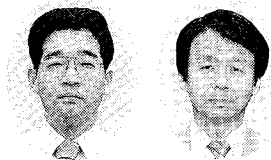


高温超純水およびオゾン添加超純水用 酸化不動態処理ステンレス材 (GOLDEP)

Oxygen Passivated Stainless Steel for
High-Temperature and Ozone-Injected
Ultrapure Waters (GOLDEP)



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

GOLDEP, developed by Shinko Pantec to comply with the demand for low leachability against ultrapure water, is a stainless steel processing technology, namely electropolishing plus passivation technology. And GOLDEP-WHITE which was developed for much lower leachability is a GOLDEP plus pickling technology. This technology removes amorphous iron oxide film from surface of passivated stainless steel and make amorphous chrome oxide film instead. High-temperature ultrapure water and ozone-injected ultrapure water have attracted wide attention in that they can meet severe requirements in semiconductor manufacturing process for their improved cleaning effect, simplification of the process and sterilization. This paper describes the test data of the passivated stainless steel's leachability against high-temperature ultrapure water and performance for ozone-injected ultrapure water. The test confirmed that the passivated stainless steel is excellent to apply to those ultrapure waters.

まえがき

超微細加工技術は、半導体集積度の進展と共に高度化の一途をたどっている。超純水は、この高度化をなすとげてゆくために重要な役割を持ってきており、超純水の純度の向上はもちろんのこと、微細加工技術の進化に伴い、ハイアスペクト比のトレンチ内部の洗浄や、ウェハー上の汚染物の洗浄を効果的に行うために、高温超純水やオゾン添加超純水といった、超純水そのものの、より効果的な作用が求められ始めている。

このような、超純水のさらに求められる高純度化のためにも、また高温超純水、オゾン添加超純水といった超純水の応用に対し、超純水装置用、配管用材料に求められる条件はより厳しいものになってきている。

今まで超純水用の材料としては、PVC、PVDF、PEEK等の有機材料が主体として考えられ、用いられてきた。しかし、低溶出性、高温耐性、耐オゾン性、機械的強度などで必ずしも現在求められつつある新しい要求に対して全面的に応えられているわけではない。

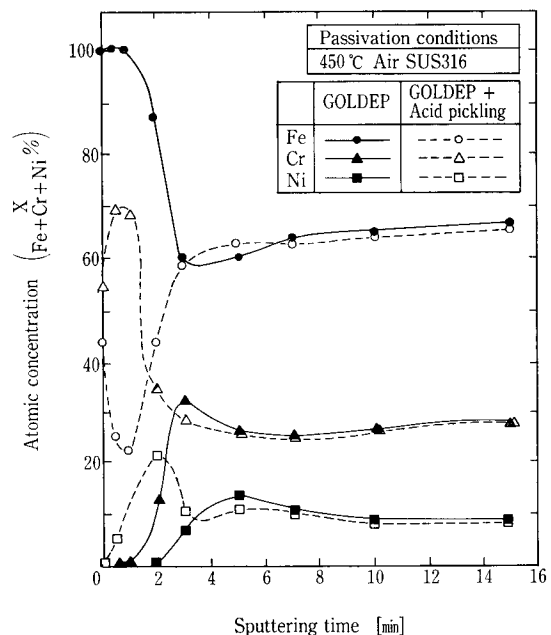
そこで当社は、オーステナイト系ステンレス鋼を酸化不動態処理することにより、ステンレス鋼の持つ機械的強度、耐熱性の上に極低溶出特性を持ち耐オゾン性に優れた超純水装置及び配管用の素材を開発した。これは SUS316L 鋼を電解研磨したのち高温酸化雰囲気下において、強固な不動態膜を形成させたものであり、我々は、これを GOLDEP 材と名付けた。また GOLDEP 材の表面を酸でピッキング処理することにより酸化クロム主体の膜を露出させ、さらに耐食性を向上させたものとして GOLDEP-WHITE がある。

GOLDEP-WHITE 材は、高温純水に対してきわめてすぐれた低溶出を示すと共に、オゾン添加超純水に対しても十分な耐性を持っており、これらの用途に適応できる。本報告は、GOLDEP/GOLDEP-WHITE 材の紹介と共に溶出試験データおよび耐オゾン性について述べる。

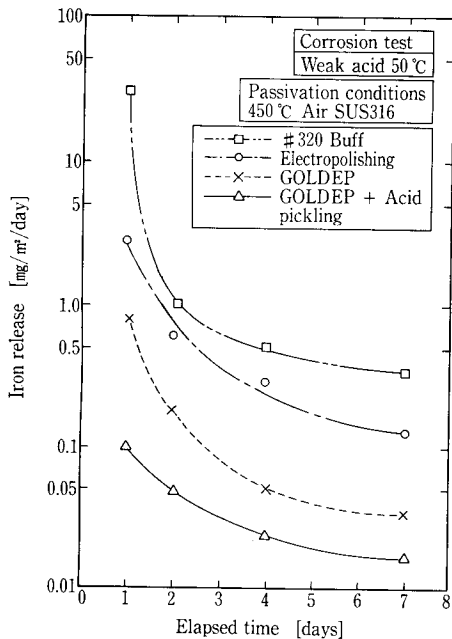
1. GOLDEP/GOLDEP-WHITE 材について

GOLDEP 材は、オーステナイト系ステンレス鋼を機械研磨のち電解研磨し十分な洗浄を行ったのち、酸化雰囲気下において 400 ~ 450 °C に加熱し、一定時間保持することにより不動態被膜を形成したものである。第 1 図¹⁾に GOLDEP 材をオージェ電子分光分析法 (AES) により表面解析したデータを示す。これにより明らかなように表層部は、鉄の酸化物を主体とする不動態膜でおおわれていることがわかる。不動態膜厚は 100~150 Å である。

GOLDEP 材は、それ自身でも相当に高い耐食性を有している。しかし、GOLDEP 材表相部の直下にあるクロム



第 1 図 GOLDEP 材と GOLDEP+酸処理材の表面組成¹⁾
Fig. 1 Composition profile of oxide film on GOLDEP and GOLDEP + Acid pickling



第2図 各種表面処理の違いによる鉄の溶出比較¹⁾
Fig. 2 Comparison of iron release by several surface treatment methods

を主体とする酸化不動態体膜を露出させることによりさらに耐食性を向上させることができる。このクロム主体の面を露出させるために当社は、弱酸により鉄を主体とする酸化膜を溶かし去る方法を開発している¹⁾。第1図¹⁾にこの処理を行った解析データが同時に示されている。酸処理により表層に酸化クロム主体の不動態膜面が露出しているのがわかる。

超純水のような抽出性の高い流体に対しては、耐食性が最も重要な問題となり、こうして酸化クロム主体の不動態化表面を得ることにより超純水に対し最も適した素材となっており、これを GOLDEP-WHITE 材と名づけた。

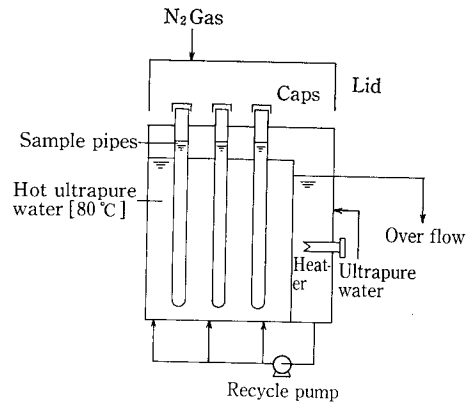
GOLDEP 材は、干渉光により美しい黄金色を呈するが、GOLDEP-WHITE 材は、白い金属光沢である。

2. 溶出テスト

SUS316 鋼を各々 #320 バフ研磨、電解研磨 (EP)、GOLDEP 処理、酸処理を行った GOLDEP-WHITE 処理したものを、50°C の弱酸に浸漬し、鉄の溶出の比較を行ったデータを第2図¹⁾に示す。図より明らかなように、GOLDEP 材はバフ研磨、EP 処理に比較して溶出が非常に少なく、かつ GOLDEP-WHITE 材はさらに溶出が少なくなっている。

次に、GOLDEP-WHITE 材、GOLDEP 材、EP 材、PEEK と PVDF の高温超純水への溶出比較テストを行なった。第3図²⁾にテスト装置を示す。サンプルは1インチ×1mの短管で、底部は、同材質のキャップが溶接されており、上部も同材質の蓋を置き、管中に超純水を封入し、図のように80°Cの超純水を入れた恒温槽に入れ溶出テストを行った。恒温槽の上部は外部からの汚染を防止するため高純度 N₂ ガスガバージされている。

サンプル管内の超純水は1日目、7日目、30日目に取り出されて新しい超純水と入れ替えられる。そして封入された時の超純水の分析値と取り出された時の超純水の分析値



第3図 テスト装置²⁾
Fig. 3 Test equipment

の差をとることにより溶出量が測定される。

第4～7図に溶出テストの結果を示す。この図は、ナトリウム、鉄、クロム、TOCの各々の1日当り1m²の材料表面からの溶出量を示したものであり、1日目、7日目、30日目の値について示したものである。この図でも分かる通りナトリウムは、PEEK、PVDF に溶出が見られ、EP、GOLDEP、GOLDEP-WHITE の SUS 材からの溶出はほとんどみられない。PEEK、PVDF のナトリウム溶出は製造工程中に素材に取り込まれたものではないかと考えられる。鉄に関しては、PEEK にはほとんど溶出がみられず、PVDF にはわずかに見られる。EP は相対的に溶出が大きく GOLDEP-WHITE はほとんど溶出が見られない。クロムはいつれの材料もほとんど溶出は見られない。TOC に関しては EP、GOLDEP 等の SUS 材からの溶出はないが、PEEK、PVDF といった有機材からは非常に高いレベルの溶出が見られる。

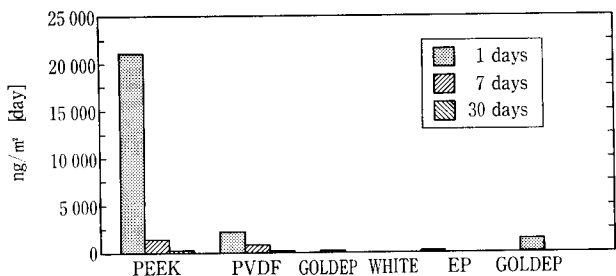
3. 超純水々質と溶出基準

超純水系に用いられる素材において、超純水々質基準と溶出との関係について実際に考えられるユースポイント配管の例をとり考察した。第8図⁴⁾にクリーンルーム面積約1000m²、超純水循環量25m³/hのユースポイント配管の例を示す。この場合配管内面積およそ80m²、配管内体積は0.7m³となる。そこで超純水装置を出てからユースポイントを経て超純水装置にリターンする1循環当り超純水々質の1/10のレベルまで、溶出による不純物の増加が許されるものと仮定して溶出量を算定すると、第1表⁴⁾のようになる。16～64 Mbit DRAM 用超純水の全重金属量の基準が10pptとし、1循環当り1pptの増加を認めるとすると溶出量は7.5μg/m²・dとなる。第2表⁴⁾は、本テストの8日目～30日目の間の平均溶出量を示したものであり、この第2表より明らかなように GOLDEP 材よりの溶出はすべてこの値より非常に低い値となっていることがわかる。

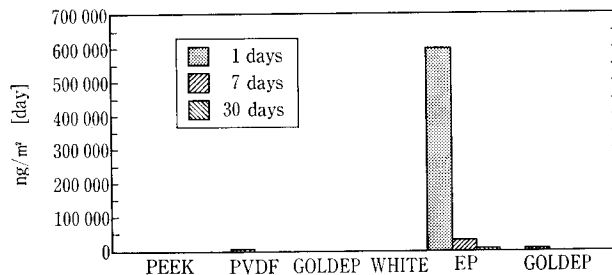
第1表に示す東北大学大見教授のさらに高い次世代の目標値については今後確認を行ってゆく必要がある。

4. 超純水装置への応用例

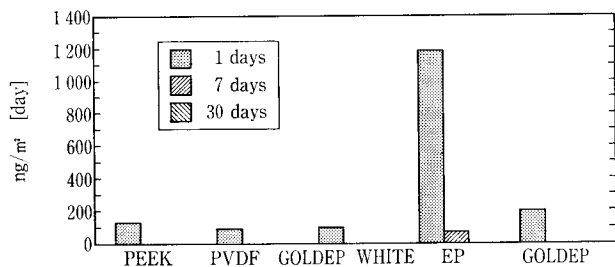
超純水装置の接液部に可能な限りすべて GOLDEP 材を用いた装置を1990年6月東北大学 ミニスーパークリーンルームに納入した。第9図²⁾に同装置のフローシートを示す。触媒脱気樹脂、イオン交換樹脂、限外濾過器以外すべて GOLDEP 製メタル仕様である。第3表¹⁾、4表¹⁾に本超



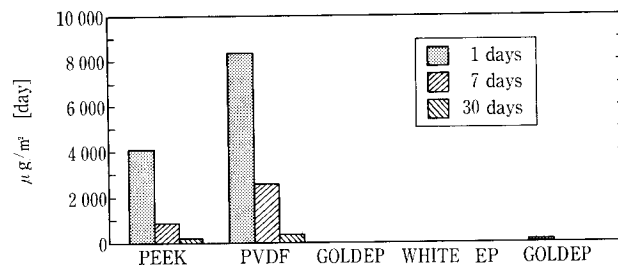
第4図 高温超純水における溶出テスト (Na)
Fig. 4 Leach out in hot ultrapure water (Na)



第6図 高温超純水における溶出テスト (Cr)
Fig. 6 Leach out in hot ultrapure water (Cr)



第5図 高温超純水における溶出テスト (Fe)
Fig. 5 Leach out in hot ultrapure water (Fe)



第7図 高温超純水における溶出テスト (TOC)
Fig. 7 Leach out in hot ultrapure water (TOC)

第1表 超純水水質と溶出限界⁴⁾
Table 1 Quality of ultrapure water and leach-out limit

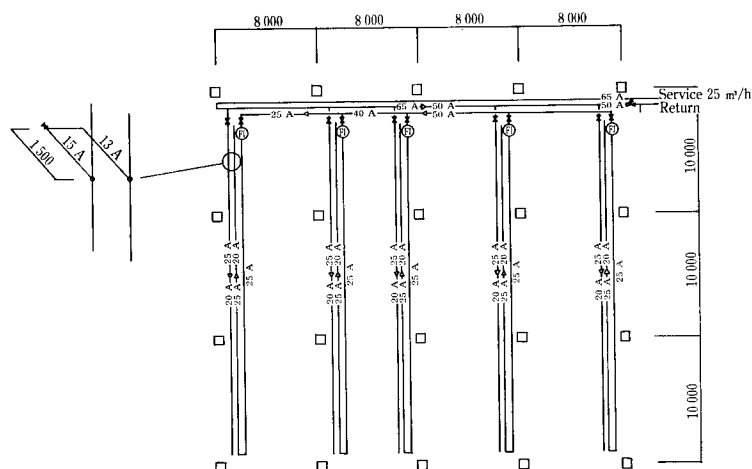
Quality of ultrapure water ng/l (ppt) (as total heavy metal)	Leach-out per circulation ng/l (ppt)	Leach-out limit µg/m ² /d	Remarks
100	10	75.1	Standard for 4M Bit DRAM
50	5	37.6	Standard for 16M Bit DRAM
10	1	7.5	Standard for 64M Bit DRAM
1	0.1	0.75	
0.1	0.01	0.075	Suggested by Dr. Ohmi
0.01	0.001	0.0075	

Note: 1) Leach-out per one circulation
=Quality of ultrapure water × 1/10
2) Specification of point-of-use piping
Area of clean room: 1 000 m²
Surface area of piping: 80 m²
Retention time: 0.028 hrs.
Flow rate for circulation: 25 m³/h
Volume of piping: 0.7 m³
Nominal size of piping: 15-65 A

第2表 高温超純水における溶出量⁴⁾
Table 2 Leach out for hot ultrapure water
Unit: µg/m² day

ITEM	PEEK	PVDF	EP	GOLDEP WHITE
Na	0.18	0.15	<0.02	<0.02
Fe	<0.02	0.13	2.5	<0.02
Cr	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
TOC	24	334	ND	ND

Notes: 1) Ultrapure water: 80 °C
2) Replace whole ultrapure water filled in on 1st and 7th days. Figures show average leach out for the period from 8th to 30th days.



第8図 配管システム⁴⁾
Fig. 8 Distribution piping system

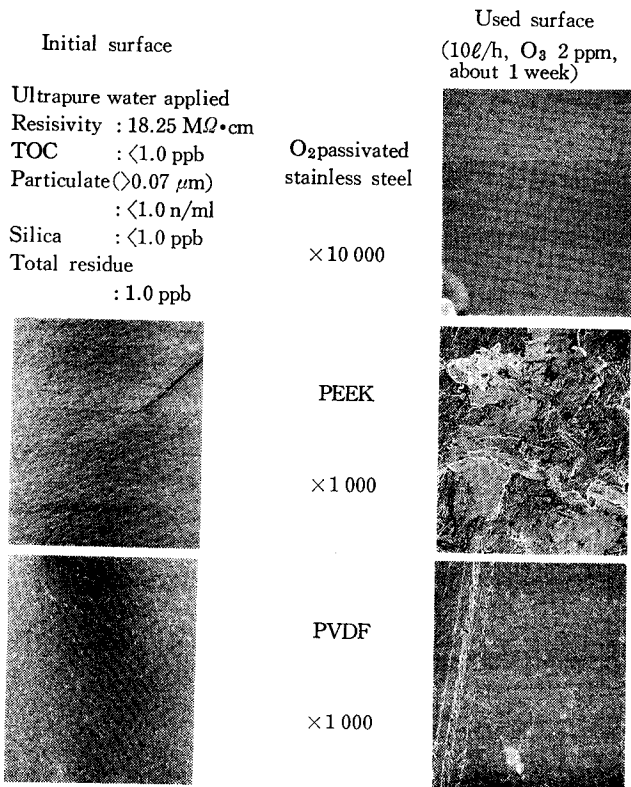


写真1 耐食テスト²⁾
Photo. 1 Corrosion resistance test

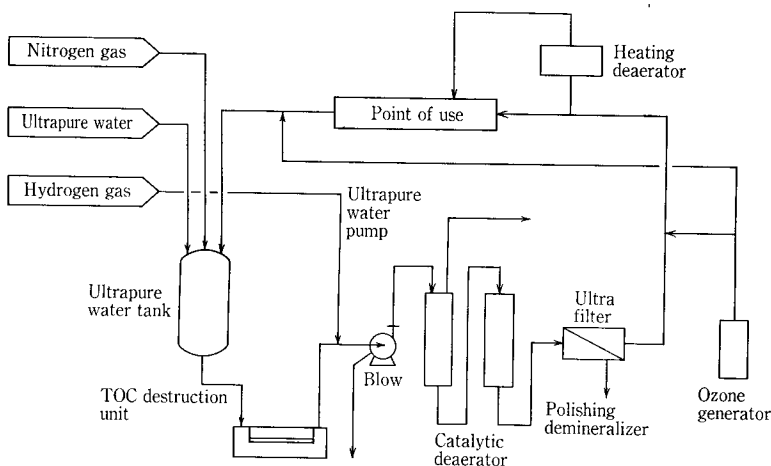
第4表 超純水分析値¹⁾
Table 4 Analysis of ultrapure water
Sampling Date : NOV. 22, 1990
Analysis method : ICP-MS

Item	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
Aluminium (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

第3表 超純水分析値¹⁾
Table 3 Analysis of treated ultrapure 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

* Indication of instrument 0.4 ppb



第9図 GOLDEP 製超純水装置フローシート²⁾
Fig. 9 Flow diagram of ultrapure water treatment system made of GOLDEP

純水装置より得られた水質を示す。第4表より明らかなように、超純水中の重金属はすべて ppt レベル又はそれ以下で、問題となる重金属の溶出が GOLDEP 材からは無いことがわかる。

5. オゾン添加超純水への耐久性

連続殺菌、洗浄性の向上等純水にオゾンを追加することにより半導体製造プロセスの効率・高性能化が検討されている。そこで超純水にオゾンを経程度添加し PEEK, PVDF といった有機系材料と不動態化ステンレス材との差を検討した。不動態化ステンレス材におけるオゾンの減少率は理論式と一致し、有機材のように何らかの及応が行われていることはない³⁾。また写真1²⁾にオゾン添加超純水の通水前と通水一週間後の表面をSEMによって調べた結果を示す。写真より明らかなように、PEEK は明らか

に表面が変化し劣化している。PVDF もわずかではあるが、影響が認められるのに対し、不動態化ステンレス材は影響が認められない。

むすび

表面を酸化クロムを主体とした酸化不動態化ステンレス材 GOLDEP-WHITE は高温超純水、オゾン添加超純水に対して低溶出性、耐久性といった優れた特質を示し、ステンレス本来の特性である機械的強度、加工性、耐熱性といった特徴に加えて、超純水用材料として非常に優れた性質を持つことがわかった。超純水の更に効果的な使用方法に対しても用途拡大が期待できる。

【参考文献】

- 1) 牛越健一, 山田章, 杉澤政宣, 宝月章彦, 今岡孝之, 杉山勇, 去来川辰彦, 大見忠弘: ウルトラクリーンテクノロジー, 3 [1] 57-62 (1991)
- 2) 杉澤政宣, 梶山吉則, 牛越健一, 宝月章彦, 大見忠弘: Proc 15th Symposium on ULSI Ultra Clean Technology, Advanced Wet Chemical Processing III, p. 177-195, Tokyo (1992)
- 3) 去来川辰彦, 小暮雅彦, 今岡孝之, 大見忠弘: Proc. 15th Symposium on ULSI Ultra Clean Technology, Advanced Wet Chemical Processing III, p. 196-215, Tokyo (1992)
- 4) 牛越健一: Break Through, p. 51-55 (1992-4)