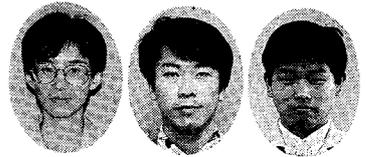


ウェット酸処理による ステンレス鋼の表面改質 (その2)

—GOLDEP WHITE の耐金属イオン溶出性—

Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment (Part 2)

—protection against release of metal ions
from GOLDEP WHITE—



技術開発本部 第2研究室
三宅 明 子
Akiko Miyake
去来川 辰 彦
Tatsuhiko Isagawa
渋谷 敏 生
Toshio Shibuya

The stability of reformed stainless steel GOLDEP WHITE, obtained by a passivation followed by a wet-acid treatment, was investigated for a long period. A release test in ultrapure water at 80 °C for a year showed excellent durability. The release rate of metal ions decreased in proportion to time. The lifetime of GOLDEP WHITE is expected to be much more than a year at 80 °C. The apparent activation energy for the release of metal ions from GOLDEP WHITE was 2.5 kcal/mol in the range of 50~150 °C. Electrochemical measurement by the coulostatic method was also carried out.

まえがき

ステンレス鋼の酸化不動態化表面をウェット酸処理して得られる“GOLDEP WHITE”(GEPW)は、表面の酸化クロム濃度が高く、超純水に対する金属イオンの溶出が樹脂材並みに低いことが明らかになっている¹⁾²⁾。

しかし、樹脂材料からの金属イオンの溶出は樹脂成型時に混入した不純物に由来するものと考えられ、長期間の使用で金属イオンの溶出が増加することは考え難い。一方、GEPWはステンレス表面に形成した僅か5~10 nmの酸化皮膜が下地金属と溶液を隔てているだけであり、酸化皮膜の保護性が失われ、金属イオンの溶出が起こるのではないかという疑問が生じる。この点を明らかにするため、温度80 °Cの温超純水に対するGEPWの長期溶出試験を行ってきた。本稿では、1年間の試験結果を報告し、GEPWの長期の安定性について検討する。

また、腐食速度を迅速に評価する方法として電気化学的

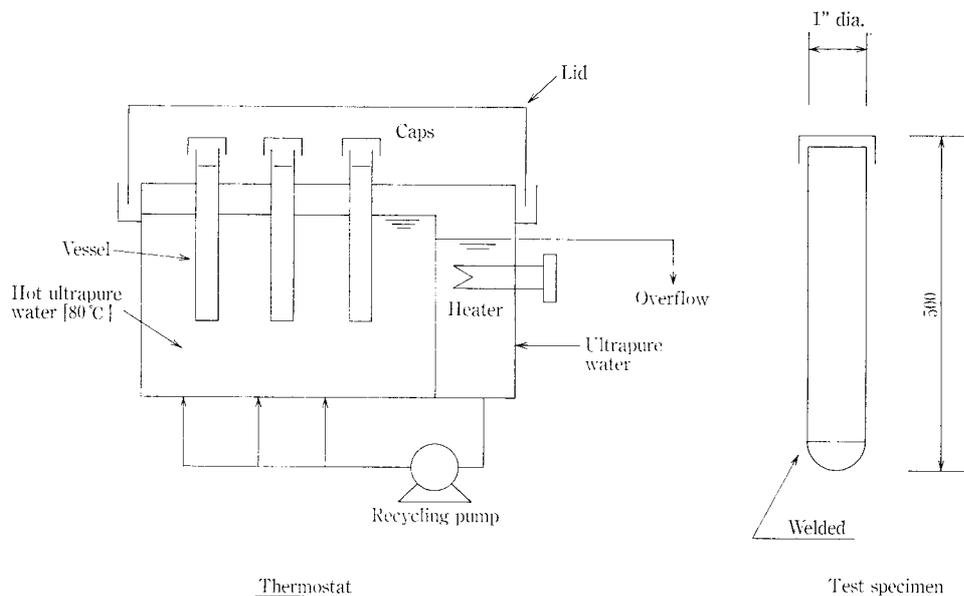
測定法がよく知られている。その中で、純水等比較的高液抵抗の系でも腐食速度を求めることが出来る“クロスタット法”に着目し、GEPWの腐食速度の迅速評価も試みた。

1. 温超純水に対する長期溶出試験

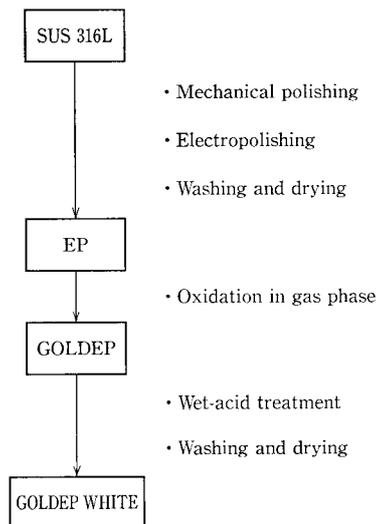
1.1 試験方法

試験は、半導体基盤技術研究会で標準化された“超純水封止法”に準ずる方法で行った。すなわち、表面処理を内面に施した片端封止テスト配管を容器として用い、この中に超純水を満たして静水中における溶出試験を行った。

試験装置及びテスト配管を第1図に示した。テスト配管は、80 °Cの恒温水槽内に保持し、1日目、7日目、14日目、30日目、60日目と所定期間ごとに超純水を入れ換えてサンプリングし、溶出した金属イオン量をICP-MS(高周波誘導結合プラズマ質量分析法)により測定した。サンプリングから分析までクリーンルーム内で行った。



第1図
80 °C 温超純水に対する
溶出試験装置
Fig. 1
Apparatus for release
test in ultrapure water
at 80 °C.



第2図 GOLDEP WHITE の処理方法
Fig. 2 Flow diagram of GOLDEP WHITE treatment.

テスト配管は、SUS316L材を用い、第2図に示したように、電解研磨、酸化処理ならびにウェット酸処理を行った。

1.2 GEPWの長期耐溶出性

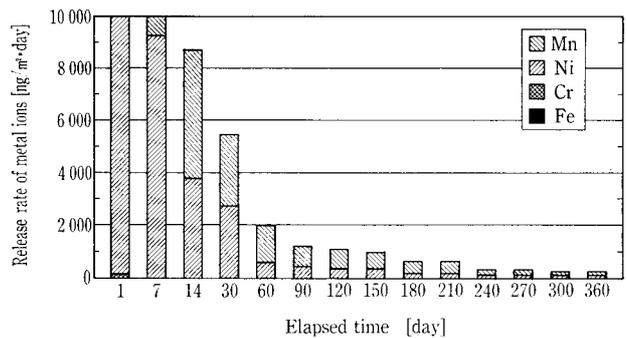
第3図に、温度80°CにおけるGEPWの溶出速度の時間変化を示した。溶出速度は、前回のサンプリングから次のサンプリングまでの日数で割り付けた1日当たりの平均溶出速度で示した。

溶出速度は時間とともに減少し続け、1年経った現在の溶出速度は約200 ng/m²・dayである。また、溶出金属は、NiとMnが主であり、ステンレスの主要元素であるFe及びCrの溶出は見られなかった。これは、熱力学的に求められた水溶液中の金属腐食の平衡関係(Pourbaixの電位-pH図)から推測され、NiとMnは腐食領域にあるため2価イオンが安定で溶出しやすいためと考えられる。

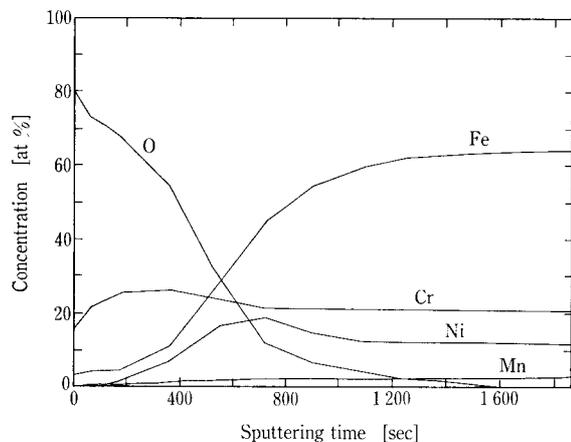
GEPWの酸化皮膜中に占めるNiとMnの割合は、第4図に示したように数%にすぎないが、表面層のNiとMnが溶出したとすると、NiとMnの溶出速度とほぼ一致する。したがって、酸化不動態化によりFeとCrの溶出は抑えることが出来るが、NiとMnの溶出は平衡論的に支配されており、酸化皮膜表層に存在するNiとMnが溶出すると考えられる。

超純水装置の配管材から溶出する全金属イオンの許容量については、シリコンウェハ上の表面金属濃度の許容値が10¹⁰ atm/cm²であることを基に求められている。すなわち、64 Mbit DRAM向け超純水の水質基準を10 pptと仮定し、超純水モデル配管(循環量: 25 m³/h, 配管内表面積: 79.4 m², 配管容積: 0.7 m³)を1循環する際に、水質基準の1/10である1 pptを許容限界として、7500 ng/m²・dayという目標値が算出されている³⁾。

GEPWの全金属イオンの溶出速度は、14~30日目でこの値をクリアした。また、1年後の溶出速度も極めて低い値であることがわかる。



第3図 80°C温超純水に対するGOLDEP WHITEの金属イオン溶出
Fig. 3 Release rate of metal ions from GOLDEP WHITE in ultrapure water at 80°C.



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

1.3 溶出速度式

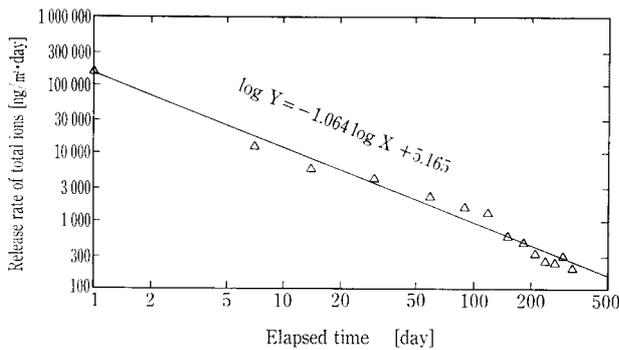
第3図の試験結果を基に、全金属イオンの平均溶出速度と時間の関係を両対数プロットで整理し、第5図に示した。図より、ほぼ直線関係が得られ、最小二乗法によってこの直線の切片と傾きを求めた。直線の傾きはほぼ-1であり、溶出速度は時間の-1乗に比例することがわかった。

したがって、GEPWの溶出速度式は時間に関して次のように記述出来る。

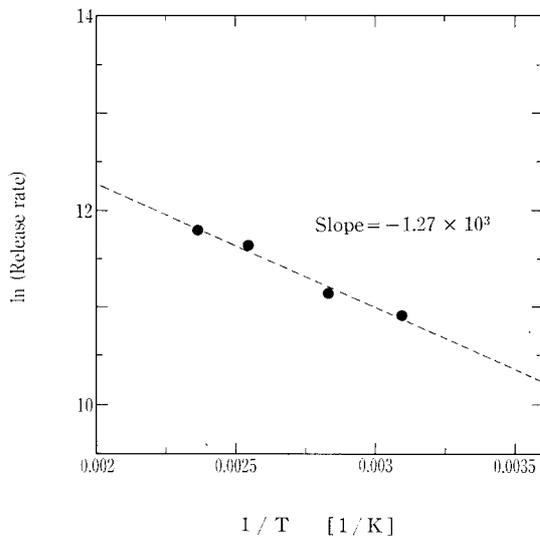
$$r = 10^{5.17} \cdot t^{-1} \quad \dots(1)$$

r : 溶出速度 (ng/m²・day)
t : 時間 (day)

(1)式を用いて、例えば10年後の溶出速度と10年間に溶出する全金属イオン量を推測すると、それぞれ40 ng/m²・dayと1.3×10⁶ ng/m²になる。この全溶出量は、溶出する金属イオンがほとんどNiとMnであるので、仮想的にNiとMnのみから成る表面からこれらの溶出が起こると考えて膜厚減少を算出すると、約0.2 nmに相当する。これは、GEPWの酸化皮膜の膜厚が5~6 nmに対して極めて小さい値である。



第5図 全金属イオン溶出速度と時間の両対数プロット
 Fig. 5 Log-log plot between release rate of total metal ions and elapsed time.



第6図 全金属イオン溶出速度のアレニウスプロット
 Fig. 6 Arrhenius plot of release rate of total metal ions.

以上の推算は、孔食、粒界腐食や応力腐食割れといった局部腐食等が発生せず、全面腐食で(1)式に従って溶出速度が減少すると仮定した場合についてである。

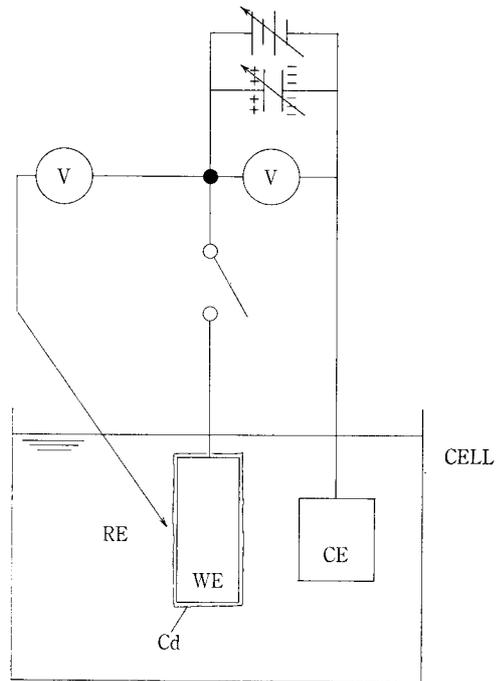
2. 溶出速度の温度依存性

80°Cのほかに、50°C、120°C及び150°Cで溶出試験を行い溶出速度の温度依存性を調べた。1.3と同様にして、各温度における溶出速度式を求め、それを基に算出した1日目の溶出速度を次のアレニウスの式に従って第6図にプロットした。

$$r = A \cdot \exp(-E/RT) \quad \dots(2)$$

ここで、A：前指数因子 (ng/m²·day)
 E：活性化エネルギー (kcal/mol)
 R：気体定数 (kcal/K·mol)
 T：絶対温度 (K)

図に示したように良好な直線関係が得られ、この傾きより全金属イオンの溶出のみかけの活性化エネルギーを算出すると、おおよそ2.5 kcal/molが得られた。これは、温度依存性が比較的小さく、一般に腐食速度の大きな拡散支



第7図 クーロスタット法の測定概略図
 Fig. 7 Schematic diagram of measurement by coulostatic method.

RE : Reference electrode
 WE : Test piece as working electrode
 CE : Counter electrode

配の水溶液腐食系で認められる値に近かった。

50°C~150°Cの範囲で得られたみかけの活性化エネルギー値より、室温まで外挿して室温と80°Cでの溶出速度を比較すると、80°Cでは室温の約2倍の溶出速度が推測された。したがって、80°Cでの長期溶出試験において現時点で1年間の耐溶出性は確認されているので、GEPWを室温で使用した場合は2年の耐溶出性は保証される。

長期溶出試験は、現在も継続しており、実際にはさらに長期の安定性が充分期待出来る。

3. 電気化学測定による耐溶出性評価

3.1 クーロスタット法の測定原理⁴⁾

水中におかれた金属は固有の電位(腐食電位: E_{corr})を有しており、この腐食電位近傍で微小電圧(ΔE)を与えたときに流れる定常電流値(Δi)と腐食電流(I_{corr})との間には次式で示されるような関係が成り立つ。

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} = K \cdot \frac{1}{R_p} \quad \dots(3)$$

ここで、 $K = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)}$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

クーロスタット法とは、電流量(クーロン)を規制する測定方法であり、電極溶液界面の電気二重層を利用して(3)式中の分極抵抗(R_p)、ターフェル勾配(β_a, β_c)を容易に求めることができ、したがって腐食速度を求めることが出来る。第7図に、測定装置の概略図を示した。

第 1 表 電気化学測定によって求めた腐食電流密度

Table 1 Corrosion current density obtained by electrochemical measurement.

Surface treatment	I _{corr} (μA/cm ²)		
	3% NaCl	1N H ₂ SO ₄	500 μS/cm Na ₂ SO ₄
SiC polishing	0.22	92.4	1.3×10 ⁻²
EP	6.3×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	2.9×10 ⁻⁴
GEP	6.7×10 ⁻⁵	6.3×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁵
GEPW	1.4×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁶

1) 分極抵抗の測定

電気二重層といわれる容量成分 (C_d) を有する作用電極 (WE: 試料金属) に, 外部電源を用いて電位変化幅 (過電圧) が 10 mV 以下になるように微小の電荷 (Δq) を瞬時に与えると, 電位は平衡からずれる。その後, 作用電極面で腐食反応が進行し, それに伴い電荷は消費され元の電位に戻る。この電位減衰過程は, 腐食速度が速ければすばやく, 腐食速度が遅ければゆっくりと起こり, 次式で示される。

$$\eta_t = \eta_0 \exp(-t/C_d R_p) \quad \dots(4)$$

ここで, η_t: 時間 t における過電圧
η₀: 電荷を与えた直後の過電圧
C_d = Δq/η₀

(4)式両辺の対数をとると

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - t/2.303 C_d R_p \quad \dots(5)$$

log η_t と t のプロットより切片と傾きから R_p を求める。

2) ターフェル勾配の測定

β_a を求めるときは正電荷を, β_c を求めるときは負電荷を作用電極に与え, R_p 測定の場合と同様に電位減衰曲線を測定する。電荷量は, R_p の場合より大きくし, η_t が 50 mV 以上となるようにする。電位減衰曲線上の任意の 3 点を η₁-η₂=η₂-η₃=Δη<10 mV となるようにサンプリングし, 次式から求める。

$$\beta_a = \Delta\eta / \log \{ (t_3 - t_2) / (t_2 - t_1) \} \quad \dots(6)$$

3. 2 腐食電流密度の測定

コロージョンメータ HK-201 型 (北斗電工製) を使用して 4.1 に述べたとおり測定を行い, 腐食電流密度を求めた。

溶液は, 中性塩である Na₂SO₄ を添加した模擬純水と, 比較のために 1 N H₂SO₄ と 3% NaCl を用いた。Na₂SO₄ の濃度は, ノイズによる S/N 比低下が起こらない測定可能な範囲で, 最も電気伝導度の低い条件になるようにした

ため, 電気伝導度は 500 μS/cm であった。

第 1 表に, それぞれの溶液に対して求めた GEPW の腐食電流密度を, #320SiC 機械研磨, EP (電解研磨), GEP (酸化処理) と比較して示した。

いずれの溶液中でも腐食電流密度は, SiC 研磨, EP, GEP, GEPW の順に減少し, GEPW が最も高い耐食性を示した。これは, 溶出試験結果と定性的に一致しており, 機械研磨面に比べて, 電解研磨, 酸化処理, ウェット酸処理表面に形成された不動態皮膜が金属イオン溶出の抑制効果を有することを示す。また, 各処理表面とも模擬純水中での腐食電流密度が最も低かった。

電気伝導度 500 μS/cm の Na₂SO₄ 溶液中での腐食電流密度 (μA/cm²) から推定される溶出速度 (ng/m²・day) と, 実際の超純水中での溶出速度を比較すると, 温度効果を考慮しても EP と SiC 研磨ではほぼ同じか大きいものに対し, GEP と GEPW では腐食電流密度から求めた値の方が低い。これは, 両者の試験条件の違い以外に, 酸化不動態皮膜からの金属イオンの溶出が, 電気化学反応 (酸化・還元反応) だけでなく, 自然溶解 (価数の変化のない酸・塩基反応) によっても起こることによるのではないかと考えられる。本測定条件では, 後者の寄与が大きくなるため, 電気化学測定で評価し得ない部分があると思われ, 今後超純水に対する金属イオンの溶出機構も含めた検討が必要である。

む す び

「GEPW の耐金属イオン溶出性は, いつまで持続するか?」の答えを見いだすため, 80 °C の温超純水に対する長期溶出試験を約 1 年前に開始した。本稿で示した 1 年間の試験結果は, 極めて良好であり, さらに長期の安定性を示唆するものであった。また, 高温での加速試験によって短期間に寿命評価することも試みている。

本稿では静水中での溶出試験を基に検討したが, 当社では, 実際に GEPW 製の超純水装置を稼働させており, 流水下においても問題ないことが実証されている。

GEPW を樹脂材料と比較すると, TOC (全有機炭素量) の溶出はほとんどなく, 長期的にみても金属イオンの溶出はほぼ問題ないといえる。したがって, 高純度の水質の要求される分野でも, ステンレス材料は樹脂材料と競合出来ると考える。今後, 機械的強度, 耐高温性などステンレス材料の特性を生かし, 半導体分野に限らず医薬・食品・原子力分野等幅広い用途開発を行う。

〔参考文献〕

- 1) 三宅明子ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 1, p. 47 (1993)
- 2) 杉澤政宣ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 2, p. 30 (1992)
- 3) 梶山吉則ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 2, p. 25 (1993)
- 4) 佐藤祐一: 防錆管理(4) p. 17 (1979)