

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年5月26日(26.05.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/086323 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 27/18 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)  
C08F 2/44 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01) C08K 5/19 (2006.01)  
C08F 210/06 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)  
C08F 214/24 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083865
- (22) 国際出願日: 2016年11月15日(15.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-226737 2015年11月19日(19.11.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安田 智子 (YASUDA, Satoko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 長井 宏樹 (NAGAI, Hiroki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 八木 啓介 (YAGI, Keisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 巨勢 丈裕 (KOSE, Takehiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山田 武志 (YAMADA, Takeshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FLUOROCOPOLYMER-CONTAINING CROSSLINKABLE COMPOSITION, CROSSLINKED OBJECT, AND SEALING MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR PRODUCTION DEVICE

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体を含む架橋性組成物、架橋物および半導体製造装置用シール材

(57) Abstract: Provided are: a fluorocopolymer-containing crosslinkable composition that has excellent crosslinkability and gives a crosslinked object which is inhibited from generating particles upon plasma irradiation; a crosslinked object obtained by crosslinking the composition; and a sealing material for semiconductor production devices which comprises the crosslinked object. The crosslinkable composition is characterized by comprising: a copolymer (X) which has iodine atoms and has constituent units based on tetrafluoroethylene and constituent units based on propylene and in which the content of constituent units based on vinylidene fluoride is less than 0.1 mol% with respect to all the constituent units; an organic peroxide; a crosslinking aid; and at least one compound selected from the group consisting of quaternary ammonium salts, quaternary phosphonium salts, and organic amines. The crosslinkable composition is further characterized by having a content of metallic elements of less than 1 part by mass per 100 parts by mass of the copolymer (X).

(57) 要約: 架橋特性に優れ、プラズマ照射を受けた場合に発生するパーティクルが抑制された架橋物を与える含フッ素共重合体を含む架橋性組成物、その組成物を架橋して得た架橋物、およびその架橋物を含む半導体製造装置用シール材を提供する。ヨウ素原子を有すると共に、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位およびプロピレンに基づく構成単位を有し、フッ化ビニリデンに基づく構成単位の含有量が、全構成単位に対して、0.1モル%未満である共重合体(X)と、有機過酸化化合物と、架橋助剤と、4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩および有機アミンからなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含み、前記共重合体(X)の100質量部に対して金属元素の含有量が1質量部未満であることを特徴とする架橋性組成物。

WO 2017/086323 A1

## 明 細 書

発明の名称：

含フッ素共重合体を含む架橋性組成物、架橋物および半導体製造装置用シール材

### 技術分野

[0001] 本発明は、架橋反応性に優れる含フッ素共重合体を含む架橋性組成物、当該架橋性組成物を架橋してなる架橋物および半導体製造装置用シール材に関する。

### 背景技術

[0002] 架橋性の含フッ素共重合体を架橋して得た架橋物（弾性体）は、耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐候性等に優れることから、炭化水素系重合体が耐えられないような過酷な環境下での使用に適している。含フッ素共重合体は一般に架橋反応性に乏しいので、架橋物の生産性を向上させることが要請される。そのため、含フッ素共重合体に、架橋剤として過酸化物や有機オニウム化合物を配合した架橋性組成物を調製し、架橋反応を促進させることが検討されている。例えば、特許文献1には、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンからなる三元系共重合体に、有機オニウム化合物を配合した組成物を架橋して得た架橋物が提案されている。

[0003] 架橋性の含フッ素共重合体を架橋して得た架橋物（弾性体）が過酷な環境下に使用される用途の一例として、半導体製造装置におけるプラズマが照射されるチャンバーのシール材がある。このシール材には、プラズマ照射を受けた部位から、いわゆるパーティクル（微細な粉塵）が発生し、チャンバー内の清浄性が損なわれる問題があった。この問題を解決するべく、含フッ素共重合体に、イソインドリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロピロール系顔料、アンスラキノ系顔料等の芳香族化合物を配合した組成物が提案されている（特許文献2）。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5-155943号公報

特許文献2：特許第4720501号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献2で提案された組成物には、含フッ素共重合体の架橋反応性の制御や上記芳香族化合物の調製が難しい場合がある。このため、より簡便で、架橋反応性に優れ、得られた架橋物がプラズマ照射を受けた場合に発生するパーティクルが少ない架橋性組成物が求められている。

[0006] 本発明の目的は、架橋反応性に優れ、プラズマ照射を受けた場合に発生するパーティクルが低い架橋物を与える、含フッ素共重合体を含む架橋性の組成物、その組成物を架橋して得た架橋物、およびその架橋物を含む半導体製造装置用シール材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、以下の構成を有する、架橋性組成物、その組成物を架橋して得た架橋物、およびその架橋物を含む半導体製造装置用シール材を提供する。

[1] 下記共重合体(X)と、有機過酸化物と、架橋助剤と、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミンからなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含み、

前記共重合体(X)の100質量部に対して金属元素の含有量が1質量部未満であることを特徴とする架橋性組成物。

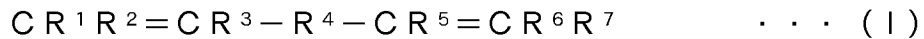
共重合体(X)：ヨウ素原子を有すると共に、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位およびプロピレンに基づく構成単位を有し、フッ化ビニリデンに基づく構成単位の含有量が全構成単位に対して0.1モル%未満である、共重合体。

[2] 前記共重合体(X)の全構成単位に対する、プロピレンに基づく構成単位とテトラフルオロエチレンに基づく構成単位の合計の含有量が90～

100モル%である、[1]に記載の架橋性組成物。

[3] 前記プロピレンに基づく構成単位に対するテトラフルオロエチレンに基づく構成単位のモル比が、30/70~99/1である、[1]または[2]に記載の架橋性組成物。

[0008] [4] 前記共重合体(X)が、下記式(1)で表される単量体に基づく構成単位を有する、[1]~[3]の何れかに記載の架橋性組成物。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は、炭素原子数1~10のパーフルオロアルキレン基または該パーフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基を示す。)

[5] 前記共重合体(X)の全構成単位に対する、前記式(1)で表される単量体に基づく構成単位の割合が0.1~1.5モル%である、[4]に記載の架橋性組成物。

[6] 前記共重合体(X)が、ヨウ素原子を有する単量体に基づく構成単位を有するかまたはヨウ素原子を含有する連鎖移動剤に由来するヨウ素原子を有する共重合体である、[1]~[5]の何れかに記載の架橋性組成物。

[7] 前記共重合体(X)中のヨウ素原子の含有量が0.01~5.0質量%である、[1]~[6]の何れかに記載の架橋性組成物。

[0009] [8] 前記共重合体(X)100質量部に対して、前記架橋助剤の含有量が0.05~20質量部、前記有機過酸化物の含有量が0.05~10質量部、前記4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミンの合計の含有量が0.05~10質量部である、[1]~[7]の何れかに記載の架橋性組成物。

[9] 前記架橋性組成物が脂肪酸金属塩を含有しない、[1]~[8]の何れかに記載の架橋性組成物。

[10] [1]~[9]の何れかに記載の架橋性組成物中の前記共重合体(X)を架橋して得た架橋物。

[ 1 1 ] [ 1 0 ] に記載の架橋物を含む半導体製造装置用シール材。

### 発明の効果

[0010] 本発明の架橋性組成物は架橋反応性に優れる。また、本発明の架橋物およびその架橋物を含む半導体製造装置用シール材は、従来品と同等の機械的特性を有し、プラズマ照射を受けた場合のパーティクルの発生を抑制できる。

### 発明を実施するための形態

[0011] <架橋性組成物>

本発明の架橋性組成物は、後記する共重合体（X）と、有機過酸化物と、架橋助剤と、4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の少なくとも一方と、を含み、共重合体（X）の100質量部に対して金属元素の含有量が1質量部未満である。

[0012] 本発明において、「金属元素」とは、周期表の第1族元素（アルカリ金属）、第2族元素（アルカリ土類金属）、および第3～第12族元素（遷移金属）を意味する。「金属元素の含有量」とは、全ての金属元素の合計の含有量を意味する。

[0013] 以下、テトラフルオロエチレンをTFE、ヘキサフルオロプロピレンをHFPE、フッ化ビニリデンをVdF、クロロトリフルオロエチレンをCTFE、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）をPAVE、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）をPMVE、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）をPPVEと記す。

また、重合体中の上記モノマーに基づく構成単位を、上記略称に単位を付して表す。たとえば、TFEに基づく構成単位を「TFE単位」、VdFに基づく構成単位を「VdF単位」等と記す。さらに、プロピレンに基づく構成単位を「P単位」と記す。

[0014] [共重合体（X）]

共重合体（X）は、ヨウ素原子を有し、TFE単位およびP単位を有する。しかし、共重合体（X）中にVdF単位の含有量は、全構成単位に対して0.1モル%未満である。共重合体（X）は、TFE単位、P単位およびV

d F 単位以外の単量体に基づく構成単位を含んでもよい。

[0015] 前記 V d F 単位の含有量は少ないほど好ましく、0.01モル%以下が好ましく、0.001モル%以下がより好ましく、実質的に検出限界以下であることがさらに好ましく、0（ゼロ）モル%（含有しないこと）が最も好ましい。後述する様に、V d F 単位が架橋物中に存在すると、プラズマ照射によるパーティクルが発生しやすい。

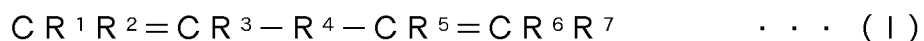
[0016] 共重合体（X）の全構成単位に対する T F E 単位および P 単位の合計の含有量は、60～100モル%が好ましく、80～100モル%がより好ましく、90～100モル%がさらに好ましい。

上記下限値以上であると、架橋物がプラズマ照射を受けた場合に発生するパーティクルをより一層低減できる。

上記値が100モル%未満であることは後述する単量体に基づく構成単位を有すること意味し、この構成単位によって重合体の物性を調整できる。

[0017] P 単位に対する T F E 単位のモル比 [T F E 単位 / P 単位] は、30 / 70～99 / 1 が好ましく、50 / 50～95 / 5 がより好ましく、70 / 30～90 / 10 がさらに好ましい。この範囲にあると、架橋物は、物性に優れ、耐熱性、耐薬品性、耐油性、および耐候性に優れる。

[0018] T F E、プロピレンおよび V d F 以外の単量体に基づく構成単位としては、下記式（1）で表されるジエン系単量体に基づく構成単位（以下、DM 単位と記す。）、ヨウ素原子を有する単量体に基づく構成単位、および下記他の単量体に基づく構成単位が挙げられる。共重合体（X）が DM 単位を有すると、架橋物は引張り強度に優れる。



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は、炭素原子数1～10のパーフルオロアルキレン基または該パーフルオロアルキレン基の両末端、片末端もしくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。）

[0019] 共重合体（X）の架橋反応性および耐熱性を高める観点から、上記の化合



度に優れおよび高温下での圧縮永久歪がより一層小さい。

上記範囲の上限値以下であると、架橋物は、上記優れた物性を維持しつつ、高温下で折り曲げ等の応力が加えられた場合の割れを確実に防ぐまたはより一層低減できる。

[0023] 共重合体 (X) は、ヨウ素原子を有する単量体に基づく構成単位を有してもよい。ヨウ素原子を有する単量体を共重合させると、共重合体 (X) の側鎖にもヨウ素原子を導入できる。

ヨウ素原子を有する単量体としては、ヨードエチレン、4-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテン、2-ヨード-1,1,2,2-テトラフルオロ-1-ビニロキシエタン、2-ヨードエチルビニルエーテル、アリルヨード、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ヨード-1-(パーフルオロビニロキシ)プロパン、3,3,4,5,5,5-ヘキサフルオロ-4-ヨードペンテン、ヨードトリフルオロエチレン、2-ヨードパーフルオロ(エチルビニルエーテル)などが挙げられる。

[0024] 共重合体 (X) 中の全構成単位に対する、前記ヨウ素原子を有する単量体に基づく構成単位の含有量は、0.001~2.0モル%が好ましく、0.01~1.0モル%がより好ましく、0.01~0.5モル%が特に好ましい。

[0025] 他の単量体としては、HFP、PAVE、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロシクロブテン、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等の(パーフルオロアルキル)エチレン類等の含フッ素系単量体および、エチレン、イソブチレン、ペンテンなどの $\alpha$ -オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステル類等の非フッ素系単量体からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。

[0026] PAVEとしては、下記式(11)で表される単量体が好ましい。



(式中、R<sup>f</sup>は、炭素原子数1～8のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいパーフルオロアルキル基を示す。)

R<sup>f</sup>の炭素原子数は、1～6が好ましく、1～5がより好ましい。

[0027] PAVEの具体例としては、PMVE、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、PPVE、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-1-ヘプテン)、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-1-オクテン)、パーフルオロ(5-メチル-3,6-ジオキサ-1-ノン)等が挙げられる。

共重合体(X)中の全構成単位(100モル%)に対する、他の単量体に基づく構成単位の含有量は、例えば、0.1～1.5モル%の範囲で適宜調整できる。

[0028] 共重合体(X)を構成する構成単位の組み合わせの具体例としては、下記共重合体(X1)～(X3)等が挙げられる。共重合体(X1)～(X3)は架橋反応性が優れる。中でも架橋物が機械特性、耐熱性、耐薬品性、耐油性、および耐候性に優れるので、共重合体(X1)および共重合体(X3)がより好ましく、共重合体(X1)がさらに好ましい。

[0029] 共重合体(X1) : TFE単位とP単位との組み合わせ

共重合体(X2) : TFE単位とP単位とPPVE単位との組み合わせ

共重合体(X3) : TFE単位とP単位とPMVE単位との組み合わせ

[0030] 共重合体(X1)～(X3)における共重合体組成は下記範囲(モル比)であることが好ましい。下記範囲であると、共重合体の架橋反応性がより一層優れ、さらに架橋物は、機械特性、耐熱性、耐薬品性、耐油性、および耐候性に優れる。

共重合体(X1) : TFE単位/P単位 = 30/70～90/10 (モル比)

共重合体(X2) : TFE単位/P単位/PPVE単位 = 30～70/10～60/10～40 (モル比)

共重合体 (X3) : TFE 単位 / P 単位 / PMVE 単位 = 30 ~ 70 / 10 ~ 60 / 10 ~ 40 (モル比)

ここで、上記共重合体 (X1) ~ (X3) における各構成単位の合計の含有量は、共重合体の全構成単位に対して、60 ~ 100 モル% が好ましく、80 ~ 100 モル% がより好ましく、90 ~ 100 質量% がさらに好ましい。

[0031] 本発明における共重合体 (X) は、ヨウ素原子を有する。

ヨウ素原子は、当該共重合体 (X) (高分子鎖) の末端にあることが好ましい。ここで、高分子鎖の末端とは、共重合体 (X) の主鎖の末端および分岐鎖の末端の両方を含む概念とする。

共重合体 (X) 中のヨウ素原子の含有量は、0.01 ~ 5.0 質量% が好ましく、0.05 ~ 2.0 質量% がより好ましく、0.05 ~ 1.0 質量% が最も好ましい。

ヨウ素原子の含有量が上記範囲にあると、共重合体 (X) の架橋反応性がより一層優れ、架橋物の機械特性がより一層優れる。

[0032] 共重合体 (X) の架橋特性として、後述する実施例の方法で測定される  $M_H - M_L$  (架橋度) が挙げられる。通常、架橋度の数値が大きいほど、架橋反応性が高いことを示す。共重合体 (X) の架橋度は、30 ~ 150 dNm が好ましく、50 ~ 130 dNm がより好ましく、60 ~ 100 dNm がさらに好ましい。

架橋度が上記範囲であると、適切な速度で架橋反応が進行し、架橋物は、引張り強度に優れおよび高温下での圧縮永久歪がより一層小さい。

[0033] 共重合体 (X) の製造方法として、例えば以下の方法が挙げられる。なお、共重合体 (X) は以下の製造方法によって製造されたものに限定されない。

[0034] [共重合体 (X) の製造方法]

共重合体 (X) の製造方法としては、例えば、ラジカル重合開始剤、および、一般式  $R_1_2$  (式中、R は炭素原子数 3 以上のアルキレン基またはパーフ

ルオロアルキレン基である。)で表されるヨード化合物の存在下、TFEとプロピレンと、任意に前記ジエン系単量体等とを共重合する方法が挙げられる。

[0035] 一般式 $R_1_2$ で表されるヨード化合物は、炭素原子数3以上のアルキレン基またはパーフルオロアルキレン基の両末端にヨウ素原子が結合した化合物である。具体例としては、1,3-ジヨードプロパン、1,4-ジヨードブタン、1,6-ジヨードヘキサン、1,8-ジヨードオクタン、1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン等が挙げられる。一般式 $R_1_2$ で表されるヨード化合物の炭素原子数は、好ましくは3~8であり、より好ましくは3~6である。一般式 $R_1_2$ で表されるヨード化合物としては、パーフルオロアルキレン基を有するヨード化合物がより好ましく、1,4-ジヨードパーフルオロブタンが最も好ましい。

[0036] これらのヨード化合物は、連鎖移動剤として機能するため、これらのヨード化合物の存在下に前述した各単量体を共重合させると、共重合体(X)の主鎖末端にヨウ素原子を導入できる。また、本製造方法において、分岐鎖を有する共重合体(X)が得られる場合には、この分岐鎖末端にも同様にヨウ素原子を導入できる。したがって、ヨウ素原子を有する高分子鎖末端は、主鎖末端であってもよいし、分岐鎖末端であってもよい。

[0037] 共重合反応を行う際のヨード化合物の存在量は、共重合体(X)の製造量によって適宜調整される。例えば、共重合体(X)100質量部に対して、0.005~10質量部が好ましく、0.02~5質量部がより好ましい。

[0038] 共重合体(X)の重合方法としては、例えば、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等が挙げられる。共重合体(X)の分子量および共重合体組成の調整が容易で、生産性に優れるので、乳化剤の存在下に水性媒体中で単量体を共重合する乳化重合法が好ましい。

[0039] 水性媒体としては、水、または水溶性有機溶媒を含む水が好ましい。

水溶性有機溶媒としては、tert-ブタノール、プロピレングリコール

、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等が挙げられ、*tert*-ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

水性媒体が水溶性有機溶媒を含む場合、水溶性有機溶媒の含有量は、水の100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、3～20質量部がより好ましい。

[0040] 乳化重合法において、水性媒体のpHは好ましくは7～14、より好ましくは7～11、さらに好ましくは7.5～11、最も好ましくは8～10.5である。pHが7より大きいと、ヨード化合物の安定性が十分に保たれ、得られる共重合体(X)の架橋反応性が十分に保たれる。

水性媒体のpHを上記範囲に保持する期間は、乳化重合の重合開始から重合終了までの間の全重合期間であることが最も好ましいが、全重合期間でなくてもよい。pHを上記範囲に保持する期間は、好ましくは全重合期間の80%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。

[0041] pHの調整には、pH緩衝剤を用いることが好ましい。pH緩衝剤としては、無機塩類などが挙げられる。無機塩類としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムなどのリン酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩などが挙げられる。リン酸塩のより好ましい具体例としては、リン酸水素二ナトリウム2水和物、リン酸水素二ナトリウム12水和物等が挙げられる。

[0042] 乳化剤としては、得られる共重合体(X)のラテックスの機械的および化学的安定性が優れるので、イオン性乳化剤または反応性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤がより好ましい。アニオン性乳化剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の炭化水素系乳化剤；パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム、 $\omega$ -ヒドロパーフルオロオクタン酸アンモニウム等の含フッ素アルキルカルボン酸およびその塩；下記式(III)で表される乳化剤(以下、

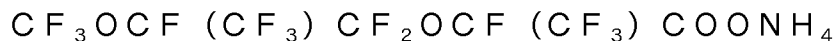
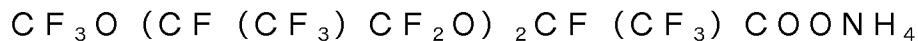
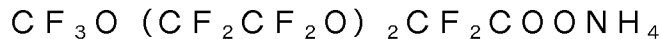
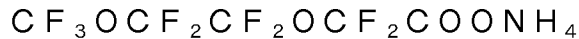
乳化剤 (111) と記す。) ;  $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{COONH}_4$  (ここで、 $n=2$  または  $3$ ) 等が好ましい。

[0043]  $\text{F}(\text{CF}_2)_p\text{O}(\text{CF}(\text{X})\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}(\text{X})\text{COOA} \cdots (111)$

上記式 (111) 中、X は、フッ素原子または炭素原子数 1~3 のパーフルオロアルキル基を表し、A は、水素原子、アルカリ金属、または  $\text{NH}_4$  を表し、p は、1~10 の整数を表し、q は、0~3 の整数を表す。

上記式 (111) 中、p は、1~4 が好ましく、1~3 がより好ましい。q は、0~2 が好ましく、1~2 がより好ましい。A は、水素原子、Na または  $\text{NH}_4$  が好ましく、 $\text{NH}_4$  がより好ましい。

[0044] 上記式 (111) の A が  $\text{NH}_4$  である場合の乳化剤 (111) の具体例を以下に挙げる。



[0045] 反応性乳化剤としては、不飽和結合と親水基とをそれぞれ 1 つ以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{C}$

$F_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ が挙げられる。

[0046] 乳化剤の使用量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましく、0.1~2質量部が最も好ましい。

[0047] 共重合体(X)の製造方法における好適なラジカル重合開始剤としては、水溶性重合開始剤、レドックス重合開始剤が好ましい。

[0048] 水溶性重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸類；ジコハク酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系重合開始剤類等が挙げられる。なかでも、過硫酸類が好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

水溶性重合開始剤の使用量は、単量体の合計の質量に対して、0.0001~3質量%が好ましく、0.001~1質量%がより好ましい。

[0049] レドックス重合開始剤としては、過硫酸類と還元剤を組み合わせた重合開始剤が挙げられる。このうち、重合温度が0℃~60℃の範囲で各単量体を重合可能な重合開始剤が好ましい。レドックス重合開始剤を構成する過硫酸塩の具体例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。なかでも、過硫酸アンモニウムが好ましい。過硫酸類と組み合わせる還元剤としては、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩等が挙げられ、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩が好ましく、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩が最も好ましい。

[0050] レドックス重合開始剤には、第三成分として、少量の鉄、鉄塩、硫酸銀等を共存させることが好ましく、水溶性鉄塩を共存させることがより好ましい。

水溶性鉄塩の具体例としては、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム等が挙げられる。

レドックス重合開始剤の使用時には、キレート剤を加えることが好ましい。キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩が好ましい。

[0051] レドックス重合開始剤において、過硫酸塩の使用量は、水性媒体中に0.001～3質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましく、0.05～0.5質量%がさらに好ましい。還元剤の使用量は、水性媒体中に0.001～3質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましく、0.05～0.5質量%が特に好ましい。

鉄、第一鉄塩などの鉄塩、硫酸銀などの第三成分の使用量は、水性媒体中に0.0001～0.3質量%が好ましく、0.001～0.1質量%がより好ましく、0.01～0.1質量%が特に好ましい。キレート剤の使用量は、水性媒体中に0.0001～0.3質量%が好ましく、0.001～0.1質量%がより好ましく、0.01～0.1質量%が特に好ましい。

[0052] 共重合体(X)の製造方法における重合圧力、重合温度等の重合条件は、単体の組成、ラジカル重合開始剤の分解温度等により適宜選択される。

重合圧力としては、1.0～10MPaGが好ましく、1.5～5.0MPaGがより好ましく、2.0～4.0MPaGが最も好ましい。

重合圧力が1.0MPaG以上であると、重合速度が十分に保たれ、反応を制御しやすく、生産性が優れる。重合圧力が10MPaG以下であると、汎用される廉価な重合設備で製造することができる。

[0053] 重合温度は0～60℃が好ましく、10～50℃がより好ましく、20～40℃が特に好ましい。

重合温度が上記範囲にあると、架橋反応性に優れる共重合体(X)が容易に得られ、架橋物の機械特性が優れる。

[0054] 共重合体(X)の製造方法において、重合速度は10～100g/L・時間が好ましく、5～70g/L・時間がより好ましく、30～50g/L・時間がさらに好ましい。重合速度が上記下限値以上であると、実用的な生産性である。重合速度が上記上限値以下であると、得られる共重合体(X)の

分子量が十分に高くなり、架橋反応性も優れる。

[0055] 乳化重合法で得られたラテックスから、共重合体 (X) を単離する方法としては、公知の方法で凝集させる方法が例示できる。

凝集方法としては、例えば、ラテックスに金属塩を添加して塩析する方法、該ラテックスに塩酸等の無機酸を添加する方法、該ラテックスを機械的に剪断する方法、該ラテックスを凍結して解凍する方法等が挙げられる。ラテックスは必要に応じて水等で希釈した後、凝集することも好ましい。

単離された共重合体 (X) は、オープン等の乾燥装置を用いて乾燥されることが好ましい。乾燥温度は、60~150℃が好ましく、80~120℃がより好ましい。この範囲にあると、乾燥された共重合体 (X) の架橋反応性がより一層優れ、架橋物の機械的特性がより一層優れる。

[0056] [有機過酸化物]

本発明の架橋性組成物に含まれる有機過酸化物は、架橋剤として機能し、加熱や光等により過酸化物ラジカルを発生する有機過酸化物が好ましい。このような有機過酸化物としては、例えば、ジアルキルパーオキシド類、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-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロキシパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート等が挙げられる。これらのうち、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。

ジアルキルパーオキシド類としては、例えば、ジtert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (tert-ブチルパーオキシ) -p-ジイソプロピルベンゼン、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) -3-ヘキシン等が挙げられる。

[0057] 前記架橋性組成物中の有機過酸化物の含有量は、共重合体（X）の100質量部に対して、0.05～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部がさらに好ましい。有機過酸化物の含有量が上記範囲にあると、架橋速度が適切で、得られる架橋物は、引張り強度に優れ、高温下での圧縮永久歪がより一層小さい。

[0058] [架橋助剤]

本発明の架橋性組成物に含まれる架橋助剤は、共重合体（X）を架橋する際に、架橋反応性をさらに向上させる目的で使用される。このような架橋助剤としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、トリアリルトリメリテート、*m*-フェニレンジアミンビスマレイミド、*p*-キノンジオキシム、*p*, *p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、*N*, *N'*, *N''*, *N'''*-テトラアリルテレフタルアミド、ビニル基含有シロキサンオリゴマー（ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキサン等）等が挙げられる。これらのうち、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレートが好ましく、トリアリルイソシアヌレートがより好ましい。

[0059] 前記架橋性組成物中の架橋助剤の含有量は、共重合体（X）の100質量部に対して、0.05～20質量部が好ましく、0.5～12質量部がより好ましく、1～8質量部がさらに好ましい。架橋助剤の含有量が上記範囲にあると、架橋速度が適切で、得られた架橋物は、引張り強度に優れ、高温下での圧縮永久歪がより一層小さい。

[0060] [4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミン]

本発明の架橋性組成物に含まれる4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミンからなる群から選ばれる少なくとも一種は、共存する有機過酸化物とともに架橋剤として機能する。4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩は、架橋反応において塩基となるものが好ましい。4級アン

モニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミンは、それぞれ1種類以上含まれていてもよいし、何れかの1種類のみが含まれていてもよい。

[0061] 前記4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド（以下、TBAHと記す）、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、フェニルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリプロピルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムメチルスルフェート、8-エチル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-エイコシル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロリド（以下、DBU-Bと記

す)、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-フェネチル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムクロリドなどが挙げられる。

これらの中でも、架橋性、架橋物の物性を向上させる観点から、T B A H が好ましい。

[0062] 前記4級ホスホニウム塩としては、例えば、N-フェニルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド(以下、B T P P Cと記す)、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリドなどをあげることができ、

これらの中でも、架橋性、架橋物の物性を向上させる観点から、B T P P C が好ましい。

[0063] 前記有機アミンとしては、例えば、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ジステアリルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、1, 8-ジアゾビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7(以下、D B Uと記す。)、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタンなどをあげることができる。

これらの中でも、架橋性、架橋物の物性を向上させる観点から、D B U が好ましい。

[0064] 前記架橋性組成物中の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミンの合計の含有量は、共重合体(X)100質量部に対して、0.05~10質量部が好ましく、0.07~5質量部がより好ましく、0.1~3質量部が特に好ましい。4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の

合計の含有量が上記範囲にあると、架橋性、架橋物の物性が優れる。

[0065] 本発明の架橋性組成物には、必要に応じてゴム材料として公知の着色顔料、充填剤、補強剤などの添加剤を配合してもよい。充填剤または補強剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、二酸化珪素、クレー、タルク等が挙げられる。

[0066] 本発明の架橋性組成物には、共重合体（X）の他に、TFEおよびPに基づく構成単位を含まない含フッ素ポリマー（以下、別の含フッ素ポリマーともいう）が配合されてもよい。

前記別の含フッ素ポリマーとしては、例えば、ポリTFE、ポリVdF、ポリCTFE、TFE／エチレン共重合体等が挙げられる。

[0067] 本発明の架橋性組成物が前記別の含フッ素ポリマーを含有する場合、その含有量は、共重合体（X）の100質量部に対して、例えば、0.1～20質量部が好ましく、1～15質量部がより好ましく、5～10質量部がさらに好ましい。この範囲であると、本発明の趣旨を損なわずに、前記別の含フッ素ポリマーの物性を架橋物に活かすことができる。

[0068] ただし、前記別の含フッ素ポリマーとしては、VdF単位を有する含フッ素ポリマーを殆ど含まないことが好ましい。前記VdF単位を有する含フッ素ポリマーとしては、例えばポリVdF、TFE／VdF共重合体等が挙げられる。後述する様に、VdF単位が架橋物中に存在すると、プラズマ照射によるパーティクル発生が生じやすくなる。ここで、本発明の架橋性組成物が前記VdF単位を有する含フッ素ポリマーを含まないとは、当該架橋性組成物中の共重合体（X）の100質量部に対して、前記VdF単位を有する含フッ素ポリマーの含有量が、好ましくは0.1質量部未満、より好ましくは0.01質量部未満、さらに好ましくは実質的に検出限界以下であること、を意味する。

[0069] 本発明の架橋性組成物における金属元素の含有量は、共重合体（X）の100質量部に対して、1質量部未満である。前記含有量は、0.1質量部未満が好ましく、0.01質量部未満がより好ましく、実質的に検出限界以下

であることがさらに好ましく、0（ゼロ）質量部（含有しないこと）が最も好ましい。前記金属元素を含有すると、架橋物がプラズマ照射された場合のパーティクルの発生を抑制することが困難になる。

前記金属元素は、例えば、共重合体（X）の製造時の不純物に由来するものや、配合される添加剤としての飽和または不飽和脂肪酸の塩の形態で架橋性組成物中に含まれることが考えられる。前記脂肪酸としては、例えば、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸が挙げられる。

[0070] 本発明の架橋性組成物を調製する際に各材料を混合する装置としては、例えば、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、押し出し機などのゴム用混合装置が挙げられる。

[0071] <架橋物>

本発明の架橋物は、上述した本発明の架橋性組成物中の共重合体（X）を架橋して得る。

本発明の架橋物の圧縮永久歪は、JIS K 6262に準じて測定される。圧縮永久歪は、200℃且つ22時間、圧縮率25%の条件で、65%以下が好ましく、40%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましい。下限値は特に限定されず、0%であってもよい。

[0072] 本発明の架橋物の引張り強度は、厚さ1mmのシート状に成形し、4号ダンベルで打ち抜いて試料を作製し、23℃でJIS K 6251に準じて測定される。引張り強度は、15MPa以上が好ましく、20MPa以上がより好ましく、22MPa以上がさらに好ましい。上限値は特に限定されず、例えば30MPa程度が挙げられる。

[0073] 上記と同様にJIS K 6251に準じて測定される100%引張応力（100%モジュラス）は、2.5MPa以上が好ましく、3.5MPa以上がより好ましく、4.5MPa以上がさらに好ましい。上限値は特に限定されず、例えば30MPa程度が挙げられる。

[0074] 上記と同様にJIS K 6251に準じて測定される伸びは、250%以上

が好ましく、300%以上がより好ましく、350%以上がさらに好ましい。上限値は特に限定されず、例えば1000%程度が挙げられる。

[0075] 本発明の架橋物は、以下に説明する本発明の架橋物の製造方法により製造することが好ましいが、以下の製造方法によって製造されたものに限定されない。

[0076] <架橋物の製造方法>

前記架橋物の製造方法としては、例えば、前述した架橋性組成物を加熱することにより、共重合体(X)を架橋して架橋物を製造する方法が挙げられる。

[0077] 前記架橋性組成物を加熱して架橋する方法としては、加熱プレス架橋、スチーム架橋、熱風架橋など種々の方法が挙げられる。これらの方法から、成形する架橋物の形状や用途を考慮して適宜選択すればよい。架橋温度は、100～400℃で数秒～24時間の範囲が好ましい。

前記架橋性組成物を加熱プレスすることによって、当該架橋性組成物を架橋するとともに成形して架橋物を得てもよい。また、前記架橋性組成物を予め成形して成形体を得た後に、当該成形体を架橋して架橋物を得てもよい。

前記架橋性組成物の成形方法としては、圧縮成形、射出成形、押し出し成形、カレンダー成形または溶剤に溶かしてディッピング、コーティングして成形する方法等が例示できる。

[0078] 前記架橋物を製造する方法としては、前記架橋性組成物を加熱して1次架橋して架橋物を得て、さらに該架橋物を加熱して2次架橋を行うことが好ましい。2次架橋を行うことにより、架橋物の機械特性、圧縮永久歪、その他の特性を向上、安定化できる。2次架橋を行う際の加熱条件は、100～300℃で30分間～48時間程度が好ましい。

[0079] 前記架橋性組成物を架橋して架橋物を得る方法として、加熱する方法に代えて、前記架橋性組成物に放射線を照射する方法も好ましい。照射する放射線としては、電子線、紫外線などが挙げられる。電子線照射における照射量は、0.1～30Mradが好ましく、1～20Mradがより好ましい。

放射線照射により架橋する場合には、前記架橋性組成物が有機過酸化物を含有しない組成物であってもよい。

[0080] <半導体製造装置用シール材>

本発明の架橋物は、プラズマ、UV、反応性イオン、レーザー、エッチングガス等の合成樹脂を分解または腐食させ得る処理に対する耐性に優れることから、例えば、プラズマ照射によるパーティクルの発生を抑制できる。このため、上記処理が行われるチャンバー（処理室）のシール材（気密を保つ部材）として好適である。上記チャンバーを備えた装置としては、例えば、半導体製造装置が挙げられ、なかでもプラズマが照射されるチャンバーを備えた半導体製造装置が好適である。本発明の架橋物を含む半導体製造装置用シール材は、上記処理を受けた場合のパーティクルの発生が抑制されているため、当該チャンバー内にパーティクルが飛散してチャンバー内の清浄性が低下することを防止できる。

[0081] 前記半導体製造装置としては、例えば、ドライエッチング装置、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、反応性イオンビームエッチング装置、スパッタエッチング装置、イオンビームエッチング装置、ウェットエッチング装置、アッシング装置などのエッチング装置；乾式エッチング洗浄装置、UV/O<sub>3</sub>洗浄装置、イオンビーム洗浄装置、レーザービーム洗浄装置、プラズマ洗浄装置、ガスエッチング洗浄装置、抽出洗浄装置、ソックスレー抽出洗浄装置、高温高圧抽出洗浄装置、マイクロウェーブ抽出洗浄装置、超臨界抽出洗浄装置などの洗浄装置；ステッパー、コータ・デベロッパーなどの露光装置；CMP装置などの研磨装置、CVD装置、スパッタリング装置などの成膜装置；酸化拡散装置、イオン注入装置などの拡散・イオン注入装置等が挙げられる。

[0082] <作用効果>

本発明者らは、架橋性組成物にVdF単位を有する共重合体が含まれると、その架橋物の耐プラズマ性が低く、プラズマ照射によるパーティクル発生を抑制することが困難であることを見出し、実験的に確かめた。この理由の

詳細は未解明であるが、共重合体中に、V d F 単位が2つ以上並んだ  $\{-CF_2-CH_2-CF_2-CH_2-\}$  やV d F 単位とT F E 単位が並んだ  $\{-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-\}$  の構造が存在すると、電子吸引性の $-CF_2-$ によって両側から挟まれた $-CH_2-$ のプロトンが脱離しやすい電子状態にあることが一因であると推測される。すなわち、プラズマ照射による化学的な活性化エネルギーが与えられた場合に、当該プロトンが脱離して共重合体が部分的に分解することによって、パーティクルが発生すると推測される。したがって、共重合体中にV d F 単位の含有量が少ないほど、架橋物からのパーティクルの発生を抑制できると推定される。

[0083] 本発明者らは、さらに検討したところ、金属元素が架橋物中に含まれていると、当該架橋物の耐プラズマ性が低く、プラズマ照射によるパーティクル発生を抑制することが困難であることを見出し、実験的に確かめた。この理由の詳細は未解明であるが、プラズマ照射によって、金属元素が活性化されて、架橋物の構成材料と反応することにより、架橋物の分解を引き起こして、パーティクルが発生すると推測される。したがって、架橋物中における金属元素の含有量が少ないほど、パーティクルの発生を抑制できると推定される。

## 実施例

[0084] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されない。

[0085] [共重合体、組成物の調製に使用した化合物とその略称、製造会社名等]

T A I C : 日本化成社製、トリアリルイソシアヌレート。

パーカドックス14R-P (製品名) : 化薬アクゾ社製、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン。

パーヘキサ25B (製品名) : 日油社製、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン。

M T カーボン (製品名) : C A N C A R B 社製、カーボンブラック。

ステアリン酸ナトリウム : 日油社製ノンサールスN-1 (製品名)

ステアリン酸カルシウム：関東化学社製

T B A H：東京化成社製、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（37%メタノール溶液）。なお、表1では100%換算した量で示した。

B T P P C：東京化成社製、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド。

D B U：東京化成社製、1, 8-ジアゾビスクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7

[0086] [共重合体1 (TFE/プロピレン/CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF=CF<sub>2</sub>共重合体) の製造]

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス鋼製の耐圧反応器の内部を脱気した後、該反応器に、イオン交換水の1500g、リン酸水素二ナトリウム12水和物の58.5g、水酸化ナトリウムの0.7g、tert-ブタノールの197g、ラウリル硫酸ナトリウムの9g、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンの9g、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OCF=CF<sub>2</sub>の5.6gおよび過硫酸アンモニウムの6gを加えた。さらに、100gのイオン交換水に0.4gのエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物および0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を、反応器に加えた。このときの反応器内の水性媒体のpHは9.5であった。

ついで、25℃で、TFE/プロピレン=88/12（モル比）の単量体混合ガスを、反応器の内圧が2.50MPaGになるように圧入した。アンカー翼を300rpmで回転させ、その後、水酸化ナトリウムでpHを10.0に調整したヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム2水和物（以下、ロンガリットと記す。）の2.5質量%水溶液（以下、ロンガリット2.5質量%水溶液と記す。）を反応器に加え、重合反応を開始させた。以降、ロンガリット2.5質量%水溶液を、高圧ポンプを用いて連続的に反応器に加えた。

TFE/プロピレンの単量体混合ガスの圧入量の総量が1000gとなった時点で、ロンガリット2.5質量%水溶液の添加を停止し、反応器の内温

を10℃まで冷却し、重合反応を停止し、共重合体1のラテックスを得た。ロンガリット2.5質量%水溶液の添加量は68gであった。重合時間は6時間であった。

該ラテックスに塩化カルシウムの5質量%水溶液を添加して、共重合体1のラテックスを凝集し、共重合体1を析出させた。共重合体1をろ過し、回収した。ついで、共重合体1をイオン交換水により洗浄し、100℃のオーブンで15時間乾燥させ、白色の共重合体1の980gを得た。

後述の方法で測定した共重合体1のヨウ素含有量は0.2質量%であった。また、共重合体1の単位組成は、モル比で、TFE単位/P単位/CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O CF=C F<sub>2</sub>に基づく構成単位=56/43.9/0.1であった。

[0087] [共重合体2 (TFE/プロピレン共重合体) の製造]

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス鋼製の耐圧反応器の内部を脱気した後、該反応器に、イオン交換水の1500g、リン酸水素二ナトリウム12水和物の58.5g、水酸化ナトリウムの0.7g、tert-ブタノールの197g、ラウリル硫酸ナトリウム、1,4-ジオードパーフルオロブタンの3.2gおよび過硫酸アンモニウムの6gを加えた。さらに、100gのイオン交換水に0.4gのエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物および0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を、反応器に加えた。このときの反応器内の水性媒体のpHは9.5であった。

ついで、25℃で、TFE/プロピレン=88/12(モル比)の単量体混合ガスを、反応器の内圧が2.50MPaGになるように圧入した。アンカー翼を300rpmで回転させ、その後、水酸化ナトリウムでpHを10.0に調整したロンガリット2.5質量%を反応器に加え、重合反応を開始させた。以降、ロンガリット2.5質量%水溶液を、高圧ポンプを用いて連続的に反応器に加えた。

TFE/プロピレンの単量体混合ガスの圧入量の総量が1000gとなっ

た時点で、ロンガリット 2.5 質量%水溶液の添加を停止し、反応器の内温を 10℃まで冷却し、重合反応を停止し、共重合体 2 のラテックスを得た。ロンガリット 2.5 質量%水溶液の添加量は 68 g であった。重合時間は 6 時間であった。

該ラテックスに塩化カルシウムの 5 質量%水溶液を添加して、共重合体 2 のラテックスを凝集し、共重合体 2 を析出させた。共重合体 2 をろ過し、回収した。ついで、共重合体 2 をイオン交換水により洗浄し、100℃のオーブンで 15 時間乾燥させ、白色のポリマー 2 の 980 g を得た。

後述の方法で測定した共重合体 2 のヨウ素含有量は 0.2 質量%であった。また、共重合体 2 の単位組成は、モル比で、TFE 単位 / P 単位 = 56 / 44 であった。

[0088] [共重合体 3]

市販品の VdF / TFE / HFP 3 元共重合体、有機過酸化物架橋タイプ、フッ素含有量 71 質量%、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> 100℃) 50、を使用した。

後述の方法で測定した共重合体 3 のヨウ素含有量は 0.3 質量%であった。また、共重合体 3 の単位組成は、モル比で、VdF 単位 / TFE 単位 / HFP 単位 = 50 / 30 / 20 であった。

[0089] [共重合体組成の測定]

上記共重合体 1 ~ 3 の単位組成は、共重合体中の TFE 単位の含有量をフッ素含有量分析により、また、赤外吸収スペクトルによりジビニルエーテルに基づく構成単位の含有量を算出した。

[0090] [ヨウ素含有量の測定]

共重合体中のヨウ素含有量は、ダイアインストルメンツ社製の自動試料燃焼装置イオンクロマトグラフ用前処理装置 AQF-100 型とイオンクロマトグラフを組み合わせた装置で定量した。

[0091] [金属元素含有量]

共重合体の 0.5 g を大気下 600℃で 60 分焼成し灰化させ、残った灰

を硫酸水溶液に溶解させ、溶液を得た。得られた溶液 10 ml を I P C - M S (アジレント・テクノロジー社製) にて金属元素含有量を測定した。発生金属総量が、共重合体 100 質量部に対して 1 質量部未満の場合を「○」(合格) とし、1 質量部以上の場合を「×」(不合格) とする。ここで測定した金属元素の種類は、前述の通りであり、金属元素含有量は全ての金属元素の含有量の合計である。

[0092] [実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 5]

上記および下記方法で得た各架橋性組成物および架橋物についてその特性を測定した。結果を表 2 に示す。

[架橋性組成物の調製]

表 1 に示す配合 (単位: 質量部) で、共重合体 1 ~ 3、充填剤、架橋助剤、有機過酸化物、およびオニウム塩または加工助剤を二軸ロールによって混練し、実施例および比較例の架橋性組成物をそれぞれ得た。

[0093] [架橋度および架橋速度の測定]

架橋性測定機 (R P A (製品名)、アルファードテクノロジーズ社製) を用いて 170 °C、12 分間、振幅 3 度の条件にて、上記の様に配合した実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 の架橋性組成物の架橋度および架橋反応性を測定した。比較例 5 については、温度を 160 °C に変更して測定した。トルクの最大値を M H、トルクの最小値を M L とするとき、M H - M L は架橋度を示し、値が大きいほど架橋反応性が良好であることを示す。M H - M L が 20 以下であると成形不良を起こす。t<sub>90</sub> は、硬化プロセスの開始後、最大トルクの 90% のトルク値に達するまでの時間 (架橋速度) として定義される値であり、最適架橋時間の近似値を示す。t<sub>90</sub> が長いと、成形完了までに時間がかかり、生産効率が低い。

[0094] [架橋物の作成]

調製した実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 の各架橋性組成物を 170 °C で 10 分間熱プレスして 100 mm × 100 mm × 1 mm のシート状に成形した (一次架橋)。比較例 5 については、温度を 160 °C に変更して熱プレス

した。各シートを更に、200℃のギアオープン中で4時間加熱し、二次架橋して架橋物（架橋ゴムシート）を得た。ただし、比較例1および4の架橋性組成物を使用した場合は、架橋不良のため、架橋ゴムシートを作成できなかった。

[0095] 作成した各架橋ゴムシートから第4号ダンベルで試料を3枚打ち抜き、下記の測定方法で架橋ゴム特性を測定した。各項目の測定結果を表2に示す。

[引張り強度]

JIS K6251（2010年）に準拠して23℃にて測定した。

[100%引張応力（モジュラス  $M_{100}$ ）]

JIS 6251（2010年）に準拠して23℃にて測定した。

[伸び]

JIS K6251（2010年）に準拠して23℃にて測定した。

[圧縮永久歪]

上記の架橋ゴムシートと同様の方法でP26サイズのO-ringを作成した。JIS K6262（2006年）に準拠し、200℃×22時間、圧縮率25%の条件で、O-ringの圧縮永久歪を測定した。

[0096] [質量変化率]

上記の架橋ゴムシートと同様の方法でP26サイズのO-ringを作成した。このO-ringに対して、プラズマ装置（ヤマト科学社製、プラズマクリーナーPDC210）を用いて、ガス流量：30CCM、周波数：13.6Hz、RF出力：300W、圧力：42Pa、照射時間：270分、の条件でプラズマ照射した。

照射後のO-ringを純水中で超音波処理して洗浄した。洗浄後、100℃24時間で乾燥し、質量を測定した。プラズマ照射前との質量変化率が1.0%以下の場合を「○」（良好）とし、1.0%超の場合を「×」（不良）とする。

ここで測定した質量変化率の大小は、プラズマ照射によるパーティクル発生との多少と相関する。O-ring中に発生したパーティクルは、純水中の

洗浄によって純水中に分散するため、パーティクル発生数が多いほど、質量変化率は大きくなる。

[0097] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
共重合体1	100	100		100	100	100	100		
共重合体2			100					100	
共重合体3									100
MT-カーボン	20	20	30	30	20	20	20	30	20
TAIC	4	4	5	3	4	4	4	5	4
パーカドックス14	1	1	1.5	1	1	1	1	1.5	
パーヘキサ25B									1.5
ステアリン酸ナトリウム						1			
ステアリン酸カルシウム							1		
TBAH	0.4								
BTPPC		0.4	0.8						
DBU				0.5					
金属元素含有量	○	○	○	○	○	×	×	○	○

[0098] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
架橋度 MH-ML (dNm)	59.2	64.4	33.3	58.45	2.7	71.7	71.4	17.6	111.5
架橋速度 T90 (min)	4.9	5.2	4.9	6.2	10.3	3.7	3.6	7.3	3.5
引張強度 (Mpa)	23.6	22.3	15.2	16.1	-	25.1	26.5	-	20.6
100%モジュラス (Mpa)	2.9	3.6	4.7	5.3	-	3.7	3.9	-	3.6
伸び (%)	323	296	380	215	-	291	293	-	293
圧縮永久歪 (200°C 22h) p26 O-ring	28	27	61	28	-	24	24	-	28
質量変化率 (%)	○	○	○	○	-	×	×	-	×

[0099] 以上から、実施例1～4の架橋性組成物は、優れた架橋反応性を有することが確認された。また、実施例1～4の架橋性組成物を架橋して得た架橋物は、優れたゴム物性を有し、且つ、質量変化率が小さく、プラズマ照射による発生パーティクル数が少ないことが確認された。

一方、比較例1, 4の架橋性組成物は4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩を含んでいないため、架橋反応性に乏しく、特性を測定できる架橋物が得られなかった。比較例2～3の架橋性組成物は、加工助剤としてステアリン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を含有するため、架橋物の質量変化率が大きく、プラズマ照射による発生パーティクル数が多いことが確認された。比較例5のポリマーはVdF単位を有するため、質量変化率が大きく、プラズマ照射による発生パーティクル数が多いことが確認さ

れた。このため、比較例 2, 3, 5 の架橋物は、半導体製造装置のシール材としては不適合であった。

### 産業上の利用可能性

[0100] 本発明の架橋性組成物によれば、耐プラズマ性に優れる架橋物を提供できる。得られた架橋物は、Oリング、シート、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、Vリング等の材料に適する。また、耐熱性耐薬品性シール材、耐熱性耐油性シール材、電線被覆材、半導体製造装置用シール材、耐蝕性ゴム塗料、耐ウレア系グリース用シール材等の用途に適用でき、特に半導体製造装置用シール材として好適である。

なお、2015年11月19日に出願された日本特許出願2015-226737号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] 下記共重合体（X）と、有機過酸化物と、架橋助剤と、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩および有機アミンからなる群から選ばれる少なくとも一種と、を含み、
- 前記共重合体（X）の100質量部に対して金属元素の含有量が1質量部未満であることを特徴とする架橋性組成物。
- 共重合体（X）：ヨウ素原子を有すると共に、テトラフルオロエチレンに基づく構成単位およびプロピレンに基づく構成単位を有し、フッ化ビニリデンに基づく構成単位の含有量が全構成単位に対して0.1モル%未満である、共重合体。
- [請求項2] 前記共重合体（X）の全構成単位に対する、プロピレンに基づく構成単位とテトラフルオロエチレンに基づく構成単位の合計の含有量が90～100モル%である、請求項1に記載の架橋性組成物。
- [請求項3] 前記プロピレンに基づく構成単位に対するテトラフルオロエチレンに基づく構成単位のモル比が、30/70～99/1である、請求項1または2に記載の架橋性組成物。
- [請求項4] 前記共重合体（X）が、下記式（1）で表される単量体に基づく構成単位を有する、請求項1～3の何れか一項に記載の架橋性組成物。
- $$C R^1 R^2 = C R^3 - R^4 - C R^5 = C R^6 R^7 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$
- （式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、およびR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は、炭素原子数1～10のパーフルオロアルキレン基または該パーフルオロアルキレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基を示す。）
- [請求項5] 前記共重合体（X）の全構成単位に対する、前記式（1）で表される単量体に基づく構成単位の割合が0.1～1.5モル%である、請求項4に記載の架橋性組成物。
- [請求項6] 前記共重合体（X）が、ヨウ素原子を有する単量体に基づく構成単

位を有するかまたはヨウ素原子を含有する連鎖移動剤に由来するヨウ素原子を有する共重合体である、請求項 1～5 の何れか一項に記載の架橋性組成物。

[請求項7] 前記共重合体 (X) 中のヨウ素原子の含有量が 0.01～5.0 質量%である、請求項 1～6 の何れか一項に記載の架橋性組成物。

[請求項8] 前記共重合体 (X) 100 質量部に対して、  
前記架橋助剤の含有量が 0.05～20 質量部、  
前記有機過酸化物の含有量が 0.05～10 質量部、  
前記 4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩および有機アミンの合計の含有量が 0.05～10 質量部である、請求項 1～7 の何れか一項に記載の架橋性組成物。

[請求項9] 前記架橋性組成物が脂肪酸金属塩を含有しない、請求項 1～8 の何れか一項に記載の架橋性組成物。

[請求項10] 請求項 1～9 の何れか一項に記載の架橋性組成物中の前記共重合体 (X) を架橋して得た架橋物。

[請求項11] 請求項 10 に記載の架橋物を含む半導体製造装置用シール材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083865

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08L27/18(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F210/06(2006.01)i, C08F214/24(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08K5/19(2006.01)i, C08K5/49(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L27/18, C08F2/44, C08F8/00, C08F210/06, C08F214/24, C08J3/24, C08K5/14, C08K5/19, C08K5/49, C09K3/10</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2017</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2017</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2017</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	JP 2007-332216 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0002] to [0008], [0013], [0046], [0050] to [0062] (Family: none)	1-3, 6-11 4, 5												
Y	WO 2010/053056 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 May 2010 (14.05.2010), claims; paragraphs [0002] to [0008], [0018] to [0025], [0032] to [0036], [0068] to [0100] & JP 5644502 B2 & US 2011/0207889 A1 claims; paragraphs [0002] to [0007], [0036] to [0046], [0061] to [0071], [0126] to [0190] & EP 2343325 A1 & CN 102203147 A & RU 2011122653 A	4, 5												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 12 January 2017 (12.01.17)		Date of mailing of the international search report 24 January 2017 (24.01.17)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/073977 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims; paragraphs [0020] to [0023], [0064] to [0082] & TW 201229072 A	1-11
A	JP 2003-526705 A (Dyneon L.L.C.), 09 September 2003 (09.09.2003), entire text & JP 5084998 B2 & US 6465576 B1 entire text & WO 2001/002448 A1 & AU 5906800 A & CA 2377410 A	1-11
A	JP 2003-277445 A (Nichias Corp.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08F210/06(2006.01)i, C08F214/24(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08K5/19(2006.01)i, C08K5/49(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/18, C08F2/44, C08F8/00, C08F210/06, C08F214/24, C08J3/24, C08K5/14, C08K5/19, C08K5/49, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-332216 A (旭硝子株式会社) 2007.12.27, 特許請求の範囲、[0002] - [0008]、[0013]、[0046]、[0050] - [0062] (ファミリーなし)	1-3, 6-11 4, 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 12.01.2017	国際調査報告の発送日 24.01.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰	4 J	8 3 8 0
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/053056 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 05. 14, 特許請求の範囲、[0002] - [0008]、[0018] - [0025]、 [0032] - [0036]、[0068] - [0100] & JP 5644502 B2 & US 2011/0207889 A1 特許請求の範囲、[0002] - [0007]、 [0036] - [0046]、[0061] - [0071]、[0126] - [0190] & EP 2343325 A1 & CN 102203147 A & RU 2011122653 A	4, 5
A	WO 2012/073977 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 06. 07, 特許請求の範囲、[0020] - [0023]、[0064] - [0082] & TW 201229072 A	1-11
A	JP 2003-526705 A (ダイネオン エルエルシー) 2003. 09. 09, 全文 & JP 5084998 B2 & US 6465576 B1 全文 & WO 2001/002448 A1 & AU 5906800 A & CA 2377410 A	1-11
A	JP 2003-277445 A (ニチアス株式会社) 2003. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-11