

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 0 - 1 1 9 4 6 8 号公報（特許文献 1）には、シール材の製造に用いる組成物として、架橋可能な含フッ素エラストマーを含む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 0 - 1 1 9 4 6 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、フッ素エラストマーを含む組成物の架橋物を含むシール材は、動的シール材として用いる場合、1 0 0 %モジュラスが十分ではない場合がある。

[0005] 本発明の目的は、向上した 1 0 0 %モジュラスを発揮することができるシール材組成物、その架橋物を含むシール材および半導体製造装置用ゲートシール、および半導体製造装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 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] フッ素エラストマー、ビニル基を有するシリコンポリマー、および架橋剤を含む、シール材組成物。

[2] 前記シリコンポリマーは、ビニルメチルシリコン、フルオロビ

ニルメチルシリコンおよびフェニルビニルメチルシリコンからなる群から選択される少なくとも１種を含む、〔１〕に記載のシール材組成物。

〔３〕 前記シリコンポリマーの含有量は、前記フッ素エラストマー１００質量部に対し１質量部以上５００質量部以下である、〔１〕または〔２〕に記載のシール材組成物。

〔４〕 前記架橋剤は、パーオキサイド系化合物、ポリオール系化合物およびポリアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも１種を含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔５〕 前記架橋剤の含有量は、前記フッ素エラストマー１００質量部に対し１～６質量部である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔６〕 パーフルオロポリエーテル系化合物をさらに含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔７〕 前記パーフルオロポリエーテル系化合物の含有量は、前記フッ素エラストマー１００質量部に対し０．５～３０質量部である、〔６〕に記載のシール材組成物。

〔８〕 前記フッ素エラストマー１００質量部に対し１～３０質量部の充填剤をさらに含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のシール材組成物。

〔９〕 前記充填剤はシリカを含む、〔８〕に記載のシール材組成物。

〔１０〕 前記充填剤はフッ素樹脂を含み、前記フッ素樹脂はポリテトラフロロエチレンを含む、〔８〕に記載のシール材組成物。

〔１１〕 〔１〕～〔１０〕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。

〔１２〕 〔１１〕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。

〔１３〕 〔１１〕に記載のシール材を含む、半導体製造装置。

発明の効果

〔０００７〕 本発明によれば、向上した１００％モジュラスを発揮することができるシ

ール材組成物、その架橋物を含むシール材および半導体製造装置用ゲートシール、および半導体製造装置を提供することである。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] <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、半導体製造装置用シール材を製作するためのシール材組成物である。シール材組成物は、フッ素エラストマー、ビニル基を有するシリコーンポリマー（以下、ビニルシリコーンともいう）および架橋剤を含む。

[0010] （フッ素エラストマー）

フッ素エラストマーは、架橋反応によって架橋構造を有するエラストマー（架橋ゴム）を形成可能な架橋性ゴム成分であり、水素原子を含むか又は水素原子とフッ素原子を含むモノマーを構成単位の少なくとも1つとする重合体又は共重合体からなるもの、又は水素原子を含むフッ素系熱可塑性エラストマーである。架橋ゴムとは、架橋剤等を用いて架橋性ゴム成分（フッ素エラストマー）の分子鎖間に架橋反応を起こさせ、架橋構造を持たせることによってゴム弾性を発現させたものである。

[0011] フッ素エラストマーの具体例を挙げれば、例えば、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；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；テトラフルオロエチレン（TFE）－プロピレン（Pr）共重合体；ビニリデンフルオライド（VDF）－プロピレン（Pr）－テトラフルオロエチレン（TFE）共重合体；エチレン（E）－テトラフルオロエチレン（TFE）－パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）共重合体；ビニリデンフルオライド（VDF）－テトラフルオロエチレン（TFE）－パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）共重合体、ビニリデンフルオライド（VDF）－パーフルオロメチルビニル

エーテル（PMVE）共重合体等を挙げることができる。フッ素エラストマーは１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0012] フッ素エラストマーの温度１２１℃におけるムーニー粘度は、例えば２０以上であってよい。フッ素エラストマーの温度１２１℃におけるムーニー粘度は、得られるシール材の１００％モジュラス、伸びおよび引張強度をいずれも良好なものとする観点から好ましくは２５以上、より好ましくは４０以上、さらに好ましくは５６以上である。ムーニー粘度はＪＩＳ Ｋ６３００－１：２０１３に準拠して測定することができる。

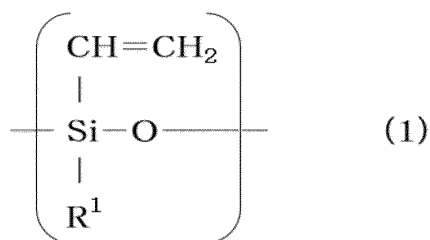
[0013] 水素原子を含むフッ素系熱可塑性エラストマーは特に制限されず、例えば、いずれも商品名で、「ダイエルサーモプラスチック」（ダイキン工業（株）製）、「セフラルソフト」（セントラル硝子（株）製）等を用いることができる。

[0014] （ビニル基を有するシリコーンポリマー）

ビニルシリコーンは、シロキサン系化合物に由来する構成単位からなる重合体または共重合体であることができる。ビニルシリコーンは、主鎖の末端および側鎖の少なくともいずれか１つにビニル基を有してよく、主鎖の末端および側鎖の全てにビニル基を有していてもよい。ビニルシリコーンは、ケイ素原子に結合する末端基および側鎖のうちビニル基の比率が、例えば０．０１～１５ｍｏｌ％であってよい。ビニルシリコーンは、例えばハロゲン元素で変性されていてよく、芳香族一価炭化水素基を有していてもよい。ビニルシリコーンの重合度は、例えば１００以上であってよく、好ましくは１０００以上であり、より好ましくは２０００以上であり、さらに好ましくは３０００以上である。ビニルシリコーンの重合度は、例えば１００００以下であってよい。重合度は、例えばトルエン等を展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）分析におけるポリスチレン換算での数平均重合度等として求めることができる。

[0015] ビニルシリコーンは、下記式（１）：

[化1]



[式中、

R¹は独立して、置換または非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置換または非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す]

で表される構成単位（第1構成単位）を含むことができる。ビニルシリコーンは、第1構成単位を1種又は2種以上含むことができる。

[0016] 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。置換の非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。

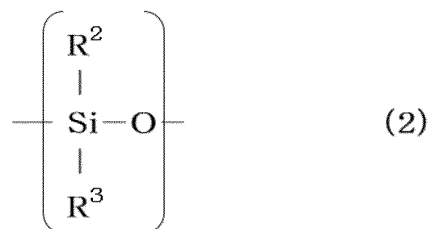
[0017] 芳香族炭化水素基を含まない非置換の飽和の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基等が挙げられる。芳香族炭化水素基を含まない非置換の不飽和の炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等のアルケニル基等が挙げられる。芳香族炭化水素基を含まない置換の不飽和または飽和の炭化水素基としては、上記芳香族炭化水素基を含まない非置換の不飽和または飽和の炭化水素基として例示した基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。

[0018] 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。

[0019] ビニルシリコーンは、下記式(2)：

[化2]



[式中、

R^2 および 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、ヒドロキシ基または水素原子を表し、

ただし R^2 および R^3 はいずれもビニル基ではない]

で表される構成単位（以下、第2構成単位ともいう）を含むことができる。

ビニルシリコーンは、第2構成単位を1種又は2種以上含むことができる。

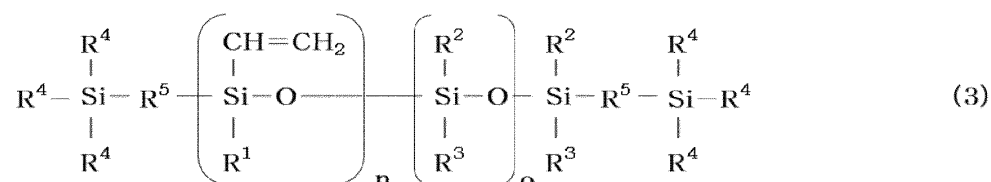
[0020] R^2 および R^3 における非置換または置換の芳香族一価炭化水素基、芳香族炭化水素基を含まない非置換または置換の不飽和または飽和の炭化水素基、およびアルコキシ基の例としては、ビニル基を除く上述の例示が適用される。

[0021] ビニルシリコーンは、主鎖の末端に、 $(\text{R}^4)_3\text{Si}-\text{R}^5-$ [式中、 R^4 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^5 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）を有してよい。 R^4 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。R⁴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。R⁵としては、好ましくは酸素原子、エチレン基が好ましい。ビニルシリコーンが主鎖の末端にビニル基を有する場合、R⁴の少なくとも1つはビニル基である。

[0022] ビニルシリコーンとしては、好ましくは下記式(3)：

[化3]



[式中、

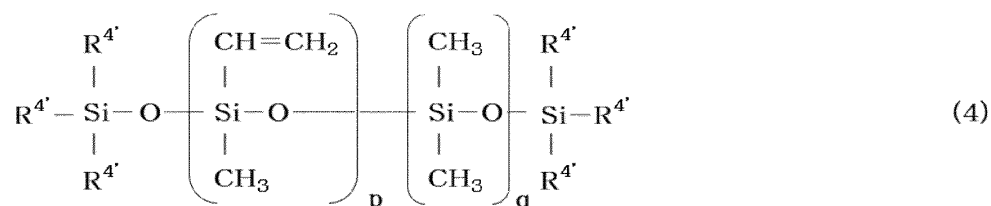
R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は上記の定義が適用され、

nおよびoは互いに独立して1以上の整数を表す]

で表される化合物であってよい。nおよびoの合計は、例えば100以上であってよく、好ましくは1000以上であり、より好ましくは2000以上であり、さらに好ましくは3000以上である。nおよびoの合計は、例えば10000以下であってよい。

[0023] ビニルシリコーンとしては、より好ましくは下記式(4)：

[化4]



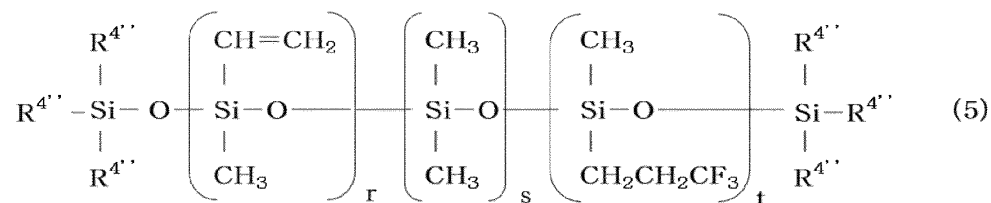
[式中、

R^{4'}は互いに独立して、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、

p および q は、互いに独立して 1 以上の整数を表す]

で表される化合物、下記式 (5) :

[化5]



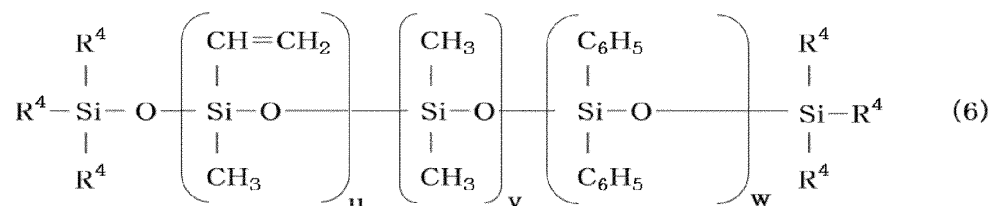
[式中、

$\text{R}^{4'}$ は互いに独立して、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、

r、s および t は、互いに独立して 1 以上の整数を表す]

で表される化合物、下記式 (6) :

[化6]



[式中、

R^4 は上記の定義が適用され、

u、v および w は、互いに独立して 1 以上の整数を表す]

で表される化合物である。式 (4) 中、 $\text{R}^{4'}$ における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、アルコキシ基、ヒドロキシ基は、上記 R^4 についての定義が適用される。式 (5) 中、 $\text{R}^{4'}$ 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、アルコキシ基、ヒドロキシ基は、上記 R^4 についての定義が適用される。式 (4) における p および q の合計、式 (5) における r、s および t の合計、および式 (6) における u、v および w の合計はそれぞれ、例えば 1

00以上であってよく、好ましくは1000以上であり、より好ましくは2000以上であり、さらに好ましくは3000以上である。式(4)におけるpおよびqの合計、式(5)におけるr、sおよびtの合計、および式(6)におけるu、vおよびwの合計はそれぞれ、例えば10000以下であってよい。

[0024] ビニルシリコーンは、第1構成単位を含む重合体又は共重合体であってよい。ビニルシリコーンは、例えば第1構成単位を含む重合可能な成分を重合させることにより得ることができる。あるいは、ビニルシリコーンは、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。例えば、式(6)で示される化合物は、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。

[0025] ビニルシリコーンは、好ましくはビニルメチルシリコーン、フルオロビニルメチルシリコーンおよびフェニルビニルメチルシリコーンからなる群から選択される少なくとも1種を含む。ビニルメチルシリコーンとしては、例えば式(4)で表される化合物が挙げられる。フルオロビニルメチルシリコーンとしては、例えば式(5)で表される化合物が挙げられる。フェニルビニルメチルシリコーンとしては、例えば式(6)で表される化合物が挙げられる。これらのビニルシリコーンは、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もできる。その市販品の例としては、「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。

[0026] シール材組成物は、ビニル基を有するシリコーンポリマーを1種単独で、または2種以上を含むことができる。また、シール材組成物は、ビニル基を有するシリコーンポリマー以外の他のポリシロキサン系化合物、例えばジメチルシリコーン等を含むことができる。シール材組成物に含まれるシリコーンポリマーは全て、ビニル基を有するシリコーンポリマーであることが好ま

しい。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。

[0027] シリコーンポリマーの含有量は、例えばフッ素エラストマー100質量部に対し1質量部以上500質量部以下である。シリコーンポリマーの含有量が上記範囲内である場合、得られるシール材の100%モジュラスが向上し易い傾向にある。シリコーンポリマーの含有量は、100%モジュラスの観点から好ましくは5～500質量部、より好ましくは5～100質量部、さらに好ましくは5～50質量部、特に好ましくは5～30質量部である。また、シリコーンポリマーの含有量は、得られるシール材の100%モジュラスおよび伸びの両立の観点から好ましくは25質量部以下であり、より好ましくは1質量部以上25質量部以下、さらに好ましくは2質量部以上25質量部以下である。

[0028] (架橋剤)

架橋剤としては、例えばパーオキサイド系化合物、ポリオール系化合物およびポリアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも1種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。

[0029] ポリオール系化合物としては、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、レゾルシン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシスチルベン、2, 6-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、カテコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロビスフェノールA、3, 3', 5, 5'-テトラブロモビスフェノールA等が挙げられる。これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などであってもよい。架橋剤はポリオール系化合物を1種または2種以上含むことができる。

[0030] ポリアミン系化合物としては、例えばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートを含む。これらの中でも、熱可塑性フッ素樹脂(A)の架橋性、及び得られる架橋体の物性、とりわけ圧縮永久歪特性の点から、ポリアミン化合物(b-2)は、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。架橋剤はポリアミン系化合物を1種または2種以上含むことができる。

[0031] シール材組成物中の架橋剤の含有量は、例えばフッ素エラストマー100質量部に対し0.5~6質量部であってよく、好ましくは1.5~4質量部、より好ましくは2~4質量部である。

[0032] (パーフルオロポリエーテル系化合物)

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100%モジュラス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、S I F E L 8 0 7 0 A / B、X 7 1 - 9 0 6（いずれも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化合物の含有量は、例えばフッ素エラストマー100質量部に対し0.5～30質量部であってよく、好ましくは1～25質量部、より好ましくは2～20質量部である。

[0033] （他の成分）

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。

[0034] 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、フッ素エラストマー 100 質量部に対し例えば 0.05～3 質量部であってよい。

[0035] 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。充填剤は、100%モジュラスおよび耐プラズマ性の観点から好ましくはシリカ、フッ素樹脂を含む。

[0036] シリカとしては、例えばヒュードシリカ、沈降シリカ、溶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、フッ素エラストマー 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、シリコーンポリマーにシリカを配合したシリコーンゴムコンパウンドを用いることができる。シリコー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。

- [0037] 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、フッ素エラストマー100質量部に対し例えば1～30質量部であってよい。
- [0038] 充填剤がフッ素樹脂を含む場合、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。充填剤がフッ素樹脂を含む場合、シール材組成物中のフッ素樹脂を含む充填剤の含有量は、フッ素エラストマー100質量部に対し例えば1～30質量部であってよい。
- [0039] フッ素樹脂を含む充填剤に用いられるフッ素樹脂は、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-PTFE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。
- [0040] 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。
- [0041] 充填剤に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。

[0042] 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溶融混練する方法を用いることができる。

[0043] 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、例えばフッ素エラストマー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。

[0044] シール材組成物は、フッ素エラストマーと、シリコンポリマーと、架橋剤と、必要に応じて添加される顔料やシリカ等と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。

[0045] 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、トンラ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。

[0046] 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。

[0047] 一次架橋又は二次架橋の後、シール材に放射線を照射することにより、さらに架橋を行ってもよい。放射線は電子線やγ線を好ましく用いることができる。照射量は、例えば20～120KGyであってよく、好ましくは40～60KGyである。

[0048] シール材の100%モジュラス（MPa）は、例えば1～12MPaであってよく、好ましくは2～5MPaである。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が向上し、密閉性が向上し易くなる傾向にある。

[0049] シール材の硬度（タイプAデュロメーター硬さ）は、例えば54以上であってよく、好ましくは60～90である。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が向上し、密閉性が向上し易くなる傾向にある。

[0050] シール材の引張強度（MPa）は、例えば3～24MPaであってよく、好ましくは5～19MPaである。

[0051] シール材の伸び（%）は、例えば100～400%以上であってよく、好ましくは180～280、さらに好ましくは180～250である。

[0052] シール材の100%モジュラス（MPa）、硬度、引張強度（MPa）および伸び（%）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。

[0053] 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、半導体製造装置における真空チャンバのゲートシールとして好適であり、とりわけ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ゲートシールとして好適である。シール材の使用形態としては、例えばリング、パッキ

ン、ガasket等各種シール材が挙げられる。

[0054] 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

[0055] 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。

[0056] <実施例1～24、比較例1～3および参考例1～2>

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～表5に示される配合組成に従って（表中、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二次架橋を行ってシール材を得た。

なお実施例11では、シール材にガンマ線を40KGy照射して放射線架橋を行った。

[0057]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
フッ素エラストマー1	100	100	－	－	100	100
フッ素エラストマー2	－	－	100	100	－	－
シリコーンポリマー1	9	16	11	25	－	－
シリコーンポリマー2	－	－	－	－	11	25
架橋剤 1	2	2	2	2	2	2
共架橋剤	4	4	4	4	4	4
硬度	61	65	57	60	66	69
引張強度	13.3	15.6	14.4	15.8	10.1	11.8
伸び	220	250	280	280	200	230
100%モジュラス	3.0	3.4	1.7	2.1	3.5	3.9

[0058] 表 1 中の配合成分の詳細は以下のとおりである。

フッ素エラストマー 1 : 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、ダイキン工業株式会社製「ダイエル G-912」(温度 121℃でのムーニー粘度 : 56)

フッ素エラストマー 2 : 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、ソルベイジャパン株式会社製「テクノフロン P459」(温度 121℃でのムーニー粘度 : 24)

シリコーンポリマー 1 : フルオロビニルメチルシリコーン、信越化学工業株式会社製「FE-251-U」

シリコーンポリマー 2 : ビニルメチルシリコーン、信越化学工業株式会社製「KE-931-U」

架橋剤 1 : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、日油株式会社製「パーヘキサ25B」

共架橋剤 : トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、三菱ケミカル株式会社製「タイク」

[0059] [表2]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
フッ素エラストマー1	100	100	100	100	100
シリコーンポリマー3	1	10	20	10	10
架橋剤 1	2	2	2	2	2
共架橋剤	4	4	4	6	4
硬度	57	67	85	67	70
引張強度	12.6	17.0	5.0	3.6	13.0
伸び	250	270	110	250	170
100%モジュラス	1.5	3.7	4.7	16.4	5.0

[0060] 表 2 中の配合成分の詳細は以下のとおりである。フッ素エラストマー 1 :
ビニリデンフルオライド (V D F) -ヘキサフルオロプロピレン (H F P)
-テトラフルオロエチレン (T F E) 共重合体、ダイキン工業株式会社製「
ダイエル G-912」(温度 121℃でのムーニー粘度 : 56)
シリコーンポリマー 3 : フェニルビニルメチルシリコーン、信越化学工業株
式会社製「KE-186-U」
架橋剤 1 : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサ
ン、日油株式会社製「パーヘキサ25B」
共架橋剤 : トリアリルイソシアヌレート (T A I C)、三菱ケミカル株式会
社製「タイク」

[0061]

[表3]

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
フッ素エラストマー1	100	100	100	100	100	100	100
シリコーンポリマー3	10	10	10	10	10	10	10
架橋剤 1	2	2	2	2	2	2	2
共架橋剤	4	4	4	4	4	4	4
PFPE1	15	－	－	－	－	－	－
PFPE2	－	1	2	10	－	－	－
PFPE3	－	1	2	10	－	－	－
PFPE4	－	－	－	－	2	4	20
硬度	64	62	62	54	63	54	62
引張強度	15.8	12.8	9.8	4.8	17.3	12.4	11.3
伸び	230	240	210	180	250	240	240
100%モジュラス	3.3	2.6	2.5	1.7	3.6	2.7	1.8

[0062] 表3中の配合成分の詳細は以下のとおりである。

フッ素エラストマー1：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、ダイキン工業株式会社製「ダイエル G－912」（温度121℃でのムーニー粘度：56）

シリコーンポリマー3：フェニルビニルメチルシリコーン、信越化学工業株式会社製「KE－186－U」

架橋剤1：2，5－ジメチル－2，5－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、日油株式会社製「パーヘキサ25B」

共架橋剤：トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、三菱ケミカル株式会社製「タイク」

PFPE1：ミラブル型パーフルオロポリエーテル系化合物、信越化学工業株式会社製「X71－906」

PFPE2：パーフルオロポリエーテル系化合物、信越化学工業株式会社製「SIFEL8070A」

PFPE3：パーフルオロポリエーテル系化合物、信越化学工業株式会社製「SIFEL8070B」

PFPE4：ゲル状パーフルオロポリエーテル系化合物（信越化学工業株式会社製「SIFEL8070A」及び「SIFEL8070B」の反応物）

[0063] [表4]

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
フッ素エラストマー1	100	100	100	100	100	100
シリコンポリマー3	10	10	10	10	10	10
架橋剤1	2	2	2	2	2	2
共架橋剤	4	4	4	4	4	4
PFPE4	－	－	－	－	4	20
充填剤1	2	8	20	－	4	2
充填剤2	－	－	－	15	－	－
硬度	66	73	90	73	72	62
引張強度	17.5	17.3	15.2	16.0	15.7	11.3
伸び	250	230	200	220	220	240
100%モジュラス	4.0	6.4	9.5	5.3	5.2	2.3

[0064] 表4中の配合成分の詳細は以下のとおりである。

フッ素エラストマー1：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、ダイキン工業株式会社製「ダイエル G－912」（温度121℃でのムーニー粘度：56）

シリコンポリマー3：フェニルビニルメチルシリコン、信越化学工業株式会社製「KE－186－U」

架橋剤1：2，5－ジメチル－2，5－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、日油株式会社製「パーヘキサ25B」

共架橋剤：トリアリルイソシアヌレート（TAIC）、三菱ケミカル株式会社製「タイク」

PFPE4：ゲル状パーフルオロポリエーテル系化合物（信越化学工業株式会社製「SIFEL8070A」及び「SIFEL8070B」の反応物）

充填剤1：シリカ（SiO₂）、日本アエロジル株式会社製「アエロジルRX200」

充填剤 2 : フッ素樹脂粒子 (P T F E) 、ダイキン工業株式会社製「ルブロン L - 5 」

[0065] [表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	参考例 1	参考例 2
フッ素エラストマー1	100	100	－	－	－
フッ素エラストマー2	－	－	100	－	－
シリコーンポリマー2	－	－	－	100	－
シリコーンポリマー3	－	－	－	－	100
架橋剤 1	2	2	2	－	－
架橋剤 2	－	－	－	1	－
架橋剤 3	－	－	－	－	1
共架橋剤	4	4	4	－	－
PFPE4	20	－	－	－	－
硬度	51	55	56	71	63
引張強度	9.8	7.2	8.8	8.8	11.2
伸び	230	210	240	260	630
100%モジュラス	1.1	1.4	1.2	3.3	1.4

[0066] 表 5 中の配合成分の詳細は以下のとおりである。

フッ素エラストマー 1 : ビニリデンフルオライド (V D F) - ヘキサフルオロプロピレン (H F P) - テトラフルオロエチレン (T F E) 共重合体、ダイキン工業株式会社製「ダイエル G - 9 1 2 」 (温度 1 2 1 ° C でのムーニー粘度 : 5 6)

フッ素エラストマー 2 : ビニリデンフルオライド (V D F) - ヘキサフルオロプロピレン (H F P) - テトラフルオロエチレン (T F E) 共重合体、ソルベイジャパン株式会社製「テクノフロン P 4 5 9 」 (温度 1 2 1 ° C でのムーニー粘度 : 2 4)

シリコーンポリマー 2 : ビニルメチルシリコーン、信越化学工業株式会社製「 K E - 9 3 1 - U 」

シリコーンポリマー 3 : フェニルビニルメチルシリコーン、信越化学工業株式会社製「 K E - 1 8 6 - U 」

架橋剤 1 : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、日油株式会社製「パーヘキサ 25B」

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

架橋剤 3 : パラメチルベンゾイルパーオキサイド、信越化学工業株式会社製「C-23」 共架橋剤 : トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、三菱ケミカル株式会社製「タイク」

PFP4 : ゲル状パーフルオロポリエーテル系化合物 (信越化学工業株式会社製「SIFEL8070A」及び「SIFEL8070B」の反応物)

[0067] (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～表 6 に示す。

[0068] [1] 常態物性の測定

硬さ (タイプ A デュロメーター硬さ) は JISK 6253 : 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、JISK 6251 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。

[0069] 表 1～5 に示されるとおり、実施例 1～24 は、比較例 1～3 に対し 100%モジュラスの向上が確認された。

請求の範囲

- [請求項1] フッ素エラストマー、ビニル基を有するシリコンポリマー、および架橋剤を含む、シール材組成物。
- [請求項2] 前記シリコンポリマーは、ビニルメチルシリコン、フルオロビニルメチルシリコンおよびフェニルビニルメチルシリコンからなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載のシール材組成物。
- [請求項3] 前記シリコンポリマーの含有量は、前記フッ素エラストマー100質量部に対し1質量部以上500質量部以下である、請求項1または2に記載のシール材組成物。
- [請求項4] 前記架橋剤は、パーオキサイド系化合物、ポリオール系化合物およびポリアミン系化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のシール材組成物。
- [請求項5] 前記架橋剤の含有量は、前記フッ素エラストマー100質量部に対し1～6質量部である、請求項1～4のいずれか一項に記載のシール材組成物。
- [請求項6] 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1～5のいずれか一項に記載のシール材組成物。
- [請求項7] 前記パーフルオロポリエーテル系化合物の含有量は、前記フッ素エラストマー100質量部に対し0.5～30質量部である、請求項6に記載のシール材組成物。
- [請求項8] 前記フッ素エラストマー100質量部に対し1～30質量部の充填剤をさらに含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のシール材組成物。
- [請求項9] 前記充填剤はシリカを含む、請求項8に記載のシール材組成物。
- [請求項10] 前記充填剤はフッ素樹脂を含み、前記フッ素樹脂はポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項8に記載のシール材組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項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12] 請求項 1 1 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13] 請求項 1 1 に記載のシール材を含む、半導体製造装置。