

明 細 書

発明の名称： シール材組成物およびシール材

技術分野

[0001] 本発明は、シール材組成物に関し、さらには、シール材、それを含む半導体製造装置用ゲートシールを含むシール材全般、および半導体製造装置にも関する。

背景技術

[0002] 特開 2 0 0 1 - 0 0 2 9 2 3 号公報（特許文献 1）及び特開 2 0 1 8 - 0 1 6 7 9 5 号公報（特許文献 2）にはそれぞれ、シール材に用いるためのフッ素シリコーンゴム組成物およびパーフルオロエラストマー組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2 0 0 1 - 0 0 2 9 2 3 号公報
特許文献 2：特開 2 0 1 8 - 0 1 6 7 9 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体分野における回路の微細化、高集積化を達成するための一つの手段として、低温環境下での低温エッチングプロセスが有効であることが確認されている。一般に、低温環境におけるシール材として、シリコーンゴムやフッ素シリコーンゴムが使用される場合が多い。しかしながら、一般的にシール材として用いられるシリコーンゴムの使用可能な温度は - 4 5℃程度であり、低温特性が比較的良好なフッ素シリコーンゴムでも使用可能な温度は - 6 5℃までであり、低温特性が十分ではなかった。このため、より低い温度（例えば - 7 0℃～ - 1 0 0℃）の環境において使用可能であるシール材が要求されている。

[0005] 一方、プラズマを用いる環境下において使用されるシール材では、耐プラ

ズマ性を有するパーフロオロエラストマーが使用される場合が多い。しかしながら、パーフルオロエラストマーは非常に高価であり、低温特性に比較的劣るため低温環境下での使用が困難である。

[0006] 本発明の目的は、低温環境で使用可能であると共に耐プラズマ性を有し、比較的安価な材料を用いて半導体製造装置用シール材を製造することができるシール材組成物を提供することである。本発明の別の目的は、比較的低いガラス転移温度を有し、及び耐プラズマ試験において重量減少率の低下が抑制された、シリコーンポリマーを含むシール材組成物であって、半導体製造装置用シール材を製造することができるシール材組成物を提供することである。

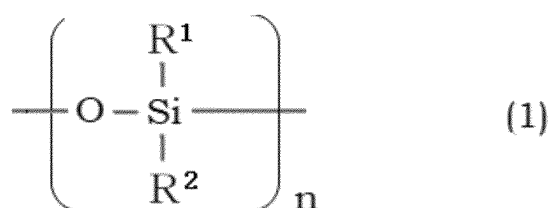
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下のシール材組成物、シール材、半導体製造装置用ゲートシール、半導体製造装置を提供する。

[1] シリコーンポリマーと加硫剤とを含み、前記シリコーンポリマーは、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を側鎖に有するポリシロキサン系化合物を含む、半導体製造装置に用いるための耐プラズマ性を有するシール材組成物。

[2] 前記ポリシロキサン系化合物は、下記式(1)：

[化1]



[式中、

R¹は独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を表し、

R²は独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基ヒドロキシ基または水素原子を表し、

nは1～7000の整数を表す]

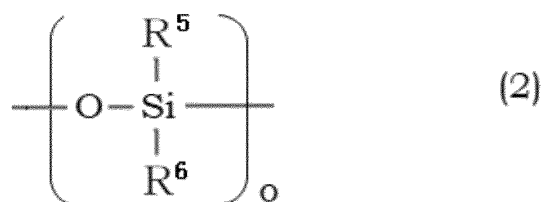
で表される構成単位を含む、[1]に記載のシール材組成物。

[3] 前記ポリシロキサン系化合物中の前記式(1)で表される構成単位の比率は1～70mol%である、[2]に記載のシール材組成物。

[4] 前記ポリシロキサン系化合物は、主鎖の末端に、 $(R^3)_3Si-R^4$ —[式中、 R^3 は互いに独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を表し、 R^4 は独立して酸素原子、炭素数1～5のアルキレン基を表す]で表される基を有する、[1]～[3]のいずれかに記載のシール材組成物。

[5] 前記ポリシロキサン系化合物は、下記式(2)：

[化2]



[式中、

R^5 および R^6 は独立して、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を表し、

oは、100～10000の整数を表す]

で表される構成単位を含む、[1]～[4]のいずれかに記載のシール材組成物。

[6] 前記ポリシロキサン系化合物は、側鎖および主鎖の末端の少なくともいずれか一方においてビニル基を有する、[1]～[5]のいずれかにシール材組成物。

[7] 前記シリコンポリマー100質量部に対し1～160質量部の充填剤、および0.05～3質量部の顔料の少なくともいずれか一方をさらに

含む、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔８〕 前記加硫剤は、パーオキサイド系化合物を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔９〕 前記加硫剤の含有量は、前記シリコンポリマー１００質量部に対し、０．２～８質量部である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔１０〕 パーフルオロポリエーテル系化合物をさらに含む、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔１１〕 金属イオン含有量が１０００ｐｐｍ以下である、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔１２〕 〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のシール材組成物の架橋物を含むシール材。

〔１３〕 〔１２〕に記載のシール材を含む、半導体製造装置用ゲートシール。

〔１４〕 〔１２〕に記載のシール材を含む、半導体製造装置。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、低温環境で使用可能であると共に耐プラズマ性にも優れ、比較的安価な材料を用いて半導体製造装置用シール材を製造することができるシール材組成物を提供することができる。本発明によれば、比較的低いガラス転移温度を有し、及び耐プラズマ試験において重量減少率の低下が抑制された、シリコンポリマーを含むシール材組成物であって、半導体製造装置用シール材を製造することができるシール材組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔０００９〕 以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

〔００１０〕 ＜シール材組成物＞

本発明の一態様に係るシール材組成物は、半導体製造装置に用いるための

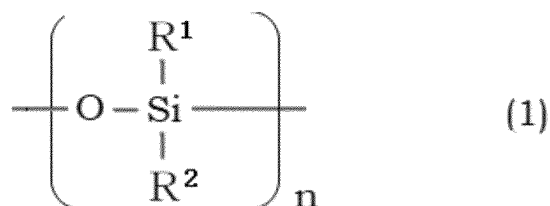
耐プラズマ性を有するシール材組成物である。シール材組成物は、シリコーンポリマーと加硫剤とを含む。シリコーンポリマーは、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を側鎖に有するポリシロキサン系化合物（以下、第1ポリシロキサン系化合物ともいう）を含む。本発明者によれば、第1ポリシロキサン系化合物が比較的安価である材料であるにもかかわらず、低温特性および耐プラズマ性を有するシール材組成物が得られることを見出した。本明細書において、耐プラズマ性を有するとは、後述の耐プラズマ性試験において重量減少率（％）が1.0％以下であることをいう。本発明のシール材組成物を用いることにより、パーフルオロエラストマーを含むシール材組成物に比べて同程度であるか、または優れた耐プラズマ性を発揮するシール材を作製することができる。また、本発明のシール材組成物を用いることにより、後述の耐プラズマ性試験において、パーフルオロエラストマーを含むシール材組成物に比べて同程度であるか、または小さい重量減少率を有するシール材を作製することができる。

[0011] 第1ポリシロキサン系化合物は、主鎖を構成するSi原子に非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を1個以上有することができる。本明細書において、ポリシロキサン系化合物は、複数のシロキサン結合（ —Si—O—Si— ）が連なって形成した骨格（主鎖）を有する化合物である。

[0012] 非置換の芳香族一価炭化水素基としては、例えばフェニル基、ト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等が挙げられる。置換の芳香族一価炭化水素基としては、上記非置換の芳香族一価炭化水素基として例示した基の水素原子の一部または全部が、フッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された芳香族一価炭化水素基であってよく、例えばクロロフェニル基等が挙げられる。低温特性および耐プラズマ性の観点から好ましくはフェニル基である。第1ポリシロキサン系化合物は、主鎖を構成する1個のSi原子に2個のフェニル基が結合したジフェニルシリル基を有することが好ましい。

[0013] 第1ポリシロキサン系化合物は、下記式（1）：

[化3]



[式中、

R^1 は独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を表し、

R^2 は独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基、ヒドロキシ基または水素原子を表し、

n は1～7000の整数を表す]

で表される構成単位（以下、第1構成単位ともいう）を含むことができる。

[0014] R^1 および R^2 における非置換または置換の芳香族一価炭化水素基の例としては、上述の例示が適用される。 R^2 における芳香族炭化水素基を含まない非置換の飽和の炭化水素基としては、例えばメチル基、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、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基等が挙げられる。 R^2 における芳香族炭化水素基を含まない非置換の不飽和の炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等のアルケニル基等が挙げられる。 R^1 としては、低温特性および耐プラズマ性の観点から好ましくはフェニル基である。 R^2 における芳香族炭化水素基を含まない置換の不飽和または飽和の炭化水素基としては、上記芳香族炭化水素基を含まない非置換の不飽和または飽和の炭化水素基として例示した基の水素原子の一部または全部が、フッ素、塩素等のハロゲン原子で置換された基であってよく、例えばクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。 R^2 におけるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 R^1 としては、低温特性および耐プラズマ性

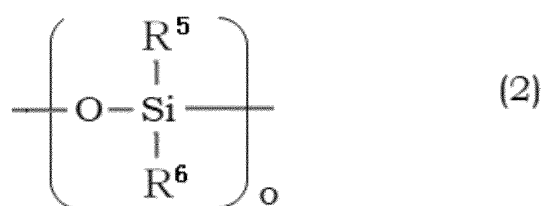
の観点から好ましくはフェニル基である。R²としては、低温特性および耐プラズマ性の観点から好ましくはフェニル基である。

[0015] 第1ポリシロキサン系化合物中の第1構成単位の比率は例えば1～70mol%であってよく、低温特性および耐プラズマ性の観点から好ましくは2～65mol%、より好ましくは3～60mol%である。

[0016] 第1ポリシロキサン系化合物は、主鎖の末端に、(R³)₃Si-R⁴-[式中、R³は互いに独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を表し、R⁴は独立して酸素原子、炭素数1～5のアルキレン基を表す]で表される基（以下、末端基ともいう）を有していてよい。R³における非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基の例としては、上述の例示が適用される。R⁴における炭素数1～5のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。R³としては、好ましくはメチル基、メトキシ基およびヒドロキシ基である。R⁴としては、好ましくは酸素原子、エチレン基が好ましい。

[0017] 第1ポリシロキサン系化合物は、下記式(2)：

[化4]



[式中、

R⁵およびR⁶は独立して、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を表し、

oは、100～10000の整数を表す]

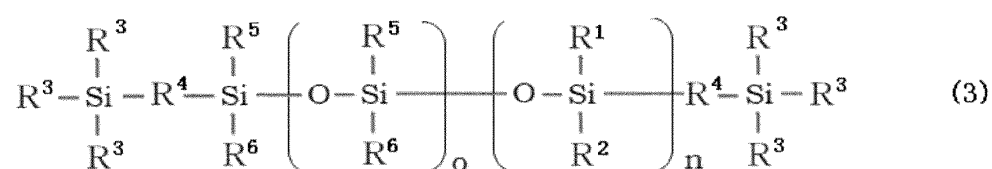
で表される構成単位（第2構成単位）を含むことができる。第1ポリシロキサン系化合物中の第2構成単位の比率は、例えば30～99mol%であってよい。

[0018] R⁵およびR⁶における芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基およびアルコキシ基の例としては、上述の例示が適用される。第2構成単位において、R⁵およびR⁶の少なくともいずれか一方は、芳香族炭化水素基を含まない非置換の不飽和の炭化水素基であることが好ましく、ビニル基であることがより好ましい。R⁵およびR⁶のいずれか一方が、芳香族炭化水素基を含まない非置換の不飽和の炭化水素基である場合、他方は、芳香族炭化水素基を含まない非置換の飽和の炭化水素基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0019] 第1ポリシロキサン系化合物は、側鎖および主鎖の末端の少なくともいずれか一方においてビニル基を有することが好ましい。第1ポリシロキサン系化合物が側鎖および主鎖の末端の少なくともいずれか一方においてビニル基を有する場合、第1ポリシロキサン系化合物は、1または2以上のビニル基を有することができる。第1ポリシロキサン系化合物が側鎖および主鎖の末端の少なくともいずれか一方においてビニル基を有する場合、第1ポリシロキサン系化合物中のビニル基を有する構成単位の比率は例えば0.001～10mol%であってよく、上記構成単位の比率の下限は例えば0.005mol%、0.01mol%、0.05mol%または0.1mol%であってよく、上記構成単位の比率の上限は例えば8mol%、6mol%、4mol%であってよい。

[0020] 第1ポリシロキサン系化合物としては、好ましくは下記式（3）：

[化5]

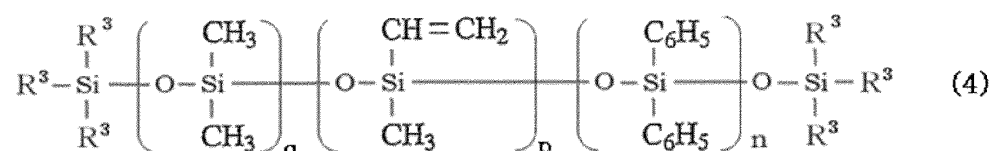


で表される化合物である。式（3）中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、o

および n は上記の定義が適用される。

[0021] 第1ポリシロキサン系化合物としては、より好ましくは下記式(4)：

[化6]



で表される化合物である。式(4)中、 R^3 および n は上記の定義が適用される。 p および q は互いに独立して整数を表し、 p および q の合計は100～10000であることができる。 p および q の合計は例えば1000～10000または2000～10000または3000～10000または5000～10000であってよい。 p 、 q および n の合計は、例えば1000～10000または2000～10000または3000～10000または5000～10000であってよい。

[0022] 第1ポリシロキサン系化合物は、第1構成単位を含む共重合体であってよい。第1ポリシロキサン系化合物は、第1構成単位を含む共重合可能な成分を他の共重合可能な成分(例えば第2構成単位を含む共重合可能な成分等)と共重合させることにより得ることができる。式(4)で示される化合物は、例えばジメチルシロキサン系共重合成分と、ジフェニルシロキサン系共重合成分と、メチルビニルシロキサン系共重合成分とを共重合させることにより得ることができる。

[0023] 第1ポリシロキサン系化合物は、後述のとおりシリカが充填されたシリコーンゴムコンパウンドの形態で用いることができる。市販品の例としては、信越化学工業株式会社製「KE-186-U」、「KE-183-U」、「KE-136Y-U」、ダウ・東レ株式会社製「SE-955-U」等が挙げられる。

[0024] シリコーンポリマーは、第1ポリシロキサン系化合物を1種または2種以上含むことができる。また、シリコーンポリマーは、第1ポリシロキサン系化合物以外の他のポリシロキサン系化合物(以下、第2ポリシロキサン系化

合物ともいう)を含むことができる。第2ポリシロキサン系化合物としては、例えばジメチルシリコーン、ビニルメチルシリコーンおよびフルオロビニルメチルシリコーン等が挙げられる。シリコーンポリマーは、好ましくは第1ポリシロキサン系化合物のみを含む。また、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他のゴムとのブレンドゴムとしても用いられる。

[0025] 加硫剤としては、例えばパーオキサイド系化合物を用いることができる。パーオキサイド系化合物としては、シリコーンポリマーに使用可能なものであれば特に制限はなく、例えばベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ジ(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ジ(tert-ブチルパーオキシ)バレレート等が挙げられる。加硫剤はパーオキサイド系化合物を1種または2種以上含むことができる。

[0026] シール材組成物中の加硫剤の含有量は、例えばシリコーンポリマー100質量部に対し0.2~8質量部であってよく、好ましくは0.5~4質量部である。

[0027] シール材組成物は、パーフルオロポリエーテル系化合物をさらに含むことができる。パーフルオロポリエーテル系化合物は、オリゴマー等の低分子量化合物であってよく、ポリマー等の高分子量化合物であってもよい。中でも低温特性および耐プラズマ性の観点から好ましくはパーフルオロポリエーテル系ポリマーを含む。パーフルオロポリエーテル系ポリマーは、例えば主鎖の末端にシリコーンポリマーと架橋反応が可能な基を有することができる。

パーフルオロポリエーテル系ポリマーは市販品を用いることができる。パーフルオロポリエーテル系ポリマーの市販品の例としては、サイフェル（登録商標）（信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。シール材組成物中のパーフルオロポリエーテル系ポリマーの含有量は、例えばシリコンポリマー 100 質量部に対し 0.5 ～ 50 質量部であってよく、好ましくは 1 ～ 25 質量部である。

[0028] シール材組成物は、上記成分以外の他の成分、例えば顔料、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、加硫促進剤、加工助剤（ステアリン酸等）、安定剤、粘着付与剤、シランカップリング剤、可塑剤、難燃剤、離型剤、ワックス類、滑剤等の添加剤を含むことができる。添加剤の他の例は、フッ素系オイル（例えば、パーフルオロエーテル等）のような粘着性低減（防止）剤である。添加剤は 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0029] 顔料としては、例えば無機顔料および有機顔料からなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。無機顔料としては、例えば白色顔料（例えばシリカ、亜鉛華、鉛白、リトポン、二酸化チタン、沈降性硫酸バリウムおよびバライト粉等）、赤色顔料（例えば鉛丹、酸化鉄赤等）、黄色顔料（例えば黄鉛、亜鉛黄等）、青色顔料（例えばウルトラマリン青、プロシア青、Y l n M n ブルー等）、黒色顔料（例えばカーボンブラック等）等が挙げられる。有機顔料としては、例えばアゾ顔料（アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料等）；アントラキノン系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料等の多環式顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。有機顔料としてカラーインデックスにおいてピグメントに分類されている有機顔料を使用することができる。好ましく用いられる顔料は、金属元素を含有しない有機顔料である。金属元素を含有しない有機顔料は、シール材が半導体用途など過酷なプラズマ環境下やオゾン環境下で用いられ、環状シール材がエッチングされることがあっても、金属元素由来の物質が飛散させるおそれ

がない。シール材組成物が顔料を含む場合、シール材組成物中の顔料の含有量は、シリコンポリマー１００質量部に対し例えば０．０５～３質量部であってよい。

[0030] 充填剤としては、例えばシリカ、石英粉末、クレー、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、アルミナ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラック、粒状又は粉末状樹脂（フッ素樹脂等）、金属粉、ガラス粉、セラミックス粉等が挙げられる。シール材組成物が充填剤を含む場合、シール材の機械強度向上の観点から有利である。充填剤としては、好ましくはシリカ、カーボンブラックおよびフッ素樹脂からなる群から選択される少なくとも１つである。

[0031] シリカとしては、例えばヒュームドシリカ、沈降シリカ、熔融シリカ等が挙げられる。シール材組成物がシリカを含む場合、シール材組成物中のシリカの含有量は、シリコンポリマー１００質量部に対し例えば６～１２０質量部であってよい。シール材組成物がシリカを含む場合、シリコンポリマーにシリカを配合したシリコンゴムコンパウンドを用いることができる。シリコンゴムコンパウンドとして、信越化学工業株式会社製「ＫＥ－１８６－Ｕ」、ダウ・東レ株式会社製「ＳＥ－９５５－Ｕ」等をそのまま用いることもできる。また、本発明の目的を阻害しない範囲内で、他のゴムとのブレンドゴムとしても用いられる。

[0032] カーボンブラックとしては、例えばＭＴカーボン等が挙げられる。シール材組成物は、半導体製造装置での使用中における充填剤飛散の観点から好ましくは金属系充填剤を含まない。シール材組成物がカーボンブラックを含む場合、シール材組成物中のカーボンブラックの含有量は、シリコンポリマー１００質量部に対し例えば１～３０質量部であってよい。

[0033] シール材組成物がフッ素樹脂の充填剤を含む場合、耐プラズマ性の向上について有利になる傾向となる。フッ素樹脂は、例えばフッ素樹脂粒子として

シール材組成物に含有させることができる。シール材組成物がフッ素樹脂の充填剤を含む場合、シール材組成物中のフッ素樹脂の充填剤の含有量は、シリコーンポリマー１００質量部に対し例えば１～３０質量部、好ましくは５～２５質量部、より好ましくは１０～２０質量部であってよい。

[0034] 充填剤として用いるフッ素樹脂は、分子内にフッ素原子を有する樹脂であり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリビニルフルオライド（ＰＶＦ）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ＶＤＦ－ＨＦＰ－ＴＦＥ共重合体）等であることができる。フッ素樹脂は１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0035] 上記の中でも、高温環境下で樹脂が溶融して圧縮永久歪等の特性が損なわれることを防ぐ観点から、ＰＦＡ、ＰＴＦＥ等の融点が比較的高いフッ素樹脂を用いることが好ましい。

[0036] 充填剤として用いるフッ素樹脂は官能基を含有するものであってもよい。官能基は、例えば当該官能基を有するモノマーを共重合させることによって導入できる。官能基を有するモノマーとして上述の架橋部位モノマーを共重合させると、上記架橋剤によってフッ素樹脂とパーフルオロエラストマーとの架橋も進行するので、シール材組成物の架橋物の機械的強度等をさらに高め得る。官能基を含有するフッ素樹脂の例として、特開２０１３－１７７６３１号公報に記載されるニトリル基含有ポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。また、フッ素樹脂は、例えば「ＴＦＭ変性ＰＴＦＥ」（ダイニオン社製）のような、変性されたフッ素樹脂であることもできる。

- [0037] シール材組成物がシリコンポリマーとフッ素樹脂の充填剤とを含む場合、シリコンポリマーとフッ素樹脂との混練方法は、例えば１）シリコンポリマーとフッ素樹脂とをミキシングロールを用いて混練する方法、２）シリコンポリマーとフッ素樹脂とをミキサーや二軸押出機等の装置を用いて混練する方法を用いることができる。
- [0038] シール材組成物が充填剤を含む場合、シール材組成物中の充填剤の含有量（２種以上含む場合は合計含有量）は、例えばシリコンポリマー１００質量部に対し１～１６０質量部であってよく、好ましくは１～１００質量部、より好ましくは１～８０質量部である。
- [0039] シール材組成物は、金属イオン含有量が例えば１０００ppm以下であってよく、３００ppm以下又は１００ppm以下又は５０ppm以下であってよい。シール材組成物の金属イオン含有量が上記範囲であることによりプラズマ処理を行う半導体製造装置に用いるシール材として好適である。
- [0040] シール材組成物は、シリコンポリマーと、加硫剤と、必要に応じて添加される顔料やシリカ等を均一に混練りすることにより調製できる。混練り機としては、例えばミキシングロール、加圧ニーダー、インターナルミキサー（バンバリーミキサー）等の従来公知のものを用いることができる。各配合成分は一度に混合して混練してもよいし、各配合成分のうち、架橋反応に寄与する成分（架橋促進剤、架橋遅延剤、架橋剤等）を除く成分を先に均一に混練しておき、その後、架橋反応に寄与する成分を混練する等、複数段に分けて混練してもよい。
- [0041] 本発明のシール材は、上述のシール組成物の架橋物を含む。シール材は、シール材用ゴム組成物を架橋（加硫）および成形することにより製造することができる。架橋および成形するための方法は、インジェクション成形、圧縮成形、トランスファー成形等の従来公知の方法を採用することができる。
- [0042] 成形時における加熱温度（一次架橋温度）は、例えば１００℃以上２２０℃以下であってよく、加熱時間（一次架橋時間）は、例えば０．５分以上１２０分以下であってよい。加硫成形後、二次架橋を行ってもよい。二次架橋

温度は、例えば120℃以上280℃以下であってよく、二次架橋時間は、例えば0.5時間以上24時間以下であってよい。

[0043] シール材の使用可能温度の範囲は、例えば−70〜150℃であってよく、好ましくは−100〜200℃、より好ましくは−130〜230℃であることができる。本明細書において、シール材の使用可能温度は、後述の実施例の欄において説明するガラス転移温度の測定により評価することができる。

[0044] シール材の硬度（タイプAデュロメーター硬さ）は、例えば25〜90程度であってよい。シール材の硬度が上記範囲であることにより、半導体製造装置への装着し易さや密閉性の面で好ましい。

[0045] シール材は、耐プラズマ性試験において重量減少率（％）が例えば1.0％以下であることができる。耐プラズマ性試験は後述の実施例の欄において説明する方法に従って行うことができる。シール材は、耐プラズマ性試験において重量減少率（％）が好ましくは0.8％以下、より好ましくは0.6％以下である。本発明のシール材の重量減少率は、耐プラズマ性試験において、パーフルオロエラストマーを含むシール材に比べて同程度であるか、または小さい重量減少率であることができる。

[0046] 本発明の別の一態様は、上記シール材組成物の架橋物を含むシール材である。本発明のシール材は、半導体製造装置用シール材であってよく、とりわけ、耐プラズマ性を有することから、プラズマ処理が行われる半導体製造装置における真空チャンバの固定部位や動的部位等のシール材として好適である。また、本発明のシール材は、パーフルオロエラストマーを含むシール材に比べて同程度であるか、または優れた耐プラズマ性を発揮することができるため、パーフルオロエラストマーを含むシール材が用いられている半導体製造装置に好適である。シール材の使用形態としては、例えばリング、パッキン、ガスケット等の各種シール材が挙げられる。

[0047] 本発明の他の一態様は、上記シール材を含む半導体製造装置である。本発明の半導体製造装置には、半導体製造装置に加え、例えば液晶パネル製造装

置、プラズマパネル製造装置、プラズマディスプレイパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル製造装置、有機ＥＬパネル製造装置、フィールドエミッションディスプレイパネル製造装置、太陽電池基板製造装置、半導体搬送装置等も含まれる。

実施例

[0048] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。例中の「％」及び「部」は、特記のない限り、質量％及び質量部である。

[0049] <実施例１～１０および比較例１～５>

次の手順に従って、シール材組成物を調製し、次いでシール材を作製した。まず、表１に示される配合組成に従って（表１における配合量の単位は質量部である）、各配合剤の所定量をオープンロールにより混練した。次に、得られたシール材組成物を、１２０℃、２０分の条件でプレス成形した後、２００℃、４時間の条件で熱による２次架橋を行ってシール材を得た。

[0050] [表１]

		実施例									
		１	２	３	４	５	６	７	８	９	１０
PVMQ1		100	100	100				100	100	100	100
PVMQ2					100						
PVMQ3						100					
PVMQ4							100				
架橋剤 1		0.7	0.7		0.7	0.7		0.7	0.7	0.7	0.7
架橋剤 2							1.5				
架橋剤 3				0.5							
充填剤 1(フッ素樹脂)								10	20		
添加剤 1										2	10
添加剤 2										2	10
顔料 1			0.13					0.13	0.13	0.13	0.13
ガラス転移温度	(℃)	-114	-117	-113	-113	-117	-115	-	-	-	-
耐プラズマ性	重量減少率(%)	0.55	0.55	0.54	0.57	0.51	0.51	0.50	0.46	0.52	0.50
含有金属量	(ppm)	-	21	-	-	-	-	-	-	-	-
常態物性	硬さ	61	65	63	38	50	50	64	65	63	55
	引張強さ(MPa)	10.4	12.1	10.3	8.7	8.1	7.6	8.2	7.1	10.1	8.0
	伸び(%)	650	675	475	750	575	425	520	480	610	580
	100%モジュラス(MPa)	1.2	1.3	1.8	0.6	1.0	1.5	1.3	1.4	1.2	1.0

[0051] 表１中の配合成分の詳細は以下のとおりである。

P V M Q １：フェニルビニルメチルシリコン、「K E－１８６－U」、信越化学工業株式会社

P V M Q ２：フェニルビニルメチルシリコン、「K E－１８３－U」、信

越化学工業株式会社

PVMQ3：フェニルビニルメチルシリコーン、「KE-136Y-U」、

信越化学工業株式会社

PVMQ4：フェニルビニルメチルシリコーン、「SE-955-U」、ダ

ウ・東レ株式会社

架橋剤1：パラメチルベンゾイルパーオキシド、「C-23N」、信越化

学工業株式会社

架橋剤2：ビス（4-メチルベンゾイル）パーオキシド、「RC14」、

ダウ・東レ株式会社

架橋剤3：2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキ

サン、「C-8A」、信越化学工業株式会社

充填剤1：PTFE、「ルブロンL5」、ダイキン工業株式会社

添加剤1：パーフルオロポリエーテル系化合物、「サイフェル8070A」

、信越化学工業株式会社

添加剤2：パーフルオロポリエーテル系化合物、「サイフェル8070B」

、信越化学工業株式会社

顔料1：「バイオレット#V4879」、レジノカラー工業株式会社

[0052]

[表2]

		比較例				
		1	2	3	4	5
FVMQ				100		
VMQ1					100	
VMQ2						100
FFKM		100				
FKM			100			
架橋剤 4				0.8	0.4	
架橋剤 5						0.65
架橋剤 6		1				
受酸剤 1			3			
受酸剤 2			6			
充填剤 2(カーボンブラック)			20			
顔料 2				1.5		
顔料 3					1.5	
ガラス転移温度	(°C)	13	-7	-65	-	-45
耐プラズマ性	重量減少率(%)	0.57	11.2	1.24	1.82	1.23
含有金属量	(ppm)	3	2,128 以上	4,209 以上	5,531 以上	350
常態物性	硬さ	70	70	73	70	47
	引張強さ (MPa)	13.0	14.0	7.8	6.0	7.9
	伸び (%)	180	260	280	190	360
	100%モジュラス (MPa)	3.0	5.0	3.6	3.4	1.5

[0053] 表 2 中の配合成分の詳細は以下のとおりである。

F V M Q : フロロシリコンコンパウンド、「F E - 2 7 1 - U」、信越化学工業株式会社

V M Q 1 : シリコンゴムコンパウンド、「K E - 9 7 1 - U」、信越化学工業株式会社

V M Q 2 : シリコンゴムコンパウンド、「K E - 9 5 1 - U」、信越化学工業株式会社

F F K M : パーフルオロエラストマー、「P F E 1 9 1 T」、スリーエム

F K M : フッ素ゴム、「ダイエル G 7 8 3」、ダイキン工業株式会社

架橋剤 4 : 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、「C - 8 A」、信越化学工業株式会社

架橋剤 5 : ベンゾイルパーオキサイド、「C 1 A」、信越化学工業株式会社

架橋剤 6 : 2, 2 - ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフ

ルオロプロパン、東京化成工業株式会社

受酸剤1：酸化マグネシウム、「キョーワマグMA150」、協和化学工業株式会社

受酸剤2：水酸化カルシウム、「CALDIC#2000」、近江化学工業株式会社

充填剤2：MTカーボン、「サーマックスN990」、Cancarb

顔料2：「フェローブルーV-3285」、フェロージャパン

顔料3：「KE-COLOR-BR」、信越化学工業株式会社

[0054] (シール材の評価)

得られた架橋成形品（シール材）について、次の評価を行った。結果を表1に示す。

[0055] [1] ガラス転移温度の測定

得られた成形体を測定温度： $-150 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、昇温条件： $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数： 1Hz 、測定モード：引張りにてAir環境下にて、DVA-225（アイティー計測制御社製）を用いて測定を行った。ガラス転移温度は、 $\tan \delta$ のピーク値とした。ガラス転移温度はシール材の低温使用領域の目安となる温度である。ガラス転移温度が低いほど低温環境での使用に有利である。

[0056] [2] 耐プラズマ性試験

得られた成形体について、耐プラズマ性（重量減少率）を測定した。具体的には以下の通り測定した。

電極径： $\phi 240\text{mm}$ の平板プラズマ処理装置を用いて、RF： 250W 、 O_2 ガスと CF_4 ガスの流量比（ $\text{O}_2 : \text{CF}_4$ ）： $180 : 20$ 、ガス流量： 200sccm 、真空度： 133Pa の条件下で、得られた成形体にプラズマを1時間照射した。

次いで、試験前後の成形体の重量を測定して、下記式により、重量減少率（%）を求めることで、耐プラズマ性を評価した。重量減少率が小さいほど耐プラズマ性に有利となる。

重量減少率(%) = [(試験前の成形体の重量 - 試験後の成形体の重量) / 試験前の成形体の重量] × 100

[0057] [3] 金属イオン含有量の測定

得られた成形体を希酸にて洗浄した後、硝酸にて灰化处理を行った。濃酸を添加して加熱濃縮後、希酸（回収液）を添加して加熱回収操作を行い、フッ素樹脂製容器に移液し、ICP質量分析法により定性分析を行った。なお、内部標準元素を回収液に予め添加しておいた。測定はICP-MS Agilent 7500CS（アジレント・テクノロジー製）を用いた。

[0058] [4] 常態物性の測定

硬さ（タイプAデュロメーター硬さ）はJISK6253:2012に従い、タイプAデュロメーター硬さ試験機にて測定した。引張試験は、JISK6251に従い、試料形状：3号ダンベルにてショッパース式引張試験機にて引張強度(MPa)、伸び(%)、100%モジュラス(MPa)を測定した。

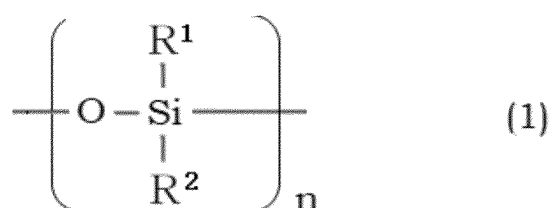
[0059] 表1に示されるとおり、実施例1～10では、ガラス転移温度がFFKMを用いた比較例1より非常に低い温度であり、耐プラズマ性の評価においてもフェニル基を有しないシリコンポリマーを用いた比較例2～5に比べ低い重量減少率であった。このことから、本発明によれば、低温環境で使用可能であり、耐プラズマ性を有するシール材組成物が安価に提供されることが理解される。

請求の範囲

[請求項1] シリコンポリマーと加硫剤とを含み、
前記シリコンポリマーは、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を側鎖に有するポリシロキサン系化合物を含む、半導体製造装置に用いるための耐プラズマ性を有するシール材組成物。

[請求項2] 前記ポリシロキサン系化合物は、下記式（１）：

[化1]



[式中、

R^1 は独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基を表し

、

R^2 は独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基、ヒドロキシ基または水素原子を表し、

n は１～７０００の整数を表す]

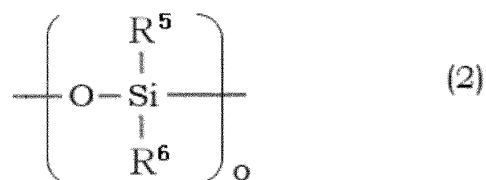
で表される構成単位を含む、請求項１に記載のシール材組成物。

[請求項3] 前記ポリシロキサン系化合物中の前記式（１）で表される構成単位の比率は１～７０ｍｏｌ％である、請求項２に記載のシール材組成物。

[請求項4] 前記ポリシロキサン系化合物は、主鎖の末端に、 $(\text{R}^3)_3\text{Si}-\text{R}^4-$ [式中、 R^3 は互いに独立して、非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を表し、 R^4 は独立して酸素原子、炭素数１～５のアルキレン基を表す] で表される基を有する、請求項２に記載のシール材組成物。

[請求項5] 前記ポリシロキサン系化合物は、下記式（２）：

[化2]



[式中、

R⁵およびR⁶は独立して、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、アルコキシ基またはヒドロキシ基を表し、

oは、１００～１００００の整数を表す]

で表される構成単位を含む、請求項４に記載のシール材組成物。

[請求項6] 前記ポリシロキサン系化合物は、側鎖および主鎖の末端の少なくともいずれか一方においてビニル基を有する、請求項５に記載のシール材組成物。

[請求項7] 前記シリコンポリマー１００質量部に対し１～１６０質量部の充填剤、および０．０５～３質量部の顔料の少なくともいずれか一方をさらに含む、請求項１に記載のシール材組成物。

[請求項8] 前記加硫剤は、パーオキサイド系化合物を含む、請求項１に記載のシール材組成物。

[請求項9] 前記加硫剤の含有量は、前記シリコンポリマー１００質量部に対し、０．２～８質量部である、請求項１に記載のシール材組成物。

[請求項10] パーフルオロポリエーテル系化合物をさらに含む、請求項１に記載のシール材組成物。

[請求項11] 金属イオン含有量が１０００ppm以下である、請求項１に記載のシール材組成物。

[請求項12] 請求項１に記載のシール材組成物の架橋物を含むシール材。

[請求項13] 請求項１２に記載のシール材を含む、半導体製造装置用ゲートシー

ル。

[請求項14] 請求項 1 2 に記載のシール材を含む、半導体製造装置。