(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
B65D 1/00

(45) 공고일자 2003년03월10일
(11) 등록번호 10-0347249
(24) 등록일자 2002년07월22일

(21) 출원번호	10-1997-0700628	(65) 공개번호	특1997-0704607
(22) 출원일자	1997년01월30일	(43) 공개일자	1997년09월06일
번역문제출일자	1997년01월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1995/01583	(87) 국제공개번호	WO 1996/05112
(86) 국제출원일자	1995년08월09일	(87) 국제공개일자	1996년02월22일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 캐나다 대한민국 노르웨이 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드		

(30) 우선권주장 1994-189224 1994년08월11일 일본(JP)

(73) 특허권자 기린비이루가부시끼가이샤
일본국 도쿄 104, 츄오쿠 신카와 2-초메, 10-1가부시키가이샤 사무코 인터내셔날 겐큐쇼
일본국 교토후 교토시 후시미구 다케다 다나카미야죠 33반지
(72) 발명자 나가시마 가즈후미
일본국 도쿄도 쥬오구 신가와 2죠메 10반 1고 기린비루 가부시기가이샤내
시마 히데아키
일본국 교토후 교토시 후시미구 다케다 다나카미야죠 33반지 가부시기가이샤 사무코 인터내셔날겐큐쇼내
(74) 대리인 박종길

심사관 : 김명곤

(54) 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치 및 제조방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은, 내벽면을 경질(硬質)탄소막에 의하여 코팅한 플라스틱용기의 제조장치 및 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 일반적으로, 플라스틱용기는, 그 성형의 용이성이나 경량성, 또한 저코스트인 점 등의 여러가지 특성 때문에, 식품분야나 의약품분야 등의 여러 분야에 있어서, 포장용기로서 널리 사용되고 있다.

<3> 그러나, 플라스틱은, 잘 알려져 있는 바와 같이, 산소나 2산화탄소와 같은 저분자가스를 투과하는 성질을 가지고, 또한 저분자유기화합물이 내부에 수착(收着)되어 버린다고 하는 성질을 가지고 있으므로, 플라스틱용기는 유리 등의 다른 용기에 비하여, 그 사용대상이나 사용형태가 여러가지 제약을 받는다.

<4> 여기서, 수착이라는 것은, 플라스틱의 조성중에 저분자유기화합물이 침투확산하여 플라스틱중에 흡수되어 있는 현상을 말한다.

<5> 예를 들면, 맥주 등의 탄산음료를 플라스틱용기에 충전한 경우, 플라스틱을 투과하여 용기의 내부에 침투하는 산소에 의하여, 내용물인 음료가 경시적(經時的)으로 산화를 일으켜서 열화되어 버리거나, 또 탄산음료의 탄산가스가 플라스틱을 투과하여 용기의 외부로 방출되어 버리므로, 탄산음료가 김빠진 음료로 되어 버린다.

<6> 또, 오렌지쥬스 등의 향기성분을 가지는 음료를 플라스틱용기에 충전한 경우, 음료에 함유되는 저분자유기화합물인 향기성분 (예를 들면 오렌지쥬스의 리모넨 등)이 플라스틱에 수착되므로, 음료의 향기성분의 조성이 밸런스가 무너져서, 음료의 품질이 열화되어 버릴 우려가 있다.

<7> 또, 플라스틱용기에 대해서는, 그 조성중에 함유되는 저분자화합물의 용출(溶出)이 문제로 되는 경우가 있다. 즉, 플라스틱용기에 순도가 요구되는 내용물 (특히 액체)을 충전한 경우, 플라스틱조성중에 함유되어 있는 가소제(可塑劑)나 잔류모노머, 그 밖의 첨가제가 내용물중에 용출하여, 내용물의 순도를 손상시키거나 할 가능성이 있다.

<8> 한편, 사용이 끝난 용기의 회수가, 현재, 사회문제화되고 있으며, 자원의 리사이클화가 진행되고

있지만, 플라스틱용기를 재충전용기로서 사용하려고 해도, 유리용기의 경우와 달라서, 사용후 회수까지의 동안, 환경중에 방치되어 있으면, 그 동안에 곰팡이 냄새 등 각종의 저분자유기화합물이 플라스틱용기에 수착한다. 이 수착한 저분자유기화합물은, 세정후도 플라스틱내에 잔존하므로, 플라스틱용기를 재충전용기로서 사용하는 경우, 수착된 저분자유기화합물이 다른 성분으로서 충전된 내용물중에 서서히 용출되어 버려서, 내용물의 품질저하나 위생상의 문제가 생긴다. 그러므로, 플라스틱용기는, 회수가능한 용기로서 사용되고 있는 예는 거의 없다.

<9> 상기와 같은 플라스틱용기의 저분자가스를 투과하는 성질이나 저분자유기화합물이 내부에 수착되어 버린다고 하는 성질을 억제하기 위하여, 플라스틱을 배향시켜 결정화도(結晶化度)를 향상시키거나, 보다 수착성이 낮은 플라스틱이나 알루미늄의 박막 등을 적층하는 방법도 사용되고 있지만, 모두 플라스틱용기의 특질을 유지한 채로, 가스배리어성이나 수착의 문제를 완전히 해결하는 것은 되어 있지 않다.

<10> 여기서, 근년, DLC(Diamond Like Carbon)막의 박막형성기술이 알려져 있고, 종래, 비커나 플라스크 등의 실험기구를 DLC막에 의하여 코팅한 것이 알려져 있다. 이 DLC막은, 탄소간의 SP3결합을 주체로 한 아모르퍼스의 탄소이며, 매우 경질이고, 절연성이 우수하고, 고굴절율이고, 매우 평활한 모폴로지를 가지는 경질탄소막이다.

<11> 종래, 이와 같은 DLC막의 형성기술을 비커나 플라스크 등의 실험기구의 코팅에 사용한 것으로서는, 일본국 특개평 2(1990)-70059호 공보에 기재된 것이 있다.

<12> 이 일본국 특개평 2(1990)-70059호 공보에 기재된 DLC막의 형성장치는, 다음과 같은 것이다. 즉, 도 16에 나타낸 바와 같이, 탄소원(炭素源)가스의 도입구(1A)와 배기공(1B)을 가지는 반응실(1)내에 음극(2)이 배치되고, 이 음극(2)에 형성된 공간(2A)내에 비커 등의 실험기구(3)가 수용된다. 그리고, 이 실험기구(3)의 내측에 어스된 양극(4)이 삽입된 후, 반응실(1)내가 배기공(1B)으로부터의 배기에 의하여 감압된다. 그리고, 도입구(1A)로부터 탄소원가스가 도입된 후, 음극(3)에 고주파전원(5)으로부터 고주파가 인가되고, 탄소원가스가 여기(勵起)되어 발생하는 플라즈마에 의하여, 실험기구(3)의 표면에 DLC막이 형성된다.

<13> 그러나, 상기한 DLC막의 형성장치는, 반응실(1)내에 음극(2) 및 양극(4)이 수용되고, 반응실(1)의 용적이 코팅대상인 실험기구(3)의 크기에 비하여 매우 크므로, 진공조작에 걸리는 시간과 에너지의 낭비가 많고, 또한 이 DLC막의 형성장치는 형성속도가 10~1000Å/분이고, 그 생성속도가 느리므로, 염가로 연속생산하는 것은 곤란하다고 하는 문제를 가지고 있다.

<14> 이 종래의 DLC막의 형성장치는, 비커나 플라스크 등의 실험기구를 대상으로 하여 이것에 부가가치를 더하는 것을 목적으로 하고 있으므로, 제조코스트나 제조시간을 그다지 문제로 하고 있지 않지만, 맥주나 오렌지쥬스 등의 음료용의 충전용기는, 염가의 것이 대량으로 필요하기 때문에, 이 DLC막 형성장치를 음료용 용기의 제조에 사용할 수는 없다.

<15> 또, 상기한 DLC막의 형성장치에 의하면, 탄소원가스가 음극(2)과 코팅대상인 실험기구(3)와의 사이의 간극에도 돌아들어가므로, 기구(3)의 내면에 한정하여 코팅을 행할 수 없다.

<16> 음료용의 충전용기는, 비커나 플라스크 등의 실험기구의 경우와 달라서, 공장내의 제조공정에 있어서 또 판매루트에 있어서, 충전용기끼리가 부딪치거나 마찰되거나 하는 기회가 많다. 그러므로, 음료용의 충전용기의 외면에 DLC막을 형성한 경우, 이 DLC막은 얇고 경질의 것이므로, DLC막 자체가 손상되어, 충전용기의 상품가치가 손상되는 것을 생각할 수 있다. 따라서, 음료용의 충전용기에 대해서는, 용기의 내벽면에만 DLC막을 형성하도록 하는 것이 요구된다.

<17> 이 발명은, 상기 종래의 문제점을 해결하기 위하여 이루어진 것이다. 즉, 이 발명은, 플라스틱용기의 특질을 유지한 채로 플라스틱이 가지는 가스배리어성 및 수착의 문제를 해소하고, 회수가능한 사용을 가능하게 하여 플라스틱용기의 사용범위와 사용형태의 확대를 도모할 수 있는 동시에, 염가로 연속생산할 수 있고, 또한 취급에 있어서 손상의 우려가 없는 탄소막코팅 플라스틱용기를 제조할 수 있는 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

<18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 이 발명에 의한 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치는, 용기를 수용하기 위하여 형성되어 수용되는 용기의 외형과 대략 상사형(相似形)의 공간을 가지는 중공상(中空狀)의 외부전극과, 이 외부전극의 공간내에 용기가 수용되었을 때에 이 용기의 입구부가 맞닿는 동시에 외부전극을 절연하는 절연부재와, 접지되어 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 용기의 입구부로부터 삽입되는 내부전극과, 외부전극의 공간내에 연통되어 공간내의 배기를 행하는 배기수단과, 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급하는 공급수단과, 외부전극에 접속된 고주파전원과를 구비하고 있는 것을 특징으로 한다.

<19> 그리고 또한, 이 발명에 의한 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치는, 내부전극의 외형이 외부전극의 공간내에 수용되는 용기의 내벽면의 형상과 대략 상사형으로 형성되어 있으며, 이 내부전극에 원료가스의 분출공이 형성되어, 공급수단으로부터 공급되는 원료가스가, 내부전극의 분출공으로부터 외부전극의 공간내에 수용된 용기내에 분출되도록 되어 있으며, 이 내부전극의 분출공이, 1개 또는 복수개 형성되어 있으며, 또 절연부재에 홈부가 형성되고, 이 절연부재에 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 입구부가 맞닿았을 때, 외부전극의 내벽면과 용기의 외벽면과의 사이에 형성되는 공간과 용기의 내부가 홈부에 의하여 연통되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

<20> 또, 상기 목적을 달성하기 위하여, 이 발명에 의한 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법은, 용기를 수용하여 수용되는 용기의 외형과 대략 상사형의 공간을 외부전극에 형성하고, 이 공간내에 수용되는 용기의 입구부가 맞닿는 절연부재에 의하여 외부전극을 절연하고, 공간내에 수용된 용기의 내측에 용기의 입구부로부터 내부전극을 삽입하는 동시에 이 내부전극을 접지하고, 외부전극의 공간내를 배기하고, 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급한 후, 외부전극에 고주파를 인가하는 것을 특징

으로 하고 있다.

<21> 상기 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치 및 제조방법은, 외부전극내에 플라스틱용기가 삽입되어, 수용된다. 이 때, 내부전극이 용기내에 삽입된다. 그리고, 입구부가 절연부재에 맞닿아 용기가 외부전극내에 위치결정된 후, 외부전극내가 밀폐된다. 이 때, 외부전극의 내벽면과 용기의 외벽면과의 사이의 간격은, 대략 균일하게 유지되어 있으며, 또한 용기의 내벽면과 내부전극의 외벽면과의 사이의 간격도, 대략 균일하게 유지되어 있다.

<22> 이 후, 외부전극내의 공기를 배기수단에 의하여 배기하여, 외부전극내를 진공으로 한다. 이 때, 절연부재에 형성된 홈부에 의하여, 용기의 내부공간뿐만 아니라 용기의 외벽면과 외부전극의 내벽면과의 사이의 외부공간도 배기되어, 진공으로 된다.

<23> 이 후, 공급수단으로부터 원료가스가 공급되어, 내부전극에 형성된 분출공으로부터 진공상태의 내부공간에 분출된다.

<24> 이 원료가스의 공급 후, 외부전극에 고주파전원으로부터 전력이 투입된다. 이 전력의 투입에 의하여, 외부전극과 내부전극간에 플라즈마가 발생된다. 이 때, 내부전극은 접지되어 있으나, 외부전극은 절연부재에 의하여 절연되어 있으므로, 외부전극에 마이너스의 자체바이어스가 발생하고, 이로써 외부전극에 따른 용기의 내벽면에 탄소막이 균일하게 형성된다.

<25> 상기 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치 및 제조방법에 의하면, 제조시간이 짧고 에너지의 낭비도 없으므로, 염가의 탄소막코팅 플라스틱용기를 연속생산하는 것이 가능하게 된다. 또한, 탄소막을 용기의 내벽면에만 한정하여 형성할 수 있다.

<26> 내부전극이 용기의 내벽면의 형상과 대략 상사형으로 형성됨으로써, 탄소막을 용기의 내벽면에 균일하게 형성할 수 있다.

<27> 내부전극에 원료가스의 분출공이 형성됨으로써, 원료가스가 용기의 중심부로부터 균일하게 분출되고, 또한 이 분출공이 1개 또는 복수개 형성됨으로써 원료가스의 확산이 촉진된다.

<28> 또한, 절연부재에 형성되는 홈부에 의하여, 외부전극의 내벽면과 용기의 외벽면과의 사이의 공간도 진공으로 되고, 이로써 플라즈마발생시의 온도상승을 억제할 수 있다. 또, 이 발명에 의하여 제조되는 용기가 음료용 병인 경우에는, 종래의 유리용기의 대신에 회수가능한 용기로서 사용할 수 있다.

<29> 상기 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법에 있어서는, 용기의 외벽면과 외부전극의 내벽면과의 사이의 외부공간의 배기 직후에 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급하도록 하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 용기의 외부공간내의 압력이 내부공간내의 압력보다 조금 늦게 저하하여 배기 직후는 외부공간내의 압력이 내부공간보다 약간 높아지므로, 배기 직후에 원료가스를 공급하도록 하면, 내부공간내에 분출된 원료가스가 외부공간내에 들어가는 일은 없다.

<30> 또한, 플라스틱용기에 탄소막코팅하기 전에, 무기가스에 의하여 플라즈마처리를 행하도록 하는 것이 바람직하다. 이로써, 용기의 내벽면이 활성화되어 탄소막코팅막과 플라스틱과의 밀착성이 향상된다.

<31> 또한, 외부전극의 공간내의 배기에 의한 진공도를 10^{-2}~10^{-5}torr로 하는 것이 바람직하다. 이로써, 진공하기 위한 배기시간이 짧아도 되고, 또한 그 때문에 필요한 에너지를 절약할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<32> 도 1은, 이 발명에 의한 탄소막코팅 플라스틱용기를 제조하기 위한 제조장치의 일실시예를 나타낸 측단면도이다.

<33> 도 2는, 이 실시예의 일부를 확대하여 나타낸 단면도이다.

<34> 도 3은, 이 실시예의 단열판을 나타낸 평면도이다.

<35> 도 4는, 이 발명에 의한 탄소막코팅 플라스틱용기의 일실시예를 나타낸 측단면도이다.

<36> 도 5는, 경질탄소막의 형성조건을 나타낸 표이다.

<37> 도 6은, 도 5의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 막두께 등의 평가결과를 나타낸 표이다.

<38> 도 7은, 도 5의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 산소투과도 등의 평가결과를 나타낸 표이다.

<39> 도 8은, 도 5의 조건에 따라서 경질탄소막이 형성된 플라스틱용기의 자외가시(紫外可視)영역에 있어서의 투과스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<40> 도 9는, 도 5의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 라만스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<41> 도 10은, 경질탄소막의 다른 형성조건을 나타낸 표이다.

<42> 도 11은, 도 10의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 막두께 등의 평가결과를 나타낸 표이다.

<43> 도 12는, 도 10의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 산소투과도 등의 평가결과를 나타낸 표이다.

<44> 도 13은, 경질탄소막의 또 다른 형성조건을 나타낸 표이다.

<45> 도 14는, 도 13의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 막두께 등의 평가결과를 나타낸 표이다.

<46> 도 15는, 도 13의 조건에 따라서 형성된 경질탄소막의 산소투과도 등의 평가결과를 나타낸 표이

다.

<47> 도 16은, 종래기술을 나타낸 단면도이다.

실시예

<48> 다음에, 이 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 도면에 따라서 설명한다.

<49> 제1도는, 이 발명에 의한 탄소막코팅 플라스틱용기를 제조하기 위한 제조장치를 나타내고 있다. 이 제조장치는, 기대(基臺)(10)상에 세라믹제의 절연판(11)이 장착되고, 이 절연판(11)상에 외부전극(12)이 장착되어 있다. 이 외부전극(12)은, DLC막 형성을 위한 진공체임버를 겸하고 있는 것이고, 그 내부에 코팅대상의 용기(20)를 수용하기 위한 공간이 형성되어 있다. 이 외부전극(12)내의 공간은 그곳에 수용되는 용기(20)의 외형보다 약간 커지도록 형성되어 있다. 이 용기(20)는, 음료용 병이지만, 다른 용도에 사용되는 용기라도 좋다.

<50> 외부전극(12)은, 본체부(12A)와, 이 본체부(12A)의 상부에 착탈가능하게 장착되어 본체부(12A)의 내부를 밀폐하도록 되어 있는 덮개체(12B)로 구성되어 있다. 이 외부전극(12)에는, 정합기(整合器)(13) 및 기대(10)에 배설된 접속부재(30,30)를 통하여 고주파전원(14)이 접속되어 있다. 또, 외부전극(12)내의 공간에는, 배기관(15)이 연통되어 있고, 도시하지 않은 진공펌프에 의하여 공간내의 공기가 배기되도록 되어 있다.

<51> 외부전극(12)의 공간내에는, 내부전극(16)이 삽입되고, 공간의 중심부에 위치하도록 배치되어 있다. 배기관(15)은 기대(10)의 정점(頂点)에 종단(終端)하여 절연판(11)의 중심부에 형성된 원형 스페이스(11B)에 개구(開口)되어 있다. 이 내부전극(16)은, 그 외형이 용기(20)의 입구부(20A)로부터 삽입가능하고, 또한 용기(20)의 내부형상과 대략 상사형으로 되도록 형성되어 있다. 외부전극(12)과 내부전극(16)과의 간격은, 모든 위치에 있어서, 10～150㎜의 범위에서 대략 균일하게 유지되도록 하는 것이 바람직하다.

<52> 이 내부전극(16)에는, 원료가스공급관(17)이 접속되어 있고, 도시하지 않은 가스유량제어기를 통하여 이 원료가스공급관(17)에 원료가스가 유입되고, 내부전극(16)에 형성된 분출공(16A)으로부터 분출되도록 되어 있다. 이 분출공(16A)은, 분출된 원료가스를 균일하게 확산시키기 위하여, 도시한 바와 같이 내부전극(16)의 측부에 복수개 형성되는 것이 바람직하지만, 원료가스가 즉시 균일하게 확산되는 것과 같은 경우는, 내부전극(16)의 정상부(頂上部)에 1개 형성하도록 해도 된다. 내부전극(16)은, 원료가스공급관(17)을 통하여 어스되어 있다.

<53> 절연판(11)에는, 도 2 및 도 3에 확대하여 나타낸 바와 같이, 복수개 (이 실시예에서는 4개)의 홈(11A)이 형성되어 있다. 홈(11A)은 90° 의 간격으로 배설되고, 각 홈(11A)의 저면은 외부전극(12)의 하면내주면이 절연판(11)에 맞닿는다. 맞닿는 점 P으로부터 아래쪽으로 경사져 절연판(11)의 내주면까지 뻗어 있다. 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 외부전극(12)내에 용기(20)가 수용되어 용기(20)의 입구부(20A)가 절연판(11)에 맞닿은 상태에서, 외부전극(12)의 내벽면과 용기(20)의 외벽면과의 사이에 형성되는 용기의 외부공간(21A)과 배기관(15)이, 홈(11A)을 통하여 연통되도록 되어 있다.

<54> 다음에, 상기 제조장치에 의한 DLC막의 형성방법에 대하여 설명한다.

<55> 외부전극(12)내에는, 덮개체(12B)를 벗긴 상태에서, 본체부(12A)의 상부개구부로부터 플라스틱제의 용기(20)가 삽입되어, 수용된다. 이 때, 내부전극(16)은, 용기(20)의 입구부(20A)로부터 용기(20)내에 삽입된다. 그리고, 입구부(20A)가 절연판(11)상에 맞닿아서 용기(20)가 외부전극(12)내에 위치결정된 후, 덮개체(12B)가 닫혀서, 외부전극(12)내가 밀폐된다. 이 때, 외부전극(12)의 내벽면과 용기(20)의 외벽면과의 사이의 간격은, 대략 균일하게 유지되어 있고, 또한 용기(20)의 내벽면과 내부전극(16)의 외벽면과의 사이의 간격도, 대략 균일하게 유지되어 있다.

<56> 이 후, 외부전극(12)내의 공기를 진공펌프에 의하여 배기하여, 외부전극(12)내를 진공으로 한다. 이 때, 절연판(11)에 형성된 홈(11A)에 의하여, 용기(20)의 내부공간(21B)뿐만 아니라 용기(20)의 외벽면과 외부전극(12)의 내벽면과의 사이의 외부공간(21A)도 배기되어, 진공으로 된다. 이것은, 외부공간(21A)도 진공으로 하여 두지 않으면, 후술하는 플라즈마발생시에, 이 외부공간(21A)내가 고온으로 되어, 용기(20)의 플라스틱재질에 악영향을 주기 때문이다.

<57> 이 때의 진공도는, 10^{-2}～10^{-5}torr가 바람직하다. 이것은, 10^{-2} 이상의 진공도로 된다고 하면 용기내에 불순물이 너무 많아지고, 10^{-5} 미만의 진공도로 하려고 하면, 배기하는 데에 시간과 에너지가 너무 걸리기 때문이다.

<58> 이 후, 도시되어 있지 않은 가스유량제어기로부터 원료가스공급관(17)에 탄소원의 원료가스가 공급되고, 내부전극(16)에 형성된 분출공(16A)으로부터 진공상태의 내부공간(21B)내에 분출된다. 이 원료가스의 공급량은, 1～100ml/min이 바람직하고, 이 원료가스의 공급에 의하여, 내부공간(21B)내의 압력이 0.5～0.001torr 이내로 조정된다.

<59> 여기서, 외부공간(21A)내는 홈(11A)을 통하여 배기되므로, 외부공간(21A)내의 압력은 내부공간(21B)내의 압력보다 조금 늦게 저하한다. 그러므로, 배기 직후는 외부공간(21A)내의 압력이 내부공간(21B)보다 약간 높게 되어 있다. 따라서, 배기 직후에 원료가스를 공급하도록 하면, 내부공간(21B)내에 분출된 원료가스가 외부공간(21A)내에 들어가는 일은 없다.

<60> 원료가스로서는, 상온에서 기체 또는 액체의 지방족(脂肪族) 탄화수소류, 방향족(芳香族) 탄화수소류, 함산소 탄화수소류, 함질소 탄화수소류 등이 사용된다. 그리고, 특히, 탄소수가 6 이상의 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 시클로헥산 등이 바람직하다. 이들 원료는, 단독으로 사용해도 되지만, 2종 이상의 혼합가스로서 사용하도록 해도 된다. 또한, 이들 가스를 아르곤이나 헬륨과 같은 희(希)가스로 희석하여 사용하도록 해도 된다.

<61> 이 원료가스의 공급 후, 외부전극(12)에 정합기(13)를 통하여 고주파전원(14)으로부터 전력이 투입된다. 이 전력의 투입에 의하여, 외부전극(12)과 내부전극(16) 사이에 플라즈마가 발생된다. 이 때, 내부전극(16)은 어스되어 있으나, 외부전극(12)은 절연판(11)에 의하여 절연되어 있으므로, 외부전극(12)에 마이너스의 자체바이어스가 발생하고, 이로써 외부전극(12)에 따른 용기(20)의 내벽면에 DLC막이 균일하게 형성된다.

<62> 즉, 용기(20)의 내벽면에 있어서의 DLC막의 형성은, 개량된 플라즈마 CVD법에 의하여 행해진다. 이 플라즈마 CVD법에 의하면, 저온플라즈마를 이용함으로써, DLC막의 형성시의 온도를 비교적 낮은 온도로 설정할 수 있으므로, 플라스틱과 같은 내열성(耐熱性)이 나쁜 물품을 기반(基盤)으로 하는 경우에 적합하고, 또한 비교적 염가로 넓은 면적의 DLC막의 형성을 행할 수 있다.

<63> 여기서, 저온플라즈마라는 것은, 반응기 내부가 저압으로 유지되어 있는 경우, 플라즈마중의 전자(電子)온도가 높고, 이온이나 중성분자의 온도가 그것에 비하여 현저하게 낮은 상태의 플라즈마, 즉 이른바 비평형(非平衡)상태의 플라즈마인 것을 말한다.

<64> 외부전극(12)과 내부전극(16)의 사이에 플라즈마가 발생하면, 절연되어 있는 외부전극(12)의 내벽면에 전자가 축적되므로, 이 외부전극(12)이 마이너스전위로 자체바이어스된다. 외부전극(12)측에는, 이 축적전자 때문에 500～1000V 정도의 전위강하가 생긴다. 이 때, 플라즈마중에 탄소원으로 될 탄산가스가 존재함으로써, 플러스로 이온화된 탄소원이 외부전극(12)에 따르도록 위치되어 있는 용기(20)의 내벽면에 선택적으로 충돌하고, 다음에 근접하는 탄소끼리가 결합함으로써, 용기(20)의 내벽면에 매우 치밀한 DLC막으로 이루어지는 경질탄소막이 형성된다.

<65> 그리고, DLC막으로 이루어지는 경질탄소막이라는 것은, i카본막 또는 수소화 아모르퍼스카본막(a-C:H)이라고도 불리우는 경질탄소막을 말하고, SP3 결합을 주체로 한 아모르퍼스탄소막을 말한다.

<66> DLC막의 막두께는, 고주파의 출력, 용기(20)내의 원료가스의 압력, 공급가스유량, 플라즈마발생시간, 자체바이어스 및 원료의 종류 등에 의존하지만, 저분자유기화합물의 수착억제효과 및 가스배리어성의 향상효과와, 플라스틱과의 밀착성, 내구성 및 투명성 등과의 양립을 도모하기 위하여, 0.05～5㎛로 되도록 하는 것이 바람직하다.

<67> 또, DLC막의 막질도, 마찬가지로, 고주파의 출력, 용기(20)내의 원료가스의 압력, 공급가스유량, 플라즈마발생시간, 자체바이어스 및 원료의 종류 등에 의존한다. 고주파출력의 증가, 용기(20)내의 원료가스의 압력감소, 공급가스의 유량감소, 자체바이어스의 증가 및 원료의 탄소수의 저하 등은, 모두 DLC막의 경화, 치밀성의 향상, 압축응력의 증대 및 취약성의 증대의 원인으로 된다. 그러므로, 플라스틱과의 밀착성 및 막의 내구성을 유지하면서 저분자유기화합물의 수착억제효과나 가스배리어효과를 최대한으로 발휘하는데는, 고주파출력이 50～1000W, 용기(20)내의 원료가스압이 0.2～0.01torr, 공급가스의 유량이 10～50ml/min, 자체바이어스가 －200～－1000V, 원료가스의 탄소수가 1～8개 정도로 되도록 설정되는 것이 바람직하다.

<68> 그리고, DLC막과 플라스틱과의 밀착성을 더욱 향상시키기 위하여, DLC막을 형성하기 전에, 아르곤이나 산소 등의 무기가스에 의하여 플라즈마처리를 행하여, 용기(20)의 내벽면을 활성화시키도록 해도 된다.

<69> 도 4는, 이상과 같이 하여 DLC막이 형성된 플라스틱용기의 측단면을 나타내고 있다. 도면중, (20a)는 플라스틱재를, (20b)는 플라스틱재(20a)의 내벽면에 형성된 DLC막을 각각 나타내고 있다. 이와 같이, 내벽면을 DLC막(20b)에 의하여 코팅한 플라스틱용기는, 산소나 2산화탄소와 같은 저분자무기가스의 투과도를 현저하게 감소시킬 수 있을 뿐만 아니고, 냄새를 가지는 각종의 저분자유기화합물의 수착을, 완전히 억제할 수 있다. 또, 이 DLC막의 형성에 의하여, 플라스틱용기가 가지는 투명성이 손상되는 일도 없다.

<70> 그리고, 용기(20)를 형성하는 플라스틱재로서는, 폴리에틸렌수지, 폴리프로필렌수지, 폴리스티렌수지, 시클로올레핀코폴리머수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트수지, 폴리에틸렌나프탈레이트수지, 에틸렌-비닐알코올공중합수지, 폴리-4-메틸펜텐-1수지, 폴리메타크릴산메틸수지, 아크릴로니트릴수지, 폴리염화비닐수지, 폴리염화비닐리덴수지, 아크릴로니트릴·스티렌수지,
아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌수지, 폴리아미드수지, 폴리아미드이미드수지, 폴리아세탈수지, 폴리카보네이트수지, 폴리부티렌테레프탈레이트수지, 아이오노머수지, 폴리술폰수지 및 4불화에틸렌수지 등을 들 수 있다.

<71> 상기 제조장치 및 제조방법에 의하여 제조된 탄소막코팅 플라스틱용기에 대하여 행한 (1) DLC의 막두께, (2) DLC의 밀도, (3) 밀착성 1, (4) 밀착성 2, (5) 내알칼리성, (6) 탄산가스배리어성, (7) 산소가스배리어성, (8) 저분자유기화합물(향기성분)의 수착성의 각 평가의 결과는, 하기와 같다.

<72> 그리고, 각 평가는, 다음의 방법에 의하여 행하였다.

<73> (1) DLC의 막두께

<74> 미리 용기의 내면에 매직잉크 등으로 마스킹을 행하여, DLC를 피복한 후, 디에틸에테르 등으로 마스킹을 제거하고, 베코(Vecco)사제, 표면형상측정기 DECTACK3에 의하여 막두께를 측정하였다.

<75> (2) DLC의 밀도

<76> 성막전과 성막후의 중량차를 측정하고, (1)에서 구한 막두께로부터 밀도를 산출하였다.

<77> (3) 밀착성 1

<78> 용기의 측벽부에 대하여, JISK5400의 기반눈금 테이프법에 준하여, 다음의 조건으로 행하였다.

<79> 1. 상흔의 틈새간격 : 1㎜

<80> 2. 계량눈금의 수 : 100

<81> (4) 밀착성 2

<82> 용기의 측벽부에 대하여, 신도가가쿠(新東科學)제, 연속가중식 인소(引搔)시험기 HEIDON22를 사용하여, 다음의 조건으로 행하였다. 밀착의 정도는, 막이 벗겨지기 시작했을 때의 인소침(引搔針)에 걸리는 수직가중으로 나타냈다.

<83> 1. 인소침의 소재, 형상 : 다이아몬드, 50μR

<84> 2. 가중속도 : 100g/min

<85> 3. 테이블속도 : 1000mm/min

<86> (5) 내알칼리성

<87> 수산화나트륨을 10wt%로 되도록 첨가한 알칼리용액을 용기내부에 충전하고, 75℃의 탕욕중에 24시간 침지하여, DLC의 형상변화, 박리의 유무를 확인하였다. 결과는 24시간 이상의 침지로 변화가 없는 것을 우, 12시간 이상의 침지로 변화가 없는 것을 양으로서 나타냈다.

<88> (6) 탄산가스배리어성

<89> 모던콘트롤(Modern Control)사제 PERMATRANC-4형을 사용하여, 탄산가스의 투과량을 25℃에서 측정하였다.

<90> (7) 산소가스배리어성

<91> 모던콘트롤사제 OX-TRANTWIN을 사용하여, 산소의 투과량을 40℃에서 측정하였다.

<92> (8) 저분자유기화합물(향기성분)의 수착성

<93> 환경재의 일종으로서 냄새를 가지는 저분자유기화합물(향기성분)을 사용하고, 마쓰이(松井) 외의 방법 (J. Agri. Food. Chem., 1992, 40, 1902-1905)을 참고로 하여 시험을 행하였다.

<94> 수순은 다음과 같다.

<95> 1. 각종 향기성분 (n-옥탄, n-옥타날, n-옥타놀, 헥산산에틸, d-리모넨)을 각각 100ppm 첨가한 0.3% 슈거에스테르용액을 만들어, 모델플레이버용액으로 한다.

<96> 2. 모델플레이버용액을 용기에 700ml 충전하고, 덮개를 덮은 후, 20℃에서 1개월간 보관한다.

<97> 3. 1개월 후, 모델플레이버용액을 폐기하고, 60℃의 증류수로 용기의 내부를 세정한 후 건조시킨다.

<98> 4. 디에틸에테르를 충전하고, 용기에 수착된 향기성분을 추출한다.

<99> 5. 디에틸에테르를 용기로부터 꺼내어, 무수(無水)황산나트륨을 첨가하여 탈수한다.

<100> 6. 아밀벤젠을 내표준(內標準)으로 하여 가스크로마토그래프에 의하여 정량분석을 행한다. 결과는, 1ppm의 향기성분이 존재하는 수용액이 용기중에 있는 경우, 용기에 수착하는 향기성분의 양을 μg로 표시한다. 따라서, 단위는 μg/ppm/bottle로 된다.

<101> [시험 1]

<102> 플라스틱용기로서 용량 700ml의 폴리에틸렌테레프탈레이트수지제 용기(미쓰이(三井)페트수지(주)제 PET수지, 타입 L125)를 도 1의 외부전극(12)내에 수납하고, 고정하였다.

<103> 다음에, 진공펌프를 작동시켜서, 외부전극(12)내를 10^{-4}torr 이하까지 진공(背壓)으로 한 후, 전처리(前處理)로서 아르곤을 30ml/min의 유속으로 압력이 0.04torr로 되도록 플라스틱용기내부에 도입하고, 300W의 Rf전력을 투입하여 용기내면을 플라즈마처리하였다. 그 후, 보조가스로 아르곤을 사용하고, 원료가스로서 톨루엔, 시클로헥산, 벤젠 또는 p-크실렌을 용기내부에 도입하고, 도 5에 나타낸 조건으로 용기의 내면에 DLC를 균일하게 피복하였다.

<104> 시험결과

<105> 막두께, 성막속도, 밀도, 밀착성 1, 밀착성 2, 내알칼리성의 각 평가의 결과는 도 6에 나타낸 바와 같다. 밀도는 모두 2.00g/cm^3를 초과하고 있으며, 막은 매우 치밀하였다.

<106> 기반눈금시험의 결과, 폴리에틸렌테레프탈레이트수지와의 밀착성은 양호하여, 실제의 사용에 충분히 견딜 수 있는 것이 명백하게 되었다. 또, 내알칼리성은 문제없고, DLC의 막이 매우 안정되어 있으며, 폴리에틸렌테레프탈레이트수지를 완전히 보호하고 있는 것이 판명되었다.

<107> 산소투과도, 2산화탄소투과도 및 각종 향기성분의 수착의 정도에 관해서는, 그 결과를 도 7에 나타내고 있다. 치밀한 DLC의 막은 향기성분의 수착을 완전히 억제할 뿐만 아니고, 산소 및 2산화탄소의 투과를 효과적으로 억제하였다.

<108> 또, DLC를 내면에 피복한 플라스틱용기의 보디부의 자외가시영역에 있어서의 투과스텍트럼을, 도 8에 나타내고 있다.

<109> 약 500nm 전후로부터 자외부에 걸쳐서 투과율이 급격히 감소하고 있으며, DLC막의 코팅은, 내용물의 자외선에 의한 열화도 억제하는데 유효한 것이 시사되었다.

<110> 도 9는, 시험 1의 조건으로 플라스틱용기의 보디부에 피복된 박막의 라만스펙트럼이다.

<111> [시험 2]

<112> 플라스틱용기로서 용량 700ml의 폴리아크릴로니트릴·스티렌코폴리머수지제 용기(미쓰비시(三菱)몬산토가세이(化成)제 : PAN수지, 타입 L700)가 사용되는 이외는, 시험 1과 동일한 방법에 의하여 용기내면에 DLC막을 형성하였다. DLC막의 형성의 조건은 도 10에 나타낸 바와 같다. 또, 시험 1과 동일하게 하여, 막두께, 밀도, 밀착성 1, 밀착성 2, 내알칼리성, 탄산가스배리어성, 산소가스배리어성 및 저분자유기화합물의 수착성에 대하여 각 시험을 행하였다.

<113> 시험결과

<114> 막두께, 막형성속도, 밀도, 밀착성 1, 밀착성 2 및 내알칼리성에 대한 시험결과는, 도 11에 나타낸 바와 같다. 막두께 및 밀도에 대해서는, 시험 1의 경우와 마찬가지로, 양호하였다. 또, 밀착성 1 및 밀착성 2에 대해서는, 시험 1의 경우와 마찬가지로 문제가 없고, DLC와 아크릴로니트릴·스티렌코폴리머수지와의 밀착성은 폴리에틸렌테레프탈레이트수지와 동일하고, 실용상 문제가 없는 것이 판명되었다.

<115> 산소투과도, 2산화탄소투과도 및 각종 향기성분의 수착의 정도에 대해서는, 그 결과를 도 12에 나타내고 있다. 즉, 아크릴로니트릴·스티렌코폴리머수지는 본래 가스배리어성이 우수하고, 또한 DLC를 피복함으로써, 산소 및 2산화탄소의 투과량이 매우 낮은 레벨에 달하는 것이 명백하게 되었다. 각종 향기성분의 수착량은, 시험 1과 마찬가지로, 검출한계 이하이고, 관능평가에 있어서도 문제없었다.

<116> [시험 3]

<117> 플라스틱용기로서 용량 700ml의 시클로올레핀코폴리머수지제 용기(미쓰이세키유가가쿠(三井石油化學)제 : COC수지 타입 APL6015)를 사용한 이외는, 시험 1과 동일한 방법에 의하여, DLC를 용기 내부에 피복하였다. DLC막의 형성의 조건은 도 13에 나타내고 있다. 또, 시험 1과 마찬가지로, 막두께, 밀도, 밀착성 1, 밀착성 2, 내알칼리성, 탄산가스배리어성, 산소가스배리어성 및 저분자유기화합물의 수착성의 각각의 시험을 행하였다.

<118> 시험 결과

<119> 막두께, 성막속도, 밀도, 밀착성 1, 밀착성 2, 내알칼리성의 각 시험의 결과는 도 14에 나타내고 있다. 시험 1 및 시험 2와 마찬가지로, 어느 시험 항목에 대해서 문제는 없고, 특히 플라스틱용기와 DLC와의 밀착성은 매우 양호하였다.

<120> 산소투과도, 2산화탄소투과도 및 각종 향기성분의 수착성에 대해서는, 그 결과를 도 15에 나타내고 있다. 시클로올레핀코폴리머수지는 올레핀계 수지이므로, 산소투과도, 2산화탄소투과도 및 향기성분 수착량이 비교적 크지만, DLC에 의하여 피복함으로써, 상당한 레벨까지 억제할 수 있는 것이 판명되었다.

산업상이용가능성

<121> 이 발명에 관한 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치 및 방법은, 맥주병, 청주용 술병 및 청량음료용 병 등의 회수가능한 플라스틱용기의 제조에 이용가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

용기를 수용하기 위하여 형성되어 수용되는 용기의 외형과 대략 상사형(相似形)의 공간을 가지는 중공상(中空狀)의 외부전극과,

이 외부전극의 공간내에 용기가 수용되었을 때에 이 용기의 입구부가 맞닿는동시에 외부전극을 절연하는 절연부재와,

접지되어 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 용기의 입구부로부터 삽입되는 내부전극과, 외부전극의 공간내에 연통되어 공간내의 배기를 행하는 배기수단과,

외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급하는 공급수단과,

외부전극에 접속된 고주파전원과를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 내부전극의 외형이 외부전극의 공간내에 수용되는 용기의 내벽면의 형상과 대략 상사형으로 형성되어 있는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 내부전극에 원료가스의 분출공이 형성되어, 상기 공급수단으로부터 공급되는 원료가스가, 내부전극의 분출공으로부터 외부전극의 공간내에 수용된 용기내에 분출되는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 내부전극의 분출공이, 1개 또는 복수개 형성되어 있는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 절연부재에 홈부가 형성되고, 이 절연부재에 외부전극의 공간내에 수용

된 용기의 입구부가 맞닿았을 때, 외부전극의 내벽면과 용기의 외벽면과의 사이에 형성되는 공간과 용기의 내부가 홈부에 의하여 연통되는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 용기가 음료용 병인 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조장치.

청구항 7

용기를 수용하여 수용되는 용기의 외형과 대략 상사형의 공간을 외부전극에 형성하고, 이 공간내에 수용되는 용기의 입구부가 맞닿는 절연부재에 의하여 외부전극을 절연하고, 공간내에 수용된 용기의 내측에 용기의 입구부로부터 내부전극을 삽입하는 동시에 이 내부전극을 접지하고, 외부전극의 공간내를 배기하고, 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급한 후, 외부전극에 고주파를 인가하는 것을 특징으로 하는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 용기가 음료용 병인 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 외부전극의 내벽면과 이 외부전극내에 수용된 용기의 외벽면과의 사이의 간격 및 이 용기의 내벽면과 내부전극의 외벽면과의 사이의 간격을 대략 균일하게 유지하는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 절연부재에 홈을 형성하고, 이 홈을 통하여 용기의 내부공간과 함께 용기의 외벽면과 외부전극의 내벽면과의 사이의 외부공간도 배기하는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 용기의 외벽면과 외부전극의 내벽면과의 사이의 외부공간의 배기 직후에 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급하는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서, 플라스틱용기에 탄소막코팅하기 전에, 무기가스에 의하여 플라즈마처리를 행하는 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

청구항 13

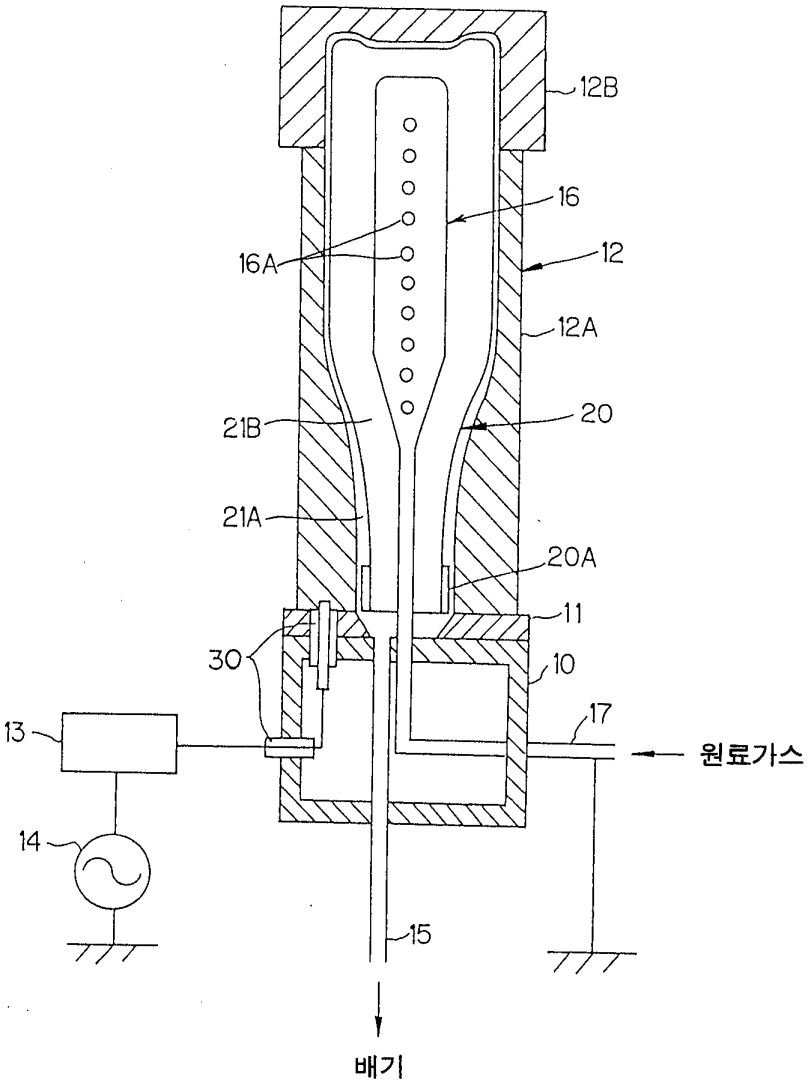
청구항 7에 있어서, 외부전극의 공간내의 배기에 의한 진공도가 10^{-2} ~ 10^{-5}torr인 탄소막코팅 플라스틱용기의 제조방법.

요약

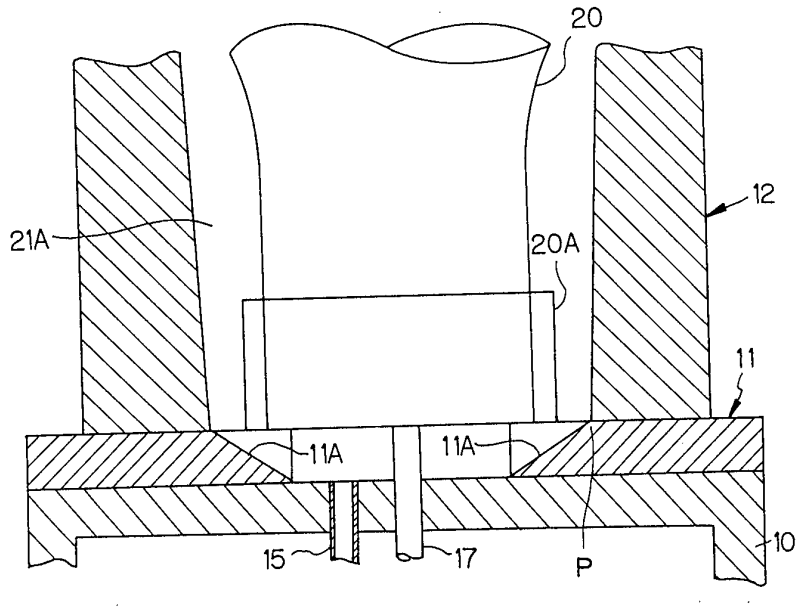
용기(20)를 수용하기 위하여 형성되어 용기의 외형과 대략 상사형(相似形)의 공간을 가지는 중공상(中空狀)의 외부전극(12)과, 이 외부전극의 공간내에 용기가 수용되었을 때에 이 용기의 입구부가 맞닿는 동시에 외부전극을 절연하는 절연판(11)과, 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 용기의 입구부로부터 삽입되는 내부전극(16)과, 외부전극의 공간내에 연통되어 공간내의 배기를 행하는 배기수단과, 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급하는 공급수단과, 외부전극에 접속된 고주파전원(14)과를 구비하고 있으며, 외부전극의 공간내에 용기를 수용하여 외부전극을 절연부재에 의하여 절연하고, 용기내에 내부전극을 삽입하는 동시에 이 내부전극을 접지하고, 외부전극의 공간내를 배기하고, 외부전극의 공간내에 수용된 용기의 내측에 원료가스를 공급한 후, 외부전극에 고주파를 인가하여 탄소막코팅을 행한다.

도면

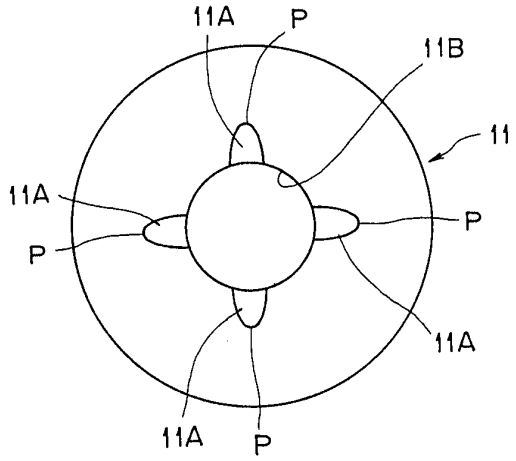
도면1



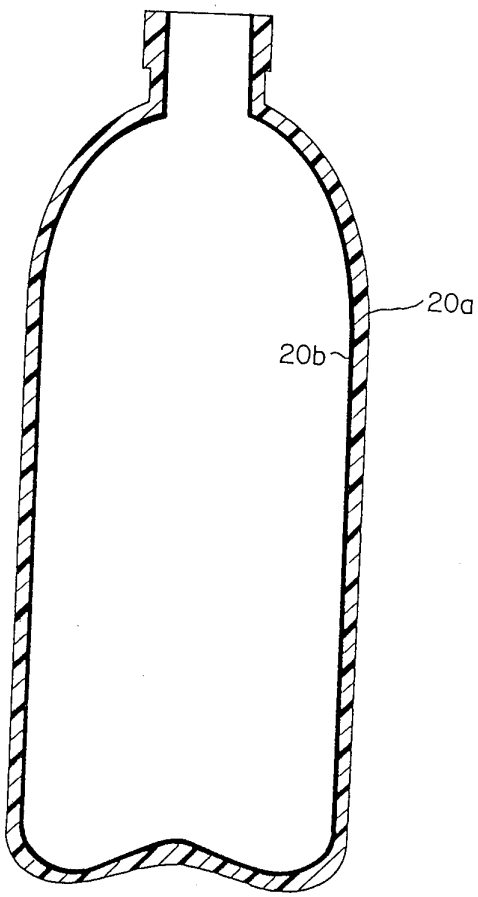
도면2



도면3



도면4



도면5

실험NO.	원료		보조가스			출력	자체 바이어스	시간
	종류	압력 (Torr)	종류	유량 (ml/min)	압력 (Torr)	(W)	(V)	(S)
1	n-헥산	0.04	없음	—	—	400	-680	10
2	n-헥산	0.10	없음	—	—	400	-571	10
3	n-헥산	0.04	아르곤	30	0.04	400	-678	10
4	n-헥산	0.04	없음	—	—	500	-731	10
5	n-헥산	0.04	없음	—	—	200	-466	10
6	n-헥산	0.02	없음	—	—	400	-740	10
7	시클로헥산	0.04	없음	—	—	400	-714	10
8	벤젠	0.04	없음	—	—	400	-700	10
9	P-크실렌	0.04	없음	—	—	400	-666	10
10	n-헥산	0.04	없음	—	—	400	-683	20
11	n-헥산	0.02	아르곤	30	0.02	500	-725	10
12	n-헥산	0.02	아르곤	40	0.04	500	-706	10

1019970700628

실험 NO.	막두께(Å)	밀도 (g/cm^3)	밀착성 1	밀착성 2(g)	내알칼리성
1	1878	2.23	100/100	19.4	◎
2	2756	1.88	100/100	21.7	◎
3	1644	2.54	100/100	19.4	◎
4	2207	2.84	100/100	21.8	◎
5	1531	1.61	100/100	17.7	◎
6	1069	2.75	100/100	19.9	◎
7	1702	2.31	100/100	16.6	◎
8	1761	2.42	100/100	17.0	◎
9	1993	2.11	100/100	19.5	◎
10	4174	2.28	100/100	26.1	◎
11	1001	2.64	100/100	17.7	◎
12	922	2.82	100/100	18.1	◎

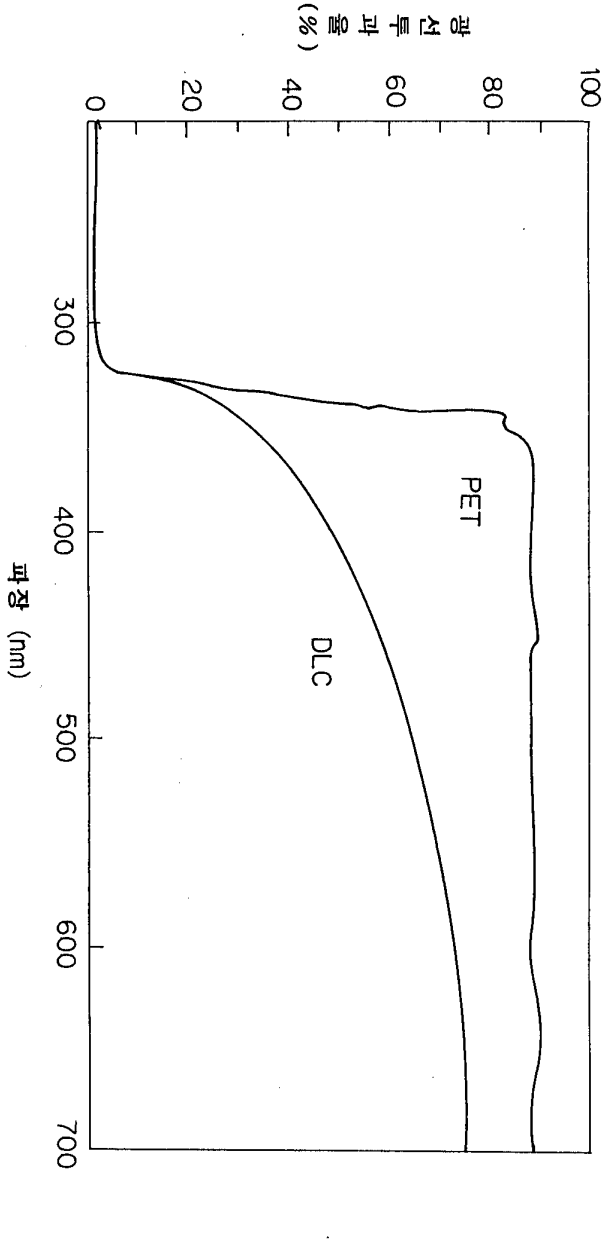
주1 : 밀착성 1 : 100의 눈금에 대하여 박리하지 않은 눈금의 수
주2 : 내알칼리성 : ◎ 우 ○ 양 × 박리

양도

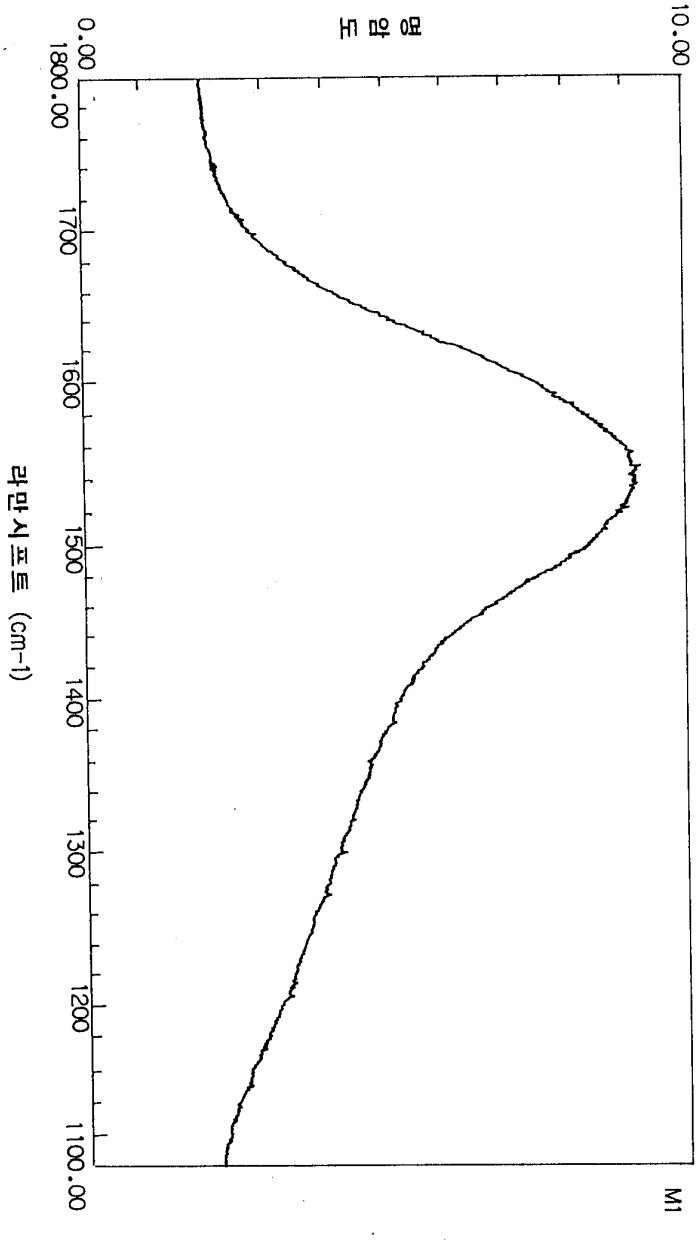
도면7

실험 NO.	산소투과도	2산화탄소투과도	수착 (μg/ppm/bottle)					
	(μl/day/pkg)	(μl/day/pkg)	옥탄	옥타날	옥타놀	헥산산에틸	d-리모넨	
미처리PET병	43.7	142.4	21.98	81.31	37.38	40.18	56.32	
1	7.8	14.8	—	—	—	—	—	
2	6.2	12.2	—	—	—	—	—	
3	7.5	14.4	—	—	—	—	—	
4	4.3	11.9	—	—	—	—	—	
5	8.9	15.7	—	—	—	—	—	
6	5.6	13.6	—	—	—	—	—	
7	5.6	13.0	—	—	—	—	—	
8	5.5	12.5	—	—	—	—	—	
9	5.4	12.6	—	—	—	—	—	
10	5.0	11.9	—	—	—	—	—	
11	5.7	14.3	—	—	—	—	—	
12	6.0	14.0	—	—	—	—	—	

도면8



도면9


투과율
10.00
0.00
1800.00
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100.00
M1
라만시프트 (cm-1)

도면10

실험NO.	원료		보조가스			출력	자체바이어스	시간
	종류	압력 (Torr)	종류	유량 (ml/min)	압력 (Torr)	(W)	(V)	(S)
1	n-헥산	0.04	없음	—	—	400	-688	10
2	n-헥산	0.10	없음	—	—	400	-556	10
3	n-헥산	0.04	아르곤	30	0.04	400	-670	10
4	n-헥산	0.04	없음	—	—	500	-725	10
5	n-헥산	0.04	없음	—	—	200	-459	10
6	n-헥산	0.02	없음	—	—	400	-733	10
7	시클로헥산	0.04	없음	—	—	400	-713	10
8	벤젠	0.04	없음	—	—	400	-695	10
9	P-크실렌	0.04	없음	—	—	400	-657	10
10	n-헥산	0.04	없음	—	—	400	-683	20
11	n-헥산	0.02	아르곤	30	0.02	500	-716	10
12	n-헥산	0.02	아르곤	40	0.04	500	-700	10

실험 NO.	막두께(Å)	밀도 (g/cm^3)	밀착성 1	밀착성 2(g)	내알칼리성
1	1962	2.11	100/100	25.8	◎
2	2711	1.97	100/100	23.3	◎
3	1698	2.62	100/100	20.6	◎
4	2315	2.73	100/100	29.5	◎
5	1457	1.54	100/100	26.6	◎
6	1112	2.66	100/100	27.7	◎
7	1776	2.21	100/100	19.3	◎
8	1809	2.65	100/100	22.5	◎
9	2076	2.23	100/100	24.4	◎
10	4003	2.19	100/100	31.9	◎
11	954	2.88	100/100	22.1	◎
12	1011	2.94	100/100	24.1	◎

주1 : 밀착성 1 : 100의 눈금에 대하여 박리하지 않은 눈금의 수
주2: 내알칼리성 : ◎ 우 ○ 양 × 박리

도면11

도면12

실험 NO.	산소투과도	2산화탄소투과도	수축					
	(μl/day/pkg)	(μl/day/pkg)	옥탄	옥타날	옥타놀	헥산산에틸	d-리모넨	
미처리PAN병	33.8	119.8	3.64	4.01	9.55	6.16	10.32	
1	2.2	7.8	—	—	—	—	—	
2	1.9	6.5	—	—	—	—	—	
3	2.5	6.7	—	—	—	—	—	
4	1.4	3.2	—	—	—	—	—	
5	2.2	9.6	—	—	—	—	—	
6	2.0	5.3	—	—	—	—	—	
7	1.9	6.1	—	—	—	—	—	
8	1.7	6.0	—	—	—	—	—	
9	1.6	5.4	—	—	—	—	—	
10	1.0	5.2	—	—	—	—	—	
11	1.3	7.1	—	—	—	—	—	
12	1.6	7.3	—	—	—	—	—	

도면13

실험NO.	원료		보조가스			출력	자체바이어스	시간
	종류	압력 (Torr)	종류	유량 (ml/min)	압력 (Torr)	(W)	(V)	(S)
1	n-헥산	0.04	없음	—	—	400	-677	10
2	n-헥산	0.10	없음	—	—	400	-571	10
3	n-헥산	0.04	아르곤	30	0.04	400	-692	10
4	n-헥산	0.04	없음	—	—	500	-755	10
5	n-헥산	0.04	없음	—	—	200	-476	10
6	n-헥산	0.02	없음	—	—	400	-721	10
7	시클로헥산	0.04	없음	—	—	400	-719	10
8	벤젠	0.04	없음	—	—	400	-696	10
9	P-크실렌	0.04	없음	—	—	400	-670	10
10	n-헥산	0.04	없음	—	—	400	-691	20
11	n-헥산	0.02	아르곤	30	0.02	500	-728	10
12	n-헥산	0.02	아르곤	40	0.04	500	-700	10

1019970700628

실험 NO.	막두께 (Å)	밀도 (g/cm^3)	밀착성 1	밀착성2(g)	내알칼리성
1	1978	2.33	100/100	26.5	◎
2	3005	1.95	100/100	27.2	◎
3	1891	2.61	100/100	26.4	◎
4	2564	2.81	100/100	27.5	◎
5	1611	1.72	100/100	24.3	◎
6	1322	2.77	100/100	22.1	◎
7	1883	2.29	100/100	20.0	◎
8	1926	2.44	100/100	23.3	◎
9	2079	2.08	100/100	28.9	◎
10	4537	2.35	100/100	31.1	◎
11	1147	2.71	100/100	22.5	◎
12	1005	2.81	100/100	25.2	◎

주1 : 밀착성 1 : 100의 눈금에 대하여 박리하지 않은 눈금의 수
주 2: 내알칼리성: ◎ 우 ○ 양 × 박리

도면14

도면15

실험 NO.	산소투과도 (μl/day/pkg)	2산화탄소투과도 (μl/day/pkg)	수착 (μg/ppm/bottle)				
			옥탄	옥타날	옥타놀	헥산산에틸	d-리모넨
미처리COC병	362.5	566.9	121.54	95.82	33.61	62.59	181.91
1	39.7	60.8	—	—	—	—	—
2	31.1	51.9	—	—	—	—	—
3	42.5	57.7	—	—	—	—	—
4	22.3	42.3	—	—	—	—	—
5	46.8	66.7	—	—	—	—	—
6	33.3	60.0	—	—	—	—	—
7	31.8	56.4	—	—	—	—	—
8	29.5	50.1	—	—	—	—	—
9	28.4	43.9	—	—	—	—	—
10	26.6	42.2	—	—	—	—	—
11	30.0	52.5	—	—	—	—	—
12	30.7	54.6	—	—	—	—	—

도면16

