

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0005652 (43) 공개일자 2012년01월17일
(51) Int. Cl. C09C 1/28 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0066190 (22) 출원일자 2010년07월09일 심사청구일자 2010년07월09일	(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울 광진구 군자동 98 세종대학교 주식회사 쉐테크 경기도 시흥시 마유로238번길 93 (정왕동, (주)실테크) (72) 발명자 서영수 서울특별시 노원구 덕릉로 459-21, 122동 701호 (상계동, 상계주공아파트) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스	

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 표면이 기능화된 실리카 나노필러, 이를 포함하는 내플라즈마성 불소 고무 조성물, 성형품 및 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재

(57) 요약

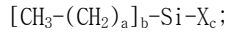
본원은 표면이 기능화된 실리카 나노필러, 이를 포함하는 내플라즈마성 불소 고무 조성물, 및 상기 불소 고무 조성물을 이용한 성형품과 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재에 관한 것으로서, 상기 표면이 기능화된 실리카 나노필러를 포함하는 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재로서 사용하는 경우 상기 실링재의 내플라즈마성을 향상시키고 나노입자 필러의 뭉침현상 및 분리 등으로 인한 기존 실링재의 문제점을 개선할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 두 종류 이상의 알킬 실란에 의하여 표면이 기능화된(functionalized) 실리카 나노입자를 포함하는, 실리카 나노필러:

[화학식 1]



상기 식 중,

X는 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고,

a는 0 내지 20의 수이고,

b는 1, 2 또는 3이고,

c는 1, 2 또는 3이며,

단, $b + c = 4$ 이고, 상기 두 종류 이상의 알킬 실란 중 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 0 내지 9의 수이고, 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 8 내지 20의 수임.

청구항 2

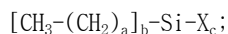
제 1 항에 있어서,

상기 실리카 나노입자는 1 nm 내지 100 nm의 크기를 가지는 것인, 실리카 나노필러.

청구항 3

불소 고무 100 중량부, 및 하기 화학식 1로 표시되는 두 종류 이상의 알킬 실란에 의하여 표면이 기능화된(functionalized) 실리카 나노입자를 포함하는 실리카 나노필러 1 중량부 내지 100 중량부를 포함하는, 내플라즈마성 불소 고무 조성물:

[화학식 1]



상기 식 중,

X는 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고,

a는 0 내지 20의 수이고,

b는 1, 2 또는 3이고,

c는 1, 2 또는 3이며,

단, 상기 두 종류 이상의 알킬 실란 중 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 0 내지 9의 수이고 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 8 내지 20의 수임.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 불소 고무가 퍼플루오로엘라스토머(perfluoroelastomer)를 포함하는 것인, 내플라즈마성 불소 고무 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 불소 고무 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 내지 10 중량부의 가교제를 추가 포함하는, 내플라즈마성 불소 고무 조성물.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 실리카 나노입자는 1 nm 내지 100 nm의 크기를 가지는 것인, 내플라즈마성 불소 고무 조성물.

청구항 7

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는, 성형품.

청구항 8

제 3 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는, 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재(sealing materials).

명세서

기술 분야

[0001] 본원은 표면이 기능화된 실리카 나노필러, 이를 포함하는 내플라즈마성 불소 고무 조성물, 그리고 상기 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 이용한 성형품 및 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체나 액정의 제조에 있어서 실리콘 웨이퍼 등의 CVD 나 드라이 에칭, 워싱 등의 단계에서 다양한 플라즈마를 사용한 각종 처리가 행해지고 있다. 이러한 플라즈마를 사용하는 반도체나 액정의 제조 장치에서는 각각의 연결부분이나 가동부분의 밀봉을 위하여 엘라스토머성 실링재(sealing materials)가 사용되고 있다. 특히, 불소 고무(fluoroelastomer)를 포함하는 조성물의 몰딩(molding)에 의해 제조된 실링재의 경우, 반도체 등의 제조 공정 동안 실링재 적용 부위의 형상을 유지하기 위해 카본 블랙, 실리카, 금속 산화물 및 유기 물질의 종류와 같은 미세 입자 필러(filler)를 필요로 한다. 최근 고성능의 디바이스의 개발로 인해 회로의 밀도가 증가하고 있고 반도체의 집적도를 증가시키기 위해 선폭이 지속적으로 감소해왔다. 이러한 반도체 제조 장치 내에서 발생하는 플라즈마에 의한 실링재의 분해는 상기 실링재에 포함되어 있던 필러가 반도체 제조 장치 내로 노출됨에 따라 발생되어 장치 내부를 오염시킬 수 있다. 그리고 상기 필러의 크기가 반도체의 선폭 보다 클 경우 반도체 생산 수율을 감소시킬 가능성이 있다. 구체적으로 플라즈마에 의한 실링재의 분해에 의하여 발생된 필러의 입자 크기가 스트로크(stroke) 폭 보다 크면, 반도체 생산에서 이물질(파티클)로 인한 문제를 일으킨다. 따라서, 반도체나 액정의 제조 장치에 사용되는 실링재로서 내플라즈마성이 향상되고 상기 언급한 필러로 인한 문제점이 개선된 실링재의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명자들은, 반도체나 액정의 제조 장치에 사용되는 실링재에 포함되는 무기 나노 입자를 포함하는 나노필러를 개발하여 상기 실링재의 내플라즈마성을 향상시키고 상기 나노 입자의 뭉침현상으로 인한 문제점을 해소하기 위하여 연구한 결과, 상기 무기 나노 입자 표면을 특정 작용기를 사용하여 기능화함으로써 해결할 수 있음을 발

견하였다.

[0004] 이에, 본원은 표면이 특정 작용기에 의하여 기능화된 실리카 나노필러, 이를 포함하는 내플라즈마성 불소 고무 조성물, 및 상기 불소 고무 조성물을 이용한 성형품과 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재를 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 두 종류 이상의 알킬 실란에 의하여 표면이 기능화된 (functionalized) 실리카 나노입자를 포함하는, 실리카 나노필러를 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a]_b-\text{Si}-\text{X}_c$

[0009] 상기 식 중, X는 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고, a는 0 내지 20의 수이고, b는 1, 2 또는 3 이고, c는 1, 2 또는 3 이며, 단, 상기 두 종류 이상의 알킬 실란 중 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 0 내지 9의 수이고 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 8 내지 20의 수임.

[0010] 본원의 다른 측면은, 불소 고무 100 중량부, 및 하기 화학식 1로 표시되는 두 종류 이상의 알킬 실란에 의하여 표면이 기능화된(functionalized) 실리카 나노입자를 포함하는 나노필러 1 중량부 내지 100 중량부를 포함하는, 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 제공한다:

[0011] [화학식 1]

[0012] $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a]_b-\text{Si}-\text{X}_c$

[0013] 상기 식 중, X는 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고, a는 0 내지 20의 수이고, b는 1, 2 또는 3이고, c는 1, 2 또는 3이며, 단, 상기 두 종류 이상의 알킬 실란 중 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 0 내지 9의 수이고 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 8 내지 20의 수임.

[0014] 본원의 또 다른 측면은, 상기 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는 성형품을 제공한다.

[0015] 본원의 또 다른 측면은, 상기 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는, 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재(sealing materials)를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본원에 의하면, 표면이 기능화된 실리카 나노입자를 포함하는 실리카 나노필러는, 불소 고무에 사용할 경우 우수한 분산력을 가지며, 상기 실리카 나노필러를 혼합하여 제조된 불소 고무 조성물은 우수한 내플라즈마성을 가져 반도체 제조 장치에 사용되는 실링재로서 이용될 수 있다. 또한, 상기 실리카 나노필러가 첨가된 불소 고무를 반도체 제조 장치의 밀봉용 실링재로서 사용하는 경우 상기 나노필러의 크기가 반도체의 선폭 보다 작으므로 반도체 제조 장치 내에서 상기 실링재의 분해에 의하여 분리되어 나오는 나노필러 입자는 반도체 생산에서 이물질(파티클)로 인한 문제를 일으키지 않을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0018] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

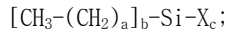
[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대

적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~ 의 단계”는 “~ 위한 단계” 의미하지 않는다.

- [0020] 본원의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 두 종류 이상의 알킬 실란에 의하여 표면이 기능화된 (functionalized) 실리카 나노입자를 포함하는, 실리카 나노필러를 제공한다:
- [0021] **[화학식 1]**
- [0022] $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a]_b\text{-Si-X}_c$;
- [0023] 상기 식 중,
- [0024] X는 할로젠, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고,
- [0025] a는 0 내지 20의 수이고,
- [0026] b는 1, 2 또는 3이고,
- [0027] c는 1, 2 또는 3이며,
- [0028] 단, $b + c = 4$ 이고, 상기 두 종류 이상의 알킬 실란 중 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 0 내지 9의 수이고 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 8 내지 20의 수임.
- [0029] 상기 실리카 나노필러는 서로 상이한 길이의 알킬기를 가지는 적어도 두 종류의 알킬 실란에 의하여 그 표면이 기능화됨으로써, 상기 실리카 나노입자의 뭉침 현상으로 응집(cohesion) 문제를 해결할 수 있으며, 불소 고무 등의 고분자에 필러로서 사용하는 경우 상기 실리카 나노필러의 상기 고분자 내 분산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 본원에 따른 실리카 나노필러를 불소 고무 등의 고분자에 필러로서 첨가하는 경우 상기 고분자의 내플라즈마성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 상기 X는, 예를 들어, Cl, F, Br 및 I 중에서 선택되는 할로젠, 메톡시(methoxy), 또는 에톡시(ethoxy)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0031] 예시적 구현예에 있어서, 상기 실리카 나노입자는 1 nm 내지 100 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리카 나노입자는 1 nm 내지 100 nm, 또는 1 nm 내지 50 nm, 또는 1 nm 내지 30 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 나노입자 크기의 실리카 나노필러를 불소 고무 등의 고분자에 필러로서 첨가하는 경우 상기 고분자의 내플라즈마성을 향상시킬 수 있고, 또한 상기 실리카 나노필러가 첨가된 불소 고무를 반도체 제조 장치의 밀봉용 실링재로서 사용하는 경우 상기 나노필러의 크기가 반도체의 선폭 보다 작으므로 반도체 제조 장치 내에서 상기 실링재의 분해에 의하여 분리되어 나오는 나노필러 입자는 반도체 생산에서 이물질(파티클)로 인한 문제를 일으키지 않을 수 있다.
- [0032] 예시적 구현예에 있어서, 상기 실리카 나노입자는 당업계에서 공지된 실리카 나노입자를 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 건식법 또는 습식법에 의하여 제조된 실리카 나노입자를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리카 나노입자는 발연(fumed) 실리카, 침전 실리카, 콜로이드 실리카, 젤타입 실리카 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 표면이 기능화된 실리카 나노입자는 합성 직후 액상에 분산되어 있으나, 미반응물 및 불순물을 제거하는 공정이 필요할 수 있고, 고상, 액상, 또는 젤 형태로 존재할 수 있다. 상기 고상(분말 형태)의 표면이 기능화된 실리카 나노입자를 얻기 위해서는, 제조된 혼합물의 종류에 따라 비용제(non-solvent)를 적당량 섞어 침전을 발생시키고, 이를 여과하여 순수한 실란 표면 처리된 실리카 입자 고형물을 얻을 수 있다. 상기 액상 형태의 표면 처리된 실리카 나노입자를 얻기 위해서는, 용매 상에서 제조된 실리카 혼합액을 그대로 사용할 수 있으며, 표면 처리한 실란의 작용기에 맞는 용매에 상기 기술한 분말을 녹여 이용할 수 있다. 또한, 젤 형태의 표면 처리된 실리카 나노입자를 얻기 위해서는, 제조된 혼합물을 그대로 사용하거나 제조된 혼합물에 소량의 비용제를 섞은 후 여과하여 표면 처리 실리카 젤을 얻을 수 있다.
- [0034] 본원의 다른 측면은, 불소 고무 100 중량부, 및 하기 화학식 1로 표시되는 두 종류 이상의 알킬 실란에 의하여

표면이 기능화된(functionalized) 실리카 나노입자 나노필러 1 중량부 내지 100 중량부를 포함하는, 내플라즈마 성 불소 고무 조성물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 식 중,

X는 할로겐, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시이고,

a는 0 내지 20의 수이고,

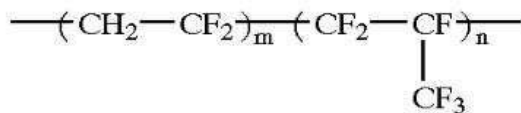
b는 1, 2 또는 3이고,

c는 1, 2 또는 3이며,

단, 상기 두 종류 이상의 알킬 실란 중 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 0 내지 9의 수이고 적어도 하나의 알킬 실란은 상기 a가 8 내지 20의 수임.

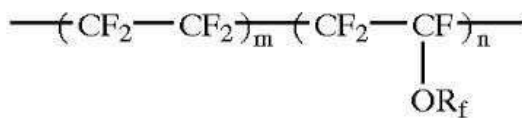
상기 불소 고무(플루오로엘라스토머)는 당업계에서 실링재용, 특히 반도체 제조 장치의 실링재로서 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예시적 구현예에 있어서, 상기 불소 고무가 퍼플루오로엘라스토머(perfluoroelastomer)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 불소 고무(플루오로엘라스토머)는 하기 식들로 표시되는 플루오로엘라스토머를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다:

식(1)



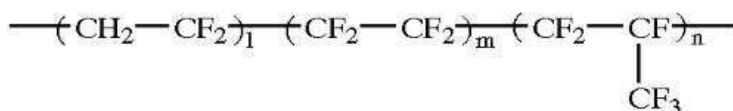
여기에서, m은 85 내지 0이고, n은 15 내지 40임;

식(2)



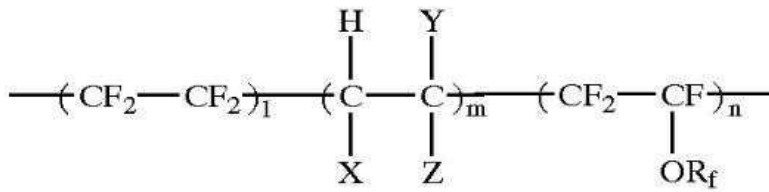
여기에서 m는 95 내지 50이고, n은 5 내지 50이고, R_f는 1 내지 8 탄소 원자를 가지고 있는 퍼플루오로알킬기(perfluoroalkyl group)임;

식(3)



여기에서, 1은 85 내지 20이고, m은 1 내지 40이고, n은 15 내지 40임;

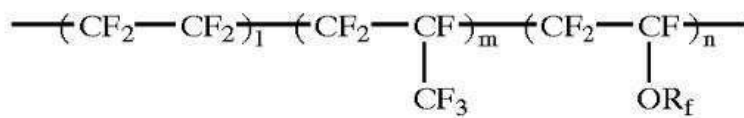
[0053] 식(4)



[0054]

[0055] 여기에서 1은 95 내지 45이고, m은 1 내지 10이고, n은 5 내지 45이고, X, Y 및 Z는 개별적으로 불소 원자 또는 수소 원자이고, R_f는 1 내지 8 탄소 원자를 가지고 있는 퍼플루오로알킬기(perfluoroalkyl group)임;

[0056] 식(5)



[0057]

[0058] 여기에서 1은 95 내지 35이고, m은 1 내지 30이고, n은 5 내지 35이고, R_f는 1 내지 8 탄소 원자를 가지고 있는 퍼플루오로알킬기(perfluoroalkyl group)임.

[0059] 이들 중에서도, 식(2)에 의해 표시된 공중합체 플루오로엘라스토머(copolymer Fluoroelastomer) 또는 식(3)에 의해 표시된 삼량체 플루오로엘라스토머(terpolymer fluoroelastomer)를 이용하는 것은 내약품성, 열저항성 및 플라스마 저항의 관점에서 바람직하다.

[0060] 상기 실리카 나노필러의 양이 상기한 범위보다 작을 때는 기계적 성질이 불충분하고, 너무 클 때는 신장(elongation) 등의 특성이 열등하다.

[0061] 예시적 구현예에 있어서, 상기 내플라스마성 불소 고무 조성물은, 상기 불소 고무 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 내지 10 중량부의 가교제를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 가교제는 불소 고무의 가교 부위(cure site)의 종류에 의존하여 선택적으로 선택될 수 있다.

[0062] 상기 가교는, 예를 들어, 과산화물 가교계(peroxide crosslinking system), 비스페놀 가교계(bisphenol crosslinking system), 폴리아민 가교계(polyamine crosslinking system), 트리아진 가교계(triazine crosslinking system), 옥사졸 가교계(oxazole crosslinking system), 이미다졸 가교계(imidazole crosslinking system), 티아졸 가교계(thiazole crosslinking system)를 포함하는 화합물에 의해 실행될 수 있다.

[0063] 상기 과산화물 가교를 위해, 경화 처리 온도 조건 하에서 과산화기(peroxy radical)를 생성하는 임의의 알려진 유기 과산화물이 이용될 수 있다. 상기 유기 과산화물은, 예를 들어, 디-t-부틸 퍼옥사이드(di-t-butyl peroxide), 디큐밀 퍼옥사이드(dicumyl peroxide), 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane), 2,5-메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane)과 같은 화합물을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 비스페놀 가교(bisphenol crosslinking)를 위한 가교제는, 예를 들어, 비스페놀 A(bisphenol A) 및 비스페놀 AF(bisphenol AF)와 같은 비스페놀 화합물(bisphenol compounds)을 포함할 수 있다.

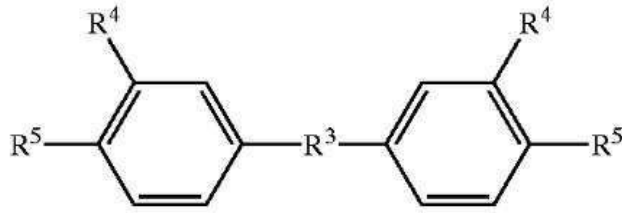
[0065] 상기 폴리아민 가교를 위한 가교제는, 예를 들어, 헥사메틸렌디아민 카르바메이트(hexamethylenediamine carbamate), N,N-디신나밀아이덴-1(N,N-dicinnamylidene-1), 6-헥산디아민(6-hexanediamine) 및 4,4-히스(아미노사이클로헥실)메탄 카르바메이트(4,4-his(aminocyclohexyl)methane carbamate)와 같은 폴리아민 화합물(polyamine compounds)을 포함할 수 있다.

[0066] 상기 트리아진 가교를 위한 가교제는, 예를 들어, 테트라페닐틴(tetraphenyltin) 및 트리페닐틴(triphenyltin)과 같은 유기주석계 화합물(organotin compounds)을 포함할 수 있다.

[0067] 상기 옥사졸 가교계(oxazole crosslinking system), 이미다졸 가교계(imidazole crosslinking system) 및 티아졸 가교계(thiazole crosslinking system)를 위한 가교제는, 예를 들어, 하기 식(6)의 비스디아미노페닐

(bisdiaminophenyl) 가교제를 사용할 수 있다:

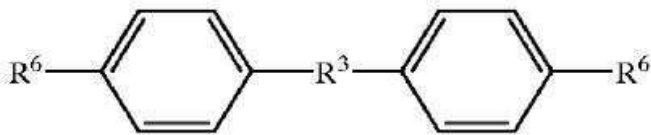
식(6)



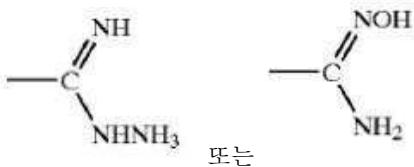
여기에서 R^3 는 $-SO_2-$, $-O-$, $-CO-$, 1 내지 10 탄소 원자를 가지고 있는 알킬렌기(alkylene group), 1 내지 10 탄소 원자를 가지고 있는 퍼플루오로알킬렌기(perfluoroalkylene group) 또는 단일 결합(single bond)이고, R^4 및 R^5 중 하나는 $-NH_2$ 이고, 또 다른 하나는 $-NH_2$, $-OH$ 또는 $-SH$ 이고, 적절하게는 R^4 및 R^5 는 각각 $-NH_2$ 임.

또한, 비스아미노페놀 가교제(bisaminophenol crosslinking agent)는, 예를 들어, 하기 식(7)의 비스아미노티오펜올 가교제(bisaminothiophenol crosslinking agent), 비스아미드라존 가교제(bisamidrazone crosslinking agent)를 사용할 수 있다:

식(7)

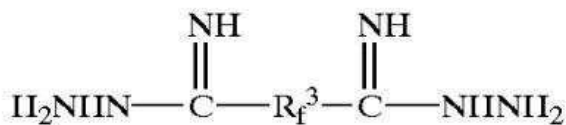


여기서, R^3 는 위에서 언급한 바와 같고, R^6 는 하기와 같음:



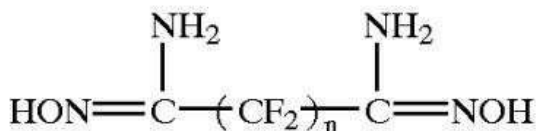
또한, 예를 들어, 비스아마이드옥심 가교제(bisamidoxime crosslinking agent)는 하기 식(8) 또는 식(9)에 나타난 것을 사용할 수 있다:

식(8)



여기에서 R_f^3 은 1 내지 10 탄소 원자를 가지고 있는 퍼플루오로알킬렌기(perfluoroalkylene group)임;

식(9)

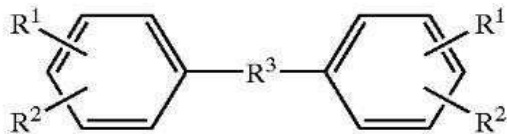


[0082] 여기에서 n는 1 내지 10의 정수임.

[0083] 상기 비스아미노페놀 가교제(bisaminophenol crosslinking agent), 비스아미노티오페놀 가교제(bisaminothiophenol crosslinking agent) 및 비스다이아미노페닐 가교제(bisdiaminophenyl crosslinking agent)는 가교 포인트로서 니트릴기(nitrile group)를 사용하는 가교제가 사용되었지만, 또한 카복실기(carboxyl group) 또는 알콕시카르보닐기(alkoxycarbonyl group)와 반응하여 옥사졸 링(oxazole ring), 티아졸 링(thiazole ring) 또는 이미다졸 링(imidazole ring)을 형성하고 가교물을 수득할 수 있다.

[0084] 상기 가교제는 다수의 3-아미노-4-하이드록시페닐기(3-amino-4-hydroxyphenyl groups), 3-아미노-4-메르캅토편기(3-amino-4-mercaptophenyl groups) 또는 3,4-다이아미노페닐기(3,4-diaminophenyl groups)를 가지고 있는 화합물이고 하기 식(10)에 나타낸 것을 사용할 수 있다:

[0085] 식(10)



[0086]

[0087] 여기에서 R³은 위에서 언급한 바와 같고, R¹ 및 R²는 위에서 언급한 R⁴ 및 R⁵와 같음. 예를 들어, (3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(일반적 용어: 비스(아미노페놀)AF)((3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, (bis(aminophenol)AF), 2,2-비스(3-아미노-4-메르캅토편)헥사플루오로프로판(2,2-bis(3-amino-4-mercaptophenyl)hexafluoropropane), 테트라아미노벤젠(tetraaminobenzene), 비스-3,4-다이아미노페닐메탄(bis-3,4-diaminophenylmethane), 비스-3,4-다이아미노페닐에테르(bis-3,4-diaminophenylether), 2,2-히스(3,4-다이아미노페닐)헥사플루오로프로판(2,2-his(3,4-diaminophenyl)hexafluoropropane)을 포함할 수 있다.

[0088] 상기 가교제의 양은, 예를 들어, 상기 불소 고무 100 중량부에 대하여 약 0.05 내지 10 중량부를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 함량이 상기 범위보다 적으면 충분하게 가교결합되지 않고, 10 중량부 초과이면 가교품의 물리적 성질이 낮아진다.

[0089] 반도체 관련 제조장치 등의 비오염성이 매우 요구되는 용도의 경우, 가교제 등을 첨가하지 않고 고에너지선 가교를 하는 것이 바람직하다. 가교원으로서 α선, β선, γ선, X선 등의 방사선, 전자선, 자외선 등이 사용된다. 예컨대 전자선의 경우, 조사선량은 5 ~ 500 kGy가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 300 kGy이다. 5 kGy 보다도 적으면 전자선의 조사에 의한 기계적 강도의 개선이 불충분하게 되고, 500 kGy 보다 많으면 엘라스토머의 붕괴가 진행되고, 분자간 결합이 일부 절단되어 성형체의 기계적 강도가 저하된다. 또, 기계적 강도의 개선을 위해서는 선량율(線量率)은 500 kGy/hr 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000 kGy/hr이다.

[0090] 예시적 구현예에 있어서, 상기 실리카 나노입자는 1 nm 내지 100 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 실리카 나노입자는 1 nm 내지 100 nm, 또는 1 nm 내지 50 nm, 또는 1 nm 내지 30 nm의 크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0091] 예시적 구현예에 있어서, 상기 실리카 나노입자는 발연(fumed) 실리카를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0092] 본원의 또 다른 측면은, 상기 본원에 따른 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는 성형품(molded articles)을 제공한다. 상기 본원에 따른 내플라즈마성 불소 고무 조성물은 다양한 성형품을 위한 성형재(molding material)로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0093] 예를 들어, 상기 본원에 따른 내플라즈마성 불소 고무 조성물은 탄성체를 위한 일반적인 처리 공정 장치를 이용하여 필요한 경우 다른 첨가제들과 혼합함으로써 준비될 수 있고, 예를 들어, 오픈 롤(open roll), 밴버리 혼합기(Banbury mixer), 반죽기(kneader)를 포함할 수 있다. 추가로, 상기 조성물과 물질은 폐쇄 혼합기(closed mixer)를 이용하는 방법에 의해 준비될 수 있다.

[0094] 상기 언급된 조성물과 물질로부터 성형 전 물품을 생산하기 위해, 일반적 알려진 방법은 금속 몰드 내에서 가열

및 압축하는 방법, 압력 하에서 가열된 금속 몰드를 심는 방법 또는 압출기로 압출되는 방법과 같은 방법 등이 사용될 수 있다.

- [0095] 호스와 케이블과 같은 압출성형 제품(extruded products)의 경우, 상기의 형상이 압출성형된 후에도 유지될 수 있기 때문에, 가교제를 이용하지 않고 압출성형된 성형 전의 물품을 이용할 수 있다. 물론, 증기(steam)를 가치고 가열함으로써 가교결합하고 가교제를 이용하여 영향을 받는 성형 전 물품을 이용하는 것도 가능하다.
- [0096] 상기 과산화물 가교결합을 수행할 때, 상기 가교결합은 플루오로엘라스토머를 위한 일반적 가교결합 상태 하에서 실행될 수 있다. 예를 들어, 가교품은 금속 몰드 내에 플루오로엘라스토머를 넣음으로써 획득할 수 있고, 120 내지 200℃에서 1 내지 60분 동안 압력 하에서 유지함으로써 압력-가교결합을 실행할 수 있다. 그리고 나서 120 내지 250℃에서 0 내지 48 시간 동안 유지함으로써 오븐 내에서 가교결합할 수 있다.
- [0097] 본원에서는 상기 비스아미노페놀(bisaminophenol)과 같은 가교제를 이용함으로써 옥사졸(oxazole) 가교결합을 수행할 때, 상기 가교결합은 플루오로엘라스토머를 위한 일반적 가교결합 상태 하에서 실행될 수 있다. 예를 들어, 가교품은 금속 몰드에 불소 고무를 넣음으로써 획득할 수 있고, 120 내지 250℃에서 1 내지 60분 동안 압력하에서 유지함으로써 압력-가교결합을 실행할 수 있다. 그리고 나서 120℃ 내지 320℃에서 0 내지 48 시간을 유지함으로써 오븐 내에서 가교결합 할 수 있다. 또한, 폴리아민(polyamine) 가교결합, 비스페놀(bisphenol) 가교결합 및 과산화물(peroxide) 가교결합과 같은 불소 고무에 대해 알려진 가교결합 방법은 이미 알려졌고, 비스(아미노페놀) AF(bis(aminophenol) AF)와 같은 가교제는 상기 불소 고무를 가교결합하는데 공통으로 사용된다.
- [0098] 또한, 상기 비스다이아미노페닐(bisdiaminophenyl) 가교제와 가교결합된 카르복실기(carboxyl group)가 존재하는 이미다졸(imidazole) 가교결합은 카르복실기를 포함하는 폴리머를 위해 가장 적합하고, 상대적으로 낮은 가교 결합 온도(예를 들어, 150 내지 230℃, 또는 170 내지 200℃)에서 우수한 물리적 성질을 가지고 있는 가교품을 제공한다.
- [0099] 본원은 상기 언급된 조성물 또는 성형 재료를 가교결합함으로써 획득된 성형품(molded article)과 관련된다. 상기 성형품은 상기 분야에서 다양한 성형품으로서 유용하다.
- [0100] 본원의 조성물을 위해 필요에 따라 보통 불소 고무 조성물에 추가되는 첨가제(additives)가 추가될 수 있고, 예를 들어, 고순도와 비-오염 속성이 특별하게 요구되지 않는 범위에서 보조제(aid), 가소제(plasticizer), 착색제(coloring agent)를 첨가할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 첨가제 외에도, 하나 또는 그 이상의 일반적 가교제와 상기한 것과 다른 가교 결합 보조가 혼합될 수 있다.
- [0101] 본원의 상기 불소 고무 조성물은 다작용성 공-가교제로 사용될 수 있는 가교 보조제를 포함할 수 있다. 상기 가교 보조제는, 예를 들어, 트리알릴시아누레이트(triallylcyanurate), 트리메탈릴 이소시아누레이트(trimethallyl isocyanurate), 트리알릴 이소시아누레이트(triallyl isocyanurate), 트리아실 formal(triacryl formal), 트리알릴 트리멜리테이트(triallyl trimellitate), N,N'-m-페닐렌비스말레이미드 (N,N'-m-phenylenebismaleimide), 디알릴프탈레이트(diallylphthalate), 테트라알릴 테레프탈아미드(tetraallyl terephthalamide), 트리스(디알릴아민)-S-트리아진(tris(diallylamine)-S-triazine), 트리알릴 아인산염(triallyl phosphite), N,N-디알릴 아크릴아미드(N,N-diallyl acrylamide), 1,6-디비닐도데카플루오로헥산(1,6-divinyldodecafluorohexane)를 포함하는 비스올레핀(bisolefins)일 수 있다.
- [0102] 상기 가교 보조제의 첨가량은, 예를 들어, 상기 불고 고무 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 또는 0.5 내지 5 중량부일 수 있다. 상기 가교결합 보조제의 함량이 0.1 중량부 이하일 때 상기 불소 고무는 충분하게 가교결합되지 않고, 10 중량부 이상일 때 가교결합 물품의 신장(elongation)은 낮아진다.
- [0103] 본원의 또 다른 측면은, 상기 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는 반도체 제조 장치 밀봉용 실링재(sealing materials)를 제공한다. 상기 성형품은 반도체 제조 장치에 내장되어 이용될 수 있고, 에칭 시스템(Etching system), 세정 시스템(Cleaning system), 노광 시스템(Exposing system), 연마 시스템(Polishing system), 성막 시스템(Film forming system) 및 확산 및 이온 주입 시스템(Diffusion and ion implantation system) 등에 이용될 수 있다. 예를 들어, 에칭 시스템으로는 드라이 에칭 장치(Dry etching equipment), 플라즈마 에칭 장치(Plasma etching machine), 반응성 이온 에칭 장치(Reactive ion etching machine), 반응성 이온빔 에칭 장치(Reactive ion beam etching machine), 스퍼터 에칭 장치(Sputter etching machine), 이온빔 에칭 장치(Ion beam etching machine), 습식 에칭 장치(Wet etching equipment) 및 에싱 장치(Ashing

equipment)가 있고, 세정 시스템으로는 건식 에칭 세정 장치(Dry etching cleaning equipment), UV/O₃ 세정 장치(UV/O₃ cleaning machine), 이온 빔 세정 장치(Ion beam cleaning machine), 레이저 빔 세정 장치(Laser beam cleaning machine), 플라즈마 세정 장치(Plasma cleaning machine), 기체 에칭 세정 장치(Gas etching cleaning machine), 추출 세정 장치(Extractive cleaning equipment), 속 슬렛 추출 세정 장치(Soxhlet extractive cleaning machine), 고온 고압 추출 세정 장치(High temperature high pressure extractive cleaning machine), 마이크로파 추출 세정 장치(Microwave extractive cleaning machine) 및 초임계 추출 세정 장치(Supercritical extractive cleaning machine)이 있고, 노광 시스템으로는 노광기(Stepper) 및 코터/디벨로퍼 장치(Coater and developer)가 있다. 또한, 연마 시스템으로는 CMP 장치(CMP equipment)가 있고, 성막 시스템으로는 CVD 장치(CVD equipment) 및 스퍼터링 장치(Sputtering equipment)가 있고, 확산 및 이온 주입 시스템으로는 산화 및 확산 장치(Oxidation and diffusion equipment) 및 이온 주입 장치(Ion implantation equipment)가 있다.

[0104] 이들 중, 상기 내플라즈마성 불소 고무 조성물을 포함하는 성형품은 실링재(sealing materials), 특히 CVD 장치(CVD equipment), 플라즈마 식각 장치(plasma etching equipment), 반응 이온 에칭 장치(reactive ion etching equipment), 애싱 장치(ashing equipment) 및 엑시머 레이저 조사 처리 장치(excimer laser exposing equipment)용 실링재로서 우수한 성능을 나타낸다.

[0105] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 아래의 온도, 투입 조건 및 초음파 환경 등은 본원이 기술한 바에 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

[0106] **표면이 기능화된 실리카 나노입자를 포함하는 실리카 나노필러**

[0107] 1 L 용량의 유리병에 600 ml의 톨루엔과 평균 입자크기 7 nm의 실리카 12 g을 첨가하였고, 상기 혼합액이 담긴 병을 초음파기에서 넣고 85℃의 온도 하에서 초음파 환경에서 30분간 방치하여 실리카를 톨루엔에 분산시켰다. 그리고 나서 상기 혼합액에 헥사데실트리메톡시실란(Hexadecyltrimethoxysilane)을 8 ml 투입하였고, 85℃의 온도 하에서 3 시간 동안 초음파 환경에 둔 후, 메톡시트리메틸실란(Methoxytrimethylsilane) 4 ml을 첨가하여 3 일 동안 85℃의 온도 하에서 초음파 환경에 두었다. 상기 제조된 600 ml의 혼합액에 200 ml의 알코올을 넣고 교반한 후, 유리 필터 깔때기에 붓고 아래 부분에 삼각 플라스크를 받치고 감압하여 유리 필터 위에 분말을 생성시켰고, 알콜로 세척하여 미반응물을 제거해주는 공정을 3회 반복한 후 실리카 나노필러 분말을 수득하였다.

실시예 2

[0108] **내플라즈마성 불소 고무 조성물**

[0109] 불소 고무의 조성물을 제조하기 위해, 퍼플루오로엘라스토머(PFR 94: Solvay Solexis S.P.A.로부터 입수함) 100 중량부를 기준으로 하여, 트리알릴이소시아누레이트 가교제 2.5 중량부(TAIC: Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.로부터 입수함), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 퍼옥시)헥산 (Perhexa 25B: NOF Corporation로부터 입수함) 1 중량부 및 실시예 1에서 제조된 실리카 나노입자 5 중량부를 오픈 밀(open mill)에 의하여 혼합하여 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 제조하였다. 상기 퍼플루오로엘라스토머 조성물은 160℃에서 10분 동안 경화(curing)되었고, 후경화(post cure)는 180℃에서 4 시간 동안 오븐에서 수행되었다.

[0110] 제조된 조성물의 물리적 성질을 ASTM D-412 및 D-2240에 따라서 측정하였다. 상기 측정된 결과는 표 1에 나타내었다.

[0111] **[비교예 1]**

[0112] 상기 나노 실리카 대신 PTFE(poly tetrafluoro ethylene) 분말(Lublon L-5F: Daikin Industries Ltd.로부터 입수함) 10 중량부를 이용하여 실시예 2와 같은 방법으로 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 제조하였다.

[0113] 상기 실시예 2에서 제조된 퍼플루오로엘라스토머 조성물을 테스트 샘플로 하고, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 조성물의 물리적 성질을 ASTM D-412 및 D-2240에 따라서 측정 비교하였다. 상기 측정된 결과는 표 1에 나타내었으며, 상기 불소 고무의 물성을 유지하면서 상기 실리카 나노입자를 포함하는 실리카 나노필러가 상기 불

소 고무 내에 잘 분산되었음을 알 수 있다.

[표 1]

	실시예 2	비교예 1
100% 모듈러스 (MPa)	6.5	4.4
인장 강도 (MPa)	14.7	10.9
신장 (%)	146	158
경도 (shore A)	72	78

이상, 구현예 및 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.