



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118900888 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 05

(21) 申请号 202380029081.5

(22) 申请日 2023.03.14

(30) 优先权数据

2022-059007 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009871 2023.03.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/189547 JA 2023.10.05

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 上谷文宏 太田大助 野口刚

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08L 27/12 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/28 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/57 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

组合物、交联物和密封材料

(57) 摘要

本发明提供一种组合物,其为含有全氟弹性体和填料的组合物,所述填料含有碳化硅和石墨,通过X射线光电子能谱法(XPS)测定的、来源于所述填料中的所述石墨的峰的面积(C)相对于来源于所述填料中的所述碳化硅的峰的面积(SiC)之比(面积(C)/面积(SiC))为0.7以上。

1. 一种组合物,其为含有全氟弹性体和填料的组合物,其中,所述填料含有碳化硅和石墨,通过X射线光电子能谱法(XPS)测定的、来源于所述填料中的所述石墨的峰的面积(C)相对于来源于所述填料中的所述碳化硅的峰的面积(SiC)之比、即面积(C)/面积(SiC)为0.7以上。
2. 如权利要求1所述的组合物,其中,通过氮吸附法求出的所述填料的BET比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 如权利要求1或2所述的组合物,其中,通过水蒸气吸附法求出的所述填料的BET比表面积相对于通过氮吸附法求出的所述填料的BET比表面积的比例、即水蒸气/氮为1%~60%。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,所述填料的堆积密度为 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的组合物,其中,所述填料的含量相对于所述全氟弹性体100质量份为0.1质量份~100质量份。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的组合物,其还含有选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种。
7. 一种交联物,其通过将权利要求1~6中任一项所述的组合物交联而得到。
8. 如权利要求7所述的交联物,其为密封材料。
9. 如权利要求7或8所述的交联物,其中,以压缩率25%在300℃放置70小时而测定的压缩永久变形为50%以下。

组合物、交联物和密封材料

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、交联物和密封材料。

背景技术

[0002] 全氟弹性体由于密封性和耐热性优异,因此被用作密封材料。对于半导体制造装置中使用的密封材料而言,要求耐等离子体性,因此已知有通过在全氟弹性体中混配填料而对密封材料赋予耐等离子体性的技术。

[0003] 例如,专利文献1中记载了由交联性弹性体和碳化物、氮化物等非氧化物陶瓷形成的交联性弹性体组合物。

[0004] 专利文献2中记载了包含交联性含氟弹性体和堆积密度为 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的碳化硅粒子的交联性含氟弹性体组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第03/051999号

[0008] 专利文献2:日本特表2012-509975号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明的目的在于提供一种组合物,其能够得到具有优异的耐等离子体性和优异的耐压缩永久变形特性的交联物。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 根据本发明,提供一种组合物,其为含有全氟弹性体和填料的组合物,其中,所述填料含有碳化硅和石墨,通过X射线光电子能谱法(XPS)测定的、来源于所述填料中的所述石墨的峰的面积(C)相对于来源于所述填料中的所述碳化硅的峰的面积(SiC)之比(面积(C)/面积(SiC))为0.7以上。

[0013] 在本发明的组合物中,优选通过氮吸附法求出的所述填料的BET比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0014] 本发明的组合物中,优选通过水蒸气吸附法求出的所述填料的BET比表面积相对于通过氮吸附法求出的所述填料的BET比表面积的比例(水蒸气/氮)为1%~60%。

[0015] 本发明的组合物中,优选所述填料的堆积密度为 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0016] 本发明的组合物中,优选所述填料的含量相对于所述全氟弹性体100质量份为0.1质量份~100质量份。

[0017] 本发明的组合物优选还含有选自无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种。

[0018] 另外,根据本发明,提供一种交联物,其通过将上述组合物交联而得到。

[0019] 本发明的交联物可以适合用作密封材料。

[0020] 本发明的交联物优选以压缩率25%在300℃放置70小时而测定的压缩永久变形为50%以下。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,可以提供能够得到具有优异的耐等离子体性和优异的耐压缩永久变形特性的交联物的组合物。

具体实施方式

[0023] 以下,对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

[0024] 本发明的组合物含有全氟弹性体和填料。

[0025] 专利文献1中记载了通过使用碳化物、氮化物等非氧化物陶瓷作为在交联性弹性体组合物中混配的填料,可得到相对于在半导体制造工序中暴露的 NF_3 等离子体处理和 O_3 处理而重量变化均小的成型品。另外,专利文献2中记载了:通过使用堆积密度为 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的碳化硅粒子作为配混在交联性含氟弹性体组合物中的填料,可得到相对于 O_2 等离子体处理和 O_2/CF_4 等离子体处理而重量变化均小的成型品。

[0026] 与此相对,在本发明的组合物中,使用含有碳化硅和石墨、且通过X射线光电子能谱法(XPS)测定的、来源于填料中的石墨的峰的面积(C)相对于来源于填料中的碳化硅的峰的面积(SiC)之比(面积(C)/面积(SiC))为0.7以上的填料。发现通过使用这样的填料,可得到显示出优异的耐等离子体性、并且高温下的耐压缩永久变形特性优异的交联物。

[0027] <填料>

[0028] 本发明的组合物所含有的填料含有碳化硅和石墨,比(面积(C)/面积(SiC))为0.7以上。

[0029] 来源于填料中的碳化硅的峰的面积(SiC)和来源于填料中的石墨的峰的面积(C)可以通过使用X射线光电子能谱法的填料的分析来确定。峰的面积(SiC)和峰的面积(C)是来源于填料中的碳化硅和石墨的碳1s的峰的面积。

[0030] 从进一步提高交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,填料之比(面积(C)/面积(SiC))优选为1.0以上,更优选为1.6以上,优选为3.0以下,更优选为2.0以下。

[0031] 本发明的填料含有碳化硅和石墨。填料含有碳化硅和石墨例如可以通过使用具备能量分散型X射线分析(EDS)装置的透射电子显微镜(TEM)获得填料的透射电子显微镜照片和碳元素的元素映射图像来确认。

[0032] 石墨的含量相对于填料的质量优选为0质量%~10质量%,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,特别优选为1.0质量%以上,更优选为8.0质量%以下,进一步优选为6.0质量%以下,特别优选为5.0质量%以下。在本发明的组合物所含有的填料中,也包含含有通过差热热重同时测定无法测定重量减少的程度的微量的石墨的填料。

[0033] 石墨的含量可以通过以下方法测定。即,使用差热热重同时测定装置,在空气气氛下加热约10mg的填料,使填料的温度以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度从常温上升至 1000°C ,测定重量减少最多的时刻的重量。接着,通过从初始重量(加热前的常温下的重量)减去重量减少最多的时刻的重量,计算出重量减少最多的时刻的重量减少量。然后,作为重量减少比例,计算出重量减少最多的时刻的重量减少量相对于初始重量的比例(%)。在本发明中,常温可以

是 $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的范围的温度。 $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度的幅度不会对重量减少比例的计算值带来大的影响。

[0034] 在填料含有碳化硅和石墨的情况下,推测由加热填料引起的重量减少是由于石墨与空气中的氧结合而升华所产生的。因此,在填料含有碳化硅和石墨的情况下,通过求出填料的重量减少比例,能够掌握填料中的石墨的含量。

[0035] 从进一步提高所得到的交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,通过氮吸附法求出的填料的BET比表面积优选为 $15\text{m}^2/\text{g} \sim 150\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更进一步优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0036] 通过氮吸附法求出的填料的BET比表面积可以通过使用氮气和混合气体(氮30%+氦70%)的BET流动法(单点法)来测定。

[0037] 从进一步提高所得到的交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,通过水蒸气吸附法求出的填料的BET比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g} \sim 15\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $12\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0038] 通过水蒸气吸附法求出的填料的BET比表面积可以通过进行填料的水蒸气吸附测定,得到水蒸气吸附解吸等温线,由水蒸气吸附解吸等温线按照BET法计算出。

[0039] 从进一步提高所得到的交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,通过水蒸气吸附法求出的填料的BET比表面积相对于通过氮吸附法求出的填料的BET比表面积的比例(水蒸气/氮)优选为1%~60%,更优选为3%~40%,进一步优选为4%以上,更进一步优选为5%以上,更优选为30%以下,进一步优选为20%以下。

[0040] 通过水蒸气吸附法求出的填料的BET比表面积相对于通过氮吸附法求出的填料的BET比表面积的比例(水蒸气/氮)是填料的亲水化度的指标,比例(水蒸气/氮)越高,意味着填料的亲水化度越高。

[0041] 填料的堆积密度优选为 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更优选为 $0.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进一步优选为 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0042] 填料的堆积密度可以如下计算出:在100ml量筒(内径28mm)中投入5g的粉末,读取从2cm的高度轻敲20次后的刻度,由其体积计算出。

[0043] 从进一步提高所得到的交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,填料的平均粒径优选为 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$,更优选为 15nm 以上,进一步优选为 20nm 以上,更优选为 90nm 以下,进一步优选为 80nm 以下。

[0044] 填料的平均粒径(DBET)可以通过氮吸附法测定填料的BET比表面积并由平均粒径(nm) $=6000/(\text{比表面积}(\text{m}^2/\text{g}) \times \text{真密度}(\text{g}/\text{cm}^3))$ 计算出。真密度的值可以设为碳化硅的真密度 $3.22\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0045] 本发明中使用的填料优选通过热等离子体法来制造。本发明中使用的填料例如可以如下制造:使用非活性气体作为载气,将硅粉末或碳化硅粉末导入热等离子体火焰并使其蒸发,制成气相状态的混合物,使气相状态的混合物与烃气体接触,从而制造。此时,通过使用日本特开2007-138287号公报、日本特开2011-213524号公报、非专利文献(Ya-Li LI and Takamasa ISHIGAKI, "Synthesis and Structural Characterization of Core-Shell Si-SiC Composite Particles by Thermal Plasma In-Flight Carburization of

Silicon Powder”、Journal of the Ceramic Society of Japan、2007、115(11)、p.717-723)中记载的方法,能够调整得到的填料之比(面积(C)/面积(SiC))。

[0046] 从进一步提高所得到的交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,本发明的组合物中的填料的含量相对于全氟弹性体100质量份优选为0.1质量份~100质量份,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1.0质量份以上,特别优选为5质量份以上,更优选为50质量份以下,进一步优选为30质量份以下,特别优选为25质量份以下。

[0047] 从进一步提高交联物的耐等离子体性和耐压缩永久变形特性的方面出发,本发明的组合物优选具有通过由填料构成的岛和由全氟弹性体构成的海形成的海岛结构。这样的海岛结构含有碳化硅,可以通过在全氟弹性体中混配显示上述比(面积(C)/面积(SiC))的填料来形成。若在全氟弹性体中混配以往的碳化硅,则特别是在碳化硅的BET比表面积(氮吸附法)或平均粒径小的情况下,可得到具有通过在全氟弹性体中高度分散碳化硅而形成的网络结构的组合物。另一方面,若使用显示上述比(面积(C)/面积(SiC))的填料,则即使在填料的BET比表面积(氮吸附法)或平均粒径小的情况下,也能够得到具有海岛结构的组合物。组合物中的填料的分散状态例如可以通过利用透射电子显微镜(TEM)观察组合物的表面或切断面来确认。

[0048] <全氟弹性体>

[0049] 本发明的组合物含有全氟弹性体。

[0050] 本发明中,全氟弹性体是指下述的氟聚合物:其是全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量为90摩尔%以上、优选为91摩尔%以上的氟聚合物,具有20℃以下的玻璃化转变温度,具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)的大小,进而是氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上、优选为71.5质量%以上的聚合物。本发明中,氟聚合物中包含的氟原子的浓度通过根据构成氟聚合物的各单体的种类和含量计算氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)而求出。

[0051] 本发明中,全氟单体是指在分子中不包含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体也可以是除了碳原子和氟原子以外,与碳原子键合的氟原子有若干个被氯原子取代的单体,还可以是除了碳原子以外还具有氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子的单体。作为上述全氟单体,优选全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体中不包含提供交联部位的单体。

[0052] 提供交联部位的单体是指具有对氟聚合物提供用于通过固化剂形成交联的交联部位的交联性基团的单体(固化位点单体)。

[0053] 本发明中,构成全氟弹性体的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析、其他公知的方法适宜地组合而计算出。

[0054] 作为提供构成全氟弹性体的全氟单体单元的全氟单体,优选选自由

[0055] 四氟乙烯[TFE]、

[0056] 六氟丙烯[HFP]、

[0057] 通式(13): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{13}$

[0058] (式中, Rf^{13} 表示碳原子数1~8的全氟烷基)所示的含氟单体、

[0059] 通式(14): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{14}$

[0060] (式中, Rf^{14} 为碳原子数1~6的直链状或支链状全氟烷基、碳原子数5~6的环式全

氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数2~6的直链状或支链状全氟氧基烷基)所示的含氟单体、以及

[0061] 通式(15): $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{15})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0062] (式中, Y^{15} 表示氟原子或三氟甲基。 m 为1~4的整数。 n 为1~4的整数)所示的含氟单体组成的组中的至少1种。

[0063] 作为全氟弹性体,优选为包含TFE单元的全氟弹性体,例如优选为选自由TFE/通式(13)、(14)或(15)所示的含氟单体共聚物和TFE/通式(13)、(14)或(15)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少1种。

[0064] 关于其组成,在TFE/全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)共聚物的情况下,优选为45~90/10~55(摩尔%),更优选为55~80/20~45,进一步优选为55~70/30~45,最优选为56~69.5/30.5~44。

[0065] 在TFE/PMVE/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为45~89.9/10~54.9/0.01~4(摩尔%),更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5,进一步优选为55~69.8/30~44.8/0.2~3,最优选为55.3~69.5/30.3~44.5/0.2~2.8。

[0066] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(13)、(14)或(15)所示的含氟单体共聚物的情况下,优选为50~90/10~50(摩尔%),更优选为60~88/12~40,进一步优选为65~85/15~35,最优选为66~84/16~34。

[0067] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(13)、(14)或(15)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%),更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5,进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3,最优选为66~84.3/15.5~33.8/0.2~2.8。

[0068] 若处于该组成范围之外,则丧失作为橡胶弹性体的性质,具有呈现出接近树脂的性质的倾向。

[0069] 作为全氟弹性体,优选为选自由TFE/通式(15)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物、TFE/通式(15)所示的含氟单体共聚物、TFE/通式(13)所示的含氟单体共聚物和TFE/通式(13)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少1种。

[0070] 作为全氟弹性体,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-81608号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟弹性体。

[0071] 提供交联部位的单体是指具有对全氟弹性体提供用于通过交联剂形成交联的交联部位的交联性基团的单体(固化位点单体)。

[0072] 作为提供交联部位的单体,可以举出

[0073] 通式(16): $\text{CX}^4_2=\text{CX}^5\text{R}_f^2\text{X}^6$

[0074] (式中, X^4 、 X^5 各自独立地为H、F或碳原子数为1~5的烷基, R_f^2 为可以具有1个以上的醚键性氧原子、可以具有芳香环、且部分或全部氢原子可以被氟原子所取代的直链状或支链状的亚烷基或氧化亚烷基, X^6 为碘原子、溴原子、腈基、羧基、烷氧羰基、羟基、乙烯基、叠氮基、磺酰基叠氮基、羰基叠氮基或炔基)所示的单体。炔基可以为乙炔基。

[0075] 作为提供交联部位的单体,其中,优选为选自由

[0076] 通式(17): $\text{CX}^{16}_2=\text{CX}^{16}-\text{R}_f^{16}\text{CHR}^{16}\text{X}^{17}$

[0077] (式中, X^{16} 各自独立地为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^{16} 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟

(聚)氧化亚烷基或全氟(聚)氧化亚烷基, R^{16} 为氢原子或 CH_3 , X^{17} 为碘原子或溴原子)所示的含氟单体、

[0078] 通式 (18): $CX^{16}_2 = CX^{16} - Rf^{17}X^{17}$

[0079] (式中, X^{16} 各自独立地为氢原子、氟原子或 CH_3 , Rf^{17} 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟(聚)氧化亚烷基或全氟(聚)氧化亚烷基, X^{17} 为碘原子或溴原子)所示的含氟单体、

[0080] 通式 (19): $CF_2 = CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n - X^{18}$

[0081] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数, n 为 1 ~ 3 的整数, X^{18} 为氰基、叠氮基、磺酰基叠氮基、羰基叠氮基、羧基、烷氧羰基、炔基、碘原子、溴原子或 CH_2I) 所示的含氟单体、

[0082] 通式 (20): $CH_2 = CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n - X^{19}$

[0083] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数, n 为 1 ~ 3 的整数, X^{19} 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子、或 CH_2OH) 所示的含氟单体和

[0084] 通式 (21): $CR^{20}_2 = CR^{20} - Z - CR^{20} = CR^{20}_2$

[0085] (式中, R^{20} 各自独立地为氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的烷基。Z 为直链或支链状的具有或不具有氧原子的、碳原子数为 1 ~ 18 的亚烷基、碳原子数为 3 ~ 18 的环亚烷基、至少部分氟化的碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基或者氧化亚烷基、或者

[0086] $-(Q)_p - CF_2O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_2 - (Q)_p -$

[0087] (式中, Q 为亚烷基或氧化亚烷基。p 为 0 或 1。m/n 为 0.2 ~ 5) 所示的分子量为 500 ~ 10000 的(全)氟代多氧化亚烷基)所示的单体。

[0088] X^{16} 优选为氟原子。 Rf^{16} 和 Rf^{17} 优选为碳原子数为 1 ~ 5 的全氟亚烷基。 R^{16} 优选为氢原子。 X^{18} 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-CH_2I$ 。 X^{19} 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-CH_2OH$ 。

[0089] 作为提供交联部位的单体, 优选为选自 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2 = CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_2CH = CH_2$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_6CH = CH_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3CN$ 和 $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$ 组成的组中的至少 1 种, 更优选为选自 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$ 和 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2I$ 组成的组中的至少 1 种。

[0090] 从高温下的压缩永久变形特性优异的方面出发, 全氟弹性体的玻璃化转变温度优选为 -30°C 以上, 更优选为 -20°C 以上, 进一步优选为 -10°C 以上。另外, 从耐寒性良好的方面出发, 优选为 10°C 以下, 更优选为 5°C 以下, 进一步优选为 0°C 以下。

[0091] 上述玻璃化转变温度可以如下求出: 使用差示扫描量热计 (Mettler Toredon 公司制造, DSC822e), 将试样 10mg 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 升温而得到 DSC 曲线, 求出表示 DSC 曲线的二级相变前后的基线的延长线与 DSC 曲线的拐点处的切线的 2 个交点的中点的温度, 将其作为上述玻璃化转变温度。

[0092] 对于全氟弹性体来说, 从耐热性良好的方面出发, 170°C 的门尼粘度 ML(1+20) 优选为 30 以上, 更优选为 40 以上, 进一步优选为 50 以上。另外, 从加工性良好的方面考虑, 优选为 100 以下, 更优选为 90 以下, 进一步优选为 80 以下。

[0093] 对于全氟弹性体来说, 从耐热性良好的方面出发, 140°C 的门尼粘度 ML(1+20) 优选为 30 以上, 更优选为 40 以上, 进一步优选为 50 以上。另外, 从加工性良好的方面出发, 优选为

180以下,更优选为150以下,进一步优选为110以下。

[0094] 对于全氟弹性体来说,从耐热性良好的方面出发,100℃的门尼粘度ML(1+10)优选为10以上,更优选为20以上,进一步优选为30以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为120以下,更优选为100以下,进一步优选为80以下。

[0095] 上述门尼粘度可以使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型,在170℃或140℃、100℃根据JIS K6300进行测定。

[0096] 全氟弹性体可以通过常规方法来制造,但从所得到的聚合物的分子量分布窄、分子量的控制容易的方面、能够向末端导入碘原子或溴原子的方面出发,也可以使用碘化合物或溴化合物作为链转移剂。作为使用碘化合物或溴化合物进行的聚合方法,可以举出例如在实质上无氧的状态下、在碘化合物或溴化合物的存在下一边加压一边在水介质中进行乳化聚合的方法(碘转移聚合法)。作为所使用的碘化合物或溴化合物的代表例,可以举出例如通式:

[0097] $R^{21}I_xBr_y$

[0098] (式中,x和y分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^{21} 是碳原子数为1~16的饱和或不饱和的氟烷基或氯氟烷基、或者碳原子数为1~3的烷基,该 R^{21} 含有或不含有氧原子)所示的化合物。通过使用碘化合物或溴化合物,碘原子或溴原子被导入聚合物中,起到作为交联点的功能。

[0099] 作为碘化合物和溴化合物,可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代体、二碘单溴取代体、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代体等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0100] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0101] 全氟弹性体优选具有氰基(-CN基)。具有氰基(-CN基)的全氟弹性体例如为氰基可通过环化三聚化而形成三嗪环进行交联而成的全氟弹性体、或可将四胺化合物作为交联剂而形成咪唑环进行交联而成的全氟弹性体,可对交联物赋予优异的压缩永久变形特性和耐热性。

[0102] 上述具有氰基的全氟弹性体优选在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)。

[0103] 作为在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的全氟弹性体,可以举出上述的TFE/通式(13)、(14)或(15)所示的氟单体/提供交联部位的单体共聚物中的、提供交联部位的单体为具有氰基(-CN基)的单体的共聚物。此时,从良好的交联特性和耐热性的方面出发,具有氰基(-CN基)的单体单元的含量相对于TFE单元与通式(13)、(14)和(15)所示的含氟单体单元的总量可以为0.1摩尔%~5摩尔%,也可以为0.3摩尔%~3摩尔%。更优选的组成如上所述。

[0104] 另外,作为具有氰基(-CN基)的单体,可以举出例如:

- [0105] 式: $\text{CY}_2^1 = \text{CY}^1 (\text{CF}_2)_n - \text{CN}$
- [0106] (式中, Y^1 各自独立地为氢原子或氟原子, n 为1~8的整数)
- [0107] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2 \text{Rf}^8 - \text{CN}$
- [0108] (式中, Rf^8 为 $-(\text{OCF}_2)_n-$ 或 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n-$, n 为0~5的整数)
- [0109] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2 (\text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2)_m (\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n \text{OCH}_2\text{CF}_2 - \text{CN}$
- [0110] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)
- [0111] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2 (\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_m (\text{OCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2)_n \text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{CN}$
- [0112] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)
- [0113] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF} (\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m \text{O}(\text{CF}_2)_n - \text{CN}$
- [0114] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数)
- [0115] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF} (\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m - \text{CN}$
- [0116] (式中, m 为1~5的整数)
- [0117] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 (\text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2)_n \text{CF}(-\text{CN}) \text{CF}_3$
- [0118] (式中, n 为1~4的整数)
- [0119] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n \text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{CN}$
- [0120] (式中, n 为2~5的整数)
- [0121] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{CN}$
- [0122] (式中, n 为1~6的整数)
- [0123] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF} (\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n \text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CN}$
- [0124] (式中, n 为1~2的整数)
- [0125] 式: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2\text{O})_n \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CN}$
- [0126] (式中, n 为0~5的整数)
- [0127] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m (\text{CF}_2)_n - \text{CN}$
- [0128] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数)
- [0129] 式: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3) \text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{CN}$
- [0130] 式: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2 - \text{CN}$
- [0131] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CN}$
- [0132] (式中, m 为0以上的整数)
- [0133] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}(\text{CF}_3) \text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_n - \text{CN}$
- [0134] (式中, n 为1以上的整数)
- [0135] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2 - \text{CN}$
- [0136] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3 \text{CN}$
- [0137] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_5 \text{CN}$
- [0138] 所示的单体等, 这些单体可以分别单独使用, 或者任意组合使用。
- [0139] 上述之中, 优选
- [0140] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF} (\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m \text{O}(\text{CF}_2)_n - \text{CN}$
- [0141] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数) 所示的单体, 更优选 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 。
- [0142] 这些全氟弹性体可以通过常规方法进行制造。

[0143] 作为该全氟弹性体的具体例,可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-81608号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的氟橡胶等。

[0144] <其他成分>

[0145] 本发明的组合物可以进一步含有上述的含有碳化硅以外的填料。

[0146] 作为填料,可以举出聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等具有酰亚胺结构的酰亚胺系填料;聚芳酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚氧苯甲酸酯等工程塑料制的有机填料;氧化硅、氧化铝、氧化钼等金属氧化物填料;碳化铝等金属碳化物;氮化硅、氮化铝等金属氮化物填料;炭黑、氟化铝、氟化碳等无机填料。

[0147] 这些之中,从各种等离子体的遮蔽效果的方面出发,优选炭黑、氧化铝、氧化硅、氧化钼、氮化硅、聚酰亚胺、氟化碳。

[0148] 另外,上述无机填料、有机填料可以单独混配或组合2种以上混配。

[0149] 在不特别要求高纯度且非污染性的领域中,可以混配根据需要在组合物中所混配的通常的添加物、例如加工助剂、增塑剂、着色剂等,也可以混配1种或2种以上的与上述不同的常用的交联剂或交联助剂。

[0150] 上述组合物也可以含有有机碱性化合物。作为有机碱性化合物,可以举出:

[0151] 式: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-NH}_2$ 的十八烷基胺;

[0152] 式: $\text{H}_2\text{N-C(O)-(CH}_2)_{11}\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ 的芥酸酰胺;

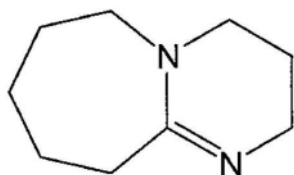
[0153] 式: $\text{H}_2\text{N-C(O)-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ 的油酰胺;

[0154] 式: $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$ 的1,6-己二胺

[0155] 式:

[0156] [化1]

[0157]



[0158] 的1,8-二氮杂双环十一碳-7-烯(DBU)等。

[0159] <交联剂等>

[0160] 本发明的组合物可以进一步含有选自无机氮化物、有机锡化合物、产生氨的化合物和交联剂组成的组中的至少1种。通过使本发明的组合物含有交联剂等这些成分,能够由本发明的组合物容易地得到交联物。

[0161] 作为无机氮化物,没有特别限定,可以举出氮化硅(Si_3N_4)、氮化锂、氮化钛、氮化铝、氮化硼、氮化钒、氮化锆等。这些之中,从能够供给纳米级的微粒出发,优选为氮化硅。

[0162] 作为有机锡化合物,可以举出四苯基锡、三苯基锡等。

[0163] 作为产生氨的化合物,优选在 $40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 产生氨的化合物。

[0164] 作为产氨化合物,优选脲或其衍生物、铵盐,更优选脲或铵盐,进一步优选脲。作为铵盐,可以为有机铵盐,也可以为无机铵盐。另外,作为产氨化合物,可以为与微量的水反应而产生氨的物质。

[0165] 作为脲的衍生物,可以举出二脲、硫脲、脲盐酸盐、缩二脲等。

[0166] 作为有机铵盐,可以举出苯甲酸铵、己二酸铵、邻苯二甲酸铵等非氟系的羧酸或磺酸的铵盐。

[0167] 作为无机铵盐,可以举出日本特开平9-111081号公报中记载的化合物、例如硫酸铵、碳酸铵、硝酸铵、磷酸铵等。

[0168] 另外,作为产氮化合物,也可以举出乙醛氨、六亚甲基四胺、甲脒、甲脒盐酸盐、甲脒醋酸盐、氨基甲酸叔丁酯、氨基甲酸苄酯、邻苯二甲酰胺等。

[0169] 作为上述交联剂,可以举出在过氧化物交联、多元醇交联、多元胺交联、三嗪交联、噁唑交联、咪唑交联和噻唑交联中使用的交联剂。在全氟弹性体具有氰基(-CN基)的情况下,作为交联剂,优选为选自自由噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少1种。

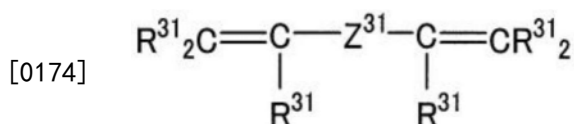
[0170] 在过氧化物交联中使用的交联剂只要是在热或氧化还原体系的存在下可容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可,具体而言,可以举出例如1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物(Perbutyl D)、叔丁基枯基过氧化物(Perbutyl C)、二枯基过氧化物(Percumyl D、Percumyl D-40、Percumyl D-40MB(T))、 α,α -双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(Perhexa 25B、Perhexa 25B-40)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔(Perhexyne 25B、Perhexyne 25B-40)、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷(Perhexa 25Z)、过氧化马来酸叔丁酯(t-butyl MA)、过氧化异丙基碳酸叔丁酯(Perbutyl I-75)、过氧化甲基乙基酮(Permek D(DR)、Permek H(HR、HY)、Permek N(NR、NY)、Permek S(SR)、Permek F(FR)、Permek G(GR、GY))、过氧化环己酮(Perhexa H)、过氧化乙酰丙酮(Percure AH、AL)、1,1-二(叔己基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷(Perhexa TMH)、1,1-二(叔己基过氧基)环己烷(Perhexa HC)、1,1-二(叔丁基过氧基)-2-甲基环己烷(Perhexa MC)、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷(Perhexa C-80(S)、Perhexa C-75(EB)、Perhexa C(C)、Perhexa C-40、Perhexa C-40MB(S))、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷(Perhexa 22)、4,4-二(叔丁基过氧基)戊酸丁酯(Perhexa V、Perhexa V-40(F))、2,2-二(4,4-二(叔丁基过氧基)环己基)丙烷(Pertetra A)、萘烷氢过氧化物(Permenta H)、过氧化氢二异丙苯(Percumyl P)、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物(Perocta H)、过氧化氢异丙苯(Percumyl H-80)、叔丁基过氧化氢(Perbutyl H-69)、二(2-叔丁基过氧化异丙基)苯(Perbutyl P、Perbutyl P-40、Peroximon F-40、Perbutyl P-40MB(K))、二叔己基过氧化物(Perhexyl D)、二异丁酰过氧化物(Peroyl IB)、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物(Peroyl 355(S))、过氧化二月桂酰(Peroyl L)、过氧化丁二酰(Peroyl SA)、二(3-甲基苯甲酰基)过氧化物、苯甲酰基(3-甲基苯甲酰基)过氧化物以及过氧化二苯甲酰的混合物(NYPER BMT-K40、NYPER BMT-M)、过氧化二苯甲酰(NYPER BW、NYPER B0、NYPER FF、NYPER BS、NYPER E、NYPER NS)、二(4-甲基苯甲酰基)过氧化物(NYPER PMB)、过氧化二碳酸二正丙酯(Peroyl NPP-50M)、过氧化二碳酸二异丙酯(Peroyl IPP-50、Peroyl IPP-27)、过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯(Peroyl TCP)、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(Peroyl OPP)、过氧化二碳酸二仲丁酯(Peroyl SBP)、过氧化新癸酸枯基酯(Percumyl ND、Percumyl ND-50E)、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯(Perocta ND、Perocta ND-50E)、过氧化新癸酸叔己酯(Perhexyl ND、Perhexyl ND-50E)、过氧化新癸酸

叔丁酯 (Perbutyl ND、Perbutyl ND-50E)、过氧化新庚酸叔丁酯 (Perbutyl NHP)、过氧化新戊酸叔己酯 (Perhexyl PV、Perhexyl PV-50E)、过氧化新戊酸叔丁酯 (Perbutyl PV、Perbutyl PV-40E)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯 (Perocta 0)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷 (Perhexa 250)、过氧化(2-乙基)己酸叔己酯 (Perhexyl 0、Percure H0(N))、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯 (Perbutyl 0、Percure 0)、过氧化异丙基单碳酸叔己酯 (Perhexyl I)、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯 (Perbutyl 355)、过氧化月桂酸叔丁酯 (Perbutyl L)、过氧化-2-乙基己基单碳酸叔丁酯 (Perbutyl E)、过氧化苯甲酸叔己酯 (Perhexyl Z)、过氧化乙酸叔丁酯 (Perbutyl A)、过氧化-3-甲基苯甲酸叔丁酯和过氧化苯甲酸叔丁酯的混合物 (Perbutyl ZT)、过氧化苯甲酸叔丁酯 (Perbutyl Z)、过氧化烯丙基单碳酸叔丁酯 (Peromer AC)、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮 (BTTB-25)、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷 (NOFMER BC-90) 等。其中,优选二烷基型的物质。此外,特别优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷。通常考虑活性-0-0-的量、分解温度等来选择有机过氧化物的种类以及用量。

[0171] 另外,作为此时能够使用的交联助剂,只要是对过氧化自由基和聚合物自由基具有反应活性的化合物即可,可以举出具有例如 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 等官能团的多官能性化合物(各式中的“ C_6H_5 ”表示苯基)。具体而言,可以举出例如氰尿酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、N,N'-n-亚苯基双马来酰亚胺、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰脲酸酯(1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、N,N'-二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙烯基十二氟己烷等。

[0172] 另外,作为与过氧化物交联剂一起使用的交联助剂,也可以举出通式(31):

[0173] [化2]

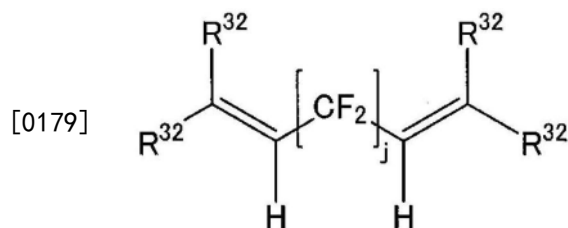


[0175] (式中,6个 R^{31} 各自独立地为H、卤原子、或可以插入有醚键的任选被卤化的具有1个~5个碳原子的基团, Z^{31} 是任选含有杂原子的线状或支链状的碳原子数为1~18的任选被卤化的亚烷基、亚环烷基、或(全)氟代多氧化亚烷基)所示的化合物。

[0176] 作为通式(31)所示的化合物,可以举出通式(32)所示的化合物、通式(33)所示的化合物、通式(34)所示的化合物等。

[0177] 通式(32):

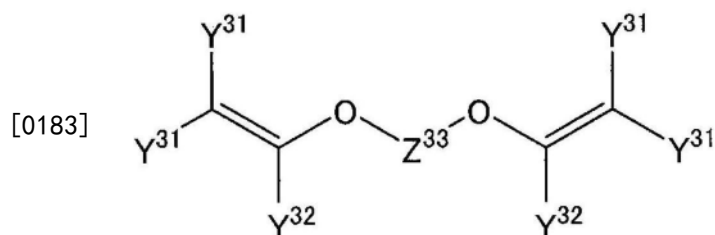
[0178] [化3]



[0180] (式中, j 为 2 ~ 10 的整数、优选为 4 ~ 8 的整数, 4 个 R^{32} 各自独立地为 H、F 或碳原子数为 1 ~ 5 的烷基或 (全) 氟烷基。)

[0181] 通式 (33) :

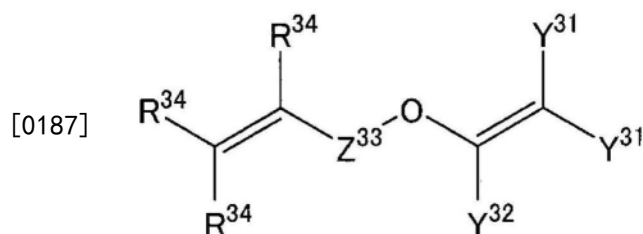
[0182] [化4]



[0184] (式中, Y^{31} 各自独立地为 F、Cl 或 H, Y^{32} 各自独立地为 F、Cl、H 或 OR^{33} (此处, R^{33} 是部分可以实质上或完全被氟化或氯化的支链或直链的烷基), Z^{33} 是可以插入有醚键的任选被氟化的具有 2 个 ~ 10 个碳原子的二价基团, 优选 Z^{33} 是 m 为 3 ~ 5 的整数的 $-(CF_2)_m-$ 基, 通式 (33) 所示的化合物优选为 $F_2C=CF-O-(CF_2)_5-O-CF=CF_2$ 。)

[0185] 通式 (34) :

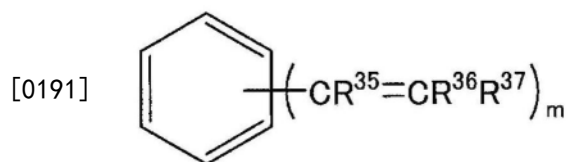
[0186] [化5]



[0188] (式中, Y^{31} 、 Y^{32} 和 Z^{33} 如上所述, R^{34} 各自独立地为 H、F 或碳原子数为 1 ~ 5 的烷基或 (全) 氟烷基。)

[0189] 作为与交联剂或过氧化物交联剂一起使用的交联助剂, 也可以举出具有至少 1 个通式 (35) :

[0190] [化6]

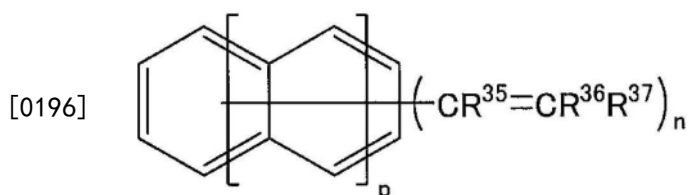


[0192] (式中, $R^{35} \sim R^{37}$ 各自独立地为氢原子、氟原子、烷基、氟代烷基、或者取代或非取代的芳基, $R^{35} \sim R^{37}$ 中的至少一者为氟原子或包含氟原子的基团。 m 为 1 ~ 5 的整数。 m 为 2 以上的情况下, m 个 $R^{35} \sim R^{37}$ 分别可以相同、也可以不同。苯环的氢原子具有或不具有取代基) 所示的结构的化合物。 m 为 1 的情况下, 优选具有 2 个以上该结构。

[0193] 作为具有通式 (36) 所示的结构化合物,可以举出通式 (36) 所示的化合物、通式 (37) 所示的化合物等。

[0194] 通式 (36) :

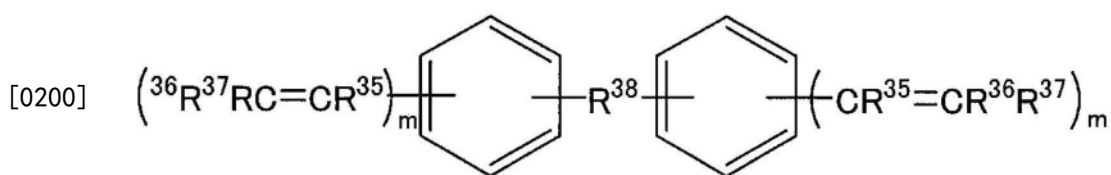
[0195] [化7]



[0197] (式中, $R^{35} \sim R^{37}$ 如上所述。 p 为 0 ~ 2 的整数, n 为 2 ~ 6 的整数。)

[0198] 通式 (37) :

[0199] [化8]



[0201] (式中, $R^{35} \sim R^{37}$ 如上所述。 R^{38} 为单键、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、含杂原子的基团、取代或非取代的亚烷基、取代或非取代的亚环烷基或者取代或非取代的亚芳基。 m 为 1 ~ 5 的整数。这些基团可以部分或全部被氟化。)

[0202] 作为含杂原子的基团,只要是含有杂原子的 2 价基团就没有特别限定。作为杂原子,可示例出氧原子、氮原子、硫原子、硼原子、磷原子。

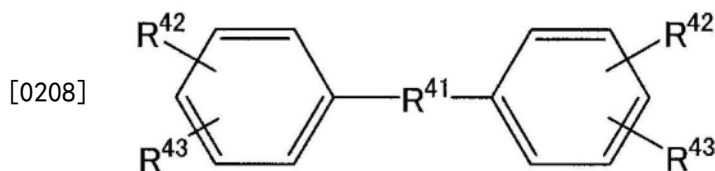
[0203] 作为多元醇交联中所用的交联剂,可以举出双酚 A、双酚 AF 等多元醇化合物。

[0204] 作为多元胺交联中所用的交联剂,可以举出 1,6-己二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等多元胺化合物。

[0205] 作为噁唑交联、咪唑交联、噻唑交联中所用的交联剂,可以举出例如通式 (41) 所示的双二氨基苯基系交联剂、二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂、通式 (42) 所示的双氨基脒系交联剂、通式 (43) 所示的氨基脒系交联剂、或通式 (44) 所示的双酰胺脒系交联剂、通式 (45) 所示的化合物等。

[0206] 通式 (41) :

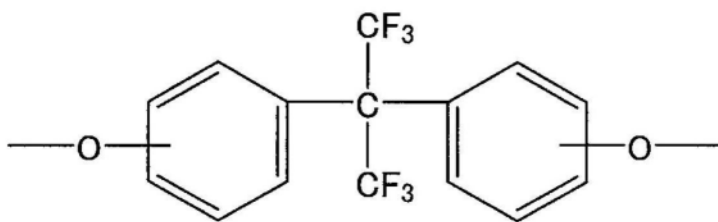
[0207] [化9]



[0209] (式中, R^{41} 是 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为 1 ~ 6 的亚烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的全氟亚烷基或单键、或者

[0210] [化10]

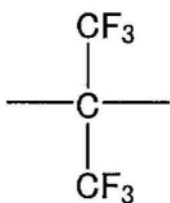
[0211]



[0212] 所示的基团, R^{42} 和 R^{43} 的一者为 $-NH_2$ 且另一者为 $-NHR^{44}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$, R^{44} 为氢原子、氟原子或一价有机基团, 优选 R^{42} 为 $-NH_2$ 、 R^{43} 为 $-NHR^{44}$ 。作为碳原子数为1~6的亚烷基的优选具体例, 可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等, 作为碳原子数为1~10的全氟亚烷基, 可以举出

[0213] [化11]

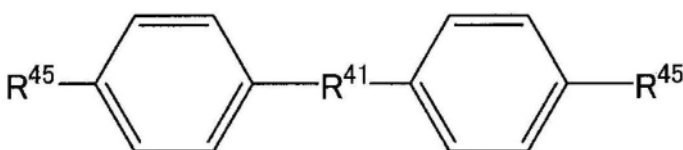
[0214]



[0215] 等。需要说明的是, 这些化合物在日本特公平2-59177号公报、日本特开平8-120146号公报等中作为双二氨基苯基化合物的例示而为人所知。)

[0216] [化12]

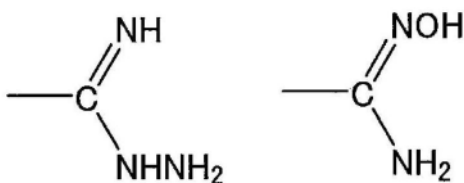
[0217]



[0218] (R^{41} 如上所述, R^{45} 各自独立地为下述基团中的任1种。)

[0219] [化13]

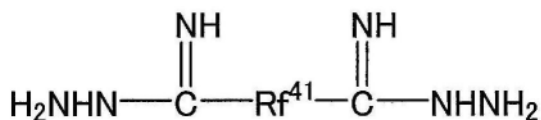
[0220]



[0221] 通式(43):

[0222] [化14]

[0223]

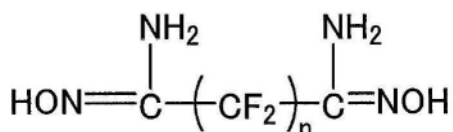


[0224] (式中, Rf^{41} 是碳原子数为1~10的全氟亚烷基。)

[0225] 通式(44):

[0226] [化15]

[0227]

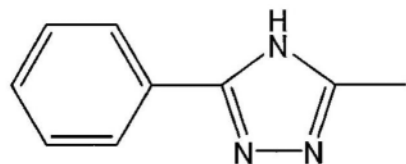


[0228] (式中, n 为1~10的整数。)

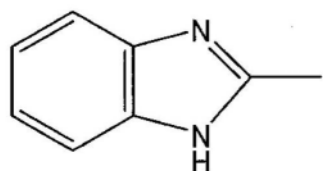
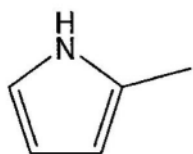
[0229] 通式 (45) : $\text{HN}=\text{CR}^{45}\text{R}^{46}$

[0230] (式中, R^{45} 选自由 H 、 NH_2 和 NHR^{47} 组成的组中, R^{46} 选自由 Ph 、 SO_2H 、 $\text{NR}^{48}\text{R}^{49}$ 、2-吡啶和 CH_2CONH_2 组成的组中, R^{47} 选自由 Ph 、 NH_2 和 CN 组成的组中, R^{48} 选自由 H 、 NHPh 、 CH_2CONH_2 、碳原子数为 1 ~ 8 的直链烷基和碳原子数为 1 ~ 8 的支链烷基组成的组中, 并且 R^{49} 选自由 Ph 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 NH_2 、 CH_2COOH 、 CSNH_2 、 $\text{CNHNH}_3^+\text{Cl}^-$ 、对苯基 CN 、

[0231] [化16]



[0232]



[0233] 和 COPh 组成的组中。)

[0234] 这些二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂或双二氨基苯基系交联剂等以往被用于以氰基为交联点的交联体系, 但与羧基和烷氧羰基均反应, 形成噁唑环、噻唑环、咪唑环, 提供交联物。

[0235] 另外, 作为交联剂, 也可以举出通式 (46) : $\text{X}^{41}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^{50}-(\text{CH}_2)_m-\text{X}^{41}$ (式中, X^{41} 各自独立地为炔基、腈基或 $\text{Y}^{41}_p\text{N}_3$ (Y^{41} 为 SO 、 SO_2 、 C_6H_4 或 CO , p 为 0 或 1), n 、 m 独立地为 1 ~ 4 的整数, R^{50} 选自由

[0236] i) 碳原子数为 3 ~ 10 的氟代亚烷基、

[0237] ii) 碳原子数为 3 ~ 10 的氟代亚烷氧基、

[0238] iii) 取代亚芳基、

[0239] iv) 包含偏二氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)的共聚单元的低聚物、

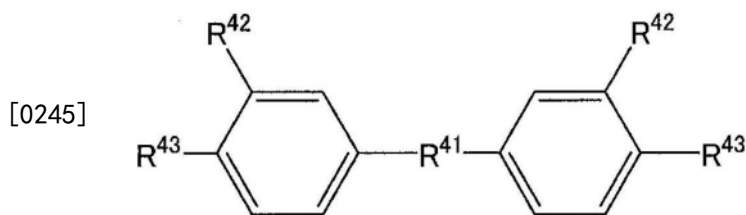
[0240] v) 包含偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚单元的低聚物、

[0241] vi) 包含四氟乙烯和全氟(甲基乙烯基醚)的共聚单元的低聚物和

[0242] vii) 包含四氟乙烯和炔烯烃的共聚单元的低聚物组成的组中) 所示的交联剂。该交联剂优选与具有腈基、叠氮基、磺酰基叠氮基、羰基叠氮基或炔基的全氟弹性体一起使用。例如, 全氟弹性体的腈基与交联剂的叠氮基发生反应, 形成四唑环, 提供交联物。

[0243] 作为特别优选的交联剂, 可以举出具有 2 个以上的 3-氨基-4-羟基苯基或 3-氨基-4-巯基苯基的化合物、或通式 (47) :

[0244] [化17]



[0246] (式中, R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 如上所述)所示的化合物,具体而言,例如为2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(通用名:双(氨基苯酚)AF)、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、四氨基苯、双-3,4-二氨基苯基甲烷、双-3,4-二氨基苯基醚、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷等。

[0247] 这些之中,作为交联剂,从耐热性、耐蒸气性、耐胺性、良好的交联性的方面出发,优选2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷。

[0248] 选自由无机氮化物、有机锡化合物、产生氮的化合物和交联剂组成的组中的至少1种的含量相对于全氟弹性体100质量份优选为0.05质量份~10质量份,更优选为0.1质量份~5.0质量份,进一步优选为0.2质量份~2.0质量份,特别优选为0.3质量份~1.0质量份。

[0249] 上述组合物可以通过使用通常的聚合物用加工机械、例如开炼机、班伯里混炼机、捏合机等将上述各成分混合来制备。除此以外,也可以通过使用密闭式混合机的方法来制备。上述组合物可以适合用作用于进行交联成型而得到交联物的成型材料。

[0250] <交联物>

[0251] 通过使本发明的组合物交联,能够得到交联物。本发明的交联物对 O_2 等离子体的耐久性和对 CF_4 等离子体的耐久性均优异,而且,即使在超过300℃的高温下使用时,压缩永久变形也小。

[0252] 本发明的交联物以压缩率25%在300℃放置70小时而测定的压缩永久变形优选为50%以下,更优选为46%以下。压缩永久变形可以通过在将交联物以25%的压缩率压缩的状态下,在300℃放置70小时,进而在70℃放置24小时后,释放压缩,在20℃放置30分钟后,测定压缩前后的交联物的厚度而计算出。

[0253] 作为由组合物得到交联物的方法,可以举出通过将上述组合物作为成型材料进行成型而得到预成型体后使预成型体交联的方法。由上述组合物得到预成型体的方法可以是通常的方法,可以通过用模具进行加热压缩的方法、压入经加热的模具的方法、用挤出机进行挤出的方法等公知的方法来进行。在软管或电线等挤出产品的情况下,通过在挤出后进行基于蒸气等的加热交联,可以得到交联物。

[0254] 上述交联可以按照一次交联、二次交联的顺序进行。一次交联优选在150℃~250℃进行5分钟~120分钟,更优选在170℃~200℃进行5分钟~60分钟。作为交联手段,使用公知的交联手段即可,例如可以举出加压交联等。

[0255] 二次交联优选在200℃~320℃进行2小时~48小时,更优选在250℃~310℃进行5小时~24小时。另外,也可以在该温度范围具有温度变化。作为交联手段,使用公知的交联手段即可,例如可以举出烘箱交联等。作为交联气氛,可以举出大气气氛下、或氮气等惰性

气氛下等。

[0256] 本发明的交联物能够适合用作特别要求耐热性的半导体制造装置、特别是进行高密度等离子体照射的半导体制造装置的密封材料。作为上述密封材料,可以举出O型圈、方型圈、垫片、密封垫、油封、轴承密封件、唇型密封件等。

[0257] 除此以外,还可以用作在半导体制造装置中使用的各种聚合物制品、例如隔膜、管、软管、各种橡胶辊、带等。另外,还可以用作涂布用材料、衬层用材料。

[0258] 需要说明的是,本发明中所说的半导体制造装置不特别限于用于制造半导体的装置,广泛地包括用于制造液晶面板或等离子体面板的装置等要求高清洁度的半导体领域中所用的所有制造装置,例如可以举出下述装置。

[0259] (1) 蚀刻装置

[0260] 干蚀刻装置

[0261] 等离子体蚀刻装置

[0262] 反应性离子蚀刻装置

[0263] 反应性离子束蚀刻装置

[0264] 溅射蚀刻装置

[0265] 离子束蚀刻装置

[0266] 湿蚀刻装置

[0267] 灰化装置

[0268] (2) 清洗装置

[0269] 干式蚀刻清洗装置

[0270] UV/O₃清洗装置

[0271] 离子束清洗装置

[0272] 激光束清洗装置

[0273] 等离子体清洗装置

[0274] 气体蚀刻清洗装置

[0275] 提取清洗装置

[0276] 索氏提取清洗装置

[0277] 高温高压提取清洗装置

[0278] 微波提取清洗装置

[0279] 超临界提取清洗装置

[0280] (3) 曝光装置

[0281] 光刻机

[0282] 涂布机・显影机

[0283] (4) 研磨装置

[0284] CMP装置

[0285] (5) 成膜装置

[0286] CVD装置

[0287] 溅射装置

[0288] (6) 扩散・离子注入装置

[0289] 氧化扩散装置

[0290] 离子注入装置

[0291] 本发明的交联物作为例如CVD装置、等离子体蚀刻装置、反应性离子蚀刻装置、灰化装置或准分子激光曝光机的密封材料可发挥出优异的性能。

[0292] 以上说明了实施方式,但可以理解,可在不脱离权利要求书的宗旨和范围的情况下进行方式和详情的多种变更。

[0293] 实施例

[0294] 接着,举出实施例对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不仅限于该实施例。

[0295] 实施例的各数值通过下述方法测定。

[0296] (全氟弹性体的组成)

[0297] 通过 ^{19}F -NMR分析求出。

[0298] (全氟弹性体的门尼粘度)

[0299] 使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制门尼粘度计MV2000 E型,在170℃按照JIS K6300进行测定。

[0300] (填料的BET比表面积(氮吸附法、水蒸气吸附法))

[0301] 通过氮吸附法求出的填料的BET比表面积使用Mountech公司制全自动BET比表面积测定装置Macsorb HM-1208,使用氮气和混合气体(氮30%+氦70%),通过BET流动法(单点法)求出。

[0302] 通过水蒸气吸附法求出的填料的BET比表面积如下求出:将填料在100℃真空脱气3小时后,使用Microtrac BEL公司制高精度气体/蒸气吸附量测定装置BELLSORP-maxII,求出水蒸气在25℃的吸附等温线,用BET法分析该等温线。

[0303] (比例(水蒸气/氮))

[0304] 由上述测定的填料的BET比表面积按照下式计算出比例(水蒸气/氮)。显示出高比例(水蒸气/氮)的填料的亲水度高。

[0305] 比例(水蒸气/氮)(%) = (通过水蒸气吸附法求出的BET比表面积) / (通过氮吸附法求出的BET比表面积) $\times 100$

[0306] (石墨含量(填料的重量减少比例))

[0307] 石墨含量是使用Hitachi High-Tech Science公司制差示热重同时测定装置STA7200,在空气中将填料以10℃/分钟加热至1000℃而求出的,是重量减少最多时的值。

[0308] (填料的堆积密度)

[0309] 在100ml量筒(内径28mm)中投入5g的粉末,读取从2cm的高度轻敲20次后的刻度,由其体积算出。

[0310] (填料的平均粒径)

[0311] 根据使用Mountech公司制全自动BET比表面积测定装置Macsorb HM-1208得到的比表面积(BET值),由平均粒径(nm) = $6000 / ((\text{比表面积} (\text{m}^2/\text{g}) \times \text{真密度} (\text{g}/\text{cm}^3))$ 计算出。真密度的值使用碳化硅的真密度 $3.22 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0312] (X射线光电子能谱测定)

[0313] 使用X射线光电子能谱分析装置ESCA-3400(岛津制作所公司制造),进行填料(SiC粒子)的表面元素分析。测定是在将填料粘贴于碳带的状态下进行。测定条件以X射线:Mg-K

α 射线、10mA、8kV、测定面积:3mm ϕ 进行。峰分离处理使用数据分析软件(Vision2(Vision Processing))进行。背景处理通过Linear法进行,峰的分离使用基于非线性最小二乘法的曲线拟合。将光谱的结构分割为共计4个峰进行拟合。对于C1s的峰,按照结合能从小到大的顺序,峰的位置为 $283.5 \pm 0.5\text{eV}$ 、 $284.8 \pm 0.6\text{eV}$ 、 $286.0 \pm 0.5\text{eV}$ 、 $289.1 \pm 0.5\text{eV}$ 。将 $283.5 \pm 0.5\text{eV}$ 的峰作为来源于SiC的峰,将 $284.8 \pm 0.6\text{eV}$ 的峰作为来源于石墨的峰。基于峰分离处理的结果,计算出归属于石墨的峰的面积相对于归属于SiC的峰的面积之比(石墨的峰面积/SiC的峰面积)。

[0314] (压缩永久变形)

[0315] 压缩永久变形按照ASTM D395或JIS K6262中记载的方法进行测定。使用压缩装置,将实施例和比较例中制作的O型圈在常温下压缩至压缩率25%(将厚度(线径)3.5mm的O型圈压缩至厚度2.625mm)。

[0316] 接着,将固定有被压缩的O型圈的压缩装置静置于电炉内,在300℃放置70小时或168小时后,从电炉中取出压缩装置。之后,将固定有压缩后的O型圈的压缩装置静置于另一电炉中,在70℃放置24小时。从压缩装置卸下O型圈,将卸下的O型圈静置在恒温室中,在23℃放置30分钟,测定O型圈的厚度(t_2)。通过下式求出压缩永久变形。

[0317] 压缩永久变形(%) = $(t_0 - t_2) / (t_0 - t_1) \times 100$

[0318] t_0 :O型圈的原始厚度(mm)

[0319] t_1 :间隔件的厚度(mm)

[0320] t_2 :压缩试验后的O型圈的厚度(mm)

[0321] 在上述试验中, $t_0=3.5\text{mm}$, $t_1=2.625\text{mm}$ 。

[0322] (耐等离子体性(等离子体处理前后的交联物的重量减少率))

[0323] 将实施例和比较例中制作的O型圈(P24尺寸)静置于处理腔室内。将使用自由基产生装置产生的等离子体送入处理腔室内,在以下的等离子体照射条件下,对O型圈照射等离子体。由等离子体照射前后的O型圈的质量计算出O₂和CF₄的ICP等离子体重量减少率。

[0324] (等离子体照射条件)

[0325] 自由基产生装置:ICP高密度等离子体装置(SAMCO制RIE-101iPH)

[0326] 气体流量:16sccm

[0327] 功率:400W

[0328] 压力:2.66Pa

[0329] 照射时间:1小时

[0330] (耐等离子体性(颗粒产生量))

[0331] 与上述同样地,对O型圈(P24尺寸)照射等离子体。测定等离子体照射后的O型圈的质量,接着,用浸渍有乙醇的无纺布擦拭等离子体照射后的O型圈,由此除去存在于表面的颗粒后,用烘箱在150℃干燥1小时,再次测定O型圈的质量。擦拭前后的质量差相当于表面颗粒的质量。计算出表面颗粒的质量相对于擦拭前的质量的比例(颗粒产生量)。

[0332] 在实施例和比较例中使用以下的材料。

[0333] 全氟弹性体:

[0334] TFE/PMVE/CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN=59.3/39.9/0.8(摩尔%),门尼粘度ML(1+20)(170℃)=66

[0335] 交联剂:

[0336] 2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷

[0337] 填料

[0338] 填料1~4:石墨包覆碳化硅

[0339] 填料5:碳化硅

[0340] 填料6:碳化硅(昭和电工公司制DU A-1)

[0341] 将各填料的物性示于表1。

[0342] [表1]

[0343] 表1

[0344]

	填料1	填料2	填料3	填料4	填料5	填料6
BET比表面积(氮吸附法) m ² /g	48.9	38.1	71.0	78.3	55.4	9.9
BET比表面积(水蒸气吸附法) m ² /g	6.44	4.25	8.06	10.28	6.22	6.02
比例(水蒸气/氮) %	13.17	11.16	11.35	13.13	11.20	61.10
石墨含量质量%	7.87	8.41	0	0.76	0	0
堆积密度g/cm ³	0.13	0.29	0.16	0.14	0.06	0.69
平均粒径nm	38	49	26	24	34	189
来源于碳化硅的峰的面积(SiC)	22	25	31	26	56	58
来源于石墨的峰的面积(C)	47	39	30	46	31	35
比(面积(C)/面积(SiC))	2.14	1.56	0.97	1.77	0.55	0.60

[0345] 实施例1~实施例4、比较例1~比较例2

[0346] 将全氟弹性体100质量份、填料15质量份和交联剂0.8质量份用开炼机混炼,制备组合物。

[0347] 将得到的组合物在180℃加压30分钟进行交联,进一步在290℃的空气烘箱中用18小时进行烘箱交联,制作P24尺寸的O型圈。使用得到的O型圈,通过上述方法,测定压缩永久变形、ICP等离子体重量减少率和颗粒产生量。将结果示于表2。

[0348] [表2]

[0349] 表2

[0350]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
组合物的组成							
全氟弹性体	质量份	100	100	100	100	100	100
填料 1	质量份	15					
填料 2	质量份		15				
填料 3	质量份			15			
填料 4	质量份				15		
填料 5	质量份					15	
填料 6	质量份						15
交联剂	质量份	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
交联物的压缩永久变形							
70h×300℃		36	39	45	46	56	28
168h×300℃		51	-	66	68	79	46
交联物的重量减少率							
O ₂ 等离子体	g/m ² ·分钟	0.0693	0.0693	0	0	0.0070	0.0693
CF ₄ 等离子体	g/m ² ·分钟	0.2426	0.2080	0.2519	0.2710	0.2773	0.2080
交联物的颗粒产生量							
O ₂ 等离子体	質量%	0.04	0.12	0.05	0.05	0.03	0.34
CF ₄ 等离子体	質量%	0.02	0.05	0.03	0.03	0	0.17