

高純度薬品容器用ポリエチレンの開発

四日市研究所 PO分野

山本 昭彦
中村 賢一

1. はじめに

半導体製造プロセスのウェハ洗浄やエッチング等の工程において、フッ酸や過酸化水素水等の高純度薬品が使用されている。年々の半導体集積度のめざましい向上とともに、これら薬品中の不純物や微粒子に対する要求が一層厳しくなっている。この厳しい要求を満足するうえで、薬品の充填容器による汚染が大きな問題となった。

従来、薬品容器はガラスが使用されていたが、ガラスからの金属溶出、破損しやすさ、大型化の問題で樹脂化が進んだ。一つはフッ素樹脂であり、もう一つは高密度ポリエチレン樹脂である。一般的な高密度ポリエチレンは触媒由来の金属成分、ポリマーからの低分子量成分及び様々な添加剤が含まれており、これらが高純度薬品に対して不純物や微粒子の原因となり、この用途に適さなかった。

当研究所では、本用途に適した高密度ポリエチレンを開発すべく、樹脂設計技術とプロセス技術の観点から開発を進めてきた。その結果、金属成分と低分子量成分をコントロールすることに成功し、高純度薬品容器に適した高密度ポリエチレングレードを得るに至った。

本稿では、この高純度薬品容器用ポリエチレンを得るに至った検討内容について報告する。

2. 高純度薬品容器

〔1〕高純度薬品の概要

半導体製造プロセスはウェハ洗浄やエッチング、レジスト剥離等のさまざまな工程からなり、各工程でいろいろな薬品が使用される¹⁾(図1参照)。この際に使用する薬品の純度が製品となるウェハの歩留まりに影響を与えている。

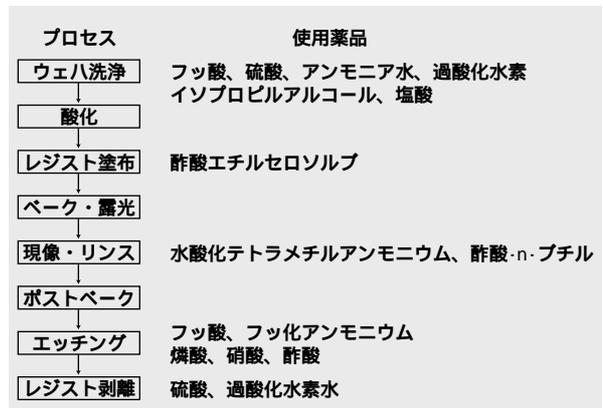


図1 半導体製造プロセスと主な使用薬品

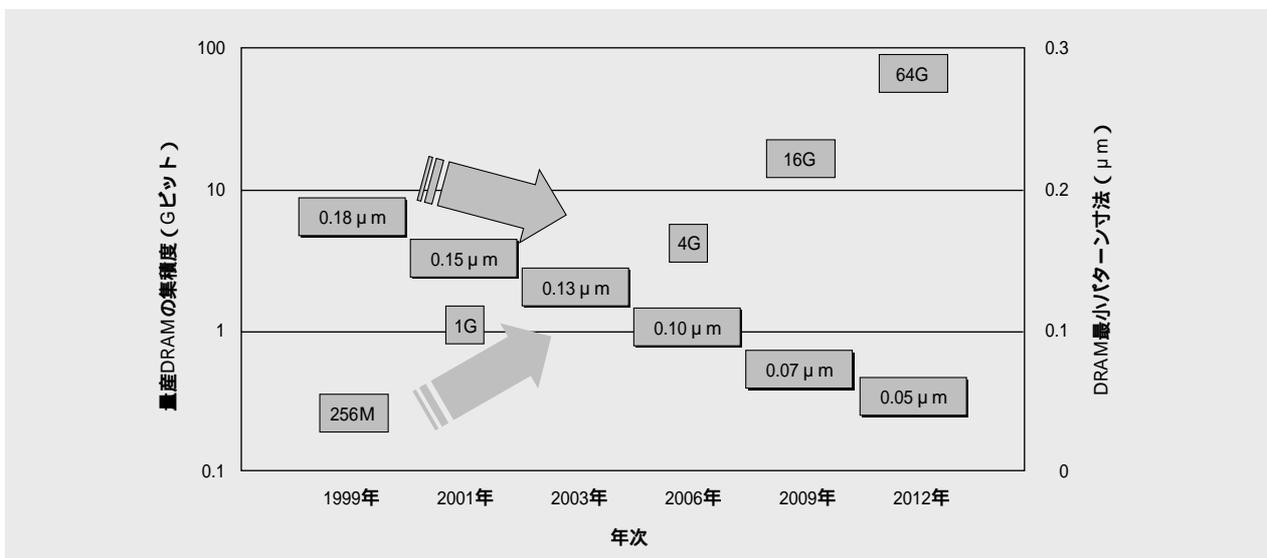


図2 DRAM集積レベルの推測

表1 半導体洗浄用薬品容器の材質

材質	高密度ポリエチレン	フッ素樹脂
微粒子	溶出が少ない	新容器の使用開始時に十分な洗浄が必要
耐薬品性	薬液による劣化がある	優れている
寿命	寿命管理が必要	長い
成形性	成形加工が容易 大型容器(200リットル)の成形可	成形加工に制約がある 20リットル以上は回転成形
樹脂コスト	1	30(ポリエチレンを1とした場合)
廃棄	-	焼却時に有毒ガス発生

集積回路の開発がスタートして以来、約1.5年毎に2倍の割合で集積度が向上してきており、半導体分野は今後も図2に示すように更なる集積度の向上が予測されている²⁾。これに伴い集積回路の最小パターン寸法が小さくなり、半導体用高純度薬品に要求される品質が近年厳しくなっている。この厳しい品質要求に応えるためには、貯蔵や運搬の役割を担う充填容器にも薬品の品質を損なわない性能が重要視されている。

〔2〕高純度薬品容器の材質

充填薬品の品質や種類、容量により、高密度ポリエチレンとフッ素樹脂が使われている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾(表1参照)。

高密度ポリエチレンはフッ素樹脂に比べて価格が約1/30であり、種々な大きさの容器の成形加工が容易である。だが、充填する薬品に対応して経時的な機械的強度の低下があり、充填容器の寿命管理が必要である。一方、フッ素樹脂は耐薬品性に優れ、価格が高いことから、長期寿命が求められる容器に使用される。

3. 高純度薬品容器用ポリエチレンに要求される性能

一般的な薬品用の充填容器に要求される性能としては、経済性・操作性・安全性・耐久性等が挙げられる。これらを満足する事はもちろん、充填物が高純度薬品であることにより必要とされる性能として、製造された薬品の純度を汚染しない点が重要であることは前に述べた。この点を評価するための指標として金属不純物と微粒子について測定がおこなわれている。

〔1〕金属不純物

金属不純物とは、ウェハの原材料であるSiに対して電気陰性度が高い金属等をさす。これらが薬品中に存在することにより、イオンの状態でウェハの表面に化学的に吸着してウェハに悪影響を与える。その発生源として、ポリエチレン中に含まれる主触媒由来の金属、助触媒由来の金属、造粒工程で添加する添加剤由来の金属が考えられる。

〔2〕微粒子

微粒子とは、金属を含め容器からの溶出物や移送時の爽雑物をさす。これらが薬品中に存在する事により、ウェハ表面に物理的に吸着して悪影響を与える。その発生源として、ポリエチレンの低分子量成分や添加剤が考えられる。また、吸着の程度を左右する因子として、成形品の内容液に接する内表面の状態も重要である。ブロー成形による成形品の内表面にサメ肌やケズレ等の肌荒れが発生すると、薬品に接する面積が増加することにより、高密度ポリエチレンからの溶出量の増加を招く恐れがあるためである。

4. 高純度薬品容器用ポリエチレンの開発

〔1〕ポリエチレンの目標設定

当社汎用ブローグレードであるNH8300Aによるブロー成形品に薬品を充填し、金属不純物と微粒子の評価をおこなったところ、成形肌は良好で金属不純物は他社品に比べて優れているとの評価であったが、更なる不純物の低減を要求された。ポリエチレンの金属残渣については、表2にチーグラ触媒を使用している他社同等品と比較をおこなった。当社チーグラ触媒は、触媒残渣の低減に非常に効果を発揮しており⁵⁾、金属残渣の低減は同一触媒をベースとして触媒以外の手法による改良を試みることにした。一方、微粒子の点では他社品に比べて劣っているとの評価により、微粒子低減に注力しなければならないことがわかった。

表2 高密度ポリエチレンの金属残渣

項目	NH8300A	A社レジジン
灰分 (wt%)	0.008	0.020
金属残渣 (ppm)	Ti	2
	Mg	2
	Cl	11
	Al	18
n-ヘキサン可溶分 (wt%)	0.09	0.04

そこで、このNH8300Aをベースに成形肌を維持した上で金属不純物と微粒子の低減目標を設定した。金属不純物はさらなる改良を目指すため、ポリエチレン中の全金属残渣を示す灰分で低減目標として約1/2の0.005wt%以下、微粒子についてはポリエチレンのヘキサン可溶分で低減目標として約1/2の0.05wt%以下を設定した。

〔2〕目標達成へのアプローチ

(1) 金属不純物

主触媒の供給量削減をおこなうべく、ポリエチレンの高活性化の手法を検討した。あわせて助触媒と添加剤について低減の可能性について検討をおこなった。

(2) 微粒子

低分子量成分の低減を図ることが必要となるが、一方で成形品の成形肌を良好にする助剤の役割も担っている。したがって、薬品への汚染を防ぐにあたって相反する低分子量成分量の最適化を図った。添加剤については、金属不純物と同様に低減の可能性を検討した。

以上の各項目について、樹脂設計技術とプロセス技術の観点から以下の開発を進めた。

〔3〕開発のポイント

(1) 樹脂設計

低分子量成分の最適化を図るにあたって、分子量分布の設定を変更して低分子量成分の低減と成形肌を満足する事のできる条件を求める検討をおこなった。その結果、分子量分布の指標となる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)を8~15と設定することにより、低分子量成分の低減と成形肌を満足できることがわかった⁶⁾。汎用ブローグレード(NH8300A)に対して高純度薬品容器に適したグレード(NH8022)の分子量分布を図3に比較した。ここで、分子量で10³以下の成分量が低減されている事が分かる。

またNH8300Aは低分子量成分にモノマーをフィードしていることにより、低分子量成分の融点が低下し、低温での溶出成分量がモノマーをフィードしない場合に比べて増加している。よって、低分子量成分へのモノマーをフィードしないことで、溶出成分の副生を抑えた。

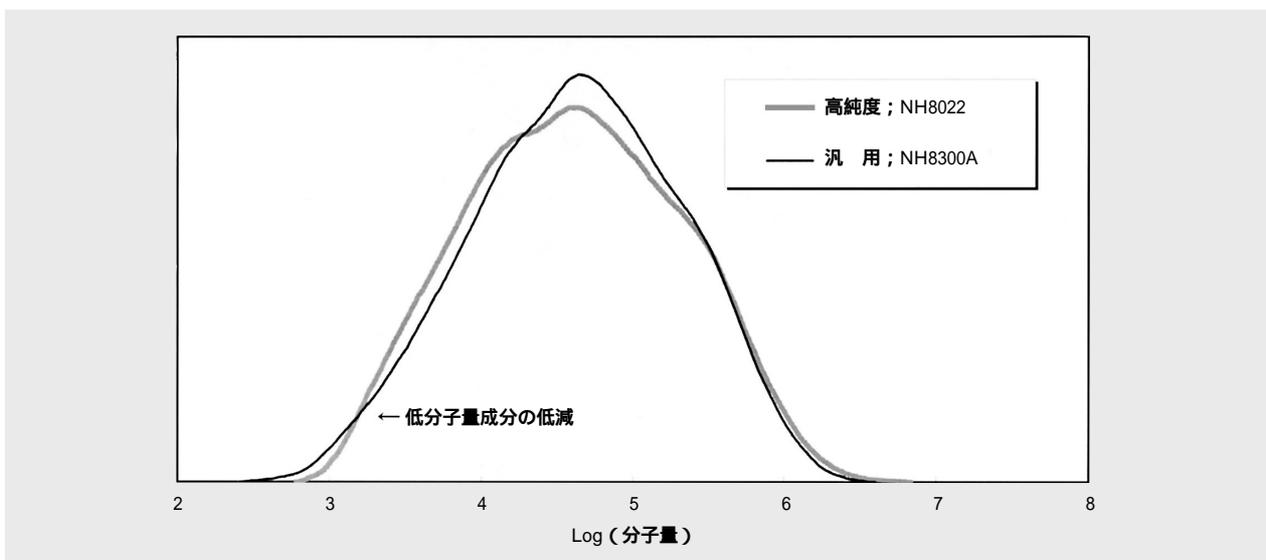


図3 高純度グレードと汎用グレードの分子量分布

表3 高密度ポリエチレン製造プロセスと重合条件

プロセス	中低圧スラリー法				中低圧気相法	
	メーカー	Phillips	Hoechst	Montedison	当社	UCC
重合器	チューブラー	オートクレーブ	オートクレーブ	チューブラー	流動層	流動層
触媒or開始剤	Cr系	Ti/Mg系	Ti/Mg系	Ti/Mg系	Ti/Mg系	Ti/Mg系
溶媒	イソブタン	炭化水素	ヘキサン	ヘキサン	-	-
温度(°C)	~100	80~90	80~90	70~90	~100	60~100
圧力(MPa)	400	100>	20~120	~300	200	150~300
滞留時間(Hr)	0.5~2	2~3	2~3	1~3	2~4	3~5

(2) 製造プロセス

1) 重合工程

・主触媒残渣の低減

当社低圧法ポリエチレンはスラリープロセスであり、チューブラー型重合器を備えている。これは表3に示すように他社で用いられているオートクレープ型重合器に比べて、重合器内の運転圧力を高く設定することが可能である特徴を持っている⁷⁾。この特徴により、重合活性の向上に寄与する触媒周辺のモノマー濃度を高くする事ができるメリットがある。さらに、当社チーグラ触媒の活性持続性が良いことから、重合器内滞留時間を一般グレードに比べて長く設定することによって、高活性化を達成した。

・助触媒残渣の低減

チーグラ触媒によるポリエチレンの製造時には、触媒毒の低減と触媒活性発現の補助の2つの目的で助触媒としてアルキルアルミニウムを使用する。この助触媒に含まれるアルミニウムが樹脂中に残留し、不純物となる。そこで、溶媒中の触媒毒を低減することにより助触媒の低減を図った。溶媒工程で触媒毒を物理的に吸着除去するための吸着能力を強化することにより、重合系内のクリーン化を図ることができ助触媒の低減を実現した。

2) 造粒工程

・安定剤の低減

一般的な高密度ポリエチレンはペレットとして出荷

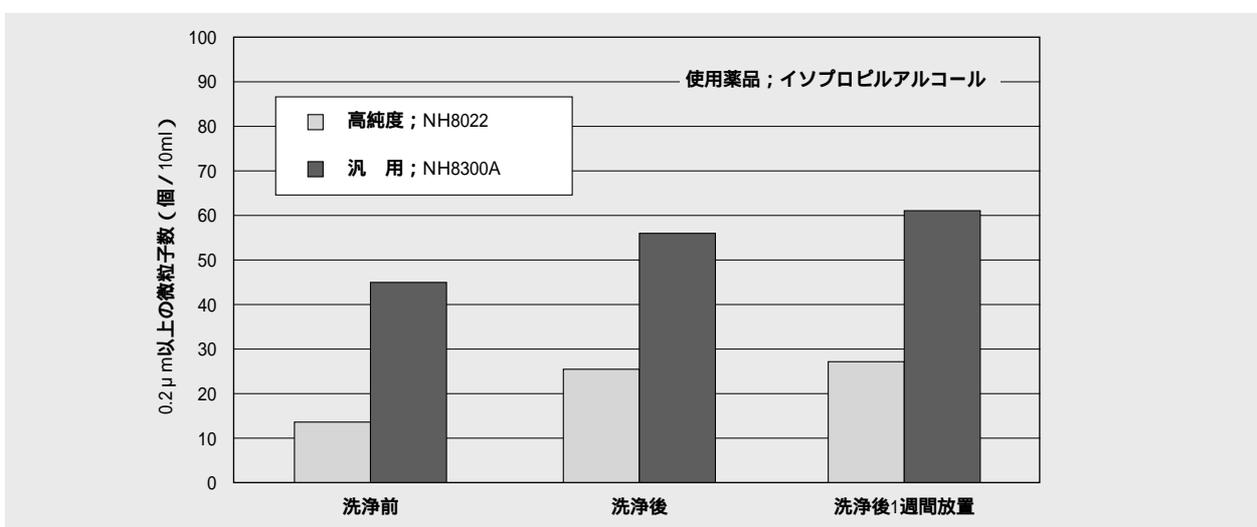


図4 成形ボトルへの薬品充填による微粒子評価

表4 ニボロンハード代表物性値

項目	用途		汎用	高純度
	試験法	単位	NH8300A	NH8022
メルトフローレイト	JIS K6760	(g/10min)	0.35	0.35
密度	JIS K6760	(g/cm ³)	0.954	0.957
引張降伏強さ	JIS K6760	(MPa)	28	29
引張破壊強さ	JIS K6760	(MPa)	35	40
引張破壊伸び	JIS K6760	(%)	> 1000	> 1000
曲げこわさ(オルゼン)	JIS K7106	(MPa)	800	850
アイゾット衝撃値	JIS K7110	(KJ/m ²)	> 26	> 49
デュロメータD硬さ	JIS K6760		69	70
融点	JIS K7121	()	134	135
ピカット軟化温度	JIS K6760	()	127	128
脆化温度	JIS K6760	()	< - 80	< - 80
ESCR	JIS K6760	(h(F50))	100	80
灰分	-	(wt%)	0.008	0.002
n-ヘキサン可溶分	-	(wt%)	0.09	0.04
用途			洗剤容器	高純度薬品容器
			化粧品容器	容器

測定法は旧JIS法

表5 高純度薬品容器グレード

項目	試験法	単位	NH8022	8D01A	9D03J
メルトフローレイト	JIS K6760	(g/10min)	0.35	0.09	0.04
密度	JIS K6760	(g/cm ³)	0.957	0.956	0.954
引張降伏強さ	JIS K6760	(MPa)	29	31	28
引張破壊強さ	JIS K6760	(MPa)	40	48	45
引張破壊伸び	JIS K6760	(%)	> 1000	> 1000	890
曲げこわさ(オルゼン)	JIS K7106	(MPa)	850	850	800
アイゾット衝撃値	JIS K7110	(KJ/m ²)	> 49	> 87	> 90
デュロメータD硬さ	JIS K6760		70	69	69
融点	JIS K7121	()	135	135	134
ピカット軟化温度	JIS K6760	()	128	128	127
脆化温度	JIS K6760	()	< - 80	< - 80	< - 80
ESCR	JIS K6760	(h(F50))	80	140	160
溶融張力	-	(mN)	80	137	240
ドロウダウン	-	(m/min)	50	32	18
灰分	-	(wt%)	0.002	0.001	0.002
n-ヘキサン可溶分	-	(wt%)	0.04	0.04	0.03
用途			20リットル以下	100~200リットル	100~200リットル 高溶融張力

試験法は旧JIS法

されるが、ペレット化の段階において残留塩素の中和や成形時の劣化を防止するために種々の安定剤が添加される。その添加量は0.1~1.0wt%程度ではあるものの、それらの成分は不純物や微粒子の一因となり無視できない。そこで、劣化を抑えるためにペレット化時の温度条件を通常より低くして熱劣化を抑えることで安定剤を無添加とすることが可能となった。

以上、〔3〕開発のポイントで述べた改良により、汎用ブローグレード(NH8300A)に対して高純度薬品容器に適したグレード(NH8022)を得るに至った。NH8022は金属不純物の指標としていた灰分0.005wt%以下、微粒子低減の指標としていたヘキサン可溶分で0.05wt%以下を達成した⁶⁾。そこで、汎用ブローグレードに対して高純度薬品容器用グレードの比較をおこなうため、成形ボトルへの充填薬品中の金属不純物の測定をおこなった。その結果、チタンで0.5pptに対し測定限界である0.1ppt以下であった。さらに、図4に示すように微粒子の測定をおこなったところ、半減以下を達成する事ができた。また、これらの代表物性を表4に比較した。以上のように、金属不純物、微粒子とも従来の汎用グレードで達成されなかったレベルを満足し、あわせて良好な成形肌の成形品が得られる高純度薬品容器用グレードとして完成に至った。

加えて、同様の手法により高純度薬品用容器グレードを容器サイズ別にラインナップした(表5参照)。

5. まとめと今後の予定

半導体製造に使用される高純度薬品容器用樹脂として当社高密度ポリエチレンを適応させる検討をおこない、以下の技術により、高純度薬品容器用グレードを完成することができた。

金属不純物の低減を目的としたプロセス技術による灰分の低減

微粒子の低減を目的とした樹脂設計技術とプロセス技術による成形肌を維持した上での可溶分の低減

今後は、この優れた高純度性能を応用できるブロー成形以外の分野へ展開するとともに、触媒の高活性化による高純度性能のさらなる差別化を図っていく予定である。

引用文献

- 1) 志保谷孝雄, 電子材料, 8, 28 (1995)
- 2) 志保谷孝雄, 影山憲二, 大城研二, 電子材料, 8, 47 (1999)
- 3) 成松正純, 電子材料, 8, 41 (1998)
- 4) 古藤薫, 化学と工業, 47, 5 (1994)
- 5) 特開昭60-262802、特開昭60-248705、特開昭63-305106、特開平4-309505、特開平7-41513
- 6) 特開平11-80257、特開平11-80449
- 7) 佐伯康治、尾見信三, 113 (1994), 新ポリマー製造プロセス