

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4702201号
(P4702201)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl. F 1
B 2 9 C 33/62 (2006.01) B 2 9 C 33/62
B 2 9 C 33/38 (2006.01) B 2 9 C 33/38

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-178643 (P2006-178643)	(73) 特許権者	000003768 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22) 出願日	平成18年6月28日(2006.6.28)	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(65) 公開番号	特開2008-6659 (P2008-6659A)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(43) 公開日	平成20年1月17日(2008.1.17)	(72) 発明者	高崎 泰裕 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内
審査請求日	平成21年5月12日(2009.5.12)	(72) 発明者	佐藤 一弘 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地 4 東洋製罐グループ総合研究所内
		審査官	富永 久子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂加工用部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属製基材の表面にダイヤモンド状カーボン層が形成され、該ダイヤモンド状カーボン層の上にフッ素プラズマ処理による含フッ素原子層が形成されており、該含フッ素原子層表面の二乗平均傾斜 q が6度より大であることを特徴とする樹脂加工用部材。

【請求項2】

前記含フッ素原子層では、 CF_2 結合及び/または CF_3 結合が存在している請求項1に記載の樹脂加工用部材。

【請求項3】

前記含フッ素原子層は、フッ素原子(F)と炭素原子(C)との原子比(F/C)が1.0以上である請求項2に記載の樹脂加工用部材。 10

【請求項4】

前記金属製基材の表面に炭素イオンが注入されている請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂加工用部材。

【請求項5】

前記金属製基材がアルミニウム製である請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂加工用部材。

【請求項6】

容器用プリフォームの成形金型である請求項1乃至5の何れかに記載の樹脂加工用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂の熱成形などに使用する樹脂加工用部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂は、これを加熱することにより容易に変形し或いは流動化し、冷却すると形状が固定化するという性質を有しているため、所望の形状に熱成形して種々の用途に使用されている。このような熱成形に際しては、種々の加工用部材が使用され、例えば、押出機、押出機先端に設けられているダイ、成形用金型などが代表的である。このような樹脂加工用部材は、通常、アルミニウム、スチール、ステンレススチールなどの金属製材料からなるが、最近では、軽量化などの観点から主としてアルミニウム製のものが多く使用されている。

10

【0003】

ところで、上記のような樹脂加工用部材は、加熱された樹脂と接触するため、樹脂との接触面に樹脂中に含まれるオリゴマー成分や各種の添加剤成分などが付着して汚染されてしまうという問題がある。このようなオリゴマーによる表面汚染は、付着物が加工部材表面に蓄積していくため、加熱成形を繰り返し行っていくうちに次第に顕著となり、この結果、表面付着物が加工すべき樹脂中に移行し、加工された樹脂の特性が低下してしまうという不都合を生じる。特に成形用金型などの樹脂加工用部材では、得られる樹脂成形品の表面特性の低下（例えば樹脂成形品の光沢や透明性の低下など）を生じてしまう。従って、このような樹脂加工用部材は、適宜、洗浄し、表面に付着したオリゴマー成分などを除去しなければならず、生産性の低下という観点からも、樹脂加工用部材の表面汚染を改善することが求められている。特に、容器の分野で広く使用されているポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル樹脂は、樹脂中に含まれるオリゴマー成分が比較的多く、このため、上記のような樹脂加工用部材の表面汚染の問題が、他の樹脂に比して顕著である。

20

【0004】

上記のような問題を改善するための手段としては、成形金型などの樹脂加工用部材の表面を、平均表面粗さRaが一定値以上の粗面とすることが知られている。即ち、樹脂加工用部材の表面が鏡面となっていると、離型性が低下するため、これを粗面とすることにより、離型性を高め、表面への樹脂成分の付着を防止するというものである。

30

【0005】

また、特許文献1乃至4には、成形金型の表面に、フッ素樹脂のコーティング層を設けることが提案されており、特許文献5には、成形金型の表面にフッ素樹脂のコーティング層を設けるとともに、該コーティング層の表面を、二乗平均傾斜qで示される表面粗さが5度以下となるような鏡面とすることが提案されている。

【特許文献1】特開平4-353406号公報

【特許文献2】特開平4-353407号公報

【特許文献3】特開平5-245848号公報

【特許文献4】特開2002-18858号公報

【特許文献5】WO2006/035914

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかるに、樹脂加工用部材の表面を粗面とすることにより表面汚染を低減させるという手段では、その平均表面粗さRaと表面汚染の程度との間に必ずしも相関関係があるわけではないため、一定値以上の平均表面粗さRaとした場合にも、表面汚染が低減されない場合もあり、確実に表面汚染の問題を解決することはできない。また、表面汚染が低減されたとしても、その程度は十分ではない。

50

【 0 0 0 7 】

一方、特許文献 1 ～ 5 で提案されているようなフッ素樹脂のコーティング層を設けるといふ手段は、確かに表面汚染の程度を确实且つ有効に低減し得るものではあるが、成形金型に関しては、未だ、その程度が十分ではなく、さらなる改善が求められている。また、フッ素樹脂のコーティング層は、高温での焼き付けを必要とするため、金属の樹脂加工用部材の軟化等の変形による寸法安定性の低下、クラックの発生、表面傷の発生などの問題があり、特にアルミニウム製の樹脂加工用部材では、このような問題が多く発生する。さらに、特許文献 5 では、二乗平均傾斜 q という表面粗さのパラメータを使用し、この表面粗さが 5 度以下となるような鏡面としているが、これは、単に鏡面とすることにより、表面の粗面化による成形容器の光沢性や透明性の低下を回避しているに過ぎず、表面汚染を回避するために、鏡面としているわけではない。

10

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の目的は、フッ素樹脂のコーティング層を設ける場合のような高温での焼付け処理を全く必要とせず表面層を設けることにより、オリゴマー等の樹脂成分による表面汚染が有効に且つ确实に防止された樹脂加工用部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者等は、成形金型等の樹脂加工用部材の表面汚染について多くの実験を行い、フッ素樹脂のコーティング層の代わりにフッ素プラズマ処理により含フッ素原子層を樹脂加工用部材の表面に形成するときには、耐表面汚染性がさらに向上すること、及び該フッ素原子層の表面の二乗平均傾斜 q で示される表面粗さが耐表面汚染性と極めて密接な関係にあり、この表面粗さ (q) が一定値以上の粗面とすることにより、耐表面汚染性が确实にしかも一層向上するという新規知見を見出し、本発明を完成するに至った。

20

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、金属製基材の表面にダイヤモンド状カーボン層が形成され、該ダイヤモンド状カーボン層の上にフッ素プラズマ処理による含フッ素原子層が形成されており、該含フッ素原子層表面の二乗平均傾斜 q が 6 度より大であることを特徴とする樹脂加工用部材が提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明の樹脂加工用部材においては、

- (1) 前記含フッ素原子層では、 CF_2 結合及び / または CF_3 結合が存在していること、
- (2) 前記含フッ素原子層は、フッ素原子 (F) と炭素原子 (C) との原子比 (F / C) が 1 . 0 以上であること、
- (3) 前記金属製基材の表面に炭素イオンが注入されていること、
- (4) 前記金属製基材がアルミニウム製であること、
- (5) 容器用プリフォームの成形金型であること、

が好適である。

30

【 0 0 1 2 】

尚、本発明において、二乗平均傾斜 q (度) とは、表面粗さ計で測定される粗さ曲線 (断面曲線) を $y = f (x)$ の関数で表したとき、下記式：

$$q = \tan^{-1} (y / x)$$

で示される傾斜角 q (正接値) の二乗平均平方根である (J I S B 0 6 0 1 : 2 0 0 1) 。即ち、表面粗さを示すパラメータとして一般に使用されている平均表面粗さ R_a や最大粗さ R_{max} は、中心線を基準としての深さを示しているのに対し、二乗平均傾斜 q は、断面曲線の傾斜角度を示している点で全く異なっている。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明において、第 1 の特徴は、金属製基材表面に、ダイヤモンド状カーボン層 (以下、DLC層と略すことがある) を介してフッ素プラズマ処理により含フッ素原子層が形成

50

されている点にある。即ち、後述する実験例から明らかなように、このような含フッ素原子層を表面に有する成形金型（樹脂加工用部材）を用いて熱成形を行ったときには、その表面へのオリゴマー付着量が著しく低減され、フッ素樹脂のコーティング層を設けた場合と比較しても、オリゴマー等の付着による表面汚染が一層有効に防止されるのである。

【0014】

本発明において、フッ素プラズマ処理による含フッ素原子層が、フッ素樹脂のコーティング層よりも表面汚染の抑制に有効であるという事実は、現象として見出されたものであり、その理由は明確に解明されるには至っていないが、本発明者等は、次のように推定している。

即ち、フッ素プラズマ処理による含フッ素原子層は、フッ素樹脂のコーティング層に比して高い熱伝導性を示し、このような熱伝導性の差が、耐表面汚染性の差となって現れているものと考えられる。例えば、高温に加熱保持された樹脂が樹脂加工用部材の表面に接触すると、フッ素樹脂のコーティング層が形成されているときには、熱伝導性が低いため、高温に加熱された樹脂は、高温に保持されたままの状態でも長時間、その表面に接触していることとなり、この結果、樹脂に含まれるオリゴマー成分や添加剤成分の表面付着を生じ易い。一方、含フッ素原子層が形成されている場合には、熱伝導性が高いため、該樹脂は速やかに冷却され、樹脂が高温状態で表面に接触している時間は極めて短く、この結果、樹脂中に含まれているオリゴマー成分や各種添加剤成分の表面付着を生じ難く、耐表面汚染性が高められていることとなるのである。

【0015】

また、本発明においては、フッ素プラズマ処理による含フッ素原子層は、フッ素樹脂のコーティング層のように高温での焼き付けなどの高温処理を必要とせず、この結果、樹脂加工用部材の寸法安定性、クラックの発生、表面傷の発生などの問題を生じることはなく、従って、本発明は、金属製基材がアルミニウム等の耐熱性の低い金属で形成されている樹脂加工用部材にも適用できる。

【0016】

尚、本発明において、含フッ素原子層がDLC層を介して設けられているのは、フッ素プラズマ処理による金属製基材表面の腐食などの劣化を防止するためであり、DLC層は保護層として機能する。

【0017】

また、本発明の第2の特徴は、含フッ素原子層の表面が、二乗平均傾斜 q が6度より大（好ましくは7度以上）となるような粗面となっている点にある。

【0018】

図2は、プラズマ処理による含フッ素原子層が形成された成形金型表面について、所定時間、溶融した樹脂（PET）を接触せしめたときのオリゴマー付着量と二乗平均傾斜 q で示される表面粗さとの関係をプロットした図であり、図3は、同様にして、オリゴマー付着量と平均表面粗さ R_a との関係を示した図である（詳細な条件は実験例参照）。かかる図2及び図3によれば、オリゴマー付着量と平均表面粗さ R_a との間には相関性は全く認められないが、オリゴマー付着量と二乗平均傾斜 q との間には明確な相関関係があり、この二乗平均傾斜 q が6度より大、特に7度以上となると、オリゴマー付着量が急激に低減していることが判る。

【0019】

また、図4は、プラズマ処理による含フッ素原子層が形成された成形金型表面とプラズマ処理がされていない成形金型表面とについて、その二乗平均傾斜 q で示される表面粗さと水に対する接触角との関係をプロットした図であり、図5は、同様の成形金型について、オリゴマー付着量と二乗平均傾斜 q で示される表面粗さとの関係をプロットした図を示す（詳細な条件は、何れも実験例参照）。図4によれば、プラズマ処理による含フッ素原子層が形成されていない場合には、二乗平均傾斜 q がある程度以上大きくなると、水に対する接触角が低下しているが、プラズマ処理による含フッ素原子層が形成されている場合には、二乗平均傾斜 q が6度よりも大（特に7度以上）となると、上記とは全く

10

20

30

40

50

逆に、水に対する接触角が上昇していくことがわかる。一方、図5によれば、含フッ素原子層の二乗平均傾斜 q が6度よりも大(特に7度以上)になると(図4において、水に対する接触角が上昇している領域)、プラズマ処理による含フッ素原子層が形成されていない場合に比して、オリゴマー付着量は著しく低減していることが判る。

【0020】

即ち、図4及び図5の実験結果から、プラズマ処理による含フッ素原子層が形成されている場合には、その表面積が表面エネルギーに与える影響が極めて大きく、二乗平均傾斜 q が6度よりも大(特に7度以上)となると、含フッ素原子層による表面エネルギー低減効果が著しく大きくなり、この結果、オリゴマー付着量が著しく低減され、優れた耐汚染性を確保することができるのである。即ち、二乗平均傾斜 q は、表面断面曲線の傾斜角度を示すパラメータであるため、この傾斜角度が大きいことは、表面積が大きくなることを意味し、この傾斜角度が所定値よりも大きいことは、大きな表面積を有していることを示し、この結果、大きな表面エネルギーを大きく低減させ、耐汚染性を向上させることができるのである。一方、平均表面粗さ R_a などの深さを基準とする表面粗さのパラメータは、表面積とは相関関係が乏しく(例えば、深さの大小と表面積の大小とは一致しない)、このため、一定値以上の平均表面粗さ R_a を確保しても、大きな表面積を確保することにはならないため、大きな表面エネルギー低減効果を確保することができず、従って、耐汚染性を確実に向上させることはできない。

10

【0021】

また、本発明においては、前述したフッ素プラズマ処理による含フッ素原子層に、 CF_2 結合及び/または CF_3 結合が存在していることが好ましく(これらの結合の表面自由エネルギーはかなり小さい)、このような炭素-フッ素結合が導入されていることにより、表面エネルギーがさらに低減され、樹脂加工用部材表面の耐汚染性が一層向上する。また、このような炭素-フッ素結合の導入は、含フッ素原子層におけるフッ素原子(F)と炭素原子(C)との原子比(F/C)を1.0以上に設定することにより行われる。 CF_2 結合や CF_3 結合の存在、及び原子比(F/C)は、X線光電子分光法(XPS)によって測定することができる。

20

【0022】

さらに、本発明においては、金属製基材の表面に炭素イオンが注入されていることにより、DLC層と金属製基材表面との密着性を向上させ、DLC層の剥離等を有効に防止し、耐久性を向上させることができる。

30

【0023】

本発明の樹脂加工用部材は、容器用プリフォームの成形金型として特に有用である。即ち、含フッ素原子層の表面は、二乗平均傾斜が一定値以上の粗面に形成されているため、最終製品である容器の成形金型として使用した時には、その粗さが容器表面に反映されてしまい、透明性や光沢の低下などを生じることがあるが、容器の中間体であるプリフォームの場合には、このような光沢の低下や透明性の低下は全く問題とならないからである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明の樹脂加工用部材は、図1に示すように、金属製基材1と、その表面1aに形成されたダイヤモンド状カーボン層(DLC層)3と、その上に形成された含フッ素原子層5とからなる。

40

【0025】

金属製基材1は、樹脂加工用部材の用途に応じて適宜の形状を有するものであり、例えば、成形金型、押出機、押出機先端のダイなどの基材である。かかる基材1を形成する金属は、例えば、アルミニウム、スチール(ダイス鋼、超硬合金など)、ステンレススチール、ニッケル合金、亜鉛合金、マグネシウム合金、銅などであるが、特に軽量性などの点でアルミニウムが好適である。

【0026】

また、金属製基材1の表面1a(加熱された樹脂と接触する面側)にDLC層3が形成

50

されるが、かかる表面 1 a は粗面加工され、二乗平均傾斜 q が前述した範囲（6 度より大、好ましくは 7 度以上）となるように粗さ調整されている。即ち、このような粗さ調整により、この二乗平均傾斜 q が、DLC 層 3 の上の含フッ素原子層 5 の表面に反映されるからである。

【0027】

本発明において、金属製基材 1 の表面 1 a の粗面加工は、硬質の粉末（例えばアルミナ、シリカ、炭化ケイ素などの少なくとも 1 種または 2 種以上を含む硬質の無機粉末）の吹き付けによるプラスト法により行われ、粉末の種類や粒径、吹き付け圧力、吹き付け角度及び加工面と吹き付けノズルとの距離などを、金属製基材 1 の金属素材の種類や表面形態に応じて調整することにより、上記のような範囲の二乗平均傾斜 q を有する粗面とすることができる。また、このようなプラスト法の中でもイエプロコ処理と呼ばれる方法が特に好適である。イエプロコ処理は、比較的粗大な粒径の粒子の吹き付けにより表面領域（或いは表面の異物）を除去するクリーニングプロセスと、微細な粒径の粒子の吹き付けによりクリーニング後の表面組織の緻密化を行うピーニングプロセスとからなるものであり、かかる方法によれば、二乗平均傾斜 q を精度よく上記範囲内に調整でき且つ均質な粗面を形成することができる。

10

【0028】

上記のように粗面化された金属製基材 1 の表面 1 a には DLC 層 3 が形成されるが、DLC 層 3 の形成に先立って、この表面 1 a には炭素イオンを注入しておくことが好適であり、このような炭素イオンの注入によって金属基材 1 の表面 1 a と DLC 層 3 との密着性を高め、DLC 層 3 の剥離などを有効に防止することができる。特に、アルミニウムは、DLC 層 3 との密着性に乏しい傾向があるため、アルミニウム製の基材 1 を用いるときには、炭素イオンを注入することが好ましい。

20

【0029】

炭素イオンの注入は、それ自体公知の方法によって行うことができるが、後述する含フッ素原子層 5 をフッ素プラズマ処理により行うことからプラズマイオン注入法により炭素イオンの注入を行うことが生産性の点で好適である。プラズマイオン注入法による炭素イオンの注入は、グロー放電が生じる程度の真空度に保持されたプラズマ処理室内に金属製基材 1 を保持し、該処理室内に、炭化水素化合物のガスを反応ガスとして供給し、高周波電圧やマイクロ波などによりグロー放電を生じせしめ、グロー放電により生成した炭素プラズマを金属基材 1 の表面に負の高電圧を負荷して注入することにより行われる。この場合、用いる炭化水素化合物としては、容易にガス化し得るものであれば特に制限されず、一般に、炭素数が 4 以下の炭化水素、例えばメタン、エチレン、アセチレンなどが使用される。

30

【0030】

尚、炭素イオンの注入量は、特に制限されず、基材 1 を構成している金属の種類に応じて、DLC 層 3 との密着性が向上するような範囲であればよい。

【0031】

また、上記の金属基材 1 の表面 1 a 上に形成される DLC 層 3 は、金属基材 1 の保護層として設けられるものであり、金属基材 1 のフッ素プラズマによる腐食を防止するための層である。このような DLC 層 3 は、一般に、0.1 乃至 1.0 μm の厚みを有していることが好ましい。この厚みが 0.1 μm 未満のときには、厚みのコントロールが難しく、厚みムラが生じ易く、また金属基材 1 の表面 1 a の被覆が不完全となり、フッ素プラズマによる腐食を生じ易くなってしまふおそれがある。また、厚みが 1.0 μm を超える場合には、保護層としての機能は高められるわけではなく、かえって経済的に不利となってしまう。

40

【0032】

上記のような DLC 層 3 は、それ自体公知の方法、例えば PVD 法やプラズマ CVD 法あるいはプラズマイオン注入法によって形成することができるが、上述した炭素イオンの注入と同様、生産効率の観点からプラズマイオン注入法により行うことが好適である。こ

50

のプラズマイオン注入法は、炭素イオンの注入と同様に行われるが、特に反応ガスとしては、炭素濃度の高いアセチレンが最も好適である。また基材への負荷電圧（パルスバイアス電圧）に関しては、炭素イオンの注入に比して一般に低電圧で行われ、例えば、高周波電圧によりグロー放電を生じせしめる場合、前述した炭素イオンの注入は、-10乃至-20kV程度のパルスバイアス電圧が採用されるが、DLC層3を形成する場合には、-5乃至-10kV程度のパルスバイアス電圧が採用される。

【0033】

含フッ素原子層5はフッ素プラズマ処理により形成されるものである。当該含フッ素原子層5は、例えばプラズマCVD法あるいはプラズマイオン注入法によって形成することができるが、上述した炭素イオンの注入およびDLC層の形成と同様、生産効率の観点からプラズマイオン注入法により行うことが好適である。当該含フッ素原子層5の形成に関しては、特に反応ガスとしては、フッ素濃度の高い C_4F_8 が最も好適である。また、炭素イオンの注入またはDLC層の形成に比して一般に低出力で行われ、例えば、高周波電圧によりグロー放電を生じせしめる場合、0乃至-3kV程度のパルスバイアス電圧が採用される。この含フッ素原子層5は、フッ素プラズマ処理により形成されるものであるため、フッ素樹脂などと比較すると熱伝導性が高く、また、その表面は、前述した金属製基材1の表面1aの表面粗さが反映しており、二乗平均傾斜 q が6度より大、特に7度以上の粗面となっている。即ち、本発明の樹脂用加工部材は、上記のような含フッ素原子層5の粗面により形成されているため、熱伝導性が高く且つ表面エネルギーが低く、従って、オリゴマーや樹脂添加剤などの樹脂成分による付着が有効に抑制され、優れた耐汚染性を有するものである。

【0034】

上記のような含フッ素原子層5の厚みは、特に制限されるものではないが、一般には、1.0乃至10nmの範囲にあるのがよい。即ち、この層厚があまり薄いと、均一な厚みの層を形成することが困難となり、また十分な耐汚染性を付与することが困難となるおそれがある。また、必要以上に厚く設けても、耐汚染性のさらなる向上は得られず、経済的に不利となってしまふからである。

【0035】

また、含フッ素原子層5は、フッ素原子の一部が、DLC層3やフッ素プラズマ源として使用される含フッ素炭化水素化合物に由来する炭素原子と結合した形態で存在するが、特に、 CF_2 結合や CF_3 結合が層中に形成されていることが好適である。即ち、このような結合は、他の結合に比して表面自由エネルギーが極めて低く、この結果、これらの結合が多く存在するほど、表面エネルギーが低減され、オリゴマー等の付着が生じ難くなり、耐汚染性が一層高められるからである。

【0036】

また、上記のような CF_2 結合や CF_3 結合を含フッ素原子層5に多く存在させるためには、含フッ素原子層5におけるフッ素原子(F)と炭素原子(C)との原子比(F/C)を1.0以上、特に2.0以上に設定することが好適である。即ち、原子比(F/C)がこの範囲内にあるときに、 CF_2 結合や CF_3 結合の存在が多く認められる。このような原子比(F/C)や CF_2 結合や CF_3 結合の存在は、既に述べたように、X線光電子分光法(XPS)により確認することができる。

【0037】

本発明において、上記のような含フッ素原子層5を形成するためのフッ素プラズマ処理は、含フッ素炭化水素化合物のガスをフッ素源として使用してのプラズマイオン注入法により行われ、含フッ素炭化水素化合物を用いる点を除けば、前述した炭素イオンの注入やDLC層3の形成と同様にして行われる。

【0038】

用いる含フッ素炭化水素化合物としては、ガス化が容易である限り、特に制限されず、任意のものを使用することができるが、一般には、炭素数4以下のものが好適であり、特にフッ素濃度の高いパーフルオロ炭化水素が好適に使用される。また、前述したように、

10

20

30

40

50

原子比 (F / C) を 1 . 0 以上、特に 2 . 0 以上に設定して C F ₂ 結合や C F ₃ 結合を多く生成するためには、2 個以上の炭素原子を有するもの、最も好適には、炭素数 4 の含フッ素炭化水素化合物、例えばパーフルオロブテン (C₄F₈) が使用される。即ち、炭素原子数が多いものほど、生成するプラズマイオン種が多く、原子比 (F / C) を大きくし、C F ₂ 結合や C F ₃ 結合を多く生成させることができるからである。なお、C F ₂ 結合や C F ₃ 結合が多く生成しているか否かは前述の X P S により確認することができ、結合量の比 C F ₂ / C または C F ₃ / C が 0 . 1 以上となっているのが好適である。

【 0 0 3 9 】

尚、含フッ素原子層 5 を形成するためのフッ素プラズマ処理は、一般に、前述した D L C 層 3 を形成するための処理に比してさらに低出力で行われ、例えば、高周波電圧によりグロー放電を生じせしめる場合には、- 1 k V 程度のパルスバイアス電圧が採用される。

【 0 0 4 0 】

上述した本発明の樹脂用加工部材は、加熱され或いは溶融した樹脂との接触によるオリゴマー成分や樹脂添加剤などの樹脂成分の付着による表面汚染が有効に抑制されているため、押出機 (特にその内面)、押出機先端に装着されているダイ、射出成形などに使用される成形金型などに有効に適用されるが、中でもオリゴマー成分を比較的多く含んでいるポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂の成形に使用される成形金型等として極めて有用である。また、容器の中間体である試験管形状のプリフォームの成形金型として、最も好適に使用される。先にも述べたように、本発明の樹脂用加工部材は、樹脂との接触面 (含フッ素原子層 5 の表面) が粗面に形成されているが、上記のような中間体の成形金型として用いる場合、このような粗面が成形品の表面に反映された場合にも問題を生じないからである。

【 実施例 】

【 0 0 4 1 】

本発明の優れた効果を、次の実験例で説明する。

尚、以下の実験例で採用した各種特性の測定方法は、以下の通りである。

【 0 0 4 2 】

表面粗さの測定 (二乗平均傾斜 q 及び平均表面粗さ $R a$) ;

表面粗さは、表面粗さ測定計 (東洋精密 (株) 製サーフコム) を使用して測定した。測定場所は 1 つのサンプルにつき任意の 3 点とし、走査距離 4 m m として q および $R a$ を測定し、それぞれの平均を算出した。

【 0 0 4 3 】

オリゴマー付着量の測定 ;

(オリゴマー付着実験)

サンプル基板 (アルミ A - 7 0 7 5 材、1 0 0 m m x 1 0 0 m m x 6 m m) を用意し、当該サンプル基板を斜め 6 0 度に傾けた状態でサンプルホルダーに固定する。冷却水を当該サンプルホルダー内部に流し、サンプル基材の表面温度を常に 2 0 度に保つようにする。溶融 P E T 樹脂を二軸押出機からストランド状で流し、当該斜め 6 0 度に設置したサンプル上に落下させ、そのまま 4 0 分間流す。P E T 樹脂には日本ユニペット製 R T 5 4 3 C T H P を使用し、当該樹脂は二軸押出機投入直前まで、1 5 0 度で 4 時間以上乾燥させた。押出中の樹脂温度は 2 8 0 度としている。押出機の出口には、直径 5 m m の穴が 3 箇所存在し、当該 3 穴から均等に溶融樹脂が流れ出る構造である。吐出量は、当該 3 穴合計で 1 2 k g / h とした。なおサンプル基板は、当該樹脂を流している間、常に振動させており、溶融樹脂が付着して堆積しても直ぐに振り落とされるシステムになっている。

【 0 0 4 4 】

(付着オリゴマー量分析方法)

前記オリゴマー付着実験で使用したサンプル基板において、表面に付着した樹脂成分を定性・定量分析した。分析に際し、当該実験後のサンプル基板から分析用調整液を作製する。その作製方法を以下に説明する。まずヘキサフルオロイソプロパノール (キシダ化学製) と H P L C 用クロロホルム (キシダ化学製) とを、重量比で 1 : 1 に混合したもの

10

20

30

40

50

(混合溶剤)を準備する。当該混合溶剤をサンプル基板表面(1条件につき2枚)に流し、サンプル上に付着したオリゴマーを溶解洗浄する。当該洗浄液は、捨てずに100mlビーカー等に収集する。当該洗浄液を50mlナスフラスコ等に移し、エバポレーターを用いて当該洗浄液が乾固するまで蒸留する。乾固が終了すると、ナスフラスコ内壁に樹脂成分が付着した状態になっている。当該ナスフラスコ内にジメチルホルムアミド(キシダ化学製)を約2ml加え、軽く振り混ぜた後24時間放置し、乾固した樹脂成分を完全に溶解する。溶解させた樹脂成分を2.5mlメスフラスコに移し、さらにジメチルホルムアミドを加え全体量を2.5mlとし、これを分析用調整液とした。分析には東ソ(株)製高速液体クロマトグラフを使用し、前記作製した分析用調整液に含まれる低分子量物質を定性定量分析する。当該分析において、PET樹脂の代表的オリゴマーであるテレフタル酸(TA)、ビス-2-ヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)、モノヒドロキシエチルテレフタレート(MHET)、サイクリクトリマー(環状三量体)の4種類を定量し、その合計量を総オリゴマー量とした。

10

【0045】

接触角の測定；

水接触角と溶融樹脂接触角を測定した。水接触角は、表面改質したサンプル基板を水平に置き(サンプルの大きさに制限はないが、本実験には30mm×30mm×3mmサイズのアルミ板(アルミ材質A-7075材)を使用した)、当該基板上に、蒸留水をマイクロピペットで2μlのせ、水滴を作製する。当該水滴を真横から写真撮影し、その拡大写真から接触角を測定した。溶融樹脂接触角については、前記同様サイズの表面改質したサンプル基板を、ホットプレート上に水平に置き基板の温度を235℃に加熱する。加熱された後、当該基板上に固形のビス-2-ヒドロキシエチルテレフタレート(BHET樹脂；10mg乃至20mg)をのせ、完全に融解したところで形成される液滴を真横から写真撮影し、接触角を測定した。

20

【0046】

XPS(原子比F/C、CF₂/CおよびCF₃/C)

フッ素プラズマ処理後のサンプル基板の表面状態をXPS(アルバック・ファイ社QUANTUM2000)により分析した。分析はフッ素原子F1s(結合エネルギー：680~700eV)と炭素原子C1s(結合エネルギー：280~300eV)について行い、それぞれのピーク強度の比を算出し、当該比を最表面におけるフッ素原子数と炭素原子数の比(F/C)とした。またC1sピークは通常285eVに現れるが、フッ素原子が結合すると高エネルギー側にシフトする。カーボン原子にフッ素原子が2つ結合したCF₂結合は292eVに、フッ素原子が3つ結合したCF₃結合は294eVにそれぞれ現れる。それぞれのピーク強度の比(CF₂/CおよびCF₃/C)を算出し、それぞれの結合量の比とした。

30

【0047】

<実験例1>

アルミニウム製の基板(10cm×10cm)の表面を、イエブコ処理し、種々の二乗平均傾斜qを有する粗面を有するプラズマ未処理サンプル基板を作製した。このように粗面化されたプラズマ未処理サンプル基板に次の条件で炭素イオンを注入し、さらにDLC層(厚み0.1μm)及び含フッ素原子層(厚み5nm)を形成し、フッ素プラズマ処理されたサンプル基板を作製した。(尚、プラズマ未処理サンプル基板の二乗平均傾斜qと、フッ素プラズマ処理基板の含フッ素原子層の二乗平均傾斜qとは同一であった。)

40

【0048】

炭素イオンの注入・DLC層の形成・含フッ素原子層の形成については、プラズマイオン注入法の原理を利用した。それぞれ使用する原料ガスを適当な圧力でチャンパー内に導入し、適当な高周波電力を負荷してプラズマ状態を生成し、サンプル基板に適当なバイアス電圧を印加して各処理を行った。使用した原料ガスと基板バイアス電圧を表1に示した。

50

【 0 0 4 9 】

【 表 1 】

	原料ガス	基板バイアス電圧 (kV)	処理時間 (分)
炭素イオン注入	CH ₄	-10	60
DLC層形成	C ₂ H ₂	-8	15
含フッ素原子層	C ₄ F ₈	-1	60

10

【 0 0 5 0 】

また、比較のために、研磨加工により、上記アルミニウム基板の表面を粗面化し、種々の平均表面粗さ R_a を有する中心線粗さ基準を作製し、この上に、上記と全く同様にして、炭素イオンの注入、DLC層の形成及び含フッ素原子層の形成を行い、上記の平均表面粗さ R_a を有する中心線粗さ基準のフッ素プラズマ処理基板を作製した。

20

【 0 0 5 1 】

まず、フッ素プラズマ処理基板のそれぞれについて、オリゴマー付着量を測定し、その二乗平均傾斜 q とオリゴマー付着量とを図2にプロットした。図2の結果から、二乗平均傾斜 q とオリゴマー付着量との間には相関関係があることが判る。

【 0 0 5 2 】

また、中心線粗さ基準のフッ素プラズマ処理基板のそれぞれについて、オリゴマー付着量を測定し、その平均表面粗さ R_a とオリゴマー付着量とを図3にプロットした。図3の結果から、平均表面粗さ R_a とオリゴマー付着量との間には相関関係が全くないことが判る。

30

【 0 0 5 3 】

プラズマ未処理サンプル基板のそれぞれと、プラズマ処理基板のそれぞれについて、水に対する接触角を測定し、接触角と二乗平均傾斜 q とを図4にプロットした。図4の結果から、プラズマ処理基板では、二乗平均傾斜 q が6度より大きくなるにしたがい、接触角が増大し、表面エネルギーが低減していくことが判る。一方、プラズマ未処理サンプル基板では、二乗平均傾斜 q が約5度を越えるにしたがい、接触角が小さくなっていく。

【 0 0 5 4 】

プラズマ未処理サンプル基板のそれぞれと、プラズマ処理基板のそれぞれについて、オリゴマー付着量を測定し、その二乗平均傾斜 q とオリゴマー付着量とを図5にプロットした。図5の結果から、フッ素プラズマ処理により形成された含フッ素原子層の二乗平均傾斜 q が6度を越え、さらに7度以上となると、オリゴマー付着量が未処理のものに比して低減され、耐汚染性が向上することが判る。

40

【 0 0 5 5 】

< 実験例 2 >

実験例1で作製された二乗平均傾斜 q が7度のプラズマ処理基板について、XPSにより、表面の含フッ素原子層についてC1s及びF1s分析を行い、そのチャートを、図6及び図7に示した。図6から、CF₂結合及びCF₃結合が生成していることが判る。

【 0 0 5 6 】

また、F1sピークとC1sピークとの比から及び原子比 (F/C) を算出したところ

50

、 $F/C = 3.0$ であった。このフッ素プラズマ処理基板でのオリゴマー付着量は、図1及び図5から約 0.1 mg である。

【0057】

また、上記のプラズマ未処理基板の作製に用いたプラズマ未処理基板を使用し、反応ガスを C_4F_8 から CF_4 に変更してのフッ素プラズマ処理を行った以外は、実験例1と全く同様にしてフッ素プラズマ処理基板を作製した。このプラズマ処理基板について、XPSにより、表面の含フッ素原子層について $C1s$ 及び $F1s$ 分析を行い、そのチャートを、図8及び図9に示した。図8から、この基板では、 CF_2 結合及び CF_3 結合が生成していないことが判る。

【0058】

また、 $F1s$ ピークと $C1s$ ピークとの比から及び原子比(F/C)を算出したところ、 $F/C = 0.8$ であった。このフッ素プラズマ処理基板について、オリゴマー付着量を測定したところ、 0.3 mg であった。

【0059】

以上の結果から、原子比(F/C)が 1.0 以上であり、 CF_2 結合や CF_3 結合が生成している含フッ素原子層が形成されている場合には、原子比(F/C)が 1.0 未満であり、 CF_2 結合や CF_3 結合が生成していない場合に比して、オリゴマー付着量が低減され、耐汚染性が向上していることが判る。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明の樹脂加工用部材の概略断面構造を示す図。

【図2】実験例1で作製されたフッ素プラズマ処理基板について、その二乗平均傾斜 q とオリゴマー付着量との関係を示す図。

【図3】実験例1で作製された中心線基準の処理基板について、平均表面粗さとオリゴマー付着量との関係を示す図。

【図4】実験例1で作製されたフッ素プラズマ処理基板及びプラズマ未処理基板について、二乗平均傾斜 q と水に対する接触角との関係を示す図。

【図5】実験例1で作製されたフッ素プラズマ処理基板及びプラズマ未処理基板について、二乗平均傾斜 q とオリゴマー付着量との関係を示す図。

【図6】 C_4F_8 を反応ガスとして用いてのフッ素プラズマ処理により作製されたプラズマ処理基板について、XPSによる $C1s$ 分析チャートを示す図。

【図7】 C_4F_8 を反応ガスとして用いてのフッ素プラズマ処理により作製されたプラズマ処理基板について、XPSによる $F1s$ 分析チャートを示す図。

【図8】 CF_4 を反応ガスとして用いてのフッ素プラズマ処理により作製されたプラズマ処理基板について、XPSによる $C1s$ 分析チャートを示す図。

【図9】 CF_4 を反応ガスとして用いてのフッ素プラズマ処理により作製されたプラズマ処理基板について、XPSによる $F1s$ 分析チャートを示す図。

【符号の説明】

【0061】

- 1：金属製基板
- 3：ダイヤモンド状カーボン(DLC)層
- 5：含フッ素原子層

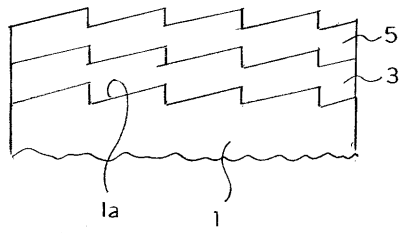
10

20

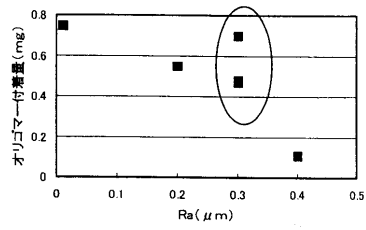
30

40

【図1】

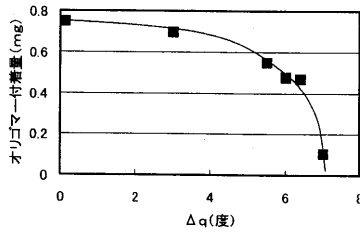


【図3】



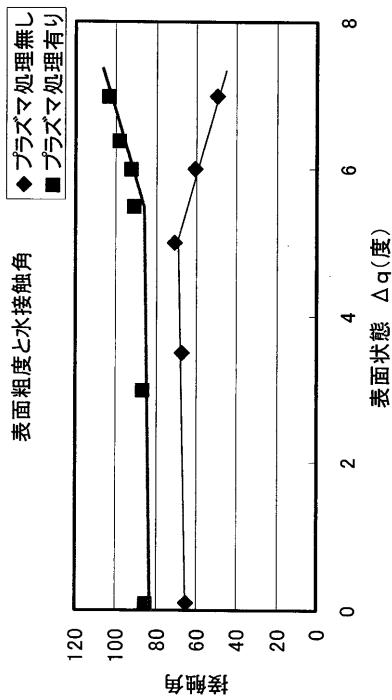
Raとは相関がない

【図2】

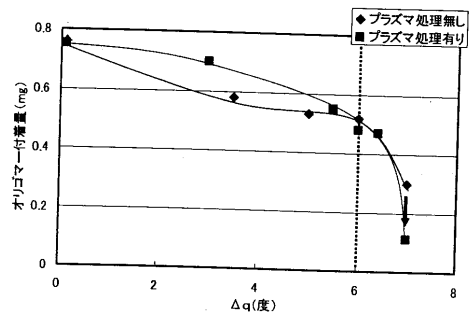


Δqと相関有り

【図4】

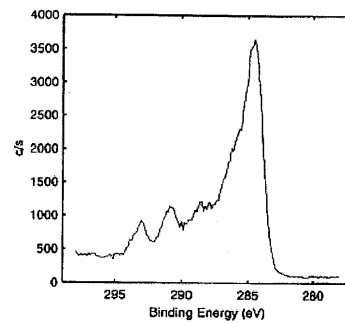


【図5】



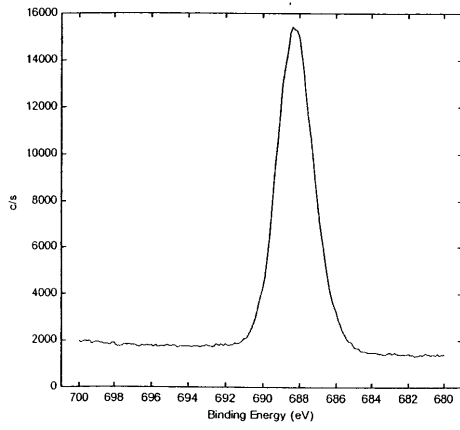
【図6】

C₄F₈プラズマ処理
<C1s分析>



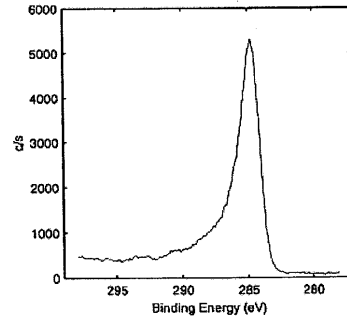
【 図 7 】

C₄F₈ プラズマ処理
< F 1 s 分析 >



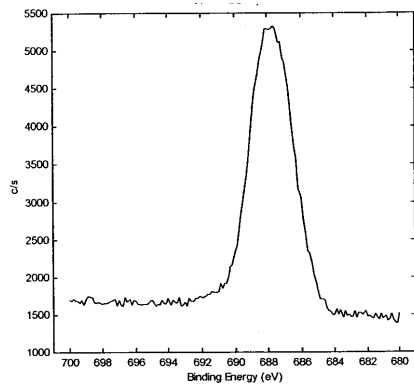
【 図 8 】

C F₄ プラズマ処理
< C 1 s 分析 >



【 図 9 】

C F₄ プラズマ処理
< F 1 s 分析 >



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-266384(JP,A)
特開2004-144582(JP,A)
特開平09-194227(JP,A)
特開2006-032423(JP,A)
特開平01-138611(JP,A)
特開平09-300428(JP,A)
国際公開第2006/035914(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C33/00-33/76; 41/38-41/44
B29C39/00-39/44
B29C43/00-43/58
B29C45/00-45/84
B29C49/00-49/80
B29C51/00-51/46
B29C53/00-53/84
B29C57/00-57/12
B29C59/00-59/18