

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4388804号
(P4388804)

(45) 発行日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 6 5 D 25/14 (2006.01)	B 6 5 D 25/14 Z
B 6 5 D 25/34 (2006.01)	B 6 5 D 25/34 C
B 6 5 D 81/24 (2006.01)	B 6 5 D 81/24 D
C 2 3 C 16/515 (2006.01)	C 2 3 C 16/515

請求項の数 36 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-519542 (P2003-519542)	(73) 特許権者	504299782
(86) (22) 出願日	平成14年8月7日(2002.8.7)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2004-538176 (P2004-538176A)		Schott AG
(43) 公表日	平成16年12月24日(2004.12.24)		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/008853		Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
(87) 国際公開番号	W02003/014415	(74) 代理人	100064447
(87) 国際公開日	平成15年2月20日(2003.2.20)		弁理士 岡部 正夫
審査請求日	平成16年10月20日(2004.10.20)	(74) 代理人	100085176
(31) 優先権主張番号	101 39 305.9		弁理士 加藤 伸晃
(32) 優先日	平成13年8月7日(2001.8.7)	(74) 代理人	100094112
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 白井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基体材料およびバリヤー層材料からなる複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体材料と、該基体材料の一面上の少なくとも1つのバリヤー被膜とからなる複合材料であって、該バリヤー被膜がプラズマインパルス化学気相堆積(PICVD)により該基体材料に適用され、かつ該バリヤー被膜が TiO_x ($2 < x \leq 2.5$)を含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 2】

前記バリヤー被膜がさらに SiO_x ($2 < x \leq 2.5$)を含む請求項1に記載の複合材料。

【請求項 3】

前記基体がプラスチック基体である請求項1または2に記載の複合材料。

【請求項 4】

前記プラスチック基体が、以下の材料：

多環式炭化水素、
ポリカーボネート、
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HDPE、
ポリプロピレン、
ポリメチルメタクリレート、

P E S

の1つまたは複数からなる請求項3に記載の複合材料。

【請求項5】

前記多環式炭素がC O Cである請求項4に記載の複合材料。

【請求項6】

前記基体材料の両面が被覆される請求項1～5のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項7】

前記バリアー被膜の厚さが1 0 0 0 n m未満である請求項1～6のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項8】

前記バリアー被膜の厚さが5 n mより大きい請求項7に記載の複合材料。

【請求項9】

前記バリアー被膜が、大気からの物質、前記複合材料と直接接触している物質、前記基体材料に含まれる物質、および前記基体材料から放出される物質の少なくとも一種に対してバリアーを形成する請求項1～8のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項10】

光学的または電氣的機能層を含む請求項1～9のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項11】

前記バリアー被膜が、前記機能層を包含するように形成される請求項10に記載の複合材料。

【請求項12】

前記バリアー被膜が勾配層からなる請求項1～11のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項13】

該複合材料の表面に対して垂直方向に、前記バリアー被膜の化学量論性および／または構造の段階的变化が存在する請求項1～12のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項14】

前記バリアー被膜が、交互T i O_x／S i O_x層からなる請求項12に記載の複合材料。

【請求項15】

前記交互層が、T i O_x／S i O_x／T i O_x／S i O_x層からなる請求項14に記載の複合材料。

【請求項16】

前記交互層の層厚さが、5 n m～1 0 0 n mの範囲にある請求項13～15のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項17】

基体材料および少なくとも1つのバリアー被膜からなる複合材料を製造する方法であって、

ガス雰囲気有する被覆反応器中へ該基体材料を導入する工程；

前駆体ガスを該被覆反応器中へ導入する工程；および

パルスにより該被覆反応器中でプラズマを発生させて、その結果、該前駆体ガスが該被覆反応器中の該ガス雰囲気と反応する工程からなり、

バリアー被膜が基体に堆積して、該バリアー被膜がT i O_x（2 < x ≤ 2. 5）を含むように、酸素流量および前駆体流量のパラメーターの少なくとも1つを設定することを特徴とする方法。

【請求項18】

前記バリアー被膜がさらにS i O_x（2 < x ≤ 2. 5）を含む請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記パルスが、P I C V D設備においてマイクロ波パルスまたは無線周波数パルスである請求項17または18に記載の方法。

【請求項 20】

前記マイクロ波パルスまたは無線周波数パルスが、誘電体窓または誘電体アンテナを介して導入される請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記マイクロ波パルスが、90 MHz ～ 3000 MHz の範囲の周波数である請求項 19 または 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記無線周波数パルスが、90 MHz 未満の範囲の周波数である請求項 19 または 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記前駆体ガスが、HMDSN、HMDSO、TMS、N₂ 中のシラン、TiCl₄ の 1 つまたは複数からなる請求項 17 ～ 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記ガス雰囲気、
O₂ 雰囲気、
N₂ 雰囲気、
N₂ + NH₃ 雰囲気からなる請求項 17 ～ 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

パルス長、パルス間周期、マイクロ波電力、酸素流量、および前駆体流量のパラメータの少なくとも 1 つが連続的または段階的に変更される請求項 17 ～ 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

被覆が、300 W ～ 12 kW の範囲のマイクロ波電力を使用して行われる請求項 17 ～ 25 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

被覆が、0.1 ms ～ 20 ms のパルス長を使用して行われる請求項 17 ～ 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記基体材料が前記被覆反応器に導入された後、かつ前駆体ガスが導入される前に、前記被覆反応器が排気される請求項 17 ～ 27 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

前記基体材料が中空体からなり、前記被膜を該中空体の内側および／または外側に堆積させる請求項 17 ～ 28 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

被覆前に、外部圧が200 mbar 未満に達するまで、前記中空体を内側と外側で同時に排気し、次いで排気は内側でのみ続けて1 mbar 未満のベース圧力までにする請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

請求項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の複合材料を含む中空体。

【請求項 32】

前記バリアー被膜が、前記中空体の内側に適用されている請求項 31 に記載の中空体。

【請求項 33】

前記バリアー被膜が、前記中空体の内側と外側に適用されている請求項 32 に記載の中空体。

【請求項 34】

前記中空体により取り囲まれる容量が、10 ml ～ 5000 ml である請求項 31 ～ 33 のいずれか一項に記載の中空体。

【請求項 35】

請求項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の複合材料からなるシート状基体。

【請求項 36】

10

20

30

40

50

パネルからなる請求項 3 5 に記載のシート状基体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体材料および基体材料の一面に適用された少なくとも 1 つのバリアー被膜を有する複合材料、ならびに基体材料および少なくとも 1 つのバリアー被膜からなる複合材料を製造する方法に関する。

【0002】

プラスチック包装の分野において、ガスおよび液体の透過を減少させるために、およびプラスチック材料を化学的攻撃または UV 照射から保護するために、基体材料、特にプラスチック基体にバリアー被膜を設けることは有利である。バリアー被膜は、高価な特殊プラスチックと同じ性質を高価ではないバルクプラスチックで得ることを可能にし、例えば、医薬品包装材料の分野において、ガラスをこの種のバルクプラスチックで代替することを可能にする。プラスチック基体へのバリアー被膜の適用は、以下の出願に開示されている：

【特許文献 1】米国特許第 5, 798, 139 号

【特許文献 2】米国特許第 5, 833, 752 号

【特許文献 3】米国特許第 6, 001, 429 号。

【0003】

米国特許第 5, 798, 139 号は、炭素膜で被覆したプラスチック容器の製造を記載している。炭素膜は、ガスバリアーを形成し、かつプラスチック材料の吸着問題を解決することを目的とする。

【0004】

米国特許第 5, 833, 752 号は、バリアー被膜をプラズマから適用するシステムを開示している。プラズマを維持するために使用されるエネルギーは、エネルギーが外部電極を介して、被覆されるべき容器の内側へ導入されることを特徴とする装置により印加される。

【0005】

米国特許第 6, 001, 429 号もまた、酸素キャリアガスと一緒にモノマーガスとして HMDSO を、被覆されるべきものの内部へ通過させることによる、プラスチック基体の内部表面へのバリアー層の適用を開示している。

【0006】

米国特許第 5, 833, 752 号および／または米国特許第 6, 001, 429 号をふまえて取り組み、プラスチック材料への改善されたバリアー作用および改善された結合を特徴とする複合材料およびこの種の複合材料を製造する方法を提供することが、本発明の目的である。

【0007】

本発明によると、請求項 1 に記載される複合材料および請求項 18 に記載される方法により目的が達成される。本発明者らは、プラズマ CVD 方法、いわゆる PICVD 方法を使用することにより、要求される良好な結合が達成され、かつ大気からの物質、プラスチックに含まれる物質、またはプラスチックから放出される物質、ならびに複合材料の表面と接触している物質に関して優れたバリアー作用も達成されることを発見した。特に、PICVD 方法の使用により、通常は 50℃～150℃の表面温度を使用することが可能になり、すなわち、熱に敏感なプラスチックに、プラスチック表面に損傷を与えることなく優れたバリアー被膜を設けることができる。バリアー性を有する、単分子層までに減らされた極薄層が、PICVD プロセッサを用いて基体材料に適用され得る。これは、材料に顕著な節約を与える。そのうえさらに、この種の層は、高度の柔軟性を特徴とする。

【0008】

PICVD 方法の使用はまた、多位置設備の採用を可能にし、このことは特に高スループットを導く。

【0009】

本発明によれば、バリヤー被膜は、以下の材料：

SiO_x ($x \in [0, 2]$)、 TiO_x ($x \in [0, 2]$)、非晶質炭化水素、導電層、 SnO_x ($x \in [0, 2]$)、 Si_xN_y ($x \in [0, 3]$ または $x \in [0, 1]$ 、 $y \in [0, 4]$)、 Nb_xO_y ($x \in [0, 2]$ 、 $y \in [0, 5]$)、 Al_xO_y ($x \in [0, 2]$ 、 $y \in [0, 3]$) の少なくとも1つからなる。

【0010】

さらに、特に良好なバリヤー作用は、基体材料の少なくとも一面上にバリヤー被膜を有することで達成することができ、該バリヤー被膜は、プラズマインパルス化学気相堆積 (PICVD) により塗布され、かつ以下の材料：

SiO_x ($x < 2$ 、特に $1.7 \leq x < 2$) ;
 SiO_x ($x > 2$ 、特に $2 < x \leq 2.5$) ;
 TiO_x ($x < 2$ 、特に $1.7 \leq x < 2$) ;
 TiO_x ($x > 2$ 、特に $2 < x \leq 2.5$) ;
 SnO_x ($x < 2$ 、特に $1.7 \leq x < 2$) ;
 SnO_x ($x > 2$ 、特に $2 < x \leq 2.5$) ;
 Si_3N_y ($y < 4$ 、特に $3.5 < y < 4$) ;
 Si_3N_y ($y > 4$ 、特に $4 < y < 4.5$) ;
 Nb_2O_y ($y < 5$ 、特に $4 < y < 5$) ;
 Nb_2O_y ($y > 5$ 、特に $5 < y < 6$) ;
 Al_2O_y ($y < 3$ 、特に $2.5 < y < 3$) ;
 Al_2O_y ($y > 3$ 、特に $3 < y < 3.5$) の少なくとも1つからなる。

【0011】

この種のわずかに亜化学量論的または超化学量論的層組成は、長い拡散径路を有する、非常に緻密でコンパクトな層をもたらす。

【0012】

バリヤー被膜はまた、特に有利なことに、基体の被覆表面に対して垂直に変化する組成または構造を有し得る。この場合、変化は連続的または段階的であってもよい。段階的变化は、多層バリヤー被膜をもたらす。例として、基体表面と接触する最下層は、重なる被膜の結合層として使用され得る。この種の層は、例えば、被覆操作の間、プロセスガス中の前駆体含量を連続的または段階的に変化させることにより製造され得る。

【0013】

この種のバリヤー被膜は、例えば、交互層、例えば交互 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 層などからなり得る。この場合、好ましくは、 TiO_x 層が基体と接触している。例として、交互層の個々の層は、5 nm ~ 100 nm の厚さで製造され得る。特に良好なバリヤー作用が、厚さ約 100 nm の層で達成され得る。しかしながら、高スループットを達成し、したがってプロセスの経済性を改善するために、より厚さの少ない層で被覆することもまた有利である。

【0014】

この場合、特に良好な被覆性が、複数交互層でも達成され得る。この性質を有する複数交互層は、例えば、交互 $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$ 層を構成し得る。この種の交互層は、特に有利なことに、両面での被覆を含むフィルムの被覆に使用され得る。フィルムは、一般に材料の厚さがあまりないので、弱いバリヤー作用しか有さず、それにもかかわらず、その結果として交互層の良好なバリヤー作用はフィルムを通過する拡散速度が低いことを確実にする。

【0015】

好ましくは、プラスチック基体は以下の材料の1つまたは複数を含む：多環式炭化水素、ポリカーボネート、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 HDPE、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、PES。特に、PICVD 方法による適用の結果として、それ自体がすでに高密度バリヤープラスチックである多環式炭

10

20

30

40

50

化水素（COCなど）を、その高密度バリアープラスチックが有機物質、特に脂肪またはグリースの攻撃から保護するように被覆することが可能である。

【0016】

好適な実施形態において、バリアー被膜の厚さは1000nm未満であり、好ましくは300nm未満である。良好なバリアー性に加えて、この種のバリアー層はまた、高度な柔軟性を有する。そのうえさらに、そのような薄層で、バリアー層の剥離を引き起こし得る固有な応力を回避することも特に可能である。特に好適な実施形態において、バリアー層は、さらに別の機能、例えば光学的機能または電氣的機能、あるいは引っ掻き耐性機能または反射防止機能を有する。例として、同時にバリアー層として働く光学干渉被膜が、OLEDとして既知の有機LEDで、または光起電力電池の分野で使用され得る。

10

【0017】

しかしながら、本発明により、非常に薄い層を製造することも可能である。この種のバリアー被膜は、5nm以上の厚さ、好ましくは15nm以上、特に20nm以上の厚さを有し得る。

【0018】

複合材料に加えて、本発明はまた、被覆反応器中でプラズマがパルスにより発生し、結果として反応器中に導入された前駆体ガスが被覆反応器中のガス雰囲気と反応して、バリアー被膜として基体材料に堆積することの特徴とする、この種の複合材料を製造するための方法を提供する。 O_2 、 N_2 、 $N_2 + NH_3$ を含む雰囲気中で、以下の前駆体材料が使用される場合、透明なバリアー層がもたらされる： $HMDSN$ 、 $HMDSO$ 、 PMS 、 N_2 中のシラン、 $TiCl_4$ 。この種の材料は、 TiO_2 、 SiO_2 、および Si_xN_y バリアー層が様々なプラスチック材料に堆積することを可能にする。例えば、 O_2 雰囲気下で $TiCl_4$ 前駆体ガスが使用される場合、 TiO_2 バリアー層が堆積するが、 O_2 雰囲気下で $HMDSN$ 前駆体ガスが使用される場合、 SiO_2 バリアー層が堆積し、 $N_2 + NH_3$ 雰囲気下で SiH_4 または TMS 前駆体が使用される場合、 $Si-N$ バリアー層が堆積する。

20

【0019】

この場合、被覆反応器は、基体材料が被覆反応器中へ導入された後かつ前駆体ガスが導入される前に、有利に排気される。このことは、被覆されるべき基体を大気圧から排気された反応器中へ移すロック機構を設ける必要がないことを意味する。

30

【0020】

被覆されるべき基体材料はまた、特に中空体からなり得る。したがって、本発明による方法は、被膜が中空体の内側および／または外側に堆積することを可能にする。内部被覆の場合、大きな圧力差は壁の薄い材料の場合に中空体に変形する可能性があるので、中空体壁が大きな圧力差により被覆されないように、中空体を取り囲む領域が被覆前に200mbar未満の圧力、好ましくは10mbar～100mbarの圧力に排気され、同時に中空体の内部が1mbar未満、好ましくは0.3mbar～0.05mbarのベース圧力（base pressure）に排気されることも有利である。そのうえさらに、内側のみを被覆するために、外側の空間でプラズマが着火しないような方法で、外部圧が有利に選択される。排気プロセス中でさえも圧力差が大きくなることを回避するために、この場合、有利なことに、最初に上記で記載される外部圧に達するような方法で均一に排気し、次いで内側がさらに1mbar未満、好ましくは0.05mbar～0.3mbarのベース圧力に排気されることが可能である。

40

【0021】

O_2 透過性は、DIN53380に従って決定され、その開示の内容全体が本出願中で本明細書により組み込まれる。DIN53380によると、フィルムの場合、試料は透過チャンバの2か所の間に気密様式で留められる。窒素がチャンバの1か所を通じてゆっくりと流れ、一方酸素はチャンバのもう1か所を通じてゆっくりと流れる。フィルムを通過して窒素キャリアガス中へ移動した酸素は、電気化学的センサーに輸送され、ここで酸素は酸素の流れと量的に比例する電流強度を発生させる。

50

【0022】

中空体を試験する場合、窒素キャリアガス流は直接中空体を通過する。酸素は外側から中空体に作用する。

【0023】

詳細には、上記で記載された様式でP I C V D方法により製造されたT i O₂ バリヤー層およびS i O₂ バリヤー層は、特に良好なバリヤー性を特徴とする。例えば、被覆材料を通じた酸素透過および同じく水蒸気透過は、下記の表に示されるように、被覆していない基体材料と比較して、バリヤー被膜により顕著に増加する。同じく、ポリカーボネート上のS i O₂ 被覆は、溶媒に対する高耐性を有する。バリヤー作用は、表1にB I Fとして与えられる。この場合、B I Fは、未被覆体の測定されたO₂ または水蒸気透過性／被覆体の測定されたO₂ または水蒸気透過性の商である。

10

【0024】

未被覆体および被覆体の水蒸気透過性は、D I N 5 3 1 2 2に従って決定され、その開示の内容全体が本出願中で本明細書により組み込まれる。D I N 5 3 1 2 2によると、吸着剤を保持した皿は、ワックスを用いる試料により封鎖されて多湿雰囲気下に貯蔵される。

【0025】

試料を通過した水蒸気量は、皿の重量増加が時間に対してプロットした場合に線形になるとすぐに、この増加から計算される。

【0026】

20

品質良好な被膜に好ましいマイクロ波電力範囲は、この場合、300W～12kW、特には600W～11kWのパルス電力である。

【0027】

本発明を、例示の実施形態および図面を参照して、以下により詳細に説明する。

【0028】

表1 バリヤー被膜の作用

【表1】

材料	被膜	厚さ [nm]	水蒸気耐性 [B I F]	O ₂ 耐性 [B I F]	溶媒耐性
C O C	S i O ₂	20～100	3	> 10	
P C	S i O ₂	20～100	3	> 24	アセトン > 10分
P E T	S i O ₂	20～100	2	> 20	
	S i O ₂	20～100	> 50		
	2×T i O ₂	20～100	> 10	> 10 ²	
P E S	2×S i O ₂	20～100	> 6×10 ²	> 6×10 ²	
H D P E		20～100	> 10		
P P	S i O ₂	20～100		> 2	

30

40

【0029】

以下の文章は、本発明の例示の実施形態を提供することを意図し、ここでポリカーボネートが中空体の形態の基体材料として選択されている。ポリカーボネート中空体には、本発明に従ってO₂／H₂Oバリヤー層が設けられた。ボトルは、例えば、米国特許第5,736,207号（その開示の内容全体が本出願中で本明細書により組み込まれる）に記載されるのと同様な形態で、ガラスボトル用P I C V D被覆ステーションで被覆された。被覆に使用される装置は、被覆されるべき受取基体の大きさの点で、米国特許第5,736,207号に開示される装置と異なっている。本発明による被覆に使用される装置では、5000mlまでの容量を有する基体の受取および被覆が可能である。3D体用の例えば、ボトルまたはバイアル用の、この種の被覆ステーションの実施形態は、図1に示され

50

る。図1に示される被覆ステーションは、真空装置1、ガス生成器3、およびマイクロ波を発生させるマイクロ波発生器5からなり、マイクロ波は次いで被覆反応器中に、所定の時間プラズマを発生させ、この場合、被覆されるべき3D中空体7により形成される。そのうえさらに、被覆ステーションは、内側を被覆されるべき3D中空体7を支えるための受け装置9を含む。第一の実施形態では、3D中空体7は、内側のみを排気することができる。被覆操作の間の機械的変形を避けるために、被覆されるべき中空体の外側の空間を排気することもまた可能である。この目的のため、排気可能な受け器11が3D中空体7を取り囲んで配置される。この種の構造は、内部被覆の代わりに、またはそれと同時に外部被覆を実行することを可能にする。

【0030】

3D中空体および／または受け器は、先行技術に従って真空ポンプ装置を使用して排気される。中空体により囲まれた排気されるべき体積は、この場合、好ましくは、10ml～5000mlの範囲、特に50ml～2000mlの範囲にある。

【0031】

3D中空体は、真空ライン13を介して排気され、受け器11は、真空ライン15を介して排気される。3D中空体の内部に加えて受け器11を任意に排気することを可能にするため、弁17が設けられる。上記のように、この例示の実施形態では、3D中空体7自体の内部壁19が実際の被覆チャンバとなる。3D中空体7の内部の排気に続いて、中空体内部は、供給ライン21を介して、前駆体ガスで、例えば、HMDSNまたはHMDSOと酸素との混合物で充填され、HMDSO/HMDSNの濃度は、例えば、酸素流の1%～10%の範囲にある。前駆体ガスおよび酸素を被覆されるべき3D中空体7内部へ導入する際のオプションとして、外部被覆のための供給ライン23を介して前駆体ガスおよび酸素を受け器11内へ通すことが可能である。この場合も、弁25が供給ライン23に配置される。充填工程後、被覆反応器中の圧力は、1.2mbar～0.2mbarにある。排気後、マイクロ波電力が、被覆されるべき3D中空体7および／または受け器11内へ導入される。受け器または3D中空体内へのマイクロ波発生器5（例えばマグネトロンであってもよい）によるマイクロ波電力の導入は、3D中空体7の上に配置された誘電体窓27を介して行われる。マイクロ波電力を導入する他の方法、例えば、アンテナを介しても可能だろう。供給されかつ好ましくは時間調節されたマイクロ波電力を用いて、パルス化プラズマが中空体内で発生する。通常のパルス長は0.1ms～20msで、パルス間周期が5ms～400msの範囲である。本発明に従ってパルスを用いて被覆することの利点は、プラスチック基体にかかる熱負荷が小さいことにある。そのうえさらに、パルス間周期の間に全ガス交換を行うことができ、したがってガス組成は次のマイクロ波パルスの開始時点で常に理想的である。パルス長およびパルス間周期についての上述のパラメータ範囲は、小さい熱負荷で急速に層を成長させることと同時に組み合わせて、良好なガス交換を確保するために特に好ましいことがわかっている。上記の方法を使用して被覆された中空体の結果は、以下の表に要約される：

【0032】

表2 層厚さ100nmのO₂/H₂Oバリヤーを有する内部被覆されたポリカーボネートボトル

10

20

30

40

【表 2】

圧力 [m b a r]	O ₂ 流量	H M D S N [s c c m]	パルス長 [m s]	パルス 間周期 [m s]	平均MW電力 (パルス電力)	バリヤ ー改 善 因子 H ₂ O	バリヤ ー改 善 因子 O ₂
1 ～ 0.3	200 ～50	5～0. 1	2.0～ 0.5	50～ 10	100W～ 200W (2.0kw～ 4.0kw)	3	2～ 20

10

【0033】

3D中空体を被覆する代わりに、本発明に従って、シート状基体、例えば、フィルムまたはパネルを被覆することも可能である。パネル形態の基体は、例えば、LCDディスプレイ用ディスプレイカバーであってもよい。この明細書では、バリアー被膜はまたさらなる機能性、例えば、反射防止性または引っ掻き耐性被膜などを提供し得る。

【0034】

図2は、この種の本体用被覆装置を示す。図1に示されるものと同一の要素には同じ参照番号が与えられる。図1と異なり、被覆されるべき対象物はそれ自体が被覆チャンバを形成するのではなく、ホルダー30により受け器11に保持される。ホルダー30は、受け器がライン34を介して排気された後に前駆体ガスおよび酸素が受け器11に入ってくるガス排出口32を含む。プラズマは、誘電体窓27.1、27.2を介して受け器の両側に導入されるマイクロ波電力により受け器11内で着火し、基体36が被覆される。マイクロ波電力は、好ましくはパルス化される。

20

【0035】

先行技術におけるような無線周波数(RF)での励起と比較した、マイクロ波、すなわち90MHz～3000MHzの周波数、特に300MHz～2500MHzの周波数を用いたプラズマ励起の利点は、特にマイクロ波励起で形成されるより薄いエッジ層である。薄いエッジ層では、プラズマのイオンは、少量のエネルギーしか吸収できず、その結果、それらは被覆されるべき基体と接触する時に低い運動エネルギーしか有さず、それによりわずかな損傷しか引き起こさないもので、例えば、熱または帯電の導入の結果としてである。これらの利点のため、マイクロ波を使用して発生したプラズマは、先行技術よりも顕著に高電力かつ高圧力で操作されることができ、例えば、堆積速度で利点をもたらす。

30

【0036】

しかしながら、パルス化無線周波数を使用する励起もまた、様々な用途、例えば、長波長の場合、プラズマのより均一なフィールド分布を発生させ、したがって特に均一な被膜を生成させる目的で、有利であり得る。この明細書では、90MHz未満、特に10MHz～90MHzの範囲の周波数が好適である。

【0037】

本発明は、初めて、改善されたバリアー性を有する複合材料ならびにその性質を有する材料を製造する方法を提供する。

40

【0038】

本発明は、例示の実施形態に基づいて、以下により詳細に説明される。

【0039】

例示の実施形態1：

0.5リットル容量のポリエチレンテレフタレート(PET)製のボトルを、外側で85mbarの圧力に、および内側で最初に0.09mbar未満のベース圧力に、同時に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン(HMDSN)との混合物を、0.3mbarの圧力でボトル内部へ通す。次いで、5kWのパルス電力および2.45GHz

50

の周波数でパルス化したマイクロ波エネルギーを導入して、容器中にプラズマを発生させる。1秒あたりの層厚成長約0.89nmの成長速度で被覆を行う。

【0040】

a) 酸素および水蒸気バリアー：

90秒の間に、容器の内部は80nmの SiO_x で被覆される。これは、0.89nm/秒の成長速度に相当する。その後すぐに、ボトルを換気して取り出す。水蒸気透過を試験するために、重量測定法を用いるDIN53122、Part 1に従って行った測定では、被覆ボトルで14.3mg/(試料×日)の値が得られ、未被覆ボトルで28.0mg/(試料×日)の水蒸気透過が測定される。これにより、2.0のバリアー改善因子(BIF)が得られる。酸素透過性についてDIN53380-3に従って電気化学センサーを使用して行った測定では、被覆ボトルで0.018cm³/(試料×日×bar)の値、および未被覆ボトルで0.15cm³/(試料×日×bar)の値が得られ、したがって、O₂ BIFは8.3である。

10

【0041】

b) 短時間被覆における酸素および水蒸気バリアー：

18秒以内で、層厚さ20nmの SiO_x の内部被覆を行い、これは約1.1nm/秒の堆積速度に相当する。次いで容器にガスを流し、装置から取り出す。水蒸気透過について行った測定では、被覆ボトルで25.3mg/(試料×日)の値が得られる。これにより、1.1のH₂O BIFが得られる。酸素透過性について行った測定では、0.036cm³/(試料×日×bar)の値が得られ、したがってO₂ BIFは4である。

20

【0042】

c) 極短時間被覆および低加熱の酸素バリアー：

ボトルの内側を、9秒以内で層厚さ10nmの SiO_x で被覆する。次いで容器にガスを流し、装置から取り出す。酸素透過性について行った測定では、0.062cm³/(試料×日×bar)の値が得られ、したがってO₂ BIFは2である。短時間の被覆は、試料がわずかしか加熱されないことを意味する。

【0043】

d) パルス長およびパルス間周期による加熱速度の制御：

パルス長およびパルス間周期を適切に選択することにより、被覆する間の試料の加熱に計画的な影響を与えることが可能である。0.5msのパルス長および200msのパルス間周期での1000Wのマイクロ波電力で、0.3℃/秒未満の加熱速度を達成することが可能である。このことは、特にプラスチックを被覆するのに有利であるが、これは、多くのプラスチック、例えばPETなどは、温度が80℃を超えただけでも変形および結晶化し、結果として層にクラックが形成されるかまたは層がプラスチック基体から剥離する可能性があるからである。

30

【0044】

例示の実施形態2：

低いマイクロ波電力での高い酸素バリアー

ポリエチレンテレフタレート(PET)製の0.5リットルボトルを、外側で85mbarの圧力、および内側で最初に0.09mbar未満のベース圧力に、同時に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン(HMDSN)との混合物を、0.4mbarの圧力でボトル内部へ通す。次いで、1000Wのパルス電力および2.45GHzの周波数でパルス化したマイクロ波エネルギーを導入することにより、容器中にプラズマを発生させる。

40

【0045】

98.4秒で厚さ100nmの SiO_x 単一層を適用し、これは約1nm/秒の堆積速度に相当する。次いで試料に窒素を流して取り出す。水蒸気透過について行った測定では、被覆ボトルで18.7mg/(試料×日)、および未被覆ボトルで22.5mg/(試料×日)の値が得られる。これは、H₂O BIFが1.2であることを意味する。酸素透過は、未被覆ボトルで0.0015cm³/(試料×日×bar)、および未被覆ボト

50

ルで $0.18 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日} \times \text{bar})$ であり、 O_2 B I F は 82 となる。

【0046】

例示の実施形態 3：改善された結合を有する二重層：

変形 1：

基体、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）製の 0.5 リットルボトルを、外側で 8.5 bar の圧力、および内側で最初に 0.09 bar 未満のベース圧力に、同時に排気する。続いて、まず、 O_2 流れの 10% に相当する高い前駆体含有量で、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）との混合物を、 0.4 bar の圧力でボトル内部へ導入する。次いで、 1000 W のパルス電力および 2.45 GHz の周波数を有するパルス化したマイクロ波エネルギーを導入して、容器中にプラズマを発生させる。厚さ $5 \sim 25 \text{ nm}$ の層が適用され、これはプラスチックとバリアー層との間の結合剤として作用しながらも、ガスに関してわずかなバリアー作用を有し得る。その直後に、酸素流量の 2% 以下に相当する低い前駆体含有量で酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）との混合物を容器中へ流す。再度、パルス化マイクロ波プラズマを発生させ、 $25 \text{ nm} \sim 45 \text{ nm}$ の厚さで第二の層を適用する。この層はガスに対し高いバリアー作用を有する。

10

【0047】

変形 2、結合剤／改善された結合を有するバリアー組成物による 0.51 リットル PET ボトル（壁厚さ 0.5 mm ）の内部被覆：

0.5 リットル容量のポリエチレンテレフタレート（PET）製のボトルを、外側で 8.5 bar の圧力、および内側で最初に 0.1 bar 未満のベース圧力に、同時に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）との混合物を、 0.3 bar の圧力でボトル内部へ通す。次いで、 1000 ワットのパルス電力および 2.45 GHz の周波数でパルス化したマイクロ波エネルギーを導入して、容器中にプラズマを発生させる。

20

【0048】

i) 最初に、変形 1 のように、有機結合剤層を適用するが、この場合は高濃度 HMDSN で厚さ 100 nm である。

【0049】

ii) これに続いて、 2% のより低濃度の HMDSN へ急速にガスを交換し、層厚さ 50 nm の無機バリアー層を 26 秒間適用し、これは 1.9 nm/秒 の速度に相当する。

30

【0050】

被覆により、 40 を著しく超える高い O_2 バリアー改善因子（ O_2 B I F）を有する結合剤／バリアー組成物を製造することが可能になる。

【0051】

未被覆ボトルの透過は、 $0.125 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日} \times \text{bar})$ であり、被覆ボトルの透過は、著しく低く $0.003 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日} \times \text{bar})$ である。

【0052】

その後、使用した M o c o n - O x t r a n 測定機器の分解能限界に達した。

【0053】

変形 3、結合剤／バリアー組成物による 0.4 リットル PET ボトル（壁厚さ： 0.4 mm ）の内部被覆、バリアー／結合剤組成物と純粋なバリアー層との比較：

40

0.4 リットル容量のポリエチレンテレフタレート（PET）製のボトルを、外側で 8.5 bar の圧力、および内側で最初に 0.1 bar 未満のベース圧力に、同時に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）との混合物を、 0.3 bar の圧力でボトル内部へ通す。次いで、 1000 ワットのパルス電力および 2.45 GHz の周波数でパルス化したマイクロ波エネルギーを導入して、容器中にプラズマを発生させる。

【0054】

i) 結合剤／バリアー組成物

まず最初に、変形 2 のように、有機結合剤層を適用するが、この場合は高濃度 HMDS

50

Nで厚さ10nmである。

【0055】

これに続いて、1.5%のより低濃度のHMDSNへ急速にガスを交換し、層厚さ15nmの無機バリアー層を11.4秒間適用する。

【0056】

被覆により、以下のデータにより明らかであるような高いO₂バリアー改善因子(O₂BIF)18.7を有する結合剤/バリアー組成物を製造することが可能になる：
未被覆ボトルの透過は、0.196cm³/（試料×日×bar）であり、被覆ボトルの透過は、0.0104cm³/（試料×日×bar）未満である。

【0057】

例示の実施形態4：

改善された結合を有する勾配層

ポリエチレンテレフタレート（PET）製の0.5リットルボトルを、外側で85mbarの圧力、および内側で最初に0.9mbar未満のベース圧力に、同時に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）またはヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）との混合物を、一定の圧力（例えば0.4mbar）でボトル内部へ導入し、パルス化マイクロ波プラズマを発生させる。勾配層を基体に適用する；この勾配層を製造する1つのオプションは、欧州特許第0718418A1号（その開示の内容全体が本出願中で本明細書により組み込まれる）に記載されるように、層成長の間、少なくとも1つのパラメーターとしてパルス長および/またはパルス間周期を連続的に変化させることである。別の代替例は、勾配層が、被覆パラメーターとしてマイクロ波電力、パルス長、パルス間周期、酸素または前駆体の流量の少なくとも1つを連続的または段階的に変更することにより製造されることである。勾配層は、同時に、高いバリアー作用と合わせて改善された結合をもたらす。この種の勾配層はまた、任意の他の所望の基体にも塗布され得る。このようにして製造されたこれらの勾配層は、表面に対して垂直方向に化学量論的または構造的多様性を有する。

【0058】

例示の実施形態5：

HDPE

変形1

高密度ポリエチレン（HDPE）製の中空体（容量70ml）を、0.1mbar未満の圧力に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）との混合物を、0.6mbarの圧力で容器中へ通し、パルス化マイクロ波エネルギーを2.7kWのパルス電力で導入する。プラズマが発生し、SiO_x層が以下の厚さで堆積する：a）70秒で80nm（1.14nm/秒の堆積速度に相当）およびb）270秒で300nm（1.11nm/秒の堆積速度に相当）。

【0059】

未被覆の試料は、0.86cm³/（試料×日×bar）のO₂透過を有し、厚さ80nmの試料は0.62cm³/（試料×日×bar）のO₂透過を有し、厚さ300nmの試料は0.33cm³/（試料×日×bar）のO₂透過を有する。

【0060】

変形2

高密度ポリエチレン（HDPE）製の中空体（容量500ml）を、0.1mbar未満の圧力に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）との混合物を、0.3mbarの圧力で容器中へ通し、パルス化マイクロ波エネルギーを1000Wのパルス電力で導入する。プラズマが発生し、高濃度HMDSNで、a）厚さ20nmの結合剤層が堆積する。厚さ10nmのバリアー層を12秒間この結合剤層に適用し、b）厚さ20nmの結合剤層が堆積する。厚さ80nmのバリアー層を71.2秒間この結合剤層に適用する。

【0061】

未被覆の試料は、 $3.04 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日} \times \text{bar})$ の O_2 透過を有し、プロセス a) に従って製造された試料は、 $0.80 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日} \times \text{bar})$ の O_2 透過を有し、プロセス b) に従って製造された試料は、 $0.55 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日} \times \text{bar})$ の O_2 透過を有する。これにより、a) 3.8 および b) 5.5 の O_2 B I F が得られる。

【0062】

例示の実施形態 6：

P E T フィルム

厚さ $100 \mu\text{m}$ の P E T フィルムを受け器中にはめ込み、次いでこれを排気する。続いて、酸素と a) 塩化チタン、b) ヘキサメチルジシラザンとの混合物を反応器に通し、圧力を 0.2 mbar に設定する。その際、 11 kW のパルス電力でマイクロ波エネルギーを片側から反応器中へ導入し、プラズマを発生させる。

10

【0063】

a) 厚さ 100 nm の TiO_x 層がフィルムの片面に堆積する。次いで反応器を換気してフィルムを取り出す。D I N 5 3 1 2 2、P a r t 1 に従った水蒸気透過の測定では、被覆フィルムで $0.020 \text{ g} / (\text{m}^2 / \text{日})$ の値が得られ、未被覆のフィルムで $1.96 \text{ g} / (\text{m}^2 / \text{日})$ の H_2O 透過である。したがって、 H_2O B I F は 98 である。

【0064】

b) 厚さ 100 nm の SiO_x 層が堆積する。水蒸気透過の測定では、 $0.4 \text{ g} / (\text{m}^2 / \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I F は 4.9 である。

20

【0065】

例示の実施形態 7：

両面を被覆した P E S フィルム

厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリエーテルスルホン (P E S) フィルムを受け器中にはめ込み、次いで受け器を排気する。続いて、酸素と a) 塩化チタン、b) ヘキサメチルジシラザンとの混合物を反応器に通し、圧力を 0.2 mbar に設定する。その際、いずれの場合も片側から、マイクロ波エネルギーを反応器中へ導入し、プラズマを発生させる。

【0066】

a) いずれの場合も 11 kW のパルス電力で、厚さ 20 nm の TiO_x 層が両面に堆積する。D I N 5 3 3 8 0 - 3 に従った酸素透過測定では、被覆フィルムで $15.7 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{bar})$ の値が得られ、未被覆のフィルムで $940 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{bar})$ の O_2 透過が測定される。したがって、 O_2 B I F は 60 である。

30

【0067】

b) いずれの場合も 4 kW のパルス電力で、厚さ 100 nm の SiO_x 層が両面に堆積する。酸素透過測定では、 $1.51 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{bar})$ の値が得られ、したがって、 O_2 B I F は 620 である。

【0068】

例示の実施形態 8：

1) 厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリスチレン (P S)、2) 厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリカーボネート (P C)、3) 厚さ $25 \mu\text{m}$ のポリエーテルスルホン (P E S)、4) 厚さ $10 \mu\text{m}$ の高密度ポリエチレン (H D P E)、5) 厚さ $30 \mu\text{m}$ のポリプロピレン (P P)、および 6) 厚さ $25 \mu\text{m}$ のフッ素化エチレン-プロピレン共重合体 (F E P)、のフィルムを受け器にはめ込み、受け器を排気する。続いて、酸素と a) 塩化チタン、b) ヘキサメチルジシラザンとの混合物を反応器に通し、圧力を 0.2 mbar に設定する。その際、マイクロ波エネルギーを、a) TiO_x の生成に 11 kW 、および b) SiO_x の生成に、 4 kW のパルス電力で反応器の片側から導入し、プラズマを発生させる。

40

【0069】

1 a) 厚さ 50 nm の TiO_x 層が堆積する。水蒸気透過測定では、被覆 P S で $0.76 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆 P S フィルムで $91 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の H_2O 透過が測定される。したがって、 H_2O B I F は 120 である。

50

【0070】

1 b) 厚さ200 nmの SiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、 $0.2 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I Fは455である。

【0071】

2 a) 厚さ50 nmの TiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、被覆PCフィルムで $0.5 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆PCフィルムで $11.5 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の H_2O 透過が測定される。したがって、 H_2O B I Fは22である。

【0072】

2 b) 厚さ50 nmの SiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、 $0.62 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I Fは18である。

10

【0073】

3 a) 厚さ100 nmの TiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、被覆PEフィルムで $3.69 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆PEフィルムで $234.35 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の H_2O 透過が測定される。したがって、 H_2O B I Fは63である。

【0074】

3 b) 厚さ50 nmの SiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、 $4.13 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I Fは56である。

【0075】

4 a) 厚さ50 nmの TiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、被覆HDPEフィルムで $1.11 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆HDPEフィルムで $6.63 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の H_2O 透過が測定される。したがって、 H_2O B I Fは6である。

20

【0076】

4 b) 厚さ200 nmの SiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、 $1.04 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I Fは6.3である。

【0077】

5 a) 厚さ50 nmの TiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、被覆PPフィルムで $0.32 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆PPフィルムで $0.42 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の H_2O 透過が測定される。したがって、 H_2O B I Fは1.3である。

30

【0078】

5 b) 厚さ50 nmの SiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、 $0.33 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I Fは1.3である。

【0079】

6 a) いずれの場合も11 kWのパルス電力で、厚さ50 nmの TiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、被覆FEPフィルムで $0.55 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆FEPフィルムで $3.64 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の H_2O 透過が測定される。したがって、 H_2O B I Fは6.5である。

【0080】

6 b) いずれの場合も4 kWのパルス電力で、厚さ50 nmの SiO_x 層が片面に堆積する。水蒸気透過測定では、 $1.18 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、したがって、 H_2O B I Fは3である。

40

【0081】

例示の実施形態9：

交互 $\text{SiO}_x / \text{TiO}_x$ 層を有するPETフィルム：

厚さ23 μm のPETフィルムを受け器に入れ、受け器を排気する。次いで、以下のプロセス1)および2)を交互に繰り返し行う：

【0082】

1) 酸素と塩化チタンとの混合物を反応器に通し、圧力を0.2 mbarに設定する。その際、11 kWのパルス電力でマイクロ波エネルギーを反応器の片側から導入し、プラ

50

ズマを発生させる。

【0083】

2) TiO_x 層が堆積した後、ただちに反応器を酸素とヘキサメチルジシラザン (HMDSN) とのガス混合物で排出し、次いで、同じ圧力で、ただし 4 kW のパルス電力でプラズマが発生して、 SiO_x 層が堆積する。

【0084】

a) プロセス 1) および 2) を 1 回行い、100 nm の TiO_x および 100 nm の SiO_x からなる交互層が堆積する。続いて、受け器を換気して試料を取り出す。被覆フィルムの水蒸気透過測定では、 $0.055 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆フィルムの水蒸気透過測定では、 $10.87 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られる。したがって、 H_2O BIF は 199 の因子である。

10

【0085】

b) プロセス 1) および 2) を 2 回行い、次いで、4 つの個々の層からなる交互層を受け器中で換気し、試料を取り出す。被覆フィルムの水蒸気透過測定では、 $0.04 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆フィルムの水蒸気透過測定では、 $10.87 \text{ g} / (\text{m}^2 \times \text{日})$ の値が得られる。したがって、 H_2O BIF の因子は 270 である。

【0086】

例示の実施形態 10 :

Topas (COC: シクロオレフィン共重合体) 製の 10 ml ボトルを、最初に、内側で 0.09 mbar 未満のベース圧力に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン (HMDSN) との混合物を、0.5 mbar の圧力でボトル内部へ通す。次いで、3.5 kW のパルス電力および 2.45 GHz の周波数でパルス化したマイクロ波エネルギーを導入して、容器中でプラズマを発生させ、容器内側を 125 nm の SiO_x で被覆する。その直後に、ボトルを換気して取り出す。水蒸気透過測定では、被覆ボトルで $0.14 \text{ mg} / (\text{試料} \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆ボトルで $0.29 \text{ mg} / (\text{試料} \times \text{日})$ の水蒸気透過が測定される。これによりバリアー改善因子 (BIF) は 2 となる。酸素透過性測定では、被覆ボトルで $0.047 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日})$ の値、および未被覆ボトルで 0.15 cm^3 (試料 $\times$ 日 $\times$ bar) の値が得られ、したがって O_2 BIF は 3.1 である。

20

【0087】

例示の実施形態 11 :

ポリカーボネイト (PC) 製の 10 ml ボトルを、最初に、内側で 0.09 mbar 未満のベース圧力に排気する。続いて、酸素とヘキサメチルジシラザン (HMDSN) との混合物を、1.0 mbar の圧力でボトル内部へ通す。次いで、2.8 kW のパルス電力および 2.45 GHz の周波数でパルス化したマイクロ波エネルギーを導入して、容器でプラズマを発生させる。容器内側を、100 nm の SiO_x で 40.3 秒間被覆し、これは $2.48 \text{ nm} / \text{秒}$ の堆積速度に相当する。その直後に、ボトルを換気して取り出す。水蒸気透過測定では、被覆ボトルで $2.3 \text{ mg} / (\text{試料} \times \text{日})$ の値が得られ、未被覆ボトルで $6.6 \text{ mg} / (\text{試料} \times \text{日})$ の水蒸気透過が測定される。これによりバリアー改善因子 (BIF) は 2.8 となる。酸素透過性測定では、被覆ボトルで $0.008 \text{ cm}^3 / (\text{試料} \times \text{日})$ の値、および未被覆ボトルで 0.158 cm^3 (試料 $\times$ 日 $\times$ bar) の値が得られ、これは O_2 BIF が 19 であることを意味する。

30

40

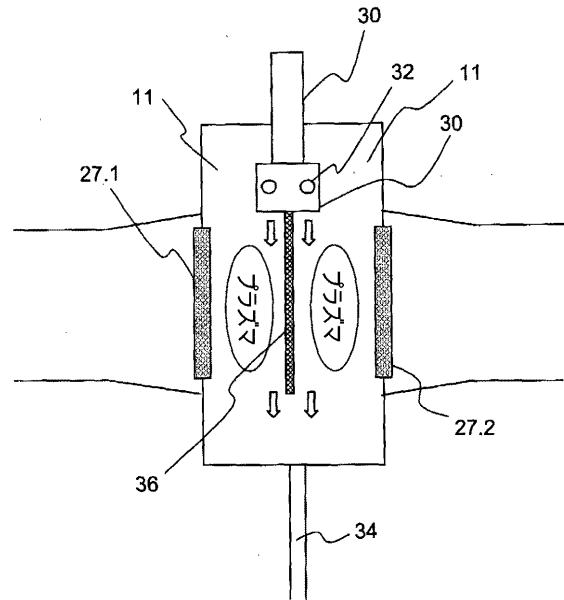
【図面の簡単な説明】

【0088】

【図 1】中空体用 PICVD 被覆ステーションを示す。

【図 2】フィルム用 PICVD 被覆ステーションを示す。

【图 2】



フロントページの続き

- (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 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100107401
弁理士 高橋 誠一郎
- (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
- (74)代理人 100120064
弁理士 松井 孝夫
- (74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128657
弁理士 三山 勝巳
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (72)発明者 ベーレ, シュテファン
ドイツ国. 5 5 2 7 8 ハーンハイム, ヒンテレーラントーシュトラーセ 1 3
- (72)発明者 クリップペ, ルッツ
ドイツ国. 6 5 1 8 7 ヴィースバーデン, ガベルスボーンシュトラーセ 4 8
- (72)発明者 ビッカー, マッチアス
ドイツ国. 5 5 1 2 6 マイニンツ, ウルメンシュトラーセ 1 8
- (72)発明者 ヴァルター, マーテン
ドイツ国. 5 5 2 7 0 エンゲルシュタット, ハウゼナー シュトラーセ 1

審査官 家城 雅美

- (56)参考文献 特開平08-318590 (JP, A)
特開2000-212312 (JP, A)
国際公開第96/033098 (WO, A1)
特開平11-348171 (JP, A)
米国特許第06136386 (US, A)
特開平11-138682 (JP, A)
特開平11-070611 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00
B65D23/00-25/56
B65D81/24
C23C16/00-16/56
B65D65/00-65/46
B65D67/00-79/02