

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3901888号
(P3901888)

(45) 発行日 平成19年4月4日(2007.4.4)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl. F I
B 6 5 D 1/00 (2006.01) B 6 5 D 1/00 C

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-299806	(73) 特許権者	505440295
(22) 出願日	平成11年10月21日(1999.10.21)		北海製罐株式会社
(65) 公開番号	特開2001-31045(P2001-31045A)		東京都千代田区丸の内二丁目2番2号
(43) 公開日	平成13年2月6日(2001.2.6)	(73) 特許権者	592079804
審査請求日	平成17年5月18日(2005.5.18)		三菱商事プラスチック株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平11-139211		東京都千代田区丸の内二丁目2番1号 岸
(32) 優先日	平成11年5月19日(1999.5.19)		本ビル6階
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(73) 特許権者	000253503
早期審査対象出願			麒麟麦酒株式会社
前置審査			東京都中央区新川二丁目10番1号
		(74) 代理人	100115794
			弁理士 今下 勝博
		(74) 代理人	100119677
			弁理士 岡田 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラスチック容器の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する電源装置と、を備え、前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、前記第2の電極の上方に設けられ、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第3の電極と、を備えるとともに、前記第1の電極の上端は前記プラスチック容器の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられており、かつ、前記第1の電極と前記第2の電極と前記第3の電極とは上下同士でそれぞれ容量結合しており、かつ、前記電源装置の出力が前記第1の電極のみに接続されていることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項2】

前記電源装置は、容量結合によって、前記第2の電極に前記第1の電極よりも低い電力を印加することを特徴とする請求項1に記載のダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項3】

10

20

プラスチック容器の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する電源装置と、を備え、前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極と、前記プラスチック容器の肩部に沿って配置される第3の電極と、を備え、前記第1の電極と前記第2の電極と前記第3の電極とは上下同士でそれぞれ容量結合しており、かつ、前記電源装置の出力が前記第1の電極のみに接続されていることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

10

【請求項4】

前記電源装置は、容量結合によって、前記第2の電極に前記第1の電極よりも低い電力を印加することを特徴とする請求項3に記載のダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

【請求項5】

プラスチック容器の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成する電源装置と、を備え、前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、該第1の電極の上部に配置される第2の電極と、該第2の電極の上部に配置される2以上の電極と、を備え、前記外電極である各電極は上下同士でそれぞれ容量結合しており、かつ、前記電源装置の出力が前記第1の電極のみに接続されていることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

20

【請求項6】

プラスチック容器の底部に沿って外電極の一部を構成する第1の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の胴部に沿って外電極の一部を構成する第2の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の肩部に沿って外電極の一部を構成する第3の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、前記第1の電極と前記第2の電極と前記第3の電極とを上下同士でそれぞれ容量結合させ、該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、前記第1の電極のみに電源装置の出力を接続して電力を供給することによって前記第1の電極、前記第2の電極と前記第3の電極、及び前記内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、前記プラスチック容器の内壁面にダイヤモンドライクカーボン膜を形成させることを特徴とするダイヤモンドライクカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

30

40

【請求項7】

プラスチック容器の底部に沿って外電極の一部を構成する第1の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第1の電極の上部に外電極の一部を構成する第2の電極を配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第2の電極の上部に外電極の一部を構成する2以上の電極を配置し、前記外電極である各電極を上下同士でそれぞれ容量結合させ、該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、前記第1の電極のみに電源装置の出力を接続して電力を供給することによって前記第1の電極、前記第2の電極と前記第2の電極の上部に配置した前記2以上の電極、及び前記内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、前記プラスチック容器の内壁面にダイヤモン

50

ドライカーボン膜を形成させることを特徴とするダイヤモンドドライカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【請求項 8】

容量結合によって、前記第 1 の電極以外の外電極に前記第 1 の電極よりも低い電力を印加することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のダイヤモンドドライカーボン膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素に鋭敏なビール、発泡酒、ワイン、高果汁飲料等の容器として使用可能な炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

一般に、プラスチック製の容器は、成形が容易である点、軽量である点および低コストである点等から、食品や医薬品等の様々な分野において、充填容器として広く使用されている。

【0003】

しかしながら、プラスチックは、よく知られているように、酸素や二酸化炭素等の低分子ガスを透過させる性質や低分子有機化合物を収着する性質を有している。このため、プラスチック容器はガラス製の容器等に比べて、その使用対象や使用形態について様々な制約を受ける。

20

【0004】

例えば、プラスチック容器をビール等の炭酸飲料やワイン等の充填容器として使用する場合には、酸素がプラスチックを透過して飲料を経時的に酸化させたり、炭酸飲料中の炭酸ガスがプラスチックを透過して容器の外部に放出されるために炭酸飲料の気が抜けてしまったりする。したがって、プラスチック容器は酸化を嫌う飲料や炭酸飲料の充填容器としては適していない。

【0005】

また、プラスチック容器をオレンジジュース等の香気成分を有する飲料の充填容器として使用する場合には、飲料に含まれる低分子有機化合物である香気成分（例えばオレンジジュースのリモネン等）がプラスチックに収着されるため、飲料の香気成分の組成のバランスが崩れて、その飲料の品質が劣化してしまう。したがって、プラスチック容器は香気成分を有する飲料の充填容器としては適していない。

30

【0006】

一方、近年になって特に資源のリサイクル化が叫ばれるようになり、使用済み容器の回収が問題になっている。プラスチック容器をリターナブル容器として使用する場合には、ガラス容器等と異なり、回収の際にプラスチック容器が環境中に放置されると、その間にカビ臭など種々の低分子有機化合物がプラスチックに収着されてしまう。このため、従来においては、プラスチック容器をリターナブル容器として使用する例は限られていた。

【0007】

40

しかしながら、上記のように、プラスチック容器は成形の容易性、軽量性および低コスト性等の特性を有しているため、プラスチック容器を炭酸飲料や香気成分を有する飲料等の充填容器として、また純度が要求される物質の充填容器として、さらにはリターナブル容器として使用できれば、非常に便利である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

このような要求に応える容器として、特開平 8 - 53117 号公報には、プラスチック容器の内壁面に DLC (Diamond Like Carbon、以下、「ダイヤモンドドライカーボン」を「DLC」と表記する。) 膜を形成した容器およびこのような容器の製造装置が開示されている。この DLC 膜とは、i カーボン膜または水素化アモルフ

50

アスカーボン膜（ $a - C : H$ ）とも呼ばれる硬質炭素膜のことで、 SP^3 結合を主体にしたアモルファスな炭素膜であり、非常に硬くて絶縁性に優れているとともに高い屈折率を有している。このようなDLC膜をプラスチック容器の内壁面に形成することにより、リターナブル容器として使用可能な容器を得ることができる。

【0009】

本発明は、酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適するDLC膜コーティングプラスチック容器、それを製造することができる製造装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、プラスチック容器（5）の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器（5）の内側に配置された内電極（11）と、前記プラスチック容器（5）内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器（5）の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段（12等）と、前記ガス供給手段（12等）による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極（11）の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器（5）の内壁面にDLC膜を形成する電源装置（8, 9）と、を備え、前記外電極は、前記プラスチック容器（5）の底部に沿って配置される第1の電極（4）と、前記プラスチック容器の胴部に沿って配置される第2の電極（3）と、前記第2の電極（3）の上方に設けられ、前記プラスチック容器（5）の肩部に沿って配置される第3の電極（2）と、を備えるとともに、前記第1の電極（4）の上端は前記プラスチック容器（5）の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられており、かつ、前記第1の電極（4）と前記第2の電極（3）と前記第3の電極（2）とは上下同士でそれぞれ容量結合しており、かつ、前記電源装置（8, 9）の出力が前記第1の電極（4）のみに接続されていることを特徴とする。

【0011】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、前記電源装置（8, 9）は、容量結合によって、前記第2の電極（3）に前記第1の電極（4）よりも低い電力を印加する場合を包含する。

【0012】

この発明では、前記電源装置（8, 9）は、容量結合によって、前記第2の電極（3）に前記第1の電極（4）よりも低い電力を印加するので、容器（5）の全体にわたり適切な厚みのDLC膜を形成できる。

【0013】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、プラスチック容器（5）の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器（5）の内側に配置された内電極（11）と、前記プラスチック容器（5）内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器（5）の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段（12等）と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極（11）の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器（5）の内壁面にDLC膜を形成する電源装置（8, 9）と、を備え、前記外電極は、前記プラスチック容器（5）の底部に沿って配置される第1の電極（4）と、前記プラスチック容器（5）の胴部に沿って配置される第2の電極（3）と、前記プラスチック容器（5）の肩部に沿って配置される第3の電極（2）と、を備えるとともに、前記第1の電極（4）と前記第2の電極（3）と前記第3の電極（2）とは上下同士でそれぞれ容量結合しており、かつ、前記電源装置（8, 9）の出力が前記第1の電極（4）のみに接続されていることを特徴とする。

【0014】

この発明では、外電極を第1の電極（4）と、第2の電極（3）と、第3の電極（2）と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、前記電源装置(8, 9)は、容量結合によって、前記第2の電極(3)に前記第1の電極(4)よりも低い電力を印加する場合を包含する。

【 0 0 1 6 】

この発明では、前記電源装置(8, 9)は、容量結合によって、前記第2の電極(3)に前記第1の電極(4)よりも低い電力を印加するので、容器(5)の全体にわたり適切な厚みのDLC膜を形成できる。

【 0 0 1 7 】

さらに本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置は、プラスチック容器の外側に配置された外電極と、前記プラスチック容器の内側に配置された内電極と、前記プラスチック容器内を減圧する真空手段と、前記真空手段によって減圧された前記プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、前記ガス供給手段による前記原料ガスの供給後、前記外電極および前記内電極の間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより前記プラスチック容器の内壁面にDLC膜を形成する電源装置と、を備え、前記外電極は、前記プラスチック容器の底部に沿って配置される第1の電極と、該第1の電極の上部に配置される第2の電極と、該第2の電極の上部に配置される2以上の電極と、を備えるとともに、前記外電極である各電極は上下同士でそれぞれ容量結合しており、かつ、前記電源装置の出力が前記第1の電極のみに接続されていることを特徴とする。

10

20

【 0 0 1 8 】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、プラスチック容器の底部に沿って外電極の一部を構成する第1の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の胴部に沿って外電極の一部を構成する第2の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の肩部に沿って外電極の一部を構成する第3の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、前記第1の電極と前記第2の電極と前記第3の電極とを上下同士でそれぞれ容量結合させ、該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、前記第1の電極のみに電源装置の出力を接続して電力を供給することによって前記第1の電極、前記第2の電極と前記第3の電極、及び前記内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、前記プラスチック容器の内壁面にDLC膜を形成させることを特徴とする。

30

【 0 0 1 9 】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、プラスチック容器の底部に沿って外電極の一部を構成する第1の電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第1の電極の上部に外電極の一部を構成する第2の電極を配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第2の電極の上部に外電極の一部を構成する2以上の電極を配置し、前記外電極である各電極を上下同士でそれぞれ容量結合させ、該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、前記第1の電極のみに電源装置の出力を接続して電力を供給することによって前記第1の電極、前記第2の電極と前記第2の電極の上部に配置した前記2以上の電極、及び前記内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、前記プラスチック容器の内壁面にDLC膜を形成させることを特徴とする。

40

【 0 0 2 0 】

本発明に係るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法は、容量結合によって、前記第1の電極以外の外電極に前記第1の電極よりも低い電力を印加する場合を包含する。

【 0 0 2 1 】

なお、本発明の理解を容易にするために添付図面の参照符号を括弧書きにて付記するが

50

、それにより本発明が図示の形態に限定されるものではない。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、図1～図9を参照して、本発明によるDLC膜および炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置の実施形態について説明する。

【0023】

図1は、本装置の電極構成等を示す図である。図1に示すように、本装置は基台1と、基台1に取り付けられた肩部電極2および胴部電極3と、胴部電極3に対して着脱可能とされた底部電極4とを備える。図1に示すように、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4は、それぞれプラスチック容器5の外形に即した形状の内壁面を有し、肩部電極2は 10
プラスチック容器5の肩部に、胴部電極3はプラスチック容器5の胴部に、底部電極4はプラスチック容器5の底部に沿って、それぞれ配置される。肩部電極2、胴部電極3および底部電極4は、本装置の外電極を構成する。

【0024】

底部電極4を胴部電極3に対して取りつけたとき、基台1、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4は、互いに気密的に取り付けられた状態となり、これらはプラスチック容器5を収納する収納部10を備える真空チャンバとして機能する。

【0025】

図1に示すように、肩部電極2および胴部電極3の間には絶縁体6が介装され、これにより肩部電極2と胴部電極3とが互いに電氣的に絶縁されている。また、胴部電極3と底部電極4との間にはリング7が介装され、底部電極4が取り付けられた場合に底部電極4と胴部電極3との間にわずかな間隙が形成される。これにより底部電極4と胴部電極3との間の気密性を確保しつつ、両電極間を電氣的に絶縁するようにしている。 20

【0026】

収納部10には内電極11が設けられており、内電極11は収納部10に收容されたプラスチック容器5の内部に挿入される。内電極11は電氣的にグランド電位に接続されている。

【0027】

内電極11は中空形状(筒状)に形成されるとともに、その下端には内電極11の内外を連通させる1つの吹き出し孔(不図示)が形成されている。なお、吹き出し孔を下端に設ける代わりに、内電極11の内外を放射方向に貫通する複数の吹き出し孔(不図示)を形成してもよい。内電極11には内電極11の内部と連通される管路12が接続されており、管路12を介して内電極11内に送り込まれた原料ガスが、この吹き出し孔を介してプラスチック容器5内に放出できるよう構成されている。なお、管路12は金属製であり導電性を有し、図1に示すように、管路12を利用して内電極11がグランド電位に接続されている。また、内電極11は管路12により支持されている。 30

【0028】

図1に示すように、底部電極4には整合器8を介して高周波発振器9の出力端が接続されている。高周波発振器9はグランド電位との間に高周波電圧を発生させ、これにより内電極11と底部電極4との間に高周波電圧が印加される。 40

【0029】

次に、本装置を用いてプラスチック容器5の内壁面にDLC(Diamond Like Carbon)膜を形成する場合の手順について説明する。

【0030】

プラスチック容器5はその底部が底部電極4の内面に接触するようにセットされ、底部電極4が上昇することにより、プラスチック容器5は収納部10に収納される。このとき収納部10に設けられた内電極11が、プラスチック容器5の口(上端の開口)を介してプラスチック容器5の内部に挿入される。

【0031】

底部電極4が所定の位置まで上昇して収納部10が密閉されたとき、プラスチック容器 50

5の外周は肩部電極2、胴部電極3および底部電極4の内面に接触した状態となる。次いで、不図示の真空装置により、収納部10内の空気が基台1の排気口1Aを介して排気される。収納部10内が必要な真空度に到達するまで減圧された後、管路12を介して送られた原料ガス(例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等の炭素源ガス)が、内電極11の吹き出し孔からプラスチック容器5の内部に導入される。

【0032】

原料ガスの濃度が所定値になった後、高周波発振器9を動作させることにより内電極11と外電極との間に高周波電圧が印加され、プラスチック容器5内にプラズマが発生する。これによって、プラスチック容器5の内壁面にDLC膜が形成される。

【0033】

すなわち、このプラスチック容器5の内壁面におけるDLC膜の形成は、プラズマCVD法によって行われ、外電極と内電極11との間に発生したプラズマによって絶縁されている外電極の内壁面に電子が蓄積して、所定の電位降下が生じる。

【0034】

これによって、プラズマ中に存在する原料ガスである炭化水素の炭素および水素がそれぞれプラスにイオン化されて、外電極の内壁面に沿って延びるプラスチック容器5の内壁面にランダムに衝突し、近接する炭素原子同士や炭素原子と水素原子との結合、さらには結合していた水素原子の離脱(スパッタリング効果)によって、プラスチック容器5の内壁面に極めて緻密なDLCからなる硬質炭素膜が形成される。

【0035】

上記のように、高周波発振器9の出力端は整合器8を介して底部電極4のみに接続されている。また、底部電極4と胴部電極3との間には間隙が形成され、底部電極4と胴部電極3とは互いに電氣的に絶縁されている。さらに、胴部電極3と肩部電極2との間には絶縁体6が介装されており、胴部電極3と肩部電極2とは互いに電氣的に絶縁されている。したがって、胴部電極3および肩部電極2に印加される高周波電力は底部電極4に印加される高周波電力よりも小さなものとなる。ただし、底部電極4と胴部電極3との間、および胴部電極3と肩部電極2との間は、それぞれの間隙を介して容量結合しているため、胴部電極3および肩部電極2に対してもある程度の高周波電力が印加される。

【0036】

一般に、ボトル等のプラスチック容器の底部はその形状が複雑であり、DLC膜が十分な厚みに形成されにくい。また、製造上、底部は延伸が不十分となるため、プラスチック自体のガスバリア性が底部において低くなる。このため、DLC膜を形成した後においても、容器の底部のガスバリア性が低くなりがちである。

【0037】

本発明の発明者による実験によれば、プラスチック容器としてプラスチックボトルを用い、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4に相当する外電極の全体に同一の高周波電力を印加した場合には、プラスチックボトルの口の部分から肩部にかけてDLC膜が厚くコーティングされ、胴部はこれよりも薄く、さらに底部の厚みは極端に薄かった。この場合、上記のように、底部ではプラスチック自体のガスバリア性が低いいため、ボトル全体としてのガスバリア性が大きく低下してしまう。十分な厚みを得ようとする、コーティングに必要な時間として20~30秒間必要となり、製造コストが上昇してしまう。また、DLC膜が厚く形成された部分ではDLC膜の剥離が生じやすく、コーティング時間が長くなったり高周波電力を上昇させると、ボトルの変形が多く実用上問題であった。印加する高周波電力としては、400~500W程度が適正な電力であった。

【0038】

また、容器内壁面に対するDLC膜の密着性が不十分であり、しかもDLC膜の緻密さも充分でなかった。

【0039】

したがって、外電極全体に均一の高周波電力を印加した場合には、元のプラスチックボトルに対して、ガスバリア性を約2~6倍程度しか向上させることができなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

これに対して、上記実施形態の製造装置によれば、プラスチック容器の底部に対し胴部や肩部よりも大きな高周波電力を印加することができるので、ボトル全体に均一な厚みのDLC膜を形成することが可能であり、さらにプラスチック自体のガスバリア性が低い底部ではより厚くDLC膜を形成することも可能である。したがって、容器全体としてのガスバリア性を効果的に向上させることができる。上記実施形態では、印加電力を1200～1400Wに上昇させることができ、したがってコーティング時間の短縮による製造コストの低減が図られる。

【 0 0 4 1 】

また、上記実施形態では、容器の口の部分や肩部の高周波電力を抑制しつつ底部に対しては十分な高周波電力を印加できるため、プラスチック容器の変形を抑止しつつ緻密かつプラスチック容器の内壁面に対する密着性の良好なDLC膜を得ることができる。

10

【 0 0 4 2 】

上記実施形態では、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4を直流的には完全に絶縁するように構成しているが、各電極を抵抗性、あるいは容量性の素子等により互いに接続するようにしてもよい。要は、容器の各部分に応じて必要な大きさの高周波電力を印加できるようにすれば良く、例えば、肩部電極2、胴部電極3および底部電極4の各電極に対して、それぞれ別個に高周波電力を印加するように複数の高周波発振器を用意してもよいし、あるいは単一の高周波発振器の出力を複数の整合器を介してそれぞれの電極に接続するようにしてもよい。

20

【 0 0 4 3 】

上記実施形態では、外電極を3つの部分に分割する場合を例示しているが、外電極を2つに分割してもよいし、4つ以上の部分に分割してもよい。

【 0 0 4 4 】

また、上記実施形態では、底部にDLC膜が形成されにくいような形状の容器について説明したが、容器の形状に応じて、印加する高周波電力の分布を調整することにより、容器全体にわたり良好なDLC膜を形成することが可能となる。

【 0 0 4 5 】

本発明による製造装置によれば、リターナブル容器として適したプラスチック容器を製造することができるが、本装置により製造されたプラスチック容器をワンウェイ用途（回収せず内容物を1回充填するだけで使い捨てする用途）に用いることもできる。

30

【 0 0 4 6 】

- 実施例 1 -

次に、上記装置を用いて、500mlのPETボトルの内壁面にDLC膜を形成したときの条件および評価結果について説明する。

【 0 0 4 7 】

図2にプラズマCVDの条件およびPETボトル等の寸法形状を、図3にDLC膜を内壁面に形成したボトルの評価方法を、それぞれ示す。また、図4には原料ガスとしてトルエンを用いた場合の成膜条件および評価結果を、図5には原料ガスとしてアセチレンを用いた場合の成膜条件および評価結果を、それぞれ示す。

40

【 0 0 4 8 】

図2(b)における「プラスチックボトルの寸法」の表中、「底部/肩+胴+底」とあるのは、底部電極4が対向する部分のボトル全体の高さに占める割合、すなわち、「ボトルの底から底部電極4の上端までの長さ」を「ボトルの高さ(ボトルの底から上端までの長さ)」で除した値をパーセントで示している。

【 0 0 4 9 】

「プラスチックボトルの寸法」の表中、「700mlPETボトル」および「500mlPP(ポリプロピレン)ボトル」の欄は、実験対象として用意されているそれぞれの種類のボトルについて、500mlのPETボトルと同様の寸法および底部電極の部位を示している。なお、図4および図5は500mlPETボトルにおける成膜条件および評価

50

結果のみを示している。

【 0 0 5 0 】

図 2 (a) における「 (7) 外部電極の放電方法」中、「 1 全体」は、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「 2 胴・底」は、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に短絡するとともに、肩部電極 2 は胴部電極 3 から絶縁した状態において、胴部電極 3 および底部電極 4 に対して同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「 3 底」は、本願発明に相当する方法であり、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した場合を示す。これらの放電方法は図 4 および図 5 に示す「放電方法」の欄に記載されている。

10

【 0 0 5 1 】

図 3 の「 (1) 外観による評価」および「 (2) 容器の変形」における評価は、「 」が一番良好な状態を、「 x 」が一番悪い状態を、それぞれ表す。これらの評価結果は、図 4 および図 5 に示す表の所定欄にそれぞれ記載されている。

【 0 0 5 2 】

- 実施例 2 -

次に、図 6 を参照して、上記装置により 5 0 0 m l の P E T ボトルの内壁面に実施例 1 よりも薄い D L C 膜を形成したときの条件および評価結果について説明する。実施例 2 では、プラズマ時間を比較的短い時間に設定することにより、形成される D L C 膜の膜厚を小さくしている。

20

【 0 0 5 3 】

実験番号 1 ~ 6 のプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極 4 に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した。高周波電力は 1 3 0 0 W、真空度は 0 . 0 5 t o r r (6 . 6 6 P a)、ガス流量は 3 1 c c / m i n である。なお、実験番号 1 は D L C 膜の形成されていない P E T ボトルである。

【 0 0 5 4 】

図 6 は実験番号 1 ~ 6 のプラズマ時間、D L C 膜の膜厚、および酸素透過度を示している。図 7 (a) および図 7 (b) は、P E T ボトルの形状を示している。

30

【 0 0 5 5 】

図 7 に示す P E T ボトル 1 0 0 の高さ、すなわち P E T ボトル 1 0 0 の底から上端までの長さ A は、2 0 7 m m である。図 7 に示す他の各部の寸法は、B = 6 8 . 5 m m、C = 3 5 . 4 m m、D = 8 8 m m、E = 2 m m、F = 2 2 . 4 3 m m、G = 2 4 . 9 4 m m、H = 3 3 m m、J = 6 7 . 7 m m、K = 2 6 . 1 6 m m、L = 6 6 . 5 m m、M = 2 1 . 4 m m、N = 4 6 m m である。P E T ボトル 1 0 0 の壁面の厚みは 0 . 4 m m である。

【 0 0 5 6 】

図 6 において膜厚の欄の数値では、P E T ボトル 1 0 0 の肩部、胴部、および底部における D L C 膜の膜厚を測定し、その中での最低値および最高値の間を D L C 膜の膜厚の範囲として示している。

40

【 0 0 5 7 】

図 6 に示すように、D L C 膜が形成されていない実験番号 1 の P E T ボトルでは、酸素透過度が 0 . 0 3 3 m l / 日 / 容器であるのに対して、膜厚 5 0 ~ 7 5 の D L C 膜が形成された実験番号 2 の P E T ボトルでは、容器 (P E T ボトル) 当りの酸素透過度が 0 . 0 0 8 m l / 日である。このように、5 0 ~ 7 5 程度の薄い D L C 膜を形成することにより、酸素透過度を 1 / 4 程度に減少させることができる。また、図 6 に示すように、より D L C 膜の膜厚の大きな実験番号 3 ~ 6 のペットボトルではさらに酸素透過度が低下している。このように、5 0 ~ 4 0 0 程度の比較的膜厚の小さな D L C 膜を形成することによって、酸素透過度を効果的に低下させることができる。

【 0 0 5 8 】

50

実験番号 2 ~ 6 のように、薄い DLC 膜を PET ボトルの内壁面に形成した場合には、以下のような利点がある。まず第 1 に、DLC 膜は僅かに黄色に着色しており、膜厚が大きくなると次第に色が黒くなり、容器の透明性が落ちてくる。しかし、DLC 膜の膜厚を薄く設定することにより、容器の透明性を向上させることができる。また、DLC 膜の膜厚が大きくなると DLC 膜に大きな圧縮応力が働き、DLC 膜にクラックが生じる結果、酸素バリア性が劣化するという問題があるが、DLC 膜を上記のように薄く形成することによりこのような問題を回避できる。さらに、膜厚を薄く設定する場合には、膜厚の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

【 0 0 5 9 】

なお、図 6 に示す酸素透過度は Modern Control 社製 Oxtran を用いて、22%、60% RH の条件にて測定した。DLC 膜の膜厚は、Tencho1社 alpha-step 500 の触針式段差計を用いて測定した。

【 0 0 6 0 】

- 実施例 3 -

以下、図 8 を参照して、500 ml の PET ボトルの内壁面に上記装置を用いて形成された DLC 膜の密度について説明する。

【 0 0 6 1 】

実験番号 7 ~ 10 の PET ボトルにおけるプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極 4 に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した。真空度は 0.05 torr (6.66 Pa)、ガス流量は 3 l/min、プラズマ時間は 8 秒である。

【 0 0 6 2 】

図 8 に密度の測定結果を示す。図 8 における「放電方法」の欄中、「全体」は、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加したことを示す(実験番号 7 および 8)。「底部」は、肩部電極 2、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加したことを示す(実験番号 9 および 10)。

【 0 0 6 3 】

また、「高周波印加電圧」の欄は、各実験番号において印加した高周波電力を示す。図 8 では、各実験番号の PET ボトルの肩部、胴部および底部について、それぞれ DLC 膜の厚み、DLC 膜の体積、DLC 膜の重量および DLC 膜の密度を示しており、PET ボトルの部位は、「容器の部位」の欄の「肩部」、「胴部」、および「底部」の表示に対応している。

【 0 0 6 4 】

なお、図 8 に示す酸素透過度は Modern Control 社製 Oxtran を用いて、22%、60% RH の条件にて測定した。DLC 膜の膜厚は、Tencho1社 alpha-step 500 の触針式段差計で測定した。また、PET ボトルの表面積は、PET ボトルの図面から CAD により計算した。

【 0 0 6 5 】

DLC 膜の重量の測定においては、PET ボトル 100 を肩部、胴部および底部に 3 分割した。次に、これらの各部位をビーカーに入れた 4% NaOH 水溶液に浸けて常温で 10 - 12 時間程度反応させ、DLC 膜を剥離させた。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のミリポアフィルター(孔径 0.5 μm)で濾過した後、105℃で乾燥させ、ミリポアフィルターとともに重量を測定した。この重量から濾過に使用する前のミリポアフィルターの重量を差し引くことにより、剥離された DLC 膜の重量を求めた。また、NaOH 溶液は不純物として残渣があるので、NaOH 溶液のブランク値も求めて、DLC 膜の重量を補正した。

【 0 0 6 6 】

DLC 膜の密度は、下記の式(1)から計算で求めた。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

【 数 1 】

密度 = 重量 / (表面積 × 厚み) ... 式 (1)

【 0 0 6 8 】

図 8 に示すように、D L C 膜の密度は、放電方法、高周波印加電力の大きさ、あるいは P E T ボトルの部位による明らかな差が認められなかったが、D L C 膜の密度の範囲は 1 . 2 ~ 2 . 3 g / c m ³ であった。

【 0 0 6 9 】

- 実施例 4 -

以下、図 9 を参照して、5 0 0 m l の P E T ボトルの内壁面に上記装置を用いて形成された D L C 膜の水素含量について説明する。 10

【 0 0 7 0 】

実験番号 1 1 および 1 2 では、肩部、胴部、および底部のそれぞれの所定領域に、ガラス基板 (長さ : 2 3 m m 、幅 : 1 9 m m 、厚み : 0 . 5 m m) を取り付けた。P E T には水素が含有されており、水素含量の測定に誤差を生ずるため、ガラス基板を使用したものである。ガラス基板は、外電極に取り付けられた金属プラグを介して取り付けられる。

【 0 0 7 1 】

図 7 において、符号「 P 」が肩部に設けられた上部領域を、符号「 Q 」が胴部に設けられた中部領域を、符号「 R 」が底部に設けられた下部領域を、それぞれ表す。上部領域 P の下端は P E T ボトルの底から上方に 1 2 5 m m 、上部領域 P の上端は P E T ボトルの底から上方に 1 4 4 m m の位置にある。中部領域 Q の下端は P E T ボトルの底から上方に 6 5 m m 、中部領域 Q の上端は P E T ボトルの底から上方に 8 4 m m の位置にある。下部領域 R の下端は P E T ボトルの底から上方に 1 1 m m 、下部領域 R の上端は P E T ボトルの底から上方に 3 0 m m の位置にある。 20

【 0 0 7 2 】

プラズマ条件としては、実験番号 1 1 および 1 2 とも、アセチレンを原料ガスとして用いるとともに、いずれも底放電、すなわち、肩部電極 2 、胴部電極 3 および底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加している。真空度は 0 . 0 5 t o r r (6 . 6 6 P a) 、ガス流量は 3 1 c c / m i n である。また、実験番号 1 1 では高周波印加電力を 8 0 0 W 、実験番号 1 2 では高周波印加電力を 1 2 0 0 W としている。 30

【 0 0 7 3 】

図 9 では、各 P E T ボトルにおける上部領域 P 、中部領域 Q 、および下部領域 R に設けられたガラス基板の上に形成された D L C 膜の水素含量を示しており、図 9 における「容器の部位」に記載された「上部」、「中部」、および「下部」の表示が、それぞれ上部領域 P 、中部領域 Q 、および下部領域 R を表している。

【 0 0 7 4 】

図 8 にも示したように、D L C 膜の密度は 1 . 2 2 ~ 2 . 3 0 の間でばらつくため、D L C 膜の密度が、それぞれ、1 . 2 、1 . 8 、および 2 . 3 の各部位について水素含量を測定している。 40

【 0 0 7 5 】

水素含量の測定には、島津 I B A - 9 9 0 0 E R E A (e l a s t i c r e c o i l d e t e c t i o n a n a l y s i s ; 弾性反跳粒子検出法) を使用して、D L C 膜中の水素濃度 % (水素原子数の比率) を測定した。

【 0 0 7 6 】

図 9 に示すように、水素含量は高周波印加電力が大きい場合 (実験番号 1 2) に増加する。また、密度の増加にともなって水素含量が若干減少する傾向がみられる。

【 0 0 7 7 】

上記実施形態では、高周波電力を印加することによりプラズマを発生させて D L C 膜を形成しているが、D L C 膜の形成方法は上記実施形態の方法に限定されない。例えば、マ 50

イクロ波放電によりプラズマを発生させてD L C膜を形成してもよい。

【0078】

本発明のD L C膜はP E TあるいはP P以外の材質のプラスチック容器に適用することもできる。また、容器以外の用途に用いることもできる。

【0079】

本明細書において、「炭素膜コーティングプラスチック容器」は、D L C膜が形成されたプラスチック容器を意味する。

【0080】

【発明の効果】

請求項1及び3に記載の発明によれば、外電極を第1の電極と、第2の電極と、第3の電極と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。 10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による製造装置の一実施形態を示す図。

【図2】プラズマC V Dの条件およびプラスチックボトルの寸法等を示す図であり、(a)はプラズマC V Dの条件を示す図、(b)はプラスチックボトルの寸法を示す図。

【図3】D L C膜が形成された5 0 0 m l P E Tボトルの評価方法を示す図。

【図4】原料ガスとしてトルエンを用いてD L C膜を形成した5 0 0 m l P E Tボトルの評価結果を示す図。

【図5】原料ガスとしてアセチレンを用いてD L C膜を形成した5 0 0 m l P E Tボトルの評価結果を示す図。 20

【図6】実験番号1～6のボトルにおけるD L C膜の成膜条件、膜厚、および酸素透過度を示す図。

【図7】P E Tボトルの形状を示す図であり、(a)は正面図、(b)は(a)におけるB - B線方向から見た底面図。

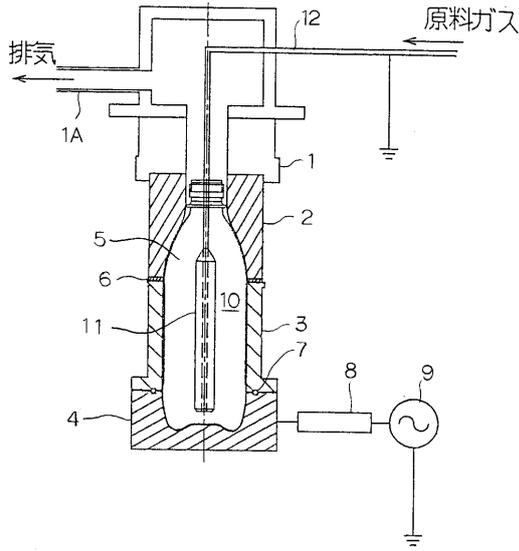
【図8】実験番号7～10のボトルにおけるD L C膜の成膜条件および密度等を示す図。

【図9】実験番号11および12のボトルにおけるD L C膜の成膜条件および水素含量等を示す図。

【符号の説明】

- 2 肩部電極
- 3 胴部電極
- 4 底部電極
- 5 プラスチック容器
- 8 整合器
- 9 高周波発振器
- 11 内電極
- 12 管路
- 100 ペットボトル

【 図 1 】



【 図 2 】

(a) プラズマCVD条件他

- (1) 高周波電力：500-1500W
- (2) 真空度：0.01~0.07Torr
- (3) ガス流量：1.7~3l cc/min
- (4) 原料ガス：トルエン、アセチレン
- (5) プラズマ安定性：3段階に評価した。
○：プラズマが安定して持続する。
△：プラズマは不安定であるが、試料を作成することができる。
×：プラズマ発生なし。
- (6) 製膜時間：6~40秒
- (7) 外部電極の放電方法
①全体
②胴・底
③底

(b) プラスチックボトルの寸法

高さ	容器	500ml PET ボトル 32g 肉厚 0.4mm	700ml PET ボトル 62g 肉厚 0.6mm	500ml PP ボトル 36g 肉厚 0.8mm
口部 mm		22.4	24.5	29.0
肩部 mm		62.1		
胴部 mm		92.0	175.0	104.5
底部 mm		30.5	30.5	30.5
合計：ボトル全高 mm		207.0	230.0	164.0
底部(肩+胴+底) %		16.5	14.8	22.6

【 図 3 】

評価方法	評価
(1) 外観による評価 DLCを製膜すると透明褐色の膜が得られる。膜の濃さとボトル全体の濃さの均一性を外観的に判断し、○、△、×と3段階に評価した。	
(2) 容器の変形 高周波電力が高く、プラズマ時間が長いと、プラズマの熱で容器が変形する。変形の程度を○、△、×の3段階で評価した。	
(3) 酸素透過度 Modern Contorol 社製 Oxtiranにて22℃×60%RHの条件にて測定した。	

【 図 4 】

原料ガス：トルエン

放電方法	条件				評価結果		
	高周波電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス流量 (cc/min)	プラズマ安定性	プラズマ時間 (秒)	容器の変形	酸素透過度 (ml/日/容器)
対照	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	400	0.03	6.3	×	10	×	0.029
"	500	0.02	3.7	×~△	10	×	0.022
"	500	0.03	3.8	×~△	10	×	0.022
"	800	0.03	3.8	△~○	10	×	0.020
"	1000	—	—	×	—	△	—
底、胴	300	0.03	6.3	×	40	×	0.031
"	700	0.03	6.3	×~△	10	×	0.026
"	1000	0.03	6.3	△~○	10	△	0.006
"	1300	—	—	×	—	—	—
底	500	0.02	2.7	×~△	30	×	0.022
"	800	0.03	5.6	×~△	15	△	0.023
"	1000	0.03	6.4	△~○	10	△	0.018
"	1000	0.02	4.6	△~○	12	△	0.010
"	1200	0.02	2.7	○	10	○	0.004
"	1200	0.02	4.6	○	10	○	0.004
"	1300	0.02	2.7	○	8	○	0.004
"	1400	0.01	1.7	△~○	6	○	0.007
"	1500	0.03	6.4	×~△	7	△	0.006

【 図 5 】

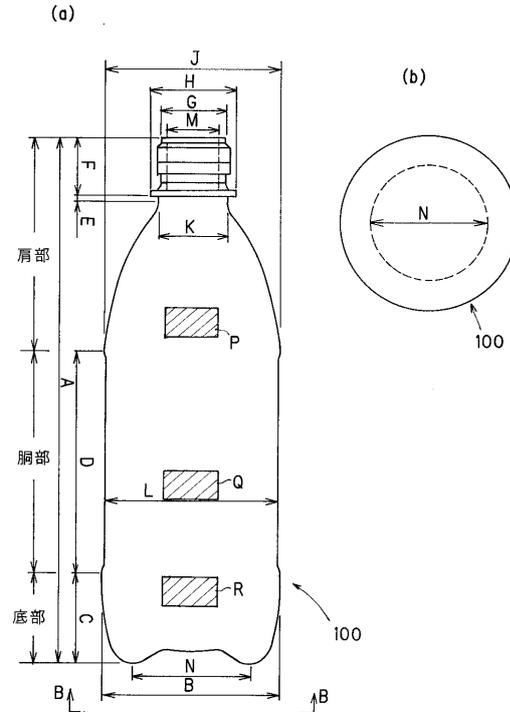
原料ガス：アセチレン

放電方法	条件				評価結果		
	高周波電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス流量 (cc/min)	プラズマ安定性	プラズマ時間 (秒)	容器の変形	酸素透過度 (ml/日/容器)
対照	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	500	0.05	31	△~○	15	×	0.021
"	800	0.05	31	×~△	8	×	0.016
"	1000	—	—	×	—	○	—
底、胴	500	0.05	31	△~○	15	×	0.018
"	800	0.05	31	○	10	△	0.009
"	1000	0.05	31	△~○	7	△	0.005
"	1500	—	—	×	—	○	—
底	500	0.07	31	×~△	20	×	0.017
"	800	0.06	31	×~△	15	○	0.012
"	1000	0.05	31	○	10	○	0.002
"	1500	0.05	31	○	8	○	0.005
"	2000	0.05	31	△~○	6	○	0.006

【 図 6 】

実験番号	プラズマ時間 秒	膜厚 Å	酸素透過度 ml/日/容器
1	0	0	0.033
2	2	50~75	0.008
3	4	90~160	0.007
4	6	150~230	0.004~0.006
5	8	200~300	0.004
6	10	250~380	0.003~0.004

【 図 7 】



【 図 8 】

実験番号	放電方法	高周波印加電力	容器の部位	厚み Å	体積 10 ⁻³ cm ³	重量 mg	密度 g/cm ³	酸素透過度 ml/日/容器
7	全体	800W	肩部	318	0.387	0.727	1.88	—
			胴部	213	0.393	0.578	1.47	
			底部	257	0.249	0.336	1.35	
8	全体	1200W	肩部	432	0.526	0.737	1.40	—
			胴部	232	0.429	0.627	1.46	
			底部	292	0.283	0.393	1.39	
9	底部	800W	肩部	277	0.377	0.788	2.09	0.003
			胴部	219	0.405	0.493	1.22	
			底部	215	0.209	0.334	1.59	
10	底部	1200W	肩部	301	0.367	0.847	2.30	0.003
			胴部	197	0.364	0.730	2.01	
			底部	304	0.295	0.437	1.48	

【 図 9 】

単位：水素原子%

実験番号	高周波印加電力	容器の部位	密度 (g/cm ³)		
			1.2のとき	1.8のとき	2.3のとき
11	底放電 800W	上部	28.6	26.3	25.1
		中部	18.6	17.2	16.1
		下部	27.4	25.5	24.1
12	底放電 1200W	上部	51.9	49.3	—
		中部	50.2	47.1	—
		下部	39.1	37.2	35.8

フロントページの続き

(72)発明者 森 茂樹

埼玉県岩槻市上野4 - 5 - 15 北海製罐株式会社技術本部内

(72)発明者 山下 裕二

埼玉県岩槻市上野4 - 5 - 15 北海製罐株式会社技術本部内

(72)発明者 鹿毛 剛

東京都品川区西五反田一丁目27番2号 三菱商事プラスチック株式会社内

審査官 渡邊 真

(56)参考文献 特開平08 - 053116 (JP, A)

特開平07 - 164591 (JP, A)

特開平05 - 005043 (JP, A)

特開平09 - 142524 (JP, A)

特開平06 - 280012 (JP, A)

特開昭63 - 004068 (JP, A)

特開平10 - 258825 (JP, A)

特開平10 - 226884 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B65D 1/00

B65D 65/00

C08J 7/00

C23C 14/00

C23C 16/00