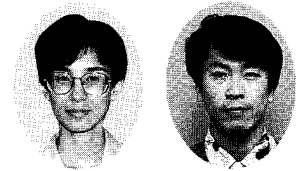


ウェット酸処理によるステンレス鋼の表面改質 (その3)

—温超純水およびオゾン添加超純水に対する適用性—

Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment (Part 3)

—application to hot DI water and ozonized DI water—



技術開発本部 第2研究室
三宅明子
Akiko Miyake
去来川辰彦
Tatsuhiko Isagawa

Application of stainless steel has been studied for the wafer cleaning process using hot DI (deionized) water and ozonized DI water. In hot DI water, GEPW was superior to both EP and GEP. In comparison with heat-resistant resins, the amount of released metal ions decreased in the order HT-PVC>PVDF>GEPW>PPS>PEEK and that from GEPW did not exceed the serious level for contamination of the Si wafer. The amount of released TOC and anions from GEPW was not significant. These results indicate that GEPW was one of the most suitable materials for hot DI water. In ozonized DI water, stainless steel was superior to heat-resistant resins, and GEP showed excellent stability in stainless steels. The Fe-oxide film on GEP would be durable in ozonized DI water.

まえがき

半導体製造分野では、回路パターンの極微細化、ゲート酸化膜の極薄膜化及び三次元構造化によりデバイスの高密度・高集積化が進められ、これまで問題にならなかったレベルの金属不純物、有機物、パーティクル等のシリコンウェハへの汚染の影響が問題視されている。これらの汚染物を除去するには現在のところウェット洗浄が最も有効である。洗浄液や洗浄装置の改良、煩雑な洗浄プロセスの簡素化、さらに環境との調和を図る方向でウェット洗浄の見直しが行われている。その中で、温超純水あるいはオゾン添加超純水による洗浄が注目されている。

温超純水は常温に比べ溶解力が大きく、洗浄効果が高い。オゾン添加超純水は、酸化力が大きく有機物に対する洗浄効果が高い。しかし、従来の樹脂材では、高温下での機械的強度や耐溶出性の低下、オゾン添加超純水に対する劣化が問題であると考えられる。

本報では、まずシリコンウェハへの汚染とその洗浄法について述べ、温超純水やオゾン添加超純水を用いた新しい洗浄法への表面改質ステンレス鋼材の適用性を検討した。

1. 不純物汚染のデバイス特性への影響

シリコンは汚染に対して敏感であり、金属、有機物、パーティクル、自然酸化膜等がデバイス特性に影響を与える。第1表に、各汚染がデバイス特性に及ぼす影響をまとめた¹⁾。これらの中で、量産工場での歩留まり低下の大半は、パーティクルと金属汚染が原因と言われている。

パーティクルは、ウェハ加工の際の障害物となるためパターン欠陥や局所的なイオン注入不良等を引き起こす。シリコンウェハの最小加工寸法の1/5~1/10程度(64メガDRAMでは、0.06~0.07 μ m)までのパーティクル管理が必要である。

金属汚染は、ステンレス鋼を半導体分野に適用する場合、最も問題となる。金属汚染によるデバイス特性の劣化について多くの研究が行われており¹⁻⁴⁾、その挙動が明らかになりつつある。

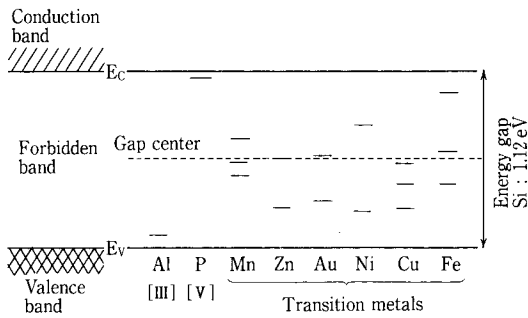
金属不純物は、シリコン中で置換型不純物の位置を占めると、シリコンの電子構造(エネルギーバンド:結晶内電子の量子状態のエネルギー準位構造)の禁制帯に局在準位を形成する。第1図に示すように、Ⅲ族またはⅤ族不純物

原子が入った場合は、バンドギャップ内に極浅い準位を形成するだけであるが、遷移金属原子が入ると深い局在準位が形成される。半導体中のキャリア(電子あるいは正孔)は、深い局在状態に次々と捕獲されて移動するため、この局在準位がキャリアの発生-再結合中心となり、キャリアライフタイムの低下やp,n接合リーク電流の増加を引き起こす。これにより、メ

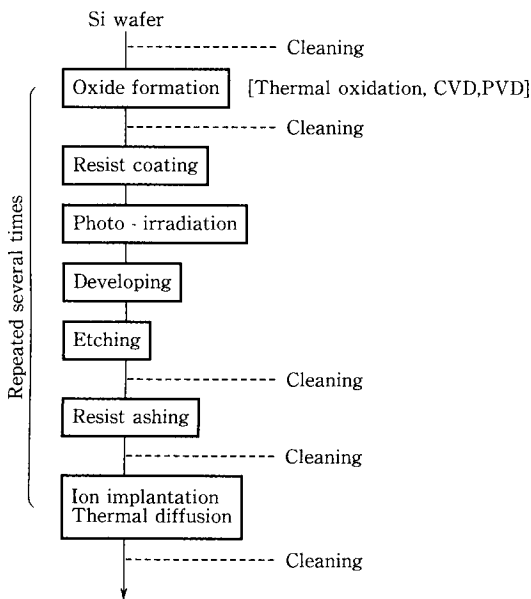
第1表 不純物汚染がデバイス特性に及ぼす影響¹⁾
Table 1 Effects of contaminants on device properties¹⁾

Contaminants	Degradation of device properties	Allowed amount of metals
Particles	Pattern failure Implantation shadow	
Metals	Shortening of minor carrier lifetime p,n junction leak Oxide dielectric breakdown Crystalline defect generation V_{th} * shift (for Na)	(atm/cm ³) 10^{10} $10^{10}-10^{12}$ $10^{10}-10^{12}$ 10^{11} 10^{11}
Organic compounds	Anomalous film growth	
Native oxide	Interface resistance	

*) Threshold voltage



第1図 Si中の不純物の局在準位
Fig. 1 Various impurity levels in Si.



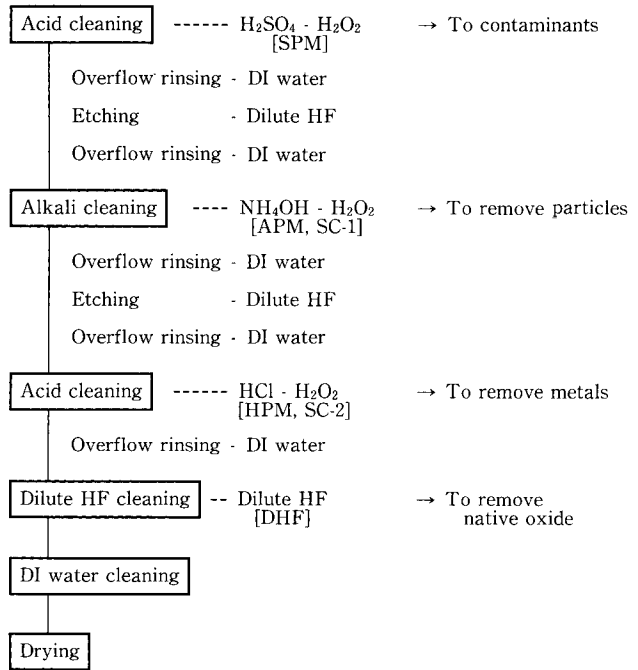
第2図 半導体製造プロセス
Fig. 2 Process of semiconductor manufacture.

モリーのホールド不良等が起こる。したがって、バンドギャップ内に深い局在準位を形成する Fe, Cu 等の遷移金属の混入は避けなければならない。

また、シリコン酸化膜はシリコン基板との界面で、電子に対して 3.1eV (299kJ/mol)、正孔に対して 3.8eV (367 kJ/mol) ものエネルギー障壁を有する優れた絶縁膜であるが、酸化膜中に欠陥が導入されると絶縁特性が低下する。

酸化膜欠陥の発生機構は、汚染金属が、ケイ酸化合物や酸化物を形成したり、酸化膜中に固溶して、直接的に酸化膜の変質が生じる場合と、酸化膜とシリコン界面で金属シリサイド(ケイ素化物)が析出し、酸化膜が薄膜化した部分に局部的に電界が集中し、絶縁耐圧が劣化する等間接的な原因による場合があることが報告されている⁹⁾。前者には、ケイ酸化合物を形成し易い Mg, Zn や酸化物を形成し易い Fe をはじめ、酸化膜中に固溶する多くの金属不純物が該当する。後者には、金属状態でバルク中に拡散し、金属シリサイドを形成し易い Cu, Ni 等が挙げられる。

第1表中に、金属汚染によって生じる各デバイス特性の劣化に対して、現在考えられているシリコンウェハ上の許



第3図 ウェット洗浄によるウェハ洗浄プロセス
Fig. 3 Wafer cleaning process by wet cleaning.

容汚染量を併記した。これらの値から、シリコンウェハ上の金属汚染量は 10^{10} atm/cm² 以下という低い値にする必要がある。

前述のようにステンレス鋼材の構成元素である Fe, Cr, Ni, Mn, Mo 等は、いずれも複数のデバイス特性劣化の原因になり得る。したがって、半導体向けの超純水用装置材料としてステンレス鋼を適用するには、全金属イオンの溶出量を極力低減しなければならない。

2. 温超純水及びオゾン添加超純水による洗浄

第2図に半導体製造プロセスの概略を示した。

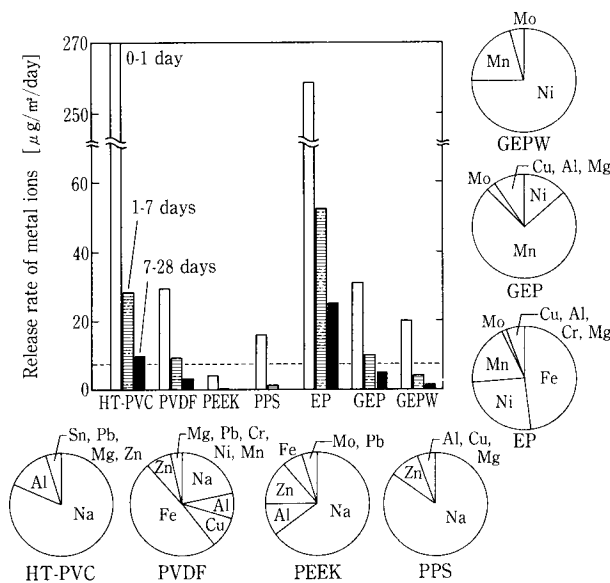
パーティクル汚染は、イオン注入、ドライエッチング、スパッタ、プラズマ CVD 等荷電粒子を用いた工程でとくに発生し易い。金属汚染は、半導体メーカーでは、シリコン単結晶引き上げ、洗浄等の加工工程でデバイスメーカーでは、レジストアッシング、ドライエッチング、熱処理工程での汚染レベルが高い。ウェット洗浄は、各工程の前処理あるいは後処理として、プロセス中で発生する種々の不純物を除去するために行われる。

第3図に、RCA 洗浄法と呼ばれる薬液洗浄をベースとした標準的なウェハ洗浄工程を示した。実際は、除去対象物や製造ラインの実状に合わせて改良が加えられている。主なウェット洗浄の機能は、硫酸-過酸化水素水による有機物除去 (SPM 洗浄)、アンモニア-過酸化水素水によるパーティクル除去 (APM 洗浄)、塩酸-過酸化水素水による金属不純物除去 (HPM 洗浄)、希フッ酸による自然酸化膜除去 (DHF 洗浄) であり、超純水による最終洗浄と乾燥が行われる。

この洗浄法は、25年来、十分に洗浄メカニズムが解明されないまま実用化されてきたもので、デバイスの高密度・

第 2 表 温超純水中での溶出テスト
Table 2 Release test in DI water at 353 K

Elements	Analysis technique
Metal ions : Fe, Cr, Ni, Mn, Mo, Cu, Al, Zn, Sn, Pb, Mg, Na	Inductively coupled plasma-mass spectrometry
Anions : F, Cl	Ion chromatography
TOC	Wet persulfate oxidation at high temperature and pressure



第 4 図 温超純水に対する金属イオンの溶出
Fig. 4 Release of metal ions in DI water at 353K.

高集積化が当時に比べ飛躍的に進んでいる現状では最適な洗浄法とは言い難い。また、洗浄メカニズムの解明に伴い、洗浄プロセスの簡略化が可能となったことわかってきた。

その一例として、オゾン添加超純水は、SPM 洗浄液中の過酸化水素水の代替として用いることができ、これにより SC-1 洗浄を省略することや、SPM 洗浄液そのものをオゾン添加超純水に代替することが提案されている^{5, 6)}。

薬液洗浄後の超純水洗浄及び乾燥工程では、シリコンウェハ表面から除去した汚染物を、残さないように洗い流し乾燥する必要がある。スピン乾燥、窒素ブローや IPA (イソプロピルアルコール) 蒸気を用いた乾燥が行われている。温超純水を用いると、シリコンウェハの温度が上がり、洗浄後の乾燥が速くなるため、洗浄で余熱し減圧乾燥を行う方法等が検討されている。

このように、新しい洗浄法により洗浄効果が向上し、洗浄プロセスが簡略化されつつあるが、その一方で温超純水やオゾン添加超純水の使用により、配管設備からの汚染が増加する傾向にある。次に、温超純水及びオゾン添加超純水に対する材料評価試験の結果を述べる。

3. 温超純水への適用性 (樹脂材との比較)

温超純水に使用可能な材料として、表面改質ステンレス

鋼材の他に、従来からの超純水加熱装置に用いられている合成石英や、近年開発が進んでいる高耐熱性の樹脂材が挙げられる。合成石英は、加工性や機械的強度が劣るため、槽や容器等に適用箇所が限られる。したがって、配管・設備等を含めて温超純水システムを構成する材料としては、ステンレス鋼材か耐熱性樹脂材であると考えられる。

そこで、既報で報告した表面改質ステンレス鋼材^{7, 8)}と 4 種類の耐熱性樹脂材について、温超純水に対する耐溶出性等の比較評価を行った。温超純水は、最高でも 353~363 K の温度で使用されると思われるので、溶出試験は 353K で行った。

3. 1 実験方法

樹脂材は、耐熱性ポリ塩化ビニル (HT-PVC: Polyvinyl Chloride), PVDF (Polyvinylidene fluoride), PEEK (Poly-ether-ether-ketone), PPS (Polyphenylene sulphide) について検討した。表面改質ステンレス鋼材は、SUS316 L を電解研磨した EP, 気相酸化した GEP, さらにウェット酸処理した GEPW である⁷⁾。

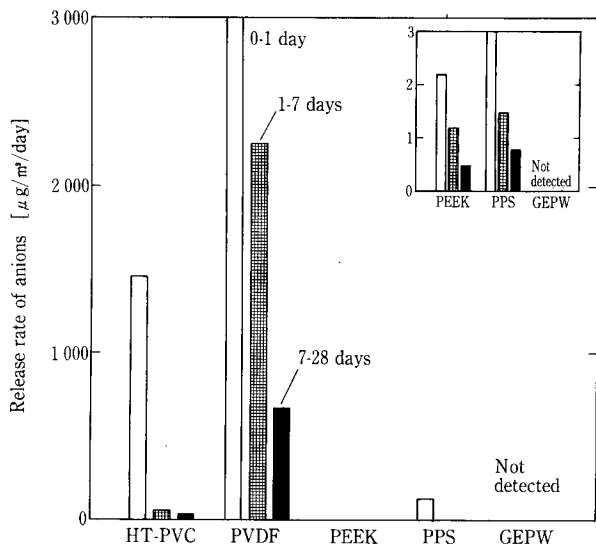
溶出試験は、半導体基盤技術研究会で標準化された「超純水封止法」に準ずる方法で、既報の装置を用いて静水条件で行った⁸⁾。テスト配管は、片端を封止するため、樹脂材では溶着が 1 箇所含まれる。ステンレス鋼材では、溶接が 1 箇所含まれ、溶接後にそれぞれの表面処理を配管内面に施した。

前洗浄として 1 時間の流水洗浄を行い、試験開始後 1 日目、7 日目、28 日目に所定期間ごとにサンプリングと超純水の更新を行った。第 2 表に示した金属イオン、陰イオン及び TOC について溶出量を測定した。

3. 2 金属イオンの溶出

第 4 図に総金属イオンの溶出速度と 1 日目の溶出金属の割合をまとめて示した。HT-PVC の 1 日目の溶出速度が大きいのが、表面の不純物が初期に溶出したと思われる。全体的には樹脂材の溶出速度がステンレス鋼材より小さい。とくに、PEEK の溶出速度が最も小さく、耐溶出性は、PEEK > PPS > PVDF > HT-PVC であった。ステンレス鋼材では、EP, GEP, GEPW の順に溶出速度が減少した。GEPW の耐溶出性は、PEEK, PPS より劣るが、これらより安価で実用的な PVDF に比べると優れていることがわかった。

溶出する金属は、樹脂材では Na が多く、その他に重合時の添加剤や触媒などの不純物が溶出していると思われる。



第5図 温超純水に対する陰イオンの溶出
Fig. 5 Release of anions in DI water at 353K.

ステンレス鋼材は母材からの溶出が考えられるが、EPではFe, Ni, Mnが、GEPではMnが、GEPWではNiが主に溶出した。GEPとGEPWでは、FeとCrは溶出せず皮膜中に含まれる微量のMnやNiがそれぞれ溶出したと考えられる。また、EPとGEPは、Cu等の電解研磨時の残留不純物も溶出した。

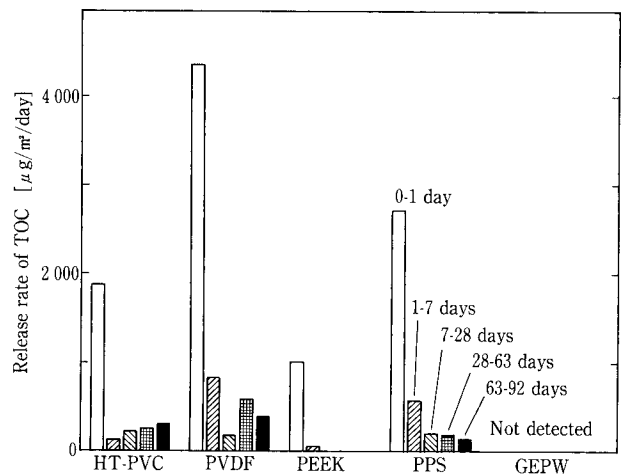
金属汚染の許容量 10^{10} atm/cm²を基に、64メガDRAM用配管材料からの金属イオンの許容溶出量を推算した値⁸⁾を、図中に点線で示した。GEPWでは、2日目以降の溶出速度は許容値以下であり、PPS, PEEKともに金属汚染の影響が無視出来るレベルであった。GEPWは、ウェット酸処理によって高性能な樹脂材並みに耐溶出性が改善され、温超純水に対して適用出来ることがわかった。

3.3 陰イオンとTOCの溶出

第5図に、陰イオンの溶出速度を樹脂材とGEPWと比較した結果を示す。PEEK, PPS, GEPWについては図中に拡大図を併せて示した。PVDFの溶出速度が最も高く、HT-PVC, PPS, PEEKの順に溶出速度が減少した。GEPWでは、陰イオン溶出はみられなかった。PVDFではフッ素イオンの溶出が多く、HT-PVCでは塩素イオンの溶出が多かった。これらの溶出は高分子のハロゲン置換基に起因する。

第6図にTOC(全有機体炭素)の溶出速度の92日目までを示した。PVDFで溶出が最も多く、次いでPPSから多く溶出した。HT-PVCでは時間とともに溶出速度が増加する傾向が見られた。PEEKは樹脂材の中では最もTOC溶出量が少なかった。一方、GEPWでは、陰イオンと同様にTOCの溶出がみられなかった。温超純水中のTOCの溶出は樹脂材では大きな問題であり、この点でステンレス鋼材であるGEPWは優れている。

金属イオン汚染がシリコンウェハ特性に与える影響に比べ、陰イオン及びTOCの影響は注目されていなかったが、



第6図 温超純水に対するTOCの溶出
Fig. 6 Release of TOC in DI water at 353K.

第3表 ステンレス鋼材と樹脂材の物性

Table 3 Physical properties of stainless steel and heat-resistant resins

Material	Thermal deformation temperature (K)		Linear expansion coefficient ($10^{-5}/K$)
	4.6kgf/cm ²	18.6kgf/cm ²	
SUS	—	—	1.6
HT-PVC	394	369-372	7
PVDF	423	371	12
PEEK	—	425	5
PPS	488	386	5

ハロゲン化物イオンはシリコンウェハ上に残存すると、後工程でAl配線の腐食等を引き起こすことも報告されている⁹⁾。また、有機物も酸化膜の絶縁耐圧不良等との因果関係が明らかにされつつある¹⁰⁾。

3.4 材料の熱膨張特性

第3表に、線膨張係数と熱変形温度を示した。

ステンレス鋼材に比べ、樹脂材は線膨張係数が大きく、PVDF>HT-PVC>PEEK, PPSの順である。熱膨張係数が大きいほど熱伸縮量大きい。例えば、管路の全長を10mとし、353Kの温超純水を流した場合、室温との温度差60Kに対して、PVDFで7.2cm、HT-PVCで4.2cm、PPS, PEEKでも3cm伸びる。

したがって、樹脂材では、管や継ぎ手に無理な熱応力が発生しないようにする必要がある。一般には、ころがし配管にすることが望ましく、固定する場合はエルボ返し工法等の配管方法にし、伸縮継ぎ手を用いて伸縮処理を行う。また、支持間隔もステンレス鋼に比べ短くなり、高温下で樹脂材を使用する場合は、ステンレス鋼材よりも配管施工が煩雑になる。

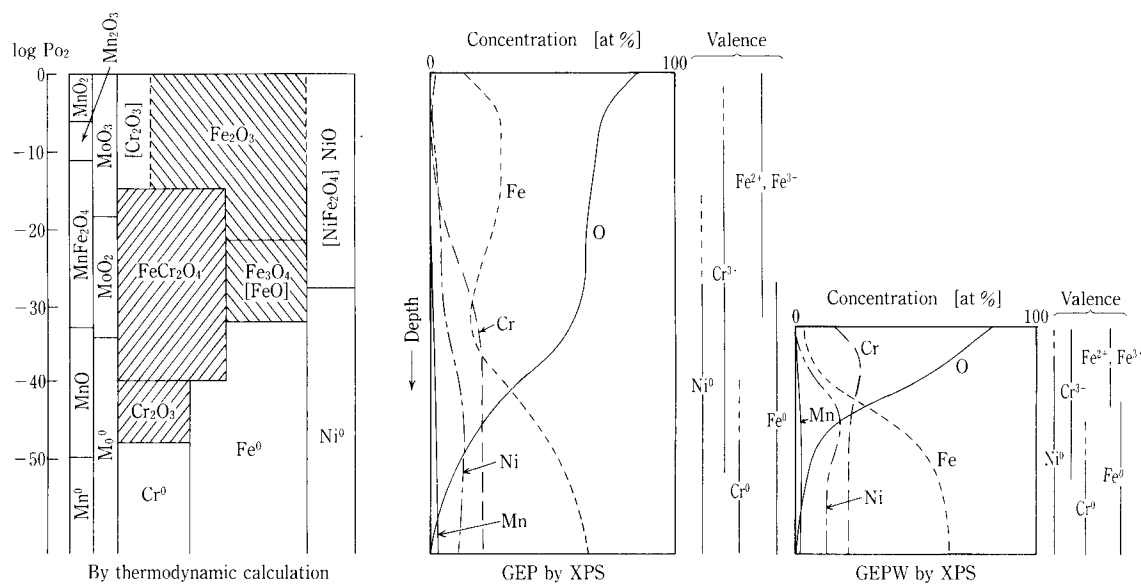
3.5 皮膜構造と金属イオンの溶出挙動

既報において、X線光電子分光法(XPS)による表面組成のキャラクタリゼーションを行い、GEPの酸化皮膜は、

第 4 表 700 KにおけるFe-Cr-Ni-Mn-Mo-O系の熱力学平衡計算
 Table 4 Thermodynamic calculation of Fe-Cr-Ni-Mn-Mo-O system at 700 K

Oxidation reaction	ΔG (kJ/mol)	P_{O_2} (atm)*
1) $Mn + 1/2O \rightarrow MnO$	-333.5	1.7×10^{-50}
2) $2/3Cr + 1/2O \rightarrow 1/3Cr_2O_3$	-317.5	4.1×10^{-46}
3) $1/4Fe + 1/2Cr + 1/2O_2 \rightarrow 1/4FeCr_2O_4$	-305.1	2.9×10^{-46}
4) $3/4Mn + 1/2O_2 \rightarrow 1/4Mn_3O_4$	-286.0	2.1×10^{-43}
5) $1/4Ni + 1/2Cr + 1/2O_2 \rightarrow 1/4NiCr_2O_4$	-282.0	8.3×10^{-43}
6) $Fe + Cr_2O_4 + 1/2O_2 \rightarrow FeCr_2O_4$	-268.0	1.0×10^{-40}
7) $2/3Mn + 1/2O_2 \rightarrow 1/3Mn_2O_3$	-259.1	2.1×10^{-39}
8) $1/4Mn + 1/2Fe + 1/2O_2 \rightarrow 1/4MnFe_2O_4$	-247.6	1.1×10^{-37}
9) $1/4Mn + 1/4Mo + 1/2O_2 \rightarrow 1/4MnMoO_4$	-234.0	1.5×10^{-36}
10) $1/2Mo + 1/2O \rightarrow 1/2MoO_2$	-229.6	5.3×10^{-35}
11) $Fe + 1/2O_2 \rightarrow FeO$	-225.5	2.3×10^{-34}
12) $3/4Fe + 1/2O_2 \rightarrow 1/4Fe_3O_4$	-220.7	1.2×10^{-33}
13) $1/3MnO + 2/3Fe + 1/2O_2 \rightarrow 1/3MnFe_2O_4$	-219.0	2.0×10^{-33}
14) $2/3Fe + 1/2O_2 \rightarrow 1/3Fe_2O_3$	-211.9	2.4×10^{-32}
15) $1/4Ni + 1/2Fe + 1/2O_2 \rightarrow 1/4NiFe_2O_4$	-207.6	1.1×10^{-31}
16) $3FeO + 1/2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$	-206.3	1.6×10^{-31}
17) $MnO + 2FeO + 1/2O_2 \rightarrow MnFe_2O_4$	-206.2	1.7×10^{-31}
18) $1/2Mn + 1/2O_2 \rightarrow 1/2MnO_2$	-196.0	5.6×10^{-30}
19) $1/2Ni + FeO + 1/2O_2 \rightarrow 1/2NiFe_2O_4$	-189.7	4.9×10^{-29}
20) $1/3Mo + 1/2O_2 \rightarrow 1/3MoO_3$	-188.8	3.6×10^{-29}
21) $3/4Ni + 1/2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3/4NiFe_2O_4$	-181.4	8.4×10^{-28}
22) $Ni + Cr_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow NiCr_2O_4$	-175.3	6.7×10^{-27}
23) $Ni + 1/2O_2 \rightarrow NiO$	-175.2	7.2×10^{-27}
24) $3MnO + 1/2O_2 \rightarrow Mn_3O_4$	-143.5	3.8×10^{-22}
25) $2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3$	-141.6	7.1×10^{-22}
26) $MoO_2 + 1/2O_2 \rightarrow MoO_3$	-107.2	9.9×10^{-17}
27) $3/2MnO + Fe_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3/2MnFe_2O_4$	-103.0	4.2×10^{-16}
28) $2FeCr_2O_4 + 1/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2Cr_2O_3$	-99.7	1.3×10^{-15}
29) $2MnFe_2O_4 + 1/2O_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 2Fe_2O_3$	-67.6	8.2×10^{-11}
30) $2Mn_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3Mn_2O_3$	-44.4	2.4×10^{-7}
31) $Mn_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2MnO_2$	-6.5	0.11
32) $NiCr_2O_4 \rightarrow NiO + Cr_2O_3$	0.18	
33) $NiFe_2O_4 \rightarrow NiO + Fe_2O_3$	19.5	

*) Oxygen partial pressure at equilibrium



第 7 図 GEP および GEPW の酸化皮膜構造
 Fig. 7 Oxide film structure of GEP and GEPW.

Fe₂O₃ から Fe²⁺~Fe³⁺ と Cr³⁺ のスピネル型複合酸化物を経て内層の Cr₂O₃ へと遷移する多重構造であること、GEPW では、Cr 濃度の高い Cr-Fe の酸化皮膜が形成されていることを示した⁷⁾。また、GEPW の耐金属イオン溶出性が長期にわたって維持され、温超純水中で酸化不動態皮膜が安定であることを報告した⁸⁾。

ここでは、GEPW から溶出する Ni, Mn, Mo も含めて酸化不動態皮膜の構造と金属イオンの溶出との関係を検討した。

第4表に、Fe-Cr-Ni-Mn-Mo-O 系の700Kにおける酸化反応について、酸素の1原子当たりの自由エネルギー変化及び平衡酸素分圧を順に並べて示した。表の上ほど反応式右辺の生成酸化物が低酸素分圧下で安定に存在する。ひとつの金属種に対して複数の酸化反応が起こる可能性のある場合は、平衡酸素分圧の低い方が優先して起こると考え、起こる可能性のある反応に下線を付している。なお、熱力学データの入手できなかった Mn と Mo についての複合酸化物は考慮出来なかった。

熱力学計算結果を基に作成した酸化皮膜構造図と、GEP 及び GEPW の XPS 分析結果を併せて第7図に示した。

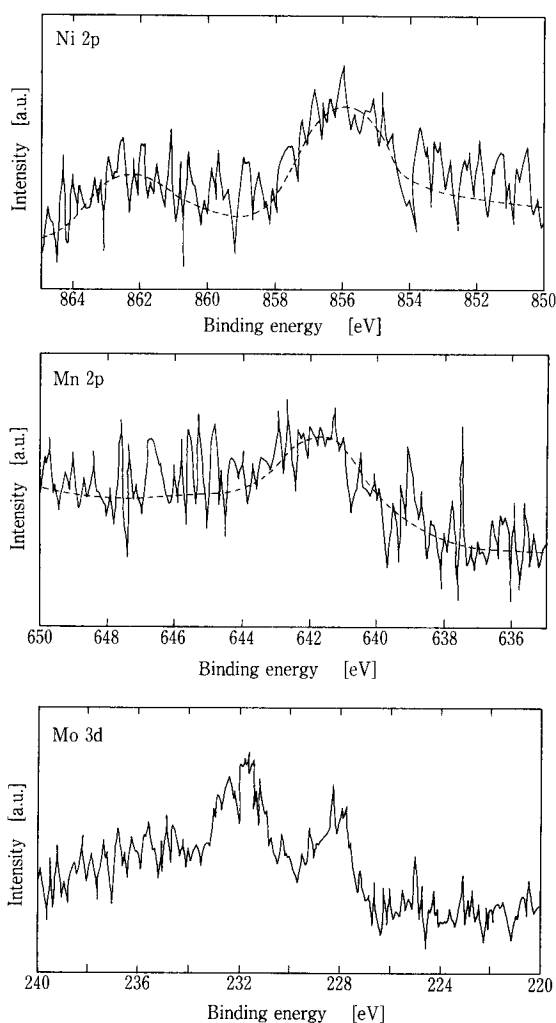
酸化皮膜構造図は、酸素分圧の変化に対して熱力学的に安定な酸化物を示した定性的な結果である。XPS 分析で得られる定量的情報と併せて、GEP の皮膜構造を推察することが出来る。すなわち、皮膜構造図に示したように熱力学的に安定な生成物でも、活量(濃度)が小さいと実際には生成し難い。例えば、高酸素分圧下で FeCr₂O₄ が分解して生成すると考えられる Cr₂O₃ はほとんど形成されないと考えられる。また、拡散速度の大きい Fe は、外方拡散した結果、内層での濃度が低下するため、内層で FeCr₂O₄ と共存する Fe 単独酸化物は少ないと考えられる。

GEPW の XPS 図と皮膜構造図より、GEPW は、ウェット酸処理によって GEP の FeCr₂O₄ 安定領域付近まで溶解除去されていることが推察される。GEP の XPS 図と比較すると、GEPW の Cr 濃度は GEP の FeCr₂O₄ 領域の Cr 濃度よりも高い。ウェット酸処理は、単に Fe 外部酸化層を溶解するだけではなく、内層に存在する Fe をも選択的に溶解除去することも示唆される。

溶出試験の結果、EP に比べ、GEP と GEPW では Fe と Cr の溶出が見られなかった。酸化処理により生成した Fe₂O₃ あるいは FeCr₂O₄ が温超純水に対して安定であると考えられる。超純水は、ほぼ中性で腐食性イオンや酸化力の強いラジカルを含まないため、酸化状態の Fe あるいは Cr が耐溶出性を有すると思われる。

GEP と GEPW を比較すると、GEPW の溶出量が少ないのは、とくに Mn の溶出が減少したことによると考えられる。Mn については熱力学データが十分でないが、MnCr₂O₄ スピネル型複合酸化物の形成や Cr の存在によって酸化皮膜の電位がコントロールされ、Mn の溶出が抑制されるのではないかとと思われる。

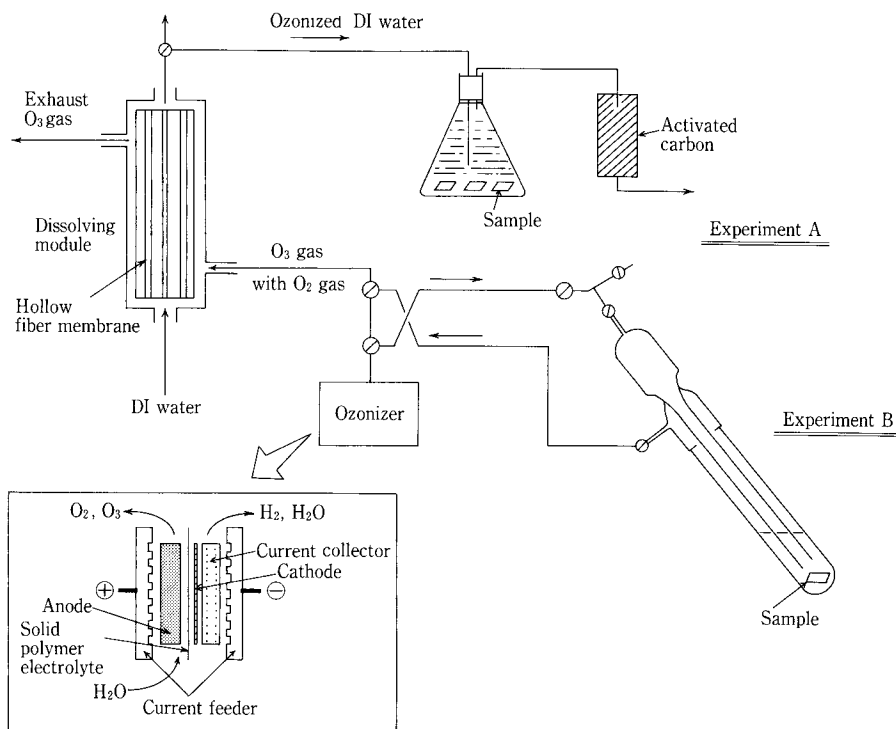
GEPW の最表層について、Ni, Mn, Mo の微量元素の



第8図 GEPW 最表層の Ni, Mn および Mo の XPS スペクトル
Fig. 8 XPS spectra of Ni, Mn and Mo on outermost surface of GEPW.

化学結合状態を調べるため XPS 積算測定を行った。第8図に、それぞれの XPS スペクトルを示した。ピークの S/N 比が小さいため結合状態の同定が難しいが、Ni のピークは 856eV に見られ、Ni(OH)₂ と考えられる。Mn のピークは 642eV に見られ、MnO(Mn²⁺) か MnOOH(Mn³⁺) の水和物に近いエネルギー値であった。Mn は酸素分圧の高い表層では MnO₂(Mn⁴⁺) が安定であるが、2 価の Mn の存在は MnCr₂O₄ の生成を示唆すると思われる。Mo は、228eV と 232eV に二つのピークが見られた。これらのピークは、ピーク強度比から別々の原子価状態に対応すると考えられ、232eV が MoO₃ に、228eV は低原子価の酸化物(MnO, MoO₂ 等)に帰属される。

Ni(OH)₂ は溶解し易く、GEPW からの Ni の溶出が多い原因と考えられる。また、Ni の光電子の脱出深さは、0.6~0.8 nm であり、表面から 2~3 原子層内の Ni は溶出すると思われる。したがって、GEPW では、Ni が酸化皮膜の極表層に僅かでも存在すると溶出し、その溶出が GEPW の耐溶出性能を支配していることがわかった。



第9図 オゾン添加超純水を用いた実験装置
Fig. 9 Apparatus for experiments with ozonized DI water.

より高純度の水質が要求される場合は、Ni を含まないフェライト系ステンレス鋼あるいはオステナイト系ステンレス鋼で Ni や Mn 量の少ない鋼種を選択し、本表面処理法を適用することによって金属イオン溶出をさらに低減することが可能である。

4. オゾン添加超純水への適用性

オゾン添加超純水に対する材料の耐オゾン性は、これまでに 2 ppm の濃度で調べられており、EP, GEP が樹脂材より劣化が少ないこと、TOC の溶出が少ないことが報告されている¹⁰⁾。

ここでは、加速試験的に高濃度下での耐オゾン性の評価並びにステンレス鋼の表面改質の影響を調べた。

4.1 実験方法

実験は、材料表面の変化から耐オゾン性を簡易評価する実験 (A) と、ステンレス鋼材について金属イオン溶出量を調べる実験 (B) を行った。

オゾンは、酸素への分解速度が比較的小さく、室温の大気中では半減期 (濃度が半分に減少するまでの時間) は 12 時間以上である。しかし、水中では水酸化物イオンとの反応が開始反応となってラジカル連鎖反応により自己分解が促進されると考えられており、中性水中でのオゾンの半減期は十数分である。したがって、試験期間中のオゾン濃度を一定に保つため、オゾンを連続供給する必要がある。

第9図に、実験装置図を示した。

オゾン発生装置は、固体高分子電解質膜を利用した水電解方式の装置 (ベルメック電極製) を用いた。これにより、高純度・高濃度のオゾンガスが得られ、また、発生し

たオゾンガスをガス透過膜によって超純水に溶解させる方式のため高純度のオゾン添加超純水が得られる。

実験 A

HT-PVC, PVDF, PEEK, PPS と EP, GEP, GEPW の板状試験片を用いた。室温でオゾン添加超純水を 3 日間または 2 週間通水し、走査型電子顕微鏡 (SEM) あるいは原子間力顕微鏡 (AFM) により表面形態の変化を調べた。テストピースは、パイレックスガラス製容器の底に静置し、その上面を観察した。オゾン濃度は 5 ~ 10 ppm である。

実験 B

EP, GEP, GEPW のステンレス鋼材について行った。オゾン発生器から得られるオゾンガスを、石英ガラス製容器内に封入した超純水に添加し、24 時間の浸漬試験を行った。試験片は、直接オゾンガスが接触しないように、石英ガラス製容器の底に設置した。クリーンルーム内でオゾンガスを自己分解・蒸発させた後、ICP-MS で金属イオン濃度を分析した。試験中のオゾン濃度は、不純物として微量の酸素を含むオゾンガス 1 atm に対し、室温で飽和に達していると仮定すると約 100 ppm と考えられる。

4.2 樹脂材とステンレス鋼材の表面変化

室温で濃度 5 ~ 10 ppm のオゾン添加超純水を通水し、3 日後の樹脂材の変化を SEM 観察により調べた結果を第 10 図に示した。EP については、2 週間後の変化を第 11 図に示した。また、GEP と GEPW については、SEM では変化が明らかでなかったため、AFM により 500 nm 領域のマイクロ観察を行った結果を第 12 図に示した。

	Original	3 days
HT - PVC $\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$		
PVDF $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$		
PPS $\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \right)_n$		
PEEK $\left(\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O}) \right)_n$		

第 10 図 オゾン添加超純水中での樹脂表面の形態変化
 Fig. 10 Change of surface morphology of resins in ozonized DI water.

樹脂材では、PVDFを除いて3日目で表面状態が著しく変化し、高分子の構造によって変化の様子が異なった。HT-PVCではピンホールが発生し、これは高分子中の塩素イオンの影響と思われる。PPSではひび割れが生じ、PEEKでも若干表面が乱れた。オゾンは炭素二重結合を選択的に切断するが、ベンゼン環は共鳴効果により直鎖の二重結合よりも安定である。このため、ベンゼン環を有するPEEKでは表面の変化が少なかったと考えられる。PPSは、ベンゼン環を有するが骨格にイオウが存在するため亀裂が生じたと思われる。樹脂材の中では、フッ素樹脂であるPVDFが最も耐オゾン性を示し、これはフッ素の存在により酸化に対して極めて安定化されたためである。

一方、ステンレス鋼材は樹脂材よりも変化が少なく、高い耐オゾン性を示した。しかし、EPでは2週間後に析出物が観察された。また、第12図より、GEPでは酸化物粒子の凹凸がほとんど変化しなかったのに対し、GEPWでは凹凸が増加する傾向が見られた。

これより、ステンレス鋼材では、樹脂材のようにオゾンによって構造自体が破壊されることはないが表面形態の変

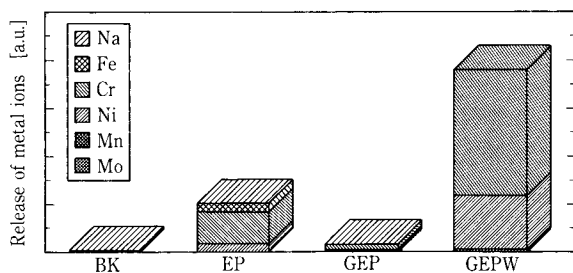
	Original	2 weeks
EP		

第 11 図 オゾン添加超純水中でのEP表面の形態変化
 Fig. 11 Change of surface morphology of EP in ozonized DI water.

	Original	2 weeks
GEP		
GEPW		

500mm×500mm

第 12 図 オゾン添加超純水中での表面形態の変化 (GEP, GEPW)
 Fig. 12 Change of surface morphology in DI water (GEP and GEPW).



第13図 オゾン添加超純水に対する金属イオンの溶出
Fig. 13 Release of metal ions in ozonized DI water at r.t..

化から、その皮膜構造によってオゾンに対する安定性が異なることがわかった。

4. 3 ステンレス鋼材からの金属イオンの溶出

第13図に、EP、GEP及びGEPWの室温における24時間の溶出量を示した。溶出量は、GEPW>EP>GEPの順であり、表面変化と同じ傾向であった。溶出する金属イオンはCrが多く、温超純水における結果と異なった。

第14図にはFe、Cr及びステンレス鋼(18Cr-8Ni)の1N硫酸溶液中におけるアノード分極曲線を示した¹²⁾。不動態域から過不動態域に入ると電流値が増加し始める貫通電位は、CrがFeよりも低い。ステンレス鋼では、貫通電位はCrとほぼ同じであり、ステンレス鋼中のCrは、電位の高い酸化性雰囲気中で溶出しやすいことを示す。

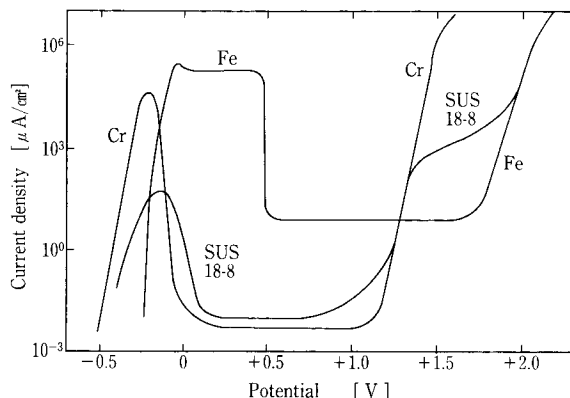
また、オゾン添加超純水の酸化還元電位は文献値で2.07V、実測値でも約1.2Vと高い。オゾン添加超純水中ではオゾンの強い酸化力によって、ステンレス鋼は過不動態状態になることが考えられる。溶出試験の結果、Crの溶出が多かったことから、Crは過不動態化、すなわち3価より高原子価(6価)の可溶性酸化物を生じるアノード反応が進行し溶出したと思われる。一方、Feは酸化性雰囲気でも不動態を維持し易く安定であると考えられる。

したがって、オゾン添加超純水に対しては、Fe酸化皮膜から成るGEPの方が、Cr濃度の高い酸化皮膜を有するGEPWよりも耐溶出性が高く有効であることがわかった。

む す び

ウェハ洗浄法として注目されている温超純水とオゾン添加超純水に対する表面改質ステンレス鋼材の適用性を検討した。

温超純水に対して、耐熱性樹脂材と比較すると、GEPWの金属イオン溶出はHT-PVC、PVDFとPPS、PEEKの中間に位置し、PPSやPEEKと同様にウェハ上の許容汚染量以下であった。また、GEPWからはTOCや陰イオンの溶出がなく、配管施工の観点からもGEPWが温超純水に対して優れていることが明らかになった。



第14図 1N H₂SO₄ 中のアノード分極曲線¹²⁾
Fig. 14 Anodic polarization curves in 1N H₂SO₄¹²⁾.

オゾン添加超純水に対しては、GEPが耐オゾン性が高いことがわかった。オゾン添加超純水は、その有機物洗浄効果が確認され、ウェハ洗浄への適用が実用化されつつある。現在、オゾン添加超純水配管にはフッ素樹脂材が用いられているが、パーティクルやTOCの溶出の問題がある。GEPステンレス鋼の配管・容器等はフッ素樹脂材の代替として、今後期待される。

[参考文献]

- 辻幹生, セミコン関西・神戸ULSI技術セミナー94講演予稿集, 3-8 (1994).
- 岸野正剛編, シリコン結晶・ウェハ技術の課題, リアライズ社 (1994).
- 杉浦順ほか, ウルトラクリーンテクノロジー, 5 (5/6), 22-27 (1993).
- 滝山真功ほか, ウルトラクリーンテクノロジー, 5 (5/6), 7-21 (1993).
- 去来川辰彦ほか, 第15回LSIUCTシンポジウム予稿集, 199-215 (1992).
- 安井信一ほか, 第20回超LSIUCTシンポジウム予稿集, 341-352 (1993).
- 三宅明子ほか, 神鋼パンテック技報, 37(1), 47-53 (1993).
- 三宅明子ほか, 神鋼パンテック技報, 38(2), 15-18 (1994).
- Y. Shiramizu, Semiconductor process college II, 47 (1993).
- A. Shimazaki, Proc. ISSMT, 157 (1992).
- 去来川辰彦ほか, Extended Abstracts of SSDM, 193-195 (1992).
- 伊藤伍郎, 腐食科学と防食技術, コロナ社, 141 (1969).