

GOLDEP[®] WHITE の特性と性能

The Properties and Performances of "GOLDEP[®] WHITE"



技術開発本部
大西 宏 子
Hiroko Ohnishi
安井 信 一
Shinichi Yasui
諏訪 健
Takeshi Suwa

With a remarkable advance of ULSI manufacture, it becomes more and more important to keep a wafer surface clean. Therefore ultrapure water to be used at the final rinsing stage must be kept as pure as possible. Recently, ozone added ultrapure water or high temperature ultrapure water is sometimes required. To meet these demands, component materials of ultrapure water supplying system should be free from impurities such as metallic ions or organic substances, also strong resistance against ozone attack and low leachability at high temperature is required.

GOLDEP WHITE is the most suitable material for satisfying these demands. This paper describes the properties and performances of GOLDEP WHITE.

まえがき

近年、半導体産業の著しい発展にともない、周辺技術は高性能化及び高浄化をめざして発達してきた。さらに集積回路の高集積化及び歩留まり向上のためには、ウエハ表面の浄化は必要不可欠である。洗浄の最終工程に用いられる超純水には、溶存イオンがpptレベルの安定した水質が要求される。一方、ウエハの製造プロセスにはオゾンを追加した超純水の活用が検討されている。¹⁾

超純水供給系の設備には、高温超純水やオゾン添加超純水の安定した供給と装置の連続運転が求められる。そのため、超純水系を構成する機器や部品の材料には、パーティクルの発生及び金属イオンや有機物の溶出を極限まで抑えることだけでなく、高温運転条件及びオゾンの添加に耐え得ることが要求される。電解研磨したステンレス鋼表面をCr酸化処理した材料は、これらの要求に対応できると考えられている。¹⁾

当社では、ステンレス鋼表面を電解研磨した後に熱処理を行った材料を「GOLDEP」(既報²⁾)、さらに熱処理後の酸エッチング処理によりCrリッチな不動態酸化皮膜を形成した材料を「GOLDEP WHITE」と称している。GOLDEP WHITEは、ステンレス鋼本来の機械的強度・耐熱性・加工性に加えて優れた耐溶出性能・耐オゾン性能を示し、超純水系の装置や部品の構成材料として注目されている。本稿ではGOLDEP WHITEの特性と性能を紹介する。

1. GOLDEP WHITE の製造工程

1.1 製造工程

GOLDEP WHITEの製造工程を第1図に示す。素材にはSUS316L材を採用している。

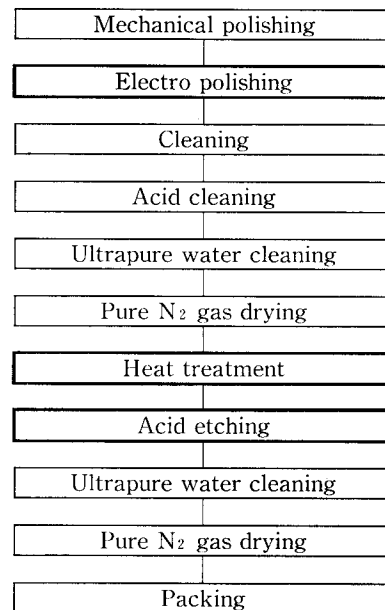
まず、素材表面を機械研磨により平滑にした後、電解研磨で加工変質層を除去する。洗浄により電解研磨後の付着物を洗い流し表面を清浄にした後、不活性ガスをブローし、水滴を飛散させ乾燥する。この時素材は平滑で光沢のある表面となる。ついで熱処理により酸化皮膜を形成した後、酸エッチング処理でCrリッチな皮膜を形成する。

熱処理後の酸化皮膜は、その膜厚に依存する干渉色のため金色を呈するが、酸エッチング処理すると酸化皮膜の表層部を除去した膜厚となるため、GOLDEP WHITEは電解研磨と同様の銀白色となる。

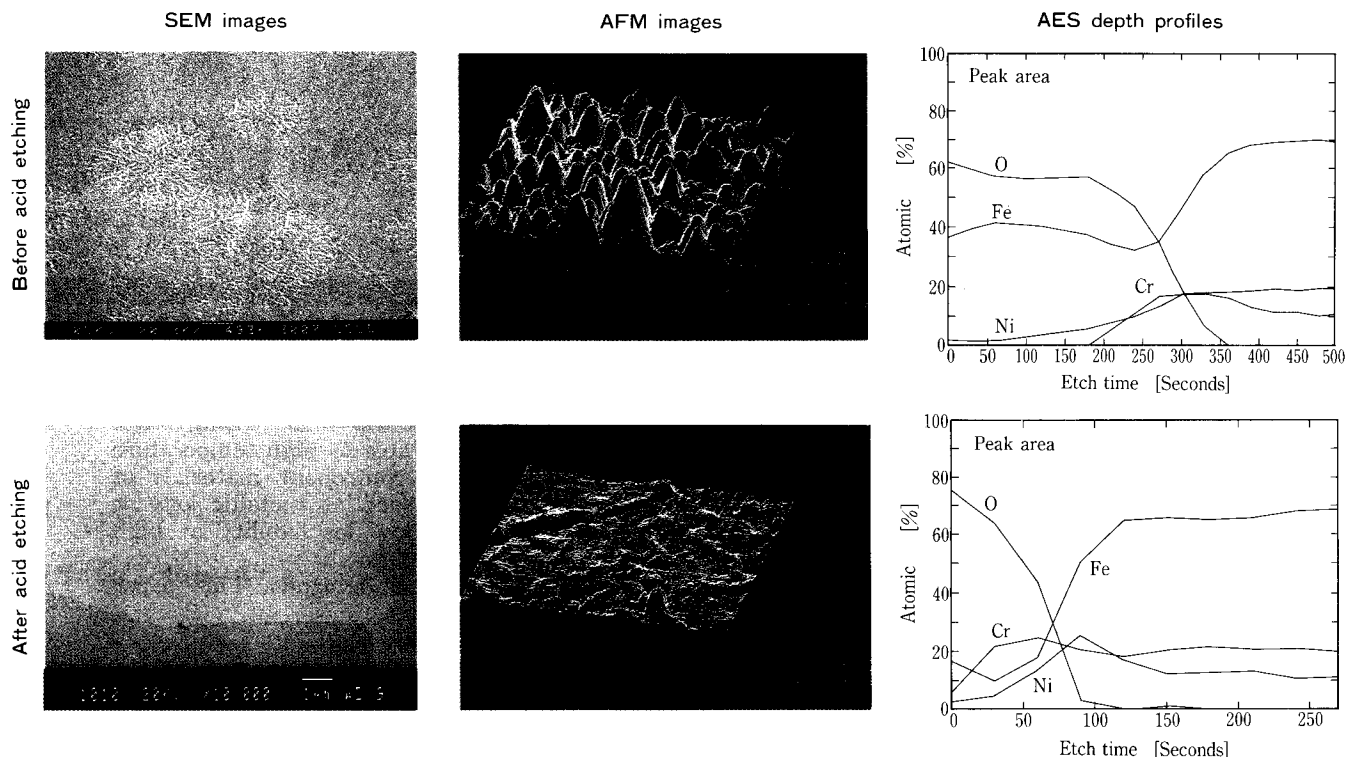
電解研磨後の製造工程は、外部からの汚染の影響を防ぐために清浄な雰囲気の下で作業する必要がある。洗浄工程では超純水及び高純度薬品を使用し、乾燥工程では高純度窒素ガスを使用する。また、熱処理用の酸化炉には、炉内面からのパーティクルや不純物の発生を抑え、清浄な雰囲気の下で熱処理できることが求められる。各工程間のハンドリングはワークが汚染されないように配慮されている。

1.2 酸エッチングによる特性

GOLDEP WHITEは、表層部の組成をCrリッチとしているため、従来のGOLDEPより優れた特性を示している。



第1図 GOLDEP WHITEの製造工程
Fig. 1 Working process of GOLDEP WHITE



第2図 酸エッチングによるSUS鋼表面の酸化皮膜への影響

Fig. 2 Effect of acid etching on surface oxide film of electropolished and heat treated stainless steel

る。(既報³⁾) 酸エッチング処理による GOLDEP WHITE の特性を明らかにするため、熱処理後と酸エッチング処理後の表面を調べた。結果を第2図に示す。

熱処理後の状態では、その表面は走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) 観察で荒れの模様がみられ、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) によるさらにミクロな観察で細かい凹凸が見られる。またオージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy) を用いた Ar エッチングによる深さ方向の元素組成図を見ると、酸化皮膜はほとんど Fe と O とで構成され、その下に Cr の濃縮層が形成されていることが分かる。

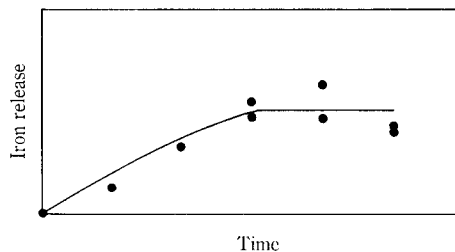
一方、酸エッチング処理後の表面は、SEM像及びAFM像から熱処理後の表面と比べると、より平坦になっていることが観察される。またAESによる深さ方向の元素組成図を見ると、酸化皮膜は Cr と Fe と O で構成され、また Cr が Fe より多いことから Cr リッチな表面であることが分かる。

以上の表面観察及び分析より、熱処理後の表面はほとんど Fe と O で構成される凹凸のある酸化皮膜であるが、酸エッチング処理により平坦で Cr リッチな不動態酸化皮膜を形成することが分かる。

1.3 酸エッチング処理条件の検討

酸エッチング処理工程をクリーンルームのように閉塞された空間で行う場合、ミスト拡散による汚染を防止するため、酸エッチング処理は不揮発性の薬液で行う必要がある。

電解研磨後に熱処理したステンレス鋼を不揮発性の酸性溶液に浸漬し、溶液中に溶出する Fe 濃度を測定した。第



第3図 酸エッチング時間と鉄溶出量の関係

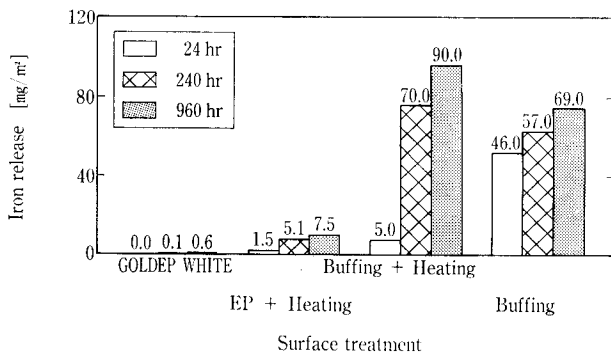
Fig. 3 Relation of time of acid etching and iron release

3図に示すように、溶出する Fe 濃度は時間とともに増加するが、ある時間以上では一定の値を示す。これは、酸性溶液に浸漬した初期は、熱処理により形成された氧化物層の Fe 成分が溶出するが、ある時間を過ぎると、表面の Cr リッチな皮膜により溶出が極端に抑えられるためと考えられる。このことは、第2図の酸エッチング前後のAES元素組成図からも説明できる。従って、酸エッチング処理では、酸性溶液中に溶出する Fe 濃度が一定になる時を終点とできることが確認された。製造操作が容易であり、安定した品質を得ることができる。

2. GOLDEP WHITE の性能

2.1 耐溶出性能

GOLDEP WHITE の金属イオンの耐溶出性を加速試験として、pH 3 に調整した 80 °C の弱酸溶液 (乳酸) 中への Fe 溶出量により評価した。第4図に示すように、GOLDEP WHITE の Fe 溶出量は機械研磨・電解研磨・熱処理の工程までのサンプルと比較して、極めて低い値を示し、優れた耐溶出性能をもつことが分かる。また機械研



第4図 表面処理による酸溶液中への鉄溶出量の比較
Fig. 4 Comparison of iron release in acid solution (pH3) among various surface treatments

摩後に電解研磨をせずに熱処理を行ったサンプルは機械研磨のみのサンプルと比べて Fe 溶出量が異常に高くなっていることより、電解研磨しないで熱処理すると通常の機械研磨仕上げより溶出性能が劣ることが分かる。複雑な形状の部品でも必ず電解研磨して熱処理しなければならない。

なお、GOLDEP WHITE の温超純水に対する耐溶出試験例も報告されている。⁴⁾

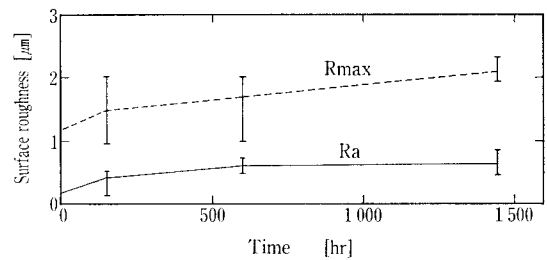
2.2 耐オゾン性能

超純水供給系の設備のオゾンによる連続殺菌は、定期的なメンテナンスを必要とせず、装置を連続運転できる手段として期待される。また、オゾンの高い酸化力を利用した洗浄や酸化皮膜の形成へのオゾン添加超純水の適用が考えられている。そこで GOLDEP WHITE の耐オゾン性能をオゾン添加水に対する表面の変化で評価した。

オゾンを 17 MΩ-cm の純水に溶解させ (オゾン水製造装置: ペルメレック 電極(佛製: S-200), その流水中にサンプルを長時間浸漬し、表面の状態を観察した。オゾン水の条件は濃度が 4~6 mg/l, 水温 24~30 °C である。第5図及び写真1に示すように、1500時間まで浸漬してもサンプルの表面粗度及び表面状態に変化は認められず、オゾン添加水に適用できる可能性があると考えられる。なお、超純水用配管として使用されている樹脂材は、オゾン添加水に接触すると表面が荒れることが報告されている。⁵⁾

2.3 耐薬品性能

IPA (iso-propyl-alcohol) 原液、アンモニア溶液及び過酸化水素水に対する不動態酸化処理したステンレス鋼の耐



第5図 オゾン添加水接触による表面粗度への影響
Fig. 5 Effect of exposure to ozone added pure water on surface roughness of GOLDEP WHITE

溶出性を評価した。容器内の溶液にサンプルを浸漬し、一定時間後の溶液中の Fe, Cr, Ni, Mn のイオン濃度を ICP (誘導結合プラズマ装置: セイコー電子製: SPS1200AE) で測定した。実験温度は IPA 原液に対しては 80 °C であり、28% アンモニア溶液と 35% 過酸化水素水に対しては室温である。一定時間後の溶液中のイオン濃度は、定量下限の 10 μg/l 以下であり、これらの溶液に対する溶出は極めて微量で、不動態酸化処理したステンレス鋼はこれらの薬品に適用できる可能性が高いと考えられる。GOLDEP WHITE は Cr リッチな表面であり耐溶出性が良いため、IPA 液への適用が特に期待される。

3. AESによる GOLDEP WHITE の表面観察

3.1 酸エッチング処理の途中段階の表面

GOLDEP WHITE 製造工程中の酸エッチング工程におけるステンレス鋼表面での反応現象について知見を深めるために、当工程の途中段階の表面を調べた。試料表面を SEM で観察すると、第6図の SEM 像に示すように、白い斑点が認められることがある。そこで、この斑点の組成を AES を用いて分析した。

3.2 AESの概要

1) 原理

固体表面へ電子線を照射すると、原子の内殻電子が放出され、空孔のできた原子は不安定な励起状態となる。このとき外側の準位の電子が空孔に遷移し、基底状態に安定化する過程でオージェ電子と特性 X 線が放出される。放出されたオージェ電子を検出する方法が AES である。

2) 特長

AES の大きな特長は、オージェ電子の脱出深さが数 nm のため極表面層 (~数 nm) の分析ができることである。また、照射する電子ビーム径をしぼると微小領域 (~

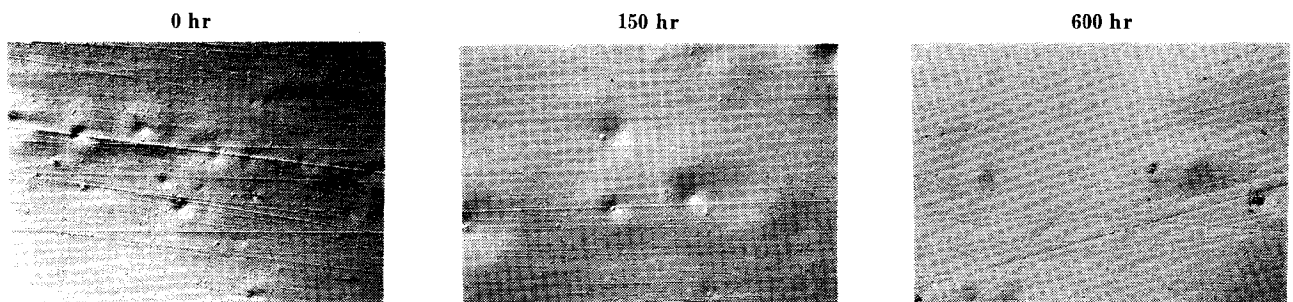
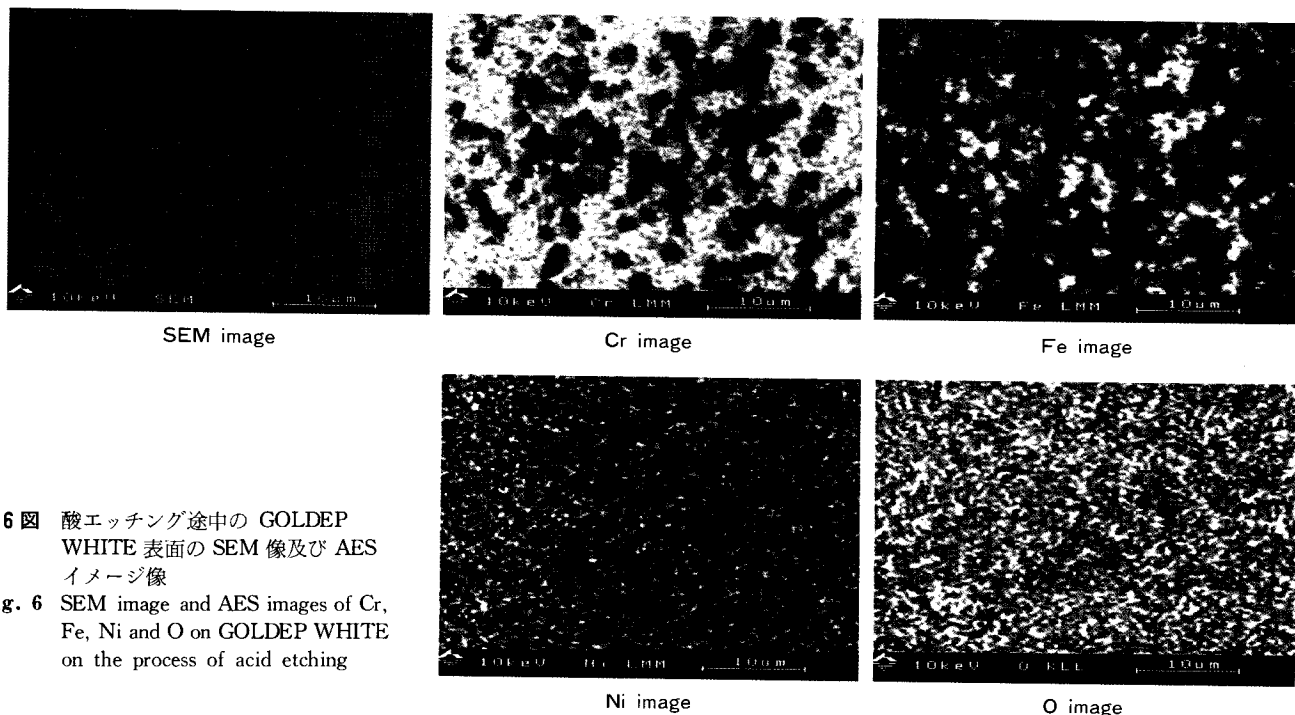


写真1 オゾン水接触による表面形状変化の顕微鏡観察 (×400)

Photo. 1 Microscopic observation of surface aspect of GOLDEP WHITE exposed to ozone added ultrapure water. (×400)



第6図 酸エッチング途中の GOLDEP WHITE 表面の SEM 像及び AES イメージ像
 Fig. 6 SEM image and AES images of Cr, Fe, Ni and O on GOLDEP WHITE on the process of acid etching

0.1 μm) の分析が可能である。オージェ電子放出の原理より H 及び He 以外の全ての元素が検出できる。

ステンレス鋼表面の酸化皮膜の膜厚は 100 Å (10 nm) 程度であり、SEM 像に観察される斑点の大きさは数 μm である。このような極表面層の微小領域の現象を調べる手段として、AES は非常に適した分析方法といえる。

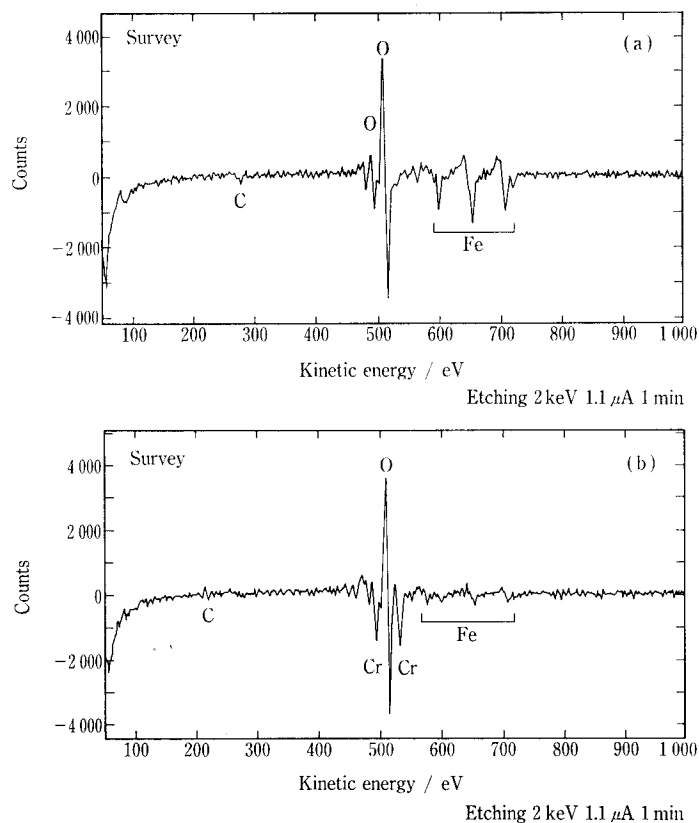
3.3 AESによる組成分析

1) 点分析

酸エッチング途中の表面の SEM 像に観察される斑点部分と斑点以外の部分を AES で点分析した結果を第7図に示す。斑点の有無にかかわらず、試料表面から Fe, Cr, Ni, O, C の元素が検出された。また、それぞれの元素のピークの高さを比べると、斑点部分に Fe, O が多く、斑点以外の部分に Cr, O が多く存在することが分かる。なお、Fe のピーク全体の形状から斑点部分の Fe は鉄酸化物であると判断できる。⁶⁾ Cr のピークは O のピークと重なるため、化学状態は判断できない。

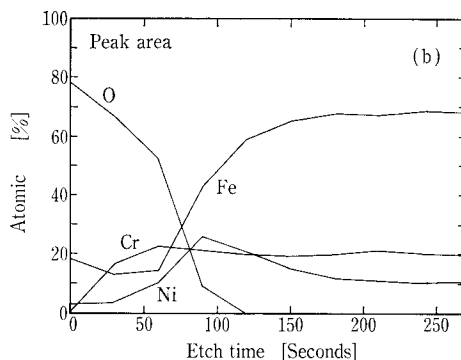
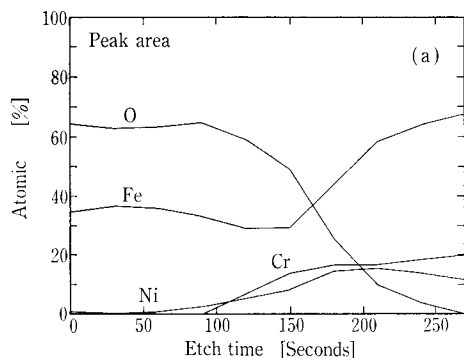
2) 面分析

SEM 像で観察した部分を Fe, Cr, Ni, O の4元素について AES で面分析した結果を第6図に示す。元素イメージ像は色が白いほどその元素が多く存在し、着色されているほど少ないことを意味する。ただし、各元素イメージ像の間に定量的な相関関係はない。Fe イメージ像から Fe は SEM 像の斑点部分に、Cr イメージ像から Cr は斑点以外の部分にそれぞれ対応して存在することが分かる。また Ni イメージ像と O イメージ像から Ni と O はそれぞれ試料表面全体に均一に存在することが分かる。



第7図 酸エッチング途中の GOLDEP WHITE 表面の AES スペクトル
 (a) SEM 像の斑点部分
 (b) SEM 像の斑点以外の部分
 Fig. 7 Auger spectra on GOLDEP WHITE on the process of acid etching
 (a) A point on the mark in a SEM image
 (b) A point out the mark in a SEM image

また点分析で斑点部分に鉄酸化物が、斑点以外の部分に Cr と O が検出されたことより、斑点は鉄酸化物であると考えられる。



第8図 酸エッチング途中の GOLDEP WHITE 表面の AES 深さ方向プロファイル

(a) SEM像の斑点部分 (b) SEM像の斑点以外の部分

Fig. 8 Auger depth profiles on GOLDEP WHITE on the process of acid etching

(a) A point on the mark in a SEM image (b) A point out the mark in a SEM image

3) 深さ方向分析

試料表面を Ar エッチングし、斑点部分と斑点以外の部分の深さ方向の元素組成を AES で分析した。それぞれの深さ方向の元素組成図を第8図に示す。斑点部分は Fe と O の表面層の下に Cr 濃縮層があり、第2図の酸エッチング前(熱処理後)の AES 元素組成図と似た傾向を示している。斑点以外の部分の表面層は Cr, Fe, O で構成され、Cr リッチの状態であり、第2図の酸エッチング後(GOLDEP WHITE)の AES 元素組成図と同様の傾向を示している。従って、斑点は熱処理工程で形成された鉄酸化物層と推定できる。

4) 考察

酸エッチング処理の途中段階で白い斑点が SEM で観察されることより、熱処理後の表面には酸エッチング速度の異なる部分が形成されていると考えられる。この要因は次のように推定される。

まず、電解研磨後の洗浄が不十分のために表面に付着した電解液などの残留物質が、熱処理により酸化物を形成したことが推定される。この場合、酸エッチング処理の途中段階の表面に、電解液の構成元素である P や S が検出されると考えられるが、AES による数カ所の点分析で、試料表面にはステンレス鋼表面の酸化皮膜の構成元素しか検出されなかった。従って、電解研磨後の洗浄不十分のために、熱処理後の表面に酸エッチング速度の異なる部分が形成された可能性は低いと考えられる。

他に、熱処理後の表面の酸化物層における酸化物の状態が、均質でないことが推定される。AES の点・面及び深さ方向の元素組成の分析結果より、斑点部分は熱処理で形成された Fe 酸化物層の酸エッチング速度の遅い部分と考えられる。しかし、この Fe 酸化物の酸エッチング速度が異なる理由については明確ではない。

4. GOLDEP WHITE の適用例

4.1 加熱装置

GOLDEP WHITE は素材がステンレス鋼であるため、超純水用配管として利用されている PEEK やフッ素樹脂材と比較して耐熱性が良い。また優れた耐溶出性能を示すため、超純水加熱装置の構成材料に適用できる。温超純水は洗浄効果が向上するためフロンの代替としての使用が期待され、また乾燥工程が効率化するなど、半導体産業にお

ける利用価値は高い。超純水製造装置との組み合わせが考えられる。

4.2 薬品容器

半導体用薬品はパーティクル及び不純物濃度の低減化に向けて開発されてきた。製造工程後の薬品はかなりの高純度に達すると、容器や部品などからの汚染が問題になる。一方、運搬時の安全確保の課題もあり、樹脂材にかわる強度の高い容器材料が求められる。GOLDEP WHITE はステンレス鋼本来の強度で安全性に対応できるため、耐溶出性が要求される薬品の容器や部品への適用の試みがなされてきている。

4.3 洗浄槽

半導体産業の高集積化が発展するにしたがい洗浄環境に要求される条件は厳しくなる。超音波洗浄槽では、樹脂は超音波を吸収するため金属製の洗浄槽が好ましく、ステンレス鋼が使用されている。洗浄槽材料からの洗浄液汚染を低減化するため、GOLDEP WHITE の超音波洗浄槽への適用が期待される。

むすび

- (1) 熱処理後の表面はほとんど Fe と O で構成される凹凸のある酸化皮膜であるが、酸エッチング処理により平滑で Cr リッチな不動態酸化皮膜を形成する。
- (2) GOLDEP WHITE は耐溶出性能及び耐オゾン性能が優れているため、半導体産業で樹脂材料に代わる材料として適用できる可能性が高い。

最後に、無機材質研究所田中順三主任研究官と秋田千芳研究員に AES による表面組成分析とその解釈について、また和田健二主任研究官と前背戸智晴研究員に AFM による表面平坦性の評価について、多大な御指導を賜りさらに貴重な資料を提供していただいたことに、この紙面を借りて深く御礼申し上げます。

〔参考文献〕

- 1) 大見忠弘ほか：第15回超L S I ウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム予稿集，(1992)
- 2) 山添勝巳：神鋼パンテック技報，Vol. 34, No. 1, (1990)
- 3) 牛越健一，杉沢政宣：神鋼パンテック技報，Vol. 35, No. 2, (1991)
- 4) 杉沢政宣ほか：第15回超L S I ウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム予稿集，(1992)，p. 179
- 5) 去来川辰彦ほか：第15回超L S I ウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム予稿集，(1992)，p. 199
- 6) C.N.R. Rao et al: Proc. R. Soc. Lond, A370, (1980), p. 269