

〈技術レポート〉

ふっ素樹脂の帯電と絶縁破壊事例

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部

1. はじめに

シリコンウェーハ上に微細な半導体デバイスを形成していく半導体製造工程において、特に洗浄工程は重要である。1970年にRCA社のW. Kernらによって開発された「RCA洗浄」¹⁾技術は、その高い信頼性から長年にわたって半導体分野の洗浄に利用されてきた。RCA洗浄は、パーティクル除去を目的としたアンモニア水-過酸化水素水からなるSC-1洗浄(Standard Clean 1)と金属不純物除去を目的とした塩酸-過酸化水素水からなるSC-2洗浄(Standard Clean 2)を組み合わせた洗浄技術である。

RCA洗浄では数多くの薬液を使用することから、その洗浄装置においては耐食性が高い「ふっ素樹脂」製の配管部材が用いられてきた。

ふっ素樹脂は耐食性に加え、耐熱性や純粋性を兼ね備えた優れた材料であるが、一方で薬液との接触・摩擦により帯電する絶縁材でもある。

帯電は、半導体製造においてシリコンウェーハ上に形成された回路へのダメージの懸念に止まらず、使用薬液への引火の危険性もある。また、ふっ素樹脂表面の帯電によりふっ素樹脂製品自体が絶縁破壊することがまれにある。本稿では、ふっ素樹脂の帯電および当社製品を中心に実際の使用中に起こった絶縁破壊事例について紹介する。

2. 帯電について

2.1 帯電とは

物質が電気を帯びることを帯電といい、このとき物質中に現れる電気を電荷と呼ぶ。自由電子が奪われた物質は負の電荷が不足するため、正に帯電し、逆に自由電子を得た物質は負の電荷が過剰になるため、負に帯電する。帯電とは、その物質内の+-のバランスが崩れた電気的に不安定な状態である(図1, 2)。

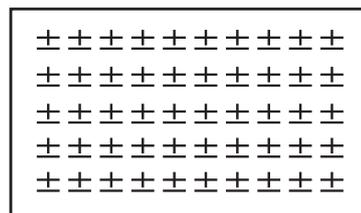


図1 バランスが取れた状態

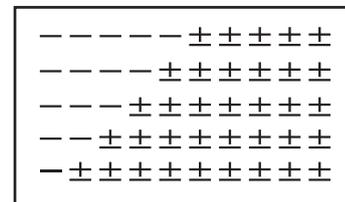


図2 部分的にマイナス帯電した状態

2.2 帯電のしかた

帯電は物質と物質が接触・摩擦、剥離した際に発生するほかに、イオンの吸着(イオナイザーな

ど)によっても発生する。金属などの導体であっても、アースをとっていない場合は帯電する。

2.3 導体と絶縁体の帯電

帯電した際に、導体では物質内で電子の移動が自由に行われるため、電荷が拡散、均一化されやすいが、絶縁体の場合は同様な電子の移動が起こりにくいいため、部分的に正・負に帯電することがある。

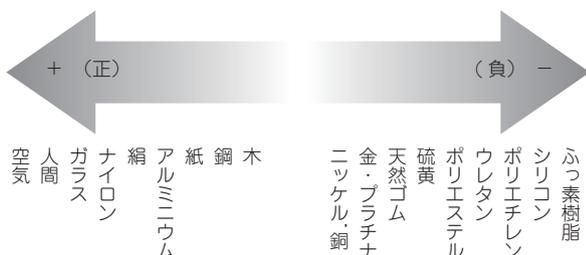
3. ふっ素樹脂の帯電について

PTFE や PFA に代表されるふっ素樹脂は、他の物質に比べても、表 1 に示すように絶縁性（体積抵抗率）が高く、加えて図 3 に示す帯電列において一番マイナス側に位置する。そのため、他物質と接触・摩擦、剥離した際に負に高電位（数千～数万 V）で帯電する。

表 1 各物質の体積抵抗率

樹脂	体積抵抗率 (Ω・cm)	液体	体積抵抗率 (Ω・cm)
PTFE	>10 ¹⁸	ヘキサン	1.7×10 ¹⁷
PFA			
ポリエチレン	10 ¹⁴ ~10 ¹⁶	ベンゼン	6.0×10 ¹³
アクリル	6.0×10 ¹⁴	アセトン	1.7×10 ⁷
ナイロン	4.0×10 ¹³	メタノール	6.7×10 ⁸
ポリカーボネート	2.1×10 ¹⁵	水道水	10 ² ~10 ⁴

※一般的に10¹¹Ω・cm以上の物質が絶縁体、10³~10¹⁰Ω・cmが半導体、10³以下が導体と呼ばれる。また、体積抵抗率の高さは帯電しやすさの一つの指標と考えられている。



帯電列とは、異種物質を摩擦したときに正・負どちらに帯電するかで決められた序列で、異種物質で摩擦帯電が起こった場合、常に左側の物質が正に帯電し、右側の物質が負に帯電する。

図 3 帯電列

4. ふっ素樹脂製配管材の帯電

冒頭にも述べたが、ふっ素樹脂は優れた耐熱性、耐薬品性、純粋性を備えているため、配管材（チューブ、ホース、ライニング）として半導体分野でも広く利用されている。当社ではふっ素樹脂製チューブ（製品名：ナフロン®チューブ）を数多く上市しているため、本稿ではふっ素樹脂製チューブの帯電を中心に述べる。

4.1 ふっ素樹脂製チューブの帯電要因

ふっ素樹脂製チューブにおいて流体（薬液）移送時、チューブと流体との流動（接触・摩擦）帯電によりチューブ内表面は負に帯電する。以下に帯電に影響する要因を示す。

- ・ 流体の流速
流速が速く、乱流が起こると帯電しやすい。
- ・ 流体の絶縁性
絶縁性の高い流体は帯電しやすい。
- ・ 気相状態
気相が存在する場合は、気相内微粒子の電荷の緩和速度が遅いため、高電位で帯電しやすい。
- ・ 流体の温度
ふっ素樹脂の絶縁性は温度（-40～230℃）による変化はほとんどないが、流体の絶縁性は温度に影響される。
- ・ 雰囲気中相対湿度
相対湿度が高いと帯電しにくい。

4.2 ふっ素樹脂製チューブの絶縁破壊メカニズム

流動帯電によりふっ素樹脂製チューブ内表面は電気を帯びるが、その電位があまりに大きい場合、まれにふっ素樹脂製チューブが絶縁破壊を起こすことがある。そのメカニズムについて以下に解説する。

- 1) 流体とふっ素樹脂製チューブとの流動（接触・摩擦）帯電によりチューブ内表面がマイナスに帯電する。
 - ・ 特に流体がミスト（気液混合）の状態になると帯電しやすい。
 - ・ ミストの粒子が細かいほど、また速度が速いほど帯電しやすい。

2) プラス側またはアース側のチューブ外表面の「電界が不均一な部分」を起点に放電が起こり、チューブ肉厚内の「電界強度がより低い部分」を選んでピンホール(放電劣化)が進行する。

- ・ピンホールは電界強度が低いふっ素樹脂の結晶間を進む。進路の中央に結晶が位置した場合は、進行が2つ以上に分かれ、破壊速度が速い先端はさらに電圧ストレスが強くなり、速度を増す。逆に速度が遅い側は電圧ストレスが弱まり、やがて破壊が停止する。これらの動作を繰り返す、トリー形状を形成する。
- ・チューブ肉厚内の超微小なボイド、コンタミネーション、薬液透過により、電界強度が低くなる。
- ・低電圧の長時間破壊であるとピンホールはトリー状に進行しやすく、高電圧の短時間であると若干曲がった一本の破壊痕(放電痕)となりやすい。

3) ピンホール(放電劣化)がチューブ肉厚内を貫通し、薬液漏れとなって、最終的に絶縁破壊が発見される。

4.3 ふっ素樹脂製チューブの帯電評価

ここで当社ふっ素樹脂製チューブ(PFAチューブ)を用いて、各流体における帯電評価について述べる。

4.3.1 N₂ガス, Heガスでの帯電

(1) 試験方法

N₂またはHeボンベにPFAチューブを接続し、ガス開放時のPFAチューブの内表面電位を測定した。ガス開放時間は、およそ60~90秒とし、ガス流量、流速はボンベ開放前後の圧力とガス充填量から概算した。(室温15℃/相対湿度50%) (図4参照)

(2) 試験サンプル

PFAチューブ

- φ 8 × φ 10mm × 10m
- φ 14 × φ 16mm × 10m
- φ 23 × φ 25mm × 8m

(3) 試験結果

N₂ガスおよびHeガスでの概算流量および概算流速と表面電位との関係を図5および図6に

示す。流体がN₂ガスおよびHeガスの場合、流量や流速を変えてもほとんどPFAチューブは帯電しなかった。また、ガスを流した後のPFAチューブには、外観上ピンホールなどの異常は確認されなかった。

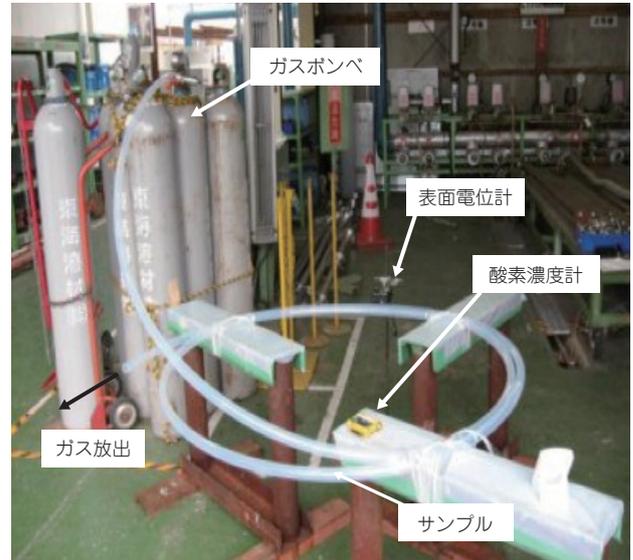


図4 帯電試験の様子

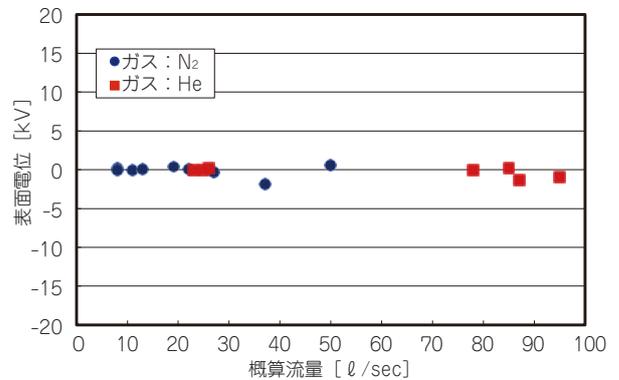


図5 概算流量と表面電位との関係

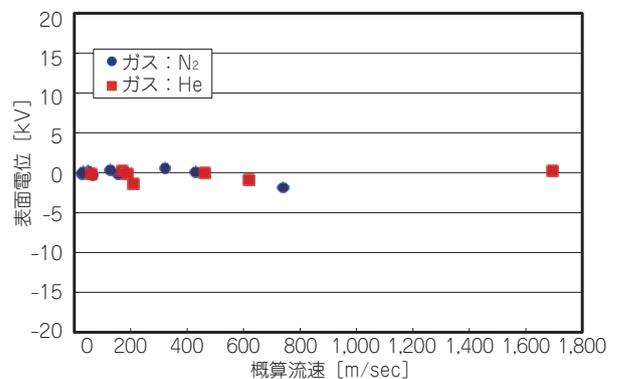


図6 概算流速と表面電位との関係

4.3.2 純水および純水+エア-混合流体での帯電

(1) 試験方法

PFA チューブ内に純水または純水+エア-混合流体を流し、各流体で約3分保持した後にPFA チューブの内表面電位を測定した。(室温 20.6℃/相対湿度 47%) (図7 参照)

(2) 試験サンプル

PFA チューブ

φ 23 × φ 25mm × 1.5m

(3) 試験結果

純水および純水+エア-混合流体における表面電位の結果を表2に示す。流体が純水の場合、試験開始前と比べ、わずかに電位が変動した。一方、純水+エア-混合流体の場合、純水がミスト状(気液混合)になるため帯電しやすく、PFA チューブの表面電位は大幅に変動した。

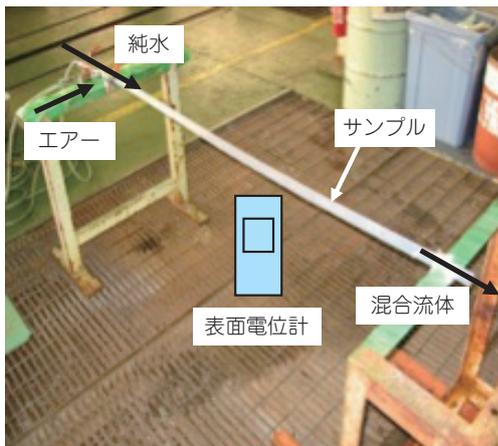


図7 帯電試験の様子

表2 純水およびエア-混合流体と表面電位の関係

流体 (条件)	チューブ表面電位 (kV)
試験開始前	-0.7
純水のみ	+0.2
純水+エア-混合流体	+25.3

4.4 ふっ素樹脂製チューブの流動帯電対策

ふっ素樹脂製チューブに流体を移送させる場合、流動帯電は避けられないが、その帯電を抑える対策として以下のことが挙げられる。

- ・ 静電気を逃がす (静電気除去)

ふっ素樹脂製チューブ内にアース線 (金属線など) を入れて、流体の静電気 (帯電) を除去する。

- ・ 帯電量を少なくする

流体の流速を遅くする。また、乱流、噴射など流体がミスト (気液混合) 状態となることを避ける。

(当社の経験上、流速を 2m/sec 以下にすることが望ましい)

- ・ 帯電しにくい、導電性チューブを用いる

TOMBO No.9003-PFA-NE

「ナフロン® PFA-NE チューブ」

TOMBO No.9003-PFA-AS

「ナフロン® PFA-AS チューブ」

5. 絶縁破壊事例

本章では、これまで市場で使用されていた当社製品において、実際に起こった5つの絶縁破壊事例について紹介する。

【事例1】

(1) 配管材

ナフロン® BT チューブ

サイズ…φ 6.35 × φ 9.52mm

(2) 使用条件

使用期間…約1年

流体…フッ素系熱媒体 (ガルデン® HT-200)

温度…55℃

流速…2.5m/sec

(3) ピンホール形態 (図8, 9)

サイズ…φ 0.1mm

箇所…1ヶ所 (-)

形状…トリー状 (炭化痕あり)

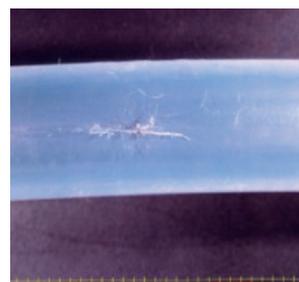


図8 チューブ全体写真



図9 チューブ断面

【事例 2】

(1) 配管材

ナフロン® PFA ライニング配管
サイズ…80A × 660mm 直管

(2) 使用条件

使用期間…8ヶ月
流体…TiCl₄+スラリー
温度…-10℃
流速…2.9m/sec

(3) ピンホール形態 (図10, 11)

サイズ…φ 0.01 ~ 0.1mm
箇所…9ヶ所 (外→内)
状態…所々トリー状 (炭化痕なし)

【事例 3】

(1) 配管材

ナフロン® PFA 耐圧プライアブルホース
サイズ…25A × 900mm

(2) 使用条件：使用期間…3ヶ月

流体…A重油
温度…室温
流速…不明
圧力：0.3 ~ 0.4MPa

温度…94℃

流速…不明

圧力：0.17MPa

(3) ピンホール形態 (図13, 14, 15)

サイズ…φ 0.3mm

箇所…1ヶ所 (外：1 →内：2)

状態…トリー状 (炭化痕あり)

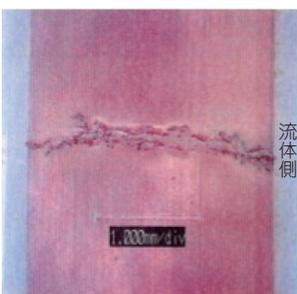


図10 ライニング断面

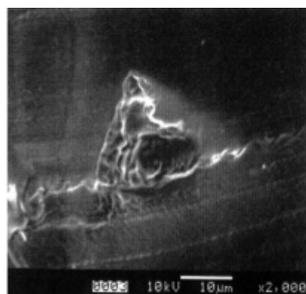


図11 ライニング表面

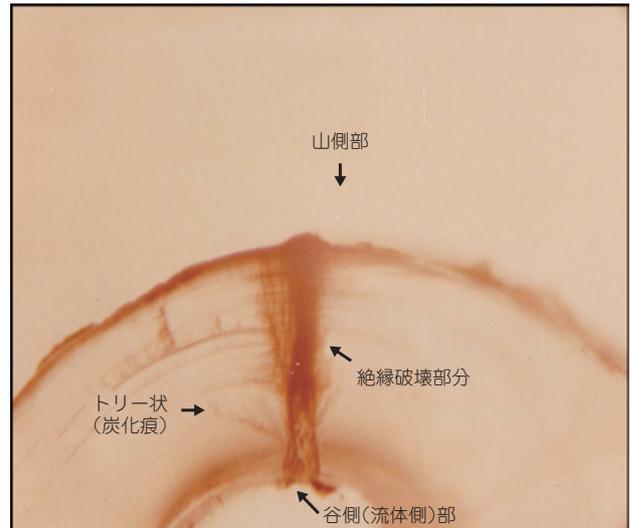


図12 プライアブルホース蛇腹山部断面



図13 パイプ内表面全体



図14 パイプ内表面拡大

(3) ピンホール形態 (図12)

サイズ…φ 0.1 ~ 0.2mm
箇所…1ヶ所 (外→内)
状態…トリー (炭化痕あり)

【事例 4】

(1) 配管材

ナフロン® PTFE パイプ
サイズ…10B × 厚さ7mm × 6000mm

(2) 使用条件：使用期間…数日

流体…80%以上メタノール蒸気

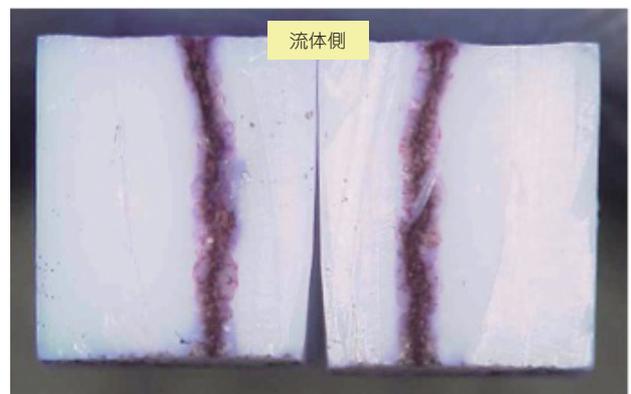


図15 パイプ断面

【事例 5】

(1) 配管材

ナフロン®PFA コイルチューブ
 サイズ… $\phi 6 \times \phi 8 \times 1100\text{mm}$

(2) 配使用条件

使用期間…3ヶ月
 流体…純水 (室温 \times 0.2MPa)
 エア (室温 \times 0.5MPa)
 蒸気 (120 ~ 130°C \times 0.2MPa)
 流速…不明

(3) 配ピンホール形態 (図16, 17)

サイズ… $\phi 0.1\text{mm}$
 箇所…1ヶ所 (外 \rightarrow 内)
 状態…トリー状 (炭化痕なし)

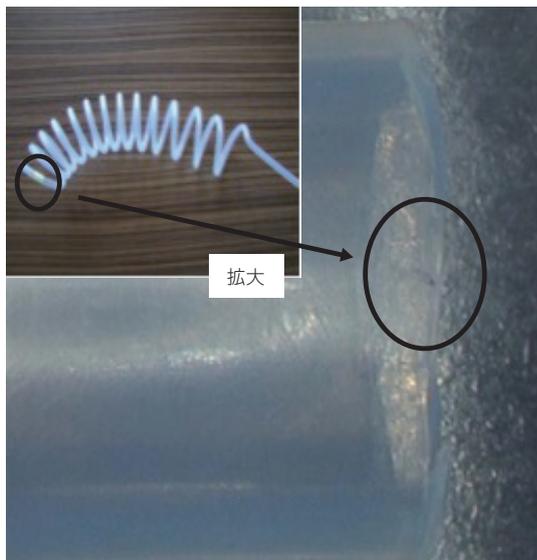


図16 コイルチューブ表面 (拡大)

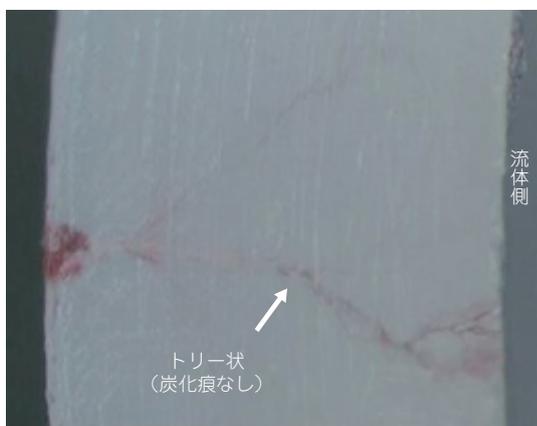


図17 コイルチューブ断面拡大

6. おわりに

絶縁材であるふっ素樹脂に帯電は避けられない。一方で除電を目的に添加材の付与は半導体分野のクリーン用途には懸念がある。この両立は難しい課題であるが、今後もお客さまと共に改良，開発を行っていく所存である。

参考文献

- 1) W. Kern and D. A. Puotinen: RCAReview, 31, 187 (1970)

参考資料

- ・耐熱・絶縁材料 (共立出版)
- ・電気絶縁材料の化学 (培風館)
- ・静電気安全指針1988年3月改訂版 (産業安全技術協会)
- ・成形加工技術者のためのプラスチック物性入門 (日刊工業新聞社)

* 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。