

〈技術レポート〉

ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術（後編）
—PFAチューブ通水液の微量TOCと超微量金属測定—研究開発本部 鶴見研究所 神原正彰
研究開発本部 分析解析室 金子美奈子

1. はじめに

半導体デバイスの微細化に伴って製造装置や設備を構成する各種部材の清浄度の高度化が必要である。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（十億分の1）レベルの汚染物質が低減されないために数週間～数ヶ月もの間、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。これらの問題を回避するためには、各種構成部材から発生する汚染を低減することが必要であり、ついでには、汚染の実態把握や汚染発生機構を解明できる正確な測定技術が必要になる。

半導体製造において問題となる汚染として、「パーティクル」「微量TOC」「超微量金属」が上げられるが、今回これらの正確な測定方法を成立させ、当社および他社製PFAチューブの汚染の実態把握を実施した。前号では「パーティクル」の測定技術について測定評価系に混入する微小な気泡の影響による誤認カウントを抑制するための測定方法を紹介したが、今回は後編として「微量TOC」「超微量金属」の測定技術について、測定時のコンタミネーションの影響を抑制する工夫などについて紹介する。

2. 微量 TOC 測定

半導体プロセスに重大な影響を及ぼす汚染物質として、最初に着目されるのは、前編で紹介し

たパーティクル汚染であるが、微量有機物による汚染の指標であるTOC（Total Organic Carbon：全有機炭素）も、半導体プロセスの歩留まりに影響する重要な水質管理項目の一つとなっている。一般的に超純水中のTOC管理は、超純水製造装置の出口（POD：Point of Delivery）にて行われているが、半導体プロセスの歩留まりに影響するのは、ウェーハに接するプロセスポイント（POP：Point of Process）における水質である。したがって、PODからPOPに超純水や薬液を輸送する間に発生する汚染は、可能な限り低減する必要がある。当社では、半導体製造装置などで用いられる配管部材を上市しているが、前述の背景から、チューブやその加工品などの配管部材から発生するTOCの低減要求は強まっている。

POPにおけるTOC低減のためには、配管材料などからのTOC発生源を特定し、それに対して適切な対策を施す必要がある。しかし、数ある配管部材の中から、TOC発生源を特定することは容易ではない。なぜなら、検出すべきTOC汚染のレベルが数ppbレベルの極低濃度（以降“微量TOC”）であるため、配管部材の一つ一つに対する汚染測定が困難で、TOC発生源の特定に至らないためである。配管部材から発生する微量TOCの測定方法としては、超純水による抽出液の測定が最も一般的であるが、超純水は不純物溶解による水質劣化が極めて容易に起こるため、測定値の変動が起きやすく、高精度の微量TOC測定は容易ではない。そこで、この課題

を解決すべく、微量TOCの測定方法を検討した。

2.1 微量 TOC 測定方法

TOC計は、測定原理や測定感度が異なるさまざまな機種が上市されているが、今回の測定では、大手半導体メーカーの水質管理にも採用されている、超純水中の微量TOCを高精度で分析可能な(株)ハック・ウルトラ社製のANATEL A1000XPを使用した。測定に際して、定量精度をはじめとする測定機自身の特性は事前に把握した。測定対象は、市場で流通しているPFAチューブとした。

微量TOC測定において、測定精度を低下させる要因として、超純水を採水した後の経時変化と採水時の不適切な操作、測定環境からのコンタミネーション、測定機器の特性と状態などが挙げられる。これらの要因の影響について解明を行い、微量TOCの高精度測定を成立させた。得られた結果の一部を以下に報告する。

超純水の水質劣化に影響する汚染因子の中でも、雰囲気からの汚染影響が特に大きいことは以前より指摘されている^{1, 2)}。当社の検証においても、測定環境の制御は特に重要であることが立証された。雰囲気全有機成分濃度を $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に制御された環境下において、ビーカーを使用した簡易試験を実施した。ビーカーに採水した直後と、5分後でTOC濃度を比較すると、5分後にはTOC濃度が約2ppb上昇した(図1)。また、同環境下において、ビーカーへの採水状態の影響

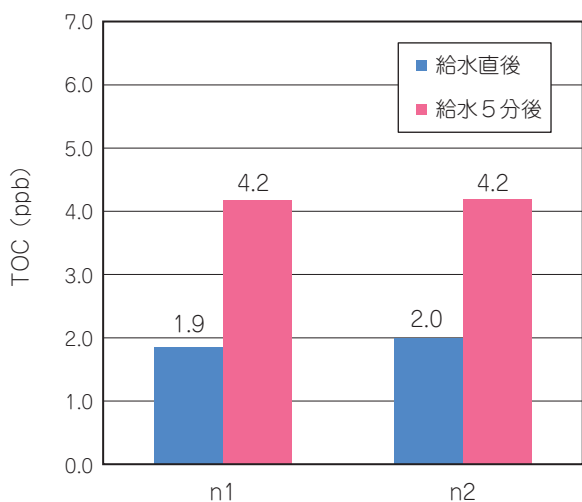


図1 TOC濃度の経時変化

について検証すると、気泡が発生するような採水手段を行った場合もTOC濃度は上昇する(図2)。このように微量TOC測定においては、測定環境の制御に加えて気泡を発生させないなど、些細な測定操作も厳密に規定する必要がある。

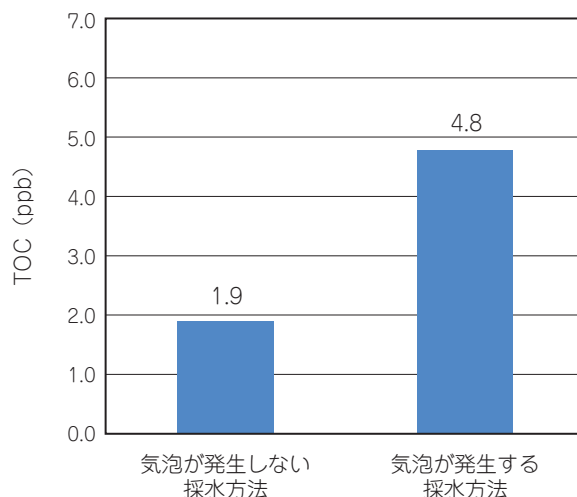


図2 採水方法によるTOC濃度の変動

2.2 測定事例

2.2.1 測定ブランクの確認

チューブ製品から発生する微量TOCを測定するにあたり、測定手法が外部から汚染影響を受けていないことを予め確認する必要があるため、測定ブランクを確認した。測定ブランクは、清浄が予め確保されたチューブに対して、超純水を給水&封止し、室温で16時間静置した後に生じたTOC濃度の測定で実施した。前項報告のとおりに、微量TOC測定では操作次第で測定値の変動が容易に起こるため、定めた厳密な操作を行い、環境からの汚染を防ぐために不活性ガス雰囲気下で測定を実施した。このような手法最適化と環境制御によって、測定ブランクを約2ppbに抑制できた。

2.2.2 チューブ製品の微量 TOC 測定

確立した測定方法を用いて、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:15.88mm, 外径:19.05mm, 長さ:1m)の微量TOC測定を

実施した。測定は、500mL通水後のチューブに対して行った。(超純水給水&封止→室温16h静置→溶出TOC濃度測定) その結果、PFA-HGは、他社製PFAチューブよりも溶出TOC濃度が低い結果となった(図3)。次に、溶出TOC濃度の減衰挙動を確認するため、同一のサンプルに対し、同一の手順で2回目の測定を実施したところ、PFA-HGの溶出TOC濃度は測定ブランクレベルまで低下した。PFAチューブを半導体製造装置等に使用する場合、汚染の減衰早さは装置の立ち上げ時間短縮に直結するため、溶出TOC濃度は短時間で低下することが望ましい。今回の結果では、PFA-HGは、比較的溶出TOC濃度が低く、さらに短時間で減衰することを示している。

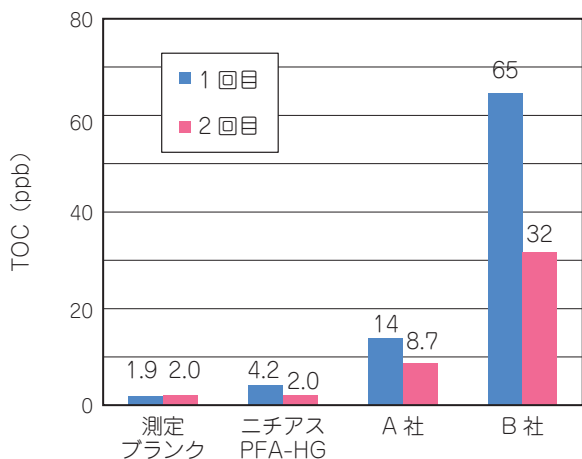


図3 各社PFAチューブのTOC比較

2.3 TOC 発生要因

TOC発生原因の予測は多岐に渡るが、その要因の一つとして、樹脂材料への熱負荷の影響が考えられる。PFA材料も同様に、チューブの成形時、チューブの曲げや溶着など二次加工時には加熱工程がある。加熱工程では、樹脂の熱分解を要因とするTOCが発生して内部に残留する可能性があり、結果、加熱加工の条件次第で溶出するTOC濃度に差が生じると考えられる(図4)。

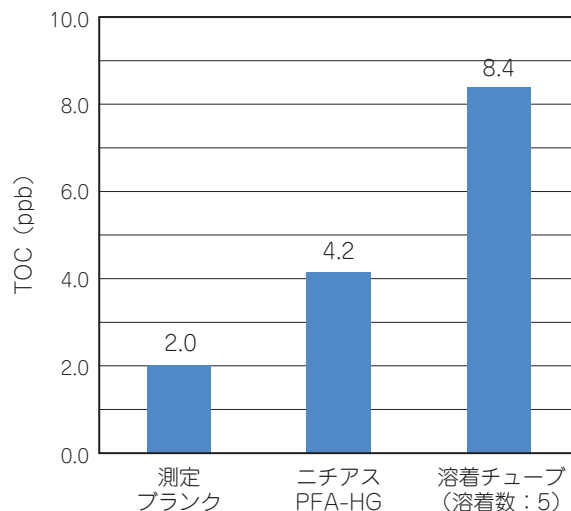


図4 溶着加工によるTOC濃度の変化

3. 超微量金属分析

金属汚染はたとえ微量であっても半導体デバイスの電気的特性に悪影響を与えるため、以前からクリーン化要求が高い。当社では、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : 誘導結合プラズマ質量分析法) を用いて、含有量、溶出量、ウェーハ表面および空気中などの金属の分析を高感度・高精度に実施している。

pptレベルの超微量金属分析においては、分析機器の性能もさることながら、分析前処理をいかに汚染なく行うか、という前処理技術が非常に重要である。ここでは、ふっ素樹脂チューブの内面から溶出する金属汚染の分析事例を紹介する。

3.1 分析環境および設備

当社は、ISOクラス1 (0.1 μ m以上のパーティクルが10個/m³以下) のクリーンルームを有し、分析前処理はケミカルフィルタを設置したクリーンドラフトおよびクリーンベンチ内で行っている。超純水、試薬および分析用器具は、清浄管理したものを使用している。ICP-MSはアジレント・テクノロジー(株)製 Agilent7500Sである。

3.2 分析方法

チューブ内面の溶出金属の分析方法は、チューブをセラミックス包丁で切断し、チューブ内部

に溶出液を入れ、両端を封じて、所定の温度および時間放置した後、溶出液を回収し、ICP-MSで測定した。溶出条件は、酸の種類および濃度、温度、時間などの検討を実施し、本分析では、3.6%塩酸、室温、20時間とした。溶出液を入れる際は、気泡が入らないように、操作による汚染の影響がないように、細心の注意をはらっている。内径2mmのチューブから分析が可能であり、チューブの長さは、通常、内表面積が100cm²になるように合わせた。また、溶出後の試料に新しい溶出液を入れ、同様の操作を繰り返す分析も実施している。測定元素はSEMI F57-0312に準拠した。定量は3.6%塩酸組成で検量線を作製し、標準液は米国SPEX社製XSTC-22を希釈し1~1000pptに調製した。

3.3 定量精度の確認

PFA-HGをあらかじめ酸洗浄したものをブランクチューブとし（内径：6.35mm，外径：9.52mm，長さ：約50cm，内表面積：約100cm²，溶出液量：約16g），同一チューブ（n=2）を繰り返し3回溶出した。その結果、いずれの元素も定量下限以下（<10ppt，<2pg/cm²）であり、

繰り返し溶出しても前処理などの汚染はみられず、高精度な分析であることが確認された。

3.4 各社 PFA チューブの内面溶出金属の測定

PFA-HG（内径：6.35mm，外径：9.52mm，長さ：約50cm）と他社同径PFAチューブについて、内面の溶出金属の分析を実施した。繰り返し4回溶出を行い10日間（1日×3回+7日，溶出液は毎回入れ替えた）の減衰挙動を確認した結果を図5に示す。溶出1回目（1日）より、総溶出量はPFA-HG<B社<<A社であった。溶出2回目以降、PFA-HGとA社はCrなどを含め、いずれの元素も定量下限以下となった。一方、B社はFe，Niなどが検出された。チューブの表面汚染であれば、速やかに減衰するが、チューブに内在した汚染は溶出され続けるため、内在する汚染を制御することが重要と考えられる。

3.5 二次加工品の汚染測定

チューブの曲げや溶着などの二次加工品は、加工工程による金属汚染が懸念される。そこで、溶着チューブ（内径：15.88mm，外径：19.05mm，長さ：約40cm，内表面積：約200cm²，溶出液量：約80g）について、チューブ内面の溶出金属の分

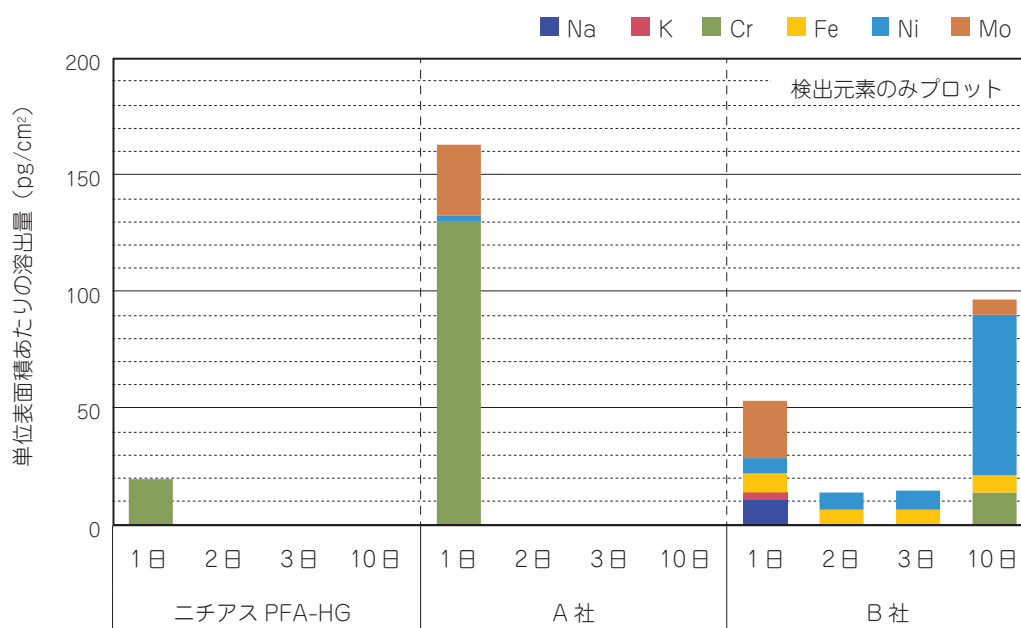


図5 各社 PFA チューブ内面の溶出金属の分析

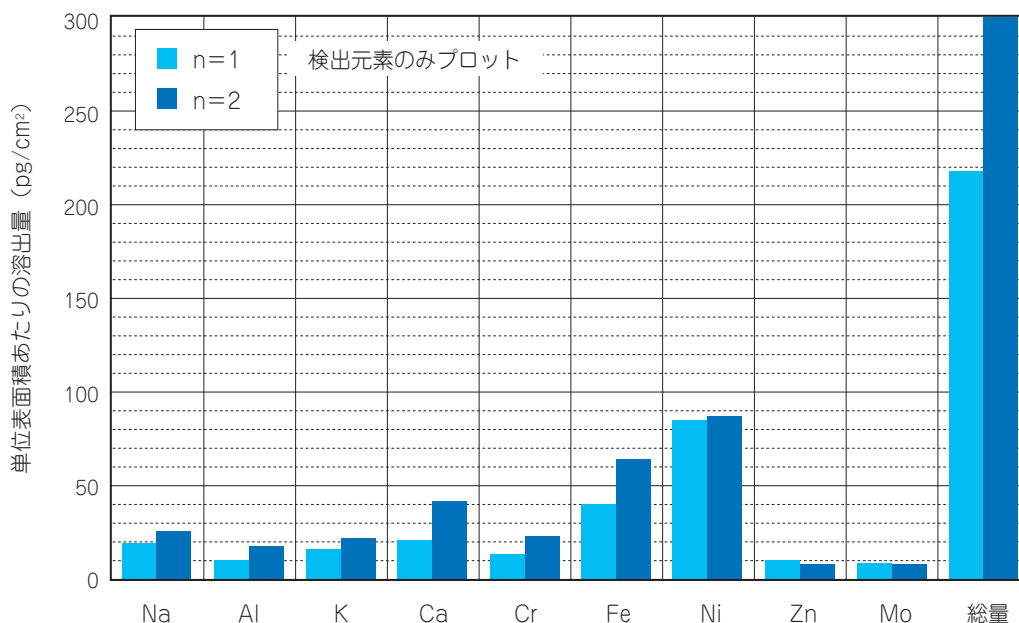


図6 溶着チューブ内面の溶出金属の分析

析を実施した結果を図6に示す。総溶出量は200～300pg/cm²であり、Fe、Niなどが多く、加工による影響が確認された。

4. おわりに

主要汚染源とされる「パーティクル」「微量TOC」「超微量金属」に対する当社のクリーン化技術を紹介させていただいた。これらの微量汚染の測定には、「与圧による気泡のサイズの縮小」(パーティクル)、「測定環境の制御」(TOC)、「前処理方法の厳密な規定」(金属)といった、測定時のコンタミネーションを抑制する工夫が必要であるが、今後もクリーン化要求の高まりに伴い、さらなる高度化が必要になると予想される。

製品のクリーン性を確保するためには、材料選定から始まり、製造環境からの汚染制御、製造条件の確立、製品の検査、保管・輸送に關してまで、細心の注意を払うことが必要である。チューブを始め、ふっ素樹脂製品のさらなるクリーン化を達成するため、基礎特性研究や製造方法の最適化を進め、その成果は鋭意、量産製

品を介して市場に導入できる様、研究開発を続けていく所存である。

〈謝辞〉

材料メーカーである当社が高度なクリーン化技術を研究開発するにあたり、各方面より多くのご支援をいただいた。特に前編で紹介したパーティクルの測定に関しては東北大学 未来科学技術共同研究センターの皆さまに一からご指導いただき、感謝の念に尽きる。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 黒木祥文. Chromatography, 2012, 33, 75-83
- 2) 黒木祥文. 分析化学, 2010, 59, No.2, 85-93

*「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に一部加筆したものです。

筆者紹介



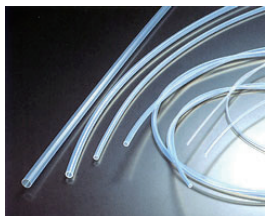
神原正彰

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



金子美奈子

研究開発本部 分析解析室
クリーン化分析評価技術の開発に従事



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)