

中性子反射率測定による単層カーボンナノチューブ/フッ素ゴム複合体と
金属との界面における劣化挙動解析
日本ゼオン株式会社 武山慶久

1. Introduction

フッ素ゴムは、優れた耐熱性を有するため、半導体製造装置のシール材として広く使用されている。近年、半導体製造プロセスの高温化に伴い、フッ素ゴムにも更なる耐熱性向上が求められている。一方、フッ素ゴムは高温下で金属と密着させていると、金属と固着してしまい、装置汚染やメンテナンス負荷の増大を引き起こす。この金属固着現象は、ゴムの軟化劣化による真実接触面積の増加や、ゴムの劣化により生成する結合が金属表面と化学反応を起こすゴム複合体の界面の反応によると考えられているが、詳細なメカニズムは解明されていない。また、これまでの研究から、フッ素ゴムに単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を複合化することで、高温下での金属固着力を大幅に低減できることが実証されているが、SWCNT 複合化による金属固着力低減メカニズムも十分に解明されていない。

本課題では、SWCNT 複合化によるフッ素ゴムの金属固着改善メカニズム解明を目的とし、中性子反射率に対する「熱劣化条件」「フィラー種」の影響を検証することで、金属-フッ素ゴム界面の熱劣化挙動を解析した。固着相手材の金属は、半導体装置の材料としてよく用いられるアルミニウムとした。各種フッ素ゴム複合体とアルミニウム板を接触させた状態で熱劣化させたサンプルを、アルミニウム板側から中性子を入射し、アルミニウム板とフッ素ゴム複合体との界面の反射率プロファイルを測定し、アルミニウムとゴムの接触状態、界面の組成変化を議論した。

2. Experiment

SWCNT を均一に分散したフッ素ゴムマスターバッチを作製し、オープンロールにて生ゴム・配合剤を混練した後、圧縮成型(160 °C)により、SWCNT/フッ素ゴム複合体の加硫シートを得た。マスターバッチの作製以外、同様の手順にて、カーボンブラック(グレード名:MT、以下 MT-CB)/フッ素ゴム複合体、フッ素ゴム単体(フィラーなし)の加硫シートを得た。アルミニウム板(49 mm 角、厚さ 5 mm)で作製した専用治具に加硫シートを挟み込み、万力で締め付けた状態でネジ固定することで、アルミニウム板と加硫シートを圧着させた。さらに、加硫シートを圧着させた専用治具をオーブンに投入し、250 °Cにて熱処理(0, 24, 48, 72 h)することで、アルミニウム板とフッ素ゴムが固着した測定サンプルを作製した。

測定サンプルを試料台にセットし、アルミニウム板側からビームを照射して、中性子反射率を測定した。測定は常温環境で行い、反射率曲線に変換したデータを取得した。

3. Results

図 1 に、熱劣化時間を変えた SWCNT/フッ素ゴム複合体の中性子反射率プロファイルを示す。熱劣化時間との相関はないものの、熱劣化時間とともに臨界反射が高波数側へシフトする傾向が見られた。臨界反射波数は表面の平均散乱長密度と関係しており、臨界反射波数が高周波側へシフトしたことは平均散乱長密度が高くなったと言える。今回使用したフッ素ゴムの散乱長密度は $3.0 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ 、炭素の散乱長密度は $5.67 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ であることから、熱劣化に伴い表面の炭素比率が増え、CNT が表面に局在している可能性が考えられる。一方、低波数側にシフトした 48 h のデータを中性子反射率解析ソフト Motofit を用いて 2 層膜モデルでフィッティングした結果、「ゴム-金属」ではなく「ゴム-空気」の界面モデルを用いることで、フィッティング精度が向上した(図 2)。測定面内にてゴム-金属界面の一部剥離が生じたと考えられる。

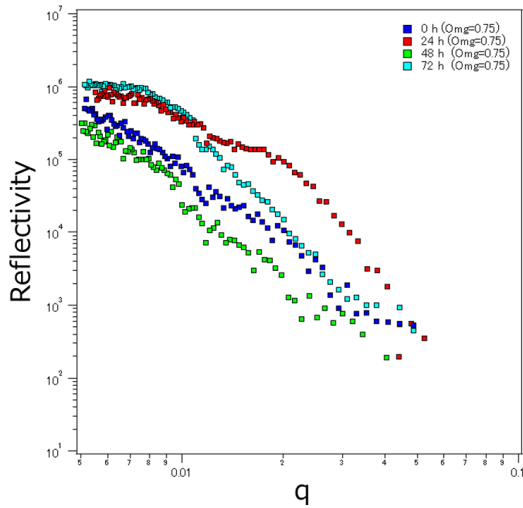


図 1. SWCNT/フッ素ゴム複合体の中性子反射率プロファイル

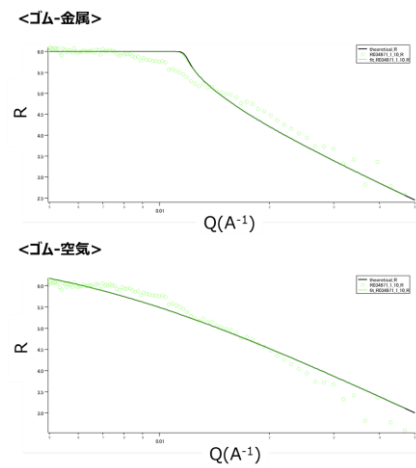


図 2. SWCNT/フッ素ゴム複合体のフィッティング結果

図 3 に MT-CB/フッ素ゴム複合体の中性子反射率プロファイル、図 4 にフッ素ゴム単体(フィラーなし)の中性子反射率プロファイルを示す。いずれのサンプルにおいても、熱劣化時間と臨界反射に相関は見られなかった。また、いずれの治具にも変形が認められたことから、SWCNT/フッ素ゴム複合体と同様に、MT-CB/フッ素ゴム複合体においてもゴム-金属界面の一部に剥離が生じたと考えられる。実際のシール構造では、目視でわかる金属の変形は起きないことから、今回のアルミニウムの変形は治具の設計に由来すると想定される。実際に起きているゴム-金属界面を議論するには、治具構造の見直しも必要と考える。

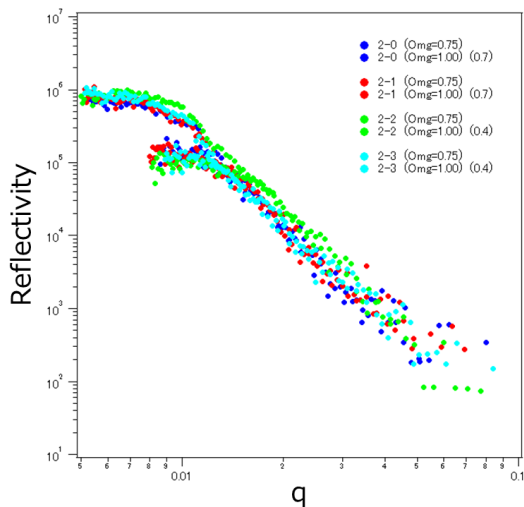


図 3. MT-CB/フッ素ゴム複合体の中性子反射率プロファイル

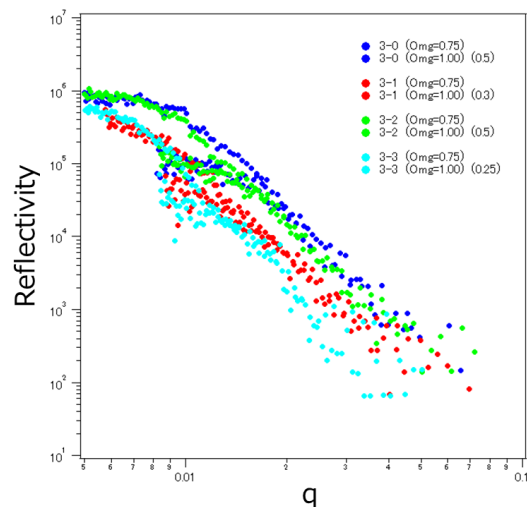


図 4. フッ素ゴム単体(フィラーなし)の中性子反射率プロファイル

4. Conclusion

本課題において、熱劣化させたサンプルの臨界反射が高波数側へシフトする傾向を示し、熱劣化によるゴム金属界面の組成変化が認められた。また、熱劣化後に臨界反射が低波数側へシフトしたプロファイルも得られ、一部ゴムと金属の界面が剥離したことによる、ゴム-空気界面の存在が示唆された。熱劣化後のゴムと金属の密着状態が不均一であると考えられる。今後、治具改善、「ゴム-金属」「空気-金属」の両方を組み込んだフィッティングモデルの構築、in-situ による同一サンプルの評価等により、金属界面のゴムの密着状態や界面組成の詳細な解析が期待できる。