

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4426790号  
(P4426790)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 16/52 (2006.01)	C 2 3 C 16/52
B 6 5 D 23/02 (2006.01)	B 6 5 D 23/02 Z
B 6 5 D 25/14 (2006.01)	B 6 5 D 25/14 Z
C 2 3 C 16/511 (2006.01)	C 2 3 C 16/511
C 2 3 C 16/515 (2006.01)	C 2 3 C 16/515

請求項の数 34 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-288821 (P2003-288821)	(73) 特許権者	504299782
(22) 出願日	平成15年8月7日(2003.8.7)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2004-68159 (P2004-68159A)		Schott AG
(43) 公開日	平成16年3月4日(2004.3.4)		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10
審査請求日	平成16年7月26日(2004.7.26)		Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
(31) 優先権主張番号	PCT/EP02/08853	(74) 代理人	100064447
(32) 優先日	平成14年8月7日(2002.8.7)		弁理士 岡部 正夫
(33) 優先権主張国	世界知的所有権機関(WO)	(74) 代理人	100094112
(31) 優先権主張番号	10258678.0		弁理士 岡部 譲
(32) 優先日	平成14年12月13日(2002.12.13)	(74) 代理人	100085176
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 加藤 伸晃
前置審査		(74) 代理人	100104352
			弁理士 朝日 伸光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層バリヤ層を作製するための高速処理法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学的気相蒸着によって交互の層を堆積させるための方法であって、  
基材上に有機の接着促進層を堆積させ、かつ無機のバリア層を堆積させる処理ステップを含み、有機材料と無機材料の交互の層が1つの前駆体材料によって交互に堆積され、有機の接着促進層が第1の層として堆積されてかつ無機のバリア層が第2の層として堆積され、透明な複合材料が生成され、有機の接着促進層の堆積のための前駆体濃度が合計流の5%から80%の範囲にあり、該バリア層の堆積のための前駆体濃度が全体流の0.5%から4%の範囲にあり、無機層のための全体流量が200 sccmから1000 sccmの範囲にあり、有機の接着促進層の堆積のためのコーティング時間が0.05秒と4.0秒の間にあり、且つ/又は無機のバリア層の堆積のためのコーティング時間が0.1秒と6.0秒の間にあり、有機層については堆積速度が120 nm/minから5000 nm/minの範囲であり、且つ無機層については堆積速度が60 nm/minから2000 nm/minの範囲である方法。

【請求項 2】

交互の層が、少なくとも2つの処理パラメータを変えることによって堆積される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

2.45 GHzの周波数を有するマイクロ波によって発生するプラズマが層の堆積のために使用される、請求項1又は2の何れか1項に記載の方法。

## 【請求項 4】

マイクロ波によって発生するプラズマがパルス化される、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

交互の層が PECVD (プラズマ励起式化学的気相蒸着) 法によって堆積される、請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

変更される処理パラメータが、前駆体濃度、平均マイクロ波電力、圧力、合計流量、パルス電力、パルス長及びパルス間周期の持続時間で構成されるグループから選択される、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

バリア層の堆積のための前駆体濃度が全体流の 0.8% と 3% の間にある、請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

有機層のためのパルス間周期が 2 ms から 100 ms の範囲の間にあり、無機層については 5 ms と 200 ms の間にある、請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

有機層のためのパルス電力が 100 W から 5000 W の範囲にあり、且つ / 又は第 2 の無機層のためのパルス電力が 100 W から 5000 W の範囲にある、請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

有機層のための平均マイクロ波電力が 10 W から 5000 W の範囲にあり、且つ / 又は無機層のための平均マイクロ波電力が 10 W から 5000 W の範囲にある、請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 11】

基材が、同時に、外側で圧力  $P_1$  まで排気され、内側で基底圧力  $P_2 < P_1$  までポンプ排気される中空体であって、圧力  $P_1$  が 1000 Pa から 5000 Pa の範囲にあり、圧力  $P_2$  が 100 Pa 未満にある、請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前駆体を含むガス混合物が、 $P_2 < P_3 < P_1$  であり、圧力  $P_3$  が 20 Pa から 100 Pa の範囲にある場合に圧力  $P_3$  で基材の内部に入る、請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 13】

無機バリア層の堆積の間の全体流及び / 又は基材の内部の圧力  $P_3$  が、有機の接着促進層の堆積の間の全体流及び / 又は基材の内部の圧力  $P_3$  と少なくとも等しく、かつ特定するとそれらよりも高い、請求項 1 乃至 12 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 14】

第 1 の有機層のための圧力  $P_3$  が 10 Pa から 100 Pa の範囲にあり、かつ第 2 の無機層については 10 Pa から 100 Pa の範囲にある、請求項 1 乃至 13 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 15】

ランス長が、コーティング対象の基材の高さの 5% から 80% の範囲にある、請求項 1 乃至 14 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 16】

有機の接着促進層のための全体流量が 10 sccm から 250 sccm の範囲にあり、かつ無機層のための全体流量が 250 sccm から 400 sccm の範囲にある、請求項 1 乃至 15 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 17】

層のための処理ガスが各々のケースで、プラズマの着火直前の圧力  $P_5$  よりも高い圧力  $P_4$  にあることを許容される、請求項 1 乃至 16 の何れか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 18】

10

20

30

40

50

処理圧力が、層の堆積の間で次の層の堆積を開始するまで下がり続ける、請求項 1 乃至 17 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

コーティングの堆積の間で温度が上昇し続ける、請求項 1 乃至 18 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

有機の接着促進層を基板上に堆積させる工程と無機のバリア層を堆積させる工程の 2 つの処理工程の移行時に処理パラメータが変化している間でプラズマが灯り続ける、請求項 1 乃至 19 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

移行時にプラズマが中断され、それが 0 から 1.0 秒の範囲の間であり、有機の接着促進層を基板上に堆積させる工程と無機のバリア層を堆積させる工程の 2 つの処理工程の間の移行時に処理パラメータが変更されている、請求項 1 乃至 19 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

パルス化されたプラズマについて、移行時間がパルス間周期よりも長い、請求項 1 乃至 21 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

コーティングを堆積させる前に、持続時間が 5 秒を下回るプラズマ前処理が実行される、請求項 1 乃至 22 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

少なくとも 1 つの処理パラメータが連続的に変えられる、請求項 1 乃至 23 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

少なくとも 1 つの処理パラメータが不連続的に変えられる、請求項 1 乃至 24 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

少なくとも 1 つの処理パラメータが、一部は連続的に、かつ一部は不連続的に変えられる、請求項 1 乃至 25 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

ガス混合物が、酸素と、少なくとも 1 種類のシリコン含有有機化合物としてヘキサメチルジシラザン (HMDSN) 及び / 又はヘキサメチルジソロキサン (HMDSO) を含む、請求項 1 乃至 26 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

第 1 の層と第 2 の層を堆積させる処理工程が繰り返される、請求項 1 乃至 27 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

交互の層が誘電性材料の上に堆積される、請求項 1 乃至 28 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

交互の層がプラスチックの上に堆積される、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

基材と、有機と無機のコーティングを含む少なくとも 1 つの交互層を含む複合材料であって、請求項 1 乃至 30 の何れか 1 項に記載の方法を使用して堆積される複合材料において、コーティングされていないがそれ以外は同一である材料と比較すると、増大したバリア作用によって見分けられ、4 % を超える長さ変化を伴う引っ張り及び / 又は塑性変形の後、バリアの向上は維持され、酸素バリアの向上は 1.5 を超える因数である複合材料。

【請求項 32】

有機の接着促進層が 1 nm から 200 nm の厚さを有し、且つ / 又は無機のバリア層が

10

20

30

40

50

5 nmから200 nmの厚さを有する、請求項31に記載の複合材料。

【請求項33】

有機と無機のコーティングを有する少なくとも1つの交互層に加えてカバー層を含む、請求項31又は32に記載の複合材料。

【請求項34】

実質的に透明である、請求項31乃至33の何れか1項に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学的気相蒸着法(CVD)によって、特定するとプラズマ励起型化学的気相蒸着法(PECVD)、特にプラズマインパルス化学的気相蒸着法(PICVD)によって交互の層を応用するための高速処理法、および本方法を使用して堆積することが可能なコーティングに関する。

10

【背景技術】

【0002】

気体および液体を減少させてパッケージ材料を化学的侵食またはUV放射から保護するためのパッケージの透過性を可能にするために、バリヤコーティングを設けられることがこのパッケージにとって好都合である。この背景から、例を挙げると、ポリマー基材上に薄いSiO<sub>x</sub>コーティングもしくはコーティング系を堆積させ、それによって、特に酸素および水蒸気の透過性を下げると同時に特にこの材料の透明性を維持することが、特に量産型のプラスチックにとって関心事である。さらに、この方式でコーティングされた材料の成分は、概して、マイクロ波装置によって安全に加熱されることが可能である。このコーティングのさらなる利点は、ポリマー表面上にそれらを堆積させることに関する多数の選択肢にある。

20

【0003】

しかしながら、このタイプのコーティングの品質を高めるためには、その層のバリヤ作用、形態学的特性とそれを通過する分子輸送の間の関係を知り、特に結果となるコーティングパラメータに対する堆積条件の影響を制御することが必要である。

【0004】

ErlatらのJ. Mater. Res., (2000) 15, pp. 704~716は、バリヤ作用と層の形態の間の関係を示すモデルを提示し、さまざまな処理パラメータの影響を述べている。

30

【0005】

ErlatらのJ. Phys. Chem. B (1999) 103, pp. 6047~6055は、処理パラメータの態様に基づいて、平滑表面に関する層の形態を記述している。しかしながら、これら最近の参考資料は個別の無機バリヤ層を考えているにすぎない。

【0006】

ポリマー基材上のSiO<sub>x</sub>層の接着性を向上させるために、RupertusらのFresenius J. Anal. Chem. (1997) 358, pp. 85~88は酸素プラズマ中で基材を処理することを提案している。

40

コーティング処理に対する改善は処理パラメータの電力、圧力および時間を使用する慣例的な方式で実行される。

【0007】

米国特許第5,718,967号A1によると、最初に、第1の層で酸素を避けることにより、酸素不在の接着促進層を作製し、その後、酸素を導入して酸素過剰の下で接着促進層の上に保護層を作製することができる。

【0008】

欧州特許第709485号は、HMDSOとTiCl<sub>4</sub>から作製される交互の層でプラスチックの多層コーティングをするための方法を述べている。この方法では、HMDSOを使用して有機のバリヤ層が堆積され、TiCl<sub>4</sub>を使用して無機のバリヤ層が堆積さ

50

れる。しかしながら、この応用は、どのようにして高速処理時間を達成することができるか、および高速処理がどのようにして > 18 ml、通常、> 50 ml の容積を備えた容器に導入され得るかについて述べていない。

【0009】

たとえばPETボトルのような基材上でバリヤコーティング方法を経済的に導入するためには、極めて高速の処理能力速度を達成することが必要である。プラスチック容器用のストレッチ式ブロー成形機と下流の充填装置を有するラインの通常の処理能力速度は毎時10000～30000個の容器である。しかしながら、以下の順序でこのラインに配列されるバリヤコーティング装置の最適な集積化のためには、

1. ストレッチ式ブロー成形
2. コーティング
3. 充填

10

【0010】

バリヤコーティングの実行で達成されるのとは対比できるかまたはちょうど同じ高速の処理能力速度を実現することが必要かつ有利である。しかしながら、これらの枠組み条件は極めて速いバリヤコーティング処理を必要とし、そこでは、層が基材上で成長するわずかのコーティング時間は6秒未満、好ましくは3.6秒未満または1.0秒未満ですらなければならない。

【0011】

処理能力速度はまた、コーティング機で必要とされるステーションの数によって決まり、それは、必要なステーションの数が極めて短いコーティング時間によって低減される可能性があること、または場合によっては、同じステーション数で処理能力速度が増大される可能性があり、有意なコスト面の利点に結びつくことを意味する。

20

【0012】

WO 99/49991号は無定形炭素を含むバリヤコーティングを記述しており、ここでは2～3秒の範囲のコーティング時間を備えた高速処理が達成される。しかしながら、この文書は、非コーティング基材と比較して、所定の処理時間でどのようにして透過またはバリヤの改善が達成されるかについて述べていない。しかしながら、これらの層は透明ではなく、むしろ色彩では茶色から黄色である。しかしながら、この着色は特にコーティング対象となる透明容器にとって極めて外観が悪く、受容できない結果にしばしばつながる。もしもこれらの層が薄膜として堆積されると着色は低下するが、それでもまだ存在する。しかしながら、もしも層の厚さが減少すると、結果的にバリヤ作用は有意に低下する。さらに、無定形炭素のこれらの層はPET基材から極めて大きな困難を伴って、かつ高いコストで除去することしかできない。この理由で、コーティングした容器の再利用に問題が生じ、なぜなら、それが非コーティングPETと混合されても一定量の色彩が再利用製品に残る可能性があるからである。

30

【0013】

SiO<sub>x</sub>バリヤ層の2～4秒のコーティング時間は特許WO 02/09891号A1およびWO 02/10473号にもやはり述べられている。しかしながら、これらの公報は明記したコーティング時間を達成するのに使用可能な処理パラメータを述べていない。特に、圧力、濃度、マイクロ波電力、および前駆物質の流量に関しておよびキャリアと反応性ガスの流量に関してやはり正確な情報が欠如している。

40

【0014】

さらに、WO 02/10473号は、さまざまな出発化合物からなる複数層が堆積され、それらが無定形炭素、SiO<sub>x</sub>層、および基材に対する酸素と「有機シリコン含有」化合物から作製された境界層を有する保護層を含む方法を述べている。合計で3つの層が堆積され、かつ極めて相違した出発化合物を使用しなければならないので、この方法は高度に複雑である。WO 02/09891号A1の請求項1～10もやはり同様に複雑な方法を述べている。

【0015】

50

【非特許文献1】Erlatら、J. Mater. Res.、(2000年)15巻、704～716頁

【非特許文献2】Erlatら、J. Phys. Chem. B (1999年)103巻、6047～6055頁

【非特許文献3】Rupertusら、Fresenius J. Anal. Chem. (1997年)358巻、85～88頁

【特許文献1】米国特許第5,718,967号A1

【特許文献2】欧州特許第709485号

【特許文献3】国際特許第99/49991号

【特許文献4】国際特許第02/09891号A1

【特許文献5】国際特許第02/10473号

【特許文献6】PCT/EP/0208853号

【特許文献7】参照番号02SGL0184DEP「Process for producing smooth barrier layers and composite material with smooth barrier layer」

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

上述の知られている方法に基づいて取り組み、たとえばプラスチックボトルの内表面のような基材に高品質のバリヤ層を堆積させるために生産ラインで最適に集積化され得る方法を提供することが本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この目的は、請求項1の特徴によって驚異的に単純な方式で達成される。さらに、請求項33は本発明による方法を使用して作製され得る複合材料を与える。

都合のよい改良点はそれぞれに付随する従属請求項で与えられる。

【0018】

本出願人はすでに、向上したバリヤ作用および向上した接着性を備えた複合材料を作製する方法を、「Composite material comprising a substrate material and a barrier layer material」というタイトルの出願PCT/EP/0208853号で提案した。この出願PCT/EP/0208853号の参考資料を作成し、本出願中に参考資料でその全文およびそれから派生するいかなる保護権利もやはりここで取り入れている。

【0019】

本発明による方法では、単に1つの前駆材料または2つのシリコン含有前駆材料から交互の層が作製される。これは、高速かつ導入が単純な手順を可能にさせ、かつ特に、請求項1に記載の高速処理時間の達成を可能にする。

【0020】

有機と無機の層の間の移行は可変にされることが可能であり、さらに、極めて平滑な層を堆積させることが可能であり、バリヤ作用は有機と無機の層の間の界面によって強化される。

【0021】

本発明は、第2の層である無機層用の全体的な流量を、第1の層である有機の接着促進層用の全体的流量よりも大きいまたは等しくして供給する。後者のケースでは、そのとき、全体的なコーティング時間がさらに削減され得るように第2の層の堆積速度を有意に増加させることが都合よく可能である。低前駆体濃度で全体的な流量を増加させることは、バリヤ層の品質を維持すると同時に堆積速度を有意に増大させることを可能にし、それにより、同じ層厚を維持しながらも第2の無機バリヤ層について有意に削減されたコーティング時間が可能になる。

【0022】

10

20

30

40

50

したがって、最初の時間に関する本発明による解決策は、基材上の接着促進層の高速堆積およびバリア層の堆積の処理ステップを含むCVD、好ましくはPECVD、特にPICVD法によって交互の層、すなわち少なくとも2つの層を供給するための方法を提供するものであって、有機材料と無機材料の交互の層は交互に堆積される。2層しか堆積されないことが好ましい。これは特に速い処理時間を達成することを可能にする。

【0023】

交互の層は単一の前駆体ガス、あるいは、たとえば2層のためのヘキサメチルジシロキサンもしくはヘキサメチルジシラザン、または第1の有機層のためのヘキサメチルジシロキサンと第2の無機層のためのヘキサメチルジシラザンといった2つの類似したシリコン含有前駆体ガスから堆積されることが好都合になる可能性がある。

10

【0024】

本方法は、接着促進層を堆積させるためのコーティング時間が0.05秒から4秒の間であり、かつ/またはバリア層を堆積させるためのコーティング時間が0.1秒から6秒であるという事実によって区別される。この背景で、「コーティング時間」という用語は層が基材上に堆積される時間的間隔を意味し、その間で連続もしくはパルス化されたプラズマが灯っている。

【0025】

特に誘電性材料の上でバリア層を効率的に作製するためには、内側境界面もしくは他の異質性部分で低い密度を備えた平滑な層を堆積させることが必要である。位相もしくは化学的異質性が高密度であることは層の透過性の増大につながる可能性がある。

20

【0026】

これは特に、もしも短い拡散径路が存在して、それを通して堆積に関して急速な拡散がその異質性部分に沿って生じ得る場合のケースである。例を挙げると、極めて多孔質の層でもって、優れたバリア作用を達成することは概して不可能である。したがって、たとえば低密度の内部界面を備えたアモルファス層および/または低密度の粒界を備えた多結晶層のような短拡散経路の密度が低い層が好ましい。

【0027】

交互の層でもって、有機層と無機層の間の界面を通る拡散が有意に阻害されるか、または拡散経路が有意に長くなる。

極めて平滑な無機層と極めて平滑な有機層の両方は共に、適切に選択された処理パラメータによって堆積されることが可能となる。同じ日付で本出願人によって「Processes for producing smooth barrier layers and composite material with smooth barrier layer」というタイトルで出され、出願人の参照番号02SGL0184DEP(出願番号は正式の参考資料が入手された後に加えられるであろう)を有する出願で、出願人は極めて平滑なバリアの交互の層を作成する装置と方法を提案している。ここでその全文を本出願に参考資料で取り入れる。

30

【0028】

本発明による極めて高速の処理が単純な方式で実行されるのを可能にするために、本発明による交互の層は少なくとも1つの処理パラメータを変えることによって堆積される。

40

【0029】

本発明人は、プラズマ励起CVD法、特にいわゆるPICVD法を使用することによって、特に優れた接着性と優れたバリア作用を備えた層を極めて短い処理時間で堆積させることが可能であることを見出した。PICVD技術は基板材料に極めて薄いがそれでもなお極めて優れたバリア特性を有する層を堆積させるのに使用することが可能である。付け加えると、これらの層は高い可撓性を有する。

【0030】

PICVD法の使用はまた、高い処理能力を特に可能にする多ステーション装置に本方法が使用されることを可能にする。

本発明による方法では、マイクロ波によって発生するプラズマが層の堆積に使用される

50

ことが好都合である。この背景で、2.45GHzの周波数を備えたマイクロ波を使用することが好ましい。さらに、マイクロ波によって発生するプラズマがパルス化される用意もある。

【0031】

増大した全体的流量は容器内の流れのプロファイルに変化を生じさせる。特に無機バリア層用のガス流量に依存して、コーティング対象となる容器に前駆体ガスが導入されるランス長を都合よく調節し、それにより容器内で処理ガスの成分の均一な分布を達成することは可能である。ランス長は、このケースでは、ガスがコーティング対象容器に流入する開口部とコーティング対象の容器の容器開口の外側エッジの間の距離として定義され、それは大気に関してシールされる。この調節の間で、有機層に関する層厚分布はほんのわず

10

【0032】

ランス長に加えて、本発明はまた、増大した全体的流量に適合するパルス間周期も提供する。このケースでは、全体的な流量が増すとパルス間周期は短くされる。

【0033】

パルス間周期は、プラズマが着火されてコーティングが生じる前に新鮮な処理ガスが容器流入することのできる時間を決定する。圧力に関して最適化された流れ、全体的な流量、前駆体濃度、ランス長およびノズル径でもって、相対的に短いパルス間周期でも処理ガスの成分の良好な分布を達成することが可能であり、この方式で、処理手順をなおさらに加速することが可能である。

20

【0034】

留意していただきたいが、パルス化したプラズマを使用するとき、堆積速度は「連続波プラズマ(CWプラズマ)」として知られるものを使用するときよりも必ずしも低くならざるを得ないわけではなく、なぜなら、もしも適切に決定されたパラメータがパルス化されたプラズマに使用される場合、材料の実質的に完全な変換がパルス長の中で生じることが可能であり、次のパルスの間でやはり実質的に完全に変換される新たな新鮮なガスがパルス間周期の間に流入する。

【0035】

もしも新鮮な処理ガスが正しい時間に流入し、その後、低めの瞬間的電力を備えたCWプラズマのケースよりも高いパルス電力を備えたパルスの間に材料のさらに高い量的変換が生じるならば、パルス化されたプラズマで達成される堆積速度はさらに高くなることすら可能である。さらにパルス間周期を短くすることでもって、堆積速度は最適値まで有意に増加することが可能であり、なぜなら、未変換前駆体ガスの比率の飽和点までの上昇が到達するからである。

30

【0036】

本発明によると、有機層に関する堆積速度は120nm/minから5000nm/minの範囲、好ましくは500nm/minから2000nm/minの範囲であり、かつ/または無機層に関する堆積速度は60nm/minから2000nm/minの範囲、好ましくは100nm/minから1000nm/minの範囲である。

【0037】

40

したがって、パルス間周期を短くすることによって、最適レベルを形成しながら有意にさらに短くなったコーティング時間を達成することが可能であり、なぜなら、パルス間周期が短すぎる場合、処理ガスの成分の均一な分布を形成することが不可能であるという事実のせいでコーティングの均一性が不適当になるからである。

【0038】

均一性は最大層厚に対する最小層厚の比率として定義され、その値は上述の基材にわたる測定によって決定される。

他方で、パルス間周期が長すぎる場合、未消費の処理ガスの比率が上昇する。本発明によると、全体的な流量が増大するにつれてランス長は短くなる。ランス長はコーティング対象の中空体の高さの5%から80%、好ましくは10%から50%である。

50



## 【 0 0 3 9 】

パルス化されたプラズマのさらなる利点は、C Wプラズマとは異なって不本意な有機反応産物がパルス間周期で除去され、その結果、有意に低下した有機成分の比率が層内に取り込まれるので、極めて純粋な無機のバリヤ層を作製することが可能なことである。

## 【 0 0 4 0 】

上述したP I C V D法の利点に加えて、したがってその可能性は、単一の前駆体ガスもしくは2種類の類似したシリコン含有前駆体化合物から交互の層を高速堆積させる処理を制御するためにさらなる処理パラメータを供給することができる。

## 【 0 0 4 1 】

変えられる対象の少なくとも1つの処理パラメータは、前駆体濃度、平均マイクロ波電力、圧力、パルス電力、パルス長、パルス間周期の間隔および全体的流量から構成されるグループから選択される。これらのパラメータは、極めて短いコーティング時間を使用するにもかかわらず、高品質のバリヤ層を堆積させることを可能にする。記述した処理パラメータのすべては個別の基材のコーティングに関する。多位置の装置、たとえば複数のチャンバを備えた回転式もしくはバッチ式装置内の多数の基材のコーティングについては、各々のケースに記述のパラメータは個別のチャンバ内のコーティングに関する。

10

## 【 0 0 4 2 】

有機層については、最適パルス間周期は2 m s から1 0 0 m s の範囲、好ましくは5 m s と6 0 m s の間であることが立証され、無機層については5 m s と2 0 0 m s の間、好ましくは2 0 m s と5 0 m s の間であることが立証された。

20

## 【 0 0 4 3 】

本発明によると、これらのパラメータはこの目的のための最適値に設定される。

特に、第1の有機接着促進層の堆積のための前駆体濃度が全体流の5 % から8 0 % の範囲にあり、かつ/または第2の無機バリヤ層の堆積のための前駆体濃度が全体流の0 . 5 % から4 % の範囲、好ましくは0 . 8 % と3 % の間にあるように用意される。

## 【 0 0 4 4 】

さらに、有機層のためのパルス電力が1 0 0 W から5 0 0 0 W の範囲、好ましくは4 0 0 W から1 5 0 0 W の範囲にあり、かつ/または第2の無機層のためのパルス電力が1 0 0 W から5 0 0 0 W の範囲、好ましくは4 0 0 W から1 5 0 0 W の範囲にあるように用意される。

30

## 【 0 0 4 5 】

本発明によると、有機層のための平均マイクロ波電力は1 0 W から5 0 0 0 W の範囲、好ましくは1 0 W から5 0 0 W の範囲にあり、かつ/または無機層については1 0 W から5 0 0 0 W の範囲、好ましくは3 0 W から2 0 0 0 W の範囲にある。

## 【 0 0 4 6 】

バリヤコーティングはまた、基材のコーティング表面に対して垂直方向に変化する構造もしくは組成を有することが特に好都合となる可能性がある。このケースでは、この変化は連続的もしくはステップ状になる可能性がある。

## 【 0 0 4 7 】

ステップ状の変化は多層バリヤコーティングに結びつく。例を挙げると、基材の表面に接している底層は続きのコーティングのための接着促進層として使用される可能性がある。このタイプの複数層もしくは層系列は、たとえば、コーティングの間の前駆体濃度の連続的もしくはステップ状の変化によって作製されることが可能である。

40

このケースでは、特に優れたコーティング特性は、多重層として知られている多重交互層で達成されることが可能である。

## 【 0 0 4 8 】

コーティング対象の基板材料はまた、特に中空体を有することもあり得る。したがって、本発明による方法は中空体の内側および/または外側にコーティングを堆積させることを可能にする。

## 【 0 0 4 9 】

50

本出願の出願人が同じ日付で German Patent and Trademark Office に提出した「Process for producing smooth barrier layers and composite material with smooth barrier layer」というタイトルの出願人参考資料 02 SGL 0184 DEP の出願は、基材としての中空体にバリヤ層を堆積させる装置を記載している。この出願の開示を全文でここに参考資料で作成し、この出願の内容を、本出願の主題事項でその全文を参考資料で取り入れる。

【 0 0 5 0 】

本発明はまた、好ましくは同時に、外側で圧力  $P_1$  まで排気され、内側で基底圧力  $P_2 < P_1$  までポンプ排気される基材として中空体を供給し、圧力  $P_1$  が特に約 50 mbar であり、かつ基底圧力  $P_2$  が特に 0.1 mbar 未満であることが好都合である。

10

【 0 0 5 1 】

さらに、本発明による方法に関すると、 $P_2 < P_3 < P_1$  であり、特に第 1 の有機層については圧力  $P_3$  が 0.1 mbar から 1.0 mbar の範囲にあり、好ましくは 0.2 mbar から 0.5 mbar の範囲にあり、第 2 の無機層については 0.1 mbar から 1.0 mbar の範囲にあり、好ましくは 0.25 mbar から 0.6 mbar の範囲にあるとする場合に、圧力  $P_3$  で基材の内部に入る前駆体を含むガス混合物が用意されている。このことの好都合な結果は、薄い壁材料のケースで中空体の変形につながる可能性があり、中空体の壁に作用する圧力差が過剰でないことである。

20

【 0 0 5 2 】

さらに、排他的に内側をコーティングするためには、外側でプラズマが着火しないような方式で外側の圧力が選択されることが好都合である可能性がある。ポンプ排気中ですら大きな圧力差を回避するために、初期にポンプ排気操作を均一に実行し、それにより前述の外側圧力に到達させ、その後、前述の範囲内の基底圧力に到達するまで内側だけをさらにポンプ排気することが都合よく可能である。

【 0 0 5 3 】

本方法では、無機バリヤ層の堆積中の全体的な流量および / または基材内部の圧力  $P_3$  が、有機の接着促進層の堆積中の全体的な流量および / または基材内部の圧力  $P_3$  と少なくとも等しく、特定するとそれら以上であることが好都合である。したがって、本発明は、低めの全体流量を備える場合よりも有意に高い無機バリヤ層の堆積時の堆積速度を達成

30

【 0 0 5 4 】

本発明によると、層のための処理ガスはプラズマ着火の直前で圧力  $P_5$  よりも高い圧力  $P_4$  であることが許容される。この方式で、充填操作を迅速かつ効率的に実行することができる。その後、層の堆積時に、処理圧力は次の層の堆積を開始するときまで連続的に下がり、温度はコーティングを施している間で上がり続ける。

【 0 0 5 5 】

本発明によると、有機の接着促進層については全体流量は 10 sccm から 250 sccm の範囲、好ましくは 40 sccm から 100 sccm の範囲にあり、無機層については 200 sccm から 1000 sccm の範囲、好ましくは 250 sccm から 400 sccm の範囲にある。

40

【 0 0 5 6 】

さらに、本方法は、2つのコーティングステップの間の移行の際に処理パラメータが変わるとき、プラズマが灯り続けるかまたは移行時に中断されるかのいずれかであるという事実で区別される。結果として、本発明は勾配のある形の平滑で連続的な移行、またはステップ型の急激な移行を達成することを可能にし、エネルギーを節約することを可能にする。特に、パルス化したプラズマについては移行時間はパルス間周期よりも長い。

【 0 0 5 7 】

本発明による方法は、原理的に、基材の前処理の必要性を排除する。たとえばコーティングの接着性が不十分である材料からなる特に厳密を要する基材のケースでは、しかしな

50

がら、コーティングの堆積に先立ってプラズマで前処理することもやはり本方法によって可能である。それでもやはり本発明による処理の高速度が結果的に低下しないことを確実化するために、プラズマ前処理の持続時間は5秒未満、好ましくは1秒未満である。

処理の制御のための可能な選択肢を広げるため、および相乗効果を活用するのを可能にするために、処理パラメータの組合せを変えるさらなる用意がある。

#### 【0058】

コーティングに課される要求に応じて、本発明による方法は異なる特性を備えた層を作製するのに使用される可能性がある。たとえば、ある要求事項は、特に向上したバリヤ作用に関して、コーティング内で規定された界面の作製である可能性がある。したがって、本発明による解決策は処理パラメータの変更について多様な選択肢を有する。少なくとも1つの処理パラメータは連続的もしくは不連続的に変えられることが可能であり、あるいは場合によっては、少なくとも1つの処理パラメータは一部が連続的に変えられ、かつ/または一部が不連続的に変えられることも可能である。

10

#### 【0059】

本発明による方法のケースでは、最初に基材上に有機層を接着促進層として堆積させることが好都合である。これはさらなる層、特にバリヤ層の接着性を向上させることを可能にする。

#### 【0060】

前駆体は接着促進層の堆積時に断片化される。処理パラメータの適切な選択は、原子、分子、イオンまたはフリーラジカルの形の個別の断片がコーティング対象の基材の分子と反応し、化学結合を形成する（化学吸着）ような方式で前駆体の断片化に影響を及ぼす。この結合は物理吸着であることが好ましい。前駆体の断片化から結果として生じる強固な結合は層の接着性を向上させる。断片化は特に、炭素含有量が10%を超えると、有機の接着促進層の形成へと結びつく。

20

#### 【0061】

さらに、処理パラメータは、個別の層成長によって有機層が基材上に都合よく堆積され、かつ内部界面の形式でごくわずかの欠陥しか持たないような方式で接着促進層の成長に影響を及ぼす。したがって接着促進層は極めて平滑であり、かつそれ自体ですらバリヤ作用を有することが可能であり、その理由は、急速拡散の径路として作用する可能性のある界面をそれがごくわずかしか持たないからである。

30

#### 【0062】

付け加えると、適切な条件下で、粗いプラスチック基材を平滑化する効果を確立するために接着促進層を使用することが可能である。この背景で、本出願人の名前の出願02 S G L 0 1 8 4 D E Pの全文を参考資料としている。平滑な接着促進層の1つの利点は、優れたバリヤ作用を備えた無機層がそれに堆積され得ることであり、それに対して粗い形態を備えた接着促進層では、有意に低下したバリヤ作用を備えた無機層しか堆積させることができない。使用される無機バリヤ層は、たとえばポリプロピレンのような非極性のプラスチックの場合でさえ、良好な層接着にとって充分である。この背景の処理技術の1つの利点は、本発明による方法が、表面を活性化するために、前に引用した文書による、たとえば酸素プラズマを使用して実行される、時間浪費のプラズマ前処理を必要としないことである。

40

#### 【0063】

本発明の方法によると、無機の層はバリヤ層として堆積される。このバリヤ層は、有機層と高密度で同様に平滑な無機層の間の界面のせいでバリヤ作用を都合よく向上させる。形態の急激な変化、たとえば個別の層成長から柱状成長もしくは島状成長への変化は界面に沿った拡散径路を有意に長くする。さらに、結合状態は層の内部よりも界面で多様であり、これらの領域で透過を一層困難にする。

#### 【0064】

本発明による方法はさまざまな前駆体を使用して実行することが可能であり、特に、有機シリコン含有もしくは金属含有有機化合物、特にHMDSN、HMDSO、TMDSO

50

、 $N_2$ 中のシラン、TEOSもしくはTIP T、あるいは金属塩化物、特に $TiCl_4$ 、あるいはシリコン塩化物、および炭化水素、特にアルカン、アルケンもしくはアルキン、特にアセチレンからなるグループから選択される少なくとも1つの前駆体と、酸素を含むガス混合物の用意がある。このケースで好ましい前駆体はHMDSNおよび/またはHMDSOである。

【0065】

第1の層および第2の層を堆積させる処理ステップを繰り返し、交互の層が特に誘電性材料および/またはプラスチック上に堆積されることで、本発明による方法が特に長い拡散径路を備えたバリヤコーティングを堆積させることが可能になり、そのケースではパッケージング、特にプラスチックパッケージングで本方法を使用することが好都合となる可能性がある。

10

本方法に加えて、本発明はまた、単一の前駆体ガスから堆積された有機材料と無機材料で交互に構成された交互の層を有する複合材料も含む。

【0066】

さらに、この複合材料は都合よく、向上したバリヤ作用、向上した基材への接着性、向上した伸縮性、圧縮荷重下の向上した機械的安定性および/または引っ張り荷重下の向上した機械的安定性を有する。4%を超える長さ変化を伴う引っ張りおよび/または塑性変形の後、本発明による複合材料のケースではバリヤの向上は維持され、酸素バリヤの向上は1.5を超える因数、好ましくは2.0を超える因数である。

【0067】

20

この複合材料のまた別の利点は、特に、加圧下で炭酸ガス飽和された液体によって引き起こされる引っ張り荷重下で高い機械的安定性を有することである。本発明による複合材料から作製された容器は特にこのタイプの液体に適している。したがって、本発明によるコーティングは、概して、それが特に、溶解ガスを有する発泡製品もしくは製品類のための容器を含むかもしくは形成する基材上に使用されるときに利点を提供する。

【0068】

本コーティングは少なくとも1層の有機の接着促進層を有し、その厚さは1nmから200nmの範囲にあり、かつ5nmから200nmの厚さの少なくとも1層の無機バリヤ層を有する。

【0069】

30

本発明は、最初に、6秒よりも短い迅速な処理時間内で層の品質を作り出すことを可能にするものであって、それは列挙した範囲の層厚でも、バリヤ作用、接着性、伸縮性および圧縮負荷条件下の機械的安定性に課された要求が満たされ得るほどに優れている。

【0070】

必要とされる層厚が小さいせいで、材料の節約が可能となる。さらに、層が薄くなるにつれてコーティング時間はますます短く選択できるので、必要なコーティング時間が短縮される。この方式で、本発明によるコーティングは驚異的に高いバリヤ作用品質を備えて極めて高速のコーティング処理を使用することを可能にする。

【0071】

さらに、本複合材料は温度耐性を有する。温度耐性は、高温の充填をされた後でも層結合とバリヤ作用が存在するという事実によって定義される。したがって、特に、高温充填によって引き起こされる熱負荷の下で、本発明は熱負荷によって生じるバリヤコーティングの剥離が実質的に無く、熱負荷の後でも優れたバリヤ作用がまだ存在するという利点を提供する。

40

【0072】

さらに、本発明によるコーティングは、たとえばHOT-FILLボトルまたは高温充填に使用される他の製品容器で必要とされるような高温の液体を充填することに対する優れた耐性を有する。これらの容器でもまた、本方法が極めて短いコーティング時間で導入される可能性がある。

【0073】

50

有機コーティングと無機コーティングを有する少なくとも1つの交互層に加えて、本複合材料はカバー層もやはり含むことが可能である。たとえば、コーティングした基材に課される要求に応じて、保護層を設けることが可能である。

さらに、コーティングした基材上で書き込まれた表示または他のそのような構成をカバー層が有することもあり得る。

#### 【0074】

炭素を主原料とする従来の処理とは異なり、本発明による複合材料は実質的に透明である。「透明」という用語は可視波長領域で透明の層を意味し、それは視覚的透過率（光タイプD65）が未コーティングのボトルよりも低くないことを意味する。したがって、本発明は、第1に歪みのない形で外側から製品を見ることが可能であり、第2に内容物を視覚的に観察することを可能にする容器を作製するのに使用することができる。これは医療技術、またはバイオテクノロジーで、たとえば分光学的測定に応用するために重要である可能性がある。

10

#### 【0075】

食品または化粧品のパッケージングの分野では、第1に透明のパッケージは消費者にとって魅力的であり、第2にそのようなパッケージの内容物は、損なわれているかどうかのチェックを容易にかつ信頼性よく行うことが可能である。

以下に、範例となる実施形態を基に、添付の図面を参照して本発明を説明する。

#### 【実施例1】

#### 【0076】

20

接着促進層/バリア複合材料による0.4LのPETボトルの内部コーティング  
ポリエチレンテレフタレート（PET）で作製され、充填容積0.4Lを備えたボトルが外側を50mbarの圧力まで排気され、同時に内側を初期的に0.1mbarを下回る基底圧力までポンプ排気される。

その後、酸素とヘキサメチルジシラザン（HMDSN）の混合物が0.3mbarの圧力でボトルの内部に入る。

#### 【0077】

その後、2.45GHzの周波数を有するパルス化されたマイクロ波エネルギーが導入され、容器内でプラズマが着火される。

最初に、1秒未満のコーティング時間、40%のHMDSN濃度、および全体流量40sccmで第1の10nmの厚さの有機バリア層が堆積される。

30

#### 【0078】

パルス電力は800Wであり、パルス長は好ましくは0.7ms、パルス間周期は40msである。

これに続いて低い方のHMDSN濃度1.2%へと急速なガス変更が為される。同じ所定の圧力で第2の無機バリア層が堆積される。

#### 【0079】

一定のHMDSN濃度と一定の圧力による選別試験で、層厚および/またはコーティング時間のパラメータ、および酸素流量とパルス電力、パルス長とパルス間周期のさらなる処理パラメータ、ならびに装置パラメータであるランス長が統計的試験計画法に従って変えられる。

40

#### 【0080】

図1は設定した酸素流量と測定された堆積速度の間の対比を示す。

酸素流量が増すにつれて、第2の無機層の堆積速度は大幅に改善されることが可能である。

表1は第2の無機層について試験した処理パラメータの選択を示しており、そこで第1の層と第2の層を含む複合材料は高いバリア作用に結びつく。

#### 【0081】

さらに、第2の無機層のコーティング時間と堆積速度は処理パラメータと装置パラメータの関数として示され、第1の有機層と第2の無機層を含む2層複合体の、コーティング

50

直後と負荷試験（4容量%のCO<sub>2</sub>を使用するクリープ試験）後のバリアの向上の特性である。

【0082】

【表1】

表1：処理の関数であるコーティング時間と第2の無機層の堆積速度、第1の有機コーティングと第2の無機コーティングを含む2層複合体の、および負荷試験（4容量%のCO<sub>2</sub>を使用する4%クリープ試験）の後のバリアの向上(BIF)

処理	ランス長 (mm)	第2の層の厚さ (nm)	CO <sub>2</sub> 流量 (sccm)	パルス電力 (W)	パルス長、バリア (ms)	パルス間周期、バリア (ms)	コーティング時間 (s)	堆積速度 (nm/min)	2層複合体のO <sub>2</sub> -BIF	4%クリープ試験後のO <sub>2</sub> -BIF
1	120	20	100	800	3	50	14	86	> 40	4
2	50	20	220	800	3.5	40	6	200	> 40	5
3	50	17.5	380	850	3.5	40	3	318	> 40	5
4	50	12	450	900	4	40	2	360	..30	4

10

20

30

40

50

## 【0083】

上記の表で、バリヤの向上因数 B I F はコーティングした基材の透過性に関する未コーティング基材の透過性の比率として定義される。

データから、酸素流量が  $100 \text{ sccm}$  であり、パルス間周期が  $50 \text{ ms}$  であり、かつランス長が  $102 \text{ mm}$  である処理 1 で  $86 \text{ nm/min}$  の堆積速度が達成されることを理解することができる。

## 【0084】

コーティング時間は比較的長く、 $14 \text{ 秒}$  である。対照的に、 $220$ 、 $380$  および  $450 \text{ sccm}$  という高い酸素流量、およびパルス間周期の  $40 \text{ ms}$  への短縮、および向上した  $50 \text{ mm}$  のランス長のせいで、処理 2、3 および 4 の堆積速度は有意に高く、それぞれ  $200$ 、 $318$  および  $360 \text{ nm/min}$  である。

したがって、コーティング時間は有意に削減されることが可能である。

## 【0085】

さらに、第 2 層の厚さが処理時間をさらに短縮するために減らされた。これは結果的に得られるコーティング時間を  $2 \sim 6 \text{ 秒}$  まで全体的に減少させることにつながった。

## 【0086】

本コーティングは、処理 1、2 および 3 について、有意に  $40$  を超える値を有する高い酸素バリヤの向上因数 ( $O_2 - B I F$ ) を備えた接着促進 / バリヤ複合体を作製することを可能にする。

未コーティングボトルの透過率は  $0.1955 \text{ cm}^3 / (\text{パッケージ} \cdot \text{日} \cdot \text{bar})$  である。コーティングしたボトルの透過率は使用した測定装置 M o c c o n - O x t r a n の分解能限界に到達しないほど低い。

## 【0087】

第 2 の層で最も短いコーティング時間の  $2 \text{ 秒}$  を有した処理 4 について、 $30$  の  $O_2 - B I F$  が判定された。

これらの層は、以下のクリープ試験によって示されるように、極めて優れた接着性と引っ張りに対する耐性を有する。

## 【0088】

クリープ試験については、コーティングしたボトルに炭酸ガス飽和されて  $CO_2$  含有量  $4\%$  を有する液体  $0.4 \text{ L}$  を充填し、プラスチックのキャップで密閉した。その後、充填ボトルを初期的に室温下で  $24 \text{ 時間}$  貯蔵し、続いて  $38^\circ\text{C}$  で  $24 \text{ 時間}$  貯蔵した。

## 【0089】

試験手順で、ボトル内に最大  $5 \text{ bar}$  までの内部圧力が生じ、その結果、層 / 基材アセンブリは局部的に  $4.5\%$  以上に引き伸ばされ、プラスチックの変形につながることもあった。高レベルの引き伸ばしおよび / または塑性変形はバリヤの向上を低下させ、それは極めて高い引き伸ばし範囲の層複合体の変化に突きとめることができる。

## 【0090】

しかしながら、本複合体はこの高い負荷にも関わらず容易に検出可能なバリヤ作用が保持されるほど安定である。この効果は、引き伸ばしおよび / または塑性変形の高いレベルにも関わらず、優れた接着性のおかげで層剥離が発生せず、コーティングされた表面の殆どについて層複合体に、バリヤ作用に逆効果を与えるであろうクラックが形成されないという事実に帰因する可能性がある。

## 【0091】

$O_2 - B I F$  はクリープ試験の後に再度判定される。判定値は表 1 に示される。処理 1 よりもかなり短い処理 2 と 3 は比較的優れたバリヤ作用を可能にし、クリープ試験の後でも処理 1 と比較すると、わずかに向上したバリヤ作用を達成することを可能にする。

## 【0092】

最も速い処理は、コーティングの後に、多少低いながらも極めて高いバリヤの向上を有し、クリープ試験後で、よりゆっくりとした処理 1 とちょうど同じ優れたバリヤの向上を有する。

10

20

30

40

50

## 【実施例 2】

## 【0093】

有機層と無機層を交互に有する交互層

有機層と無機層を交互に有する交互層を堆積させるために第1の範例実施形態の処理が数度繰り返される。

有機のバリヤ層が堆積された後、急速なガス交換が行われ、無機のバリヤ層が堆積され、さらなるガス変更が行われ、その間で有機層のコーティングパラメータが確立される。

## 【0094】

その後、記載したステップを含む操作が少なくとも1回繰り返される。堆積した交互層は高いバリヤ作用と極めて優れた機械的耐荷重特性を有する。

10

## 【実施例 3】

## 【0095】

HOT-FILL ボトルの高速コーティング

結晶PETから作製され、0.5Lの容積を有するHOT-FILL ボトルが実施例1の処理2で使用したのと同じ処理パラメータを使用してコーティングされる。このケースでは、HOT-FILL ボトルという用語は慣習的であり、高温の液体で充填されることが可能であって、85 と 95 の間の液体で充填されるときに実質的にサイズ変化を受けないボトルを意味する。

しかしながら、変化したボトル形状のせいで堆積速度は変わる。

## 【0096】

20

実施例1と実質的に同じ層厚でボトルをコーティングするために、第1の有機層については1.3秒のコーティング時間、第2の無機層については5.3秒を要する結果が得られる。

## 【0097】

コーティング直後に、容器は高いバリヤ作用を有する。未コーティングのHOT-FILL ボトルは $0.192 \text{ cm}^3 / (\text{パッケージ} \cdot \text{日} \cdot \text{bar})$ の酸素透過率を有し、コーティングしたボトルは検出限界 $0.04 \text{ cm}^3 / (\text{パッケージ} \cdot \text{日} \cdot \text{bar})$ を下回る酸素透過率を有し、したがって40を上回る $\text{O}_2$ -BIFを有する。

## 【0098】

負荷試験では、コーティングしたボトルは初期的に35、相対雰囲気湿度95%で1時間貯蔵される。その後、ボトルは0.5Lのレベルまで95の水で充填され、温度がこのレベルで5分間保たれ、その後、充填されたボトルは冷水バス中で20分間にわたって室温まで冷却される。

30

## 【0099】

この高温充填負荷試験の後、試料の酸素透過率が判定される。

このケースの結果は、負荷試験の後の $\text{O}_2$ -BIFで9である。この試験は層の剥離が観察されず、高温充填の後も優れたバリヤ作用が保たれるので、本コーティングが高温充填に耐えられることを示す。

## 【実施例 4】

## 【0100】

40

接着促進/バリヤ複合体による0.6LのPPボトルの高速内部コーティング

実施例1の処理2と同じ処理パラメータを使用してポリプロピレン(PP)で作製され、充填容積0.6Lを有するボトルをコーティングする。変化したボトル形状のせいで堆積速度は変わった。

## 【0101】

実施例1と同じ層厚でボトルをコーティングするために、第1の有機層については1秒のコーティング時間、第2の無機層については5.6秒を要する結果が得られる。本コーティングは、高い $\text{O}_2$ バリヤの向上因数( $\text{O}_2$ -BIF)を有する接着促進/バリヤ複合体を作製することを可能にする。

## 【0102】

50



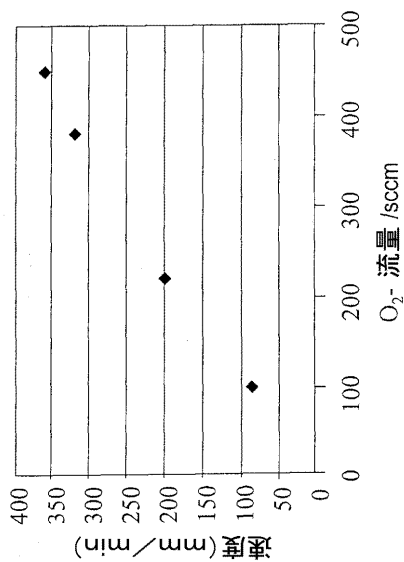
これらの層は極めて強固に堆積し、引っ張りに耐えることができる。本ケースでは、プラズマ前処理または、たとえば酸素プラズマによって行われるような基材の活性化の必要性はない。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 3 】

【図 1】酸素流量の関数として第 2 の無機バリヤ層の堆積速度を示す図である。

【図 1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 マティアス ビッカー  
ドイツ, DE - 5 5 1 2 6 マインツ, ウルメンシュトラッセ 1 8
- (72)発明者 シュテファン ベーレ  
ドイツ, DE - 5 5 2 7 8 ハーンハイム, ヒルテレー - ラント - シュトラッセ 1 3
- (72)発明者 ルッツ クリッペ  
ドイツ, DE - 6 5 1 8 7 ヴィーズバーデン, ガベルスボルンシュトラッセ 4 8
- (72)発明者 アンドレアス リュットリングハウス - ヘンケル  
ドイツ, DE - 6 4 2 8 9 ダルムシュタット, カーソンヴェグ 4 9
- (72)発明者 グレゴール アーノルド  
ドイツ, DE - 5 5 2 9 4 ボーデンハイム, ヒルゲンシュトラッセ 1 1 - 1 3

審査官 小柳 健悟

- (56)参考文献 特表2004 - 504938 (JP, A)  
特開2001 - 113624 (JP, A)  
特開平08 - 225948 (JP, A)  
特開昭60 - 036663 (JP, A)  
特表2002 - 517611 (JP, A)  
特開平05 - 273427 (JP, A)  
特開平08 - 318590 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 6 / 5 2  
B 6 5 D 2 3 / 0 2  
B 6 5 D 2 5 / 1 4  
C 2 3 C 1 6 / 5 1 1  
C 2 3 C 1 6 / 5 1 5