

超純水製造の新技術

New Technologies of Ultrapure Water Treatment System



(環)技術部 宝月章彦
Akihiko Hogetu
(環)技術部 計画第3課 牛越健一
Kenichi Ushikoshi

Shinko-Pfaunder has concluded a license agreement and distributorship agreements with Arrowhead Industrial Water Inc. U.S.A. on three unique technologies.

They are double pass RO system (II PLP) producing 1~5 MΩ·cm pure water by only two pass thin film composite RO systems, special sanitization system for point of use distribution loop (Trizone) injecting very low level ozone, ion exchange resin conditioning system (Oxitech) by 184.9nm ultra violet destructing TOC after resin regeneration.

By combination of Shinko-pfaunder's own technologies and these new three technologies we have developed the most highly polished ultrapure water producing and well systemized ultrapure water conditioning system for 4Mbit ULSI production.

まえがき

産業のコメといわれる半導体産業はここ2-3年のリセッションがあったものの急速な成長を続け、今や日本の基幹産業としての立場を確立している。半導体製造技術の進歩はとどめを知らぬものがあり DRAM ベースにおいても、256 K ビットから1 M ビットへと主流が交代しつつあり、ここしばらくの間に4 M ビットへと移行しようとしている。こうして急速な半導体製造技術のイノベーションと共に半導体製造に用いられる用水、すなわち超純水のグレードも、さらに高度なものが要求されている。

当社はかねてより超純水製造設備を手がけ、これらの要求に応えるべくたゆみない努力を続けてきた。近年になり従来の技術の基礎のもとに、0.07 μm の水中微粒子を計測できるナノライザー、モジュール化超純水装置ピュアカプセル、超高効率イオン交換装置、水溜のないユースポイント配管システム、排水回収クロズド化装置、プロセスモニタリングソフトその他の独自技術を開発し、大幅な超純水製造装置技術の向上を成し遂げている。

ここで、さらに一層の技術的飛躍をするべく、このほど米国にてこの分野で指導的な立場にあるアローヘッド社 (Arrowhead Industrial Water, INC.) と技術・販売提携を行い、同社のユニークな技術として注目を集めているダブルパス RO システム (II PLP)、常温滅菌システム (Trizone)、イオン交換樹脂 TOC 低減システム (Oxitech) の3技術の製造・販売を行うことになった。

当社独自による既存技術と共に、新たに導入したアローヘッド社の技術を合理的に組合せることにより、最も高純度な超純水を製造できる合理的な超純水システムを完成した。ここにアローヘッド社の技術を紹介すると共に、新しい超純水装置について概説する。

1. アローヘッド社よりの導入新技術

アローヘッド社は米国で最大手の超純水装置メーカーである。同社は米国内に数カ所の拠点をもち、米国半導体メーカーに対する超純水製造装置の供給と樹脂再生を含むメンテナンスサービスを行っている。このほど、同社は半導体用超純水装置分野で画期的な新技術を開発・販売している。当社はかねてより同社の新技術に注目していたがこのほど同社との間で、技術・販売提携に関する合意が成立し同社

技術の導入が実現した。これらは次に説明する3つの主要技術より成立している。

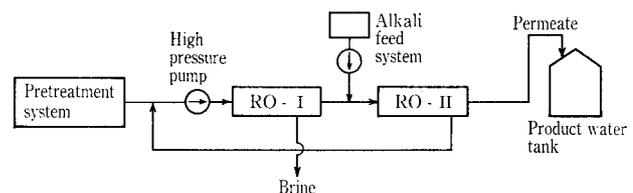
1.1 ダブルパス RO システム (II PLP)

ダブルパス RO システムは低圧複合膜を2段シリーズに通すことにより、RO のみにより連続的に超純水を得ることを可能にしたシステムである。

本プロセスはナイロン系低圧合成複合膜を、1台のポンプで透過水シリーズに接合し処理を行い、1段目のROと2段目のROの間にアルカリを注入し処理することを特長としている。

一般に低圧複合膜は通常の100~200 μS/cm 以上原水の処理において98~99% の高い脱塩率を持っている。しかし、これらの水のRO処理水、すなわち数 μS/cm の水に対して再びRO処理をしても処理水電気伝導度はあまり改善されず、高度な純水を得ることはできない。この原因は完全には究明されていないが、ガス体で溶解するCO₂をRO膜がほとんどフリーで通過させてしまうことや、膜表面の荷電特性によるとされている。

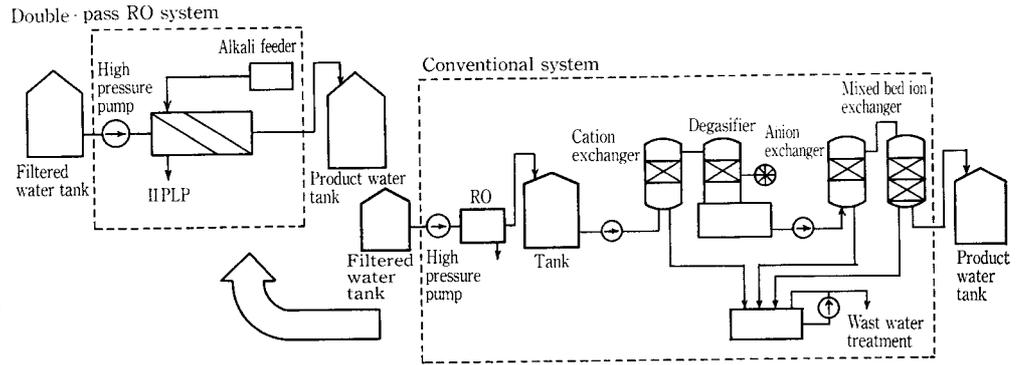
ダブルパス RO システムは、1段目のRO透過後残存するCO₂ガスをアルカリ注入によるpH上昇によりHCO₃⁻、CO₃²⁻といったイオン状に変換し、2段目のROにより除去可能なものにすると共に、pH変化による膜特性の変化などにより、CO₂のみならず、TOC、シリカなどの除去率を高めるよう考えられたものであり、すでに米国における特許が成立し、日本にも特許申請がなされている。ダブルパス RO システムのフローシート例を第1図に示す。各段のROは低圧合成膜のためネットの駆動圧力は、15 kg/cm² でよく、加圧ポンプは中圧ROと同様に30 kg/cm²



第1図 ダブルパス RO フローシート

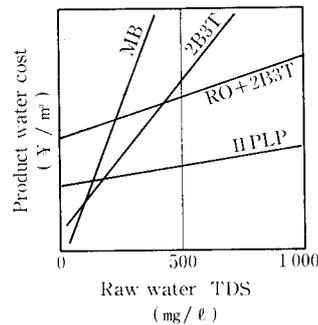
Fig. 1 Typical flow diagram of double-pass RO system (II PLP)

第2図 従来法とダブルパスRO使用フロー比較
Fig. 2 A comparison between double-pass RO system (II PLP) and conventional system



第1表 ダブルパスROシステム処理水質
Table 1 Product water quality by double-pass RO system (II PLP)

Item	Units	Raw water	Permeate of RO-I	Permeate of RO-II
Conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}$	200	5	0.4
Resistivity	$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	0.005	0.2	2.5
TOC	$\mu\text{g}/\ell$	3000	50-100	10-30
Particle	PCS/ml ($>0.2\ \mu\text{m}$)	2.0×10^5	3.0×10^2	5.5×10
SiO ₂	mg/ ℓ	30	1.5	0.01



第3図 従来法とダブルパスRO使用の経済比較
Fig. 3 Product water cost and raw water dissolved solid in comparison with double-pass RO system and other conventional systems

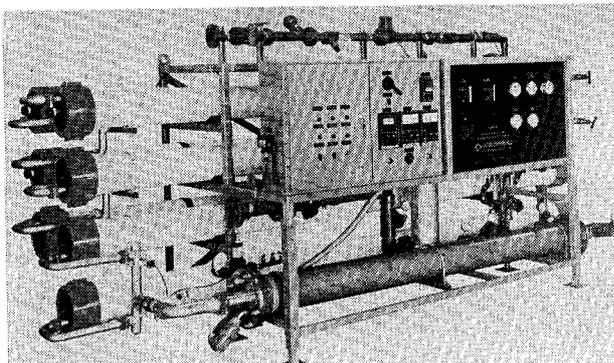


写真1 ダブルパスROシステム
Photo 1 II PLP double pass RO system

程度で十分である。回収率も2段階ROの濃縮水を1段階ROの入口に戻すことができるために、1段階ROと同じように60~80%をとることができる。

第1表にダブルパスROシステムによって得られた水質の一覧表を示す。本表によると処理水として2.5 M $\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗値を得ているが、一般に1~5 M $\Omega\cdot\text{cm}$ の処理水比抵抗値を期待することができる。比抵抗値のみならず、微粒子数、TOC、シリカなどにおいてもRO1段階処理水に比較して大幅に良い水質が得られている。

このように高純度な純水をROのみにより得られることにより、2床3塔型または混床型イオン交換装置のように再生を必要とするバッチシステムを必要としなくなった。こうして、取扱いのめんどろな再生薬品が不要となると共に、故障をおこしやすい再生システムや、再生排液の処理装置、さらには再生中の水を補給するための水槽まで省略することができ、システムが非常に単純化し省スペース、

省薬品、省メンテナンスのシステムが実現化した。

第2図にダブルパスROシステムと従来の方法とのフロー上の比較を示す。このようにシステムが非常に単純化される。

ダブルパスROシステムの実現化と共に超純水装置の1次純水装置は、従来のRO+再生型イオン交換の方式は、本方法におきかえることができ、システムシンプルデザインを可能にしただけでなく、1次純水々質を大幅に向上させることができた。1次純水比抵抗として10 M $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上が求められる場合には、ダブルパスROシステムの後に非再生ポリシャを設置すれば容易に目的の比抵抗値を得ることができる。

第3図は造水コストと原水塩濃度との各方式の特性を示しているが、ダブルパスROシステムを用いた場合の経済効果が概念的にわかる。もちろん計装の度合などによりコストは変化するが、ダブルパスROシステムは広い範囲にわたり経済的に有効なシステムであることがわかる。

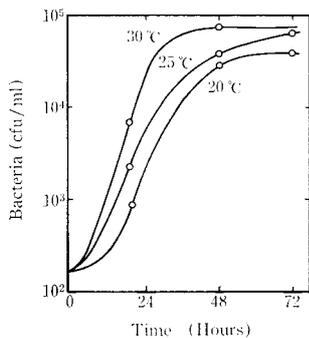
ダブルパスROシステムはこうした超純水の分野のみならず、無菌水製造用、ファインケミカル用、ボイラ給水システム用として高度な純水を要求される広範囲な分野で応用が可能である。本システムは3年前に実用化され、米国で既に20数件の実績を持ちその優秀性がみとめられている。

写真1にダブルパスROシステムの写真を示す。

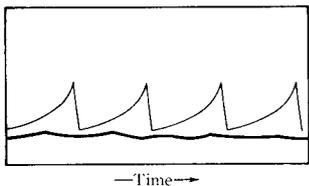
1.2 常温滅菌システム (TRIZONE)

トライゾーンシステムと呼ばれる常温滅菌システムは、半導体用超純水供給システムにおけるバクテリアによる問題を、一気に解決する画期的な方法である。

半導体用超純水は極限にまで純度の高められた水である。にもかかわらずバクテリアの増殖をとめることができ



第4図 超純水中における生菌増加
Fig. 4 Propagation of bacteria in ultrapure water

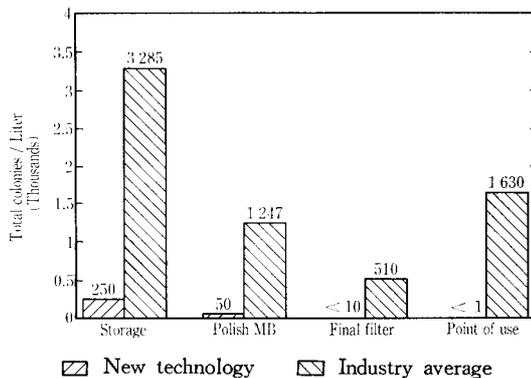


第5図 超純水配管ループにおける生菌数 (O₃による連続殺菌と間歇殺菌)
Fig. 5 Comparison between continuous versus periodic sanitization effect on bacteria levels-High purity D.I. system

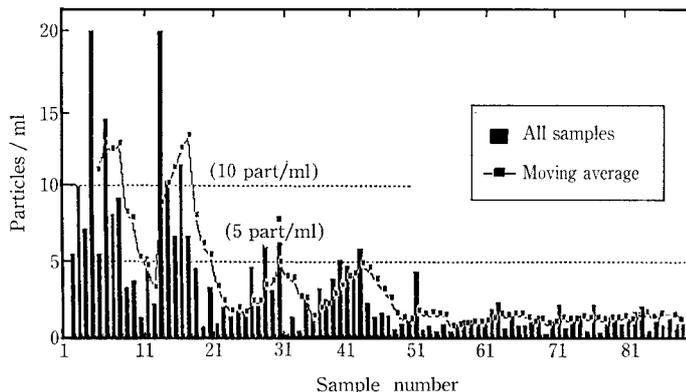
ず、超純水中に生息するバクテリアは第4図に示すように短時間に増殖してしまう。またより完全なフィルターや限外ろ過が開発されても2次側での増殖を防止できない。このためバクテリアの問題は従来より超純水システムにおいて最もめんどろな問題であった。さらにユースポイントにおける超純水中の微粒子の80%以上が、バクテリアと何らかのかわりのある有機性コロイドであることが知られている²⁾。

トライゾーンシステムは半導体ウエハメーカーである米国モンサント社が、自社製造ラインにおいて長年のテストの後に開発したプロセスで、その技術の実施権がアローヘッド社に委託されたものである。

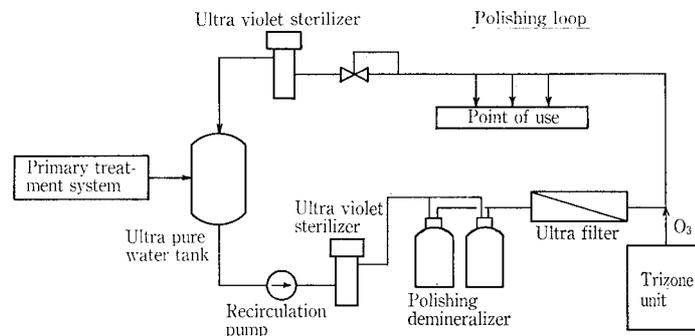
トライゾーンシステムは、超純水装置出口にごく微量の純オゾンを実連続的に注入する方法であるが、半導体の製造に悪影響を与えることなく、系内のバクテリアを殺し、ユースポイントを含め、すべて超純水のゆきわたる範囲において殺菌状態を保持することができる。このシステムを用いることにより、今まで必要としていた過酸化水素や熱水による定期的な殺菌作業を必要とせず、工場の連続稼動が可能となると共に、系内のバクテリア数を常に最少に保つことが可能である。こうしてガスなどと同じように、超純水の水質を常にコンスタントな条件に保つ、半導体製造のクリーン度の管理ベースを作ることができるようになった。第5図³⁾に従来のような定期的な殺菌法による不安定な超



第6図 トライゾーン法使用と従来法との生菌数差
Fig. 6 Industry averages and Trizone bacteria

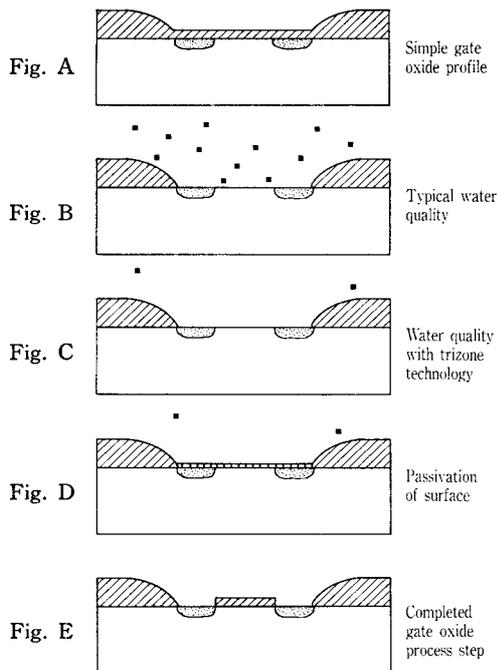


第7図 トライゾーン法採用による微粒子数変化
Fig. 7 Particle results utilizing Trizone system



第8図 トライゾーンシステムフロー
Fig. 8 Flow diagram of ultrapure water treatment system with Trizone system

純水々質の推移と、トライゾーンシステムの採用による安定した水質の状況を示す。第6図⁴⁾にトライゾーンを採用した場合の各ポイントにおけるバクテリア数の実績を示す。本法の採用により超純水装置出口のみでなく、ユースポイントそのものにおいても、バクテリアをこのような低レベルにコントロールできることがわかる。第7図⁵⁾に既設の超純水システムに本システムを採用し水質の向上する経過を示す。図よりわかるように本システムを用いることにより、バクテリアのみならず、これに伴う微粒子も低減し、微粒子数もきわめて低いレベルに保つことができる。本システムを採用し安定した水質を得るまでの期間は、既設の設備の状況によるがおおむね1~2週間である。



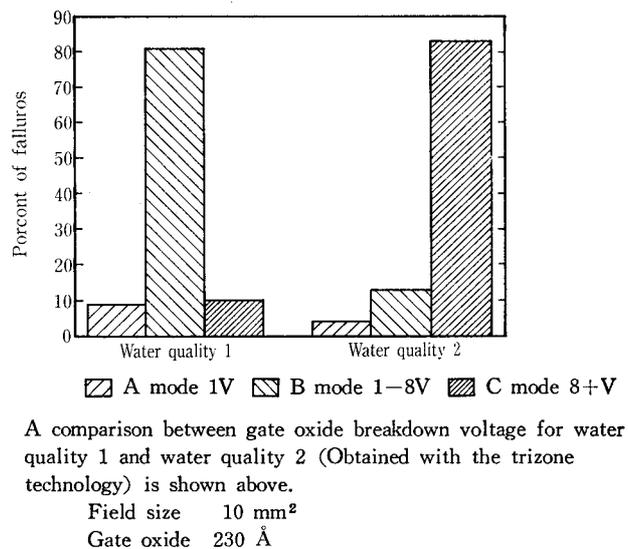
第9図 半導体製造プロセスでのトライゾーン法の効果
 Fig. 9 Effect of Trizone process on semiconductor device processing

第8図に本システムを採用した典型的な2次超純水装置のシステムフローを示す。トライゾーンシステムにより純オゾンが2次純水装置出口に連続注入される。超純水槽がオゾンに耐える材質でない場合には、リターン部に紫外線殺菌器を設置しオゾンを分解して超純水槽にリターンさせれば良い。PVDFライニングのようなオゾンに耐える材質のものが用いられている場合にはこの必要はない。

微量オゾンを注入することによる半導体製造への影響は、綿密な前検討がなされており問題のないことが確認されている。第9図⁶⁾にトライゾーンシステムによるオゾンを注入した場合のシリコンウエハに対する挙動を図解している。シリコンがエッチングされたあと、表面はきわめて活性化状態にあり疎水性であることにより水中に汚染物を含む場合、たちまちウエハ表面に汚染物が付着する。(Fig.-B)しかし本法によるオゾンの存在下においては、水中の汚染物が相対的に少ない上に (Fig.-C), 活性化されたシリコンウエハ表面にすぐに酸素の単分子膜が形成される。この膜は親水性であり、水中の汚染物質がウエハに付着するのを防止する役割を持つ (Fig.-D)。即ち、本システムにより2重の意味でウエハ表面の清浄化に役立つ技術であることがわかる。

第10図⁷⁾に本法を用いた水 (Water quality 2; 微粒子 <20 個/ml, >0.2 μm/TOC<20 ppb/バクテリア<2 cfu/100 ml) を用いた場合と水質管理のいきとどいていない水 (Water quality 1; 微粒子500-1000 個/ml, >0.2 μm/TOC 100-150 ppb/バクテリア 500 cfu/100 ml) を用いた場合のゲート酸化膜破壊電圧の分布の差を示す。こうして本法を用いた超純水により製造した場合の方がはるかに良好な品質を示すことがわかる。

トライゾーンシステムを採用するに当り必要な場合半導



第10図 トライゾーン法のゲート酸化膜破壊電圧
 Fig. 10 Oxide breakdown data before and after water change

第2表 超純水と半導体製造プロセス
 Table 2 Ultrapure water steps in semiconductor processing
 2.0 μm CMOS process-10 masking layers

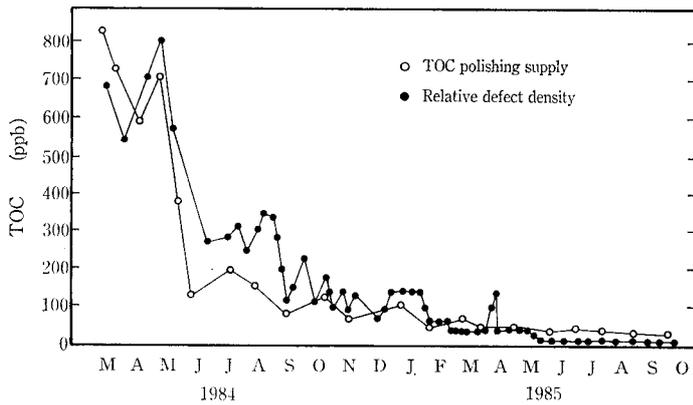
	Number of process water steps	Compatible oxidative process steps
Masking (dry/wet)	38	29
Oxidations (pre/post cleans)	16	16
Pre-deposition cleans or rinses	9	9
Others (scrubs, etc.)	8	4
Total	71	58

58/71=82 %

80 to 85 % of all manufacturing steps that either precede or follow an ultrapure water rinse step are chemically compatible with an oxidative process.

体製造プロセスを十分チェックし、製造工程に支障のないことを確かめるのが良い。第2表⁸⁾に CMOS における製造プロセスの分類を示す。この表より明らかなように、製造プロセス71ステップ中58ステップ、即ち82%までが酸化プロセスにかかわりオゾン注入により問題が生じないことが確認されている。残りのプロセスについては、トライゾーンシステム採用の予備調査として、各プロセスの入口にオゾンを注入、問題の有無の確認を行うことができる。その結果もオゾンが問題となるプロセスがある場合には、そのプロセス入口の超純水ラインに小型紫外線殺菌器を組み込むことによりオゾンの分解が可能であり、無オゾン水を供給することができる。

トライゾーンシステムの採用に当っては超純水に接する配管、ホース、部品などの耐オゾン性を考慮する必要があるが、PVDF、PTFE のようなふっ素系樹脂、ステンレスなどは十分な耐食性がある。PVC については注意を要するが4年間以上使用されて問題ない例も報告されている。



第11図 超純水TOCレベルとIC不良率
Fig. 11 TOC vs. relative defect density

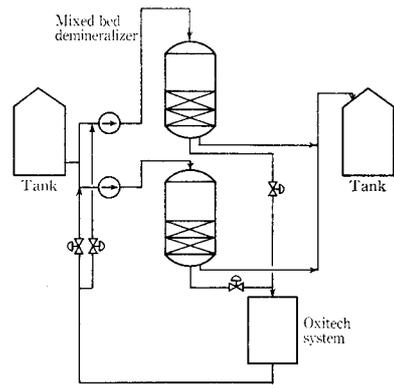
トライゾーンシステムを開発したモンサント社を始め、米国有数の半導体大手メーカーに採用され、現在 1 M bit クラスのラインでも実動が始まった。本法の基本特許が本年6月に米国で成立し日本特許も申請されている。

1.3 イオン交換樹脂TOC低減システム (OXITECH)

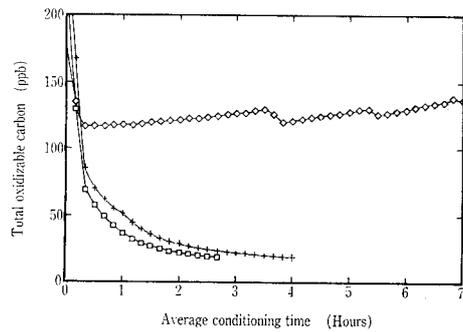
半導体の集積度が上るにつれて、超純水のTOCレベルは重要な問題となってきている。TOCの半導体の歩どまりに対する影響について、1986年 General Electric 社が発表している (第11図)。

イオン交換装置は水中のTOC成分を吸着する能力を持ち、再生時に脱着される。しかも再生後TOCの流出が続き再生直後では数百 ppb に達する。この流出するTOCは以後の超純水系内でTOCを増大させる。

オキシテックシステムは 184.9 nm の波長の紫外線を出す低圧紫外線殺菌装置を用い、この再生直後に流出するTOCを循環しながら酸化分解し、TOC流出を 20 ppb 以下にまで低減させてからサービスに供する。第12図にこのシステムのフローを示す。また循環と共にTOCが低減してゆくデータを第13図に示す。この図よりわかるように、



第12図 オキシテックシステム
Fig. 12 Oxitech system



□ Used resin + New resin ◇ Untreated resin

第13図 オキシテックシステムによるイオン交換樹脂コンディショニング

Fig. 13 Oxitech resin conditioning

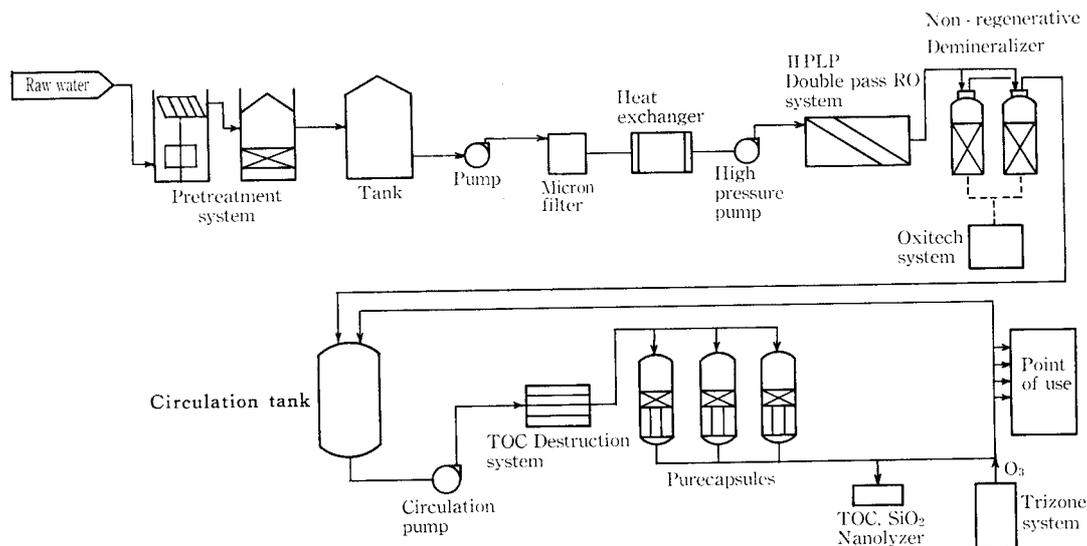
再生後の混床塔をオキシテックシステムで処理することにより2-3時間後に流出するTOCレベルが 20 ppb 程度となり通水できるようになることがわかる。

オキシテックシステムはこうして超純水装置内にある再生型イオン交換装置および非再生型イオン交換装置に用いることに加え、非再生型イオン交換装置の樹脂を再生供給する樹脂再生工場にて使用することも有効である。樹脂再

第3表 超純水々質

Table 3 Table of ultra pure water analysis

Parameters	Country & Grads	Standard in Japanese Industry		SEMI 1986		ASTM 1983	Shinko-Pfaudler's target for 4M bit DRAM
		1M DRAM	4M DRAM	Attain-able	Accept-able	Type E-1	
Resistivity	(M-ohm.cm/25°C)	> 17.5	> 18	18.3	17.9	18 (90% of time) 17 min.	> 18.2
TOC	(ppb)	< 50	< 30	20	50	< 50	< 5-10
Particle	(pcs/ml)	< 10 < 30	< 1 < 10	0.5	1	< 2	< 1 < 20
Particle size	(μm)	(0.2)(0.1)	(0.2)(0.1)	(-)	(-)	(1.0)	(0.2)(0.07)
Live bacteria	(CFU/100 ml)	< 1	< 0.5	0	6	< 1/ml	< 0.1-1.0
Total silica	(SiO ₂ , ppb)	< 5	< 3	3	5	< 5	< 1
Dissolved oxygen (O, ppm)		< 0.1	< 0.05	-	-	-	(< 0.05)
Sodium	(Na, ppb)	< 1	< 0.1	0.05	0.2	< 1	< 0.01
Potassium	(K, ppb)	< 1	< 0.1	0.1	0.3	< 2	< 0.01
Copper	(Cu, ppb)	< 1	< 1	0.002	0.1	< 1	< 0.01
Zinc	(Zn, ppb)	< 1	< 1	0.02	0.1	< 5	
Iron	(Fe, ppb)	< 1	< 1	0.02	0.1	-	
Chromium	(Cr, ppb)	< 1	< 0.1	0.02	0.1	-	
Manganese	(Mn, ppb)	< 1	< 0.5	0.05	0.5	-	
Chloride	(Cl, ppb)	< 1	< 1	0.05	0.2	< 2	
Residue	(ppm)	-	-	0.1	0.3	< 10	



第14図 超純水装置フローシート
Fig. 14 Flow diagram of ultrapure water treatment system

第4表 GOLD EP 溶出テスト
Table 4 Leach-out data of Gold EP Unit: mg/m²

	GOLD EP	PFA	PVDF	PEEK
TOC	0.025	4.8	17	3.5
Na	0.0007			0.15
K	0.003			0.07
Ca	0.012			0.113
Cl	0.0013			0.11

- Test conditions 80 °C, 5 days
- PFA, PVDF, PEEK leach out data Proc. 9th international Symp. contamination control, Los Angeles, Sept. 1988 selection of plastic piping material for ultrapure water by Koichi Yabe etc. (Converted to 5 days)

生工場で再生された樹脂はオキシテックシステムで低TOC流出型イオン交換樹脂とコンディショニングしたのち使用に供するのがよい。

本システムは米国および日本特許申請中である。

2. 当社の4Mbit対応超純水装置

4Mbit DRAM対応の水質は今までにない高純度の水質が要求されている。当社は当社独自の技術にアローヘッド社の新技術を最も効果的に取り入れることにより、最も高純度で効率的なシステムを完成した。第3表に日本におけるLSIの水質の参考値、米国の基準値および当社の新システムによる超純水々質の目標値を示す。

第14図に当社の4Mbit対応超純水装置のフローを示す。原水は水質の特性にあった前処理で除濁処理されたのち、ミクロンフィルターにて大きな粒子の流入を防ぎつつ熱交換器にて温度が一定に調節され、高圧ポンプにて約30kg/cm²に加圧されてダブルパスROシステム(HPLP)にて処理される。HPLP処理水の比抵抗値は1~5MΩ・cmであるので、非再生型ポリッシャーを通して17~18MΩ・cmの1次純水を得る。2次純水装置において、まず低圧UV装置によりTOC分解を行い、さらにモジュール型超純水

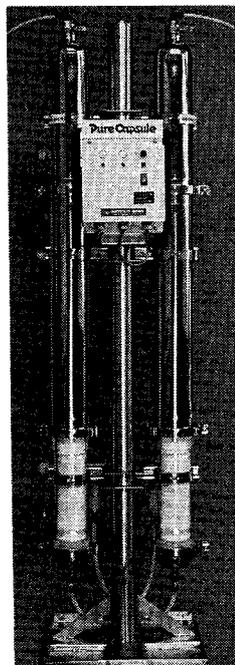


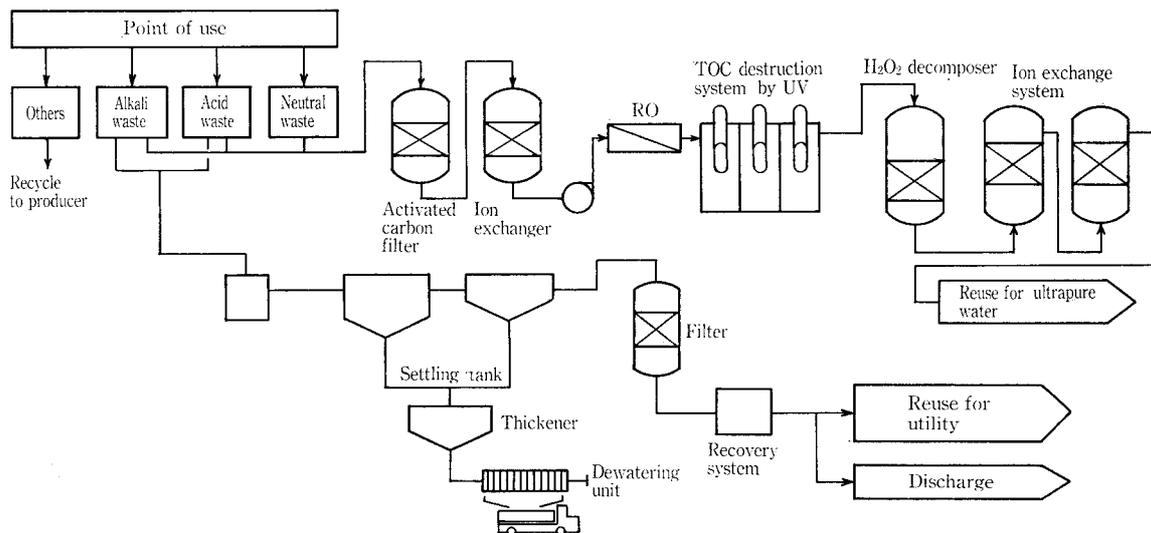
写真2 ピュアカプセル
Photo 2 Pure capsule



写真3 非再生ポリッシャー
Photo 3 Polishing demineralizer

装置ピュアカプセルによりポリッシングの後、ユースポイントへ送り一部循環される。系内にて用いられる非再生型ポリッシャーの樹脂は、再生工場・樹脂工場において、または超純水装置サイトに設置されたオキシテックシステムにより、コンディショニングされたTOC流出のないものを用いる。更に、二次超純水装置出口にトライゾーンシステムを設置し純オゾンを注入することにより、ユースポイント配管系を常に殺菌状態に保持する。

また当社はステンレス鋼を電解研磨した後特殊な不動態化処理することにより、超純水による溶出を極限にまで低下させることのできるGold EP処理技術を確立している。同処理による温超純水への溶出データを第4表に示す。こ



第15図 排水処理/回収装置フローシート
Fig. 15 Flow diagram of waste water treatment and reclamation system

の表よりわかるように GOLD EP 処理された材質は従来の合成樹脂に比して2~3ケタのオーダーで溶出が少なくおさえられることがわかる。

当社の4 M bit 対応超純水装置特長をまとめると次のようになる。

- (1) シンプルデザインによる4 M bit 対応水質をクリアする超純水製造システム
- (2) ダブルパスROシステム(II PLP) 採用により、連続システムで高純度1次純水を製造し、かつ処理水TOC, シリカ, 微粒子の低減とゼロ再生廃水化を実現
- (3) 常温滅菌装置(TRIZONE)の採用によるユースポイント配管システムの常時滅菌。従って熱水, 過酸化水素殺菌などの定期的なメンテナンス作業の省略により工場の連続稼働可能
- (4) モジュール化2次純水装置(ピュアカプセル)の採用による装置のシンプル化, 省スペース化
- (5) 紫外線によるTOC低減システム(OXITECH, 低圧UV)の採用によりイオン交換樹脂からのTOC流出防止, 低TOC処理水
- (6) 0.07 μm の微粒子をオンラインで計測する微粒子計測装置(NANOLYZER), プロセスモニタリングソフト(PROCESS MONITOR)を用いた計測監視システム

ム

- (7) GOLD EP (ステンレス低溶出化処理材) など低溶出材料の選定使用

以上のとおり当社の4 M bit 対応超純水システムは多くの特長を持ち厳しい水質要求に応えることができる。

写真2にピュアカプセル, 写真3に非再生ポリシャの写真を示す。

なお参考に第15図に当社の排水処理・排水回収システムのフローを示す。こうして当社は超純水・排水回収・排水処理のトータルシステムを効率よく設計することができる。

むすび

発展し高度化する超純水の水質要求に対し、当社は長年の経験にもとづく独自技術の上に、アローヘッド社のユニークな新技術を加えることにより優れた超純水システムを完成した。こうした技術はさらに万全のサービス体制により支えられている。超純水装置の新規建設計画および歩留向上のための既設超純水装置の改善に当り、当社の超純水装置の特長をご理解いただき、お役に立てていただければ幸甚である。

【参考文献】

- 1)~8) アローヘッド社技術資料より