

アルティクアーマー ULTIC ARMOR

液晶・半導体製造装置用高純度ふっ素系エラストマーシール材
— High Quality Fluoro Elastomer for LCD and Semiconductor Equipment —

日本バルカー工業株式会社 研究開発統括部
土岐 真之

Masayuki Toki

Corporate Office of Research & Development Nippon Valqua Industries, Ltd.

《Summary》

The manufacturing technologies of LCD and semiconductors have been remarkably advanced. Therefore, some higher properties of seal materials are required, more and more. "ULTIC ARMOR" is a newly developed seal material for CVD equipment. "ULTIC ARMOR" has some excellent properties such as a high purity; low particles and low out-gases, a less adhesion with quartz and metals, a high seal-ability; low compression set and high gas-barrier, and a high resistance to plasma; oxygen, fluorinate and chlorinate.

キーワード：ULTIC ARMOR、LCD、半導体、シール材料、ふっ素ゴム、CVD 装置、耐プラズマ性、純粋性、非粘着性、耐熱性、低ガス透過

1. はじめに

液 晶・半導体製造技術は、21世紀を迎え更に飛躍的な発展を遂げようとしている。その飛躍的な発展が、画期的なプロセス技術と新しいコンセプトの半導体製造装置の開発実用化により支えられ、その背景にはデバイスの微細加工技術、デバイス構造の革新がある。そのため、それらに対応する周辺材料への高機能化の要求がますます高まってきており、シール材に対する要求も使用される箇所により異なるが、ますます高機能化が要求されている。シール材は製品の歩留まりや品質、そしてコストに大きな影響を及ぼすようになってきており、シール材の耐プラズマ性、純粋性、非粘着性、機械的強度、耐熱性等についても、これまで以上の特性が要求されてきている。

液晶・半導体製造技術の劇的な変貌のもと、製造装置のシール材も、ふっ素ゴムからパーフロロエラストマーへと、より高性能なシール材へと移り変わった。多くのパーフロロエラストマーは耐熱性、耐プラズマ性、耐薬品性に優れることから、これまでの製造装置の躍進に対応し、その需要を伸ばしてきた。

しかし、パーフロロエラストマーにおいても、シール材に対する更なる高機能化を求められる環境下で、シールコストとシール性能において装置ユーザーのニーズと一致しないケースが出てきている。とりわけ、そのようなケースは、ドライプロセスでのエッチング装置、アッシング装置、CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置

においてよく見られる。これらの装置は、酸素ガス、フッ素系ガス、塩素系ガス等の腐食系ガスを導入し、多くの場合は高周波によるプラズマ処理装置として稼動しているため、シール材には特に耐ガス性あるいは耐プラズマ性が求められる²⁾。

耐ガス・耐プラズマ性に優れるシール材とは、その様な環境下でのエッチング速度が遅く、エッチングによるパーティクル発生や汚染物質の放出が少ない材料といえる。なかでも、現在ではCVD装置における、成膜ガスあるいはその処理チャンバーのクリーニングガスへの耐性に富んだシール材が乏しく、パーフロロエラストマーにおいてもメンテナンスコストの増大を引き起こしている。それゆえ、CVD装置ユーザーのニーズを満たす材料として、純粋性に優れ、シール寿命が長く、メンテナンス時のダウンタイムを短くするための非粘着性を兼ね備えた材料が強く求められている。

このような市場変貌のもと、当社では液晶・半導体製造装置のCVD処理装置向けシール材の開発をすすめ、当社独自のゴム変性改質技術を駆使して耐ガス・耐プラズマ性、純粋性、非粘着性を兼ね備えた新しい液晶・半導体製造装置用ふっ素ゴムシール材「ULTIC ARMOR」(アルティクアーマー；以下ULTIC ARMORと記載)を上市した。

2. ULTIC ARMOR

ULTIC ARMORは液晶・半導体 CVD 処理装置シール

材として、当社独自のゴム変性改質技術(特許出願中)を駆使して開発された、耐腐食性ガス・耐プラズマ性、非粘着性、純粋性に優れた新しい高純度ふっ素ゴムシール製品である。

3. ULTIC ARMORの特徴

○純粋性

パーティクルや有害物質の放出が少ない。

○非粘着性

石英や各種金属に対して非粘着性を発揮する。

○耐ガス・耐プラズマ性

酸素、ふっ素系、塩素系のガス及びプラズマに対する重量減少が少ない。

○優れたシール性能

パーフロロエラストマーと比較し、圧縮永久歪及びガスバリア性に優れる。

以下にULTIC ARMORの特徴及びその他物性を、一般的なふっ素ゴム及びパーフロロエラストマーと比較して紹介する。

3-1. 純粋性

シール材の純粋性評価として、放出ガス(H₂O、TOC)及び含有金属成分の分析を行った。

[H₂O放出量の経時変化及び温度別の測定結果]

真空シールにおいてシール材から放出されるガスは、種類によってはウェーハ表面の汚染物となったり、高い真空度やクリーンな真空を作り出す妨げとなる。

図1にH₂O放出量の経時変化を、図2にTOC放出量の経時変化を示す。ULTIC ARMORのH₂O及びTOC放出量はいずれも他社製黒色パーフロロエラストマー及び一般ふっ素ゴムよりも少ない。

[含有金属成分の定量分析]

表1に半導体プロセスにおける不純物と不具合現象の関係を示す。表1に示す不純物は、ウェーハ表面汚染物として、結晶欠陥の発生、絶縁不良、配線腐食、微小欠陥等の問題を引き起こす³⁾。

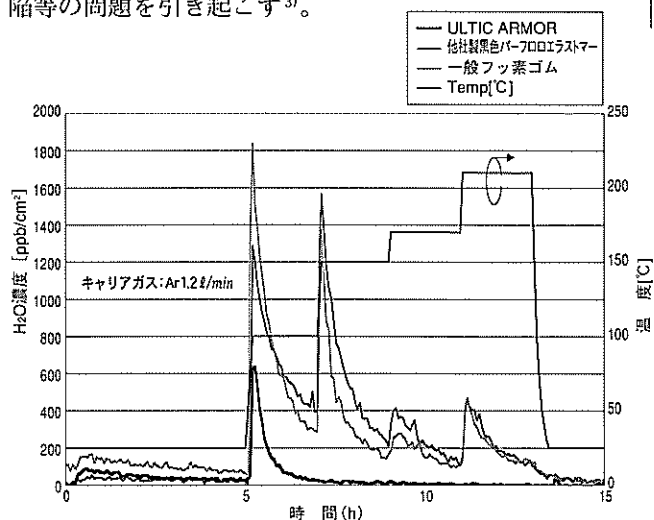


図1 H₂O放出量の経時変化

表1 不純物と不具合現象の関係

不純物	不具合現象
Na, K, Li, Mg, Ca	絶縁不良
Cl, F	配線腐食
Fe, Cr, Cu, Ni, Mo, W	動作不良
U, Th	微小欠陥の発生 ソフトエラー

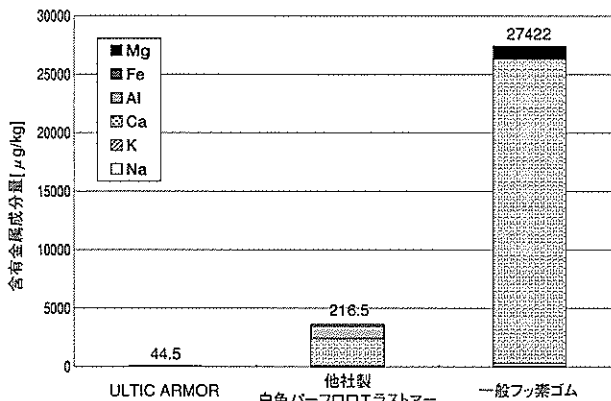


図3 含有金属成分定量分析結果

とりわけ、ドライプロセスにおける腐食性ガスあるいはプラズマ発生装置に使用されるエラストマーシールは、ガスやプラズマの作用でエッチングされて、その材料成分が系内に飛散する。このため、そのような金属不純物を含有したシール材を使用すると不具合現象を引き起こす原因となる。

図3にULTIC ARMORの含有金属元素測定結果を示す。金属元素の総含有量は他社製黒色パーフロロエラストマー、一般ふっ素ゴムに対して非常に少ない。

3-2. 非粘着性

[各種材質に対する非粘着性]

固着力測定方法の概略を図4に示す。Oリングをカットしたものを圧縮治具に27.5%の圧縮率で挟み込み、液晶・半導体プロセスの真空環境を想定して、恒温槽内に200°Cで7.5×10⁻⁴Torrの真空下で、72時間放置する。恒温槽内より取り出し、室温で2時間放冷した後にOリングを各種相手材より引き剥がす時の力を固着力として測定した。

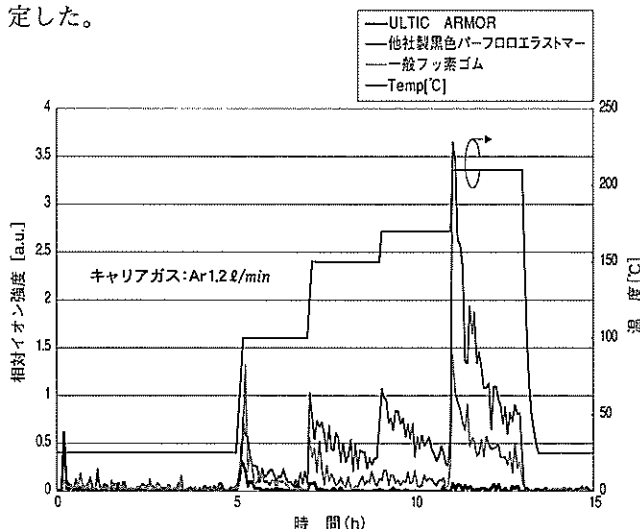


図2 TOC放出量の経時変化

ULTIC ARMORの各種相手材に対する固着力の測定結果を図5に示す。他社製黒色パーフロロエラストマーと比較して、固着力は大幅に低減された。これらの非粘性により、Oリング着脱時の作業性の改善や、固着による動的シール部の動作不良など、固着現象により生じる問題を改善できる。

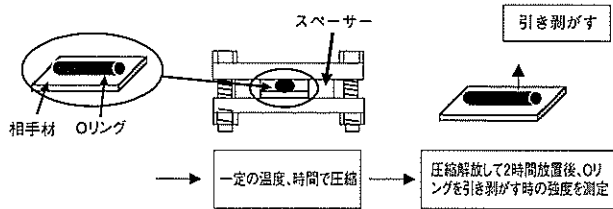


図4 固着試験方法概略図

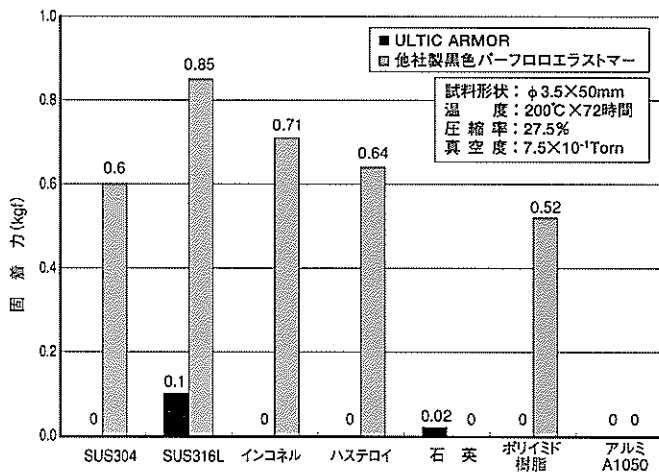


図5 各種相手材質に対する固着試験結果

3-3. 圧縮永久歪

圧縮永久歪はシール材の耐熱性やシール寿命推定の1つの指針とされ、一般には80%以上になるとシール性は損なわれると言われている⁴⁾。図6に真空雰囲気下の 190°C における圧縮永久歪率の経時変化を示す。全ての条件下において、ULTIC ARMORの圧縮永久歪率は他社製黒色パーフロロエラストマーよりも抑制されている。これは同一環境下において、ULTIC ARMORの真空保持性能を発揮する期間が、他社製黒色パーフロロエラストマー

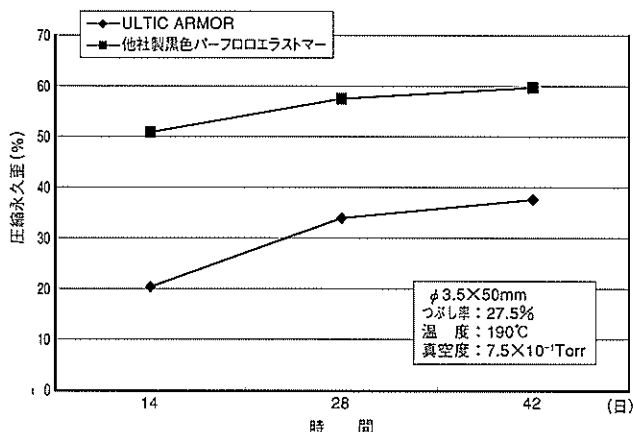


図6 真空下における圧縮永久歪の経時変化

よりも長くなり、装置のメンテナンス期間の延長につながる。

3-4. ガスバリア性

一般的に、エラストマー製品が真空下でシール材として用いられる場合、ガス透過係数が小さいエラストマー材料ほど、真空保持能力は優れている。図7にヘリウム透過係数の測定の概略図、図8に室温雰囲気におけるヘリウム透過係数の測定結果を示す。ULTIC ARMORの室温におけるヘリウム透過係数は、他社製黒色パーフロロエラストマーよりも小さく、約30%の透過量に抑制され、一般ふっ素ゴムに追いつく結果となった。

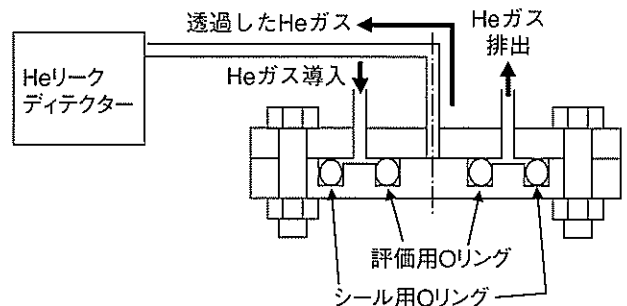


図7 ヘリウム透過係数測定の概略図

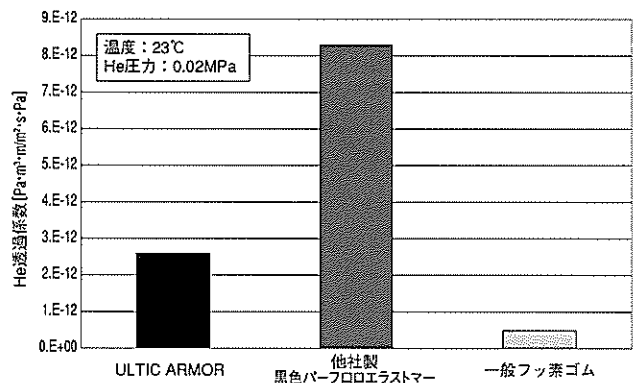


図8 He透過係数比較グラフ

3-5. 耐プラズマ性

実際の半導体製造装置に装着したシール材の表面状態を比較する(写真参照)。ULTIC ARMORは他社製白色パーフロロエラストマーと比較すると、エッチング痕も僅かであり、処理系内の汚染要因となりうる、パーティクルの噴出も見られない。したがって、他社製白色パーフロロエラストマーよりも長期間真空シール性能を発揮しつつ、かつ処理系内のクリーン度を損なわずに装置を稼動できるため、他社製白色パーフロロエラストマーよりもメンテナンスサイクルの長期間化につながる。

3-6. 機械特性

ULTIC ARMORは表2に示すように、他社製黒色パーフロロエラストマーと比較して引張強さはほぼ同等で、伸びは約2倍の優れた機械特性を示す。そのため、固定部以外にゲート部などの動的箇所のような機械特性が要求される用途にも有効なシール材と考えられる。

表2 ULTIC ARMORの機械的特性

常態物性	測定条件 [単位]	ULTIC ARMOR	他社製 黒色パーフロ エラストマー	一般フッ素ゴム
硬さ JIS A	[Hs]	74	75	72
引張強さ	[MPa]	15	17	14
伸び	[%]	270	150	260
100% 引張応力	[MPa]	3.2	7.2	5

4. ULTIC ARMORの用途

ULTIC ARMORは液晶・半導体製造装置用シール材として、特に以下の用途に適する。

[ドライプロセス用途]

1. 石英や各種金属との固着が問題となるシール部
2. CVD処理装置に用いる各種製膜ガス、種々のクリーニングガスをを用いる処理装置のシール材
3. 優れた機械特性が要求されるゲートなどの動的シール部
4. シール材からの放出ガス、金属不純物あるいはパーティクルの放出を嫌う、真空装置のシール部

5. おわりに

液晶・半導体製造装置における高機能化により、周辺部品に対する要求もますます厳しくなっている。このことは、液晶・半導体製造装置に使用されるシール材に対する高機能・高性能の要求となって現れている。

現状、シール材に求められる機能は

1. 汚染物質を出さない
2. シール寿命が長い
3. 装着性に優れる
4. 非粘着性に優れる

の4点であり、多岐にわたる使用条件と刻々と変化しつづける使用環境の中で、その4つの機能を満たすシール材が要求される。

今後主流となる300mmウェーハ対応装置、液晶の大型基板対応装置では、ますます種々の問題の発生に敏感にならざるを得ない。その厳しい要求に対し、それら4つの機能をあわせ持つシール製品を設計・開発していきたいと考えている。そのためには製造装置メーカー、デバイスメーカーなどのユーザーの情報が重要であり、ご協力をお願いする次第である。

〈参考文献〉

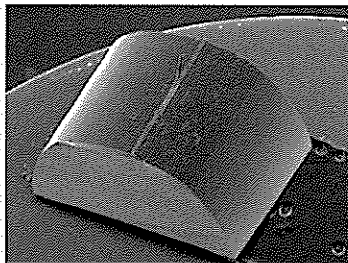
- 1) 吉見武夫: クリーンテクノロジー 日本工業出版 Vol.11 No.1 P1 (2001)
- 2) 桜井慎也, 小林幸雄: バルカーレビュー Vol.42 No.7 (1998)
- 3) 永井秀樹, 竹中みゆき, 平手直之: ぶんせき, 11, P76 (1997)
- 4) 川村敏雄: バルカーレビュー, Vol.26, No.6 (1982)

SEM写真 使用後表面状態の比較

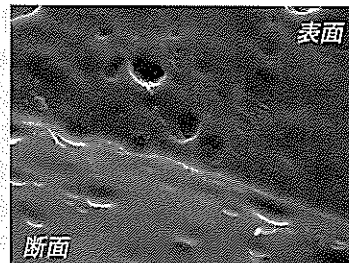
[評価条件] プロセスガス: シラン系ガス クリーニングガス: NF_3
 プラズマ出力: 1500W 使用期間: 1ヵ月

ULTIC ARMOR

僅かにエッチング痕がみられるが
 パーティクル汚染の可能性のある
 粒子は観察されない。



×_{*} 20



×_{*} 1000

表面

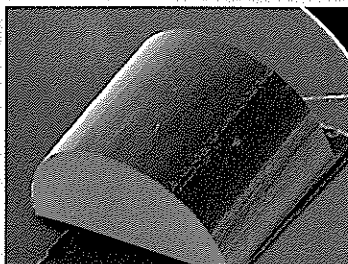
断面

50 μm

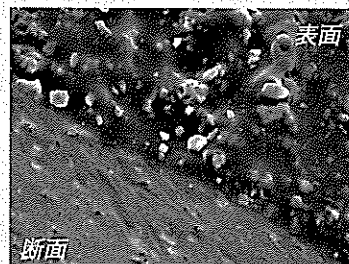
他社製

白色パーフロエラストマー

エッチング痕がみられ、さらに
 パーティクル汚染の可能性のある
 粒子が多数見られる。



×_{*} 20



×_{*} 1000

表面

断面

50 μm