



(21)申請案號：105111263

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 11 日

(51)Int. Cl.：C23C16/22 (2006.01)B29C71/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/17 日本2015-085018

(71)申請人：日商麒麟控股股份有限公司 (日本) KIRIN HOLDINGS KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：田淵博康 TABUCHI, HIROYASU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：
TW 201325896A

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：6 共 32 頁

(54)名稱
阻氣性塑膠成形體及其製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種阻氣性及透明性優異之阻氣性塑膠成形體及其製造方法。本發明之阻氣性塑膠成形體 90 係具備塑膠成形體 91、及設置於塑膠成形體 91 之表面上之阻氣薄膜 92 者，其中阻氣薄膜 92 含有矽(Si)、碳(C)及氧(O)作為構成元素，且若以條件(1)進行 X 射線電子分光分析，則具有於 Si-C 之鍵能之峰出現位置觀察到主峰之區域。

條件(1)將測定範圍設為 95~105eV。

指定代表圖：

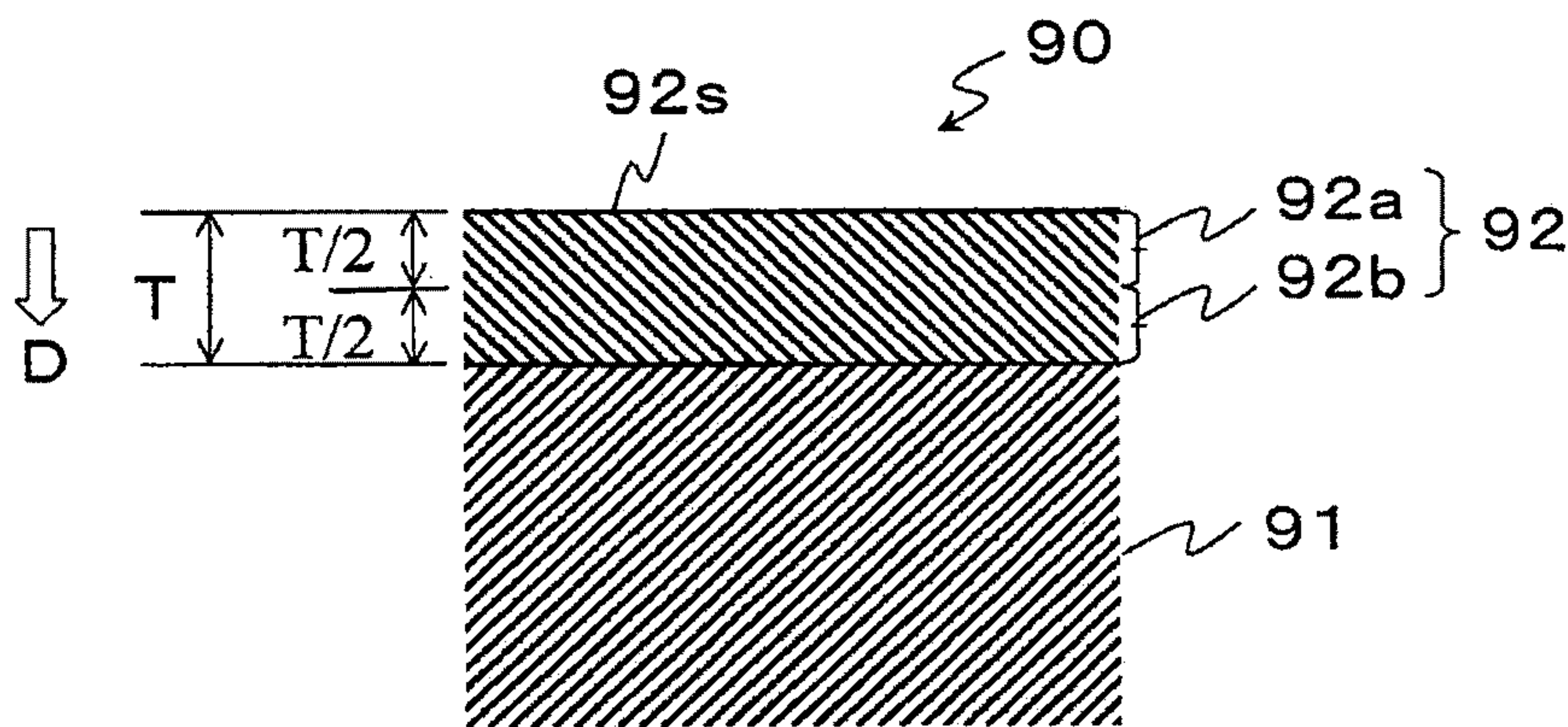


圖1

符號簡單說明：

90 . . . 阻氣性塑膠成形體

91 . . . 塑膠成形體

92 . . . 阻氣薄膜

92a . . . 上層

92b . . . 下層

92s . . . 阻氣薄膜之表面

D . . . 深度方向

T . . . 膜厚

發明摘要

※ 申請案號：105111263

※ 申請日：105年4月11日

※IPC 分類：C23C 16/22 (2006.01)
B29C 71/02 (2006.01)

【發明名稱】

阻氣性塑膠成形體及其製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種阻氣性及透明性優異之阻氣性塑膠成形體及其製造方法。本發明之阻氣性塑膠成形體90係具備塑膠成形體91、及設置於塑膠成形體91之表面上之阻氣薄膜92者，其中阻氣薄膜92含有矽(Si)、碳(C)及氧(O)作為構成元素，且若以條件(1)進行X射線電子分光分析，則具有於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰之區域。

條件(1)將測定範圍設為95～105 eV。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

90 阻氣性塑膠成形體

91 塑膠成形體

92 阻氣薄膜

92a 上層

92b 下層

92s 阻氣薄膜之表面

D 深度方向

T 膜厚

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

阻氣性塑膠成形體及其製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種阻氣性塑膠成形體及其製造方法。

【先前技術】

先前，作為形成具有阻氣性之薄膜(以下有時亦稱為阻氣薄膜)之技術，已知有發熱體CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法。發熱體CVD法亦被稱為Cat-CVD法或熱絲CVD法，且係使原料氣體與經發熱之發熱體接觸而分解，使所產生之化學種直接或於氣相中經過反應過程後，於塑膠成形體之表面上堆積成薄膜之方法(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]WO2012/091097號公報

[專利文獻2]WO2013/099960號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

對於塑膠成形體，有除了較高之阻氣性以外亦要求較高之透明性之情形。於專利文獻1記載之方法中，雖然阻氣性優異，但透明性不足。

本發明之目的在於提供一種阻氣性及透明性優異之阻氣性塑膠成形體及其製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明之阻氣性塑膠成形體係具備塑膠成形體、及設置於該塑膠成形體之表面上之阻氣薄膜者，且其特徵在於：上述阻氣薄膜含有矽(Si)、碳(C)及氧(O)作為構成元素，且若以條件(1)進行X射線電子分光分析，則具有於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰之區域。

條件(1)：將測定範圍設為95～105 eV。

對於本發明之阻氣性塑膠成形體而言，較佳為上述阻氣薄膜於深度方向上具有傾斜組成，且於將上述阻氣薄膜於深度方向上二等分，將與上述塑膠成形體相反側設為上層，將上述塑膠成形體側設為下層時，上述上層中之(數1)所表示之C含有率高於上述上層中之(數2)所表示之Si含有率。

(數1)C含有率[%] = {(C含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])}×100

於數1中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

(數2)Si含有率[%] = {(Si含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])}×100

於數2中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

對於本發明之阻氣性塑膠成形體而言，較佳為上述上層中之(數3)所表示之O含有率低於上述上層中之Si含有率。

(數3)O含有率[%] = {(O含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])}×100

於數3中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

對於本發明之阻氣性塑膠成形體而言，較佳為上述阻氣薄膜於深度方向上具有傾斜組成，且於將上述阻氣薄膜於深度方向上二等分，將與上述塑膠成形體相反側設為上層，將上述塑膠成形體側設為下層時，上述下層中之(數1)所表示之C含有率高於上述下層中之(數3)所表示之O含有率。於下層中，藉由使C含有率高於O含有率，可提高

薄膜與塑膠成形體之密接性。

(數1)C含有率[%] = {(C含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數1中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

(數3)O含有率[%] = {(O含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數3中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

本發明之阻氣性塑膠成形體之製造方法之特徵在於包括：排氣步驟，其係將真空室之內部進行排氣而將上述真空室內調整為初期壓力 P_0 以下；準備步驟，其係於將上述真空室內之壓力調整為 P_0 以下、且配置於真空室內之具有碳化鈹相之發熱體未經加熱時，將含矽之烴氣體導入至上述真空室內而將該真空室內之壓力調整為上述 P_0 ；及成膜步驟，一面將上述含矽之烴氣體持續導入至上述真空室中一面加熱上述發熱體，於收容於上述真空室內之塑膠成形體之表面上形成阻氣薄膜。

對於本發明之阻氣性塑膠成形體之製造方法而言，較佳為於上述準備步驟中，將上述真空室內之壓力調整為上述 P_0 後，使上述真空室內之壓力到達至高於上述 P_0 之壓力 P_A ，於上述成膜步驟中，使上述真空室內之壓力到達至高於上述 P_A 之壓力 P_B 。

對於本發明之阻氣性塑膠成形體之製造方法而言，較佳為 $(P_B - P_A)/P_0$ 為0.11以上。

[發明之效果]

本發明可提供一種阻氣性及透明性優異之阻氣性塑膠成形體及其製造方法。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本實施形態之阻氣性塑膠成形體之一例之剖面圖。

圖2係表示先前之成膜裝置之一例之概略圖。

圖3係表示本實施形態之製造方法中之真空室內之壓力變化及發熱體之溫度變化之一例之概念圖。

圖4係以條件(1)對薄膜表面進行XPS分析之Si2p之窄幅掃描光譜，(a)係實施例1之薄膜，(b)係比較例1之薄膜。

圖5係實施例1之深度分佈。

圖6係比較例1之深度分佈。

【實施方式】

繼而，對本發明示出實施形態加以詳細說明，但本發明並不限定於該等記載而解釋。只要發揮本發明之效果，則實施形態亦可進行各種變形。

圖1係表示本實施形態之阻氣性塑膠成形體之一例之剖面圖。本實施形態之阻氣性塑膠成形體90係具備塑膠成形體91、及設置於塑膠成形體91之表面上之阻氣薄膜92者，其中阻氣薄膜92含有矽(Si)、碳(C)及氧(O)作為構成元素，且若以條件(1)進行X射線電子分光分析，則具有於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰之區域。

條件(1)將測定範圍設為95～105 eV。

構成塑膠成形體91之樹脂例如為聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯樹脂、聚萘二甲酸乙二酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂(PP)、環烯烴共聚物樹脂(COC，環狀烯烴共聚合)、離子聚合物樹脂、聚-4-甲基戊烯-1樹脂、聚甲基丙烯酸甲酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、乙烯-乙醇共聚合樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚縮醛樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚砒樹脂、四氟乙烯樹脂、丙烯酸-苯乙烯樹脂、或丙烯酸-丁二烯-苯乙烯樹脂。該等可將一種以單層之形式使用，或將兩種以上積層而使用，就生產性之方面而言，較佳為單層。

又，樹脂之種類更佳為PET(Polyethylene Terephthalate，聚對苯二甲酸乙二酯)。

於本實施形態之阻氣性塑膠成形體90中，包含塑膠成形體91為容器、膜或片之形態。其形狀可根據目的及用途而適宜設定，並無特別限定。容器包含加蓋、加塞或密封而使用之容器或不使用該等而以開口狀態使用之容器。開口部之大小可根據內容物而適宜設定。塑膠容器包含適度具有剛性之具有特定厚度之塑膠容器、與由不具有剛性之片材所形成之塑膠容器。本發明不限制於容器之製造方法。內容物例如為水、茶飲料、清涼飲料、碳酸飲料或果汁飲料等飲料，或液體、黏體、粉末或固體狀之食品。又，容器亦可為可回收容器或一次使用之容器之任一種。膜或片包含長條之片狀物或切片。膜或片無論為延伸或未延伸均可。本發明不限制於塑膠成形體91之製造方法。

塑膠成形體91之厚度可根據目的及用途而適宜設定，並無特別限定。於塑膠成形體91為例如飲料用瓶等容器之情形時，瓶之厚度較佳為50～500 μm ，更佳為100～350 μm 。又，於塑膠成形體91為構成包裝袋之膜之情形時，膜之厚度較佳為3～300 μm ，更佳為10～100 μm 。於塑膠成形體91為電子紙或有機EL(Electroluminescence，電致發光)等平板顯示器之基板之情形時，膜之厚度較佳為25～200 μm ，更佳為50～100 μm 。於塑膠成形體91為用以形成容器之片之情形時，片之厚度較佳為50～500 μm ，更佳為100～350 μm 。並且，於塑膠成形體91為容器之情形時，阻氣薄膜92係設置於其內壁面或外壁面之任一者或兩者上。又，於塑膠成形體91為膜之情形時，阻氣薄膜92係設置於單面或兩面上。

阻氣薄膜92含有矽(Si)、碳(C)及氧(O)作為構成元素，且若以條件(1)進行X射線電子分光分析，則具有於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰之區域。

條件(1)將測定範圍設為95～105 eV。

藉由具有於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰之區域，阻氣薄膜92成為透明性優異之薄膜。於本說明書中，所謂主峰，意指於條件(1)下進行峰分離所觀察到之峰中，強度最高之峰。

阻氣薄膜92所含有之化合物之鍵結態樣係除了Si-C鍵以外，例如為Si-Si鍵、Si-H鍵、Si-O鍵、C-H鍵、C-C鍵、C-O鍵、C=O鍵、Si-O-C鍵、C-O-C鍵、O-C-O鍵或O=C-O鍵。

對於本實施形態之阻氣性塑膠成形體而言，較佳為若以條件(1)對阻氣薄膜92進行X射線電子分光分析，則在Si-C之鍵能之峰出現位置所觀察到之峰大於在Si-Si之鍵能之峰出現位置所觀察到之峰。藉此，可進一步提高透明性。

對於本實施形態之阻氣性塑膠成形體90而言，較佳為上述阻氣薄膜於深度方向上具有傾斜組成，於將阻氣薄膜92於深度方向D上二等分，將與塑膠成形體91相反側設為上層92a，將塑膠成形體91側設為下層92b時，上層92a中之(數1)所表示之C含有率高於上層92a中之(數2)所表示之Si含有率之(條件1)。藉此，可進一步提高透明性。

(數1)C含有率[%] = {(C含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數1中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

(數2)Si含有率[%] = {(Si含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數2中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

上層92a係於將阻氣薄膜92之膜厚設為T[nm]時，自阻氣薄膜92之表面92s起至厚度T/2[nm]之部分。下層92b係上層92a與塑膠成形體91之間之部分，且係自阻氣薄膜92與塑膠成形體91之界面起至厚度T/2[nm]之部分。

對於本實施形態之阻氣性塑膠成形體90而言，較佳為阻氣薄膜92之膜厚T為5 nm以上。更佳為10 nm以上。於未達5 nm之情形時，有阻氣性變得不充分之情形。又，阻氣薄膜92之膜厚之上限值較佳為設為200 nm。更佳為100 nm。若阻氣薄膜92之膜厚超過200 nm，則變得容易因內部應力而產生裂痕。

阻氣薄膜92係於深度方向D上具有傾斜組成。所謂深度方向D，係指如圖1所示般自阻氣薄膜92之表面92s朝向塑膠成形體91之方向。所謂傾斜組成，係指Si、O或C之至少一種之含量於深度方向D上連續性或階段性地變化之組成。所謂阻氣薄膜92於深度方向D上具有傾斜組成，並非係指上層92a與下層92b分別具有獨立之傾斜組成，而係指上層92a與下層92b於兩者之間不具有明確之邊界而具有一連之傾斜組成。傾斜組成可遍及上層92a及下層92b之全域而傾斜，或亦可於上層92a或下層92b之一部分中具有不傾斜之部分。再者，阻氣薄膜92於深度方向D上具有傾斜組成可藉由以下方式確認：一面於XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy，光電子分光)分析中進行氬離子蝕刻，一面測定深度分佈。

對於本實施形態之阻氣性塑膠成形體90而言，較佳為上層92a中之(數3)所表示之O含有率低於上層92a中之(數2)所表示之Si含有率之(條件2)。藉由除了條件1以外具有條件2，於上層92a中，C含有率最高，繼而成為Si含有率、O含有率，可進一步提高透明性。

(數3)O含有率[%] = {(O含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數3中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

上層92a之C含有率較佳為40～60%，更佳為43～58%。上層92a之Si含有率較佳為20～40%，更佳為25～38%。上層92a之O含有率較佳為5～30%，更佳為7～28%。Si含有率、C含有率或O含有率例如可

藉由對阻氣薄膜92進行XPS分析而測定。

對於本實施形態之阻氣性塑膠成形體而言，較佳為下層92b中之(數1)所表示之C含有率高於下層92b中之(數3)所表示之O含有率之(條件3)。於下層92b中，藉由使C含有率高於O含有率，可提高薄膜與塑膠成形體之密接性。

條件1～3中之Si含有率、O含有率及C含有率之高低關係係於阻氣薄膜之深度分佈中，自Si之分佈、O之分佈及C之分佈中選擇一個於上層及下層中各具有一個極值之分佈，以該所選擇之分佈之上層或下層之各極值處之Si、O或C之原子濃度之高低關係進行判斷(判斷基準1)。於判斷基準1中，於在上層及下層中各具有一個極值之分佈存在複數個之情形時，選擇之優先順序係O之分佈、C之分佈、Si之分佈之順序。或，條件1～3中之Si含有率、O含有率及C含有率之高低關係係以上層整體或下層整體中之Si含有率、O含有率及C含有率之高低關係進行判斷(判斷基準2)。於判斷基準2中，上層或下層整體之Si含有率、O含有率及C含有率例如可作為於阻氣薄膜之深度分佈中Si、O及C之各分佈之上層或下層中之原子濃度之累計值而求出。於本實施形態中，於判斷基準1或判斷基準2之至少任一者滿足條件1時，判斷為條件1成立。當然，於判斷基準1及判斷基準2兩者滿足條件1時，亦判斷為條件1成立。關於條件2或條件3，亦以與條件1相同之方式判斷條件2或條件3之成立之成否。

阻氣薄膜92係除了Si、C及O以外，亦可包含其他元素。其他元素例如為鉭(Ta)等源自發熱體之金屬元素、氫(H)或氮(N)。

阻氣薄膜92較佳為實質上無色透明。於本說明書中，所謂實質上無色透明，係指以作為JIS K 7105-1981「塑膠之光學特性試驗方法」中之色差之著色度 b^* 值作為指標， b^* 值為2.0以下者。 b^* 值更佳為1.7以下。 b^* 值可由數4而求出。再者，於數4中，Y或Z係三刺激值。

又，本發明中之b*值與目視之相關大致如表1所示般。

[數4]

$$b^* = 200[(Y / Y_0)^{1/3} - (Z / Z_0)^{1/3}]$$

[表1]

b*值	0~2	2~4	4~6	6~8	8~
目視時之表現	無色	極淡之黃褐色	較淡之黃褐色	稍濃之黃褐色	較濃之黃褐色

本實施形態之阻氣性塑膠成形體90較佳為由數5所求出之阻障性改良率(Barrier Improvement Factor，以下稱為BIF)為5以上。更佳為10以上。作為具體例，於500 ml之塑膠瓶(高度133 mm，主體外徑64 mm，口部外徑24.9 mm，口部內徑21.4 mm，厚度300 μm及樹脂量29 g)中，可將氧透過度設為0.0070 cc/容器/天以下。於720 ml之塑膠瓶中，可將氧透過度設為0.0098 cc/容器/天以下。

(數5)BIF = [未形成薄膜之塑膠成形體之氧透過度]/[阻氣性塑膠成形體之氧透過度]

本實施形態之阻氣性塑膠成形體例如可利用如圖2所示之先前之成膜裝置而製造。圖2所示之成膜裝置係WO2013/099960號公報(專利文獻2)之圖3所示之裝置，裝置之詳細內容係記載於WO2013/099960號公報中。此處，使用圖2對成膜裝置簡單地說明。

成膜裝置具有：用以進行塑膠成形體(於圖2中為塑膠瓶)4之成膜之成膜專用室31、及用以進行塑膠成形體4之進出之出入用室32，於成膜專用室31與出入用室32之間設有閘閥33。

成膜專用室31於其內部具有於塑膠成形體4之表面上形成薄膜之反應室。於反應室中，配置有發熱體42及原料氣體供給管(未圖示)。反應室內係可藉由真空泵VP1而排氣。

出入用室32於其內部具有使成膜前之塑膠成形體4待機之待機

室。待機室內係可藉由真空泵VP2而排氣。出入用室32具有開閉閘56。藉由將開閉閘56打開，可將成膜前之塑膠成形體4導入至待機室內，或將成膜後之塑膠成形體4自待機室中取出。

閘閥33係成膜專用室31與出入用室32之間隔件。

繼而，一面參照圖2，一面以於作為塑膠成形體4之塑膠瓶之內表面上形成阻氣薄膜之情形為例，對本實施形態之阻氣性塑膠成形體之製造方法加以說明。本發明並不限定於裝置，例如亦可使用如專利文獻1之圖2所示般具有僅一個室之裝置。

第一實施形態之阻氣性塑膠成形體之製造方法包括：排氣步驟，其係將真空室(於圖2中為成膜專用室)31之內部進行排氣而將真空室31內調整為初期壓力 P_0 以下；準備步驟，其係於將真空室31內之壓力調整為 P_0 以下、且配置於真空室31內之具有碳化鈹相之發熱體42未經加熱時，將含矽之烴氣體導入至真空室31內而將真空室31內之壓力調整為 P_0 ；及成膜步驟，其係一面將含矽之烴氣體持續導入至真空室31中一面加熱發熱體42，於收容於真空室31內之塑膠成形體(於圖2中為塑膠瓶)4之表面上形成阻氣薄膜。

於排氣步驟中，閘閥33及開閉閘56係關閉之狀態。使真空泵VP1作動，將真空室(成膜專用室)31內之空氣進行排氣，將真空室31內設為初期壓力 P_0 以下。初期壓力 P_0 較佳為1.5 Pa，更佳為1.0 Pa。又，排氣步驟中之真空室31內之壓力之下限並無特別限定。

於排氣步驟中，較佳為與真空室31內之排氣同時而使真空泵VP2作動，將出入用室32內之空氣進行排氣。此時，出入用室32內之壓力係較真空室31內之壓力升高，或亦可降低。

準備步驟較佳為於圖2所示之裝置中，於打開閘閥33而使真空室31與出入用室32連通時開始。若打開閘閥33，則真空室31內之壓力與出入用室32內之壓力變得同等。

於準備步驟中，一面將真空室31內進行排氣一面導入含矽之烴氣體，將真空室31內之壓力調整為 P_0 。若導入含矽之烴氣體，則有真空室31內之壓力急遽上升，於準備步驟之初期真空室31內之壓力大幅度地超過 P_0 （例如超過 P_B ）之情形。於該情形時，較佳為將真空室31內進行排氣，以使真空室31內之壓力不成為例如超過 P_B 般之較大壓力之方式調整。又，亦可於準備步驟中以真空室31內之壓力不成為例如超過 P_B 般之較大壓力之方式，於排氣步驟中將真空室31內之壓力調整為未達 P_0 。真空室31內之壓力例如係藉由控制含矽之烴氣體之流量而調整。藉由使用含矽之烴氣體，可形成實質上無色透明之阻氣薄膜。含矽之烴氣體係於成膜步驟中用作原料氣體之氣體，例如可使用：四氯化矽、六甲基二矽烷、乙烯基三甲基矽烷、甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、乙烯基矽烷、二乙基矽烷、丙基矽烷、苯基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷或甲基三乙氧基矽烷等有機矽烷化合物，八甲基環四矽氧烷、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、四乙氧基矽烷或六甲基二矽氧烷等有機矽氧烷化合物，或六甲基矽氮烷等有機矽氮烷化合物。又，除該等材料以外，亦可使用胺基矽烷等。該等含矽之烴中，較佳為於構成元素中不含氧或氮之有機矽烷化合物，就於構成元素中碳之比率高於矽、於常溫常壓下能以氣體之形式處理的容易利用之觀點而言，尤佳為乙烯基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷或四甲基矽烷。

較佳為於至準備步驟結束為止，使配置於出入用室32之塑膠成形體4下降而到達發熱體42附近之特定位置。準備步驟結束時係真空室31內到達特定壓力之時。特定壓力較佳為高於 P_0 之壓力 P_A 。又，關於到達發熱體42附近之特定位置之狀態，例如於作為塑膠成形體4之塑膠瓶之內表面上成膜時，係如圖2所示般將發熱體42及原料氣體供

給管(未圖示)插入至塑膠瓶內之狀態。

於成膜步驟中，一面將含矽之烴氣體持續導入至真空室31中一面加熱發熱體42，於塑膠成形體4之表面上形成阻氣薄膜。

發熱體42例如係藉由通電而加熱。發熱體42具有碳化鈮相。藉由使用具有碳化鈮相之發熱體42，可形成實質上無色透明之阻氣薄膜。碳化鈮相例如係鈮、鈮基合金、或含有添加劑之鈮或鈮基合金經碳化成之碳化物。又，碳化鈮相例如亦可包含 Ta_2C 及 TaC 。碳化鈮相可遍及發熱體42整體而存在，或亦可存在於發熱體42之一部分中。碳化鈮相存在於發熱體42之一部分中之形態例如係發熱體42具有中心部與周緣部，碳化鈮相僅存在於發熱體42之周緣部之形態。此時，中心部較佳為具有金屬鈮相。發熱體42之加熱溫度並無特別限定，較佳為 $1600^{\circ}C$ 以上且未達 $2400^{\circ}C$ ，更佳為 $1850^{\circ}C$ 以上且未達 $2350^{\circ}C$ ，進而較佳為 $2000^{\circ}C$ 以上且 $2200^{\circ}C$ 以下。

於第一實施形態中，於成膜步驟中首次加熱發熱體42，且於排氣步驟及準備步驟中不加熱發熱體42。於準備步驟結束之前，殘存於真空室31內之氣體僅為大氣，若於此種環境下加熱發熱體42，則發熱體42容易氧化劣化。又，為了於例如塑膠瓶之塗佈等實際製造線中可利用發熱體CVD法，要求重複使用發熱體。若將發熱體重複使用例如超過1萬次，則有因氧化劣化而變形，或發熱體之觸媒活性消失而無法形成阻氣性較高之薄膜之問題。因此，於第一實施形態中，藉由在真空室31內經含矽之烴氣體適度充滿之環境下加熱發熱體42，可抑制發熱體42之氧化劣化。其結果為，即便於將發熱體重複使用例如超過1萬次，亦可防止發熱體42因氧化劣化而變形。

圖3係表示本實施形態之製造方法中之真空室內之壓力變化及發熱體之溫度變化之一例之概念圖。於第一實施形態之阻氣性塑膠成形體之製造方法中，較佳為如圖3所示般，於準備步驟中，將真空室31

內之壓力調整為 P_0 後，使真空室31內之壓力到達至高於 P_0 之壓力 P_A ，於成膜步驟中，使真空室31內之壓力到達至高於 P_A 之壓力 P_B 。可形成具有較高之透明性及較高之阻氣性之阻氣薄膜。

於第一實施形態之阻氣性塑膠成形體之製造方法中，較佳為 $(P_B - P_A)/P_0$ 為0.11以上。更佳為0.15以上。可形成具有較高之透明性及較高之阻氣性之阻氣薄膜。 $(P_B - P_A)/P_0$ 之上限並無特別限定，較佳為0.67以下，更佳為0.34以下。

壓力 P_0 、 P_A 及 P_B 係利用壓力檢測部80所檢測出之壓力。壓力檢測部80較佳為如圖2所示般設置於下室口部P。

於塑膠成形體4之表面上形成有特定膜厚之薄膜時，停止發熱體42之加熱，使所獲得之阻氣性塑膠成形體回到出入用室32中後，關閉閘閥33，結束成膜步驟。

成膜步驟後，使設置於出入用室32之真空破壞閥(未圖示)作動而對出入用室32內進行大氣釋放。此時，真空室31內較佳為一直設為真空狀態，使配置於真空室31內之發熱體42一直保持於真空狀態下。

繼而，打開開閉閘56而將阻氣性塑膠成形體取出，導入新的未經處理之塑膠成形體。繼而，關閉開閉閘56，重複上述排氣步驟、準備步驟及成膜步驟。

至此，對具有實質上無色透明之阻氣薄膜之阻氣性塑膠成形體之製造方法進行了說明，但對並不那麼要求阻氣薄膜之透明性高(例如 b^* 超過2且6以下)之情形進行說明。

第二實施形態之阻氣性塑膠成形體之製造方法包括：排氣步驟，其係將真空室31之內部進行排氣而將真空室31內調整為初期壓力 P_0 以下；準備步驟，其係於將真空室31內之壓力調整為 P_0 以下、且配置於真空室31內之發熱體42未經加熱時，將原料氣體導入至真空室31內而將真空室31內之壓力調整為 P_0 ；及成膜步驟，其係一面將原料氣

體持續導入至真空室31中一面加熱發熱體42，於收容於真空室31內之塑膠成形體4之表面上形成阻氣薄膜。

該第二實施形態之製造方法與第一實施形態之製造方法之不同點係如下兩點。第一點係發熱體42之種類。於第一實施形態中，發熱體42具有碳化鈮相，相對於此，於第二實施形態中，發熱體42之材質並無限定。第二點係所使用之原料氣體之種類。於第一實施形態中為含矽之烴氣體，相對於此，於第二實施形態中並不限定於含矽之烴氣體。第二實施形態之製造方法係除了上述兩點以外，使基本構成與第一實施形態之製造方法相同。因此，此處對共同之構成省略說明，僅對不同點進行說明。

於第二實施形態中，發熱體之材質並無特別限定，較佳為包含選自C、W、Ta、Nb、Ti、Hf、V、Cr、Mo、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd及Pt之群中之一種或兩種以上。該等中，發熱體例如較佳為包含選自Ta、W、Mo及Nb之群中之一種或兩種以上之金屬元素。包含金屬元素之材料係純金屬、合金、含有添加劑之金屬或合金或金屬間化合物。形成合金或金屬間化合物之金屬可自上述金屬中組合兩種以上，或亦可為上述金屬與其他金屬之組合。其他金屬例如為鉻。合金或金屬間化合物較佳為含有合計為80原子%以上之選自Ta、W、Mo及Nb之群中之一種或兩種以上之金屬元素。添加劑例如為氧化鋯、氧化釷、氧化鈣或二氧化矽等氧化物。添加劑之添加量較佳為1質量%以下。

於第二實施形態中，上述含矽之烴氣體以外之原料氣體例如亦可為以下氣體：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷等烷烴系氣體類，乙烯、丙烯或丁炔等烯烴系氣體類，丁二烯或戊二烯等二烯烴系氣體類，乙炔或甲基乙炔等炔烴系氣體類，苯、甲苯、二甲苯、茚、萘或菲等芳香族烴氣體類，環丙烷或環己烷等環烷烴系氣體類，環戊

烯或環己烯等環烯烴系氣體類，甲醇或乙醇等醇系氣體類，丙酮或甲基乙基酮等酮系氣體類，或甲醛或乙醛等醛系氣體類。

[實施例]

繼而，列舉本發明之實施例進行說明，但本發明並不限定於該等例。

(實施例1)

使用圖2所示之成膜裝置製造阻氣性塑膠成形體。使用PET製之塑膠瓶(內容量500 ml)作為塑膠成形體，使用乙烷基矽烷作為含矽之烴氣體，使用碳化鉬線($\phi 0.5$ mm)作為發熱體。首先，如下般進行排氣步驟。於排氣步驟中，將真空室之內部進行排氣而將真空室內調整為初期壓力 $P_0 = 1.5$ Pa以下。繼而，如下般進行準備步驟。於準備步驟中，打開閘閥後，於真空室內導入含矽之烴氣體而將真空室內之壓力調整為 P_0 Pa後，到達至高於 P_0 Pa之 P_A Pa。又，使塑膠瓶自出入室降下而將發熱體及原料氣體供給管插入至塑膠瓶之內部。繼而，如下般進行成膜步驟。於成膜步驟中，一面持續導入含矽之烴氣體一面開始發熱體之加熱，加熱至 $2100 \sim 2200^\circ\text{C}$ ，於堆積於塑膠瓶之內表面上之薄膜到達20 nm時，停止發熱體之加熱。其後，使塑膠瓶回到出入室中並關閉閘閥，並且停止氣體之供給。又，於成膜步驟中，使真空室內之壓力到達至高於 P_A Pa之 P_B Pa。各步驟中之壓力 P_A 、 P_B 係以 $(P_B - P_A)/P_0$ 成為0.16之方式調整。成膜步驟結束後，對出入室內進行大氣釋放，將所獲得之阻氣性塑膠成形體取出，投入新的未經處理之塑膠瓶並關閉開閉閘。反覆進行該等一連之成膜作業。

(實施例2)

以 $(P_B - P_A)/P_0$ 成為0.15之方式調整各步驟中之壓力 P_A 、 P_B ，除此以外，以與實施例1相同之方式製造阻氣性塑膠成形體。

(實施例3)

以 $(P_B - P_A)/P_0$ 成為0.11之方式調整各步驟中之壓力 P_A 、 P_B ，除此以外，以與實施例1相同之方式製造阻氣性塑膠成形體。

(比較例1)

使用未經碳化處理之鉭線($\phi 0.5$ mm)作為發熱體，不進行準備步驟，且將薄膜之膜厚變更為36 nm，除此以外，以與實施例1相同之方式製造阻氣性塑膠成形體。

(XPS分析-組成分析)

使用XPS裝置(型式：QUANTERASXM，PHI公司製造)，對實施例1及比較例1對由第1次一連之成膜作業所獲得之塑膠瓶之薄膜之表面進行分析。將薄膜表面之構成元素之比率示於表2。XPS分析之條件係如下所述。

測定條件

激發X射線：Al mono

檢測區域：100 μm ϕ

取出角：90 deg

檢測深度：約8 nm

[表2]

	元素比率[atomic%]		
	Si	O	C
實施例1	26.4	14.3	59.3
比較例1	33	29.5	37.5

(XPS分析-鍵能)

使用上述XPS裝置以條件(1)對實施例1及比較例1對由第1次一連之成膜作業所獲得之塑膠瓶之薄膜之表面進行分析。試驗片及分析條件係設為與組成分析同樣。

圖4係以條件(1)對薄膜表面進行XPS分析之Si2p之窄幅掃描光

譜，(a)係實施例1之薄膜，(b)係比較例1之薄膜。如圖4所示般，實施例1係於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰，相對於此，比較例1係於Si-Si之鍵能之峰出現位置觀察到主峰。

(XPS分析-深度分佈分析)

一面使用上述XPS裝置進行氬離子蝕刻，一面對實施例1及比較例1對由第1次一連之成膜作業所獲得之塑膠瓶之薄膜之深度分佈進行分析。試驗片及分析條件係設為與組成分析同樣。此處，將阻氣薄膜於深度方向上二等分而考慮時，於實施例1中，將與塑膠成形體相反側之10 nm設為上層，將塑膠成形體側之10 nm設為下層，於比較例1中，將與塑膠成形體相反側之18 nm設為上層，將塑膠成形體側之18 nm設為下層。

圖5係實施例1之深度分佈。於圖5中，O及C之分佈於上層及下層中各具有一個極值，故而選擇優先順序最高之O之分佈，比較O之分佈之極值處之Si、C及O之含有率。於圖5中，O之分佈之極值係於上層所含之濺射時間(Sputter Time)1.5 min時具有極小值，於下層所含之濺射時間6.0 min時具有極大值。實施例1係如圖5所示般，濺射時間1.5 min時之C含有率高於濺射時間1.5 min時之Si含有率。又，實施例1係如圖5所示般，濺射時間1.5 min時之O含有率低於濺射時間1.5 min時之Si含有率。根據以上內容，於實施例1中，關於上層之O之分佈之極值處之組成，可確認C含有率最高，繼而為Si含有率、O含有率。

圖6係比較例1之深度分佈。於圖6中，O及C之分佈於上層及下層中各具有一個極值，故而選擇優先順序最高之O之分佈，比較O之分佈之極值處之Si、C及O之含有率。於圖6中，O之分佈之極值係於上層所含之濺射時間6.0 min時具有極小值，於下層所含之濺射時間13.5 min時具有極大值。比較例1係如圖6所示般，濺射時間6.0 min時之C含有率低於濺射時間6.0 min時之Si含有率。又，比較例1係如圖6所示

般，濺射時間6.0 min時之O含有率低於濺射時間6.0 min時之Si含有率。根據以上內容，於比較例中，關於上層之O之分佈之極值處之組成，可確認Si含有率最高。

於圖5中，求出上層中之Si、C及O之各原子濃度之累計值，結果可確認，於實施例1中，上層係C含有率最高，繼而為Si含有率、O含有率。又，於圖6中，求出上層中之Si、C及O之各原子濃度之累計值，結果可確認，於比較例1中，上層係Si含有率最高，繼而為C含有率、O含有率。

又，實施例1係如圖5所示般，濺射時間6.0 min時之C含有率高於濺射時間6.0 min時之Si含有率，濺射時間6.0 min時之O含有率高於濺射時間6.0 min時之Si含有率。相對於此，比較例1係如圖6所示般，濺射時間13.5 min時之C含有率低於濺射時間13.5 min時之Si含有率，濺射時間13.5 min時之O含有率高於濺射時間13.5 min時之Si含有率。

於圖5中，求出下層中之Si、C及O之各原子濃度之累計值，結果可確認，於實施例1中，下層係C含有率最高，繼而為O含有率、Si含有率。又，於圖6中，求出下層中之Si、C及O之各原子濃度之累計值，結果可確認，於比較例1中，下層係O含有率最高，繼而為Si含有率、C含有率。

(透明性評價)

對實施例及比較例使用由第1次一連之成膜作業所獲得之塑膠瓶評價透明性。透明性係以 b^* 值評價。 b^* 值係使用於自記分光光度計(U-3900型，日立公司製造)上安裝該公司製造之60 Φ積分球附屬裝置(紅外可見近紅外用)所得者而測定。作為檢測器，使用超高感度光電倍增管(R928:紫外可見用)與冷卻型PbS(近紅外區域用)。於測定波長為380 nm至780 nm之範圍內測定透過率。藉由測定塑膠瓶之透過率，可算出僅阻氣薄膜之透過率測定，但本實施例之 b^* 值係直接表示以亦包含塑

膠瓶之吸收率之形式所算出者。於測定時，使用光澤度之測定中所使用之試驗片。將3張平均值作為 b^* 值而示於表3。

(阻氣性評價)

對實施例及比較例使用一連之成膜作業之重複次數為第1次、第100次、第200次而獲得之各塑膠瓶評價阻氣性。阻氣性係以BIF評價。首先，對實施例或比較例之各塑膠瓶測定氧透過度。氧透過度係使用氧透過度測定裝置(型式：Oxtran 2/20，Modern Control公司製造)，於23℃、90%RH之條件下測定，自測定開始起調整24小時，設為自測定開始經過72小時後之值。關於BIF，於數5中，將未成膜瓶之氧透過度之值設為未形成薄膜之塑膠成形體之氧透過度，算出實施例或比較例之各塑膠瓶之氧透過度之值作為阻氣性塑膠成形體之氧透過度。評價基準係如下。將評價結果示於表3。

◎：各塑膠瓶之BIF為10以上(實用水準)。

○：各塑膠瓶之BIF為5以上且未達10(實用下限水準)。

×：各塑膠瓶之BIF未達5(不適於實用之水準)。

(機械耐久性評價)

將一連之成膜作業重複1萬次後，將發熱體自成膜裝置中取出，自返回部以手指抓持40～80 mm部分，確認強度。評價基準係如下。將評價結果示於表3。

○：發熱體直線部維持 ± 1.5 mm之範圍，即便以手指抓持亦不破損(實用水準)。

△：發熱體直線部維持 ± 3.0 mm之範圍，即便以手指抓持亦不破損(實用下限水準)。

×：發熱體直線部超過 ± 3.0 mm之範圍，因手指抓持而破損(不適於實用之水準)。

[表3]

	$(P_B - P_A)P_0$	透明性 b*值	阻氣性		機械持久性
			重複次數	判定	
實施例1	0.16	1.2	第1次	◎	○
			第100次	◎	
			第200次	◎	
實施例2	0.15	1.4	第1次	◎	○
			第100次	◎	
			第200次	◎	
實施例3	0.11	0.9	第1次	◎	○
			第100次	○	
			第200次	○	
比較例	-	7.0	第1次	◎	×
			第100次	×	
			第200次	×	

如表3所示般，各實施例均為實質上無色透明，且具有較高之阻氣性。又，與比較例1相比，可確認其係發熱體之觸媒活性及強度與耐久性均優異之製造方法。尤其實施例1及實施例2即便將發熱體重複使用1萬次以上，發熱體之觸媒活性亦不會消失，可形成阻氣性較高之薄膜。又，各實施例係 $(P_B - P_A)/P_0$ 為0.11以上，可形成具有較高之透明性及較高之阻氣性之阻氣薄膜。實施例1、2係 $(P_B - P_A)/P_0$ 為0.15以上，即便重複使用發熱體亦保持阻氣性較高之狀態。

【符號說明】

- 4 塑膠成形體(塑膠瓶)
- 31 成膜專用室(真空室)
- 32 出入用室
- 33 閘閥
- 42 發熱體
- 56 開閉閘
- 80 壓力檢測部
- 90 阻氣性塑膠成形體

91	塑膠成形體
92	阻氣薄膜
92a	上層
92b	下層
92s	阻氣薄膜之表面
D	深度方向
T	膜厚
VP1	真空泵
VP2	真空泵

申請專利範圍

1. 一種阻氣性塑膠成形體，其係具備塑膠成形體、及設置於該塑膠成形體之表面上之阻氣薄膜者，且其特徵在於：

上述阻氣薄膜含有矽(Si)、碳(C)及氧(O)作為構成元素之一部分，且若以條件(1)進行X射線電子分光分析，則於Si-C之鍵能之峰出現位置觀察到主峰，

上述阻氣薄膜於深度方向上具有傾斜組成，且

於將上述阻氣薄膜於深度方向二等分，將與上述塑膠成形體相反側設為上層，將上述塑膠成形體側設為下層時，

上述上層中之(數1)所表示之C含有率為43～60%，

條件(1)：將測定範圍設為95～105 eV；

(數1)C含有率[%] = {(C含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數1中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

2. 如請求項1之阻氣性塑膠成形體，其中

上述上層中之(數1)所表示之C含有率高於上述上層中之(數2)所表示之Si含有率，

(數2)Si含有率[%] = {(Si含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數2中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

3. 如請求項2之阻氣性塑膠成形體，其中上述上層中之(數3)所表示之O含有率低於上述上層中之Si含有率，

(數3)O含有率[%] = {(O含量[atomic%])/(Si、O及C之合計含量[atomic%])} × 100

於數3中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。

4. 如請求項1至3中任一項之阻氣性塑膠成形體，其中
上述下層中之(數1)所表示之C含有率高於上述下層中之(數3)
所表示之O含有率，
$$(數3)O含有率[\%] = \{(O含量[atomic\%]) / (Si、O及C之合計含量[atomic\%])\} \times 100$$

於數3中，Si、O或C之含量係Si、O及C三元素之分佔之含量。
5. 如請求項1之阻氣性塑膠成形體，其中上述阻氣性塑膠成形體由
(數5)所求出之阻障性改良率(BIF)為5以上，
$$(數5)BIF = [未形成薄膜之塑膠成形體之氧透過度] / [阻氣性塑膠成形體之氧透過度]。$$
6. 一種如請求項1至5中任一項之阻氣性塑膠成形體之製造方法，
其特徵在於包括：
排氣步驟，其係將真空室之內部進行排氣而將上述真空室內
調整為初期壓力 P_0 以下；
準備步驟，其係於將上述真空室內之壓力調整為 P_0 以下、且配
置於真空室內之具有碳化鈮相之發熱體未經加熱時，將含矽之
烴氣體導入至上述真空室內而將該真空室內之壓力調整為上述
 P_0 ；及
成膜步驟，其係一面將上述含矽之烴氣體持續導入至上述真
空室中一面加熱上述發熱體，於收容於上述真空室內之塑膠成
形體之表面上形成阻氣薄膜。
7. 如請求項6之阻氣性塑膠成形體之製造方法，其中於上述準備步
驟中，將上述真空室內之壓力調整為上述 P_0 後，使上述真空室內
之壓力到達至高於上述 P_0 之壓力 P_A ，且
於上述成膜步驟中，使上述真空室內之壓力到達至高於上述
 P_A 之壓力 P_B 。

8. 如請求項7之阻氣性塑膠成形體之製造方法，其中 $(P_B - P_A)/P_0$ 為0.11以上。

圖式

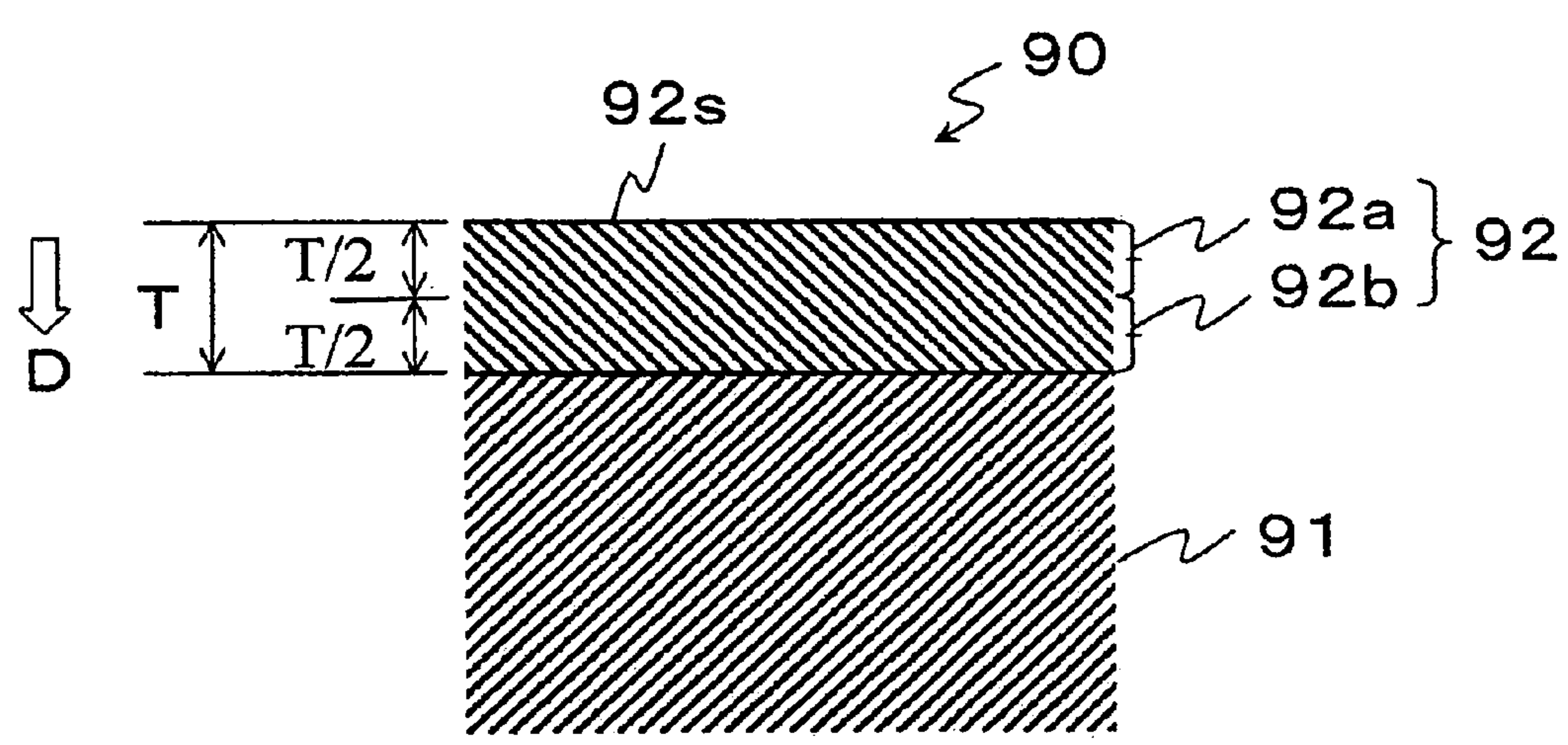


圖1

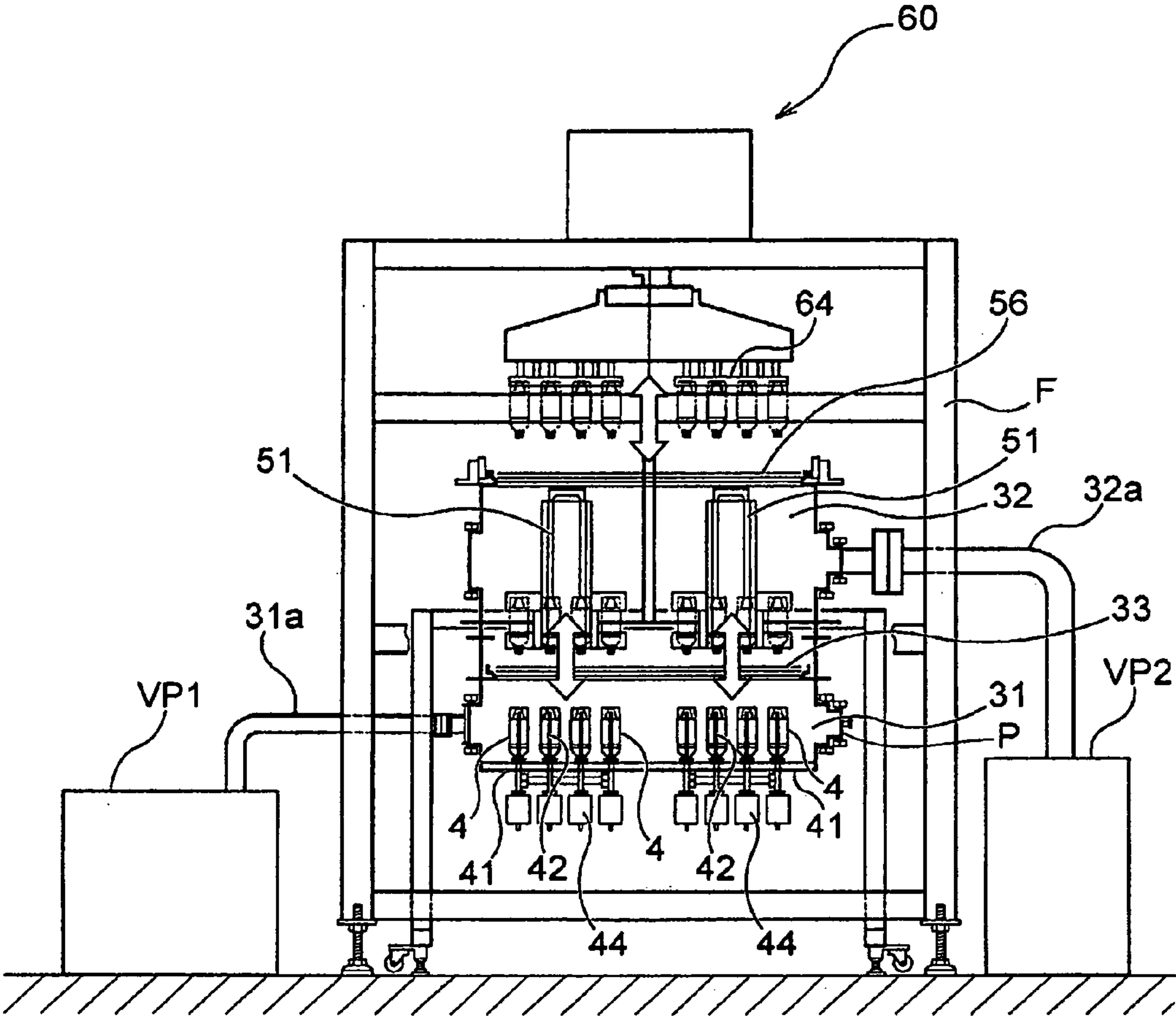


圖2

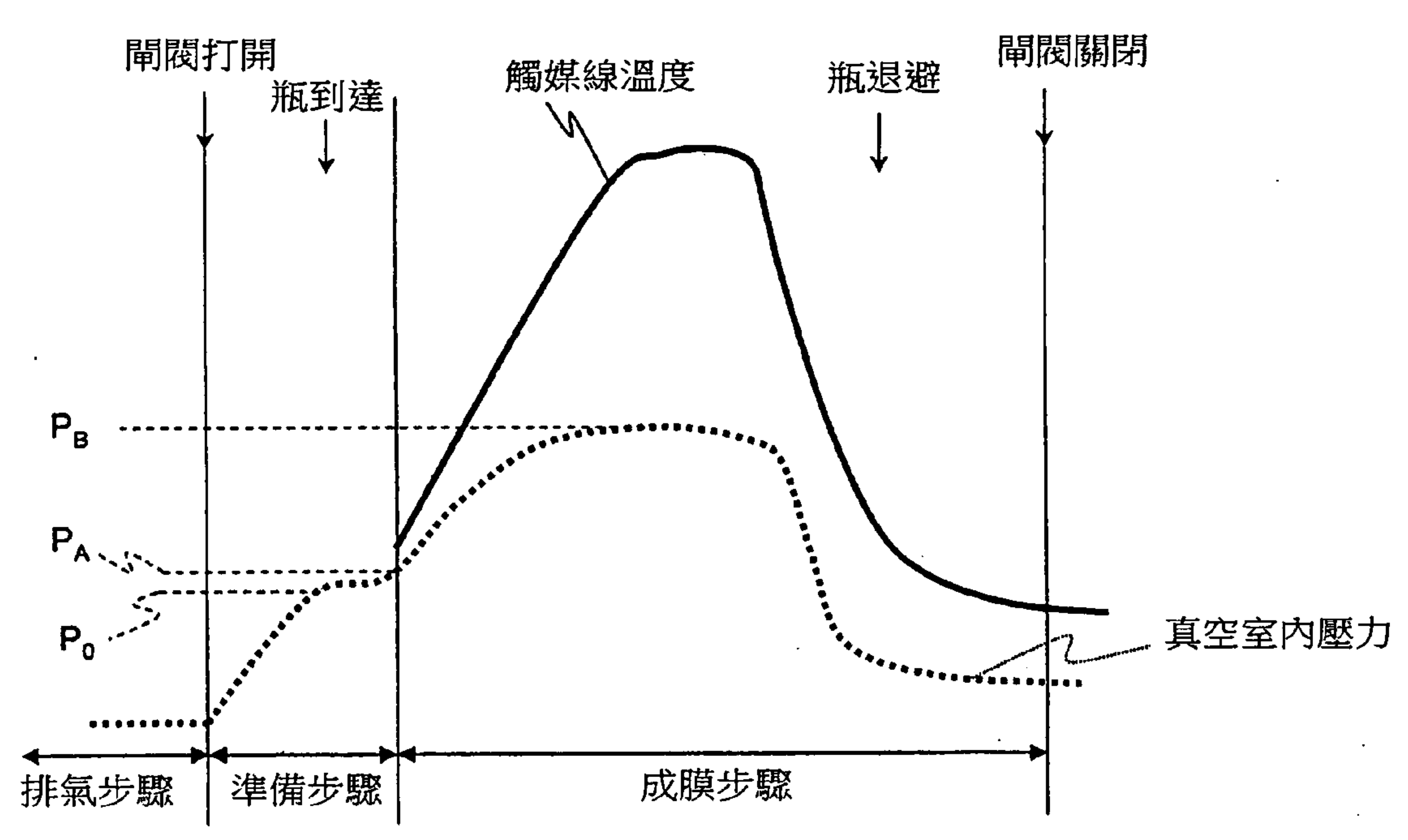


圖3

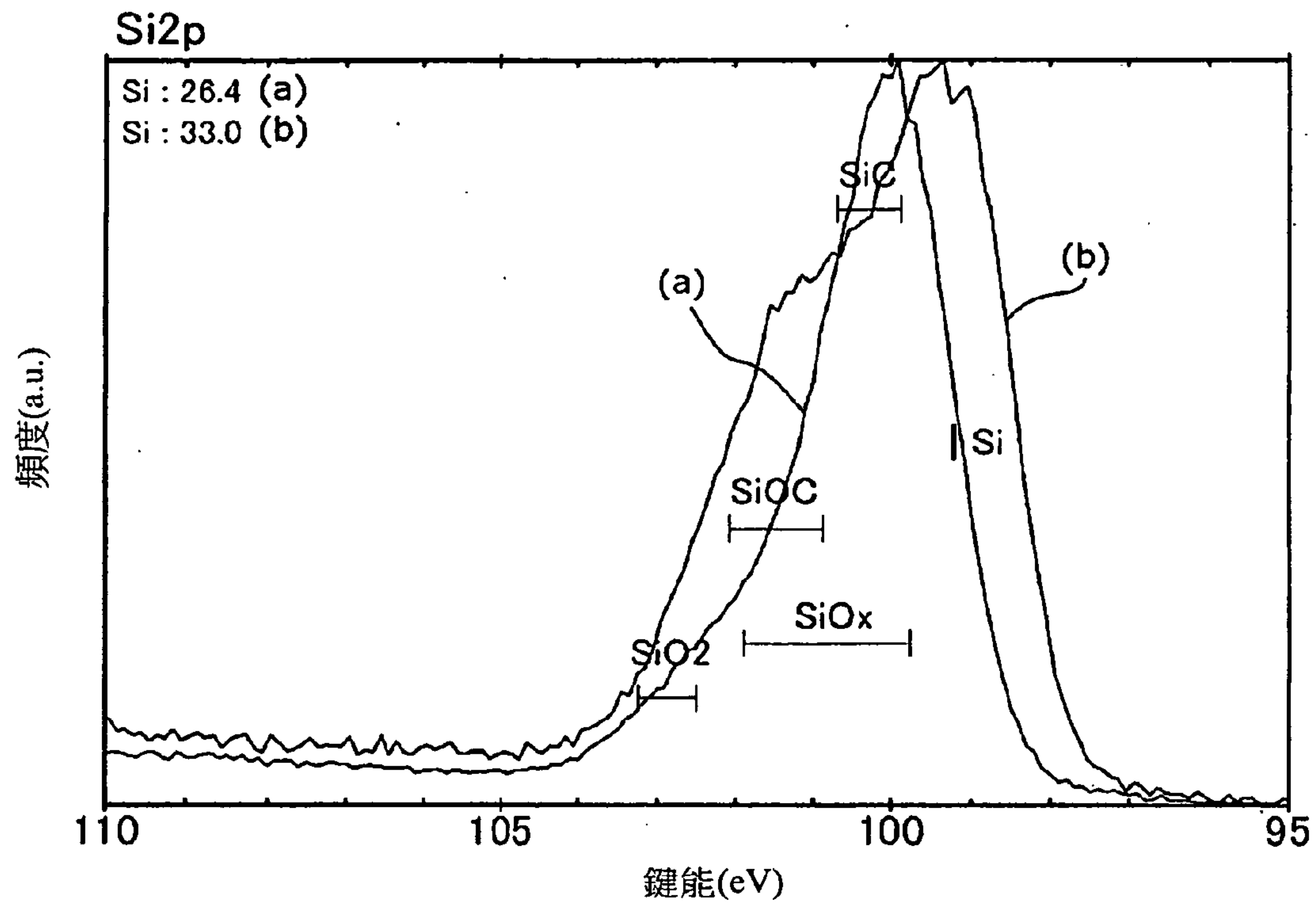


圖4

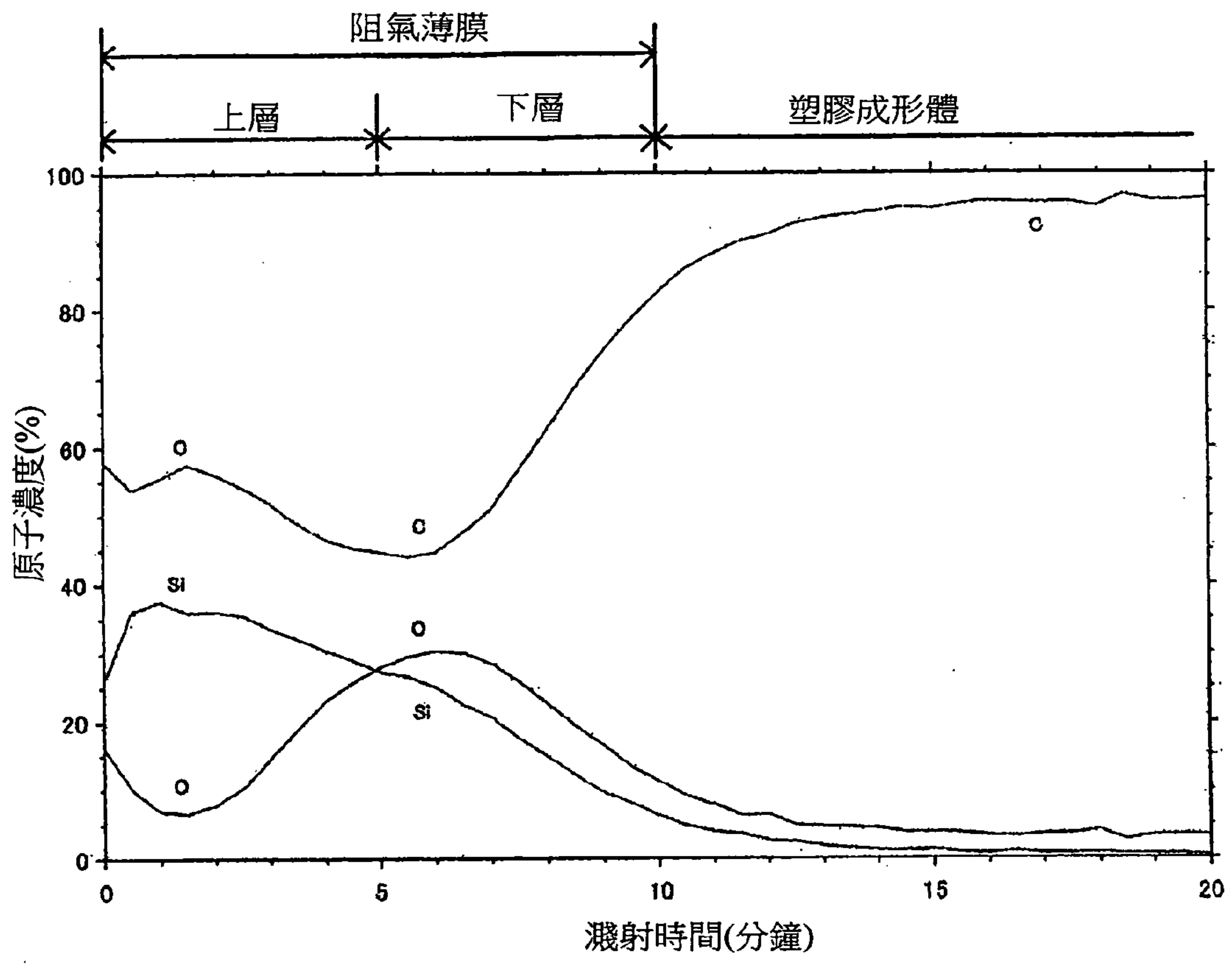


圖5

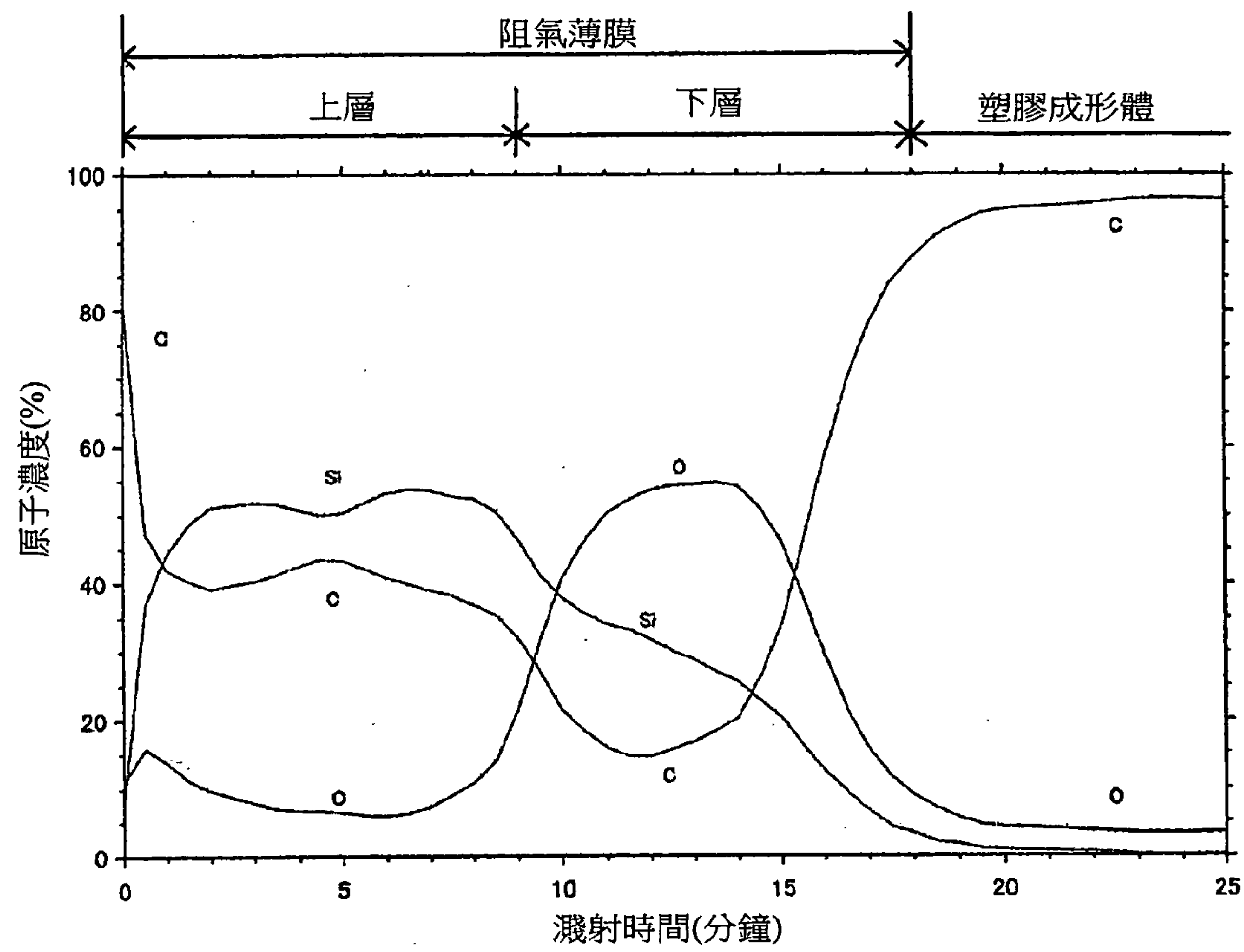


圖6