

# GOLDEP 製超純水製造装置

## Ultrapure Water Treatment System Made of Passivated Stainless Steel (GOLDEP)



(環)技術室  
牛 越 健 一  
Kenichi Ushikoshi  
杉 沢 政 宣  
Masanori Sugisawa

Owing to highly aggressive property of ultrapure water, development of a new material having low leach-out has long been awaited for ultrapure water treatment systems. The stainless steel which is specially passivated at a high temperature in an oxidative atmosphere after electropolishing is the most prospective material for this purpose, because it produces a low leach-out level compared to any other existing materials such as stainless steel without passivation, PFA, PVDF or PEEK.

Shinko Pantec developed this electropolishing plus passivation technology, named GOLDEP, and constructed an ultrapure water treatment system using GOLDEP-processed materials in Tohoku University.

The paper covers a specification for GOLDEP and a brief operation results of the systems. The improved performance of the system includes resistivity of more than 18.2 M $\Omega$ -cm, TOC, silica, total residue below 1ppb respectively, particle count 1 or less per 1 ml in 0.07  $\mu$ m and 0.5 ppb dissolved oxygen etc. Also covered is the operating data on a special heating deaerator made of GOLDEP stainless steel which realized a lower oxygen level than 0.5ppb.

### ま え が き

半導体製造技術は目覚ましい進展を続けており、大きな拡がりを持つ技術として各方面の関連技術の進歩が求められている。半導体製造に用いられる超純水製造技術も同様である。超純水は限りなく理論純水に近い純水を得るための技術と共に、洗浄など、超純水の使用する目的に超純水を適合させるといった面からも各種の研究が始められている。

これらの超純水に対する諸要求は、純度の向上という目的において、水処理プロセス内の単位操作の性能向上や適切なシステム構成の検討と共に、構成材料のクリーン化が必要不可欠なものとなってきている。わけても超純水は激しい抽出力を持つ溶媒であり、溶出が少なく、二次汚染を生成させない構成材料を得ることは長い間のテーマであった。また超純水の洗浄性の向上などの目的に対しては各種の方法が検討されているが、超純水を加温したり、オゾンを用いることも有望な方法として注目されている。このような場合当然超純水装置の構成材料はこれらの条件に耐えることのできる必要がある。

今まで、超純水用の構成材料としては、PVC、PVDF、PEEKなどの有機系の材料が検討開発され市場に供されてきているが、低溶出性、耐熱性、耐オゾン性などにおいて完全に満足されているものとは言い難い。GOLDEP 処

理材とは、オーステナイト系ステンレス鋼を電解研磨処理後、酸化雰囲気化において熱処理し、強制的に強固な不動態酸化膜を付加したものである。GOLDEP 処理材は、機械的強度、耐熱性、低膨張率、加工容易性といったステンレス固有の特長のうえに、既存の有機系素材に比べてきわめて溶出が少なく、超純水装置の構成材料として非常に優れた特質を有している。ここに GOLDEP について記述すると共に、GOLDEP 材を使用して製作された、東北大学ミニスーパークリーンルーム向超純水装置と運転結果について報告する。

### 1. GOLDEP

ステンレス鋼を電解研磨した面は、機械研磨処理面に比べて非常に平坦な面を持っており、実表面積が小さい。

第1表<sup>1)</sup>に各表面処理における実表面積の比を示す。

電解研磨したステンレス鋼表面は、それ自身数十Åの不動態膜を持っている。GOLDEP 処理は、電解研磨後、酸化雰囲気下において400~500°Cに加熱し、さらに厚く強固な不動態膜を生成させたもので、不動態膜厚は100~200Åで、非晶質の金属酸化膜により形成されており<sup>2)</sup>、干渉光による美しい黄金色を呈している。

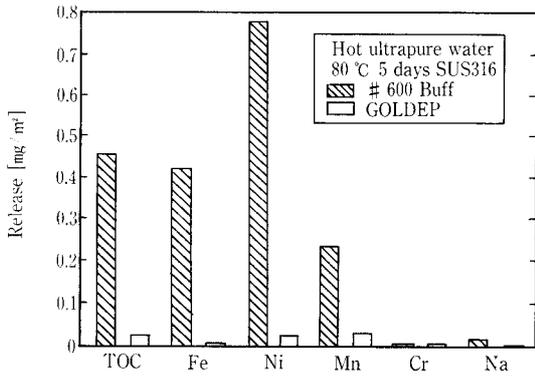
GOLDEP 処理材は超純水に対し、溶出がきわめて少ない。第1図<sup>3)</sup> SUS316 ステンレス鋼を機械研磨処理した場合と、GOLDEP 処理した場合の溶出データを示す。また第2表<sup>4)</sup>に GOLDEP 処理したステンレス鋼と、PFA、PVDF、PEEK といった有機系の素材の超純水に対する溶出量の差のデータを示す。これらからわかるように、GOLDEP 処理材は、機械研磨 SUS 材、有機材に比べて TOC のみならず金属に関しても溶出が著しく低いことがわかる。

第2図<sup>5)</sup>に GOLDEP 処理材ををオージェ電子分光分析法(AES)により分析したデータを示す。図中実線は SUS316鋼を電解研磨し、450°Cで不動態化処理した GOLD-

第1表 表面処理法と粗度因子

Table 1 Comparison between surface finishing method vs roughness factor<sup>1)</sup>

Material	Surface finishing method	Roughness factor
SUS	Acid pickling	4.10
SUS	Emery polishing	3.06
SUS	Electropolishing	1.12
Glass	—	1.04



第1図 温超純水への溶出テスト  
Fig. 1 Leach out test in hot ultrapure water<sup>3)</sup>

第2表 GOLDEP と合成樹脂の溶出比較  
Table 2 Comparison on leach out between GOLDEP vs. synthetic materials<sup>4)</sup>

Item	Unit mg/m <sup>2</sup>			
	GOLDEP	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

Conditions: 80 °C, Ultrapure water, 5days  
Data for PFA, PVDF, PEEK: Proc. 9th. International Symp. contamination control, Los Angeles, Sept. 1988  
Selection of plastic piping material for ultrapure water by Koichi Yabe etc. (converted to for 5 days)

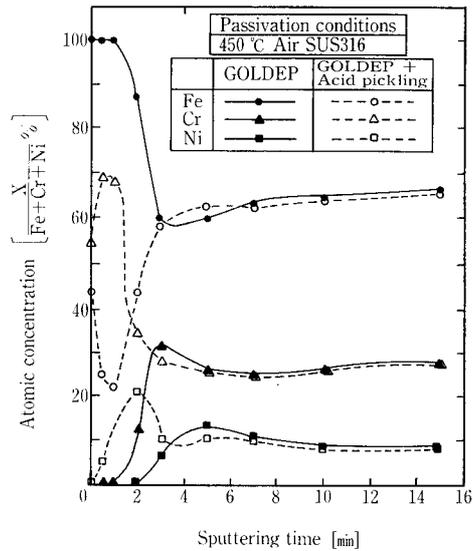
EP 材の表面における原子組成を示す。図より明らかなように不動態化表面は、ほとんど鉄を主成分とする不動態膜よりなり、その下にクロムを主成分とする不動態膜があることがわかる。酸化不動態処理ステンレス鋼をガス系、真空系に使用する場合には放出ガス、放出水分を減少させることが最大のテーマであるが、超純水に応用する場合には、まず耐食性、低溶出性といったことが最重要な問題となる。そこで当社は、この GOLDEP 処理材の表面を酸処理し、下のクロムを主体とする不動態膜を露出させることにより、耐食性を大幅に向上させる技術を開発している<sup>6)</sup>。図中破線は、酸により表面を処理したものの分析データで、表層はクロムを主成分とする不動態膜となっていることを示している。

第3図<sup>7)</sup>に各種の表面処理を行った SUS 鋼を 50 °C の弱酸に浸漬し溶出加速試験を行ったデータを示す。図から明らかなように、機械研磨材に比べて電解研磨材が溶出が少なく、さらに GOLDEP 材は減少し、GOLDEP 処理後酸処理を行ったものは著しく溶出が減少していることが分かる。

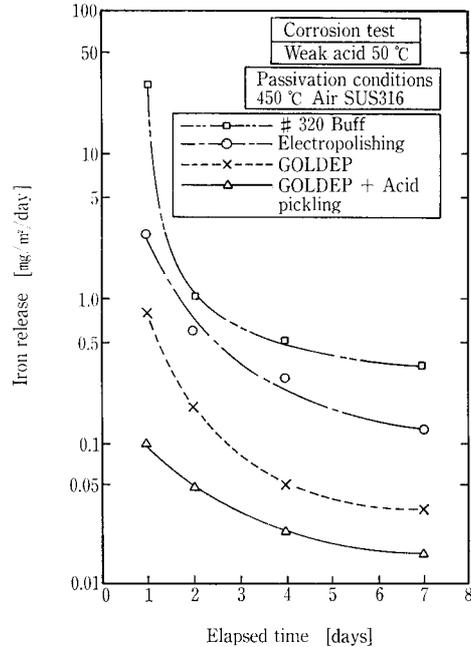
このようにして、GOLDEP 処理ステンレス鋼は、ステンレス鋼本来の持つ、機械的強度、加工性、非帯電性、耐熱性、低膨張率性といった特長の上に、超低溶出性という特質が加わることにより、超純水装置用素材として最も適したものといえることができる。

## 2. GOLDEP 製超純水装置

主要部をすべて GOLDEP 処理材で製作した超純水装置



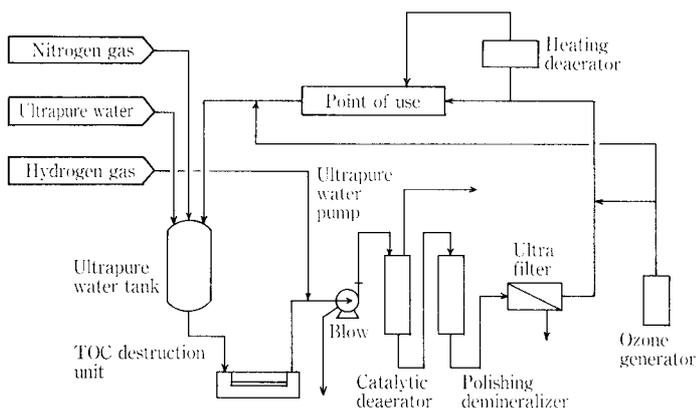
第2図 GOLDEP および GOLDEP+酸処理不動態膜組成分布  
Fig. 2 Composition profile of oxide film on GOLDEP and GOLDEP+Acid pickling<sup>5)</sup>



第3図 表面処理法による鉄溶出量の差  
Fig. 3 Comparison of iron release by several surface treatment methods<sup>7)</sup>

を1990年6月、当社は東北大学ミニスーパークリーンルームに納入した。

第4図に本装置のフローシートを示す。本装置は既設の超純水装置より超純水を受け入れ処理する。原超純水は、まず、窒素バージされ水位制御された超純水槽に受け入れられ、初めに低圧紫外線ランプを用いた TOC 分解装置に入り微量有機成分が分解除去される。次の超純水ポンプにより加圧送水されるが、超純水ポンプは軸受部からの発塵による汚染を防止するために軸受部より少量のブローを行う超純水用に開発された特殊ポンプを用いている。次にパラジウムをアニオン交換樹脂に付加した触媒を用いて酸素



第4図 GOLDEP 製超純水装置フローシート  
Fig. 4 Flow diagram of ultrapurified water treatment system made of GOLDEP

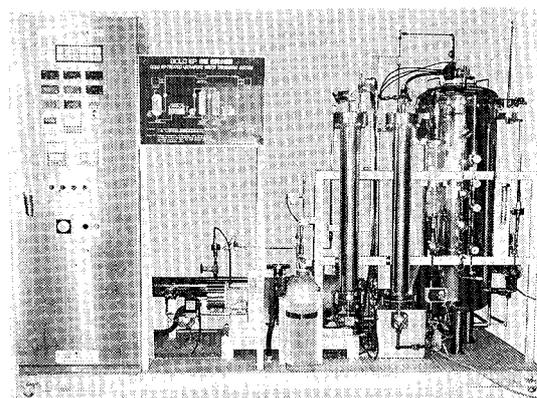
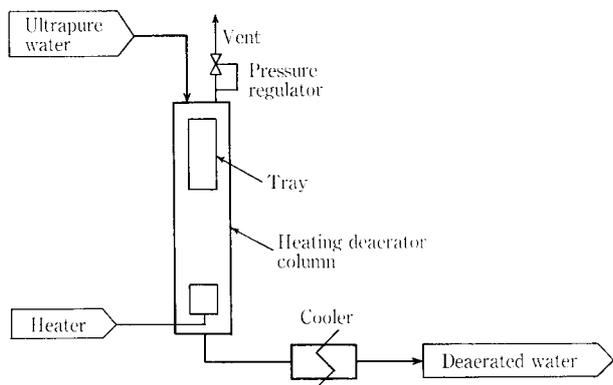
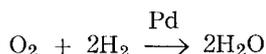


写真1 GOLDEP 製超純水装置  
Photo. 1 Ultrapurified water treatment system made of GOLDEP



第5図 GOLDEP 製加熱脱気器フローシート  
Fig. 5 Flow diagram of heating deaerator made of GOLDEP

脱気を行う触媒脱気塔に送られる。この触媒脱気塔において、ポンプサクシオン側に注入した水素ガスと溶存酸素とが次式による反応を常温で行うことにより脱気が行われる。



また本触媒脱気塔の触媒のベースはI型アニオン交換樹脂であるためTOC分触装置により発生する有機酸や炭酸ガスを吸着するアニオンポリシヤの役割も兼ねている。さらに超純水は、精製された混床型イオン交換塔によりポリシングされ、残存するイオンが除去される。ファイナルフィルタとしては、外圧中空系限外濾過器が用いられている。こうして処理された超純水はループ配管によりユースポイントに送られ、一部は超純水槽にリターンする。ループ系には、オゾン注入装置と、究極の脱気水を得るためと加温超純水を作るために加熱脱気器が設置されている。第5図に加熱脱気器のフローを、写真1に超純水装置の写真を示す。

これら装置の接液部は、イオン交換、限外濾過といった現在金属で対応できないものを除き、塔槽類、ポンプ類、酸管、弁類などすべて GOLDEP 処理材が用いられ、オールメタル仕様である。第3表に装置の構成材の一覧表を示す。また本装置に用いられている計器は超純水用として特に配慮され、水位計として超音波式、流量計として熱線

第3表 構成材料表  
Table 3 Material of component

Component	Material
Ultrapurified water tank	JIS SUS316L/GOLDEP
Column of catalytic deaerator and polishing demineralizer	- ditto -
Ultrapurified water pump	- ditto -
Piping	- ditto -
Valves (Valve body)	- ditto -
TOC destruction unit	- ditto -
Gasket	Nickel
Diaphragm of valve	Nickel alloy
Ion exchange resin	Styrene-DVB
Catalytic resin	Styrene-DVB/Pd
Ultra filter	Polysulfone

第4表 超純水水質  
Table 4 Analysis of treated ultrapurified water

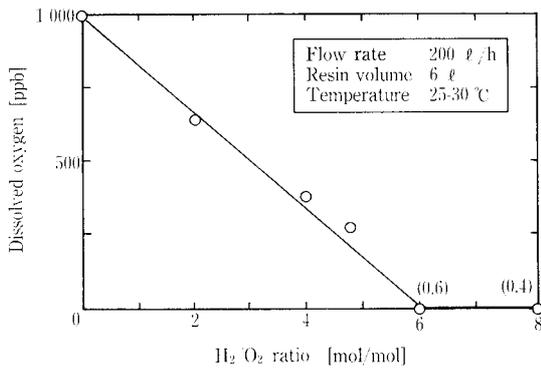
Item	Unit	Value
Resistivity	MΩ-cm	18.25
TOC	ppb	<1.0
Dissolved oxygen	ppb	<0.5
Particulate (>0.07 μm)	n/ml	<1.0
Silica	ppb	<1.0
Total residue	ppb	<1.0

式、圧力計としてフラッシュ型半導体圧力センサーが用いられている。

本装置の処理水々質はインライン水質モニターにより測定されている。第4表に処理水々質を示す。表より超純水々質は各項目共に測定計器の下限またはそれ以下の値を得ている。第5表に超純水装置のユースポイントで分析したICP-MS法による金属分析値を示す。ほとんどの項目が分析限界以下であり、GOLDEP 製超純水装置・配管より問題となるような金属の溶出は全くないことを示している。

第6図に触媒脱気装置における溶存酸素除去のデータを示す。適切な量の水素ガス注入により溶存酸素を0.5 ppb以下まで除去できていることを示している。

第6表に入口溶存酸素が2~5 ppbにおける加熱脱気器の処理水溶存酸素のデータを示す。溶存酸素は計器の検出限界をはるかに下回っておりほとんど検出されないことを示している。



第6図 触媒脱気器における H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 比と溶存酸素量の関係  
Fig. 6 Relationship between H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ratio and dissolved oxygen in catalytic deaerator

第6表 加熱脱気器処理水溶存酸素  
Table 6 Dissolved oxygen at outlet of heating deaerator

Item	Unit	Value
Dissolved oxygen	ppb	<0.5*

\* Indication of instrument 0.02ppb

### 3. まとめ

酸化不動態処理ステンレス鋼を用いた超純水装置が実稼動に入り次のようなことが明らかになった。

- (1) 超純水々質として比抵抗 18.25 MΩ·cm, TOC 1 ppb 以下, 微粒子 (0.07 μm) 1ヶ/cc 以下, シリカ 1 ppb 以下, 全蒸発残留物 1 ppb 以下, 溶存酸素 0.5 ppb 以下の水質を得ることができた。
- (2) GOLDEP 処理ステンレス鋼からは問題となる金属の溶出はなく超純水用材料として非常に優れていることが確認された。
- (3) GOLDEP 処理後酸処理により表層の鉄を主体とする不動態膜を除去し, クロムを主体とする強固な不動態膜を露出させることにより, 耐食性を飛躍的に向上させることができ, 超純水用として最適なものとすることができた。
- (4) GOLDEP 処理ステンレス鋼はステンレス鋼の持つ本来の機械的強度, 耐熱性, 耐オゾン性, 低膨張率, 加工性, 非常電性といった特長の他に, 超低溶出性という特長が加わり超純水装置用材料として今後広い範囲での応用が可能となった。
- (5) イオン交換樹脂, 限外濾過器に関しては, 現在相当に良い水質が得られているものの, 素材を含めて今後の

### 第5表 超純水分析値

Table 5 Analysis of ultrapure water

Sampling date : NOV. 22, 1990

Analysis method : ICP-MS

Item		Unit : ppt	
		Detection limit	Point of use
Lithium (Li)		0.06	N. D
Sodium (Na)		1.3	N. D
Beryllium (Be)		0.03	N. D
Magnesium (Mg)		0.06	0.1
Calcium (Ca)		0.8	1.3
Strontium (Sr)		0.03	N. D
Barium (Ba)		0.06	N. D
Titanium (Ti)		0.6	N. D
Zirconium (Zr)		0.06	N. D
Vanadium (V)		0.06	N. D
Niobium (Nb)		0.06	N. D
Tantalum (Ta)		0.06	N. D
Chromium (Cr)		1.3	1.6
Molybdenum (Mo)		0.1	N. D
Manganese (Mn)		0.1	N. D
Iron (Fe)		1.3	N. D
Cobalt (Co)		0.03	0.9
Nickel (Ni)		0.6	1.6
Copper (Cu)		0.03	0.1
Silver (Ag)		0.1	N. D
Zinc (Zn)		0.1	N. D
Cadmium (Cd)		0.1	N. D
Aluminum (Al)		0.1	0.4
Gallium (Ga)		0.03	N. D
Thallium (Tl)		0.1	N. D
Germanium (Ge)		0.1	N. D
Tin (Sn)		0.1	0.3
Lead (Pb)		0.3	N. D
Antimony (Sb)		0.1	N. D
Bismuth (Bi)		0.06	N. D

Analyzed by Hashimoto Chemical Co., Ltd.

検討が期待される。

最後に本技術の展開と超純水装置の製作に関し, 限りないご支援とご指導をいただいた, 東北大学大見教授と終始ご協力下さった同研究室員の方々に深甚の謝意を表します。

#### 〔参考文献〕

- 1) 金丸競, 服部浩彦: 接着 (理論と応用, 改訂増補版), 抜粋, 高分子学会, 丸善, p. 124 (1965)
- 2) 泊里治夫, 寺田誠, 那須進, 大見忠弘, 杉山和彦, 仲原善行: 半導体製造ガス供給システム用高性能クリーンパイプの開発, R & D神戸製鋼技報, 39 [4] p. 57-60 (1989)
- 3) 宝月章彦, 牛越健一: 超低溶出型超純水加熱装置の開発と純物の溶出防止策, 造水技術, 16 [1] p. 31-32 Jan. (1990)
- 4) 宝月章彦, 牛越健一: 超純水システム, 電子材料 (別冊) p. 118-124 Nov. (1989)
- 5) 山添勝巳: 神鋼パンテック R & D レポート, (1985)
- 6) 日本特許第1575416号, 米国特許第4, 776, 897号
- 7) 山添勝巳: 神鋼パンテック R & D レポート (1985)