

# 64 Mbit 向け超純水装置の紹介

## An Introduction of the Ultrapure Water System for 64-Mbit Semiconductor Device Manufacture



(環)技術部 計画第4課  
金澤 浩 二  
Koji Kanazawa

The ultrapure water system composed of GOLDEP WHITE material for manufacturing 64-Mbit semiconductor devices has been operated for two months at a commercial plant. The system functions include heat sterilization, TOC destruction, and catalytic dissolved oxygen removal. The analysis has proved that the ultrapure water produced clears the requirements for the next-generation IC device manufacture, resulting in a resistivity of more than 18.2 M $\Omega$ ·cm, a TOC below 2 ppb, a dissolved oxygen concentration of 3 ppb, 0.08  $\mu$ m particle one count or less per milliliter, etc. The leachability from GOLDEP WHITE pipes was scarcely detected.

### まえがき

超LSIの集積度が向上し、64~256 Mbit の時代を迎えようとしている。それに伴い、ウェハ-洗浄用超純水への要求水質がますます厳しくなっている。また、汚染物を効果的に洗浄するために、高温超純水やオゾン添加超純水といった、より洗浄能力の高い超純水が求められている。超純水製造要素技術としては、超純水中の不純物を除去するだけでなく、配管からの不純物の溶出を出来るだけ少なくする等のウルトラクリーン化技術が重要である。

最近、これらに対応出来る新しい配管材料を採用した超純水製造システムを納入し、実用運転に入った。本装置で造られた超純水は、64 Mbit 以上のLSI製造・研究用として既に半導体製造ラインで使用されている。現在、運転を開始してから約2ヶ月が経過しているが、順調に稼働中である。本報告では、装置立ち上げ直後の水質分析結果をもとに、64 Mbit 向け以上の水質を満足している本超純水製造システムを紹介する。

### 1. 目標水質

これまでの各世代で要求されてきた超純水水質と、64 Mbit に要求されるであろう水質を第1表<sup>1)</sup>にまとめた。本装置では、第1表の64 Mbit 向けの超純水水質以上のグ

レードを目標とし、イオン、微粒子、バクテリア等の除去はもちろん、TOC、溶存酸素を極限レベルまで除去出来るシステムを採用した。

### 2. システム全体の紹介

第1図に本超純水装置のフローシートを示す。本システムでは、超純水槽、触媒樹脂、イオン交換樹脂、UFモジュール以外の機器、配管材料として全てGOLDEP WHITEを使用した。

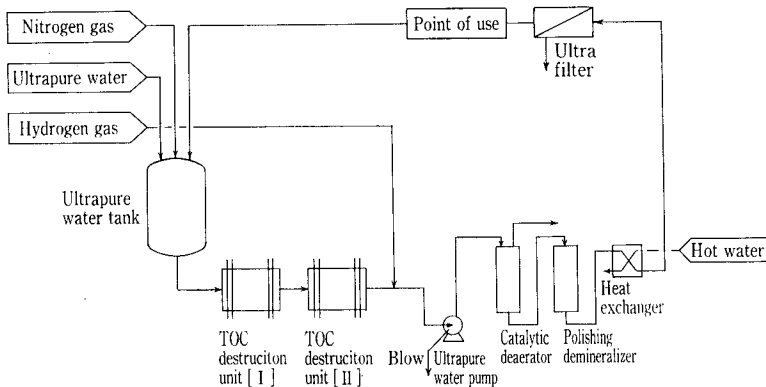
当社では、次世代の半導体製造向けの要求水質に対応出来る配管材料のひとつとして、表面に酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の不動態膜を持つオーステナイト系ステンレス鋼『GOLDEP WHITE』の開発を進めてきた。この材料は、低溶出性の他に様々な特性を持ち、次世代向け超純水装置を構成する材料として注目されている。写真1にこの配管パーツの写真を示す。GOLDEP WHITE 材を使用することにより、従来の樹脂材料をメインとするシステムに比べて、溶出するTOCは極小となり、熱殺菌直後よりハイグレードな超純水水質を得られることが期待出来る。

中圧RO膜→混床塔→非再生ポリシャ-→低圧RO膜のシステムによる比抵抗値が約18 M $\Omega$ ·cmの1次純水を原水として、第1図のフローシートに従って処理していく。

第1表 集積度と超純水への要求水質

Table 1 Integration level vs required ultrapure water quality

DRAM generation	64K	256K	1 M	4 M	16M	64M
Design rule ( $\mu$ m)	3	2	1.2	0.8	0.5	0.35
Resistivity (M $\Omega$ ·cm)	>16~17	>17.5	>17.6~18	>18	>18.1	>18.2
Particle	<50~100	<30	<10	<1	---	---
>0.2 $\mu$ m			<30	<10~20	<10~20	<10
>0.1 $\mu$ m				<30	<20	
>0.07 $\mu$ m						
>0.05 $\mu$ m						
>0.03 $\mu$ m						
Bacteria (cfu/100 mL)	<50~100	<50	<10	<1	<0.1	<0.1
TOC ( $\mu$ g/l)	<200	<100	<50	<10~30	<5~10	<1
Silica ( $\mu$ g/l)	<20~30	<10	<5	<3	<3	<0.2
Na (ng/l)		<1 000	<1 000	<100	<50	<10
Fe (ng/l)						<10
Zn (ng/l)						<10
Cu (ng/l)		<2 000	<1 000	<100	<50	<10
Dissolved oxygen ( $\mu$ g/l)	<100	<100	<50	<50	<20	1~5



第1図 GOLDEP WHITE 製超純水装置フローシート  
Fig. 1 Flow diagram of ultrapure water treatment system made of GOLDEP WHITE.

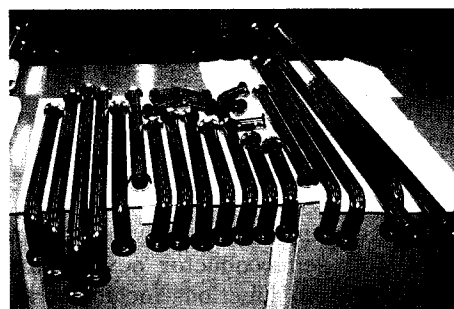
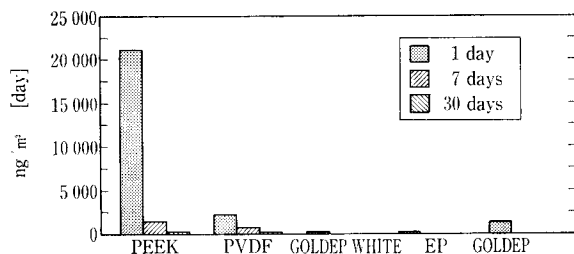
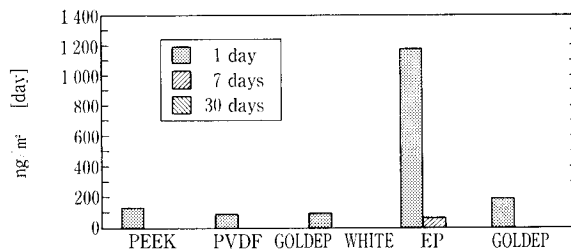


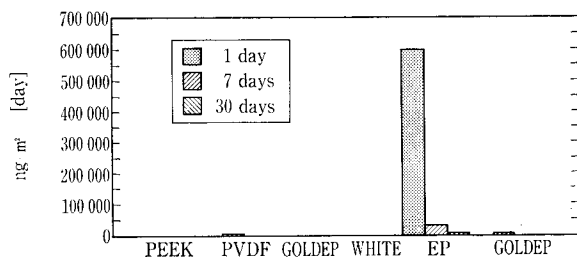
写真1 GOLDEP WHITE の配管パーツ  
Photo. 1 Pipe fittings made of GOLDEP WHITE



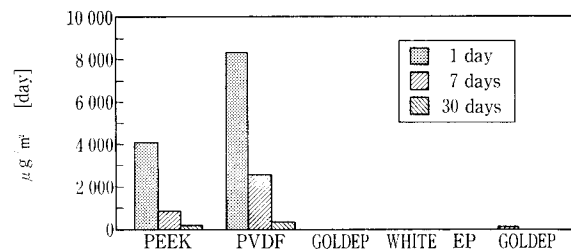
第2図 高温超純水における溶出テスト (Na)  
Fig. 2 Leachout in hot ultrapure water (Na).



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



第3図 高温超純水における溶出テスト (Cr)  
Fig. 3 Leachout in hot ultrapure water (Cr).



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

一方、使用材質面では配管等の表面処理だけでなく継手部にも注意を払い、パッキン、Oリング等は低溶出性の材質を選定し、滞留部の無い構造のものを使用している。また、当社独自の配管技術により機械的強度も十分に確保されている<sup>3)</sup>。

## 2.1 GOLDEP WHITE の性能<sup>2)</sup>

### 2.1.1 GOLDEP WHITE について

ステンレス鋼を機械研磨した後、電解研磨し十分洗浄する。高温酸化雰囲気において一定時間保持させると、黄金色をした不動態被膜が形成される。これを GOLDEP と名付けた。さらに表面をエッチングすると、酸化クロム主体の不動態被膜が露出され、表面の色も黄金色が白色の金属光沢を持った表面に変化する。酸化クロム主体の不動態被膜を露出させることにより耐食性をさらに向上させること

が出来た。これが GOLDEP WHITE である。樹脂配管材にはない金属材の性質も備った GOLDEP WHITE についての主な特長を次に示す。

- ① 常温及び熱水通水時における不純物の低溶出性
- ② 耐熱性、機械的強度に優れている。
- ③ 耐オゾン性に優れている。
- ④ 電解研磨処理により、内面が滑らかである。
- ⑤ 非帯電性である。

### 2.1.2 超純水に対する耐溶出特性

SUS材質の GOLDEP WHITE, GOLDEP, EP (電解研磨) と樹脂材質の PEEK, PVDF の、高温超純水での溶出比較テストの結果を第2～5図に示す。

試験片の単位表面積当たりの溶出量を、浸漬時間を変えて比較した。SUS材質の場合、EP→GOLDEP→GOLDEP

WHITE になるにつれて金属イオンの耐溶出性は良くなっている。表面粗さはどれも同レベルだが、酸化工程→エッチング工程を経て表層の形態が変わっていくにつれて耐溶出性が向上していることになる。GOLDEP WHITE は、TOC はもちろん、金属類の溶出も、樹脂配管材同等、あるいはそれ以上に耐溶出性に優れている。

## 2. 2 超純水製造装置の各システム及び採用機器の紹介

### 2. 2. 1 TOC分解装置

TOC は主に細菌の栄養源として考えられていた。しかし、ウェハー表面に付着した有機物により、有機物の下の酸化膜除去が不完全となりやすいことなどが明らかになってきている。

1 次純水装置の RO 装置により TOC 値は 30 ppb 以下まで低減されているが、さらに TOC 成分を除去するために低圧 UV 酸化装置を設置した。184.9 nm の波長の紫外線照射により TOC 成分を有機酸や  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  に酸化分解してイオン状にし、後置のイオン交換樹脂により除去する。TOC を極限まで分解させるため紫外線照射装置を 2 段階に分けて設置し、1 段目で分解しきれなかった残 TOC 成分をさらに分解する。そうすることにより、TOC 濃度を 0.5~2.0 ppb まで分解することが可能となった。

### 2. 2. 2 ポンプ

超純水ポンプは、モータ部と回転子部とが一体になったキャンドポンプを採用し、外気からの汚染を少なくしている。また、モーター部・軸受部の冷却と循環のために少量の吐出液が流れるが、これらの水を再度吐出水に戻すと軸受部で発生した微粒子等が混入してしまう。これらの汚染を防ぐために冷却水をブローする構造としている。

### 2. 2. 3 脱溶存酸素（触媒樹脂脱気器）

溶存酸素によりウェハー上に自然酸化膜が形成され、それらがデバイスの性能に悪影響を及ぼすことが言われている。また、溶存酸素を減らすことにより生菌の繁殖を抑制出来ることにも有効である。水中の溶存酸素を除去する方法としては色々あるが、本設備では低濃度まで除去可能な触媒樹脂脱気法を採用した。ほぼ飽和に近い溶存酸素濃度を超純水装置で 20 ppb 以下まで除去することが可能である。

脱溶存酸素法は、超純水中に高純度  $\text{H}_2$  ガスを注入して、この水素を含んだ超純水を触媒樹脂脱気器に通水す

る。パラジウム金属でコーティングされた触媒樹脂と接触させ、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  の反応で溶存酸素を除去する方法である。 $\text{H}_2$  ガスは可燃性ガスのため、安全対策には十分注意しなければならない。微量の注入流量や圧力を一定にするため、マスフローコントローラーによりコントロールしている。また、 $\text{H}_2$  ガスが触媒樹脂脱気器入口にて完全に混合溶解するために、 $\text{H}_2$  ガスの注入点は超純水ポンプの入口とした。

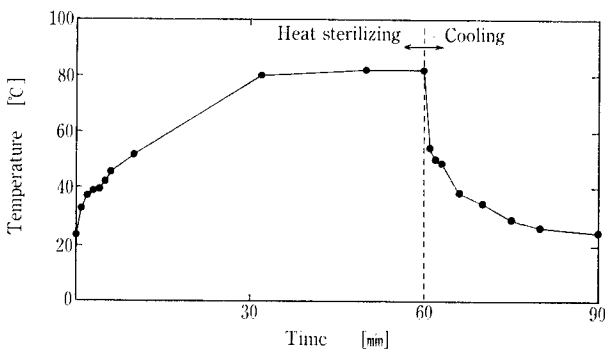
### 2. 2. 4 熱交換器

熱交換器はプレート型熱交換器で、熱殺菌時に高温水を供給して加熱するためのもので、通常運転時は、昇温せずに通水している。接液部は全て GOLDEP WHITE 処理している（写真 2）。

### 2. 2. 5 熱殺菌システム

殺菌方法として、過酸化水素・ホルマリン等による薬品殺菌等が挙げられるが、本設備では、TOC 分解装置が殺菌効果もあるため、これにより連続殺菌し、間欠殺菌法としてこの熱殺菌を採用している。全工程が自動で行われ、短時間で手軽に出来る殺菌方法である。また、薬品を使用しないため廃水処理が必要な廃液がなく、立ち上がりも非常に速い。近年、UF 等の膜の耐熱化が向上し、80~90°C まで使用出来る有機膜が開発されてきた。それと併せて GOLDEP WHITE の耐熱性・高温超純水に対する耐溶出性が良いなどから、熱殺菌は本設備において最適な殺菌方法といえる。

熱殺菌は、ユースポイントで超純水が 2 時間以上使用されないことを確認した上、通常運転モードから熱殺菌モードにスイッチを切り換えるだけで行われる。殺菌工程（昇温）→冷却工程→循環と、タイマーにより自動的に工程が進んでいく。昇温方法は、非再生ポリシャ等の樹脂は高温に耐えられないので、ポリシャの後に熱交換器を設け、循環している超純水を加温する。昇温時間も含めて 1 時間、80°C で殺菌する。加温された超純水で UF 等を殺菌洗浄し、ユースポイントを廻って配管内の殺菌をする。リターン温水は冷却器で冷却してブローする。殺菌工程が終わると、熱交換器への温水の供給を停止し、熱交換器、配管等を十分冷却する。ほぼ常温に戻ってから循環運転に入る。この熱殺菌工程表（工程+水温の変化）を第 6 図に示す。



第 6 図 熱殺菌システム  
Fig. 6 Heat sterilization system.

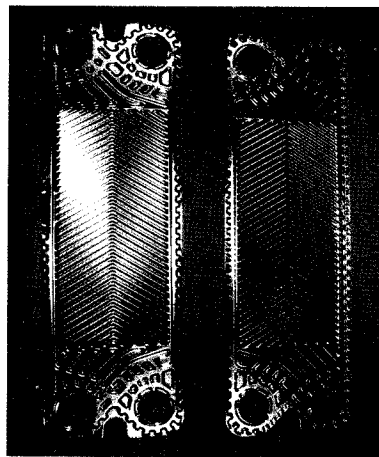
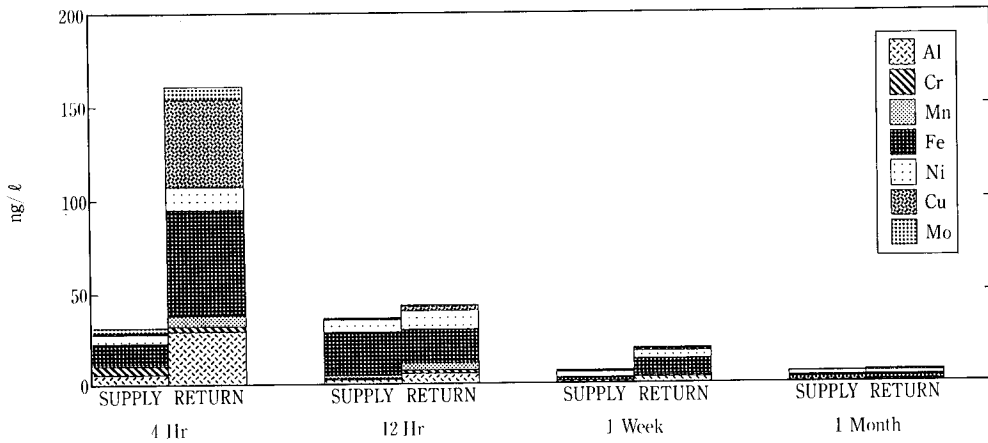
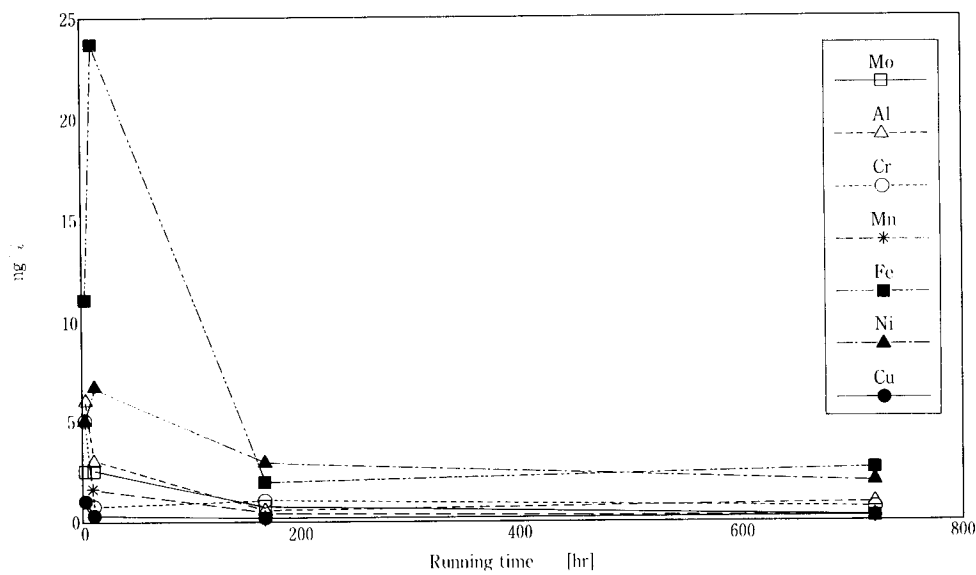


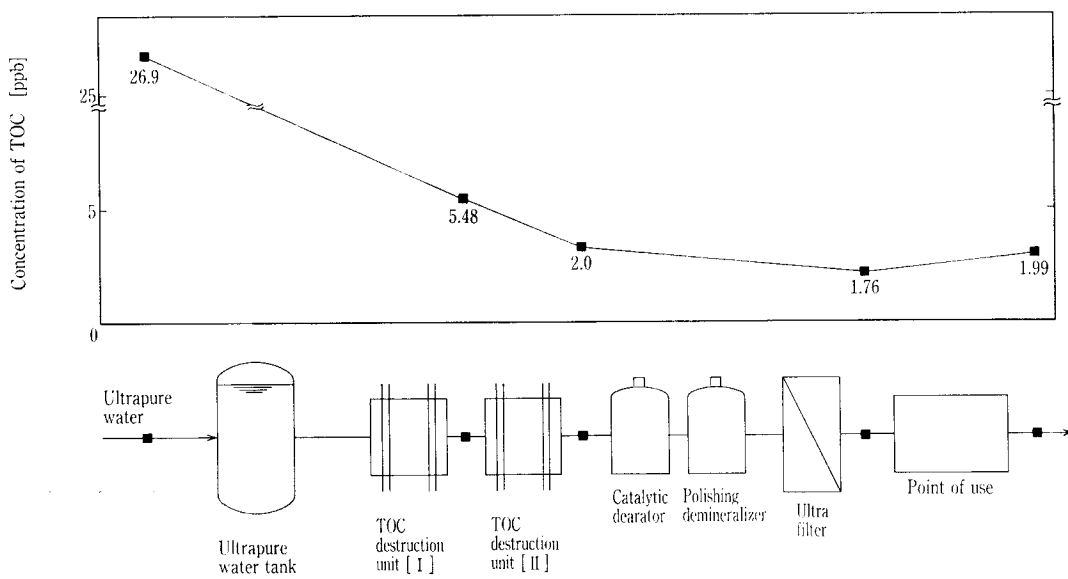
写真 2  
熱交換プレート  
(GOLDEP WHITE)  
Photo. 2  
Heat exchanger plate  
(GOLDEP WHITE)



第7図  
4 hr 後, 12 hr 後, 1 週間  
後, 1 ヶ月後の金属イオン  
の総溶出量  
Fig. 7  
Total leachout of metallic  
impurities (after 4 hr, 12  
hr, 1 week, and 1 month).



第8図  
各金属イオンの溶出量と運  
転時間の関係  
Fig. 8  
Relationship between  
metallic ion leachout and  
operation time.



第9図  
TOC濃度変化  
Fig. 9  
TOC curve

第 2 表 超純水中の微粒子数

Table 2 Particle counts in ultrapure water

Resistivity	(M $\Omega$ ·cm)	18.23
Particle	>0.2 $\mu$ m	0.04
	>0.1 $\mu$ m	0.08
	>0.08 $\mu$ m	0.4
	>0.05 $\mu$ m	
	Total	0.52
Bacteria	(cfu/100 mL)	<1
TOC	( $\mu$ g/l)	0.55
Silica	( $\mu$ g/l)	<5
Na	(ng/l)	0.6
Fe	(ng/l)	1.9
Zn	(ng/l)	0.7
Cu	(ng/l)	0.2
Dissolved oxygen	( $\mu$ g/l)	3~4

### 3. 運転結果

第 2 表に本設備で製造された超純水の水质分析結果をまとめた。ほとんどの項目について、64 Mbit 用の要求水质に対して十分満足する結果である。

#### 3.1 微量金属イオン分析

金属材料を超純水装置に採用する際、最も懸念されるのが金属イオンの溶出である。本装置を立ち上げて連続運転に入ってから 4 時間後、12 時間後、1 週間後、1 ヶ月後のサプライ水（ユースポイント送り）、リターン水を採水し、ICP-MS（セイコー電子製 SPQ8000）により金属微量分析を行った。サプライからリターンまでの配管総表面積は約 12 m<sup>2</sup> である。この水质分析結果を、主な 7 金属元素について比較したので第 7、8 図に示す。第 7 図は、サプライ水とリターン水中の各元素を比較して溶出量を見る。時間経過と共に装置が立ち上がっていく様子も総イオン量でわかる。第 8 図は、サプライ水中の各元素濃度と運転時間の関係を示した。この 2 つの結果から次のことが言える。

サプライ水とリターン水中の各元素濃度の差をとって、配管からの金属イオンの溶出量を計算すると、ユースポイント配管のクリーン度としては 12 時間後には立ち上がっていると見える。しかし、サプライ水中の総イオン濃度から、装置全体として立ち上がったのは 1 週間後くらいである。1 ヶ月後の各イオンの濃度のほとんどが 1 ppt 以下と十分満足しており、GOLDEP WHITE を使用することにより微量金属イオンの溶出は非常に低レベルにおさえられていると見える。

#### 3.2 TOC

1 次純水、TOC 分解処理後、UF 出口（ユースポイント送り）、リターン水の TOC 濃度をオンライン分析計にて測定した。第 9 図に TOC 分解処理前後の TOC 濃度の変化を示す。分析計器は、オンラインのアナテル TOC 計（A-100PSE）による。また、オフラインにても高温加圧湿式酸化法により分析した。TOC 成分が確実に分解され、TOC 濃度が減少していく様子が判る。これと同時に、TOC 分解装置後で比抵抗値が低下していたことから、TOC 成分が分解されて有機酸あるいは CO<sub>2</sub> 等に分解されたことがわかる。2 段の TOC 分解装置により 2 ppb 以下の TOC 値を達成した。

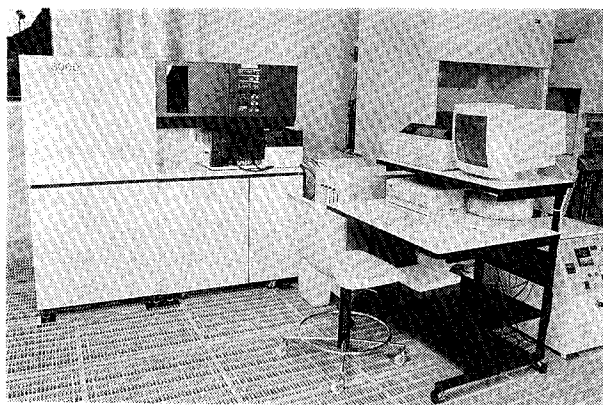


写真 3 ICP-MS (セイコー電子工業 SPQ8000)  
Photo. 3 ICP-MS (Seiko-SPQ8000)

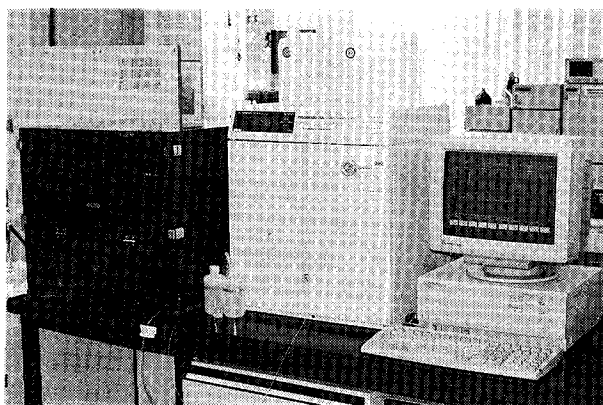


写真 4 IC (横河製 IC7000M)  
Photo. 4 IC (YOKOGAWA-IC7000M)

#### 3.3 微粒子数

測定方法は、NANOLYZER PC30 によりオンラインで測定した。評価は、15 分毎に 6 時間連続でカウントし、平均した。本計器の粒径測定限界は 0.08  $\mu$ m であるが、0.03  $\mu$ m まで測定可能となる今後の分析機器の精度の向上が待たれる。

#### 3.4 生菌

生菌が存在すれば、それは微粒子としてもカウントされ、栄養源があれば増殖していく。増殖を防ぐためにも TOC、溶存酸素の除去等は重要な問題である。本装置の TOC 分解装置が殺菌の効果もあるため、増殖は抑えられている。また、熱殺菌システムの導入により、殺菌が容易に出来るようになったため、バクテリアフィールドモニター法にて数サンプルとってコロニーカウントして平均すると、1 個/100 cc 以下という結果である。

#### 3.5 溶存酸素

理論量よりやや過剰の H<sub>2</sub> ガスを注入することにより、8 ppm あった溶存酸素を 3~4 ppb まで除去することが出来た。除去が不十分で、溶存酸素が高濃度となった場合は溶存酸素計にて検知され、警報を発するシステムになっている。余剰水素が存在した場合も、溶存水素計にて検知され、警報を発する。

### 4. 超純水分析技術の紹介

当社では、超純水の製造技術だけでなく、微量分析技術

についても常に微量分析精度の向上を計って研究開発している。今回の報告の分析方法についていくつかの例を紹介する。

#### 4.1 サンプルング要領

クリーンルーム内で洗浄したテフロン製の継ぎ手とチューブをサンプル口につなぎ、十分な流量でフラッシングする。その後、サンプルングマニュアルに従い、手袋、上着、帽子、マスクを着用して環境からのコンタミネーションを極力少なくする方法でサンプルングする。

#### 4.2 微量イオン

微量金属イオンを分析するのに ICP-MS (写真3) を使用する。原理は、高周波誘導結合プラズマをイオン源とし、試料中の金属元素をイオン化し、検出器に質量分析計を用いて測定する。この機器は、元素分析において最も高感度な機器であり、検出下限は一般的にシングル ng/l まで多元素同時に分析出来る。しかし、本設備で製造される超純水のグレードは、この機器の測定限界を越えた水質であるため、機器のみによる定量分析は不可能である。

当社では、このグレードの水を分析するために、クリーンルーム内で、前処理として試料を蒸発濃縮した後、ICP-MSを用いて分析し、より低濃度の分析が可能な技術を確認した。

また、非金属の陰イオン類の分析はイオンクロマトグラフ法(写真4)により分析を行っている。

#### 4.3 TOC

TOC分析計は、紫外線照射や加熱あるいは酸化剤の添加などを行い、有機物をCO<sub>2</sub>に酸化変換し、CO<sub>2</sub>を定量してTOC濃度を求める。これらの方法では、分解されにくい有機物が多く存在すると正確な測定が出来ない等の問題点があった。このうちの乾式法で50 ppb、湿式法だと定量下限は10 ppbとされている。

当社では、どのような有機物が存在していても効率よく分解し、計測出来る高温加圧湿式酸化法によるTOC分析器(写真5)により、定量下限1 ppbまでの測定技術を確認した。

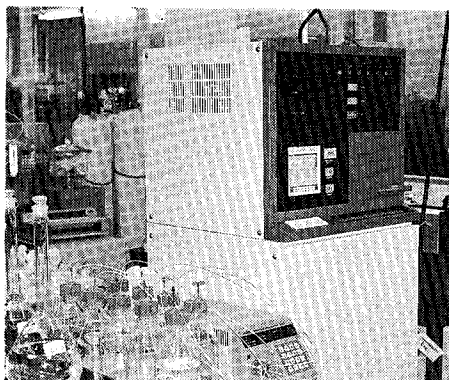


写真5 TOC分析器 (TOKICO TOC1000)  
Photo. 5 TOC automatic analyzer (TOKICO-TOC1000)

#### むすび

本装置は、次世代の半導体製造にも対応出来る超純水装置を目的としてつくられた。現在のところ、水質は64 Mbit 向けの超純水として十分満足されている。実際の製造現場で使用されている本装置の今後のデータをフォローしていくことにより、本システムの水質経緯を把握するとともにさらなるシステム改善に役立てたい。さらに水質のグレードアップを計るためには、除去技術は勿論、系内よりの汚染を防止する目的で配管材料よりの溶出の低減、継ぎ手部よりの発塵防止といった技術等の課題はまだたくさんある。一方分析技術については、分析限界の低下にとともに、サンプルング時の環境からの微量の汚染が無視出来なくなってきたため、サンプルング方法、容器、輸送方法も含めた分析技術の精度向上が必要である。

#### 〔参考文献〕

- 1) 牛越健一ら, ウルトラクリーンテクノロジー, Vol. 3, No. 1 (1991) p. 57
- 2) 杉澤政宣, 牛越健一, 神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 2 (1992) p. 30-33
- 3) 梶山吉則, 佐藤栄祐, 神鋼パンテック技報, Vol. 37, No. 2 (1993) p. 25-29