

〈技術レポート〉

ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術(前編)
—PFAチューブ通水液のパーティクル測定—

研究開発本部 鶴見研究所 石川 俊

1. はじめに

半導体業界は他に類がない「超高清浄」を求められる業界である。その要求水準は半導体の進化とともに高度化され、製造装置や設備を構成する各種部材は、その進化に追従する清浄度を確保する必要がある。例えば、純水や薬液を使用する製造装置の立ち上げにおいて、使用する液中のppb(10億分の1)レベルの汚染物質が低減されないがために数週間～数ヶ月の間、製造装置が生産に寄与できなかつたり、量産時に突発的に発生したごくわずかな汚染により歩留まりを悪化させたりすることもある。

汚染物質は、パーティクル(異物微粒子)、無機/有機汚染、金属不純物などに大別できるが、それらが物理的、化学的な影響を与えて、回路パターン欠陥、ヘイズ(曇り)の発生、ゲート素子の信頼性低下などの不良原因となる。そのため、半導体製造に使用される各種構成部材は、これら汚染物質の発生を極力低減する必要がある。

当社は、半導体産業向けに耐薬品性や耐熱性に優れるふっ素樹脂を使用した各種構成部材を上市している。このうちPFAチューブをはじめとするチューブ製品は、純水や薬液搬送の配管部材として使用されるため、高清浄維持への寄与が大きいとされる。そのため、汚染の実態把握や発生機構の解明は極めて重要である。しかし、この汚染は極微小・極微量であるため、外部影響を排除した正確な測定は容易ではない。

今回、これら極微小・極微量汚染の正確な測

定技術について、前編として「パーティクル」、後編として「微量TOC」および「超微量金属」の2回に分けて解説し、併せて当社および他社製PFAチューブの汚染の実態把握を行った結果を紹介する。

2. パーティクル測定

2.1 従来の測定方法の問題点

気中や液中のパーティクル測定方法には、測定用フィルタやウェーハを用いて表面異物検査装置や電子顕微鏡などで計数する手法と、「パーティクルカウンタ」と呼ばれるパーティクルにより生じたレーザー散乱光をセンサで検出して計数を行う測定器による手法が存在する。前者はパーティクルを計数しながら電子顕微鏡画像を介してパーティクルの形状や組成を把握できる長所があるが、人手、時間、費用が必要である。一方後者は比較的安価であり、センサを通過した流体内のパーティクルを自動で計数出来る点から製造ラインの管理や部材から発生するパーティクルの評価に用いられることが多い。液中パーティクルカウンタ(Liquid Particle Counter; 以下LPCと略す)は超純水の管理や液用パーティクル除去フィルタの性能評価などに利用されてきたが、LPCには気中パーティクルカウンタには無い使用上の問題点が存在する。それは、正確な液中パーティクル測定を困難にさせる気泡の存在である。例えば、パーティクルカウンタで配管内に存在するパーティクルを評価しようとした時、気中評価であればクリーンルーム

(Clean Room ; 以下CRと略す)で配管を気中パーティクルカウンタの流路につなぎ込み、流量調整すれば測定可能状態になる。しかし、液中評価においては、同様の手順で、配管をLPCの流路につなぎ込み流体を流して測定しようとする、CR中(配管中)の空気が混入して生じた気泡が原因と思われる測定誤差(気泡ノイズ)が確認できる。また、液体内に空気が溶解している場合でも、振動や圧力変動により微小な気泡が発生し、気泡ノイズにつながる。

本稿では、外部からの空気混入や液中に溶解した空気が気泡化することによってもたらされるノイズを極力減らし、配管内の液中パーティクルを正しく測定する技術を確認したので紹介する。

2.2 解決方法

2.2.1 パーティクル測定評価系

図1はパーティクル測定評価系の概略図である。基本構造はSEMIが発行している『超純水および液体化学薬品分配システムに使用されるコンポーネント評価のためのパーティクル試験方法ガイドライン』(SEMI F104-0312)¹⁾に準じた構造としている。LPCは0.065 μm 以上のパーティクルを測定できるスペクトリス社(PARTICLE MEASURING SYSTEM社)のHSLIS M65eを使用した。本評価系でパーティクルが正しく測定されるためには100mL/min \pm 10%の流量で液体を流す必要があり、その量を越えた液体は分岐して排水している。この排水流路は、サンプル交換時に混入する空気を追い出すためにも利用している。

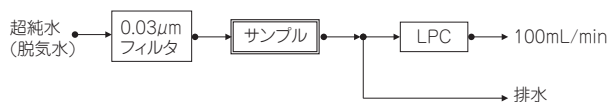


図1 測定評価系の概略図

2.2.2 与圧測定による気泡ノイズ低減

2.1で述べた空気混入による気泡ノイズを低減させる方法として、測定評価系内を与圧することや脱気水の利用に効果があることは経験的に知られている²⁾。ここでは、その効果の実証試験結果を報告する。

まず、与圧と脱気水の効果は次の2つの要因によってもたらされると考えた。

要因①：与圧と脱気水による溶存可能空気量の
上昇

要因②：与圧による気泡サイズ縮小

要因①について導いた仮説が図2に示す圧力と溶存可能空気量の関係である。

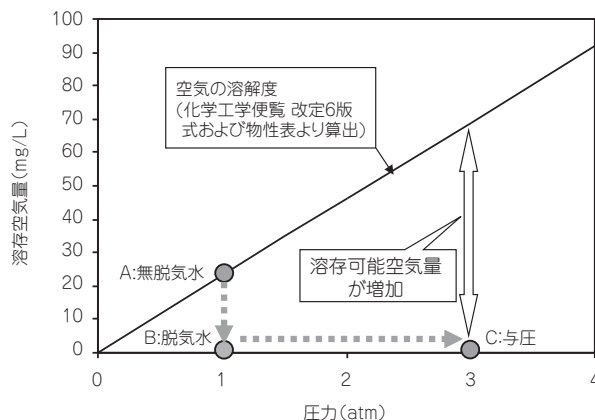


図2 圧力と溶存空気量の関係

グラフに記載してある実線は化学工学便覧改定6版の式および物性表より算出した23℃の溶解度である³⁾。大気圧に開放された状態では、水は大気を容易に溶解し、溶存空気量は溶解度の23mg/Lとなる(図2のA)。今回の試験では脱気水を使用しているため溶存空気量は0mg/Lと見なせる(図2のB)。この状態で超純水を3atmまで与圧すると図2のCの位置になり、溶存可能空気量は69mg/Lまで増加する。このように脱気水の使用と与圧を併用することで溶存可能空気量を大幅に増加させることにより気泡の溶解(消泡)が容易になる。

要因②の与圧による気泡サイズの縮小は、ボイルの法則「気体の圧力と体積は反比例する」に倣い、与圧により液体中の気泡体積が小さくなり、LPCにカウントされにくくなると予測できる。

以上の効果を実証するために、図1の測定評価系のサンプル部に清浄を確保したPFAチューブ(内径:4mm, 外径:6mm, 長さ:20m)を装着し、計数值がLPCのノイズレベルであることを確認した後、溶解している空気があれば気泡化するようにPFAチューブに振動を付与した。こ

の手法を設定した圧力水準と流速水準の双方で行い、得られたLPCの計数値のうち振動開始から終了5分後まで、計15分間の平均パーティクル数を算出したグラフを図3に示す。通水流量に関わらず測定評価系内圧力を2atmまで与圧すれば気泡ノイズを抑制できることが判明した。

2.3 測定事例

2.2で述べた与圧による気泡ノイズ排除手法を用いて、当社製品TOMBO™ No.9003-PFA-HG「ナフロン® PFA-HGチューブ」(以後PFA-HGと

略する)をはじめ、市場に流通している他社同径PFAチューブ(内径:4.35mm, 外径:6.35mm, 長さ:20mの市販品)の評価を行った。測定はSEMI F104-0312に準じて測定評価系内圧力3atm, サンプルへの流量150mL/min, LPCへの流量100mL/min, 排水流量50mL/minで実施した。また、サンプルの交換作業による計数誤差の程度を把握するために、清浄が確保されたチューブを用意し、その影響も測定した。これらの結果を図4に示す。X軸は通水量, Y軸はパー

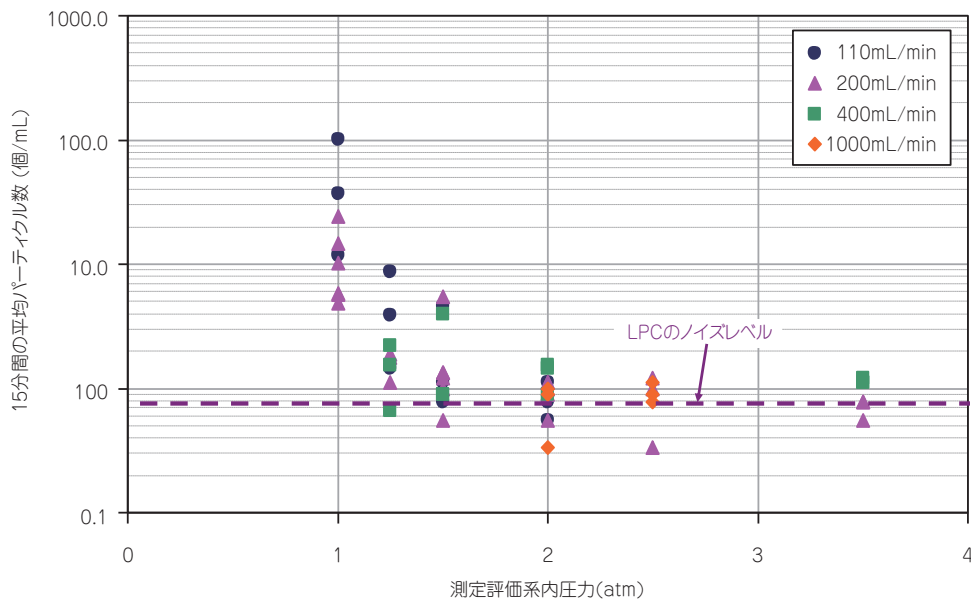


図3 測定評価系内圧力の気泡ノイズへの影響

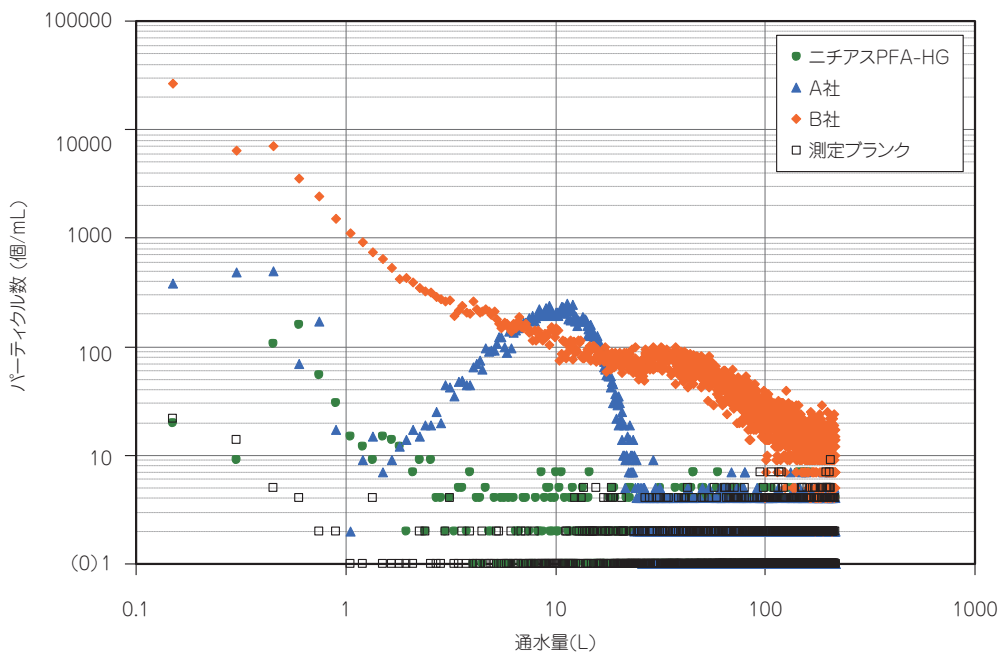


図4 各社PFAチューブの発生パーティクル評価

ティクル数であるが、対数グラフでは0個/mLは表記できないので、便宜上0個/mLは1個/mLの位置にプロットした。

清浄が確保されたチューブの測定結果は、サンプル交換作業後、数分で収束している。これを測定ブランクとして、市場で流通しているチューブのパーティクル測定結果を比較すると、一概にPFAチューブといっても、汚染度が高い製品と低い製品が混在していることが判明した。今回、パーティクルの測定法が確立した。

後編では、さらに微量TOC、超微量金属の測定法と市販PFAチューブの測定結果について解説する。

参考文献

- 1) SEMI (2012) 『超純水および液体化学薬品分配システムに使用されるコンポーネント評価のためのパーティクル試験方法ガイドライン』 SEMI F107-0312

- 2) 一条和夫 (2002) 『HDD 分野における微粒子計測』 IDEMA JAPAN NEWS No.57 p4
- 3) 日本化学会 (1999) 『化学工学便覧 改定6版』 丸善 p80

*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。

*「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。

*本稿はクリーンテクノロジー誌2014年11月号に掲載された内容の一部加筆したものです。

筆者紹介



石川 俊

研究開発本部 鶴見研究所
各種フィルター製品の開発を経て
現在クリーン化技術の研究に従事



ナフロン® PFA-HGチューブ TOMBO™ No.9003-PFA-HG

ナフロン PFA-HG チューブは、溶出ふっ素イオンの少ない NEW PFA 化された原料を用い、かつ PFA の高次構造（球晶の微小化）をコントロールすることにより、チューブ内面の平滑化を可能にした PFA チューブです。ウルトラクリーン化を要求される半導体・液晶産業分野での用途に最適です。

特長

従来のPFAチューブの性能に加え、以下の特長があります。

チューブ内表面は
平滑 ($R_t=0.2\mu\text{m}$) です。

- パーティクルや薬液の滞留低減
- クリーンアップ(洗浄時間)の低減
- チューブ内の表面積減少による薬液浸透量の低減
- 透明性の向上
- 絶縁耐力の向上

NEW PFA化された
原料を使用しています。

- 溶出ふっ素イオンの低減
- 応力環境下での耐ストレスクラック性向上 (ex.硫酸過水、発煙硫酸)