

半導体プラント用ステンレス鋼超高純クリーンチューブ

Ultra Clean Stainless Steel Tube for Semiconductor Plant

土 居 雅 春⁽¹⁾
Masaharu DOI

抄 録

半導体プラントの高純ガス配管としてクリーンチューブといわれるSUS316L鋼管が多用されている。半導体の集積度の向上に伴い、配管材料への要求はますます高度化している。すなわち、配管自体が汚染源とならないために非金属介在物を極限まで低減させる要求、継手溶接時に発生する有害なヒュームを抑制するための高純化要求、等である。“KS007”はVIM-ESR-ESRの三重溶解によりこれらの要求を満たした超高純316L鋼である。より耐食性が求められる環境に対しては、YUS270(20Cr-18Ni-6Mo)をベースにESRによる高純化を実現した“KS270”が対応できる。

Abstract

SUS316L steel tube called "clean tube" has been increasingly used for the high purity gas piping system in the semiconductor manufacturing plant. With the advance of the semiconductor integration, requirements for the piping material are getting severe, for instance, a requirement of decreasing in nonmetallic inclusions to the utmost in order to prevent the trouble that the piping material itself becomes a pollution source, a requirement of purifying the material in order to control harmful fumes during welding joints, and so forth. "KS007" is a SUS316L steel with a high purity fulfilling these requirements through the triple melting processes of VIM-ESR-ESR. Further, "KS270" having a high purity realized through the ESR melting process with applying YUS270 (20Cr-18Ni-6Mo) as the base material can be a steel material to be used in an environment in which the anti-corrosion property is required.

1. 緒 言

半導体における集積度の向上はとどまるところを知らず、この結果として製造プラントに適用される材料への要求はますます高度なものとなっている。半導体製造プロセスにおいて重要な役割を占める高純ガスの配管(以下、クリーンチューブという)に対する要求も同様である。新日本製鐵では、クリーンチューブのメカとして草分け的存在である(株)久世ペローズ工業所に、この原管である熱間押出法によるステンレス継目無鋼管を供給し市場の要求に対応してきた。最近の成果は“KSシリーズ”として実用化してきたので、今回特に高純材に重点を置き、これを紹介するとともに、今後の材料のあり方を考えてみたい。

2. クリーンチューブ(パイプ)とは

半導体製造プロセスでは、腐食性、不活性を問わず種々の高純ガスが用いられる。この配管材は通常 SUS(TP)316L鋼(18-12-2Mo鋼)である。316L鋼が使用される理由として、配管のみならず、継手類、圧力調整器等の機器類まで同一材料であることが望ましいことから、製造の容易さ、溶接性、耐食性等を考慮した結果、316L鋼に

集約・定着していったことが考えられる。管のサイズはチューブサイズといわれるφ6.35(1/4")~φ12.7mm(1/2")の細管と、パイプサイズといわれるφ13.8(1/4B)~φ165.2(6B)の小中径管があり、肉厚はスケジュール5S相当のものが多く、いずれも使用上は配管(パイプ)であるが、ここでは以下、一般的に用いられている“クリーンチューブ”の呼称を使うことにする。

クリーンチューブは初期(256kbit-DRAM以前)には主として冷間引抜ままの光沢を維持する“BA(光輝焼鈍)管”が用いられてきたが、1Mbit-DRAM以降あたりから特にチューブサイズにおいて、BA管を素材とし内面に電解研磨処理を施した“EP管”を用いることが主流になってきた¹⁾。これは配管からの汚染の確率を減ずるため、内面粗度の向上が求められた結果である。特に、細管が適用されるユースポイントといわれる端末近くでは、ガスが管内壁に触れるチャンスが増え、それだけ管からの汚染の可能性が増すためである。

一般的なBA管の保証内面粗さは $R_{max} 3.0 \mu m$ 以下、EP管のそれは $R_{max} 0.5 \mu m$ 以下であるが、集積度が4 Mbit-DRAMを超えるあたりから、表面粗度のみで必要な品質要求を満たすことが困難になってきた。すなわち、電解研磨後に管の内面に露出する可能性のある

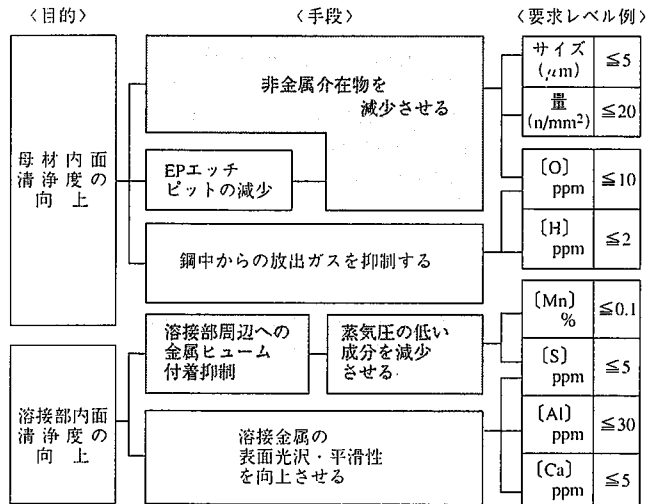
⁽¹⁾ 光製鐵所 鋼管部 工場長

非金属介在物の最少化、並びに管の継手溶接時に溶融金属から放出されるMn等の金属ヒュームの最少化、等が新たな要求に加えられたのである。

3. クリーンチューブ用材料の要求特性レベルと達成手段

半導体の集積度向上に伴うクリーンチューブへの新たな要求特性は、材料そのものに対するものが多い。図1に要求特性とこれを達成するための手段並びに達成のレベルをまとめた。

図1の要求特性のうち最も重要なものは、“非金属介在物の低減”と“溶接発生ヒュームの低減”である。



3.1 非金属介在物の低減

“非金属介在物”に対する要求レベルを達成するためには、特殊溶解法の適用が不可避となる。

特殊溶解法としては、エレクトロslag溶解(ESR)法、真空アーク溶解(VAR)法、電子ビーム溶解(EBR)法等が考えられるが、非金属介在物の低減に定評があり、かつ比較的大型鋼塊が取り扱えるため今後のコストダウン効果が期待できるESR法を本命として開発した。図2に10t VIM材を一次電極とし、7t ESR設備による溶解材の非金属介在物の挙動を示した。図2は5チャージの鋼塊から採取したピレットでのデータである。

高純度ステンレス鋼用に開発した特殊スラグと炉内雰囲気コントロール技術を適用することにより、ESR 1回の適用でVAR 1回にほぼ相当する非金属介在物の低減が可能であることが分かったが、ここではばらつきを抑え、更なる高純度を狙いESR 2回の適用を考えた。

この材料は非金属介在物のパラメータとなる鋼中酸素レベル10ppm未満、すなわち百万(10の7乗)分のレベルに到達したことから“KS007”と名付けられ、プロパ化した。

3.2 溶接時の発生ヒューム抑制

クリーンチューブの継手溶接は通常、外周からのナメ付けTIG溶接によるが、このとき発生する問題は、前述のように溶融金属表面から発生するMn、S等の蒸気圧の低い成分の金属ヒュームである。これにはヒューム自体が管内壁に凝着し、配管の使用時に遊離して汚

染源(パーティクル)となるケースと、溶接熱影響部近傍に濃化付着するMn(写真1参照)が酸化物となり該部の不動態化を劣化せしめ局部腐食を発生し、この腐食生成物が汚染源となるケースが考えられている。

特に後者は、近時HCl、HBr等腐食性を有するガスが多用されるよ

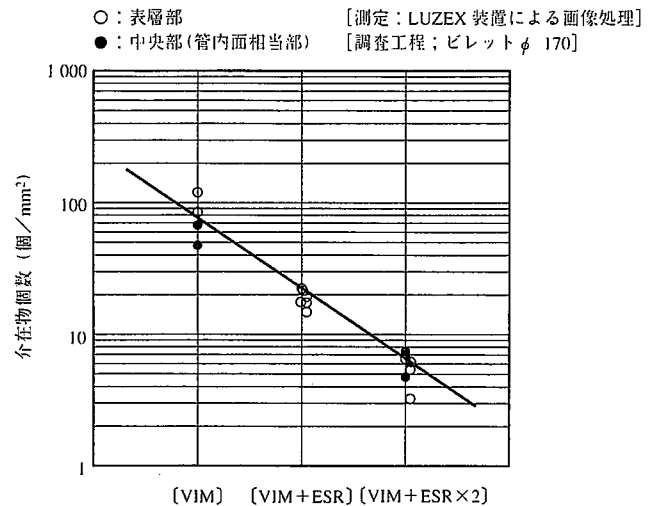


図2 ESRによるSUS316L非金属介在物の挙動

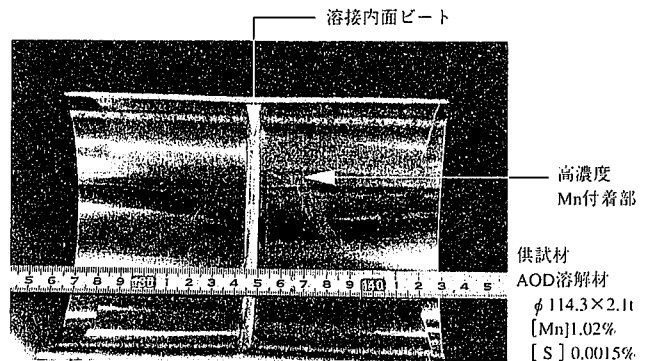


写真1 BA管の溶接部内面に付着したMn

うになり、注目されている²⁾。これに対して、溶接入熱を低くコントロールしてヒューム発生面積を抑える方法や、材料に含有される蒸気圧の低い成分を低くコントロールすることが提案されている³⁾。

ここでは、まずMn含有量について、一般的316L鋼は1%前後含有している(JIS $\leq 2.00\%$)ことに対し、KS007はMn $\leq 0.2\%$ とした。Mnはオーステナイト系ステンレス鋼にとり脱炭素効果や、オーステナイト相安定化のため重要な成分であるが、ここでは有害成分と考えた。その意味からは低いほど望ましいが、例えばMn $< 0.05\%$ を狙おうとすれば、ESRでは脱Mn効果がないため、一次溶解VIMの原料の時点から特殊な極低マンガン材を必要とし、コスト的に得策ではない。前述の溶接近傍Mn濃化現象は、バックシールドガス流量を適切にコントロールしたとき細管(チューブサイズ)ではMn $\leq 0.25\%$ のとき、EPMA等で観察されにくくなったことから前記の値とした。

次に、S含有量について一般的316L鋼は10~数10ppm含有しているが、KS007は3ppmレベルを実現した。ESRではスラグの作用により強力な脱炭素が可能となるためである。含有量に対する発生

ヒューム量はSの方がMnに比べはるかに大きいことが観測されており³⁾、ヒューム総量の抑制において効果が期待できる(図3参照)。

また、溶接箇所を減じることも重要なヒューム抑制対策であり、この点からKS007は、溶接箇所数を大幅に減少できるコイルチューブ(Max.長200m)でも供給体制がありその母材性能は直管材と同様である。

4. クリーンチューブの製造工程と品質特性

4.1 製造工程

図4にKS007クリーンチューブの一貫製造工程を示した。

4.2 品質特性

表1に、化学成分分析値例を示す。

表2に、チューブでの非金属介在物の大きさ別分布測定結果を示す。

熱間押出→引抜加工において、非金属介在物は加工方向に伸びる傾向があるが、加工方向に10 μ mを超えるものは見当たらない。

表3に、チューブでの機械的性質を示す。C等の強度要素成分が低いいため、一般材に比べ低耐力・軟質となるが、JIS規格等は十分満足する。

写真2に、EP加工チューブの内面光学顕微鏡(偏光)撮影結果を、写真3に同じく内面SEM観察写真と示す。撮影箇所は調査面中の特異部ではあるが、非金属介在物分布の差が一般材とKS007の内面平滑性差に大きな影響を与えていることが分かる。

写真4に、管周溶接(TIG)継手部の内面外観写真を示す。一般材の内面ビード表面は波状肌(リップル)がみられるが、KS007は平滑である。

図5に、チューブ溶接継手部を含むテストピースでの孔食試験(JIS塩化第二鉄)結果を示す。図5及び図示していないが孔食電位測定結果からも溶接金属及び熱影響部が特に母材と比べ腐食しやすいということはない。また、一般材とKS007の間に耐孔食性に大きな差は認められなかったが、これは耐食性を決める因子が、主としてEP加工後の表層界面のCrの濃化状況、及び母地のCr、Mo含有量であって、高清浄、高純化によるところは少ないためと考えられる。

5. 高耐食性クリーンチューブ

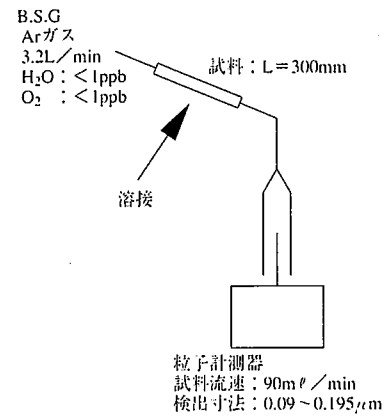
これまで述べた316L鋼は、クリーンチューブの材料としては、総合的に見て優れたものであり、今後発生する種々の課題に対しても十分な対応力を持つものと考えられるが、環境によっては耐食性の面から限界も考えられる。この課題に対して材料側からは、ハステロイC-22や高純フェライト系ステンレスFS9(26Cr-1Mo)⁴⁾等が提案され、開発が進められているが、ここでは316L鋼の延長であるオーステナイト系ステンレス鋼KS270を考えた。KS270は耐孔食鋼として評価の高い新日本製鐵ブランドYUS270(20Cr-18Ni-6Mo)をベースとし、クリーンチューブ用に高純・高清浄化したものである。

YUS270をベースとした理由は、製管性(製造コスト)、加工利便性(316L部材との溶接性等)を考えた場合、オーステナイト系ステンレス鋼が最もスムーズに316L鋼から移行でき、オーステナイト系実用鋼種では同鋼種が最高の耐孔食性を期待できるためである。

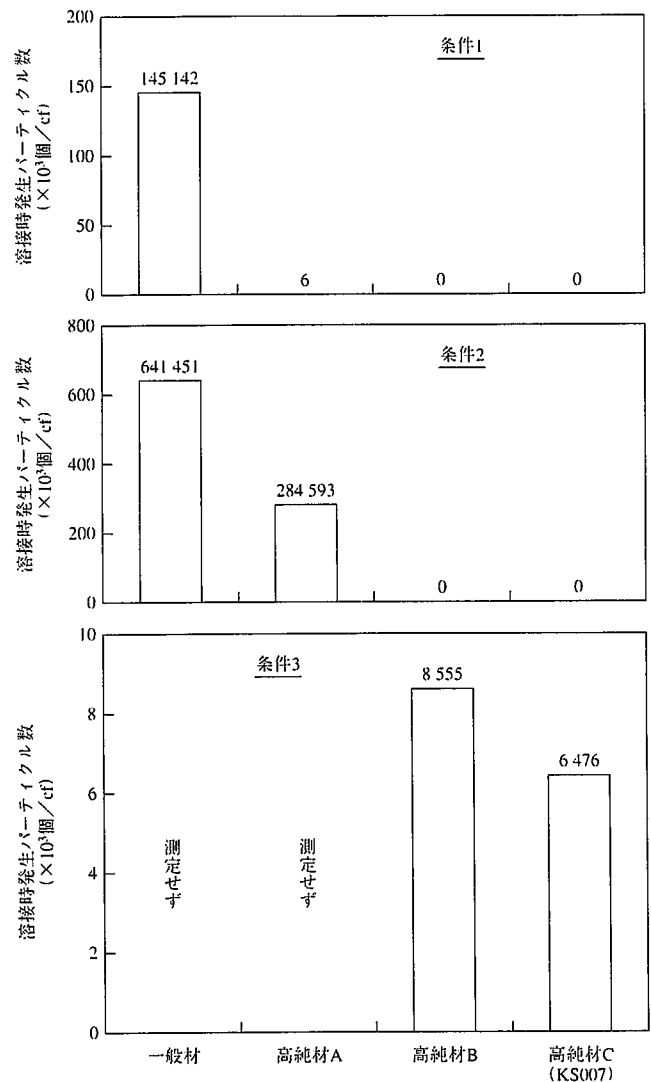
5.1 KS270の品質特性

表4はKS270の成分分析例である。

表5はEP管の内面のみを露出させたテストピースによる塩化第二鉄孔食試験結果である。テスト条件下でのKS270の腐食量は0であった。



パーティクル測定フロー



供試材	化学成分(%)		溶接入熱量(J/cm)		
	Mn	S	条件1(適正)	条件2(過大)	条件3(過大)
一般材	1.07	0.0013	731	906	—
高純材A	0.64	0.0009	761	936	—
高純材B	0.02	0.0002	630	814	989
高純材C	0.17	0.0003	729	904	1079

図3 溶接時発生パーティクル量に及ぼすMn, Sの影響
(日本酸素(株)測定データより)

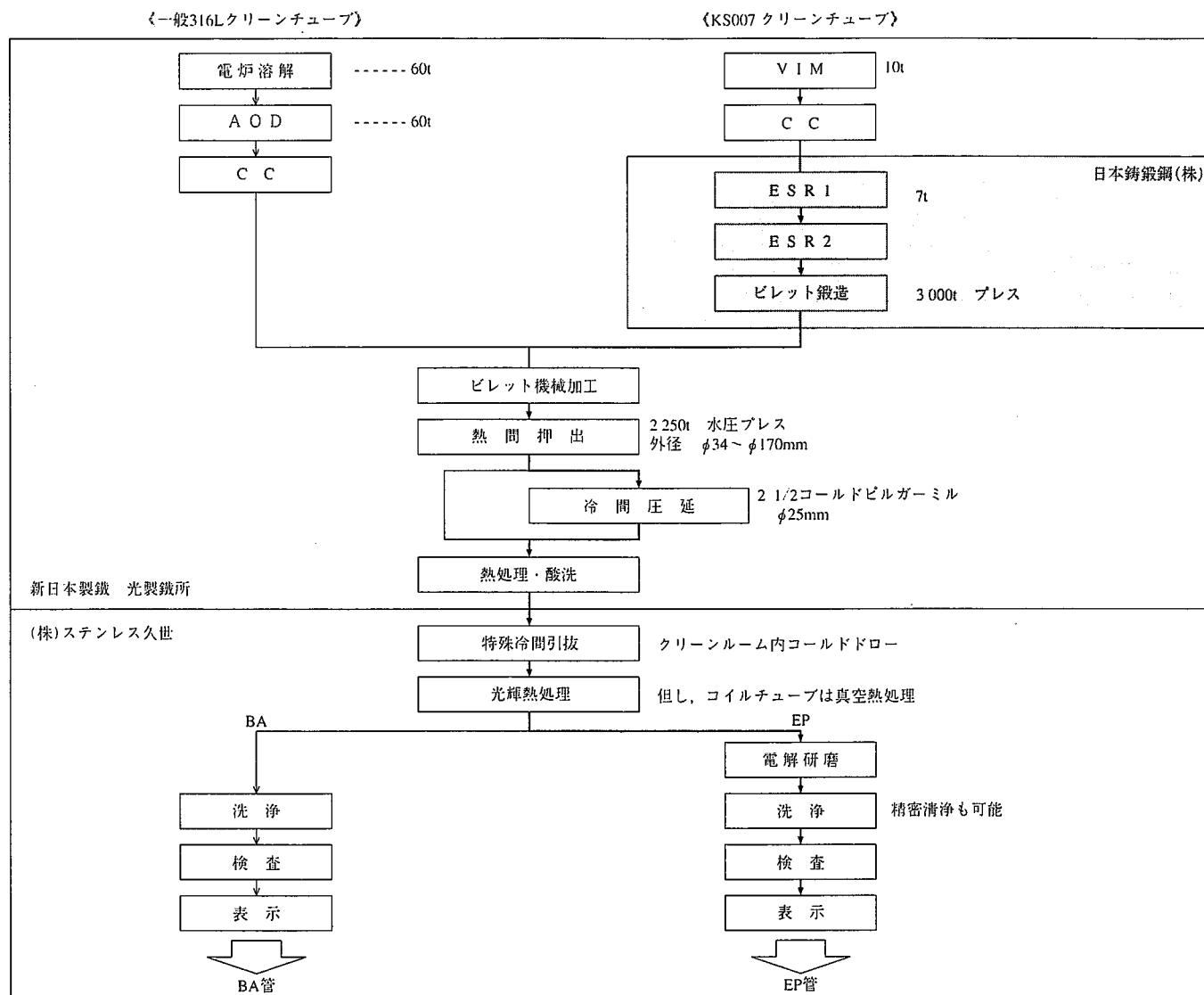


図 4 クリーンチューブの製造工程

表 1 KS007化学成分分析例

		(%)										(ppm)	
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ca	O	N
規格	SUS316L	Max 0.030	Max 1.00	Max 2.00	Max 0.040	Max 0.030	12.00 ~ 16.00	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00	—	—	—	—
	TP316L	Max 0.035	Max 0.75	Max 2.00	Max 0.040	Max 0.030	10.0 ~ 15.0	16.0 ~ 18.0	2.00 ~ 3.00	—	—	—	—
実績例	一般材 (1)	0.020	0.36	0.81	0.025	0.002	12.72	17.75	2.26	30	10	50	340
	(2)	0.018	0.34	0.79	0.025	0.002	12.52	17.84	2.29	20	10	46	330
	KS007 (1)	0.005	0.28	0.18	0.013	0.0003	14.07	16.87	2.26	20	2	7	192
	(2)	0.006	0.23	0.13	0.016	0.0003	14.22	16.72	2.29	20	2	8	174

表 2 KS007の非金属介在物

画像処理による測定結果(JIS法準拠/×200, 63視野=LUZEX装置)
単位%(面積)

		A系	B系	C系	Total
KS007	6.34 φ × 1.0 t	0.0003	0	0.0015	0.0018
	9.53 φ × 1.0 t	0.0001	0	0.0012	0.0013
	12.7 φ × 1.0 t	0.0001	0	0.0005	0.0006
比較一般材	9.53 φ × 1.0 t	0.0003	0	0.0507	0.0510

表 3 KS007の機械的性質 (供試材 φ 9.53×1.0 EP管)

		引張強さ N/mm ²	耐力 N/mm ²	伸び %	硬さ Hv
規格	SUS316L	Min 480	Min 175	Min 35	—
	一般材 (1)	596	269	53	143
実績例	(2)	598	276	53	154
	KS007 (1)	542	238	57	135
	(2)	556	233	61	136

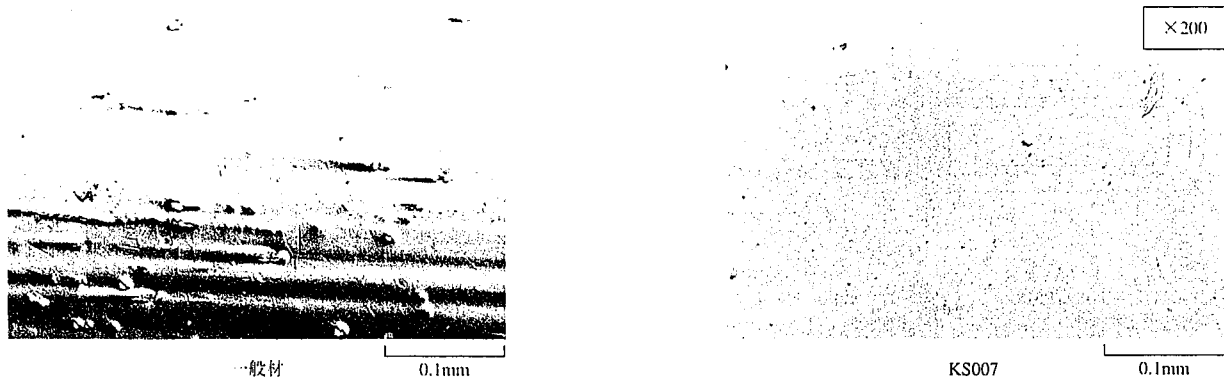


写真 2 EP管の内面光学顕微鏡(偏光)写真(サイズ： $\phi 9.53 \times 1.0$)

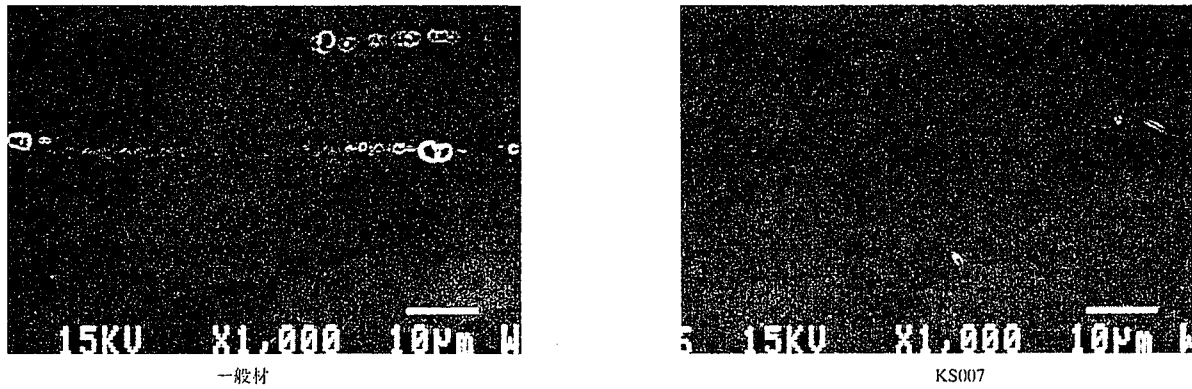


写真 3 EP管の内面SEM写真(サイズ： $\phi 9.53 \times 1.0$)

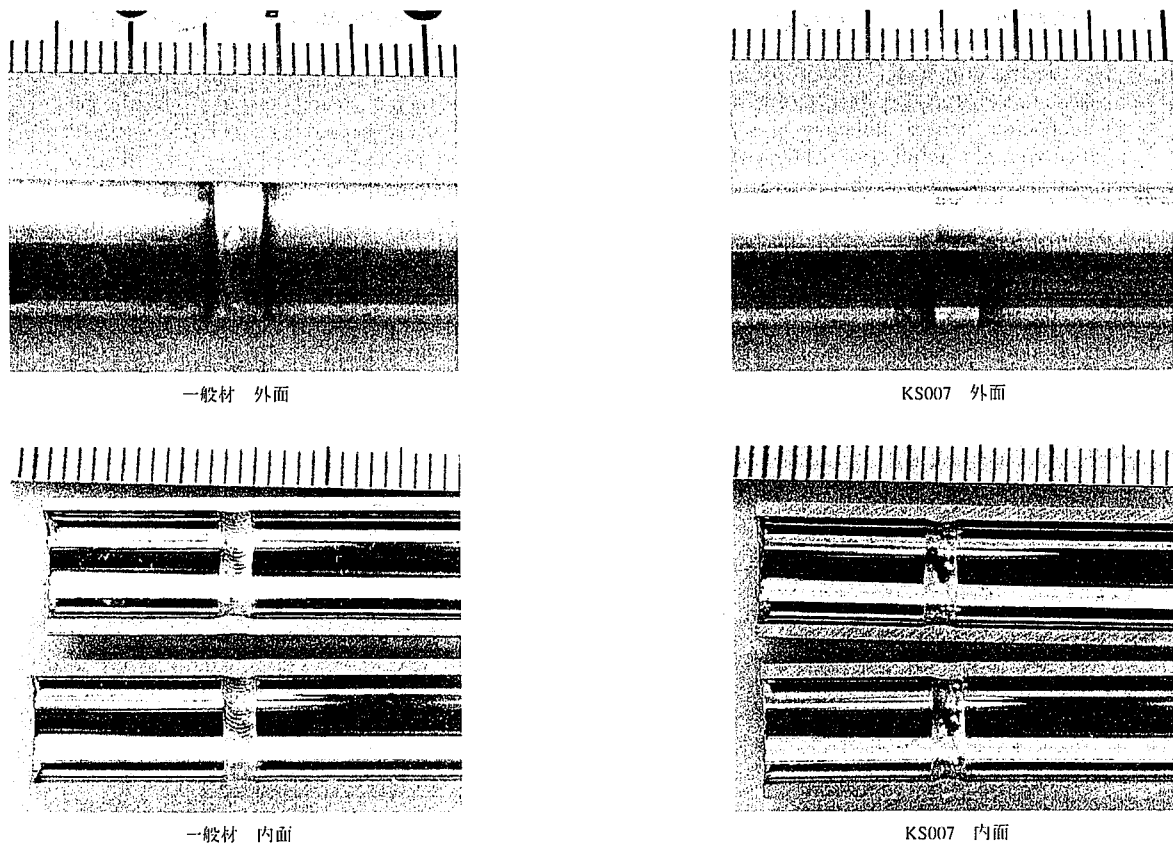
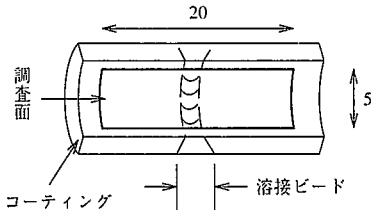


写真 4 溶接継手(TIG)部の外観写真(サイズ： $\phi 9.53 \times 1.0$ EP管)

・試験片：半円弧状（内表面）



孔食試験条件 (JIS G 0578)

・腐食液：6%塩化第二鉄溶液
・温度：25℃
・時間：24h

・試験片：管状の内表面

(外表面、断面はコーティング)
・n数：母管部-3
溶接部-1

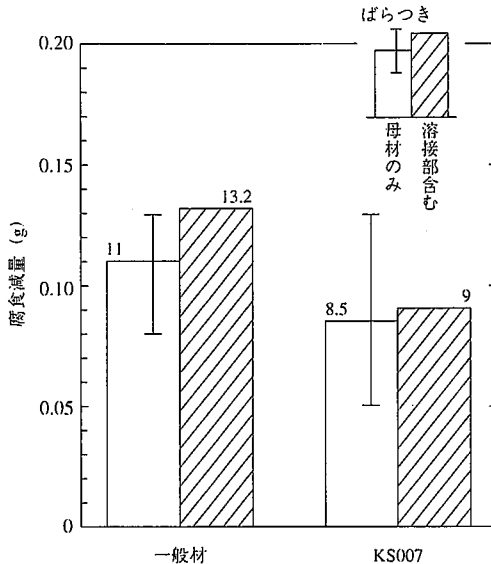


図 5 塩化第二鉄孔食試験結果

は起こらないこと”といったものである。316L鋼はこれらの要求を吸収しつつ改善・発展してきたが、一方では高度化する要求に限界もいわれ、さまざまな特長ある材料が提案されている。しかしどの分野であれ、コストが無視できるものではなく、この分野でも近年とみにプラントの建設コストが重大な要素となっている。

そうであればオーステナイト系ステンレス鋼は溶解・製造・配管工事までの一貫コストを考えた場合、低コスト要求を満たす最も近い位置にあり、この特長を生かす方向での開発・改善が望ましいことといえる。

今回は、超高純316LとしてのKS007、高耐食オーステナイト系スーパーステンレスKS270を紹介した。KSシリーズには外にもMnヒュームをMn/Sの最適比にて抑制するAOD溶製のKS005等があり、いろいろなニーズに対応できるメニューをそろえつつあり、これからも半導体分野での期待に答えていきたい。

おわりに、KSシリーズを開発するに当たり、市場ニーズとクリーンチューブメーカーの立場からあるべき材料の方向につき御指導いただいた(株)久世ペロゾ工業所 久世社長、高純ガス供給システム技術の立場から適切なアドバイスをいただいた日本酸素(株)電子機材事業本部 星氏ら技術陣の皆様、種々の超高純要求に対し、ESRの能力をフルに引き出すとともに特殊なスラグを開発し、高度な要求を満たしていただいた日本鍛鋼(株) 守中氏らにお礼を申し上げ、この稿を終えます。

表 5 KS270塩化第二鉄孔食試験結果

	腐食減量 (g/m ² ・h)	試験条件
KS270	0.000 (n = 7)	サイズ：φ9.53×1.0 (mm) 液：6%塩化第二鉄
SUS316L (比較材)	1.200 (n = 3)	温度：25℃ 時間：24h

表 4 KS270化学成分分析値例

成分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	H	O	N
規格	≤0.020	≤0.80	≤1.00	≤0.030	≤0.010	17.50～18.50	19.50～20.50	6.0～6.50	0.50～1.00	—	—	—	1 800～2 200
KS270例	0.015	0.47	0.44	0.023	0.0003	17.90	20.10	6.15	0.52	0.053	1.2	9	2 170

6. 結 言

以上、急速な発展をみせる半導体製造プラントにおいてガス配管材料に要求される特性と、新日本製鐵におけるその取り組みを述べてきた。

この分野では、金属材料が一般的に要求されるものとは異なる感覚がある。すなわち、“不純物は少ないほどいい”“腐食は少ないほどいい”といった一般の分野からの要求に対し、“不純物は無いこと”“腐食

参考文献

- 1) ガスレビュー誌、No.297、4 (1993)
- 2) 東度樹 ほか：電気学会研究会資料、MC94-6～12、41 (1994)
- 3) 小嶋努 ほか：第26回超LSIウルトラクリーンテクノロジーワークショップ、40 (1995)
- 4) 寺西洋志 ほか：ウルトラクリーンテクノロジー、Vol.8 (2)、90 (1996)