

〈技術レポート〉

耐オゾン性ふっ素ゴム

T/#2670-TPEF 「ゴムOリング ピュアラバー」

浜松研究所 シール材分野 森本和樹

次世代の半導体洗浄プロセスとしてオゾン水洗浄が注目されている。しかし、オゾン水洗浄装置のシール材として用いられるゴム材料が高濃度オゾン水によって短期間で劣化するという問題が生じている。今回、高濃度オゾン水に対する耐性に優れたゴムOリングT/#2670-TPEF「ゴムOリングピュアラバー」を開発した。ピュアラバーは、長期オゾン水浸漬試験においても外観変化や表面粘着等の発生が無く、オゾン耐性に優れるとされているパーフロロエラストマーと比較しても同等以上の優れた耐オゾン性を有している。

1. はじめに

半導体製造プロセスにおけるウェット洗浄は、大量の薬液を必要とするRCA洗浄が長年に亘って主流となっていた。しかし、大量の有毒な薬液を高温で使用するプロセスであり、ウエハーや液晶の大型化が進むにつれてその限界が指摘されるようになってきた。そこで、次世代洗浄プロセスとしてオゾン水や水素水といった機能水を利用した洗浄プロセスが注目されている。このプロセスを利用することで、薬液使用量低減、プロセス常温化によるエネルギーコスト削減、工程数低減、省設備化などのメリットが期待され、今後の主流になるといわれている¹⁾。

オゾン水は、強力な酸化力を持つことから有機物汚染除去、レジスト剥離、酸化膜形成などに応用されている。しかし、この強力な酸化力のためにオゾン水洗浄装置に利用されているゴムシール材などの有機材料が短時間で劣化するという問題が浮上した。これを受けて弊社では各種ゴム材料の耐オゾン性を評価し、耐オゾン性に優れたゴムシール材、T/#2670-TPEF「ゴムOリングピュアラバー」を開発したので報告する。



写真1 T/#2670-TPEF「ゴムOリングピュアラバー」

2. T/#2670-TPEF「ゴムOリングピュアラバー」

ピュアラバーは、ソフトセグメントが三元系ふっ素ゴム、ハードセグメントが熱可塑性ふっ素樹脂からなるふっ素系熱可塑性エラストマー成形体を、放射線照射により架橋させた透明なゴムOリング（写真1）である。ふっ素系ポリマー由来の優れた耐薬品性を有し、かつ架橋剤、可塑剤、充填剤などの配合剤を一切配合していないため、溶

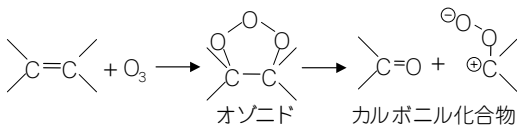


図1 オゾンと二重結合の反応

出金属やアウトガスを嫌う半導体製造プロセス用途に適している。

3. オゾンとゴムの反応

オゾンと有機化合物の最も重要な反応の1つはオレフィン系二重結合との反応である。図1に示すように、まずオゾンがゴム分子の二重結合に付加して不安定なオゾンニドを生成し、オゾンニドが速やかに分解して最終的にはケトン、アルデヒド、カルボン酸などのカルボニル化合物を生成して二重結合を開裂する²⁾。天然ゴムやSBR, NBRなどのブタジエン成分を含むゴムは、分子鎖中にオレフィン系二重結合を多数有しており、この部位がオゾンの攻撃を受けて分子切断を起こし易い。従って、耐オゾン性に優れたゴム材料としては、分子鎖中に二重結合を含まない飽和型ポリマーが第一に挙げられる。

また、水中でのオゾンの反応は気相での反応とは若干異なる。水中の溶存オゾンは酸性溶液中では幾分安定であるが、pHの上昇や温度上昇により急速に酸素に分解する。その機構は複雑で未だ定説はないが、図2に示すような連鎖反応による分解機構が提案されている³⁾。この中でヒドロキシラジカル (HO・) は特に高活性で、オゾンの

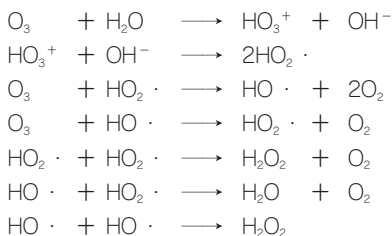


図2 水中でのオゾン分解反応

10⁶倍の反応速度定数を有する⁴⁾。このラジカルはゴム分子鎖から水素を引き抜き、ポリマーラジカルを生成させ、ゴムの低分子化を促進させる。従って、耐ラジカル性に優れたゴムが耐オゾン水性に優れることが示唆される。

以上のような反応機構を鑑みると、耐オゾン性に優れたゴム材料としてはふっ素系エラストマーが挙げられる。

4. 実験

T/#2670-TPEF「ゴムOリングピュアラバー」の耐オゾン性の確認、及び前述のオゾンとゴムの反応機構を検証する目的で、各種ゴム材料についてオゾン水浸漬試験を行った。

4.1 オゾン水浸漬試験装置

評価に使用したオゾン水浸漬試験装置(ピュアトロン社製MS-1-G-T)を写真2に示す。

装置の仕様は以下の通りである。

オゾン発生方式：固体電解質水電解方式

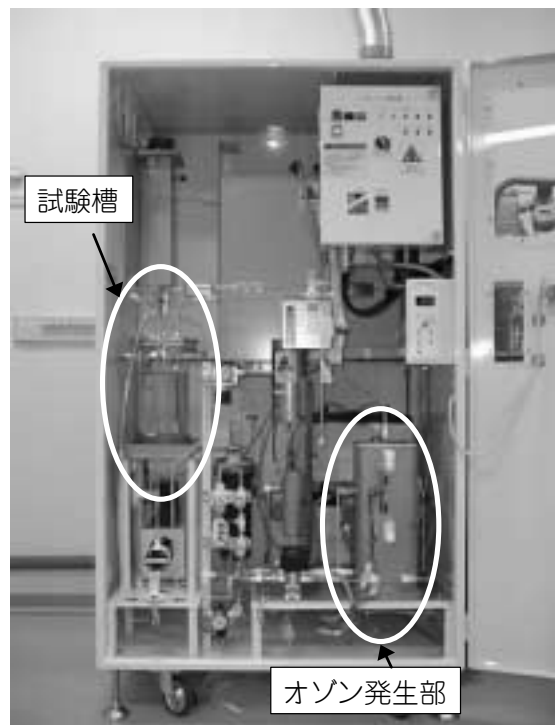


写真2 オゾン暴露試験装置

表1 各種ゴム材料のオゾン暴露試験結果

ゴムの種類	外 観 変 化		重量変化率 (%)	硬さ変化	暴露期間
	暴露前	暴露後			
T/#2670-TPEF 「ゴムOリング ピュアラバー」			0.0	66 ↓ 68	3 週 間
パーフロロエラストマー (カーボン配合)			0.6	80 ↓ 67	
過酸化物架橋ふっ素ゴム			0.1	55 ↓ 55	
ポリオール架橋ふっ素ゴム			-26.9	61 ↓ 50	
ジアミン架橋ふっ素ゴム			-9.0	63 ↓ 67	
塩素化ブチルゴム			-9.0	26 ↓ 23	2 週 間
アクリルゴム			-9.1	26 ↓ 24	
エチレンプロピレンゴム			-11.5	60 ↓ 65	
シリコーンゴム			-3.3	70 ↓ 81	

オゾンガス発生量：max 4g/h
 オゾンガス濃度：200g/Nm³以上
 試験槽容量：3L (φ120mm × 300mm)

試験槽材質：パイレックスガラス+PTFE (蓋)

水の電気分解により発生させた高濃度オゾンガスを試験槽に送って純水にバブリングすることによりオゾン水を作る構造となっている。発生するオゾンガス濃度は10～15wt% (100,000～150,000 ppm) であり、オゾン水濃度は室温で40～60 ppmに達する。また、写真3に示すように、試験槽の半分まで純水を満たすことによりオゾンガス暴露試験とオゾン水浸漬試験を同時に行うことができる。

4.2 試験条件

試験条件を以下に示す。

- ・オゾン水濃度：40～60ppm
- ・温度：室温 (25～30℃)
- ・試験片：Oリング (P26)
- ・浸漬期間：3週間 (ふっ素系エラストマー)
2週間 (その他のエラストマー)

4.3 試験結果

ビュアラバーと各種ゴム材料の耐オゾン性を比較した結果を表1 (前ページ) に示す。ゴム配合は架橋系配合剤以外の配合剤を一切添加しない純ゴム配合とした。

ビュアラバー、パーフロロエラストマー、過酸化物架橋ふっ素ゴムに関しては、オゾン水浸漬前後でほとんど変化が見られず、予想通り耐オゾン

性に優れることが判明した。しかし、ふっ素ゴムに関しては架橋方法の違いにより耐オゾン性が全く異なることが判明した。ふっ素ゴムには過酸化物架橋、ポリオール架橋、ジアミン架橋の3種類の架橋形態がある。ポリオール架橋及びジアミン架橋の場合、ゴム表面が溶解し、明らかに分子切断が起こっているのに対して、過酸化物架橋の場合はほとんど変化が無い。ポリオール及びジアミン架橋は架橋反応の際にふっ酸が生成するため、これを捕捉するために受酸剤として酸化マグネシウムや水酸化カルシウムなどを配合する必要がある。これらふっ素ゴムのオゾン劣化反応機構は明らかではないが、この受酸剤が分子切断反応に何らかの影響を及ぼしている可能性がある。

塩素化ブチルゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴムは、高分子主鎖中に不飽和結合をほとんど含まないことから炭化水素系ゴムの中でもオゾンに強いといわれているものであるが、高濃度オゾン水中では短期間でゴムが溶解し、簡単に劣化してしまうことが判明した。これらの劣化機構は、ラジカルによる水素引き抜き反応が引き起こす低分子化であると考えられる。

一方、シリコンゴムは表面に粘着物質の生成が無く、一見劣化していないように見えるが、硬さ上昇が著しく、硬化劣化することが判明した。シリコンゴムの場合、オゾンの酸化作用によりポリシロキサン骨格がSiO₂へと変化していると考えられ、炭素骨格を有するポリマーとは全く異なる劣化機構となることが示唆される。

4.4 長期オゾン水浸漬試験

ビュアラバー、パーフロロエラストマー及び過酸化物架橋ふっ素ゴムについては、前記の短期浸漬試験では変化が小さく耐オゾン性の優劣が付け難い。そこで、20週間の長期オゾン水浸漬による外観変化及び引張強さ変化、硬さ変化を評価し、耐オゾン性を比較した。表2にオゾン暴露前後の試料表面及び断面観察結果、図3に引張強さ変化、図4に硬さ変化を示す。

ビュアラバーは外観が元々透明であることから変色は無く、また表面に粘着物質の生成もないため耐オゾン性に優れることが分かる。一方、パーフロロエラストマーと過酸化物架橋ふっ素ゴム

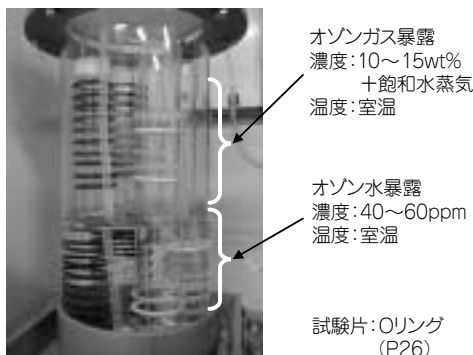


写真3 オゾン暴露方法

表2 長期オゾン暴露による外観変化

ゴムの種類 (暴露期間)		暴露前	暴露後	表面状態
T/#2670-TPEF 「ゴムリング ピュアラバー」 (20週間暴露)	表面			変色及び 粘着無し
	断面			
パーフロロ エラストマー (20週間暴露)	表面			表層白化 粘着無し
	断面			
過酸化物架橋 ふっ素ゴム (18週間暴露)	表面			表層白化 粘着有り
	断面			

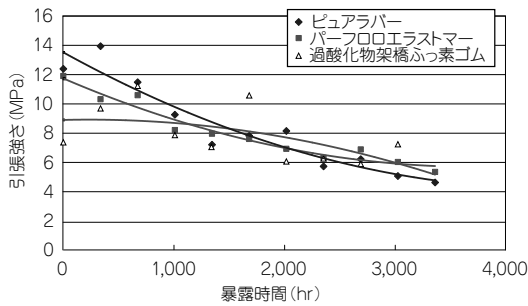


図3 引張強さ変化

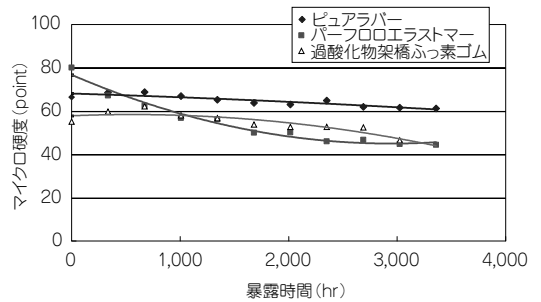


図4 硬さ変化

は、オゾンの酸化作用により表層が白化している。特に過酸化物架橋ふっ素ゴムの場合はゴム表面に粘着物質が生成しており、分子切断による低分子化が認められた。

また、ゴム物性は浸漬時間が長くなるにつれて徐々に低下するものの、ピュアラバーの引張強さ変化はパーフロロエラストマーとほぼ同等であり、硬さ変化についてはピュアラバーの方が変化が少なく、より耐オゾン性に優れることがわかる。

5. おわりに

T/#2670-TPEF「ゴムOリングピュアラバー」を、今回使用したオゾン水浸漬試験装置の試験槽のシール材として組み込み、20%圧縮した状態で約8ヶ月間（2週間毎にサンプル取り出しのため繰り返し開閉あり）使用したが、オゾンガスの漏れは全くなく、シール性についても問題ないことを確認している。ユーザー各位の実機においても優れた耐オゾン性、シール性を発揮することを確信している。

今後オゾン水の利用はアッシング工程などへ応用が広がり、100ppm以上の高濃度オゾン水が要求されると予想され、ピュアラバーが使用される条件もより過酷になると考えられる。これらについては実際にユーザー各位にご評価いただき、ご意見、ご要望をいただきながら、より一層優れた製品にして行く所存である。

参考文献

- 1) 大見忠弘, “新しい半導体製造プロセスと材料”, シーエムシー, p142-151 (2000)
- 2) Criegie, Blust, et., Chem. Ber., 87, 766 (1954)
- 3) 出口富雄, “オゾンを中心とした高度浄水処理技術”, 三瑠書房, p50 (1990)
- 4) 杉光英俊, “オゾンの基礎と応用”, 光琳, p21 (1996)

筆者紹介



森本 和樹

浜松研究所 シール材分野