

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 8/22 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02824158.4

[45] 授权公告日 2009年1月21日

[11] 授权公告号 CN 100453564C

[22] 申请日 2002.12.4 [21] 申请号 02824158.4

[30] 优先权

[32] 2001.12.4 [33] JP [31] 370109/2001

[32] 2002.6.25 [33] JP [31] 185180/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/012690 2002.12.4

[87] 国际公布 WO2003/048214 日 2003.6.12

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.2

[73] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 青山高久 大谷克秀 今村均

清水哲男

[56] 参考文献

JP10087746A 1998.4.7

CN1193328A 1998.9.16

US5000875A 1991.3.19

US4743658A 1988.5.10

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

用于抗臭氧物品的成型材料和抗臭氧的注射模塑成型品

[57] 摘要

本发明提供抗臭氧性优异的物品，尤其是在半导体制造装置中使用的配管材料和接头等、适于制造所述物品的抗臭氧的物品用成型材料、抗臭氧的注射模塑成型品和注射模塑成型用材料。所述抗臭氧的物品用成型材料由共聚物(A)形成，是熔体流动率为0.1~50克/10分钟的抗臭氧的物品用成型材料，其特征为，所述共聚物(A)是由四氟乙烯和全氟乙烯醚形成的共聚物，其中含有大于等于3.5质量%的全氟乙烯醚单元，所述共聚物(A)的熔点大于等于295℃，在所述共聚物(A)中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50。

1、共聚物 A，其特征为，所述共聚物 A 是由四氟乙烯和全氟乙烯醚形成的共聚物，其中含有大于 4.0 质量%的全氟乙烯醚单元，所述共聚物 A 的熔点大于等于 295℃，在所述共聚物 A 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50，所述全氟乙烯醚单元为全氟烷基乙烯醚单元或全氟烷氧基烷基乙烯醚单元。

2、成型材料，其特征为，其由权利要求 1 所述的共聚物 A 形成，熔体流动率为 0.1~50 克/10 分钟。

3、抗臭氧的物品用成型材料，其特征为，其由权利要求 1 所述的共聚物 A 形成，熔体流动率为 0.1~50 克/10 分钟。

4、如权利要求 3 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，所述共聚物 A 是通过对全氟共聚物 a 进行氟气处理得到的，在所述全氟共聚物 a 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于 60。

5、如权利要求 3 或 4 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，在所述共聚物 A 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 20。

6、如权利要求 3 或 4 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，在所述共聚物 A 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 5。

7、如权利要求 3 或 4 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，依据 ASTM D 2176-69 的测定方法，所述共聚物 A 的耐弯曲疲劳性的指标 MIT 值满足下式(1)：

$$\text{MIT 值} \geq 7 \times 10^6 \times (\text{熔体流动率})^{-2} \quad (1)。$$

8、抗臭氧的物品用成型材料，其由共聚物 B 形成，是熔体流动率为 0.1~50 克/10 分钟的抗臭氧的物品用成型材料，其特征为，所述共聚物 B 是由四氟乙烯和全氟(丙基乙烯基醚)形成的共聚物，其中含有大于 4.0 质量%小于等于 6 质量%的全氟(丙基乙烯基醚)单元，在所述共聚物 B 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50。

9、如权利要求 8 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，共聚物 B 是通过对全氟共聚物 b 进行氟气处理得到的，在所述全氟共聚物 b 中每 1

$\times 10^6$ 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于 60。

10、如权利要求 8 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，在所述共聚物 B 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 20。

11、如权利要求 8 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，在所述共聚物 B 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 5。

12、如权利要求 8 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，依据 ASTM D 2176-69 的测定方法，所述共聚物 B 的耐弯曲疲劳性的指标 MIT 值满足下式(1)：

$$\text{MIT 值} \geq 7 \times 10^6 \times (\text{熔体流动率})^{-2} \quad (1)。$$

13、用于半导体制造装置的抗臭氧的物品，其是用权利要求 3、4 或 8 所述的抗臭氧的物品用成型材料进行成型得到的。

14、如权利要求 13 所述的抗臭氧的物品，其是半导体制造装置用配管材料或半导体制造装置用接头。

15、如权利要求 9 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，在所述共聚物 B 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 20。

16、如权利要求 9 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，在所述共聚物 B 中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 5。

17、如权利要求 9 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，依据 ASTM D 2176-69 的测定方法，所述共聚物 B 的耐弯曲疲劳性的指标 MIT 值满足下式(1)：

$$\text{MIT 值} \geq 7 \times 10^6 \times (\text{熔体流动率})^{-2} \quad (1)。$$

18、如权利要求 10 所述的抗臭氧的物品用成型材料，其中，依据 ASTM D 2176-69 的测定方法，所述共聚物 B 的耐弯曲疲劳性的指标 MIT 值满足下式(1)：

$$\text{MIT 值} \geq 7 \times 10^6 \times (\text{熔体流动率})^{-2} \quad (1)。$$

19、用于半导体制造装置的抗臭氧的物品，其是用权利要求 9 所述的抗臭氧的物品用成型材料进行成型得到的。

20、如权利要求 19 所述的抗臭氧的物品，其是半导体制造装置用配管材料或半导体制造装置用接头。

用于抗臭氧物品的成型材料和抗臭氧的注射模塑成型品

技术领域

本发明涉及用于抗臭氧物品的成型材料、抗臭氧的物品、抗臭氧的注射模塑成型品以及注射模塑成型用材料。

背景技术

在半导体制造领域，湿法工艺中使用大量的药液和水，所以转移该药液等的配管材料和接头等配管材料类的成型材料使用耐腐蚀性和耐热性优异的含氟树脂。

作为含氟树脂，其中四氟乙烯(TFE)和全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)的共聚物(PFA)被广泛应用，特别是TFE和全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)的共聚物不仅耐腐蚀性和耐热性优异而且耐应力破裂性也良好，所以其被作为优选的成型材料使用。虽然PFA没有大的问题，但从控制价格的方面和提高共聚物生产率的方面出发，大多情况使用PPVE单元的含量控制在小于3.5质量%的PFA。

使用含氟树脂进行成型时，对于管等单一形状的部件，采用挤压成型进行生产，而对于接头等复杂形状的部件，主要采用注射模塑成型进行生产。使用注射模塑成型的情况下，对于熔融粘度高的含氟树脂来说，其耐应力破裂性差，所以主要为了提高成型时的生产率，而使用熔融粘度低的含氟树脂。作为注射模塑成型用含氟树脂，例如以PFA为例，广泛使用市售的作为熔融粘度指标的熔体流动率(MFR)大于等于10克/10分钟的PFA。

近年来，在半导体制造工艺中研究使用具有强分解力的臭氧，以对刮板和装置进行清洗以及剥离抗蚀膜、对表面进行亲水化处理等除去有机物。

臭氧一直以来以臭氧水的形式用于自来水的净化和杀菌等，并因如

下原因，抗臭氧破裂性没有特别地成为问题。

1.由于臭氧水中臭氧的浓度即使高也只有 200ppm 左右，所以臭氧产生的影响是有限的；

2.可以忽略对通过配管材料类的自来水等造成的极微量的金属污染时，因为在强度上没有问题而使用了金属配管材料类。

但是，在半导体的制造过程中，必须尽可能地减少金属的污染，所以需要使用树脂作为配管材料类的成型材料，并因为耐腐蚀性和耐热性优异而优选使用含氟树脂。

最近，在半导体的制造过程，特别是在抗蚀膜的去膜工序中，为了提高处理效率，作为增加臭氧活性的方法，提出了如下方法等，将臭氧的浓度从臭氧水程度的 200ppm 提高到 1000~20 万 ppm；将处理温度从通常的室温提高到 80~150℃；添加水蒸汽作为催化剂。这样，臭氧的使用条件变得苛刻，配管材料和腔壁的负荷增加，如果作为含氟树脂使用现有的 PFA，就会因臭氧浸透到成型品的内部而使成型品发生破裂，从而存在因该臭氧破裂不可避免地降低成型品力学强度的问题。

作为防止臭氧破裂的方法，可举出使用抗臭氧性优异的聚四氟乙烯（PTFE）代替 PFA 的方法，但是 PTFE 成型体的透明性差，用作配管材料类等时，难以看到内部液体的流动和液面，存在可视性差的缺点。另外，PTFE 不能熔融加工，当制作复杂形状的部件时，必须从块状的成型体上进行切削加工，存在产生的工业废物多和成型加工的成本增加的问题。

作为具有抗臭氧性的注射模塑成型用含氟树脂，市售的有熔点为 300~310℃的 PFA。但是，对于该市售品，其表示耐弯曲疲劳性的 MIT 值为 20 万次，这是不够的，另外，仅知道含氟树脂的纯度高是其具有抗臭氧性的原因。

发明内容

鉴于上述现状，本发明的目的是提供抗臭氧性优异的物品，特别是用于半导体制造装置的配管材料和接头等，和适于制造所述物品的抗臭

氧的物品用成型材料、抗臭氧的注射模塑成型品和注射模塑成型用材料。

本发明涉及用于抗臭氧物品的成型材料，其由共聚物 A 形成，是熔体流动率为 0.1~50 克/10 分钟的抗臭氧的物品用成型材料，其特征为，所述共聚物 A 是由四氟乙烯和全氟乙烯醚形成的共聚物，其中含有大于等于 3.5 质量%的全氟乙烯醚单元，所述共聚物 A 的熔点大于等于 295℃，在所述共聚物 A 中，每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50。以下，将其称为本发明的“抗臭氧的成型材料(I)”。

本发明涉及抗臭氧的物品用成型材料，其由共聚物 B 形成，是熔体流动率为 0.1~50 克/10 分钟的抗臭氧的物品用成型材料，其特征为，所述共聚物 B 是由四氟乙烯和全氟(丙基乙烯基醚)形成的共聚物，其中含有 3.5 质量%~6 质量%的全氟(丙基乙烯基醚)单元，在所述共聚物 B 中，每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50。以下，将其称为本发明的“抗臭氧的成型材料(II)”。

本发明还涉及抗臭氧的注射模塑成型品，其是由全氟树脂形成的抗臭氧的注射模塑成型品，其特征为，所述全氟树脂由全氟聚合物形成，MIT 值大于 20 万次，并且熔点大于等于 230℃，在所述全氟聚合物中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50。以下，将其称为本发明的“抗臭氧的注射模塑成型品(i)”。

本发明还涉及抗臭氧的注射模塑成型品，其是由全氟树脂形成的抗臭氧的注射模塑成型品，其特征为，所述全氟树脂由全氟聚合物形成，并且 MIT 值大于等于 30 万次，在所述全氟聚合物中每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50。以下，将其称为本发明的“抗臭氧的注射模塑成型品(ii)”。

本发明还涉及用于制造抗臭氧的注射模塑成型品(i)或抗臭氧的注射模塑成型品(ii)的注射模塑成型用材料。

具体实施方式

下面详细说明本发明。

即使相对于氧化还原电位高的臭氧，四氟乙烯(TFE)和全氟(烷基

乙烯基醚) (PAVE) 的共聚物 (PFA) 也是化学稳定的材料, 因此这种含氟树脂也会发生臭氧破裂的原因是, 在含氟树脂的制造工序中不可避免地混入了杂质, 该杂质被臭氧分解产生分解气体, 或者臭氧因杂质的存在而被触发反应, 发生自身分解, 按照化学反应式 $O_3 + O_3 = 3O_2$ 产生氧气, 这些分解气体和氧气会残留在含氟树脂成型得到的成型体内部, 而这些气体被封入成型体内部而形成高压气体的块, 这样, 在气体的膨胀力的作用下, 在成型体的内部发生物理撕裂, 从而导致臭氧破裂。

如上所述, 以臭氧为原因在成型体内部产生的气体会导致臭氧破裂的发生。为了防止出现该现象, 本发明人等进行了摸索, 结果认为下述方法(1)和(2)是有效的, (1)即使在成型体内部产生气体, 也不会因气体的膨胀力而容易撕裂成型体的方法; 以及(2)极大地抑制气体产生的方法。本发明人等进一步对该结果进行了反复研究。

进行方法(1)时, 使含氟树脂的分子量增大, 或使含氟树脂柔软, 例如对于 PFA 来说, 是增加 PAVE 的含量。但是, 如果使含氟树脂变柔软, 则伴随成型加工或成型体的使用, 易于增加杂质从外部浸入成型体, 除此之外, 由于 PAVE 的含量增加等使结晶度减小, 含氟树脂的熔点降低, 这样不仅会损害含氟树脂的耐热性而且会降低其气体阻碍性, 导致臭氧的透过量增大。另外, 如果成型体受到外力, 形状变化增大, 与现有的半导体制造过程等的匹配变差, 并且不能进行一直以来进行的成型体进一步变形, 例如管的末端加工等操作。

因此, 仅采用方法(1)虽然可以实现提高抗臭氧性的目的, 但是含氟树脂原本具有的物性和成型性变差。

因此, 在本发明中, 将所述方法(1)中对含氟树脂的改性控制在不损害其物性和成型性的范围内, 并以此与所述方法(2)组合, 从而提供维持了含氟树脂的耐腐蚀性、耐热性和机械特性并且抗臭氧性优异的成型材料。

本发明的抗臭氧的物品用成型材料是特别适于将抗臭氧的物品成型的成型材料, 是适用于抗臭氧物品的成型的成型材料。

本说明书所述“抗臭氧性”的意思是将抗臭氧的物品、下述的抗臭

氧的注射模塑成型品等成型体暴露于臭氧气时成型体不发生破裂，其中所述臭氧气中相对于1质量份的臭氧添加有0.0001~30质量份的水蒸汽，臭氧的浓度大于等于1000ppm，或者在上述情况下成型体即使发生了破裂，在每1mm²的成型体表面上，通过下述的臭氧暴露试验中的破裂测定方法测定时，长度大于等于10μm的破裂数小于等于10个。

本说明书中，所述抗臭氧性是在添加有所述水蒸汽的臭氧气体中臭氧的浓度在所述范围内并且小于等于20万ppm的条件下的抗臭氧性，优选在臭氧浓度大于等于5000ppm的条件下具有抗臭氧性，较优选在臭氧浓度大于等于10000ppm的条件下具有抗臭氧性。例如在半导体制造过程中使用臭氧时，添加有所述水蒸汽的臭氧气体中臭氧的浓度通常为小于等于20万ppm，而空气中紫外线照射产生的臭氧的浓度通常为小于等于200ppm。另外，所述臭氧浓度是用水蒸汽稀释后的值。

另外，所述抗臭氧性优选在所述添加有水蒸汽的臭氧气体中水蒸汽的量在所述范围内，并且相对于1质量份的臭氧水蒸气大于等于0.01质量份的条件下具有抗臭氧性，较优选在所述水蒸汽的量大于等于0.1质量份的条件下具有抗臭氧性。例如在半导体制造过程中使用臭氧时，为了增加臭氧的活性而添加水蒸汽作为催化剂，相对于1质量份的臭氧，添加有所述水蒸汽的臭氧气体中水蒸汽的量通常为大于等于0.01质量份。

本发明的抗臭氧的成型材料(I)由共聚物A形成，所述共聚物A是由四氟乙烯(TFE)和全氟乙烯醚(PFVE)形成的共聚物。

所述共聚物(A)中的所述PFVE没有特殊限定，可举出例如全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)、全氟(丁基乙烯基醚)、全氟(戊基乙烯基醚)、全氟(己基乙烯基醚)、全氟(庚基乙烯基醚)等全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)； $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_3CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_3CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CFO(CF_2CF(CF_3)O)_3CF_2CF_2CF_3$ 等全氟(烷氧基烷基乙烯基醚)等。其中，从与TFE的共聚性和可赋予共

聚物(A)良好的耐热性的角度考虑优选 PPVE。

所述共聚物(A)如上所述是由 TFE 和 PFVE 形成的共聚物，由 TFE 和 PFVE 形成的共聚物实质上是 TFE 和 PFVE 的共聚物。本说明书中所述“实质上”的意思是以共聚物(A)为例大部分的单体单元是 TFE 单元和 PFVE 单元，TFE 单元和 PFVE 单元的和大于等于共聚物(A)的单体单元总量的 95 摩尔%。

本说明书中，所述“TFE 单元”、“PFVE 单元”等“单体单元”是所述共聚物(A)等共聚物分子结构的一部分，其意味着来自于使用的单体的部分。例如，所述“TFE 单元”意味着来自于 TFE 的部分，所述“PFVE 单元”意味着来自于 PFVE 的部分。本说明书中，所述“TFE 单元和 PFVE 单元的和大于等于共聚物(A)的单体单元总量的 95 摩尔%”意味着所述共聚物(A)的分子结构中，来自于 TFE 的部分和来自于 PFVE 的部分大于等于共聚物(A)中来自于单体部分总计值的 95 摩尔%，其中所述单体包括 TFE 和 PFVE 在内。

只要不使共聚物(A)的性质发生大的改变，所述共聚物(A)也可以含有小于等于 5 摩尔%的其他单元，该单元来自于 TFE 单元和 PFVE 单元以外的其他可共聚的单体。

所述共聚物(A)含有大于等于 3.5 质量%的 PFVE 单元。如果 PFVE 单元小于 3.5 质量%，虽然机械强度和耐热性提高了，但不能得到作为本发明目的的抗臭氧破裂性。优选 PFVE 单元的下限为 4.0 质量%，更优选下限为 4.5 质量%。作为 PFVE 使用 PPVE 时，优选其大于 4.0 质量%。

所述共聚物(A)中 PFVE 单元的含量因 PFVE 的种类和目的物品等的不同而各异，不能一概而论，但是，至少结晶量小且显现出橡胶性的物质，在耐热性方面是不合适的，所以 PFVE 单元含量的上限通常为 8 质量%，优选的上限为 6 质量%。作为 PFVE 使用 PPVE 时，其含量上限通常为 7 质量%，优选的上限为 6 质量%。

本说明书中，所述“含有大于等于 3.5 质量%的 PFVE 单元”意味着所述共聚物(A)的分子结构中，相对于 1 分子的所述共聚物(A)的质量，来自于 PFVE 部分的质量(%)的平均值大于等于 3.5%。

本说明书中,对所述单体单元和共聚物中单体单元的摩尔%和质量%的理解方式同样适用于所述 TFE 和 PFVE 以外的单体和共聚物(A)以外的共聚物。

所述共聚物(A)的熔点大于等于 295℃。在将本发明的抗臭氧的成型材料(I)用于作为本发明主要目的的半导体制造装置时,要求其耐热性大于等于 100℃,优选大于等于 150℃。另外,共聚物(A)的熔点随 PFVE 单元的含量而变化,如果 PFVE 单元的含量增加则共聚物的熔点降低。因此,所述熔点的下限 295℃可以说是限定 PFVE 单元含量的上限的因素。优选的下限为 298℃。

PFVE 单元的含量为 3.5 质量%的共聚物的熔点因 PFVE 的种类而不同,通常为 310℃。

本说明书中,熔点是如下所述用差示扫描量热计(DSC)对样品进行测定的值。本发明的抗臭氧的成型材料(I)以所述共聚物(A)为主成分,所以测定熔点时,对抗臭氧的成型材料(I)测定得到的值与对共聚物(A)测定得到的值实质上是相同程度的值,作为样品,可以使用共聚物(A)或使用由共聚物(A)形成的抗臭氧的成型材料(I)。

本发明的抗臭氧的成型材料(II)是由共聚物(B)形成的,所述共聚物(B)是由 TFE 和 PPVE 形成的共聚物。

如上所述,所述共聚物(B)是由 TFE 和 PPVE 形成的共聚物,由 TFE 和 PPVE 形成的共聚物实质上是 TFE 和 PPVE 的共聚物。只要不使共聚物(B)的性质发生大的改变,所述共聚物(B)也可以含有小于等于 5 摩尔%的其他单元,该单元来自于 TFE 单元和 PPVE 单元以外的其他可共聚的单体。

所述共聚物(B)含有 3.5 质量%~6 质量%的 PPVE 单元。如果 PPVE 单元小于 3.5 质量%,虽然机械强度和耐热性提高了,但不能得到作为本发明目的的抗臭氧破裂性。优选 PPVE 单元大于 4 质量%。上限通常为 7 质量%,从耐热性的角度出发,优选的上限为 6 质量%。

通过所述 PPVE 单元的含量上限可以规定所述共聚物(B)的熔点。

下面详细叙述所述共聚物(A)和所述共聚物(B)共同具有的性质。

所述共聚物(A)和所述共聚物(B)的熔体流动率(MFR)为0.1~50克/10分钟。MFR值是熔融成型性的指标,当其在所述范围内时,可以实现良好的成型性。优选的下限为0.5克/10分钟,优选的上限为40克/10分钟。另外,MFR值也是影响下述的耐弯曲疲劳性的因素。

本说明书中,MFR是如下所述依据ASTM D 2116-81测定的值。由于本发明的抗臭氧的成型材料(I)和抗臭氧的成型材料(II)分别以所述共聚物(A)和所述共聚物(B)为主成分,所以所述共聚物(A)的MFR和所述共聚物(B)的MFR,与抗臭氧的成型材料(I)的MFR和抗臭氧的成型材料(II)的MFR实质上是相同程度的值。将所述抗臭氧的成型材料(I)得到的成型体和所述抗臭氧的成型材料(II)得到的成型体切割后,与上述同样操作,测定MFR,这样得到的值也分别可以作为所述共聚物(A)的MFR和所述共聚物(B)的MFR。

对于所述共聚物(A),在共聚物(A)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50,对于所述共聚物(B),在所述共聚物(B)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50。该不稳定末端基团的个数不单单是共聚物(A)和共聚物(B)的稳定程度的评价标准,而且是表示进行减少不稳定末端基团处理使共聚物(A)和共聚物(B)中不可避免地存在的杂质分解或挥发的程度或相对于臭氧的稳定化程度的标准,所述杂质例如聚合引发剂的残渣、链转移剂的残渣或低分子量物质,是各种臭氧破裂原因。换言之,每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50的共聚物(A)和每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50的共聚物(B)表示作为本发明的抗臭氧的成型材料(I)或抗臭氧的成型材料(II)减少了成为臭氧破裂原因的杂质的量。

在本发明的抗臭氧的成型材料(I)和本发明的抗臭氧的成型材料(II)中,所述方法(2)即极力抑制气体产生的方法是通过分别使共聚物(A)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50和使共聚物(B)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于50而实现的。每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团个数优选的上限为20个,较优选的上限为5个。也可以不存在所述不稳定末端基团。

本说明书中，“不稳定末端基团”是指-COF、-COOH(游离羧基)、-COOH(键合的羧基)、-COOCH₃、-CONH₂或-CH₂OH。这些不稳定末端基团通过下述的氟气处理最终转换为-CF₃。本说明书中，所述不稳定末端基团的“末端”通常表示主链的末端。

优选所述共聚物(A)和所述共聚物(B)通过分别对全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)进行下述的氟气处理得到。对于所述全氟共聚物(a)，在全氟共聚物(a)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于60，对于所述全氟共聚物(b)，在所述全氟共聚物(b)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于60。

作为所述全氟共聚物(a)，只要在全氟共聚物(a)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于60，并且可以通过下述氟气处理得到共聚物(A)就没有特殊限定，通常其是由与共聚物(A)的单体单元相同的单体单元形成的共聚物。

作为所述全氟共聚物(b)，只要在全氟共聚物(b)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于60，并且可以通过下述氟气处理得到共聚物(B)就没有特殊限定，通常其是由与共聚物(B)的单体单元相同的单体单元形成的共聚物。

作为减少所述全氟共聚物(a)具有的不稳定末端基团以及所述全氟共聚物(b)具有的不稳定末端基团的个数的处理方法，没有特殊限定，可举出例如氟气处理、热处理、超临界气体提取处理等，从处理效率优异的角度和不稳定末端基团的一部分或全部转换为稳定末端基团-CF₃的角度考虑优选氟气处理。

所述氟气处理是针对全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)实施的处理。通过实施所述氟气处理，所述全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数可以减小到小于等于50。

所述氟气处理可以分别通过使氟气与所述全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)接触而进行。可以对粉末状的共聚物进行所述氟气处理，也可以对颗粒状的共聚物进行所述氟气处理。以粉末状进行氟气处理时，有利于除去全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)制造时不可避免地进入的或混入的杂

质，特别是烃类化合物。以颗粒状进行氟气处理时，分别将全氟共聚物(a)的粉末和全氟共聚物(b)的粉末熔融，制成颗粒，以颗粒状进行氟气处理有利于除去熔融处理时产生的热分解产物。因此，从进一步减少本发明的抗臭氧的成型材料(I)和本发明的抗臭氧的成型材料(II)内部的杂质的角度考虑，优选对粉末状和颗粒状的共聚物实施所述氟气处理。

由于氟气与有机物的反应是巨烈的放热反应，为了避免危险和控制反应，优选将氟气用氮气或氩气等惰性气体稀释后使用。氟气适宜的浓度为 10 质量%~25 质量%。所述氟气处理分别是于 100~250℃使氟气与全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)接触而进行的。所述氟气处理的温度优选的下限为 120℃，优选的上限为 250℃。进行氟气处理的时间通常为 3~16 小时，优选的下限为 4 小时，优选的上限为 12 小时。对于氟气处理，可以在加压的状态下进行，分别优选在大气压下连续地或间歇地通入稀释的氟气对放置在反应容器中的全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)进行氟气处理。另外，在氟气处理后用氨气进行处理，这样即使残存有-COF 也可以将其转换为较稳定的-CONH₂。

作为通过所述氟气处理而使不稳定末端基团稳定的处理，例如可以使用特公平 4-83 号公报中描述的方法。但是，该公报中完全没有述及成型材料内部的杂质减少和抗臭氧破裂性。所以，所述公报中未公开抗臭氧破裂性优异的成型材料。

作为减少所述不稳定末端基团个数的处理方法，采用所述热处理时，可以在水蒸汽的存在下于不低于 100℃的高温进行湿热处理。通过所述热处理进行不稳定末端基团的稳定化处理后，来自于羧基的不稳定末端基团转变为比较稳定的-CF₂H。所述热处理可以单独进行，也可以在颗粒化时在挤压机中进行。但是，与所述氟气处理相比，所述热处理的处理效率低，为了提高处理效率，必须在制造半导体的工序中添加避讳的碱金属盐，所以作为减小所述不稳定末端基团的个数的处理方法优选氟气处理。

所述共聚物(A)和所述共聚物(B)优选 MIT 值满足下式(1)的聚合物。

$$\text{MIT 值} \geq (7 \times 10^6 \times (\text{MFR})^{-2}) \quad (1)$$

所述 MIT 值是耐弯曲疲劳性的指标。

所述 MIT 值依赖于分子量，通常分子量增大时，MIT 值也增大，对应于力学上的应力的耐破裂性提高，同时对应于臭氧等的耐破裂性也提高。但是，所述共聚物(A)和所述共聚物(B)的分子量增大，通常会使成型加工性变差。因此，本发明人等通过实验研究了 MIT 值和作为熔融流动性的指标的 MFR 的关系，发现对于抗臭氧的成型材料(I)和抗臭氧的成型材料(II)，当其 MFR 在所述范围并且 MIT 值满足通式(1)时，可以得到维持了熔融加工性并具有优异的耐破裂性。所述 MIT 值的上限由所述共聚物(A)或共聚物(B)熔点的下限值、或 PFVE 单元含量的上限值或者 PPVE 单元含量的上限值决定。

本说明书中，MIT 值是依据下述 ASTM D 2176-69 测定的值。所述共聚物(A)的 MIT 值和所述共聚物(B)的 MIT 值是对所述抗臭氧的成型材料(I)得到的成型体和所述抗臭氧的成型材料(II)得到的成型体进行测定得到的值。由于本发明的抗臭氧的成型材料(I)和抗臭氧的成型材料(II)分别以所述共聚物(A)和所述共聚物(B)为主成分，所以所述共聚物(A)的 MIT 值和所述共聚物(B)的 MIT 值，与抗臭氧的成型材料(I)的 MIT 值和抗臭氧的成型材料(II)的 MIT 值实质上是相同程度的值。将所述抗臭氧的成型材料(I)得到的成型体和所述抗臭氧的成型材料(II)得到的成型体切割后，与上述同样操作，测定 MIT 值，这样得到的值也可以分别定为所述共聚物(A)的 MIT 值和所述共聚物(B)的 MIT 值。

本发明的抗臭氧的成型材料(I)和本发明的抗臭氧的成型材料(II)具有 PFA 原本带有的良好的耐热性、耐腐蚀性、熔融加工性，同时具有优异的耐臭氧破裂性，可以用于对这些特性有要求的各种物品的成型。其中，本发明的抗臭氧的成型材料(I)和本发明的抗臭氧的成型材料(II)可适于用作半导体制造装置中使用的抗臭氧的物品的成型材料。

使用本发明的抗臭氧的成型材料(I)通过成型得到的半导体制造装置用的抗臭氧的物品和使用本发明的抗臭氧的成型材料(II)通过成型得到的半导体制造装置用的抗臭氧的物品也是本发明之一。

本说明书中的“物品”不限于最终成品，只要是成型品就没有特殊

限定，可以是制品的全部或一部分中适于使用本发明的抗臭氧的成型材料(I)或抗臭氧的成型材料(II)的物品，例如包含配管材料或容器等的内衬材料等的物品。

作为所述物品的形状没有特殊限定，可举出如板、膜、圆棒、角棒、管、圆管、圆槽、角槽等各种形状，可以直接使用这些形状的物品，也可以进一步加工成各种部件或制品。

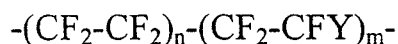
作为所述物品没有特殊限定，可举出如接触臭氧的各种物品、其中半导体制造装置的配管材料、接头、衬垫、阀、旋塞、接插件、螺母、容器、物品载体、物品盒、烧杯、过滤器外壳、流量计、泵等，可以是这些的衬材或以此作为衬材的物品。其中，优选用作半导体制造装置用配管材料或半导体制造装置用接头。此外，其有希望用作薄膜、波纹管、连接套管等的成型材料。本发明的这些抗臭氧的物品任一个都是抗臭氧性优异的物品，适合用于半导体装置。

作为将本发明的抗臭氧的成型材料(I)和抗臭氧的成型材料(II)成型为上述物品的方法，没有特殊限定，可举出如注射模塑成型法、压缩成型法、传递模塑法、挤压成型法、吹塑成型法等。

优选在本发明的抗臭氧的成型材料(I)和抗臭氧的成型材料(II)中，尽可能不混入使气体分解的添加剂，但对材料的性能有特殊要求时，可以在必要最小限度的范围内混合目前已知的添加剂。作为这样的添加剂，可举出特开 2001-151971 号公报所示的球晶微化剂、低分子量 PTFE 等。

本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)是由全氟树脂(以下称为“全氟树脂(C)”)形成的，所述全氟树脂(C)是由全氟聚合物(以下称为“全氟聚合物(c)”)形成的。

所述全氟聚合物(c)通常是半结晶性的，是具有以下述通式表示的重复单元的共聚物：



(式中，n 和 m 表示大于等于 1 的整数。Y 表示-OR¹或-R²，m 个 Y 可以相同也可以不同。R¹和 R²表示全氟烷基。)。从聚合性的角度考虑，优选所述 R¹和 R²具有 1~7 个碳原子的全氟烷基。所述 R¹较优选为-CF₃、-C₂F₅、

-C₃F₇、-C₄F₉。所述 R² 较优选为 -CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇。对于所述全氟聚合物(c)，所述通式中的-(CF₂-CF₂)-来自于 TFE，所述通式中的-(CF₂-CFY)-来自于碳原子数大于等于 3 的全氟烯烃或 PFVE。所述全氟聚合物(c)可以由 3 种或 3 种以上的单体形成的共聚物。

只要不使全氟聚合物(c)的性质发生大的改变，全氟聚合物(c)也可以含有小于等于 5 摩尔%的其他单元，该其他单元来自于 TFE 单元和碳原子数大于等于 3 的全氟烯烃单元和 PFVE 单元以外的其他可共聚的单体。

当所述全氟聚合物(c)是由 TFE 和 HFP 形成的共聚物时，优选含有 60 质量%~95 质量%的 TFE 单元和 5 质量%~40 质量%的 HFP 单元。TFE 单元较优选的下限为 80 质量%，更优选的下限为 85 质量%，较优选的上限为 92 质量%，更优选的上限为 90 质量%。HFP 单元较优选的下限为 8 质量%，更优选的下限为 10 质量%，较优选的上限为 20 质量%，更优选的上限为 15 质量%。另外，还可以含有 0.5 质量%~2 质量%的 PFVE 单元。

优选所述全氟聚合物(c)是由 TFE 和 PFVE 形成的共聚物。作为所述 PFVE 没有特殊限定，可举出例如与共聚物(A)中所述的物质相同的物质等，其中优选 PPVE。

当所述全氟聚合物(c)是由 TFE 和 PFVE 形成的共聚物时，优选含有小于等于 99 质量%的 TFE 单元和大于等于 1 质量%的 PFVE 单元。作为 PFVE 使用 PPVE 时，优选含有 85 质量%~99 质量%的 TFE 单元和 1 质量%~15 质量%的 PFVE 单元。TFE 单元较优选的下限为 93 质量%，更优选的下限为 94 质量%，较优选的上限为 98 质量%，更优选的上限为 97 质量%。PPVE 单元较优选的下限为 2 质量%，更优选的下限为 3 质量%，较优选的上限为 7 质量%，更优选的上限为 6 质量%。

所述全氟树脂(C)的 MIT 值大于 20 万次。如果 MIT 值小于等于 20 万次，臭氧破裂等的抗臭氧的不充分。优选 MIT 值大于等于 30 万次，较优选大于等于 40 万次。对于所述全氟树脂(C)，当所述 MIT 值在所述范围内时即使小于等于 500 万次，也可以防止发生臭氧破裂，同时具有耐弯曲疲劳性。

所述全氟树脂(C)的熔点大于等于 230°C。如果熔点小于 230°C，耐热性欠缺而不能用于作为目的的半导体制造装置。熔点优选的下限为 250°C，较优选的下限为 295°C。

本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)是由全氟树脂(以下称为“全氟树脂(D)”)形成的，所述全氟树脂(D)是由全氟聚合物(以下称为“全氟聚合物(d)”)形成的。作为所述全氟聚合物(d)，可举出例如与所述全氟聚合物(c)相同的物质等，但是优选由 TFE 和 PFVE 形成的共聚物，所述 PFVE 优选 PPVE。

所述全氟树脂(D)的 MIT 值大于等于 30 万次。当本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)用于半导体制造装置时，优选所述全氟树脂(D)的 MIT 值大于等于 30 万次。较优选的下限为 40 万次。对于所述全氟树脂(D)，当所述 MIT 值在所述范围内时即使小于等于 500 万次，也可以防止发生臭氧破裂，同时具有耐弯曲疲劳性。

所述全氟树脂(D)的熔点优选大于等于 295°C，但是不限于所述范围内。当本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)用于半导体制造装置时，要求所述全氟树脂(D)的耐热性大于等于 100°C，优选大于等于 150°C，所以熔点较优选的下限为 298°C。

下面详细叙述本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)共同具有的性质。

对于所述全氟聚合物(c)，在全氟聚合物(c)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50，对于所述全氟聚合物(d)，在全氟聚合物(d)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数小于等于 50。与所述共聚物(A)和共聚物(B)相同，该不稳定末端基团的个数是表示通过进行减少不稳定末端基团个数的处理使本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)中不可避免地存在的杂质分解的程度，或其相对于臭氧的稳定化程度的标准。每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数优选的上限为 6。也可以不存在所述不稳定末端基团。对于所述不稳定末端基团的种类，可以举出与所述共聚物(A)和共聚物(B)可具有的不稳定末端基团相同的基团。

所述全氟聚合物(c)、所述聚合物(d)分别优选对全氟待处理聚合物(c1)、全氟待处理聚合物(d1)进行下述氟气处理得到。对于全氟待处理聚合物(c1)，在全氟待处理聚合物(c1)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于 60，对于所述全氟待处理的聚合物(d1)，在所述全氟待处理聚合物(d1)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于 60。

作为所述全氟待处理聚合物(c1)，只要在所述全氟待处理的聚合物(c1)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于 60，并且可以通过下述氟气处理得到全氟聚合物(c)就没有特殊限定，通常其是由与全氟聚合物(c)的单体单元相同的单体单元形成的共聚物。

作为所述全氟待处理聚合物(d1)，只要在所述全氟待处理聚合物(d1)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数大于等于 60，并且通过下述氟气处理可以得到聚合物(d)就没有特殊限定，通常其是由与聚合物(d)的单体单元相同的单体单元形成的共聚物。

作为减少所述全氟待处理聚合物(c1)中不稳定末端基团以及所述全氟待处理聚合物(d1)中不稳定末端基团的个数的处理方法，没有特殊限定，可举出例如与减少所述共聚物(A)和共聚物(B)中不稳定末端基团的个数相同的处理方法等，优选氟气处理方法。

所述氟气处理是针对全氟待处理聚合物(c1)和全氟待处理聚合物(d1)实施的处理，可以与所述全氟共聚物(a)和全氟共聚物(b)的氟气处理同样。通过实施所述氟气处理，所述全氟待处理聚合物(c1)和全氟待处理聚合物(d1)的每 1×10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数可以减小到小于等于 50。

所述全氟树脂(C)和所述全氟树脂(D)的MFR优选为1~30克/10分钟。MFR值小于1克/10分钟时，注射模塑存在困难。如果MFR值在所述范围内时，可以得到良好的注射模塑成型性。优选的下限为4克/10分钟，优选的上限为10克/10分钟。

如全氟树脂(C)和全氟树脂(D)所述那样，本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)具有优异的抗臭氧性，

可适用于任何对抗臭氧性有要求的注射模塑成型品。

本说明书中，“抗臭氧的注射模塑成型品(i)”和“抗臭氧的注射模塑成型品(ii)”不限于最终成品，只要是注射模塑成型品就没有特殊限定，可以是制品的全部或一部分中适于使用全氟树脂(C)或全氟树脂(D)的物品，例如包含配管材料或容器等的内衬材料等的物品。

作为本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)的形状没有特殊限定，可举出例如与所述抗臭氧的物品同样的形状，可以直接使用这些形状的物品，也可以进一步加工成各种部件或制品。

作为本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)没有特殊限定，可举出例如与所述抗臭氧的物品同样的成型品，其中，优选用作半导体制造装置用配管材料或半导体制造装置用接头。本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)可以是半导体制造装置用配管材料的部件或半导体制造装置用接头的部件。

本发明的注射模塑成型用材料是可用于制造抗臭氧的注射模塑成型品(i)和本发明的抗臭氧的注射模塑成型品(ii)的材料。

优选在本发明的注射模塑成型用材料中，尽可能不混入使气体分解的添加剂，但是可以混入所述的抗臭氧的成型材料(I)和抗臭氧的成型材料(II)中的添加剂同样可以混入本发明的注射模塑成型用材料中。本发明的注射模塑成型用材料具有含氟树脂原本带有的良好的耐热性、耐腐蚀性，同时具有优异的耐臭氧破裂性，可以用于对这些特性有要求的抗臭氧的注射模塑成型品(i)和抗臭氧的注射模塑成型品(ii)的成型。如全氟树脂(C)和全氟树脂(D)所述那样，本发明的注射模塑成型用材料具有良好的熔融加工性，可用于注射模塑成型用材料。

下面，针对用于本发明的抗臭氧的成型材料(I)、抗臭氧的成型材料(II)、抗臭氧的注射模塑成型品(i)和抗臭氧的注射模塑成型品(ii)使用的各种特定参数，说明其测定方法。实施例和比较例中的数据是通过这些测定方法得到的。

(PFVE 单元的含量)

采用 ^{19}F -NMR 法，测定 PFVE 单元的含量。

(熔点)

用 3mg 样品，通过差示扫描量热计(DSC)(商品名：RDC220，精工电子公司生产)进行测定。首先，以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度从 200°C 升温至 350°C ，于 350°C 保持 1 分钟，然后，以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度降温至 200°C ，于 200°C 保持 1 分钟，再以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温至 350°C 。从此时得到的熔融曲线计算熔融峰的温度(T_m)，以此作为样品的熔点。

(MFR)

依据 ASTM D 2116-81，在温度为 372°C 、负重为 5kg 的条件进行测定。

(不稳定末端基团数)

于 350°C ，将样品压缩成型，制成厚度为 0.25~0.3mm 的薄膜。对该薄膜，用傅里叶变换红外分光分析装置 (FT-IR) (商品名为 1760X 型，パーキンエルマー公司生产)扫描 40 次，进行分析，得到红外吸收光谱，然后得到与基准光谱的差光谱，所述基准光谱是样品完全氟化后不存在不稳定末端基团的情况下的光谱。通过该差光谱中出现的特定的末端基团的吸收峰，依据下式(2)，计算样品的每 1×10^6 个碳原子中末端基团的个数 N。

$$N=I \times K/t \quad (2)$$

I: 吸光度

K: 校正系数

t: 薄膜的厚度(mm)

作为参考，本说明书中的不稳定末端基团的吸收频率、摩尔吸光系数和校正系数示于表 1。另外，摩尔吸光系数是根据低分子的典型化合物的 FT-IR 测定数据确定的。

表 1

不稳定末端基团	吸收频率 (cm^{-1})	摩尔吸光系数 (l/cm/mol)	校正系数	典型化合物
COF	1883	600	388	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
COOH(游离)	1815	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
COOH(键合)	1779	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
COOCH ₃	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
CONH ₂	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
CH ₂ OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$

(MIT 值)

依据 ASTM D 2176-69, 使用 MIT 式耐弯曲疲劳试验机(东洋精机制作所公司生产), 对从厚 0.20~0.23mm 的压缩成型的薄膜上切出的样品施加 12.15N(1.25kgf)的负重, 在弯曲速度为 178 次/分钟、弯曲角度为 135 度的条件进行测定。

下面, 列举实施例更详细地说明本发明, 但本发明不仅限于这些实施例。以下, “份” 表示质量份。

合成例 1

在具备搅拌器的可容纳 174 份水的套式高压灭菌器中, 加入 26.6 份脱碳酸和脱矿物质的水。用纯氮气充分交换该高压灭菌器的内部空间的气体, 然后抽成真空, 再加入 30.4 份全氟环丁烷(以下称为“C-318”)、2.2 份作为链转移剂的甲醇和 1.2 份 PPVE。然后, 进行搅拌, 同时保持高压灭菌器内的温度为 35°C, 压入 TFE, 使内部压力为 0.58MpaG。添加 0.022 份聚合引发剂过氧二碳酸二正丙酯(以下称为“NPP”), 开始聚合。随着聚合的进行高压灭菌器内的压力降低, 所以压入 TFE 维持内部压力为 0.58MpaG。另外, 为了保持聚合组成的一致性, 也要适宜补加 PPVE。

聚合开始 7.4 小时后, 停止搅拌, 同时排出未反应单体和 C-318, 停止聚合。对高压灭菌器内生成的白色粉末进行水洗, 于 150°C 干燥 12 小时, 得到聚合产物。

用螺杆挤出机(商品名为 PCM46, 池贝公司生产)于 360°C, 将得到的聚合产物熔融挤出, 制成颗粒。

对得到的颗粒, 测定其共聚组成、熔点、MFR 和聚合产物每 10⁶ 个

碳原子中不稳定末端基团的个数，结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=95.8/4.2

熔点: 305.3°C

MFR: 15.8 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 297 个

-CH₂OH=187 个、-COF=33 个、-COOCH₃=45 个、-COOH(游离)=16 个、-COOH(键合)=16 个、-CONH₂=0 个

合成例 2

除聚合反应前甲醇的进料量为 1.0 份、PPVE 的进料量为 1.4 份、NPP 的进料量为 0.014 份之外，与合成例 1 同样操作，进行反应，反应时间为 31.4 小时，然后水洗、干燥，得到聚合产物，制成颗粒。

对得到的颗粒，测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10⁶ 个碳原子中不稳定末端基团的个数，结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=94.5/5.5

熔点: 300.9°C

MFR: 14.6 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 182 个

-CH₂OH=100 个、-COF=29 个、-COOCH₃=44 个、-COOH(游离)=8 个、-COOH(键合)=1 个、-CONH₂=0 个

合成例 3

除聚合反应前甲醇的进料量为 2.3 份、PPVE 的进料量为 0.9 份、NPP 的进料量为 0.021 份之外，与合成例 1 同样操作，进行反应，反应时间为 7.1 小时，然后水洗、干燥，得到聚合产物，制成颗粒。

对得到的颗粒，测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10⁶ 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值，结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=96.7/3.3

熔点: 309.5°C

MFR: 15.2 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 314 个

-CH₂OH=157 个、-COF=59 个、-COOCH₃=34 个、-COOH(游离)=39 个、-COOH(键合)=25 个、-CONH₂=0 个

实施例 1

将合成例 1 得到的颗粒装入容器中，于 200℃、常压下，通入 10 小时以氮气稀释到 20 质量%的氟气，进行氟气处理。

对得到的颗粒，测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10⁶ 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值，结果如下。

共聚物组成(质量%)：TFE/PPVE=95.8/4.2

熔点：305.3℃

MFR：16.2 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数：未检出(共计小于 1 个)

MIT 值(实测值)：23718

另外，于 350℃、0.44MpaG 的压力下，将得到的氟气处理颗粒压缩成型，制成厚度为 1mm 的薄片，从中切出 10×20mm 作为下面的臭氧暴露试验用样品。

(臭氧暴露试验)

由臭氧发生装置(商品名为 SGX-A11MN(改)，住友精机工业公司生产)产生的臭氧气体(臭氧/氧=10/90 容积%)，将产生的臭氧气体通入装有离子交换水的 PFA 制的容器中，使其在离子交换水中鼓泡，从而在臭氧气体中添加水蒸汽，然后，以 0.7 升/分钟于室温将其通入装有样品的 PFA 制的元件中，使样品暴露于湿润的臭氧气体中。暴露开始 60 天后、90 天和 120 天后，取出样品，用离子交换水轻轻地清洗其表面，然后，用透射型光学显微镜以 100 倍的倍率从样品表面观察深 5~200 μm 的部分，并将该部分与标尺一同拍摄下来，测定每 1mm² 的样品表面长度大于等于 10 μm 的裂纹数。

以如下标准进行评价。

A：裂纹数小于等于 10 个

B：裂纹数大于 10 个小于等于 50 个

C：裂纹数大于 50 个小于等于 100 个

D: 裂纹数大于 100 个

结果示于表 2。

比较例 1

使用合成例 1 得到的颗粒, 除不进行氟气处理以外, 与实施例 1 同样操作, 测定 MIT 值, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧曝露试验。结果示于表 2。

实施例 2

除使用合成例 2 得到的颗粒以外, 与实施例 1 同样操作, 进行氟气处理得到氟气处理的颗粒。对得到的颗粒, 测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值, 结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=94.5/5.5

熔点: 300.9°C

MFR: 15.0 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 未检出(共计小于 1 个)

MIT 值(实测值): 93722

另外, 与实施例 1 同样操作, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧曝露试验。结果示于表 2。

实施例 3

将合成例 2 得到的颗粒装入容器中, 于 120°C 常压下, 通入 7 小时以氮气稀释到 20 质量%的氟气, 进行氟气处理, 再于 70°C 通入 5 小时氨气。

对得到的颗粒, 测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值, 结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=94.5/5.5

熔点: 300.9°C

MFR: 14.8 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 28 个

- CH_2OH =0 个、- COF =0 个、- COOCH_3 =0 个、- COOH (游离)=0 个、- COOH (键合)=0 个、- CONH_2 =28 个

MIT 值(实测值): 95613

另外, 与实施例 1 同样操作, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧暴露试验。结果示于表 2。

比较例 2

使用合成例 2 得到的颗粒, 除不进行氟气处理以外, 与实施例 1 同样操作, 测定 MIT 值, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧暴露试验。结果示于表 2。

比较例 3

使用合成例 3 得到的颗粒, 除不进行氟气处理以外, 与实施例 1 同样操作, 测定 MIT 值, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧暴露试验。结果示于表 2。

实施例 4

使用实施例 3 得到的经氟气处理的颗粒, 用注射模塑机(商品名为 SG50, 住友重机械工业公司生产), 通过注射模塑制成最小外径为 43mm、内径为 27.02mm、高为 30mm 的螺帽。

滚筒温度: C1=360°C、C2=380°C、C3=400°C

喷嘴温度: 400°C

模具温度: 200°C

保持压力: 49Mpa(500kgf/cm²)

保持时间: 20 秒

注射速度: 3 克/秒

对得到的螺帽实施与实施例 1 相同的臭氧暴露试验, 60 天后、90 后和 120 天后, 与实施例 1 同样, 观察评价螺帽外侧面的平坦表面的破裂情况。结果示于表 2。

比较例 4

使用合成例 3 得到的颗粒, 除不进行氟气处理以外, 与实施例 1 同样操作, 测定 MIT 值, 另外, 与实施例 4 同样操作, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧暴露试验。结果示于表 2。

表 2

共聚物		PPVE 的含量 (重量%)	熔点 (°C)	MFR (克/10分 钟)	MIT 值 实测值	氟气处理	不稳定末端基 团总数 (个/10 ⁶ 个C)	臭氧暴露试验		
								60 天	90 天	120 天
实施 例1	合成 例1	4.2	305.3	16.2	23718	200°C×10 小时	小于1	A	A	B
比较 例1	合成 例1	4.2	305.3	15.8	24521	未处理	297	D	D	D
实施 例2	合成 例2	5.5	300.9	15.0	93722	200°C×10 小时	小于1	A	A	A
实施 例3	合成 例2	5.5	300.9	14.8	95613	120°C×7 小时	28	A	A	A
比较 例2	合成 例2	5.5	300.9	14.6	96721	未处理	182	D	D	D
比较 例3	合成 例3	3.3	309.5	15.2	14872	未处理	314	D	D	D
实施 例4	合成 例2	5.5	300.9	14.8	95613	120°C×7 小时	28	A	B	C
比较 例4	合成 例3	3.3	309.5	15.2	14872	未处理	314	C	D	D

从表 2 可知，如表中的值所示，对于不稳定末端基团的个数比较少的实施例 1~4 即使进行臭氧暴露试验，也几乎不产生破裂，相反，不稳定末端基团的个数比较多的比较例 1~4 则产生较多的破裂。

合成例 4

在具备搅拌器的可容纳 174 份水的套式高压灭菌器中，加入 26.6 份脱碳酸和脱矿物质的水。用纯氮气充分交换该高压灭菌器的内部空间气体，然后抽成真空，再加入 30.4 份 C-318、0.6 份作为链转移剂的甲醇和 1.4 份 PPVE。然后，进行搅拌，同时保持高压灭菌器内的温度为 35°C，压入 TFE，使内部压力为 0.58Mpa。添加 0.014 份聚合引发剂 NPP，开始

聚合。随着聚合的进行高压灭菌器内的压力降低，所以压入 TFE 维持内部压力为 0.58MpaG。另外，为了保持聚合组成的一致性，也要适宜补加 PPVE。

聚合开始 8 小时后，停止搅拌，同时排出未反应单体和 C-318，停止聚合。对高压灭菌器内生成的白色粉末进行水洗，于 150℃干燥 12 小时，得到聚合产物。

用螺杆挤出机(商品名为 PCM46，池贝公司生产)于 360℃，将得到的聚合产物熔融挤出，制成颗粒。

对得到的颗粒，测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值，结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=94.5/5.5

熔点: 301.8℃

MFR: 6.8 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 235 个

-CH₂OH=150 个、-COF=28 个、-COOCH₃=35 个、-COOH(游离)=12 个、-COOH(键合)=10 个、-CONH₂=0 个

MIT 值(实测值): 419000

实施例 5

将合成例 4 得到的颗粒装入容器中，于 120℃、常压下，通入 7 小时以氮气稀释到 20 质量%的氟气，进行氟气处理，然后，于 70℃，通入 5 小时氨气。

对得到的颗粒，测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值，结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=94.5/5.5

熔点: 301.8℃

MFR: 6.4 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 22 个

-CH₂OH=0 个、-COF=0 个、-COOCH₃=0 个、-COOH(游离)=0 个、-COOH(键合)=0 个、-CONH₂=22 个

MIT 值(实测值): 427000

另外, 与实施例 4 同样操作, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧暴露试验。结果示于表 3。

实施例 6

将合成例 4 得到的颗粒装入容器中, 于 200℃、常压下, 通入 10 小时以氮气稀释到 20 质量%的氟气, 进行氟气处理。

对得到的颗粒, 测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值, 结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=94.5/5.5

熔点: 301.8℃

MFR: 6.9 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 未检出(共计小于 1 个)

MIT 值(实测值): 415000

另外, 与实施例 4 同样操作, 制成臭氧暴露试验用样品, 进行臭氧暴露试验。结果示于表 3。

合成例 5

除聚合反应前甲醇的进料量为 0.4 份、PPVE 的进料量为 0.9 份、NPP 的进料量为 0.013 份之外, 与合成例 4 同样操作, 进行反应, 反应时间为 7 小时, 然后水洗、干燥, 得到聚合产物, 制成颗粒。

对得到的颗粒, 测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数, 结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=96.7/3.3

熔点: 309.7℃

MFR: 6.5 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 共 241 个

-CH₂OH=145 个、-COF=30 个、-COOCH₃=45 个、-COOH(游离)=13 个、-COOH(键合)=8 个、-CONH₂=0 个

比较例 5

将合成例 5 得到的颗粒装入容器中, 于 200℃、常压下, 通入 10 小

时以氮气稀释到 20 质量%的氟气，进行氟气处理。

对得到的颗粒，测定其共聚组成、熔点、MFR 和每 10^6 个碳原子中不稳定末端基团的个数和 MIT 值，结果如下。

共聚物组成(质量%): TFE/PPVE=96.7/3.3

熔点: 309.7°C

MFR: 6.7 克/10 分钟

不稳定末端基团的个数: 未检出(共计小于 1 个)

MIT 值(实测值): 178000

另外，与实施例 4 同样操作，制成臭氧暴露试验用样品，进行臭氧暴露试验。结果示于表 3。

比较例 6

直接使用合成例 4 得到的颗粒，与实施例 4 同样操作，制成臭氧暴露试验用样品，进行臭氧暴露试验。结果示于表 3。

表 3

共聚物		PPVE 的含量 (重量%)	熔点 (°C)	MFR (克/10分 钟)	MIT 值 实测值	氟气处理	不稳定末端基 团总数 (个/10 ⁶ 个C)	臭氧暴露试验		
								60 天	90 天	120 天
实施 例5	合成 例4	5.5	301.8	6.4	427000	120°C×7小时	22	A	A	A
实施 例6	合成 例4	5.5	301.8	6.4	415000	200°C×10小时	小于1	A	A	A
比较 例5	合成 例5	3.3	309.7	6.7	178000	200°C×10小时	小于1	A	A	B
比较 例6	合成 例4	5.5	301.8	6.8	419000	未处理	235	A	B	C

从表 3 可知，如表中的值所示，对于使用不稳定末端基团的个数比较少、具有比较高的 MIT 值的颗粒的实施例 5 和实施例 6，即使进行 120 天的臭氧暴露试验，也几乎不产生破裂，相反，对于使用具有比较低的 MIT 值的颗粒的比较例 5、使用不稳定末端基团的个数比较多的颗粒的比较例 6，随经过天数的增多产生较多的破裂。另外，与 MIT 值较低的比较例 5 相比，可知比较例 6 产生较多的破裂。

本发明的抗臭氧的物品用成型材料、抗臭氧的物品、抗臭氧的注射模塑成型品和注射模塑成型用材料，因具有上述组成，所以可以制造抗臭氧性优异的物品，尤其是半导体制造装置使用的配管材料和接头等物品。