

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6426953号
(P6426953)

(45) 発行日 平成30年11月21日 (2018.11.21)

(24) 登録日 平成30年11月2日 (2018.11.2)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 16/505 (2006.01)
H 0 5 H 1/24 (2006.01)
C 2 3 C 16/26 (2006.01)
C 0 8 J 7/00 (2006.01)

C 2 3 C 16/505
H 0 5 H 1/24
C 2 3 C 16/26
C 0 8 J 7/00 3 0 6
C 0 8 J 7/00 C F D

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-181133 (P2014-181133)
(22) 出願日 平成26年9月5日 (2014.9.5)
(65) 公開番号 特開2016-56390 (P2016-56390A)
(43) 公開日 平成28年4月21日 (2016.4.21)
審査請求日 平成29年5月10日 (2017.5.10)

(73) 特許権者 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(74) 代理人 100085556
弁理士 渡辺 昇
(74) 代理人 100115211
弁理士 原田 三十義
(72) 発明者 中野 良憲
京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2
積水化学工業株式会社内
(72) 発明者 岩崎 政樹
京都府京都市南区上鳥羽上調子町2-2
積水化学工業株式会社内

審査官 若土 雅之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルム表面処理方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続する被処理フィルムをほぼ大気圧の電極間ギャップに通し、前記電極間ギャップにおいて前記被処理フィルムの表面に膜原料成分を含む処理ガスを接触させるとともに放電によって成膜するフィルム表面処理装置であって、

前記被処理フィルムの一部が湾曲フィルム部となって巻き付けられる円筒形のロール電極と、

前記ロール電極との間に前記電極間ギャップを画成する平らな対向面を有し、前記被処理フィルムの他の一部が平フィルム部となって前記対向面に被さる平板電極と、

前記被処理フィルムにおける前記湾曲フィルム部と前記平フィルム部との間の部分を、前記電極間ギャップの外部で折り返させて、折り返しフィルム部とする折り返しガイドと

、

前記ロール電極の回転部を含み、前記被処理フィルムをその連続方向に沿って搬送する搬送機構と、

前記湾曲フィルム部と前記平フィルム部との間に前記処理ガスを供給する供給ノズルと

、

前記ロール電極と前記平板電極との間に電界を印加して前記放電を生成する高周波電源と、

前記ロール電極を介して前記被処理フィルムを温調する温調部と、

を備え、

10

20

前記供給ノズルが、前記電極間ギャップと前記折り返しガイドとの間に配置され、かつ前記対向面と平行に対面する側面と、前記ロール電極と対面するとともに前記電極間ギャップに近づくにしたがって前記平板電極側面へ向けて傾く斜側面と、前記側面及び斜側面の前記電極間ギャップ側の縁どうし間に設けられた吹き出し口とを有していることを特徴とするフィルム表面処理装置。

【請求項 2】

前記平フィルム部を、前記平板電極の前記対向面から前記ロール電極側へ離して、前記連続方向へ搬送可能に支持する支持ガイドを、更に備えたことを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム表面処理装置。

【請求項 3】

前記膜原料成分が、常温で気相であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のフィルム表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被処理フィルムを表面処理する方法及び装置に関し、特に大気圧近傍下において、連続する被処理フィルムにプラズマ成膜するのに適したフィルム表面処理方法及び装置に関する。

に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、ロール電極と平板電極からなる電極構造が記載されている。これら電極間のギャップが放電空間となる。ロール電極に被処理フィルムが掛け回されている。被処理フィルムにモノマーを塗布した後、上記放電空間でプラズマ照射することによって成膜している。この特許文献 1 の装置では、ロール電極における放電空間に面する表面部分は被処理フィルムにて覆われている。一方、平板電極は、直接的に放電空間に面している。

【0003】

特許文献 2 には、一対のロール電極からなる電極構造が記載されている。これら一対のロール電極どうし間の最狭部及びその周辺が放電空間となる。被処理フィルムは、一方のロール電極に掛け回され、上記放電空間に通された後、折り返されて、再び上記放電空間に通され、他方のロール電極に掛け回されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 25604 号公報

【特許文献 2】特許第 5167431 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 の装置では、平板電極が放電空間に直接的に面しているため、平板電極への付着物が多く、品質が安定せず、歩留まりが悪い。また、付着物を除去する必要性から、長時間の連続運転は不可能である。

特許文献 2 の装置では、電極への付着物の問題は解消できる。しかし、投入電力を大きくすると、一対のロール電極どうし間における最狭部から離れた箇所にアーク状の放電が発生しやすくなり、被処理物の表面の膜質が粉化する等の劣化を招くおそれがある。したがって、投入電力をあまり大きくできず、所要の膜厚を得るには、搬送速度を低速にして処理時間を長くする必要がある。

本発明は、上記事情に鑑み、被処理フィルムへのプラズマ成膜において、電極への付着物を防止して歩留まりを向上させるとともに、投入電力を大きくして高速処理しつつ良好

10

20

30

40

50

な膜質を確保することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、本発明方法は、連続する被処理フィルムをほぼ大気圧の電極間ギャップに通し、前記電極間ギャップにおいて前記被処理フィルムの表面に膜原料成分を含む処理ガスを接触させるとともに放電によって成膜するフィルム表面処理方法であって、

円筒形状のロール電極に前記被処理フィルムの一部を巻き付けて、前記一部を湾曲フィルム部とし、

かつ、前記ロール電極との間に前記電極間ギャップを画成する平らな対向面を有する平板電極における前記対向面に、前記被処理フィルムの他の一部を被せて、前記他の一部を、前記湾曲フィルム部との間に平フィルム部とし、

かつ、前記被処理フィルムにおける前記湾曲フィルム部と前記平フィルム部との間の部分を前記電極間ギャップの外部で折り返させて、折り返しフィルム部とし、

前記ロール電極を回転させて、前記被処理フィルムをその連続方向に沿って搬送しながら、

前記湾曲フィルム部と前記平フィルム部との間に前記処理ガスを供給するとともに、

前記ロール電極と前記平板電極との間に電界を印加して前記放電を生成し、

さらに、前記ロール電極を介して、前記被処理フィルムを温調することを特徴とする。

この発明方法によれば、被処理フィルムによってロール電極だけでなく平板電極をも覆うことができる。したがって、ロール電極だけでなく平板電極についても、膜が付着して汚れるのを防止できる。これによって、歩留まりを向上できる。また、電極構造をロール電極と平板電極との対によって構成することで、投入電力を大きくした際に、電極間ギャップの最狭部から離れた箇所でアーク状の放電が形成されるのを防止でき、良好な膜質を確保することができる。さらに、投入電力を大きくすることで、高速処理を行うことができる。しかも、一対の電極のうちの1つをロール電極にて構成して、これに被処理フィルムを巻き付けて接触させることで、ロール電極を温調すれば、このロール電極を介して被処理フィルムを温調することができる。これによって、被処理フィルムが熱変形を来すのを防止できる。

【0007】

前記平フィルム部を、前記平板電極の前記対向面から前記ロール電極側へ離して、かつ前記連続方向へ搬送可能に支持することが好ましい。

これによって、被処理フィルムの温調等のために一対の電極のうちの1つをロール電極にて構成した場合において、電極間ギャップをできるだけ様な大きさにするために、他方の電極を平板電極で構成したとしても、被処理フィルムが、平板電極と摺擦したり平板電極の角部などに引っ掛かったりするのを防止できる。したがって、被処理フィルムの損傷を防止できるとともに搬送を支障無く行うことができ、円滑かつ連続的に被処理フィルムを表面処理することができる。

【0008】

好ましくは、前記膜原料成分が、常温で気相である。したがって、電極間ギャップでのプラズマ放電によって、膜原料成分が気相プラズマ重合反応を起こしながら被処理フィルムに接触して膜化される。投入電力を大きくした場合のアーク状の放電を防止することで、上記気相プラズマ重合反応を安定的に起こすことができ、膜質を良好に保つことができる。

ここで、常温とは、0 ～ 40 程度の温度範囲を言う。

常温で気相の膜原料成分としては、例えばアセチレン (C_2H_2)、エチレン (C_2H_4)、メタン (CH_4) 等が挙げられる。形成される膜の性能改善、特に、次工程の材料との密着性を上げるために酸化成分を添加してもよい。その場合の好ましい膜原料成分としては、例えば一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2)、亜酸化窒素 (N_2O)、酸素 (O_2) 等が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

また、本発明装置は、連続する被処理フィルムをほぼ大気圧の電極間ギャップに通し、前記電極間ギャップにおいて前記被処理フィルムの表面に膜原料成分を含む処理ガスを接触させるとともに放電によって成膜するフィルム表面処理装置であって、

前記被処理フィルムの一部が湾曲フィルム部となって巻き付けられる円筒形のロール電極と、

前記ロール電極との間に前記電極間ギャップを画成する平らな対向面を有し、前記被処理フィルムの他の一部が平フィルム部となって前記対向面に被さる平板電極と、

前記被処理フィルムにおける前記湾曲フィルム部と前記平フィルム部との間の部分を、前記電極間ギャップの外部で折り返させて、折り返しフィルム部とする折り返しガイドと

10

、
前記ロール電極の回転部を含み、前記被処理フィルムをその連続方向に沿って搬送する搬送機構と、

前記湾曲フィルム部と前記平フィルム部との間に前記処理ガスを供給する供給ノズルと

、
前記ロール電極と前記平板電極との間に電界を印加して前記放電を生成する高周波電源と、

前記ロール電極を介して前記被処理フィルムを温調する温調部と、
を備えたことを特徴とする。

この発明装置によれば、被処理フィルムによってロール電極だけでなく平板電極をも覆うことで、これら電極への膜付着を防止できる。したがって、歩留まりを向上できる。また、投入電力を大きくした際に、電極間ギャップの最狭部から離れた箇所でアーク状の放電が形成されるのを防止でき、良好な膜質を確保することができる。さらに、投入電力を大きくすることで、高速処理を行うことができる。しかも、被処理フィルムがロール電極に接触されるから、ロール電極に温調部を設けることで、ロール電極を介して被処理フィルムを温調することができる。これによって、被処理フィルムが熱変形を来すのを防止できる。

20

【 0 0 1 0 】

前記フィルム表面処理装置が、前記平フィルム部を、前記平板電極の前記対向面から前記ロール電極側へ離して、前記連続方向へ搬送可能に支持する支持ガイドを、更に備えていることが好ましい。これによって、被処理フィルムが平板電極と摺擦して損傷したり、被処理フィルムの搬送に支障を来したりするのを防止できる。

30

【 0 0 1 1 】

前記フィルム表面処理装置において、前記膜原料成分は、常温で気相であることが好ましい。

前記供給ノズルが、前記電極間ギャップと前記折り返しガイドとの間に配置され、かつ前記対向面と平行に対面する側面と、前記ロール電極と対面するとともに前記電極間ギャップに近づくしたがって前記平板電極側面へ向けて傾く斜側面と、前記側面及び斜側面の前記電極間ギャップ側の縁どうし間に設けられた吹き出し口とを有していることが好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

本発明のプラズマ表面処理は、大気圧近傍で行なわれる大気圧プラズマ表面処理に好適である。ここで、大気圧近傍とは、 $1.013 \times 10^4 \sim 50.663 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲を言い、圧力調整の容易化や装置構成の簡便化を考慮すると、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4 \text{ Pa}$ が好ましく、 $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4 \text{ Pa}$ がより好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、被処理フィルムへのプラズマ成膜処理において、電極への付着物を防止して歩留まりを向上できるとともに、投入電力を大きくして高速処理しながら良好な膜

50

質を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、本発明の一実施形態に係るフィルム表面処理装置の概略構成を示す側面断面図である。

【図 2】図 2 は、上記フィルム表面処理装置の前段処理部の電極間ギャップ及びその周辺を拡大して示す側面断面図である。

【図 3】図 3 は、比較例 2 , 3 において用いたフィルム表面処理装置の概略構成を示す側面断面図である。

【図 4】図 4 は、実施例 1 における処理後の被処理フィルムの表面を撮影した写真である 10

。【図 5】図 5 は、比較例 1 における未処理の被処理フィルムの表面を撮影した写真である。

【図 6】図 6 は、比較例 2 における処理後の被処理フィルムの表面を撮影した写真である。

【図 7】図 7 は、比較例 3 における処理後の被処理フィルムの表面を撮影した写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の一実施形態を図面に示したがつて説明する。 20

図 1 は、フィルム表面処理装置 1 を示したものである。処理対象の被処理フィルム 9 は、一方向へ長く連続する薄肉の帯状になっている。被処理フィルム 9 の材質は、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、シクロオレフィンポリマー（COP）等の樹脂である。この被処理フィルム 9 が、連続方向と直交する幅方向を図 1 において紙面と直交する処理幅方向に向けて、フィルム表面処理装置 1 に装着されている。フィルム表面処理装置 1 は、被処理フィルム 9 を、その連続方向に沿って搬送することで電極間ギャップ 2 h（放電空間）に通しながら、電極間ギャップ 2 h 内において、被処理フィルム 9 の表面に膜原料を含む処理ガスを接触させるとともに放電プラズマを照射する。これによって、被処理フィルム 9 への成膜処理を行なう。ここでは、例えば被処理フィルム 9 の表面に酸素バリア性等 30 を付与する機能膜を成膜する。

【 0 0 1 6 】

フィルム表面処理装置 1 は、複数段の処理部 2 を備えている。これら複数段の処理部 2 が、被処理フィルム 9 の搬送方向（図 1 において概略左右方向）に沿って直列に並べられている。ここでは、前段（図 1 において左）と後段（図 1 において右）の 2 段の処理部 2 , 2 が設けられている。以下、これら処理部 2 , 2 を互いに区別するときは、前段の処理部 2 については符号を「2 A」を付し、後段の処理部 2 については符号を「2 B」とする。前段処理部 2 A 及び後段処理部 2 B は、搬送方向の中間部を挟んでほぼ対称な構造になっている。 40

【 0 0 1 7 】

各処理部 2 は、ロール電極 1 1 と、プラズマヘッド 2 0 を有している。ロール電極 1 1 は、円筒状になっており、その軸線は処理幅方向（図 1 の紙面と直交する方向）へ向けられている。ロール電極 1 1 の少なくとも外周部は金属にて構成され、かつ外周面には固体誘電体層（図示せず）が被膜されている。ロール電極 1 1 は、電氣的に接地されている。これによって、ロール電極 1 1 は、接地電極を構成している。ロール電極 1 1 には回転モータ 1 3（回転部）が接続されている。回転モータ 1 3 によって、ロール電極 1 1 がその軸線まわりに回転駆動される。前段処理部 2 A のロール電極 1 1 と後段処理部 2 B のロール電極 1 1 とは、互いに同じ速度で同一方向（図 1 において時計回り）に回転される。 50

【 0 0 1 8 】

各ロール電極 1 1 には、温調部 1 6 が組み込まれている。温調部 1 6 は、ロール電極 1

1 内の温調路 1 6 a を含む。水等の冷却媒体（温調媒体）が温調路 1 6 a に通されることで、ロール電極 1 1 が冷却（温調）される。

【 0 0 1 9 】

前段処理部 2 A においては、ロール電極 1 1 の搬送方向の下流側（図 1 において右）の側方にプラズマヘッド 2 0 が配置されている。後段処理部 2 B においては、ロール電極 1 1 の搬送方向の上流側（図 1 において左）の側方にプラズマヘッド 2 0 が配置されている。後段処理部 2 B のプラズマヘッド 2 0 は、前段処理部 2 A のプラズマヘッド 2 0 よりも搬送方向の下流側（図 1 において右）に離れている。

【 0 0 2 0 】

各プラズマヘッド 2 0 は、平板電極本体 2 2 と、固体誘電体板 2 3 と、ホルダ 2 5 を有している。ホルダ 2 5 によって平板電極本体 2 2 及び固体誘電体板 2 3 が保持されている。平板電極本体 2 2 は、ロール電極 1 1 の軸線と平行に処理幅方向（図 1 の紙面直交方向）へ延びる長尺平板状になっている。図 1 に示すように、平板電極本体 2 2 の上記延び方向と直交する断面は、長手方向を上下（縦方向）に向けた四角形になっている。

【 0 0 2 1 】

図 2 に示すように、平板電極本体 2 2 におけるロール電極 1 1 を向く面 2 2 a は、放電生成面 2 2 a となっている。この放電生成面 2 2 a に固体誘電体板 2 3 が設けられている。固体誘電体板 2 3 は、セラミック等の固体誘電体にて構成され、放電生成面 2 2 a よりも大面積の薄板状になっている。この固体誘電体板 2 3 が、放電生成面 2 2 a と平行に向けられて、放電生成面 2 2 a の全面に被さっている。固体誘電体板 2 3 の縦方向（上下）の両端部は、平板電極本体 2 2 よりも上下に突出されている。固体誘電体板 2 3 における放電生成面 2 2 a に被さる部分 2 3 a と平板電極本体 2 2 とによって、平板電極 2 1 が構成されている。固体誘電体板 2 3 におけるロール電極 1 1 を向く面が、平板電極 2 1 の対向面 2 1 a を構成している。

【 0 0 2 2 】

フィルム表面処理装置 1 には、2 つの処理部 2 A 及び 2 B に共通の高周波電源 3 が設けられている。この高周波電源 3 が、前段処理部 2 A 及び後段処理部 2 B の平板電極 2 1 , 2 1 に接続されている。高周波電源 3 は、例えば商用交流を直流変換し、更に、この直流電力を高周波変換する。この高周波電力を平板電極 2 1 に供給する。したがって、平板電極 2 1 は、高圧電極を構成している。

なお、高周波電源 3 が、処理部 2 A , 2 B ごとに別々に設けられていてもよい。

【 0 0 2 3 】

平板電極 2 1 には、温調部 2 6 が組み込まれている。温調部 2 6 は、平板電極本体 2 2 内の温調路 2 6 a を含む。水等の冷却媒体（温調媒体）が温調路 2 6 a に通されることで、平板電極 2 1 が冷却（温調）される。

【 0 0 2 4 】

各処理部 2 において、ロール電極 1 1 と平板電極 2 1 とが対向方向（図 1 において左右）に対向している。図 2 に示すように、ロール電極 1 1 の周面における平板電極 2 1 側の周面部分 1 1 a と、平板電極 2 1 の対向面 2 1 a との間に、狭い電極間ギャップ 2 h が形成されている。電極間ギャップ 2 h は、図 2 の紙面と直交する処理幅方向へ延びるとともに、幅方向を縦方向（上下）に向け、かつ厚み方向を対向方向（図 1 の左右）に向けた空間になっている。電極間ギャップ 2 h の上記対向方向（図 1 の左右）に沿う厚みは、ロール電極 1 1 の軸線と同じ高さにおいて最も狭くなり、この最狭部から上下へ離れるにしたがって増大している。電極間ギャップ 2 h の最狭部の間隔 d_{2h} は、好ましくは、 $d_{2h} = 0.6 \text{ mm} \sim 2.0 \text{ mm}$ 程度であり、より好ましくは $d_{2h} = 1 \text{ mm}$ 程度である。なお、図 1 及び図 2 における間隔 d_{2h} は、ロール電極 1 1 の直径及び平板電極 2 1 の縦寸法（上下方向の寸法）等に対して誇張されている。電極間ギャップ 2 h の上下両端部は、外部へ開放されている。電極間ギャップ 2 h の圧力は、ほぼ大気圧になっている。

【 0 0 2 5 】

図 1 に示すように、電極間ギャップ 2 h の下方の外部には、一对の折り返しガイドロー

10

20

30

40

50

ル 3 1 , 3 1 (折り返しガイド) が配置されている。各折り返しガイドロール 3 1 の回転軸線は、処理幅方向 (図 1 の紙面直交方向) へ向けられている。一对の折り返しガイドロール 3 1 , 3 1 が上記対向方向 (図 1 において左右) に離れて平行に並べられている。

【 0 0 2 6 】

プラズマヘッド 2 0 の縦方向 (上下方向) の両側部には、支持ガイドロール 3 2 , 3 2 (支持ガイド) がそれぞれ設けられている。各支持ガイドロール 3 2 の回転軸線は、処理幅方向 (図 1 の紙面直交方向) へ向けられている。上下一対の支持ガイドロール 3 2 , 3 2 が、プラズマヘッド 2 0 を挟んで平行に並べられている。図 2 に示すように、支持ガイドロール 3 2 は、プラズマヘッド 2 0 の対向面 2 1 a よりも僅かにロール電極 1 1 側 (図 2 において左) へ突出している。支持ガイドロール 3 2 の対向面 2 1 a からの突出量 d_{32} は、電極間ギャップ 2 h の最狭部の間隔 d_{2h} の半分以下であり、例えば $d_{32} = 0.2 \text{ mm}$ 程度である。

10

図 1 に示すように、前段処理部 2 A と後段処理部 2 B の上側の支持ガイドロール 3 2 , 3 2 どうし間には、中継ガイドロール 3 3 が設けられている。

【 0 0 2 7 】

被処理フィルム 9 が、前段処理部 2 A のロール電極 1 1、折り返しガイドロール 3 1 , 3 1、支持ガイドロール 3 2 , 3 2 の順に掛け回されている。更に被処理フィルム 9 は、中継ガイドロール 3 3 を経て、後段処理部 2 B の支持ガイドロール 3 2 , 3 2、折り返しガイドロール 3 1 , 3 1、ロール電極 1 1 の順に掛け回されている。ガイドロール 3 1 , 3 2 , 3 3 は、それぞれ被処理フィルム 9 をその連続方向に搬送可能に支持している。回転モータ 1 3 によるロール電極 1 1 の回転駆動によって被処理フィルム 9 がその連続方向に搬送される。これに伴って、各ガイドロール 3 1 , 3 2 , 3 3 が、それぞれの軸線まわりに従動回転される。回転モータ 1 3、ロール電極 1 1、及びガイドロール 3 1 , 3 2 , 3 3 によって、搬送機構 3 0 が構成されている。

20

【 0 0 2 8 】

被処理フィルム 9 の一部 9 a は、ロール電極 1 1 の周面部分 1 1 a に約 4 分の 1 周 ~ 半周程度巻き付けられている。これによって、被処理フィルム 9 の一部 9 a が、周面部分 1 1 a に沿って部分円筒面状に湾曲し、湾曲フィルム部 9 a となっている。

【 0 0 2 9 】

被処理フィルム 9 の他の一部 9 b は、上下一対の支持ガイドロール 3 2 , 3 2 間に真っ直ぐ張り渡され、平板電極 2 1 の対向面 2 1 a に被さっている。この被処理フィルム 9 の他の一部 9 b は、平らな平フィルム部 9 b を構成している。電極間ギャップ 2 h 内における湾曲フィルム部 9 a と平フィルム部 9 b との間に、フィルム部間ギャップ 2 i が形成されている。図 2 に示すように、平フィルム部 9 b は、支持ガイドロール 3 2 の上記突出量 d_{32} だけ、対向面 2 1 a からロール電極 1 1 側へ僅かに離れている。平フィルム部 9 b と対向面 2 1 a との間には、狭い隙間 2 g が形成されている。平フィルム部 9 b によって、フィルム部間ギャップ 2 i と隙間 2 g とが隔てられている。隙間 2 g の厚み (平フィルム部 9 b の裏面から対向面 2 1 a までの間隔) は、支持ガイドロール 3 2 の突出量 d_{32} と実質等しく、電極間ギャップ 2 h の最狭部の厚み d_{2h} (周面部分 1 1 a と対向面 2 1 a との間隔) の半分以下である。更に好ましくは、隙間 2 g は、フィルム部間ギャップ 2 i の最狭部より狭い。

30

40

【 0 0 3 0 】

図 1 に示すように、被処理フィルム 9 における湾曲フィルム部 9 a と平フィルム部 9 b との間の部分 9 c は、電極間ギャップ 2 h よりも下方の外側へ引き出され、更にロール電極 1 1 及びプラズマヘッド 2 0 よりも垂下されている。この垂下部分 9 c が、折り返しガイドロール 3 1 , 3 1 に掛け回されることで折り返され、折り返しフィルム部 9 c となっている。

【 0 0 3 1 】

上記折り返しフィルム部 9 c の内部に供給ノズル 4 0 が配置されている。つまり、供給ノズル 4 0 が、折り返しフィルム部 9 c に囲まれるようにして、電極間ギャップ 2 h と折

50

り返しガイドロール 31 との間に配置されている。供給ノズル 40 は、ロール電極 11 及びプラズマヘッド 20 と平行に処理幅方向（図 1 の紙面直交方向）に延びている。供給ノズル 40 の処理幅方向と直交する断面形状は、電極間ギャップ 2h へ向かうにしたがって先細になっている。

【0032】

詳しくは、供給ノズル 40 は、斜側面 41 と側面 42 とを有している。側面 42 は、鉛直に向けられ、かつ平フィルム部 9b については対向面 21a と平行に近接して対面している。斜側面 41 は、ロール電極 11 の周面と近接して対面するとともに電極間ギャップ 21h に近づくにしたがって側面 42 へ向けて傾けられている。なお、図 1 及び図 2 において、側面 42 と平フィルム部 9b との間の間隙、及び斜側面 41 とロール電極 11 の周面との間の間隙は、供給ノズル 40 の厚さ（図 1 及び図 2 の左右方向の寸法）や、ロール電極 11 の直径及び平板電極 21 の縦寸法（上下方向の寸法）等に対して誇張されている。また、斜側面 41 は、平面であるが、ロール電極 11 の周面に沿う円筒凹面であってもよい。

【0033】

供給ノズル 40 の上端面（すなわち斜側面 41 と側面 42 の電極間ギャップ 21h を向く縁どうし間）に吹き出し口 43 が設けられている。吹き出し口 43 は、処理幅方向（図 1 の紙面直交方向）に延在するスリット状になっている。この吹き出し口 43 が、電極間ギャップ 2h における湾曲フィルム部 9a と平フィルム部 9b との間のギャップ 2i に臨んでいる。

【0034】

図 1 に示すように、フィルム表面処理装置 1 には、2 つの処理部 2A 及び 2B に共通の処理ガス供給源 4 が設けられている。この処理ガス供給源 4 が、前段処理部 2A 及び後段処理部 2B の供給ノズル 40、40 に接続されている。処理ガス供給源 4 は、処理ガスを供給ノズル 40 に供給する。図示は省略するが、供給ノズル 40 の内部には、処理幅方向に段階的に分岐するツリー状の拡散路や、処理幅方向に広がる拡散チャンバー等が設けられている。処理ガス供給源 4 からの処理ガスが、供給ノズル 40 において処理幅方向に均一に拡散されて吹き出し口 43 から吹き出される。

なお、処理ガス供給源 4 が、処理部 2A、2B ごとに別々に設けられていてもよい。

【0035】

処理ガス供給源 4 における処理ガスは、膜原料成分及び放電生成ガス成分を含む。好ましくは、膜原料成分は常温で気相である。したがって、気化器などは不要である。膜原料成分としては、例えばアセチレン（ C_2H_2 ）、エチレン（ C_2H_4 ）、メタン（ CH_4 ）、その他の不飽和炭化水素などの重合性モノマーが挙げられ、ここでは、アセチレン（ C_2H_2 ）が用いられている。

形成される膜の性能改善、特に、次工程の材料との密着性を上げるために酸化成分を添加してもよい。その場合の好ましい膜原料成分としては、例えば一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）、一酸化窒素（ NO ）、二酸化窒素（ NO_2 ）、亜酸化窒素（ N_2O ）、酸素（ O_2 ）等が挙げられる。

放電生成ガス成分は、電極間ギャップ 2h において安定的なプラズマ放電を生成するためのガスであり、好ましくは不活性ガスが用いられる。不活性ガスとしては、窒素（ N_2 ）の他、アルゴン（ Ar ）やヘリウム（ He ）等の希ガスが挙げられる。ここでは、放電生成ガスとして、コスト等の観点から窒素（ N_2 ）が用いられている。

【0036】

電極間ギャップ 2h の上方におけるロール電極 11 とプラズマヘッド 20 との間には、閉塞部材 50 が配置されている。閉塞部材 50 は、供給ノズル 40 を上下に反転させた形状のダミーノズルにて構成されている。この閉塞部材 50 によって、電極間ギャップ 2h の上方の開口の大部分が塞がれている。図 1 及び図 2 において、閉塞部材 50 とロール電極 11 の周面との間の間隙、及び閉塞部材 50 と平フィルム部 9b との間の間隙は、閉塞部材 50 の厚さ（図 1 及び図 2 の左右方向の寸法）や、ロール電極 11 の直径及び平板電

10

20

30

40

50

極 2 1 の縦寸法（上下方向の寸法）等に対して誇張されている。

【 0 0 3 7 】

上記のフィルム表面処理装置 1 によって被処理フィルム 9 を表面処理する方法を説明する。

< フィルム搬送工程 >

被処理フィルム 9 を前段処理部 2 A から後段処理部 2 B にわたって掛け回す。そして、処理部 2 A , 2 B のロール電極 1 1 どうしを互いに等速で図 1 において時計回りに回転させる。これによって、被処理フィルム 9 が、前段処理部 2 A のロール電極 1 1、折り返しガイドロール 3 1、支持ガイドロール 3 2 の順に連続搬送される。更に、被処理フィルム 9 は、中継ガイドロール 3 3 を経た後、後段処理部 2 B の支持ガイドロール 3 2、折り返しガイドロール 3 1、ロール電極 1 1 の順に連続搬送される。

10

【 0 0 3 8 】

< 前段処理部 2 A でのフィルム搬送 >

詳しくは、前段処理部 2 A において、被処理フィルム 9 は、ロール電極 1 1 の周面部分 1 1 a に巻き付けられて電極間ギャップ 2 h を通過する。その後、被処理フィルム 9 は、電極間ギャップ 2 h の外部の一对の折り返しガイドロール 3 1 , 3 1 によって折り返され、一对の支持ガイドロール 3 2 , 3 2 間へ導かれることで、平板電極 2 1 に被さるとともに、再び電極間ギャップ 2 h を通過する。したがって、被処理フィルム 9 は、前段処理部 2 A の電極間ギャップ 2 h を 2 回通過する。

その後、被処理フィルム 9 は、中継ガイドロール 3 3 を経て、後段処理部 2 B へ導かれる。

20

【 0 0 3 9 】

< 後段処理部 2 B でのフィルム搬送 >

後段処理部 2 B において、被処理フィルム 9 は、一对の支持ガイドロール 3 2 , 3 2 間へ導かれることで、平板電極 2 1 に被さるとともに、電極間ギャップ 2 h を通過する。その後、被処理フィルム 9 は、折り返しガイドロール 3 1 , 3 1 によって折り返され、ロール電極 1 1 の周面部分 1 1 a に巻き付けられることによって、再び電極間ギャップ 2 h を通過する。したがって、被処理フィルム 9 は、後段処理部 2 B の電極間ギャップ 2 h をも 2 回通過する。

各処理部 2 において、平フィルム部 9 b と平板電極 2 1 との間には隙間 2 g が形成されているから、被処理フィルム 9 が平板電極 2 1 に摺擦して損傷したり、被処理フィルム 9 の搬送に支障を来したりするのを防止できる。

30

【 0 0 4 0 】

< 処理ガス供給工程 >

被処理フィルム 9 の搬送と併行して、処理ガスを処理ガス供給源 4 から各処理部 2 の供給ノズル 4 0 に供給する。この処理ガスが、吹き出し口 4 3 から吹き出されてフィルム部間ギャップ 2 i に導入される。フィルム部間ギャップ 2 i は、被処理フィルム 9 の平フィルム部 9 b によって隙間 2 g と隔てられているから、隙間 2 g には処理ガスが供給されないようにすることができる。

また、閉塞部材 5 0 によって、処理ガスがフィルム部間ギャップ 2 i から流出する際の流通抵抗を高めることができる。これによって、フィルム部間ギャップ 2 i 内における処理ガスの滞留時間を長くできる。

40

【 0 0 4 1 】

< 放電生成工程 >

更に併行して、高周波電源 3 から各処理部 2 の平板電極 2 1 に高周波電力を供給する。これによって、平板電極 2 1 とロール電極 1 1 との間に高周波電界が印加されて大気圧グロー放電が生成され、電極間ギャップ 2 h が放電空間となる。これによって、フィルム部間ギャップ 2 i 内で、処理ガス中の膜原料成分であるアセチレン (C_2H_2) の気相プラズマ重合反応が起き、アセチレンのプラズマ重合体が生成される。このプラズマ重合体が、フィルム部間ギャップ 2 i に面する被処理フィルム 9 の表面に接触する。また、上記被

50

処理フィルム 9 の表面分子は、プラズマ照射によって励起され、 $C = C$ 結合の開裂等が起きる。この開裂部に上記プラズマ重合体が結合するなどによって、被処理フィルム 9 の表面にアセチレン (C_2H_2) のプラズマ重合膜を形成できる。

【 0 0 4 2 】

< 温調工程 >

更に上記フィルム搬送及び放電生成と併行して、温調路 1 6 a に温調水を通す。これによって、ロール電極 1 1 を温調 (冷却) でき、ロール電極 1 1 が放電エネルギーによって過熱されて変形するのを防止できる。このロール電極 1 1 に被処理フィルム 9 が巻き付けられて接触しているから、ロール電極 1 1 を介して被処理フィルム 9 を温調 (冷却) できる。したがって、被処理フィルム 9 が過度に高温化して熱変形を来すのを防止できる。

10

また、温調路 2 6 a にも温調水を通す。これによって、平板電極 2 1 を温調でき、平板電極本体 2 2 の熱変形や固体誘電体板 2 3 の破損を防止できる。

【 0 0 4 3 】

ここで、ロール電極 1 1 の周面部分 1 1 a には、被処理フィルム 9 の湾曲フィルム部 9 a が被さることで、周面部分 1 1 a がフィルム部間ギャップ 2 i に直接的に面しないようにすることができる。したがって、周面部分 1 1 a に上記プラズマ重合体が付着するのを防止でき、ロール電極 1 1 が付着物で汚れるのを防止できる。

【 0 0 4 4 】

加えて、平板電極 2 1 の対向面 2 1 a には、被処理フィルム 9 の平フィルム部 9 b が被さることで、対向面 2 1 a がフィルム部間ギャップ 2 i に直接的に面しないようにすることができる。したがって、フィルム部間ギャップ 2 i 内における膜原料成分 (アセチレン (C_2H_2)) やそのプラズマ重合体が対向面 2 1 a に接触するのを防止できる。また、隙間 2 g には処理ガスが供給されることがないから、隙間 2 g 内には膜原料成分 (アセチレン (C_2H_2)) が存在せず、隙間 2 g 内でプラズマ重合反応が起きることはない。したがって、平板電極 2 1 の対向面 2 1 a にプラズマ重合体が付着するのを防止でき、平板電極 2 1 が付着物で汚れるのを防止できる。

20

これによって、プラズマ成膜処理の歩留まりを向上でき、良品率を高めることができる。

【 0 0 4 5 】

また、フィルム表面処理装置 1 の各処理部 2 の電極構造は、ロール電極 1 1 と平板電極 2 1 との対であるため、電極間ギャップ 2 h の厚みが縦方向 (図 1 において上下) の位置に応じて増減する度合が、ロール電極 1 1 と等大の一对のロール電極からなる電極構造 (図 3 参照) の半分になる。つまりは、電極間ギャップ 2 h の最狭部から上下にある程度離間した位置でも、電極間ギャップ 2 h の厚みが最狭部とあまり変わらない。したがって、投入電力を大きくした場合に、電極間ギャップ 2 h の最狭部から上下に離間した位置で、火花状ないしはアーク状の不安定な放電が起きるのを防止できる。言い換えると、電極間ギャップ 2 h の上下方向の広い範囲にわたって安定した大気圧グロー放電を生成できる。これによって、膜原料成分 (アセチレン (C_2H_2)) の気相プラズマ重合反応を安定的に起こすことができる。したがって、被処理フィルム 9 の表面に形成されるプラズマ重合膜が、例えば粉状になるのを防止でき、良好な膜質を確保できる。これによって、成膜処理の品質を確保できる。しかも、投入電力を大きくすることによって、成膜速度を高めることができ、処理時間を短縮することができる。

30

40

電極間ギャップ 2 h をできるだけ一様な大きさにするために、一对の電極の 1 つを平板電極 2 1 で構成したとしても、支持ガイドロール 3 2 によって、被処理フィルム 9 を平板電極 2 1 から離して、かつ搬送可能に支持することによって、被処理フィルム 9 が、平板電極 2 1 と摺擦したり平板電極 2 1 の角部などに引っ掛かったりするのを防止できる。したがって、被処理フィルム 9 の損傷を防止できるとともに搬送を支障なく行うことができ、円滑かつ連続的に被処理フィルム 9 を表面処理することができる。

【 0 0 4 6 】

前段処理部 2 A において被処理フィルム 9 をプラズマ成膜処理した後、更に後段処理部

50

2 Bにおいて被処理フィルム9をプラズマ成膜処理することができる。しかも、各処理部2において、被処理フィルム9が電極間ギャップ2 hを2回通過することで、2回プラズマ成膜処理される。これによって、十分な厚さのプラズマ重合膜を生成できる。

【0047】

本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の改変をなすことができる。

例えば、フィルム表面処理装置1は必ずしも2段の処理部2 A, 2 Bで構成されている必要はなく、1つの処理部2だけで構成されていてもよく、3段以上の処理部2で構成されていてもよい。

平フィルム部9 bが平板電極2 1の対向面2 1 aに接していてもよい。

10

処理ガス中の膜原料成分が、常温で液相であってもよい。液相の膜原料成分を気化させて窒素等の放電生成ガス成分と混合することで処理ガスを生成してもよい。この処理ガスを供給ノズル4 0から吹き出して被処理フィルム9に接触させたとき、膜原料成分が被処理フィルム9上で凝縮することで、被処理フィルム9の表面に液相の膜原料成分の凝縮層が形成されるようにしてもよい。この凝縮層に電極間ギャップ2 hのプラズマが照射されることで、凝縮層のプラズマ重合反応が起き、プラズマ重合膜が形成されるようにしてもよい。常温で液相の膜原料成分としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【実施例1】

【0048】

実施例を説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

20

実施例1では、図1及び図2と実質同一構造のフィルム表面処理装置1を用いて、被処理フィルム9のプラズマ成膜処理を行った。

<被処理フィルム9>

被処理フィルム9の材質は、ポリエチレンテレフタレート(PET)であった。

被処理フィルム9の処理幅方向(図1の紙面直交方向)に沿う幅寸法は、300 mmであった。

被処理フィルム9の厚みは、50 μ mであった。

【0049】

<装置構成>

ロール電極1 1及び平板電極2 1の処理幅方向(図1の紙面直交方向)の実効長さ、ひいては電極間ギャップ2 hの処理幅方向の実効長さは、300 mmであった。

30

ロール電極1 1の直径は、350 mmであった。

平板電極2 1の縦方向(上下方向)の寸法は、30 mmであった。

電極間ギャップ2 hの最狭部の厚み(ロール電極1 1と平板電極2 1との間隔)は、1.0 mmであった。

固体誘電体板2 3の厚みは、1.0 mmであった。

【0050】

<フィルム搬送>

被処理フィルム9の搬送速度は、0.2 m/minとした。

【0051】

40

<処理ガス>

処理ガスとして、アセチレン(C_2H_2)と窒素(N_2)の混合ガスを用いた。

処理ガス中のアセチレン濃度は、 $C_2H_2 \times 100 / (C_2H_2 + N_2) = 2 vol\%$ であった。

処理ガスの流量は、100 s l mであった。

【0052】

<プラズマ放電生成>

高周波電源3において直流を高周波変換して、処理部2 A, 2 Bの平板電極2 1に供給した。

電極間ギャップ2 h内には、最狭部及びその上下の周辺部の広い範囲にわたってきれい

50

な大気圧グロー放電が生成された。アーク状の放電は確認されなかった。

上記高周波変換前の直流電圧は、300Vであり、直流電流は、2.0Aであった。

したがって、高周波電源3からの投入電力は、600Wであった。

また、高周波電力の周波数は、20kHzであった。

【0053】

<温度条件>

ロール電極11の設定温度ひいては被処理フィルム9の設定温度は、35であった。

平板電極21の設定温度は、35であった。

【0054】

<評価>

フィルム表面処理装置1によって被処理フィルム9をプラズマ成膜処理した後、被処理フィルム9の表面のアセチレンプラズマ重合膜を観察したところ、図4に示すように、膜質は良好であった。

アセチレンプラズマ重合膜の厚みは、750μmであった。

さらに、上記処理後の被処理フィルム9からの酸素透過率（酸素バリア性能）を測定した。

酸素透過率の測定装置として、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の型式MOCON OX-TRANを用いた。

測定方法は、JIS K 7126 B法（等圧法）に準拠した。

その結果、酸素透過率は、10cc/m²/dayであり、良好な酸素バリア性能を得ることができた。

【0055】

[比較例1]

比較例1として、実施例1と同じPET製被処理フィルム9の初期酸素透過率を測定した。つまり、プラズマ成膜処理をしていない状態の被処理フィルム9の酸素透過率を測定した。測定装置及び測定方法等は、実施例1と同じとした。

その結果、酸素透過率は、28cc/m²/dayであった。図5に、比較例1つまりは未処理の被処理フィルム9の表面を示す。

【0056】

[比較例2]

比較例2では、フィルム表面処理装置1に代えて、図3に示すように、3つのロール電極11を平行に並べてなるプラズマ成膜装置1Xを用いた。この装置1Xの各ロール電極11の直径及び軸長は、実施例1のロール電極11と同じであり、隣接する2つのロール電極11、11間のギャップ2hの最狭部の厚みは、実施例1のロール電極11と平板電極21との間のギャップ2hの最狭部の厚みと同じであった。

中央のロール電極11に高周波電源3を接続することで、上記中央のロール電極11を高圧電極とし、両側のロール電極11、11を接地電極とした。

実施例1と同様の被処理フィルム9を、左側のロール電極11、左側の折り返しガイドロール31、中央のロール電極11、右側の折り返しガイドロール31、右側のロール電極11の順に掛け回した。

使用装置以外の処理条件は、実施例1と同じとした。

プラズマ放電の際、電極間ギャップ2hにおける最狭部及びその上下の周辺部には、きれいな大気圧グロー放電が生成されたが、この大気圧グロー放電部の上下外側にアーク状の放電が確認された。

処理後の被処理フィルム9について、実施例1と同様の評価を行ったところ、図6に示すように、膜質は粉状になっていて不良であった。これは、アーク状の放電空間部において、膜原料のアセチレンが気相重合反応を起こしたことに起因するものと推察される。

また、膜厚は、650μmであった。

さらに、酸素透過率は、28cc/m²/dayであった、膜が粉状であるために、酸素バリア性能が低かった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

[比較例 3]

比較例 3 では、比較例 2 と同じ装置 1 X を用いた。

高周波電源の高周波変換前の直流電圧を 3 0 0 V、直流電流を 1 . 0 A とした。したがって、投入電力は、3 0 0 W であった。つまり、投入電力を実施例 1 及び比較例 2 の投入電力 (6 0 0 W) の 2 分の 1 とした。

それ以外の条件は、比較例 2 と同じとした。

プラズマ放電の際、隣接する 2 つのロール電極 1 1 , 1 1 間における最狭部及びその上下の周辺部に、きれいな大気圧グロー放電が生成された。アーク状の放電は確認されなかった。

そして、処理後の被処理フィルム 9 について、実施例 1 と同様の評価を行ったところ、図 7 に示すように、膜質は良好であった。

また、膜厚は、5 0 0 μ m であった。

さらに、酸素透過率は、2 1 c c / m ² / d a y であった。酸素バリア性能が低くなったのは、投入電力が小さく、膜厚が足らなかったためと考えられる。

以上の実施例及び比較例より、本発明によれば、投入電力を大きくしても良好な膜質を確保でき、かつ投入電力を大きくすることで、成膜速度を高めて膜厚を大きくでき、所望の膜性能を得られることが確認された。

【 0 0 5 8 】

表 1 は、実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 の主な処理条件及び評価結果をまとめたものである。

【 表 1 】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
使用装置	図 1	—	図 3	図 3
被処理フィルム材質	P E T	P E T	P E T	P E T
投入電力 (w)	6 0 0	—	6 0 0	3 0 0
搬送速度 (m/m i n)	0 . 2	—	0 . 2	0 . 2
膜質	良好	—	粉状	良好
膜厚 (μ m)	7 5 0	—	6 5 0	5 0 0
酸素透過率 (cc/m ² /day)	1 0	2 8	2 8	2 1

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 9 】

本発明は、例えば樹脂フィルムに酸素バリア性等を付与する機能膜を形成する成膜処理に適用可能である。

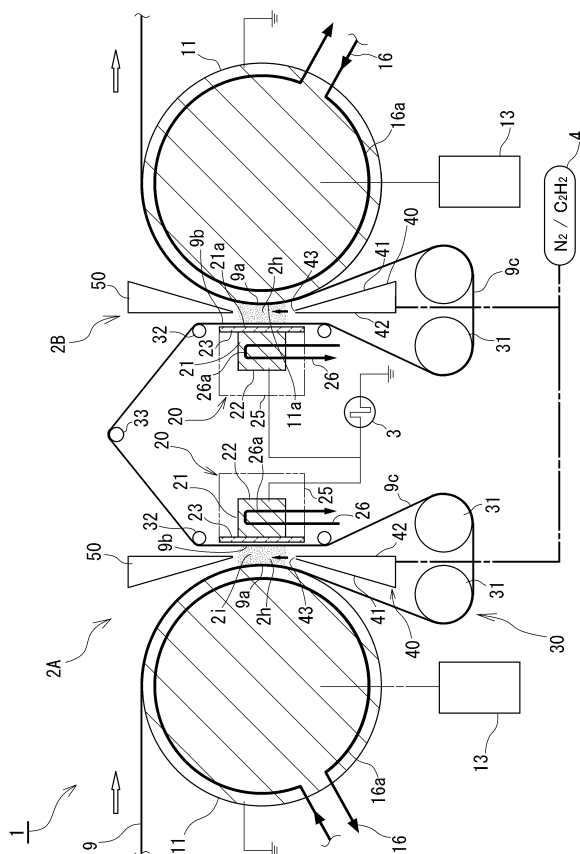
【 符号の説明 】

【 0 0 6 0 】

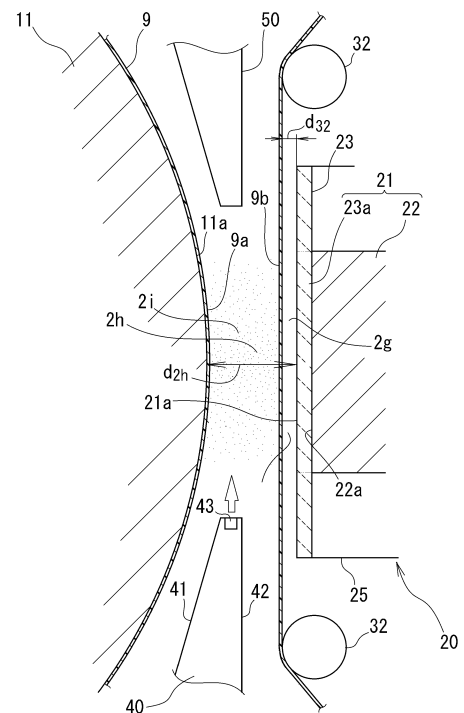
- 1 フィルム表面処理装置
- 2 h 電極間ギャップ (放電空間)
- 2 i フィルム部間ギャップ
- 2 g 隙間
- 3 高周波電源
- 9 被処理フィルム
- 9 a 湾曲フィルム部 (一部)
- 9 b 平フィルム部 (他の一部)
- 9 c 折り返しフィルム部
- 1 1 ロール電極
- 1 6 温調部

- 2 1 平板電極
- 2 1 a 対向面
- 3 0 搬送機構
- 3 1 折り返しガイドロール（折り返しガイド）
- 3 2 支持ガイドロール（支持ガイド）
- 4 0 供給ノズル
- 4 1 斜側面
- 4 2 側面
- 4 3 吹き出し口

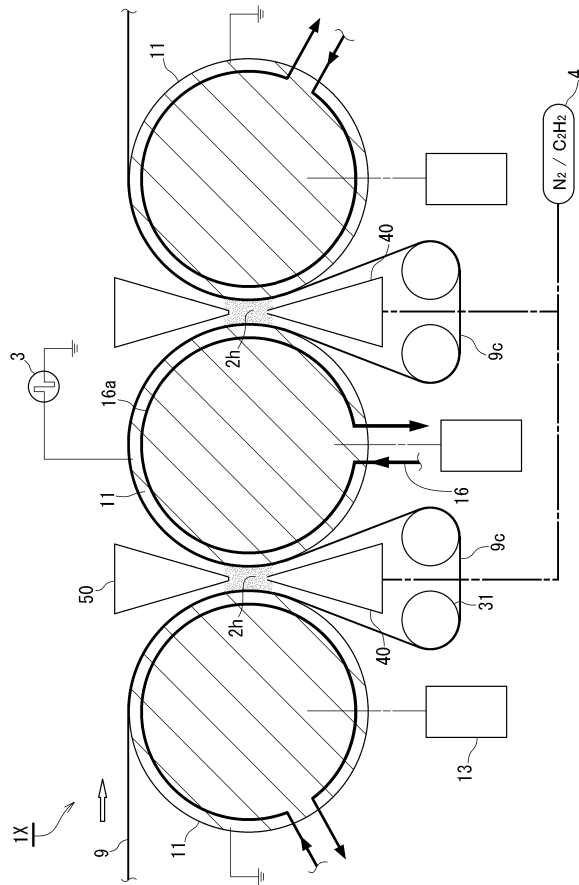
【図 1】



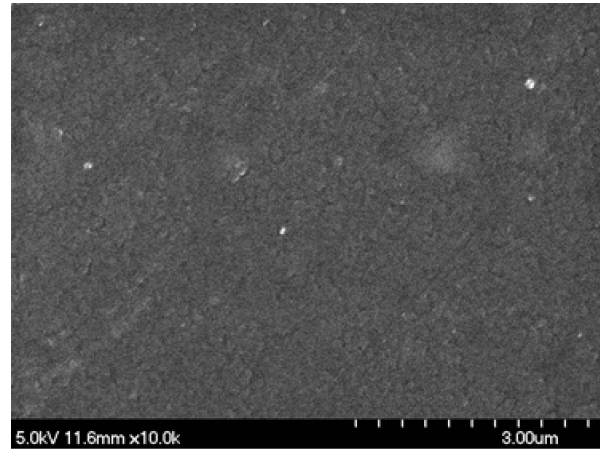
【図 2】



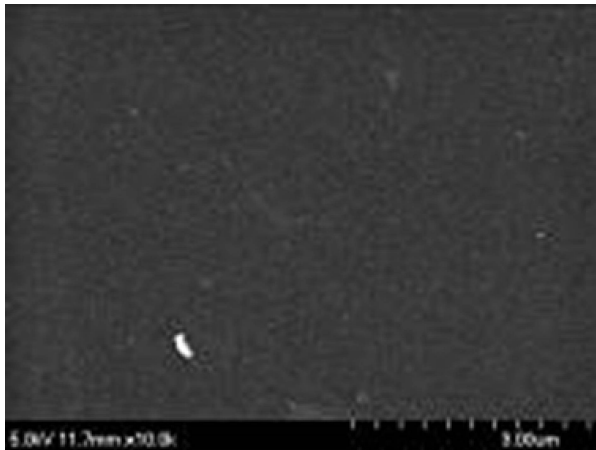
【図 3】



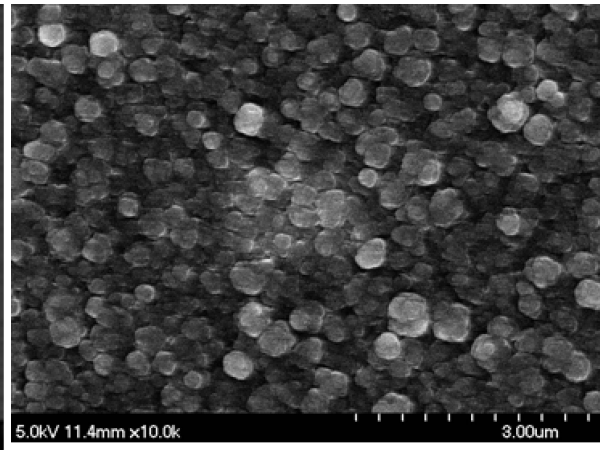
【図 4】



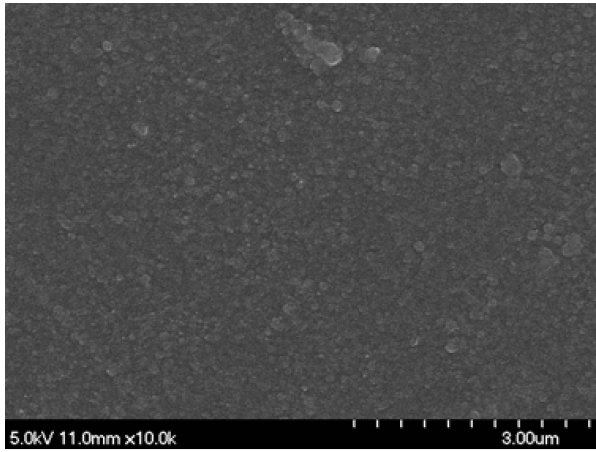
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2010 - 043319 (JP, A)
国際公開第 2014 / 123201 (WO, A1)
特開 2012 - 104399 (JP, A)
特開 2010 - 111948 (JP, A)
特開 2004 - 189958 (JP, A)
特開 2003 - 049273 (JP, A)
国際公開第 2010 / 100971 (WO, A1)
国際公開第 2011 / 111626 (WO, A1)
特開 2013 - 037811 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56
H05H 1/00 - 1/54