

# 特集

## 半導体製造プロセスの品質向上に貢献する周辺技術

### ガス溶解・脱気膜モジュール

山田 拓 司\*

超純水製造技術は、半導体製造技術の基幹技術の一つであり、その進歩と共に発展してきた。そして現在も超純水のマネジメントは、300 mm プロセスにとって最重要課題の一つでもある。その中で注目されているのが、液相ガスのコントロールである。そこで本稿では、300 mm 時代に注目され、急速に普及しはじめたガス溶解・脱気モジュール「リキセル」を紹介する。

2000年には300 mm ウェハのパイロットラインが立ち上がり2001年から2002年以降に向けて量産ベースの300 mm 工場が数多く立ち上がろうとしている。

ガス溶解・脱気膜モジュール「リキセル」(写真1)は液相ガスの除去やガス溶解が可能なことから、これまで半導体製造工場を中心とする超純水製造プロセスに導入されてきた。1999年上半期頃までの動向を見ると、脱気装置全体に占める脱気装置の比率は少なく、その多くは真空脱気塔に代表されるカラム型大型装置であった。その後1999年後半から膜脱気装置は徐々に実績を重ね、最新鋭の200 mm 工場にも導入されるようになった。

本来300 mm 工場のような超大型工場のユーティリティには、膜脱気装置のようなコンパクトなモジュール型の装置よりも、大規模なプラント型の装置の方がメリットが大きいと考えられてきた。しかしリキセルは、これまでに最新鋭の200 mm 工場、300 mm 工場の脱気装置として採用され、今後も計画されている。

そこで、リキセルの基本技術の紹介と超純水製造装置へ適用されているリキセルの最新技術を紹介する。

#### ガス溶解・脱気膜モジュール「リキセル」

リキセルは1991年に上市し、食品、医薬、ボイラ

ー、火力・原子力発電、電子産業などのさまざまな工業用途に使用されてきた。半導体製造工場には、1993年にATT社に導入されたのが最初の例である。

このようにリキセルはイオン交換樹脂、RO膜やUF膜などの他の純水製造技術と比べると、比較的新しい技術であると言える。しかしリキセルはこの間に改良を重ね、最新鋭の200 mm 工場や300 mm 工場の超純水製造装置の要求性能を満たすまでになった。

1999年には、FRP製ハウジングの10インチ膜モジュールが開発され、これまでのステンレス鋼製から大幅に軽量化が図られた。このFRP製の10インチモジュールは、これまでの高性能な性能を保ちながらハンドリング性が大幅に向上し、施工やメンテナンスが容易になった。このFRP製ハウジングの接

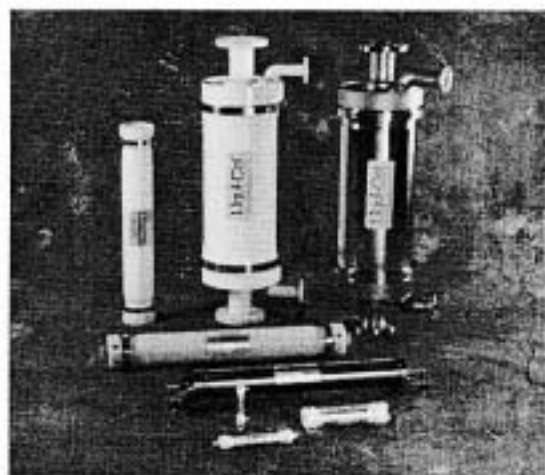


写真1 ガス溶解・脱気膜モジュール「リキセル」

\*Yamada Takuji

セルガード PMC チーム アシスタントマネジャー

〒163-0427 東京都新宿区西新宿2-1-1 新沼三井ビル

☎03-5324-3361

液部はPVDF処理を施してあり、金属やTOCの溶出の心配がなく、設置場所を選ばないという大きな特徴がある。

### リキセルの動作原理

リキセルは、疎水性のポリプロピレン製微多孔膜中空糸からなるガス溶解・脱気膜モジュールである。中空糸の外部に水を流す外圧（外部灌流）型を採用し、またユニークなバブル構造（図1）により、高効率・低圧損の分離膜モジュール<sup>2)</sup>を実現した。動作モードも真空法だけでなく、真空とスイープガスの併用方式（コンボモード）を用いることにより、高効率でありながら低ランニングコストを実現した。中空糸膜には無数の微孔が空いているが（図2）、中空糸膜は疎水性であるため、処理水はこの微孔を通過できない。ガスの移動は、気相と液相の分圧をコントロールすることにより行い、気体と液体が分離された状態で、容易に「脱気」や「ガス溶解」される。従来の脱気技術として、窒素脱気塔、真空脱気塔、Pd触媒樹脂脱気、バブ式脱炭酸塔などがあるが、リキセルはこれらの技術との置き換えはもちろん、膜モジュールの特長を生かした付加価値のある設計が可能である。

### 300 mm 工場の超純水装置

さて、300 mm 工場にはこれまでにない新しい技術や技術革新が不可欠である。これは超純水装置も例外ではなく、さまざまな角度から多くのことが要求されている。以下に超純水装置への要求事項<sup>3)</sup>を示す。

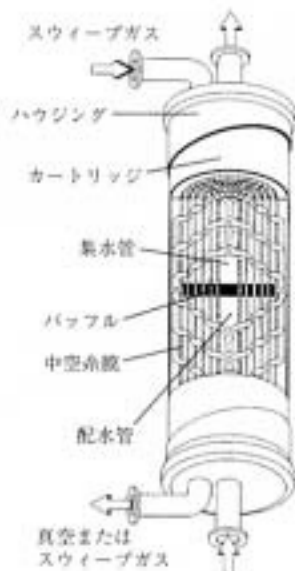


図1 断面図

- ① コスト  
キャピタルコストの低減、オペレーティングコストの低減。
- ② エコロジー  
環境負荷の低減、省エネルギー、省廃棄物（水薬品の有効利用）。
- ③ クオリティ  
水質の高純度化、水質安定。
- ④ スピード  
工期短縮、垂直立ち上げ。

これらの要求は200 mm 工場でも見られたが、特に300 mm 工場では顕著である。直接的には水処理装置メーカーに要求されていることであるが、各部材もそれに十分に応えることが求められる。

### 超純水装置のユニット化

キャピタルコストの低減は、部材メーカーのコストダウンと水処理装置メーカーの徹底的なコスト改善努力によるところが大きい。水処理装置メーカーは、プレハブ型の標準ユニット装置を導入し、現地工事を極力減らしコストダウンを図ったり、従来ユニット型の標準装置は中小型の純水製造装置が主流であったが、大型装置の場合、基本的には現地施工が一般的であった。しかしながら水処理装置メーカーは、200 mm 工場や300 mm 工場向けの大型純水装置にも、プレハブ型装置を積極的に導入していったのである。品質管理が容易な自社工場でのスキッドを作製し、純水製造装置を小分けにして組み立てる。これをコンテナで現地に運び、半導体工場内に搬入し、おのおののスキッドを組み上げ、最後に水出しする。このようなスキッド型超純水装置は大型装置においてもコスト削減効果が高く、さらに装置の納期も大幅に短縮できる。

従来工法の真空脱気塔（VDG）は、最低10 m以上の高さの塔を安定した基礎の上に建てる必要があり、スキッド化は困難である。一方、リキセルはコンパクト

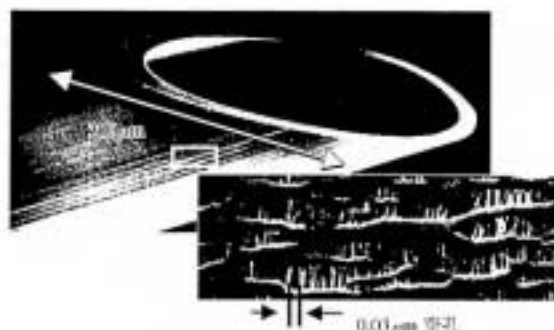


図2 セルガード中空糸膜

トなモジュールタイプなのでスキッドに容易に組み立てことができ、プレハブ型の純水装置には最適である<sup>2)</sup>。

### 溶存酸素の要求レベル

真空脱気塔は一般的に1次純水系に設置される。接液部から金属の溶出やライニングによるTOCの溶出が懸念され、またその装置の高さが十数mを越えるため設置場所が限定される。操作・メンテナンスが複雑で、寒冷地では凍結防止、屋外設置のため配管が長くなるなどさまざまな問題点がある<sup>3)</sup>。

溶存酸素の要求値は64~256MBプロセスでの5ppb以下、300nm/130nm工場では1ppb以下というのが最近の傾向である。真空脱気塔も膜式のリキセルも溶存酸素を1ppb以下まで除去できるが、ユースポイントまでの過程で溶存酸素濃度が上昇することが分っている。酸素の混入が完全に遮断されたクローズドな超純水装置で、酸素濃度が上昇する要因として、UV酸化装置により生じる活性酸素種によるものと考えられている。

### UV酸化装置と溶存酸素

200nm以下の波長の紫外線(UV)を水に照射するとOHラジカルが発生する。このOHラジカルは強い酸化性能を持ち、TOCを容易に分解する能力を持つ。

UV酸化装置は、OHラジカルなどの活性酸素種によりTOCを分解する装置であるが、一部のOHラジカルは再結合し過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が生じる(1式)。



この過酸化水素は、UV酸化装置の後段にあるイオン交換樹脂などの比較的酸化されやすい有機物を通過する際に分解され、酸素(O<sub>2</sub>)が生じる。その分解された酸素により溶存酸素濃度が上昇すると考えられている<sup>2)</sup>。この際、溶存酸素濃度は少なくとも数ppb程度は上昇すると見られており、ユースポイントで溶存酸素を1ppb以下に抑えるためには、これを取り除く脱気装置が必要になる。

リキセルは微多孔膜中空糸

がポリプロピレン、ハウジングの接液部がPVDFなのでクリーンで、設置場所を選ばない。そのため、リキセルをUFの前に設置し、UV-ポリリッシャーで上昇する溶存酸素を除去することができ、溶存酸素を1ppb以下に維持することができる(図3)。また、溶存酸素の除去だけでなく、溶存酸素のコントロールも可能である。洗浄プロセスによっては高溶存酸素水や低溶存酸素水が求められるが、リキセルは任意の濃度の溶存酸素水(飽和から数ppm)の製造が可能である。

### 還元性水素溶解機能水

機能水は、本来の水の性質に最小限のエネルギーと薬品を溶解させることにより、大きな機能性が付加された洗浄水のこと。近年急速に広がっている新技術である。現行の半導体洗浄は、米RCA社が開発したRCA洗浄を、各社各様に改良したものが一般的であるが、高濃度の薬品を高温で用いる方法から、低濃度常温でのプロセスへ改良がなされてきた。

そこで注目されているのが、機能水洗浄<sup>4)</sup>である。これは水素ガスやオゾンガスを溶解させさせた超純水を若干のpHをコントロールし、メガソニックを照射することにより洗浄水を活性化し、RCA洗浄で用いていた高濃度の薬品と同等以上の洗浄効果が得られるという画期的な手法である。

機能水洗浄は、洗浄効果の他に多くのメリットがある。RCA洗浄では不可欠な薬品の加熱による熱エネルギーが不用で、薬品の飛散によるクリーンルームの汚染もなく、大量の廃液処理が不要になる。

機能水洗浄は超純水と微量のガスのみ含まれているため、薬品によるウェハへの汚染もなく、洗浄効果も優れている。またRCA洗浄のように、洗浄薬品を洗

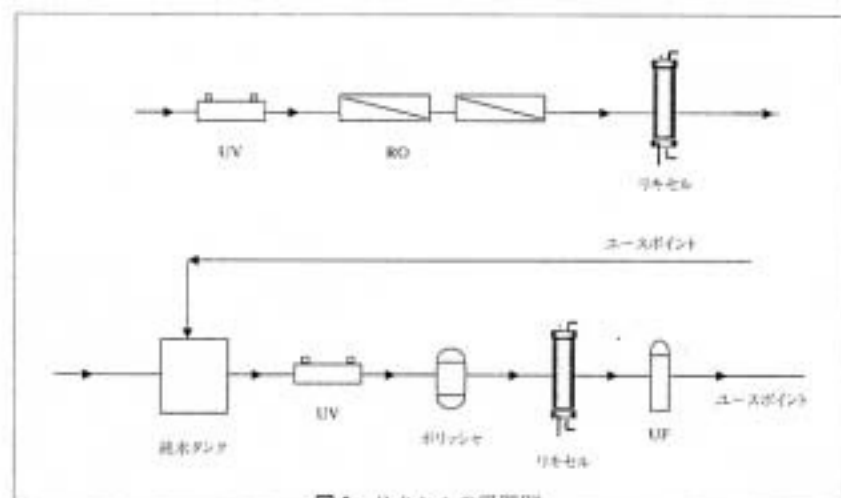


図3 リキセルの設置例

い流ナリンス工程が不要であるため、スルーブットも短縮され、洗浄水の使用量も大幅に削減できる。

リキセルは、パーティクルなどの洗浄に効果がある還元性機能水である“水素水”の製造が可能で、ここでは水素溶解モジュールとして用いられている。

特に機能水洗浄は、300 nm プロセスでは欠かせないCMP 後洗浄に主に用いられている。CMP プロセスでは多くの研磨剤が使われ、また研磨された銅配線から発生する銅の微粒子の除去が求められる。還元性機能水洗浄は、パーティクルの除去性能の優れているため、CMP 後洗浄に特に適しており、今後の300 nm/130 nm プロセスへの適用が期待されている。

### RO 膜-リキセル-CEDI 型純水製造装置

連続電気再生式イオン交換膜装置 (CEDI: Continuous Electro Deionization) は、近年、水処理業界で急速に受け入れられつつある技術である。CEDI は従来のイオン交換樹脂と電流の印加によるイオン性物質の電気泳動現象を、合理的に組み合わせた技術である。電流を使って樹脂を連続的に再生するので、従来のイオン交換樹脂のように定期的な薬品再生が不要である。RO 膜も CEDI 同様に、薬品を用いることなく連続して水処理を行うことが可能なので、CEDI は RO 膜と組み合わせて“RO-CEDI 型純水装置”として用いられている<sup>19)</sup>。

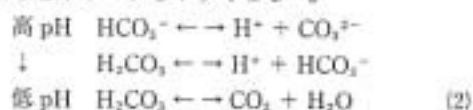
RO-CEDI 型純水装置は、従来の RO-ミックスベッド型装置と比べると多くの利点がある。再生処理に用いる薬品の貯蔵・管理および廃液の処理が不要で、再生処理時に装置を停止する必要がない。また超純水を連続生産することができ、ミックスベッドの再生時に見られるイオンリークも発生しないばかりでなく、操作やメンテナンスが簡素化される。水の回収率が高い場合や、薬品や廃棄物処理に関わる環境問題に対して規制が厳しい場合、特にメリットが大きい。

### 脱気膜による遊離炭酸除去

この RO-CEDI 型純水装置にも、原水の炭酸濃度が高い場合は炭酸対策を施さなくてはならない。高濃度の炭酸は RO-CEDI 型純水装置に影響をきたす恐れがある。原水中に含まれる炭酸は、大気から直接供給されるものではなく、主に地表を通過する際に鉱物から溶出したものである。大気から供給される炭酸は 0.5 ppm 程度であるが、原水の炭酸濃度は数 ppm から 100 ppm を超える場合もあり、地域によって大きく異なる。

炭酸はアルカリ雰囲気ではイオンとして存在するた

め RO 膜で除去するが、薬品で pH をコントロールしない場合、RO 膜では pH は酸性になり炭酸はでガスとして存在する (2式)。このためガス化している遊離炭酸は RO 膜では除去できず、アニオン負荷として CEDI で処理される。過剰な遊離炭酸はスケールリングを誘発させ、そのアニオン負荷により処理水質を低下させ、さらに比較的除去しにくいボロンやコロイダルシリカなどがリークしやすくなる<sup>20)</sup>。



リキセルは溶存酸素同様に、薬品を用いることなく効率良く遊離炭酸も除去が可能であるため、RO-CEDI 型純水装置の脱炭酸モジュールとして数多く用いられている。リキセルを用いた RO-リキセル-CEDI 型純水装置もまた、薬品を用いずに連続運転が可能な純水製造装置である。従来の VDG-RO-ミックスベッド型の純水製造装置に比べ格段に操作やメンテナンスが容易である。また先に述べたプレハブ型の純水製造装置に適しており、今後のさらなる普及に期待が持てる。

### 今後の展望

リキセルは、疎水性の微多孔膜中空糸で気体と液体を分離し、分圧の差を利用し溶存気体を移動させる機能性分離膜モジュールである。動作機構は至って単純で、脱炭酸、脱酸素などの脱気や、機能水、炭酸水、アンモニア水などのガス溶解、また過湿やマイクロバブルの除去など応用範囲がきわめて広い。今後も、電子産業やその他の分野においての用途開発を進め、実績を増やしていきたい。

### 【参考文献】

- 1) 山田: クリーンテクノロジー 10月号, p. 58 (1999)
- 2) Fred Wiesler: ULTRAPURE WATER May/June, 27 (1996)
- 3) 浦井: 電子材料 11月号別冊, p. 130 (2000)
- 4) 杉山, 知野: クリーンテクノロジー 6月号, p. 44 (2000)
- 5) 田村: 化学装置 9月号, p. 65 (2000)
- 6) 芝井: 日経マイクロデバイス 4月号, p. 32 (1997)
- 7) Dirk-M Pfenning: ULTRAPURE WATER, March, p. 49 (2000)
- 8) 今岡: クリーンテクノロジー 6月号, p. 52 (2000)
- 9) 井田: クリーンテクノロジー 6月号, p. 56 (2000)
- 10) 梅田: クリーンテクノロジー 3月号, p. 12 (2000)
- 11) Brian Hermon, Hilida Zapanalidou, Ted Prato & Li Zhang: ULTRAPURE WATER DEC, p. 45 (1999)