

(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/117933 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/04 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054397
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 23 日(23.02.2012)
- (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 2011-042294 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 良憲 (NAKANO Yoshinori) [JP/JP]; 〒6018105 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 Kyoto (JP). 佐藤 崇 (SATO Takashi) [JP/JP]; 〒6018105 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 Kyoto (JP). 村上 淳之介 (MURAKAMI Junnosuke) [JP/JP];

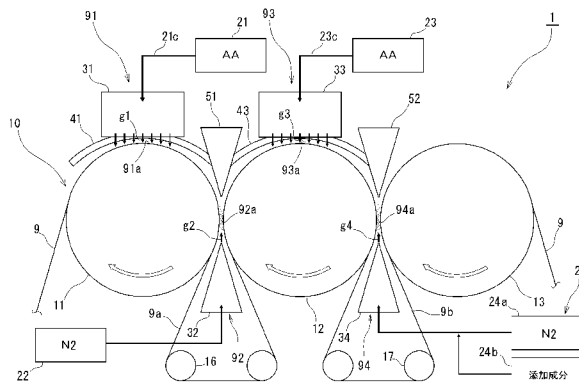
- 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 昇, 外 (WATANABE Noboru et al.); 〒1020076 東京都千代田区五番町 10 番地 五番町 K U ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: FILM SURFACE TREATMENT METHOD AND DEVICE

(54) 発明の名称: フィルム表面処理方法及び装置

[図 1]



24b Composant additif

(57) Abstract: A film (9) to be treated is supported by a support section (10) of a film surface treatment device (1). A first gas (g1) containing a polymerizable monomer is brought into contact with the film (9) by means of a first treatment section (91). Next, a second gas (g2) containing a discharge product gas is transformed into plasma by means of a second treatment section (92) and the plasma is brought into contact with the film (9). Next, a third gas (g3) containing a polymerizable monomer is brought into contact with the film (9) by means of a third treatment section (93). Next, a fourth gas (g4) containing a discharge product gas is transformed into plasma by means of a fourth treatment section (94) and the plasma is brought into contact with the film (9). An additive component is further added to the third gas (g3) or the fourth gas (g4). The additive component is an oxygen gas, a hydrogen gas, a saturated hydrocarbon gas, an unsaturated hydrocarbon gas, or a crosslinking accelerator agent. In this manner, it becomes possible to improve the adhesion durability of a resin film.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/117933 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, — 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

フィルム表面処理装置 1 の支持部 10 にて被処理フィルム 9 を支持する。第 1 処理部 9 1 によって、重合性モノマーを含有する第 1 ガス g_1 を被処理フィルム 9 に接触させる。次に、第 2 処理部 9 2 によって、放電生成ガスを含む第 2 ガス g_2 をプラズマ化して被処理フィルム 9 に接触させる。次に、第 3 処理部 9 3 によって、重合性モノマーを含有する第 3 ガス g_3 を被処理フィルム 9 に接触させる。次に、第 4 処理部 9 4 によって、放電生成ガスを含む第 4 ガス g_4 をプラズマ化して被処理フィルム 9 に接触させる。第 3 ガス g_3 又は第 4 ガス g_4 には、添加成分を更に含有させる、添加成分は、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤である。これによって、樹脂フィルムの接着耐久性を向上させることができる。

明 細 書

発明の名称：フィルム表面処理方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂製の被処理フィルムを表面処理する方法及び装置に関し、例えば偏光板の保護フィルムの接着耐久性を向上させる処理等に適したフィルム表面処理方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 例えば、液晶表示装置には、偏光板が搭載されている。偏光板は、偏光フィルムと保護フィルムを含む。一般に、偏光フィルムは、ポリビニルアルコール（PVA）を主成分として含む樹脂フィルム（以下「PVAフィルム」と称す）にて構成されている。保護フィルムは、トリアセテートセルロース（TAC）を主成分として含む樹脂フィルム（以下「TACフィルム」と称す）にて構成されている。これらフィルムを接着する接着剤としては、ポリビニルアルコール系やポリエーテル系等の水系接着剤が用いられている。PVAフィルムは、上記接着剤との接着性が良好であるが、TACフィルムは、接着性が良好でない。そこで、特許文献1、2では、上記接着工程の前に、保護フィルムの表面に重合性モノマーの薄膜を形成した後、大気圧プラズマを照射している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-25604号公報
特許文献2：特開2010-150372号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 重合性モノマーのプラズマ重合処理のみでは、接着耐久性が不十分である。特に、プラズマ重合膜がポリアクリル酸等の水溶性ポリマーである場合、高温、高湿度環境では接着強度が低下しやすい。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するため、本発明方法は、樹脂製の被処理フィルムの表面を処理するフィルム表面処理方法であって、

気化させた重合性モノマーを含有する第1ガスを前記被処理フィルムに接触させる第1処理工程と、

前記第1処理工程後又は前記第1処理工程と併行して、放電生成ガスを含有する第2ガスをプラズマ化（励起、活性化、ラジカル化、イオン化等を含む）して前記被処理フィルムに接触させる第2処理工程と、

前記第2処理工程の後、気化させた重合性モノマーを含有する第3ガスを前記被処理フィルムに接触させる第3処理工程と、

前記第3処理工程後又は前記第3処理工程と併行して、放電生成ガスを含有する第4ガスをプラズマ化して前記被処理フィルムに接触させる第4処理工程と、

を備え、前記第3ガス又は前記第4ガスが添加成分を更に含有し、前記添加成分が、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤であることを特徴とする。

[0006] 第1処理工程及び第2処理工程によって、第1ガス中の重合性モノマーがプラズマ重合してなる第1のプラズマ重合膜が被処理フィルムの表面に形成される。第3処理工程及び第4処理工程によって、上記第1のプラズマ重合膜の重合度が高まるとともに、第3ガス中の重合性モノマーがプラズマ重合してなる第2のプラズマ重合膜が上記第1のプラズマ重合膜上に積層して形成される。前記第3ガス又は前記第4ガスに前記添加成分を添加することによって、第2のプラズマ重合膜の疎水化や架橋化（高分子量化を含む）がなされることが考えられ、さらに添加成分によっては、プラズマ重合膜の接着剤に対する反応性（密着性）が向上すると考えられる。したがって、プラズマ重合膜の耐水性を向上できる。特に、プラズマ重合膜がポリアクリル酸等の水溶性ポリマーであっても、その耐水性を確実に確保できる。この結果、被処理フィルムの接着耐久性を向上できる。ここで、接着耐久性とは、接着後の

対象物を高湿度かつ高温の湿熱環境に晒した後に接着強度が低下しない度合いを云う。

[0007] 本発明装置は、樹脂製の被処理フィルムの表面を処理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を支持する支持部と、

気化させた重合性モノマーを含有する第1ガスを前記被処理フィルムに接触させる処理を行なう第1処理部と、

放電生成ガスを含有する第2ガスをプラズマ化して被処理フィルムに接触させる処理を行なう第2処理部と、

気化させた重合性モノマーを含有する第3ガスを被処理フィルムに接触させる処理を行なう第3処理部と、

放電生成ガスを含有する第4ガスをプラズマ化して被処理フィルムに接触させる処理を行なう第4処理部と、

前記被処理フィルムを、前記第1処理部、前記第2処理部、前記第3処理部、前記第4処理部の順に搬送する搬送手段と、

を備え、前記第3ガス又は前記第4ガスが添加成分を更に含有し、前記添加成分が、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤であることを特徴とする。

[0008] 第1処理部によって、被処理フィルムの表面に第1ガス中の重合性モノマーからなる第1の凝縮層を形成できる。その後、搬送手段によって被処理フィルムを第2処理部へ搬送し、第2処理部によって、上記第1凝縮層をプラズマ重合させ、被処理フィルムの表面に第1のプラズマ重合膜を形成できる。その後、搬送手段によって被処理フィルムを第3処理部へ搬送し、第3処理部によって、被処理フィルムの表面に第3ガス中の重合性モノマーからなる第2の凝縮層を形成できる。又は第3ガス中の重合性モノマーと添加成分との混合物からなる第2の凝縮層を形成できる。その後、搬送手段によって被処理フィルムを第4処理部へ搬送し、第4処理部によって、上記第1プラズマ重合膜の重合度を高めるとともに、上記第2凝縮層をプラズマ重合させ、第

2のプラズマ重合膜を上記第1のプラズマ重合膜上に積層できる。前記第3ガス又は前記第4ガスに前記添加成分を添加することによって、第2のプラズマ重合膜の疎水化や架橋化がなされと考えられ、さらに添加成分によっては、プラズマ重合膜の接着剤に対する反応性（密着性）が向上すると考えられる。したがって、プラズマ重合膜の耐水性を向上できる。特に、プラズマ重合膜がポリアクリル酸等の水溶性ポリマーであっても、その耐水性を確実に確保できる。この結果、被処理フィルムの接着耐久性を向上できる。

[0009] 前記支持部が、互いに平行に並べられた金属製の第1、第2、第3のロールを含み、前記被処理フィルムが、これらロールに掛け回され、かつこれらロールの回転によって前記第1ロール、前記第2ロール、前記第3ロールの順に送られることが好ましい。前記第1処理部が、前記第1ロールの周面に面して前記第1ガスを吹き出す第1ノズルを含むことが好ましい。前記第2処理部が、前記第1ロールと前記第2ロールの間のギャップに前記第2ガスを吹き出す第2ノズルを含み、前記第1、第2ロールが、互いの間に大気圧近傍の放電を生成する一対の電極を構成することが好ましい。前記第3処理部が、前記第2ロールの周面に面して前記第3ガスを吹き出す第3ノズルを含むことが好ましい。前記第4処理部が、前記第2ロールと前記第3ロールの間のギャップに前記第4ガスを吹き出す第4ノズルを含み、前記第2、第3ロールが、互いの間に大気圧近傍の放電を生成する一対の電極を構成することが好ましい。

[0010] これによって、被処理フィルムを第1ロール、第2ロール、第3ロールの順に送りながら、第1ロールの周面で第1ノズルから第1ガスを被処理フィルムに吹き付け、次いで、第1、第2ロール間のギャップで第2ガスをプラズマ化して被処理フィルムに照射できる。続いて、第2ロールの周面で第3ノズルから第3ガスを被処理フィルムに吹き付け、その後、第2、第3ロール間のギャップで第4ガスをプラズマ化して被処理フィルムに照射できる。前記3つのロールは、前記搬送手段を兼ねる。第1ロールは、第1処理部の第1処理空間を画成する画成部として提供される。第1ロール及び第2ロー

ルは、第2ガスをプラズマ化する一対の電極及び第2処理部の第2処理空間を画成する画成部として提供される。第2ロールは、第3処理部の第3処理空間を画成する画成部として提供される。第2ロール及び第3ロールは、第4ガスをプラズマ化する一対の電極及び第4処理部の第4処理空間を画成する画成部として提供される。

[0011] 本発明の表面処理は、大気圧近傍下にて行なうことが好ましい。特に前記第2処理工程及び前記第4処理工程のプラズマ化は、大気圧近傍下にて行なうことが好ましい。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。

[0012] 前記被処理フィルムは、好ましくは難接着性の光学樹脂フィルムである。本発明は、難接着性の光学樹脂フィルムを易接着性の光学樹脂フィルムに接着するにあたり、難接着性の光学樹脂フィルムの接着性及び接着耐久性を向上させるのに好適である。前記難接着性の光学樹脂フィルムの主成分としては、例えばトリアセテートセルロース（TAC）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、シクロオレフィン重合体（COP）、シクロオレフィン共重合体（COC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリイミド（PI）等が挙げられる。前記被処理フィルムは、より好ましくはTACフィルムである。

[0013] 前記易接着性の光学樹脂フィルムの主成分としては、例えばポリビニルアルコール（PVA）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）等が挙げられる。

[0014] 前記第1ガスの重合性モノマーと前記第3ガスの重合性モノマーは、好ましくは同一の重合性モノマーであるが、互いに異なる重合性モノマーであってもよい。

前記第1、第3ガスの重合性モノマーとしては、不飽和結合及び所定の官能基を有するモノマーが挙げられる。所定の官能基は、水酸基、カルボキシ

ル基、アセチル基、グリシジル基、エポキシ基、炭素数1～10のエステル基、スルホン基、アルデヒド基から選択されることが好ましく、特に、カルボキシル基や水酸基等の親水基が好ましい。

[0015] 不飽和結合及び水酸基を有するモノマーとしては、メタクリル酸エチレングリコール、アリルアルコール、メタクリル酸ヒドロキシエチル等が挙げられる。

不飽和結合及びカルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マイレン酸、2-メタクリロイルプロピオン酸等が挙げられる。

不飽和結合及びアセチル基を有するモノマーとしては、酢酸ビニル等が挙げられる。

不飽和結合及びグリシジル基を有するモノマーとしては、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。

不飽和結合及びエステル基を有するモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸2-エチル等が挙げられる。

不飽和結合及びアルデヒド基を有するモノマーとしては、アクリルアルデヒド、クロトンアルデヒド等が挙げられる。

前記被処理フィルムが、COP、COC、PP、PE等のオレフィン系モノマー重合フィルムである場合、前記重合性モノマーが、水溶性モノマー及びオレフィン系モノマーであってもよい。水溶性モノマーとしては、アセトアルデヒド、ビニルアルコール、アクリル酸(AA)、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミド等が挙げられる。オレフィン系モノマーとしては、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-シクロペンテン、1-シクロヘキセン、1-シクロヘ

プテン、1-シクロオクテンの他、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン（DCPD）等が挙げられる。

[0016] 前記第1、第3ガスの重合性モノマーのうち、特に前記第1ガスの重合性モノマーは、プラズマ重合した際に被処理フィルムとの親和性が高いことがより好ましい。かかるモノマーとして、前記重合性モノマーは、エチレン性不飽和二重結合及びカルボキシル基を有するモノマーが挙げられ、具体的にはアクリル酸（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ）、メタクリル酸（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ）が挙げられる。前記第1ガスの重合性モノマー及び前記第3ガスの重合性モノマーは、アクリル酸又はメタクリル酸であることがより好ましく、アクリル酸であることがより一層好ましい。これによって、プラズマ重合させた際に被処理フィルムとの親和性を発現できる。したがって、被処理フィルムの接着性ひいては接着耐久性を確実に高めることができる。

[0017] 前記第1ガス及び前記第2ガスには前記添加成分が含有されていないことが好ましい。これによって、前記第1ガス中の重合性モノマーがプラズマ重合した際、被処理フィルムとの親和性を確実に発現できる。ひいては、被処理フィルムの接着性及び接着耐久性を確実に高めることができる。

[0018] 前記添加成分は、前記重合性モノマーとは異なる化合物であり、前記重合性モノマーのプラズマ重合体の疎水化、架橋化、又は接着剤との反応性促進などの作用を発現するものであることが好ましい。

[0019] 前記第3、第4ガスのうち前記第4ガスが、前記添加成分としての酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、又は不飽和炭化水素ガスを含有していることが好ましい。これら添加成分は、第4処理工程において前記重合性モノマーのプラズマ重合体の疎水化、架橋化、又は接着剤との反応性促進などの作用を誘起するものと考えられる。

[0020] 前記第4ガスが前記添加成分として酸素（ O_2 ）を含有する場合、第4ガス中の酸素の体積濃度は、500ppm～3000ppmであることが好ましい。酸素濃度を500ppm以上にするすることで、所望の接着耐久性を確保できる。酸素濃度を3000ppm以下にすることによって、重合性モノマー

の重合反応が阻害されるのを防止できる。

[0021] 前記第4ガスが前記添加成分として水素(H_2)を含有する場合、第4ガス中の水素の体積濃度は、500ppm~10000ppmであることが好ましい。水素濃度を500ppm以上にする事で、所望の接着耐久性を確保できる。水素濃度が8000ppm~10000ppmを上回ると、接着耐久性の向上度が飽和する。水素濃度を10000ppm以下にする事で、所望の接着耐久性を得るとともに水素ガスの使用量を節約できる。

[0022] 前記飽和炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等が挙げられる。前記不飽和炭化水素としては、エチレン、アセチレン等が挙げられる。前記第4ガスが、前記添加成分としてメタン、又はエチレン、若しくはアセチレンを含有していてもよい。アセチレン等の不飽和炭化水素は、前記プラズマ重合体の架橋に特に寄与すると考えられる。

[0023] 前記添加成分が架橋促進剤である場合、該添加成分(架橋促進剤)は、第1ガス中の重合性モノマー及び第3ガス中の重合性モノマーとは異なる化合物である。架橋促進剤として、ジアリル化合物、ジアミン化合物、グリシジル化合物、ヒドロキシ化合物等が挙げられる。これら化合物は、架橋促進剤として知られており、前記プラズマ重合体の架橋化や接着剤との反応性促進などに特に寄与すると考えられる。前記添加成分としての架橋促進剤は、前記第3ガスに含有されていることが好ましい。

[0024] ジアリル化合物としては、ジアリルアミン、マイレン酸ジアリル、メタクリル酸アリル等が挙げられる。ジアミン化合物としては、エチレンジアミン等が挙げられる。グリシジル化合物としては、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。ヒドロキシ化合物としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等が挙げられる。

[0025] 前記第1ガス又は第3ガスが、重合性モノマーを搬送するキャリアガスを含んでいてもよい。キャリアガスは、好ましくは窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスから選択される。経済性の観点からは、キャリアガスとして窒素を用いるのが好ましい。

[0026] アクリル酸やメタクリル酸等の重合性モノマーの多くは、常温常圧で液相である。そのような重合性モノマーは、不活性ガス等のキャリアガス中に気化させるとよい。重合性モノマーをキャリアガス中に気化させる方法としては、重合性モノマーの液面上の飽和蒸気をキャリアガスで押し出す押し出し方式、重合性モノマー液中にキャリアガスをバブリングするバブリング方式、重合性モノマー液を加熱して蒸発を促進させる加熱方式等が挙げられる。押し出し方式と加熱方式、又はバブリング方式と加熱方式を併用してもよい。キャリアガスの一部を気化器に導入し、残部は気化器に通さないことにし、気化器の下流側でキャリアガスの上記一部と残部を合流させることにしてもよい。気化器の温度やキャリアガスの上記一部と残部の分配比によって、第1ガス又は第3ガス中の重合性モノマー濃度を調節できる。

[0027] 加熱して気化させる場合、加熱器の負担を考慮し、重合性モノマーは、沸点が300℃以下のものを選択するのが好ましい。また、重合性モノマーは、加熱により分解（化学変化）しないものを選択するのが好ましい。

[0028] 第3ガス又は第4ガス中の架橋促進剤が常温常圧で液相である場合、該架橋促進剤を不活性ガス等のキャリアガス中に気化させるとよい。架橋促進剤をキャリアガス中に気化させる方法としては、架橋促進剤の液面上の飽和蒸気をキャリアガスで押し出す押し出し方式、架橋促進剤の液中にキャリアガスをバブリングするバブリング方式、架橋促進剤の液を加熱して蒸発を促進させる加熱方式等が挙げられる。押し出し方式と加熱方式、又はバブリング方式と加熱方式を併用してもよい。キャリアガスの一部を気化器に導入し、残部は気化器に通さないことにし、気化器の下流側でキャリアガスの上記一部と残部を合流させることにしてもよい。気化器の温度やキャリアガスの上記一部と残部の分配比によって、第3ガス又は第4ガス中の架橋促進剤の濃度を調節できる。

[0029] 架橋促進剤を第3ガスに含有させる場合、液相の重合性モノマーと液相の架橋促進剤を混合した後、その混合液を気化させてもよく、液相の重合性モノマーと液相の架橋促進剤を互いに別々に気化させた後、気化した重合性モノ

ノマーと、気化した架橋促進剤を混合してもよい。

前記第3ガスが前記添加成分を含有する場合、前記第3ガスの重合性モノマーと前記添加成分とを前記被処理フィルムの表面上で混合してもよい。

前記第4ガスが前記添加成分を含有する場合、前記第4ガスの放電生成ガスと前記添加成分とを前記被処理フィルムの表面上で混合してもよい。

[0030] 前記第2ガスの放電生成ガス及び前記第4ガスの放電生成ガスとしては、窒素 (N_2) や希ガス (Ar 、 Ne 、 He 等) の不活性ガスが挙げられる。前記放電生成ガスが、複数種の放電生成ガス成分の混合ガスであってもよい。前記第2ガスの放電生成ガスと前記第4ガスの放電生成ガスとが、互いに同一のガスであってもよく、互いに異なるガスであってもよい。

発明の効果

[0031] 本発明によれば、被処理フィルムの接着耐久性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の第1実施形態に係るフィルム表面処理装置を解説的に示す側面図である。

[図2]上記フィルム表面処理装置の要部の斜視図である。

[図3]第1実施形態の表面処理工程を示し、(a)は、第1処理工程後の被処理フィルムの断面図であり、(b)は、第2処理工程後の被処理フィルムの断面図であり、(c)は、第3処理工程後の被処理フィルムの断面図であり、(d)は、第4処理工程後の被処理フィルムの断面図である。

[図4]偏光板の一部を示す断面図である。

[図5]本発明の第2実施形態に係るフィルム表面処理装置を解説的に示す側面図である。

[図6]第2実施形態の表面処理工程を示し、(a)は、第1処理工程後の被処理フィルムの断面図であり、(b)は、第2処理工程後の被処理フィルムの断面図であり、(c)は、第3処理工程後の被処理フィルムの断面図であり、(d)は、第4処理工程後の被処理フィルムの断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の実施形態を図面にしたがって説明する。

図4は、偏光板PFを示したものである。偏光板PFは、偏光フィルム7と保護フィルム9を含む。偏光フィルム7が、2つの保護フィルム9の間に挟まれている。各保護フィルム9と偏光フィルム7が接着剤8を介して貼り合わされている。偏光フィルム7は、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分として含むPVAフィルムにて構成されている。接着剤8としては、PVA水溶液等のPVA系接着剤が用いられている。PVA系接着剤が、接着力を高める公知の添加剤成分を含んでいてもよい。保護フィルム9は、トリアセートセルロース(TAC)を主成分として含むTACフィルムにて構成されている。フィルム9の厚さは、例えば100 μ m程度である。

[0034] TACフィルム9の接着剤8側の面には接着性促進膜80が被膜されている。接着性促進膜80は、2層のプラズマ重合膜81、82の積層構造になっている。第1のプラズマ重合膜81は、アクリル酸(重合性モノマー)のプラズマ重合体からなり、TACフィルム9に接している。第2のプラズマ重合膜82は、アクリル酸のプラズマ重合体からなり、かつ耐水性や接着剤8との高反応性などの特性が付与されている。第2のプラズマ重合膜82が接着剤8に接している。

[0035] 図1は、TACフィルム9(以下、適宜「被処理フィルム9」と称す)に接着性促進膜80を形成するフィルム表面処理装置1を示したものである。フィルム表面処理装置1は、支持部10と、第1処理部91と、第2処理部92と、第3処理部93と、第4処理部94を備えている。処理対象のTACフィルム9は連続フィルム状になっている。この被処理フィルム9を支持部10にて支持する。第1処理部91は、第1ガスg1を被処理フィルム9に接触させる処理を行なう(第1処理工程)。第2処理部92は、第1処理部91の処理後又は第1処理部91の処理と併行して、第2ガスg2をプラズマ化(励起、活性化、ラジカル化、イオン化等を含む)して被処理フィルム9に接触させる(第2処理工程)。これによって、第1プラズマ重合膜8

1 が形成される。第3処理部93は、第2処理部92の処理後、第3ガスg3を被処理フィルム9に接触させる（第3処理工程）。第4処理部94は、第3処理部93の処理後又は第3処理部93の処理と併行して、第4ガスg4をプラズマ化して被処理フィルム9に接触させる（第4処理工程）。これによって、第2プラズマ重合膜82が形成される。以下、更に詳述する。

[0036] 図1及び図2に示すように、支持部10は、3つの主ロール11, 12, 13と、ガイドロール16, 17を備えている。これら主ロール11～13は、互いに同一径、同一軸長の円筒体になっている。ロール11～13の少なくとも外周部は、金属にて構成され、かつ該金属からなる外周部の外周面には固体誘電体層が被膜されている。各ロール11, 12, 13の軸線が、図1の紙面と直交する水平方向（以下「処理幅方向」と称す。）に向けられている。3つのロール11, 12, 13が、この順に、かつ平行に並べられている。図1において左側の第1ロール11と中央の第2ロール12との間のギャップ92aと、中央の第2ロール12と右側の第3ロール13との間のギャップ92a, 94aの厚さは互いに等しい。ギャップ92a, 94aの最も狭い箇所の厚さは、例えば1mm～数mm程度になっている。

[0037] ロール11～13は、フィルム表面処理装置1のプラズマ放電生成用の電極を兼ねている。図示は省略するが、中央のロール12に電源が接続され、かつ左右のロール11, 13が電氣的に接地されている。これに代えて、左右のロール11, 13に電源がそれぞれ接続され、かつ中央のロール12が電氣的に接地されていてもよい。電源は、例えばパルス波状の高周波電力を出力する。この電力供給によって、左側のロール11と中央のロール12との間に大気圧近傍の圧力でプラズマ放電が生成され、ギャップ92aが大気圧近傍の放電空間になる。また、上記電力供給によって、中央のロール12と右側のロール13との間に大気圧近傍の圧力でプラズマ放電が生成され、ギャップ94aが大気圧近傍の放電空間になる。

[0038] ロール11, 12の下方に複数（図では2つ）の前段ガイドロール16, 16が配置されている。ロール12, 13の下方に複数（図では2つ）の後

段ガイドロール 17, 17 が配置されている。

[0039] 連続シート状の被処理フィルム 9 が、幅方向を上記処理幅方向（図 1 の紙面直交方向）に向けて、支持部 10 に支持されている。被処理フィルム 9 は、3 つのロール 11, 12, 13 の上側の周面にそれぞれ半周程度掛け回されている。各ロール 11, 12, 13 の上側の周面及びギャップ 92 a, 94 a を画成する部分を含む約半周部分が、被処理フィルム 9 にて覆われている。

[0040] ロール 11, 12 間の被処理フィルム 9 は、ギャップ 92 a から下方に垂らされ、ガイドロール 16, 16 に掛け回されている。これによって、ギャップ 92 a とガイドロール 16, 16 との間の被処理フィルム 9 が、折り返し部分 9 a を形成している。折り返し部分 9 a は、処理幅方向から見て三角形形状になっている。

[0041] ロール 12, 13 間の被処理フィルム 9 は、ギャップ 94 a から下方に垂らされ、ガイドロール 17, 17 に掛け回されている。これによって、ギャップ 94 a とガイドロール 17, 17 との間の被処理フィルム 9 が、折り返し部分 9 b を形成している。折り返し部分 9 b は、処理幅方向から見て三角形形状になっている。

[0042] 図示は省略するが、各ロール 11, 12, 13 に回転機構が連結されている。回転機構は、モータ等の駆動部と、該駆動部の駆動力をロール 11, 12, 13 の軸に伝達する伝達手段とを含む。伝達手段は、例えばベルト・プーリ機構やギア列にて構成されている。図 1 において白抜き円弧状矢印にて示すように、回転機構によって、ロール 11, 12, 13 が、それぞれ自らの軸線まわりに、かつ互いに同期して同方向（図 1 において時計周り）に回転される。これにより、被処理フィルム 9 が、第 1 ロール 11、第 2 ロール 12、第 3 ロール 13 の順に概略右方向へ搬送される。支持部 10 は、被処理フィルム 9 の搬送手段を兼ねている。

[0043] 各ロール 11, 12, 13 には、温調手段（図示省略）が設けられている。温調手段は、例えばロール 11, 12, 13 内に形成された温調路にて構

成されている。温調路に、温調された水等の媒体を流すことにより、ロール 1 1, 1 2, 1 3 を温調できる。ひいては、ロール 1 1, 1 2, 1 3 の周面上の被処理フィルム 9 を温調できる。ロール 1 1, 1 2, 1 3 の設定温度は、好ましくは重合性モノマーの凝縮温度より低温である。

[0044] 第 1 処理部 9 1 は、第 1 ガス g 1 の供給部 2 1 と、第 1 ノズル 3 1 を備えている。第 1 ガス g 1 は、重合性モノマー及びキャリアガスを含有する。重合性モノマーとしては、アクリル酸 A A が用いられている。キャリアガスとしては窒素 (N_2) が用いられている。

[0045] 詳細な図示は省略するが、第 1 ガス供給部 2 1 は、気化器を含む。気化器において、液体のアクリル酸がキャリアガス中に気化される。気化は、バブリング方式でもよく、押し出し方式でもよい。気化したアクリル酸とキャリアガスとが混合することにより、第 1 ガス g 1 が生成される。第 1 ガス g 1 には、後述する添加成分が含有されていない。

[0046] 第 1 ガス供給部 2 1 は、ガス路 2 1 c を介して第 1 ノズル 3 1 に接続されている。第 1 ノズル 3 1 は、第 1 ロール 1 1 の上方に配置されている。第 1 ノズル 3 1 は、処理幅方向に長く延び、かつ第 1 ロール 1 1 の周方向（図 1 の左右）にある程度の幅を有している。第 1 ノズル 3 1 の下面には、吹出し口が設けられている。吹き出し口は、第 1 ノズル 3 1 の下面の広い範囲（処理幅方向及びロール周方向）に分布するよう形成されている。第 1 ノズル 3 1 の吹出し面（下面）が、第 1 ロール 1 1 上の被処理フィルム 9 に面している。第 1 ガス供給部 2 1 からの第 1 ガス g 1 が、第 1 ガス供給ライン 2 1 c を経て第 1 ノズル 3 1 に供給され、第 1 ノズル 3 1 内の整流部（図示省略）にて均一化されたうえで、第 1 ノズル 3 1 の吹出し口から吹き出される。第 1 ガス g 1 の吹出し流は、処理幅方向に均一に分布した流れになる。

[0047] ガス路 2 1 c 及び第 1 ノズル 3 1 には、温調手段（図示省略）が設けられている。ガス路 2 1 c の温調手段はリボンヒータ等にて構成されている。第 1 ノズル 3 1 の温調手段は、温調水を通す温調路にて構成されている。ガス路 2 1 c 及び第 1 ノズル 3 1 の設定温度は、アクリル酸の凝縮温度より高温

である。これによって、アクリル酸がノズル 3 1 から吹出される前にガス路 2 1 c 又はノズル 3 1 内で凝縮するのを防止できる。

[0048] 第 1 ノズル 3 1 の底部には遮蔽部材 4 1 が設けられている。遮蔽部材 4 1 は、第 1 ロール 1 1 の周方向に沿う円弧状の断面をなして、処理幅方向にロール 1 1 とほぼ同じ長さ延びる湾曲板状になっている。遮蔽部材 4 1 の円弧方向（図 1 において左右）の両端部が、第 1 ノズル 3 1 よりも第 1 ロール 1 1 の周方向に延び出ている。遮蔽部材 4 1 の上記円弧方向（図 1 において左右）の周長は、例えば 240～300 mm 程度である。図 1 において、遮蔽部材 4 1 の左側の端部は解放されている。図 1 において、遮蔽部材 4 1 の右側の端部は、後記閉塞部材 5 1 に当接又は近接している。

[0049] 遮蔽部材 4 1 と第 1 ロール 1 1 との間に第 1 処理空間 9 1 a が画成されている。第 1 ロール 1 1 は、第 1 処理部 9 1 における第 1 処理空間 9 1 a の画成部として提供されている。第 1 処理空間 9 1 a は、第 1 ロール 1 1 の上側の周面に沿う断面円弧状の空間になっている。第 1 ノズル 3 1 の下面の吹き出し口が、遮蔽部材 4 1 を貫通して第 1 処理空間 9 1 a に連通している。遮蔽部材 4 1 によって、第 1 処理空間 9 1 a が、第 1 ノズル 3 1 よりも第 1 ロール 1 1 の周方向の両側に延長されている。図 1 において、第 1 処理空間 9 1 a の左側の端部は、ロール 1 1 の左側（ロール 1 2 側とは反対側）の外部空間に連なっている。図 1 において、第 1 処理空間 9 1 a の右側の端部は、後記閉塞部材 5 1 とロール 1 1 との間の隙間に連なっている。

[0050] 第 1 処理空間 9 1 a は、上記円弧方向（図 1 において左右）の中央部では狭く、上記円弧方向の両端部に向かうにしたがってやや広がっている。第 1 処理空間 9 1 a の厚さは、1 mm～10 mm 程度が好ましい。第 1 処理空間 9 1 a の最も狭い箇所の厚さは、例えば 1 mm 程度が好ましい。第 1 処理空間 9 1 a の最も広い箇所の厚さは、例えば 10 mm 程度が好ましい。第 1 処理空間 9 1 a の厚さが全域で一定であってもよい。遮蔽部材 4 1 が、第 1 ノズル 3 1 を挟んで、第 1 ロール 1 1 の回転方向の上流側の部分と下流側の部分とに分離されていてもよく、第 1 ノズル 3 1 の底面が第 1 処理空間 9 1

aに直接面していてもよい。

[0051] 第2処理部92は、第2ガスg2の供給部22と、第2ノズル32を備えている。第2ガスg2は、放電生成ガスを含む。放電生成ガスとして窒素(N_2)が用いられている。第2ガスには、後述する添加成分が含まれていない。

[0052] 第2ガス供給部22に第2ノズル32が接続されている。第2ノズル32は、被処理フィルム9の三角形の折り返し部分9aの内部に設けられている。第2ノズル32は、処理幅方向に長く伸び、かつその伸び方向と直交する断面が上方に向かって先細になっている。第2ノズル32の上端(先端)の吹き出し口がロール間ギャップ92aに臨んでいる。ギャップ92aの下端部が、第2ノズル32によってある程度閉塞されている。第2ガス供給部22からの第2ガスg2が、第2ノズル32内の整流部(図示省略)にて処理幅方向に均一化されたうえで、第2ノズル32の吹き出し口からギャップ92aへ向けて吹き出される。この第2ガスg2の吹き出し流は、処理幅方向に均一に分布した流れになる。

ギャップ92aは、第2処理部92の第2処理空間を構成する。ロール11, 12は、第2処理部92における第2処理空間92aの画成部として提供されている。

[0053] 第2ノズル32内には、図示しない温調路(第2ガス温調手段)が設けられている。水等の温調媒体が第2ノズル32内の温調路に通される。これによって、第2ノズル32を温調でき、ひいては第2ガスg2の吹き出し温度を調節できる。第2ノズル32の設定温度は、第1ノズル31の設定温度より低温であり、好ましくはアクリル酸(重合性モノマー)の凝縮温度より低温である。

[0054] 第2処理空間92aより上側のロール11, 12どうし間に閉塞部材51が配置されている。閉塞部材51が、第2処理空間92aを挟んで第2ノズル32と対向している。閉塞部材51は、処理幅方向に長く伸び、かつその伸び方向と直交する断面が下方に向かって先細になっている。閉塞部材51

の下端（先端）が第２処理空間９２ａに臨んでいる。第２処理空間９２ａの上端部が、閉塞部材５１によってある程度閉塞されている。閉塞部材５１と第１ロール１１との間の隙間を介して、第１処理空間９１ａと第２処理空間９２ａとが連通している。閉塞部材５１として、第２ノズル３２と同一構造のノズルを用い、これを第２ノズル３２とは上下に反転させて設置してもよく、このノズル５１から第２ガスｇ２が吹出されるようにしてもよい。

[0055] 第３処理部９３は、第３ガス供給部２３と、第３ノズル３３を備えている。第３ガス供給部２３は、第３ガスｇ３を第３ノズル３３に供給する。第３ガスｇ３は第１ガスｇ１と同一のガスにて構成されている。すなわち、第３ガスｇ３は、重合性モノマー及びキャリアガスを含有する。重合性モノマーとしてはアクリル酸ＡＡが用いられている。キャリアガスとしては窒素（ N_2 ）が用いられている。

[0056] 詳細な図示は省略するが、第３ガス供給部２３は、気化器を含む。気化器において、液体のアクリル酸がキャリアガス中に気化される。気化は、バブリング方式でもよく、押し出し方式でもよい。気化したアクリル酸とキャリアガスとが混合することにより、第３ガスｇ３が生成される。第１ガス供給部２１と第３ガス供給部２３が共通のアクリル酸供給源にて構成されていてもよい。

[0057] 第３ガス供給部２３は、ガス路２３ｃを介して第３ノズル３３に接続されている。第３ノズル３３は、第２ロール１２の上方に配置されている。第３ノズル３３は、処理幅方向に長く延び、かつ第２ロール１２の周方向（図１の左右）にある程度の幅を有している。第３ノズル３３の下面には、吹き出し口が設けられている。吹き出し口は、第３ノズル３３の下面の広い範囲（処理幅方向及びロール周方向）に分布するよう形成されている。第３ノズル３３の吹き出し面（下面）が、第２ロール１２上の被処理フィルム９に面している。第３ガス供給部２３からの第３ガスｇ３が、第３ガス供給ライン２３ｃを経て第３ノズル３３に供給され、第３ノズル３３内の整流部（図示省略）にて均一化されたうえで、第３ノズル３３の吹き出し口から吹き出される。第

3 ガス g 3 の吹出し流は、処理幅方向に均一に分布した流れになる。

[0058] ガス路 2 3 c 及び第 3 ノズル 3 3 には、温調手段（図示省略）が設けられている。ガス路 2 3 c の温調手段はリボンヒータ等にて構成されている。第 3 ノズル 3 3 の温調手段は、温調水を通す温調路にて構成されている。ガス路 2 3 c 及び第 3 ノズル 3 3 の設定温度は、アクリル酸の凝縮温度より高温である。これによって、アクリル酸がノズル 3 3 から吹出される前にガス路 2 3 c 又はノズル 3 1 内で凝縮するのを防止できる。

[0059] 第 3 ノズル 3 3 の底部には遮蔽部材 4 3 が設けられている。遮蔽部材 4 3 は、第 2 ロール 1 2 の周方向に沿う円弧状の断面をなして、処理幅方向にロール 1 2 とほぼ同じ長さ延びる湾曲板状になっている。遮蔽部材 4 3 の円弧方向（図 1 において左右）の両端部が、第 3 ノズル 3 3 よりも第 2 ロール 1 2 の周方向に延び出ている。遮蔽部材 4 3 の上記円弧方向（図 1 において左右）の周長は、例えば 240～300 mm 程度である。遮蔽部材 4 3 におけるロール 1 2 の回転方向の上流側（図 1 において左）の端部は、閉塞部材 5 1 の側部に当接又は近接している。遮蔽部材 4 3 におけるロール 1 2 の回転方向の下流側（図 1 において右）の端部は、後記閉塞部材 5 2 に当接又は近接している。

[0060] 遮蔽部材 4 3 と第 2 ロール 1 2 との間に第 3 処理空間 9 3 a が画成されている。第 2 ロール 1 2 は、第 3 処理部 9 3 における第 3 処理空間 9 3 a の画成部として提供されている。第 3 処理空間 9 3 a は、第 2 ロール 1 2 の上側の周面に沿う断面円弧状の空間になっている。第 3 ノズル 3 3 の下面の吹き出し口が、遮蔽部材 4 3 を貫通して第 3 処理空間 9 3 a に連通している。遮蔽部材 4 3 によって、第 3 処理空間 9 3 a が、第 3 ノズル 3 3 よりも第 2 ロール 1 2 の周方向の両側に延長されている。図 1 において、第 3 処理空間 9 3 a の左側の端部は、閉塞部材 5 1 とロール 1 2 との間の隙間を介して、第 2 処理空間 9 2 a に連なっている。図 1 において、第 3 処理空間 9 3 a の右側の端部は、後記閉塞部材 5 2 とロール 1 2 との間の隙間に連なっている。

[0061] 第 3 処理空間 9 3 a は、上記円弧方向（図 1 において左右）の中央部では

狭く、上記円弧方向の両端部に向かうにしたがってやや広がっている。第3処理空間93aの厚さは、1mm～10mm程度が好ましい。第3処理空間93aの最も狭い箇所の厚さは、例えば1mm程度が好ましい。第3処理空間93aの最も広い箇所の厚さは、例えば10mm程度が好ましい。第3処理空間93aの厚さが全域で一定であってもよい。遮蔽部材43が、第3ノズル33を挟んで、第2ロール12の回転方向の上流側の部分と下流側の部分とに分離されていてもよく、第3ノズル33の底面が第3処理空間93aに直接面していてもよい。

[0062] 第4処理部94は、第4ガスg4の供給部24と、第4ノズル34を備えている。第4ガスg4は、放電生成ガス及び添加成分を含有する。第4ガス供給部24は、放電生成ガスの供給部24aと、添加成分の供給部24bを含む。

[0063] 第4ガスg4の放電生成ガスとして、窒素(N_2)が用いられている。添加成分は、酸素(O_2)、水素(H_2)、又は飽和炭化水素ガス(C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$))、若しくは不飽和炭化水素ガス(C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)、 C_nH_{2n} ($n \geq 2$))にて構成される。第4ガス供給部24において、放電生成ガスに添加成分が混合される。これによって、第4ガスg4が生成される。

[0064] 添加ガスが酸素である場合、第4ガスg4中の酸素濃度は、500ppm～3000ppm(体積濃度)であることが好ましい。添加ガスが水素である場合、第4ガスg4中の水素濃度は、500ppm～10000ppm(体積濃度)であることが好ましい。飽和炭化水素ガスとしては、メタン(CH_4)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、ブタン(C_4H_{10})等が挙げられる。不飽和炭化水素ガスとしては、エチレン(C_2H_4)、アセチレン(C_2H_2)等が挙げられる。第4ガスg4中の飽和炭化水素ガス又は不飽和炭化水素ガスの濃度は、100ppm～10000ppm(体積濃度)であることが好ましい。

[0065] 第4ガス供給部24に第4ノズル34が接続されている。第4ノズル34は、被処理フィルム9の三角形の折り返し部分9bの内部に設けられてい

る。第4ノズル34は、処理幅方向に長く延び、かつその延び方向と直交する断面が上方に向かって先細になっている。第4ノズル34の上端（先端）の吹き出し口がロール間ギャップ94aに臨んでいる。ギャップ94aの下端部が、第4ノズル34によってある程度閉塞されている。第4ガス供給部24からの第4ガスg2が、第4ノズル34内の整流部（図示省略）によって処理幅方向に均一化されるたうえで、第4ノズル34の吹き出し口からギャップ94aへ向けて吹き出される。この第4ガスg4の吹き出し流は、処理幅方向に均一に分布した流れになる。

ギャップ94aは、第4処理部94の第4処理空間を構成する。ロール12、13は、第4処理部94における第4処理空間94aの画成部として提供されている。

[0066] 第4ノズル34内には、図示しない温調路（第4ガス温調手段）が設けられている。水等の温調媒体が第4ノズル34内の温調路に通される。これによって、第4ノズル34を温調でき、ひいては第4ガスg4の吹き出し温度を調節できる。第4ノズル34の設定温度は、第3ノズル33の設定温度より低温であり、好ましくはアクリル酸（重合性モノマー）の凝縮温度より低温である。

[0067] 第4処理空間94aより上側のロール12、13どうし間に閉塞部材52が配置されている。閉塞部材52が、第4処理空間94aを挟んで第4ノズル34と対向している。閉塞部材52は、処理幅方向に長く延び、かつその延び方向と直交する断面が下方に向かって先細になっている。閉塞部材52の下端（先端）が第4処理空間94aに臨んでいる。第4処理空間94aの上端部が、閉塞部材52によってある程度閉塞されている。閉塞部材52と第2ロール12との間の隙間を介して、第3処理空間93aと第4処理空間94aとが連通している。閉塞部材52と第3ロール13との間の隙間を介して、第4処理空間94aが第3ロール13の上側の外部空間に連なっている。閉塞部材52として、第4ノズル34と同一構造のノズルを用い、これを第4ノズル34とは上下に反転させて設置してもよく、このノズル52か

ら第2ガスg2が吹出されるようにしてもよい。

[0068] 上記構成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、ひいては偏光板を製造する方法を説明する。

[支持工程、搬送工程]

支持部10の主ロール11～13及びガイドロール16, 17にTACフィルムからなる被処理フィルム9を掛け回す。

ロール11～13を図1において時計周りに回転させ、被処理フィルム9を第1ロール11、第2ロール12、第3ロール13の順に、図1において概略右方向へ搬送する。

[0069] [第1処理工程]

第1処理部91では、第1ガスg1を供給部21からノズル31に供給する。この第1ガスg1をノズル31から第1処理空間91aに吹き出す。第1ガスg1は、第1処理空間91a内の被処理フィルム9の表面に接触する。これによって、図3(a)に示すように、第1ガスg1中のアクリル酸モノマーが凝縮して、被処理フィルム9に付着し、被処理フィルム9の表面にアクリル酸モノマーからなる第1の凝縮層83が形成される。第1処理空間91a内の第1ガスg1の過半は、被処理フィルム9の搬送方向に沿って第2処理空間92aの側へ流れる。遮蔽部材41によって第1ガスg1が外部に漏れるのを抑制又は防止でき、アクリル酸の被処理フィルム9への付着量を確保できる。

[0070] [第2処理工程]

第1ロール11の回転に伴ない、上記第1処理工程を経た被処理フィルム9が第2処理空間92aへ搬送される。第2処理部92では、第2ガスg2を供給部22からノズル32に供給する。この第2ガスg2をノズル32から第2処理空間92aに吹き出す。併行して、ロール12に電力を供給し、第2処理空間92a内に大気圧近傍の放電を生成し、放電生成ガスの窒素をプラズマ化する。この窒素プラズマが第2処理空間92a内の被処理フィルム9の表面に接触する。これによって、図3(b)に示すように、上記第1

凝縮層 8 3 のアクリル酸モノマーがプラズマ重合し、被処理フィルム 9 の表面にポリアクリル酸からなる第 1 プラズマ重合膜 8 1 が形成される。ポリアクリル酸は、T A C との親和性が良好であり、T A C の表面分子と十分に反応して密着する。特に第 1 ガス g 1 及び第 2 ガス g 2 には上記添加成分が含有されていないため、第 1 プラズマ重合膜 8 1 のポリアクリル酸の純度を高めることができ、上記親和性を十分に確保できる。被処理フィルム 9 は、ガイドロール 1 6 にて折り返されることによって、第 2 処理空間 9 2 a を往復し、第 2 処理部 9 2 にて 2 回処理される。

[0071] [第 3 処理工程]

第 2 処理空間 9 2 a を往復後の被処理フィルム 9 は、第 2 ロール 1 2 に添って第 3 処理空間 9 3 a へ搬送される。第 3 処理部 9 3 では、第 3 ガス g 3 を第 3 ガス供給部 2 3 から第 3 ノズル 3 3 に供給する。この第 3 ガス g 3 を第 3 ノズル 3 3 から第 3 処理空間 9 3 a に吹き出す。第 3 ガス g 3 は、第 3 処理空間 9 3 a 内の被処理フィルム 9 の表面に接触する。図 3 (c) に示すように、この第 3 ガス g 3 中のアクリル酸モノマーが凝縮して、被処理フィルム 9 に付着し、第 1 プラズマ重合膜 8 1 の上に更にアクリル酸モノマーからなる第 2 の凝縮層 8 4 が形成される。第 3 処理空間 9 3 a 内の第 3 ガス g 3 の過半は、被処理フィルム 9 の搬送方向に沿って第 4 処理空間 9 4 a の側へ流れる。遮蔽部材 4 3 によって第 3 ガス g 3 が外部に漏れるのを抑制又は防止でき、アクリル酸の付着量を確保できる。

[0072] [第 4 処理工程]

第 2 ロール 1 2 の回転に伴ない、上記第 3 処理工程を経た被処理フィルム 9 が第 4 処理空間 9 4 a へ搬送される。第 4 処理部 9 4 では、第 4 ガス g 4 を第 4 ガス供給部 2 4 から第 4 ノズル 3 4 に供給する。この第 4 ガス g 4 を第 4 ノズル 3 4 から第 4 処理空間 9 4 a に吹き出す。第 4 処理空間 9 4 a 内は、上記電力供給によって大気圧近傍の放電が生成される。これにより、第 4 ガス g 4 の窒素及び添加成分がプラズマ化され、このプラズマ化したガスが第 4 処理空間 9 4 a 内の被処理フィルム 9 の表面に接触する。これによっ

て、第1プラズマ重合膜81の重合度を高めることができる。加えて、図3(d)に示すように、第2凝縮層84のアクリル酸モノマーがプラズマ重合し、ポリアクリル酸からなる第2プラズマ重合膜82が第1プラズマ重合膜81上に積層され、接着性促進膜80が形成される。このとき、上記添加成分が分解してポリアクリル酸に結合することで、第2プラズマ重合膜82に疎水性が付与されたり、第2プラズマ重合膜82の架橋度が高まったりすると考えられる。この結果、接着性促進膜80の耐水性を向上できる。被処理フィルム9は、ガイドロール17にて折り返されることによって、第4処理空間94aを往復し、第4処理部94にて2回処理される。第4処理空間94aを往復後の被処理フィルム9は、第3ロール13に添って送られ、支持部10から搬出される。

[0073] 図4に示すように、フィルム表面処理装置1にて表面処理後の被処理フィルム9を、PVA系接着剤8を介してPVAフィルム7と接着し、偏光板PFを作製する。被処理フィルム9の表面には接着性促進膜80が形成されているため、被処理フィルム9とPVA接着剤8との接着強度を高めることができる。しかも、接着性促進膜80の第2プラズマ重合膜82は疎水化又は高架橋度化されているため、耐水性が高い。したがって、偏光板の接着耐久性を高めることができる。加えて、第1プラズマ重合膜81は、ポリアクリル酸の純度が高いから、TACとの親和性を充分に発現できる。したがって、被処理フィルム9と接着性促進膜80の密着性を確保できる。これによって、偏光板PFの品質を高めることができる。

[0074] 次に、本発明の他の実施形態を説明する。以下の実施形態において既述の形態と重複する構成に関しては図面に同一符号を付して説明を簡略化する。

図5は、本発明の第2実施形態を示したものである。第2実施形態のフィルム表面処理装置1Aでは、第3処理部93の第3ガス供給部23が、アクリル酸の供給部23aと、添加成分の供給部23bとを含む。第4処理部94の第4ガス供給部24は、放電生成ガス(N₂)のみを供給する。

[0075] アクリル酸供給部23aは、第1実施形態(図1)の第3ガス供給部23

と同じであり、液体アクリル酸をキャリアガス（ N_2 ）中に気化させる。

[0076] 添加成分供給部 23b の添加成分は、架橋促進剤にて構成されている。架橋促進剤として、ジアリル化合物、ジアミン化合物、グリシジル化合物、ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

ジアリル化合物としては、ジアリルアミン、マイレン酸ジアリル、メタクリル酸アリル等が挙げられる。

ジアミン化合物としては、エチレンジアミン等が挙げられる。

グリシジル化合物としては、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル等が挙げられる。

ヒドロキシ化合物としては、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル等が挙げられる。

[0077] 添加成分供給部 23b は気化器を含む。この気化器にて上記添加成分をキャリアガス中に気化させる。気化は、押し出し方式でもよく、バブリング方式でもよい。キャリアガスとしては、窒素（ N_2 ）が用いられている。第3ガス供給部 23 は、気化させた添加成分を、気化させたアクリル酸に混合する。或いは、液体のアクリル酸に液体の添加成分を混合し、この混合液をキャリアガス中に気化させてもよい。これによって、第3ガス g3 が生成される。第3ガス g3 は、アクリル酸の蒸気と、上記添加成分の蒸気と、キャリアガス（ N_2 ）を含む。第3ガス g3 中のアクリル酸と添加成分の重量配合比は、（アクリル酸）：（添加成分）＝99：1～70：30 程度が好ましい。

[0078] ガス路 23c 及び第3ノズル 33 の設定温度は、アクリル酸及び添加成分の凝縮温度より高温であることが好ましい。これによって、アクリル酸及び添加成分が第3ノズル 23 から吹出される前にガス路 23c 又は第3ノズル 33 内で凝縮するのを防止できる。

ロール 11, 12, 13 の設定温度は、アクリル酸及び添加成分の凝縮温度より低温であることが好ましい。

第4ノズル 34 の設定温度は、アクリル酸及び添加成分の凝縮温度より低温であることが好ましい。

[0079] 第2実施形態のフィルム表面処理装置1Aでは、図6(a)に示すように、第1処理部91において被処理フィルム9の表面に第1凝縮層83を形成し(第1処理工程)、次いで、図6(b)に示すように、第2処理部92において第1凝縮層83をプラズマ重合させて第1プラズマ重合膜81を形成する(第2処理工程)。その後、第3処理部93において、第3ガスg3を第3ノズル33から第3処理空間93aに吹出す(第3処理工程)。これによって、図6(c)に示すように、第3ガスg3中の気化成分(アクリル酸+添加成分)が凝縮して、被処理フィルム9に付着し、第1プラズマ重合膜81の上に更に第2の凝縮層86が形成される。第2凝縮層86は、アクリル酸モノマーと添加成分(架橋促進剤)の混合液にて構成される。

[0080] 続いて、第4処理部94において、第4ガスg4を第4ノズル34から第4処理空間94aに吹き出してプラズマ化し、第2凝縮層86に窒素プラズマを照射する(第4処理工程)。これによって、第1プラズマ重合膜81の重合度が高まる。加えて、図6(d)に示すように、第2凝縮層86中のアクリル酸モノマーがプラズマ重合して、ポリアクリル酸からなる第2プラズマ重合膜85が第1プラズマ重合膜81上に積層されるとともに、架橋促進剤が共重合して、第2プラズマ重合膜85のポリアクリル酸を架橋すると考えられる。更に、架橋促進剤の種類によってはポリアクリル酸の接着剤8に対する反応性(密着性)が促進されることが考えられる。

[0081] これによって、2層の重合膜81、85からなる接着性促進膜80が形成される。この接着性促進膜80の表層の第2プラズマ重合膜85が架橋構造であることで、接着性促進膜80の耐水性を高めることができる。更に、上記添加成分によっては、接着性促進膜80と接着剤8との接着強度を高めることができる。この結果、偏光板の接着耐久性を向上させることができる。

[0082] 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、酸素、水素、飽和炭化水素ガス、又は不飽和炭化水素ガスを、第3ガスg3の添加成分としてもよい。架橋促進剤を、第4ガスg4の添加成

分としてもよい。

第3ガスg3に添加成分を添加する場合、第3ガスg3の重合性モノマーと添加成分を互いに別々のノズルから吹き出してもよい。

第4ガスg4に添加成分を添加する場合、第4ガスg4の放電生成ガスと添加成分を互いに別々のノズルから吹き出してもよい。

[0083] 第1ガスg1及び第3ガスg3の重合性モノマーとして、アクリル酸に代えて、メタクリル酸、イタコン酸、マイレン酸等を用いてもよい。キャリアガスとして、N₂に代えて、Ar、He等の希ガスを用いてもよい。放電生成ガスとして、N₂に代えて、Ar、He等の希ガスを用いてもよい。

[0084] 第1処理工程と第2処理工程を同時併行して行なってもよい。第1ノズル31から第1ガスg1を第2処理空間92aに直接導入してプラズマ化してもよい。第1ガスg1中のキャリアガスが、第2ガスg1の放電生成ガスを兼ねていてもよい。

第3処理工程と第4処理工程を同時併行して行なってもよい。第3ノズル33から第3ガスg3を第4処理空間94aに直接導入してプラズマ化してもよい。第3ガスg3中のキャリアガスが、第4ガスg4の放電生成ガスを兼ねていてもよい。

[0085] 第1実施形態(図1)において、第1ガス供給部21と第3ガス供給部23が共通のアクリル酸供給部にて構成されていてもよい。第2実施形態(図5)において、第1ガス供給部21とアクリル酸供給部23aが共通のアクリル酸供給部にて構成されていてもよい。

第1実施形態(図1)において、第1ガス供給部21のキャリア源と、第2ガス供給部22と、第3ガス供給部23のキャリア源と、第4ガス供給部24の放電ガス供給部24aが、共通の窒素供給源にて構成されていてもよい。第2実施形態(図5)において、第1ガス供給部21のキャリア源と、第2ガス供給部22と、第3ガス供給部23のキャリア源と、第4ガス供給部24が、共通の窒素供給源にて構成されていてもよい。

[0086] 被処理フィルム9の主成分は、TACに限られず、ポリプロピレン(PP

）、ポリエチレン（PE）、シクロオレフィン重合体（COP）、シクロオレフィン共重合体（COC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリイミド（PI）等であってもよい。

[0087] 本発明は、偏光板用保護フィルムの表面処理に限られず、種々の樹脂フィルムに重合性モノマーの重合膜を形成する処理に適用可能である。

実施例 1

[0088] 実施例を説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものではない。

図1に示すフィルム表面処理装置1を用い、フィルム9の表面処理を行った。

装置1の寸法構成は、以下の通りであった。

ロール11, 12, 13の処理幅方向の軸長：390mm

ロール11, 12, 13の直径：320mm

ノズル31～34の吹き出し幅：300mm

遮蔽部材41, 43の円弧方向の周長：275mm

第1処理空間91aの厚さ：全域で5mm（一定）

第2処理空間92aの最狭部の厚さ：1mm

第3処理空間93aの厚さ：全域で5mm（一定）

第4処理空間94aの最狭部の厚さ：1mm

[0089] 被処理フィルム9として、TACフィルムを用いた。TACフィルム9の幅は、325mmであった。

TACフィルム9の搬送速度は、30m/minとした。

ロール11～13の温度、ひいてはTACフィルム9の温度は、40℃に設定した。

[0090] 電源から中央のロール電極12への供給電力は、3015W（450V、6.7Aの直流を高周波変換）であった。この電力の半分（1507.5W）をロール電極11, 12間のプラズマ放電に消費し、残り半分（1507.5W）をロール電極12, 13間のプラズマ放電に消費した。ロール電極

1 1, 1 2 間の印加電圧及びロール電極 1 2, 1 3 間の印加電圧は、共に 1 8. 1 k V であった。

[0091] [第 1 処理工程]

第 1 処理部 9 1 において、第 1 ガス g 1 を T A C フィルム 9 に接触させた。

第 1 ガス g 1 の重合性モノマーとしてアクリル酸を用い、キャリアガスとして窒素 (N_2) を用いた。

第 1 ガス供給部 2 1 の気化器の温度は 1 4 0 °C とした。

第 1 ガス g 1 のキャリアガス (N_2) の流量、ひいては第 1 ガス g 1 (アクリル酸 + N_2) の流量は、4 0 s l m とした。第 1 ガス g 1 中のアクリル酸流量は、7. 5 g / m i n であった。

第 1 ノズル 3 1 の温度ひいては第 1 ガス g 1 の吹き出し温度は、7 5 °C に設定した。

[0092] [第 2 処理工程]

次に、第 2 処理部 9 2 において、第 2 ガス g 2 をプラズマ化して T A C フィルム 9 に接触させた。

第 2 ガス g 2 として窒素 (N_2) を用いた。第 2 ガス g 2 の流量は、2 0 s l m とした。

第 2 ノズル 3 2 の温度ひいては第 2 ガス g 2 の温度は、4 0 °C に設定した。

[0093] [第 3 処理工程]

次に、第 3 処理部 9 3 において、第 3 ガス g 3 を T A C フィルム 9 に接触させた。

第 3 ガス g 3 の重合性モノマーとしてアクリル酸を用い、キャリアガスとして窒素 (N_2) を用いた。

第 3 ガス供給部 2 3 の気化器の温度は 1 4 0 °C とした。

第 3 ガス g 3 のキャリアガス (N_2) の流量、ひいては第 3 ガス g 3 (アクリル酸 + N_2) の流量は、4 0 s l m とした。第 3 ガス g 3 中のアクリル酸流

量は、 7.5 g/min であった。第3ガスg 3中の添加成分量は0であった。

第3ノズル3 3の温度ひいては第3ガスg 3の吹き出し温度は、 75°C に設定した。

[0094] [第4処理工程]

次に、第4処理部9 4において、第4ガスg 4をプラズマ化してTACフィルム9に接触させた。

第4ガスg 4の放電生成ガスとして窒素(N_2)を用い、添加成分として O_2 を用いた。第4ガスg 4中の N_2 の流量は、 20 slm とした。第4ガスg 4中の O_2 の流量は、 20 sccm とした。第4ガスg 4中の O_2 の濃度は 1000 ppm であった。第4ノズル3 4の温度ひいては第4ガスg 4の温度は、 40°C に設定した。

[0095] 表面処理後のTACフィルム9の被処理面に接着剤8を塗布し、PVAフィルム7と貼り合わせた。接着剤8として、(A)重合度500のPVA 5wt%水溶液と、(B)カルボキシメチルセルロースナトリウム 2wt%水溶液とを混合した水溶液を用いた。(A)及び(B)の混合比は、(A) : (B) = 20 : 1とした。接着剤の乾燥条件は 80°C 、5分間とした。

PVAフィルム7の反対側の面には、鹼化処理したTACフィルムを上記と同じ接着剤にて貼り合わせた。これにより、3層構造の偏光板サンプルを複数作製した。偏光板サンプルの幅は、 25 mm とした。

[0096] [初期接着強度]

接着剤8が硬化した後、後述する湿熱処理を経ていない偏光板サンプルについて、被処理TACフィルム9とPVAフィルム7との接着強度(「初期接着強度」と称す)を測定した。測定方法は浮動ローラー法(JIS K 6854)に依った。結果は、5つの測定値の平均で、 9.6 N/25 mm であった。

[0097] [耐久接着強度]

残りの偏光板サンプルに対して、接着剤8が硬化した後、湿熱処理した。

湿熱処理槽の内部を60℃、96%RHの高温高湿度環境にし、この湿熱処理槽内に偏光板サンプルを1時間留置した。その後、偏光板サンプルを湿熱処理槽から出し、室温下で15分間冷却した。そして、被処理TACフィルム9とPVAフィルム7との接着強度（「耐久接着強度」と称す）を上記初期接着強度と同じ浮動ローラー法（JIS K6854）にて測定した。結果は、5つの測定値の平均で、9.1N/25mmであった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

[0098] さらに、第4処理工程において第4ガスg4中のO₂濃度を上記と異なる値にしてTACフィルムの処理を行ない、該TACフィルムを用いた偏光板サンプルに対して、耐久接着強度を測定したところ、O₂濃度が500ppmを下回ると、耐久接着強度が低下し、所望の効果を得られなかった。O₂濃度が3000ppmを超えると、耐久接着強度だけでなく初期接着強度までもが低下した。O₂濃度が3000ppmを超えると、アクリル酸の重合反応そのものが阻害されるものと考えられる。

実施例 2

[0099] 実施例2では、第4処理工程において、第4ガスg4中の添加成分をH₂とし、その流量を40sccmとした。第4ガスg4中のH₂濃度は2000ppmであった。それ以外の処理条件は、実施例1と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、9.8N/25mmであり、耐久接着強度は、7.2N/25mmであった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

実施例 3

[0100] 実施例3では、第4処理工程において、第4ガスg4中の添加成分をH₂とし、その流量を100sccmとした。第4ガスg4中のH₂濃度は5000ppmであった。それ以外の処理条件は、実施例1と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、9.8N/2

5 mmであり、耐久接着強度は、 $8.8 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

実施例 4

[0101] 実施例 4 では、第 4 処理工程において、第 4 ガス g 4 中の添加成分を H_2 とし、その流量を 160 sccm とした。第 4 ガス g 4 中の H_2 濃度は 8000 ppm であった。それ以外の処理条件は、実施例 1 と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例 1 と同じであった。初期接着強度は、 $9.8 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であり、耐久接着強度は、 $9.3 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

[0102] 実施例 2 ～ 4 から明らかな通り、第 4 ガス g 4 中の H_2 の濃度が $200 \text{ ppm} \sim 8000 \text{ ppm}$ の範囲では、 H_2 濃度が大きくなるにしたがって耐久接着強度が増大した。さらに、第 4 処理工程において第 4 ガス g 4 中の H_2 濃度を上記実施例 2 ～ 3 と異なる値にして処理を行なった偏光板サンプルに対して、耐久接着強度を測定したところ、 H_2 濃度が 500 ppm を下回ると、耐久接着強度が低下し、所望の効果を得られなかった。 H_2 濃度が 8000 ppm 以上の範囲では、 H_2 濃度を変えても耐久接着強度は 8000 ppm のときと同程度の大きさであった。したがって、接着耐久性の向上効果が飽和した。

実施例 5

[0103] 実施例 5 では、第 4 処理工程において、第 4 ガス g 4 中の添加成分をメタンとし、その流量を 160 sccm とした。第 4 ガス g 4 中のメタン濃度は 8000 ppm であった。それ以外の処理条件は、実施例 1 と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例 1 と同じであった。初期接着強度は、 $9.4 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であり、耐久接着強度は、 $9.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ であった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

実施例 6

[0104] 実施例 6 では、第 4 処理工程において、第 4 ガス g 4 中の添加成分をアセ

チレンとし、その流量を160 s c c mとした。第4ガスg 4中のアセチレン濃度は8000 p p mであった。それ以外の処理条件は、実施例1と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、10.8 N / 25 m mであり、耐久接着強度は、10.1 N / 25 m mであった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

[0105] 表1は、実施例1～6の処理条件及び測定結果をまとめたものである。

[表1]

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
装置				図 1	図 1	図 1	図 1	図 1	図 1
被処理フィルム				T A C	T A C	T A C	T A C	T A C	T A C
フィルム搬送速度 m/min				30	30	30	30	30	30
ロール温度 deg				40	40	40	40	40	40
第1処理工程	第1ガス	N ₂ slm		40	40	40	40	40	40
		A A g/min		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	気化器温度 deg			140	140	140	140	140	140
	第1ノズル温度 deg			75	75	75	75	75	75
第2処理工程	第2ガス	N ₂ slm		20	20	20	20	20	20
	第2ノズル温度 deg			40	40	40	40	40	40
第3処理工程	第3ガス	N ₂ slm		40	40	40	40	40	40
		A A g/min		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	気化器温度 deg			140	140	140	140	140	140
	第3ノズル温度 deg			75	75	75	75	75	75
第4処理工程	第4ガス	N ₂ slm		20	20	20	20	20	20
		添加成分		酸素	水素	水素	水素	メタン	アセチレン
		流量 sccm		20	40	100	160	160	160
		濃度 ppm		1000	2000	5000	8000	8000	8000
	第4ノズル温度 deg			40	40	40	40	40	40
プラズマ条件	供給直流電圧 V			450	450	450	450	450	450
	供給直流電流 A			6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
	供給電力 W			3015	3015	3015	3015	3015	3015
	ロール間印加電圧 kV			18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1
評価	初期接着強度 N/25mm			9.6	9.8	9.8	9.8	9.4	10.8
	耐久接着強度 N/25mm			9.1	7.2	8.8	9.3	9.0	10.1

実施例 7

[0106] 実施例 7 では、第 2 実施形態（図 5）の装置 1 A を用い、第 3 処理工程において、第 3 ガス g 3 に添加成分を添加した。添加成分として、メタクリル酸アリルを用いた。第 3 ガス g 3 のキャリアガス（N₂）の流量、ひいては第 3 ガス g 3 全体の流量は 40 slm であり、第 3 ガス g 3 中のアクリル酸流量は、7.5 g/min であり、第 3 ガス g 3 中のメタクリル酸アリルの流

量は、 0.375 g/min であった。第4処理工程の第4ガスg4は、 N_2 20 slm のみとし、第4ガスg4中の添加成分量は0とした。それ以外の処理条件は、実施例1と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、 10.2 N/25 mm であり、耐久接着強度は、 9.8 N/25 mm であった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

実施例 8

[0107] 実施例8では、第2実施形態（図5）の装置1Aを用い、第3処理工程において、第3ガスg3の添加成分として、ジアリルアミンを用いた。第3ガスg3のキャリアガス（ N_2 ）の流量、ひいては第3ガスg3全体の流量は 40 slm であり、第3ガスg3中のアクリル酸流量は、 7.5 g/min であり、第3ガスg3中のエチレンジアミンの流量は、 0.375 g/min であった。それ以外の処理条件は、実施例5と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順については実施例1と同じであった。初期接着強度は、 10.1 N/25 mm であり、耐久接着強度は、 9.6 N/25 mm であった。したがって、湿熱環境に晒されても接着強度を維持できることが確認された。

[0108] 表2は、実施例7及び8の処理条件及び測定結果をまとめたものである。

[表2]

				実施例 7	実施例 8
装置				図 2	図 2
被処理フィルム				T A C	T A C
フィルム搬送速度 m/min				30	30
ロール温度 deg				40	40
第 1 処理工程	第 1 ガス	N2	slm	40	40
		A A	g/min	7. 5	7. 5
	気化器温度 deg			140	140
	第 1 ノズル温度 deg			75	75
第 2 処理工程	第 2 ガス N2 slm			20	20
	第 2 ノズル温度 deg			40	40
第 3 処理工程	第 3 ガス	N2	slm	40	40
		A A	g/min	7. 5	7. 5
		添加成分		メタクリル酸アリル	ジアリルアミン
		濃度	g/min	0. 375	0. 375
	気化器温度 deg			140	140
	第 3 ノズル温度 deg			75	75
第 4 処理工程	第 4 ガス N2 slm			20	20
	第 4 ノズル温度 deg			40	40
プラズマ条件	供給直流電圧 V			450	450
	供給直流電流 A			6. 7	6. 7
	供給電力 W			3015	3015
	ロール間印加電圧 kV			18. 1	18. 1
評価	初期接着強度 N/25mm			10. 2	10. 1
	耐久接着強度 N/25mm			9. 8	9. 6

[0109] [比較例 1]

比較例 1 では、第 3 処理工程における第 3 ガス g 3、及び第 4 処理工程における第 4 ガス g 4 の何れにも添加成分を添加しなかった。それ以外の処理条件は、実施例 1 と同じとした。したがって、第 3 処理工程の処理条件は、

第1処理工程の処理条件と同じであり、第4処理工程の処理条件は、第2処理工程と同じであった。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、 $10.3\text{ N}/25\text{ mm}$ であり、耐久接着強度は、 $6.2\text{ N}/25\text{ mm}$ であった。したがって、湿熱環境に晒すと接着性が劣化した。

[0110] [比較例2]

比較例2では、第2処理工程における第2ガスg2の放電生成ガス(N_2 20slm)に水素(H_2)を160sccm添加した。第3ガスg3及び第4ガスg4には、添加成分を添加しなかった。それ以外の処理条件は、実施例1と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、 $10.3\text{ N}/25\text{ mm}$ であり、耐久接着強度は、 $5.5\text{ N}/25\text{ mm}$ であった。したがって、湿熱環境に晒すと接着性が劣化した。

[0111] [比較例3]

比較例3では、第2処理工程における第2ガスg2の放電生成ガス(N_2 20slm)に水素(H_2)を160sccm添加し、かつ、第4処理工程における第4ガスg4に添加成分として、水素(H_2)を160sccm添加した。それ以外の処理条件は、実施例1と同じとした。表面処理後の偏光板サンプルの作製手順、並びに初期接着強度及び耐久接着強度の測定手順についても実施例1と同じであった。初期接着強度は、 $10.3\text{ N}/25\text{ mm}$ であり、耐久接着強度は、 $5.9\text{ N}/25\text{ mm}$ であった。したがって、湿熱環境に晒すと接着性が劣化した。

[0112] 表3は、比較例1～3の処理条件及び測定結果をまとめたものである。以上の実施例及び比較例から、第1処理工程の第1ガスg1及び第2処理工程の第2ガスg2には添加成分を添加せず、かつ第3処理工程の第3ガスg2、又は第4処理工程の第4ガスg2に添加成分を添加することによって、TACフィルム9の接着耐久性を向上できることが確認された。

[表3]

				比較例 1	比較例 2	比較例 3
被処理フィルム				T A C	T A C	T A C
フィルム搬送速度 m/min				30	30	30
ロール温度 deg				40	40	40
第1 処理 工程	第1 ガス	N2 slm		40	40	40
		A A g/min		7.5	7.5	7.5
	気化器温度 deg			140	140	140
	第1 ノズル温度 deg			75	75	75
第2 処理 工程	第2 ガス	N2 slm		20	20	20
		添加成分		—	水素	水素
		流量 sccm		—	160	160
	第2 ノズル温度 deg			40	40	40
第3 処理 工程	第3 ガス	N2 slm		40	40	40
		A A g/min		7.5	7.5	7.5
	気化器温度 deg			140	140	140
	第3 ノズル温度 deg			75	75	75
第4 処理 工程	第4 ガス	N2 slm		20	20	20
		添加成分		—	—	水素
		流量 sccm		—	—	160
	第4 ノズル温度 deg			40	40	40
プラズマ 条件	供給直流電圧 V			450	450	450
	供給直流電流 A			6.7	6.7	6.7
	供給電力 W			3015	3015	3015
	ロール間印加電圧 kV			18.1	18.1	18.1
評価	初期接着強度 N/25mm			10.3	10.3	10.3
	耐久接着強度 N/25mm			6.2	5.5	5.9

産業上の利用可能性

[0113] 本発明は、例えばフラットパネルディスプレイ（FPD）の偏光板の製造に適用可能である。

符号の説明

- [0114] P F 偏光板
- 1 フィルム表面処理装置
 - 7 P V A フィルム
 - 8 P V A 接着剤
 - 9 被処理フィルム
 - 1 0 支持部（搬送手段）
 - 1 1 第 1 ロール
 - 1 2 第 2 ロール
 - 1 3 第 3 ロール
 - 1 6 前段ガイドロール
 - 1 7 後段ガイドロール
 - 2 1 第 1 ガス供給部
 - 2 1 c 第 1 ガス供給ライン
 - 2 2 第 2 ガス供給部
 - 2 3 第 3 ガス供給部
 - 2 3 a アクリル酸供給部（重合性モノマー供給部）
 - 2 3 b 添加成分供給部
 - 2 3 c 第 3 ガス供給ライン
 - 2 4 第 4 ガス供給部
 - 2 4 a 放電ガス供給部
 - 2 4 b 添加成分供給部
 - 3 1 第 1 ノズル
 - 3 2 第 2 ノズル
 - 3 3 第 3 ノズル
 - 3 4 第 4 ノズル
 - 4 1, 4 3 遮蔽部材
 - 5 1, 5 2 閉塞部材
 - 8 0 接着性促進膜

- 8 1 第1 プラズマ重合膜
- 8 2 第2 プラズマ重合膜
- 8 3 第1 凝縮層
- 8 4 第2 凝縮層
- 8 5 第2 プラズマ重合膜
- 8 6 第2 凝縮層
- 9 1 第1 処理部
- 9 1 a 第1 処理空間
- 9 2 第2 処理部
- 9 2 a 第2 処理空間（第1、第2 ロール間のギャップ）
- 9 3 第3 処理部
- 9 3 a 第3 処理空間
- 9 4 第4 処理部
- 9 4 a 第4 処理空間（第2、第3 ロール間のギャップ）
- g 1 第1 ガス
- g 2 第2 ガス
- g 3 第3 ガス
- g 4 第4 ガス

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂製の被処理フィルムの表面を処理するフィルム表面処理方法であって、
- 気化させた重合性モノマーを含有する第1ガスを前記被処理フィルムに接触させる第1処理工程と、
- 前記第1処理工程後又は前記第1処理工程と併行して、放電生成ガスを含有する第2ガスをプラズマ化して前記被処理フィルムに接触させる第2処理工程と、
- 前記第2処理工程の後、気化させた重合性モノマーを含有する第3ガスを前記被処理フィルムに接触させる第3処理工程と、
- 前記第3処理工程後又は前記第3処理工程と併行して、放電生成ガスを含有する第4ガスをプラズマ化して前記被処理フィルムに接触させる第4処理工程と、
- を備え、前記第3ガス又は前記第4ガスが添加成分を更に含有し、前記添加成分が、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤であることを特徴とするフィルム表面処理方法。
- [請求項2] 前記第4ガスが、前記添加成分として酸素を500ppm～3000ppm含有していることを特徴とする請求項1に記載のフィルム表面処理方法。
- [請求項3] 前記第4ガスが、前記添加成分として水素を500ppm～1000ppm含有していることを特徴とする請求項1に記載のフィルム表面処理方法。
- [請求項4] 前記第4ガスが、前記添加成分としてメタン、又はエチレン、若しくはアセチレンを含有していることを特徴とする請求項1に記載のフィルム表面処理方法。
- [請求項5] 前記第3ガスが、前記添加成分として、ジアリル化合物、ジアミン化合物、グリシジル化合物、又はヒドロキシ化合物からなる架橋促進

剤の気化ガスを含有している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6] 前記第 1 ガスの重合性モノマー及び前記第 3 ガスの重合性モノマーが、アクリル酸であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載のフィルム表面処理装置。

[請求項7] 樹脂製の被処理フィルムの表面を処理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を支持する支持部と、

気化させた重合性モノマーを含有する第 1 ガスを前記被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 1 処理部と、

放電生成ガスを含有する第 2 ガスをプラズマ化して被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 2 処理部と、

気化させた重合性モノマーを含有する第 3 ガスを被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 3 処理部と、

放電生成ガスを含有する第 4 ガスをプラズマ化して被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 4 処理部と、

前記被処理フィルムを、前記第 1 処理部、前記第 2 処理部、前記第 3 処理部、前記第 4 処理部の順に搬送する搬送手段と、

を備え、前記第 3 ガス又は前記第 4 ガスが添加成分を更に含有し、前記添加成分が、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤であることを特徴とするフィルム表面処理装置。

[請求項8] 前記支持部が、互いに平行に並べられた第 1、第 2、第 3 のロールを含み、前記被処理フィルムが、これらロールに掛け回され、かつこれらロールの回転によって前記第 1 ロール、前記第 2 ロール、前記第 3 ロールの順に送られ、

前記第 1 処理部が、前記第 1 ロールの周面に面して前記第 1 ガスを吹き出す第 1 ノズルを含み、

前記第 2 処理部が、前記第 1 ロールと前記第 2 ロールの間のギャップに前記第 2 ガスを吹き出す第 2 ノズルを含み、前記第 1、第 2 ロールが、互いの間に大気圧近傍の放電を生成する一対の電極を構成し、

前記第 3 処理部が、前記第 2 ロールの周面に面して前記第 3 ガスを吹き出す第 3 ノズルを含み、

前記第 4 処理部が、前記第 2 ロールと前記第 3 ロールの間のギャップに前記第 4 ガスを吹き出す第 4 ノズルを含み、前記第 2、第 3 ロールが、互いの間に大気圧近傍の放電を生成する一対の電極を構成することを特徴とする請求項 7 に記載のフィルム表面処理装置。

補正された請求の範囲

[2012年6月13日(13.06.2012)国際事務局受理]

[請求項 1]

樹脂製の被処理フィルムの表面を処理するフィルム表面処理方法であって、

気化させた重合性モノマーを含有する第 1 ガスを前記被処理フィルムに接触させる第 1 処理工程と、

前記第 1 処理工程後又は前記第 1 処理工程と併行して、放電生成ガスを含有する第 2 ガスをプラズマ化して前記被処理フィルムに接触させる第 2 処理工程と、

前記第 2 処理工程の後、気化させた重合性モノマーを含有する第 3 ガスを前記被処理フィルムに接触させる第 3 処理工程と、

前記第 3 処理工程後又は前記第 3 処理工程と併行して、放電生成ガスを含有する第 4 ガスをプラズマ化して前記被処理フィルムに接触させる第 4 処理工程と、

を備え、前記第 3 ガス又は前記第 4 ガスが添加成分を更に含有し、前記添加成分が、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤であることを特徴とするフィルム表面処理方法。

[請求項 2]

前記第 4 ガスが、前記添加成分として酸素を 500 ppm～3000 ppm含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム表面処理方法。

[請求項 3]

前記第 4 ガスが、前記添加成分として水素を 500 ppm～10000 ppm含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム表面処理方法。

[請求項 4]

前記第 4 ガスが、前記添加成分としてメタン、又はエチレン、若しくはアセチレンを含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム表面処理方法。

[請求項 5]

(補正後) 前記第 3 ガスが、前記添加成分として、ジアリル化合物、ジアミン化合物、グリシジル化合物、又はヒドロキシ化合物からな

る架橋促進剤の気化ガスを含有していることを特徴とする請求項 1 に記載のフィルム表面処理方法。

[請求項 6] (補正後) 前記第 1 ガスの重合性モノマー及び前記第 3 ガスの重合性モノマーが、アクリル酸であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載のフィルム表面処理方法。

[請求項 7] 樹脂製の被処理フィルムの表面を処理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を支持する支持部と、

気化させた重合性モノマーを含有する第 1 ガスを前記被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 1 処理部と、

放電生成ガスを含有する第 2 ガスをプラズマ化して被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 2 処理部と、

気化させた重合性モノマーを含有する第 3 ガスを被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 3 処理部と、

放電生成ガスを含有する第 4 ガスをプラズマ化して被処理フィルムに接触させる処理を行なう第 4 処理部と、

前記被処理フィルムを、前記第 1 処理部、前記第 2 処理部、前記第 3 処理部、前記第 4 処理部の順に搬送する搬送手段と、

を備え、前記第 3 ガス又は前記第 4 ガスが添加成分を更に含有し、前記添加成分が、酸素ガス、水素ガス、飽和炭化水素ガス、若しくは不飽和炭化水素ガス、又は架橋促進剤であることを特徴とするフィルム表面処理装置。

[請求項 8] 前記支持部が、互いに平行に並べられた第 1、第 2、第 3 のロールを含み、前記被処理フィルムが、これらロールに掛け回され、かつこれらロールの回転によって前記第 1 ロール、前記第 2 ロール、前記第 3 ロールの順に送られ、

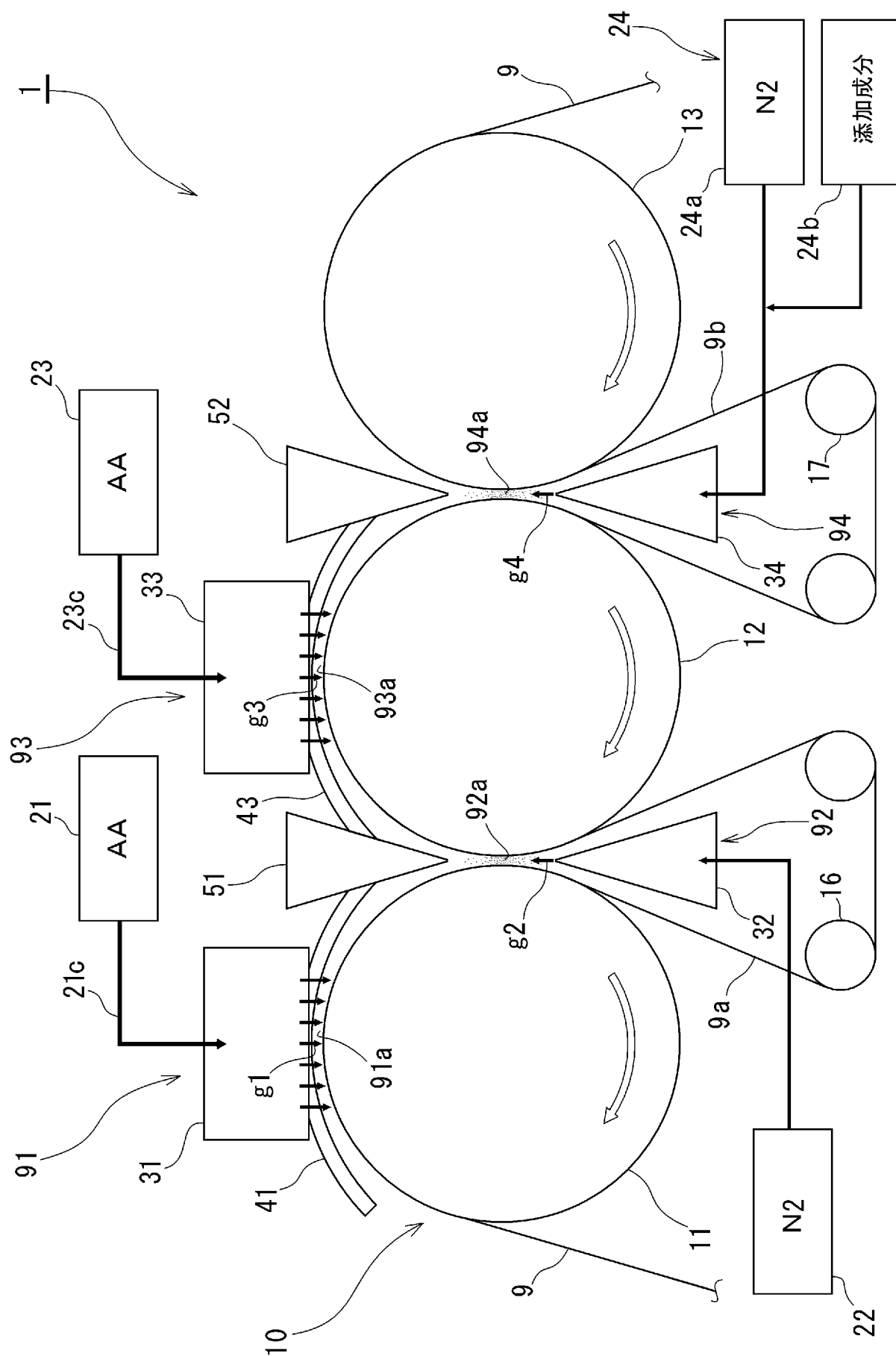
前記第 1 処理部が、前記第 1 ロールの周面に面して前記第 1 ガスを吹き出す第 1 ノズルを含み、

前記第2処理部が、前記第1ロールと前記第2ロールの間のギャップに前記第2ガスを吹き出す第2ノズルを含み、前記第1、第2ロールが、互いの間に大気圧近傍の放電を生成する一対の電極を構成し、

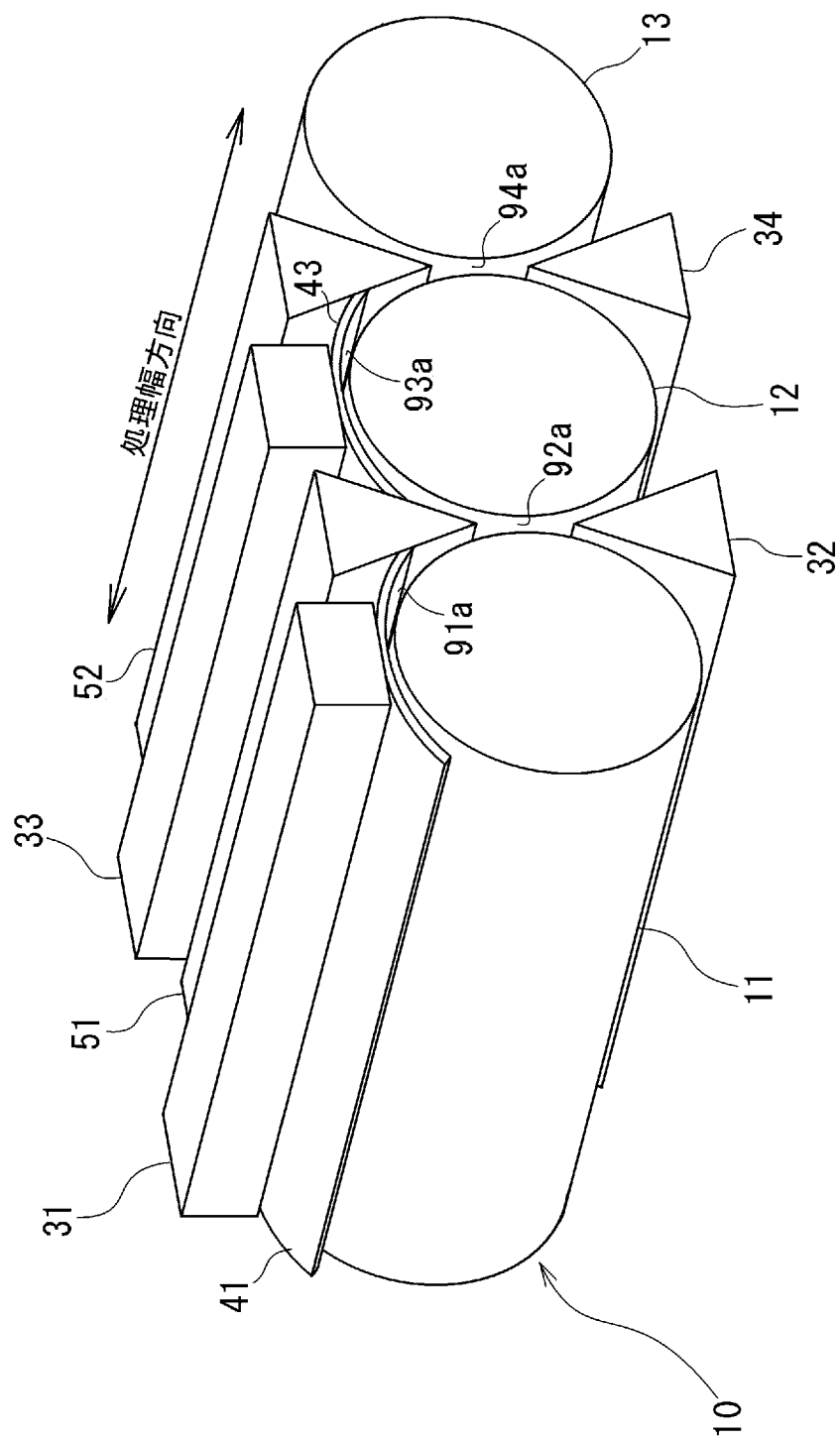
前記第3処理部が、前記第2ロールの周面に面して前記第3ガスを吹き出す第3ノズルを含み、

前記第4処理部が、前記第2ロールと前記第3ロールの間のギャップに前記第4ガスを吹き出す第4ノズルを含み、前記第2、第3ロールが、互いの間に大気圧近傍の放電を生成する一対の電極を構成することを特徴とする請求項7に記載のフィルム表面処理装置。

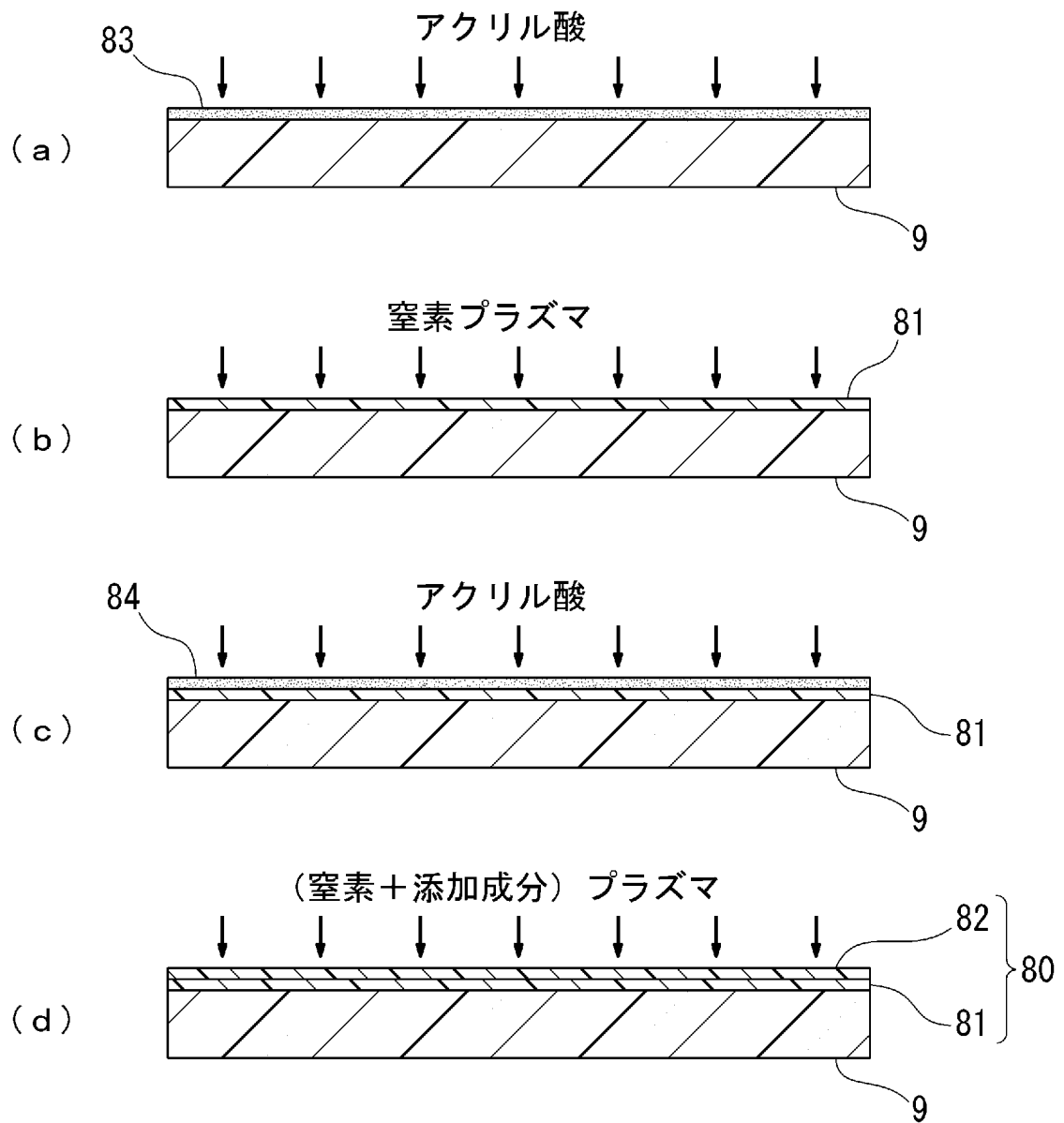
[図1]



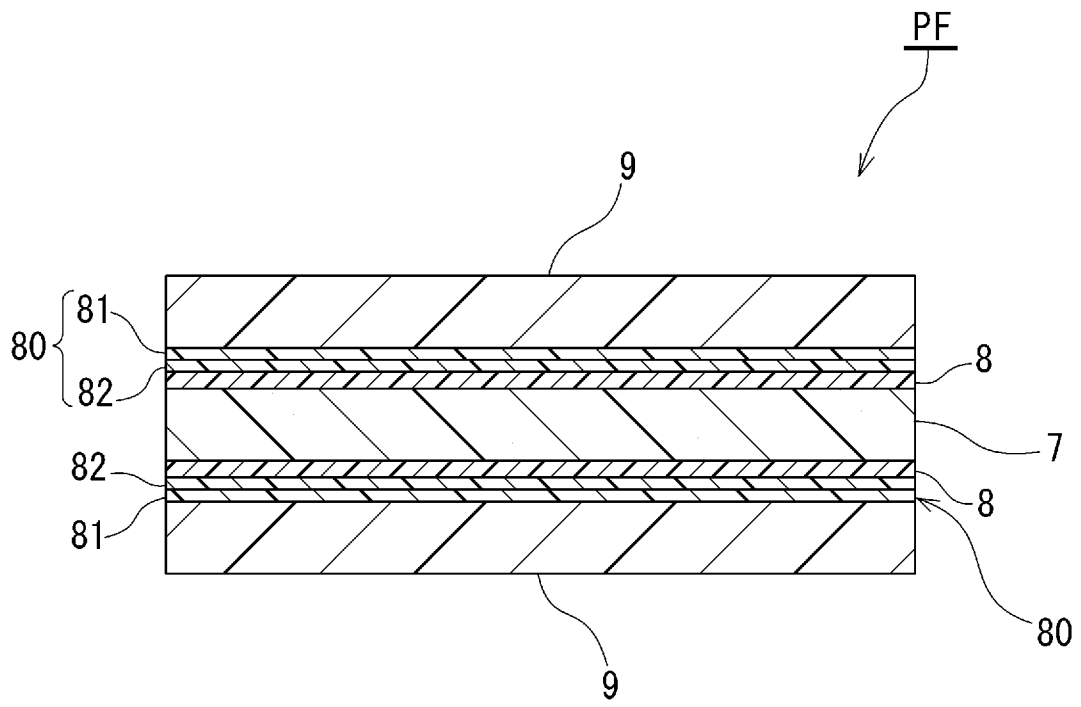
[図2]



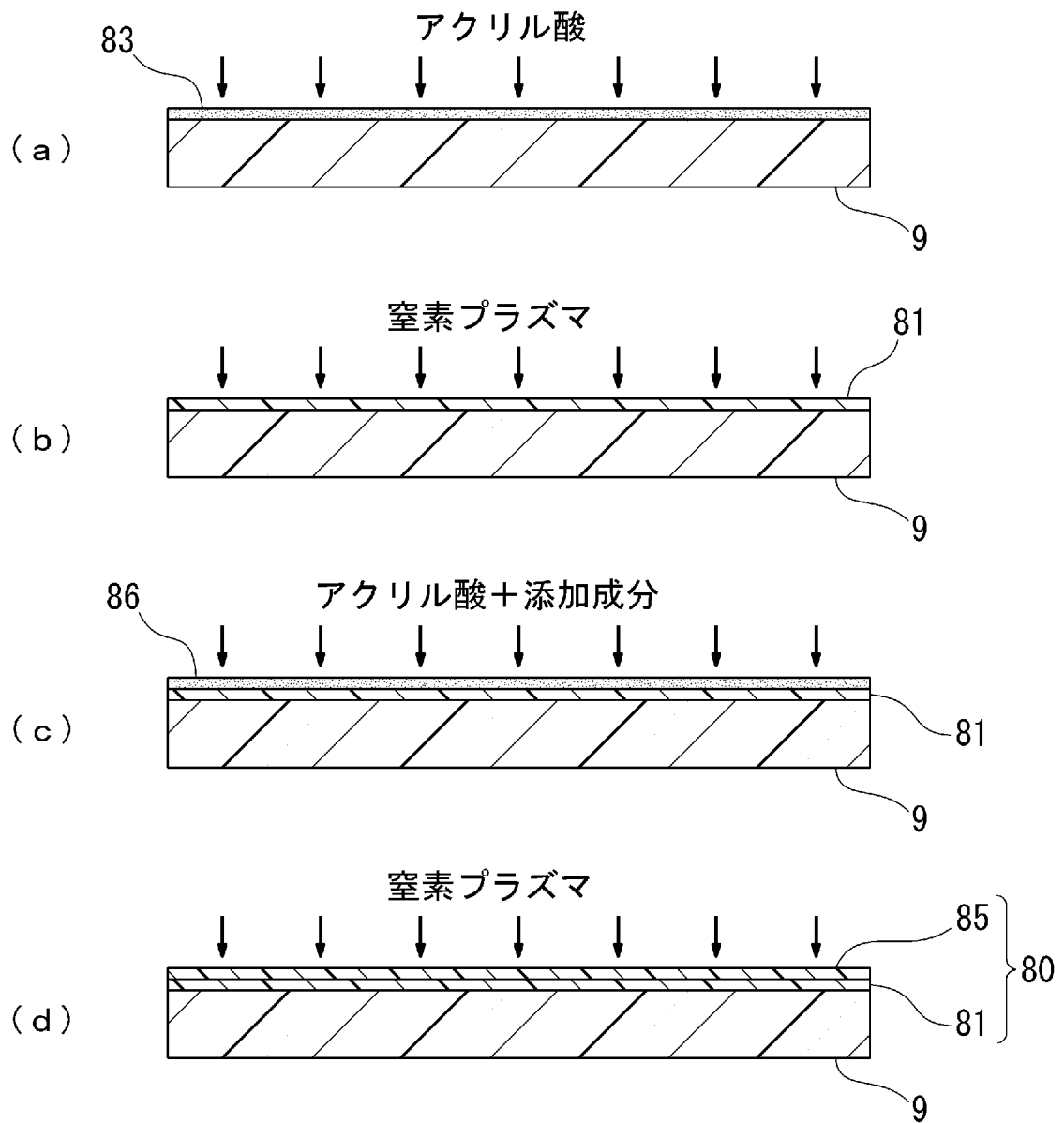
[図3]



[図4]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/04(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, G02B5/30(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)

C08J7/04, C08F2/00, G02B5/30

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2010/150551 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0073] to [0088]; examples 9, 10; fig. 2 & JP 2011-74362 A	1-8
Y	JP 2004-75738 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 March 2004 (11.03.2004), paragraph [0181] (Family: none)	1-8
Y	JP 10-231310 A (Leybold Systems GmbH), 02 September 1998 (02.09.1998), paragraphs [0008] to [0017] & US 6007875 A & EP 857518 A1 & DE 19704947 A	1-8

☐ 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
14 March, 2012 (14.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J7/04(2006.01)i, C08F2/00(2006.01)i, G02B5/30(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. C08J7/04, C08F2/00, G02B5/30

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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
Y	WO 2010/150551 A1 (積水化学工業株式会社) 2010. 12. 29, [0073]-[0088]、実施例 9、10、図 2 & JP 2011-74362 A	1-8
Y	JP 2004-75738 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 03. 11, [0181] (ファミリーなし)	1-8

☒ 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 4 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

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 請求項の番号
Y	JP 10-231310 A (ライボルト システムズ ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング) 1998. 09. 02, [0008]-[0017] & US 6007875 A & EP 857518 A1 & DE 19704947 A	1-8