明　細　書

発明の名称 ：

高純度水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高純度な水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＬＳＩなどの半導体集積回路や、ＦＰＤの表示面の製造、磁気ヘッドなどの回路基板の製造を始めとする幅広い分野において、微細な素子（ｄｅｖｉｃｅ）の形成や微細加工を行う精密加工技術の重要度が増加している。このような精密加工技術では、フォトファブリケーションと呼ばれる加工手段が主流となっている。フォトファブリケーションとは、フォトレジストと呼ばれる感光性樹脂組成物を被加工物の表面に塗布して塗膜（レジスト層）を形成して露光を行い、現像液により露光後の塗膜をパターニングし（レジストパターンの形成）、これをマスクとしてエレクトロフォーミング（具体的には、化学エッチング、電解エッチング、電気メッキあるいはそれらの組み合わせなど）を行うことにより各種の素子や配線パターンなどを形成する技術であり、半導体パッケージ等の各種精密部品の製造に利用されている。

[0003] 上記のようなフォトファブリケーションにおける現像液としてはアルカリ水溶液が使用されているが、このようなアルカリ水溶液に金属イオンが含まれていると、得られる半導体パッケージ等の電気特性に悪影響を及ぼしてしまう。このため、金属イオンを含まないアルカリ水溶液、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）水溶液等の水酸化テトラアルキルアンモニウム化合物の水溶液が現像液として広く使用されている。

[0004] 水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液は、陽イオン交換膜を隔膜として用いた電解槽にてテトラアルキルアンモニウム塩を電気分解することによって製造される。この製造に用いられるテトラアルキルアンモニウム塩とし

ては、塩化物やカルボン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩などがある。この中で塩化物を用いた場合、陰極側の目的製品である水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液に混入が見られる。半導体基板の処理に水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を使用したときに、塩化物イオンが配線を腐食させる恐れがあるため、塩化物イオンは質量ｐｐｂレベルの濃度まで低減させて製造することが重要である。塩化物が混入する原因としては、原料由来の塩化物イオンが陽イオン交換膜を微量透過してしまう、あるいは原料中不純物として含まれる微量成分が電解槽中で反応や分解することで塩化物イオンに寄与してしまうことなどが考えうる。

[0005] 塩化物イオンを低減する方法として、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液中に存在する塩化物イオンの前駆体である潜ハロゲン化物と称する成分に対して、高温で加熱したのち電解を行うことで純度を向上させる方法が提案されている（特許文献１参照）

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第２６９０７３０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献１記載の方法により、数質量ｐｐｍレベルまで塩化物イオンの含有量が低下した水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得ることができる。しかしながら、質量ｐｐｂレベルの濃度での評価はなされておらず、特許文献１記載の方法により、質量ｐｐｂレベルにまで塩化物イオンの含有量が低減された水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得られるかは不明である。また、本発明者らの検討により、高熱処置では塩化物イオン濃度が十分に低減できない場合があることが判明した。

[0008] さらに、上記特許文献１記載の方法は、電気分解で製造した水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を高温加熱して潜ハロゲン化物を分解させた後

、再度電気分解して高純度化させるというプロセスであるので、電気分解の工程が２回必要であり、工業的に効率的な水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法が望まれていた。

すなわち本発明の目的は、塩化物イオンの濃度が低減された水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を工業的に効率的に製造する方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。テトラアルキルアンモニウム塩中に不純物として、該テトラアルキルアンモニウム塩のアルキル基の水素原子の少なくとも一つが塩素原子に置換された化合物（以下「ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩」と称す）が含まれている場合、該不純物は９０℃の加熱処理でも安定であり、加熱によって十分に除去することができないこと、そして、その後の電気分解により水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を製造した際に、塩化物イオンの含有量が所望する程度まで除去することができないという知見を得た。そこでさらに検討をすすめた結果、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が所定の範囲にある、テトラアルキルアンモニウム塩を電気分解することにより、塩化物イオン濃度が低減された水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を工業的に効率的に製造することが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち第一の本発明は、テトラアルキルアンモニウム塩水溶液を電気分解することによって水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を製造する方法であって、該テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中の該テトラアルキルアンモニウム塩に対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が５００質量ｐｐｂ以下であることを特徴とする水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法である。第一の本発明においては、前記テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中のテトラアルキルアンモニウム塩に対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が１００～５００質量ｐｐ

ｂであることが好ましく、前記テトラアルキルアンモニウム塩がテトラアルキルアンモニウムクロリドであることが好ましい。さらに得られた水酸化テトラアルキルアンモニウムを含む水溶液を、陽イオン交換樹脂又はキレート樹脂と接触させることが好ましい。

[0011] また、第二の本発明は、テトラアルキルアンモニウムイオンに対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウムイオン濃度が１００～４００質量ｐｐｂである水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液である。第二の本発明においては、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度が２０～６０質量ｐｐｂであることが好ましい。さらに、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる各金属不純物の含有量が５質量ｐｐｔ以下であることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明の製造方法によれば、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が所定の範囲にあるテトラアルキルアンモニウム塩を原料とすることにより製造した水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の塩化物イオン濃度を低減することができる。具体的には、テトラアルキルアンモニウムイオンに対して質量ｐｐｂのオーダーまで低減することも可能である。本発明の方法により、水酸化テトラアルキルアンモニウム中の塩化物イオン濃度が低減できる理由について詳細は不明であるが、本発明者らは以下のとおり推測している。すなわち、テトラアルキルアンモニウム塩中に不純物として含まれるハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩は電気分解の工程において、陰極付近にて電解還元を受け、塩化物イオンを生成する分解反応が起こっていると推測している。その結果、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の塩化物イオン濃度が増加してしまうと考えられる。そして、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩は高温条件下でも安定であるため、高温処理ではテトラアルキルアンモニウム塩中から十分に除去することが困難であるものと推測される。従って、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有

量が所定の範囲にあるテトラアルキルアンモニウム塩を原料として用いることで、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液中の塩化物イオン濃度を有意に低減させることができると推測される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の実施例で用いた電解槽の構成を示す簡略図。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の製造方法は、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が所定の範囲にあるテトラアルキルアンモニウム塩を原料とすることが特徴である。以下本発明の方法について詳述する。本明細書においては特に断らない限り、数値Ａ及びＢについて「Ａ～Ｂ」という表記は「Ａ以上Ｂ以下」を意味するものとする。かかる表記において数値Ｂのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Ａにも適用されるものとする。

[0015] （水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液）

水酸化テトラアルキルアンモニウム（以下、ＴＡＡＨともいう）の例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシドを挙げることができる。上記ＴＡＡＨの中でも、半導体製造工程における現像液として広く用いられている点で水酸化テトラメチルアンモニウムが好適に使用できる。

[0016] 水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液中のハロゲン化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィーにより分析することができる。

[0017] （テトラアルキルアンモニウム塩水溶液）

上記ＴＡＡＨを含有するＴＡＡＨ水溶液は、後述するように、所望するテトラアルキルアンモニウム基を有するテトラアルキルアンモニウム塩水溶液を電気分解することにより製造することができる。テトラアルキルアンモニウム塩として具体的には、ハロゲン化物塩、炭酸塩、カルボン酸塩、重炭酸塩等が挙げられる。これらの中でも、金属不純物の含有量の少ないＴＡＡＨ水溶液が容易に得られる点で、ハロゲン化物塩、炭酸塩が好適であり、ハロ

ゲン化物塩が特に好適である。ハロゲン化物としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物から適宜選択すればよい。

[0018]（ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩）

本発明の製造方法において、テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中のテトラアルキルアンモニウム塩に対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量は５００質量ｐｐｂ以下とする必要がある。本発明の製造方法におけるハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩とは、窒素原子に結合している４つのアルキル基の少なくとも一つ以上の水素原子がハロゲン化された化合物を示す。ハロゲン化アルキル基のハロゲンは、塩素、臭素、ヨウ素である。ハロゲン化アルキル基の個数は問われないが、テトラアルキルアンモニウム塩の一般的な製法はトリアルキルアミンとハロゲン化アルキルの４級化反応であること、精製の容易さを考慮すると、ハロゲン化アルキル基の数は１個であること、つまり、モノハロゲン化アルキル（トリアルキル）アンモニウム塩であることが好ましい。ハロゲン化アルキル基の炭素数も特に問わないが、ハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化プロピル基等、炭素数１～１０のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

[0019] テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中のテトラアルキルアンモニウム塩に対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量は、５００質量ｐｐｂ以下であれば、電気分解後に得られるＴＡＡＨ水溶液に応じて適宜決定すれば良いが、塩化物イオンの含有量の少ないＴＡＡＨ水溶液を得る観点から、１００～５００質量ｐｐｂであることが好ましい。

[0020] テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中のハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩は液体クロマトグラフィー／質量分析法（ＬＣ／ＭＳ）やイオンクロマトグラフィーの方法により分析することができる。

[0021] ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩は熱に対して比較的安定であり、９０℃で加熱しても熱分解を起こすことはないため、加熱による除去は困難である。テトラアルキルアンモニウム塩中からハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩を除去しようした場合、イオン交換樹脂を充填したカラムク

ロマトグラフィーによる処理や、電気分解槽にて電流を流すことによってハロゲン化テトラアルキルアンモニウムを電解させる処理などが挙げられる。

[0022] なお、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩がテトラアルキルアンモニウム塩中に存在している理由は、テトラアルキルアンモニウム塩原料のハロゲン化アルキル中にハロゲン元素を２個以上持つ不純物が含まれており、それら不純物がトリアルキルアミンと反応し、４級化することで、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩が合成されると推測している。例えば、テトラメチルアンモニウム塩の原料となる塩化メチル中には不純物としてジクロロメタンが数百体積ｐｐｍレベルで含まれている。塩化メチル中のジクロロメタンをほぼ０にすることができれば、テトラメチルアンモニウム塩中の（クロロメチル）トリメチルアンモニウムもほぼ０となり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度が２０質量ｐｐｂ以下とすることができると予測される。

[0023]（電解方法）

本発明の製造方法において、上記テトラアルキルアンモニウム塩水溶液を電気分解することにより、ＴＡＡＨ水溶液を得る。電気分解の方法としては、公知の方法が特に制限なく採用される。一般には、陰極と陽極との間に陽イオン交換膜のみ又は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを組み合わせて配列して形成された中間室を有する電解槽にテトラアルキルアンモニウム塩水溶液を供給し、隔室の一方に形成される陽極室に酸を供給し、他方の陰極室より水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得る方法が一般的である。

[0024] 陽極室に塩酸等の酸水溶液を、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とによって形成される中間室にテトラアルキルアンモニウム塩水溶液を、そして陰極室に高純度の水、特に超純水あるいは高純度水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を供給して行われる。

[0025] 上記電気分解に使用される陽イオン交換膜および陰イオン交換膜としては、従来より電気分解による水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造に使用されている公知のものが特に制限なく使用される。例えば、陽イオン

交換膜としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基等を有する膜が挙げられ、陰イオン交換膜としては、第四級アンモニウム塩基、スルホニウム塩基、ホスホニウム塩基等の強塩基性のイオン交換基、一級、二級、三級アミンなどを一種以上結合している膜が挙げられる。また、イオン交換膜の基体としては、例えば炭化水素系、フルオロカーボン系、パーフルオロカーボン系樹脂が挙げられる。特に、陰極室を構成するイオン交換膜としては、塩基性雰囲気下で安定であり耐久性に優れたパーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換膜が好適であり、また、陽極室においては、ハロゲンガス、酸素ガス等の酸化性ガスが発生するため、耐酸化性を有するパーフルオロカーボン系樹脂を基体とするイオン交換膜を使用することが好ましい。

[0026] また、上記陽極としては、炭素、白金コーティングチタン、ルテニウム、イリジウム等をチタン表面にコーティングした、いわゆる不溶性電極が好適に使用される。また、陰極としては、強塩基性雰囲気で安定であり、且つ過電圧の低いものが好適に使用される。例えば、ＳＵＳ３１６、白金、ラネーニッケル等の材質が好適である。

[0027] 上記電解透析において、電流密度は１～５０Ａ／ｄｍ^{2}が適当であり、温度は９０℃を超えないように、好ましくは、３０～５０℃に制御することが好ましい。

[0028] 上記本発明の製造方法により、塩化物イオン濃度の低い水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得ることができる。具体的には、テトラアルキルアンモニウムイオンに対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウムイオン濃度が１００～４００質量ｐｐｂ、好ましくは、１００～３００質量ｐｐｂ、特に好ましくは、１００～２００質量ｐｐｂである水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得ることができる。

[0029]（金属不純物の除去）

上記本発明の製造方法により得られた水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液中の金属不純物が問題となる場合には、該水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液中の金属不純物の除去を行うことにより、金属不純物の含有

量が低減された水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得ることができる。金属不純物の除去方法として具体的には、該水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を、陽イオン交換樹脂、あるいはキレート樹脂に接触させて、陽イオン交換樹脂、あるいはキレート樹脂に金属不純物を吸着させる処理等が挙げられる。

[0030] ここで、本発明において、金属不純物とは、具体的には、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる元素であり、その含有量はこれらの合計含有量で評価する。なお、本発明において、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液中の前記金属不純物の含有量は、高周波誘導結合プラズマ質量計（ＩＣＰ－ＭＳ）により分析した値をいう。

[0031] 前記水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液は中性から塩基性を示すため、上記陽イオン交換樹脂は、陽イオン交換基が、スルホン酸基である強酸性陽イオン交換樹脂であっても、カルボキシル基やフェノール性ヒドロキシル基等である弱酸性陽イオン交換樹脂であっても、いずれも良好に使用できる。

[0032] ただし、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液には、その製造過程で微量の酸が混入し酸性を呈する場合もあるため、強酸域でも交換可能な強酸性陽イオン交換樹脂を用いることが好ましい。また、酸を水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と同じ第４級アンモニウムイオンを持つ水酸化物で中和してから、弱酸性陽イオン交換樹脂と接触させてもよい。

[0033] 上記強酸性陽イオン交換樹脂は、陽イオン交換基導入前駆体であるモノビニルモノマーと架橋性モノマーとの共重合体からなる架橋性樹脂母体に、スルホン酸基を導入した構造のものが一般的である。上記陽イオン交換基導入前駆体であるモノビニルモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン等のアルキル置換スチレン類、ブロモスチレン等のハロゲン置換スチレン類が挙げられ、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。モノビニルモノマーとしては、中でも、スチレン又

はスチレンを主体とするモノマーが特に好ましい。

[0034] また、架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、ジビニルキシレン、ジビニルビフェニル、ビス（ビニルフェニル）メタン、ビス（ビニルフェニル）エタン、ビス（ビニルフェニル）プロパン、ビス（ビニルフェニル）ブタン等の複数のビニル基を有する架橋性モノマーが挙げられ、これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。架橋性モノマーとしては、中でも、ジビニルベンゼンが特に好ましい。

[0035] 他方で、弱酸性陽イオン交換樹脂は、例えばアクリル酸、メタクリル酸等の前記弱酸性陽イオン交換基を有するモノビニルモノマーと架橋性モノマーとの共重合体が挙げられる。特に好ましくは、アクリル酸－ジビニルベンゼン共重合体やメタクリル酸－ジビニルベンゼン共重合体である。

[0036] こうした陽イオン交換樹脂の形状としてはゲル型、マクロポーラス型など、いずれの形状でもよいが、イオン交換樹脂と液との接触面積の大きい方が、イオン交換樹脂中へ金属イオンが拡散されやすいため、本発明においてマクロポーラス型がより好適に使用される。

[0037] その他、本発明で使用する陽イオン交換樹脂は、陽イオン交換容量が１．０～５．０当量／Ｌが好ましく、より好ましくは１．５～３．０当量／Ｌの範囲のものが使用される。陽イオン交換樹脂の樹脂体形状は、特に制限されるものではなく膜状等であっても良いが、通常は粒子状であるのが好ましい。

[0038] また上記キレート樹脂は、金属イオンと錯体を形成する官能基を導入した樹脂のことを指しており、特定の金属イオンに選択吸着性があるため、塩水精製やメッキ液の精製、有害金属の除去に適用されている。また、白金やパラジウムなどの貴金属の回収用途にも適している。

[0039] キレート樹脂の官能基は、Ｎ、Ｓ、Ｏ、Ｐなどの電子供与元素を２個以上含んだＮ－Ｏ系、Ｓ－Ｎ系、Ｎ－Ｎ系、Ｏ－Ｏ系、Ｐ－Ｎ系などを有した構造のものが一般的である。

[0040] 係るキレート樹脂の官能基としては、イミノジ酢酸、ポリアミン、１級アミン、メチルグルカミン、アミドキシム、イソチオウロニウム、チオール、スルホン酸、ホスホン酸、アミノリン酸、ビスピコリルアミン、セミチオカルバリン酸などが挙げられる。中でもイミノジ酢酸やアミノリン酸はキレート樹脂の代表的な官能基であり、金属に対して幅広い選択性を示すため、より好ましい。

[0041] こうしたキレート樹脂の形状としてはゲル型、マクロポーラス型など、いずれの形状でもよいが、キレート樹脂と液との接触面積の大きい方が、キレート樹脂中へ金属イオンが拡散されやすいため、本発明においてマクロポーラス型がより好適に使用される。

[0042] ここで、上記陽イオン交換樹脂、あるいはキレート樹脂（以下、総称して「陽イオン交換樹脂等」とも言う）の対イオンは、金属イオン型及び非金属イオン型が存在するが、どちらも使用することができる。非金属イオン型の対イオンとして、具体的には水素イオンの他、アンモニウムイオン（NH_4^+）や第１級～第４級アンモニウムイオン等からなるものが使用される。

[0043] 本発明では、陽イオン交換樹脂等の対イオンとしては非金属イオン型であることが好ましく、特に水素イオン型であるのが好ましい。対イオンがアンモニウムイオン（NH_4^+）や第１級～第４級アンモニウムイオン型等の場合は、当該陽イオンが前記水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と同じ第４級アンモニウムイオンである状態を除けば、当該別種陽イオンの溶出により、得られる水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液が別種のアンモニウム化合物による汚染を引き起こす虞も生じ、これが生じた場合は分離が難しくなる。

[0044] 一方、水素イオン型の場合は金属イオンとの交換で水素イオンを放出するが、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液が水酸化物であれば中和して水となるため汚染は起こらず、また、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液が水酸化物以外であっても、放出された水素イオン由来の酸を水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と同じ第４級アンモニウムイオンを有する

水酸化物を添加して中和すれば、酸は水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と水となり汚染は容易に除かれる。水素イオン型は対イオンの一部であっても好ましく、その場合、少なくとも１モル％が水素イオン型であるのが良好であり、少なくとも３モル％であるのがより良好であり、少なくとも１０モル％であるのが特に良好であり、少なくとも２０モル％であるのが最も良好である。

[0045] ここで、本発明において、陽イオン交換樹脂等の対イオンは、酸と接触させ、金属イオンおよび水素イオンを除く非金属イオンを溶出させ、イオンクロマトグラフにより各成分を定量できる。また、水素イオンについては塩と接触させて水素イオンを溶出し、中和滴定を行うことで定量できる。

[0046] 上記対イオンが非金属イオン型である陽イオン交換樹脂等は、該対イオンが金属イオン型のものしか用意できない場合や、金属イオンが一定量含まれており、該金属イオン濃度を低減させたい場合などにおいては、金属イオン以外の陽イオンを含む水溶液と接触させることで金属イオンを除去し、非金属イオン型として得ることができる。しかしながら、前記の通り、高架橋度の陽イオン交換樹脂等では、テトラアルキルアンモニウムイオンのようなサイズの大きい陽イオンは樹脂内部への拡散が進みにくいため、樹脂内部へ容易に侵入して金属イオンと速やかに交換可能なサイズの小さい陽イオンを含む水溶液と接触させることが好ましい。その好ましい形態としては陽イオンが水素イオンである水溶液であり、つまり酸と接触させることが好ましい。

[0047] 上記接触に使用される酸水溶液は、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸水溶液が使用され、樹脂材料の劣化防止の観点から、塩酸水溶液または硫酸水溶液を用いるのが好ましい。また、酸の濃度も制限なく使用できるが、高濃度の酸と接触させると対イオンが短時間で置き換わり、急激な体積変化が生じることによる亀裂や破壊が起こる可能性があるため、１ｍｏｌ／Ｌ以下が好ましく、より好ましくは０．５ｍｏｌ／Ｌ以下、さらに好ましくは０．３ｍｏｌ／Ｌ以下である。使用する陽イオン交換樹脂等の交換基総量の１．２～５倍相当の酸で処理するのが好ましく、１．５～３倍相当の酸で処理するのが

より好ましい。

[0048] 上記酸水溶液と陽イオン交換樹脂等との接触処理はバッチ式でも通液式でも特に制限はない。樹脂塔を形成させた通液式の場合においては、上昇流、下降流のいずれであっても良く、処理する陽イオン交換樹脂等の交換基量の３倍相当以上の量を含む酸を通液させることが好ましく、通液速度は特に指定はないが、処理時間や効率の観点でＳＶ＝１～２０（１／ｈｒ）の範囲で行うのが好ましい。また、バッチ式の場合は処理する陽イオン交換樹脂等の交換基総量の３～１５倍相当の酸で３回以上液交換することが好ましい。

[0049] また、酸水溶液に含まれる金属イオンの含有量が高いとその濃度に応じて陽イオン交換樹脂等の中に金属イオンが残ることになり、精製時に金属イオンの交換量が低下したり、場合によっては放出されて汚染する可能性もある。このため、酸水溶液に含まれる、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる金属不純物の合計含有量が１００ｐｐｔ以下、より好ましくは１０ｐｐｔ以下、さらに好ましくは１ｐｐｔ以下であるのが好ましい。

[0050] なお、前記酸水溶液と接触させた後、陽イオン交換樹脂等は超純水で洗浄することが好ましい。これにより、樹脂の表面に付着するなどして対イオンとして入り込んでいない余計な酸が除去され、後工程へ酸の混入を防ぐことができる。水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液は水酸化物であるため、陽イオン交換樹脂等に酸が残留すると中和反応による急激な発熱が発生し、樹脂の急激な膨潤による樹脂破壊が起こる恐れがあるため、超純水による洗浄を実施することが好ましい。

[0051] また、対イオンが水素イオン型である陽イオン交換樹脂等を、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と接触させる場合においても、その濃度や接触方法、金属イオンの含有量は、上記酸水溶液で説明した規定と同様のものが好適に使用される。さらに、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と接触させた後に陽イオン交換樹脂等を超純水で洗浄することが好ましいのも

同様である。

[0052] 次に、本発明において、上記陽イオン交換樹脂等を、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液と接触させる方法は、バッチ式でも通液式でもどのような形式でもよいが、工業的には通液式であるのが好ましい。通液式は樹脂塔を設けて通液を行うことで精製を行う。通液方向は上昇流、下降流のいずれであっても良く、精製効率を高める観点から下降流とした方が好ましい。その通液条件は、空間速度ＳＶ＝１～２０（１／ｈｒ）の条件が好ましく、５～２０（１／ｈｒ）の条件がより好ましい。

[0053] 水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を接触させる処理量は、一般には１００（Ｌ／Ｌ－樹脂）以上が効率的である。前記したように本発明の方法における、金属イオンの優れた除去効果は、粗水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の処理量が多量に及んだ場合に顕著に発揮されるため、前記処理量は、粗水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液に対して陽イオン交換樹脂等を２０００（Ｌ／Ｌ－樹脂）以上、より好ましくは１００００（Ｌ／Ｌ－樹脂）以上となる条件であるのが、より効果的である。ただし、それでもあまりに処理量が多くなりすぎると、金属イオンの除去効果は低減するため、上記処理量は、一般的には10^8（Ｌ／Ｌ－樹脂）以下、特には５００００（Ｌ／Ｌ－樹脂）以下とするのが好ましい。

[0054] 斯様に金属イオンの除去効果が低減した陽イオン交換樹脂等は、樹脂再生処理として前記酸処理を施した後に通液を再開し、精製を繰り返し行うのが効率的である。また、樹脂塔は２つ以上連続で通液させてもよい。

[0055] 一方、バッチ式による精製は、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を２００（Ｌ／Ｌ－樹脂）以上の浸漬を実施するのが、前記金属イオンの優れた除去効果を顕著に発揮させる観点から好ましい。また、バッチ処理を繰り返し実施することで前記金属イオンをより低減できることから好ましい。繰り返し回数は、２～５回が良好である。

[0056] 本発明の方法において、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液に、粒子状の金属不純物が含有されている場合には、陽イオン交換樹脂等に接触さ

せる前工程または後工程として、フィルター処理を施して、これを除去するのが好ましい。粗水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液に、粒子状の金属不純物、或いは樹脂粒子が含有されていると、本発明における、陽イオン交換樹脂等による金属イオンの除去において、その作用を妨げたり、通液式の場合は目詰まりを起こす可能性もあるため、前処理として、フィルター処理しておくことが好ましい。また、フィルター処理は、陽イオン交換樹脂等による接触後に残存する粒子状の金属不純物、さらに、場合によっては陽イオン交換樹脂等の破損片も混入する虞があるため、後処理として実施することも好ましい。

[0057] 使用するフィルターの平均孔径は、１μｍ以下であるのが好ましく、０．０２～１μｍであるのがより好ましい。ここで、フィルターの平均孔径が不明な場合においては、バブルポイント法により測定した値を平均孔径とする。

[0058] 本発明の製造方法を実施するために使用する容器、タンク、樹脂塔、配管などの装置内壁は耐薬品性があり、かつ金属汚染を極力抑えた材料であることが望ましい。そのため、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系樹脂の素材で作られた、またはライニングされたものが好ましい。特に、フッ素系樹脂は金属汚染防止の観点から、最適である。これら部材の表面はあらかじめ洗浄してから使用することが好ましく、例えば水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液や酸により洗浄を行い清浄化しておくのが好ましい。

[0059] （水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液）

以上の方法により、金属イオンが低減化された、高純度水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液が効果的に製造される。具体的には、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる金属不純物の合計含有量が、１００ｐｐｔ以下、より好ましくは５０ｐｐｔ以下、さらに好ましくは２０ｐｐｔ以下である水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を得ることも可能である。水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液は、これ

ら各金属元素のそれぞれの含有量についても、３０ｐｐｔ以下、より好ましくは１０ｐｐｔ以下、さらに好ましくは５ｐｐｔ以下とすることが可能である。

[0060] また、水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液は強アルカリ性のため、上記各金属元素を除く一部の金属元素においては、陰イオン、もしくは非イオンの形態をとる場合があり、その除去効果は十分でない場合がある。

[0061] 水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液における水酸化テトラアルキルアンモニウムの濃度としては、所望の目的に応じて適宜設定すれば良い。具体的には０．５～４０質量％の範囲で適宜設定すれば良い。

実施例

[0062] 以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に述べるが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。なお、以下の実施例１～３及び比較例１～３において、図１のように陰イオン交換膜、及び陽イオン交換膜を配置した３室構造で有効面積１ｄｍ^{2}の電解装置を準備した。なお、陽極にはチタン板に白金めっきを使用し、陰極はＳＵＳ３１６を使用した。

[0063] 上記の電解装置の陽極室に０．５規定の硫酸を、陰イオン交換膜と陰極側の陽イオン交換膜の間には試験液である２．５規定のテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を添加し、陰極室に水酸化４級アンモニウム水溶液をそれぞれ循環させ、電流密度３０Ａ／ｄｍ^2、温度は４０℃に維持しながら、連続的に電解を実施した。連続運転中は、陰極室の水酸化テトラメチルアンモニウムの濃度が２．０規定となるようにした。同じく各室を循環する液の濃度が一定になるように、濃度が濃くなった時は純水を、薄くなった時は、その成分を添加した。

[0064] １か月間の連続運転を行い、陰極室の（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度及び塩素イオン濃度を以下の方法により確認した。

[0065] （クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオンは、下記ＬＣ／ＭＳ条件によって測定を行い、ピーク面積を用いて濃度を算出した。

[0066] （ＬＣ／ＭＳ条件）

装置システム：島津製作所製液体クロマトグラフ質量分析計　型式ＬＣＭＳ－２０２０

カラム：Ａｔｌａｎｔｉｓ　ＨＩＬＩＣ　ｓｉｌｉｃａ（日本ウォーターズ製）

－粒子径３μｍ　内径２．１ｍｍ×長さ１５０ｍｍ

カラム温度：４０℃

移動相：アセトニトリル／０．０２％ギ酸含有５０ｍＭギ酸アンモニウム水溶液＝３０／７０（Ｖ／Ｖ）

流速：０．２ｍＬ／ｍｉｎ

イオン化方法：ＥＳＩポジティブ

インターフェイス電圧：＋４．５ｋＶ

測定モード：ＳＩＭモード　ｍ／ｚ　１１８

ネブライザーガス流量：１．５Ｌ／ｍｉｎ

ＤＬ温度：２５０℃

ヒートブロック温度：４００℃

ドライイングガス流量：１５Ｌ／ｍｉｎ

塩素イオンは、下記イオンクロマトグラフ条件によって測定を行い、ピーク面積を用いて濃度を算出した。

[0067]（イオンクロマトグラフ条件）

装置システム：Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製型式Ｉｎｔｅｇｒｉｏｎ

分離カラム：ＡＳ－１８　ＩＣカラム（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）

－粒子径７．５μｍ　内径２ｍｍ×長さ２５０ｍｍ

カラム温度：３５℃

移動相：２０ｍＭ水酸化カリウム水溶液

検出方法：電気伝導度

サンプルループ：１００μＬ

試料条件：２５％ＴＭＡＨ水溶液＋超純水（１：１で希釈）

[0068]（実施例１）

テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量が２２１質量ｐｐｂであるテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を原料として、電気分解に供して、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を製造した。製造した水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、テトラメチルアンモニウムイオンに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度は２４６質量ｐｐｂであり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度は２５質量ｐｐｂであった。

[0069]（実施例２）

テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量が４４２質量ｐｐｂであるテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を原料として、電気分解に供して、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を製造した。製造した水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、テトラメチルアンモニウムイオンに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度は２９５質量ｐｐｂであり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度は５９質量ｐｐｂであった。

[0070]（実施例３）

テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量が６６０質量ｐｐｂであるテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液の電気分解による精製を実施した。図１に示した電解装置から陰イオン交換膜、及び陽イオン交換膜を取り外した１室構造の電解装置（有効面積１ｄｍ^2）を準備した。電極も同一とした。電解装置にテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を添加し、電流密度３０Ａ／ｄｍ^2、温度は４０℃に維持しながら、１０時間連続的に電流を流した。その結果、テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリ

メチルアンモニウムクロライドの含有量が３３２質量ｐｐｂに低減した。このテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を原料として、電気分解に供して、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を製造した。製造した水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、テトラメチルアンモニウムイオンに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度は３４５質量ｐｐｂであり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度は３９質量ｐｐｂであった。

[0071]（比較例１）

テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量が６６３質量ｐｐｂであるテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を原料として、電気分解に供して、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を製造した。製造した水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、テトラメチルアンモニウムイオンに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度は４４３質量ｐｐｂであり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度は９８質量ｐｐｂであった。

[0072]（比較例２）

テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量が１７６９質量ｐｐｂであるテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を原料として、電気分解に供して、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を製造した。製造した水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、テトラメチルアンモニウムイオンに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度は１４７７質量ｐｐｂであり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度は２４６質量ｐｐｂであった。

[0073]（比較例３）

テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量が６６０質量ｐｐｂであるテトラメチル

アンモニウムクロライド水溶液に対して、９０℃にて５時間の加熱処理を行った。その結果、テトラメチルアンモニウムクロライドに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライドの含有量は６５２質量ｐｐｂとほぼ変化がなかった。このテトラメチルアンモニウムクロライド水溶液を原料として、電気分解に供して、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を製造した。製造した水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、テトラメチルアンモニウムイオンに対する（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン濃度は４９２質量ｐｐｂであり、テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度は１０３質量ｐｐｂであった。

[0074] 実施例１～３、比較例１～３の結果を表１に示した。

[0075] [表1]

	TMAC前処理	TMAC水溶液中 CMTMAC/TMAC （質量ppb）	TMAH水溶液中 $CMTMA^+/TMA^+$ （質量ppb）	TMAH水溶液中 Cl^-/TMA^+ （質量ppb）
実施例１	なし	221	246	25
実施例２	なし	442	295	59
実施例３	精製処理	332	345	39
比較例１	なし	663	443	98
比較例２	なし	1769	1477	246
比較例３	加熱処理 90℃、5時間	652	492	103

TMAC：テトラメチルアンモニウムクロライド
CMTMAC：（クロロメチル）トリメチルアンモニウムクロライド
TMAH：水酸化テトラメチルアンモニウム
$CMTMA^+$：（クロロメチル）トリメチルアンモニウムイオン
TMA^+：テトラメチルアンモニウムイオン
Cl^-：塩化物イオン

[0076] （実施例４）

前記実施例１にて得られた塩化物イオン濃度が２５質量ｐｐｂの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を粗水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液として用いた。この粗水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液について、金属不純物の含有量を測定し、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃ

ｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる各金属不純物の含有量を表２に示した。

[0077] （水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液に含まれる金属不純物の含有量の測定方法）

高周波誘導結合プラズマ質量計（ＩＣＰ－ＭＳ）にてＬｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂの濃度を測定した。なお、測定下限は１ｐｐｔであり、１ｐｐｔ未満の場合は＜１ｐｐｔとした。

[0078] 次いで、マクロポーラス型スチレン系イミノジ酢酸官能基キレート樹脂Ｄ５３４１（陽イオン交換容量２．５当量／Ｌ、ピュロライト社製）１００ｍｌを直径２２ｍｍ×７５０ｍｍのカラムに充填した。この充填カラムに、前処理として、

１）超純水洗浄、

２）０．３ｍｏｌ／Ｌ塩酸処理、

３）超純水処理、

４）０．４５ｍｏｌ／Ｌ水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液処理、

５）超純水処理、

の順に通液した。各液の通液量は３Ｌとし、空間速度はＳＶ＝５（１／ｈｒ）となるようにした。

[0079] なお、０．３ｍｏｌ／Ｌ塩酸、及び０．４５ｍｏｌ／Ｌ水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液のそれぞれは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる金属不純物の合計含有量が１００ｐｐｔ以下の性状であった。また、超純水はＬｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる各金属不純物の合計含有量が１ｐｐｔ以下の液を使用した。

[0080] 上記カラムに粗水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を、２，０００Ｌ

、ＳＶ＝２０（１／ｈｒ）の条件で通液した。通液量が２００Ｌ（２，０００Ｌ／Ｌ－樹脂）、５００Ｌ（５，０００Ｌ／Ｌ－樹脂）、１，０００Ｌ（１０，０００Ｌ／Ｌ－樹脂）、及び２，０００Ｌ（２０，０００Ｌ／Ｌ－樹脂）に達した後、それぞれの液を１Ｌ採取し、金属不純物の含有量を測定した。結果を、表２に示した。

[0081] [表2]

25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液	金属不純物（ppt）						
	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti
精製前	≤1	32	8	2	44	58	≤1
精製後（2,000L/L-樹脂）	≤1	1	≤1	2	≤1	2	≤1
精製後（5,000L/L-樹脂）	≤1	2	≤1	2	2	2	≤1
精製後（10,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	≤1	2	1	1	≤1
精製後（20,000L/L-樹脂）	≤1	2	≤1	2	≤1	≤1	≤1
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
精製前	≤1	≤1	1	≤1	6	≤1	213
精製後（2,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	3	≤1	1	≤1	≤1
精製後（5,000L/L-樹脂）	1	≤1	2	≤1	2	≤1	≤1
精製後（10,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	2	≤1	2	≤1	≤1
精製後（20,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	2	≤1	1	≤1	≤1
	Ga	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb
精製前	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	46	10
精製後（2,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
精製後（5,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
精製後（10,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1
精製後（20,000L/L-樹脂）	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1	≤1

[0082] Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる各金属不純物が合計含有量５００質量ｐｐｔ以下である水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を処理した実施例４では、対イオンが非金属イオン型であるキレート樹脂との接触により、通液量が２００Ｌ（２０００Ｌ／Ｌ－樹脂）の場合の処理開始初期には優れた金属不純物濃度の低減効果が発揮され、これは少なくとも２，０００Ｌ（２００００Ｌ／Ｌ－樹脂）まではいずれも効果が維持された。

符号の説明

[0083] １：陽極

２：陰極

３：電源

４：陽極室

５：原料室

６：陰極室

９：プロトン透過抑制層

１０：基体層

Ａ：陰イオン交換膜

Ｃ１：陽イオン交換膜

請求の範囲

[請求項1] テトラアルキルアンモニウム塩水溶液を電気分解することによって水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液を製造する方法であって、

該テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中の該テトラアルキルアンモニウム塩に対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が５００質量ｐｐｂ以下であることを特徴とする水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法。

[請求項2] 前記テトラアルキルアンモニウム塩水溶液中のテトラアルキルアンモニウム塩に対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウム塩の含有量が１００～５００質量ｐｐｂである請求項１記載の水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法。

[請求項3] 前記テトラアルキルアンモニウム塩がテトラアルキルアンモニウムクロリドである請求項１又は２記載の水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法。

[請求項4] 請求項１記載の方法により得られた水酸化テトラアルキルアンモニウムを含む水溶液を、陽イオン交換樹脂又はキレート樹脂と接触させる水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液の製造方法。

[請求項5] テトラアルキルアンモニウムイオンに対するハロゲン化テトラアルキルアンモニウムイオン濃度が１００～４００質量ｐｐｂである水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液。

[請求項6] テトラアルキルアンモニウムイオンに対する塩素イオン濃度が２０～６０質量ｐｐｂである請求項５記載の水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液。

[請求項7] Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｓｎ、ＢａおよびＰｂからなる各金属不純物の含有量が５質量ｐｐｔ以下である請求項５又は６記載の水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液。