

〈技術レポート〉

## クリーン性評価の取り組み

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部

### 1. はじめに

次世代デバイスの信頼性や歩留り向上のために、半導体業界では微量不純物の影響を極限まで抑えるトータルクリーン化が行われている。

それに伴って半導体製造装置関連製品に対してもクリーン性の要求が著しく高まっている。SEMI規格（SEMI F57-0301）に記載されているポリマー製部品に関するクリーン性の要求は「パーティクル発生、イオン汚染、金属汚染、全有機炭化汚染」である。

当社では特に、回路パターンに不具合を生じさせるパーティクル発生と素子の電気的特性に悪影響を及ぼす金属汚染に着目した。

パーティクルについてはSEMI規格で試験方法やスタティック値について規定されておらず、当社でも評価方法を有していないため現状を把握できていなかった。

一方、金属汚染に対し当社ではICP-MSによる超微量金属分析（ニチアス技術時報No.338）を実施している。しかしポリマー製部品のクリーン性の要求が高まるにつれ、金属汚染源を詳しく特定するため原料から製品までの微量金属を確認することが必要となった。

本稿では、液中のパーティクル評価方法とPTFE加工製品の微量金属として、原料から製品までの製造工程における溶出金属調査について述べる。

### 2. 液中パーティクルの評価

#### 2.1 液中パーティクル測定システム

液中パーティクル測定には、液中パーティクルカウンタ（Particle Measuring Systems社製HSLIS M65e）を使用した。測定最小粒径は $0.065\mu\text{m}$ である。測定に用いた製品はTOMBO No.9003-PFA-HG「ナフロン®PFA-HGチューブ」（以後HGチューブと略する）とした。

液中パーティクル測定のために構築した評価システムを図1に、供給系と測定条件を表1に示す。評価システムはISOクラス1のクリーンルーム内に設置した。さらに測定サンプル部分はクリーンベンチ内に設置することにより、人による操作時の発塵の影響を極力排除した環境

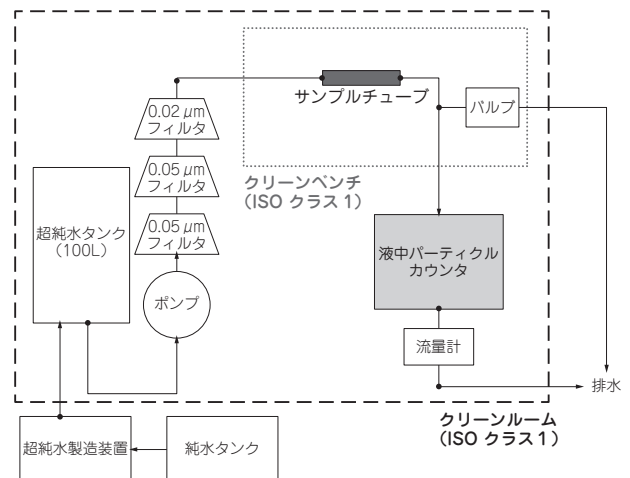


図1 パーティクル評価システム

表1 パーティクル測定のための供給系と測定条件

供給系	測定環境	クリーンルーム (ISO クラス1) クリーンベンチ (ISO クラス1)
	超純水	Milli-Q Integral 10
	フィルタ	0.05 $\mu\text{m}$ フィルタ 2台 0.02 $\mu\text{m}$ フィルタ 1台
	サンプル	HGチューブ
測定条件	流速	100ml/分
	測定間隔	1分
	測定流量	0.6ml

となっている。実際に測定環境を気中パーティクルカウンタで測定したところクリーンルーム内、クリーンベンチ内ともに0.1  $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルは0個/ $\text{m}^3$ であった。

超純水は3連フィルター (0.05-0.05-0.02  $\mu\text{m}$ ) で0.02  $\mu\text{m}$ 以上のパーティクルを除去し非循環(ワンパス)で使用している。

## 2.2 ブランク測定

図1の液中パーティクル評価システムのサンプルチューブ部分にブランク測定用HGチューブ ( $\phi 9.52 \times \phi 12.7\text{mm} \times 1\text{m}$ ) を接続し、流量100ml/分で超純水を流し、パーティクル数が安定するまで保持した。その後、1分のパーティクル測定間隔で100分間の経時変化を測定し、ブランクを確認した。

ブランク測定結果を図2に示す。横軸に測定回数(測定間隔1分 $\times$ 100分間(回))、縦軸に1mlあたりのパーティクル数(個)を取りブランクの

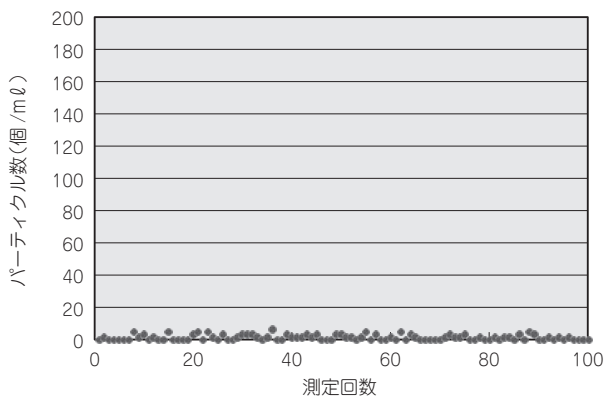


図2 ブランク測定結果

パーティクル挙動を確認したところ、パーティクル数は、平均1.42個/ml (標準偏差1.68個/ml)であった。

## 2.3 HGチューブの液中パーティクル測定

2つのサイズのHGチューブについて、液中パーティクル評価を行った。

図1のサンプルチューブ部分にHGチューブ  $\phi 4 \times \phi 6\text{mm} \times 50\text{m}$  と  $\phi 16 \times \phi 19\text{mm} \times 50\text{m}$  をおのおのつなぎ、流水初期からの液中パーティクルを表1と同様に60分間測定した。

各サイズのHGチューブの液中パーティクル測定結果を図3、図4に示す。 $\phi 4 \times \phi 6\text{mm}$ のHGチューブにおいて、測定開始後1分の液中パーティクルが8,000個程度発生しているが、数分でブランクレベルまで低減した。一方、 $\phi 16 \times \phi 19\text{mm}$ のHGチューブについて、測定開始

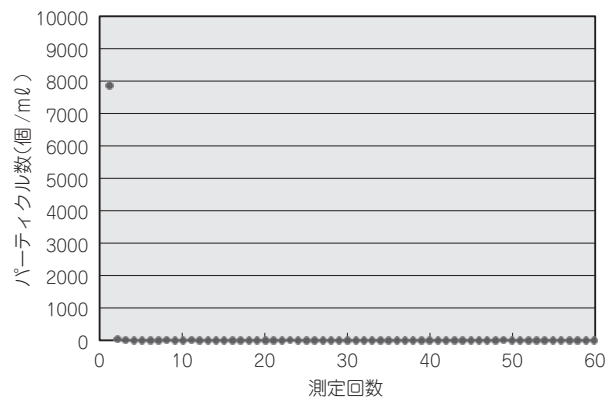


図3 液中パーティクル測定結果 ( $\phi 4 \times \phi 6\text{mm}$ )

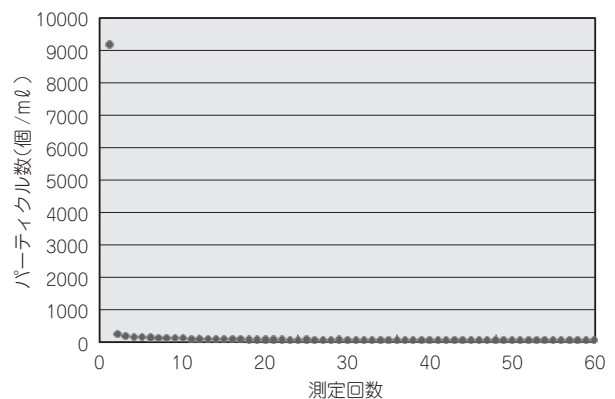


図4 液中パーティクル測定結果 ( $\phi 16 \times \phi 19\text{mm}$ )

後1分の液中パーティクルは、 $\phi 4 \times \phi 6\text{mm}$ のHGチューブ同様に10,000個程発生し、5分後には100個程度まで低減したが、ブランクレベルまで低減するのに30分程度かかった。これは、HGチューブの内容積増加に伴い、パーティクルを含んだ超純水が排出される時間が伸びたためと考えられる。

## 2.4 今後の課題

当社では液中パーティクル測定が可能な系を構築し、HGチューブの $0.065\ \mu\text{m}$ 以上の液中パーティクル測定が可能になった。

しかし、初期液中パーティクル測定においては、パーティクル個数全てがHGチューブによるものではなく、気泡などの影響もあると考えており、高精度な液中パーティクル測定ができるよう、これからも評価系を改善していく。

また、今後はチューブ以外の半導体製造関連製品（特に機械加工製品）についても測定できるように評価系の検討を進めていく予定である。

## 3. 微量金属調査

本検討ではPTFE機械加工製品の製造工程の金属汚染を調査するため、PTFE原料→機械加工→洗浄の各工程における溶出金属の分析を行った。

### 3.1 分析サンプル

原料は市販のPTFE原料パウダーを使用し、各工程（機械加工、洗浄）のサンプルシートは $20 \times 50 \times$ 厚さ $9\text{mm}$ に加工した。なお、洗浄については、界面活性剤による当社標準洗浄とした。

### 3.2 分析方法

ICP-MSによる溶出金属の分析を行った。溶出条件を表2に、分析条件を表3に示す。

表2 金属溶出条件

試料重量	パウダ 5g
	シート 20g
溶出液	3.6% 塩酸
溶出液量	パウダ 約30g
	シート 約50g
溶出時間	20時間
溶出条件	室温、静置

表3 ICP-MS分析条件

測定元素	Li,Na,Mg,Al,K,Ca,Ti,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Zn,Pb
測定装置	Agilent7500S
高周波出力	600W (Li,Na,Mg,Al,K,Ca,Cr,Mn,Fe,Ni,Cu,Pb)
	1500W (Ti,Zn)
ピーク数	3points/mass
積分時間	3sec
繰返し回数	3回
定量方法	絶対検量線法 (10-1000ppt)

### 3.3. 分析結果

溶出金属として、溶出液に溶出された金属濃度（溶液濃度）の分析結果を表4および図5に示す。PTFE原料パウダーの単位重量あたりの総溶出量は $5.4\text{ng/g}$ であった。全面機械加工したサンプルシートの単位重量あたりの総溶出量は $38\text{ng/g}$ であり、主にカルシウム、カリウムおよびナトリウムの金属元素が検出された。洗浄したサンプルシートの単位重量あたりの総溶出量は $16\text{ng/g}$ であり、機械加工したサンプルシートで検出された金属元素が低減した。

表4 PTFE原料および各工程の溶出金属分析結果 (ng/g)

種類	PTFE原料	機械加工	洗浄
リチウム	<0.06	<0.02	<0.02
ナトリウム	1.1	3.0	1.5
マグネシウム	<0.06	0.26	0.13
アルミニウム	1.8	0.78	0.51
カリウム	0.31	4.3	0.85
カルシウム	1.6	28	12
チタン	<0.2	<0.1	<0.1
クロム	<0.06	<0.02	0.07
マンガン	<0.06	<0.02	<0.02
鉄	0.23	0.62	0.60
ニッケル	<0.06	0.06	0.07
銅	<0.06	<0.02	<0.02
亜鉛	0.33	1.4	0.40
鉛	<0.06	<0.02	<0.02
総溶出量	5.4	38	16

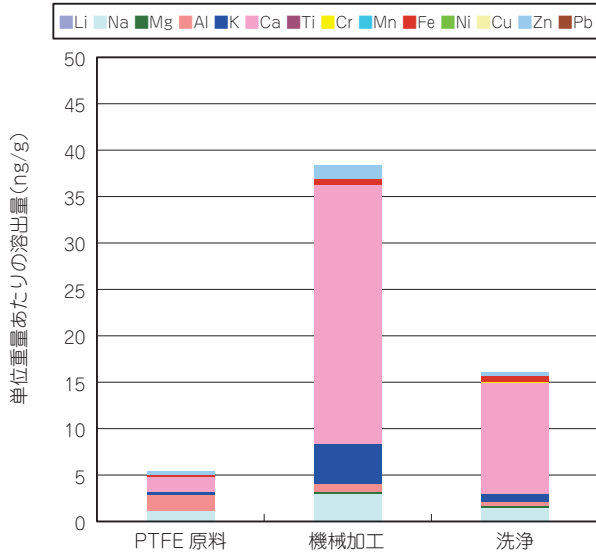


図5 溶出金属分析結果

### 3.4 まとめ

PTFE機械加工製品の製造工程において、製造環境起因と思われるカルシウム、カリウムおよびナトリウムの金属元素が検出されたが、洗浄工程により低減が確認された。

当社がふっ素樹脂製品のクリーン化において最も注意するのは、原料の金属汚染と製造工程中の異物混入である。今回、PTFE原料から各製造工程の金属汚染を把握することができた。今後、個別製品に展開し、製造工程内における金属汚染の原因追及や改善が期待できる。

### 4. おわりに

今後、分析・評価技術をさらに高め、ユーザー各位にご満足いただけるクリーンな製品に展開していく所存である。

- \* TOMBOはニチアス(株)の登録商標です。
- \* ナフロンはニチアス(株)の登録商標です。
- \* 本稿の測定値は参考値であり、保証値ではありません。