

# 電子工業用薬品の供給装置の変遷とメンテナンスについて

History and Maintenance for Electronic Chemical Delivery System

関東化学株式会社 電子材料事業本部 小宮 三男

MITSUO KOMIYA

久保田 聡

SATOSHI KUBOTA

Electronics Materials Division KANTO KAGAKU

## 1. はじめに

当社は半導体製造の付帯設備として、電子工業用薬品の供給装置(以下、薬品供給装置という)をいち早く開発し市場に投入してから、すでに20年以上が経過した。その間、半導体メーカーへ納入した薬品供給装置は1000台を優に越えている。また、それらの薬品供給装置の機能および安全を確保するための設備保守業務も、メンテナンスサービス体制で対応してきている。

本稿では、開発から製品化そしてメンテナンスという一貫性をもって提供している薬品供給装置の変遷と、メンテナンスを通して知り得たそれらの装置部品の薬品による影響と変化を報告し、より安全にご使用いただくために、薬品供給装置のメンテナンス(オーバーホールも含む)の必要性を述べる。さらに、時代のニーズに即した新製品である簡易型薬品供給装置を紹介する。

## 2. 薬品供給装置の歴史と概要

### 2.1 S~wagon®からLS-100、大型定置式タンクへ

1977年から薬品供給装置の開発がスタートし、セミコン・ジャパンに小型の薬品供給装置「S~wagon®」を発表したのは1978年のことである。当初は研究機関等の比較的薬品使用量の少ない場所での使用を目的として、クリーンルーム内の生産装置の脇に置く形でスタートした。時代の進歩と共に、各半導体メーカーはVLSI、ULSIの本格大量生産に入り、ウエハの大口径化、半導体の高集積化が進み、これに追隨して行く形で高純度の薬品を大量に且つ、安全に供給出来る薬品供給装置を開発してきた。

すなわち、薬品供給装置は「S~wagon®からLS-100、大型定置式」へと装置のスケールアップ(表1参照)、並びに安全機能(表2及び図1参照)の多様化と構成部品の性能向上も含め、半導体の進歩と客先ニーズにより総合的にグレードアップを図ってきた。

### 2.2 薬液フィルターの開発

また、薬品供給装置の構成部品も、グレードアップを図っている。その代表例として薬液フィルターの開発推移を表3に示す。薬液フィルターの開発の課題としては、薬品中の微小パーティクルの除去能力を向上させることの他に、適切な流量を確保することが重要である。薬品供給装置のスケールアップ(薬品の大量使用)に伴い、薬品流量の確保は重要な課題であり、その対策としてはフィルター本数を増やして流量を確保する方法を取っていた。例として硫酸用大型定置タンクの場合、プレフィルターがKF-2100の4本組を2セット、更にサブライフィルターがKF-2020を2セットあるいは3セットを設置していた為、フィルターの本数だけでも1薬品で20個も使用する様な状

表1 主要な薬品供給装置の規模別一覧

規模 薬品使用量	装置名称	通い容器の サイズ(L)	薬品使用量 (L/月)	システム概要(定置式タンクは一例)
小 ↓ 大	S~wagon	15 or 18	2,000以下	15L×2本 N2加圧方式(オプションとしてポンプ式も可能)
	LS-100	100	2,000~ 10,000	100L×2本 N2加圧方式(オプションとしてポンプ式も可能)
	LS-200	200	2,000~ 10,000	200L×2本 N2加圧方式(オプションとしてポンプ式も可能)
	小型定置式 タンク	100他	2,000~ 10,000	充填ブース100L1本(又は2本)+ 供給タンク200L×2基 N2加圧方式(オプションとして ポンプ式も可能)
	大型定置式 タンク	1000他	10,000以上	充填ブース1000L+貯蔵タンク2500L 供給タンク200L×2基 N2加圧方式(オプションとして ポンプ式も可能)

表2 薬品供給装置・安全機能一覧(図1参照)

No.	安全機能の項目	導入当初 (S~wagon)	現在 (参考図LS100)
<b>I. 主な標準機能</b>			
①	ドレンパン[防液堤]	○	○
②	容器接続カプラー	—	○
③	ドアスイッチ	—	○
④	予備センサー	○	○
⑤	ホトル接続リークチェック	—	○
⑥	安全弁	○	○
⑦	キースイッチ	—	○
⑧	漏液センサー	—	○
⑨	純水ハンドシャワー、N2ガン	○	○
⑩	ユースポイント タイムオーバー	—	○
⑪	二重配管	○	○
⑫	非常停止ボタン	—	○
⑬	N2orトライエア ガスバージ	—	○
⑭	防爆対策	—	○
⑮	その他故障検出	—	○
<b>II. オプション機能</b>			
⑯	地震停止	—	
⑰	火災停止	—	<b>オ</b>
⑱	自動消火器	—	<b>プ</b>
⑲	ガスセンサー	—	<b>シ</b>
⑳	薬液容器残量チェック	—	<b>ヨ</b>
㉑	圧力異常検出	—	<b>ン</b>
㉒	吸気圧低下	—	<b>取</b>
㉓	パトライト	—	<b>付</b>
㉔	リークセンサー断線機能	—	<b>け</b>
㉕	停電対策	—	
㉖	音声ガイダンス	—	

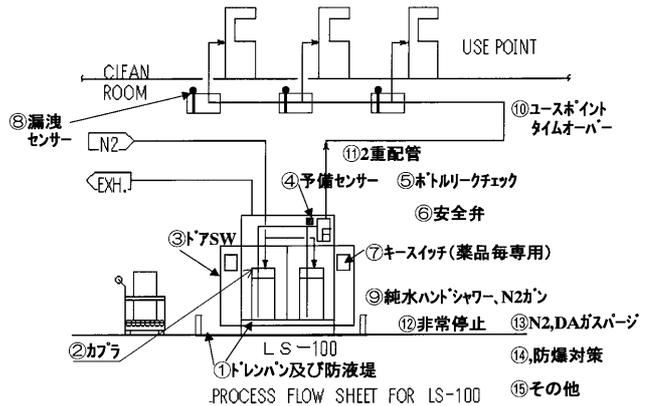


図1 薬液供給装置・安全機能(表2参照)

況が生じていた。その為、フィルターの組立日数が掛かること、継手等の個数も増えコストアップとなること又、継手接続箇所が増えることによる液漏れのリスク等の諸問題が持ち上がっていた。今日では、大容量フィルターKFE-13010(ポアサイズ0.1 $\mu$ m)及びKFE-13005(ポアサイズ0.05 $\mu$ m)が主流となり、KF-2020と比べ、エレメントのポアサイズで1/20、ろ過面積は6.5倍に増え、フィルター入口、出口、エア抜き等の接続部も全てチューブ出しに改善された為、漏れのリスクも極端に少なくなり、性能面で飛躍的に向上した。この様に構成部品一つをとっても時代と共に大きく変わってきている。

《装置納入実績 集計データ》

表4 各モデル・装置別 納入割合[%]

装置名	モデル I	モデル II	モデル III	計
S~wagon	5.8	36.1	0.1	42.0
LS-100	4.9	18.1	0.2	23.2
LS-200	1.2	4.0	0.2	5.4
回収設備	0.2	0.1	0	0.3
希釈設備	0	1.0	0	1.0
定置式	3.0	16.8	0	19.8
大型定置式	1.2	6.1	0	7.3
その他	0.2	0.8	0	1.0
総計	16.5	83.0	0.5	100

表5 各モデル・薬品別 納入割合[%]

装置名	モデル I	モデル II	モデル III	計
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		15.0		15.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		10.0		10.0
HF		9.0		9.0
NH <sub>4</sub> OH		7.6		7.6
HCl		6.6		6.6
混酸		6.0		6.0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		5.6		5.6
IPA	4.6			4.6
HNO <sub>3</sub>		4.2		4.2
その他	12.0	18.3	1.0	31.3
総計	16.6	82.4	1.0	100

注) ・モデル I : 有機系薬品用 ・モデル II : 酸、アルカリ系薬品用  
 ・モデル III : 有機酸、有機アルカリ系薬品用

表3 薬品供給装置・薬液フィルター性能変遷(酸・アルカリ用)

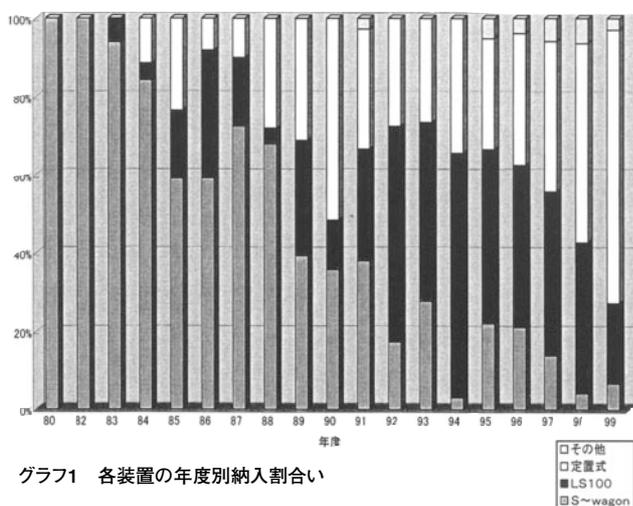
型式	ポアサイズ ( $\mu$ m)	ろ過面積 (cm <sup>2</sup> )	イタノール透過流量 (L/min. at 25°C)	エレメント構造	液出入口取合い	開発のポイント (年度)
KFE-2100	1	2000	7.6 [差圧0.064kg/cm <sup>2</sup> ]	ディスク型	1/2" NPTネジ出し	(S55) ふっ素樹脂フィルター開発
KFE-2020	0.2	2000	7.6 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	ディスク型	1/2" NPTネジ出し	(S59) 大容量化
KFE-4100*	1	4000	11 [差圧0.084kg/cm <sup>2</sup> ]	アンブレラ型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFE-4020*	0.2	4000	13 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	アンブレラ型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFE-4010*	0.1	4000	—	アンブレラ型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFP-6010*	0.1	6000	—	高集積 ディスク型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFP-6005*	0.05	6000	—	高集積 ディスク型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFE-8010	0.1	8000	16 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	高集積 ディスク型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFE-8005	0.05	8000	5.6 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	高集積 ディスク型	1/2" NPTネジ出し	(H1) 小口径化
KFE-13010	0.1	13000	31 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	高集積 ディスク型	20°チューブ出し	(H1) 小口径化
KFE-13005	0.05	13000	13 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	高集積 ディスク型	20°チューブ出し	(H1) 小口径化
KFE-26010*	0.1	26000	62 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	高集積 ディスク型	20°チューブ出し	(H1) 小口径化
KFE-26005*	0.05	26000	26 [差圧0.32kg/cm <sup>2</sup> ]	高集積 ディスク型	20°チューブ出し	(H1) 小口径化

※部：開発のみ

## 2.3 薬品供給装置の納入実績

弊社は、1980年からの20年間で、1000台を超える装置を納めてきた。装置の納入割合データを表4、5に示す。規模別(装置別)に見るとS~wagonの納入台数が増えつつあるが、グラフ1からも分かる様に、現在はS~wagonの出荷台数は減り、代わってLS-100及び定置式タンクが主流となってきている。更に、最近ではコスト低減対応の簡易型薬品供給装置も上市している。この装置について詳細は第4章で述べる。

一方、時代の要請に応じて、薬品供給装置と平行し、希釈/供給装置、混合装置、廃液回収再生装置、薬



グラフ1 各装置の年度別納入割合

検体No.サイズ (使用未使用)	表面(×20)	内面(×20)	断面(×20)
A 1/2" (使用品)			
B 3/8" (使用品)			
C 1/2" (未使用品)			
D 3/8" (未使用品)			

写真1 顕微鏡写真

液精製装置等の開発も進めている。

## 3. 構成部品の薬品による影響

冒頭でも述べた通り、薬品供給装置は上市以来20年が経過している。現在、初期に納入した装置も稼働中であり、薬品による影響が目立ち、修理・交換の必要性が生じている。以下にその薬品による影響と変化について、「電子工業用 塩酸の供給装置」のふっ素樹脂製構成部品である「PFAチューブ」「窒素加圧用フィルター」を事例として述べる。

### 3.1 PFA\*<sup>1</sup>チューブの影響度調査

9年間、塩酸供給装置の接液部で使用したPFAチューブの影響度の評価試験<sup>1)</sup>を行った。試験サンプルは、使用済みのA,B 2検体と比較して未使用のC,D 2検体について、下記1~4の試験項目により変化の状態を調べた。その結果を表6~8及び写真1~3に示す。

- (1) 実体顕微鏡及びSEM観察(写真1,2)
- (2) 破壊圧力試験(写真3及び表6)
- (3) 引張強度と伸び率(写真3及び表7)
- (4) 重量変化(表8)

顕微鏡写真(写真1)より、使用品は未使用品と比較し

検体No.サイズ (使用未使用)	表面(×20)	内面(×20)	断面(×20)
A 1/2" (使用品)			
B 3/8" (使用品)			
C 1/2" (未使用品)			
D 3/8" (未使用品)			

写真2 SEM写真

表6 破壊圧力試験

試験後のサンプルを写真に示す

検体No.	サイズ	使用/未使用	破壊圧力 (MPa)
A	1/2"	使用品	3.8
B	3/8"	〃	5.6
C	1/2"	未使用品	4.9
D	3/8"	〃	7.3

規格値 1/2": 4.2MPa 以上  
3/8": 5.9MPa 以上

チューブの耐圧強度については使用品は20%以上の劣化が見られ、且つ、破壊時の状態には明らかな違いが見られる。

表7 引張強度、伸び率

試験後のサンプルを写真に示す

検体No.	サイズ	使用/未使用	測定数	引張強度 (MPa)	伸び率 (%)
A	1/2"	使用品	3	14.32	129.7
B	3/8"	〃	2	11.44	120.0
C	1/2"	未使用品	3	20.21	239.2
D	3/8"	〃	2	16.52	204.3

※測定値は平均値を記載

チューブの表面側にblisterが発生しているため伸び率が悪くなっており、引張強度も落ちている。

表8 重量変化

サンプルを250℃×3時間の加熱処理を行い、処理前後の重量変化を測定する。

検体No.	サイズ	使用/未使用	加熱前 (g)	加熱後 (g)	変化量 (g)	変化率 (%)
A	1/2"	使用品	15.5780	15.3637	-0.2143	-1.38
B	3/8"	〃	9.8745	9.7634	-0.1111	-1.13
C	1/2"	未使用品	15.1432	15.1429	-0.0003	±0.00
D	3/8"	〃	10.6916	10.6903	-0.0013	-0.01

未使用品はほとんど重量変化が見られなかったが、使用品は1%強の重量減がみられる。

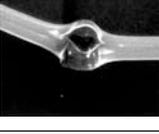
検体No.サイズ (使用/未使用)	耐圧破壊試験サンプル	引張試験サンプル
A 1/2" (使用品)		
B 3/8" (使用品)		
C 1/2" (未使用品)		
D 3/8" (未使用品)		

写真3 試験サンプル

表面、内面、断面ともに白変が認められる。SEM写真(写真2のA)では表面に突起物が確認され、窒素加圧に伴い塩酸がチューブ内側から外側へ押出され隆起したことが判る。写真1~3のA,Bでもチューブ表面が、ブツブツの「がま肌状」に変化しているのが判る。これはblister現象と呼ばれる塩酸(及び発煙硝酸)特有の現象である。実際に取外したサンプルを水洗、乾燥後、切断した際に、中から塩酸が染み出すことが確認された。

写真3から、破壊試験及び引張り試験後のチューブの状態は、未使用品と比較し明らかな違いが確認できる。データの耐圧強度は20%以上の低下(表6)、引張強度は約30%落ちていることが確認された。又、別の試験ではMFR値\*2が3倍以上増加していることが確認されており、塩酸の影響によりフッ素樹脂の分子量が低下することも判った。

これらの試験結果から、“塩酸”に長期間接触した場合は、PFA樹脂は化学的にも変化し、物理的強度も低下することより「劣化」していると言える。よって耐薬品性に優れたPFA樹脂といえども、半永久的に使用できるものではないと考える。

※1. PFA: Perfluoro-alkylvinylether-tetrafluoro-ethylene Copolymer~代表的なフッ素樹脂の一種

※2. MFR値: Melt Flow Rate~樹脂劣化度の指標の1つ、一定条件下における溶融樹脂の流動性を測定し樹脂の劣化を調べる方法。(標準はMFR3以下。MFR値が高いほど劣化状況が進んでいる。)

### 3.2 窒素加圧用フィルターの影響度調査

直接は薬液に触れていない窒素加圧用フィルター(以下、N<sub>2</sub>用フィルターという)に関しても、気化した塩化水素(HCl)ガスの拡散により黄色に変化し、劣化した事例を写真4に示す。

検体は13年間、塩酸供給装置の容器N<sub>2</sub>加圧ラインで使用したフィルターである。

写真4でフィルターハウジングの黄変が見られ、残念ながら強度の確認をしたデータはないが、このまま使用を継続していれば、更なる経時的劣化により、ハウジングの破損につながる可能性が高く、実際に破損した例も報告されている。

初期のフィルターハウジングの材質は、ポリプロピレン製であったが、材質的な問題から、現在ではPFA製のハウジングのものに変更している。

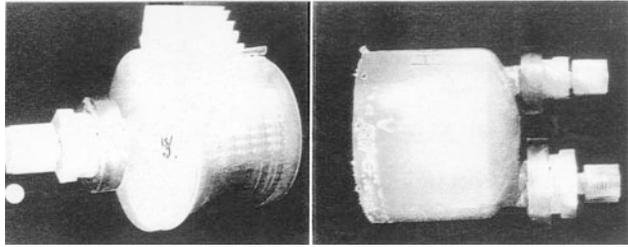


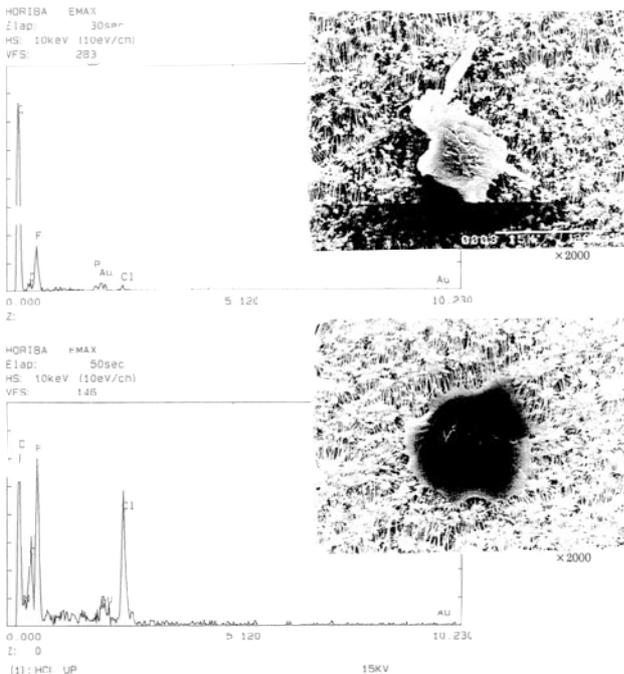
写真4 HClのN<sub>2</sub>用フィルター:ハウジング劣化事例

次に、このN<sub>2</sub>用フィルターのエレメント(PTEE<sup>※3</sup>製膜)のSEM及びEDX分析(グラフ2参照)の結果<sup>2)</sup>であるが、エレメントの一次側の表面捕捉物は非常に少なく、その殆どの捕捉物は炭素及び酸素を主成分とする有機物である。また、目詰まりやエレメントの変化が認められないことから、フィルターのろ過機能そのものには問題がないと言える。

よってHCl拡散ガスはハウジング材質に対しては黄変劣化の影響を与えたが、エレメントに対しては影響を与えていないことが判った。

前述のフィルターハウジングのように、当初は、ポリプロピレン材質のN<sub>2</sub>用フィルターハウジング、PVC材質の継手やバルブのナット等、直接的に薬品に接触しない箇所に関してはふっ素樹脂製部品を使用していない例もあったが、今日では、非接液箇所であってもふっ素樹脂製部品を使用している。

※3. PTFE:Poly- tetrafluoro- ethylene~代表的なふっ素樹脂の一種



グラフ2 HClのN<sub>2</sub>用フィルター:エレメント一次測捕捉物

### 3.3 メンテナンスの実施例

塩酸供給装置の構成部品を例に取り、薬品による影響と変化について述べたが、薬品供給装置のトラブルを未然に防ぎ、薬品の安定供給を図り、製品の歩留まりを上げる為には、各々の構成部品メーカーが推奨する交換時期を守り、生産ラインが停止する長期休暇等を利用して故障が発生する前に部品交換することが、装置の保全上、非常に重要なポイントになってきている。特に装置立上げ後、10年近くを経過している場合は、薬品供給装置、配管類、付帯設備の全般に渡って薬品による影響を受けて劣化が進み、本来の機能を維持出来なくなっていることもある。

又、薬品供給装置を構成している部品自体が製造中止となり、装置の故障が発生した際に、それらの入手が不可能となり、修理が大変困難になる場合がある。このような部品については、交換可能な型式のものに早期に交換が必要であり、薬品供給装置のオーバーホールも必要不可欠となってきている。

表9 A社における薬品供給装置の定期部品交換例

＜各薬品毎の交換スケジュール＞

薬品名	交換品	1年目	2年目	3年目	4年目	5年目	6年目	7年目	8年目	9年目	10年目	11年目	12年目	13年目	14年目	15年目	16年目	17年目	18年目	19年目	20年目	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	バルブ																					
	配管・継手																					
	タンク																					
	フィルター																					
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	バルブ																					
	配管・継手																					
	タンク																					
	フィルター																					
NH <sub>4</sub> OH	バルブ																					
	配管・継手																					
	タンク																					
	フィルター																					
発煙硝酸	バルブ																					
	配管・継手																					
	タンク																					
	フィルター																					
IPA	バルブ																					
	フィルター																					
HF	バルブ																					
	配管・継手																					
	フィルター																					
HCl	バルブ																					
	配管・継手																					
	フィルター																					
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	バルブ																					
	配管・継手																					
	フィルター																					
NH <sub>4</sub> F	バルブ																					
	配管・継手																					
	フィルター																					
現像液	バルブ																					
	配管・継手																					
	フィルター																					
HNO <sub>3</sub>	バルブ																					
	配管・継手																					
	フィルター																					

＜共通設備の点検及び部品交換スケジュール＞

項目	1年目	2年目	3年目	4年目	5年目	6年目	7年目	8年目	9年目	10年目	11年目	12年目	13年目	14年目	15年目	16年目	17年目	18年目	19年目	20年目	
地震計点検																					
同上電池交換																					
無停電電源装置点検																					
同上バッテリー、コンデンサー交換																					
制御盤センサー 電池交換																					
制御盤センサー カード交換																					

表9に定期的に薬品供給装置の構成部品の交換を実施しているユーザーの一例を示す。このユーザーでは接液部材は消耗品という考えのもと、バルブ、フィルター、配管等を薬品毎に、定期交換を実施している為、薬品供給に影響を与えるような不具合が極めて少ないという事実がある。

現在、低コストで高性能、長寿命の部品及び部材が次々として出てきており、これら新型の部品、部材を採用し、部品交換に際して積極的に取り込んで行く事を提案している。

#### 4. 簡易薬品供給装置について

最後に「簡易薬品供給装置 LE」を紹介する。

現在、弊社ではS~wagonとLS-100の簡易型の薬品供給装置をラインナップしている。標準仕様のS~wagon及びLS-100と区別する為に、簡易仕様を意味するLE (Light Edition) を装置名称の末尾に付け、S~wagon LE、LS-100 LEと称している。

「簡易薬品供給装置 LE」の開発コンセプトとして、

①低コスト、②コンパクト、③付加価値をあげるの3点を主眼に置いている。

その開発に至った経緯は、

- ・最近の価格競争激化に伴う市場の低価格化指向
- ・半導体メーカー以外の市場への展開

が挙げられ、今まで通りの標準型の装置のみでは、多種多様なユーザーからの要求に応えることが出来ないことから、簡易薬品供給装置の開発へと繋がった。

「簡易薬品供給装置 LE」に関し、標準型と比較したメリットを表10に又、筐体材としての難燃性塩ビ材の資料<sup>3)</sup>を写真5に示す。

難燃性塩ビ材に関しては、ただ単に燃え難いというだけでなく、耐薬品性に優れ加工性も良いといったメリットもある。

S~wagon (Model II) LEを写真6に示す。従来のS~wagonと比較した主な改良点を以下に示す。

- ①前面操作パネル部の傾斜及び側面下部の不要な切削をなくして筐体製作費を低減した。
- ②メンテパネルを透明化し、パネルを外さず外観点検を可能にした。
- ③電気室上部にメンテパネルを設けた。
- ④容器交換後の立上り時間を約1/3以下とした。

納入実績としては、2000年3月から今年の6月迄の約3年間で既に数10台を納めている。

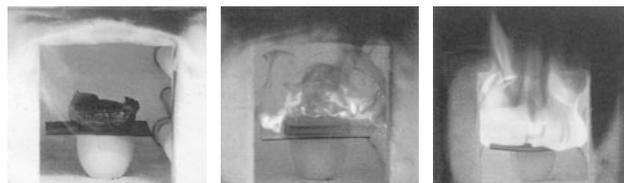
表10 簡易薬品供給装置 LEの主なメリット

項目	内容
<b>低コスト</b>	部品点数削減及びVE検討により、コストの低減を実現
<b>コンパクト化</b>	筐体小型化による設置場所の省スペース化が可能
<b>難燃性塩ビの使用</b>	火災時の延焼を最小限に抑え、煙による汚染を防ぐ(M-II対象)
<b>パネル透明化</b>	パネルを外さずに外側から簡単な外観点検が容易
<b>メンテナンス性向上</b>	部品数を削減しメンテナンススペースを確保
<b>容器交換時間短縮</b>	容器交換時に送液可能までの時間が短縮
<b>フィルター自動エア抜き</b>	フィルターのエア溜まりによるトラブルの抑制

FM認定材

従来材 (PVC)

従来材 (FRPP)



発火せず、炭化      21秒後発火し、煙多い      38秒後発火し、煙多い  
(注) 上記燃焼性比較試験は、タキロン法 (試料: 5'×50□mm、電気炉800℃) であり、FM試験に準拠した試験法ではありません。

写真5 難燃性塩ビ材 (FM材)



写真6 S~wagon (Model II) LE

#### 5. まとめ

薬品供給装置は時代と共に改良、工夫が施されて現在に至っているが、機能面、安全面、コスト面等、常に改善改良を行い、ユーザー要求に則した形でシステムを構築して行かなければならない時期に来ている。既存装置のオーバーホールも含め顧客満足度の高い装置を作り上げていきたい。

#### 出典及び資料提供

- 1) PFAチューブ試験データ: 淀川ビューテック(株)
- 2) ガスフィルター試験データ: 日本マイクロリス(株)
- 3) 難燃塩ビ材料 (FM材): タキロン(株)