

2. 超高純度ガス供給システム

2.1 はじめに

ガスプロセスであるプラズマCVMや大気圧プラズマCVDにより、高性能な加工表面および成膜表面を再現性よく得るために、プロセス雰囲気の超高清浄化が不可欠です。そのため、超高純度ガス供給システムは、超精密加工技術を支える基盤として重要となっています。

超精密加工プロセスにおいては、チャンバー内に設置された被加工物や成膜基板表面がクリーンで、必要なガスが必要量流れてくることが要求されます。ところが従来のガス供給系では、ガスを流すと、微粒子、カーボン、金属等の汚染が発生し、加工表面や膜品質が劣化するという問題が生じています。これは、配管表面の腐食や、触媒作用による反応性ガスの分解、水分の吸着などが原因であり、これらを避けるためには、大量の高純度な不活性ガスで置換する必要があります。超高純度ガスを汚染せずにユースポイントに供給するには、ガス供給配管系のトータルなクリーン化が不可欠です。また、ガス供給系の理想像は我々が慣れ親しんでいる水道方式です。必要なときにバルブを開ければ必要な超高純度のガスが必要量流れ、使い終わればバルブを閉じるだけで十分という技術が、すべての特殊材料ガスに対して確立されることが理想です^(1,2)。

ここでは、ウルトラクリーンルームの超高純度ガス供給システムについて、求められる要件とシステムの特徴および要素技術について説明します^(1,2)。

2.2 超高純度ガス供給システムに求められる要件

超高純度ガス供給システムには下記のような要件が求められています。

- ① 外部リーク(External Leak)がないこと
- ② 微粒子(Particle)を発生しないこと
- ③ ガス滞留部(Dead Space)が存在しないこと
- ④ 放出ガス(Outgas)が極力少ないとこと
- ⑤ 腐食(Corrosion)しないこと
- ⑥ 触媒作用(Catalytic Behavior)がないこと
- ⑦ 実効表面積が極力少ないとこと(Effective Area Minimum)
- ⑧ 誤動作(Error Operation)がないこと

これらの要件を満たすことで超高純度ガス供給システムが構築され、たとえ腐食性の特殊材料ガスや反応性の特殊材料ガスを扱う際も安全かつ安定に供給を行うことが可能となります。すなわち、使用したいときにバルブを開ければ、必要な超高純度のガスが必要量流れ、使い終わればバルブを閉じるだけで十分という、水道のように手軽に使用できる超高純度ガス供給システムが確立されます。

実際にこれらの要件を実現するためには、配管施工の段階から一貫してウルトラクリーン仕様とすることが不可欠です。ウルトラクリーン施工を施し、使用部材もウルトラクリーン仕様の機器を選定することにより、水道方式による超高純度ガス供給システムが確立できます。

2.3 超高純度ガス供給システムの構成と特徴

本ウルトラクリーンルームに整備された超高純度ガス供給システムは、前述の要件を満たすために最新の要素技術を採用しています^(1,2)。使用可能なガス種としては、N₂、O₂、H₂、Ar、He、NH₃、CO、Cl₂、SF₆、CF₄、SiH₄、PH₃、B₂H₆、CH₄の計14系統が配管されています。

図2.1および図2.2にシステム全体の構成図および平面図を示します。

超高純度ガス供給システムは、液化窒素貯蔵タンク、シリンダーキャビネット(ポンベスタンド)、ガス精製装置、集積化ガスシステムの各装置から構成されており、それらの装置間は超高清浄配管により接続しています。

配管施工は施工時の空気からの汚染を排除するために、高純度Arによる常時バージ方式进行っています[1]。使用した配管材や各種単体機器(バルブ、継手、エルボ、ティーズ、圧力調整器、圧力センサー、フィルター、マスフローコントローラーなど)の内表面はすべてCr₂O₃不働態処理[2]が施されており、ガス純度の劣化が生じないように配慮されています。また、これら単体機器は、自動溶接あるいは内表面をすべてCr₂O₃不働態処理された高性能小型メタルガスケット継手[3]を用いて接続されています。なお、Cr₂O₃不働態処理の前処理には電解複合研磨(Electrochemical Buffing; ECB)および精密洗浄[4]を行っています。

本ウルトラクリーンルーム内の各実験装置への超高純度ガスの供給には、集積化ガスシステム[5]を採用しています。オールメタルバルブ[6]やマスフローコントローラー[7]は、小型メタルガスケットフランジシール方式により上部着脱が可能で、メンテナンス性に優れています。また、超高純度ガスのユースポイントにはオールメタル仕様の分流弁や二連三方弁、ストップ弁[6,8]が適宜配置されています。オールメタルバルブはプラスティックマテリアルフリーであるため放出ガスが非常に少なく、超高純度ガス供給システムには最適なバルブです。

高純度窒素ガスは内面を電解複合研磨した液化窒素貯蔵タンク[9]から供給します。他のガスはシリンダーキャビネットおよびポンベスタンド[10]からシリンダーによって供給します。シリンダーキャビネットやポンベスタンドに用いられている圧力調整器[11]や圧力センサー[12]及び指示計、オールメタルフィルター[13]、オールメタルバルブ[6,8]等の各単体機器についても、内表面には

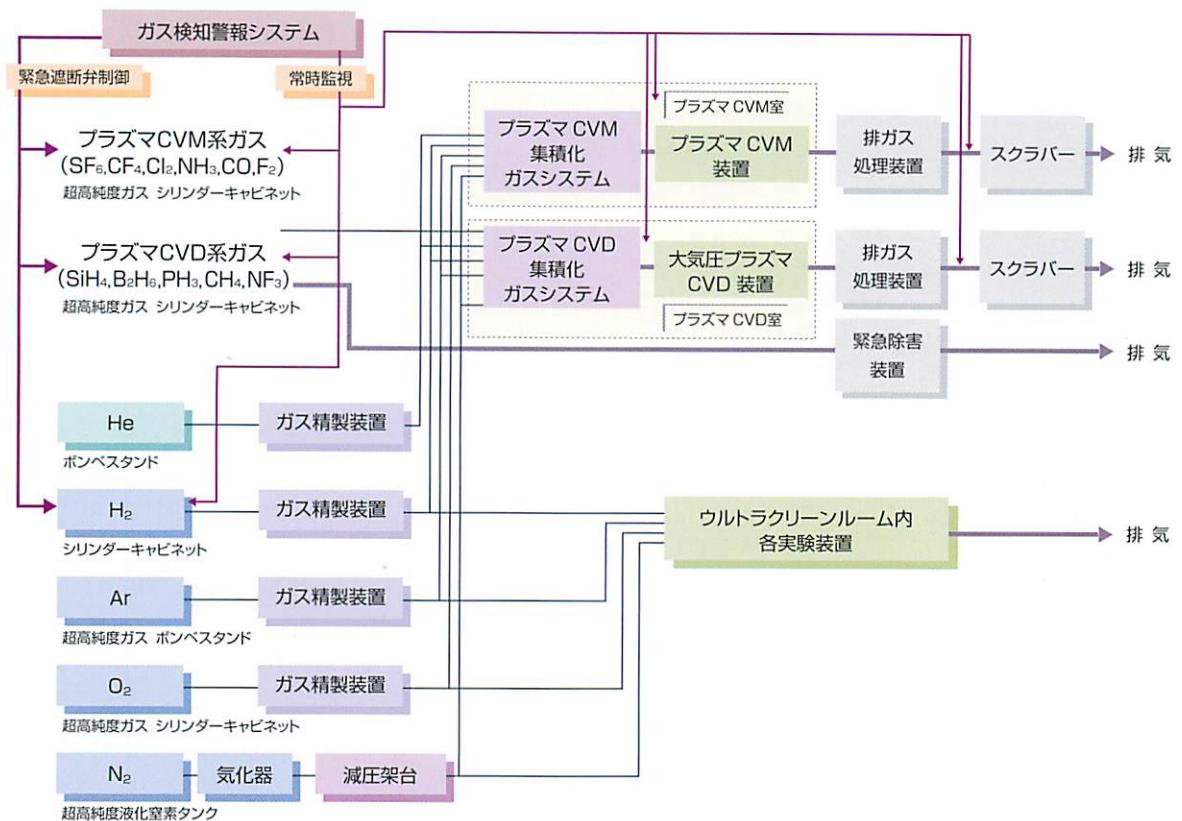


図2.1 システム全体の構成図

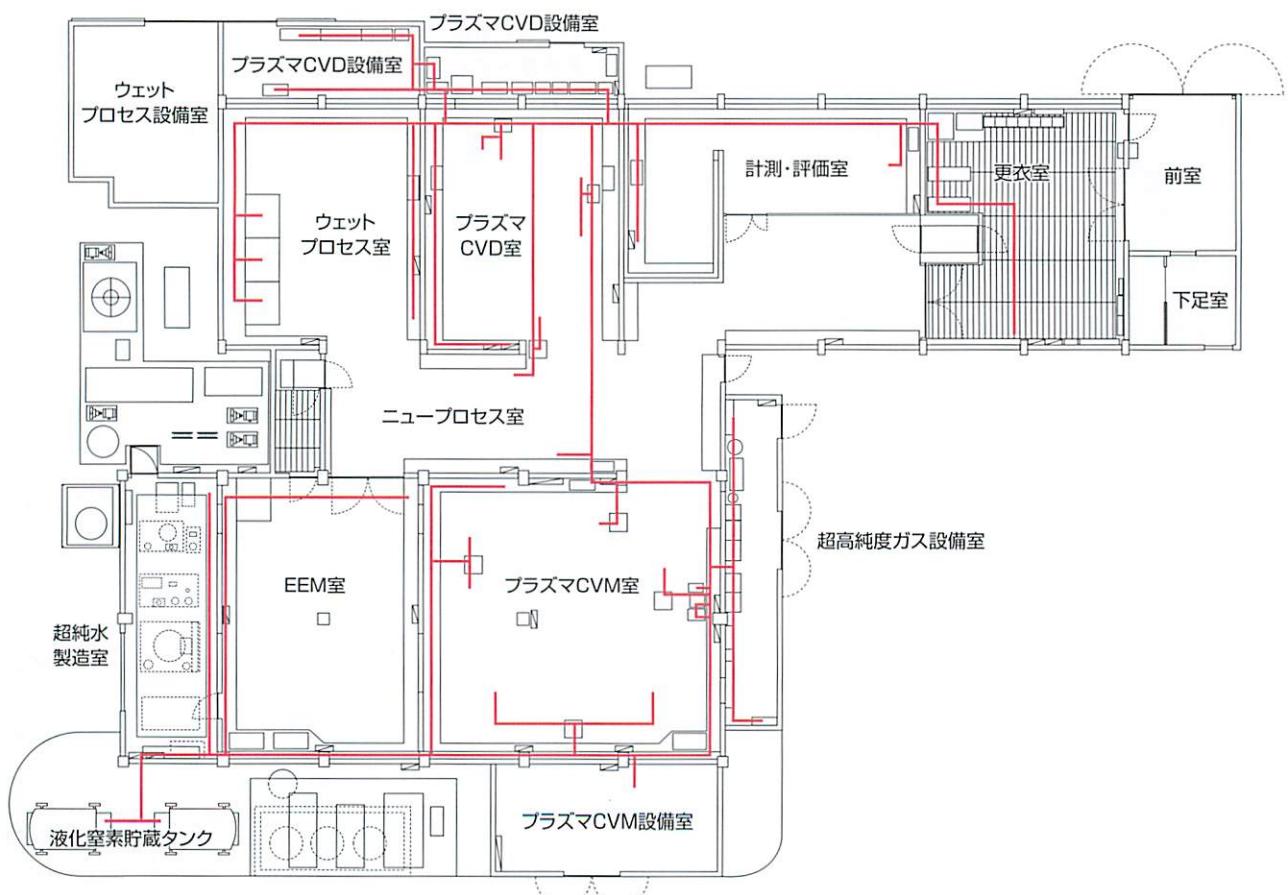


図2.2 システム全体の平面図

すべてCr₂O₃不働態処理が施されています。また、水素ガスとヘリウムガスのラインには内表面をCr₂O₃不働態処理した精製装置[14,15]を組み込んでいます。本ウルトラクリーンルームで使用しているオールメタルの半導体プロセスガス用フィルターは、1989年に世界で初めて開発されたオールメタルの半導体プロセスガス用フィルターで、除粒子効果をはじめ、圧力損失、脱ガス、耐腐食性等が総合的に考慮されて設計されています。

使用した部材として、ガス配管には溶接部近傍の耐食性劣化防止に適した低マンガン(Mn<0.05%)のSUS316L真空二重溶解材[16,17]を採用しています。また、コーナー部の配管は曲げ施工ではなく、自動溶接継手(エルボ・ティーズ)[18]を用いています。この自動溶接継手についても、素材としては超高純度配管用真空二重溶解材が使用されており、さらに内面はCr₂O₃不働態処理が施されています。

図2.3は、真空二重溶解材と一般材について溶接部内面状態を観察した一例ですが、真空二重溶解材の場合は、粗さが小さくきれいな溶接ビード部が得られ、耐食性にも優れています。

一方、有害な特殊材料ガスの排気は除害装置を通して行います。SiH₄、PH₃、B₂H₆、CO[19]、NH₃、ハロゲン系の各ガス系統には、専用の除害装置が設置されています。

また、本ウルトラクリーンルーム内で実験を行う上で安全を確保するために、シリンダーキャビネットの緊急遮断弁と連動しガス漏れによりガスの供給を遮断するガス漏洩検知警報装置[20]を設置しています。

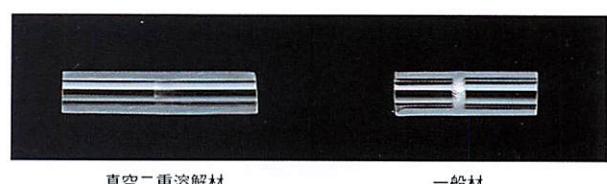


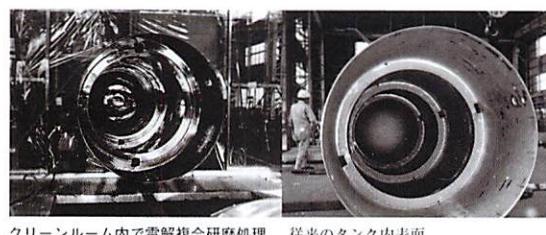
図2.3 溶接部内面状態の比較

2.4 超高純度ガス供給システムの要素技術^(1,2)

2.4.1 液化窒素貯蔵タンク

ガスが最も長時間滞留するのは、ガスシリンダーと貯蔵タンクであり、ここがクリーンでなければ、クリーンなガスは供給できません。従来の液化ガスの貯蔵タンクを、電解複合研磨により表面を平滑化することで、ガス中に含まれる微粒子は8桁以上減少しました。

図2.5に示しますように従来のタンクの内表面は石垣状に割れ目が多数観測されますが、電解複合研磨表面においては研磨痕が観察されるのみで非常にきれいな表面です。表面粗さの測定結果からも非常に平坦な表面であることがわかります。



クーリングルーム内で電解複合研磨処理を行ったタンク内表面 従来のタンク内表面

図2.4 液化窒素タンク内表面の比較

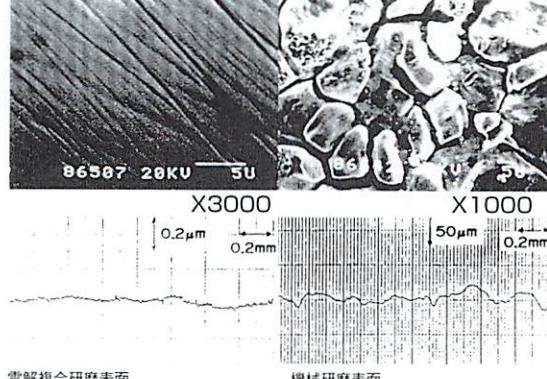


図2.5 液化窒素貯蔵タンク内表面の表面粗さ

2.4.2 Cr₂O₃不動態処理

従来の電解研磨(EP)処理は薬液中の不動態処理であったため、不純物が表面に吸着しやすい処理でした。今回採用したCr₂O₃不動態処理はドライ雰囲気での処理であり、ステンレス表面を強還元性雰囲気下で酸化することによって、Crの選択酸化を行い100%のCr₂O₃不動態膜を表面20nmの厚さで形成しています。

ガス供給系に用いているSUS316Lはオーステナイト系ステンレスで面心立方格子構造を持つことから、Crが拡散しにくく、Cr₂O₃不動態膜の形成が難しい材料です。しかし、表面を電解複合研磨(ECB)することにより表面付近の粒径を小さくし(ペイルビー層の形成)、Crの粒界拡散を促進した結果、表面に100%のCr₂O₃不動態膜を形成することが可能になりました。

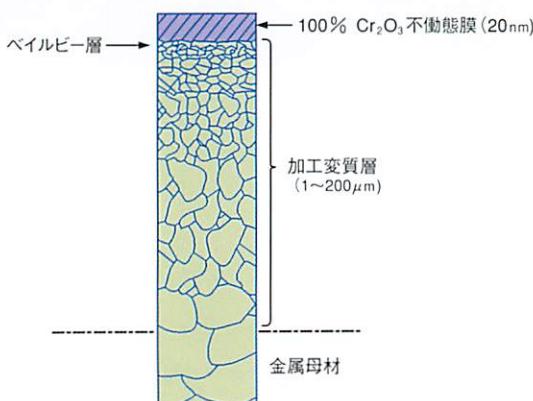


図2.6 ステンレス表面に形成された加工変質層の模式図

X線光電子分光(XPS)によるCr₂O₃不動態膜の深さ方向の成分分析の結果、図2.7に示しますように、表面から約20nmの深さまで、耐腐食性に劣るFe成分の検出されない、100%Cr₂O₃不動態膜が形成されています。

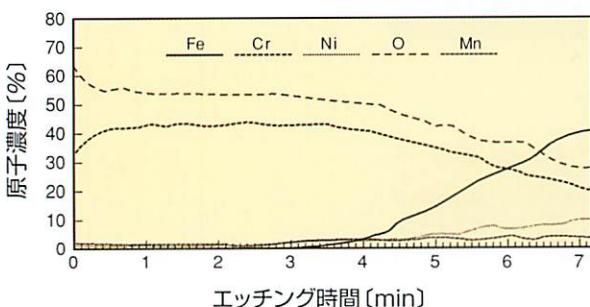


図2.7 X線光電子分光(XPS)によるCr₂O₃不動態膜の深さ方向の成分分析結果

2.4.3 Cr₂O₃不動態膜の水涸れ特性

水分の吸着における活性化エネルギー(0.04eV)が室温のエネルギー(0.026eV)とほぼ同等であることにより、室温でのバージにより不純物濃度1ppb以下のガス供給が可能です。電解研磨(EP)処理の配管2mでは10時間のバージ後でも水分濃度は約3ppbですが、Cr₂O₃不動態処理の配管であれば4時間のバージで1ppb以下の水分濃度に低減できます。

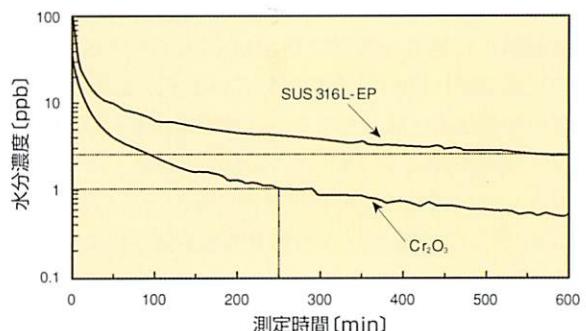


図2.8 従来の電解研磨(EP)処理配管とCr₂O₃不動態処理配管の水涸れ特性の比較
サンプルチューブ:1/4"×2m, Arガス流量:1.20ℓ/min(室温)

図2.8は、従来の電解研磨(EP)処理配管とCr₂O₃不動態処理配管の水涸れ特性を比較したものです。サンプルチューブ2m、1/4"、Arガス流量1.20ℓ/分で流通したときの、チューブ出口のガス中に含まれる水分濃度を大気圧イオン化質量分析計(APIMS)で測定したときの結果を示しています。

2.4.4 Cr₂O₃不動態膜の耐腐食性

Cr₂O₃不動態膜は、腐食性を有するハロゲン系特殊材料ガス(HCl, HBr, etc.)に対し完全な耐食性を示し、ステンレスに起因する金属汚染を完全に抑制します。電解研磨(EP)処理の表面ではHCl, HBrによって、表面は腐食されます。耐食性に優れるといわれるハステロイでも表面の腐食は確認されますが、Cr₂O₃不動態処理表面では腐食性ガス成分は表面に吸着するのみであり完全な耐食性を示します。

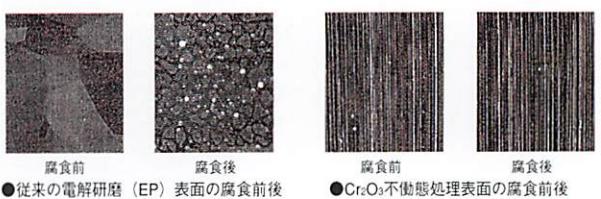


図2.9 HBrによる腐食試験前後の表面SEM観察例
腐食テスト条件: 100%HBr 20cc/min, 120°C×120時間 前処理条件: Arベーリング (200°C×6時間)

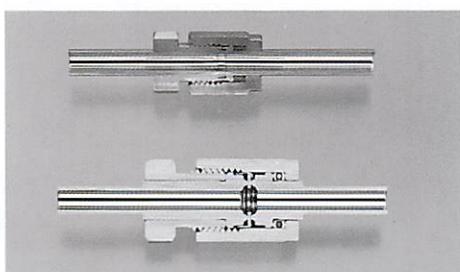
図2.9は、各チューブの試験片を反応管に入れ、200°Cで6時間のベーリングを行った後、100%のHBrガスを20cc/min、120°Cで120時間流通した腐食試験前後の表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真です。

HCl, HBrによる腐食の原因となるマンガン（Mn）ヒュームを抑えるため、材料中のMn濃度を0.05%以下に低減したステンレスを使用しています。従来のステンレス中には0.65%程度のMnが含有されており、蒸気圧の高いMnは溶接時に金属ヒュームとして溶接バックシールディングガスの下流側に飛散します。Mnが付着すると、局部電池を形成するため、腐食の原因となります。今回配管・ガス部材として採用したステンレス（SUS316L）は真空二重溶解により、材料中のMnを0.05%以下に低減した材料を採用しています。

図2.13は、全反射蛍光X線分析装置（TRXRF）を用いた、各種サンプルチューブの溶接時にSiウェーハ表面へ付着した金属ヒュームの評価結果を示します。上側の図はウェーハを+2kVに印加した場合で、下の図は-2kVに印加した場合です。Siウェーハへの電圧の印加に関係なく、溶接時に発生する金属ヒュームは蒸気圧の高いMnが多く、材料中のMn含有量に比例しています。

2.4.8 高性能小型メタルガスケット継手

一般にガス供給システムはバルブ、レギュレーター、マスフローコントローラー、フィルター、圧力センサーといった単体機器を継手や溶接により接続することで構築されています。超高純度ガス供給システム用の継手に求められる要件には外部リークフリー、パーティクルフリー、デッドスペースフリー、小型で高信頼性といったことが挙げられていますが、今回採用した高性能小型メタルガスケット継手はこれらの要件を十分に満足するだけでなく、名人芸を必要とせず誰にでもインストラクションマニュアル通り施工すれば、リーク検査を必要としない、即ちインスペクションフリーを目指した小型継手です。従来のメタルガスケット継手はシール部（ガスケットとスリーブの線接触部）で外部リークに対する気密性確保と配管からの応力負荷の両方を受け持っていたため、捩じり等の外力に対するシール性で不安がありました。そこで、この継手は外部リークに対する気密性を確保する部分と外部応力の負荷を受け持つ部分を分離した構造になっています。図2.14を見ると分かりますように、従来継手に比べサイズは約30%小型になっています。



上：高性能小型メタルガスケット継手
下：従来タイプのメタルガスケット継手
図2.14 従来継手とのサイズの比較

(1) 仕様

- ・設計圧力 220kgf/cm²
- ・設計温度 40°C
- ・使用温度範囲 -196°C～450°C
- ・各部品材質
ボディー・スリーブ・ガスケット: SUS316L(真空二重溶解材)
ナット: SUS316
ベアリング・リテナー: ステンレス鋼

(2) 締め付けとシール構造

図2.15に、今回採用した高性能小型メタルガスケット継手の締め付けとシール構造を示します。その機能と特徴を以下に列挙します。

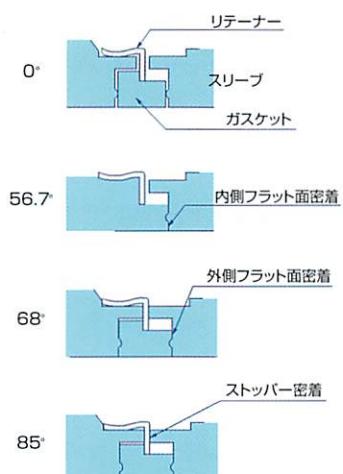


図2.15 高性能小型メタルガスケット継手の締め付け状態とシール構造

- リテナーによって取り付けられたガスケットを挟み込みナットを手締めします。次にスパナ等を用いて締め付けることによってスリーブを前進させガスケットをスリーブのシール形状に塑性変形させることでシールを確保します。尚、ナットの内側にはベアリングが内蔵されていてナットの回転力は吸収され推力のみがスリーブに伝わるためスリーブの共回りを防止します。
- ナットの締め付け角度によりガスケットとスリーブの接触部が断続的に増加します。手締めの状態を原点として締め付けていくとまず突起部にガスケットが食い込んでいきナットの回転角度が56.7度で内側のフラット面が密着します。さらに締め付けていくと68度で外側のフラット面が密着しガスケットは全面密着したことになります。85度でスリーブ外周のツバが密着します。規定締め付け角度は90度です。外部リークに対する気密性は約30度の締め付けで既に確保されています。規定締め付けによる接触面積の増加は配管応力の分散保持を目的とっています。締め付け後ガスケットとスリーブ、チューブの内径が同一であることにより全くデッドスペースはありません。

(3) 緩手の特性

●締め付けトルクとナットの回転角度の関係

図2.16に締め付けトルクとナットの回転角度の関係を示します。ガスケットとスリーブの接触面積が締め付けと共に増加していくことによりトルク曲線がリニアではなくカーブします。規定締め付け角度は90度、締め付けトルクは110kgf・cmです。従来のメタルガスケット緩手の場合、トルク曲線がリニアなため締め付けを感じて行なうのは困難でした。この緩手は規定締め付け量を過ぎると、ナットがほとんど回転しないでトルクが急激に大きくなるので締め付け感が得られます。締め付け過ぎや締め付け不足といったヒューマンエラーの低減に効果があります。

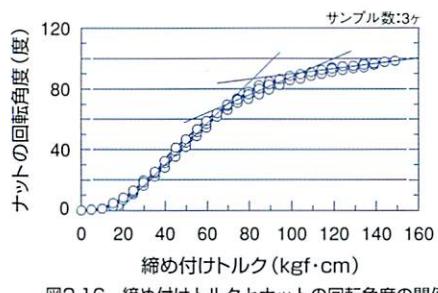


図2.16 締め付けトルクとナットの回転角度の関係

●締め付けトルクと外部リークの関係

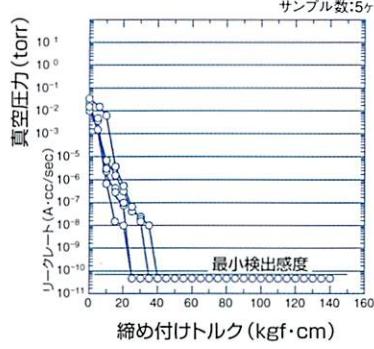


図2.17 締め付けトルクと外部リークの関係

図2.17に締め付けトルクと外部リークの関係を示します。40kgf·cmの締め付けトルク(締め付け角度では約30度)で外部リークはヘリウムリークディテクターの検出感度以下となっています。規定締め付けトルクの110kgf·cmまで十分なマージンが有ります。

●締め付けトルクと共回り角度の関係

本体を固定しナットを締め付けていったときのスリーブの共回り角度を測定しました。共回り角度は0.1度以下であり非常に良好です。従来の緩手でペアリングを用いた場合は0.3~0.5度、ペアリングを用いない場合は、約20~30度になります。共回りが小さいということはガスケットとスリーブにスペリがなく安定したシール性や施工による微粒子汚染の心配がないと言えます。

●ねじりリーク試験結果

締め付けを行なった緩手をヘリウムリークディテクターに接続しナットの端面から100mm離れた部分をナットが緩む方向に捩じったときのリークを調べました。従来の緩手では5度のねじりで 10^{-10} Pa·m³/sec(10^{-9} A·cc/sec)オーダーのリークが発生しましたが、この緩手は70度のねじりまで一切リークは検出されませんでした。75度のねじり操作中にリークが検出されましたが、このリークもねじり操作を終了するとヘリウムリークディテクターの検出感度以下となりました。85度までねじりリーク試験を継続しましたが、結果は同様でねじり操作中にのみリークが検出され捩じり操作を終了すると外部リークは一切検出されません。試験終了後のガスケットを観察した結果、シール面を横切るキズ(カジリ)の発生がなく接触面積の増加がリーク防止に有効に働いていることが分かりました。

●超高感度リーク試験結果

極高真空チャンバーを用いてチャンバー封じきりによるビルドアップ法で緩手の外部リークを試験しました。その結果、緩手単体でのリークレートは 2.98×10^{-16} Pa·m³/sec(2.94×10^{-15} A·cc/sec)以下であることが確認できました。

2.4.9 集積化ガスシステム

集積化ガスシステムは超高純度ガス供給システムに求められる条件を満たしつつ小型化や施工性、メンテナンス性を考慮したガスシステムです。従来のガスシステムはマスフローコントローラーやバルブといった単体機器や配管を緩手で接続し構築されていましたが、集積化ガスシステムは2本ボルトによるメタルガスケットフランジシール方式で直接単体機器を接続します。この方法により各機器の着脱を一方向から且つ他の機器に関係なく可能とする上部着脱方式や小型化が可能となりました。図2.18に一例としてプラズマCVM用集積化ガスシステム(10系統)の写真を示します。

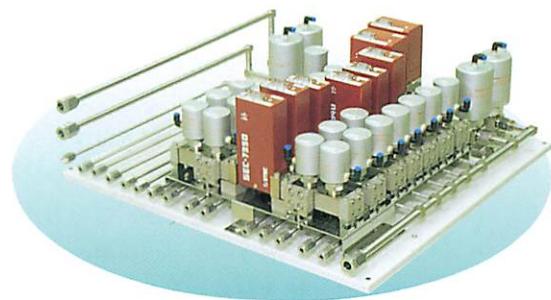


図2.18 プラズマCVM用集積化ガスシステム(10系統)の外観写真

(1) メタルガスケットフランジシール方式について

新型小型継手とシール部分の設計は同じで、低トルクで外部リークに対するシール性を確保しました。また、外部応力に対してはフランジ本体部が受ける構造としています。ボルト1本当り7kgf·cmのトルクで外部リークはヘリウムリークディテクターの検出感度以下となります。規定締め付けトルクは50kgf·cmです。フランジシール方式としてメタルCリング方式も提案されていますが、外部リークに対する信頼性の面で不安があり現場での担当者による交換には不向きです。

(2) 特徴

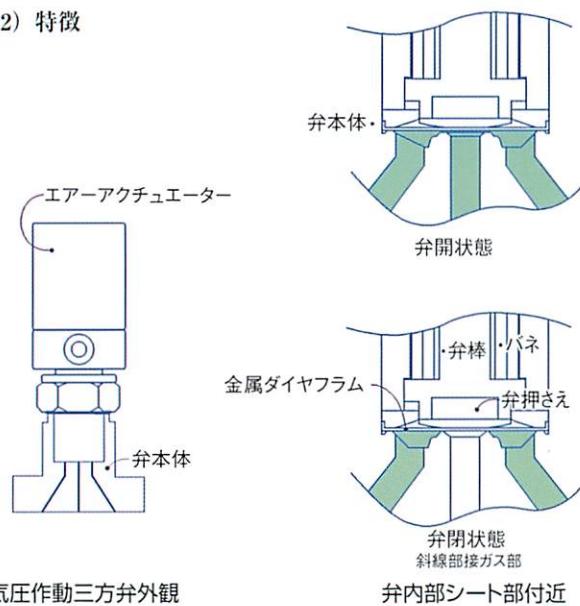


図2.19 特殊三方弁の内部流路

●水道方式による超高純度ガス供給システムの確立

Cr_2O_3 不働態処理とオールメタル機器の採用、メタルガスケットフランジシール方式による集積化により必要なときにバルブを開閉するだけで特殊材料ガスの供給が可能な水道方式によるガス供給システムが確立できました。

●上部一方向着脱方式によるイージーメンテナンス

マスフローコントローラーは一方向から容易に着脱が可能なメタルガスケットフランジシール方式で集積化されています。従来のガスパネルの場合、例えばマスフローコントローラーを交換しようとすると前後のバルブ等の固定を緩めなければなりませんでしたが、この方式だと交換したいマスフローコントローラーの両端のボルトを外すだけで他の部品は一切さわることなく短時間で交換できます。そのため大気開放による汚染を最小限に抑えることができます。

●小型化

本ウルトラクリーンルームにおける集積化ガスシステムの横幅は600mmで、全ガスのやり取りが上面からという同一条件で従来方式に比べ約30%小型化されています。

●特殊三方弁の採用によるデッドスペースフリーフロー

特殊三方弁とは図2.19に示すような内部流路を持ったバルブです。このバルブを用いることでデッドスペースフリーなフローが実現できます。

(3) ガス制御パネル

図2.20にガス制御パネルの外観写真を示します。グラフィック銘板上に各バルブの開閉スイッチ（照光式）を設け操作性を良くしています。また、バルブの開閉状態がすぐに認識できます。充填、ページ、回分ページ等の各モード切り換えにより操作は容易です。各種インターロックにより安全設計しています。



図2.20 ガス制御パネルの外観写真（プラズマCVM用10系統）

- (1) UCS半導体基盤技術研究会編：超高純度ガスの科学、Surface Science Technology Series No.2. リアライズ社 (1993).
- (2) 大見忠弘 編著：ガスサイエンスが拓くプロダクトイノベーション、リラライズ社 (1996).

〈大阪酸素工業株式会社 水口 泰光〉
〈株式会社フジキン 池田 信一〉

[1] 大阪酸素工業株式会社	設計および配管施工
[2] 大阪酸素工業株式会社	Cr ₂ O ₃ 不働態処理
[3] 株式会社フジキン	高性能小型メタルガスケット継手 UPGシリーズ
[4] 株式会社ネオス	電解複合研磨、精密洗浄
[5] 株式会社フジキン	集積化超高純度ガスシステム
[6] 株式会社フジキン	金属ダイレクトダイヤフラムバルブ メガシリーズ
[7] 株式会社エステック	小型高性能マスフローコントローラー SEC-7300シリーズ 高品位マスフローコントローラー SEC-4000シリーズ
[8] 株式会社本山製作所	オールメタルダイヤフラムバルブ UCV3シリーズ
[9] 大阪酸素工業株式会社	超高純度ガス用液化窒素貯蔵タンク Y01
[10] 大阪酸素工業株式会社	超高純度ガス用シリンドーキャビネット、ボンベスタンド
[11] 株式会社長野計器製作所	圧力調整弁 XR64シリーズ
[12] 株式会社長野計器製作所	圧力トランスマッター ZT15シリーズ
[13] 日本ポール株式会社	オールメタルガスフィルター ウルトラメット-Lガスクリーンシリーズ
[14] 日本パイオニクス株式会社	pd式水素高純度精製装置 LS-12
[15] 日本パイオニクス株式会社	不活性ガス精製装置 JIP-5E
[16] 住金ステンレス鋼管株式会社	半導体製造用超高純度ガス配管 スミクリーンシリーズ
[17] 神鋼特殊鋼管株式会社	半導体プラント用超高純度配管 エクセルクリーンシリーズ
[18] 株式会社ベンカンユーシーティー	自動溶接継手 SCF (スーパークリーンフィッティング) SCM (スーパークリーンマイクロ継手)
[19] 日本パイオニクス株式会社	パイオクリン排ガス処理装置 WGC-12A-2
[20] 理研計器株式会社	特殊材料ガス検知警報器 RM-580シリーズ