

(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2005-290560
(P2005-290560A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

C23C 16/42
A61J 1/05
B32B 9/00
C23C 16/40
C23C 16/511

F 1

C 23 C 16/42
 B 32 B 9/00
 C 23 C 16/40
 C 23 C 16/511
 C 23 C 16/515

テーマコード(参考)

4 F 1 O O
 4 K O 3 O

審査請求 未請求 請求項の数 42 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-108197 (P2005-108197)
 (22) 出願日 平成17年4月5日 (2005.4.5)
 (31) 優先権主張番号 102004017236.6
 (32) 優先日 平成16年4月5日 (2004.4.5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人	501010568 ショット アーゲー S C H O T T A G ドイツ、55122 マインツ、ハッテン ベルグシュトラーセ 10
(74) 代理人	100064447 弁理士 岡部 正夫
(74) 代理人	100085176 弁理士 加藤 伸晃
(74) 代理人	100106703 弁理士 産形 和央
(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 謙
(74) 代理人	100096943 弁理士 白井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された耐薬品性を有する複合材料

(57) 【要約】

【課題】被膜の優れた接着およびバリヤー作用ならびに改良された耐薬品性により特徴付けられる複合材料およびこのタイプの複合材料を製造する方法を提供すること。

【解決手段】基体、有機接着層、無機バリヤー層および薬品バリヤー作用を備えた有機保護層を有する複合材料、および該複合材料の製造方法。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基体と、該基体上にあって炭素含有金属化合物を含む有機接着層と、該接着層上にあって金属化合物を含む無機バリヤー層と、さらに該バリヤー層上にあって少なくとも炭素を10%含有する化合物を含む薬品バリヤー作用のある有機保護層とを含む複合材料。

【請求項 2】

前記基体が、プラスチックを含むことを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記プラスチックが、以下の材料：

ポリ環状炭化水素、

ポリカーボネート、

ポリエステル、

ポリエチレンテレフタレート、

ポリスチレン、

ポリエチレン、特にH D P E、

ポリプロピレン、

ポリオレフィン、

ポリメチルメタクリレート、

P E S

の1つまたは複数を含むことを特徴とする請求項2に記載の複合材料。

10

20

【請求項 4】

前記基体が、中空体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 5】

前記中空体が、内面塗装されていることを特徴とする請求項4に記載の複合材料。

【請求項 6】

前記保護層が、無定形炭化水素化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記保護層が、金属化合物、特に酸化金属化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の複合材料。

30

【請求項 8】

前記接着層および/または前記バリヤー層が、酸化金属化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項 9】

前記接着層および/または前記保護層が、同じ金属を含有する酸化金属化合物を含有することを特徴とする請求項7および8に記載の複合材料。

【請求項 10】

前記バリヤー層が、前記接着層および前記保護層と同じ金属を含有する酸化金属化合物を含むことを特徴とする請求項9に記載の複合材料。

40

【請求項 11】

前記接着層が、 SiO_xC_y （ただし、 $1.0 \times 2.8 \leq x \leq 0.1 \times 2.8$ ）を含み、

前記バリヤー層が、 SiO_x （ただし、 $1.0 \times 2.8 \leq x \leq 0.1 \times 2.8$ ）を含み、

前記保護層が、 SiO_xC_y （ただし、 $1.0 \times 2.8 \leq x \leq 0.1 \times 2.8$ ）を含む

ことを特徴とする請求項10に記載の複合材料。

【請求項 12】

前記接着層が、 SiO_xC_y （ただし、 $1.1 \times 2.0 \leq x \leq 0.5 \times 2.0$ ）を含み、

50

前記バリヤー層が、 SiO_x （ただし、1.5 × 2.5、好ましくは、1.7 × 2.4）を含み、

前記保護層が、 $\text{SiO}_x \text{C}_y$ （ただし、1.1 × 2.0かつ0.5 y 2.0）を含む

ことを特徴とする請求項11に記載の複合材料。

【請求項13】

前記保護層の炭素含有量が、前記接着層の炭素含有量と同等以上であることを特徴とする請求項11または12に記載の複合材料。

【請求項14】

前記接着層が、0.5から500nmまでの厚さ、特に好ましくは、5から50nmまでの厚さであることを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項に記載の複合材料。 10

【請求項15】

前記バリヤー層が、0.5から500nmまでの厚さ、特に好ましくは、5から50nmまでの厚さであることを特徴とする請求項1乃至14のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項16】

前記保護層が、少なくとも1つの单分子層の厚さを有しており、好ましくは、0.5nmから500nmまでの厚さ、特に、2nmから100nmまでの厚さであることを特徴とする請求項1乃至15のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項17】

前記保護層が、耐薬品性、特に、耐加水分解性および／または耐塩基性および／または耐酸性を有することを特徴とする請求項1乃至16のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項18】

前記保護層が、2から10までのpH範囲、特に、5から8までのpH範囲の耐薬品性を有することを特徴とする請求項17に記載の複合材料。

【請求項19】

前記保護層が、疎水性を有することを特徴とする請求項17または18に記載の複合材料。

【請求項20】

炭素含有量が徐々に減少する移行域が、前記接着層から前記バリヤー層にかけて形づくられていることを特徴とする請求項1乃至19のいずれか1項に記載の複合材料。 30

【請求項21】

炭素含有量が徐々に増加する移行域が、前記バリヤー層から前記保護層にかけて形づくられていることを特徴とする請求項1乃至20のいずれか1項に記載の複合材料。

【請求項22】

請求項1乃至21に記載の複合材料を製造する方法であって、以下の：

- 少なくとも1つの基体を、減圧室に持ち込む工程と、
- 該減圧室および／または該基体から排気する工程と、
- 少なくとも1種の金属および炭素を含む第1のプロセスガス、および第1の反応ガスを該減圧室に導入し、電磁エネルギーの導入によりプラズマを発生させ、その結果として炭素含有金属化合物の有機接着層を該基体上に蒸着させる工程と、

40

- 少なくとも1種の金属を含む第2のプロセスガス、および第2の反応ガスを該減圧室に導入し、電磁エネルギーの導入によりプラズマを発生させ、その結果として金属化合物のバリヤー層を該基体上に蒸着させる工程と、

- 少なくとも炭素を含む第3のプロセスガス、および第3の反応ガスを該減圧室に導入し、電磁エネルギーの導入によりプラズマを発生させ、その結果として少なくとも炭素を10%含有する化合物の保護層を該基体上に蒸着させる工程と、

- 該減圧室を開口する工程と、
- 該複合材料を取り出す工程と

を含む方法。

【請求項 2 3】

前記電磁エネルギーの導入が、マイクロ波エネルギーの結合を含むことを特徴とする請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記電磁エネルギーの導入が、パルスマイクロ波エネルギーの結合を含むことを特徴とする請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記マイクロ波パルスが、900から3000MHzまで、特に300から400MHzまでの周波数レンジにあることを特徴とする請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記マイクロ波パルスが、モード、特にTEモードまたはTEMモードをプラズマ中で励起することを特徴とする請求項 2 4 または 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記マイクロ波エネルギーを、アンテナ、溝または誘電体窓を介して結合することを特徴とする請求項 2 3 乃至 2 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 8】

少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物を、第 1 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 2 2 乃至 2 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 9】

ヘキサメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシラザン、好ましくはその酸素との混合物を、第 1 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物を、第 2 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 2 2 乃至 2 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 1】

ヘキサメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシラザン、好ましくはその酸素との混合物を、第 2 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物を、第 3 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 2 2 乃至 3 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 3】

ヘキサメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシラザン、好ましくはその酸素との混合物を、第 3 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

炭化水素化合物を、第 3 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 2 2 乃至 3 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 5】

アセチレンを含有するガスを、第 3 のプロセスガスとして導入することを特徴とする請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

O₂、N₂ または N₂ + NH₃ を、反応ガスとして導入することを特徴とする請求項 2 2 乃至 3 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 7】

O₂ を、第 1、第 2 および第 3 の反応ガスとして導入することを特徴とする請求項 2 9 、 3 1 、 3 3 および 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記接着層および / または前記保護層のケイ素：酸素：炭素の量的比率ならびに前記バリヤー層中のケイ素：酸素の量的比率を、プロセスパラメータを設定することにより調節することを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 3 9】

10

20

30

40

50

前記量的比率を、電磁エネルギーのパラメータおよび／または流れのパラメータを設定することにより調節することを特徴とする請求項38に記載の方法。

【請求項40】

非パルスマイクロ波エネルギーの場合の前記量的比率を、前記マイクロ波エネルギーの平均出力を設定することにより調節することを特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項41】

パルスマイクロ波エネルギーの場合の前記量的比率を、前記マイクロ波エネルギーの、パルス出力、パルス幅およびパルス間隔時間を設定することにより調節することを特徴とする請求項39に記載の方法。

【請求項42】

2から10までのpH範囲、特に5から8までのpH範囲の液体に対する耐薬品性を有する包装材料としてそれを利用することを特徴とする請求項1乃至21のいずれか1項に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体材料と該基体材料の少なくとも一面に塗装したバリヤー層システムとを含む改善された耐薬品性を有する複合材料、および当該複合材料を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

安価で大量生産されるプラスチックは、それらの気体および液体に対する透過性を減少し、これらの流体を化学薬品の攻撃またはUV照射から保護することができさえすれば、高価で特別なプラスチックまたはその他の費用のかかる例えばガラスのような包装材料と同等の特性を得ることができる。

【0003】

それ故、プラスチックの拡散障壁作用を改良するために相応するバリヤー被膜を用いる多数の試みがなされている。この目的のため、ポリマー基体上の薄いSiO_x被膜またはSiO_x塗装システムの蒸着が、ポリマー基体の透過性を、特に酸素および水蒸気に対して減少し、同時に特に材料の透明性を保持するために以前から重要であった。

【0004】

好ましくはポリマー基体にプラズマ助長CVD（化学蒸着）法を用いて塗装するガラスに似た透明な内面バリヤー被膜、例えば、薄いSiO_x被膜または塗装システムを有するPETボトルは、特に飲料産業において著しく適していることが証明されている。

【0005】

プラズマ助長CVD技術、特にプラズマ重合は、およそ40から60nmの厚さを有する酸化ケイ素を含有する非常に薄い層の塗装を可能にする。最近は、このタイプのバリヤー層を形成させるために使用されるのは、主に、HMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）前駆物質またはHMDSN（ヘキサメチルジシラザン）前駆物質等の有機ケイ素化合物の前駆物質である。適切な実現化については、とりわけ、米国特許第6001429号およびWO 01/44538 A1に記載されており、バリヤー被膜が、プロセスガスとして酸素の供給を含む出発化合物のHMDSOによってプラスチック容器の内面に形成される。

【0006】

このタイプのガラスに似た個々のバリヤー層は、優れたバリヤー特性を有してはいるが、それらはまた、例えばプラスチック等のポリマーの基体に対して最適な接着はせず、比較的脆くなる欠点を有する。

【0007】

バリヤー層の接着を増進するためには、基体とバリヤー層の間に接着層として知られるものを塗装することが、例えば、WO 01/10725 A1、DE 1984920

10

20

30

40

50

5 A 1、E P 0 9 9 7 5 5 1 A 2、W O 0 3 / 1 0 0 1 2 0、D E 1 0 2 5 8
 6 8 1 A 1 および日本国特許公報(B 2)第2526766号により知られている。日本国特許公報(B 2)第2526766号およびW O 0 3 / 1 0 0 1 2 0 は、一例として、ケイ素、酸素および炭素からできたポリマーで構成される有機接着層ならびに無機酸化ケイ素バリヤー層について記載している。その有機ケイ素の接着層は、有機基体とガラス状のバリヤー層の間の優れた接着を担っている。D E 1 0 2 5 8 6 8 1 A 1 およびW O 0 3 / 1 0 0 1 2 0 は、このタイプの層システムを形成するための適切なプラズマ助長C V D法について記載している。

【0 0 0 8】

しかしながら、試験により、このタイプのガラス状バリヤー層は、化学薬品に対してほんの限られた時間だけ安定であって、その結果、それらの耐加水分解性、耐アルカリ性および、ある一定のp H範囲においては、耐酸性もまた限定される。ガラスについては、アルカリ性および中性の溶液が、表面を「エッティングする」、すなわち、耐アルカリ性および耐加水分解性は制限されることが一般に知られている。この要因は、薄層の場合は、そのような層はより多い「欠陥」を有しているために、さらに程度を増して作用する。一例として、5と8の間のp Hの液体が従来のバリヤー被膜をもつプラスチック容器に長期間(数週間)貯蔵された場合、プラスチック容器上の被膜の表面は、化学的に攻撃される。これは、その被膜のバリヤー作用の低下と関連することが観察された。

10

20

30

40

【特許文献1】米国特許第6 0 0 1 4 2 9号

【特許文献2】W O 0 1 / 4 4 5 3 8 A 1

【特許文献3】W O 0 1 / 1 0 7 2 5 A 1

【特許文献4】D E 1 9 8 4 9 2 0 5 A 1

【特許文献5】E P 0 9 9 7 5 5 1 A 2

【特許文献6】W O 0 3 / 1 0 0 1 2 0

【特許文献7】D E 1 0 2 5 8 6 8 1 A 1

【特許文献8】日本国特許公報(B 2)第2526766号

【特許文献9】W O 0 3 / 1 0 0 1 2 0 A 2

【特許文献10】W O 0 3 / 1 0 0 1 2 1 A 2

【特許文献11】W O 0 3 / 1 0 0 1 2 2

【特許文献12】W O 0 3 / 1 0 0 1 2 9

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 9】

本発明の目的は、被膜の優れた接着およびバリヤー作用ならびに改良された耐薬品性により特徴付けられる複合材料およびこのタイプの複合材料を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 0】

本発明によれば、この目的は、請求項1による複合材料および請求項22による方法により達成される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 1】

本発明による複合材料は、基体と、該基体上の炭素含有金属化合物を含む有機接着層と、該接着層上の金属化合物を含む無機バリヤー層と、さらに該バリヤー層上の少なくとも炭素を10%含有する化合物の有機保護層とを含む。

【0 0 1 2】

その保護層は、物質による化学的攻撃に対するバリヤー作用を有する層であり、好ましくは疎水性を有する。

【0 0 1 3】

その基体の溶媒、特に水溶液に対する耐久性および熱安定性は、特に食料品、薬品また

50

は薬剤の製品と接触するプラスチック製の基体のための特にその有機保護層によって著しく改善される。

【0014】

本発明による複合材料は、好ましくは、2から10までの範囲のpH、特に好ましくは5から8までの範囲のpHにおいて、改良された耐加水分解性および／または耐塩基性および／または耐酸性を有する。

【0015】

このタイプの基体は、好ましくは以下の材料：

ポリ環状炭化水素、

ポリカーボネート、

ポリエスチル、

ポリエチレンテレフタレート、

ポリスチレン、

ポリエチレン、特にH D P E、

ポリプロピレン、

ポリオレフィン、

ポリメチルメタクリレート、

P E S

の1つまたは複数を含む。

10

20

【0016】

1つの有利な実施形態において、その複合材料は、中空体、特に液体物質を貯蔵するための容器である。特に液体物質による化学的攻撃からの保護を確保するためにその中空体は内面塗装する。

【0017】

1つの好ましい実施形態において、その保護層は、無定形炭化水素化合物を含んでいる。

【0018】

さらに好ましい実施形態において、その保護層は、金属化合物を含んでいる。

【0019】

好ましい実施形態において、接着層および／またはバリヤー層および／または保護層は、酸化金属化合物、特にケイ素、アルミニウムまたはチタンの酸化金属化合物であって透明な層として蒸着できるものを含む。これは特に食品産業で使用される包装材料または容器の塗料として望ましい。

30

【0020】

しかしながら、特にケイ素の窒化金属または酸窒化金属化合物もまた可能性がある。

【0021】

プラズマ助長CVD法における効率的な工程の連続に対して、接着層と保護層が同一金属を含む金属化合物および／または酸化金属化合物を含有する場合は、特に有利である。その上、バリヤー層も同様に接着層および保護層と同じ金属を含有する金属化合物および／または酸化金属化合物を含むことができる。

40

【0022】

特に、酸化ケイ素の有機接着層と保護層ならびにそれらの間の酸化ケイ素の無機バリヤー層は、プラスチック基体に対する最適な接着およびさらに非常に良好でかつ長期の化学薬品に対して耐性のあるバリヤー作用を提供する。このために、有機接着層は、 SiO_xC_y （ただし、 1.0×2.8 かつ $0.1 \leq y \leq 2.8$ ）からなり、バリヤー層は、 SiO_x （ただし、 1.0×2.8 ）からなり、そして保護層は、 SiO_xC_y （ただし、 1.0×2.8 かつ $0.1 \leq y \leq 2.8$ ）からなる。

【0023】

SiO_xC_y （ただし、 1.1×2.0 かつ $0.5 \leq y \leq 2.0$ ）の接着層、 SiO_x （ただし、 1.5×2.5 、好ましくは、 1.7×2.4 ）のバリヤー層、

50

そして SiO_xC_y (ただし、 1.1×2.0 かつ $0.5 \leq y \leq 2.0$) の保護層を有するプラスチック製の複合材料は、特に最適であることが証明されている。

【0024】

接着層は、 0.5 から 500nm までの厚さ、特に好ましくは、 5 から 50nm までの厚さであり、バリヤー層は、 0.5 から 500nm までの厚さ、特に好ましくは、 5 から 50nm までの厚さであり、そして保護層は、少なくとも 1 つの単分子層の厚さを有しており、好ましくは、 0.5nm から 500nm までの厚さ、特に好ましくは、 5 から 50nm までの厚さである。

【0025】

十分なバリヤー作用および化学薬品の攻撃に対する保護機能を得るために、全体の層の厚さは、 50 から 100nm までであるべきである。優れたバリヤー特性および保護特性に加えて、このタイプの被膜は、また、非常に柔軟性である。その上、上記の薄い層により、特に層が薄片になってはげる原因となり得る固有の応力を無効にすることも可能である。

【0026】

最適な層複合体を形成するために、炭素含有量が徐々に減少する移行域を、接着層からバリヤー層にかけて形成し、かつ／または炭素含有量が徐々に増加する移行域を、バリヤー層から保護層にかけて形成することができる。

【0027】

本発明による複合基体は、プラズマ助長 CVD 法を使用して製造することができる。本発明による複合基体を製造する方法は、以下の：

- 少なくとも 1 つの基体を、減圧室に持ち込む工程と、
- 該減圧室および／または該基体から排気する工程と、
- 少なくとも 1 種の金属および炭素を含む第 1 のプロセスガス、および第 1 の反応ガスを該減圧室に導入し、電磁エネルギーの導入によりプラズマを発生させ、その結果として炭素含有金属化合物の有機接着層を該基体上に蒸着させる工程と、
- 少なくとも 1 種の金属を含む第 2 のプロセスガス、および第 2 の反応ガスを該減圧室に導入し、電磁エネルギーの導入によりプラズマを発生させ、その結果として金属化合物のバリヤー層を該基体上に蒸着させる工程と、
- 少なくとも炭素を含む第 3 のプロセスガス、および第 3 の反応ガスを該減圧室に導入し、電磁エネルギーの導入によりプラズマを発生させ、その結果として少なくとも炭素を 10% 含有する化合物の保護層を該基体上に蒸着させる工程と、
- 該減圧室を開口する工程、ならびに
- 該複合材料を取り出す工程と

を含む。

【0028】

電磁エネルギーの導入は、好ましくはマイクロ波エネルギーの結合、特にパルスマイクロ波エネルギーの結合により達成する。そのパルス法により、早くて正確な処置が与えられ、かつまた、非常に薄くて均一な層を蒸着させること、および層の正確な量的比率を設定することが可能となる。

【0029】

好ましい実施形態においては、マイクロ波パルスが、モード、特に TEM モードを、プラズマ中で励起し、それによりどのような所望の幾何学的形状の基体に対しても均一に塗装することが可能である。標準的なパルス幅は、 0.4 と 5ms の間であり、パルス間隔時間は、 10 から 300ms の範囲である。

【0030】

本発明によるパルスを用いる塗装の利点は、プラスチック基体の低い熱負荷に存在する。その上、理想的なガス組成物が、次のマイクロ波パルスの開始時に常に存在するよう、パルス間隔時間の間に完全なガスの交換を実施することができる。

【0031】

10

30

40

50

マイクロ波、すなわち、300～400MHz、特に90～3000MHzの周波数を用いるプラズマ励起の、高周波(RF)による励起を超えるさらなる利点は、特に、マイクロ波による励起下で形成される薄い境界層である。薄い境界層においては、プラズマのイオンは、少量のエネルギーを取り上げることができるので、その結果、それらは、塗装すべき基体上に低い運動エネルギーで衝突するだけで、それらは、例えばそこに熱または荷電を導入しても、ごく軽微な破壊を引き起こすことができるのみである。これらの利点によって、プラズマは、著しく高い出力および高い圧力のマイクロ波で操作することができ、例えば蒸着速度において有利な結果をもたらす。

【0032】

パルス幅およびパルス間隔時間を適切に選択することにより、塗装中目標とした方法で試料の加熱に影響を及ぼすことが可能である。0.5msのパルス幅および200msのパルス間隔時間の1000Wのマイクロ波出力で、0.3/s未満の加熱速度を実現することが可能である。これは、特にプラスチックの塗装にとって有利であり、それは、例えばPET等の多くのプラスチックが、80より上の温度では、変形および結晶化し、それによって層にクラックの形成を引き起こす可能性があり、または層がプラスチック基体から薄片になって剥がれる原因となり得るためである。

【0033】

マイクロ波は、例えば、アンテナ、溝または誘電体窓により結合する。

【0034】

基体上に有機接着層を形成させるためには、有機ケイ素化合物、特にHMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)またはHMDSN(ヘキサメチルジシラザン)、および酸素を含む第1のプロセスガスを導入するのが好ましい。

【0035】

接着層上に無機バリアー層を形成させるためには、ケイ素含有化合物、特にHMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)またはHMDSN(ヘキサメチルジシラザン)、および酸素を含む第2のプロセスガスを導入するのが好ましい。

【0036】

接着層上に有機保護層を形成させるためには、有機ケイ素化合物、特にHMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)またはHMDSN(ヘキサメチルジシラザン)、および酸素を含む第3のプロセスガスを導入するのが好ましい。

【0037】

さらなる有利な実現化において、特にアセチレンを含む炭化水素化合物からなるプロセスガスを使用して有機保護層を形成させることも同様に可能である。

【0038】

上記の複合基体の実施形態において、例として記載した接着層および保護層のケイ素：酸素：炭素の量的比率ならびにバリアー層のケイ素：酸素の量的比率、および、例えば層の形態と関係するさらなる層の特性は、好ましくは、プロセスパラメータを設定すること、特に電磁エネルギーおよび/または流れのパラメータに関するパラメータを設定することによって調節することができる。

【0039】

非パルスマイクロ波エネルギーにより励起する場合、これらのパラメータは、好ましくはマイクロ波エネルギーの平均出力を含み、パルス励起の場合は、これらのパラメータは、好ましくは、マイクロ波エネルギーのパルス出力、パルス幅およびパルス間隔時間を含む。

【0040】

複合基体を製造するための適応性があり正確で効率的な手順およびプロセスパラメータの設定は、例えば、その開示の内容をそっくりそのまま本明細書に組みこむ特許出願WO 03/100120 A2、WO 03/100121 A2、WO 03/100122およびWO 03/100129による回転式装置上で実施する方法を用いて達成することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

中空体への塗装に代るものとして、本発明は、シート状の基体、例えばフィルムまたは箔に塗装するために使用することもできる。

【 0 0 4 2 】

本発明を、典型的な実施形態に基づいて以下にさらに詳細に説明する。

a) 接着層、バリヤー層および保護層を有する P E T ボトルの塗装 :

ポリエチレンテレフタレート(P E T)製の 0 . 2 8 リットルのボトルを、減圧室に持ち込み、外側で 5 0 ミリバールの圧力に、内側で当初は 0 . 1 ミリバールより低いベースプレッシャーまで排気する。

【 0 0 4 3 】

次いで、 3 0 % の H M D S O 濃度を有する酸素と H M D S O との混合物をボトルの内部に 0 . 4 5 ミリバールの圧力で入れる。次に、 9 k W のパルス出力、 0 . 3 m s のパルス幅、 2 0 m s のパルス間隔時間および 2 . 4 5 G H z の周波数のパルスマイクロ波エネルギーを結合し、容器中でプラズマを発生させる。

【 0 0 4 4 】

容器の内面は、 1 . 3 秒間の間に、 2 0 n m の厚さを有する S i O 1 . 5 C 1 . 3 の接着層が塗装される。

【 0 0 4 5 】

次いで、 1 . 4 % の H M D S N 濃度を有する酸素と H M D S N との混合物をボトルの内部に 0 . 4 5 ミリバールの圧力で入れる。前駆物質の交換が、ガス交換時間内に起こり、 0 . 9 k W のパルス出力、 0 . 2 m s のパルス幅、 5 0 m s のパルス間隔時間および 2 . 4 5 G H z の周波数のパルスマイクロ波エネルギーが続いて結合し、容器中でプラズマを発生させる。

【 0 0 4 6 】

容器の内面は、 3 . 5 秒間の間に、 1 5 n m の厚さを有する S i O 2 . 1 の無機バリヤー層が塗装される。

【 0 0 4 7 】

次いで、 4 0 % の H M D S O 濃度を有する酸素と H M D S O との混合物をボトルの内部に 0 . 5 ミリバールの圧力で入れる。前駆物質の交換が、ガス交換時間内に起こり、 0 . 9 k W のパルス出力、 0 . 2 m s のパルス幅、 2 5 m s のパルス間隔時間および 2 . 4 5 G H z の周波数のパルスマイクロ波エネルギーが続いて結合し、容器中でプラズマを発生させる。

【 0 0 4 8 】

容器の内面は、 2 秒間の間に、 5 0 n m の厚さを有する S i O 1 . 2 C 1 . 6 の保護層が塗装される。

【 0 0 4 9 】

直後に、ボトルから真空を解除し、そのボトルを装置から取り出す。

【 0 0 5 0 】**b) 接着層およびバリヤー層を有する P E T ボトルの塗装 :**

ポリエチレンテレフタレート(P E T)製の 0 . 2 8 リットルのボトルを、減圧室に持ち込み、外側で 5 0 ミリバールの圧力に、内側で当初は 0 . 1 ミリバールより低いベースプレッシャーまで排気する。

【 0 0 5 1 】

次いで、 3 0 % の H M D S O 濃度を有する酸素と H M D S O との混合物をボトルの内部に 0 . 4 5 ミリバールの圧力で入れる。次に、 9 k W のパルス出力、 0 . 3 m s のパルス幅、 2 0 m s のパルス間隔時間および 2 . 4 5 G H z の周波数のパルスマイクロ波エネルギーを結合し、容器中でプラズマを発生させる。

【 0 0 5 2 】

容器の内面は、 1 . 3 秒間の間に、 2 0 n m の厚さを有する S i O 1 . 5 C 1 . 3 の接着層が塗装される。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

次いで、1.4%のHMDSN濃度を有する酸素とHMDSNとの混合物をボトルの内部に0.45ミリバールの圧力で入れる。前駆物質の交換が、ガス交換時間内に起こり、0.9kWのパルス出力、0.2msのパルス幅、50msのパルス間隔時間および2.45GHzの周波数のパルスマイクロ波エネルギーが続いて結合し、容器中でプラズマを発生させる。

【 0 0 5 4 】

容器の内面は、3.5秒間の間に、15nmの厚さを有する $\text{SiO}_{2.1}$ の無機バリヤー層が塗装される。

【 0 0 5 5 】

10

直後に、ボトルから真空を解除し、そのボトルを装置から取り出す。

【 0 0 5 6 】

ボトルa)とb)の比較：

貯蔵試験において、塗装したボトルa)およびb)にpH 6.4の水を充填する。60の温度で1週間保存後そのボトルを空にして O_2 の透過を測定する。

【 0 0 5 7 】

変形b)のボトルは、0.10cm³/容器・日・バールの酸素透過を有しており、それは0.111cm³/容器・日・バールの未塗装のボトルの透過と実質的に同等である。

【 0 0 5 8 】

20

それとは対照的に、変形a)のボトルは、同一の保存後、0.018cm³/容器・日・バールの酸素透過を有しており、それは6.3倍の酸素バリヤー改良に相当する。

【 0 0 5 9 】

変形a)およびb)は両方とも塗装直後は酸素に対して高いバリヤー作用を有しているので、これは変形b)は、pH 6.4において貯蔵中安定ではないが、一方変形a)は、追加の有機であって化学薬品にさらに耐性のある保護層によって、6.4のpHを有する液体を充填したときに安定して貯蔵できることを示している。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷ F I テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/515 A 6 1 J 1/00 3 1 1

(74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
(74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
(74)代理人 100128668
弁理士 斎藤 正巳
(74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
(72)発明者 シュテファン ベーレ
ドイツ国, ディーイー- 5 5 2 3 9 ガウ - オーデルンハイム, シュテファン - ゲオルグ - シュトラーセ 1 6
(72)発明者 マティアス ピッカー
ドイツ国, ディーイー- 5 5 1 2 6 マインツ, ウルメンシュトラーセ 1 8
F ターム(参考) 4F100 AA01C AA20B AA20C AB01B AK01B AK02A AK03A AK04A AK05A AK07A
AK12A AK25A AK41A AK42 AK42A AK45A AL05A AL05B AS00D AT00A
BA04 BA05 BA07 BA10A BA10D CC00E DA01 EJ61 EJ612 GB16
GB23 JB01D JB07C JD00C JD02 JL11 JL11B YY00B YY00C YY00D
4K030 AA06 AA09 AA11 AA14 BA43 BA44 BA46 BA48 FA01 JA18
LA01