

(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
2007年3月22日 (22.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/032321 A1

(51) 国際特許分類:

H05H 1/46 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/318004

(22) 国際出願日:

2006年9月11日 (11.09.2006)

(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2005-264269 2005年9月12日 (12.09.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東燃化学株式会社 (TONEN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088005 東京都港区港南1丁目8-15 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 河野 公一

(KONO, Koichi) [JP/JP]; 〒3510025 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404 Saitama (JP). 君島 康太郎 (KIMISHIMA, Kotaro) [JP/JP]; 〒2350022 神奈川県横浜市磯子区汐見台1-3-2-504 Kanagawa (JP). 木曾 一基 (KISO, Kazuki) [JP/JP]; 〒3293147 栃木県那須塩原市東小屋170-1-805 Tochigi (JP).

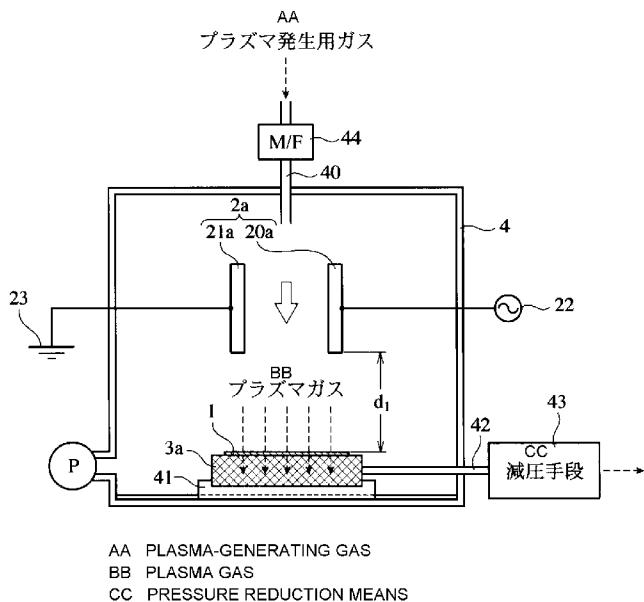
(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂6丁目67 神楽坂FNビル5階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PLASMA TREATMENT OF POROUS MATERIAL

(54) 発明の名称: 多孔性素材をプラズマ処理する方法及び装置



AA PLASMA-GENERATING GAS
BB PLASMA GAS
CC PRESSURE REDUCTION MEANS

(57) Abstract: A method for plasma treatment of a porous material comprising the steps of generating plasma using an inert gas or a mixed gas of the inert gas and a reactive gas, and performing any one of the following procedures (a) to (c) to achieve the plasma treatment of the surface and the inside of a pore of the porous material: (a) spraying the resulting plasma gas onto the porous material at a flow rate of 0.002 to 2 L/min/cm² per unit area of the porous material; (b) sucking the porous material under the atmosphere of the plasma gas; or (c) sucking the porous material while spraying the plasma gas onto the porous material at a flow rate as mentioned above.

(57) 要約: 多孔性素材をプラズマ処理する際に、不活性ガス又は上記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを用いてプラズマを発生させ、(a) 得られた

[続葉有]

WO 2007/032321 A1



MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

多孔性素材をプラズマ処理する方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、多孔性素材をプラズマ処理する方法及び装置に関し、特に多孔性プラスチックフィルムの表面及び細孔内をプラズマ処理する方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] プラスチックス、ガラス、セラミックス、金属、半導体等の疎水性材料の表面を親水化する方法として、プラズマ処理する方法がある。例えば米国特許第5543017号は、プラスチック材料を大気圧下でグロー放電プラズマ処理する方法として、プラズマリアクタ中で、少なくとも一方が絶縁コートされた一対の電極間にプラスチック材料を配置し、(a) アルゴン、アルゴン・ヘリウム混合ガス、又はアルゴン・水素混合ガスと、(b) 約18%の飽和水蒸気又は水蒸気・ケトン混合ガスとの混合ガスを、所定の温度でプラズマリアクタに導入し、高周波電圧を加えて大気圧下でグロー放電を起こし、プラズマを生じさせる方法を記載している。

[0003] 特開平11-128634号は、損傷を伴わずに不織布を親水化する方法として、誘電体を被覆した一対の電極管の間に疎水性不織布を配置し、希ガスを含む混合ガス雰囲気で、電極管対の間でプラズマを生じさせる方法を記載している。

[0004] 米国特許第6399159号は、ポリオレフィン被覆層を有する素材を効果的にプラズマ処理する方法として、(a) 処理ゾーンにガスを送給し、(b) 処理電極又は対向電極に、 $1/t_c$ (t_c : プラズマ中のイオン電流に上記素材表面を曝すチャージング時間) 以上～2MHz以下の周波数の高電圧をかけて処理ゾーンにプラズマを発生させ、(c) 処理ゾーン中に上記素材を通し、(d) 処理ガスにより上記素材のポリオレフィン被覆層表面に活性種を生じさせる方法を記載している。

[0005] 東京都立産業技術研究所研究報告第3号(2000)は、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)に持続的な親水性を付与する方法として、一対の電極の下方電極板に試料を載置し、酸素雰囲気下で高周波グロー放電を起こし、PE板及びPP板を酸素プラズマ処理した後、極性溶媒で処理する方法を記載している。しかし上記各文献

のいずれの方法を用いても、多孔性素材の細孔内までプラズマ処理するのは困難である。

[0006] そこで米国特許第5403453号は、大気圧に保持したガス中で、一対の電極間に、持続的で均一なグロー放電プラズマを生じさせ、その中にポリマー素材を一定時間入れ、ふいご又はピストンによりチャンバ中の圧力を差動的に制御して活性種を不織布等のポリマー素材に通過させる方法を記載している。しかしこの方法でも、細孔径が数 μm 程度の熱可塑性樹脂微多孔膜の細孔内までプラズマ処理するのは困難である。

[0007] 特開2003-7497号は、円柱状高圧電極と、その外周に円筒状絶縁体を介して配置された円筒状接地電極とを有し、円柱状高圧電極の外周面には軸方向に電極先端まで延びる複数の直線状溝が形成されており、直線状溝が円筒状絶縁体により覆われることにより放電ギャップを兼ねるガス通路が形成された大気圧プラズマ処理装置を記載している。この大気圧プラズマ処理装置では、ガス通路に大気圧下でガスを導入し、両電極に高周波電圧を印加することによりグロー放電プラズマを発生させ、電極先端の複数の吹出口(ガス通路の終端)から、プラズマガスを噴出させることにより、被処理物の必要な部位のみをピンポイント的に処理することができる。しかしこの装置は、シート状の広い面積を有する多孔性素材の細孔内まで、効率的にプラズマ処理するのは困難である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、多孔性素材の表面及び細孔内を効率的にプラズマ処理する方法及び装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者らは、(a) プラズマガスを所定の流量で多孔性素材に吹き付けるか、(b) プラズマガス雰囲気で多孔性素材を吸引することにより、多孔性素材の表面及び細孔内を効率的にプラズマ処理できることを見出し、本発明に想到した。

[0010] すなわち、本発明の多孔性素材のプラズマ処理方法は、不活性ガス又は前記不活

性ガス及び反応性ガスの混合ガスを用いてプラズマを発生させ、(a) 得られたプラズマガスを、前記多孔性素材の単位面積当たり $0.002\sim 2L/min/cm^2$ の流量で前記多孔性素材に吹き付けるか、(b) 前記プラズマガスの雰囲気で前記多孔性素材を吸引するか、(c) 前記プラズマガスを前記流量で前記多孔性素材に吹き付けながら前記多孔性素材を吸引し、もって前記多孔性素材にプラズマガスを通過させることを特徴とする。かかる方法は、多孔性プラスチックフィルム、中でもポリオレフィン微多孔膜のプラズマ処理に好適である。

- [0011] 多孔性素材を一層効率的にプラズマ処理するために、本発明のプラズマ処理方法は下記条件を満たすのが好ましい。
 - [0012] (1) 上記多孔性素材に吹き付けるプラズマガスの量を、多孔性素材の単位面積当たり $0.02\sim 1.2 L/min/cm^2$ とするのが好ましい。
 - [0013] (2) 上記多孔性素材に吹き付けるプラズマガス流の圧力を $1\sim 100 Pa$ とするのが好ましい。
 - [0014] (3) 上記多孔性素材を吸引する圧力を $1\sim 100 Pa$ とするのが好ましい。
 - [0015] (4) 上記多孔性素材を多孔性の支持体に接触させた状態で、(a) 上記多孔性素材に $0.002\sim 2L/min/cm^2$ の流量でプラズマガスを吹き付けるか、(b) 上記多孔性支持体を吸引するか、(c) 上記多孔性素材に $0.002\sim 2L/min/cm^2$ の流量でプラズマガスを吹き付けながら上記多孔性支持体を吸引するか、(d) 上記多孔性支持体にプラズマガスを吹き付けながら上記多孔性素材を吸引するのが好ましい。
 - [0016] (5) 上記(4)に記載の多孔性支持体の空孔率は $20\sim 80\%$ が好ましい。
 - [0017] (6) 上記(4)又は(5)に記載の多孔性支持体は板状又はロール状であるのが好ましい。
 - [0018] (7) 上記(6)に記載の板状多孔性支持体を用いて上記多孔性素材をバッチ法によりプラズマ処理するか、上記(6)に記載のロール状多孔性支持体を用いて上記多孔性素材を搬送しながら連続法によりプラズマ処理するのが好ましい。
 - [0019] (8) 上記(4)～(7)のいずれかに記載のプラズマ処理方法において、プラズマガス発生領域(プラズマガス発生装置の高圧電極及び接地電極の間)の外に上記多孔性素材及び上記多孔性支持体を配置し、プラズマ処理するのが好ましい。
 - [0020] (9) 上記(4)～(7)のいずれかに記載のプラズマ処理方法において、プラズマガス発生

装置の接地電極を上記多孔性支持体により形成し、上記多孔性素材を接地電極(多孔性支持体)に接触させた状態で、プラズマ処理するのが好ましい。

- [0021] (10) 上記(4)～(7)のいずれかに記載のプラズマ処理方法において、プラズマガス発生装置を2つ用い、一方の発生装置の接地電極を上記多孔性支持体により形成し、その装置のプラズマガス発生領域内で上記多孔性素材を処理するとともに、他方の発生装置から上記多孔性支持体にプラズマガスを吹き付けるのが好ましい。
- [0022] 本発明の第一のプラズマ処理装置は、チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理するものであって、プラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを前記発生装置に送給する管と、前記チャンバに収容された多孔性支持体とを有し、前記多孔性支持体が前記発生装置から送給されるプラズマガス流の圧力を受けるように配置されており、前記多孔性素材を前記多孔性支持体に接触させた状態で、前記多孔性素材又は前記多孔性支持体に前記プラズマガス流の圧力を掛けることを特徴とする。かかる装置は、前記多孔性素材又は前記多孔性支持体を吸引する手段をさらに有するのが好ましく、これにより一層効率的に処理できる。
- [0023] 本発明の第二のプラズマ処理装置は、チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理するものであって、プラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを前記発生装置に送給する管とを有し、前記発生装置が高圧電極と、多孔性の接地電極とを有し、前記多孔性接地電極が多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属又は多孔性金属からなり、かつ前記多孔性素材の支持体を兼ねており、前記多孔性接地電極を吸引する手段が設けられており、前記多孔性素材を前記多孔性接地電極に接触させた状態で、前記多孔性接地電極を吸引しながら、前記発生装置でプラズマガスを生じさせることを特徴とする。
- [0024] 本発明の第三のプラズマ処理装置は、チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理するものであって、プラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを前記発生装置に送給する管とを有し、前記発生装置が高圧電極と、多孔性の接地電極とを有し、前記多孔性接地電極が多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属又は多孔性金属からなり、かつ前記多孔性

素材の支持体を兼ねており、前記多孔性素材を前記多孔性接地電極に接触させた状態で、前記多孔性接地電極に前記プラズマ発生用ガスを送給しながら、前記発生装置でプラズマガスを生じさせることを特徴とする。

- [0025] 本発明の第四のプラズマ処理装置は、チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理するものであって、第一及び第二のプラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを各発生装置に送給する管とを有し、第一の発生装置が高圧電極と、多孔性の接地電極とを有し、前記多孔性接地電極が多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属又は多孔性金属からなり、かつ前記多孔性素材の支持体を兼ねており、前記多孔性素材を前記多孔性接地電極に接触させた状態で、第一の発生装置でプラズマガスを発生させるとともに、前記多孔性接地電極に第二の発生装置からプラズマガスを吹き付けることを特徴とする。

発明の効果

- [0026] 本発明によれば、多孔性素材の表面のみならず細孔内も効率的にプラズマ処理することができる。特に広い面積を有し、かつ細孔径が数 μm 以下のポリオレフィン微多孔膜をプラズマ処理するのに有用である。本発明のプラズマ処理方法により得られたポリオレフィン微多孔膜は、表面のみならず細孔内も親水化されており、電池用セパレータ、各種フィルタ、各種機能性素材の担体等として有用である。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]多孔性素材をプラズマ処理する装置の一例を示す概略図である。
[図2]多孔性素材をプラズマ処理する装置の別の例を示す概略図である。
[図3]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図4]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図5]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図6]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図7]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図8]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図9]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。
[図10]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。

[図11]多孔性素材をプラズマ処理する装置のさらに別の例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0028] [1] 多孔性素材

本発明のプラズマ処理方法を適用する多孔性素材の材質として、例えばプラスチック、ガラス、セラミックス、金属、半導体等が挙げられる。多孔性素材の形状は特に制限されないが、フィルム状又は板状が好ましい。多孔性素材としては多孔性プラスチックフィルムが好ましい。多孔性プラスチックフィルムとしては、熱可塑性樹脂微多孔膜、熱可塑性樹脂不織布等が挙げられる。これらの微多孔膜及び不織布を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン(例えばポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフิด等が挙げられ、中でもポリオレフィンが好ましい。

[0029] ポリオレフィン微多孔膜としては、例えば特許第2132327号に開示の方法により製造されるものが挙げられる。特許第2132327号に開示の方法を利用すると、(i) 超高分子量ポリエチレン及び高密度ポリエチレンからなるポリエチレン組成物に成膜用溶剤を添加し、溶融混練してポリエチレン溶液を調製し、(ii) ポリエチレン溶液をダイリップより押し出し、得られたゲル状成形物を冷却してゲル状シートを形成し、(iii) 得られたゲル状シートを延伸し、(iv) 延伸物から洗浄溶媒により成膜用溶剤を除去し、(v) 得られた膜を乾燥することにより、ポリエチレン微多孔膜を製造することができる。このようにして製造したポリエチレン微多孔膜は、通常平均貫通孔径が0.005～1 μ mであり、空孔率が25～95%であり、厚さを25 μ mに換算した場合の透気度(JIS P8117)が50～10,000秒／100 mlであり、厚さが5～200 μ mである。

[0030] [2] プラズマ処理方法及び装置

本発明の方法では、(a) プラズマガスを、多孔性素材の単位面積当たり0.002～2L / min / cm²の流量で多孔性素材に吹き付けるか、(b) プラズマガスの雰囲気で多孔性素材を吸引するか、(c) プラズマガスを上記流量で多孔性素材に吹き付けながら多孔性素材を吸引し、もって多孔性素材の表面及び細孔内をプラズマ処理する。

[0031] プラズマガスの発生方法に特に制限はないが、プラズマ発生用ガス雰囲気で、一対の高圧電極及び接地電極間でグロー放電を起こすことにより生じさせる方法(グロ

一放電法)が好ましい。多孔性素材をプラズマ処理する方法としては、両電極間のプラズマガス発生領域内で処理する方法(直接法)、及びプラズマガス発生領域外で処理する方法(間接法)のいずれでもよい。またプラズマ処理はバッチ式及び連続式のいずれでもよい。

- [0032] プラズマガスを上記流量で多孔性素材に吹き付ける方法として、高圧電極及び接地電極を有するプラズマガス発生装置に、高圧ボンベからプラズマ発生用ガスを送給し、プラズマガス発生装置からプラズマガスを噴出させる方法が挙げられる。発生装置で生じたプラズマガスはノズル、ブロワー等により吹き付けるのが好ましい。
- [0033] 直接法及び間接法のいずれにおいても、プラズマ処理は大気圧下で行っても、減圧下で行ってもよい。減圧下でプラズマ処理する場合、系内の圧力を1~100 Paとするのが好ましい。
- [0034] プラズマ発生用ガスは、多孔性素材の材質に応じて適宜選択するが、不活性ガスを必須とする。プラズマ発生用ガスは、不活性ガスのみならず、不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスでもよい。不活性ガスとしてはHe、Ne、Ar、Xe、Kr等が挙げられる。反応性ガスとしてはO₂、H₂、N₂等が挙げられる。これらのガスは単独で又は適宜混合して使用する。多孔性素材がポリオレフィン微多孔膜の場合、プラズマ発生用ガスとして、He、Ar又はこれらの混合物からなる不活性ガス、あるいはHe、Ar又はこれらの混合物とO₂、H₂又はこれらの混合物との混合ガスを用いるのが好ましい。以下フィルム状の多孔性素材をプラズマ処理する場合を例にとり、図面を参照して詳細に説明する。
- [0035] (1) 第一の装置

図1は、本発明の第一のプラズマ処理装置の一例を示す。このバッチ式装置では、フィルム状多孔性素材1を間接法によりプラズマ処理する。この装置は、(a) チャンバー4に収容され、一対の対向する板状高圧電極20a及び板状接地電極21aを有するプラズマガス発生装置2aと、(b) 発生装置2aにプラズマ発生用ガスを送給する管40と、(c) チャンバー4内を減圧にする真空ポンプPと、(d) チャンバー4内底部に設けられた平行移動可能な試料台41と、(e) 試料台41上に載置され、厚さ方向及び面方向に連通する細孔を有する板状の多孔性支持体3aと、(f) 多孔性支持体3aに配管42を介して接

続された減圧手段43とを有する。板状高圧電極20aは高周波電源22に接続されており、板状接地電極21aはアース23に接続されている。

- [0036] フィルム状多孔性素材1を多孔性支持体3a上に固定し、マスフロー(M/F)44により流量を調節しながら発生装置2aにプラズマ発生用ガスを送給し、両電極20a, 21a間に高周波電圧を印加すると、グロー放電プラズマが発生する。フィルム状多孔性素材1は、プラズマガス流の圧力を受ける位置に配置された多孔性支持体3a上に固定されているので、発生したプラズマガスがフィルム状多孔性素材1中を通過することができる。そのためフィルム状多孔性素材1の全表面及び細孔内をプラズマ処理することができる。フィルム状多孔性素材1を多孔性支持体3a上に固定するには、例えば枠板、クリップ等を用いる。
- [0037] プラズマ発生装置2aの出力を100～30,000 Wとするのが好ましく、周波数を10 kHz～500 MHzとするのが好ましい。フィルム状多孔性素材1がポリオレフィン微多孔膜の場合、吹き付けるプラズマガスの流量を単位面積当たり $0.002\sim 2\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ とすれば、十分に細孔内をプラズマ処理できる。この流量は $0.02\sim 1.2\text{ L}/\text{min}/\text{cm}^2$ が好ましい。フィルム状多孔性素材1がポリオレフィン微多孔膜の場合、吹き付けるプラズマガス流の圧力は1～100 Paが好ましく、5～50 Paがより好ましい。プラズマガス流の圧力は、プラズマガス流中に圧力センサを設けることにより測定した(以下同様)。プラズマガス吹き出し口からフィルム状多孔性素材1上面までの長さ d_1 は $0.1\sim 10\text{ mm}$ が好ましい。
- [0038] 多孔性支持体3aは減圧手段43により吸引するのが好ましく、これによりフィルム状多孔性素材1を通過するプラズマガスの量が増加し、フィルム状多孔性素材1を一層効率的にプラズマ処理することができる。減圧手段43としては、アスピレータ、真空ポンプ、ブロワー等を挙げることができる。吸引圧力は、フィルム状多孔性素材1の空孔率等に応じて適宜設定すればよい。フィルム状多孔性素材1がポリオレフィン微多孔膜の場合、吸引圧力を1～100 Paとするのが好ましく、5～50 Paとするのがより好ましい。吸引圧力は管42に圧力センサを設けることにより測定した(以下同様)。フィルム状多孔性素材1に通過させるプラズマガスの量は、フィルム状多孔性素材1の単位面積当たり $0.002\sim 2\text{L}/\text{min}/\text{cm}^2$ とするのが好ましく、 $0.02\sim 1.2\text{ L}/\text{min}/\text{cm}^2$ とするの

がより好ましい。この通過プラズマガス量は、減圧手段43の後段に湿式ガスマータを設けることにより測定した(以下同様)。図示の例では、多孔性支持体3aの側面から吸引しているが、多孔性支持体3aの下面から吸引してもよい。なお多孔性素材1がロック状である場合、多孔性素材1の下面及び側面のいずれかを直接吸引してもよい。

- [0039] 多孔性支持体3aの材質は特に制限されず、金属(例えばアルミニウム等)、セラミックス、プラスチックス等が使用できる。多孔性支持体3aの空孔率は20～80%が好ましい。空孔率が20%未満では、プラズマガスがフィルム状多孔性素材1を通過するのに要する時間が長くなる。一方空孔率が80%超では、フィルム状多孔性素材1との接触面積が少なく、フィルム状多孔性素材1を安定的に支持できない。この空孔率は30～60%がより好ましい。多孔性支持体3aのサイズ及び形状は、プラズマ処理するフィルム状多孔性素材1のサイズ等に応じて適宜設定すればよい。
- [0040] 多孔性支持体3aを載置する試料台41は平行移動可能であるのが好ましく、これによりフィルム状多孔性素材1を平行移動させながら均一にプラズマ処理することができる。移動速度は、フィルム状多孔性素材1がポリオレフィン微多孔膜である場合、1～2,000 mm／秒が好ましい。試料台41は、例えば直動アクチュエータ等に連動させることにより平行移動可能とすればよい。
- [0041] 図2は、本発明の第一のプラズマ処理装置の別の例を示す。このバッチ式装置でも、フィルム状多孔性素材1を間接法によりプラズマ処理する。この装置は、プラズマ発生装置2aの代わりに、高周波電源22に接続された円柱状高圧電極20bと、その外周に放電ギャップを兼ねるガス通路24を介して配置された円筒状接地電極21bとを有するプラズマガス発生装置2bを、チャンバー4の上部に有する以外、図1に示す装置と同じである。円筒状接地電極21bの内側表面には、通常絶縁体層(図示せず)が設かれている。プラズマ発生用ガスを導入する管40は、円筒状接地電極21bを貫通し、ガス通路24に連通している。電極先端の吹出口(ガス通路24の終端)にはノズル25が設けられている。
- [0042] フィルム状多孔性素材1を多孔性支持体3a上に固定し、ガス通路24にプラズマ発生用ガスを導入し、両電極20b, 21b間に高周波電圧を印加し、ノズル25からプラズマ

ガスを噴出させる。このプラズマガス発生装置2bの出力及び周波数は、図1に示すプラズマガス装置2aの場合と同じでよい。フィルム状多孔性素材1に吹き付けるプラズマガスの流量及び圧力、並びに多孔性支持体3aの空孔率は上記と同じでよい。この装置を用いる場合も、多孔性支持体3aは減圧手段43により吸引するのが好ましい。吸引圧力及びフィルム状多孔性素材1に通過させるプラズマガスの量は上記と同じでよい。

[0043] 図3は、本発明の第一のプラズマ処理装置のさらに別の例を示す。このバッチ式装置でも、フィルム状多孔性素材1を間接法によりプラズマ処理する。この装置は、チャンバー4の底部にプラズマガス発生装置2bを有し、プラズマガス発生装置2bにほぼ対向する位置に多孔性支持体3aが設置されている。

[0044] フィルム状多孔性素材1を多孔性支持体3a上に固定し、プラズマガス流を多孔性支持体3aの下面から吹き付けるとともに、フィルム状多孔性素材1の上面をフード45を介して減圧手段43により吸引すると、プラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることができる。多孔性支持体3aに吹き付けるプラズマガスの流量及び圧力、並びに吸引圧力及びフィルム状多孔性素材1に通過させるプラズマガスの量は上記と同じでよい。多孔性支持体3aの空孔率は上記と同じでよい。但しフィルム状多孔性素材1が多孔性支持体3aに全面的に接触した状態で処理されるように、フィルム状多孔性素材1に張力をかけた状態で多孔性支持体3aに固定するのが好ましい。プラズマガス吹き出し口から多孔性支持体3a下面までの長さ d_2 は0.1～10 mmが好ましい。

[0045] 図4は、本発明の第一のプラズマ処理装置のさらに別の例を示す。この連続式装置でも、フィルム状多孔性素材1を間接法によりプラズマ処理する。この装置は、フィルム状多孔性素材1を搬送する多孔質ロール3bを、プラズマガス発生装置2bにほぼ対向する位置に有する。リール10から巻き戻したフィルム状多孔性素材1は、ガイドロール47を経て、多孔質ロール3bで搬送しながら上記流量でプラズマガスを吹き付け、ガイドロール47を経て、リール11に巻き取る。多孔質ロール3b上で、プラズマガスがフィルム状多孔性素材1中を通過することができる。

[0046] 多孔質ロール3bは吸引機能を有するのが好ましい。多孔質吸引ロール3bは、(i) 多孔質材料からなり、内側に真空負荷可能な空洞部31bを有し、周面に空洞部31bと連

通する多数の細孔を有する筒状の軸本体(多孔性支持体)30bと、(ii) 軸本体30bの両端に設けられ、かつ空洞部31bに連通する貫通孔を少なくとも一方に開設した一対の側板32bと、(iii) 側板32bの貫通孔に連通する貫通孔を開設した一対の軸受け部33bとを備えている。軸受け部33bは、軸本体30bを回転自在に軸支するために、ベアリング(図示せず)を具備する。多孔質吸引ロール3bは軸受け部33bが台46により支持されている。空洞部31bは、軸受け部33bの貫通孔から配管42を介して連通する減圧手段43で吸引することにより減圧になり、多孔質ロール3bはモーター(図示せず)により回転しながらその外周面でフィルム状多孔性素材1を吸引できる。多孔質吸引ロール3bの直径は15～60 cmが好ましい。

- [0047] 多孔質吸引ロール3bによる搬送速度は、1～2,000 mm／秒が好ましく、2～1,000 mm／秒がより好ましい。多孔質吸引ロール3b上のフィルム状多孔性素材1に吹き付けるプラズマガスの流量及び圧力、並びに吸引圧力及びフィルム状多孔性素材1に通過させるプラズマガスの量は上記と同じでよい。多孔質吸引ロール3bの空孔率は上記と同じでよい。
- [0048] 図5は、本発明の第一のプラズマ処理装置のさらに別の例を示す。この連続式装置でも、フィルム状多孔性素材1を間接法によりプラズマ処理する。この装置では、プラズマガス発生装置2bから、配管48、軸受け部33bの貫通孔、及び側板32bの貫通孔を介して、多孔質ロール3bの空洞部31bまで連通しており、多孔質ロール3bにプラズマガスが送給され、多孔質ロール3bからプラズマガスを噴出させる。
- [0049] フィルム状多孔性素材1を多孔質ロール3bで搬送しながら、発生装置2bからプラズマガスを送給するとともに、フィルム状多孔性素材1の上面をフード45を介して減圧手段43により吸引すると、プラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることができる。多孔質ロール3bによる搬送速度、フィルム状多孔性素材1に通過させるプラズマガスの量、及び吸引圧力は上記と同じでよい。但し、フィルム状多孔性素材1が多孔質ロール3bに接触した状態で搬送されるように、多孔質ロール3bに対するフィルム状多孔性素材1の接触圧力を適宜調節する。
- [0050] (2) 第二の装置

図6は、本発明の第二のプラズマ処理装置の一例を示す。このバッチ式装置では、

フィルム状多孔性素材1を直接法によりプラズマ処理する。この装置は、プラズマガス発生装置2cの板状接地電極21cが多孔性材料からなり、フィルム状多孔性素材1の支持体を兼ねている。

- [0051] 処理するフィルム状多孔性素材1が絶縁性である場合、多孔性接地電極21c(多孔性支持体3c)は多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属からなるのが好ましい。多孔質誘電体としては、多孔質プラスチックス(例えばポリウレタン製発泡シート、多孔質シリコンゴム等)、多孔質セラミックス等が挙げられる。処理するフィルム状多孔性素材1が導電性である場合、多孔性接地電極21c(多孔性支持体3c)は多孔性金属からなるのが好ましい。多孔性支持体3cの空孔率は上記と同じでよい。
- [0052] フィルム状多孔性素材1を多孔性接地電極21c(多孔性支持体3c)上に固定し、プラズマ発生用ガス雰囲気で両電極20c, 21c間に高周波電圧を印加し、かつ多孔性接地電極21cを減圧手段43により吸引すると、フィルム状多孔性素材1をプラズマガス発生領域内で処理でき、かつ発生したプラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることができる。吸引圧力、フィルム状多孔性素材1に通過させるプラズマガス流の量、プラズマガス発生装置2cの出力及び周波数は上記と同じでよい。
- [0053] 図7は、本発明の第二のプラズマ処理装置の別の例を示す。この連続式装置でも、フィルム状多孔性素材1を直接法によりプラズマ処理する。この装置のプラズマガス発生装置2dは、板状の高圧電極20dと、多孔質金属製吸引ロール3dからなる接地電極21dとからなる。多孔質金属製吸引ロール3dは、チャンバ4内の板状高圧電極20dにほぼ対向する位置に設けられている。多孔質金属製吸引ロール3dの構成(軸本体30d、空洞部31d、側板32d及び軸受け部33d)自体は、図4に示す装置の多孔質ロール3bと同じでよい。上記のように、処理するフィルム状多孔性素材1が絶縁性である場合、多孔質金属製吸引ロール3dは多孔質誘電体により表面を被覆したものとする。
- [0054] リール10から巻き戻したフィルム状多孔性素材1を多孔質金属製吸引ロール3d(接地電極21d)で搬送しながら、プラズマガス発生領域内でプラズマ処理するとともに、プラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させ、リール11に巻き取る。多孔質金属製吸引ロール3dによる搬送速度は上記と同じでよい。フィルム状多孔性素材1に

通過させるプラズマガス流の量、多孔質金属製吸引ロール3dの空孔率、及び吸引圧力は上記と同じでよい。

[0055] (3) 第三の装置

図8は、本発明の第三のプラズマ処理装置の一例を示す。このバッチ式装置でも、フィルム状多孔性素材1を直接法によりプラズマ処理する。この装置は、減圧手段43の代わりにマスフロー44'を有する以外、図6に示す装置と同じである。フィルム状多孔性素材1を多孔性接地電極21c(多孔性支持体3c)上に固定し、マスフロー44を介して両電極20c, 21c間にプラズマ発生用ガスを送給するとともに、マスフロー44'を介して多孔性接地電極21cにプラズマ発生用ガスを送給しながら電極20c, 21c間に高周波電圧を印加すると、発生したプラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることができる。管40とほぼ対向する位置に設けた真空ポンプPにより吸引するのが好ましい。フィルム状多孔性素材1に吹き付けるプラズマガスの流量は上記と同じでよい。管40及び40'から送給するプラズマ発生用ガスの流量の割合は適宜設定すればよい。なお図示の装置では、マスフロー44と真空ポンプPを具備しているが、これらのいずれか一方又は両方を省略することができる。真空ポンプPを省略する場合、ドレン用の管を設ける。

[0056] 図9は、本発明の第三のプラズマ処理装置の別の例を示す。この連続式装置でも、フィルム状多孔性素材1を直接法によりプラズマ処理する。この装置は、減圧手段43の代わりにマスフロー44'を有する以外、図7に示す装置と同じである。フィルム状多孔性素材1を多孔質金属製ロール3d(接地電極21d)で搬送しながら、マスフロー44を介して両電極20d, 21d間にプラズマ発生用ガスを送給するとともに、マスフロー44'を介して多孔質金属製ロール3dにプラズマ発生用ガスを送給し、電極20d, 21d間に高周波電圧を印加すると、発生したプラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることができる。管40とほぼ対向する位置に設けた真空ポンプPにより吸引するのが好ましい。フィルム状多孔性素材1に吹き付けるプラズマガス流の量は上記と同じでよい。管40及び40'から送給するプラズマ発生用ガスの流量の割合は適宜設定すればよい。なお図示の装置では、マスフロー44及び真空ポンプPを具備しているが、これらのいずれか一方又は両方を省略することができる。真空ポンプPを省略する場合

、ドレン用の管を設ける。

[0057] (4) 第四の装置

図10は、本発明の第四のプラズマ処理装置の一例を示す。このバッチ式装置でも、フィルム状多孔性素材1を直接法によりプラズマ処理する。この装置は、一対の板状高圧電極20c及び板状多孔性接地電極21c(多孔性支持体3c)からなる第一のプラズマ発生装置2cと、チャンバ4下部に設けられた第二のプラズマ発生装置2bとを有する。

[0058] この装置では、フィルム状多孔性素材1を多孔性支持体3cに接触させた状態で、一対の板状高圧電極20c及び板状多孔性接地電極21c(多孔性支持体3c)間のプラズマガス発生領域内でプラズマ処理するとともに、多孔性支持体3cの下方から発生装置2bにより吹き付けられたプラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることによりプラズマ処理する。チャンバ4上部に設けた真空ポンプPにより吸引しながら処理するのが好ましい。フィルム状多孔性素材1に吹き付けるプラズマガスの量、並びに多孔性接地電極21cの材質及び空孔率は上記と同じでよい。

[0059] 図11は、本発明の第四のプラズマ処理装置の別の例を示す。この連続式装置でも、フィルム状多孔性素材1を直接法によりプラズマ処理する。この装置は、板状の高圧電極20d及び接地電極21d(多孔質金属製ロール3d)からなる第一のプラズマガス発生装置2dと、多孔質金属製ロール3dの空洞部31dにプラズマガスを送給する第二のプラズマ発生装置2bとを有する。

[0060] この装置では、フィルム状多孔性素材1を多孔質金属製ロール3dで搬送しながら、板状の高圧電極20dと、金属製噴出ロール3dとの間のプラズマガス発生領域内で処理するとともに、ロール3dから噴出させたプラズマガスをフィルム状多孔性素材1に通過させることによりプラズマ処理する。チャンバ4上部に設けた真空ポンプPにより吸引しながら処理するのが好ましい。ロール3dによる搬送速度、フィルム状多孔性素材1に吹き付けるプラズマガスの量は上記と同じでよい。

[0061] 以上のようなプラズマ処理により、多孔性素材1の表面のみならず細孔内を処理することができる。ポリオレフイン微多孔膜を処理した場合、カルボキシル基、カルボニル基等の含酸素官能基を導入でき、親水性が向上する。特に本発明のプラズマ処

理を受けたポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータ、各種フィルタ、各種機能性素材の担体等として有用である。

[0062] [3] モノマーグラフト処理

多孔性素材1がプラスチックスからなる場合、プラズマ処理した後、さらにモノマーグラフト処理してもよく、これにより親水性が一層向上する。多孔性素材1がポリオレフィン微多孔膜である場合、モノマーとしてはアクリル系モノマーが好ましい。プラズマ処理したポリオレフィン微多孔膜をモノマーグラフト処理する方法として、例えば特開平9-31226号に記載の方法が挙げられる。特開平9-31226号に記載の方法に従えば、プラズマ処理したポリオレフィン微多孔膜に、アクリル系モノマー(例えばメタクリレート等)を接触させ、アクリル系モノマーをグラフト重合すればよい。このようなモノマーグラフト処理により、ポリオレフィン微多孔膜の親水性のみならず、各種有機溶媒に対する親和性が一層向上する。そのため本発明のプラズマ処理及びモノマーグラフト処理を施したポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレータ、各種フィルタ、各種機能性素材の担体等として用いると、優れた特性が得られる。

[0063] 以上の通り図面を参照して本発明を説明したが、本発明はそれらに限定されず、本発明の趣旨を変更しない限り種々の変更を加えることができる。

実施例

[0064] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0065] 実施例1

図1に示すバッチ式装置を用いて、大気圧下でポリエチレン微多孔膜[商品名:セティーラ、東燃化学(株)製、縦5cm×横5cm、厚さ:30 μm、空孔率:63%、透気度:80秒/100 ml(Gurey値)]をプラズマ処理した。チャンバ4内底部の試料台41上に載置した多孔性支持体(上面を多孔質としたアルミニウム製ブロック。多孔質部分の空孔率:50%)3aの上に、ポリエチレン微多孔膜1を固定した。高圧電極20aと接地電極21aの間にヘリウムを3,000 ml/minの流量で送給しながら13.56 MHzの高周波電圧を500 Wの出力で印加し、発生したプラズマガス(3L/min)をポリエチレン微多孔膜1の1mm上方から送給した。支持体3aの多孔質部分に接続したアスピレータ43で吸引し

ながら(吸引圧力:28 Pa、微多孔膜1に通過させたプラズマガス量:3L/min)、試料台41を3mm/secの速度で移動させた。

[0066] 大気圧プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜1の両面について、純水の接触角(以下特段の断りがない限り、単に「水接触角」という)を測定したところ、上面(プラズマ発生装置2a側の面)では32°であり、下面(多孔性支持体3a側の面)では48°であった。測定機としては、協和界面科学株式会社製の接触角計(Drop Master 100)を用いた。さらにプラズマ処理したポリエチレン微多孔膜1の両面についてFT-IR測定を行ったところ、両面に主としてカルボン酸基が導入されていることが確認され、下面まで効果的にプラズマ処理されていることが分かった。

[0067] 実施例2

ポリエチレン微多孔膜を吸引しなかった以外実施例1と同様にして、大気圧下でポリエチレン微多孔膜をプラズマ処理した。得られたポリエチレン微多孔膜の両面の水接触角を測定したところ、上面では30°であり、下面では80°であった。さらにプラズマ処理したポリエチレン微多孔膜の両面についてFT-IR測定を行ったところ、両面に主としてカルボン酸基が導入されていることが確認され、下面まで効果的にプラズマ処理されていることが分かった。

[0068] 比較例1

支持体として非多孔質のアルミ製ブロックを用い、かつポリエチレン微多孔膜を吸引しなかった以外実施例1と同様にして、大気圧下でポリエチレン微多孔膜をプラズマ処理した。得られたポリエチレン微多孔膜の両面の水接触角を測定したところ、上面では36°であったが、下面では123°であった。プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜の両面についてFT-IR測定を行ったところ、上面には主としてカルボン酸基が導入されていたものの、下面ではポリエチレン以外の化学種を示すピークが確認されず、下面までプラズマ処理されていないことが分かった。

[0069] 比較例2

プラズマ発生用ガスを、ヘリウム(流量:3,000 ml/min)及び酸素(流量:10 ml/min)の混合ガスとし、支持体として非多孔質のアルミ製ブロックを用い、かつポリエチレン微多孔膜を吸引しなかった以外実施例1と同様にして、大気圧下でポリエチレン微多

孔膜をプラズマ処理した。得られたポリエチレン微多孔膜の両面の水接触角を測定したところ、上面では52°であったが、下面では127°であった。プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜の両面についてFT-IR測定を行ったところ、上面には主としてカルボン酸基が導入されていたものの、下面ではポリエチレン以外の化学種を示すピークが確認されず、下面までプラズマ処理されていないことが分かった。

[0070] 比較例3

プラズマ発生用ガスをヘリウム(流量:2,500 ml/min)及びアルゴン(流量:500 ml/min)の混合ガスとし、支持体として非多孔質のアルミ製ブロックを用い、かつポリエチレン微多孔膜を吸引しなかった以外実施例1と同様にして、大気圧下でポリエチレン微多孔膜をプラズマ処理した。得られたポリエチレン微多孔膜の両面の水接触角を測定したところ、上面では30°であったが、下面では129°であった。プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜の両面についてFT-IR測定を行ったところ、上面には主としてカルボン酸基が導入されていたものの、下面ではポリエチレン以外の化学種を示すピークが確認されず、下面までプラズマ処理されていないことが分かった。

[0071] 実施例3

図6に示すバッチ式装置を用いて、大気圧下でポリエチレン微多孔膜をプラズマ処理した。実施例1と同じ多孔性支持体(上面を多孔質としたアルミニウム製ブロック。多孔質部分の空孔率:50%)の上面をポリウレタン製発泡シートにより全面的に被覆した支持体3cを用いた。多孔性支持体3cの被覆面上に実施例1と同じポリエチレン微多孔膜1を固定した。多孔性支持体3cが接地電極21cとなるように、これを装置内底部の試料台41上に設置した。高圧電極20cとポリエチレン微多孔膜1の間にヘリウムを3,000 ml/minの流量で送給しながら、高圧電極20cと接地電極21c(支持体3c)の間に13.56 MHzの高周波電圧を500 Wの出力で印加してプラズマガスを発生させた。支持体3cの多孔質部分に接続したアスピレータ43で吸引しながら(吸引圧力:28 Pa、微多孔膜に通過させたプラズマガス量:3 L/min)、試料台41を3mm/secの速度で移動させた。

[0072] 大気圧プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜1の両面について、水接触角を測定したところ、上面では29°であり、下面では37°であった。さらにプラズマ処理したポ

リエチレン微多孔膜1の両面についてFT-IR測定を行ったところ、両面に主としてカルボン酸基が導入されていることが確認され、下面まで効果的にプラズマ処理されていることが分かった。

[0073] 実施例4

実施例3で得られた大気圧プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜を、直ちに1容量%のメタクリレートの水—メタノール[50:50(容量)]溶液に50°Cの温度で30分間浸漬した後、水洗した。乾燥後に得られたポリエチレン微多孔膜のFT-IR測定からポリメチルアクリレートがグラフト重合していることを確認した。グラフト重合されたポリエチレン微多孔膜の質量増から計算されるグラフト量は11質量%であった。グラフト処理したポリエチレン微多孔膜の両面について、水接触角を測定したところ、上面では25°であり、下面では28°であった。

[0074] 比較例4

支持体として非多孔質のアルミ製ブロックを用い、かつポリエチレン微多孔膜を吸引しなかった以外実施例3と同様にして、大気圧下でポリエチレン微多孔膜をプラズマ処理した。得られたポリエチレン微多孔膜の両面の水接触角を測定したところ、上面では31°であったが、下面では114°であった。プラズマ処理したポリエチレン微多孔膜の両面についてFT-IR測定を行ったところ、上面には主としてカルボン酸基が導入されていたものの、下面ではポリエチレン以外の化学種を示すピークが確認されず、下面までプラズマ処理されていないことが分かった。

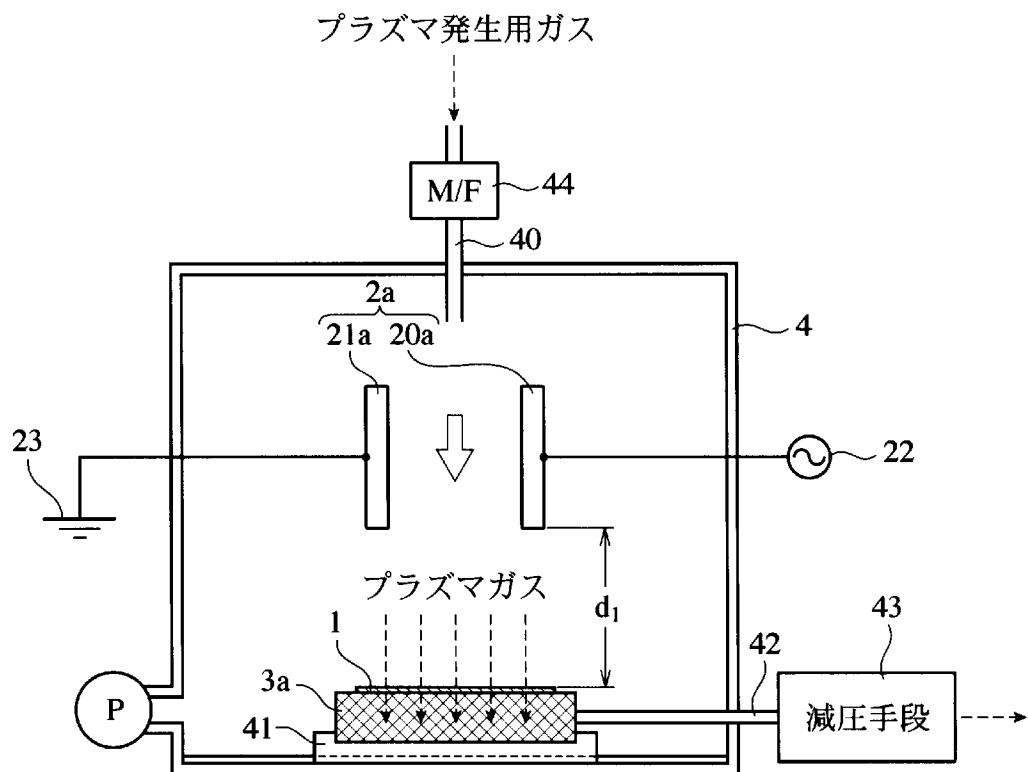
請求の範囲

- [1] 多孔性素材をプラズマ処理する方法において、不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを用いてプラズマを発生させ、(a) 得られたプラズマガスを、前記多孔性素材の単位面積当たり $0.002\sim2L/min/cm^2$ の流量で前記多孔性素材に吹き付けるか、(b) 前記プラズマガスの雰囲気で前記多孔性素材を吸引するか、(c) 前記プラズマガスを前記流量で前記多孔性素材に吹き付けながら前記多孔性素材を吸引し、もって前記多孔性素材にプラズマガスを通過させることを特徴とする方法。
- [2] チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理する装置であって、プラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを前記発生装置に送給する管と、前記チャンバに収容された多孔性支持体とを有し、前記多孔性支持体が前記発生装置から送給されるプラズマガス流の圧力を受けるよう配配置されており、前記多孔性素材を前記多孔性支持体に接触させた状態で、前記多孔性素材又は前記多孔性支持体に前記プラズマガス流の圧力を掛けることを特徴とするプラズマ処理装置。
- [3] 請求項2に記載のプラズマ処理装置において、前記多孔性素材又は前記多孔性支持体を吸引する手段をさらに有し、前記多孔性素材を前記多孔性支持体に接触させた状態で、前記多孔性素材又は前記多孔性支持体を吸引することを特徴とするプラズマ処理装置。
- [4] チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理する装置であって、プラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを前記発生装置に送給する管と、減圧手段とを有し、前記発生装置が高圧電極と、多孔性の接地電極とを有し、前記多孔性接地電極が多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属又は多孔性金属からなり、かつ前記多孔性素材の支持体を兼ねており、前記多孔性素材を前記多孔性接地電極に接触させた状態で、前記多孔性接地電極を前記減圧手段により吸引しながら、前記発生装置でプラズマガスを生じさせることを特徴とするプラズマ処理装置。
- [5] チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理する装置であって、プラズマガス発生装置と

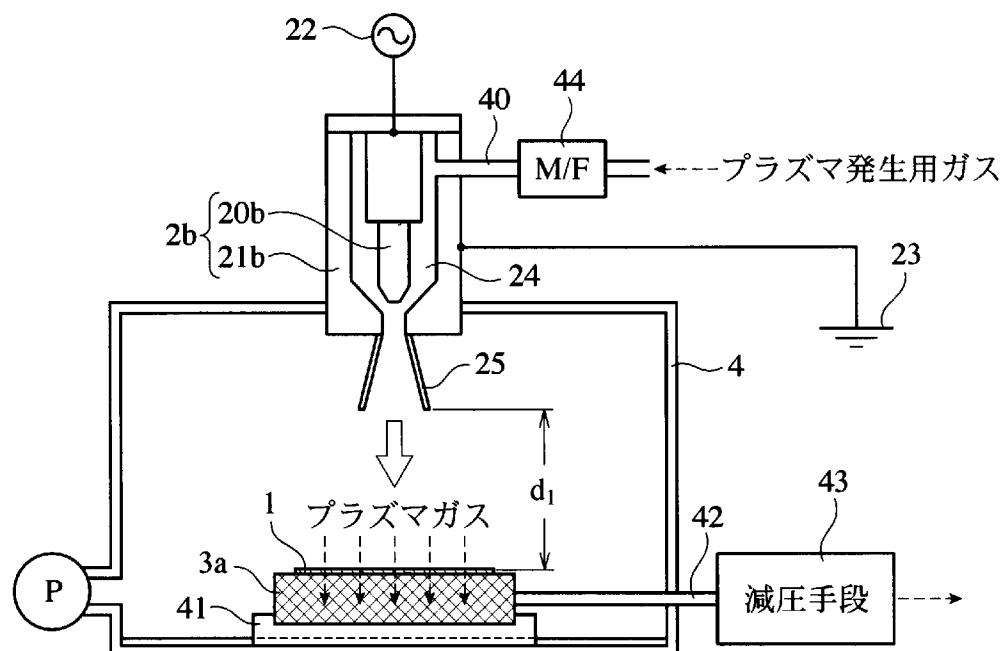
、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを前記発生装置に送給する管とを有し、前記発生装置が高圧電極と、多孔性の接地電極とを有し、前記多孔性接地電極が多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属又は多孔性金属からなり、かつ前記多孔性素材の支持体を兼ねており、前記多孔性素材を前記多孔性接地電極に接触させた状態で、前記多孔性接地電極に前記プラズマ発生用ガスを送給しながら、前記発生装置でプラズマガスを生じさせることを特徴とするプラズマ処理装置。

- [6] チャンバ内で多孔性素材をプラズマ処理する装置であって、第一及び第二のプラズマガス発生装置と、プラズマ発生用の不活性ガス又は前記不活性ガス及び反応性ガスの混合ガスを各発生装置に送給する管とを有し、第一の発生装置が高圧電極と、多孔性の接地電極とを有し、前記多孔性接地電極が多孔質誘電体により表面を被覆した多孔性金属又は多孔性金属からなり、かつ前記多孔性素材の支持体を兼ねており、前記多孔性素材を前記多孔性接地電極に接触させた状態で、第一の発生装置でプラズマガスを発生させるとともに、前記多孔性接地電極に第二の発生装置からプラズマガスを吹き付けることを特徴とするプラズマ処理装置。

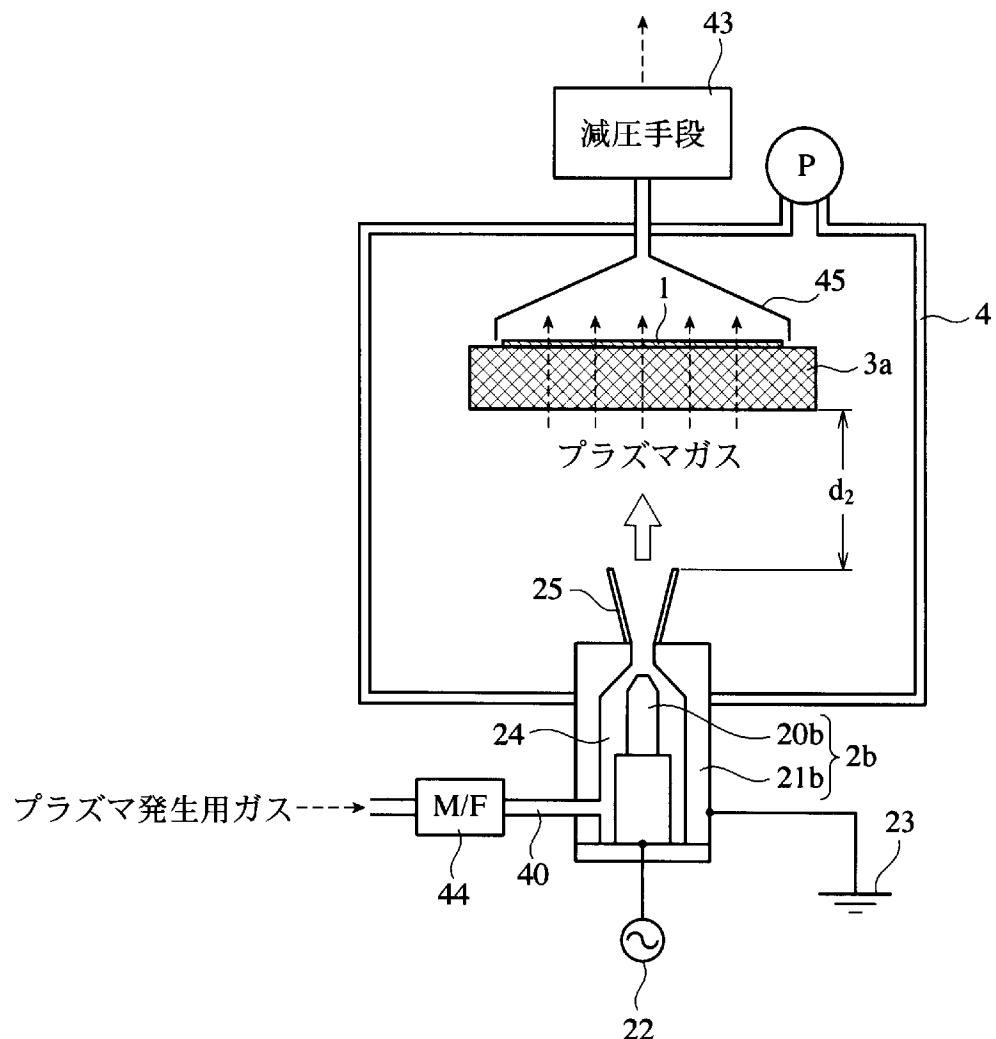
[図1]



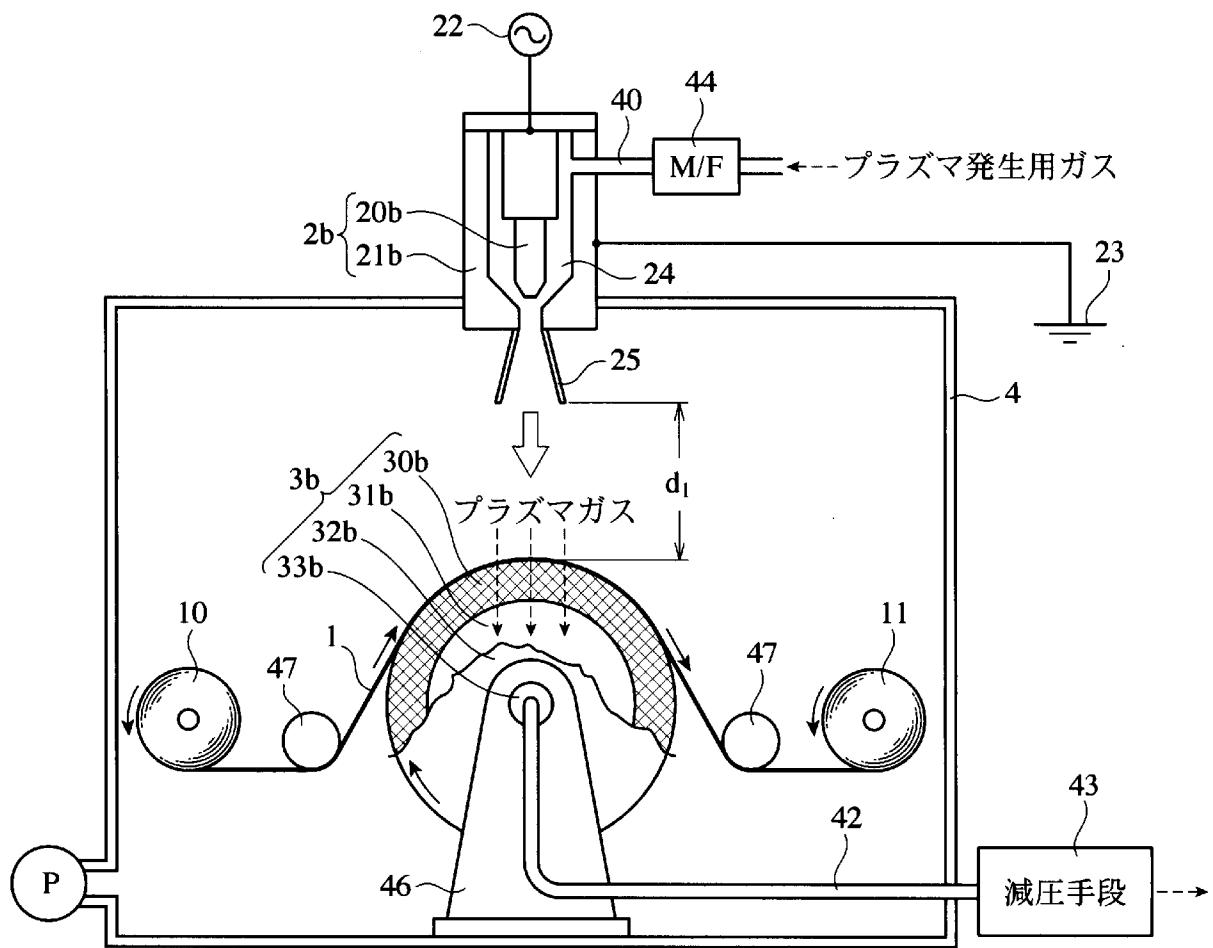
[図2]



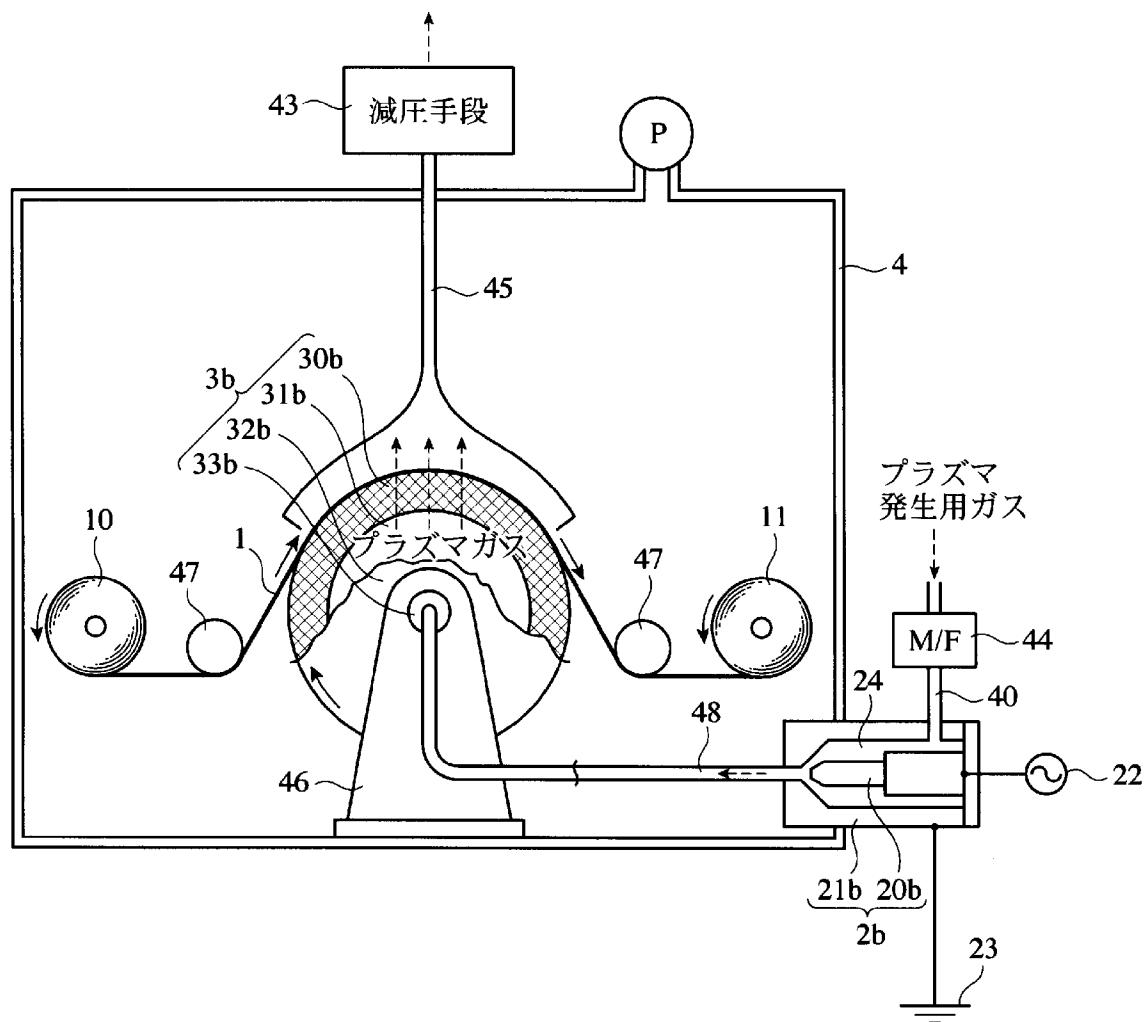
[図3]



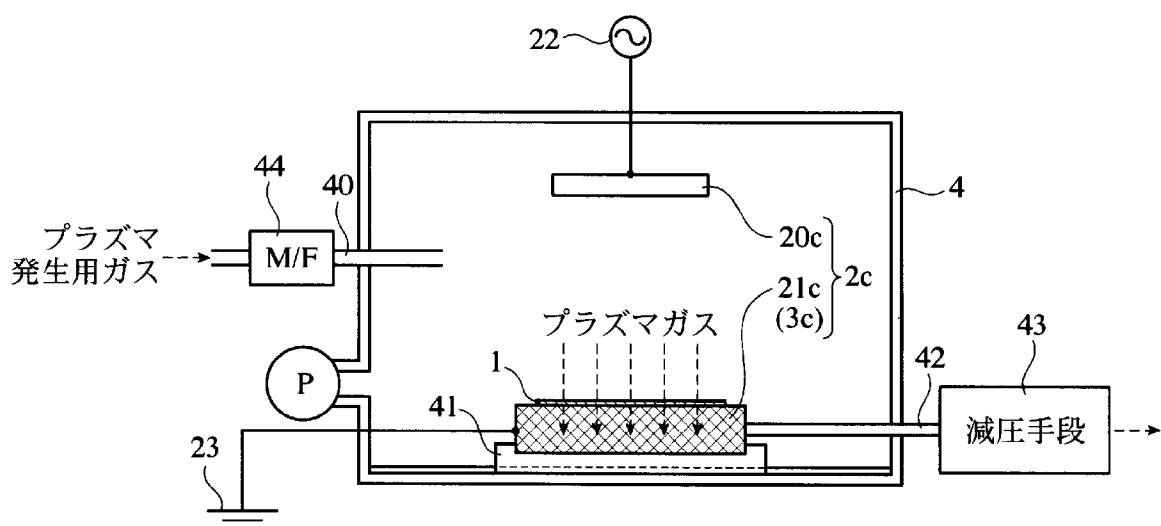
[図4]



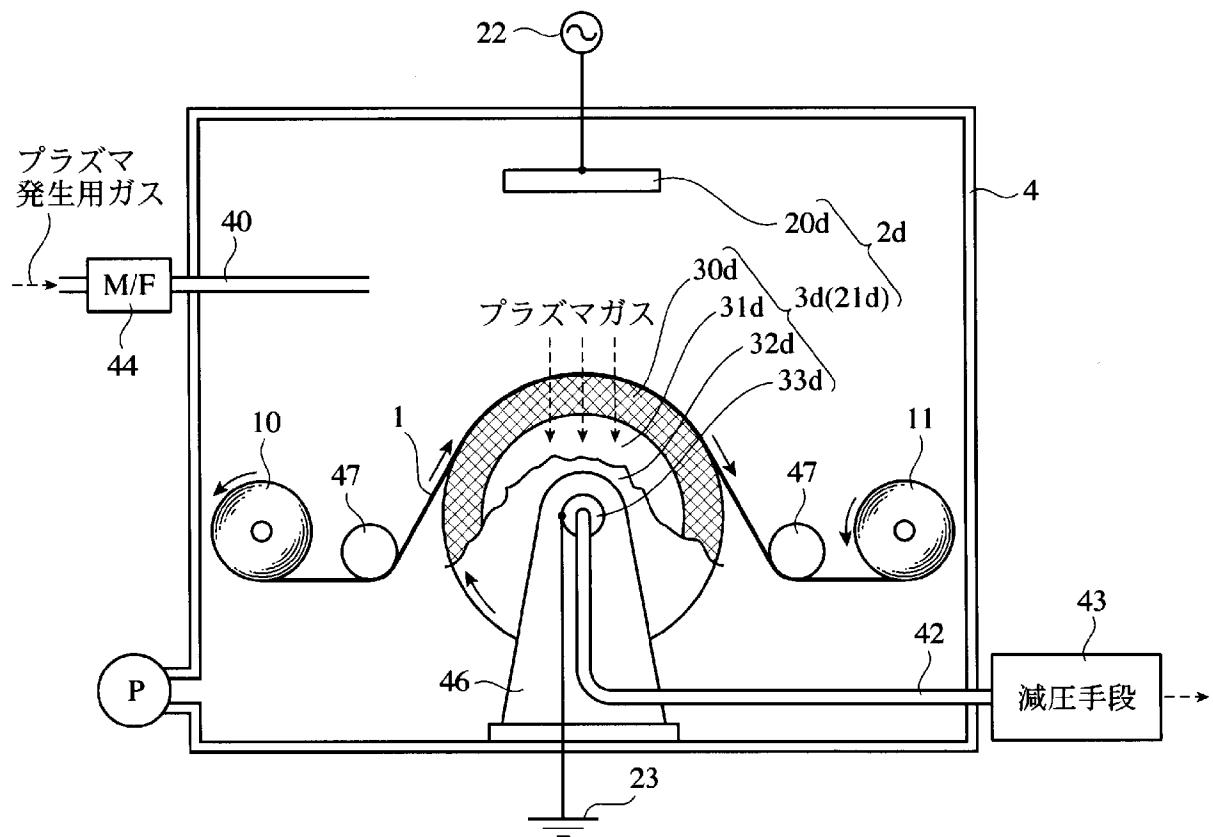
[図5]



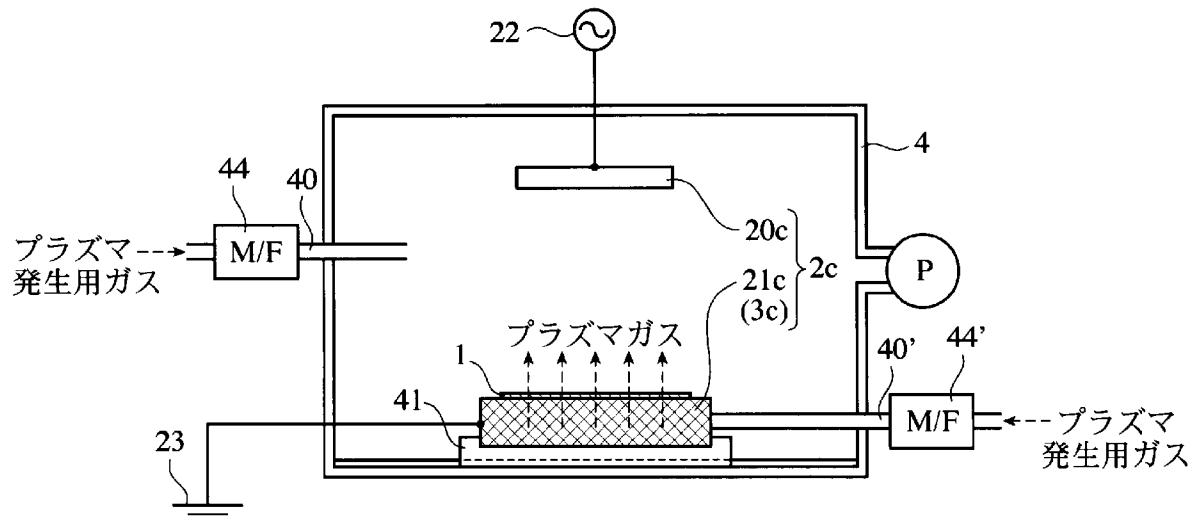
[図6]



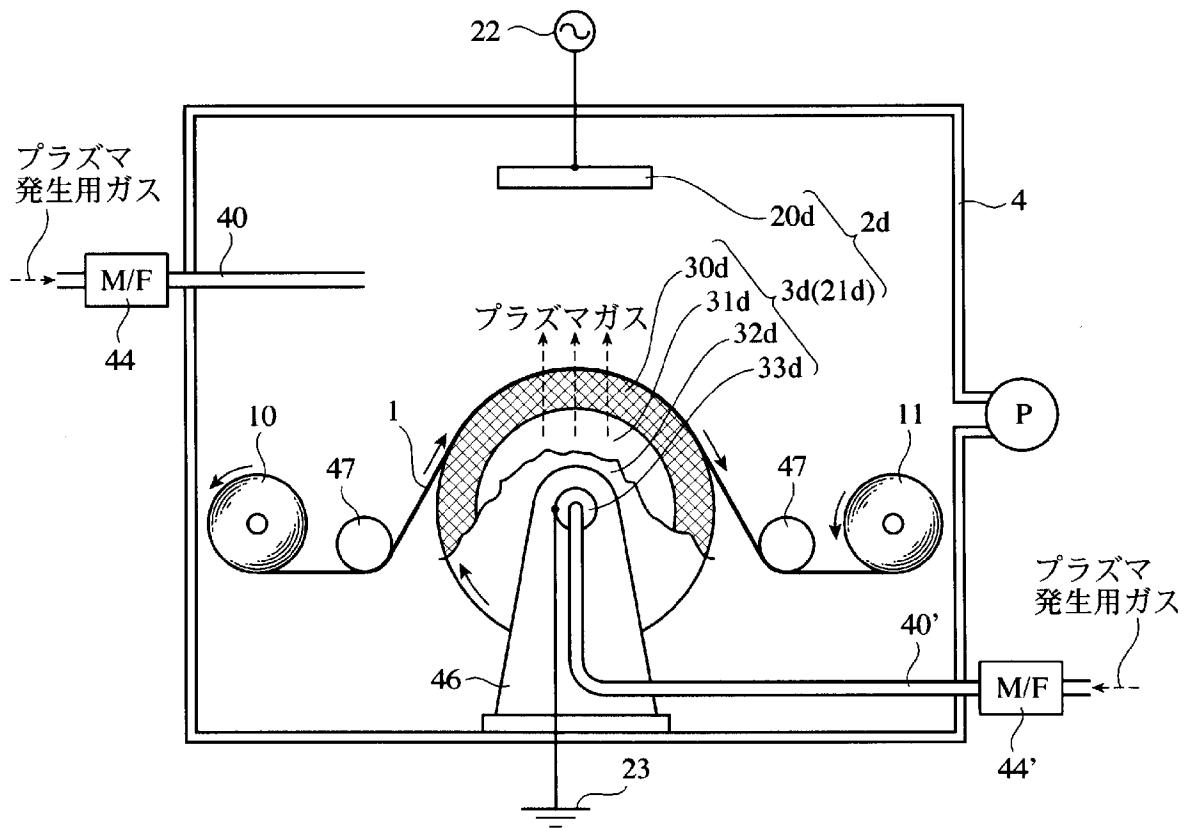
[図7]



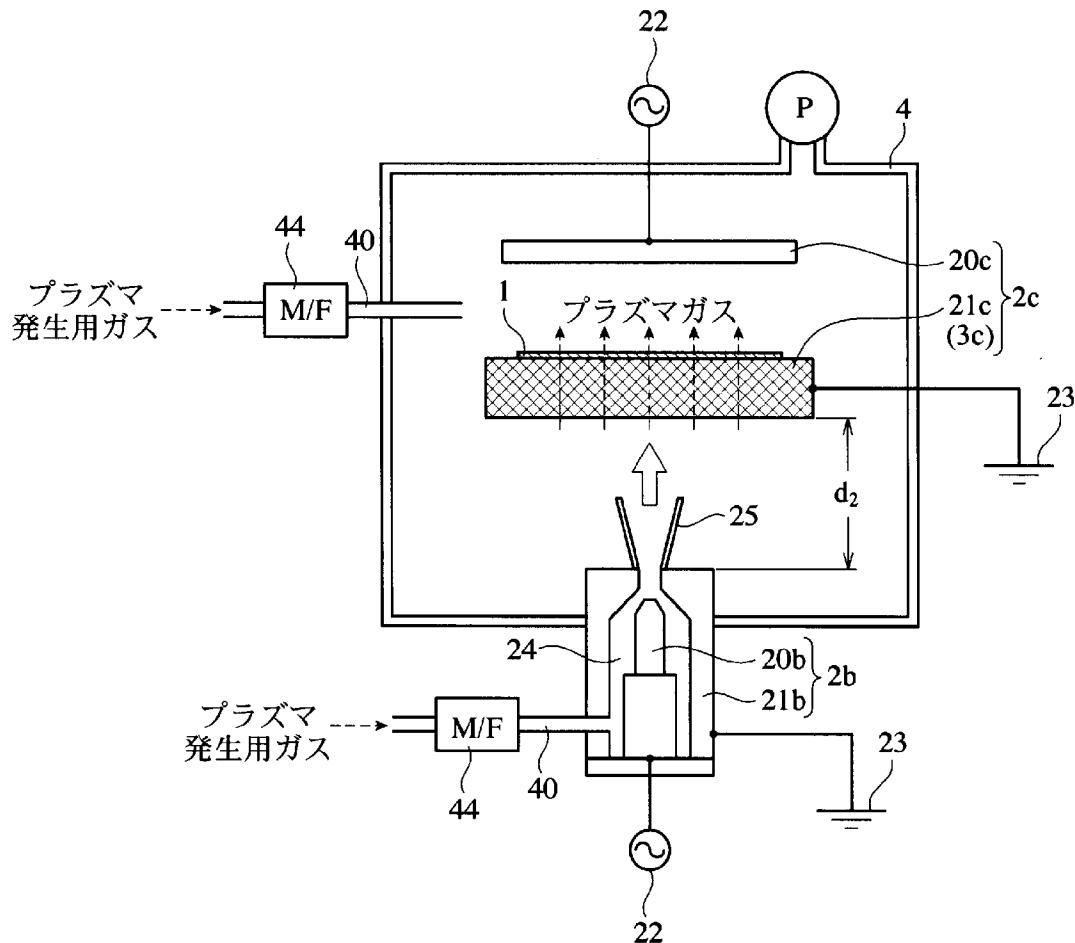
[図8]



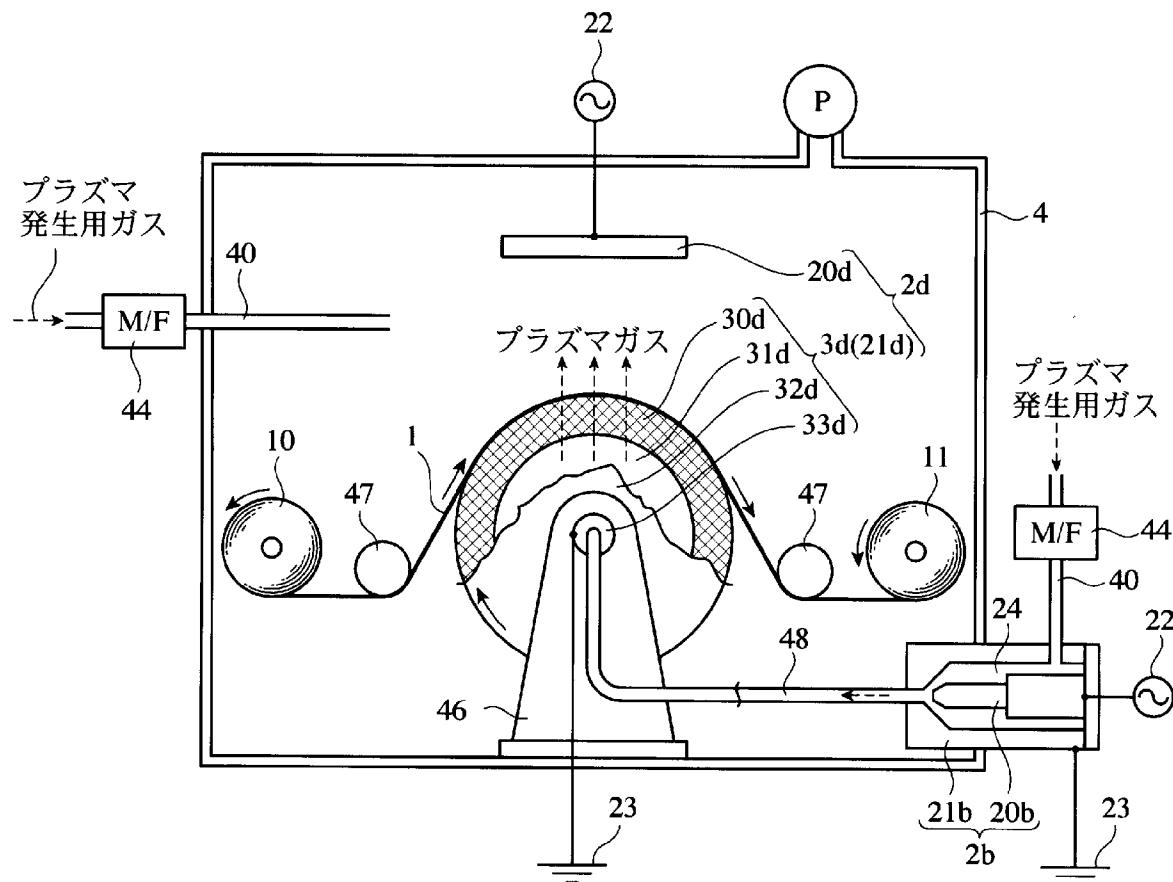
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05H1/46(2006.01)i, B01J19/08(2006.01)i, B01D67/00(2006.01)n

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)

H05H1/46, B01J19/08, B01D67/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 8-337767 A (Yuzo MORI), 24 December, 1996 (24.12.96), Par. Nos. [0001], [0018], [0034]; Fig. 2	1-6
Y	JP 2-232373 A (Zenpachi OGUMI), 14 September, 1990 (14.09.90), Page 2, lower left column, line 15 to page 3, upper right column, line 10	1-6
Y	JP 2003-142415 A (Sharp Corp.), 16 May, 2003 (16.05.03), Par. Nos. [0172] to [0176]; Fig. 23	5,6
Y	JP 2005-203166 A (Pioneer Electronic Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Par. Nos. [0013], [0022], [0023]; Fig. 3	6

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
22 November, 2006 (22.11.06)

Date of mailing of the international search report
05 December, 2006 (05.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2006/318004

JP 8-337767 A	1996.12.24	(Family: none)
JP 2-232373 A	1990.09.14	AT 000139806 E
JP 2003-142415 A	2003.05.16	(Family: none)
JP 2005-203166 A	2005.07.28	US 2005/0238818 A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05H1/46 (2006.01)i, B01J19/08 (2006.01)i, B01D67/00 (2006.01)n

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. H05H1/46, B01J19/08, B01D67/00

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
Y	JP 8-337767 A (森勇蔵) 1996.12.24, 段落【0001】、【0018】、【0034】、図2	1-6
Y	JP 2-232373 A (小久見善八) 1990.09.14, 第2頁左下欄第15行～第3頁右上欄第10行	1-6
Y	JP 2003-142415 A (シャープ株式会社) 2003.05.16, 段落【0172】～【0176】、図23	5, 6

 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

22. 11. 2006

国際調査報告の発送日

05. 12. 2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

林 靖

21

3489

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-203166 A (パイオニア株式会社) 2005.07.28, 段落【0013】、【0022】、【0023】、図3	6

JP 8-337767 A	1996.12.24	ファミリーなし
JP 2-232373 A	1990.09.14	AT 000139806 E
JP 2003-142415 A	2003.05.16	ファミリーなし
JP 2005-203166 A	2005.07.28	US 2005/0238818 A1