

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/143897 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/12 (2006.01) *C01B 13/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057798
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 11 日(11.03.2016)
- (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 2015-048915 2015 年 3 月 12 日(12.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社明電舎(MEIDENSHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1416029 東京都品川区大崎 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三浦 敏徳(MIURA, Toshinori); 〒1416029 東京都品川区大崎 2 丁目 1 番 1 号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP). 花倉 満(KEKURA, Mitsuru); 〒1416029 東京都品川区大崎 2 丁目 1 番 1 号 株式会社明電舎内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号

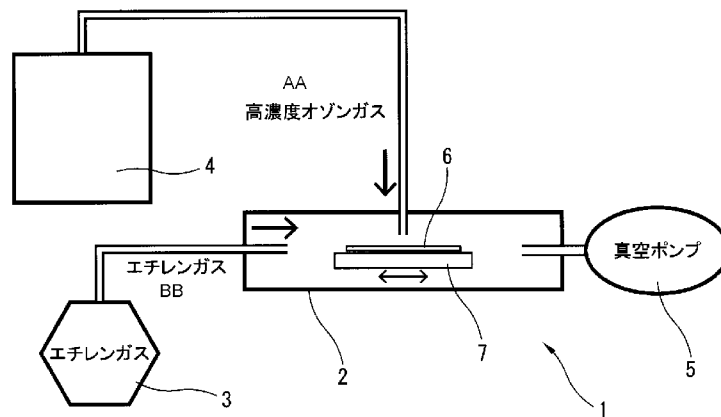
掖済会ビル SHIGA 内外国特許事務所内
Tokyo (JP).

- (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MODIFYING RESIN

(54) 発明の名称: 樹脂の改質方法及び改質装置



3, BB Ethylene gas
5 Vacuum pump
AA High-concentration ozone gas

(57) Abstract: A method for modifying a resin (6), the method for hydrophilizing the surface of the resin (6). High-concentration ozone gas and an unsaturated hydrocarbon gas are supplied to the resin (6) surface, and the resin (6) surface is hydrophilized. The high-concentration ozone gas is generated by re-vaporizing liquid ozone obtained by liquefaction and fractional distillation of an ozone-containing gas. Ozone gas having an ozone concentration of 50 vol% or greater is used as the high-concentration ozone gas. A gas containing a C10 or lower unsaturated hydrocarbon having a double bond or a triple bond is used as the unsaturated hydrocarbon gas.

(57) 要約: 樹脂 (6) の表面を親水化する樹脂 (6) の改質方法である。樹脂 (6) 表面に対して高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを供給し、樹脂 (6) 表面の親水化を行う。高濃度オゾンガスは、オゾン含有ガスを液化分留して得られる液体オゾンを再度気化することによって生成する。高濃度オゾンガスは、オゾン濃度 50 体積%以上のオゾンガスを用いる。不飽和炭化水素ガスは、2 重結合または 3 重結合を有する炭素数 10 以下の不飽和炭化水素を含有するガスを用いる。

WO 2016/143897 A1

WO 2016/143897 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：樹脂の改質方法及び改質装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂の表面を改質する樹脂の改質方法及び改質装置に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂により形成されるフィルムは、優れた特性を有し、多くの産業で使用されている。代表的なフィルムとして、例えば、ポリエステルフィルム、アラミド系フィルム、オレフィン系フィルム、ポリプロピレンフィルム、PPS（ポリフェニレンサルファイド）フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムがある。その他、PE（ポリエチレン）、POM（ポリオキシメチレン、または、アセタール樹脂）、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合合成樹脂）、PA（ポリアミド）、PFA（4フッ化エチレン、パーフルオロアルコキシエチレン共重合体）、PI（ポリイミド）、PVD（ポリ二塩化ビニル）等を材料とするフィルムも知られている。

[0003] スマートフォン、タブレット端末、液晶ディスプレイ、太陽光パネル、自動車関連等の分野において、高機能化されたフィルムは、欠くことのできない部品として適用が拡大している。フィルムは、フィルム材質の高機能化のみならず、フィルム層構造（バルク制御）の高機能化、多層積層化、表面制御等の技術により高機能化される。

[0004] フィルムの多層積層化及びフィルムの表面制御では、例えば、特許文献1のようなフィルムの表面改質が行われる。一般的に、表面改質は、バリア性向上、耐久性向上、濡れ性向上（接着性向上）等を目的とし、疎水性（撥水性）であるフィルム表面を親水性に改質する。つまり、フィルム材質表面の分子構造を何らかの手段で壊して、親水性のあるOH基やO基等を付加することでフィルム表面が改質される。

[0005] 具体的なフィルム表面の改質手段としては、（1）コロナ放電、プラズマ

処理及びスパッタ処理等の物理的改質方法、（２）ＵＶ光照射または電子線照射等による改質方法、（３）オゾン等の反応性ガスによる改質方法、（４）薬液やオゾン水等によるウェット改質方法等がある。

[0006] （２）のＵＶ光照射または電子線照射等による改質方法は、フィルムがこれらＵＶ光や電子線を透過しやすい性質を有することを考慮すると、フィルム表面のみを改質する方法としては適していないものと考えられる。

[0007] また、（３）の反応性ガスによる改質方法は、十分な表面改質効果を得られないおそれがある。例えば、代表的な反応性ガスであるオゾンガスにおいても、改質反応に寄与する反応活性種である酸素ラジカルをフィルム表面に十分供給できないおそれがある。そこで、酸素ラジカルの供給量を増加させるために、オゾンガスにＵＶ光を照射して強制的にオゾンガスを分解することも行われている（例えば、特許文献２）。しかしながら、ＵＶ光照射で発生する酸素ラジカルは励起状態の酸素ラジカルで、極めて反応性が高く、制御が難しい。つまり、オゾンガスにＵＶ光を照射した場合、オゾンガスのみで表面改質した場合よりも改質効果が高いものの、フィルム表面まで酸素ラジカルを供給することが難しく、十分な改質効果が得られないおそれがある。

[0008] また、（４）のウェット改質方法は、処理後にフィルムを乾燥する工程が必要であることや、改質処理に供した薬液の後処理や処理設備が必要であること等の理由から応用分野が限定されてしまうおそれがある。

[0009] このような理由により、改質効果が最も高い（１）の物理的改質方法が最も広く用いられている。

[0010] しかしながら、（１）の物理的改質方法として多用されているコロナ放電やプラズマ処理等では、改質効果の均一性等、細かい改質制御が困難となるおそれがある。これは、コロナ放電やプラズマ処理における放電現象が電極間の気体の絶縁破壊によるため、改質効果が電極形状や電極表面状態の影響を受けるためである。また、放電に伴う発熱のため高温となり、基材となるフィルムを著しく破損するおそれが少なくない。さらに、電極表面は放電に

より経時的に劣化していくため、長期にわたって一定の改質効果を得られないおそれがある。

[0011] さらに、(1)の物理的改質方法等の方法では、改質効果が時間の経過とともに失われてしまうおそれがある。例えば、親水化処理により水滴の接触角を小さくしたフィルムにおいて、水滴の接触角が数日で処理前の状態近くまで戻ってしまう場合があることが知られている。このため、フィルムを長期保管することが困難とされており、フィルムの親水性を維持するためにフィルム作製直後と、フィルム使用前の2回の親水化処理を行うこともある。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2006-124631号公報
特許文献2：特開2012-246543号公報
特許文献3：特開2008-294170号公報
特許文献4：特開2013-207005号公報
特許文献5：特開2008-294168号公報

発明の概要

- [0013] 本発明は、表面改質処理制御が容易な樹脂表面処理技術を提供することを目的としている。
- [0014] 上記目的を達成する本発明の樹脂の改質方法の一態様は、オゾンガスと不飽和炭化水素ガスを樹脂に供し、当該樹脂表面を親水化させる。
- [0015] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記オゾンガスのオゾン濃度は、50体積%以上である。
- [0016] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記不飽和炭化水素ガスは、エチレンである。
- [0017] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記オゾンガスまたは不飽和炭化水素ガスの一方のガスを樹脂の処理面に対して平行に流通させるように供給し、前記オゾンガスまたは不飽和炭化水素ガスの他方のガスを樹脂の処理面に向かう方向に流通させるように供給

する。

[0018] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記樹脂表面が均一に親水化するように樹脂を移動して、前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを樹脂に供する。

[0019] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記樹脂表面に対向してシャワーヘッドを設け、該シャワーヘッドから前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを供給する。

[0020] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記樹脂を加熱して、前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを樹脂に供する。

[0021] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記加熱温度は、樹脂のガラス転位温度以下である。

[0022] また、本発明の樹脂の改質方法の他の態様は、上記樹脂の改質方法において、前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを樹脂に供する時間は、1分以下である。

[0023] また、上記目的を達成する本発明の改質装置は、樹脂の表面を改質する改質装置であって、樹脂を格納する処理炉と、該処理炉にオゾンガスを供給するオゾン供給装置と、前記処理炉に不飽和炭化水素を供給する不飽和炭化水素供給装置と、を有する。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の第1実施形態に係る改質装置の概略図である。

[図2] (a) 改質処理前の樹脂表面における水滴の接触角評価結果を示す図、
(b) 改質処理後の樹脂表面における水滴の接触角評価結果を示す図である。

[図3]接触角の経時変化を示す図である。

[図4]高濃度オゾン処理後の樹脂表面における水滴の接触角評価結果を示す図である。

[図5]本発明の第2実施形態に係る改質装置の概略を示す図である。

[図6]シャワーヘッドの噴出し穴の配列例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の実施形態に係る樹脂の改質方法及び改質装置について、図面を参照して詳細に説明する。

[0026] 本発明の実施形態に係る樹脂の改質方法は、樹脂に高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを供給して樹脂表面の改質を行うものである。一般的にオゾンは、不飽和炭化水素と反応して、オゾニド等の不安定な中間体を経てケトンやカルボン酸等に分解されることが知られている。

[0027] 改質処理に供される樹脂は、フィルム状または固形状等に形成された樹脂である。よって、改質処理対象となる樹脂は、熱可塑性樹脂だけでなく熱硬化性樹脂も含まれる。具体的には、樹脂は、ポリエステル樹脂、アラミド系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリプロピレン樹脂、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂等の材料を単独または組み合わせて形成されたものが用いられる。その他、PE（ポリエチレン）、POM（ポリオキシメチレン、または、アセタール樹脂）、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合合成樹脂）、PA（ポリアミド）、PFA（4フッ化エチレン、パーフルオロアルコキシエチレン共重合体）、PI（ポリイミド）、PVD（ポリ二塩化ビニル）、PC（ポリカーボネート）、PEN（1）（ポリエーテルニトリル）、PEN（2）（ポリエチレンナフタレート）等を材料とする樹脂が改質処理に供される。

[0028] 高濃度オゾンガスは、オゾン濃度が20体積%以上、好ましくは50体積%以上、さらに好ましくは90体積%のオゾンガスである。一般的な方法（例えば、無声放電方式）で生成されたオゾンは、10体積%以下のオゾン濃度である。したがって、高濃度オゾンは、オゾン含有ガスを蒸気圧の差に基づいてオゾンのみを液化分留した後に、再び気化させて生成される。このような高濃度オゾンを生成する装置としては、例えば、明電舎製ピュアオゾンジェネレータ（MPOG-MP）がある。なお、MPOG-MPでは、オゾ

ン濃度 20 体積%以上 100 体積%以下の高濃度オゾンが供給可能である。

[0029] 不飽和炭化水素ガスは、例えば、エチレン等の 2 重結合を有する炭化水素（アルケン）やアセチレン等の 3 重結合を有する炭化水素（アルキン）の不飽和炭化水素を含有するガスである。また、不飽和炭化水素は、ブチレン等の低分子量（例えば、炭素数が 10 程度以下のもの）が用いられる。

[0030] 高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスの供給比率は、装置形態によりその最適数値は異なるが、例えば、モル比で、オゾン：不飽和炭化水素＝1：1～4：1、より好ましくは 2：1～4：1 の割合で樹脂の改質処理に供される。

[0031] 改質処理時間は、例えば、1 分以下、より好ましくは、3 秒～20 秒である。処理時間が 1 分より長いと樹脂（フィルム）自体が白濁したり、樹脂表面が荒れたりする可能性があるためである。なお、樹脂が改質処理により白濁したり、樹脂表面が荒れたりしない場合は、1 分以上処理に供してもよい。

[0032] 改質処理温度は、低温が好ましい。ただし、改質処理の効果をあげるため、樹脂が変形、変質しない範囲で樹脂を加熱してもよい。例えば、樹脂は、ガラス転位温度以下に加熱して改質処理に供される。

[0033] 高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとの混合ガスの全圧は、数 Pa～数千 Pa 程度、より好ましくは、50 Pa～500 Pa の中真空から低真空の範囲に制御される。これは、高濃度オゾンと不飽和炭化水素との反応やその過程で生じるオゾニド等の不安定な中間体が急激に分解反応を起こし、反応の制御が不能となることを防止するためである。

[0034] [第 1 実施形態]

図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る樹脂の改質装置 1 の概略を示すものである。第 1 実施形態に係る改質装置 1 は、チャンバ 2 と、不飽和炭化水素供給装置 3 と、オゾン発生装置 4 と、真空ポンプ 5 と、を有する。

[0035] チャンバ 2 は、改質処理に供される樹脂 6 を格納する。チャンバ 2 には、樹脂 6 を載置する試料ステージ 7 が設けられる。なお、試料ステージ 7 には

可動部（図示せず）が設けられ、樹脂 6 表面が均一に処理されるように、改質処理中に試料ステージ 7 が移動可能となっている。また、試料ステージ 7 には、樹脂 6 を加熱可能な加熱機構（図示せず）が設けられる。加熱機構としては、例えば、熱電対や赤外線ヒータ等がある。

[0036] 不飽和炭化水素供給装置 3 は、不飽和炭化水素ガスをチャンバ 2 に供給する。例えば、不飽和炭化水素供給装置 3 は、不飽和炭化水素ガスを充填したボンベと、充填された不飽和炭化水素ガスの供給及びその停止を行うバルブと、を有する。

[0037] オゾン発生装置 4 は、チャンバ 2 に供されるオゾンガスを発生させる。オゾン発生装置 4 は、無声放電等により低濃度のオゾンを生成する低濃度オゾン生成部と、低濃度オゾンを液化分留して高濃度のオゾンを生成する高濃度オゾン生成部と、を有する。

[0038] 真空ポンプ 5 は、チャンバ 2 内を減圧調整し、チャンバ 2 内のガスを外部に排出するためのポンプである。真空ポンプ 5 が、不飽和炭化水素供給装置 3 及びオゾン発生装置 4 からガス供給中にチャンバ 2 の圧力が数千 Pa 以下（具体的には、1000 Pa 以下程度）になるように排気を行うことで、改質効果を得ることができる。真空ポンプ 5 は、不飽和炭化水素供給装置 3 が接続されるチャンバ 2 側部と対向するチャンバ 2 側部に配管を介して接続される。なお、真空ポンプ 5 は、オゾンに耐性のあるポンプ（例えば、ドライポンプ）が用いられる。また、チャンバ 2 から排出されるガスには、未反応のオゾンが含まれるので、真空ポンプ 5 が接続されるガス排出管には、オゾン分解装置（図示せず）が設けられる。

[0039] [実施例]

この実施例では、樹脂 6 の一例として、有機フィルム（ポリイミドフィルム）の改質を放電を伴わないガス反応により行った。ポリイミドフィルムは、フレキシブル配線基板等に用いられる材料である。実施例では、不飽和炭化水素供給装置 3 から 100 体積%のエチレンガスを供給し、オゾン発生装置 4 から 100 体積%のオゾンを供給した。

- [0040] まず、試料ステージ7上にポリイミドフィルムを載置した。そして、真空ポンプ5により、チャンバ2内部を数Pa以下に真空排気した。
- [0041] 次に、ポリイミドフィルムの上から高濃度オゾンガスを供給し、チャンバ2の横からエチレンガスを供給した。高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスの圧力比は1：1、処理圧力（チャンバ2の圧力）は100Paであった。そして、真空ポンプ5によりチャンバ2内のガスを外部に排出して、ポリイミドフィルムの表面改質処理を行った。つまり、高濃度オゾンガスをポリイミドフィルム処理面に向かう方向に供給し、エチレンガスをポリイミドフィルム処理面に対して平行に流通させるように供給し、ポリイミドフィルム上で高濃度オゾンガスとエチレンガスとを混合させ、ポリイミドフィルム上にて高濃度オゾンガスとエチレンガスとを反応させた。
- [0042] このとき、高濃度オゾンガス（及びエチレンガス）の供給とともに、ポリイミドフィルム表面全体が高濃度オゾンガスとエチレンガスとの混合ガスにより改質されるように、試料ステージ7を動かした。例えば、試料ステージ7を処理面に対して水平方向に移動させた。
- [0043] 改質処理後のポリイミドフィルムは、水滴の接触角により表面の濡れ性の評価を行った。評価結果を図2に示す。図2より明らかなように、改質処理前（図2（a）に示す）と比較して、改質処理後（図2（b）に示す）のポリイミドフィルムでは、接触角が大幅に小さくなり、改質処理によって、ポリイミドフィルム表面の親水化が行われたことが確認された。
- [0044] また、図3に示すように、水滴の接触角は処理直後0度近くになるが、その後時間の経過とともに大きくなる傾向がある。しかし、水滴の接触角は、処理を行ってから1か月以上経過後も処理前の半分以下の接触角を維持していることが確認された。
- [0045] 以上のような本発明の第1実施形態に係る樹脂6の改質方法及び改質装置1によれば、コロナ放電やプラズマ処理等の物理的改質方法と比較して、樹脂6表面の濡れ性を大幅に向上させることができる。具体的には、樹脂6表面における水滴の接触角を大幅に小さくすることができる。さらに、本発明

の第1実施形態に係る樹脂6の改質方法及び改質装置1によれば、改質処理後にこれら濡れ性の効果消失が少ない表面改質処理を行うことができる。

[0046] つまり、高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを樹脂6表面に供することで、樹脂6表面近傍で、オゾンと不飽和炭化水素の反応ガスを生成することが可能となり、樹脂6表面の改質を行うことができる。特に、高濃度オゾンガスのオゾン濃度を50体積%以上とすることで、オゾンと不飽和炭化水素との反応ガスを樹脂6表面上で十分に発生させることができ、樹脂6の改質を確実に行うことができる。

[0047] 例えば、図4に示すように、高濃度オゾンのみを樹脂6に供給した場合は、表面改質効果（例えば、濡れ性向上の効果）が十分に得られない。これに対して、本発明の第1実施形態に係る樹脂6の改質方法によれば、図2（b）に示すように、高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを樹脂6表面に供することで、優れた表面改質効果を得ることができる。

[0048] また、樹脂6表面を高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとにより処理することで、より均一に樹脂6表面を改質処理することができる。

[0049] また、樹脂6の改質時間を1分以下とすることで、樹脂6表面の荒れ等の発生を抑制して、樹脂6表面を改質することができる。例えば、高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとの混合ガスは、レジストの除去に用いられる場合がある（例えば、特許文献4，5）が、この処理は処理対象から有機物を除去することを目的とするものであって樹脂6の表面改質には適さないものと考えられる。つまり、樹脂6表面から樹脂6材料が除去した場合、樹脂6表面が荒れてしまうおそれがある。これに対して、本発明の実施形態に係る樹脂6の改質方法は、樹脂6の表面改質を目的としているので、樹脂6表面が荒れたり、樹脂6が変形・変質したりしない条件（時間または温度）で樹脂6の改質処理を行う。その結果、高濃度オゾンと不飽和炭化水素の反応に基づく樹脂6の表面改質反応を、フィルム表面の分子構造を壊してO基やOH基を付加する段階までの反応に留めることができる。

[0050] [第2実施形態]

図5は、本発明の第2実施形態に係る樹脂6の改質装置8の概略を示すものである。第2実施形態に係る改質装置8は、樹脂6表面に対向してシャワーヘッド9を設けたことが第1実施形態に係る改質装置1と異なる。よって、第1実施形態に係る改質装置1と同様の構成については同じ符号を付し、異なる構成について詳細に説明する。

[0051] 図5に示すように、本発明の第2実施形態に係る改質装置8は、チャンバ2と、不飽和炭化水素供給装置3と、オゾン発生装置4と、真空ポンプ5と、を有する。

[0052] チャンバ2は、改質処理に供される樹脂6を格納する。チャンバ2には、樹脂6を載置する試料ステージ7が設けられる。なお、試料ステージ7には、樹脂6を加熱可能な加熱機構（図示せず）が設けられる。また、試料ステージ7に載置された樹脂6面に対して高濃度オゾンガス及び不飽和炭化水素ガスを供給可能なように、樹脂6の処理面（すなわち、試料ステージ7の試料載置面）に対向してシャワーヘッド9が設けられる。

[0053] シャワーヘッド9は、チャンバ2内に設けられ、樹脂6表面に高濃度オゾンガス及び不飽和炭化水素ガスを供給する。すなわち、シャワーヘッド9には、不飽和炭化水素供給装置3及びオゾン発生装置4が配管を介して接続される。また、図6に示すように、シャワーヘッド9の樹脂6表面と対向する面には、不飽和炭化水素ガスが噴き出す噴出し穴9a及び高濃度オゾンガスが噴き出す噴出し穴9bが形成されており、樹脂6表面に対して、高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとが供給されるようになっている。なお、シャワーヘッド9は、シャワーヘッド9によるガス流の均一化（すなわち、表面改質処理の均一化）を損なわない程度の距離だけ、樹脂6表面から離間して設けられる。例えば、シャワーヘッド9と樹脂6（試料ステージ7）との距離が、5mmとなるようにチャンバ2内にシャワーヘッド9が設けられる。

[0054] 改質装置8による樹脂6の表面改質は、真空ポンプ5によりチャンバ2内部を数Pa以下に真空排気し、試料ステージ7に載置した樹脂6に高濃度オ

ゾンガス及び不飽和炭化水素ガスを供することで行った。つまり、樹脂6表面と対向させたシャワーヘッド9から高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを供給し、樹脂6表面近傍で2つのガスを混合させて、樹脂6表面の改質を行った。なお、不飽和炭化水素供給装置3から100体積%のエチレンガスを供給し、オゾン発生装置4から100体積%のオゾンを提供して樹脂6表面の改質を行った。高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスの圧力比は3:1、処理圧力（チャンバ2の圧力）は100Paであった。

[0055] 以上のような、本発明の第2実施形態に係る改質装置8によれば、第1実施形態に係る改質装置1と同様に、樹脂6表面における水滴の接触角が大幅に小さくなり、改質処理後の濡れ性の効果消失も少なかった。

[0056] また、改質装置8では、シャワーヘッド9により高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを供給することで、処理面積を大きくすることができる。その結果、処理時間を短くすることができる。さらに、試料ステージ7を動かすことなく大面積の処理を行うことができるので、試料ステージ7に可動部を設けることを省略することができる。つまり、試料ステージ7の可動部は、反応性の強いオゾンガスにさらされるため、シール部等の定期交換が必要となるが、可動部を省略することで、この作業を削減することができる。

[0057] 以上、本発明の樹脂の改質方法及び改質装置について、具体的な実施形態を示して詳細に説明したが、本発明の樹脂の改質方法及び改質装置は、実施形態に限定されるものではなく、発明の特徴を損なわない範囲で適宜設計変更が可能であり、設計変更された形態も本発明の技術範囲に含まれる。

[0058] 例えば、実施形態1に係る改質装置1では、樹脂6の上から高濃度オゾンガスを供給し、樹脂6の処理面と平行方向に不飽和炭化水素ガスを供給しているが、樹脂6の上から不飽和炭化水素ガスを供給し、樹脂6の処理面と平行方向に高濃度オゾンガスを供給してもよい。

[0059] また、シャワーヘッド9の噴出し穴9a, 9bは、図6の形態に限定されるものではなく、例えば、樹脂等の対象物に供給する直前に高濃度オゾンガスと不飽和炭化水素ガスを混合し、混合したガスをシャワーヘッド9から樹

脂6に供してもよい。

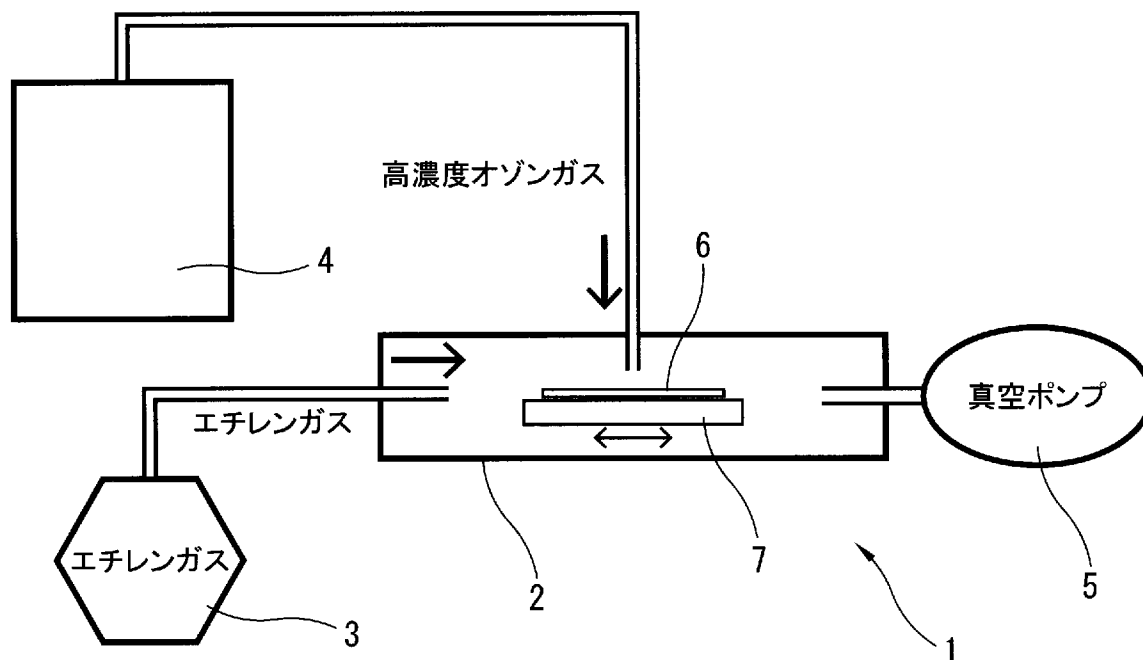
[0060] また、本発明の改質方法及び改質装置をガラス等の親水化を行う処理に用いてもよい。

請求の範囲

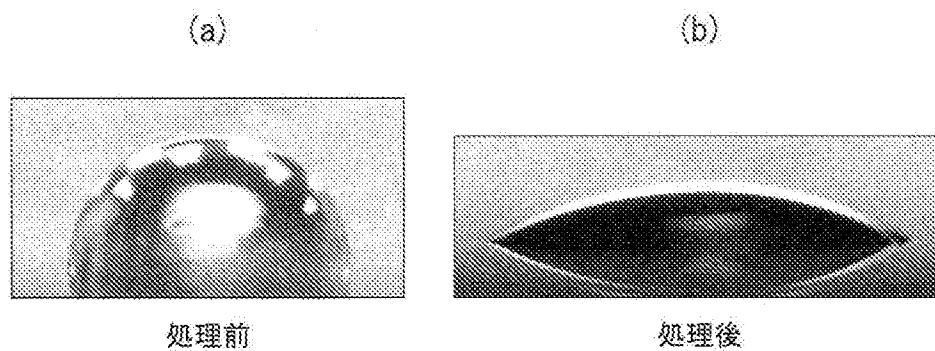
- [請求項1] オゾンガスと不飽和炭化水素ガスを樹脂に供し、当該樹脂表面を親水化させる、
樹脂の改質方法。
- [請求項2] 前記オゾンガスのオゾン濃度は、50体積%以上である、
請求項1に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項3] 前記不飽和炭化水素ガスは、エチレンである、
請求項1または請求項2に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項4] 前記オゾンガスまたは不飽和炭化水素ガスの一方のガスを樹脂の処理面に対して平行に流通させるように供給し、
前記オゾンガスまたは不飽和炭化水素ガスの他方のガスを樹脂の処理面に向かう方向に流通させるように供給する、
請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項5] 前記樹脂表面が均一に親水化するように樹脂を移動して、前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを樹脂に供する、
請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項6] 前記樹脂表面に対向してシャワーヘッドを設け、
該シャワーヘッドから前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを供給する、
請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項7] 前記樹脂を加熱して、前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを樹脂に供する、
請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項8] 前記加熱温度は、樹脂のガラス転位温度以下である、
請求項7に記載の樹脂の改質方法。
- [請求項9] 前記オゾンガスと前記不飽和炭化水素ガスとを樹脂に供する時間は、1分以下である、
請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の樹脂の改質方法。

[請求項10] 樹脂の表面を改質する改質装置であって、
樹脂を格納する処理炉と、
該処理炉にオゾンガスを供給するオゾン供給装置と、
前記処理炉に不飽和炭化水素を供給する不飽和炭化水素供給装置と
、を有する、改質装置。

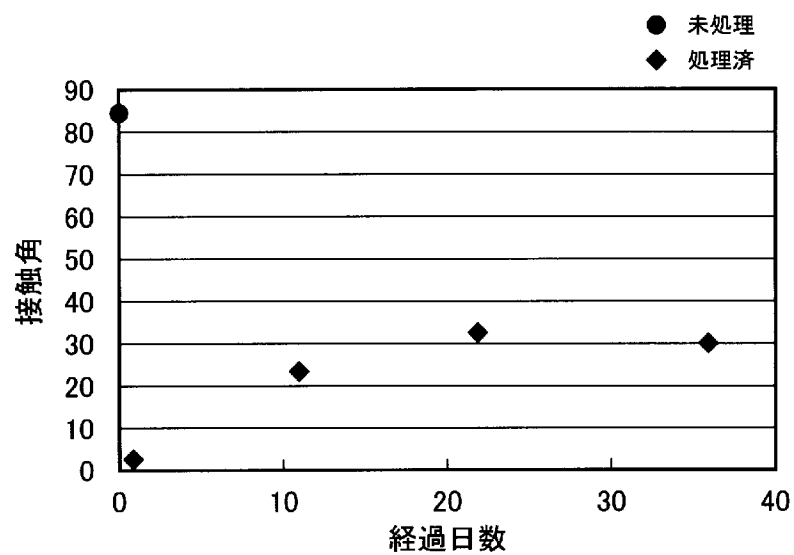
[図1]



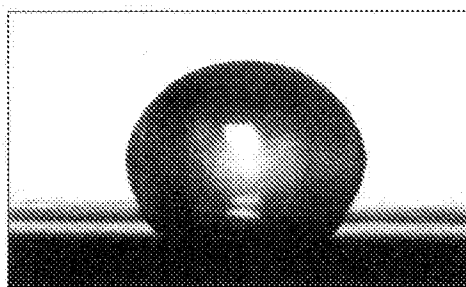
[図2]



[図3]

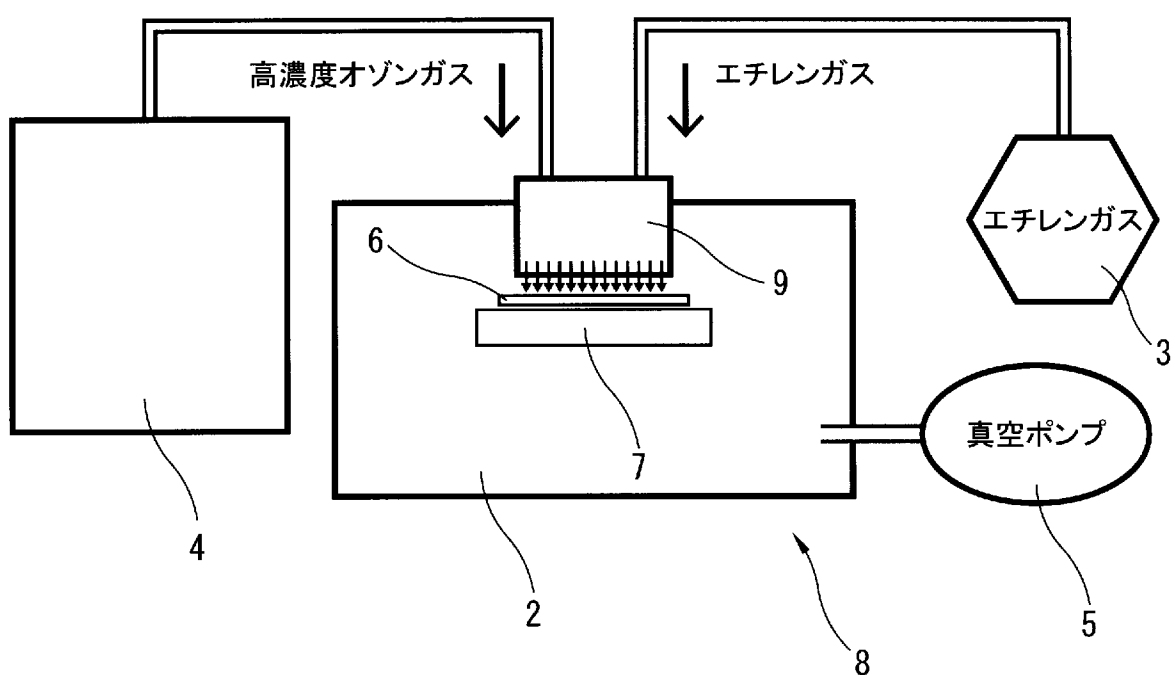


[図4]

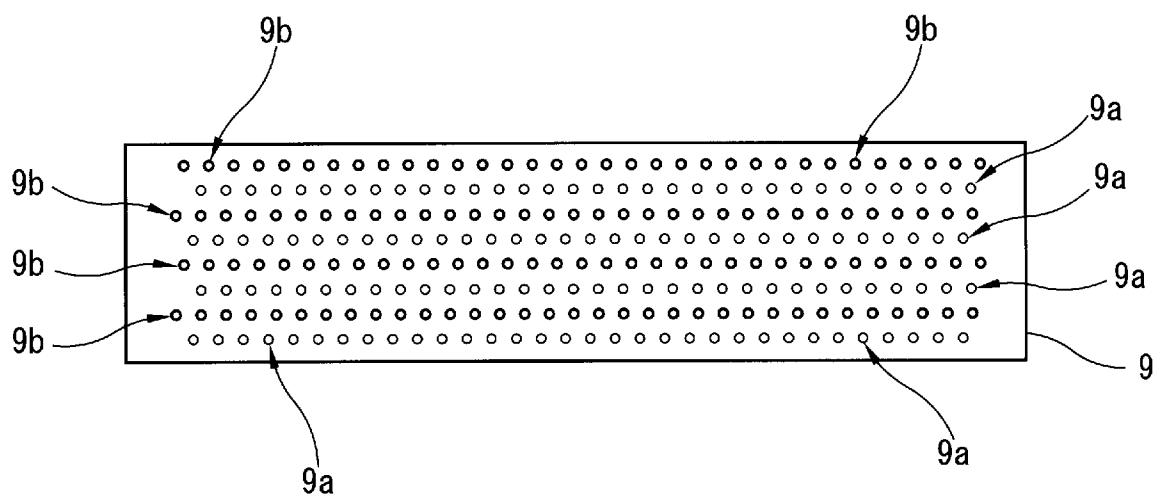


高濃度オゾンのみで処理

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/12(2006.01)i, C01B13/10(2006.01)i

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)

B29C71/04, C08J7/00-7/02, 7/12-7/18, C01B13/00-13/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 03-195745 A (Tosoh Corp.), 27 August 1991 (27.08.1991), claims; page 2, upper right column to lower right column; page 3, upper right column to lower left column & EP 424873 A2 claim 2; column 2, lines 10 to 15; column 2, line 39 to column 3, line 34; column 4, line 36 to column 5, line 2; column 9, lines 15 to 23 & US 5069926 A	1, 3, 5, 9 2, 4, 6-8, 10
X Y	JP 2013-207005 A (Meidensha Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), claim 1; paragraphs [0001], [0008], [0022], [0023]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-10 2, 4, 6-8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"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
02 June 2016 (02.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-153773 A (Meidensha Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), claim 1; paragraphs [0001], [0036], [0039], [0042], [0047] to [0049]; fig. 1 (Family: none)	2, 4, 6-8, 10
A	JP 2008-294170 A (Meidensha Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claim 1; paragraphs [0026], [0033], [0036], [0052]; fig. 1, 2 & TW 200943001 A	1-10
A	JP 2013-257593 A (Hoya Corp.), 26 December 2013 (26.12.2013), entire text & US 2013/0177841 A1 & WO 2012/043695 A1 & TW 201232163 A & KR 10-2013-0132787 A	1-10
A	JP 2005-330329 A (Kubota Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), entire text & US 2006/0246573 A1 & WO 2005/003769 A1 & EP 1643249 A1	1-10
A	JP 2005-288257 A (Toyoshima Denki Inc.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraphs [0008] to [0013] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J7/12(2006.01)i, C01B13/10(2006.01)i

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))

Int.Cl. B29C71/04, C08J7/00-7/02, 7/12-7/18, C01B13/00-13/36

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

DWPI (Thomson Innovation)

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
X	JP 03-195745 A (東ソー株式会社) 1991.08.27 特許請求の範囲, 第2頁右上欄-右下欄, 第3頁右上欄-左下欄	1, 3, 5, 9
Y	& EP 424873 A2, クレーム 2, 第2欄第10-15行, 第2欄第39行- 第3欄第34行, 第4欄第36行-第5欄第2行, 第9欄第15-23行 & US 5069926 A	2, 4, 6-8, 10
X	JP 2013-207005 A (株式会社明電舎) 2013.10.07 請求項 1, [0001], [0008], [0022], [0023]図 1, 2	1-10
Y	(ファミリーなし)	2, 4, 6-8, 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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
「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矛盾するものではなく、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

02.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 進

4 F

3549

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 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	JP 2010-153773 A (株式会社明電舎) 2010. 07. 08 請求項 1, [0001], [0036], [0039], [0042], [0047]-[0049], 図 1 (ファミリーなし)	2, 4, 6-8, 10
A	JP 2008-294170 A (株式会社明電舎) 2008. 12. 04 請求項 1, [0026], [0033], [0036], [0052], 図 1, 2 & TW 200943001 A	1-10
A	JP 2013-257593 A (HOYA株式会社) 2013. 12. 26 全文 & US 2013/0177841 A1 & WO 2012/043695 A1 & TW 201232163 A & KR 10-2013-0132787 A	1-10
A	JP 2005-330329 A (株式会社クボタ) 2005. 12. 02 全文 & US 2006/0246573 A1 & WO 2005/003769 A1 & EP 1643249 A1	1-10
A	JP 2005-288257 A (トヨシマ電機株式会社) 2005. 10. 20 [0008]-[0013] (ファミリーなし)	1-10