

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/030427 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028820
- (22) 国際出願日: 2017年8月8日(08.08.2017)
- (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 2016-157880 2016年8月10日(10.08.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人秋田大学 (AKITA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町1番1号 Akita (JP). ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松本 和也 (MATSUMOTO, Kazuya); 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大学法人秋田大学内 Akita (JP). 寺境 光俊 (JIKEL, Mitsutoshi); 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大学法人秋田大学内 Akita (JP). 山川 澄人 (YAMAKAWA, Sumito); 〒0108502 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大学法人秋田大学内 Akita (JP). 櫻田 忠建 (SAKURADA, Tadatake); 〒0108502 秋田県秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大学法人秋田大学内 Akita (JP). 上谷 文宏 (KAMIYA, Fumihito); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 野口 剛 (NOGUCHI, Tsuyoshi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003
- 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, JO, JP, KE, KG, KH, 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:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 組成物および成形品

(57) Abstract: Provided is a composition which has excellent heat resistance and provides a molded article that exhibits a small weight change when exposed to oxygen plasma and fluorine-based plasma in a semiconductor manufacturing process. The composition is characterized by containing a fluorine-containing polymer and a hyper-branched polymer of a cage-type silsesquioxane having a specific structure.

(57) 要約: 耐熱性に優れ、さらに半導体の製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対して重量変化が小さい成形品を与える組成物を提供する。含フッ素ポリマー、及び、特定の構造を有するかご型シルセスキオキサンハイパーブランチポリマーを含むことを特徴とする組成物である。



WO 2018/030427 A1

明 細 書

発明の名称：組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素ポリマーを含む組成物、及び、それから得られる成形品に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素エラストマー、特にテトラフルオロエチレン（TFE）単位を含むパーフルオロエラストマーは、優れた耐薬品性、耐溶剤性および耐熱性を示すことから、航空宇宙分野、半導体製造装置分野、化学プラント分野などの過酷な環境下でシール材などとして広く使用されている。

[0003] また、シール材に要求される特性を向上させるために、含フッ素エラストマーに充填材を添加することが知られている。

[0004] 特許文献1では、耐熱性、低ガス透過性、及び、酸素やCF₄雰囲気下等でプラズマ照射されても安定性を有し、発塵しない半導体製造装置用シールを提供するために、フッ素系エラストマー100重量部に対して、シリカ1～50重量部及び有機過酸化物1～10重量部を添加することが提案されている。

[0005] 特許文献2では、耐プラズマ性を向上させるとともに、プラズマ照射後のパーティクルの発生を低減するために、架橋性フッ素系エラストマー成分に平均粒子径が0.5 μm以下の酸化アルミニウム微粒子を添加することが提案されている。

[0006] 特許文献3では、パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの白色配合組成物であって、圧縮永久歪を悪化させない組成物を提供することを目的として、含フッ素エラストマーに、4～5重量%水溶液のpHが9～12の超微粒子ホワイトカーボンを添加することが提案されている。

[0007] 特許文献4では、ドライエッチング装置内部の様にプラズマに直接曝される環境下において、耐熱性、加工性を維持し、さらに半導体の製造工程で曝さ

れるフッ素系プラズマおよび酸素プラズマに対してともに重量変化が小さく、これらの処理において異物（パーティクル）の発生がない含フッ素エラストマー組成物を提供することを目的として、含フッ素エラストマーに、イソインドリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アンスラキノ系顔料、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、およびリン系酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも1種を添加することが提案されている。

[0008] 特許文献5には、酸素プラズマ照射および CF_4 プラズマ照射のいずれにおいても重量変化が小さいフィラーとして、主鎖中にアミド結合をもつ合成高分子化合物またはイミド結合をもつ合成高分子化合物からなるフィラーが記載されている。また、このフィラーを架橋性エラストマーに配合することも記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平06-302527号公報
特許文献2：国際公開第01/032782号
特許文献3：特開平2-219848号公報
特許文献4：国際公開第2004/094527号
特許文献5：国際公開第00/64980号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、更なる半導体デバイスの微細化に対応できる技術が求められる。
- [0011] 本発明の目的は、上記現状を鑑み、耐熱性に優れ、さらに半導体の製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対して重量変化が小さい成形品を与える組成物、並びに、耐熱性に優れ、さらに半導体の製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対してともに重量変化が小

さい成形品を提供することにある。

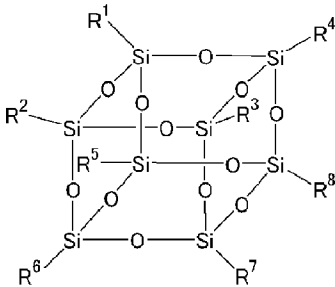
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らが鋭意検討したところ、特定の構造を有するシルセスキオキサンのハイパーランチポリマーをフィラーとして使用すると、得られる成形品が、耐熱性に優れ、さらに半導体の製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対して重量変化が小さいことが見出された。

[0013] すなわち、本発明は、含フッ素ポリマー、及び、一般式（１）で表されるかご型シルセスキオキサンのハイパーランチポリマーを含むことを特徴とする組成物である。

一般式（１）：

[化1]



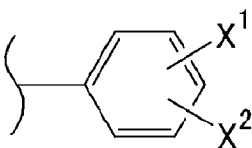
（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも１つは有機基である。）

上記かご型シルセスキオキサンのハイパーランチポリマーは、分子量に分布をもつことが好ましい。

[0014] 上記一般式（１）において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、一般式（２）で表される末端基Tを含むことが好ましい。

一般式（２）：

[化2]



（式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-H$ 、

—NH—CO—CF₃又は下記式

[化3]

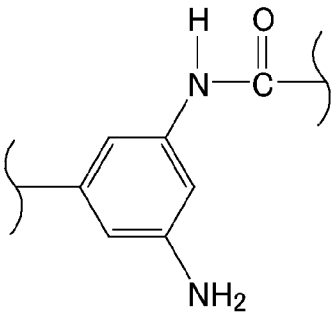


で表される基である。)

[0015] 上記一般式(1)において、R¹~R⁸は、式(3-1)で表される2価の基B1を含むことが好ましい。

式(3-1) :

[化4]



[0016] 上記含フッ素ポリマーは、含フッ素エラストマーであることが好ましい。

[0017] 本発明の組成物は、含フッ素ポリマー100質量部に対して0.5~100質量部のかご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーを含むことが好ましい。

[0018] 本発明の組成物は、更に、架橋剤を含むことが好ましい。

[0019] 本発明の組成物は、成形材料であることが好ましい。

[0020] 本発明はまた、上記組成物から得られる成形品でもある。

発明の効果

[0021] 本発明の組成物は、上記構成を有することから、本発明の組成物から得られる成形品は、耐熱性に優れ、さらに半導体の製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対して重量変化が小さい。

[0022] 本発明の成形品は、上記構成を有することから、耐熱性に優れ、さらに半導体の製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対して重量

変化が小さい。

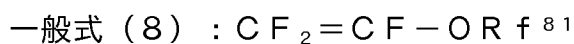
発明を実施するための形態

- [0023] 以下、本発明を具体的に説明する。
- [0024] 本発明の組成物は、含フッ素ポリマー及び特定の構造を有するかご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーを含むことを特徴とする。
- [0025] 上記含フッ素ポリマーとしては、シール性、耐薬品性及び耐熱性が優れることから、含フッ素エラストマーが好ましい。
- [0026] 上記含フッ素エラストマーとしては、部分フッ素化エラストマーであってもよいし、パーフルオロエラストマーであってもよいが、耐薬品性、耐熱性がさらに優れている点よりパーフルオロエラストマーを用いることが好ましい。
- [0027] 部分フッ素化エラストマーとしては、ビニリデンフルオライド（VdF）系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン（TFE）／プロピレン（Pr）系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン（TFE）／プロピレン／ビニリデンフルオライド（VdF）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（HFP）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（HFP）／ビニリデンフルオライド（VdF）系フッ素ゴム、エチレン／ヘキサフルオロプロピレン（HFP）／テトラフルオロエチレン（TFE）系フッ素ゴム等が挙げられる。なかでも、ビニリデンフルオライド系フッ素ゴム及びテトラフルオロエチレン／プロピレン系フッ素ゴム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。
- [0028] 上記ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムは、ビニリデンフルオライド45～85モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他のモノマー55～15モル%とからなる共重合体であることが好ましい。好ましくは、ビニリデンフルオライド50～80モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他のモノマー50～20モル%とからなる共重合体である。
- [0029] 本明細書において、フルオロポリマーを構成する各モノマーの含有量は、N

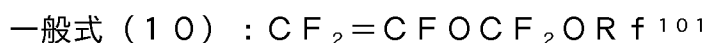
MR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0030] 上記ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他のモノマーとしては、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〕、フルオロアルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、一般式(6)： $\text{CH}_2=\text{CFR}^{\text{f}61}$ (式中、 $\text{R}^{\text{f}61}$ は炭素数1~12の直鎖又は分岐したフルオロアルキル基)で表されるフルオロモノマー、一般式(7)： $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^2$ (式中、 X^2 はH又はFであり、 n は3~10の整数である。)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等のモノマー；エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル等の非フッ素化モノマーが挙げられる。これらをそれぞれ単独で、又は、任意に組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、TFE、HFP、フルオロアルキルビニルエーテル及びCTFEからなる群より選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0031] フルオロアルキルビニルエーテルとしては、



(式中、 $\text{R}^{\text{f}81}$ 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、



(式中、 $\text{R}^{\text{f}101}$ は炭素数1~6の直鎖又は分岐状パーフルオロアルキル基、炭素数5~6の環状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の直鎖又は分岐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、及び、



(式中、 $\text{Y}^{\text{f}11}$ はフッ素原子又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種であることが好ましく、一般式(8)で表されるフルオロモノマーがより好ましい。

[0032] ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムの具体例としては、VdF/HFP系ゴム、VdF/HFP/TFE系ゴム、VdF/CTFE系ゴム、VdF/CTFE/TFE系ゴム、VDF/一般式(6)で表されるフルオロモノマー系ゴム、VDF/一般式(6)で表されるフルオロモノマー/TFE系ゴム、VDF/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)〔PMVE〕系ゴム、VDF/PMVE/TFE系ゴム、VDF/PMVE/TFE/HFP系ゴム等が挙げられる。VDF/一般式(6)で表されるフルオロモノマー系ゴムとしては、VDF/CH₂=CF₂CF₃系ゴムが好ましく、VDF/一般式(6)で表されるフルオロモノマー/TFE系ゴムとしては、VDF/TFE/CH₂=CF₂CF₃系ゴムが好ましい。

[0033] 上記VDF/CH₂=CF₂CF₃系ゴムは、VDF40～99.5モル%、及び、CH₂=CF₂CF₃0.5～60モル%からなる共重合体であることが好ましく、VDF50～85モル%、及び、CH₂=CF₂CF₃15～50モル%からなる共重合体であることがより好ましい。

[0034] 上記テトラフルオロエチレン/プロピレン系フッ素ゴムは、テトラフルオロエチレン45～70モル%、プロピレン55～30モル%、及び、架橋部位を与えるフルオロモノマー0～5モル%からなる共重合体であることが好ましい。

[0035] 上記含フッ素エラストマーは、パーフルオロエラストマーであってもよい。上記パーフルオロエラストマーとしては、TFEを含むパーフルオロエラストマー、例えばTFE/一般式(8)、(10)又は(11)で表されるフルオロモノマー共重合体及びTFE/一般式(8)、(10)又は(11)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。

その組成は、TFE/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、更に好ましくは、55～70／30～45である。

T F E／P M V E／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、更に好ましくは、55～69.8／30～44.8／0.2～3である。

T F E／炭素数が4～12の一般式（8）、（10）又は（11）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、更に好ましくは、65～85／15～35である。

T F E／炭素数が4～12の一般式（8）、（10）又は（11）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、更に好ましくは、65～84.8／15～34.8／0.2～3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。

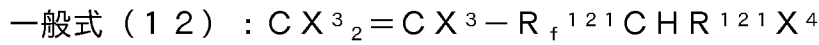
[0036] 上記パーフルオロエラストマーとしては、T F E／一般式（11）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるフルオロモノマー共重合体、T F E／一般式（11）で表されるパーフルオロビニルエーテル共重合体、T F E／一般式（8）で表されるフルオロモノマー共重合体、及び、T F E／一般式（8）で表されるフルオロモノマー／架橋部位を与えるモノマー共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0037] 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事ができる。

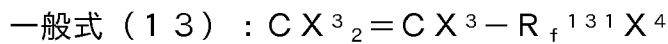
[0038] 架橋部位を与えるモノマーとは、架橋剤により架橋を形成するための架橋部

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。

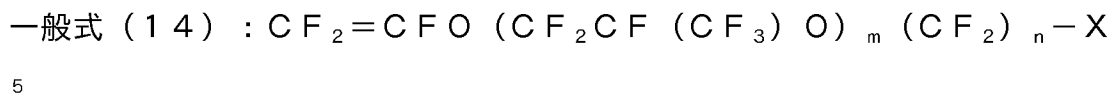
[0039] 架橋部位を与えるモノマーとしては、



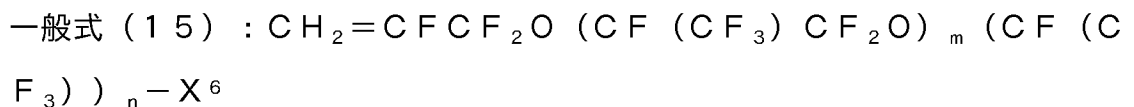
（式中、 X^3 は、水素原子、フッ素原子又は CH_3 、 R_f^{121} は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロ（ポリ）オキシアルキレン基又はパーフルオロ（ポリ）オキシアルキレン基、 R^{121} は、水素原子又は CH_3 、 X^4 は、ヨウ素原子又は臭素原子である）で表されるフルオロモノマー、



（式中、 X^3 は、水素原子、フッ素原子又は CH_3 、 R_f^{131} 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又はパーフルオロポリオキシアルキレン基、 X^4 は、ヨウ素原子又は臭素原子である）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^5 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、又は、 $-\text{CH}_2\text{I}$ である）で表されるフルオロモノマー、及び、



（式中、 m は0～5の整数、 n は1～3の整数、 X^6 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、又は $-\text{CH}_2\text{OH}$ である）で表されるフルオロモノマー、及び、



（式中、 R^{162} 、 R^{163} 、 R^{164} 、 R^{165} 、 R^{166} 及び R^{167} は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。Zは、直鎖又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、少なくとも部分的にフッ素化している炭素数1～10のアルキレン基若しくはオキシアリレン基、又は、

—(Q)_p—CF₂O—(CF₂CF₂O)_m(CF₂O)_n—CF₂—(Q)_p—
(式中、Qはアルキレン基またはオキシアリレン基である。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リレン基である。)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。

[0040] X³は、フッ素原子であることが好ましい。R^{f121}及びR^{f131}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。R¹²¹は、水素原子であることが好ましい。X⁵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、又は、—CH₂Iであることが好ましい。X⁶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、又は—CH₂OHであることが好ましい。

[0041] 架橋部位を与えるモノマーとしては、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CH₂I、CF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CN、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COOH、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂OH、CH₂=CHCF₂CF₂I、CH₂=CH(CF₂)₂CH=CH₂、CH₂=CH(CF₂)₆CH=CH₂、及び、CF₂=CFO(CF₂)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、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN及びCF₂=CFOCF₂CF₂CH₂I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。

[0042] 上記含フッ素エラストマーは、高温における圧縮永久歪特性に優れる点から、ガラス転移温度が-70℃以上であることが好ましく、-60℃以上であることがより好ましく、-50℃以上であることが更に好ましい。また、耐

寒性が良好であるという点から、5℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-3℃以下であることが更に好ましい。

[0043] 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℃/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。

[0044] 上記含フッ素エラストマーは、耐熱性が良好な点で、170℃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以上であることが更に好ましい。また、加工性が良好な点で、150以下であることが好ましく、120以下であることがより好ましく、110以下であることが更に好ましい。

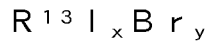
[0045] 上記含フッ素エラストマーは、耐熱性が良好な点で、140℃におけるムーニー粘度ML(1+20)が30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることが更に好ましい。また、加工性が良好な点で、180以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、110以下であることが更に好ましい。

[0046] 上記含フッ素エラストマーは、耐熱性が良好な点で、100℃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以上であることが更に好ましい。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以下であることが更に好ましい。

[0047] 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℃又は140℃、100℃において、JIS K6300に従い測定することができる。

[0048] 上述した部分フッ素化エラストマーおよび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、得られる重合体は分子量分布が狭く、分子量の制御が容易である点、末端にヨウ素原子又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又は臭素化合物を使用することもできる。ヨウ素化合物又は臭素化合物を使用して行う重合方法としては、例えば、実質的に無酸素状態で、ヨウ素化合物又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又は臭素化合物の代表例としては、例えば、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^{13} 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。ヨウ素化合物又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。

[0049] ヨウ素化合物及び臭素化合物としては、例えば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 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFClBr_2$ 、 $BrCF_2CFClBr$ 、 $CFBrClCFClBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、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

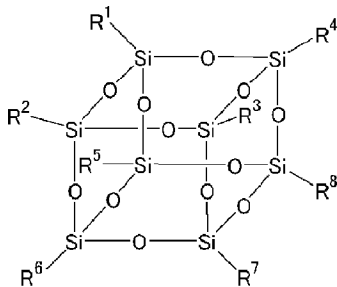
ーブromoエチル) 置換体等が挙げられ、これらの化合物は、単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。

[0050] 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。

[0051] 本発明の組成物は、一般式(1)で表されるかご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーを含む。上記ハイパーブランチポリマーを含むことによって、本発明の組成物は、耐熱性に優れ、さらに酸素プラズマに対して重量変化が小さい成形品を与えることができる。また、上記ハイパーブランチポリマーを含むとフッ素系プラズマに対する重量変化も小さくすることができる。

[0052] 一般式(1) :

[0053] [化5]



(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは有機基である。)

[0054] 上記有機基は、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であることが好ましい。

上記アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数が1~1000であることが好ましく、1~600であることがより好ましく、1~400であることがさらに好ましい。また、炭素数が2以上である場合、2つの炭素原子がアミド結合、イミド結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合していてもよい。

[0055] 上記 $R^1 \sim R^8$ は、芳香族環等の環状構造を含むものであってもよい。また、

上記R¹～R⁸は、アミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、水酸基、ビニル基、エポキシ基、シリル基、イソシアネート基等を含むものであってもよい。

上記フェニル基は、1以上の置換基により置換されたものであってもよい。

[0056] R¹～R⁸は、芳香族環等の環状構造を含むものであることが好ましい。

R¹～R⁸が芳香族環等の環状構造を含むことにより、かご型シルセスキオキサン格子の頂点に剛直な構造が放射状に配置されることから、耐熱性、耐プラズマ性に優れる。

[0057] 上記R¹～R⁸は、アルキレン基、オキシアルキレン基又は-C₆H₄-NH-で表される2価の基と、2～6価のベンゼン環とを含むものがより好ましい。上記ベンゼン環は3価であることが更に好ましい。上記アルキレン基及びオキシアルキレン基の炭素数は、それぞれ、1～10であってよく、1～5であることが好ましい。

なお、本明細書中で「n価のベンゼン環」と記載する場合は、ベンゼン環のn個の水素原子が、他の有機基に置換されているものを意味する。

[0058] 上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーは、通常、分子量と分子構造に分布が存在する。ハイパーブランチポリマーは、分岐が不規則である一方、コアから規則正しく完全に樹状分岐をしているデンドリマー（単一分子量の高分子であり、分子量分布が存在しない）と比較して非常に合成が容易である。上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーの分子量分布（M_w/M_n）は、1～20であってよく、1超が好ましく、2以上がより好ましい。

上記分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー分析により求めることができる。

[0059] 上記ハイパーブランチポリマーは、溶解性の観点で、2,000～300,000の数平均分子量を有することが好ましい。より好ましくは、4,000～30,000である。

上記数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー分析により求めることが

できる。

[0060] 上記ハイパーブランチポリマーは、高度に分岐した分子構造を有しており、非晶質である。また、機能性基を導入可能な鎖末端を多数有する。

上記ハイパーブランチポリマーは、多官能基を有するモノマーを一段階ずつ化学反応させて規則的な分岐構造（コア部分を中心に複数の分岐した鎖状部分を有する構造）を形成させる dendrimer に比べ、モノマーから重縮合で一気に製造することができるため、dendrimer よりも製造が容易である。また、製造コストも安価である。

更に、合成条件を適宜調整することにより分岐の数を制御でき、用途に応じた分子設計も容易に実施できる。

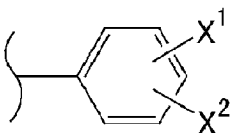
[0061] 上記ハイパーブランチポリマーは、コアとしてかご型シルセスキオキサン骨格を有し、ハイパーブランチとして $R^1 \sim R^8$ を有する。

上記組成物がかご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーを含むものであると、半導体デバイスの製造工程で曝される酸素プラズマおよびフッ素系プラズマに対してともに重量変化が小さい成形品を得ることができる。また、分岐の数を制御することによって、分子の大きさを制御できるという利点もある。

[0062] 上記ハイパーブランチポリマーとしては、一般式（1）において、 $R^1 \sim R^8$ が、それぞれ独立に、一般式（2）で表される末端基 T を含むものが好ましい。

[0063] 一般式（2）：

[0064] [化6]



[0065] 一般式（2）において、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-H$ 、 $-NH-CO-CF_3$ 又は下記式

[0066]

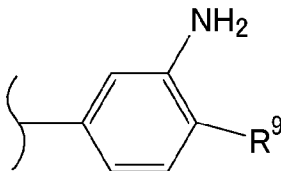
[化7]



[0067] で表される基であり、 $-NH_2$ であることが好ましい。

[0068] 上記 $R^1 \sim R^8$ は、下記式：

[化8]



で表される末端基Tを含む有機基であることも好ましい。式中、 R^9 は、同じかまたは異なり、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{10}$ 、 $-OH$ または $-SH$ であり、 R^{10} は、フッ素原子または1価の有機基である。）

上記 R^{10} における1価の有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、フェニル基またはベンジル基があげられる。具体的には、たとえば、 R^{10} の少なくとも1つが $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ などの炭素数1～10、特に1～6の低級アルキル基； $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-CH_2F$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ などの炭素数1～10、特に1～6のフッ素原子含有低級アルキル基；フェニル基；ベンジル基； $-C_6F_5$ 、 $-CH_2C_6F_5$ などのフッ素原子で1～5個の水素原子が置換されたフェニル基またはベンジル基； $-C_6H_{5-n}(CF_3)_n$ 、 $-CH_2C_6H_{5-n}(CF_3)_n$ (n は1～5の整数) などの $-CF_3$ で1～5個の水素原子が置換されたフェニル基またはベンジル基が好ましい。

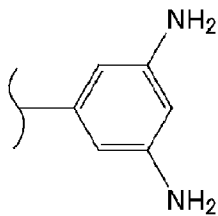
架橋反応性が良好であるため、上記 R^9 は $-NH_2$ 又は $-OH$ であることが好ましく、 $-NH_2$ であることがより好ましい。

[0069] 上記末端基Tのフェニル基において、 $-NH_2$ と R^9 とがオルト位に位置していると、上記ハイパーブランチポリマーが架橋剤としても作用する。従って、後述するような一般的な架橋剤を用いることなく、耐熱性及び耐プラズマ性に一層優れる成形品を与えることができる。

[0070] 上記ハイパーブランチポリマーを架橋剤として用いる場合、上記含フッ素ポリマーは、上記架橋部位を与えるフルオロモノマーに基づく重合単位を含んでなる共重合体でなることが好ましく、上記架橋部位を与えるフルオロモノマーは、シアノ基を有する単量体であることがより好ましい。

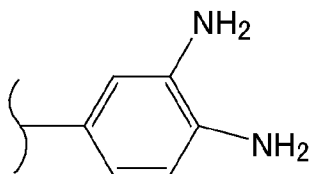
[0071] 上記末端基Tとしては、下記式

[0072] [化9]



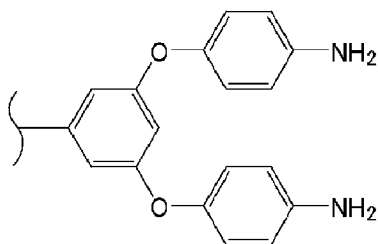
[0073] で表される基、下記式

[化10]



[0074] で表される基、下記式

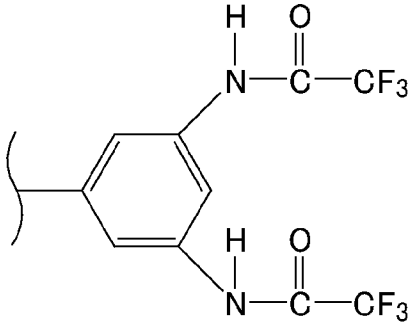
[0075] [化11]



[0076] で表される基、又は、下記式

[0077]

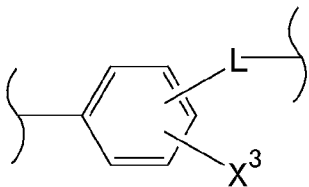
[化12]



[0078] で表される基であることがより好ましい。

[0079] 上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーとしては、一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ が、下式で表される2価の基B1を含むものが挙げられる。

[0080] [化13]

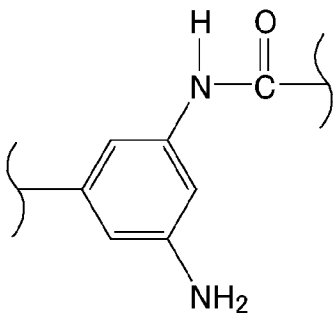


[0081] 式中、Lは、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{OCH}_2-$ で表される2価の基である。Lは、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ で表される2価の基であることが好ましい。式中、 X^3 は、上記 X^1 及び X^2 と同じである。式中、 X^3 は、 $-\text{NH}_2$ であることが好ましい。

[0082] 上記の2価の基B1は、式(3-1)で表されるものが好ましい。

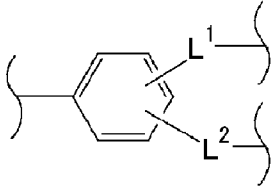
[0083] 式(3-1) :

[0084] [化14]



[0085] 上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーは、一般式（1）において、 $R^1 \sim R^8$ が、下式で表される3価の基B2を含むものであってもよい。

[0086] [化15]

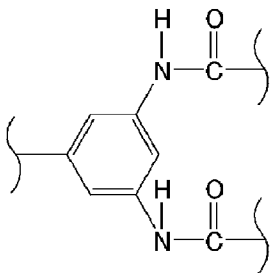


[0087] 式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、 $-NH-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 又は $-OCH_2-$ で表される2価の基である。 L^1 及び L^2 は、 $-NH-CO-$ で表される2価の基であることが好ましい。

[0088] 上記の3価の基B2は、式（3-2）で表されるものが好ましい。

[0089] 式（3-2）：

[0090] [化16]

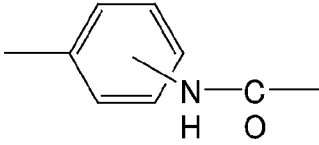


[0091] 上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーとしては、一般式（1）において、上記 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つが、2価の基B1を含むもの、又は、3価の基B2の L^1 及び L^2 のいずれかに末端基Tが結合し、他方に2価の基B1又は3価の基B2が結合した構造を含むものであることが好ましい。

[0092] 上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーは、2価の基B1又は3価の基B2が下記式：

[0093]

[化17]



で表される2価の基A 1、又は、 $-(CH_2)_l-NH-CO-$ (lは1~5の整数) で表される2価の基A 2を介してかご型シルセスキオキサンのケイ素原子に結合しているものが好ましく、2価の基B 1又は3価の基B 2が上記2価の基A 1又はA 2を介してかご型シルセスキオキサンのケイ素原子に結合しており、かつ、末端基Tが2価の基B 1又は3価の基B 2を介して2価の基A 1又はA 2に結合しているものが好ましい。複数の2価の基B 1又は3価の基B 2が結合していてもよい。

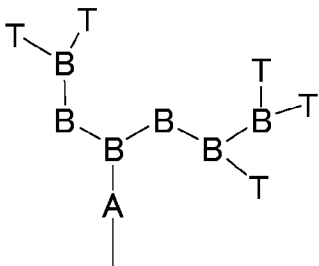
[0094] 溶解性の観点で、上記R¹~R⁸は、2価の基B 1及び3価の基B 2を、合計で1~250個含むものであることが好ましく、1~60個含むものであることがより好ましい。

[0095] R¹~R⁸としては、例えば、以下の構造を有するものが挙げられる。以下の式中Aは、上記A 1又はA 2である。式中Bは、2価の基である場合には、2価の基B 1であり、3価の基である場合には、3価の基B 2である。

[0096] [化18]

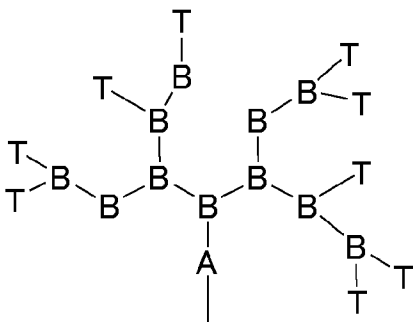


[0097] [化19]



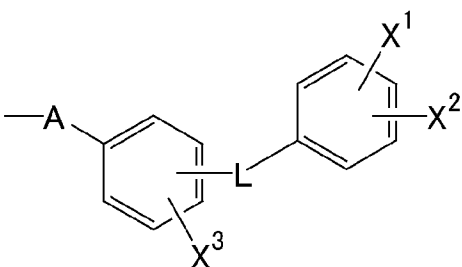
[0098]

[化20]



[0099] 例として、ハイパーブランチポリマーが有する R¹~R⁸の構造の具体例を下記に示す。

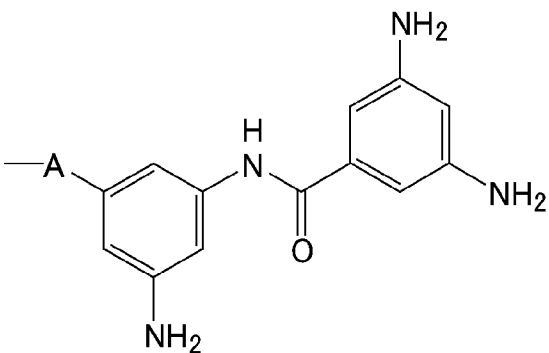
[0100] [化21]



[0101] 式中、A、X¹、X²、X³及びLは、上記同様である。

更に具体的な例を以下に示す。

[0102] [化22]

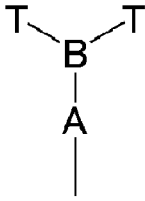


また、上記 R¹~R⁸のいずれかは以下の構造を有するものであってもよい。

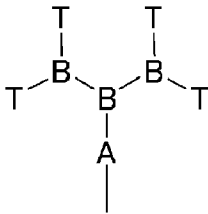
[0103] [化23]



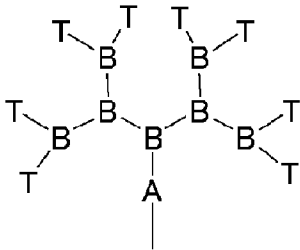
[0104] [化24]



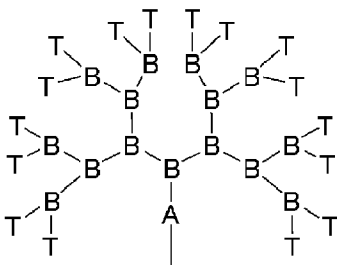
[0105] [化25]



[0106] [化26]



[0107] [化27]



[0108] 上記ハイパーブランチポリマーは、かご型シルセスキオキサンに多官能基を有するモノマーを少量ずつ添加しながら反応させることで得ることができる。また、かご型シルセスキオキサンと多官能基を有するモノマーを混合させた後、反応させることによっても得ることができる。

[0109] 上記組成物は、上記含フッ素ポリマー100質量部に対して0.5~100質量部の上記かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーを含むことが好ましい。より好ましくは5~50質量部であり、更に好ましくは5

～25質量部である。かご型シルセスキオキサンのハイパーランチポリマーが少なすぎると補強性に乏しく、かご型シルセスキオキサンのハイパーランチポリマーが多すぎると硬くてシール性が低下する。

[0110] 上記組成物は、更に、架橋剤を含むことが好ましい。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、及び、チアゾール架橋において用いる架橋剤が挙げられる。

[0111] 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、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 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、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、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、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンなどをあげることができる。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。

[0112] 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 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ などの官能基を有する多官能性化合物があげられる。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。

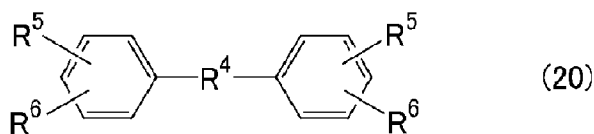
[0113] ポリオール架橋に用いる架橋剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAFなどの多価アルコール化合物があげられる。

[0114] 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-ヘキサンジアミン、4, 4'-ビス（アミノシクロヘキシル）メタンカルバメートなどの多価アミン化合物があげられる。

[0115] トリアジン架橋に用いる架橋剤としては、テトラフェニルスズ、トリフェニルスズなどの有機スズ化合物があげられる。

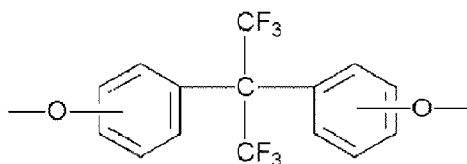
[0116] オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば一般式（20）：

[0117] [化28]



[0118] （式中、 R^4 は $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、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、

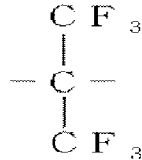
[0119] [化29]



[0120] で示される基であり、 R^5 および R^6 は一方が $-NH_2$ であり他方が $-NHR^7$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-SH$ であり、 R^7 は水素原子、フッ素原子または

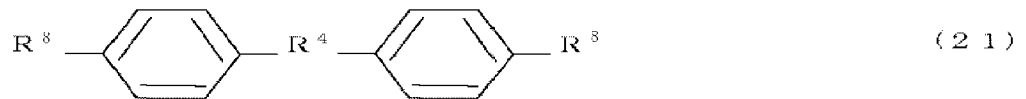
一価の有機基であり、好ましくは R^5 が $-NH_2$ であり R^6 が $-NHR^7$ である。炭素数1～6のアルキレン基の好ましい具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などをあげることができ、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基としては、

[0121] [化30]



[0122] 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)で示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(21)：

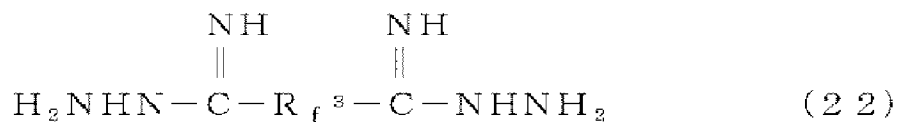
[0123] [化31]



(式中、 R^4 は前記と同じ、 R^8 は $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_2 \end{array}$
または $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$)

[0124] で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、一般式(22)：

[0125] [化32]



[0126] (式中、 R_f^3 は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基である)、または一般式(23)：

[0127]

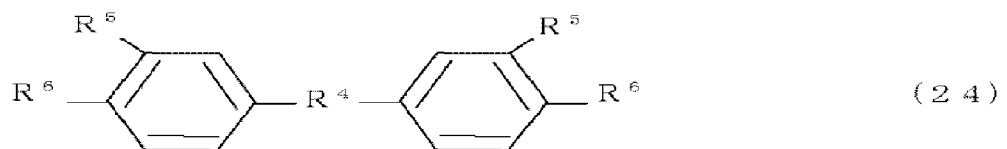
[化33]



[0128] (式中、 n は1～10の整数である)で示されるビスアミドオキシム系架橋剤などがあげられる。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。

[0129] 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、または3-アミノ-4-メルカプトフェニル基を有する化合物、もしくは一般式(24)：

[0130] [化34]



[0131] (式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、は上記と同じである)で示される化合物があげられ、具体的には、たとえば2, 2-ビス(3-アミノ-4-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-ビス(3-アミノ-4-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-3, 4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-メチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-(N-エチルアミノ)フェニル]ヘキサフ

ルオロプロパン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-(N-プロピルアミノ)フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-(N-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-ビス [3-アミノ-4-(N-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。

[0132] 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-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が好ましい。

[0133] 上記架橋剤は、含フッ素ポリマー100質量部に対して、0.05~10質量部であることが好ましく、0.5~5質量部であることがより好ましい。架橋剤が、0.05質量部より少ないと、含フッ素ポリマーが充分架橋されない傾向があり、10質量部を超えると、架橋物の物性を悪化させる傾向がある。

[0134] 上記組成物は、一般的な充填剤を含有してもよい。

[0135] 上記一般的な充填剤としては、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；酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化イットリウムなどの金属酸化物フィラー；炭化ケイ素、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；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。

[0136] これらの中でも、各種プラズマの遮蔽効果の点から、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ケイ素、ポリイミド、フッ化カーボンが好ましい。

[0137] 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合わせて配合してもよい。

[0138] 上記一般的な充填剤の配合量は、含フッ素ポリマー100質量部に対して、

好ましくは0.5～100質量部、より好ましくは5～50質量部である。

[0139] とくに高純度かつ非汚染性が要求されない分野では、必要に応じて含フッ素ポリマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、上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。

[0140] 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、成形して成形品を得るための成形材料として好適に使用でき、また、架橋成形して成形品を得るための成形材料としても好適に使用できる。

[0141] 上記組成物を成形材料として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、成形品を得ることができる。

[0142] 上記架橋条件としては、

[0143] (標準配合)

含フッ素ポリマー 100質量部

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 1質量部

ケイ素化合物 15質量部

[0144] (標準架橋条件)

混練方法 : ロール練り

プレス架橋 : 180℃で30分間

オープン架橋 : 290℃で18時間

であり、特にことわらない限りは、この条件で架橋する。

[0145] 本発明はまた、上記組成物から得られる成形品でもある。

本発明の成形品は、特に高度なクリーンさ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リング、角リング、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。

[0146] なお、本発明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。

[0147] (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

[0148] 本発明の成形品は、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。

実施例

[0149] つぎに本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

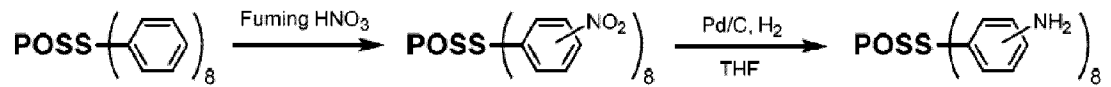
[0150] (分子量、分子量分布)

分子量および分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（カラム：東ソー株式会社製TSKgel GMH_{HR}-M）により、標準ポリスチレン換算値として測定した。

[0151] 合成例1（ハイパーブランチポリマーの製造）

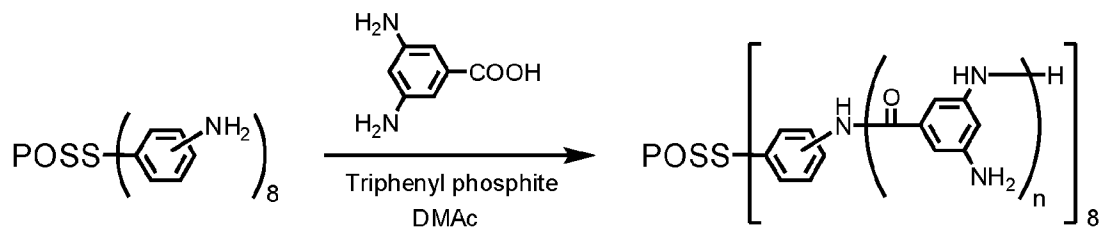
Polymer、2003、44、4491-4499に記載の方法を参照し、下記式：

[化35]



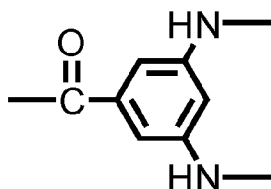
で表される手順で、アミノ基を有するPOSSを合成した。その後、アミノ基を有するPOSS (0.043 mmol) をN,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1 mL に溶解させた。この溶液を窒素雰囲気下で120℃に加熱し、そこに亜リン酸トリフェニル (2.7 mmol) およびDMAc 2 mL に溶解させた3,5-ジアミノ安息香酸 (2.4 mmol) を1時間かけて滴下した。滴下終了後、120℃でさらに1.5時間反応させた。反応終了後、反応溶液を5%重曹水に再沈殿させ、析出した固体をろ過することで回収した。固体を5%重曹水に投入、攪拌し、ろ過で回収という洗浄操作を行った後、室温で減圧乾燥させることで目的とする第3世代相当のm-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマーを得た。収率は88%であった。得られたハイパーブランチポリマーの重量平均分子量 (Mw) および分子量分布 (Mw/Mn) はそれぞれ、Mn=80,600、Mw/Mn=4.1であった。

[0152] [化36]



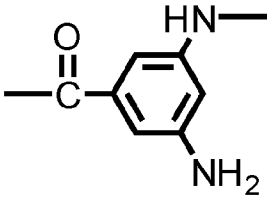
なお、上記式中、nは、下記式 (A)：

[0153] [化37]



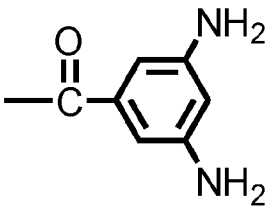
下記式 (B) :

[0154] [化38]



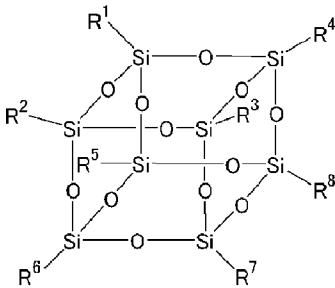
下記式 (C) :

[0155] [化39]



で表される基の合計数である。nを付して括弧で括られた部分には、BおよびCの構造が必ず含まれる。また、上記アミノ基を有するPOSSは、下記式：

[0156] [化40]



において、 $R^1 \sim R^8$ が $-C_6H_4-NH_2$ の化合物である。

[0157] 合成例2

アミノ基を有するPOSS (0.095 mmol) をDMAc 1 mLに溶解させた。この溶液を窒素雰囲気下で120℃に加熱し、そこに亜リン酸トリフェニル (2.7 mmol) およびDMAc 2 mLに溶解させた3,5-ジアミノ安息香酸 (2.4 mmol) を1時間かけて滴下した。滴下終了後、120℃でさらに1.5時間反応させた。この反応溶液に亜リン酸トリフェニル (3.7 mmol) およびDMAc 2 mLに溶解させた3,4-ビス (

トリフルオロアセトアミド)安息香酸(3.3mmol)を加え、さらに3時間反応させた。反応終了後、反応溶液を5%重曹水に再沈殿させ、析出した固体をろ過により回収後、室温で減圧乾燥させた。得られた固体をDMAc 4 mLに溶解させ、ヒドラジン5 mLを加えて50°Cで2時間反応させた。反応終了後、反応溶液を5%重曹水に再沈殿させ、析出した固体をろ過することで回収した。室温で減圧乾燥させることで目的とする第3世代相当の*o*-フェニレンジアミン末端ハイパーランチポリマーを得た。収率は92%であった。得られたハイパーランチポリマーの M_w および M_w/M_n はそれぞれ、 $M_w=58,900$ 、 $M_w/M_n=3.8$ であった。

[0158] 合成例3

合成例1で得られた*m*-フェニレンジアミン末端ハイパーランチポリマー(0.02mmol)をDMAc 3 mLに溶解させ、そこにトリフルオロ酢酸無水物(2.6mmol)を加えて室温で6時間反応させた。反応溶液を5%重曹水に再沈殿させ、析出した固体をろ過することで回収した。固体を5%重曹水に投入、攪拌し、ろ過で回収という洗浄操作を行った後、室温で減圧乾燥させることで目的とする第3世代相当の*m*-フェニレンビス(トリフルオロアセトアミド)末端ハイパーランチポリマーを得た。収率は91%であった。得られたハイパーランチポリマーの M_w および M_w/M_n はそれぞれ、 $M_w=60,100$ 、 $M_w/M_n=3.3$ であった。

[0159] 実施例1

含フッ素エラストマー(TFE/PMVE/シアノ基含有単量体=59.4/40.1/0.5(モル比))100質量部に対して、合成例1で得られた第3世代相当のハイパーランチポリマー(*m*-フェニレンジアミン末端ハイパーランチポリマー)10質量部、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0.8質量部を1500質量部の含フッ素溶剤中で予備混合してから、60°Cで含フッ素溶剤を揮発させ、オープンロールにて混練して含フッ素エラストマー組成物を得た。なお、含フッ素溶剤は、R-318(ダイキン工業(株)製、

主成分：C₄F₈Cl₂)を用いた。

[0160] 得られた含フッ素エラストマー組成物を、180℃で30分間プレスして架橋を行ったのち、さらに290℃のオーブン中で18時間かけてオーブン架橋し成形品を得た。

得られた成形品について、後述の耐プラズマ性評価を行った。耐プラズマ性評価の結果を表1に示す。

[0161] 実施例2

合成例1で得られた第3世代相当のハイパーブランチポリマーを合成例2で得られた第3世代相当の α -フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマーに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物から、実施例1と同様にして、成形品を得た。得られた成形品について、後述の耐プラズマ性評価を行った。耐プラズマ性評価の結果を表1に示す。

[0162] 実施例3

合成例1で得られた第3世代相当のハイパーブランチポリマーを合成例3で得られた第3世代相当の m -フェニレンビス(トリフルオロアセトアミド)末端ハイパーブランチポリマーに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物から、実施例1と同様にして、成形品を得た。得られた成形品について、後述の耐プラズマ性評価を行った。耐プラズマ性評価の結果を表1に示す。

[0163] 比較例1

合成例1で得られたハイパーブランチポリマーを配合しなかった以外は、実施例1と同様にして、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物から、実施例1と同様にして、成形品を得た。得られた成形品について、後述の耐プラズマ性評価を行った。耐プラズマ性評価の結果を表1に示す。

[0164] (耐プラズマ性評価)

実施例 1～3、比較例 1 で得られた成形品について、一部をカプトン電気絶縁用テープにて被覆し、つぎの条件下で酸素プラズマおよび CF_4 プラズマ照射処理を行い、被覆面と暴露面との段差を測定してエッチング量を調べた。結果を表 1 に示す。

[0165] 酸素プラズマ照射条件：

ガス流量：16 s c c m

R F 出力：400W

圧力：2.6 Pa

エッチング時間：30分間

CF_4 プラズマ照射条件：

ガス流量：16 s c c m

R F 出力：400W

圧力：2.6 Pa

エッチング時間：30分間

[0166] エッチング量測定：

株式会社キーエンス製 レーザマイクロスコープ VK-9700 を使用し、被覆面と暴露面との段差を測定してエッチング量を調べた。

[0167]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
配合(質量部)	含フッ素エラストマー	100	100	100
	架橋剤	0.8	0.8	0.8
	m-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマー	10	0	0
	o-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマー	0	10	0
エッチング量(nm)	m-フェニレンビス(トリフルオロアセトアミド)ハイパーブランチポリマー	0	0	0
	酸素プラズマ	22700	22100	21500
	CF ₄ プラズマ	5300	5500	4800
				8400

[0168] 実施例 4

含フッ素エラストマー 100 質量部に対して、合成例 1 で得られた第 3 世代相当のハイパーブランチポリマー（*m*-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマー） 10 質量部を 1500 質量部の含フッ素溶剤中で予備混合してから、60℃で含フッ素溶剤を揮発させ、オープンロールにて混練して含フッ素エラストマー組成物を得た。なお、含フッ素エラストマーは、ダイキン工業（株）製 ダイエルパーフロ GA-105、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテルからなるパーフルオロエラストマーである。また、含フッ素溶剤は、R-318（ダイキン工業（株）製、主成分： $C_4F_8Cl_2$ ）を用いた。

[0169] 得られた含フッ素エラストマー組成物を、85℃で、10分間かけてプレス成形を行った。得られた成形品について、50%質量減少温度の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

[0170] 実施例 5

合成例 1 で得られた第 3 世代相当のハイパーブランチポリマーを合成例 2 で得られた第 3 世代相当の *o*-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマーに変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物から、実施例 4 と同様にして、成形品を得た。得られた成形品について、50%質量減少温度の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

[0171] 実施例 6

合成例 1 で得られた第 3 世代相当のハイパーブランチポリマーを合成例 3 で得られた第 3 世代相当の *m*-フェニレンビス（トリフルオロアセトアミド）末端ハイパーブランチポリマーに変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物から、実施例 4 と同様にして、成形品を得た。得られた成形品について、50%質量減少温度の測定を行った。測定結果を表 2 に示す。

[0172] 比較例 2

合成例1で得られた第3世代相当のハイパーブランチポリマーを配合しなかった以外は、実施例4と同様にして、含フッ素エラストマー組成物を得た。得られた含フッ素エラストマー組成物から、実施例4と同様にして、成形品を得た。得られた成形品について、50%質量減少温度の測定を行った。測定結果を表2に示す。

[0173] (50%質量減少温度)

熱質量計(セイコーインスツルメンツ社製 TGA-DTA6200)を用い、空気200ml/min、昇温速度10°C/min、温度範囲20~600°Cの条件で質量変化を測定し、50%質量減少時の温度を測定した。結果を表2に示す。

[0174]

[表2]

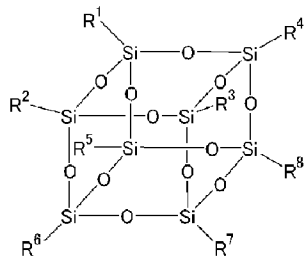
	実施例4	実施例5	実施例6	比較例2
配合 (質量部)	100	100	100	100
含フッ素エラストマー				
m-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマー	10	0	0	0
o-フェニレンジアミン末端ハイパーブランチポリマー	0	10	0	0
m-フェニレンビス(トリフルオロアセトアミド)ハイパーブランチポリマー	0	0	10	0
50%質量減少温度(°C)	479	474	475	457

請求の範囲

[請求項1] 含フッ素ポリマー、及び、一般式（1）で表されるかご型シルセスキオキサンハイパーブランチポリマーを含むことを特徴とする組成物。

一般式（1）：

[化1]



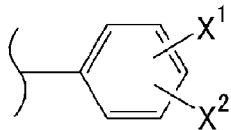
（一般式（1）中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つは有機基である。）

[請求項2] かご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーは、分子量に分布をもつ請求項1記載の組成物。

[請求項3] 一般式（1）において、 $R^1 \sim R^8$ が、それぞれ独立に、一般式（2）で表される末端基Tを含む請求項1又は2記載の組成物。

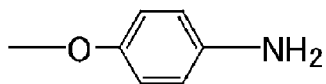
一般式（2）：

[化2]



（式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-H$ 、 $-NH-CO-CF_3$ 又は下記式

[化3]

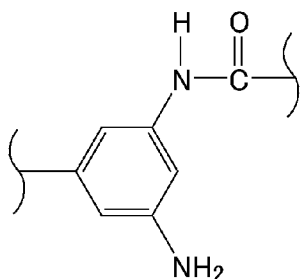


で表される基である。）

[請求項4] 一般式(1)において、 $R^1 \sim R^8$ が、式(3-1)で表される2価の基B1を含む請求項1、2又は3記載の組成物。

式(3-1) :

[化4]



[請求項5] 含フッ素ポリマーは、含フッ素エラストマーである請求項1、2、3又は4記載の組成物。

[請求項6] 含フッ素ポリマー100質量部に対して0.5~100質量部のかご型シルセスキオキサンのハイパーブランチポリマーを含む請求項1、2、3、4又は5記載の組成物。

[請求項7] 更に、架橋剤を含む請求項1、2、3、4、5又は6記載の組成物。

[請求項8] 成形材料である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の組成物。

[請求項9] 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の組成物から得られる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L27/12(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i

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)
C08L27/12, C08L77/00

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

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2000/064980 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 02 November 2000 (02.11.2000), & JP 2000-309704 A & US 6642300 B1 & EP 1182230 A1	1-9
A	WO 2004/094527 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), & US 2006/0235140 A1	1-9
A	Kazuya Matsumoto et al., Synthesis and properties of aromatic polyamide dendrimers with polyhedral oligomeric silsesquioxane cores, Polym. Chem., 2015, 6(26), p.4758-4765	1-9

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

* 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 24 August 2017 (24.08.17)	Date of mailing of the international search report 14 November 2017 (14.11.17)
--	---

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/JP2017/028820

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kunio NISHI et al., "Kagogata Silsesquioxane o Core to suru Kosedai Hokozoku Polyamide Dendrimer no Gosei to Tokusei Kaiseki", Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(1), pages 287 to 288	1-9
A	Kazuya MATSUMOTO et al., "Kagogata Silsesquioxane o Core to shita Hokozoku Amide Dendrimer no Gosei", Polymer Preprints, Japan, 2013, 62(2), page 2332	1-9
A	Kunio Nishi et al., Synthesis of Amine-Terminated Aromatic Polyamide Dendrimers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cores, Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies Program Oyobi Koen Yokoshu, 2013, page 384	1-9
P,X	WO 2016/133108 A1 (Akita University), 25 August 2016 (25.08.2016), claims; examples & TW 201700545 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, C08L77/00(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. C08L27/12, C08L77/00		
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） CPlus/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
A	WO 2000/064980 A1（ダイキン工業株式会社）2000.11.02, & JP 2000-309704 A & US 6642300 B1 & EP 1182230 A1	1-9
A	WO 2004/094527 A1（ダイキン工業株式会社）2004.11.04, & US 2006/0235140 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「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 24.08.2017	国際調査報告の発送日 14.11.2017	
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） 安田 周史 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3445

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
A	Kazuya Matsumoto et al., Synthesis and properties of aromatic polyamide dendrimers with polyhedral oligomeric silsesquioxane cores, Polym. Chem., 2015, 6(26), p.4758-4765	1-9
A	西 邦雄 et al., かご型シルセスキオキサンをコアとする高世代芳香族ポリアミドデ ンドリマーの合成と特性解析, Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(1), p287-288	1-9
A	松本 和也 et al., かご型シルセスキオキサンをコアとした芳香族アミドデンドリマー の合成, Polymer Preprints, Japan, 2013, 62(2), p.2332	1-9
A	Kunio Nishi et al., Synthesis of Amine-Terminated Aromatic Polyamide Dendrimers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Cores, 化学系学協会東北大会プログラムおよび講演予稿集, 2013, p.384	1-9
P, X	WO 2016/133108 A1 (国立大学法人秋田大学) 2016.08.25, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201700545 A	1-9