

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/189547 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 27/12 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 5/57* (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/009871

(22) 国際出願日: 2023年3月14日(14.03.2023)

(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 2022-059007 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 上谷 文宏 (KAMIYA, Fumihito); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 太田 大助 (OTA, Daisuke); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 野口 剛 (NOGUCHI, Tsuyoshi); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: COMPOSITION, CROSSLINKED PRODUCT, AND SEALING MATERIAL

(54) 発明の名称: 組成物、架橋物およびシール材

(57) Abstract: Provided is a composition which contains a perfluoro elastomer and a filler. The filler contains silicon carbide and graphite. The ratio (area (C)/area (SiC)) of the area (C) of a peak derived from the graphite in the filler relative to the area (SiC) of a peak derived from the silicon carbide in the filler, as measured by means of X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), is 0.7 or more.

(57) 要約: パーフルオロエラストマーおよびフィラーを含有する組成物であって、前記フィラーが、炭化ケイ素およびグラファイトを含有し、X線光電子分光法(XPS)により測定される、前記フィラー中の前記グラファイトに由来するピークの面積(C)の、前記フィラー中の前記炭化ケイ素に由来するピークの面積(SiC)に対する比(面積(C)/面積(SiC))が、0.7以上である組成物を提供する。



WO 2023/189547 A1

明 細 書

発明の名称：組成物、架橋物およびシール材

技術分野

[0001] 本開示は、組成物、架橋物およびシール材に関する。

背景技術

[0002] パーフルオロエラストマーは、シール性および耐熱性に優れることから、シール材の材料として用いられる。半導体製造装置に用いられるシール材には、耐プラズマ性が求められることから、パーフルオロエラストマーにフィラーを配合することにより、シール材に耐プラズマ性を付与する技術が知られている。

[0003] たとえば、特許文献1には、架橋性エラストマー、および、炭化物、チッ化物などの非酸化物セラミックスからなる架橋性エラストマー組成物が記載されている。

[0004] 特許文献2には、架橋性含フッ素エラストマーと嵩密度が 0.15 g/cm^3 以下の炭化ケイ素粒子とを含む架橋性含フッ素エラストマー組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第03/051999号

特許文献2：特表2012-509975号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示では、優れた耐プラズマ性および優れた耐圧縮永久歪特性を有する架橋物を得ることができる組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示によれば、パーフルオロエラストマーおよびフィラーを含有する組成物であって、前記フィラーが、炭化ケイ素およびグラファイトを含有し、

X線光電子分光法（XPS）により測定される、前記フィラー中の前記炭化ケイ素に由来するピークの面積（ S_{iC} ）に対する、前記フィラー中の前記グラファイトに由来するピークの面積（ C ）の比（面積（ C ）／面積（ S_{iC} ））が、0.7以上である組成物が提供される。

[0008] 本開示の組成物において、窒素吸着法により求める前記フィラーのBET比表面積が、 $15 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

本開示の組成物において、窒素吸着法により求める前記フィラーのBET比表面積に対する、水蒸気吸着法により求める前記フィラーのBET比表面積の割合（水蒸気／窒素）が、 $1 \sim 60\%$ であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記フィラーの嵩密度が、 $0.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記フィラーの含有量が、前記パーフルオロエラストマー100質量部に対して、 $0.1 \sim 100$ 質量部であることが好ましい。

本開示の組成物は、さらに、無機窒化物、有機スズ化合物、アンモニアを発生させる化合物および架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0009] また、本開示によれば、上記の組成物を架橋することにより得られる架橋物が提供される。

[0010] 本開示の架橋物は、シール材として好適に使用できる。

本開示の架橋物は、圧縮率 25% で、 300°C で70時間放置することにより測定する圧縮永久歪が、 50% 以下であることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、優れた耐プラズマ性および優れた耐圧縮永久歪特性を有する架橋物を得ることができる組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0013] 本開示の組成物は、パーフルオロエラストマーおよびフィラーを含有する。

[0014] 特許文献1には、架橋性エラストマー組成物に配合するフィラーとして、炭化物、チッ化物などの非酸化物セラミックスを用いることにより、半導体製造工程で曝される NF_3 プラズマ処理および O_3 処理に対してともに重量変化が小さい成形品が得られることが記載されている。また、特許文献2には、架橋性含フッ素エラストマー組成物に配合するフィラーとして、嵩密度が 0.15 g/cm^3 以下の炭化ケイ素粒子を用いることにより、 O_2 プラズマ処理および O_2/CF_4 プラズマ処理に対してともに重量変化が小さい成形品が得られることが記載されている。

[0015] これに対し、本開示の組成物においては、炭化ケイ素およびグラファイトを含有し、X線光電子分光法(XPS)により測定される、フィラー中の炭化ケイ素に由来するピークの面積(SiC)に対する、フィラー中のグラファイトに由来するピークの面積(C)の比(面積(C)/面積(SiC))が、0.7以上であるフィラーを用いる。このようなフィラーを用いることによって、優れた耐プラズマ性を示すとともに、高温での耐圧縮永久歪特性に優れる架橋物が得られることが見出された。

[0016] <フィラー>

本開示の組成物が含有するフィラーは、炭化ケイ素およびグラファイトを含有し、しており、比(面積(C)/面積(SiC))が、0.7以上である。

[0017] フィラー中の炭化ケイ素に由来するピークの面積(SiC)およびフィラー中のグラファイトに由来するピークの面積(C)は、X線光電子分光法を用いたフィラーの分析により特定することができる。ピークの面積(SiC)およびピークの面積(C)は、フィラー中の炭化ケイ素およびグラファイトに由来するカーボン1sのピークの面積である。

[0018] フィラーの比(面積(C)/面積(SiC))は、架橋物の耐プラズマ性および耐圧縮永久歪特性が一層向上することから、好ましくは1.0以上で

あり、より好ましくは1.6以上であり、好ましくは3.0以下であり、より好ましくは2.0以下である。

[0019] 本開示のフィラーは、炭化ケイ素およびグラファイトを含有する。フィラーが炭化ケイ素およびグラファイトを含有することは、たとえば、エネルギー分散型X線分析（EDS）装置を備える透過電子顕微鏡（TEM）を用いて、フィラーの透過電子顕微鏡写真および炭素元素の元素マッピング像を取得することにより、確認することができる。

[0020] グラファイトの含有量は、フィラーの質量に対して、好ましくは0～10質量%であり、より好ましくは0.1質量%以上であり、さらに好ましくは0.5質量%以上であり、特に好ましくは1.0質量%以上であり、より好ましくは8.0質量%以下であり、さらに好ましくは6.0質量%以下であり、特に好ましくは5.0質量%以下である。本開示の組成物が含有するフィラーには、示差熱重量同時測定では重量減少が測定できない程度の微量のグラファイトを含有するフィラーも含まれる。

[0021] グラファイトの含有量は、次の方法により測定することができる。すなわち、示差熱重量同時測定装置を用いて、空気雰囲気下で約10mgのフィラーを加熱して、フィラーの温度を10℃/minの速度で常温から1000℃まで上昇させ、重量が最も減少した時点の重量を測定する。次に、初期重量（加熱前の常温での重量）から重量が最も減少した時点の重量を減じることによって、重量が最も減少した時点の重量減少量を算出する。そして、重量減少割合として、重量が最も減少した時点の重量減少量の、初期重量に対する割合（%）を算出する。本開示において、常温とは、10～40℃の範囲の温度であってよい。10～40℃の温度の幅は、重量減少割合の算出値に大きな影響を与えない。

[0022] フィラーが炭化ケイ素およびグラファイトを含有する場合、フィラーを加熱することによる重量減少は、グラファイトが空気中の酸素と結合して昇華することにより生じるものと推測される。したがって、フィラーが炭化ケイ素およびグラファイトを含有する場合、フィラーの重量減少割合を求めるこ

とにより、フィラー中のグラファイトの含有量を把握することができる。

[0023] 窒素吸着法により求めるフィラーのBET比表面積は、得られる架橋物の耐プラズマ性および耐圧縮永久歪特性がより一層向上することから、好ましくは $15 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、尚さらに好ましくは $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0024] 窒素吸着法により求めるフィラーのBET比表面積は、窒素ガスおよび混合ガス（窒素30%+ヘリウム70%）を用いたBET流動法（1点法）により測定することができる。

[0025] 水蒸気吸着法により求めるフィラーのBET比表面積は、得られる架橋物の耐プラズマ性および耐圧縮永久歪特性がより一層向上することから、好ましくは $1 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0026] 水蒸気吸着法により求めるフィラーのBET比表面積は、フィラーの水蒸気吸着測定を行い、水蒸気吸脱着等温線を得て、水蒸気吸脱着等温線からBET法に従って算出することができる。

[0027] 窒素吸着法により求めるフィラーのBET比表面積に対する、水蒸気吸着法により求めるフィラーのBET比表面積の割合（水蒸気／窒素）は、得られる架橋物の耐プラズマ性および耐圧縮永久歪特性がより一層向上することから、好ましくは $1 \sim 60\%$ であり、より好ましくは $3 \sim 40\%$ であり、さらに好ましくは 4% 以上であり、尚さらに好ましくは 5% 以上であり、より好ましくは 30% 以下であり、さらに好ましくは 20% 以下である。

[0028] 窒素吸着法により求めるフィラーのBET比表面積に対する、水蒸気吸着法により求めるフィラーのBET比表面積の割合（水蒸気／窒素）は、フィラーの親水化度の指標であり、割合（水蒸気／窒素）が高いほどフィラーの親水化度が高いことを意味する。

- [0029] フィラーの嵩密度は、好ましくは 0.10 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 0.12 g/cm^3 以上であり、さらに好ましくは 0.14 g/cm^3 以上であり、より好ましくは 0.30 g/cm^3 以下であり、さらに好ましくは 0.20 g/cm^3 以下である。
- [0030] フィラーの嵩密度は、 100 ml メスシリンダー（内径 28 mm ）に 5 g の粉末を投入し、 2 cm の高さから 20 回タッピングした後の目盛を読み、その体積から算出することができる。
- [0031] フィラーの平均粒子径は、得られる架橋物の耐プラズマ性および耐圧縮永久歪特性がより一層向上することから、好ましくは $10\sim100\text{ nm}$ であり、より好ましくは 15 nm 以上であり、さらに好ましくは 20 nm 以上であり、より好ましくは 90 nm 以下であり、さらに好ましくは 80 nm 以下である。
- [0032] フィラーの平均粒子径（DBET）は、窒素吸着法によりフィラーのBET比表面積を測定し、平均粒子径（ nm ） $=6000/（（比表面積（\text{m}^2/\text{g}）\times真密度（\text{g/cm}^3））より算出することができる。真密度の値は炭化ケイ素の真密度 3.22 g/cm^3 とすることができる。$
- [0033] 本開示で用いるフィラーは、熱プラズマ法により製造されたものが好ましい。本開示で用いるフィラーは、たとえば、不活性ガスをキャリアガスとして用いて、ケイ素粉末または炭化ケイ素粉末を熱プラズマ炎に導入して蒸発させ、気相状態の混合物とし、気相状態の混合物と炭化水素ガスとを接触させることにより、製造することができる。この際、特開 $2007-138287$ 号公報、特開 $2011-213524$ 号公報、非特許文献（Ya-Li LI and Takamasa ISHIGAKI, “Synthesis and Structural Characterization of Core-Shell Si-SiC Composite Particles by Thermal Plasma In-Flight Carburation of Silicon Powder”、Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(11)、p.717-723）に記載の方法を用いることによって、得られるフィラーの比（面積（C）／面積（SiC））を調整することができる。
- [0034] 本開示の組成物におけるフィラーの含有量は、得られる架橋物の耐プラズ

マ性および耐圧縮永久歪特性がより一層向上することから、パーフルオロエラストマー 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 100 質量部であり、より好ましくは 0.5 質量部以上であり、さらに好ましくは 1.0 質量部以上であり、特に好ましくは 5 質量部以上であり、より好ましくは 50 質量部以下であり、さらに好ましくは 30 質量部以下であり、特に好ましくは 25 質量部以下である。

[0035] 本開示の組成物は、架橋物の耐プラズマ性および耐圧縮永久歪特性が一層向上することから、フィラーから構成される島と、パーフルオロエラストマーから構成される海とから形成される海島構造を有していることが好ましい。このような海島構造は、炭化ケイ素を含有しており、上記の比（面積（C）／面積（S i C））を示すフィラーを、パーフルオロエラストマーに配合することにより形成することができる。従来の炭化ケイ素をパーフルオロエラストマーに配合すると、特に炭化ケイ素の BET 比表面積（窒素吸着法）または平均粒子径が小さい場合には、パーフルオロエラストマー中に炭化ケイ素が高度に分散することにより形成されるネットワーク構造を有する組成物が得られる。一方、上記の比（面積（C）／面積（S i C））を示すフィラーを用いると、フィラーの BET 比表面積（窒素吸着法）または平均粒子径が小さい場合であっても、海島構造を有する組成物を得ることができる。組成物中のフィラーの分散状態は、たとえば、組成物の表面または切断面を、透過電子顕微鏡（TEM）により観察することにより確認することができる。

[0036] <パーフルオロエラストマー>

本開示の組成物は、パーフルオロエラストマーを含有する。

[0037] 本開示において、パーフルオロエラストマーとは、全重合単位に対するパーフルオロモノマー単位の含有量が 90 モル%以上、好ましくは 91 モル%以上のフルオロポリマーであって、20℃以下のガラス転移温度を有し、4.5 J/g 以下の融解ピーク（ ΔH ）の大きさを有するフルオロポリマーであり、さらに、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度が 71 質量%

以上、好ましくは71.5質量%以上であるポリマーである。本開示において、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度は、フルオロポリマーを構成する各モノマーの種類と含有量より、フルオロポリマーに含まれるフッ素原子の濃度（質量%）を計算により求めるものである。

[0038] 本開示において、パーフルオロモノマーとは、分子中に炭素原子－水素原子結合を含まないモノマーである。上記パーフルオロモノマーは、炭素原子およびフッ素原子の他、炭素原子に結合しているフッ素原子のいくつかは塩素原子で置換されたモノマーであってもよく、炭素原子の他、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、硼素原子または珪素原子を有するものであってもよい。上記パーフルオロモノマーとしては、全ての水素原子がフッ素原子に置換されたモノマーであることが好ましい。上記パーフルオロモノマーには、架橋部位を与えるモノマーは含まれない。

[0039] 架橋部位を与えるモノマーとは、硬化剤により架橋を形成するための架橋部位をフルオロポリマーに与える架橋性基を有するモノマー（キュアサイトモノマー）である。

[0040] 本開示において、パーフルオロエラストマーを構成する各モノマーの含有量は、NMR、FTIR、元素分析、蛍光X線分析、その他公知の方法をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0041] パーフルオロエラストマーを構成するパーフルオロモノマー単位を与えるパーフルオロモノマーとしては、

テトラフルオロエチレン〔TFE〕、

ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕、

一般式(13)： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^{\text{f13}}$

（式中、 R^{f13} は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるフルオロモノマー、

一般式(14)： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}^{\text{f14}}$

（式中、 R^{f14} は炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロアルキル基、炭素数5～6の環式パーフルオロアルキル基、1～3個の酸素原子を

含む炭素数 2～6 の直鎖状または分岐鎖状パーフルオロオキシアルキル基である) で表されるフルオロモノマー、および、

一般式 (15) : $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{15})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

(式中、 Y^{15} はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を表す。m は 1～4 の整数である。n は 1～4 の整数である。) で表されるフルオロモノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

[0042] パーフルオロエラストマーとしては、TFE 単位を含むパーフルオロエラストマー、たとえば TFE／一般式 (13)、(14) または (15) で表されるフルオロモノマー共重合体、および、TFE／一般式 (13)、(14) または (15) で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

[0043] その組成は、TFE／パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)共重合体の場合、好ましくは、45～90／10～55(モル%)であり、より好ましくは55～80／20～45であり、さらに好ましくは55～70／30～45、最も好ましくは56～69.5／30.5～44である。

[0044] TFE／PMVE／架橋部位を与えるモノマー共重合体の場合、好ましくは45～89.9／10～54.9／0.01～4(モル%)であり、より好ましくは55～77.9／20～49.9／0.1～3.5であり、さらに好ましくは55～69.8／30～44.8／0.2～3、最も好ましくは55.3～69.5／30.3～44.5／0.2～2.8である。

[0045] TFE／炭素数が4～12の一般式(13)、(14)または(15)で表されるフルオロモノマー共重合体の場合、好ましくは50～90／10～50(モル%)であり、より好ましくは60～88／12～40であり、さらに好ましくは65～85／15～35、最も好ましくは66～84／16～34である。

[0046] TFE／炭素数が4～12の一般式(13)、(14)または(15)で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体の場合、好

ましくは50～89.9/10～49.9/0.01～4（モル％）であり、より好ましくは60～87.9/12～39.9/0.1～3.5であり、さらに好ましくは65～84.8/15～34.8/0.2～3、最も好ましくは66～84.3/15.5～33.8/0.2～2.8である。

これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。

[0047] パーフルオロエラストマーとしては、TFE／一般式（15）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体、TFE／一般式（15）で表されるフルオロモノマー共重合体、TFE／一般式（13）で表されるフルオロモノマー共重合体、および、TFE／一般式（13）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0048] 上記パーフルオロエラストマーとしては、国際公開第97/24381号、特公昭61-57324号公報、特公平4-81608号公報、特公平5-13961号公報等に記載されているパーフルオロエラストマーも挙げることができる。

[0049] 架橋部位を与えるモノマーとは、架橋剤により架橋を形成するための架橋部位をパーフルオロエラストマーに与える架橋性基を有するモノマー（キュアサイトモノマー）である。

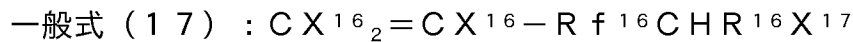
[0050] 架橋部位を与えるモノマーとしては、



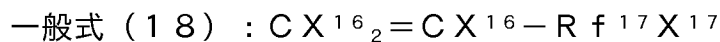
（式中、 X^4 、 X^5 は、それぞれ独立に、H、Fまたは炭素数1～5のアルキル基であり、 R_f^2 は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく、芳香環を有していてもよい、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基またはオキシアルキレン基であり、 X^6 はヨウ素原子、臭素原子、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、水酸基、ビニル基、アジド基、スルホニルアジド基、カルボニルアジド基またはアルキン基である）で表されるモノマーが

挙げられる。アルキン基は、エチニル基であってよい。

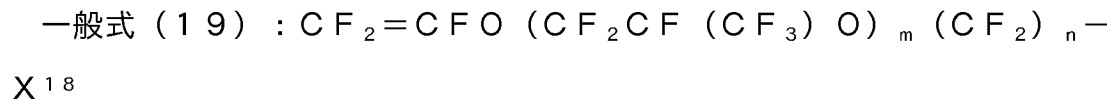
[0051] 架橋部位を与えるモノマーとしては、なかでも、



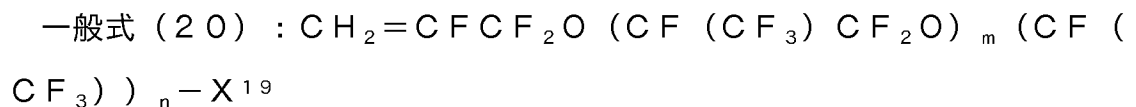
(式中、 X^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または CH_3 、 R f^{16} は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ（ポリ）オキシアルキレン基またはパーフルオロ（ポリ）オキシアルキレン基、 R^{16} は、水素原子または CH_3 、 X^{17} は、ヨウ素原子または臭素原子である）で表されるフルオロモノマー、



(式中、 X^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子または CH_3 、 R f^{17} は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ（ポリ）オキシアルキレン基またはパーフルオロ（ポリ）オキシアルキレン基、 X^{17} は、ヨウ素原子または臭素原子である）で表されるフルオロモノマー、



(式中、 m は0～5の整数、 n は1～3の整数、 X^{18} は、シアノ基、アジド基、スルホニルアジド基、カルボニルアジド基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキン基、ヨウ素原子、臭素原子、または、 $-\text{CH}_2\text{I}$ である）で表されるフルオロモノマー、



(式中、 m は0～5の整数、 n は1～3の整数、 X^{19} は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、または $-\text{CH}_2\text{OH}$ である）で表されるフルオロモノマー、および、



(式中、 R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。 Z は、直鎖または分岐状で酸素原子を有していてもよい、炭素数1～18のアルキレン基、炭素数3～18のシクロアルキレン基、少なくとも

も部分的にフッ素化している炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基もしくはオキシアルキレン基、または、

$-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$
(式中、Q はアルキレン基またはオキシアルキレン基である。p は 0 または 1 である。m/n が 0, 2 ～ 5 である。) で表され、分子量が 500 ～ 10000 である (パー) フルオロポリオキシアルキレン基である。) で表されるモノマーからなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0052] X^{16} は、フッ素原子であることが好ましい。 Rf^{16} および Rf^{17} は炭素数が 1 ～ 5 のパーフルオロアルキレン基であることが好ましい。 R^{16} は、水素原子であることが好ましい。 X^{18} は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、または、 $-CH_2I$ であることが好ましい。 X^{19} は、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子、または $-CH_2OH$ であることが好ましい。

[0053] 架橋部位を与えるモノマーとしては、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2=CF CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2=CF CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2=CF CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ 、 $CF_2=CF O(CF_2)_3CN$ 、および、 $CF_2=CF O(CF_2)_5CN$ からなる群より選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CF O(CF_2)_5CN$ および $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ からなる群より選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

[0054] パーフルオロエラストマーは、高温における圧縮永久歪み特性に優れる点から、ガラス転移温度が $-30^{\circ}C$ 以上であることが好ましく、 $-20^{\circ}C$ 以上

であることがより好ましく、 -10°C 以上であることがさらに好ましい。また、耐寒性が良好である点から、 10°C 以下であることが好ましく、 5°C 以下であることがより好ましく、 0°C 以下であることがさらに好ましい。

[0055] 上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計（メトラー・トレド社製、DSC 822e）を用い、試料10mgを $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温することによりDSC曲線を得て、DSC曲線の二次転移前後のベースラインの延長線と、DSC曲線の変曲点における接線との2つの交点の midpoint を示す温度として求めることができる。

[0056] パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、 170°C におけるムーニー粘度ML（1+20）が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、100以下であることが好ましく、90以下であることがより好ましく、80以下であることがさらに好ましい。

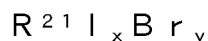
[0057] パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、 140°C におけるムーニー粘度ML（1+20）が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、180以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、110以下であることがさらに好ましい。

[0058] パーフルオロエラストマーは、耐熱性が良好な点で、 100°C におけるムーニー粘度ML（1+10）が10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、30以上であることがさらに好ましい。また、加工性が良好な点で、120以下であることが好ましく、100以下であることがより好ましく、80以下であることがさらに好ましい。

[0059] 上記ムーニー粘度は、ALPHA TECHNOLOGIES社製 ムーニー粘度計MV2000E型を用いて、 170°C または 140°C 、 100°C において、JIS K6300に従い測定することができる。

[0060] パーフルオロエラストマーは、常法により製造することができるが、得られる重合体の分子量分布が狭く、分子量の制御が容易である点、末端にヨウ

素原子または臭素原子を導入することができる点から、連鎖移動剤としてヨウ素化合物または臭素化合物を使用することもできる。ヨウ素化合物または臭素化合物を使用して行う重合方法としては、たとえば、実質的に無酸素状態で、ヨウ素化合物または臭素化合物の存在下に、加圧しながら水媒体中で乳化重合を行う方法が挙げられる（ヨウ素移動重合法）。使用するヨウ素化合物または臭素化合物の代表例としては、たとえば、一般式：



（式中、 x および y はそれぞれ0～2の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ を満たすものであり、 R^{21} は炭素数1～16の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1～3の炭化水素基であり、酸素原子を含んでいてもよい）で表される化合物が挙げられる。ヨウ素化合物または臭素化合物を使用することによって、ヨウ素原子または臭素原子が重合体に導入され、架橋点として機能する。

[0061] ヨウ素化合物および臭素化合物としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、2-ヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロ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, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、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、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード- n -プロパン、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFCIBr_2$ 、 $BrCF_2CFCIBr$ 、 $CFBrCICFCIBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、ならびに（2-ヨードエチル）およ

び（２－ブロモエチル）置換体等が挙げられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

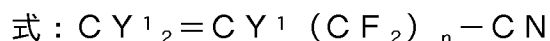
[0062] これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性等の点から、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、２－ヨードパーフルオロプロパンを用いるのが好ましい。

[0063] パーフルオロエラストマーは、シアノ基（－ＣＮ基）を有することが好ましい。シアノ基（－ＣＮ基）を有するパーフルオロエラストマーは、たとえば、シアノ基が環化三量化によりトリアジン環を形成して架橋することができるもの、あるいは、テトラミン化合物を架橋剤としてイミダゾール環を形成して架橋することができるものであり、架橋物にすぐれた圧縮永久歪み特性および耐熱性を付与できる。

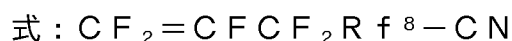
[0064] 上記シアノ基を有するパーフルオロエラストマーは、主鎖末端および／または側鎖にシアノ基（－ＣＮ基）を有することが好ましい。

[0065] 主鎖末端および／または側鎖にシアノ基（－ＣＮ基）を有するパーフルオロエラストマーとしては、上述した、ＴＦＥ／一般式（１３）、（１４）または（１５）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体のうち、架橋部位を与えるモノマーが、シアノ基（－ＣＮ基）を有するモノマーである共重合体が挙げられる。この場合、シアノ基（－ＣＮ基）を有するモノマー単位の含有量は、良好な架橋特性および耐熱性の観点から、ＴＦＥ単位と一般式（１３）、（１４）および（１５）で表されるフルオロモノマー単位との合計量に対して、０．１～５モル％であってよく、０．３～３モル％であってよい。さらに好適な組成は、上述したとおりである。

[0066] また、シアノ基（－ＣＮ基）を有するモノマーとしては、たとえば、

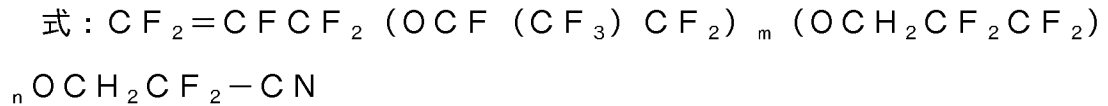


（式中、Ｙ^１は、それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子、ｎは１～８の整数である）

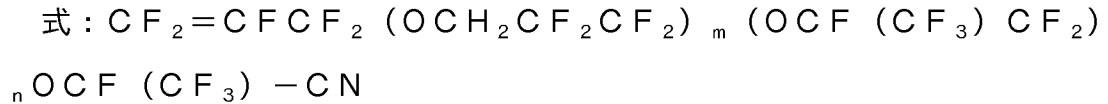


（式中、Ｒｆ^８は－（ＯＣＦ_２）_ｎ－または－（ＯＣＦ（ＣＦ_３））_ｎ－であり、

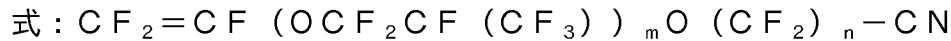
n は0～5の整数である)



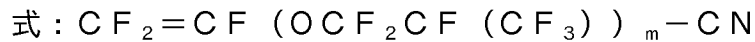
(式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数である)



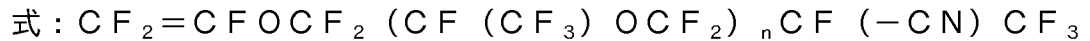
(式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数である)



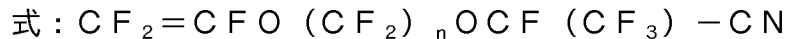
(式中、 m は0～5の整数、 n は1～8の整数である)



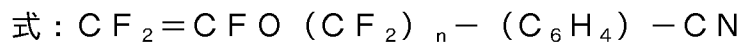
(式中、 m は1～5の整数)



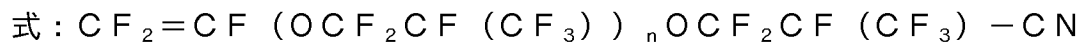
(式中、 n は1～4の整数)



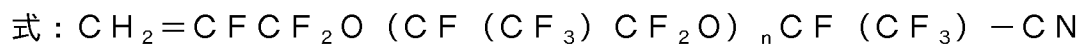
(式中、 n は2～5の整数)



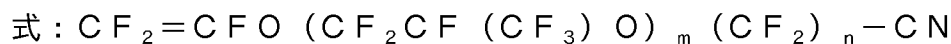
(式中、 n は1～6の整数)



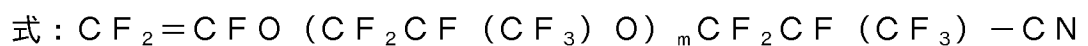
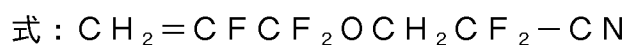
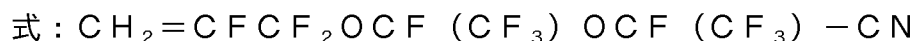
(式中、 n は1～2の整数)



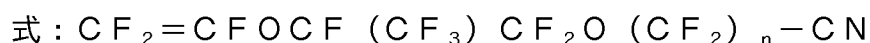
(式中、 n は0～5の整数)、



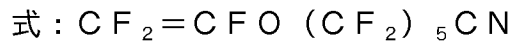
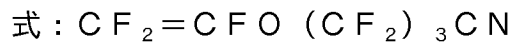
(式中、 m は0～5の整数、 n は1～3の整数である)



(式中、 m は0以上の整数である)

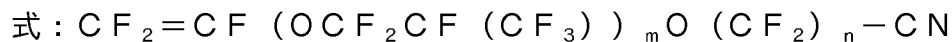


(式中、 n は 1 以上の整数)



で表されるモノマーなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

[0067] 上記の中でも、



(式中、 m は 0～5 の整数、 n は 1～8 の整数である) で表されるモノマーが好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ がより好ましい。

[0068] これらのパーフルオロエラストマーは、常法により製造することができる。

[0069] かかるパーフルオロエラストマーの具体例としては、国際公開第 97/24381 号、特公昭 61-57324 号公報、特公平 4-81608 号公報、特公平 5-13961 号公報などに記載されているフッ素ゴムなどがあげられる。

[0070] <その他の成分>

本開示の組成物は、上述した炭化ケイ素を含有する以外のフィラーをさらに含有してもよい。

[0071] フィラーとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド構造を有するイミド系フィラー、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリオキシベンゾエートなどのエンジニアリングプラスチック製の有機フィラー、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化イットリウムなどの金属酸化物フィラー、炭化アルミニウムなどの金属炭化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物フィラー、カーボンブラック、フッ化アルミニウム、フッ化カーボンなどの無機フィラーがあ

げられる。

[0072] これらの中でも、各種プラズマの遮蔽効果の点から、カーボンブラック、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化イットリウム、窒化ケイ素、ポリイミド、フッ化カーボンが好ましい。

[0073] また、上記無機フィラー、有機フィラーを単独で、または2種以上を組み合わせて配合してもよい。

[0074] とくに高純度かつ非汚染性が要求されない分野では、必要に応じて組成物に配合される通常の添加物、たとえば、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋助剤を1種またはそれ以上配合してもよい。

[0075] 上記組成物は、有機塩基性化合物を含有してもよい。有機塩基性化合物としては、式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ のオクタデシルアミン；

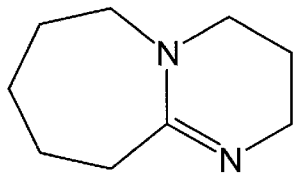
式： $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ のエルカアミド；

式： $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ のオレアミド；

式： $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ のヘキサメチレンジアミン

式：

[化1]



の1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(DBU)等を挙げることができる。

[0076] <架橋剤など>

本開示の組成物は、さらに、無機窒化物、有機スズ化合物、アンモニアを発生させる化合物および架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有してもよい。本開示の組成物が架橋剤などのこれらの成分を含有するこ

とにより、本開示の組成物から、架橋物を容易に得ることができる。

[0077] 無機窒化物としては、特に限定されるものではないが、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、窒化リチウム、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化バナジウム、窒化ジルコニウムなどがあげられる。これらの中でも、ナノサイズの微粒子が供給可能であることから、窒化ケイ素であることが好ましい。

[0078] 有機スズ化合物としては、テトラフェニルスズ、トリフェニルスズなどがあげられる。

[0079] アンモニアを発生させる化合物としては、 $40\sim330^\circ\text{C}$ でアンモニアを発生させる化合物が好ましい。

[0080] アンモニア発生化合物としては、尿素またはその誘導体、アンモニウム塩が好ましく、尿素またはアンモニウム塩がより好ましく、尿素がさらに好ましい。アンモニウム塩としては有機アンモニウム塩でも無機アンモニウム塩でもよい。また、アンモニア発生化合物としては、微量の水と反応して、アンモニアを発生させるものであってもよい。

[0081] 尿素の誘導体としては、ビウレア、チオウレア、尿素塩酸塩、ビウレットなどがあげられる。

[0082] 有機アンモニウム塩としては、安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、フタル酸アンモニウムなどの非フッ素系のカルボン酸またはスルホン酸のアンモニウム塩が挙げられる。

[0083] 無機アンモニウム塩としては、特開平9-111081号公報に記載された化合物、たとえば硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどが挙げられる。

[0084] また、アンモニア発生化合物としては、アセトアルデヒドアンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、ホルムアミジン、ホルムアミジン塩酸塩、ホルムアミジン酢酸塩、 α -ブチルカルバメート、ベンジルカルバメート、フタルアミドなども挙げられる。

[0085] 上記架橋剤としては、パーオキサイド架橋、ポリオール架橋、ポリアミン架橋、トリアジン架橋、オキサゾール架橋、イミダゾール架橋、および、チ

アゾール架橋において用いる架橋剤が挙げられる。パーフルオロエラストマーがシアノ基（ $-CN$ 基）を有する場合、架橋剤としては、オキサゾール架橋剤、イミダゾール架橋剤およびチアゾール架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0086] パーオキサイド架橋において用いる架橋剤は、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、具体的には、たとえば1, 1-ビス（ t -ブチルパーオキシ）-3, 5, 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-ジヒドロパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド（パーブチルD）、 t -ブチルクミルパーオキサイド（パーブチルC）、ジクミルパーオキサイド（パークミルD、パークミルD-40、パークミルD-40MB（T））、 α , α -ビス（ t -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（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサン（パーヘキサ25B、パーヘキサ25B-40）、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）-ヘキシン-3（パーヘキシン25B、パーヘキシン25B-40）、ベンゾイルパーオキサイド、 t -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（パーヘキサ25Z）、 t -ブチルパーオキシマレイン酸（ t -ブチルMA）、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート（パーブチルI-75）、メチルエチルケトンパーオキサイド（パーメックD（DR）、パーメックH（HR、HY）、パーメックN（NR、NY）、パーメックS（SR）、パーメックF（FR）、パーメックG（GR、GY））、シクロヘキサノンパーオキサイド（パーヘキサH）、アセチルアセトンパーオキサイド（パーキュア-AH、AL）、1, 1-ジ（ t -ヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（パーヘキサTMH）、1, 1-ジ（ t -ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン（パーヘキサHC）、1, 1-ジ（ t -ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサン（パーヘキサMC）、1, 1-ジ（ t -ブチルパーオキシ）シクロヘキサン（パーヘキサC-80（S）、パーヘ

キサC-75 (EB)、パーヘキサC (C)、パーヘキサC-40、パーヘキサC-40MB (S)、2, 2-ジ (t-ブチルパーオキシ) ブタン (パーヘキサ22)、4, 4-ジ (t-ブチルパーオキシ) ペンタン酸ブチル (パーヘキサV、パーヘキサV-40 (F))、2, 2-ジ (4, 4-ジ (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキシル) プロパン (パーテトラA)、p-メンタンヒドロパーオキサイド (パーメンタH)、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド (パークミルP)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド (パーオクタH)、クメンヒドロパーオキサイド (パークミルH-80)、t-ブチルヒドロパーオキサイド (パーブチルH-69)、ジ (2-t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (パーブチルP、パーブチルP-40、ペロキシモンF-40、パーブチルP-40MB (K))、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド (パーヘキシルD)、ジイソブチリルパーオキサイド (パーロイルIB)、ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル) パーオキサイド (パーロイル355 (S))、ジラウロイルパーオキサイド (パーロイルL)、ジコハク酸パーオキサイド (パーロイルSA)、ジ (3-メチルベンゾイル) パーオキサイド、ベンゾイル (3-メチルベンゾイル) パーオキサイド、及び、ジベンゾイルパーオキサイドの混合物 (ナイパーBMT-K40、ナイパーBMT-M)、ジベンゾイルパーオキサイド (ナイパーBW、ナイパーBO、ナイパーFF、ナイパーBS、ナイパーE、ナイパーNS)、ジ (4-メチルベンゾイル) パーオキサイド (ナイパーPMB)、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート (パーロイルNPP-50M)、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (パーロイルIPP-50、パーロイルIPP-27)、ジ (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (パーロイルTCP)、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート (パーロイルOPP)、ジ-s e c-ブチルパーオキシジカーボネート (パーロイルSBP)、クミルパーオキシネオデカノエート (パークミルND、パークミルND-50E)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート (パー

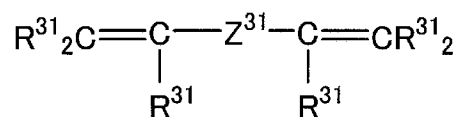
オクタND、パーオクタND-50E)、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート(パーヘキシルND、パーヘキシルND-50E)、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(パーブチルND、パーブチルND-50E)、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート(パーブチルNHP)、t-ヘキシルパーオキシピバレート(パーヘキシルPV、パーヘキシルPV-50E)、t-ブチルパーオキシピバレート(パーブチルPV、パーブチルPV-40E)、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(パーオクタO)、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ250)、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(パーヘキシルO、パーキュアーHO(N))、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(パーブチルO、パーキュアーO)、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート(パーヘキシルI)、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート(パーブチル355)、t-ブチルパーオキシラウレート(パーブチルL)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(パーブチルE)、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート(パーヘキシルZ)、t-ブチルパーオキシアセテート(パーブチルA)、t-ブチルパーオキシ-3-メチルベンゾエート及びt-ブチルパーオキシベンゾエートの混合物(パーブチルZT)、t-ブチルパーオキシベンゾエート(パーブチルZ)、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート(ペロマーAC)、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB-25)、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン(ノフマーBC-90)などをあげることができる。なかでも、好ましいものは、ジアルキルタイプのものである。さらに、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが特に好ましい。一般に活性-O-O-の量、分解温度などを考慮して有機過酸化物の種類並びに使用量が選ばれる。

[0087] また、この場合に用いることのできる架橋助剤としては、パーオキシラジ

カルとポリマーラジカルに対して反応活性を有する化合物であればよく、たとえば $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ などの官能基を有する多官能性化合物があげられる（各式中の「 C_6H_5 」はフェニル基を表す）。具体的には、たと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（TAIC）、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、 N 、 N' - n -フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート（1, 3, 5-トリス（2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル）-1, 3, 5-トリアジン2, 4, 6-トリオン）、トリス（ジアリルアミン）-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、 N 、 N -ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルドデカフルオロヘキサンなどがあげられる。

[0088] また、パーオキサイド架橋剤とともに用いる架橋助剤としては、一般式（31）：

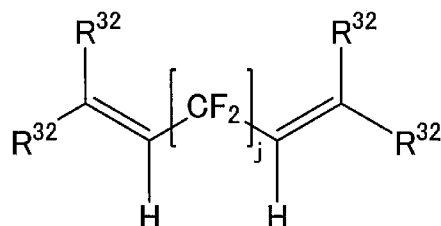
[化2]



（式中、6つの R^{31} は、それぞれ独立に、 H 、ハロゲン原子、または、エーテル結合が挿入されていてもよい、任意選択的にハロゲン化された1～5の炭素原子を有する基であり、 Z^{31} は、ヘテロ原子を任意選択的に含有する、線状若しくは分岐状の炭素数1～18の任意選択的にハロゲン化されたアルキレン基、シクロアルキレン基、または、（パー）フルオロポリオキシアルキレン基）で表される化合物を挙げることができる。

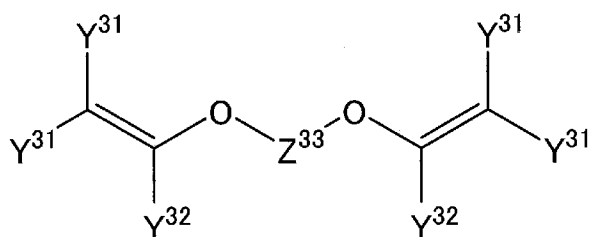
[0089] 一般式（31）で表される化合物としては、一般式（32）：

[化3]



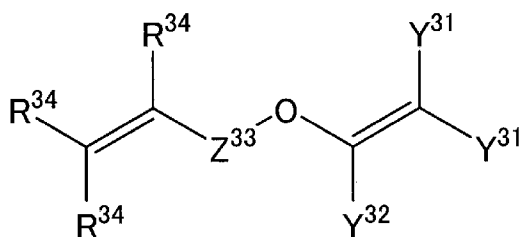
(式中、 j は、2～10の整数、好ましくは4～8の整数であり、4つの R^{32} は、それぞれ独立に、H、Fまたは炭素数1～5のアルキル基若しくは(パー)フルオロアルキル基である)で表される化合物、一般式(33)：

[化4]



(式中、 Y^{31} は、それぞれ独立して、F、ClまたはHであり、 Y^{32} は、それぞれ独立して、F、Cl、Hまたは OR^{33} (ここで、 R^{33} は、部分的に、実質的にまたは完全にフッ化若しくは塩素化されていてもよい、分岐若しくは直鎖のアルキル基である)であり、 Z^{33} は、エーテル結合が挿入されていてもよい、任意選択的にフッ素化された、2～10個の炭素原子を有する二価の基であり、好ましくは Z^{33} は、 m が3～5の整数である、 $-(\text{CF}_2)_m-$ 基であり、一般式(33)で表される化合物は、好ましくは $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ である)で表される化合物、一般式(34)：

[化5]

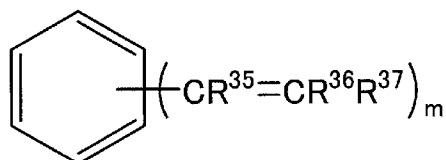


(式中、 Y^{31} 、 Y^{32} および Z^{33} は、上記のとおりであり、 R^{34} は、それぞれ

独立に、H、Fまたは炭素数1～5のアルキル基若しくは（パー）フルオロアルキル基である）で表される化合物などを挙げることができる。

[0090] 架橋剤、または、パーオキサイド架橋剤とともに用いる架橋助剤としては、一般式（35）：

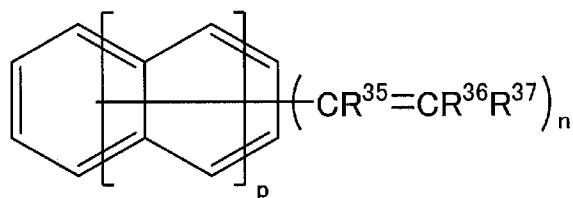
[化6]



[0091] （式中、 $R^{35} \sim R^{37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素化アルキル基、または、置換もしくは非置換のアリール基であり、 $R^{35} \sim R^{37}$ の少なくとも1つは、フッ素原子またはフッ素原子を含む基である。 m は1～5の整数である。 m が2以上である場合、 m 個の $R^{35} \sim R^{37}$ は、それぞれ、同じであっても、異なってもよい。ベンゼン環の水素原子は、置換されていてもよい。）で表される構造を、少なくとも1つ有する化合物を挙げることができる。 m が1の場合は、該構造を2以上有することが好ましい。

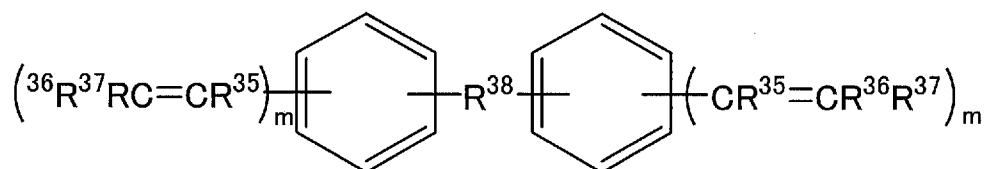
[0092] 一般式（36）で表される構造を有する化合物としては、一般式（36）：

[化7]



[0093] （式中、 $R^{35} \sim R^{37}$ は、上記のとおり。 p は0～2の整数であり、 n は2～6の整数である。）で表される化合物、一般式（37）：

[化8]



[0094] (式中、 $R^{35} \sim R^{37}$ は、上記のとおり。 R^{38} は、単結合手、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、ヘテロ原子含有基、置換もしくは非置換のアルキレン基、置換もしくは非置換のシクロアルキレン基または置換もしくは非置換のアリーレン基である。 m は1～5の整数である。これらの基は一部又は全部がフッ素化されていてもよい。)で表される化合物などを挙げることができる。

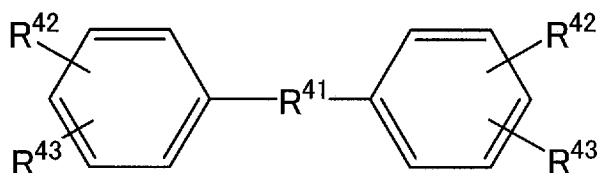
[0095] ヘテロ原子含有基としては、ヘテロ原子を含有する2価の基であれば、特に限定されない。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ホウ素原子、リン原子が例示できる。

[0096] ポリオール架橋に用いる架橋剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAFなどの多価アルコール化合物があげられる。

[0097] ポリアミン架橋に用いる架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサジアミン、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどの多価アミン化合物があげられる。

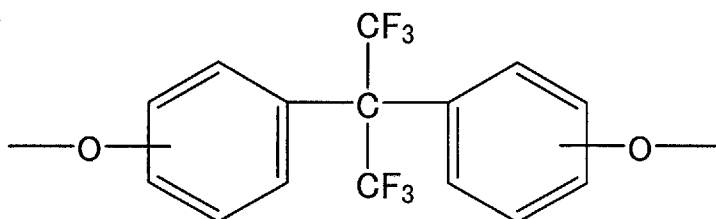
[0098] オキサゾール架橋、イミダゾール架橋、チアゾール架橋に使用する架橋剤としては、たとえば一般式(41)：

[0099] [化9]



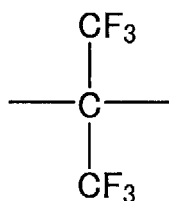
[0100] (式中、 R^{41} は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基または単結合手、または、

[0101] [化10]



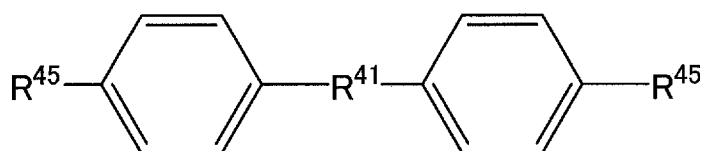
[0102] で示される基であり、 R^{42} および R^{43} は一方が $-NH_2$ であり他方が $-NHR^{44}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-SH$ であり、 R^{44} は水素原子、フッ素原子または一価の有機基であり、好ましくは R^{42} が $-NH_2$ であり R^{43} が $-NHR^{44}$ である。炭素数1～6のアルキレン基の好ましい具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などをあげることができ、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基としては、

[0103] [化11]



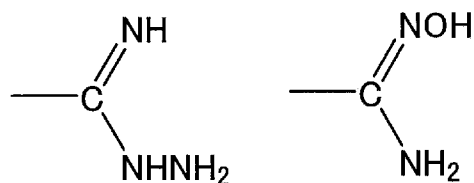
[0104] などがあげられる。なお、これらの化合物は、特公平2-59177号公報、特開平8-120146号公報などで、ビスジアミノフェニル化合物の例示として知られているものである)で表されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、一般式(42)：

[0105] [化12]



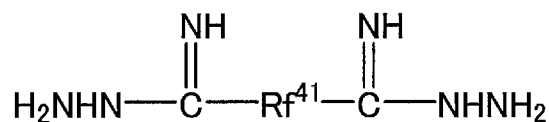
(R^{41} は、上記のとおり、 R^{45} は、それぞれ独立に、以下の基のいずれかである。)

[化13]



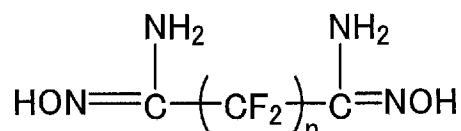
[0106] で表されるビスアミドラゾン系架橋剤、一般式(43)：

[0107] [化14]



[0108] (式中、 Rf^{41} は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基である)で表されるアミドラゾン系架橋剤、または一般式(44)：

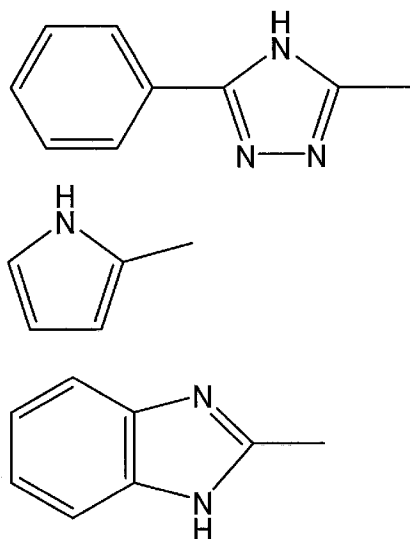
[0109] [化15]



[0110] (式中、 n は1～10の整数である)で表されるビスアミドオキシム系架橋剤、一般式(45)： $\text{HN}=\text{CR}^{45}\text{R}^{46}$

(式中、 R^{45} は、 H 、 NH_2 、および NHR^{47} からなる群から選択され、 R^{46} は、 Ph 、 SO_2H 、 $\text{NR}^{48}\text{R}^{49}$ 、2-ピリジン、および CH_2CONH_2 からなる群から選択され、 R^{47} は、 Ph 、 NH_2 、および CN からなる群から選択され、 R^{48} は、 H 、 NHPh 、 CH_2CONH_2 、炭素数1～8の直鎖アルキル基、および炭素数1～8の分枝アルキル基からなる群から選択され、かつ、 R^{49} は、 Ph 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 NH_2 、 CH_2COOH 、 CSNH_2 、 $\text{CNHNNH}_3^+\text{Cl}^-$ 、 p -フェニル CN 、

[化16]



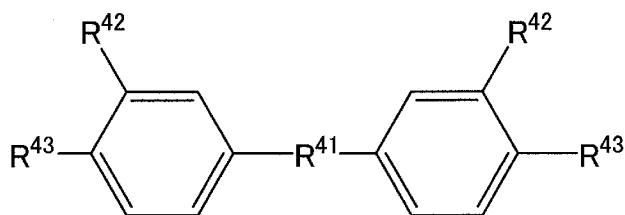
および、COPhからなる群から選択される）で表される化合物などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは従来シアノ基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、カルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

[0111] また、架橋剤としては、一般式(46)： $X^{41}-(CH_2)_n-R^{50}-(CH_2)_m-X^{41}$ （式中、 X^{41} は、それぞれ独立に、アルキン基、ニトリル基または $Y^{41}_pN_3$ （ Y^{41} は、SO、SO₂、C₆H₄またはCOであり、pは0または1である）であり、n、mは独立して1～4の整数であり、 R^{50} は、
 i) 炭素数3～10のフルオロアルキレン基、
 ii) 炭素数3～10のフルオロアルコキシレン基、
 iii) 置換アリーレン基、
 iv) フッ化ビニリデンおよびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の共重合単位を含むオリゴマー、
 v) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合単位を含むオリゴマー、
 vi) テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の共重合単位を含むオリゴマー、および、
 vii) テトラフルオロエチレンおよび炭化水素オレフィンの共重合単位を含むオリゴマーからなる群から選択される）で表される架橋剤を挙げること
 もできる。この架橋剤は、ニトリル基、アジド基、スルホニルアジド基、カルボニルアジド基またはアルキン基を有するパーフルオロエラストマーとともに用いることが好ましい。たとえば、パーフルオロエラストマーのニトリル基と、架橋剤のアジド基とが反応して、テトラゾール環を形成し、架橋物を与える。

[0112] とくに好ましい架橋剤としては、複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、もしくは3-アミノ-4-メルカプトフェニル基を有する化合物

、または一般式（４７）：

[0113] [化17]



[0114]（式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は上記のとおり）で表される化合物があげられ、具体的には、たとえば2，2ービス（3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（一般名：ビス（アミノフェノール）AF）、2，2ービス（3ーアミノー4ーメルカプトフェニル）ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビスー3，4ージアミノフェニルメタン、ビスー3，4ージアミノフェニルエーテル、2，2ービス（3，4ージアミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nーフェニルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nーメチルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nーエチルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nープロピルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nーパーフルオロフェニルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nーベンジルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパンなどである。

[0115] これらの中でも、架橋剤としては耐熱性、耐スチーム性、耐アミン性、良好な架橋性の点から、2，2ービス〔3ーアミノー4ー（Nーフェニルアミノ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

[0116] 無機窒化物、有機スズ化合物、アンモニアを発生させる化合物および架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種の含有量は、パーフルオロエラストマー100質量部に対して、好ましくは0.05～10質量部であり、より好ましくは0.1～5.0、さらに好ましくは0.2～2.0質量部、

特に好ましくは0.3～1.0質量部である。

[0117] 上記組成物は、上記の各成分を、通常のポリマー用加工機械、たとえば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。この他、密閉式混合機を用いる方法によっても調製することができる。上記組成物は、架橋成形して架橋物を得るための成形材料として好適に使用できる。

[0118] <架橋物>

本開示の組成物を架橋することにより、架橋物を得ることができる。本開示の架橋物は、 O_2 プラズマに対する耐久性および CF_4 プラズマに対する耐久性のいずれにも優れており、しかも、 $300^{\circ}C$ を超えるような高温で使用した場合でも圧縮永久歪が小さい。

[0119] 本開示の架橋物は、圧縮率25%で、 $300^{\circ}C$ で70時間放置することにより測定する圧縮永久歪が、好ましくは50%以下であり、より好ましくは46%以下である。圧縮永久歪は、架橋物を25%の圧縮率で圧縮した状態で、 $300^{\circ}C$ で70時間放置し、さらに、 $70^{\circ}C$ で24時間放置してから、圧縮を開放し、 $20^{\circ}C$ で30分間放置した後、圧縮前後の架橋物の厚みを測定することにより算出できる。

[0120] 組成物から架橋物を得る方法としては、上記組成物を成形材料として成形することにより予備成形体を得た後、予備成形体を架橋させる方法が挙げられる。上記組成物から予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は押出後にスチームなどによる加熱架橋を行なうことで、架橋物を得ることができる。

[0121] 上記架橋は、一次架橋、二次架橋の順で、行うことができる。一次架橋は、 $150\sim 250^{\circ}C$ で5～120分間行うことが好ましく、 $170\sim 200^{\circ}C$ で5～60分間行うことがより好ましい。架橋手段としては、公知の架橋手段を用いればよく、例えば、プレス架橋などをあげることができる。

[0122] 二次架橋は、200～320℃で2～48時間行うことが好ましく、250～310℃で5～24時間行うことがより好ましい。また、この温度範囲で温度変化を持たせてもよい。架橋手段としては、公知の架橋手段を用いれば良く、例えば、オープン架橋などをあげることができる。架橋雰囲気としては大気雰囲気下、または窒素などのイナート雰囲気下などをあげることができる。

[0123] 本開示の架橋物は、特に耐熱性が要求される半導体製造装置、特に高密度プラズマ照射が行なわれる半導体製造装置のシール材として好適に使用できる。上記シール材としては、Ｏーリング、角ーリング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、リップシール等が挙げられる。

そのほか、半導体製造装置に使用される各種のポリマー製品、例えばダイヤフラム、チューブ、ホース、各種ゴムロール、ベルト等としても使用できる。また、コーティング用材料、ライニング用材料としても使用できる。

[0124] なお、本開示でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置等、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものであり、例えば次のようなものを挙げることができる。

[0125] (1) エッチング装置

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

(2) 洗浄装置乾式エッチング洗浄装置

UV／O₃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

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

(4) 研磨装置

CMP装置

(5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

[0126] 本開示の架橋物は、例えば、CVD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、アッシング装置またはエキシマレーザー露光機のシール材として優れた性能を発揮する。

[0127] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0128] つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0129] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0130] (パーフルオロエラストマーの組成)

^{19}F -NMR分析により求めた。

[0131] (パーフルオロエラストマーのムーニー粘度)

ALPHA TECHNOLOGIES社製 ムーニー粘度計MV2000E型を用いて、170℃において、JIS K6300に従い測定した。

[0132] (フィラーのBET比表面積(窒素吸着法、水蒸気吸着法))

窒素吸着法により求めるフィラーのBET比表面積は、マウンテック社製全自動BET比表面積測定装置Mac sorb HM-1208を用い、窒素ガスおよび混合ガス(窒素30%+ヘリウム70%)を用いて、BET流動法(1点法)により求めた。

水蒸気吸着法により求めるフィラーのBET比表面積は、フィラーを100℃、3時間で真空脱気後、マイクロトラック・ベル社製高精度ガス/蒸気吸着量測定装置BELL SORP-max IIを用い、水蒸気の25℃における吸着等温線を求め、この等温線をBET法で解析して求めた。

[0133] (割合(水蒸気/窒素))

上記で測定したフィラーのBET比表面積から次の式に従って割合(水蒸気/窒素)を算出した。高い割合(水蒸気/窒素)を示すフィラーは、親水度が高い。

割合(水蒸気/窒素)(%) = (水蒸気吸着法により求めるBET比表面積) / (窒素吸着法により求めるBET比表面積) × 100

[0134] (グラファイト含有量(フィラーの重量減少割合))

グラファイト含有量は、日立ハイテクサイエンス社製示差熱重量同時測定装置STA7200を用い、空気中において、フィラーを10℃/minで1000℃まで加熱して求めたものであり、重量が最も減少した際の値である。

[0135] (フィラーの嵩密度)

100mlメスシリンダー（内径28mm）に5gの粉末を投入し、2cmの高さから20回タッピングした後の目盛を読み、その体積から算出した。

[0136] (フィラーの平均粒子径)

マウンテック社製全自動BET比表面積測定装置MacSorbs HM-1208を用いて得られた比表面積（BET値）から、平均粒子径（nm） $= 6000 / ((\text{比表面積 (m}^2/\text{g)}) \times \text{真密度 (g/cm}^3))$ より算出した。真密度の値は炭化ケイ素の真密度3.22g/cm³を用いた。

[0137] (X線光電子分光測定)

X線光電子分光分析装置ESCA-3400（島津製作所社製）を用いて、フィラー（SiC粒子）の表面元素分析を行った。測定はフィラーをカーボンテープに張り付けた状態で行った。測定条件は、X線：Mg-K α 線、10mA、8kV、測定面積：3mm ϕ で行った。ピーク分離処理は、データ解析ソフト（Vision2（Vision Processing））を用いて行った。バックグラウンド処理はLinear法で行い、ピークの分離には非線形最小二乗法によるカーブフィッティングを用いた。スペクトルの構造を計4ピークに分割してフィッティングした。C1sのピークについて結合エネルギーの小さい方から順に、ピークの位置は283.5 $\pm$ 0.5eV、284.8 $\pm$ 0.6eV、286.0 $\pm$ 0.5eV、289.1 $\pm$ 0.5eVとした。283.5 $\pm$ 0.5eVのピークをSiC由来のピークとし、284.8 $\pm$ 0.6eVのピークをグラファイト由来ピークとした。ピーク分離処理の結果をもとにSiCに帰属するピークの面積に対するグラファイトに帰属するピークの面積の比（グラファイトのピーク面積/SiCのピーク面積）を算出した。

[0138] (圧縮永久歪み)

圧縮永久歪みは、ASTM D395またはJIS K6262に記載の方法に準じて測定した。実施例および比較例で作製したOリングを、圧縮装

置を用いて、常温で、圧縮率25%まで圧縮（厚さ（線径）3.5mmのOリングを、厚さ2.625mmまで圧縮）した。

次に、圧縮されたOリングが固定された圧縮装置を、電気炉内に静置し、300℃で70時間または168時間放置した後、電気炉から圧縮装置を取り出した。その後、圧縮されたOリングが固定された圧縮装置を、別の電気炉に静置し、70℃で24時間放置した。圧縮装置からOリングを取り外し、取り外したOリングを恒温室に静置し、23℃で30分放置し、Oリングの厚さ（ t_2 ）を測定した。次式により、圧縮永久歪みを求めた。

$$\text{圧縮永久歪み (\%)} = (t_0 - t_2) / (t_0 - t_1) \times 100$$

t_0 : Oリングの元の厚さ (mm)

t_1 : スペーサの厚さ (mm)

t_2 : 圧縮試験後のOリングの厚さ (mm)

上記の試験においては、 $t_0 = 3.5 \text{ mm}$ 、 $t_1 = 2.625 \text{ mm}$ である。

[0139] （耐プラズマ性（プラズマ処理前後の架橋物の重量減少率））

実施例および比較例で作製したOリング（P24サイズ）を、プロセスチャンバー内に静置した。ラジカル発生装置を用いて発生させたプラズマを、プロセスチャンバー内に送り込み、以下のプラズマ照射条件で、Oリングに対してプラズマを照射した。プラズマ照射前後のOリングの質量から O_2 および CF_4 のICPプラズマ重量減少率を算出した。

[0140] （プラズマ照射条件）

ラジカル発生装置：ICP高密度プラズマ装置（SAMCO製 RIE-101 iPH）

ガス流量：16 sccm

パワー：400W

圧力：2.66 Pa

照射時間：1時間

[0141] （耐プラズマ性（パーティクル発生量））

上記と同様にして、Oリング（P24サイズ）に対してプラズマを照射し

た。プラズマ照射後のＯリングの質量を測定し、次いでプラズマ照射後のＯリングを、エタノールを含浸させた不織布にて拭き取ることで表面に存在するパーティクルを除去した後、オーブンで１５０℃にて１時間乾燥し、再度、Ｏリングの質量を測定した。拭き取りの前後の質量差が表面パーティクルの質量に相当する。拭き取り前の質量に対する表面パーティクルの質量の割合（パーティクル発生量）を算出した。

[0142] 実施例および比較例では以下の材料を用いた。

パーフルオロエラストマー：

TFE/PMVE/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂C
 N=59.3/39.9/0.8（モル％）、ムーニー粘度ML（１＋２０）（１７０℃）＝６６

[0143] 架橋剤：

２，２－ビス〔３－アミノ－４－（Ｎ－フェニルアミノ）フェニル〕
 ヘキサフルオロプロパン

[0144] フィラー

フィラー１～４：グラファイトコーティング炭化ケイ素

フィラー５：炭化ケイ素

フィラー６：炭化ケイ素（昭和電工社製DU A-1）

[0145] 各フィラーの物性を表１に示す。

[0146]

[表1]

表1

	フィラー1	フィラー2	フィラー3	フィラー4	フィラー5	フィラー6
BET比表面積(窒素吸着法)	48.9	38.1	71.0	78.3	55.4	9.9
BET比表面積(水蒸気吸着法)	6.44	4.25	8.06	10.28	6.22	6.02
割合(水蒸気/窒素)	13.17	11.16	11.35	13.13	11.20	61.10
グラファイト含有量	7.87	8.41	0	0.76	0	0
高密度	0.13	0.29	0.16	0.14	0.06	0.69
平均粒子径	38	49	26	24	34	189
炭化ケイ素に由来するピークの面積(SiC)	22	25	31	26	56	58
グラファイトに由来するピークの面積(C)	47	39	30	46	31	35
比(面積(C)/面積(SiC))	2.14	1.56	0.97	1.77	0.55	0.60

[0147] 実施例1～4、比較例1～2

パーフルオロエラストマー100質量部、フィラー15質量部、および、架橋剤0.8質量部を、オープンロールにて混練し、組成物を調製した。

[0148] 得られた組成物を、180℃で30分間プレスして架橋を行ない、さらに290℃のエアオープン中で18時間かけてオープン架橋し、P24サイズ

のＯリングを作製した。得られたＯリングを用いて、上記した方法により、圧縮永久歪み、ＩＣＰプラズマ重量減少率およびパーティクル発生量を測定した。結果を表２に示す。

[0149] [表2]

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
組成物の組成							
パーフルオロエラストマー	質量部	100	100	100	100	100	100
フィラー1	質量部	15					
フィラー2	質量部		15				
フィラー3	質量部			15			
フィラー4	質量部				15		
フィラー5	質量部					15	
フィラー6	質量部						15
架橋剤	質量部	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
架橋物の圧縮永久歪							
70h × 300℃		36	39	45	46	56	28
168h × 300℃		51	—	66	68	79	46
架橋物の重量減少率							
O ₂ プラズマ	g/m ² ・min	0.0693	0.0693	0	0	0.0070	0.0693
CF ₄ プラズマ	g/m ² ・min	0.2426	0.2080	0.2519	0.2710	0.2773	0.2080
架橋物のパーティクル発生量							
O ₂ プラズマ	質量%	0.04	0.12	0.05	0.05	0.03	0.34
CF ₄ プラズマ	質量%	0.02	0.05	0.03	0.03	0	0.17

請求の範囲

- [請求項1] パーフルオロエラストマーおよびフィラーを含有する組成物であって、前記フィラーが、炭化ケイ素およびグラファイトを含有し、X線光電子分光法（XPS）により測定される、前記フィラー中の前記炭化ケイ素に由来するピークの面積（SiC）に対する、前記フィラー中の前記グラファイトに由来するピークの面積（C）の比（面積（C）／面積（SiC））が、0.7以上である組成物。
- [請求項2] 窒素吸着法により求める前記フィラーのBET比表面積が、15～200m²/gである請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 窒素吸着法により求める前記フィラーのBET比表面積に対する、水蒸気吸着法により求める前記フィラーのBET比表面積の割合（水蒸気／窒素）が、1～60％である請求項1または2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記フィラーの嵩密度が、0.10g/cm³以上である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。
- [請求項5] 前記フィラーの含有量が、前記パーフルオロエラストマー100質量部に対して、0.1～100質量部である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。
- [請求項6] さらに、無機窒化物、有機スズ化合物、アンモニアを発生させる化合物および架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種を含有する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の組成物を架橋することにより得られる架橋物。
- [請求項8] シール材である請求項7に記載の架橋物。
- [請求項9] 圧縮率25％で、300℃で70時間放置することにより測定する圧縮永久歪が、50％以下である請求項7または8に記載の架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 27/12(2006.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08K 3/28**(2006.01)i; **C08K 3/34**(2006.01)i; **C08K 5/57**(2006.01)i;
C09K 3/10(2006.01)i
 FI: C08L27/12; C08K3/34; C08K3/04; C08K3/28; C08K5/57; C09K3/10 M

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L27/00-27/24; C08K3/00-13/08; C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-1894 A (DAIKIN IND LTD) 10 January 2008 (2008-01-10) claims, paragraphs [0060]-[0064], examples	1-9
Y	JP 2007-84832 A (DAIKIN IND LTD) 05 April 2007 (2007-04-05) claims, paragraphs [0016]-[0025]	1-9
Y	JP 2012-509975 A (DAIKIN IND LTD) 26 April 2012 (2012-04-26) claims, paragraph [0077]	1-9
Y	WO 2005/082998 A1 (DAIKIN IND LTD) 09 September 2005 (2005-09-09) claims, paragraphs [0015], [0016]	1-9
Y	WO 2020/026909 A1 (DAIKIN IND LTD) 06 February 2020 (2020-02-06) claims, paragraphs [0084]-[0119]	6
A	JP 2015-124346 A (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.) 06 July 2015 (2015-07-06) claims	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “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)
 “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

“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
 “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
 “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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 May 2023

Date of mailing of the international search report

23 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009871**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-59689 A (DAIKIN IND LTD) 15 April 2021 (2021-04-15) claims	1-9
P, A	WO 2022/230706 A1 (DAIKIN IND LTD) 03 November 2022 (2022-11-03) claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/009871

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-1894	A	10 January 2008	(Family: none)	
JP	2007-84832	A	05 April 2007	US 2003/0149159 A1 claims, paragraphs [0015]- [0024]	
				WO 2001/085848 A1	
				CN 1427874 A	
				KR 10-2003-0007581 A	
JP	2012-509975	A	26 April 2012	US 2012/0289641 A1 claims, paragraph [0077]	
				WO 2010/076889 A1	
				KR 10-2011-0087290 A	
WO	2005/082998	A1	09 September 2005	US 2009/0023852 A1 claims, paragraphs [0015], [0016]	
				KR 10-2006-0114721 A	
WO	2020/026909	A1	06 February 2020	US 2021/0292451 A1 claims, paragraphs [0125]- [0158]	
				KR 10-2021-0024137 A	
				CN 112543788 A	
JP	2015-124346	A	06 July 2015	US 2016/0319102 A1 claims	
				WO 2015/098337 A1	
				KR 10-2016-0104620 A	
				CN 105899600 A	
JP	2021-59689	A	15 April 2021	US 2022/0227909 A1 claims	
				CN 114502638 A	
				KR 10-2022-0066127 A	
WO	2022/230706	A1	03 November 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 27/12(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 3/28(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 5/57(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08L27/12; C08K3/34; C08K3/04; C08K3/28; C08K5/57; C09K3/10 M		
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）） C08L27/00-27/24; C08K3/00-13/08; 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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
Y	JP 2008-1894 A（ダイキン工業株式会社）10.01.2008（2008-01-10） 特許請求の範囲、[0060] - [0064]、実施例	1-9
Y	JP 2007-84832 A（ダイキン工業株式会社）05.04.2007（2007-04-05） 特許請求の範囲、[0016] - [0025]	1-9
Y	JP 2012-509975 A（ダイキン工業株式会社）26.04.2012（2012-04-26） 特許請求の範囲、[0077]	1-9
Y	WO 2005/082998 A1（ダイキン工業株式会社）09.09.2005（2005-09-09） 請求の範囲、[0015]、[0016]	1-9
Y	WO 2020/026909 A1（ダイキン工業株式会社）06.02.2020（2020-02-06） 請求の範囲、[0084] - [0119]	6
A	JP 2015-124346 A（日本バルカー工業株式会社）06.07.2015（2015-07-06） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2021-59689 A（ダイキン工業株式会社）15.04.2021（2021-04-15） 特許請求の範囲	1-9
☒ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.05.2023		国際調査報告の発送日 23.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
P, A	WO 2022/230706 A1 (ダイキン工業株式会社) 03.11.2022 (2022 - 11 - 03) 請求の範囲	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/009871

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-1894	A	10.01.2008	(ファミリーなし)	
JP	2007-84832	A	05.04.2007	US 2003/0149159 A1	
				特許請求の範囲、[0015] - [0024]	
				WO 2001/085848 A1	
				CN 1427874 A	
				KR 10-2003-0007581 A	
JP	2012-509975	A	26.04.2012	US 2012/0289641 A1	
				特許請求の範囲、[0077]	
				WO 2010/076889 A1	
				KR 10-2011-0087290 A	
WO	2005/082998	A1	09.09.2005	US 2009/0023852 A1	
				特許請求の範囲、[0015]、[0016]	
				KR 10-2006-0114721 A	
WO	2020/026909	A1	06.02.2020	US 2021/0292451 A1	
				特許請求の範囲、[0125] - [0158]	
				KR 10-2021-0024137 A	
				CN 112543788 A	
JP	2015-124346	A	06.07.2015	US 2016/0319102 A1	
				特許請求の範囲	
				WO 2015/098337 A1	
				KR 10-2016-0104620 A	
				CN 105899600 A	
JP	2021-59689	A	15.04.2021	US 2022/0227909 A1	
				特許請求の範囲	
				CN 114502638 A	
				KR 10-2022-0066127 A	
WO	2022/230706	A1	03.11.2022	(ファミリーなし)	