

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 上野真寛

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の大幅な低減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はいない。

前回課題(2020AM0018)にて、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」の影響を検証した。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ものの、フィッティングによる詳細な界面解析は困難であった。これは、熱劣化により治具が変形し、ゴム-金属界面の一部が剥離して不均一な密着状態となり、単純な2層膜モデルが適用できなくなったためと考えられる。

本課題では、「治具設計の改良」「in-situ 測定」により、不均一なゴム-金属界面の影響を低減することで、中性子反射率に対する「熱劣化条件」の影響を再検証した。図1に示すように、測定に用いる治具は、アルミニウム部分を増加させることで、熱変形を抑制した設計へと改良した。治具の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することで、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。

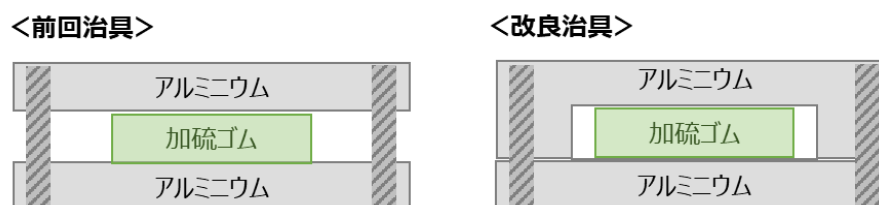


図1. 測定治具の改良点

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。アルミニウム板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の圧着サンプルを作製した。さらに、圧着サンプルをオープンに投入し、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熱劣化サンプルを作製した。

熱劣化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、常温環境にて中性子反射率を測定した。一方、in-situ 実験では、ヒーターを内蔵した試料台に圧着サンプルをセットし、250 °Cに加熱しながら中性子反射率を3 h 測定した。本実験では、加熱によりフッ化水素が発生する可能性があるため、試料台はアクリル板で囲い、排気出口を除害設備に接続した。測定結果として、反射率曲線に変換したデータを取得した。

3. Results

図2に、熱劣化時間の影響を検証した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。測定した q 領域にて臨界反射は認められなかったが、熱劣化時間とともにプロファイルが低波数側へシフトした。フッ素ゴムが劣化すると、プロトンが外れて炭化が進行するとともに、脱ガスにより膜体積が減少する。一方、臨界反射波数における散乱長密度は、炭化の進行により増加し、膜体積の減少(=空気層の増加)により減少する。よって、プロファイルの低波数側へのシフトは、フッ素ゴム複合体の膜体積減少の影響が支配的に表れており、熱劣化とともにゴム-金属の接触界面が減少していると考えられる。

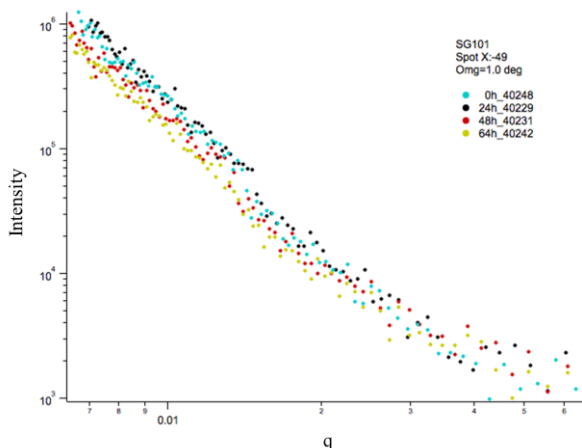


図2. SWCNT/フッ素ゴム複合体の中性子反射率プロファイル

図3に、in-situ 測定の中性子反射率プロファイルを示すが、熱老化時間によるプロファイルの変化はほとんど認められなかった。本装置設計にて、中性子反射率測定が可能であることは確認できたものの、今回の評価条件(250 °C × 3 h)ではフッ素ゴムの熱劣化が十分に進行しなかったと考えられる。今後、さらに熱老化条件を過酷にすることで、in-situ 測定によりゴム-金属間の界面変化を議論できると考えられる。

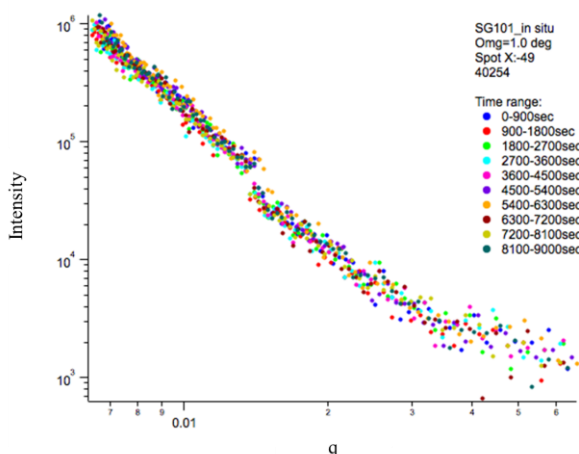


図3. in-situ 測定の中性子反射率プロファイル

4. Conclusion

本課題において、熱劣化時間とともにプロファイルが低波数側へシフトする傾向を示し、熱劣化によるゴム-金属の接触界面の減少が示唆された。また、in-situ による測定方法を確立できた。今回の試験条件では、熱老化不足によりゴム-金属間の界面に変化が認められなかった。今後、さらに熱老化条件を過酷にした in-situ 測定により、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。