

# 發明專利說明書 200427699

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93111258

※申請日期：93年04月22日

※IPC分類：

C08B37/00

## 壹、發明名稱：

(中) 具優異之電漿抗老化效果的含氟彈性體組成物及其成型物

(外) プラズマ老化防止効果に優れた含フッ素エラストマー組成物およびその成形品

Fluorine-containing elastomer composition having excellent prevention effect of plasma aging and molded article using the same

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 大金工業股份有限公司

(英) DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中) 1. 北井啓之

(英)

地址：(中) 日本國大阪府大阪市北區中崎西二丁目四番一二號梅田中心大樓

(英) 日本国大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 田中宏幸

(英) 田中宏幸

地址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司淀川製作所內

(英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所內

2. 姓名：(中) 福山幸治

(英) 福山幸治

地址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司淀川製作所內

(英) 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社

社淀川製作所内

---

3. 姓名：(中) 野口剛  
 (英) 野口剛  
 地 址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司  
 社淀川製作所内  
 (英) 日本国大阪府攝津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会  
 社淀川製作所内

---

#### 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/04/22 ; 2003-117520  有主張優先權

---

2. 日本 ; 2003/11/11 ; 2003-381323  有主張優先權

---

社淀川製作所内

3. 姓名：(中) 野口剛  
(英) 野口剛  
地 址：(中) 日本國大阪府攝津市西一津屋一番一號 大金工業股份有限公司  
淀川製作所内  
(英) 日本国大阪府攝津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会  
社淀川製作所内

**肆、聲明事項：**

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/04/22 ; 2003-117520  有主張優先權

2. 日本 ; 2003/11/11 ; 2003-381323  有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，不影響耐熱性及加工性，而且在半導體之製造步驟中，對曝露之氟系電漿及氧氣電漿，重量變化均極小；於其處理中能賦予不產生雜質之成型物的含氟彈性體組成物、及由該組成物所成之成型物者。

### 【先前技術】

含氟彈性體，特別是以四氟乙烯（TFE）單位為中心的全氟彈性體、耐藥品性、耐溶劑性及耐熱性均極優異之故，在航空太空領域、半導體製造裝置領域、化學工場領域等嚴苛環境下，做為封裝材廣泛的使用。

尤其，在半導體製造步驟之形成絕緣膜、金屬配線薄膜的步驟使用之 CVD，CVD 裝置中，為使各種連結部份、活動部份密封，均採用彈性之封裝材；此等封裝材，不僅密封性，藉由精細化、基板晶圓之大型化，要求必須能接受所謂高密度（ $10^{12} \sim 10^{13}/\text{cm}^3$ ）的嚴格之電漿處理條件、以及極精細之加工所要求的不能污染半導體；做為能對應如此之要求的封裝材之彈性材料，大多採用交聯性的含氟彈性體及矽系彈性體；而且為達成比彈性體單獨交聯時，更具充分之機械強度，通常配合有機或無機之填料；自早期以來既已使用或提案的填料，有碳黑、氧化矽（例如參照專利第 2783576 號公報及專利第 2858198 號公報）、聚四氟乙烯（PTFE）粉末、氧化鈦粉末、黏土、滑石粉

(2)

、硫酸鋇等等。

要求對 CVD 形成薄膜之製程所使用以氧氣為代表的各種電漿，為清淨 CVD 裝置之室內所使用的氟系電漿、以及利用  $\text{NF}_3$  之遠程遙控電漿的高濃度氟游離基之清淨電漿亦甚穩定。

此等之處理中，穩定的填料，已知可使用氧化鋁及醯亞胺系填料（例如參照國際公開第 00/64980 號說明書、及國際公開第 01/32782 號說明書）；此等填料，在氧氣電漿及氟電漿之兩處理中很穩定，可抑制因分解而起之重量減少；又，由於此處理而產生之填料的重量減少，雖有若干重量減少之部份以雜質存在而對半導體或液晶造成不良影響，但以抑止重量減少，能控制如此之雜質的產生；不過，在要求極精密加工之半導體製造領域，更要求提升耐電漿性。

另一方面，可在高分子有機材料中，混合顏料組成物（例如參照特開平 6-166827 號公報）；但是，該公報上記載之高分子有機材料，想必為聚氯乙烯或聚烯烴等之不含氟原子的材料；進而，顏料組成物係，為使高分子有機材料著色而使用，其添加量極微，就耐電漿性而言完全不考慮。

又，亦有以羥基游離基分解，而耐性甚高之抗氧化劑接枝多糖類等之抗氧化劑（例如參照特開平 9-12603 號公報）；但是，一般而言，抗氧化劑係為防止樹脂之氧化而添加者，在耐氧化性極高的含氟彈性體中，添加以抗氧

(3)

化效果為目的之抗氧化劑，畢竟不可思議。

本發明係以提供，在如乾式蝕刻裝置內部之電漿直接曝露的環境下，能維持耐熱性及加工性，而且在半導體之製造步驟中，對曝露之氟系電漿及氧氣電漿的重量變化均極小；在其處理中不產生雜質之含氟彈性體組成物，及由該組成物所成的成型物，為目的者。

### 【發明內容】

#### [發明之揭示]

即，有關由含氟彈性體、及具有電漿抗老化效果之化合物所成半導體製造裝置的封裝材用含氟彈性體組成物者。

具有電漿抗老化效果的化合物，為芳香族化合物；該芳香族化合物，係以滿足至少一種選自下列(1)~(5)所成群之條件的化合物，較為適合。

(1)  $-NH-$  為構成芳香族化合物之環結構的一部份、或  $-NH-$  之至少單邊直接連結於芳香族化合物的環結構上；

(2)  $-C(O)-$  為構成芳香族化合物之環結構的一部份；

(3)  $-S-$  直接連結於芳香族化合物之環結構上；

(4)  $-OH$  直接連結於芳香族化合物之芳香環上；及

(5)  $(-O-)_3P$  之至少單邊直接連結於芳香族化合物的環結構上。

(4)

上述含氟彈性體，以全氟彈性體較為適合。

上述具有電漿抗老化效果之化合物，以至少一種選自異吡啶滿酮系顏料、喹吡酮系顏料、二酮吡咯並吡咯系顏料、蔥醌系顏料、胺系抗氧化劑、酚性抗氧化劑、硫系抗氧化劑、及磷系抗氧化劑所成群者為佳。

上述具有電漿抗老化效果之化合物，以不含金屬原子的化合物為宜。

上述具有電漿抗老化效果之化合物，對含氟彈性體 100 重量份，以含有 0.5 重量份以上較適合。

又，本發明係有關，上述電漿製程用半導體製造裝置之封裝材所使用的含氟彈性體組成物者。

進而，本發明係有關，由上述含氟彈性體組成物所成之半導體製造裝置用的封裝材、及由上述含氟彈性體組成物所成之電漿製程用半導體製造裝置所使用的封裝材者。

[用以實施發明之最佳型態]

本發明係有關，由含氟彈性體、及具有電漿抗老化效果之化合物所成半導體製造裝置的封裝材用含氟彈性體組成物者。

本發明中，雖從具有耐藥品性、耐熱性、所謂對電漿的耐性之點，而使用含氟彈性體；但，以使用耐藥品性、耐熱性、耐電漿性更優異的全氟彈性體，更適合。

本發明中適合使用之含氟彈性體，只要為早期以來之封裝材用，特別是半導體製造裝置之封裝用所使用者，沒

(5)

有特別的限制。

含氟彈性體有，氟橡膠（a）、熱塑性氟橡膠（b）、及此等氟橡膠所成之橡膠組成物等等。

氟橡膠（a）有，非全氟氟橡膠（a-1）及全氟氟橡膠（a-2）；熱塑性氟橡膠有，由彈性體含氟聚合物鏈段節與非彈性體含氟聚合物鏈段節所成者；彈性體含氟聚合物鏈段節及非彈性體含氟聚合物鏈段節之分別的構成單位之 90 莫耳%以上，為全鹵烯烴的含氟多元段節化聚合物（b-1）；彈性體含氟聚合物鏈段節之構成單位的 90 莫耳%以上為全鹵烯烴，而且非彈性體含氟聚合物鏈段節為構成單位含有低於 90 莫耳%之全鹵烯烴的含氟多元段節化聚合物（b-2）；及彈性體含氟聚合物鏈段節為，構成單位含有低於 90 莫耳%之全鹵烯烴，而且非彈性體含氟聚合物鏈段節之構成單位的 90 莫耳%以上為全鹵烯烴、或者構成單位含有低於 90 莫耳%之全鹵烯烴的含氟多元段節化聚合物（b-3）等等。

非全氟氟橡膠（a-1）有，亞乙烯基氟化物（VdF）系氟橡膠、四氟乙烯（TFE）/丙烯系氟橡膠、四氟乙烯（TFE）/丙烯/亞乙烯基氟化物（VdF）系氟橡膠、乙烯/六氟丙烯（HFP）系氟橡膠、乙烯/六氟丙烯（HFP）/亞乙烯基氟化物（VdF）系氟橡膠、乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯系氟橡膠、氟矽系氟橡膠、或氟磷肌酸系氟橡膠等等；此等可分別單獨、或在不損及本發明之效果的範圍，任意組合用。

(6)

所謂亞乙烯基氟化物系氟橡膠，係指亞乙烯基氟化物 45~85 莫耳%、與至少一種之可與亞乙烯基氟化物共聚合的其他單體 55~15 莫耳%所成之含氟彈性體而言；更適合的是指，亞乙烯基氟化物 50~80 昔奄%、與至少一種之可與亞乙烯基氟化物共聚合的其他單體 50~20 莫耳%所成之含氟彈性體而言；可與亞乙烯基氟化物共聚合之至少一種的其他單體有，例如四氟乙烯、氯三氟乙烯（CTFE）、三氟乙烯、六氟丙烯（HFP）、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟異丁烯、全氟（烷基乙烯基醚）（PAVE）、氟化乙烯基等之含氟單體；乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等之非氟單體等等；此等可分別單獨、或任意組合使用；此等之中尤其以使用四氟乙烯、六氟丙烯、全氟（烷基乙烯基醚）更佳。

具體的橡膠有，VdF-HFP 系橡膠、VdF-HFP-TFE 系橡膠、VdF-CTFE 系橡膠、VdF-CTFE-TFE 系橡膠等等。

所謂四氟乙烯/丙烯系氟橡膠，係指四氟乙烯 45~70 莫耳%、丙烯 55~30 莫耳%所成，而且對四氟乙烯與丙烯之合計量，含有賦予交聯部位的單體 0~5 莫耳%之含氟共聚物而言。

賦予交聯部位之單體有，例如特公平 5-63482 號公報、特開平 7-316234 號公報上記載之全氟（6，6-二氫-6-碘-3-噁-1-己烯）、全氟（5-碘-3-噁-1-戊烯）等之含碘單體、特開平 4-505341 號公報上記載之

(7)

含溴單體，特開平 4-505345 號公報，特開平 5-500070 號公報上記載之含腓基單體、含羧基單體、含烷氧碳醯基單體等等。

此等非全氟氟橡膠 (a-1)，可以常法製造；如此之非全氟氟橡膠 (a-1) 之中市售者有，例如大金工業股份有限公司製之來依耶魯 G-800 系列、G-900 系列等等。

全氟氟橡膠 (a-2) 有，由四氟乙烯 / 全氟 ( 烷基乙烯基醚 ) / 賦予交聯部位之單體所成的含氟彈性體等等；四氟乙烯 / 全氟 ( 烷基乙烯基醚 ) 之組成，以 50~90/10~50 莫耳 % 為宜，以 50~80/20~50 莫耳 % 為佳，以 55~70/30~45 莫耳 % 更為適合；賦予交聯部位之單體，對四氟乙烯與全氟 ( 烷基乙烯基醚 ) 之合計量，以 0~5 莫耳 % 為宜，以 0~2 莫耳 % 更適合；在此等組成之範圍外時，將失去做為橡膠彈性體之性質，有成為接近樹脂之性質的傾向。

此時之全氟 ( 烷基乙烯基醚 ) 有，例如全氟 ( 甲基乙烯基醚 )、全氟 ( 丙基乙烯基醚 ) 等等；此等可分別單獨、或在不損及本發明之效果的範圍任意組合使用。

賦予交聯部位之單體有，例如一般式 (1) 所示之含碘或溴的單體；

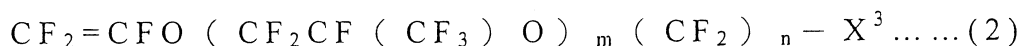


( 式中， $X^1$  為 H、F 或  $CH_3$ ； $R_f^1$  為氟烯基、全氟烯基、氟聚氧烯基、或全氟聚氧烯基； $R^1$  為 H 或  $CH_3$ ； $X^2$  為碘原子或溴原子 )。

例如一般式 (2) 所示之單體等；此等可分別單獨、

(8)

或任意組合使用。



(式中， $m$  為 0~5 之整數； $n$  為 1~3 之整數； $\text{X}^3$  為腈基、羧基、烷氧碳醯基、溴原子)。

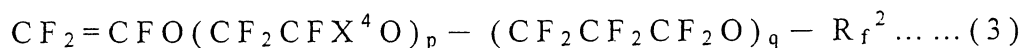
此碘、腈基、羧基、烷氧碳醯基、溴原子，具有做為交聯點之功能。

全氟氟橡膠 (a-2)，可依常法製造。

全氟氟橡膠 (a-2) 之具體例有，國際公開 97/24381 號說明書，特公昭 61-57324 號公報，特公平 4-81608 號公報，特公平 5-13961 號公報等記載之氟橡膠等等。

接著，就熱塑性氟橡膠 (b) 之含氟多元段化聚合物 (b-1) 說明如下。

首先，針對彈性體含氟聚合物鏈段節加以說明；彈性體含氟聚合物鏈段節係，賦予聚合物柔軟性、玻璃轉移點為 25°C 以下，以 0°C 以下更佳者；構成其構成單位之 90 莫耳%以上的全鹵烯烴有，例如四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、及一般式 (3) 所示之全氟烷基乙烯基醚等等。



(式中， $\text{X}^4$  為 F 或  $\text{CF}_3$ ； $\text{R}_f^2$  為碳原子數 1~5 之全氟烷基； $p$  為 0~5 之整數； $q$  為 0~5 之整數)。

構成彈性體含氟聚合物鏈段節之全鹵烯烴以外的構成單位有，例如亞乙烯基氟化物、三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟異丁烯、氟化乙烯基

(9)

等之含氟單體、乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等之非氟單體等，可以使用。

彈性體含氟聚合物鏈段節之適合例有，由四氟乙烯 / 全氟（烷基乙烯基醚） / 賦予交聯部位之單體所成的彈性體性聚合物鏈等；以四氟乙烯 / 全氟（烷基乙烯基醚）之組成爲 50~85 / 50~15 莫耳 % 較適合；賦予交聯部位之單體，對四氟乙烯與全氟（烷基乙烯基醚）之合計量，以 0~5 莫耳 % 較爲適合。

賦予交聯部位之單體有，例如一般式（1）或一般式（2）所示的單體等等。

接著，針對非彈性體含氟聚合物鏈段節加以說明；構成非彈性體含氟聚合物鏈段節之構成單位的 90 莫耳 % 以上之全鹵烯烴有，例如四氟乙烯、氯三氟乙烯、全氟（烷基乙烯基醚）、六氟丙烯、及一般式（4）所示之化合物、以及全氟-2-丁烯等之全鹵烯烴等等。



（式中，p 爲 1~10 之整數；X<sup>5</sup> 爲氟原子或氯原子。）

構成非彈性體含氟聚合物鏈段節之全鹵烯烴以外的構成單位，與構成彈性體含氟聚合物鏈段節之全鹵烯烴以外的構成單位，爲相同者。

非彈性體含氟聚合物鏈段節之適合例有，由四氟乙烯 85~100 莫耳 % 及一般式（5）所示之單體 0~15 莫耳 % 所成的非彈性體含氟聚合物鏈等。

(10)



(式中， $\text{R}_f^3$  為  $\text{R}_f^4$  或  $-\text{OR}_f^4$ ； $\text{R}_f^4$  為碳原子數 1~5 之全氟烷基。)

又，含氟多元段節化聚合物 (b-1)，以由彈性體含氟聚合物鏈段節 50~95 重量份、及非彈性體含氟聚合物鏈段節 5~50 重量份所成較為適合。

從所得含氟多元段節化聚合物之耐熱性而言，非彈性體含氟聚合物鏈段節之結晶融點，以 150℃ 以上為宜，以 200~360℃ 更為適合。

總之，含氟多元段節化聚合物係，在分子中之彈性體含氟聚合物鏈段節與非彈性體含氟聚合物鏈段節，為以嵌段或接枝之型態連結的含氟多元段節化聚合物，極其重要。

因此，含氟多元段節化聚合物 (b-1) 之製造方法，可以使用眾所周知的種種方法，將彈性體性段節與非彈性體性段節以嵌段或接枝等之型態連接，成為含氟多元段節化聚合物；尤其以採用特公昭 58-4728 號公報等所揭示之嵌段型含氟多元段節化聚合物之製法、及特開昭 62-34324 號公報上所揭示之接枝型含氟多元段節化聚合物之製法，較適合。

尤其，從段節化率 (嵌段化率) 高，能獲得均勻且規則之段節化聚合物而言，以特公昭 58-4728 號公報、高分子論文集 (第 49 卷，第 10 集，1992 年) 記載之所謂碘移動聚合法，合成的嵌段型含氟多元段節化聚合物為佳

(11)

。 另一方面，使用彈性體含氟聚合物與非彈性體含氟聚合物的單混合物者，依混合之各別的聚合物之種類、混合性、相溶性等而異，一般而言機械特性（特別在高溫時）不充分，耐磨損性降低、柔韌性下降、耐久性不足。

針對於此，將彈性體性段節與非彈性體性段節以嵌段、接枝等之型態連結，成為多元段節化聚合物、與上述將彈性體性含氟聚合物及非彈性體性含氟聚合物單混合者相比較，耐熱性、機械特性（特別在高溫時）等均獲得提升。

彈性體性段節，可以眾所周知的碘移動聚合法做為氟橡膠之製造方法而製造（特公昭 58-4728 號公報、特開昭 62-12734 號公報）；例如在實際上無氧氣存在之水媒體中，於碘化合物的存在下，以二碘化合物的存在下更為適合，將構成上述彈性體性段節之全鹵烯烴與因應需求的賦予硬化部位的單體，在加壓下攪拌同時於游離基引發劑之存在下進行乳化聚合的方法等等；所使用二碘化合物之代表例有，例如一般式（6）所示之化合物，如此導入之碘或溴具有做為交聯點的功能。



（式中， $R^2$  為碳原子數 1~16 之飽和或不飽和之氟烴基、或氫氟烴基、或碳原子數 1~3 之烴基； $x$  及  $y$  分別為 0~2 之整數，而且  $1 \leq x+y \leq 2$ ）。

一般式（6）所示之化合物有，例如 1,3-二碘全氟

(12)

丙烷、1, 3-二碘-2-氯全氟丙烷、1, 4-二碘全氟丁烷、1, 5-二碘-2, 4-二氯全氟戊烷、1, 6-二碘全氟己烷、1, 8-二碘全氟辛烷、1, 12-二碘全氟(十二)烷、1, 16-二碘全氟(十六)烷、二碘甲烷、1, 2-二碘乙烷、1, 3-二碘正丙烷、 $\text{CF}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CFClBr}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFClBr}$ 、 $\text{CFBrClCFClBr}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟丁烯-1、2-溴-4-碘全氟丁烯-1-苯之單碘單溴取代物、二碘單溴取代物、以及(2-碘乙基)及(2-溴乙基)取代物等等。

此等化合物可單獨使用，亦可互相組合使用；其中尤其，從聚合反應性、交聯反應性、取得容易性之點而言，以使用1, 4-二碘全氟丁烷、二碘甲烷為佳。

一般式(6)所示之化合物的添加量，對彈性體性段節全重量，以0.01~1重量%較為適合。

如此所得之彈性體性段節的末端部份為全鹵型，具有非彈性體性段節之嵌段共聚合的引發點之碘原子。

本發明在製造彈性體性段節中所使用之游離基聚合引發劑，為與早期以來含氟彈性體之聚合中所使用者相同即可；此等引發劑有，有機及無機之過氧化合物以及偶氮化合物；典型的引發劑有，過硫酸鹽類、過氧化碳酸鹽類、過氧化酯類等等；適合的引發劑為過硫酸銨(APC)；過

(13)

硫酸銨單獨使用亦可、或與硫化物類、亞硫酸鹽類等之還原劑組合使用。

如此所得之彈性體性段節的數平均分子量為 5,000~750,000，尤其以 20,000~400,000 者，能賦予所得含氟多元段節化聚合物全體之柔軟性、彈性、機械特性，極為適合。

接著，非彈性體性段節之嵌段共聚物，可繼續進行彈性體性段節的乳化聚合，使單體改變為非彈性體性段節使用。

非彈性體性段節之數平均分子量以 1,000~1,200,000 為宜，以 3,000~600,000 更適合，可用廣闊之寬度調整。

如此所得之含氟多元段節化聚合物 (b-1)，係以在彈性體性段節之兩側上，連續非彈性體性段節的聚合物分子、及在彈性體性段節之單側上，連結非彈性體性段節的聚合物分子為主體者；沒有連結非彈性體性段節之僅為彈性體性段節的聚合物分子，對含氟多元段節化聚合物中之段節與聚合物分子的合計量，以 20 重量%以下為宜，以 10 重量%以下更適合。

其次，就含氟多元段節化聚合物 (b-2) 加以說明。

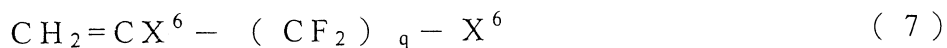
此情況之彈性體含氟聚合物鏈段節，與上述就含氟多元段節化聚合物 (b-1) 之說明者相同即可。

非彈性體性含氟聚合物鏈段節，為結晶融點在 150°C 以上，以 200~360°C 之聚合物鏈更佳者。

非彈性體性含氟聚合物鏈段節之構成單體有，亞乙烯

(14)

基氟化物、氟化乙烯基、三氟乙烯、及一般式(7)所示之化合物、以及  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_3$  等之部份氟化烯烴等等。



(式中,  $\text{X}^6$  為 H 或 F;  $q$  為 1~10 之整數)。

又, 與此等單體可共聚合之乙烯、丙烯、氯乙烯、乙烯基醚、羧酸乙烯基酯、丙烯酸等之單體亦可使用為共聚成份。

含氟多元段節化聚合物(b-2), 以彈性體性含氟聚合物鏈段節 50~95 重量%、及非彈性體性含氟聚合物鏈段節 5~50 重量%所成, 較為適合。

又, 含氟多元段節化聚合物(b-2), 可與含氟多元段節化聚合物(b-1), 同樣的製造。

其次, 就含氟多元段節化聚合物(b-3)加以說明。

含氟多元段節化聚合物(b-3)中之彈性體性含氟聚合物鏈段節, 為玻璃轉移點在 25°C 以下, 以 0°C 以下之聚合鏈更佳者。

又, 彈性體性含氟聚合物鏈段節, 含有低於 90 莫耳%之做為構成單位的全鹵烯烴; 此情況之全鹵烯烴以外的構成單位有, 與上述就非全氟氟橡膠(a-1)之亞乙烯基氟化物系氟橡膠的說明相同者。

含氟多元段節化聚合物(b-3)中之非彈性體性含氟聚合物鏈段節, 與上述含氟多元段節化聚合物(b-1)、或(b-2)中之非彈性體性含氟聚合物鏈段節相同即可;

(15)

特別是，與 (b-2) 中之非彈性體性含氟聚合物鏈段節相同即可。

又，含氟多元段節化聚合物 (b-3)，以彈性體性含氟聚合物鏈段節 40~95 重量%及非彈性體性含氟聚合物鏈段節 5~60 重量%所成，較為適合。

含氟多元段節化聚合物 (b-3)，可與含氟多元段節化聚合物 (b-1) 及 (b-2) 同樣的製造。

含氟多元段節化聚合物 (b-3) 之具體例有，例如大金工業股份有限公司製之來依耶魯薩磨 T-530、T-550、T-630；中央硝子股份有限公司製之謝夫拉魯索夫特等等。

本發明中，可使用由上述之氟橡膠 (a) 與熱塑性氟橡膠所成的組成物。

由非全氟氟橡膠 (a-1) 與含氟多元段節化聚合物 (b-1) 所成之第 1 氟橡膠組成物，將如上所述而得之非全氟氟橡膠 (a-1)、與含氟多元段節化聚合物 (b-1)，在分散狀態下混合或以開放式滾筒等依任意之比例，進行乾式摻合而混合，即可得。

又，以改善成型時之脫模性為目的，可在不損及本發明之效果的範圍，適當配合內加型脫模劑等添加劑。

由非全氟氟橡膠 (a-1)、與含氟多元段節化聚合物 (b-2) 所成之第 2 氟橡膠組成物，可與第 1 氟橡膠組成物同樣的製得。

此情況，在不損及本發明之效果的範圍，可適當配合

(16)

上述之添加劑；因應後述之交聯方法的種類，可配合交聯劑。

由全氟氟橡膠（a-2）、與含氟多元段節化聚合物（b-3）所成之第3氟橡膠組成物，可與第1氟橡膠組成物同樣的製得。

又，在不損及本發明之效果的範圍，可適當配合上述之添加劑；因應後述之交聯方法的種類，可配合交聯劑。

由全氟氟橡膠（a-2）、與含氟多元段節化聚合物（b-1）所成之第4氟橡膠組成物，可與第1氟橡膠組成物同樣的製得。

全氟氟橡膠（a-2）、與上述含氟多元段節化聚合物（b-1）同樣對放射線交聯之效率不佳，實際上不能以放射線交聯；因此，交聯時，必須至少在一方之橡膠中導入過氧化物交聯等可能的交聯部位，否則不可能交聯。

導入交聯部位之氟橡膠，以在聚合物之末端上導入碘原子或溴原子的氟橡膠，較為適合；此氟橡膠，可依上述之碘移動聚合法製造；此時，一般式（6）所示之化合物的添加量，以所得氟橡膠之全重量的0.0001~5重量%為宜，以0.01~1重量%更佳。

導入交聯部位之其他方法，有將少量的賦予交聯部位之單體共聚合的方法。

賦予交聯部位之單體，以特公平 5-63482 號公報，特開平 7-316234 號公報上記載之全氟（6，6-二氫-6-碘-3-噁-1-己烯）、及全氟（5-碘-3-噁-1-

(17)

戊烯)等之含碘單體；特開平 4-505341 號公報上記載之含溴單體；特開平 4-505345 號公報、特開平 5-500070 號公報上記載之含腈基單體、含羧基單體、含烷基碳醯基單體、較為適合。

由全氟氟橡膠(a-2)、與含氟多元段節化聚合物(b-2)所成之第 5 氟橡膠組成物，可與第 1 氟橡膠組成物同樣的製得。

此情況，在不損及本發明之效果的範圍，可適當配合上述之添加劑；因應後述之交聯方法的種類，可配合交聯劑。

本發明中所使用的含氟彈性體，於聚合之際使用的單體混合氣體，依卡魯布(G. H. Kalb)等著之 *Advances in Chemistry Series*, 129 卷, 13 期(1973 年)的記載，具有爆炸性之故，必要具有在聚合裝置中不發生成為著火源之花火等的發生之技術；又，由其意可知，以儘量降低聚合壓力為佳。

聚合壓力，可在廣闊之範圍改變；一般而言，以 0.5~5MPa 之範圍較為適合；聚合壓力愈高聚合速度愈快之故，從提升生產性之觀點而言，以 0.8MPa 以上為佳。

本發明中所使用之含氟彈性體，從耐熱性與耐藥品性之點而言，以由四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)/具有交聯部位之單體所成的共聚物，較適合。

上述全氟(烷基乙烯基醚)有，全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(

(18)

丙基乙烯基醚) (PPVE) 等等，其中尤其從耐寒性優異之點而言，以 PMVE 為佳。

又，上述具有交聯部位之單體，從共聚合反應性之點而言，以含碘單體、含腈基單體、含羧基單體、含烷氧碳醯基單體，較為適合；又，從交聯反應性及藉由交聯反應形成之交聯結構的耐熱性之點而言，以含腈基之單體更為適合。

上述含氟彈性體，可藉由乳化聚合法、懸浮聚合法、溶液聚合法等之聚合法，製造而得。

乳化聚合中所使用之乳化劑，雖可使用廣闊範圍者，但從控制聚合中對乳化劑分子的鏈轉移反應之觀點而言，期望為具有氟碳鏈、或氟聚酯鏈之羧酸的鹽類；乳化劑的使用量，以添加之水的約 0.05~2 重量%較適合，以 0.2~1.5 重量%更佳。

含氟彈性體之聚合中所使用的聚合引發劑，適合使用羧基、或可獲得生成羧基之基（例如氧氟化物基、氧氟化物基、 $-CF_2OH$  基等等；此等之任一種在水之存在下即生成羧基），存在於彈性體的末端者；具體例有，例如過硫酸銨 (APS)、過硫酸鉀 (KPS) 等等。

又，分子量之調整，雖使用通常所使用的鏈轉移劑亦可，但為使在末端導入之羧基、或生成烷氧碳醯基之基的比例降低，僅可能不使用為佳；但是，鏈轉移劑為上述之基存在於彈性體的末端而得者，不在此限；不使用鏈轉移劑時，分子量可藉由低壓聚合，例如低於  $2MPa \cdot G$ 、以

(19)

在 1MPa · G 以下進行更佳，加以調整即可；其他之聚合條件，沒有特別的限制；為要使末端及/或支鏈上具有羧基之聚合生成物，經過後述的酸處理，聚合系之 pH 以調至 3 以下的強酸性為佳。

本發明中所用之含氟彈性體，藉由將聚合生成物經酸處理，使聚合生成物中存在之羧酸的金屬鹽或銨鹽等之基轉換為羧基，甚為適合；酸處理法有，例如藉由鹽酸、硫酸、硝酸等洗淨；以此等酸可使聚合反應後之混合系的 pH 達到 3 以下，很適合。

此酸處理，藉由聚合生成物自聚合反應混合物凝結析出，做為離析之際的凝結方法使用，從步驟之簡化而言，極佳；又，將聚合混合物酸處理後，以凍乾等之方法將聚合生成物離析亦可；甚至以超音波等凝結、以機械力凝析等的方法亦可採用。

又，將含碘、溴之含氟彈性體，以發煙硝酸氧化而導入羧基亦可。

本發明中所使用之硬化劑可使用，例如過氧化物交聯系、聚醇交聯系、聚胺交聯系、三嗪交聯系、噁唑交聯系、咪唑交聯系、噻唑交聯系等之硬化劑。

在過氧化物交聯中所用之硬化劑，只要於熱、氧化還原系的存在下，容易產生過氧游離基之有機過氧化物即可，具體的有，例如 1，1-雙（叔丁基過氧）-3，5，5-三甲基環己烷、2，5-二甲基己烷-2，5-三氫過氧化物、二叔丁基過氧化物、叔丁基異丙苯基過氧化物、二異丙

(20)

苯基過氧化物、 $\alpha, \alpha$ -雙(叔丁基過氧)-對-二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧)己炔-3、苯甲醯過氧化物、叔丁基過氧苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯過氧)己烷、叔丁基過氧馬來酸、叔丁基過氧異丙基碳酸酯等等；一般上改量活性-O-O-之量與分解溫度等，以選擇有機過氧化物的種類以及使用量。

又，此情況可使用之硬化助劑，只要對過氧游離基與聚合物游離基，具有反應活性的化合物即可，例如具有 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ 等之功能基的多功能性化合物；具體的有，例如三烯丙基三聚氰酸酯、三烯丙基異三聚氰酸酯(TAIC)、三丙烯基甲縮醛、三烯丙基偏苯三酸酯、N,N'-正苯烯基雙馬來醯亞胺、二丙炔基對苯二甲酸酯、二烯丙基苯二甲酸酯、四烯丙基對苯二甲酸酯醯胺、三烯丙基磷酸酯、雙馬來醯亞胺、氟化三烯丙基異三聚氰酸酯〔1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮〕、三(二烯丙基胺)-S-三嗪、亞磷酸三烯丙基、N,N-二烯丙基丙烯基醯胺、1,6-二乙炔基(十二)氟己烷等等。

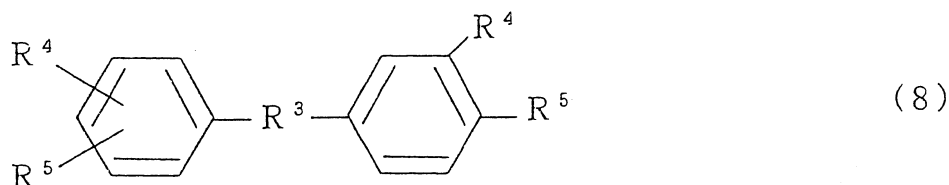
聚醇交聯所用硬化劑有，雙酚A、雙酚AF等之多價醇化合物等等。

聚胺交聯所用硬化劑有，六亞甲基二胺氨基甲酸酯、N,N'-二肉桂烯-1,6-己烷二胺、4,4'-雙(胺基環己基)甲烷氨基甲酸酯等之多價胺化合物。

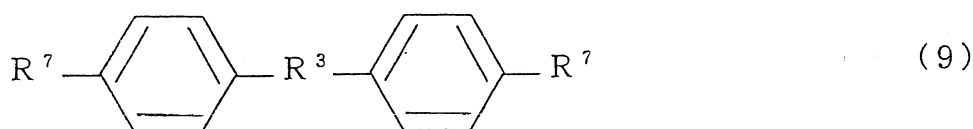
(21)

三嗪交聯所用硬化劑有，四苯基錫、三苯基錫等之有機錫化合物等等。

噁唑交聯系、咪唑交聯系、噻唑交聯系所使用之硬化劑有，例如一般式(8)所示之雙二胺基苯基系硬化劑、雙胺基苯酚系硬化劑、雙胺基苯硫酚系硬化劑；

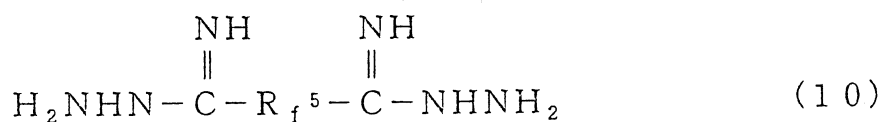


(式中， $\text{R}^3$  為  $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、碳原子數 1~6 之烯基、碳原子數 1~10 之全氟烯基或單鍵； $\text{R}^4$  及  $\text{R}^5$  係，一方為  $-\text{NH}_2$  時另一方為  $-\text{NHR}^6$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  或  $-\text{SH}$ ； $\text{R}^6$  為氫原子、氟原子或一價之有機基；以  $\text{R}^4$  為  $-\text{NH}_2$ 、 $\text{R}^5$  為  $-\text{NHR}^6$  較佳。) 一般式(9)所示之雙脒脲系硬化劑：



(式中， $\text{R}^3$  為與上述相同者； $\text{R}^7$  為  $-\text{C} \begin{matrix} \text{=NH} \\ \text{<NHNH}_3 \end{matrix}$  或  $-\text{C} \begin{matrix} \text{=NOH} \\ \text{<NH}_2 \end{matrix}$ )

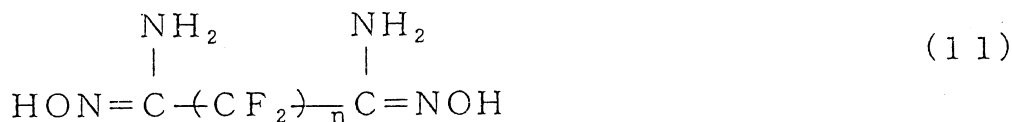
一般式(10)：



(式中， $\text{R}_f^5$  為碳原子數 1~10 之全氟烯基。)

或一般式(11)所示雙脒脲系硬化劑等等；

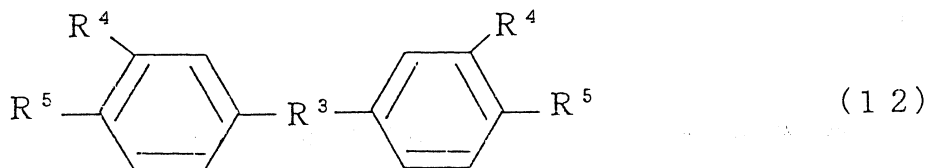
(22)



(式中，n 為 1~10 之整數。)

此等雙胺基苯酚系硬化劑、雙胺基苯硫酚系硬化劑、或雙二胺基苯基系硬化劑等，係已往以脛基為交聯點之交聯系所使用者，與羧基及烷氧碳醯基反應，形成噁唑環、噻唑環、咪唑環，賦予交聯物。

尤其適合的硬化劑為，具有複數個之 3-胺基-4-羥基苯基、或 3-胺基-4-巰基苯基之化合物，或者一般式 (12) 所示的化合物：



(式中，R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 為與上述相同者)

具體的有，例如 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷〔一般名為雙(胺基苯酚)AF〕、2,2-雙(3-胺基-4-巰基苯基)六氟丙烷、四胺基苯、雙-3,4-二胺基苯基甲烷、雙-3,4-二胺基苯基醚、2,2-雙(3,4-二胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙〔3-胺基-4-(N-苯基胺基)苯基〕六氟丙烷等等。

含氟彈性體之硬化劑，對含氟彈性體 100 重量份，以 0.05~10 重量份為宜，以 1~5 重量份更佳；硬化劑少於 0.05 重量份時，含氟彈性體有不能充分交聯之傾向，超過 10 重量份時，交聯物之物性有劣化的傾向。

本發明之組成物，含有具電漿抗老化效果的化合物。

(23)

具有電漿抗老化效果之化合物，係芳香族化合物者，該芳香族化合物為，以滿足至少一種選自下列(1)~(5)所成群之條件的化合物，較為適合。

(1)  $-NH-$  為構成芳香族化合物之環結構的一部份、或  $-NH-$  之至少單邊直接連結於芳香族化合物的環結構上；

(2)  $-C(O)-$  為構成芳香族化合物之環結構的一部份；

(3)  $-S-$  直接連結於芳香族化合物之環結構上；

(4)  $-OH-$  直接連結於芳香族化合物之芳香環上；

及

(5)  $(-O-)_3P$  之至少單邊直接連結於芳香族化合物之環結構上。

所謂電漿抗老化效果，係指含氟彈性體組成物之對電漿的抗老化效果而言；具有此等之電漿抗老化效果的化合物，在氟系電漿處理及氧氣電漿處理中，極為穩定；藉由將其添加於含氟彈性體組成物中，能使本發明之含氟彈性體組成物，降低因分解而起的重量減少，賦予無雜質產生之成型品。

上述化合物具有此等之現象。

$-NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $(-O-)_3P$ 、及/或  $-OH$ ，能有效的吸收電漿照射時產生之游離基，料必游離基鏈轉移剪斷聚合物主鏈等，而抑止劣化。

上述化合物有，例如一般做為有機顏料、抗氧化劑、

(24)

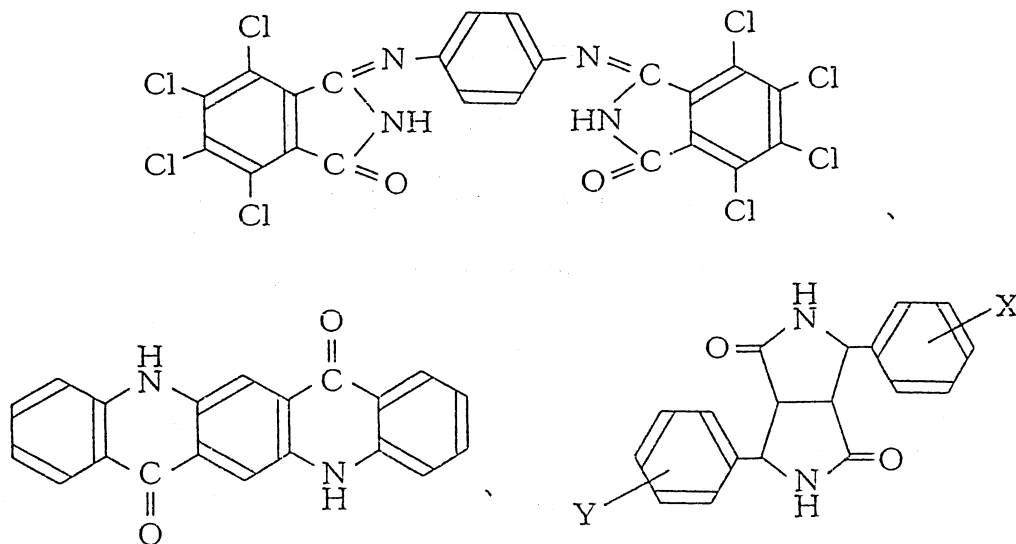
抗老化劑使用之化合物；進而，上述抗氧化劑，由功能方面而言，分類為原抗氧化劑（游離基鏈抑制劑）及次級抗氧化劑（過氧化物分解劑）。

上述化合物中尤其，一般做為有機顏料或抗氧化劑使用者，對特性的影響極少，而耐熱性優越之故，在高溫的使用環境下，亦有穩定之效果；而且在電漿照射後並不產生雜質，甚為適合。

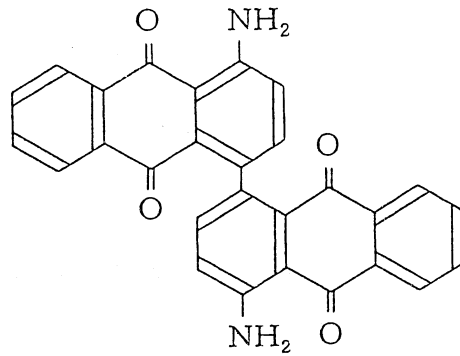
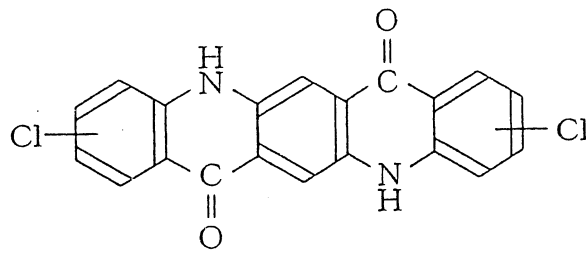
又，此等化合物，尤其從做為半導體製造裝置用封裝材所要求的無塵性（無金屬）之點而言，以不含金屬原子為佳。

有機顏料有，異吡啶滿酮系、喹吡酮系、二酮吡咯并吡咯系、蔥醌系顏料，從耐熱性、耐藥品性優異，對成型物特性的影響極少之點而言，非常適合。

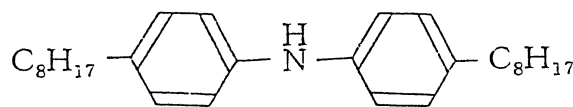
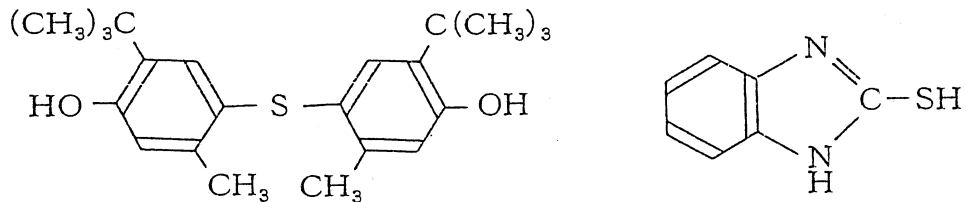
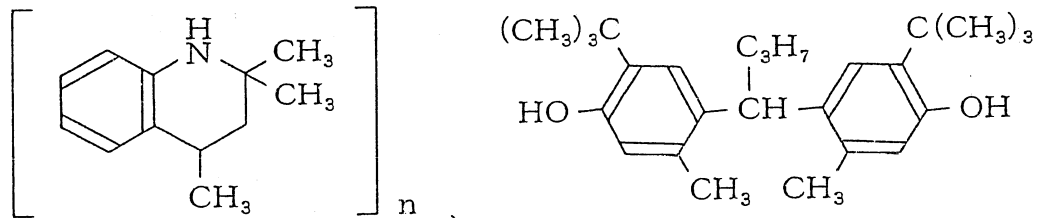
具體的有如下述所列舉者，對此沒有任何限制。



(25)



抗氧化劑、抗老化劑有，胺系、苯酚系、碘系、磷系化合物，從電漿抗老化效果之點而言，均極適合；具體的有，三苯基磷酸酯〔 $(C_6H_5O)_3P$ 〕、聚苯烯基硫化物（PPS）樹脂等等；對此沒有任何限制。



上述化合物之中尤其以喹吡酮系、蔥醌系的顏料、PPS 樹脂，從耐熱性及電漿抗老化之點而言，很適合。

(26)

上述具有電漿抗老化效果之化合物，單獨使用或兩種以上混合使用均可。

具電漿抗老化效果之化合物，對含氟彈性體 100 重量份，以 0.5 重量份以上為宜，以 2 重量份以上更佳；添加量之上限，以 20 重量份以下為宜，以 10 重量份以下更佳，以 5 重量份以下最適合；添加量低於 0.5 重量份時，電漿抗老化效果有不足之傾向，多於 5 重量份時，有不能期待在其之上的改善效果之傾向。

本發明之組成物，含有填料亦可。

上述之填料有，聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等之具醯亞胺結構的醯亞胺系填料；聚烯丙基酯、聚砜、聚醚砜、聚苯烯基硫化物、聚醚醚酮、聚氧苯甲酸酯等之工程塑料製之有機填料；氧化鋁、氧化矽、氧化鈮等之金屬氧化物填料；碳化矽、碳化鋁等之金屬碳化；氮化矽、氮化鋁等之金屬氮化物填料；氟化鋁、氟化碳等之無機填料等等。

其中尤其，從各種電漿的遮蔽效果之點而言，以氧化鋁、氧化鈮、氧化矽、聚醯亞胺、氟化碳較適合。

又，上述無機填料、有機填料單獨或兩種以上組合使用均可。

填料之形狀，沒有特別的限制，不僅為球狀、鱗片狀者亦能使用；如為球狀者，可獲得各向異性極少之成型物；如為鱗片狀者，可獲得在特性方向具有增強性的成型物。

(27)

無機填料之粒徑，以  $0.5\ \mu\text{m}$  以下為宜，以  $0.2\ \mu\text{m}$  以下更佳，以  $0.05\ \mu\text{m}$  以下最理想；粒徑大於  $0.2\ \mu\text{m}$  時，做為半導體製造用的封裝材之際，有產生甚多成為問題之雜質的傾向。

有機填料之情況，比表面積以  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  以上為宜，以  $2\text{m}^2/\text{g}$  以上更佳；比表面積小於  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  時，增強性不足，與完全不使用填料時相比較，破裂時之強度有降低之傾向。

目前市售之有機填料的粒徑為粗大者，比表面積相當小；為使用於本發明，必要將填料粉碎使比表面積增大；粉碎之方法有，例如噴射研磨（乾式粉碎）、加入水或有機溶媒等之分散媒，調成漿狀後，以小珠研磨或在液體加壓，藉由噴嘴噴射，相對碰撞之型式（濕式粉碎）的粉碎等等；為獲得比表面積大的填料，以濕式粉碎及乾式粉碎組合之粉碎為佳。

在含氟彈性體組成物中，上述填料之配合量，對含氟彈性體 100 重量份，以 1~100 重量份較適合，以 5~50 重量份更佳；填料之配合量低於 1 重量份時，增強性不足，又，有難以獲得充分的電漿遮蔽效果之傾向；超過 100 重量份時，堅硬、密封性有降低的傾向。

本發明中，尤其在不要高純度、非污染性之領域，因應需求於含氟彈性體組成物中可配合通常的添加物，例如填充劑、加工助劑、增塑劑、著色劑等；配合一種或以上之與上述者相異的常用交聯劑或交聯助劑亦可。

(28)

本發明之組成物及成型用材料，係將上述各成份，使用通常彈性體所用的加工機械，例如開放式滾筒、班伯里混煉機、捏合機等混合，調製而得；其他，亦可採用密閉式混合機之方法調製。

由上述組合物獲得預備成型物之方法，可使用通常的方法，可施行在金屬模具加熱壓縮之方法，壓入加熱之金屬模具的方法，以擠壓機擠壓之方法等眾所周知的方法；為軟管或電線等之擠壓製品的情況，在擠壓後以水蒸氣等施行加熱交聯，可獲得交聯成型物。

本發明中之硫化條件為：

(標準配合)

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| 含氟彈性體             | 100重量份    |
| 三烯丙基三聚異氰酸酯 (TACI) | 2重量份      |
| 帕－黑奇塵 25B         | 1重量份      |
| 具電漿抗老化效果之化合物      | 0.5~20重量份 |
| 填充劑               | 15重量份     |

(標準硫化條件)

混煉方法：滾筒混煉

加壓硫化：160℃下7分鐘

烘箱硫化：180℃下4小時

沒有特別的限制，可在此條件下硫化。

將上述組成物或成型用材料交聯成型，能適合使用於特別要求高度無塵之半導體製造裝置，特別進行高密度電

(29)

漿照射之半導體製造裝置的密封用之封裝材；封裝材有，○形圈、方形圈、氣墊圈、密封墊圈、油封、軸承封、凸緣封等等。

還有，本發明中所謂半導體製造裝置，並不特別限定於為製造半導體之裝置，廣闊的包含製造液晶面板及電漿面板的裝置、以及在要求高度無塵度之半導體領域中所用的製造裝置，例如下述之裝置。

(1) 蝕刻裝置

(乾式蝕刻裝置)

電漿蝕刻裝置

反應性離子蝕刻裝置

反應性離子束蝕刻裝置

濺射蝕刻裝置

離子束蝕刻裝置

(濕式蝕刻裝置)

(研磨加工裝置)

(2) 洗淨裝置

(乾式蝕刻洗淨裝置)

UV/O<sub>3</sub>洗淨裝置

離子束洗淨裝置

激光束洗淨裝置

電漿洗淨裝置

氣體蝕刻洗淨裝置

(萃取洗淨裝置)

(30)

索格利特萃取洗淨裝置

高溫高壓萃取洗淨裝置

微波萃取洗淨裝置

超臨界萃取洗淨裝置

(3) 曝光裝置

分擋器

塗佈器·顯像器

(4) 研磨裝置

CMP 裝置

(5) 成膜裝置

CVD 裝置

濺射裝置

(6) 擴散·離子注入裝置

氧化擴散裝置

離子注入裝置

本發明之封裝材，做爲尤其是施行  $\text{NF}_3$  電漿處理、 $\text{O}_2$  電漿處理、氟電漿處理等之電漿處理的裝置，例如 CVD 裝置、電漿蝕刻裝置、反應性離子蝕刻裝置、研磨裝置或激光曝光機之封裝材，能發揮優異的性能。

### 【實施方式】

接著，以實施例說明本發明；本發明對實施例沒有任何限制。

(31)

## 〔實施例 1〕

將含氟彈性體〔大金工業股份有限公司製，來依耶魯帕夫洛 GA105，由含以碘為交聯基之四氟乙烯/全氟（烷基乙烯基醚）所成的全氟彈性體〕100 重量份、三烯丙基三聚異氰酸酯（TAIC）2 重量份、2，5-二甲基-2，5-二（叔丁基過氧）己烷（日本油脂股份有限公司製，帕-黑奇塵 25B）1 重量份、氧化鋁（平均粒徑  $0.02 \mu\text{m}$ ，比表面積  $80\text{m}^2/\text{g}$ ）15 重量份、異吡啶滿酮系顏料（吉巴特殊化學品股份有限公司製，克羅莫夫達魯-黃 3RLP）2 重量份混合，以開放式滴筒混煉，即調製成可交聯的含氟彈性體組成物。

將此含氟彈性體組成物，施行  $160^\circ\text{C}$  7 分鐘之壓縮交聯後，更於烘箱中施行  $180^\circ\text{C}$  4 小時之烘箱交聯，即製作成試料用 O 型圈（P-24）；以下述所示之方法，測定試料的壓縮永久畸變係數、熱老化試驗、硫化性、電漿照射時之重量減少、及表面雜質數；結果如表 1 所示。

## （標準配合）

|                  |            |
|------------------|------------|
| 含氟彈性體            | 100 重量份    |
| 三烯丙基三聚異氰酸酯（TACI） | 2 重量份      |
| 帕-黑奇塵 25B        | 1 重量份      |
| 填充劑              | 15 重量份     |
| 具電漿抗老化效果之化合物     | 0.5~20 重量份 |

(32)

(標準硫化條件)

混煉方法：滾筒混煉

加壓硫化：160℃下7分鐘

烘箱硫化：180℃下4小時

<壓縮永久畸變係數>

將上述標準配合物；在上述標準硫化條件下施行1次加壓硫化及2次烘箱硫化，即製成O形圈；依JIS-K6301之標準，測定1次加壓硫化後的壓縮永久畸變係數、及2次烘箱硫化後之壓縮永久畸變係數(CS)(於25%加壓壓縮下，200℃保持70小時後，在25℃恆溫室內放置30分鐘，測定)。

<硫化性>

1次加壓硫化時，使用JSR型Q拉斯特表II型，求出於150℃及160℃之硫化曲線；進而求得最低黏度(kgf)、最高黏度(kgf)、引導時間(min)及最佳硫化時間(min)。

<熱老化試驗>

採用JIS6號(ISO-No.2)超啞鈴，測定O形圈之加熱前(常態)及200℃下加熱168小時後之100%拉伸應力(kgf/cm<sup>2</sup>)、抗拉強度(kgf/cm<sup>2</sup>)、延伸度(%)、硬度(肖氏A)，求出加熱前後之變化率。

(33)

## &lt;電漿耐性&gt;

試料：O形圈（P-24）

使用 ICP 高密度電漿裝置（薩姆可因達國際研究股份有限公司製，RIE=101iPH 型），施行下述條件之電漿照射，測定電漿耐性（O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>電漿均依下述條件測定）。

（電漿照射條件）

氣體流量：16SCCM

RF 功率：800Wh

壓力：2.66Pa

蝕刻時間：20分鐘

週波數：13.56MHz

## &lt;表面雜質數&gt;

將電漿照射後之試料（O形圈），於 25℃ 超純水中 1 小時，施以超音波，將游離之雜質由水中取出，藉由微拉測定器法（含雜質之超純水流入傳感器與光接觸，藉由液中雜質計數器，以電測定其穿透性及散射光之量的方法）測定；在表 3 中為，換算 O 形圈 1 個所相當之雜質數。

〔實施例 2~15〕

除以表 1 及表 2 所示之具電漿抗老化效果的化合物及配合量添加以外，與實施例 1 同樣的製成含氟彈性體組成

(34)

物及 O 形圈；但，實施例 10 不添加填充劑；測定結果如表 3 及表 4 所示。

表 1、2、及 5 記載之具電漿抗老化效果的化合物如下所示。

(吉巴特殊化學品股份有限公司製)

|        |          |          |
|--------|----------|----------|
| 克洛莫夫達魯 | 黃色 3RLP  | 異吡啶滿酮系   |
| 克洛莫夫達魯 | 紅色 2020  | 喹吡酮系     |
| 克洛莫夫達魯 | 紅黃色 2030 | 二酮吡咯并吡咯系 |
| 克洛莫夫達魯 | 洋紅 P     | 喹吡酮系     |
| 克洛莫夫達魯 | 藍色 A3R   | 蔥醌系      |

(川口化學工業股份有限公司製)

|           |      |
|-----------|------|
| 安鐵吉 RD    | 胺系   |
| 安鐵吉 W-300 | 苯酚系  |
| 安鐵吉水晶     | 苯酚系  |
| 安鐵吉 MB    | 胺、硫系 |

(精工化學工業股份有限公司製)

|            |    |
|------------|----|
| 農夫烈庫斯 OD-3 | 胺系 |
|------------|----|

(脫普連股份有限公司製)

|                              |    |
|------------------------------|----|
| PPST-1 (PPS 樹脂粉末, 2 $\mu$ m) | 硫系 |
|------------------------------|----|

[比較例 1]

除不添加具電漿抗老化效果之化合物以外，與實施例

(35)

1 同樣的進行；測定結果如表 3 所示。

(36)

表 1

|               | 實施例 |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 比較例 |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|               | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 1   |     |     |
| 來依耶魯帕夫洛GA-105 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| TAIC          | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |
| 帕-黑奇薩25B      | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 氯化鋁           | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  |
| 克洛莫夫達魯 黃色3RLP | 2   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 克洛莫夫達魯 紅色2020 |     | 2   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 克洛莫夫達魯 紅色2030 |     |     | 2   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 克洛莫夫達魯 洋紅P    |     |     |     | 2   |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 克洛莫夫達魯 藍A3R   |     |     |     |     | 2   |     |     |     |     |     |     |     |
| 安鐵吉RD         |     |     |     |     |     |     |     |     | 2   |     |     |     |
| 安鐵吉W-300      |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 2   |     |     |
| 安鐵吉水晶         |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 2   |     |
| 安鐵吉MB         |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 2   |

(37)

表 2

|               | 實施例 |     |     |      |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|
|               | 10  | 11  | 12  | 13   | 14  | 15  |
| 來依耶魯帕夫洛GA-105 | 100 | 100 | 100 | 100  | 100 | 100 |
| TAIC          | 2   | 2   | 2   | 2    | 2   | 2   |
| 帕-黑奇薩25B      | 1   | 1   | 1   | 1    | 1   | 1   |
| 氧化鋁           |     | 15  | 15  | 15   | 15  | 15  |
| 克洛莫夫達魯 紅色2020 | 15  | 15  | 7.5 | 3.75 |     |     |
| 儂夫烈庫斯 OD-3    |     |     |     |      | 2   |     |
| PPST-1        |     |     |     |      |     | 2   |

表 3

|   | 實施例  |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 比較例  |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 1    |      |
| 加硫性 150°C (JSR Q拉斯特表2型)<br>最低黏度(kgf)<br>最高黏度(kgf)<br>引導時間(min)<br>硫化時間(min)                                   | 0.22 | 0.22 | 0.23 | 0.24 | 0.21 | 0.17 |      |      |      |      |      |
|   | 5.30 | 5.35 | 5.35 | 5.34 | 5.08 | 3.45 |      |      |      |      | 0.21 |
|   | 1.4  | 1.3  | 1.1  | 1.3  | 1.4  | 3.8  |      |      |      |      | 5.30 |
|   | 2.3  | 2.5  | 2.0  | 2.2  | 2.7  | 7.0  |      |      |      |      | 1.0  |
| 加硫性 160°C (JSR Q拉斯特表2型)<br>最低黏度(kgf)<br>最高黏度(kgf)<br>引導時間(min)<br>硫化時間(min)                                   |      |      |      |      |      | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | 0.13 |
|   |      |      |      |      |      | 3.56 | 3.60 | 3.60 | 3.60 | 3.60 | 4.77 |
|   |      |      |      |      |      | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 1.3  |
|   |      |      |      |      |      | 3.8  | 3.4  | 3.4  | 3.4  | 3.4  | 2.2  |
| 常態(JIS6號<ISO No.2>超啞鈴)<br>100%拉伸應力 (kgf/cm <sup>2</sup> )<br>拉伸強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )<br>延伸度(%)<br>硬度(肖氏A) | 92   | 95   | 93   | 95   | 93   | 85   | 61   | 71   | 91   | 90   |      |
|   | 250  | 267  | 254  | 240  | 237  | 241  | 256  | 252  | 236  | 243  |      |
|   | 170  | 170  | 170  | 170  | 170  | 170  | 200  | 190  | 170  | 160  |      |
|   | 78   | 79   | 78   | 79   | 78   | 78   | 79   | 78   | 80   | 75   |      |
| 熱老化試驗(200°C×168小時)<br>100%拉伸應力 (kgf/cm <sup>2</sup> )<br>拉伸強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )<br>延伸度(%)<br>硬度(肖氏A)     | 88   | 94   | 89   | 96   | 94   | 80   | 50   | 55   | 86   | 93   |      |
|   | 183  | 286  | 211  | 285  | 250  | 200  | 190  | 185  | 201  | 224  |      |
|   | 140  | 160  | 150  | 160  | 160  | 180  | 220  | 220  | 180  | 150  |      |
|   | 77   | 76   | 77   | 76   | 77   | 76   | 76   | 76   | 78   | 73   |      |
| ↑ 變化率<br>ΔM100 (%)<br>ΔTB (%)<br>ΔEL (%)<br>硬度變化(點)   | -5   | -1   | -5   | 1    | 1    | -6   | -18  | -23  | -5   | 3    |      |
|   | -27  | 7    | -17  | 18   | 5    | -17  | -26  | -27  | -15  | -8   |      |
|   | -18  | -6   | -21  | -6   | -6   | 6    | 10   | 16   | 6    | -6   |      |
|   | -1   | -3   | -1   | -3   | -1   | -2   | -3   | -2   | -2   | -2   |      |
| 壓縮永久畸變係數200°C, O形圈<br>70小時(%)   | 21   | 22   | 21   | 21   | 23   | 28   | 48   | 45   | 28   | 21   |      |
|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 電漿耐性(重量減少率%)<br>O <sub>2</sub> 電漿<br>CF <sub>4</sub> 電漿   | 0.69 | 0.70 | 0.71 | 0.67 | 0.73 | 0.69 | 0.70 | 0.67 | 0.71 | 0.78 |      |
|   | 0.72 | 0.76 | 0.74 | 0.77 | 0.74 | 0.59 | 0.78 | 0.73 | 0.67 | 0.82 |      |
|   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 表面雜質數(×10 <sup>4</sup> 個/O形圈)<br>O <sub>2</sub> 電漿<br>CF <sub>4</sub> 電漿                                      | 9.1  | 9.3  | 9.5  | 8.8  | 9.6  | 9.2  | 9.3  | 8.9  | 9.4  | 10.4 |      |
|   | 10.3 | 11.0 | 10.7 | 11.1 | 10.7 | 8.7  | 11.3 | 10.5 | 9.7  | 11.9 |      |

評估結果

表 4

|                                 | 實施例  |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                 | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   |
| 加硫性150°C (JSR Q拉斯特表2型)          |      |      |      |      |      |      |
| 最低黏度(kgf)                       | 0.13 | 0.22 | 0.29 | 0.41 | 0.14 | 0.19 |
| 最高黏度(kgf)                       | 5.13 | 5.22 | 5.92 | 6.60 | 2.36 | 4.75 |
| 引導時間(min)                       | 1.7  | 1.5  | 1.7  | 1.8  | 4.6  | 1.2  |
| 硫化時間(min)                       | 3.8  | 3.0  | 3.3  | 3.9  | 9.2  | 2.2  |
| 常態(JIS6號<ISO No.2>超啞鈴)          |      |      |      |      |      |      |
| 100%拉伸應力 (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 73   | 140  | 131  | 123  | 66   | 111  |
| 拉伸強度(kgf/cm <sup>2</sup> )      | 165  | 201  | 225  | 224  | 163  | 187  |
| 延伸度(%)                          | 190  | 140  | 150  | 150  | 170  | 140  |
| 硬度(肖氏A)                         | 82   | 89   | 86   | 83   | 78   | 82   |
| 壓縮永久畸變係數200°C, O形圈<br>70小時(%)   | 17   | 33   | 27   | 24   | 28   | 22   |
| 電漿耐性(重量減少率%)                    |      |      |      |      |      |      |
| O <sub>2</sub> 電漿               | 3.49 | 0.65 | 0.66 | 0.67 | 0.65 | 0.69 |
| CF <sub>4</sub> 電漿              | 2.01 | 0.70 | 0.66 | 0.73 | 0.67 | 0.58 |
| 評 價 結 果                         |      |      |      |      |      |      |

(40)

〔實施例 16~19〕

在聚醯亞胺（宇部興業股份有限公司製，UIP-S）中加入純水，調成固形份濃度約 20 重量%之漿狀，於循環型小珠研磨機粉碎至所定的比表面積後，將於電烘箱乾燥之物，在噴射研磨機再粉碎，即得比表面積約為  $10\text{m}^2/\text{g}$ 、直徑  $3\ \mu\text{m}$ 、厚  $0.15\ \mu\text{m}$  之聚醯亞胺；除以上述聚醯亞胺替代氧化鋁做為填料以外，與實施例 2 同樣的製成含氟彈性體組成物及試料；具電漿抗老化效果之化合物的添加量，如表 5 所示；測定結果如表 6 所示。

〔比較例 2〕

除不添加具電漿抗老化效果之化合物以外，與實施例 16 同樣的進行；測定結果如表 6 所示。

〔實施例 20〕

除以 MT 碳黑（Cancarb 有限公司製，N-990，比表面積  $10\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑  $0.25\ \mu\text{m}$ ）替代氧化鋁做為填料以外，與實施例 1 同樣的製成含氟彈性體組成物及試料；具電漿抗老化效果之化合物的添加量，如表 5 所示；測定結果如表 6 所示。

〔比較例 3〕

除不添加具電漿抗老化效果之化合物以外，與實施例 20 同樣的進行；測定結果如表 6 所示。

(41)

表 5

|                | 實施例 |     |     |     |     |     | 比較例 |  |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|                | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 2   | 3   |  |
| 來依耶魯帕夫洛 GA-105 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |  |
| TAIC           | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   |  |
| 帕·黑奇薩25B       | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |  |
| MT碳黑           |     |     |     |     | 15  |     | 15  |  |
| 聚醯亞胺           | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  | 15  |  |
| 克洛莫夫達魯 紅色2020  | 0.5 | 1   | 2   | 5   | 2   |     |     |  |

伍、中文發明摘要

發明之名稱：具優異之電漿抗老化效果的含氟彈性體組成物及其成型物

本發明提供，不良影響不損及耐熱性及加工性，而且在半導體之製造步驟中，對曝露之氟系電漿及氧氣電漿的重量變化均極小；於其處理中能顯著抑止雜質（particle）之發生的含氟彈性體組成物，以及由該組成物所成的成型物。

陸、英文發明摘要

發明之名稱： FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION HAVING EXCELLENT PREVENTION EFFECT OF PLASMA AGING AND MOLDED ARTICLE USING THE SAME

The present invention provides a fluorine-containing elastomer composition, which does not have adverse effect on heat resistance and processability and in which the decrease in weight to both fluorine plasma treatment and O<sub>2</sub> plasma treatment in the semiconductor manufacturing process is small and generation of foreign substances (particles) in these treatments is suppressed significantly, and also the present invention provides a molded article comprising the composition.

(1)

## 拾、申請專利範圍

1. 一種半導體製造裝置之封裝材用含氟彈性體組成物，其特徵為由含氟彈性體、及具電漿抗老化效果之化合物所成者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其中具電漿抗老化效果之化合物，為芳香族化合物；該芳香族化合物係滿足至種選自下列 (1) ~ (5) 所成群之條件的化合物

(1) -NH- 為構成芳香族化合物之環結構的一部份、或 -NH- 之至少單邊直接連結於芳香族化合物的環結構上；

(2) -C(O)- 為構成芳香族化合物之環結構的一部份；

(3) -S- 直接連結於芳香族化合物之環結構上；

(4) -OH 直接連結於芳香族化合物之芳香環上；及

(5)  $(-O-)_3P$  之至少單邊直接連結於芳香族化合物的環結構上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其中上述含氟彈性體，為全氟彈性體者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其中上述具電漿抗老化效果之化合物，為至少一種選自異吡啶滿酮系顏料、喹吡酮系顏料、二酮吡咯並吡咯系顏料、蔥醌系顏料、胺系抗氧化劑、苯酚性抗氧化劑、硫系抗氧化劑、及磷系抗氧化劑所成群者。

(2)

5. 如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其中上述具電漿抗老化效果之化合物，為不含金屬原子的化合物者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其中上述具電漿抗老化效果之化合物，對含氟彈性體 100 重量份，含有 0.5 重量份以上者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其係電漿製程用之半導體製造裝置的封裝材所用者。

8. 一種半導體製造裝置用封裝材，其特徵為由申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物所成者。

9. 一種電漿製程用半導體製造裝置所用封裝材，其特徵為由申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物所成者。

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：