

半導体製造用超純水装置

Ultrapure Water Equipment for Semiconductor Manufacturing

半導体素子の高集積化に伴い、その製造工程で使用される超純水はいっそうの高純度化が要求されている。そこで、従来の技術を見直すとともに新しい要素技術の検討、および装置の開発を行った。特に、回路パターンの線幅がサブミクロンとなる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)および微粒子の大幅な低減が必要である。そこで、有機物については、最近開発された低圧逆浸透膜を2段シリーズで用いた2段逆浸透装置と紫外線酸化装置を開発し、さらに低溶出イオン交換樹脂の導入により、TOCを大幅に低減した。また、DOについてはガス分離膜と窒素ばっ気方式を組み合わせた脱気プロセスを、微粒子については低発塵(じん)限外濾過モジュールの採用により、16 MビットDRAMに要求される水質を満足する超純水製造装置を開発した。

佐藤 等* Hitoshi Satō
篠田 猛* Takeshi Shinoda
滝野和彦* Kazuhiko Takino
橋本信子* Nobuko Hashimoto
小関康雄** Yasuo Koseki

1 緒 言

半導体素子の高集積化は著しく速く、最先端技術が適用されるDRAMの量産体制は1 Mビットから4 Mビットへ移行する状況にある。また、すでに16 MビットDRAMの試作結果も発表されている¹⁾。
4 MビットDRAMから回路パターンの線幅はサブミクロンの領域になる。このような微細化に伴って、製造工程で洗浄に使用する超純水も、従来よりさらに高純度化が要求されている。半導体素子集積度と要求水質の関係を表1に示す^{2)~4)}。要求される水質項目の変遷を見ると、金属汚染の防止を重点

に、金属イオン濃度と対応する比抵抗、パターン欠陥の原因となる微粒子および生菌の低減が要求されてきた。これに対し、有機物濃度を表すTOC(全有機炭素)やDO(溶存酸素)に対しては比較的緩やかな要求値であったが、4 Mビット以上のサブミクロン領域、特に次の世代の16 Mビットでは、重要な除去対象として認識されるようになってきた。そこでこれらの有機物、DOおよび微粒子の除去技術を中心に検討を行い、16 Mビット対応超純水製造装置の開発を行った。

表1 要求水質の推移 半導体素子の高密度化に伴って設計ルールは微細化し、要求される超純水水質が厳しくなる。なお、各欄の右側の数値は最も厳しい値を示す。

項 目		推 移				
集 積 度 (ビ ッ ト)		256 k	1 M	4 M	16 M	測 定 法
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 18<	17.5 18<	18.0<	18.1<	比抵抗計
微 粒 子	径 (μm)	0.2 0.1	0.1	0.1 0.08	0.05	SEM法
	数 (個/ml)	30~50 50>	20> 10>	10> 5>	10>	
生 菌 (個/ml)		0.2> 0.05>	0.05> 0.01>	0.05> 0.01>	0.01> 0.005>	M-TGE培養法
T O C (ppb)		100> 50>	50> 30>	30> 10>	10> 5>	湿式酸化式TOC計
D O (ppb)		100>	100> 50>	50>	50> 10>	ガルバニ式DO計, ウィンクラー法
シ リ カ (ppb)		10>	10> 5>	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) SEM(走査電子顕微鏡) M-TGE(一般細菌用培地)

* 日立プラント建設株式会社 ** 日立製作所 日立研究所

2 要求水質の背景

2.1 TOC

従来、金属イオンの汚染を中心に技術開発が行われていたが、1986年GE (General Electric) 社のMcConneleeらが1.25 μm のCMOS製造プロセスを検討した結果、ゲート酸化膜(20~25 nm)の耐压試験で検出される欠陥密度と酸化前洗浄に使用する超純水に含まれるTOC量との間に、強い相関性のあることが報告された⁵⁾。それ以来、歩留り向上に不可欠な問題として注目されるようになり、16 Mビットでは10 ppb以下が要求されている。

2.2 DO

純水中のDOは、純水製造装置や配管系内のバクテリア増殖の抑制という観点から濃度管理が行われていた。しかし、設計ルール微細化に伴い、酸化膜の薄層化が進み、洗浄に使用する超純水中のDOによる自然酸化膜の形成が、膜質性能に悪影響を与えると指摘されている^{6),7)}。そのため、半導体素子の高集積化に伴いDOの低減が必要であり、16 Mビットでは10 ppb以下の厳しい要求値となっている。

2.3 微粒子

微粒子によるウェーハの汚染は、ドライエッチングや熱酸化膜形成プロセスで直接的に影響し、パターン欠陥や異常酸化部を形成し耐压特性を低下させる。微粒子の場合、経験的に最小パターン寸法の $\frac{1}{10}$ の大きさ以上の粒子を対象としていることから、4 Mビットでは0.08 μm 以上、16 Mビットでは0.05 μm 以上を除去する必要があると考えられている。

3 16 Mビット用超純水製造装置

従来の1 Mビット対応超純水製造装置の概要を図1に示す。開発した16 Mビット対応の超純水製造装置の概要、および1年経過後の水質を図2に示す。また、造水能力1 m^3/h の超純水製造装置の外観を図3に示す。

従来の超純水製造装置は、一次純水製造プロセスとして2床3塔式と混床式のイオン交換により金属イオンを除去するとともに、真空脱気によりDOを除去し、比抵抗として10~15 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 、DO50~100 ppbの純水を得る。さらに超純水製造プロセスでは、紫外線殺菌装置による殺菌処理と、金属イオンの仕上げ処理として非再生形の混床式イオン交換装置であるカートリッジポリッシャを経て、最終処理である限外濾過膜

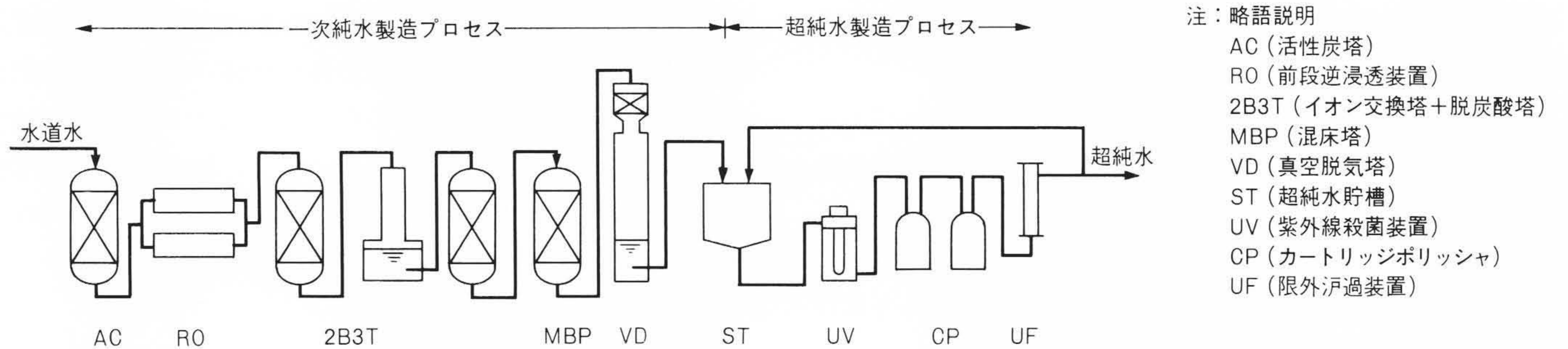


図1 1 Mビット対応超純水製造装置 従来の超純水装置は前段逆浸透あるいは中段逆浸透を設置しているだけで、積極的な有機物処理は行われていない。

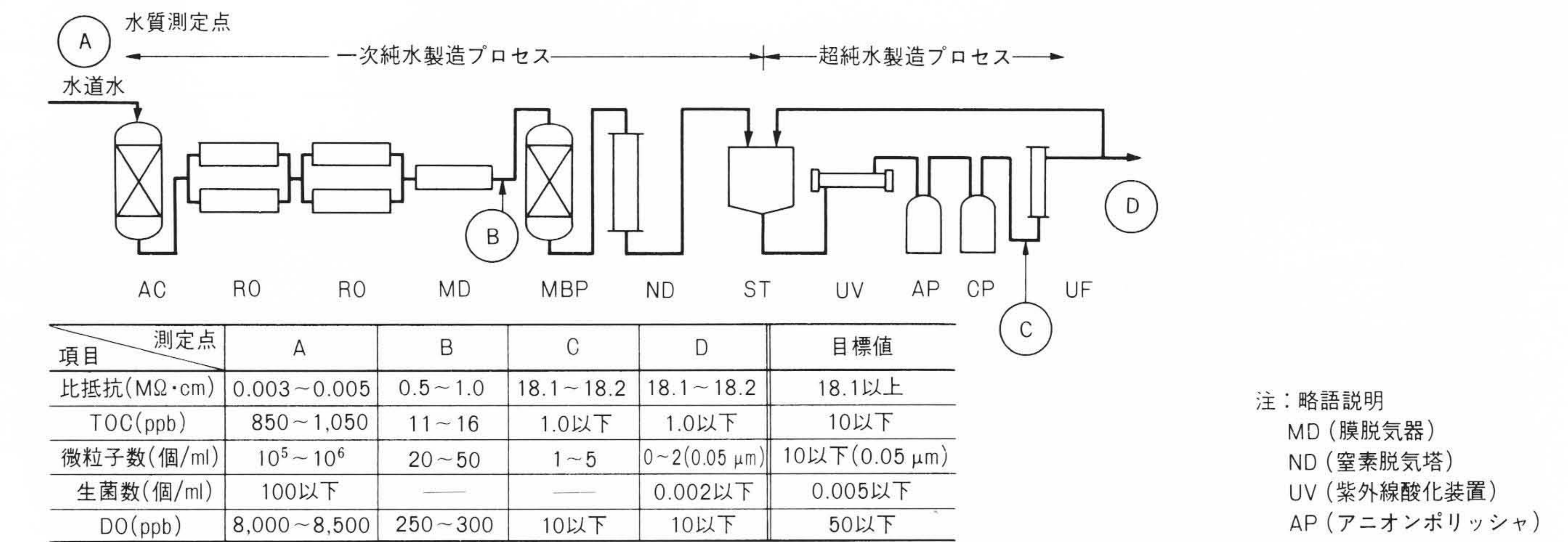


図2 メガビット対応超純水装置性能(1年経過後) 4 MビットDRAMおよび16 MビットDRAM用超純水の要求水質をすべて満足し、良好な処理結果を示している。

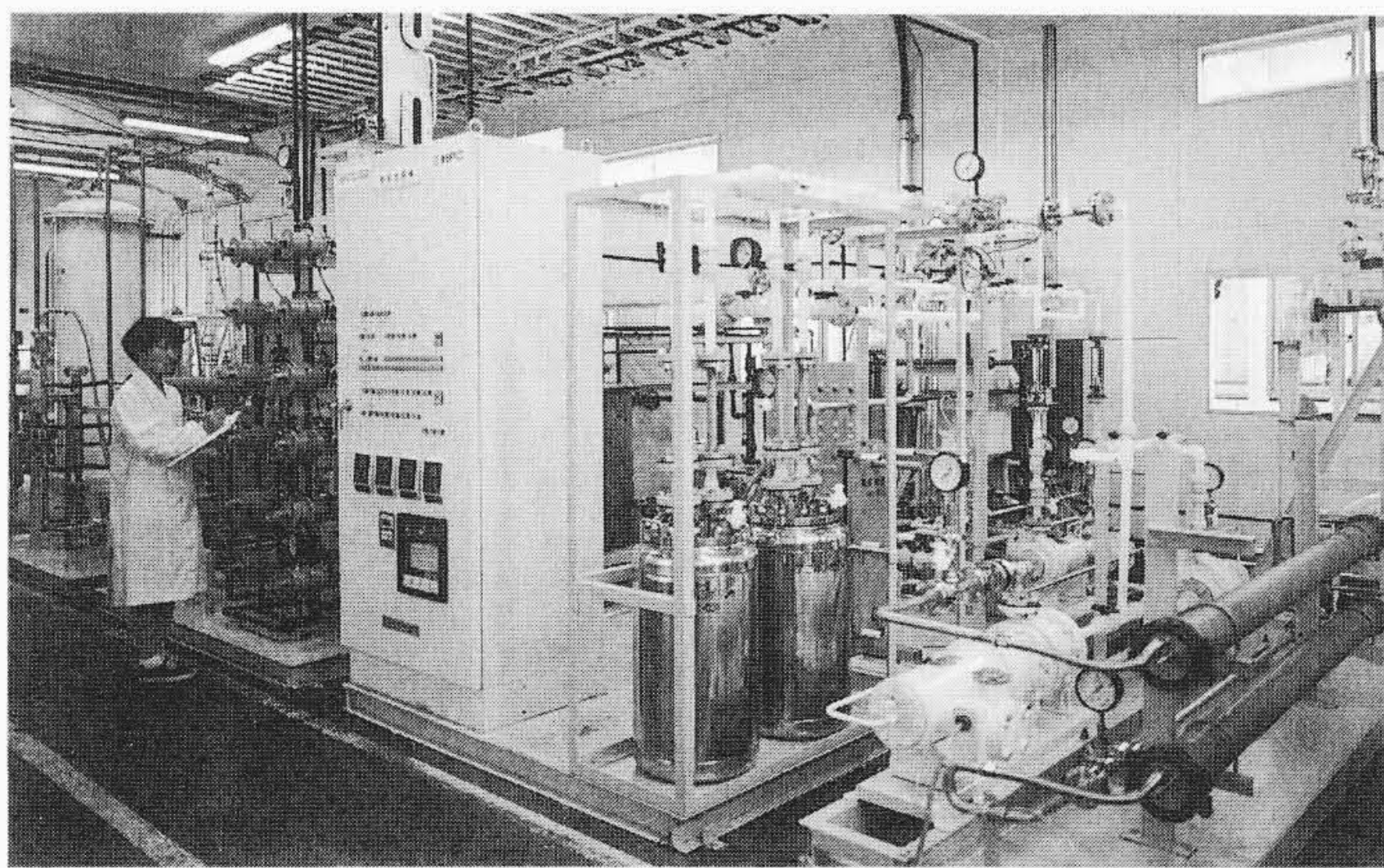


図3 16 Mビット対応超純水製造装置(造水能力1 m³/h) TOC, DO, 微粒子の除去に対し新しい技術および装置を組み合わせた超純水製造装置の外観を示す。天井部には、コースポイントを模擬した150 mの配管ラインを組み込んである。

により生菌を含む微粒子を除去し超純水を製造していた。このように、従来は積極的に有機物を除去する装置がなく、TOCは30～50 ppbであった。また、DOも真空脱気方式では50 ppb程度が限界であり、微粒子も高い値を示していた。

これに対し、16 Mビット用超純水製造装置では、著しい進歩をとげている機能性膜を応用している。本装置では低压逆浸透膜を2段に組み合わせた膜処理によって、金属イオンと同時に有機物を除去する。この方法は、図2でも明らかなように微粒子やシリカをも大幅に低減することができ、2床3塔式のイオン交換に十分匹敵する性能を持っている。さらに、超純水製造プロセスでは、185 nmの紫外線を用いた紫外線酸化装置によって殺菌と同時にTOC量を低減させる。一方、混床式イオン交換塔およびカートリッジポリリッシャのイオン交換樹脂は、従来使用していた樹脂に比べ有機物や微粒子の溶出がきわめて少ない新形の樹脂を選定することによって、高

純度な超純水を製造することができる。

また、DOは、ガス分離膜と新しい窒素ばっ気式の脱気装置により、DOを10 ppb以下に低減し同時に装置のコンパクト化が図れた。

さらに、最終処理装置である限外濾過膜も膜構造や通水方式を変えた低発塵(じん)形のモジュールを使用し、微粒子をほとんど検出できない超純水をユースポイントへ供給することができる。

4 超純水製造要素技術および装置

4.1 TOCの除去

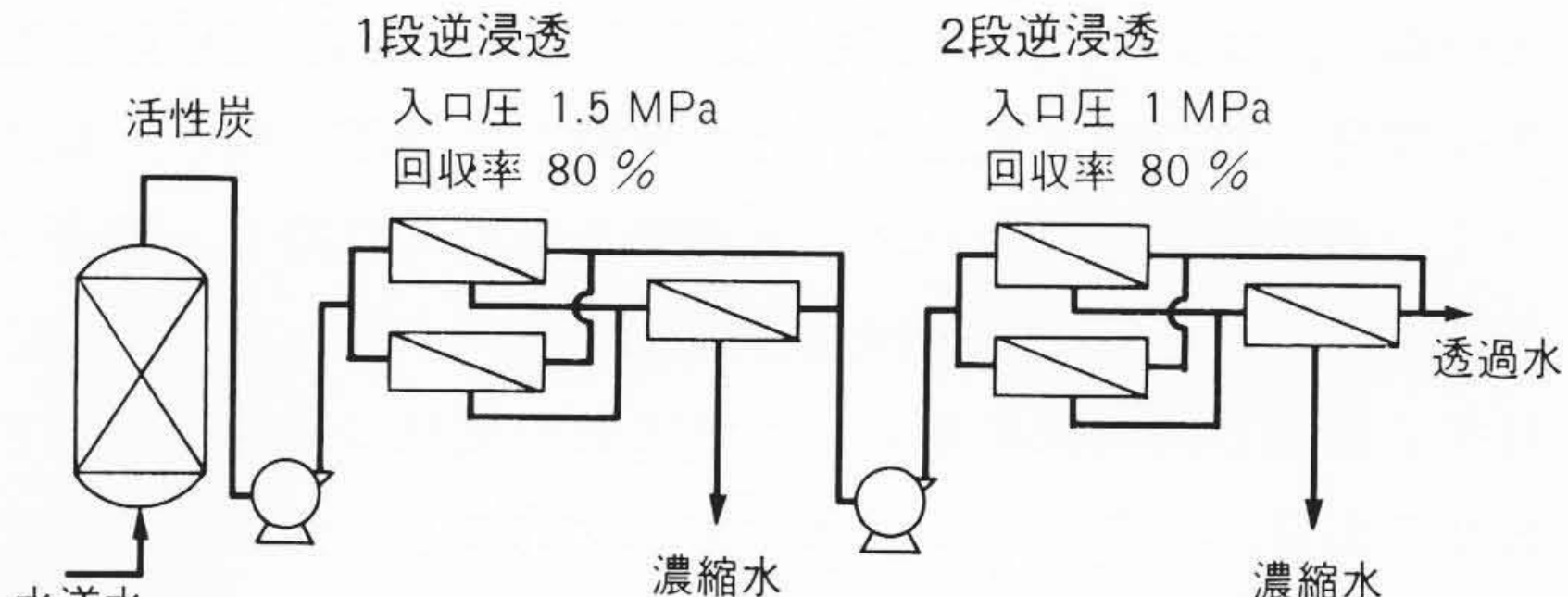
4.1.1 2段逆浸透装置によるTOCの除去

従来の超純水製造プロセスでは、有機物を積極的に除去する装置がなく、一部高压で使用する酢酸セルロース膜やルーズ逆浸透膜を、装置前段や一次純水製造プロセスの後に組み込む、いわゆる前段逆浸透または中段逆浸透が行われている程度であった。これに対し、近年1～2 MPa(10～20 kg/cm²)の低压下で、金属イオンと同時に有機物を除去する合成高分子膜が開発された³⁾。そこでこの低压逆浸透膜モジュールを2段シリーズで使用し、TOCと金属イオンを同時に除去することを検討した。

2段逆浸透装置の処理性能を図4に示す。この結果からもわかるように、TOCは市水を原水とした場合2段逆浸透膜の出口で11～16 ppbまで低減し、導電率についても従来の2床3塔式イオン交換方式に匹敵する1～2 μs/cm(比抵抗0.5～1.0 MΩ・cm)の純水が得られる。したがって、再生前後の処理水質の不安定や再生液の処理などの問題のあったイオン交換装置が不要となり、また小容量であれば後段の仕上げ工程で非再生形のポリリッシャが使用できるメリットがある。

4.1.2 紫外線酸化装置によるTOCの除去

合成高分子膜による2段逆浸透処理によりTOCを低レベルまで除去できるが、低分子の有機物を除去できるまでには至っていない。したがって、現在の要求水質である10 ppb以下を達成するためには、新たなTOCの処理装置が必要である。そこで、薬品を使用せずにTOC成分を分解する方法として、紫外線酸化装置を開発した。従来、紫外線は254 nm主波長の高压水銀ランプを用い、殺菌装置に利用されていた。これに対し、近年、より高エネルギーの185 nmを効率よく照射できる低压水銀ランプが開発され、有機物の酸化分解が可能になった。紫外線酸化の原理を図5に示すが、185 nm紫外線の減衰は254 nmより著しいため、被処理水と紫外線の接触効率を向上させる必要がある。そこで、紫外線照射槽内の液流れ解析の結果、被処理水に旋回流を与えランプに近づけることによって高い接触効率を持つ攪拌(かくはん)板を開発した。これによって2段逆浸透処理後のTOCを、現状の分析計の検出限界である1 ppb以下にできた。2段逆浸透処理水に対する紫外



	市 水	1段透過水	2段透過水
電導度 (μs/cm)	250～323	14～17	1～2
TOC (μg/ppb)	850～1,050	15～20	11～16
微粒子(個/ml-0.1 μm)	10 ⁵ 以上	100～150	20～50

TOC計：TOC-1,000

図4 2段逆浸透装置の概要および処理性能 低压逆浸透を2段シリーズに組み合わせることにより、従来の純水レベルの電導度が得られ、同時にTOCも低濃度まで処理できる。

線酸化処理性能を図6に示す。なお、酸化は図5に示したように、有機物のすべてを炭酸ガスにまで分解することは困難であり、中間生成物である有機酸が残存する。そのため紫外線酸化装置の後段に、アニオン交換樹脂を組み合わせる必要がある。このように、2段逆浸透装置によって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た本プロセスによって、TOCを低レベルに処理することができる。

4.1.3 低溶出イオン交換樹脂

2段逆浸透装置や紫外線酸化装置でTOCを除去する一方、溶出などによる増加を抑える必要がある。そこで、紫外線酸化以後で使用するイオン交換樹脂について、その溶出量の検討を行った。本装置で採用した新形樹脂Cおよび従来の超純水用樹脂A、BのTOCおよび微粒子の溶出特性をそれぞれ図7、8に示す。なお、新形樹脂の物性値を表2に示す。この結果から、従来の樹脂A、Bに比べて本装置で採用した樹脂Cは、TOCおよび微粒子発生量が低減できることがわかった。

4.2 DOの除去

DOを除去する方法は、従来真空脱気法が用いられてきた。しかし、DO除去性能として50~100 ppbが限界であることや、装置が大形で騒音が大きいなどの欠点がある。そこで処理効

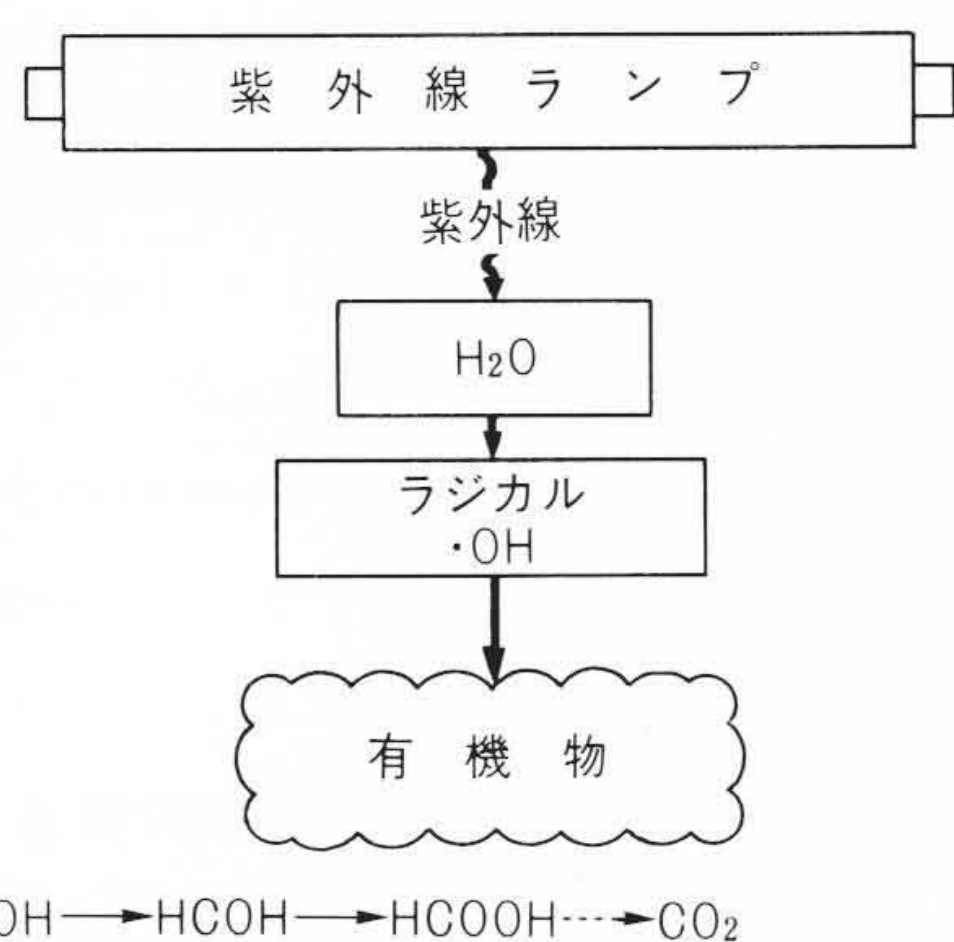


図5 紫外線酸化の原理 185 nmの紫外線照射で発生した・OHラジカルにより有機物は有機酸あるいはCO₂に分解され、後段のポリッシャーで除去する。

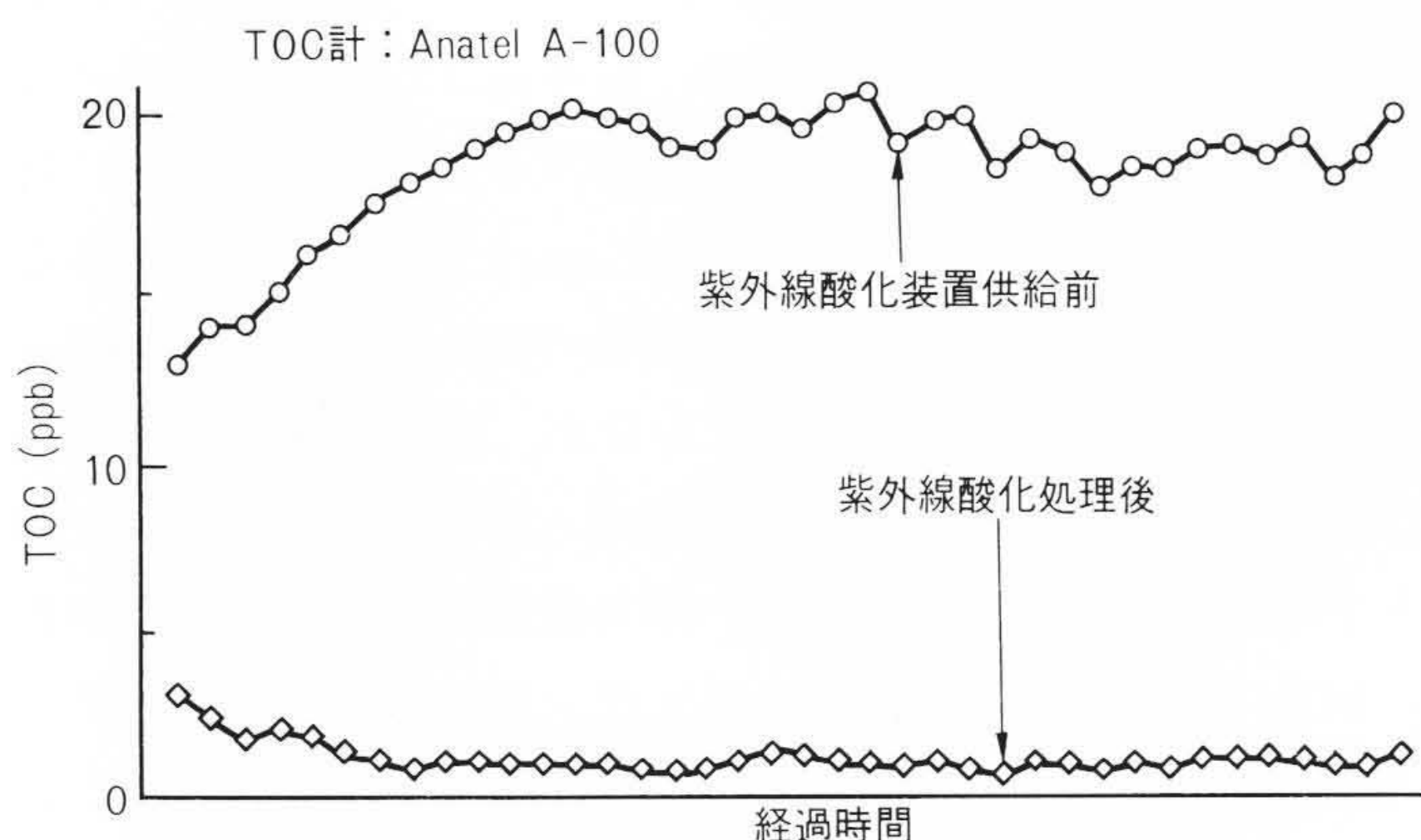


図6 紫外線酸化処理によるTOC除去性能 2段逆浸透処理後、紫外線酸化処理によりTOCを1 ppbまで除去することができる。

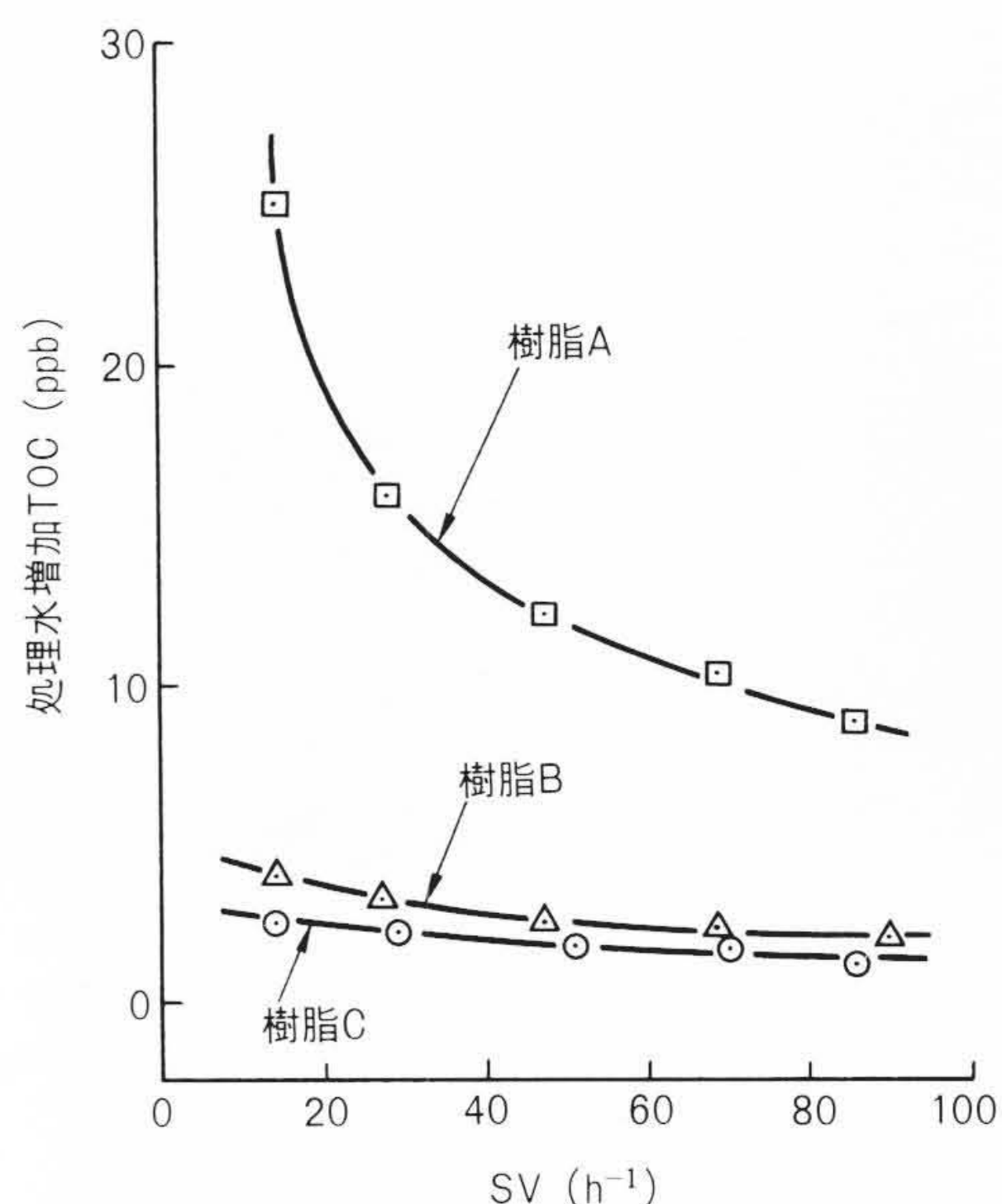


図7 カートリッジポリッシャーのTOC溶出量 従来の樹脂に比べて本装置使用樹脂のTOC溶出量は、通常のSV70 $\frac{1}{h}$ で $\frac{1}{10}$ に低減している。

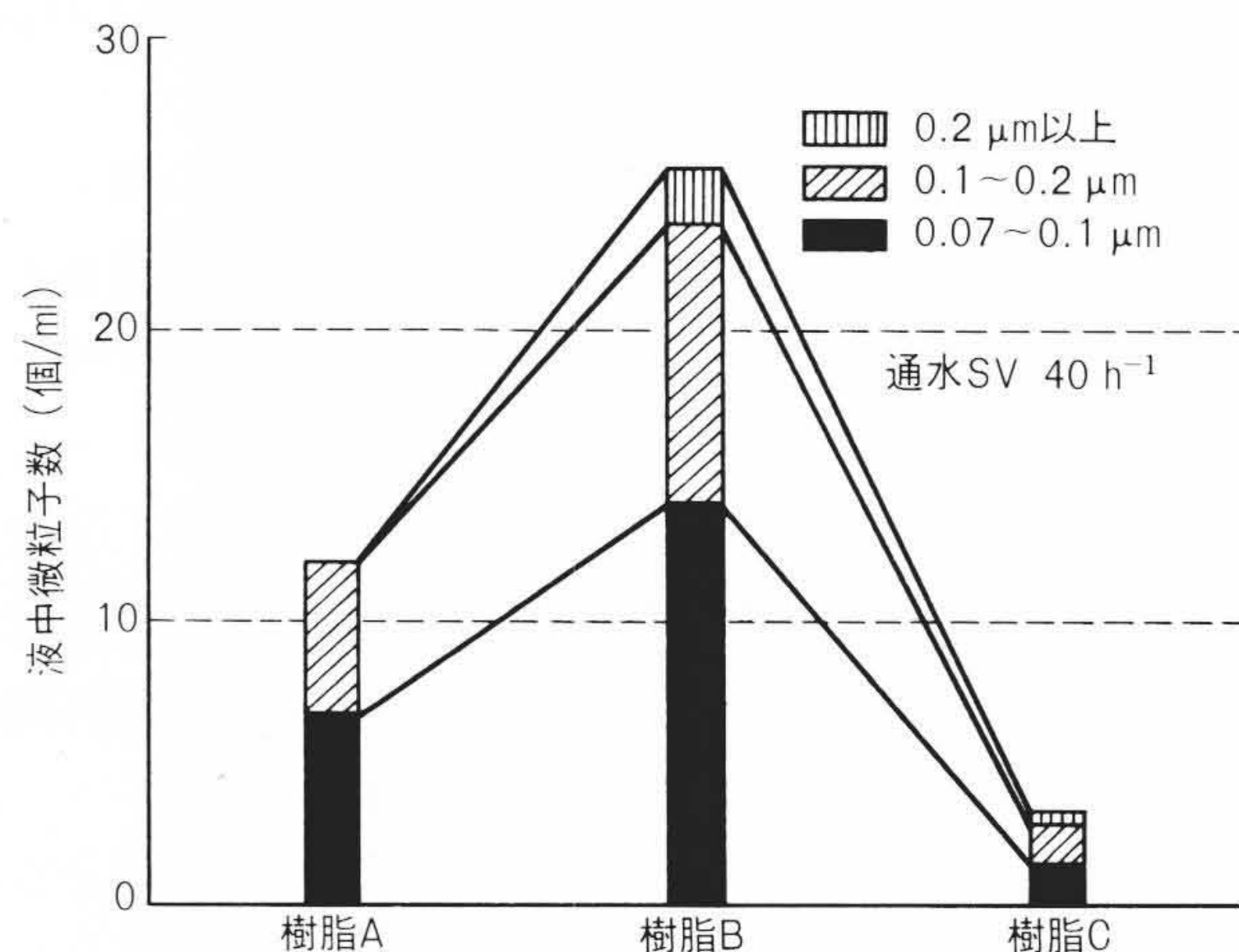


図8 カートリッジポリッシャーの微粒子発生量 従来の樹脂に比べて、本装置で使用している樹脂Cの微粒子発生量は $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ と低い。

率が高く、コンパクト化が可能な窒素ばっ気方式のDO除去装置を開発した。本方式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り水中のDOを除去するものである。処理水量に対する窒素ガスの供給量と気泡塔段数の関係は図9に示すとおりであり、これらの関係は化学工学的にも十分解明されている。窒素ガス量および気泡塔段数の選定によって、10 ppb以下の処理水を得ることができる。

一方、本装置では、さらに窒素ガスの消費量を低減するため、ガス分離膜を併用する2段脱気方式を検討した。ガス分離膜は酸素分子の透過係数の高い疎水性膜で透過側を真空排気し、DOを除去する。ガス分離膜のDO除去性能は、図10に示すように真空度-0.09 MPa (-700 mmHg)で500 ppbまで

表2 新形アニオンおよびカチオン交換樹脂の物性値 粒子強度がきわめて高く、また粒径が均一であることが特徴である。そのため、樹脂塔内での分離性が良く摩耗によるはく離が少ない。

樹脂形式	HPR-A	HPR-C
化学形	OH ⁻ 形 93%以上	H ⁺ 形 99%以上
球状性		
初期	95%以上	98%以上
摩耗テスト後	90%以上	95%以上
見掛け密度	640 g/l	800 g/l
総交換容量(湿潤樹脂)	1.1 meq/ml以上	1.9 meq/ml
粒子比重	—	1.22~1.23
押しつぶし強度	350 g/粒以上	500 g/粒以上
粒径(平均値)	590±50 μm	650±50 μm

除去できる。本装置は、このガス分離膜でDOを500 ppbまで下げ、次に前述の窒素ばっ気方式を組み合わせた結果、図11に示すように気泡塔段数3段、処理水に対する窒素ガス比0.6で10 ppb以下にすることができた。

4.3 微粒子の除去

超純水装置の最終処理装置として、限外濾過膜が組み込まれ、バクテリアを含む微粒子を超純水製造装置出口で除去している。通常、分画分子量数千の膜を使用しており、0.1 μm程度の粒子は完全に除去できる性能を持っている。しかし、現実には0.1 μm以上の粒子が数個/ml以上検出される。特に、振動が加えられた場合の粒子の増加が著しいことがわかった。この原因として、限外濾過膜の製造過程での粒子汚染が考えられ、圧力変動や流量変動などに対しても、微粒子発生のない限外濾過モジュールが必要である。そこで、各種限外濾過膜の粒子発生状況について検討した結果、図12に示すように中空糸タイプのダブルスキン膜を用いた外圧式限外濾過モジュールが最も良いことがわかった。

5 超純水水質分析評価方法

超純水製造技術の開発とともに、重要な課題の一つに水質測定評価技術が必要となる。各個別の水質項目はそれぞれの分析装置の検出限界に達し、今後さらに高純度な超純水製造技術の開発を行うにも重要である。そこで、すでに日立製作所 日立研究所で開発した全蒸発残渣(さ)計を用い、図2に示す超純水処理装置の各工程中の水質を測定評価した。本モニタは、超純水中の溶存有機物質であるイオン成分、バクテリアを含む微粒子および有機物をTS(Total Solid：全固形分)として測定可能な気化式微量蒸発残留不純物測定技術を基本としている⁸⁾。本モニタによる測定の結果、図13に示すように、各処理工程で不純物が除去され水質が向上する状況がTS値で良好にモニタリングできる。一方、イオン交換樹脂や限外濾過膜、また配管材料からの溶出などによる水質の低下傾向が、

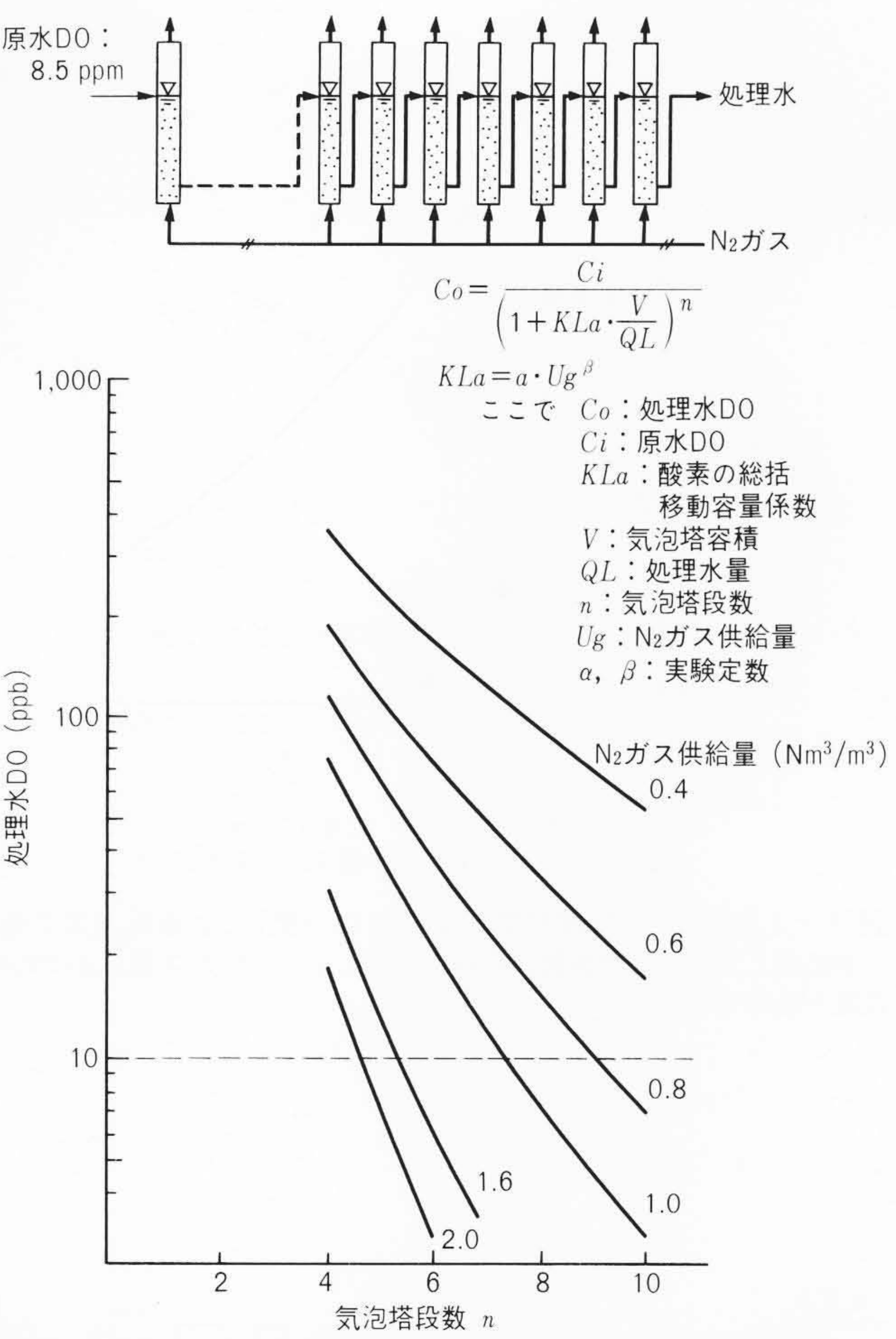


図9 窒素ガスばっ気方式によるDO除去性能 DO8.5 ppmの原水の場合、N₂ガスの気液比0.9、気泡塔段数8段で処理水DO10 ppbに処理可能である。

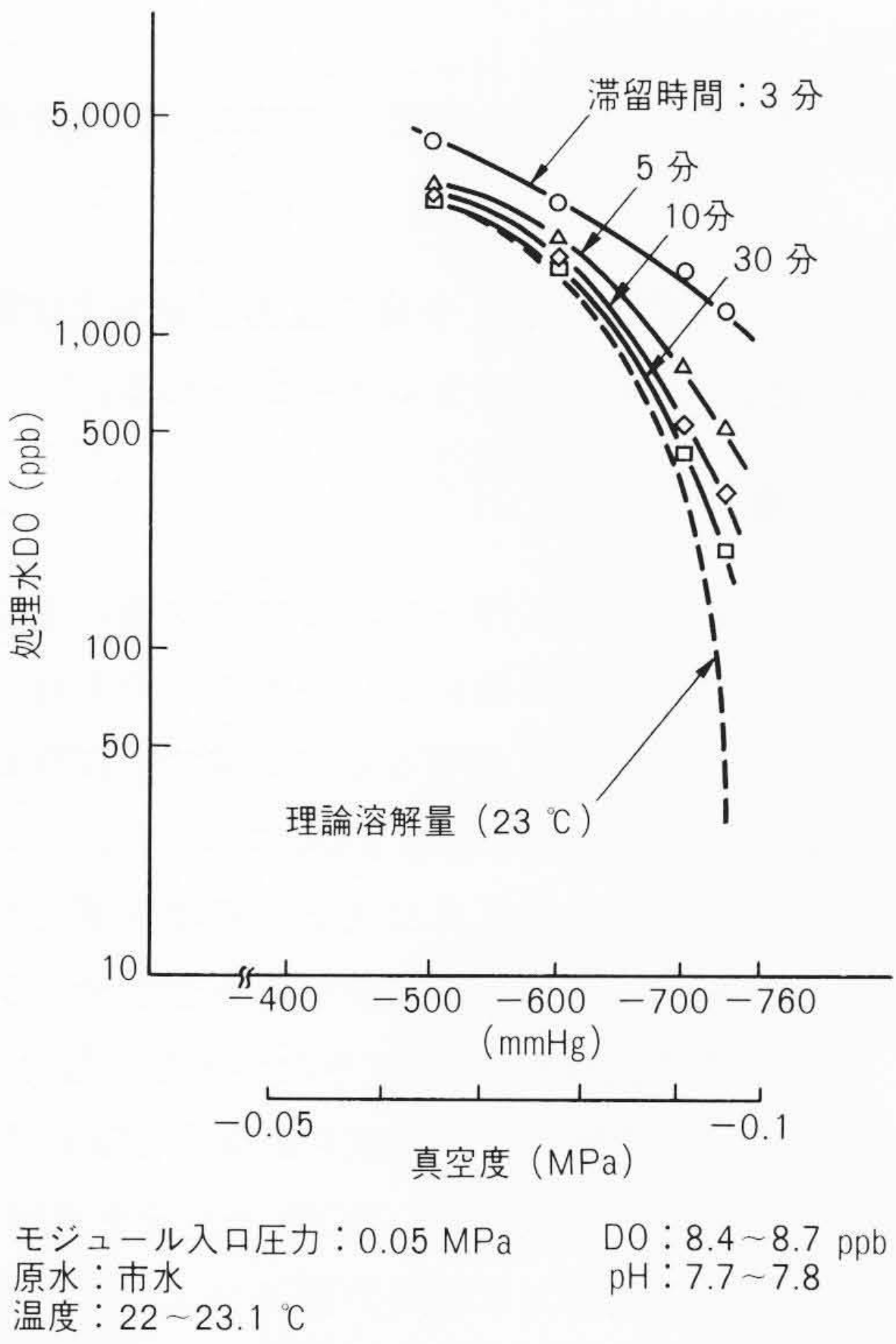


図10 ガス分離膜のDO除去特性 真空度-0.09 MPa(-700 mmHg)で原水DO8.4~8.7 ppmを500 ppbまで除去できる。

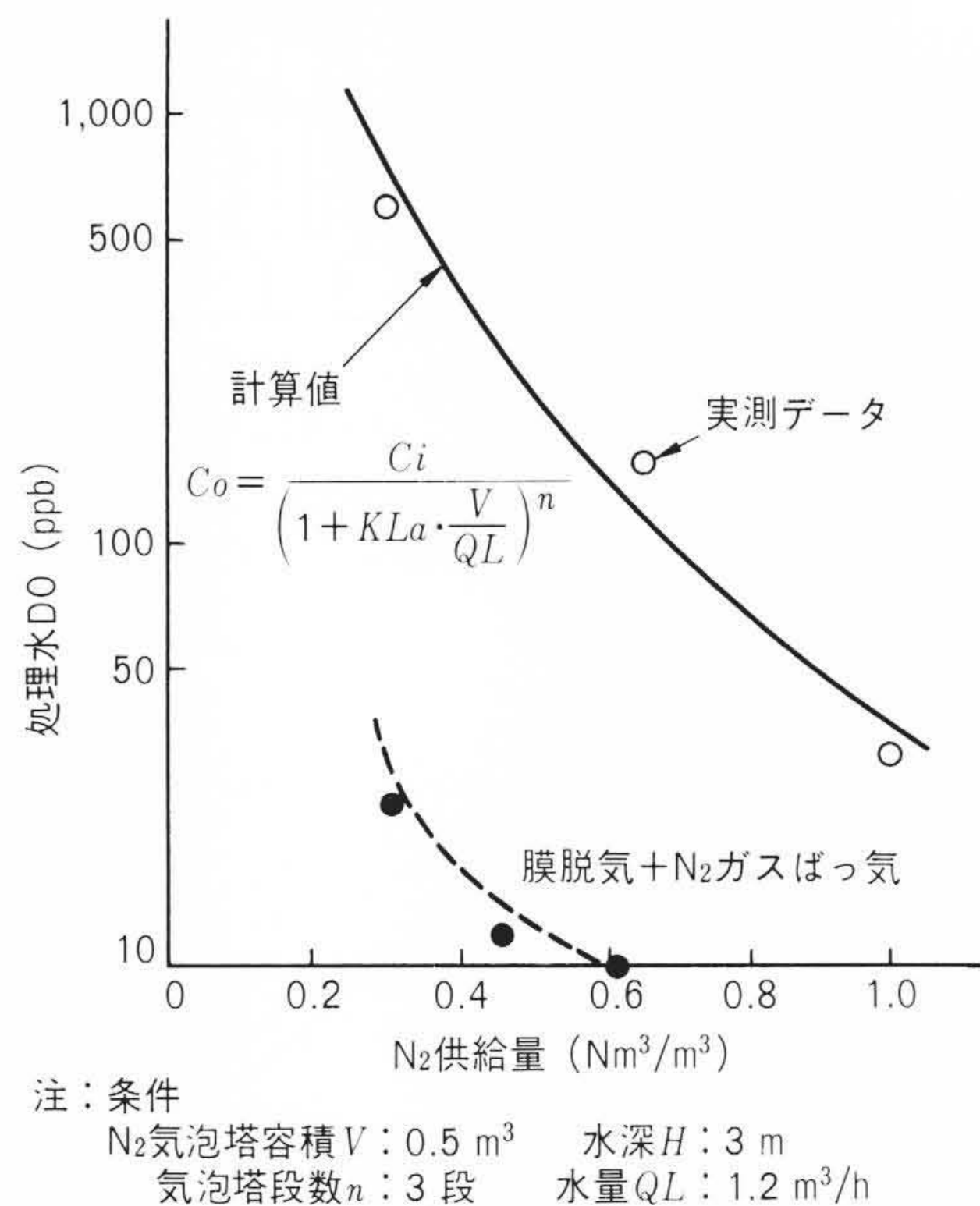


図11 2段脱気方式(膜脱気+N₂ガスばっ気)によるN₂ガスの低減
前処理として膜脱気装置の組み合わせにより、N₂ガス量および気泡塔
段数が低減できる。

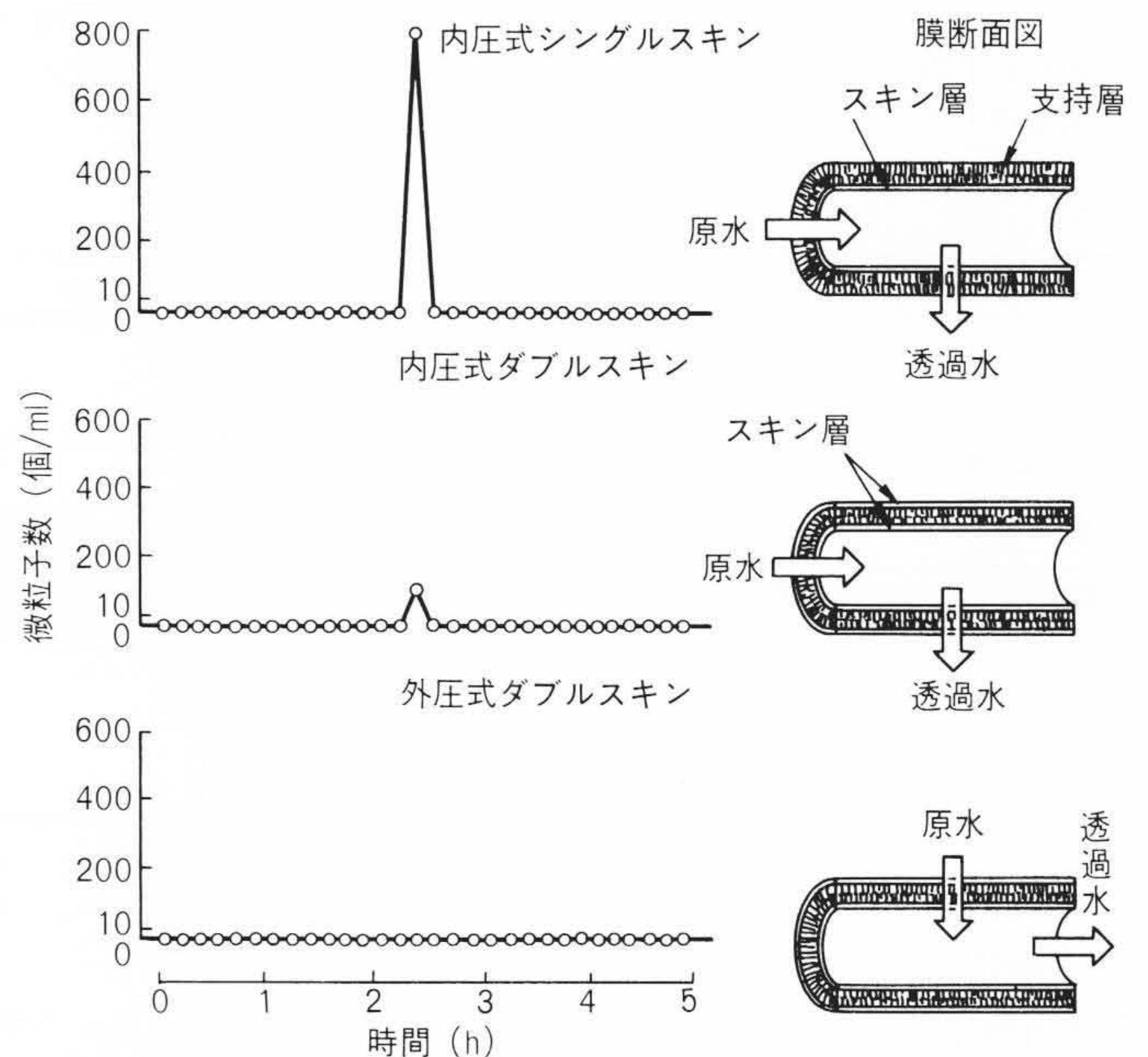


図12 限外透過モジュール強制加振による微粒子発生状況 ダブ
ルスキン式中空糸膜を外圧式で用いることにより、振動ではなく離れた微
粒子を阻止できる。

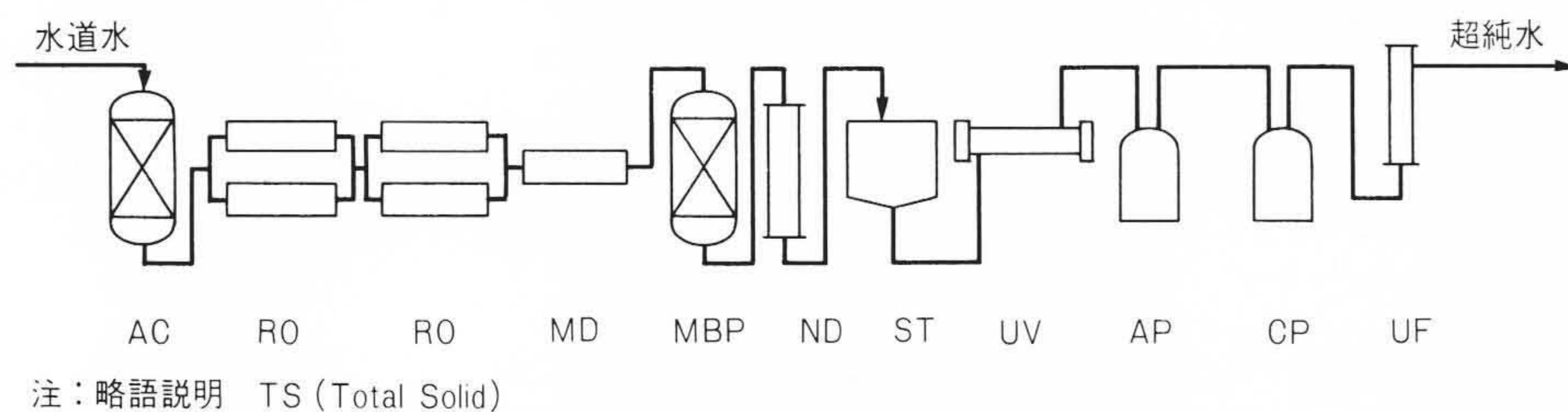
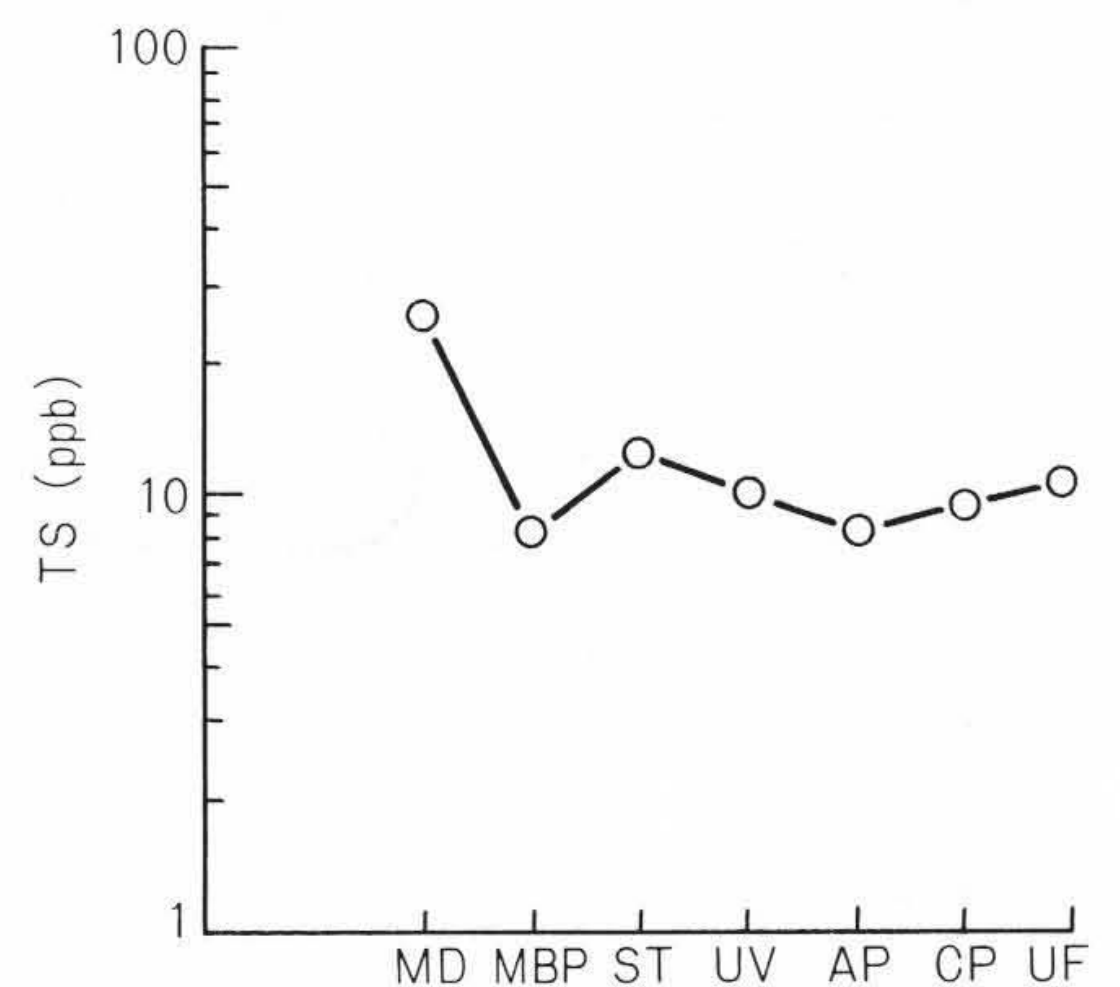


図13 超純水水質のTS計による評価 TOCより高い値を示し、水質の向上や溶出などによる低下の状況が把握できる。



TS値の変化として監視でき、今後の技術開発および最適運転
条件などの解明に大きな力になると考えられる。

6 結 言

半導体素子の高集積化に伴って、ますます厳しくなる超純
水水質を得るための処理技術および装置の開発を行った。特
に、メガビット時代に対して重要な除去対象であるTOC、DO、
微粒子の除去について検討した。TOCについては、最近開発
した高機能膜を適用した低圧逆浸透2段処理装置と紫外線酸
化装置および低溶出イオン交換装置を組み合わせたシステム
を確立し、TOCを1 ppbまで低減できた。また、設計ルール
の微細化に伴って、自然酸化膜の形成を促進するDOの除去法
として窒素ガスばっ気方式の新しいDO除去装置を実用化した。
さらに、最終処理装置である限外透過モジュールの微粒子発
生の低減化を図り、現在予想される16 Mビット対応の要求水
質を満足した。

参考文献

- 1) 垂井：超LSIプロセス技術の最新動向，電子材料，1988年別冊，p.3～8(1988)
- 2) 宮原，外：超純水，化学，42，3，p.166～169(1987)
- 3) 太田，外：超純水製造装置，電子材料，1988年別冊，p.126～133(1988)
- 4) 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)
- 5) P. A. McConnelee, et al. : The Role of Water Quality Improvements in VLSI Defect Density, Proceedings : Fifth Semiconductor Pure Water Conference, San Francisco (Jan. 1986)
- 6) 原，外：Anhydrous Vapor HFを用いたSiウェハ－表面の自然酸化膜の除去，半導体・集積回路技術第34回シンポジウム講演論文集，p.31～36，電気化学協会(1988)
- 7) 大見：超クリーンシステムの科学，応用物理，58，2，p.193～211(1989)
- 8) 小関，外：霧化気化法による超純水中の微量蒸発残留不純物の測定技術，化学工学論文集，14，4，p.431～437(1988)