

Valqua Technology News

バルカー技術誌

2001年 秋号

No.1 AUTUMN 2001

●ご挨拶..... 1

取締役社長 瀧澤 利一

●新製品紹介

バルカーパーフロロエラストマー FLUORITZ..... 2

日本バルカー工業(株)研究開発統括部 岡崎 雅則

●新製品紹介

高純度ふっ素系エラストマーシール材 ULTIC ARMOR..... 5

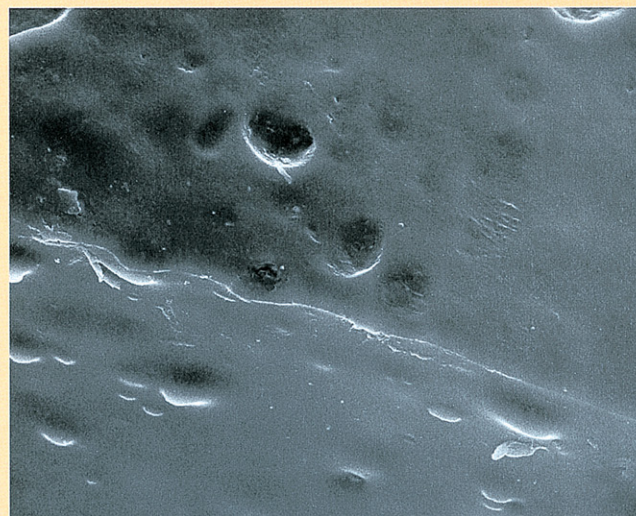
日本バルカー工業(株)研究開発統括部 土岐 真之

●新製品紹介

耐熱低トルクタイプ膨張黒鉛編組グランドパッキン
「VFブレードLF」シリーズ..... 9

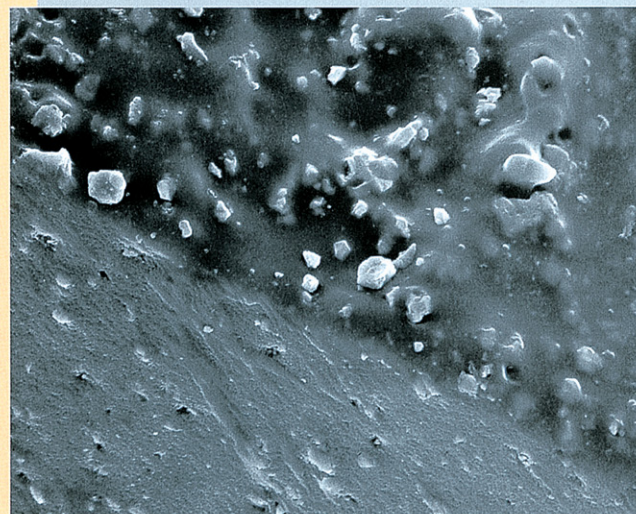
日本バルカー工業(株)研究開発統括部 石田 誠

●用語の豆知識..... 15



× 1000

50 μm



× 1000

50 μm

使用後表面状態の比較 (SEM写真)

(上) ULTIC ARMOR

僅かにエッチング痕が見られるが
パーティクル汚染の可能性のある
粒子は観察されない。

(下) 白色パーフロロエラストマー
エッチング痕が見られ、さらに
パーティクル汚染の可能性のある
粒子が多数見られる。



日本バルカー工業株式会社

<http://www.valqua.co.jp>

ご挨拶

取締役社長 瀧澤 利一



読者の皆様方には日頃より本誌をご愛読いただき、厚く御礼申し上げます。

“バルカーレビュー”は今年、新年号を発行した後、全面刷新のための準備期間を頂戴しておりましたが、このたび誌名も改め“VALQUA TECHNOLOGY NEWS”として、発刊の運びとなりました。

バルカーレビューは、昭和32年12月に創刊し、今年で44年を迎えます。これは企業技術誌では他にあまり例をみない長期の刊行であり、偏に読者皆様のご支援、ご愛顧の賜物と深く感謝いたしております。この間、“バルカーレビュー”がシールエンジニアリングのパイオニアとして、皆様の技術情報源の一翼を担うことができたこととすれば幸甚です。

21世紀に入り、ITやバイオ技術、環境問題関連等、技術革新の勢いは凄まじく、企業間競争も熾烈を極めております。そこで、当バルカーグループも、従来の“バルカーレビュー”を刷新し、グループの姿勢をより鮮明にした“VALQUA TECHNOLOGY NEWS”を刊行することといたしました。シールというコアコンピタンスを中心に、バルカーの優れた技術をより分かりやすく解説し、更にお客様へのソリューション提供に努めていきたいと考えております。

今後ともいっそうのご愛顧を頂き、忌憚のないご意見を賜りますよう、お願い申し上げます。

パーフロエラストマー フローリッツ FLUORITZ

Perfluoroelastomer FLUORITZ

日本バルカー工業株式会社 研究開発統括部

岡崎 雅則

Masanori Okazaki

Corporate Office of Research & Development Nippon Valqua Industries, Ltd.

《Summary》

The perfluoroelastomer has a similar chemical-structure to a fluorocarbon resin like a PFA. Therefore, it has a fine chemical-resistance for many chemical fluids and a fine plasma-resistance. The perfluoroelastomer is mainly used in harsher environments that even general fluorocarbon elastomers can't use. A newly developed perfluoroelastomer, FLUORITZ, which is a black standard type, has some excellent characteristics.

キーワード：FLUORITZ、パーフロエラストマー、耐薬品性、耐熱性、純粋性、耐プラズマ性

1. はじめに

各 種産業分野の技術革新に伴い、ゴムシール材に要求される特性はますます過酷になっており、近年ではこれまで耐熱性、耐薬品性に優れるとされたふっ素ゴム (FKM) でさえ使用できない用途も多数見受けられる。また、半導体製造装置や精密分析機器等の分野においては、系内をクリーンに保つためにゴムシール材からの放出成分低減が一段と求められるようになって来ている。パーフロエラストマー (FFKM) は、これらの過酷な用途において耐性を有する材料として注目されている。

パーフロエラストマーは、ふっ素ゴムの中に分類される材料であるが、分子構造が炭素、ふっ素、酸素原子のみで構成されており、ふっ素樹脂と類似した構造を有し、かつ、一般のゴム材料と同様に架橋構造を有しているためゴム弾性を示す。一般のふっ素ゴムと異なる点は、分子構造に炭素-水素結合を持たず、構造のほとんど

FLUORITZ-SB



どが結合エネルギーの大きな炭素-ふっ素結合で構成されているため、パーフロエラストマーは、ふっ素ゴムより広範囲の耐薬品性を有し、ふっ素樹脂同様に化学的安定性に優れている。パーフロエラストマーの耐熱性は、材料設計手法により異なるが、従来のふっ素ゴムと

表1 FFKM、ふっ素樹脂、FKMの構造

パーフロエラストマー	$\text{—}(\text{CF}_2\text{—CF}_2)_m(\text{CF}_2\text{—CF})_n(\text{X})\text{—}$ 完全ふっ素化 架橋部 OR_f R_f: パーフロアルキル基
《PFA》 ふっ素樹脂	$\text{—}(\text{CF}_2\text{—CF}_2)_m(\text{CF}_2\text{—CF})_n\text{—}$ OR_f R_f: パーフロアルキル基
《PTFE》	$\text{—}(\text{CF}_2\text{—CF}_2)_m\text{—}$ R_f: パーフロアルキル基
ふっ素ゴム (2元系)	$\text{—}(\text{CF}_2\text{—CH}_2)_m(\text{CF}_2\text{—CF})_n(\text{X})\text{—}$ 水素原子含有 架橋部 CF₃

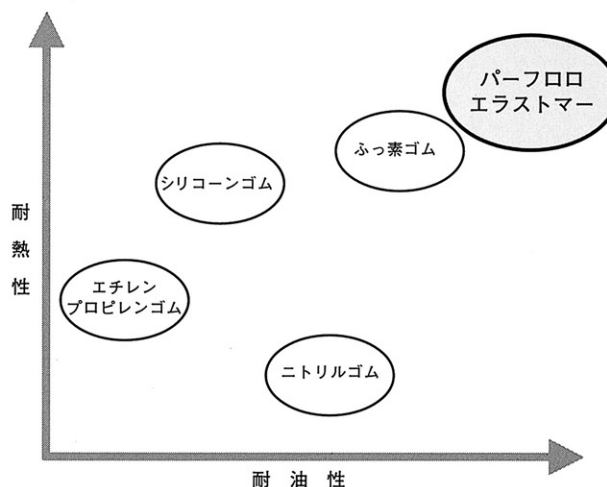


図1 各種ゴムの耐熱性、及び耐油性

同等レベル（約200℃）から300℃程度の耐熱性を有する材料までラインナップされている。表1にFFKM、ふっ素樹脂、FKMの分子構造を示し、図1にパーフロロエラストマーの耐熱性、耐油性の位置付けを示した。

弊社では各産業分野のニーズに対応すべく独自の材料設計技術、加工技術を用いてパーフロロエラストマーの開発を行っており、この度、バルカーパーフロロエラストマーラインナップのひとつとしてFLUORITZ-SBを上市したので紹介する。

2. FLUORITZ-SBの特長

2-1 基本特性

FLUORITZ-SBは、硬さ75度の汎用材料として開発された材料であり、各種用途に対応できる機械的特性を有している。

表2にFLUORITZ-SBの基本特性を示した。

2-2 耐薬品性

FLUORITZ-SBの特長の一つは、耐薬品性に優れる材料であることであり、表1に示したような構造を有しているため、従来のふっ素ゴムでは使用できなかったケトン、エステル、アミン、アルカリ等を使用できるなど、ほとんどの薬品に対して安定である。表3にFLUORITZ-SBの耐薬品性を示した。

表2 FLUORITZ-SBの基本特性

外 観	黒 色
比 重	2.00
硬さ (shoreA)	77
引張り強さ (MPa)	17.9
伸び (%)	160
100% モジュラス (MPa)	8.1
圧縮永久歪 (%) [*] 200℃×70時間、25%圧縮	34

^{*} AS568A - 214 Oリングにて測定。

表3 耐薬品性

薬 品 名	試 験 条 件	評価	薬 品 名	試 験 条 件	評価
(酸)			(ケトン、エステル、エーテル)		
塩酸 (10%)	40℃×168時間	A	アセトン	23℃×168時間	A
硫酸 (97%)	40℃×168時間	A	シクロヘキサノン	23℃×168時間	A
硝酸 (69%)	40℃×168時間	A	メチルエチルケトン	23℃×70時間	A
ふっ酸 (60%)	23℃×168時間	A	メチルイソブチルケトン	23℃×168時間	A
酢酸 (10%)	40℃×168時間	A	酢酸ブチル	23℃×168時間	A
氷酢酸	40℃×168時間	A	酢酸エチル	23℃×168時間	A
無水酢酸	23℃×168時間	A	MTBE	23℃×168時間	A
ジオクチルフタル酸	23℃×168時間	A	(アルコール)		
りん酸 (85%)	23℃×168時間	A	メタノール	40℃×168時間	A
りん酸 (85%)	80℃×168時間	A	イソプロピルアルコール	23℃×168時間	A
(アルカリ)			(炭化水素)		
水酸化ナトリウム (20%)	23℃×168時間	A	ヘキサン	23℃×168時間	A
水酸化ナトリウム (20%)	100℃×168時間	A	ベンゼン	40℃×168時間	A
水酸化ナトリウム (50%)	23℃×168時間	A	ベンゼン	100℃×168時間	B
アンモニア水 (30%)	23℃×168時間	A	トルエン	40℃×168時間	A
アンモニア水 (30%)	100℃×168時間	B	スチレン	40℃×168時間	A
(含窒素化合物)			キシレン	23℃×168時間	A
ジメチルアミン	40℃×168時間	A	(ハロゲン化炭化水素)		
ジメチルホルムアミド	23℃×168時間	A	Freon11	15℃×168時間	B
エタノールアミン	23℃×168時間	A	Freon134A	23℃×168時間	B
エチレンジアミン	40℃×168時間	A	Freon134A	100℃×168時間	C
ヘキサメチレンジアミン	40℃×168時間	A	ジクロロメタン	23℃×168時間	A
ピリジン	23℃×168時間	A	トリクロロエチレン	23℃×168時間	A
トリエタノールアミン	23℃×168時間	A	四ふっ化炭素	23℃×168時間	A
アニリン	23℃×168時間	A	(その他)		
ジエタノールアミン	23℃×168時間	A	水	100℃×168時間	A
N-メチル-2 ピロリドン	23℃×168時間	A	水	160℃×168時間	B
(アルデヒド、フラン)			プロピレンオキシド	23℃×168時間	A
ブチルアルデヒド	23℃×168時間	B	エチレンオキシド	23℃×168時間	A
テトラヒドロフラン	40℃×168時間	A	IRM-903Oil	230℃×70時間	A
			Mobil254Oil	200℃×70時間	A

A：体積変化率 5%未満 B：体積変化率 5～20%未満
C：体積変化率 20～50%未満 D：体積変化率 50%以上

2-3 純粋性

化学薬品のシールにおいて、シール材からの溶出成分により系内を汚染し、不具合を起こす場合がある。FLUORITZ-SBのもう一つの特長は金属元素、ふっ素、よう素イオン、TOC溶出量について他社製品と比較して少ないことである。表4に金属元素溶出試験結果を示し、図2にふっ素、よう素イオン、TOC溶出量を示した。

表4 ふっ酸、25℃×30日間浸せき後の金属元素溶出量 (ng/ml)

金属元素	FLUORITZ-SB	A社 FFKM	B社 FFKM
Na	1.8	1.6	1.3
K	1.4	2.8	0.4
Ca	0.8	0.6	0.5
Mg	0.9	0.3	0.7
Al	1.0	13	21
Fe	5.6	5.8	3.5
Cu	<0.5	<0.5	<0.5
Pb	<0.5	<0.5	<0.5
合計	<12.5	<25.1	<28.4

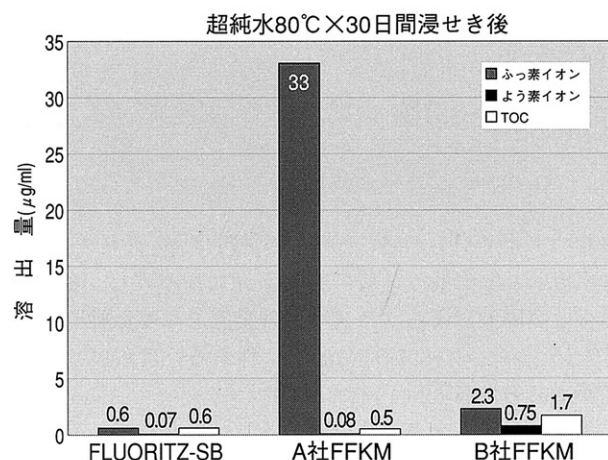


図2 ふっ素、よう素イオン、TOC 溶出量

2-4 耐熱性

現在市販されているパーフロエラストマーには、材料設計手法の違いにより、ふっ素ゴムと同等（約200℃）の標準グレードから300℃程度まで使用できる耐熱グレードがあるが、FLUORITZ-SBの耐熱性は、標準グレードに相当する。表5に空気老化試験結果を示した。

表5 空気老化試験結果

	FLUORITZ-SB
200℃×70時間	
硬さ変化 (Point)	-3
引張強さ変化率 (%)	-4
伸び変化率 (%)	±0
200℃×336時間	
硬さ変化 (Point)	-3
引張強さ変化率 (%)	-26
伸び変化率 (%)	±0

2-5 耐プラズマ性

半導体製造装置においてはプラズマを用いた工程が多く、シール材にもその耐性は強く求められる。パーフロエラストマーの分子構造は、そのほとんどが結合エネルギーの大きな炭素-ふっ素結合で構成されているため、炭素-水素結合を有するふっ素ゴムに比べて化学的に安定であり、プラズマに対する耐性が優れている。図3にプラズマ照射後の重量減少率を示した。

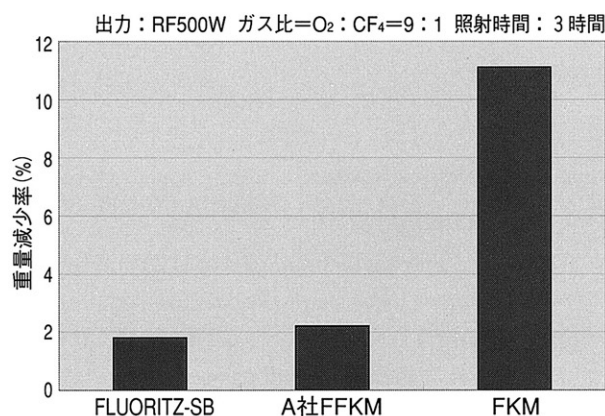


図3 プラズマ照射後の重量減少率

3. 用途

FLUORITZ-SBは、耐薬品性、耐溶剤性、耐油性が非常に優れ、ほとんどの化学薬品、ガスに対して化学的安定性を示す。また、金属元素、イオン、TOCの溶出量が少ない。そのため、半導体製造分野をはじめ、化学工業、石油化学、分析機器、自動車、エネルギー、航空宇宙分野等における以下のような用途への応用が期待される。

- ①他のゴムシール材では溶出成分が多く系内の汚染が問題となる個所。
- ②プラズマ、レーザー、イオンビーム等への耐性が必要となる個所。
- ③酸とアルカリ、極性溶剤と非極性溶剤の混合溶液など他のゴムシール材では膨潤や溶解が起こる個所。
- ④従来のふっ素ゴムでは使用できないケトン、エステル、アミン、アルカリ等で、ふっ素ゴム相当の耐熱性が必要な個所。

製品形状は、Oリングをはじめ各種形状に対応可能である。

4. おわりに

ゴムシール材に要求される特性は更に過酷になり、パーフロエラストマーでしか対応できない環境が増加していくと考えられる。弊社でこれらの環境に対応したパーフロエラストマーラインナップを順次開発していきたいと考えている。これら材料開発には要求特性の把握が必要不可欠であり、皆様からの情報提供をお願いする次第である。

アルティクアーマー ULTIC ARMOR

液晶・半導体製造装置用高純度ふっ素系エラストマーシール材

— High Quality Fluoro Elastomer for LCD and Semiconductor Equipment —

日本バルカー工業株式会社 研究開発統括部

土岐 真之

Masayuki Toki

Corporate Office of Research & Development Nippon Valqua Industries, Ltd.

《Summary》

The manufacturing technologies of LCD and semiconductors have been remarkably advanced. Therefore, some higher properties of seal materials are required, more and more. "ULTIC ARMOR" is a newly developed seal material for CVD equipment. "ULTIC ARMOR" has some excellent properties such as a high purity; low particles and low out-gases, a less adhesion with quartz and metals, a high seal-ability; low compression set and high gas-barrier, and a high resistance to plasma; oxygen, fluorinate and chlorinate.

キーワード：ULTIC ARMOR、LCD、半導体、シール材料、ふっ素ゴム、CVD 装置、耐プラズマ性、純粋性、非粘着性、耐熱性、低ガス透過

1. はじめに

液 晶・半導体製造技術は、21世紀を迎え更に飛躍的な発展を遂げようとしている。その飛躍的な発展が、画期的なプロセス技術と新しいコンセプトの半導体製造装置の開発実用化により支えられ、その背景にはデバイスの微細加工技術、デバイス構造の革新がある¹⁾。そのため、それらに対応する周辺材料への高機能化の要求がますます高まってきており、シール材に対する要求も使用される箇所により異なるが、ますます高機能化が要求されている。シール材は製品の歩留まりや品質、そしてコストに大きな影響を及ぼすようになってきており、シール材の耐プラズマ性、純粋性、非粘着性、機械的強度、耐熱性等についても、これまで以上の特性が要求されてきている。

液晶・半導体製造技術の劇的な変貌のもと、製造装置のシール材も、ふっ素ゴムからパーフロロエラストマーへと、より高性能なシール材へと移り変わった。多くのパーフロロエラストマーは耐熱性、耐プラズマ性、耐薬品性に優れることから、これまでの製造装置の躍進に対応し、その需要を伸ばしてきた。

しかし、パーフロロエラストマーにおいても、シール材に対する更なる高機能化を求められる環境下で、シールコストとシール性能において装置ユーザーのニーズと一致しないケースが出てきている。とりわけ、そのようなケースは、ドライプロセスでのエッチング装置、アッシング装置、CVD (Chemical Vapor Deposition) 装置

においてよく見られる。これらの装置は、酸素ガス、フッ素系ガス、塩素系ガス等の腐食系ガスを導入し、多くの場合は高周波によるプラズマ処理装置として稼動しているため、シール材には特に耐ガス性あるいは耐プラズマ性が求められる²⁾。

耐ガス・耐プラズマ性に優れるシール材とは、その様な環境下でのエッチング速度が遅く、エッチングによるパーティクル発生や汚染物質の放出が少ない材料といえる。なかでも、現在ではCVD装置における、成膜ガスあるいはその処理チャンバーのクリーニングガスへの耐性に富んだシール材が乏しく、パーフロロエラストマーにおいてもメンテナンスコストの増大を引き起こしている。それゆえ、CVD装置ユーザーのニーズを満たす材料として、純粋性に優れ、シール寿命が長く、メンテナンス時のダウンタイムを短くするための非粘着性を兼ね備えた材料が強く求められている。

このような市場変貌のもと、当社では液晶・半導体製造装置のCVD処理装置向けシール材の開発をすすめ、当社独自のゴム変性改質技術を駆使して耐ガス・耐プラズマ性、純粋性、非粘着性を兼ね備えた新しい液晶・半導体製造装置用ふっ素ゴムシール材「ULTIC ARMOR」(アルティクアーマー；以下ULTIC ARMORと記載)を上市した。

2. ULTIC ARMOR

ULTIC ARMORは液晶・半導体 CVD 処理装置シール

材として、当社独自のゴム変性改質技術(特許出願中)を駆使して開発された、耐腐食性ガス・耐プラズマ性、非粘着性、純粋性に優れた新しい高純度ふっ素ゴムシール製品である。

3. ULTIC ARMORの特徴

○純粋性

パーティクルや有害物質の放出が少ない。

○非粘着性

石英や各種金属に対して非粘着性を発揮する。

○耐ガス・耐プラズマ性

酸素、ふっ素系、塩素系のガス及びプラズマに対する重量減少が少ない。

○優れたシール性能

パーフロロエラストマーと比較し、圧縮永久歪及びガスバリア性に優れる。

以下にULTIC ARMORの特徴及びその他物性を、一般的なふっ素ゴム及びパーフロロエラストマーと比較して紹介する。

3-1. 純粋性

シール材の純粋性評価として、放出ガス(H_2O 、TOC)及び含有金属成分の分析を行った。

[H_2O 放出量の経時変化及び温度別の測定結果]

真空シールにおいてシール材から放出されるガスは、種類によってはウェーハ表面の汚染物となったり、高い真空度やクリーンな真空を作り出す妨げとなる。

図1に H_2O 放出量の経時変化を、図2にTOC放出量の経時変化を示す。ULTIC ARMORの H_2O 及びTOC放出量はいずれも他社製黒色パーフロロエラストマー及び一般ふっ素ゴムよりも少ない。

[含有金属成分の定量分析]

表1に半導体プロセスにおける不純物と不具合現象の関係を示す。表1に示す不純物は、ウェーハ表面汚染物として、結晶欠陥の発生、絶縁不良、配線腐食、微小欠陥等の問題を引き起こす³⁾。

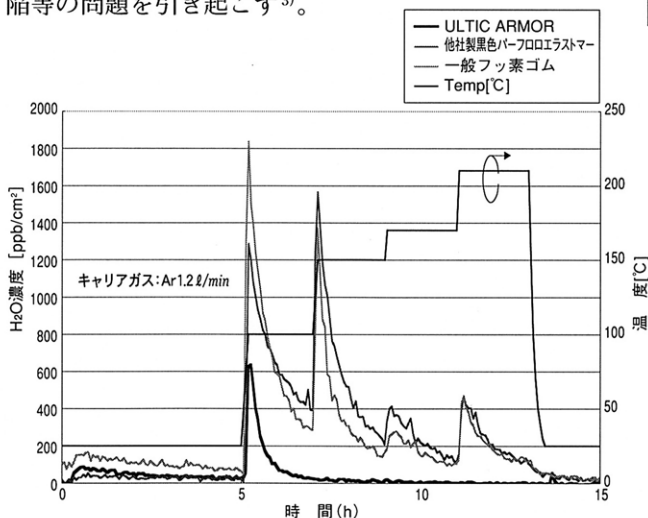


図1 H_2O 放出量の経時変化

表1 不純物と不具合現象の関係

不 純 物	不 具 合 現 象
Na, K, Li, Mg, Ca Cl, F Fe, Cr, Cu, Ni, Mo, W U, Th	絶縁不良 配線腐食 動作不良 微小欠陥の発生 ソフトエラー

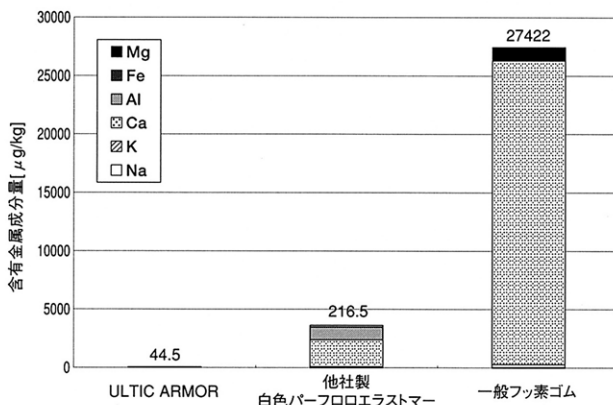


図3 含有金属成分定量分析結果

とりわけ、ドライプロセスにおける腐食性ガスあるいはプラズマ発生装置に使用されるエラストマーシールは、ガスやプラズマの作用でエッチングされて、その材料成分が系内に飛散する。このため、そのような金属不純物を含有したシール材を使用すると不具合現象を引き起こす原因となる。

図3にULTIC ARMORの含有金属元素測定結果を示す。金属元素の総含有量は他社製黒色パーフロロエラストマー、一般ふっ素ゴムに対して非常に少ない。

3-2. 非粘着性

[各種材質に対する非粘着性]

固着力測定方法の概略を図4に示す。Oリングをカットしたものを圧縮治具に27.5%の圧縮率で挟み込み、液晶・半導体プロセスの真空環境を想定して、恒温槽内に200℃で 7.5×10^{-4} Torrの真空下で、72時間放置する。恒温槽内より取り出し、室温で2時間放冷した後にOリングを各種相手材より引き剥がす時の力を固着力として測定した。

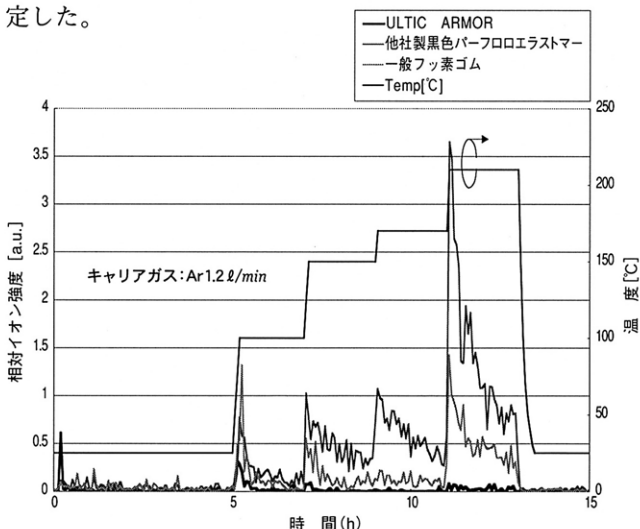


図2 TOC 放出量の経時変化

ULTIC ARMORの各種相手材に対する固着力の測定結果を図5に示す。他社製黒色パーフロロエラストマーと比較して、固着力は大幅に低減された。これらの非粘性により、Oリング着脱時の作業性の改善や、固着による動的シール部の動作不良など、固着現象により生じる問題を改善できる。

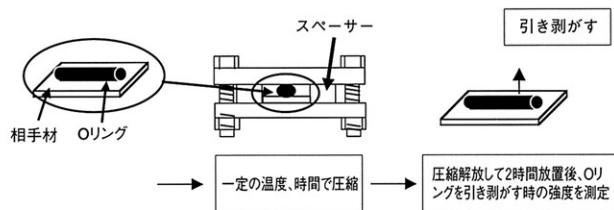


図4 固着試験方法概略図

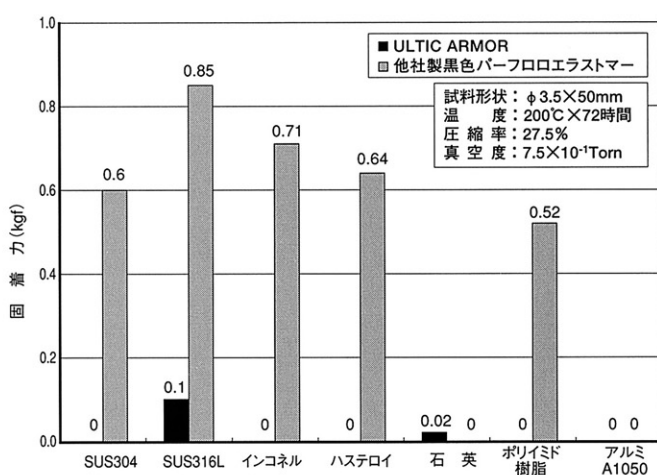


図5 各種相手材質に対する固着試験結果

3-3. 圧縮永久歪

圧縮永久歪はシール材の耐熱性やシール寿命推定の1つの指針とされ、一般には80%以上になるとシール性は損なわれると言われている⁴⁾。図6に真空雰囲気下の 190°C における圧縮永久歪率の経時変化を示す。全ての条件下において、ULTIC ARMORの圧縮永久歪率は他社製黒色パーフロロエラストマーよりも抑制されている。これは同一環境下において、ULTIC ARMORの真空保持性能を発揮する期間が、他社製黒色パーフロロエラストマー

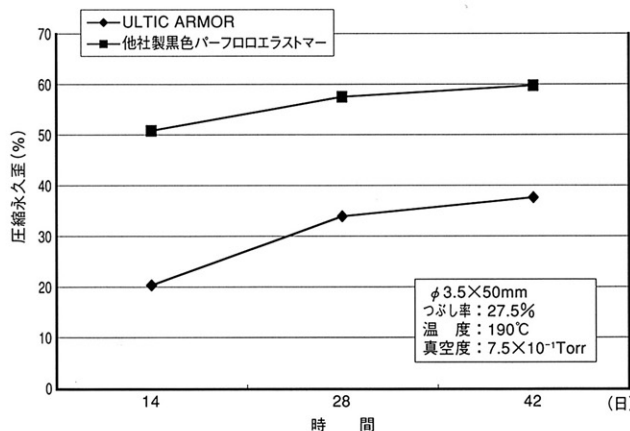


図6 真空下における圧縮永久歪の経時変化

よりも長くなり、装置のメンテナンス期間の延長につながる。

3-4. ガスバリア性

一般的に、エラストマー製品が真空中でシール材として用いられる場合、ガス透過係数が小さいエラストマー材料ほど、真空保持能力は優れている。図7にヘリウム透過係数の測定概略図、図8に室温雰囲気におけるヘリウム透過係数の測定結果を示す。ULTIC ARMORの室温におけるヘリウム透過係数は、他社製黒色パーフロロエラストマーよりも小さく、約30%の透過量に抑制され、一般フッ素ゴムに追従する結果となった。

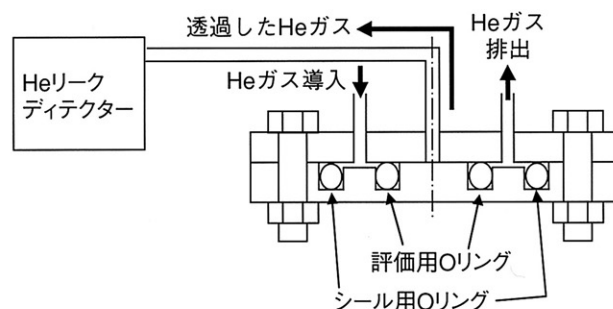


図7 ヘリウム透過係数測定概略図

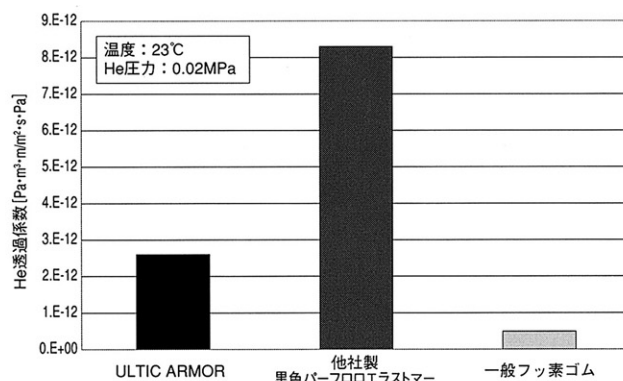


図8 He透過係数比較グラフ

3-5. 耐プラズマ性

実際の半導体製造装置に装着したシール材の表面状態を比較する(写真参照)。ULTIC ARMORは他社製白色パーフロロエラストマーと比較すると、エッチング痕も僅かであり、処理系内の汚染要因となりうる、パーティクルの噴出も見られない。したがって、他社製白色パーフロロエラストマーよりも長期間真空シール性能を発揮しつつ、かつ処理系内のクリーン度を損なわずに装置を稼動できるため、他社製白色パーフロロエラストマーよりもメンテナンスサイクルの長期間化につながる。

3-6. 機械特性

ULTIC ARMORは表2に示すように、他社製黒色パーフロロエラストマーと比較して引張強さはほぼ同等で、伸びは約2倍の優れた機械特性を示す。そのため、固定部以外にゲート部などの動的箇所のような機械特性が要求される用途にも有効なシール材と考えられる。

表2 ULTIC ARMORの機械的特性

常態物性	測定条件 [単位]	ULTIC ARMOR	他社製 黒色パーフロ エラストマー	一般フッ素ゴム
硬さ JIS A	[Hs]	74	75	72
引張強さ	[MPa]	15	17	14
伸び	[%]	270	150	260
100% 引張応力	[MPa]	3.2	7.2	5

4. ULTIC ARMORの用途

ULTIC ARMORは液晶・半導体製造装置用シール材として、特に以下の用途に適する。

[ドライプロセス用途]

1. 石英や各種金属との固着が問題となるシール部
2. CVD処理装置に用いる各種製膜ガス、種々のクリーニングガスをを用いる処理装置のシール材
3. 優れた機械特性が要求されるゲートなどの動的シール部
4. シール材からの放出ガス、金属不純物あるいはパーティクルの放出を嫌う、真空装置のシール部

5. おわりに

液晶・半導体製造装置における高機能化により、周辺部品に対する要求もますます厳しくなっている。このことは、液晶・半導体製造装置に使用されるシール材に対する高機能・高性能の要求となって現れている。

現状、シール材に求められる機能は

1. 汚染物質を出さない
2. シール寿命が長い
3. 装着性に優れる
4. 非粘着性に優れる

の4点であり、多岐にわたる使用条件と刻々と変化しつづける使用環境の中で、その4つの機能を満たすシール材が要求される。

今後主流となる300mmウェーハ対応装置、液晶の大型基板対応装置では、ますます種々の問題の発生に敏感にならざるを得ない。その厳しい要求に対し、それら4つの機能をあわせ持つシール製品を設計・開発していきたいと考えている。そのためには製造装置メーカー、デバイスメーカーなどのユーザーの情報が重要であり、ご協力をお願いする次第である。

〈参考文献〉

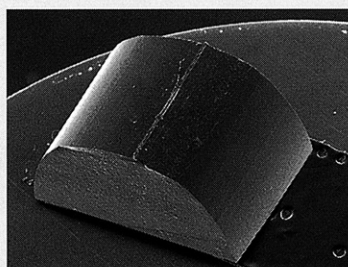
- 1) 吉見武夫: クリーンテクノロジー 日本工業出版 Vol.11 No.1 P1 (2001)
- 2) 桜井慎也、小林幸雄: バルカーレビュー Vol.42 No.7 (1998)
- 3) 永井秀樹、竹中みゆき、平手直之: ぶんせき, 11, P76 (1997)
- 4) 川村敏雄: バルカーレビュー, Vol26, No.6 (1982)

SEM写真 使用後表面状態の比較

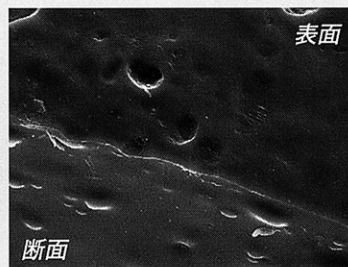
[評価条件] プロセスガス: シラン系ガス クリーニングガス: NF_3
プラズマ出力: 1500 W 使用期間: 1 ヶ月

ULTIC ARMOR

僅かにエッチング痕がみられるが
パーティクル汚染の可能性がある
粒子は観察されない。



× 20



× 1000

表面

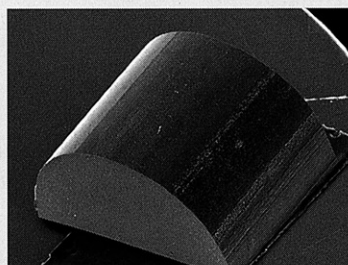
断面

50 μm

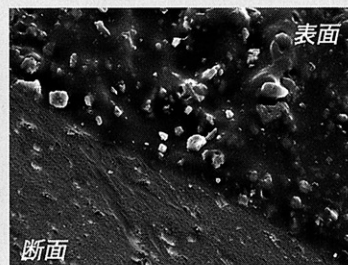
他社製

白色パーフロロエラストマー

エッチング痕がみられ、さらに
パーティクル汚染の可能性がある
粒子が多数見られる。



× 20



× 1000

表面

断面

50 μm

耐熱低トルクタイプ 膨張黒鉛編組グランドパッキン

「VFブレードLF」シリーズ バルカーNo.VF-20LF バルカーNo.VF-25LF
Low-torque & High-temperature Type Expanded Graphite Braided Gland Packing
"VF braid LF" series Valqua No.VF-20LF Valqua No.VF-25LF

日本バルカー工業株式会社 研究開発統括部

石田 誠

Makoto Ishida

Corporate Office of Research & Development Nippon Valqua Industries, Ltd.

《Summary》

Gland packing made of asbestos fibers has been widely used as a shaft seal for a valve and a pump because of its high heat resistance, high chemical resistance and long life. Recently, asbestos has been known as a toxic substance to human body and environment. Therefore, gland packing braided with expanded graphite becomes main stream under high-temperature and high-pressure conditions. In general, gland packing braided with expanded graphite has high friction, and it has been a problem for the customers.

To solve the problem, the VF braid LF series that are treated with original lubricants are developed. VF braid LF series have high heat resistance, high chemical resistance and low friction.

キーワード：グランドパッキン、膨張黒鉛、VFブレードLF、耐熱性、耐薬品性、低トルク

1. はじめに

グ ランドパッキンは、バルブやポンプの軸封パッキンとして広く使用されているが、耐熱温度、耐薬品性、耐久性等の性能が要求されるため、材料としては従来からアスベストが多く使用されてきた。

しかし、アスベストの人体や環境に及ぼす危険性が指摘され始めたため、グランドパッキンにおいても脱アスベスト化が進み、特に高温高圧のような条件下では現在膨張黒鉛製グランドパッキンが主流となりつつある。

弊社における膨張黒鉛製グランドパッキンには、テープモールドタイプ (No. VF-10)、ブレードタイプ (VFブレードシリーズ)、中低温低トルクタイプ (VF T-22) が製品化されている。一般的に、膨張黒鉛製グランドパッキンは耐薬品性やシール性でアスベスト製グランドパッキンを上回るものの、軸抵抗が大きいという問題がある。

今回開発したVFブレードLFシリーズは、従来のVFブレードに特殊潤滑処理 (特許) を施すことで、膨張黒鉛の優れた諸特性を犠牲にせず、軸抵抗の低減を可能にした製品である。ここにその概要と特長、適用範囲、使用例、機能特性などを紹介する。

2. 「VFブレードLF」シリーズの種類と構造

2-1 種類

「VFブレードLF」シリーズは既に定評のある「VFブレード」シリーズのトルクを約40%削減したパッキンである。LFシリーズにはメインパッキンと、アダプターパッキンがあり、各々の品番に対してコイル品とリング成形品がある。メインパッキンと、アダプターパッキンの品番は次の通りである。

◇メインパッキン	VF-20LF
◇アダプターパッキン	VF-25LF

2-2 各品番の構造

2-2-1 VF-20LF

VF-20LFは、インコネル線と膨張黒鉛からなるヤーンを編組したVF-20の表面に特殊処理を施すことで、約40%の低トルク化を実現したものである。

2-2-2 VF-25LF

VF-25LFは、VF-20の表面を、さらにインコネル線で粗く編組し、強度を高めたVF-25の表面に特殊処理を施すことで、約40%の低トルク化を実現したものである。

3.「VFブレードLF」シリーズの特長

3-1 特長

- ①低い摺動抵抗
従来のVFブレードに独自の処理を行うことで、約40%の低トルク化を実現した（同一締付面圧下。VF-20、VF-25、VF-10と比較）。
- ②良好なシール特性
同一内圧をシールする最低締付面圧を約40%低減した。
- ③固着抑制効果
熱サイクル後及び長期放置後の軸への固着を抑制した。
- ④スティックスリップ現象抑制効果
スティックスリップ現象を抑制した。
- ⑤軸摩耗量低減
軸摩耗量及び軸攻撃性が低減し、長期間安定したシール特性を実現した。
- ⑥ブレードパッキン
インコネル線を芯材とした編組品であるため、テープモールドタイプに見られる剥離破壊、取りだし性の悪さ、熱による寸法変化等が改善される。また、寸法設定が限定されない。
- ⑦優れた耐熱・耐薬品性
インコネル線及び膨張黒鉛といった化学的に安定した素材からなり、耐熱・耐薬品性に優れる。また、応力緩和が小さい。
- ⑧環境依存度が小さい
潤滑作用の環境依存度が小さく、高温及び低温下の

低摺動抵抗を実現した。また、潤滑成分の熱減量がほとんどない。

⑨環境への配慮

ノンアス®製品である。

4.用途及び使用方法

主に使用される産業としては、火力発電所、石油精製プラント、化学プラント、極低温プラント、高温プラント、造船などが挙げられる。

4-1 バルブシステム用グラندパッキンとして

高温高压弁、手動弁、自動弁等、あらゆるバルブに使用可能である。使用条件により最適な組合せで使用する。

参考として、「VFブレードLF」シリーズの電動弁における選定例を図1、標準締付圧力と圧力レーティングの関係を表1に示す。

4-2 その他高温部のシール材として

膨張黒鉛製グラントパッキンは、耐熱性が優れているため、一部の高温用シール材として使用可能である。用途例としてはハッチカバー、スートブロー、伸縮継手などが考えられる。

表1 標準締付圧力と圧力レーティング

バルブ圧力レーティング	標準締付面圧 (MPa)
Class600以下	19.6
Class1500以下	34.3
Class2500以下	39.2

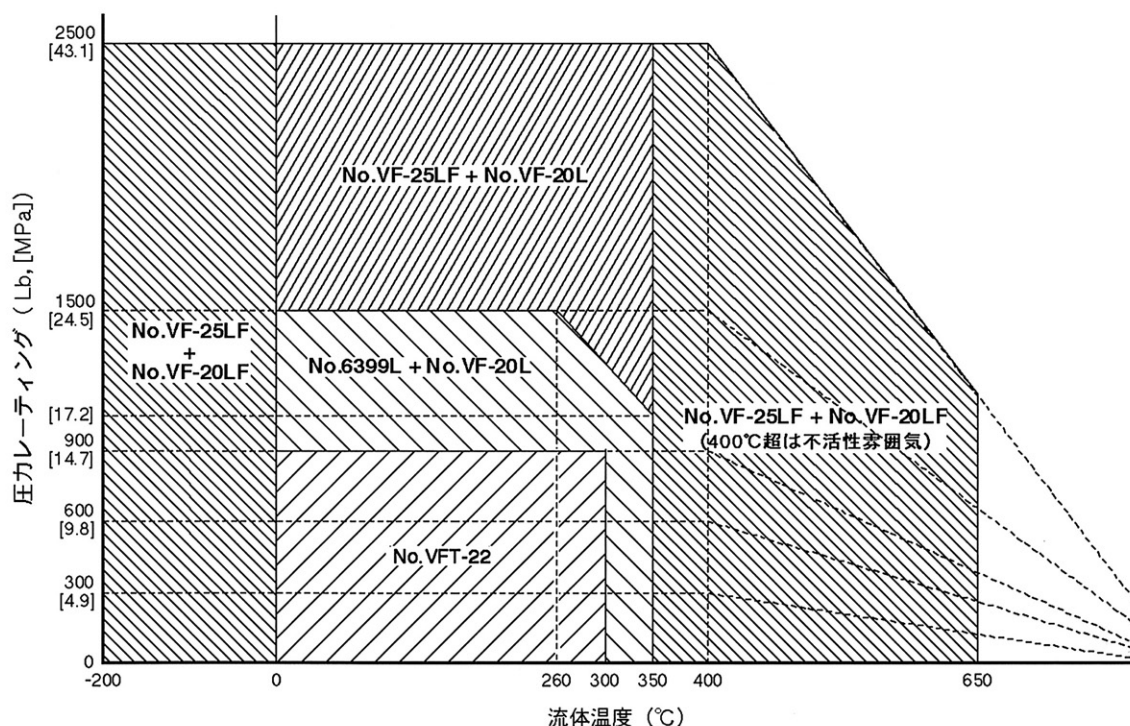


図1 選定例

5. 適用範囲

「VFブレードLF」シリーズの適用範囲を表2に示す。

表2 「VFブレードLF」適用範囲

VF-25LF+VF-20LF		
使用 限界 温度	不活性 雰囲気中	650℃
	空气中	400℃
使用圧力限界		43.1MPa
適用pH範囲		0～14
適用流体		水、蒸気、油脂、酸、アルカリ、 熱媒、塩類、溶剤、ガス等
不適流体		高温の酸素、酸化剤、強酸化性酸、 H.T.S (Heat Transfer Salt)

黒鉛は空气中高温雰囲気下において酸素と反応し消失する。したがって、空气中での使用温度は一般的に400℃以下に設定される。ただし、上記温度限界はパッキンと空気（外気）が接触する部位の温度限界であり、使用流体の温度限界ではない。使用流体が400℃以上であっても、パッキン部を400℃以下に冷却するか、あるいは不活性雰囲気下であれば650℃まで使用可能である。

黒鉛は化学的に極めて安定な物質であるが、特に注意を要する流体を表3に示す。

表3 特に注意を要する流体

強酸化性酸	液 体
酸化性塩	硝酸、濃硝酸、濃硫酸、ふっ酸（60%以上）、 硫酸+硝酸 等
ハロゲン類	硝酸塩、次亜塩素酸塩 等
支燃性ガス	臭素、ヨウ素、ふっ素 等 純酸素、高温の酸素

6. 機能特性

6-1 歪率

グラントパッキンは締付けにより変形及び圧縮してシールを達成する。ある力で締付けたときの圧縮される割合が一般に歪率として示されている。これにより、歪み量と締付面圧の関係が算出できるので、グラント部の設計や、現場における締付面圧の推定等に利用できる。

図2にコイル品とリング成形品の締付面圧と歪率の関係を示す。なお、歪率は次式により算出される。

$$e = \frac{nh - H}{nh} \times 100$$

e : 歪率 (%)

h : パッキン呼び高さ (mm)

n : 装着リング数

H : 締付後パッキン高さ (mm)

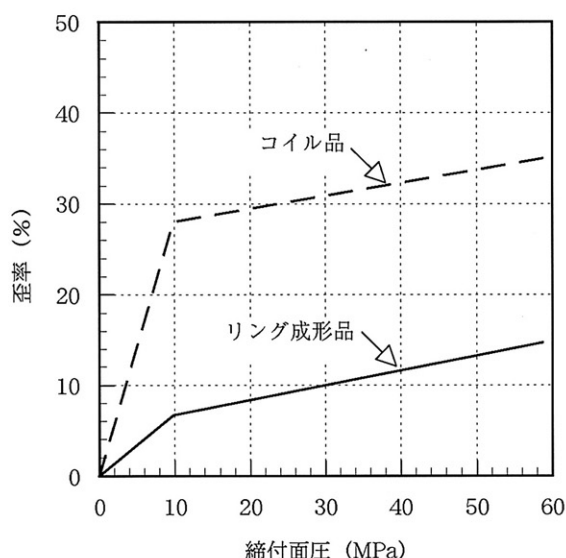


図2 圧縮特性（歪率）

6-2 軸抵抗

軸とパッキンの摩擦による抵抗を軸抵抗（軸摺動抵抗）とよび、軸抵抗の算出は次の2式がよく知られている。

① 接触面積あたり軸抵抗 (N/mm²) より算出

$$F = \pi d H f$$

F : 軸抵抗 (N)

d : 軸径 (mm)

H : 締付後パッキン高さ (mm)

f : 接触面積あたり軸抵抗 (N/mm²)

② μK 値より算出

$$F = \mu K \pi d H P G$$

F : 軸抵抗 (N)

d : 軸径 (mm)

H : 締付後パッキン高さ (mm)

P G : 締付面圧 (MPa)

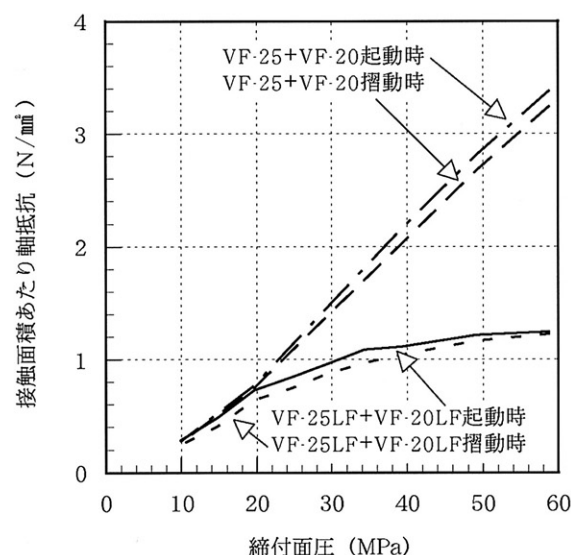


図3 摺動特性（接触面積あたり軸抵抗）

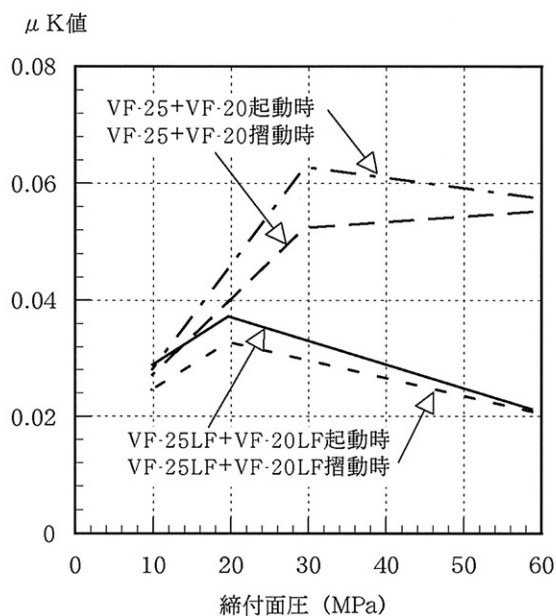


図4 摺動特性 (μK値)

VF-25LF+VF-20LFとVF-25+VF-20の組合せにおける接触面積あたり軸抵抗の比較を図3に、μK値の比較を図4に示す。VF-25LF+VF-20LFのμK値は特殊表面処理により、実用範囲でVF-25+VF-20よりも約40%小さい値となっている。当然それらに比例する値である軸抵抗も約40%低減される。

6-3 シール性

グランドパッキンは軸方向に締付けられることにより、内外径方向に変形してシールを達成する。どれだけの力で締付ければ、どの程度の圧力をシールできるかがシール性能を評価する上で1つの目安となる。

ガス圧シール特性を図5に示す。

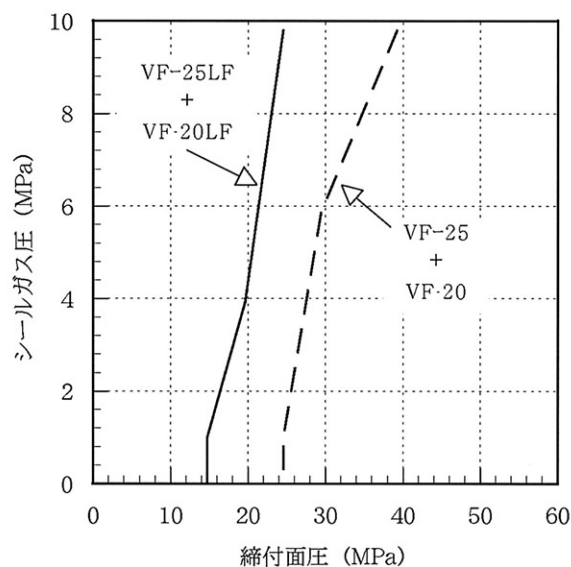


図5 ガス圧シール特性

6-4 耐久性

軸作動が頻繁な自動弁を想定し、往復動試験を行なった。試験条件を表4、試験装置の模式図を図6、往復作動7500回の結果を図7に示す。

作動中全域に渡り、安定した軸抵抗とシール性を示している。また、再起動時の軸抵抗増加も小さく、軸への膨張黒鉛の固着が抑制されていることがわかる。

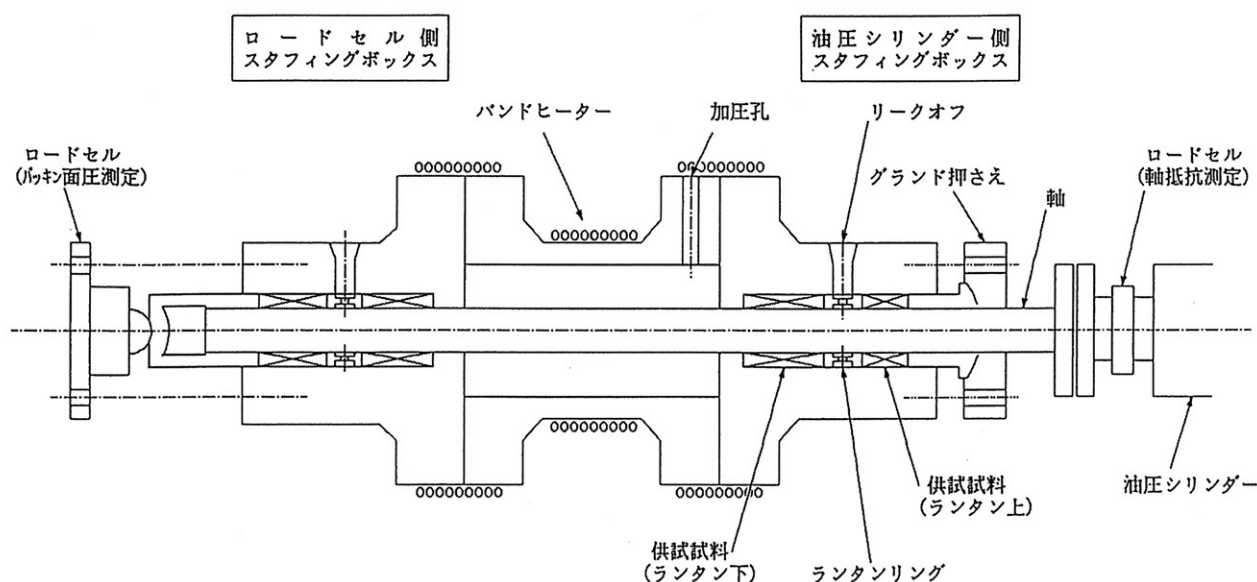


図6 試験装置

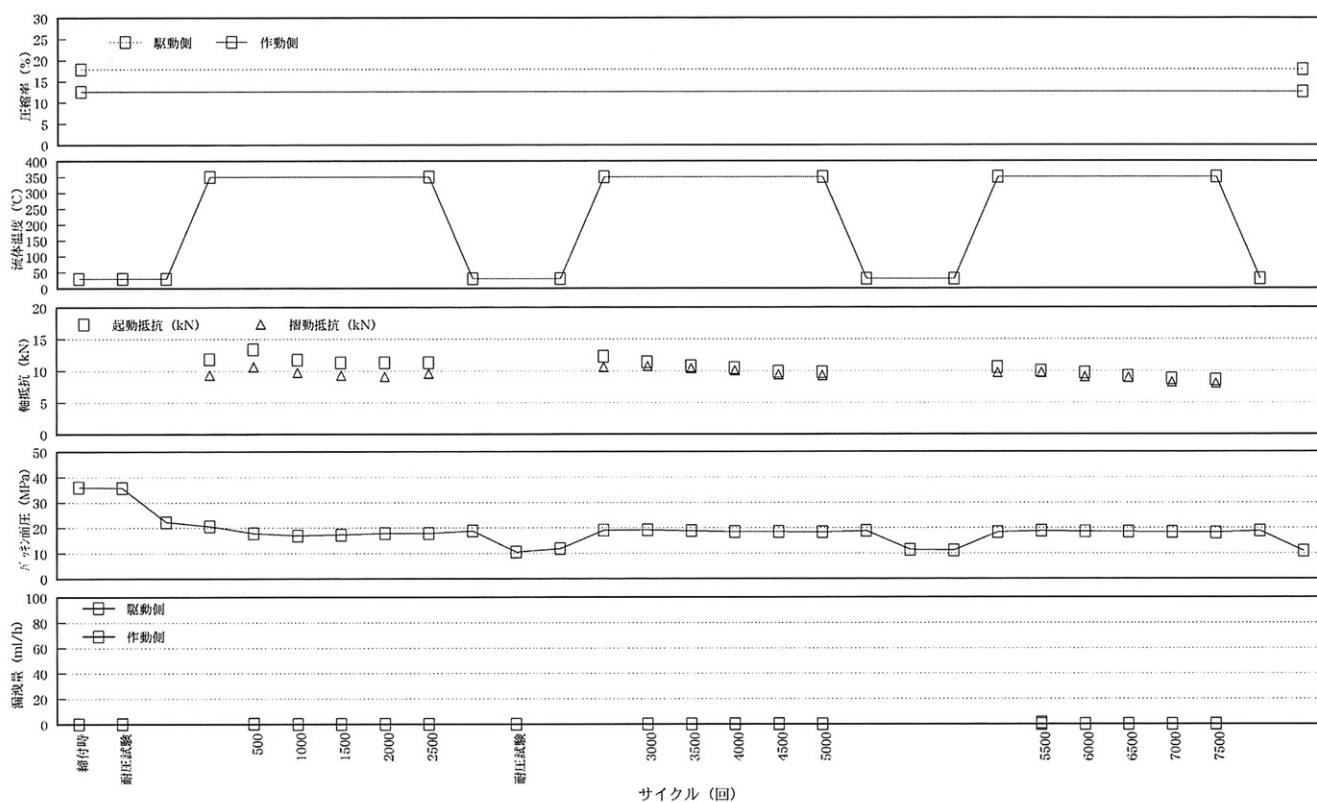
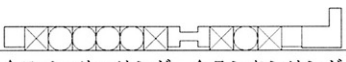


図7 No.VF-25LF + No.VF-20LF 往復動試験結果

表4 試験条件

	試験条件
供試材料	VF-25LF+VF-20LF
呼び寸法 (mm)	$\phi 20 \times \phi 33 \times 6.5^H$
パッキン数	9 (6 + (ランタン) + 3) $\times$ 2
パッキン 組合せ	 ↑ スペーサーリング ↑ ランタンリング ☒ アダプターパッキン □ メインパッキン
スペーサー	内径 $\phi 21.4$ (片側クリアランス 0.7 mm)
流体	水および熱水 (水道水)
流体圧力 (MPa)	17.2 (常温耐圧試験 18.9)
流体温度 (°C)	350
締付面圧 (MPa)	44.1 (増締 34.3)
軸作動条件	軸ストローク: 50 mm 軸速度: 25 mm/sec 軸停止: 1 sec
軸摺動回数	2500 往復 / 1 サイクル
サイクル数	3 サイクル (7500 往復)

7. むすび

「VFブレードLF」シリーズは膨張黒鉛製グランドパッキンの弱点であった軸抵抗を黒鉛の特性を犠牲にすることなく低減した製品である。加えて、高温使用できるブレードタイプとしては初めての低トルクタイプである。

今後も、ノンアス®化の主力製品として、膨張黒鉛製グランドパッキンの用途が拡大していくものと考えられる。したがって弊社では、例えば中低温用低トルクグランドパッキンとして、VF T-22 (特許) を、回転用途としてVF-22 (バルカーレビュー Vol.43 No. 9) をそれぞれ用意しており、膨張黒鉛製品の拡充を図っていく計画である。



《用語の豆知識》



1 パーフロロエラストマー (本文 2 頁より)

ふっ素系エラストマーのC-H結合が全てC-F結合で置換されたエラストマー。優れた耐熱性、耐薬品性を示す。テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合で得られる。ふっ素系エラストマーよりも高価であり、高度の耐熱性、耐薬品性が要求される化学装置、石油掘削装置、半導体製造装置などのシール材に多く使用される。

2 TOC (本文 4、6 頁より)

Total Organic Carbon の略で、全有機体炭素と訳される。試料中に含まれる有機物を酸化させ発生する二酸化炭素量を測定することにより有機物を構成する主要元素である炭素を定量する分析方法。炭素を指標として有機物の総括的な量を把握する手法である。現在は純水、超純水の分野における水質管理、純粋性が要求される半導体製造プロセスにおいても、各種周辺材料の不純物含量の推定における 1 つの指標として用いられている。

3 プラズマ (本文 4、8 頁より)

自由に運動するほぼ同数の正負の荷電粒子が共存して、電氣的にほぼ中性を保つ状態をいう。プラズマは熱的に生成するだけでなく、放射線や放電によっても生成する。プラズマは、半導体製造プロセスにおいて、各種薄膜材料の元素を含むガスをプラズマ化させ薄膜形成するCVDや、反応性ガスのプラズマ化によるエッチング手法での回路パターン形成および、製膜したい金属と同じ組成を持つターゲットへのプラズマ照射によるスパッタリング手法等に多々使用される。

4 圧縮永久歪 (本文 3、7 頁より)

ゴムの永久変形をはかる手法の一つで、英語では Compression Set と表記される。一定温度で一定時間圧縮させた後、圧縮力を除いて一定時間経過後 (30 分) に残留しているひずみをいう。ISO 815、JIS K 6262 にて規定されており、 $\{(t_0 - t_1) / (t_0 - t_2)\} \times 100$ で算出される。ここで、 t_0 は試験片の元の厚さ (mm)、 t_1 は圧縮を加えた状態での試験片の厚さ (mm)、 t_2 は試験片を圧縮装置から取り外し、30 分後の厚さ (mm) をいう。一般に、圧縮永久歪はシール材の耐熱性やシール寿命推定の 1 つの指針とされ、一般には 80% 以上になるとシール性は損なわれると言われている。

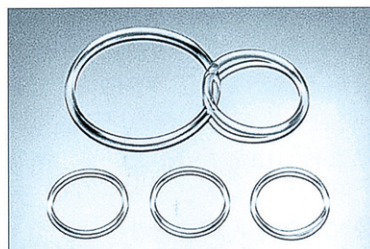
5 膨張黒鉛 (本文 9 頁より)

黒鉛は化学的に最も安定な物質の一つで、常温付近では強酸化性物質以外に対して不活性である。また、耐熱性も非常に高く、空気中で 400℃、水蒸気で 700℃ になるまで酸化が始まらない。黒鉛の構造は、炭素原子の六員環からなる網目状平面が、互いに平行に重なった層状構造となっている。この層間の結合は非常に弱いため、層が剥離しやすい、層間に物質が入り込みやすい、硬度が低い等の特徴がある。膨張黒鉛は、黒鉛の層間に酸を挿入し、その酸を 1000℃ 前後の高温で爆発的にガス化させ、層間距離を数百倍に膨張させたものである。この膨張黒鉛の嵩密度は非常に小さいが、これを圧縮することで、柔軟で弾性があり且つ黒鉛の化学的な安定性を併せ持つシートや成形体を得ることができる。

6 μK 値 (本文 11、12 頁より)

μK 値は各グランドパッキンに固有の値で、 μ は摩擦係数、 K は側圧係数であるが、何れも係数であること、分離して測定することが困難なことから、 μK 値は摩擦係数のように取り扱われ、軸封装置の設計、軸抵抗の見積り、グランドパッキンの相対評価等に使用されることが多い。一般的に、単位接触面積あたりの軸抵抗を締付面圧で除した値を μK 値と定義している場合が多い。

さらにグレードの高い技術でお応えします。



アーマークリスタル ARMOR CRYSTAL

特 長／●卓越した純粋性●耐プラズマ性
●非粘着性(対金属) (充填材等を一切
配合しない高純度ふっ素ゴム)
主用途／●ドライエッチング装置
●アッシング装置●CVD装置

スブックアーマー SPOQ ARMOR

特 長／●非粘着性(対石英) ●耐プラズマ性
●耐オゾン性
主用途／●CVD装置●ドライエッチング装置
●アッシング装置

フリッドアーマー FLID ARMOR

特 長／●低摩擦性●耐摩耗性
●非粘着性(対金属)
主用途／●真空装置ゲート部 ●搬送用ベルト

フリッド FLID

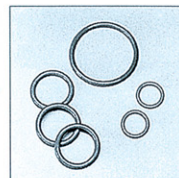
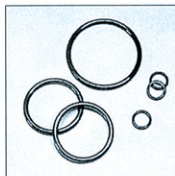
特 長／●耐摩耗性
主用途／●搬送用ベルト ●真空装置ゲート

ハイレックアーマー HYREC ARMOR

特 長／●耐プラズマ性 ●耐オゾン性
主用途／●ドライエッチング装置

アルティックアーマー ULTIC ARMOR

特 長／●耐プラズマ性 ●耐CVDガス
主用途／●CVD装置 ●ゲート弁



レイブアーマー LABE ARMOR

特 長／●石英非粘着性
主用途／●プラズマアッシング装置



バルカー

〒163-0406
東京都新宿区西新宿2-1-1
新宿三井ビルディング6階
TEL.03(5325)3421(代)
FAX.03(5325)3436(代)

日本バルカー工業株式会社

液晶・半導体製造装置用高純度ふっ素ゴム

ARMOR アーマーシリーズ **SERIES**

〔事業所名〕	〔電話番号〕	〔FAX番号〕
本 社	(03) 5325-3421(代)	(03) 5325-3436(代)
東京事業所	(03) 3560-0701(代)	(03) 3560-0727(代)
大阪事業所	(06) 6443-5221(代)	(06) 6448-1019
新 城 工 場	(05362) 3-2158(代)	(05362) 3-3804(代)
奈 良 工 場	(07472) 6-3330(代)	(07472) 6-3340(代)
仙台営業所	(022) 264-5514(代)	(022) 265-0266
福島営業所	(0240) 34-2471(代)	(0240) 34-2473
日立営業所	(0294) 22-2317(代)	(0294) 24-6519
横浜営業所	(045) 572-7220(代)	(045) 572-6922
甲府事務所	(055) 242-0018(代)	(055) 242-0018
豊田営業所	(0566) 77-7011(代)	(0566) 77-7002
名古屋営業所	(052) 671-6251(代)	(052) 682-7264
京滋営業所	(077) 581-3201(代)	(077) 514-3346
神戸営業所	(078) 577-0045(代)	(078) 575-2590
岡山営業所	(086) 460-1181(代)	(086) 460-1182
松山営業所	(089) 974-3331(代)	(089) 972-3567
北九州営業所	(093) 521-4181(代)	(093) 531-4755
中国営業所	(0827) 81-0230(代)	(0827) 81-0250
宇部営業所	(0836) 31-2727(代)	(0836) 32-0771
長崎営業所	(095) 861-2545(代)	(095) 862-0126
熊本営業所	(096) 364-3511(代)	(096) 364-3570

VALQUA TECHNOLOGY NEWS

秋号

No.1
AUTUMN 2001

発行日・・・・・・2001年11月15日
編集発行・・・日本バルカー工業株式会社
研究開発統括部研究企画グループ
〒163-0406
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
新宿三井ビルディング
TEL:03-5325-3422
FAX:03-5325-3437
E-mail:k-nakano@valqua.co.jp
制作・・・・・・・・・創言社

日本バルカー工業株式会社



VALQUA の登録商標は VALUE と QUALITY を意味します。

<http://www.valqua.co.jp>

本誌の内容は当社のホームページにも掲載しております。