

# Valqua Technology News

バルカー技術誌

2010年 夏号

No.19 Summer 2010

- ご挨拶 ..... 1  
常務執行役員 CTO(最高技術責任者)  
黒田 博之
  
- 技術論文  
プラズマ重合による多孔質PTFEの表面処理 ..... 2  
研究開発部 研究グループ  
油谷 康  
中川 智洋
  
- 技術論文  
EDLC電極膜の開発(高特性化に向けて) ..... 6  
研究開発部 メンブレン開発グループ  
能勢 正章  
程 飛  
吉山 友章
  
- 製品の紹介  
スリットバルブ用長寿命ボンデッドシール ..... 10  
研究開発部 シール開発グループ  
吉田 勉
  
- 製品の紹介  
韓国タコニック社製 PTFE銅張積層板の紹介 ..... 13  
機能樹脂事業部  
祝 誠一郎  
平井 理華
  
- 製品の紹介  
ノンシリコン PI マスキングテープ ..... 15  
機能樹脂事業部  
椎名 康憲
  
- 製品の紹介  
バルフロン® PTFE粘着テープ(プラズマ処理品) ..... 17  
機能樹脂事業部  
椎名 康憲



日本バルカー工業株式会社

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

## ご挨拶



読者の皆様には日頃よりご愛読いただき、厚く御礼申し上げます。

当社グループ事業を取り巻く環境は総じて回復基調といえますが、再び世界的な経済不安を引き起しかねない欧州を震源とする金融危機など、依然として大きな不安要因を抱えた環境下にあることを認識せざるを得ません。

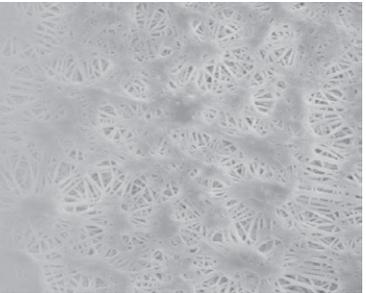
昨年、激変する事業環境に対して当社は新たに第5次中期経営計画“NV・S5”をスタートさせ、合理化と成長への取り組みを同時並行で着実に実行しております。R&D部門でも主力製品であるシール製品の充実と同時に成長市場に着目した研究開発に注力しています。シール事業領域では国内の高度な品質要求にこたえるべく品質の高度化を進めると共に安全意識の高まりによる非アスベスト化が進む海外市場向け製品の開発を強化しております。一方、今年度より従来の研究部と開発部を研究開発部として統合し研究開発成果の総合的な加速を図ると共に、EDLC用途などの成長市場を対象として機能膜や延伸PTFEを中心にノンシール事業領域での製品開発を強化しております。

当社はアライアンスによる技術シナジーも追求しております。メタルシールでのガーロック社との提携に加え、特殊PTFEチューブ等での米国ズース社との提携、電子基板材料等での韓国タコニック社との提携などを通してお客様のニーズに対応した製品の提供、開発を加速しております。

当社は企業理念である THE VALQUA WAY の実践を通してお客様に感動していただけるシールエンジニアリングカンパニーを目指し、一層の技術力強化に努めて参ります。本誌では当社の技術成果の一端をご紹介致します。当社をご理解いただく一助となれば幸いです。最後になりましたが、読者の皆様にはなお一層のお引き立てを賜りますようお願いいたします。

常務執行役員 CTO (最高技術責任者) 黒田 博之

# プラズマ重合による 多孔質PTFEの表面処理



日本バルカー工業株式会社  
研究開発部 研究グループ  
油谷 康  
中川 智洋

Expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) shows unique properties, such as high permeability, precise separability, low dielectric constant, thermal stability, excellent chemical inertness and low surface energy. The microscopic pores of ePTFE allow gas or vapor to pass through while trapping particles. Therefore it has been widely used in fabrics, electronic and electrochemical materials, microfiltration items, surgical products, sealants, and venting products. Moreover, its features and functions in those applications are improved by modifying its surface in ways such as coating, holding or filling the pores. In some applications, however, the highly hydrophobic surface of ePTFE becomes a disadvantage. Therefore, various methods have been studied to give it a hydrophilic surface.

In this study, the vacuum-plasma polymerization treatment was applied to modify ePTFE from a hydrophobic to a hydrophilic material with 2-propyn-1-ol (propargyl alcohol). FTIR-ATR and SEM were used to examine the modified ePTFE to determine its properties such as wettability, pore distribution, and water permeability.

FTIR-ATR spectra of the plasma-polymerized surface of ePTFE showed an absorption peak ascribed to a hydroxyl and carbonyl group. After ultrasonic cleaning in acetone for 20min and air heating at 200°C for 1h, no conspicuous change was found at those absorption peaks. The polymerized layer showed durability in the specified conditions. According to SEM observation after plasma-polymerization, the fibril and node structures of ePTFE were covered with a polymerized layer. After plasma polymerization, the water contact angle was decreased to 53° from 147°, and the initial penetration pressure of water was decreased approximately 30% compared with those of ePTFE without treatment.

## Keywords:

Expanded polytetrafluoroethylene, Plasma polymerization, Hydrophilic polymer, Surface modification, Contact angle, Water permeability

## 1. はじめに

ふっ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を延伸すると、鳥状に分布するノードと延伸方向に配向したフィブリルからなる多孔質 PTFE (expanded PTFE: ePTFE) が得られ Fig.1、延伸率や焼成条件等により孔径の調整ができる<sup>1)</sup>。この ePTFE は、PTFE が持つ耐熱性、耐薬品性、

耐候性、撥水・撥油性、低摩擦などの特性に加え、連続貫通多孔質構造を有することから、液体や気体の透過や空気層を利用した低誘電率化など、PTFE に新たな機能を付加した材料となる。用途例として主に、分離・ろ過用途 (液体フィルター、エアフィルター、バグフィルター)、通気・透湿・防水・防液用途 (電池用撥水膜、オイル保持カバー)、低誘電率用途 (電線・回路基板) などがある。ePTFE の孔径、

空孔率、厚さなどのコントロール、他素材との複合化を組合せることで用途に適した性能を発揮することができ、前報ではダイレクトメタノール型燃料電池 (DMFC) に用いる気体-液体分離膜への適応可能性について紹介した<sup>2)</sup>。

これら用途の中で ePTFE を水系の液体フィルターとして用いる場合、疎水性のために多孔質構造内を水が透過しにくく水系の分離膜に適用する場合には何らかの親水化処理が行われ、一般にはイソプロパノール (IPA) 等の水に可溶性の有機溶媒を多孔質構造内に含浸させた後、水で置換することで親水化する手法が広く用いられている<sup>3)</sup>。しかし、この方法は膜が乾燥すると親水性が失われ、透過流量 (フィルター性能) が低下してしまう。従って、乾燥時でも親水性を保持することが必要となる。

ePTFE に親水性を付与する手法としてポリビニルアルコール等の親水性樹脂をコーティングにより固定する手法<sup>4)</sup>が知られているものの、ePTFE 膜の耐薬品性・耐熱性はコーティング材料に依存することとなる。また、コーティングを行うことでの孔径変化も懸念され、ePTFE のもつフィルター性能に影響を及ぼす可能性がある。故に、親水材料には耐久性が求められ、親水付与工程の前後で孔径分布等が変わらないことが必要となりうる。

その他の親水化法としてプラズマを利用して表面に親水基を導入する手法などが挙げられるが、表面分子鎖の反転を伴った表面構造変化がおこり、時間経過とともに表面が疎水化することが知られている<sup>5)</sup>。但し、プラズマ処理の中でもプラズマ重合は、有機モノマーをプラズマ下で重合させ、基材表面に親水膜を形成できることから、上述の時間経過による構造変化が生じ難い手法である。プラズマ重合物はランダムな位置の原子がラジカル化して化学結合を伸ばしているため、直鎖だけでなく環状、架橋など種々構造を有する重

合物となり、化学耐久性等の観点でも優位である。また、有機モノマーは液体や気体 (蒸気) の状態で ePTFE に導入できることから、液体コーティングとプラズマ重合を組み合わせた ePTFE 膜全体の親水化や、気体流入によるプラズマ重合で膜表面または膜全体への親水性付与ができる。膜表面のみ親水化を行えば、仮に親水化部分に孔径変化が生じて膜全体としての孔径変化は小さく、結果として ePTFE の孔径を変えずに親水性を付与できると期待される。

本報ではプラズマ重合処理した ePTFE 膜のキャラクターゼーション、フィルター性能 (透水性) 評価および重合膜の耐薬品性・耐熱性について検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2-1 処理基材

ePTFE とガラス不織布を周辺部のみ接着させた積層シートを作成し PTFE の融点未満 (260℃) の温度で加熱処理したものを基材とした<sup>6)</sup>。

### 2-2 表面処理方法

ePTFE の改質は、前報<sup>7),8)</sup>に習い、13.56MHz の高周波を用いた平行平板型の低温プラズマ処理装置により行った。系内を排気減圧した後、関東化学 (株) 製の特級試薬、2-プロピル-1-オール (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) をモノマーとしてプラズマ重合処理を行った。モノマーガスは流量調節を行い、系内の真空度を 0.3Torr に制御して、プラズマ密度 0.5W/cm<sup>2</sup> 条件下で 10 分間重合させた。

### 2-3 評価

プラズマ処理後のシートからガラス不織布を取り除き、ePTFE の分析を行った。

生成したプラズマ重合膜の表面構造は、赤外分光スペクトル (FT-IR ATR, PerkinElmer 製、Spectrum100)、走査型電子顕微鏡 (SEM, (株) 日立ハイテクノロジーズ製、S-3400N) を用いて分析した。

重合膜の耐薬品性はプラズマ重合処理後の ePTFE を蒸留水、アセトンで 20 分間超音波洗浄し乾燥させた後の表面を、耐熱性については 200℃ で 1h 保持後の表面を FT-IR にて分析することで評価した。

表面の濡れ性は、液滴法による接触角計 (協和界面科学 (株) 製、CA-X 型) を用いて評価した。蒸留水約 3μl を固定したマイクロシリンジから試料表面に滴下し、30 秒後に液滴の直径、高さを読み取り、接触角を算出した。

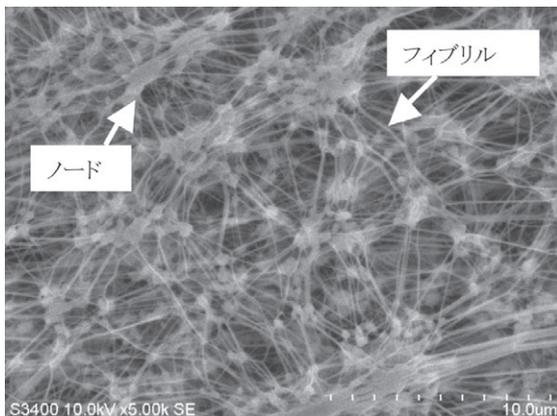


Fig.1 ePTFEの構造図

孔径測定はバブルポイント法により測定 (Perm-Porometer, Porous Materials, Inc. 製)、試液は Galwick (15.9dyn/cm) を用いた。また、同装置を用いて透水性を評価した。ePTFE 上部を純水で満たし、0.2psi/sec の条件 (ステップ圧) で水圧を増大させて、水が透過し始めた圧力を初期透過圧力とした。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 プラズマ重合膜の構造

未処理 ePTFE とプラズマ処理 ePTFE の IR スペクトルを Fig.2 に示す。プラズマ重合物の構造中に水酸基、カルボキシル基を含むことが分かる。一方 C-F 吸収ピークは減少した。尚、プラズマ処理 ePTFE を裏返して分析した場合、未処理 ePTFE と同じ吸収スペクトルを示した。したがって、膜表面 (片面) にもみプラズマ重合膜を付与できたと考えられる。

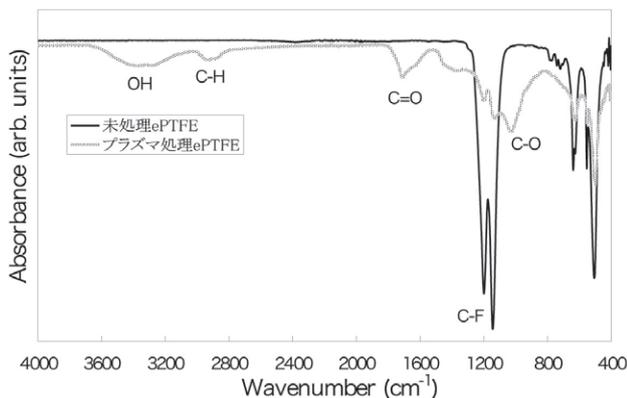


Fig.2 プラズマ重合膜のIRスペクトル

#### 3-2 プラズマ重合膜の耐久性

プラズマ重合膜を、蒸留水、アセトンに浸漬し 20 分間超音波洗浄した後の表面および大気下 200°C で 1h 保持後の表面を FT-IR で分析した結果を Fig.3 に示す。いずれの溶液についても、浸漬後も重合膜の吸収ピークが確認できた。また、200°C 保持後も大きな違いは無かった。これらのことから、蒸留水・アセトンに対する耐薬品性と、200°C 耐熱性を有することが示唆される。

#### 3-3 プラズマ処理 ePTFE 膜の評価

Fig.4 に未処理 ePTFE とプラズマ処理 ePTFE の表面構造を示す。プラズマ重合物はフィブリル、ノードを覆うように形成し、これらが重合過程において寄せ集まり、密度が増すように見える。尚、重合時間を 10 分から 30 分にした場合、ePTFE の孔は閉塞した。

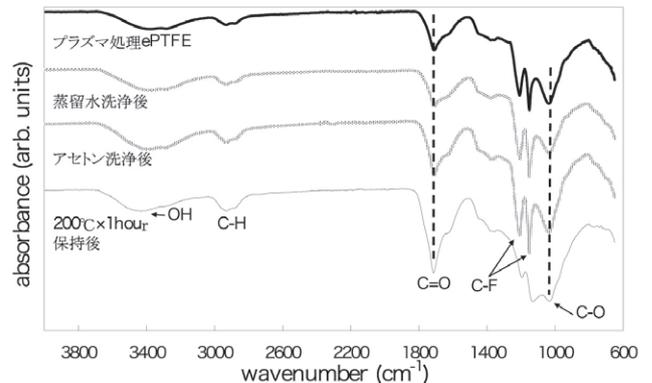


Fig.3 各種条件で保持後のプラズマ重合膜のIRスペクトル

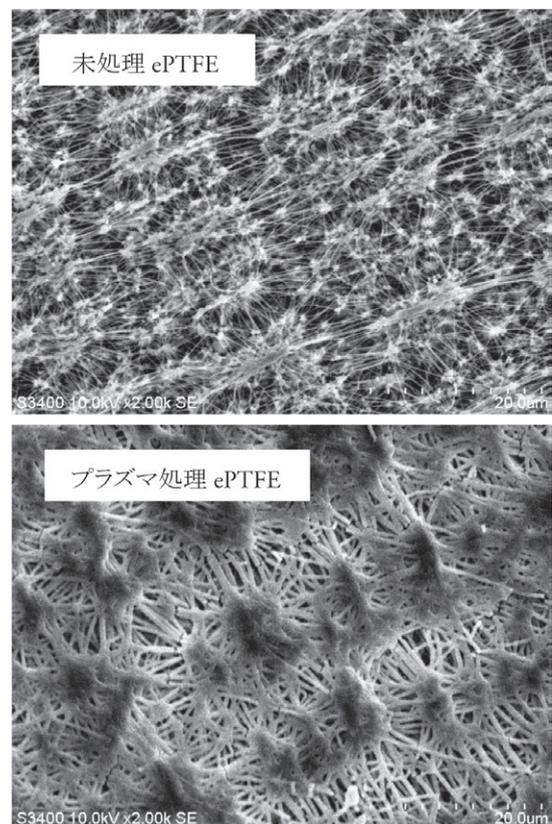


Fig.4 プラズマ処理ePTFEの表面構造

未処理 ePTFE およびプラズマ処理 ePTFE の室温下での蒸留水に対する接触角、平均孔径、蒸留水初期透過圧力を Table.1 に示す。プラズマ処理により濡れ性は向上し、蒸留水初期透過圧力も 3 割程度低減した。それぞれの試料について、孔径分布を測定した結果を Fig.5 に示す。未処理に比べプラズマ処理後は孔径分布が幾分狭まり、孔径 0.4-0.5µm の占める割合が大きくなった。フィブリル、ノードを覆うように重合物が形成するため、プラズマ処理で孔径の小さい領域は孔が閉塞し、大きい領域は孔径が狭まることで、全体と

して孔径分布はシャープになったと考えられる。膜表面だけでなく、全面を処理すれば、この効果はより顕著になると推定される。

Table.1 プラズマ処理ePTFEの各種特性

項目	未処理	プラズマ処理
水接触角 (°)	147	53
平均孔径 (μm)	0.43	0.45
水初期透過圧 (psi)	50	35

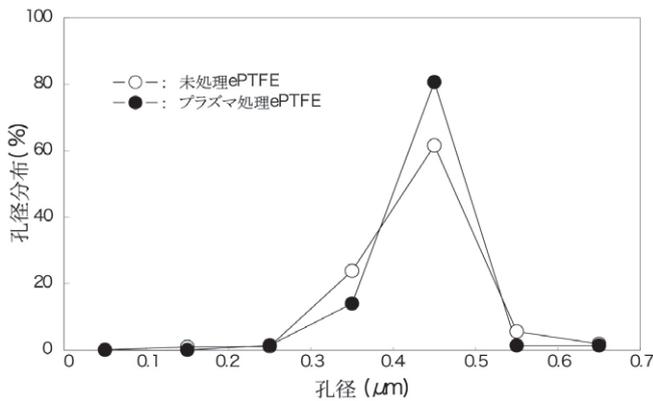


Fig.5 プラズマ処理ePTFEの細孔径分布

に対応できる手法として期待できるといえよう。モノマー種や重合条件等の最適化を行い、高い耐薬品性・耐熱性を有する親水処理法について可能性を検証していく。最後に、本研究にあたりご助言、ご指導いただきました大阪府立産業技術総合研究所、田原充主任研究員に深く感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) 特表平 11-511707 号公報
- 2) 油谷康, バルカー技術誌, No.14, 8-11, (2008) .
- 3) アドバンテック科学機器/濾紙 総合カタログ, 748, (2009) .
- 4) 特開昭 53-21270 号公報
- 5) 筏 義人, 日本化学学会誌, 6, 1079-1086, (1985) .
- 6) 特開 2008-110562 号公報
- 7) 油谷 康, バルカー技術誌, No.13, 6-10, (2007) .
- 8) 油谷 康, 田原 充, 繊維学会予稿集, Vol.62, 198, (2007) .

## 4. まとめ

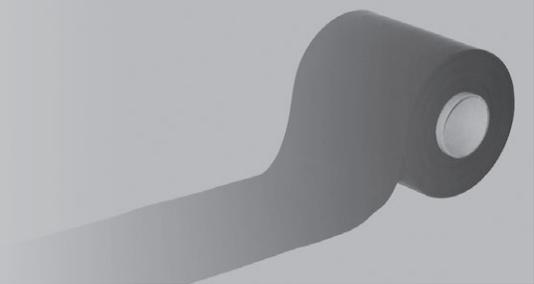
三重結合を有するアルコールをモノマーとしたプラズマ重合を用いた ePTFE の親水化技術について基礎検討を行った。

超音波洗浄と 200℃加熱による重合膜の耐久試験によれば、蒸留水・アセトン中に保持した場合、200℃で 1h 保持した場合、いずれも重合膜の構造は保持されることが確認できた。また、プラズマ処理前後で ePTFE の孔径分布は変わらず、表面が親水性となることで蒸留水初期透過圧力が 3 割程度低減することが確認できた。

## 5. おわりに

ePTFE 膜の親水化を検討する上で、膜の特徴は親水化材料の物性に依存するため、親水化手法の特徴を捉え、用途に応じて使い分けることが必要である。プラズマ重合法は、有機モノマーや重合条件を工夫することで重合膜の構造や機能性を多様化できることが特徴であるため、種々用途

# EDLC電極膜の開発 (高特性化に向けて)



日本バルカー工業株式会社  
研究開発部 メンブレン開発グループ  
能勢 正章  
程 飛  
吉山 友章

Electric double layer capacitors (EDLCs) with their higher rate capability and excellent lifetime have been used in digital devices as small capacitors and in uninterruptible power supplies (UPS) as large capacitors. This report describes how a kind of EDLC electrode sheet highly filled with activated carbon was developed by controlling the way it was manufactured. The capacitive performance of this EDLC electrode sheet increased by 15% compared with that of usual sheets. The cycle charging and discharging performance and floating charge properties of this sheet were also confirmed to be the same as those achieved with usual sheets.

**Keywords:** Electric double layer capacitor, Activated carbon, High capacitance, High durability, Highly filled, Cycle charge and discharge, Floating charge

## 1. はじめに

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor = 以下 EDLC と略す) は、エネルギー密度、パワー密度の電気特性に於いて、二次電池とコンデンサの中間的な性能を有しており、携帯電話などの小型電子機器のメモリーバックアップ電源をはじめ、工場などの大型電気システムでの瞬間的な電圧低下のバックアップ電源として既に実用化されている。近年では、CO<sub>2</sub>などの温室効果ガスの排出の少ない「低炭素社会」に向けて、太陽光発電、風力発電などクリーンエネルギーの電力貯蔵用途としての開発が加速、実用化されつつあり、益々の市場拡大が期待されている。

今後、EDLC が蓄電デバイスとしての市場を更に拡大していくためには、エネルギー密度、パワー密度、さらに耐久性についてもより一層の性能向上が必要であり、このことから、高静電容量・高耐久性を有する EDLC 電極膜の開発が最も重要な課題となる。

当社では、長年に亘って EDLC 電極膜の研究開発を行い、独自の製法による量産化を果たし、既に製品化も行っている<sup>1)</sup>。

今回、当社独自のノウハウにより EDLC の耐久性を損なうことなく、静電容量を飛躍的に向上させた電極膜を作製することが出来たので、その開発された電極膜について以下に紹介する。

## 2. EDLC 電極膜の要求特性と技術的課題

EDLC の基本的な電気特性は、構成材料である活性炭、導電性活物質の種類や量に依存する。特に静電容量については、活性炭の比表面積、細孔分布、表面官能基などの物性に支配されることは周知である<sup>2),3)</sup>。例えば、一般的に薬品賦活法での活性炭は高い容量を示すが、水蒸気賦活法での活性炭に比べ、耐久性が劣ることが特徴である。

このように、容量の高い活性炭は耐久性が劣り、耐久性の

優れた活性炭は容量が低いという、容量と耐久性の性能にトレードオフの関係があることが知られている<sup>2),3)</sup>。従って、容量、耐久性の双方に高特性を有するような活性炭がない状況下では、当然そのような両者の機能を持つ EDLC 電極膜が存在し得ない。このことから、当社は容量と耐久性の両者の性能を併せ持つ EDLC 電極膜の開発を、大きな技術課題として取り上げるに至った。

実際に使用されるシート電極膜で、構成材料の機能を十二分に発揮させるためには、①構成材料の選定、②構成材料の最適な配合比率の見極め、③バインダーの使用量低減、④構成材料の均一分散、などの技術が必要である。当社はこれらに加えて、今回は更なる工程改善を行い、従来成しえなかった高耐久性と高容量を兼ね備えた新しい電極膜の開発に成功した。

### 3. 耐久性の試験方法と条件

まず、3種類の活性炭 A、B、Cを選定し、導電性活物質、バインダー等を同じ組成で混合・成形し、厚さ0.4mmのシート電極膜を作製した。また、活性炭 B、C に関しては成形時に独自の工程を加えることで2種類の密度の異なる電極膜を作製した。それぞれのサンプルの形態や特徴を Table.1 に示す。

Table.1 各サンプルの特徴

サンプル	活性炭	特徴	密度
			g/cm <sup>3</sup>
①	A	容量重視	0.52
②	B	耐久重視	0.52
③			0.57
④	C	耐久+容量重視	0.52
⑤			0.57

Table.1 に示した5種類のサンプルをφ16mmのサイズで打ち抜き、それぞれ150℃で3時間程度の乾燥を行い、PC系電解液に減圧含浸させ、セパレーターと組み合わせて簡易セルを作製した。これを恒温槽内に設置して充放電装置と組み合わせ、25℃、60℃の恒温雰囲気下で下記に示す充放電試験を行った。

#### 3-1 初期静電容量

各サンプルの初期静電容量については3-3に示した耐フロート充電試験の初期測定値をその値とした。

#### 3-2 サイクル充放電試験

サイクル充放電試験は、耐久性評価としては一般的な方法である。本報では25℃と60℃の恒温雰囲気下で、充電時間45minで満充電し、150回のサイクル充放電試験を行い、各サンプルの静電容量を測定し、静電容量保持率を算出した。

#### 3-3 耐フロート充電試験

耐フロート充電試験は、EDLCの耐久性試験の方法として広く実施されており、一定電圧を長時間に印加しながら電気特性の劣化を測定する。本報では恒温槽25℃の雰囲気下で、電圧2.7V、電流100mAでフロート充電しながら、電流5mAで放電を行い、初期～65hrでの各サンプルの静電容量を測定した。

## 4. 結果と考察

#### 4-1 初期静電容量

Table.2に各サンプルの初期静電容量を示す。

Table.2 各サンプルの初期特性

サンプル	活性炭	特徴	静電容量
			mAh
①	A	容量重視	2.2
②	B	耐久重視	1.6
③			1.8
④	C	耐久+容量重視	1.7
⑤			2.0

初期静電容量については高容量タイプの活性炭での電極膜(サンプル①)は2.2mAhであり、最も高い値を示した。通常の製法で作製したサンプル同士(①、②、④)を特性比較すると、活性炭の特徴と同じ傾向が見られた。また、独自の工程を追加した③、⑤のサンプルと②、④のサンプルとを比較しても、同様の傾向を示している。このことから、独自の工程を追加しても、通常の製法と変わらず活性炭材料の特性を損なうことなくシート状電極膜を作製できていることが分かった。

また、独自の工程を追加した③、⑤のサンプルについては、それぞれ通常の製法で作成したサンプル②、④と比べると、初期静電容量が向上した。同じ組成の材料であっても、製法技術により、初期静電容量を向上させることができることが分かった。

更に、データとしては示していないが、各サンプルの引張強度に関しても 1.0N/cm 以上であったことから、工程に於けるハンドリング性も十分であることを確認している。

## 4-2 サイクル充放電特性

### 4-2-1 通常工程で作製した電極膜

Fig.1 に 3 種類のサンプルの 60℃でのサイクル充放電試験結果を、Table.3 に静電容量保存率の結果を示す。

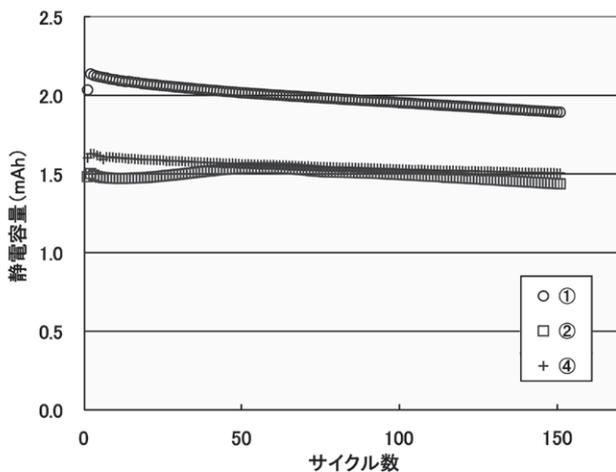


Fig.1 60℃でのサイクル充放電特性

Table.3 静電容量保持率

サンプル	静電容量保持率(%)*60℃
①	88.6%
②	95.7%
④	94.0%

\*初期の静電容量を100%とした

Fig.1 の結果から、全てのサンプルに於いて徐々に静電容量が低下していることが分かる。Table.3 の結果に着目すると、①の低下が最も大きく、②、④では僅差ではあるが②の方が保持率は高かった。このことから、①の電極膜で使用している活性炭は、静電容量が高いことが特徴であるが、容量の低下が大きいことが分かる。また、サンプル②、④は初期の静電容量はサンプル①に及ばないものの、容量低下が少なく、耐久性のあることが確認できた。

### 4-2-2 新規開発工程で作製した電極膜

Fig.2、Fig.3 に 60℃、25℃でのサンプル④、⑤のサイクル充放電試験の結果を示す。

サンプル⑤では独自の工程改善を行うことによって電極膜内の空隙率を減少させ、活性炭の単位体積辺りの充填率を④に比べて向上させている。この効果から、通常製法に比べて初期静電容量を 15% 程度高くすることができ、耐久性も④とほとんど同等であることが分かる。これにより、通常製法で作製したシート電極の耐久性を損なうことなく、静電容量が向上していることが確認できた。

尚、Fig.3 より、常温 (25℃) でのサイクル試験も同様の傾向を示していることが確認できる。

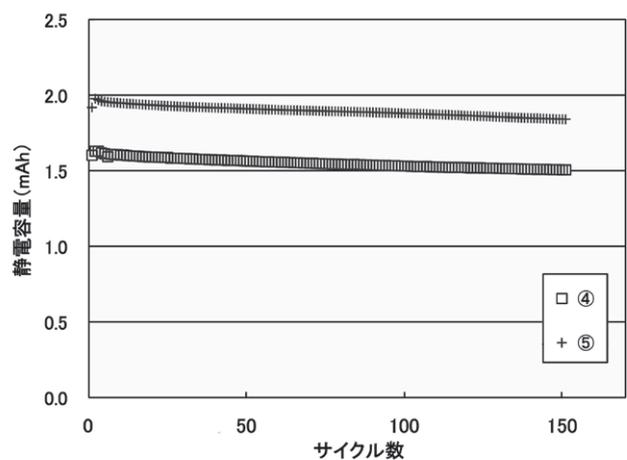


Fig.2 60℃でのサイクル充放電特性

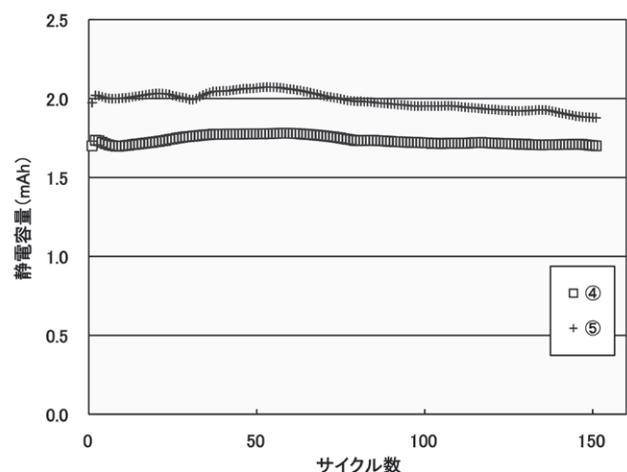


Fig.3 25℃でのサイクル充放電特性

## 4-3 耐フロート充電特性

サンプル②、③、及び④、⑤の 25℃での耐フロート充電試験結果を Fig.4、Fig.5 にそれぞれ示す。

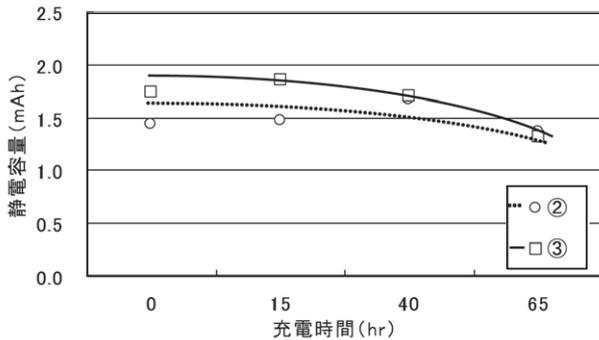


Fig.4 耐フロート充電特性(②、③)

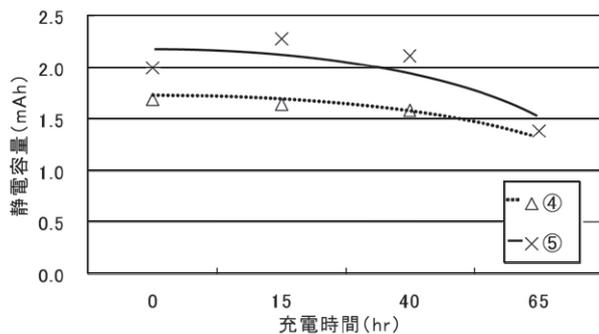


Fig.5 耐フロート充電特性(④、⑤)

Fig.4, Fig.5より、同じ組成のサンプルであれば独自の工程改善を行っても耐フロート充電の静電容量の低下傾向に大差のないことが分かる。従って、耐久性を維持しながら初期静電容量を向上させることが本結果からも確認できた。

## 5. まとめ

- 当社独自の製法により、活性炭の特徴を損なわず、シート成形が可能であることが分かった。これにより、機能に適した材料選定、配合比を設定し、意図した通りの特性を発揮できるシート電極を作製できることが分かった。
- 当社独自の製法から更に工程改善を行うことにより、単位体積辺りの活性炭の充填量を向上させ、同じ組成でも初期静電容量を15%程度向上させることができた。また、その際耐久性には影響を与えることは無かった。従って、一般的に高容量を発揮するタイプの活性炭では得られない耐久性を持ち、高容量タイプに匹敵する静電容量を兼ね備えたシート電極を作製することが可能となった。

## 6. 参考文献

- 1) 林 道直, 杉谷 徹, 浅野 善敬, バルカー技術誌, No.3, 1-5, (2002) .
- 2) 最新電池ハンドブック, 862 ~ 875, (1995) .
- 3) 大容量キャパシタ技術と材料II, 67 ~ 79, (2003) .

# スリットバルブ用 長寿命ボンデッドシール FLUORITZ®-T20 BONDED SEAL



日本バルカー工業株式会社  
研究開発部 シール開発グループ  
吉田 勉

A bonded seal is a washer in which the seal material is directly bonded to an aluminum plate, and it is used as a slit valve seal in equipment for manufacturing semiconductors. Customers have recently been requesting that these seal parts have a longer lifetime. Therefore, we developed FFKM Bonded Seal which has a high resistance to plasma.

Our seal uses the material Fluoritz®-T20. The etching rate of this material by O<sub>2</sub> and NF<sub>3</sub> plasma is less than one-third that of the FFKM material used in bonded seals made by other companies. Moreover, this material has sufficient heat resistance at about 200 °C, the maximum operating temperature of a slit valve seal. Therefore, Fluoritz®-T20 Bonded Seal can extend the lifetime of seal parts used in a harsh environment with these performances of the seal material and our optimization design technologies of bonded seals.

**Keywords:** Bonded Seal, FFKM, Slit valve, Plasma, Heat resistance, Lifetime extension

## 1. はじめに

従来、半導体製造装置におけるスリットバルブ用シールは、弁体に加工したアリ溝にOリングを装着して使用していたが、溝への装着性やねじれ、脱落、摩耗によるパーティクルなど多くの課題があった。これらの課題を解決するため、当社では、シール材をアルミニウムの弁体に直接接着したBONDED SEALを製品化し、市場において高い評価を得てきた。

しかし、近年のプラズマラジカルの高密度化およびチャンバの高温化に伴い、シール材にとっては非常に苛酷な環境となり、十分な寿命が得られなくなっている。一方、市場においては、装置稼働率の向上およびメンテナンスコスト削減のため、BONDED SEALを含むシールパーツのさらなる長寿命化が期待されている。

そのような中、当社では、シール材のさらなる長寿命化

を実現すべく、耐熱性や耐プラズマ性に優れたシール材の開発を行ってきた。その中でも、特に、耐プラズマ性に優れ、かつスリットバルブなどの動的部位にも適用できるFFKM（パーフロロエラストマー）のシール材としてFLUORITZ®-T20がある。今回、そのシール材を使ったFLUORITZ®-T20 BONDED SEALを開発したので、その製品について紹介する。

## 2. FLUORITZ®-T20 の特徴

### 2-1 基本特性

Table.1 に A 社 製 BONDED SEAL および B 社 製 BONDED SEAL それぞれのシール材料（以下、他社品 A、他社品 B）と比較し、FLUORITZ®-T20 の基本特性を示す。

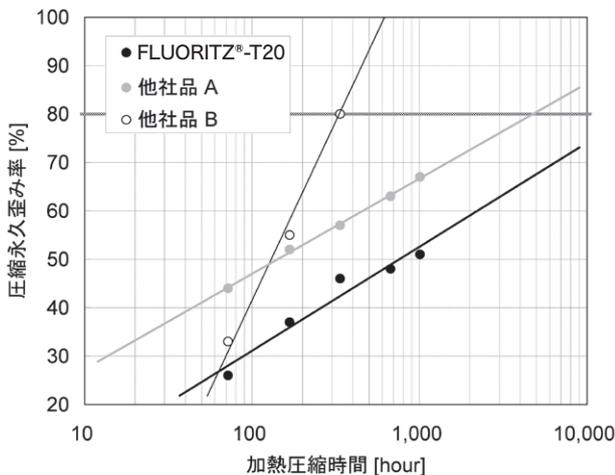
Table.1 FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 の基本特性

	FLUORITZ <sup>®</sup> -T20	他社品 A	他社品 B
外観	濃褐色	ベージュ	乳白色
材料タイプ	FFKM	FFKM	FFKM
耐熱目安[°C]	260	225	260
硬度(Shore A)	80	82	80
引張強度[MPa]	11.3	16.3	15.1
伸び[%]	170	159	150
100% Modulus [MPa]	5.5	7.5	7.5

## 2-2 耐熱性

スリットバルブ用シールの最大使用温度はおよそ 200°C であるが、その温度条件下における FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 と他社品 A、B の圧縮永久歪みの結果を Fig.1 に示す。これより、FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 の圧縮永久歪みは他社品よりも十分に小さく、耐熱性に優れた材料といえる。

一般的にシール限界とされる圧縮永久歪み率は 80% であるが、FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 においてはその歪みに達するまでの時間が 10,000 時間を超えており、高温においても長期間使用することが可能である。



【試験条件】 試料：AS568-214  
温度：200°C 圧縮率：25%

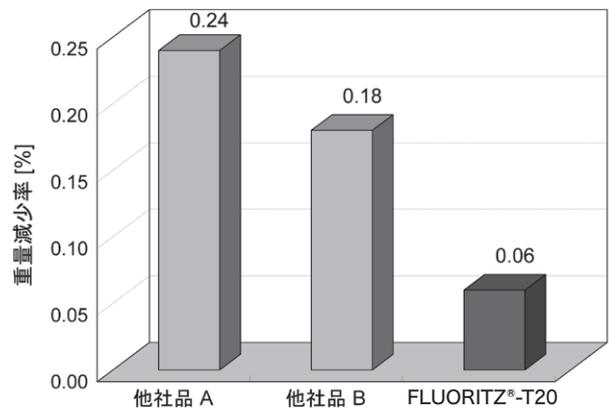
Fig.1 FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 の圧縮永久歪み

## 2-3 耐プラズマ性

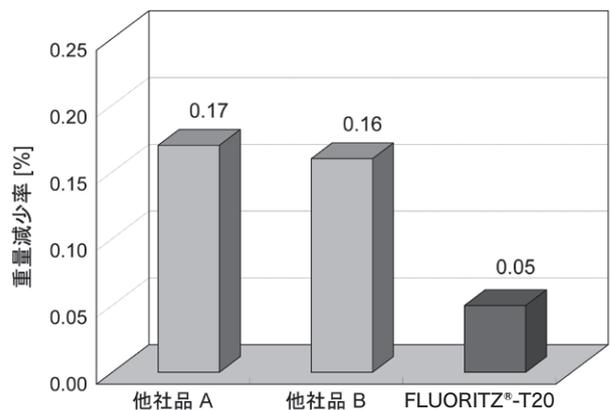
Fig.2-1、Fig.2-2 に FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 と他社品 A、B の耐プラズマ性の比較を示す。それぞれ O<sub>2</sub> および NF<sub>3</sub> を用

いたプラズマ暴露試験による重量減少の結果を示している。

これより、FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 の重量減少率は、O<sub>2</sub> プラズマ、NF<sub>3</sub> プラズマどちらにおいても他社品の 1/3 以下であるため、優れた耐プラズマ性を有しているといえる。よって、厳しいプラズマ環境下においてもシール材のダメージは小さくなるため、更なる長寿命化が可能である。



【試験条件】 装置：マイクロ波高密度プラズマ装置  
出力：1500W 時間：1hour 温度：90°C  
ガス：95%O<sub>2</sub> / Ar 500sccm 圧力：1Torr  
試料：AS568-214 照射方法：直射

Fig.2-1 FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 の O<sub>2</sub> プラズマ耐性

【試験条件】 装置：マイクロ波高密度プラズマ装置  
出力：7500W 時間：1hour 温度：140°C  
ガス：58%NF<sub>3</sub>/Ar 1000sccm 圧力：1Torr  
試料：AS568-214 照射方法：直射

Fig.2-2 FLUORITZ<sup>®</sup>-T20 の NF<sub>3</sub> プラズマ耐性

### 3. FLUORITZ®-T20 BONDED SEALの機能評価

今回試作を行った FLUORITZ®-T20 BONDED SEAL Fig.3を用いて、Table.2に示す条件にて10万回の耐久作動評価を行った。その結果、接着剥離等の外観異常はなく、耐久作動前後に行ったHeリーク測定においてもリークおよび変化は確認されなかった。また、Fig.4に示す測定系にて100動作当たりの気中パーティクル測定（粒径0.1μm以上）を行ったが、耐久作動の前後どちらにおいても発生パーティクル量はノイズレベルの1個以下であった。

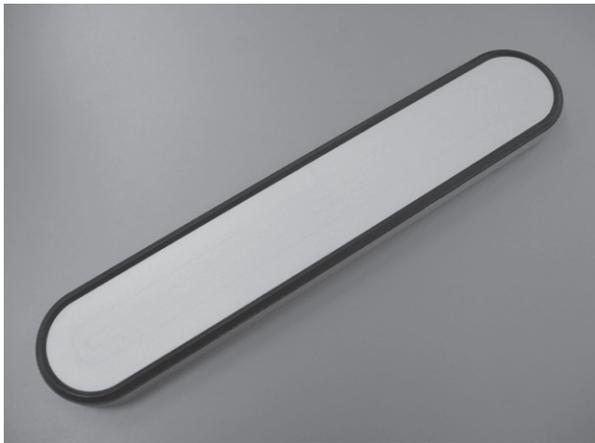


Fig.3 FLUORITZ®-T20 BONDED SEAL 外観写真

Table.2 耐久作動試験条件

試験装置	ゲート耐久試験機 (Fig.4)
テストサンプルサイズ	42.4 (D) × 226.3 (L) × 11.9 (H)
圧縮荷重	2.5kN
温度	120°C
作動回数	10万回

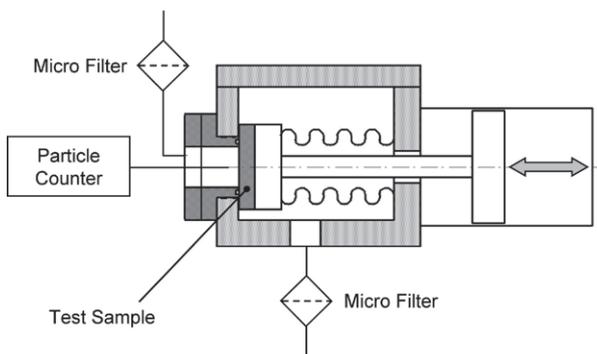


Fig.4 パーティクル測定概略図

### 4. FLUORITZ®-T20 BONDED SEALの特徴

FLUORITZ®-T20 BONDED SEALの主な用途は、半導体製造装置におけるスリットバルブ用シールであるが、その特徴と利点を以下に示す。

- 優れた耐プラズマ性と耐熱性を有するシール材であるため、過酷な環境でも長寿命を実現
- シール材がアルミニウムプレートに直接接着されているため、ねじれや脱落のリスクがない
- 溝との擦れがないため、摩耗やパーティクルの発生を抑制
- シール材の過剰圧縮を防止した設計により、メタルタッチによるパーティクルの発生を抑制
- 応力集中を回避した最適設計により、シール材の破損や剥離のリスクを低減
- 交換が容易であるため、弁体取り替え時の装置ダウンタイムの低減が可能

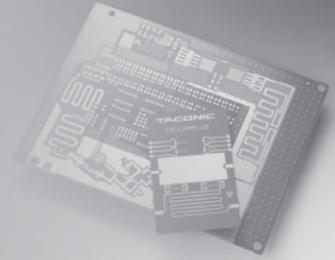
### 5. おわりに

今回ご紹介した製品に限らず、当社ではお客様の多様なニーズに対応した製品の開発を行っております。また、様々な装置や使用環境に合わせた製品をラインナップしておりますので、ご要望に合わせた最適な提案が可能です。

今後とも、お客様にご感動いただくためのモノづくりを行う所存ですので、ご要望等につき当社までご一報いただければ幸いです。

尚、本文中の耐熱性、耐プラズマ性およびパーティクル等に関するデータは、ある一定環境における基礎評価試験に基づいたものです。そのため、実際の使用に際しては、その使用環境や使用条件における適性を十分に考慮した上でご使用ください。

# 韓国タコニック社製 PTFE銅張積層板の紹介



日本バルカー工業株式会社  
機能樹脂事業部  
祝 誠一郎  
平井 理華

In November 2009, the Valqua Group obtained exclusive rights to sell PTFE laminate in Japan. Valqua obtained these rights from Korea Taconic Company, Ltd. (KTC), a company with a world-class global sales record. This collaboration will allow Valqua to use KTC's PTFE laminates and other specific laminates in a new line-up of products.

KTC's laminates are designed to offer superior high-frequency performance and are mainly used for antennas and parts of peripheral devices for microwave applications. Valqua and KTC are going to further cooperate in developing new materials that are targeted for applications such as trucks, ships, high-vision data transmission, digital household appliances and related industries, and expand their product ranges.

**Keywords** : PTFE laminates, Taconic

## 1. はじめに

当社は、PTFE 銅張積層板（以下 PTFE 基板）の大手メーカーである韓国タコニック社と、フッ素樹脂の総合技術と高周波関連開発技術をお互いに活かすために、包括契約を締結し、PTFE 基板の日本国内独占販売権を取得した。

PTFE 基板は、優れた誘電特性と低い吸水率により、高周波領域においてアンテナなど高周波周辺機器部品として使用されている。近年では通信分野での情報の多様化に伴い、使用する電波が高周波化し、情報通信に使用されるアンテナ、回路部材も高周波化への対応が必要である。本報では韓国タコニック社製 PTFE 基板の製品紹介を行うこととする。

## 2. 特徴

PTFE 基板は優れた誘電特性、低吸水性のため高周波用途に適した材料である。ただし主材料である PTFE は銅箔との密着力が弱いので、粗さの大きい銅箔を用いアンカー効果により密着力を高めている。しかし高周波領域では誘電体と銅箔の界面粗さが小さい方が好ましく、粗さの低い銅箔（ロープロファイル電解銅箔）を用いた基板が要求されることが多い。韓国タコニック社製 PTFE 基板は、独自の製造技術によりロープロファイル箔を PTFE 層に貼り合わせることを特徴とした銅張積層板である。

### 3. 製品仕様

3-1 構成：PTFE、ガラスクロス 銅箔 ※セラミック充填品番あり

3-2 寸法：製品サイズ：Table.1参照

製品厚さ：0.13～3.18 mm（銅箔厚さを含まない）※品番ごとに厚さラインナップは異なるため、別途お問い合わせください。

3-3 銅箔：Table.2参照 ※12μm 銅箔などのご要望は、別途お問い合わせください。

Table.1 銅張積層板製品サイズ

定尺サイズ		カットサイズ	
[mm]	[inches]	[mm]	[inches]
914 × 1220	36" × 48"	304 × 457	12" × 18"
		406 × 457	16" × 18"
		457 × 610	18" × 24"
		406 × 914	16" × 36"
		610 × 914	24" × 36"

Table.2 銅箔ラインナップ

銅箔種	厚み (μm)
圧延銅箔	17.5, 35
逆トリートメント法電解銅箔	17.5, 35
ロープロファイル電解銅箔	17.5, 35
電解銅箔	70

mm表示はinch表示からの換算値になります。  
他のサイズを希望される場合は、お問い合わせください。

### 4. 製品特性

Table.3にPTFE基板の主要品番の物性を示します。

本製品は、さまざまな用途に合わせ、誘電特性や線膨張率の異なる品番を多数ラインナップしております。

下記品番以外の仕様がご要望の場合は、お問い合わせください。

Table.3 主要品番物性一覧

品名	TLY-5A	TLX-7	RF-30	RF-35	RF-35A2	TRF-43	RF-60A	CER-10 <sup>※1</sup>		
材料構成	PTFE + ガラスクロス		PTFE + ガラスクロス + セラミックス							
誘電率	2.17(a)	2.60(a)	3.00(b)	3.50(b)	3.50(c)	4.30(c)	6.15(d)	9.50-10.2(d)		
誘電正接	0.0009(a)	0.0019(a)	0.0014(b)	0.0018(b)	0.0015(c)	0.0035(c)	0.0038(c)	0.0035(a)		
体積抵抗	[MΩ/cm]	10 <sup>10</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>		
表面抵抗	[MΩ]	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>9</sup>		
曲げ強度	[N/mm <sup>2</sup> ]	MD	>97	>159	>90	>152	110	117	>126	>114
		CD	>97	>131	>62	>124	55	103	>101	>107
吸水率	[%]	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	
熱伝導率	[W/(mK)]	0.22	0.19	0.23	0.24	0.34	0.43	0.40	0.63	
線膨張係数 <sup>※2</sup>	[ppm/°C]	X	20	9	11	19	8	9	9	13
		Y	20	12	21	24	10	9	8	15
		Z	280	140	125	64	104	40	69	46
ピール強度	[kgf/cm]	1oz Cu	2.1	2.1	1.8	1.8	2.1	1.4	1.4	1.6

※1 CER-10は厚みごとに誘電率が異なります。

※2 線膨張係数は測定温度範囲によって変化します。温度範囲は、お問い合わせください。

(a) IPC-TM-650 method 2.5.5.5(10GHz)により測定

(b) IPC-TM-650 method 2.5.5.5.1(1.9GHz)により測定

(c) IPC-TM-650 method 2.5.5.5.1(10GHz)により測定

(d) IPC-TM-650 method 2.5.5.6により測定

### 5. おわりに

今回ご紹介したPTFE基板は、PTFE基板には不向きであるロープロファイル電解銅箔を標準仕様とした、高周波用途に適した製品です。銅張積層板の他に厚さ40μmの薄型のフレキシブル基板や、PTFE基板の多層用材料などをラインナップしており、高周波領域の多様なニーズに対応しております。

# ノンシリコン PI マスキングテープ

## Non-silicone Polyimide Masking Tape



日本バルカー工業株式会社  
機能樹脂事業部  
椎名 康憲

Polyimide films having high strength, excellent heat resistance, chemical inertness, and isolation properties are used in various fields as masking tape with good resistance to heat.

However, a silicon system adhesive is used in many cases because such adhesive has good heat resistance.

Low-molecular siloxane volatilizing from silicon is a contaminant and can cause defective contacts in electronic circuits and changes in the characteristics of silicon wafers, leading to a deterioration in product yield.

We introduce a commercially available polyimide masking tape made with non-silicon adhesive material having excellent heat resistance.

**Keywords** : Non-silicon adhesive material

## 1. はじめに

高強度、耐熱性、耐薬品性、絶縁性に優れたPI(ポリイミド) フィルムは、高耐熱性マスキング用途として、様々な分野にて使用されている。

しかし、耐熱性を有するが故、シリコン系粘着材を使用している場合が多い。シリコンから揮発する、低分子シロキサンは汚染物となり、電子回路の接点不良、シリコンウエハー表面の特性変化を発生させ、製品歩留まり低下の問題を発生させる。

今回、耐熱性に優れた、ノンシリコン粘着材を使用した、PIマスキングテープを製品化したので紹介する。

## 2. 構造

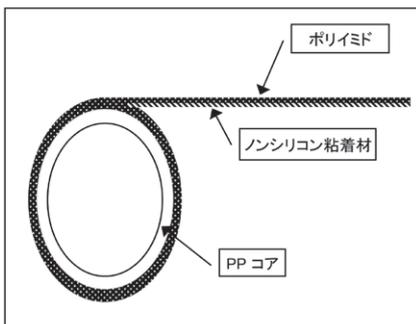


Fig.1 構造図



Fig.2 製品

### 3. 特徴

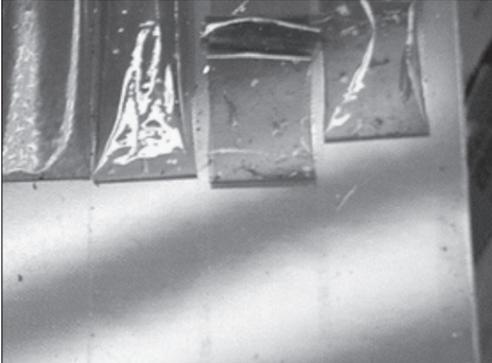
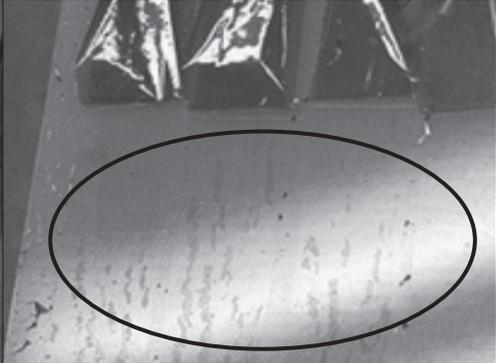
#### 【PI基材の特徴】

1. 高強度／弾性率 3~7GPa、破壊強度 200~600MPa
2. 耐熱性／常温から高温領域において優れた機械的特性を有する。
3. 耐薬品性／殆どの化学薬品や有機溶剤に対して安定的。
4. 絶縁性／高い絶縁破壊電圧、低い誘電正接、温度範囲及び周波数範囲において変わらない。

#### 【PIテープの特徴】

1. 耐熱性に優れたノンシリコン粘着材を使用。
2. ハンダマスキング用途として、260℃でも使用可能。
3. 熱暴露後も、相手材への残渣・汚染なく剥離できる。
4. 25μmのPI基材を使用するため、凸凹面へのマスキングが可能。

Table.1 特性比較表

	ノンシリコン系粘着テープ	一般シリコン系粘着テープ
基 材	25μm PI フィルム	
粘着材の種類	ノンシリコン系	シリコン系
粘着力	530gf/25mm	550gf/25mm
耐電圧	5.3Kv	5.5Kv
使用温度	-10℃~+260℃	-73℃~+260℃
Solder テスト (280℃ 5min)	残渣なし	残渣あり
		

### 4. 用途

1. 電子回路のハンダ工程
2. 半導体製造ライン用設備部品
3. コイル巻き、電線巻き、変圧器 の絶縁材

### 5. 標準品

Table.2 標準品

基材厚さ (mm)	粘着材厚さ (mm)	幅 (mm)	長さ (m)	特注品最大幅 (mm)
0.025	0.065	15/30	33	480

### 6. おわりに

今回ご紹介したノンシリコンPIマスキングテープは、シロキサン汚染で問題となる多くのユーザーに対し対応出来ると考えております。

# バルフロン® PTFE 粘着テープ (プラズマ処理品)

VALFLON® PTFE Adhesive Tape  
(Plasma Etching)



日本バルカー工業株式会社  
機能樹脂事業部  
椎名 康憲

PTFE adhesive tapes, which have excellent heat resistance, chemical inertness, and isolation properties, are used in various fields including the semiconductor, chemical, electric and electronic industries.

We have been engaged in producing and distributing deep-colored chemically processed adhesive tapes.

The addition of our new plasma-treated PTFE adhesive tape to our product line allows our customers greater choice in selecting the product that best matches their needs.

**Keywords** : Plasma Etching

## 1. はじめに

耐熱性、耐薬品性、絶縁性に優れたPTFE粘着テープは、半導体、化学薬品、電気・電子産業の様々な分野で使用されている。

当社は従来より、化学的処理方法を施した、濃色系の粘着テープを製造販売している。この程、新たにプラズマ処理を施したPTFE粘着テープを製品群に追加し、用途に応じた製品選択を可能とした。

## 2. 構造

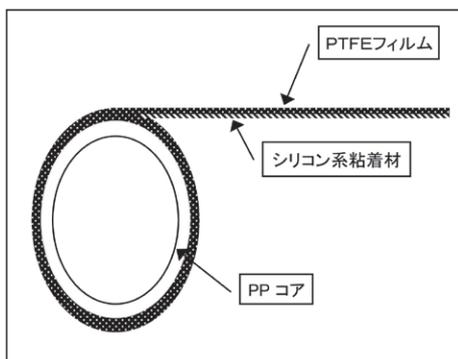


Fig.1 構造図

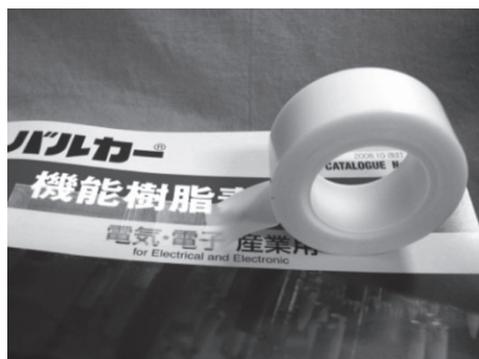


Fig.2 製品

## 3. 特徴

### 【PTFE基材の特徴】

1. 耐熱性／連続使用温度 260℃
2. 耐薬品性／殆どの化学薬品や有機溶剤に対して安定的。
3. 絶縁性／誘電率や誘電正接が広い範囲の周波数及び温度範囲にて安定している。
4. 非粘着性／粘着物が付着し難く、離型が容易である。
5. 耐摩耗性／摩擦係数が低く、自己潤滑性である。

### 【プラズマ処理テープの特徴】

1. プラズマ処理のため、PTFE本来の乳白色が維持できる。
2. テープを貼っても、下地の文字、色が識別できる。
3. コア材がPPであるため、クリーンルーム内で使用できる。

## 4. 用途

1. ヒートシール用離型テープ
2. 絶縁テープ
3. 化学薬品使用部の養生テープ
4. 摺動部滑り材

## 5. 標準品

Table.1 標準品

基材厚さ (mm)	粘着材厚さ (mm)	幅 (mm)	長さ (m)	粘着力 (gf/25mm)	粘着材
0.075	0.038	20/25/38/50	10	700	シリコン系
0.130	0.050	20/25/38/50	10	1000	シリコン系
0.250	0.065	20/25/38/50	10	1000	シリコン系

## 6. 特注品

標準品 (Table.1) の他、用途に応じた特注品の対応も可能である。

離型紙付き：最大1000mm幅

アクリル系粘着材



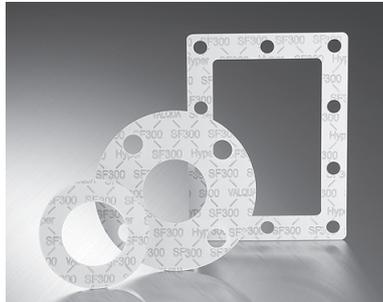
Fig.3 離型紙付きシート

## 7. おわりに

今回ご紹介したプラズマ処理粘着テープは、従来からの濃色系の化学処理粘着テープとの使い分けを行うことで、様々なユーザーへの対応が可能と考えております。

地球に、そして人にやさしいモノづくり……

# バルカー ノンアスガスケット®



## ホワイトハイパー®(SF300)

すでにご好評いただいているGF300と同様に、ゴム分をまったく含まないPTFEバインダー使用の耐熱性・耐薬品性・取扱い性・柔軟性に優れた製品です。黒色材料を使用していない白色シートガスケットで、従来困難であった白色と性能の両立を実現させた製品であり、液体への黒色異物混入を嫌う箇所に適しています。また、黒鉛配合品で懸念されるフランジ面への電気腐食も抑制されます。



## ブラックハイパー®(GF300)

熱劣化の要因であるゴムバインダーを含まない、耐熱性・耐薬品性・取扱い性に優れた高性能タイプの製品です。圧縮破壊強度・柔軟性にも優れ、新しいタイプの高性能非石綿シートガスケットとして、石綿製品代替の切り札となります。

### ■SF300・GF300 共通

●使用温度範囲：-200～300℃ ●最大圧力：3.5MPa

●適用流体：水、海水、熱水、水蒸気、空気、酸、弱アルカリ塩類水溶液、油類、アルコール、脂肪族系溶剤とその蒸気、各種ガス類など



日本バルカー工業株式会社

■本社(代)	☎(03)5434-7370	Fax.(03)5436-0560
■大阪事業所	☎(06)6443-5221	Fax.(06)6448-1019
■M・R・Tセンター	☎(042)798-6770	Fax.(042)798-1040
■新城事業所	☎(0536)23-2158	Fax.(0536)23-3804
■奈良事業所	☎(07472)6-3330	Fax.(07472)6-3340
■研究開発部	☎(042)798-6764	Fax.(042)798-1041

●仙台営業所	☎(022)264-5514	Fax.(022)265-0266
●福島営業所	☎(0240)34-2471	Fax.(0240)34-2473
●日立営業所	☎(0294)22-2317	Fax.(0294)24-6519
●京浜営業所	☎(045)444-1715	Fax.(045)441-0228
●豊田営業所	☎(0566)77-7011	Fax.(0566)77-7002
●名古屋営業所	☎(052)811-6451	Fax.(052)811-6474
●岡山営業所	☎(086)435-9511	Fax.(086)435-9512
●中国営業所	☎(0827)54-2462	Fax.(0827)54-2466
●周南営業所	☎(0834)27-5012	Fax.(0834)22-5166
●松山営業所	☎(089)974-3331	Fax.(089)972-3567
●北九州営業所	☎(093)521-4181	Fax.(093)531-4755
●長崎営業所	☎(095)861-2545	Fax.(095)862-0126
●四日市駐在所	☎(059)353-6952	Fax.(059)353-6950
●宇部駐在所	☎(0836)31-2727	Fax.(0836)32-0771
●熊本駐在所	☎(096)364-3511	Fax.(096)364-3570
●大分駐在	☎(097)555-9586	Fax.(097)555-9340

## VALQUA TECHNOLOGY NEWS

### 夏号 No.19 Summer 2010

発行日・・・2010年7月10日

編集発行・・・日本バルカー工業株式会社  
〒141-6024

東京都品川区大崎2-1-1

ThinkPark Tower 24F

TEL.03-5434-7370

FAX.03-5436-0560

制作・・・株式会社千修プリコム

### グループ会社 国内販売拠点

#### ■株式会社バルカーエスイース

- 本社(千葉) ☎(0436)20-8511 Fax.(0436)20-8515
- 鹿島営業所 ☎(0479)46-1011 Fax.(0479)46-2259

#### ■株式会社バルカーテクノ

- 東京営業所 ☎(03)5434-7520 Fax.(03)5435-0264
- 大阪営業所 ☎(06)4803-8280 Fax.(06)4803-8284
- 福山営業所 ☎(084)941-1444 Fax.(084)943-5643

#### ■バルカー・ガーロック・ジャパン株式会社

- 本社 ☎(03)5434-7431 Fax.(03)5436-0579

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

※VALQUAの登録商標はVALUEとQUALITYを意味します。

※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。

※許可なく転載・複製することを禁じます。