半導体 wet 市場向け FFKM材 TOUGHUORO®-WP75の紹介

1. はじめに

我々の日常生活の中で、半導体はあらゆる場面で使用されている。スマートフォンやパソコンの通信機器はもちろん、テレビ、カメラなどのオーディオ機器、洗濯機やエアコンなどの電化製品、MRIなどの医療機器、自動車の自動運転システム、高速データ通信システムなどの社会インフラなど、我々の生活は半導体に支えられていると言っても過言ではない。

CPUやメモリといった半導体デバイスは、数百から、数千に及ぶ工程を経て製造されるが、その3割程度は主に液体が使われている洗浄工程となる[1)]。Figure1に一般的な半導体製造工程を示す。

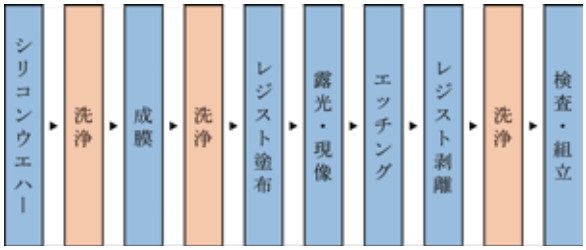

Figure1　半導体製造工程

半導体製造工程の中で洗浄を行う目的は、ウエハー表面の異物や汚れを除去し、クリーン度を維持するためである。Table1に洗浄工程で除去される成分を示す[2)]。

Table1　洗浄工程で除去される成分

不純物の種類	
パーティクル	大気浮遊塵 人体 装置からの発塵 ガス、薬品、CMPスラリー中の塵
残渣	ドライエッチング生成物
金属	重金属 アルカリ金属 Cu,Au
有機物	液残渣(リンス、乾燥不足) レジスト残渣

半導体ウエハーの洗浄方法は、一度に多数のウエハーを纏めて洗浄するバッチ式洗浄とウエハーを1枚ずつ洗浄する枚葉式洗浄の2種類がある。Table2に、各洗浄方式のメリットとデメリットを示す。

Table2　バッチ式洗浄と枚葉式洗浄の比較

洗浄方式	バッチ式洗浄	枚葉式洗浄
メリット	大量生産が可能 生産性が高い 低コスト	精密な制御が可能 洗浄液の使用量が少ない 設置面積が小さい
デメリット	設置面積が大きい 大量の洗浄液が必要 処理の一貫性が低い	生産性が低い

実際の半導体デバイスメーカーでは最終製品の品質と生産効率に合わせてバッチ式洗浄と枚葉式洗浄を使い分けるのが一般的である。

また、半導体の洗浄方法については、1970年に米国Radio Corporation of America(RCA)社が開発したRCA洗浄がよく使用されている。半導体デバイスメーカーは、除去する対象物質により異なる高純度洗浄液を組み合わせて使用することで、効率よく洗浄を行なっている。Table3にRCA洗浄液の液組成と除去対象汚染物[3)]を示す。

Table3　RCA洗浄液の組成と除去対象物質

洗浄液	液組成	除去対象物質
SPM洗浄	$H_2SO_4+H_2O_2$	有機不純物
APM洗浄	$NH_4OH+H_2O_2+H_2O$	パーティクル
HPM洗浄	$HCl+H_2O_2+H_2O$	金属不純物
DHF洗浄	$HF+H_2O$	シリコン酸化膜

半導体の高性能化により、洗浄工程で使用する高純度洗浄液をクリーンな状態で維持管理することが、半導体デバイスの歩留まり向上に大きく寄与している。高純度洗浄液を汚染しないため、洗浄液の製造ラインや輸送コンテナなどで使用されるシール材にも、洗浄液への低溶出特性が求められている。

本報では、上記要求を満足する、優れた純粋性を有するTOUGHUORO®-WP75について紹介する。

2. TOUGHUORO®-WP75

TOUGHUORO®-WP75は、半導体wet市場向けに開発した純粋性、耐熱性、及び耐薬品性に優れたFFKM材料である。以下に特性を記載する。

2-1）純粋性

半導体製造装置の洗浄工程では、ウエハー汚染を抑制するため、非常に高純度の薬液が使用される。この薬液が接触する部分で使用されるシール材には、高い純粋性、及び薬液への溶出成分が少ないことが求められる。

そのため、TOUGHUORO®-WP75のICP-MS法による含有微量金属分析を実施した。TOUGHUORO®-WP75は、調査したいずれの金属成分についても検出限界以下（閾値1,000ppb）であった。それ故、TOUGHUORO®-WP75は、純粋性に優れた特性を有する材料ということが確認出来た。Figure2にTOUGHUORO®-WP75の含有金属測定結果を示す。

Figure2　TOUGHUORO®-WP75の含有金属測定結果

次に、半導体洗浄工程でよく使用される高純度塩酸にTOUGHUORO®-WP75を浸漬させ、浸漬液への金属成分の溶出を確認した。36%高純度塩酸水溶液に25℃×168時間浸漬後の浸漬液への各金属成分の溶出量を測定した結果、TOUGHUORO®-WP75の溶出量は、測定した金属成分については、検出限界以下（閾値100ppb）であった。同じ条件で評価した、半導体wet用途で使用されている他社FFKM品は、数種類の金属成分の溶出が確認された。これら結果から、TOUGHUORO®-WP75が、高純度塩酸への耐性があることが確認出来た。Figure3にTOUGHUORO®-WP75の36%高純度塩酸水溶液への溶出試験結果を示す。

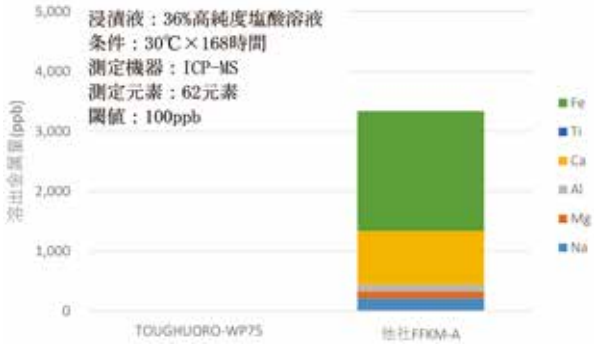

Figure3　TOUGHUORO®-WP75の溶出試験結果

2-2）耐熱特性

シール材の耐熱性の指標の1つとして、圧縮永久ひずみ率が用いられている。同一環境下においては、圧縮永久ひずみ率が小さいほど良好なシール材として、より長期間の使用が期待出来る。Figure4に圧縮永久ひずみ率の測定、及び算出方法を示す[4]。

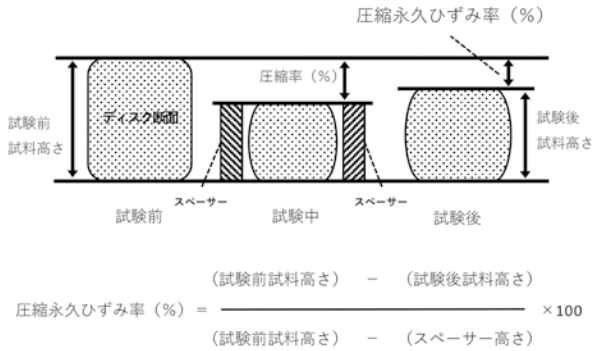

Figure4　圧縮永久ひずみ率の測定、及び算出方法

一般的に圧縮永久ひずみ率80%が、評価した温度帯でのシール材に用いられる材料の寿命として用いられている[5]。

TOUGHUORO®-WP75について、200℃環境における圧縮永久ひずみ試験を実施し、耐熱性を評価した。200℃環境下におけるTOUGHUORO®-WP75の圧縮永久ひずみ率は、一般産業向けFFKM材TOUGHUORO®-HT75と同等の結果であり、数値は非常に小さく、優れた耐熱特性を有することが確認された。Figure5にTOUGHUORO®-WP75の圧縮永久ひずみ試験結果を示す。

Figure5　TOUGHUORO®-WP75の圧縮永久ひずみ率

2-3）耐薬品特性

TOUGHUORO®-WP75は、半導体wet市場で使用される酸、アルカリ、及びケトンやアミンのような有機溶剤においても優れた耐性を有することが確認された。Table4にTOUGHUORO®-WP75の各種薬品での浸漬試験後の体積変化を示す。

Table4　TOUGHUORO®-WP75の耐薬品性試験結果

薬品名	試験条件	評価
塩酸36%	40℃×168hr	1
硫酸96%	40℃×168hr	1
硝酸60%	40℃×168hr	1
ぎ酸88%	40℃×168hr	1
水酸化ナトリウム48%	40℃×168hr	1
次亜塩素酸ナトリウム	40℃×168hr	1
アンモニア水28%	40℃×168hr	1
テトラヒドロフラン	40℃×168hr	1
エチルアルコール	40℃×168hr	1
ジエチレングリコール	40℃×168hr	1
アセトン	40℃×168hr	1
メチルエチルケトン	40℃×168hr	1
酢酸エチル	40℃×168hr	1
ジエチルエーテル	40℃×168hr	1
ヘキサン	40℃×168hr	1
トルエン	40℃×168hr	1
エチレンジアミン	40℃×168hr	1
N-メチル-2-ピロリドン	40℃×168hr	1

評価基準[6]_1：変化率10%以内、2：変化率20%以内、3：変化率30%以内、4：変化率100%以内、5：変化率100%以上

2-4）製作可能形状

TOUGHUORO®-WP75は、Oリング（バルカーNo.4640）、Vパッキン（バルカーNo.4631）、異形シール成型品（バルカーNo.4060）など、様々な断面形状についても製作可能である。また、送り成型にも対応可能なため、大口径品の製作も出来る。

2-5）用途

TOUGHUORO®-WP75は、優れた純粋性、耐熱性、及び耐薬品性を有することから、下記のような様々な用途向けシール材として適用が期待出来る。

1. 半導体wet市場
2. 医薬、飲料・食品機器市場
3. 化学プラント市場
4. 分析機器・装置市場
5. その他、純粋性、耐熱性及び耐薬品性が要求される装置、部位のシール材

2-6）機械的特性

TOUGHUORO®-WP75はゴム硬度76度の材料で、引張強度が20MPa以上、かつ200%以上の伸びを有する機械的特性に優れる材料である。Table5にTOUGHUORO®-WP75の常態物性値を示す。

Table5　TOUGHUORO®-WP75の物性試験結果*

	試験項目	単位	TOUGHUORO®-WP75
外観	色相	—	黒
常態物性	硬度	ShoreA	76
	引張強度	MPa	20.6
	伸び	%	200
	100%引張応力	MPa	9.2

*数値は実測値であり、規格値ではない。

3. おわりに

半導体の高機能化、コンパクト化がますます進むようになると、洗浄工程で使用される薬液の管理もますます厳しくなり、シール材への要求特性も更に高まることが懸念される。今後も市場にマッチした新材料の開発及び既存材料の改良を進め、地球環境にやさしいモノづくりを行うことで、社会の発展に貢献していく所存である。

4. 参考文献

1)真田俊之ら、ながれ42、187-192、2023
2)松井淳、表面技術、Vol.67、No.8、2016
3)南朴木孝至、熱測定、38(4)、2011
4)圖師浩文、バルカーテクノロジーニュース、No.36、2019
5)川村敏夫、バルカーレビュー、Vol.26、No.6、1982
6)バルカーハンドブック、技術編、504-516、2010

※TOUGHUOROは、株式会社バルカーの商標または登録商標です。

圖師 浩文
H&S事業本部
商品開発部
エラストマー開発チーム