(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0159592
(43) 공개일자 2024년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/34 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/28* (2006.01)
C08K 5/57 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/34 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2024-7032948
(22) 출원일자(국제) 2023년03월14일
심사청구일자 2024년10월02일
(85) 번역문제출일자 2024년10월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009871
(87) 국제공개번호 WO 2023/189547
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-059007 2022년03월31일 일본(JP)

전체 청구항 수 : 총 9 항

(71) 출원인
다이킨 고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
(72) 발명자
가미야 후미히로
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
오타 다이스케
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
노구치 즈요시
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

(54) 발명의 명칭 **조성물, 가교물 및 시일재**

(57) 요 약

퍼플루오로엘라스토머 및 필러를 함유하는 조성물이며, 상기 필러가, 탄화규소 및 그래파이트를 함유하고, X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정되는, 상기 필러 중의 상기 그래파이트에서 유래하는 피크의 면적(C)의, 상기 필러 중의 상기 탄화규소에서 유래하는 피크의 면적(SiC)에 대한 비(면적(C)/면적(SiC))가, 0.7 이상인 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/28 (2013.01)
C08K 5/57 (2013.01)
C08L 27/18 (2013.01)
C09K 3/1009 (2013.01)
C08K 2201/006 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

퍼플루오로엘라스토머 및 필러를 함유하는 조성물이며, 상기 필러가, 탄화규소 및 그래파이트를 함유하고, X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정되는, 상기 필러 중의 상기 탄화규소에서 유래하는 피크의 면적(SiC)에 대한, 상기 필러 중의 상기 그래파이트에서 유래하는 피크의 면적(C)의 비(면적(C)/면적(SiC))가, 0.7 이상인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

질소 흡착법에 의해 구하는 상기 필러의 BET 비표면적이, 15 내지 200㎡/g인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

질소 흡착법에 의해 구하는 상기 필러의 BET 비표면적에 대한, 수증기 흡착법에 의해 구하는 상기 필러의 BET 비표면적의 비율(수증기/질소)이, 1 내지 60%인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 필러의 벌크 밀도가, 0.10g/㎤ 이상인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 필러의 함유량이, 상기 퍼플루오로엘라스토머 100질량부에 대하여, 0.1 내지 100질량부인 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

또한, 무기 질화물, 유기 주석 화합물, 암모니아를 발생시키는 화합물 및 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 가교함으로써 얻어지는 가교물.

청구항 8

제7항에 있어서,

시일재인 가교물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

압축률 25%로, 300℃에서 70시간 방치함으로써 측정하는 압축 영구 변형률이, 50% 이하인 가교물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 조성물, 가교물 및 시일재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 퍼플루오로엘라스토머는, 시일성 및 내열성이 우수하다는 점에서, 시일재의 재료로서 사용할 수 있다. 반도체 제조 장치에 사용되는 시일재에는, 내플라스마성이 요구되기 때문에, 퍼플루오로엘라스토머에 필러를 배합함으로써, 시일재에 내플라스마성을 부여하는 기술이 알려져 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 가교성 엘라스토머, 및 탄화물, 질화물 등의 비산화물 세라믹스를 포함하는 가교성 엘라스토머 조성물이 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 가교성 불소 함유 엘라스토머와 벌크 밀도가 0.15g/㎤ 이하인 탄화규소 입자를 포함하는 가교성 불소 함유 엘라스토머 조성물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제03/051999호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2012-509975호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시에서는, 우수한 내플라스마성 및 우수한 내압축 영구 변형 특성을 갖는 가교물을 얻을 수 있는 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시에 따르면, 퍼플루오로엘라스토머 및 필러를 함유하는 조성물이며, 상기 필러가, 탄화규소 및 그래파이트를 함유하고, X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정되는, 상기 필러 중의 상기 탄화규소에서 유래하는 피크의 면적(SiC)에 대한, 상기 필러 중의 상기 그래파이트에서 유래하는 피크의 면적(C)의 비(면적(C)/면적(SiC))가, 0.7 이상인 조성물이 제공된다.

[0008] 본 개시의 조성물에 있어서, 질소 흡착법에 의해 구하는 상기 필러의 BET 비표면적이, 15 내지 200㎡/g인 것이 바람직하다.

[0009] 본 개시의 조성물에 있어서, 질소 흡착법에 의해 구하는 상기 필러의 BET 비표면적에 대한, 수증기 흡착법에 의해 구하는 상기 필러의 BET 비표면적의 비율(수증기/질소)이, 1 내지 60%인 것이 바람직하다.

[0010] 본 개시의 조성물에 있어서, 상기 필러의 벌크 밀도가, 0.10g/㎤ 이상인 것이 바람직하다.

[0011] 본 개시의 조성물에 있어서, 상기 필러의 함유량이, 상기 퍼플루오로엘라스토머 100질량부에 대하여, 0.1 내지 100질량부인 것이 바람직하다.

[0012] 본 개시의 조성물은, 또한 무기 질화물, 유기 주석 화합물, 암모니아를 발생시키는 화합물 및 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이 바람직하다.

[0013] 또한, 본 개시에 따르면, 상기의 조성물을 가교함으로써 얻어지는 가교물이 제공된다.

[0014] 본 개시의 가교물은, 시일재로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0015] 본 개시의 가교물은, 압축률 25%로, 300℃에서 70시간 방치함으로써 측정하는 압축 영구 변형률이 50% 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0016] 본 개시에 따르면, 우수한 내플라스마성 및 우수한 내압축 영구 변형 특성을 갖는 가교물을 얻을 수 있는 조성물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 개시의 구체적인 실시 형태에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0018] 본 개시의 조성물은, 퍼플루오로엘라스토머 및 필러를 함유한다.

[0019] 특허문헌 1에는, 가교성 엘라스토머 조성물에 배합하는 필러로서, 탄화물, 질화물 등의 비산화물 세라믹스를 사용함으로써, 반도체 제조 공정에서 노출되는 NF_3 플라스마 처리 및 O_3 처리에 대하여 모두 중량 변화가 작은 성형품이 얻어지는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 가교성 불소 함유 엘라스토머 조성물에 배합하는 필러로서, 벌크 밀도가 0.15g/㎤ 이하인 탄화규소 입자를 사용함으로써, O_2 플라스마 처리 및 O_2/CF_4 플라스마 처리에 대하여 모두 중량 변화가 작은 성형품이 얻어지는 것이 기재되어 있다.

[0020] 이에 반해, 본 개시의 조성물에 있어서는, 탄화규소 및 그래파이트를 함유하고, X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정되는, 필러 중의 탄화규소에서 유래하는 피크의 면적(SiC)에 대한, 필러 중의 그래파이트에서 유래하는 피크의 면적(C)의 비(면적(C)/면적(SiC))가, 0.7 이상인 필러를 사용한다. 이러한 필러를 사용함으로써, 우수한 내플라스마성을 나타냄과 함께, 고온에서의 내압축 영구 변형 특성이 우수한 가교물이 얻어지는 것이 발견되었다.

[0021] <필러>

[0022] 본 개시의 조성물이 함유하는 필러는, 탄화규소 및 그래파이트를 함유하고, 비(면적(C)/면적(SiC))가, 0.7 이상이다.

[0023] 필러 중의 탄화규소에서 유래하는 피크의 면적(SiC) 및 필러 중의 그래파이트에서 유래하는 피크의 면적(C)은, X선 광전자 분광법을 사용한 필러의 분석에 의해 특정할 수 있다. 피크의 면적(SiC) 및 피크의 면적(C)은, 필러 중의 탄화규소 및 그래파이트에서 유래하는 카본1s의 피크의 면적이다.

[0024] 필러의 비(면적(C)/면적(SiC))는, 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 향상된다는 점에서, 바람직하게는 1.0 이상이고, 보다 바람직하게는 1.6 이상이고, 바람직하게는 3.0 이하이고, 보다 바람직하게는 2.0 이하이다.

[0025] 본 개시의 필러는, 탄화규소 및 그래파이트를 함유한다. 필러가 탄화규소 및 그래파이트를 함유하는 것은, 예를 들어 에너지 분산형 X선 분석(EDS) 장치를 구비하는 투과 전자 현미경(TEM)을 사용하여, 필러의 투과 전자 현미경 사진 및 탄소 원소의 원소 매핑상을 취득함으로써 확인할 수 있다.

[0026] 그래파이트의 함유량은 필러의 질량에 대하여, 바람직하게는 0 내지 10질량%이고, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 1.0질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 8.0질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 6.0질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 5.0질량% 이하이다. 본 개시의 조성물이 함유하는 필러에는, 시차열 열중량 동시 측정에서는 중량 감소를 측정할 수 없을 정도의 미량의 그래파이트를 함유하는 필러도 포함된다.

[0027] 그래파이트의 함유량은, 다음 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 시차열 열중량 동시 측정 장치를 사용하여, 공기 분위기 하에서 약 10㎎의 필러를 가열하여, 필러의 온도를 10℃/min의 속도로 상온으로부터 1000℃까지 상승시키고, 중량이 가장 감소한 시점의 중량을 측정한다. 다음에, 초기 중량(가열 전의 상온에서의 중량)으로부터 중량이 가장 감소한 시점의 중량을 감소시킴으로써, 중량이 가장 감소한 시점의 중량 감소량을 산출한다. 그리고, 중량 감소 비율로서, 중량이 가장 감소한 시점의 중량 감소량의, 초기 중량에 대한 비율(%)을 산출한다. 본 개시에 있어서, 상온이란, 10 내지 40℃의 범위의 온도여도 된다. 10 내지 40℃의 온도의 폭은, 중량 감소 비율의 산출값에 큰 영향을 주지 않는다.

[0028] 필러가 탄화규소 및 그래파이트를 함유하는 경우, 필러를 가열하는 것에 의한 중량 감소는, 그래파이트가 공기 중의 산소와 결합하여 승화함으로써 발생하는 것으로 추측된다. 따라서, 필러가 탄화규소 및 그래파이트를 함유하는 경우, 필러의 중량 감소 비율을 구함으로써, 필러 중의 그래파이트의 함유량을 파악할 수 있다.

[0029] 질소 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적은, 얻어지는 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 더 향상된다는 점에서, 바람직하게는 15 내지 150㎡/g이고, 보다 바람직하게는 20㎡/g 이상이고, 더욱 바람직하게는 40㎡/g 이상이고, 더욱 더 바람직하게는 50㎡/g 이상이고, 보다 바람직하게는 100㎡/g 이하이고,

더욱 바람직하게는 80㎡/g 이하이다.

[0030] 질소 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적은, 질소 가스 및 혼합 가스(질소 30%+헬륨 70%)를 사용한 BET 유동법(1점법)에 의해 측정할 수 있다.

[0031] 수증기 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적은, 얻어지는 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 더 향상된다는 점에서, 바람직하게는 1 내지 15㎡/g이고, 보다 바람직하게는 3㎡/g 이상이고, 더욱 바람직하게는 4㎡/g 이상이고, 보다 바람직하게는 12㎡/g 이하이고, 더욱 바람직하게는 10㎡/g 이하이다.

[0032] 수증기 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적은, 필러의 수증기 흡착 측정을 행하고, 수증기 흡탈착 등온선을 얻어, 수증기 흡탈착 등온선으로부터 BET법에 따라서 산출할 수 있다.

[0033] 질소 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적에 대한, 수증기 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적의 비율(수증기/질소)은, 얻어지는 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 더 향상된다는 점에서, 바람직하게는 1 내지 60%이고, 보다 바람직하게는 3 내지 40%이고, 더욱 바람직하게는 4% 이상이고, 더욱 더 바람직하게는 5% 이상이고, 보다 바람직하게는 30% 이하이고, 더욱 바람직하게는 20% 이하이다.

[0034] 질소 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적에 대한, 수증기 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적의 비율(수증기/질소)은 필러의 친수화도의 지표이며, 비율(수증기/질소)이 높을수록 필러의 친수화도가 높은 것을 의미한다.

[0035] 필러의 벌크 밀도는, 바람직하게는 0.10g/㎤ 이상이고, 보다 바람직하게는 0.12g/㎤ 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.14g/㎤ 이상이고, 보다 바람직하게는 0.30g/㎤ 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.20g/㎤ 이하이다.

[0036] 필러의 벌크 밀도는, 100ml 메스실린더(내경 28㎜)에 5g의 분말을 투입하고, 2㎝의 높이로부터 20회 탭핑한 후의 눈금을 읽어, 그 체적으로부터 산출할 수 있다.

[0037] 필러의 평균 입자경은, 얻어지는 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 더 향상된다는 점에서, 바람직하게는 10 내지 100㎚이고, 보다 바람직하게는 15㎚ 이상이고, 더욱 바람직하게는 20㎚ 이상이고, 보다 바람직하게는 90㎚ 이하이고, 더욱 바람직하게는 80㎚ 이하이다.

[0038] 필러의 평균 입자경(DBET)은 질소 흡착법에 의해 필러의 BET 비표면적을 측정하고, 평균 입자경(㎚)=6000/((비표면적(㎡/g)×진밀도(g/㎤))로부터 산출할 수 있다. 진밀도의 값은 탄화규소의 진밀도 3.22g/㎤로 할 수 있다.

[0039] 본 개시에서 사용하는 필러는, 열플라스마법에 의해 제조된 것이 바람직하다. 본 개시에서 사용하는 필러는, 예를 들어 불활성 가스를 캐리어 가스로서 사용하여, 규소 분말 또는 탄화규소 분말을 열플라스마염에 도입하여 증발시켜, 기상 상태의 혼합물로 하고, 기상 상태의 혼합물과 탄화수소 가스를 접촉시킴으로써 제조할 수 있다. 이때, 일본 특허 공개 제2007-138287호 공보, 일본 특허 공개 제2011-213524호 공보, 비특허문헌(Ya-Li LI and Takamasa ISHIGAKI, "Synthesis and Structural Characterization of Core-Shell Si-SiC Composite Particles by Thermal Plasma In-Flight Carburization of Silicon Powder", Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(11), p.717-723)에 기재된 방법을 사용함으로써, 얻어지는 필러의 비(면적(C)/면적(SiC))를 조정할 수 있다.

[0040] 본 개시의 조성물에 있어서의 필러의 함유량은, 얻어지는 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 더 향상된다는 점에서, 퍼플루오로엘라스토머 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 100질량부이고, 보다 바람직하게는 0.5질량부 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.0질량부 이상이고, 특히 바람직하게는 5질량부 이상이고, 보다 바람직하게는 50질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 30질량부 이하이고, 특히 바람직하게는 25질량부 이하이다.

[0041] 본 개시의 조성물은, 가교물의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형 특성이 한층 향상된다는 점에서, 필러로 구성되는 섬과, 퍼플루오로엘라스토머로 구성되는 바다로 형성되는 해도 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이러한 해도 구조는 탄화규소를 함유하고 있고, 상기의 비(면적(C)/면적(SiC))를 나타내는 필러를, 퍼플루오로엘라스토머에 배합함으로써 형성할 수 있다. 종래의 탄화규소를 퍼플루오로엘라스토머에 배합하면, 특히 탄화규소의 BET 비표면적(질소 흡착법) 또는 평균 입자경이 작은 경우에는, 퍼플루오로엘라스토머 중에 탄화규소가 고도로 분산됨으로써 형성되는 네트워크 구조를 갖는 조성물이 얻어진다. 한편, 상기의 비(면적(C)/면적(SiC))를 나타내는 필러를 사용하면, 필러의 BET 비표면적(질소 흡착법) 또는 평균 입자경이 작은 경우라도, 해도 구조를 갖는 조성물을 얻을 수 있다. 조성물 중의 필러의 분산 상태는, 예를 들어 조성물의 표면 또는 절단면을, 투과

전자 현미경(TEM)에 의해 관찰함으로써 확인할 수 있다.

[0042] <퍼플루오로엘라스토머>

[0043] 본 개시의 조성물은, 퍼플루오로엘라스토머를 함유한다.

[0044] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머란, 전체 중합 단위에 대한 퍼플루오로 모노머 단위의 함유량이 90몰% 이상, 바람직하게는 91몰% 이상의 플루오로 폴리머이며, 20℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 4.5J/g 이하의 융해 피크(ΔH)의 크기를 갖는 플루오로 폴리머이고, 또한 플루오로 폴리머에 포함되는 불소 원자의 농도가 71 질량% 이상, 바람직하게는 71.5질량% 이상인 폴리머이다. 본 개시에 있어서, 플루오로 폴리머에 포함되는 불소 원자의 농도는, 플루오로 폴리머를 구성하는 각 모노머의 종류와 함유량으로부터, 플루오로 폴리머에 포함되는 불소 원자의 농도(질량%)를 계산에 의해 구하는 것이다.

[0045] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로 모노머란, 분자 중에 탄소 원자-수소 원자 결합을 포함하지 않는 모노머이다. 상기 퍼플루오로 모노머는, 탄소 원자 및 불소 원자 외에, 탄소 원자에 결합되어 있는 불소 원자 중 몇 개가 염소 원자로 치환된 모노머여도 되고, 탄소 원자 외에, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자, 인 원자, 붕소 원자 또는 규소 원자를 갖는 것이어도 된다. 상기 퍼플루오로 모노머로서는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 모노머인 것이 바람직하다. 상기 퍼플루오로 모노머에는, 가교 부위를 부여하는 모노머는 포함되지 않는다.

[0046] 가교 부위를 부여하는 모노머란, 경화제에 의해 가교를 형성하기 위한 가교 부위를 플루오로 폴리머에 부여하는 가교성기를 갖는 모노머(큐어 사이트 모노머)이다.

[0047] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머를 구성하는 각 모노머의 함유량은, NMR, FT-IR, 원소 분석, 형광 X선 분석, 기타 공지의 방법을 모노머의 종류에 따라 적절히 조합함으로써 산출할 수 있다.

[0048] 퍼플루오로엘라스토머를 구성하는 퍼플루오로 모노머 단위를 부여하는 퍼플루오로 모노머로서는,

[0049] 테트라플루오로에틸렌〔TFE〕,

[0050] 헥사플루오로프로필렌〔HFP〕,

[0051] 일반식 (13): $CF_2=CF-ORf^{13}$

[0052] (식 중, Rf^{13}은, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)으로 표시되는 플루오로 모노머,

[0053] 일반식 (14): $CF_2=CFOCF_2ORf^{14}$

[0054] (식 중, Rf^{14}는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄상 퍼플루오로알킬기, 탄소수 5 내지 6의 환식 퍼플루오로알킬기, 1 내지 3개의 산소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄상 퍼플루오로옥시알킬기임)로 표시되는 플루오로 모노머, 및

[0055] 일반식 (15): $CF_2=CFO(CF_2CF(Y^{15})O)_m(CF_2)_nF$

[0056] (식 중, Y^{15}는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. m은 1 내지 4의 정수이다. n은 1 내지 4의 정수이다.)로 표시되는 플루오로 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0057] 퍼플루오로엘라스토머로서는, TFE 단위를 포함하는 퍼플루오로엘라스토머, 예를 들어 TFE/일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체, 및 TFE/일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0058] 그 조성은, TFE/퍼플루오로(메틸비닐에테르)(PMVE) 공중합체의 경우, 바람직하게는 45 내지 90/10 내지 55(몰%)이고, 보다 바람직하게는 55 내지 80/20 내지 45이고, 더욱 바람직하게는 55 내지 70/30 내지 45, 가장 바람직하게는 56 내지 69.5/30.5 내지 44이다.

[0059] TFE/PMVE/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체의 경우, 바람직하게는 45 내지 89.9/10 내지 54.9/0.01 내지 4(몰%)이고, 보다 바람직하게는 55 내지 77.9/20 내지 49.9/0.1 내지 3.5이고, 더욱 바람직하게는 55 내지 69.8/30 내지 44.8/0.2 내지 3, 가장 바람직하게는 55.3 내지 69.5/30.3 내지 44.5/0.2 내지 2.8이다.

[0060] TFE/탄소수가 4 내지 12인 일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체의 경우, 바람직

하게는 50 내지 90/10 내지 50(몰%)이고, 보다 바람직하게는 60 내지 88/12 내지 40이고, 더욱 바람직하게는 65 내지 85/15 내지 35, 가장 바람직하게는 66 내지 84/16 내지 34이다.

[0061] TFE/탄소수가 4 내지 12인 일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체의 경우, 바람직하게는 50 내지 89.9/10 내지 49.9/0.01 내지 4(몰%)이고, 보다 바람직하게는 60 내지 87.9/12 내지 39.9/0.1 내지 3.5이고, 더욱 바람직하게는 65 내지 84.8/15 내지 34.8/0.2 내지 3, 가장 바람직하게는 66 내지 84.3/15.5 내지 33.8/0.2 내지 2.8이다.

[0062] 이들 조성의 범위를 벗어나면, 고무 탄성체로서의 성질이 상실되어, 수지에 가까운 성질이 되는 경향이 있다.

[0063] 퍼플루오로엘라스토머로서는, TFE/일반식 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체, TFE/일반식 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체, TFE/일반식 (13)으로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체, 및 TFE/일반식 (13)으로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0064] 상기 퍼플루오로엘라스토머로서는, 국제 공개 제97/24381호, 일본 특허 공고 소61-57324호 공보, 일본 특허 공고 평4-81608호 공보, 일본 특허 공고 평5-13961호 공보 등에 기재되어 있는 퍼플루오로엘라스토머도 들 수 있다.

[0065] 가교 부위를 부여하는 모노머란, 가교제에 의해 가교를 형성하기 위한 가교 부위를 퍼플루오로엘라스토머에 부여하는 가교성기를 갖는 모노머(큐어 사이트 모노머)이다.

[0066] 가교 부위를 부여하는 모노머로서는,

[0067] 일반식 (16): $CX^4_2=CX^5R_f^2X^6$

[0068] (식 중, X^4, X^5는, 각각 독립적으로, H, F 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, R_f^2는 1개 이상의 에테르 결합성 산소 원자를 갖고 있어도 되고, 방향환을 갖고 있어도 되는, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기 또는 옥시알킬렌기이고, X^6은 요오드 원자, 브롬 원자, 니트릴기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 수산기, 비닐기, 아지드기, 술포닐아지드기, 카르보닐아지드기 또는 알킨기임)으로 표시되는 모노머를 들 수 있다. 알킨기는, 에티닐기여도 된다.

[0069] 가교 부위를 부여하는 모노머로서는, 그 중에서도,

[0070] 일반식 (17): $CX^{16}_2=CX^{16}-Rf^{16}CHR^{16}X^{17}$

[0071] (식 중, X^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 CH_3, Rf^{16}은, 플루오로알킬렌기, 퍼플루오로알킬렌기, 플루오로(폴리)옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로(폴리)옥시알킬렌기, R^{16}은, 수소 원자 또는 CH_3, X^{17}은, 요오드 원자 또는 브롬 원자임)로 표시되는 플루오로 모노머,

[0072] 일반식 (18): $CX^{16}_2=CX^{16}-Rf^{17}X^{17}$

[0073] (식 중, X^{16}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자 또는 CH_3, Rf^{17}은, 플루오로알킬렌기, 퍼플루오로알킬렌기, 플루오로(폴리)옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로(폴리)옥시알킬렌기, X^{17}은, 요오드 원자 또는 브롬 원자임)로 표시되는 플루오로 모노머,

[0074] 일반식 (19): $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^{18}$

[0075] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수, X^{18}은, 시아노기, 아지드기, 술포닐아지드기, 카르보닐아지드기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 알킨기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 $-CH_2I$임)로 표시되는 플루오로 모노머,

[0076] 일반식 (20): $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n-X^{19}$

[0077] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수, X^{19}는, 시아노기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 $-CH_2OH$임)으로 표시되는 플루오로 모노머, 및,

[0078] 일반식 (21): $CR^{20}_2=CR^{20}-Z-CR^{20}=CR^{20}_2$

[0079] (식 중, R^{20}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. Z는, 직쇄 또는 분지상으로 산소 원자를 갖고 있어도 되는, 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬렌기, 적어도 부분적으로 불소화되어 있는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 혹은 옥시알킬렌기, 또는,

[0080] $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

[0081] (식 중, Q는 알킬렌기 또는 옥시알킬렌기이다. p는 0 또는 1이다. m/n이 0.2 내지 5이다.)으로 표시되고, 분자량이 500 내지 10000인 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌기이다.)으로 표시되는 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0082] X^{16}은, 불소 원자인 것이 바람직하다. Rf^{16} 및 Rf^{17}은 탄소수가 1 내지 5인 퍼플루오로알킬렌기인 것이 바람직하다. R^{16}은, 수소 원자인 것이 바람직하다. X^{18}은, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 $-CH_2I$인 것이 바람직하다. X^{19}는, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 $-CH_2OH$인 것이 바람직하다.

[0083] 가교 부위를 부여하는 모노머로서는, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$, $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$, $CH_2=CHCF_2CF_2I$, $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$, $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_3CN$, 및 $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$, $CF_2=CFO(CF_2)_3CN$ 및 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.

[0084] 퍼플루오로엘라스토머는, 고온에서의 압축 영구 변형 특성이 우수한 점에서, 유리 전이 온도가 -30℃ 이상인 것이 바람직하고, -20℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, -10℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 내한성이 양호한 점에서, 10℃ 이하인 것이 바람직하고, 5℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 0℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0085] 상기 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량계(메틀러 · 톨레도사제, DSC822e)를 사용하여, 시료 10mg을 10℃/min으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻어, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선의 2개의 교점의 중점을 나타내는 온도로서 구할 수 있다.

[0086] 퍼플루오로엘라스토머는 내열성이 양호한 점에서, 170℃에서의 무니 점도 ML(1+20)이 30 이상인 것이 바람직하고, 40 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가공성이 양호한 점에서, 100 이하인 것이 바람직하고, 90 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0087] 퍼플루오로엘라스토머는 내열성이 양호한 점에서, 140℃에서의 무니 점도 ML(1+20)이 30 이상인 것이 바람직하고, 40 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가공성이 양호한 점에서, 180 이하인 것이 바람직하고, 150 이하인 것이 보다 바람직하고, 110 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0088] 퍼플루오로엘라스토머는 내열성이 양호한 점에서, 100℃에서의 무니 점도 ML(1+10)이 10 이상인 것이 바람직하고, 20 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가공성이 양호한 점에서, 120 이하인 것이 바람직하고, 100 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0089] 상기 무니 점도는, ALPHA TECHNOLOGIES사제 무니 점도계 MV2000E형을 사용하여, 170℃ 또는 140℃, 100℃에서, JIS K6300에 따라 측정할 수 있다.

[0090] 퍼플루오로엘라스토머는, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있지만, 얻어지는 중합체의 분자량 분포가 좁아, 분자량의 제어가 용이한 점, 말단에 요오드 원자 또는 브롬 원자를 도입할 수 있다는 점에서, 연쇄 이동제로서 요오

드 화합물 또는 브롬 화합물을 사용할 수도 있다. 요오드 화합물 또는 브롬 화합물을 사용하여 행하는 중합 방법으로서는, 예를 들어, 실질적으로 무산소 상태에서, 요오드 화합물 또는 브롬 화합물의 존재 하에, 가압하면서 수매체 중에서 유화 중합을 행하는 방법을 들 수 있다(요오드 이동 중합법). 사용하는 요오드 화합물 또는 브롬 화합물의 대표예로서는, 예를 들어 일반식:

[0091] $R^{21}I_xBr_y$

[0092] (식 중, x 및 y는 각각 0 내지 2의 정수이고, 또한 $1 \leq x+y \leq 2$를 충족하는 것이고, R^{21}은 탄소수 1 내지 16의 포화 혹은 불포화의 플루오로탄화수소기 또는 클로로플루오로탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이고, 산소 원자를 포함하고 있어도 됨)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 요오드 화합물 또는 브롬 화합물을 사용함으로써, 요오드 원자 또는 브롬 원자가 중합체에 도입되어, 가교점으로서 기능한다.

[0093] 요오드 화합물 및 브롬 화합물로서는, 예를 들어 1,3-디요오도퍼플루오로프로판, 2-요오도퍼플루오로프로판, 1,3-디요오도-2-클로로퍼플루오로프로판, 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 1,5-디요오도-2,4-디클로로퍼플루오로펜탄, 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 1,8-디요오도퍼플루오로옥탄, 1,12-디요오도퍼플루오로도데칸, 1,16-디요오도퍼플루오로헥사데칸, 디요오도메탄, 1,2-디요오도에탄, 1,3-디요오도-n-프로판, CF_2Br_2, $BrCF_2CF_2Br$, $CF_3CFBrCF_2Br$, $CFClBr_2$, $BrCF_2CFClBr$, $CFBrClCFClBr$, $BrCF_2CF_2CF_2Br$, $BrCF_2CFBrOCF_3$, 1-브로모-2-요오도퍼플루오로에탄, 1-브로모-3-요오도퍼플루오로프로판, 1-브로모-4-요오도퍼플루오로부탄, 2-브로모-3-요오도퍼플루오로부탄, 3-브로모-4-요오도퍼플루오로부텐-1,2-브로모-4-요오도퍼플루오로부텐-1, 벤젠의 모노요오도모노브로모 치환체, 디요오도모노브로모 치환체, 그리고 (2-요오도에틸) 및 (2-브로모에틸) 치환체 등을 들 수 있고, 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 서로 조합하여 사용할 수도 있다.

[0094] 이들 중에서도 중합 반응성, 가교 반응성, 입수 용이성 등의 점에서, 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 2-요오도퍼플루오로프로판을 사용하는 것이 바람직하다.

[0095] 퍼플루오로엘라스토머는, 시아노기(-CN기)를 갖는 것이 바람직하다. 시아노기(-CN기)를 갖는 퍼플루오로엘라스토머는, 예를 들어 시아노기가 환화 삼량화에 의해 트리아진환을 형성하여 가교할 수 있는 것, 혹은 테트라민 화합물을 가교제로서 이미다졸환을 형성하여 가교할 수 있는 것이고, 가교물에 우수한 압축 영구 변형 특성 및 내열성을 부여할 수 있다.

[0096] 상기 시아노기를 갖는 퍼플루오로엘라스토머는, 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 시아노기(-CN기)를 갖는 것이 바람직하다.

[0097] 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 시아노기(-CN기)를 갖는 퍼플루오로엘라스토머로서는, 상술한 TFE/일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체 중, 가교 부위를 부여하는 모노머가, 시아노기(-CN기)를 갖는 모노머인 공중합체를 들 수 있다. 이 경우, 시아노기(-CN기)를 갖는 모노머 단위의 함유량은, 양호한 가교 특성 및 내열성의 관점에서, TFE 단위와 일반식 (13), (14) 및 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 단위의 합계량에 대하여 0.1 내지 5몰%여도 되고, 0.3 내지 3몰%여도 된다. 더욱 적합한 조성은, 전술한 바와 같다.

[0098] 또한, 시아노기(-CN기)를 갖는 모노머로서는, 예를 들어

[0099] 식: $CY^1_2=CY^1(CF_2)_n-CN$

[0100] (식 중, Y^1은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 불소 원자, n은 1 내지 8의 정수임)

[0101] 식: $CF_2=CFCF_2Rf^8-CN$

[0102] (식 중, Rf^8은 $-(OCF_2)_n-$ 또는 $-(OCF(CF_3))_n-$이고, n은 0 내지 5의 정수임)

[0103] 식: $CF_2=CFCF_2(OCF(CF_3)CF_2)_m(OCH_2CF_2CF_2)_nOCH_2CF_2-CN$

[0104] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 0 내지 5의 정수임)

[0105] 식: $CF_2=CFCF_2(OCH_2CF_2CF_2)_m(OCF(CF_3)CF_2)_nOCF(CF_3)-CN$

[0106] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 0 내지 5의 정수임)

[0107] 식: $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_mO(CF_2)_n-CN$

[0108] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 8의 정수임)

[0109] 식: $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_m-CN$

[0110] (식 중, m은 1 내지 5의 정수)

[0111] 식: $CF_2=CFOCF_2(CF(CF_3)OCF_2)_nCF(-CN)CF_3$

[0112] (식 중, n은 1 내지 4의 정수)

[0113] 식: $CF_2=CFO(CF_2)_nOCF(CF_3)-CN$

[0114] (식 중, n은 2 내지 5의 정수)

[0115] 식: $CF_2=CFO(CF_2)_n-(C_6H_4)-CN$

[0116] (식 중, n은 1 내지 6의 정수)

[0117] 식: $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_nOCF_2CF(CF_3)-CN$

[0118] (식 중, n은 1 내지 2의 정수)

[0119] 식: $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-CN$

[0120] (식 중, n은 0 내지 5의 정수)

[0121] 식: $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-CN$

[0122] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수임)

[0123] 식: $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)OCF(CF_3)-CN$

[0124] 식: $CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2-CN$

[0125] 식: $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_mCF_2CF(CF_3)-CN$

[0126] (식 중, m은 0 이상의 정수임)

[0127] 식: $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2O(CF_2)_n-CN$

[0128] (식 중, n은 1 이상의 정수)

[0129] 식: $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2-CN$

[0130] 식: $CF_2=CFO(CF_2)_3CN$

[0131] 식: $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$

[0132] 으로 표시되는 모노머 등을 들 수 있고, 이들을 각각 단독으로, 또는 임의로 조합하여 사용할 수 있다.

[0133] 상기한 것 중에서도,

[0134] 식: $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_mO(CF_2)_n-CN$

[0135] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 8의 정수임)으로 표시되는 모노머가 바람직하고, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$이 보다 바람직하다.

[0136] 이들 퍼플루오로엘라스토머는, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0137] 이러한 퍼플루오로엘라스토머의 구체예로서는, 국제 공개 제97/24381호, 일본 특허 공고 소61-57324호 공보, 일

본 특허 공고 평4-81608호 공보, 일본 특허 공고 평5-13961호 공보 등에 기재되어 있는 불소 고무 등을 들 수 있다.

[0138] <그 밖의 성분>

[0139] 본 개시의 조성물은, 상술한 탄화규소를 함유하는 것 이외의 필러를 더 함유해도 된다.

[0140] 필러로서는 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등의 이미드 구조를 갖는 이미드계 필러, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술피드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리옥시벤조에이트 등의 엔지니어링 플라스틱제의 유기 필러, 산화규소, 산화알루미늄, 산화이트륨 등의 금속 산화물 필러, 탄화알루미늄 등의 금속 탄화물, 질화규소, 질화알루미늄 등의 금속 질화물 필러, 카본 블랙, 불화알루미늄, 불화카본 등의 무기 필러를 들 수 있다.

[0141] 이들 중에서도, 각종 플라스마의 차폐 효과의 점에서, 카본 블랙, 산화알루미늄, 산화규소, 산화이트륨, 질화규소, 폴리이미드, 불화카본이 바람직하다.

[0142] 또한, 상기 무기 필러, 유기 필러를 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 배합해도 된다.

[0143] 특히 고순도 또한 비오염성이 요구되지 않는 분야에서는, 필요에 따라 조성물에 배합되는 통상의 첨가물, 예를 들어 가공 보조제, 가소제, 착색제 등을 배합할 수 있고, 상기한 것과는 다른 상용의 가교제나 가교 보조제를 1종 또는 그 이상 배합해도 된다.

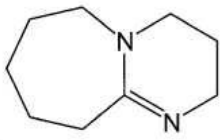
[0144] 상기 조성물은, 유기 염기성 화합물을 함유해도 된다. 유기 염기성 화합물로서는, 식: $CH_3(CH_2)_{17}-NH_2$의 옥타데실아민;

[0145] 식: $H_2N-C(O)-(CH_2)_{11}-CH=CH-(CH_2)_7CH_3$의 에루카아미드;

[0146] 식: $H_2N-C(O)-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7CH_3$의 올레아미드;

[0147] 식: $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$의 헥사메틸렌디아민

[0148] 식:

[0149] 

[0150] 의 1,8-디아자비시클로운데카-7-엔(DBU) 등을 들 수 있다.

[0151] <가교제 등>

[0152] 본 개시의 조성물은, 또한 무기 질화물, 유기 주석 화합물, 암모니아를 발생시키는 화합물 및 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유해도 된다. 본 개시의 조성물이 가교제 등의 이들 성분을 함유함으로써, 본 개시의 조성물로부터, 가교물을 용이하게 얻을 수 있다.

[0153] 무기 질화물로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 질화규소(Si_3N_4), 질화리튬, 질화티타늄, 질화알루미늄, 질화붕소, 질화바나듐, 질화지르코늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 나노 사이즈의 미립자가 공급 가능한 점에서, 질화규소인 것이 바람직하다.

[0154] 유기 주석 화합물로서는 테트라페닐주석, 트리페닐주석 등을 들 수 있다.

[0155] 암모니아를 발생시키는 화합물로서는 40 내지 330℃에서 암모니아를 발생시키는 화합물이 바람직하다.

[0156] 암모니아 발생 화합물로서는 요소 또는 그의 유도체, 암모늄염이 바람직하고, 요소 또는 암모늄염이 보다 바람직하고, 요소가 더욱 바람직하다. 암모늄염으로서는 유기 암모늄염이어도 무기 암모늄염이어도 된다. 또한, 암모니아 발생 화합물로서는 미량의 물과 반응하여, 암모니아를 발생시키는 것이어도 된다.

[0157] 요소의 유도체로서는 비우레아, 티오우레아, 요소염산염, 뷰렛 등을 들 수 있다.

[0158] 유기 암모늄염으로서는 벤조산암모늄, 아디프산암모늄, 프탈산암모늄 등의 비불소계의 카르복실산 또는 술폰산

의 암모늄염을 들 수 있다.

[0159] 무기 암모늄염으로서는, 일본 특허 공개 평9-111081호 공보에 기재된 화합물, 예를 들어 황산암모늄, 탄산암모늄, 질산암모늄, 인산암모늄 등을 들 수 있다.

[0160] 또한, 암모니아 발생 화합물로서는 아세트알데히드암모니아, 헥사메틸렌테트라민, 포름아미딘, 포름아미딘염산염, 포름아미딘아세트산염, t-부틸카르바메이트, 벤질카르바메이트, 프탈아미드 등도 들 수 있다.

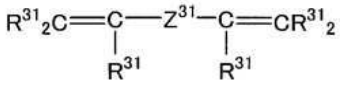
[0161] 상기 가교제로서는, 퍼옥사이드 가교, 폴리올 가교, 폴리아민 가교, 트리아진 가교, 옥사졸 가교, 이미다졸 가교, 및 티아졸 가교에 있어서 사용하는 가교제를 들 수 있다. 퍼플루오로엘라스토머가 시아노기(-CN기)를 갖는 경우, 가교제로서는, 옥사졸 가교제, 이미다졸 가교제 및 티아졸 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0162] 퍼옥사이드 가교에 있어서 사용하는 가교제는, 열이나 산화 환원계의 존재 하에서 용이하게 퍼옥시 라디칼을 발생시킬 수 있는 유기 과산화물이면 되고, 구체적으로는, 예를 들어 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 2,5-디메틸헥산-2,5-디히드로퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드(퍼부틸 D), t-부틸쿠밀퍼옥사이드(퍼부틸 C), 디쿠밀퍼옥사이드(퍼쿠밀 D, 퍼쿠밀 D-40, 퍼쿠밀 D-40MB(T)), α,α-비스(t-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산(퍼헥사 25B, 퍼헥사 25B-40), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-헥신-3(퍼헥신 25B, 퍼헥신 25B-40), 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산(퍼헥사 25Z), t-부틸퍼옥시말레산(t-부틸 MA), t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트(퍼부틸 I-75), 메틸에틸케톤퍼옥사이드(퍼멕 D(DR), 퍼멕 H(HR, HY), 퍼멕 N(NR, NY), 퍼멕 S(SR), 퍼멕 F(FR), 퍼멕 G(GR, GY)), 시클로헥사논퍼옥사이드(퍼헥사 H), 아세틸아세톤퍼옥사이드(퍼큐어 AH, AL), 1,1-디(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산(퍼헥사 TMH), 1,1-디(t-헥실퍼옥시)시클로헥산(퍼헥사 HC), 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-2-메틸시클로헥산(퍼헥사 MC), 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로헥산(퍼헥사 C-80(S), 퍼헥사 C-75(EB), 퍼헥사 C(C), 퍼헥사 C-40, 퍼헥사 C-40MB(S)), 2,2-디(t-부틸퍼옥시)부탄(퍼헥사 22), 4,4-디-(t-부틸퍼옥시)펜탄산부틸(퍼헥사 V, 퍼헥사 V-40(F)), 2,2-디(4,4-디-(t-부틸퍼옥시)시클로헥실)프로판(퍼테트라 A), p-멘탄히드로퍼옥사이드(퍼멘타 H), 디이소프로필벤젠히드로퍼옥사이드(퍼쿠밀 P), 1,1,3,3-테트라메틸부틸히드로퍼옥사이드(퍼옥타 H), 쿠멘히드로퍼옥사이드(퍼쿠밀 H-80), t-부틸히드로퍼옥사이드(퍼부틸 H-69), 디(2-t-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠(퍼부틸 P, 퍼부틸 P-40, 페록시몬 F-40, 퍼부틸 P-40MB(K)), 디-t-헥실퍼옥사이드(퍼헥실 D), 디이소부티릴퍼옥사이드(퍼로일 IB), 디(3,5,5-트리메틸헥사노일)퍼옥사이드(퍼로일 355(S)), 디라우로일퍼옥사이드(퍼로일 L), 디숙신산퍼옥사이드(퍼로일 SA), 디-(3-메틸벤조일)퍼옥사이드, 벤조일(3-메틸벤조일)퍼옥사이드, 및 디벤조일퍼옥사이드의 혼합물(나이퍼 BMT-K40, 나이퍼 BMT-M), 디벤조일퍼옥사이드(나이퍼 BW, 나이퍼 BO, 나이퍼 FF, 나이퍼 BS, 나이퍼 E, 나이퍼 NS), 디(4-메틸벤조일)퍼옥사이드(나이퍼 PMB), 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트(퍼로일 NPP-50M), 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트(퍼로일 IPP-50, 퍼로일 IPP-27), 디(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카르보네이트(퍼로일 TCP), 디(2-에틸헥실)퍼옥시디카르보네이트(퍼로일 OPP), 디-sec-부틸퍼옥시디카르보네이트(퍼로일 SBP), 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트(퍼쿠밀 ND, 퍼쿠밀 ND-50E), 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트(퍼옥타 ND, 퍼옥타 ND-50E), t-헥실퍼옥시네오데카노에이트(퍼헥실 ND, 퍼헥실 ND-50E), t-부틸퍼옥시네오데카노에이트(퍼부틸 ND, 퍼부틸 ND-50E), t-부틸퍼옥시네오데카노에이트(퍼부틸 NHP), t-헥실퍼옥시피발레이트(퍼헥실 PV, 퍼헥실 PV-50E), t-부틸퍼옥시피발레이트(퍼부틸 PV, 퍼부틸 PV-40E), 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(퍼옥타 O), 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산(퍼헥사 25O), t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(퍼헥실 O, 퍼큐어 HO(N)), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(퍼부틸 O, 퍼큐어 O), t-헥실퍼옥시이소프로필모노카르보네이트(퍼헥실 I), t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트(퍼부틸 355), t-부틸퍼옥시라우레이트(퍼부틸 L), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실모노카르보네이트(퍼부틸 E), t-헥실퍼옥시벤조에이트(퍼헥실 Z), t-부틸퍼옥시아세테이트(퍼부틸 A), t-부틸퍼옥시-3-메틸벤조에이트 및 t-부틸퍼옥시벤조에이트의 혼합물(퍼부틸 ZT), t-부틸퍼옥시벤조에이트(퍼부틸 Z), t-부틸퍼옥시알릴모노카르보네이트(페로머 AC), 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논(BTTB-25), 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄(노프머 BC-90) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직한 것은 디알킬 타입의 것이다. 또한, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산이 특히 바람직하다. 일반적으로 활성 -O-O-의 양, 분해 온도 등을 고려하여 유기 과산화물의 종류 그리고 사용량이 선택된다.

[0163] 또한, 이 경우에 사용할 수 있는 가교 보조제로서는, 퍼옥시 라디칼과 폴리머 라디칼에 대하여 반응 활성을 갖는 화합물이면 되고, 예를 들어 $-CH=CH_2$, $-CH_2CH=CH_2$, $-CF=CF_2$, $-C(CF_3)=CF_2$, $-C(CH_3)=CF_2$, $-CF=CF(CF_3)$, $-CF=CF(CH_3)$, $-C(C_6H_5)=CF_2$, $-CF=CF(C_6H_5)$, $-CH=CF_2$, $-CF=CHF$, $-C(CF_3)=CHF$, $-CF=CH(CF_3)$, $-CH=CF(CF_3)$ 등의 관능

기를 갖는 다관능성 화합물을 들 수 있다(각 식 중의 「C_6H_5」는 페닐기를 나타냄). 구체적으로는, 예를 들어 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트(TAIC), 트리아크릴포르말, 트리알릴트리멜리테이트, N,N'-n-페닐렌비스말레이미드, 디프로파르길테레프탈레이트, 디알릴프탈레이트, 테트라알릴테레프탈레이트아미드, 트리알릴포스페이트, 비스말레이미드, 불소화 트리알릴이소시아누레이트(1,3,5-트리스(2,3,3-트리플루오로-2-프로페닐)-1,3,5-트리아진2,4,6-트리온), 트리스(디알릴아민)-S-트리아진, 아인산트리알릴, N,N-디알릴아크릴아미드, 1,6-디비닐도데카플루오로헥산 등을 들 수 있다.

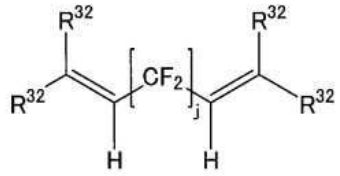
[0164] 또한, 퍼옥사이드 가교제와 함께 사용하는 가교 보조제로서는, 일반식 (31):



[0165]

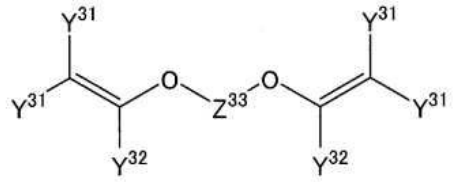
[0166] (식 중, 6개의 R^{31}은, 각각 독립적으로, H, 할로겐 원자, 또는 에테르 결합이 삽입되어 있어도 되는, 임의 선택적으로 할로겐화된 1 내지 5의 탄소 원자를 갖는 기이고, Z^{31}은, 헤테로 원자를 임의 선택적으로 함유하는, 선상 혹은 분지상의 탄소수 1 내지 18의 임의 선택적으로 할로겐화된 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌기)로 표시되는 화합물을 들 수도 있다.

[0167] 일반식 (31)로 표시되는 화합물로서는, 일반식 (32):



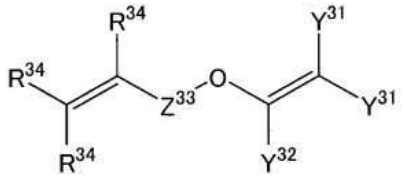
[0168]

[0169] (식 중, j는, 2 내지 10의 정수, 바람직하게는 4 내지 8의 정수이고, 4개의 R^{32}는, 각각 독립적으로, H, F 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 혹은 (퍼)플루오로알킬기임)로 표시되는 화합물, 일반식 (33):



[0170]

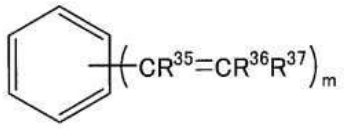
[0171] (식 중, Y^{31}은, 각각 독립적으로, F, Cl 또는 H이고, Y^{32}는, 각각 독립적으로, F, Cl, H 또는 OR^{33}(여기서, R^{33}은, 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 불화 혹은 염소화되어 있어도 되는, 분지 혹은 직쇄의 알킬기임)이고, Z^{33}은, 에테르 결합이 삽입되어 있어도 되고, 임의 선택적으로 불소화된, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가의 기이고, 바람직하게는 Z^{33}은, m이 3 내지 5의 정수인, $-(CF_2)_m-$기이고, 일반식 (33)으로 표시되는 화합물은, 바람직하게는 $F_2C=CF-O-(CF_2)_5-O-CF=CF_2$임)으로 표시되는 화합물, 일반식 (34):



[0172]

[0173] (식 중, Y^{31}, Y^{32} 및 Z^{33}은, 상기한 바와 같으며, R^{34}는, 각각 독립적으로, H, F 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 혹은 (퍼)플루오로알킬기임)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

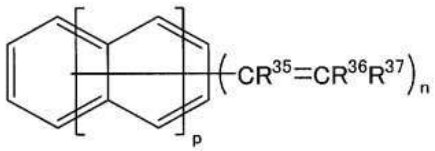
[0174] 가교제, 또는 퍼옥사이드 가교제와 함께 사용하는 가교 보조제로서는, 일반식 (35):



[0175]

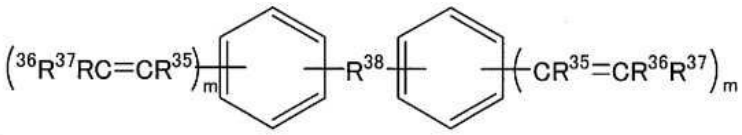
[0176] (식 중, R^{35} 내지 R^{37}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 불소화 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환된 아릴기이고, R^{35} 내지 R^{37} 중 적어도 하나는, 불소 원자 또는 불소 원자를 포함하는 기이다. m은 1 내지 5의 정수이다. m이 2 이상인 경우, m개의 R^{35} 내지 R^{37}은, 각각, 동일해도, 달라도 된다. 벤젠환의 수소 원자는 치환되어 있어도 된다.)로 표시되는 구조를, 적어도 하나 갖는 화합물을 들 수도 있다. m이 1인 경우는, 해당 구조를 2 이상 갖는 것이 바람직하다.

[0177] 일반식 (36)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물로서는, 일반식 (36):



[0178]

[0179] (식 중, R^{35} 내지 R^{37}은, 상기한 바와 같으며, p는 0 내지 2의 정수이고, n은 2 내지 6의 정수이다.)으로 표시되는 화합물, 일반식 (37):



[0180]

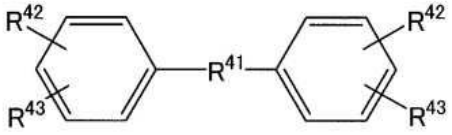
[0181] (식 중, R^{35} 내지 R^{37}은, 상기한 바와 같으며, R^{38}은, 단결합손, $-SO_2-$, -O-, -S-, -CO-, 헤테로 원자 함유기, 치환 혹은 비치환된 알킬렌기, 치환 혹은 비치환된 시클로알킬렌기 또는 치환 혹은 비치환된 아릴렌기이다. m은 1 내지 5의 정수이다. 이들 기는 일부 또는 전부가 불소화되어 있어도 된다.)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0182] 헤테로 원자 함유기로서는, 헤테로 원자를 함유하는 2가의 기이면, 특별히 한정되지는 않는다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 붕소 원자, 인 원자를 예시할 수 있다.

[0183] 폴리올 가교에 사용하는 가교제로서는, 비스페놀 A, 비스페놀 AF 등의 다가 알코올 화합물을 들 수 있다.

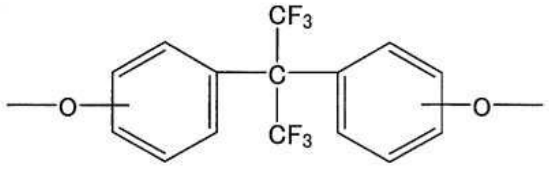
[0184] 폴리아민 가교에 사용하는 가교제로서는, 헥사메틸렌디아민카르바메이트, N,N'-디신나밀리덴-1,6-헥산디아민, 4,4'-비스(아미노시클로헥실)메탄카르바메이트 등의 다가 아민 화합물을 들 수 있다.

[0185] 옥사졸 가교, 이미다졸 가교, 티아졸 가교에 사용하는 가교제로서는, 예를 들어 일반식 (41):



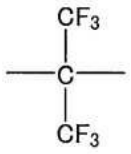
[0186]

[0187] (식 중, R^{41}은 $-SO_2-$, -O-, -CO-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기 또는 단결합손, 또는,



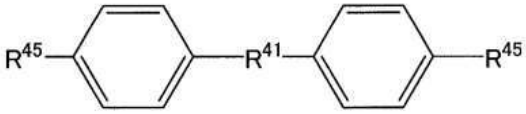
[0188]

[0189] 로 나타내는 기이고, R^{42} 및 R^{43}은 한쪽이 $-NH_2$이고 다른 쪽이 $-NHR^{44}$, $-NH_2$, -OH 또는 -SH이고, R^{44}는 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, 바람직하게는 R^{42}가 $-NH_2$이고 R^{43}이 $-NHR^{44}$이다. 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기의 바람직한 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기로서는,



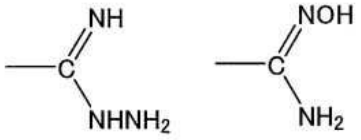
[0190]

[0191] 등을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물은 일본 특허 공고 평2-59177호 공보, 일본 특허 공개 평8-120146호 공보 등에서, 비스디아미노페닐 화합물의 예시로서 알려져 있는 것임)으로 표시되는 비스디아미노페닐계 가교제, 비스아미노페놀계 가교제, 비스아미노티오페놀계 가교제, 일반식 (42):



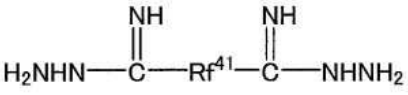
[0192]

[0193] (R^{41}은, 상기한 바와 같으며, R^{45}는, 각각 독립적으로, 이하의 기 중 어느 것이다.)



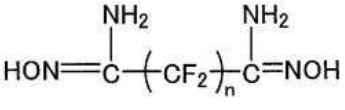
[0194]

[0195] 로 표시되는 비스아미드라존계 가교제, 일반식 (43):



[0196]

[0197] (식 중, Rf^{41}은 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기임)으로 표시되는 아미드라존계 가교제 또는 일반식 (44):

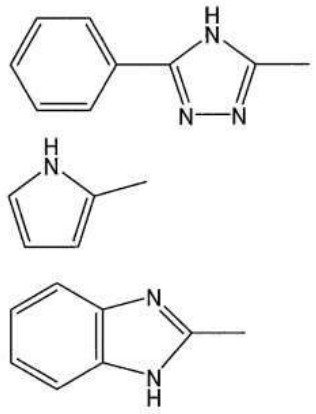


[0198]

[0199] (식 중, n은 1 내지 10의 정수임)로 표시되는 비스아미드옥심계 가교제, 일반식 (45): $HN=CR^{45}R^{46}$

[0200] (식 중, R^{45}는, H, NH_2 및 NHR^{47}로 이루어지는 군에서 선택되고, R^{46}은, Ph, SO_2H, $NR^{48}R^{49}$, 2-피리딘, 및 CH_2CONH_2로 이루어지는 군에서 선택되고, R^{47}은, Ph, NH_2, 및 CN으로 이루어지는 군에서 선택되고, R^{48}은, H, NHPh, CH_2CONH_2, 탄소수 1 내지 8의 직쇄 알킬기, 및 탄소수 1 내지 8의 분지 알킬기로 이루어지는 군에서 선택

되고, 또한 R^{49}는, Ph, $COOC(CH_3)_3$, NH_2, CH_2COOH, $CSNH_2$, $CNHNH_3^+Cl^-$, p-페닐CN,



[0201]

[0202] 및 COPh로 이루어지는 군에서 선택됨)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 비스아미노페놀계 가교제, 비스아미노티오페놀계 가교제 또는 비스디아미노페닐계 가교제 등은 종래 시아노기를 가교점으로 하는 가교계에 사용하고 있었던 것이지만, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기와도 반응하여, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환을 형성하고, 가교물을 부여한다.

[0203] 또한, 가교제로서는, 일반식 (46): X^{41}-$(CH_2)_n$-R^{50}-$(CH_2)_m$-X^{41}(식 중, X^{41}은, 각각 독립적으로, 알킨기, 니트릴기 또는 $Y^{41}{}_pN_3$(Y^{41}은, SO, SO_2, C_6H_4 또는 CO이고, p는 0 또는 1임)이고, n, m은 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, R^{50}은,

[0204] i) 탄소수 3 내지 10의 플루오로알킬렌기,

[0205] ii) 탄소수 3 내지 10의 플루오로알콕실렌기,

[0206] iii) 치환 아릴렌기,

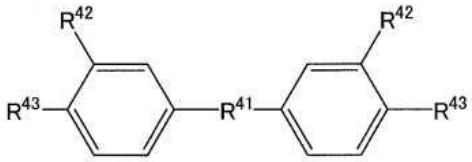
[0207] iv) 불화비닐리덴 및 퍼플루오로(메틸비닐에테르)의 공중합 단위를 포함하는 올리고머,

[0208] v) 불화비닐리덴 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합 단위를 포함하는 올리고머,

[0209] vi) 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(메틸비닐에테르)의 공중합 단위를 포함하는 올리고머, 및

[0210] vii) 테트라플루오로에틸렌 및 탄화수소 올레핀의 공중합 단위를 포함하는 올리고머로 이루어지는 군에서 선택됨)으로 표시되는 가교제를 들 수도 있다. 이 가교제는 니트릴기, 아지드기, 술포닐아지드기, 카르보닐아지드기 또는 알킨기를 갖는 퍼플루오로엘라스토머와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 퍼플루오로엘라스토머의 니트릴기와, 가교제의 아지드기가 반응하여, 테트라졸환을 형성하고, 가교물을 부여한다.

[0211] 특히 바람직한 가교제로서는, 복수개의 3-아미노-4-히드록시페닐기, 혹은 3-아미노-4-머캅토페닐기를 갖는 화합물 또는 일반식 (47):



[0212]

[0213] (식 중, R^{41}, R^{42} 및 R^{43}은 상기한 바와 같음)로 표시되는 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(일반명: 비스(아미노페놀) AF), 2,2-비스(3-아미노-4-머캅토페닐)헥사플루오로프로판, 테트라아미노벤젠, 비스-3,4-디아미노페닐메탄, 비스-3,4-디아미노페닐에테르, 2,2-비스(3,4-디아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-페닐아미노)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-메틸아미노)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-에틸아미노)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-프로필아미노)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-퍼플루오로

페닐아미노)페닐]헥사플루오로프로판, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-벤질아미노)페닐]헥사플루오로프로판 등이다.

[0214] 이들 중에서도, 가교제로서는 내열성, 내스팀성, 내아민성, 양호한 가교성의 점에서, 2,2-비스[3-아미노-4-(N-페닐아미노)페닐]헥사플루오로프로판이 바람직하다.

[0215] 무기 질화물, 유기 주석 화합물, 암모니아를 발생시키는 화합물 및 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 퍼플루오로엘라스토머 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.05 내지 10질량부이고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5.0, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.0질량부, 특히 바람직하게는 0.3 내지 1.0질량부이다.

[0216] 상기 조성물은, 상기의 각 성분을, 통상의 폴리머용 가공 기계, 예를 들어 오픈 롤, 밴버리 믹서, 니더 등을 사용하여 혼합함으로써 조제할 수 있다. 이 밖에, 밀폐식 혼합기를 사용하는 방법에 의해서도 조제할 수 있다. 상기 조성물은 가교 성형하여 가교물을 얻기 위한 성형 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0217] <가교물>

[0218] 본 개시의 조성물을 가교함으로써, 가교물을 얻을 수 있다. 본 개시의 가교물은 O_2 플라스마에 대한 내구성 및 CF_4 플라스마에 대한 내구성 모두 우수하고, 게다가, 300℃를 초과하는 고온에서 사용한 경우에도 압축 영구 변형률이 작다.

[0219] 본 개시의 가교물은, 압축률 25%로, 300℃에서 70시간 방치함으로써 측정하는 압축 영구 변형률이, 바람직하게는 50% 이하이고, 보다 바람직하게는 46% 이하이다. 압축 영구 변형률은 가교물을 25%의 압축률로 압축한 상태에서, 300℃에서 70시간 방치하고, 또한 70℃에서 24시간 방치하고 나서, 압축을 개방하고, 20℃에서 30분간 방치한 후, 압축 전후의 가교물의 두께를 측정함으로써 산출할 수 있다.

[0220] 조성물로부터 가교물을 얻는 방법으로서는, 상기 조성물을 성형 재료로서 성형함으로써 예비 성형체를 얻은 후, 예비 성형체를 가교시키는 방법을 들 수 있다. 상기 조성물로부터 예비 성형체를 얻는 방법은 통상의 방법이어도 되고, 금형으로 가열 압축하는 방법, 가열된 금형에 압입하는 방법, 압출기로 압출하는 방법 등 공지의 방법으로 행할 수 있다. 호스나 전선 등의 압출 제품의 경우는 압출 후에 스팀 등에 의한 가열 가교를 행함으로써, 가교물을 얻을 수 있다.

[0221] 상기 가교는, 1차 가교, 2차 가교의 순으로 행할 수 있다. 1차 가교는, 150 내지 250℃에서 5 내지 120분간 행하는 것이 바람직하고, 170 내지 200℃에서 5 내지 60분간 행하는 것이 보다 바람직하다. 가교 수단으로서는, 공지의 가교 수단을 사용하면 되고, 예를 들어 프레스 가교 등을 들 수 있다.

[0222] 2차 가교는, 200 내지 320℃에서 2 내지 48시간 행하는 것이 바람직하고, 250 내지 310℃에서 5 내지 24시간 행하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 이 온도 범위에서 온도 변화를 갖게 해도 된다. 가교 수단으로서는, 공지의 가교 수단을 사용하면 되고, 예를 들어 오븐 가교 등을 들 수 있다. 가교 분위기로서는 대기 분위기 하, 또는 질소 등의 이너트 분위기 하 등을 들 수 있다.

[0223] 본 개시의 가교물은, 특히 내열성이 요구되는 반도체 제조 장치, 특히 고밀도 플라스마 조사가 행해지는 반도체 제조 장치의 시일재로서 적합하게 사용할 수 있다. 상기 시일재로서는, O링, 각링, 가스킷, 패킹, 오일 시일, 베어링 시일, 립 시일 등을 들 수 있다.

[0224] 그 밖에, 반도체 제조 장치에 사용되는 각종 폴리머 제품, 예를 들어 다이어프램, 튜브, 호스, 각종 고무 롤, 벨트 등으로서도 사용할 수 있다. 또한, 코팅용 재료, 라이닝용 재료로서도 사용할 수 있다.

[0225] 또한, 본 개시에서 말하는 반도체 제조 장치는, 특히 반도체를 제조하기 위한 장치에 한정되는 것이 아니라, 넓게, 액정 패널이나 플라스마 패널을 제조하기 위한 장치 등, 고도의 클린도가 요구되는 반도체 분야에 있어서 사용되는 제조 장치 전반을 포함하는 것이며, 예를 들어 다음과 같은 것을 들 수 있다.

[0226] (1) 에칭 장치

[0227] 건식 에칭 장치

[0228] 플라스마 에칭 장치

[0229] 반응성 이온 에칭 장치

[0230] 반응성 이온 빔 에칭 장치

[0231] 스퍼터 에칭 장치

[0232] 이온 빔 에칭 장치

[0233] 습식 에칭 장치

[0234] 애싱 장치

[0235] (2) 세정 장치 건식 에칭 세정 장치

[0236] UV/O_3 세정 장치

[0237] 이온 빔 세정 장치

[0238] 레이저 빔 세정 장치

[0239] 플라스마 세정 장치

[0240] 가스 에칭 세정 장치

[0241] 추출 세정 장치

[0242] 속슬렛 추출 세정 장치

[0243] 고온 고압 추출 세정 장치

[0244] 마이크로웨이브 추출 세정 장치

[0245] 초임계 추출 세정 장치

[0246] (3) 노광 장치

[0247] 스테퍼

[0248] 코터·디벨로퍼

[0249] (4) 연마 장치

[0250] CMP 장치

[0251] (5) 성막 장치

[0252] CVD 장치

[0253] 스퍼터링 장치

[0254] (6) 확산·이온 주입 장치

[0255] 산화 확산 장치

[0256] 이온 주입 장치

[0257] 본 개시의 가교물은, 예를 들어 CVD 장치, 플라스마 에칭 장치, 반응성 이온 에칭 장치, 애싱 장치 또는 엑시머 레이저 노광기의 시일재로서 우수한 성능을 발휘한다.

[0258] 이상, 실시 형태를 설명하였지만, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 일탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.

[0259] **실시예**

[0260] 다음으로 본 개시의 실시 형태에 대해서 실시예를 들어 설명하지만, 본 개시는 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0261] 실시예의 각 수치는 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0262] (퍼플루오로엘라스토머의 조성)

[0263] ^{19}F-NMR 분석에 의해 구하였다.

[0264] (퍼플루오로엘라스토머의 무니 점도)

[0265] ALPHA TECHNOLOGIES사제 무니 점도계 MV2000E형을 사용하여, 170℃에서, JIS K6300에 따라 측정하였다.

[0266] (필러의 BET 비표면적(질소 흡착법, 수증기 흡착법))

[0267] 질소 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적은, 마운테크사제 전자동 BET 비표면적 측정 장치 Macsorb HM-1208을 사용하고, 질소 가스 및 혼합 가스(질소 30%+헬륨 70%)를 사용하여, BET 유동법(1점법)에 의해 구하였다.

[0268] 수증기 흡착법에 의해 구하는 필러의 BET 비표면적은, 필러를 100℃, 3시간으로 진공 탈기 후, 마이크로트랙·벨사제 고정밀도 가스/증기 흡착량 측정 장치 BELLSORP-maxII를 사용하여, 수증기의 25℃에서의 흡착 등온선을 구하고, 이 등온선을 BET법으로 해석하여 구하였다.

[0269] (비율(수증기/질소))

[0270] 상기에서 측정한 필러의 BET 비표면적으로부터 다음 식에 따라서 비율(수증기/질소)을 산출하였다. 높은 비율(수증기/질소)을 나타내는 필러는 친수도가 높다.

[0271] 비율(수증기/질소)(%)=(수증기 흡착법에 의해 구하는 BET 비표면적)/(질소 흡착법에 의해 구하는 BET 비표면적)×100

[0272] (그래파이트 함유량(필러의 중량 감소 비율))

[0273] 그래파이트 함유량은, 히타치 하이테크 사이언스사제 시차열 중량 동시 측정 장치 STA7200을 사용하여, 공기 중에 있어서, 필러를 10℃/min으로 1000℃까지 가열하여 구한 것이며, 중량이 가장 감소하였을 때의 값이다.

[0274] (필러의 벌크 밀도)

[0275] 100ml 메스실린더(내경 28㎜)에 5g의 분말을 투입하고, 2㎝의 높이로부터 20회 탭핑한 후의 눈금을 읽어, 그 체적으로부터 산출하였다.

[0276] (필러의 평균 입자경)

[0277] 마운테크사제 전자동 BET 비표면적 측정 장치 Macsorb HM-1208을 사용하여 얻어진 비표면적(BET값)으로부터, 평균 입자경(㎚)=6000/((비표면적(㎡/g)×진밀도(g/㎤))로부터 산출하였다. 진밀도의 값은 탄화규소의 진밀도 3.22g/㎤를 사용하였다.

[0278] (X선 광전자 분광 측정)

[0279] X선 광전자 분광 분석 장치 ESCA-3400(시마즈 세이사쿠쇼사제)을 사용하여, 필러(SiC 입자)의 표면 원소 분석을 행하였다. 측정은 필러를 카본 테이프에 부착한 상태에서 행하였다. 측정 조건은, X선: Mg-Kα선, 10㎃, 8kV, 측정 면적: 3㎜φ로 행하였다. 피크 분리 처리는 데이터 해석 소프트웨어(Vision2(Vision Processing))를 사용하여 행하였다. 백그라운드 처리는 Linear법으로 행하고, 피크의 분리에는 비선형 최소 제곱법에 의한 커브 피팅을 사용하였다. 스펙트럼의 구조를 계 4피크로 분할하여 피팅하였다. C1s의 피크에 대해서 결합 에너지가 작은 쪽으로부터 차례로, 피크의 위치는 283.5±0.5eV, 284.8±0.6eV, 286.0±0.5eV, 289.1±0.5eV로 하였다. 283.5±0.5eV의 피크를 SiC 유래의 피크로 하고, 284.8±0.6eV의 피크를 그래파이트 유래 피크로 하였다. 피크 분리 처리의 결과를 기초로 SiC에 귀속하는 피크의 면적에 대한 그래파이트에 귀속하는 피크의 면적의 비(그래파이트의 피크 면적/SiC의 피크 면적)를 산출하였다.

[0280] (압축 영구 변형률)

[0281] 압축 영구 변형률은 ASTM D395 또는 JIS K6262에 기재된 방법에 준하여 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 제작한 O링을, 압축 장치를 사용하여, 상온에서, 압축률 25%까지 압축(두께(선 직경) 3.5㎜의 O링을, 두께 2.625㎜까지 압축)하였다.

[0282] 다음에, 압축된 O링이 고정된 압축 장치를, 전기로 내에 정치하고, 300℃에서 70시간 또는 168시간 방치한 후, 전기로로부터 압축 장치를 취출하였다. 그 후, 압축된 O링이 고정된 압축 장치를, 다른 전기로에 정치하고, 70℃에서 24시간 방치하였다. 압축 장치로부터 O링을 분리하고, 분리된 O링을 항온실에 정치하고, 23℃에서 30분 방치하여, O링의 두께(t_2)를 측정하였다. 다음 식에 의해, 압축 영구 변형률을 구하였다.

[0283] 압축 영구 변형률(%)=(t_0-t_2)/(t_0-t_1)×100

[0284] t_0: O링의 원래의 두께(㎜)

[0285] t_1: 스페이서의 두께(㎜)

[0286] t_2: 압축 시험 후의 O링의 두께(㎜)

[0287] 상기의 시험에 있어서는, t_0=3.5㎜, t_1=2.625㎜이다.

[0288] (내플라스마성(플라스마 처리 전후의 가교물의 중량 감소율))

[0289] 실시예 및 비교예에서 제작한 O링(P24 사이즈)을, 프로세스 챔버 내에 정치하였다. 라디칼 발생 장치를 사용하여 발생시킨 플라스마를, 프로세스 챔버 내에 송입하고, 이하의 플라스마 조사 조건에서, O링에 대하여 플라스마를 조사하였다. 플라스마 조사 전후의 O링의 질량으로부터 O_2 및 CF_4의 ICP 플라스마 중량 감소율을 산출하였다.

[0290] (플라스마 조사 조건)

[0291] 라디칼 발생 장치: ICP 고밀도 플라스마 장치(SAMCO제 RIE-101iPH)

[0292] 가스 유량: 16sccm

[0293] 파워: 400W

[0294] 압력: 2.66Pa

[0295] 조사 시간: 1시간

[0296] (내플라스마성(파티클 발생량))

[0297] 상기와 마찬가지로 하여, O링(P24 사이즈)에 대하여 플라스마를 조사하였다. 플라스마 조사 후의 O링의 질량을 측정하고, 이어서 플라스마 조사 후의 O링을, 에탄올을 함침시킨 부직포로 닦아냄으로써 표면에 존재하는 파티클을 제거한 후, 오븐에서 150℃에서 1시간 건조시키고, 다시 O링의 질량을 측정하였다. 닦아내기의 전후의 질량차가 표면 파티클의 질량에 상당한다. 닦아내기 전의 질량에 대한 표면 파티클의 질량의 비율(파티클 발생량)을 산출하였다.

[0298] 실시예 및 비교예에서는 이하의 재료를 사용하였다.

[0299] 퍼플루오로엘라스토머:

[0300] TFE/PMVE/CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN=59.3/39.9/0.8(몰%), 무니 점도 ML(1+20)(170℃)=66

[0301] 가교제:

[0302] 2,2-비스[3-아미노-4-(N-페닐아미노)페닐]헥사플루오로프로판

[0303] 필러

[0304] 필러 1 내지 4: 그래파이트 코팅 탄화규소

[0305] 필러 5: 탄화규소

[0306] 필러 6: 탄화규소(쇼와 덴코사제 DU A-1)

[0307] 각 필러의 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

		필러 1	필러 2	필러 3	필러 4	필러 5	필러 6
BET 비표면적(질소 흡착법)	m^2/g	48.9	38.1	71.0	78.3	55.4	9.9
BET 비표면적(수증기 흡착법)	m^2/g	6.44	4.25	8.06	10.28	6.22	6.02
비율(수증기/질소)	%	13.17	11.16	11.35	13.13	11.20	61.10
그래파이트 함유량	질량%	7.87	8.41	0	0.76	0	0
벌크 밀도	g/cm^3	0.13	0.29	0.16	0.14	0.06	0.69
평균 입자경	nm	38	49	26	24	34	189
탄화규소에서 유래하는 피크의 면적(SiC)		22	25	31	26	56	58
그래파이트에서 유래하는 피크의 면적(C)		47	39	30	46	31	35
비(면적(C)/ 면적(SiC))		2.14	1.56	0.97	1.77	0.55	0.60

[0308]

[0309] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 2

[0310] 퍼플루오로엘라스토머 100질량부, 필러 15질량부, 및 가교제 0.8질량부를, 오픈 롤로 혼련하여, 조성물을 조제하였다.

[0311] 얻어진 조성물을, 180℃에서 30분간 프레스하여 가교를 행하고, 또한 290℃의 에어 오븐 내에서 18시간에 걸쳐서 오븐 가교하여, P24 사이즈의 O링을 제작하였다. 얻어진 O링을 사용하여, 상기한 방법에 의해, 압축 영구변형률, ICP 플라스마 중량 감소율 및 파티클 발생량을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0312]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
조성물의 조성							
퍼플루오로엘라스토머	질량부	100	100	100	100	100	100
필러 1	질량부	15					
필러 2	질량부		15				
필러 3	질량부			15			
필러 4	질량부				15		
필러 5	질량부					15	
필러 6	질량부						15
가교제	질량부	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
가교물의 압축 영구 변형률							
70h × 300℃		36	39	45	46	56	28
168h × 300℃		51	-	66	68	79	46
가교물의 중량 감소율							
O_2 플라스마	$g/m^2 \cdot min$	0.0693	0.0693	0	0	0.0070	0.0693
CF_4 플라스마	$g/m^2 \cdot min$	0.2426	0.2080	0.2519	0.2710	0.2773	0.2080
가교물의 파티클 발생량							
O_2 플라스마	질량%	0.04	0.12	0.05	0.05	0.03	0.34
CF_4 플라스마	질량%	0.02	0.05	0.03	0.03	0	0.17