

GOLDEP WHITE 製 超純水装置実績紹介

An Ultrapure Water Treatment System Made of GOLDEP WHITE



(環)製品開発室
杉 澤 政 宣
Masanori Sugisawa
知 福 博 行
Hiroyuki Chifuku

An ultrapure water treatment system made of GOLDEP WHITE has the characteristics of low leachability due to passivation and pickling treatments given to stainless steel, less leach-out organic substance, and heat and ozone resistance. The system has been operated continuously for 17 months to produce the ultrapure water for use at the Technical Reserch Center of Shinko Pantec Co. This paper details the characteristics and operating data of the system.

まえがき

GOLDEP WHITE は、ステンレス鋼の表面に酸化不動態化処理を行い金属イオンの溶出を極微量に抑え、かつ金属としての長所を兼ね備えた材料を主構成材料とし材料よりの有機物の溶出がなく耐熱、耐オゾン性に優れる等の特長を持つ。当社技術研究所内に設置され、所内への超純水の供給をおこなっている GOLDEP WHITE 製超純水装置が運転開始後1年5ヶ月を経過したので、その運転実績に基づき本超純水装置の特長及び現在までの運転状況を報告する。

1. 超純水装置に対する課題

1.1 現状の超純水装置の問題

超純水装置の多くには構成材料としてPVC, PVDF, PEEK, FRP, PE等の樹脂材料が使用されている。その理由は、超純水装置にステンレス鋼等の金属材料が使用された場合には構成材料に含まれる鉄、ニッケル、クロム等の構成成分が超純水に溶出し水質を悪化させ、製造工程に悪影響を及ぼすことが懸念されるためである。

しかし、半導体の集積度が高くなり超純水への要求が多様になるにつれ樹脂材料についても次のような問題が顕在化してきた。

1.1.1 全有機炭素(TOC)の溶出

樹脂製の材料は、運転開始当初に可塑剤や有機溶剤等の樹脂構成材料に由来するTOC成分が溶出し、これが減少するまでに長時間を要する。

1.1.2 高温超純水に対する耐性

現在は製品に付着した有機成分等を洗浄するのにフロン系溶剤が多く使用されているが、地球環境保護の観点からオゾン層の破壊を防止するため、フロン代替品への置換が進んでおり、その一つとして高温超純水が注目されている。

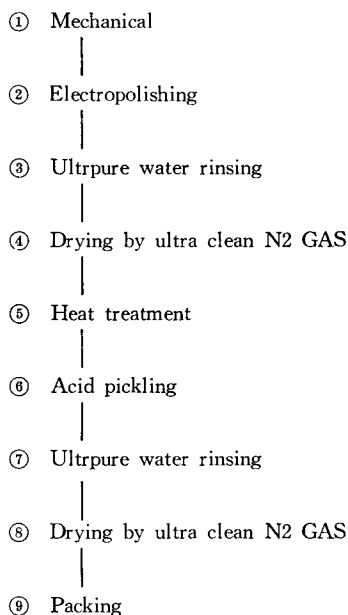
しかし現状の樹脂を主材料とする超純水装置の、特に配管系において、80°Cを超える高温の超純水を通水した場合、熱膨張による配管のたわみ、機械的強度の低下等に不安が残り、場合によっては、高温超純水が吹き出したりする事故が懸念される。

1.1.3 耐オゾン性

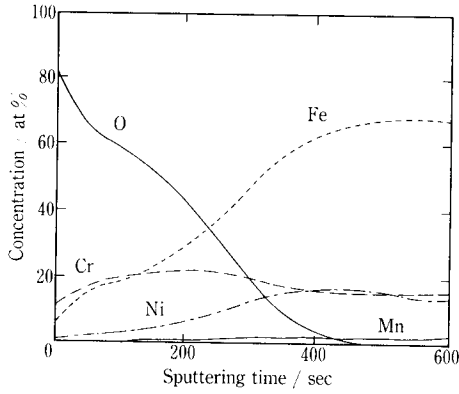
超純水装置は年に数回程度熱水または過酸化水素による系内の殺菌洗浄が行われるが、その際超純水の供給が停止するため、製造工程を休止する必要がある。この問題を解決するために超純水中に連続してオゾンを注入し超純水装置を停止することなく系内の殺菌を行う方法が注目されている。また、ウェッファー表面に付着した有機物の洗浄にオゾン含有超純水を使用することも検討され始めている。しかしオゾンの強力な酸化力は従来より超純水装置に使用されている樹脂材料を変質させる問題がある。

2. GOLDEP WHITE とは

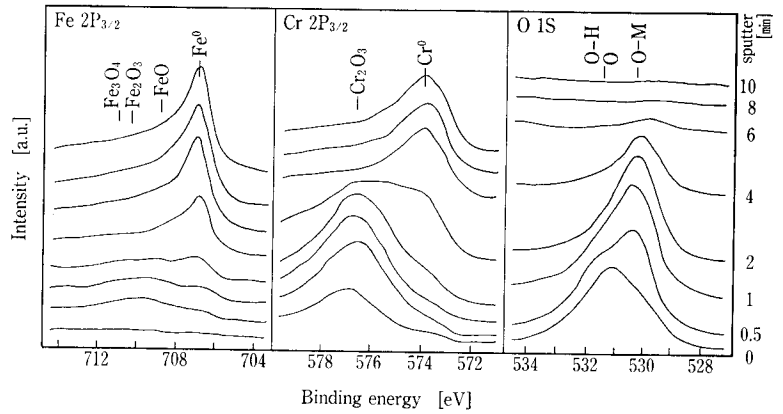
GOLDEP WHITE は、オーステナイト系ステンレス鋼の表面を電解研磨しさらに酸化不動態化処理を行い、構成する金属成分の溶出を極微量におさえたもので機械的強度が大きい。オゾン等の酸化剤に対して耐性を有する。構成



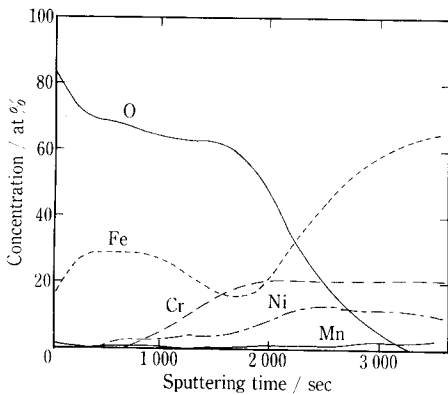
第1図 GOLDEP WHITE の製造プロセス
Fig. 1 Manufacturing process of GOLDEP WHITE



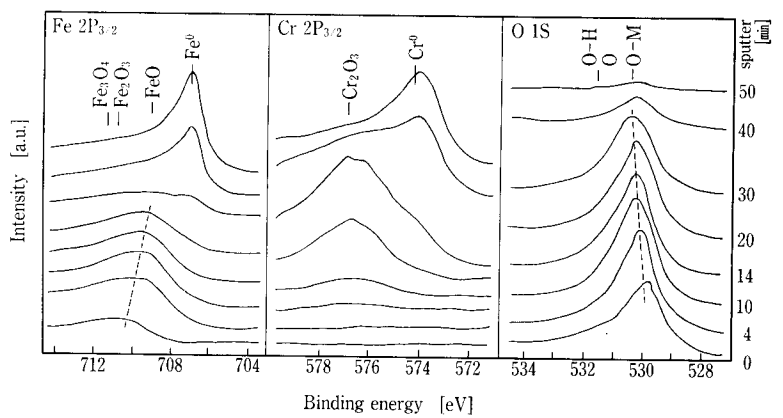
第2図 EPの深さ方向組成分布
Fig. 2 Depth profile of the elements on the surface of EP



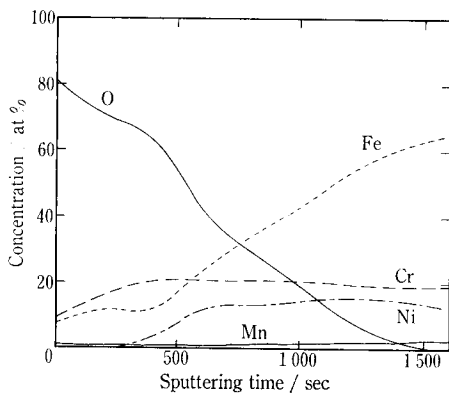
第5図 EPのXPSスペクトル
Fig. 5 XPS spectra over EP



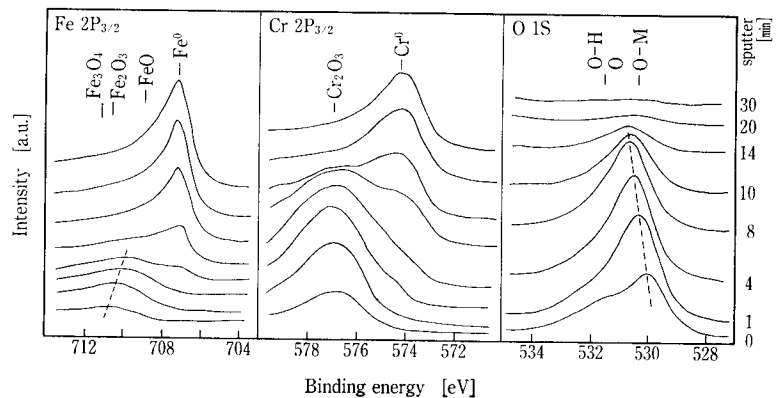
第3図 熱処理後の深さ方向組成分布
Fig. 3 Depth profile of the elements on the surface after heat treatment



第6図 熱処理後のXPSスペクトル
Fig. 6 XPS spectra after heat treatment



第4図 GOLDEP WHITEの深さ方向組成分布
Fig. 4 Depth profile of the elements on the surface of GOLDEP WHITE



第7図 GOLDEP WHITEのXPSスペクトル
Fig. 7 XPS spectra over GOLDEP WHITE

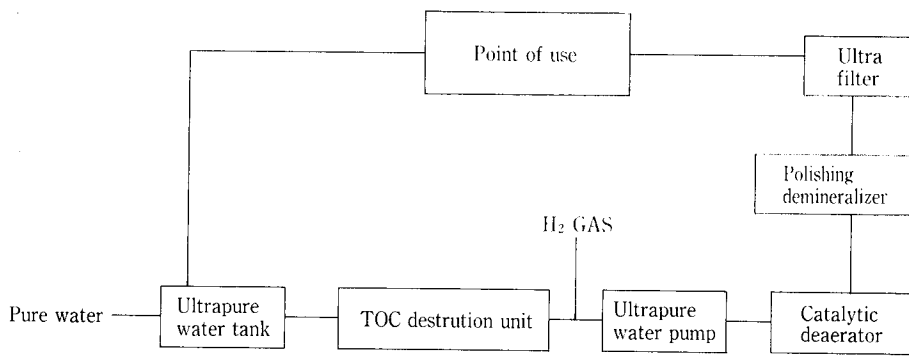
材料中に有機物を含まないためTOCの溶出の恐れがないこと等の特長を持つ。

2.1 GOLDEP WHITE 製造方法

GOLDEP WHITE 製造方法を第1図に示す。この製造工程において電解研磨及び洗浄乾燥工程④まで処理したものは電解研磨材 (EP材) として供給される。

2.2 GOLDEP WHITEの表面組成

第2～7図に電解研磨後、熱処理後、GOLDEP WHITE材の表面組成分布及びXPSスペクトルを示す。これらの図はGOLDEP WHITEの表層は電解研磨後の材料と比較して酸化クロムの層が厚いこと及び、熱処理後の材料と比較して、表層の酸化クロム濃度が高いことを示している。



第8図 GOLDEP WHITE 製超純水装置フロー
Fig. 8 Flow diagram of ultrapure water treatment system made of GOLDEP WHITE

Name	① Flange	② Ferrule	③ New type ferrule
Structure	<p>Flange Gasket Welding</p>	<p>Clamp band Welding Gasket Ferrule</p>	<p>Clamp band Welding Ring O-ring Ferrule</p>

第9図 配管継手の種類と構造
Fig. 9 Type and structure of fittings

第1表 高温超純水での溶出テスト結果
Table 1 Leach out test in hot ultrapure water Unit: ng/m²·d

	Na	Fe	Cr	TOC
PEEK	183	1	0	24
PVDF	146	129	2	334
EP	3	2 450	4	0
GOLDEP	12	3	2	0
GOLDEP WHITE	3	14	0	0

(Leach-out from 7th to 30th day)

即ち、電解研磨により表面を清浄化した後に熱処理（酸化処理）を行い、表面に強固な酸化膜を厚く形成させた後に酸処理（酸エッチング）を行うことにより熱処理材の表層に存在する酸化鉄を強制的に除去し表層の皮膜を酸化クロムリッチにしたことが特長である。

2.3 GOLDEP WHITE 材と他の材質の溶出量比較

第1表に80°Cの超純水中における静置状態での各金属及びTOCの溶出結果を示す。これは金属材料であるGOLDEP WHITE材が樹脂材料と比較してNaとTOCについては非常に溶出量が少なく、Feについては、PVDFより溶出量が少ないことを示している。即ちGOLDEP WHITE材のNa、TOCの溶出レベルは樹脂材料より低

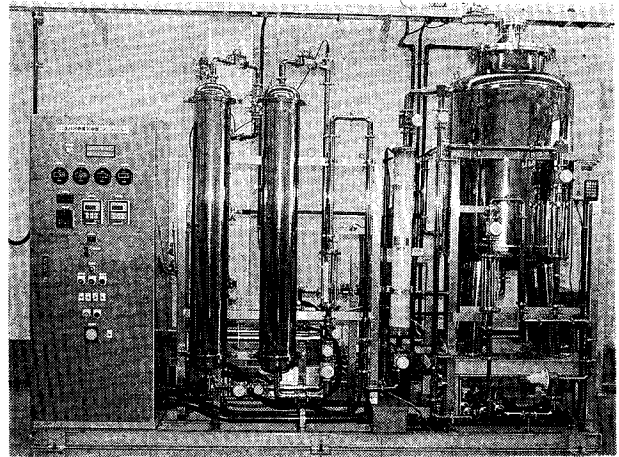


写真1 GOLDEP WHITE 製超純水装置
Photo. 1 Ultrapure water treatment system made of GOLDEP WHITE

くFe、Crの溶出レベルは樹脂材料と同等である。

3. GOLDEP WHITE 製超純水装置

第8図に技術研究所に設置されている2次純水装置のブロックフローを写真1に全体写真を示す。

この装置は1次純水を受け入れTOC分解用UV照射装置、触媒脱気器、非再生ポリリジャー、限外濾過膜、を経て製造された超純水をクリーンルーム内ユースポイントに供

給するもので、配管内での滞留及びそれに起因するコンタミネーションを防止するためリバースリターン方式とし、配管系内は常時循環運転を行っている。なお、配管、貯槽、容器等の主要な機器、部品は GOLDEP WHITE で構成されている。次に本装置に使用されている構成部品及びシステムの特長を記す。

3. 1 継手

第9図に本装置に使用されている新型フェルール継手と従来の継手の種類及び構造を示す。従来より使用されているガスケットを使用したフランジ継手①やフェルール継手②の場合、ガスケットの接液面積が広く、水の滞留する部分がある。また機械的な振動に対してガスケットを介して強度を保持する為ガスケットの伸縮により、発塵の原因となる。またフランジ面に平ガスケットが面接触するため隙間が生じ易く粒子が滞留する問題があった。

新型フェルール継手③は当社が開発したもので、ガスケットをOリングとし、また外周部で金属面同士を接触させ機械的強度を受ける構造とし、継手部分に滞留部分がなくガスケットの接液面積も少なく、また発塵も少ない特長を持っている。さらにOリングを固定する部分の内側に突起を付けることにより配管内が万一負圧となった場合にOリングが配管内に脱落することを防止し、継手部分にステンレス製のリングをはめ込むことにより継手の横方向の固定を行っている。この構造により左右の継手を同じ形状とし製作の合理化を図っている。なおこのリングはOリングより外側にあるので超純水に接液することがなく水質に対する影響はない。

3. 2 新型三方バルブ

分岐弁における滞留を防止するために使用されている新型の三方バルブを第10図に示す。このバルブは当社が開発したもので、常時通水されているライン内にダイヤフラムを設けこれを開閉することにより分流を行う構造となっており、バルブを閉じた状態においても滞留部が存在せず水質に悪影響を与えることを防止している。

3. 3 超純水槽用レベルセンサー

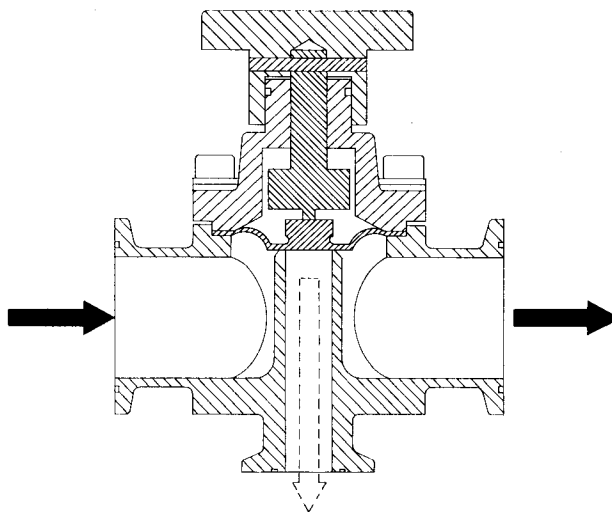
超純水槽に使用するレベルセンサーはセンサーよりのコンタミネーションを防止するため接液しないセンサーを使用することが必要である。本装置の超純水槽は基材がステンレス材であるので通常FRP製貯槽に使用される静電容量式のセンサーではレベルを感知することは出来ないため超音波センサーを採用することによりセンサー部を非接液とし水質に対して悪影響を与えることを防止している。

3. 4 TOC分解用UV照射装置

TOC分解用UV照射装置とは 184.9 nm の波長の紫外線を用いてTOCをCO₂と有機酸に分解をする装置であり、通常、ステンレス製の流水タンクを使用しており、ステンレス材から溶出する金属等が後段のPDでの負荷を上げる要因の一つとなっている。しかし本装置の流水タンクは GOLDEP WHITE 材で製作されており、溶出する金属類は極微量に抑えられPDの負荷を上げることはない。

3. 5 触媒脱気器

酸素を含んだ純水に水素ガスを溶解させ、これをパラジウム触媒を付加した吸着材を充填した脱気器に通水することによりパラジウムの触媒反応を利用し溶存している酸素



第10図 新型3方バルブ
Fig. 10 New type 3 way valve

を水素と反応させ脱酸素を行うものである。



4. GOLDEP WHITE 製超純水装置運転状況

1992年7月よりユーティリティ装置として運転を開始し、1993年12月現在で1年5ヶ月連続運転されており、この間に殺菌及び洗浄のために3回の装置停止が行われている。供給原水は別途設けた1次純水装置より供給される。運転圧力はポンプ出口にて200 kPaである。超純水装置は配管系での滞留を避けるために供給超純水の1部を超純水槽に戻すリバースリターン方式とし、本装置の供給超純水量は2.0 m³/h、超純水槽へ戻る水量は0.5~2.0 m³/hとなっている。

5. ユースポイントでの水質及び水質評価方法

サンプリング場所は外部からのサンプル汚染を防止するため、クリーンルーム内に設置されたクリーンベンチ内のユースポイントにて行った。サンプリングに際しては、事前に容器の材質及び洗浄方法の検討を行い、その結果に基づいて高密度ポリエチレンを、シリカ用にはフッ素樹脂系のついで金属分析用容器を使用し、あらかじめ半導体グレードの高純度薬品にて十分に洗浄を行った後に超純水にて置換を行った容器を使用した。さらにサンプリングはバルブを開放状態として一定時間、一定流量のフラッシングを行った後に行った。

6. 分析及び測定方法

金属類の分析方法は事前に検討した方法によりクリーンルーム内のクリーンベンチにて濃縮を行った後にICP-MS（セイコー電子工業製SPQ-8000）にて分析を行った。

シリカの分析はフレイムレス原子吸光光度計（パーキンエルマ社製4100ZL）で行い金属同様にクリーンルーム内にて測定を実施した。

TOCの測定には、湿式紫外線酸化法による測定器（Anatel製A-100PSE）にてクリーンブース内で測定を行った。

第 2 表
GOLDEP WHITE 製超純水装置水質
Table 2
Ultrapure water quality of ultrapure
water treatment system made of
GOLDEP WHITE

Item	Unit	Value
Particulate	n/ml ($>0.08 \mu\text{m}$)	0~2 average 0.37
TOC	$\mu\text{g}/\ell$	1.0
Silica (SiO_2)	$\mu\text{g}/\ell$	<2.14
Dissolved oxygen	$\mu\text{g}/\ell$	3.0
Al	$\mu\text{g}/\ell$	N. D (0.000 2)
Cr		N. D (0.000 2)
Mn		N. D (0.000 2)
Fe		N. D (0.000 4)
Ni		N. D (0.000 4)
Cu		N. D (0.000 2)
Ti		N. D (0.000 7)
Nb		N. D (0.000 1)
Mo		N. D (0.000 1)
Pt		N. D (0.000 1)
Pb		N. D (0.000 1)
Pd		N. D (0.000 1)

() : Detection Limit

第 3 表
集積度と要求超純水水質³⁾
Table 3
Integration level vs. required ultrapure
water quality

Item	Unit	1 M	4 M	16 M	64 M
Design Rule	μm	1.2	0.8	0.5	0.3
Resistivity	$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$	>17.5	>18.0	>18.1	>18.2
Particulate	$>0.2 \mu\text{m}$	n/ml	<5	<1	
	$>0.07 \mu\text{m}$	n/ml	<20	<10	<5
	$>0.05 \mu\text{m}$	n/ml			<10
	$>0.03 \mu\text{m}$	n/ml			
Bacteria	$\partial/\Omega\text{C}$	<50	<10	<1	<1
Silica	$\mu\text{g}/\ell$	<10	<5	<1	<0.5
Total Metal Ion	$\mu\text{g}/\ell$	<1	<0.1	<0.05	<0.01
Total Residue	$\mu\text{g}/\ell$	<5	<1.0	<0.5	<0.1
TOC	$\mu\text{g}/\ell$	<50	<20	<5	<1
Dissolved Oxygen	$\mu\text{g}/\ell$	<100	<50	<10	<5

微粒子の測定は He-Ne レーザーによる90度側方散乱検出方式による測定器(興和佛製 NANOLYZER PC-30)にてクリーンブース内で測定を行った。

7. ユースポイントでの水質

第 2 表に本装置のユースポイントの水質を示す。金属類及びシリカについては、定量限界値以下であり、溶存酸素は $3 \mu\text{g}/\ell$, TOC は $1 \mu\text{g}/\ell$, 微粒子は平均で $0.37 \text{ケ}/\text{ml}$ ($>0.08 \mu\text{m}$) であった。これらの値は、当初目標としていた 16M ~ 64M での要求水質をほぼ満足させるものであると考えている。参考に半導体製造プロセスにおいて要求される超純水水質を第 3 表に示す。

む す び

当社技術研究所に設置した GOLDEP WHITE 製超純水装置は運転開始から 1 年 5 ヶ月を経過し、現在まで安定した状態で機能している。今後もユーザーの方々の要求される超純水水質を満足するため一層の研究を進めて行く所存である。

〔参考文献〕

- 1) 梶山吉則, 佐藤栄祐: 神鋼パンテック技報 Vol. 37 No. 2 (1993/7) p. 25-29
- 2) 三宅明子, 山添勝巳: 神鋼パンテック技報 Vol. 37 No. 1 (1993/3) p. 47-53
- 3) (社) 日本機械工業連合会, (社) 日本電子工業振興協会: 平成 3 年度次世代ウルトラクリーン化技術に関する調査報告書