

半導体製造装置用途のPFA再生材利用

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部 設計一課 隈 元 健

1. はじめに

2022年4月より、プラスチックに係る資源循環の促進等に関する法律（略称：プラスチック資源循環促進法）が施行された。この法律はプラスチック製品のライフサイクルに関わる全ての事業者、自治体、消費者に対して包括的な資源循環を促進するものであるが、事業者向けの主な制度には廃棄物の排出の抑制、再資源化に資する環境配慮設計などがあり、2030年までに再生材利用倍増がマイルストーンの1つに示されている。

ふっ素樹脂であるPFA（パーフルオロアルコキシアルカン）を原料とした当社製品の多くは、半導体製造装置で使われており、300mmウエハーに対応した大型の射出成形品に向けた材料開発も行ってきた。また、デジタルトランスフォーメーションやデータセンターなどの需要増加により市場拡大も予測され、PFAの使用量は今後ますます増加することが見込まれている。しかしながら、半導体回路の微細化に伴う汚染低減の要求の高まりから、バージン材と比較して汚染リスクの有る再生材の積極的な利用は行われてこなかった。

このような背景から、本稿では半導体製造装置においてもPFAの再生材利用を拡大すべくその特性を明らかにし、その結果を報告する。

2. 対象製品および評価概要

半導体製造装置においてPFAは、ふっ素樹脂の持つ耐薬品性やクリーン性などの優れた特性か

ら多くの用途で使用されている。その代表例として薬液移送で配管部材として広く使用されている「TOMBO No.9003-PFA-HG ナフロン® PFA-HG チューブ」をラインアップしている（図1）。また射出成形品では、お客さまの個別設計に合わせた、プロセスチャンバーや薬液貯蔵タンクなど500mmを超える大型の成形品から、ノズルや小型バルブ部品など50mm以下の成形品まで、半導体製造装置のプロセスに関わる主要な部品を幅広く提供している。図2に半導体製造における前工程を示す。囲み文字で示した工程では共通して高純度薬液や超純水を多用しており、強酸や強アルカリ、あるいはシンナーなど反応性の強い薬液を用いる工程もあり、ふっ素樹脂製品が多く使われる所以となっている。



図1 ナフロン® PFA-HGチューブの外観

本稿では大型射出成形品に向けて開発されたPFAの再生材利用を想定した評価を行った。大型

の製品は流動長が長いので、成形性の違いはデラミネーションやフローマークなどの外観や、寸法への影響が大きくなる。そこで成形性を表す代表的な指標として流動特性の評価を行った。薬液貯蔵タンクのような製品に対しては、肉厚など構造設計する上で機械的特性が重要であり、また薬液の供給系で用いられる部材である場合は、高い清浄度が求められることから、機械的特性およびクリーン性を評価した。

ウェーハの酸化	
フォトレジスト塗布	
露光	
現像	
エッチング	
レジスト剥離・洗浄	
酸化・拡散・イオン注入	
CVD・平坦化 (CMP)	

図2 半導体製造における前工程

3. 流動特性

熱可塑性樹脂の流動特性を表す代表的な物性であるMFR (Melt Flow Rate) を評価した。

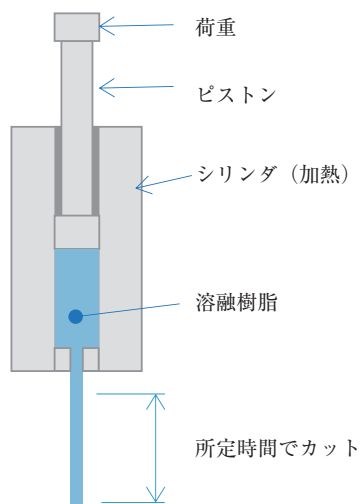


図3 MFR測定概要

3.1 試験方法

JIS K 7210に定められた方法 (A法) により押し出し型プラストメータを用いて、規定の時間で押し出された樹脂の重さを計り、1回の押し出しにつき3個の押し出し物を採取した平均値から10分間当たりのグラム数単位 (g/10min) として算出した。

3.2 試料

再生材を用いる際にバージン材との混合比率が1つの要素となる。それは繰り返し再生することによる劣化が懸念されるからであり、バージン材と混合することで劣化度合を軽減するものである。このような背景から、本試験では再生材100%で繰り返し再生した場合と、再生材30%で繰り返し再生した場合について比較した。なお射出成形に使用したサンプルは、後述する図5に示すダンベルを用い、粉碎後ペレタイズすることで再生を繰り返し行った。

3.3 試験結果

表1に示すとおり、再生材の混合比30%で10回繰返したMFRの変化は、再生材比100%での11.2%に対し、7%に抑制されたことが分かる。

この7%の変化は一般的な成形性に影響は無いと考えられるものの、せん断による挙動に変化があると推測されるため、薄肉製品ではデラミネーションが生じ易くなる点には注意を要する。また高い寸法精度が必要な製品に対しては、影響度が上がると考えられるため、実際の製品への適用においては注意が必要と考えられる。

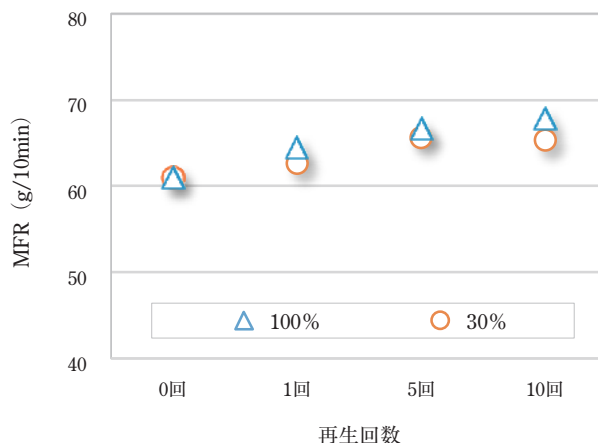


図4 MFRの変化

表1 MFRの変化

再生材比		100%		30%	
項目		MFR	変化率	MFR	変化率
再生回数	0回	61.0	—	61.0	—
	1回	64.6	5.9%	62.6	2.6%
	5回	66.7	9.3%	65.6	7.5%
	10回	67.9	11.2%	65.3	7.0%

4. 機械的特性

4.1 評価方法

引張り試験 (ASTM D638) により引張強さと伸びについて、再生材の混合比率を0%、30%、50%、100%の4タイプにて、また、再生材30%について繰り返し再生による変化を調査した。なお試験は室温25℃の環境下で行った。

4.2 試験片

試験片には射出成形でJIS K 7139ダンベル (タイプA) を製作した物を用いた。

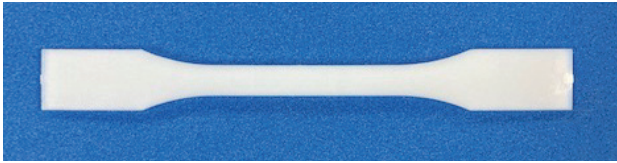


図5 JIS K 7139ダンベル型試験片

全長×厚さ 170mm×3mm
 平行部距離×幅 60mm×10mm

4.3 試験結果

再生回数1回について、再生材混合比を変えた際の引張強さと伸びの結果を図6、図7に示す。引張強さと伸びはダンベルが破断した際の強度と伸びを示しており、再生材100%であっても強度低下や伸びの変化は見られなかった。実使用においては弾性変形領域内での挙動を問題とするが、図8に示すSS曲線のように、再生材100%であってもバージン材と差異は見られなかった。

図9に再生材30%の材料を用いて、繰り返し再生を行った時の強度変化を示す。

繰り返し再生により強度低下は見られず、再生材混合比率30%では、実使用において、強度面でバージン材と遜色なく使用可能と考えられる。

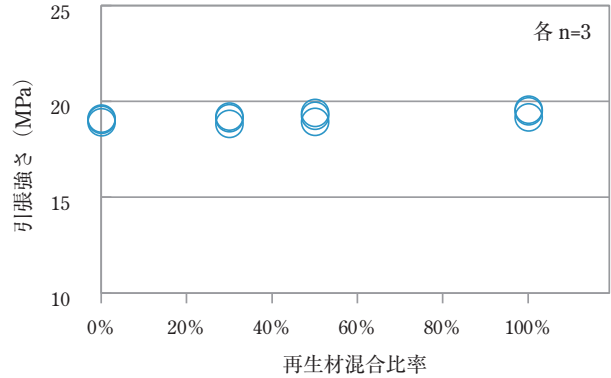


図6 引張強さへの影響

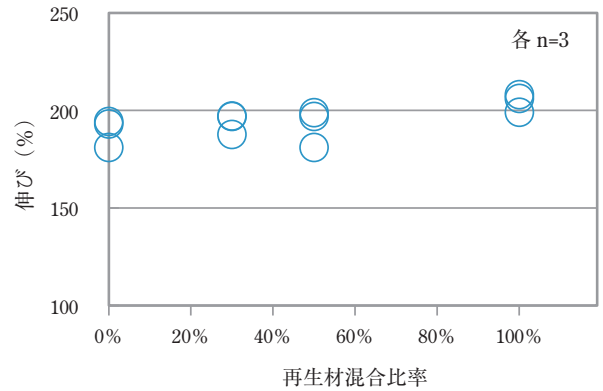


図7 伸びへの影響

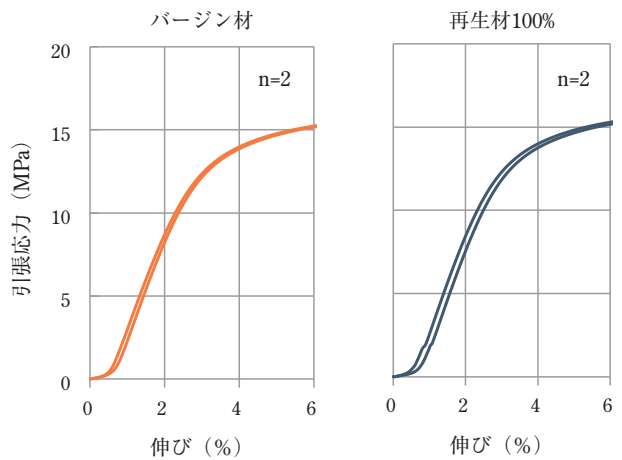


図8 SS曲線比較

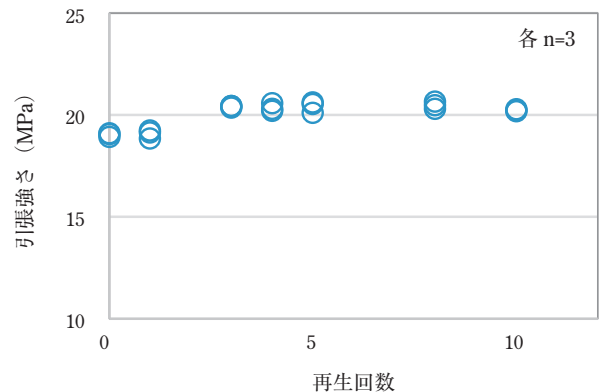


図9 再生回数による引張強さの変化 (再生材混合比率30%の場合)

5. クリーン性（金属溶出）

5.1 試験片

バージン材と再生材混合比率30%で10回繰返し再生を行った前述のダンベルを各2枚用意した。

5.2 溶出方法

ダンベルをPFA容器に入れ、溶出液を加えて溶出した。溶出後の試料は超純水でリンス後、同様に溶出2回目を実施した。2回目の結果は、実使用において洗浄後の状態を想定したものである。

溶出液：3.6%塩酸（電子工業用）

溶出条件：24時間 室温、静置

5.3 分析方法

誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）で分析を行った。定量は絶対検量線法で行い、ICP用混合標準溶液（SPEX製XSTC-22）を3.6%塩酸で希釈して使用した。

5.4 試験結果

試験片表面には金型からの転写による汚染がある。1回目の溶出で金型による汚染の影響が排除されるので、繰返し再生による汚染の評価には溶出2回目の結果が適切であると考えられる。表2に溶出2回目の結果を示す。再生回数10回においても金属溶出量は定量下限以下であり、繰返し再生による金属汚染のリスクは低いと考えられる。

表2 金属溶出量（洗浄後の状態を想定した溶出2回目）

(ng/cm²)

	バージン		10回再生	
	n1	n2	n1	n2
Na	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Mg	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Al	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
K	0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
Ca	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cr	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fe	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ni	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Cu	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Zn	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Pb	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

*「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。

筆者紹介



隈元 健

高機能製品事業本部
樹脂技術開発部
設計一課

6. おわりに

本稿では、PFAの再生材の強度と金属溶出に関する特性を示した。このようなデータをもとに再生材利用に向けたお引合いをいただいております。再生材30%を使用した大型射出成型品で成形性や寸法にも問題の無いことが確認できている。今後もお客さま各位の使用条件に応じた特性を明らかにして半導体製造装置での利用拡大につなげていく所存である。