



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월19일  
(11) 등록번호 10-2591386  
(24) 등록일자 2023년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 27/12 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)  
C08L 27/22 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08L 27/12 (2013.01)  
C08L 27/18 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-7037517  
(22) 출원일자(국제) 2020년05월19일  
심사청구일자 2021년11월17일  
(85) 번역문제출일자 2021년11월17일  
(65) 공개번호 10-2022-0005018  
(43) 공개일자 2022년01월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/019807  
(87) 국제공개번호 WO 2020/235565  
국제공개일자 2020년11월26일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2019-094327 2019년05월20일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2005239835 A\*  
JP2012215823 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
다이킨 고교 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1췌메  
13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스  
(72) 발명자  
교니시 도모히사  
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키  
니시 2췌메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고  
교 가부시키키가이샤 내  
노구치 즈요시  
일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키  
니시 2췌메 4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고  
교 가부시키키가이샤 내  
(74) 대리인  
장수길, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 불소 함유 엘라스토머 조성물 및 물품

(57) 요약

미가교 불소 함유 엘라스토머 및 가교 퍼플루오로 수지를 함유하는 불소 함유 엘라스토머 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류  
*C08L 27/22* (2013.01)

---

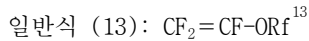
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

미가교 불소 함유 엘라스토머, 가교 퍼플루오로 수지, 충전제 및 가교제를 함유하고, 상기 가교 퍼플루오로 수지의 함유량이, 상기 미가교 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대해 0.5 내지 100질량부이며,

상기 미가교 불소 함유 엘라스토머가 테트라플루오로에틸렌 단위와, 일반식 (13), (14), 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 단위와, 가교 부위를 부여하는 모노머 단위를 포함하는 공중합체인, 불소 함유 엘라스토머 조성물.



(식 중, Rf<sup>13</sup>은, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)



(식 중, Rf<sup>14</sup>는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지상 퍼플루오로알킬기, 탄소수 5 내지 6의 환식 퍼플루오로알킬기, 1 내지 3개의 산소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄 또는 분지상 퍼플루오로옥시알킬기임)



(식 중, Y<sup>15</sup>는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. m은 1 내지 4의 정수이다. n은 1 내지 4의 정수이다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 가교 퍼플루오로 수지가, 가교 폴리테트라플루오로에틸렌, 가교 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체 및 가교 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 불소 함유 엘라스토머 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 가교 퍼플루오로 수지가, 가교 폴리테트라플루오로에틸렌인, 불소 함유 엘라스토머 조성물.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 기재된 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 얻어지는, 물품.

**청구항 5**

폴리머를 함유하고 있고, NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율이 0.20% 이하이고, 25%의 압축률로 압축한 상태에서, 200℃에서 70시간 방치하고, 또한 70℃에서 24시간 방치하고 나서 압축을 개방하고, 20℃에서 30분간 방치한 후에 측정하는 압축 영구 변형률이 55% 이하이며, 미가교 불소 함유 엘라스토머, 가교 퍼플루오로 수지, 충전제 및 가교제를 함유하고, 상기 가교 퍼플루오로 수지의 함유량이, 상기 미가교 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대해 0.5 내지 100질량부이며,

상기 미가교 불소 함유 엘라스토머가 테트라플루오로에틸렌 단위와, 일반식 (13), (14), 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 단위와, 가교 부위를 부여하는 모노머 단위를 포함하는 공중합체인, 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 얻어지는, 물품.

일반식 (13):  $CF_2=CF-ORf^{13}$

(식 중,  $Rf^{13}$ 은, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

일반식 (14):  $CF_2=CFOCF_2ORf^{14}$

(식 중,  $Rf^{14}$ 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지상 퍼플루오로알킬기, 탄소수 5 내지 6의 환식 퍼플루오로알킬기, 1 내지 3개의 산소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄 또는 분지상 퍼플루오로옥시알킬기임)

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

(식 중,  $Y^{15}$ 는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.  $m$ 은 1 내지 4의 정수이다.  $n$ 은 1 내지 4의 정수이다.)

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는, 불소 함유 엘라스토머 조성물 및 물품에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반도체 제조 장치나 액정 제조 장치에서는, 불소 함유 엘라스토머의 시일재가 사용되고 있다. 불소 함유 엘라스토머의 시일재의 강도를 높이는 등의 목적으로, 시일재를 형성하기 위한 불소 함유 엘라스토머 조성물에, 충전제가 배합되는 경우가 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 플루오로올레핀과 퍼플루오로알킬비닐에테르로부터 각각 유도된 반복 단위를 주성분으로 하는 불소계 탄성체에, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말 등의 불소계 수지 미분말을 5 내지 50중량% 배합하여 이루어지는 밀봉재용 조성물이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제97/08239호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 그러나 시일재의 내플라스마성 및 내압축 영구 변형성의 더한층의 개선이 요구되고 있다.

[0006] 본 개시에서는, 내플라스마성이 우수하고, 가혹한 조건에서 사용한 후라도 압축 영구 변형률이 작은 물품을 얻을 수 있는 불소 함유 엘라스토머 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 개시에서는, 내플라스마성이 우수하고, 가혹한 조건에서 사용한 후라도 압축 영구 변형률이 작은 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 개시에 의하면, 미가교 불소 함유 엘라스토머 및 가교 퍼플루오로 수지를 함유하는 불소 함유 엘라스토머 조성물이 제공된다.

[0009] 상기 가교 퍼플루오로 수지가, 가교 폴리테트라플루오로에틸렌, 가교 테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로(알킬비닐에테르) 공중합체 및 가교 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0010] 상기 가교 퍼플루오로 수지가, 가교 폴리테트라플루오로에틸렌인 것이 보다 바람직하다.

[0011] 상기 가교 퍼플루오로 수지의 함유량이, 상기 미가교 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대해 0.5 내지 100질량부인 것이 바람직하다.

[0012] 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 충전제를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0013] 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 개시에 의하면, 상기한 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 얻어지는 물품이 제공된다.

[0015] 또한, 본 개시에 의하면, 폴리머를 함유하고 있고, NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율이 0.20% 이하이고, 25%의 압축률로 압축한 상태에서, 200℃에서 70시간 방치하고, 또한 70℃에서 24시간 방치하고 나서 압축을 개방하고, 20℃에서 30분간 방치한 후에 측정하는 압축 영구 변형률이 55% 이하인 물품이 제공된다.

[0016] 본 개시의 물품에 있어서, 상기 폴리머가 불소 함유 엘라스토머인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0017] 본 개시에 따르면, 내플라스마성이 우수하고, 가혹한 조건에서 사용한 후라도 압축 영구 변형률이 작은 물품을 얻을 수 있는 불소 함유 엘라스토머 조성물을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 본 개시에 따르면, 내플라스마성이 우수하고, 가혹한 조건에서 사용한 후라도 압축 영구 변형률이 작은 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 본 개시의 구체적인 실시 형태에 대해 상세하게 설명하는데, 본 개시는, 이하의 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 미가교 불소 함유 엘라스토머 및 가교 퍼플루오로 수지를 함유한다.

[0021] <불소 함유 엘라스토머>

[0022] 본 개시에 있어서, 미가교 불소 함유 엘라스토머란, 가교되어 있지 않은 불소 함유 엘라스토머이며, 비정질 불소 함유 폴리머이다. 「비정질」이란, 불소 함유 폴리머의 시차 주사 열량 측정 [DSC] (승온 속도 10℃/분) 혹은 시차 열분석 [DTA] (승온 속도 10℃/분)에 있어서 나타난 용해 피크(ΔH)의 크기가 4.5J/g 이하인 것을 말한다. 불소 함유 엘라스토머는, 가교함으로써 엘라스토머 특성을 나타낸다. 엘라스토머 특성이란, 폴리머를 연신할 수 있고, 폴리머를 연신하는 데 필요한 힘이 더 이상 적용되지 않게 되었을 때, 그 원래의 길이를 유지할 수 있는 특성을 의미한다.

[0023] 상기 불소 함유 엘라스토머로서는, 부분 불소화 엘라스토머여도 되고, 퍼플루오로엘라스토머여도 되지만, 내약품성, 내열성이 우수한 점에서 퍼플루오로엘라스토머가 바람직하다.

[0024] 본 개시에 있어서, 부분 불소화 엘라스토머란, 플루오로 모노머 단위를 포함하고, 전체 단량체 단위에 대한 퍼플루오로 모노머 단위의 함유량이 90몰% 미만인 불소 함유 폴리머이며, 20℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고,

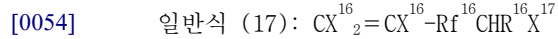
4.5J/g 이하의 용해 피크( $\Delta H$ )의 크기를 갖는 불소 함유 폴리머이다.

- [0025] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로엘라스토머란, 전체 단량체 단위에 대한 퍼플루오로 모노머 단위의 함유량이 90몰 % 이상인 불소 함유 폴리머이며, 20℃ 이하의 유리 전이 온도를 갖고, 4.5J/g 이하의 용해 피크( $\Delta H$ )의 크기를 갖는 불소 함유 폴리머이고, 또한 불소 함유 폴리머에 포함되는 불소 원자의 농도가 71질량% 이상인 폴리머이다. 본 개시에 있어서, 불소 함유 폴리머에 포함되는 불소 원자의 농도는, 불소 함유 폴리머를 구성하는 각 모노머의 종류와 함유량으로부터, 불소 함유 폴리머에 포함되는 불소 원자의 농도(질량%)를 계산에 의해 구하는 것이다.
- [0026] 본 개시에 있어서, 퍼플루오로 모노머란, 분자 중에 탄소 원자-수소 원자 결합을 포함하지 않는 모노머이다. 상기 퍼플루오로 모노머는, 탄소 원자 및 불소 원자 외에, 탄소 원자에 결합되어 있는 불소 원자 중 몇 개가 염소 원자로 치환된 모노머여도 되고, 탄소 원자 외에, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자를 갖는 것이어도 된다. 상기 퍼플루오로 모노머로서는, 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 모노머인 것이 바람직하다. 상기 퍼플루오로 모노머에는, 가교 부위를 부여하는 모노머는 포함되지 않는다.
- [0027] 상기 부분 불소화 엘라스토머로서는, 비닐리덴플루오라이드(VdF)계 불소 고무, 테트라플루오로에틸렌(TFE)/프로필렌(Pr)계 불소 고무, 테트라플루오로에틸렌(TFE)/프로필렌/비닐리덴플루오라이드(VdF)계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로프로필렌(HFP)계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로프로필렌(HFP)/비닐리덴플루오라이드(VdF)계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로프로필렌(HFP)/테트라플루오로에틸렌(TFE)계 불소 고무 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무 및 테트라플루오로에틸렌/프로필렌계 불소 고무로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무는, 비닐리덴플루오라이드 45 내지 85몰%와, 비닐리덴플루오라이드와 공중합 가능한 적어도 1종의 다른 모노머 55 내지 15몰%로 이루어지는 공중합체인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 비닐리덴플루오라이드 50 내지 80몰%와, 비닐리덴플루오라이드와 공중합 가능한 적어도 1종의 다른 모노머 50 내지 20몰%로 이루어지는 공중합체이다.
- [0029] 본 개시에 있어서, 불소 함유 엘라스토머를 구성하는 각 모노머의 함유량은, NMR, FT-IR, 원소 분석, 형광 X선 분석을 모노머의 종류에 따라 적절하게 조합함으로써 산출할 수 있다.
- [0030] 상기 비닐리덴플루오라이드와 공중합 가능한 적어도 1종의 다른 모노머로서는, TFE, HFP, 플루오로알킬비닐에테르, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 트리플루오로에틸렌, 트리플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 트리플루오로부텐, 테트라플루오로이소부텐, 헥사플루오로이소부텐, 불화비닐, 일반식 (11):  $CHX^{11}=CX^{11}Rf^{11}$  (식 중, 2개의  $X^{11}$  중, 한쪽이 H이고, 다른 쪽이 F이며,  $Rf^{11}$ 은 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 플루오로알킬기)로 표시되는 플루오로 모노머, 일반식 (12):  $CH_2=CH-(CF_2)_n-X^{12}$  (식 중,  $X^{12}$ 는 H 또는 F이고, n은 3 내지 10의 정수이다.)로 표시되는 플루오로 모노머; 가교 부위를 부여하는 모노머; 에틸렌, 프로필렌, 알킬비닐에테르 등의 비불소화 모노머를 들 수 있다. 이것들을 각각 단독으로, 또는 임의로 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 TFE, HFP, 플루오로알킬비닐에테르 및 CTFE로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 플루오로알킬비닐에테르로서는,
- [0032] 일반식 (13):  $CF_2=CF-ORf^{13}$
- [0033] (식 중,  $Rf^{13}$ 은, 탄소수 1 내지 8의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)으로 표시되는 플루오로 모노머,
- [0034] 일반식 (14):  $CF_2=CFOCF_2ORf^{14}$
- [0035] (식 중,  $Rf^{14}$ 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지상 퍼플루오로알킬기, 탄소수 5 내지 6의 환식 퍼플루오로알킬기, 1 내지 3개의 산소 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄 또는 분지상 퍼플루오로옥시알킬기)로 표시되는 플루오로 모노머, 및
- [0036] 일반식 (15):  $CF_2=CFO(CF_2CF(Y^{15})O)_m(CF_2)_nF$

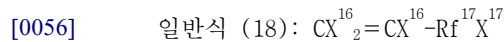
- [0037] (식 중,  $Y^{15}$ 는 불소 원자 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.  $m$ 은 1 내지 4의 정수이다.  $n$ 은 1 내지 4의 정수이다.)로 표시되는 플루오로 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 일반식 (13)으로 표시되는 플루오로 모노머가 보다 바람직하다.
- [0038] 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무의 구체예로서는, VdF/HFP계 고무, VdF/HFP/TFE계 고무, VdF/CTFE계 고무, VdF/CTFE/TFE계 고무, VdF/일반식 (11)로 표시되는 플루오로 모노머계 고무, VdF/일반식 (11)로 표시되는 플루오로 모노머/TFE계 고무, VdF/피플루오로(메틸비닐에테르) [PMVE] 계 고무, VdF/PMVE/TFE계 고무, VdF/PMVE/TFE/HFP계 고무 등을 들 수 있다. VdF/일반식 (11)로 표시되는 플루오로 모노머계 고무로서는, VdF/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>계 고무를 바람직하고, VdF/일반식 (11)로 표시되는 플루오로 모노머/TFE계 고무로서는, VdF/TFE/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>계 고무를 바람직하다.
- [0039] 상기 VdF/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>계 고무는, VdF 40 내지 99.5몰%, 및 CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 0.5 내지 60몰%로 이루어지는 공중합체인 것이 바람직하고, VdF 50 내지 85몰%, 및 CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 15 내지 50몰%로 이루어지는 공중합체인 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 상기 테트라플루오로에틸렌/프로필렌계 불소 고무는, 테트라플루오로에틸렌 45 내지 70몰%, 프로필렌 55 내지 30몰%, 및 가교 부위를 부여하는 플루오로 모노머 0 내지 5몰%로 이루어지는 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0041] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 피플루오로엘라스토머여도 된다. 상기 피플루오로엘라스토머로서는, TFE 단위를 포함하는 피플루오로엘라스토머, 예를 들어 TFE/일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체, 및 TFE/일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0042] 그 조성은, TFE/PMVE 공중합체의 경우, 바람직하게는 45 내지 90/10 내지 55(몰%)이고, 보다 바람직하게는 55 내지 80/20 내지 45이고, 더욱 바람직하게는 55 내지 70/30 내지 45이다.
- [0043] TFE/PMVE/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체의 경우, 바람직하게는 45 내지 89.9/10 내지 54.9/0.01 내지 4(몰%)이고, 보다 바람직하게는 55 내지 77.9/20 내지 49.9/0.1 내지 3.5이고, 더욱 바람직하게는 55 내지 69.8/30 내지 44.8/0.2 내지 3이다.
- [0044] TFE/탄소수가 4 내지 12인 일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체의 경우, 바람직하게는 50 내지 90/10 내지 50(몰%)이고, 보다 바람직하게는 60 내지 88/12 내지 40이고, 더욱 바람직하게는 65 내지 85/15 내지 35이다.
- [0045] TFE/탄소수가 4 내지 12인 일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체의 경우, 바람직하게는 50 내지 89.9/10 내지 49.9/0.01 내지 4(몰%)이고, 보다 바람직하게는 60 내지 87.9/12 내지 39.9/0.1 내지 3.5이고, 더욱 바람직하게는 65 내지 84.8/15 내지 34.8/0.2 내지 3이다.
- [0046] 이들 조성의 범위를 벗어나면, 고무 탄성체로서의 성질이 상실되고, 수지에 가까운 성질이 되는 경향이 있다.
- [0047] 상기 피플루오로엘라스토머로서는, TFE/일반식 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체, TFE/일반식 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체, TFE/일반식 (13)으로 표시되는 플루오로 모노머 공중합체, 및 TFE/일반식 (13)으로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 피플루오로엘라스토머로서는, 국제 공개 제97/24381호, 일본 특허 공고 소61-57324호 공보, 일본 특허 공고 평4-81608호 공보, 일본 특허 공고 평5-13961호 공보 등에 기재되어 있는 피플루오로엘라스토머도 들 수 있다.
- [0049] 가교 부위를 부여하는 모노머란, 가교제에 의해 가교를 형성하기 위한 가교 부위를 불소 함유 엘라스토머에 부여하는 가교성기를 갖는 모노머(큐어 사이트 모노머)이다.
- [0050] 가교 부위를 부여하는 모노머로서는,
- [0051] 일반식 (16):  $CX_2^4=CX^5R_f^2X^6$
- [0052] (식 중,  $X^4$ ,  $X^5$ 는, 각각 독립적으로 H, F 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,  $R_f^2$ 는 1개 이상의 에테르 결합성

산소 원자를 갖고 있어도 되고, 방향환을 갖고 있어도 되고, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬렌기 또는 옥시알킬렌기이고, X<sup>6</sup>은 요오드 원자, 브롬 원자, 니트릴기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 수산기, 비닐기, 아지드기, 술폰닐아지드기, 카르보닐아지드기 또는 알킨기임)으로 표시되는 모노머를 들 수 있다. 알킨기는, 에티닐기여도 된다.

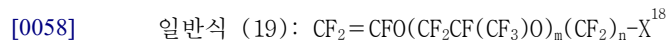
[0053] 가교 부위를 부여하는 모노머로서는, 그 중에서도,



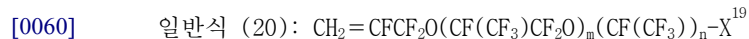
[0055] (식 중, X<sup>16</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 CH<sub>3</sub>, Rf<sup>16</sup>은, 플루오로알킬렌기, 퍼플루오로알킬렌기, 플루오로(폴리)옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로(폴리)옥시알킬렌기, R<sup>16</sup>은, 수소 원자 또는 CH<sub>3</sub>, X<sup>17</sup>은, 요오드 원자 또는 브롬 원자임)로 표시되는 플루오로 모노머,



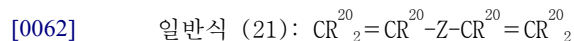
[0057] (식 중, X<sup>16</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 CH<sub>3</sub>, Rf<sup>17</sup>은, 플루오로알킬렌기, 퍼플루오로알킬렌기, 플루오로(폴리)옥시알킬렌기 또는 퍼플루오로(폴리)옥시알킬렌기, X<sup>17</sup>은, 요오드 원자 또는 브롬 원자임)로 표시되는 플루오로 모노머,



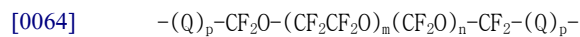
[0059] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수, X<sup>18</sup>은 시아노기, 아지드기, 술폰닐아지드기, 카르보닐아지드기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 알킨기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 -CH<sub>2</sub>I임)로 표시되는 플루오로 모노머,



[0061] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수, X<sup>19</sup>은 시아노기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 -CH<sub>2</sub>OH임)로 표시되는 플루오로 모노머, 및

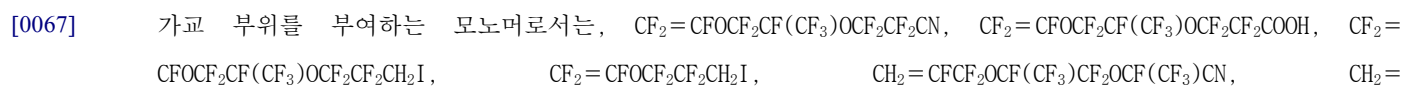


[0063] (식 중, R<sup>20</sup>은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. Z는, 직쇄 또는 분지상으로 산소 원자를 갖고 있어도 되고, 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기, 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬렌기, 적어도 부분적으로 불소화되어 있는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기 혹은 옥시알킬렌기, 또는



[0065] (식 중, Q는 알킬렌기 또는 옥시알킬렌기이다. p는 0 또는 1이다. m/n이 0.2 내지 5이다.)로 표시되고, 분자량이 500 내지 10000인 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌기이다.)로 표시되는 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0066] X<sup>16</sup>은, 불소 원자인 것이 바람직하다. Rf<sup>16</sup> 및 Rf<sup>17</sup>은 탄소수가 1 내지 5인 퍼플루오로알킬렌기인 것이 바람직하다. R<sup>16</sup>은 수소 원자인 것이 바람직하다. X<sup>18</sup>은, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 -CH<sub>2</sub>I인 것이 바람직하다. X<sup>19</sup>은, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 요오드 원자, 브롬 원자, 또는 -CH<sub>2</sub>OH인 것이 바람직하다.



CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)COOH, CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>=CHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I, CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 및 CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CN으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CN 및 CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.

- [0068] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 고온에 있어서의 내압축 영구 변형성이 우수한 점에서, 유리 전이 온도가 -70℃ 이상인 것이 바람직하고, -60℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, -50℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 내한성이 양호한 점에서, 5℃ 이하인 것이 바람직하고, 0℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, -3℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0069] 상기 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량계(메틀러 톨레도사 제조, DSC822e)를 사용하여, 시료 10mg을 10℃/min으로 승온함으로써 DSC 곡선을 얻어, DSC 곡선의 2차 전이 전후의 베이스 라인의 연장선과, DSC 곡선의 변곡점에 있어서의 접선의 2개의 교점의 중점을 나타내는 온도로서 구할 수 있다.
- [0070] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 내열성이 양호한 점에서, 170℃에 있어서의 무니 점도 ML (1+20)이 30 이상인 것이 바람직하고, 40 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가공성이 양호한 점에서, 150 이하인 것이 바람직하고, 120 이하인 것이 보다 바람직하고, 110 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0071] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 내열성이 양호한 점에서, 140℃에 있어서의 무니 점도 ML (1+20)이 30 이상인 것이 바람직하고, 40 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가공성이 양호한 점에서, 180 이하인 것이 바람직하고, 150 이하인 것이 보다 바람직하고, 110 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 내열성이 양호한 점에서, 100℃에 있어서의 무니 점도 ML (1+10)이 10 이상인 것이 바람직하고, 20 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가공성이 양호한 점에서, 120 이하인 것이 바람직하고, 100 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0073] 상기 무니 점도는, ALPHA TECHNOLOGIES사 제조 무니 점도계 MV2000E형을 사용하여, 170℃ 또는 140℃, 100℃에 있어서, JIS K6300에 따라서 측정할 수 있다.
- [0074] 상술한 부분 불소화 엘라스토머 및 퍼플루오로엘라스토머는, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있지만, 얻어지는 중합체의 분자량 분포가 좁아, 분자량의 제어가 용이한 점, 말단에 요오드 원자 또는 브롬 원자를 도입할 수 있는 점에서, 연쇄 이동제로서 요오드 화합물 또는 브롬 화합물을 사용할 수도 있다. 요오드 화합물 또는 브롬 화합물을 사용하여 행하는 중합 방법으로서, 예를 들어 실질적으로 무 산소 상태이며, 요오드 화합물 또는 브롬 화합물의 존재 하에서, 가압하면서 물 매체 중에서 유화 중합을 행하는 방법을 들 수 있다(요오드 이동 중합법). 사용하는 요오드 화합물 또는 브롬 화합물의 대표예로서는, 예를 들어 일반식:
- [0075]  $R^1 I_x Br_y$
- [0076] (식 중, x 및 y는 각각 0 내지 2의 정수이며, 또한  $1 \leq x+y \leq 2$ 를 충족하는 것이고, R<sup>21</sup>은 탄소수 1 내지 16의 포화 또는 불포화의 플루오로 탄화수소기, 또는 클로로플루오로 탄화수소기, 또는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이고, 산소 원자를 포함하고 있어도 됨)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 요오드 화합물 또는 브롬 화합물을 사용함으로써, 요오드 원자 또는 브롬 원자가 중합체에 도입되어, 가교점으로서 기능한다.
- [0077] 요오드 화합물 및 브롬 화합물로서는, 예를 들어 1,3-디요오도퍼플루오로프로판, 2-요오도퍼플루오로프로판, 1,3-디요오도-2-클로로퍼플루오로프로판, 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 1,5-디요오도-2,4-디클로로퍼플루오로펜탄, 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 1,8-디요오도퍼플루오로옥탄, 1,12-디요오도퍼플루오로도데칸, 1,16-디요오도퍼플루오로헥사데칸, 디요오도메탄, 1,2-디요오도에탄, 1,3-디요오도-n-프로판, CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, BrCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br, CF<sub>3</sub>CFBrCF<sub>2</sub>Br, CFC1Br<sub>2</sub>, BrCF<sub>2</sub>CFC1Br, CFBrc1CFC1Br, BrCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br, BrCF<sub>2</sub>CFBrOCF<sub>3</sub>, 1-브로모-2-요오도퍼플루오로에탄, 1-브로모-3-요오도퍼플루오로프로판, 1-브로모-4-요오도퍼플루오로부탄, 2-브로모-3-요오도퍼플루오로부탄, 3-브로모-4-요오도퍼플루오로부텐-1,2-브로모-4-요오도퍼플루오로부텐-1, 벤젠의 모노요오도모노브로모 치환체, 디요오도모노브로모 치환체, 그리고 (2-요오도에틸) 및 (2-브로모에틸) 치환체 등을 들 수 있고, 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 되고 서로 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0078] 이들 중에서도 중합 반응성, 가교 반응성, 입수 용이성 등의 점에서, 1,4-디요오도퍼플루오로부탄, 1,6-디요오도퍼플루오로헥산, 2-요오도퍼플루오로프로판을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0079] 상기 불소 함유 엘라스토머는, 시아노기(-CN기)를 갖는 것이 바람직하다. 시아노기(-CN기)를 갖는 불소 함유 엘라스토머는, 시아노기가 환화 삼량화에 의해 트리아진환을 형성하여 가교할 수 있는 것이며, 물품(가교물)에 우수한 내압축 영구 변형률 및 내열성을 부여할 수 있다.
- [0080] 상기 시아노기를 갖는 불소 함유 엘라스토머로서는, 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 시아노기(-CN기)를 갖는 것이 바람직하다.
- [0081] 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 시아노기(-CN기)를 갖는 불소 함유 엘라스토머로서는, 예를 들어 퍼플루오로엘라스토머 및 부분 불소화 엘라스토머를 들 수 있다.
- [0082] 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 시아노기(-CN기)를 갖는 퍼플루오로엘라스토머로서는, 상술한, TFE/일반식 (13), (14) 또는 (15)로 표시되는 플루오로 모노머/가교 부위를 부여하는 모노머 공중합체 중, 가교 부위를 부여하는 모노머가, 시아노기(-CN기)를 갖는 모노머인 공중합체를 들 수 있다. 이 경우, 시아노기(-CN기)를 갖는 모노머 단위의 함유량은, 양호한 가교 특성 및 내열성의 관점에서, TFE 단위와 일반식 (13), (14) 및 (15)로 표시되는 플루오로 모노머 단위의 합계량에 대해 0.1 내지 5몰%여도 되고, 0.3 내지 3몰%여도 된다. 더욱 적합한 조성은, 상술한 바와 같다.
- [0083] 또한, 시아노기(-CN기)를 갖는 모노머로서는, 예를 들어
- [0084] 식:  $CY_2^1 = CY^1(CF_2)_n - CN$
- [0085] (식 중,  $Y^1$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 불소 원자, n은 1 내지 8의 정수임)
- [0086] 식:  $CF_2 = CF CF_2 R_f^8 - CN$
- [0087] (식 중,  $R_f^8$ 은  $-(OCF_2)_n-$  또는  $-(OCF(CF_3))_n-$ 이고, n은 0 내지 5의 정수임)
- [0088] 식:  $CF_2 = CF CF_2 (OCF(CF_3)CF_2)_m (OCH_2CF_2CF_2)_n OCH_2CF_2 - CN$
- [0089] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 0 내지 5의 정수임)
- [0090] 식:  $CF_2 = CF CF_2 (OCH_2CF_2CF_2)_m (OCF(CF_3)CF_2)_n OCF(CF_3) - CN$
- [0091] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 0 내지 5의 정수임)
- [0092] 식:  $CF_2 = CF (OCF_2CF(CF_3))_m O(CF_2)_n - CN$
- [0093] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 8의 정수임)
- [0094] 식:  $CF_2 = CF (OCF_2CF(CF_3))_m - CN$
- [0095] (식 중, m은 1 내지 5의 정수)
- [0096] 식:  $CF_2 = CFOCF_2(CF(CF_3)OCF_2)_n CF(-CN)CF_3$
- [0097] (식 중, n은 1 내지 4의 정수)
- [0098] 식:  $CF_2 = CFO(CF_2)_n OCF(CF_3) - CN$
- [0099] (식 중, n은 2 내지 5의 정수)
- [0100] 식:  $CF_2 = CFO(CF_2)_n - (C_6H_4) - CN$
- [0101] (식 중, n은 1 내지 6의 정수)
- [0102] 식:  $CF_2 = CF(OCF_2CF(CF_3))_n OCF_2CF(CF_3) - CN$
- [0103] (식 중, n은 1 내지 2의 정수)
- [0104] 식:  $CH_2 = CF CF_2 O(CF(CF_3)CF_2O)_n CF(CF_3) - CN$

- [0105] (식 중, n은 0 내지 5의 정수),
- [0106] 식:  $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-CN$
- [0107] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 3의 정수임)
- [0108] 식:  $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)OCF(CF_3)-CN$
- [0109] 식:  $CH_2=CFCF_2OCH_2CF_2-CN$
- [0110] 식:  $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_mCF_2CF(CF_3)-CN$
- [0111] (식 중, m은 0 이상의 정수임)
- [0112] 식:  $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2O(CF_2)_n-CN$
- [0113] (식 중, n은 1 이상의 정수)
- [0114] 식:  $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2-CN$
- [0115] 으로 표시되는 모노머 등을 들 수 있고, 이것들을 각각 단독으로, 또는 임의로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0116] 상기 중에서도,
- [0117] 식:  $CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_mO(CF_2)_n-CN$
- [0118] (식 중, m은 0 내지 5의 정수, n은 1 내지 8의 정수임)으로 표시되는 모노머가 바람직하고,  $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 이 보다 바람직하다.
- [0119] 이들 퍼플루오로엘라스토머는, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0120] 이러한 퍼플루오로엘라스토머의 구체예로서는, 국제 공개 제97/24381호, 일본 특허 공고 소61-57324호 공보, 일본 특허 공고 평4-81608호 공보, 일본 특허 공고 평5-13961호 공보 등에 기재되어 있는 불소 고무 등을 들 수 있다.
- [0121] 주쇄 말단 및/또는 측쇄에 시아노기(-CN기)를 갖는 부분 불소화 엘라스토머로서는, 비닐리덴플루오라이드(VdF)계 불소 고무, 테트라플루오로에틸렌(TFE)/프로필렌계 불소 고무, 테트라플루오로에틸렌(TFE)/프로필렌/비닐리덴플루오라이드(VdF)계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로에틸렌(HFP)계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로프로필렌(HFP)/비닐리덴플루오라이드(VdF)계 불소 고무, 에틸렌/헥사플루오로프로필렌(HFP)/테트라플루오로에틸렌(TFE)계 불소 고무, 플루오로 실리콘계 불소 고무, 또는 플루오로포스파젠계 불소 고무 등을 들 수 있고, 이것들을 각각 단독으로, 또는 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0122] 비닐리덴플루오라이드계 불소 고무란, 비닐리덴플루오라이드 45 내지 85몰%와, 비닐리덴플루오라이드와 공중합 가능한 적어도 1종의 다른 모노머 55 내지 15몰%로 이루어지는 불소 함유 공중합체를 말한다. 바람직하게는, 비닐리덴플루오라이드 50 내지 80몰%와, 비닐리덴플루오라이드와 공중합 가능한 적어도 1종의 다른 모노머 50 내지 20몰%로 이루어지는 불소 함유 공중합체를 말한다.
- [0123] 비닐리덴플루오라이드와 공중합 가능한 적어도 1종의 다른 모노머로서는, 예를 들어 TFE, CTFE, 트리플루오로에틸렌, HFP, 트리플루오로프로필렌, 테트라플루오로프로필렌, 펜타플루오로프로필렌, 트리플루오로부텐, 테트라플루오로이소부텐, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE), 불화비닐 등의 플루오로 모노머, 에틸렌, 프로필렌, 알킬비닐에테르 등의 비불소화 모노머를 들 수 있다. 이들을 각각 단독으로, 또는 임의로 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 TFE, HFP, 퍼플루오로(알킬비닐에테르)가 바람직하다.
- [0124] 구체적인 고무로서는, VdF-HFP계 고무, VdF-HFP-TFE계 고무, VdF-CTFE계 고무, VdF-CTFE-TFE계 고무 등을 들 수 있다.
- [0125] 이들 부분 불소화 엘라스토머는, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0126] 또한, 불소 함유 엘라스토머로서, 엘라스토머성 불소 함유 폴리머쇄 세그먼트와 비엘라스토머성 불소 함유 폴리머쇄 세그먼트로 이루어지는 열가소성 불소 고무를 사용해도 된다.

- [0127] <가교 퍼플루오로 수지>
- [0128] 본 개시에서 사용하는 가교 퍼플루오로 수지는, 미가교 퍼플루오로 수지를 가교함으로써 얻어지는 가교 퍼플루오로 수지이다. 가교 퍼플루오로 수지는, 바람직하게는 퍼플루오로 수지를 구성하는 플루오로 폴리머 분자끼리가 가교된 구조를 갖고 있다.
- [0129] 가교 퍼플루오로 수지는, 제3급 탄소를 함유하는 것이 바람직하다. 제3급 탄소는, 통상 미가교 퍼플루오로 수지가 가교됨으로써 형성되고, 바람직하게는 미가교 퍼플루오로 수지에 방사선을 조사함으로써 형성된다. 제3급 탄소의 함유량은, 가교 퍼플루오로 수지를 구성하는 전체 모노머 단위의 합계에 대해 0.035 내지 0.100몰%여도 된다.
- [0130] 가교 퍼플루오로 수지 중의 가교에 의해 형성된 제3급 탄소의 유무는, 예를 들어 후술하는 측정 조건에서 가교 퍼플루오로 수지의 <sup>19</sup>F-NMR 측정을 행하여, -183ppm 부근의 케미컬 시프트의 유무를 확인함으로써, 확인할 수 있다. 가교 퍼플루오로 수지 중에 제3급 탄소가 존재하는 경우, 제3급 탄소 상의 F 원자에서 유래되는 케미컬 시프트가 검출된다.
- [0131] 가교 퍼플루오로 수지가, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위만을 함유하는 경우, 또는 TFE 단위 및 극미량의 변성 모노머 단위를 함유하는 경우, 가교 퍼플루오로 수지 중의 상기 제3급 탄소의 함유량은, 예를 들어 <sup>19</sup>F-NMR 측정을 행하여, 다음의 A 내지 D의 피크 강도(피크의 적분값)를 구하고, 다음 계산식에 따라서 산출할 수 있다.
- [0132] <sup>19</sup>F-NMR 측정 조건
- [0133] 측정 장치: 고체 <sup>19</sup>F-NMR 측정 장치, BRUKER사 제조
- [0134] 측정 조건: 282MHz(가교 퍼플루오로 수지의 CF<sub>2</sub>를 -120ppm으로 함), 회전수 30kHz
- [0135] 피크 강도 A
- [0136] 케미컬 시프트 -60 내지 -85ppm에 관찰되는 피크에서 CF<sub>3</sub>의 C-F\* 3개에서 유래되는 피크의 강도
- [0137] 피크 강도 B
- [0138] 케미컬 시프트 -90 내지 -150ppm에 관찰되는 피크에서 주로 TFE 유래의 C-F\* 4개에서 유래되는 피크의 강도
- [0139] 피크 강도 C
- [0140] 케미컬 시프트 -150 내지 -160ppm에 관찰되는 피크에서 CF의 C-F\* 1개에서 유래되는 피크의 강도
- [0141] 피크 강도 D
- [0142] 케미컬 시프트 -176 내지 -190ppm에 관찰되는 피크에서, 제3급 탄소-CF<sub>2</sub>CF\*(-CF<sub>2</sub>-)CF<sub>2</sub>-에서 유래되는 F\*의 피크의 강도
- [0143] 계산식
- [0144] 제3급 탄소의 함유량(몰%)=100×(피크 강도 D)÷{(피크 강도 A÷3)+(피크 강도 B÷4)+(피크 강도 C)+(피크 강도 D)}
- [0145] 또한, 가교 퍼플루오로 수지가, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위 및 퍼플루오로(알킬비닐에테르)(PAVE) 단위를 함유하는 경우, 가교 퍼플루오로 수지 중의 상기 제3급 탄소의 함유량은, 예를 들어 <sup>19</sup>F-NMR 측정을 행하여, 다음의 A 내지 C의 피크 강도(피크의 적분값)를 구하고, 다음 계산식에 따라서 산출할 수 있다.
- [0146] <sup>19</sup>F-NMR 측정 조건
- [0147] 측정 장치: 고체 <sup>19</sup>F-NMR 측정 장치, BRUKER사 제조
- [0148] 측정 조건: 282MHz(가교 퍼플루오로 수지의 CF<sub>2</sub>를 -120ppm으로 함), 회전수 30kHz

- [0149] 피크 강도 A
- [0150] PAVE가 퍼플루오로(프로필비닐에테르)(PPVE)인 경우에는, 케미컬 시프트  $-80(-74 \text{ 내지 } -85)\text{ppm}$ 에 관측되는 피크이며, PPVE의  $-O-CF_2^*$ 과  $-CF_3^*$ 의  $C-F^*$  5개에서 유래되는 피크의 강도
- [0151] 피크 강도 B
- [0152] 케미컬 시프트  $-120(-84 \text{ 내지 } -150)\text{ppm}$ 에 관측되는 피크이며, PPVE의  $C-F^*$  5개와 TFE 유래의  $C-F^*$  4개가 겹쳐 있는 피크의 강도
- [0153] 피크 강도 C
- [0154] 케미컬 시프트  $-183(-178 \text{ 내지 } -191)\text{ppm}$ 에 관측되는 피크이며, 제3급 탄소  $-CF_2CF^*(-CF_2-)CF_2-$ 에서 유래되는  $F^*$ 의 피크의 강도
- [0155] 계산식
- [0156] 제3급 탄소의 함유량(몰%) =  $100 \times (\text{피크 강도 C}) \div \{(\text{피크 강도 A} \div 5) + [\text{피크 강도 B} - \text{피크 강도 A}] \div 4 + (\text{피크 강도 C})\}$
- [0157] 미가교 퍼플루오로 수지를 가교하는 방법으로서, 미가교 퍼플루오로 수지에 방사선을 조사하는 방법이 바람직하다.
- [0158] 방사선의 조사 온도는, 바람직하게는 80 내지 360℃이고, 보다 바람직하게는 100℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 140℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 350℃ 이하이다.
- [0159] 상기 조사 온도의 조정은 특별히 한정되지는 않고, 공지的方法으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 상기 퍼플루오로 수지를 소정의 온도로 유지한 가열로 내에서 유지하는 방법이나, 핫 플레이트 상에 얹어, 핫 플레이트에 내장된 가열 히터에 통전시키거나, 외부의 가열 수단에 의해 핫 플레이트를 가열하는 등의 방법을 들 수 있다.
- [0160] 방사선의 조사선량은, 바람직하게는 1 내지 2500kGy이고, 보다 바람직하게는 1000kGy 이하이고, 더욱 바람직하게는 750kGy 이하이고, 보다 바람직하게는 30kGy 이상이고, 더욱 바람직하게는 80kGy 이상이다.
- [0161] 방사선으로서, 전자선, 자외선, 감마선, X선, 중성자선, 혹은 고에너지 이온 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 투과력이 우수하고, 선량률이 높고, 공업적 생산에 적합한 점에서 전자선이 바람직하다.
- [0162] 방사선을 조사하는 방법으로서, 특별히 한정되지는 않고, 종래 공지의 방사선 조사 장치를 사용하여 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0163] 방사선의 조사 환경으로서, 특별히 제한되지는 않지만, 산소 농도가 1000ppm 이하인 것이 바람직하고, 산소 부존재 하인 것이 보다 바람직하고, 진공 중, 또는 질소, 헬륨 혹은 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 중인 것이 더욱 바람직하다.
- [0164] 가교 퍼플루오로 수지를 얻기 위해, 미가교 퍼플루오로 수지를 사용한다. 본 개시에 있어서, 퍼플루오로 수지란, 폴리머의 주쇄를 구성하는 탄소 원자에 결합된 1개의 원자가 모두 불소 원자인 부분 결정성 퍼플루오로 폴리머이며, 퍼플루오로 엘라스토머가 아니라 퍼플루오로 플라스틱이다. 퍼플루오로 수지는, 융점을 갖고, 열가소성을 갖는다. 퍼플루오로 수지는, 퍼플루오로 수지를 구성하는 전체 모노머 단위에 대해, 1질량% 이하의 부분 불소화 모노머 단위 및 비불소화 모노머 단위를 함유해도 된다. 또한, 퍼플루오로 수지에 있어서는, 폴리머 말단기, 즉, 폴리머쇄를 끝내는 기에 불소 원자 이외의 다른 원자가 존재해도 된다. 폴리머 말단기는, 대개 중합 반응을 위해 사용한 중합 개시제 또는 연쇄 이동제에서 유래되는 기이다.
- [0165] 가교 퍼플루오로 수지의 불소 함유율로서는, 바람직하게는 75.0질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 75.5질량% 이상이고, 바람직하게는 76.0질량% 이하이다. 가교 퍼플루오로 수지의 불소 함유율은, 가교 퍼플루오로 수지의 모노머 조성으로부터 계산에 의해 구할 수 있다.
- [0166] 가교 퍼플루오로 수지는, 테트라플루오로에틸렌 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 가교 퍼플루오로 수지의 테트라플루오로에틸렌 단위의 함유량으로서, 가교 퍼플루오로 수지를 구성하는 전체 단량체 단위에 대해, 바람직하게는 85질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 90질량% 이상이고, 바람직하게는 100질량% 이하이다. 가교

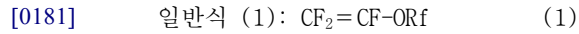
피플루오로 수지의 테트라플루오로에틸렌 단위의 함유량은, <sup>19</sup>F-NMR 분석에 의해 구할 수 있다.

- [0167] 가교 피플루오로 수지로서는, 가교 폴리테트라플루오로에틸렌 [PTFE], 가교 테트라플루오로에틸렌/피플루오로 (알킬비닐에테르) 공중합체 [PFA] 및 가교 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 [FEP] 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, 가교 PTFE가 보다 바람직하고, 가교 변성 PTFE가 더욱 바람직하다.
- [0168] 또한, 2종 이상의 가교 피플루오로 수지를 조합하여 사용해도 되고, 예를 들어 가교 PTFE 및 가교 PFA의 조합, 및 가교 PTFE 및 가교 FEP의 조합을 사용할 수 있다.
- [0169] 가교 피플루오로 수지는, 비용융 가공성을 갖는 것이어도 되고, 용융 가공성을 갖는 것이어도 되지만, 용융 가공성을 갖는 것이 바람직하다. 상기 피플루오로 수지가 용융 가공성을 갖고 있는 경우, 후술하는 측정 방법에 의해, 상기 피플루오로 수지의 용융 점도 또는 멜트 플로 레이트(MFR)를 측정 가능하다. 상기 피플루오로 수지의 MFR로서는, 충분한 내플라스마성 및 내압축 영구 변형특성을 갖는 물질이 얻어지고, 불소 함유 엘라스토머와의 혼합이 용이한 점에서, 바람직하게는 1 내지 100g/10분이고, 보다 바람직하게는 1 내지 50g/10분이고, 특히 바람직하게는 2 내지 30g/10분이다.
- [0170] 본 개시에 있어서, MFR은, ASTM D1238에 따라서, 멜트인덱서(야스다 세이키 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여, 플루오로 폴리머의 종류에 따라 정해진 측정 온도(예를 들어, PTFE인 경우는 380℃, PFA나 FEP인 경우는 372℃), 하중(예를 들어, PTFE, PFA, FEP인 경우는 5kg)에 있어서 내경 2.1mm, 길이 8mm의 노즐로부터 10분간당 유출되는 폴리머의 질량(g/10분)으로서 얻어지는 값이다.
- [0171] 상기 피플루오로 수지의 용점은, 바람직하게는 190 내지 355℃이고, 보다 바람직하게는 200℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 220℃ 이상이고, 특히 바람직하게는 280℃ 이상이고, 가장 바람직하게는 324℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 350℃ 이하이다. 상기 용점은, 시차 주사 열량계 [DSC] 를 사용하여 10℃/분의 속도로 승온하였을 때의 용해열 곡선에 있어서의 피크에 대응하는 온도이다.
- [0172] 가교 PTFE는, PTFE를 가교함으로써 얻어진다. PTFE로서는, 피브릴화성을 갖는 것이어도 되고, 피브릴화성을 갖지 않는 것이어도 되지만, 불소 함유 엘라스토머와 용이하게 혼합할 수 있는 점에서 피브릴화성을 갖지 않는 것이 바람직하다. 피브릴화성을 갖지 않는 미가교 PTFE를 가교함으로써, 피브릴화성을 갖지 않는 가교 PTFE가 얻어진다. 피브릴화성이란, 용이하게 섬유화되어 피브릴을 형성하는 특성을 말한다. 피브릴화성의 유무는, TFE의 중합체로 만들어진 분말인 「고분자량 PTFE 분말」을 성형하는 대표적인 방법인 「페이스트 압출」로 판단할 수 있다. 통상, 페이스트 압출이 가능한 것은, 고분자량의 PTFE가 피브릴화성을 갖기 때문이다. 페이스트 압출로 얻어진 미소성의 성형물에 실질적인 강도나 연신이 없는 경우, 예를 들어 연신율이 0%이며 인장하면 끊어지는 경우는 피브릴화성이 없다고 간주할 수 있다.
- [0173] 피브릴화성을 갖지 않는 PTFE는, 통상 용융 가공성을 갖고 있다. 용융 가공성이란, 폴리머를 용융하여 가공할 수 있는 특성을 말한다.
- [0174] 또한, PTFE는, 분자량이 비교적 낮은 것이 바람직하고, 380℃에 있어서의 용융 점도가  $1 \times 10^2$  내지  $7 \times 10^5$  Pa · s인 것이 바람직하다. 상기 범위 내의 용융 점도를 갖는 PTFE는, 통상 피브릴화성을 갖지 않는다.
- [0175] 상기 용융 점도는, ASTM D 1238에 준거하여, 플로테스터(시마즈 세이사쿠쇼사 제조) 및 2φ-8L의 다이를 사용하여, 미리 380℃에서 5분간 가열해 둔 2g의 시료를 0.7MPa의 하중에서 상기 온도로 유지하여 측정된 값이다.
- [0176] 상기 PTFE는, 용점이 324 내지 336℃인 것이 바람직하다.
- [0177] 상기 PTFE는, 테트라플루오로에틸렌(TFE) 단위만으로 이루어지는 호모 PTFE여도 되고, TFE 단위 및 TFE와 공중합 가능한 변성 모노머에 기초하는 변성 모노머 단위를 포함하는 변성 PTFE여도 된다. 가교 전후에 있어서 폴리머의 조성은 변화되지 않으므로, 가교 PTFE는 미가교 PTFE가 갖는 조성을 그대로 갖는다.
- [0178] 상기 변성 PTFE에 있어서, 상기 변성 모노머 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대해, 바람직하게는 0.001 내지 1질량%이고, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하이다. 본 개시에 있어서, 상기 변성 모노머 단위란, 변성 PTFE의 분자 구조의 일부분이며 변성 모노머에서 유래되는 부분을 의미하고, 전체 단량체 단위란, 변성 PTFE의 분자 구조에 있어서의 모든 단량체에서 유래되는 부분을 의미한다. 상기 변성 모노머 단위의 함유량은, 푸리에 변환형 적외 분광법(FT-IR)

등의 공지의 방법에 의해 구할 수 있다.

[0179] 상기 변성 모노머로서는, TFE와의 공중합이 가능한 것이면 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 헥사플루오로프로필렌 [HFP] 등의 퍼플루오로올레핀; 클로로트리플루오로에틸렌 [CTFE] 등의 클로로플루오로올레핀; 트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴 [VDF] 등의 수소 함유 플루오로올레핀; 플루오로알킬비닐에테르; 퍼플루오로알킬에틸렌; 에틸렌 등을 들 수 있다. 또한, 사용하는 변성 모노머는 1종이어도 되고, 복수종이어도 된다.

[0180] 상기 플루오로알킬비닐에테르로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어

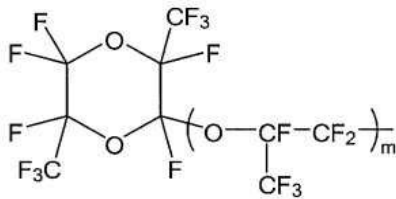


[0182] (식 중, R<sub>f</sub>는 퍼플루오로 유기기를 나타낸다.)로 표시되는 퍼플루오로 불포화 화합물 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서, 상기 「퍼플루오로 유기기」란, 탄소 원자에 결합되는 수소 원자가 모두 불소 원자로 치환되어 이루어지는 유기기를 의미한다. 상기 퍼플루오로 유기기는, 에테르 산소를 갖고 있어도 된다.

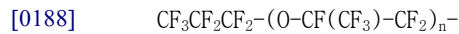
[0183] 상기 플루오로알킬비닐에테르로서는, 예를 들어 상기 일반식 (1)에 있어서, R<sub>f</sub>가 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기를 나타내는 것인 퍼플루오로(알킬비닐에테르) [PAVE] 를 들 수 있다. 상기 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 5이다.

[0184] 상기 PAVE에 있어서의 퍼플루오로알킬기로서는, 예를 들어 퍼플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기 등을 들 수 있지만, 퍼플루오로알킬기가 퍼플루오로프로필기인 퍼플루오로(프로필비닐에테르) [PPVE] 가 바람직하다.

[0185] 상기 플루오로알킬비닐에테르로서는 또한, 상기 일반식 (1)에 있어서, R<sub>f</sub>가 탄소수 4 내지 9의 퍼플루오로(알콕시알킬)기인 것, R<sub>f</sub>가 하기 식:



[0186] (식 중, m은 0 내지 4의 정수를 나타낸다.)로 표시되는 기인 것, R<sub>f</sub>가 하기 식:



[0189] (식 중, n은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.)으로 표시되는 기인 것 등을 들 수 있다.

[0190] 퍼플루오로알킬에틸렌으로서 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 (퍼플루오로부틸)에틸렌(PFBE), (퍼플루오로헥실)에틸렌, (퍼플루오로옥틸)에틸렌 등을 들 수 있다.

[0191] 상기 변성 PTFE에 있어서의 변성 모노머로서는, 바람직하게는 HFP, CTFE, VDF, PPVE, PFBE 및 에틸렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고, 보다 바람직하게는 PPVE, HFP 및 CTFE로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고, 더욱 바람직하게는 PPVE 및 HFP로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이고, 특히 바람직하게는 PPVE이다.

[0192] 가교 PFA는, PFA를 가교함으로써 얻어진다. PFA는, TFE 단위와 PAVE 단위를 함유한다. PFA에 함유되는 PAVE로서는, R<sub>f</sub>가 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기인 일반식 (1)로 표시되는 퍼플루오로 불포화 화합물이 바람직하고, 퍼플루오로(메틸비닐에테르), 퍼플루오로(에틸비닐에테르) 및 퍼플루오로(프로필비닐에테르)(PPVE)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, PPVE가 더욱 바람직하다.

[0193] PFA에 있어서의 PAVE 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대해, 바람직하게는 1.0질량% 초과 10질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 3.5질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 4.0질량% 이상이고, 가장 바람직하게는 5.0질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 8.0질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 7.0질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 6.5질량% 이하이고, 가장 바람직하게는 6.0질량% 이하이다.

[0194] PFA에 있어서의 TFE 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대해, 바람직하게는 90질량% 이상 99.0질량% 미만이고, 보다 바람직하게는 92.0질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 93.0질량% 이상이고, 특히 바람직하게는

93.5질량% 이상이고, 가장 바람직하게는 94.0질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 98.0질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 97.5질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 96.0질량% 이하이고, 가장 바람직하게는 95.0질량% 이하이다.

- [0195] TFE 단위 및 PAVE 단위의 양은, <sup>19</sup>F-NMR법에 의해 측정할 수 있다. PFA는, TFE 단위 및 PAVE 단위만으로 이루어지는 공중합체여도 된다.
- [0196] PFA의 용점은, 바람직하게는 280 내지 322℃이고, 보다 바람직하게는 290℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 315℃ 이하이다.
- [0197] PFA의 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 70 내지 110℃이고, 보다 바람직하게는 80℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이다. 상기 유리 전이 온도는, 동적 점탄성 측정에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0198] 가교 FEP는, FEP를 가교함으로써 얻어진다. FEP는, TFE 단위와 HFP 단위를 함유한다.
- [0199] FEP에 있어서의 HFP 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대해, 바람직하게는 1.0질량% 초과 30질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 5.0질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 15.0질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 10.0질량% 이하이다.
- [0200] FEP에 있어서의 TFE 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위에 대해 바람직하게는 70질량% 이상 99.0질량% 미만이고, 보다 바람직하게는 85.0질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90.0질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 97.0질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 95.0질량% 이하이다.
- [0201] FEP는 PAVE 단위를 더 함유할 수 있다. 상기 TFE/HFP 공중합체에 포함되는 PAVE 단위로서는, 상술한 PAVE 단위와 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0202] FEP가, TFE 단위, HFP 단위, 및 PAVE 단위를 포함하는 공중합체인 경우(이하, 「TFE/HFP/PAVE 공중합체」라고도 함), 질량비(TFE/HFP/PAVE)가 70 내지 99.8/0.1 내지 25/0.1 내지 25(질량%)인 것이 바람직하다. 상기 질량비(TFE/HFP/PAVE)는, 75 내지 98/1.0 내지 15/1.0 내지 10(질량%)인 것이 보다 바람직하다. 상기 TFE/HFP/PAVE 공중합체는, HFP 단위 및 PAVE 단위를 합계로 1질량% 초과 포함하는 것이 바람직하다.
- [0203] TFE 단위, HFP 단위 및 PAVE 단위의 함유량은, <sup>19</sup>F-NMR법에 의해 측정할 수 있다.
- [0204] FEP의 용점은, 바람직하게는 200 내지 322℃이고, 보다 바람직하게는 200℃ 초과이고, 더욱 바람직하게는 220℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 300℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 280℃ 이하이다.
- [0205] FEP의 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 60 내지 110℃이고, 보다 바람직하게는 65℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이다. 상기 유리 전이 온도는, 동적 점탄성 측정에 의해 측정하여 얻어지는 값이다.
- [0206] 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물에 있어서의 가교 퍼플루오로 수지의 함유량은, 미가교 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.5 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 50질량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 25질량부이다.
- [0207] <그 밖의 성분>
- [0208] 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 가교 퍼플루오로 수지 이외의 충전제를 더 함유해도 된다.
- [0209] 충전제(단, 가교 퍼플루오로 수지를 제외함)로서는, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등의 이미드 구조를 갖는 이미드계 필러, 폴리아릴레이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리옥시벤조에이트 등의 엔지니어링 플라스틱제의 유기 필러, 산화규소, 산화알루미늄, 산화이트륨 등의 금속 산화물 필러, 탄화규소, 탄화알루미늄 등의 금속 탄화물, 질화규소, 질화알루미늄 등의 금속 질화물 필러, 불화알루미늄, 불화카본 등의 무기 필러를 들 수 있다.
- [0210] 이들 중에서도, 각종 플라스틱의 차폐 효과의 점에서, 산화알루미늄, 산화이트륨, 탄화규소, 질화규소, 폴리이미드, 불화카본이 바람직하다.
- [0211] 또한, 상기 무기 필러, 유기 필러를 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 배합해도 된다.
- [0212] 충전제(단, 가교 퍼플루오로 수지를 제외함)의 함유량은, 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.01 내지 100질량부, 보다 바람직하게는 0.05 내지 50질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 10질량부, 특히

바람직하게는 0.05 내지 3질량부이다.

[0213] 특히 고순도이며 또한 비오염성이 요구되지 않는 분야에서는, 필요에 따라서 불소 함유 엘라스토머 조성물에 배합되는 통상의 첨가물, 예를 들어 가공 보조제, 가소제, 착색제 등을 배합할 수 있고, 상기한 것과는 다른 상용의 가교제나 가교 보조제를 1종 또는 그 이상 배합해도 된다.

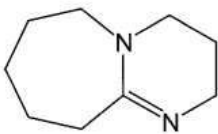
[0214] 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 유기 염기성 화합물을 함유해도 된다. 유기 염기성 화합물로서는, 식:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-NH}_2$ 의 옥타데실아민;

[0215] 식:  $\text{H}_2\text{N-C(O)-(CH}_2)_{11}\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ 의 에루카아미드;

[0216] 식:  $\text{H}_2\text{N-C(O)-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ 의 올레아미드;

[0217] 식:  $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$ 의 헥사메틸렌디아민

[0218] 식:



[0219] ...  
 [0220] 의 1,8-디아자비시클로운데카-7-엔(DBU) 등을 들 수 있다.

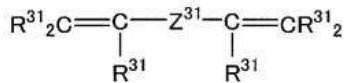
[0221] 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 가교제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물이 가교제를 함유함으로써, 본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물에서, 물품으로서의 가교물을 용이하게 얻을 수 있다. 상기 가교제로서는, 퍼옥시드 가교, 폴리올 가교, 폴리아민 가교, 트리아진 가교, 옥사졸 가교, 이미다졸 가교, 및 티아졸 가교에 있어서 사용하는 가교제를 들 수 있다. 상기 불소 함유 엘라스토머가 시아노기(-CN기)를 갖는 불소 함유 엘라스토머인 경우, 가교제로서는 옥사졸 가교제, 이미다졸 가교제 및 티아졸 가교제로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0222] 퍼옥시드 가교에 있어서 사용하는 가교제는, 열이나 산화 환원계의 존재 하에서 용이하게 퍼옥시 라디칼을 발생시킬 수 있는 유기 과산화물이면 되고, 구체적으로는, 예를 들어 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로hex산, 2,5-디메틸hex산-2,5-디히드로퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드(퍼부틸D), t-부틸쿠밀퍼옥시드(퍼부틸C), 디쿠밀퍼옥시드(퍼쿠밀D, 퍼쿠밀D-40, 퍼쿠밀D-40MB(T)), α, α-비스(t-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)hex산(퍼hex사25B, 퍼hex사25B-40), 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-hex신-3(퍼hex신25B, 퍼hex신25B-40), 벤조일퍼옥시드, t-부틸퍼옥시벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)hex산(퍼hex사25Z), t-부틸퍼옥시말레산(t-부틸MA), t-부틸퍼옥시이소프로필카르보네이트(퍼부틸I-75), 메틸에틸케톤퍼옥시드(퍼메크D(DR), 퍼메크H(HR, HY), 퍼메크N(NR, NY), 퍼메크S(SR), 퍼메크F(FR), 퍼메크G(GR, GY)), 시클로hex사논퍼옥시드(퍼hex사H), 아세틸아세톤퍼옥시드(퍼큐어AH, AL), 1,1-디(t-hex실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산(퍼hex사TMH), 1,1-디(t-hex실퍼옥시)시클로hex산(퍼hex사HC), 1,1-디(t-부틸퍼옥시)-2-메틸시클로hex산(퍼hex사MC), 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로hex산(퍼hex사C-80(S), 퍼hex사C-75(EB), 퍼hex사C(C), 퍼hex사C-40, 퍼hex사C-40MB(S)), 2,2-디(t-부틸퍼옥시)부탄(퍼hex사22), 4,4-디-(t-부틸퍼옥시)펜탄산부틸(퍼hex사V, 퍼hex사V-40(F)), 2,2-디(4,4-디-(t-부틸퍼옥시)시클로hex실)프로판(퍼테트라A), p-멘탄히드로퍼옥시드(퍼멘타H), 디이소프로필벤젠히드로퍼옥시드(퍼쿠밀P), 1,1,3,3-테트라메틸부틸히드로퍼옥시드(퍼옥타H), 쿠멘히드로퍼옥시드(퍼쿠밀H-80), t-부틸히드로퍼옥시드(퍼부틸H-69), 디(2-t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠(퍼부틸P, 퍼부틸P-40, 페록시몬F-40, 퍼부틸P-40MB(K)), 디-t-hex실퍼옥시드(퍼hex실D), 디이소부틸퍼옥시드(퍼로일IB), 디(3,5,5-트리메틸hex사노일)퍼옥시드(퍼로일355(S)), 디라우로일퍼옥시드(퍼로일L), 디숙신산퍼옥시드(퍼로일SA), 디-(3-메틸벤조일)퍼옥시드, 벤조일(3-메틸벤조일)퍼옥시드 및 디벤조일퍼옥시드의 혼합물(나이퍼BMT-K40, 나이퍼BMT-M), 디벤조일퍼옥시드(나이퍼BW, 나이퍼BO, 나이퍼FF, 나이퍼BS, 나이퍼E, 나이퍼NS), 디(4-메틸벤조일)퍼옥시드(나이퍼PMB), 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트(퍼로일NPP-50M), 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트(퍼로일IPP-50, 퍼로일IPP-27), 디(4-t-부틸시클로hex실)퍼옥시디카르보네이트(퍼로일TCP), 디(2-에틸hex실)퍼옥시디카르보네이트(퍼로일OPP), 디-sec-부틸퍼옥시디카르보네이트(퍼로일SBP), 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트(퍼쿠밀ND, 퍼쿠밀ND-50E), 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트(퍼옥타ND, 퍼옥타ND-50E), t-hex실퍼옥시네오데카노에이트(퍼hex실ND, 퍼hex실ND-50E), t-부틸퍼옥시네오데카노에이트(퍼부틸ND, 퍼부틸ND-50E), t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트(퍼부틸NHP), t-hex실퍼

옥시퍼발레이트(퍼헥실PV, 퍼헥실PV-50E), t-부틸퍼옥시퍼발레이트(퍼부틸PV, 퍼부틸PV-40E), 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(퍼옥타0), 2,5-디메틸-2,5-디(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산(퍼헥사250), t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(퍼헥실0, 퍼큐어HO(N)), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(퍼부틸0, 퍼큐어0), t-헥실퍼옥시이소프로필모노카르보네이트(퍼헥실I), t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트(퍼부틸355), t-부틸퍼옥시라우레이트(퍼부틸L), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실모노카르보네이트(퍼부틸E), t-헥실퍼옥시벤조에이트(퍼헥실Z), t-부틸퍼옥시아세테이트(퍼부틸A), t-부틸퍼옥시-3-메틸벤조에이트 및 t-부틸퍼옥시벤조에이트의 혼합물(퍼부틸ZT), t-부틸퍼옥시벤조에이트(퍼부틸Z), t-부틸퍼옥시알릴모노카르보네이트(페로머AC), 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논(BTTB-25), 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄(노프머BC-90) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은 디알킬 타입의 것이다. 또한, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산이 특히 바람직하다. 일반적으로 활성 -O-O-의 양, 분해 온도 등을 고려하여 유기 과산화물의 종류 그리고 사용량이 선택된다.

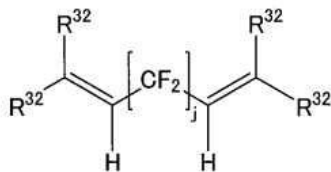
[0223] 또한, 이 경우에 사용할 수 있는 가교 보조제로서는, 퍼옥시 라디칼과 폴리머 라디칼에 대해 반응 활성을 갖는 화합물이면 되고, 예를 들어 -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -CF=CF<sub>2</sub>, -C(CF<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>, -CF=CF(CF<sub>3</sub>), -CF=CF(CH<sub>3</sub>), -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=CF<sub>2</sub>, -CF=CF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -CH=CF<sub>2</sub>, -CF=CHF, -C(CF<sub>3</sub>)=CHF, -CF=CH(CF<sub>3</sub>), -CH=CF(CF<sub>3</sub>) 등의 관능기를 갖는 다관능성 화합물을 들 수 있다(각 식 중의 「C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>」는 페닐기를 나타냄). 구체적으로는, 예를 들어 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드(TAIC), 트리아크릴포르말, 트리알릴트리멜리테이트, N,N'-n-페닐렌비스말레이미드, 디프로파길테레프탈레이트, 디알릴프탈레이트, 테트라알릴테레프탈레이트아미드, 트리알릴포스페이트, 비스말레이미드, 불소화트리알릴이소시아누레이드(1,3,5-트리스(2,3,3-트리플루오로-2-프로페닐)-1,3,5-트리아진2,4,6-트리온), 트리스(디알릴아민)-S-트리아진, 아인산트리알릴, N,N-디알릴아크릴아미드, 1,6-디비닐도데카플루오로헥산 등을 들 수 있다.

[0224] 또한, 퍼옥시드 가교제와 함께 사용하는 가교 보조제로서는, 일반식 (31):

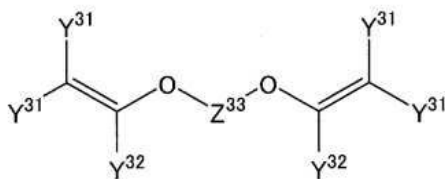


[0225] (식 중, 6개의 R<sup>31</sup>은, 각각 독립적으로 H, 할로겐 원자, 또는 에테르 결합이 삽입되어 있어도 되는, 임의 선택적으로 할로겐화된 1 내지 5의 탄소 원자를 갖는 기이고, Z<sup>31</sup>은 헤테로 원자를 임의 선택적으로 함유하는, 선상 혹은 분지상의 탄소수 1 내지 18의 임의 선택적으로 할로겐화된 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 또는 (퍼)플루오로폴리옥시알킬렌기)로 표시되는 화합물을 들 수도 있다.

[0227] 일반식 (31)로 표시되는 화합물로서는, 일반식 (32):

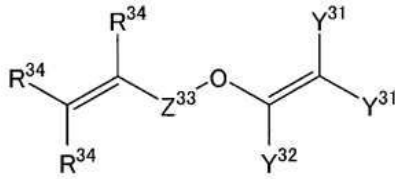


[0228] (식 중, j는 2 내지 10의 정수, 바람직하게는 4 내지 8의 정수이고, 4개의 R<sup>32</sup>는 각각 독립적으로, H, F 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 (퍼)플루오로알킬기)로 표시되는 화합물, 일반식 (33):



[0230] (식 중, Y<sup>31</sup>은 각각 독립적으로, F, Cl 또는 H이고, Y<sup>32</sup>는 각각 독립적으로, F, Cl, H 또는 OR<sup>33</sup>(여기서, R<sup>33</sup>은 부분적으로, 실질적으로 또는 완전히 불화 혹은 염소화되어 있어도 되는, 분기 또는 직쇄의 알킬기)이고, Z<sup>33</sup>은 에테르 결합이 삽입되어 있어도 되는, 임의 선택적으로 불소화된, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 2가의 기

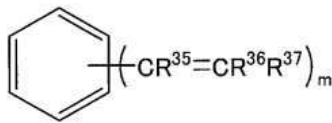
이고, 바람직하게는  $Z^{33}$ 은  $m$ 이 3 내지 5의 정수인,  $-(CF_2)_m-$ 기이고, 일반식 (33)으로 표시되는 화합물은, 바람직하게는  $F_2C=CF-O-(CF_2)_5-O-CF=CF_2$ 임)로 표시되는 화합물, 일반식 (34):



[0232]

[0233] (식 중,  $Y^{31}$ ,  $Y^{32}$  및  $Z^{33}$ 은 상기한 바와 같고,  $R^{34}$ 는 각각 독립적으로, H, F 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 혹은 (퍼)플루오로알킬기)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

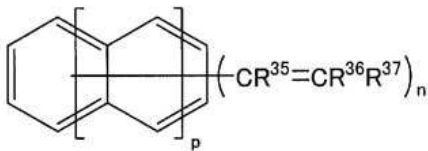
[0234] 가교제, 또는 퍼옥시드 가교제와 함께 사용하는 가교 보조제로서는, 일반식 (35):



[0235]

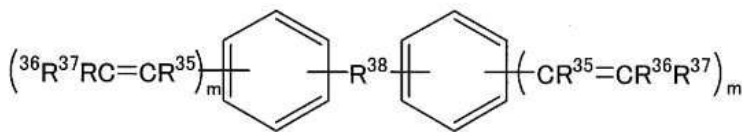
[0236] (식 중,  $R^{35}$  내지  $R^{37}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 불소 원자, 알킬기, 불소화 알킬기, 또는 치환 혹은 비치환 아틸기이고,  $R^{35}$  내지  $R^{37}$  중 적어도 하나는 불소 원자 또는 불소 원자를 포함하는 기이다.  $m$ 은 1 내지 5의 정수이다.  $m$ 이 2 이상인 경우,  $m$ 개의  $R^{35}$  내지  $R^{37}$ 은 각각 동일해도 되고 달라도 된다. 벤젠환의 수소 원자는 치환되어 있어도 된다.)으로 표시되는 구조를, 적어도 하나 갖는 화합물을 들 수도 있다.  $m$ 이 1인 경우는, 해당 구조를 2 이상 갖는 것이 바람직하다.

[0237] 일반식 (36)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물로서는, 일반식 (36):



[0238]

[0239] (식 중,  $R^{35}$  내지  $R^{37}$ 은 상기한 바와 같음.  $p$ 는 0 내지 2의 정수이고,  $n$ 은 2 내지 6의 정수이다.)으로 표시되는 화합물, 일반식 (37):



[0240]

[0241] (식 중,  $R^{35}$  내지  $R^{37}$ 은 상기한 바와 같음.  $R^{38}$ 은 단결합소,  $-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ , 헤테로 원자 함유기, 치환 혹은 비치환 알킬렌기, 치환 혹은 비치환 시클로알킬렌기 또는 치환 혹은 비치환된 아틸렌기이다.  $m$ 은 1 내지 5의 정수이다. 이들 기는 일부 또는 전부가 불소화되어 있어도 된다.)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0242] 헤테로 원자 함유기로서는, 헤테로 원자를 함유하는 2가의 기이면 특별히 한정되지는 않는다. 헤테로 원자로서는, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 붕소 원자, 인 원자를 예시할 수 있다.

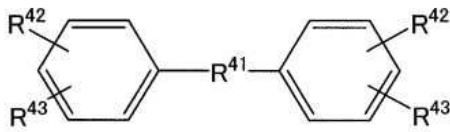
[0243] 폴리올 가교에 사용하는 가교제로서는, 비스페놀 A, 비스페놀 AF 등의 다가 알코올 화합물을 들 수 있다.

[0244] 폴리아민 가교에 사용하는 가교제로서는, 헥사메틸렌디아민카르바메이트, N,N'-디신나말리덴-1,6-헥산디아민, 4,4'-비스(아미노시클로헥실)메탄카르바메이트 등의 다가 아민 화합물을 들 수 있다.

[0245] 트리아진 가교에 사용하는 가교제로서는, 테트라페닐 주석, 트리페닐 주석 등의 유기 주석 화합물을 들 수

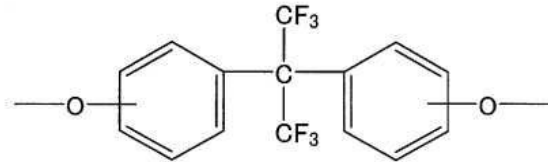
있다.

[0246] 옥사졸 가교, 이미다졸 가교, 티아졸 가교에 사용하는 가교제로서는, 예를 들어 일반식 (41):



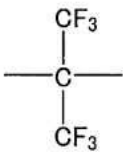
[0247]

[0248] (식 중, R<sup>41</sup>은 -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기 또는 단 결합순, 또는



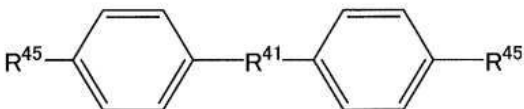
[0249]

[0250] 로 표시되는 기이고, R<sup>42</sup> 및 R<sup>43</sup>은 한쪽이 -NH<sub>2</sub>이고 다른 쪽이 -NHR<sup>44</sup>, -NH<sub>2</sub>, -OH 또는 -SH이고, R<sup>44</sup>는 수소 원자, 불소 원자 또는 1가의 유기기이고, 바람직하게는 R<sup>42</sup>가 -NH<sub>2</sub>이고 R<sup>43</sup>이 -NHR<sup>44</sup>이다. 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기의 바람직한 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있고, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기로서는,



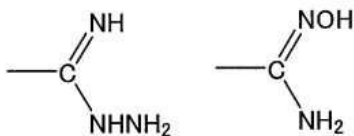
[0251]

[0252] 등을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물은, 일본 특허 공고 평2-59177호 공보, 일본 특허 공개 평8-120146호 공보 등에서, 비스디아미노페닐 화합물의 예시로서 알려져 있는 것임)으로 표시되는 비스디아미노페닐계 가교제, 비스아미노페놀계 가교제, 비스아미노티오페놀계 가교제, 일반식 (42):



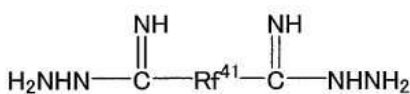
[0253]

[0254] (R<sup>41</sup>은 상기한 바와 같고, R<sup>45</sup>는 각각 독립적으로, 이하의 기 중 어느 것이다.)



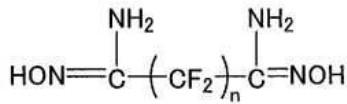
[0255]

[0256] 로 표시되는 비스아미드라존계 가교제, 일반식 (43):



[0257]

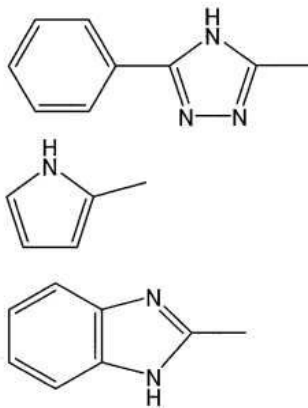
[0258] (식 중, R<sup>41</sup>은 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기임)로 표시되는 아미드라존계 가교제, 또는 일반식 (44):



[0259]

[0260] (식 중, n은 1 내지 10의 정수임)로 표시되는 비스아미드옥심계 가교제, 일반식 (45):  $\text{HN}=\text{CR}^{45,46}$

[0261] (식 중, R<sup>45</sup>는 H, NH<sub>2</sub> 및 NHR<sup>47</sup>로 이루어지는 군에서 선택되고, R<sup>46</sup>은 Ph, SO<sub>2</sub>H, NR<sup>48,49</sup>, 2-피리딘, 및 CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>로 이루어지는 군에서 선택되고, R<sup>47</sup>은 Ph, NH<sub>2</sub>, 및 CN으로 이루어지는 군에서 선택되고, R<sup>48</sup>은 H, NPh, CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, 탄소수 1 내지 8의 직쇄 알킬기 및 탄소수 1 내지 8의 분지 알킬기로 이루어지는 군에서 선택되고, 또한 R<sup>49</sup>는 Ph, COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>COOH, CSNH<sub>2</sub>, CNHNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, p-페닐CN,



[0262]

[0263] 및 COPh로 이루어지는 군에서 선택됨)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 비스아미노페놀계 가교제, 비스아미노티오페놀계 가교제 또는 비스디아미노페닐계 가교제 등은 종래 시아노기를 가교점으로 하는 가교제에 사용하고 있었던 것인데, 카르복실기 및 알콕시카르보닐기와도 반응하여, 옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸 환을 형성하고, 가교물을 부여한다.

[0264] 또한, 가교제로서는, 일반식 (46):  $\text{X}^{41}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^{50}-(\text{CH}_2)_m-\text{X}^{41}$ (식 중, X<sup>41</sup>은 각각 독립적으로, 알킬기, 니트릴기 또는 Y<sup>41</sup>N<sub>3</sub>(Y<sup>41</sup>은 SO, SO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 또는 CO이고, p는 0 또는 1임)이고, n, m은 독립적으로 1 내지 4의 정수이고, R<sup>50</sup>은,

[0265] i) 탄소수 3 내지 10의 플루오로알킬렌기,

[0266] ii) 탄소수 3 내지 10의 플루오로알콕실렌기,

[0267] iii) 치환 아릴렌기,

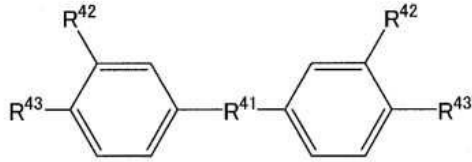
[0268] iv) 불화비닐리덴 및 퍼플루오로(메틸비닐에테르)의 공중합 단위를 포함하는 올리고머,

[0269] v) 불화비닐리덴 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합 단위를 포함하는 올리고머,

[0270] vi) 테트라플루오로에틸렌 및 퍼플루오로(메틸비닐에테르)의 공중합 단위를 포함하는 올리고머, 및

[0271] vii) 테트라플루오로에틸렌 및 탄화수소 올레핀의 공중합 단위를 포함하는 올리고머로 이루어지는 군에서 선택됨)로 표시되는 가교제를 들 수도 있다. 이 가교제는, 니트릴기, 아지드기, 술폰닐아지드기, 카르보닐아지드기 또는 알킬기를 갖는 불소 함유 엘라스토머와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 불소 함유 엘라스토머의 니트릴기와, 가교제의 아지드기가 반응하여, 테트라졸환을 형성하고, 가교물을 부여한다.

[0272] 특히 바람직한 가교제로서는, 복수개의 3-아미노-4-히드록시페닐기, 혹은 3-아미노-4-머캅토펜을 갖는 화합물 또는 일반식 (47):



[0273]

[0274]

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

[0275]

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

[0276]

상기 가교제의 함유량은, 불소 함유 엘라스토머 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.05 내지 10질량부이고, 보다 바람직하게는 0.5 내지 5질량부이다.

[0277]

상기 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 상기한 각 성분을, 통상의 폴리머용 가공 기계, 예를 들어 오픈 롤, 밴버리 믹서, 니더 등을 사용하여 혼합함으로써 조절할 수 있다. 이 밖에, 밀폐식 혼합기를 사용하는 방법에 의해서도 조절할 수 있다. 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물은, 성형하여 물품을 얻기 위한 성형 재료로서 적합하게 사용할 수 있고, 또한 가교 성형하여 물품을 얻기 위한 성형 재료로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0278]

본 개시의 불소 함유 엘라스토머 조성물의 제조 방법으로서, 예를 들어

[0279]

미가교 퍼플루오로 수지에 방사선을 조사함으로써, 가교 퍼플루오로 수지를 얻는 공정, 그리고

[0280]

가교 퍼플루오로 수지, 불소 함유 엘라스토머, 및 가교제, 충전제 등의 임의의 성분을 혼합함으로써, 불소 함유 엘라스토머 조성물을 얻는 공정을

[0281]

포함하는 제조 방법을 들 수 있다.

[0282]

본 개시의 물품은, 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 얻어진다. 본 개시의 물품은, 내플라스마성이 우수하고, 가혹한 조건에서 사용한 경우라도 압축 영구 변형률이 작다. 본 개시의 물품은, 내플라스마성 및 내압축 영구 변형률성이 한층 우수하다는 점에서, 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물을 가교하여 얻어지는 가교물인 것이 바람직하다.

[0283]

또한, 본 개시에 의하면, 폴리머를 함유하고 있고,  $NF_3$  리모트 플라스마 중량 감소율이 0.20% 이하이고, 압축 영구 변형률이 55% 이하인 물품이 제공된다. 본 개시의 물품은, 내플라스마성이 우수하고, 가혹한 조건에서 사용한 경우라도 압축 영구 변형률이 작다.  $NF_3$  리모트 플라스마 중량 감소율 및 압축 영구 변형률에 의해 특징지어지는 물품에 사용하는 폴리머로서는, 상술한 불소 함유 엘라스토머가 바람직하다. 또한, 본 개시의 물품은, 불소 함유 엘라스토머를 가교하여 얻어지는 가교물인 것이 바람직하다.

[0284]

이하에 있어서는,  $NF_3$  리모트 플라스마 중량 감소율 및 압축 영구 변형률에 의해 특징지어지는 물품, 그리고 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 얻어지는 물품의 양쪽에 대해 설명한다.

[0285]

본 개시의 물품은, 내열성이 우수하고, 또한 반도체의 제조 공정에서 노출되는  $NF_3$  리모트 플라스마에 대해 중량 변화가 작다.

[0286]

나아가, 본 개시의 물품은, 가혹한 조건에서 사용한 후라도 압축 영구 변형률이 작다. 가혹한 조건이란, 예를 들어 25%의 압축률로 압축된 상태에서, 200℃에서 70시간 사용된 후, 계속해서 70℃에서 24시간 사용되고, 또한 23℃에서 30분간 방치되는 조건이다. 예를 들어, 본 개시의 물품을, 반도체 제조 장치의 시일재로서 사용하는 경우, 반도체 제조 장치가 가동되고 있을 때에는, 시일재가 압축된 상태에서, 200℃ 이상의 온도에서 사용되는 경우가 있다. 그 후, 반도체 제조 장치의 가동을 정지시키면, 시일재는 압축된 채, 천천히 실온까지 냉각된

후, 실온에서 방치되게 된다. 따라서, 시일재에는, 이러한 가혹한 조건에서의 사용에 견디는 특성이 요구된다. 본 개시의 물품은, 고온 시일성도, 저온 시일성도 우수하여, 이러한 가혹한 조건에서의 사용에 견딜 수 있다.

- [0287] 본 개시의 물품 NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율은 0.20% 이하이다. NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율은, 물품에 NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마를 조사한 경우의 중량 감소율이다. NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율은, 불소 라디칼 발생 장치를 사용하여, NF<sub>3</sub> 플라즈마를 발생시키고, 이하의 조건에서 물품에 NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마를 조사하여, NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 조사 전후의 물품의 질량으로부터 산출할 수 있다.
- [0288] (플라즈마 조사 조건)
- [0289] 샘플: O-링(P24 사이즈)
- [0290] 불소 라디칼 발생 장치: Astron Atomic Fluorine Generator Model AX7657-2(MKS사 제조)
- [0291] 가스 유량: Ar/NF<sub>3</sub>=1(L/min)/1(L/min)
- [0292] 압력: 3Torr
- [0293] 조사 온도: 250℃
- [0294] 조사 시간: 12시간(2시간마다 챔버 내의 O링 위치를 이동)
- [0295] 본 개시의 물품의 압축 영구 변형률은, 바람직하게는 55% 이하이고, 보다 바람직하게는 53% 이하이고, 더욱 바람직하게는 50% 이하이다. 압축 영구 변형률은, 물품을 25%의 압축률로 압축한 상태에서, 200℃에서 70시간 방치하고, 또한 70℃에서 24시간 방치하고 나서 압축을 개방하고, 20℃에서 30분간 방치한 후, 압축 후의 물품의 두께를 측정함으로써 산출할 수 있다.
- [0296] 본 개시의 물품 제조 방법으로서, 예를 들어
- [0297] 미가교 퍼플루오로 수지에 방사선을 조사함으로써, 가교 퍼플루오로 수지를 얻는 공정,
- [0298] 가교 퍼플루오로 수지, 불소 함유 엘라스토머, 및 가교제, 충전제 등의 임의의 성분을 혼합함으로써 불소 함유 엘라스토머 조성물을 얻는 공정, 그리고
- [0299] 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 물품을 얻는 공정을
- [0300] 포함하는 제조 방법을 들 수 있다.
- [0301] 불소 함유 엘라스토머 조성물에서 물품을 얻는 방법으로서, 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물을 성형 재료로 하여 예비 성형체를 얻은 후, 예비 성형체를 가교시키는 방법을 들 수 있다. 상기 불소 함유 엘라스토머 조성물을 성형 재료로 하여 예비 성형체를 얻는 방법은 통상의 방법이어도 되고, 금형에서 가열 압축하는 방법, 가열된 금형에 압입하는 방법, 압출기에서 압출하는 방법 등 공지의 방법으로 행할 수 있다. 호스나 전선 등의 압출 제품의 경우는 압출 후에 스티밍 등에 의한 가열 가교를 행함으로써 물품을 얻을 수 있다.
- [0302] 상기 가교는, 1차 가교, 2차 가교의 순으로 행할 수 있다. 1차 가교는, 150 내지 200℃에서 5 내지 120분간 행하는 것이 바람직하고, 170 내지 190℃에서 5 내지 60분간 행하는 것이 보다 바람직하다. 가교 수단으로서, 공지의 가교 수단을 사용하면 되고, 예를 들어 프레스 가교 등을 들 수 있다.
- [0303] 2차 가교는, 250 내지 320℃에서 2 내지 24시간 행하는 것이 바람직하고, 280 내지 310℃에서 5 내지 20시간 행하는 것이 보다 바람직하다. 가교 수단으로서, 공지의 가교 수단을 사용하면 되고, 예를 들어 오븐 가교 등을 들 수 있다.
- [0304] 본 개시의 물품은, 특히 내열성이 요구되는 반도체 제조 장치, 특히 고밀도 플라즈마 조사가 행해지는 반도체 제조 장치의 시일재로서 적합하게 사용할 수 있다. 상기 시일재로서는, O-링, 각-링, 가스킷, 패킹, 오일 시일, 베어링 시일, 립 시일 등을 들 수 있다.
- [0305] 그 밖에, 반도체 제조 장치에 사용되는 각종 폴리머 제품, 예를 들어 다이어프램, 튜브, 호스, 각종 고무 롤, 벨트 등으로서도 사용할 수 있다. 또한, 코팅용 재료, 라이닝용 재료로서도 사용할 수 있다.
- [0306] 또한, 본 개시에서 말하는 반도체 제조 장치는, 특히 반도체를 제조하기 위한 장치에 한정되는 것이 아니라, 넓게, 액정 패널이나 플라즈마 패널을 제조하기 위한 장치 등, 고도의 청정도가 요구되는 반도체 분야에 있어서

사용되는 제조 장치 전반을 포함하는 것이며, 예를 들어 다음과 같은 것을 들 수 있다.

- [0307] (1) 에칭 장치
- [0308] 건식 에칭 장치
- [0309] 플라즈마 에칭 장치
- [0310] 반응성 이온 에칭 장치
- [0311] 반응성 이온 빔 에칭 장치
- [0312] 스퍼터 에칭 장치
- [0313] 이온 빔 에칭 장치
- [0314] 습식 에칭 장치
- [0315] 애싱 장치
- [0316] (2) 세정 장치
- [0317] 건식 에칭 세정 장치
- [0318] UV/O<sub>3</sub> 세정 장치
- [0319] 이온 빔 세정 장치
- [0320] 레이저 빔 세정 장치
- [0321] 플라즈마 세정 장치
- [0322] 가스 에칭 세정 장치
- [0323] 추출 세정 장치
- [0324] 속슬렛 추출 세정 장치
- [0325] 고온 고압 추출 세정 장치
- [0326] 마이크로웨이브 추출 세정 장치
- [0327] 초임계 추출 세정 장치
- [0328] (3) 노광 장치
- [0329] 스테퍼
- [0330] 코터 · 디벨로퍼
- [0331] (4) 연마 장치
- [0332] CMP 장치
- [0333] (5) 성막 장치
- [0334] CVD 장치
- [0335] 스퍼터링 장치
- [0336] (6) 확산 · 이온 주입 장치
- [0337] 산화 확산 장치
- [0338] 이온 주입 장치
- [0339] 본 개시의 물품은, 예를 들어 CVD 장치, 플라즈마 에칭 장치, 반응성 이온 에칭 장치, 애싱 장치 또는 엑시머 레이저 노광기의 시일재로서 우수한 성능을 발휘한다.
- [0340] 이상, 실시 형태를 설명하였는데, 청구범위의 취지 및 범위로부터 이탈하는 일 없이, 형태나 상세의 다양한 변

경이 가능한 것이 이해될 것이다.

- [0341] **실시예**
- [0342] 다음으로 본 개시의 실시 형태에 대해 실시예를 들어 설명하는데, 본 개시는 이러한 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0343] 실시예의 각 수치는 이하의 방법에 의해 측정하였다.
- [0344] <용점>
- [0345] 시차 주사 열량계 [DSC] 를 사용하여 10℃/분의 속도로 승온하였을 때의 용해열 곡선을 그려, 용해열 곡선에 있어서의 피크의 온도를 용점으로서 구하였다.
- [0346] <용융 점도>
- [0347] ASTM D 1238에 준거하여, 플로테스터(시마즈 세이사쿠쇼사 제조) 및 2φ-8L의 다이를 사용하여, 미리 380℃에서 5분간 가열해 둔 2g의 시료를 0.7MPa의 하중에서 상기 온도로 유지하여 측정하였다.
- [0348] <불소 수지 및 불소 함유 엘라스토머의 조성 및 불소 함유율>
- [0349] <sup>19</sup>F-NMR 분석에 의해 측정하였다.
- [0350] <제3급 탄소의 함유량>
- [0351] NMR(BRUKER사 제조 고체 핵자기 공명 장치 <sup>19</sup>F-NMR)을 사용하여, <sup>19</sup>F-NMR 측정을 행하고, 다음의 A 내지 D의 피크 강도(피크의 적분값)를 구하고, 다음 계산식에 따라서 산출하였다.
- [0352] 피크 강도 A
- [0353] 케미컬 시프트: -60 내지 -85ppm에 관찰되는 피크에서 CF<sub>3</sub>의 CF의 3개에서 유래되는 피크의 강도
- [0354] 피크 강도 B
- [0355] 케미컬 시프트: -90 내지 -150ppm에 관찰되는 피크에서 주로 TFE 유래의 CF의 4개에서 유래되는 피크의 강도
- [0356] 피크 강도 C
- [0357] 케미컬 시프트: -150 내지 -160ppm에 관찰되는 피크, CF의 1개에서 유래되는 피크의 강도
- [0358] 피크 강도 D
- [0359] 케미컬 시프트: -176 내지 -190ppm에 관찰되는 피크에서, 3급 탄소의 CF의 1개에서 유래되는 피크의 강도
- [0360] 계산식
- [0361] 제3급 탄소의 함유량(몰%) = 100 × (피크 강도 D) ÷ {(피크 강도 A ÷ 3) + (피크 강도 B ÷ 4) + (피크 강도 C) + (피크 강도 D)}
- [0362] <NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율>
- [0363] 실시예 및 비교예에서 제작한 6개의 O링(P24 사이즈)을 프로세스 챔버 내에 정치하였다. 불소 라디칼 발생 장치를 사용하여 발생시킨 플라즈마를, 프로세스 챔버 내로 송입하여, 이하의 플라즈마 조사 조건에서, 6개의 O링을 클리닝하였다. 플라즈마 조사 전후의 6개의 O링의 질량으로부터 NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율을 산출하였다.
- [0364] (플라즈마 조사 조건)
- [0365] 불소 라디칼 발생 장치: Astron Atomic Fluorine Generator Model AX7657-2(MKS사 제조)
- [0366] 가스 유량: Ar/NF<sub>3</sub>=1(L/min)/1(L/min)
- [0367] 압력: 3Torr
- [0368] 조사 온도: 250℃

- [0369] 조사 시간: 12시간(2시간마다 챔버 내의 O링 위치를 이동)
- [0370] (질량 측정)
- [0371] 전자 분석 천칭 BP211D(싸토리우스(Sartorius)사 제조)를 사용하여, 플라즈마 조사 전후의 O링의 질량을 측정하였다. 그리고 다음 식에 의해,  $NF_3$  리모트 플라즈마 중량 감소율을 산출하였다.
- [0372]  $dW = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100$
- [0373]  $dW$ :  $NF_3$  리모트 플라즈마 중량 감소율
- [0374]  $W_0$ : 플라즈마 조사 전의 O링의 질량
- [0375]  $W_1$ : 플라즈마 조사 후의 O링의 질량
- [0376] <압축 영구 변형률>
- [0377] 압축 영구 변형률은, ASTM D395 또는 JIS K6262에 기재된 방법에 준하여 측정하였다. 실시예 및 비교예에서 제작한 O링을, 압축 장치를 사용하여, 상온에서, 압축률 25%까지 압축(두께(선 직경) 3.5mm의 O링을, 두께 2.625mm까지 압축)하였다.
- [0378] 다음으로, 압축된 O링이 고정된 압축 장치를 전기로 내에 정치하고, 200℃에서 70시간 방치한 후, 전기로로부터 압축 장치를 빼내었다. 그 후, 압축된 O링이 고정된 압축 장치를 다른 전기로에 정치하고, 70℃에서 24시간 방치하였다. 압축 장치로부터 O링을 분리하고, 분리한 O링을 항온실에 정치하고, 23℃에서 30분 방치하고, O링의 두께( $t_2$ )를 측정하였다. 다음 식에 의해, 압축 영구 변형률을 구하였다. 압축 영구 변형률이 작은 것은, 가교물을 가혹한 조건에서 사용한 후라도, 압축 영구 변형률이 작아, 내압축 영구 변형률성이 우수한 것을 의미한다.
- [0379] 압축 영구 변형률(%) =  $(t_0 - t_2) / (t_0 - t_1) \times 100$
- [0380]  $t_0$ : O링의 원래의 두께(mm)
- [0381]  $t_1$ : 스페이서의 두께(mm)
- [0382]  $t_2$ : 압축 시험 후의 O링의 두께(mm)
- [0383] 상기한 시험에 있어서는,  $t_0 = 3.5\text{mm}$ ,  $t_1 = 2.625\text{mm}$ 이다.
- [0384] 제조예 1(가교 PTFE의 제작)
- [0385] 피브릴화성을 갖지 않는 미가교 저분자량 PTFE의 분말(융점 = 328℃, 용융 점도(380℃) =  $3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ , 전체 모노머 단위에 대한 TFE 단위 함유량 = 99.9질량%, 불소 함유율 = 76질량%)을 전자선 조사 장치의 전자선 조사 용기에 수용하고, 그 후 질소 가스를 첨가하여 용기 내를 질소 분위기로 하였다. 용기 내의 온도를 310℃까지 승온하고, 온도가 안정된 후, 이하의 조건에서 전자선을 조사하여, 가교 PTFE를 얻었다. 가교 PTFE 중의 제3급 탄소의 함유량은, 0.701몰%였다.
- [0386] (전자선 조사 조건)
- [0387] 온도 설정값: 310℃(조사 도중에 310 내지 330℃로 조정)
- [0388] 조사 조건: 3.0MV 5.0mA 3.0m/min
- [0389] 조사선량: 250kGy(10kGy×25패스)
- [0390] 기온/습도: 22.8℃/31%
- [0391] 질소 유량: 295 내지 300L/min
- [0392] 얻어진 가교 PTFE를 분쇄하였다. 분쇄에 의해 얻어진 분말을, 눈 크기 25 $\mu\text{m}$ 의 체망을 통과시켰다. 실시예에서, 체망을 통과한 분말을, 가교 PTFE로서 사용하였다.

- [0393] 제조예 2(가교 ETFE의 제작)
- [0394] 미가교 ETFE의 분말(에틸렌/TFE 공중합체, 용점=257℃, 전체 모노머 단위에 대한 에틸렌 단위 함유량=16질량%, 전체 모노머 단위에 대한 TFE 단위 함유량=77질량%, 불소 함유율=44질량%)을 전자선 조사 장치의 전자선 조사 용기에 수용하고, 그 후 질소 가스를 첨가하여 용기 내를 질소 분위기로 하였다. 용기 내의 온도를 250℃까지 승온하고, 온도가 안정된 후, 이하의 조건에서 전자선을 조사하여, 가교 ETFE를 얻었다.
- [0395] (전자선 조사 조건)
- [0396] 온도 설정값: 250℃
- [0397] 조사 조건: 3.0MV 5.0mA 3.0m/min
- [0398] 조사선량: 250kGy(10kGy×25패스)
- [0399] 기온/습도: 22.8℃/31%
- [0400] 질소 유량: 295 내지 300L/min
- [0401] 얻어진 가교 ETFE를 분쇄하였다. 분쇄에 의해 얻어진 분말을, 눈 크기 25 $\mu$ m의 체망을 통과시켰다. 비교예에서 는, 체망을 통과한 분말을, 가교 ETFE로서 사용하였다.
- [0402] 실시예 1
- [0403] 불소 함유 엘라스토머(TFE/PMVE/CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CN=59.3/39.9/0.8(몰%)) 100질량부, 제조예 1에서 얻어진 가교 PTFE 20질량부, 가교제로서 2,2-비스[3-아미노-4-(N-페닐아미노)페닐]헥사플루오로프로판 0.8질량부, 및 가교 보조제로서 질화규소 0.1질량부를, 오픈 롤에서 혼련하여, 불소 함유 엘라스토머 조성물을 조제하였다.
- [0404] 얻어진 불소 함유 엘라스토머 조성물을, 180℃에서 30분간 프레스하여 가교를 행하고, 또한 290℃의 에어 오븐 내에서 18시간에 걸쳐 오븐 가교하고, P24 사이즈의 0링을 제작하였다. 얻어진 0링을 사용하여, 상기한 방법에 의해, NF<sub>3</sub> 리모트 플라즈마 중량 감소율 및 압축 영구 변형률을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0405] 비교예 1 내지 6
- [0406] 가교 PTFE 대신에 각각 이하의 화합물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 0링을 제작하고, 얻어진 0링을 사용하여 마찬가지로 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0407] 비교예 1: 제조예 1에서 사용한 미가교 저분자량 PTFE의 분말
- [0408] 비교예 2: 퀴나크리돈
- [0409] 비교예 3: 폴리이미드
- [0410] 비교예 4: SiO<sub>2</sub>(상품명 「카프렉스1120」, 예보닉 재팬사 제조)
- [0411] 비교예 5: MT 카본 블랙(상품명 「N-990」, Cancarb사 제조)
- [0412] 비교예 6: 제조예 2에서 얻어진 가교 ETFE

표 1

	화합물	NF <sub>3</sub> 리모트 플라스마 중량 감소율 (%)	압축 영구 변형률 (%)
실시예 1	가교 PTFE	0.11	49
비교예 1	미가교 PTFE	0.11	57
비교예 2	퀴나크리돈	0.23	43
비교예 3	폴리이미드	0.33	39
비교예 4	SiO <sub>2</sub>	0.90	42
비교예 5	MT 카본 블랙	0.46	37
비교예 6	가교 ETFE	0.42	60

[0413]