

## 〈特集〉

# 超純水の水質管理方法

藤 郷 貴 章

栗田工業(株) イノベーション本部 イノベーション技術開発部門 ソリューション開拓部  
(〒196-0002 東京都昭島市拝島町 3993-15 E-mail: t.togo87@kurita-water.com)

### 概要

超純水は医薬品製造分野や電子産業分野等様々な分野で使用されているが、特に最先端の電子半導体製造で用いられる超純水は水質の基準が厳しく、不純物の極めて少ない超純水が求められている。本報では、超純水の製造や水質保証に対する分析技術の役割と、主な水質管理項目及び水質管理方法について紹介する。

キーワード：超純水、微量分析、オンライン分析法、オフライン分析法

原稿受付 2024.5.8

EICA: 29(1) 23-27

## 1. はじめに

超純水とは、あらゆる不純物をほとんど含まない、理論純水に限りなく近づけた水を指す。超純水は様々な産業分野で利用されているが、明確な水質の定義は存在せず、注目される不純物の種類や濃度レベルはその使用目的により異なる。初めに、特に半導体製造プロセスにおける超純水の役割と、分析技術との関わりについて紹介する。

### 1.1 半導体分野における超純水

半導体の製造プロセスにおいて、超純水はウエハの薬品洗浄後のリンス洗浄や薬品そのものの希釈に使用される。超純水中の不純物はウエハ表面に残留し製品の歩留まりを悪化させることから、ユーザーからは厳しい水質管理が求められている。特に最先端の半導体製造プロセスでは、回路パターンの微細化や三次元への積層化が進展したことで、超純水に対してこれまで以上に厳しい水質管理が求められるようになった。また、ウエハの処理プロセスが増加したことで使用される超純水量は年々増加しており<sup>1)</sup>、清浄な超純水をいかに安定して供給できるかが超純水製造システム開発の命題となっている。

### 1.2 超純水分析技術の役割

超純水の分析技術は、水質管理に活用されるだけでなく、超純水製造システム開発を支える基盤技術として極めて重要な役割を果たしている。

実際の超純水製造システムでは、ユーザーから要求される水質を満たしているか、あるいは水質に変動がないかを確認するため、日常運転管理として水質がモ

ニタリングされ、異常が発生した際は原因究明のために水質の分析が行われる。超純水製造システムの立ち上げ時、水質がスペックインしているか判断するためにも水質分析は必要とされる。

また、水質の分析技術が進歩すると、新たな物質の定性や微量成分の定量が可能となる。新たな分析技術は、超純水製造システムにおける各ユニット（UV 酸化器やイオン交換樹脂塔、UF 膜、配管等）の技術開発に適用される。超純水の分析技術は超純水製造技術、ひいては半導体製造における技術進歩の基盤であり、超純水の分析技術は超純水製造技術を常にリードしている必要がある。

## 2. 超純水の水質管理項目

**Table 1** に IRDS (International Roadmap for Devices and Systems : 国際半導体ロードマップ) 2022<sup>2)</sup>

**Table 1** Technology requirements for surface environmental contamination control in ultrapure water.

Items	Unit	Value
Total organic carbon (TOC)	μg/L	<1
Critical Organics as C	μg/L	<1
Reactive silica as SiO <sub>2</sub>	μg/L	<0.05
<b>PROACTIVE:</b> Reactive silica as SiO <sub>2</sub>	μg/L	<0.05
Critical particle size (EAP)	nm	3
Number of EAP at critical size	#/mL	100
<b>PROACTIVE:</b> Particle Control (50 nm)	#/mL	<50
Particle Precursors	#/mL	20,000
Dissolved oxygen	μg/L	<10
Hydrogen Peroxide	μg/L	<3
Metals (27 elements)	ng/L	<1
Critical Metals for image sensors (4 elements)	ng/L	<0.05
Other critical ions	ng/L	<50

で提案された、超純水の管理項目と濃度レベルを一部抜粋する。回路パターンの微細化や三次元への積層化により、管理対象となる微粒子の小粒径化や有機物の低減が必要になると予想されている。実際、最先端の半導体製造工場では IRDS の要求よりも多くの管理項目かつ低い濃度レベルで水質が管理されるケースもある。以下、超純水の水質のうち主要な管理項目について解説する。

## 2.1 比抵抗 (抵抗率)

水の電気の流れにくさを表す指標である。電気伝導度の逆数であり、不純物を含まない理論純水では  $18.24 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) を示す。超純水中の溶存不純物濃度が増えるにつれ比抵抗は低下する。現在の超純水製造システムでは、超純水中の溶存不純物濃度は極めて低く、比抵抗は理論純水と同等の値を示す。このため、他の項目と併せて管理するのが通常である。

## 2.2 溶存酸素

ユースポイントで溶存酸素 (DO) 濃度が高くなると、ウエハ上で予期しないエッチングが生じ、故障や歩留まり低下を引き起こす可能性がある。したがって、超純水中の DO を管理することは極めて重要で、IRDS 2022 では  $<10 \mu\text{g/L}$  で管理することを提案している。

## 2.3 金属イオン/非金属イオン

金属イオンはウエハへの汚染の影響が大きいため、極めて低濃度での管理が要求される。IRDS 2022 では、27 元素 (Ag, Al, As, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Pt) について濃度を規定している。この中でも、イメージセンサー向けの超純水は濃度レベルが厳しく、Mo, W, Ti, Au について  $<0.05 \text{ ng/L}$  での管理を提案している。実際の超純水製造システムで保証される項目はユーザーによって異なるが、多く場合 IRDS で提案される元素に含まれる。

非金属イオンについては、IRDS 2022 ではリン酸イオンのみ個別に規定しているが、一般的にはアニオン成分としてフッ化物イオン、塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、臭化物イオン、硫酸イオンの 7 種と、カチオン成分としてアンモニウムイオンを管理するケースが多い。IRDS 2022 では非金属イオンについて  $<50 \text{ ng/L}$  での管理が提案されている。

## 2.4 有機物

有機物は多種多様なため、物質ごとの影響は考慮せず、一般的に全有機炭素 (TOC) として管理される。

超純水中の有機物は、沸点に基づいて Critical あるいは Non-critical に分類されるが、IRDS 2022 では Critical な有機物に対して  $<1 \mu\text{g/L}$  で管理することが提案されている。有機物は微粒子の前駆体としても注目されていることから、今後より厳しく管理されることが予想される。

## 2.5 微粒子

微粒子はウエハ表面へ残留し、製品歩留りに直接影響を及ぼすため、厳しい管理が要求される。IRDS 2022 ではウエハへの影響が大きい粒子を「Killer」粒子と定義し、電気的活性粒子 (EAP) として  $3 \text{ nm}$  の粒子を  $100 \text{ 個/mL}$  で管理するよう提案している。しかし、微小な粒子の測定は計測機器の限界により困難であることから、IRDS 2021 に Proactive なアプローチとして最終フィルター通過前の  $<50 \text{ nm}$  微粒子を  $50 \text{ 個/mL}$  で管理する項目が追記された。また近年は、微粒子は超純水中に存在するものだけでなく、ウエハ上で乾燥して粒子として作用する「Precursor」としての管理が提案されている。

## 2.6 ケイ素

ケイ素は超純水中で反応性 (溶解イオン性) シリカまたはコロイダルシリカの形態で存在する。反応性シリカは、ウエハ表面上にウォーターマークを形成しデバイスに悪影響を及ぼすことが知られている。また、コロイダルシリカは超純水中に存在する可能性が高いこと、最終フィルターでの除去が他の粒子よりも難しいこと、金属イオンを吸着する可能性があることから、ウエハへの影響度が大きい。IRDS 2022 では、反応性シリカ濃度を  $<0.05 \mu\text{g/L}$  で管理することが提案されている。一方、コロイダルシリカは微粒子の一種であるが、濃度が極めて低いためシリカ濃度としての測定が困難である。したがって、IRDS 2018 より Proactive なアプローチとして、超純水タンクへの供給ポイントで反応性シリカ濃度を  $<0.05 \mu\text{g/L}$  で管理する項目が追加された。

## 2.7 過酸化水素

超純水中に過酸化水素が含まれると、イオン交換樹脂の一部が酸化分解を受け有機物の溶出を引き起こす。また、最先端の半導体デバイスには様々な電子材料が使用されているが、銅やタンゲステン等酸化腐食に弱い材料が含まれており、過酸化水素による悪影響が懸念されている。IRDS 2017 では  $<10 \mu\text{g/L}$  での管理が提案されていたが、IRDS 2018 より  $<3 \mu\text{g/L}$  へ値が変更された。

### 3. 超純水の水質管理方法

超純水製造システムにおける水質管理は、オンライン分析（現場計器分析）と、オフライン分析（持ち帰り分析）の2種類に大別される。前者はトラブルの予兆検知、後者はトラブル時の原因解明や超純水製造システム開発への適用といった側面を持つ。超純水の採取・輸送における汚染リスクを避け、素早く測定結果を知るためにはオンライン分析法が望ましいが、計器の感度/精度の点でオフライン分析法に劣ること、成分の定性分析が困難であることから、適切に使い分けの必要がある。ここでは、各分析手法の特徴を解説する。

#### 3.1 オンライン分析

オンライン分析は、実際の超純水製造システムに測定計器を設置して測定・モニタリングを行うものである。通常は市販の計器を用いるが、計器の測定誤差や測定条件を考慮し、都度適切なものを選定する必要がある。

##### (1) 比抵抗計

超純水の比抵抗測定には、比抵抗計が用いられる。水中に電極2枚を向かい合わせて通電したときの2極間の電気抵抗を測定する。水温が変化すると水が $H^+$ と $OH^-$ に解離する定数も変化するため、水温を測定して25°Cでの値に換算して表示される。

超純水中の不純物濃度が増加すると比抵抗は低下するため、即時に異常を検知することができる。一方、比抵抗ではどのような異常が発生したか判断できないため、他の計器と併せて水質を管理する必要がある。

##### (2) 溶存酸素計

超純水中のDOを測定する手法としては電極法が用いられる。電解質溶液中に2種類の金属を浸漬し、両金属間に一定の電圧を印加する際に流れる電流値を測定する。このとき、電極で反応する酸素以外の物質が電解液に含まれていると誤差が生じるため、ガス透過膜を用いて試料中の妨害物質の影響を防ぐが、このようなタイプの電極を隔膜式電極と呼ぶ。隔膜式電極のDO計は2種類に大別される。両極間に一定電圧(0.5~0.8 V)をかけて酸化還元反応を行わせ、このとき流れる酸素濃度に比例した電流を測定するタイプをポーラログラフ式、銀および鉛を組み合わせ、電解液に水酸化カリウムを用いて電池を構成し、酸素量に応じた電流が流れるタイプをガルバニ電池式と呼ぶ。

ガルバニ電池式は電圧を印加する必要がない利点があるが、寿命が短い欠点があるため、用途により適宜使い分けられる。

##### (3) 液中パーティクルカウンター

オンラインでの微粒子測定には、光散乱方式の液中

パーティクルカウンターが用いられる。試料に光を照射して、試料中の粒子から発せられる散乱光をフォトダイオード(受光素子)で検出する。光散乱は、粒子の大きさが光の波長より小さくなると、反射や屈折に比べて粒子による光エネルギーの散乱が支配的になる。この散乱光の強さは粒子の大きさや粒子と媒質の屈折率、光の波長等と一定の関係があるため、散乱光量を測定することで、粒子の大きさを判別できる。20 nmサイズの液中パーティクルカウンターが市販されているが、多くの半導体工場では50 nmサイズの液中パーティクルカウンターを用いて微粒子の計測・管理が行われている。

液中パーティクルカウンターは簡便かつ短時間で計測結果が得られる利点があるが、検出率が低いこと、気泡を微粒子と誤検出する可能性があること、微粒子の定性ができないこと等の欠点を考慮する必要がある。

##### (4) TOC計

超純水中の有機物を測定する手法として、オンラインTOC計が用いられる。オンラインTOC計は、試料に含まれる有機物を酸化分解し、生じた二酸化炭素量を非分散赤外線吸収法(ND-IR)で測定する手法と、生成した炭酸イオンによる電気伝導度の変化を測定する手法がある。酸化分解の方法としては、紫外線照射により有機物を二酸化炭素へ分解する湿式酸化法が採用されている。

TOC計は測定方式や型式によって有機物の分解率、すなわち検出率が異なるため、使用する装置の特性を十分に理解した上で分析値を扱うことが重要である。

##### (5) 過酸化水素計

過酸化水素の分析には一般的にオフラインでの比色分析が用いられるが、近年はオンラインの過酸化水素計が市販されている。試料を触媒樹脂へ通水し、通水前後の酸素濃度をポーラログラフ型隔膜式酸素電極で検出する、あるいは紫外線照射による蛍光強度を比較し濃度を算出する手法が採用されている。

オンライン分析では、過酸化水素を分解した水を測定ブランクとすることから、水質変動や共存物の存在により測定値にバラツキが生じる可能性があることに留意する必要がある。

##### (6) シリカ計

超純水中のケイ素(反応性あるいはコロイド状)のうち、オンラインで測定されるのは反応性シリカである。オンラインでのシリカ分析は、日本産業規格に規定されているモリブデンブルー法を用い、インラインで試薬を添加することで比色により定量される。

オフラインでの分析に比べ定量下限値は高く、オンライン計器としての普及は進んでいないが、IRDSでシリカ濃度の管理が提案されていることから、今後オンラインシリカ分析に対するユーザーのニーズは高ま

ると予想される。

### 3.2 オフライン分析

オンライン分析よりも高感度な分析を行うために、オフラインでの分析手法が用いられる。しかし、近年の超純水要求水質に対してはオフライン分析でも感度が不足しているケースもあり、前処理としての試料の濃縮技術が重要となっている。また、オフライン分析は現場での採水から分析までの各工程で汚染が生じるリスクが高く、様々な汚染防止技術が必要である。ここでは、各種オフライン分析手法の概要を紹介する。

#### (1) 金属イオン

超純水中の微量金属イオンの分析装置としては、主に誘導結合プラズマ-質量分析装置 (ICP-MS) が用いられる。多元素の同時測定が可能であり、近年は干渉低減技術 (コリジョン・リアクションセル) 技術の普及により、ng/L レベルでの分析が可能となった。前処理としては加熱濃縮やイオン交換樹脂による濃縮が行われる。一般的に、加熱濃縮は全量濃縮であるため分析値の信頼性は高いが、濃縮に時間を要すること、操作による汚染のリスクが高いことが課題とされる。また、試料を容器へ採水・保管するため、特定の金属元素が容器へ吸着する可能性がある<sup>3)</sup>。操作をクリーンルーム内で実施すること、熟練の作業者が分析することで汚染リスクの低減を図っている。さらに、容器を十分に洗浄することで溶出の影響を低減し、適切な酸の添加や攪拌を施すことで、容器へ吸着した元素の回収を行っている。イオン交換樹脂による濃縮はオンサイトでの濃縮が可能であるが、イオン種ごとに交換係数に違いがあることから、正確な分析値が得られない可能性があること、濃縮に時間を要することが課題として挙げられる。

#### (2) 非金属イオン

超純水中の非金属イオン分析装置としては、イオンクロマトグラフィーが用いられる。固定相カラムに試料を通水してイオン種を分離し、電気伝導度により検出する。微量分析においては、濃縮カラムを用いて試料を濃縮することもある<sup>4)</sup>。イオンは大気中からの汚染リスクが高いため、採水容器や分析環境が非常に重要である。通常採水に用いられるポリプロピレン製容器やフッ素樹脂容器はガス透過性を有するため、容器をガスバリア袋に入れて保管、輸送する必要がある。クリーンルーム内では、金属イオン分析に硝酸や塩酸を用いることがあるため、作業環境を分離する等の工夫が必要である。

#### (3) 有機物

オフライン有機物分析の検出原理はオンライン TOC 計と同様であるが、酸化分解の手法として高温で加熱分解する燃焼酸化法と、酸化剤の存在下で紫外

線照射により有機物を二酸化炭素へ分解する湿式酸化法の2種に大別される。オンライン分析に比べ、より効率的に試料を酸化分解できるため、測定精度の面で利点がある。また、微量有機物の分析には、液体クロマトグラフィー-質量分析装置 (LC-MS) やガスクロマトグラフィー-質量分析装置 (GC-MS) が用いられる。いずれもカラムで有機物を成分ごとに分離し、MS で各元素の定性・定量を行う。TOC 計では困難であった成分の定性が可能である。前処理としては、LC-MS では固相抽出や減圧濃縮、GC-MS ではヘッドスペースやパージ & トラップによる濃縮が行われる。

#### (4) 微粒子

微粒子のオフライン分析には、フィルターろ過-顕微鏡観察法が用いられる。孔径の小さい膜に超純水を多量にろ過・濃縮し、捕捉した微粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) 等で観察する手法である。実際に目視で観察するため、微粒子の形状やサイズを正確に分析できる利点がある。また、SEM 観察時にエネルギー分散 X 線分光法 (EDS) を併用することで、微粒子の組成分析も可能となる。一方、超純水中の微粒子数は極めて少量であることから、ろ過・濃縮に長期間を有することが課題として挙げられる。

#### (5) ケイ素

全シリコン濃度の分析には ICP-MS が、反応性シリカの分析にはイオンクロマトグラフィーが用いられる。前処理としては、全シリコン分析では加熱濃縮、イオンクロマトグラフィーでは固相抽出が用いられる。ICP-MS はイオンクロマトグラフィーに比べ感度が高いが、金属イオンに比べ 100 倍以上定量下限値は高い。

## 4. おわりに

超純水分析技術の現状について述べてきたが、これからも半導体分野における超純水水質の要求レベルは高まり、超純水製造技術の一步先を行く分析技術の重要性が増してくるであろう。より水質の高い超純水を正確に分析するために、濃縮等の前処理を応用した微量分析法の開発、サンプリング時の微量レベルでの汚染防止技術の開発等が今後一層望まれる。

また、オフライン分析では測定結果が得られるまでに項目によって半日から1日を要し、製造現場から試料の輸送が伴う場合にはさらに1~2日が必要となる。製造現場での日常管理、装置の新設やメンテナンス後の立ち上げ時の水質を速やかに見極めるためには、分析に要する時間を可能な限り短くすることが重要であり、現場でリアルタイムに超純水の水質を確認できるオンライン分析計の適用への期待は益々高まると予測される。

超純水製造技術やその超純水を利用する産業の発展を支えるためには高感度で正確かつ迅速な水質分析が必要であり、サンプリング技術も含めたトータルでの超純水分析技術の進歩が今後も望まれる。

#### 参考文献

- 1) M. Garcia Bardon, *et al.*, DTCO including Sustainability: Power-Performance-Area-Cost-Environmental score (PPACE) Analysis for Logic Technologies, IEDM 20-925 (2020)
- 2) International Roadmap for Devices and Systems, International Focus Teams' Roadmap Reports: Yield Enhancement, < [https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2022/2022IRDS\\_YE.pdf](https://irds.ieee.org/images/files/pdf/2022/2022IRDS_YE.pdf) >
- 3) K. Kitami, *et al.*, Analytical technology for trace impurities in ultrapure water, THEFUTURE PARTICLE OF CONTAMINATION CONTROL, pp. 119-125 (1992)
- 4) K. Kitami, *et al.*, Ultrapure Water Quality and Analytical Technology for Advanced Semiconductor Manufacturing, Semiconductor Pure Water and Chemical Conference, pp. 71-95 (1997)