

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016149 A1

(51) 国際特許分類: **B65D 1/00**, C08J 7/06, C23C 16/27

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07057

(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 16 日 (16.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱商事プラスチック株式会社 (MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-8535 東京都品川区西五反田 1 丁目 27 番 2 号 五反田富士ビル Tokyo (JP). 株式会社 ユーテック (YOUTEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒270-0156 千葉県流山市大字西平井 956 番地の 1 Chiba (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浜 研一 (HAMA, Kenichi) [JP/JP]. 鹿毛 剛 (KAGE, Tsuyoshi) [JP/JP];

〒141-8535 東京都品川区西五反田 1 丁目 27 番 2 号 五反田富士ビル 三菱商事プラスチック株式会社内 Tokyo (JP). 小林 巧 (KOBAYASHI, Takumi) [JP/JP]; 〒270-0156 千葉県流山市大字西平井 956 番地の 1 株式会社 ユーテック内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 鷗田 将, 外 (TOKITA, Susumu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 12 号 第二興業ビル 8 階 TIO 知財総合事務所 Tokyo (JP).

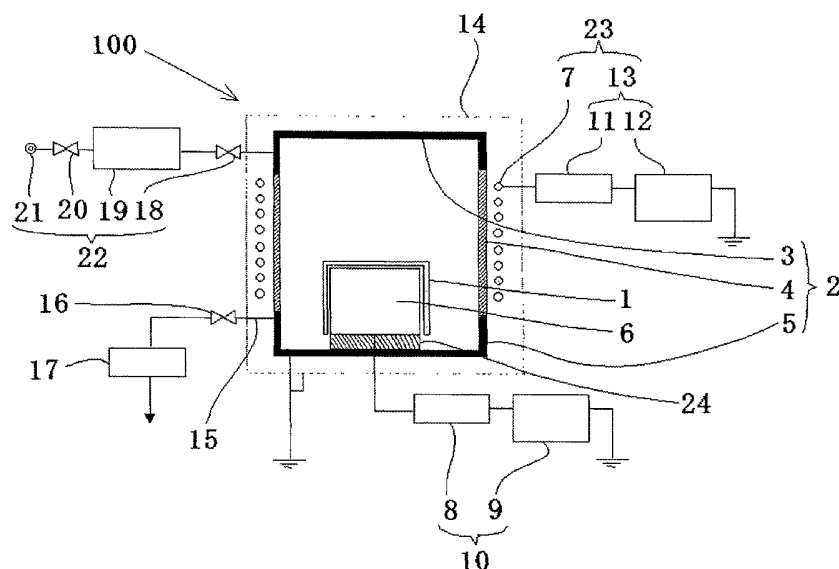
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有]

(54) Title: SYSTEM FOR PRODUCING DLC FILM COATED PLASTIC CONTAINER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置及びその容器の製造方法



(57) Abstract: A apparatus for forming a high quality DLC film on the outer wall face of a container with high productivity by combining a high frequency capacitive coupling discharge system and an ICP system effectively and through a filming mechanism different from those of respective systems, and a method for producing the container. The inventive production system (100) for forming a DLC film on the outer wall face of a plastic container (1), characterized by comprising a vacuum chamber (2) for storing a plastic container, a high frequency bias electrode (6) disposed in the vacuum chamber while touching the inner wall face of the plastic container or in the proximity

[続葉有]



WO 03/016149 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：
— 国際調査報告書

of the inner wall face, a high frequency output supply means (10) connected with the bias electrode to generate a self-bias voltage on the outer wall face of the plastic container, an ICP generating means (23) disposed such that the outer wall face of the plastic container is exposed to material gas based plasma in the vacuum chamber, and a material gas supply means (22) for introducing a material gas into the vacuum chamber.

(57) 要約:

本発明は、高周波容量結合式放電方式と I C P 方式を効果的に組み合わせ、各方法の製膜メカニズムとは異なる製膜メカニズムにより、高品質の D L C 膜を生産性良く、容器の外壁面に製膜することができる製造装置、その容器の製造方法を提供する。

本発明の製造装置(100)は、プラスチック容器(1)の外壁面に D L C 膜を製膜する装置において、プラスチック容器を収納するための真空チャンバ(2)と、プラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位置するように真空チャンバ内に設置した高周波バイアス電極(6)と、プラスチック容器の外壁面に自己バイアス電圧が発生するように高周波バイアス電極に接続した高周波出力供給手段(10)と、プラスチック容器の外壁面が真空チャンバ内の原料ガス系プラズマに曝されるように設置した I C P 発生手段(23)と、真空チャンバ内に原料ガスを導入する原料ガス供給手段(22)とを具備することを特徴とする。

明 細 書

D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置及びその容器の製造方法

5 技術分野

本発明は、プラズマ C V D (Chemical Vapor Deposition、化学気相成長) 法によってプラスチック容器の外壁面に D L C (ダイヤモンドライクカーボン) 膜を製膜する装置であって、特にプラズマ密度制御手段である誘導結合プラズマ (I C P) とイオンエネルギー制御手段である高周波 (R F) を同時に使用して、水分・ガスバリア性の観点から高品質の D L C 膜を高速で製膜させることが可能な D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置に関する。また本発明は、上記 D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造方法に関する。

15 背景技術

炭酸飲料や高果汁飲料容器等の容器としてガスバリア性等の向上の目的でプラスチック容器の内壁面に D L C 膜を製膜するために、プラズマ C V D 法を用いた製膜装置が、特開平 8 - 5 3 1 1 7 号公報に開示されている。この D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置は高周波容量結合式放電方式を採用し、次の特徴を有する。すなわち、容器を収容する空所を有しこの空所が真空室を形成するとともに空所の内壁部が収容される容器の外形とほぼ相似形に形成された中空状の外部電極と、この外部電極の空所内に容器が収容された際にこの容器の口部が当接されるとともに外部電極を絶縁する絶縁部材と、接地され外部電極の空所内に収容された容器の内側に容器の口部から挿入される内部電極と、外部電極の空所内に連通されて空所内の排気を行なう排気手段と、外部

電極の空所内に收容された容器の内側に原料ガスを供給する供給手段と、外部電極に接続された高周波電源と、を備えていることを特徴とする。上記公報では、プラズマ発生エネルギー源として高周波を使用している。高周波は慣用語であるが、一般に $100\text{ kHz} \sim 1000\text{ MHz}$ の電磁波である。上記公報では具体的な周波数の記載はない。なお、一般的に高周波は工業用周波数である 13.56 MHz が使用される。

上記公報では、チャンバ内を $10^{-2} \sim 10^{-5}\text{ Torr}$ に真空引きした後、原料ガスを導入して $0.5 \sim 0.001\text{ Torr}$ に調節して、高周波電力を例えば $50 \sim 1000\text{ W}$ 印加して、プラスチック容器内壁面に DLC 膜を製膜している。DLC 膜の膜厚は $0.05 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ となるように形成する。

発明の開示

上記技術はプラスチック容器の内壁面に DLC 膜を製膜する技術であるが、下記のような問題が解決されずにいる。すなわち、一般に高周波容量結合式放電方式ではプラズマ密度が 10^9 cm^{-3} までとプラズマ密度を上げることができず、プラズマ密度の制御とイオンエネルギーの制御を独立にすることもできない。プラズマ密度を上げるために高周波を高出力にするとイオン衝突が多発し、エッチング効果も大きくなる。したがって高周波容量結合式放電方式では製膜速度を速くすることができない。このため短時間に大量の容器に DLC 膜コーティングを行なう場合には、生産効率を別手段で上げる必要がある。また、自己バイアス電圧がプラスチック容器壁面にかかり、プラズマ化した原料がプラスチック容器壁面に引き寄せられ、イオン衝撃が生ずる。比較的緻密な DLC 膜が得られる反面、イオンエネルギーの制御が適切にできずイオン衝撃が大きく、プラスチックが昇温して熱膨張差による内部応力が発生し

て微細クラックが生じ得る。この微細クラックは、水分・ガスバリア性の低下、プラスチック容器の洗浄による膜剥離の発生の原因となる。

本発明者らは、上記の製造方法が有する特有の問題を解決すべく鋭意研究した結果、高周波容量結合式放電方式と I C P 方式を効果的に組み合わせることで上記製法の製膜メカニズムとは異なる、高品質膜を生産性良く製膜する製膜メカニズムを発見し、本発明を完成させた。すなわちこの製膜メカニズムとは、プラズマ密度制御手段である I C P とイオンエネルギー制御手段である高周波を同時に使用して、I C P 方式で発生させた $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ の高密度の原料系プラズマによって生ずるイオンを、高周波に起因する自己バイアス電圧によって、プラスチック容器の外壁面に強制的に引付けて D L C 膜を製膜するメカニズムである。この製膜メカニズムは、I C P 方式を単独で使用した製造方法とも異なるものである。すなわち、I C P 方式はプラズマ密度を $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ と高密度にでき、高濃度のイオン化された原料をプラスチック表面に供給することができるため、高周波による自己バイアス電圧をかけることなく、I C P 方式のみでも製膜速度を速くすることができる。しかし、プラスチック容器壁面に自己バイアス電圧がかからないため、イオン化した原料がプラスチック表面に引き寄せられることもなく、イオン衝撃も生じないため、緻密な D L C 膜が得られにくい。したがって、高周波容量結合式放電方式で製膜した D L C 膜よりも水分・ガスバリア性が低い。また高周波容量結合式放電方式と同等の水分・ガスバリア性を確保するためには、膜厚を厚くする必要がある。したがって、プラズマ密度制御手段である I C P とイオンエネルギー制御手段である高周波とを同時に使用することによってのみ、高品質膜を生産性良く製膜することができる。

本発明の第一目的は、プラズマ密度制御手段である I C P とイオン

エネルギー制御手段である高周波を同時に使用することによって、プラスチック容器の外壁面に均一にDLC膜を製膜することが可能であること、被製膜物質であるプラスチック容器に多大な熱的負荷を与えず、膜の微細クラックの発生を抑止すること、及び緻密なDLC膜を速い製膜速度で製膜することができるDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置を提供することである。

ここで本発明のDLC膜とは、iカーボン膜又は水素化アモルファスカーボン膜($a-C:H$)と呼ばれる膜のことであり、硬質炭素膜も含まれる。またDLC膜は、アモルファス状の炭素膜であり、 SP^3 結合及び SP^2 結合も有する。またケイ素Si元素を含有したDLC膜も含む。

本発明でいう緻密なDLC膜とは、密度が大きいという観点ではなく、水分子(水蒸気)並びに、酸素、水素、二酸化炭素、窒素又は有機分子等の気体分子ガスの膜中への溶解度係数と気体分子の拡散係数の積が小さいDLC膜を意味する。

また、本発明でいう水分・ガスバリア性とは、水分バリア性(水蒸気バリア性)と上記気体分子ガスのガスバリア性を同時に有する性質で、上記の気体分子の膜中への溶解度係数と気体分子の拡散係数の積(緻密性)、膜の微細クラック量及び膜厚によって決まる性質をいう。水分・ガスバリア性の観点から、理想的なDLC膜とは、緻密であること、膜のクラック量が少ないこと及び膜厚が所定厚さ範囲内にあることを満たすものである。緻密で且つ膜のクラック量が少なければ、必要な膜厚を小さくすることができる。なお、一般的に膜厚が小さ過ぎるとプラスチック表面をすべて被覆することができず、膜厚が大き過ぎると膜の内部応力が大きくなり、しかもプラスチックの柔軟性に追随出来なくなる。本発明では、DLC膜の膜厚は、 $30 \sim 3000 \text{ \AA}$ 、好ましくは、 $50 \sim$

1 0 0 0 Åである。

本発明の第二の目的は、上記の製造装置において、製膜対象であるプラスチック容器が例えば複数の内容物を独立に収容可能とする間仕切板を備えた形状であるときにも、容器外壁面にDLC膜コーティング可能
5 である高周波バイアス電極の電極構造を有するDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置を提供することである。

本発明の第三の目的は、ICPコイルに高周波出力を供給して真空チャンバ内にICP誘導結合による原料ガス系プラズマを発生させると同時に、高周波バイアス電極に高周波出力を供給してプラスチック容器
10 の外壁面に自己バイアス電圧を発生させることにより、原料ガス系のイオンをプラスチック容器の外壁面に引付けて、被製膜物質であるプラスチック容器に多大な熱的負荷を与えないで膜の微細クラックの発生を抑止し、さらに緻密なDLC膜を高い製膜速度で均一に容器外壁面に製膜
15 することが出来るDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

本発明の第四の目的は、製膜対象であるプラスチック容器が例えば複数の内容物を独立に収容可能とする間仕切板を備えた形状であるときにも、容器外壁面にDLC膜コーティング可能なDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することである。

20

上記の各目的を達成させるための解決手段は、次の通りである。

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壁面にDLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜を製膜する装置において、

25

前記プラスチック容器を収納するための真空チャンバと、

前記プラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位

6

置するように前記真空チャンバ内に設置した高周波バイアス電極と、

前記プラスチック容器の外壁面に自己バイアス電圧が発生するように
前記高周波バイアス電極に接続した高周波出力供給手段と、

前記プラスチック容器の外壁面が真空チャンバ内の原料ガス系プラズ
5 マに曝されるように設置した I C P（誘導結合プラズマ）発生手段と、

前記真空チャンバ内に前記原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、

を具備することを特徴とする。本発明により、プラズマ密度制御手段
である I C P とイオンエネルギー制御手段である高周波を同時に使用可
能とすることによって、プラスチック容器の外壁面に均一に D L C 膜を
10 製膜することが可能であること、被製膜物質であるプラスチック容器に
多大な熱的負荷を与えず、膜の微細クラックの発生を抑止すること、及
び緻密な D L C 膜を速い製膜速度で製膜することができる D L C 膜コー
ティングプラスチック容器の製造装置を提供することができた。

また、この製造装置において、前記高周波バイアス電極は、間仕切板
15 を備えたプラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位
置する電極構造に形成したことをも特徴とする。本発明により、上記の
製造装置において、製膜対象であるプラスチック容器が例えば複数の内
容物を独立に収容可能とする間仕切板を備えた形状であるときにも、容
器外壁面に D L C 膜コーティング可能である高周波バイアス電極の電極
20 構造を有する D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置を提供
することができた。

本発明に係る D L C 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外壁面に D L C 膜を製膜する D L C 膜コーティング
プラスチック容器の製造方法において、

25 真空チャンバに前記プラスチック容器を収納し、該真空チャンバ内に
設置した高周波バイアス電極を該プラスチック容器の内壁面と接するか

又は該内壁面の近傍に位置するようにセットした後、

前記真空チャンバ内に原料ガスを供給し、

I C P コイルに高周波出力を供給して前記真空チャンバ内に I C P 誘導結合による前記原料ガス系プラズマを発生させると同時に、前記高周波バイアス電極に高周波出力を供給して前記プラスチック容器の外壁面に自己バイアス電圧を発生させることにより、該プラスチック容器の外壁面に D L C 膜を製膜することを特徴とする。本発明により、I C P コイルに高周波出力を供給して真空チャンバ内に I C P 誘導結合による原料ガス系プラズマを発生させると同時に、高周波バイアス電極に高周波出力を供給してプラスチック容器の外壁面に自己バイアス電圧を発生させたので、原料ガス系のイオンをプラスチック容器の外壁面に引付けて、被製膜物質であるプラスチック容器に多大な熱的負荷を与えないで膜の微細クラックの発生を抑止し、さらに緻密な D L C 膜を高い製膜速度で均一に容器外壁面に製膜することが出来る D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することができた。

また、この製造方法において、前記プラスチック容器は、間仕切板を備えたプラスチック容器であり、前記高周波バイアス電極は該間仕切板を備えたプラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位置する電極構造であることをも特徴とする。本発明により、製膜対象であるプラスチック容器が例えば複数の内容物を独立に収容可能とする間仕切板を備えた形状であるときにも、容器外壁面に D L C 膜コーティング可能な D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造方法を提供することができた。

本発明におけるプラスチック容器の外壁面とは開口部（口部）を除く外気との接触面をいい、内壁面とは外壁面と表裏関係にある面をいう。したがって、間仕切板の表裏面は内壁面に含まれない。

5 なお、前述した製造装置において、自己バイアス用高周波出力供給手段は自己バイアス電圧を生じさせるだけでなくプラズマも発生させ得るが、自己バイアス用高周波出力供給手段のプラズマ発生は、あくまでもプラズマ発生手段である I C P 発生手段の補助手段に過ぎない。製造方法においても、自己バイアス用高周波出力供給によるのプラズマ発生は補助的なものである。

また、プラスチック容器の外壁面がプラズマから離れることなく、プラズマ発生空間に接するようにしたほうが好ましい。

10 本発明においてプラスチック容器の外壁面に発生する自己バイアス電圧は、製膜圧力及び電極とその対向電極との面積比に依存して正負のいずれも取り得るが、外壁面に負の自己バイアス電圧をかける方が好ましい。

図面の簡単な説明

15 図 1 は、本発明に係る D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置の一形態を示す概念図である。

図 2 は、複数の内容物を独立に収容可能とするための間仕切板を備えたプラスチック容器の一形態を示す図であり、(a)は、3つの空間を具備する容器、(b)は6つの空間を具備する容器である。

20 図 3 は、高周波バイアス電極の電極構造の一形態を示す概念図であり、(a)は図 2 (a)の容器に対応した電極構造、(b)は図 2 (b)の容器に対応した電極構造、を示す図である。

図 4 は、本発明に係る D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置であって、真空チャンバの別形態を示す概念図である。

25 図 5 は、本発明に係る D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置の別形態を示す概念図である。

図中の符号の説明は次の通りである。1 プラスチック容器、2, 3 3, 4 1 真空チャンバ、3 真空チャンバ上部、4 真空チャンバ胴部、5 真空チャンバ下部、2 4, 4 2 絶縁体、6, 3 1 高周波バイアス電極、7, 3 4, 4 3 ICPコイル、8, 1 1 インピーダンス整合器（マッチングユニット）、9, 1 2 高周波電源、10 自己バイアス用高周波出力供給手段、13 ICP用高周波出力供給手段、23 ICP発生手段、14 シールドボックス、16, 18, 20 真空バルブ、19 マスフローコントローラー、21 原料ガス供給源、22, 35 原料ガス供給手段、15, 36 配管、17 真空ポンプ、32 対向電極、61 間仕切板、100, 200, 300 D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置、である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態・実施例に限定して解釈されない。

15 実施の一形態を図1に基づいて説明する。

本発明に係るD L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置100は、プラスチック容器1を収納するための真空チャンバ2と、プラスチック容器1の内壁面と接するか又は内壁面の近傍に位置するように真空チャンバ2内に設置した高周波バイアス電極6と、プラスチック容器20 1の外壁面に自己バイアス電圧が発生するように高周波バイアス電極6に接続した高周波出力供給手段10と、プラスチック容器1の外壁面が真空チャンバ2の原料ガス系プラズマに曝されるように設置したICP発生手段23と、真空チャンバ2内に原料ガスを導入する原料ガス供給手段22と、を具備する。

25 プラスチック容器1は、形状として、飲料用ボトル型のように開口部（口部）が胴部に対して狭くなった形状や桶型或いはビーカー形状の

ように開口部が胴部に対して同じか或いはやや大きい径の形状のいずれも含む。栓・蓋をする容器も含む。本発明では図2に示すような間仕切板61を備えたプラスチック容器を含む。間仕切板を備えることにより、複数の内容物を独立に収容可能とする。間仕切板を備えたプラスチック

5 容器の外壁面に水分・ガスバリア性を有するDLC膜をコーティングすることによって、内容物への大気ガスや水蒸気ガスの混入或いは、内容物からガス成分の揮発を抑制することができる。なお、間仕切板にはDLC膜をコーティングしないため、個々の内容物同士のガス成分移入を防止するDLC膜機能はない。

- 10 プラスチック容器の材質は、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂（ポリエステルのアルコール成分にエチレングリコールの代わりに、シクロヘキサンディメタノールを使用したコポリマーをPETGと呼んでいる、イーストマン製）、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂（PP）、シクロオレフィンコポリマー樹脂（COC、環状オレフィン共重合）、アイオノマ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、
- 15 ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、又は、4-弗化エチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエ-スチレン樹脂、がよいが、PET、PETG、PP又はCOCが好ましく、優れた性能を発揮する。本実施例ではPETG、COC、又はPP製の容
- 20 器を使用する。
- 25

ICP発生手段23は、ICPコイル7に高周波出力を供給すること

により、プラスチック容器 1 の外壁面が原料ガス系プラズマに曝されるように、真空チャンバ 2 内に原料ガス系プラズマを発生させるものである。ICP コイル 7 に高周波出力を供給する ICP 用高周波出力供給手段 13 は、図 1 に示す如く、高周波電源 12 及びインピーダンス整合器 11 とから構成され、インピーダンス整合器 11 が ICP コイル 7 に接続されている。さらに、インピーダンス整合器 11 は同軸ケーブルを介して高周波電源(RF 電源、13.56 MHz)12 に接続されている。なお、高周波電源 12 は、接地されている。

真空チャンバ 2 は、少なくともプラスチック容器 1 を収納するだけの大きさを有する。ICP コイルは、真空チャンバ 2 の外側（図 1 の ICP コイル 7 と図 4 の ICP コイル 34 の場合）にあっても良く、真空チャンバ 2 の内側（図 5 の ICP コイル 43 の場合）にあっても良い。或いは、真空チャンバ壁内（不図示）にあっても良い。要するに ICP コイルは、プラスチック容器 1 の外壁面が原料ガス系プラズマに曝されるように、真空チャンバ 2 内に原料ガス系プラズマを発生させることができる位置にあれば良い。しかし、ICP コイルの設置位置によって、真空チャンバ 2 の構成を変更する。すなわち図 1 に示す如く、ICP コイル 7 を真空チャンバの外側に設置する場合には、ICP コイルにより発生する電磁波が真空チャンバ 2 内に透過しなければならないため、少なくとも ICP コイル 7 で巻回した真空チャンバ胴部 4 は、石英ガラスやアルミナ等の電磁波透過体で形成する。一方、真空チャンバ上部 3 及び真空チャンバ下部 5 は導電体であっても良い。図 4 に示す如く、真空チャンバ 33 全体を石英ガラスやアルミナ等の電磁波透過体で形成しても良い。しかし、ICP コイル 43 を真空チャンバ 41 の内側に設置する場合（図 5）には、ICP コイルにより発生する電磁波が真空チャンバ 41 によって透過を妨げられることがない。したがって、真空チャンバ

4 1 は電磁波透過体、導電体、或いはこれらの複合体のいずれであっても良い。なお、ICPコイルによる不純物混入を嫌う場合には、図1又は図4のように真空チャンバの外側にICPコイルを設置することが好ましく、さらなるプラズマの高密度化を図るときは、図5のように真空
5 チャンバの内側にICPコイルを設置することが好ましい。なお、真空チャンバ2には、プラスチック容器1を出し入れ可能とする開閉機構(不図示)が備わっている。

高周波バイアス電極6は、プラスチック容器1の内壁面と接するか又は内壁面の近傍に位置するような形状を有する。プラスチック容器1の
10 内壁面全体に渡って接していることが好ましいが、内壁面と高周波バイアス電極6の外面が適度に離隔していても良い。すなわち、プラスチック容器1の内面形状と高周波バイアス電極6の外面形状は相似形状となる。なお、プラスチック容器1が図2(a)に例示するような形状である場合には、高周波バイアス電極は図3(a)に示す電極構造であること
15 が好ましい。またプラスチック容器1が図2(b)に例示するような形状である場合には、高周波バイアス電極は図3(b)に示す電極構造であることが好ましい。容器の間仕切板61の存在が邪魔となって、高周波バイアス電極と容器内壁面が接することができないからである。

なお、真空チャンバと高周波バイアス電極は、絶縁状態とするために
20 絶縁体24,42を介して設置される。

自己バイアス用高周波出力供給手段10は、図1に示す如く、高周波電源9及びインピーダンス整合器8とから構成される。インピーダンス整合器8は、高周波バイアス電極6に接続されている。さらに、インピーダンス整合器8は同軸ケーブルを介して高周波電源(RF電源、13.56MHz)9に接続されている。高周波電源9は、接地されている。
25 なお、インピーダンス整合器8は、真空チャンバと絶縁状態で高周波バ

イアス電極 6 に接続される。

接地された対向電極は、プラスチック容器の外壁面が自己バイアスするためである。図 1 のように真空チャンバ 2 が、導電体である真空チャンバ上部 3 と真空チャンバ下部 5 並びに電磁波透過体である真空チャンバ胴部 4 とから構成される場合には、特別に対向電極を設けなくとも、導電体である真空チャンバ上部 3 及び真空チャンバ下部 5 が対向電極となり得る。この場合、真空チャンバ上部 3 と真空チャンバ下部 5 の少なくともどちらか一方、好ましくは両方を接地する。図 4 のように真空チャンバ 3 3 が電磁波透過体である場合には、接地した対向電極 3 2 を設けることが好ましい。接地した対向電極 3 2 を設けない場合には、例えば、配管 3 6 或いは配管 1 5 を接地して対向電極 3 2 の代用としても良い。図 5 のように真空チャンバ 4 1 が導電体である場合には、真空チャンバ 4 1 を接地することにより、対向電極とすることができる。いずれにしても、プラスチック容器の外壁面が自己バイアス電圧を発生させるために接地された対向電極に相当するものがあれば良い。

原料ガス供給手段 2 2 は、真空チャンバ 2 の内部に原料ガスを導入するためのものである。原料ガス供給源 2 1 出力側に真空バルブ 2 0 の一方側が接続され、真空バルブ 2 0 の他方側に原料ガス流量調整のための流量計（マスフローコントローラー） 1 9 が接続され、流量計 1 9 の他方側に真空バルブ 1 8 の一方側が接続され、真空バルブ 1 8 の他方側に真空チャンバ 2 が接続されている。所望の流量で原料ガスを真空チャンバ 2 内に供給することができれば、原料ガス供給手段 2 2 は上述の構成以外とすることもできる。原料ガス供給手段 2 2 と真空チャンバ 2 の接続箇所について制限はないが、原料ガスが真空チャンバ 2 内の特定箇所によどまないと良い。

原料ガスとしては、常温で気体又は液体の脂肪族炭化水素類、芳香

族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。特に炭素数が6以上のベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。食品等の容器に使用する場合には、衛生上の観点から脂肪族炭化水素類、特にエチレン、プロピレン又はブチレン等のエチレン系炭化水素、又は、アセチレン、アリレン又は1-ブチン等のアセチレン系炭化水素が好ましい。これらの原料は、
5 単独で用いても良いが、2種以上の混合ガスとして使用するようにしても良い。さらにこれらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いる様にしても良い。

- 10 また、ケイ素含有DLC膜を製膜する場合には、Si含有炭化水素系ガスを使用する。

真空チャンバ2内の空間は配管15の一方側に接続されており、配管15の他方側は真空バルブ16を介して真空ポンプ17に接続されている。この真空ポンプ17は排気側に接続されている。

- 15 シールドボックス14は、外部に高周波が漏洩することを防止するためのものであり、接地されている。

本発明は上記実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。例えば、本実施形態ではプラスチック容器一個用装置にしたがって説明したが、真空チャンバ2内に複数の高周波バイアス電極を
20 設けることで複数のプラスチック容器を同時にコーティングすることができる製膜装置とすることもできる。

本実施の形態では、外壁面に薄膜を製膜する容器として弁当箱等の食品容器、飲料用容器をはじめ、インクジェット記録方式記録プリンター用インクカートリッジ等を例示できるが、用途制限されない。

- 25 本実施の形態では、CVD製膜装置で製膜する薄膜としてDLC膜又はSi含有DLC膜を挙げているが、容器内に他の薄膜を製膜する際

に上記製膜装置を用いることも可能である。

次に、図 1 に示す D L C 膜コーティングプラスチック容器の製造装置 1 0 0 を用いて容器の外壁面に D L C 膜を製膜する方法について説明する。

まず、真空バルブ（不図示）を開いて真空チャンバ 2 内を大気開放する。これにより空気が入り、真空チャンバ 2 内が大気圧にされる。次に、真空チャンバ 2 の開閉機構（不図示）により、真空チャンバを開き、プラスチック容器 1 をその開口部から高周波バイアス電極 6 に差し込み、設置する。このとき、高周波バイアス電極 6 の外面とプラスチック容器 1 の内壁面がほぼ接した状態となる。次に真空チャンバ 2 の開閉機構（不図示）により、真空チャンバを閉じて密閉する。

この後、真空バルブ（不図示）を閉じた後、真空バルブ 1 6 を開き、真空ポンプ 1 7 によって排気する。これにより、真空チャンバ 2 内が配管 1 5 を通して排気され、真空チャンバ 2 内が減圧される。このときの真空チャンバ 2 内の圧力は $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr である。

次に真空バルブ 2 0 を開き、原料ガス供給源 2 1 において原料ガスを発生させ、この原料ガスを配管内に導入し、流量計 1 9 によって流量制御された原料ガスが真空バルブ 1 8 を経て、真空チャンバ 2 の中へ吹き出す。これにより、原料ガスが真空チャンバ 2 内に導入される。そして、真空チャンバ 2 内は、制御されたガス流量と排気能力のバランスによって、D L C 製膜に適した圧力(例えば 0.0 5 ～ 0.5 0 Torr 程度)に保たれる。

この後、I C P 用高周波出力供給手段 1 3 により 1 0 ～ 1 0 0 0 W の高周波（例えば 1 3 . 5 6 M H z ）を I C P コイル 7 に供給して、I C P 発生手段 2 3 を作動させる。この出力値は例示であり、真空チャン

バや容器の大きさ等によって調整する。原料ガス系プラズマが効率良く発生するようにインピーダンスが調整される。ICP発生手段23の作動により、真空チャンバ2内に原料ガス系プラズマが発生する。このとき、プラスチック容器の外壁面が原料ガス系プラズマに曝されるように
5 することが好ましい。プラズマの密度は、 $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ とすることができる。

ICP発生手段の作動と同時或いはほとんど同時に、高周波バイアス電極6にインピーダンス整合器8を介して高周波電源9から高周波出力(例えば13.56MHz)10~1000Wを供給する。このときイン
10 ンピーダンス整合器8は、高周波バイアス電極6と真空チャンバ下部5のインピーダンスに、インダクタンスL、キャパシタンスCによって合わせている。高周波の供給により、プラスチック容器1の外壁面に自己バイアス電圧が発生する。ICPコイルによって発生した原料ガス系プラズマのうち、プラスに帯電したイオンが高周波バイアス電極6に引付
15 けられる。これにより、プラスに帯電したイオンがプラスチック容器1の外壁面に衝突し、DLC膜が製膜される。このときの製膜時間は数秒程度と短いものとなる。なお、上記の高周波出力値は例示であり、真空チャンバや容器の大きさ等によって調整するが、特に自己バイアス電圧を調整する目的で設定する。この調整は、容器に応じた、所望の緻密性
20 のDLC膜となるようにするためである。

以上のように本発明ではICP発生手段によるプラズマ発生密度と高周波出力による自己バイアス電圧はそれぞれ独立に制御する。一般的に高周波バイアス電極への高周波出力の供給のみによってもプラズマが発生する。しかし、そのときのプラズマ密度は 10^9 cm^{-3} までと低密度である。すなわち、本発明において高周波出力によるプラズマ発生の
25 寄与は、ICPコイルによるプラズマ発生の寄与の $1/100 \sim 1/1$

000程度或いはこれ以下と考えられる。したがって本発明では、ICPコイルで発生させたプラズマによって生ずるイオンを高周波出力に起因する自己バイアスによってプラスチック容器の外壁面に強制的に引付けてDLC膜を製膜するメカニズムといえる。これは、従来の高周波容量結合式放電方式の単独方式とは異なるものである。また、本発明で得られたDLC膜は後述の実施例で説明するように、水分・ガスバリア性の観点から上記単独方式よりも高品質膜であり、しかも生産性良く製膜することができる。

次に、高周波電源9からの高周波出力を停止し、同時或いはほとんど同時にICP発生手段23の作動も停止する。真空バルブ18,20を閉じて原料ガスの供給を停止する。この後、真空バルブ16を開き、真空チャンバ2内の原料ガスを真空ポンプ17によって排気する。その後、真空バルブ16を閉じ、真空ポンプ22を停止する。次のプラスチック容器を製膜する場合には、真空ポンプ22は停止させずに運転状態とする。このときの真空チャンバ2内の圧力は $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torrである。この後、真空バルブ（不図示）を開いて真空チャンバ2内を大気開放し、前述した製膜方法を繰り返すことにより、次のプラスチック容器の外壁面にDLC膜が製膜される。

20 [実施例]

(実施例1)

図1の製造装置100を用いて、プラスチック容器の外壁面にDLC膜を製膜して評価を行った。

プラスチック容器は、間仕切板を備えている容器（図2（a）、容量2000ml、10cm×20cm×10cmH、樹脂厚み2mm、表面積800cm²）を使用した。このとき図3（a）に示した電極構造

の高周波バイアス電極を使用した。ただし、間仕切板を備えていない容器であっても同様の結果を得た。

容器材質は、PETGとした。原料ガスは高純度のアセチレンを用いた。

5 真空チャンバ内の製膜圧力は0.10 Torr、原料ガス流量は200 sccm、製膜時間は2秒、自己バイアス用高周波出力（高周波電源9の出力）は500 W、ICP用高周波出力（ICP発生手段23における高周波電源12の出力）は500 Wとした。表1にプラズマCVDの条件を示した。

10 （実施例2）

自己バイアス用高周波出力を350 W、ICP用高周波出力は600 Wとした以外は実施例1と同様とし、実施例2とした。

（実施例3）

自己バイアス用高周波出力を600 W、ICP用高周波出力は250
15 Wとした以外は実施例1と同様とし、実施例3とした。なお実施例3は、プラズマを発生させるにおいて自己バイアス用高周波出力が主、ICP用高周波出力が副となる例であって、高周波容量結合式放電方式のプラズマ密度が小さいという欠点を補うため、ICPを補助的に導入してプラズマ密度を上げる条件である。

20 （実施例4）

容器材質をCOCとした以外は実施例1と同様とし、実施例4とした。

（実施例5）

容器材質をPPとした以外は実施例1と同様とし、実施例5とした。

（比較例1）

25 自己バイアス用高周波出力を0 W、ICP用高周波出力を800 Wとした以外は実施例1と同様とし、比較例1とした。

(比較例 2)

I C P 用高周波出力を 0 W、自己バイアス用高周波出力を 8 0 0 W、原料ガス流量を 8 0 sccm、製膜時間を 6 秒とした以外は実施例 1 と同様とし、比較例 2 とした。

5 (比較例 3)

P E T G 製の容器に製膜を施さないものをコントロールとして比較例 3 とした。

(比較例 4)

10 C O C 製の容器に製膜を施さないものをコントロールとして比較例 4 とした。

(比較例 5)

P P 製の容器に製膜を施さないものをコントロールとして比較例 5 とした。

【表 1】

	真空チャンバ内製膜圧力 (Torr)	原料ガス流量 (sccm)	容器材質	製膜時間 (s)	自己バイアス用高周波出力 (W)	I C P 用高周波出力 (W)
実施例 1	0. 1 0	2 0 0	P E T G	2	5 0 0	5 0 0
実施例 2	0. 1 0	2 0 0	P E T G	2	3 5 0	6 0 0
実施例 3	0. 1 0	2 0 0	P E T G	2	6 0 0	2 5 0
実施例 4	0. 1 0	2 0 0	C O C	2	5 0 0	5 0 0
実施例 5	0. 1 0	2 0 0	P P	2	5 0 0	5 0 0
比較例 1	0. 1 0	2 0 0	P E T G	2	0	8 0 0
比較例 2	0. 1 0	8 0	P E T G	6	8 0 0	0
比較例 3	—	—	P E T G	—	—	—
比較例 4	—	—	C O C	—	—	—
比較例 5	—	—	P P	—	—	—

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5 の容器について、次の評価を行なっ

た。

(1) DLC膜の分布

Tencho社 alpha-step 500 の触針式段差計で DLC 膜の厚みを測定した。容器の開口部下部、胴部及び底部における膜厚を各 3 点測定し、平均値を求めた。膜厚分布を下記の式 1 で定義する。最大膜厚又は最小膜厚は、容器の開口部下部、胴部及び底部における平均膜厚のうち、それぞれ該当する膜厚とする。

【式 1】

$$\text{膜厚分布 [\%]} = (\text{最大膜厚} - \text{最小膜厚}) / (\text{最小膜厚} + \text{最大膜厚}) \times 100$$

膜厚分布が、0～4%未満の場合を○、4%～8%未満の場合を△、8%以上の場合を×として DLC 膜の分布について総合評価をした。

(2) 容器の変形の有無

目視により容器の変形があったものを×、無かった場合を○とした。

(3) 製膜速度

(1)における容器の開口部下部、胴部及び底部における膜厚の平均膜厚をさらに平均して容器全体の平均膜厚を算出し、その平均膜厚を製膜時間で除して、平均製膜速度を算出した。

(4) 酸素透過度

Modern Control 社製 Oxtran にて 22℃×60% RH の条件にて測定した。容器全体として内外における酸素透過度（外壁面を透過する酸素）を求めた。

(5) 水分透過度

容器全体として内外における水分透過度（内壁面を透過する水分）を求めた。容器の水分透過度としては、容器各部屋に塩化カルシウムを入れ、ステンレス板で蓋を密封し、40℃×90% RH の条件下においた。

時間経過するにつれ、塩化カルシウムが吸湿し重量が変化する。その変化量を測定することにより水分透過度を評価した。

評価結果を表 2 に示す。

【表 2】

	膜厚 (Å)			膜厚分布	容器変形	製膜速度 (Å / s)	酸素透過度 (ml/容器/日)	水分透過度 (mg/容器/100 日)
	開口部下部	胴部	底部					
実施例 1	470	480	480	○	○	238	0.012	700
実施例 2	520	500	510	○	○	255	0.010	620
実施例 3	420	440	420	○	○	213	0.019	780
実施例 4	480	470	490	○	○	240	0.040	120
実施例 5	470	460	470	○	○	233	0.220	390
比較例 1	520	540	570	△	○	272	0.052	2540
比較例 2	290	280	280	○	○	47	0.047	1870
比較例 3	—	—	—	—	—	—	0.122	3800
比較例 4	—	—	—	—	—	—	0.202	420
比較例 5	—	—	—	—	—	—	0.683	1100

5

実施例では、自己バイアス電圧をかけるため、自己バイアス電圧のかからない比較例 1 と比較して、膜厚分布は良好である。

10 実施例 1 では、誘導結合プラズマ高密度効果と高周波導入効果の双方があって水分・ガスバリア性が高く、緻密な膜が得られ、クラックも少ないと考えられる。ただし、自己バイアス用高周波出力が大きく、エッチング効果が現れてくるため、製膜速度は実施例中の最速ではない。

15 実施例 2 では、誘導結合による高密度のプラズマが形成され、高周波導入による自己バイアス電圧が適度に発生したため、水分・ガスバリア性が最も優れ、緻密な膜が得られ、且つクラックも非常に少ないと考えられる。また、エッチング効果も実施例 1 ほど強くないため、製膜速

度が大きい。

実施例 3 では、高周波によるプラズマの発生及び自己バイアスによるイオン衝突が起こる状況下で、ICP 発生手段を補助的に作動させてプラズマの高密度化を図ったものである。実施例 1 ほどではないが、水分・ガスバリア性に優れ、膜の緻密性が高く、微細クラックも少ないと
5 考えられる。

実施例 4 及び 5 は容器の材質を変更したものであるが、その影響は特に受けず、実施例 1 と同様の傾向が見られる。

比較例 1 は、ICP 発生手段のみを作動した場合であり、この膜厚
10 では十分な水分・ガスバリア性、特に水分バリア性が得られなかった。イオン化した原料がプラスチック表面に引き寄せられることもなく、イオン衝撃も生じないため、膜の緻密性に欠けると考えられる。また製膜速度は速いが、一定レベルの水分・ガスバリア性を確保できる膜厚は他の実施例と比較して大きいと考えられる。

15 比較例 2 は自己バイアス用高周波出力のみを供給した場合であり、水分・ガスバリア性は実施例と比較して劣る。自己バイアスが発生しているので膜の緻密性は高いものの、容器の温度上昇が大きく微細クラックが多く発生していると考えられる。また膜厚が小さいことも水分・ガスバリア性に影響を与えている。プラズマ密度が低いため、製膜速度は
20 かなり低い。したがって、生産性は低い。

以上から、本実施例では高周波容量結合式放電方式と ICP 方式を効果的に組み合わせて各方法の製膜メカニズムとは異なる、高品質膜を生産性良く製膜する DLC 膜をコーティングしたプラスチック容器の製造装置、その容器の製造方法を提供することができた。

請 求 の 範 囲

1. プラスチック容器の外壁面にDLC（ダイヤモンドライクカーボン）膜を製膜する装置において、

前記プラスチック容器を収納するための真空チャンバと、

5 前記プラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位置するように前記真空チャンバ内に設置した高周波バイアス電極と、

前記プラスチック容器の外壁面に自己バイアス電圧が発生するように前記高周波バイアス電極に接続した高周波出力供給手段と、

10 前記プラスチック容器の外壁面が真空チャンバ内の原料ガス系プラズマに曝されるように設置したICP（誘導結合プラズマ）発生手段と、

前記真空チャンバ内に前記原料ガスを導入する原料ガス供給手段と、

を具備することを特徴とするDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

15 2. 前記高周波バイアス電極は、間仕切板を備えたプラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位置する電極構造に形成したことを特徴とする請求項1記載のDLC膜コーティングプラスチック容器の製造装置。

20 3. プラスチック容器の外壁面にDLC膜を製膜するDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法において、

真空チャンバに前記プラスチック容器を収納し、該真空チャンバ内に設置した高周波バイアス電極を該プラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位置するようにセットした後、

25 前記真空チャンバ内に原料ガスを供給し、

ICPコイルに高周波出力を供給して前記真空チャンバ内にICP誘

導結合による前記原料ガス系プラズマを発生させると同時に、前記高周波バイアス電極に高周波出力を供給して前記プラスチック容器の外壁面に自己バイアス電圧を発生させることにより、該プラスチック容器の外壁面にDLC膜を製膜することを特徴とするDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

5

4. 前記プラスチック容器は、間仕切板を備えたプラスチック容器であり、前記高周波バイアス電極は該間仕切板を備えたプラスチック容器の内壁面と接するか又は該内壁面の近傍に位置する電極構造であることを

10 特徴とする請求項3記載のDLC膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

Fig.1

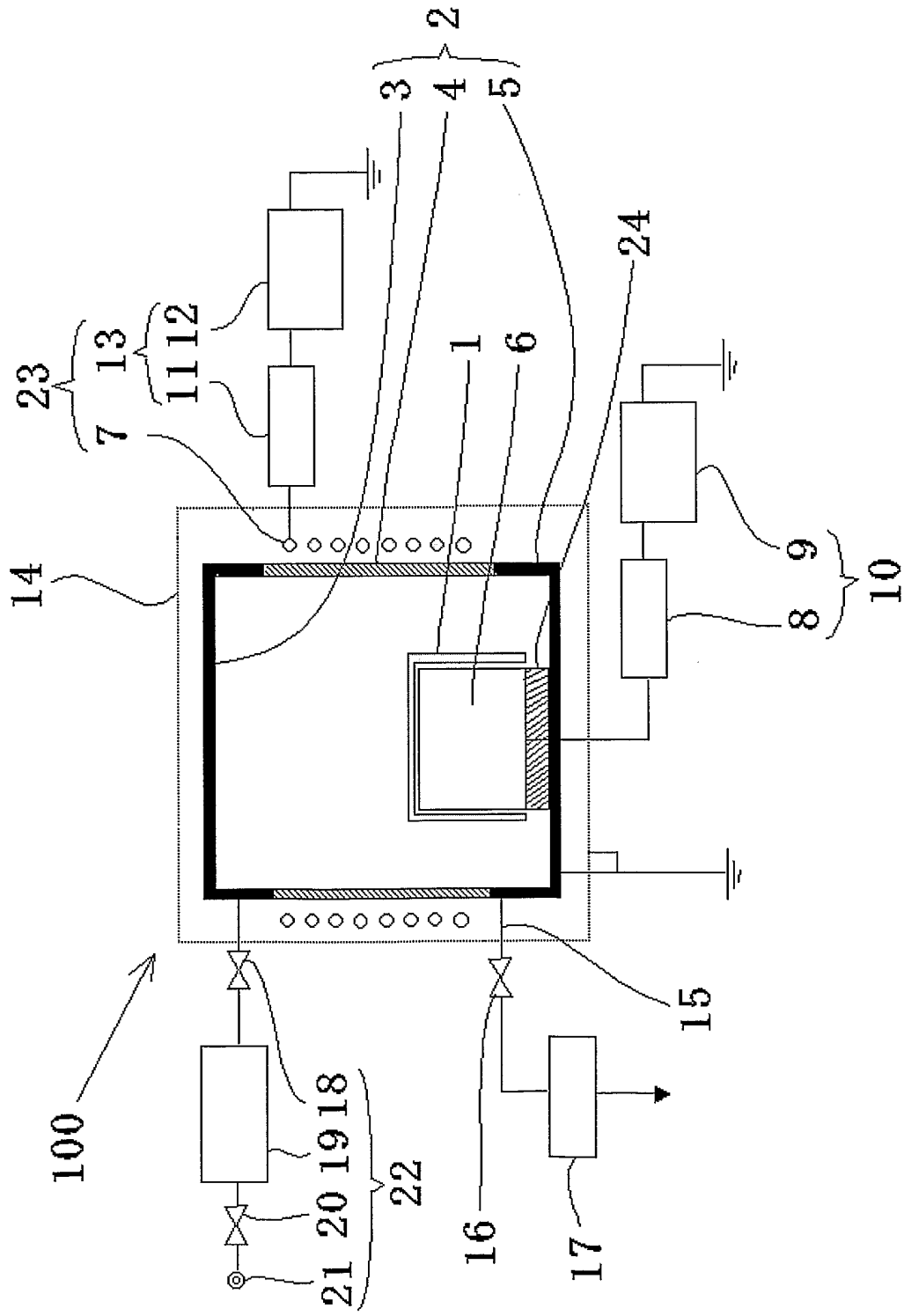
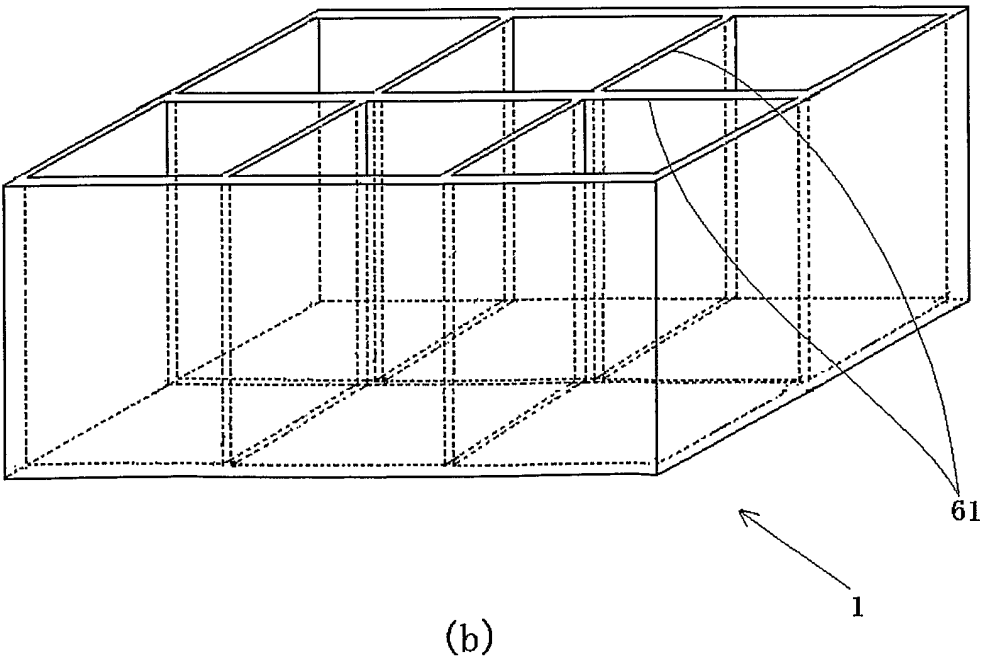
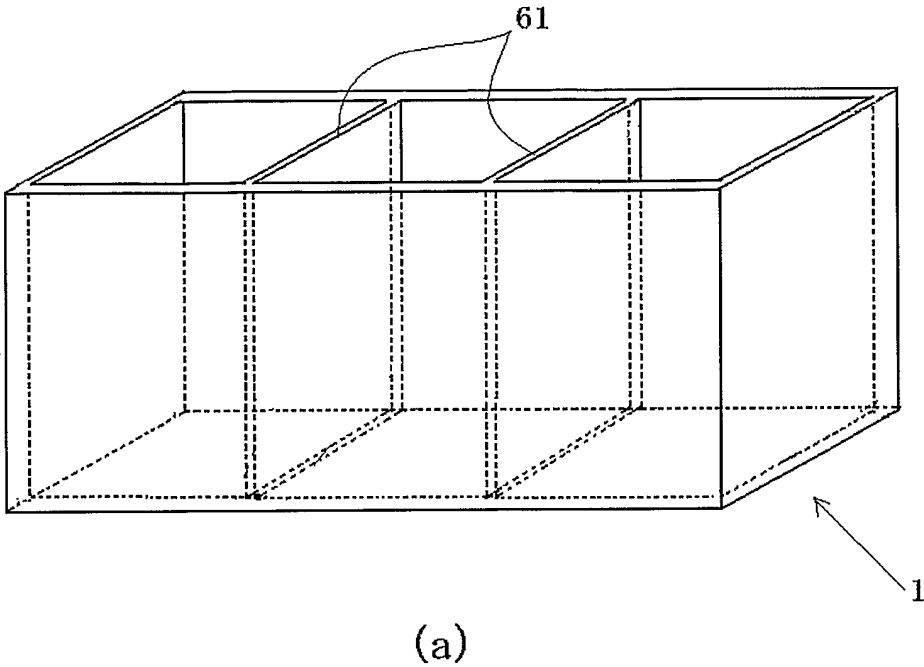


Fig.2



3/5

Fig.3

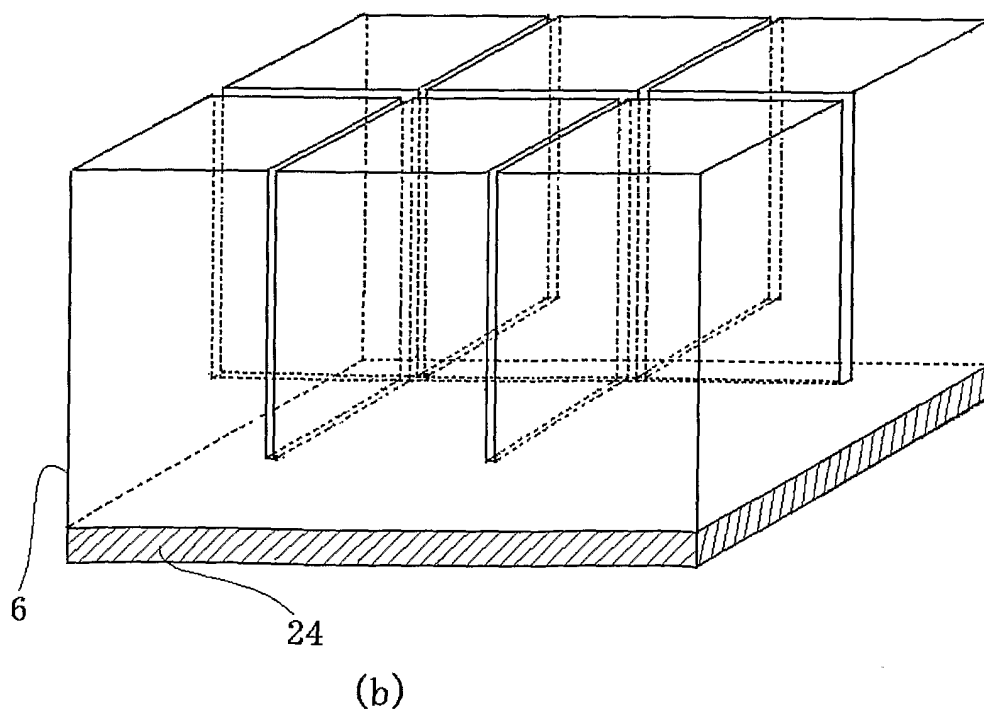
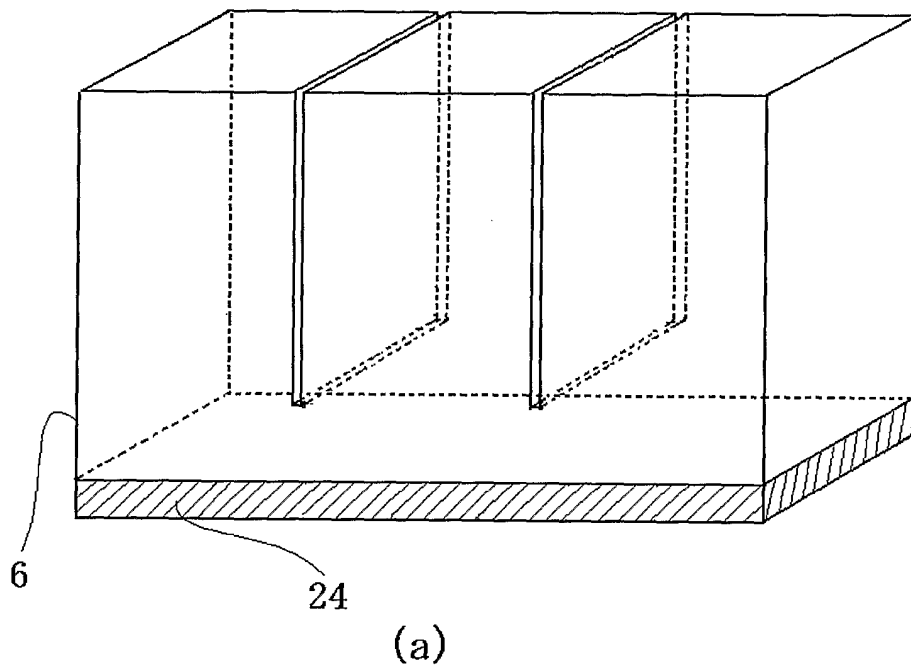
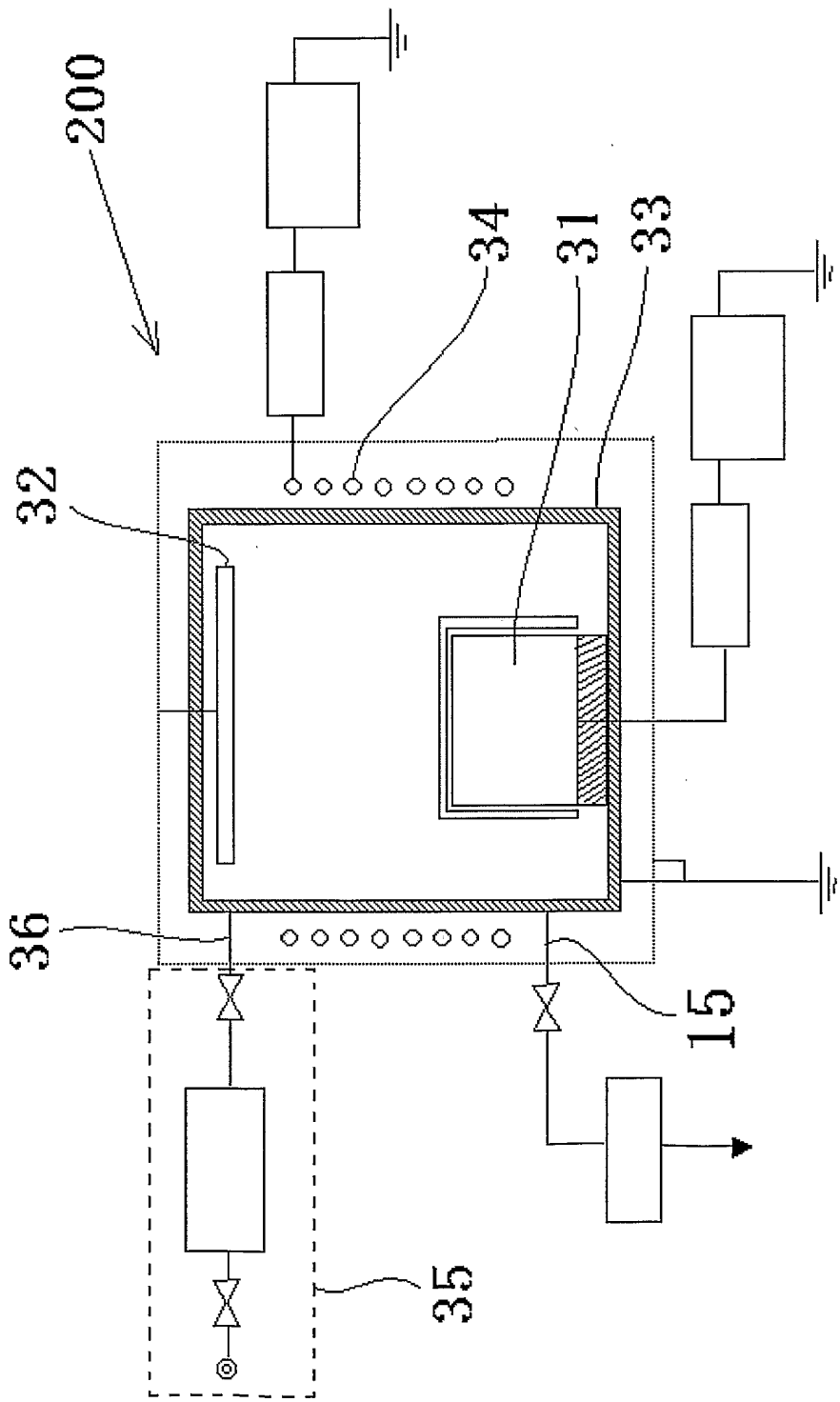
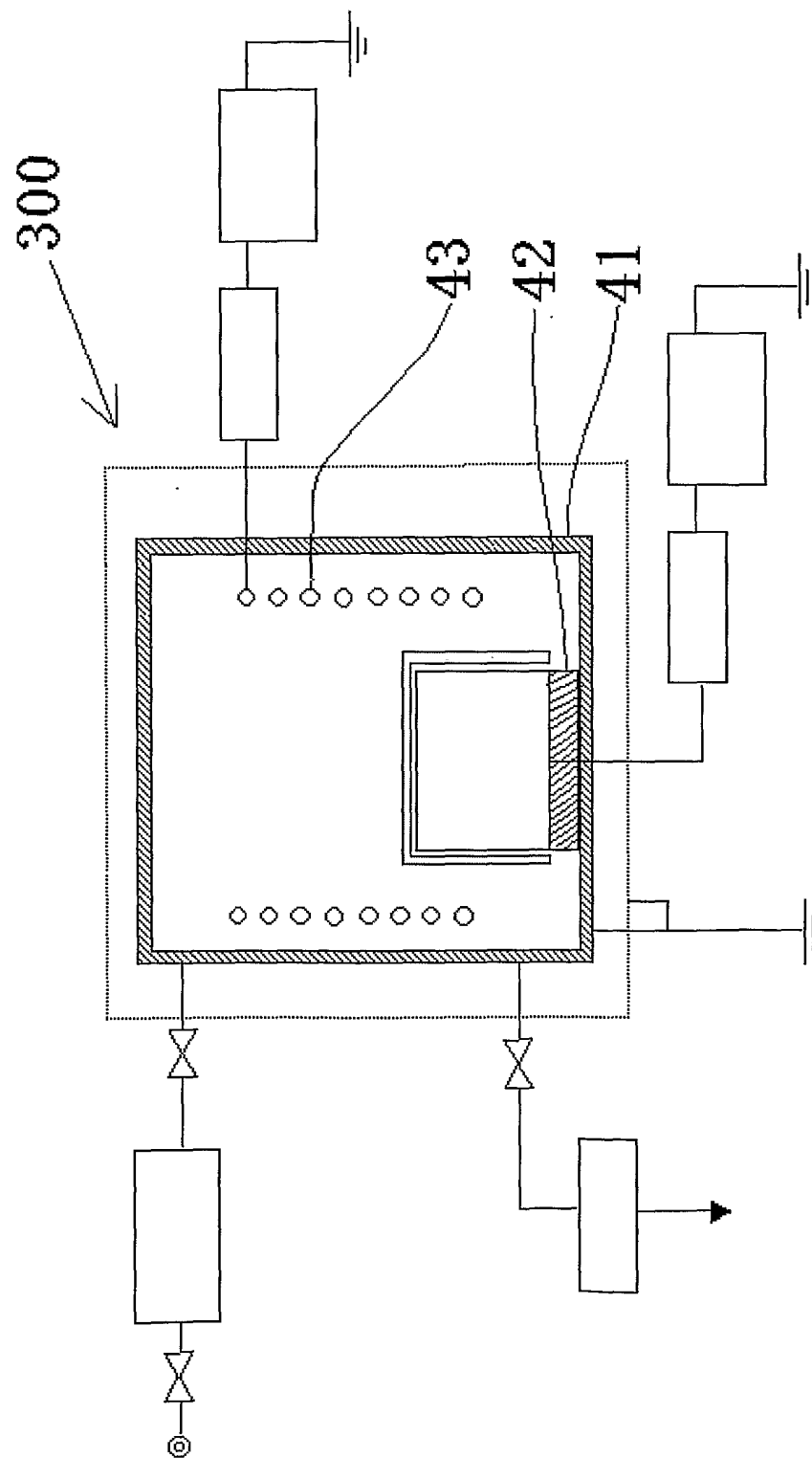


Fig. 4



5/5

Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B65D 1/00, C08J 7/06, C23C16/27

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B65D 1/00-48, C08J 7/06, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-246974 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99), & WO 99/45168 A1 & EP 997554 A1	1-4
Y	JP 3-202467 A (Denki Kogyo Co., Ltd.), 04 September, 1991 (04.09.91), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 5; page 3, upper right column, lines 2 to 12; Fig. 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2000-511478 A (Pepsico, Inc., Fujimi Inc.), 05 September, 2000 (05.09.00), & WO 97/44179 A1 & US 5788794 A & GB 2329358 A	2, 4
Y	JP 1-298165 A (Canon Inc.), 01 December, 1989 (01.12.89), Full text; all drawings (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 November, 2001 (09.11.01)

Date of mailing of the international search report

20 November, 2001 (20.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-106920 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 B65D 1/00, C08J 7/06, C23C16/27

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 B65D 1/00-48, C08J 7/06, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-246974 A (日新電機株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) &WO 99/45168 A1 &EP 997554 A1	1-4
Y	JP 3-202467 A (電気興業株式会社) 4. 9月. 1991 (04. 09. 91) 第1頁左下欄第5行-同頁右下欄第5行、第3頁右上欄第2行-同 欄第12行及び第1図 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
09. 11. 01

国際調査報告の発送日

20.11.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
倉田 和博



3N 9627

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-511478 A (ペプシコ, インコーポレイテッド) 5. 9月. 2000 (05. 09. 00) &WO 97/44179 A1 &US 5788794 A &GB 2329358 A	2, 4
Y	JP 1-298165 A (キャノン株式会社) 1. 12月. 1989 (01. 12. 89) 全文及び全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 11-106920 A (日新電機株式会社) 20. 4月. 1999 (20. 04. 99) (ファミリーなし)	1-4