

明 細 書

発明の名称 : ガスバリア性プラスチック成形体及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ガスバリア性プラスチック成形体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガスバリア性を有する薄膜（以降、ガスバリア性薄膜ということもある。）を形成する技術として、プラズマ化学蒸着（CVD）法がある（例えば、特許文献1を参照。）。特許文献1には、有機珪素化合物を原料として、プラスチック製容器の内表面に、無機酸化物を主体とするガスバリア性薄膜を積層する方法が開示されている。しかし、プラズマCVD法によって薄膜を形成する方法は、薄膜形成時にプラズマが膜表面に損傷を与え、膜の緻密さが損なわれやすく、ガスバリア性の向上又は薄膜の密着性確保の障害となりうる。また、プラズマCVD法は、原料ガスをプラズマで分解してイオン化し、プラスチック容器の表面に電界で加速させたイオンを衝突させて薄膜を形成するため、必ず高周波電源及び高周波電力整合装置を必要とし、装置のコストが高額にならざるを得ないという問題を有する。

[0003] この問題を解決するために、本出願人は、発熱させた発熱体に原料ガスを接触させて分解し、生成した化学種を直接又は気相中で反応過程を経た後に、基材上に薄膜として堆積させる方法、すなわち、発熱体CVD法、Cat-CVD法又はホットワイヤーCVD法と呼ばれるCVD法（以降、本明細書では、発熱体CVD法という。）を用いて、プラスチック容器の表面にガスバリア性薄膜を形成する技術を開示している（例えば、特許文献2又は3を参照。）。特許文献2では、原料ガスとして非自然発火性原料とフラットパネルディスプレイの基板である場合には、オゾンとの混合ガスを用いることで、酸化物薄膜としてAlO_x薄膜又はSiO_x薄膜を形成する技術を開示している。特許文献3では、原料ガスとして複数のガスを組み合わせることで、例えば、水素含有SiN_x薄膜、水素含有DLC薄膜、水素含有Si

O_x 薄膜又は水素含有 SiC_xN_y 薄膜を形成することができる発熱体 CVD 法に関する技術を提案している。

[0004] ガスバリア性薄膜を形成する方法として、他に、熱可塑性樹脂からなる基材の表面に発熱体 CVD 法によって、原料ガスとして、窒素含有ガスとシラン系ガスとを用いて、SiN（窒化珪素）又は SiON（酸化窒化珪素）薄膜を形成する技術が開示されている（例えば、特許文献 4 を参照。）。また、ガスバリア性薄膜ではないが、発熱体 CVD 法を用いて薄膜を形成する方法として、例えば、800～2000℃に加熱した発熱体に原料ガスを接触させて発生させた化学種を、150～400℃に加熱した基板上に熱 CVD 法によって薄膜を形成する技術が開示されている（例えば、特許文献 5 を参照。）。特許文献 5 には、複数のガスを混合したガスを用いて、薄膜を堆積する方法が開示されている。また、シラザン系の原料ガスを用いて SiCN 膜によるガスバリア性向上技術が開示されている（例えば、特許文献 7 を参照。）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献 1：特開 2005-200043 号公報
特許文献 2：特開 2008-127053 号公報
特許文献 3：WO 2006/126677 号公報
特許文献 4：特開 2008-208404 号公報
特許文献 5：特開昭 63-40314 号公報
特許文献 6：特開平 08-53116 号公報
特許文献 7：特開 2010-235979 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、従来の発熱体 CVD 法は、目的とする薄膜の構成元素に合わせて 2 種以上のガスを組み合わせた混合ガスを原料ガスとして用いる方法であっ

た。この方法では、各ガスの供給量の制御が複雑で、高いガスバリア性を有する薄膜を安定的に得ることが難しかった。また、目的とする化学種とは異なる化学種が生成する場合があります、ガスバリア性の向上に限界があった。また、本発明者らの検討によると、薄膜が、同一の構成元素を有していても、必ずしも同一のガスバリア性を示すものではなく、薄膜のガスバリア性は、堆積している薄膜における元素間の結合状態や薄膜中の空隙の状態によって左右される。これまで、単独種の原料ガスを用いて、高いガスバリア性を有する薄膜を形成する技術は開示されていない。さらに、ガスバリア性の更なる向上を目的として、目的とする結合状態を有する薄膜を選択的に堆積させることができる発熱体の種類の検討はあまりなされていない。例えば、本発明者らが鋭意に試験したところ、特許文献7に記載の技術では、ガスバリア性向上のためには、基板を高熱とする必要があり、PET基板のガスバリア性を向上させることはPET基板の耐熱性が不足しているために、実現できないことがわかった。

[0007] そこで、本発明の目的は、高いガスバリア性を有するガスバリア性プラスチック成形体を提供することである。また、本発明の第二の目的は、安全性の高い単独種の原料ガスを用いて、高価な機材を必要としない製造装置で行うことができるガスバリア薄膜を備えたプラスチック成形体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体は、プラスチック成形体と、該プラスチック成形体の表面に設けたガスバリア薄膜とを備えるガスバリア性プラスチック成形体において、前記ガスバリア薄膜は、構成元素として珪素（Si）、炭素（C）、酸素（O）及び水素（H）を含有し、かつ、（数1）で表されるSi含有率が、40.1%以上であるSi含有層を有することを特徴とする。

$$\text{(数1) Si含有率 [\%]} = \{ (\text{Si含有量 [atomic\%]}) / (\text{Si, O及びCの合計含有量 [atomic\%]}) \} \times 100$$

数1において、Si、O又はCの含有量は、Si、O及びCの3元素の内訳における含有量である。

[0009] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記Si含有層の（数2）で表されるC含有率が、22.8～45.5%であることが好ましい。

（数2）C含有率 [%] = { (C含有量 [atomic%]) / (Si、O及びCの合計含有量 [atomic%]) } × 100

数2において、Si、O又はCの含有量は、Si、O及びCの3元素の内訳における含有量である。

[0010] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記Si含有層の（数3）で表されるO含有率が、2.0～35.8%であることが好ましい。

（数3）O含有率 [%] = { (O含有量 [atomic%]) / (Si、O及びCの合計含有量 [atomic%]) } × 100

数3において、Si、O又はCの含有量は、Si、O及びCの3元素の内訳における含有量である。

[0011] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記Si含有層の水素含有率が、21～46 atomic%であることが好ましい。

[0012] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記ガスバリア薄膜の密度が、1.30～1.47 g/cm³であることが好ましい。

[0013] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記Si含有層を条件（1）でX線電子分光分析（以降、XPS分析ということもある。）すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、メインピークが観察される領域を含有することが好ましい。

条件（1）測定範囲を95～105 eVとする。

よりガスバリア性に優れたガスバリア薄膜とすることができる。

[0014] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記Si含有層を条件（2）でX線光電子分光分析すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークが観察されないことが好ましい。

条件（２）測定範囲を１２０～１５０ e Vとする。

S i 含有層にS i - H結合が存在することを確認することができる。

[0015] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記ガスバリア薄膜が、発熱体C V D法によって形成されることが好ましい。

[0016] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記ガスバリア薄膜の膜厚が、５ n m以上であることが好ましい。よりガスバリア性に優れたガスバリア薄膜とすることができる。

[0017] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記プラスチック成形体が、容器、フィルム又はシートである形態を包含する。

[0018] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体の製造方法は、発熱した発熱体に原料ガスを接触させて、該原料ガスを分解して化学種を生成させ、プラスチック成形体の表面に前記化学種を到達させることによってガスバリア薄膜を形成する成膜工程を有するガスバリア性プラスチック成形体の製造方法において、前記原料ガスとして、一般式（化１）で表される有機シラン系化合物を用い、かつ、前記発熱体として、M o , W , Z r , T a , V , N b , H f の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料を用い、該発熱体の発熱温度を、１５５０～２４００℃とすることを特徴とする。



化１において、nは２又は３であり、XはS i H₃、H又はN H₂である。

[0019] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体の製造方法では、前記一般式（化１）で表される有機シラン系化合物が、ビニルシラン、ジシラブタン又はジシリルアセチレン又は２ - アミノエチルシランであることが好ましい。ガスバリア性がより優れた薄膜を効率的に成膜することができる。

[0020] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体の製造方法では、前記発熱体として、金属タンタル、タンタル基合金若しくは炭化タンタルを用いる、金属タングステン、タングステン基合金若しくは炭化タングステンを用いる、金属モリブデン、モリブデン基合金若しくは炭化モリブデンを用いる、又は金属ハフニウム、ハフニウム基合金若しくは炭化ハフニウムを用いること

が好ましい。これらの材料は触媒活性が高いため、原料ガスをより効率的に分解することができる。また、化学種を効率的に生成して、高いガスバリア性を有する薄膜を形成することができる。

発明の効果

[0021] 本発明は、高いガスバリア性を有するガスバリア性プラスチック成形体を提供することである。また、本発明の第二の目的は、安全性の高い単独種の原料ガスを用いて、高価な機材を必要としない製造装置で行うことができるガスバリア薄膜を備えたプラスチック成形体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体の基本的な構成を示す断面図である。

[図2]成膜装置の一形態を示す概略図である。

[図3]実施例1の薄膜表面を条件(1)でXPS分析したスペクトルにおいて、観察されたピークを波形解析によって分離した図である。

[図4]実施例1の薄膜表面を条件(2)でXPS分析したスペクトルを示す図である。

[図5]実施例4の薄膜表面を条件(1)でXPS分析したスペクトルにおいて、観察されたピークを波形解析によって分離した図である。

[図6]比較例2の薄膜表面を条件(1)でXPS分析したスペクトルにおいて、観察されたピークを波形解析によって分離した図である。

[図7]発熱体の再生工程の確認試験において、成膜が1回目及び100回目のBIFを示した図である。

発明を実施するための形態

[0023] 次に、本発明について実施形態を示して詳細に説明するが本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。

[0024] 図1は、本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体の基本的な構

成を示す断面図である。本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体は、プラスチック成形体 91 と、プラスチック成形体 91 の表面に設けたガスバリア薄膜 92 とを備えるガスバリア性プラスチック成形体 90 において、ガスバリア薄膜 92 は、構成元素として珪素 (Si)、炭素 (C)、酸素 (O) 及び水素 (H) を含有し、かつ、(数 1) で表される Si 含有率が、40.1% 以上である Si 含有層を有する。

$$(数 1) \text{ Si 含有率 } [\%] = \{ (\text{Si 含有量 } [\text{atomic}\%]) / (\text{Si, O 及び C の合計含有量 } [\text{atomic}\%]) \} \times 100$$

数 1 において、Si、O 又は C の含有量は、Si、O 及び C の 3 元素の内訳における含有量である。

[0025] プラスチック成形体 91 を構成する樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET)、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)、アイオノマー樹脂、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、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-ブタジエン-スチレン樹脂である。これらは、1 種を単層で、又は 2 種以上を積層して用いることができるが、生産性の点で、単層であることが好ましい。また、樹脂の種類は、PET であることがより好ましい。

[0026] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体 90 では、プラスチック成形体 91 が、容器、フィルム又はシートである形態を包含する。その形状は、目的及び用途に応じて適宜設定をすることができ、特に限定されない。容器は、蓋、栓若しくはシールして使用する容器、又はそれらを使用せず開口状態で使用する容器を含む。開口部の大きさは、内容物に応じて適宜設

定することができる。プラスチック容器は、剛性を適度に有する所定の肉厚を有するプラスチック容器と剛性を有さないシート材によって形成されたプラスチック容器とを含む。本発明は、容器の製造方法に制限されない。内容物は、例えば、水、茶飲料、清涼飲料、炭酸飲料又は果汁飲料などの飲料、液体、粘体、粉末又は固体状の食品である。また、容器は、リターナブル容器又はワンウェイ容器のどちらであってもよい。フィルム又はシートは、長尺なシート状物、カットシートを含む。フィルム又はシートは、延伸又は未延伸であるかを問わない。本発明は、プラスチック成形体 9 1 の製造方法に制限されない。

[0027] プラスチック成形体 9 1 の厚さは、目的及び用途に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。プラスチック成形体 9 1 が、例えば、飲料用ボトルなどの容器である場合には、ボトルの肉厚は、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $100 \sim 350 \mu\text{m}$ である。また、包装袋を構成するフィルムである場合には、フィルムの厚さは、 $3 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。電子ペーパー又は有機 EL などのフラットパネルディスプレイの基板である場合には、フィルムの厚さは、 $25 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ である。容器を形成するためのシートである場合には、シートの厚さは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $100 \sim 350 \mu\text{m}$ である。そして、プラスチック成形体 9 1 が、容器である場合には、ガスバリア薄膜 9 2 は、その内壁面若しくは外壁面のいずれか一方又は両方に設ける。また、プラスチック成形体 9 1 が、フィルムである場合には、ガスバリア薄膜 9 2 は、片面又は両面に設ける。

[0028] ガスバリア薄膜 9 2 は、構成元素として珪素 (Si)，炭素 (C)，酸素 (O) 及び水素 (H) を含有し、かつ、(数 1) で表される Si 含有率が、 40.1% 以上である Si 含有層を有する。Si 含有層の Si 含有率は、より好ましくは、 40.7% 以上である。Si 含有層の Si 含有率の上限は、 57.7% とすることが好ましい。より好ましくは、 55.7% である。S

i 含有層の S i 含有率が 40.1%未満では、ガスバリア性が不足する場合がある。ガスバリア薄膜 92 は、S i 含有率が 40.1%以上である S i 含有層を有していれば、当該 S i 含有層の上層若しくは下層又はその両方に低 S i 含有層などの他の層を有していてもよい。また、ガスバリア薄膜 92 の全体が、当該 S i 含有層であってもよい。

[0029] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体では、S i 含有層の（数 2）で表される C 含有率が、22.8～45.5%であることが好ましい。より好ましくは、24.8～45.4%である。

（数 2）C 含有率 [%] = { (C 含有量 [atomic%]) / (S i, O 及び C の合計含有量 [atomic%]) } × 100

数 2 において、S i, O 又は C の含有量は、S i, O 及び C の 3 元素の内訳における含有量である。

[0030] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体では、S i 含有層の（数 3）で表される O 含有率が、2.0～35.8%であることが好ましい。より好ましくは、6.0～33.8%である。

（数 3）O 含有率 [%] = { (O 含有量 [atomic%]) / (S i, O 及び C の合計含有量 [atomic%]) } × 100

数 3 において、S i, O 又は C の含有量は、S i, O 及び C の 3 元素の内訳における含有量である。

[0031] S i 含有率、C 含有率又は O 含有率は、例えば、ガスバリア薄膜 92 を XPS 分析することによって測定することができる。

[0032] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体では、S i 含有層の水素含有率が、21～46 atomic% (at. %, 原子%) であることが好ましい。より好ましくは、25～42 at. % である。水素含有率は、ラザフォード後方散乱分析（以降、RBS 分析という。）で測定することができる。水素含有量を比較的大きくすることで、プラスチック基板の変形に追従することが容易となる。逆に水素含有量を小さく抑えると膜質が硬質化するため、プラスチック基板の変形時に顕著にクラックが生じやすくなる。ま

た、RBS分析によるガスバリア薄膜のケイ素含有率は、20～38 at. %であることが好ましい。より好ましくは、22～36 at. %である。RBS分析によるガスバリア薄膜の炭素含有率は、15～25 at. %であることが好ましい。より好ましくは、18～22 at. %である。RBS分析によるガスバリア薄膜の酸素含有率は、12～26 at. %であることが好ましい。より好ましくは、15～21 at. %である。なお、ガスバリア薄膜92は、Si, C, O及びH以外に、その他の元素を含んでもよい。その他の元素は、例えば、Mo（モリブデン）などの発熱体由来の金属元素、N（窒素）である。

[0033] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体では、前記ガスバリア薄膜の密度が、 $1.30 \sim 1.47 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。より好ましくは、 $1.33 \sim 1.46 \text{ g/cm}^3$ であり、特に好ましくは、 $1.35 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ である。

[0034] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体では、Si含有層を条件（1）でXPS分析すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、メインピークが観察される（以降、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置で観察されるピークを、Siピークということもある。）領域を含有することが好ましい。

条件（1）測定範囲を95～105 eVとする。

[0035] 条件（1）でXPS分析すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、メインピークが観察される。ここで、本明細書において、メインピークとは、条件（1）において、ピーク分離して観察されるピークの中で、最も強度の高いピークを意味する。SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に出現するピークから想定される結合状態は、Si-Si結合又はSi-H結合である。本実施形態では、Siピークの主要な結合が、Si-H結合であることが好ましい。ガスバリア薄膜92が含有する化合物の結合の態様は、Si-Si結合又はSi-H結合の他に、例えば、Si-C結合、Si-O結合、C-H結合、C-C結合、C-O結合、Si-O-C

結合、C - O - C結合、O - C - O結合である。

[0036] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体では、Si含有層を条件（２）でXPS分析すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークが観察されないことが好ましい。

条件（２）測定範囲を120～150 eVとする。

Siピークが、Si - Si結合又はSi - H結合のいずれが主要であるかは、条件（１）及び条件（２）でXPS分析を行うことで確認することができる。すなわち、条件（１）では、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークを有し、条件（２）では、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークを有さないことで、SiピークがSi - H結合を示すと確認できる。これによって、（数４）で求める、バリア性改良率（Barrier Improvement Factor, 以降、BIFという。）を6以上とすることができる。

（数４）BIF = [薄膜未形成のプラスチック成形体の酸素透過度] / [ガスバリア性プラスチック成形体の酸素透過度]

[0037] 本発明者らの検討によると、より高いガスバリア性を発現するためには、ガスバリア薄膜92が、薄膜の表面にSiとHとの結合（Si - H結合）を偏在させた傾斜組成を有することが好ましい。ガスバリア薄膜92が傾斜組成を有することは、条件（１）でのXPS分析においてアルゴンイオンエッチングを行うことで確認できる。この分析結果によると、ガスバリア薄膜92の表面では、Siピークがメインピークであり、プラスチック成形体に向かうにつれて、メインピークが高結合エネルギー側にシフトする。これにより、表面では、Si - H結合が多いが、プラスチック成形体の方向に向かうにつれて、次第にSiC、そして、酸素よりも炭素が多いSiOCから炭素よりも酸素が多いSiOCへと組成が変化し、プラスチック成形体の界面では、SiO_xになることと推測される。このような傾斜組成を有する理由については不明であるが、成膜過程においてプラスチック成形体の界面では、プラスチック成形体由来の酸素の影響で、SiO₂又はSiO_xなどのSiO

系の化合物が堆積するが、プラスチック成形体の界面から5 nm付近から、プラスチック成形体の影響が小さくなって、Oの含有率が減少していき、堆積する化合物がSiOCからSiCへというようにSiC系の化合物となり、薄膜の表面では、Si-H結合を多く含むようになると推測される。

[0038] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体90では、ガスバリア薄膜92の膜厚が、5 nm以上であることが好ましい。より好ましくは、10 nm以上である。5 nm未満では、ガスバリア性が不十分となる場合がある。また、ガスバリア薄膜92の膜厚の上限値は、200 nmとすることが好ましい。より好ましくは、100 nmである。ガスバリア薄膜92の膜厚が、200 nmを超えると、内部応力によってクラックが生じやすくなる。

[0039] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体90では、ガスバリア薄膜92が、発熱体CVD法によって形成されることが好ましい。発熱体CVD法は、真空チャンバ内で通電加熱によって発熱した発熱体に原料ガスを接触させて分解し、生成した化学種を直接又は気相中で反応過程を経た後に、基材上に薄膜として堆積させる方法である。発熱体は、その軟化温度によって異なるが、一般に、200～2200℃に発熱させるが、基材と発熱体との間隔をあけることで、基材の温度を常温から200℃程度の低温に保つことが可能で、プラスチックのように熱に弱い基材にダメージを与えることなく、薄膜を形成することができる。また、プラズマCVDなど他の化学蒸着法又は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理蒸着(PVD)法と比べて、装置が単純で、装置自体のコストを抑えることができる。発熱体CVD法では、化学種の堆積によってガスバリア薄膜が形成されるため、湿式法と比較して、かさ密度の高い緻密な膜が得られる。

[0040] 次に、プラスチック成形体の表面にガスバリア薄膜を形成することができる成膜装置について説明する。図2は、成膜装置の一形態を示す概略図である。図2は、プラスチック成形体91としてプラスチック容器11を用い、プラスチック容器11の内表面にガスバリア薄膜92を形成する装置である。

- [0041] 図2に示したガスバリア性プラスチック容器の製造装置100は、プラスチック成形体91としてのプラスチック容器11を収容する真空チャンバ6と、真空チャンバ6を真空引きする排気ポンプ（不図示）と、プラスチック容器11の内部に挿脱可能に配置され、プラスチック容器11の内部へ原料ガスを供給する、絶縁、かつ、耐熱の材料で形成された原料ガス供給管23と、原料ガス供給管23に支持された発熱体18と、発熱体18に通電して発熱させるヒータ電源20とを有する。
- [0042] 真空チャンバ6は、その内部にプラスチック容器11を収容する空間が形成されており、その空間は薄膜形成のための反応室12となる。真空チャンバ6は、下部チャンバ13と、この下部チャンバ13の上部に着脱自在に取り付けられて下部チャンバ13の内部をOリング14で密閉するようになっている上部チャンバ15とから構成されている。上部チャンバ15には図示していない上下の駆動機構があり、プラスチック容器11の搬入・搬出に伴い上下する。下部チャンバ13の内部空間は、そこに収容されるプラスチック容器11の外形よりも僅かに大きくなるように形成されている。
- [0043] 真空チャンバ6の内側、特に下部チャンバ13の内側は、発熱体18の発熱に伴って放射される光の反射を防ぐために、内面28が黒色内壁となっているか、又は内面が表面粗さ（ R_{max} ） $0.5\mu m$ 以上の凹凸を有していることが好ましい。表面粗さ（ R_{max} ）は、例えば表面粗さ測定器（アルバックテクノ社製、DEKTA X3）を用いて測定する。内面28を黒色内壁とするためには、黒ニッケルメッキ・黒クロームメッキなどのメッキ処理、レイデント・黒染などの化成皮膜処理、又は、黒色塗料を塗布して着色する方法がある。さらに、冷却水が流される冷却管などの冷却手段29を真空チャンバ6の内部又は外部に設けて、下部チャンバ13の温度上昇を防止することが好ましい。真空チャンバ6のうち、特に下部チャンバ13を対象とするのは発熱体18がプラスチック容器11に挿入されているときに、ちょうど下部チャンバ13の内部空間に収容された状態となるからである。光の反射の防止及び真空チャンバ6の冷却を行うことで、プラスチック容器11

の温度上昇と、それに伴う熱変形を抑制できる。さらに、通電された発熱体 18 から発生した放射光が通過できる透明体からなるチャンバ 30、例えば ガラス製チャンバを下部チャンバ 13 の内側に配置すると、プラスチック容器 11 に接するガラス製チャンバの温度が上昇しにくいため、プラスチック容器 11 に与える熱的影響をさらに軽減させることができる。

[0044] 原料ガス供給管 23 は、上部チャンバ 15 の内側天井面の中央において下方に垂下するように支持されている。原料ガス供給管 23 には、流量調整器 24a、24b とバルブ 25a ~ 25c を介して原料ガス 33 が流入される。原料ガス 33 の供給は、出発原料が液体である場合には、バブリング法によって供給することができる。すなわち、原料タンク 40a 内に収容された出発原料 41a に、流量調整器 24a で流量制御しながらバブリングガスを供給し、出発原料 41a の蒸気が発生させて原料ガス 33 として供給する。

[0045] 原料ガス供給管 23 は、冷却管を有し、一体に形成されていることが好ましい。このような原料ガス供給管 23 の構造としては、例えば二重管構造がある。原料ガス供給管 23 において、二重管の内側管路は原料ガス流路 17 となっており、その一端は上部チャンバ 15 に設けられたガス供給口 16 に接続されていて、その他端はガス吹き出し孔 17x となっている。これにより原料ガスはガス供給口 16 に接続された原料ガス流路 17 の先端のガス吹き出し孔 17x から吹き出されるようになっている。一方、二重管の外側管路は、原料ガス供給管 23 を冷却するための冷却水流路 27 であり、冷却管として役割をなしている。そして、発熱体 18 が通電され発熱しているとき、原料ガス流路 17 の温度が上昇する。これを防止するため、冷却水流路 27 に冷却水が循環している。すなわち、冷却水流路 27 の一端では、上部チャンバ 15 に接続された不図示の冷却水供給手段から冷却水の供給がなされ、同時に冷却水供給手段に冷却を終えた冷却水が戻される。一方、冷却水流路 27 の他端は、ガス吹き出し孔 17x 付近において封止されていて、ここで冷却水が折り返して戻される。冷却水流路 27 によって、原料ガス供給管 23 全体が冷却される。冷却することによってプラスチック容器 11 に与える熱的

影響を低減させることができる。したがって、原料ガス供給管 23 の材質は絶縁体で熱伝導率が大いもの良い。例えば、窒化アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素若しくは酸化アルミニウムを主成分とする材料で形成されたセラミック管であるか、又は、窒化アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素若しくは酸化アルミニウムを主成分とする材料で表面が被覆された金属管であることが好ましい。発熱体に安定して通電することができ、耐久性があり、かつ、発熱体で発生した熱を熱伝導によって効率よく排熱させることができる。

[0046] 原料ガス供給管 23 について、不図示の他形態として、次のようにしてもよい。すなわち、原料ガス供給管を二重管とし、その外側管を原料ガス流路として外側管の側壁に孔、好ましくは複数の孔を開ける。一方、原料ガス供給管の二重管の内側管は、緻密な管で形成し、冷却水流路として冷却水を流す。発熱体は原料ガス供給管の側壁に沿って配線されるが、側壁に沿った部分の発熱体に、外側管の側壁に設けた孔を通った原料ガスが接触し、効率よく化学種を生成させることができる。

[0047] ガス吹き出し孔 17×は、プラスチック容器 11 の底と離れすぎていると、プラスチック容器 11 の内部に薄膜を形成することが難しい。本実施形態では、原料ガス供給管 23 の長さは、ガス吹き出し孔 17×からプラスチック容器 11 の底までの距離 L1 が 5～50 mm となるように形成することが好ましい。膜厚の均一性が向上する。5～50 mm の距離で均一な薄膜をプラスチック容器 11 の内表面に成膜することができる。距離が 50 mm より大きいとプラスチック容器 11 の底に薄膜が形成しにくくなる場合がある。また、距離が 5 mm より小さいと原料ガスの吹き出しがでにくくなる場合、又は膜厚分布が不均一になる場合がある。この事実は、理論的にも把握することができる。500 mm l の容器の場合、容器の胴径が 6.4 cm、常温の空気の平均自由行程 $\lambda = 0.68 / Pa [cm]$ から、分子流は圧力 $< 0.106 Pa$ 、粘性流は圧力 $> 10.6 Pa$ 、中間流は $0.106 Pa < 圧力 < 10.6 Pa$ となる。成膜時のガス圧 5～100 Pa では、ガスの流れは中間流から粘性流となり、ガス吹き出し孔 17×とプラスチック容器 11

の底の距離に最適条件があることになる。

[0048] 発熱体 18 は、原料ガスの分解を促進する。発熱体 18 は配線形状に形成され、原料ガス供給管 23 の上部チャンバ 15 における固定箇所の下方に設けた、配線 19 と発熱体 18 との接続箇所となる接続部 26a に、発熱体 18 の一端が接続される。そして先端部分であるガス吹き出し孔 17x に設けた絶縁セラミックス部材 35 で支持される。さらに、折り返して、接続部 26b に発熱体 18 の他端が接続される。このように、発熱体 18 は原料ガス供給管 23 の側面に沿って支持されているため、下部チャンバ 13 の内部空間のほぼ主軸上に位置するように配置されることがとなる。図 2 では、発熱体 18 は、原料ガス供給管 23 の軸と平行となるように原料ガス供給管 23 の周囲に沿って配置した場合を示したが、接続部 26a を起点として原料ガス供給管 23 の側面に螺旋状に巻きつけ、ガス吹き出し孔 17x 付近に固定された絶縁セラミックス 35 で支持したあと、接続部 26b に向けて折り返して戻してもよい。ここで発熱体 18 は、絶縁セラミックス 35 に引っ掛けることで原料ガス供給管 23 に固定されている。図 2 では、発熱体 18 は、原料ガス供給管 23 のガス吹き出し孔 17x 付近において、ガス吹き出し孔 17x の出口側に配置されている場合を示した。これによって、ガス吹き出し孔 17x から吹き出た原料ガスは発熱体 18 と接触しやすくなるため、原料ガスを効率よく活性化させることができる。ここで、発熱体 18 は、原料ガス供給管 23 の側面から僅かに離して配置することが好ましい。原料ガス供給管 23 の急激な温度上昇を防止するためである。また、ガス吹き出し孔 17x から吹き出た原料ガス及び反応室 12 にある原料ガスとの接触機会を増やすことができる。この発熱体 18 を含む原料ガス供給管 23 の外径は、プラスチック容器の口部 21 の内径よりも小さいことが必要である。発熱体 18 を含む原料ガス供給管 23 をプラスチック容器の口部 21 から挿入するためである。したがって、必要以上に発熱体 18 を原料ガス供給管 23 の表面から離すと、原料ガス供給管 23 をプラスチック容器の口部 21 から挿入するときに接触しやすくなってしまふ。発熱体 18 の横幅は、プラスチック容

器の口部 21 から挿入する時の位置ズレを考慮すると、10 mm 以上、(口部 21 の内径 - 6) mm 以下が適当である。例えば、口部 21 の内径はおおよそ 21.7 ~ 39.8 mm である。

[0049] 発熱体 18 は、導電性を有するため、例えば、通電することで発熱させることができる。図 2 に示す装置では、発熱体 18 には、接続部 26 a, 26 b 及び配線 19 を介して、ヒータ電源 20 が接続されている。ヒータ電源 20 によって発熱体 18 に電気を流すことで、発熱体 18 が発熱する。なお、本発明は、発熱体 18 の発熱方法に限定されない。

[0050] また、プラスチック容器の口部 21 から容器の肩にかけてはプラスチック容器 11 の成形時の延伸倍率が小さいため、高温に発熱する発熱体 18 が近くに配置されると、熱による変形を起こしやすい。実験によれば、配線 19 と発熱体 18 との接続箇所である接続部 26 a, 26 b の位置を、プラスチック容器の口部 21 の下端から 10 mm 以上離さないとプラスチック容器 11 の肩の部分が熱変形を起こし、50 mm を超えると、プラスチック容器 11 の肩の部分に薄膜が形成しにくくなった。そこで発熱体 18 は、その上端がプラスチック容器の口部 21 の下端から 10 ~ 50 mm 下方に位置するように配置されることが良い。すなわち、接続部 26 a, 26 b と口部 21 の下端との距離 L2 が 10 ~ 50 mm となるようにすることが好ましい。容器の肩部の熱変形を抑制できる。

[0051] また上部チャンバ 15 の内部空間には、排気管 22 が真空バルブ 8 を介して連通されており、図示しない排気ポンプによって真空チャンバ 6 の内部の反応室 12 の空気が排気されるようになっている。

[0052] 次に、図 2 を参照しながら、ガスバリア性プラスチック容器 11 の内表面にガスバリア薄膜を形成する場合を例にとって、本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体の製造方法を説明する。本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体の製造方法は、発熱した発熱体 18 に原料ガス 33 を接触させて、原料ガス 33 を分解して化学種 34 を生成させ、プラスチック成形体の表面 (図 2 では、プラスチック容器 11 の内表面) に化学種 34

を到達させることによってガスバリア薄膜を形成する成膜工程を有するガスバリア性プラスチック成形体の製造方法において、原料ガス33として、一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を用い、かつ、発熱体18として、Mo, W, Zr, Ta, V, Nb, Hfの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料を用い、発熱体18の発熱温度を、1550～2400℃とする。



化1において、nは2又は3であり、XはSiH₃, H又はNH₂である。

[0053] 原料ガスとして上記の一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を用いて、薄膜を形成する場合、プラズマCVD法を用いると、500mlのペットボトルの酸素透過率を2分の1程度にまでしか抑制できず、実用性能として不十分である。プラズマCVD法によって、DLC又はSiO_xからなる薄膜を形成すると、500mlのペットボトルの酸素透過率を10分の1以下にできることが知られているが、炭酸飲料を充填した場合には、ボトルの膨張に伴いガスバリア性が低下していく。具体的には、プラズマCVD法でDLC膜又はSiO_x膜を成膜した、500mlのペットボトル(樹脂量23g)に、4GV(ガスボリューム)の炭酸水を充填して、38℃の条件下で5日間保持すると、通常、ペットボトルの容量は18～21cm³(成膜されていないペットボトルの場合は、22～26cm³)膨張し、膨張後の酸素透過率は1.5～2.9倍に増加する。これは、ペットボトルの膨張及び膨張による薄膜のダメージが総合的に現れた結果である。一方、原料ガスとして上記の一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を用いて、薄膜を形成する場合、発熱体CVD法を用いると、500mlのペットボトルにおいて、酸素透過率を例えば、10分の1以下に低減でき、十分な実用性能を得ることができる。また、炭酸飲料を充填した場合には、ボトルの膨張を効果的に抑制でき、かつ、ガスバリア性が実質低下しない。具体的には、発熱体CVD法を用いて成膜した、500mlのペットボトル(樹脂量23g)に、4GV(ガスボリューム)の炭酸水を充填して、38℃の条件下で

5日間保持すると、通常、ボトル容量は13～17cm³（成膜されていないボトルの場合は、22～26cm³）しか膨張せず、膨張後の酸素透過率は1.2～1.3倍の増加に留まる。

[0054]（成膜装置へのプラスチック成形体の装着）

まず、ベント（不図示）を開いて真空チャンバ6内を大気開放する。反応室12には、上部チャンバ15を外した状態で、下部チャンバ13の上部開口部からプラスチック成形体91としてのプラスチック容器11が差し込まれて、收容される。この後、位置決めされた上部チャンバ15が降下し、上部チャンバ15につけられた原料ガス供給管23とそれに固定された発熱体18がプラスチック容器の口部21からプラスチック容器11内に挿入される。そして、上部チャンバ15が下部チャンバ13にOリング14を介して当接することで、反応室12が密閉空間とされる。このとき、下部チャンバ13の内壁面とプラスチック容器11の外壁面との間隔は、ほぼ均一に保たれており、かつ、プラスチック容器11の内壁面と発熱体18との間の間隔も、ほぼ均一に保たれている。

[0055]（圧力調整工程）

次いでベント（不図示）を閉じたのち、排気ポンプ（不図示）を作動させ、真空バルブ8を開とすることにより、反応室12内の空気が排気される。このとき、プラスチック容器11の内部空間のみならずプラスチック容器11の外壁面と下部チャンバ13の内壁面との間の空間も排気されて、真空にされる。すなわち、反応室12全体が排気される。そして反応室12内が必要な圧力、例えば1.0～100Paに到達するまで減圧することが好ましい。より好ましくは、1.4～50Paである。1.0Pa未満では、排気時間がかかる場合がある。また、100Paを超えると、プラスチック容器11内に不純物が多くなり、バリア性の高い容器を得ることができない場合がある。大気圧から、1.4～50Paに到達するように減圧すると、適度な真空圧とともに、大気、装置及び容器に由来する適度な残留水蒸気圧を得ることができ、簡易にバリア性のある薄膜を形成できる。

[0056] (成膜工程 - 発熱体への通電)

次に発熱体 18 を、例えば通電することで発熱させる。発熱体 18 の材料は、Mo (モリブデン)、W (タングステン)、Zr (ジルコニウム)、Ta (タンタル)、V (バナジウム)、Nb (ニオブ)、Hf (ハフニウム) の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料である。より好ましくは、Mo、W、Zr、Ta の群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料である。発熱体 18 の発熱温度は、1550~2400℃とする。より好ましくは、1700~2100℃である。1550℃未満では、原料ガスを効率的に分解することができず、成膜に時間がかかり作業効率に劣る。2400℃を超えると、発熱温度が過剰となり、不経済である。また、発熱体 18 の材料によっては変形する場合がある。プラスチック成形体への熱ダメージが懸念される。

[0057] 発熱体 18 に用いる金属元素を含む材料は、純金属、合金又は金属の炭化物であることが好ましい。発熱体 18 として、Mo、W、Zr、Ta、V、Nb 又は Hf を主成分とする合金を用いる場合、当該合金では、主成分となる金属以外の成分の含有量が 25 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、10 質量%以下であり、さらに好ましくは 1 質量%以下である。また、発熱体 18 として炭化タンタル (TaC_x) を用いる場合、炭化タンタル (TaC_x) 中の炭素原子の比率は質量比で 0 質量%を超え 6.2 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、3.2 質量%以上 6.2 質量%以下である。発熱体 18 として炭化ハフニウム (HfC_x) を用いる場合、炭化ハフニウム (HfC_x) 中の炭素原子の比率は質量比で 0 質量%を超え 6.3 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、3.2 質量%以上 6.3 質量%以下である。発熱体 18 として炭化タングステン (WC_x) を用いる場合、炭化タングステン (WC_x) 中の炭素原子の比率は質量比で 0 質量%を超え 6.1 質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、3.0 質量%以上 6.1 質量%以下である。発熱体 18 として炭化モリブデン (MoC_x) を用いる場合、炭化モリブデン (MoC_x) 中の炭素原子の比率は質量比で

0質量%を超え5.9質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、2.9質量%以上5.9質量%以下である。

[0058] (成膜工程 - 原料ガスの導入)

この後、原料ガス33として、一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を供給する。化1において、 C_n に相当する炭化水素構造における炭素間の結合は、単結合、二重結合又は三重結合のいずれでもよい。より好ましくは直鎖状の構造である。また、水素含有量の少ない二重結合又は三重結合を有することが好ましい。例えば、 $n=2$ のときは、 C_n の態様例は、 $C-C$ 間が単結合である態様(C_2H_4)、 $C-C$ 間が二重結合である態様(C_2H_2)、 $C-C$ 間が三重結合である態様(C_2)である。 $n=3$ のときは、 C_n の態様例は、 $C-C$ 間が単結合である態様(C_3H_6)、 $C-C$ 間が単結合及び二重結合である態様(C_3H_4)、 $C-C$ 間が単結合及び三重結合である態様(C_3H_2)である。具体的には、一般式(化1)で表される有機シラン系化合物は、例えば、ビニルシラン($H_3SiC_2H_3$)、ジシラブタン($H_3SiC_2H_4SiH_3$)、ジシリルアセチレン($H_3SiC_2SiH_3$)、2-アミノエチルシラン($H_3SiC_2H_4NH_2$)である。この中で、ビニルシラン、ジシラブタン又はジシリルアセチレンであることが好ましい。

[0059] 原料ガス33は、ガス流量調整器24aで流量制御して供給する。さらに、必要に応じてキャリアガスをガス流量調整器24bで流量制御しながら、バルブ25cの手前で原料ガス33に混合する。キャリアガスは、例えば、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスである。すると、原料ガス33は、ガス流量調整器24aで流量制御された状態で、又はキャリアガスによって流量が制御された状態で、所定の圧力に減圧されたプラスチック容器11内において、原料ガス供給管23のガス吹き出し孔17xから発熱した発熱体18に向けて吹き出される。このように発熱体18を昇温完了後、原料ガス33の吹き付けを開始することが好ましい。成膜初期から、発熱体18によって十分に活性化された化学種34を生成させることができ、ガスバリア性の高い膜を得ることができる。

[0060] 原料ガス 33 が、液体である場合には、バブリング法で供給することができる。バブリング法に用いるバブリングガスは、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスであり、窒素ガスがより好ましい。すなわち、原料タンク 40 a 内の出発原料 41 a を、バブリングガスを用いてガス流量調整器 24 a で流量制御しながらバブリングすると、出発原料 41 a が気化してバブル中に取り込まれる。こうして、原料ガス 33 は、バブリングガスと混合した状態で供給される。さらに、キャリアガスをガス流量調整器 24 b で流量制御しながら、バルブ 25 c の手前で原料ガス 33 に混合する。すると、原料ガス 33 は、キャリアガスによって流量が制御された状態で、所定の圧力に減圧されたプラスチック容器 11 内において、原料ガス供給管 23 のガス吹き出し孔 17 x から発熱した発熱体 18 に向けて吹き出される。ここで、バブリングガスの流量は、3～50 sccm であることが好ましく、より好ましくは、5～15 sccm である。キャリアガスの流量は、特に限定されないが、0～80 sccm であることが好ましい。より好ましくは、5～50 sccm である。キャリアガスの流量によって、プラスチック容器 11 内の圧力を 20～80 Pa に調整することができる。

[0061] (成膜工程 - 成膜)

原料ガス 33 が発熱体 18 と接触すると化学種 34 が生成される。この化学種 34 が、プラスチック容器 11 の内壁に到達することで、ガスバリア薄膜を堆積することになる。成膜工程において発熱体 18 を発熱させて原料ガスを発熱体 18 に吹き付ける時間（以降、成膜時間ということもある。）は、1.0～20 秒であることが好ましく、より好ましくは、1.0～8.5 秒である。成膜時の真空チャンバ内の圧力は、例えば 1.0～100 Pa に到達するまで減圧することが好ましい。より好ましくは、1.4～50 Pa である。

[0062] 本発明者らが実験したところによると、原料ガスとして、一般式（化 1）で表される有機シラン系化合物以外の有機シラン系化合物（例えば、モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、ジ

メトキシメチルビニルシラン)を用いて形成した薄膜は、表面を条件(1)でXPS分析すると、Siピークが観察されず、SiO、SiC又はSiOCに基づくメインピークが観察された。そして、この薄膜を備えるプラスチック成形体は、BIFが3未満であり、単独種のガスでは、高いガスバリア性を有する薄膜を得ることができないことを確認した。また、発熱体18として、Mo, W, Zr, Ta, V, Nb又はHf以外の金属(例えば、Ir(イリジウム)、Re(レニウム)、Pt(白金)、Rh(ロジウム)、Ti(チタン)、Cr(クロム))を用いると、原料ガス33として一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を用いても、成膜効率が悪く、生産性が劣るという問題点を有していた。そして、得られた極薄の薄膜の表面を条件(1)でXPS分析すると、Siピークが観察されず、SiO₂に基づくメインピークがわずかに観察された。一方、本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体は、原料ガス33として、一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を用い、更に、発熱体18の材料を、Mo, W, Zr, Ta, V, Nb, Hfの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料を用いるため、原料ガス33が単独種のガスでも、BIFが1.5以上の高いガスバリア性を有する薄膜を形成することができた。

[0063] さらに、タンタル元素を含む材料として、金属タンタル、タンタル基合金若しくは炭化タンタル(TaC_x)を用いる、タングステン元素を含む材料として、金属タングステン、タングステン基合金若しくは炭化タングステン(WC_x)を用いる、モリブデン元素を含む材料として、金属モリブデン、モリブデン基合金若しくは炭化モリブデン(MoC_x)を用いる、又はハフニウム元素を含む材料として、金属ハフニウム、ハフニウム基合金若しくは炭化ハフニウム(HfC_x)を用いることで、これらの材料は、触媒活性が高いため、原料ガスをより効率的に分解することができる。また、化学種34を効率的に生成して緻密な膜を堆積させるため、高いガスバリア性を有する薄膜を形成することができる。

[0064] 発熱体CVD法では、プラスチック容器11とガスバリア薄膜との密着性

は非常によい。原料ガス流路 17 から水素ガスを導入すると、水素ガスは発熱体 18 との接触分解反応によって活性化され、この活性種によってプラスチック容器 11 の表面のクリーニングが行える。より具体的には、活性化水素 H^* や水素ラジカル（原子状水素） H による水素引き抜き反応やエッチング作用を期待することができる。

[0065] また、原料ガス流路 17 から NH_3 ガスを導入すると、発熱体 18 との接触分解反応によって生じた活性種により、プラスチック容器 11 の表面を改質して安定化させる表面処理が行える。より具体的には、表面に対する窒素含有官能基の付加や、プラスチックの高分子鎖の架橋反応を期待することができる。

[0066] ガスバリア薄膜の膜厚は、発熱体 18 の材料、プラスチック容器 11 内の原料ガスの圧力、供給ガス流量、成膜時間などに依存するが、ガスバリア性の向上効果と、プラスチック容器 11 との密着性、耐久性及び透明性などの両立を図るため、5～200 nm となるようにするのが好ましい。より好ましくは、10～100 nm である。

[0067] （成膜の終了）

薄膜が所定の厚さに達したところで、原料ガス 33 の供給を止め、反応室 12 内を再度排気した後、図示していないリークガスを導入して、反応室 12 を大気圧にする。この後、上部チャンバ 15 を開けてプラスチック容器 11 を取り出す。このようにして得られたガスバリア性プラスチック成形体は、BIF を 6 以上とすることができる。具体例としては、500 ml のペットボトル（高さ 133 mm、胴外径 64 mm、口部外径 24.9 mm、口部内径 21.4 mm、肉厚 300 μm 及び樹脂量 29 g）において、酸素透過度を 0.0058 cc/容器/日以下とすることができる。720 ml のペットボトル（高さ 279 mm、胴外径 70 mm、口部外径 24.9 mm、口部内径 21.4 mm、肉厚 509 μm 及び樹脂量 38 g）において、酸素透過度を 0.0082 cc/容器/日以下とすることができる。

[0068] 本実施形態では、熱アニール工程を経てもよい。熱アニール工程は、薄膜

が所定の厚さに達し、原料ガス 33 の供給を止め、反応室内を一定時間、排気した後、行うことができる。熱アニール工程を経ることで、ガスバリア膜の酸素透過度をより小さくすることができる。熱アニール工程における発熱体 18 の発熱温度は、1450℃以上であることが好ましく、1950℃以上であることがより好ましい。1450℃未満では、熱アニール処理の効果が得られない場合がある。また、発熱温度の上限は、発熱体 18 が軟化温度よりも低温とすることが好ましい。上限温度は、発熱体の材料によって異なるが、例えば、モリブデンであれば、2400℃が好ましい。熱アニール工程において発熱体 18 を発熱させる時間は、1.0～5.0 秒であることが好ましく、より好ましくは 1.5～2.0 秒である。熱アニール工程を経る場合には、熱アニール工程後、発熱体 18 への通電を終了する。

[0069] 本実施形態に係るガスバリア性プラスチック成形体の製造方法では、成膜工程の後に、雰囲気中に酸化ガスを添加して発熱体を加熱する発熱体 18 の再生工程を有することが好ましい。原料ガスとして有機シラン系化合物を用いて、同一条件で成膜工程を繰り返し行くと、30 回程度で発熱体 18 の表面で炭化が進行して、ガスバリア薄膜 92 のガスバリア性が低下する場合がある。この対策として、発熱体 18 の表面から炭素成分を除去する発熱体 18 の再生工程を実施することが好ましい。発熱体 18 の再生工程は、所定の圧力に調整した真空チャンバ 6 内で、発熱した発熱体 18 に酸化ガスを接触させることで、発熱体 18 の表面から炭素成分を容易に除去することができる。連続成膜後のガスバリア薄膜 92 のガスバリア性が低下することを抑制できる。発熱体 18 の再生工程は、酸化ガスを供給後、発熱体 18 を発熱させることが好ましい。酸化ガスは、二酸化炭素であることが好ましい。発熱体 18 の再生工程は、成膜工程を 1 回行うごとに行うか又は成膜工程を複数回行った後に行ってもよい。また、発熱体 18 の再生工程は、成膜工程後、プラスチック成形体を真空チャンバ 6 から取り出した後に行うことが好ましい。

[0070] 発熱体 18 の再生工程では、発熱体 18 の加熱温度は、1900℃以上 2

500℃以下であることが好ましい。より好ましくは、2000℃以上2400℃以下である。加熱時間は成膜時間の0.5倍以上3.0倍以下であることが好ましい。また、添加する酸化ガスが二酸化炭素である場合、発熱体18の再生工程における真空チャンバ内の圧力（以降、再生時の真空圧ということもある。）は、1.3Pa以上14Pa未満であることが好ましい。より好ましくは、1.4Pa以上13Pa以下である。再生時の真空圧は、成膜時の真空チャンバ内の原料ガス33の分圧（以降、成膜時の原料ガスの分圧ということもある。）に対して、1倍を超え9倍以下であることが好ましい。再生時の真空圧が成膜時の原料ガスの分圧の1倍以下では、炭化物の蓄積速度が除去速度を上回り、複数の成形体に連続して成膜したときに、後半で成膜したもののガスバリア性が前半で成膜したもののガスバリア性よりも低下する場合がある。また、再生時の真空圧が成膜時の原料ガスの分圧の9倍を超えると、炭化物の除去に加えて発熱体18の表面の酸化が生じ、酸化成分のガスバリア薄膜中への混入又は蒸発による発熱体18の消耗などによって、連続成膜時に後半に成膜したもののガスバリア性が低下する場合がある。なお、発熱体18の再生工程における酸化ガスの真空チャンバ6内への供給経路は、成膜工程における原料ガスの供給経路と同一とするか、又は原料ガスの供給経路とは異なる経路としてもよい。

[0071] 次に、成膜工程を繰り返したときにガスバリア薄膜のガスバリア性が低下する原理及び発熱体18の再生工程の効果について、発熱体が純度99.5質量%の金属タンタルであり、これを2000℃に加熱して成膜工程を連続100回繰り返し行った場合を例にとって説明する。ここで、発熱体の表面の分析は、発熱体の表面から深さ1μmの元素組成を走査型電子顕微鏡（日立製作所社製、SU1510）を用いて観察し、同装置付属のエネルギー分散型X線分析装置（堀場製作所社製、EMAX ENERGY）を用いて行った。炭素の元素濃度は、成膜前は1at.%未満であったのに対して、成膜工程を連続100回繰り返し後は最大50at.%まで増加することを確認した。これを質量換算すると、成膜前は0.13質量%未満であり、成膜

工程を連続100回繰り返し後は最大で6.2質量%であった。発熱体の表面に生成した炭化物の電気抵抗は、発熱体の中心部を形成する金属タングスタムの電気抵抗と比べて大きい。したがって、発熱体の表面が炭化すると、当該表面は通電しても温度が上昇しにくくなる。そうすると、ガスバリア薄膜92の形成に十分な温度を確保できなくなり、ガスバリア性の高い緻密な膜が得られない場合がある。発熱体18に印加する電圧を増加して、発熱体の表面まで十分に昇温させることで、PETボトルの場合であれば、ガスバリア性を10倍以上に向上可能なガスバリア薄膜92を形成することができる。しかし、量産工程において発熱体表面の急激な電気抵抗の変化に対応して印加電圧を調整する制御は複雑である。そこで、発熱体18の再生工程を行うことで、印加電圧の複雑な制御が不要となり、成膜工程を連続して行っても、ガスバリア性の高い薄膜を形成しつづけることができる。

[0072] ガスバリア薄膜をプラスチック容器の内表面に形成する方法について説明してきたが、ガスバリア薄膜をプラスチック容器の外表面に形成するには、例えば、特許文献4の図3に示す成膜装置を用いて行うことができる。また、成膜装置は、図2に示す装置に限定されず、例えば、特許文献2又は3に示すように種々の変形をすることができる。

[0073] プラスチック成形体が、プラスチック容器である態様について説明してきたが、本発明はこれに限定されず、プラスチック成形体をフィルム又はシートとすることができる。

実施例

[0074] 次に、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定して解釈されない。

[0075] (実施例1)

プラスチック成形体として、500mlのペットボトル（高さ133mm、胴外径64mm、口部外径24.9mm、口部内径21.4mm、肉厚300 μ m及び樹脂量29g）の内表面に、図2に示す成膜装置を用いてガスバリア薄膜を形成した。ペットボトルを真空チャンバ6内に収容し、1.0

P aに到達するまで減圧した。次いで、発熱体 18として、 $\phi 0.5\text{ mm}$ 、長さ 44 cm のモリブデンワイヤーを 2 本用い、発熱体 18に直流電流を 24 V印加し、2000℃に発熱させた。その後、ガス流量調整器 24 aから原料ガスとしてビニルシランを、バルブ開度を調整しながら供給し、ペットボトルの内表面にガスバリア薄膜を堆積させた。ここで、ガス流量調整器 24 aからガス供給口 16の配管は、アルミナ製の 1/4 インチ配管で構成し、原料ガスの流量は、50 s c c mとした。成膜時の圧力（全圧）を 1.4 P aとした。成膜時間は、6 秒間とした。このとき、ビニルシランの分圧（成膜時の原料ガスの分圧）は、成膜時の圧力（全圧）に等しく、1.4 P aであった。

[0076]（実施例 2）

実施例 1において、発熱体 18に印加する直流電流を調整して発熱温度を 1550℃とした以外は、実施例 1に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。

[0077]（実施例 3）

実施例 1において、発熱体 18に印加する直流電流を調整して発熱温度を 2200℃とした以外は、実施例 1に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。

[0078]（実施例 4）

実施例 1において、原料ガスとして、ビニルシランに替えて、1,4-ジシラブタンとした以外は、実施例 1に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。成膜時間は 6 秒間とした。

[0079]（実施例 5）

実施例 1において、原料ガスとして、ビニルシランに替えて、ジシリルアセチレンとした以外は、実施例 1に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。成膜時間は、6 秒間とした。

[0080]（実施例 6）

実施例 1において、発熱体 18として、モリブデンワイヤーに替えて、タ

ングステンワイヤーとした以外は、実施例 1 に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。成膜時間は、6 秒間とした。

[0081] (実施例 7)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、ジルコニウムワイヤーとし、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を 1700℃とし、成膜時間を 6 秒間とした以外は、実施例 1 に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。

[0082] (実施例 8)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、タンタルワイヤーとした以外は、実施例 1 に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。

[0083] (実施例 9)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、タンタルワイヤーとし、成膜時間 8 秒間を 5 回繰り返した以外は、実施例 1 に準じてガスバリア性プラスチック成形体を得た。

[0084] (実施例 10)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、炭化タンタル (TaC_x ($x=1$ 、 TaC_x 中の炭素原子の質量比率は 6.2 質量%、 TaC_x 中の炭素原子の元素濃度は 50 at. %)) ワイヤーとし、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を 2400℃とした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。

[0085] (実施例 11)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、炭化タングステン (WC_x ($x=1$ 、 WC_x 中の炭素原子の質量比率は 6.1 質量%、 WC_x 中の炭素原子の元素濃度は 50 at. %)) ワイヤーとし、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を 2400℃とした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。

[0086] (比較例 1)

プラスチック成形体として、500mm¹のペットボトル（高さ133mm、胴外径64mm、口部外径24.9mm、口部内径21.4mm、肉厚3.00μm及び樹脂量29g）の内表面に、特許文献6の図1に示した製造装置を用いて薄膜を形成した。ペットボトルを外部電極内に収容し、真空ポンプで外部電極内を5Paに達するまで減圧した。その後、原料ガス供給管に原料ガスとしてピニルシランを、流量80sccmに調整しながら、ペットボトルの内部へ供給した。原料ガスの供給後、外部電極に整合器を介して高周波電源から電力を投入し、外部電極と内部電極との間に、13.5MHz、800Wの高周波電圧を印加し、プラスチを発生させた。そして、原料ガスのプラスチを発生させた状態で、2秒間保持して、ペットボトルの内表面に薄膜を形成した。

[0087] (比較例2)

実施例1において、原料ガスとして、ピニルシランに替えて、モノメチルシランとした以外は、実施例1に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6秒間とした。

[0088] (比較例3)

実施例1において、原料ガスとして、ピニルシランに替えて、ジメチルシランとした以外は、実施例1に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6秒間とした。

[0089] (比較例4)

実施例1において、原料ガスとして、ピニルシランに替えて、トリメチルシランとした以外は、実施例1に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6秒間とした。

[0090] (比較例5)

実施例1において、原料ガスとして、ピニルシランに替えて、テトラメチルシランとした以外は、実施例1に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6秒間とした。

[0091] (比較例6)

実施例 1 において、原料ガスとして、ビニルシランに替えて、ジメトキシメチルビニルシランとした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6 秒間とした。

[0092] (比較例 7)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、イリジウムワイヤーとした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6 秒間とした。

[0093] (比較例 8)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、レニウムワイヤーとした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6 秒間とした。

[0094] (比較例 9)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、白金ワイヤーとし、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を 1500℃とした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6 秒間とした。

[0095] (比較例 10)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、ロジウムワイヤーとし、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を 1500℃とした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6 秒間とした。

[0096] (比較例 11)

実施例 1 において、発熱体 18 として、モリブデンワイヤーに替えて、チタンワイヤーとし、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を 1500℃とした以外は、実施例 1 に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。成膜時間は、6 秒間とした。

[0097] (比較例 12)

実施例 1 において、発熱体 18 に印加する直流電流を調整して発熱温度を

1500℃とした以外は、実施例1に準じてプラスチック成形体の表面に薄膜を形成した。薄膜の膜厚を30nmとするのに要した成膜時間は、25秒であった。

[0098] 得られた実施例及び比較例のガスバリア性プラスチック成形体及び薄膜を備えるプラスチック成形体について、次の方法で評価を行った。評価結果を表1～4に示す。

[0099] [表1]

	XPS分析による薄膜表面の元素比率		
	Si	C	O
実施例1	44.3	45.5	10.2
実施例2	40.1	24.1	35.8
実施例3	55.7	39.2	5.1
実施例4	47.0	34.2	18.8
実施例5	40.7	45.4	13.9
実施例6	43.2	44.6	12.2
実施例7	41.1	22.8	36.1
実施例8	53.7	44.3	2.0
実施例10	48.2	46.9	4.9
実施例11	40.9	46.9	12.2
比較例1	28.7	45.3	26.0
比較例2	31.3	41.0	27.7
比較例3	27.1	41.0	31.9
比較例4	29.9	43.6	26.5
比較例6	22.5	37.5	40.0

[0100]

[表2]

	RBS分析による薄膜の元素比率			
	Si	C	O	H
実施例1	25.4	18.5	14.9	41.2
実施例2	21.5	12.9	19.1	46.5
実施例3	42.1	29.7	3.9	24.3
実施例4	25.0	18.4	10.4	46.2
実施例5	31.8	35.5	10.9	21.8
実施例6	25.7	26.5	7.3	40.5
実施例7	27.5	15.3	24.1	33.1
実施例8	36.2	29.9	1.3	32.6

[0101]

[表3]

	膜厚 [nm]	酸素透過度 [cc/容器/日]	BIF
実施例1	30	0.0016	22.0
実施例2	30	0.0058	6.0
実施例3	30	0.0016	22.0
実施例4	30	0.0016	22.0
実施例5	26	0.0018	20.0
実施例6	30	0.0035	10.0
実施例7	20	0.0015	24.0
実施例8	30	0.0025	14.0
実施例9	197	0.0008	43.8
実施例10	30	0.0024	14.6
実施例11	30	0.0028	12.5
比較例1	30	0.0218	1.5
比較例2	30	0.0250	1.4
比較例3	30	0.0350	1.0
比較例4	30	0.0318	1.1
比較例5	10	0.0355	1.0
比較例6	30	0.0346	1.0
比較例7	<3	0.0348	1.0
比較例8	30	0.0320	1.1
比較例9	<3	0.0344	1.0
比較例10	<3	0.0356	1.0
比較例11	<3	0.0351	1.0
比較例12	30	0.0343	1.0
未成膜ボトル	0	0.0350	1.0

[表4]

	K ₂ CO ₃ 水溶液濃度(質量%)																	総合判定
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	密度範囲(g/cm ³)
実施例1	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	1.315～1.450
実施例4	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×	×	×	1.304～1.439
実施例5	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	×	1.315～1.461
溶液密度(g/cm ³)	1.293	1.304	1.315	1.327	1.338	1.349	1.360	1.371	1.383	1.394	1.405	1.416	1.427	1.439	1.450	1.461	1.472	

×:膜片が底面に沈んだ、△:膜片が浮遊した、○:膜片が水面に浮かんだ

[0103] (XPS分析)

実施例1～8、10、11、比較例1～4及び6で形成した薄膜の表面をXPS装置(型式:QUANTERASXM、PHI社製)を用いて分析した。薄膜表面の構成元素の比率を表1に示す。XPS分析の条件は、次の通りである。

X線源:単色化Al(1486.6eV)

検出領域:100 μ m ϕ

スパッタ条件:Ar+1.0kV

[0104] 図3は、実施例1の薄膜表面を条件(1)でXPS分析したスペクトルにおいて、観察されたピークを波形解析によって分離した図である。図4は、実施例1の薄膜表面を条件(2)でXPS分析したスペクトルを示す図である。図5は、実施例4の薄膜表面を条件(1)でXPS分析したスペクトルにおいて、観察されたピークを波形解析によって分離した図である。図6は、比較例2の薄膜表面を条件(1)でXPS分析したスペクトルにおいて、観察されたピークを波形解析によって分離した図である。なお、図3、図5及び図6において、波形解析で想定した結合状態は、Si1:Siピーク(Si-Si結合又はSi-H結合)、Si2:SiC, SiO₁C₃, Si₂O、Si3:SiO₂C₂, SiO、Si4:SiO₃C₁, Si₂O₃、Si5:SiO₂である。

[0105] 実施例1では、図3に示すように、条件(1)において、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークが観察され、図4に示すように、条件(2)において、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークが観察されなかった。このことから、実施例1の薄膜は、Si-H結合を有すると推定できる。なお、他の実施例についても同様のピークが得られた。さらに、図3より、実施例1のピークは、Si1(Siピーク)がメインピークであることが確認できた。図5に示すように、実施例4も、Si1(Siピーク)がメインピークであることが確認できた。

[0106] 一方、比較例2では、図6に示すように、条件(1)において、SiとS

i との結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークが観察されず、SiC、SiOC、SiO_x又はSiO₂のピーク出現位置に、ピークが観察された。さらに、図6より、比較例2のピークは、Si3がメインピークであることが確認できた。なお、比較例1及び3～8もSi1を有さず、メインピークが、比較例1ではSi2であり、比較例3～6ではSi3であり、比較例7～11ではSi5であった。

[0107] (RBS分析による薄膜の元素比率)

実施例1～8で形成した薄膜を、高分解能RBS装置(型式:HRBS500、神戸製鋼所社製)を用いて分析した。薄膜の構成元素の比率を表2に示す。

[0108] (膜厚)

膜厚は、触針式段差計(型式:α-ステップ、ケーエルエーテン社製)を用いて測定した値である。評価結果を表3に示す。

[0109] (酸素透過度)

酸素透過度は、酸素透過度測定装置(型式:Oxtran 2/20、Modern Control社製)を用いて、23℃、90%RHの条件にて測定し、測定開始から24時間コンディショニングし、測定開始から72時間経過後の値とした。参考として、薄膜形成前のペットボトルの酸素透過度を測定し、未成膜ボトルとして表に示した。評価結果を表3に示す。

[0110] (BIF)

BIFは、数1において、未成膜ボトルの酸素透過度の値を薄膜未形成のプラスチック成形体の酸素透過度とし、実施例又は比較例で得たプラスチック容器の酸素透過度の値をガスバリア性プラスチック成形体の酸素透過度として算出した。評価結果を表3に示す。

[0111] (膜密度)

膜密度は、各種濃度の炭酸カリウム水溶液100mlに、膜片を攪拌し、15分後の浮沈を目視で観察した。膜片は、市販の油性ペンのインクをPETボトル内に塗り、その上に実施例1、4及び5の条件に準じて、50μm

の膜厚で成膜した後に、エタノールをしみ込ませた綿棒を用いて、PETボトルから取り出した。炭酸カリウム水溶液の水面に浮いた膜片は、当該水溶液の密度よりも密度が小さい（○）と判定し、また、炭酸カリウム水溶液の底面に沈んだ膜片は、当該水溶液の密度よりも密度が大きい（×）と判定し、炭酸カリウム水溶液の水面と底面との間で浮遊していた膜片は、当該水溶液の密度と同等（△）と判定し、△判定の範囲を密度の範囲とした。各種濃度の密度及び評価結果を、表4に示す。

[0112] 表1～表3に示すように、実施例1～実施例11のガスバリア薄膜は、薄膜中にSi-H結合を有し、Si含有率が40.1%以上のSi含有層を有するため、酸素透過度の値が小さく、BIFが6以上であり、単独種の原料ガスで高いガスバリア性を有する薄膜を形成することができることが確認できた。

[0113] 一方、比較例1は、プラズマCVD法で薄膜を形成したため、薄膜中のSi含有率が低く、ガスバリア性に劣った。原料ガスとして、一般式(化1)以外のガスを用いた比較例は、薄膜中のSi含有率が低く、ガスバリア性に劣った。比較例7～11は、発熱体として、Mo, W, Zr, Ta, V, Nb又はHf以外を用いたため、成膜効率が悪く、ガスバリア性に劣った。比較例12は、発熱体の発熱温度が低かったため、成膜効率が悪く、ガスバリア性に劣った。

[0114] 次に、発熱体の再生工程の効果を確認するための試験を行った。

[0115] (実施例12)

実施例8に準じて成膜を100回行い、成膜が1回終了するごとに発熱体の再生工程を行った。各再生工程は、真空チャンバ6内の圧力が1.0Paの真空圧に到達した時点で、酸化ガスとしてCO₂を真空チャンバ6に供給して真空圧を12.5Pa（成膜時の原料ガスの分圧1.4Paの9.0倍の真空圧）とし、発熱体18を2000℃で6秒間加熱した。

[0116] (実施例13)

実施例8に準じて成膜を100回行い、成膜が10回終了するごとに、発

熱体の再生工程を行った。各再生工程は、発熱体の加熱時間を60秒とした以外は実施例12と同条件で行った。

[0117] (実施例14)

実施例10に準じて成膜を100回行い、成膜が1回終了するごとに発熱体の再生工程を行った。各再生工程は、実施例12と同条件で行った。

[0118] (実施例15)

実施例10に準じて成膜を100回行い、成膜が10回終了するごとに発熱体の再生工程を行った。各再生工程は、実施例13と同条件で行った。

[0119] (実施例16)

実施例12において、CO₂を真空チャンバ6に供給して真空圧を1.4 Pa (成膜時の原料ガスの分圧1.4 Paの1.0倍の真空圧) 以外は、実施例12と同条件で発熱体の再生工程を行った。

[0120] (実施例17)

実施例12において、CO₂を真空チャンバ6に供給して真空圧を1.3 Pa (成膜時の原料ガスの分圧1.4 Paの0.93倍の真空圧) 以外は、実施例12と同条件で発熱体の再生工程を行った。

[0121] (参考例1)

実施例12において、CO₂を真空チャンバ6に供給して真空圧を14.0 Pa (成膜時の原料ガスの分圧1.4 Paの10.0倍の真空圧) 以外は、実施例12と同条件で発熱体の再生工程を行った。

[0122] (参考例2)

実施例8に準じて成膜を100回行い、発熱体の再生工程は行わなかった。

[0123] (参考例3)

実施例10に準じて成膜を100回行い、発熱体の再生工程は行わなかった。

[0124] (BIF測定)

実施例20～実施例25及び参考例1～参考例3について、成膜が1回目

及び１００回目のＢＩＦをそれぞれ測定した。ＢＩＦの測定方法は、「ガスバリア性評価－ＢＩＦ」に記載の方法とした。ガスバリア性評価の判定基準は、次のとおりである。ＢＩＦの測定結果を図７に示す。

ガスバリア性評価の判定基準：

ＢＩＦが８以上である：実用レベル

ＢＩＦが５以上８未満である：実用レベル

ＢＩＦが２以上５未満である：実用下限レベル

ＢＩＦが２未満である：実用不適レベル

[0125] 図７からわかるように、実施例１２～実施例１７は、いずれも１回目及び１００回目ともにＢＩＦが実用レベルであった。特に、実施例１２～実施例１６は、いずれも１回目及び１００回目の成膜でガスバリア性の有意な差異は無く、１００回目のＢＩＦが８以上であった。実施例１７は、再生時の真空圧が成膜時の真空チャンバ内の真空圧よりも低かったため、１００回目のＢＩＦが３．６であったが実用レベルを維持していた。これに対して、参考例１～参考例３は、１回目の成膜ではガスバリア性が良好であったが、１００回目の成膜ではガスバリア性が大きく低下した。参考例１は、再生工程を行ったが、再生時の真空圧が高すぎたため、発熱体の表面が酸化して連続成膜後のガスバリア性が低下したと考えられる。以上より、再生工程を行うことによって、連続成膜適性が向上することが確認できた。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体は、包装材料として適している。また、本発明に係るガスバリア性プラスチック成形体からなるガスバリア性容器は、水、茶飲料、清涼飲料、炭酸飲料、果汁飲料などの飲料用容器として適している。

符号の説明

- [0127] ６ 真空チャンバ
８ 真空バルブ
１１ プラスチック容器

- 1 2 反応室
- 1 3 下部チャンバ
- 1 4 Oリング
- 1 5 上部チャンバ
- 1 6 ガス供給口
- 1 7 原料ガス流路
- 1 7 x ガス吹き出し孔
- 1 8 発熱体
- 1 9 配線
- 2 0 ヒータ電源
- 2 1 プラスチック容器の口部
- 2 2 排気管
- 2 3 原料ガス供給管
- 2 4 a, 2 4 b 流量調整器
- 2 5 a, 2 5 b, 2 5 c バルブ
- 2 6 a, 2 6 b 接続部
- 2 7 冷却水流路
- 2 8 真空チャンバの内面
- 2 9 冷却手段
- 3 0 透明体からなるチャンバ
- 3 3 原料ガス
- 3 4 化学種
- 3 5 絶縁セラミックス部材
- 4 0 a, 4 0 b 原料タンク
- 4 1 a, 4 1 b 出発原料
- 9 0 ガスバリア性プラスチック成形体
- 9 1 プラスチック成形体
- 9 2 ガスバリア薄膜

1 0 0 成膜装置

請求の範囲

- [請求項1] プラスチック成形体と、該プラスチック成形体の表面に設けたガスバリア薄膜とを備えるガスバリア性プラスチック成形体において、
- 前記ガスバリア薄膜は、構成元素として珪素（Si）、炭素（C）、酸素（O）及び水素（H）を含有し、かつ、（数1）で表されるSi含有率が、40.1%以上であるSi含有層を有することを特徴とするガスバリア性プラスチック成形体。
- （数1）Si含有率 [%] = { (Si含有量 [atomic%]) / (Si, O及びCの合計含有量 [atomic%]) } × 100
- 数1において、Si, O又はCの含有量は、Si, O及びCの3元素の内訳における含有量である。
- [請求項2] 前記Si含有層の（数2）で表されるC含有率が、22.8～45.5%であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性プラスチック成形体。
- （数2）C含有率 [%] = { (C含有量 [atomic%]) / (Si, O及びCの合計含有量 [atomic%]) } × 100
- 数2において、Si, O又はCの含有量は、Si, O及びCの3元素の内訳における含有量である。
- [請求項3] 前記Si含有層の（数3）で表されるO含有率が、2.0～35.8%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガスバリア性プラスチック成形体。
- （数3）O含有率 [%] = { (O含有量 [atomic%]) / (Si, O及びCの合計含有量 [atomic%]) } × 100
- 数3において、Si, O又はCの含有量は、Si, O及びCの3元素の内訳における含有量である。
- [請求項4] 前記Si含有層の水素含有率が、21～46 atomic%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

[請求項5] 前記ガスバリア薄膜の密度が、 $1.30 \sim 1.47 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

[請求項6] 前記Si含有層を条件(1)でX線電子分光分析すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、メインピークが観察される領域を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

条件(1) 測定範囲を $95 \sim 105 \text{ eV}$ とする。

[請求項7] 前記Si含有層を条件(2)でX線光電子分光分析すると、SiとSiとの結合エネルギーのピーク出現位置に、ピークが観察されないことを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

条件(2) 測定範囲を $120 \sim 150 \text{ eV}$ とする。

[請求項8] 前記ガスバリア薄膜が、発熱体CVD法によって形成されることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

[請求項9] 前記ガスバリア薄膜の膜厚が、 5 nm 以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

[請求項10] 前記プラスチック成形体が、容器、フィルム又はシートであることを特徴とする請求項1～9のいずれか一つに記載のガスバリア性プラスチック成形体。

[請求項11] 発熱した発熱体に原料ガスを接触させて、該原料ガスを分解して化学種を生成させ、プラスチック成形体の表面に前記化学種を到達させることによってガスバリア薄膜を形成する成膜工程を有するガスバリア性プラスチック成形体の製造方法において、

前記原料ガスとして、一般式(化1)で表される有機シラン系化合物を用い、

かつ、前記発熱体として、Mo, W, Zr, Ta, V, Nb, Hfの群の中から選ばれる一つ又は二つ以上の金属元素を含む材料を用い、

該発熱体の発熱温度を、1550～2400℃とすることを特徴とするガスバリア性プラスチック成形体の製造方法。

(化1) $\text{H}_3\text{Si}-\text{C}_n-\text{X}$

化1において、nは2又は3であり、Xは SiH_3 、H又は NH_2 である。

[請求項12] 前記一般式(化1)で表される有機シラン系化合物が、ビニルシラン、ジシラブタン又はジシリルアセチレン又は2-アミノエチルシランであることを特徴とする請求項11に記載のガスバリア性プラスチック成形体の製造方法。

[請求項13] 前記発熱体として、金属タンタル、タンタル基合金若しくは炭化タンタルを用いる、金属タングステン、タングステン基合金若しくは炭化タングステンを用いる、金属モリブデン、モリブデン基合金若しくは炭化モリブデンを用いる、又は金属ハフニウム、ハフニウム基合金若しくは炭化ハフニウムを用いることを特徴とする請求項11又は12に記載のガスバリア性プラスチック成形体の製造方法。