

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583885号
(P5583885)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.		F I	
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 6 5 D	23/02	(2006.01)	B 6 5 D 23/02 Z
C 2 3 C	16/50	(2006.01)	C 2 3 C 16/50
C 2 3 C	16/42	(2006.01)	C 2 3 C 16/42

請求項の数 9 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-266779 (P2007-266779)	(73) 特許権者	504299782
(22) 出願日	平成19年10月12日(2007.10.12)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2008-132766 (P2008-132766A)		Schott AG
(43) 公開日	平成20年6月12日(2008.6.12)		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22年10月12日(2010.10.12)		Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
(31) 優先権主張番号	102006048658.7	(74) 代理人	100094112
(32) 優先日	平成18年10月14日(2006.10.14)		弁理士 岡部 譲
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100085176
			弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100101498
			弁理士 越智 隆夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック容器用のP I C V D被覆

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 障壁層を有する基体を設ける工程と、
- b) 前記障壁層を有する前記基体を調整チャンバ内へ移す工程と、
- c) 前記調整チャンバを真空にする工程と、
- d) 前記調整チャンバ内へ前駆物質および酸素を含む気体組成を導入する工程と、
- e) 前記気体組成と前記障壁層の間にインパルス高電圧を確立する工程と、
- f) 前記障壁層に隣接し、不活性化層を形成する物質の堆積で前記障壁層を被覆するプラズマを形成する工程であって、前記不活性化層は $Si_xO_zC_y$ を含み、 x 、 y 、および z の和が 100 であり、前記 x の値が 15 から 30 の範囲にあり、前記 y の値が 10 から 65 の範囲にあり、かつ前記 z の値が 10 から 55 の範囲にある、工程とを含み、
前記気体組成が、前記不活性化層を形成する前記前駆物質に加えらるる希ガスイオンを含み、
前記不活性化層が、前記基体から離れて面するその領域内の前記障壁層の構造体を圧縮することによって形成され、
前記不活性化層を形成するとき、前記プラズマを励起するために H F の範囲の周波数が使用され、
さらに、
g) 前記気体組成を導入するための気体ランスを設ける工程を含み、
工程 e) において、前記気体組成と前記障壁層の間の前記インパルス高電圧が、前記調

10

20

整チャンバをアースして前記気体ランスをインパルス高電圧に接続することにより生成される、または

工程 e) において、前記気体組成と前記障壁層の間の前記インパルス高電圧が、前記気体ランスと前記基体の間に高電圧インパルス源を接続することにより生成される、複合材料を作製するための方法。

【請求項 2】

前記気体組成が、HMDSO を含み、前記不活性化層を形成するとき前駆物質として使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法で作製される複合材料であって、
前記複合材料は、
基体と、
前記基体上の被覆とを備え、
前記被覆が、
前記基体に面する少なくとも 1 つの第 1 の領域、前記基体から離れて面する少なくとも 1 つの第 2 の領域を備え、

前記第 2 の領域は、不活性化層を形成するときに障壁層の構造体を圧縮しない作製方法に比べて、ピンホールのような構造の障害を減少するように、前記基体から離れて面するその領域内の前記障壁層の構造体を圧縮することによって形成される不活性化層を備え、

前記不活性化層が $Si_xO_zC_y$ を含み、 x 、 y 、および z の和が 100 であり、前記 x の値が 15 から 30 の範囲にあり、前記 y の値が 10 から 65 の範囲にあり、かつ前記 z の値が 10 から 55 の範囲にあり、

前記不活性化層が、ATR (減衰全反射法) で計測された O パラメータを示し、
【数 1】

$$O\text{-パラメータ} = \frac{1253 \text{ cm}^{-1} \text{ における強度}}{(1000 \text{ cm}^{-1} \text{ から } 1100 \text{ cm}^{-1}) \text{ における強度}}$$

が 0.4 から 0.9 の範囲にあり、式中の $(1000 \text{ cm}^{-1} \text{ から } 1100 \text{ cm}^{-1})$ における強度が、 1000 cm^{-1} から 1100 cm^{-1} の範囲内の最大強度として求められる、複合材料。

【請求項 4】

前記 O - パラメータが 0.45 から 0.55 の範囲にある請求項 3 に記載の複合材料。

【請求項 5】

前記不活性化層が N パラメータを示し、ATR (減衰全反射法) で計測された
【数 2】

$$N\text{-パラメータ} = \frac{840 \text{ cm}^{-1} \text{ における強度}}{799 \text{ cm}^{-1} \text{ における強度}}$$

が 0.7 から 1.6 の範囲にある請求項 3 に記載の複合材料。

【請求項 6】

前記 N - パラメータが 0.83 から 1.01 の範囲にある請求項 5 に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記基体が、少なくとも 1 つのポリエステル材料、少なくとも 1 つのポリオレフィン材料および少なくとも 1 つの感温性で堆肥にすることができる材料から成る群から選択されたプラスチック材料、

前記基体が、PE、PP、PET、PEN、LDPE、HDPE、PC、COC/CO
PおよびPLAから成る群から選択された少なくとも1つの材料、または

前記基体が、紙および少なくとも1つの複合材料から成る群から選択された少なくとも
1つの材料を含む請求項3に記載の複合材料。

【請求項8】

内部スペースを囲む容器壁を有する容器であって、前記容器壁が、
請求項3に記載の複合材料を備える、容器。

【請求項9】

前記不活性化層が内部スペースに面する請求項8に記載の容器。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明はプラスチック容器に関し、より詳細には、容器を被覆するための複合材料およ
びプラスチック容器上に被覆を施す方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ペットボトルなど中空のプラスチック容器は、ボトルの用途に十分な気体遮断性がない
。二酸化炭素などの気体は、容器内に、または容器から外へ、拡散する可能性がある。こ
の影響は、とりわけ、これらの容器に保存された飲料の保管寿命が短くなるので、たいて
いは望ましくない。

20

【0003】

そうでなければ種々の利点を有するプラスチック容器のこれらの不都合を解消するため
に、障壁層および拡散障壁層を堆積するための技術がそれぞれ開発されている。化学的腐
食またはUV放射からプラスチック材料を保護するばかりでなく、気体および液体の浸透
も低減を図るために、3次元中空体などの基体材料に障壁層を設けるのが有利である。廉
価な大量の合成物に被覆を加えることによって、高くつく特別な合成物と同じような遮断
性を容器壁に実現することができ、また、例えば医薬品の包装の分野で、この方法を用い
てガラスを置換することもできる。

【0004】

化学気相蒸着法(CVD)は、そのような被覆または層を堆積するための特に効果的な
費用節減技術である。CVD法では、生地を囲む化学反応性の気体組成が、面上に層を堆
積するために使用される。とりわけ、SiO_x層などの酸化物層は、拡散障壁としての価
値が実証されている。

30

【0005】

CVD被覆用の化学反応性の気体組成は、熱的にエネルギーを与えるかまたはプロセス
・ガスをイオン化することによって形成することができる。通常、合成物は、熱的に十分
に安定していないかまたは軟化温度が低いので、高温下ではCVD被覆はプラスチック表
面の被覆に適さない。しかし、ここで、プラズマ促進CVD被覆(PECVD)の選択肢
が適している。ここでも生地の加熱が起こるので、合成物など温度の影響を受けやすい材
料上に被覆を堆積するのにプラズマ・インパルスCVD被覆(PI-CVD)が特に適して
いる。

40

【0006】

しかし、PECVDによって合成物上に堆積される現在のSiO_x障壁層は、通常、浸
出に対する抵抗が弱い。測定によって示されているように、障壁層は、液体の一定のイオ
ン濃度または導電率と関連して、既に5以上のpH値から開始してほとんど層状にエッチ
ング除去される。ここでは、CO₂含有量の低い炭酸ガスなしのミネラル・ウォーターお
よび水道水は、層の安定性に関して、浸透フィルタを押し通された水またはVE水より臨
界的であると分る。

【0007】

pH値ならびに/あるいは充填製品の充填温度および保存温度が高いと、エッチング除

50

去のプロセスが速く行われる。したがって、そのような層は、プラスチックと液体の間にそのような障壁層を有するプラスチック容器内に、対応する液体を保存した後の被覆のpH値ならびに保存および充填の条件にそれぞれ依存して、障壁効果がひどく低下するという不都合がある。障壁効果が全くないことさえあり得る。

【0008】

緑茶、コーヒー製品およびミルク製品ならびに特に炭酸ガスなしのミネラル・ウォーターまたは極わずかの炭酸ガスを加えたミネラル・ウォーターなどいくつかの飲料のpH値は、6.5と7.5の間の範囲にある。ここで、プラスチックの包装内で長い保管寿命を実現するために、室温(23)で6か月から12か月の耐久性を有する耐pH性の障壁被覆が要求される。

10

【0009】

いくつかの国々では、緑茶またはコーヒーなど一定の製品は、高温すなわち95までの温度で充填された後、室温で6か月まで保管され、次いで、販売のために60で14日まで保管される。また、これらの製品を飲む直前にマイクロ波によって加熱する。これは、例えば飲料の自動販売機内で適用される。また、これらの条件で、耐pH性の障壁被覆を設ける要求がある。

【0010】

医薬の包装については、一般に室温で3年から5年の期間保管する場合、対応する障壁層に対して10年までの耐pH性が要求される。加速試験は、60で6か月の保管期間でこれをシミュレートする。例えば精製化学製品、ブレーキ液、洗浄剤の包装など専門的な包装に関する要求は、医薬の包装に関する要求に近くなる。

20

【特許文献1】ドイツ特許第10253512A1号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、本発明の目的は、5を上回るpH値(特に6.5を上回るpH値)を有する物質に接しているとき、室温における遮断性を少なくとも6か月間保つように、障壁層をさらに開発することである。

【0012】

本発明の別の目的は、pH値が10の物質に接しているときでさえ、室温において少なくとも3年間その遮断性を保つ層を作製することである。本発明の別の目的は、障壁層を有するプラスチック容器に、pH値が6.5と7.5の間の範囲にある製品を、基本的に障壁層に影響を与えることなく室温において14日間まで保管することができることである。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、優れた遮断性を示す新規で有効な複合材料を提供する。その上、本発明は、そのような複合材料を作製する方法を提供する。

【0014】

本発明の複合材料は、基体および基体上の被覆を備える。それによって、この被覆は、基体に面する少なくとも1つの第1の領域および基体から離れて面する少なくとも1つの第2の領域をもたらし。第1の領域は障壁層を備え、第2の領域は不活性化層を備える。

40

【0015】

本発明によれば、不活性化層は、いわゆる「保護膜」、すなわち基体側から見たとき被覆の最後の層である。不活性化層によって、障壁層のために、特にエッチングによる腐食に対する防護層が与えられる。したがって、効果のある障壁の場合には、本発明による複合材料は、不活性化層がない被覆を有する材料と比べて、かなり寿命が長くなる。障壁層と比べると、化学結合タイプは、不活性化層を堆積することによって、障壁層の壊変が少なくとも遅れ、ほとんどの場合本質的に回避すらされるように影響を受ける。

【0016】

50

未使用の複合材料の場合には既に求められていてよく、使用中に見られる寿命増加と相関関係にある特別なパラメータが、本発明者によってOパラメータおよびNパラメータに関して発見された。本発明の好ましい実施形態では、不活性化層は、ATR（減衰全反射法）を用いて計測されたOパラメータをもたらす、

【数1】

$$O\text{-パラメータ} = \frac{1253 \text{ cm}^{-1} \text{ における強度}}{(1000 \text{ cm}^{-1} \text{ から } 1100 \text{ cm}^{-1}) \text{ における強度}}$$

10

が0.4から0.9の範囲であり、好ましくは0.45から0.55の範囲である。1000 cm^{-1} と1100 cm^{-1} の間の範囲の強度値は次式で求められる。

【0017】

1000 cm^{-1} から1100 cm^{-1} における強度 = 1000 cm^{-1} の強度と1100 cm^{-1} の強度の最大値。

これは、1000 cm^{-1} から1100 cm^{-1} の範囲に出現する最高値が強度に使用されることを意味する。興味を持ったピークがどの波数にあるかは、プローブの個々の特定構造次第である。

【0018】

ATR測定で、強度は任意のユニットで「吸光度」として求められる。

20

好ましくは、不活性化層は、ATR（減衰全反射法）で計測されたNパラメータを含み、

【数2】

$$N\text{-パラメータ} = \frac{840 \text{ cm}^{-1} \text{ における強度}}{799 \text{ cm}^{-1} \text{ における強度}}$$

が0.7から1.6の範囲であり、好ましくは0.83から1.01の範囲である。

【0019】

30

不活性化層を作製するとき、本発明によってCVD法、好ましくはPICVD法が用いられ、シリコンまたは有機金属化合物が前駆物質として使用される。好ましくは、不活性化層として障壁被覆上に無極性の有機的保護膜を形成するために、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）が前駆物質として使用される。本発明による不活性化層は、2次イオン質量分析（SIMS）によって測定された信号に特定の強度比があるとき、特性種に対してその好ましい効果を示すことが判明した。

【0020】

本発明によれば、複合材料の不活性化層は、 C_3 および Si の強度 I の場合は、SIMSによって測定された2.5から7の範囲の信号の強度比 $I_{\text{C}_3} / I_{\text{Si}}$ をもたらす。好ましくは、 SiO_2 および Si の強度 I の場合の、2次イオン質量分析（SIMS）によって測定された信号の強度比 $I_{\text{SiO}_2} / I_{\text{Si}}$ は、40から3の範囲である。

40

【0021】

本発明によれば、 SiH および Si の強度 I の場合の、2次イオン質量分析（SIMS）によって測定された信号の強度比 $I_{\text{SiH}} / I_{\text{Si}}$ は、15から10である。

【0022】

本発明の範囲では、 $\text{Si}_x \text{O}_z \text{C}_y$ を含む不活性化層は特に安定していることが判明した。それによって、 x は15から30の範囲である。 y の値は10から65の範囲であり、好ましくは25から60の範囲である。35から55の範囲にある y の値が特に好まれる。 z の値は10から55の範囲であり、好ましくは15から50の範囲である。20から40の範囲にある z の値が特に好まれる。 x 、 y および z の和は100になる。不活性

50

化層はフッ素を含まないか、または本質的にフッ素を含まない。

【0023】

x、yおよびzの値は-%で参照され、MCS+分析によって求められた。この分析法は、テストされる材料を第1のセシウム・イオンで撃った後に発生するMCS+2次イオンが検出される、定量的SIMS調査用の技術である。Mは検出されるべき要素を表す。MCS+イオンは、スパッタリングされた中立のMイオンと注入され再スパッタリングされたCS+イオンの組合せによって形成される。

【0024】

特にPICVD法により、本発明によって、感温基体および障壁被覆上への不活性化層の堆積も可能になる。したがって、本発明によって、好ましくは、少なくとも1つの合成物材料またはプラスチック材料、特に少なくとも1つのポリエステルおよび/または少なくとも1つのポリオレフィンおよび/または少なくとも1つの堆肥にすることができる感温合成材料を含む基体を含む複合材料が提供される。例えば、基体は、PEおよび/またはPPおよび/またはPETおよび/またはPENおよび/またはLDPEおよび/またはHOPEおよび/またはPCおよび/またはCOC/COPおよび/またはPLAを含んでよい。しかし、基体は、本発明の範囲内で紙および/または少なくとも1つの複合物質を含んでよい。一般に、250より低いTG(=軟化温度)を有する材料が基体として使用されてよい。

【0025】

好ましくは、不活性化層は、例えば特に自動販売機内に供給されるボトルまたはプラスチック缶などの容器内の障壁被覆を腐食に対して保護するために、本発明による複合材料のとおり使用されるが、この腐食は、従来の容器の場合、容器内に満たされた流体との接触によって容器材料に及ぶものである。障壁被覆はSiO_xを含む。障壁被覆の化学量論組成は、x>2および好ましくは-%で10未満のC含有量となる。

【0026】

障壁被覆の厚さは、5nmから1μmの範囲であり、好ましくは10nmから500nmの範囲である。15nmから200nmの範囲にある厚さが特に好まれる。不活性化層の厚さは、5nmから2μmの範囲であり、好ましくは10nmから1μmの範囲である。20nmから500nmの範囲にある厚さが特に好まれる。

【0027】

したがって、本発明は、内部スペースを画定し、内部スペースを中空体の周囲の領域につなぐ少なくとも1つの開口を有する中空体を備える容器を提供する。例えば、この開口は、飲料用ボトルの瓶の首または缶のオープントップ側であり得る。中空体は、前述のような少なくとも1つの複合材料を含む。好ましくは、不活性化層は、中空体の内部スペースに面する。

【0028】

本発明による複合材料を作製するために、本発明は、

a) 調整チャンバ(または処理室)の障壁層を構成する少なくとも1つの基体を設ける工程と、

b) 調整チャンバを真空にする工程と、

c) プラズマ・インパルスCVD被覆(PICVD被覆)によって不活性化層を形成する工程とを有する方法をさらに提供する。

【0029】

本発明の範囲内で、基体は容器の形で、例えば障壁被覆を内側に有して提供されてよい。そのような容器をPICVD法によって被覆することは、本出願人の公開ドイツ特許第10253512A1号に説明されている。容器の内部被覆のためにPICVD法を実行するためのこの文献の内容を、参照により本出願に合体する。

【0030】

障壁層上の基本的に無極性の有機的な最上層を有効にするために、不活性化層を形成するとき、好ましくはHMDSOが前駆物質として基本的に使用される。

【0031】

それに加えて、またはその代わりに、不活性化層も、基体から離れて面するその領域内の障壁層の構造体を圧縮することによって形成されてよい。不活性化層を形成するために、調整チャンバがアースされ、気体ランス（気体を導くための出口開口を有するパイプ）とアースされた調整チャンバの間に無線周波数バイアス（HFバイアス）が与えられる。そうすることによって、PICVD法の処理手順中に堆積される微粒子は、気体ランスから離れて気体ランスと調整チャンバの壁の間に配置された基体上に移動され、その結果、基体上に既存の障壁層に微粒子が衝突するとき、この層は微粒子が堆積される「衝撃」のために圧縮される。

【0032】

本発明の好ましい実施形態では、不活性化層を形成するとき、重イオン、例えば特にArおよび/またはXeなどの希ガスイオンが、不活性化層を圧縮するために前駆体ガスに混合される。不活性化層を形成するとき、中間波無線周波数（MW）の範囲の周波数、特に2.45GHzまたは高周波無線周波数（HF）がプラズマを励起するために使用される。というのは、次いで障壁層の対応する領域を圧縮するのが特に効果的であることが判明しているからである。

【0033】

本発明は、同封の図面を参照しながら、実施形態によって以下でより詳細に説明される。同じ要素には同じ参照符号が与えられている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

図1に示されるように、複合材料1は基体2および被覆3を備える。被覆3は、基体2に面する第1の領域31および基体2から離れて面する第2の領域32を有する。被覆3は、保護膜として障壁層4および不活性化層5を備える。障壁層は、図1の表示で基体2より下の領域に相当する基体2の周囲と、本発明の複合材料で作製された容器内に保たれる物質などの複合材料1に接している媒体の間での物質の交換を抑制する。図1では、この媒体が、不活性化層5の上に、不活性化層に接して存在する。不活性化層5は、この媒体によって腐食に対して障壁層4を保護する。

【0035】

本発明の別の実施形態によれば、被覆3は、基体2上への被覆の付着を改善するために、障壁層4および不活性化層5に加えて接着層すなわち接着促進層8を備えてよい。そのような接着層が図2に示されている。そのような複合材料は、特に容器の内部被覆に適している。

【0036】

そのような容器6が図3に示されている。容器6は、内部空間15を囲みかつ開口部12を有する中空体10を備える。例えば飲料である媒体は、内部空間15に充填されてよく、そこから除去されてもよい。内部空間15は、不活性化層5によって障壁層4から分離される。層系の付着の改善のために、接着層または粘着層の8が障壁層4と基体の間に配置される。

【0037】

図1から図3に示された実施形態に対して、SIMSによって対応する被覆が分析された。そのうえ、ATR測定が行われた。層を形成するとき、不活性化層用に前駆物質HMDSOが使用され、障壁層用に前駆物質ヘキサメチルジシラゼン（HMDSN）が使用された。不活性化層については、気体組成中の前駆物質濃度は17%から45%、73%へと100%まで変えられた。HMDSNについては、1.2%から45%へと100%まで変えられた。

【0038】

製造中の前駆物質濃度の変化に対する不活性化層のATRスペクトルが図4に示されている。ある種の接着材タイプは、固有の波数で検出され得る。図5には、被覆のための気体組成中の前駆物質として45%のHMDSOで形成された1種類の不活性化層のATR

10

20

30

40

50

スペクトルが示されている。ATR測定から、有機的な部分に関する特性数および層の内部のインタレース走査が、 840 cm^{-1} 、 799 cm^{-1} 、 1253 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} および 1100 cm^{-1} の波数における強度値から始まるOパラメータおよびNパラメータとして求められた。結果は表1にまとめられている。

【0039】

実験中、前駆物質濃度は、低い値から100%まで増加方向に変化された。どの前駆物質濃度値がNパラメータおよびOパラメータに対して最適の結果をもたらすかについては、各場合にそれぞれ使用されるPICVD装置次第である。したがって、装置を変えるときには適切な最適化を実行しなければならない。手元の環境では、HMDSO濃度は、17%から45%、73%へと100%まで増加され、HMDSN濃度は、1.2%から45%へと100%まで増加された。

10

【0040】

【表1】

表1 HMDSOおよびHMDSNによる層のNパラメータおよびOパラメータ

HMDSO	N-パラメータ	O-パラメータ
↓ 100%	$0,88 \pm 10\%$	PETによる積層
	$0,92 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$
	$1,19 \pm 10\%$	$0,7 \pm 10\%$
	$1,44 \pm 10\%$	$0,8 \pm 10\%$
HMDSN	N-パラメータ	O-パラメータ
↓ 100%	解釈不能 (PET)	解釈不能
	$0,9 \pm 20\%$	$0,9 \pm 20\%$
	$1,5 \pm 20\%$	$3,3 \pm 20\%$

20

30

【0041】

図6に、本発明による複合材料のSIMS強度のスパッタ時間特性が示されている。図6の左側に示された図は、45%のHMDSOの前駆物質濃度で形成された不活性化層5を有する複合材料で測定されたものであり、これが1.2%のHMDSNの前駆物質濃度で堆積された障壁層4をもたらし、かつPET基体2上に17%のHMDSOの前駆物質濃度で形成された接着層8をもたらし、不活性化層を形成するとき、複合材料用の前駆物質濃度は73%のHMDSOであって、そのSIMSスパッタ時間特性が図6の右側の図に示されている。残りのパラメータは不変である。

【0042】

そのようなSIMS分析の解釈により、表2にまとめられた強度比がもたらされた。前駆物質濃度の変化に関して、表1の文脈において述べたことも当てはまる。

40

【0043】

【表2】

表2 HMDSOおよびHMDSNによる層のSIMS強度比

HMDSO	C ₃ /Si	SiO ₂ /Si	SiH/Si	
↓ 100 %	2,8	43	14	
	4,1	9,2	12	
	5,2	5,3	11	
	6,7	3,7	11	
HMDSN	C ₃ /Si	SiO ₂ /Si	SiH/Si	SiN/Si
↓ 100 %	0,01	35,4	1,4	0,04
	3,2	7,2	11	6,6
	5,2	0,12	7,4	7,1

10

【0044】

C₃に対してSIMSによって測定された信号の強度とSiに対してSIMSによって測定された信号の強度の比は、「C₃/Si」の形の規格値によって示される。HMDSO濃度およびHMDSN濃度は、それぞれ、体積-%で被覆気体の濃度を示し、残りは酸素であって、分析された層を形成するときこの濃度が使用された。

20

【0045】

HMDSO濃度およびHMDSN濃度の増加に伴って、SIMSのC₃/Si比およびATR分析からのOパラメータによって示されたように層の有機的特性が増加する。MCs+ディープ・プロファイル分析に基づき、様々な前駆物質濃度を使用してPICVD法でPET上に堆積されたSi_xO_zC_y層の組成の特性分析が行われた。

【0046】

分析するのに、マトリクス状プローブの分析からの比感度係数が有効であった。層の組成を定量的に求めるために、5キロ電子ボルト（層からの信号のみ）の刺激エネルギーでWDX分析（WDX = 波長分散X線分光計測）が行われた。方法論的な理由で測定することができない水素含有量を無視して、C-Astimax（登録商標）標準（100%のC）およびHerasil（ヘレウス社製の「光学用石英ガラス」）（=100%のSiO₂）が分析に使用された。これに関する結果が図7（上部の表示）に示されている。

30

【0047】

定量的なWDX分析またはEDX分析（EDX = エネルギー分散性X線回折）は、使用される方法のために数百nmの最小厚さを有する層に限定されている。SIMSの半定量的MCs+代案は、より薄い層に適している。図7では、対応する深さプロファイリングからの強度比CsC+/CsSi+およびCs₂O+/CsSi+が、濃度比（WDX分析からのもの）に対して示されている。

40

【0048】

CsC+/CsSi+すなわちSiO_xC_y層に線形の従属性が生じ、比感度係数が求められ得て、C/Si部分の定量化が可能になる。しかし、O/Si部分を求めるときは、組成上のMCs+強度の非線形の従属性を考慮に入れなければならない（図7参照）。

【0049】

【表 3】

表3

HMDSO- 濃度 [Vol.-%]	Int. CsC/CSi	Int. Cs ₂ O/CsSi	濃度 [at.-% ± 5 at.-%]		
			C (y)	Si (x)	O (z)
↓ 100	0,18	7,9	44	20	36
	0,19	5,3	48	21	31
	0,21	5,0	52	20	28
	0,23	4,6	55	20	25

10

【0050】

表3では、略記「Int」は強度を表し、「Int CsC/CSi」は、CsCの信号とCSiの信号の強度比を表す。したがって「Int Cs₂O/CsSi」は、Cs₂Oの信号とCsSiの信号の強度比を表す。HMDSO濃度は、被覆気体中の濃度を示し、分析された不活性化層を形成するとき、この濃度が使用された。残りは酸素である。前駆物質の濃度を変える場合、表1の文脈において前述のことが当てはまる。

20

【0051】

上記で説明された不活性化層を有する複合材料の形成の詳細が、図8から図10に示されている。障壁層4を有する基体2が調整チャンバ20内に与えられる。これは基板ホルダ23上に基体2を保持することにより図に示されている。調整チャンバは、真空ポンプ（図示せず）によって真空化されている。被覆する気体は、気体ランス22によって調整チャンバ内へ導かれる。そこで、プラズマ源25によってプラズマが点火される。本発明によってこれを行うとき、微粒子50が障壁層4の面上に堆積されて不活性化層5を形成する（図8参照）。

30

【0052】

図9に示される別の実施形態の方法では、アースされた調整チャンバ20と気体ランス22の間に無線周波数バイアスすなわちHFバイアス9が与えられる。被覆する気体51に、希ガスイオンなどの重イオンが混合される。

【0053】

イオンは、プラズマと容器20の間の電界の端部層内で加速され、出現する複合材料の面上および被覆に、それぞれ高エネルギーで衝突する。イオンのエネルギーが十分であると、これが被覆の圧縮および「ピンホール」のような構造の障害の減少につながる。これを行うとき、HFバイアスのエネルギーは、被覆の過熱および/または被覆からのスパッタリングさえ起こることのないように選択される。

40

【0054】

プラスチック基体上の被覆の改善された付着は、この方法の特別の利点である。その上、マイクロ波刺激と比較してより高いプラズマ端部層電圧を生成する周波数が、調整チャンバ内でプラズマを生成するための励振周波数として使用されてよい。

【0055】

図10に示される別の実施形態の方法によれば、基体と気体ランスの間にHFバイアスが与えられてもよい。それによって、基体保持具23は基体に対して絶縁される。次いで、不活性化層の被覆が起こる領域に電界が集中され、その結果、層を形成する微粒子および混合された重イオンの堆積が特に効果的になる。

【0056】

本発明が前述の実施形態に限定されることなく、様々なやり方で変更され得ることが当

50

業者には明白である。特に、個々の実施形態の特徴を互いに組み合わせることもできる。明らかに、本明細書を解読し理解すると直ちに、本明細書の変更形態および改変が他者に想起されるであろう。それらが添付の特許請求の範囲またはその等価物の範囲にある限りにおいて、そのような変更形態および改変をすべて含むように意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の第1の実施形態による複合材料を通る縦断面の概略図である。

【図2】本発明の第2の実施形態による複合材料を通る縦断面の概略図である。

【図3】本発明の第2の実施形態による複合材料を有する容器を通る縦断面の概略図である。

10

【図4】本発明により様々な前駆物質濃度で形成されている4つの不活性化層のATR分析(ATR = 減衰全反射法)の結果を示す図である。

【図5】45%のHMDSOの前駆物質濃度で形成された不活性化層のATR測定の結果を示す図である。

【図6】本発明による複合材料の2つのSIMS(SIMS = 2次イオン質量分析)強度のスパッタ時間特性を示す図である。

【図7】分析を解釈するための感度係数の決定、層の組成(上)および相対的なSIMS感度係数(下)を示す概略図である。

【図8】本発明による第1の実施形態の方法の実装形態を示す概略図である。

【図9】本発明による第2の実施形態の方法の実装形態を示す概略図である。

20

【図10】本発明による第3の実施形態の方法の実装形態を示す概略図である。

【符号の説明】

【0058】

1 複合材料

2 基体

3 被覆

3 1 被覆の第1の領域

3 2 被覆の第2の領域

4 バリヤー層

5 不活性化層

30

5 0 P I C V D被覆として堆積される微粒子

5 1 重イオンを含み、P I C V D被覆として堆積される微粒子

6 容器

8 接着促進層

9 H Fバイアスの電圧源

1 0 中空体

1 5 中空体の内部スペース

2 0 調整チャンバまたは処理室

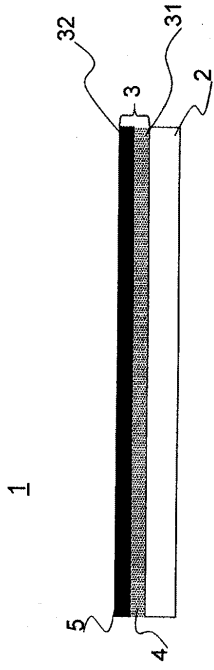
2 2 気体ランス

2 3 調整チャンバ内の基体保持具

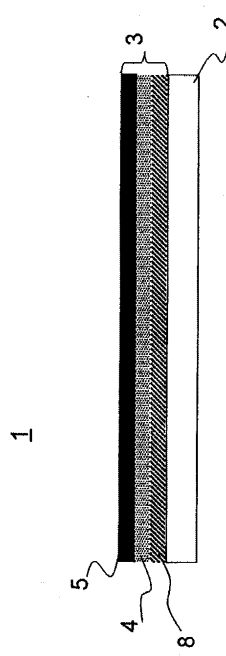
40

2 5 プラズマ源

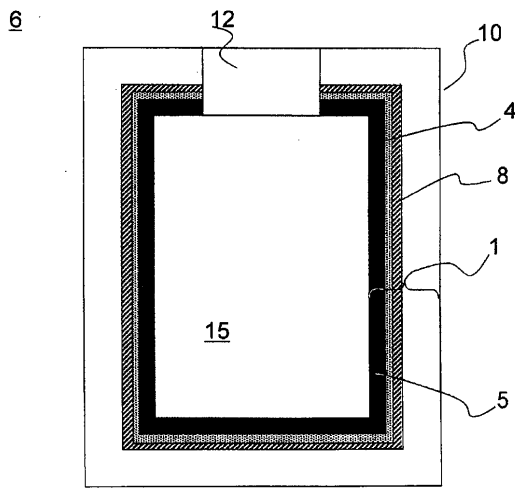
【図1】



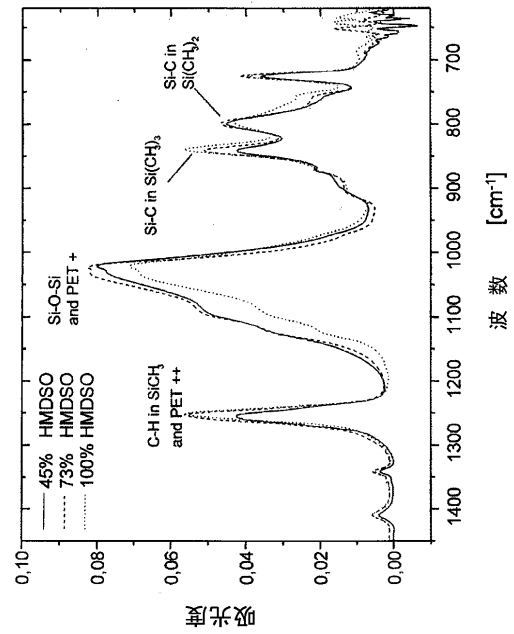
【図2】



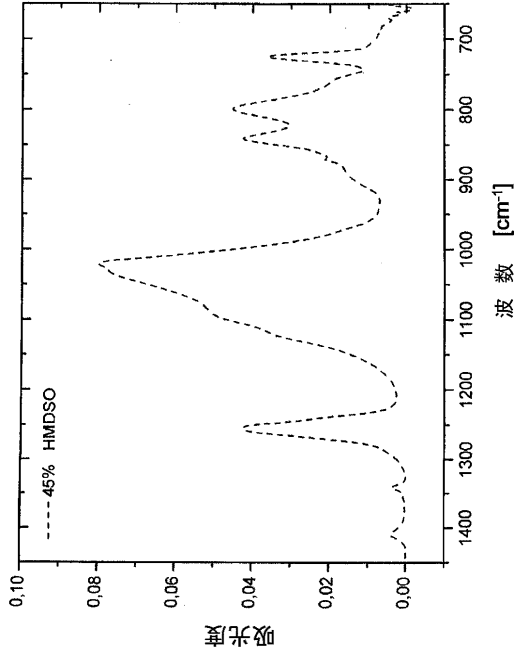
【図3】



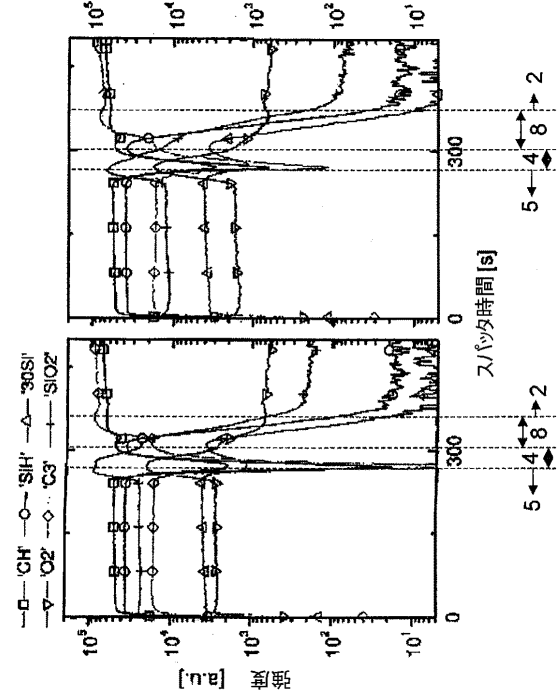
【図4】



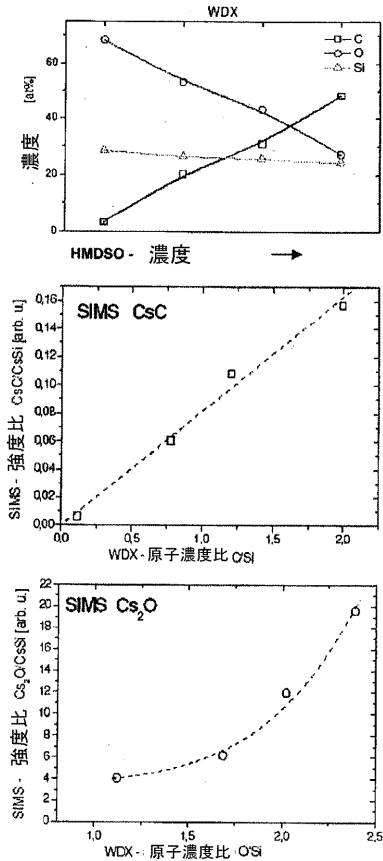
【 図 5 】



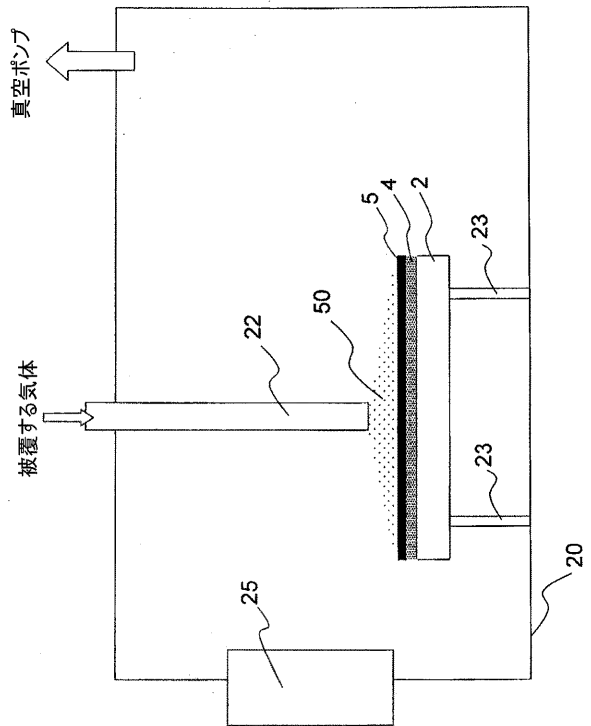
【 図 6 】



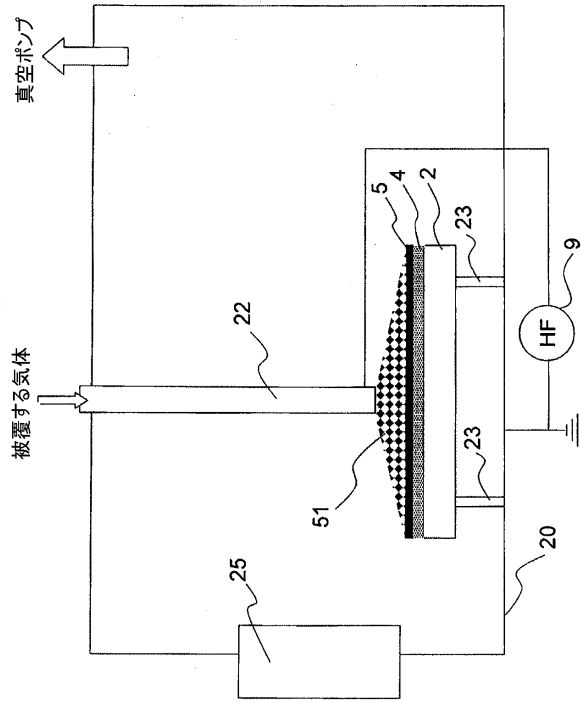
【 図 7 】



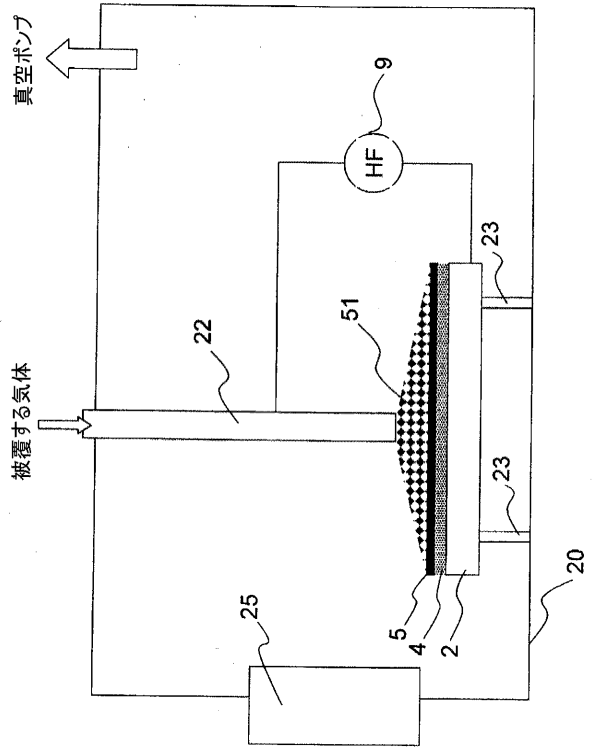
【 図 8 】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

- (74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
- (74)代理人 100128657
弁理士 三山 勝巳
- (74)代理人 100147991
弁理士 鳥居 健一
- (72)発明者 ドクター ユエルゲン クライン
ドイツ, DE - 5 2 1 3 4 ヘルゾゲンラス, ミューレンシュトラッセ 6 6 e
- (72)発明者 ターニャ ヴォイウオド
ドイツ, DE - 5 5 1 3 1 マインツ, アム スティフスヴィンゲルト 3
- (72)発明者 ドクター ステファン ベーレ
ドイツ, DE - 5 5 2 3 9 ガウ - オーデンハイム, ステファン - ゲオルグ - シュトラッセ 1 6
- (72)発明者 ドクター ウェ ロスハル
ドイツ, DE - 6 7 1 3 4 ビルケンハイデ, ヘルマン - ローエンス - シュトラッセ 1 3 d

審査官 宮崎 大輔

- (56)参考文献 特開2005 - 290560 (JP, A)
特開2000 - 127290 (JP, A)
特開2003 - 098341 (JP, A)
特開2005 - 219427 (JP, A)
特開平08 - 318590 (JP, A)
特開2006 - 192858 (JP, A)
特開2005 - 096275 (JP, A)
特開2006 - 233234 (JP, A)
特開2006 - 276658 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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