

# ナノサイズの微小孔を有する次世代フッ素樹脂多孔質膜

## Next-Generation Nanoporous PTFE Membrane

片山 寛一\*  
Hirokazu Katayama

林 文弘  
Fumihiro Hayashi

新原 直樹  
Naoki Shimbara

宇野 敦史  
Atsushi Uno

鈴木 良昌  
Yoshimasa Suzuki

奥田 泰弘  
Yasuhiro Okuda

当社はフッ素樹脂の中で最も耐薬品性に優れるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の延伸加工による多孔質化技術を世界に先駆けて開発し、ポアフロンの商品名でフィルター製品をはじめとする多くのPTFE多孔質膜製品を供給している。それらの中で、耐薬品性が必要とされる、酸やアルカリなどの化学薬品のろ過にはPTFE多孔質膜フィルターが必要不可欠である。特に半導体や液晶パネルなどの電子部品の製造工程で用いられる化学薬品には、電子部品の加工プロセスの微細化に伴って、より高い清浄度が求められるようになってきており、従来よりも微小孔を有するPTFE多孔質膜の要求が高まっている。当社では、従来の延伸加工に代わる新規のPTFE多孔質化技術によりナノサイズの微小孔を有するPTFE多孔質膜を開発したので報告する。

Porous polytetrafluoroethylene (PTFE) was invented by Sumitomo Electric Industries, Ltd. using its stretching technology, and has been widely used for POREFLON microfiltration membrane or other products. Porous PTFE filters are particularly advantageous for the filtration of chemicals such as strong acid or alkali and, therefore, commonly used in the manufacturing process of semiconductor wafers, flat panel displays, and other electronic components. To enhance the cleanliness, PTFE membranes need to have smaller pores. This paper describes our new technology for generating nano-sized pores, improved upon the conventional stretching technology, and the resultant nanoporous PTFE membrane.

キーワード：多孔質膜、フィルター、フッ素樹脂、微小孔、液体ろ過

## 1. 緒言

当社はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を延伸することにより多孔質化する技術を世界に先駆けて開発し、1962年に世界初の特許<sup>(1)</sup>を出願し、ポアフロンの商品名でフィルター形状や中空糸形状の多くのPTFE多孔質膜製品を供給している。この中でフィルターは孔径10 $\mu$ m以下の微小孔が多数形成されたシート状のPTFE多孔質膜であり、優れた耐薬品性を活かした半導体や液晶パネルなどの電子部品の製造工程で用いられる化学薬品などの精密ろ過膜として用いられている。また、PTFE多孔質膜の低誘電特性を活かした電線の絶縁被覆材、撥水性や気体透過性を活かした自動車や電子部品用の通気性の防水膜などの用途で幅広く使用されている。また、中空糸状のPTFE多孔質膜製品は水処理モジュールとして産業排水処理や食品などの水処理用途に用いられる<sup>(2)</sup>。

これら用途の中で、半導体ウェハーや液晶パネルなどの電子部品の製造プロセスで用いられる酸やアルカリなどの化学薬品のろ過には、耐薬品性、耐熱性、及び非溶出性に優れるPTFE製の多孔質膜フィルターが必要不可欠である。特に半導体分野では集積回路の高集積化やウェハーの大径化が年々進んでおり、これに伴ってウェハーの洗浄に用いられる化学薬品にはより高い清浄度が求められるようになってきており、従来よりも微小な異物の除去が可能な

PTFE製多孔質膜フィルターのニーズが高まっている。当社では、延伸技術に代わる新規のPTFEの多孔質化技術を独自に開発し、従来技術では不可能であった孔径50nm以下の微小孔を有するPTFE多孔質膜の開発に成功したので報告する。

## 2. 半導体向け液体ろ過膜の技術動向と開発目標

半導体製造におけるシリコンウェハーの洗浄工程では図1に示すように、ウェハー表面の酸化ケイ素層除去工程でフッ化水素水、有機系粒子除去工程でアンモニア-過酸化水素水、金属粒子除去工程で塩酸-過酸化水素水がそれぞれ洗浄液として用いられている<sup>(3)</sup>。その廃液量を削減するため、洗浄後の薬液に含まれる異物はフィルターによってろ過され、循環再利用されている。フィルターには洗浄に用いられる薬液に対する耐酸・耐アルカリ性や耐熱性、及びフィルター材料が薬液に溶出しないことが求められるため、これら要求特性に優れるPTFE製の多孔質膜が用いられている。

半導体分野では、集積回路の高集積化・高速化 (微細プロセス化) に伴って、シリコンウェハーの洗浄薬液中の清浄度の要求が高まっており、従来の延伸加工による多孔質化技術では不可能であった孔径50nm以下の異物除去が可能

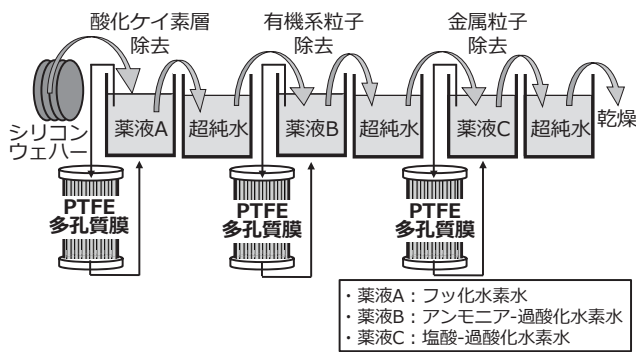


図1 半導体製造でのシリコンウェハーの洗浄工程

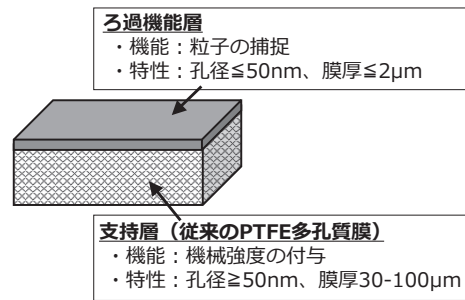


図2 新規PTFE多孔質膜フィルターの構造

なPTFE多孔質膜の開発が求められている。これら技術動向をもとに、開発目標を表1に示す通り、平均流量孔径<sup>\*1</sup>が50nm以下で、且つ従来のPTFE多孔質膜と同等のイソプロピルアルコール (IPA) 透過流量<sup>\*2</sup>と機械強度を有することとした。

表1 半導体向け液体ろ過膜の開発目標

| 項目   |                             | 単位                             | 測定方法                                   | 目標         |     |
|------|-----------------------------|--------------------------------|--|------------|-----|
| 孔径   | 平均流量孔径                      | nm                             | ASTM F-316                             | ≤ 50       |     |
|      | 直径30nmポリスチレンラテックス (PSL) 捕集率 | %                              | 濃度200ppmの直径30nm PSLのろ過前後の濃度変化を分光光度計で測定 | ≥ 50       |     |
| 流量   | IPA透過流量                     | ml/min/cm <sup>2</sup> /100kPa | JIS P 8117                             | ≥ 0.8      |     |
|      | 空気透過流量                      | ml/min/cm <sup>2</sup> /1.2kPa | JIS P 8117                             | ≥ 25       |     |
| 機械強度 | 膜厚                          | μm                             | ダイヤルゲージ                                | ≤ 100      |     |
|      | 引張強度                        | 縦 (MD)                         | MPa                                    | JIS K 7127 | ≥ 5 |
|      |                             | 横 (TD)                         | MPa                                    | JIS K 7127 | ≥ 5 |

### 3. 新規PTFE多孔質膜フィルターの開発

#### 3-1 フィルター構造の設計

従来のPTFE多孔質膜の平均流量孔径とIPA透過量の関係は、多孔質膜の孔径が小さくなると透過流量が低下する。従来のPTFE多孔質膜と同等の透過流量を孔径50nm以下で得るためには、同等の気孔率<sup>\*3</sup>で膜厚を2μm以下に設計する必要がある。さらに、フィルターとしての必要な実用上の機械強度を付与するため、孔径50nm以下、膜厚2μm以下のろ過機能層に、フィルターとして実績のある従来のPTFE多孔質膜による支持層 (膜厚30~100μm) を積層する2層構造とした (図2)。

#### 3-2 ろ過機能層の開発

従来のPTFE多孔質膜の製造方法は図3に示すように、乳化重合で生成されたPTFEラテックス (粒径分布範囲100~1,000nm) を更に乾燥造粒したPTFEファインパウダーに潤滑性付与のために押出助剤を混合し押出成形して圧延後、延伸によって多孔質化する<sup>(4),(5)</sup>。従来製法では、多孔質化前の圧延体にはPTFE粒子間に50nm以上の空隙が存在するため、孔径50nm以下の微小孔を形成することは不可能である。そこで本開発では、「①無孔質のPTFEから微小孔を多数形成する独自の原料及び多孔質化技術、②ろ過機能層の薄膜化、③ろ過機能層と支持層の積層技術」について検討を行った。

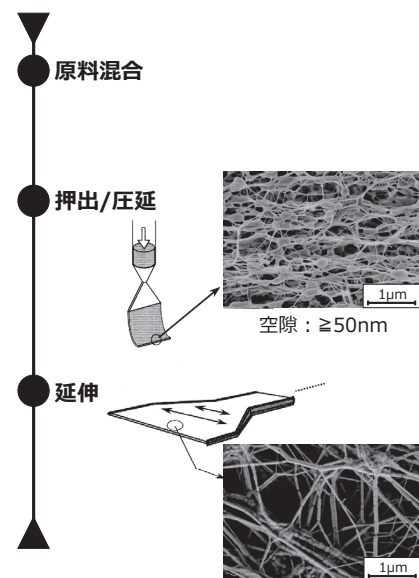


図3 延伸加工による従来膜の製造方法

①の技術開発では、従来のPTFEの延伸加工技術に代わる新規多孔質化技術として、PTFE原料、無孔質膜の成膜

技術及び後処理技術、新規の開孔プロセス技術について検討した。この結果、平均流量孔径を4~50nmの範囲で制御可能な新規のPTFE多孔質化技術の開発に成功した。

直径30nmのポリスチレンラテックス (PSL) の捕集率<sup>\*4</sup>の測定結果を図4に示す。平均流量孔径50nm以下の新規PTFE多孔質膜は、小孔径であるほど高い捕集率が得られ、目標の50%以上を大幅に上回ることがわかった。

新規PTFE多孔質膜の透過流量については、図5に示すように平均流量孔径35nmの膜で、従来膜と同等のIPA透過流量が得られることがわかった。

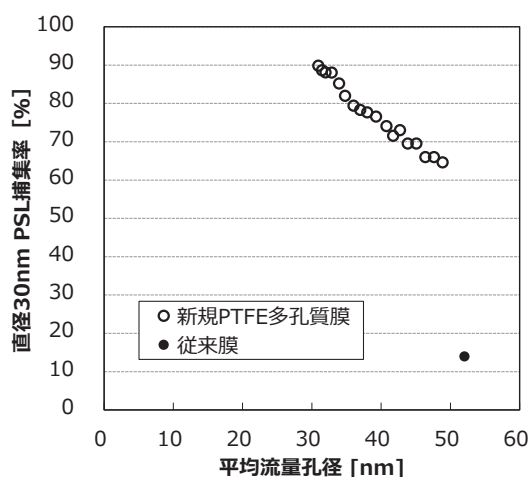


図4 新規PTFE多孔質膜と従来膜の平均流量孔径と直径30nmPSL捕集率

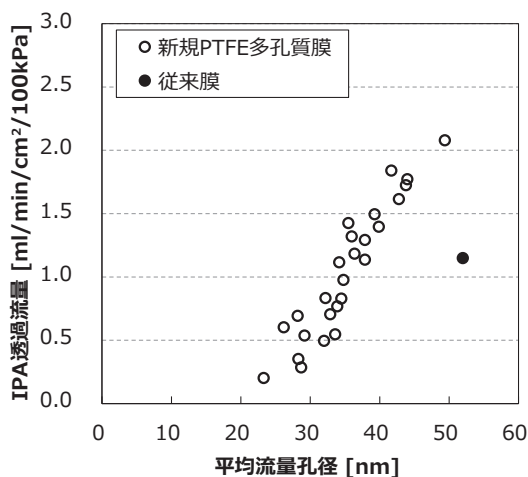


図5 新規PTFE多孔質膜と従来膜の平均流量孔径とIPA透過流量

### 3-3 新規PTFE多孔質膜フィルターの性能

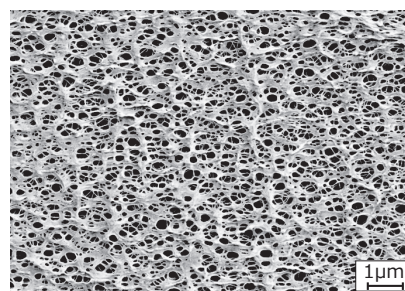
以上述べた新規のPTFE多孔質化技術をもとに、目標性能を満たすフィルターの平均流量孔径を35nmとした。本

技術で試作した新規PTFE多孔質膜フィルターの性能結果を表2に示す。延伸加工による従来膜では実現できなかった、平均流量孔径35nmで液体ろ過膜として実用レベルのIPA透過流量を有し、直径30nmのPSL捕集率についても目標の50%を大幅に上回る性能が得られた。また、機械強度は従来膜と同等以上であり、開発目標を満たす性能が得られることがわかった。

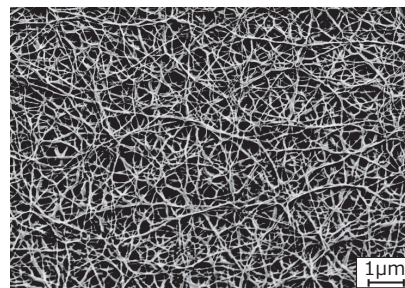
表2 新規PTFE多孔質膜フィルターの性能

| 項目   |                | 単位                             | 目標   | 開発品 |    |
|------|----------------|--------------------------------|------|-----|----|
| 孔径   | 平均流量孔径         | nm                             | ≤50  | 35  |    |
|      | 直径30nm PSL 捕集率 | %                              | ≥50  | 81  |    |
| 流量   | IPA透過流量        | ml/min/cm <sup>2</sup> /100kPa | ≥0.8 | 1.3 |    |
|      | 空気透過流量         | ml/min/cm <sup>2</sup> /1.2kPa | ≥25  | 30  |    |
| 機械強度 | 膜厚             | μm                             | ≤100 | 50  |    |
|      | 引張強度           | 縦 (MD)                         | MPa  | ≥5  | 29 |
|      |                | 横 (TD)                         | MPa  | ≥5  | 13 |

新規PTFE多孔質膜フィルターのろ過機能層表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を図6に示す。従来膜よりも微小な孔が高密度に形成されており、孔形状も異なることがわかる。また、SEM画像から画像処理によって求めた開孔面積率は新規PTFE多孔質膜フィルターが31%、従来膜が33%と同程度であった。ろ過機能層は2μmと薄く、気孔率の測定が困難であるが、開孔面積率の比較から従来膜と同等の気孔率を有していると考えられる。



新規PTFE多孔質膜



従来膜

図6 新規PTFE多孔質膜フィルターと従来膜のSEM画像 (表面)

図7に示す断面のSEM画像からは、膜厚1μmのろ過機能層が支持層上に形成されており、ろ過機能層の内部には従来膜よりも微小な孔が厚み方向に分布していることがわかる。

新規PTFE多孔質膜フィルターは、幅200mm以上で15m以上の長尺品の製造技術を確立済みである。

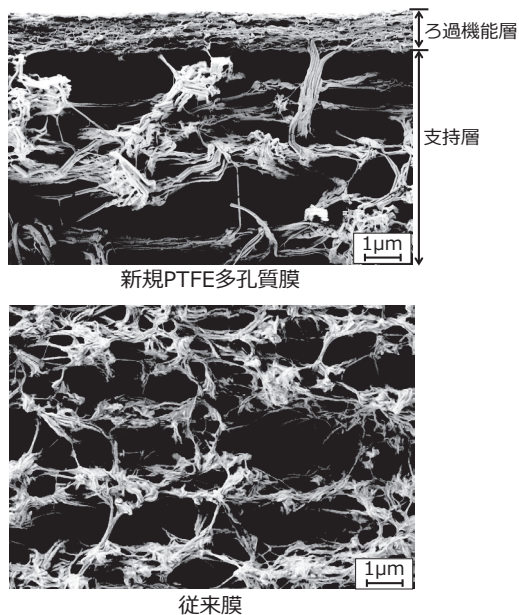


図7 新規PTFE多孔質膜フィルターと従来膜のSEM画像(断面)

#### 4. 結 言

半導体分野では、集積回路の狭ピッチ化に伴って化学薬液等のろ過には多孔質膜の微小孔径化のニーズが高まっており、従来のPTFE多孔質化技術では実現できなかった50nm以下の微小孔の形成可能な新規のPTFE多孔質化技術を開発した。これにより孔径4~50nm、膜厚2μm以下の

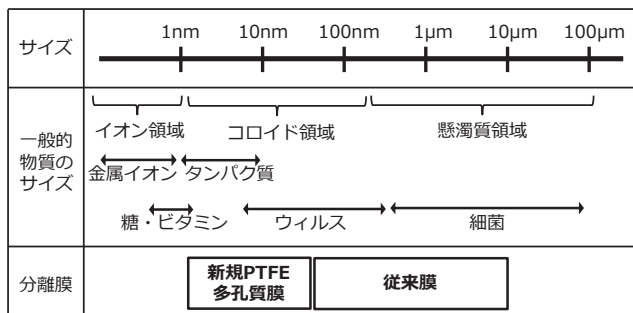


図8 新規PTFE多孔質膜と従来膜の適用範囲

範囲のろ過機能層と、孔径50nm以上、膜厚30~100μmの範囲の支持層からなる2層構造のPTFE多孔質膜フィルターを得ることが可能であり、半導体製造用化学薬液のろ過以外にも水処理や食品分野をはじめとする幅広い分野への活用が期待される(図8)<sup>(6)</sup>。

#### 用語集

##### ※1 平均流量孔径

バブルポイント法による細孔分布測定法によって求める。具体的には表面張力の低い液体を予め孔の中に吸収させた膜の片側から空気圧力を負荷し、差圧と空気流量との関係性を、膜が乾燥している場合と膜が液体で濡れている場合について測定し、得られたグラフをそれぞれ乾き曲線及び濡れ曲線とする。乾き曲線の流量を1/2とした曲線と濡れ曲線の交点の差圧より求める孔径<sup>(7)</sup>。

##### ※2 透過流量

多孔質膜のろ過処理能力を示す指標で、イソプロピルアルコール及び空気の膜透過量で示す。

##### ※3 気孔率

孔の体積が膜全体の体積に占める比率を示す。

##### ※4 捕集率

真球状PSL粒子を膜でろ過した時のろ過前後のPSL濃度の比から算出した値。

・ポアフロンの、POREFLONは住友電気工業(株)の登録商標です。

#### 参考文献

- (1) 特公昭42-13560
- (2) 当社HP、URL <http://www.sei.co.jp/poreflon/about/> 及び <http://www.sei-sfp.co.jp/products/poreflon-membrane.html>
- (3) 大見忠弘 編、「金属汚染の吸着・脱離機構」、ウェットサイエンスが拓くプロダクトイノベーション、pp.25-40 (2001)
- (4) 谷垣昌敬、「延伸法によるPTFE膜の構造制御と機能」、膜、vol.26、no.3、pp.141-147 (2001)
- (5) 里川孝臣 編、「ふっ素樹脂ハンドブック」、pp.29-32、日刊工業新聞社 (1990)
- (6) 竹内雍 監修、「多孔質体の性質とその応用技術」、pp.792-793、(株)フジ・テクノシステム (1999)
- (7) 岐阜県産業技術センター紙研究部編、「産技せnews」、岐阜県産業技術センター (July 2009)



執筆 者

---

片山 寛一\* : エネルギー・電子材料研究所



林 文弘 : 住友電工ファインポリマー(株) 主席



新原 直樹 : エネルギー・電子材料研究所 主幹  
博士(医学)



宇野 敦史 : 住友電工ファインポリマー(株) 主幹



鈴木 良昌 : 住友電工ファインポリマー(株) 部長



奥田 泰弘 : エネルギー・電子材料研究所 部長  
博士(工学)



---

\*主執筆者