

# 超純水製造装置

## Ultrapure Water Producing System

半導体素子の高集積化の進行は著しく速く、製造工程で使用される超純水の水質に対する要求も厳しくなっている。特に、メガビットメモリ素子製造に使用する超純水では、TOC(全有機炭素)、DO(溶存酸素)、微粒子をさらに除去しなければならない。そこで、有機物の除去のために2段逆浸透膜処理装置および紫外線酸化装置を、DO除去のために窒素ばっ気式DO除去装置を開発した。これらの装置を組み入れた超純水製造装置は、サブミクロンプロセスの厳しい要求水質に対応することができる。

滝野和彦\* Kazuhiko Takino  
篠田 猛\* Takeshi Shinoda  
八木康之\* Yasuyuki Yagi  
橋本信子\* Nobuko Hashimoto

### 1 はじめに

半導体素子の集積度はますます高くなり、4 MビットDRAM(Dynamic RAM)から回路パターンの線幅はサブミクロンの領域になっている。このような微細化に伴い、半導体の製造に使われるガス、薬品、超純水もますます高純度なものが求められ、特に、超純水の水質項目はきわめて厳しい状況にある。

一方、超純水の製造技術面では、超純水の高純度化を達成すべく新しい技術や高性能な装置が開発されてきている。特に、近年注目されるようになったTOC(全有機炭素)やDO(溶存酸素)の低減要求に対しても、それらの除去に使われる機器の高性能化や処理技術の開発によって対応が可能となってきた。

本稿では最近の超純水製造装置の特徴、および装置の開発状況について述べる。

### 2 超純水製造技術

#### 2.1 超純水要求水質

超純水の要求水質は、半導体の集積度に応じて厳しくなっている。超純水の要求水質の推移を表1に示す<sup>1),2)</sup>。この中でサブミクロン領域になって、特に要求が厳しくなった項目にTOCとDOがある。TOCはウェーハ表面に吸着され、高温処理時やエピタキシャル膜成長時に結晶欠陥の原因になるとされ、また、DOは洗浄工程での自然酸化膜形成を速め、膜質性能に悪影響を与えることがわかってきた<sup>3),4)</sup>。しかも集積度が高まるほど、その影響の度合いが強まる傾向にある。したがって、今後の16 MビットDRAM以上の生産には、重金属イオンの個別濃度、微粒子の管理はもとより、TOCやDOの低減も

可能な超純水製造装置とすることが、技術開発上の焦点と考えられる。

#### 2.2 最近の超純水製造装置の特徴と性能

超純水製造装置は処理プロセス上、一次純水製造システムと超純水製造システムで構成している。最近の超純水製造装置は超純水の要求水質とも呼応し、新しい技術や装置が一次純水製造システム、超純水製造システム共に採用されてきている。超純水製造装置のシステムの一例と処理性能を図1に、外観を図2に示す。本装置の主な特徴は次のとおりである。

- (1) 2段逆浸透膜処理装置による脱塩とTOCの同時除去により、一次純水の高純度化を図っている。
- (2) 超純水製造システムに高効率紫外線酸化装置を設置し、TOCの低レベル化を行っている。
- (3) DO 5 ppb以下を達成するために、窒素ばっ気式DO除去装置を新たに開発し、組み込んでいる。
- (4) 限外濾過膜に低発塵(じん)形中空糸ダブルスキン膜を用いた外圧式限外濾過膜モジュールを使用し、微粒子の安定除去を可能にした。
- (5) 不純物(TOC、微粒子など)の溶出が少ない配管材料として、PVDF(ポリフッ化ビニリデン樹脂)材を使用した。
- (6) 自動熱水殺菌システムを採用した。

##### 2.2.1 2段逆浸透膜処理装置

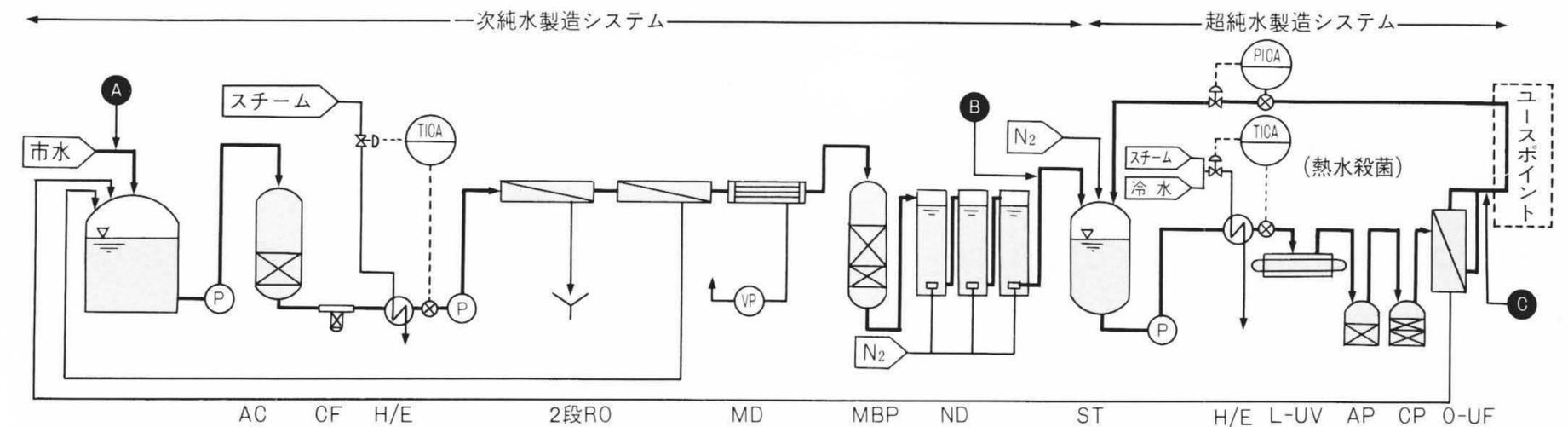
最近の逆浸透膜は、塩とともにTOCの排除率が高く、低圧力運転が可能な低圧逆浸透膜が開発されている<sup>3)</sup>。従来、一次純水製造システムでは2床3塔方式あるいは4床5塔方式などのイオン交換樹脂塔による塩除去方式が多く採用されていた。しかし本方式では、TOCの除去については効果が期待さ

\* 日立プラント建設株式会社

表1 要求水質の推移 半導体素子の高密度化に伴って、要求される超純水水質が厳しくなる。

項目	推				測定法
	256 k	1 M	4 M	16 M	
集積度 (ビット)	256 k	1 M	4 M	16 M	—
設計ルール (μm)	1.5~2.0	1.0~1.2	0.8	0.5	
比抵抗 (MΩ・cm) 25℃	17.5~18	18<	18.0<	18.1<	比抵抗計
微粒子	径 (μm)	0.1	0.1	0.1	走査電子顕微鏡法
	数 (個/ml)	30~50	10>	5>	
生菌 (個/ml)	0.05>	0.01>	0.01>	0.005>	M-TGE培養法
TOC (ppb)	50>	30>	10>	5>	湿式酸化式TOC計
DO (ppb)	100>	50~100	50>	10>	ガルバニ式DO計, ウィンクラー法
シリカ (ppb)	10>	5>	3>	1>	イオンクロマトグラフ, 吸光度法

注：略語説明 TOC(全有機炭素), DO(溶存酸素), M-TGE(一般細菌用培地)



項目	測定点			目標値
	A	B	C	
比抵抗(MΩ・cm)	0.003~0.005	17.5~18.0	18.1~18.2	18.1以上
微粒子	径(μm)	0.1	0.1	0.05
	数(個/ml)	10 <sup>5</sup> ~10 <sup>6</sup>	50以下	0~2
生菌(個/ml)	100以下	—	0.002以下	0.005以下
TOC(ppb)	850~1,050	11~16	1.0以下	5以下
DO(ppb)	8,000~8,500	5以下	5以下	10以下

注：略語説明 AC (活性炭塔)  
 CF (カートリッジフィルタ)  
 H/E (熱交換器)  
 2段RO (2段逆浸透膜処理装置)  
 MD (膜脱気器)  
 MBP (混床式イオン交換ポリシャ)  
 ND (窒素ばっ気式溶存酸素除去装置)  
 ST (超純水貯槽)  
 L-UV (紫外線酸化装置)  
 AP (アニオン樹脂ポリシャ)  
 CP (イオン交換樹脂ポリシャ)  
 O-UF (外圧式限外濾過装置)

図1 最近の超純水製造装置のシステム例 一次純水製造システムに2段RO装置, 窒素ばっ気式溶存酸素除去装置を, 超純水製造システムに紫外線酸化装置や外圧式限外濾過装置を組み込んでいる。

れず、むしろ流入水中のTOCによるイオン交換樹脂の有機汚染、およびこれに伴う性能低下や、イオン交換樹脂自体からのTOC成分の溶出が問題となっていた。これに対し、低圧逆浸透膜の進歩により、このイオン交換樹脂塔を低圧逆浸透膜装置に置き換えて処理する方法、特に2段逆浸透膜処理方法が注目されるようになった。

2段逆浸透膜処理では、1段目、2段目とも塩除去率の高いものを選定するのが全体の塩除去率向上に有利であるが、特に2段目の逆浸透膜は、低濃度領域でのイオン排除率の高い膜を選定したほうがさらに有利である。そのため、最適な膜の選定および組み合わせが重要となる。2段逆浸透膜処理装置で市水を処理したときの結果を図3に示す。原水の電導度250~323 μS/cmが1~2 μS/cmに、TOC850~1,050 μg/lが11~16 μg/lまで除去できる。また低濃度領域では、流入水のpH値による重炭酸イオンの挙動や逆浸透膜自体の荷電特性によって除去率に変化をもたらす。原水pH値を厳密にコント

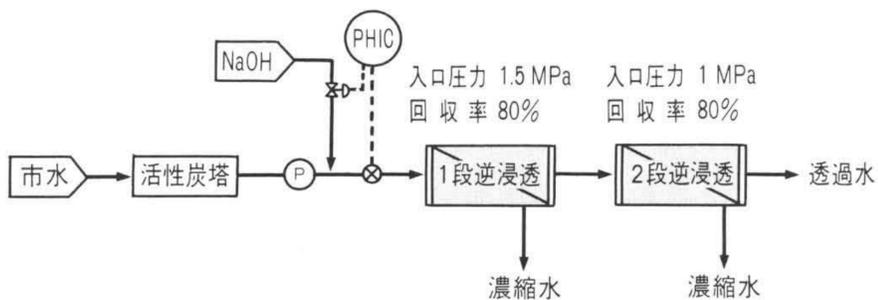
ロールすることにより、2段逆浸透膜処理法で比抵抗値5 MΩ・cm以上を得ることも可能である。

### 2.2.2 紫外線酸化装置

2段逆浸透膜処理装置によってTOCを低レベルまで除去するが、低分子の有機物を除去できるまでには至らない。したがって、現在の要求水質であるTOC 5 ppb以下を達成するためには、新たなTOCの除去装置が必要となる。そこで、紫外線によるTOCの酸化分解装置を開発した。従来、紫外線は主波長254 nmの殺菌線を利用し殺菌装置として使用していた。これに対し、近年、より高エネルギーの波長185 nmを効率よく照射できる低圧水銀ランプが開発され、有機物の酸化分解が可能となった。紫外線によるTOCの酸化分解は、波長185 nmの紫外線照射で水から・OHラジカルが生成され、この活性の強い・OHラジカルによって有機物が有機酸あるいはCO<sub>2</sub>に分解されることによる。紫外線酸化装置により、2段逆浸透膜処理後のTOCを現状のTOC分析計の検出限界である1 ppb以下



図2 超純水製造装置 TOC, DO, 微粒子除去に新しい技術や装置を使用し, 超純水を高度に処理している。

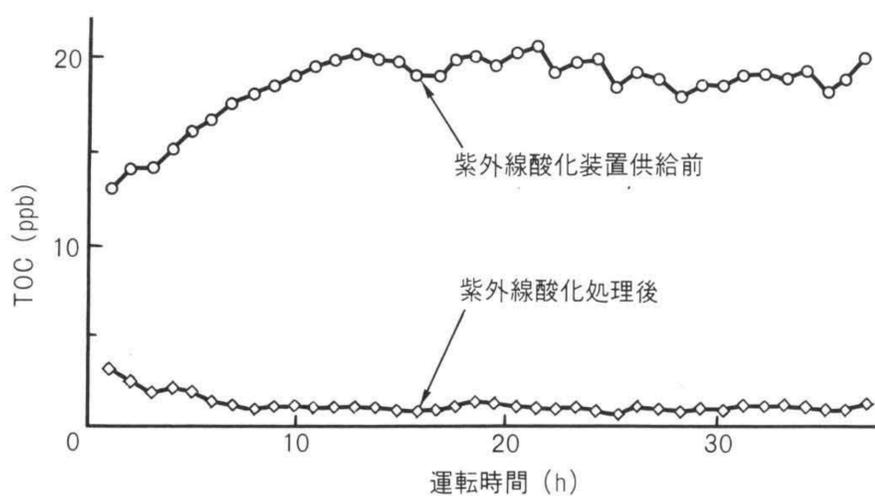


	市水	1段逆浸透透過水	2段逆浸透透過水
電導度(μS/cm)	250~323	14~17	1~2
TOC(ppb)	850~1,050	15~20	11~16
微粒子(個/ml-0.1μm)	10 <sup>5</sup> 以上	100~150	20~50

TOC計: TOC-1000, 微粒子計: PLCA-310

注: 略語説明 PLCA-310 (株式会社堀場製作所の測定計器の形式名称)

図3 2段逆浸透処理装置の処理性能 低圧逆浸透膜を2段直列に組み合わせると, 電導度とともにTOCも低レベルに除去できる。



TOC計: Anatel A-100

図4 紫外線酸化によるTOC除去性能 2段逆浸透処理後, 紫外線酸化処理によってTOCを20 ppbから1 ppbまで除去することができる。

にすることができる。紫外線酸化装置のTOC除去性能を図4に示す。

このように, TOCの低減は, 2段逆浸透膜処理装置によっ

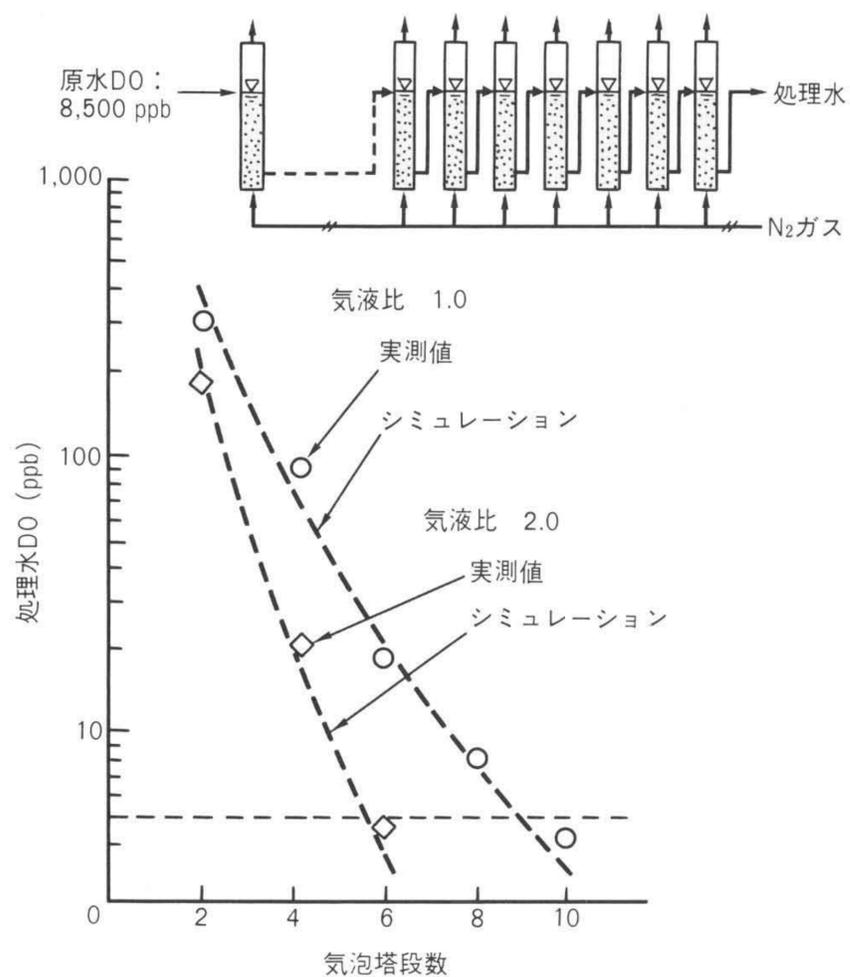


図5 窒素ばっ気式除去装置の基本特性 気液比(N<sub>2</sub>ガス供給量/処理水量)と気泡塔段数の適切な組み合わせで, 処理水DOを5 ppb以下にできる。

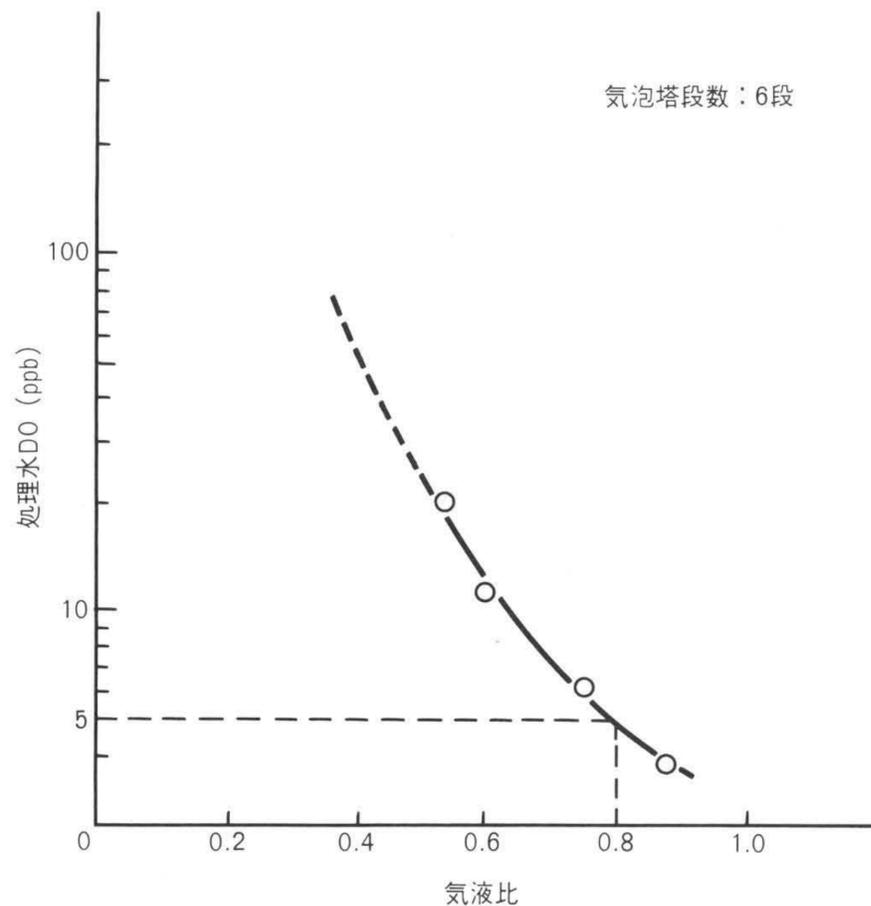


図6 窒素ばっ気式除去装置の除去性能 気泡塔段数6段, 気液比0.8で処理水DO 5 ppbを得る。

て原水中のTOCを低レベルまで処理し, 仕上げとして紫外線酸化装置を組み合わせるプロセスで達成できる。

### 2.2.3 DO除去装置

従来, 超純水中のDOは, イオン交換樹脂の酸化劣化の抑制

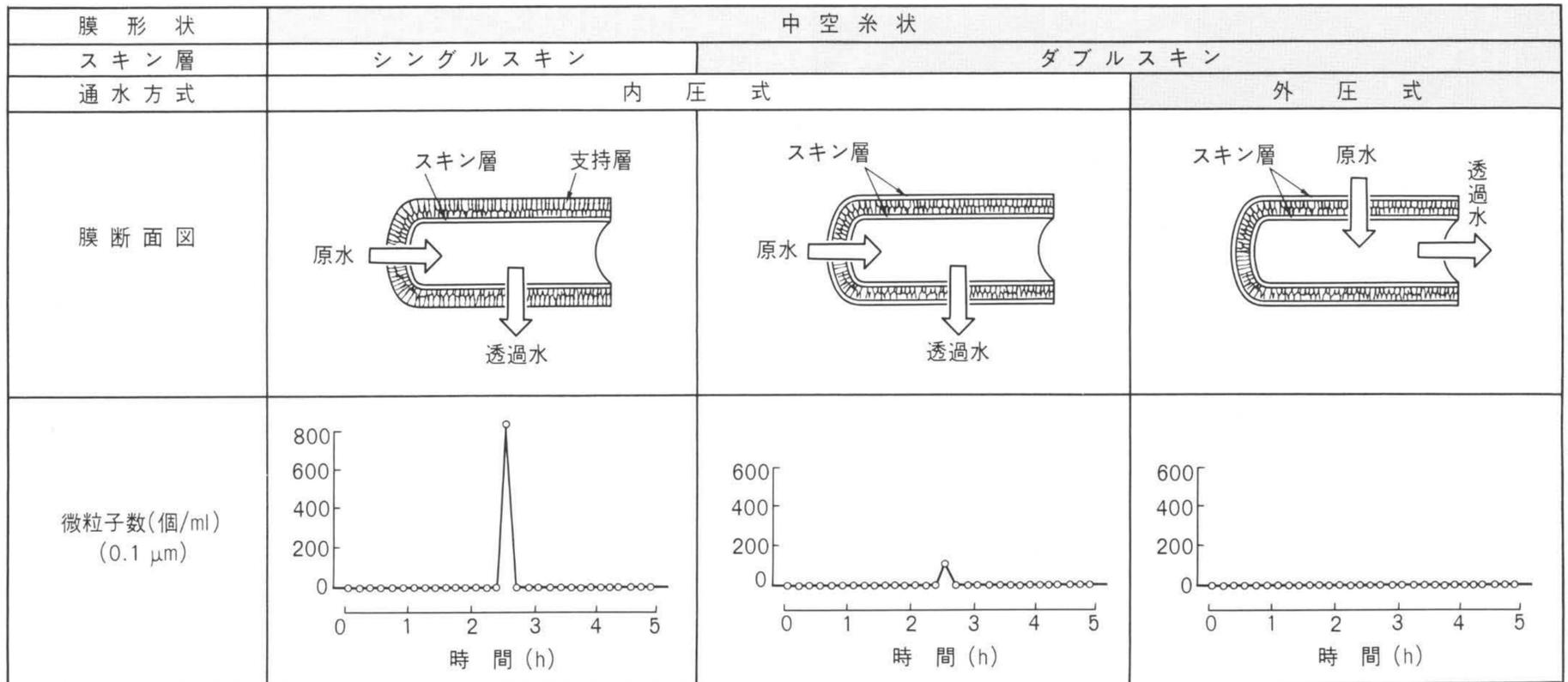


図7 限外圧過モジュールの強制加振による微粒子発生状況 内圧式では強制加振すると発生微粒子が増えるが、ダブルスキン式中空糸膜を外圧式で用いることで微粒子の発生がなく、安定した微粒子の除去ができる。

や純水装置および配管系内のバクテリア増殖の抑制という観点から、50~100 ppbの管理濃度レベルであった。

しかし、半導体素子の高密度化に伴って、ウェット洗浄のリンス過程での自然酸化膜の形成が高密度化の妨げになることが明らかになり、その一因である超純水中のDOをできる限り抑える必要があるとされている。従来のDO除去は、真空脱気塔法が用いられてきたが、DO除去性能として30~50 ppbが限度であることや、装置の塔高が高く大形であるなどの欠点がある。そこで、処理効果が高く、コンパクト化が可能な窒素ばっ気式DO除去装置を開発した。本装置は、きわめて単純な気泡塔を用い、製造ラインで使用する窒素ガスを気泡塔下部から供給し、酸素ガス分圧差によって純水中のDOを除去するものである。窒素ばっ気DO除去装置の基本特性として、処理水量に対するN<sub>2</sub>ガス供給量と気泡塔段数の関係を図5に示す。本装置では気泡塔段数を固定すると、N<sub>2</sub>ガスの供給量に応じて処理水中のDO値が下がるが、N<sub>2</sub>ガス消費量が多くなる。そこで、N<sub>2</sub>ガスを回収再利用することで、N<sub>2</sub>ガス消費量を抑えるくふうをした。窒素ばっ気式DO除去装置のDO除去性能を図6に示す。本装置により、入口8,500 ppbのDO値を本装置だけで5 ppb以下にできる。このときのN<sub>2</sub>ガス消費量は、処理水に対する気液比0.8 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>である。

#### 2.2.4 低発塵形限外圧過装置

超純水製造装置には、最終処理装置として限外圧過装置が組み込まれ、バクテリアを含む微粒子の除去を行っている。微粒子の最大許容粒子径は設計ルール<sub>10</sub>の1/10以下と言われ、設計ルール0.5 μmでは0.05 μm以下となる。限外圧過膜には、分画分子量数千の膜が使用され、0.05 μmの粒子は完全に除去できる性能を持っている。しかし、これまで実際に測定すると、

0.1 μm以上の粒子が数個/ml以上検出される。特に、振動が加えられると微粒子数の増加が著しい。微粒子の走査電子顕微鏡観察およびエネルギー分散形X線分析装置による元素分析を行うと、S(イオウ)成分が高い頻度で検出されることから、膜自体(ポリスルフォン)から発塵した微粒子と考えられる。膜構成の違いによる各種市販の限外圧過膜の強制加振による微粒子発生状況を検討した結果を、図7に示す。中空糸タイプのダブルスキン膜を用いた外圧式限外圧過膜モジュールを使用すれば、発塵もなく、安定した微粒子の除去が行える。

### 3 おわりに

半導体集積度の増加に伴い、ますます厳しくなる超純水の要求水質に対応すべく処理技術や装置の開発を推進している。特に、サブミクロン時代となり注目されているTOCやDOの除去技術について検討を重ね、2段逆浸透膜処理装置、紫外線酸化装置、窒素ばっ気式DO除去装置などを開発し、最近の超純水製造装置に組み込んでいる。

#### 参考文献

- 1) 太田, 外: 超純水製造装置, 電子材料, 1988年別冊, p.126~133(1988)
- 2) 水庭: 超純水製造システムにおける最近の開発技術, Semi-Step/Ultra Clean, 講演要旨集(April 1989)
- 3) 平塚: クリーンシステムにおける洗浄技術, 洗浄設計, p.32~39(1988)
- 4) 大見: 超クリーンシステムの科学, 応用物理, 58, 2, p.193~211(1989)