

半導体市場向けブレイザーシリーズ

耐熱・耐腐食ガス・耐プラズマ・耐蒸気・耐薬品 パーフルオロエラストマー

工業製品事業本部 ゴム事業推進室

1. はじめに

弊社のパーフルオロエラストマー（FFKM）製品の取り扱い事業は1990年からスタートし、当初はポリマーメーカーよりフルコンパウンドを購入し、製造技術の基盤を確立してきました。その後、半導体を始めとする有望市場への本格参入を目的に、独自の架橋技術と配合技術の基盤を確立し、各市場の高い要求に応える高機能FFKM製品「ブレイザー®（BLAZER®）」（以下、ブレイザー）をシリーズ化し事業展開しております。本稿では、半導体市場向けのブレイザーの特長と技術について紹介します。

2. 半導体市場向けブレイザーシリーズ

表1に、各半導体製造装置に適したブレイザーを示します。

3. 製品概要

3.1 ブレイザーネクスト（BNX）、ブレイザーネクスト-E（BNX-E）

BNXは耐熱目安温度335℃の超耐熱グレードFFKM製品です。オリジナル触媒により高耐熱な架橋構造（トリアジン環）を高誘導させる架橋技術で耐熱性を大幅向上させました。

BNX-Eは耐高温フッ素ガスグレードFFKM製品です。BNX同様の架橋技術で耐熱性を持たせつつ、配合するカーボンブラック種の選択によっ

表1 ブレイザーのラインアップ

半導体製造装置	材質	製品名	耐熱目安温度 [℃]	特長
酸化拡散炉 LPCVD Dryポンプ	FFKM ^{*1}	ブレイザー®ネクスト（BNX）	335	耐熱性 耐F2性
		ブレイザー®ネクスト-E（BNX-E）	310	
各成膜装置 エッチング装置 レジスト除去装置 メタル用装置	FFKM	ブレイザー®C3（BC3） ブレイザー®C4（BC4）	300	耐プラズマ性
	特殊 FKM ^{*2}	ブレイザー®FC（BFC） ブレイザー®FE（BFE）	200	耐プラズマ性 低コスト
洗浄・乾燥装置 コータ・デベロッパ CMP関連装置 エッチング、 レジスト除去装置	WET FFKM	ブレイザー®S2（BS2）	320	耐薬品性 耐蒸気性 低溶出金属
		ブレイザー®A（BA）	210	

※1 テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体。

※2 ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体に代表される主鎖の一部にC-H結合を含むフッ素エラストマー。

てBNXでは対応できない耐高温フッ素ガス性を大幅向上させました。

酸化拡散炉やDryポンプに限らず、耐熱用途やハロゲン系の高温ガスを使用する箇所にて、長期安定したシール性が期待でき、メンテナンスコスト低減に貢献します。

■ BNX, BNX-Eの技術

BNX, BNX-Eの技術は、図1に示すとおりです。

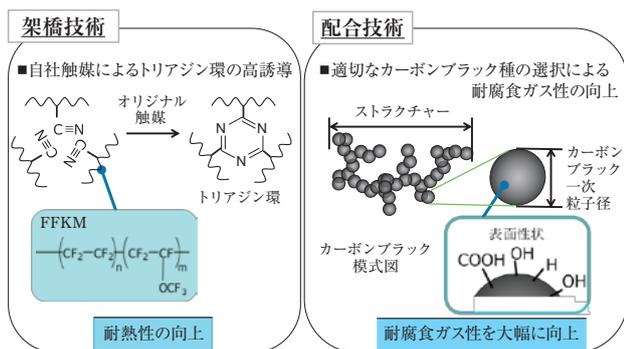


図1 BNX, BNX-Eの技術

■ 耐熱性

耐熱性は、大気下での長期圧縮永久ひずみで評価することが一般的で、シール限界の指標は80%とされています。

BNX, BNX-Eの300℃圧縮永久ひずみは、経過時間に伴う上昇傾きが小さく、長期シール性が非常に優れることがわかります(図2)。

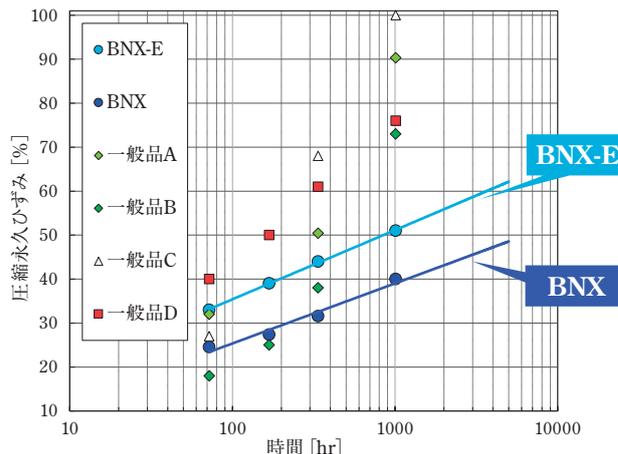


図2 圧縮永久ひずみ試験結果

〈試験条件〉

- 試料形状：φ 3.53 × 30mm
- 温度：300℃
- 雰囲気：大気
- 試験時間：72, 168, 336, 1008hr
- 圧縮率：19.7% (常温時)

■ 耐フッ素ガス性

酸化拡散工程のクリーニングガスとして一般的に使用されるフッ素ガスを用いた暴露試験を行いました。Oリングの断面にフッ素ガスを暴露した後の外観観察結果と重量変化を図3に示します。

		BNX-E	BNX	一般品A	一般品B	一般品C	一般品D
外観	試験前						
	試験後						
結果		変化なし	溶融	溶融	溶融	溶融	変化なし
重量変化率 [%]		0.22	-0.08	0.10	-0.23	-0.23	0.04

図3 フッ素ガス暴露試験結果 (劣化状態：低分子化したポリマーが溶融し、外観面が透明化した状態)

〈試験条件〉

- 試料形状：φ 3.53 × 10mm
- ガス種：F₂ / N₂ = 1 / 4
- 温度：250℃
- 圧力：400Torr
- 暴露時間：60min

BNX-Eは、溶融せず重量変化率も小さいため、一般品A・B・Cよりもフッ素ガスへの耐性が優れており、また、一般品Dと比較して耐フッ素ガス性が同等といえます。さらにBNX-Eの架橋構造はトリアジン構造であるため、前述の図2に示すとおり、一般品Dより圧縮永久ひずみに優れます。

3.2 ブレイザー C3 (BC3), ブレイザー C4 (BC4)

BC3, BC4は耐プラズマグレードFFKM製品です。BNX同様のトリアジン高誘導による耐熱性と配合技術によって、耐熱性 (300℃) と耐プラズマ性を実現させております。

※BC3とBC4の色調は黒色ですが、架橋由来の色であり、カーボンブラックは配合しておりません。

本製品の対象装置・特長を表2に示します。NF₃ガスなど腐食性ガスを使用する場合はBC3, O₂ガスをメインで使用する場合はBC4の使用を推奨いたします。

■ 耐プラズマクラック性

半導体製造装置のチャンバー内で使用されるOリングは、プラズマによるクラック発生でリークが問題となることも多く、耐クラック性が重要視されます。耐クラック試験は図4に示すようなジグでサンプルを延伸し、表面波プラズマエッチング

表2 対象装置・特長

	BC3	BC4
対象装置	プラズマCVD*装置 メタルCVD装置 プラズマエッチング装置	オキサイドエッチング装置 プラズマアッシング装置
ガス種	NH ₃ , TFOS, NF ₃ , CF ₄ , O ₂	Cl ₂ , HBr, CF ₄ , O ₂
特長	<ul style="list-style-type: none"> • 耐NF₃性 • 耐クラック性 • 無機フィラーフリー • 金属フリー 	<ul style="list-style-type: none"> • 耐O₂性 • 耐クラック性 • 耐ダイレクトプラズマ • 金属フリー

※CVD：Chemical Vapor Deposition (化学気相成長)

装置 (SWP) を用いて試験を実施いたしました。結果を図5に示します。

〈試験条件〉

- 試料形状：AS568-214 (φ 3.53 × ID25.00mm)
- ガス種：O₂ / CF₄ = 2000 / 40 sccm
- 圧力：133Pa
- 出力：2000W
- 暴露時間：240min
- 伸びし率：15%

今回の試験では、BC3, BC4のクラック発生時間は弊社従来品のBNXや一般品より2倍以上長く、耐クラック性に優れていることが確認され、BC3, BC4はプラズマ環境下において長期間安定したシール性が期待できます。

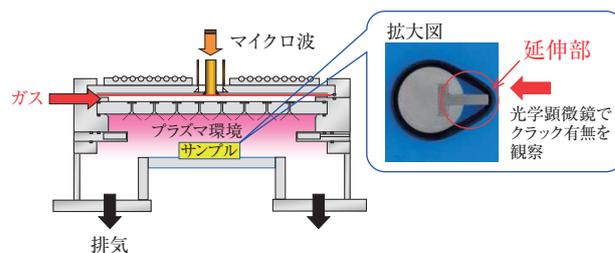


図4 表面波プラズマエッチング装置 (SWP) と延伸ジグの概略図

	BC3	BC4	BNX	一般品E	一般品F
クラック発生時間 [min]	180	150	60	80	40
0					
40					
60					
80					
120					
150					
180					
240					

図5 クラック発生時間と外観写真

3.3 ブレイザーFC(BFC),ブレイザーFE(BFE)

BFC, BFEは耐プラズマグレード特殊FKM製品です。独自のブレンド技術により、プラズマによるOリングの重量減少やクラック発生を抑えるとともに、低コスト化を実現しています。

本製品の対象装置を表3に示します。CVD装置ではBFC, オキシaidエッチング装置ではBFEの使用を推奨いたします。

■製品ポジション

製品ポジションを図6に示します。BFC, BFEは汎用FKM製品では過酷であるプラズマ環境で優位性を出せるだけでなく、FFKM製品ではオーバースペックであった箇所でのコストダウンにもなります。

■耐プラズマ性（重量減少率）

図4と同じ表面波プラズマエッチング装置(SWP)を用いてプラズマ暴露による重量減少率を評価いたしました。結果を図7に示します。

〈試験条件〉

- 試料形状：φ 3.53 × 30mm
- ガス種：O₂ / CF₄ = 2000 / 40 sccm
- 圧力：133Pa

表3 対象装置

	BFC	BFE
対象装置	プラズマCVD装置 メタルCVD装置 プラズマエッチング装置	オキシaidエッチング装置 プラズマアッシング装置
ガス種	NH ₃ , TFOS, NF ₃ , CF ₄ , O ₂	Cl ₂ , HBr, CF ₄ , O ₂

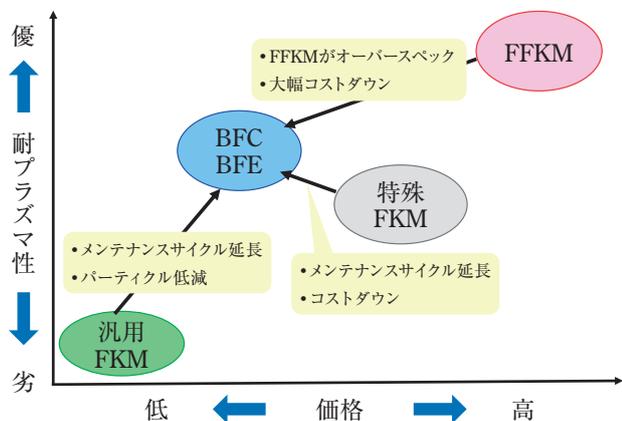


図6 製品ポジションのイメージ

• 出力：2000W

• 暴露時間：120min

大幅コストダウンを実現した特殊FKM製品であるBFC, BFEは、汎用FKMを使用した弊社製品であるFAや一般品Gと比較して、重量減少率は低く、図6に示すとおり耐プラズマ性が良好な結果が得られています。

ただし、弊社の耐プラズマ性グレードFFKM製品のBC3には劣る結果となりました。

使用環境に応じて、特殊FKM製品とFFKM製品を使い分けいただくことを推奨します。

3.4 ブレイザー S2 (BS2), ブレイザー A (BA)

BS2は耐薬品、耐蒸気グレードFFKM製品で、オリジナル架橋剤のFN-10 (図8)により、300℃の蒸気・アミン環境下での安定したシール性を実現します。BS2の技術を図8に示します。

従来のFFKM製品やFKM製品では使用困難であった蒸気、アミン、エステル類、エーテル類、ケトン類、塩基類、炭化水素系類、塩素系溶媒など広範囲な薬品のシールに最適です。

BS2ほどの耐薬品性や耐熱性が必要のない環境では、汎用FFKM製品のBAを推奨します。

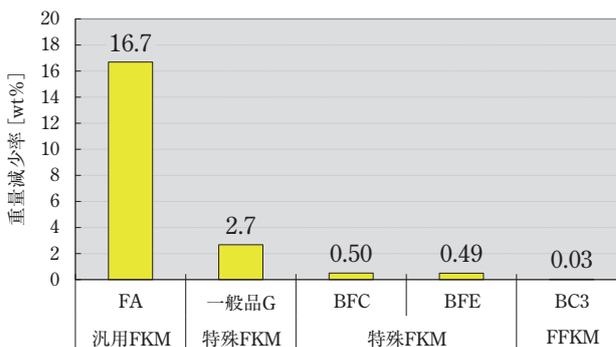


図7 重量減少試験結果

	オリジナル架橋剤 FN-10	従来架橋剤 TAIC
化学構造	<chem>CF2=CF-C6H4-(CF2)7-C6H4-CF=CF2</chem> 反応部位がフッ素化され、耐熱性・耐薬品性が高い	<chem>CH2=CH-CH2-N(CH2-CH=CH2)2</chem> 弱点
製品	BS2	BA
耐熱目安	320	210

図8 架橋剤構造の比較

■ BS2の技術

FN-10は汎用架橋剤のTAICと比較して劣化の起因となるC=O, C-Hなどの構造をできるだけ少なくした設計になっており、高い耐蒸気性、耐薬品性を獲得しています。

■ 耐薬品性

図9に濃硫酸での浸漬試験結果を示します。

〈試験条件〉

- ・ 試料形状：AS568-214 (φ 3.53 × ID25.00mm)
- ・ 薬液：濃硫酸
- ・ 温度：180℃
- ・ 浸漬時間：1week

汎用FFKM製品や一般品Hは濃硫酸により、表面が荒れ、体積変化率が10%を超えているのに対し、BS2はほとんど変化がなく体積変化率も低いことから、耐薬品性に優れる結果となっています。

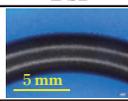
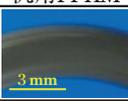
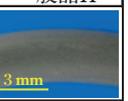
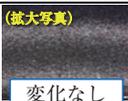
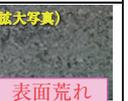
		BS2	汎用FFKM	一般品H
外観	試験前			
	試験後			
				
体積変化率[%]		0.8	14.5	11.6

図9 濃硫酸浸漬試験結果

4. 諸物性

本稿で紹介したブレイザーシリーズの諸物性は表4のとおりです。

寸法については、JIS B2401, AS568Bの規格寸法に対応します。その他の寸法・形状についても対応可能ですのでご相談ください。

また、NW配管用の内輪付あるいは内外輪付があります。

5. おわりに

今回ご紹介いたしました半導体市場向けブレイザー8製品は、独自の架橋・配合技術によって、市場優位性を実現しています。

今後ともお客様のニーズに対応した製品開発・改良を行っていく所存ですので、ご意見・ご要望をお聞かせください。

本稿に関するご質問・お問い合わせは、工業製品事業本部 ゴム事業推進室 技術企画課までお願いいたします。

- * 「TOMBO」はニチアス㈱の登録商標または商標です。
- * ®が付されている名称はニチアス㈱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4 ブレイザーシリーズの諸物性

製品名		BNX	BNX-E	BC3	BC4	BFC	BFE	BS2	BA
耐熱目安温度 [℃]		335	310	300	300	200	200	320	210
色調		黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒	黒
一般物性	硬度 [Duro A]	76	81	71	72	62	63	81	73
	引張強さ [MPa]	13.3	20.5	11.0	12.1	19.8	12.2	16.2	18.6
	切断時伸び [%]	230	192	237	211	265	294	133	162
	100%引張応力 [MPa]	6.1	11.1	2.8	3.6	2.3	2.9	8.7	7.4