

平成 24 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「半年以上の高接着性・塗装性を有する高分子フィルムの
低コスト製造に関する開発」

研究開発成果等報告書

平成 25 年 3 月

委託者 四国経済産業局
委託先 讃州製紙株式会社

目 次

第 1 章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び技術目標と実施項目
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第 2 章 本論

- 2-1 完成装置概要
- 2-2 フィルム走行（課題 P-5 の検討）
- 2-3 安全性の確保（課題 I の検討）
- 2-4 気流制御（課題 I の検討）
- 2-5 基礎処理試験（課題 II、III、P-1、P-2 の検討）
- 2-6 応用処理試験（課題 II、III、IV、T-3 の検討）
- 2-7 工業機器の選定，装置構成（課題 P-3 の検討）
- 2-8 処理コストの低減（課題 IV、P-4 の検討）
- 2-9 経時安定性（課題 T-1、T-2 の検討）

第 3 章 全体総括

研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標と実施項目

1) 研究開発の背景・研究目的

小型化、複合化、フレキシブル性が求められる現在の製品開発市場において、光学フィルムや特殊高分子フィルムには長寿命な高接着性や高塗装性を求められる。更に、コスト競争の厳しい状況から表面改質コストの低減が強く求められている。本開発では、半年以上の高接着性と高塗装性を付与することが可能なフッ素ガス表面改質技術の新たな処理形態であるロール to ロール連続処理システムを開発し、市場の要求に応えるものである。

本研究の高度化目標は以下である。

(中小企業のものづくり基盤技術の高度化に関する法律に基づく特定研究開発等計画より)

- ・ 1つ目は、(四) プラスチック成型加工に係る技術に関する事項の(3) 光学機器に関する事項であり、光学フィルムの高性能化、加工技術を通じてのコストダウンを達成する。
- ・ 2つ目は、(四) プラスチック成型加工に係る技術に関する事項の(5) その他に関する事項であり、ポリエーテル・エーテル・ケトン (PEEK) などの特殊高分子フィルムの高性能化とコスト競争力、高効率化を達成する。

2) 研究の概要

本研究は平成22年度～平成24年度までの3年計画であり、各年度の技術目標は下記である。
<平成22年度>

I ロール to ロール連続処理システムの機械的構造に関する課題への対応

<平成23年度>

II 均一性に関する課題への対応

III 反応特性に関する課題への対応

<平成24年度>

III 反応特性に関する課題への対応 (続き)

IV 高反応化、高効率化に関する課題への対応

P プロセス課題への対応

T 実製品課題への対応

【平成22年度】

課題 I ロール to ロール連続処理システムの機械的構造に関する課題への対応

- ・ ユーザーの製品評価ラインにセットできる試料幅が600mmまで行える様にする。
また、厚みは8~100 μ まで対応できる構造・システムとする。
- ・ フッ素ガス表面処理が行われる処理室内圧力、温度、濃度が安定し、変動しないこと
- ・ 処理ガス室内の気流に偏りを生じることなく、試料面長方向でできるだけ均一であること
- ・ 処理室内からブロア室へ漏れ出す気流が、試料面長方向でできるだけ均一であること
- ・ ブロア室の吸い込む気流が、試料面長方向でできるだけ均一であること
- ・ フッ素ガスを含む処理ガスの作業環境への漏洩が0%であること
- ・ フッ素ガスが危険な有毒性ガスであるため、漏洩検知時に安全を確保できるインターロック、システム制御の設定を行うこと

【平成23年度】

課題 II 均一性に関する課題への対応

課題 II-1 面長方向(600 mm)の均一性を純水接触角で $\pm 3^\circ$ 以内にする

フッ素ガス表面処理では、フッ素ガスを含む処理ガスを直接高分子表面に接触をさせ表面を改質する技術であるが、フッ素ガスは極めて高い反応性を有する為、気流のムラ、乱れがあればその影響を受けて、表面処理効果にムラが発生する。そこで面長方向(面長方向)に均一にガスが噴出する機構と構造を選定しなければならない。

小さな空間である処理装置内での処理ガス気流を直接測定することは不可能であるために、実際に処理を行い、得られた処理試料の表面分析によって均一性の確認を行い、各種構造を検討する。

試験にはフッ素ガス表面処理の対象フィルムとして最も基本的な分子構造を有する PE フィルムを用いて面長方向の均一性を達成するとともに、基本的なデータを作製しデータベースを作

成する。

達成の為に必要な具体的な技術目標は以下要素の開発となる。

- ・ 処理ガスの各種流量に対して、処理ガスを均等に噴出させる目的で設けた部材の最適化（処理室と処理ガス拡散室の圧力差の確認）と影響の確認
- ・ 処理室内の機械的構造の最適化と影響確認
- ・ 処理室とブロー室との間の構造の最適化と影響確認

課題Ⅱ-2 長さ方向（50m）の均一性を純水の接触角測定で $\pm 3^\circ$ 以内にする。

処理室内に導入された処理ガスに含まれるフッ素ガス濃度は、高分子フィルムが走行することによって消費されて低減していくと考えられる。その為、新たに処理ガスを導入することが望ましい。また、反応消費量を無視できる程の高濃度（高流量）で処理を行うことも解決方法として検討されるが、最も高価な原材料であるフッ素ガスの消費量拡大に繋がりコスト競争力を向上させる上では望ましくない。各種条件でフィルム走行速度と処理ガス導入流量、フッ素ガス濃度を変更させて試験を行い、長さ方向の均一性に影響を与える要素の整合について基本データを取得する。

高分子フィルムとフッ素ガスとの反応性は、高分子フィルムの種類によって異なる為、全ての材料に適用できるデータを得られるわけではない。そこで PE フィルムでデータの取得を行い、長さ方向での均一性を得るとともに、特殊高分子フィルム試験時のバックデータとなるための、各要素の均一性に対する整合に関してデータを取得しデータベースを作成する。

より具体的な技術目標は以下要素の開発となる。

- ・ PE フィルムを用いて、フィルム走行速度、処理ガス導入流量、フッ素ガス濃度を各種変更してデータを取得し、長さ方向の均一性に関する基本データベースを作成する。
- ・ 走行速度 100m/min で、より好ましくは 150m/min、試料長 50m でより好ましくは 100m で均一となる条件を決定する。

課題 No. Ⅲ 反応特性に関する課題への対応

課題 No. Ⅲ-1 反応性の研究

フッ素ガス表面処理をロール to ロール連続処理した実績が無い為、各処理ファクターと表面処理効果との整合を確認する。

PE フィルムを標準試料として、実際にフッ素ガス表面処理を行い、処理ガスの各種条件（処理ガス流量、フッ素ガス流量（濃度）、酸素ガス流量比、窒素ガス流量比）、走行速度と処理効果の関係・整合を研究し、最も効率の良い処理条件に関するデータ収集及び分析を実施するとともに、生産移行用のデータベースを作成する。

【平成24年度】

課題Ⅲ-2 反応特性に関する課題への対応

課題 No. Ⅲ-1 のデータベースを基にシクロオレフィンポリマー（COP, COC）の様な光学フィルム、ポリエーテル・エーテル・ケトン（PEEK）、ポリイミド（PI）の様な特殊高分子フィルムについてⅢ-1 同様の試験を行ない、整合の変化について確認する。

課題Ⅳ 高反応化、高効率化に関する課題への対応

高反応構造の検討

PE フィルムを標準試料として実際に処理を行い、分析を行なう。

処理室内に圧力損失が少なく、処理ガス攪拌とフィルムに垂直に処理ガスを接触させることが可能なガス攪拌構造について試作を行い、効果の程度を検証する。必要に応じて流体解析ソフトによる構造の検討を行なう。

- ・ 改質処理費用が 50円/m² 以下となる様にする。
- ・ 処理速度 100m/min 以上を達成する。

また更に、上記の様な基礎的性能確認や開発のみならず、実際の装置運用に関わるプロセス課題や実製品の状態（保管形態、状態、期間等）を中心とした実製品課題の確認（問題であるかの確認）と解決について取り組む。

【プロセス課題例】

課題 P-1 初期ガス置換時間の設定

初期ガス置換が十分に達成されていない状態で処理ガスを導入すると、空気中の水分とフッ素ガスとの反応によりフッ化水素ガスが発生する。発生したフッ化水素により装置（処理室、処理ローラー）の腐食が発生するため、最適な処理ガス置換時間の設定が必要となる。

課題 P-2 処理ガス置換時間の設定

処理ガス置換が十分に達成されないと、フィルム処理のときにフッ素ガス濃度が徐々に高くなる。それにより処理効果にバラツキが発生するので、処理室内のフッ素ガス濃度が一定になるまで処理室内を処理ガスで置換する。長すぎる置換時間は最も高価な原材料であるフッ素ガスの消費量拡大につながりコストの面で好ましくない。

置換時間は処理ガス流量によって変化すると思われる確認試験が必要となる。

課題 P-3 フッ素ガスに対する工業機器の使用、装置構成に関して

一般にフッ素ガス用機器は存在していない。また、フッ素ガスを生産規模で工業的に利用する為の装置構成、特にフッ素ガスを用いた表面処理設備に関するものは殆ど知られていない。開発を行う中で、フッ素ガス表面処理を工業的に行うために必要な機器や装置構成、問題点についても知見の蓄積を行なう。

課題 P-4 フィルム走行開始地点と終了地点の改質効果不均一部への対応

処理開始前後は走行速度が一定になるまで不均一処理が実施された無駄なフィルムが生じる、また反応装置内部のフッ素ガス濃度も消費率が一定になるまで濃度が変化する可能性を持っている。これら処理前後における無駄なフィルムの発生は処理コストの向上につながり価格競争力を低下させる為、削減できる方法を検討する。

課題 P-5 各種フィルムの適正走行条件に関して

対象としている各種特殊高分子フィルムや現在の開発動向を反映した薄膜フィルム（ 10μ ）以下のフィルムの走行条件等に関する知見入手、設置装置での最適化を行なわなければ処理が実施できない為、検討を行なう。

【実製品課題例】

課題 T-1 改質フィルムのブロッキングの有無、程度と処理条件に関して

表面処理されたフィルムを巻取りした状態（ロール状態）で保管する場合にブロッキング発生の有無と程度の検証

課題 T-2 改質フィルムの巻取状態での表面改質効果の経時安定性に関して

表面処理されたフィルムを巻取りした状態（ロール状態）で保管した場合（空気接触小、巻取り圧発生、未処理面（処理面との接触）、ブリードの影響等）、改質効果が経時的にどの様に変化するのか確認する安定性の検討。同時に変色や物性変化についても検討できれば実施する。

課題 T-3 フッ化反応に関して（追加課題）

本開発を市場に提案していく中で、フッ素原子導入をロール to ロールで実施したいというニーズが多いことが分かった。表面の撥水化や吸着特性の改善は処理環境下に酸素が微量存在するだけで性能が得られないため難しいが、耐熱性向上や熱融着性改善やバリアー性向上はフッ素原子を多く導入することで得られる可能性があるため、本課題を追加課題として設定した。

3) 実施内容

① 試験準備

試験に必要なフッ素ガスの貯蔵、及び窒素ガス、酸素ガスの手配に関する試験準備を高松帝酸㈱が実施する。

② 機器、試料準備

試験に必要な機器及び試験に用いる試料（PE フィルム、各種高分子フィルム）の手配を讃州製紙㈱が実施する。

③ 各種処理条件での処理実施とデータ取得

各種処理条件での処理実施と各種要素のデータ取得を讃州製紙㈱が実施する。

④ 処理フィルムの表面分析

純水接触角の測定と FT-IR 等による表面分析を高松帝酸㈱が、X 線光電子分光分析（XPS）による表面分析の外注手配を讃州製紙㈱が実施する。

⑤ データ解析と次回試験案、装置改造案の決定

各種処理条件と表面分析結果との考察、次回試験案と装置改造案を讃州製紙㈱と高松帝酸㈱が共同で行なう。特に高松帝酸㈱はフッ素ガス表面処理のガス反応に関わる部分での考察を行い、讃州製紙㈱は全体の考察を行なう。

⑥ 装置改造

高反応化構造に関わる部分、及び⑤のデータ解析を行なった結果、設備の改造が必要であると判断された場合、若しくはより高性能にすることが可能と判断された場合、更には新たに問題を生じた場合には、23年度の開発担当に準じて、ガスフローに関する部分は高松帝酸㈱が、リアクターに関する部分の内フッ素ガス反応の面から高松帝酸㈱が、制御の面から讃州製紙㈱がそれぞれ再設計を行い、装置の改造を行なう。

⑦ データベースの作成

讃州製紙㈱が実施する。

⑧ プロジェクトの管理・運営

プロジェクトの管理・運営は讃州製紙㈱植松常務取締役（PL）が行なう。

4) 所在地

① 事業管理者

讃州製紙株式会社 （最寄り駅：高松琴平電気鉄道志度線今橋駅）

〒760-0067 香川県高松市松福町1丁目12番地3号

② 研究実施場所（主たる研究実施場所については、下線表記のこと。）

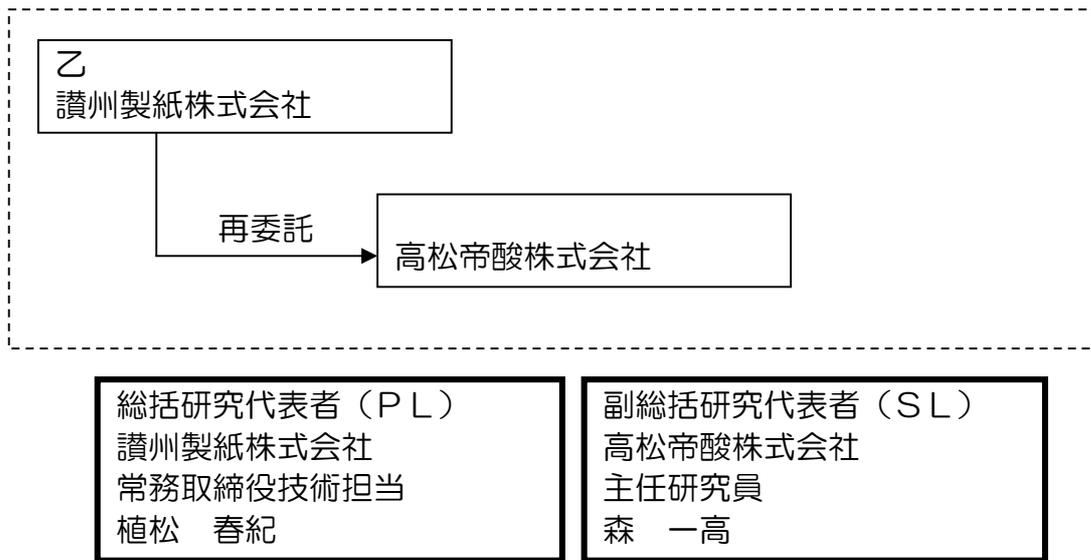
高松帝酸株式会社 （最寄り駅：高松琴平電気鉄道志度線沖松島駅）

〒760-0065 香川県高松市朝日町5丁目14番地1号

1-2. 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

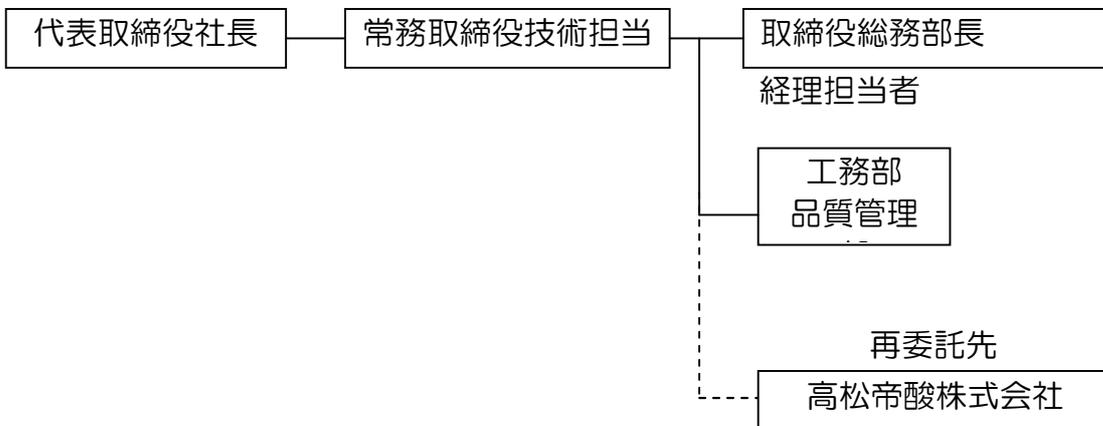
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

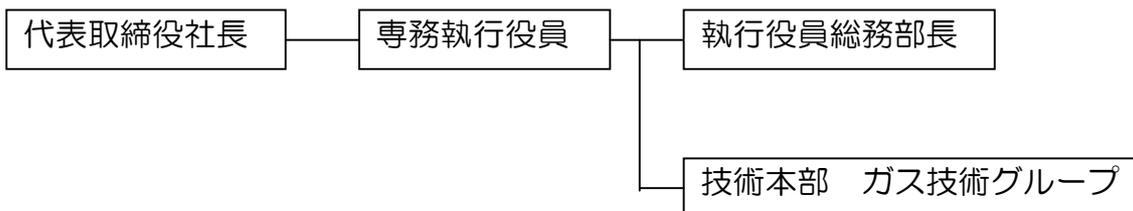
①事業管理者

讃州製紙株式会社



②再委託先

高松帝酸株式会社



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 讃州製紙株式会社

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
植松 春紀	常務取締役技術担当	⑧

② 研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
金子 正	資材部 課長	②～⑦
大谷 昌也	工務部 主任	②～⑦

【再委託先】 ※研究員のみ

高松帝酸株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
森 一高	技術本部ガス技術グループ 主任研究員	①、④、⑤、⑥
江口 敦	技術本部ガス技術グループ 研究員	①、④
田淵 久徳	技術本部ガス技術グループ 研究員	①、④、⑤、⑥

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

讃州製紙株式会社

(経理担当者)

総務部 取締役総務部長

今田 正幸

(業務管理者)

常務取締役技術担当

植松 春紀

(再委託先)

高松帝酸株式会社

(経理担当者)

総務部 取締役総務部長

永峰輝夫

(業務管理者)

技術本部ガス技術グループ

主任研究員 森 一高

(4) 知的財産権の帰属

知的財産権は全て当方に帰属することを希望。

1-3 成果概要

本開発の取り組みによって、極めて反応性が高く危険なフッ素ガスを用いた「フッ素ガス表面処理」を、高度に反応制御し、均一で片面のみ処理することを可能にした世界初のフィルムの「フッ素ガス連続表面処理システム」の開発を達成した。

これにより、極めて特異な表面特性を有する「フッ素ガス表面処理フィルム」をロール状でユーザーに提出することが可能になり、実製品ライン評価とより詳細な製品化検討を実施してもらうことが可能になった。

また、この新しい処理方式の処理要素と得られる表面特性の整合を確認し、フッ素ガス表面処理のより深い知見を入手するとともに、市場・ユーザーの要求に対して的確に対応できるデータベースを得た。

更には、データベース作成、システム開発の達成、反応装置構造の変化による反応性・効率化に関する検討等により、本処理方式の知見を深めるとともに、高速処理・低価格を達成する生産装置を設計することが可能になった。

生産装置設計、コスト試算、コスト低下の装置要素検討に関して、一般工業的実績の少ない（ほとんど無い）フッ素ガス関連工業機器、特に新しい処理方式である本連続処理システムの仕様における工業機器に関する、本開発の実使用における耐久性確認、要素確認検討を行えたことも大きな成果であった。

最後に、本開発にかかる事業化活動において、開発当初想定していた市場・ユーザーのみならず、新しい市場・ユーザーへ展開を行い、フッ素ガス表面処理フィルムの採用検討をして頂けていること、またその活動を通じて、競合技術では対応が難しい或いは対応できないことが明確で、フッ素ガス表面処理で効果が発現する、効果が期待される特異なニーズやシーズを発見できたことも本開発の大きな成果であると考えている。

以下に開発する際の具体的な課題に対する成果概要を示す。

課題Ⅰ ロール to ロール連続処理システムの機械的構造に関する課題への対応

- ・ 試料サイズ幅 600mm，試料厚み 8~100 μ m に対応できる構造・システムを構築した。
- ・ フッ素ガス表面処理が行われる処理室内圧力、温度、濃度が安定し、変動しない構造作成を達成した。
- ・ 処理ガス室内の気流、処理ガス室内からブロア室へ漏れ出す気流、ブロア室の吸い込む気流に偏りを生じることなく、試料面長方向で均一であることを達成した。
- ・ フッ素ガスが危険な有毒性ガスであるため、漏洩検知時に安全を確保できるインターロック、システム制御設定を達成した。
- ・ フッ素ガスを含む処理ガスの作業環境への漏洩 0%を達成した。

課題Ⅱ 均一性に関する課題への対応

- ・ 面長方向 600mm 以上，長さ方向 50m 以上で接触角が均一（ $\pm 3^\circ$ 以内）な処理が達成できることを達成した。処理は HDPE，PET，PEEK，LCP において実施した。
フッ素ガス親水化処理に対して極めて感度の高い LCP で均一性が得られたことから、他の多くの高分子材料でも均一性が得られる可能性が極めて高いことが確認された。
- ・ 走行速度 100m/min，長さ 1000m で接触角の均一性を達成した。

課題Ⅲ 反応特性に関する課題への対応

- ・ HDPE，PET，PEEK，LCP において，効果と反応性に関するデータを取得し，精度の高い世界初のデータベースを得ることができた。
- ・ 本試験範囲における各種要素（処理ガス条件）と高反応性・高効率の整合に関して，HDPE，PET，LCP で要素を変更しても変化がないことが確認された。

課題IV 高反応化，高効率化に関する課題への対応

- ・フッ素ガスの反応に影響する内部構造の特定と、その改良により高反応化・高効率化が達成できることが確認された。
- ・処理速度 100m/min を達成した。

課題 P-1 初期ガス置換時間の設定

- ・最適な初期ガス置換時間を設定した。

課題 P-2 処理ガス置換時間の設定

- ・最適な処理ガス置換時間を設定した。

課題 P-3 フッ素ガスに対する工業機器の使用，装置構成に関して

- ・本システムの仕様において，選定した除害筒と真空ポンプはフッ素ガス，フッ化水素ガス，水分が同時に存在する過酷な環境にも関わらず使用可能であることが確認された。

課題 P-4 フィルム走行開始地点と終了地点の改質効果不均一部への対応

- ・走行開始・終了地点の改質効果不均一部の発生程度を確認すると共に，ダミーフィルムによって改善できることを確認した。また，設置すべきダミーフィルムの必要距離を明確にした。これにより高価な特殊高分子フィルムの無駄が大きく削減でき，価格競争力を向上させることに成功した。

課題 P-5 各種フィルムの適正走行条件に関して

- ・選定した材料（最薄 12 μ m）に関して，走行速度 150m/min 以内での走行を達成した。

課題 T-1 改質フィルムのブロッキングの有無，程度と処理条件に関して

- ・本試験範囲においてブロッキングや変色等の異常がないことを確認した。

課題 T-2 改質フィルムの巻取状態での表面改質効果の経時安定性に関して

- ・ロール巻取状態のフィルム接触角分布（面長方向，巻取方向）が均一であることが確認された。
- ・本試験範囲において、ロール巻取状態で保管したフィルムと大気状態で保管したサンプルの接触角はほぼ同じであり，ロール巻取状態であることによる表面改質効果の経時安定性への悪影響は確認されなかった。

課題 T-3 フッ化反応に関して

- ・本連続処理装置で酸素原子の導入を抑え，フッ素原子の導入量を有る程度は増加させることが可能であると推測される結果を得た。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

讃州製紙株式会社 常務取締役技術担当

植松 春紀

香川県高松市松福町 1-12-3

Tel 087-851-2822

Fax 087-822-7552

e-mail uematsu@sanshu-seishi.co.jp

第2章 本論

2-1 完成装置概要

本研究において世界で初めて開発した装置「フッ素ガス連続表面処理システム」の概要を図1に、装置外観と装置対応力を図2に示す。

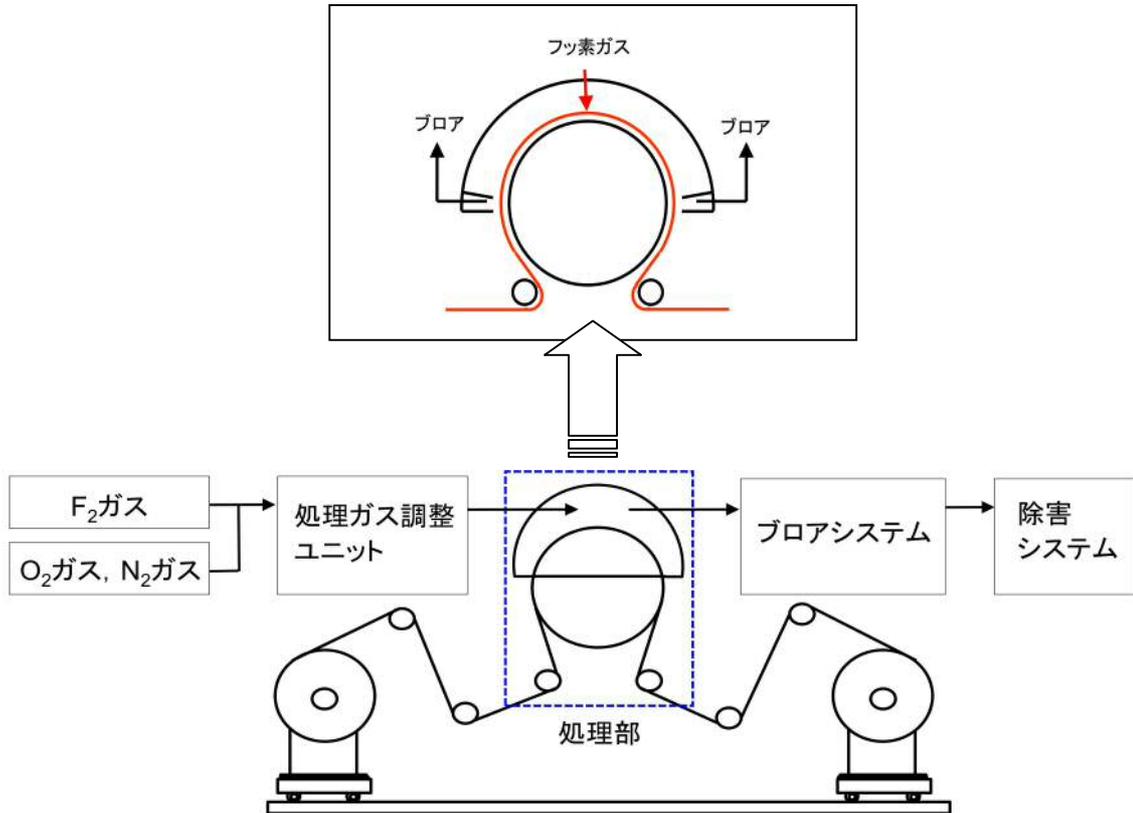


図1 フッ素ガス連続表面処理システム構成概要



- ・基材 : ほぼ全ての材料
- ・処理面 : 片面/両面選択可能
- ・基材厚 : $\sim 100 \mu\text{m}$ 程度
- ・ロール幅 : 100 \sim 800mm
- ・ロール径 : $\sim 600\text{mm}$ (100μ で 2700m)
- ・ロール重量 : $\sim 300\text{kg}$
- ・ロールコア : 3inch

図2 装置外観と装置対応力

2-2 フィルム走行（課題 P-5 の検討）

2-2-1 実施内容

特殊高分子フィルムのウェブハンドリングに関して知見が少ない為、処理受託を行う際に必要な各種高分子フィルムの高速走行試験を行い、条件を設定すると共に知見を入手する。

HDPE (50 μ), PET (12 μ), PEEK (12 μ), LCP (50 μ), PI (12.5 μ) に対してフィルム走行を実施した。

2-2-2 結果及び考察

- ・どの材料に対してもシワの発生なく 150m/min 以上で走行することができた。
- ・12 μ 未満の薄膜フィルムに対してもシワの発生なく走行できる装置構成が確認された。

2-3 安全性の確保（課題 I の検討）

2-3-1 漏洩確認

極めて高い反応性を有し、毒性であるフッ素ガスを作業環境に漏洩させないことは本研究において最も重要な項目であるが、前例がないため入念なリアクター構造検討と漏洩確認試験が必要である。

そこで、フッ素ガスの代わりにフッ素ガスより原子径の小さいヘリウムガスを用い、ヘリウムリークディテクターによって漏洩確認試験を実施した。漏洩の可能性のあるフィルム通過部と部材接続部にて測定を実施し、ヘリウム流量は実処理で設定されている処理強度（標準と高濃度）で実施した。実施した具体的な2つの項目を以下に示す。

- ① 長時間経過しても漏洩が無いことの確認をした。
将来の生産を想定して、8時間漏洩が無いことを確認した。
- ② フィルム走行の影響確認
実生産時にはフィルムが走行しているので、フィルム走行状態であっても漏洩が無いことを確認した。また、実生産においてフィルムは破断などにより、テープなどで取付けた部分が存在する場合がある。接続部分は表面構造となっており、処理室内の処理ガスを同伴して外部に出したり、かき出したりすることが懸念される為、テープの表面構造存在下での漏洩が無いことを確認した。
またロールの回転方向によって漏洩量が変わる可能性があるため、巻出側 (A) と巻取側 (B) の両側で測定した。
走行速度は標準速度に設定している 25m/min から、目標速度である 100m/min の間で設定した。

2-3-2 試験結果及び考察

- ① 試験結果を表 1 に示し、②試験結果を表 2 に示す。
 - ・①、②試験ともヘリウムガスの漏洩量はフッ素ガスの許容濃度の 1/50 (0.02 ppm) を大きく下回り、安全性に問題がないとともに、殆ど漏洩していないと考えられる。
 - ・②試験結果から、本装置構造及び排気流量条件下ではフィルム表面にテープによる接続部分が存在してもヘリウムガスの漏洩が起らないことが確認された。

2-3-3 まとめ

本装置においてフッ素ガスの作業環境への漏洩が、経過時間、フィルム走行の有無、フィルム表面にテープによる接続部の有無に関わらず、起らないことが確認された。また、万が一漏洩したときに被害を最小限に食い止めるシステム制御を構築したことで安全性も実用化に達したと考えられる。

表1 長時間漏洩確認試験結果

混合ガス条件	フッ素ガス条件	漏洩量(上段 Pam ³ /s, 下段 ppm 換算)								
		20 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
標準 処理条件	高濃度	5.1.E-08	3.1.E-08	3.0.E-08	2.6.E-08	4.3.E-08	4.9.E-08	3.7.E-08	3.9.E-08	4.8.E-08
		0.00944	0.00574	0.00555	0.00481	0.00796	0.00907	0.00685	0.00722	0.00888
	標準	5.0.E-09	6.0.E-09	7.0.E-09	7.0.E-09	6.0.E-09	6.0.E-09	6.0.E-09	4.0.E-09	7.0.E-09
		0.00370	0.00444	0.00518	0.00518	0.00296	0.00444	0.00444	0.00296	0.00518
低流量 処理条件	高濃度	2.0.E-08	3.5.E-08	3.1.E-08	2.0.E-08	2.7.E-08	2.0.E-08	1.4.E-08	1.7.E-08	
		0.00370	0.00648	0.00574	0.00370	0.00500	0.00370	0.00259	0.00315	0.000000
	標準	7.0.E-09	9.0.E-09	1.0.E-08	9.0.E-09	6.0.E-09	1.0.E-09	1.7.E-08	1.8.E-08	1.4.E-08
		0.00518	0.00666	0.00740	0.00666	0.00444	0.000740	0.0126	0.0133	0.0104

表2 フィルム走行影響確認試験結果

混合ガス条件	フッ素ガス条件	漏洩量								
		走行速度	変化量 (Pa・m ³ /s)				変化量 (ppm 換算)			
			A		B		A		B	
		m/s	左	右	左	右	左	右	左	右
標準 処理条件	高濃度	25	0	0	0	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
		50	1.E-09	1.E-09	2.E-09	1.E-09	0.00019	0.00019	0.00037	0.00019
		100	1.E-09	1.E-09	4.E-09	1.E-09	0.00019	0.00019	0.00074	0.00019
	標準	25	2.E-09	2.E-09	1.E-09	1.E-09	0.00148	0.00148	0.00074	0.00074
		50	3.E-09	2.E-09	1.E-09	1.E-09	0.00222	0.00148	0.00074	0.00074
		100	2.E-09	1.E-09	2.E-09	1.E-09	0.00148	0.00074	0.00148	0.00074
低流量 処理条件	高濃度	25	1.E-09	1.E-09	1.E-09	2.E-09	0.00019	0.00019	0.00019	0.00037
		50	2.E-09	2.E-09	3.E-09	1.E-09	0.00037	0.00037	0.00056	0.00019
		100	2.E-09	2.E-09	5.E-09	2.E-09	0.00037	0.00037	0.00093	0.00037
	標準	25	0	0	0	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
		50	1.E-09	1.E-09	0	0	0.00074	0.00074	0.00000	0.00000
		100	1.E-09	1.E-09	2.E-09	1.E-09	0.00074	0.00074	0.00148	0.00074

2-4 気流制御 (課題 I の検討)

2-4-1 内部圧力確認

本装置において気流の均一性は直接処理の均一性に繋がるため、非常に重要である。そこで微差圧計を用いてリアクター内圧を測定することで気流の偏り確認試験を実施した。リアクターの概略と圧力測定箇所を図 3 に示す。確認する気流は以下の 3 つである。

- ① 処理ガス室内の気流 → P2 を測定
- ② 処理室内からブロア室へ漏れ出す気流 → P3 を測定
- ③ ブロア室の吸い込む気流 → P4 を測定

使用するガスは窒素ガスを選定し、実処理で設定されている 2 つの流量 (中、大) の場合と、窒素ガスを流さず、ブロアによる吸引のみの場合の圧力をそれぞれ測定し面長方向での均一性についても確かめた。

2-4-2 試験結果及び考察

試験結果を表 3 に示す。

全ての条件、全ての室内圧力において、面長方向で圧力の偏りが無く、均一にガス流動及び排気が比較的均一であると考えられる。

2-4-3 まとめ

- ・フッ素ガス表面処理が行われる処理室内圧力が安定し、変動しないことを確認した。
- ・処理ガス室内の気流に偏りを生じることなく、試料面長方向で均一であることを確認した。
- ・処理室内からブロア室へ漏れ出す気流が、試料面長方向で均一であることを確認した。
- ・ブロア室の吸い込む気流が、試料面長方向で均一であることを確認した。

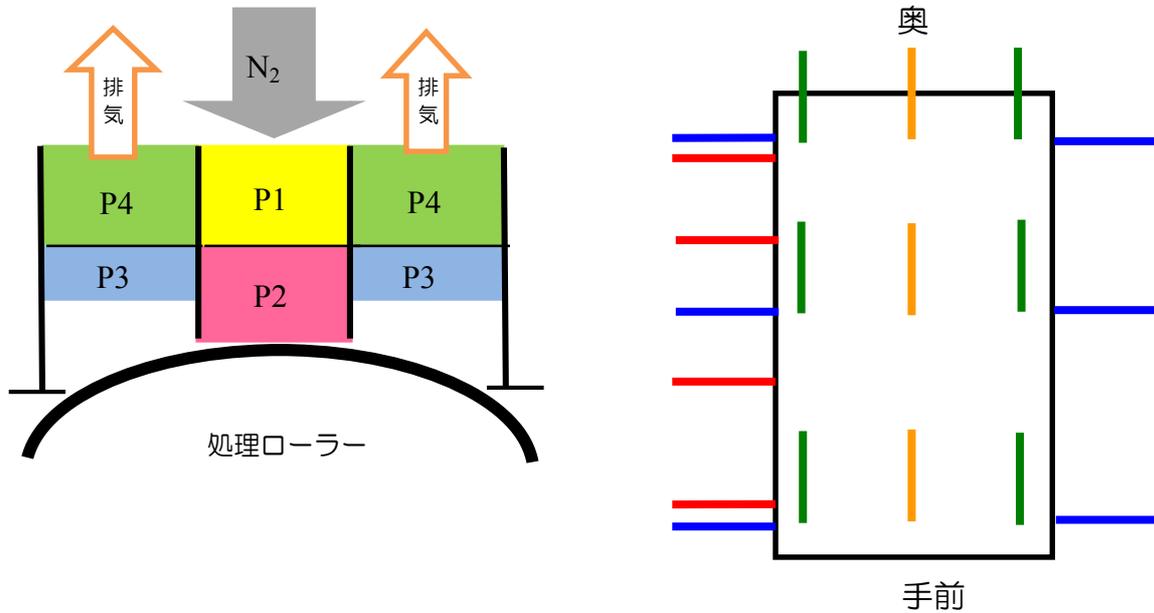


図3 圧力測定位置概要図（左断面，右上面）
 (P1)処理ガス拡散室圧力 (P2)処理室圧力 (P3)フロアガス室圧力 (P4)フロア室圧力
 右図は圧力測定ポート位置，色は各室圧力に対応

表3 各室内圧力測定結果

窒素 流量	位置	左				右	
		P4	P3	P2	P1	P3	P4
0	奥	-115	-111	-110	-112	-112	-116
				-110			
	手前	-114	-112		-110	-111	-114
				-110			
中	奥	-111	-108	-106	-106	-109	-111
				-106			
	手前	-112	-109		-106	-108	-112
				-106			
大	奥	-108	-105	-103	-103	-105	-108
				-103			
	手前	-109	-106		-103	-107	-108
				-103			
		-108	-105	-103	-103	-106	-109

単位：Pa

2-5 基礎処理試験（課題Ⅱ、Ⅲ、P-1、P-2の検討）

実際に各種処理条件でフッ素ガス連続表面処理を行、各種高分子フィルムに対するフッ素ガスとの反応特性と処理の均一性（面長方向、長さ方向）を調べた。

材料として HDPE、PET、PEEK、LCP を選定し、接触角測定と XPS 測定により処理の均一性を評価した。

2-5-1 反応特性

処理強度と接触角の整合を図4に示す。

- 全ての基材において極めて高い整合が確認された。
特に低処理強度の領域で、精度良く処理強度と親水化効果の整合が材料ごとに確認できたことは知りうる限り世界で始めてであり、大変価値の高いデータベースを作成できたと考える。
- 親水化程度は、HDPE<PET<PEEK=LCPの順となり、PEEKとLCPは接触角10°以下の高度な親水性を発現した。

2-5-2 処理均一性

- 選定した全ての材料で長さ方向、面長方向での接触角のばらつきは確認されず、均一であることが確認された。（1例としてHDPEの面長方向、長さ方向の接触角測定結果を図5に示す。）
- XPS測定においても面長方向でのばらつきは確認されなかった。（1例を図6に示す。）
長さ方向でのXPS測定は費用が非常に膨大になるため測定を見送ったが、上記の接触角測定結果との整合から、長さ方向でもばらつきがない可能性が極めて高いと思われる。

2-5-3 まとめ

- HDPE、PET、PEEK、LCPにおいて、面長方向600mm以上、長さ方向50m以上で接触角が均一（±3°以内）の均一な処理を達成できることを確認した。
- HDPE、PET、PEEK、LCPにおいて、処理強度と接触角・XPSの精度の高い整合をデータベースとして得ることができた。

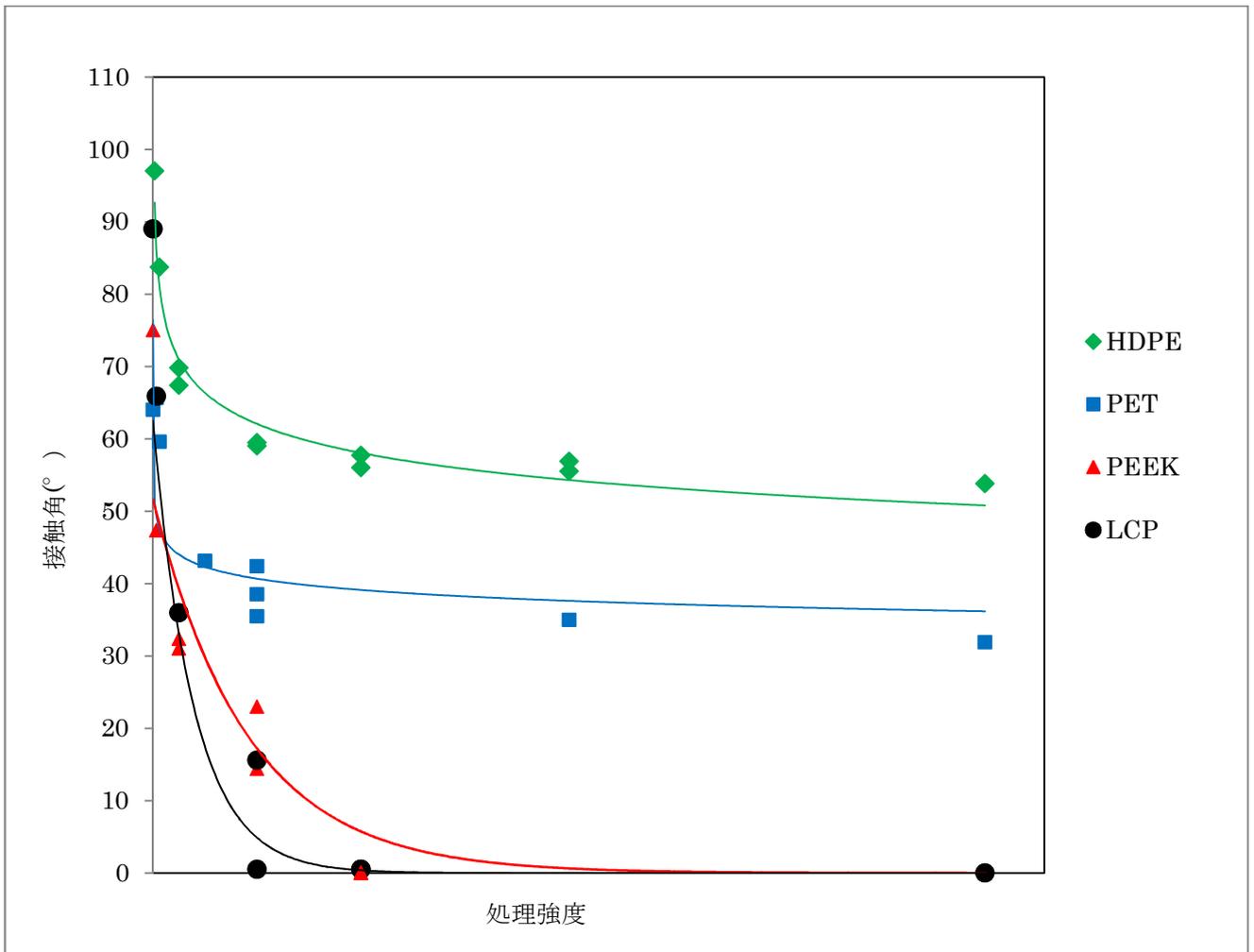


図 4 各材料の処理強度と接触角の整合

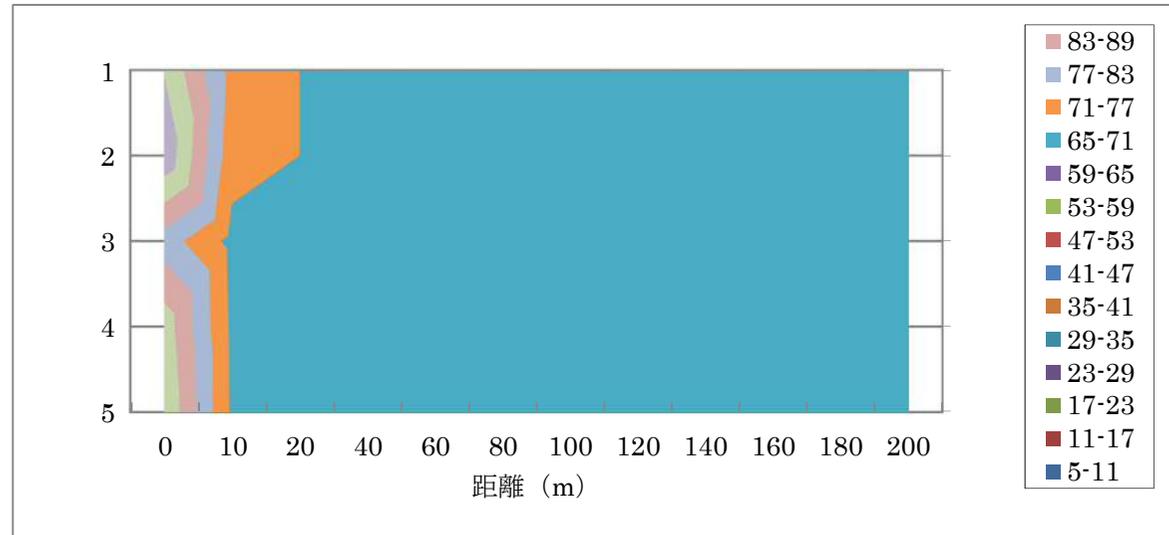


図5 HDPE の面長方向、長さ方向の接触角測定結果

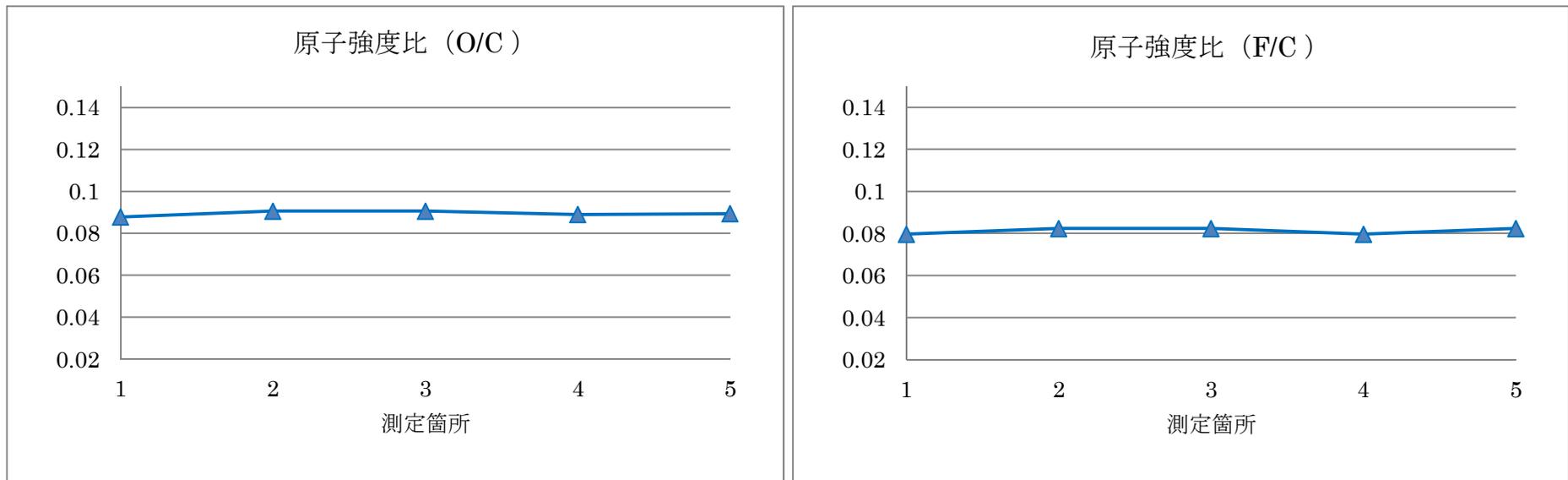


図6 HDPE の面長方向の XPS 測定結果

2-6 応用処理試験（課題Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、T-3の検討）

2-6-1-1 反応性向上試験

リアクター内部構造を変化させ、フッ素ガスと基材の衝突効率を向上させることで、反応性が向上できるかを確認した。

HDPEを試料として内部構造変化前後で同一のフッ素ガス親水化処理を行い、接触角値の比較により影響を確認した。

2-6-1-2 試験結果及び考察

全ての処理強度において変更後の方が、接触角が低くなり高反応であることが確認された。

このことから変化させたリアクターの内部構造が反応性に大きく影響するものであるということと、更なる改良により、より高反応性が達成できる可能性を示している。

2-6-2-1 高速度処理

高速度処理では処理強度が低くなるので、比較的フッ素ガス表面処理の感度が良い材料で試験を行なう必要がある。また、走行速度が大きい為に処理長は500m以上で行なうことが望ましい。その為、安価で比較的感度が良いPETを選択し、走行速度100m/min、試料長1000mにおいて均一性について接触角測定を行い評価した。

また、今回得られた接触角と2-5で得られた処理強度と接触角の整合データベースとの整合について確認した。

2-6-2-2 試験結果及び考察

- 接触角の分布を図7に示す。

走行速度100m/min、試料長1000mを処理しても、面長方向、長さ方向で接触角分布に偏りはなく、均一（ $\pm 3^\circ$ 以内）に処理されていることが確認された。

- 処理強度と接触角の整合について図8に示す。

100m/minの高速度試験においても、2-5で得た整合データベースに乗っており、高速度でも整合が得られることが確認された。

これは2-5で得た各材料の整合データベースから、他の材料でも高速度領域で処理強度と接触角の整合が得られる可能性が高いことを示している。今後も確認のためのデータを多く入手する必要がある。

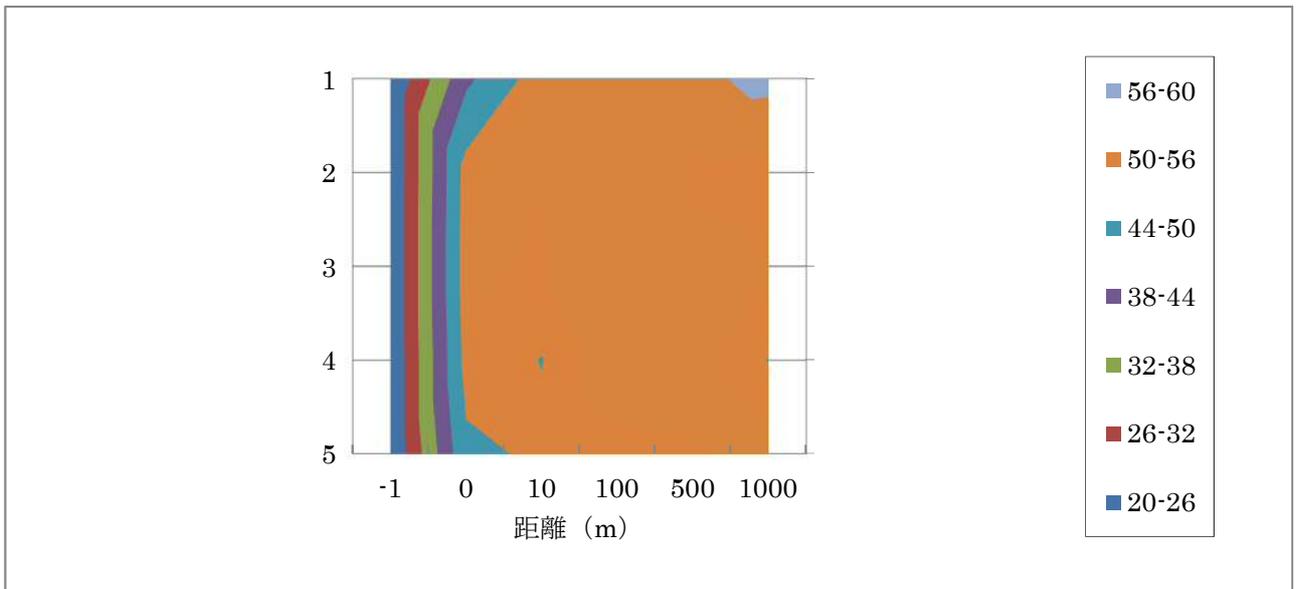


図7 高速度処理試験の接触角分布

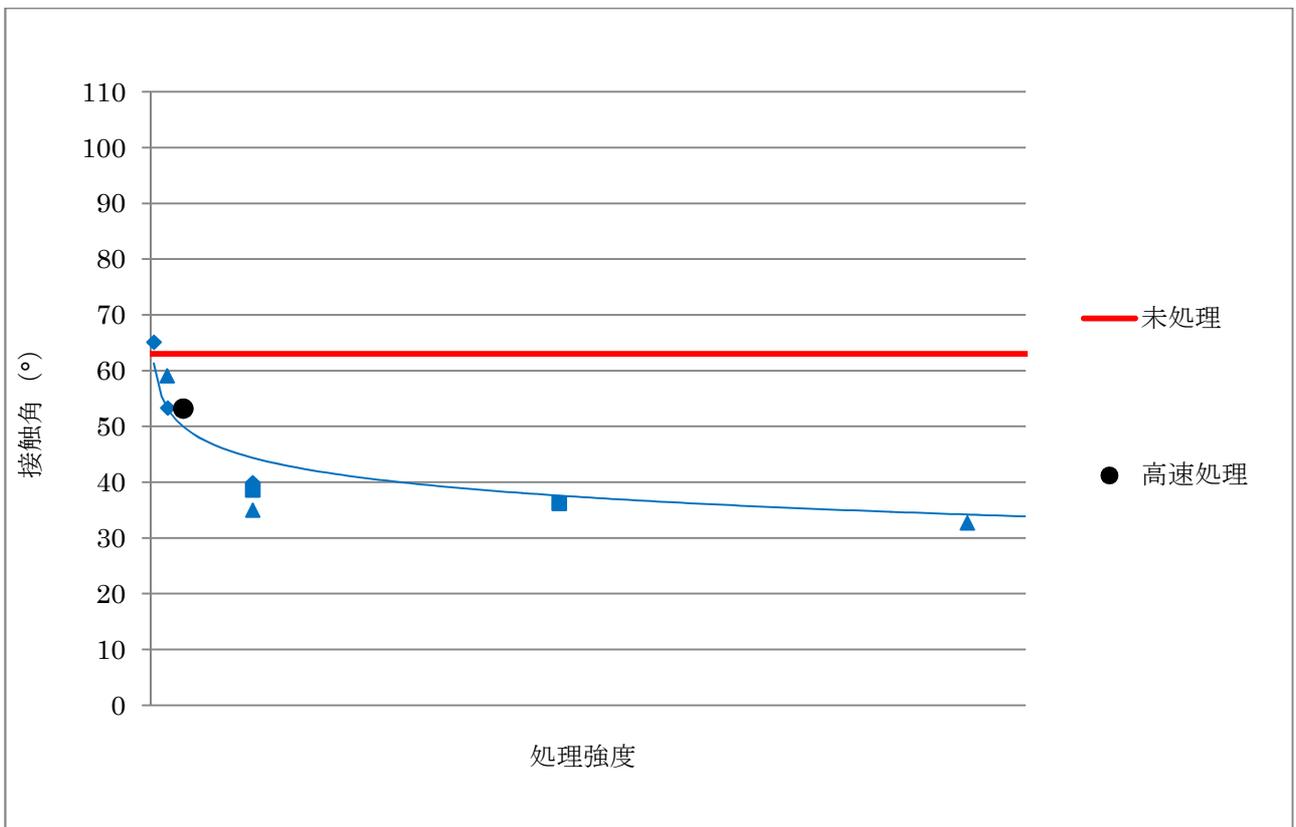


図8 PET 高速度処理試験の接触角と処理強度の整合

2-6-3 フッ化反応

2-6-3-1 試験概要

本開発を市場に提案する活動の中で、酸素原子の導入よりもフッ素原子の導入が効果を発揮するニーズ・シーズが確認された。理想的には酸素原子の導入は少ないほうが望ましいが、いくらか酸素原子が導入されていても、フッ素原子が導入されていれば効果を得られることが確認された。

酸素原子の積極的な導入を目的としたフッ素ガス親水処理を実施するために開発された本連続処理システムであるが、処理ガスの酸素ガスを窒素ガスに変更することによって、酸素原子の導入を低減させ、フッ素原子の導入を増やすことが可能であると考えられる。(酸素原子の導入を完全に抑える為には酸素ガス(大気)とフッ素ガスが共存しない構造としなければならない)

本装置構造でどの程度酸素原子の導入を低下させることができるかは元素分析を行なわなければならないが、効果が得られるか、まったく得られないかの見通しを得ることと、その傾向を確認する為に本試験を立案し、接触角測定を行い評価した。

処理ガス中の酸素ガスを窒素ガスに変更する以外は、全て同じ処理条件で処理を行い、接触角測定を行った。

基材 : HDPE

処理強度 : 2水準

フッ素ガス/酸素ガス/窒素ガス導入比

: 1:all:0(フッ素ガス親水化処理), 1:1:all, 1:0:all

2-6-3-2 試験結果及び考察

結果を図9に示す。

- ・酸素ガス導入比が低いほど接触角は高いことが確認されたが、酸素ガスが存在しない条件でも未処理に比べると接触角は低下しており、親水化していることが確認された。
- ・本結果とフッ素ガス表面処理の反応メカニズムから、本連続処理装置はある程度であれば酸素原子の導入を低減させ、フッ素原子の導入を増加させることが可能であることが確認された。

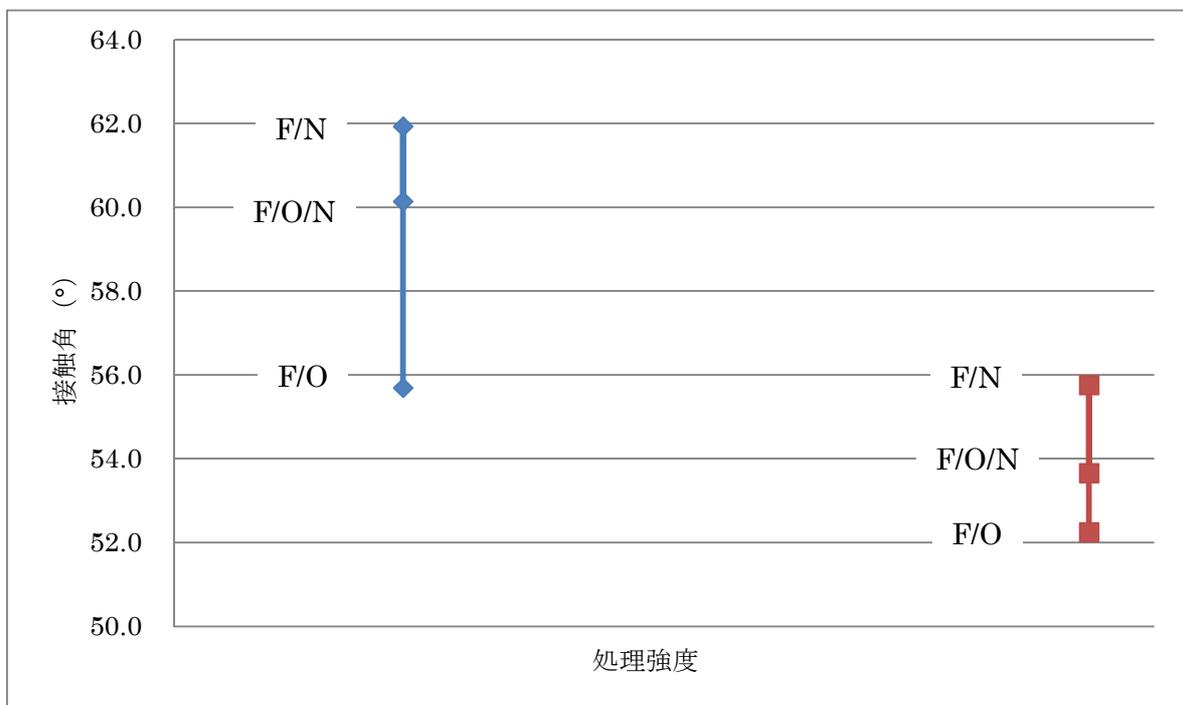


図9 フッ化反応試験接触角比較

2-6-4 まとめ

- ・フッ素ガスと基材の反応性を向上させる内部構造因子が確認された。
- ・100m/min, 1000m で面長方向, 長さ方向共に均一に処理がされていることが確認された。
- ・100m/min の高速度, 高フッ素ガス流量の処理においても, 低速度で得た処理強度と接触角の整合と変わらない(可能性の極めて高い)ことを確認した。
- ・本連続処理装置で酸素原子の導入を抑え, フッ素原子の導入量がある程度は増加させることが可能であることが推測された。

2-7 工業機器の選定, 装置構成(課題 P-3 の検討)

2-7-1 実施概要

本システムではブローとして真空ポンプを選定しており, 対象となる排気ガスはフッ素ガスを含む処理ガスと大量の大気との混合ガスである。

排気ガスには, 未反応フッ素ガスと反応副生成や空気中の水分とフッ素ガスが反応して生成されるフッ化水素が存在しており, 処理装置内部の接ガス部分の腐食が懸念される。

しかしながら, この様な使用環境で仕様実績のある装置や, 性能保証してくれるメーカーは無い為, 実使用の中で確認を行う以外ない。

そこで本開発で2年以上使用した真空ポンプの内部を確認し, 腐食やパッキンの劣化等の異常について確認を行った。内部写真を図10~12に示す。

また, フッ素ガスの除害については, フッ素ガスが一般工業で殆ど使用されていないこともあり, 各メーカーに知見が少なく極めて過剰な設計になる場合が多い。特に本システムで設定されている極めて膨大な排気流量での知見は国内にほとんど無い為, 実使用の中で知見を深めた。

2-7-2 結果

- ・本システムの仕様において, 選定した真空ポンプは使用することが可能であることが確認された。
- ・選定した除害筒薬剤を用いる限り, 筒内部と排気配管内の腐食はあまり発生しないことが確認された。
- ・除害筒の設計やコスト試算に必要な要素を, 実試験を通じて入手した。



図 10 排気口内部



図 12 スクリュー



図 11 内部

2-8 処理コストの低減（課題IV、P-4 の検討）

2-8-1 走行安定化確認試験

2-8-1-1 試験概要

本連続処理システムでは、処理室内のフッ素ガス濃度と走行速度が一定になったときに均一な親水化表面が得られる。

フッ素ガス連続表面処理システムの工程は、処理ガス置換工程で処理室内のフッ素ガス濃度が均一になった後に、フィルム走行を開始して徐々に加速して設定速度で安定走行、その後、処理終了と共に徐々に減速して停止する。

これら走行速度の変化部分は処理が均一ではない無駄な部分となり、設定走行速度が大きい場合には極めて大きなコスト負担となることが推測される。これら無駄な部分を削減する為に、ダミーフィルムの前後設置を検討している。

本試験では、各走行速度における走行速度安定化までの所要時間と、所要距離を求め、必要ダミーフィルムの距離を求めると共に、その他影響について検討する。

2-8-1-2 結果及び考察

- ・高価なダミーフィルムを用いない限り、走行前後のダミーフィルムは約 30m 程度設定しておけば問題がないことが確認された。

2-9 経時安定性（課題 T-1、T-2 の検討）

2-9-1 ブロッキング確認

2-9-1-1 実施内容

コロナ処理やプラズマ処理では、処理後巻き取られたフィルムがブロッキングを引き起こす場合があることが知られており、フッ素ガス親水化処理に置いて同様の問題が懸念された為、確認試験を行った。

処理が強いほどブロッキングは発生し易いと考えられる為、比較的高い処理強度を選定した。

また、フッ素ガス親水化に感度が高かった PET と PEEK を対象材料に選定した。

フッ素ガス親水化処理後ロール状で保管、その後手作業でロールをとりてブロッキングの有無と変色等の外観検査を目視で行なった。

具体的には以下の条件で実施した

基材 : PET, PEEK
保管状態 : 60°C/1ヶ月, RT/2ヶ月

2-9-1-2 結果及び考察

- ・全ての試験において、ブロッキングは確認されなかった。
これは材料による特性であるのか、フッ素ガス親水化処理の性能であるのか現時点では不明であるが、後者であれば、特にフッ素原子の導入による効果であれば大きな発見であると考えられる。
引き続き詳細な検討が必要である。
- ・目視での外観検査に置いては、変色等の変化は確認されなかった。

2-9-2 巻取状態での親水性経時安定性

2-9-2-1 実施内容

フッ素ガス親水化処理表面を大気保管した状態で、親水性効果の安定性が極めて高いことは、高松帝酸㈱の基礎試験で得られている。しかしながら、フィルム状試料はロール状に巻き取られた状態で保管される為、大気保管とは環境がことなる。その為、本確認試験を実施した。

基材は PET を選定し、フッ素ガス親水化処理を実施し、大気中で保管したフィルム（切り出しサンプル）と、ロール状態で巻き取られた内部のフィルムの接触角の差を比較した。

また、ロール状態で巻き取られた内部のフィルムは表層に近い 1.5m 地点とより内部である 2.8m 地点の 2 点で測定を行なった。

2-9-2-2 試験結果及び考察

- ・ロール状態で保管したフィルムに関して

15m 地点と 30m 地点では接触角に変化は確認されなかった。

また、面長方向で接触角のばらつきは確認されず、均一性を保持したままであった。

- ・ロール状態で保管したフィルムと大気状態で保管したサンプルの接触角を比較すると、大気状態で保管したサンプルの方が、若干接触角が低い傾向が確認されたが、殆ど同程度であると考えられる。

2-9-3 まとめ

- ・ブロッキングや変色等の異常は確認されなかった。

- ・ロール状保管フィルムの接触角分布（面長方向，巻取方向）が均一であることが確認された。

- ・ロール状態で保管したフィルムと大気状態で保管したサンプルの接触角はほぼ同じであり，ロール巻取状態であることによる表面改質効果の経時安定性への悪影響は確認されなかった。

第3章 全体総括

【復数年の研究開発成果】

◆システム構築について

- ・ 試料サイズ幅 600mm, 試料厚み 8~100 μ m に対応できる構造・システムを構築した.
- ・ フッ素ガス表面処理が行われる処理室内圧力、温度、濃度が安定し、変動しない構造作成を達成した.
- ・ 処理ガス室内の気流、処理ガス室内からブロア室へ漏れ出す気流、ブロア室の吸い込む気流に偏りを生じることなく、試料面長方向で均一であることを確認した.
- ・ フッ素ガスが危険な有毒性ガスであるため、漏洩検知時に安全を確保できるインターロック、システム制御設定を達成した.
- ・ フッ素ガスを含む処理ガスの作業環境への漏洩が 0%であることを確認した.

◆処理均一性に関して

- ・ 面長方向, 長さ方向で接触角が均一 ($\pm 3^\circ$ 以内) の均一な処理を達成した.
- ・ PET において, 100m/min, 1000m で均一性が得られることを確認した.

◆反応特性に関して

- ・ 効果と反応性に関するデータを取得し, 精度の高い世界初のデータベースを HDPE, PET, PEEK, LCP において得た.
- ・ 各種要素 (処理ガス条件) と高反応性・高効率の整合に関して, 本試験範囲内は HDPE, PET, LCP で要素を変更しても変化のないことが確認され, PEEK で高フッ素ガス流量にすることで高反応性・高効率を得られる可能性があることを確認した.

◆高反応化, 高効率化に関して

- ・ 反応に影響する内部構造を特定し, 高反応化・高効率化が達成できることを確認した.

◆プロセス課題に関して

- ・ フッ素ガスに使用できる工業機器の選定と実使用による耐久性を確認した. (除害筒薬剤, 真空ポンプ等)
- ・ 除害筒の設計やコスト試算に必要な要素を入手した.
- ・ フィルム走行開始地点と終了地点の改質効果不均一部の発生程度の確認と, ダミーフィルムによって改善できることを確認した.
- ・ 設置ダミーフィルムの必要距離を解明した.
- ・ 選定した材料 (最薄 12 μ m) に関して, 走行速度 150m/min 以内での走行を達成した.

◆実製品課題について

- ・ ブロッキングや変色等の異常がないことを確認した.
- ・ ロール状態でも改質フィルムの表面改質効果の経時安定性が優れることを確認した.
- ・ 本連続処理装置で酸素原子の導入を抑え, フッ素原子の導入量を有る程度増加させることが可能であると推測される結果を得た.

【研究開発後の課題・事業化展開】

◆生産に向けて

- ・ 以下の性能を満たす生産装置の設計
最高走行速度 200 m/min, 処理面長 1600 mm 程度

◆新規課題について

- ・ 新しく発見されたフッ素原子導入による市場ニーズ・シーズに関して, 市場にサンプルを提出し, 効果について検討を行う.
- ・ 更に様々な材料のデータベースを作成し, 世界初の知見として今後の市場展開に活用する.