

明 細 書

発明の名称：

フッ素ゴム組成物、並びに架橋ゴム成形体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素ゴム組成物に関する。また本発明は、当該フッ素ゴム組成物を用いた、シール材に代表される架橋ゴム成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 各種用途に用いられるシール材（ガスケット、パッキン等）として、フッ素ゴムからなるシール材が知られており、フッ素ゴムシール材は、耐熱性及び耐プラズマ性（プラズマによる耐分解性）が比較的良好であることから、半導体製造装置を構成するプラズマエッチング装置やプラズマCVD装置用のシール材、例えばウエハが処理されるプロセスチャンバーを真空に保つためのシール材としても用いられている。

[0003] フッ素ゴムシール材は、例えば半導体製造装置におけるチャンバーと搬送部とを仕切るゲート部にも使用されており、この場合、圧縮と開放が繰り返されるため、適正な機械的強度が求められる。

[0004] フッ素ゴムシール材の機械的強度は、無機充填剤を配合することによって改善することが可能である。しかし、無機充填剤を配合したシール材を上記のような半導体製造装置用途に用いると、耐プラズマ性が良好なフッ素ゴムを用いる場合であっても、過酷なプラズマ環境下でシール材のフッ素ゴム成分がプラズマによりエッチングされることがあり、この場合、配合されている無機充填剤がチャンバー内に飛散し（パーティクルが発生し）、チャンバーの汚染や半導体の製品不良といった問題を招来するおそれがある。

[0005] 特開2000-119468号公報（特許文献1）には、パーティクル発生の要因となる粒状充填剤を含有しない含フッ素エラストマー組成物が記載されている。また特開2005-113035号公報（特許文献2）には、

フッ素ゴムシール材において、パーティクルの発生を抑制するために、非有機樹脂系充填剤や有機樹脂系充填剤の配合量を極力抑えることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-119468号公報

特許文献2：特開2005-113035号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載されるように充填剤を配合しない場合には、パーティクル発生の問題は生じないが、得られる架橋ゴム成形体に高位の機械的強度を付与し難いという問題がある。一方、特許文献2には、機械的強度等を確保するために、有機樹脂系充填剤としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を配合することが記載されているが、PTFEを補強剤として含有するフッ素ゴムシール材をプラズマ環境下で使用し続けると、上述のパーティクルの問題は生じないものの、エッチングされたシール材表面にPTFE粒子が析出して表面が白化することが本発明者らの検討で明らかとなった。このような樹脂の表面析出（白化）は、パーティクルよりも大きな塊で脱落し、チャンバーの汚染や半導体の製品不良といった問題を招来するおそれがある。

[0008] 本発明の目的は、プラズマ環境下で使用されるときに上記のような表面白化の問題を生じず、かつ機械的強度（硬度やモジュラス）にも優れる架橋ゴム成形体を形成できるフッ素ゴム組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、当該フッ素ゴム組成物を用いた、表面白化の問題を生じず、かつ機械的強度にも優れる架橋ゴム成形体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下に示すフッ素ゴム組成物、架橋ゴム成形体及びその製造方法を提供する。

[0010] [1] 水素原子含有フッ素ゴムと、水素原子含有フッ素樹脂とを含むフッ素ゴム組成物。

[0011] [2] 前記水素原子含有フッ素樹脂の含有量が、前記水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり1～50重量部である、[1]に記載のフッ素ゴム組成物。

[0012] [3] 有機過酸化物と、共架橋剤とをさらに含む、[1]又は[2]に記載のフッ素ゴム組成物。

[0013] [4] 前記水素原子含有フッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体及びフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である、[1]～[3]のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物。

[0014] [5] 無機充填剤を含まない、[1]～[4]のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物。

[0015] [6] [1]～[5]のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物の架橋物からなる架橋ゴム成形体。

[0016] [7] 半導体製造装置用シール材である、[6]に記載の架橋ゴム成形体。

[8] [1]～[5]のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物を架橋成形する工程を含む、架橋ゴム成形体の製造方法。

[0017] [9] [1]～[5]のいずれかに記載のフッ素ゴム組成物を部分的に架橋させて、成形可能な第1架橋体を得る第1架橋工程と、

前記第1架橋体を電離性放射線により架橋させて、第2架橋体を得る第2架橋工程と、

を含む、架橋ゴム成形体の製造方法。

[0018] [10] 前記第1架橋工程と前記第2架橋工程との間に、前記第1架橋

体を成形する成形工程をさらに含む、〔 9 〕に記載の製造方法。

[0019] 〔 1 1 〕 前記第 1 架橋体を押出成形又は射出成形により成形する、〔 1 0 〕に記載の製造方法。

[0020] 〔 1 2 〕 前記第 1 架橋工程において前記フッ素ゴム組成物を熱によって架橋させる、〔 9 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、プラズマ環境下で使用されるときに表面白化の問題を生じず、機械的強度にも優れる架橋ゴム成形体を形成できるフッ素ゴム組成物を提供することができる。得られる架橋ゴム成形体は、表面白化の問題を生じず、機械的強度にも優れており、パッキンやガスケットのようなシール材、とりわけ半導体製造装置用途のシール材として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0022] ＜フッ素ゴム組成物＞

〔 a 〕 水素原子含有フッ素ゴム

本発明で用いる水素原子含有フッ素ゴムとは、架橋反応によって架橋構造を有するエラストマー（架橋ゴム）を形成可能な架橋性ゴム成分であり、水素原子を含むか又は水素原子とフッ素原子を含むモノマーを構成単位の少なくとも 1 つとする重合体又は共重合体からなるもの、又は水素原子を含むフッ素系熱可塑性エラストマーである。架橋ゴムとは、架橋剤等を用いて架橋性ゴム成分（水素原子含有フッ素ゴム）の分子鎖間に架橋反応を起こさせ、架橋構造を持たせることによってゴム弾性を発現させたものである。

[0023] 水素原子含有フッ素ゴムの具体例を挙げれば、例えば、ビニリデンフルオリド（VDF）－ヘキサフルオロプロピレン（HFP）共重合体；ビニリデンフルオリド（VDF）－ヘキサフルオロプロピレン（HFP）－テトラフルオロエチレン（TFE）共重合体；テトラフルオロエチレン（TFE）－プロピレン（Pr）共重合体；ビニリデンフルオリド（VDF）－プロピレン（Pr）－テトラフルオロエチレン（TFE）共重合体；エチレン

(E)ーテトラフルオロエチレン (TFE)ーパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 共重合体；ビニリデンフルオライド (VDF)ーテトラフルオロエチレン (TFE)ーパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 共重合体、ビニリデンフルオライド (VDF)ーパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 共重合体等を挙げることができる。水素原子含有フッ素ゴムは1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0024] 水素原子を含むフッ素系熱可塑性エラストマーは特に制限されず、例えば、いずれも商品名で、「ダイエルサーモプラスチック」(ダイキン工業(株)製)、「セラルソフト」(セントラル硝子(株)製)等を用いることができる。

[0025] 本発明で用いる水素原子含有フッ素樹脂とは、分子内に水素原子及びフッ素原子を含む樹脂であり、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)；ビニリデンフルオライド (VDF)ーヘキサフルオロプロピレン (HFP) 共重合体；テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ETFE)；クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ECTFE)；ポリビニルフルオライド (PVF)；フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (VDF-HFP-TFE 共重合体)等であることができる。水素原子含有フッ素樹脂は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 上記の中でも、架橋ゴム成形体の表面により析出しにくく、あるいはさらに補強効果が高いことから、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ビニリデンフルオライド (VDF)ーヘキサフルオロプロピレン (HFP) 共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ETFE) 及びフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (VDF-HFP-TFE 共重合体) からなる群から選択される1種又は2種以上が好ましく用いられる。

[0027] 中でも、水素原子含有フッ素樹脂として VDF-HFP 共重合体を含むフッ素ゴム組成物は、優れた引張強度を確保しながらも、ゴム弾性により優れ

る（硬度やモジュラスがより小さい）架橋ゴム成形体を与え得る点で有利である。この有利性は、フッ素ゴム組成物を部分的に架橋させて、成形可能な第1架橋体を得る第1架橋工程と、当該第1架橋体を電離性放射線により架橋させて、第2架橋体を得る第2架橋工程とを含む後述の方法によって架橋ゴム成形体を製造する場合においてとりわけ顕著である。

[0028] なお、VDF-HFP共重合体として市販品を用いてもよい。VDF-HFP共重合体の市販品としては、いずれも商品名で、「Kynar UltraFlex B」（アルケマ社製）、「Kynar ADS2」（アルケマ社製）等を挙げることができる。

[0029] フッ素ゴム組成物における水素原子含有フッ素樹脂の含有量（2種以上の水素原子含有フッ素樹脂を用いる場合はその合計量）は、水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり1～50重量部であることが好ましく、5～20重量部であることがより好ましく、10～20重量部であることがさらに好ましい。

[0030] 水素原子含有フッ素樹脂の含有量を1重量部以上とすることは、得られる架橋ゴム成形体（シール材等）の機械的強度（硬度やモジュラス）を高めるうえで有利となる。また50重量部以下とすることにより、良好な機械的強度と良好な耐熱性（圧縮永久歪特性）との両立が可能となる。水素原子含有フッ素樹脂の含有量が50重量部を超えると、弾性を示す水素原子含有フッ素ゴムの含有量が相対的に減少して、耐熱性（圧縮永久歪特性）が悪化する。また、水素原子含有フッ素樹脂の含有量が50重量部を超えると、プラズマ環境下での水素原子含有フッ素樹脂の表面への析出を効果的に抑制できないおそれもある。

[0031] 以上のように、本発明のフッ素ゴム組成物は、水素原子含有フッ素ゴムと、水素原子含有フッ素樹脂とを含むものであり、これにより、架橋ゴム成形体をプラズマ環境下で使用するときに生じ得るフッ素樹脂の表面析出（表面白化）の問題を抑制することができる。これは、架橋ゴム成形体（シール材）をプラズマ環境下で使用する場合には、僅かながら徐々にフッ素ゴム成分

がプラズマによりエッチングされる傾向があるところ、水素原子含有フッ素ゴムと構造が類似する（例えばフッ素原子含有量や水素原子含有量が類似する）水素原子含有フッ素樹脂を用いることにより、耐プラズマ性も同等なものとなり、フッ素ゴム成分がエッチングされ、分解ガス化するのと同程度に水素原子含有フッ素樹脂もエッチング・分解ガス化されるためであると考えられる。これに対してPTFEのようなパーフルオロ樹脂を用いた場合には、水素原子含有フッ素ゴムよりもエッチングによる分解が生じにくいために、架橋ゴム成形体の表面に徐々に析出していくものと考えられる。

[0032] また本発明のフッ素ゴム組成物によれば、機械的強度に優れる架橋ゴム成形体を提供することができる。これは、水素原子含有フッ素樹脂の構造が水素原子含有フッ素ゴムに近く、水素原子含有フッ素ゴムとの相溶性が高いため、水素原子含有フッ素樹脂による補強効果が高くなっていることが要因として考えられる。さらに本発明のフッ素ゴム組成物によれば、伸び特性の良好な架橋ゴム成形体を提供し得るが、これは、架橋ゴム成形体が相溶性の高い水素原子含有フッ素ゴムと水素原子含有フッ素樹脂からなる共連続相で構成されているためであると考えられる。

[0033] 水素原子含有フッ素ゴムの架橋系は、パーオキサイド架橋系、ポリアミン架橋系、ポリオール架橋系等であり得るが、耐熱性や耐プラズマ性がより高く、半導体製造装置用途に好適に適用できる架橋ゴム成形体（シール材等）を与えることから、パーオキサイド架橋系であることが好ましい。

[0034] パーオキサイド架橋系で用いる有機過酸化物（パーオキサイド架橋剤）は、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン（市販品の例：日油製「パーヘキサ25B」）；ジクミルペルオキシド（市販品の例：日油製「パークミルD」）；2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド；ジ-*t*-ブチルパーオキサイド；*t*-ブチルジクミルパーオキサイド；ベンゾイルペルオキシド（市販品の例：日油製「ナイパーB」）；2,5-ジメチル-2,5-（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3（市販品の例：日油製「パーヘキシン25B」）；2,5-ジメチル-2,5-ジ

(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン; α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン(市販品の例:日油製「パーブチルP」); t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート;パラクロロベンゾイルパーオキサイド等であることができる。パーオキサイド架橋剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0035] フッ素ゴム組成物における有機過酸化物の含有量(2種以上の有機過酸化物を用いる場合はその合計量)は、水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり、例えば0.01~20重量部であり、0.1~10重量部であることが好ましい。

[0036] パーオキサイド架橋系で用いる共架橋剤としては、トリアリルイソシアヌレート(市販品の例:日本化成社製「TALIC」);トリアリルシアヌレート;トリアリルホルマール;トリアリルトリメリテート;N, N'-m-フェニレンビスマレイミド;ジプロパギルテレフタレート;ジアリルフタレート;テトラアリルテレフタルアミド等のラジカルによる共架橋が可能な化合物(不飽和多官能性化合物)を挙げることができる。共架橋剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記の中でも、反応性や得られる架橋ゴム成形体の耐熱性の観点から、共架橋剤は、トリアリルイソシアヌレートを含むことが好ましい。

[0037] フッ素ゴム組成物における共架橋剤の含有量(2種以上の共架橋剤を用いる場合はその合計量)は、水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり、例えば0.1~40重量部であり、0.2~10重量部であることが好ましい。

[0038] 本発明のフッ素ゴム組成物は、加工性改善や物性調整等を目的として、必要に応じて、老化防止剤、酸化防止剤、加硫促進剤、加工助剤(液状ゴム、オイル、可塑剤、軟化剤、粘着付与剤等)、安定剤、シランカップリング剤、難燃剤、離型剤、ワックス類、滑剤等の添加剤を含むことができる。添加剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0039] ただし、架橋ゴム成形体(シール材)を半導体製造装置用途に用いる場合

には、揮発、溶出又は析出により、製造工程の汚染や半導体製造効率の低下を生じるおそれがあることから、添加剤の量はできるだけ少ないことが好ましく（例えば、水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり10重量部以下、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下）、添加剤を含有しないことが望ましい。

[0040] また本発明のフッ素ゴム組成物は、必要に応じて、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、クレー、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、マイカ、グラファイト、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ハイドロタルサイト、金属粉、ガラス粉、セラミックス粉のような充填剤を含むこともできる。

[0041] ただし、充填剤の中でも特に無機充填剤は、上述のように、パーティクルの要因となることから、架橋ゴム成形体（シール材）を半導体製造装置用途に用いる場合には、無機充填剤の量はできるだけ少ないことが好ましく（例えば、水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり10重量部以下、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下、さらに好ましくは1重量部以下）、無機充填剤を配合しないことが望ましい。なお、無機充填剤とは、金属元素（Ba、Ti、Zn、Al、Mg、Ca、Si等）を含有する充填剤をいう。

[0042] 本発明のフッ素ゴム組成物は、水素原子含有フッ素ゴム、水素原子含有フッ素樹脂、架橋剤（有機過酸化物及び共架橋剤等）、並びに必要に応じて添加されるその他の配合剤を均一に混練りすることにより調製できる。混練り機としては、例えば、オープンロールのようなミキシングロール；ニーダー、バンバリーミキサーのようなミキサー等の従来公知のものをを用いることができる。これらの配合剤は、一度に混合して混練されてもよいし、一部の配合剤を混練した後、残りの配合剤を混練するといったように複数段に分けてすべての配合剤を混練するようにしてもよい。

[0043] 水素原子含有フッ素ゴムと水素原子含有フッ素樹脂との混練に関していえ

ば、例えば、１）水素原子含有フッ素ゴム粉末と水素原子含有フッ素樹脂粉末とをミキシングロールを用いて混練する方法、２）水素原子含有フッ素ゴム粉末又はペレットと水素原子含有フッ素樹脂粉末又はペレットとをミキサーを用いて熔融混練する方法等を用いることができる。

[0044] <架橋ゴム成形体及びその製造方法>

本発明の架橋ゴム成形体は、上記フッ素ゴム組成物の架橋物からなるものであるため、プラズマ環境下で使用してもフッ素樹脂の表面析出（表面白化）が生じにくく、機械的強度にも優れている。また、良好な伸び特性及び耐熱性（圧縮永久歪特性）を示し得る。

[0045] 架橋ゴム成形体は、典型的には、パッキンやガスケットのようなシール材であることができる。シール材の形状はその用途に応じて適宜選択され、その代表例は、断面形状がＯ型であるＯリングである。本発明に係るシール材は、上記のような良好な物性を兼ね備えているため、とりわけ半導体製造装置用途のシール材として好適に用いることができる。

[0046] 架橋ゴム成形体は、上記フッ素ゴム組成物を架橋成形（加硫成形）することにより製造することができる。架橋成形は、例えば、必要に応じてフッ素ゴム組成物を予備成形した後、金型を用いてプレス成形することにより行うことができる。成形温度は、例えば１５０～２２０℃程度である。場合によっては、送りプレス成形、射出成形、押出成形等により成形を行い得る。加硫成形後、必要に応じて、１５０～２８０℃程度の温度で二次架橋を行ってもよい。また、加硫成形後、電離性放射線による追加の架橋工程を行うと、比較的融点の低い水素原子含有フッ素樹脂を用いる場合であっても、圧縮永久歪特性を高めることができる。

[0047] 架橋ゴム成形体を製造するための方法として、次の工程を含む製造方法を挙げることができる。

[0048] （１）上記フッ素ゴム組成物を部分的に架橋させて、成形可能な第１架橋体を得る第１架橋工程、及び

（２）第１架橋体を電離性放射線により架橋させて、第２架橋体を得る第

2 架橋工程。

[0049] この製造方法は、好ましくは、第 1 架橋工程と第 2 架橋工程との間に、

(3) 第 1 架橋体を成形する成形工程

をさらに含む。

[0050] 架橋ゴム成形体を製造するための従来の方法においては、

a) 所定の形状に成形するためには架橋反応が必須であるため、押出成形や射出成形のような連続成形に適しておらず、連続的に成形を行って成形体を連続生産することが困難である、

b) 一度架橋構造を形成して形状を固定すると、架橋反応は不可逆的であり、加熱しても熔融せず形状も不可逆的であるため、成形後の形状に何らかの不具合があった場合でも、成形後の材料を再利用して再度成形工程を実施することができない、

といった課題があり、生産効率の向上は困難であると認識されてきた。

[0051] これに対して、上記工程を含む製造方法によれば、上記フッ素ゴム組成物を用いることによって得られる効果を維持しながらも、熔融成形による連続成形と成形工程における材料の再利用が可能となり、生産効率の向上を図ることができる。以下、各工程について詳細に説明する。

[0052] (1) 第 1 架橋工程

本工程では、上記フッ素ゴム組成物を上記いずれか 1 以上の架橋系（好ましくはパーオキサイド架橋系である。）によって部分的に架橋させて、成形可能な第 1 架橋体を得る。「部分的に架橋させる」とは、未架橋の状態より架橋度は高いが、架橋剤（共架橋剤のような架橋助剤を含む。）の不足、架橋剤（共架橋剤のような架橋助剤を含む。）の失活、架橋阻害、電離性放射線の線量不足等により、最終製品として必要とされる架橋度には至っていない状態、又は架橋剤（共架橋剤のような架橋助剤を含む。）がゴム組成物中に残存しているにもかかわらず、それ以上熱を加えたり、電離性放射線を照射しても最終製品として必要とされる架橋度には至らない状態をいう。

[0053] より具体的には、本工程では、キュラストメーター（レオメーター、加硫

／硬化特性試験機）により、横軸を時間、縦軸をトルク値とするゴム組成物の加硫曲線を取得したとき、その最大トルク値MHが、参照系における最大トルク値MH₀の2～70%となるようにゴム組成物を部分的に架橋させることが好ましい。最大トルク値MHは、より好ましくはMH₀の3～40%である。

[0054] 参照系とは、架橋剤（共架橋剤のような架橋助剤を含む。）が十分な量で配合されており、十分な熱が加えられることにより、それが発現し得る最大の架橋度に至っている架橋体を形成できるゴム組成物を指す。当該架橋体とは、より具体的には、空気雰囲気下、架橋体をその架橋部の分解温度まで加熱しても溶融しない状態まで架橋度が進行した架橋体を指す。参照系に関し、各種架橋系における架橋剤の十分量や、発現し得る最大の架橋度を達成するための架橋温度及び架橋時間は、当該分野における技術常識に基づいて選択することができる。上記架橋部の分解温度は、例えばパーオキサイド架橋系により架橋されたフッ素ゴムの場合、約200℃であり、ポリオール架橋系により架橋されたフッ素ゴムの場合、約230℃となる。

[0055] また本工程では、未架橋のフッ素ゴム組成物は、成形可能な状態まで架橋される。「成形可能」とは、成形処理自体が可能であり、かつ成形後の形状を維持することが可能であることをいう。フッ素ゴム組成物が未架橋のままであると、流動性が高すぎて成形できない。一方、架橋度が高すぎると、架橋による形状固定が過度に進行していることにより成形が困難となり、熱による溶融も不可能となる。

[0056] 本工程における架橋方法は、熱による架橋であってもよいし、電離性放射線による架橋であってもよいし、それらの併用であってもよい。熱による架橋の場合、架橋剤及び／又は架橋助剤の量を上記参照系よりも少なくしたり、架橋を阻害する添加剤をフッ素ゴム組成物に配合したりすることによって部分的な架橋を施すことができる。架橋剤及び／又は架橋助剤の配合量や、架橋阻害剤の配合量の調整によって架橋の程度を制御することができる。電離性放射線の照射により架橋を行う場合は、その照射量が十分に大きくても

部分的な架橋となる傾向があるが、照射量の調整によって架橋の程度を制御することができる。

[0057] 架橋を阻害する添加剤としては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン; o-フェニルフェノール; ハイドロキノン; 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン; 2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン; アミン-ケトン系老化防止剤(例えば、ポリ2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン); 芳香族第二級アミン系老化防止剤(例えば、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン); モノフェノール系老化防止剤(例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール); ビスフェノール系老化防止剤(例えば、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール); ベンズイミダゾール系老化防止剤(例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール)を挙げることができる。

[0058] 本工程における架橋方法には、製造コストの増大を防ぐ観点から、好ましくは熱による架橋が用いられる。

[0059] 電離性放射線によって第1架橋体を得る場合において、電離性放射線としては後述する第2架橋工程と同様に、電子線や γ 線を用いることができる。

[0060] (2) 成形工程

第1架橋工程の後に、第1架橋体を成形する成形工程を含むことが好ましい。第1架橋体は、成形可能な程度に部分的に架橋されたものであるので、熱溶融させることが可能であり、例えば押出成形や射出成形のような溶融成形を用いた連続成形が可能である。これにより、架橋ゴム成形体の連続生産、ひいては製造コストの削減が可能となる。

[0061] また、架橋剤や架橋助剤の不足等の要因により第1架橋体が熱によってもそれ以上架橋しない状態にある場合には、従来の一般的な架橋ゴム成形体の製造方法と異なり、熱による架橋が進行するスコーチが起こりにくい。このことも、押出成形や射出成形のような溶融成形を用いた連続成形に有利である。

[0062] 第1架橋体は、熱溶融させることが可能であるため、とりわけ架橋剤や架橋助剤の不足等の要因により熱によってもそれ以上架橋しない状態にある場合、成形後の形状に何らかの不具合があったときに当該成形体を熱溶融し、再度成形工程を実施するなど、成形後の材料を再利用することもできる。このような材料の再利用も製造コストの削減に有利である。

[0063] 第1架橋体の溶融成形（押出成形や射出成形）は、一般的な熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーと同様にして行うことができる。成形温度は、例えば150～320℃であることができる。

[0064] （3）第2架橋工程

本工程にて第1架橋体又はその成形体は、電離性放射線により架橋され、最終製品として必要とされる架橋度が付与され、第2架橋体が得られる。電離性放射線は特に制限されないが、電子線やγ線を好ましく用いることができる。電離性放射線の照射量は、好ましくは10～500kGyであり、より好ましくは30～200kGyである。照射量が10kGy未満であると、十分な架橋度が得られず、所望する機械的強度が得られない傾向にある。一方、照射量を500kGy以下とすることにより、水素原子含有フッ素樹脂の溶融を防止することができるとともに、伸び特性に優れる第2架橋体（架橋ゴム成形体）を得ることができる。また、電離性放射線による本架橋工程を行うと、比較的融点の低い水素原子含有フッ素樹脂を用いる場合であっても、圧縮永久歪特性を十分に高めることができる。

[0065] 第2架橋工程後、必要に応じて、オーブン（電気炉、真空電気炉）等を用いて第2架橋体に対して熱処理を加えてもよい。熱処理条件は、150～280℃程度とすることができる。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0067] <実施例1～4、比較例1～5>

表1に示される配合組成に従って（表1における配合量の単位は重量部で

ある。)、各配合剤の所定量をオープンロールにより混練した。次に、得られたフッ素ゴム組成物を、170℃、20分の条件でプレス成形した後、200℃、4時間の条件で熱処理を施して、シール材(リング)を得た。

[0068] [表1]

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	5
水素原子含有フッ素ゴム	FKM 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水素原子含有フッ素樹脂	PVDF	10	20							
	ETFE			10	20					
パーフルオロ樹脂	PTFE						10	20		
	FEP								10	10
架橋剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1
共架橋剤		4	4	4	4	4	4	4	4	4
硬度	shoreA	63	75	61	67	54	66	72	60	67
引張強度	MPa	13.7	17.7	4.6	6.8	5.8	10.6	13.4	12.9	12.4
破断伸び	%	340	290	260	250	370	400	410	435	430
100%モジュラス	MPa	2.0	4.2	1.8	2.7	1.2	2.2	3.5	1.4	1.8
表面析出評価		無	無	無	無	無	有	有	有	有
重量減少率	%	6.9	7.0	5.8	7.1	5.7	9.0	9.5	7.4	8.4

[0069] <実施例5～9、比較例6～8>

表2に示される配合組成に従って(表2における配合量の単位は重量部である。)、ニーダーにより水素原子含有フッ素ゴム及び水素原子含有フッ素樹脂の所定量を230℃で混練した後、これに架橋剤及び共架橋剤の所定量を混練して混練物を得た。得られた混練物に対し、200℃、15分の条件で熱架橋を施して第1架橋体を得た(第1架橋工程)。次いで、第1架橋体を、230℃で押出成形して、シール材(リング)形状の成形体を得た(成形工程)。シール材形状への押出成形(溶融成形)は容易であった。その後、80kGyの照射量で放射線(γ線)を照射して第2架橋体(架橋ゴム成形体)であるシール材(リング)を得た(第2架橋工程)。第1架橋体は、熱溶融性を示し、その成形体を熱溶融させ、再度成形を行うことも容易であった。

[0070] 実施例1のシール材は、空気雰囲気下で200℃まで加熱しても溶融しな

いものであり、また、混練物（プレス成形前の材料）には架橋剤及び共架橋剤が十分な量で配合されており、架橋のために十分な熱が加えられていることから、当該混練物は、前述の参照系とみなすことができる。この参照系の加硫曲線（200℃、15分）、及び実施例5の第1架橋工程における加硫曲線（200℃、15分）をキュラストメーター（オリエンテック社製）を用いて測定し、参照系における最大トルク値MH₀及び実施例5の最大トルク値MHを求めた。最大トルク値MH₀を100%としたときの、最大トルク値MHは10.1%であった。

[0071] [表2]

		実施例					比較例		
		5	6	7	8	9	6	7	8
水素原子含有 フッ素ゴム	FKM 2	70	70	70	70	70	70	70	70
	FKM 3	30	30	30	30	30	30	30	30
水素原子含有 フッ素樹脂	PVDF	10	15						
	ETFE			10	15				
	VDF-HFP					15			
パーフルオロ 樹脂	PTFE							10	15
	FEP								
架橋剤		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
共架橋剤		4	4	4	4	4	4	4	4
第1架橋工程		熱架橋							
成形工程		押出成形(230℃)							
第2架橋工程		放射線架橋(80kGy)							
硬度	shoreA	71	81	71	78	70	63	73	76
引張強度	MPa	10.8	16.4	10.1	12.9	17.2	6.7	7.8	10.2
破断伸び	%	150	180	170	160	170	170	180	160
100%モジュラス	MPa	5.7	8.4	3.8	5.6	4.5	2.5	5.0	7.1
表面析出評価		無	無	無	無	無	無	有	有
重量減少率	%	7.4	7.5	6.1	6.8	7.4	6.1	9.6	9.9
圧縮永久歪	%	27	29	30	32	27	25	31	32

[0072] 実施例及び比較例で用いた各配合剤の詳細は次のとおりである。

〔1〕FKM 1：ビニリデンフルオライド（VDF）－ヘキサフルオロプロピレン（HFP）－テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体〔ダイキン工業（株）製「ダイエルG902」〕。

〔2〕FKM 2：ビニリデンフルオライド（VDF）－ヘキサフルオロプロ

ロピレン（HFP）－テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体〔ソルベイスペシャルティポリマーズ社製「テクノフロンP959」〕。

〔3〕FKM 3：ビニリデンフルオライド（VDF）－ヘキサフルオロプロピレン（HFP）－テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体とテトラフルオロエチレン－エチレン系重合体（ETFE）とのブロック重合体であるフッ素系熱可塑性エラストマー〔ダイキン工業（株）製「ダイエルサーモプラスチックT-530」〕。

〔4〕PVDF：ポリフッ化ビニリデン〔株式会社クレハ製「クレハKFポリマー #850」〕。

〔5〕ETFE：テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体〔ダイキン工業（株）製「ネオフロンEP610」〕。

〔6〕VDF－HFP：ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔アルケマ社製「Kynar UltraFlex B」〕。

〔7〕PTFE：ポリテトラフルオロエチレン〔三井・デュポン フロロケミカル社製「ゾニールMP1500」〕。

〔8〕FEP：テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔ダイキン工業（株）製「ネオフロン NC1500」〕。

〔9〕架橋剤：パーヘキサ25B（2，5－ジメチル－2，5－ジ（t－ブチルペルオキシ）ヘキサン）〔日油製「パーヘキサ25B」〕。

〔10〕共架橋剤：トリアリルイソシアヌレート〔日本化成社製「TAIC」〕。

[0073] （シール材の評価）

得られたシール材について、下記の項目を測定、評価した。結果を表1及び表2に示す。

[0074] 〔a〕シール材の機械的強度

JIS K6250に従い、2mmの厚さに作製したシートから、JIS K6251に従い、ダンベル状3号型試験片を型抜きした。この試験片を、500mm／分で引張り、引張強度、破断伸び、100%モジュラスを測

定した。また、J I S K 6 2 5 3に従い、タイプAデュローメータ硬さ試験機にてシートの硬度を測定した。これらの試験はすべて25℃の温度下で行った。

[0075] 〔b〕 プラズマ照射後の表面性状

出力1000W、照射時間6時間、真空度1 t o r r、ガス比O₂: C F₄=190:10の条件でプラズマを照射した後、シール材表面を目視で観察して、樹脂析出（表面白化）の有無を確認した。

[0076] 〔c〕 プラズマ照射による重量減少率

上記条件でのプラズマ照射を行う前のシール材の重量W0と、プラズマ照射後のシール材の重量W1を測定し、下記式：

$$\text{重量減少率 (\%)} = \{ (W0 - W1) / W0 \} \times 100\%$$

に基づき、重量減少率を算出した。比較例2～5及び7～8において重量減少率が高いのは、表面に析出したパーフルオロ樹脂の脱落に起因するものと推察される。

[0077] 〔d〕 シール材の圧縮永久歪

J I S K 6 2 6 2に準拠して、試料（A S 2 1 4 Oリング）を圧縮率25%で鉄板に挟み込み、200℃×72時間の条件で電気炉で加温後、圧縮解放し、30分間放冷後の試料の圧縮永久歪を下記式：

$$\text{圧縮永久歪 (\%)} = \{ (T0 - T1) / (T0 - T2) \} \times 100\%$$

に基づいて算出した。T0は試験前の試料の高さ、T1は30分間放冷後の試料の高さ、T2はスペーサーの厚み（高さ）である。

請求の範囲

- [請求項1] 水素原子含有フッ素ゴムと、水素原子含有フッ素樹脂とを含むフッ素ゴム組成物。
- [請求項2] 前記水素原子含有フッ素樹脂の含有量が、前記水素原子含有フッ素ゴム100重量部あたり1～50重量部である、請求項1に記載のフッ素ゴム組成物。
- [請求項3] 有機過酸化物と、共架橋剤とをさらに含む、請求項1に記載のフッ素ゴム組成物。
- [請求項4] 前記水素原子含有フッ素樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体及びフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のフッ素ゴム組成物。
- [請求項5] 無機充填剤を含まない、請求項1に記載のフッ素ゴム組成物。
- [請求項6] 請求項1に記載のフッ素ゴム組成物の架橋物からなる架橋ゴム成形体。
- [請求項7] 半導体製造装置用シール材である、請求項6に記載の架橋ゴム成形体。
- [請求項8] 請求項1に記載のフッ素ゴム組成物を架橋成形する工程を含む、架橋ゴム成形体の製造方法。
- [請求項9] 請求項1に記載のフッ素ゴム組成物を部分的に架橋させて、成形可能な第1架橋体を得る第1架橋工程と、
前記第1架橋体を電離性放射線により架橋させて、第2架橋体を得る第2架橋工程と、
を含む、架橋ゴム成形体の製造方法。
- [請求項10] 前記第1架橋工程と前記第2架橋工程との間に、前記第1架橋体を成形する成形工程をさらに含む、請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記第1架橋体を押出成形又は射出成形により成形する、請求項1

0に記載の製造方法。

[請求項12] 前記第1架橋工程において前記フッ素ゴム組成物を熱によって架橋させる、請求項9に記載の製造方法。