



(21) 申請案號：108120912 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 17 日  
 (51) Int. Cl. : C23C14/14 (2006.01) C23C14/24 (2006.01)  
 (30) 優先權：2018/06/25 日本 2018-119880  
 (71) 申請人：日商尾池工業股份有限公司 (日本) OIKE&CO.,LTD. (JP)  
 日本  
 (72) 發明人：大西潤 OHNISHI, JUN (JP)；有村直美 ARIMURA, NAOMI (JP)  
 (74) 代理人：祁明輝；林素華；涂綺玲  
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 31 頁

## (54) 名稱

氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法

## (57) 摘要

〔課題〕提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、一邊用以內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

〔解決手段〕一種氣相沉積薄膜，係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於基材上；蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用 X 光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為 8.0 原子% 以下。

The present invention provides a vapor deposition film exhibiting excellent adhesiveness allowing a laminated metal film not to be peeled off at hot water treatment of a content (especially in the case of food or the like) while maintaining a barrier property for preventing transmission of oxygen, steam and the like, and a production method of the vapor deposition film. The vapor deposition film comprises a substrate and a vapor deposition layer provided on the substrate, in which the vapor deposition layer comprises a metal and an average concentration of oxygen atoms measured by an X-ray photoelectron spectroscopy in a thickness direction of the vapor deposition layer is 8.0 atomic percent or less.

指定代表圖：

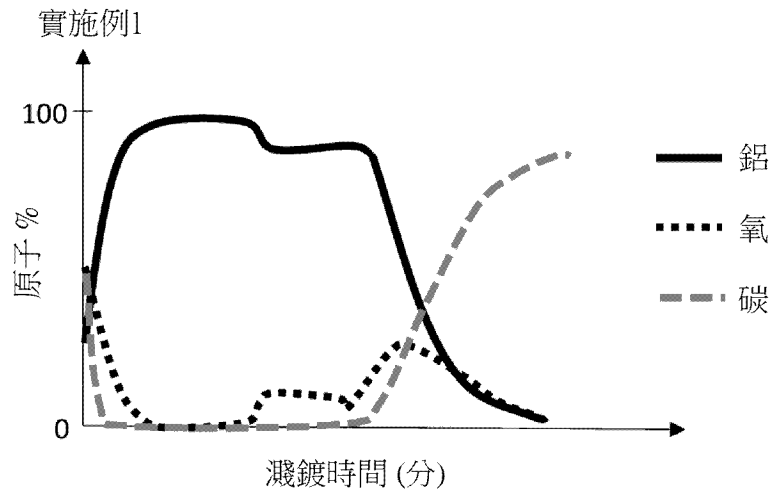


圖 1

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法

【英文發明名稱】 VAPOR DEPOSITION FILM AND PRODUCTION METHOD OF  
VAPOR DEPOSITION FILM

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。更詳細而言，係關於一種阻隔性以及密封性優異之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

【0002】 習知以來，於薄膜的技術領域中，開發有一種包裝食品等之內容物用之各種包裝用薄膜。包裝用薄膜係具有例如用以賦予各種特性之積層金屬膜等之情形。又，前述積層薄膜係需要有用以防止內容物劣化等、用以防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、或用以內容物（尤其是食品等之情形）之水熱處理（hydrothermal treatment）時所積層之金屬膜等剝離之密封性等。

【0003】 作為使金屬膜等積層於基材上之方法，已知有一種使用真空沉積法、DC（直流電）電源、或RF（高頻率）電源之濺鍍法、或將電漿使用於基材表面之IE（離子蝕刻）處理方法（專利文獻1）。

### 【先前技術】

【0004】 專利文獻1：日本特開2004-203022號公報

**【發明內容】**

**【0005】** 〔發明所欲解決之課題〕

**【0006】** 然而，前述任一方法皆存在有於所得積層薄膜（氣相沉積薄膜）之水熱處理後之密封性降低之問題。因此，前述習知之氣相沉積薄膜係具有一邊維持阻隔性，且一邊為了可使用於謀求密封性之領域（例如需要水熱處理之食品領域），故仍存有改善空間。

**【0007】** 本發明係鑑於此種習知情事而研創的發明，其目的在於提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、一邊用以內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及沉積薄膜之製造方法。

**【0008】** 本發明者們經過探討之結果，將含有金屬之蒸鍍層設置於基材上、且蒸鍍層所含氧原子的濃度為既定量以下時，一邊維持氣相沉積薄膜之優異阻隔性、一邊顯示水熱處理後之優異密封性，並完成本發明。又，本發明者們為了使蒸鍍層成上述氧原子濃度，作為預處理，針對設置蒸鍍層之前之基材以負高壓的脈衝成既定的負載比以下之方式施加電極之處理而完成本發明。亦即，為了解除上述課題之本發明之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法中包含以下構成。

**【0009】** 〔用以解決課題之手段〕

**【0010】** （1）一種氣相沉積薄膜，係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於前述基材上；前述蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用X光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為8.0原子%以下。

【0011】 根據上述構成，氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。又，氣相沉積薄膜係於水熱處理中蒸鍍層具優異密封性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等用途）中可被適當地使用。

【0012】 （2）如（1）所記載之氣相沉積薄膜，其中前述平均濃度為4.0~6.0原子%。

【0013】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0014】 （3）如請求項（1）或（2）所記載之氣相沉積薄膜，其中於前述蒸鍍層的厚度方向利用X光光電子能譜法所測定氧原子的尖峰濃度為15.0原子%以下。

【0015】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0016】 （4）如請求項（1）~（3）中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中水熱處理後之貼合強度為50gf/15mm以上。

【0017】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0018】 （5）如請求項（1）~（4）中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中於蒸鍍層側的剝離界面中碳含量比為50原子%以上。

【0019】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0020】 (6) 如請求項(1)~(5)中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述蒸鍍層係含有鋁。

【0021】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0022】 (7) 如請求項(1)~(6)中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述基材為樹脂製基材。

【0023】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係基材為樹脂製基材。因此，使氣相沉積薄膜使用於樹脂製基材之各個用途（例如食品用容器之包裝薄膜等）中，更可被適當地使用。

【0024】 (8) 如請求項(1)~(7)中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中係用以包裝食品之包裝用薄膜。

【0025】 根據上述構成，氣相沉積薄膜係具優異的阻隔性與密封性，因此使用作為包裝食品用之包裝用薄膜，藉此，可防止氧氣或水蒸氣等之滲透於內容物、亦即食品，且亦使水熱處理後之瑕疵難以產生。

【0026】 (9) 一種氣相沉積薄膜之製造方法，係具備基材；以及蒸鍍層，係設置於前述基材上；且包含：預處理製程，將前述基材進行電漿處理；以及氣相沉積製程，前述蒸鍍層形成於前述預處理製程後之基材上；前述氣相沉積製程係將含有金屬之蒸鍍層形成於前述預處理製程後的基材上；前述預處理製程係包含以下製程：以最大功率密度為 $0.5\sim 20$  ( $W/cm^2$ ) 之脈衝對脈衝遞迴時間 ( $T_{on} + T_{off}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 之比率 ( $T_{on}/T_{on} + T_{off}$ ) 為 $0.15$ 以下之方式週期性供給負電極而生成電漿。

【0027】 根據上述構成，基材係進行作為預處理製程之前述電漿處理。進行上述預處理之基材係利用後述之氣相沉積製程，將密封性優異的蒸鍍層形成於基材上。又，所得之氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理之用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等之用途）中可被適當地使用。

【0028】 （10）如請求項（9）所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中於前述預處理中前述脈衝的最大電流值為6.0（A）以下。

【0029】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0030】 （11）如請求項（9）或（10）所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中前述預處理製程中以原子力顯微鏡所測定前述基材之表面粗糙度為Ra為0.7~2.0nm、Rz為8.0~20.0nm為止進行前述基材的表面處理。

【0031】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0032】 〔發明功效〕

【0033】 如上所述，根據本發明，可提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性一邊用以顯示於內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬膜不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0034】

圖1係顯示本發明之一實施形態之氣相沉積薄膜（鋁蒸鍍層形成於PET基材上），並利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表。

圖2係顯示於未實施預處理製程之PET基材上設置鋁蒸鍍層之氣相沉積薄膜（專利文獻1所記載之氣相沉積薄膜），並利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表。

圖3係用以說明電漿處理之示意圖。

圖4係用以說明於預處理製程中，施加電極之脈衝之示意圖。

圖5係用以說明脈衝電源的構成示意圖。

#### 【實施方式】

【0035】 <氣相沉積薄膜>

【0036】 本發明之一實施形態之氣相沉積薄膜係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於基材上。蒸鍍層係包含金屬。又，金屬層係於厚度方向上利用X光光電子能譜法所測定之氧原子的平均濃度為8.0原子%以下。本實施形態之氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。又，氣相沉積薄膜係於水熱處理中蒸鍍層具優異密封性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等用途）中可被適當地使用。以下針對各個構成進行說明。

【0037】 （基材）

【0038】 基材並未特別限定。基材亦可為後述可形成蒸鍍層之基材。舉例來說，基材為聚對苯二甲酸乙二酯（PET；polyethylene terephthalate）、尼龍、無定向聚丙烯（CPP；unoriented polypropylene）、雙軸定向聚丙烯膜（OPP；Biaxially

oriented polypropylene film)、線型低密度聚乙烯(LLDPE; linear low-density polyethylene)、高密度聚乙烯(HDPE; high density polyethylene)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN; polyethylene naphthalate)、聚烯(COP; polyolefin)、聚碳酸酯(PC; polycarbonate)、聚苯乙烯薄膜、聚醚磺(PES; polyethersulfone)、可分解性樹脂(乳酸BDP)、聚丙烯腈、聚醯亞胺(PI; polyimide)、液晶聚合物(LCP; liquid crystal polymer)、乙烯烯醇(EVOH; ethylene vinyl alcohol)、氟基樹脂(FL; fluorine-based resin)、聚醯胺-醯亞胺(PAI; polyamide imide)、聚芳酯(PAR; polyarylate)、聚烯丙基磺(PASF; Polyallyl sulfone)、聚醚醚酮(PEEK; polyether ether ketone)、聚醚醯亞胺(PEI; polyether imide)、甲基丙烯酸樹脂(PMMA; methacrylic resin)、聚氯乙烯(PVC; polyvinyl chloride)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT; polybutylene terephthalate)等。該等基材中,從所獲得的氣相沉積薄膜具優異阻隔性、且水熱處理後具優異密封性可知,最佳為樹脂製基材,更佳為PET、PP、尼龍,極佳為PET。又,由於基材為樹脂製而使氣相沉積薄膜使用於樹脂製基材之各個用途(例如食品用容器之包裝薄膜等)中,更可被適當地使用。於該等有機聚合物中亦可添加公知的添加劑,例如抗靜電劑、紫外線吸收劑、塑化劑、潤滑劑、著色劑等。

**【0039】** 基材的厚度並未特別限定。舉例來說,基材的厚度最佳為 $5\mu\text{m}$ 以上,更佳為 $8\mu\text{m}$ 以上。又,基材的厚度最佳為 $200\mu\text{m}$ 以下,更佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。因基材的厚度為上述範圍內,因此基材於後述預處理(preprocessing)製程或氣相沉積製程中變得難以破損。又,所得之氣相沉積薄膜具有適當的可撓性且容易使用。

【0040】 有關氣相沉積薄膜之製造方法於後述進行說明，本實施形態之基材係作為形成蒸鍍層前之預處理製程，以負高壓的脈衝成既定的負載比（duty ratio）以下之方式施加電極。根據上述方法，基材將變得難以賦予較大熱能且變得難以破損。因此，本實施形態之基材即便為較脆弱的前述薄膜之樹脂薄膜，仍可形成蒸鍍層，且獲得優異阻隔性或密封性之氣相沉積薄膜。

【0041】 本實施形態之基材係最佳為設置於蒸鍍層之表面以既定的表面粗糙度進行加工。亦即，設置蒸鍍層前之基材表面係使用原子力顯微鏡（PSM-0600、（股）島津製作所製造、掃描探針顯微鏡）來進行觀察，於 $1\mu\text{m}$ 平方內部中（但要除去填充劑等之突起物）所測定時之表面粗糙度最佳為以Ra為 $0.7\sim 2.0\text{nm}$ ，Rz為 $8.0\sim 20.0\text{nm}$ 之方式進行加工。基材的表面係以前述表面粗糙度進行加工，藉此氣相沉積薄膜係基材與蒸鍍層之密封性相當優異。

【0042】 （蒸鍍層）

【0043】 蒸鍍層係包含金屬。金屬並未特別限定。舉例來說，金屬係由各種輕金屬、矽、錫、鋅、銻等進行選擇至少其中一種金屬。輕金屬為鋁、鎂、鈹、鈦、鹼金屬、鹼土金屬等。該等金屬中，金屬最佳為鋁、鈦、矽、銅，更佳為鋁。蒸鍍層係由鋁所構成，所得之氣相沉積薄膜係阻隔性以及基材與蒸鍍層之密封性極為優異。

【0044】 本實施形態之蒸鍍層係氧原子的平均濃度為8.0原子%以下。氧原子的平均濃度亦可為8.0原子%以下，最佳為6.0原子%以下。又，氧原子的平均濃度最佳為2.0原子%以上，更佳為4.0原子%以上。

**【0045】** 在此，於本實施形態中，前述氧原子的平均濃度可利用X光光電子能譜法（XPS；X-ray photoelectron spectrometer）所測定。具體而言，氧原子的平均濃度係利用其次之方法進行測定。針對試樣以每30秒進行濺鍍並實施蝕刻處理。之後將詳細說明蝕刻處理。其後，利用X光光電子能譜法（XPS）測定原子濃度（詳細的測定條件如下。）。藉由重覆進行該製程，可測定於厚度方向中氧原子的平均濃度（原子%）、與厚度方向中氧原子之尖峰濃度。此外，在本實施形態中，從氣相沉積表面測的氧含量比的底部至基材與蒸鍍層的界面（interface）為止之領域定義為蒸鍍層。將碳含量比為5原子%的部位定義為基材與蒸鍍層的界面。從氣相沉積表面側的氧含量比的底部計算出氧原子的平均濃度係用以去除蒸鍍層最表面的氧化領域所含的氧氣。

**【0046】** （X光光電子能譜法（XPS）深度方向分析的測定條件）

- 裝置：X光光電子能譜分析裝置（XPS）
- 製造商/型號：ULVAC-PHI（股）/PHI5000VersaProbe II
- X線光束直徑（測定範圍）： $\phi 100\mu\text{m}$

蝕刻條件（從蒸鍍層側朝基材深度方向的濺鍍條件）

- 氬 (Ar) 離子槍加速電壓：4kV
- 蝕刻範圍：3mm×3mm 平方內部
- 蝕刻時間：30秒/1次

**【0047】** 圖1係顯示本實施形態之氣相沉積薄膜（鋁蒸鍍（aluminum vapor deposition）層形成於PET基材），利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表（之後說明實施形態1）。圖2係顯示於未實施預處理製程之PET基材上設

置鋁蒸鍍層之氣相沉積薄膜，利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表（之後說明比較例1）。於圖1以及圖2中，橫軸係顯示濺鍍時間（分），縱軸係顯示原子%。濺鍍時間係從0分至30分。圖1所示為計算出氧原子的平均濃度為4.9原子%。另一方面，圖2所示為計算出氧原子的平均濃度為10.5原子%。

**【0048】** 如上述，本實施形態之氣相沉積薄膜（圖1）係於蒸鍍層之氧原子的平均濃度較低且為8.0原子%以下。另一方面，未實施預處理製程之氣相沉積薄膜（圖2）係於蒸鍍層之氧原子的平均濃度較高。本實施形態之氣相沉積薄膜係於蒸鍍層之氧原子的平均濃度為8.0原子%以下，藉此就結果而言，與習知氣相沉積薄膜相比，於水熱處理後之氣相沉積薄膜之密封性優異。本實施形態之氣相沉積薄膜係藉由基材表面改質（surface modification），使包含於基材之氧減低，藉此減低氧對蒸鍍層的影響，並推測氣相沉積薄膜的密封性變化。

**【0049】** 本實施形態之蒸鍍層係於蒸鍍層的厚度方向中，氧原子的尖峰濃度最佳為15.0原子%以下，更佳為13.0原子%以下。又，氧原子的尖峰濃度最佳為7.0原子%以上。本實施形態之氣相沉積薄膜係於蒸鍍層之氧原子的尖峰濃度為上述範圍內，藉此，就結果而言，與習知氣相沉積薄膜相比，於水熱處理後之氣相沉積薄膜之密封性優異。

**【0050】** 有關氣相沉積薄膜之製造方法於之後進行說明，本實施形態之氣相沉積薄膜係作為預處理製程，以負高壓的脈衝成既定的負載比以下之方式施加電極，於實施上述預處理之基材上形成蒸鍍層。雖機構並未明確，但如上述，本實施形態之氣相沉積薄膜係進行基材的預處理，藉此形成於基材上之蒸鍍層所含氧原子的濃度較利用習知方法所設置之氣相沉積薄膜中所含的氧原子的濃度還

低。接著，雖機構並未明確，但其結果，由於前述氣相沉積薄膜係氣相沉積薄膜所含氧原子的濃度低，因此不僅阻隔性，水熱處理後之密封性亦變得優異。

【0051】 蒸鍍層的厚度並未特別限定。舉例來說，蒸鍍層的厚度最佳為7nm以上，更佳為20nm以上。又，蒸鍍層的厚度最佳為100nm以下，更佳為80nm以下。蒸鍍層的厚度為上述範圍內，所得的蒸鍍層係具優異阻隔性、且具適度地可撓性，容易使用。

【0052】 以上，本實施形態之氣相沉積薄膜係具防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。又，氣相沉積薄膜係具於水熱處理後蒸鍍層之優異密封性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理之用途中可被適當地使用。尤其是，氣相沉積薄膜係包含水熱處理製程（例如殺菌釜滅菌（retort sterilization）製程）之製造方法所製造之食品、或將進食時進行之水熱處理之食品等進行包裝，作為包裝用薄膜可適當地被使用。亦即，氣相沉積薄膜係具優異的阻隔性與密封性，因此使用作為包裝該等食品用之包裝用薄膜，藉此，可防止氧氣或水蒸氣等之滲透於內容物、亦即食品，且亦使水熱處理後之瑕疵難以產生。

【0053】 具體而言，本實施形態之氣相沉積薄膜係於水熱處理（殺菌釜測試、亦即每30分鐘浸漬於125°C的熱水的條件）後，以拉伸速度300mm/分剝離T字的條件，在剝離氣相沉積薄膜時之貼合強度（Laminate strength）可為50gf/15mm以上。貼合強度最佳為50gf/15mm以上，更佳為100gf/15mm以上。

【0054】 又，有關剝離的蒸鍍層，氣相沉積薄膜係於蒸鍍層側之剝離界面中碳含量比最佳為50原子%以上，更佳為80原子%以上。此外，碳含量比係利用

X 光光電子能譜法 (XPS) 來測定剝離後之蒸鍍層側之剝離界面、表面光。碳含量比較高係指非基材與蒸鍍層之界面附近剝離，而意指於基材內部產生斷裂。

(X 光光電子能譜法 (XPS) 測定條件)

XPS測定條件

- 裝置：X 光光電子能譜分析裝置 (XPS)
- 製造商/型號：ULVAC-PHI (股) /PHI5000VersaProbe II
- X 線光束直徑 (測定範圍)： $\phi 100\mu\text{m}$

【0055】 <氣相沉積薄膜之製造方法>

【0056】 本發明之一實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法係由預處理製程以及氣相沉積製程所構成，該預處理製程係將基材進行電漿處理；該氣相沉積製程係將蒸鍍層形成於預處理製程後之基材上。氣相沉積製程為將含有金屬之蒸鍍層形成於預處理製程後之基材上之製程。預處理製程係包含以將最大功率密度 (power density) 為  $0.5\sim 20(\text{W}/\text{cm}^2)$  之脈衝對脈衝遞迴時間 (pulse-recurrence time) ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為 0.15 以下之方式週期性的施加電極而生成電漿之製程。本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法係於預處理製程中，對基材進行前述電漿處理。上述所進行預處理之基材係利用後述氣相沉積製程，於基材上形成密封性優異的蒸鍍層。又，所得之氣相沉積薄膜係具防止氧氣或水蒸氣等滲透之優異的阻隔性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理用途 (例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等之用途) 中可被適當地使用。以下針對各別構成進行說明。此外，於以下說明中，基材與蒸鍍層之詳細說明與上述有關氣相沉積薄膜之實施形態為相同說明。因此，適當地省略

重覆說明。又，圖3係用以說明電漿處理之示意圖。如圖3所示，電漿處理為使用電漿朝基材進行表面處理之處理。

【0057】 (預處理製程)

【0058】 預處理製程係將基材進行電漿處理之製程，包含最大功率密度為 $0.5\sim 20$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 之脈衝對脈衝週迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為 $0.15$ 以下之方式週期性的施加電極而生成電漿之製程。圖4係用以說明於預處理製程中，施加電極之脈衝之示意圖。圖4所示之脈衝為僅使既定的脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 產生負高壓之方波 (square wave)。又，在本實施形態中，其特徵為使每次的既定脈衝週迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 中產生前述方波，且對脈衝週迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為 $0.15$ 以下之方式進行調整。

【0059】 具體而言，首先預處理製程係於真空腔室 (Vacuum chamber) 內，於在導入爐氛氣體 (Atmospheric gas) 下、且在氣壓 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-1}$  Torr之環境下，利用高功率密度的電漿對基材表面實施電漿處理。

【0060】 爐氛氣體並未特別限定。舉例來說，爐氛氣體為惰性氣體 (Noble gas)、氮氣、氧氣、空氣等。該等氣體中，從放電的穩定性或經濟性而言，爐氛氣體最佳為氬 (Ar)。爐氛氣體係導入於真空腔室內的放電空間，利用電極間之放電進行活化。

【0061】 在此，在本實施形態中，最佳為為了產生前述脈衝而使用脈衝電源。圖5係用以說明脈衝電源1的構成示意圖。脈衝電源1係用以將脈衝波形的負電壓施加於電極間之電源，具備脈衝單元5，該脈衝單元5係包含直流電源2、電

容器3、開關4。脈衝電源1係將電容器3所充電之電力作為瞬間負高功率輸出。本實施形態之脈衝係因前述脈衝電源1而以具有既定的靜止區間之脈衝的波形（所謂方波）之方式產生。脈衝的最大功率密度為 $0.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上即可，最佳為 $1.0 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上。又，脈衝的最大功率密度為 $20 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下即可，最佳為 $15 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下。若脈衝的最大功率密度未滿 $0.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 時，將難以產生電子密度（electron density）較高的電漿。另一方面，若最大功率密度超過 $20 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 時，基材將容易損壞。

**【0062】** 脈衝的平均功率密度最佳為 $2.0 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下，較佳為 $1.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下。又，脈衝的平均功率密度最佳為 $0.01 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上，較佳為 $0.1 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上。由於脈衝的平均功率密度為上述範圍內，因此使用前述脈衝並實施預處理而獲得之氣相沉積薄膜係具有更優異的阻隔性以及密封性。

**【0063】** 又，對於脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例最佳為5以上，較佳為10以上。又，對於脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例最佳為200以下，較佳為100以下。由於對於脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例為上述範圍內，因此所得之氣相沉積薄膜係具有更優異的阻隔性以及密封性。

**【0064】** 脈衝的最大電流值最佳為 $6.0 \text{ (A)}$ 以下，更佳為 $4.0 \text{ (A)}$ 以下。又，脈衝的最大電流值最佳為 $0.1 \text{ (A)}$ 以上，更佳為 $0.5 \text{ (A)}$ 以上。由於脈衝的最大電流值為上述範圍內，且使用前述脈衝實施預處理所得之氣相沉積薄膜係具有更優異的阻隔性以及密封性。

**【0065】** 又，脈衝係對脈衝遞迴時間（ $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ）之脈衝時間（ $T_{\text{on}}$ ）之比率（ $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ 、亦稱「負載比」）為0.15以下之方式調整各個脈衝的發生期間

以及連續脈衝間隔。負載比為0.15以下即可，最佳為0.1以下。又，負載比較佳為0.005以上，更佳為0.01以上。負載比若未滿0.15時，基材的預處理需要較長的時間，氣相沉積薄膜的製造效率容易下降。另一方面，若負載比過大時，基材會因脈衝而容易變高溫，且存在有損壞之虞。

**【0066】** 脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 係以符合前述負載比之方式進行調整即可。舉例來說，脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 較佳為30 $\mu$ 秒以上，更佳為50 $\mu$ 秒以上。又，脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 較佳為1000 $\mu$ 秒以下，更佳為500 $\mu$ 秒以下。由於脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 為上述範圍內，因此較容易生成符合前述負載比之脈衝。

**【0067】** 脈衝的頻率 (脈衝遞迴時間 ( $T_{on} + T_{off}$ )) 係以符合前述負載比之方式進行調整即可。舉例來說，脈衝的頻率較佳為50Hz以上，更佳為100Hz以上。又，脈衝的頻率較佳為1000Hz以下，更佳為500Hz以下。由於脈衝頻率為上述範圍內，因此較容易生成符合前述負載比之脈衝。

**【0068】** 此外，脈衝的波形並未限定於前述方波。脈衝波形只要符合前述最大功率密度以及負載比，亦可適當地使用其它波形。例如脈衝波形亦可為鋸齒波、三角波等。

**【0069】** 根據前述預處理製程，基材表面與預處理製程相比，可加工成既定表面粗糙度。具體而言，預處理製程係使用原子力顯微鏡 (PSM-0600、(股)島津製作所製、掃描探針顯微鏡) 來進行觀察，於1 $\mu$ m平方內部中 (但要除去填充劑等之突起物) 所測定時之表面粗糙度最佳為以Ra為0.7~2.0nm，Rz為8.0~20.0nm之方式進行加工。Ra最佳為0.7nm以上，更佳為0.8nm以上。Ra最佳為2.0nm以下，更佳為1.5nm以下。Rz最佳為8.0nm以上，更佳為10nm以上。又，Rz

最佳為20.0nm以下，更佳為15nm以下。由於Ra以及Rz以上述範圍之方式對基材的表面粗糙度進行加工，藉此所得的氣相沉積薄膜係基材與蒸鍍層之密封性極為優異。

【0070】 預處理製程所處理之基材係接著形成蒸鍍層。

【0071】 (氣相沉積製程)

【0072】 氣相沉積製程係將蒸鍍層形成於預處理後之基材上之製程，將含有金屬之蒸鍍層形成於預處理製程後之基材上。

【0073】 氣相沉積製程中，前述金屬氣相沉積於基材上之方法並未特別限定。氣相沉積方法可適當地採用習知已知之真空氣相沉積法、濺鍍法、離子鍍法等之物理氣相沉積法、或化學氣相沉積法。該等方法中，本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法由於生產力較高的原因，因此最佳為利用真空氣相沉積法來設置蒸鍍層。氣相沉積條件係根據蒸鍍層的材料、期望的蒸鍍層的厚度，可適當地採用習知已知的條件。此外，有關氣相沉積金屬時，金屬材料最佳為雜質較少且純度為99重量%以上，更佳為99.5重量%以上。又，金屬材料最佳為顆粒狀、桿狀、平板狀、絲線狀或著使用加工呈坩堝狀 (Crucible) 之物。用以使金屬材料蒸發之加熱方法可使用將金屬材料放入坩堝中進行電阻加熱或高頻加熱之方式、進行電子束加熱方法、將金屬材料放入氮化硼等之陶瓷製之板材後進行直接電阻加熱之方法等、使用眾所已知方法。使用真空氣相沉積之坩堝較理想為碳製，亦可為氧化鋁 (alumina)、氧化鎂 (Magnesia)、氧化鈦 (Titania)、氧化鈹 (Beryllia) 性之坩堝。

【0074】 藉由進行氣相沉積製程可製成蒸鍍層形成於基材之氣相沉積薄膜。所得之氣相沉積薄膜係如上所述，機制雖不明確，但於蒸鍍層中利用X光光電子能譜法（XPS）所測定之氧原子的平均濃度會為8.0原子%以下。亦即，利用本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法所製成之氣相沉積薄膜係因前述預處理製程而進行基材的預處理，且利用習知的方法使形成於基材上之含有蒸鍍層之氧原子的濃度較設置於氣相沉積薄膜上所含的氧原子的濃度變得還更低。接著，其結果，前述之氣相沉積薄膜不僅有阻隔性、亦於水熱處理後之密封性也優異。

【0075】 以上，根據本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法，基材係進行作為預處理製程之前述電漿處理。進行上述預處理之基材係利用後述之氣相沉積製程，將密封性優異的蒸鍍層形成於基材上。又，所得之氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理之用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等之用途）中可被適當地使用。

【0076】 [實施例]

【0077】 以下，藉由實施例可對本發明更具體的進行詳細說明。本發明並未限定於該等實施例。此外，只要並未特別限定，其「%」意指「質量%」，其「部」意指「質量部」。

【0078】 <實施例 1>

【0079】 將雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯（Biaxially stretched polyethylene terephthalate）薄膜（TEIJIN FILM SOLUTION（股）製「TETORON」（註冊商標）HPE、厚度12 $\mu$ m）作為基材，在真空腔室內，於基材上使用高壓脈

衝電源，在以下預處理條件下進行Ar電漿處理（預處理製程）。其次，使用電阻加熱式氣相沉積機進行鋁的真空氣相沉積（氣相沉積製程）。真空氣相沉積係將顆粒狀鋁（純度99.99%）填入碳坩堝，一邊進行鋁的熱熔一邊使其蒸發，形成膜厚80nm的鋁膜（蒸鍍層）。

（預處理條件）

脈衝最大功率密度：2.4 (W/cm<sup>2</sup>)

脈衝平均功率密度：0.24 (W/cm<sup>2</sup>)

對脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例：10.0

脈衝最大電流值：0.9 (A)

脈衝遞迴時間 (T<sub>on</sub> + T<sub>off</sub>)：5ms

脈衝時間 (T<sub>on</sub>)：500μs

負載比：0.10

頻率：200Hz

脈衝波形：方波

預處理的時間：6.5 (秒)

**【0080】** <實施例2>

**【0081】** 除了預處理時間以4.5秒之方式進行處理以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

**【0082】** <實施例3>

**【0083】** 除了下列預處理條件變更以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

(預處理條件)

脈衝最大功率密度：2.4 (W/cm<sup>2</sup>)

脈衝平均功率密度：0.12 (W/cm<sup>2</sup>)

對脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例：20.0

脈衝最大電流值：0.9 (A)

脈衝遞迴時間 (T<sub>on</sub> + T<sub>off</sub>)：10ms

脈衝時間 (T<sub>on</sub>)：500μs

負載比：0.05

頻率：100Hz

脈衝波形：方波

預處理的時間：4.5 (秒)

**【0084】** <比較例1>

**【0085】** 除了未進行預處理以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

**【0086】** <比較例2>

**【0087】** 除了將預處理製程利用非脈衝之穩定的直流電進行Ar電漿處理以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

(預處理條件)

平均功率密度：0.24 (W/cm<sup>2</sup>)

直流電壓：2 (kV)

直流電流：0.1 (A)

預處理的時間：4.5（秒）

**【0088】** 關於實施例1~3以及比較例1~2中所得預處理製程後之基材（比較例1為未實施預處理製程之基材）以及所得之氣相沉積薄膜，依照以下方法進行各種評斷。結果顯示於表1。

**【0089】** （1）蒸鍍層中的氧含量比

**【0090】** 以下方條件所測定之蒸鍍層所含的氧含量比。氧含量比係以蒸鍍層中氧的最少氧比（Oxygen ratio）作為基線。

X 光光電子能譜法（XPS）深度方向分析的測定條件

XPS 測定條件

- 裝置：X 光光電子能譜分析裝置（XPS）
- 製造商/型號：ULVAC-PHI（股）/PHI5000VersaProbe II
- X 線光束直徑（測定範圍）： $\phi 100\mu\text{m}$

蝕刻條件（從 A1 蒸鍍層測朝基材深度方向濺鍍條件）

- Ar 離子槍加速電壓：4kV
- 蝕刻範圍：3mm×3mm 平方內部
- 蝕刻時間：30 秒/1 次

**【0091】** （2）基材表面粗糙度

**【0092】** 使用掃描探針顯微鏡（AFM）（PSM-9600、（股）島津製作所製）來測定預處理製程後之基材表面粗糙度（Ra以及Rz、nm）。

**【0093】** （3）氧氣阻隔性

【0094】 以JIS K 7126-2作為基準，使用氧氣穿透率（oxygen transmission rate）測定裝置（OX-TRAN2/20、MODERN CONTORLS公司製造）來測定氧氣穿透率（cc/m<sup>2</sup>day）。氧氣穿透率為1.2（cc/m<sup>2</sup>day）以下時，判定適合作為包裝材料。

【0095】 （4）水蒸氣阻隔性

【0096】 以JIS K 7129B作為基準，使用水蒸氣穿透率測定裝置（Permatran-W3/31、MODERN CONTORLS公司製造）來測定水蒸氣穿透率（g/m<sup>2</sup>day）。水蒸氣穿透率為1.5（g/m<sup>2</sup>day）以下時，判定適合作為包裝材料。

【0097】 （5）貼合強度（密封性）

【0098】 針對蒸鍍層，將聚酯雙組分粘合劑（Polyester two-component adhesive）以塗布厚度2μm之方式進行塗布，並於60μm未延伸之PP薄膜上積層，以40°C爐氛進行72小時熟成（aging）後，切出15mm×200mm的大小，使用T型剝離測試機（AGS-100A、（股）島津製作所製造），以拉伸速度300mm/分來測定T型剝離時之密合強度來作為貼合強度。接著，利用與前述相同方法所得之樣本分別以100°C、115°C、125°C的熱水浸漬30分鐘後也進行貼合強度的測定。乾貼合強度為100（gf/15mm）以上、濕貼合強度為100（gf/15mm）以上時，判定適合作為包裝材料。又，將蒸餾水滴落2~3滴於90°剝離時剝離界面，並以綿花棒擦拭剝離界面而保持呈濕潤狀態時，同樣進行評斷濕貼合強度。

【0099】 （6）蒸鍍層側之剝離界面中碳含量比

【0100】 利用X 光光電子能譜法 (XPS) 測定剝離後之蒸鍍層側的剝離界面、表層光。碳含量比較高係指剝離並非在基材與蒸鍍層的界面附近，而意指基材內部發生破裂。

(X 光光電子能譜法 (XPS) 測定條件)

XPS 測定條件

- 裝置：X 光光電子能譜分析裝置 (XPS)
- 製造商/型號：ULVAC-PHI (股) /PHI5000VersaProbe II
- X 線光束直徑 (測定範圍)： $\phi 100\mu\text{m}$

【0101】 [表1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
預處理 製程	脈衝最大電流	A	0.9	0.9	0.9	-	-
	脈衝最大電壓	V	-2000	-2000	-2000	-	-
	脈衝最大功率	W	1800	1800	1800	-	-
	脈衝最大功率密度	W/cm <sup>2</sup>	2.4	2.4	2.4	-	-
	平均功率密度	W/cm <sup>2</sup>	0.24	0.24	0.12	-	0.24
	最大功率密度/平均功率密度比	-	10	10	20	-	-
	duty	%	0.1	0.1	0.05	-	-
	脈衝時間 (T <sub>ON</sub> )	us	500	500	500	-	-
	脈衝遞迴時間 (T <sub>on</sub> +T <sub>off</sub> )	ms	5	5	10	-	-
	頻率	Hz	200	200	100	-	-
	處理時間	s	6.5	4.5	4.5	-	4.5
預處理後 製程之 表面 粗糙度	Ra	nm	1.53	1.14	0.83	0.61	0.73
	Rz	nm	13.0	10.78	8.7	7.54	788
氣相沉 積之 物理	平均氧濃度	原子%	4.9	5.8	7.9	10.5	9.1
	尖峰氧濃度	原子%	8.5	10.0	13.3	18.5	16.2

剝離界面(蒸鍍層側)碳濃度		原子%	87.1	86.2	75.4	0.0	37.7
貼合強度	無水熱處理	乾[gf/15mm]	185	177	154	59	139
		濕[gf/15mm]	170	165	150	8	120
	沸騰試驗(100°C-30分)	乾[gf/15mm]	134	132	120	49	79
		濕[gf/15mm]	130	134	118	10	61
	半蒸餾試驗(115°C-30分)	乾[gf/15mm]	115	109	105	50	68
		濕[gf/15mm]	117	112	104	12	48
	蒸餾器試驗(125°C-30分)	乾[gf/15mm]	114	103	104	0	45
		濕[gf/15mm]	117	114	101	0	22
阻隔性	水熱處理前	氧穿透率(cc/m <sup>2</sup> day)	0.8	0.6	0.7	0.9	0.7
		水蒸氣穿透率(g/m <sup>2</sup> day)	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
	沸騰試驗(100°C-30分)	氧穿透率(cc/m <sup>2</sup> day)	1.5	0.4	0.5	0.9	0.6
		水蒸氣穿透率(g/m <sup>2</sup> day)	1.2	1.2	1.2	1.7	1.2
	半蒸餾試驗(115°C-30分)	氧穿透率(cc/m <sup>2</sup> day)	0.7	0.7	0.8	1.0	0.9
		水蒸氣穿透率(g/m <sup>2</sup> day)	1.0	1.1	1.0	0.9	0.8

【0102】 如表1所示，氧原子的平均濃度為8.0原子%以下之實施例1~3之氣相沉積薄膜係顯示任一個皆有優異貼合強度以及阻隔性。另一方面，未進行預處理製程之比較例1之氣相沉積薄膜係利用水熱處理會大幅降低貼合強度，且阻隔性無法同時擁有。

### 【符號說明】

#### 【0103】

- 1 脈衝電源
- 2 直流電源
- 3 電容器
- 4 開關

5 脈衝單元



202000953

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法

【英文發明名稱】 VAPOR DEPOSITION FILM AND PRODUCTION METHOD

OF VAPOR DEPOSITION FILM

### 【中文】

〔課題〕 提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、一邊用以內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

〔解決手段〕 一種氣相沉積薄膜，係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於基材上；蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用 X 光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為 8.0 原子%以下。

### 【英文】

The present invention provides a vapor deposition film exhibiting excellent adhesiveness allowing a laminated metal film not to be peeled off at hot water treatment of a content (especially in the case of food or the like) while maintaining a barrier property for preventing transmission of oxygen, steam and the like, and a production method of the vapor deposition film. The vapor deposition film comprises a substrate and a vapor deposition layer provided on the substrate, in which the vapor deposition layer comprises a metal and an average concentration of oxygen atoms measured by an X-ray photoelectron spectroscopy in a thickness direction of the vapor deposition layer is 8.0 atomic percent or less.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種氣相沉積薄膜，係包括：

基材；以及

蒸鍍層，係設置於前述基材上；

前述蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用 X 光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為 8.0 原子%以下。

【第2項】 如申請專利圍第1項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述平均濃度為4.0~6.0原子%。

【第3項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中於前述蒸鍍層的厚度方向利用X 光光電子能譜法所測定氧原子的尖峰濃度為15.0原子%以下。

【第4項】 如申請專利圍第1~3項中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中水熱處理後之貼合強度為50gf/15mm以上。

【第5項】 如申請專利圍第1~4項中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中於蒸鍍層側的剝離界面中碳含量比為50原子%以上。

【第6項】 如申請專利圍第1~5項中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述蒸鍍層係含有鋁。

【第7項】 如申請專利圍第1~6項中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述基材為樹脂製基材。

【第8項】 如申請專利圍第1~7項中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中係用以包裝食品之包裝用薄膜。

【第9項】 一種氣相沉積薄膜之製造方法，係具備：

基材；以及

蒸鍍層，係設置於前述基材上；

該製造方法包括：

預處理製程，將前述基材進行電漿處理；以及

氣相沉積製程，前述蒸鍍層形成於前述預處理製程後之基材上；

前述氣相沉積製程係將含有金屬之蒸鍍層形成於前述預處理製程後的基材上；

前述預處理製程係包含以下製程：以最大功率密度為  $0.5\sim 20$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 之脈衝對脈衝遞迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為  $0.15$  以下之方式週期性供給負電極而生成電漿。

【第10項】 如申請專利圍第9項所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中於前述預處理中前述脈衝的最大電流值為  $6.0$  ( $\text{A}$ ) 以下。

【第11項】 如申請專利圍第9或10項所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中前述預處理製程中以原子力顯微鏡所測定前述基材之表面粗糙度為  $R_a$  為  $0.7\sim 2.0\text{nm}$ 、 $R_z$  為  $8.0\sim 20.0\text{nm}$  為止進行前述基材的表面處理。

【發明圖式】

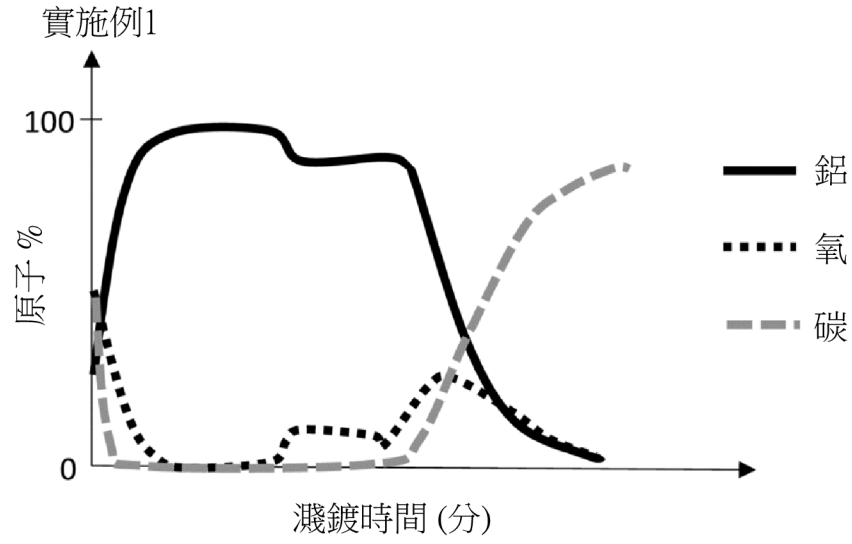


圖 1

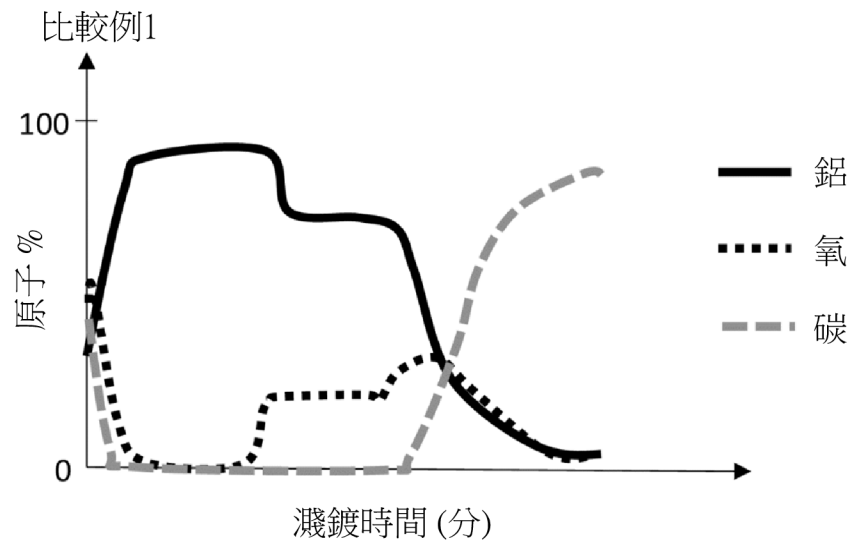


圖 2

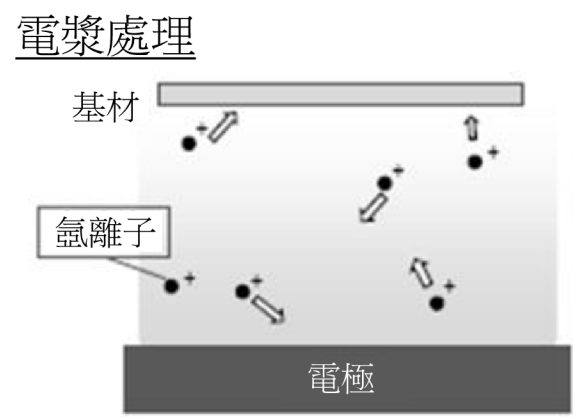


圖 3

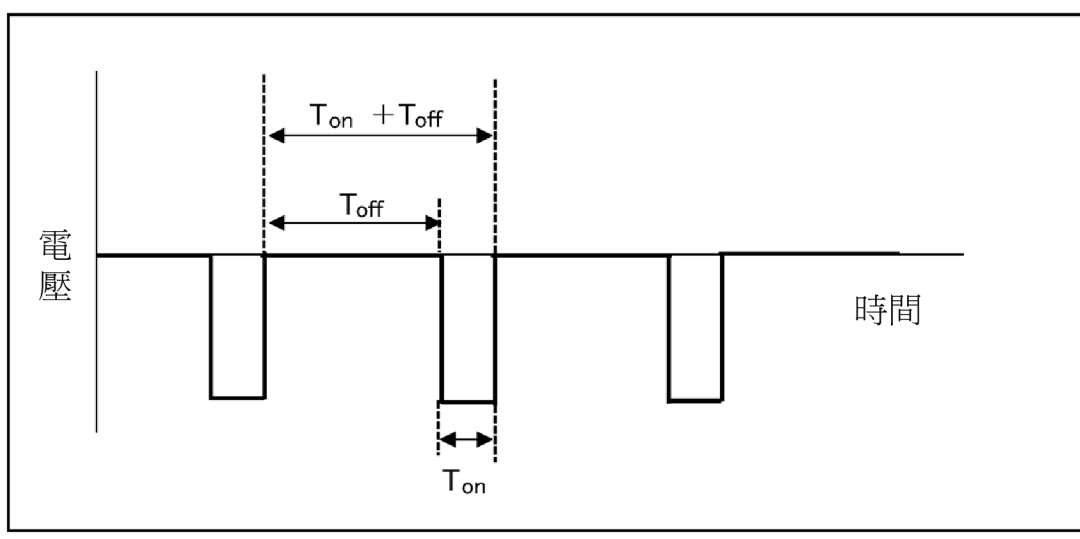


圖 4

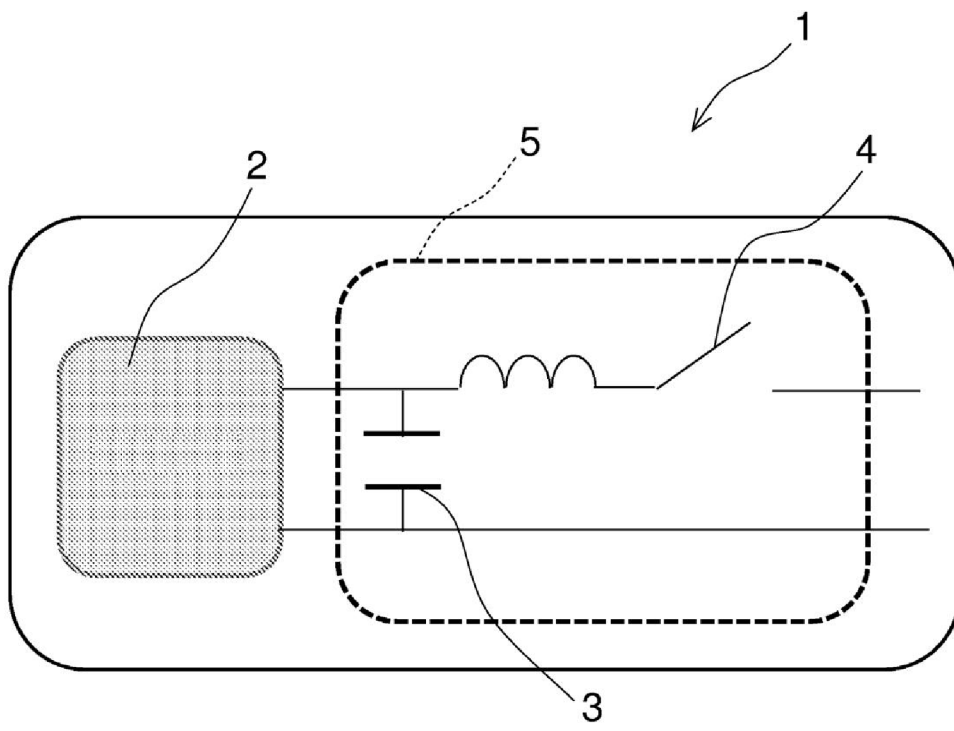


圖 5

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法

【英文發明名稱】 VAPOR DEPOSITION FILM AND PRODUCTION METHOD OF  
VAPOR DEPOSITION FILM

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。更詳細而言，係關於一種阻隔性以及密封性優異之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

【0002】 習知以來，於薄膜的技術領域中，開發有一種包裝食品等之內容物用之各種包裝用薄膜。包裝用薄膜係具有例如用以賦予各種特性之積層金屬膜等之情形。又，前述積層薄膜係需要有用以防止內容物劣化等、用以防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、或用以內容物（尤其是食品等之情形）之水熱處理（hydrothermal treatment）時所積層之金屬膜等剝離之密封性等。

【0003】 作為使金屬膜等積層於基材上之方法，已知有一種使用真空沉積法、DC（直流電）電源、或RF（高頻率）電源之濺鍍法、或將電漿使用於基材表面之IE（離子蝕刻）處理方法（專利文獻1）。

### 【先前技術】

【0004】 專利文獻1：日本特開2004-203022號公報

**【發明內容】**

**【0005】** 〔發明所欲解決之課題〕

**【0006】** 然而，前述任一方法皆存在有於所得積層薄膜（氣相沉積薄膜）之水熱處理後之密封性降低之問題。因此，前述習知之氣相沉積薄膜係具有一邊維持阻隔性，且一邊為了可使用於謀求密封性之領域（例如需要水熱處理之食品領域），故仍存有改善空間。

**【0007】** 本發明係鑑於此種習知情事而研創的發明，其目的在於提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、一邊用以內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及沉積薄膜之製造方法。

**【0008】** 本發明者們經過探討之結果，將含有金屬之蒸鍍層設置於基材上、且蒸鍍層所含氧原子的濃度為既定量以下時，一邊維持氣相沉積薄膜之優異阻隔性、一邊顯示水熱處理後之優異密封性，並完成本發明。又，本發明者們為了使蒸鍍層成上述氧原子濃度，作為預處理，針對設置蒸鍍層之前之基材以負高壓的脈衝成既定的負載比以下之方式施加電極之處理而完成本發明。亦即，為了解除上述課題之本發明之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法中包含以下構成。

**【0009】** 〔用以解決課題之手段〕

**【0010】** （1）一種氣相沉積薄膜，係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於前述基材上；前述蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用X光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為8.0原子%以下。

【0011】 根據上述構成，氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。又，氣相沉積薄膜係於水熱處理中蒸鍍層具優異密封性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等用途）中可被適當地使用。

【0012】 （2）如（1）所記載之氣相沉積薄膜，其中前述平均濃度為4.0~6.0原子%。

【0013】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0014】 （3）如請求項（1）或（2）所記載之氣相沉積薄膜，其中於前述蒸鍍層的厚度方向利用X 光光電子能譜法所測定氧原子的尖峰濃度為15.0原子%以下。

【0015】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0016】 （4）如請求項（1）~（3）中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中水熱處理後之貼合強度為50gf/15mm以上。

【0017】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0018】 （5）如請求項（1）~（4）中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中於蒸鍍層側的剝離界面中碳含量比為50原子%以上。

【0019】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0020】 (6) 如請求項(1)~(5)中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述蒸鍍層係含有鋁。

【0021】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0022】 (7) 如請求項(1)~(6)中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述基材為樹脂製基材。

【0023】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係基材為樹脂製基材。因此，使氣相沉積薄膜使用於樹脂製基材之各個用途(例如食品用容器之包裝薄膜等)中，更可被適當地使用。

【0024】 (8) 如請求項(1)~(7)中任一項所記載之氣相沉積薄膜，其中係用以包裝食品之包裝用薄膜。

【0025】 根據上述構成，氣相沉積薄膜係具優異的阻隔性與密封性，因此使用作為包裝食品用之包裝用薄膜，藉此，可防止氧氣或水蒸氣等之滲透於內容物、亦即食品，且亦使水熱處理後之瑕疵難以產生。

【0026】 (9) 一種氣相沉積薄膜之製造方法，係具備基材；以及蒸鍍層，係設置於前述基材上；且包含：預處理製程，將前述基材進行電漿處理；以及氣相沉積製程，前述蒸鍍層形成於前述預處理製程後之基材上；前述氣相沉積製程係將含有金屬之蒸鍍層形成於前述預處理製程後的基材上；前述預處理製程係包含以下製程：以最大功率密度為 $0.5\sim 20$  ( $W/cm^2$ )之脈衝對脈衝遞迴時間( $T_{on} + T_{off}$ )之脈衝時間( $T_{on}$ )之比率( $T_{on}/T_{on} + T_{off}$ )為 $0.15$ 以下之方式週期性供給負電極而生成電漿。

【0027】 根據上述構成，基材係進行作為預處理製程之前述電漿處理。進行上述預處理之基材係利用後述之氣相沉積製程，將密封性優異的蒸鍍層形成於基材上。又，所得之氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理之用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等之用途）中可被適當地使用。

【0028】 （10）如請求項（9）所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中於前述預處理中前述脈衝的最大電流值為6.0（A）以下。

【0029】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0030】 （11）如請求項（9）或（10）所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中前述預處理製程中以原子力顯微鏡所測定前述基材之表面粗糙度為Ra為0.7~2.0nm、Rz為8.0~20.0nm為止進行前述基材的表面處理。

【0031】 根據上述構成，所得之氣相沉積薄膜係具更優異阻隔性以及密封性。

【0032】 〔發明功效〕

【0033】 如上所述，根據本發明，可提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性一邊用以顯示於內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬膜不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0034】

圖1係顯示本發明之一實施形態之氣相沉積薄膜（鋁蒸鍍層形成於PET基材上），並利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表。

圖2係顯示於未實施預處理製程之PET基材上設置鋁蒸鍍層之氣相沉積薄膜（專利文獻1所記載之氣相沉積薄膜），並利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表。

圖3係用以說明電漿處理之示意圖。

圖4係用以說明於預處理製程中，施加電極之脈衝之示意圖。

圖5係用以說明脈衝電源的構成示意圖。

#### 【實施方式】

【0035】 <氣相沉積薄膜>

【0036】 本發明之一實施形態之氣相沉積薄膜係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於基材上。蒸鍍層係包含金屬。又，金屬層係於厚度方向上利用X光光電子能譜法所測定之氧原子的平均濃度為8.0原子%以下。本實施形態之氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。又，氣相沉積薄膜係於水熱處理中蒸鍍層具優異密封性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等用途）中可被適當地使用。以下針對各個構成進行說明。

【0037】 （基材）

【0038】 基材並未特別限定。基材亦可為後述可形成蒸鍍層之基材。舉例來說，基材為聚對苯二甲酸乙二酯（PET；polyethylene terephthalate）、尼龍、無定向聚丙烯（CPP；unoriented polypropylene）、雙軸定向聚丙烯膜（OPP；Biaxially

oriented polypropylene film)、線型低密度聚乙烯(LLDPE; linear low-density polyethylene)、高密度聚乙烯(HDPE; high density polyethylene)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN; polyethylene naphthalate)、聚烯(COP; polyolefin)、聚碳酸酯(PC; polycarbonate)、聚苯乙烯薄膜、聚醚砜(PES; polyethersulfone)、可分解性樹脂(乳酸BDP)、聚丙烯腈、聚醯亞胺(PI; polyimide)、液晶聚合物(LCP; liquid crystal polymer)、乙烯烯醇(EVOH; ethylene vinyl alcohol)、氟基樹脂(FL; fluorine-based resin)、聚醯胺-醯亞胺(PAI; polyamide imide)、聚芳酯(PAR; polyarylate)、聚烯丙基砜(PASF; Polyallyl sulfone)、聚醚醚酮(PEEK; polyether ether ketone)、聚醚醯亞胺(PEI; polyether imide)、甲基丙烯酸樹脂(PMMA; methacrylic resin)、聚氯乙烯(PVC; polyvinyl chloride)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT; polybutylene terephthalate)等。該等基材中,從所獲得的氣相沉積薄膜具優異阻隔性、且水熱處理後具優異密封性可知,最佳為樹脂製基材,更佳為PET、PP、尼龍,極佳為PET。又,由於基材為樹脂製而使氣相沉積薄膜使用於樹脂製基材之各個用途(例如食品用容器之包裝薄膜等)中,更可被適當地使用。於該等有機聚合物中亦可添加公知的添加劑,例如抗靜電劑、紫外線吸收劑、塑化劑、潤滑劑、著色劑等。

**【0039】** 基材的厚度並未特別限定。舉例來說,基材的厚度最佳為 $5\mu\text{m}$ 以上,更佳為 $8\mu\text{m}$ 以上。又,基材的厚度最佳為 $200\mu\text{m}$ 以下,更佳為 $30\mu\text{m}$ 以下。因基材的厚度為上述範圍內,因此基材於後述預處理(preprocessing)製程或氣相沉積製程中變得難以破損。又,所得之氣相沉積薄膜具有適當的可撓性且容易使用。

【0040】 有關氣相沉積薄膜之製造方法於後述進行說明，本實施形態之基材係作為形成蒸鍍層前之預處理製程，以負高壓的脈衝成既定的負載比（duty ratio）以下之方式施加電極。根據上述方法，基材將變得難以賦予較大熱能且變得難以破損。因此，本實施形態之基材即便為較脆弱的前述薄膜之樹脂薄膜，仍可形成蒸鍍層，且獲得優異阻隔性或密封性之氣相沉積薄膜。

【0041】 本實施形態之基材係最佳為設置於蒸鍍層之表面以既定的表面粗糙度進行加工。亦即，設置蒸鍍層前之基材表面係使用原子力顯微鏡（PSM-0600、（股）島津製作所製造、掃描探針顯微鏡）來進行觀察，於 $1\mu\text{m}$ 平方內部中（但要除去填充劑等之突起物）所測定時之表面粗糙度最佳為以Ra為 $0.7\sim 2.0\text{nm}$ ，Rz為 $8.0\sim 20.0\text{nm}$ 之方式進行加工。基材的表面係以前述表面粗糙度進行加工，藉此氣相沉積薄膜係基材與蒸鍍層之密封性相當優異。

【0042】 （蒸鍍層）

【0043】 蒸鍍層係包含金屬。金屬並未特別限定。舉例來說，金屬係由各種輕金屬、矽、錫、鋅、銻等進行選擇至少其中一種金屬。輕金屬為鋁、鎂、鈹、鈦、鹼金屬、鹼土金屬等。該等金屬中，金屬最佳為鋁、鈦、矽、銅，更佳為鋁。蒸鍍層係由鋁所構成，所得之氣相沉積薄膜係阻隔性以及基材與蒸鍍層之密封性極為優異。

【0044】 本實施形態之蒸鍍層係氧原子的平均濃度為8.0原子%以下。氧原子的平均濃度亦可為8.0原子%以下，最佳為6.0原子%以下。又，氧原子的平均濃度最佳為2.0原子%以上，更佳為4.0原子%以上。

**【0045】** 在此，於本實施形態中，前述氧原子的平均濃度可利用X光光電子能譜法（XPS；X-ray photoelectron spectrometer）所測定。具體而言，氧原子的平均濃度係利用其次之方法進行測定。針對試樣以每30秒進行濺鍍並實施蝕刻處理。之後將詳細說明蝕刻處理。其後，利用X光光電子能譜法（XPS）測定原子濃度（詳細的測定條件如下。）。藉由重覆進行該製程，可測定於厚度方向中氧原子的平均濃度（原子%）、與厚度方向中氧原子之尖峰濃度。此外，在本實施形態中，從氣相沉積表面測的氧含量比的底部至基材與蒸鍍層的界面（interface）為止之領域定義為蒸鍍層。將碳含量比為5原子%的部位定義為基材與蒸鍍層的界面。從氣相沉積表面側的氧含量比的底部計算出氧原子的平均濃度係用以去除蒸鍍層最表面的氧化領域所含的氧氣。

**【0046】** （X光光電子能譜法（XPS）深度方向分析的測定條件）

- 裝置：X光光電子能譜分析裝置（XPS）
- 製造商/型號：ULVAC-PHI（股）/PHI5000VersaProbe II
- X線光束直徑（測定範圍）： $\phi 100\mu\text{m}$

蝕刻條件（從蒸鍍層側朝基材深度方向的濺鍍條件）

- 氬 (Ar) 離子槍加速電壓：4kV
- 蝕刻範圍：3mm×3mm 平方內部
- 蝕刻時間：30秒/1次

**【0047】** 圖1係顯示本實施形態之氣相沉積薄膜（鋁蒸鍍（aluminum vapor deposition）層形成於PET基材），利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表（之後說明實施形態1）。圖2係顯示於未實施預處理製程之PET基材上設

置鋁蒸鍍層之氣相沉積薄膜，利用XPS來測定氧原子的平均濃度之測定結果之圖表（之後說明比較例1）。於圖1以及圖2中，橫軸係顯示濺鍍時間（分），縱軸係顯示原子%。濺鍍時間係從0分至30分。圖1所示為計算出氧原子的平均濃度為4.9原子%。另一方面，圖2所示為計算出氧原子的平均濃度為10.5原子%。

【0048】 如上述，本實施形態之氣相沉積薄膜（圖1）係於蒸鍍層之氧原子的平均濃度較低且為8.0原子%以下。另一方面，未實施預處理製程之氣相沉積薄膜（圖2）係於蒸鍍層之氧原子的平均濃度較高。本實施形態之氣相沉積薄膜係於蒸鍍層之氧原子的平均濃度為8.0原子%以下，藉此就結果而言，與習知氣相沉積薄膜相比，於水熱處理後之氣相沉積薄膜之密封性優異。本實施形態之氣相沉積薄膜係藉由基材表面改質（surface modification），使包含於基材之氧減低，藉此減低氧對蒸鍍層的影響，並推測氣相沉積薄膜的密封性變化。

【0049】 本實施形態之蒸鍍層係於蒸鍍層的厚度方向中，氧原子的尖峰濃度最佳為15.0原子%以下，更佳為13.0原子%以下。又，氧原子的尖峰濃度最佳為7.0原子%以上。本實施形態之氣相沉積薄膜係於蒸鍍層之氧原子的尖峰濃度為上述範圍內，藉此，就結果而言，與習知氣相沉積薄膜相比，於水熱處理後之氣相沉積薄膜之密封性優異。

【0050】 有關氣相沉積薄膜之製造方法於之後進行說明，本實施形態之氣相沉積薄膜係作為預處理製程，以負高壓的脈衝成既定的負載比以下之方式施加電極，於實施上述預處理之基材上形成蒸鍍層。雖機構並未明確，但如上述，本實施形態之氣相沉積薄膜係進行基材的預處理，藉此形成於基材上之蒸鍍層所含氧原子的濃度較利用習知方法所設置之氣相沉積薄膜中所含的氧原子的濃度還

低。接著，雖機構並未明確，但其結果，由於前述氣相沉積薄膜係氣相沉積薄膜所含氧原子的濃度低，因此不僅阻隔性，水熱處理後之密封性亦變得優異。

【0051】 蒸鍍層的厚度並未特別限定。舉例來說，蒸鍍層的厚度最佳為7nm以上，更佳為20nm以上。又，蒸鍍層的厚度最佳為100nm以下，更佳為80nm以下。蒸鍍層的厚度為上述範圍內，所得的蒸鍍層係具優異阻隔性、且具適度地可撓性，容易使用。

【0052】 以上，本實施形態之氣相沉積薄膜係具防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。又，氣相沉積薄膜係具於水熱處理後蒸鍍層之優異密封性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理之用途中可被適當地使用。尤其是，氣相沉積薄膜係包含水熱處理製程（例如殺菌釜滅菌（retort sterilization）製程）之製造方法所製造之食品、或將進食時進行之水熱處理之食品等進行包裝，作為包裝用薄膜可適當地被使用。亦即，氣相沉積薄膜係具優異的阻隔性與密封性，因此使用作為包裝該等食品用之包裝用薄膜，藉此，可防止氧氣或水蒸氣等之滲透於內容物、亦即食品，且亦使水熱處理後之瑕疵難以產生。

【0053】 具體而言，本實施形態之氣相沉積薄膜係於水熱處理（殺菌釜測試、亦即每30分鐘浸漬於125°C的熱水的條件）後，以拉伸速度300mm/分剝離T字的條件，在剝離氣相沉積薄膜時之貼合強度（Laminate strength）可為50gf/15mm以上。貼合強度最佳為50gf/15mm以上，更佳為100gf/15mm以上。

【0054】 又，有關剝離的蒸鍍層，氣相沉積薄膜係於蒸鍍層側之剝離界面中碳含量比最佳為50原子%以上，更佳為80原子%以上。此外，碳含量比係利用

X 光光電子能譜法 (XPS) 來測定剝離後之蒸鍍層側之剝離界面、表面光。碳含量比較高係指非基材與蒸鍍層之界面附近剝離，而意指於基材內部產生斷裂。

(X 光光電子能譜法 (XPS) 測定條件)

XPS測定條件

- 裝置：X 光光電子能譜分析裝置 (XPS)
- 製造商/型號：ULVAC-PHI (股) /PHI5000VersaProbe II
- X 線光束直徑 (測定範圍)： $\phi 100\mu\text{m}$

【0055】 <氣相沉積薄膜之製造方法>

【0056】 本發明之一實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法係由預處理製程以及氣相沉積製程所構成，該預處理製程係將基材進行電漿處理；該氣相沉積製程係將蒸鍍層形成於預處理製程後之基材上。氣相沉積製程為將含有金屬之蒸鍍層形成於預處理製程後之基材上之製程。預處理製程係包含以將最大功率密度 (power density) 為  $0.5\sim 20(\text{W}/\text{cm}^2)$  之脈衝對脈衝遞迴時間 (pulse-recurrence time) ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為 0.15 以下之方式週期性的施加電極而生成電漿之製程。本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法係於預處理製程中，對基材進行前述電漿處理。上述所進行預處理之基材係利用後述氣相沉積製程，於基材上形成密封性優異的蒸鍍層。又，所得之氣相沉積薄膜係具防止氧氣或水蒸氣等滲透之優異的阻隔性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理用途 (例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等之用途) 中可被適當地使用。以下針對各別構成進行說明。此外，於以下說明中，基材與蒸鍍層之詳細說明與上述有關氣相沉積薄膜之實施形態為相同說明。因此，適當地省略

重覆說明。又，圖3係用以說明電漿處理之示意圖。如圖3所示，電漿處理為使用電漿朝基材進行表面處理之處理。

【0057】 (預處理製程)

【0058】 預處理製程係將基材進行電漿處理之製程，包含最大功率密度為 $0.5\sim 20$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 之脈衝對脈衝週迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為 $0.15$ 以下之方式週期性的施加電極而生成電漿之製程。圖4係用以說明於預處理製程中，施加電極之脈衝之示意圖。圖4所示之脈衝為僅使既定的脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 產生負高壓之方波 (square wave)。又，在本實施形態中，其特徵為使每次的既定脈衝週迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 中產生前述方波，且對脈衝週迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為 $0.15$ 以下之方式進行調整。

【0059】 具體而言，首先預處理製程係於真空腔室 (Vacuum chamber) 內，於在導入爐氛氣體 (Atmospheric gas) 下、且在氣壓 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-1}$  Torr之環境下，利用高功率密度的電漿對基材表面實施電漿處理。

【0060】 爐氛氣體並未特別限定。舉例來說，爐氛氣體為惰性氣體 (Noble gas)、氮氣、氧氣、空氣等。該等氣體中，從放電的穩定性或經濟性而言，爐氛氣體最佳為氬 (Ar)。爐氛氣體係導入於真空腔室內的放電空間，利用電極間之放電進行活化。

【0061】 在此，在本實施形態中，最佳為為了產生前述脈衝而使用脈衝電源。圖5係用以說明脈衝電源1的構成示意圖。脈衝電源1係用以將脈衝波形的負電壓施加於電極間之電源，具備脈衝單元5，該脈衝單元5係包含直流電源2、電

容器3、開關4。脈衝電源1係將電容器3所充電之電力作為瞬間負高功率輸出。本實施形態之脈衝係因前述脈衝電源1而以具有既定的靜止區間之脈衝的波形（所謂方波）之方式產生。脈衝的最大功率密度為 $0.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上即可，最佳為 $1.0 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上。又，脈衝的最大功率密度為 $20 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下即可，最佳為 $15 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下。若脈衝的最大功率密度未滿 $0.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 時，將難以產生電子密度（electron density）較高的電漿。另一方面，若最大功率密度超過 $20 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 時，基材將容易損壞。

**【0062】** 脈衝的平均功率密度最佳為 $2.0 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下，較佳為 $1.5 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以下。又，脈衝的平均功率密度最佳為 $0.01 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上，較佳為 $0.1 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ 以上。由於脈衝的平均功率密度為上述範圍內，因此使用前述脈衝並實施預處理而獲得之氣相沉積薄膜係具有更優異的阻隔性以及密封性。

**【0063】** 又，對於脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例最佳為5以上，較佳為10以上。又，對於脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例最佳為200以下，較佳為100以下。由於對於脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例為上述範圍內，因此所得之氣相沉積薄膜係具有更優異的阻隔性以及密封性。

**【0064】** 脈衝的最大電流值最佳為 $6.0 \text{ (A)}$ 以下，更佳為 $4.0 \text{ (A)}$ 以下。又，脈衝的最大電流值最佳為 $0.1 \text{ (A)}$ 以上，更佳為 $0.5 \text{ (A)}$ 以上。由於脈衝的最大電流值為上述範圍內，且使用前述脈衝實施預處理所得之氣相沉積薄膜係具有更優異的阻隔性以及密封性。

**【0065】** 又，脈衝係對脈衝遞迴時間（ $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ）之脈衝時間（ $T_{\text{on}}$ ）之比率（ $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ 、亦稱「負載比」）為0.15以下之方式調整各個脈衝的發生期間

以及連續脈衝間隔。負載比為0.15以下即可，最佳為0.1以下。又，負載比較佳為0.005以上，更佳為0.01以上。負載比若未滿0.15時，基材的預處理需要較長的時間，氣相沉積薄膜的製造效率容易下降。另一方面，若負載比過大時，基材會因脈衝而容易變高溫，且存在有損壞之虞。

【0066】 脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 係以符合前述負載比之方式進行調整即可。舉例來說，脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 較佳為30 $\mu$ 秒以上，更佳為50 $\mu$ 秒以上。又，脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 較佳為1000 $\mu$ 秒以下，更佳為500 $\mu$ 秒以下。由於脈衝時間 ( $T_{on}$ ) 為上述範圍內，因此較容易生成符合前述負載比之脈衝。

【0067】 脈衝的頻率 (脈衝遞迴時間 ( $T_{on} + T_{off}$ )) 係以符合前述負載比之方式進行調整即可。舉例來說，脈衝的頻率較佳為50Hz以上，更佳為100Hz以上。又，脈衝的頻率較佳為1000Hz以下，更佳為500Hz以下。由於脈衝頻率為上述範圍內，因此較容易生成符合前述負載比之脈衝。

【0068】 此外，脈衝的波形並未限定於前述方波。脈衝波形只要符合前述最大功率密度以及負載比，亦可適當地使用其它波形。例如脈衝波形亦可為鋸齒波、三角波等。

【0069】 根據前述預處理製程，基材表面與預處理製程相比，可加工成既定表面粗糙度。具體而言，預處理製程係使用原子力顯微鏡 (PSM-0600、(股)島津製作所製、掃描探針顯微鏡) 來進行觀察，於1 $\mu$ m平方內部中 (但要除去填充劑等之突起物) 所測定時之表面粗糙度最佳為以Ra為0.7~2.0nm，Rz為8.0~20.0nm之方式進行加工。Ra最佳為0.7nm以上，更佳為0.8nm以上。Ra最佳為2.0nm以下，更佳為1.5nm以下。Rz最佳為8.0nm以上，更佳為10nm以上。又，Rz

最佳為20.0nm以下，更佳為15nm以下。由於Ra以及Rz以上述範圍之方式對基材的表面粗糙度進行加工，藉此所得的氣相沉積薄膜係基材與蒸鍍層之密封性極為優異。

【0070】 預處理製程所處理之基材係接著形成蒸鍍層。

【0071】 (氣相沉積製程)

【0072】 氣相沉積製程係將蒸鍍層形成於預處理後之基材上之製程，將含有金屬之蒸鍍層形成於預處理製程後之基材上。

【0073】 氣相沉積製程中，前述金屬氣相沉積於基材上之方法並未特別限定。氣相沉積方法可適當地採用習知已知之真空氣相沉積法、濺鍍法、離子鍍法等之物理氣相沉積法、或化學氣相沉積法。該等方法中，本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法由於生產力較高的原因，因此最佳為利用真空氣相沉積法來設置蒸鍍層。氣相沉積條件係根據蒸鍍層的材料、期望的蒸鍍層的厚度，可適當地採用習知已知的條件。此外，有關氣相沉積金屬時，金屬材料最佳為雜質較少且純度為99重量%以上，更佳為99.5重量%以上。又，金屬材料最佳為顆粒狀、桿狀、平板狀、絲線狀或著使用加工呈坩堝狀 (Crucible) 之物。用以使金屬材料蒸發之加熱方法可使用將金屬材料放入坩堝中進行電阻加熱或高頻加熱之方式、進行電子束加熱方法、將金屬材料放入氮化硼等之陶瓷製之板材後進行直接電阻加熱之方法等、使用眾所已知方法。使用真空氣相沉積之坩堝較理想為碳製，亦可為氧化鋁 (alumina)、氧化鎂 (Magnesia)、氧化鈦 (Titania)、氧化鈹 (Beryllia) 性之坩堝。

【0074】 藉由進行氣相沉積製程可製成蒸鍍層形成於基材之氣相沉積薄膜。所得之氣相沉積薄膜係如上所述，機制雖不明確，但於蒸鍍層中利用X光光電子能譜法（XPS）所測定之氧原子的平均濃度會為8.0原子%以下。亦即，利用本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法所製成之氣相沉積薄膜係因前述預處理製程而進行基材的預處理，且利用習知的方法使形成於基材上之含有蒸鍍層之氧原子的濃度較設置於氣相沉積薄膜上所含的氧原子的濃度變得還更低。接著，其結果，前述之氣相沉積薄膜不僅有阻隔性、亦於水熱處理後之密封性也優異。

【0075】 以上，根據本實施形態之氣相沉積薄膜之製造方法，基材係進行作為預處理製程之前述電漿處理。進行上述預處理之基材係利用後述之氣相沉積製程，將密封性優異的蒸鍍層形成於基材上。又，所得之氣相沉積薄膜係有防止氧氣或水蒸氣等之滲透之優異阻隔性。因此，氣相沉積薄膜係謀求阻隔性、且於需要水熱處理之用途（例如需要水熱處理之食品用的包裝薄膜等之用途）中可被適當地使用。

【0076】 [實施例]

【0077】 以下，藉由實施例可對本發明更具體的進行詳細說明。本發明並未限定於該等實施例。此外，只要並未特別限定，其「%」意指「質量%」，其「部」意指「質量部」。

【0078】 <實施例 1>

【0079】 將雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯（Biaxially stretched polyethylene terephthalate）薄膜（TEIJIN FILM SOLUTION（股）製「TETORON」（註冊商標）HPE、厚度12 $\mu$ m）作為基材，在真空腔室內，於基材上使用高壓脈

衝電源，在以下預處理條件下進行Ar電漿處理（預處理製程）。其次，使用電阻加熱式氣相沉積機進行鋁的真空氣相沉積（氣相沉積製程）。真空氣相沉積係將顆粒狀鋁（純度99.99%）填入碳坩堝，一邊進行鋁的熱熔一邊使其蒸發，形成膜厚80nm的鋁膜（蒸鍍層）。

（預處理條件）

脈衝最大功率密度：2.4 (W/cm<sup>2</sup>)

脈衝平均功率密度：0.24 (W/cm<sup>2</sup>)

對脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例：10.0

脈衝最大電流值：0.9 (A)

脈衝遞迴時間 (T<sub>on</sub> + T<sub>off</sub>)：5ms

脈衝時間 (T<sub>on</sub>)：500μs

負載比：0.10

頻率：200Hz

脈衝波形：方波

預處理的時間：6.5 (秒)

**【0080】** <實施例2>

**【0081】** 除了預處理時間以4.5秒之方式進行處理以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

**【0082】** <實施例3>

**【0083】** 除了下列預處理條件變更以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

(預處理條件)

脈衝最大功率密度：2.4 (W/cm<sup>2</sup>)

脈衝平均功率密度：0.12 (W/cm<sup>2</sup>)

對脈衝的平均功率密度之最大功率密度之比例：20.0

脈衝最大電流值：0.9 (A)

脈衝遞迴時間 (T<sub>on</sub> + T<sub>off</sub>)：10ms

脈衝時間 (T<sub>on</sub>)：500μs

負載比：0.05

頻率：100Hz

脈衝波形：方波

預處理的時間：4.5 (秒)

**【0084】** <比較例1>

**【0085】** 除了未進行預處理以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

**【0086】** <比較例2>

**【0087】** 除了將預處理製程利用非脈衝之穩定的直流電進行Ar電漿處理以外，皆與實施例1相同方法來製成氣相沉積薄膜。

(預處理條件)

平均功率密度：0.24 (W/cm<sup>2</sup>)

直流電壓：2 (kV)

直流電流：0.1 (A)

預處理的時間：4.5（秒）

【0088】 關於實施例1~3以及比較例1~2中所得預處理製程後之基材（比較例1為未實施預處理製程之基材）以及所得之氣相沉積薄膜，依照以下方法進行各種評斷。結果顯示於表1。

【0089】 （1）蒸鍍層中的氧含量比

【0090】 以下方條件所測定之蒸鍍層所含的氧含量比。氧含量比係以蒸鍍層中氧的最少氧比（Oxygen ratio）作為基線。

X 光光電子能譜法（XPS）深度方向分析的測定條件

XPS 測定條件

- 裝置：X 光光電子能譜分析裝置（XPS）
- 製造商/型號：ULVAC-PHI（股）/PHI5000VersaProbe II
- X 線光束直徑（測定範圍）： $\phi 100\mu\text{m}$

蝕刻條件（從 A1 蒸鍍層測朝基材深度方向濺鍍條件）

- Ar 離子槍加速電壓：4kV
- 蝕刻範圍：3mm×3mm 平方內部
- 蝕刻時間：30 秒/1 次

【0091】 （2）基材表面粗糙度

【0092】 使用掃描探針顯微鏡（AFM）（PSM-9600、（股）島津製作所製）來測定預處理製程後之基材表面粗糙度（Ra以及Rz、nm）。

【0093】 （3）氧氣阻隔性

【0094】 以JIS K 7126-2作為基準，使用氧氣穿透率（oxygen transmission rate）測定裝置（OX-TRAN2/20、MODERN CONTORLS公司製造）來測定氧氣穿透率（cc/m<sup>2</sup>day）。氧氣穿透率為1.2（cc/m<sup>2</sup>day）以下時，判定適合作為包裝材料。

【0095】 （4）水蒸氣阻隔性

【0096】 以JIS K 7129B作為基準，使用水蒸氣穿透率測定裝置（Permatran-W3/31、MODERN CONTORLS公司製造）來測定水蒸氣穿透率（g/m<sup>2</sup>day）。水蒸氣穿透率為1.5（g/m<sup>2</sup>day）以下時，判定適合作為包裝材料。

【0097】 （5）貼合強度（密封性）

【0098】 針對蒸鍍層，將聚酯雙組分粘合劑（Polyester two-component adhesive）以塗布厚度2μm之方式進行塗布，並於60μm未延伸之PP薄膜上積層，以40°C爐氛進行72小時熟成（aging）後，切出15mm×200mm的大小，使用T型剝離測試機（AGS-100A、（股）島津製作所製造），以拉伸速度300mm/分來測定T型剝離時之密合強度來作為貼合強度。接著，利用與前述相同方法所得之樣本分別以100°C、115°C、125°C的熱水浸漬30分鐘後也進行貼合強度的測定。乾貼合強度為100（gf/15mm）以上、濕貼合強度為100（gf/15mm）以上時，判定適合作為包裝材料。又，將蒸餾水滴落2~3滴於90°剝離時剝離界面，並以綿花棒擦拭剝離界面而保持呈濕潤狀態時，同樣進行評斷濕貼合強度。

【0099】 （6）蒸鍍層側之剝離界面中碳含量比

【0100】 利用X 光光電子能譜法（XPS）測定剝離後之蒸鍍層側的剝離界面、表層光。碳含量比較高係指剝離並非在基材與蒸鍍層的界面附近，而意指基材內部發生破裂。

（X 光光電子能譜法（XPS）測定條件）

XPS 測定條件

- 裝置：X 光光電子能譜分析裝置（XPS）
- 製造商/型號：ULVAC-PHI（股）/PHI5000VersaProbe II
- X 線光束直徑（測定範圍）：φ100μm

【0101】 [表1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
預處理 製程	脈衝最大電流	A	0.9	0.9	0.9	-	-
	脈衝最大電壓	V	-2000	-2000	-2000	-	-
	脈衝最大功率	W	1800	1800	1800	-	-
	脈衝最大功率密度	W/cm <sup>2</sup>	2.4	2.4	2.4	-	-
	平均功率密度	W/cm <sup>2</sup>	0.24	0.24	0.12	-	0.24
	最大功率密度/平均功率密度比	-	10	10	20	-	-
	duty	%	0.1	0.1	0.05	-	-
	脈衝時間（T <sub>ON</sub> ）	us	500	500	500	-	-
	脈衝遞迴時間（T <sub>on</sub> +T <sub>off</sub> ）	ms	5	5	10	-	-
	頻率	Hz	200	200	100	-	-
	處理時間	s	6.5	4.5	4.5	-	4.5
預處理後 製程之 表面 粗糙度	Ra	nm	1.53	1.14	0.83	0.61	0.73
	Rz	nm	13.0	10.78	8.7	7.54	788
氣相沉積 之物理	平均氧濃度	原子%	4.9	5.8	7.9	10.5	9.1
	尖峰氧濃度	原子%	8.5	10.0	13.3	18.5	16.2

剝離界面(蒸鍍層側)碳濃度		原子%	87.1	86.2	75.4	0.0	37.7
貼合強度	無水熱處理	乾[gf/15mm]	185	177	154	59	139
		濕[gf/15mm]	170	165	150	8	120
	沸騰試驗(100°C-30分)	乾[gf/15mm]	134	132	120	49	79
		濕[gf/15mm]	130	134	118	10	61
	半蒸餾試驗(115°C-30分)	乾[gf/15mm]	115	109	105	50	68
		濕[gf/15mm]	117	112	104	12	48
蒸餾器試驗(125°C-30分)	乾[gf/15mm]	114	103	104	0	45	
	濕[gf/15mm]	117	114	101	0	22	
阻隔性	水熱處理前	氧穿透率(cc/m <sup>2</sup> day)	0.8	0.6	0.7	0.9	0.7
		水蒸氣穿透率(g/m <sup>2</sup> day)	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
	沸騰試驗(100°C-30分)	氧穿透率(cc/m <sup>2</sup> day)	1.5	0.4	0.5	0.9	0.6
		水蒸氣穿透率(g/m <sup>2</sup> day)	1.2	1.2	1.2	1.7	1.2
	半蒸餾試驗(115°C-30分)	氧穿透率(cc/m <sup>2</sup> day)	0.7	0.7	0.8	1.0	0.9
		水蒸氣穿透率(g/m <sup>2</sup> day)	1.0	1.1	1.0	0.9	0.8

【0102】 如表1所示，氧原子的平均濃度為8.0原子%以下之實施例1~3之氣相沉積薄膜係顯示任一個皆有優異貼合強度以及阻隔性。另一方面，未進行預處理製程之比較例1之氣相沉積薄膜係利用水熱處理會大幅降低貼合強度，且阻隔性無法同時擁有。

### 【符號說明】

#### 【0103】

- 1 脈衝電源
- 2 直流電源
- 3 電容器
- 4 開關

5 脈衝單元

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法

【英文發明名稱】 VAPOR DEPOSITION FILM AND PRODUCTION METHOD

OF VAPOR DEPOSITION FILM

### 【中文】

〔課題〕 提供一種一邊維持防止氧氣或水蒸氣等之滲透之阻隔性、一邊用以內容物（尤其為食品等之情形）之水熱處理時所積層之金屬不剝離之優異密封性之氣相沉積薄膜以及氣相沉積薄膜之製造方法。

〔解決手段〕 一種氣相沉積薄膜，係具備：基材；以及蒸鍍層，係設置於基材上；蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用 X 光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為 8.0 原子%以下。

### 【英文】

The present invention provides a vapor deposition film exhibiting excellent adhesiveness allowing a laminated metal film not to be peeled off at hot water treatment of a content (especially in the case of food or the like) while maintaining a barrier property for preventing transmission of oxygen, steam and the like, and a production method of the vapor deposition film. The vapor deposition film comprises a substrate and a vapor deposition layer provided on the substrate, in which the vapor deposition layer comprises a metal and an average concentration of oxygen atoms measured by an X-ray photoelectron spectroscopy in a thickness direction of the vapor deposition layer is 8.0 atomic percent or less.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種氣相沉積薄膜，係包括：

基材；以及

蒸鍍層，係設置於前述基材上；

前述蒸鍍層係含有金屬，於厚度方向利用 X 光光電子能譜法測定氧原子的平均濃度為 8.0 原子%以下。

【第2項】 如申請專利圍第1項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述平均濃度為4.0~6.0原子%。

【第3項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中於前述蒸鍍層的厚度方向利用X 光光電子能譜法所測定氧原子的尖峰濃度為15.0原子%以下。

【第4項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中水熱處理後之貼合強度為50gf/15mm以上。

【第5項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中於蒸鍍層側的剝離界面中碳含量比為50原子%以上。

【第6項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述蒸鍍層係含有鋁。

【第7項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中前述基材為樹脂製基材。

【第8項】 如申請專利圍第1或2項所記載之氣相沉積薄膜，其中係用以包裝食品之包裝用薄膜。

【第9項】 一種氣相沉積薄膜之製造方法，係具備：

基材；以及

蒸鍍層，係設置於前述基材上；

該製造方法包括：

預處理製程，將前述基材進行電漿處理；以及

氣相沉積製程，前述蒸鍍層形成於前述預處理製程後之基材上；

前述氣相沉積製程係將含有金屬之蒸鍍層形成於前述預處理製程後的基材上；

前述預處理製程係包含以下製程：以最大功率密度為  $0.5\sim 20$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) 之脈衝對脈衝遞迴時間 ( $T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 之脈衝時間 ( $T_{\text{on}}$ ) 之比率 ( $T_{\text{on}}/T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ ) 為  $0.15$  以下之方式週期性供給負電極而生成電漿。

【第10項】 如申請專利圍第9項所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中於前述預處理中前述脈衝的最大電流值為  $6.0$  ( $\text{A}$ ) 以下。

【第11項】 如申請專利圍第9或10項所記載之氣相沉積薄膜之製造方法，其中前述預處理製程中以原子力顯微鏡所測定前述基材之表面粗糙度為  $R_a$  為  $0.7\sim 2.0\text{nm}$ 、 $R_z$  為  $8.0\sim 20.0\text{nm}$  為止進行前述基材的表面處理。