半導体製造用高機能配管 「NK クリーン・CR ドライパイプ」の開発

遠山 晃^{*1} 宮内昌明^{*2} 山田武海^{*3}
大橋雅夫^{*4} 石澤克修^{**}

1. はじめに

半導体産業の技術進歩は著しく特に DRAM は集積度が 16 M(メガ)ビットの量産期を迎えようとしている。このような超 LSI 製造を安定して行っていくには半導体製造装置の超クリーン化が必要であり、反応ガス・薬品等の配管材料にも超クリーン材料が要求される。当社では先に半導体製造用超高純度ガス供給配管として配管内壁からのパーティクル発生を極端に低減した「NK クリーン・Z パイプ」を開発し既に供給中である⁽¹⁾。しかし次世代半導体(256 M²)ではパーティクルフリーに加え、配管内壁からの水分の脱離防止が重要な課題になっている。今回、このニーズに答えるべく水分脱離のない内表面 Cr 酸化膜被覆ステンレス鋼管(NK クリーン・CR ドライパイプ)を開発した。

2. 開発の経過

半導体業界からのニーズは、プロセスガス中に水分が混入すると半導体製品の歩留低下をもたらすため、ガス中の水分濃度は厳しく管理するが加えて配管内壁からの水分混入を防止しないと効果はないというものである。配管系は常時クロードシステムではなく、不定期な大気開放があり管内壁に大気中の水分が吸着する。すなわち、この大気

に触れる時の水分吸着への抵抗性付与がポイントである。

著者等は先に極高真空用鋼材の開発を行い⁽²⁾、真空技術の習得に努めた経験があった。真空技術の分野ではステンレス鋼製の真空容器を繰返しベーキングすることにより「枯れた状態」を作れば大気開放時の水分の再吸着が低減できるといわれており、「枯れた状態」とはステンレス鋼表面が Cr 酸化被覆で覆われた状態だと考えられている⁽³⁾。さらに、ステンレス鋼の酸化において酸素ポテンシャルが低い雰囲気ほど Cr が選択酸化され、Cr 酸化被膜を生成しやすいことが知られている⁽⁴⁾。これらの知見を半導体用クリーンパイプに適用すれば水分吸着への抵抗性が付与できると考え検討を加えた。

3. 基礎実験結果

(1) Cr 酸化膜被覆条件の検討

本実験で用いた鋼種は SUS316L 鋼と超清浄ステンレス鋼-NK クリーン・Z 鋼の 2 種である。供試材の化学成分を表 1 に示す。低酸素ポテンシャル雰囲気を作成するために酸素濃度を 1, 8, 10 ppm に調整したアルゴンと酸素の混合ガスを用い、Cr 酸化膜生成条件を調べた。供試材表面は半導体用クリーンパイプを念頭においているためすべて電解研磨仕上げとした。酸化処理温度・酸化処理時間・混合ガス流量の適正値を求めるために、酸化処理後、SEM によって表面形状を、XPS によって被膜の深さ方向

表 1 供試鋼の化学成分。

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	O*	H*
SUS316L 鋼	0.020	0.56	1.31	0.025	0.003	12.26	17.36	2.16	0.0236	36	9
NK クリーン・Z	0.006	0.06	0.21	0.002	0.001	14.65	16.80	2.35	0.0055	8	1

単位: wt%(*: ppm)

* NKK

鉄鋼研究所京浜研究所鋼管チーム: 1) 主任研究員
2) 研究員

3) 技術総括部企画室主任部員 4) 鋼管技術開発部
主任部員

** 三愛石油株式会社 CT 事業部 CT 研究開発室室長代
理

NK Clean・CR Dry Pipe Developed for Semiconductor Manufacturing; Akira Tohyama*, Masaaki Miyauchi*, Takemi Yamada*, Masao Ohashi*, Katsumi Ishizawa** (*NKK Corporation. **San-ai Oil)

1992年1月31日受理

の組成および構造変化を調べた。SEM による観察により 500°C以上の温度、もしくは雰囲気酸素濃度が 8 ppm 以上では粗い酸化物粒子が生成してしまうことが分かった。しかし、400°C、1 ppm 酸素濃度の条件ではサンプル表面は電解研磨表面と同等の平滑な様相を示した。図 1 に SEM 観察結果を示す。また、XPS により 400°C、1 ppm 酸素濃度で処理した表面を構造解析した結果を図 2 に示す。横軸はスパッタリング時間、縦軸は金属元素である Cr, Fe, Ni の 3 元素の構成比とした。これから、生成した被膜は薄く(〜5 nm)バルク組成に対して Cr が濃化した Cr リッチな表面層であることが分かる。

(a) 1.1 ppm O₂-Ar, 400°C処理. (b) 9.5 ppm O₂-Ar, 500°C処理.

図1 酸化処理表面 SEM 観察例.

(2) Cr 酸化膜被覆ステンレス鋼の水分脱離特性

Cr 酸化膜被覆ステンレス鋼の水分に対する吸着脱離特性が目的に真に適しているかどうかの確認テストを行った. 表1に示す化学成分の SUS316L鋼および NK クリーン・Z 鋼の 100 mm×100 mm×1 mm の板状サンプルに

図2 SUS316L(1 ppm-400°C)被覆材の XPS 解析結果.

前述のように求めた酸化処理条件下において Cr(リッチな)酸化膜を生成させた後, TDS(昇温脱離分析, 装置構成を図3に示す)による水分放出量を求めた. 比較材として同一形状, 素材の表面電解研磨サンプルを用いた. 測定結果を図4, 表2に示す, 室温から1000°Cまでの水分脱離量(大気中での吸着量+表面被膜中の水分量)は明らかに Cr 酸化膜被覆材が少なく全脱離量に換算すると電解研磨材の1/10に激減した. SUS316L鋼の被覆処理サンプルの表面オージェ分析結果を図5に示す. これから表面は薄い Cr 酸化被膜であることが分かる. 電解研磨ままの表面も Cr の濃化した表面であるがウェット処理のため多数の水和物を含んだ表面となり水分放出が多いと考えられる. 一方, 同一処理材間の比較では NK クリーン・Z 鋼の方が SUS316L鋼よりも低い値を示した. これは非金属介在物に起因する表面欠陥量の差によるものである.

図3 TDS 測定装置構成.

図4 各サンプルの TDS 曲線(H₂O).

表 2 TDS(室温-1000℃)中の水分の脱離量.

		SUS316L 電解研磨材	NK クリーン・Z 電解研磨材	SUS316L Cr 酸化処理材	NK クリーン・Z Cr 酸化処理材
H ₂ O	積分値(10 ⁻⁷ A・s)	32.510	10.650	4.443	3.417
	脱離量(10 ¹² molec/cm ²)	12.600	4.128	1.722	1.324
	比(SUS316L-EP=1)	1.0	0.33	0.13	0.10

図 5 生成被膜の AES 解析結果(SUS316L 鋼).

4. NK クリーン・CR ドライパイプの開発

板状サンプルにより特性確認はできたが実際の半導体用クリーンパイプに適用するには以下の問題があった。

① クリーンパイプの汎用サイズは内径が 4.35 mm, 7.53 mm で長さは 4 m の定尺である。この細径長尺管の内表面に被覆処理を行うこと。

② 水分放出の低減ニーズの前に管からのパーティクル発生がないことが大前提であること。

板状サンプルと異なり商品化への課題は多かった。①の細径長尺管であることは、逆に処理コストの低減に寄与した。すなわち、低酸素ポテンシャル雰囲気を実現する方法は多々あるが、極微量酸素含有不活性ガスを適正流量用いる方法によったため、細径である方が使用ガス量が少なくよい。②のパーティクルの問題は先の「NK クリーン・Z パイプ」の開発⁽¹⁾にても検討したが、非金属介在物量の低減、電解研磨表面への Cr 酸化処理、さらに生成する Cr 被膜は前述のように数 nm の薄い緻密な被膜にすること等で対処した。Cr 酸化膜は極めて薄いのでパイプの内表面は見かけ上電解研磨表面と変わらない。このような薄い膜の方が剥離しにくく、発生パーティクル数が少なくなる。図 6 に Cr 酸化膜被覆パイプ内表面の SEM 観察結果を示す。電解研磨表面と同一な様相を示している。

図 6 NK クリーン・CR ドライパイプ内表面状況.

5. お わ り に

開発した Cr 酸化膜被覆ステンレス鋼管の用途は主として半導体製造用ガス配管であり、平成 3 年末に「NK クリーン・CR ドライパイプ」として商品化した。半導体産業は現在設備投資の調整期に入っており、256 M 対応工場の建設は数年先と予測されるが、すでに半導体各社の研究所では 256 M~1 G(ギガ)レベルの研究を進めており、新機能材料へのニーズが高い。半導体製造用超高純度原料ガスをユースポイントまでそのままの純度を保ち供給できるクリーン配管のさらなる改良・高機能化を図って材料へのニーズに応えていきたい。最後に、本報告における「NK クリーン・CR ドライパイプ」の開発については、三菱石油(株)研究所および CT 事業部の方々に多大な御協力を得た。ここに厚く謝意を表します。

6. 特 許

2 件出願中

文 献

- (1) 遠山 晃, 山田武海, 坂田直起, 村瀬彦彦, 滝沢広保: 日本金属学会会報, **28**(1989), 304.
- (2) 遠山 晃, 山田武海, 大橋雅夫, 大尾和彦: 日本金属学会会報, **29**(1990), 253.
- (3) K. Odaka, Y. Ishikawa and M. Furuse: J. Vac. Sci. Technol., **A5**(5) (1987), 2902.
- (4) K. Ishiguro and T. Homma: High Temperature Corrosion, NACE-6, 28