

白色系耐酸FKM TOUGHUORO[®]-AWシリーズの紹介

1. はじめに

ふっ素ゴム(以下、FKM)は、主鎖または側鎖の炭素と直接結合した水素原子(H)が、電気陰性度の極めて高いふっ素原子(F)に置換された構造を持つ高ふっ素化エラストマーであり、C-F結合の高い結合エネルギーと強い電子吸引力に起因して化学的に不活性であるため、卓越した耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性、及び耐候性を有し、過酷な使用環境でのシール材として広く使用されている。

一般的にFKMは、そのグレードにもよるが、連続使用温度200℃～230℃、短時間であれば250℃の高温環境下でも実用に耐え、鉱物油や燃料油(ガソリン、軽油)、多様な化学薬品に対してほとんど膨潤・劣化を示さない。このため、自動車のエンジン周辺部品、化学プラントの配管シール、半導体製造装置などの極めて過酷な環境において、不可欠な高性能シール材料として広く採用されている。

従来のFKM製品の多くは「黒色」で供給されることが多い。その要因は、カーボンブラックがゴムの引張強度や耐磨耗性、引裂抵抗といった機械的物性を最大限に引き出すための補強剤として必須とされてきたからである。しかし、近年の技術革新に伴い、以下の先端クリーン産業を中心に「カーボンブラック配合材料」を排除し、「白色」かつ高純度なFKM材料を採用する動きが拡大している。

1-1) 半導体・液晶ディスプレイ製造装置市場

半導体製造プロセスは、ナノメートル(nm)単位の微細化が進んでいる。微細なプロセス内では、わずかなパーティクルや、ゴム材料から発生する放出ガス、金属不純物の溶出(微量金属汚染)がウエハの欠陥に直結する。黒色FKMに含まれるカーボンブラックは、稼働中の摩耗により黒色の微細パーティクルを発生させるリスクがある。また、プラズマエッチング工程やクリーニング工程において、カーボンフィラーが選択的にエッチングされ、プロセス室内にカーボン汚染を引き起こす場合がある。

これに対し、カーボンブラックを使用しない白色FKMは、カーボン由来のパーティクルの発生を抑制し、視認性の向上により目視点検や異常検出を実施しやすくする利点がある。

1-2) 医薬品・バイオテクノロジー市場

医薬品製造ラインでは、製造設備のシール材から薬品液中への抽出物や移行物が、製剤の品質・安全性に大きく影響を与える可能性があるため、材料由来の溶出を厳しく制限している。カーボンブラックを含む黒色ゴムは、有機不純物(多環芳香族炭化水素_Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)や微粒子のリスク要因となり得る。

一方で、白色FKMは、カーボンブラックを排除した配合になるため、万が一ゴムが摩耗・欠けを起こした場合でも、白ベースの環境や無色透明な薬液中で「黒い異物」として目立つのではなく、クリーン度を視覚的に維持しやすい特性がある。また、設備へ付着した汚れの視認性が高く、設備の洗浄性(CIP/SIP性)評価が容易であるという実務上のメリットも有する。



Figure1 TOUGHUORO-AWシリーズの外観

1-3) 食品・飲料製造プラント市場

食品・飲料の製造ラインでは、シール材の摩耗片が製品に混入した際、黒色異物であると消費者への精神的嫌悪感や信頼性の失墜につながる。白色材料であれば、視覚的な清潔感を担保出来るだけでなく、食品衛生法に適合した材料の場合、安全な配合設計がなされているため、安心・安全な製造環境の構築に有効である。

材料開発の観点において、FKMを黒色から白色に変えることは容易ではない。カーボンブラックはゴムの分子鎖と極めて強い化学的・物理的結合を形成するため、これを非カーボンの白色フィラーに置き換えることで、機械的強度の低下、圧縮永久ひずみや耐薬品性の悪化といった性能低下が生じやすかった。

今回、これらの課題を克服し、黒色材料に匹敵する新たな白色系FKMの【TOUGHUORO-AWシリーズ】を上市した。次項で詳細を説明する。TOUGHUORO-AWシリーズの外観をFigure1に示す。

2. TOUGHUORO®-AWシリーズ

2-1) 耐酸特性

室温環境下において、無機酸への耐性評価を実施した。その結果、TOUGHUORO-AW70は、評価期間中に大きな硬度変化、及び体積変化を示さず、優れた化学的安定性が確認された。当社白色FKM材D9270と比較しても、同等の耐性を有しており、酸性環境下での使用に十分耐えることが確認された。試験結果をTable1に示す。

Table1 TOUGHUORO-AW70の耐酸性試験結果

試験溶液	評価項目	単位	TOUGHUORO-AW70	D9270
36% 塩酸	硬度変化	point	±0	-1
	体積変化率	%	+0.9	+0.8
98% 塩酸	硬度変化	point	±0	+1
	体積変化率	%	+0.6	+0.3

試験条件：rt × 22h、試験試料：20 × 50 × 2t

2-2) 耐熱性

シール材の耐熱性の指標の一つとして、圧縮永久ひずみ率が用いられている。同一環境下においては、圧縮永久ひずみ率が小さいほど良好なシール材として、より長期間の使用が期待出来る。圧縮永久ひずみ率の測定、及び算出方法をFigure2に示す¹⁾。

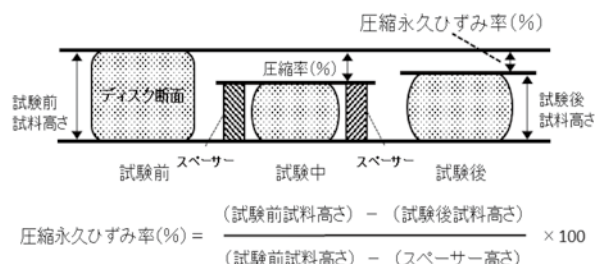


Figure2 圧縮永久ひずみ率の測定、及び算出方法

一般的に圧縮永久ひずみ率80%が、評価した温度帯でのシール材の寿命(使用限界)の目安とされている²⁾。

TOUGHUORO-AW70と当社従来品の、175℃の空気中における圧縮永久ひずみ試験を実施した。試験の結果、当社従来品と比較し、TOUGHUORO-AW70は圧縮永久ひずみ率が非常に小さく、優れた耐熱特性を有することが確認された。試験結果をFigure3に示す。

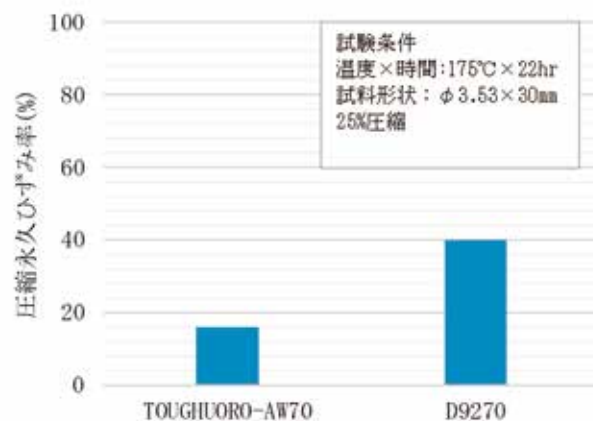


Figure3 TOUGHUORO-AW70と当社従来品の圧縮永久ひずみ率

2-3) 耐オゾン性

オゾンは強力な酸化力を持ち、水処理や半導体向けの超純水製造など幅広い分野で殺菌・漂白に利用されている。近年は、使用されるプロセスの高効率化に伴いオゾンの高濃度化が進み、オゾン用シール材には「ゴム分子鎖の切断による粘着化の抑制」や「表面へのクラック発生の防止」、そして長期にわたりシール性を維持する高度な耐オゾン・酸化劣化性が必須となる。特に、超高濃度下では汎用ゴムでは脆化や劣化を招くため、これらを満たす特殊ふっ素ゴムなどの選定が不可欠になっている。

そこで半導体製造の洗浄工程や高度水処理プラントの配管内で想定される環境温度にて、超高濃度オゾン曝露試験を実施した。その結果、TOUGHUORO-AW70は、曝露

試験後において、外観にクラックや溶解は見られなかった。また、試験前後のゴム硬度や重量変化も確認されなかったため、オゾン耐性を有することが確認された。試験結果をTable2に示す。

Table2 TOUGHUORO-AW70のオゾン曝露試験結果

評価項目	単位	TOUGHUORO-AW70
硬度変化	point	±0
重量変化率	%	±0
外観観察	—	

■試験条件_オゾン濃度：250g/m³、温度条件：40℃、
時間条件：48h
試験片形状：φ3.53×40mm

2-4) 放出ガス特性

半導体製造装置の真空チャンバー内や高温プロセスにおいて、エラストマーから発生する微量な放出ガスは、ウェハーに微細なコンタミネーションを引き起こす致命的な要因となる。そのため、本開発品のクリーン性を定量評価する目的で、真空環境下における放出ガス特性試験を実施した。

試験はスルーブット方式を採用し、測定開始から30時間経過後の放出ガス量を測定した。その結果、TOUGHUORO-AW70は、当社従来品と比較して、総放出ガス量を1桁小さく抑え込むことが出来た。これは、ゴム内部に残存する未架橋成分や低分子量成分を極限まで排除する配合設計やプロセス設計による成果であると考えられる。試験結果をFigure4に示す。

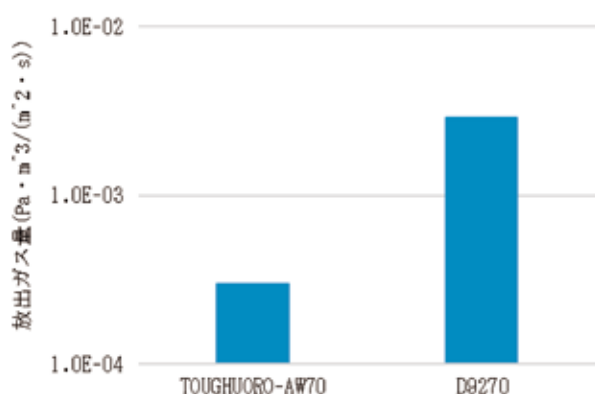


Figure4 TOUGHUORO-AW70と当社従来品の放出ガス特性

■試験条件_測定方法：スルーブット法、温度条件：50℃、
時間条件：30h、
試験片形状：AS568-214

2-5) 製作可能形状

TOUGHUORO-AWシリーズは、Oリング(バルカーNo.4640TUAW)を始め、Vパッキン(バルカーNo.4631TUAW)、異型シール(バルカーNo.4060TUAW)など、様々な断面形状についても製作可能である。更に、送り成型にも対応しているため、半導体製造装置などで求められる大口径品の製作にも対応出来る。

2-6) 用途

TOUGHUORO-AWシリーズは、前述の優れた耐酸性、耐オゾン性、及び低放出ガス特性を有することから、下記のような様々な市場向けシール材として適用が期待出来る。

1. 半導体 dry/wet 市場
2. 飲料・食品機器市場
食品衛生法 厚労省告示第380号に適合
3. 医薬品・バイオテクノロジー製造装置市場
4. 化学プラント市場
5. 分析機器市場
6. その他、カーボンブラック(黒色ゴム)の混入や汚染を嫌う装置、部位のシール材

2-7) 機械的特性

TOUGHUORO-AWシリーズは、標準グレードであるゴム硬度70度のTOUGHUORO-AW70の他に、柔軟性を有するゴム硬度60度のAW60、及び高硬度・高圧用のゴム硬度80度のAW80がラインアップしている。これらの3グレードについて、常態物性の測定結果をTable3に示す。

Table3 TOUGHUORO-AWシリーズの常態物性

	TOUGHUORO		
	AW60	AW70	AW80
常態物性			
硬度(ShoreA)	63	72	80
引張強度(MPa)	23.9	22.4	21.0
伸び(%)	360	340	330
100%モジュラス(MPa)	1.8	4.0	6.0

3. おわりに

本報では、従来の黒色ふっ素ゴムに匹敵する機械的強度と、優れたクリーン性を両立した白色系耐酸FKM【TOUGHUORO-AWシリーズ】について述べた。本製品は、強固なC-F結合と独自の配合・プロセス設計により、白色材料の弱点であった耐酸性、及び耐熱特性を大幅に向上させることが出来た。更に、超高濃度オゾンに対する高い耐性と、従来品比1桁減という極めて優れた低放出ガス特性を実証した。

今後は、更なる高集積化が進む半導体プロセスや、より過酷な洗浄・滅菌条件(CIP/SIP)が求められる医薬・食品分野の実機環境において、長期のフィールド評価を進め、クリーン産業の発展に貢献していく所存である。

4. 参考文献

- 1) 圖師 浩文、バルカーテクノロジーニュース、No.36、2019
- 2) 川村敏夫、バルカーレビュー、Vol.26、No.6、1982

※ TOUGHUOROは、株式会社バルカーの商標または登録商標です。



圖師 浩文
H&S事業本部
商品企画開発部
エラストマーチーム