



- (51) 国際特許分類:
C23C 16/455 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/066255
- (22) 国際出願日: 2007年8月22日 (22.08.2007)
- (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2006-231806 2006年8月29日 (29.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 Tokyo (JP).

さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 一良 (KUDO, Ichiro) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 間宮 周雄 (MAMIYA, Chikao) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.

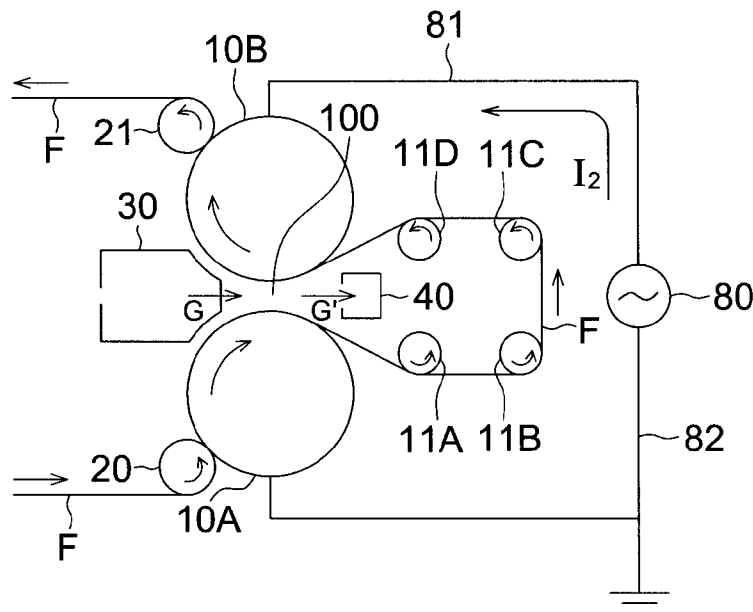
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下 大志 (YAMASHITA, Daishi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市

- (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,

/ 続葉有 /

(54) Title: THIN FILM FORMING APPARATUS AND THIN FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 薄膜形成装置、及び、薄膜形成方法



(57) Abstract: Provided are a thin film forming apparatus and a thin film forming method wherein an atmospheric pressure plasma discharge is employed and floating fine particles are not mixed while a film is being formed of a base material by adjusting a gas flow resistance and supply and exhaust flow quantities. The flow resistance that a treatment gas receives at a time of passing through a coating space section between a treatment gas ejecting means and surfaces of a pair of roll electrodes is larger than a flow resistance that the treatment gas receives at a time of passing through a gap between the pair of roll electrodes. A gas exhaust flow quantity at the treatment gas ejecting means and that at the exhaust gas ejecting means are larger than a gas supply flow quantity at the treatment gas ejecting means.

/ 続葉有 /



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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 本発明は、大気圧プラズマ放電による薄膜形成方法において、ガスの流れ抵抗及び、供給と排気の流量を調整して、浮遊した微粒子が基材の製膜中に混入することがない薄膜形成装置、及び、薄膜形成方法を提供する。この手段として処理ガスが、処理ガス吐出手段と一對のロール電極の表面との間の被覆空間部を通過する時に受ける流れ抵抗値が、一對のロール電極の間隙を通過する時に受ける流れ抵抗値よりも大きく、処理ガス吐出手段、かつ排ガス排出手段でのガス排気流量が処理ガス吐出手段でのガス供給流量より大きくすることを特徴とする。

明 細 書

薄膜形成装置、及び、薄膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜形成装置、及び、薄膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、LSI、半導体、表示デバイス、磁気記録デバイス、光電変換デバイス等の各種製品には、基材上に電極膜、誘電体保護膜、半導体膜などの高機能性の薄膜を設けた材料が多数用いられている。

[0003] 従来、このような高機能性の薄膜は、塗布法に代表される湿式製膜法か、あるいは、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の真空を用いた乾式製膜法によって、形成されている。

[0004] しかし最近では例えば、大気圧プラズマ放電処理薄膜形成法が、上記湿式製膜法に比べてより高性能な薄膜が得られること、且つ、真空を用いた乾式製膜法に比べて生産性が高いこと等から、考案され実用化されつつある(例えば、特許文献1参照)。大気圧プラズマ放電処理方法の最大のメリットは、真空にする必要がないので、塗布法と同様に連続製膜が可能であることである。

[0005] そして、大気圧プラズマ放電による薄膜形成法に関しては特に、連続して成膜を形成し、さらに薄膜を均一に形成させることに関する処理装置に関するものが特許文献に多く見られる。

[0006] 例えば特許文献2では、第1の電極と第2の電極を有する一对の対向電極と、この対向電極の間に形成される放電部を有し、放電部において対向電極の一方の電極に近い側を通過しながら処理された基材が、折り返し移送手段により再び対向電極のもう一方の電極に近い側を通過しながら放電部に搬送される。放電部において往復して通過する基材の間に大気圧またはその近傍の圧力の反応ガスを供給する手段を有し、かつ第1の電極と第2の電極にそれぞれ異なる高周波電圧成分を印加させるプラズマ放電処理装置に関することが記載されている。

[0007] さらに、反応ガスの流れを制御することにより薄膜の均一化を行う手段に関する文

献が見受けられる。

[0008] 例えば、特許文献3では、一方が回転するロール電極で他方が固定したロール電極からなる対向ロール電極を備え、膜を形成させる基材がロール電極間を通る構造となっている。反応ガスが流れる流路が、対向ロール電極の間隙の上流側部分および下流側部分とが対称な形状にすることにより、ガス流路のガイド機構を兼ねることが記載されている。

[0009] 特許文献4では、特許文献2および3と同様に、一定放電空間を隔てて対向して設けられた電極が互いにロール状である放電プラズマ処理電極間に混合ガスを供給し、放電プラズマ処理する装置である。そして反応ガスの導入口と吸引口を基材とロール電極が接する位置付近までの間、電極表面にできるだけ接近させて被覆するガス漏れ防止スカートが記載されている。

特許文献1:特開平2-48626号公報

特許文献2:特開2004-189958号公報

特許文献3:特開2003-93870号公報

特許文献4:特開2001-279457号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし上記何れの特許文献においても、処理ガス吐出手段より製膜空間に供給された原料を含むガスのうち、一部は製膜には寄与せずに、微粒子(パーティクル)としてその製膜空間内を浮遊することによる問題については記載されていない。即ち、このパーティクルは処理時間とともに次第に進行して、電極表面、被処理基材の表面に降り積もり、さらに基材の製膜中に混入することによって、薄膜の膜質(ヘイズ)が劣化するとともに、パーティクルが電極表面を含む反応容器内に飛散することにより放電状態が変化する。その結果連続的に安定した処理や製膜は困難となる。

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、大気圧プラズマ放電による薄膜形成方法において、ガスの流れ抵抗及び、供給と排気の流量を調整して、浮遊した微粒子が基材の製膜中に混入することがない薄膜形成装置、及び、薄膜形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

1. 連続的に移送する基材の表面に、大気圧もしくはその近傍の圧力下でプラズマ放電処理して薄膜を形成する薄膜形成装置であつて、
所定の間隙を有して対向し、回転する一対のロール電極と、
前記一対のロール電極に電圧を印加してプラズマ放電を発生させるプラズマ放電手段と、
前記プラズマ放電手段に前記基材を移送する移送手段と、
前記プラズマ放電手段を通過する前記基材に処理ガスを前記所定の間隙の方向に吐出させる処理ガス吐出手段と、
前記処理ガスが前記プラズマ放電手段を通過した後のガスを排出するガス排出手段と、
前記処理ガス吐出手段と前記一対のロール電極の表面との間に、ロール電極の表面に沿って軸方向に一定の空間を有する被覆空間部と、
を有し、
前記処理ガスが、処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段前記被覆空間部を通過する時に受ける流れ抵抗 P_a と、前記一対のロール電極の、前記所定の間隙を通過する時に受ける流れ抵抗 P_b と、の比が、
 $1 < P_a / P_b$
であり、
かつ前記ガス排出手段が取り込む排ガスのガス排気流量 Q_{out} と、前記処理ガス吐出手段が前記処理ガスを吐出するガスのガス吐出流量 Q_{in} と、の比が、
 $1 < Q_{out} / Q_{in}$
であることを特徴とする薄膜形成装置。
2. 前記処理ガスが、前記処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段流れ抵抗 P_a と、前記流れ抵抗 P_b と、の比が、
 $10 \leq P_a / P_b \leq 1000$
であることを特徴とする1に記載の薄膜形成装置。

3. 前記ガス排気流量 Q_{out} と、前記処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段ガス吐出流量 Q_{in} との比が、

$$2 \leq Q_{out} / Q_{in} \leq 10$$

であることを特徴とする1に記載の薄膜形成装置。

3. 前記処理ガス吐出手段前記一对のロール電極の、前記所定の間隙の距離 b が、 $0.1 \leq b \leq 2.0$ (mm)

であるか、又は、

前記被覆空間部の軸方向から見た円弧は、前記ロール電極の中心からの角度 θ が、

$$\pi / 18 \leq \theta$$

であること、

の少なくとも一方が成立していることを特徴とする1に記載の薄膜形成装置。

5. 前記処理ガス吐出手段の前記被覆空間部に面する表面は、処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段凹凸した粗面を有し、前記ロール電極の表面RHから凸部までの距離 $Hb1$ と、前記表面RHから凹部までの距離 $Hb2$ と、の比が

$$Hb1 / Hb2 \leq 0.5$$

であることを特徴とする1に記載の薄膜形成装置。

6. 前記処理ガス吐出手段被覆空間部に熱を与える機構を有し、前記処理ガスが前記被覆空間部を通過するときの処理ガスの温度 Ta と、前記一对のロール電極が放電する前記所定の間隙を通過するときの処理ガス温度 Tb と、の比が

$$1 \leq Ta / Tb$$

であることを特徴とする1に記載の薄膜形成装置。

7. 連続的に移送する基材の表面に、大気圧もしくはその近傍の圧力下でプラズマ放電処理して薄膜を形成する薄膜形成方法であって、

所定の間隙を有して対向し、回転する一对のロール電極と、

前記一对のロール電極に電圧を印加してプラズマ放電を発生させるプラズマ放電工程と、

前記プラズマ放電工程に前記基材を移送する移送工程と、

前記プラズマ放電工程を通過する前記基材に処理ガスを前記所定の間隙の方向に吐出させる処理ガス吐出工程と、

前記処理ガスが前記プラズマ放電工程を通過した後のガスを排出するガス排出工程と、

前記処理ガス吐出工程と前記一对のロール電極の表面との間に、ロール電極の表面に沿って軸方向に一定の空間を有する被覆空間部と、

を有し、

前記処理ガスが、前記被覆空間部を通過する時に受ける流れ抵抗 P_a と、前記一对のロール電極の、前記所定の間隙を通過する時に受ける流れ抵抗 P_b と、の比が、

$$1 < P_a / P_b$$

であり、

かつ前記ガス排出工程が取り込む排ガスのガス排気流量 Q_{out} と、前記処理ガス吐出工程が前記処理ガスを吐出するガスのガス吐出流量 Q_{in} と、の比が、

$$1 < Q_{out} / Q_{in}$$

であることを特徴とする薄膜形成方法。

8. 前記処理ガスが、前記流れ抵抗 P_a と、前記流れ抵抗 P_b と、の比が、

$$10 \leq P_a / P_b \leq 1000$$

であることを特徴とする7に記載の薄膜形成方法。

9. 前記ガス排気流量 Q_{out} と、前記ガス吐出流量 Q_{in} との比が、

$$2 \leq Q_{out} / Q_{in} \leq 10$$

であることを特徴とする7に記載の薄膜形成方法。

10. 前記前記一对のロール電極の、前記所定の間隙の距離 b が、

$$0.1 \leq b \leq 2.0 \text{ (mm)}$$

であるか、又は、

前記被覆空間部の軸方向から見た円弧は、前記ロール電極の中心からの角度 θ が、

$$\pi / 18 \leq \theta$$

であること、

の少なくとも一方が成立していることを特徴とする7に記載の薄膜形成方法。

11. 前記処理ガス吐出工程の前記被覆空間部に面する表面は、凹凸した粗面を有し、前記ロール電極の表面RHから凸部までの距離Hb1と、前記表面RHから凹部までの距離Hb2と、の比が

$$Hb1/Hb2 \leq 0.5$$

であることを特徴とする7に記載の薄膜形成方法。

12. 前記被覆空間部に熱を与える機構を有し、前記処理ガスが前記被覆空間部を通過するときの処理ガスの温度Taと、一對の前記ロール電極が放電する前記所定の間隙を通過するときの処理ガス温度Tbと、の比が

$$1 \leq Ta/Tb$$

であることを特徴とする7に記載の薄膜形成方法。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、処理ガスが、処理ガス吐出手段と一對のロール電極の表面との間の被覆空間部を通過する時に受ける流れ抵抗値が、一對のロール電極の間隙を通過する時に受ける流れ抵抗値よりも大きく、かつ排ガス排出手段でのガス排気流量が処理ガス吐出手段でのガス供給流量より大きい場合、微粒子(パーティクル)が製膜中に混入することがなく薄膜の膜質(ヘイズ)の劣化を抑制できる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置を示す図である。
[図2]処理ガス吐出手段を示す図である。
[図3]被覆空間部を模式的に示した図である。
[図4]処理ガス吐出部の被覆空間部に面した表面の凹凸を、ロール電極の表面RHから凸部までの距離Hb1と、表面RHから凹部までの距離Hb2として表す図。

符号の説明

- [0015] 10A、10B ロール電極
11A、11B、11C、11D Uターンロール
20 ガイドロール
30 処理ガス吐出手段

40 ガス排出手段
100 放電間隙部(放電部)
302A、302B 被覆空間部
80 電源
F 基材
G 処理ガス

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明を図示の実施の形態に基づいて説明するが、本発明は該実施の形態に限らない。また、以下の、本発明の実施の形態における断定的な説明は、ベストモードを示すものであつて、本発明の用語の意義や技術的範囲を限定するものではない。

[0017] [プラズマ放電処理装置]

図1は、本発明の製造方法に用いられるプラズマ放電処理装置の一例で、二つのロール電極を用いて基材を往復させて処理するプラズマ放電処理装置を模式的に示した図である。この装置は一对のロール電極10A(第1電極)とロール電極10B(第2電極)を有する。これらのロール電極10Aと10Bにはプラズマ放電のための電圧を印加できる電源80が電圧供給手段81と82を介して接続されている。

[0018] ロール電極10Aと10Bは基材Fを巻き回しながら回転することができる回転電極である。放電間隙部100(放電部100)は大気圧もしくはその近傍の圧力下に維持され、処理ガス供給部30から処理ガスGが供給され、放電部100においてプラズマ放電が行われる。前工程または元巻きロールから供給される基材Fは、ガイドロール20によりロール電極10Aに密着され、同期して回転移送され、放電部100で大気圧もしくはその近傍の圧力下で処理ガスによりプラズマ放電処理が施される。処理ガス供給部30は基材Fの幅と同等か、あるいはそれよりやや幅が広いスリット状であることが好ましく、あるいはパイプ状の吹き出し口を横に並べて基材Fの幅と同等となるように配置したものでもよい。幅手方向全体で均一な流量または流速で処理ガスGが放電部100に導入されるようにするのがよい。一旦処理された基材Fは折り返しロール(Uターンロールともいう)11A、11B、11C及び11Dを経て、逆方向に移送されロール電

極10Bに抱かれて再び放電部100でプラズマ放電処理が施されガイドロール21を介して巻き取りまたは次工程(何れも図示していない)に移送される。処理後のガスG'はガス排気手段40に收容され外部に排出されるようになっている。

[0019] [ロール電極]

次に本実施の形態に使用されるロール電極10A、10Bについて説明する。ロール電極10A、10Bは、金属等の導電性母材でできており、その表面が固体誘電体で被覆されていることが望ましい。固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の金属酸化物あるいはチタン酸バリウム等の複合金属酸化物等を挙げることができる。特に好ましいものは、セラミックスを溶射後に無機材料を用いて封孔処理したセラミック被覆処理誘電体である。また、電極の金属等の導電性母材としては、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属等を挙げることができるが、加工の観点からステンレスが好ましい。また、ライニング材としては、珪酸塩系ガラス、ホウ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、ゲルマン酸塩系ガラス、亜テルル酸塩ガラス、アルミン酸塩ガラス、バナジン酸塩ガラス等が好ましく、この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易いという点でより好ましく用いられる。

[0020] 本実施の形態に使用される電極は必要に応じて加熱あるいは冷却等の温度調整することが望ましい。例えばロールの内部に液体を供給して、電極表面の温度及び基材Fの温度を制御する。温度を与える液体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましい。基材Fの温度は処理条件によって異なるが、通常、室温～200℃とすることが好ましく、より好ましくは室温～120℃とすることである。

[0021] ロール電極の表面は、基材Fが密着して基材Fと電極とが同期して移送及び回転するので高い平滑性が求められる。平滑性はJIS B 0601で規定される表面粗さの最大高さ(Rmax)及び中心線平均表面粗さ(Ra)として表される。本実施の形態に使用するベルト電極及びロール電極の表面粗さのRmaxは10 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは8 μ m以下であり、特に好ましくは7 μ m以下である。またRaは0.5 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.1 μ m以下である。

[0022] 本実施の形態において、放電部100の距離bは、固体誘電体の厚さ、印加電圧の

大きさ、プラズマを利用する目的、電極の形状等を考慮して決定される。電極表面同士の間隔は、プラズマ放電を均一に発生させるという観点から0.1～20mmが好ましく、より好ましくは0.1～5mmであり、特に好ましくは0.1mm～2mmである。本実施の形態における放電部100とは対向する電極表面が互いに最も接近している間隔をいう。また、ロール電極の場合には、間隔がロール電極の回転によっても一定であることが望ましい。具体的には、ロールが1回転した時の、ロール間の間隔の変動が±30%未満であることが好ましく、好ましくは±10%未満で、より好ましくは±5%未満であり、最も好ましくは±0である。放電部100の、基材の幅方向の変動も上記と同様である。ロール電極10A、10Bの直径は10～1000mmが好ましく、20～500mmがより好ましい。またロール電極の周速は1～100m/minであり、さらに好ましくは5～50m/minである。

[0023] 本実施の形態において、プラズマ放電を行う処理室は、電極と絶縁性の材質のフレームや容器で囲むことが好ましく、電極との絶縁がとれれば金属製のものを用いてもよい。例えば、金属製のものとしては、アルミまたは、ステンレスのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けたものでもよく、該金属フレームにセラミックス溶射を行い、絶縁性を持たせたものでもよい。またパイレックス(登録商標)ガラス製の処理容器で装置全体を囲うのも好ましい。この様な外側の囲いではなく、放電部、電極、基材搬送手段等の側面を局部的に囲むことも、処理ガスを適切に放電部に供給したり、排ガスを排気したりすることが出来るため、ガス濃度や組成を一定にでき、プラズマ放電処理を安定して行うことができ好ましい。

本発明におけるプラズマ放電を発生させるための電圧を加える手段は、特に限定されないが、ひとつの方法としては、対向電極の一方の電極に電源を接続し、もう一方の電極にアースを接地して、電圧を印加する。本発明における電源は、高周波電源が好ましく用いられる。またはパルス電源も使用出来る。電圧を印加して電源より電極に印加する電圧の値は適宜決定されるが、例えば、電圧は0.5～10kV程度が好ましく、また電源周波数としては1kHz～150MHzに調整するが、特に100kHzを超え13.56MHz以下であると、安定した放電により均一な薄膜が得られ好ましい。その波形はパルス波であってもサイン波であってもよい。

また別な態様として、特開2004-189958号に示されるように、対向するロール電極それぞれに高周波電圧を印加してプラズマ放電を発生させてもよい。

[0024] [処理ガス]

本実施の形態のプラズマ放電処理装置に使用する処理ガスについて説明する。

[0025] 本実施の形態において、処理ガスは主に不活性ガスと反応性ガスの混合ガスを用いるのが特に好ましい。

[0026] 本実施の形態に有用な不活性ガスの元素としては、窒素及び周期表の第18属元素、具体的には、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等を挙げることができるが、本実施の形態においては、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。処理ガス中の不活性ガスの濃度は、90体積%以上あることが安定したプラズマを発生させるために好ましい。特に90～99.99体積%が好ましい。不活性ガスはプラズマ放電を発生するために必要であり、該プラズマ放電中の反応性ガスをイオン化またはラジカル化し、表面処理に寄与する。

[0027] 本実施の形態において、反応性ガスは基材上に作製される機能性薄膜の種類によって様々な物質が用いられる。例えば、反応性ガスとして、有機フッ素化合物を用いることにより反射防止層等に有用な低屈折率層や防汚層を形成することができ、珪素化合物を用いることにより、反射防止層等に有用な低屈折率層やガスバリア層を形成することもできる。また、Ti、Zr、Sn、SiあるいはZnのような金属を含有する有機金属化合物を用いることにより、金属酸化物層または金属窒化物層等を形成することができる。これらは反射防止層等に有用な中屈折率層や高屈折率層を形成することができ、更には導電層や帯電防止層を形成することもできる。

[0028] このように、本実施の形態に有用な反応性ガスの物質として、有機フッ素化合物及び金属化合物を好ましく挙げることができる。

[0029] 本実施の形態に好ましく使用する反応性ガスの有機フッ素化合物としては、フッ化炭素やフッ化炭化水素等のガスが好ましい。例えば、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロペン等のフッ化炭素化合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。有機フッ素化合物がプラズマ放電処理によって、腐食

性ガスあるいは有害ガスが発生しないような化合物を選ぶのが好ましいが、それらが発生しない条件を選ぶこともできる。有機フッ素化合物を本実施の形態に有用な反応性ガスとして使用する場合、常温常圧で有機フッ素化合物が気体であることが目的を遂行するのに最も適切な反応性ガス成分としてそのまま使用でき好ましい。これに対して常温常圧で液体または固体の有機フッ素化合物の場合には、加熱や減圧等の気化装置などの手段により気化して使用すればよく、また適切な有機溶媒に溶解して噴霧あるいは蒸発させて用いてもよい。

[0030] 処理ガス中に上記の有機フッ素化合物を用いる場合、プラズマ放電処理により基材上に均一な薄膜を形成する観点から、処理ガス中の有機フッ素化合物の含有率は、0.01～10体積%であることが好ましいが、更に好ましくは、0.1～5体積%である。これらは単独でも混合して用いてもよい。

[0031] また、本実施の形態に好ましく用いられる反応性ガスの金属化合物としては、Al、As、Au、B、Bi、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、In、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Pt、Rh、Sb、Se、Si、Sn、V、W、Y、ZnまたはZr等の金属化合物または有機金属化合物を挙げることができ、Al、Ge、In、Sb、Si、Sn、Ti、W、ZnまたはZrが有機金属化合物として好ましく用いられる。

[0032] 上記有機金属化合物を放電部に導入するには、何れも、常温常圧で、気体、液体または固体、の何れの状態のものであっても構わないが、それが液体または固体の場合は、加熱、減圧または超音波照射等の気化装置などの手段により気化させて使用すればよい。本実施の形態においては、気化または、蒸発させてガス状として使用することが好ましい。常温常圧で液体の有機金属化合物の沸点が200℃以下のものであれば気化を容易にできるので、本実施の形態に係る薄膜の製造に好適である。また有機金属化合物が金属アルコキシド、例えばテトラエトキシシランやテトライソプロポキシチタンのような場合、有機溶媒に易溶であるため有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、n-ヘキサン等に希釈して使用してもよい。有機溶媒は、混合溶媒として使用してもよい。

[0033] 本実施の形態において、有機金属化合物を反応性ガスとして処理ガスに使用する場合、処理ガス中の含有率は、0.01～10体積%であることが好ましいが、更に好ま

しくは、0.1～5体積%である。上記金属化合物は同種あるいは異種の金属化合物を数種類混合して使用してもよい。

[0034] なお、上記のような有機フッ素化合物及び有機金属化合物あるいは何れかの化合物の反応性ガスに水素、酸素、窒素、一酸化窒素、二酸化窒素、二酸化炭素、オゾン、過酸化水素を不活性ガスに対して0.1～10体積%混合させて使用してもよく、このように補助的に使用することにより薄膜の硬度を著しく向上させることができる。

[0035] 本実施の形態の基体が、反射防止層を有するフィルムの場合、例えば、有機珪素化合物は低屈折率層を形成するのに適しており、また、チタン系有機金属化合物は高屈折率層を形成するのに適しており、何れも好ましく用いられる。また、これらを混合したガスを用いて、その混合比率を調整することにより屈折率を制御して中屈折率層とすることもできる。

[0036] 上記処理ガスを用いてプラズマ放電処理で形成された低屈折率層や高屈折率層は、全てではないが主に金属の酸化物からなっていると考えられている。例えば、有機珪素化合物による低屈折率層と有機チタン化合物による高屈折率層の積層体には、低屈折率層が酸化珪素、また高屈折率層が酸化チタンをそれぞれ主成分として有していることが好ましい。この際、酸化チタンを主成分とする高屈折率層に微量の酸化珪素が混入してもよいし、また反対に酸化珪素を主成分とする低屈折率層に微量の酸化チタンが混入してもよい。このような混合が起こることにより、各層の密着性(接着性)を改善することもできる。もちろん、合目的の屈折率に調整するために、あるいは、その他の目的で処理ガス中に主成分以外の有機金属化合物あるいはフッ素含有化合物を混合添加することもでき、処理ガスを処理ガス供給部から供給する前の段階で適宜混合しておくことが好ましい。前述のように、放電部には処理ガスで満たされており、例えば同伴空気が若干処理室に入り込んだとしても実際には、微量の空気(酸素や窒素)あるいは水分の影響は無視できる。なお、処理条件によっては、意図的に処理ガスに空気(酸素あるいは窒素)や水分を添加して処理する場合もある。

[0037] [基材]

次に、本実施の形態に係る基材について説明する。

[0038] 本実施の形態に係わる基材としては、セルロースエステルフィルム、ポリエステルフ

フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルム、セルロース系フィルム、その他の樹脂フィルム等を挙げることができる。

[0039] これらのフィルムの素材を適宜混合して得られたフィルムも好ましく用いることができる。例えば、ゼオネックス(日本ゼオン(株)製)、ARTON(日本合成ゴム(株)製)などの市販品の樹脂を混合したフィルムを用いることもできる。また、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホン等の固有の複屈折率が高い素材であっても、溶液流延あるいは溶融押し出し等の条件、更には縦、横方向に延伸する条件等を適宜設定することにより、本実施の形態に適した基材を得ることができる。本実施の形態においては、上記の記載のフィルムに限定されない。

[0040] 本実施の形態のプラズマ放電処理に適した基材の厚さとしては、10～1000 μm 程度のフィルムを好ましく用いることができ、より好ましくは10～200 μm であり、特に10～60 μm の薄手の基材を好ましく用いることができる。

[0041] [薄膜、積層体及びフィルム]

本実施の形態において、薄膜の形成は、対向電極の間隙の放電部で、基材を大気圧もしくはその近傍の圧力で上記処理ガスによりプラズマ放電処理することによって行われる。本実施の形態における大気圧もしくはその近傍の圧力下でのプラズマ放電処理は、基材の幅が、例えば2000mmもの非常に幅広いものを行うことができ、また、処理速度を100m/分の速度で行うこともできる。本実施の形態において、プラズマ放電を開始する際、まず処理室の空気を真空ポンプで引きながら、処理ガスまたは不活性ガスを処理室に導入して、空気と置換してから放電部に処理ガスを供給し、放電部を満たすのが好ましい。その後基材を移送させて処理を行う。

[0042] 膜厚は放電部や処理ガス濃度、基材の搬送速度によって適宜調整することができる。

[0043] 本実施の形態のプラズマ放電処理により、基材上に形成した薄膜は片面のみにあるが、巻き取り後、その反対側をプラズマ放電処理するために装置内に通してもよい。帯電防止層を金属酸化物で形成する場合に、帯電防止層または導電性層は、金属酸化物微粒子や架橋カチオンポリマー粒子等の塗布液を膜厚0.1～2 μm 程度

の層に基材に塗布して形成することができるが、本実施の形態のプラズマ放電処理によっても薄膜の導電性層を形成することができる。例えば、酸化スズ、酸化インジウムあるいは酸化亜鉛等の金属酸化物の導電性層を形成してもよい。また、特願2000-273066記載の易接着加工、特願2000-80043記載の帯電防止加工等も本実施の形態のプラズマ放電処理を用いて実施することができる。

[0044] 本実施の形態の薄膜を形成する際、あらかじめ基材を50～120℃に熱処理してからプラズマ放電処理することにより均一な薄膜を形成し易く、予加熱するのは好ましい方法である。熱処理することにより、吸湿していた基材を乾燥させることができ、低湿度に維持したままプラズマ放電処理することが好ましい。60%RH未満、より好ましくは40%RHで調湿した基材を吸湿させることなくプラズマ放電処理することが好ましい。含水率は3%以下であることが好ましく、2%以下であることがより好ましく、1%以下であることが更に好ましい。

[0045] また、プラズマ放電処理後の基材を50～130℃の熱処理ゾーンで1～30分熱処理することにより薄膜を安定化させることができ、有効な手段である。

[0046] 更に、本実施の形態に係る多段のプラズマ放電処理により積層体を作製する際、それぞれのプラズマ放電処理前後に処理面に紫外線を照射してもよく、形成した薄膜の基材への密着性(接着性)や安定性を改善することができる。紫外線照射光量としては50～2000mJ/cm²であることが好ましく、50mJ/cm²未満では効果が十分ではなく、2000mJ/cm²を越えると基材の変形等が生じる恐れがある。

[0047] 本実施の形態で形成される薄膜の膜厚としては、1～1000nmの範囲が好ましい。

[0048] 本実施の形態のプラズマ放電処理により形成する薄膜の平均膜厚に対する膜厚偏差は小さく、均一な薄膜を形成することができ、優れた薄膜形成方法である。薄膜の膜厚偏差は±10%のものを容易に得ることができ、好ましくは±5%以内、特に±1%以内の均一な薄膜を得ることができる。

[0049] 上述の、無機または有機微粒子を含有する組成物塗布液を基材に塗布乾燥し、表面をRaが0.1～0.5μm程度凹凸表面を有する機能層、例えば防眩層の上に、プラズマ放電処理により均一な膜厚の薄膜を形成することもできる。例えば、その薄膜が低屈折率層あるいは高屈折率層等の場合、光学干渉層として設けることができる。

[0050] 本実施の形態のフィルムは本実施の形態のプラズマ放電処理により形成する薄膜及びその積層体により構成される。

[0051] 本実施の形態のフィルムとしては、反射防止フィルム、防眩性反射防止フィルム、電磁波遮蔽フィルム、導電性フィルム、帯電防止フィルム、位相差フィルム、光学補償フィルム、視野角拡大フィルム、輝度向上フィルム等があるが、これらに限定されない。

[0052] [ガス供給手段]

次に本発明の処理ガス吐出手段について図1及び、図2を参照しながら説明する。

[0053] 図2は、処理ガス吐出手段30のノズル部301から供給される処理ガスGが、ロール電極10A、10Bと処理ガス吐出手段30との間隙部である被覆空間部302A、302Bを通過するときの流れと、放電間隙100(放電部100)を通過するときの流れを模式的に示したものである。

[0054] 図2において、ノズル部301から供給された処理ガスGは、放電部100を通過する際、放電部100の最狭部がボトルネックとなり全量が放電部100を通過できず、一部は逆流してロール電極10A、10Bと処理ガス吐出手段30との被覆空間部302A、302Bに向かう。被覆空間部302A、302Bに入った処理ガスGは、処理ガスGに含んでいる物質の一部は気化されず、パーティクル(微粉体)として浮遊する。このパーティクルは処理時間とともに次第に電極表面、被処理基材の表面に降り積もり、さらに基材の製膜中に混入することによって、薄膜の膜質(ヘイズ)が劣化する。さらに、パーティクルが電極表面を含む反応容器内に飛散することにより放電状態が変化し、その結果連続的に安定した処理や製膜は困難となるので、処理ガスGの全量が放電部100を通過することが必要になる。そのためには、処理ガスGが通過する経路中に障害となる(抵抗となる)ものができるだけ少ないことが望ましい。

[0055] 処理ガスGが、被覆空間部302A、302Bを通過するときを受けるガスの流れ抵抗値を P_a とし、放電部100を通過するときを受けるガスの流れ抵抗値を P_b としたとき、処理ガスGが、被覆空間部302A、302Bに回り込まないためには P_a を大きくすることが必要である。

[0056] ここで、一般的に流れ抵抗値 P_a は式(1)で表される。

$$P = (3 \times Q \times \mu \times L) / (2 \times B^3 \times W) = K \times L / B^3 \cdots \text{式(1)}$$

Q: 流体の流量

μ : 流体の粘度

L: スリット長さ(本実施の形態では $r_2 \times \theta$)

B: スリット厚さ(本実施の形態では $r_2 - r_1$)

W: スリット幅 (ロール電極の長さ)

K: Q、 μ 、Wが一定のときの係数

ここで r_1 はロール電極の半径、 r_2 はロール電極の回転中心から処理ガス供給手段までの距離、 θ は被覆空間部302(スリット長さL)とロール電極の回転中心とのなす角であり、図3にて模式的に示す。

[0057] 式(1)では流れ抵抗値Pはスリット長さLに比例し、スリット厚さBの3乗に反比例することを示している。

[0058] Paを大きくするためには

- 1) Bを小さくするか、またはLを長くする。
 - 2) 流体が通過する流路の抵抗を上げる(流量Qを下げる)。
 - 3) 流体の粘度 μ を増加させる(流体の温度を上昇させる)。
- ことである。

〈実施例〉

上記1)に関して、スリット幅Bとスリット長さLの関係について実験的に調べた結果を表1に示す。

[0059] [表1]

	b (放電部距離mm)	θ (°)	膜面粉
実施例	0.1	10	○
比較例	3	5	×

[0060] すなわち、放電部100の距離bが

$0.1 \leq b \leq 2.0$ であり、 θ が

$$\pi / 18 \leq \theta$$

という条件の時、膜面粉が発生しないことが解った。

また、パーティクル発生と膜ヘイズ発生に関し、ガスが受ける抵抗値 P_a と P_b との比 P_a/P_b と、ガスの排気流量との関係を調べその結果を表2に示す。

[0061] [表2]

	スリット厚	P_a/P_b	排気流量	膜面粉	膜ヘイズ
実施例	$B = b$	10	大	○	○
比較例 1	$B = b$	1	小	○	×
比較例 2	$B = 2b$	0.5	小	×	×

[0062] なお、表1、2において、○印は問題がないレベルを表し、×印は不良であることを表す。

ここで B は、図3に示す間隙幅であり、 b は放電部100の寸法である。

表1において、処理ガス G が受ける流れの抵抗値 P_a が、放電部100を通過する時に生じるときの抵抗値 P_b よりも大きく、かつガス排出手段に流れ込むガスのガス排気流量が処理ガス吐出手段でのガス供給流量より大きい場合、微粒子(パーティクル)が製膜中に混入することがなく、薄膜の膜質(ヘイズ)の劣化も問題のないレベルであった。

すなわち $1 < P_a/P_b$

がパーティクル付着、膜ヘイズに対して望ましい。

比較例1は排気流量をガス供給量よりも少ない場合、膜ヘイズの劣化に対して不良であった。また、比較例2に示すように $P_a/P_b = 0.5$ で排気流量が少ない場合パーティクル不着が発生し、膜ヘイズの劣化に対しても不良であった。

流路の抵抗値を上げるという点に関し

処理ガス供給部から供給されたガスの流量を Q_{in} 、排ガス排気手段において排気されたガスの流量を Q_{out} としたときの排気流量比(Q_{out}/Q_{in})により、パーティクル発生と、膜ヘイズの劣化を目視にて判定した。このとき、実験によれば

$1 < Q_{out}/Q_{in}$

であれば、パーティクル付着、膜ヘイズに対して問題がなかった。しかしさらに、

$2 \leq Q_{out}/Q_{in} \leq 10$

がより望ましい排気流量比であった。

次に、ガスが排気する流路抵抗値を上げる手段として、ガスが通過する流路の表面粗さを増やす方法を用いた。本実施の形態では、処理ガス吐出手段30の被覆空間部302A、302Bに面した表面の凹凸を、ロール電極の表面RHから凸部までの距離Hb1と、表面RHから凹部までの距離Hb2として表す(図4参照)。このときの比Hb1/Hb2と膜面に付着する膜面粉(パーティクル)の関係を表3に示す。

[0063] [表3]

	H b 1 / H b 2	膜面粉
実施例	0.5	○
比較例 1	1	△

[0064] 表3より

$$Hb1/Hb2 \leq 0.5$$

であれば膜面に粉(パーティクル)が付着しにくいことが実験により求められた。表において○印は問題ないレベル、△印は多少問題があるが不良としないレベルであることを表す。

3) 気体の温度による抵抗の制御

気体は温度が上昇するに伴い気体の粘性が増え、気体の流れ抵抗値が変化する。すなわち処理ガスの温度をTa℃、一對のロール電極が放電する間隙の処理ガス温度をTb℃とすると、表4のようになる。

[0065] [表4]

	T a °C	T b °C	膜面粉
実施例	200	100	○
比較例	100	100	×

[0066] 表4より

$$1 < Ta/Tb$$

すなわち処理ガスの温度の方が対向電極ロール間を通過するガスの温度より高いとき膜面に粉(パーティクル)が付着しにくい。表において×印は不良であることを表す。

[0067] なお実施例として共通の条件は以下の通り。

〈パーティクル付着の評価〉

パーティクル付着の評価は、裸眼にて目視判定、または顕微鏡にて目視判定した。

〈ヘイズ〉

ヘイズはASTM-D1003-52に従って測定した。

《基材フィルム》

基材厚128 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)を使用した。

《成膜条件》

〈処理ガス1〉

放電ガス:窒素 94.9体積%

薄膜形成ガス:原料ガス:テトラエトキシシラン

(リンテック社製気化器にて窒素ガスに混合して気化) 0.1体積%

反応ガス:酸素ガス 5.0体積%

〈処理ガス2〉

放電ガス:窒素ガス 97.9体積%

薄膜形成ガス:テトライソプロポキシチタン 0.1体積%

添加ガス:水素 2.0体積%

〈補助ガス〉

窒素 100体積%

〈電源条件〉

第1電極側

周波数 80kHz

出力密度 $5\text{W}/\text{cm}^2$

第2電極側

周波数 13.56MHz

出力密度 $5\text{W}/\text{cm}^2$

〈ロール電極〉

ロール直径: ϕ 300mm

以上から、大気圧プラズマ放電による薄膜形成方法において、ガスの流れ抵抗及び、供給と排気の流量を調整して、浮遊した微粒子が基材の製膜中に混入することがない薄膜形成装置、及び、薄膜形成方法を提供することができた。

[0068] すなわち、

処理ガスGが被覆空間部302A、302Bを通過する時に生じる流れ抵抗Paと、放電部100を通過する時に生じる流れ抵抗Pbとの比が、

$$1 < Pa / Pb$$

であり、

かつ排ガス排出手段でのガス排気流量Qoutと、処理ガス吐出手段30でのガス供給流量Qinとの比が、

$$1 < Q_{out} / Q_{in}$$

であることが良く、さらに

$$10 \leq Pa / Pb \leq 1000、$$

$$2 \leq Q_{out} / Q_{in} \leq 10$$

であること。

前記ガス排気流量Qoutと、前記処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段ガス吐出流量Qinとの比が、

$$2 \leq Q_{out} / Q_{in} \leq 10$$

であること。

放電部100の距離bが、 $0.1 \leq b \leq 2.0$ (mm) であるか、又は、図2に示すロール電極の中心からの角度 θ が、 $\pi / 18 \leq \theta$ であること、

の少なくとも一方が成立していること。

処理ガス吐出手段の被覆空間部302A、302Bに面する表面は、凹凸した粗面を有し、ロール電極10A、10Bの表面RHから凸部までの距離Hb1と、表面RHから凹部までの距離Hb2と、の比が

$$Hb1 / Hb2 \leq 0.5 \text{ であること。}$$

被覆空間部302A、302Bに熱を与える機構を有し、処理ガスGが被覆空間部を通過するときの処理ガスGの温度Taと、放電部100を通過するときの処理ガス温度Tb

と、の比が

$1 \leq T_a / T_b$ であること。

を満足することである。

請求の範囲

- [1] 連続的に移送する基材の表面に、大気圧もしくはその近傍の圧力下でプラズマ放電処理して薄膜を形成する薄膜形成装置であつて、
所定の間隙を有して対向し、回転する一対のロール電極と、
前記一対のロール電極に電圧を印加してプラズマ放電を発生させるプラズマ放電手段と、
前記プラズマ放電手段に前記基材を移送する移送手段と、
前記プラズマ放電手段を通過する前記基材に処理ガスを前記所定の間隙の方向に吐出させる処理ガス吐出手段と、
前記処理ガスが前記プラズマ放電手段を通過した後のガスを排出するガス排出手段と、
前記処理ガス吐出手段と前記一対のロール電極の表面との間に、ロール電極の表面に沿って軸方向に一定の空間を有する被覆空間部と、
を有し、
前記処理ガスが、処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段前記被覆空間部を通過する時に受ける流れ抵抗 P_a と、前記一対のロール電極の、前記所定の間隙を通過する時に受ける流れ抵抗 P_b と、の比が、
 $1 < P_a / P_b$
であり、
かつ前記ガス排出手段が取り込む排ガスのガス排気流量 Q_{out} と、前記処理ガス吐出手段が前記処理ガスを吐出するガスのガス吐出流量 Q_{in} と、の比が、
 $1 < Q_{out} / Q_{in}$
であることを特徴とする薄膜形成装置。
- [2] 前記処理ガスが、前記処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段流れ抵抗 P_a と、前記流れ抵抗 P_b と、の比が、
 $10 \leq P_a / P_b \leq 1000$
であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成装置。
- [3] 前記ガス排気流量 Q_{out} と、前記処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段ガス吐出流量

Q_{in} との比が、

$$2 \leq Q_{out} / Q_{in} \leq 10$$

であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成装置。

- [4] 前記処理ガス吐出手段前記一对のロール電極の、前記所定の間隙の距離 b が、
 $0.1 \leq b \leq 2.0$ (mm)

であるか、又は、

前記被覆空間部の軸方向から見た円弧は、前記ロール電極の中心からの角度 θ が、

$$\pi / 18 \leq \theta$$

であること、

の少なくとも一方が成立していることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成装置。

- [5] 前記処理ガス吐出手段の前記被覆空間部に面する表面は、処理ガス吐出手段処理ガス吐出手段凹凸した粗面を有し、前記ロール電極の表面RHから凸部までの距離Hb1と、前記表面RHから凹部までの距離Hb2と、の比が

$$Hb1 / Hb2 \leq 0.5$$

であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成装置。

- [6] 前記処理ガス吐出手段被覆空間部に熱を与える機構を有し、前記処理ガスが前記被覆空間部を通過するときの処理ガスの温度 T_a と、前記一对のロール電極が放電する前記所定の間隙を通過するときの処理ガス温度 T_b と、の比が

$$1 \leq T_a / T_b$$

であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜形成装置。

- [7] 連続的に移送する基材の表面に、大気圧もしくはその近傍の圧力下でプラズマ放電処理して薄膜を形成する薄膜形成方法であって、
所定の間隙を有して対向し、回転する一对のロール電極と、
前記一对のロール電極に電圧を印加してプラズマ放電を発生させるプラズマ放電工程と、
前記プラズマ放電工程に前記基材を移送する移送工程と、

前記プラズマ放電工程を通過する前記基材に処理ガスを前記所定の間隙の方向に吐出させる処理ガス吐出工程と、

前記処理ガスが前記プラズマ放電工程を通過した後のガスを排出するガス排出工程と、

前記処理ガス吐出工程と前記一对のロール電極の表面との間に、ロール電極の表面に沿って軸方向に一定の空間を有する被覆空間部と、

を有し、

前記処理ガスが、前記被覆空間部を通過する時に受ける流れ抵抗 P_a と、前記一对のロール電極の、前記所定の間隙を通過する時に受ける流れ抵抗 P_b と、の比が、

$$1 < P_a / P_b$$

であり、

かつ前記ガス排出工程が取り込む排ガスのガス排気流量 Q_{out} と、前記処理ガス吐出工程が前記処理ガスを吐出するガスのガス吐出流量 Q_{in} と、の比が、

$$1 < Q_{out} / Q_{in}$$

であることを特徴とする薄膜形成方法。

[8] 前記処理ガスが、前記流れ抵抗 P_a と、前記流れ抵抗 P_b と、の比が、

$$10 \leq P_a / P_b \leq 1000$$

であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の薄膜形成方法。

[9] 前記ガス排気流量 Q_{out} と、前記ガス吐出流量 Q_{in} との比が、

$$2 \leq Q_{out} / Q_{in} \leq 10$$

であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の薄膜形成方法。

[10] 前記前記一对のロール電極の、前記所定の間隙の距離 b が、

$$0.1 \leq b \leq 2.0 \text{ (mm)}$$

であるか、又は、

前記被覆空間部の軸方向から見た円弧は、前記ロール電極の中心からの角度 θ が、

$$\pi / 18 \leq \theta$$

であること、

の少なくとも一方が成立していることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の薄膜形成方法。

- [11] 前記処理ガス吐出工程の前記被覆空間部に面する表面は、凹凸した粗面を有し、前記ロール電極の表面RHから凸部までの距離Hb1と、前記表面RHから凹部までの距離Hb2と、の比が

$$Hb1/Hb2 \leq 0.5$$

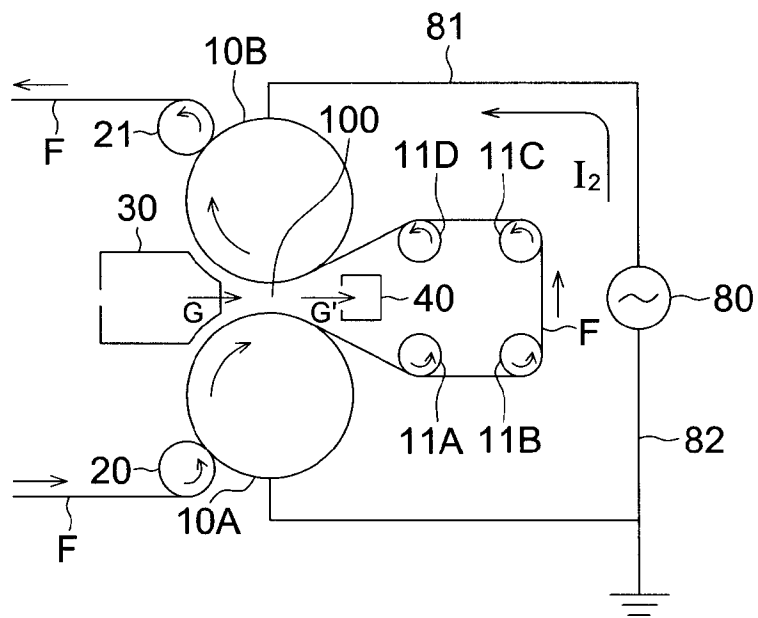
であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の薄膜形成方法。

- [12] 前記被覆空間部に熱を与える機構を有し、前記処理ガスが前記被覆空間部を通過するときの処理ガスの温度Taと、一对の前記ロール電極が放電する前記所定の間隙を通過するときの処理ガス温度Tbと、の比が

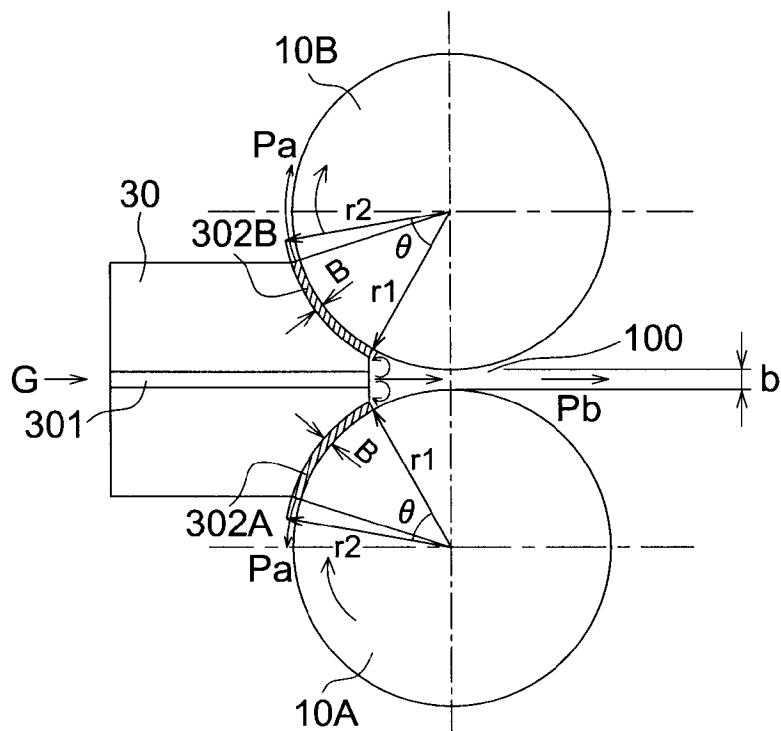
$$1 \leq Ta/Tb$$

であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の薄膜形成方法。

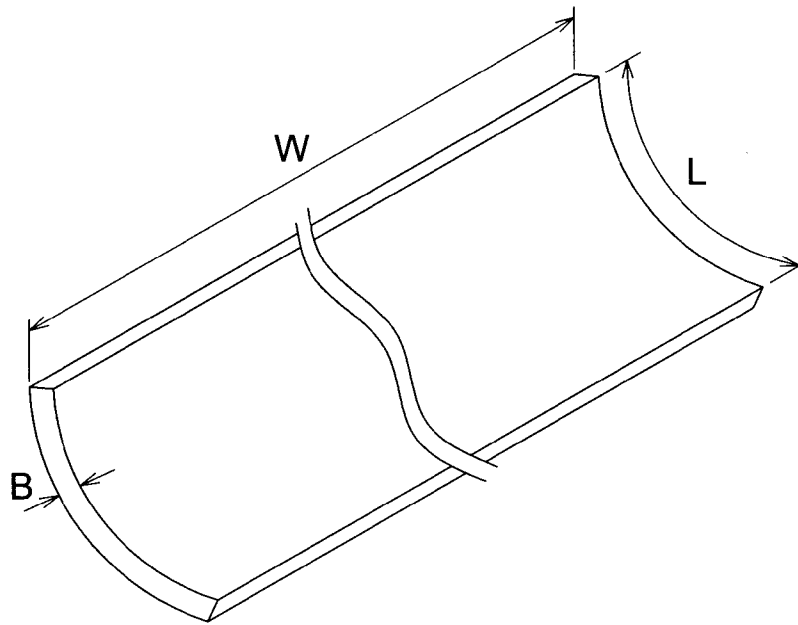
[図1]



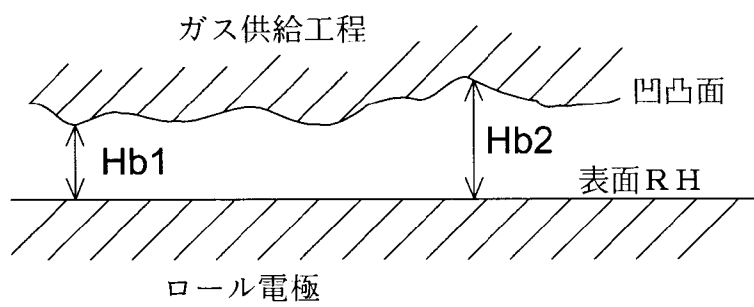
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/455(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)

C23C16/00-16/56, H01L21/205, 21/31, 21/365, 21/469, 21/86, B29C71/04, C08J7/00-7/02, 7/12-7/18

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
A	JP 2003-171770 A (Konica Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims 1, 4, 7, 9, 12, 16, 17; Par. Nos. [0035], [0042], [0043], [0046], [0049]; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2004-189958 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims 1, 4, 7, 9, 13, 16, 17; Par. Nos. [0045], [0046], [0053], [0057], [0067]; Fig. 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2001-279457 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-12

☒ 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
19 November, 2007 (19.11.07)

Date of mailing of the international search report
04 December, 2007 (04.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/066255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-093870 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 April, 2003 (02.04.03), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2003-154256 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C16/455 (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（I P C）） Int.Cl. C23C16/00-16/56, H01L21/205, 21/31, 21/365, 21/469, 21/86, B29C71/04, C08J7/00-7/02, 7/12-7/18			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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	
A	JP 2003-171770 A（コニカ株式会社）2003.06.20, 請求項1, 4, 7, 9, 12, 16, 17, 段落[0035], [0042], [0043], [0046], [0049], および図1（ファミリーなし）	1-12	
A	JP 2004-189958 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2004.07.08, 請求項1, 4, 7, 9, 13, 16, 17, 段落[0045], [0046], [0053], [0057], [0067], および図1 （ファミリーなし）	1-12	
☒ 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 1 9 . 1 1 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 0 4 . 1 2 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 若土 雅之	4 G 3 7 7 4 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
A	JP 2001-279457 A (積水化学工業株式会社) 2001. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-093870 A (積水化学工業株式会社) 2003. 04. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2003-154256 A (積水化学工業株式会社) 2003. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-12