

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-197810

(P2017-197810A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)	
C23C	16/509	(2006.01)	C23C 16/509	2G084
C23C	16/27	(2006.01)	C23C 16/27	3E062
H05H	1/46	(2006.01)	H05H 1/46	M 4K030
B65D	23/02	(2006.01)	B65D 23/02	Z

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2016-89347 (P2016-89347)
 (22) 出願日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)

(71) 出願人 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (74) 代理人 100144967
 弁理士 重野 隆之
 (72) 発明者 柳原 英人
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 松村 香
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

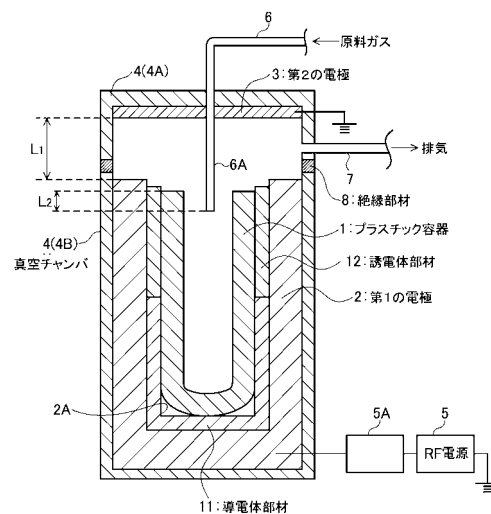
(54) 【発明の名称】 ガスバリア性膜の成膜装置及び成膜方法とガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法

(57) 【要約】

【課題】口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器の内部に、プラズマCVD法によりガスバリア性膜を均一に成膜して、高いガスバリア性を有するプラスチック容器を製造する。

【解決手段】プラスチック容器1の底部が奥側となるように収容する凹部2Aが形成された第1の電極2の凹部2Aにプラスチック容器1を収容する際に、プラスチック容器1の胴部と凹部2Aとの間に特定の条件を満たすように導電体部材11及び/又は誘電体部材12を設ける。プラスチック容器1内を排気した後原料ガスを供給し、第1の電極2と第2の電極3との間に高周波電圧を印加して原料ガスをプラズマ化してプラスチック容器1の内面にガスバリア性膜を成膜する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも口部、胴部及び底部を有するプラスチック容器の内面に、プラズマ C V D 法によりガスバリア性膜を成膜する装置であって、

該プラスチック容器の底部が奥側となるように該プラスチック容器を収容する凹部が形成された第 1 の電極と、

該第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極と、

該第 1 の電極と第 2 の電極との間にプラズマ発生用の電圧を印加する電源と、

該凹部に収容されたプラスチック容器内を排気する排気手段と、

該プラスチック容器内に原料ガスを供給する原料ガス供給手段とを有するガスバリア性膜の成膜装置において、

該凹部内面と該プラスチック容器の胴部との間に、誘電体部材、又は導電体部材、又は導電体部材とその内側の誘電体部材が設けられており、以下の条件 A を満たすことを特徴とするガスバリア性膜の成膜装置。

条件 A : 該凹部に収容されたプラスチック容器の高さ方向に直交する断面(以下、「横断面」と称す。)において、該第 1 の電極又は導電体部材で形成される実質電極表面と、該プラスチック容器の胴部外表面との間に存在する空隙及び / 又は誘電体部材の厚さ (d_i) を比誘電率 (ϵ_i) で除した換算距離 d_i / ϵ_i の、該実質電極表面から胴部外表面までの総和が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記導電体部材が、下記条件 B を満たすように設置されていることを特徴とする請求項 1 に記載のガスバリア性膜の成膜装置。

条件 B : 前記横断面において、前記実質電極表面から該プラスチック容器の胴部外表面までの距離が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【請求項 3】

前記第 1 の電極の凹部が、有底の筒型形状であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【請求項 4】

前記凹部に設けられた前記誘電体部材及び / 又は導電体部材が、有底又は無底の筒型形状であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【請求項 5】

前記凹部に設けられた前記導電体部材及び / 又は誘電体部材の少なくとも前記プラスチック容器側面の前記横断面の形状が、前記プラスチック容器の胴部外面の前記横断面の形状と相似形であることを特徴とする請求項 4 に記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【請求項 6】

前記プラスチック容器の口部の内径 (D) が 35 mm 以下であり、該口部の内径 (D) に対する該プラスチック容器の高さ (H) の比 (H / D) が 3 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のガスバリア性膜の成膜装置により、プラスチック容器の内面にガスバリア性膜を成膜することを特徴とするガスバリア性膜の成膜方法。

【請求項 8】

少なくとも口部、胴部及び底部を有するプラスチック容器の内面に、プラズマ C V D 法によりガスバリア性膜を成膜してガスバリア性膜付プラスチック容器を製造する方法において、

該プラスチック容器の底部が奥側となるように該プラスチック容器を収容する凹部が形成された第 1 の電極の該凹部内に、誘電体部材、又は導電体部材、又は導電体部材とその内側の誘電体部材を、下記条件 A を満たすように設置した後、該凹部に該プラスチック容器を収容する工程と、

10

20

30

40

50

該第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極を該プラスチック容器の口部側に配置する工程と、

該プラスチック容器内を排気する工程と、

該プラスチック容器内に原料ガスを供給する工程と、

該第 1 の電極と第 2 の電極との間にプラズマ発生用の電圧を印加することにより、該原料ガスをプラズマ化して該プラスチック容器の内面にガスバリア性膜を成膜する工程とを有することを特徴とするガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法。

条件 A : 該凹部に収容されたプラスチック容器の高さ方向に直交する断面(以下、「横断面」と称す。)において、該第 1 の電極又は導電体部材で形成される実質電極表面と、該プラスチック容器の胴部外表面との間に存在する空隙及び/又は誘電体部材の厚さ(d_i)を比誘電率(ϵ_i)で除した換算距離 d_i / ϵ_i の、該実質電極表面から胴部外表面までの総和が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

10

【請求項 9】

前記導電体部材を、下記条件 B を満たすよう設置することを特徴とする請求項 8 に記載のガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法。

条件 B : 前記横断面において、前記実質電極表面から該プラスチック容器の胴部外表面までの距離が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【請求項 10】

前記プラスチック容器の口部の内径(D)が 3.5 mm 以下であり、該口部の内径(D)に対する該プラスチック容器の高さ(H)の比(H/D)が 3 以上であることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック容器の内面にガスバリア性膜を成膜する成膜装置及び成膜方法と、ガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

外部及び内部からの酸素や水蒸気の透過防止を目的として、ペットボトルなどのプラスチック容器(以下、単に「容器」ともいう)の内面にガスバリア性膜を成膜した容器やその製造方法は従来から知られている。

30

【0003】

例えば特許文献 1 には、容器を収容する空間が形成された外部電極内に容器を収容し、この容器内に、原料ガス供給管が接続された管状の内部電極を挿入した後、排気と原料ガスの供給を行い、外部電極に高周波電圧を印加して外部電極と内部電極の間にプラズマを発生させることで、ダイヤモンドライクカーボン膜(以下、DLC 膜)を容器内部に成膜する方法が開示されている。

【0004】

特許文献 2 には、容器内面にバリア膜を均質に成膜することを目的として、誘電体部材の材料、厚さや、外部電極と容器との間の空間又は誘電体部材と容器との間の空間を調整して、容器内面に印加される電圧を均一化するように工夫したバリア膜形成装置が開示されている。

40

【0005】

この特許文献 2 では、次のような理論が示されている。

プラズマ CVD 法において、放電を発生させるための電界とは、交番電界であり、AC、LF、RF、VHF、マイクロ波等の電源周波数 f を持つ電界、あるいはパルスを含むものである。この場合、外部電極と容器内面の間に設置された誘電体部材や空間には変位電流が流れる。

【0006】

このような誘電体部材や空間のインピーダンス Z は、下記式(1)で求められる。

50

【 0 0 0 7 】

【 数 1 】

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \dots(1)$$

ここに、

 ω : 角周波数 (= $2\pi f$ 、 f : 電源周波数) C : 外部電極と容器の間の誘電体や空間の容量(単位面積あたり)

10

【 0 0 0 8 】

ここで、 Z は一定であるので、容量 C の大きさがインピーダンス Z が決まる。例えば、誘電体と空隙が存在する場合の容量 C は、下記式 (2) で求められる。

【 0 0 0 9 】

【 数 2 】

$$C = \frac{1}{\sum_i \epsilon_i \cdot \epsilon_0 \frac{1}{d_i}} \quad \dots(2)$$

20

ここに、

 i : 誘電体または空隙 d : 各部の距離(厚さ) ϵ_i : 比誘電率 ϵ_0 : 真空(空気中)の誘電率

30

【 0 0 1 0 】

前記式 (1)、式 (2) より、下記式 (3) で換算距離 G が求められる。

【 0 0 1 1 】

【 数 3 】

$$Z \propto G = \sum_i \frac{d_i}{\epsilon_i} \quad \dots(3)$$

40

ここに、 G を有効距離と定義する。

【 0 0 1 2 】

すなわち換算距離 G は、各部の距離(厚さ) d_i を当該部分を構成する材料(誘電体又は空間)の比誘電率 ϵ_i で割ったものの総和である。なお、空間の比誘電率は 1 である。

【 0 0 1 3 】

この換算距離 G は、誘電体をすべて空間に置き換えたときの電氣的な空間の距離(厚さ

50

)に相当する。この定義により、外部電極内面から容器内側表面までのインピーダンスの均一性は、換算距離Gの均一性、すなわち、容器の各場所の換算距離Gの比で表される。

したがって、換算距離Gの比が小さいほど、外部電極内面から容器内側表面までのインピーダンスは均一で、容器内側表面に形成されるバリア膜が略均一となり、バリア性が向上することになる。

【0014】

このような理論から、特許文献2では、誘電体部材又は空間の厚さ(d_i)を比誘電率(ϵ_i)で除した換算距離 d_i / ϵ_i の外部電極内表面から前記容器内表面までの総和が、容器全体に互って略均一となるように、誘電体部材の材料と、誘電体部材と空間の厚さと、外部電極形状を組み合わせるとされている。

10

【0015】

特許文献3には、特許文献1に開示された容器よりも小型のプラスチック容器の内壁面にガスバリア性膜を均一に成膜する方法として、容器の外壁面と外部電極の内壁面との間に誘電体部材を配置し、原料ガス供給管として機能する内部電極を容器内部に挿入せず、容器の口部から所定距離だけ離して配置する成膜方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開平8-53116号公報

20

【特許文献2】特開2008-231468号公報

【特許文献3】特開2012-116541号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明者らは、口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器に対して、特許文献3に記載されたように、容器の外壁面と外部電極の内壁面の間に誘電体部材を配置し、容器の外部で原料ガスを供給した後、外部電極に高周波電力を印加したところ、主に容器の口部側でのみプラズマが発生し、容器内部ではプラズマが発生しにくい傾向があり、容器の底部側では、ほとんどガスバリア性膜が成膜されないことを確認した。

30

また、容器内に成膜されたガスバリア性膜の膜厚は、容器口部付近では厚く、容器の底部側では薄く、容器全体においてガスバリア性膜の膜厚の均一性が悪いため、成膜後の容器は酸素や水蒸気の透過を十分に抑制することができないことを確認した。

この場合において、容器内部でのプラズマの発生を向上させるために、外部電極に印加する高周波電力を大きくすると、容器が熱変形してしまうという不具合が生じた。

【0018】

この問題は、特許文献2の技術を採用しても解決することはできない。

【0019】

本発明は、上記状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器であっても、容器内面にガスバリア性膜を均一に成膜して、高いガスバリア性を有するプラスチック容器を製造することができる成膜装置及び成膜方法と、ガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、容器と容器を収容した電極凹部との間に、特定条件を満たすよう導電体部材及び/又は誘電体部材を配置して成膜を行うことにより、容器内面にガスバリア性膜を均一に成膜することができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は以下の通りである。

【0021】

50

[1] 少なくとも口部、胴部及び底部を有するプラスチック容器の内面に、プラズマ CVD 法によりガスバリア性膜を成膜する装置であって、該プラスチック容器の底部が奥側となるように該プラスチック容器を収容する凹部が形成された第 1 の電極と、該第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極と、該第 1 の電極と第 2 の電極との間にプラズマ発生用の電圧を印加する電源と、該凹部に収容されたプラスチック容器内を排気する排気手段と、該プラスチック容器内に原料ガスを供給する原料ガス供給手段とを有するガスバリア性膜の成膜装置において、該凹部内面と該プラスチック容器の胴部との間に、誘電体部材、又は導電体部材、又は導電体部材とその内側の誘電体部材が設けられており、以下の条件 A を満たすことを特徴とするガスバリア性膜の成膜装置。

条件 A : 該凹部に収容されたプラスチック容器の高さ方向に直交する断面 (以下、「横断面」と称す。) において、該第 1 の電極又は導電体部材で形成される実質電極表面と、該プラスチック容器の胴部外表面との間に存在する空隙及び / 又は誘電体部材の厚さ (d_i) を比誘電率 (ϵ_i) で除した換算距離 d_i / ϵ_i の、該実質電極表面から胴部外表面までの総和が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【 0 0 2 2 】

[2] [1] において、前記導電体部材が、下記条件 B を満たすように設置されていることを特徴とする [1] に記載のガスバリア性膜の成膜装置。

条件 B : 前記横断面において、前記実質電極表面から該プラスチック容器の胴部外表面までの距離が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【 0 0 2 3 】

[3] 前記第 1 の電極の凹部が、有底の筒型形状であることを特徴とする [1] 又は [2] に記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【 0 0 2 4 】

[4] 前記凹部に設けられた前記誘電体部材及び / 又は導電体部材が、有底又は無底の筒型形状であることを特徴とする [1] ないし [3] のいずれかに記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【 0 0 2 5 】

[5] 前記凹部に設けられた前記導電体部材及び / 又は誘電体部材の少なくとも前記プラスチック容器側面の前記横断面の形状が、前記プラスチック容器の胴部外面の前記横断面の形状と相似形であることを特徴とする [4] に記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【 0 0 2 6 】

[6] 前記プラスチック容器の口部の内径 (D) が 35 mm 以下であり、該口部の内径 (D) に対する該プラスチック容器の高さ (H) の比 (H / D) が 3 以上であることを特徴とする [1] ないし [5] のいずれかに記載のガスバリア性膜の成膜装置。

【 0 0 2 7 】

[7] [1] ないし [6] のいずれかに記載のガスバリア性膜の成膜装置により、プラスチック容器の内面にガスバリア性膜を成膜することを特徴とするガスバリア性膜の成膜方法。

【 0 0 2 8 】

[8] 少なくとも口部、胴部及び底部を有するプラスチック容器の内面に、プラズマ CVD 法によりガスバリア性膜を成膜してガスバリア性膜付プラスチック容器を製造する方法において、該プラスチック容器の底部が奥側となるように該プラスチック容器を収容する凹部が形成された第 1 の電極の該凹部内に、誘電体部材、又は導電体部材、又は導電体部材とその内側の誘電体部材を、下記条件 A を満たすように設置した後、該凹部に該プラスチック容器を収容する工程と、該第 1 の電極との間でプラズマを発生させる第 2 の電極を該プラスチック容器の口部側に配置する工程と、該プラスチック容器内を排気する工程と、該プラスチック容器内に原料ガスを供給する工程と、該第 1 の電極と第 2 の電極との間にプラズマ発生用の電圧を印加することにより、該原料ガスをプラズマ化して該プラスチック容器の内面にガスバリア性膜を成膜する工程とを有することを特徴とするガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法。

10

20

30

40

50

条件 A : 該凹部に収容されたプラスチック容器の高さ方向に直交する断面(以下、「横断面」と称す。)において、該第 1 の電極又は導電体部材で形成される実質電極表面と、該プラスチック容器の胴部外表面との間に存在する空隙及び/又は誘電体部材の厚さ(d_i)を比誘電率(ϵ_i)で除した換算距離 d_i / ϵ_i の、該実質電極表面から胴部外表面までの総和が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【0029】

[9] 前記導電体部材を、下記条件 B を満たすよう設置することを特徴とする [8] に記載のガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法。

条件 B : 前記横断面において、前記実質電極表面から該プラスチック容器の胴部外表面までの距離が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

10

【0030】

[10] 前記プラスチック容器の口部の内径(D)が35mm以下であり、該口部の内径(D)に対する該プラスチック容器の高さ(H)の比(H/D)が3以上であることを特徴とする [8] 又は [9] に記載のガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器であっても、容器内面に、ガスバリア性膜を均一に成膜することができ、高いガスバリア性を有するガスバリア性膜付プラスチック容器を製造することが可能となる。

本発明は、所定の条件を満たすように導電体部材及び/又は誘電体部材を配置するのみで、既存のガスバリア性膜の成膜装置にも容易に適用することが可能であり、実用性に優れる。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明のガスバリア性膜の成膜装置の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

【図2】本発明のガスバリア性膜の成膜装置の別の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

【図3】本発明における第1の電極の凹部内の導電体部材及び/又は誘電体部材の配置例を示す断面図である。

30

【図4】本発明における第1の電極の凹部内の導電体部材及び/又は誘電体部材の配置例を示す断面図である。

【図5】換算距離 d_i / ϵ_i の算出例を説明するための凹部内面～容器胴部までの横断面図である。

【図6】プラスチック容器の形状例を示す図であって、(a)、(c)、(e)図は縦断面図、(b)、(d)、(f)図は、それぞれ(a)、(c)、(e)図のB-B線、D-D線、F-F線に沿う横断面図である。

【図7】プラスチック容器と導電体部材及び誘電体部材の横断面形状の形状例を示す図であって、(a)図は縦断面図、(b-1)図、(b-2)図、(b-3)図は(a)図のB-B線に沿う断面図である。

40

【図8】実施例における換算距離 d_i / ϵ_i の総和の算出位置を示す断面図である。

【図9】実施例におけるガスバリア性膜の膜厚の測定部位を示す断面図である。

【図10】比較例における導電体部材又は誘電体部材の配置を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施形態の一例(代表例)を説明するものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

【0034】

[作用機構]

本発明においては、下記条件 A を満たすように、第1の電極の凹部内に誘電体部材及び

50

／又は導電体部材を設ける。なお、導電体部材と誘電体部材を設ける場合、誘電体部材は導電体部材の内側に設けられる。

条件 A：該凹部に収容されたプラスチック容器の高さ方向に直交する断面（以下、「横断面」と称す。）において、該第 1 の電極又は導電体部材で形成される実質電極表面と、該プラスチック容器の胴部外表面との間に存在する空隙及び／又は誘電体部材の厚さ（ d_i ）を比誘電率（ ϵ_i ）で除した換算距離 d_i / ϵ_i の、該実質電極表面から胴部外表面までの総和が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【0035】

本発明により、条件 A を満たすように誘電体部材及び／又は導電体部材を設けることにより、口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器であっても、容器内面にガスバリア性膜を均一に成膜することができる理由は、以下の通りである。

10

【0036】

口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器では、既存のガスバリア性膜の成膜装置を用いた場合、主に容器の口部側でのみプラズマが発生し、容器内部ではプラズマが発生しにくい、すなわちプラズマの発生が容器内部で不均一になる傾向があり、容器の底部側では、ほとんどガスバリア性膜が成膜されない。

この問題に対して、本発明では、上記条件 A を満たすように導電体部材及び／又は誘電体部材を設けることで、プラスチック容器の凹部における実質電極表面から容器胴部の外表面までのインピーダンスを、容器胴部の口部側から、容器胴部の底部側にかけて小さくする、傾斜（グラデーション）又は段差を付ける。このようにすることによって、容器の底部側でプラズマをより発生し易くし、容器内部でのプラズマの発生を均一にし、容器内面に付着するガスバリア性膜の膜厚均一性を高めることが可能となる。

20

【0037】

[ガスバリア性膜の成膜装置]

まず、図 1, 2 を参照して本発明のガスバリア性膜の成膜装置について説明する。図 1, 2 は本発明のガスバリア性膜の成膜装置の実施の形態の一例を示す模式的な断面図であり、同一機能を奏する部材には同一符号を付してある。

【0038】

図 1, 2 において、2 は、ガスバリア性膜を成膜するプラスチック容器 1 を収容する凹部 2 A が形成された第 1 の電極であり、絶縁部材 8 を介して密閉される蓋部 4 A と本体部 4 B とで構成される真空チャンバ 4 の本体部 4 B 側に設けられている。また、第 1 の電極 2 には、整合器 5 A を介して高周波電源 5 より電力が供給される。

30

【0039】

第 1 の電極 2 の凹部 2 A は、プラスチック容器 1 の高さよりも深く、かつその横断面はプラスチック容器 1 の横断面よりも大きく、プラスチック容器 1 の全体を、その底部が奥側となるように収容し得ると共に、プラスチック容器 1 と第 1 の電極 2 の凹部 2 A の内面の間に、導電体部材及び／又は誘電体部材、場合により更に空隙（空間）を設けることができる大きさに形成されている。

【0040】

図 1 において、3 は、第 1 の電極 2 との間でプラズマを発生させるための第 2 の電極である。

40

本実施の形態においては、第 2 の電極 3 は真空チャンバ 4 の蓋部 4 A の板面の内面に積層された板状電極であるが、第 2 の電極の形状、配置構成は何ら図示のものに限定されるものではない。

ただし、図 1 のように、第 2 の電極 3 を、第 1 の電極 2 の凹部 2 A に収容されたプラスチック容器 1 の口部から離隔して設けられた板状電極とすることにより、電極構造を簡略化することができ、また多様な形状の対象物に成膜することができ、工業的に有利である。

【0041】

第 2 の電極 3 と第 1 の電極 2 との距離（図 1 中の L_1 ）は 5 ~ 250 mm とすることが

50

好ましい。この範囲内であれば、第2の電極3と第1の電極2との間でプラズマを生成、維持することが容易になる傾向がある。

【0042】

真空チャンバ4の蓋部4Aには、原料ガスの供給管6が貫通して設けられてもよい。図1の実施の形態では、この原料ガスの供給管6の先端のノズル6Aが第1の電極2の凹部2Aに收容されたプラスチック容器1内に位置するように設けられている。原料ガスの供給管6は、第2の電極3に接続されており、第2の電極の一部としての役割も果たす。

【0043】

このように、原料ガス供給ノズル6Aの先端をプラスチック容器1内に位置するように設けることにより、口部の内径が小さく、口部の内径に対して高さの高い容器であっても、容器の底部にまで十分量の原料ガスを供給して容器1の底部側にもガスバリア性膜を効率的に成膜することができるようになる。原料ガス供給ノズル6Aの先端の位置は、ガスバリア性膜を成膜するプラスチック容器1の寸法や形状によっても異なるが、排気効率、プラズマ生成の観点から、プラスチック容器1の口部から容器1内に挿入された原料ガス供給ノズル6Aの先端までの長さ(挿入深さ)(図1中 L_2)が、プラスチック容器1の高さの $1/10 \sim 4/5$ となるようにすることが好ましく、 $1/5 \sim 1/2$ となるようにすることがより好ましい。

10

【0044】

7は、真空チャンバ4内を排気する排気管であり、図示しない真空ポンプに接続されている。

20

【0045】

第2の電極は、原料ガスを真空チャンバ内に供給するシャワーヘッドを兼ねてもよい。第2の電極をシャワーヘッドとすることで、容器の形状に関わらず、真空チャンバ内に安定して原料ガスを供給することができる。

【0046】

図2は、第2の電極が原料ガスを真空チャンバ内に供給するシャワーヘッドを兼ねるように構成された成膜装置を示すものであり、真空チャンバ4の蓋部4Aに設けられたシャワーヘッド嵌め込み用の孔部に、絶縁部材9を介して第2の電極30と電極支持体31の積層体が一体的に設けられている。電極支持体31内には、ガス拡散室32が設けられており、このガス拡散室32から真空チャンバ4内に連通する多数のガス吐出孔33が電極支持体31と第2の電極30を貫通して設けられている。また、原料ガスの供給管6がこのガス拡散室32に連結されている。

30

【0047】

図2の成膜装置は、このように、第2の電極30が原料ガスを真空チャンバ内に供給するシャワーヘッドを兼ね、原料ガスの供給管6の先端が、電極支持体31のガス拡散室32に連結されていること以外は、図1の成膜装置と同様の構成とされている。

【0048】

本発明のガスバリア性膜の成膜装置は、第1の電極2の凹部2A内に導電体部材11及び/又は誘電体部材12を前述の条件Aを満たすように設け、その内側にプラスチック容器1を配置してプラズマCVD法によりガスバリア性膜を成膜することを特徴とする。

40

【0049】

図1, 2の成膜装置では、凹部2A内の奥側に有底筒状の導電体部材11が設けられ、その上に導電体部材11と同径の筒状の誘電体部材12が積み重ねられている。

【0050】

図1, 2の成膜装置では、プラスチック容器1の高さ方向において、上から約 $1/2$ の部分に誘電体部材12が設けられ、その下に導電体部材11が設けられ、導電体部材11及び誘電体部材12は、第1の電極2及びプラスチック容器1と接するように設けられているが、本発明において、導電体部材及び/又は誘電体部材は、プラスチック容器1と第1の電極2の凹部2Aとの間に、前述の条件Aを満たすように設けられていればよく、その他、以下のような態様が挙げられる。

50

【 0 0 5 1 】

(1) 図 3 (a) に示すようにプラスチック容器 1 の高さ方向に、プラスチック容器 1 の高さの約 1 / 3 の筒状の導電体部材 1 1 A と、筒状の誘電体部材 1 2 A , 1 2 B とを積み重ねて設けたもの。この配置例では、プラスチック容器 1 の底部側の容器 1 の外表面と第 1 の電極 2 との間には導電体部材 1 1 A が存在し、プラスチック容器 1 の口部側及び中間部では誘電体部材 1 2 A , 1 2 B が存在する。

(2) 図 3 (b) に示すように、図 3 (a) における誘電体部材 1 2 A 部分を筒状の導電体部材 1 1 B と誘電体部材 1 2 C との 2 層構造としたもの。この配置例では、プラスチック容器 1 の底部側の容器 1 の外表面と第 1 の電極 2 との間には導電体部材 1 1 A が存在し、プラスチック容器 1 の口部側では誘電体部材 1 2 B が存在し、中間部では導電体部材 1 1 B と誘電体部材 1 2 C が存在する。

(3) 図 3 (c) に示すように、プラスチック容器 1 の高さ方向の下から約 1 / 3 の高さ部分に筒状の誘電体部材 1 2 D を設け、その上に、プラスチック容器 1 の高さの約 1 / 3 の、筒状で、外径が誘電体部材 1 2 D に等しく、肉厚の薄い誘電体部材 1 2 E を積み重ねたもの。この配置例では、プラスチック容器 1 の底部側の容器 1 の外表面と第 1 の電極 2 との間には誘電体部材 1 2 D のみが存在し、プラスチック容器 1 の口部側では、空隙 1 0 のみが存在し、中間部では、誘電体部材 1 2 E と空隙 1 0 とが存在する。

(4) 図 3 (d) に示すように、プラスチック容器 1 の高さ方向の下から約 1 / 3 の高さ部分に有底筒状の導電体部材 1 1 B を設けたもの。この配置例では、プラスチック容器 1 の底部側の容器 1 の外表面と第 1 の電極 2 との間には導電体部材 1 1 B が存在し、プラスチック容器 1 の口部側及び中間部では空隙 1 0 が存在する。

【 0 0 5 2 】

このように、容器 1 の高さ方向に同じ厚みの誘電体部材や導電体部材を積み重ねてもよいし、異なる厚みの誘電体部材や導電体部材を積み重ねて設置してもよいし、容器 1 の高さ方向の途中まで導電体部材や誘電体部材を設置してもよい。

【 0 0 5 3 】

また、導電体部材や誘電体部材は容器の高さ方向において厚みに傾斜 (グラデーション) や段差を設けてもよく、例えば、以下のような態様も採用することができる。

【 0 0 5 4 】

(5) 図 4 (a) に示すように、図 1 , 2 に示す導電体部材及び誘電体部材の配置において、導電体部材 1 1 C と誘電体部材 1 2 F の当接部に嵌合用の段差を設けたもの。

(6) 図 4 (b) に示すように、導電体部材 1 1 D をプラスチック容器 1 の底部側から高さ方向に肉厚が次第に薄くなる有底筒状とし、誘電体部材 1 2 G を逆に肉厚が次第に厚くなる筒状としたもの。この配置例では、プラスチック容器 1 の口部側では誘電体部材の肉厚が厚く、底部側では導電体部材の肉厚が厚くなる。

【 0 0 5 5 】

(7) 図 4 (c) に示すように、図 3 (d) に示す有底筒状の導電体部材 1 1 B に容器 1 の高さ方向に次第に肉厚が薄くなるように肉厚に傾斜をつけた導電体部材 1 1 E を設けたもの。

(8) 図 4 (d) に示すように、図 4 (c) の導電体部材 1 1 E と同形状の誘電体部材 1 2 H を設けたもの。

【 0 0 5 6 】

このように、容器 1 の高さ方向の途中まで導電体部材を設けその上に誘電体部材を積み重ねてもよいし、容器の胴部途中まで導電体部材又は誘電体部材を設置してもよいし、第 1 の電極の凹部表面に沿って、異なる厚みの導電体部材を積み重ねて設置してもよいし、厚みに傾斜のある誘電体部材を設置してもよい。

換算距離 d_i / ϵ_i の調整の自由度、異常放電の抑制の観点から、導電体部材及び誘電体部材の両方を配置する態様が好ましい。

【 0 0 5 7 】

特に、導電体部材を設ける場合、導電体部材は下記条件 B を満たすように設けることが

10

20

30

40

50

、容器内部でのプラズマの発生をより均一にすることができるので好ましい。

条件 B：前記横断面において、前記実質電極表面から該プラスチック容器の胴部外表面までの距離が、該プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さい。

【0058】

プラズマ発生効率の面から、第1の電極の凹部の内面（導電体部材を設置した場合は、導電体部材面）と誘電体部材との間隙は2mm以下であることが好ましく、接触していることがより好ましい。

また、異常放電を防ぐ観点から、導電体部材は、第1の電極の少なくとも一部と接触（導通）していることが好ましい。

【0059】

導電体部材や誘電体部材は、図1に示すように収容されたプラスチック容器1と第1の電極2の間に設置される。導電体部材や誘電体部材の形状は、第1の電極及び収容されたプラスチック容器の間に収まる形状であれば、特に限定されない。

第1の電極の凹部が、筒型形状である場合は、導電体部材や誘電体部材も、筒型形状であることが好ましく、第1の電極の凹部と容器の底部の間に収まるよう有底筒型形状であることも好ましい。

【0060】

導電体部材や誘電体部材が筒型形状である場合、これらの部材の少なくともその誘電体部材側面の横断面形状が、プラスチック容器の胴部外面の横断面形状と相似形であることがより好ましい。このように導電体部材や誘電体部材がプラスチック容器と相似形であれば、横断面全体において、容器外表面と第1の電極の凹部表面までの換算距離の総和が、均一に近くなる。

同じ理由で、第1の電極の凹部の横断面形状も、プラスチック容器の胴部外面の横断面形状と相似であることも好ましい。

【0061】

誘電体部材を構成する誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ化炭素樹脂、ポリアセタール、硬質塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエーテル・エーテル・ケトン樹脂などのプラスチック樹脂、ガラス、セラミックスなどが挙げられ、単一の誘電体を使用してもよいし、複数の誘電体を同時に使用してもよい。

一方、導電体部材を構成する導電材料としては、アルミニウム、銅、鉄及びそれらから成る合金、ステンレス鋼などを用いることができ、中でもアルミニウム合金が、導電性、熱伝導性、加工性の観点から好ましい。

誘電体部材及び導電体部材の肉厚は2～30mmの範囲で設けることが好ましい。

【0062】

なお、比較的大きなプラスチック容器にガスバリア性膜を成膜するための既存の成膜装置を用いて、比較的小さなプラスチック容器にガスバリア性膜を成膜する場合、第1の電極の凹部がプラスチック容器に対して大き過ぎることとなる。このような場合において、プラスチック容器1と凹部の内面との間隙に導電体部材及び/又は誘電体部材を介在させることにより、均一成膜を図ると共に、凹部の寸法調整を行える。

【0063】

[換算距離 d_i / ϵ_i の算出方法]

以下に、図5を参照して換算距離 d_i / ϵ_i の算出方法について説明する。

【0064】

説明の便宜上、図5では第1の電極2の凹部と容器1の胴部との間に、導電体部材11、誘電体部材12及び空隙10が存在する場合を示す。

【0065】

横断面における、誘電体部材12の厚さを d_1 、空隙10の厚さを d_2 とする。また、誘電体部材12の比誘電率を ϵ_1 、空隙10の比誘電率を ϵ_2 とする。 $\epsilon_2 = 1$ である。第1の電極2の凹部に接して導電体部材11が設けられているため、実質電極表面は導電体部材11の内表面となる。この実質電極表面と容器1の胴部外表面との間に存在する誘

10

20

30

40

50

電体部材 1 2 の換算距離 d_i / ρ_i は d_1 / ρ_1 であり、空隙の換算距離 d_i / ρ_i は $d_2 / \rho_2 = d_2$ である。従って、これらの総和は、 $d_1 / \rho_1 + d_2$ となる。

本発明においては、このようにして算出される換算距離 d_i / ρ_i の実質電極表面から容器 1 の胴部外表面までの総和が、プラスチック容器の口部側よりも底部側の方が小さくなるように、第 1 の電極と容器胴部との間に誘電体部材及び / 又は導電体部材、場合により更に空隙を設ける。

また、容器内部でのプラズマの発生をより細かく調整する観点から、換算距離 d_i / ρ_i の実質電極表面から容器 1 の胴部外表面までの総和が、プラスチック容器の口部側から底部側の方が小さく、かつ、少なくとも 2 つ以上の段差が付いていることが好ましい。

さらには、換算距離 d_i / ρ_i の実質電極表面から容器 1 の胴部外表面までの総和が、プラスチック容器の口部側から底部側の方が小さく、かつ、傾斜が付いていることが特に好ましい。

【 0 0 6 6 】

[プラスチック容器]

本発明において、ガスバリア性膜を成膜するプラスチック容器には特に制限はなく、図 6 (a) , (b) ((b) 図は (a) 図の B - B 線断面図) に示すような、有底角筒型形状の容器 1 A であってもよく、図 6 (c) , (d) ((d) 図は (c) 図の D - D 線断面図) に示すように、底部が丸みを帯びた断面楕円形状の容器 1 B であってもよい。また、図 6 (e) , (f) ((f) 図は (e) 図の F - F 線断面図) に示すように、胴部に対して口部が縮径された有底円筒型形状の容器 1 C であってもよい。図 6 (a) , (c) に示す容器 1 A , 1 B の口部が図 6 (e) に示されるように、縮径されたものであってもよい。なお、図 6 において、X は口部を、Y は胴部を、Z は底部をそれぞれ示す。

図 6 (a) , (c) , (e) の胴部の縦断面形状においては、胴部の内径がほぼ均一な形状が示されているが、これに限られず、例えば、口部側から底部側につれて胴部の内径が増加または減少する形状であってもよいし、丸みを帯びた形状であってもよい。

また、胴部にリブ形状や凹凸形状を有していてもよい。

よりプラズマが発生しにくい容器形状、例えば、図 6 (e) に示されるように胴部に対して口部が縮径された容器であれば、より顕著に本発明の効果を得ることができる。

【 0 0 6 7 】

いずれの形状であっても、本発明は特に、口部の内径 (D) に対して高さ (H) の高い容器に対して有効である。例えば、本発明は、口部の内径 (D) が 3 5 mm 以下、特に 2 0 mm 以下、とりわけ 1 5 mm 以下、例えば 5 ~ 3 5 mm の範囲で、口部の内径 (D) に対する高さ (H) の比 (H / D) 比が 3 以上、4 以上、6 以上、例えば 3 ~ 1 0 の範囲であり、有効容量として 3 0 0 m l 以下、特に 5 0 m l 以下、とりわけ 2 0 m l 以下であるような容器へのガスバリア性膜の成膜に有効であり、このように H / D 比が大きい容器であっても、特定条件を満たすよう導電体部材及び / 又は誘電体部材を配置したことにより、容器の底部にまでガスバリア性膜を成膜することができる。

【 0 0 6 8 】

プラスチック容器を構成するプラスチック材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (P E T) 、ポリエチレンテレフタレート系共重合樹脂 (ポリエステルのアルコール成分にエチレングリコールの代わりに、シクロヘキサジメタノール等を使用した共重合樹脂等) 、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリ乳酸 (P L A) 等の脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリエチレン樹脂 (P E) 、ポリプロピレン樹脂 (P P) 、シクロオレフィンポリマー樹脂 (C O P) 、シクロオレフィンコポリマー樹脂 (C O C) 等のシクロオレフィン系樹脂、アイオノマ樹脂、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1 樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリスチレン樹脂 (P S) 、エチレン - ビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂 (P C) 、ポリスルホン樹脂、フッ化エチレン樹脂、スチレン - ブタジエン樹脂、アクリロニトリル - スチレン樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン

樹脂等が挙げられ、これらの中でも、成形性や耐熱性の観点から、PET、PC及びシクロオレフィン系樹脂が好ましい。

【0069】

前述の通り、誘電体部材、導電体部材、更には第1の電極の凹部は、プラスチック容器の横断面形状と相似形であることが好ましい。図3(b)に示した態様において、この相似形状を図7を参照して説明すると、図7(a)のB-B線断面において、横断面形状が楕円形の容器1aであれば、図7(b-1)の通りであり、横断面形状が円形の容器1bであれば、図7(b-2)の通りであり、横断面形状が略長形状の容器1cであれば図7(b-3)の通りである。この形状例では第1の電極2の凹部の横断面形状が円形であるため、横断面形状が楕円形の容器1aや略長形状の容器1cの場合、導電体部材11B、誘電体部材12C、特に導電体部材11Bは、その横断面形状が第1の電極の凹部の円形形状から、次第に容器の形状に近づくように、外側の形状と内側(容器側)の形状が設計されている。

10

【0070】

[ガスバリア性膜付プラスチック容器の製造方法]

次に、上記のような本発明のガスバリア性膜の成膜装置によりガスバリア性膜を成膜してガスバリア性膜付きプラスチック容器を製造する方法について説明する。

【0071】

プラスチック容器1にガスバリア性膜を成膜するには、まず、図1の真空チャンバ4の蓋部4Aを開放した状態で、第1の電極2の凹部2A内に導電体部材11及び誘電体部材12を設けプラスチック容器1を挿入する。

20

次いで、第2の電極3と原料ガス供給管6を有する蓋部4Aを絶縁部材8を介して本体部4Bに気密に取り付けた後、排気管7より真空引きして真空チャンバ4内を真空にする。この真空の程度は例えば0.1~50Pa程度である。

【0072】

次に、原料ガス供給管6より原料ガスをプラスチック容器1内に供給し、高周波電源5により、第1の電極2と第2の電極3との間に電圧を印加してプラズマを発生させる。

【0073】

原料ガスの供給流量には、特に制限はないが、通常10~200sccm程度である。

また、印加する電力量にも特に制限はないが、通常40~500W程度であり、容器形状や装置の構成によって、40~200Wであることが好ましい場合がある。

30

【0074】

このように、プラスチック容器1の内部に向けて原料ガスを減圧された所定圧力下で吹き出させているときに、高周波電力を供給すると、この電力をエネルギー源として、プラスチック容器1内の原料ガスがプラズマ化され、これによって、プラスチック容器1の内壁面にガスバリア性膜が成膜される。

【0075】

成膜時間は、電力量や原料ガス供給流量、所望のガスバリア性膜の膜厚等により適宜調整されるが、通常1~90秒の範囲であり、生産性の観点から、好ましくは1~20秒、より好ましくは1~10秒の範囲である。

40

成膜後は原料ガスの供給を停止すると共に電源をOFFとし、真空チャンバ4内を復圧して開放し、ガスバリア性膜付きプラスチック容器を取り出す。

【0076】

図2に示す成膜装置であっても、上記と同様に成膜を行える。

【0077】

[ガスバリア性膜]

本発明において、プラスチック容器の内面に成膜されるガスバリア性膜は、酸素又は水蒸気等の透過を抑制可能であれば、その組成は特に限定されるものではない。特にダイヤモンドカーボン膜(DLC膜)、SiO膜、SiON膜、SiOC膜、SiONC膜、Si含有ダイヤモンドカーボン膜等のSi含有膜、又は、アルミナ膜であることが好

50

ましい。中でも、化学的に不活性であること、柔軟性によりプラスチック容器の伸縮に追従性があることから、DLC膜が好ましい。尚、ガスバリア性膜は、異なる組成の膜を複数重ねたものであってもよい。

【0078】

ガスバリア性膜の膜厚は、用途に応じた要求特性により適宜設定されるが通常5～200nmである。

【0079】

DLC膜としては、アモルファスカーボン膜、水素化アモルファスカーボン膜、テトラヘドラルアモルファスカーボン膜、水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン膜などを例示することができる。DLC膜中には、窒素や酸素が含まれていてもよい。その場合、炭素原子数100に対し、窒素原子数、酸素原子数が好ましくは、各20以下、より好ましくは、各15以下である。炭素原子数に対する各原子数は、X線光電子分光分析で分析可能である。

10

【0080】

[原料ガス]

原料ガスとしては、例えば、DLC膜を成膜する場合、常温で気体又は液体の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。特に炭素数が6以上のベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。食品等の容器に使用する場合には、衛生上の観点から脂肪族炭化水素類、特にエチレン、プロピレン又はブチレン等のエチレン系炭化水素、又は、アセチレン、アリレン又は1-ブチン等のアセチレン系炭化水素が好ましい。

20

【0081】

Si含有膜を成膜する場合には、珪化炭化水素ガス又は珪化水素ガスを使用する。具体的には、四塩化ケイ素、シラン(SiH₄)、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメチルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等の有機シラン化合物、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)等の有機シロキサン化合物等が使用される。また、これらの材料以外にも、アミノシラン、シラザンなども用いられる。

30

【0082】

アルミナ膜を成膜する場合には、炭化水素アルミニウムガスを使用する。例えば、トリアルキルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジアルキルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジメチルイソプロピルアルミニウムを用いる。

【0083】

これらの原料ガスは、単独で用いてもよいが、2種以上の混合ガスとして使用するようにしてもよい。さらにこれらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いてもよい。また、水素ガスや窒素ガス、又は酸素ガスを加えてガスバリア性膜の組成を調整してもよい。

40

【実施例】

【0084】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。

【0085】

[測定及び評価方法]

<換算距離 d_i / ρ_i の総和 >

図8の位置I、位置II、位置IIIにおいて、各位置での換算距離 d_i / ρ_i の総和を算

50

出した。

なお、図 8 は、導電体部材及び / 又は誘電体部材の配置例として、図 3 (b) に示したものを例示して算出位置を示したものであり、プラスチック容器の底部から口部までの高さ (図 8 中の H_y) を 3 等分し、各々 3 等分した領域の中間位置を換算距離 d_i / i の総和の算出位置とした。

【 0 0 8 6 】

< ガスバリア性膜の膜厚均一性 >

図 9 に示すように、予め、プラスチック容器 1 の内壁面に、シリコンウェハ 2 0 を配置してガスバリア性膜 2 1 の成膜を行った。成膜後、容器 1 からシリコンウェハ 2 0 を取り出し、シリコンウェハ 2 0 上に堆積しているガスバリア性膜 2 1 の膜厚を高精度微細形状測定器 (小坂研究所株式会社製、製品名「サーフコーダ E T 4 0 0 0 A 」) を用いて測定した。

10

【 0 0 8 7 】

膜厚の測定は、プラスチック容器 1 の胴部を、図 9 に示すように高さ方向に分割し、位置 A (容器底部側、胴部最下部から 2 0 mm 上方の位置) におけるガスバリア性膜の膜厚 T_A 、位置 B (容器胴部の高さ方向の中央部分の位置であり、位置 A と位置 B との距離と、位置 B と位置 C との距離は等しい。) におけるガスバリア性膜の膜厚 T_B 、位置 C (容器口部側、胴部最上部から 1 0 mm 下方の位置) におけるガスバリア性膜の膜厚 T_C をそれぞれ測定し、 T_A / T_B 及び T_A / T_C を算出した。 T_A / T_B 及び T_A / T_C の値がいずれも 0 . 5 0 以上であれば膜厚が均一であると評価できる。

20

【 0 0 8 8 】

ガスバリア性膜を成膜するプラスチック容器としては、いずれも、図 6 (f) に示すような円筒型形状であって、底部が図 6 (c) に示すように丸底形状となっているポリカーボネート製容器 (口部内径 $D = 1 5$ mm、高さ $H = 9 0$ mm、 $H / D = 6$ 、容量 1 6 mL) (以下、容器イ) を用いた。

【 0 0 8 9 】

導電体部材としてはアルミニウムを用い、誘電体部材としてはテフロン (登録商標) 又はポリアセタールを用いた。テフロン (登録商標) の比誘電率は 2 . 1 で、ポリアセタールの比誘電率は 3 . 7 である。

【 0 0 9 0 】

また、いずれも成膜装置としては、図 2 に示す成膜装置 (第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 0 との距離 L_1 は 3 5 mm) を用い、第 1 の電極に印加する高周波電力 1 0 0 W、原料ガス (アセチレンガス) の流量 1 0 0 s c c m、成膜時間 1 4 秒として、容器 1 の内面に D L C 膜を成膜した。

30

【 0 0 9 1 】

[実施例 1]

誘電体部材としてテフロン (登録商標) を用い、導電体部材と誘電体部材を図 3 (b) の配置として容器イの内面に D L C 膜を成膜した。

得られた容器のガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

[実施例 2]

誘電体部材としてテフロン (登録商標) を用い、導電体部材と誘電体部材を図 3 (a) の配置として容器イの内面に D L C 膜を成膜した。

得られた容器のガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 9 3 】

[実施例 3]

誘電体部材としてテフロン (登録商標) を用い、導電体部材を用いず、誘電体部材を図 3 (c) の配置として容器イの内面に D L C 膜を成膜した。

得られた容器のガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

50

[比較例 1]

導電体部材のみを用い、図 10 (a) の配置として、容器イの内面に DLC 膜を成膜した。

得られた容器のガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果を表 1 に示す。

なお、図 10 (a) 及び以下の図 10 (b) において、図 3 (a) と同一機能を奏する部材には同一符号を付してある。

【 0 0 9 5 】

[比較例 2]

誘電体部材としてテフロン (登録商標) を用い、導電体部材を用いず、図 10 (b) の配置として容器イの内面に DLC 膜を成膜した。

得られた容器のガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 6 】

[比較例 3]

誘電体部材としてポリアセタールを用い、導電体部材を用いず、図 10 (b) の配置として、容器イの内面に DLC 膜を成膜した。

得られた容器のガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 7 】

なお、表 1 には各例における換算距離 d_i / ρ_i の総和と、実質電極表面 (第 1 の電極表面又は導電体部材を用いた場合は導電体部材表面) から容器の胴部表面までの距離を示す。

【 0 0 9 8 】

【表 1】

	配置構成	導電体部材	誘電体部材	換算距離 d_i/ϵ_i の総和			実質電極表面から容器表面までの距離(mm)			ガスバリア性膜の膜厚均一性の評価結果				
				位置I	位置II	位置III	位置I	位置II	位置III	膜厚[nm]				
										T_A	T_B	T_C	T_A/T_B	T_A/T_C
実施例1	図3(b)	アルミニウム	テフロン (登録商標)	0	2.38	4.76	0	5	10	49	68	87	0.72	0.56
実施例2	図3(a)	アルミニウム	テフロン (登録商標)	0	4.76	4.76	0	10	10	47	77	92.5	0.61	0.51
実施例3	図3(c)	—	テフロン (登録商標)	4.76	7.38	10.00	10	10	10	18	33	35	0.55	0.51
比較例1	図10(a)	アルミニウム	—	0	0	0	0	0	0	53	140	158	0.38	0.34
比較例2	図10(b)	—	テフロン (登録商標)	4.76	4.76	4.76	10	10	10	35	66	76	0.53	0.46
比較例3	図10(b)	—	ポリアセタール	2.70	2.70	2.70	10	10	10	38	80	90	0.48	0.42

表 1 より、本発明に従って、換算距離 d_i / ϵ_i の総和が位置 III よりも位置 I 側の方が小さくなるように導電体部材及び / 又は誘電体部材を容器と第 1 の電極との間に配置することにより、H / D 比の大きい容器イであっても均一な膜厚でガスバリア性膜を成膜することができることが分かる。

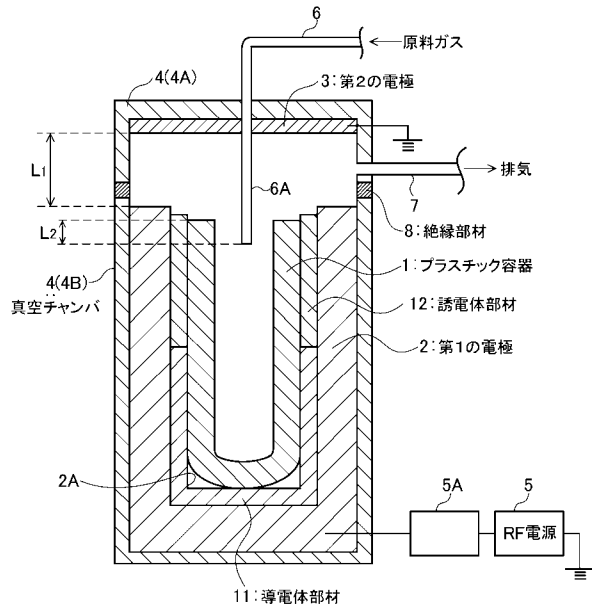
これに対して導電体部材のみ又は誘電体部材のみを用い、換算距離 d_i / ϵ_i の総和が位置 I, II, III で等しい比較例 1 ~ 3 では、ガスバリア性膜の膜厚均一性に劣る。

【符号の説明】

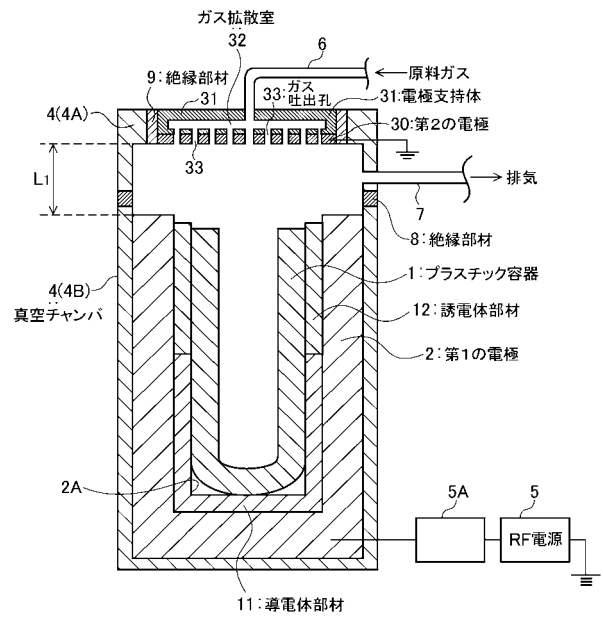
【 0 1 0 0 】

- | | | |
|---|----------|----|
| 1, 1 A, 1 B, 1 C, 1 a, 1 b, 1 c | プラスチック容器 | |
| 2 | 第 1 の電極 | 10 |
| 2 A | 凹部 | |
| 3, 3 0 | 第 2 の電極 | |
| 4 | 真空チャンバ | |
| 5 | 高周波電源 | |
| 6 | 原料ガス供給管 | |
| 7 | 排気管 | |
| 8, 9 | 絶縁部材 | |
| 1 0 | 空隙 | |
| 1 1, 1 1 A, 1 1 B, 1 1 C, 1 1 D, 1 1 E | 導電体部材 | |
| 1 2, 1 2 A, 1 2 B, 1 2 C, 1 2 D, 1 2 E, 1 2 F, 1 2 G, 1 2 H | 誘電体部材 | 20 |
| 2 0 | シリコンウェハ | |
| 2 1 | ガスバリア性膜 | |
| 3 1 | 電極支持体 | |
| 3 2 | ガス拡散室 | |
| 3 3 | ガス吐出孔 | |

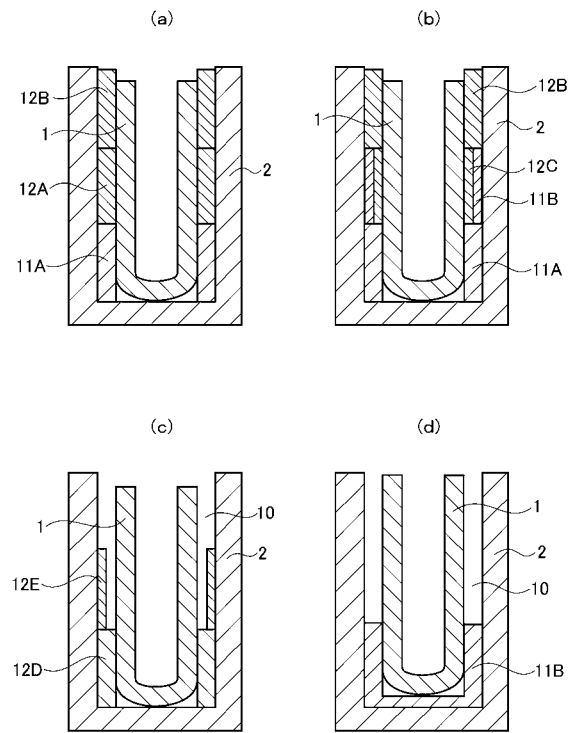
【 図 1 】



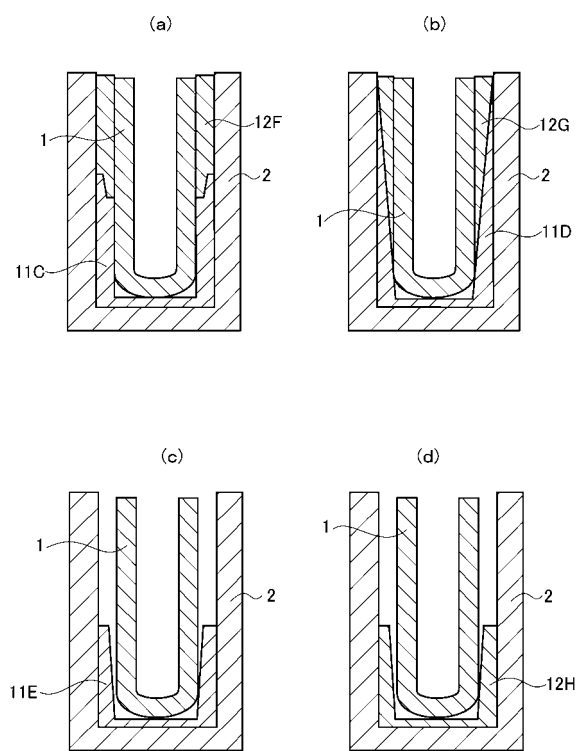
【 図 2 】



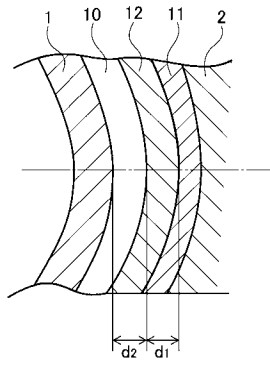
【 図 3 】



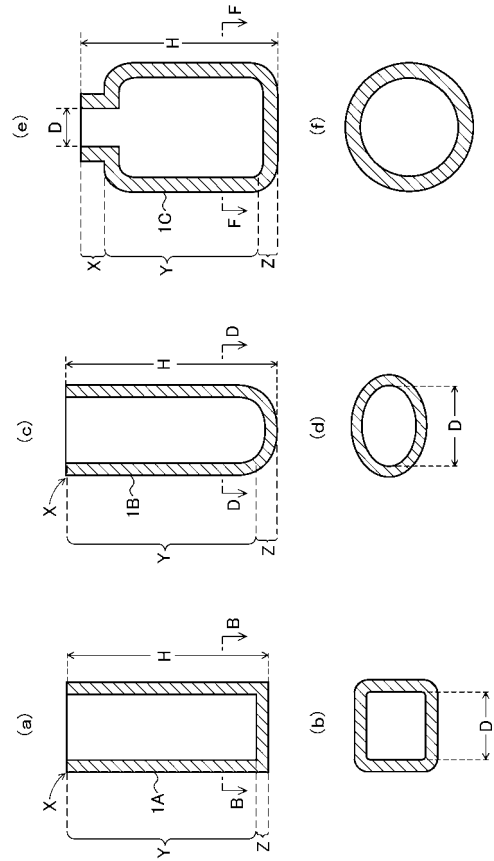
【 図 4 】



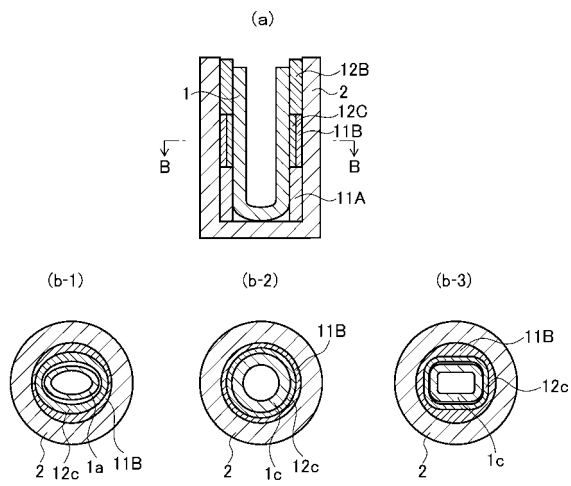
【 図 5 】



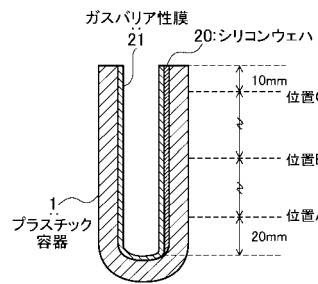
【 図 6 】



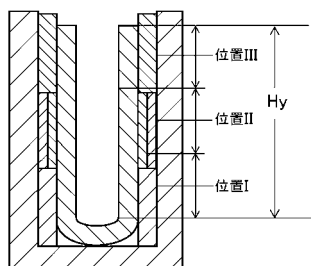
【 図 7 】



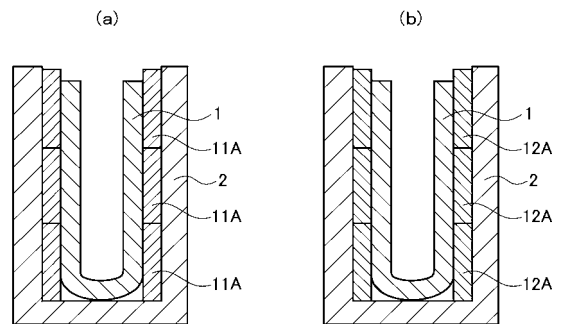
【 図 9 】



【 図 8 】



【 図 10 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G084 AA05 BB05 BB07 BB14 CC12 CC33 DD02 DD17 DD22 DD24
DD55 DD63 FF15
3E062 AA09 AC02 JA01 JA07 JB22 JB30 JC01 JD01
4K030 AA06 AA09 AA10 AA11 AA16 AA17 AA18 BA28 BA35 BA41
BA43 BA44 CA07 CA15 FA01 GA01 JA03 KA16 KA46 LA24