

# PFA チューブ内表面上で球晶が形成する溝の定量化

## ～球晶サイズが影響を及ぼす溝の体積と表面平滑性への関係～

### 概要

本稿では、PFA 成形チューブ内表面に存在する球晶の凹凸に起因した表面粗度について、非接触で精度の高い表面形状観察手法である白色干渉顕微鏡を用いて評価を行った結果についてご紹介いたします。本検討では球晶によって形成される溝に着目し、その溝が単位面積当たりにもつめる体積を求めることで定量化できることを見出しました。本方法を用いた評価結果から、PFA 樹脂銘柄ごとに溝の体積は異なり、また球晶が小さくなるほど溝の体積が小さくなること、さらに成形条件によって溝の体積が異なることが明らかとなりました。

### 1. はじめに

PFA（パーフルオロアルコキシアルカン）チューブは耐薬品性や純粋性に優れており、腐食性の高い高純度薬液を使用する半導体製造装置の配管において多く使用されております。弊社におきましては、半導体市場からのご要望にお応えする形で、PFA 樹脂における末端基安定化による耐熱特性の向上、耐薬品性の向上、純粋性の向上、続いて球晶サイズの均一かつ微細化による表面平滑性の向上、さらには、構造の最適化による耐透過性かつ耐久性の向上を行い、製品開発・上市してまいりました（表 1）。このような特性を有する PFA 樹脂は化学プラント分野においても用いられております。特に、球

晶サイズを均一かつ微細化した PFA 451HP および PFA 951HP Plus 樹脂におきましては、形成される球晶が小さくなることで、PFA チューブ内表面全体に存在する凹凸の高低差が小さくなり、形成される凹みも浅く小さくなります。実際、弊社製品を使用される半導体ユーザー様からは、系内で凹んだ空間があると洗浄しにくい場合があるので、球晶レベルやさらに大きなスケールにおける凹凸を減らしたい、というご要望をいただきます。これは球晶と球晶の境界に存在する凹んだ空間や、強加工によって生じる凸部位といった箇所にパーティクルが滞留することが、原因になっていると考えられます。

表 1 半導体市場のご要望に対応するためにチューブグレード PFA に付与された特徴とそれらを担う差別化技術  
（末端基安定化技術、球晶制御技術、構造の最適化技術）

| チューブグレード PFA |                | 特徴とそれらを担う差別化技術     |                               |                              |                          |
|--------------|----------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|
|              |                | 耐熱特性等の基礎的な PFA の特性 | 末端基の安定化技術による、耐熱特性・耐薬品性・純粋性の向上 | 均一で微細な球晶制御技術による、成形体の表面平滑性の向上 | 構造の最適化技術による、透過の抑制と耐久性の向上 |
| 従来の PFA      | PFA 350        | ○                  |                               |                              |                          |
| PFA HP       | PFA 450HP      | ○                  | ○                             |                              |                          |
| シリーズ         | PFA 451HP      | ○                  | ○                             | ○                            |                          |
| PFA HP Plus  | PFA 951HP Plus | ○                  | ○                             | ○                            | ○                        |
| シリーズ         |                |                    |                               |                              |                          |

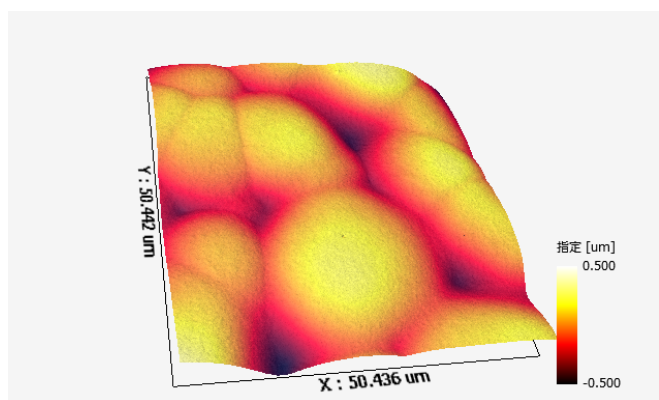


図 1 白色干渉顕微鏡を用いた PFA チューブ内表面の観察結果（暗色部：球晶と球晶の境界に存在する溝、明色部：球晶の頭頂部）

ここで、結晶性高分子である PFA 樹脂はチューブ成形における熔融状態からの冷却過程において、樹脂内部全体に球晶と呼ばれるマイクロメートルサイズのボールのような形をした分子鎖の高次構造体を形成することは周知の事実です。その影響で、チューブの内表面はボールが敷き詰められたような凹凸をもつ形状をしています。白色干渉顕微鏡を用いてチューブ内表面を実際に観察した結果(図 1)からも球晶と球晶の境界に溝が存在していることが認められ、PFA チューブ内表面の表面平滑性を検討する際はその溝の影響を考慮する必要があります。そこで、PFA チューブ内表面の球晶と球晶の境界に存在する溝の体積の定量化について検討を行ったところ、技術的知見が得られましたので、本稿にてご報告いたします。

## 2. 球晶と球晶の境界に存在する溝の体積の数値化

球晶と球晶の境界に存在する溝の体積の定量は、高分解能で広域計測かつ短時間の測定が可能な白色干渉顕微鏡 VS1540（日立ハイテック社製、垂直分解能: 0.01 nm）を使用して評価を行いました。白色干渉顕

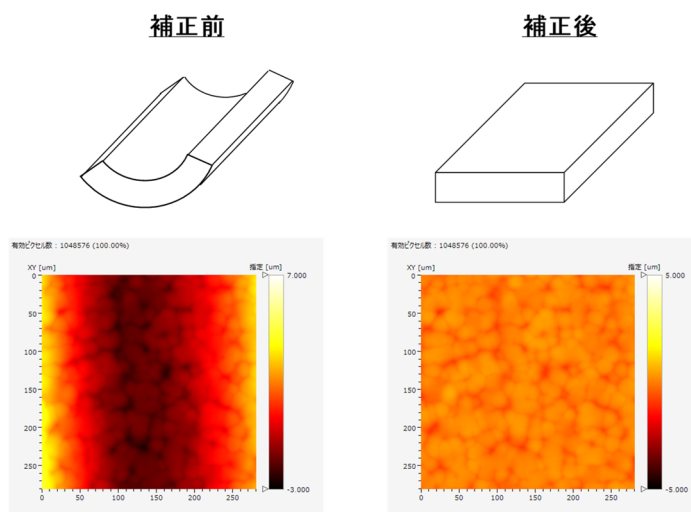


図 2 チューブ円筒面の円弧に起因する形状の除去前後（溝の体積算出に必要な画像補正）

微鏡ではサンプルと検出系が非接触で PFA チューブ内表面の表面粗度の評価を行うことが可能です。また、本解析においてはチューブ円筒面の円弧に起因する形状の除去(図 2)補正のみを実施いたしました。ガウシアンフィルタ補正については任意のカットオフ値によって解析結果が変わるため実施しておりません。

溝の定量については、図 3 に示されるように得られた白色干渉顕微鏡像から高さ分布ヒストグラムを作り、標準偏差  $\sigma$  を基準面と規定し、基準面 ( $1\sigma$ ) 以下の部分を溝と定義して解析を行いました。図 3 中で青色に塗りつぶされております部分が溝として評価される範囲になります。基準面を高さ分布ヒストグラムの平均値とした場合では一部の球晶の頭頂部も溝の評価対象として含まれてしまい、また基準面を  $2\sigma$  とした場合では溝のごく一部しか評価対象に含まれないのに対し、基準面を  $1\sigma$  とすることで球晶と球晶の境界に存在する溝が概ね評価対象になることがご覧いただけると思います。以上のように、ある一定の高さを基準面とするのではなく、高さ分布から統計的に基準面を定めることにより、サンプル間の球晶サイズやそのばらつきに影響されない溝の体積の評価を行いました。

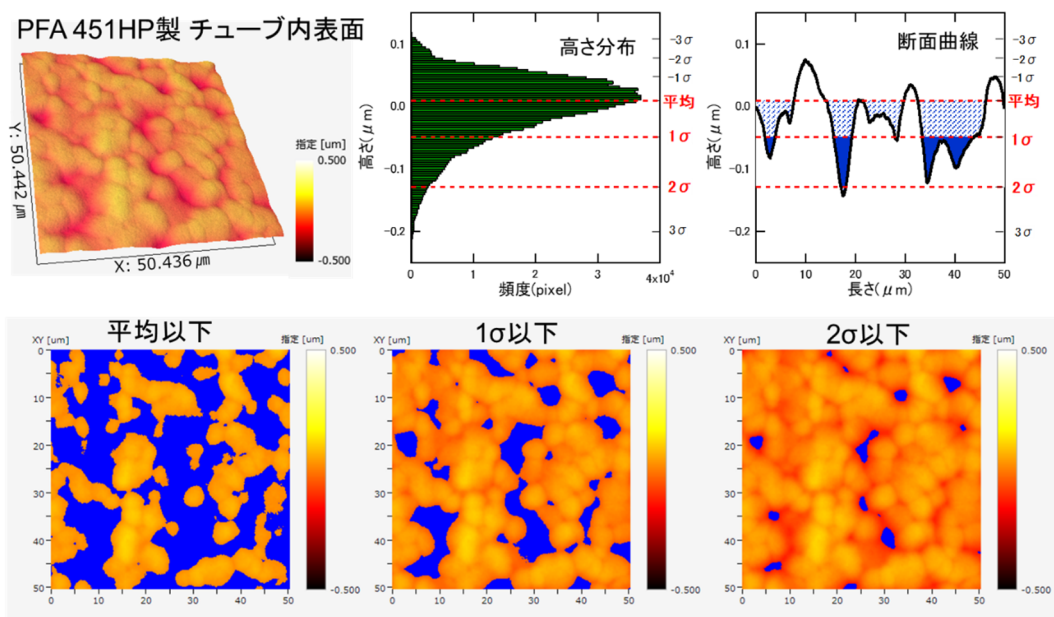


図 3 球晶境界に存在する溝の定義

(青色部分が統計的に算出された球晶境界の凹部、本稿では 1σ 以下の凹部を溝と定義)

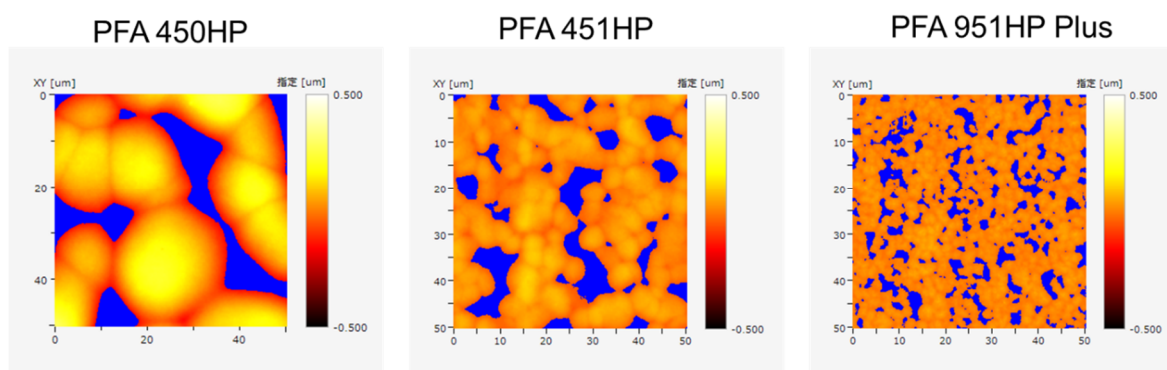


図 4 各 PFA 樹脂製チューブ内表面上における球晶と球晶の境界に存在する溝

### 3. PFA 樹脂の各銘柄における溝の体積

上記記載の手法で定義された白色干渉顕微鏡像の溝を図 4 に示します。樹脂銘柄ごとに溝の出方に差があることが確認できました。また、表 2 に示すように樹脂銘柄ごとに溝の体積にも差がでることが確認できました。さらに、図 5 に示すようにチューブ内表面上に存在する球晶のサイズを白色干渉顕微鏡の断面像から見積もりますと、表 2 に示す通り溝の体積と球晶の直径との間に正の相関が示されました。つまり、球晶サイズ微細化品は、球晶サイズ微細化を行っていない製品よりも溝の体積が大幅に小さいことが明らかとなりました。

### 4. 溝の体積の成形条件依存性

また、溝の体積の成形条件依存性につきましても検討を行いました。球晶制御を行っていない樹脂銘柄である PFA 450HP 樹脂について、弊社所有の押出成形機にてシリンダーの温度を 340℃にした条件と、360℃にした条件でチューブの押出を行い、上記と同様の手法で溝の体積の算出を行いました。その結果を表 3 に示します。

PFA 450HP 製チューブについて 340℃及び 360℃で成形された場合の溝の体積を比較すると、より高温で成形された 360℃成形チューブが大きな溝の体積を示しました。本結果は、高温で成形を行うことで、熔融樹脂が

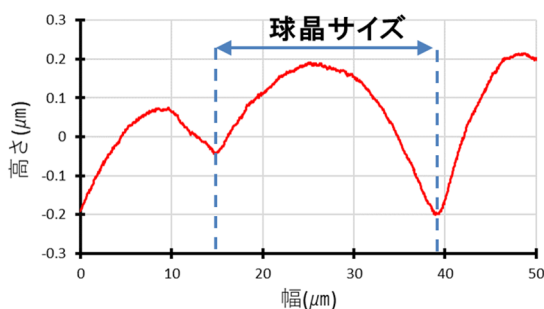


図 5 チューブ内表面の断面像から見積もられた球晶サイズ  
(例:PFA 450HP)

表 2 算出された溝の体積と球晶サイズの関係

| PFA チューブ       | 溝体積<br>(1σ 以下)<br>/ $10^3 \mu\text{m}^3 \text{mm}^{-2}$ | 球晶サイズ<br>/ $\mu\text{m}$ |
|----------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|
| PFA 450HP      | 34.4                                                    | 15~35                    |
| PFA 451HP      | 6.2                                                     | 4~8                      |
| PFA 951HP Plus | 2.3                                                     | 2~4                      |

表 3 成形温度と算出された溝の体積の関係  
(PFA 450HP 製チューブ)

| 成形温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 溝体積<br>(1σ 以下)<br>/ $10^3 \mu\text{m}^3 \text{mm}^{-2}$ | 球晶サイズ<br>/ $\mu\text{m}$ |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|
| 340                      | 18.3                                                    | 15~25                    |
| 360                      | 34.4                                                    | 15~35                    |

の境界にできる溝の体積を数値化することが可能となりました。その結果、球晶と球晶の境界にできる溝の体積は PFA 樹脂銘柄ごとに異なること、球晶が小さくなるほど球晶と球晶の境界にできる溝の体積が小さくなること、成形温度が変わると溝の体積が変化することの三点がわかりました。従って、PFA の表面平滑性を検討する際は、球晶境界の溝を含んだ評価が必要であることを、本稿の結論とさせていただきます。

徐冷され、球晶サイズが大きくなったためであると考えられます。

本結果から、樹脂の銘柄だけでなく、同一銘柄であっても温度などの成形条件を変えることで球晶サイズが変わり、溝の体積にも影響することが確認できました。

## 5. まとめ

本稿で検討しました白色干渉顕微鏡を用いた視覚的に理解しやすい溝の観察および新たな解析手法の開発によって、PFA チューブ内表面に形成される球晶と球晶

### 三井・ケマーズ フロロプロダクツ株式会社

本社：〒105-0001 東京都港区虎ノ門 4-1-17 神谷町プライムプレイス

電話：050-3823-0670 (樹脂営業部)

<https://www.mc-fluoro.co.jp/>

弊社は米国ケマーズ社のライセンス契約を受け、フッ素樹脂製品、及び、フッ素ケミカル製品の製造販売を行っています。

弊社は三井化学株式会社とケマーズ株式会社(米国ケマーズ社の日本法人)の折半出資の合弁会社です。

© 2020 Chemours-Mitsui Fluoroproducts Co.,Ltd.

2020-11