

半導体製造ガス供給系配管用電解研磨ステンレス鋼鋼管の製造技術

Production Technology of Electro-polished Stainless Steel Pipe for Ultra-pure Gas Supply System in Semiconductor Production Process

(株)神戸製鋼所 鋼管技術部 門永 敏樹*・植田 博
 長府北工場 中村 重治・桐生 禎久
 材料研究所 泊里 治夫

まえがき=半導体製造プロセスでは、希釈用ガス、耐食性ガス、毒性ガスなど多くのガスが使用されている。これらのガスは、半導体素子の集積度が高まるにつれてさらに高純度化が要求されている。したがって、半導体製造用ガス供給系配管についても、表面粗さ、パーティクル、付着物などの表面品質や、ガス放出性、金属溶出性、また溶接・曲げ加工などの加工性などに対する要求品質はますます厳しくなっている。

従来この配管系には光輝焼鈍仕上げされたステンレス鋼鋼管（以下、BA管）が使用されていたが、近年、内面を電解研磨仕上げ（EP仕上げ）した超平滑内面を有するステンレス鋼鋼管が開発され、その使用量が增大してきている。また最近では、電解研磨されたパイプ内表面にさらに超ドライな（水分を含まない）酸化処理を施すことにより、耐食性・耐水分放出性に優れた酸化不動態鋼管が開発されている。

本稿では、先に開発・実用化されている平滑性・清浄性に優れた電解研磨ステンレス鋼鋼管（以下EP管）に関する製造技術および製品特性について報告する。

なお、酸化不動態鋼管（以下、OP管）は、製造工程のみを紹介する。

1. 要求品質特性と対応技術

半導体製造用ガス供給系配管に要求される品質特性と、それらの対応技術を第1表に示す。また、EP管およびOP管の製造工程の概略を第1図に示し、その対応技術に関する詳細を工程ごとに紹介する。

Table 1 Basic requirements for ultra clean gas delivery piping system and its countermeasures

Requirements	Countermeasures
1. No Particle from Inside Surface of Pipe 2. No Adherence and Residue of Particle on Inside Surface of Pipe	1-1. Smoothness of Inside Surface of Pipe 2-1. Mechanical and Chemical Polish 2-2. Drawn and Bright Annealing 2-3. Electro-polishing
3. No Adherence and Residue of Impurities on Inside Surface of Pipe	3-1. Cleaning with Ultra Pure Water and Packaging in Clean Room
4. No Release or Drop Off of Water and Gas from Inside Surface of Pipe	4-1. Vacuum Melting or Vacuum Multi-remelting Materials 4-2. Baking 4-3. Dry Oxygen Passivation
5. Superior Corrosion Resistance	5-1. Corrosion Resistance Materials 5-2. Dry Oxygen Passivation 5-3. F ₂ Passivation
6. Superior Weldability and Smooth Finish of Welded Portion	6-1. Welding Technique 6-2. Control of Material Chemical Composition 6-3. Vacuum Melting Material
7. High Strength and Good Workability	7-1. Adoption of Seamless Stainless Steel Pipe

Table 2 Standard and control value of chemical composition wt%

	Steel Grade	Refining	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	O ppm	H ppm	N ppm
Conventional Steel	JISG3459 SUS316LTP	—	≦ 0.030	≦ 1.00	≦ 2.00	≦ 0.040	≦ 0.030	12.00 ~ 16.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00	—	—	—	—	—
	ASTMA269 TP316L	—	≦ 0.035	≦ 0.75	≦ 2.00	≦ 0.040	≦ 0.030	10.00 ~ 15.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00	—	—	—	—	—
Newly Developed Steel	JISG3459 SUS316LTP	VOD+VAR	≦ 0.010	0.30 ~ 0.50	0.50 ~ 0.80	≦ 0.030	≦ 0.002	12.00 ~ 12.50	16.10 ~ 16.90	2.00 ~ 2.25	≦ 0.30	≦ 0.015	≦ 15	≦ 2	≦ 100
	ASTMA269 TP316L	VOD	≦ 0.010	0.30 ~ 0.50	0.50 ~ 0.80	≦ 0.030	≦ 0.002	12.00 ~ 12.50	16.10 ~ 16.90	2.00 ~ 2.25	≦ 0.30	≦ 0.015	≦ 100	≦ 10	≦ 120

平成 3年11月 7日受付 (Received Nov. 7, 1991)

* Toshiki Kadonaga (Tubes & Pipe Technology Department, Kobe Steel, Ltd., 1-8-2 Marunouchi Chiyoda-ku, Tokyo 100)

1.1 化学成分と溶製法

半導体ガス用パイプでは、従来VOD溶製材の使用が一般的であり、その化学成分もJIS, ASTMなどの規格を満足する一般的なものであった。しかし、半導体の集積度が高まるにつれて、材料の清浄度、ガス放出性、溶接性などに対する要求品質が高度化しており、このような要求に対応するためにEP管専用鋼の開発がおこなわれ、現在、第2表に示すような2種の新鋼種が開発された。その主な特性として以下のことがあげられる。

- 1) 最適成分設計によって、電解研磨後の表面ピットの低減を図る。
- 2) O, H, Nなどのガス成分の低減を図る。
- 3) 化学成分範囲をより厳しく管理することによって、チャージ間のバラツキを少なくし、溶接条件の安定化および作業性を向上する。

またとくに、相対的に接ガス表面積の大きい細管では、VOD+VAR法による、より清浄度の高い材料の採用によって、鋼中の非金属介在物の低減など、EP管のいっそうの品質向上を実現している。

1.2 熱間押出・冷間加工

これらの工程は、電解研磨前母管を製作する工程であり、製品寸法、機械的性質、管内面品質などが決定される重要な工程である。とくに、母管の表面粗さは、電解研磨後の表面粗さと相関があり、電解研磨前の表面粗さを向上させることが重要である。

1.3 電解研磨

1.3.1 電解研磨の原理

電解研磨とは、外部電源により金属をアノード溶解させ研磨をおこなうものである。

電解が進行するにしたがってアノード表面は高粘度の液体皮膜によっておおわれ、第2図²⁾に示すように、アノードから溶液へのカチオン (M^{2+}) の移動および溶液から金属面へのアニオン (X^-) の移動は、この液体皮膜を通しておこなわれる。金属表面の凹凸のうち、凸部の上をおおっている液体皮膜は薄く、イオンの移動距離が短いため、凸部においては、液体皮膜が厚い凹部より溶解速度は速くなる。したがって、凸部が速く凹部が遅い溶解がおこなわれることによって金属表面は平滑化される。

1.3.2 管内面の電解研磨方法

長尺管の管内面を電解研磨する方法は、一般的に、管を陽極とし管内面に挿入した心金を陰極として、管内面に電解液を流動させることにより、内面を電解研磨する方法が採用されている。しかし、電解中に発生するガスの排除および極間距離などの電解条件の最適化が必要であり、電解研磨装置の構造や電解研磨条件について、特殊な技術が採用されている。

1.3.3 電解研磨管の電解条件

電解研磨管の品質に影響を与える因子は、前述のように設備的因子も大きいですが、それ以外の主なものは次のとおりである。これらの因子への技術的対応が、各電解研磨メーカーのノウハウとなる。

- | | | |
|-------------|-------------|--------|
| ① 電解液の組成 | ② 電解液の温度 | ③ 電流密度 |
| ④ 電解液の流量・流速 | ⑤ 電極(陰極)の形状 | ⑥ 電解時間 |

また、これらの因子のほかに、母管(または素材)の品質によっても、電解研磨後の表面状態は大きく左右される。たとえば、一定の電解条件のもとでは、①母管の化学成分、②非金属介在物③表面粗さなどが電解研磨後の品質に影響をおよぼし、①および②については成分設計の最適化、溶製法の変更などを実施し、③については、母管製作時に各種の技術が適用され、とくに小径管については、熱処理にBA炉を使用することによって表面粗さの向上をはかり、また中大径管については、特殊電解研磨による前処理を施したうえで、最終の電解研磨をおこなうなどの技術を採用している。

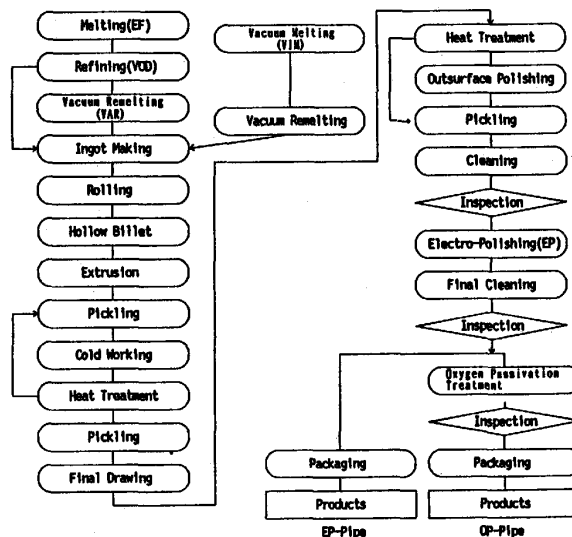


Fig. 1 Outline of manufacturing process of EP-PIPE & OP-PIPE

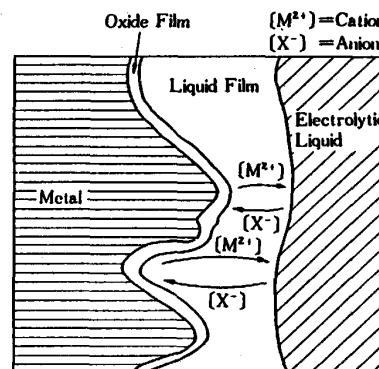


Fig. 2 Schematic of electro-polishing

1.4 洗浄・包装

電解研磨後の洗浄・包装要領を第3図に示す。まず管は、大気中で電解研磨液残渣の除去のため、脱脂および純水ジェット洗浄など、管内面の粗洗浄がおこなわれる。次に、大気中の微量のアルカリ金属やパーティクルなどを完全に除去するために、塩害除去フィルタをつけたクリーンルーム(クラス1000)内へ搬送され、自動精密洗浄装置によって高温超純水を使用し、精密洗浄がおこなわれる。

乾燥後、管は高純度N₂ガスを管内に封入し、清浄なポリエチレンキャップで蓋をした後、同様のN₂ガスを封入したポリエチレンスリーブ(ポリスリーブ)二重包装とする。顧客のクリーンな施工現場に搬入する前に、外側のポリスリーブを取りはずし、クリーンな施工現場内(クリーンルームまたはクリーンブース内)で使用直前に内側のポリスリーブを取りはずすことによって、製品品質を使用直前まで損なうことのないよう配慮されたものである。

1.5 酸化皮膜処理工程

酸化皮膜処理は、前述と同様に二重包装された状態で酸化皮膜処理炉を備えた別のクリーンルーム(クラス1000)に搬送される。搬入後、パイプは特殊ユニットにセットされ、管内面のみ酸化皮膜処理が施される。これらの処理に使用されるAr及びO₂ガスは、水分を10ppb以下に抑えた超ドライ高純度ガスが使用され、その処理はすべてクリーンな雰囲気中でなされる。

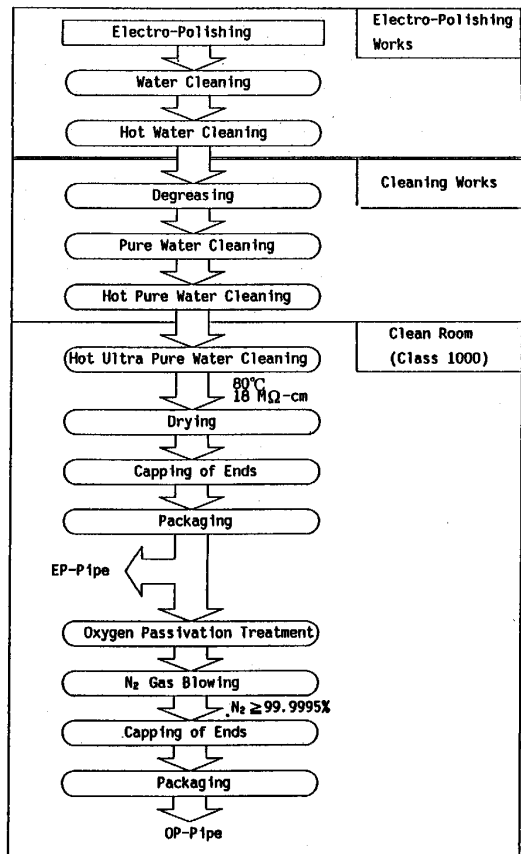


Fig. 3 Cleaning process of EP-PIPE & OP-PIPE and oxygen passivation process

1.6 検査・試験

電解研磨前に、外観検査、寸法検査および、渦流探傷法・超音波探傷法による非破壊検査をおこなう。また、機械的性質、硬さ試験、2次加工性試験などの諸試験もおこなわれる。

電解研磨後の最終検査では、外観、寸法検査、表面粗度試験、表面清浄度試験を実施し、鋼の溶製から最終製品に至るまで、一貫した品質保証をおこなっている。

	0.0 φ mm	Roughness Rmax. μm	Roughness Profile
EP-Pipe	6.35	0.23	
	9.53	0.25	
	34.0	0.20	
	89.1	0.21	
BA-Pipe	6.35	0.15	

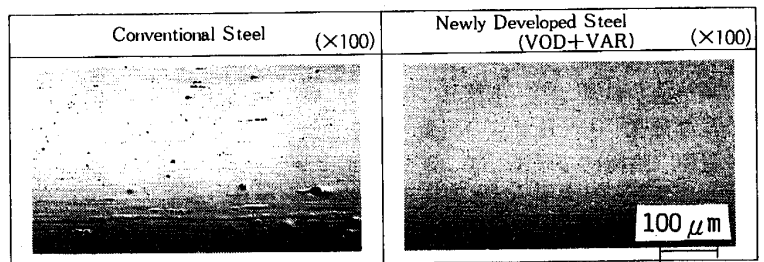


Photo. 1 Optical microscopic figure of inner surface (φ 6.35mm×1.0mm²)

Fig. 4 Example of inner surface roughness profile

2. 製品の品質特性

2.1 管内表面平滑度および表面状態

第4図は、EP管およびBA管の管内表面粗度チャートの例である。従来材と新開発鋼との電解研磨後の管内表面状態の差異を写真1に示す。EP管の内表面はBA管にくらべて平滑であり、平均値としてはRmax 0.2~0.3 μmを有し、従来材にくらべて表面ピットも少なく、管内表面状態が良好なことがわかる。

2.2 耐食性

電解研磨された管内表面の各元素の深さ方向濃度分布をオージェ電子分光法で測定した結果を第5図に示す。図から表面皮膜中にCrが濃縮していることがわかる。

第6図は各種の処理を施したSUS316L鋼を比抵抗 $1.8 M \cdot \Omega \cdot cm$ の沸騰超純水中において、分極抵抗法により測定した腐食速度と浸漬時間との関係を示す。電解研磨を施した材料は、機械研磨材やBA材に比較して腐食速度が小さく、浸漬約100時間で腐食速度は、実質的に測定不能なレベルまで低下している³⁾。

電解研磨によって、管内表面にCrの濃縮した耐食性に優れた酸化皮膜が形成されることによるものと推定される。

2.3 表面清浄度・発生パーティクル

クリーンルーム内での精密清浄がおこなわれた材料の表面IMA分析結果を第7図⁴⁾に示す。また、精密洗浄された電解研磨管と発生パーティクルの推移を第8図に示す。電解研磨された材料は、表面が非常に平滑であることから、クリーンルーム内で超純水洗浄をおこなうことにより、アルカリ金属を完全に除去でき、かつ、パーティクルの発生もきわめて少ないことがわかる。

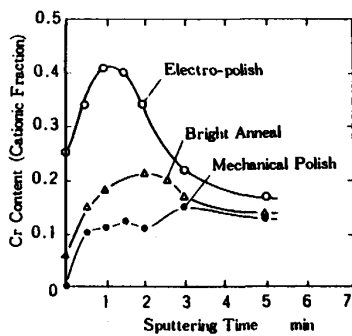


Fig. 5 In-depth Cr profile in inner surface of pipe (TP316L)

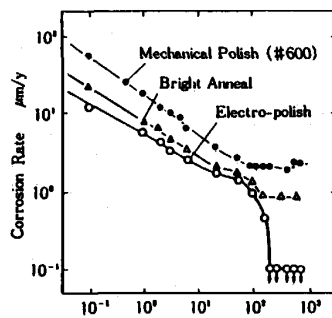


Fig. 6 Corrosion rate in ultrapure water

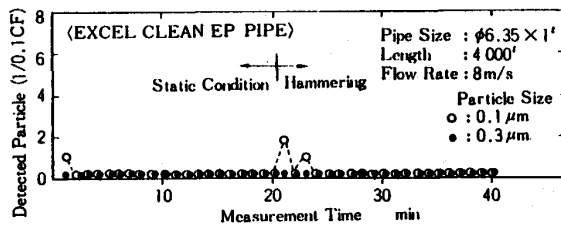


Fig. 8 Results of particle test

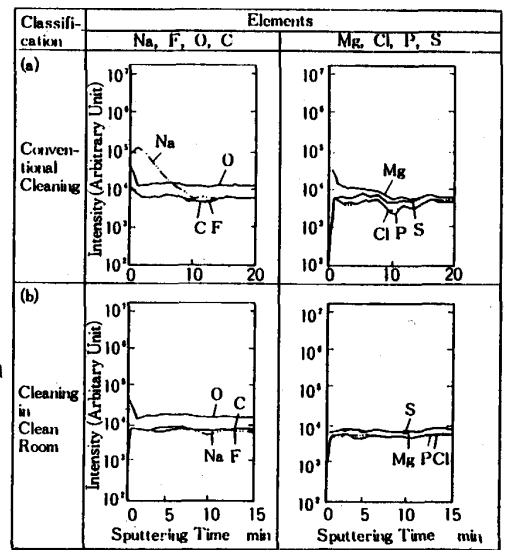


Fig. 7 In-depth profile of deposited elements in inner surface of EP pipe (IMA)

むすび = 今後半導体の集積度が高まるにつれ、半導体プロセスで使用されるガス供給系配管に要求される品質もますます厳しいものになることが予想される。これらの要求にこたえるために、すでに酸化皮膜処理などの表面処理技術を開発した。しかしながら、より高集積度の半導体プロセスでは、より一層の耐食性、耐放出ガス特性の向上が望まれる。したがって今後さらなる技術開発とその技術の早急な実用化の検討が必要である。

参考文献

- 1) 泊里治夫ほか：R & D 神戸製鋼技報，Vol. 39, No.4(1989)，p. 57.
- 2) 金子智ほか：表面技術，Vol. 41, No.3(1990)，p1.
- 3) 藤原和雄ほか：R & D 神戸製鋼技報，Vol. 37, No.3(1987)，p53.
- 4) 半導体基盤技術研究会：“超純水の化学”リアライズ社，(1990)，p. 625.