

# 純水水質の安定・最適化によるウェットプロセス品質改善

## Improving Quality of Wet Etching Process Semiconductors by Stabilization and Optimization Pure Water Quality

前野 美彦\*  
Yoshihiko Maeno

**概要** 石川サンケンDS総括部では、車載から白物家電まで、種々のウェットプロセス製品の製造をになっている。ウェットプロセス製品はウェーハ段階から素子にいたるまで、エッチングおよび洗浄による表面処理にて製品特性出しがおこなわれるため、この用に供する純水水質は、製品品質における非常に重要な要素となる。

当社製品が要求する純水水質を見極め、既存の純水精製工程の一部を再構築し、より質の高い純水の安定供給を実現とすることで、ウェットプロセス製品の品質改善に寄与した。この純水水質および純水精製工程の管理運用方法について、本稿にて報告する。

### 1. まえがき

当社が扱うウェットプロセス製品の特性出しには、エッチング、洗浄の用に供する高純度の水が欠かせない。

ウェットプロセス製品とは、メサ形チップ表面を酸およびアルカリ溶液、水洗浄によって処理し、特性出しをおこなう製品を指す。

恒久的なる過後の純水水質の安定、維持を求めるのであれば、UF (Ultra Filtration)、RO (Reverse Osmosis) 膜などを用いた膜ろ過モジュールに頼るべきである。しかし、膜ろ過には運用上のデメリットが存在する。

初期投資およびランニングコストである。

初期投資として、年間を通じた水量確保のための加温設備の設置が必須となる。

また、一次側の水の全量が純水とは成りえず、膜透過時に多量の濃縮水を生成する。加温にかかる電力支払い料、そして一次側の水使用量増加による水道支払い料の増加が、純水精製の際のランニングコストに追加される。

アッセンブリ工程における純水は、必ずしもウェーハ段階のような超純水グレードを要求するものではない。洗浄対象となる素子設計に適正な純水水質を見極め、既存の純水精製設備を有効に活用することで投資を抑制しつつ、純水の安定供給を実現した。これにより、ウェットプ

ロセス製品全般の品質の底上げに寄与するにいたった。

### 2. 純水精製工程

当社の純水精製工程を図1に示す。

大まかな流れとして、凝集剤を用いたマイクロフロック法、砂ろ過、活性炭ろ過・UV (Ultra Violet) 殺菌、二段のイオン交換にて構成されており、いずれも一般的な下降流式ろ過である。

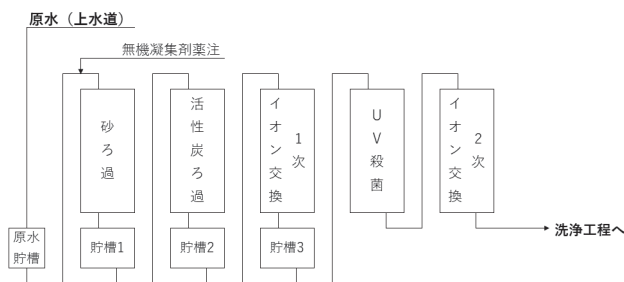


図1 純水精製フロー

以下、純水水質の維持および安定供給において、管理上特に留意すべき点について述べる。

#### 2.1 無機凝集剤薬注

各ろ過プロセスに先駆け、無機凝集剤を説明する。

目的は、無機凝集剤薬注後の物理ろ過の補助材として、懸濁粒子を粗大化(フロック形成)させることにある<sup>(1)</sup>。

\* 石川サンケン(株)石川 DS 総括部管理部製造技術課

無機凝集剤を用いることにより、ろ層での除去効率および各ろ過プロセス間にある貯槽での沈殿除去効率を向上させることが可能となる。ひいてはろ材延命にも寄与しうる。

水処理においては、安価かつ無害であることが要求されるため、もっぱら鉄またはアルミニウムの塩類が選択される。当社では代表的なアルミニウム塩類である、ポリ塩化アルミニウム(PAC)を、砂ろ過の直前に注入する薬注ろ過法を採用し、状況に応じて使用している。

使用が好ましくない状況の例として、ろ材が交換直後の場合などが挙げられる。これら無機凝集剤の金属水酸化物は、ゲル状で多孔質かつ表面積が著しく大きいことから、交換直後で十分に空隙を有している、つまりは懸濁粒子の捕集能力を十分に有しているろ層内部の閉塞を促進してしまう懸念がある。

無機凝集剤の使用に際しては、pH (Potential Hydrogen)、電気伝導度または比抵抗、水温およびFI値 (Fouling Index)などを指標とし、適切な注入量の見極めに努めたい。

## 2.2 砂ろ過

前節で述べたが、砂ろ過は懸濁粒子除去を目的とした、無機凝集剤薬注直後の物理ろ過である。ろ材には粒度ごとに層別した砂、砂利のほかに、アンストラサイト、フェレサイトやザクロ石などを用いる。当社では砂、砂利、アンストラサイトを用いたろ層構造としており、ろ過方式はこれも前述のとおり、一般的な下降流式ろ過である。

砂ろ過の特徴として、ろ材間の空隙よりもはるかに小さい懸濁粒子を捕集、抑留しうる点が挙げられる。砂ろ過の機械的ふるい分け作用以外に、一種の静電的な凝集作用が働くためと考えられている。

裏を返せば、砂ろ過によるろ過機能の保持とは、捕集対象となる懸濁粒子よりもはるかに大きいろ材間の空隙をいかに維持するか、これと同義である。いかにろ過抵抗の変化を抑制するか、とも換言しうる。

図2は、コゼニー＝カルマンによる粒子充填層を水が流れる際のろ過抵抗を表した式と、通常の砂の空隙率εを想定した空隙率関数のグラフである<sup>(1)</sup>。

$$h_o = k \frac{\mu v L}{d^2 \epsilon^3}$$

$h_o$  : 濾層の濾過抵抗 (Pa)  
 $k$  : 定数 (-)  
 $\mu$  : 水の粘度係数 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $v$  : 濾過速度 (m/s)  
 $L$  : 濾材層の厚さ (m)  
 $d$  : 濾材粒子径 (m)  
 $\epsilon$  : 濾層の空隙率 (-)

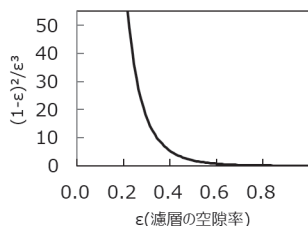


図2 ろ過抵抗の式と空隙率関数<sup>(1)</sup>

ろ過の継続による水圧と、ろ層内部における懸濁粒子の抑留から空隙率が減少し、この際の空隙率関数の著しい上昇に比例して、ろ過抵抗も著しく上昇する。

こうしたろ過効率の変化を考慮し、当社では砂ろ過におけるろ材間の空隙率維持とろ材延命のため、逆洗浄頻度を1日1回と管理基準に定め、これを実施している。

## 2.3 活性炭ろ過

活性炭は上水道に含有される残留塩素除去のほか、有機物から種々の固体微粒子にいたるまで、幅広い水中不純物を除去対象とする。一方でその賦活(高温炭化、化学いずれも)方法から活性炭極表面は不導体および非極性の性質を帯びるため、極性低分子の吸収は不可能である。水分子がまさしくその典型といえる。

当社では活性炭ろ過は物理ろ過の主たるプロセスとして位置付けており、図1の貯槽1(砂ろ過後)の後ろに設置している。

活性炭の優れた吸着性能は、賦活により形成される数nm～10μmの微細な多孔質構造による。図3は活性炭の多孔質構造のモデル、写真1は電子顕微鏡画像である。

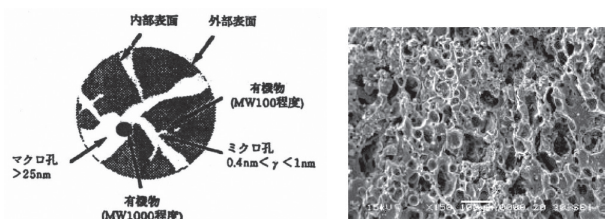


図3 活性炭による有機物の吸着 写真1 活性炭の電子顕微鏡画像 (提供元：東京都水道局)

非常に優れた吸着性能を誇る活性炭だが、使用に際し留意すべき点と対策があり、これを以下に示す。

一つ目は、上段プロセスからの高分子有機物などの流出により、活性炭表面内外の微細孔が容易に閉塞してしまうことである。例えば、活性炭上段で使用される高分子凝集剤量が不適切な場合なども、要因として該当する。

二つ目は、ろ材の寿命の見極めが困難な点である。活性炭層内には、捕集された有機物を基質として微生物が増殖する。この微生物の代謝によっても有機物が分解されるため、見かけの活性炭吸着量は大きく変化する。このことが、原水中の有機物量の変動と相まって、活性炭吸着量の正確な把握を阻害する要因として挙げられる<sup>(1)</sup>。

三つ目は、活性炭ろ過後の水質への微粒子流出である。上記微生物の代謝産物や死骸、活性炭の端材そのものが、後段プロセスの有機汚染源となりうる。対策として、ろ過器の仕様選定が重要となる。有機物および微粒子流出抑制のためには、同じ活性炭ろ過器内部の、活性炭ろ層の直後に砂ろ過層などの流出防止機構が併設されたろ過

器の選定が望ましい。

## 2.4 イオン交換

実用上のイオン交換容量は破過点まで吸着できるイオン量を意味しており、これを貫流容量という。貫流容量はイオン交換体の特性値である全イオン交換容量に支配されるが、被処理水の通水速度やイオン組成、濃度、水温、イオン交換装置構造などの影響を受ける。イオン交換樹脂の寿命や再生目安として、これらを考慮する必要がある。

イオン交換処理における通水速度は、一般に見かけの接触時間の逆数を意味する空間速度SV (Space Velocity) で表示される。SVは、単位時間当たり充填ろ材量の何倍相当の水を処理しているかを表し、流量をろ材体積で割ることにより算出する。被処理水のイオン組成、濃度をふまえ、脱塩装置のSVは概ね5~40h<sup>-1</sup>に設定される。

イオン交換処理においては、以下に注意を払いたい。

イオン交換樹脂は有効径が0.4~0.6mmの球形樹脂であり、これを充填したイオン交換装置はろ過器としての機能も持っている。しかし、被処理水が懸濁粒子や鉄分、油分、高分子有機物などを含んでいる場合、樹脂表面の汚染、閉塞からイオン交換機能に劣化をきたす。

ろ材である以上、活性炭ろ過からの有機物流出や微生物増殖の影響が常に存在する。これを考慮し、当社では樹脂の性能劣化緩和や汚濁負荷低減を目的とし、再生式のイオン交換樹脂を前段とした、イオン交換プロセスの二段化を採用している(図1参照)。

加えて、微生物による樹脂の有機汚染対策として、2次イオン交換直前にUV殺菌を取り入れている。通水直前に微生物を死滅させることで、その代謝によるリスクを回避している。

## 3. 品質への有機物の影響と対策

これまで純水精製工程と、各ろ過プロセスにおける留意点について述べた。水処理系内全般において、有機物を特に警戒したい理由も併せて述べたが、本章ではウェットプロセス製品の品質に対する有機物の影響と、これを有効に除去するための対策に触れたい。

### 3.1 ウェットプロセス品質への有機物の影響

純水中の有機物の存在は、エッチング、洗浄、薬液処理への悪影響が指摘される。

いずれの場合もチップ表面処理への異常、不具合をもたらすものである。以下、個別に報告する。

#### 3.1.1 エッチング

アルカリ溶液の溶媒中に有機物が存在する場合、エッ

チングのシリコン酸化膜形成時に有機物を取り込まれてしまうことが指摘されている。これによりエッチングレートに差異が生じ、異方性であるアルカリエッチングの表面の平坦性悪化を、さらに助長させかねない。

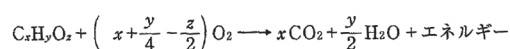
繊細な拡散構造(深さ、濃度勾配など)を持つチップ表面の処理には、特に注意を要する。

#### 3.1.2 洗浄

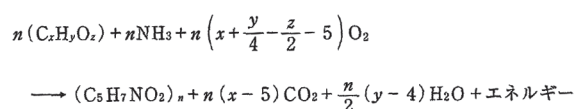
洗浄はもっぱら超音波によるキャビテーションを用いておこなわれるが、これはウェットプロセスの精髓ともいえる要素である。

水処理系内における有機物と微生物の関係は繰り返し述べたが、図4にて改めて両者の関係を示す。

##### ①有機物の酸化



##### ②細胞質の合成



##### ③細胞質の酸化

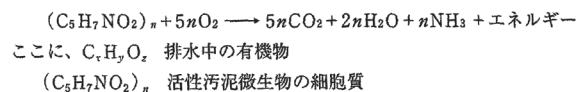


図4 活性汚泥内における微生物の代謝<sup>(1)</sup>

微生物の反応とは、代謝(有機物の酸化)から死滅(細胞質の酸化)にいたる全てが酸化であり、つまりは酸素を消費する。純水中の微生物の反応は、超音波洗浄におけるキャビテーション現象の阻害要因となる。

水処理系内のろ過が不完全で有機物が増加するほど、微生物はこれを基質として増殖し、その活性に比例して溶存酸素が消費される。したがって、超音波周波数が要求する共振気泡径の溶存酸素がより希薄となるため、キャビテーション現象は発生の機会を失い、洗浄性低下にいたる。

#### 3.1.3 薬液処理

ウェーハおよびチップ表面処理において、APM、HPMなどが広く用いられるが、これらはいずれも水を溶媒とした過酸化水素と酸またはアルカリの混合液である。過酸化水素の作用はシリコン酸化膜形成及び金属の酸化物形成である。水中の有機不純物量に比例して、過酸化水素は分解が早まるため、薬液処理の機能が損なわれることになる<sup>(2)</sup>。

APM(アンモニア、過酸化水素、水の混合液)を例にとれば、過酸化水素が希薄になるほど、シリコン酸化膜形成が乏しく、アンモニアによるスライトエッチングが機能しない。

HPM (塩酸、過酸化水素、水の混合液) では、過酸化水素が希薄になるほど、金属酸化物の生成が乏しく、非酸化性の酸である塩酸による金属酸化物の除去が機能しない。

表1は過酸化水素などの標準酸化還元電位である。一般に、酸化還元反応が十分な速度で進むためには、通常二つの系の電位差が0.4V以上あることが必要とされている。これを基に、過酸化水素の具体的な作用を説明したい。

表1 標準酸化還元電位 (E<sub>0</sub> at.V)

酸化還元反応	E <sub>0</sub>
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.700
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.138

半導体素子のろう材として用いられるはんだの組成には、鉛やすずが用いられる。鉛やすずおよびその化合物は導電物であり、洗浄残渣としてチップ表面に存在する場合、特性不良要因となる。

エッチングによりチップ表面に生成するこれらの化合物は共有結合物であるため、超音波による物理洗浄では除去しがたく、当社ではこれらの除去を目的としてHPMを採用している。HPMでは過酸化水素により、鉛やすずの酸化物を十分に形成し、これを非酸化性の酸である塩酸によって取り除く。

表1に示したように、例えば水素イオンによる鉛やすずの酸化を考えた場合、それぞれの電位差が小さすぎるため、十分な酸化反応が得られない。過酸化水素の場合は電位差が非常に大きいいため、酸化物形成が容易となる。

繰り返すが、HPMではチップ表面上の金属不純物除去のため、酸化物を十分に形成する成分として、過酸化水素が用いられる。

過酸化水素の強力な酸化剤としての機能は、不安定な分子構造に由来する。不安定とは言い換えれば反応性に富むということである。過酸化水素の混合液を用いる際には、ことさら水中の有機不純物量に留意すべきである。

### 3.2 有機物流出対策

UF、RO膜などを用いた膜ろ過モジュールに頼れば、水処理系内における有機物流出懸念は払拭される。しかし、大規模な処理水量が求められる製造拠点として、様々な面で純水精製工程の更新は容易ではない。

有機物除去のメインプロセスは活性炭ろ過であり、この安定した運用が肝要となる。ろ過効率の指標として、

線速度LV (Linear Velocity) が用いられる。LVとは、単位時間あたりにろ過器の断面積を通過する水の速度で、流量をろ過器の断面積で割ることにより表される。

被処理水の突入水量が多いほど水頭損失が大きく、水はろ層内部を十分に通過することができない。一般に有機物除去を目的とする場合は、LVを5m/h以下に設定することが望ましいとされる。被処理水の不純物量と必要処理水量から妥当なLV、つまりは通水量を設定することが、活性炭ろ過後の水質の安定につながる。

## 4. 純水管理指標

生産の合理化から、当社のウェットプロセス製品は事業部としてDS総括部に、製造拠点として石川サンケンに集約し、市場への供給を務めている。このウェットプロセス製品の品質を満足、維持するにあたり、純水水質はもっとも重要な要素である。

以前の純水水質の管理は、純水精製工程二次側の比抵抗監視のみが実態であった。

現在は比抵抗に加え、イオン状シリカのリーク量を追加している。イオン状シリカは陰イオンとしては電子配列上もっともイオン交換されにくいもののひとつであり、イオン交換樹脂の劣化状況を判断するための有効な材料となる。

当社では比抵抗値は16.5mΩ・cm、イオン状シリカは0.1mg/lを管理値に定め、純水水質管理にあたっている。

さらに、原水、活性炭ろ過後のFI値を汚濁負荷の判断材料として、監視項目に追加している。また、原水の電気伝導率を常時監視項目に定め、無機凝集剤の注入量の指標とした。

各ろ過器仕様からSVおよびLVを考慮し、処理水量を純水精製工程の管理項目とすることで、ろ材寿命の定量化に努めている。

## 5. むすび

ウェットプロセス品質のための4章の純水管理値策定は、石川サンケン浦宏一氏と坂東雄人氏の尽力による。これが基に、現在のウェットプロセス製品の品質がある。

冒頭で述べたとおり、水に関する見識は半導体製造において欠かせない要素である。拙稿が半導体のウェットプロセスの一助となれば、幸いである。

### 参考文献

- (1) 新・公害防止の技術と法規 2016 水質編：公害防止の技術と法規編集委員会 (2016)
- (2) 小方、田伏：過酸化水素による有機物の酸化反応、有機合成化学 Vol. 18 No. 6, P.368-387, (1960)