

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4308014号
(P4308014)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 9/36 (2006.01) C O 8 J 9/36 C E R
 C O 8 J 9/36 C E Z

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2003-552842 (P2003-552842)	(73) 特許権者	599056437
(86) (22) 出願日	平成14年11月21日 (2002.11.21)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2005-511877 (P2005-511877A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成17年4月28日 (2005.4.28)		アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/037372		ミネソタ州, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開番号	W02003/051969		センター ポスト オフィス ボックス
(87) 国際公開日	平成15年6月26日 (2003.6.26)		3 3 4 2 7
審査請求日	平成17年10月28日 (2005.10.28)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	60/341, 564		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成13年12月14日 (2001.12.14)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	10/293, 830	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成14年11月13日 (2002.11.13)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質材料のプラズマフッ素化処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの接地電極と、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、

前記チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して、前記電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、

前記電力供給された電極の前記イオンさや中に多孔質物品を配置する工程と、

前記プラズマからの反応性種を前記物品表面および内部と反応させることによって、前記物品をフッ素化する工程と

を含む多孔質物品のフッ素化方法。

【請求項 2】

RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、前記電力供給された電極の表面と平行で、接地電極から2.5ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、

40パスカル以下の圧力で前記チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成する工程と、

前記平行な電極とイオンさや外部との間に多孔質物品を配置する工程と、

前記プラズマからの反応性種を、前記物品表面および内部と合計処理時間2分超にわたって反応させることによって、前記物品をフッ素化する工程と

を含む多孔質物品のフッ素化方法。

【請求項 3】

R F 源により電力供給された少なくとも1つの電極と、前記電力供給された電極の表面と平行で、接地電極から25ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、

前記チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して前記電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、

前記接地電極の前記イオンさやに多孔質物品を配置する工程と、

前記プラズマからの反応性種を、前記物品表面および内部と合計処理時間30秒から5分にわたって反応させることによって、前記物品をフッ素化する工程とを含む多孔質物品のフッ素化方法。

【請求項4】

10

R F 源により電力供給された少なくとも1つの電極と、前記電力供給された電極の表面と平行で、接地電極から13ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、

前記チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して前記電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、

前記電極間に多孔質物品を配置する工程と、

前記プラズマからの反応性種を、前記物品表面および内部と反応させることによって、前記物品をフッ素化する工程とを含む多孔質物品のフッ素化方法。

【請求項5】

20

真空チャンバーと、

R F 源により電力供給された少なくとも1つの電極と、前記電力供給された電極と平行な少なくとも1つの接地電極とを含み、前記電極が25mm以下離れているチャンバー内の容量結合システムと、

前記チャンバー全体にわたってフッ素含有プラズマを生成する手段とを含む基材をフッ素化する装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマフッ素化処理法を用いて多孔質物品をフッ素化することに関する。

30

【背景技術】

【0002】

プラズマ成膜フルオロカーボンコーティングは、低表面エネルギー、撥水性、防汚性および耐久性等の所望の特性を処理済物品に与えることができる。電荷を処理済物品に与えると、エアゾルフィルタ、フェイスマスク、エアフィルタ、ならびにマイクロホン、ヘッドホンおよび静電レコーダのような電気音響的装置における静電要素のような品目に好適な物品を作成することができる。従って、物品にフルオロカーボンコーティングを即時に、かつ効率的に生成できるプラズマフッ素化方法が望まれている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

40

【0003】

本発明の一態様は、多孔質物品の表面と内部の両方をフッ素化するプラズマフッ素化方法の特徴としている。得られる物品も特徴としている。

【0004】

本発明の一態様は、少なくとも1つの接地電極と、R F 源により電力供給された少なくとも1つの電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して、電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、電力供給された電極のイオンさや中に多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を物品表面および内部と反応させることによって、物品をフッ素化する工程とを含む多孔質物品のフッ素化方法である。

50

【0005】

本発明の他の態様は、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、電力供給された電極の表面とほぼ平行で、接地電極から約25ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、約40パスカル以下の圧力でチャンバー内でフッ素含有プラズマを生成する工程と、ほぼ平行な電極とイオンさや外部との間に多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を、物品表面および内部と合計処理時間2分超にわたって反応させることによって、物品をフッ素化する工程とを含む多孔質物品のフッ素化方法である。

【0006】

本発明の他の態様は、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、電力供給された電極の表面とほぼ平行で、接地電極から約25ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、接地電極のイオンさやに多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を、物品表面および内部と合計処理時間約30秒から約5分にわたって反応させることによって、物品をフッ素化する工程とを含む多孔質物品のフッ素化方法である。

10

【0007】

本発明の他の態様は、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、電力供給された電極の表面とほぼ平行で、接地電極から約13ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、電極間に多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を、物品表面および内部と反応させることによって、物品をフッ素化する工程とを含む多孔質物品のフッ素化方法である。

20

【0008】

本方法には、プロセスが連続であり、かつ/または処理時間が約60秒未満である実施形態が含まれていてもよい。

【0009】

処理される多孔質物品は、発泡体、織材料、不織材料、膜、フリット、多孔質ファイバー、生地およびマイクロポラス物品からなる群より選択される。物品はプラズマ中の種の平均自由行程より小さいポアを有している。物品は2つの平行な主面を有し、片主面または両主面に処理が施されていてもよい。

30

【0010】

本方法は、電極を約25ミリメートル以下離して実施してもよい。ある実施形態において、電極は約16ミリメートル(mm)または約13mm離れている。本発明の他の態様は、約10~約300gsmの秤量と約0.20~約2.0mmの厚さを有する少なくとも1つのフッ素化多孔質層を含み、層が約1.1を超える Q_{200} を有している物品である。層の有効ファイバー直径は約1~約50 μ mである。

【0011】

本発明の他の態様は、フッ素を含有しない多孔質層と、多孔質層の表面および内部に固定されたプラズマフッ素化層とを含む複合体層を含み、複合体層が少なくとも3700ppm、他の実施形態においては少なくとも5000ppmのフッ素を有している物品である。

40

【0012】

本発明の他の態様は、真空チャンバーと、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、電力供給された電極とほぼ平行な少なくとも1つの接地電極とを含み、電極が約25mm以下、例えば約16mmまたは13mm離れているチャンバー内の容量結合システムと、チャンバー全体にわたってフッ素含有プラズマを生成する手段とを含む基材をフッ素化する装置である。

【0013】

50

電力供給電極は1つ以上の回転ドラムを有していてもよい。本装置は、非対称平行板反応器を有することができる。

【0014】

本発明において、

「マイクロポラス膜」とは、下限が約0.05 μm、上限が約1.5 μmのポアサイズを有する膜のことを意味する。

「プラズマフルオロカーボン」とは、フルオロカーボン種を含むプラズマから成膜された材料のことを意味する。

「プラズマフッ素化」とは、薄膜成膜、表面改質および物品をフッ素化可能なその他プラズマ誘導の化学的または物理的反応のことを意味する。

「多孔質物品」とは、少なくとも一表面に開いた経路を有する物品のことを意味する。

「Q₂₀₀」とは、フィルタの品質因子格付けのことを意味する。Q₂₀₀を求める手順については本出願の実施例に規定されている。

「ほぼ平行」とは、同心電極を含め、電極が全長に沿って互いにほぼ同じ距離であることを意味する。

【0015】

本発明の少なくとも一実施形態の利点は、ロール単位の処理に用いられるような物品、特に連続物品、例えば、長シートの材料を効率的に、すなわち早く処理することのできる連続プラズマフッ素化方法を提供するという点である。

【0016】

本発明の少なくとも一実施形態の他の利点は、マイクロポラス膜をはじめとする多孔質物品のバルクに耐久性フッ素化処理を与えるという点である。

【0017】

本発明の少なくとも一実施形態の他の利点は、処理される物品をイオンさや内に配置することにより処理効率が得られるという点である。

【0018】

本発明の少なくとも一実施形態の他の利点は、電力供給電極と接地電極間の空間を約25 mm以下まで減らすことによりフッ素化効率が得られるという点である。

【0019】

本発明のその他の特徴および利点は、以下の図面、詳細な説明および請求項から明白であらう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明は、多孔質物品をフッ素化するプラズマフッ素化方法を提供する。

【0021】

本方法の一実施形態には、システム中でプラズマが生成されるときに、少なくとも1つの電極近傍にイオンさやが形成される容量結合電極システムを有する反応チャンバーを提供することが含まれる。イオンさやは、イオン衝撃が行われる電極近傍の領域である。処理される多孔質物品はイオンさや内に配置される。

【0022】

本発明の方法は、イオンさやが化学種をプラズマから処理される物品の小ポアへと押し付けるため、小ポアを備えた物品に特に有効となり得る。この結果、意外にも、ポア内部のフッ素化が早くなる。プラズマフッ素化は、ポアがプラズマ中の種の平均自由行程より小さい場合には特に、小ポア内で成されるとは予想されなかった。

【0023】

特定種の平均自由行程(MFP)は、他の種と衝突する前に、種が移動した平均距離である。種の近接度が衝突周波数に影響するため、MFPは圧力の一部依存している。例えば、0.13 Pa(1 mトル)および室温では、アルゴン原子の平均自由行程は80 mmである。ブリアンチャプマン(Brian Chapman)、グロー放電プロセス(Glow Discharge Processes)、153(ジョンウィリー&サンズ

10

20

30

40

50

、ニューヨーク、1980年)(John Wiley & Sons, New York 1980)を参照のこと。本発明に用いられる大半のその他のガスは、この圧力でこの値の3倍(すなわち、26~240mm)以内である。プラズマフッ素化に有用な圧力において、アルゴンの平均自由行程は80mm~0.08mm(すなわち80ミクロン)まで変化する。その他のガスも同様の変化をするであろう。

【0024】

多孔性物品のプラズマ処理において、ポアサイズがプラズマ中の種の平均自由行程より小さい(すなわち約20ミクロンより小さい)場合、通常、プラズマ中に生成されたフリーラジカル種がポア開口部近くのポア壁と衝突する。フリーラジカルは、ポアの深さへと移動するよりも、ポア開口部近くのポア壁において分子と反応する。従って、プラズマフッ素化によって、ポアの深さへと浸透することは、特にポアが蛇行経路を有しているときは、予想されない。

10

【0025】

本発明の他の方法の実施形態には、電力供給電極と接地電極が約25mm(1インチ)以下離れ、処理される多孔質物品は2つの電極間にイオンさや外で懸架される、容量結合電極システムを有する反応チャンバーを提供することが含まれる。本実施形態において、チャンバー圧は約40Pa以下に維持され、合計処理時間は2分を超える。本処理方法の結果、接地電極と電力供給電極がさらに離れていて、チャンバー圧が約40Paを超えるシステムで処理された同様の物品よりも、フッ素含量が多く、撥油性が良好な処理済物品が得られる。

20

【0026】

本発明の他の方法の実施形態には、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、電力供給された電極の表面とほぼ平行で、接地電極から約25ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、接地電極のイオンさやに多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を、物品表面および内部と合計処理時間約30秒から約5分にわたって反応させることによって、物品をフッ素化する工程とが含まれる。

【0027】

本発明の他の方法の実施形態には、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、電力供給された電極の表面とほぼ平行で、接地電極から約13ミリメートル以下離れている少なくとも1つの接地電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、チャンバー内でフッ素含有プラズマを生成して電極近傍にイオンさやを生じさせる工程と、電極間に多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を、物品表面および内部と反応させることによって、物品をフッ素化する工程とが含まれる。

30

【0028】

多孔質物品

本発明に用いるのに好適な多孔質物品としては、発泡体、不織材料、織材料、膜、フリット、多孔質ファイバー、生地およびマイクロポーラス物品が挙げられる。これらの物品は、約0.05マイクロメートル以上のポアサイズを有している。

40

【0029】

多孔質物品は、例えば、ポリマー、金属、ガラスおよびセラミックスからできていてもよい。上記物品に好適なポリマーとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ-(4-メチル-1-ペンテン)のようなポリオレフィンおよびこれらの組み合わせ、ハロゲン化ビニルポリマー(例えば、ポリ塩化ビニル)、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドおよびこれらの組み合わせが挙げられる。不織布は、これらに限られるものではないが、カーディング、ランドーウェバー(rando-webber)の使用、スパンボンディング、ヒドロレーシングまたはブローンマイクロファイバーをはじめとする様々な方法により形成することができる。生地および布地は、不織布として、ニットとして、または織材料として形成することができる。生地および布地の秤量

50

は、好ましくは1平方メートル当たり約10～500グラム、より好ましくは1平方メートル当たり約15～300グラムである。ポリマー、金属、ガラスおよびセラミックから合成された多孔質フリットは、様々なポアサイズで市販されている。ポアサイズは一般的に1～250ミクロンであり、フリットの空隙容量は20～80%である。フリットの代表的な用途としては、ろ過、膜カートリッジの支持媒体、溶剤フィルタ、ディフューザ、流動化支持体、バイオバリア、筆記器具の先端、クロマトグラフィー担体媒体、触媒担体媒体等が挙げられる。多孔質ファイバーもまた市販されている。これらのファイバーの典型的な直径は約100μmまでであり、典型的なポアサイズは約0.001μm(10)～約10μm(1000)である。

【0030】

好適なマイクロポーラスフィルムは、米国特許第4,539,256号(シップマン(Shipman))、同第4,726,989号、同第5,120,594号(ミロジンスキー(Mrozinski))および同第5,260,360号(ミロジンスキーら(Mrozinski et al.))に記載されているような熱誘導相分離(TIPS)により作成される。そこには、熱可塑性ポリマーの多数の離間した、不規則に分散された、等軸の不均一形状の粒子を含有するかかるフィルムについて記載されている。これらのフィルムのポアサイズの下限は約0.05マイクロメートル、上限は約1.5マイクロメートルである。

【0031】

好適な多孔質材料の秤量は10～300gsm(1平方メートル当たりのグラム)、厚さは0.20～2.0mmである。多孔質材料の有効ファイバー直径は1～50μmであってもよい。

【0032】

電極を囲むイオンさや内に配置可能であれば、多孔質物品は、シート、ロッド、シリンダ等如何なる形状とすることもできる。一般に、物品は2つの平行な主面を備えたシート状である。物品は、不連続な物品であっても、材料の連続シートであってもよい。処理前は、いかなるレベルの疎水性または親水性を有していてもよい。

【0033】

得られるフッ素化多孔質物品は単独で用いても他の物品に組み込んでもよい。例えば、他の層がフッ素化またはフッ素化されておらず、多孔質または非多孔質である多層(2層以上の)物品に組み込んでもよい。多層物品は、ラミネーション、物理ボンディング等業界に公知の方法により作成してもよい。

【0034】

多孔質フィルタ媒体は、空気含有固体および/または液体粒子に用いられることが多い。除去された粒子は、毒性または有毒物質であることが多い。科学者およびエンジニアは、エアフィルタのろ過性能の改善を長いこと求めてきた。最も有効なエアフィルタのいくつかはエレクトレット物品を用いている。エレクトレットは、持続性の電荷、すなわち、少なくとも半永久的な電荷を示す誘電性物品である。「半永久的」という用語は、電荷減衰の時定数特性が、エレクトレットを用いる期間よりはるかに長いことを意味している。

【0035】

エレクトレットの帯電性が、空気中に存在するごみ、ほこりおよびファイバーのような粒子を引き付け保持するフィルタの能力を高める。エレクトレットは、エア、炉および呼吸用フィルタ、フェイスマスク、ならびにマイクロホン、ヘッドホンおよび静電レコーダのような電気音響的装置をはじめとする様々な用途に有用であることが分かっている。

【0036】

何年にもわたって、不織繊維状エレクトレットのろ過性能を作成し改善する様々な方法が開発されてきた。これらの方法には、例えば、ファイバーがダイオリフィスから出る際のファイバーの帯電粒子への衝突、不織繊維状ウェブのコロナ帯電および不織繊維状ウェブのハイドロチャージングが含まれる。

【0037】

エレクトレット帯電媒体の使用により性能は向上するが、油性ミストを含有するエーロゾルへの露出や充填に際して、フィルタ効率の劣化が媒体によっては示される。充填中の性能のこの変化のために、油性ミスト環境で用いるガスマスクを証明試験中200mgのジオクチルフタレート(DOP)に晒すことを必要とする試験を労働安全衛生研究所(NIOSH)が指定することとなった。本発明のフィルタの利点を判断するために、200mgのエーロゾル化したDOPに試料を晒した後のフィルタ浸透性を測定した。

【0038】

浸透性に加えて、フィルタの圧力降下もフィルタ設計における主要な測定要素である。圧力降下は、気流が通過するフィルタの上流側と下流側との間の気流内の静圧の減少と定義される。低圧力降下だと、媒体へ空気がより容易に流れる。低圧力降下だと、所望のフローを得るのに用いる努力やエネルギーが少なく済むため、一般的に好ましい。これは、フィルタを使用者がそれを通して呼吸するガスマスク、電池式空気清浄ガスマスクまたは自家炉フィルタとして用いても当てはまる。

10

【0039】

フィルタの比較および設計を容易にするために、研究者は、浸透性と圧力降下を組み合わせる品質因子という一つの用語、すなわち、材料のろ過性能の品質にしていることが多い。本出願において、品質因子は、200mgのジオクチルフタレートに晒した後の浸透性および圧力降下に基づいており、これの詳細については実施例に説明してある。品質因子格付けは Q_{200} と呼ぶ。

【0040】

本発明の物品の Q_{200} 格付けは1.1を超え、場合によっては1.53と高い。ある物品のフッ素濃度はまた3700ppmを超え、場合によっては5000ppm以上と高い。

20

【0041】

装置

本発明に好適な装置は、RF源により電力供給された少なくとも1つの電極と、少なくとも1つの接地電極を備えた容量結合システムを有する反応チャンバーを与える。ある実施形態において、接地電極は、電力供給電極から約25mm以下離れている。

【0042】

好適な反応チャンバーは真空排気可能であり、チャンバー全体にフッ素化プラズマを生成する手段を有しており、プラズマフッ素化を行う条件を維持できる。すなわち、チャンバーは、特に、圧力、様々な不活性および反応性ガスのフロー、電力供給された電極への電圧供給、イオンさやの電界の強度、反応性種を含有するプラズマの形成、イオン衝撃の強度、反応性種からのフィルムの成膜レートの制御を可能とする環境を提供する。低スパッタ収率を有している、つまり、チャンバー表面から生じる汚染が非常に少ないため、アルミニウムが好ましいチャンバー材料である。しかしながら、グラファイト、銅、ガラスまたはステンレス鋼のようなその他の好適な材料を用いてもよい。

30

【0043】

電極システムは対称であっても非対称であってもよい。非対称システムについての接地電極と電力供給電極の好ましい電極表面積比は2:1~4:1、より好ましくは3:1~4:1である。比率が増大するにつれて、小さな電力供給電極のイオンさやは増大するが、4:1の比を超えても更なる利点は得られない。DCバイアスは分岐されて接地されるため、電力供給電極に試料を配置するのが通常好ましい。両電極とも、例えば、水で冷却してもよい。

40

【0044】

チャンバー内でガスから作成されたプラズマが生成され、少なくとも1つの電極に電力(例えば、0.001~100MHzの範囲の周波数で操作されるRF生成器)を供給することによって維持される。RF電源は、0.01~50MHzの範囲、好ましくは13.56MHzまたはこの整数倍(例えば、1、2または3倍)の周波数で電力を供給する。RF電源は、13.56MHz発振器のようなRF生成器とすることができる。有効な

50

電力結合（反射電力が入射電力の一部である）を得るために、電源は、電源のインピーダンスを伝送線のインピーダンス（通常、50オーム抵抗性）に整合させて、同軸伝送線を通してRF電力を有効に伝送するネットワークを介して電極に接続される。かかるネットワークの説明は、ブリアンチャプマン（Brian Chapman）、グロー放電プロセス（Glow Discharge Processes）、153（ジョンウィリー&サンズ、ニューヨーク、1980年）（John Wiley & Sons, New York 1980）にある。2つの可変コンデンサとインダクタを含むある種類の整合ネットワークは、ニュージャージー州クレソンのRFパワープロダクツ（RF Power Products, Kresson, NJ）より型番#AMN3000として入手可能である。電力結合の従来の方法には、電力供給電極と電源の間のインピーダンス整合ネットワークに阻止コンデンサを用いることが含まれる。この阻止コンデンサは、DCバイアス電圧が電気回路の残りへ分岐されるのを防ぐ。逆に、DCバイアス電圧は接地電極において分岐される。RF電源からの許容される周波数範囲は、小さな電極に大きな負のDCセルフバイアスを形成するのに十分高くて構わないが、プラズマフッ素化が不十分となる得られるプラズマに定在波を作成するほど高くてはいけない。

10

【0045】

処理される物品は、真空排気可能なチャンパーに配置する、またはこれに通す。ある実施形態において、本発明のプロセス中、多数の物品を同時にプラズマに晒してもよい。

【0046】

物品をイオンさや内で処理する実施形態において、不連続平面物品のプラズマフッ素化は、例えば、物品を電力供給電極と直接接触するように配置することにより成される。これによって、電力供給された電極と物品の間の容量結合のために物品は電極として働く。これについては、M.M.デイヴィットら（M.M. David, et al.）、ダイヤモンド状カーボンフィルムのプラズマ成膜とエッチング（Plasma Deposition and Etching of Diamond-Like Carbon Films）、AICHEジャーナル、第37巻、No. 3、p. 367（1991年）に記載されている。細長い物品の場合には、電極との接触を維持しながら、物品を任意で真空チャンパーから連続して引っ張る。その結果、細長い物品が連続プラズマフッ素化される。

20

【0047】

図1に、本発明に好適な平行板装置10を示す。ポンピングスタック（図示せず）により空気が除去される接地チャンパー12が示されている。プラズマを形成するガスは、反応器壁を通して、チャンパー中心の出口ポンピングポートへと内側に放射状に注入される。物品14は、RF電力供給電極16に近接配置される。電極16は、テフロン（Teflon）支持体18によりチャンパー12から絶縁されている。

30

【0048】

電極間にプラズマを限定する必要はない。プラズマは、プラズマフッ素化の有効性を減じることなくチャンパー全体を充填してよい。しかしながら、プラズマは通常、2つの電極間で明らかに現れる。

【0049】

図2は、本発明、特に、イオンさやを用いる方法の実施形態に好適な単一ドラム装置100を示す。この装置の詳細については米国特許第5,948,166号に記載されている。装置100の主なコンポーネントは、無線周波数（RF）電源により電力供給可能な回転ドラム電極102、接地電極として働く接地チャンパー104、処理される物品108を連続供給する供給リール106、および処理済物品を集めるテークアップリール110である。同心接地電極（図示せず）を、間隔が制御できるように電力供給電極近くに追加することができる。

40

【0050】

物品108は、ドラム電極102周囲およびテークアップリール110へと供給リール106から操作中に移動する長シートである。リール106および110は、任意でチャ

50

ンバー 104 内に密閉したり、チャンバー内で低圧プラズマが維持できる限りはチャンバー 104 外とすることができる。

【0051】

ドラムの湾曲によって、物品と電極が密着する。これによって、圧力のようなその他の操作条件にも関わらず、イオンさや内に物品が確実に残る。これによって、たとえ高圧（例えば、300～1000 mトル）であっても厚い物品がイオンさや内に保持できる。物品はドラムにより支持および搬送されるため、この密着によって繊細な材料の処理も可能となる。密着によって、プラズマフッ素化が物品に確実に成されるようになり、電極が清浄に保たれる。望ましいときは、これによって有効な片側処理が行える。しかしながら、両側処理は、物品を装置に2回通過させて、1回通過毎に片側を処理することにより成される。ドラム電極はまた、長い処理ゾーン（ \times 直径）を与え、電極に対称に電力を分布させ、操作上有利である。ドラムを冷却または加熱して、処理される物品の温度を制御してもよい。さらに、電流の方向の長さ寸法を、RF放射線の波長に比べて小さくすると、定在波の問題を排除する。

10

【0052】

他の好適な装置において、2つ以上の電力供給電極と2つ以上の接地電極があってもよい。本発明のある好適な装置は電力供給電極の表面積の2～3倍である接地反応チャンバー内に2つのドラム形状の電力供給電極を含む反応器である。処理される物品を、両側がプラズマ処理されるようなやり方で2つのドラム（各ドラムにおいて片側が処理される）周囲に移動できるようにドラムを構成することができる。ドラムは、単一チャンバーまたは別個の複数のチャンパーに配置してもよいし、同じチャンパーにあってもよいが、離して、異なる処理が各ドラム周囲で生じるようにしてもよい。

20

【0053】

複数の電極を用いるときは、単一RF電源により電力供給しても、別々に電力供給してもよい。単一供給を用いるときは、電力を電極間で時々不均一に分配する。これは、発振器回路を位相角調整器を通して主電源に連結し、各電極について異なる電源を用いることにより修正できる。このように、プラズマを通した電極間の電力結合は、主電源と従属電源の電圧波形間の位相角を調整することにより微調整してよい。電力結合の柔軟性および異なる電極間の調整はこのやり方によって得られる。

【0054】

ある実施形態においては、接地電極は、処理される物品が配置される電力供給電極の約25 mm以内とするのが望ましい。接地電極を電力供給電極に近づけるのが有利であることが分かった。その結果、高レベルのフッ素化および撥油性を備えた物品となる。さらに、電極を接近させると利点が与えられたが、プラズマを電極間の領域に制限する必要はなかったことが分かった。プラズマの成長は電極間で明らかな傾向があったが、プラズマは全反応チャンパーを充填した。さらに、接地電極を穿孔して、プラズマが限定されないことをより明らかに示すための実験を実施した。得られた物品の特性は、未穿孔の電極で作成した物品と同じ程度に良好であった。

30

【0055】

容量結合システムに加えて、反応器には、誘導コイル、格子電極等のようなその他の磁気または電気手段が含まれていてもよい。

40

【0056】

プラズマフッ素化方法

本発明の他の態様はさらに、物品のプラズマ処理方法に関する。本方法は、上述したような好適な容量結合反応器システムで実施される。

【0057】

本発明の方法の異なる実施形態において、接地電極と電力供給電極とは、約25 mm以下、約16 mm以下または約13 mm以下離す。低チャンパー圧を用いてもよく、低圧だと通常、より大きなイオンさやが形成できるためある実施形態においては有利となり得る。処理される物品は、電力供給電極（好ましい）、接地電極に置くか、または電極間に懸

50

架してもよい。不連続な平面物品のプラズマフッ素化は、例えば、物品を電極間、好ましくは、電極間の略中間に懸架して行うことができる。本実施形態においては、物品は、必要ではないが、イオンさや内にしてもよい。物品が、例えば、懸架しているために、イオンさや外の場合は、良好な撥油性を備えたフッ素化層を成膜するには2分を超える処理時間が必要である。しかしながら、電極間の間隔を、例えば、約16mmまたは約13mmまで減らすと、必要な処理時間を減じることができる。2分未満の合計処理時間は物品がイオンさや内にある場合に実現できる。

【0058】

処理される物品は、プラズマフッ素化を妨げる恐れのある汚染物質を除去するために業界に公知の方法により、任意で予備清浄してもよい。有用な予備清浄化方法は、酸素プラズマに晒すものである。この予備清浄の際、反応器の圧力は1.3Pa(10mトル)から27Pa(200mトル)の間に維持する。プラズマは500W~3000WのRF電力レベルで生成される。例えば、アルゴン、空気、窒素、水素またはアンモニアまたはこれらの混合物といったその他のガスを予備清浄に用いてもよい。

10

【0059】

プラズマフッ素化プロセスの前に、空気および不純物を除去するのに必要な程度までチャンバーを真空排気する。これは、チャンバーに接続されたポンピングスタックで真空ポンプにより行ってよい。不活性ガス(アルゴンのような)をチャンバーに入れて圧力を変えてもよい。チャンバーが真空排気されると、フッ素を含有する原料ガスが入口管を介してチャンバーに入れられる。反応器のサイズ、電極の表面積および処理される物品の多孔性に依りて異なる所望のフローレートで原料ガスをチャンバーに導入する。かかるフローレートは、プラズマフッ素化を実施するのに好適な圧力を確立するのに十分なものでなければならない、一般的に0.13Pa~130Pa(0.001トル~1.0トル)である。内径が約5.5cmおよび高さが約20cmの円柱形反応器については、フローレートは一般的に、約50~約500立方センチメートル毎分(ccm)である。プラズマフッ素化の圧力および温度(一般的に0.13~133Pa(0.001~1.0トル)(本明細書で述べる圧力は全て絶対圧力である)および50未満)で、原料ガスは蒸気の形態のままである。

20

【0060】

RF電界を電力供給電極に印加すると、プラズマが確立される。RF生成プラズマにおいて、エネルギーは電子を通してプラズマと結合する。プラズマは電極間の電荷担体として働く。プラズマは反応チャンバー全体を充填でき、一般的に着色された雲に見える。

30

【0061】

プラズマはまた少なくとも1つの電極近傍にイオンさやを形成する。非対称電極構成において、小さな電極には高いセルフバイアス電圧が生じる。このバイアスは通常、100~2000ボルトの範囲である。このバイアスによりプラズマ内のイオンが電極に向かって加速されて、イオンさやが形成される。イオンさやは、電極近傍に暗い領域として現れる。イオンさや内で、加速イオン衝突種がプラズマから多孔質物品に付着する。

【0062】

イオンさやの深さは、通常、約1mm(以下)~50mmであり、用いるガスの種類および濃度、チャンバー内の圧力、電極間の距離、および電極の相対サイズのような因子に応じて異なる。例えば、減圧するとイオンさやのサイズが増大する。複数の電極が異なるサイズのとき、大きな(すなわち、強い)イオンさやが小さな電極近傍に形成される。通常、電極サイズの差が大きければ大きいほど、イオンさやのサイズの差も大きくなる。また、イオンさやにかかる電圧を増大すると、イオン衝撃エネルギーが増大する。

40

【0063】

処理される物品は、反応チャンバー内の少なくとも1つの電極またはその近傍に配置される。細長い物品の場合には、物品は任意で真空チャンバーから連続して引っ張ってもよい。電極との接触は維持する必要はない。プラズマ内のフッ素は、物品の表面および内部で反応する。好適なプラズマは、フッ素と、酸素、炭素、硫黄および水素のうち1種以上

50

とを様々な組み合わせおよび比率で含む。最終物品のフッ素化度は、例えば、プラズマの成分、処理の長さ、およびプラズマ成分の分圧等数多くの因子によって制御される。プラズマフッ素化により、プラズマ中の種が共有結合により物品表面（内部表面も含む）に不規則に付加する。付着したフッ素組成物は、露出した物品表面全体（内部表面を含む）に完全な層を構成してもよいし、物品に疎に分配されてもよいし、あるいはシャドーマスクを通してパターンとして付着されてもよい。

【0064】

フッ素源としては、四フッ化炭素（ CF_4 ）、六フッ化硫黄（ SF_6 ）、 C_2F_6 、 C_3F_8 および C_4F_{10} および C_5F_{12} の異性体、およびヘキサフルオロプロピレン（HFPP）トリマー（3M社（3M Company）より入手可能なパーフルオロ2,3,5トリメチル3-ヘキセン、パーフルオロ2,3,5-トリメチル2-ヘキセン、およびパーフルオロ2,4,5-トリメチル2-ヘキセンの混合物）のような化合物が挙げられる。

10

【0065】

その他のプラズマフッ素化には、フッ化アルミニウム、フッ化銅、フッ素化窒化ケイ素、オキシフッ化ケイ素等のアモルファスフィルムの成膜が含まれる。さらに、これらには、追加の官能基の付加が含まれる。

【0066】

炭素または炭素および水素リッチなプラズマフッ素化処理については、源として炭化水素が特に好ましい。好適な炭化水素源としては、アセチレン、メタン、ブタジエン、ベンゼン、メチルシクロペンタジエン、ペンタジエン、スチレン、ナフタレンおよびアズレンが挙げられる。これらの炭化水素の混合物を用いてもよい。水素の他の源は分子水素（ H_2 ）である。酸素源としては、酸素ガス（ O_2 ）、過酸化水素（ H_2O_2 ）、水（ H_2O ）、一酸化二窒素（ N_2O ）およびオゾン（ O_3 ）が挙げられる。

20

【0067】

処理に、フィルムの成膜が含まれるときは、圧力、電力、ガスの濃度、ガスの種類、電極の相対的なサイズをはじめとする条件に応じて、一般に、約1~100nm/秒（毎秒約10~1000オングストローム（Å/秒））のレートでなされる。一般に、電力、圧力およびガスの濃度の増大に伴って、付着レートは増大するが、上限に近づく。

【0068】

物品はまた、異なる程度のフッ素化度を物品の異なる領域に与えるようなやり方で処理されてもよい。これは、例えば、多孔質物品の部分をプラズマフッ素化に選択的に晒すコンタクトマスクを用いて行うことができる。マスクは、物品に取り付けてもよいし、物品と共に動く別個のウェブであってもよい。この方法によって、物品にフッ素化領域を与えることができる。フッ素化領域はシャドーマスクを用いて得られる形状、例えば、円形、ストリップ等であってよい。

30

【0069】

フッ素化勾配を有する物品を生成してもよい。これは、物品の異なる領域をプラズマフッ素化処理に異なる時間の長さによって晒すことによって成される。

【0070】

前述した説明において、特定の用語は簡潔、明瞭および理解のために用いてある。先行技術の必要性を超えた不必要な限定は含まれていない。というのは、かかる用語は説明のためであり、広く解釈されるからである。さらに、本発明の説明および例証は例示のためであり、本発明の範囲は示され記載されたものだけに限定されるものではない。

40

【実施例】

【0071】

本発明を以下の実施例により例証する。実施例において生成されるプラズマフッ素化物品を評価および特定するのに用いた試験方法も併記してある。

【0072】

プラズマ反応器

反応性イオンエッチングに一般的に用いられる平行板容量結合型プラズマ反応器（フロ

50

リダ州セントピーターズバーグのプラズマサーム (Plasma Therm of St. Petersburg, Florida) より型番 2480 として市販されている) を用いて、プラズマ処理を行った。反応器は、円柱形状で、内径が 762 mm (30 インチ)、高さが 150 mm (6 インチ) のチャンバーを有しており、チャンバー内部に装着された直径 686 mm (27 インチ) の円形電力供給電極を備えていた。電力供給された電極を整合ネットワークおよび 13.56 MHz の周波数で操作される 3 kW の RF 電源に取り付けた。チャンバーを、背部にメカニカルポンプを備えたルーツ (Roots) 送風機により真空ポンピングした。特に断りのない限り、チャンバーの底面圧は約 1.3 Pa (10 mトル) 以下であった。質量流量コントローラかニードルバルブのいずれかにより処理ガスをチャンバーへ計量した。圧力は、蝶型弁によりフローレートからは独立して制御した。特に断りのない限り、プラズマ処理は全て、プラズマ反応器の電力供給電極に配置した試料に行った。試料は電極にテープで留めるか、または金属枠で固定した。

10

【0073】

ハイドロチャージング

いくつかの試料は試験前ハイドロチャージさせた。ハイドロチャージングによって、永久荷電が与えられることにより物品のろ過性能を向上させる。ハイドロチャージングは米国特許第 5,496,507 号に教示されているように、永久荷電を媒体に与えてろ過性能が向上する。ハイドロチャージングのこの方法には、ろ過向上エレクトレット荷電を試料に与えるのに十分な圧力で試料に水噴射または水滴流を衝突させることが含まれる。試料はメッシュベルト支持体上に配置して、水圧 827 kPa (6206 トル) の水圧で操作されるポンプ補助水噴霧器により生成される水噴射により約 4 インチ/秒 (10.2 cm/秒) のベルト速度で動かした。水噴射はベルトの上約 15 cm (6 インチ) に配置された。水を真空により試料から同時に除去した。試料の両側を処理した。

20

【0074】

試料をさらに 2 回真空に通してさらに水分を除去して、試験に進む前に一晚空気乾燥させた。

【0075】

試験方法

DOP 浸透性および圧力降下試験

ジオクチルフタレート (DOP) の充填は、油性ミストエーロゾルに晒したことによるフィルタ媒体の耐劣化性の直接測定である。試料の浸透性および圧力降下を指定の条件下で試料を DOP エーロゾルに長く晒してモニターした。標準的な装置および試験手順をろ過性能測定に用いた。

30

【0076】

測定は、油エアロゾル生成器をセットアップしたミネソタ州セントポールの TSI 社 (TSI Incorporated, St. Paul, Minnesota) 製自動ろ過 tester (AFT) 型番 8130 を用いて行った。AFT 計器により DOP % 浸透性を自動計算した。

$DOP \% 浸透性 = 100 (DOP 濃度下流) / DOP 濃度上流$

式中、濃度上流および下流は光散乱により測定した。AFT 計器により生成された DOP エーロゾルは、質量中央径 0.3 マイクロメートルで名目上単分散し、重量フィルタを用いて測定した上流濃度は $85 \text{ mg} / \text{m}^3 \sim 110 \text{ mg} / \text{m}^3$ であった。特に断りのない限り、エーロゾル中和器をオフにし、試料を流れるフローレートを毎分 42.5 リットル (L/分) にして測定を実施した。

40

【0077】

試料を次のやり方で試験した。試料を切断し、試料の直径 11.45 cm (4.5 インチ) 部分がエーロゾルに晒されるように試料ホルダーに装着した。面速度は 6.9 センチメートル/秒 (cm/秒) であった。試料が 200 mg の DOP に晒されるまで各試験を続けた。DOP % 浸透性および対応の圧力降下データを AFT により求め、データが格納される接続されたコンピュータへ送信した。

50

【0078】

品質因子

品質因子（Q因子）はろ過性能の測定値である。用いたエーロゾル、エーロゾルフローレートおよびフィルタ面積に依存している。試料の品質因子を次の式により計算した。

品質因子（Q）= $-1 \ln [\% \text{DOP 浸透性} / 100] / \text{圧力降下}$

式中、Qは逆mmH₂O単位であり、圧力降下はmmH₂O単位である。Q因子を、200mgDOP（Q₂₀₀）のDOP浸透充填について42.5L/分のフローレートおよび11.4cmのフィルタ直径で記録したところフィルタ面積は103cm²となった。

【0079】

Q₂₀₀が高くなればなるほど、ろ過性能が良好となる。

10

【0080】

撥油性試験

3M製の3M撥油性試験III（1994年2月）を用いて多孔質試料の撥油性を評価した。この試験において、試料に様々な表面張力を有する油または油混合物により浸透または液滴拡散を行った。油および油混合物は、以下に対応する格付けを与えた。

【0081】

【表1】

撥油性格付け番号	油組成物	表面張力（ダイン/cm）
0*	—	—
1	ケイドール（KAYDOL）鉱油	31
2	65/35（体積）鉱油/ n-ヘキサデカン	28
3	n-ヘキサデカン	26.5
4	n-テトラデカン	25.5
5	n-ドデカン	24
6	n-デカン	22
7	n-オクタン	20.5
8	n-ヘプタン	18.5

20

* 不合格ケイドール（KAYDOL）鉱油

30

【0082】

撥油性試験の実施に際して、多孔質試料は平らな水平表面に置いた。油性組成物の小滴を試料に静かに載せた。10秒後に液滴が球または半球に見えた場合には、多孔質試料は試験に合格したものと考えられる。試料の記録された撥油性格付けは、撥油性の最高値の油または油混合物に対応している。

【0083】

撥油性格付けは少なくとも1、好ましくは少なくとも3であるのが望ましい。

40

【0084】

フッ素含量

約1～3mgのサイズの試料をテキサス州ヒューストンのアンテックインスツルメンツ（Antek Instruments, Houston, Texas）より入手可能なアンテック（Antek）9000Fフッ化物分析システムに充填した。分析は、オキシピロ加水分解に基づくものであり、最終分析はフッ化物イオン特異性電極（ISE）により行った。炭素-フッ素結合は1050でオキシピロ加水分解された。生成物であるフッ化水素（HF）を緩衝溶液にトラップする。解離したフッ化物イオンを、制御された温度でフッ化物ISEにより測定した。較正曲線は、10～15μLの注入でフッ素25ppm～フッ素1000ppmの範囲のFC-143（C₇F₁₅CO₂NH₄）で作成した標

50

準に基づいていた。

【0085】

実施例1

本実施例は、イオンさやと電極間隔の組み合わせが品質因子(Q因子)に与える影響を例証するものである。

【0086】

ブローンマイクロファイバー多孔質物品を、350 の温度で押出したポリプロピレン(テキサス州ヒューストンのアトフィナ(ATOFINA Petrochemical, Houston, TX)よりEOD97-13として入手可能)から作成し、押出し機から約300mm(12インチ)の距離でコレクタに水平にブローした。得られた多孔質物品の有効ファイバー直径は、C.N.デイビス(Davies)「空気ろ過(Air Filtration)」アカデミックプレス(Acadmic Press)、1973年に記載されているように、7.5 μ mであった。ソリディティは7.7%、秤量は87.5g/m²、有効ポア直径25 μ m、厚さ約1.24mm(49ミル)であった。直径10cmのディスクに230gの重りを用いてASTM D1777-64に従ってウェブ厚さを測定した。DOPエーロゾルの42.5L/分のフローでのDOP浸透性試験において、物品は40Pa(300mトル)の圧力降下を示した。

10

【0087】

多孔質物品を約15cm \times 30cmの矩形に切断して試料A~Rとして用いた。試料を、プラズマ反応器中、3M社(3M Company)より入手可能なパーフルオロプロパン(C₃F₈)ガスから形成されたプラズマにより、様々な電極分離距離にて、表1に示すプロセス条件で、電力供給された電極で処理した。反応器チャンバーを1.3Pa(10mトル)未満の底面圧までポンピングした。C₃F₈は100または200sccmのフローレートでチャンバーに導入した。チャンバー圧および無線周波数(RF)電力を確立した。電極間空間に明るいプラズマが見られ、プラズマより暗いイオンさやが、電流供給電極近傍に形成され、多孔質物品を覆っていた。各試料について、プラズマ処理を1分間続けた。プラズマを消弧した後、ガスのフローを停止し、チャンバー圧を1.3Pa(10mトル)未満まで下げた後、チャンバーを大気まで脱気した。試料を裏返し、処理をもう一方の側に繰り返した。

20

【0088】

試料をハイドロチャージし、DOP浸透性を測定した。DOP浸透性試験を、フローレートを85L/分とし、中和器をオンにした以外は、上述した試験方法に記載した通りにして実施した。品質因子Q₂₀₀を表1に記す。

30

【0089】

【表 2】

表 1

試料	間隔 (mm)	出力 (W)	圧力 (Pa)	フロー (sccm)	Q_{200} (85 L/分で)
1-A	152	1500	37	100	0.398
1-B	152	1000	67	200	0.086
1-C	152	2000	67	200	0.120
1-D	152	1000	13	100	0.441
1-E	152	2000	13	100	0.335
1-F	152	1500	37	100	0.309
1-G	76	1500	37	100	0.358
1-H	76	1000	67	200	0.094
1-I	76	2000	67	200	0.124
1-J	76	1000	13	100	0.445
1-K	76	2000	13	100	0.422
1-L	76	1500	40	100	0.428
1-M	25	1500	37	100	0.574
1-N	25	1000	67	200	0.376
1-O	25	2000	67	200	0.556
1-P	25	1000	13	100	0.582
1-Q	25	2000	13	100	*
1-R	25	1500	40	100	0.570

*この条件は安定プラズマでは実施しなかった。

【 0 0 9 0 】

電極の間隔を短くする利点が、上に示した Q_{200} 値に明らかに示された。

【 0 0 9 1 】

実施例 2 および比較例 1

本実施例は、電極距離の減少が、標準試験条件（すなわち、4.2 L / 分および中和器オフ）で品質因子に与える影響を示すものである。

【 0 0 9 2 】

異なる電極距離、チャンパー圧および標準試験条件を本明細書に記載した通りに用いた以外は、実施例 1 - D と同様にして、実施例 2 を作成した。電極距離は 0.625 インチ（16 mm）、チャンパー圧は 6.7 Pa（50 mトル）であった。試料をプラズマに片側 2 分間ずつ晒した。試料の撥油性について測定した。撥油性格付けは 5 であった。同じく試料をハイドロチャージし、DOP 浸透性を測定した。この試料の Q_{200} は 1.53 であった。

【 0 0 9 3 】

比較例 1 を実施例 2 と同様にして作成した（ただし電極間隔は 76 mm であった）。試料をハイドロチャージし、DOP 浸透性を測定した。この試料の Q_{200} は 0.58 であった。

【 0 0 9 4 】

この結果、電極距離を短くすると、 Q_{200} 品質が改善されることが分かった。

【 0 0 9 5 】

実施例 3 および比較例 2

本実施例は、イオンさや内のプラズマフッ素化の多孔質物品の撥油性特性に与える影響を示すものである。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

異なる電極距離、チャンパー圧および標準試験条件を本明細書に記載した通りに用いた以外は、実施例 1 - D と同様にして、実施例 3 を作成した。電極距離は 0 . 6 2 5 インチ (1 6 m m)、チャンパー圧は 1 6 . 6 P a (1 2 5 m トル) であった。試料をプラズマに片側 1 分間ずつ晒した。

【 0 0 9 7 】

多孔質物品を電力供給電極と接地電極の間でいずれかの電極から約 8 m m としてイオンさや外としてプラズマに懸架した以外は、実施例 3 と同様のやり方で比較例 2 を作成した。プラズマは懸架した試料の両側に存在したため、試料は裏返さなかった。合計処理時間は 2 分であった。

【 0 0 9 8 】

実施例 3 および比較例 1 の撥油性を測定した。実施例 3 および比較例 1 の撥油性格付けはそれぞれ 5 と 4 であった。同じく試料をハイドロチャージし、D O P 浸透性を測定した。異なる量の D O P 浸透性で品質因子を求めた。結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 9 】

【表 3】

表 2

D O P 浸透性	品質因子	
	実施例 3	比較例 2
0	2.59	1.52
20	2.30	1.22
40	2.10	1.02
60	1.93	0.84
80	1.83	0.73
100	1.72	0.62
120	1.61	0.54
140	1.51	0.46
160	1.44	0.40
180	1.37	0.35
200	1.28	0.23

【 0 1 0 0 】

上の表に見られるように、2 0 0 m g の D O P 充填で実施例 3 の品質因子は 1 . 2 8 であった。これとは対照的に比較例 2 の品質因子は 0 . 2 3 であった。Q 因子の結果は、イオンさや内の多孔質試料のプラズマフッ素化が、イオンさや外のプラズマフッ素化より効率的であったということを示している。

【 0 1 0 1 】

実施例 4 および比較例 3

本実施例は、露出時間および電極距離のイオンさや外で処理した多孔質物品に与える影響を例証するものである。

【 0 1 0 2 】

試料の合計処理時間が 4 分であった以外は比較例 2 と同様にして実施例 4 を作成した。得られた試料の撥油性格付けは 4 であった。試料をハイドロチャージし、D O P 浸透性を測定した。1 . 2 8 の Q_{200} 値が得られた。

【 0 1 0 3 】

比較例 3 を実施例 4 と同様にして作成した。電極距離 7 6 m m および合計処理時間 4 分でイオンさや外で作成した。試料をハイドロチャージし、D O P 浸透性を測定した。0 .

10

20

30

40

50

48の Q_{200} 値が得られた。

【0104】

実施例5

本実施例は、プラズマフッ素化の小ポアを有する多孔質膜の撥油性に与える影響を示すものである。

【0105】

多孔質物品が異なり、電極間隔およびチャンバー圧を変更した以外は実施例1-Dと同様にして実施例5を作成した。多孔質物品は、フィルムを一方向に6回伸張した以外は、米国特許第4,539,256号の実施例8と同様にして作成されたマイクロポラスポリエチレン膜であった。膜のポア直径は約0.09マイクロメートルであった。電極距離は約16mm(0.625インチ)、チャンバー圧は67Pa(500mトル)であった。試料をプラズマに片側約1分間ずつ晒した。得られた処理済試料の撥油性格付けは4であった。未処理試料の撥油性格付けは0であった。

【0106】

実施例6

本実施例は、短い露出時間の多孔質物品の疎油性に与える影響を示すものである。

【0107】

電極距離を16mm、チャンバー圧を67Pa(500mトル)、合計露出時間を60秒未満、表4に示した条件を用いた以外は、実施例1-Dと同様にして実施例6を作成した。未処理試料の撥油性格付けは0であった。

【0108】

両試料の撥油性およびDOP浸透性を測定した。結果を表3に示す。

【0109】

【表4】

表3

試料	合計時間 (秒)	出力 (W)	圧力 (Pa)	フロー (sccm)	撥油性 格付け	Q_{200}
6-A	20	1000	67	100	5	1.17
6-B	10	1000	67	100	4	0.80

【0110】

上記した通り、20秒の処理時間で Q_{200} は1.1を超えていた。

【0111】

実施例7

本実施例は、処理時間およびイオンさや近傍の処理効果に与える影響を示す。

【0112】

試料はそれぞれ、ポリプロピレンブローンマイクロファイバーウェブの4層スタックからなっていた。各層は、コレクタ距離約300mm(12インチ)で330の温度で押出されたポリプロピレン(アトフィナ石油化学(ATOFINA Petrochemical)よりEOD97-13として入手可能)から作成した。得られたウェブの有効ファイバー直径は7.0 μ m、圧力降下5.9Pa(44mトル)、ソリディティ4.7%、秤量15g/m²、厚さ約340 μ m(13.5ミル)であった。様々な露出時間および電極分離距離16mm(0.625インチ)以外は実施例1と同じやり方で各試料スタックをC₃F₈プラズマで処理した。2つの試料はそれぞれ、3つの異なる露出時間、20秒、120秒および240秒で作成した。各露出時間について1つの4層試料は下部の電力供給電極(イオンさや内)に配置し、2つ目の4層試料は16mm離れた電力供給電極と接地電極(イオンさや外)の略中間に同時に配置した。電力供給電極にある試料と懸架

試料の両試料を処理の中間で裏返した。全試料について、処理条件は $100\text{ s s c m C}_3\text{F}_8$ 、 40 mPa (300 mトル) および 1000 ワット 印加 RF 電力であった。

【0113】

各試料の4層それぞれにおけるフッ素含量を分析した。露出時間、処理中の試料位置および結果を表4に示す。

【0114】

【表5】

表4

試料	合計時間 (秒)	位置	フッ素含量 ppm			
			第1の層	第2の層	第3の層	第4の層
7-A	20	懸架	45	5未満	5未満	17
7-B	20	電極	3828	1249	847	2601
7-C	120	懸架	70	41	40	137
7-D	120	電極	9148	4732	3834	6872
7-E	240	懸架	146	86	95	147
7-F	240	電極	10475	5539	4826	7598

10

【0115】

上の表に見られるように、試料の4層それぞれにおけるフッ素濃度は、イオンさや外のものよりもイオンさや内の試料についての方が実質的に濃かった。

【0116】

実施例8

この実施例は、穿孔電極がプラズマ処理に与える影響を示すものである。

【0117】

設置電極が 4.8 mm (0.188 インチ) の直径の穴を有していて、中間から中間までの距離が 6.4 mm (0.250 インチ) であり、チャンパー圧が 67 Pa (500 mトル) であった以外は実施例2と同様にして実施例8を作成した。明るいプラズマが、電力供給電極に対向する側とは逆の穿孔接地電極側の領域をはじめとするチャンパーの至るところで見られた。

30

【0118】

実施例8の撥油性を試験した。撥油性格付けは5であった。これは、穿孔電極だと、プラズマがチャンパー全体を、標準電極の場合よりもより容易に充填し、得られる物品の特性に悪影響がなかったということを示している。

【0119】

実施例9および比較例4および5

本実施例は、類似の容量電力密度での多孔質および非多孔質基材のフッ素化の電極間隔の影響を例証する。

40

【0120】

電極間の距離を変え、条件を本明細書に記載した通りに変更した以外は実施例1-Dと同じようなやり方で実施例9の試料を作成した。 100 s c c m に維持した C_3F_8 ガスフローレートおよび 67 Pa (0.500 トル) に維持したチャンパー圧で10秒の処理時間にわたってフッ素化処理を実施した。試料AおよびBを裏返し、物品の裏側をさらに10秒間処理して、合計露出時間20秒となった。RF電力を調整して、異なる電極距離について2つの電極間の空間の単位体積当たりの電力密度を名目上同じに保った。試料Aの電力密度は 0.171 W/cm^3 であった。試料Bの電力密度は 0.179 W/cm^3 であった。

【0121】

50

比較例の基材を厚さ0.18mmのポリカーボネート非多孔質フィルムとし、比較例はプラズマ処理中に裏返さなかったため、片側についての合計露出時間を10秒のみとした以外は、試料AおよびBと同様にして比較例4および5をそれぞれ作成した。未処理非多孔質フィルムの撥油性格付けは0であった。

【0122】

試料の撥油性を試験した。様々なプロセス条件および結果を表5に示す。

【0123】

【表6】

表5

試料	基材種類	距離(mm)	時間(秒)	出力(W)	撥油性格付け
9-A	多孔質	16.0	20	1000	5
9-B	多孔質	28.5	20	1900	2
CE-4	非多孔質	16.0	10	1000	6
CE-5	非多孔質	28.5	10	1900	6

【0124】

表5に見られるように、多孔質基材について得られた結果は、電極間隔に応じて大幅に異なっていた。電極間隔16mmで作成した多孔質物品は、5番の流体に耐えたが、電極間隔28.5mmで作成した多孔質物品は2番の流体にしか耐えられなかった。これとは対照的に、非多孔質試料は電極間隔に影響されなかった。

【0125】

実施例10

多孔質試料のフルオロカーボンの付着レートの影響を理解するために、試料9-Aおよび9-Bを作成するのに用いた処理条件を試料10-Aおよび10-Bについてもそれぞれ繰り返した。試料10-Aおよび10-Bの基材はポリスチレンフィルムがスピコートされたケイ素片であった。基材の一部をテープでマスクして、カリフォルニア州マウンテンビューのテンコールインスツルメンツ(Tencor Instruments, Mountain View, CA)よりアルファステップ(Alpha-Step)500として入手可能なスチラス側面計を用いて段差測定を行った。試料は裏返さなかった。合計露出時間は120秒、チャンバー圧は67Pa(500mトル)、ガスフローレートは100sccmであった。電力を上述したように変えて類似の電力密度を維持した。

【0126】

試料の撥油性を試験した。プロセス条件および付着レート結果を表6に示す。

【0127】

【表7】

表6

試料	時間(秒)	出力(W)	距離(mm)	フロー(sccm)	付着レート(nm/s)
10-A	120	1000	16	100	2.16
10-B	120	1900	28	100	2.27

【0128】

試料10-Bについての2.16ナノメートル/秒の測定された付着レートは、試料10-Bについての2.27ナノメートル/秒のレートと名目上と同じであった。このように、試料9-Bより優れた試料9-Aの撥油性能は、付着レートが高いこととフィルムが厚いことによるものではなかった。これは、本発明により与えられる優れた物品特性は、厚いフッ素化層を付着することによるものではなく、物品内部の効率のよいプラズマフッ素化によるものであるということを示している。

【0129】

実施例11

本実施例は、短い処理時間にわたって、多孔質基材を電力供給電極に配置する利点について例証するものである。

10

【0130】

電極分離距離が16mm(0.625インチ)、いくつかのプロセス条件を記載した通りに変えた以外は、実施例1-Dと同様にして、実施例11を作成した。試料Aは電力供給電極に配置し、試料Bは接地電極に配置した。両試料とも除去可能なスコッチ(Scotch)テープで端部を電極に固定した。チャンバー圧67Pa(500mトル)、C₃F₈フローレート100sccm、1000Wに維持されたRF電極でフッ素化を行った。両試料とも10秒間処理して裏返し、逆側をさらに10秒間処理して、合計処理時間は20秒となった。

【0131】

試料の撥油性を試験した。結果を表7にまとめてある。

20

【0132】

【表8】

表7

試料	基材位置	電極距離 (mm)	時間 (秒)	出力 (W)	撥油性格付け
11-A	電力供給電極	16.0	20	1000	5
11-B	接地電極	16.0	20	1000	2

30

【0133】

表に見られるように、電力供給電極に配置された試料の撥油性格付けは、接地電極に配置された試料よりも大幅に良かった。

【0134】

実施例12

本実施例は、電極距離が12mm(0.5インチ)未満のときのフッ素化プロセスの効率を例証するものである。安定なプラズマ操作はかかる狭い距離では不可能である。C₃F₈プラズマを67Pa(500mトル)および1000ワットの電力で操作することにより、電極間隔が6.3mm(0.25インチ)と狭いときでも意外にも安定なプラズマが得られた。試料12-Aについて電極分離距離を8.6mm(0.340インチ)、試料12-Bおよび12-Cについて6.3mm(0.25インチ)とした以外は、実施例1-Dと同様にして、実施例12の試料を作成した。チャンバー圧67Pa(500mトル)、C₃F₈フローレート100sccm、1000Wに維持されたRF電極でフッ素化を行った。試料12-Aおよび12-Bを10秒間処理して裏返し、逆側をさらに10秒間処理して、合計処理時間は20秒となった。試料12-Cは、同じプロセス条件だが、処理時間を各側について5秒とし、合計処理時間を10秒として同じやり方で処理した。これらの試料の撥油性格付けを表8にまとめてある。

40

【0135】

【表 9】

表 8

試料	基材位置	電極距離 (mm)	時間 (秒)	出力 (W)	撥油性 格付け
12-A	電力供給電極	8.6	20	1000	5
12-B	電力供給電極	6.3	20	1000	5
12-C	電力供給電極	6.3	10	1000	5

10

【0136】

データに見られるように、撥油性格付けは、処理時間が10秒と短くても優れている。

【0137】

実施例13

本実施例は、多孔質物品の処理が狭い電極間隔の接地電極に与える影響を示すものである。

【0138】

実施例1に記載したウェブの試料を、 C_3F_8 フローレート83sccm、チャンバー圧40Pa(300mトル)、1000ワットに維持されたRF電力、電極間隔16mmでプラズマフッ素化した。試料13-Aは電力供給電極近傍のイオンさやに配置し、試料13-Bは接地電極近傍のイオンさやに配置した。試料をハイドロチャージして、標準試験方法を用いてDOP浸透性を試験した。実施例13-Aの Q_{200} は1.24であった。実施例13-Bの Q_{200} は1.06であった。

20

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】本発明のプラズマフッ素化処理を実施するための平行板プラズマ装置を示す。

【図2】本発明のプラズマフッ素化処理を実施するための単一ドラムプラズマ装置を示す。

【 図 1 】

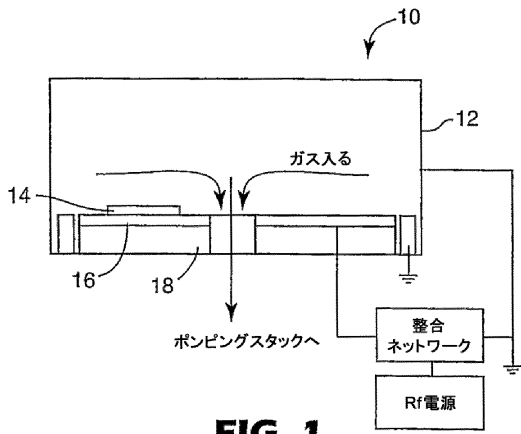


FIG. 1

【 図 2 】

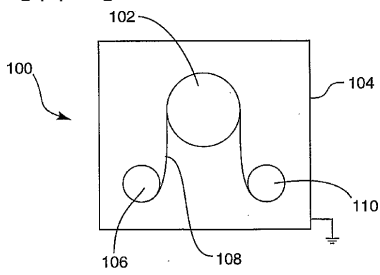


FIG. 2

フロントページの続き

- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 デイビッド, モーゼス エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ブセラート, ジーナ エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 ヒューバーティ, ジョン エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
- (72)発明者 カーク, セス エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特表平07 - 5 0 0 1 2 2 (J P , A)
特開2 0 0 1 - 0 6 8 4 5 2 (J P , A)
特開平0 8 - 0 3 1 3 9 9 (J P , A)
特開昭6 1 - 1 3 3 2 3 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08J 9/36
C08J 7/00