

原材料·配方

氧化石墨烯在半导体加工用O形圈 全氟醚橡胶材料中的应用

张世鑫¹, 魏海东¹, 储 民²

(1. 浙江创城高分子材料有限公司, 浙江 绍兴 310000; 2. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要: 研究氧化石墨烯(GO)用量对GO/全氟醚橡胶(FFKM)复合材料物理性能、压缩永久变形和耐介质性能的影响。结果表明:随着GO用量的增大,GO/FFKM复合材料的邵尔A型硬度和高温压缩永久变形变化不大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小;当GO用量为1份时,GO/FFKM复合材料的拉伸强度和撕裂强度最大,耐介质性能较好。GO/FFKM复合材料适用于制备半导体加工用O形圈。

关键词: 氧化石墨烯;全氟醚橡胶;复合材料;O形圈;压缩永久变形;耐介质性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.93

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)04-0279-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.04.0279



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的一种重要含氧衍生物,虽然在结构上存在较多的晶格缺陷,导致其导电、导热等性能比石墨烯有所下降,难以制备对其结构完整性要求严格的纳米复合材料,但在制备具有优异的力学性能、耐磨性能、吸附性等纳米复合材料方面仍具有巨大的优势^[1-3]。此外,GO结构中富含羧基、羟基以及环氧基等多种极性含氧官能团,这些基团可使GO在水分散性、两亲性、可改性程度以及聚合物基体相容性等方面均比石墨烯具有明显的优势^[4-8]。

全氟醚橡胶(FFKM)密封件几乎具备了耐所有介质和耐高温的能力,其高温下保持弹性和密封性的能力也远超其他弹性体^[9-14]。由于半导体加工过程通常在极端的辐射、热及化学介质环境中^[15-19],因此对其加工用O形圈的FFKM材料的要求非常高。

本工作研究GO用量对GO/FFKM复合材料物理性能、压缩永久变形和耐介质性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

FFKM,工业级,比利时SOLVAY公司产品;GO,工业级,山东利特纳米技术有限责任公司产品;硫化剂双2,5,分析纯,实验室自制。

1.2 基本配方

FFKM 100,GO 0~2,硫化剂双2,5 适量。

1.3 主要设备和仪器

BR1600型密炼机,美国法雷尔公司产品;X(S)K-160型开炼机,大连华韩橡塑机械有限公司产品;100T平板硫化机,临清市聚威液压机械厂产品;原子力显微镜(AFM),德国布鲁克分析仪器公司产品;能谱分析(EDS)仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品;XL-A型邵氏硬度计,上海析色贸易有限公司产品;RG1-30A型微机控制电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产品;401A型老化试验箱,江苏新真威试验机械有限公司产品。

作者简介: 张世鑫(1984—),男,辽宁辽阳人,浙江创城高分子材料有限公司高级工程师,硕士,主要从事橡塑产品研发工作。

E-mail: 148030124@qq.com

引用本文: 张世鑫,魏海东,储民. 氧化石墨烯在半导体加工用O形圈全氟醚橡胶材料中的应用[J]. 橡胶工业,2022,69(4):279-283.

Citation: ZHANG Shixin, WEI Haidong, CHU Min. Application of graphene oxide in perfluoroether rubber materials of O-ring for semiconductors processing[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(4): 279-283.

1.4 试样制备

1.4.1 GO/FFKM复合材料的制备

先对FFKM进行塑炼,再将GO及硫化剂双2,5投入密炼机中混炼5~8 min;排胶至开炼机压片冷却,得到GO/FFKM复合材料的混炼胶。

将混炼胶放入模具中,在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为160 °C/13 MPa×20 min,硫化完成后取出模具,使其自然冷却并脱模。一段硫化胶放入真空烘箱中进行二段硫化,硫化条件为220 °C×24 h,取出后自然冷却。

1.4.2 半导体加工用O形圈的制备

将GO/FFKM复合材料的混炼胶定量放入O形圈模具中,在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为160 °C/15 MPa×25 min,硫化完成后取出模具,使其自然冷却并脱模。一段硫化O形圈放入真空烘箱中进行二段硫化,硫化条件为220 °C×24 h,取出后自然冷却。

1.5 测试分析

(1)微观形态。采用AFM观察GO的微观形态并获得尺寸分布曲线,采用EDS仪对GO进行元素分析。

(2)邵尔A型硬度。按照GB/T 531.1—2008

《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。

(3)拉伸强度。按照GB/T 528—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

(4)撕裂强度。按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》进行测试。

(5)压缩永久变形。按照GB/T 7759.1—2015《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩永久变形的测定 第1部分 在常温及高温条件下》进行测试。

(6)耐介质性能。按照GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 GO的微观形态

GO的微观形态及尺寸分布曲线如图1所示。

从图1可以看出:GO薄片大小均匀,分散良好,有利于提高GO/FFKM复合材料的均匀一致性;GO薄片大部分厚度约为 $1\ 000\times 10^{-12}$ m,说明GO为单层结构。GO片径约为 800×10^{-12} m,具有优良的补强性能。

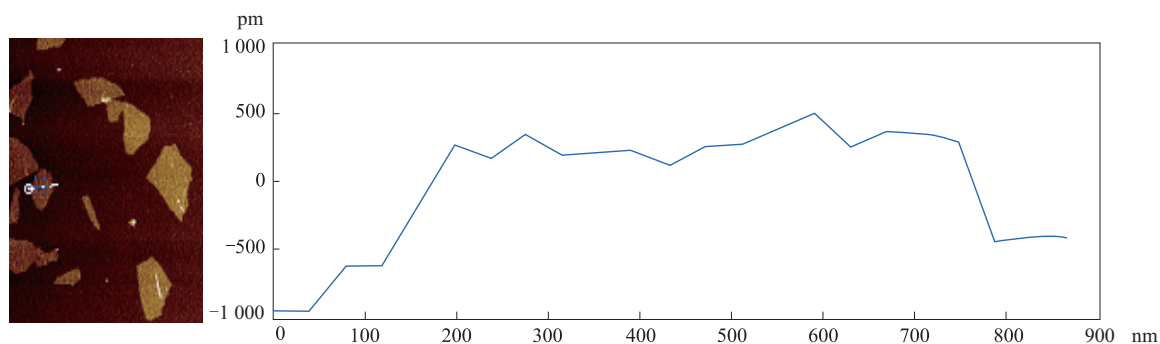


图1 GO的微观形态及尺寸分布曲线

Fig. 1 Micro morphology and size distribution curve of GO

2.2 GO/FFKM复合材料的主元素分布

GO/FFKM复合材料的EDS谱如图2所示。从图2可以看出,GO/FFKM复合材料中F元素约占75%,符合半导体用氟材料的苛刻使用要求。

2.3 GO用量对GO/FFKM复合材料性能的影响

2.3.1 邵尔A型硬度

GO用量对GO/FFKM复合材料邵尔A型硬度的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着GO用量的增大,GO/FFKM复合材料的邵尔A型硬度不变。GO是碳材料的一种,由于用量较小,因此GO用量对GO/FFKM复合材料邵尔A型硬度的影响甚微。

2.3.2 拉伸强度

GO用量对GO/FFKM复合材料拉伸强度的影响如图4所示。

从图4可以看出:随着GO用量的增大,GO/

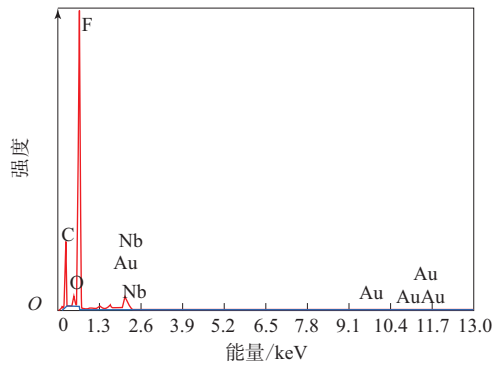


图2 GO/FFKM复合材料的EDS谱
Fig. 2 EDS spectrum of GO/FFKM composites

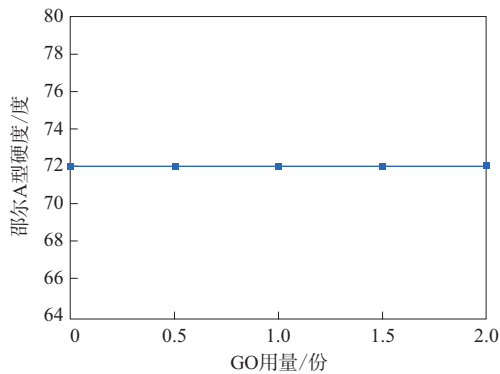


图3 GO用量对GO/FFKM复合材料硬度的影响
Fig. 3 Effect of GO dosages on hardnesses of GO/FFKM composites

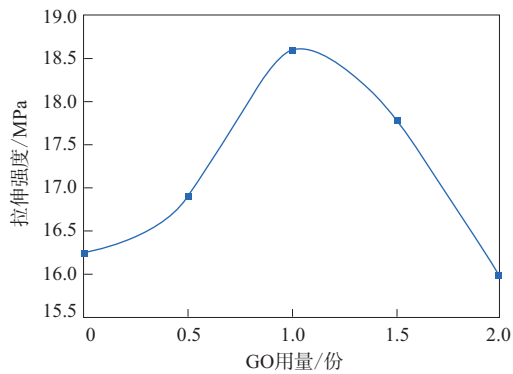


图4 GO用量对GO/FFKM复合材料拉伸强度的影响
Fig. 4 Effect of GO dosages on tensile strengths of GO/FFKM composites

FFKM复合材料的拉伸强度先增大;当GO用量达到1份时,复合材料的拉伸强度达到最大值;之后GO用量增大,复合材料的拉伸强度减小。分析认为:当GO用量为1份时,GO与FFKM的相容性最好,复合材料的拉伸强度达到最大值;之后随着GO用量的增大,GO在复合材料中的分散性变差,团聚现象增加,复合材料拉伸时产生应力集中,复

合材料的拉伸强度减小。因此,加入适量的GO对GO/FFKM复合材料有补强作用。

2.3.3 撕裂强度

GO用量对GO/FFKM复合材料撕裂强度的影响如图5所示。

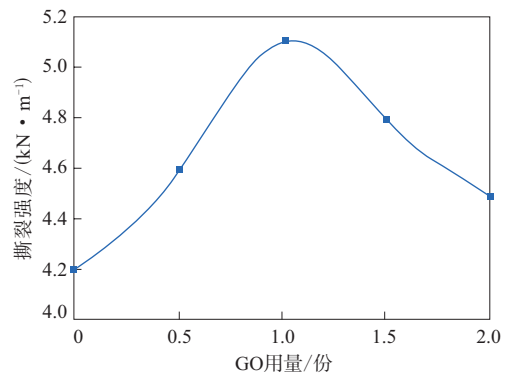


图5 GO用量对GO/FFKM复合材料撕裂强度的影响
Fig. 5 Effect of GO dosages on tear strengths of GO/FFKM composites

从图5可以看出:随着GO用量的增大,GO/FFKM复合材料的撕裂强度先增大;当GO用量达到1份时,复合材料的撕裂强度达到最大值,之后GO用量增大,GO在复合材料中的分散性变差,因此存在团聚现象,复合材料撕裂时产生应力集中,复合材料的撕裂强度减小。因此,加入适量的GO对GO/FFKM复合材料有补强作用,可提高复合材料的抗撕裂性能。

2.3.4 压缩永久变形

采用GO/FFKM复合材料经一段硫化和二段硫化制备O形圈,产品如图6所示。产品停放24 h后进行裁切制样并进行压缩永久变形测试,GO用量对GO/FFKM复合材料压缩永久变形的影响如图7所示。

从图7可以看出,随着GO用量的增大,GO/FFKM复合材料在高温下的压缩永久变形波动较小。GO/FFKM复合材料在200和300℃下弹性超过其他弹性体,达到了半导体加工工艺中高温苛刻的环境要求。

2.3.5 耐介质性能

GO/FFKM复合材料的耐介质性能如表1所示(GO用量为1份)。

从表1可以看出,GO/FFKM复合材料在KOH溶液、HF溶液以及半导体工业用APM-SC1清洗液

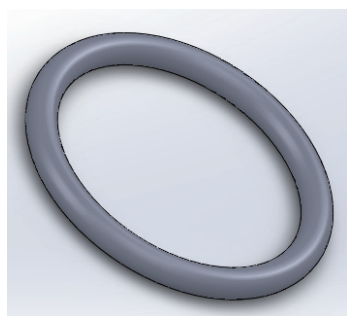


图6 GO/FFKM复合材料制备的O形圈
Fig. 6 O-ring made of GO/FFKM composites

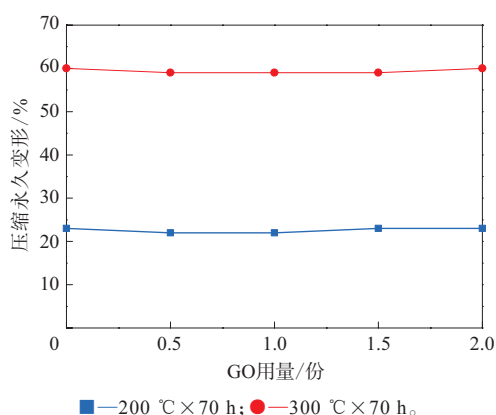


图7 GO用量对GO/FFKM复合材料压缩永久变形的影响
Fig. 7 Effect of GO dosages on compression sets of GO/FFKM composites

表1 GO/FFKM复合材料的耐介质性能
Tab. 1 Dielectric resistance of GO/FFKM composites

项 目	浸泡溶液及条件				
	A	B	C	D	E
邵尔A型硬度变化/度	-6	+4	+8	+7	-4
拉伸强度变化率/%	-1	0	+1	+1	+1
体积变化率/%	+0.2	-0.4	0	-0.2	+0.2

注: A—KOH溶液(质量分数为50%), 125 °C × 168 h; B—HF溶液(质量分数为49%), 23 °C × 720 h; C—APM-SC1清洗液[NH₄OH(质量分数为29%)/H₂O₂(质量分数为30%)/H₂O体积比为1/1/5], 23 °C × 720 h; D—HPM-SC2清洗液[HCl(质量分数为37%)/H₂O₂(质量分数为30%)/H₂O体积比为1/1/6], 23 °C × 720 h; E—SPM-Piranha fluid清洗液[H₂SO₄(质量分数为96%)/H₂O₂(质量分数为30%)体积比为5/1], 23 °C × 720 h。

HPM-SC2清洗液和SPM-Piranha fluid清洗液等强酸、强碱、强氧化性介质中具有较小的硬度变化、拉伸强度变化率和体积变化率,可满足半导体蚀刻、清洗等加工工艺要求。

3 结论

(1) 本研究选用的GO为单片层,具有良好的

补强作用,是一种优异的补强材料,可替代炭黑作为补强剂使用;当GO用量为1份时,GO/FFKM复合材料的拉伸强度达到最大值。

(2) GO作为填料克服了纯FFKM胶料抗撕裂性能差的不足,GO/FFKM复合材料较好的抗撕裂性能有利于O形圈一段硫化脱模。

(3) GO作为填料可使GO/FFKM复合材料具有高温下优良的抗压缩永久变形性能。采用GO/FFKM复合材料制备的O形圈在高温下具有优异的密封性能,适用于半导体加工工艺的高温苛刻环境。

(4) GO作为填料可使GO/FFKM复合材料具有优异的耐半导体工业用清洗液等强酸、强碱、强氧化性介质性能,适合用作半导体加工用密封材料。

参考文献:

- [1] 苏玉仙,涂菁婉,郑龙,等. 氧化石墨烯/白炭黑复合填料的制备及其在丁苯橡胶复合材料中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67(1): 10-16.
SU Y X, TU J W, ZHENG L, et al. Preparation of graphene oxide/silica composite filler and its application in SBR composite[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(1): 10-16.
- [2] 张雷, 马建中, 张跃宏, 等. 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料研究进展[J]. 精细化工, 2020, 37(11): 2161-2171.
ZHANG L, MA J Z, ZHANG Y H, et al. Research progress of polymer-based graphene oxide nanocomposites[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(11): 2161-2171.
- [3] 侯永刚, 吕生华, 张佳, 等. 氧化石墨烯复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 40(10): 20-26.
HOU Y G, LYU S H, ZHANG J, et al. Research progress of graphene oxide composite[J]. New Chemical Materials, 2019, 40(10): 20-26.
- [4] 刘桂艳. 氧化石墨烯/环氧树脂复合材料特性研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(4): 10-13.
LIU G Y. Study on properties of graphene oxide/epoxy composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(4): 10-13.
- [5] 任翰, 曲楠楠, 王云娜. 氧化石墨烯增强聚氨酯阻燃及力学性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(5): 19-21.
REN H, QU N N, WANG Y N. Study on flame retardant and mechanical properties of graphene oxide reinforced polyurethane[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(5): 19-21.
- [6] 李超群, 李映虎, 廖双泉, 等. 乳液法制备天然橡胶/丁苯橡胶/石墨烯纳米复合材料及性能研究[J]. 广东化工, 2013, 40(18): 18-19.
LI C Q, LI Y H, LIAO S Q, et al. The electrical property of SBR/NR/graphene nanocomposites prepared through emulsion method[J].

- Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(18): 18–19.
- [7] 戚梦雨, 李树慧, 杜育芝, 等. 石墨烯基纳米复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(3): 42–49.
- QI M Y, LI S H, DU Y Z, et al. Research progress of the graphene-based nano-composites[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(3): 42–49.
- [8] 王建功, 黄义钢, 王静, 等. 石墨烯/废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(3): 153–156.
- WANG J G, HUANG Y G, WANG J, et al. Application of graphene/pyrolytic carbon black from waste tires in tread compound of steel-belted radial tire[J]. Tire Industry, 2019, 39(3): 153–156.
- [9] 肖凤亮. Kalrez(R)全氟弹性体系列专题讲座(五) Kalrez(R)在半导体工业中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(2): 1–6.
- XIAO F L. Lecture on Kalrez(R) perfluoroelastomer V: Kalrez(R) for semiconductor applications[J]. World Rubber Industry, 2007, 34(2): 1–6.
- [10] 李振环, 孔建, 杨家义, 等. 全氟醚橡胶制品的应用及案例失效分析[J]. 液压气动与密封, 2012, 32(1): 48–51.
- LI Z H, KOU J, YANG J Y, et al. The application and failure analysis of perfluoroelastomers product[J]. Hydraulics Pneumatics & Seals, 2012, 32(1): 48–51.
- [11] 李京亚, 辛虎, 乔姣飞. 全氟聚醚橡胶防护脂的制备及性能[J]. 合成润滑材料, 2019, 46(4): 13–14.
- LI J Y, XIN H, QIAO J F. Preparation and properties of perfluoropolyether rubber protective grease[J]. Synthetic Lubricants, 2019, 46(4): 13–14.
- [12] 常新龙, 姜帆. 高温、湿热环境下氟橡胶密封圈失效研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 23–25, 38.
- CHANG X L, JIANG F. Analysis of fluorine rubber O-ring under high temperature and hygrothermal environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 23–25, 38.
- [13] 钱丽丽, 黄承亚. 氟橡胶硫化体系的改进及应用[J]. 合成材料老化与应用, 2008, 37(1): 45–50.
- QIAN L L, HUANG C Y. Improvement of fluoroelastomer's vulcanization system[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2008, 37(1): 45–50.
- [14] 李振环. 全氟醚橡胶的性能及应用[J]. 流体机械, 2006, 34(12): 52–55.
- LI Z H. Performance and application of perfluoroelastomers[J]. Fluid Machinery, 2006, 34(12): 52–55.
- [15] 柳洪超, 吴立军, 尤瑜生, 等. 氟醚橡胶的性能及其应用[J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 11–12, 24.
- LIU H C, WU L J, YOU Y S, et al. Property and application of fluoroether rubber[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(4): 11–12, 24.
- [16] 赵云峰, 吴福迪, 任淑媛. 新型氟醚橡胶密封材料[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(1): 29–30, 28.
- ZHAO Y F, WU F D, REN S Y. New sealing material of fluorine rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 2002, 23(1): 29–30, 28.
- [17] 张建新, 李斌, 兰军, 等. 各种单体对耐低温氟醚橡胶性能的影响[J]. 化工新型材料, 2011, 39(1): 122–125.
- ZHANG J X, LI B, LAN J, et al. The effect of various comonomer on character of the fluoroether rubber having resistance to low temperatures[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(1): 122–125.
- [18] 林孔勇, 金晟娟, 梁星宇. 橡胶工业手册(修订版) 第六分册 工业橡胶制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [19] 孙晓君, 蔡伟民, 井立强, 等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(4): 534–541.
- SUN X J, CAI W M, JING L Q, et al. Titanium dioxide photocatalytic technique at home and abroad[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, 33(4): 534–541.

收稿日期: 2021-12-10

Application of Graphene Oxide in Perfluoroether Rubber Materials of O-ring for Semiconductor Processing

ZHANG Shixin¹, WEI Haidong¹, CHU Min²

(1. Zhejiang Chuangcheng Polymer Material Co., Ltd, Shaoxing 310000, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

Abstract: The effects of the dosage of graphene oxide (GO) on the physical properties, compression set and dielectric resistance of GO/perfluoroether rubber (FFKM) composites were studied. The results showed that with the increase the dosage of GO, the shore A hardness and high temperature compression set of the GO/FFKM composites changed little, and the tensile strength and tear strength increased at first and then decreased. When the dosage of GO was 1 phr, the tensile strength and tear strength of the GO/FFKM composites were the largest and the dielectric resistance was better. The GO/FFKM composites were suitable for the O-rings for semiconductor processing.

Key words: graphene oxide; perfluoroether rubber; composite; O-ring; compression set; dielectric resistance