〈技術レポート〉

PFA チューブの表面粗度に関する新提案

(半導体チップの微細化に対応した超平滑 PFA チューブ)

ダイキン工業(株)化学事業部 商品開発部 今村均*

概要

半導体集積回路の微細化により、歩留まりに影響する汚染微粒子の低減などクリーン化への関心が高まっている。PFAチュー ブ内表面の凹凸部にナノサイズのパーティクルが滞留する可能性について議論する為には、球晶サイズに依存したサブミクロンレ ベルの表面粗度の評価では不十分である事が顕在化してきた。そこで、最先端の微細化プロセスに対応したナノレベルで表面平滑 性を評価できる新規方法と必要性について、クリーンテクノロジー投稿論文で提案した。

○はじめに

PFA(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共重 合体)は溶融成形が可能なパーフロ系フ ッ素樹脂である¹⁾。分子量は数十万、 溶融粘度は 0.01~0.1MPa・s(380°C)で あり圧縮成形、押出成形、射出成形な どに適した各種製品が市販されてい る。純粋性、耐薬液性が優れる PFA は 半導体工場の薬液用チューブ、継手、 バルブ、ポンプ、フィルターハウジン グ、ウェハーキャリアーなど各種部材 として、需要が拡大している²⁾。

最近では、半導体チップの微細化に より、歩留まりに影響する汚染微粒子 もナノサイズが対象になってきた。

筆者は、PFA チューブ内表面に、ナ ノサイズの微粒子が滞留する可能性に ついて議論するためには、チューブの 表面粗度の測定方法についても見直し が必要と考えた。本稿ではナノレベル で表面粗度を測定する方法と必要性に ついて提案した。

○PFA チューブの 表面粗度について

高純度薬液と接触面積の大きい、 PFA チューブは施工直後には、内面に 付着している汚染物質を除去するた め、フラッシングと称して前洗浄が実 施されている。

しかし、洗浄経費や洗浄時間を削減 化する目的から、チューブの表面粗度 も改善対象となっている。

チューブは外部サイジング法により 押出成形されることから、内表面は何 にも触れずに結晶化する。チューブ外 部は水冷か空冷されるが、内部は自然 冷却となる。その結果、チューブ内面 には、球晶に起因した亀甲模様が現れ る。しかも、亀甲模様により凹凸表面 に見える為、球晶を微細化する事によ り、表面粗度が改善されると考えられ た。しかし、球晶サイズに基づく粗さ 曲線から算出される表面粗度 Ra では、

表1 PFAチューブを評価した原料物性

市販品PFA(商品名は削除した) PFA1 PFA3 PFA2 球晶微細化 造核剤の添加 無し 有り 有り MFR(g/10分) ASTM D3307 2.0 1.9 3.1 融点(°C) 304 309 281 **ASTM D4591** 2.13 2.14 2.14 **ASTM D3307** 比重 基本特性 TS(MPa) **ASTM D3307** 36 32 36 EL(%) ASTM D3307 350 340 370 ASTM D2176 2000 MIT(Kcycles) 2300 1000 成形温度 チューブ成形条件 (シリンダー部から °C $300 \sim 350$ $300 \sim 350$ $300 \sim 350$ (30 ¢ 押出機にて内径) ダイ・チップ部) 8.5mmx外径10.5mm) 引き取り速度 0.5 0.5 m/min 0.5

ナノサイズの汚染物質の議論はできな い。これまでの球晶サイズに元づく表 面粗度から、球晶を構成するラメラ晶 のサイズに踏み込んだ、ナノサイズの 表面粗度の議論が必要である。

○フッ素樹脂材料

(1)原料物性

日本弗素樹脂工業会編「ふっ素樹脂 ハンドブック」記載 3)の市販品 PFA を 使用して、チューブの表面粗度を評価 した。チューブはシリンダー内径 $30 \text{mm} \phi$ の押出機にて外部サイジング 法により成形した。冷却は水冷で行っ



コメント:境界部に溝はなく、球晶表面と同等の表面状態が認められる。

図1 PFAチューブ内面と球晶境界部のSEM観察

た。成形温度条件を表1に記載した。 (2)PFA チューブ内表面の SEM 観察

球晶サイズが 15 µ m(15000nm)程度 の PFA1 (ダイキン工業社製ネオフロン PFA SH)と、市販品で球晶サイズを 5 µ m 程度まで、微細化された PFA2 の SEM 観察を示した。

球晶のサイズによる凹凸は球晶の境 界を観察すると、境界の表面粗度と球 晶表面の凹凸は同等である事が分か る。

つまり、球晶サイズに起因した凹凸で はなく、球晶表面の凹凸を問題にする 必要がある。また、球晶と球晶の境界 を SEM 観察した結果、境界には溝はな く、境界部分も球晶表面と同等の表面 構造である事を、図1に示した。

○表面粗度の測定方法

(1)現行の方法

PFA チューブ内面の表面粗度は球晶 により形成された亀甲模様の凹凸を対 象として、評価長さ 400~4000 µ m の 領域で測定されてきた。この表面粗度 の測定方法は、半導体部材の SEMI 規 格(F57-0301)、JIS 規格(B0601)、ISO 規格(4287)に記載されている方法であ る。各チューブ成形メーカのカタログ の数値も、同等の方法で測定されてい る。

表面粗度 Ra は、算術平均粗さと言わ れ「粗さ曲線から、その平均線の方向 に基準長さ ℓ だけ抜き取り、この抜き 取り部分の平均線から測定曲線までの 偏差の絶対値を合計し、平均した値」 と定義されている。計算式は図2に記 載の式であらわされる。平均化するこ とで、一つの傷が測定値に及ぼす影響 が非常に小さくなり、安定した結果が 得られる。

各種加工品の表面粗さの測定は、触 針式表面粗さ計や、非接触レーザー式 による測定が一般的である。

半導体用の PFA 部材の代表的規格で ある SEMI 規格(F57-0301)には、PFA チューブ内表面の表面粗度は Ra≦0.25µm(250nm)と記載されてお り、PFA チューブ内面粗度を測定する にはチューブを裁断して、長さ方向に 触針式表面粗さ計で測定される。この 時、表面粗度の測定方法を規定してい る IIS 規格(B0601)や ISO 規格(4287)な どによると、表面粗度 Ra の大きさによ り、粗さ曲線の評価長さが規定されて いる。詳しい解説が精密工学会誌の文 献(4)に記載されている。規格には、表 面粗度 Ra(μm)により評価長さが設定 されている。0.1<Ra≦2 であれば、評 価長さは 4mm である。また、 0.02<Ra≦0.1 であれば、評価長さは 1.25mm である。更に、Ra≦0.02 であ

【算術平均粗さ Ra】

粗さ曲線から、その平均線の方向に基準長さℓだ け抜き取り、この抜き取り部分の平均線から測定 曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値。



図2 算術平均粗さRaの算出方法



図3 PFAチューブ断面の凍結超薄切片法TEM

れば、評価長さは0.4mmである。評価 長さが 0.4~4mm、つまり 400~ 4000 µm であり、球晶サイズが 4~ 50 µm であれば、表面粗度 Ra は球晶 サイズに依存した凹凸として表面粗度 Ra が求められる。つまり、球晶サイズ が小さい方が、表面粗度 Ra が小さくな る測定方法となっている。言い換える と、PFA チューブ内面の表面粗度は球 晶により形成された亀甲模様の凹凸を 測定している事になる。図1に示した が、球晶サイズが5µmであっても、 それより大きい 15µm であっても、球 晶と球晶の境界はなだらかであり、深 い溝にはなっていない。同様の条件 で、原子間力顕微鏡 (AFM:Atomic Force Microscopy) で観察した場合に は、縦倍率が大きくなっている事に注 意が必要である。図4で示した、 30µm角の AFM トポグラフィー像で 表される球晶イメージはボウル玉にし か見えない。この為、表面粗度の実態 とは、全く異なるイメージを招いてい た可能性がある。球晶と球晶の境界部 も、球晶表面の表面粗度で代表できる 事は、図1で示した球晶境界部の SEM 観察で明らかである。

(2) PFA チューブ断面の TEM 観察

1 インチチューブの「超微細断面の観 察」を凍結超薄切片法試料の高加速電 圧透過型電子顕微鏡(TEM)により実施 した。PFA3 の観察例を図3に示した。 この断面 TEM 画像は、チューブ内表 面に数ナノから数十ナノメートルの微 細な凹凸がある事を示している。

(3)原子間力顕微鏡(AFM)による測定

ナノサイズの汚染微粒子については 球晶表面のナノサイズの表面粗度を問 題にする必要がある。チューブの表面 粗度を、評価長さを球晶サイズより小 さい 3 µ m 角領域の表面粗度を AFM に て下記条件で測定した。原子間力顕微 鏡(AFM) による表面粗度 Ra の測定 は、高精度大型プローブ顕微鏡ユニッ ト AFM5200S(HITACHI High-Tech 社 製)を使用し、ダイナミックフォースモ ードで、試料表面を、測定面積 3μm

Micro-roughness(30µm square)



図4 PFAチューブ内面のAFM観察

Micro-roughness(3µm square)



図5 PFAチューブ内面のAFM観察

AFMによる表面粗度Ra

(表面に現れている球晶サイズは15µm)



図6 PFAチューブ内面のAFM観察(3µm角領域)

角、走査速度 1Hz,x-y 方向 256×256 分 割、カンチレバーSI-DF-20(Si, f=134kHz,C=16N/m)の条件で測定し た AFM トポグラフィー像については、 傾斜自動補正処理を行うことにより算 出した。AFM 観察の領域を 30μ m 角 で行い、粗さ曲線の横軸を 29882nm/ 縦軸を 250nm で示した図 4 を示した。 次に、AFM 観察の領域を 3μ m 角で行 い、粗さ曲線の横軸を 2988nm、縦軸 を 39nm で示した図 5 を示した。

図4で、凸部の山は、一つの球晶を示 している。縦と横の比率が実態とは異 なり、図4では縦倍率が約120倍と拡 大されている事から、実際の凹凸より も拡張したイメージになっている。一 方、文献(2)にも記載したが、射出成形 品では金型表面の表面相度に大きく依 存して、金型との密着面には、球晶に よる亀甲模様は現れない。また、機械 加工により切削した表面にも球晶表面 は現れない。これらは、押出成形され たチューブ内面よりも、表面粗度は粗 くなり、SEMI 規格(F57-0301)に記載 の、PFA チューブ内表面の表面粗度 Ra≦0.25µmに対して、射出成形品は Ra≦0.38µm、機械加工品は Ra≦0.62µmである。これらの場合に は、傷の影響により、表面粗度が大き くなる事もある。しかし、チューブの 場合は、前項で記載した様に、球晶サ

イズによる表面粗度ではなく、球晶表 面の粗度を測定する必要があると考え られる。

(4)PFA 材料と各種表面粗度測定方法の 比較

PFA1,PFA2,PFA3の原料にてチュー ブを成形して、AFM にて球晶表面の表 面粗度 Ra を比較した。測定結果を図 4、図5、図6に示した。各種測定領 域、言い換えると、評価長さを変えて 表面粗度を測定した結果を表2にまと めた。評価長さが 3µm の場合、 PFA1,PFA2 のチューブで Ra=2.8(nm) が得られた。PFA3 は Ra=5.9(nm)であ った。

従来の表面粗度では、球晶の境界に 溝が存在して、その凹凸にサイズが 20 ~60nmの異物が付着していると想像さ れていた。しかし、実際の尺度で図を 描くと、下記、図7の様になり、実態 とかけ離れていた事が分かる。 今回、提案している、球晶表面の表面 粗度では異物サイズが 2~6nm まで、 凹凸に付着するイメージを想像するに は適している。実態に合った測定方法 であると考えられる。

(5)ナノサイズの表面粗度の解析

球晶表面に形成されている凹凸は、 分子鎖の折り畳み構造からなるラメラ 晶が複数束になったラメラ束により形 成され、ラメラ束の大きさにより nm

次に 11/1/1 200 田田及前に間本ののこの	表2	PFAチュー	-フの表面粗度測定結5	巣のまとめ
---------------------------	----	--------	-------------	-------

-							
	測定領域	項目	単位	PFA1	PFA2	PFA3	備考
現行方法 (触針式組さ計)	4mm square	評価長さ	μm	1250	1250	1250	- 約80~約300個の球晶の 凹凸によりRaが算出 される
		球晶サイズ	μm	15	5	4	
		Ra	μm	0.06	0.03	0.02	
		Rp-v	μm	0.14	0.19	0.09	
		球晶サイズ/Ra	-	250	167	200	
		評価長さ/球晶サイズ	-	83	250	313	
AFM法1	30μm square	評価長さ	μm	30	30	30	- 2~8個の球晶の影響 - によるウネリ曲線 - となりカットが必要
		球晶サイズ	μm	15	5	4	
		Ra	nm	8.8	14	22	
		Rp-v	nm	80	126	180	
		球晶サイズ/Ra	—	1705	357	182	
		評価長さ/球晶サイズ	-	2	6	8	
AFM法2	3µm square	評価長さ	μm	3	3	3	
		球晶サイズ	μm	15	5	4	一個の球晶表面の
		Ra	nm	2.8	2.8	5.9	
		Rp-v	nm	31	29	58	表面粗度が求められる
		球晶サイズ/Ra	-	5357	1786	678	
		評価長さ/球晶サイズ	-	0.20	0.60	0.75	

注) (1)表中で Ra は粗さ曲線から基準長さを抜き取り、この部分の平均線から測定曲線までの、偏差の絶対 始た合計1 平均1 た始でちりまで知らくまで知道(とます)

値を合計し、平均した値であり表面粗さ(表面粗度)を表す。 (2)Rp-v(又は Ry と記載される事もある)は粗さ曲線から基準長さを抜き取り、この部分の平均線から

最も高い山頂までのYpと最も低い谷底までのYvとの和、つまり Rp-v=Yp+Yvを表す。







図8 PFAチューブの球晶表面のSEM(3万倍)観察



図9 電子線三次元粗さ解析(谷の深さRvと谷の数の関係)

サイズの凹凸(平滑性)の大きさが決定 されると考えられる。PFA は TFE と PAVE の共重合体であるが、PAVE の 種類や造核剤の量などによりラメラ束 の大きさが異なる可能性があり、ナノ サイズの平滑性に差がある事が分かっ てきた。球晶表面の SEM 観察をエリオ ニクス社製 ERA-9000 で行った。結果 を図8に示した。

算術平均粗さ Ra は平均値であるが、 同様の装置で電子線三次元粗さ解析を 行い、評価長さ 1μmの中にある、谷 の深さと数を測定した。結果を図9に 示した。

今回提案した、3µm角でのAFMに よる球晶表面の表面粗度の測定方法に より、次世代半導体チップで問題視さ れる微粒子状異物に対応した表面粗度 の議論が出来るのではと考えている。

○おわりに

球晶微細化に伴う、平滑性の議論が 実態とかけ離れた議論である事が明ら かとなった。球晶境界には、深い溝は なく、球晶表面と同等の表面構造であ る事が SEM 観察で明らかとなった。つ まり、ナノレベルにおいては球晶表面 の表面粗度がチューブ内表面全体の表 面粗度を示している。

本稿では、半導体チップの微細化に 対応できる、PFA チューブの表面粗度 の測定方法として、AFM により球晶表 面の表面粗度を測定する方法を提案し た。しかし、最新のパーティクルカウ ンターでも 20~30nm サイズの測定が 限界である。今回、提案したナノサイ ズの表面粗度とナノサイズのパーティ クルの汚染性や洗浄性の関係について は、今後の検討に待たれる。

〈参考文献〉

(1)里川孝臣編:「フッ素樹脂ハンドブック」、日刊工業新聞社、p3-341(1990)
(2)今村均:クリーンテクノロジー、11 月号,5(2002) (3)日本弗素樹脂工業会編「ふっ素樹脂 ハンドブック」2014(改定13版)
(4)精密工学会誌
Vol.78,No.4,2012(p301-304)

*本稿はクリーンテクノロジー誌 2019 年 12 月号に掲載された内容に一部加筆 したものです。

* 今村 均

hitoshi.imamura@daikin.co.jp ダイキン工業株式会社 化学事業部商品開発部 大阪府摂津市西一津屋1番1号 (〒566-8585)

1-1, Nishi-Hitotsuya, Settsu, Osaka