

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5245626号  
(P5245626)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO2F</b>	<b>1/44</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO2F</b>	<b>1/44</b>	<b>F</b>
<b>BO1D</b>	<b>61/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>BO1D</b>	<b>61/02</b>	<b>500</b>
<b>BO1D</b>	<b>61/58</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>BO1D</b>	<b>61/58</b>	
<b>CO2F</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO2F</b>	<b>1/04</b>	<b>D</b>

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-200930 (P2008-200930)  
 (22) 出願日 平成20年8月4日(2008.8.4)  
 (65) 公開番号 特開2010-36094 (P2010-36094A)  
 (43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)  
 審査請求日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(73) 特許権者 000001063  
 栗田工業株式会社  
 東京都中野区中野四丁目10番1号  
 (74) 代理人 100086911  
 弁理士 重野 剛  
 (72) 発明者 深瀬 哲朗  
 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 加来 啓憲  
 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
 工業株式会社内  
 審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水から該水溶性有機溶媒を回収する方法であって、

逆浸透装置に、該水溶性有機溶媒含有水を pH 9 以上の条件下で供給して膜分離処理を行い、該水溶性有機溶媒を透過水室側に透過させて回収するにあたり、

逆浸透装置を直列に複数個配置しておき、前記水溶性有機溶媒含有水を各逆浸透装置に順次に通水する方法であって、

pH 9 以上の前記水溶性有機溶媒含有水を第 1 の逆浸透装置に供給し、

該第 1 の逆浸透装置の透過水を第 2 の逆浸透装置に供給し、

該第 2 の逆浸透装置の濃縮水を前記第 1 の逆浸透装置への供給水に返送し、

該第 2 の逆浸透装置の透過水の一部を該第 2 の逆浸透装置への供給水に返送することを

特徴とするアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法。

【請求項2】

請求項1において、該逆浸透装置に供給する前記水溶性有機溶媒含有水中の水溶性有機溶媒の濃度が 100 ~ 100,000 mg/L であることを特徴とするアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、前記水溶性有機溶媒含有水はフォトリソグラフィ工程からの排水であり、モノエタノールアミン及びジメチルスルホキシドと、フォトレジスト残渣と

10

20

を含有することを特徴とするアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法。

【請求項 4】

アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水からアミノ基を有する水溶性有機溶媒を回収する装置であって、

該水溶性有機溶媒含有水に pH 9 以上となるようにアルカリを添加するアルカリ添加手段と、

この pH 9 以上の水溶性有機溶媒含有水が供給される第 1 の逆浸透装置と、

該第 1 の逆浸透装置の透過水が供給される第 2 の逆浸透装置と、

該第 2 の逆浸透装置の濃縮水を前記第 1 の逆浸透装置への供給水に返送する第 1 の返送手段と、

該第 2 の逆浸透装置の透過水の一部を該第 2 の逆浸透装置への供給水に返送する第 2 の返送手段とを備え、前記水溶性有機溶媒を該逆浸透装置の透過水室側に透過させて回収することを特徴とするアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収装置。

【請求項 5】

請求項 4 において、回収した、アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有透過水を蒸発濃縮する装置を後段に備えたことを特徴とするアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法及び装置に関する。本発明は、好適には、半導体素子や半導体基板、液晶パネル、プラズマディスプレイパネルなどの製造におけるフォトリソグラフィ工程からの水溶性有機溶媒含有洗浄排水から、アミノ基を有する水溶性有機溶媒を有価物として分離回収する方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶パネル製造工程や半導体製造工程でのレジスト剥離液として、MEA（モノエタノールアミン）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、NMP（N-メチルピロリドン）等が使用されている。例えば、フォトリソ物質を剥離洗浄するために、塩基性のアミノ基を有する水溶性有機溶媒としてエタノールアミン類に加え、有機溶媒としてジメチルスルホキシドなどを含有した洗浄水が用いられている。このような剥離・洗浄プロセスから大量の水溶性有機溶媒含有排水が発生しており、環境負荷低減の観点から有機溶媒をリサイクルするための分離回収技術の開発が望まれている。

【0003】

特開 2003 - 71489 に記載されているように、従来、レジスト剥離を行った後のウエハや液晶パネルを超純水でリンスする際に排出される水溶性有機溶媒含有排水は、通常、活性汚泥法、生物膜法などの一般的な微生物処理によって分解・無機化等の処理が施されるか、または、蒸発蒸留装置で濃縮減容したのち焼却処分されている。なお、濃縮された水溶性有機溶媒含有排水は、レジスト分を含むため、原料へのリサイクルが難しい。

【0004】

特許第 3480797 号には、水溶性有機溶媒含有排水の処理方法として、逆浸透膜を用いる方法が記載されているが、同号の発明は排水から有機溶媒を除去するものであり、排水から有機溶媒を分離回収してリサイクルするという目的には適していなかった。

【特許文献 1】特開 2003 - 71489

【特許文献 2】特許第 3480797 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、MEA などのアミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水からこの水溶性有機溶媒を効率よく回収することができる、アミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法及び装置を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明（請求項1）のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法は、アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水から該水溶性有機溶媒を回収する方法であって、逆浸透装置に、該水溶性有機溶媒含有水をpH9以上の条件下で供給して膜分離処理を行い、該水溶性有機溶媒を透過水室側に透過させて回収するにあたり、逆浸透装置を直列に複数個配置しておき、前記水溶性有機溶媒含有水を各逆浸透装置に順次に通水する方法であって、pH9以上の前記水溶性有機溶媒含有水を第1の逆浸透装置に供給し、該第1の逆浸透装置の透過水を第2の逆浸透装置に供給し、該第2の逆浸透装置の濃縮水を前記第1の逆浸透装置への供給水に返送し、該第2の逆浸透装置の透過水の一部を該第2の逆浸透装置への供給水に返送することを特徴とするものである。

10

## 【0007】

請求項2のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法は、請求項1において、該逆浸透装置に供給する前記水溶性有機溶媒含有水中の水溶性有機溶媒の濃度が100～100,000mg/Lであることを特徴とするものである。

## 【0008】

請求項3のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法は、請求項1又は2において、前記水溶性有機溶媒含有水はフォトリソグラフィ工程からの排水であり、モノエタノールアミン及びジメチルスルホキシドと、フォトレジスト残渣とを含有することを特徴とするものである。

20

## 【0009】

本発明（請求項4）のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収装置は、アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水からアミノ基を有する水溶性有機溶媒を回収する装置であって、該水溶性有機溶媒含有水にpH9以上となるようにアルカリを添加するアルカリ添加手段と、このpH9以上の水溶性有機溶媒含有水が供給される第1の逆浸透装置と、該第1の逆浸透装置の透過水が供給される第2の逆浸透装置と、該第2の逆浸透装置の濃縮水を前記第1の逆浸透装置への供給水に返送する第1の返送手段と、該第2の逆浸透装置の透過水の一部を該第2の逆浸透装置への供給水に返送する第2の返送手段とを備え、前記水溶性有機溶媒を該逆浸透装置の透過水室側に透過させて回収することを特徴とするものである。

30

## 【0010】

請求項5のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収装置は、請求項4において、回収した、アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有透過水を蒸発濃縮する装置を後段に備えたことを特徴とするものである。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法及び装置では、アミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水をpH9以上で逆浸透処理する。

## 【0012】

このように水溶性有機溶媒含有水のpHを9以上とすることにより、アミノ基を有する水溶性有機溶媒が逆浸透膜を透過し易くなる。なお、水溶性有機溶媒含有水がフォトレジスト残渣を含有する場合、pH9以上のアルカリ性とすることによりフォトレジスト残渣の溶解が促進され、逆浸透膜の閉塞回避に効果がある。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

## 【0014】

本発明において、アミノ基を有する水溶性有機溶媒としては、モノエタノールアミン（MEA）、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、アミノ酸類などが例

50

示されるが、特にMEAが好適である。

【0015】

本発明は、半導体素子や半導体基板、液晶パネル、プラズマディスプレイパネルなどの製造におけるフォトリソグラフィ工程からの排水からアミノ基を有する水溶性有機溶媒を回収する場合に適用するのに好適である。このリソグラフィ工程排水は、通常の場合、レジスト剥離液由来のMEAを100～2000ppm程度含有し、ジメチルスルホキシド(DMSO)を100～2500ppm程度含有しているが、さらに、N-メチルピロリドン(100～1000ppm程度含有することもある。また、この排水は、フォトレジスト残渣を10～1000ppm程度含有している。この排水のpHは、通常は7～9程度である。

10

【0016】

本発明では、このアミノ基を有する水溶性有機溶媒含有水を被処理水として逆浸透装置で処理するに際し、被処理水のpHを9以上とする。被処理水のpHが9未満であるときには、NaOH、KOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>などのアルカリを添加してpHを9以上好ましくは9～14特に好ましくは10～14とする。

【0017】

このpH9以上の被処理水を逆浸透処理するための逆浸透装置の逆浸透膜は、食塩脱塩率が90%以上好ましくは95%以上のものである。なお、食塩脱塩率は1500mg/Lの食塩水を1.47MPa、pH7の条件で逆浸透膜分離処理したときの値である。

【0018】

被処理水をこの逆浸透装置に、回収率すなわち[透過水量]/[原水通水量]×100%が30～90%特に50～80%程度となるように通水し、アミノ基を有する水溶性有機溶媒を透過水側に透過させて、DMSOやフォトレジスト残渣などと分離する。この透過水よりなる水溶性有機溶媒含有水は、必要に応じ蒸発濃縮などによって濃縮し、水溶性有機溶媒又はその濃縮液として回収する。回収した水溶性有機溶媒がMEAである場合、ボイラー薬品(ボイラー用脱酸素剤)として使用することができる。なお、ボイラー用脱酸素剤にDMSOが含まれていると、DMSOの硫黄分が酸化されて硫酸が生じ、ボイラーや配管の腐食の原因となるので、回収されたMEA中のDMSO濃度はなるべく低いことが望ましい。

20

【0019】

以下に、本発明のアミノ基を有する水溶性有機溶媒の回収方法及び装置のフローについて第1～3図を参照して説明する。

30

【0020】

第1図ではMEA及びDMSOを含む被処理水に必要なアルカリ添加手段2からアルカリを添加してpHを9以上とし、原水供給ライン1を介して逆浸透装置(RO装置)3に供給し、逆浸透膜分離処理する。濃縮水については濃縮水ライン4を介して系外に取り出し、MEA濃縮水をRO装置3の透過水室から透過水ライン5を介して取り出す。

【0021】

なお、アルカリ添加手段2としては、アルカリ水溶液タンクと薬注ポンプとを備えたものが好適である。ライン1のRO装置入口部にpH計を設け、このpHが9以上となるように薬注ポンプを制御する。

40

【0022】

第2図では、この透過水ライン5に取り出された透過水の一部(例えば全透過水量の50～75%)を返送ライン6を介して被処理水供給ライン1に返送し、残部をMEA濃縮水として取り出す。その他は第1図と同様である。このように透過水の一部を返送することにより、濃縮度の高いMEA濃縮水が得られる。

【0023】

第3図では、直列に2段に設置されたRO装置3,7を用いる。ライン1の被処理水に対し、必要に応じアルカリ添加手段2からアルカリを添加してpH9以上とし、第1段目のRO装置3に導入する。濃縮水は濃縮水ライン4から系外に排出し、透過水をライン5

50

を介して第2段目のRO装置7に供給する。この第2段目のRO装置7からの濃縮水については、DMSO濃度が低く、MEA濃度が高いので、濃縮水返送ライン8を介して被処理水供給ライン1へ返送する。これにより、MEAの回収率が高くなる。

【0024】

RO装置7からの透過水は、透過水ライン9を介して取り出されるが、その一部（例えば、RO装置7からの全透過水量の30～60%程度）は、返送ライン10を介して該RO装置7への供給用ライン5へ返送される。

【実施例】

【0025】

以下、実施例、参考例及び比較例について説明する。

10

【0026】

以下の実施例、参考例及び比較例で用いた原水は半導体製造用リソグラフィ工程からの排水であり、MEA及びDMSOを表1の濃度で含み、さらにフォトレジスト残渣を約75mg/L含有している。原水のpHは概ね8.5である。原水に添加するアルカリとしては、48%のNaOH水溶液を用いた。

【0027】

実施例1、参考例1で用いたRO装置のRO膜の食塩脱塩率は99.7%である。

【0028】

[参考例1：第1図のフロー]

アルカリを添加してpH10.5とした表1に示す水質の原水を回収率70%でRO装置3に通水し、透過水のMEA及びDMSO濃度を測定した。結果を表1に示す。

20

【0029】

[実施例1：第3図のフロー]

アルカリを添加してpH10.8とした表1に示す水質の原水を回収率70%でRO装置3に通水し、その透過水を回収率75%でRO装置7に通水し、RO装置7の透過水の35%をライン5に返送した。RO装置7の濃縮水は、その全量をライン1に返送した。各RO装置3,7の透過水のMEA及びDMSO濃度を測定した。結果を表1に示す。

【0030】

[比較例1：第1図のフロー]

酸としてHClを添加してpH7.1とした表1に示す水質の原水を回収率70%でRO装置3に通水し、透過水のMEA及びDMSO濃度を測定した。結果を表1に示す。

30

【0031】

【表1】

No.	pH	原水		第1段RO装置透過水		第2段RO装置透過水	
		MEA濃度 (mg/L)	DMSO濃度 (mg/L)	MEA濃度 (mg/L)	DMSO濃度 (mg/L)	MEA濃度 (mg/L)	DMSO濃度 (mg/L)
参考例1	10.5	579	248	504	18	—	—
実施例2	10.8	530	210	470	17	410	1
比較例1	7.1	542	223	17	15	—	—

40

【0032】

表1の通り、pHを7.1とした比較例1ではRO透過水のMEA濃度が低いのに対し、pHを10.8とした実施例1によると、MEA濃度が高く、しかもDMSO濃度が低い透過水を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

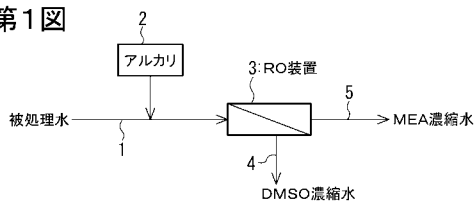
【0033】

50

- 【図1】 参考例を示すフロー図である。
- 【図2】 参考例を示すフロー図である。
- 【図3】 実施の形態を示すフロー図である。
- 【符号の説明】
- 【0034】
- 3, 7 逆浸透装置

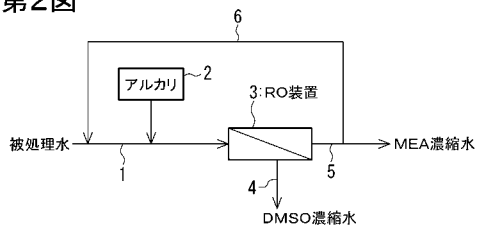
【図1】

第1図



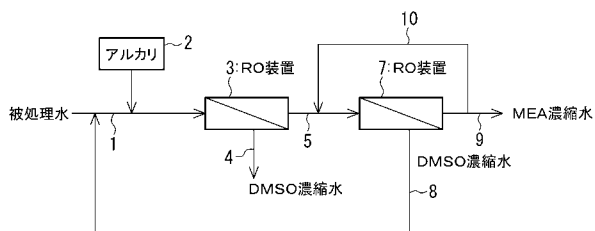
【図2】

第2図



【図3】

第3図



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07 - 039874 (JP, A)  
特開平10 - 244280 (JP, A)  
特開平11 - 042479 (JP, A)  
特開2005 - 169372 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/44  
B01D 61/00 - 71/82  
C02F 1/04