

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143464 A1

(51) 国際特許分類:
F16L 11/06 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01)
C08F 14/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046908

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-212129 2022年12月28日(28.12.2022) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中川 雄 登 (NAKAGAWA Yuto);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 和田 真治 (WADA Shinji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 兼徳 定雄 (KANETOKU Sadao); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 梁川 隆太 (YANAGAWA Ryuta); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田一丁目18番13号 内神田中央ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TUBE FOR SEMICONDUCTOR MANUFACTURING DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体製造装置用のチューブ

(57) Abstract: Provided is a tube for a semiconductor manufacturing device, the tube having excellent joint-bonding properties and excellent gas-shielding properties. The tube for a semiconductor manufacturing apparatus comprises a fluorine-containing polymer, wherein the fluorine-containing polymer satisfies requirement A. (Requirement A) The creep permanent strain of the fluorine-containing polymer is 4.5% or more; the creep rate of the fluorine-containing polymer, measured by a tensile creep test, is 2.60% or less; the bending modulus of elasticity of the fluorine-containing polymer is 1100 MPa or less; and the degree of crystallinity of the fluorine-containing polymer is 42.0% or more.

(57) 要約: 継手との接合性、および、ガス遮蔽性に優れた半導体製造装置用のチューブの提供。含フッ素ポリマーを含む半導体製造装置用のチューブであって、含フッ素ポリマーが以下の要件Aを満たす、半導体製造装置用のチューブ。(要件A) 含フッ素ポリマーのクリープ永久歪が4.5%以上であり、含フッ素ポリマーの引張クリープ試験によるクリープ速度が2.60%以下であり、含フッ素ポリマーの曲げ弾性率が1100MPa以下であり、含フッ素ポリマーの結晶化度が42.0%以上である。



WO 2024/143464 A1

明 細 書

発明の名称：半導体製造装置用のチューブ

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造装置用のチューブに関する。

背景技術

[0002] 含フッ素ポリマーは、耐熱性、耐薬品性、機械特性、電気特性および表面特性等に優れる点から、多様な分野で用いられており、半導体等の電子部品、化学品、医薬品の製造装置において用いる各種流体を移送するための配管、配管用の継手部材（フィッティング）、貯蔵容器、ポンプおよびフィルターハウジングの部材を構成する成形材料として利用されている。

例えば、特許文献1には、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）との共重合体（PFA）で、PAVEの含有量が1～10モル%である共重合体からなる成形体であり、フレックスライフ値、ゼロシェア粘度、熱重量減のそれぞれが所定値であるPFA成形体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2019/003265号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 含フッ素ポリマーを半導体製造装置用のチューブの構成材料として利用する場合、耐薬品性、機械的強度および電気絶縁性等の特性に加えて、半導体製造装置内の継手と、上記チューブとを接合して接合部を形成する際に容易に接合でき、かつ、接合後、液体及びガス等を上記チューブの中空部に通した際に、上記接合部からの漏れが起こり難いという特性（以下、両者を合わせて「継手との接合性」ともいう。）に優れることが求められる。

また、半導体製造装置用のチューブのガス透過度が低いこと、すなわち、

ガス遮蔽性に優れることが求められる。

本発明者らは、特許文献1に記載されている含フッ素共重合体を用いて形成された半導体製造装置用のチューブを評価したところ、上記の継手との接合性およびガス遮蔽性について、改善の余地があることを知見した。

[0005] そこで、本発明は、継手との接合性、および、ガス遮蔽性に優れた半導体製造装置用のチューブの提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、含フッ素ポリマーを含む半導体製造装置用のチューブについて、上記含フッ素ポリマーが所定の要件Aを満たす場合、継手との接合性、および、ガス遮蔽性に優れた半導体製造装置用のチューブが得られることを見出し、本発明に至った。

[0007] すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1]

含フッ素ポリマーを含む半導体製造装置用のチューブであって、
上記含フッ素ポリマーが以下の要件Aを満たす、半導体製造装置用のチューブ。

(要件A)

上記含フッ素ポリマーのクリープ永久歪が4.5%以上であり、
上記含フッ素ポリマーの引張クリープ試験によるクリープ速度が2.60%以下であり、

上記含フッ素ポリマーの曲げ弾性率が1100MPa以下であり、
上記含フッ素ポリマーの結晶化度が42.0%以上である。

[2]

上記含フッ素ポリマーがテトラフルオロエチレンに基づく単位を有する、
[1]に記載の半導体製造装置用のチューブ。

[3]

上記含フッ素ポリマーが、エチレン、プロピレン、フルオロアルキルエチ

レンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を更に有する、〔1〕または〔2〕に記載の半導体製造装置用のチューブ。

〔4〕

上記含フッ素ポリマーが、エチレンおよびフルオロアルキルエチレンからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を更に有する、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の半導体製造装置用のチューブ。

〔5〕

半導体製造装置内での半導体薬液移送用、または、半導体製造装置内でのガス移送用に用いられる、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の半導体製造装置用のチューブ。

〔6〕

上記結晶化度が、70.0%以下である、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の半導体製造装置用のチューブ。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、継手との接合性、および、ガス遮蔽性に優れた半導体製造装置用のチューブを提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書における用語の意味は以下の通りである。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

「単位」とは、モノマーが重合して直接形成された、上記モノマー1分子に由来する原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。ポリマーが含む全単位に対する、それぞれの単位の含有量（モル％）は、ポリマーを核磁気共鳴スペクトル法により分析して求められ、ポリマーの製造に際して使用する成分の仕込み量からも決定できる。

なお、以下において、場合により、個々のモノマーに由来する単位をそのモノマー名に「単位」を付した名称で記す。「TFE単位」とは、テトラフ

ルオロエチレンに基づく単位であり、「E単位」とは、エチレンに基づく単位である。

[0010] [半導体製造装置用のチューブ]

本発明の半導体製造装置用のチューブ（以下、「本チューブ」ともいう。）は、含フッ素ポリマーを含む半導体製造装置用チューブであって、上記含フッ素ポリマーが以下の要件Aを満たす。

（要件A）

含フッ素ポリマーのクリープ永久歪が4.5%以上であり、

含フッ素ポリマーの引張クリープ試験によるクリープ速度が2.60%以下であり、

含フッ素ポリマーの曲げ弾性率が1100MPa以下であり、

含フッ素ポリマーの結晶化度が42.0%以上である。

[0011] 要件Aを満たす含フッ素ポリマーを含むことにより、継手との接合性に優れ、且つ、ガス遮蔽性に優れるチューブが得られる理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。

クリープ永久歪が4.5%以上であると、継手に接合するためにチューブを径方向に拡げるフレア加工を施してからチューブの径が元に戻るまでの時間が長くなり、フレア加工後に継手と接合する作業の作業性が向上すると推測される。

クリープ速度が2.60%以下であると、チューブを継手に接合した後のクリープ変形が生じ難くなり、チューブと継手との接合部における漏れが起こり難くなると推測される。

曲げ弾性率が1100MPa以下であると、チューブに対するフレア加工がより簡便になり、結果として継手との接合がより容易になると推測される。

結晶化度が42.0%以上であると、チューブに含まれる含フッ素ポリマーの構造がより密な状態であるため、ガス遮蔽性が優れると推測される。

以下、継手との接合性により優れること、及び、ガス遮蔽性により優れる

ことの少なくとも一方の効果が得られることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0012] [含フッ素ポリマー]

以下、含フッ素ポリマーの構成について説明し、次いで、要件Aを含む含フッ素ポリマーの物性について説明する。

[0013] 含フッ素ポリマーは、フッ素原子を有する単位を含む重合体である。

含フッ素ポリマーは、チューブの耐熱性の点から、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）に基づく単位を有することが好ましい。

[0014] 含フッ素ポリマーは、TFE単位と共重合可能なモノマー（以下、「他のモノマー」ともいう。）に基づく単位とを有することが好ましい。

他のモノマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、「PAVE」ともいう。）、フルオロアルキルエチレン（以下、「FAE」ともいう。）、ヘキサフルオロプロピレンが挙げられる。

PAVEの具体例としては、 $CF_2=CFOCF_3$ （以下、「PMVE」ともいう。）、 $CF_2=CFOCF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ （以下、「PPVE」ともいう。）、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2)_8F$ が挙げられ、PMVE、PPVEが好ましい。

FAEの具体例としては、 $CH_2=CH(CF_2)_2F$ （以下、「PFEE」ともいう。）、 $CH_2=CH(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_4F$ （以下、「PFBE」ともいう。）、 $CH_2=CF(CF_2)_3H$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_4H$ が挙げられ、PFEE、PFBEが好ましい。

[0015] また、他のモノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルも挙げられる。

また、他のモノマーとしては、酸素含有極性基を有するモノマーも挙げられる。酸素含有極性基としては、酸無水物残基、水酸基、カルボニル基含有基、アセタール基、オキシシクロアルカン基が好ましく、酸無水物残基がより好ましい。酸無水物残基を有するモノマーとしては、環状酸無水物残基を

有するモノマーが好ましく、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、無水マレイン酸がより好ましい。

[0016] 中でも、含フッ素ポリマーは、他のモノマーに基づく単位として、エチレン、プロピレン、フルオロアルキルエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を有することが好ましく、エチレンおよびフルオロアルキルエチレンからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を有することがより好ましく、エチレンおよびフルオロアルキルエチレンから群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を有することが更に好ましい。

[0017] 含フッ素ポリマーがTFE単位を含む場合、TFE単位の含有量は、チューブの耐熱性がより優れる点から、含フッ素ポリマーに含まれる全単位に対して、40～65モル%が好ましく、45～60モル%がより好ましく、50～60モル%が更に好ましい。

[0018] 含フッ素ポリマーがTFE単位と他のモノマー単位とを有する場合、TFE単位の含有量は、TFE単位および他のモノマー単位の合計に対して、40～65モル%が好ましく、45～60モル%がより好ましく、50～60モル%が更に好ましい。

また、他のモノマー単位の含有量は、TFE単位および他のモノマー単位の合計に対して、35～60モル%が好ましく、40～55モル%がより好ましく、40～50モル%が更に好ましい。

[0019] 含フッ素ポリマーの好適態様の一つとしては、TFE単位、エチレン単位（以下、「E単位」ともいう。）およびFAE単位を含む態様が挙げられ、TFE単位、E単位およびFAE単位からなる態様がより好ましい。

この場合、TFE単位の含有量は、TFE単位、E単位およびFAE単位の合計に対して、40～64.9モル%が好ましく、45～60モル%がより好ましく、50～60モル%が更に好ましい。

また、E単位の含有量は、TFE単位、E単位およびFAE単位の合計に

対して、35.0～59.9モル%が好ましく、35.5～54.5モル%がより好ましく、36.0～49.0モル%が更に好ましい。

また、FAE単位の含有量は、TFE単位、E単位およびFAE単位の合計に対して、0.1～5.0モル%が好ましく、0.5～4.5モル%がより好ましく、1.0～4.0モル%が更に好ましい。

[0020] 含フッ素ポリマーの含有量は、本チューブの全質量に対して、本発明の効果がより優れる点から、50～100質量%が好ましく、75～100質量%がより好ましく、90～100質量%が更に好ましい。

含フッ素ポリマーは、2種以上を併用してもよい。

[0021] <物性>

要件Aを含む含フッ素ポリマーの物性について、詳しく説明する。

[0022] (クリープ永久歪)

本チューブに含まれる含フッ素ポリマーのクリープ永久歪は、4.5%以上である。

クリープ永久歪は、ASTM D621に準拠して、含フッ素ポリマーを成形して得られる試験体を、試験温度300℃、試験圧力140kgf/cm²で24時間圧縮変形し、その後、24時間静置する耐圧縮クリープ試験を行い、試験前の試験体の寸法に対する試験前後の試験体の寸法変化量の比率(100×試験前後の試験体の寸法変化量/試験前の試験体の寸法、単位：%)として得られる値である。クリープ永久歪の詳細な測定条件については、後述する実施例欄に記載する。

[0023] 含フッ素ポリマーのクリープ永久歪は、継手との接合性がより優れる点から、4.7以上が好ましく、5.0%以上がより好ましい。

また、含フッ素ポリマーのクリープ永久歪は、継手との接合後の耐液漏れ性がより優れる点から、10.0%以下が好ましく、8.5%以下がより好ましい。

含フッ素ポリマーのクリープ永久歪は、含フッ素ポリマーの分子量を大きくすること、含フッ素ポリマーの結晶化度を变化させること等で調節できる

。分子量を調整することで、分子鎖同士の絡み合いが変化し、クリープ永久歪を調整できる。また、構成モノマー比率を変化させることで結晶化度が変化し、クリープ永久歪を調整できる。

[0024] (引張クリープ試験によるクリープ速度)

本チューブに含まれる含フッ素ポリマーの引張クリープ試験によるクリープ速度（以下、単に「クリープ速度」ともいう。）は、2.60%以下である。

クリープ速度は、ASTM D674に準拠して、含フッ素ポリマーを成形して得られる試験体に対して、試験温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、応力 $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、試験時間150時間の条件で引張クリープ試験を行い、試験前のチャック間距離に対する試験前後のチャック間距離の変化量の比率（ $100\times$ 試験前後のチャック間距離の変化量/試験前のチャック間距離、単位：%）として得られる値である。クリープ速度の詳細な測定条件については、後述する実施例欄に記載する。

[0025] 含フッ素ポリマーのクリープ速度は、継手との接合性がより優れる点から、2.10%以下が好ましく、2.00%以下がより好ましい。

また、含フッ素ポリマーのクリープ速度は、1.00%以上が好ましく、1.20%以上がより好ましい。

含フッ素ポリマーのクリープ速度は、例えば、含フッ素ポリマーのメルトフローレート（以下、「MFR」ともいう。）を後述の範囲内（特に、 $1\sim 20\text{g}/10\text{分}$ ）にすることで調整できる。

[0026] (曲げ弾性率)

本チューブに含まれる含フッ素ポリマーの曲げ弾性率は、 1100MPa 以下である。

曲げ弾性率は、ASTM D790に準拠して、含フッ素ポリマーを成形して得られる試験体に対して、 23°C において曲げ試験を行い、試験体にかかる応力および歪を測定して得られる応力-歪曲線から算出される値（単位： MPa ）である。曲げ弾性率の詳細な測定条件については、後述する実施

例欄に記載する。

[0027] 含フッ素ポリマーの曲げ弾性率は、継手との接合性がより優れる点から、1080MPa以下が好ましく、800MPa以下がより好ましい。

また、含フッ素ポリマーの曲げ弾性率は、耐圧性がより優れる点から、300MPa以上が好ましく、400MPa以上がより好ましい。

含フッ素ポリマーの曲げ弾性率は、例えば、含フッ素ポリマーの結晶化度を調整することや、含フッ素ポリマーのMFRを調整すること等で調節できる。

ここで、結晶化度は、含フッ素ポリマー中の炭素数が3以上の単位の含有量を下げると上昇し、該単位の含有量を上げると低下する。例えば、結晶化度が後述の範囲内の含フッ素ポリマーを用いることによって、含フッ素ポリマーの曲げ弾性率を上記範囲に調整可能である。また、含フッ素ポリマーのMFRが後述の範囲（特に、1～30g/10分）にすることによっても、含フッ素ポリマーの曲げ弾性率を上記範囲内に調整可能である。

[0028]（結晶化度）

本チューブに含まれる含フッ素ポリマーの結晶化度は、42.0%以上である。

結晶化度は、含フッ素ポリマーを成形して得られる試験体を、示差走査熱量測定装置を用いて融解熱量（J/g）を測定し、測定対象の完全結晶体融解熱量（J/g）に対する上記融解熱量の比率（ $100 \times \text{測定融解熱量} / \text{完全結晶体融解熱量}$ 、単位：%）である。結晶化度の詳細な測定条件については、後述する実施例欄に記載する。

[0029] 含フッ素ポリマーの結晶化度は、ガス遮蔽性がより優れる点から、43.0%以上が好ましく、45.0%以上がより好ましい。

また、含フッ素ポリマーの結晶化度は、耐クラック性がより優れる点から、70.0%以下が好ましく、60.0%以下がより好ましい。

含フッ素ポリマーの結晶化度は、含フッ素ポリマの炭素数が3以上の単位の含有量を下げると上昇する。その逆も調節可能である。

[0030] (融点)

含フッ素ポリマーの融点は、耐熱性がより優れる点から、200℃以上が好ましく、215℃以上がより好ましく、230℃以上が更に好ましい。

含フッ素ポリマーの融点の上限は、含フッ素ポリマーの成形性がより優れる点から、290℃以下が好ましく、280℃以下がより好ましく、270℃以下が更に好ましい。

含フッ素ポリマーの融点を上記範囲にする方法としては、含フッ素ポリマーの製造時の重合温度を低くする方法、および、含フッ素ポリマー中の炭素数が3以上の単位の含有量を調節する方法が挙げられる。

含フッ素ポリマーの融点は、示差走査熱量測定装置を用いて、空気雰囲気下、10℃/分で300℃まで昇温し、含フッ素ポリマーを加熱した際の吸熱ピークに対応する温度である。

[0031] (メルトフローレート)

含フッ素ポリマーのMFRは、含フッ素ポリマーの成形性、並びに、成形体の機械強度および耐摩耗性がより優れる点から、1~100g/10分が好ましく、1~50g/10分がより好ましく、1~30g/10分が更に好ましく、1~20g/10分が特に好ましい。

含フッ素ポリマーのMFRを上記範囲にする方法としては、含フッ素ポリマーの分子量を調節する方法が挙げられる。含フッ素ポリマーの分子量が大きいほど、MFRは小さくなる。

含フッ素ポリマーのMFRは、ASTM D3159に準拠して温度297℃、荷重49Nの条件下で測定した、直径2mm、長さ8mmのオリフィスから10分間に流れ出す含フッ素ポリマーの質量を意味する。

[0032] <製造方法>

含フッ素ポリマーは、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法で、上述のモノマーを重合することにより、製造できる。含フッ素ポリマーの製造方法としては、溶液重合が好ましい。

含フッ素ポリマーの製造では、上述のモノマーの他に、重合開始剤、重合

媒体、および、連鎖移動剤等を使用できる。

[0033] 重合開始剤は、半減期が10時間である温度が0~100℃であるラジカル重合開始剤が好ましく、上記温度が20~90℃であるラジカル重合開始剤がより好ましい。重合開始剤の具体例としては、国際公開第2013/015202号に例示されている各種重合開始剤が挙げられる。

重合開始剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

重合開始剤の使用量は、モノマーの使用量100質量部に対して、0.01~0.9質量部が好ましく、0.05~0.5質量部がより好ましい。

[0034] 重合媒体は、パーフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル等を使用できる。重合媒体の具体例としては、国際公開第2013/015202号に例示されている重合媒体が挙げられる。

重合媒体は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

重合媒体の使用量は、モノマーの使用量に対して、質量比で5倍以上が好ましく、7倍以上がより好ましい。また、20倍以下が好ましく、17倍以下がより好ましい。

[0035] 連鎖移動剤は、連鎖移動定数が大きく、添加量が少なくすむ点から、メタノール、エタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール等のアルコール類；n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボン類； CF_2H_2 等のハイドロフルオロカーボン類；アセトン等のケトン類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；または、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル類；が好ましい。

中でも、連鎖移動定数がより高く、含フッ素ポリマーの末端基の安定性が高い点から、アルコール類、ハイドロカーボン類、およびハイドロフルオロカーボン類からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、アルコール類およびハイドロカーボン類からなる群から選択される少なくとも1種が

より好ましく、アルコール類が更に好ましい。アルコール類の中では、メタノールまたはエタノールが好ましい。中でも、反応性および入手容易性から、メタノールがより好ましい。

連鎖移動剤は、2種以上を用いてもよい。

連鎖移動剤の使用量は、モノマーの使用量に対して、質量比で0.001倍以上が好ましく、0.005倍以上がより好ましい。また、5倍以下が好ましく、4倍以下がより好ましい。

[0036] 重合温度は、15～100℃が好ましく、20～90℃がより好ましく、25～80℃が更に好ましい。重合温度が上記下限値以上であれば、重合性が優れる。重合温度が上記上限値以下であれば、含フッ素ポリマーの融点を向上できる。

重合圧力は、0.5～3.0 MPaが好ましく、0.9～2.5 MPaがより好ましい。

重合時間は、1～12時間が好ましい。

[0037] [他の成分]

本チューブは、本発明の効果が十分に発揮される範囲内で、上述の含フッ素ポリマー以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を含んでいてもよい。

他の成分の具体例としては、熱安定剤、酸化防止剤、含フッ素ポリマー以外のポリマー、着色剤、紫外線吸収剤、充填剤、架橋剤、架橋助剤が挙げられる。

本チューブが他の成分を含む場合、他の成分の含有量は、本チューブの全質量に対して、99質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。

他の成分は、2種以上を併用してもよい。

[0038] [チューブの形状]

本チューブは、両端が開口した管状部材である。

本チューブの厚みは、耐座屈性の効果がより発揮される点から、4 mm以

下が好ましく、3 mm以下がより好ましく、2 mm以下が更に好ましい。また、本チューブの厚みは、耐座屈性がより優れる点から、0.1 mm以上が好ましく、0.5 mm以上がより好ましい。なお、本チューブの厚みは、本チューブの外径と内径との差を2等分してなる値である。

なお、耐座屈性とは、半導体製造装置に組み込む際に大きな撓みが生じず、座屈し難いという特性（以下、「耐座屈性」ともいう。）を意味する。

[0039] 本チューブの外径は、1～55 mmが好ましく、1～40 mmがより好ましく、1～35 mmが更に好ましい。

本チューブの内径は、外径より短く、0.5～50 mmが好ましく、0.5～40 mmがより好ましく、0.5～35 mmが更に好ましい。

[0040] チューブの開口端の形状およびチューブの長手方向に垂直な断面の形状としては、例えば、円形、楕円形および多角形が挙げられ、円形または楕円形が好ましく、円形がより好ましい。

[0041] [チューブ製造方法]

本チューブは、粉末状、粒状、ペレット状、その他の形態を有する含フッ素ポリマーを溶融成形することにより、製造できる。

溶融成形方法としては、押出成形、射出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形等の公知の方法が挙げられる。

溶融成形温度は、含フッ素ポリマーの溶融温度より高い温度であり、かつ、含フッ素ポリマーの熱分解温度より50～200℃（より好ましくは50～150℃）低い温度が好ましい。

[0042] 本チューブは、含フッ素ポリマーと上述の他の成分とを含む組成物を溶融成形することによっても、製造できる。

上記組成物中の含フッ素ポリマーの含有量は、組成物の全質量に対して、50質量%以上100質量%未満が好ましく、70質量%以上100質量%未満がより好ましく、90質量%以上100質量%未満が更に好ましい。

上記組成物中の他の成分の含有量は、組成物の全質量に対して、0質量%超50質量%以下が好ましく、0質量%超30質量%以下がより好ましく、

0質量%超10質量%以下が更に好ましい。

組成物は、含フッ素ポリマーと、必要に応じて使用する上記他の成分とを公知の方法で熔融混練する方法により、製造できる。

[0043] 本チューブの製造方法としては、断面形状が一定のチューブが製造できる点から、押出成形によって製造することが好ましい。

押出成形に用いる押出機としては、ホッパー、スクリー、シリンダー、アダプター（スクリーとダイとの連結部分）およびダイを備える押出成形機が挙げられる。

押出機は、単軸押出機であっても2軸押出機であってもよい。シリンダーにベント孔を設け、ベント孔を開放することにより含フッ素ポリマーから発生する揮発成分を除くことも可能である。

[0044] 上記押出機を用いる押出成形において、シリンダー温度は、150～400℃が好ましく、180～390℃がより好ましい。また、ダイ温度は、200～380℃が好ましく、210～370℃がより好ましい。

[0045] [用途]

本チューブは、半導体製造装置用のチューブである。本チューブは、接合性に優れ、継手と接合し易く、かつ、接合した後の漏れが生じ難いことから、特に、半導体製造装置に用いられる、半導体製造装置内での半導体薬液移送用または半導体製造装置内でのガス移送用のチューブとして好適に用いられる。

上記半導体薬液は、半導体の製造工程に用いられる薬液であり、より具体的には、エッチング液、現像液、リンス液および洗浄液が挙げられる。

上記ガスは、半導体の製造工程における使用を目的として半導体製造装置に供給されるガスである。より具体的には、半導体の成膜材料となる原料ガス、エッチング、現像、リンスおよび洗浄等の各工程に用いられるプロセスガス、並びに、不活性ガスが挙げられる。

[0046] また、本チューブは、医薬品の製造、医療機器、分析装置、食品の製造等、機器からの汚染およびコンタミネーションの低減が求められる分野におけ

る液体またはガスの移送用チューブとしても好適に用いられる。

実施例

[0047] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1および例2は実施例であり、例3～例5は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。

[0048] <含フッ素ポリマーの組成の測定>

含フッ素ポリマー中の各単位の含有量（モル％）は、 ^{19}F -核磁気共鳴（NMR）測定により算出した。ただし、含フッ素ポリマー中のエチレン（E）単位の含有量については、 ^1H および ^{13}C -NMR測定により算出した。

[0049] <融点の測定>

含フッ素ポリマーの融点（ $^{\circ}\text{C}$ ）は、示差走査熱量測定装置（商品名「DSC7020」、日立ハイテックサイエンス社製）を用いて、空気雰囲気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 300°C まで昇温し、含フッ素ポリマーを加熱した際の吸熱ピークから求めた。

[0050] <MFRの測定>

メルトインデクサー（テクノセブン社製）を用い、ASTM D3159に準拠し、温度 297°C 、荷重 49N の条件下で、直径 2mm 、長さ 8mm のオリフィスから10分間に流れ出す含フッ素ポリマーの質量（g）を測定し、MFR（g/10分）とした。

[0051] [例1]

<含フッ素ポリマー1の合成>

内容積 215 リットルの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブ内を脱気した後、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ の 208.6kg 、メタノールの 1.9kg 、および、パーフルオロブチルエチレン（PFBE）の 0.95kg を仕込んだ。混合物を攪拌しながら 66°C まで昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）/エチレン（E）= $83/17$ （モル％）の混合ガスを、オートクレーブ内の圧力が 1.5MPaG になるまでオートクレーブ内に導入した。

次いで、tert-ブチルパーオキシピバレート（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 溶液

(濃度 1 質量%) の 5 2 4 g をオートクレーブ内に注入し、重合を開始した。

重合中、オートクレーブ内の圧力が 1. 5 MP a G を保つように、T F E / E = 5 4 / 4 6 (モル%) の混合ガス、および、混合ガスに対して 1. 4 モル% に相当する量の P F B E を、連続的にオートクレーブ内に添加した。

重合開始から 1 0 時間が経過し、混合ガスの添加量が 1 3. 5 k g に達した時点で、オートクレーブ内部を 2 3 ° C まで冷却し、重合を終了した。次いで、残留した混合ガスの一部をパージして、スラリー 1 を得た。

得られたスラリー 1 の 1 2 0 k g を貯留槽に貯留し、得られたスラリー 1 を水の 7 7 k g を仕込んだ 2 2 0 リットルの造粒槽内に投入した。次いで、混合物を攪拌しながら 1 0 5 ° C まで昇温し、溶媒を留出除去することにより、造粒した。粉末状の造粒物を回収して、含フッ素ポリマー 1 を得た。

[0052] 得られた含フッ素ポリマー 1 の組成は、T F E 単位 / E 単位 / P F B E 単位のモル比で 5 3. 4 / 4 4. 9 / 1. 5 であった。

また、含フッ素ポリマー 1 の融点は 2 5 9 ° C であり、含フッ素ポリマー 1 の M F R は 6. 7 g / 1 0 分であった。

[0053] <ペレット 1 の製造>

得られた含フッ素ポリマー 1 を、口径 3 0 m m の単軸押出機を用いて溶融混練し、得られたストランド状の成形物をペレタイザーで切断し、含フッ素ポリマー 1 のペレット 1 を得た。含フッ素ポリマー 1 を溶融混練する際、シリンダー温度を 2 6 0 ~ 3 2 0 ° C に設定し、ダイ温度を 3 2 0 ° C に設定した。

[0054] <チューブ 1 の製造>

含フッ素ポリマーのペレットからチューブを作製する口径 3 0 m m の単軸押出機 (田辺プラスチック機械製)、チューブを引き取るための引取機、および、チューブを巻き取るための巻取機を備えるチューブ製造装置を準備した。

得られた含フッ素ポリマー 1 のペレット 1 を上記チューブ製造装置の単軸

押出機に供給して溶融混錬し、溶融混錬物を単軸押出機から管状に押し出すことにより、断面の内径が11.1mmであり、外径が12.7mmであるチューブ1を製造した。

単軸押出機が備えるスクリューの圧縮比は3であり、 L （スクリューの有効長）/ D （スクリューの直径）は24であった。単軸押出機において、シリンダー温度を250~290℃に設定し、ダイ温度を290℃に設定した。また、チューブ1の引き取り速度が1m/分となるように調節した。

[0055] [例2]

<含フッ素ポリマー2の合成>

内容積260リットルの攪拌機付き重合槽を脱気した後、重合槽内に、脱イオン水の54.6kg、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの173.3kg、および、メタノールの19.3kgを仕込み、次いで、テトラフルオロエチレン（TFE）の31.4kg、エチレン（E）の0.86kg、および、PFBEの2.12kgを仕込んだ。次に、重合槽内の混合物を攪拌しながら66℃（重合温度）に昇温し、tert-ブチルパーオキシピバレート（2.0質量% 1-ヒドロトリデカフルオロヘキサン溶液）の1.54Lを重合槽内に仕込み、重合を開始させた。

重合中、重合槽内の圧力が一定になるように組成TFE/E=60/40（モル比）のモノマー混合ガスを連続的に仕込み、TFE/Eのモノマー混合ガスに対して3.3モル%に相当する量のPFBEを連続的に仕込んだ。重合中の重合槽内の圧力は1.5MPa（ゲージ圧）を保つようにした。

重合開始から3.5時間が経過し、モノマー混合ガスの22kgを仕込んだ時点で、重合槽内の温度を室温（23℃）まで冷却し、重合を終了した。次いで、重合槽内をパージして圧力を常圧（1atm）まで低下し、重合槽内のスラリー2を得た。

得られたスラリー2をガラスフィルターで吸引ろ過し、ろ取したろ過物を120℃で15時間乾燥することにより、含フッ素ポリマー2を得た。

[0056] 得られた含フッ素ポリマー2の組成は、TFE単位/E単位/PFBE単

位のモル比で57.1/39.5/3.4であった。

また、含フッ素ポリマー2の融点は231℃であり、含フッ素ポリマー2のMFRは13g/10分であった。

[0057] <ペレット2の製造>

合成された含フッ素ポリマー2を用いたこと、および、単軸押出機におけるシリンダー温度を220~280℃、ダイ温度を280℃にそれぞれ設定したこと以外は、例1の<ペレット1の製造>に記載の方法に従って、含フッ素ポリマー2のペレット2を製造した。

[0058] <チューブ2の製造>

製造されたペレット2を用いたこと、および、単軸押出機におけるシリンダー温度を300~320℃、ダイ温度を320℃にそれぞれ設定したこと以外は、例1の<チューブ1の製造>に記載の方法に従って、断面の内径が11.1mmであり、外径が12.7mmであるチューブ2を製造した。

[0059] [例3]

含フッ素ポリマー3としてPFAからなるペレット3を準備した。含フッ素ポリマー3の組成は、TFE単位/パーフルオロプロピルビニルエーテル単位のモル比で98.5/1.5であった。

また、含フッ素ポリマー3の融点は307℃であり、含フッ素ポリマー3のMFRは2g/10分であった。

[0060] <チューブ3の製造>

準備されたペレット3を用いたこと、単軸押出機におけるシリンダー温度を340~380℃、ダイ温度を380℃にそれぞれ設定したこと、並びに、チューブの引き取り速度が0.6m/分になるように調節したこと以外は、例1の<チューブ1の製造>に記載の方法に従って、断面の内径が11.1mmであり、外径が12.7mmであるチューブ3を製造した。

[0061] [例4]

<含フッ素ポリマー4の合成>

内容積が260リットルであり、攪拌機およびジャケットを備えたステン

レス製重合槽を脱気した後、重合槽内に $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ の165 kg、および、PFBE ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$)の0.64 kgを仕込んだ。次いで、混合物を攪拌しながら、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)の70 kg、TFEの23.6 kg、および、Eの0.58 kgを仕込んだ後、ジャケットに温水を流して重合槽内の温度を66℃に昇温した。

この時の重合槽内の圧力は1.47 MPa (ゲージ圧)であった。重合槽内の温度が安定してから、tert-ブチルパーオキシピバレートの5質量% $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 溶液の1.48 Lを重合槽内に仕込み、重合を開始した。

重合中、重合槽内の圧力が1.47 MPa (ゲージ圧)で一定になるように組成TFE/E=54/46 (モル比)の混合ガスを重合槽内に添加した。併せて、重合中に添加されるTFE/E混合ガスが1 kg消費される毎に、PFBEの7.1質量%および無水イタコン酸の1.3質量%を含む $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 溶液の0.4 Lを重合槽内に添加した。

重合開始から370分間が経過し、混合ガスの14 kgを添加した時点で、重合槽内部を23℃まで冷却し、重合を終了した。その後、重合槽から残留したガスの一部をパージして重合槽内の圧力を大気圧まで低下して、スラリー4を得た。

得られたスラリー4を内容積300 Lの容器に移し、スラリー4と同体積の水を加え、加熱(20~73℃)して、重合媒体および残った未反応モノマーと、生成物とを分離した。得られた生成物を120℃のオーブンで乾燥し、白色粉末状の含フッ素ポリマー4を得た。

[0062] 含フッ素ポリマー4の組成は、TFE単位/E単位/HFP単位/PFBE単位/無水イタコン酸単位のモル比で47.5/43.4/8.3/0.6/0.3であった。

また、含フッ素ポリマー4の融点は191℃であり、含フッ素ポリマー4のMFRは2 g/10分であった。

[0063] <ペレット4の製造>

合成された含フッ素ポリマー4を用いたこと、および、単軸押出機におけるシリンダー温度を180～240℃、ダイ温度を240℃にそれぞれ設定したこと以外は、例1の<ペレット1の製造>に記載の方法に従って、含フッ素ポリマー4のペレット4を製造した。

[0064] <チューブ4の製造>

製造されたペレット4を用いたこと、および、単軸押出機におけるシリンダー温度を200～240℃、ダイ温度を240℃にそれぞれ設定したこと以外は、例1の<チューブ1の製造>に記載の方法に従って、断面の内径が11.1mmであり、外径が12.7mmであるチューブ4を製造した。

[0065] [例5]

含フッ素ポリマー5としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含むペレット5を準備した。含フッ素ポリマー5の融点は173℃であり、含フッ素ポリマー5のMFRは20g/10分であった。

[0066] <チューブ5の製造>

準備されたペレット5を用いたこと、単軸押出機におけるシリンダー温度を190～230℃、ダイ温度を230℃にそれぞれ設定したこと、並びに、チューブの引き取り速度が0.6m/分になるように調節したこと以外は、例1の<チューブ1の製造>に記載の方法に従って、断面の内径が11.1mmであり、外径が12.7mmであるチューブ5を製造した。

[0067] [物性の測定]

各例の含フッ素ポリマーについて、以下の物性を測定した。

[0068] <クリープ永久歪>

各例のペレットについて、ペレットに含まれる含フッ素ポリマーの融点を考慮した温度(230～360℃)で溶融成形することにより、2cm厚のプレスシートを作製した。切削加工により、作製されたプレスシートから高さ1.5cmで底面積1cm²のサンプルを3枚作製した。

得られたサンプルのクリープ永久歪を、ASTM D621に則って、圧縮試験機を用いて測定した。より詳しくは、温度23℃において、サンプル

に対して $140 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の荷重を 24 時間かけた後、圧力を開放して温度 23°C においてサンプルを 24 時間静置した。荷重する前のサンプルの寸法（高さ）と、24 時間静置した後のサンプルの寸法（高さ）を測定し、荷重試験前後のサンプルの寸法から下記式に基づいて変形率（単位：％）を算出した。3 枚のサンプルの変形率を算術平均し、この値をクリープ永久歪とした。

変形率 = $100 \times \{ (\text{荷重試験前寸法}) - (\text{荷重試験後寸法}) \} / \text{荷重試験前寸法}$

[0069] <クリープ速度>

各例のペレットについて、ペレットに含まれる含フッ素ポリマーの融点を考慮した温度（ $230 \sim 360^\circ\text{C}$ ）で溶融成形することにより、 $130 \text{ mm} \times 130 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 厚のプレスシートを作製した。作製されたプレスシートを、ASTM D638 タイプ4のダンベル形状（2 mm厚）に打ち抜き、3 枚のサンプルを作製した。

得られたサンプルのクリープ速度を、ASTM D674 に則って、引張試験機を用いて測定した。より詳しくは、引張試験機にサンプルをセットした後、温度 $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ の環境下、 $70 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の応力で 150 時間の引張クリープ試験を行った。引張クリープ試験前後のチャック間距離から下記式に基づいて変形率（単位：％）を算出した。3 枚のサンプルの変形率を算術平均し、この値をクリープ速度とした。

なお、引張クリープ試験時間が 100 時間の際のチャック間距離を、下記式における試験後チャック間距離とした。

変形率（％） = $100 \times \{ (\text{試験後チャック間距離}) - (\text{試験前チャック間距離}) \} / \text{試験前チャック間距離}$

[0070] <曲げ弾性率>

各例のペレットについて、ペレットに含まれる含フッ素ポリマーの融点を考慮した温度（ $230 \sim 360^\circ\text{C}$ ）で溶融成形することにより、 $127 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 厚の試験片を射出成形機（ファナック社製）によって 5

枚作製した。

得られた試験片の曲げ弾性率（単位：MPa）を、ASTM D790に則って、大型テンシロン（RTF-1350）を用いて、温度23℃、支点間距離40mm、速度1mm/分の条件で測定した。曲げ弾性率は、応力が0.3～1.2kgfの範囲における応力-歪曲線の傾きから算出した。5枚の試験片の曲げ弾性率を算術平均し、この値を曲げ弾性率とした。

[0071] <結晶化度>

各例のペレットを、示差走査熱量測定装置（装置名：日立ハイテクサイエンス社製DSC7000X）を用いて、昇温速度10℃/min、測定範囲23℃～400℃の条件で測定対象の融解熱量（J/g）を3回測定した。得られた融解熱量を算術平均値を用いて、測定対象の完全結晶体融解熱量（J/g）に対する測定対象の融解熱量（J/g）の比率（100×測定融解熱量/完全結晶体融解熱量、単位：%）で算出した。

なお、本明細書においては、含フッ素ポリマー1の完全結晶体融解熱量（J/g）を「113.4（J/g）」、含フッ素ポリマー2の完全結晶体融解熱量（J/g）を「113.4（J/g）」、含フッ素ポリマー3の完全結晶体融解熱量（J/g）を「38.8（J/g）」、含フッ素ポリマー4の完全結晶体融解熱量（J/g）を「113.4（J/g）」、および、含フッ素ポリマー5の完全結晶体融解熱量（J/g）を「104.7（J/g）」とした。

[0072] [評価]

各例で製造されたチューブについて、以下の評価試験を実施した。

[0073] <継手との接合性>

チューブカッターを用い、両端部の断面が平行になるようにチューブをカットした後、レバータイプ圧入治具のチューブホルダにチューブをセットした。圧入治具にフレア用のアタッチメントを装着し、コールドフレア方式にてチューブを径方向に拡張するフレア処理を行った。フレア処理後、圧入治具のクランプを外してチューブを取り出し、取り出したチューブを継手と接

合した。次いで、チューブと継手との接合部を、ナットにより締め付けた。

次に、継手が接合されたチューブを、市販のゴムチューブを用いてエアコンプレッサーと接合した。ゴムチューブと樹脂製チューブとの接合面は空気漏れが無いようにビニールテープ及び留め具で補強した。継手が接合されたチューブを水槽に沈め、エアコンプレッサーで1 MP aの圧力で空気を送り出し、継手及びチューブの接合面からの空気の漏れの有無を10分間観察した。

チューブのフレア処理のしやすさ、チューブと継手との接合にかかる時間、および、チューブと継手との接合部における液漏れ試験の結果から、以下の基準に基づいてチューブの継手との接合性を評価した。なお、各例につき5個のチューブを準備して評価を行った。

[0074] (継手接合性評価基準)

4・・・フレア処理にかかった時間及び継手との接合に係った時間の合計の平均時間が10秒以下であり、繋ぎやすい。また、液漏れしたチューブの個数が0個である。

3・・・フレア処理にかかった時間及び継手との接合に係った時間の合計の平均時間が10秒超、20秒以下であるが、繋ぎやすい。また、液漏れしたチューブの個数が0～1個である。

2・・・フレア処理にかかった時間及び継手との接合に係った時間の合計の平均時間が20秒超であるが、繋ぐことは可能である。また、液漏れしたチューブの個数が0～2個である。

1・・・継手との接合ができないか、接合に加熱が必要である。また、液漏れしたチューブの個数が3個以上である。

[0075] <ガス遮蔽性>

各例のペレットについて、ペレットに含まれる含フッ素ポリマーの融点を考慮した温度(230～360℃)で溶融成形することにより、130mm×130mm×0.1mm厚のプレスシートを3枚作製した。作製されたプレスシートを、JIS K7126に則って、23℃、1 atmの条件で、

差圧法による窒素ガスおよび酸素ガスの透過度 $[10^{-16} \text{mol} \cdot \text{m} / (\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})]$ を測定して3枚のサンプルのガス透過度を算術平均し、この値で以下の基準に基づいてガス遮蔽性を評価した。

なお、プレスシートのガス遮蔽性を評価しているが、プレスシートもチューブと同様に成形体であるので、プレスシートのガス遮蔽性の評価結果は、チューブを用いて評価した場合と同様の傾向を示す。

[0076] (ガス遮蔽性評価基準)

A : 酸素ガスおよび窒素ガスの透過度が、3.5以下である。

B : 酸素ガスおよび窒素ガスの透過度が、3.5超5.0以下である。

C : 酸素ガスおよび窒素ガスの透過度が、5.0超である。

[0077] [表1]

表1		例1	例2	例3	例4	例5
含フッ素ポリマー		1	2	3	4	5
物性	クリープ永久歪 (%)	7.1	4.8	1.4	1.6	0.1
	クリープ速度 (%)	1.35	2.02	2.62	1.28	0.5
	曲げ弾性率 (MPa)	748	1073	590	750	1800
	結晶化度 (%)	45.1	47.4	41.8	32.8	62.6
評価	継手との接合性	4	3	2	2	1
	ガス遮蔽性	B	A	C	C	A

[0078] 表1に示す通り、成形体が要件Aを満たす含フッ素ポリマーを用いて製造されるチューブは、継手との接合性に優れ、かつ、ガス遮蔽性に優れることが確認された(例1および例2)。

[0079] なお、2022年12月28日に出願された日本特許出願2022-212129号の明細書、特許請求の範囲、および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 含フッ素ポリマーを含む半導体製造装置用のチューブであって、前記含フッ素ポリマーが以下の要件Aを満たす、半導体製造装置用のチューブ。
- (要件A)
- 前記含フッ素ポリマーのクリープ永久歪が4.5%以上であり、前記含フッ素ポリマーの引張クリープ試験によるクリープ速度が2.60%以下であり、前記含フッ素ポリマーの曲げ弾性率が1100MPa以下であり、前記含フッ素ポリマーの結晶化度が42.0%以上である。
- [請求項2] 前記含フッ素ポリマーがテトラフルオロエチレンに基づく単位を有する、請求項1に記載の半導体製造装置用のチューブ。
- [請求項3] 前記含フッ素ポリマーが、エチレン、プロピレン、フルオロアルキルエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を更に有する、請求項2に記載の半導体製造装置用のチューブ。
- [請求項4] 前記含フッ素ポリマーが、エチレンおよびフルオロアルキルエチレンからなる群より選択される少なくとも1つのモノマーに基づく単位を更に有する、請求項2に記載の半導体製造装置用のチューブ。
- [請求項5] 半導体製造装置内での半導体薬液移送用、または、半導体製造装置内でのガス移送用に用いられる、請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体製造装置用のチューブ。
- [請求項6] 前記結晶化度が、70.0%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体製造装置用のチューブ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046908

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>F16L 11/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 14/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i FI: F16L11/06; C08F214/26; C08F14/26		
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) F16L11/06; C08F14/26; C08F214/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/209133 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 07 December 2017 (2017-12-07) paragraphs [0014]-[0073]	1-6
Y	JP 2005-178297 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07 July 2005 (2005-07-07) paragraph [0002]	1-6
Y	JP 2017-019263 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 26 January 2017 (2017-01-26) paragraphs [0073]-[0074], [0090]	1-6
Y	WO 2019/168183 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 September 2019 (2019-09-06) paragraphs [0358], [0361]	1-6
A	WO 2017/082417 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 18 May 2017 (2017-05-18) entire text, all drawings	1-6
A	WO 2014/112592 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 24 July 2014 (2014-07-24) entire text, all drawings	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046908

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/006644 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 14 January 2016 (2016-01-14) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2000-043112 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 15 February 2000 (2000-02-15) entire text, all drawings	1-6
A	JP 07-041522 A (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 10 February 1995 (1995-02-10) entire text, all drawings	1-6
A	CN 104151754 A (SHANGHAI 3F NEW MATERIAL CO., LTD.) 19 November 2014 (2014-11-19) entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046908

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/209133	A1	07 December 2017	US 2019/0112403 A1 paragraphs [0057]-[0173] CN 109219506 A	
JP	2005-178297	A	07 July 2005	(Family: none)	
JP	2017-019263	A	26 January 2017	CN 105082495 A paragraphs [0222]-[0223], [0244]	
WO	2019/168183	A1	06 September 2019	US 2020/0392266 A1 paragraphs [0636], [0640] EP 3760649 A1 CN 111836835 A	
WO	2017/082417	A1	18 May 2017	US 2018/0237566 A1 entire text, all drawings EP 3375796 A1 CN 108350123 A	
WO	2014/112592	A1	24 July 2014	(Family: none)	
WO	2016/006644	A1	14 January 2016	(Family: none)	
JP	2000-043112	A	15 February 2000	US 6645590 B1 entire text, all drawings EP 974979 A2 CN 1241594 A	
JP	07-041522	A	10 February 1995	(Family: none)	
CN	104151754	A	19 November 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） F16L 11/06(2006.01)i; C08F 14/26(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i FI: F16L11/06; C08F214/26; C08F14/26		
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）） F16L11/06; C08F14/26; C08F214/26 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2017/209133 A1 (旭硝子株式会社) 07.12.2017 (2017-12-07) 段落0014-0073	1-6
Y	JP 2005-178297 A (ダイキン工業株式会社) 07.07.2005 (2005-07-07) 段落0002	1-6
Y	JP 2017-019263 A (上海交通大学) 26.01.2017 (2017-01-26) 段落0073-0074、0090	1-6
Y	WO 2019/168183 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.09.2019 (2019-09-06) 段落0358、0361	1-6
A	WO 2017/082417 A1 (旭硝子株式会社) 18.05.2017 (2017-05-18) 全文, 全図	1-6
A	WO 2014/112592 A1 (旭硝子株式会社) 24.07.2014 (2014-07-24) 全文, 全図	1-6
A	WO 2016/006644 A1 (旭硝子株式会社) 14.01.2016 (2016-01-14) 全文, 全図	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.03.2024	国際調査報告の発送日 19.03.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 伊藤 紀史 3L 1962 電話番号 03-3581-1101 内線 3337	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2000-043112 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 15.02.2000 (2000 - 02 - 15) 全文, 全図	1-6
A	JP 07-041522 A (旭硝子株式会社) 10.02.1995 (1995 - 02 - 10) 全文, 全図	1-6
A	CN 104151754 A (SHANGHAI 3F NEW MATERIAL CO., LTD.) 19.11.2014 (2014 - 11 - 19) 全文, 全図	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046908

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/209133 A1	07.12.2017	US 2019/0112403 A1 段落0057-0173 CN 109219506 A	
JP 2005-178297 A	07.07.2005	(ファミリーなし)	
JP 2017-019263 A	26.01.2017	CN 105082495 A 段落0222-0223、 0244	
WO 2019/168183 A1	06.09.2019	US 2020/0392266 A1 段落0636、0640 EP 3760649 A1 CN 111836835 A	
WO 2017/082417 A1	18.05.2017	US 2018/0237566 A1 全文, 全図 EP 3375796 A1 CN 108350123 A	
WO 2014/112592 A1	24.07.2014	(ファミリーなし)	
WO 2016/006644 A1	14.01.2016	(ファミリーなし)	
JP 2000-043112 A	15.02.2000	US 6645590 B1 全文, 全図 EP 974979 A2 CN 1241594 A	
JP 07-041522 A	10.02.1995	(ファミリーなし)	
CN 104151754 A	19.11.2014	(ファミリーなし)	