

## 技術資料

## Technical Data

## フッ化水素ガス中における SUS316L の腐食挙動

清 尚暉\*<sup>1</sup>, 小柳禎彦\*<sup>2</sup>

## Corrosion Behavior of SUS316L in Hydrogen Fluoride Gas

Naoki SEI and Yoshihiko KOYANAGI

## Synopsis

As semiconductors become more sophisticated, demands regarding the corrosiveness of the gases used and the metal contamination caused by corrosion are becoming increasingly stringent. SUS316L, which is often used in parts of semiconductor manufacturing equipment that contact gases, must be resistant to corrosive gases. Although there have been many investigations into the corrosion of SUS316L, there is no detailed report on the corrosion behavior of SUS316L in dry gas. Therefore, we investigated the corrosion behavior of SUS316L when exposed to hydrogen fluoride gas.

It was found that not only fluoride but also oxide is formed under the influence of oxygen gas mixed with a small amount of hydrogen fluoride gas. It was also suggested that the layered structure of the corrosion products has the structure of fluoride, oxide, and fluoride, starting from the surface layer. To understand the formation process of this layered structure, it is important to consider the thermodynamic Gibbs energy of fluoride.

## 1. 緒言

半導体の利用は従来の電化製品、パソコン、スマートフォンなどに留まらず、データセンターの拡大、自動車の自動運転技術、AI技術の発達により、その範囲はますます拡大している。特にデータの保存を行うメモリ半導体や演算、制御を行うロジック半導体はその需要に後押しされ、今も新たな技術が開発され続けている。

半導体は高性能化するほど、配線の線幅は狭くなり、回路は微細化する<sup>1)</sup>。現在の最先端半導体においては配線の線幅はナノメートルオーダーになっており、わずかでもコンタミネーション（不純物の混入）が発生すると半導体の性能が低下し、使用が難しくなる。コンタミネーションの発生源として、空気中の微粒子や作業からの混入がある一方、使用する化学物質や製造設備からの混入もある。メタルコンタミネーションと呼ばれるも

のは、製造装置に使用されている金属が半導体製造に使用する化学物質と腐食反応し、剥離することにより発生するといわれており、安定した半導体製造にはメタルコンタミネーションへの対策が必要である<sup>2)</sup>。

半導体製造には多くのプロセスが存在し、その中でも金属材料が使われるのは前工程と呼ばれるシリコン基板上に回路を形成していく過程が大半である。前工程の主なプロセスとしては酸化熱処理、フォトリソグラフィ、成膜、エッチング、イオン注入などがある。その中でもエッチングと成膜工程において特にメタルコンタミネーションが課題となっている。エッチングと成膜はどちらもシリコン基板上で化学反応を起こすプロセスであり、その化学反応に特殊なガスを用いることが共通点として挙げられる<sup>3)</sup>。特殊ガスの中には塩素系ガスやフッ素系ガスといった腐食性の高いガスも含まれており、ガス供給系統や化学反応を実際にさせるチャンバなどに使用さ

2024年9月24日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

れる金属は、腐食環境に晒されることになる。特に酸化膜のエッチングに利用されるフッ素系ガスはその利用方法からもわかる通り、酸化物を反応させるほどの非常に反応性の高いガスであり、金属の腐食環境として最も過酷な環境の一つといえる。こういった腐食性ガスによって腐食反応した金属や腐食による減肉で露出した介在物が脱落し、下流側のシリコンウエハまで運ばれていくことによってメタルコンタミネーションが起こると考えられている。したがって、メタルコンタミネーションの低減には高耐食材料の使用が有効と考えられる。

ガス供給システムとしては配管、バルブ、フィルタ、マスフローコントローラなどのさまざまな機器が存在するが、そのいずれにおいても多くの接ガス部品で SUS316L が使用されている。すなわち、SUS316L の耐食性を理解することはメタルコンタミネーションに対する基礎理解として重要な知見となりえる。

半導体分野における業界規格である SEMI 規格では耐食性の評価方法が示されている<sup>4)</sup>。しかし、湿式腐食環境において耐孔食性を評価する手法のみが示されており、実際に半導体製造装置で起きている腐食現象とは異なる。半導体製造に使用する腐食性ガスには ppm レベルでしか水分は含まれておらず、大気に触れない部材においては湿度を含まない乾燥ガスによる腐食が実使用環境でも発生していると考えられる。

湿潤ハロゲンガスによる SUS316L の腐食については過去に複数報告されている<sup>5), 6)</sup>。一方、乾燥ガスによる腐食とその際に生成した腐食生成物やその腐食挙動まで詳細に調査した報告はない。そこで今回は、SUS316L を乾燥フッ化水素ガス曝露させた時の腐食挙動について調査を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

Table 1 に SUS316L の化学成分を示す。SUS316L は大気溶解後、VAR (Vacuum Arc Remelting) により二次溶解を行ったものを熱間圧延により直径 30 mm の棒状に加工し、1080 °C の固溶化熱処理を行った。シュウ酸電解によりエッチングした固溶化熱処理後のマイクロ組織を Fig. 1 に示す。マイクロ組織からオーステナイト単相であることが確認できた。

### 2. 2 試験方法

フッ化水素ガスに曝露させるガス腐食試験の試験機概略図を Fig. 2 に示す。中央の管状炉に試験片を設置し、上流からフッ化水素ガスを流量制御して供給し、下流側でガスの排気、除害を行う構造となっている。試験片は固溶化熱処理した材料を 15 mm × 15 mm × 3 mm の板形状に切り出し、15 mm 角の面を #1000 のサンドペーパーで研磨して表面状態を整えた。試験片は表面性状を整えた面がガスに触れるようアルミナプレートに平置きした状態で管状炉に挿入し、炉内を真空に引いた。その後、250 °C あるいは 400 °C まで炉を昇温したのち、フッ化水素ガスを導入した。使用したガスの純度は 99.999 % であり、残りの不純物としては窒素、酸素などを含むものであった。フッ化水素ガスは圧力が 133 Pa で一定になるよう、ガス供給と排気をバランスさせ、腐食反応がガス供給律速にならないように制御した。フッ化水素ガスに 5 時間曝露の後、ガスを排気し、試験片を取り出した。

試験後の試験片については外観撮影を実施した。また表面の腐食生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) を用いて観察し、腐食生成物および層構造を特定するために X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。XPS 測定については、試験片表面の任意の位置において直径 100 μm の円形を測定領域とし、約 2 nm/min の速度でアルゴンスパッタを行いながら、構成元素の深さ方向分析を行った。

Table 1. Chemical composition (mass%).

Material	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
SUS316L	0.01	0.3	0.3	14.7	16.6	2.3	Bal.

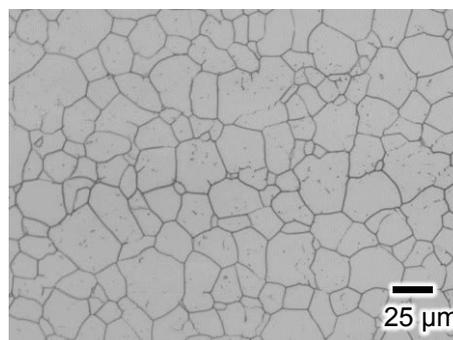


Fig. 1. Microstructure of SUS316L after solution treatment.

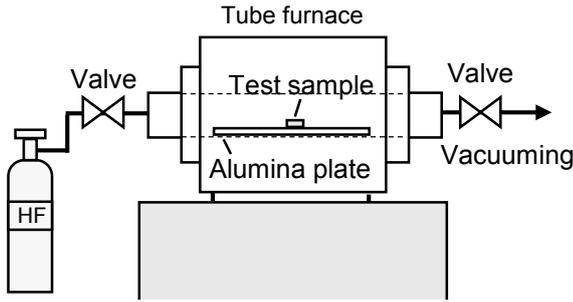


Fig. 2. Illustration of gas corrosion test equipment.

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 調査結果

Fig. 3 にガス腐食試験後の試験片外観撮影写真を示す。いずれの温度水準においても腐食による変色が認められるが、250 °C 試験後の試験片との対比では、400 °C 試験後の試験片はより変色が激しかった。試験温度が高いほど腐食反応速度は上昇するため、より変色が激しくなったと考えられる。

Fig. 4 にガス腐食試験後における試験片表面の SEM 観察像および EDX による組成分析結果を示す。250 °C 試験後の試験片では表面に小さな凸部が多数確認された。この凸部を EDX で定量分析を行うと、フッ素が多く検出されたことからこれは腐食生成物であることが分かった。一方、400 °C 試験後の試験片には凸部は確認されず、一面フラットな状態であった。しかし、視野中央部を EDX で定量分析を行うと、こちらもフッ素が多量に検出されたことから、表面全体が腐食生成物に覆われていることが分かった。すなわち、腐食環境が高温になるにつれて局所的な腐食から全面的な腐食に推移すると推察される。

Fig. 5 にガス腐食試験後の試験片における XPS 測定結果を示す。いずれの温度水準においても表層側においてフッ素および酸素の濃度が高くなっていた。フッ素が 1 at% 以上検出される領域としては、250 °C 試験後の試験片においては 400 nm、400 °C 試験後の試験片においては 240 nm であった。いずれの温度水準においてもフッ素の濃度は表層から内部に向かって単調減少する分布ではなく、途中で極小点を持ちつつ、再度濃度が上昇する特徴的な濃度分布を有していた。またフッ素が極小点を示す位置においては酸素が極大点を示していた。検出された酸素は大気曝露した際に腐食生成物が潮解（水和）した影響も考えられたが、フッ素と酸素のピーク位置が異なることから、酸素は単に酸化物形成により検

出されたと考えた。すなわち、ガス腐食試験後の試験片では最表層からフッ化物、酸化物、そして再度フッ化物と層状構造を形成していると考えられる。

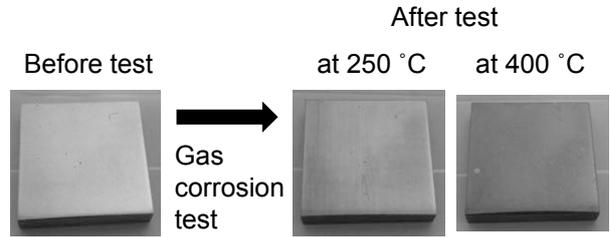
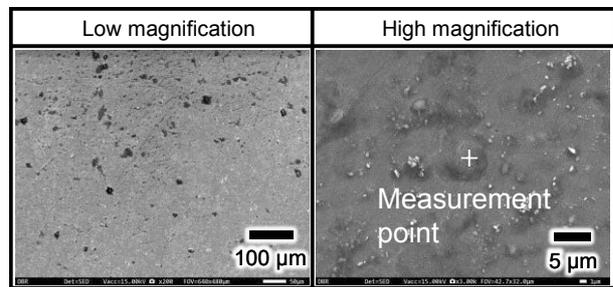


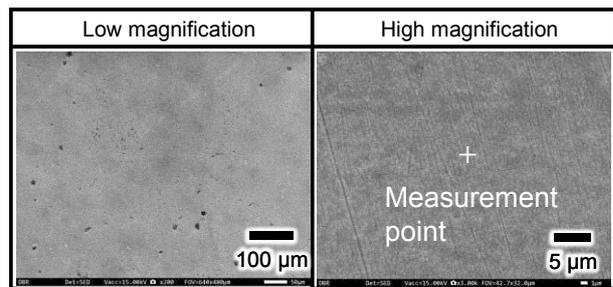
Fig. 3. Appearance before and after corrosion test.

#### (a) 250 °C



Composition [at%]					
O	F	Fe	Cr	Ni	Mo
18.26	25.84	36.24	11.75	7.35	0.55

#### (b) 400 °C



Composition [at%]					
O	F	Fe	Cr	Ni	Mo
3.98	16.18	52.47	15.43	10.93	1.01

Fig. 4. SEM image of the surface after corrosion test (a) 250 °C (b) 400 °C.

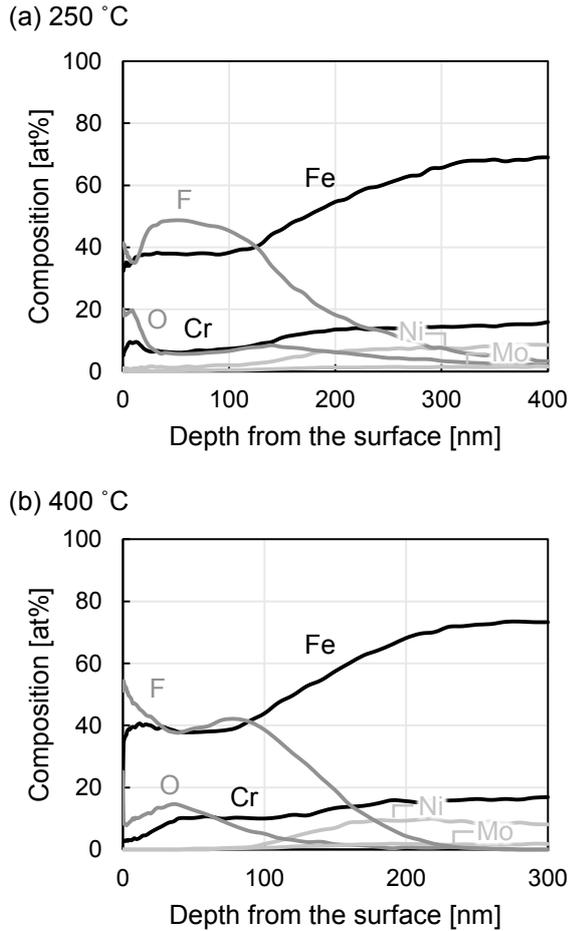


Fig. 5. XPS measurement results after HF gas corrosion test (a) 250 °C (b) 400 °C.

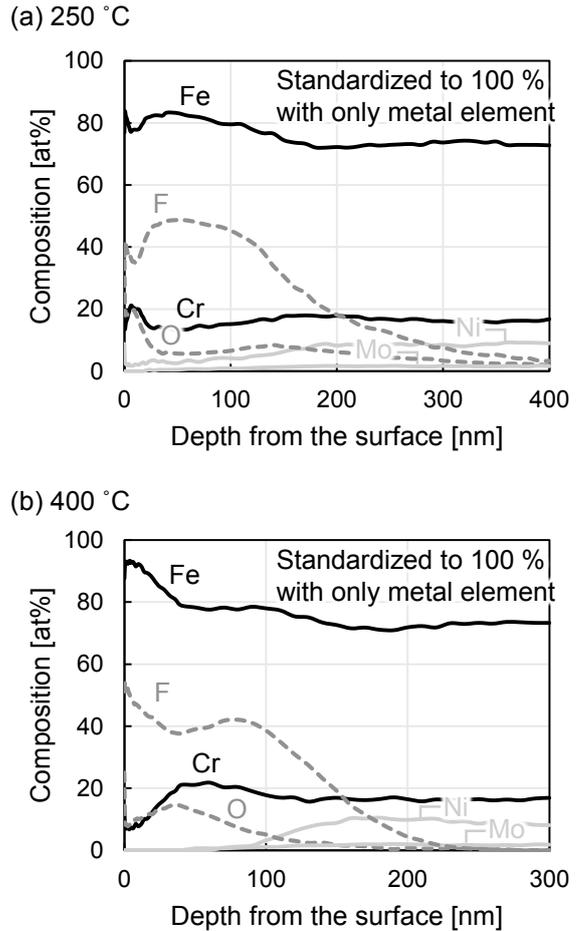


Fig. 6. XPS measurement results standardized to 100% with only metal elements (a) 250 °C (b) 400 °C.

### 3. 2 解析および熱力学的考察

XPS 測定結果から、ガス腐食試験後の試験片においては腐食生成物の層状構造が形成されていることが分かるものの、腐食生成物として何が形成されているのかについて Fig. 5 から特定することは難しい。そこでフッ素と酸素を除いた金属元素のみで合計が 100 % になるよう規格化したグラフを作成し、フッ素、酸素とともに Fig. 6 に表した。Fig. 6 により、例えばフッ素と鉄のピーク位置が重なることから、腐食生成物の構成元素を推定することが可能となった。250 °C、400 °C 試験後の試験片で腐食生成物層の厚みに差は認められるものの、いずれの試験温度においても層構造は同様で、最表層から鉄フッ化物→クロム酸化物→鉄フッ化物の順番で形成されていると考えられる。

さらに腐食生成物層について熱力学的に考察するために、Fig. 7 に 250 °C におけるフッ化物の標準生成ギブスエネルギーについて計算した結果を示す。標準生成ギブスエネルギーは FactSage 7.3 によって算出した。

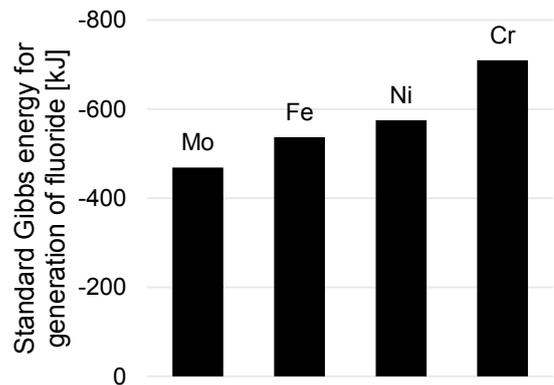


Fig. 7. Thermodynamic fluoride formation tendency at 250 °C.

SUS316L の主要構成元素である鉄、クロム、ニッケル、モリブデンすべてにおいてフッ化物の標準生成ギブスエネルギーは負であり、フッ化反応は自発的に起こることが分かる。

Fig. 7 のフッ化物形成傾向をもとに考えたフッ化水素ガス腐食メカニズムの模式図を Fig. 8 に示す。Fig. 8 の (1) ~ (3) における状況は以下のように推定した。

(1) ガスと金属が高温で反応し、層構造を形成する場合、反応ギブスエネルギーの大きな化合物が表層側、小さな化合物が内側に形成される<sup>7)</sup>。反応ギブスエネルギーが最も大きなモリブデンは層を形成するには添加量が少ないことを考慮すると、鉄のフッ化物が最表層に形成される。フッ化物の形成によってフッ素が消費されることで、フッ化物直下のフッ素ポテンシャルが低下し、相対的に酸素ポテンシャルが上昇する。

(2) フッ素ポテンシャルが低下し、酸素ポテンシャルの高い状態においてニッケル、クロムのフッ化ではなく、クロムの酸化が選択され、クロム酸化物が形成される。またクロム酸化物が形成されることで、酸素ポテンシャルおよびクロム濃度が低下する。

(3) 酸素ポテンシャルおよびクロム濃度が低下することで再度フッ素ポテンシャルと鉄濃度が増加し、再度鉄のフッ化物が形成される。これより内側では新たに層を形成することなく、SUS316Lが金属として存在する。

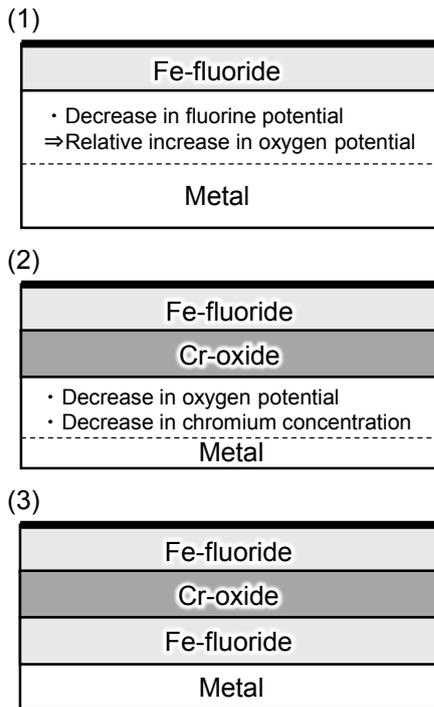


Fig. 8. Schematic diagram of estimated HF gas corrosion mechanism in 316L.

## 4. 結 言

SUS316L をフッ化水素ガス曝露させたときの腐食挙動について調査を行った。その結果、腐食生成物としてフッ化物だけでなく酸化物も形成されており、またその層状構造がフッ化物、酸化物、フッ化物の順で表層から形成されることが明らかになった。

しかし、腐食メカニズムについては仮説を述べたものの、さらなる調査や考察を行うことでより精緻な議論が可能になると考えられる。例えば、活量や気体分圧を考慮した平衡論、フッ素の拡散による速度論、大気で形成される不動態被膜の影響などについて議論できるよう、今後も研究を進めていく。

(文 献)

- 1) 経済産業省：半導体・デジタル産業戦略([https://www.meti.go.jp/policy/mono\\_info\\_service/joho/conference/semiconductors\\_and\\_digital.pdf](https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/semiconductors_and_digital.pdf)), 2023, 154.
- 2) 滝山真功：新日鉄技報, 373(2000), 89.
- 3) 松本功：表面技術, 49(1998), 537.
- 4) SEMI: SEMI F77(2015).
- 5) 東茂樹, 幸英昭, 芳田里香, 森本明弘：材料と環境, 42(1993), 362.
- 6) 東茂樹, 田代有嗣：材料と環境, 45(1996), 29.
- 7) ステンレス協会 編：ステンレス鋼便覧 第3版, 日刊工業新聞社, 1995, 362.



清 尚暉



小柳禎彦