

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5093113号
(P5093113)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C 16/42	(2006.01)	C 2 3 C	16/42
B 3 2 B 9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00 A
C 0 8 J 7/06	(2006.01)	C 0 8 J	7/06 C E W D

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-542010 (P2008-542010)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成19年8月29日(2007.8.29)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/066809	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開番号	W02008/053632	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(87) 国際公開日	平成20年5月8日(2008.5.8)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
審査請求日	平成22年3月8日(2010.3.8)	(72) 発明者	東 誠二 日本国東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-298824 (P2006-298824)		
(32) 優先日	平成18年11月2日(2006.11.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体を50質量%以上含む材料からなる基材と、該基材表面に製膜された、フッ素がドーブされた酸化ケイ素膜とを有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法であって、

電極間の電力密度が0.5~1.1W/cm³となるように、電極間に電力を供給して放電を起こし、下記混合ガスをプラズマ化することによって、前記基材上に前記酸化ケイ素膜を製膜する、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

混合ガス：四フッ化ケイ素、酸素および炭化水素を含み、酸素と炭素との原子比(O/C)が1~10であり、酸素とケイ素との原子比(O/Si)が1.7~2.5である。

10

【請求項2】

前記酸化ケイ素膜を製膜する際の基材の温度を、150以下とする、請求項1に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

【請求項3】

前記酸化ケイ素膜が、酸素とケイ素との原子比(O/Si)が1.6~2.5であり、フッ素とケイ素との原子比(F/Si)が0.05~0.50である、請求項1または2に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

【請求項4】

前記酸化ケイ素膜の水接触角が、20度以下である、請求項1~3のいずれかに記載のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

20

【請求項5】

エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体を50質量%以上含む材料からなる基材と、該基材表面に製膜された、フッ素がドーブされた酸化ケイ素膜と、を有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品であって、

前記酸化ケイ素膜における酸素とケイ素との原子比(O/Si)が1.6~2.5であり、フッ素とケイ素との原子比(F/Si)が0.05~0.50であり、

前記酸化ケイ素膜の水接触角が、20度以下であり、

前記エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品のA光源視感度透過率が、93~100%である、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品。

【請求項6】

前記基材に含まれるエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体の、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位のモル比が30/70~70/30である、請求項5に記載のエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体成形品およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体(以下、E T F E系共重合体と記す。)は、フッ素系ポリマーの持つ耐候性、耐薬品性と、炭化水素系ポリマーの持つ柔軟性とを併せ持つポリマーである。また、E T F E系共重合体は、低屈折率の材料であり、光の反射が少なく、光透過性が高い。

よって、E T F E系共重合体成形品は、システムキッチンの外装フィルム、マーカー用ホワイトボードの表面フィルム、金型離型フィルム、屋外用フィルム、各種ディスプレイ部材、太陽電池の保護フィルム等に用いられている。

【0003】

E T F E系共重合体は、フッ素系ポリマーであるため、表面エネルギーが低い。そのため、水に対する接触角(以下、水接触角と記す。)が100度以上であり、表面に水滴を作りやすい。

よって、E T F E系共重合体フィルムを農業用フィルムとしてビニールハウス等で用いた場合、E T F E系共重合体フィルムの表面に結露した水滴によって、フィルムが曇ったり、水滴が落ちたりする。

また、各種ディスプレイ部材、太陽電池の保護フィルムにおいて、フィルム表面が水滴で曇ってしまうと、視認性の低下、発電効率の低下等が起こる。

【0004】

水接触角が低く、親水性の高い(防曇性の高い)表面を有する、フッ素系ポリマーからなる農業用フィルムとしては、下記フィルムが提案されている。

フッ素系ポリマーのフィルム表面に、酸化チタン等の光触媒および酸化ケイ素からなる層が形成された農業用フィルム(特許文献1)。

しかし、該フィルムは、下記理由から光透過性が低い。

(i) 光触媒が、光を吸収する。

(ii) 酸化チタンおよび酸化ケイ素からなる層は、屈折率が高く、光の反射が多い。

【特許文献1】特開平11-058629号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、表面の親水性が高く、かつ光透過性に優れたE T F E系共重合体成形品および該成形品を製造できる製造方法を提供する。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は以下の構成を要旨とするものである。

(1) エチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体を50質量%以上含む材料からなる基材と、該基材表面に製膜された、フッ素がドーブされた酸化ケイ素膜とを有するエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法であって、

電極間の電力密度が $0.5 \sim 1.1 \text{ W/cm}^2$ となるように、電極間に電力を供給して放電を起こし、下記混合ガスをプラズマ化することによって、前記基材上に前記酸化ケイ素膜を製膜する、エチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

混合ガス：四フッ化ケイ素、酸素および炭化水素を含み、酸素と炭素との原子比(O/C)が1~10であり、酸素とケイ素との原子比(O/Si)が1.7~2.5である。

(2) 前記酸化ケイ素膜を製膜する際の基材の温度を、150以下とする、上記(1)に記載のエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

(3) 前記酸化ケイ素膜が、酸素とケイ素との原子比(O/Si)が1.6~2.5であり、フッ素とケイ素との原子比(F/Si)が0.05~0.50である、上記(1)または(2)に記載のエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

(4) 前記酸化ケイ素膜の水接触角が、20度以下である、上記(1)~(3)のいずれかに記載のエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品の製造方法。

(5) エチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体を50質量%以上含む材料からなる基材と、該基材表面に製膜された、フッ素がドーブされた酸化ケイ素膜と、を有するエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品であって、

前記酸化ケイ素膜における酸素とケイ素との原子比(O/Si)が1.6~2.5であり、フッ素とケイ素との原子比(F/Si)が0.05~0.50であり、

前記酸化ケイ素膜の水接触角が、20度以下であり、

前記エチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品のA光源視感度透過率が、93~100%である、エチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品。

(6) 前記基材に含まれるエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体の、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位/エチレンに基づく重合単位のモル比が30/70~70/30である上記(5)に記載のエチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体成形品。

【発明の効果】

【0007】

本発明のETFE系共重合体成形品は、表面の親水性が高く、かつ光透過性に優れる。

本発明のETFE系共重合体成形品の製造方法によれば、表面の親水性が高く、かつ光透過性に優れたETFE系共重合体成形品を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明のETFE系共重合体成形品の一例を示す断面図である。

【図2】実施例で用いたプラズマCVD装置の概略構成図である。

【符号の説明】

【0009】

10 成形品(ETFE系共重合体成形品)

12 基材

14 酸化ケイ素膜

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

<ETFE系共重合体成形品>

図1は、本発明のETFE系共重合体成形品(以下、成形品と記す。)の一例を示す断面図である。成形品10は、基材12と、基材12表面に製膜された酸化ケイ素膜14とを有する。

(基材)

10

20

30

40

50

基材12は、E T F E系共重合体を50質量%以上含む材料(以下、E T F E系材料と記す。)からなる成形品である。基材12の形状としては、フィルム状、シート状、チューブ状、パイプ状、繊維状等が挙げられ、フィルム状、シート状が好ましい。フィルムまたはシートの厚さは、10~500 μmが好ましい。

【0011】

E T F E系共重合体としては、テトラフルオロエチレンとエチレンとの共重合体(以下、E T F Eと記す。)、テトラフルオロエチレンとエチレンと他のモノマーとの三元共重合体、テトラフルオロエチレンとエチレンと2種以上の他のモノマーとの多元共重合体が挙げられる。

E T F E系共重合体における、テトラフルオロエチレン(以下、T F Eと記す。)に基づく重合単位とエチレン(以下、Eと記す。)に基づく重合単位とのモル比(T F E / E)は、30 / 70 ~ 70 / 30が好ましく、45 / 55 ~ 65 / 35がより好ましく、50 / 50 ~ 65 / 35が特に好ましい。T F E / Eが該範囲にあれば、E T F E系共重合体の耐溶剤性、離型性、耐熱性、機械的強度、熔融成形性等が向上する。

10

【0012】

E T F E系共重合体は、他のモノマーに基づく重合単位を有していてもよい。

他のモノマーとしては、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{F}$ 等の含フッ素オレフィン； $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)；プロピレン、ブテン等のオレフィン；酢酸ビニル、ピバル酸ビニル等のビニルエステル；(ポリフルオロアルキル)アクリレート等のアクリル酸エステル；(ポリフルオロアルキル)メタクリレート等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。他のモノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0013】

他のモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ または $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ がより好ましく、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ が特に好ましい。

他のモノマーに基づく重合単位の量は、E T F E系共重合体を構成する全重合単位(100モル%)のうち、0.01~10モル%が好ましく、0.1~7モル%がより好ましく、0.5~5モル%が特に好ましい。

30

【0014】

E T F E系材料は、E T F E系共重合体を50質量%以上含む材料であり、E T F E系共重合体を70質量%以上含む材料であることが好ましく、添加剤を除くポリマー成分がすべてE T F E系共重合体である材料が特に好ましい。

【0015】

E T F E系材料は、他のポリマーを含んでいてもよい。他のポリマーとしては、他のフッ素系ポリマー、非フッ素系ポリマー等が挙げられる。

他のフッ素系ポリマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)-テトラフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン系共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体等が挙げられる。

40

他のポリマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0016】

E T F E系材料は、必要に応じて、顔料、紫外線吸収剤、カーボンブラック、カーボンファイバ、炭化ケイ素、ガラスファイバ、マイカ、架橋剤等の公知の添加剤を含んでいてもよい。

【0017】

(酸化ケイ素膜)

酸化ケイ素膜14は、フッ素がドーブされた酸化ケイ素膜である。

酸化ケイ素膜14は、ケイ素、酸素およびフッ素が、下記原子比を満足することが好ま

50

しい。

酸素とケイ素との原子比 (O/Si) が $1.6 \sim 2.5$ であり、フッ素とケイ素との原子比 (F/Si) が $0.05 \sim 0.50$ である。

酸化ケイ素膜 14 は、炭素を含むことが好ましい。

【0018】

酸化ケイ素膜 14 における酸素とケイ素との原子比 (O/Si) は、 $1.6 \sim 2.5$ であり、 $1.9 \sim 2.1$ が特に好ましい。通常の酸化ケイ素膜を製膜した場合、 O/Si は 2.0 となる。 O/Si が 1.6 以上であれば、酸化ケイ素のダングリングボンドの形成が抑えられ、該ダングリングボンドに起因する光透過性の低下を抑制できる。 O/Si が 2.5 以下であれば、 $Si-OH$ 結合の形成が抑えられ、 $Si-OH$ 結合に起因する光透過性の低下を抑制できる。

10

【0019】

酸化ケイ素膜 14 におけるフッ素とケイ素との原子比 (F/Si) は、 $0.05 \sim 0.50$ であり、 $0.06 \sim 0.1$ が特に好ましい。 F/Si が 0.05 以上であれば、紫外線の透過率の低下が抑えられ、紫外線を利用する太陽電池カバーガラス、農業用フィルム等に好適な酸化ケイ素膜となる。 F/Si が 0.50 以下であれば、吸水性が抑えられ、その結果、酸化ケイ素膜 14 と水との反応が抑えられ、酸化ケイ素膜 14 の耐久性が向上する。

【0020】

酸化ケイ素膜 14 の組成は、酸化ケイ素膜 14 の表層をエッチングによって取り除いた後の酸化ケイ素膜の表面（すなわち酸化ケイ素膜 14 の内部）の組成である。

20

酸化ケイ素膜 14 の組成は、光電子分光装置 (ESCA) を用いて、エッチング後の酸化ケイ素膜の表面のワイドスペクトルを測定し、 $C1s$ 、 $O1s$ 、 $F1s$ 、 $Si2p$ 軌道のピーク強度を観測し、酸素、フッ素、ケイ素の原子比を算出することにより求める。具体的には、光電子分光装置 (アルバックファイ社製、型番 5500) 内に取り付けられたスパッタ装置を用い、アルゴンによるスパッタリングによって酸化ケイ素膜 14 の表層をシリカガラス換算で $3 \sim 5$ nm エッチングし、光電子分光装置を用いてエッチング後の酸化ケイ素膜の表面（酸化ケイ素膜 14 の内部）の組成を測定する。

【0021】

酸化ケイ素膜 14 の水接触角は、 20 度以下が好ましく、 15 度以下がより好ましく、 10 度以下（超親水性）が特に好ましい。

30

水接触角は、JIS R3257 にしたがって市販の接触角計を用いて測定する。

【0022】

波長 550 nm における酸化ケイ素膜 14 の屈折率は、ETFE の屈折率である 1.42 以下であることが好ましく、 $1.30 \sim 1.40$ が特に好ましい。屈折率が 1.42 以下であることにより、膜表面での反射防止効果が得られ、光透過性が良好となる。屈折率が 1.30 以上であれば、酸化ケイ素膜 14 の密度が小さくなりすぎることによる機械耐久性の低下を抑制できる。

屈折率は、市販の分光光度計を用いて酸化ケイ素膜 14 の透過率および反射率を測定し、光学シミュレーションにより平均屈折率を導出する方法で算出できる。

40

【0023】

酸化ケイ素膜 14 の膜厚は、 $40 \sim 120$ nm が好ましく、 $60 \sim 100$ nm が特に好ましい。膜厚が 40 nm 以上であれば、十分な低反射効果が得られる。膜厚が 120 nm 以下であれば、酸化ケイ素膜 14 による光の吸収が抑えられ、光透過性の低下を抑制できる。また、膜厚が 120 nm 以下であれば、酸化ケイ素膜 14 の機械耐久性の低下を抑制できる。

酸化ケイ素膜 14 は、基材 12 がフィルムまたはシートである場合、基材 12 の片面のみに形成してもよく、基材 12 の両面に形成してもよい。

【0024】

(他の層)

50

成形品10は、他の層を有していてもよい。他の層としては、基材12の、酸化ケイ素膜14が形成されていない側に設けられた他の基材、基材同士を貼り合わせる接着層、ゾルゲル法等で液相塗布された塗布膜、スパッタ法、蒸着法等で形成した薄膜等が挙げられる。

他の基材の材料としては、フッ素系ポリマー、非フッ素系ポリマー、ガラス等が挙げられる。

【0025】

ETFE系共重合体成形品のA光源視感度透過率は、93～100%が好ましく、94～100%がより好ましい。ETFE系共重合体成形品のA光源視感度透過率が94%以上であれば、農業用フィルム、各種ディスプレイ部材（液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、CRT等。）、太陽電池の保護フィルム等に要求される光透過性を満足できる。A光源視感度透過率は、JIS Z8720に定義されている標準光源Aを用いて測定される、JIS Z8113で定義されている視感度効率であり、基材を置かないで測定した値を100として、光路に基材を置いた場合の測定値から算出される。A光源視感度透過率は、人間が基材を通して目を見た場合の明るさを表す指標となる。

10

【0026】

<ETFE系共重合体成形品の製造方法>

成形品10は、電極間に電力を供給して放電を起こし、特定の混合ガスをプラズマ化することによって、基材12上にフッ素をドーブした酸化ケイ素膜14を製膜する方法によって製造される。

20

【0027】

混合ガスは、四フッ化ケイ素、酸素および炭化水素を含むガスである。

混合ガス中の酸素と炭素との原子比(O/C)は、1～10であり、2.5～5.0が好ましい。O/Cが1以上であれば、酸素量が多くなるため、炭素が酸化ケイ素膜に残留しにくくなり、その結果、炭素に起因する屈折率の上昇および光透過性の低下を抑制できる。O/Cが10以下であれば、形成された酸化ケイ素膜がポーラス状になり、その結果、十分な低屈折率性を有する酸化ケイ素膜14を製膜できる。

【0028】

混合ガス中の酸素とケイ素との原子比(O/Si)は、1.7～2.5であり、3～10が好ましい。O/Siが1.7未満の場合、SiO₂結合を形成できる理論比2.0を大きく下回るため十分な量のSiO₂を形成することができず、原料使用効率が悪化し成膜コストが上昇する問題がある。また、O/Siが2.5超の場合、SiO₂を形成する反応が気相空間でも起こるようになり、微粉が発生するため装置の連続運転時間が短くなる傾向があり好ましくない。

30

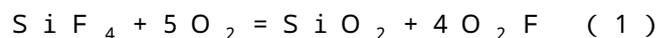
【0029】

混合ガスが炭化水素を含むことにより、(i)製膜速度が向上する、(ii)酸化ケイ素膜14を低温で製膜できる、(iii)屈折率が十分に低い酸化ケイ素膜14を製膜できる、(iv)酸化ケイ素膜14の機械耐久性および化学耐久性が向上する、という効果が発揮される。

【0030】

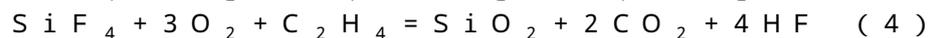
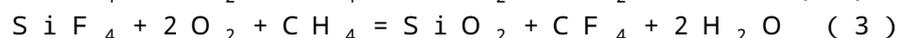
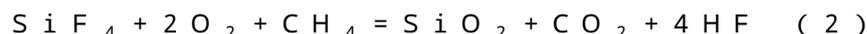
(i)および(ii)のメカニズムは、下記のように考えられる。

炭化水素を含まない場合の四フッ化ケイ素および酸素の反応は、下式(1)で表される。

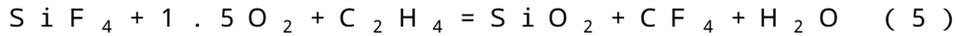


【0031】

炭化水素（たとえば、メタン、エチレン。）を含む場合の四フッ化ケイ素、酸素および炭化水素の反応は、下式(2)～(5)で表される。



50



【0032】

反応(1)～(5)における標準自由エネルギー変化 G は、下記の通りである。

- (1) : + 8 2 3 k J / m o l
 (2) : - 7 2 6 k J / m o l
 (3) : - 5 9 6 k J / m o l
 (4) : - 1 2 3 9 k J / m o l
 (5) : - 4 4 3 k J / m o l

【0033】

反応は、 G が大きいほど進行しにくく、 G が正の値では特に進行しにくい。反応(1)の G は正の値となり、反応(2)～(5)の G が負の値となることから、炭化水素を含むことにより、四フッ化ケイ素の分解反応が進行しやすくなり、その結果、製膜速度が向上するとともに、低温であっても酸化ケイ素膜14を製膜できる。

10

【0034】

(iii)の理由は、下記のように考えられる。

混合ガスが炭化水素を含むことにより、反応(2)～(5)に示すように、二酸化炭素、四フッ化炭素等の安定なガスが形成される。製膜途中で酸化ケイ素膜14に取り込まれた該ガスが、酸化ケイ素膜14から抜けることにより、酸化ケイ素膜14に多くの空隙が形成され、その結果、酸化ケイ素膜14の屈折率が十分に低くなり、反射が抑えられて、光透過性が良好となる。

20

【0035】

(iv)の理由は、下記のように考えられる。

混合ガスが炭化水素を含むことにより、極微量の架橋した炭素が酸化ケイ素膜14に残留するため、機械耐久性が向上する。また、酸化ケイ素膜14の表層の極薄い領域に、炭素を多く含む層が形成されるため、酸化ケイ素膜14の表面の潤滑性が向上し、その結果、耐摩擦性および耐擦傷性が向上するとともに、水に対する化学耐久性が向上する。

【0036】

炭化水素は、飽和炭化水素であってもよく、不飽和炭化水素であってもよい。炭化水素としては、プラズマ中での分解のしやすさの点から、炭素数1～4の炭化水素が好ましく、炭素数3以下の炭化水素がより好ましく、炭素数2以下のメタン、エタン、エチレンのいずれかがさらに好ましく、光透過性および機械耐久性を両立しやすい点から、エチレンが特に好ましい。

30

【0037】

混合ガスは、窒素、アルゴン等の放電を安定させる効果を有するガスを含んでいてもよい。該ガスとしては、光透過性および機械耐久性を両立しやすい点から、窒素が好ましい。

【0038】

混合ガスは、ケイ素を含むガスとして四フッ化ケイ素のみを含むことが好ましい。四フッ化ケイ素は、(I)常温で気体であるため、取り扱いが簡単である、(II)プラズマ中で比較的安定な化合物であるため、シラン、アルコキシシラン等の他のケイ素を含むガスと比較して、チャンパー内で微粉を発生させることが少なく、基材面にのみ製膜を行うことができ、チャンパーの汚染が少ない、(III)チャンパー内で微粉が発生しないため、微粉の堆積による結合強度の低い部分が酸化ケイ素膜14中にできにくく、十分な機械耐久性を有する酸化ケイ素膜14を製膜できる。

40

【0039】

混合ガスのプラズマ化は、公知のプラズマCVD装置を用いて行えばよい。

混合ガスのプラズマ化は、たとえば、プラズマCVD装置のチャンパー内に混合ガスを導入し、チャンパー内に配置された2つの電極間に高周波電源から電力を供給して2つの電極間に放電を起こすことによって行われる。

放電の種類としては、グロー放電、コロナ放電、アーク放電、無声放電が挙げられ、大

50

面積の均一なプラズマを形成しやすい点から、グロー放電が好ましい。放電は、連続的に
 行う連続放電であってもよく、間欠的に行うパルス放電であってもよい。

チャンパー内の圧力は、グロー放電が発生する圧力が好ましく、グロー放電が安定する
 点から、 $1 \sim 200 \text{ Pa}$ が特に好ましい。

【0040】

電力密度は、 $0.5 \sim 1.1 \text{ W/cm}^3$ であり、 $0.8 \sim 1.0 \text{ W/cm}^3$ が好ましい。
 電力密度が該範囲にあれば、水接触角が 20 度以下の酸化ケイ素膜14を製膜できる。
 また、電力密度が十分に高ければ、四フッ化ケイ素の分解が充分に行われ、充分な膜厚の
 酸化ケイ素膜14を製膜できる。また、酸化ケイ素膜14中に残留する炭素が抑制され、
 酸化ケイ素膜14の光透過性の低下を抑制できる。電力密度は、電力を電極間の体積で除
 した値である。

10

【0041】

基材12の温度は、 150 以下が好ましい。基材12の温度が 150 以下であれば
 、機械耐久性の低下を抑制できる。また、基材12の劣化に起因する光透過性の低下を抑制
 できる。

基材12の温度の下限は、基材12の柔軟性が失われない範囲であればよく、 -20
 以上が好ましい。基材12の温度が -20 以上であれば、充分な製膜速度を確保できる
 。また、製造コストが抑えられる。

基材12の温度は、空気の循環による空冷が可能であり、製造コストが抑えられる点か
 ら、 $30 \sim 80$ が特に好ましい。

20

【0042】

以上説明した成形品10の製造方法にあつては、四フッ化ケイ素、酸素および炭化水素
 を含み、酸素と炭素との原子比(O/C)が $1 \sim 10$ であり、酸素とケイ素との原子比(O/Si)
 が $1.7 \sim 25$ である混合ガスを用い、電力密度 $0.5 \sim 1.1 \text{ W/cm}^3$ の
 条件にて該混合ガスをプラズマ化して基材12上に酸化ケイ素膜14を製膜しているため
 、表面の親水性が高く、かつ光透過性に優れた成形品10を製造できる。

【0043】

酸化ケイ素膜14の親水性が高くなる理由としては、下記のことが考えられる。

電力密度 $0.5 \sim 1.1 \text{ W/cm}^3$ の条件にて混合ガスをプラズマ化した際に、プラズ
 マと接触した基材12に含まれるE T F E系共重合体からフッ素ラジカルが発生し、該フ
 ッ素ラジカルが酸化ケイ素膜14の表面に付着する。該フッ素ラジカルは比較的安定であ
 るため、プラズマ処理後も基材表面に存在し、空気中の酸素や水分とが反応して酸化ケイ
 素膜14の表面に多量の水酸基が形成される。該水酸基により、酸化ケイ素膜14の表面
 が、水接触角が 20 度以下の親水性を示す。

30

一方、基材が、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと記す。)等の非フッ素系
 ポリマーの場合、基材からフッ素ラジカルが発生しないため、酸化ケイ素膜14の表面に
 付着するフッ素ラジカルが少なく、親水性を示さない。

【0044】

成形品10が光透過性に優れる理由は、下記の通りである。

フッ素がドーブされた酸化ケイ素膜14は、通常の酸化ケイ素膜に比べ、屈折率が低い
 。また、本発明の製造方法によって形成された酸化ケイ素膜14には、空隙が多く形成さ
 れており、酸化ケイ素膜14の見掛けの屈折率はさらに低下する。酸化ケイ素膜14の見
 かけの屈折率が基材12屈折率(E T F Eの場合 1.42)より小さくなれば、光の反射
 が抑制される。また、酸化ケイ素膜14は可視光域における光の吸収もほとんどないため
 、光吸収による透過率の減少もない。

40

【実施例】

【0045】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定され
 ない。

(プラズマCVD装置)

50

図2は、実施例で用いたプラズマCVD装置の概略構成図である。プラズマCVD装置20は、真空チャンバー21と、真空チャンバー21内に、互いに対向して配置された上部シャワーヘッド電極22および下部電極23と、下部電極23の下方に配置された温度調整装置24と、上部シャワーヘッド電極22に、マッチングボックス25を介して接続する13.56MHzの高周波電源26と、下部電極23を接地するアース27と、上部シャワーヘッド電極22に、マスフローコントローラ28を通してガスを供給するガスタンク29と、真空チャンバー21の底部に設けられた排気手段のための真空ポンプ30と、真空チャンバー21の側部に設けられた圧力計31とを具備する。

【0046】

上部シャワーヘッド電極22および下部電極23は、実施例1、2、5、6、比較例1~3、5、6~8においてはそれぞれ直径100mmの円盤形の平行平板電極であり、実施例3、4、比較例4においてはそれぞれ100mm×170mmの長方形の平行平板電極であり、上部シャワーヘッド電極22と下部電極23との間には、グロー放電によるプラズマが発生する。

上部シャワーヘッド電極22は、ガス供給手段も兼ねている。

下部電極23は、上部シャワーヘッド電極22に対向する面上に基材12を着脱可能に固定できる。

マスフローコントローラ28およびガスタンク29は、1系統のみ図示されているが、マスフローコントローラ28およびガスタンク29は、3種類のガスを用いる場合は、それぞれのガスごとに1系統ずつ、合計3系統設置される。各系統からのガスは、真空チャン

排気手段として、真空ポンプ30を備えている。

【0047】

(A光源視感度透過率)

製膜後の基材について、A光源視感度透過率を、透過率測定器M304(朝日分光社製)を用いて測定した。具体的には、JIS Z8720に定義されている標準光源Aを用いて、JIS Z8113で定義されている視感度効率を測定した。基材を置かないで測定した値を100として、光路に基材を置いた場合の測定値を算出した。A光源視感度透過率は、人間が基材を通して目で見た場合の明るさを表す指標となる。

【0048】

(水接触角)

酸化ケイ素膜の水接触角を、JIS R3257にしたがって接触角計(協和界面科学社製、モデルCA-X150)を用いて測定した。

【0049】

(酸化ケイ素膜の内部の組成)

光電子分光装置(アルバックファイ社製、型番5500)内に取り付けられたスパッタ装置を用い、アルゴンによるスパッタリングによって酸化ケイ素膜の表層をシリカガラス換算で3~5nmエッチングし、光電子分光装置を用いてエッチング後の酸化ケイ素膜の表面(酸化ケイ素膜の内部)のワイドスペクトルを測定し、C1s、O1s、F1s、Si2p軌道のピーク強度を観測することにより酸素、フッ素、ケイ素の原子比を算出した。

【0050】

[実施例1]

基材12であるETFEフィルム(旭硝子社製、商品名アフレックス、TFE/Eが50/50、縦50mm×横50mm×厚さ50μm、水接触角108度、A光源視感度透過率92%)を下部電極23上に載置し、上部シャワーヘッド電極22と下部電極23との距離を3cmに固定した。ついで、真空チャンバー21を密閉し、排気手段の真空ポンプ30を用いて、真空チャンバー21内の圧力が0.1Pa以下になるまで真空引きを行い、真空チャンバー21内のガスを排気した。ついで、真空ポンプを動かしたまま、エチレン、酸素および四フッ化ケイ素を、それぞれのガスタンク29からマスフローコントロ

10

20

30

40

50

ーラ28を通して、表1に示す流量で真空チャンバー21内に導入した。真空チャンバー21内の圧力は42Paとなった。真空チャンバー21内の混合ガス中のO/C、O/Siを表1に示す。

【0051】

ついで、高周波電源25から上部シャワーヘッド電極22と下部電極23との間に240Wの電力を供給してグロー放電（連続放電）を起こし、該状態を2分間保持して、ETFEフィルムの片面に酸化ケイ素膜を製膜した。グロー放電の間、ETFEフィルムの温度は51であった。高周波電源26からの電力の供給を止め、真空チャンバー21内に空気を導入して大気圧まで戻し、ETFEフィルム（ETFE系共重合体成形品）を取り出した。

10

製膜後のETFEフィルムについて、各種測定を行った。結果を表1に示す。

【0052】

〔実施例2～6、比較例1～4および比較例6～8〕

製膜条件を表1に示す条件とした以外は、実施例1と同様にして酸化ケイ素膜の製膜を行い、各種測定を行った。結果を表1～表3に示す。なお、これらの表中における各ガス成分の単位(ccm)は、25、1atm換算体制(cc)/min.である。

【0053】

〔比較例5〕

基材12としてPETフィルム(50mm×50mm×厚さ50μm、水接触角75.6度、A光源視感度透過率85.3%)を用い、製膜条件を表2に示す条件とした以外は、実施例1と同様にして酸化ケイ素膜の製膜を行い、各種測定を行った。結果を表2に示す。

20

【0054】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
基材	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE
製膜条件				
炭化水素 [ccm]	C ₂ H ₄ 19	C ₂ H ₄ 6	C ₂ H ₄ 9	C ₂ H ₄ 9
O ₂ [ccm]	50	50	30	30
SiF ₄ [ccm]	11	5	11	11
N ₂ [ccm]	6	6	0	0
混合ガス [原子比]	O/C	2.6	7.8	3.3
	O/Si	9.5	19.0	5.7
圧力 [Pa]	42	40	48	48
基材温度 [°C]	51	45	29	26
電極間距離 [cm]	3	3	3	5
電力 [W]	240	200	400	450
電力密度 [W/cm ²]	1.0	0.8	0.8	0.5
処理時間 [分]	2	2	3	3
製膜結果				
A光源視感度透過率 [%]	94	93.1	94	93.9
水接触角 [度]	5	15	5.6	16.2
膜内部 [原子比]	F/Si	0.14	0.22	0.10
	O/Si	2.10	1.9	1.97

30

40

【0055】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
基材		ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	PET
製膜条件						
炭化水素 [ccm]		CH ₄ 15	C ₂ H ₄ 13	C ₂ H ₄ 6	C ₂ H ₄ 9	C ₂ H ₄ 12
O ₂ [ccm]		8	16	26	30	50
SiF ₄ [ccm]		0	0	9	11	21
N ₂ [ccm]		0	0	3	0	0
混合ガス [原子比]	O/C	1.1	1.3	4.1	3.3	2.6
	O/Si	—	—	5.7	5.7	9.5
圧力 [Pa]		30	22	47	48	41
基材温度 [°C]		50	42	46	18	48
電極間距離 [cm]		2	3	1	4	3
電力 [W]		125	175	200	300	230
電力密度 [W/cm ³]		0.8	0.7	1.2	0.4	0.8
処理時間 [分]		2	2	3	3	4
製膜結果						
A光源視感度透過率 [%]		90.9	87.9	93	92.6	89.7
水接触角 [度]		5.3	3.9	33.5	62.7	60.8
膜内部 [原子比]	F/Si	—	—	0.03	1.1	0.102
	O/Si	—	—	1.98	3.1	2.01

10

20

【 0 0 5 6 】

【表 3】

		実施例5	実施例6	比較例6	比較例7	比較例8
基材		ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE
製膜条件						
炭化水素 [ccm]		C ₂ H ₄ 19	C ₂ H ₄ 19	C ₂ H ₄ 7	C ₂ H ₄ 9	C ₂ H ₄ 8
O ₂ [ccm]		50	50	6	150	70
SiF ₄ [ccm]		11	11	5	18	14
N ₂ [ccm]		0	6	0	0	0
混合ガス [原子比]	O/C	2.6	2.6	0.9	16.7	8.3
	O/Si	9.5	9.5	2.4	17.1	28.6
圧力 [Pa]		42	42	20	70	48
基材温度 [°C]		150	48	40	50.9	37.5
電極間距離 [cm]		3	3	3	3	3
電力 [W]		240	200	200	240	240
電力密度 [W/cm ³]		1	0.8	0.83	1	1
処理時間 [分]		2	2	1	1	2
製膜結果						
A光源視感度透過率 [%]		93	93.7	89	92.2	91.8
水接触角 [度]		11.9	6	49.5	35.9	28.4
膜内部 [原子比]	F/Si	0.11	0.31	—	—	—
	O/Si	2	1.81	—	—	—

30

40

【 0 0 5 7 】

実施例 1 ~ 6 の、製膜後の E T F E フィルムは、透過率が製膜前の E T F E フィルムに比べ高くなった。また、酸化ケイ素膜の表面の水接触角は 20 度以下であり、親水性を示した。

比較例 1、2 の、製膜後の E T F E フィルムは、四フッ化ケイ素を含まない混合ガスを用いたため、透過率が製膜前の E T F E フィルムに比べ低くなった。

比較例 3、4 の、製膜後の E T F E フィルムは、電力密度が 0.5 ~ 1.1 W / c m ³ の範囲から外れるため、酸化ケイ素膜の表面の水接触角が十分に小さくならなかった。

50

比較例 5 の、製膜後の P E T フィルムは、基材が P E T フィルムであるため、酸化ケイ素膜の表面の水接触角が十分に小さくならなかった。

比較例 6 の、製膜後の E T F E フィルムは、酸素と炭素との原子比 (O / C) が 1 ~ 1 0 の範囲から外れるため、透過率が低下し、酸化ケイ素膜の表面の水接触角が十分に小さくならなかった。

比較例 7 の、製膜後の E T F E フィルムは、酸素と炭素との原子比 (O / C) が 1 ~ 1 0 の範囲から外れるため、酸化ケイ素膜の表面の水接触角が十分に小さくならなかった。

比較例 8 の、製膜後の E T F E フィルムは、酸素とケイ素との原子比 (O / S i) が 1 . 7 ~ 2 5 の範囲から外れるため、透過率が低下し、酸化ケイ素膜の表面の水接触角が十分に小さくならなかった。

10

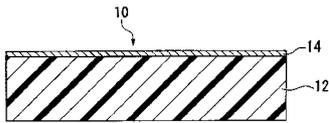
【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 8 】

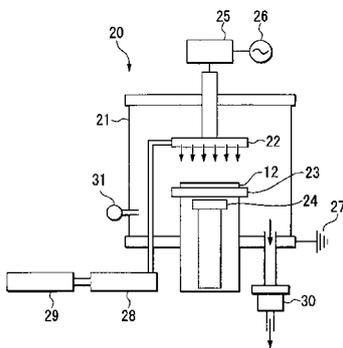
本発明の製造方法によって製造された E T F E 系共重合体成形品は、親水性が高く、光透過性に優れることから、農業用フィルム、各種ディスプレイ部材 (液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、C R T 等。)、太陽電池の保護フィルム等として有用である。

なお、2 0 0 6 年 1 1 月 2 日に出願された日本特許出願 2 0 0 6 - 2 9 8 8 2 4 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 民辻 慎哉

日本国東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内

審査官 鮎沢 輝万

(56)参考文献 特開2006-152340(JP,A)
特開2001-205729(JP,A)
特開平08-085186(JP,A)
特開2003-276111(JP,A)
特開2005-256061(JP,A)
国際公開第2006/059697(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56

B32B 9/00

C08J 7/06