

半導体用超清浄度「スミクリーン M」

Ultra-Pure and Ultra-Low Mn 316L Stainless Steel "SUMICLEAN M" for Semiconductor Manufacturing Gas Application

寺西洋志 / Hiroshi Teranishi・本社 技術部 クリーンステンレス特別チーム チーム長 工博

古堅宗勝 / Munekatsu Furugen・関西製造所 特殊管製造部 専任部長 工博

東 茂樹 / Shigeki Azuma・総合技術研究所 鋼管・鋼材研究部 主任研究員

安藤善信 / Yoshinobu Ando・住金ステンレス鋼管㈱ 湘南工場 工場長

要 約

極低Mn($\leq 0.05\%$)で超清浄な 316 L ステンレス鋼管「スミクリーン M」は、16~64 Mビット級DRAMの製造に要求される超クリーンガスの配管材料として多用されている。本鋼は溶接時の溶接ヒューム発生が極めて少なく、溶接ビードの表面粗さが母材なみに平滑である。また溶接熱影響部でのMn再付着がないため、ハロゲンガス配管として使用した場合、腐食によるハロゲンガスの重金属汚染が生じにくい。このように溶接部を含めた配管系全体からのガスの汚染を極力防止できることが本鋼を使用するメリットである。

電解研磨管と同等の表面粗さを得る鋼管製造プロセス(USD(ULTRA SMOOTH DRAWING)プロセス)の開発に成功し、USD鋼管に硝酸不働態化処理を施すことにより電解研磨管と同等の性能を有する鋼管を、低コストで供することが可能となった。

Synopsis

SUMICLEAN M, 316 L stainless steel with ultra-low Mn content ($\leq 0.05\%$) and ultra-cleanliness, has found wide acceptance as the piping material for gases when cleanliness must meet the requirements for 16-64 Mbit DRAM production.

SUMICLEAN M is characterized by having extremely low particle generation during welding and by smoothness of weld beads as smooth as the tube surface. Furthermore, when the steel is used for halogen gas lines, it shows superior corrosion resistance and gas contamination due to corrosion products (heavy metals) can be avoided, since corrosion-prone Mn re-deposition near welds can be eliminated.

A successful in special tube fabrication process (SUMITOMO USD (ULTRA SMOOTH DRAWING)) enabled us to make the inner surface roughness as smooth as EP (Electro Polish) surfaces. Applying HNO_3 passivation on the USD processed tubing, its performance improves up to the level of EP tubing. We are confident in supplying products which combine economy with performance.

1. はじめに

16~64 Mビット級DRAMの高集積化に対応した超高純度ガス供給用配管材料の開発を、平成4年に大見教授(東北大学)とともに開始した。配管溶接での諸問題(発塵、腐食、ビード平滑性等)の克服にはMn, Al, S, Oの極低化が必要なることを見いだした。

これらの元素を極低化し、真空二重溶解(VIM+VAR)の超清浄 316 L ステンレス鋼「スミクリーン M」を世界に先駆けて工業化し、16~64 Mビット級DRAM用として多用されるに至った。

通常、スミクリーン M 鋼管は電解研磨が施され、超平滑

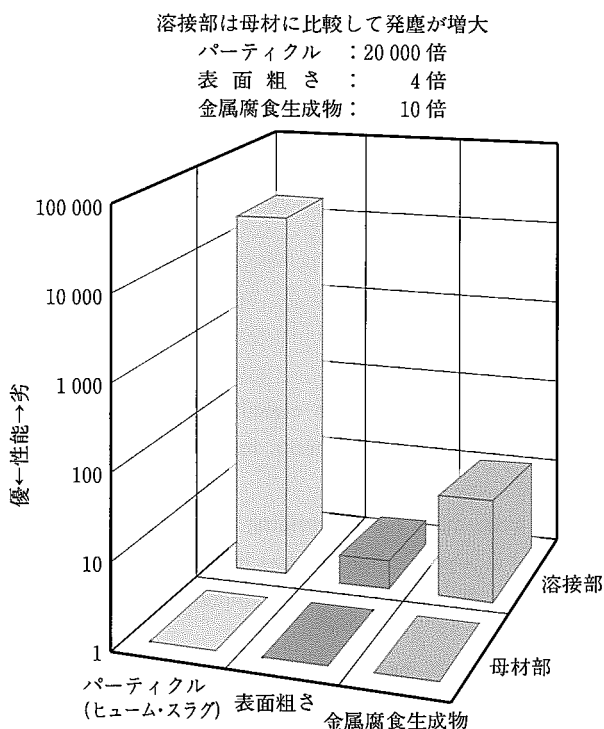
な鋼管内面に仕上げられている。しかし、電解研磨管は高価である。低価格化を図るべく、電解研磨と同等の平滑さが得られる鋼管の塑性加工技術の開発に成功し、経済的な価格で供給することが可能となった。

スミクリーン M 鋼は、鋼管・継ぎ手(鋼管継ぎ手、鍛造ブロック継ぎ手)に主として適用されているが、その優れた性能によりメカニカル継ぎ手のガスケット、フレキシブルチューブなどへの適用も拡大している。

製品紹介

2. 配管溶接での諸問題と
スミクリーン M 鋼による解決

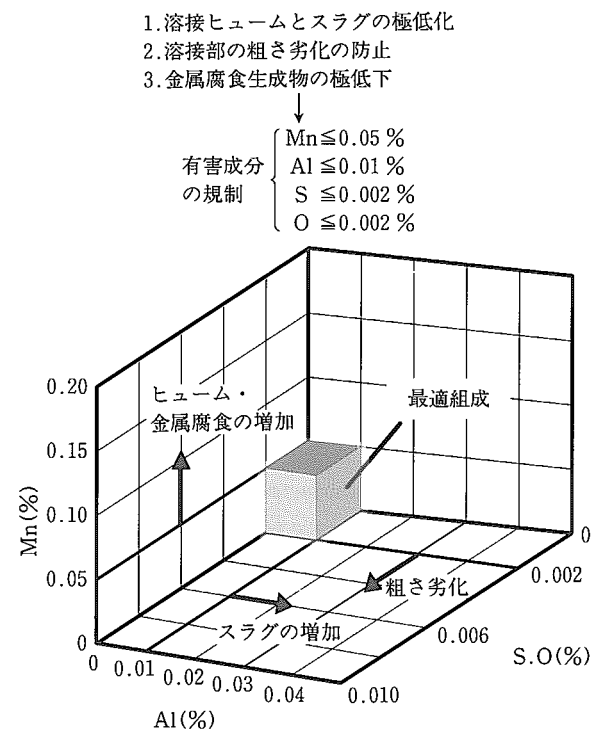
半導体製造プラントのガス供給配管系は、配管総延長が20—30 kmにも達し、鋼管・継ぎ手・バルブ等を主として溶接により組み立てられている。溶接箇所は数千箇所にも達しており、超クリーンガスの汚染に溶接は大きな影響を与えている。第1図は通常用いられている316 L ステンレス鋼管を溶接した際の性能劣化度合い(母材と比較)を示している。パーティクル発生量が450倍、パーティクル発生源となる配管の表面粗さが4倍および腐食による重金属汚染が10倍と母材にくらべると劣化しており、溶接部がガス汚染の主因となっている。



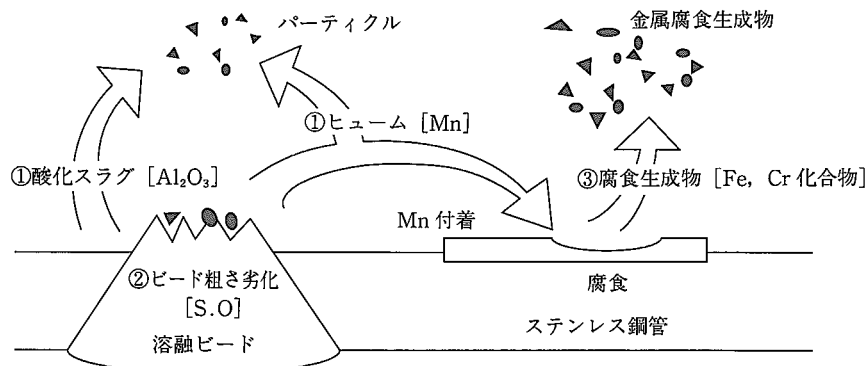
第1図 従来316 L 管の発塵特性
(母材を1とした相対比較)

第2図に溶接部からの発塵による超高純度ガス汚染のメカニズムを示す。溶接により溶接ヒュームが大量に生ずる。ヒュームは大部分が蒸気圧の高いMnである。またMnは溶接部近傍に再付着し、そこでハロゲンガス(Cl_2 , HCl 等)により腐食し、Fe, Crからなる腐食生成物を生成し重金属汚染を起こす。鋼中のS, O量が多いと溶接中に熔融金属の安定性が低下し、溶接リップルが生じやすくなって溶接ビード部の粗さが粗くなる。鋼中にAlが含まれていると溶接シールドガス中に含まれる酸素と反応しアルミナを主とする酸化スラグがビード表面に生ずる。

溶接部について Cl_2 , HCl 腐食、ビード部表面粗さ変化、酸化スラグ生成量などの検討を行ない、有害元素Mn, Al, S, Oの4元素について、上限値を設定することができた(第3図)。



第3図 有害成分の働きと上限値の設定

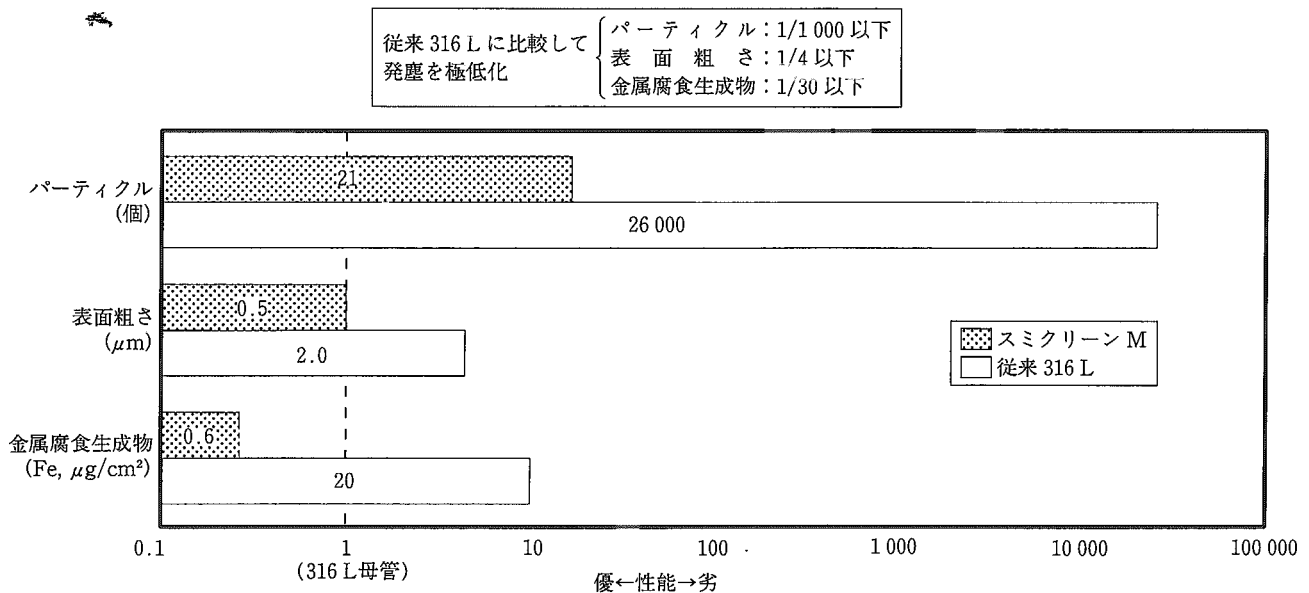


第2図 溶接部からの発塵メカニズム

第1表 開発鋼スミクリーン M の化学組成 (mass %)

鋼 種	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	Mo	sol-Al	O
スミクリーン M	≤0.01	≤0.1	≤0.05	≤0.002	14/15	17/18	2.5/3	≤0.01	≤0.002
従来 316 L	≤0.03	≤1.0	≤2.0	≤0.03	12/15	16/18	2/3	(0.025)	(0.02)

() : 実績値



第4図 従来 316 L 母材を1とした溶接部発塵特性

316 L 鋼に本成分設計指針を適用し、更に超清浄度化のために VIM+VAR の真空二重溶解法で製造した鋼が「スミクリーン M」鋼である。同鋼の化学成分を第1表に示す。第4図に溶接部の性能に関し、スミクリーン M 鋼と従来 316 L 鋼を比較した。パーティクルそのものの発生数は 1/200 以下、腐食による重金属汚染は 1/30 以下に改善される。また、パーティクルの発生源となる溶接部の表面粗さも 1/4 以下となり、スミクリーン M 鋼の溶接部の粗さは母管の表面粗さとはほとんど同程度の粗さとなっている。このように「スミクリーン M」鋼は従来 316 L 鋼にくらべて性能が画期的に向上していることがわかる。

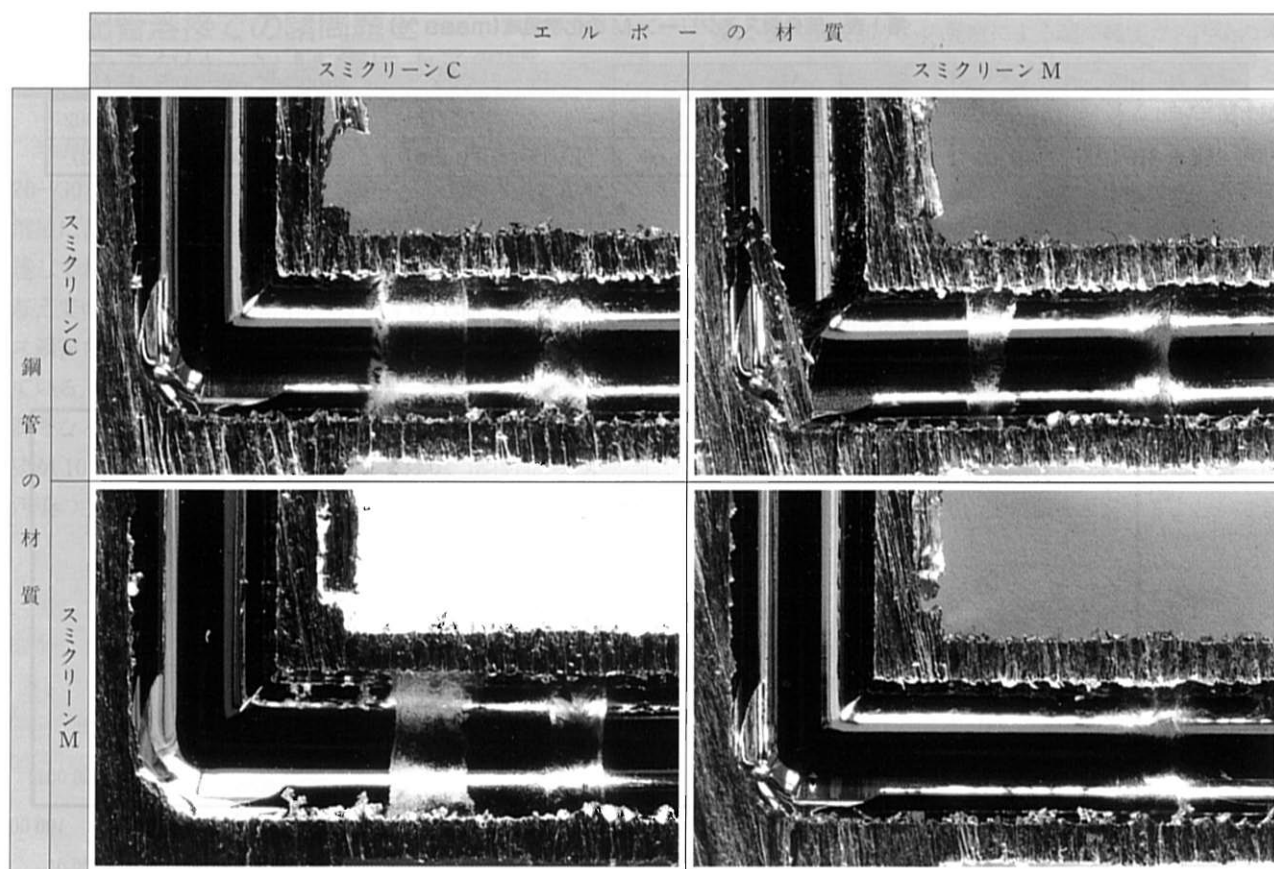
重金属汚染を生ずる腐食の実例として、従来 316 L 鋼 (スミクリーン C)、スミクリーン M 鋼の鋼管とエルボの TIG 溶接継ぎ手を Cl₂ ガス中で腐食試験した結果を第5図および

第2表に示す。スミクリーン M 鋼の鋼管とエルボの溶接継ぎ手のみが外観上溶接熱影響部での腐食も見られず、腐食量 (Fe 溶出量) も極めて少なく母材と同等以下となっている。スミクリーン M 鋼とスミクリーン C 鋼の溶接継ぎ手の場合には溶接熱影響部で腐食が明瞭に認められ、大きな腐食量を示している。また外見上、腐食が明瞭でない場合でも腐食量が多い。ハロゲンガスに対する耐食性からみると、スミクリーン M 鋼同士の溶接継ぎ手のみが最適な組み合わせであり、スミクリーン M 鋼とスミクリーン C 鋼の異なる組み合わせの溶接継ぎ手は避けるべきである。ハロゲン系のガスラインへの配管系の適用に際しては、材質のマッチングが重要である。

第2表 スミクリーン M 鋼と従来 316 L 鋼管溶接継ぎ手の Cl₂ ガスによる耐食性比較

鋼 管	鋼 種		Fe 溶出量 (μg/cm ²)	腐食の有無	腐食位置
	鋼 管	エル ボ			
鋼管—エルボ溶接継ぎ手	スミクリーン M	スミクリーン M	0.6	無	
	スミクリーン M	従来 316 L	21.5	有	エルボ側 HAZ 部
	従来 316 L	スミクリーン M	6.2	有	両 側 HAZ 部
	従来 316 L	従来 316 L	40.0	有	
鋼 管 単 体	スミクリーン M		1.2	無	
	従来 316 L		3.2	無	

製品紹介



腐食試験条件：湿潤空気(0.008 % H₂O) + 0.05 atmCl₂, 20℃, 20 時間

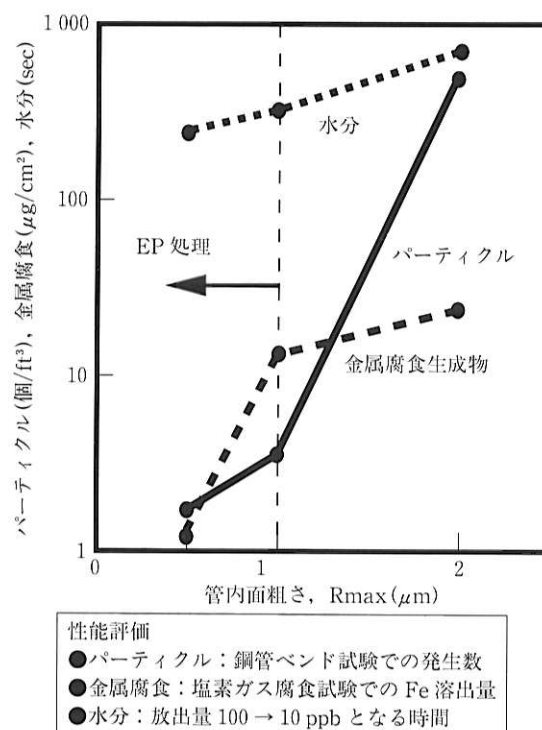
第 5 図 溶接継ぎ手の腐食

3. 冷間引抜き加工による 超平滑スミクリーン M 鋼管

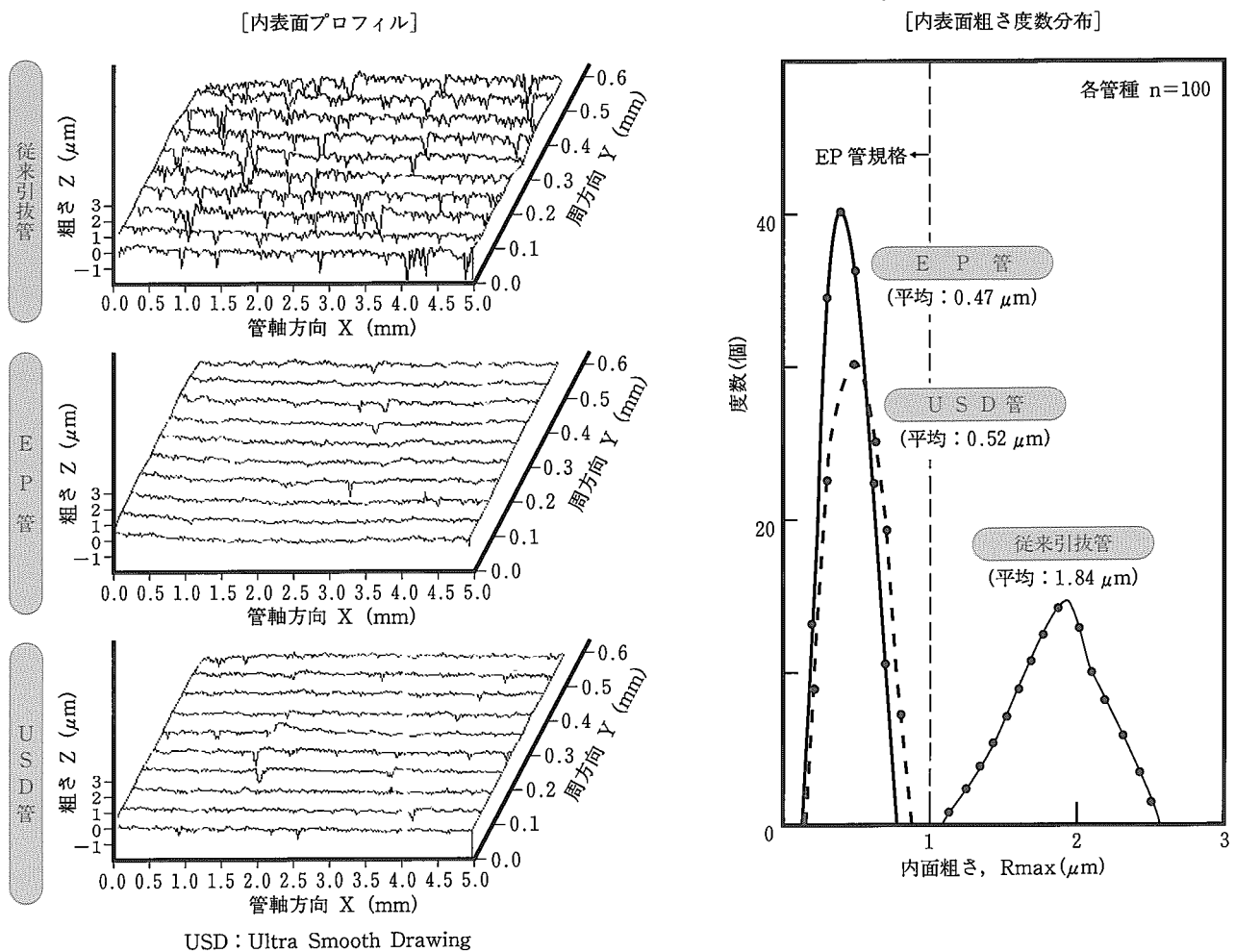
電解研磨 (EP) は表面の超平滑化や耐食性の向上 (クロム酸化物形成による) に極めて大きな効果があり、第 6 図に示すように電解研磨で $R_{max} < 1 \mu m$ とした鋼管からのパーティクル発生量、腐食による重金属汚染、水分放出量が著しく低減する。したがって、日本では、超クリーンガスの汚染を特に嫌う部分には、電解研磨管 (EP 管) が使用されている。米国では EP 管の使用が一般的である。

このように電解研磨は超クリーンガスの配管系の表面処理法として極めて優れた技術であるが、コストが高い難点がある。銅管はガス配管系の大部分を占めており、電解研磨管なみの表面粗さが低コストで得られれば、ユーザーにとってのメリットも大きい。

当社は、塑性加工ままで、銅管の内面粗さを電解研磨管と同等の粗さが得られる技術開発に成功した。銅管仕上げ加工の際に管内面に大きな圧力 (面圧) とすべりを与えることにより表面粗さが著しく向上する。銅管の引抜き加工で特殊なプラグ (段付きプラグ) を適用することにより実現した (住友 ULTRA SMOOTH DRAWING 法)。USD 銅管の内面表面粗さは、従来引抜き管に比べて大きく向上し、EP 管の表面粗さと同レベルに達している (第 7 図)。



第 6 図 表面粗さとガス汚染との関係



第7図 スミクリーン M 鋼 USD 管と EP 管の内面粗さ

第3表 スミクリーン M 鋼 USP 管と EP 管の表面皮膜組成

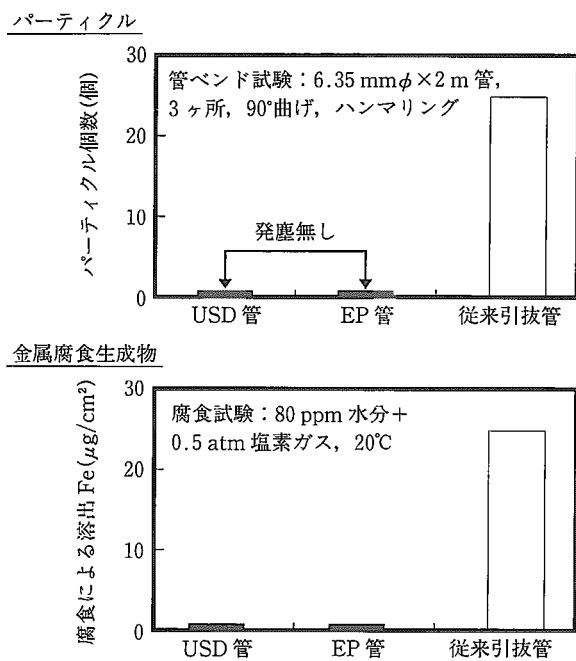
鋼 管	金属 Cr	酸化 Cr	金属 Fe	酸化 Fe	金属 Cr+酸化 Cr	酸化 Cr
					金属 Fe+酸化 Fe	酸化 Fe
スミクリーン M-EP 管	6.8	63	14.1	14.9	2.4	4.2
スミクリーン M-USD 管	7.2	62	15.1	14.4	2.3	4.3
BA 管(参考)	6.7	46	21.4	26.4	1.1	1.7

スミクリーン M-USD 管は硝酸不働態化处理を実施

最近、耐食性の観点から Cr リッチな表面皮膜を有する製品が求められている。表面皮膜組成 (金属 Cr/金属 Fe, 酸化 Cr/酸化 Fe) は SEMATECH SPEC. に基づき測定されている。スミクリーン M 鋼について硝酸不働態化处理 USD 管と電解研磨管の表面皮膜組成の測定、 Cl_2 腐食試験による性能比較を行った。第3表と第8図に示すように、硝酸不働態化处理 USD 管と電解研磨管には耐食性およびパーティクル発生についてまったく相違が認められず、電解研磨管と同等の性能が得られた。電解研磨を省略可能で 60—80% の低コストで鋼管を供給することができる。

製品紹介

USD 平滑管は、EP 管と同等の性能を有している。



第8図 スミクリーン M 鋼 USD 管と EP 管の性能比較

4. まとめ

半導体素子の集積化は 16 M → 64 M → 256 M → 1 G と急速に進んでいるが、それを支える超高純度ガスの供給配管の開発も日進月歩の勢いで進んでいる。ハロゲンガスに対する完全な耐食性を有するクロム酸化処理フェライトステンレス鋼管の開発を進めており、近々市場に供していく予定である。

性能のみならず経済性も常に意識した製品を供給していくつもりであり、ユーザー各社の御意見を賜って製品に反映していきたい。

問合せ先

本社 技術部

クリーンステンレス特別チーム チーム長 工博

☎ 06(489)5028 寺西