



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107429392 B

(45)授权公告日 2019.08.20

(21)申请号 201680021428.1

(22)申请日 2016.04.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107429392 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(30)优先权数据
2015-085018 2015.04.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.10.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/061070 2016.04.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/167152 JA 2016.10.20

(73)专利权人 麒麟株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 田渊博康

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
代理人 庞东成 褚瑶杨

(51)Int.Cl.
C23C 16/42(2006.01)
C23C 16/44(2006.01)
B65D 23/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 103314131 A, 2013.09.18,
CN 103338928 A, 2013.10.02,
CN 101184669 A, 2008.05.21,
JP 2013022923 A, 2013.02.04,
JP 2014005071 A, 2014.01.16,

审查员 王子瑜

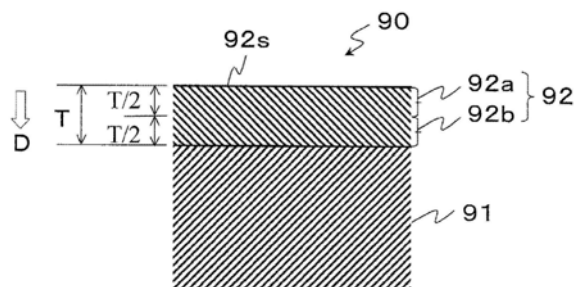
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54)发明名称

阻气性塑料成型体及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供阻气性和透明性优异的阻气性塑料成型体及其制造方法。本发明的阻气性塑料成型体(90)是具备塑料成型体(91)和设置于塑料成型体(91)的表面的阻气薄膜(92)的阻气性塑料成型体,其中,阻气薄膜(92)含有硅(Si)、碳(C)和氧(O)作为构成元素,并且在按条件(1)进行X射线电子分光分析时,在Si-C键能的出峰位置具有观察到主峰的区域。条件(1):将测定范围设定为95eV~105eV。



1. 一种阻气性塑料成型体,其是具备塑料成型体和设置于该塑料成型体的表面的阻气薄膜的阻气性塑料成型体,其特征在于,

所述阻气薄膜含有硅(Si)、碳(C)和氧(O)作为构成元素,并且在按条件(1)进行X射线电子分光分析时,在Si-C键能的出峰位置观察到主峰,该主峰是在条件(1)下进行峰分离而观察到的峰中的强度最高的峰,

条件(1):将测定范围设定为95eV~105eV。

2. 如权利要求1所述的阻气性塑料成型体,其特征在于,

所述阻气薄膜在深度方向上具有倾斜组成,

所述深度方向是从所述阻气薄膜的表面朝向所述塑料成型体的方向,所述倾斜组成是Si、O或C中的至少一种的含量在所述深度方向上连续性地或阶梯性地发生变化的组成,

在将所述阻气薄膜在所述深度方向上二等分并设与所述塑料成型体相反的一侧为上层、设所述塑料成型体侧为下层时,

所述上层中的由(数学式1)表示的C含有率高于所述上层中的由(数学式2)表示的Si含有率,

(数学式1) C含有率[%] = {(C含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100
数学式1中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量;

(数学式2) Si含有率[%] = {(Si含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100
数学式2中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

3. 如权利要求2所述的阻气性塑料成型体,其特征在于,所述上层中的由(数学式3)表示的O含有率低于所述上层中的Si含有率,

(数学式3) O含有率[%] = {(O含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100
数学式3中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的阻气性塑料成型体,其特征在于,

所述阻气薄膜在深度方向上具有倾斜组成,

所述深度方向是从所述阻气薄膜的表面朝向所述塑料成型体的方向,所述倾斜组成是Si、O或C中的至少一种的含量在所述深度方向上连续性地或阶梯性地发生变化的组成,

在将所述阻气薄膜在所述深度方向上二等分并设与所述塑料成型体相反的一侧为上层、设所述塑料成型体侧为下层时,

所述下层中的由(数学式1)表示的C含有率高于所述下层中的由(数学式3)表示的O含有率,

(数学式1) C含有率[%] = {(C含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100
数学式1中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量;

(数学式3) O含有率[%] = {(O含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100
数学式3中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

5. 一种阻气性塑料成型体的制造方法,其特征在于,具有下述工序:

排气工序,对真空腔室的内部进行排气,将所述真空腔室内调整成初期压力 P_0 以下;

准备工序,在所述真空腔室内的压力被调整成 P_0 以下且配置在真空腔室内的具有碳化钽相的发热体未被加热时,将含硅的烃气体导入到所述真空腔室内而将该真空腔室内的压力调整成所述 P_0 ;以及

成膜工序,一边将所述含硅的烃气体继续导入到所述真空腔室中一边对所述发热体进行加热,在容纳在所述真空腔室内的塑料成型体的表面形成阻气薄膜;

所述 P_0 为1.5Pa。

6.如权利要求5所述的阻气性塑料成型体的制造方法,其特征在于,

在所述准备工序中,将所述真空腔室内的压力调整成所述 P_0 后,使所述真空腔室内的压力达到高于所述 P_0 的压力 P_A ,

在所述成膜工序中,使所述真空腔室内的压力达到高于所述 P_A 的压力 P_B 。

7.如权利要求6所述的阻气性塑料成型体的制造方法,其特征在于, $(P_B - P_A) / P_0$ 为0.11以上。

阻气性塑料成型体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻气性塑料成型体及其制造方法。

背景技术

[0002] 以往,作为形成具有阻气性的薄膜(以下有时也称为阻气薄膜)的技术,已知有发热体CVD法。发热体CVD法也被称为Cat-CVD法或热丝CVD法,该方法使原料气体与发热的发热体接触而发生分解,将所生成的化学种直接地或在气相中经过反应过程后以薄膜的形式堆积在塑料成型体的表面上(例如,参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:W02012/091097号公报

[0006] 专利文献2:W02013/099960号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 对于塑料成型体,除了要求高阻气性以外,有时还要求高透明性。在专利文献1所述的方法中,阻气性优异,但是透明性不足。

[0009] 本发明的目的在于提供阻气性和透明性优异的阻气性塑料成型体及其制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明的阻气性塑料成型体是具备塑料成型体和设置于该塑料成型体的表面的阻气薄膜的阻气性塑料成型体,其特征在于,

[0012] 上述阻气薄膜含有硅(Si)、碳(C)和氧(O)作为构成元素,并且在按条件(1)进行X射线电子分光分析时,在Si-C键能的出峰位置具有观察到主峰的区域。

[0013] 条件(1):将测定范围设定为95eV~105eV。

[0014] 在本发明的阻气性塑料成型体中,优选上述阻气薄膜在深度方向上具有倾斜组成,在将上述阻气薄膜在深度方向上二等分并设与上述塑料成型体相反的一侧为上层、设上述塑料成型体侧为下层时,上述上层中的由(数学式1)表示的C含有率高于上述上层中的由(数学式2)表示的Si含有率。

[0015] (数学式1) C含有率[%] = {(C含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0016] 数学式1中,Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0017] (数学式2) Si含有率[%] = {(Si含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0018] 数学式2中,Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0019] 在本发明的阻气性塑料成型体中,优选上述上层中的由(数学式3)表示的O含有率低于上述上层中的Si含有率。

[0020] (数学式3) O含有率[%] = {(O含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0021] 数学式3中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0022] 在本发明的阻气性塑料成型体中, 优选上述阻气薄膜在深度方向上具有倾斜组成, 在将上述阻气薄膜在深度方向上二等分并设与上述塑料成型体相反的一侧为上层、设上述塑料成型体侧为下层时, 上述下层中的由(数学式1)表示的C含有率高于上述下层中的由(数学式3)表示的O含有率。通过使下层中的C含有率高于O含有率, 能够提高薄膜与塑料成型体的密合性。

[0023] (数学式1) C含有率[%] = {(C含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0024] 数学式1中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0025] (数学式3) O含有率[%] = {(O含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0026] 数学式3中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0027] 本发明的阻气性塑料成型体的制造方法的特征在于, 具有下述工序: 排气工序, 对真空腔室的内部进行排气, 将上述真空腔室内调整成初期压力 P_0 以下; 准备工序, 在上述真空腔室内的压力被调整成 P_0 以下且配置在真空腔室内的具有碳化钽相的发热体未被加热时, 将含硅的烃气体导入到上述真空腔室内而将该真空腔室内的压力调整成上述 P_0 ; 以及成膜工序, 一边将上述含硅的烃气体继续导入到上述真空腔室中一边对上述发热体进行加热, 在容纳在上述真空腔室内的塑料成型体的表面形成阻气薄膜。

[0028] 在本发明的阻气性塑料成型体的制造方法中, 优选在上述准备工序中, 将上述真空腔室内的压力调整成上述 P_0 后, 使上述真空腔室内的压力达到高于上述 P_0 的压力 P_A , 在上述成膜工序中, 使上述真空腔室内的压力达到高于上述 P_A 的压力 P_B 。

[0029] 在本发明的阻气性塑料成型体的制造方法中, 优选 $(P_B - P_A) / P_0$ 为0.11以上。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明能够提供阻气性和透明性优异的阻气性塑料成型体及其制造方法。

附图说明

[0032] 图1是示出本实施方式的阻气性塑料成型体的一例的截面图。

[0033] 图2是示出现有成膜装置的一例的概略图。

[0034] 图3是示出本实施方式的制造方法中的真空腔室内的压力变化和发热体的温度变化的一例的示意图。

[0035] 图4是按条件(1)对薄膜表面进行XPS分析得到的Si2p的窄区扫描光谱, (a)为实施例1的薄膜、(b)为比较例1的薄膜。

[0036] 图5是实施例1的深度分布。

[0037] 图6是比较例1的深度分布。

具体实施方式

[0038] 接下来示出实施方式对本发明进行详细说明, 但并不解释为将本发明限于这些记

载。只要可发挥出本发明的效果,也可以对实施方式进行各种变形。

[0039] 图1是示出本实施方式的阻气性塑料成型体的一例的截面图。本实施方式的阻气性塑料成型体90是具备塑料成型体91和设置于塑料成型体91的表面的阻气薄膜92的阻气性塑料成型体,其中,阻气薄膜92含有硅(Si)、碳(C)和氧(O)作为构成元素,并且在按条件(1)进行X射线电子分光分析时,在Si-C键能的出峰位置具有观察到主峰的区域。

[0040] 条件(1):将测定范围设定为95eV~105eV。

[0041] 构成塑料成型体91的树脂例如为聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂(PP)、环烯烃共聚物树脂(COC、环状烯烃共聚)、离聚物树脂、聚-4-甲基戊烯-1树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚苯乙烯树脂、乙烯-乙烯醇共聚树脂、丙烯腈树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚缩醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚砜树脂、四氟乙烯树脂、丙烯腈-苯乙烯树脂或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂。这些树脂可以以单层方式使用1种、或者可以将2种以上层积来使用,从生产率的方面考虑,优选为单层。另外,树脂的种类更优选PET。

[0042] 在本实施方式的阻气性塑料成型体90中,包含塑料成型体91为容器、膜或片的形态。其形状可根据目的和用途适当地设定,对其没有特别限定。容器包括具有盖、塞或密封使用的容器、或者不使用这些而以开口状态使用的容器。开口部的尺寸可以根据内容物适当地设定。塑料容器包括适度具有刚性并具有规定的壁厚的塑料容器和由不具有刚性的片材形成的塑料容器。本发明不受容器的制造方法的限制。内容物例如为水、茶饮料、冷饮、碳酸饮料或果汁饮料等饮料、或者为液体、粘性体、粉末或固体状的食品。另外,容器也可以为可回收容器或一次性容器中的任一种。膜或片包括长条的片状物或切片。膜或片不论是拉伸的或未拉伸的均可。本发明不受塑料成型体91的制造方法的限制。

[0043] 塑料成型体91的厚度可以根据目的和用途适当地设定,对其没有特别限定。塑料成型体91例如为饮料用瓶等容器的情况下,瓶的壁厚优选为50 μ m~500 μ m、更优选为100 μ m~350 μ m。另外,塑料成型体91为构成包装袋的膜的情况下,膜的厚度优选为3 μ m~300 μ m、更优选为10 μ m~100 μ m。塑料成型体91为电子纸或有机EL等平板显示屏的基板的情况下,膜的厚度优选为25 μ m~200 μ m、更优选为50 μ m~100 μ m。塑料成型体91为用于形成容器的片的情况下,片的厚度优选为50 μ m~500 μ m、更优选为100 μ m~350 μ m。并且,塑料成型体91为容器的情况下,阻气薄膜92设置于其内壁面或外壁面中的任意一面或两面。另外,塑料成型体91为膜的情况下,阻气薄膜92设置于单面或双面。

[0044] 阻气薄膜92含有硅(Si)、碳(C)和氧(O)作为构成元素,并且在按条件(1)进行X射线电子分光分析时,在Si-C键能的出峰位置具有观察到主峰的区域。

[0045] 条件(1):将测定范围设定为95eV~105eV。

[0046] 通过在Si-C键能的出峰位置具有观察到主峰的区域,阻气薄膜92成为透明性优异的薄膜。在本说明书中,主峰是指在条件(1)下进行峰分离而观察到的峰中的强度最高的峰。

[0047] 对于阻气薄膜92所含有的化合物的成键方式,除了Si-C键以外,例如还有Si-Si键、Si-H键、Si-O键、C-H键、C-C键、C-O键、C=O键、Si-O-C键、C-O-C键、O-C-O键或O=C-O键。

[0048] 在本实施方式的阻气性塑料成型体中,优选在按条件(1)对阻气薄膜92进行X射线电子分光分析时,在Si-C键能的出峰位置观察到的峰大于在Si-Si键能的出峰位置观察到

的峰。由此能够进一步提高透明性。

[0049] 在本实施方式的阻气性塑料成型体90中,优选上述阻气薄膜在深度方向上具有倾斜组成,在将阻气薄膜92在深度方向D上二等分并设与塑料成型体91相反的一侧为上层92a、设塑料成型体91侧为下层92b时,上层92a中的由(数学式1)表示的C含有率高于上层92a中的由(数学式2)表示的Si含有率(条件1)。由此能够进一步提高透明性。

[0050] (数学式1) C含有率[%] = {(C含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0051] 数学式1中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0052] (数学式2) Si含有率[%] = {(Si含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0053] 数学式2中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0054] 上层92a是指,在设阻气薄膜92的膜厚为T[nm]时,自阻气薄膜92的表面92s起至厚度为T/2[nm]的部分。下层92b是上层92a与塑料成型体91之间的部分,是指自阻气薄膜92与塑料成型体91的界面起至厚度为T/2[nm]的部分。

[0055] 在本实施方式的阻气性塑料成型体90中,阻气薄膜92的膜厚T优选为5nm以上。更优选为10nm以上。若该膜厚T小于5nm,则阻气性有时不充分。另外,阻气薄膜92的膜厚的上限值优选为200nm。更优选为100nm。阻气薄膜92的膜厚若超过200nm,则容易由于内部应力而产生裂纹。

[0056] 阻气薄膜92在深度方向D上具有倾斜组成。如图1所示,深度方向D是指从阻气薄膜92的表面92s朝向塑料成型体91的方向。倾斜组成是指Si、O或C中的至少一种的含量在深度方向D上连续性地或阶梯性地发生变化的组成。阻气薄膜92在深度方向D上具有倾斜组成并非是指上层92a和下层92b分别具有独立的倾斜组成,而是指上层92a和下层92b具有一系列的倾斜组成,在两者之间不具有明确的边界。倾斜组成可以在上层92a和下层92b的整个区域倾斜、或者也可以在上层92a或下层92b的一部分具有未倾斜的部分。需要说明的是,阻气薄膜92在深度方向D上具有倾斜组成可以通过在XPS分析中进行氩离子蚀刻并同时测定深度分布来确认。

[0057] 在本实施方式的阻气性塑料成型体90中,优选上层92a中的由(数学式3)表示的O含有率低于上层92a中的由(数学式2)表示的Si含有率(条件2)。除了具有条件1还具有条件2,从而在上层92a中,C含有率最高,其次为Si含有率、O含有率,能够进一步提高透明性。

[0058] (数学式3) O含有率[%] = {(O含量[原子%]) / (Si、O和C的总含量[原子%])} × 100

[0059] 数学式3中, Si、O或C的含量为Si、O和C这3种元素的细分含量。

[0060] 上层92a的C含有率优选为40%~60%、更优选为43%~58%。上层92a的Si含有率优选为20%~40%、更优选为25%~38%。上层92a的O含有率优选为5%~30%、更优选为7%~28%。Si含有率、C含有率或O含有率例如可以通过对阻气薄膜92进行XPS分析来测定。

[0061] 在本实施方式的阻气性塑料成型体中,优选下层92b中的由(数学式1)表示的C含有率高于下层92b中的由(数学式3)表示的O含有率(条件3)。下层92b中,通过使C含有率高于O含有率,能够提高薄膜与塑料成型体的密合性。

[0062] 条件1~3中的Si含有率、O含有率和C含有率的高低关系如下进行判断:在阻气薄

膜的深度分布中,从Si分布、O分布和C分布中选择一个在上层和下层各具有一个极值的分布,利用该选择出的分布在上层或下层的各极值处的Si、O或C的原子浓度的高低关系进行判断(判断基准1)。在判断基准1中,在具有多个在上层和下层各具有一个极值的分布的情况下,进行选择的优先顺序为O分布、C分布、Si分布的顺序。或者,条件1~3中的Si含有率、O含有率和C含有率的高低关系利用整个上层或整个下层中的Si含有率、O含有率和C含有率的高低关系进行判断(判断基准2)。判断基准2中,整个上层或整个下层中的Si含有率、O含有率和C含有率例如可以以阻气薄膜的深度分布中的Si、O和C的各分布在上层或下层中的原子浓度的累积值的形式来求出。在本实施方式中,在判断基准1或判断基准2中的至少任意一者满足条件1时,判断为条件1成立。当然,判断基准1和判断基准2这两者满足条件1时,也判断为条件1成立。对于条件2或条件3,也与条件1同样地判断条件2或条件3是否成立。

[0063] 在阻气薄膜92中,除了Si、C和O以外,还可以包含其他元素。其他元素例如为钽(Ta)等源自发热体的金属元素、氢(H)或氮(N)。

[0064] 阻气薄膜92优选实质上为无色透明的。在本说明书中,实质上无色透明是指,以JIS K 7105-1981“塑料的光学特性试验方法”中的色差即着色度 b^* 值作为指标, b^* 值为2.0以下的情况。 b^* 值更优选为1.7以下。 b^* 值可以利用数学式4求出。需要说明的是,数学式4中,Y或Z为三刺激值。另外,本发明中的 b^* 值与目视的相关性大致如表1所示。

[0065] [数学式4]

[0066] $b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$

[0067] [表1]

	b*值	0~2	2~4	4~6	6~8	8~
[0068] 目视时的表现		无色	极浅的黄褐色	浅黄褐色	稍深的黄褐色	深黄褐色

[0069] 本实施方式的阻气性塑料成型体90优选利用数学式5求出的阻隔性改良率(Barrier Improvement Factor,下文称为BIF)为5以上。更优选为10以上。作为具体例,在500ml的PET瓶(高度133mm、瓶身外径64mm、口部外径24.9mm、口部内径21.4mm、壁厚300 μ m和树脂量29g)中,可以设氧透过率为0.0070cc/容器/天以下。在720ml的PET瓶中,可以设氧透过率为0.0098cc/容器/天以下。

[0070] (数学式5) $BIF = [\text{未形成薄膜的塑料成型体的氧透过率}] / [\text{阻气性塑料成型体的氧透过率}]$

[0071] 本实施方式的阻气性塑料成型体例如可利用图2所示的现有的成膜装置进行制造。图2所示的成膜装置为W02013/099960号公报(专利文献2)的图3中示出的装置,装置的详细内容记载于W02013/099960号公报中。此处,使用图2对成膜装置进行简单说明。

[0072] 成膜装置具有:用于进行塑料成型体(图2中为塑料瓶)4的成膜的成膜专用腔室31、以及用于进行塑料成型体4的出入的出入用腔室32,在成膜专用腔室31与出入用腔室32之间设置有闸阀33。

[0073] 在成膜专用腔室31的内部具有在塑料成型体4的表面形成薄膜的反应室。在反应室中配置发热体42和原料气体供给管(未图示)。反应室内能够利用真空泵VP1进行排气。

[0074] 在出入用腔室32的内部具有使成膜前的塑料成型体4待机的待机室。待机室内能够利用真空泵VP2进行排气。出入用腔室32具有开闭闸56。通过将开闭闸56开启,可将成膜

前的塑料成型体4导入到待机室内、或将成膜后的塑料成型体4从待机室中取出。

[0075] 闸阀33是成膜专用腔室31与出入用腔室32的间隔件。

[0076] 接着,参照图2,以在作为塑料成型体4的塑料瓶的内表面形成阻气薄膜的情况为例,对本实施方式的阻气性塑料成型体的制造方法进行说明。本发明并不对装置进行限定,例如,也可以使用专利文献1的图2所示那样仅具有一个腔室的装置。

[0077] 第一实施方式的阻气性塑料成型体的制造方法具有下述工序:排气工序,对真空腔室(图2中为成膜专用腔室)31的内部进行排气,将真空腔室31内调整成初期压力 P_0 以下;准备工序,在真空腔室31内的压力被调整成 P_0 以下且配置在真空腔室31内的具有碳化钼相的发热体42未被加热时,将含硅的烃气体导入到真空腔室31内而将真空腔室31内的压力调整成 P_0 ;以及成膜工序,一边将含硅的烃气体继续导入到真空腔室31中一边对发热体42进行加热,在容纳在真空腔室31内的塑料成型体(图2中为塑料瓶)4的表面形成阻气薄膜。

[0078] 在排气工序中,闸阀33和开闭闸56为关闭状态。使真空泵VP1工作,对真空腔室(成膜专用腔室)31内进行排气,使真空腔室31内为初期压力 P_0 以下。初期压力 P_0 优选为1.5Pa、更优选为1.0Pa。另外,对于排气工序中的真空腔室31内的压力的下限没有特别限定。

[0079] 在排气工序中,优选在真空腔室31内的排气的同时使真空泵VP2工作,对出入用腔室32内的空气进行排气。此时,出入用腔室32内的压力可以高于、或者低于真空腔室31内的压力。

[0080] 准备工序优选在图2所示的装置中在开启闸阀33而使真空腔室31与出入用腔室32连通的时开始。若开启闸阀33,则真空腔室31内的压力与出入用腔室32内的压力相同。

[0081] 在准备工序中,一边对真空腔室31内进行排气一边导入含硅的烃气体,将真空腔室31内的压力调整成 P_0 。若导入含硅的烃气体,则真空腔室31内的压力急剧上升,在准备工序的初期真空腔室31内的压力有时大幅超过 P_0 (例如超过 P_B)。这种情况下,优选对真空腔室31内进行排气,对真空腔室31内的压力进行调整,使其不会达到例如超过 P_B 那样的较大的压力。另外,为了使准备工序中的真空腔室31内的压力不会达到例如超过 P_B 那样的较大的压力,可以在排气工序中将真空腔室31内的压力调整成低于 P_0 。真空腔室31内的压力可通过例如控制含硅的烃气体的流量来进行调整。通过使用含硅的烃气体,能够形成实质上无色透明的阻气薄膜。含硅的烃气体是在成膜工序中作为原料气体使用的气体,例如使用四氯化硅、六甲基二硅烷、乙烯基三甲基硅烷、甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、乙烯基硅烷、二乙基硅烷、丙基硅烷、苯基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷或者甲基三乙氧基硅烷等有机硅烷化合物、八甲基环四硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、四乙氧基硅烷或者六甲基二硅氧烷等有机硅氧烷化合物、或者六甲基硅氮烷等有机硅氮烷化合物。另外,除了这些材料以外,还使用氨基硅烷等。这些含硅的烃之中,优选在构成元素中不含氧或氮的有机硅烷化合物,从构成元素中的碳的比例高于硅、在常温常压下以气体形式进行处理等利用容易性的观点出发,特别优选乙烯基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷或四甲基硅烷。

[0082] 优选至准备工序结束为止,使配置于出入用腔室32的塑料成型体4下降而到达发热体42附近的规定位置。准备工序结束的时刻是真空腔室31内达到规定压力的时刻。规定压力优选高于 P_0 的压力 P_A 。另外,对于到达发热体42附近的规定位置的状态,例如在作为塑

料成型体4的塑料瓶的内表面进行成膜时,如图2所示为发热体42和原料气体供给管(未图示)插入到塑料瓶内的状态。

[0083] 在成膜工序中,一边将含硅的烃气体继续导入到真空腔室31中一边对发热体42进行加热,在塑料成型体4的表面形成阻气薄膜。

[0084] 发热体42例如通过通电进行加热。发热体42具有碳化钽相。通过使用具有碳化钽相的发热体42,能够形成实质上无色透明的阻气薄膜。碳化钽相例如为将钽、钽基合金、或者含有添加剂的钽或钽基合金碳化而成的碳化物。另外,碳化钽相例如可包含 Ta_2C 和 TaC 。碳化钽相可以存在于整个发热体42中、或者存在于发热体42的一部分中。碳化钽相存在于发热体42的一部分中的形态例如为下述形态:发热体42具有中心部和周缘部,碳化钽相仅存在于发热体42的周缘部。此时,中心部优选具有金属钽相。对于发热体42的加热温度没有特别限定,优选为 $1600^{\circ}C$ 以上且小于 $2400^{\circ}C$ 、更优选为 $1850^{\circ}C$ 以上且小于 $2350^{\circ}C$ 、进一步优选为 $2000^{\circ}C$ 以上 $2200^{\circ}C$ 以下。

[0085] 在第一实施方式中,在成膜工序中才对发热体42进行加热,在排气工序和准备工序中不对发热体42进行加热。在准备工序完成之前,真空腔室31内残留的气体仅为大气,若在这样的气氛下对发热体42进行加热,则发热体42容易氧化劣化。另外,为了能够将发热体CVD法在例如塑料瓶的涂覆等实际制造线中加以利用,要求反复使用发热体。发热体在反复使用例如超过1万次时,具有由于氧化劣化而发生变形、发热体的催化剂活性丧失而无法形成阻气性高的薄膜的问题。因此,在第一实施方式中,通过在真空腔室31内在利用含硅的烃气体适度地充满的气氛下对发热体42进行加热,能够抑制发热体42的氧化劣化。其结果,即使发热体在反复使用例如超过1万次的情况下,也能够防止发热体42由于氧化劣化而发生变形。

[0086] 图3是示出本实施方式的制造方法中的真空腔室内的压力变化和发热体的温度变化的一例的示意图。在第一实施方式的阻气性塑料成型体的制造方法中,如图3所示,优选在准备工序中,在将真空腔室31内的压力调整成 P_0 后,使真空腔室31内的压力达到高于 P_0 的压力 P_A ,在成膜工序中,使真空腔室31内的压力达到高于 P_A 的压力 P_B 。由此能够形成具有高透明性和高阻气性的阻气薄膜。

[0087] 在第一实施方式的阻气性塑料成型体的制造方法中,优选 $(P_B - P_A) / P_0$ 为0.11以上。更优选为0.15以上。能够形成具有高透明性和高阻气性的阻气薄膜。对于 $(P_B - P_A) / P_0$ 的上限没有特别限定,优选为0.67以下、更优选为0.34以下。

[0088] 压力 P_0 、 P_A 和 P_B 为利用压力检测部80检测出的压力。压力检测部80优选如图2所示设置于下腔室口部P。

[0089] 在塑料成型体4的表面形成了规定膜厚的薄膜时,停止发热体42的加热,使所得到的阻气性塑料成型体返回到出入用腔室32中,之后关闭闸阀33,结束成膜工序。

[0090] 在成膜工序后,使设置于出入用腔室32的真空破坏阀(未图示)工作,对出入用腔室32内进行大气开放。此时,优选将真空腔室31内一直设为真空状态,使配置于真空腔室31内的发热体42一直保持在真空状态下。

[0091] 接着,开启开闭闸56将阻气性塑料成型体取出,导入新的未处理的塑料成型体。然后关闭开闭闸56,重复进行上述排气工序、准备工序和成膜工序。

[0092] 至此对具有实质上无色透明的阻气薄膜的阻气性塑料成型体的制造方法进行了

说明,下面对并不那么要求阻气薄膜的高透明性(例如 b^* 大于2且为6以下)的情况进行说明。

[0093] 第二实施方式的阻气性塑料成型体的制造方法具有下述工序:排气工序,对真空腔室31的内部进行排气,将真空腔室31内调整成初期压力 P_0 以下;准备工序,在真空腔室31内的压力被调整成 P_0 以下且配置在真空腔室31内的发热体42未被加热时,将原料气体导入到真空腔室31内,将真空腔室31内的压力调整成 P_0 ;以及成膜工序,一边将原料气体继续导入到真空腔室31中一边对发热体42进行加热,在容纳在真空腔室31内的塑料成型体4的表面形成阻气薄膜。

[0094] 该第二实施方式的制造方法与第一实施方式的制造方法不同点为下述两点。第一点为发热体42的种类。在第一实施方式中,发热体42具有碳化钽相,与此相对,在第二实施方式中未限定发热体42的材质。第二点为所使用的原料气体的种类。在第一实施方式中为含硅的烃气体,与此相对,在第二实施方式中并不限于含硅的烃气体。第二实施方式的制造方法除了上述两点以外,与第一实施方式的制造方法的基本构成相同。因此,此处对于相同的构成省略了说明,仅对不同点进行说明。

[0095] 在第二实施方式中,对于发热体的材质没有特别限定,优选包含选自C、W、Ta、Nb、Ti、Hf、V、Cr、Mo、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd和Pt的组中的一种或两种以上。其中,发热体优选包含例如选自Ta、W、Mo和Nb的组中的一种或两种以上的金属元素。包含金属元素的材料为纯金属、合金、含有添加剂的金属或合金或者金属间化合物。形成合金或金属间化合物的金属可以为上述金属中的两种以上的组合、或者为上述金属与其他金属的组合。其他金属例如为铬。合金或金属间化合物优选含有合计为80原子%以上的选自Ta、W、Mo和Nb的组中的一种或两种以上的金属元素。添加剂例如为氧化锆、氧化钼、氧化钙或氧化硅等氧化物。添加剂的添加量优选为1质量%以下。

[0096] 在第二实施方式中,上述的含硅的烃气体以外的原料气体可以为例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷等烷烃系气体类、乙烯、丙烯或丁炔等烯烃系气体类、丁二烯或戊二烯等二烯烃系气体类、乙炔或甲基乙炔等炔烃系气体类、苯、甲苯、二甲苯、茚、萘或菲等芳香烃气体类、环丙烷或环己烷等环烷烃系气体类、环戊烯或环己烯等环烯烃系气体类、甲醇或乙醇等醇系气体类、丙酮或甲基乙基酮等酮系气体类、或者甲醛或乙醛等醛系气体类。

[0097] 实施例

[0098] 接着举出本发明的实施例进行说明,但本发明并不限于这些示例。

[0099] (实施例1)

[0100] 使用图2所示的成膜装置制造阻气性塑料成型体。使用PET制造的塑料瓶(内容量500ml)作为塑料成型体,使用乙烯基硅烷作为含硅的烃气体,使用碳化钽线($\phi 0.5\text{mm}$)作为发热体。首先如下进行排气工序。在排气工序中,对真空腔室的内部进行排气,将真空腔室内调整成初期压力 $P_0=1.5\text{Pa}$ 以下。接着,如下进行准备工序。在准备工序中,开启闸阀后,向真空腔室内导入含硅的烃气体,将真空腔室内的压力调整成 $P_0\text{Pa}$,之后使其达到高于 $P_0\text{Pa}$ 的 $P_A\text{Pa}$ 。另外,使塑料瓶从出入用腔室下降,将发热体和原料气体供给管插入到塑料瓶的内部。接着,如下进行成膜工序。在成膜工序中,一边继续导入含硅的烃气体一边开始加热发热体,加热至 $2100^\circ\text{C}\sim 2200^\circ\text{C}$,在堆积在塑料瓶的内表面的薄膜达到20nm的时刻停止发热体的加热。其后使塑料瓶返回到出入腔室中并关闭闸阀,同时停止气体的供给。另外,在成

膜工序中,使真空腔室内的压力达到高于 P_A Pa的 P_B Pa。各工序中的压力 P_A 、 P_B 按照 $(P_B-P_A)/P_0$ 为0.16的方式进行调整。成膜工序结束后,对出入腔室内进行大气释放,取出所得到的阻气性塑料成型体,投入新的未处理的塑料瓶,关闭开闭阀。重复进行这一系列的成膜作业。

[0101] (实施例2)

[0102] 除了将各工序中的压力 P_A 、 P_B 按照 $(P_B-P_A)/P_0$ 为0.15的方式进行调整以外,与实施例1同样地制造阻气性塑料成型体。

[0103] (实施例3)

[0104] 除了将各工序中的压力 P_A 、 P_B 按照 $(P_B-P_A)/P_0$ 为0.11的方式进行调整以外,与实施例1同样地制造阻气性塑料成型体。

[0105] (比较例1)

[0106] 使用未进行碳化处理的钽线($\phi 0.5\text{mm}$)作为发热体,不进行准备工序,将薄膜的膜厚变更为36nm,除此以外,与实施例1同样地制造阻气性塑料成型体。

[0107] (XPS分析-组成分析)

[0108] 使用XPS装置(型号:QUANTERASXM、PHI公司制造),对实施例1和比较例1中的由第1次的一系列成膜作业得到的塑料瓶的薄膜表面进行分析。将薄膜表面的构成元素的比率列于表2。XPS分析的条件如下。

[0109] 测定条件

[0110] 激发X射线:Al mono

[0111] 检测区域:100 $\mu\text{m}\phi$

[0112] 取出角:90deg

[0113] 检测深度:约8nm

[0114] [表2]

	元素比率[原子%]		
	Si	O	C
[0115] 实施例1	26.4	14.3	59.3
比较例1	33	29.5	37.5

[0116] (XPS分析-键能)

[0117] 使用上述的XPS装置按条件(1)对实施例1和比较例1中的由第1次的一系列成膜作业得到的塑料瓶的薄膜表面进行分析。试验片和分析条件与组成分析相同。

[0118] 图4是按条件(1)对薄膜表面进行XPS分析得到的Si2p的窄区扫描光谱,(a)为实施例1的薄膜、(b)为比较例1的薄膜。如图4所示,在实施例1中,在Si-C键能的出峰位置观察到了主峰,与此相对,在比较例1中,在Si-Si键能的出峰位置观察到了主峰。

[0119] (XPS分析-深度分布分析)

[0120] 一边使用上述的XPS装置进行氩离子蚀刻,一边对实施例1和比较例1中的由第1次的一系列成膜作业得到的塑料瓶的薄膜的深度分布进行分析。试验片和分析条件与组成分析相同。此处,在考虑将阻气薄膜在深度方向上进行二等分时,在实施例1中将与塑料成型体相反一侧的10nm作为上层,将塑料成型体侧的10nm作为下层;在比较例1中将与塑料成型

体相反一侧的18nm作为上层,将塑料成型体侧的18nm作为下层。

[0121] 图5是实施例1的深度分布。在图5中,0和C的分布在上层和下层各具有一个极值,因而选择优先顺序最高的0的分布,对于0的分布的极值处的Si、C和0的含有率进行比较。在图5中,0的分布的极值在上层所包含的溅射时间(Sputter Time)1.5分钟时具有极小值,在下层所包含的溅射时间6.0分钟时具有极大值。如图5所示,在实施例1中,溅射时间1.5分钟时的C含有率高于溅射时间1.5分钟时的Si含有率。另外,如图5所示,在实施例1中,溅射时间1.5分钟时的0含有率低于溅射时间1.5分钟时的Si含有率。根据以上能够确认到,在实施例1中,上层的0分布的极值处的组成中,C含有率最高,其次为Si含有率、0含有率。

[0122] 图6是比较例1的深度分布。在图6中,0和C的分布在上层和下层各具有一个极值,因而选择优先顺序最高的0的分布,对0的分布的极值中的Si、C和0的含量进行比较。在图6中,0的分布的极值在上层所包含的溅射时间6.0分钟时具有极小值,在下层所包含的溅射时间13.5分钟时具有极大值。如图6所示,在比较例1中,溅射时间6.0分钟时的C含有率低于溅射时间6.0分钟时的Si含有率。另外,如图6所示,在比较例1中,溅射时间6.0分钟时的0含有率低于溅射时间6.0分钟时的Si含有率。根据以上能够确认到,在比较例1中,上层的0分布的极值处的组成中,Si含有率最高。

[0123] 在图5中,求出上层中的Si、C和0的各原子浓度的累积值,结果能够确认到,在实施例1中,上层的C含有率最高,其次为Si含有率、0含有率。另外,在图6中,求出上层中的Si、C和0的各原子浓度的累积值,结果能够确认到,在比较例1中,上层的Si含有率最高,其次为C含有率、0含有率。

[0124] 另外,如图5所示,在实施例1中,溅射时间6.0分钟时的C含有率高于溅射时间6.0分钟时的Si含有率,溅射时间6.0分钟时的0含有率高于溅射时间6.0分钟时的Si含有率。与此相对,如图6所示,在比较例1中,溅射时间13.5分钟时的C含有率低于溅射时间13.5分钟时的Si含有率,溅射时间13.5分钟时的0含有率高于溅射时间13.5分钟时的Si含有率。

[0125] 在图5中,求出下层中的Si、C和0的各原子浓度的累积值,结果能够确认到,在实施例1中,下层的C含有率最高,其次为0含有率、Si含有率。另外,在图6中,求出下层中的Si、C和0的各原子浓度的累积值,结果能够确认到,在比较例1中,下层的0含有率最高,其次为Si含有率、C含有率。

[0126] (透明性评价)

[0127] 对于实施例和比较例使用由第1次的一系列成膜作业得到的塑料瓶进行透明性的评价。透明性以b*值进行评价。b*值使用在自记分光光度计(U-3900型、日立公司制造)上安装该公司制造的60Φ积分球附属装置(红外可见近红外用)而得到的装置进行测定。作为检测器,使用超高灵敏度光电子倍增管(R928:紫外可见用)和冷却型PbS(近红外区域用)。在测定波长为380nm至780nm的范围测定透过率。通过测定PET瓶的透过率,能够计算出仅阻气薄膜的透过率测定,但本实施例的b*值直接表示出了以也包含PET瓶的吸收率的形式计算出的值。测定中使用在光泽度的测定中使用的试验片。将3张的平均值作为b*值并列于表3中。

[0128] (阻气性评价)

[0129] 对于实施例和比较例使用在一系列成膜作业的重复次数为第1次、第100次、第200次时所得到的各塑料瓶进行阻气性评价。阻气性利用BIF进行评价。首先,对于实施例或比

较例的各塑料瓶进行氧透过率测定。氧透过率使用氧透过率测定装置(型号:Oxtran 2/20、Modern Control公司制造)在23℃、90%RH的条件下进行测定,从测定开始起进行24小时的调节(conditioning),将从测定开始起经过72小时后的值作为氧透过率。对于BIF,在数学式5中,将未成膜瓶的氧透过率的值作为未形成薄膜的塑料成型体的氧透过率、将实施例或比较例的各塑料瓶的氧透过率的值作为阻气性塑料成型体的氧透过率进行计算。评价基准如下。将评价结果列于表3。

[0130] ◎:各塑料瓶的BIF为10以上(实用水平)。

[0131] ○:各塑料瓶的BIF为5以上且小于10(实用下限水平)。

[0132] ×:各塑料瓶的BIF小于5(不适于实用水平)。

[0133] (机械耐久性评价)

[0134] 将一系列成膜作业重复进行1万次后,将发热体从成膜装置中取出,利用手指把持自返回部起40mm~80mm的部分,确认强度。评价基准如下。将评价结果列于表3。

[0135] ○:发热体直线部维持±1.5mm的范围,即使用手指把持也未发生破损(实用水平)。

[0136] △:发热体直线部维持±3.0mm的范围,即使用手指把持也未发生破损(实用下限水平)。

[0137] ×:发热体直线部超过±3.0mm的范围,由于用手指把持而发生破损(不适于实用水平)。

[0138] [表3]

[0139]

	(P _B -P _A)/P ₀	透明性 b*值	阻气性		机械耐久性
			重复次数	判定	
实施例1	0.16	1.2	第1次	◎	○
			第100次	◎	
			第200次	◎	
实施例2	0.15	1.4	第1次	◎	○
			第100次	◎	
			第200次	◎	
实施例3	0.11	0.9	第1次	◎	○
			第100次	○	
			第200次	○	
比较例	-	7.0	第1次	◎	×
			第100次	×	
			第200次	×	

[0140] 如表3所示,各实施例中均实质上无色透明且具有高阻气性。另外,与比较例1相比能够确认到,各实施例为发热体的催化活性、强度以及耐久性优异的制造方法。特别是在实施例1和实施例2中,即使将发热体反复使用1万次以上,发热体的催化活性也未丧失,能够形成阻气性高的薄膜。另外,在各实施例中, $(P_B - P_A)/P_0$ 为0.11以上,能够形成具有高透明性和高阻气性的阻气薄膜。实施例1、2中, $(P_B - P_A)/P_0$ 为0.15以上,即使反复使用发热体,也仍保持了阻气性高的状态。

[0141] 符号说明

- [0142] 4 塑料成型体(塑料瓶)
- [0143] 31 成膜专用腔室(真空腔室)
- [0144] 32 出入用腔室
- [0145] 33 闸阀
- [0146] 42 发热体
- [0147] 56 开闭闸
- [0148] 80 压力检测部
- [0149] VP1 真空泵
- [0150] VP2 真空泵
- [0151] 90 阻气性塑料成型体
- [0152] 91 塑料成型体
- [0153] 92 阻气薄膜
- [0154] 92a 上层
- [0155] 92b 下层
- [0156] 92s 阻气薄膜的表面

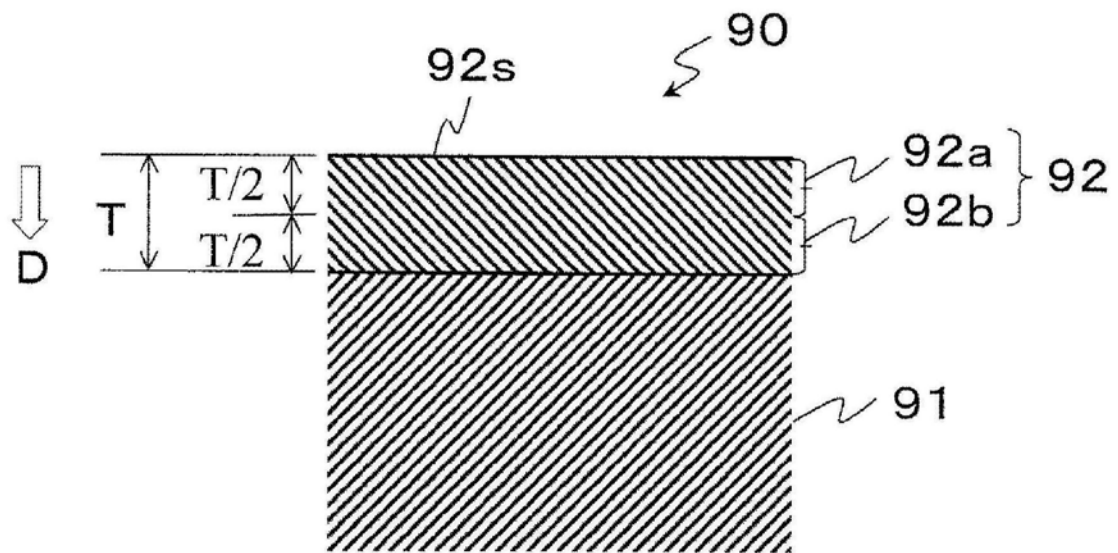


图1

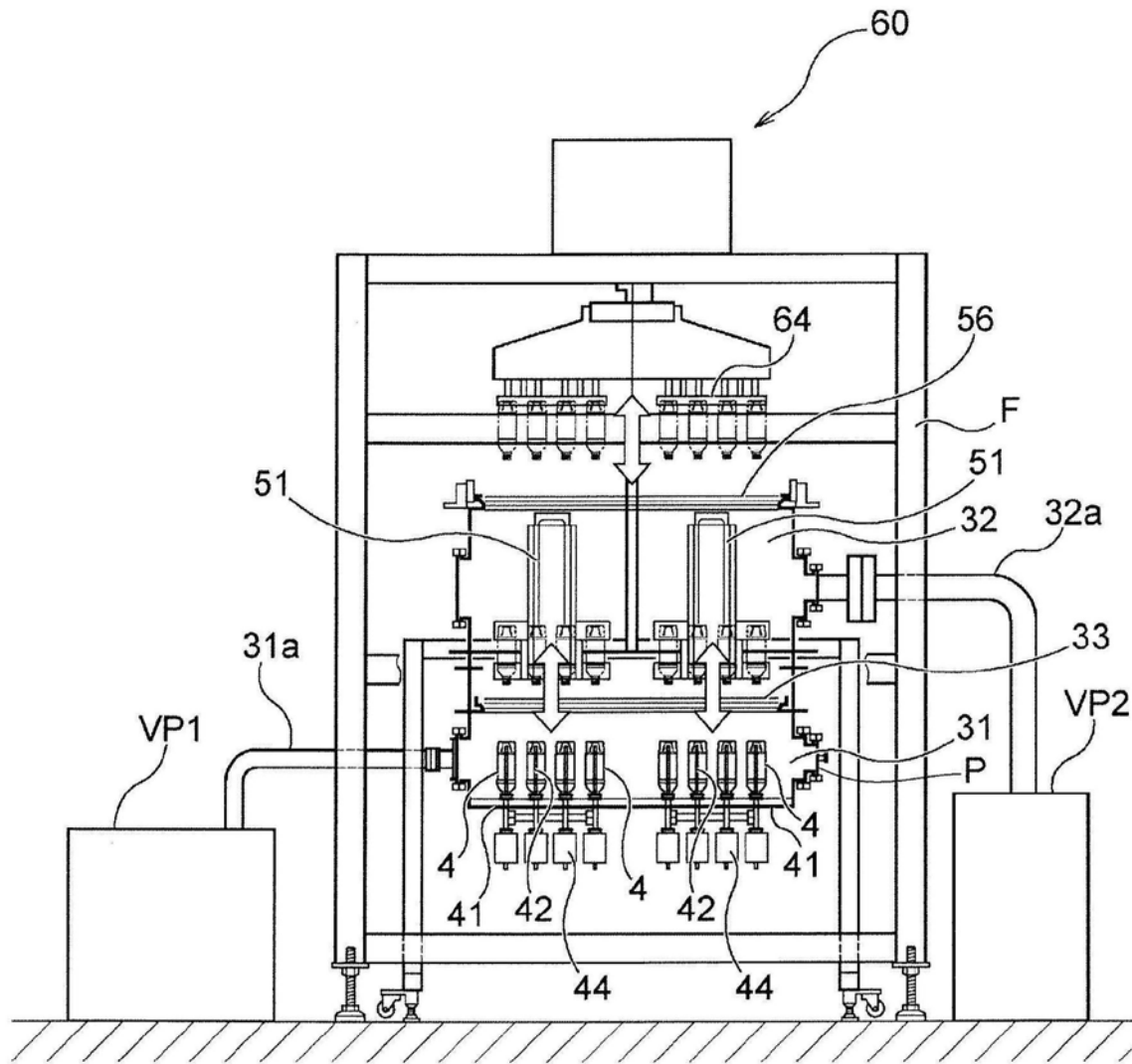


图2

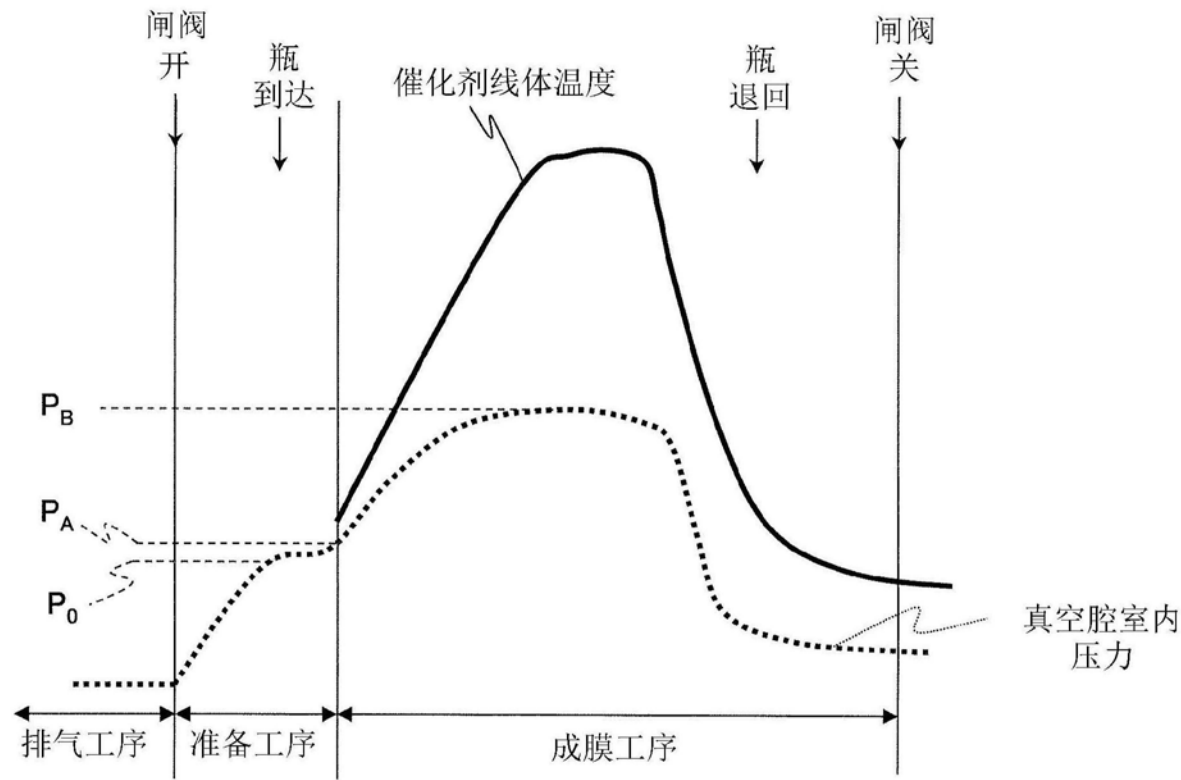


图3

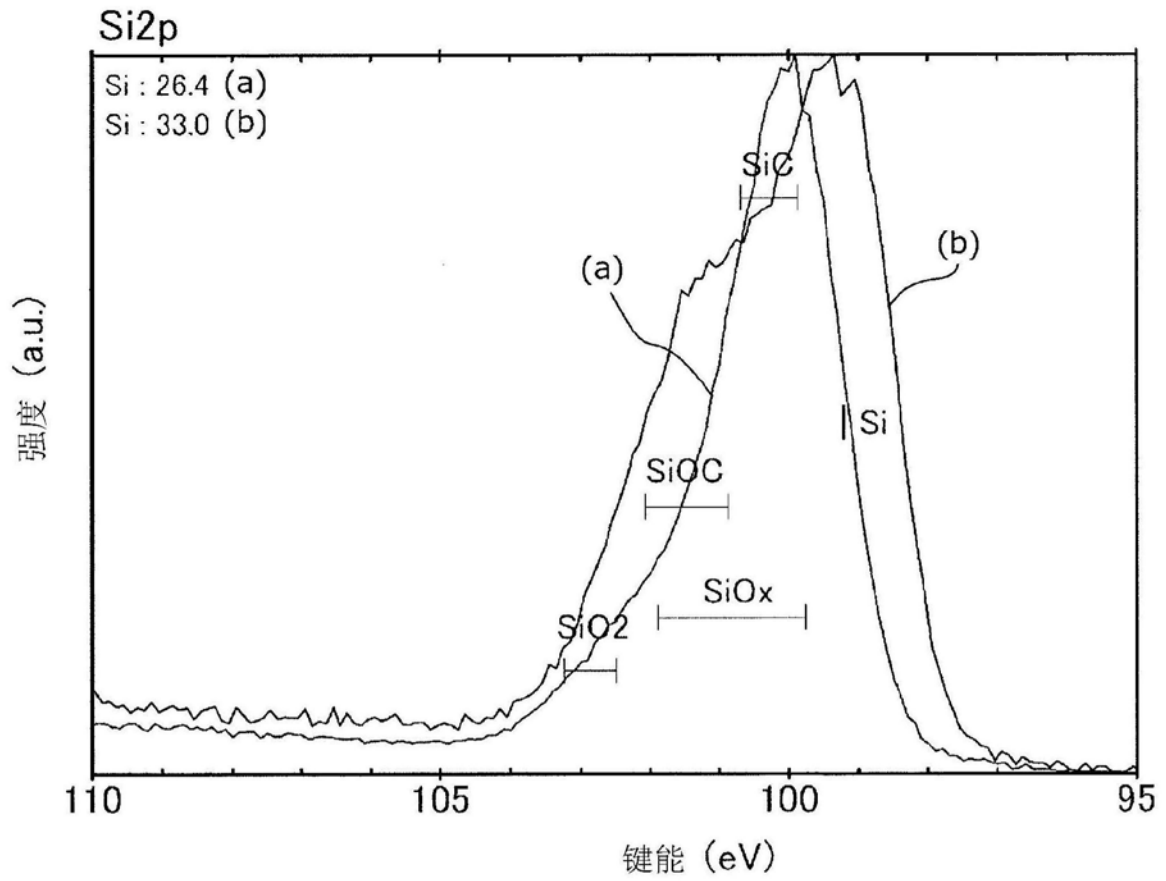


图4

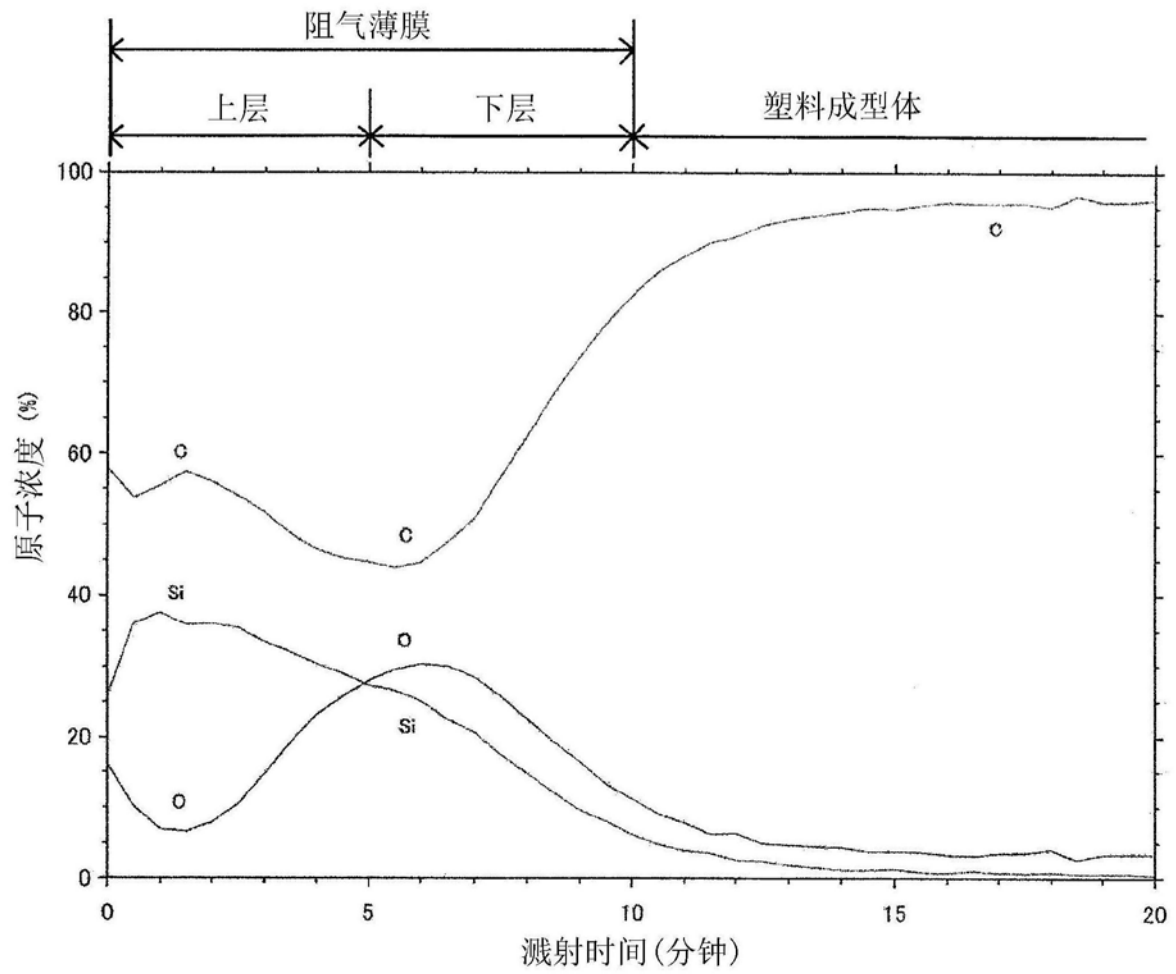


图5

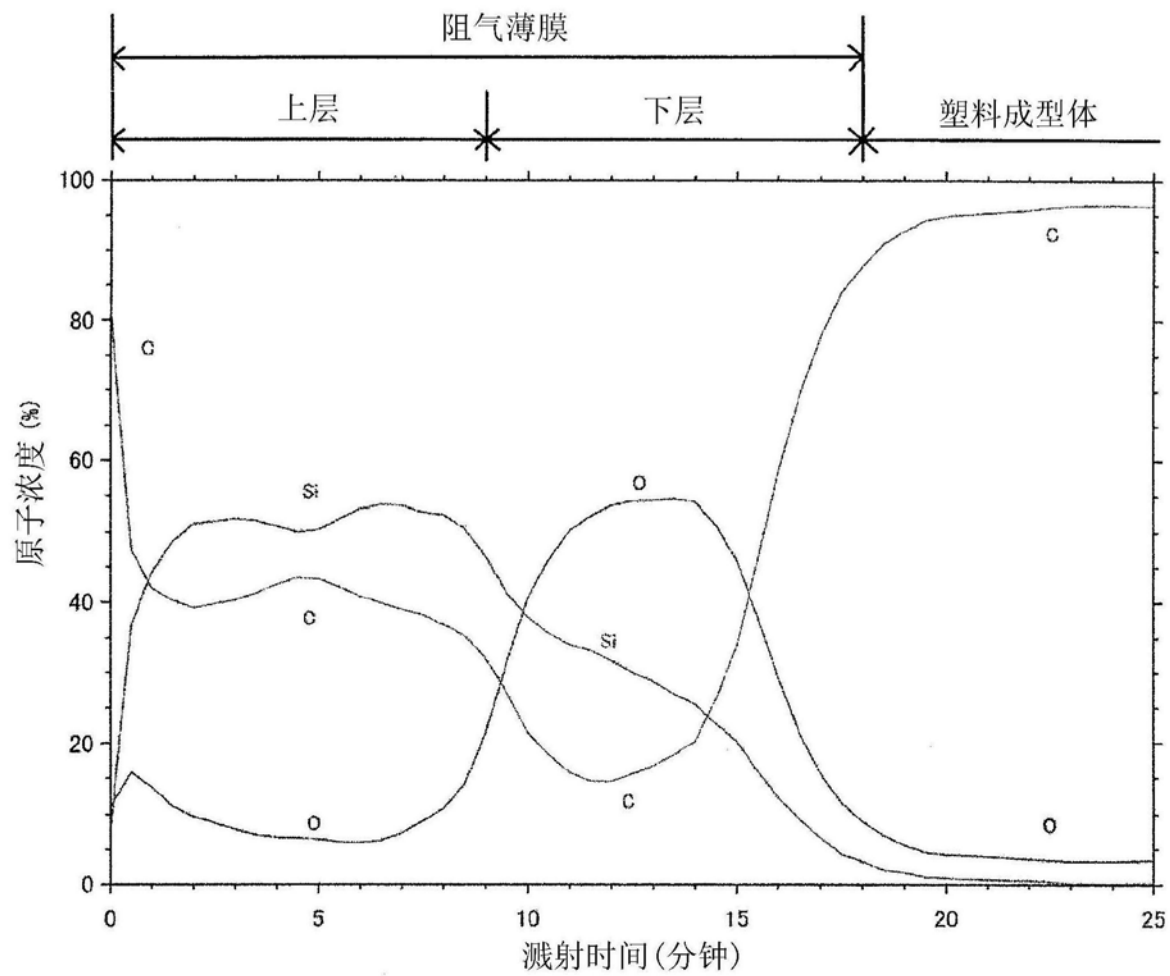


图6