(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年6 月29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/068099 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023285

(22) 国際出願日: 2005 年12 月19 日 (19.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-368377
2004 年12 月20 日 (20.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本バルカー工業株式会社 (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1630406 東京都新宿区西新宿２丁目１番１号 Tokyo (JP).

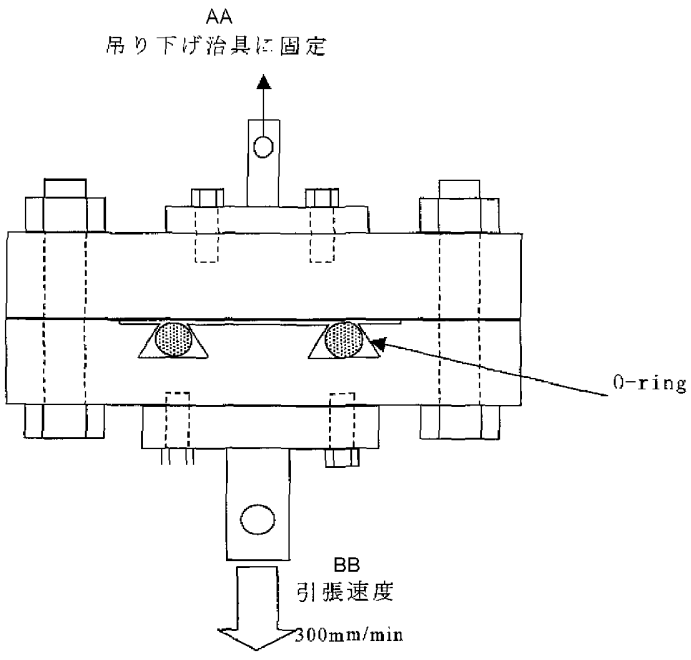
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 一之助 (MAEDA, Ichinosuke) [JP/JP]; 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP). 筒井 隆経 (TSUTSUI, Takanori) [JP/JP]; 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP). 赤松 淑子 (AKAMATSU, Yoshiko) [JP/JP]; 〒6370014 奈良県五條市住川町テクノパーク・なら工業団地５－２ 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP).

[続葉有]

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND SEALING MATERIAL FOR PLASMA TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称: ゴム組成物、プラズマ処理装置用シール材



AA... FIXATION TO JIG FOR SUSPENSION
BB... RATE OF PULLING

(57) Abstract: A rubber composition which comprises (a) a crosslinkable fluororubber, (b) a reactive fluorine-containing compound (except the crosslinkable fluororubber (a)) having a divalent perfluoropolyether structure or divalent perfluoroalkylene structure and containing, in the terminal or a side chain thereof, two or more of alkenyl groups capable of conducting an addition reaction at least with a hydroxyl group in the following organic silicon compound (c), and (c) a reactive organic silicon compound having two or more of hydroxyl groups in the molecule thereof and being capable of conducting an addition reaction with an alkenyl group in the above compound (b), in such amounts wherein the total amount of (b) and (c) is 1 to 10 parts by weight relative to 100 parts by weight of said rubber (a), and further comprises a vulcanizing agent and optionally a co-crosslinking agent; and a sealing agent for a plasma treatment device, which is produced by subjecting said composition to the primary vulcanization and forming, and then subjecting unreacted components in the resultant formed article to the secondary vulcanization in a vacuum oven, to thereby reduce the amount of a gas which is an unreacted component and may be discharged. The above sealing agent for a plasma treatment device is less prone to cause the stick or adhesion onto a mating member, is free from the problem of generation of particles and from the contamination by a discharged gas, even in the case of continuous use for a long period of time at a high temperature, in particular, in a semiconductor manufacturing process or the like, and can be produced at a low cost.

(57) 要約: [解決手段] （ａ）架橋性フッ素ゴムと、該ゴム(ａ)１００重量部に対して、（ｂ）２価パーフロロポリエーテル構造または２価パーフロロアルキレン構造を有し、末端あるいは側鎖に少なくとも有機珪素化合物（ｃ）中のヒドロシリル基と付加反応可能なアルケニル基を２個以上有する反応性フッ素系化合物(架橋性フッ素ゴム（ａ）を除く)と、（ｃ

[続葉有]

WO 2006/068099 A1

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目１３番６号 五反田山崎ビル６階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

）分子中に２個以上のヒドロシリル基を有し、上記化合物（ｂ）中のアルケニル基と付加反応可能な反応性有機珪素化合物とを合計で１～１０重量部の量で含有し、さらに、加硫剤と、必要により共架橋剤とを含むゴム組成物、及び該組成物を一次加硫成形し、次いで、成形体中の未反応成分を真空オーブンで二次加硫することで、未反応成分としての放出ガス量を低減してなるプラズマ処理装置用シール材。［効果］　特に半導体製造プロセスなどで、高温下で長時間継続的に使用しても相手部材とのベタツキ・固着が発生し難く、パーティクル発生の問題がなく、放出ガスによる汚染がなく、低コストで製造可能であるプラズマ処理装置用シール材が提供される。

明 細 書

ゴム組成物、プラズマ処理装置用シール材

技術分野

[0001] 本発明は、反応性を有する硬化前のゴム組成物、及びプラズマ処理装置用シール材に関し、さらに詳しくは、特に半導体製造プロセスなどで、高温下で長時間継続的に使用しても相手部材とのベタツキ・固着が発生し難く、パーティクル発生の問題がなく、低コストで製造可能であるプラズマ処理装置用シール材を得ることができ、反応性を有する硬化前の未加硫ゴム組成物、及び該組成物を加硫成形してなるプラズマ処理装置用シール材等に関する。

背景技術

[0002] 従来より半導体製造分野などでは、耐プラズマ性に優れたエラストマー材料として、パーフロロエラストマー(FFKM)が使用されていた。

しかしながら、パーフロロエラストマーは非常に高価である。そのため、パーフロロエラストマー(FFKM)に代えて、より安価なフッ素ゴム(FKM)が使用されることが多い。

[0003] ところが、近年半導体の微細化傾向が強まり、半導体製造工程において、半導体用部材の微細化加工に際し、気相中でプラズマによりエッチング処理するドライエッチング方式が主流となっている。

このドライプロセスにおいて、半導体製造装置に組み込まれているフッ素ゴム(FKM)製シール部材の使用環境は厳しくなりつつあり、フッ素ゴム製シール部材までも、プラズマエッチングされて劣化し、シール性能の低下を引起したり、あるいは、フッ素ゴム製シール部材中に配合されている充填材が露出・脱落し、パーティクルの発生などが起こり、メンテナンス回数の増加につながり、半導体製造工程に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0004] またフッ素ゴム(FKM)成形品を、耐プラズマ性などが求められる半導体製造分野などで継続使用すると、フッ素ゴム成形品の表面にベタツキ(粘着)が発生し、相手部材と粘着してしまうことがある。この現象は、特に半導体製造プロセスで用いられるよう

な高温下で起こりやすい。そのため、例えば、各種半導体製造プロセスで使用される各種処理装置の出入口に設置されるゲート弁などの開閉部のシール材としてフッ素ゴムシール材を使用した場合には、ゲート弁の迅速な開閉に支障をきたし、ゲート弁の開閉の遅延、脱落などのトラブルが発生するという問題もある。

[0005] これに対して、従来は、フッ素ゴム(FKM)に、耐プラズマ性を有する高価なパーフロロエラストマー(FFKM)やフロロシリコーンゴムをブレンドして、得られる成形体に耐プラズマ性を付与することが試みられた。

しかしながら、得られた成形体では、フッ素ゴムと、パーフロロエラストマー(FFKM)またはフロロシリコーンゴムとがブレンドされセグメント状態となっており、成形体表面のフッ素ゴム部分が優先的にラジカル分解してしまうためか、耐プラズマ性はあまり向上しないという問題点があった。

[0006] 特に、フッ素ゴムと、耐プラズマ性の高いフロロシリコーンゴムとのブレンド物を過酸化物架橋剤等にて加硫成型した耐プラズマ処理装置用ゴム材料(特開2001－348462号公報、特許文献1)では、引張り強さ、伸びは良好であるが、用いられているフロロシリコーン材料(KE、FEシリーズ等)は充填材を多量に含んでおり、プラズマによりエッチングされ充填材がパーティクルとして半導体製造プロセスを汚染するという問題点があり、また、さらに耐プラズマ性の向上を期待して30重量%程度の量で充填剤を配合したゴム組成物を過酸化物架橋剤等にて加硫成型した耐プラズマ処理装置用ゴム材料では、前述したように、半導体用途に使用すると充填剤由来のパーティクル発生の問題がある。

[0007] なお、特開2003－183402号公報(特許文献2)には、特開平11-116684号公報あるいは特開平11-116685号公報(特許文献3～4)に記載の硬化性組成物をそのまま加硫成形してなる成形体が開示され、より具体的には、該特開2003－183402号公報(特許文献2)には、主鎖に2価パーフロロポリエーテルまたは2価パーフロロアルキレン構造を有し、末端あるいは側鎖にヒドロシリル基と付加反応可能なアルケニル基を2個以上有するフッ素系エラストマーが、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有し前記アルケニル基と付加反応可能なポリマーにより架橋されている耐プラズマ性フッ素系エラストマーシール材が開示され、該シール材は、耐酸素プラズマ性

と石英への非粘着性とを有している旨記載されている。また、該シール材の製造に際しては、特定の式(1)「$CH_2=CH-(X)_p-(R_f-Q)_a-R_f-(X)_p-CH=CH_2$(定義省略)」で表されるフッ素系エラストマーである原料ゴムと、特定の架橋用ポリマー及び触媒(パーオキサイド系)、共架橋剤をオープンロールで混練してコンパウンドを得て、次いで一次、二次キュアを行い成形体を得た旨記載されている(実施例1～5、比較例1～10)。

[0008] しかしながら、該特許文献2を如何に精査してみても、該特許文献2には、従来のフッ素ゴム、パーフロロエラストマー、シリコーンゴムやEPDM等が挙げられているが、これらは単に比較のための例示に過ぎず、これらを上記式(1)で表される原料ゴムなどと一緒に用いて、得られる成形体の固着性などを改善しようとする技術的思想は全く存在しない。

[0009] また、該特許文献2に記載のシール材は、常態物性(硬度、引張り、伸び、100M)、圧縮永久歪みの点では良好であるが、しかし耐プラズマ性(耐ラジカル性)が劣り、また固着性の点で更なる改良の余地がある(本願明細書の表1の「比較例2」参照)。

また、特開2002－220486号公報(特許文献5)には、特定の水酸基含有基を有する水酸基変性シリコーンと、フッ素ゴム成形体とを接触させ、接触後のフッ素ゴム成形体を加熱することにより、水酸基変性シリコーンからなる表面層を有し、耐プラズマ性と非粘着性とを兼備するフッ素ゴム成形体が得られる旨記載され、該フッ素ゴム成形体は、シリコーンからなる表面層を有するフッ素ゴム成形体であって、シリコーンとフッ素ゴムとが「－R－O－」基(但し、Rはシリコーン主鎖に直接または他の原子または基を介して間接的に結合している炭化水素基であり、O－はフッ素ゴム分子の主鎖に直接結合している)を介して結合している旨記載されている。

[0010] しかしながら、この特許文献5に記載のフッ素ゴム成形体では、基材の表面処理を行っているに過ぎず長期間効果が継続せず、処理層がプラズマ、熱により分解、除去されるという問題がある。

このため、フッ素ゴムよりも低コストで容易に製造でき、フッ素ゴム(FKM)よりも優れた耐プラズマ性などを有する、優れたシール材が求められている。

特許文献1:特開2001－348462号公報

特許文献2:特開2003－183402号公報

特許文献3:特開平11-116684号公報

特許文献4:特開平11-116685号公報

特許文献5:特開2002－220486号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、半導体製造プロセス等で高温下に長時間継続的に使用しても相手部材とのベタツキ・固着が発生し難く、パーティクル発生の問題が生じないプラズマ処理装置用シール材が低コストで得られるような、加硫可能で反応性を有する硬化前のゴム組成物、及び該組成物を加硫成形してなるプラズマ処理装置用シール材を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係るゴム組成物は、

(a) 架橋性フッ素ゴムと、

該架橋性フッ素ゴム100重量部に対して、

(b) 2価パーフロロポリエーテル構造または2価パーフロロアルキレン構造を有し、末端あるいは側鎖に(少なくとも)下記の有機珪素化合物(c)中のヒドロシリル基と付加反応可能なアルケニル基を2個以上有する反応性フッ素系化合物(架橋性フッ素ゴム(a)を除く)と、

(c) 分子中に2個以上のヒドロシリル基を有し(少なくとも)前記反応性フッ素系化合物(b)中のアルケニル基と付加反応可能な反応性有機珪素化合物とを合計[(b)＋(c)]で1～10重量部の量で含有し、さらに

(d) 加硫剤(d-1)と、必要により共架橋剤(d-2)とを含むことを特徴としている。

[0013] 本発明においては、上記反応性フッ素系化合物(b)と、上記反応性有機珪素化合物(c)とが液状であり、触媒の存在下に反応してゲル化し得るものであることが必要である。

本発明においては、上記架橋性フッ素ゴム(a)が、(イ)フッ化ビニリデン系の架橋性フッ素ゴム(FKM)単独、または

(ロ)上記架橋性FKMに加えて、架橋性パーフルオロフッ素ゴム(FFKM)などを少量含むものであってもよい。

[0014] 本発明においては、上記架橋性フッ素ゴム(a)100重量部に対して、反応性フッ素系化合物(b)と反応性有機珪素化合物(c)とを合計で1～10重量部の量で、加硫剤(d-1)を0．5～2．5重量部の量で、共架橋剤(d-2)を3～6重量部の量で含むことが好ましい。

本発明に係るプラズマ処理装置用シール材は、上記の何れかに記載の未加硫ゴム組成物を一次加硫成形し、次いで、150～300℃、好ましくは200℃～280℃の温度で常圧～減圧下{真空度の例:0．01～500Pa}に、好ましくは真空オーブン(真空度:同上)中で、二次加硫してなる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、従来のフッ素ゴム(FKM)よりも耐プラズマ性に優れ、半導体製造プロセス等で高温下に長時間継続的に使用しても相手部材とのベタツキ・固着が発生し難く、パーティクル発生の問題が生じないプラズマ処理装置用シール材が低コストで得られるような、加硫可能なゴム組成物が提供される。

また本発明によれば、該組成物を一次加硫成形後、150～300℃、好ましくは200℃～280℃の温度で常圧～減圧下に、好ましくは真空オーブン中で二次加硫してなる、上記諸特性を具備したプラズマ処理装置用シール材が提供される。

[0016] 上記ゴム組成物の一次加硫成形後の二次加硫を上記条件下、特に、好ましい条件下に行うと、諸反応をより完結に近づけることができ、その結果未反応成分の残量が極めて少なくなり、プラズマ処理装置用シール材として使用してもパーティクルの発生がなく、相手材との固着がなく、耐プラズマ性などにバランスよく優れるため好ましい。

また、本発明に係るプラズマ処理装置用シール材に代表される加硫成形物は、相手部材との非粘着性に優れ、金型離型性が良好であるため、熱プレス等によりプラズマ処理装置用シール材などを、効率よく低コストで安全に製造可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、O－リングをフランジに装着して行う固着試験用治具及びその試験方法

の説明図である。

[図2]図2は、O－リングをフランジに装着してパーティクル量の測定を行うパーティクル試験装置の模式図である。

符号の説明

[0018] 20・・・・・パーティクル試験装置

21・・・・・パーティクルカウンター

22・・・・・フィルタ

23・・・・・ヘッド

24・・・・・ベローズ

25・・・・・駆動装置

26・・・・・模擬チャンバー

27・・・・・シール装着部材

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明に係るゴム組成物、該組成物を加硫成形してなるプラズマ処理装置用シール材並びにその製造方法について具体的に説明する。

「ゴム組成物」

本発明に係るゴム組成物は、加硫可能で反応性を有する硬化前のゴム組成物であり、架橋性フッ素ゴム(a)と、特定の反応性フッ素系化合物(b)と、特定の反応性有機珪素化合物(c)と、加硫剤(d-1)と、必要により共架橋剤(d-2)とを含んでいる。

[0020] 以下、この未加硫ゴム組成物に含まれる各成分について初めに説明する。

＜架橋性フッ素ゴム(a)＞

架橋性フッ素ゴム(a)としては、本発明の目的に照らして各種半導体ドライプロセスで使用されるプラズマ(プラズマエッチング処理)に対する耐性を示すシール材が得られるようなゴム材が望ましく、ベースゴム材料(a)としては一般的に耐プラズマ性に優れた公知のフッ素ゴムが使用される。

[0021] 本発明では、上記架橋性フッ素ゴム(a)としては、

(イ)フッ化ビニリデン系の架橋性フッ素ゴム(FKM)単独で用いてもよく、また

(ロ)上記架橋性FKMに加えて、架橋性パーフルオロフッ素ゴム(FFKM)を含んで

いてもよい。

架橋性フッ素ゴム(a)としては、例えば、「フッ素系材料の開発」(1997年、シーエムシー社刊、山辺、松尾編、64pの表1)に挙げられているようなものを使用でき、具体的には、

(1)2元系のビニリデンフルオライド(VDF)／ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体ゴム(FKM)、四フッ化エチレン(TFE)／プロピレンゴム、3元系のビニリデンフルオライド(VDF)／ヘキサフルオロプロピレン(HFP)／テトラフルオロエチレン(TFE)共重合体ゴム、四フッ化エチレン(TFE)／プロピレン／ビニリデンフルオライド(VDF)共重合体ゴム、ビニリデンフルオライド(VDF)／四フッ化エチレン(TFE)／パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体ゴムに代表されるように、主鎖炭素(C)－炭素(C)結合を構成している炭素(C)の一部に直接結合する水素が存在し、主鎖炭素(C)－水素(H)結合が存在する通常のフッ化ビニリデン系のフッ素ゴム(FKM);

(2)四フッ化エチレン(TFE)／パーフルオロアルキル(アルキル基:好ましくはC1～C3、特にC1)ビニルエーテル共重合体ゴム(FFKM)、四フッ化エチレン(TFE)／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体ゴム、に代表されるように、主鎖炭素(C)－炭素(C)結合を構成している炭素(C)に直接結合する水素原子(H)が全てフッ素原子(F)などで置換されており、主鎖炭素(C)-水素(H)結合を持たないFFKM;

(3)押出成形等が可能なフッ素系熱可塑性エラストマー;

などが挙げられる。

[0022] このような架橋性フッ素ゴム(a)のうちで、上記架橋性のFKMとしては、商品名「バイトン」(デュポン社製)、「ダイエルG902、G912」(ダイキン工業社製)、「ミラフロン」(旭化成社製)、「フローレル」(3M社製)、「テクノフロン」(ソルベイソレクシス社製)などの商品名で上市されているものを何れも使用可能である。

本発明においては、ベースゴム(a)として、より安価なFKMが単独で、またはFKMを主成分とし、FFKMなどを少量で配合したものが主に使用される。耐プラズマ性の観点からは、架橋性のFFKMを用いると最も優れたシール材を与えるが、コスト高となる。これに対して本発明では、より安価で汎用性のあるFKMをベースに、その耐プ

ラズマ性、粘着性を改善し、低コストで半導体シール材としての使用に十分に耐えうるシール用ゴム材料が得られている。

[0023] 本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲において、FKMに、顕著な耐プラズマ性の向上を図る(実施例5参照)等の観点から、主鎖炭素に直結する水素が完全にフッ素置換されている架橋性の上記パーフルオロフッ素ゴム(FFKM)や架橋性の上記フッ素系熱可塑性エラストマーを少量(例:架橋性のFKM100重量部に対し、それぞれ20重量部以下、好ましくはそれぞれ10～1重量部程度。)で混合して用いてもよい。

<u>＜反応性フッ素系化合物(b)＞</u>

反応性フッ素系化合物(b)としては、2価パーフロロポリエーテル構造または2価パーフロロアルキレン構造を有し、末端あるいは側鎖に少なくとも有機珪素化合物(c)中のヒドロシリル基(≡Si－H)と付加反応可能なアルケニル基を2個以上有するものが用いられる。この2価パーフロロポリエーテル構造または2価パーフロロアルキレン構造は、硬化反応に寄与する。

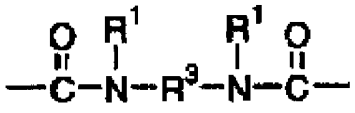
[0024] このような反応性フッ素系化合物(b)としては、好適には、前記特開2003－183402号公報(特許文献2)の[0016]～[0022]に記載のフッ素系エラストマー、特開平11-116684号公報(特許文献3)あるいは特開平11-116685号公報(特許文献4)[0006]～[0014]に記載のパーフルオロ化合物等と同様のものが使用可能である。

[0025] 具体的には、反応性フッ素系化合物(b)は、前記特開2003－183402号公報(特許文献2)にも記載されているように、下記式(1)で表される。

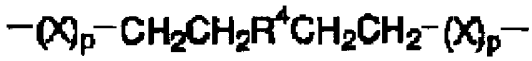
$$CH_2=CH-(X)_p-(R_f-Q)_a-R_f-(X)_p-CH=CH_2 \quad \cdots\cdots(1)$$

式(1)において、Xは独立に$-CH_2-$、$-CH_2O-$、CH_2OCH_2-、$-Y-NR^1SO_2-$または$-Y-NR^1-CO-$(但し、Yは$-CH_2-$または$-Si(CH_3)_2-Ph-$(Ph:フェニレン基)であり、R^1は水素原子又は置換あるいは非置換の1価炭化水素基)を示し、R_fは2価パーフロロアルキレン基又は2価パーフロロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1であり、aは0以上の整数である。また、Qは下記一般式(2)、(3)または(4)で表される。

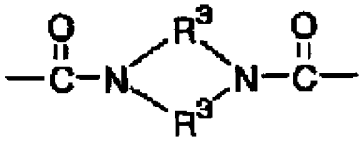
[0026] [化1]



—(2)



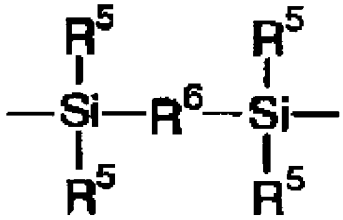
—(3)



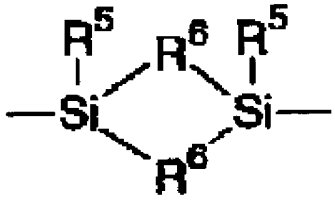
—(4)

[0027] 式(2)～(4)において、X、p、R^1は上記と同様の意味を示し、R^3は置換または非置換の2価炭化水素基である。また、R^4は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換または非置換の2価炭化水素基、あるいは下記式(5)又は(6)で表される官能基である。

[0028] [化2]



—(5)



—(6)

[0029] 式(5)、(6)において、R^5は置換または非置換の1価炭化水素基、R^6は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。

このような反応性フッ素系化合物(b)として、上市されているものとしては、例えば、「SIFEL」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

<u>＜反応性有機珪素化合物(c)＞</u>

反応性有機珪素化合物(c)としては、分子中に2個以上のヒドロシリル基(≡Si－H)を有し、少なくとも前記反応性フッ素系化合物(b)中のアルケニル基と付加反応可能のものが用いられる。

[0030] 反応性有機珪素化合物(c)としては、好適には、前記特開2003－183402号公報(特許文献2)の[0023]～[0027]に記載の架橋用ポリマー、特開平11-116684号公報(特許文献3)あるいは特開平11-116685号公報(特許文献4)[0021]～[0035]に記載の有機ケイ素化合物と同様のものが使用可能である。

[0031] 上記の反応性フッ素系化合物(b)は、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有し、アルケニル基と付加反応可能な反応性有機珪素化合物(c)(架橋用ポリマー)により架橋される。この反応性有機珪素化合物(c)としては、ヒドロシリル基を2個、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを挙げることができる。

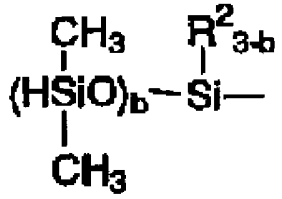
このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に通常用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができるが、特に以下に示す化合物(7)及び(8)が望ましい。

$$Z-CH_2CH_2-(X)_P-R_f-(X)_P-CH_2CH_2-Z \quad \cdots\cdots(7)$$

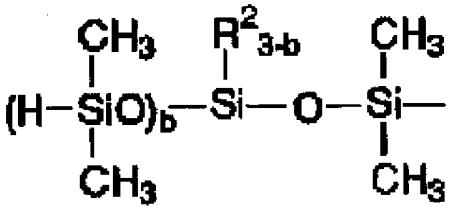
$$R_f-(X)_P-CH_2CH_2-Z \quad \cdots\cdots(8)$$

式(7)、(8)中、X、p、R_fは上記と同様の意味を示す。また、Zは下記式(9)または(10)で表される。

[0032] [化3]



—(9)



—(10)

[0033] 但し、R^2は置換または非置換の1価炭化水素基、bは化合物(7)においては1、2ま

たは3、化合物(8)においては2または3である。

また、R^2において、1価炭化水素基としては、炭素数1～8のものが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部または全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、トリフロロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフロロヘキシル基等を挙げることができる。

[0034] 反応性有機珪素化合物(c)として、上市されているものとしては、例えば、「SIFEL用架橋剤CP－2」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

＜反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)とのゲル硬化反応用の触媒＞

本発明においては、上記反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)とは触媒の存在下に反応してゲル化するが、このゲル化反応用の触媒としては、白金族化合物が好適に用いられる。

[0035] ゲル化反応用触媒としては、好適には、前記特開2003－183402号公報(特許文献2)の[0028]に記載の白金族金属化合物等の付加反応触媒、特開平11-116684号公報(特許文献3)あるいは特開平11-116685号公報(特許文献4)[0036]に記載の白金族金属系触媒等と同様のものが使用可能である。

具体的には、上記成分(b)と成分(c)とのゲル化反応用の白金族化合物触媒等としては、前記特開2003－183402号公報(特許文献2)等にも記載されているように、例えば、塩化白金酸または塩化白金酸と、エチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／(シリカまたはアルミナまたはカーボン)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0036] 白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物が挙げられる。

これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望の硬化速度を得ることができるが、経済的見地または良好な硬化物を得るためには、反応性フッ素系化合物(b)(成分(b))と、反応性有機珪素化合物(c)(成分(c))との合計量に対して0．1～1，000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0．1～500ppm程度の範囲とするのがよい。

[0037] 上記「反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)とのゲル化反応用触媒」が、上記反応性フッ素系化合物(b)または反応性有機珪素化合物(c)に含まれているものとしては、「SIFEL POTTING GEL (SIFEL8070A／B)」(信越化学工業(株)製)などが挙げられる。

上記反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)とを、ゲル硬化反応用の白金族金属化合物等の触媒の存在下に、加熱する等の方法で反応させると、ゲル化反応メカニズムとしては、ヒドロシリル基とアルケニル基の白金触媒下での付加反応が起こり、ゲル化物(ゲル状硬化物)(bc)が得られるものと推測される。

[0038] 本発明において、上記成分「(b)＋(c)」として好ましく用いられる上記「SIFEL POTTING GEL (SIFEL8070A／B)」(信越化学工業(株)製)には、上記反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)と、(b)と(c)とのゲル化反応用触媒とが含まれている。そこで、硬化前の「SIFEL POTTING GEL (SIFEL8070A／B)」、すなわち、「SIFEL」中の硬化前(ゲル化前)の配合成分(A)と成分(B)と触媒とを、本発明で用いられる架橋性フッ素ゴム(a)(例:FKM)、さらには加硫剤(d-1)、必要により共架橋剤(d-2)などと配合して所望形状に成形後、加硫成形して、フッ素ゴム成分を架橋させるとともに「SIFEL8070A／B」を構成する上記成分(A)と(B)との付加反応を進行させ、ゲル化(硬化)させることによって、成形体とする。

＜加硫剤(d-1)、共架橋剤(d-2)＞

本発明に係る未加硫ゴム組成物には、架橋成分(d)として、通常、加硫剤(d-1)と、必要により共架橋剤(d-2)とが含まれ、好ましくは加硫剤と共架橋剤の両者が含まれている。

[0039] このような加硫剤(d-1)及び共架橋剤(d-2)としては、従来より公知のものを広く使用でき、加硫剤(d-1)としては、未加硫ゴム組成物中の架橋性フッ素ゴム(a)の種類

等に応じて種々選択され、好ましく用いられるFKMの加硫形式としては、ポリアミン加硫、ポリオール加硫、パーオキサイド加硫(過酸化物加硫)、トリアジン加硫などが選択可能であり、中でも、パーオキサイド加硫が好ましい。パーオキサイド加硫では、パーティクルの発生源となる酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの受酸剤を未加硫ゴム組成物中に配合する必要がなく、得られたシール材の使用中にパーティクルを発生させる恐れがない点で好ましい。

[0040] このパーオキサイド加硫では、例えば、本願出願人が先に提案した特開2003－155382号公報の[0018]等に記載の過酸化物架橋剤を好ましく用いることができる。

また、共架橋剤(d-2)としては、同公報の[0019]等に記載の過酸化物架橋用架橋助剤を用いることができる。

[0041] まず、加硫剤(d-1)として使用される上記過酸化物架橋剤としては、具体的には、例えば、具体的には、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂社製「パーヘキサ 25B」)、ジクミルパーオキサイド(日本油脂社製「パークミル D」)、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルジクミルパーオキサイド(日本油脂社製「パークミル D」)、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5ジ(t-ブチルパーオキサイド)ヘキシン-3(日本油脂社製「パーヘキシン25B」)、2,5－ジメチル-2,5ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、α,α'-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂製「パーブチル P」)、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラクロルベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート等を挙げることができる。

[0042] これらのうち、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド(日本油脂社製「パークミル D」)、ベンゾイルパーオキサイド(日本油脂社製「ナイパーB」)、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(日本油脂製「パーブチル P」)が好ましく用いられる。これらの架橋剤は、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0043] 本発明においては、上記加硫剤として過酸化物架橋剤を単独で使用してもよいが、必要により、この過酸化物架橋剤(d-1)と共に共架橋剤(d-2)(過酸化物架橋用架

橋助剤とも言う。)を用いることができる。

共架橋剤(d-2)としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート(日本化成社製「タイク、TAIC」)、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、エチレングリコール・ジメタクリレート(三新化学社製「サンエステル EG」)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(三新化学社製「サンエステル TMP」)、多官能性メタクリレートモノマー(精工化学社製「ハイクロス M」)、多価アルコールメタクリレートおよびアクリレート、メタクリル酸の金属塩などのラジカルによる共架橋可能な化合物が挙げられる。これらの共架橋剤は、1種または2種以上組合わせて用いることができる。

[0044] これらの共架橋剤のうちでは、反応性に優れ、得られるシール材の耐熱性を向上させる傾向があるトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

<u>＜配合組成＞</u>

本発明に係るゴム組成物には、上記架橋性フッ素ゴム(固形分)(a)100重量部に対して、反応性フッ素系化合物(b)と反応性有機珪素化合物(c)とを合計で通常1～10重量部、好ましくは2～6重量部の量で、

加硫剤(架橋剤)(d-1)を通常0．5～2．5重量部、好ましくは0．5～2．0重量部の量で、

必要により共架橋剤(d-2)を含む場合には、共架橋剤(d-2)を通常3～6重量部、好ましくは4～6重量部の量で含むことが望ましい。

[0045] 上記反応性フッ素系化合物(b)と反応性有機珪素化合物(c)との合計((b)＋(c))が上記範囲より少ないと、得られるシール材の耐プラズマ性の向上が認められない傾向があり、また上記範囲より多いと製造工程上、混練り作業がきわめて困難となる傾向がある。

また、上記加硫剤(架橋剤)(d-1)が上記範囲より少ないと架橋反応が不十分となる傾向があり、また上記範囲より多いと反応が早すぎて、完全な所望の成型物を得るのが困難となる傾向がある。

[0046] また、上記共架橋剤(d-2)が上記範囲より少ないと架橋不足となる傾向があり、また

上記範囲より多いと得られるシール材を、特にプラズマ処理装置用シール材として用いる上で、その架橋密度が高くなりすぎて、伸び等の物性面に悪影響を及ぼし、シール材に高温、圧縮時に割れが発生するなどの傾向がある。

なお、反応性フッ素系化合物(b)と反応性有機珪素化合物(c)とは、通常、ほぼ等量(重量比)で用いられるが、必要により例えば、(b)＞(c)の量で用いてもよい。

[0047] 上記(未加硫)ゴム組成物には、必要により、さらに受酸剤、充填材などが含まれていてもよい。

＜受酸剤＞

受酸剤は、ポリアミン加硫、ポリオール加硫において好ましくは必要とされる。

受酸剤としては、例えば、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。これら受酸剤が含まれていると、得られたシール材の使用中にパーティクルを発生させるおそれがある。そのため、シール材には、パーティクル発生源となる充填材を一切含まないことが望ましく、本発明では、受酸剤を必要としない加硫方式であるパーオキサイド加硫を採用することが望ましい。

＜充填材＞

本発明では、充填材は可能な限り使用しないのが望ましいが、本発明の目的・効果を逸脱しない範囲で必要に応じて(例えば、物性の改善などを目的として)、有機、無機系の各種充填材を配合することもできる。

[0048] 無機充填材としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が挙げられる。

有機充填材としてはポリテトラフルオロエチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。

これら有機、無機充填材は、1種または2種以上組合わせて用いてもよい。

[0049] 本発明において使用可能な充填材は、これらに限定されない。

本発明においては、上記充填材のうちでは、ポリテトラフルオロエチレン樹脂が望ましく、充填材としてこのようなポリテトラフルオロエチレン樹脂を含むシール材では、シール材からのパーティクル発生を極力防止することができ、シール材のゴム成分がエッチングされても、半導体製造工程に悪影響を与えるようなパーティクルが比較的発

生しにくいという利点がある。

＜未加硫ゴム組成物の製造＞

本発明に係るゴム組成物の製造方法では、それぞれ上記量で上記反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)と、

(a)架橋性フッ素ゴムと、

(d)加硫剤(d-1)と、必要により共架橋剤(d-2)とを添加混合して上記未加硫ゴム組成物を得ている。これら成分(a)～(d)の添加順序は任意であり特に限定されない。

[0050] なお、「反応性フッ素系化合物(b)と、反応性有機珪素化合物(c)との付加反応用触媒」(例:白金触媒)は、例えば、反応性フッ素系化合物(b)および反応性有機珪素化合物(c)の何れかに付加反応用触媒を予め添加しておくなどの方法で、反応性フッ素系化合物(b)および反応性有機珪素化合物(c)と、架橋性フッ素ゴム(a)などと混練りする際に、これら(a)～(d)の配合物に添加混合される。

[0051] ただし、本発明で使用する反応性フッ素系化合物(b)と有機珪素化合物(c)は、後に説明するように、流動性を有する液状のものを使用するため、実際には、成分(b)と成分(c)とが別体に包装され、予め、成分(b)または(c)に、「成分(b)と(c)との付加反応促進用触媒」の1種である白金触媒が添加混合されたもの{例:「SIFEL PO TTING GEL (SIFEL8070A／B)」、信越化学工業(株)製}などとして入手されるものである。これらの配合成分をオープンロールミキサなどの混錬機により公知の方法で混錬し、未加硫ゴム組成物を調製すればよい。

[0052] ［プラズマ処理装置用シール材］

本発明に係るプラズマ処理装置用シール材は、上記の何れかに記載の未加硫ゴム組成物を所定の型内で加硫成形してなる。

この加硫成形によれば、得られるシール材等の加硫成形物が耐プラズマ性と非粘着性に優れるため、半導体製造プロセスにおけるプラズマ処理プロセスに使用されるシール材、特に、プラズマ処理チャンバーユニットの開口部に使用されるゲートバルブをはじめとした駆動部用のシール材として優れたものを得ることができる。

[0053] 加熱プレス成形は、通常のゴムの加硫と同様に、未加硫ゴム組成物(ゴムコンパウンド)を金型等の中に充填し、加圧下{金型圧力の例:1～250kgf/cm^2}に150～18

0℃の加熱下に、5～20分間程度加熱し加硫（一次加硫）する。

次いで、上記一次加硫時に未反応物として残留している成分（成分（b）と（c））を完全に反応させるため、常圧～減圧下に各種オーブン、好ましくは真空オーブンを用いて、150～300℃、好ましくは200～280℃の温度で、1～24時間加熱（二次加硫）して実施できる。なお、上記範囲の比較的低い温度（例えば、150℃以上～200℃未満）での二次加硫によって未反応成分の反応を十分に完結させることができず、極微量の未反応成分が残ることがある。その結果、半導体製造プロセスでシール材からパーティクルや放出ガスとして放出され、半導体製造プロセスの汚染源となる場合がある。このような場合には、より高温の温度（例えば、200℃以上～300℃以下、好ましくは200℃以上～280℃以下）での二次加硫を実施することにより、諸反応を完結させることができ、その結果未反応成分がなく、好ましい。また、二次加硫用のオーブンとしては真空オーブンが好適であるが、適宜、他の方式のオーブンと組み合わせて用いることにより上記加硫を実施しても良い。

[0054] このように、本発明の硬化性組成物の加硫物は、耐プラズマ性、非粘着性及び低パーティクル性（低発塵性）に優れるシール材等の加硫成形体を製造できる。

本発明では、成分（b）、（c）を含むものとして、この「SIFEL8070A／B」（信越化学社製）およびLIM成形用の「SIFEL3701A／B」などを挙げることができ、これらの流動性のある液状を呈する材料を用いることが必要である。成分（b）、（c）を液状の形で、上記ゴム成分（a）にブレンドしたゴム組成物を調製し、これを加硫成形によりゴム弾性体（シール材）に成形する。

[0055] 正確な理由は判らないが、これらを、流動性のよい液状物（オイル状物）の状態でフッ素ゴムに配合することで、(a)フッ素ゴムと優れたブレンド状態が実現されることにより、耐プラズマ性、非粘着性に特に優れたシール材が得られるものと推察している。

より具体的にいえば、通常のフッ素ゴム同士のブレンドでは両成分の分散が完全にはなされることはなく、ある種の相構造（海島構造）の形態をとることが多く、それゆえ、ゴム高分子中のプラズマに弱い部分から選択的に劣化が進むと考えられている。

[0056] これに対して、本発明に使用する液状を示す成分（b）（c）とフッ素ゴム（a）とのブレンドでは混錬中によく行き渡りやすいため、成分（b）中の耐プラズマ性を示すパーフ

ルオロポリエーテルまたはパーフルオロアルキレン部分により、フッ素ゴムの弱い領域がよく保護されている構造を形成しているためではないかと発明者は推察している。

なお、前記特許文献2に記載の発明も「SIFEL」(信越化学社製)製品を使用している点で本発明と共通するが、同文献中で使用されている「SIFEL」製品は金型成形用の材料(固形状のコンパウンドタイプ)である「SIFEL5701」とLIM成形用の材料である「SIFEL3701」であり、いずれもゴム弾性体成形用の材料として市販されているものであり、そのまま単独で用いてシール材を得ている点で本発明とは大きく相違するものである。

[0057] 特に、本発明で「(b)+(c)」用の成分として使用する「SIFEL8070A/B」は、本来、ゲル形成用の材料であり、(成分(a)等を配合せず、)この「SIFEL8070A/B」を単独で用いて本来の方法で成形してもゲル体にしかならない材料であるが、これを、本発明では、用いられる成分(a)、(d)等を含むゴム配合物に配合して加硫成形し、ゴム弾性体のシール材に成形した点において特徴的である。

[0058] ところで、半導体分野では、パーティクルの発生が半導体製造に悪影響を与えることが知られている。耐プラズマ性に加え、プラズマ劣化を受けたとしてもパーティクルの発生が少ないシール材が求められている。プラズマ劣化によるシール材からのパーティクル発生を低減するために、シール材からのパーティクル発生源と考えられている充填材を含まないシール材とするには、「SIFEL POTTING GEL (SIFEL 8070A/B)」が最も望ましい。LIM成形用の材料(SIFEL3701A/B)の場合には、予め充填材が配合されているのに対し、SIFEL8070A/Bはゲル形成用材料であるため充填材が入っていないため、このような要求に応えることができる。また、充填材がはいっていないことからより流動性を有するので、ブレンドの分散性の観点からもより好ましい。

[0059] さらに、本発明固有の問題として(b)成分と(c)成分が加硫成形のみでは完全にゲル化せず、未反応成分として残存する場合があり、この状態で高温となるプラズマ環境下で使用された場合、放出ガスが発生する恐れがある。

これを解決するために、本発明では一次加硫成形の後、さらに真空オーブンにて2

次加硫(150～300℃、より好ましくは200～280℃の温度で、1～24時間、より好ましくは3～24時間程度実施)させており、未反応成分を分解揮散させることができ、より放出ガス発生の少ないシール材とすることができる。

[0060] このように本発明に係るプラズマ処理装置用シール材に代表される加硫成形体は、従来品と比較し、飛躍的に耐プラズマ性、非粘着性が向上しており、充填材の配合が全く不要(組成物あるいは加硫成形体中の充填材含有量:0重量%)～含有するとしても極微量(例:1．0～10．0重量%程度)に抑制可能であるため、プラズマ処理装置用シール材として用いてもパーティクルが発生しないという優れた効果がある。加えて真空オーブンを用いた二次加硫でゲル化反応を完遂させ未反応成分を実質上揮散させているため、半導体製造装置系内の放出ガスによる汚染も軽減できる。また、該シール材は、その価格がフッ素ゴム(FKM)と同等であり安価である。

[実施例]

以下、本発明の好適態様について実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

[測定条件等]

＜常態物性＞

JIS K6251、K6253に準拠し、常態物性(硬度、引張り強さ、伸び、100%モジュラス)を測定。

＜圧縮永久歪(%)＞

JIS－K6262に準拠し、200℃×70時間、圧縮率25%の条件で測定を実施。

＜固着試験(N)＞

サイズAS568A－330のO－リングを成形可能な金型にて成形したO－リングを図1に示すようにフランジに装着し、フランジをメタルタッチ状態までボルト圧締めした後、所定の試験温度(180℃)で72時間電気炉で加熱する。72時間経過後、フランジを速やかに電気炉から取り出し、室温(25℃)まで放冷した後、ボルトを取り外したフランジを300mm／minの速度で引きはがすときの力の最大値からフランジの自重による力を差引いたものを固着力とした。

＜耐プラズマ性＞

特開2004－134665号公報にも記載されているように、平行平板型低温プラズマ照射装置(電極径φ300mm、電極間距離50mm)を用い、アース側電極とプラズマ源とを対向させ、アース側電極上に試験片となるシール材を載置して、試験片のプラズマ源側表面をパンチングメタルで遮蔽し、さらにその表面をスチールウールで遮蔽して、シール材がプラズマ照射によりイオンの影響を受けず、ラジカルの影響のみを受けるようにセットした。

[0061] 次いで、出力RF500W、プラズマ照射時間3時間、ガス混合比O_2／CF_4＝180／20(cc／分、流量比(容積比))、ガス総流量150sccm、真空度80Paの条件で、プラズマ照射試験を行った。

このときの試験前後のシール材の重量(質量)を測定し、試験前の質量(g)をx、試験後の質量をy(g)として下記式により質量減少率を算出した。

[0062] 該質量減少率(%)が少ないほど耐プラズマ性に優れることを示す。

質量減少率(%)＝[(x－y)／x]×100

[実施例1]

架橋性フッ素ゴムとして「ダイエルG912」{パーオキサイド加硫可能な3元系含フッ素共重合体＝ビニリデンフルオライド(CF_2＝CH_2)／ヘキサフルオロプロピレン(CF_3－CF＝CF_2)／テトラフルオロエチレン(CF_2＝CF_2)、フッ素含量71質量%、ムニー粘度ML_{1+10}(100℃)76、ダイキン工業(株)製。}に、

2価パーフロロポリエーテル構造または2価パーフロロアルキレン構造を有し、末端あるいは側鎖にヒドロシリル基と付加反応可能なアルケニル基を2個以上有する反応性フッ素系化合物(b)、及び、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有しアルケニル基と付加反応可能な反応性有機珪素化合物(c)、及び、(b)と(c)との付加反応用の白金族化合物触媒を含み、(b)と(c)との反応によりゲル化可能な成分である「SIFEL 8070A／B」{信越化学工業(株)製}および、

架橋剤{「パーヘキサ25B」、日本油脂社製、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン}、並びに共架橋剤{「TAIC」、日本化成社製、トリアリルイソシアヌレート}を添加(配合)し、

オープンロールを用いて60℃の温度で1．0時間混練し、ゴムコンパウンドを得た。

[0063] このゴムコンパウンドを金型に充填し、圧力50kgf/cm^{2}をかけて、165℃の温度で15分間加熱し、架橋成形を行った(一次加硫成形)。

次いで、上記金型から一次加硫された成形体を取り出し、真空オーブン(真空度:30Pa)での減圧下に、200℃で12時間加熱した(二次加硫)。

得られた成形体について、表1に示す常態物性、圧縮永久歪(%)、固着試験(N)、耐プラズマ性(重量減少率(%)、条件3時間遮蔽)を上記試験条件下で測定した。

[0064] その結果を表1に示す。

[実施例2～5]

実施例1において、配合組成等を表1のように変えた以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、表1に示す常態物性、圧縮永久歪(%)、固着試験(N)、耐プラズマ性(重量減少率(%)、条件3時間遮蔽)を上記試験条件下で測定した。

[0065] その結果を表1に示す。

[実施例6]

実施例1において、二次加硫条件を表1に示すように、200℃×12時間から、180℃×12時間に変えた以外は実施例1と同様に一次～二次加硫成形を行い、成形体を得た。

[0066] 得られた成形体について、表1に示す常態物性、圧縮永久歪(%)、固着試験(N)、耐プラズマ性を上記試験条件下で測定した。

その結果を表1に示す。

実施例6では、表1によれば、未反応成分「有」となっているが、極微量に過ぎず、また基本的な常態物性、圧縮永久歪、固着性、耐プラズマ性は問題なく良好であり、本シール材を装着する箇所がウェハー処理のチャンバー付近以外の配管等であれば、全く問題なく使用できる。またこの実施例6での「有」は極微量の未反応成分量に過ぎず、チャンバー付近でも十分に使用可能である。

[比較例1]

実施例1において、表1の配合組成に示すように、「SIFEL8070A／B」{信越化学工業(株)製}を配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、成形体を得た。

[0067] 得られた成形体について、表1に示す常態物性、圧縮永久歪(%)、固着試験(N)、耐プラズマ性を上記試験条件下で測定した。

その結果を表1に示す。

[比較例2]

実施例1において、表1の配合組成に示すように、過酸化物系でない専用の架橋剤及び充填材が含有された「SIFEL3701A／B」{信越化学工業(株)製}をその使用法に従いLIM成形により成形体とした。

[0068] なお、この比較例2は、特開2003－183402号公報(特許文献2)の実施例4に相当する(リム成形タイプの「SIFEL」)。

得られた成形体について、表1に示す常態物性、圧縮永久歪(%)、固着試験(N)、耐プラズマ性を上記試験条件下で測定した。

その結果を表1に示す。

[0069] [表1]

＜表１＞

(配合量：重量部)		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
配合成分	成分(a) ：ダイエルG912	100	100	100	100		100	100	
	成分(a) ：ﾊﾟｰﾌﾛﾛｴﾗｽﾄﾏｰ＊注２					100			
	成分{（ｂ）＋(C)+触媒}：SIFEL 8070A/B	2	6	10		6	**6**		
	成分{（ｂ）＋(C)+触媒}：SIFEL 3701A/B				11				100(注１)
	過酸化物架橋剤(ﾊﾟｰﾍｷｻ25B)	1	1	1	1	1	1	1	＊注1
	共架橋剤(TAIC)	4	4	4	4	4	4	4	*注1
	充填材								＊注1
一次加硫(金型圧力kgf/cm^2)		50	50	50	50	50	50	50	50
一次加硫温度(℃)×時間(分)		165×15	165×15	165×15	165×15	165×15	165×15	165×15	150×10
二次加硫電気炉(真空度:30Pa)		真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空	真空
二次加硫温度(℃) ×時間(hr)		200×12	200×12	200×12	200×12	200×12	180×12	200×12	200×4
常態物性	硬度 (Shore A, 度)	60	61	60	61	65	61	60	69
	引っ張り (MPa)	12.3	14.3	12.8	13.4	12.1	14.2	14.3	11.8
	伸び%)	260%	265%	260%	250%	250%	265%	280%	300%
	100M (MPa)	1.3	1.6	1.3	1.7	3	1.6	2	-
圧縮永久歪 [%]		30	29	31	28	40	28	24	26
固着試験(N)		600	450	400	500	550	450	850	750
未反応成分有無		無	無	無	無	無	有	—	—
O_2/CF_4耐ﾌﾟﾗｽﾞﾏ性 重量減少率 [%] (条件；3h 遮蔽)		0.72	0.56	0.37	0.55	0.01	0.56	1.02	0.73

注1:「SIFEL 3701A/B」100重量部中に、架橋剤、充填材が含有されている。

注2:Solvey社製「TECNOFLON PFR-94」、パーオキサイド加流タイプ。

[0070] [パーティクル試験]

上記実施例1で得られた成形体と同様にしてO－リングを形成し、図2に模式的に示すパーティクル量測定装置20のA部材に形成されたシール装着溝(図示せず)に装着して、流体シリンダによる駆動装置25により前進後退するヘッド23の当接離脱(バルブの開閉動作にあたる)を所定回数行った後、パーティクル発生個数の測定(N＝3)を行った。

[0071] その結果、開閉動作回数0万回(取付け直後の100サイクル)では、4．5個／100サイクル、動作回数1万回後では0.6個／100サイクル、3万回後では0.2個／100サイクル、5万回後では0．7個／100サイクル、10万回後では0．3個／100サイクルとなった。

また、実施例2～6で得られた成形体と同様にして得たO－リング(寸法:同上)についても上記と同様のパーティクル試験を行ったところ、上記と同様の結果、すなわち、動作回数0万回(取付け直後の100サイクル)では数個／100サイクル、1～5万回では何れも1個以下／100サイクルという極めて少ないパーティクル発生量となった。

請求の範囲

[1] (a) 架橋性フッ素ゴムと、

該架橋性フッ素ゴム100重量部に対して、

(b) 2価パーフロロポリエーテル構造または2価パーフロロアルキレン構造を有し、末端あるいは側鎖に少なくとも有機珪素化合物(c)中のヒドロシリル基と付加反応可能なアルケニル基を2個以上有する反応性フッ素系化合物(架橋性フッ素ゴム(a)を除く)と、

(c) 分子中に2個以上のヒドロシリル基を有し少なくとも前記反応性フッ素系化合物(b)中のアルケニル基と付加反応可能な反応性有機珪素化合物とを合計[(b)+(c)]で1～10重量部の量で含有し、さらに、

(d)加硫剤(d-1)と、必要により共架橋剤(d-2)とを含むゴム組成物。

[2] 上記反応性フッ素系化合物(b)と、上記反応性有機珪素化合物(c)とが液状であり、触媒の存在下に反応してゲル化し得るものであることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

[3] 上記架橋性フッ素ゴム(a)が、

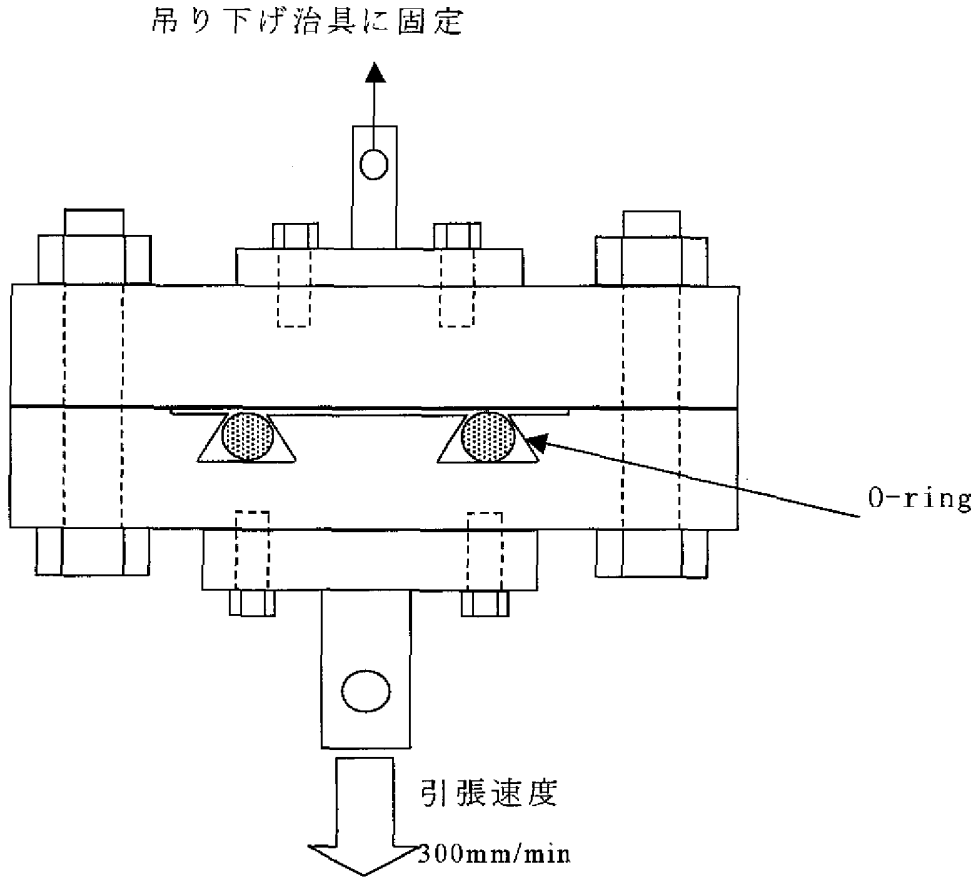
(イ)フッ化ビニリデン系の架橋性フッ素ゴム(FKM)単独、または

(ロ)上記架橋性FKMに加えて、架橋性パーフルオロフッ素ゴム(FFKM)を含むものであることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載のゴム組成物。

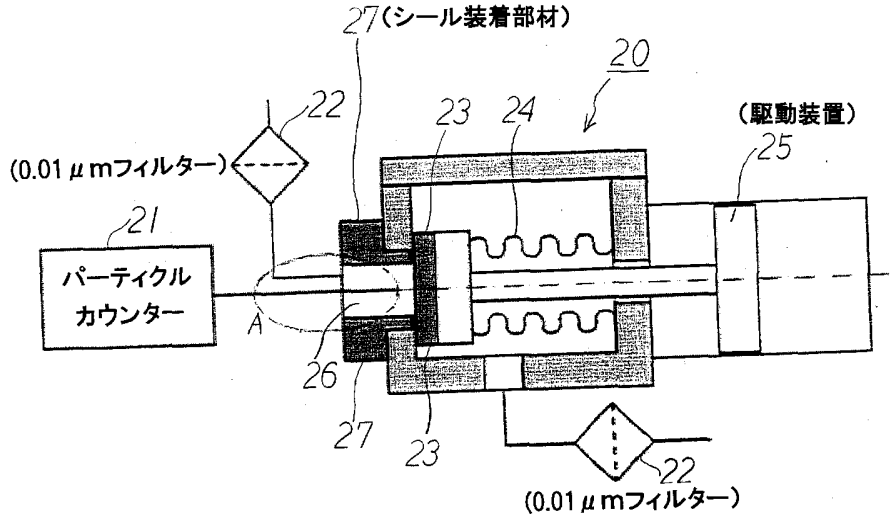
[4] 上記架橋性フッ素ゴム(a)100重量部に対して、反応性フッ素系化合物(b)と反応性有機珪素化合物(c)とを合計で1～10重量部の量で、加硫剤(d-1)を0.5～2.5重量部の量で、共架橋剤(d-2)を3～6重量部の量で含む請求項1～3の何れかに記載のゴム組成物。

[5] 請求項1～4の何れかに記載のゴム組成物を一次加硫成形後、150℃～300℃の温度で、常圧～減圧下に二次加硫してなるプラズマ処理装置用シール材。

[図1]


吊り下げ治具に固定
O-ring
引張速度
300mm/min

[図2]


27(シール装着部材)
20
22
23
24
(駆動装置)
25
(0.01μmフィルター)
21
パーティクル
カウンター
A
26
27
23
22
(0.01μmフィルター)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L27/12(2006.01), ***C08L83/05***(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L27/00-24, C08L83/00-16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,A	JP 2005-126542 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 May, 2005 (19.05.05), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2990646 B2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text & EP 725113 A1 & US 5665846 A	1-5
A	JP 2004-168861 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Full text & EP 1422260 A2 & US 2004/0096667 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 March, 2006 (02.03.06)	14 March, 2006 (14.03.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/023285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-269317 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Full text & US 5837774 A	1-5
A	JP 2002-541297 A (RHODIA CHIMIE), 03 December, 2002 (03.12.02), Full text & EP 1173518 A1 & WO 2000/060011 A1	1-5
A	WO 2003/104322 A1 (DOW CORNING CORP.), 18 December, 2003 (18.12.03), Full text & EP 1511806 A1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２３２８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C08L27/12*(2006.01), *C08L83/05*(2006.01)

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L27/00-24, C08L83/00-16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
E, A	JP 2005-126542 A（信越化学工業株式会社）2005.05.19 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2990646 B2（信越化学工業株式会社）1999.10.15 全文 & EP 725113 A1 & US 5665846 A	1-5
A	JP 2004-168861 A（信越化学工業株式会社）2004.06.17 全文 & EP 1422260 A2 & US 2004/0096667 A1	1-5

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０２．０３．２００６	国際調査報告の発送日 １４．０３．２００６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４６ 大熊　幸治 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 8-269317 A（信越化学工業株式会社）1996.10.15 全文 & US 5837774 A	1-5
A	JP 2002-541297 A（ロディア・シミ）2002.12.03 全文 & EP 1173518 A1 & WO 2000/060011 A1	1-5
A	WO 2003/104322 A1（DOW CORNING CORPORATION）2003.12.18 全文 & EP 1511806 A1	1-5