



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0104620
(43) 공개일자 2016년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/10 (2006.01) C08J 7/00 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01) C08K 5/37 (2006.01)
F16J 15/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 3/1009 (2013.01)
C08J 7/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7014841
(22) 출원일자(국제) 2014년11월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/080026
(87) 국제공개번호 WO 2015/098337
국제공개일자 2015년07월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-271345 2013년12월27일 일본(JP)

(71) 출원인
닛폰 바루카 고교 가부시키키가이샤
일본 도쿄 시나가와구 오사키 2초메 1-1
(72) 발명자
오스미 나오키
일본 나라켄 고조시 스가와쵸 테크노파크 나라 코
교 단치 5-2 닛폰 바루카 고교 가부시키키가이샤 나
이
토다 사야카
일본 나라켄 고조시 스가와쵸 테크노파크 나라 코
교 단치 5-2 닛폰 바루카 고교 가부시키키가이샤 나
이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 퍼플루오로엘라스토머 조성물, 및 밀봉재 및 그 제조 방법

(57) 요약

테트라플루오로에틸렌 유래의 구성 단위, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르) 유래의 구성 단위, 및 니트릴기 함유 퍼플루오로비닐에테르 유래의 구성 단위를 함유하는 퍼플루오로엘라스토머 100중량부와, 불소 수지 1중량부 이상 25중량부 미만과, 소정의 가교제를 포함하는 퍼플루오로엘라스토머 조성물, 및 그 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 가교물로 이루어지는 밀봉재 및 그 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/18 (2013.01)

C08K 5/37 (2013.01)

F16J 15/10 (2013.01)

명세서

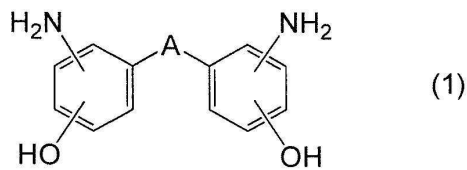
청구범위

청구항 1

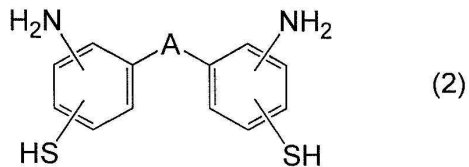
테트라플루오로에틸렌 유래의 구성 단위, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르) 유래의 구성 단위, 및 니트릴기 함유 퍼플루오로비닐에테르 유래의 구성 단위를 함유하는 퍼플루오로엘라스토머 100중량부와,

불소 수지 1중량부 이상 25중량부 미만과,

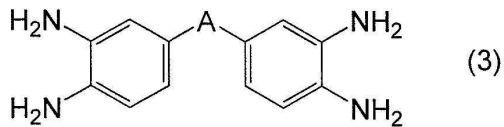
하기 일반식(1):



으로 나타내어지는 비스(아미노페놀) 화합물, 하기 일반식(2):



으로 나타내어지는 비스(아미노티오펜올) 화합물, 및 하기 일반식(3):



으로 나타내어지는 테트라아민 화합물 [식 (1)~(3)에 있어서 A는 SO₂, O, C=O, 탄소수 1~6의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 2개의 벤젠환을 직접 결합시키는 탄소-탄소 결합이다. 식 (1) 및 (2)에 있어서, 동일한 벤젠환 상에 있는 NH₂기와 OH기 또는 SH기는 서로 인접하고 있고, 또한 NH₂기, 및 OH기 또는 SH기는 기 A에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치에 있다.] 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 포함하는, 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가교제의 함유량은 상기 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 0.05~5중량부인, 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 불소 수지의 함유량은 상기 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 3~20중량부인, 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

무기 충전제를 포함하지 않는, 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

청구항 5

제 1 항에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 가교물로 이루어지는 밀봉재.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

반도체 제조 장치용인, 밀봉재.

청구항 7

제 1 항에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 가교 성형하는 공정을 포함하는, 밀봉재의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 가교 성형하는 공정은 전리성 방사선에 의해 가교시키는 공정을 포함하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 퍼플루오로엘라스토머 조성물, 및 이것을 사용한 밀봉재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 각종 용도에 사용되는 밀봉재(개스킷, 패킹 등)로서 불소 고무로 이루어지는 밀봉재가 알려져 있고, 반도체 제조 장치를 구성하는 플라즈마 에칭 장치나 플라즈마 CVD 장치에는, 예를 들면 웨이퍼가 처리되는 프로세스 챔버를 진공으로 유지하기 위한 밀봉재로서, 불소 고무 중에서도 특히 내열성과 내플라즈마성(플라즈마에 의한 내분해성)이 뛰어난 퍼플루오로엘라스토머로 이루어지는 밀봉재가 사용되고 있다. 또한, 예를 들면 반도체 제조 장치에 있어서의 챔버와 반응부를 칸막이하는 게이트부에서 사용되는 밀봉재에는 압축과 개방이 반복되기 때문에, 적절한 기계적 강도도 요구된다.

[0003] 불소 고무로 이루어지는 밀봉재의 기계적 강도는 무기 충전제를 배합함으로써 개선하는 것이 가능하다. 그러나, 무기 충전제를 배합한 밀봉재를 상기와 같은 반도체 제조 장치 용도에 사용하면, 내플라즈마성이 뛰어난 퍼플루오로엘라스토머를 사용할 경우라도 과혹한 플라즈마 환경 하에서 밀봉재의 퍼플루오로엘라스토머 성분이 플라즈마에 의해 에칭되는 경우가 있고, 이 경우 배합되어 있는 무기 충전제가 챔버 내로 비산되어 챔버의 오염이나 반도체의 제품 불량과 같은 문제를 초래할 우려가 있다.

[0004] 일본 특허 제 2937302호 명세서(특허문헌 1)에는 퍼플루오로엘라스토머와 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 분말을 포함하고, 가황 후의 용출 금속분이 소정값 이하인 플라즈마 에칭 장치의 밀봉재용 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제 2937302호 명세서

발명의 내용

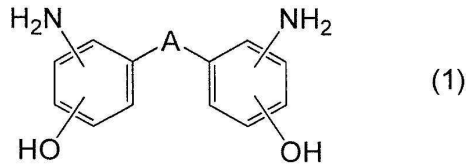
[0006] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제를 초래할 수 있는 무기 충전제를 배합하지 않아도 양호한 내열성(압축 영구 변형 특성)을 유지하면서, 기계적 강도(경도나 모듈러스)에도 뛰어난 밀봉재를 형성할 수 있는 퍼플루오로엘라스토머 조성물, 및 이것을 사용한 밀봉재 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0007] 본 발명은 이하에 나타내는 퍼플루오로엘라스토머 조성물, 및 밀봉재 및 그 제조 방법을 제공한다.

[0008] [1] 테트라플루오로에틸렌 유래의 구성 단위, 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르) 유래의 구성 단위, 및 니트릴기 함유 퍼플루오로비닐에테르 유래의 구성 단위를 함유하는 퍼플루오로엘라스토머 100중량부와,

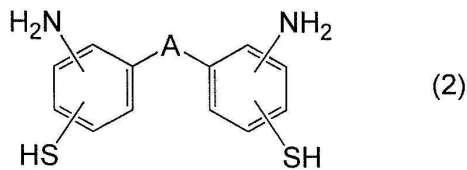
[0009] 불소 수지 1중량부 이상 25중량부 미만과,

[0010] 하기 일반식(1):



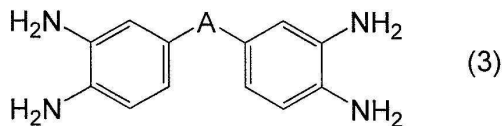
[0011]

[0012] 으로 나타내어지는 비스(아미노페놀) 화합물, 하기 일반식(2):



[0013]

[0014] 으로 나타내어지는 비스(아미노티오펜올) 화합물, 및 하기 일반식(3):



[0015]

[0016] 으로 나타내어지는 테트라아민 화합물 [식 (1)~(3)에 있어서 A는 SO₂, O, C=O, 탄소수 1~6의 알킬렌기, 탄소수 1~10의 퍼플루오로알킬렌기, 또는 2개의 벤젠환을 직접 결합시키는 탄소-탄소 결합이다. 식 (1) 및 (2)에 있어서, 동일한 벤젠환 상에 있는 NH₂기와 OH기 또는 SH기는 서로 인접하고 있고, 또한 NH₂기, 및 OH기 또는 SH기는 기 A에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치에 있다.] 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 포함하는, 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

[0017] [2] 상기 가교제의 함유량이 상기 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 0.05~5중량부인, [1]에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

[0018] [3] 상기 불소 수지의 함유량이 상기 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 3~20중량부인, [1] 또는 [2]에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

[0019] [4] 무기 충전제를 포함하지 않는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물.

[0020] [5] [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 가교물로 이루어지는 밀봉재.

[0021] [6] 반도체 제조 장치용인, [5]에 기재된 밀봉재.

[0022] [7] [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 가교 성형하는 공정을 포함하는, 밀봉재의 제조 방법.

[0023] [8] 상기 가교 성형하는 공정은 전리성 방사선에 의해 가교시키는 공정을 포함하는, [7]에 기재된 제조 방법.

[0024] (발명의 효과)

[0025] 본 발명에 의하면, 무기 충전제를 배합하지 않을 경우라도 가교 후에 양호한 내열성(압축 영구 변형 특성)을 가짐과 아울러 기계적 강도에도 뛰어난 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 제공할 수 있다. 무기 충전제를 배합하지 않을 경우, 무기 충전제의 비산(파티클의 발생)에 의한 챔버의 오염이나 반도체의 제품 불량을 억제할 수 있다. 본 발명의 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 밀봉재용, 특히 반도체 제조 장치 용도의 밀봉재용으로서 바람직하게 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] <퍼플루오로엘라스토머 조성물>

[0027] [a] 퍼플루오로엘라스토머

[0028] 본 발명에서 사용하는 퍼플루오로엘라스토머는 테트라플루오로에틸렌 유래의 구성 단위 I, 퍼플루오로(알킬비닐 에테르) 또는 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르) 유래의 구성 단위 II, 및 니트릴기 함유 퍼플루오로비닐에테르 유래의 구성 단위 III을 함유하는 삼원 공중합체이다. 상기 퍼플루오로엘라스토머를 주성분으로 하는 퍼플루오로엘라스토머 조성물에 의하면, 내플라즈마성이 뛰어난 가교 성형물(밀봉재 등)을 제공할 수 있다.

[0029] 퍼플루오로(알킬비닐에테르)는 알킬기의 탄소수가 1~5일 수 있고, 예를 들면 퍼플루오로(메틸비닐에테르), 퍼플루오로(에틸비닐에테르), 퍼플루오로(프로필비닐에테르) 등일 수 있다. 바람직하게는 퍼플루오로(메틸비닐에테르)이다.

[0030] 퍼플루오로(알콕시알킬비닐에테르)는 비닐에테르기($CF_2=CFO-$)에 결합하는 기의 탄소수가 3~11일 수 있고, 예를 들면,

[0031] $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OC_nF_{2n+1}$,

[0032] $CF_2=CFO(CF_2)_3OC_nF_{2n+1}$,

[0033] $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2O)_mC_nF_{2n+1}$, 또는

[0034] $CF_2=CFO(CF_2)_2OC_nF_{2n+1}$

[0035] 일 수 있다. 상기 식 중, n은 예를 들면 1~5이며, m은 예를 들면 1~3이다.

[0036] 니트릴기 함유 퍼플루오로비닐에테르는 가교 부위 모노머이며, 예를 들면,

[0037] $CF_2=CFO(CF_2)_nOCF(CF_3)CN$ (n은 예를 들면 2~4),

[0038] $CF_2=CFO(CF_2)_nCN$ (n은 예를 들면 2~12),

[0039] $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_m(CF_2)_nCN$ (n은 예를 들면 2, m은 예를 들면 1~5),

[0040] $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_m(CF_2)_nCN$ (n은 예를 들면 1~4, m은 예를 들면 1~2), 또는

[0041] $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_nCF_2CF(CF_3)CN$ (n은 예를 들면 0~4)

[0042] 일 수 있다.

[0043] 퍼플루오로엘라스토머에 있어서의 각 구성 단위의 비율, 구성 단위 I/구성 단위 II/구성 단위 III의 비는, 몰비로 통상 50~74.8%/25~49.8%/0.2~5%이며, 바람직하게는 60~74.8%/25~39.5%/0.5~2%이다. 본 발명의 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 구성 단위 I/구성 단위 II/구성 단위 III 비가 다른 2종 이상의 퍼플루오로엘라스토머를 포함할 수도 있다.

[0044] 퍼플루오로엘라스토머는 시판품을 사용할 수도 있고, 그 일례는 다이니온사 제의 상품명 「PFE 131TZ」이다.

[0045] [b] 불소 수지

[0046] 불소 수지는 분자 내에 불소 원자를 갖는 수지이며, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 클로로트리플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체(ECTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리비닐플루오라이드(PVF), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(VDF-HFP 공중합체), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(VDF-HFP-TFE 공중합체) 등일 수 있다. 불소 수지는 1종만을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0047] 상기 중에서도 고온에서 성형품이 사용될 때에, 수지가 용융해서 압축 영구 변형 등의 특성이 손상되는 것을 막

는 관점으로부터, 용점이 높은 PFA, PTFE를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0048] 불소 수지는 관능기를 함유하는 것이라도 좋다. 관능기는 예를 들면 상기 관능기를 갖는 모노머를 공중합시킴으로써 도입할 수 있다. 관능기를 갖는 모노머로서 가교 부위 모노머를 공중합시키는 것은 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 가교 성형물의 기계적 강도 등을 더 높이는 점에서 유리하다. 가교 부위 모노머는 상술의 니트릴기 함유 퍼플루오로비닐에테르와 마찬가지로, 니트릴기 함유 모노머일 수 있다. 관능기를 함유하는 불소 수지의 예로서, 일본 특허 공개 2013-177631호 공보에 기재되는 니트릴기 함유 폴리테트라플루오로에틸렌을 들 수 있다.
- [0049] 또한, 불소 수지는 예를 들면 「TFM 변성 PTFE」(다이온사 제)와 같은, 변성된 불소 수지일 수도 있다.
- [0050] 퍼플루오로엘라스토머 조성물에 있어서의 불소 수지의 함유량(2종 이상의 불소 수지를 사용할 경우에는 그 합계량)은 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 1중량부 이상 25중량부 미만으로 되고, 바람직하게는 3~24중량부이며, 보다 바람직하게는 3~20중량부이다. 1중량부 이상으로 하는 것은 얻어지는 가교 성형물(밀봉재 등)의 기계적 강도를 높이는 점에서 유리해진다. 또한, 25중량부 미만으로 함으로써 양호한 기계적 강도와 양호한 내열성(압축 영구 변형 특성)의 양립이 가능해진다. 불소 수지의 함유량이 25중량부 이상이 되면, 탄성을 나타내는 퍼플루오로엘라스토머의 함유량이 상대적으로 감소하고, 압축 영구 변형 특성이 악화된다.
- [0051] 또한, 1중량부 이상 25중량부 미만이라고 하는 불소 수지 함유량은 비교적 적은 함유량이지만, 본 발명에 의하면 후술하는 소정의 가교제에 의거하는 가교제의 적용에 의해 뛰어난 기계적 강도를 실현할 수 있다.
- [0052] [c] 가교제
- [0053] 본 발명의 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 비스(아미노페놀) 화합물, 상기 일반식(2)으로 나타내어지는 비스(아미노티오페놀) 화합물, 및 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 테트라아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제를 포함한다. 이 가교제에 의거하는 가교제를 이용하여, 니트릴기를 가교 부위로 하는 퍼플루오로엘라스토머를 가교시킴으로써, 불소 수지 함유량이 비교적 적음에도 불구하고 뛰어난 기계적 강도를 가교 성형물에 부여할 수 있다.
- [0054] 불소 수지가 니트릴기와 같은 가교 부위를 가질 경우에는, 상기 가교제에 의해 불소 수지의 가교도 진행되어 더 나은 기계적 강도 향상에 기여할 수 있다.
- [0055] 바람직하게 사용되는 가교제의 구체예는, 예를 들면 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BOAP); 4,4'-술포닐비스(2-아미노페놀) [비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술포], 3,3',4,4'-테트라아미노벤조페논을 포함한다. 바람직하게는 BOAP가 사용된다.
- [0056] 퍼플루오로엘라스토머 조성물에 있어서의 가교제의 함유량(2종 이상의 가교제를 사용할 경우에는 그 합계량)은 퍼플루오로엘라스토머의 가교 부위(또한, 경우에 따라서는 불소 수지가 갖는 가교 부위)의 전부를 가교시키는 데에 충분한 양인 것이 바람직하고, 전형적으로는 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당, 바람직하게는 0.05~5중량부이며, 보다 바람직하게는 0.1~3중량부이며, 더욱 바람직하게는 0.1~1.5중량부이다.
- [0057] 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 상기 일반식 (1)~(3) 이외의 다른 가교제 또는 가교 촉매를 함유해도 좋고, 예를 들면 트리아진 가교제의 가교 촉매인 주석 화합물이나 인 화합물, 질소 화합물을 포함할 수 있다. 단, 다른 가교제 또는 가교 촉매의 함유량은 가교 성형물의 기계적 강도의 관점으로부터, 상기 일반식 (1)~(3)의 가교제 100중량%에 대하여 50중량% 이하인 것이 바람직하고, 20중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0중량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0058] [d] 기타 배합제
- [0059] 본 발명의 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 가공성 개선이나 물성 조정 등을 목적으로서, 필요에 따라서 노화방지제, 산화방지제, 가황 촉진제, 가공 조제(스테아르산 등), 안정제, 점착 부여제, 실란커플링제, 가소제, 난연제, 이형제, 왁스류, 활제 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제는 1종만을 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0060] 단, 밀봉재를 반도체 제조 장치 용도에 사용할 경우에는 휘발, 용출 또는 석출에 의해 제조 공정의 오염이나 반도체 제조 효율의 저하를 발생시킬 우려가 있기 때문에, 첨가제의 양은 가능한 한 적은 것이 바람직하고(예를 들면, 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 10중량부 이하, 바람직하게는 5중량부 이하, 보다 바람직하게는 2중량부 이하, 더욱 바람직하게는 1중량부 이하), 첨가제를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0061] 또한, 본 발명의 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 필요에 따라서 카본블랙, 실리카, 알루미늄, 산화아연, 산화티

탄, 클레이, 탈크, 규조토, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 산화칼슘, 마이카, 그래파이트, 수산화알루미늄, 규산 알루미늄, 하이드로탈사이트, 금속분, 유리분, 세라믹스분과 같은 충전제를 포함할 수 있다.

[0062] 단, 충전제 중에서도 특히 무기 충전제는 상술한 바와 같이 파티클의 요인이 되기 때문에, 밀봉재를 반도체 제조 장치 용도에 사용할 경우에는 무기 충전제의 양은 가능한 한 적은 것이 바람직하고(예를 들면, 퍼플루오로엘라스토머 100중량부당 10중량부 이하, 바람직하게는 5중량부 이하, 보다 바람직하게는 2중량부 이하, 더욱 바람직하게는 1중량부 이하), 무기 충전제를 배합하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 무기 충전제란 금속 원소(Ba, Ti, Zn, Al, Mg, Ca, Si 등)를 함유하는 충전제를 말한다.

[0063] [e] 퍼플루오로엘라스토머 조성물의 조제

[0064] 본 발명의 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 퍼플루오로엘라스토머, 불소 수지, 가교제, 및 필요에 따라서 첨가되는 기타 배합제를 균일하게 혼련함으로써 조제할 수 있다. 혼련기로서는, 예를 들면 오픈 롤과 같은 믹싱 롤; 니더, 뱅버리 믹서와 같은 믹서 등의 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 이들 배합제는 한번에 혼합해서 혼련되어도 좋고, 일부의 배합제를 혼련한 후 나머지 배합제를 혼련하는 것과 같이 복수단으로 나누어서 모든 배합제를 혼련하도록 해도 좋다.

[0065] 퍼플루오로엘라스토머와 불소 수지의 혼련에 관해서 말하면, 예를 들면 1) 퍼플루오로엘라스토머 분말과 불소 수지 분말을 믹싱 롤을 이용하여 혼련하는 방법, 2) 퍼플루오로엘라스토머 분말 또는 펠릿과 불소 수지 분말 또는 펠릿을 믹서 롤을 이용하여 용융 혼련하는 방법 이외에, 3) 퍼플루오로엘라스토머의 조제 단계에서 불소 수지를 첨가하는 방법을 사용할 수 있다.

[0066] 상기 3)의 방법으로서서는 모두 유화 중합법으로 얻어진 퍼플루오로엘라스토머의 수성 분산액과 불소 수지의 수성 분산액을 혼합한 후, 공용식에 의해 퍼플루오로엘라스토머와 불소 수지의 혼합물을 얻는 방법을 들 수 있다.

[0067] <밀봉재>

[0068] 상기 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 가교 성형(가황 성형)함으로써, 밀봉재와 같은 가교 성형물을 얻을 수 있다. 가교 성형은 필요에 따라서 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 예비 성형한 후, 금형을 이용하여 프레스 성형함으로써 행할 수 있다. 성형 온도는, 예를 들면 150~220℃ 정도이다. 이송 프레스 성형, 인젝션 성형, 압출 성형 등에 의해 성형을 행해도 좋다. 필요에 따라서, 150~280℃ 정도의 온도에서 2차 가교를 행해도 좋다.

[0069] 퍼플루오로엘라스토머 조성물이, 예를 들면 ETFE, PVDF, PCTFE, ECTFE, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(VDF-HFP 공중합체), 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체(VDF-HFP-TFE 공중합체)와 같은 비교적 융점이 낮은 불소 수지를 포함할 경우에는, 그 융점 이상에서의 밀봉재의 사용을 가능하게 하기 위해서, 상기와 같은 가교 성형(프레스 성형 등)을 행한 후에 전리성 방사선을 더 조사해서 가교시키는 공정을 형성하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 실용에 견딜 수 있을 정도의 밀봉재의 압축 영구 변형 특성을 유지할 수 있다. 전리성 방사선으로서서는 전자선이나 γ 선을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0070] 밀봉재는 패킹이나 개스킷 등일 수 있다. 밀봉재의 형상은 그 용도에 따라서 적당하게 선택되고, 그 대표예는 단면 형상이 0형인 0링이다. 본 발명에 의한 밀봉재는 무기 충전제 불함유이면서, 양호한 내열성(압축 영구 변형 특성) 및 기계적 강도를 갖는 것일 수 있기 때문에, 특히 반도체 제조 장치 용도의 밀봉재로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0071] 실시예

[0072] 이하, 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0073] <실시예 1~6, 비교예 1~9>

[0074] 다음의 순서에 따라서 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 조제하고, 이어서 밀봉재를 제작했다. 우선, 표 1에 나타내어지는 배합 조성에 따라서(표 1에 있어서의 배합량의 단위는 중량부임) 각 배합제의 소정량을 오픈 롤에 의해 혼련했다. 이어서, 얻어진 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 180℃, 25분(비교예 3~8은 170℃, 20분)의 조건으로 프레스 성형한 후, 280℃, 6시간(비교예 3~5, 7~8은 300℃, 5시간, 비교예 6은 200℃, 4시간)의 조건으로 2차 가교를 행해서 밀봉재(0링)를 얻었다.

표 1

	실시예					비교예										
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
퍼플루오로 엘라스토머 (엘라스토머 성분)	FFKM 1	87.6	74.5	55.6	20.4	100	100			74.5	55.6	20.4		100	100	100
	FFKM 2	12.4	25.5	44.4	79.6				100	25.5	44.4	79.6				
	FFKM 3											100				
불소 수지	불소 수지 1 (FFKM 2 유래)	3.1	6.4	11.1	19.9				25.0	6.4	11.1	19.9		3.0	20.0	25.0
	불소 수지 2					3.0	20.0						11.0	3.0	20.0	1.50
	BOAP	1.55	1.60	1.67	1.80	1.50	1.50	1.50	1.89							
가교제 또는 가교 촉매	트리아진계 가교 촉매									1.38	1.44	1.56		1.30	1.30	
	TAIC												3.00			
	퍼옥사이드 B												1.00			
경도	shoreA	68	70	74	80	68	81	64	85	61	64	68	64	61	74	86
인장 강도	MPa	12.6	13.3	15.5	16.5	12.2	13.4	11.5	20.0	15.9	17.5	18.0	11.3	13.5	8.8	13.9
파단 신장	%	220	225	210	225	220	160	210	215	260	280	270	160	240	190	130
100% 모듈러스	MPa	2.8	3.1	4.3	5.7	2.1	5.1	1.5	7.9	2.0	2.5	2.8	2.5	1.7	2.7	6.9
압축 영구 변형	%	15	19	23	26	18	29	11	36	21	23	27	95	20	30	33

[0075]

[0076]

실시에 및 비교예에서 사용한 각 배합제의 상세한 것은 다음과 같다.

[0077]

[1] FFKM 1: 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/니트릴기 함유 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체인 니트릴기 함유 퍼플루오로엘라스토머 [Dyneon사 제 「PFE-131TZ」] .

[0078]

[2] FFKM 2: 퍼플루오로엘라스토머와 불소 수지의 혼합물 [Dyneon사 제 「PFE-133TBZ」] . 퍼플루오로엘라스토머는 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(알킬비닐에테르)/니트릴기 함유 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체인 니트릴기 함유 퍼플루오로엘라스토머이다. 표 1에는 「FFKM 2」의 란에 FFKM 2에 포함되는 퍼플루오로엘라스토머의 함유량(중량부)을 나타내고, 「불소 수지 1」의 란에 FFKM 2에 포함되는 불소 수지의 함유량(중량부)을 나타내고 있다.

[0079]

[3] FFKM 3: 솔베이스페셜리티 폴리머즈사 제 「PFR94」 .

[0080]

[4] 불소 수지 2: 폴리테트라플루오로에틸렌의 마이크로 파우더 [Dyneon사 제 「TF9207Z」] .

[0081]

[5] BOAP: 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 [도쿄카세이코교사 제 「2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(CAS 번호: 83558-87-6)」] .

[0082]

[6] 트리아진 가교제 촉매: Dyneon사 제 「PFE300C」 .

- [0083] [7] TAIC: 트리알릴이소시아누레이트 [니혼카세이사 제 「TAIC」] .
- [0084] [8] 퍼헥사 25B: 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 [니치유 제 「퍼헥사 25B」] .
- [0085] (밀봉재의 평가)
- [0086] 얻어진 가교 성형품(밀봉재)에 대하여, 하기의 항목을 측정, 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0087] [a] 밀봉재의 상태 물성
- [0088] JIS K6250에 따라서 2mm의 두께로 제작한 시트로부터, JIS K6251에 따라서 덤벨상 3호형 시험편을 만들었다. 이 시험편을 500mm/분으로 인장하여, 인장 강도, 파단 신장, 100% 모듈러스를 측정했다. 또한, JIS K6253에 따라서 타입 A 듀로미터 경도 시험기로 시트의 경도를 측정했다. 이것들의 시험은 전부 25℃의 온도 하에서 행했다.
- [0089] [b] 밀봉재의 압축 영구 변형
- [0090] JIS K6262에 준거하여, 260℃×72시간, 압축률 25%의 조건으로, 선지름 ϕ 3.53 0링을 사용해서 압축 영구 변형을 측정했다.