

399083 399083

399083

申請日期	85.6.26
案 號	85107679
類 別	108L = 1/12

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含氟樹脂模製品
	英 文	FLUORINE-CONTAINED RESIN MOLDED ARTICLES
二、發明 創作人	姓 名	1. 中原昭彦 2. 中島淳一郎 3. 德永伸二 4. 江崎龍夫
	國 籍	1-4 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 山口縣熊毛郡熊毛町呼坂1100-373 2. 山口縣下松市末武中958-11 3. 山口縣新南陽市大神1丁目27-3 4. 山口縣德山市鐘樓町2-33
	姓 名 (名稱)	德山股份有限公司 (株式會社トクヤマ)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	山口縣德山市御影町1番1號
三、申請人	代 表 人 名 姓 名	辻 蘇
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
1995年 6月26日 特願平7-159671號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

技術領域

本發明係有關於一種抗靜電性之新穎含氟樹脂模製品。更特定而言，本發明係有關於一種含氟樹脂模製品其於保持含氟樹脂固有優點下仍具有優異抗靜電效果且汗損很少，上述優點係因提供一含氟樹脂之抗靜電層其表面電阻被調整為不大於 $10^{13} \Omega$ ，藉由在實質上不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成的基材表層提供離子-可交換基來提供。

背景技藝

含氟樹脂因對化學藥品和熱有優異的抵抗性，有優良電絕緣性、和優良的抗污性，故有廣泛的工業用途。但是，含氟樹脂卻有高的表面電阻率，因此很容易因靜電而充電，此為其嚴重缺陷。

例如，在製造半導體多重步驟中，使手之製自含氟樹脂的晶元載體，其易因含氟樹脂之靜電性質而吸收懸浮在大氣下的微細顆粒。結果，因晶元載體吸附有微細顆粒污染由晶元載體所持晶元，而導致使用此晶元，所得的產品的高瑕疵率。

在運送不可燃流體的管子時，因不可燃流體摩擦管子造成的靜電力，也可能導致火災。

因此目前的已知克服技術，係利用含氟樹脂和導電粉末摻合形成樹脂組合物、以及由該組合物製得的模製品，來增加含氟樹脂模製品的抗靜電性。例如日本專利公開揭露專利公報 37842/1986，223255/1987，和 255751/

五、發明說明(>)

1990, 揭示一種由樹脂組合物製造模製品的方法, 該組合物其係由含氟樹脂(如四氟乙烯或其類似物), 和碳粉、碳纖維粉末、或如纖維狀導電氧化鈦和氧化鋅的導電性粉末混合而成。

此外, 日本專利公開揭露專利公報 59864/1996 揭露一種具有導電表面之含氟樹脂模製品, 該含氟樹脂模製品的表面係經由電漿處理切斷 C-F 鍵形成 C=C 鍵而得。

但是, 樹脂體組合的模製品, 導電性粉末的摻含量須足夠大量, 才會具有抗靜電性, 但存在一個問題就是含氟樹脂模製品會析出導電粉末和內含的雜質。析出這個問題使得與模製品接觸的物質會被弄髒。特別是以含氟樹脂模製品作為晶載體, 由晶元載體所持之晶元會因析出的導電粉末而被粒子污損。而含氟樹脂模製品若作為運送流體的管子, 則會因含氟樹脂析出之導電粉末顆粒而污染流體。

當整個模製品係由含有導電粉末之含氟樹脂所構成, 則含氟樹脂所固有的絕緣性及抗污性會受損, 至使其在必需具此等性質之應用上受到限制。

另一方面為增加含氟樹脂模製品的親水性, 日本專利公開揭露專利公報 98641/1989 揭示一種含有離子-可交換基之親水性單體的接枝聚合法, 該含氟樹脂的微孔管表面因輻射線照射而形成離子-可交換基。

當親水性單體因加入接枝反應而加強親水性時, 該含氟樹脂易因接枝反應而造成分解, 故難加入大量的單體

五、發明說明()

。因此離子-可交換基位於距離表面最多達約數個A之處。此外，含氟樹脂模製品表面因輻射線的照射，會使得樹脂分解而成為顆粒的來源。

結果，含氟樹脂模製品難以顯現出充分降低的表面電阻率，而留下抗靜電性和抗污染性改善的空間。

發明總述

因此，本發明第一個目的在於提供一種含氟樹脂模製品，其維持長久時間的抗靜電性，且很少污染物質如來自模製品的顆粒及析出的類似物。

本發明第二個目的在於提供利用含氟樹脂模製品的性質的晶元載體、管子和薄膜。

本發明將在下文中敘述其他的目的和優點。

根據本發明，上述目的和優點可藉下列方式來完成，於實質上不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成的基材表面形成一層抗靜電層（以存在離子-可交換基的含氟樹脂所製成），以展現預定的表面電阻率。

亦即，本發明係有關於含氟樹脂模製品，其在實質上不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成的基材表面具有一層由含氟樹脂所構成的抗靜電層，藉由加入離子-可交換基使表面電阻率調整成不超過 $10^{13} \Omega$ 。

本發明進一步提供一種製自含氟樹脂模製品之晶元載體、管子和薄膜。

圖式簡述

圖1為顯示本發明含氟樹脂模製品製得之晶元載體的

五、發明說明(4)

典型結構的透視圖，其中參考數字1表示晶元載體的主體，而2表示承載晶元的溝槽。

發明詳述

本發明基材係由實質上不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成。亦即，當由含有離子-可交換基的樹脂所構成的基材，浸於溶劑或化學溶液時，其所製得的模製品易膨潤而造成尺寸的變化，而且會吸收或令離子、無機物質或有機物質滲透。因此模製品用作晶元載體時，當晶元與載體接觸時，會污損晶元。例如，已知氟化離子-可交換膜和離子-可交換樹脂，均為含有離子-可交換基的含氟樹脂。然而這些樹脂會滲透或吸收離子，而且含有份量約10和數莫耳%離子-可交換基。對於需要抗污特性(此為含氟樹脂的特性)的領域，以晶元載體為代表，故而，必須抑制含氟之離子-可交換薄膜或離子-可交換樹脂之吸收有機物質和離子的性質。即使在由含氟樹脂構成且需要抗靜電性之模製品如膜及管的應用中，宜抑制滲透和吸收離子、無機物質(如水)和有機物質(如醇)的性質。

因此，應用於本發明基材之含氟樹脂並沒有什麼限制，只要該樹脂未含離子-可交換基或含有之離子-可交換基的量不會引發上述問題。作為基材之含氟樹脂的離子-可交換基含量，因視各個應用領域不同而其所需之尺寸安定性、吸收性和滲透性有所不同，因此無將其含量限制在一個範圍內。但一般的離子-可交換基含量，對

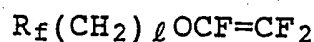
五、發明說明(5)

於含有離子-可交換基的單體來計算，應小於0.2莫耳%，特別是不大於0.1莫耳%。

本說明書之含氟樹脂的離子-可交換基含量，係相對於整個單體之單體單位的離子-可交換基組合而定。

就使用模製品而不引起污損的立場來看，則構成本發明基材之含氟樹脂實際上宜不含有填料，避免添加劑的析出。或者，不會析出添加劑的填料所加入的份量宜以不嚴重惡化含氟樹脂基材的性質。

根據本發明，作為基材之含氟樹脂的具體實施例較佳包括聚四氟乙烯、四氟乙烯和烷基乙烯醚和／或具有官能基的單體共聚物（該官能基如下文敘述會轉變成離子-可交換基，而單體在下文稱為前驅體單體）、四氟乙烯和六氟丙烯和／或前驅體單體共聚物、聚單氯三氟乙烯、四氟乙烯和全氟二甲基二噁茂共聚物、和聚全氟烷基乙烯醚。上述烷基乙烯醚為全氟烷基乙烯醚或具有氫原子之聚氟烷基乙烯醚。具體來說，烷基乙烯醚係由下式表示：



其中 R_f 為全氟烷基，且 l 為 0 或 1。

較佳地烷基乙烯醚的含量，使得所得的共聚物之氫原子量不大於0.2重量%，且較佳為不大於0.15重量%。

上述含氟樹脂中，以抗熱性、抗化學性和抗污性來說，較佳為全氟烴型態的樹脂，如聚四氟乙烯、四氟乙烯和全氟烷基乙烯醚之共聚物、和四氟乙烯和六氟丙烯之

五、發明說明(6)

共聚物。

本發明在基材表面形成之含氟樹脂的抗靜電層包含含氟樹脂，其以離子-可交換基將表面電阻率調整成不大於 $10^{13} \Omega$ 且較佳地不大於 $10^{10} \Omega$ 。

於本發明中測量表面電阻率，係依照日本工業規格 JIS K-6911 所示方法。

抗靜電層係在實質上係由不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成基材表面形成，以降低表面電阻率。與傳統加入導電物質來賦予抗靜電性的方法比較，表面較不會產生顆粒，適合於晶元載體的使用，因為顆粒接觸造成晶元的污穢，是一個問題。更者，作為基材的含氟樹脂，因不包括大量添加劑故有足夠的強度，而且適合作為如晶元載體以在其上施加物理性的負荷。此外，與包含有離子-可交換基的離子-可交換基樹脂的比較來看，雜質離子不致於滲透進其內部。因此含氟樹脂會吸收少量雜質離子，且當與含氟樹脂模製品接觸時，較不會被雜質離子污染。

採用下文所述方法來測量本發明含氟樹脂模製品之吸收化學液體的結果為，不大於 $50 \text{ ppb} / \text{公分}^3$ ，特別是不大於 $10 \text{ ppb} / \text{公分}^3$ 。

由此可以了解，本發明之含氟樹脂模製品，很適合作為晶元載體，其中污染會造成問題。

若具有離子-可交換基的含氟樹脂之抗靜電層表面電阻率大於 $10^{13} \Omega$ ，則所得的含氟樹脂模製品抗靜電性不

五、發明說明(8)

子-可交換基有較低的抗化學性。因此以陽離子-可交換基為佳。全氟磺酸基比全氟羧酸基抗熱性更佳。若鏈結之抗衡離子為氫離子，全氟磺酸基比全氟羧酸基有更好的抗靜電性故較佳。

本發明之因離子-可交換基造成的抗靜電效果，可經由電壓衰減因子的測量來確定。較佳地施加10千伏特電壓1分鐘後，1秒後電壓衰減因子宜不小於70%，較佳不小於90%。

調整抗靜電層之表面電阻率，並沒有什麼特別的限制，只要含氟樹脂脂中所含的離子-可交換基在上述範圍內。一般，含0.25莫耳%，較佳在0.25至20莫耳%，且更佳在0.25至18莫耳%，甚至當電阻率增加厚度時，抗靜電性亦不足，且難以穩定地呈現抗靜電性質。另一方面，當離子-可交換基含量大於20莫耳%時，含氟樹脂脂雖有良好抗靜電性，但會過量吸收水和雜質，離子或與水或醇類接觸時會膨潤。因此不希望有上述現象。

本發明之抗衡離子-可交換基係化學性鍵結至含氟樹脂的側鏈上。因此，抗靜電效果會持續一段長時間，而且即使當電層與液體長期接觸，抗靜電效果既不會損失也不會減少。此外，抗靜電層之離子-可交換基可均勻地分布在抗

五、發明說明(9)

靜電層的深度方向，或離子-可交換基會從抗靜電層表面連續或階段式地遞減。於後者中，具有此等濃度梯度之抗靜電層，需包含一層離子-可交換基含量不小於0.25莫耳%的含氟樹脂層。

從上述觀點中，包含濃度不小於0.25莫耳%離子-可交換基的抗靜電層層厚不小於1微米，且較佳係不小於10微米以達到上述表面電阻率。亦即，上述層厚小於1微米，則抗靜電層會難以展現適度的抗靜電性，而難以穩定賦予含氟樹脂模製品抗靜電性。雖然，對抗靜電層的厚度沒有上限，即使抗靜電層相當厚時，抗靜電性質仍不會有問題。

但是當抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%之層厚過厚，因為含氟樹脂模製品之離子-可交換基存在內部很深的地方，因此會使得含氟樹脂模製品會喪失強度或吸收水或雜質離子。

當本發明之含氟樹脂模製品，如下文所述用於晶元載體及其類似物時，抗靜電層包含離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%之層厚宜不大於基材厚度之50%，較佳不大於40%，更佳不大於30%。特別是抗靜電層之厚度上限，絕對厚度宜不大於500微米，更佳不大於200微米，特佳不大於100微米。

當含氟樹脂模製品應用於薄物品（如下文所述之薄膜和片材）時，或如管子和筒子時，宜能控制層的厚度上限，使基材的厚度不小於10微米，使得含氟樹脂有相當

五、發明說明（'）

聚單氯三氟乙烯的吸收在 $1200-1300\text{cm}^{-1}$ ，而全氟磺酸氟基（ $-\text{SO}_2\text{F}$ ）、全氟羧酸氟基（ $-\text{CO}_2\text{Cl}$ ）和全氟羧酸酯基（ $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ）和全氟氟基（ $-\text{CN}$ ），則會轉變成為離子-可交換基，而分別在 1420cm^{-1} 、 1710cm^{-1} 、 1780cm^{-1} 和 2100cm^{-1} 附近有吸收。這些吸收部份可視作是層厚的表示。

本發明對含氟樹脂模製品的形狀，沒有特別限制。例如，本發明之含氟樹脂可模製成像圖 1 之晶元載體的形狀、模製成管狀（如管子 and 筒子）、和模製成薄物品（如薄膜或片材）。

雖然對含氟樹脂模製品的製法來說，沒有特別限制，但下文敘述有較佳的製法。

1. 一種含氟而抗靜電層形成在基材表面，藉由將含有可轉變成為離子-可交換基之基團的含氟樹脂（該樹脂簡稱為前驅體）模製成物品，且將可轉變成為離子-可交換基之基團存在於模製物品表面既厚度範圍之前驅體內者轉變成離子-可交換基（製造方法 1）。

2. 一種含氟樹脂模製成離子-可交換基之基團和離子-可交換質上不含可轉變成離子-可交換基的含氟樹脂混合物所構成，而抗靜電層形成在基材表面，藉由將前驅體和實質上不含可轉變成為離子-可交換基之基團和離子-可交換基的含氟樹脂混合物模製成物品，且將可轉變成為離子-可交換基之基團為

五、發明說明 (12)

在於模製物品表面既定厚度範圍之前驅體內者轉變成離子-可交換基 (製造方法 2) 。

3. 一種含氟樹脂模製品的製法，其中抗靜電層係形成在基材表面，而基材包含實質上不含可轉變成離子-可交換基之基團和離子-可交換基的含氟樹脂，而將該不含可轉變成離子-可交換基之基團和離子-可交換基的含氟樹脂模製成物品在維持模製品既定厚度下來，熔融黏合上述前驅體上，且將前驅體中出現的可轉變成離子-可交換基之基團轉變成離子-可交換基 (製造方法 3) 。

4. 一種製備多層含氟樹脂模製品的製法，其中抗靜電層係以既定厚度形成在基材表面，基材包括將實質上不含含有可轉變成離子-可交換基之基團和離子-可交換基的含氟樹脂，藉由擠壓該含氟樹脂和前驅體而成多層結構，再將前驅體中之該等基團轉變成離子-可交換基，形成抗靜電層 (製造方法 4) 。

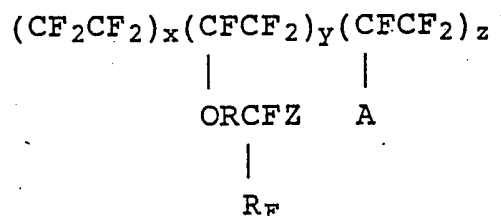
因此，本發明含氟樹脂模製品，可視使用目的、樹脂種類等，而選擇任何方法製備。在此，為在形成有優良準確度的厚度的抗靜電層，可選擇上述之製造方法 3 和 4 。

製造方法，詳細說明如下。

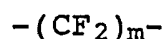
形成具有離子-可交換基之含氟樹脂以便構成抗靜電層的方法，包括將氟烯烴和含有可轉變成離子-可交換基之基團的單體共聚合，再將該可轉變成離子-可交換

五、發明說明(13)

基之基團轉變成離子-可交換基。由該方法得到之具有離子-可交換基之含氟樹脂，如下式表示，

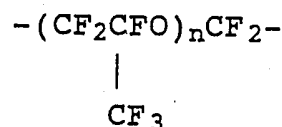


其中 R 為全氟烴鏈或全氟醚鏈，具體來說為，



其中 m 為 2 至 10 的整數，

或



其中 n 為 1 至 3 的整數，R_F如上述，Z 為 SO₃M 或 CO₂M

(其中 M 如上述)，且 A 為 -CF₃、-O(CF₂)_dCF₃、

-OCH₂(CF₂)_eCF₃ (其中 d 為 0 或 1 至 7 的整數，e

為 1 至 7 的整數)，或為氯原子。

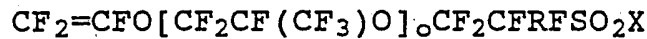
含有具有可轉變成離子-可交換基的含氟樹脂，具體且較佳地可用於製造方法 1，可藉由將四氟乙烯和含有可轉變成離子-可交換基之基團之單體共聚合。為能改善該共聚物的模製性和物理性質，在此，四氟乙烯可與不超過 30 莫耳% 的六氟丙烯、烷基乙烯醚、或單氯三氟乙烯摻合，而烷基乙烯醚如下式表示：



其中 a 為 0 或 1，且 b 為 1 至 10 的整數。

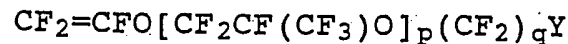
五、發明說明 (14)

具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體，較佳係使用如下式之單體，該式具有可轉變成全氟磺酸離子-可交換基之基團，



其中 X 為 F 或 Cl，RF 為 F 或 CF_3 ，且 o 為 1 至 3 的整數。

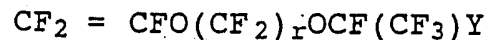
具有可轉變成全氟羧酸離子-可交換基之基團的單體，較佳係使用如下式之單體，



其中 Y 為 CO_2R (其中 R 為低級烷基)、CN、COF、COCl，

p 為 1 至 3 的整數，且 q 為 2 至 8 的整數，

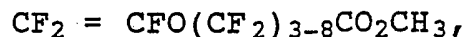
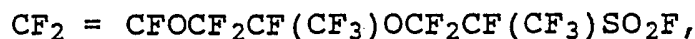
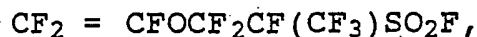
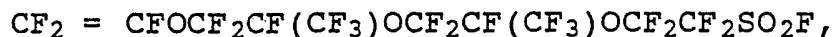
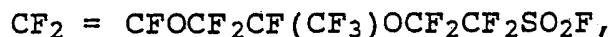
或使用如下式之單體，



其中 Y 為 CO_2R (其中 R 為低級烷基)、CN、COF、COCl，

r 為 2 至 8 的整數。

具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體，具體例如下：



這些單體可以單獨使用或混合使用。

可使用已知方法來使四氟乙烯和具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體共聚，該製備方法並未有限制

五、發明說明(15)

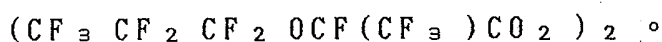
。亦即，最佳的聚合視條件而定(如考慮共聚合性質)，可選擇溶液聚合法、懸浮聚合法、和乳液聚合法。

共聚合係在外加壓力下，將四氟乙烯溶解在單體(具有可轉變成離子-可交換基之基團)之分散液或溶液。當添加另一種單體至具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體和四氟乙烯中時，則係將另一種單體(其為氣態六氟丙烯或其類似物)混入四氟乙烯中聚合，或將另一種單體混入具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體中(該單體為液態烷基乙烯醚或其類似物)聚合。

不使用有機溶劑之乳化聚合或懸浮聚合，較佳係使用水為分散介質。另一方面而使用有機溶劑的溶液聚合和懸浮聚合時，有機溶劑係作為鏈轉移劑，由於這樣一來聚合物會失去分子量，使所得共聚物有惡化性質。因此宜使用氟型態液體的溶劑。具體例包括全氟烷，如全氟丁烷、全氟戊烷、全氟己烷、全氟庚烷、全氟辛烷及其類似物；全氟環烷，如全氟環丁烷、全氟環己烷及其類似物；全氟醚；全氟三級胺，如全氟三丁胺及其類似物；全氟嗎啉；和氯氟乙烷，如三氟單氯乙烷及其類似物。

在乳化聚合中，較佳採用過硫酸鹽(如過硫酸銨)為聚合起始劑。而溶液聚合和懸浮聚合中，可使用已知的有機自由基產生劑。但若將所得共聚物的耐熱性列入考慮，較佳使用的是氟型態之二醯基過氧化物。具體例包括 $(CF_3CF_2CO_2)_2$ 、 $(HCF_2CF_2CO_2)_2$ 、 $(ClCF_2CF_2CO_2)_2$ 、 $(CF_3CF_2CF_2CO_2)_2$ 、和

五、發明說明(16)



在聚合期間，氟烯烴的壓力視單體組合物和聚合溫度而變，因此不獨自決定，但所欲範圍在1至30公斤重／公分²。聚合溫度視聚合起始劑之分解溫度而定，故亦不能獨自決定其值，但一般範圍在0至100℃，且較佳當氟型態之二醯基過氧化物作為聚合起始劑時，較佳溫度範圍為0至50℃。

因此四氟乙烯和具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體，共聚形成共聚物後，能經由射出成型、擠出成型、轉移成型或壓縮成型之方法，模製成有形狀的物品，如管子、筒子、片材、和薄膜。氟烯烴和離子-可交換基之單體所製得的共聚物，當模製成物品時，視其組成而有不同的硬度。因此選擇組成應用時，要視其所需硬度而定。

根據製備本發明含氟樹脂模製品的製造方法2，具有可轉變成離子-可交換基之基團的含氟樹脂（具有製法參照製造方法1）和不含離子-可交換基之含氟樹脂或描述於參考基材之含氟樹脂，係混合在一起，模製成模製品。

但當聚四氟乙烯做為基材時，模製品並不是藉由一般的射出成型或擠出成型而得，而是基於壓縮成型而得。

根據製備本發明含氟樹脂模製品的製造方法3，前驅體的粉末或分散體，係使用靜電塗覆法、浸塗法或噴塗法施加於基材的表面上，再加熱和熔融黏合得到模製品。

五、發明說明(17)

也可藉由上述靜電塗覆法或類似方法，將前驅體的粉末或分散體加進金屬模具，該金屬模具的內表面需配合基材的形狀，以便形成前驅體層，繼之將基材加進金屬模具中，加熱以熔融黏合前驅體層至基材上，形成模製品。

視應用需要而定，四氟乙烯和具有可轉變成離子-可交換基之基團單體之共聚物的熔點，需低於基材樹脂熔點約 10°C ，較佳約 20°C ，使得前驅體可藉由加熱熔融黏合在基材樹脂，而不會導致形狀改變。為了要得到共聚物以四氟乙烯和具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體的二共聚物而言，宜使具有可轉變成離子-可交換基之基團的單體含量不小於4莫耳%，且較佳為6至20莫耳%。此外，可允許加入烷基乙烯醚或六氟丙烯之成分至系統中，以降低熔點至所須程度。將基材樹脂作為共聚物（根據製造方法1製得片材）的襯料，繼之加熱熔融黏合，可製得片狀模製品。

根據製備本發明含氟樹脂模製品的製造方法4，含氟樹脂之粉末或分散槽（該含氟樹脂係包括具有可轉變成離子-可交換基之基團，具體製法參照製造方法1），係與基材樹脂擠壓在一起形成積層體。在此，當樹脂不能藉由一般方法熔融擠壓成形的話，例如將聚四氟乙烯當作基材，則可選擇將具有可轉變成離子-可交換基之基團的含氟樹脂（具體製法參照製造方法1），擠壓積層至事先模製好的聚四氟乙烯上。當以可用一般方法熔融模製的樹脂做為基材樹脂時，除了使用上述擠壓積層法外，還可

五、發明說明(18)

使用積層兩種樹脂之共擠壓法。此外，藉由製造方法4，還可視需要製造三層或多層的積層體。

在通常採用的鹼性條件下，利用水解反應來產生離子-可交換基，因此含氟樹脂模製品中之可轉變成離子-可交換基之基團可藉由上述製造方法來生成。將模製品浸入包含數百分比或數十百分比之鹼性化合物(如NaOH、KOH、四烷基銨氫氧化物及其類似物)的水溶液中，再由室溫加熱至100℃數小時至一百十幾小時，來產生水解反應。再加入一些如甲醇、乙醇或二甲基亞砷之有機溶劑，可有效促進水解。

以有效發展本發明的觀點來看，抗靜電層的厚度也是相當重要的。在製造方法1和製造方法2中，可轉變成離子-可交換基之基團係平均分布在厚度方向中，而視水解條件可調整抗靜電層的厚度。但水解反應的條件，視鹼性化合物、溫度、有機溶劑種類、有機溶劑含量、可轉變成離子-可交換基之基團的含量、和樹脂組成而定，不能獨自決定。因此，抗靜電層厚可藉由事先測量水解反應之條件及水解形成抗靜電層厚度方向之濃度來控制抗靜電層厚度在本發明範圍內。

在上述製造方法1和製造方法2中，會形成濃度梯度，亦即離子-可交換基濃度在表面較高，而於厚度方向而遞減。但是，離子-可交換基不小於0.25莫耳%濃度的層厚有不小於1微米。於此抗靜電層下，基材之離子-可交換基濃度係小於0.20莫耳%，特別不大於0.10莫耳

五、發明說明(19)

耳%。當然其存在一層離子-可交換基濃度介於抗靜電層和基材之間的轉移層。

再者，根據本發明製造方法3，具有可轉變成離子-可交換基之基團的含氟樹脂，先經塗覆和熔融黏合，再由水解反應條件來調整抗靜電層的厚度，以完成具有本發明功效的厚度。

在本發明製造方法3和製造方法4中，可處理前驅體層使得離子-可交換基均勻散佈在整個厚度中，或也可根據製造方法1和製造方法2所述方法來處理，以形成離子-可交換基的濃度梯度。

水解宜能在含氟樹脂模製品整個表面形成。視應用需要可使水解只在一個表面或在部分表面進行。

水解後，陽離子-可交換基的配對離子為鈉離子、鉀離子、或氫離子。但在此毫無疑問可根據傳統方法可將之轉變成其他金屬離子、氫離子或銨離子。

從上述中可以了解，一般之含氟樹脂的表面電阻率不小於 $10^{16} \Omega$ ，且一小時後電壓衰減因子為數百分比，但本發明之含氟樹脂模製品之表面電阻率不大於 $10^{13} \Omega$ ，且數秒後之電壓衰減因子近乎100%。因此，本發明之含氟樹脂實際上為不能充電的。

不像既存的含氟樹脂，根據本發明具抗靜電層之含氟樹脂模製品，幾乎不會產生靜電，而且當其產生靜電時亦能分散靜電。本發明之含氟樹脂模製品之基材實質上不含離子-可交換基。因此本發明之含氟樹脂模製品在

五、發明說明(20)

化學溶液中，不會吸收也不會滲透離子、無機物質或有機物質，因此不會被化學溶液污染。此外，將本發明之含氟樹脂模製品從一種化學溶液加進另一種化學溶液或水中時，也不會導致化學溶液或水被污染。更者，本發明之含氟樹脂模製品不會有尺寸上的變化，因此保持含氟樹脂固有優良的性質。

據此，本發明之模製品，可望用在各個希望避免產生靜電的領域中，如半導體、食品工業、化學工業和一般的科學及化學領域。

具體來說，由於本發明之含氟樹脂模製品不會靜電黏附塵埃和塵土，因此極適於用來轉移化學溶液的管子、接頭、閥、濾器、化學溶液的容器、真空鑷子頭、製造半導體的週邊零件、晶元載體的夾具等。特別該製自本發明含氟樹脂模製品之晶元載體有優良的抗靜電性，而且有效地抑制懸浮於大氣中的微細顆粒靜電黏附在晶元上，故亦可使晶元瑕疵率降低，因為沒有產生顆粒、被雜質離子污染等的問題發生。

當經由本發明管子(或筒子)來輸送不可燃溶液時，由於本發明的抗靜電性，不會有靜電產生或累積靜電。據此，避免火災發生的可能性，也不會產生顆粒、樹脂不會被轉移液體所膨潤，也不會讓轉移的液體滲透。

此外，在製造食品的領域中，以衛生觀點考量時，本發明之含氟樹脂模製品可避免塵埃黏附。

(實施例)

五、發明說明(ㄨ)

本發明傾以實施例的方式來詳細說明，但該實施例並不用來限制本發明。

如下測量含氟樹脂模製品的表面電阻率、電壓衰減因子和化學溶液吸收量。

(1) 表面電阻率

根據日本標準規格 JIS K-6911，可經由下式計算表面電阻率

$$\rho_s = \frac{\pi(D + d)}{D - d} \times R_s$$

其中 ρ_s 為表面電阻率 (Ω)，

d 為表面電極內圓的外徑 (公分)，

D 為表面之環狀電極的內徑 (公分)，

R_s 為表面電阻 (Ω)。

電壓為 500 伏特，測量時間 30 秒，三次平均值。

(2) 電壓衰減因子

利用奧尼斯特靜電測試儀 S-5109 (製自 Shishido Shokai 公司)，電壓為 10 千伏特，施加 1 分鐘，在中斷施加電壓後，測量電壓值。

樹脂尺寸為 $40 \times 40 \times 0.25$ 毫米，

衰減因子 = (起始電壓 - 時間 t 後的電壓) / 起始電壓
(單位為 %)。

(3) 化學溶液吸收量

將以超純水沖洗 20 分鐘的測試片，置入一升沖洗過的石英容器中，加入 500 毫升電子工業用硫酸，繼之維持

五、發明說明 (>>)

在室溫中，測試測試片中吸收的硫酸量。

取出測試片，用超純水沖洗20分鐘；再加入500毫升超純水，再加熱至80℃。兩小時後，取超純水作為樣品，以離子層析儀分析，計算每立方公分之測試片之超純水中的硫酸含量，作為化學溶液的吸收量。

(參考實施例1)

事先用蒸餾精製1,1,2-三氯三氟乙烷，再將320克精製之1,1,2-三氯三氟乙烷加入500毫升備有攪拌器之不銹鋼反應器中，除去反應器內部的空氣，而後填入一大氣壓的氮氣。將0.039克甲醇和33.5克

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 引入反應器，以800rpm的速率驅動攪動馬達，再加入四氟乙烷，維持壓力在4公斤重/公分²。

將1.77克雙(七氟丁醯基)過氧化物的1,1,2-三氯三氟乙烷溶液(5重量%)加入，且將反應器內部溫度維持在25℃，以便啟動聚合。聚合的溫度維持在25℃。反應開始120分鐘後，釋放反應器的壓力，將反應器經由冷卻阱連接至真空泵，隨著攪拌的進行，壓力減低且冷卻阱回收低沸點成分(如溶劑)和未反應單體。蒸餾後，拆掉反應器，取出共聚物，並在150℃真空下乾燥12小時。共得到24克共聚物。

利用該核磁共振光譜和紅外線吸收光譜測量共聚物，確定該共聚物係由95.7莫耳%四氟乙烯之單體單位和4.3莫耳% $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 之單

五、發明說明(ㄣ)

體單位所構成。共聚物在 372°C 之比熔融黏度為 4.6×10^{-6} 泊。

(實施例 1)

從參考實施例 1 得到的共聚物，熔融模製成厚度為 0.25 毫米的薄膜，再浸入 $\text{NaOH}/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}=15/25/60$ 重量 % 的溶液中，再於 100°C 水解 24 小時，形成抗靜電層。薄膜表面之離子-可交換基量約為 4.3 莫耳 %，自表面深入 10 微米處的量約為 0.28 莫耳 %，自表面深入 20 微米處的量約為 0.08 莫耳 %，靠近中間部分約為 0.02 莫耳 %。因此抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳 % 的厚度有 10 微米。

再者，經測量薄膜之表面電阻率為 $5.4 \times 10^8 \Omega$ ，且在 1 秒後進一步測量發現電壓衰減因子為 100%。更者，測量薄膜的化學溶液吸收量為 $1.0 \text{ ppb}/\text{cm}^2$ 。將薄膜浸入離子-可交換水中整夜，未觀察到膨潤引起的伸長。

再者，薄膜在異丙醇中沸騰 168 小時，再於水中沸騰 1 小時。檢查薄膜的離子-可交換基量與沸騰前相同。測量薄膜之表面電阻率為 $9.2 \times 10^8 \Omega$ ，且在 1 秒後進一步測量發現電壓衰減因子為 100%。

再者，薄膜在異丙醇中沸騰 168 小時，再於水中沸騰 1 小時。檢查薄膜的離子-可交換基量與沸騰前相同。測量薄膜之表面電阻率為 $9.2 \times 10^8 \Omega$ ，且在 1 秒後進一步測量發現電壓衰減因子為 100%。

由上述方法得到之 0.25 毫米厚薄膜，測試其顆粒的生

五、發明說明(24)

成。測試方法如下。

首先，將薄膜切成5公分×10公分的樣品，再於級數為1000乾淨度的房間內，用超純水沖洗10分鐘。再將電子工業用異丙醇加入容器振盪5分鐘後，靜置之。一天後，用新鮮的電子工業用異丙醇取代原有異丙醇，再振盪5分鐘後靜置之。重覆相同的溶劑置換步驟，再利用顆粒計數器(由RION有限公司生產之KL-22)，計數一天後、七天後、和十四天後之異丙醇內含之粒度範圍0.3至2微米的顆粒數目。觀察顆粒在一天後的數目為750個／毫升，七天後的數目為90個／毫升，十四天後的數目為45個／毫升。

用於實驗用之電子工業用異丙醇，顆粒數目為20個／毫升至40個／毫升。

為比較起見，在350℃利用捏合-布拉本德機來混合包括有90重量% PFA、5重量% 導電性碳、和5重量% 碳纖維粉末20分鐘，再利用上述方法得到0.25毫米厚的薄膜。在350℃熔融該混合物，並在施加壓力形成厚為0.25毫米的片材。測試所得薄膜的顆粒生成數。

取五片5公分×10公分之上述樣品，用上述同樣方法測試其顆粒生成數。結果，測得一天後的顆粒數為1250個／毫升，七天後的顆粒數為1140個／毫升，且十四天後的顆粒數為960個／毫升。

(實施例2至4，比較實施例1)

與製造參考實施例1共聚物相同的方法，但改變可轉

五、發明說明(ㄨ)

變成離子-可交換基的基團含量，得到四種共聚物，並利用實施例1相同方法，將之熔融模製成厚度為0.25毫米的薄膜。將薄膜浸入NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60重量%的溶液中，再於100℃水解24小時，形成抗靜電層。

薄膜經過水解後，測量抗靜電層表面之離子-可交換基濃度、離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%之層厚、表面電阻率、1秒後電壓衰減因子、化學溶液吸收量、和在純水中膨潤所造成的伸長。結果列於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

	* 1 (莫耳%)	* 2 (微米)	表面電阻率 (Ω)	1 秒後電壓 衰減因子 (%)	化學溶液吸收量 (ppb/公分 ²)	膨潤所造成 的伸長量 (%)
實施例 2	0.4	10	5.5×10^{10}	88	0.8	0
實施例 3	10.3	12	3.4×10^6	100	3.3	0.2
實施例 4	15.8	11	1.0×10^6	100	3.8	0.2
比較 實施例 1	0.1	12	$>1 \times 10^{14}$	3	0.7	0

* 1: 抗靜電層表面之離子-可交換基濃度

* 2: 離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 之層厚

五、發明說明 (ㄅ)

A7
B7

五、發明說明(7)

(實施例 5 至 7)

利用與製造參考實施例 1 共聚物相同的方法，但使用列於表 2 之轉變成離子-可交換基之基團的單體，來製得共聚物。

再者，如實施例 1 所列方法，將共聚物熔融模製成厚度為 0.25 毫米的薄膜，將薄膜浸入 $\text{NaOH}/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}=15/25/60$ 重量% 的溶液中，再於 100°C 水解 24 小時。

測量抗靜電層表面之離子-可交換基濃度、離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 之層厚、表面電阻率、1 秒後電壓衰減因子、化學溶液吸收量、和在純水中膨潤所造成的伸長。結果列於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 2

前 驅 體	* 1 (莫耳%)	* 2 (微米)	表面電阻率 (Ω)	1 秒後電壓 衰減因子 (%)	化學溶液吸收量 (ppb/公分 ²)	膨潤所造成 的伸長量 (%)
實施例5 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	4.9	10	1.4×10^8	100	1.1	0.1
實施例6 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$	4.2	10	7.5×10^8	100	2.9	0.2
實施例7 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$	4.0	12	2.7×10^8	100	1.1	0

* 1: 抗靜電層表面之離子-可交換基濃度

* 2: 抗靜電層中, 離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%之層厚

五、發明說明 (28)

A7
B7

五、發明說明(29)

(實施例 8)

將參考實施例 1 製得之共聚物，再熔融模製成厚度為 0.25 毫米的薄膜，將薄膜浸入 NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60 重量% 的溶液中，再於 100℃ 水解 120 小時。所得薄膜之抗靜電層，其離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 之層厚為 40 微米。

測量薄膜的表面電阻率為 $1.6 \times 10^8 \Omega$ ，而且進一步測量其 1 秒後電壓衰減因子為 100%。更者，測量薄膜的化學溶液吸收量為 1.1 ppb/公分²。將薄膜浸入離子-可交換水過夜，因膨潤造成的伸長為 0.1%。

(比較例 2)

將參考實施例 1 製得之共聚物，再熔融模製成厚度為 0.25 毫米的薄膜，將薄膜浸入 NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60 重量% 的溶液中，再於 100℃ 水解 1 小時。所得薄膜之抗靜電層的厚度為 0.5 微米。測量該薄膜的表面電阻率大於 $1 \times 10^{14} \Omega$ ，而且進一步測量 5 分鐘後電壓衰減因子為 4%。更者，測量薄膜的化學溶液吸收量為 0.8 ppb/公分²。將薄膜浸入離子-可交換水過夜，因膨潤造成的伸長為 0%。

(實施例 9)

將參考實施例 1 製得之共聚物，再熔融模製成厚度為 0.25 毫米的薄膜，將薄膜浸入 KOH/DMSO/H₂O=15/25/60 重量% 的溶液中，再於 100℃ 水解 24 小時。所得薄膜之抗靜電層，其離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 之層

五、發明說明(30)

厚為10微米。測量薄膜的表面電阻率為 $4.4 \times 10^9 \Omega$ ，

且1秒後電壓衰減因子為100%。

(實施例10)

將參考實施例1製得之共聚物，再熔融模製成厚度為0.25毫米的薄膜，將薄膜浸入 $\text{NaOH}/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}=15/25/60$ 重量%的溶液中，再於 100°C 水解24小時。將所得薄膜浸入1N氫氯酸溶液，並在 30°C 攪拌24小時。所得薄膜之抗靜電層，其離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%之層厚為10微米。測量薄膜的表面電阻率為 $1.1 \times 10^9 \Omega$ ，且1秒後電壓衰減因子為100%。

(實施例11)

利用實施例10所得薄膜浸入氨水中攪拌24小時。測量所得薄膜表面電阻率為 $3.1 \times 10^9 \Omega$ ，且進一步測量其1秒後電壓衰減因子為100%。

(實施例12至14)

將聚四氟乙烯(下文稱為PTFE)、或四氟乙烯和烷基乙炔醚共聚物(下文稱為PFA)、或四氟乙烯和六氟丙烯共聚物(下文稱為FEP)、和得自於實施例4的共聚物，以粉末形式混合在一起。將混合物熔融模製成厚度為0.25毫米的薄膜，再將薄膜浸入 $\text{NaOH}/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}=15/25/60$ 重量%的溶液中，再於 100°C 水解24小時。

測量基材對具有可轉變成離子-可交換基之基團的含氟樹脂的混合比例、所得薄膜之抗靜電層表面的離子-可交換基含量、離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%

五、發明說明 (21)

之層厚、表面電阻率、1秒後電壓衰減因子、化學溶液吸收量、和在純水中膨潤所造成的伸長。結果列於表3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表3

樹脂混合比

基本樹脂	抗靜電樹脂	* 1	* 2	表面電阻率	1 秒後電壓	化學溶液吸收量	膨潤所造成
(重量%)	(重量%)	(莫耳%)	(微米)	(Ω)	衰減因子 (%)	(ppb/公分 ²)	的伸長量 (%)
實施例12	PTFE	4.8	10	1.3×10 ⁸	100	1.2	0
	59.7	40.3					
實施例13	PFA	4.1	10	5.5×10 ⁸	100	2.0	0
	68.8	31.2					
實施例14	FEP	4.5	12	3.9×10 ⁸	100	1.2	0
	62.1	37.9					

* 1: 抗靜電層表面之離子-可交換基濃度

* 2: 抗靜電層中，離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%之層厚

五、發明說明 (3)

A7
B7

五、發明說明(22)

(實施例 15至 17)

將參考實施例 1 所得的共聚物粉末，均勻黏附在 PTFE、PFA 和四氟乙烯和 $\text{CF}_2=\text{CFOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (含有 94 莫耳 % 的四氟乙烯) 共聚物之薄膜的表面上。將該薄膜加至由電爐加熱的大氣下，以使得粉末只會熔融黏附在薄膜表面上。將薄膜浸入 $\text{NaOH}/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}=15/25/60$ 重量 % 的溶液中，再於 100°C 水解 24 小時，以形成抗靜電層。

測量所得薄膜之抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳 % 之層厚、表面電阻率、1 秒後電壓衰減因子、化學溶液吸收量、和在純水中膨潤所造成的伸長。結果列於表 4。

表 4

	* 2	表面電阻率	1 秒後電壓	化學溶液吸收量	膨潤所造成
	(微米)	(Ω)	衰減因子 (%)	(ppb/公分 ²)	的伸長量 (%)
實施例 15	10	4.9×10^8	100	0.9	0
實施例 16	10	5.1×10^8	100	1.2	0
實施例 17	10	2.2×10^8	100	1.0	0

* 2: 抗靜電層中，離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳 % 之層厚

(實施例 18)

將實施例 6 所得薄膜浸入 1N 氫氯酸溶液中並在 30°C 下攪拌 24 小時，所得的離子-可交換基為酸型態。測量薄

五、發明說明 (34)

膜的表面電阻率為 $2.1 \times 10^{12} \Omega$ ，且1秒後電壓衰減因子為76%。

(參考實施例2)

依據參考實施例1的方法來製備含有4.8莫耳% $CF_2 = CF_2CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ 和95.2莫耳% 四氟乙烯的共聚物。

(實施例19)

將參考實施例2所得共聚物，射出成型成6英吋晶元使用的載體（如概略示於圖1具有可承載25個晶元之容量者）。將晶元載體浸入 $NaOH/DMSO/H_2O = 15/25/60$ 重量% 的溶液中，再於 $100^\circ C$ 水解24小時。

將所得晶元載體部分切掉，測得抗靜電層離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳% 之層厚為15微米。

將晶元放置在晶元載體上，並在級數1000清潔度的房間內置放24小時。黏附在整個晶元表面而粒度不小於0.3微米顆粒的數目，在晶元載體末端維持在五個。

再者，測量晶元載體之表面電阻率為 $1.8 \times 10^8 \Omega$ 。此外，切割部分晶元載體，並測量其1秒後電壓衰減因子為100%。

(比較例3)

使用商用PFA，但利用實施例19相同的方法來模製晶元載體，安置晶元後，並在級數1000清潔度的房間內置放24小時。黏附在晶元上而粒度不小於0.3微米的顆粒數目，在晶元載體末端約維持在300個左右。

五、發明說明(25)

再者，測量晶元載體之表面電阻率為 $1 \times 10^{14} \Omega$ 。此外，切割部分晶元載體，並測量其5分鐘後電壓衰減因子為0.8%，而30分鐘後電壓衰減因子為6%。

(實施例20)

使用商用PFA，同樣利用實施例19之射出成型得到晶元載體。在參考實施例2得到的共聚物，靜電地塗覆在配合晶元載體之SUS金屬模具內。然後將晶元載體放進金屬模具內，再將模具放在加熱至350℃之電爐內，因此先驅體熔融黏附在晶元載體的表面上。將晶元載體浸入 $(CH_3)_4H^+OH^-/DMSO/H_2O=15/25/60$ 重量% 的溶液中，並在100℃下水解24小時。將晶元載體切成數個部分，測量該等部分之離子-可交換基的濃度。結果，靠近表面的濃度平均為4.8莫耳%，而距離表面80微米深的濃度平均為3.8莫耳%，且距離表面100微米深的濃度平均為0.05莫耳%。因此，抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%的層厚約為95微米。

表面電阻率為 $2.1 \times 10^8 \Omega$ ，且1秒後電壓衰減因子為100%。再者，切掉部分的晶元載體，測試其化學溶液吸收量為1.8ppb/公分²。

(實施例21)

利用實施例20相同方法，得到晶元載體。將晶元載體切成數個部分，測量該等部分之離子-可交換基的濃度。結果，靠近表面的濃度平均為4.8莫耳%，而距離表面300微米深的濃度平均為4.1莫耳%，且距離表面

五、發明說明(3b)

340 微米深的濃度平均為 0.1 莫耳%。因此，抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 的層厚約為 330 微米。晶元載體之表面電阻率為 $2.1 \times 10^8 \Omega$ ，且 1 秒後電壓衰減因子為 100%，且化學溶液吸收量為 35 ppb / 公分²。

(實施例 22)

使用商用 PFA 以及得自參考實施例 2 之共聚物，藉由兩層擠壓模製法，得到外徑 8 毫米且內徑 6 毫米的管子。將管浸入 NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60 重量% 的溶液中，並在 100℃ 下水解 24 小時。將管切開。

測量表面電阻率為 $4.1 \times 10^8 \Omega$ ，且 1 秒後電壓衰減因子為 100%。

此管之靠近表面的離子-可交換基濃度平均為 4.7 莫耳%，而距離表面 50 微米深的濃度平均為 3.8 莫耳%，且距離表面 70 微米深的濃度平均為 0.1 莫耳%。因此，抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 的層厚約為 65 微米。

將此管浸入純水中過夜，在長度方向或直徑方向均未觀察到因膨潤造成的伸長。

再者，將電子工業用的硫酸加進管長度 10 公分處，再加進裝有超純水之 200 毫升石英容器中，並維持在室溫 24 小時。用離子層析儀分析超純水，計算其滲透的化學溶液量為 5×10^{-12} 克·公分 / 公分²·秒。

(比較實施例 4)

五、發明說明(37)

利用參考實施例2所得共聚物，藉由擠壓模製法，得到外徑8毫米且內徑6毫米的管子。將管浸入NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60重量%的溶液中，並在100℃下水解七天。將管切開。測量表面電阻率為 $4.0 \times 10^8 \Omega$ ，且1秒後電壓衰減因子為100%。

靠近中央之離子-可交換基含量為3.2莫耳%。將此管浸入純水中過夜，其因膨潤造成長度方向和直徑方向的伸長率分別為4.8%和5.3%。滲透的化學溶液量為 7×10^{-9} 克·公分/公分²·秒。

(實施例23)

利用參考實施例1相同方法，得到CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂CO₂CH₃和四氟乙烯的共聚物。共聚物內含CF₂=CFOCF₂CF₂CF₂CO₂CH₃單體單元含量為4.2莫耳%。將共聚物熔融模製成厚度為0.35毫米的薄膜。在120℃下於五氯化磷/氧氯化磷中加熱薄膜24小時。再沖洗、乾燥薄膜，並在醚中與二甲胺反應。接著，將薄膜在100℃乾燥二甘醇二甲醚中與硼氫化鈉反應還原18小時，在接著在60℃下於甲基碘於甲醇溶液中反應16小時，使得基團轉變成離子-可交換基。結果，經紅外線光譜測量發現靠近表面之離子-可交換基濃度為3.8莫耳%，距離表面75微米深的濃度為0.26莫耳%，而距離表面120微米深的濃度為0莫耳%。抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%的層厚約為65微米。

五、發明說明(38)

測量所得薄膜之表面電阻率為 $4.5 \times 10^8 \Omega$ ，且1秒後電壓衰減因子為100%。

(實施例24)

將得自參考實施例1的共聚物，熔融模製成厚度為0.25毫米的薄膜，再浸入NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60重量%的溶液中，再於100℃水解24小時。經紅外線光譜測量發現，薄膜靠近表面之離子-可交換基的含量為3.8莫耳%，距離表面50微米深的濃度為3.7莫耳%，距離表面60微米深的濃度為0.25莫耳%，距離表面70微米深的濃度為0.01莫耳%。發現在靠近中央部分未偵測到離子-可交換基。因此，抗靜電層之離子-可交換基濃度不小於0.25莫耳%的層厚約為60微米。

測量所得薄膜之表面電阻率為 $5.2 \times 10^8 \Omega$ ，且進一步測量其1秒後電壓衰減因子為100%。化學溶液吸收量為0.9ppb/公分²。當浸入離子-可交換水中過夜，薄膜因膨潤造成的伸長率為0.1%。

(比較例5)

由參考實施例1所得的共聚物，經熔融模製成厚度為0.25毫米的薄膜，再浸入NaOH/DMSO/H₂O=15/25/60重量%的溶液中，再於100℃水解168小時。經紅外線光譜測量發現，薄膜靠近表面之離子-可交換基的含量為4.3莫耳%，距離表面50微米深的濃度為1.0莫耳%，而靠近中央部分的濃度為0.8莫耳%。

測量所得薄膜之表面電阻率為 $3.8 \times 10^8 \Omega$ ，且進一

五、發明說明(39)

步測量其1秒後電壓衰減因子為100%。化學溶液吸收量為65ppb/公分²。當浸入離子-可交換水中過夜，薄膜因膨潤造成的伸長率為4.5%。

(比較例6)

將厚度為250微米的PTEE薄膜，浸入含有20重量% $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的二氯甲烷溶液中，接著用2.5兆拉德(Mrad)輻射線來照射，以便在薄膜表面形成 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的接枝。將所得薄膜浸入 $\text{MeOH}/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}=15/25/60$ 重量% 的溶液中，在100℃水解24小時，以形成抗靜電層。

測量靠近薄膜表面之離子-可交換基含量約為0.2莫耳%，且距離表面10微米深的濃度為0莫耳%。

次者，測量所得薄膜之表面電阻率為 $1 \times 10^{14} \Omega$ ，且進一步測量其5分鐘後電壓衰減因子為1.8%。

從上述薄膜，切割五片5公分×10公分的樣品，以實施例1相同的方法測量其顆粒的生成。結果，一天後測得顆粒數為3920/毫升，七天後測得顆粒數為1710/毫升，而十四天後測得顆粒數為760/毫升。

四、中文發明摘要(發明之名稱：含氟樹脂模製品)

本發明係有關於一種抗靜電性之新穎含氟樹脂模製品，特定而言，本發明係有關於一種除保持含氟樹脂固有優點外還具有優異抗靜電效果及不易汙損的含氟樹脂模製品，此乃由於在基材表面提供有抗靜電層，其中在實質上不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成之基材的表面上藉由離子-可交換基將表面電阻率調整成不超過 $10^{13} \Omega$ 。

英文發明摘要(發明之名稱：FLUORINE-CONTAINED RESIN MOLDED ARTICLES)

The present invention relates to novel fluorine-contained resin molded articles having antistatic property, and specifically, the invention relates to fluorine-contained resin molded articles which exhibit good antistatic effect while maintaining properties inherent in the fluorine-contained resin and are fouled very little, owing to the provision of an antistatic layer of a fluorine-contained resin of which the surface resistivity is adjusted to be not larger than $10^{13} \Omega$ by making present the ion-exchange groups on the surface layer of a base material composed of a fluorine-contained resin which does not substantially contain ion-exchange group.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 85107679 號「含氟樹脂模製品」專利案

(88 年 12 月 23 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種含氟樹脂模製品，在實質上不含離子-可交換基之含氟樹脂所構成的基材表面具有由含氟樹脂所構成的抗靜電層，其藉由離子-可交換基將表面電阻率調整成不超過 $10^{13} \Omega$ ，其中抗靜電層的離子-可交換基，可為全氟陽離子-可交換基或多氟陰離子-可交換基，係經由全氟烴鏈或全氟醚鏈化學鍵結至含氟樹脂上，且該離子-可交換基為全氟磺酸基、或其鹼金屬鹽、或其銨鹽之基團。
2. 如申請專利範圍第 1 項之含氟樹脂模製品，其中抗靜電層包括離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 的含氟樹脂層。
3. 如申請專利範圍第 1 項之含氟樹脂模製品，當施加電壓 10 千伏特 1 分鐘後，1 秒後的電壓衰減因子不小於 70%。
4. 如申請專利範圍第 2 項之含氟樹脂模製品，其中離子-可交換基濃度不小於 0.25 莫耳% 之含氟樹脂層的厚度為 1 至 500 微米。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含氟樹脂模製品，其中含氟樹脂模製品為晶圓載體。
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含氟樹脂模製品，其中含氟樹脂模製品為管子或筒子。

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第 6 項之含氟樹脂模製品，其中基材的厚度不小於 10 微米。
8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之含氟樹脂模製品，其中含氟樹脂模製品為薄膜或片材。
9. 如申請專利範圍第 8 項之含氟樹脂模製品，其中基材的厚度不小於 10 微米。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

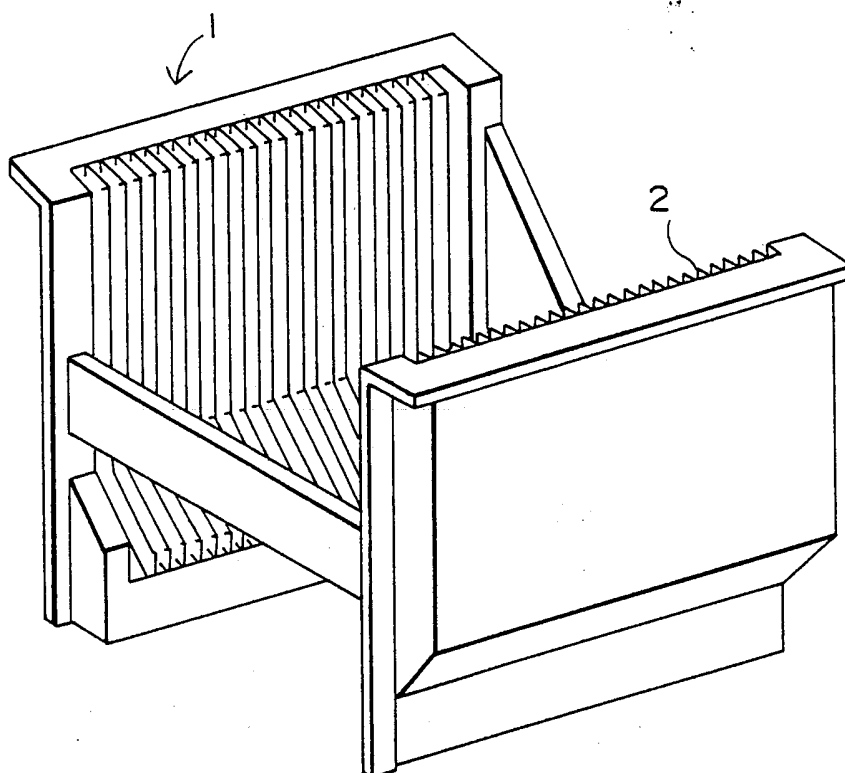


85102678

961-3175A

399083

1/1



第1圖