

半導体産業向け TOMBO™ No.9003-PFA 「ナフロン® PFAチューブ」

高機能製品事業本部 樹脂技術開発部

1. はじめに

半導体市場は、2023年から2030年にかけて全世界の成長率は年平均10%であり、2030年には1兆ドル規模に達することがSEMIジャパンより2023年12月に発表されています。牽引ドライバーはデジタルトランスフォーメーションの推進やAIの普及加速が挙げられ、AIのクラウドサービスにおいてはデータサーバー需要が急拡大しており、またスマートフォンや車載などエッジ端末へのAI搭載もますます進むと予想されています。

半導体があらゆるアプリケーションに搭載されているように、ふっ素はまた半導体製造のあらゆるシーンで利用されています。半導体製造プロセスにおいては高純度のふっ素ガスがドライエッチング工程で基板の清浄化やガス雰囲気制御に使われます。半導体製造工場では高純度薬液を貯蔵する薬液タンクやバルブなどの流体制御機器、そしてそれらを繋ぐ薬液移送配管にふっ素樹脂が使われています。また、ふっ素樹脂やふっ素ゴムは、半導体製造装置のOリングやフィルター、ウエハーの処理が行われる周辺部品のノズルやプロセスチャンバーなどにも多く使われています。このように、ふっ素樹脂はその特性である純粋性、耐薬品性、耐熱性から半導体製造において欠かせない材料となっています。

半導体集積回路の微細化に伴い、半導体の歩留まりに影響する微小粒子や金属汚染の低減に向けたクリーン化への要求がますます高まっています。クリーン化については半導体製造工場をはじめ業

界全体で日進月歩の取り組みがなされています。弊社ではふっ素樹脂であるPFA（パーフルオロアルコキシアルカン）を使用した製品をいち早く半導体分野でご使用いただいております。クリーン化の要求に応えるべく製品開発をしております。そのなかで、本稿ではクリーン化をはじめ半導体製造におけるさまざまな要求に対応したTOMBO™ No.9003「ナフロン® チューブ」の中のPFAチューブ製品のラインアップと特長についてご紹介します。

2. 半導体産業向けPFAチューブに求められる特性

2.1 低汚染性

半導体製造ラインの立上げ初期においては、ライン全体が汚染された状態であるためフラッシングと呼ばれるライン洗浄が行われており、清浄度が安定するまでに多くの時間を費やすとともに大量の超純水や高純度薬液を消費しています。このことからPFAチューブには初期汚染が少ないことが求められます。初期汚染については弊社のPFAチューブ製造技術により金属汚染の低減に向けた取り組みを継続しております。汚染物の除去性についてはチューブ内表面の平滑性が寄与するため、平滑性の向上が求められます。

2.2 耐透過性

半導体製造プロセス、とりわけ洗浄工程などのウェットプロセスでは酸系の薬液が多用されてい

ます。酸の中でもHFやHClのような分子サイズが小さい薬液はPFAチューブに対する透過性が高く、透過した成分から成る塩化物が外表面に付着するなどの現象が有り、その対策が求められています。

2.3 導電性

一般的に、絶縁体に大きな電圧がかかった際に急激に抵抗値が低下し、電流が流れる絶縁破壊現象があります。絶縁体であるPFAチューブ内を薬液が流動する際に、その接触界面において電荷が分離し、液体とともに流れる電荷と管壁に残る対極電荷による流動帯電現象が起こり、チューブ内で電位差上昇が発生します。PFAに含まれるフッ素原子は電気陰性度が高いため、管壁に負の帯電を溜め、PFAチューブ内では電位上昇が起こりやすくなります。従って、チューブに導電性を持たせて電位上昇を抑制することで火花放電や絶縁破壊を防止することが求められています。

- 透明性の向上 (対一般PFAチューブ) (図3)
- 絶縁耐力の向上 (対一般PFAチューブ)
- 溶出ふっ化物イオンの低減化
- 応力環境下での耐ストレスクラック性向上 (対一般PFAチューブ)
(ex. 硫酸過水, 発煙硫酸)

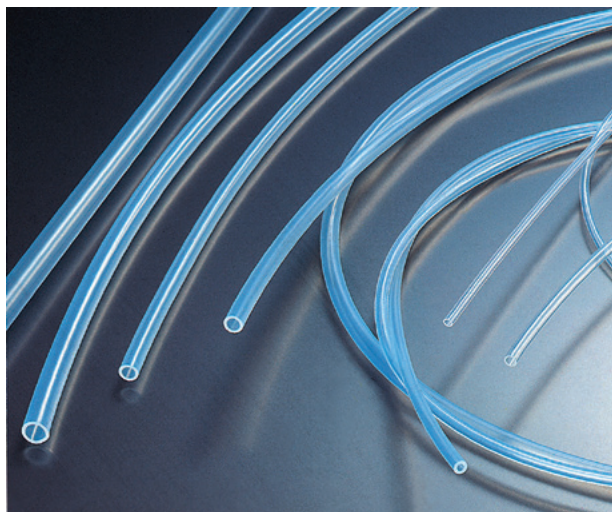


図1 TOMBO™ No.9003-PFA-HG[ナフロン® PFA-HGチューブ]

3. 製品概要

このような市場の要求に応えるべく多彩なラインアップを取り揃えており、以下に各製品についてご紹介します。

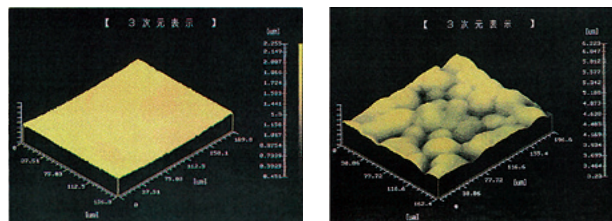
3.1 「ナフロン® PFA-HGチューブ」

3.1.1 概要

TOMBO™ No.9003-PFA-HG「ナフロン® PFA-HGチューブ(以下、HGチューブ)」はフッ素イオン溶出の少ない末端基が安定化処理されたPFA原料を用い、かつPFAの高次構造(球晶の微小化)を制御することにより、チューブ内面の平滑化を可能にしたPFAチューブです(図1)。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。

3.1.2 特長

- チューブ内表面の平滑性 ($R_t = 0.2 \mu\text{m}$) (図2)
- パーティクルや薬石の滞留低減化
- 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化



▲ナフロンPFA-HGチューブの内表面図 ▲一般PFAチューブ(他社品)のチューブ内表面図

図2 チューブ内表面のAFM(原子間力顕微鏡)観察画像

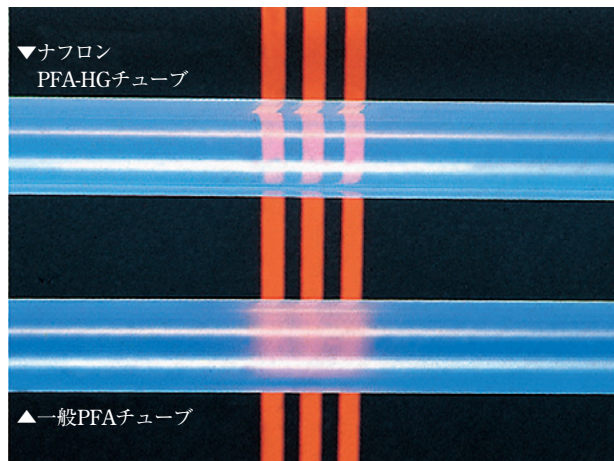


図3 透明性の比較 (PFA-HGは一般PFAチューブに比べ、裏側の赤色ラインがはっきりと視認できる)

3.2 「ナフロン® PFA-SGチューブ」

3.2.1 概要

TOMBO™ No.9003-PFA-SG 「ナフロン® PFA-SGチューブ（以下、SGチューブ）」は、弊社HGチューブの特長を備えつつ、さらに薬液・ガスの透過量を低減させたチューブです(図4)。半導体・液晶製造工程において、透過・浸透性の高い薬液(塩酸、フッ酸、硝酸、オゾン、アンモニア過水、アミン系薬液、ふっ素系界面活性剤など)や高温プロセスでの透過ガス低減による逆浸透や雰囲気中のケミカル汚染低減に効果が期待されます。



図4 TOMBO™ No.9003-PFA-SG「ナフロン® PFA-SGチューブ」

3.2.2 特長

- 薬液の透過量が少ない
HGチューブに対して透過量60%（塩酸、窒素、酸素で測定）に低減（一般PFAチューブに対しては約30%）
- ふっ化物イオンの溶出が少ない
- チューブ内表面の平滑性（HGチューブと同等）

3.2.3 特性評価

- 塩酸透過量の評価
〈評価方法〉

1tのシート*を用いて、図5のような試験装置を組み立てて、真ん中の直管に35%塩酸を入れ、両端の直管にクリーンエアを封入し、ヒーターで70℃を保持する。7、14、30日後にそれぞれ封入したエアを純水中に捕集し、Cl濃度をイオンクロマトグラフィにて測定し、塩化水素累積透過量を算出した。

*チューブ形状の代替として同一原料で成型したシートで評価。耐薬液透過性は原料特性に基づく性能であるため、チューブにおいても同等の傾向を示す。

〈評価結果〉

塩酸透過量の評価結果を表1に示す。試験期間のいずれのタイミングにおいてもHGチューブに対してSGチューブの塩酸透過量は60%程度を示している。

3.3 「ナフロン® PFA-NEチューブ」

3.3.1 概要

TOMBO™ No.9003-NE 「ナフロン® PFA-NEチューブ」は、HGチューブの外表面部にストライプ状の導電性PFA部を備えたチューブです(図6)。

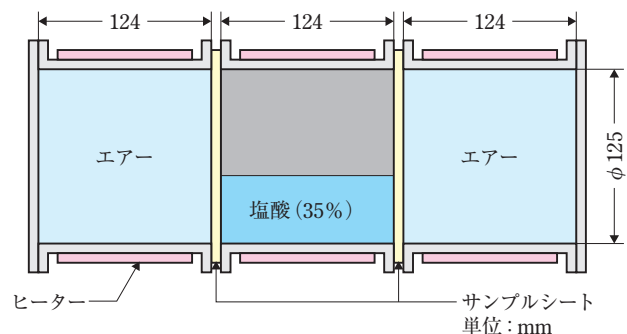


図5 塩酸透過試験概略

表1 塩酸透過量の評価結果

単位：(10⁻² μg/cm²)

試験期間	PFA-SG チューブ	PFA-HG チューブ	透過量比
7日	4.47	7.17	62%
14日	8.86	13.8	64%
30日	17.7	27.2	65%

測定機関：ニチアス

従来、PFAチューブに導電性被覆材を巻いて使用していたチューブの作業性改善と、安全性向上を目的に開発されたチューブです。導電性PFA部の遮蔽効果により、可燃性ガス雰囲気中からチューブ外表面への火災事故防止に最適です。

3.3.2 特長

- 導電性PFA部の遮蔽効果により
 - 着火危険に結びつくような火花放電を防止
 - 電気絶縁雰囲気中からの放電によるチューブ絶縁破壊を防止
- 接液部はHGチューブであるため
 - 液体中へのふっ化物イオンの溶出が少ない

- 薬液の透過、滞留が少ない
- PFAと同じ耐薬品性・耐熱性・強度を備える

3.4 「ナフロン® PFA-ASチューブ」

3.4.1 概要

TOMBO™ No.9003-PFA-AS 「ナフロン® PFA-ASチューブ」は、HGチューブの内・外層にストライプ状の導電性PFA部を備えたチューブです(図7)。有機溶剤、冷媒、粉体、蒸気などの移送によるチューブ絶縁破壊を防止でき、かつ内部流体が見えるチューブです。

3.4.2 特長

- PFAチューブと同等の耐薬品性、耐熱性、耐候性を備える
- 帯電防止機能を備えており、流体との摩擦帯電によるチューブ絶縁破壊を防止
- 内部流体が見える

3.5 「ナフロン® PFA-UGチューブ」

3.5.1 概要

TOMBO™ No.9003-PFA-UG 「ナフロン® PFA-UGチューブ (以下、UGチューブ)」は、従来のPFAチューブと異なる分子形態をもつPFA原料を

用い、HGチューブ、SGチューブに対して、耐薬液透過性、内面平滑性を向上させたチューブです(図8)。半導体・液晶製造工程における腐食性高温流体の薬液配管や半導体製造工程の中でも、高純度薬液の汚染低減が求められるハイエンド用途に最適です。

3.5.2 特長

従来の弊社PFAチューブと比較して、下記の特長があります。

- 塩酸透過量が少ない
- チューブ内面平滑性に優れる

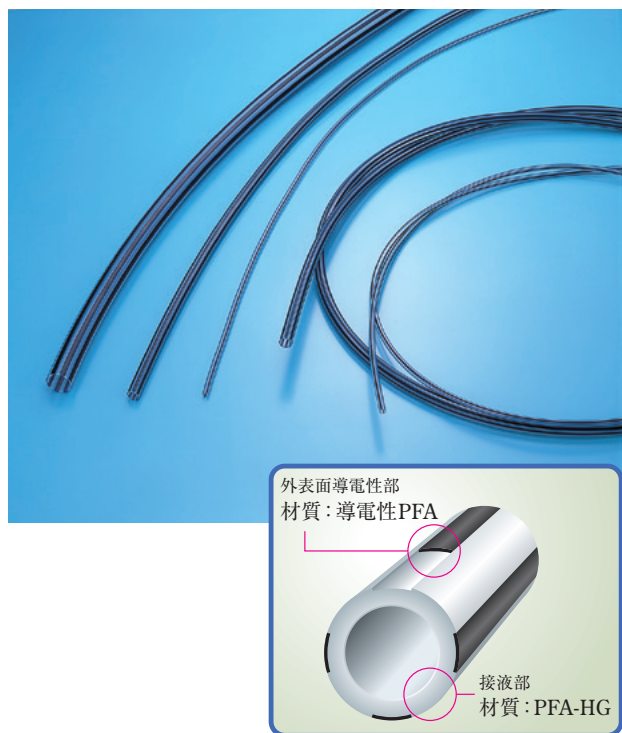


図6 TOMBO™ No.9003-NE 「ナフロン® PFA-NEチューブ」



図7 TOMBO™ No.9003-PFA-AS 「ナフロン® PFA-ASチューブ」



図8 TOMBO™ No.9003-PFA-UG 「ナフロン® PFA-UGチューブ」

- 液切れ性に優れる
- ふっ化物イオン溶出量が少ない
- 透明性の向上 (図14)

3.5.3 特性評価

- 塩酸透過量の評価

〈評価方法〉

図9に示すように試験装置を組み、チューブ内部に37%塩酸を満たした後、試験装置に超純水を入れ70℃に保持する。試験開始から14、28日後の超純水中の塩素イオン濃度を測定し、塩酸透過量を算出する。

〈評価結果〉

塩酸透過量の評価結果を図10に示す。UGチューブはHGチューブに比べて約40%の透過量が低減したSGチューブに対して、さらに約85%低減していることがわかる。従って、半導体製造工場における環境負荷の低減や安全面の向上に対し効果が期待できる。

- チューブ内表面粗さ評価

〈評価方法〉

サンプルの内表面を走査型白色干渉顕微鏡で観察し (観察範囲: □50 μm), それぞれの観察デー

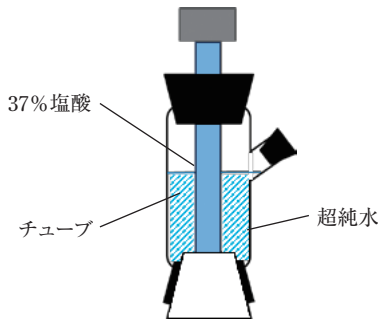


図9 試験装置概略

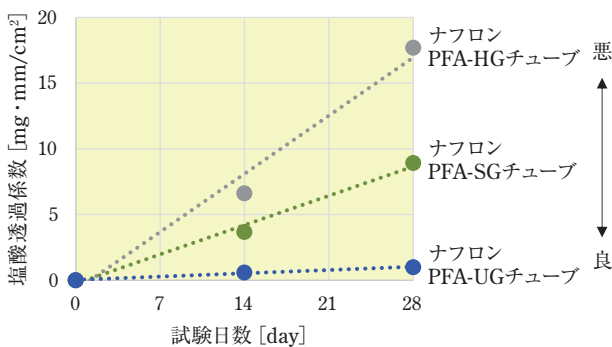


図10 各チューブの塩酸透過係数

タの凹凸情報からチューブ長手方向に算術平均粗さ (Ra) を解析した。(評価長さ: 50 μm)

〈評価結果〉

表面粗さの観察結果を図11に示す。UGチューブのRaは他チューブと比較して1/3以下となっている。観察画像を比較するとHGチューブおよびSGチューブにおいては、チューブ内表面に球晶による凹凸が確認されるのに対して、UGチューブは球晶同士の境界がなく、内表面が平滑であることが確認できる。

- 液切れ試験

〈試験方法〉

図12に示すように円柱状の治具にチューブを巻きつけた後、真空ポンプを用いてチューブの下部から上部に向けて着色したイソプロピルアルコール (IPA) を吸い上げ充填させた。その後、真空ポンプを切り、廃液を開始してIPAの残留状態を確認した。

〈試験結果〉

廃液開始後のチューブの様子を図13に示す。チューブ内のIPA残留量を比較すると、HGチューブよりもUGチューブの方が少なく、液切れ性に優れていることがわかる。

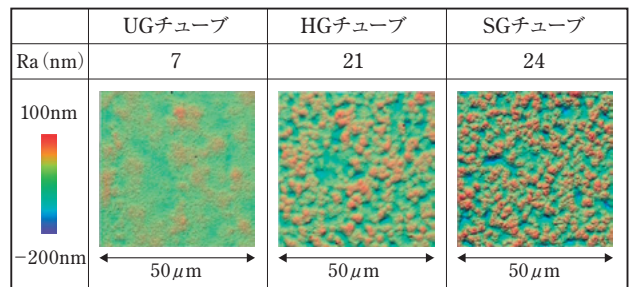


図11 各チューブの内表面粗さおよび観察画像

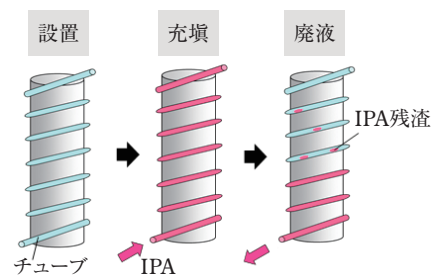


図12 液切れ試験概略

従って、例えば使用薬液の変更や流路の組み換え時など、チューブ内の高純度薬液の切り替えの必要性が生じた際に、チューブ内表面に残留した薬液の影響を低減させる効果が期待できる。

3.6 まとめ (各チューブの特長比較)

3項で紹介した5製品の特長を表2にまとめました。



図13 廃液開始から5分後のチューブの様子(図12の中心部写真)
左:HGチューブ 右:UGチューブ

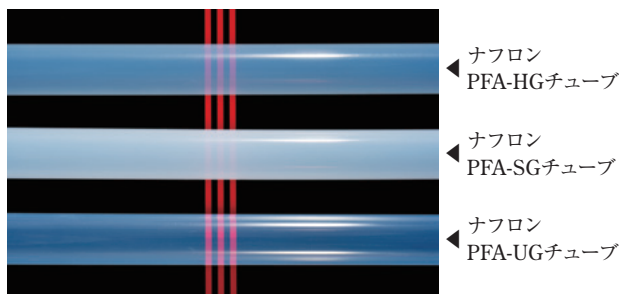


図14 各チューブの透明性比較

4. おわりに

本稿では、半導体産業用途に使用する「ナフロン®チューブ」についてご紹介させていただきました。今後ともお客さま各位の声を製品の開発と改良に反映させていく所存ですので、ご意見、ご要望をお聞かせいただければ幸いです。本稿で紹介いたしました製品に対するお問い合わせは、高機能製品事業本部 樹脂技術開発部までお願いいたします。

*「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、保証値ではございません。

表2 各種チューブの特長比較^{*1}

分類		クリーンチューブ			導電チューブ	
TOMBO No.		9003-PFA-HG	9003-PFA-SG	9003-PFA-UG	9003-NE	9003-PFA-AS
製品名		ナフロン® PFA-HGチューブ	ナフロン® PFA-SGチューブ	ナフロン® PFA-UGチューブ	ナフロン® PFA-NEチューブ	ナフロン® PFA-ASチューブ
特性	耐薬液透過性	○	◎	◎	○	○
	内面平滑性	○	○	◎	○	○
	液切れ性	○	○	◎	○	○
	低溶出イオン	◎	◎	◎	◎	○
	低溶出金属	◎	◎	◎	◎	○
	透明性	○	△	◎	○ ^{*2}	○ ^{*2}
	外面除電	—	—	—	○	○
内面除電	—	—	—	—	○	

※1 表中の評価はあくまで各種ナフロンチューブの相対的な比較となります。

※2 導電性PFA部以外の透明部の評価となります。