



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I617609 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：103145581

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C08L27/18 (2006.01)**C08L29/10 (2006.01)**C08L101/04 (2006.01)**C08F214/26 (2006.01)**C08F216/14 (2006.01)**C08K5/00 (2006.01)**C09K3/10 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**C08J3/28 (2006.01)*

(30)優先權：2013/12/27 日本

2013-271345

(71)申請人：日本華爾卡工業股份有限公司(日本) NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：大住直樹 OSUMI, NAOKI (JP)；戶田清華 TODA, SAYAKA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 375622

CN 1132767A

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

全氟彈性體組合物、與密封材及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種全氟彈性體組合物、與包含該全氟彈性體組合物之交聯物之密封材及其製造方法，該全氟彈性體組合物包含：全氟彈性體 100 重量份，其含有來自四氟乙烯之結構單元、來自全氟(烷基乙烯基醚)或全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)之結構單元、及含腈基之全氟乙烯基醚之結構單元；氟樹脂 1 重量份以上且未達 25 重量份；及特定之交聯劑。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

全氟彈性體組合物、與密封材及其製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種全氟彈性體組合物、與使用其之密封材及其製造方法。

【先前技術】

作為用於各種用途之密封材(墊片、墊圈等)，已知有包含氟橡膠之密封材，於構成半導體製造裝置之電漿蝕刻裝置或電漿CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)裝置中，作為例如用以將處理晶圓之製程室保持為真空之密封材，使用氟橡膠中之耐熱性及耐電漿性(與電漿有關之耐分解性)尤其優異之包含全氟彈性體之密封材。又，對於例如半導體製造裝置中之分隔腔室與搬送部之澆口部所使用之密封材，由於反覆進行壓縮及釋放，故而亦要求適當之機械強度。

包含氟橡膠之密封材之機械強度可藉由調配無機填充劑而改善。然而，若將調配有無機填充劑之密封材用於如上所述之半導體製造裝置用途，則即便於使用耐電漿性優異之全氟彈性體之情形時，亦有密封材之全氟彈性體成分於嚴酷之電漿環境下被電漿所蝕刻之情況，於此情形時，有如下之虞：所調配之無機填充劑於腔室內飛散，導致腔室之污染或半導體之製品不良等問題。

於日本專利第2937302號說明書(專利文獻1)中，記載有一種包含全氟彈性體及聚四氟乙烯樹脂粉末，且硫化後之溶出金屬成分為特定值以下之電漿蝕刻裝置之密封材用組合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利第2937302號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種全氟彈性體組合物、與使用其之密封材及其製造方法，該全氟彈性體組合物即便不調配可導致如上所述之問題之無機填充劑，亦可形成維持良好之耐熱性(壓縮永久變形特性)，並且機械強度(硬度或模數)亦優異之密封材。

[解決問題之技術手段]

本發明提供以下所示之全氟彈性體組合物、與密封材及其製造方法。

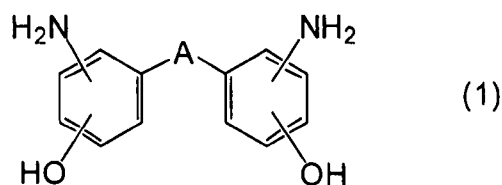
[1]一種全氟彈性體組合物，其包含：

全氟彈性體100重量份，其含有來自四氟乙烯之結構單元、來自全氟(烷基乙烯基醚)或全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)之結構單元、及來自含腈基之全氟乙烯基醚之結構單元；

氟樹脂1重量份以上且未達25重量份；及

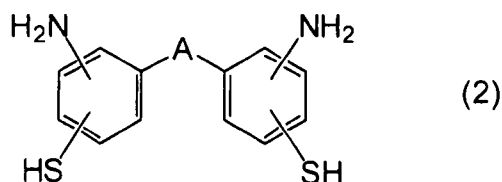
選自由下述通式(1)：

[化1]



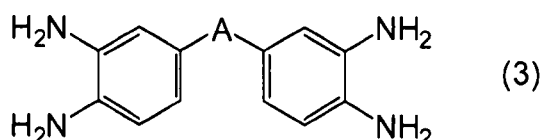
所表示之雙(胺基苯酚)化合物、下述通式(2)：

[化2]



所表示之雙(胺基硫代苯酚)化合物、及下述通式(3)：

[化3]



所表示之四胺化合物[於式(1)~(3)中，A為SO₂、O、C=O、碳數1~6之伸烷基、碳數1~10之全氟伸烷基、或使2個苯環直接鍵結之碳-碳鍵；於式(1)及(2)中，位於同一苯環上之NH₂基與OH基或SH基相互鄰接，且NH₂基、及OH基或SH基相對於基A位於間位或對位]所組成之群中之至少1種交聯劑。

[2]如[1]之全氟彈性體組合物，其中上述交聯劑之含量相對於上述全氟彈性體100重量份為0.05~5重量份。

[3]如[1]或[2]之全氟彈性體組合物，其中上述氟樹脂之含量相對於上述全氟彈性體100重量份為3~20重量份。

[4]如[1]至[3]中任一項之全氟彈性體組合物，其不含無機填充劑。

[5]一種密封材，其包含如[1]至[4]中任一項之全氟彈性體組合物之交聯物。

[6]如[5]之密封材，其係半導體製造裝置用。

[7]一種密封材之製造方法，其包括將如[1]至[4]中任一項之全氟彈性體組合物交聯成形之步驟。

[8]如[7]之製造方法，其中上述進行交聯成形之步驟包括藉由游離性輻射而進行交聯之步驟。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種即便於不調配無機填充劑之情形時，於交聯後亦具有良好之耐熱性(壓縮永久變形特性)並且機械強度亦優異之全氟彈性體組合物。於不調配無機填充劑之情形時，可抑制無機填充劑之飛散(微粒之產生)所致之腔室之污染或半導體之製品不良。本發明之全氟彈性體組合物可較佳地應用於密封材用尤其是半導體製造裝置用途之密封材用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

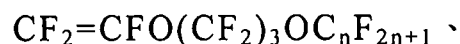
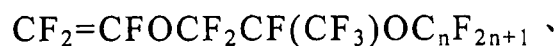
< 全氟彈性體組合物 >

[a]全氟彈性體

本發明中使用之全氟彈性體係含有來自四氟乙烯之結構單元I、來自全氟(烷基乙烯基醚)或全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)之結構單元II、及來自含腈基之全氟乙烯基醚之結構單元III的三元共聚物。根據以該全氟彈性體為主成分之全氟彈性體組合物，可提供耐電漿性優異之交聯成形物(密封材等)。

全氟(烷基乙烯基醚)之烷基之碳數可為1~5，例如可為全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)等。較佳為全氟(甲基乙烯基醚)。

全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)之鍵結於乙烯基醚基(CF₂=CFO-)之基之碳數可為3~11，例如可為



$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、或

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ 。上述式中， n 例如為1～5， m 例如為1～3。

含腈基之全氟乙烯基醚為交聯部位單體，例如可為

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (n 例如為2～4)、

$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{CN}$ (n 例如為2～12)、

$\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m(\text{CF}_2)_n\text{CN}$ (n 例如為2， m 例如為1～5)、

$\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m(\text{CF}_2)_n\text{CN}$ (n 例如為1～4， m 例如為1～2)、或

$\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ (n 例如為0～4)。

全氟彈性體中之各結構單元之比率、結構單元I/結構單元II/結構單元III之比以莫耳比計通常為50～74.8%/25～49.8%/0.2～5%，較佳為60～74.8%/25～39.5%/0.5～2%。本發明之全氟彈性體組合物亦可包含結構單元I/結構單元II/結構單元III比不同之2種以上之全氟彈性體。

全氟彈性體亦可使用市售品，其一例為Dyneon公司製造之商品名「PFE 131TZ」。

[b] 氟樹脂

氟樹脂係於分子內具有氟原子之樹脂，例如可為：聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、氯三氟乙烯-乙烯共聚物(ECTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(VDF-HFP共聚物)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物(VDF-HFP-TFE共聚物)等。氟樹脂可僅使用1種，亦可併用2種以上。

於上述之中，就於高溫下使用成形品時防止樹脂熔融使壓縮永

久變形等特性受損之觀點而言，較佳為使用熔點較高之PFA、PTFE。

氟樹脂亦可為含有官能基者。官能基例如可藉由使具有該官能基之單體共聚合而導入。使作為具有官能基之單體之交聯部位單體共聚合於進一步提高全氟彈性體組合物之交聯成形物之機械強度等方面有利。交聯部位單體與上述含腈基之全氟乙烯基醚同樣地可為含腈基之單體。作為含有官能基之氟樹脂之例，可列舉日本專利特開2013-177631號公報所記載之含腈基之聚四氟乙烯。

又，氟樹脂例如亦可為如「TFM改性PTFE」(Dyneon公司製造)之經改性之氟樹脂。

全氟彈性體組合物中之氟樹脂之含量(於使用2種以上之氟樹脂之情形時為其合計量)相對於全氟彈性體100重量份為1重量份以上且未達25重量份，較佳為3～24重量份，更佳為3～20重量份。設為1重量份以上於提高所獲得之交聯成形物(密封材等)之機械強度方面有利。又，藉由設為未達25重量份，可同時實現良好之機械強度與良好之耐熱性(壓縮永久變形特性)。若氟樹脂之含量為25重量份以上，則表現出彈性之全氟彈性體之含量相對減少，壓縮永久變形特性變差。

再者，雖然1重量份以上且未達25重量份之氟樹脂含量為相對較少之含量，但根據本發明，藉由應用基於下述特定之交聯劑之交聯系，可實現優異之機械強度。

[c]交聯劑

本發明之全氟彈性體組合物包含選自由上述通式(1)所表示之雙(胺基苯酚)化合物、上述通式(2)所表示之雙(胺基硫代苯酚)化合物、及上述通式(3)所表示之四胺化合物所組成之群中之至少1種交聯劑。利用基於該交聯劑之交聯系而使以腈基作為交聯部位之全氟彈性體交聯，藉此，儘管氟樹脂含量相對較少，亦可對交聯成形物賦予優異之機械強度。

於氟樹脂具有如腈基之交聯部位之情形時，藉由上述交聯劑亦進行氟樹脂之交聯，可有助於進一步提高機械強度。

較佳地使用之交聯劑之具體例例如包含：2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(BOAP)；4,4'-磺醯基雙(2-胺基苯酚)[雙(3-胺基-4-羥基苯基)磺]、3,3'-二胺基聯苯胺、3,3',4,4'-四胺基二苯甲酮。較佳為使用BOAP。

全氟彈性體組合物中之交聯劑之含量(於使用2種以上之交聯劑之情形時為其合計量)較佳為對於使全氟彈性體之所有交聯部位(進而視情形為氟樹脂具有之交聯部位)交聯而言充分之量，典型而言，相對於全氟彈性體100重量份較佳為0.05～5重量份，更佳為0.1～3重量份，進而較佳為0.1～1.5重量份。

全氟彈性體組合物亦可含有除上述通式(1)～(3)以外之其他交聯劑或交聯觸媒，例如可包含作為三吡交聯系之交聯觸媒之錫化合物或磷化合物、氮化合物。然而，就交聯成形物之機械強度之觀點而言，其他交聯劑或交聯觸媒之含量相對於上述通式(1)～(3)之交聯劑100重量%較佳為50重量%以下，更佳為20重量%以下，進而較佳為10重量%以下，尤佳為0重量%。

[d]其他調配劑

為了改善加工性或調整物性等，本發明之全氟彈性體組合物可視需要包含防老化劑、抗氧化劑、硫化加速劑、加工助劑(硬脂酸等)、穩定劑、黏著賦予劑、矽烷偶合劑、塑化劑、阻燃劑、脫模劑、蠟類、潤滑劑等添加劑。添加劑可僅使用1種，亦可併用2種以上。

然而，於將密封材用於半導體製造裝置用途之情形時，有因揮發、溶出或析出而產生製造步驟之污染或半導體製造效率之降低之虞，因此較佳為添加劑之量儘可能少(例如，相對於全氟彈性體100重

量份為10重量份以下，較佳為5重量份以下，更佳為2重量份以下，進而較佳為1重量份以下)，較理想為不含添加劑。

又，本發明之全氟彈性體組合物亦可視需要包含如碳黑、氧化矽、氧化鋁、氧化鋅、氧化鈦、黏土、滑石、矽藻土、硫酸鋇、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鈣、雲母、石墨、氫氧化鋁、矽酸鋁、水滑石、金屬粉、玻璃粉、陶瓷粉之填充劑。

然而，如上所述，於填充劑之中尤其是無機填充劑成為產生微粒之因素，因此於將密封材用於半導體製造裝置用途之情形時，較佳為無機填充劑之量儘可能少(例如，相對於全氟彈性體100重量份為10重量份以下，較佳為5重量份以下，更佳為2重量份以下，進而較佳為1重量份以下)，較理想為不調配無機填充劑。再者，所謂無機填充劑係指含有金屬元素(Ba、Ti、Zn、Al、Mg、Ca、Si等)之填充劑。

[c]全氟彈性體組合物之製備

本發明之全氟彈性體組合物可藉由將全氟彈性體、氟樹脂、交聯劑、及視需要添加之其他調配劑均勻地混練而製備。作為混練機，例如可使用如開口滾筒之混合滾筒；如捏合機、班布里混合機之混合機等先前公知者。該等調配劑可一次性混合而混練，亦可以於混練一部分調配劑之後混練剩餘調配劑等方式分為複數段而混練全部調配劑。

關於全氟彈性體與氟樹脂之混練，例如除1)使用混合滾筒混練全氟彈性體粉末與氟樹脂粉末之方法、2)使用混合機將全氟彈性體粉末或顆粒與氟樹脂粉末或顆粒熔融混練之方法以外，可使用3)於全氟彈性體之製備階段添加氟樹脂之方法。

作為上述3)之方法，均可列舉如下方法，即，將利用乳化聚合法所獲得之全氟彈性體之水性分散液與氟樹脂之水性分散液加以混合之後，藉由共凝集而獲得全氟彈性體與氟樹脂之混合物。

< 密封材 >

藉由將上述全氟彈性體組合物交聯成形(硫化成形)，可獲得如密封材之交聯成形物。交聯成形可藉由在視需要將全氟彈性體組合物預成形之後，使用模具進行加壓成形而進行。成形溫度例如為150~220℃左右。亦可藉由進給加壓成形、射出成形、擠壓成形等而進行成形。亦可視需要以150~280℃左右之溫度進行二次交聯。

於全氟彈性體組合物包含例如ETFE、PVDF、PCTFE、ECTFE、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(VDF-HFP共聚物)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物(VDF-HFP-TFE共聚物)之熔點相對較低之氟樹脂之情形時，為了可於該熔點以上使用密封材，較佳為於進行如上所述之交聯成形(加壓成形等)之後，進而設置照射游離性輻射而使其交聯之步驟。藉此，可維持能經受實際使用之程度之密封材之壓縮永久變形特性。作為游離性輻射，可較佳地使用電子束或 γ 射線。

密封材可為墊圈或墊片等。密封材之形狀係根據其用途而適當選擇，其代表例為剖面形狀為O形之O形環。本發明之密封材可為不含無機填充劑並且具有良好之耐熱性(壓縮永久變形特性)及機械強度者，因此可尤其適宜地用作半導體製造裝置用途之密封材。

[實施例]

以下，列舉實施例及比較例而更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等。

< 實施例1~6、比較例1~9 >

依照以下順序製備全氟彈性體組合物，繼而製作密封材。首先，依照表1所示之調配組成(表1中之調配量之單位為重量份)，藉由開口滾筒混練各調配劑之特定量。其次，將所獲得之全氟彈性體組合物以180℃、25分鐘(比較例3~8為170℃、20分鐘)之條件加壓成形之後，以280℃、6小時(比較例3~5、7~8為300℃、5小時，比較例6為

200℃、4小時)之條件進行2次交聯而獲得密封材(O形環)。

[表1]

		實施例						比較例								
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9
全氟彈性體	FFKM1	87.6	74.5	55.6	20.4	100	100	100		74.5	55.6	20.4		100	100	100
	FFKM2 (彈性體成分)	12.4	25.5	44.4	79.6				100	25.5	44.4	79.6				
	FFKM3												100			
氟樹脂	氟樹脂1 (來自FFKM2)	3.1	6.4	11.1	19.9				25.0	6.4	11.1	19.9				
	氟樹脂2					3.0	20.0						11.0	3.0	20.0	25.0
交聯劑或交聯 觸媒	BOAP	1.55	1.60	1.67	1.80	1.50	1.50	1.50	1.89							1.50
	三卅系交聯觸媒									1.38	1.44	1.56		1.30	1.30	
	TAIC												3.00			
	PERHEXA 25B												1.00			
硬度	蕭氏A	68	70	74	80	68	81	64	85	61	64	68	64	61	74	86
拉伸強度	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
斷裂伸長	%	220	225	210	225	220	160	210	215	260	280	270	160	240	190	130
100%模數	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
壓縮永久變形	%	15	19	23	26	18	29	11	36	21	23	27	95	20	30	33

用於實施例及比較例之各調配劑之詳細情況如下。

[1]FFKM1：作為四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)/含腈基之全氟(烷基乙烯基醚)共聚物之含腈基之全氟彈性體[Dyneon公司製造之「PFE-131TZ」]。

[2]FFKM2：全氟彈性體與氟樹脂之混合物[Dyneon公司製造之「PFE-133TBZ」]。全氟彈性體為作為四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)/含腈基之全氟(烷基乙烯基醚)共聚物之含腈基之全氟彈性體。表1中，「FFKM2」之欄表示FFKM2所包含之全氟彈性體之含量(重量份)，「氟樹脂1」之欄表示FFKM2所包含之氟樹脂之含量(重量份)。

[3]FFKM3：Solvay Speciaty Polymers公司製造之「PFR94」。

[4]氟樹脂2：聚四氟乙烯之微粉末[Dyneon公司製造之「TF9207Z」]。

[5]BOAP：2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷[東京化成工業公司製造之「2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(2,2-雙

(3-胺基-4-羥苯基)己氟丙烷)(CAS編號：83558-87-6)」。]

[6]三吡交聯系觸媒：Dyneon公司製造之「PFE300C」。

[7]TAIC：異氰尿酸三烯丙酯[日本化成公司製造之「TAIC」]。

[8]PERHEXA 25B：2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己烷[日油製造之「PERHEXA 25B」]。

(密封材之評價)

對所獲得之交聯成形品(密封材)測定下述項目並進行評價。將結果示於表1。

[a]密封材之常態物性

自依照JIS K6250製作成2 mm之厚度之薄片，依照JIS K6251，沖裁啞鈴狀3號型試片。將該試片以500 mm/min進行拉伸，且測定拉伸強度、斷裂伸長、100%模數。又，依照JIS K6253，藉由A型硬度計硬度試驗機測定薄片之硬度。該等試驗均係於25℃之溫度下進行。

[b]密封材之壓縮永久變形

依據JIS K6262，於260℃×72小時、壓縮率25%之條件下，使用線徑 $\phi 3.53$ 之O形環測定壓縮永久變形。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：103145581

※ 申請日：103/12/25

※IPC 分類：

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 29/10 (2006.01)

C08L 101/04 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

【發明名稱】

全氟彈性體組合物、與密封材及其製造方法

【中文】

本發明提供一種全氟彈性體組合物、與包含該全氟彈性體組合物之交聯物之密封材及其製造方法，該全氟彈性體組合物包含：全氟彈性體100重量份，其含有來自四氟乙烯之結構單元、來自全氟(烷基乙烯基醚)或全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)之結構單元、及含腈基之全氟乙烯基醚之結構單元；氟樹脂1重量份以上且未達25重量份；及特定之交聯劑。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

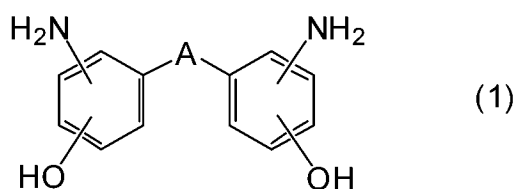
1. 一種全氟彈性體組合物，其包含：

全氟彈性體100重量份，其含有來自四氟乙烯之結構單元、來自全氟(烷基乙烯基醚)或全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)之結構單元、及來自含腈基之全氟乙烯基醚之結構單元；

氟樹脂1重量份以上且未達25重量份；及

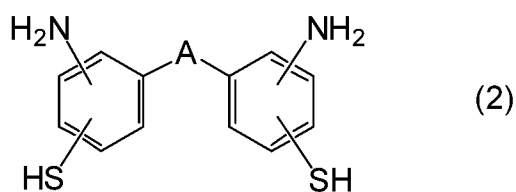
選自由下述通式(1)：

[化1]



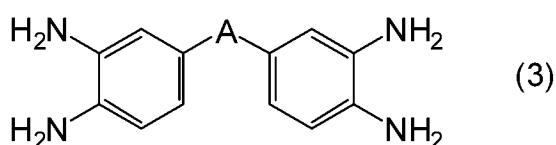
所表示之雙(胺基苯酚)化合物、下述通式(2)：

[化2]



所表示之雙(胺基硫代苯酚)化合物、及下述通式(3)：

[化3]



所表示之四胺化合物所組成之群中之至少1種交聯劑，

於上述式(1)～(3)中，A為SO₂、O、C=O、碳數1～6之伸烷基、碳數1～10之全氟伸烷基、或使2個苯環直接鍵結之碳-碳鍵；於式(1)及(2)中，位於同一苯環上之NH₂基與OH基或SH基相互鄰接，且NH₂基、及OH基或SH基相對於基A位於間位或對位，

上述交聯劑之含量相對於上述全氟彈性體100重量份為0.05～5重量份。

2. 如請求項1之全氟彈性體組合物，其中上述氟樹脂之含量相對於上述全氟彈性體100重量份為3～20重量份。
3. 如請求項1之全氟彈性體組合物，其不含無機填充劑。
4. 一種密封材，其包含如請求項1至3中任一項之全氟彈性體組合物之交聯物。
5. 如請求項4之密封材，其係半導體製造裝置用。
6. 一種密封材之製造方法，其包括將如請求項1至3中任一項之全氟彈性體組合物交聯成形之步驟。
7. 如請求項6之製造方法，其中上述進行交聯成形之步驟包括藉由游離性輻射進行交聯之步驟。