

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

1. 2001.05.11 特願 2001-142405

2. 2002.02.19 特願 2002-042034

1. 2002.05.07 特願 2002-131424

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

發明所屬領域

本發明係關於在塑膠表面形成之矽氧化膜，尤指阻氣性優良，可用於包裝材料領域之矽氧化膜。

習知技術

向來包裝容器係使用金屬罐、玻璃瓶、各種塑膠容器等，惟塑膠容器因質輕，具有耐衝擊性達某種程度優良的優點，但因透過容器壁的氧氣會使內容物變質，或香味變差，造成問題。

尤其是金屬罐或玻璃瓶，通過容器之透氧率為零，只有殘留在容器內的氧才有問題，相對地，以塑膠容器而言，發生不得勿視通過器壁的透氧率之程度，致使內容品的保存性方面成為問題。

為防止此事，塑膠容器係將容器壁製成多層構造，其中至少有一層係使用乙烯-乙烯醇共聚物等具有耐透氧性之樹脂。

然而多層塑膠容器，必須要有複數樹脂與擠壓或共射出之技術，與單層樹脂容器相較之下，必須要有煩雜的成形操作，生產性亦低。

已知對單層塑膠材料形成蒸著膜，可以改善阻氣性，也已知形成矽氧化膜(SiO_x)或硬質碳膜(DLC)。

於日本專利實開昭 49-50563 和特開昭 49-58171 號公報，記載有利用物理蒸著法(PVD)被覆於塑膠膜之矽氧化膜。

又，特開平 5-945383 號公報記載有利用化學蒸著法(CVD)形成之矽氧化被覆膜。

五、發明說明（2）

本申請人所申請之日本專利第 2526766 號公報所載阻氣性積層塑膠材料，包括第一層，係由塑膠材料，及其上所設至少矽、碳、氧的組成中，含矽 15%以上，碳 20%以上，其餘為氧之聚合物所形成，以及第二層，係設在第一層上之矽氧化膜。

可是，習知矽氧化膜，為賦予阻氣性，必須有相當厚的膜厚，而且所形成被覆物對塑膠基材之密接性，柔軟性和可撓性，均有缺點，例如該膜所形成塑膠基材在延伸成形時，容易發生膜破裂等，而且生產亦劣，為其缺點。

尤其是由物理蒸著法(PVD)所形成矽氧化被覆膜，以同樣膜厚相較之下，阻氣性較劣，欲達成同樣程度的阻氣性，非形成較厚的被覆膜不可。

發明概述

因此，本發明之目的，在於提供一種矽氧化膜，阻氣性特優，以此習知物較小膜厚即可達成阻氣性，同時形成的被膜與塑膠基材之密接性，或柔軟性，可撓性均優，生產性亦良。

按照本發明提供之矽氧化膜，其特徵為在塑膠基材表面形成的矽氧化膜，於該矽氧化膜與塑膠基材的界面側附近部份，有甲基和亞甲基存在。

本發明矽氧化膜中，與塑膠基材的界面側附近部份有甲基和亞甲基存在，係例如以塑膠基材表面形成之矽氧化膜而言，在其表面形成 A1 蒸著膜，使用六氟異丙醇等有機溶劑將塑膠基材溶出，就剩餘的矽氧化膜表面測定第一紅

五、發明說明 (3)

外線吸收光譜即可確認。即，在如此第一紅外線吸收光譜中，發現波長 $2800 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的領域有衍自甲基的紅外線吸收高峯，和衍自亞甲基的紅外線吸收高峯，由此等高峯的存在可以確認甲基和亞甲基的存在。又，此等第一紅外線吸收光譜，是在波長 $1000 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 的領域，尤其是 1200cm^{-1} 附近，具有衍自 SiO 的紅外線吸收高峯。

再者，利用二次離子質量分析裝置 (SIMS)，測量從矽氧化膜的表面到基板表面的膜中 SiCH_2 離子或 SiCH_3 離子之分佈，可以確認衍自有機矽化合物聚合物之 SiCH_2 離子或 SiCH_3 離子之存在位置，得知不存在於膜外表面，而存在於與塑膠基材之界面側附近部份。

即，本發明矽氧化膜在與塑膠基材的界面側附近，由於有有機基 (甲基和亞甲基) 存在，與塑膠基材之密接性或可撓性優良，例如即使將塑膠基材強延伸時，亦可有效防止膜破斷等。

再者，在本發明中，前述矽氧化膜具有二層構造，即位於與塑膠基材界面側的第一層，和第一層上方的第二層 (即位於膜表面側之層)，前述甲基和亞甲基在第一層中的分佈較第二層為多。此第二層中的甲基和亞甲基最好實質上為零。

例如在本發明矽氧化膜之第二紅外線吸收光譜中，在波長 1215 至 1250cm^{-1} 領域有吸收高峯存在為佳。此第二紅外線吸收光譜係由膜表面 (第二層表面) 的多重反射相差光譜法測定，前述第一紅外線吸收光譜，主要是位於與塑膠基

五、發明說明(4)

材的界面側附近的第一層所顯示的紅外線吸收特性，相對地，第二紅外線吸收光譜主要表示第二層的紅外線吸收特性。

即本發明矽氧化膜由於具有上述二層構造，乃顯優良阻氣性。

而前述矽氧化膜之第二紅外線吸收光譜，按下式(1)定義之吸光度比以1%以上為佳。

$$R_i = A_1 / A_2 \times 100 \quad (1)$$

式中 A_1 表示波長 1215 至 1250 cm^{-1} 範圍之吸光度面積

A_2 表示波長 985 至 1250 cm^{-1} 範圍之吸光度面積

另外，在本發明矽氧化膜之前述第二紅外線吸收光譜中 SiOH/SiO 紅外線吸光度比以 0.25 以下為佳。

本發明矽氧化膜以矽含量與膜厚比(矽含量/厚)表示的矽分佈係數 0.3g/cm^3 ，且以具有 $0.5 \times 10^{-16} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 / \text{sec} / \text{cmHg}(30^\circ\text{C})$ 以下之透氧係數為佳，又以具有 25mm 以下的小點平均表面粗度(Rz)和 10nm 以下的中心線平均粗度(Ra)為佳。

具有上述特性的本發明矽氧化膜可利用電漿 CVD 法，一般具有 2 至 500nm 厚度，為極薄之膜，同時具有優良的阻氣性。

本發明提供阻氣性塑膠，其特徵為，具有熱塑性樹脂製的內外層，以及設在內外層間之吸氧層，在內層表面和/或外層表面形成前述矽氧化膜。

由於前述矽氧化膜係形成於具有上述吸氧層之塑膠基材

五、發明說明 (5)

內面和 / 或外面，除了因吸氧層之阻氧效果外，又因矽氧化膜附加阻氣性，大為改進阻氣性。

圖式簡單說明

第 1 圖係按實施例 1 所製成本發明矽氧化膜從塑膠基材 (PEL 瓶) 側測量之第一 IR 光譜；

第 2 圖係按實施例 1 所製成本發明矽氧化膜表面側 (與塑膠基材界面之反面表面)，以差異光譜法測得第二 IR 光譜；

第 3 圖係按實施例 1 所製成本發明矽氧化膜利用 SIMS 測得膜中離子濃度分佈圖；

第 4 圖係按實施例 1 所製成本發明矽氧化膜的 X 射線電子分光分析圖；

第 5 圖係按實施例 1 所製成本發明矽氧化膜的 X 射線電子分光分析表示從膜外表面到基板方向之矽結合能分佈圖；

第 6 圖係按實施例 3 所製成本發明矽氧化膜表面側 (與塑膠基材界面之反面表面)，以差異光譜法測得第二 IR 光譜；

第 7 圖係按比較例 3 所製成本發明矽氧化膜表面側 (與塑膠基材界面之反面表面)，以差異光譜法測得第二 IR 光譜；

第 8 圖係關於在塑膠基材 (PET 瓶) 表面所形成各種矽氧化膜，以 SiOH/SiO 吸光度比 (A) 為橫座標，透氧量為縱座標，描出二者關係之線圖；

五、發明說明 (6)

第 9 圖係關於在塑膠基材(雙軸延伸 PET 片材)表面形成之各種矽氧化膜，表示矽分佈係數(該膜中矽含量與膜厚比)與透氧係數關係之線圖；

第 10 圖係本發明矽氧化膜形成時所用微波電漿處理裝置之概略配置圖；

第 11 圖係第 10 圖裝置之電漿處理室配置圖。

較佳具體例之詳細說明

本發明矽氧化膜之重要特徵為，在與塑膠基材之界面側附近，有甲基和亞甲基存在。

即，關於後述實施例 1 製成的本發明矽氧化膜，按照表示與塑膠基材界面側附近部份的第一紅外線吸收光譜之第 1 圖，可以確認在波長 $2800 \sim 3000 \text{cm}^{-1}$ 領域有衍自甲基的紅外線吸收高峯和衍自亞甲基的紅外線吸收高峯。(在第 1 圖中 $2857 \sim 2960 \text{cm}^{-1}$ 高峯，係衍自甲基(CH_3)，其中 2928cm^{-1} 之高峯係衍自和亞甲基(CH_2))。

又，根據第 1 圖，在波長 $1000 \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 領域，尤其是 1200cm^{-1} 附近的高峯，確認為衍自 SiO (矽氧烷)之高峯。

鑑於此等事實，可見本發明矽氧化膜在與塑膠基材的界面側附近，在矽氧化物之外，尚含有有機矽化合物之聚合物。亦即由於此等聚合物成份係存在於與塑膠基材界面側附近，故此矽氧化物具有高度或可撓性，對塑膠基材顯示優異密接性，結果不但成極為薄膜，而且顯示阻氣性。

再者，在本發明中所謂矽氧化膜與塑膠基材界面側附近，因該膜之厚度而異，無法一概而論，惟通常是指從塑膠

五、發明說明 (7)

基材表面起 10mm 以內範圍之部份。

此外，本發明矽氧化膜以具有雙層分佈構造為佳，可分成位於與塑膠基材界面側的第一層，以及在第一層上之第二層(即位於與塑膠基材界面相反面表面之層)，前述甲基和亞甲基大部份在第一層中，在第二層中的甲基和亞甲基分佈量少或根本不存在。

即由於上述具有甲基或亞甲基主要分佈於第二層中之雙層分佈構造，更加改善阻氣性。例如在第二層中甲基或亞甲基分佈多時，阻氣性有降低傾向。

又，本發明矽氧化膜之上述雙層分佈構造，可利用 SIMS(二次離子質譜)或 X 射線電子分光分析加以確認。

例如第 3 圖係關於按實施例 1 所製成矽氧化膜，以 SIMS 測得膜中離子濃度分佈圖，惟按照此第 3 圖， SiCH_3 離子或 SiCH_2 離子之分佈高峯，係偏位於與塑膠基材(PET 瓶)界面附近，而在該膜表面幾乎看不出此種離子分佈。

又，Si 離子在塑膠基材界面側附近急速減少。

再參見第 4 圖，表示按實施例 1 製成的矽氧化膜之 X 射線光電子分光分析圖，按照第 4 圖，矽(Si)和氧(O)濃度在塑膠基材界面側附近逐漸減少，另一方面碳(C)濃度則在塑膠基材界面側附近急速增加。即在該膜的表面側具有碳(C)實質上不存在的第二層，而在塑膠基材之界面側附近，確認有矽(Si)濃度在 15%以上且碳(C)濃度在 20%以上之層存在。

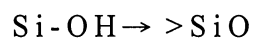
再者，第 5 圖係表示按實施例 1 製作之矽氧化膜，利用

五、發明說明 (8)

射線光電子分光分析測得膜中從外表面往基板方向的矽鍵能之結果。按照第 5 圖，矽氧化膜外表面之矽鍵能，顯示在源自 SiO 鍵的 103.5eV 附近，而含矽 15%以上和氧 20%以上的層之矽鍵能，變成在源自 Si(R)-O 鍵(R 為烷基)的 102.5eV 附近，可以確認此層具有有機矽聚合物層之事實。

由此可知本發明矽氧化膜在塑膠基材界面側附近的第一層，具有有機矽之聚合物層，表面之第二層則幾乎無有機矽聚合物成份分佈，具有有機矽聚合物密度極高之二層分佈構造。

在本發明中，如第 2 圖所示，矽氧化膜利用多重反射差異光譜法所得第二紅外線吸收光譜中，於波長 1215~1250 cm^{-1} 領域有吸收高峯存在。此吸收高峯與在第一紅外線吸收光譜 1200 cm^{-1} 附近高峯同樣，係源自受到拘束緻密的 SiO₂(以下稱緻密 SiO)。在本發明矽氧化膜中產生如此緻密 Si 鍵之原因，據推測是在膜形成過程中，如下式所示：



生成矽烷醇，和進行脫水之故。

在本發明中，矽氧化膜的第二紅外線吸收光譜(參見第 2 圖)，以下式(1)所界定吸光度比(Ri)在 1%以上為佳

$$R_i = A_1 / A_2 \times 100 \quad (1)$$

其中 A₁ 為波長 1215~1250 cm^{-1} 範圍的吸光度面積

A₂ 為波長 985~1250 cm^{-1} 範圍的吸光度面積

五、發明說明 (9)

此吸光度比(Ri)在 1%以上時，表示在波長 $1215 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 領域有明確的高峯存在， A_1 愈多，緻密 SiO_x 在愈多，阻氣性愈優。此吸光度比(Ri)在 1%以下時，阻氣性有降低之虞。

又，第 2 圖利用矽氧化膜多重反射差異光譜法所得第二紅外線吸收光譜中， SiOH/SiO 的紅外線吸光度比(A)在 0.25 以下為佳。即，在第 2 圖中， SiOH 的紅外線吸收高峯出現在波長 $910 \sim 950\text{cm}^{-1}$ ， SiO (矽氧烷)的紅外線吸收高峯則出現在 $1020 \sim 1080\text{cm}^{-1}$ ，惟此高峯比係在 0.25 以下，故可顯著改善膜的阻氣性。例如第 8 圖是就 PET 瓶所形成種種矽氧化膜，以第二層紅外線吸光度比(A)為橫座標，透氧量為縱座標，將二者關係描出，按照此第 8 圖，隨著 SiOH/SiO 紅外線吸光度比(A)加大(即 SiOH 量增加)，透氧量會平坦增加，吸光度比(A)值到 0.25 附近時有折曲點，在此以下可以判定阻氣性有顯著改善。

本發明矽氧化膜與上述雙層分佈構造有關，以膜中矽含量/膜厚比表示之矽分佈係數在 0.3g/cm^3 以上，且其透氧係數為 $0.5 \times 10^{-16} \text{cc} \cdot \text{cm/cm}^2/\text{sec/cmHg}(30^\circ\text{C})$ 以下。亦即此矽氧化膜通常具有 2 至 500nm 厚度，極薄，惟基於上述雙層分佈構造特性，具有極優之阻氣性。而矽氧化膜之透氧係數係利用關於積層體之透氣式，由下式求得。

$$t/P = t_1/P_1 + t_2/P_2$$

其中

t : 塑膠基材和矽氧化膜合計厚度(cm)

五、發明說明 (10)

P : 塑膠基材和矽氧化膜的積層構造物之透氧係數
($\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{cmHg}$)

t_1 : 矽氧化膜之厚度

P_1 : 矽氧化膜之透氧係數

t_2 : 塑膠基材之厚度

P_2 : 塑膠基材之透氧係數

例如第 9 圖係對具有雙層分佈構造的種種矽氧化膜，表示矽分佈係數(該膜中矽含量與膜厚之比)與透氧係數之關係，惟按照比第 8 圖，矽分佈係數在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上時，可知透氧係數會大減，顯示高度阻氣性。即本發明矽氧化膜表示每單位厚度之矽量的矽分佈係數，至少在 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，結果降低阻氣性，例如透氧係數為 $0.5\times 10^{-16}\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{cmHg}(30^\circ\text{C})$ 以下時，使膜厚顯著減薄，顯示優異之阻氧性。

本發明矽氧化膜十點平均粗度(Rz)在 25nm 以下，中心線平均粗度(Ra)在 10nm 以下時，對透氣性方面較佳。此表面粗度(十點平均粗度 Rz 和中心線平均粗度 Ra)，係按照 JIS B0601 測得。

矽氧化被覆膜厚度因非常薄，其表面粗度對透氣性有重大影響。即表面粗度超過某一基準愈大，通過粗度凹谷部份的透氣影響愈大。結果，矽氧化膜全體之透氣性有降低的傾向。

根據本發明人的研究，表面粗度按照定義，與粗度體本身有相當的違背，但十點平均粗度(Rz)在 25nm 以下，中

五、發明說明 (11)

心線平均粗度(Ra)在 10nm 以下時，可以忽略表面粗度對透氣的影響。

矽氧化膜的形成

上述本發明矽氧化膜係利用化學蒸著法(CVD)，尤其是電漿 CVD 進行，在含有有機矽化合物、氧和載氣的氛圍氣體中，於塑膠基材表面，利用電漿 CVD 法形成矽氧化膜。

電漿 CVD 係利用氣體電漿進行薄膜成長，基本上是在減壓下，將含有原料氣體的氣體利用電場，以電能放電，加以分解，令生成的物質在氣相中或基板上，經過化學反應，堆積在基板上之過程。

電漿狀態係藉輝光放電實現，利用此輝光放電方式已知有利用直流輝光放電之方法，利用高頻輝光放電之方法，利用微波放電之方法等。

低溫電漿 CVD 具有下列優點，塑膠基材亦可容易適用：

① 由於利用高速電子直接分解氣體分子，生成能量大的原料氣體容易解離，

② 電子溫度和氣體離子溫度不同，電子溫度係具有化學反應所必要能量之高溫，而離子溫度係低溫之熱性非平衡狀態，使低溫法成爲可能，

③ 基板溫度即使低，仍可形成較均勻的非晶形膜。

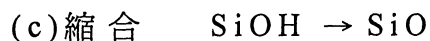
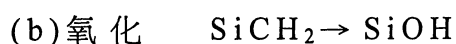
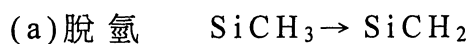
例如與化學蒸著法(CVD)成對比的，已知有物理蒸著法(PVD)。此物理蒸著法(PVD)係被蒸著物質實質上不附帶化學變化，而蒸著在基板上，而按照物理蒸著法(PVD)形

五、發明說明（12）

成之矽氧化膜，透氣係數大，為賦予阻氣性，膜厚必須加厚，隨延伸等的加工，因膜的破損量致透氧量的很大的增加傾向，又因不附帶化學變化，無法形成含甲基或亞甲基之第一層，無法製成本發明矽氧化膜。

為形成本發明矽氧化膜，發生電漿的輝光放電是以較低輸出發生。其值因原料氣體種類、濃度等製膜條件而異，難以一概而論，惟一般係在數 W 至 150W 範圍進行。即，把要加以處理的塑膠基材配置在預定處理室內，導入有機矽化合物、氧等氧化性氣體、以及載氣，供應高周波或微波，施以預定放電電力，進行輝光放電。在此，放電時，由於放電初始輸出低，在製膜時的放電輸出是在 200W-900W 的較高輸出進行製膜，故形成雙層膜。

由本發明各種實驗結果，可視為係經由如下反應過程形成矽氧化膜。



即，習知矽氧化膜係設定較高放電輸出以實施輝光放電，故有機矽化合物可一舉反應到(c)階段為止，結果不會像本發明獲得在塑膠基材界面附近的第二層中有甲基或亞甲基存在的雙層構造之矽氧化膜，成為阻氣性不能令人滿意的物品。

另一方面，由於在本發明中，放電開始以低輸出發生輝光放電，製膜時設定在較高輸出，故堆積在塑膠基材表面上

五、發明說明 (13)

的有機矽化合物，是從(a)至(c)階段徐徐反應，在(a)階段生成的 SiCH_2 ，自由基彼此發生反應，在塑膠基材的界面附近生成有機矽化合物聚合物，結果，在塑膠基材界面附近的第一層中，有衍自此等聚合物的甲基和或亞甲基存在，又因製膜時以較高輸出製膜，故反應(c)成爲主體，可得矽氧化密度高之膜，呈現優異的阻氣性。但是此電力小到必要以上時，有需加長形成膜的處理時間，降低生產性，或加多第二層中的 SiOH 量，例如提高 SiOH/SiO 的紅外線吸光度比(A)在 0.25 以上，以致發生增加透氧性等不便之虞。因此，製膜時輸出至少要在 150W 以上輝光放電爲佳。

處理裝置

在本發明中，形成矽氧化膜所用裝置，包括含有要處理基體的電漿處理室，維持電漿處理室在減壓狀態用之排氣系，把處理用氣體導入電漿處理室內之處理用氣體導入系統，以及在電漿處理室內發生電漿用之電漿波導入系。

如此裝置可以微波電漿處理裝置爲例，其概略配置如第 10 圖所示。

在第 10 圖中，以 1 概括表示之電漿處理室，經由排氣管 3 連接至真空泵 2，以保持此處理室 1 在減壓狀態，而微波發振器 4 經由導波管 5 連接。

在此具體例中，導波管 5 設有三支調階器，以便把處理室的微波反射量調節到最少，而在電漿處理室 1 設有短管室(圖上未示)以調節該處理室的負荷。

五、發明說明（14）

電漿處理室 1 配置例如第 11 圖所示，此具體例是對瓶 8 進行電漿處理，瓶 8 是以倒立狀態保持在電漿處理室內。在瓶 8 內部插入處理用氣體導入管 9，在此導入管 9 末端設有向上延伸之金屬製天線 10。

在電漿處理之際，先將要處理的瓶 8 安裝於瓶座（圖上未示），維持瓶 8 與瓶座之氣密狀態，驅動真空泵 2，並維持瓶 8 內部之真空狀態。此時為防止瓶 8 因外壓而變形，亦可將瓶外的電漿處理室 1 形成減壓狀態。

利用真空泵 2 達成的瓶 8 內減壓程度，係導入處理內氣體且導入微波達發生輝光放電的程度。另一方面，電漿處理室 1 內的減壓程度，係即使導入微波也不致於發生輝光放電的減壓程度。

達到此減壓狀態後，經由處理氣體導入管 9 把處理用氣體導入瓶 8 內，通過導波管 5，把微波導入電漿處理室 1 內。此時，利用金屬製天線 1 放出電子，在顯著短時間內，藉安定輝光放電發生電漿，為其優點。

又，此時的處理氣體導入管 9 為金屬製管時，可兼用作金屬製天線。

而金屬製管外端（該管伸長方向）亦可安裝線狀或箔狀等金屬製天線，使全體作為金屬製天線。

再者，在容器內面形成化學蒸著膜時，前述處理氣體導入管由多孔質金屬、陶瓷、塑膠等多孔質體形成時，成為均勻薄膜，具有柔軟性和可撓性、阻氣性優良之化學蒸著膜，對改善生產性方面有益。

五、發明說明 (15)

此電漿中的電子溫度為數萬 K，與氣體粒溫度數 100K 相較，低約 2 位數，成為熱性非平衡狀態，即使對耐熱性低的塑膠基體亦可有效利用電漿處理以形成被覆膜。

進行預定電漿處理後，停止處理用氣體之導入和微波的導入，同時通過排氣管 3 導入氣體，使容器內外恢復常壓，利用電漿處理形成被覆膜的瓶，即取出電漿處理室外。

要處理的塑膠基材

本發明中要處理的塑膠基材有各種塑膠。

塑膠本身公知之熱塑性樹脂，例如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚 1-丁烯、聚 4-甲基-1-戊烯，或乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烴彼此之無規或嵌段共聚物等聚烯烴，乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/乙醇共聚物、乙烯/氯乙烯共聚物等乙烯/乙烯基化合物共聚物，聚苯乙烯、丙烯腈/苯乙烯共聚物、ABS、 α -甲基苯乙烯/苯乙烯共聚物等苯乙烯系樹脂，聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚乙烯基化合物，尼龍 6、尼龍 6-6、尼龍 6-10、尼龍 11、尼龍 12 等聚醯胺，聚對苯二甲酸二乙酯、聚對苯二甲酸二丁酯、聚萘二甲酸二乙酯等熱塑性聚酯，聚碳酸酯、聚伸苯氧化物等，或聚乳酸等生物分解性樹脂，或其混合物之任何樹脂。

此等基材可以膜狀或片狀使用，而瓶、杯、管等容器或其他成形品形狀，亦可交付本發明電漿處理。

前述具體例所列瓶，有由聚對苯二甲酸二乙酯等聚酯所

五、發明說明 (16)

形成雙延伸吹氣成形瓶。

當然，本發明同樣可適用於上述聚酯之杯或雙軸延伸膜。另外，塑膠基材亦可以前述熱塑性樹脂(以烯烴系樹脂為佳)為內外層，在此內外層間具有吸氧性層之阻氣性多層構造物，在此等多層構造物內層和或外層表面，形成前述本發明矽氧化膜，即可顯著改善阻氣性。

此等吸氧性層係由在阻氧性樹脂混配氧化性聚合物和過渡金屬觸媒(氧化觸媒)之樹脂組成物所形成。即此層係將氧化性聚合物氧化，把氧吸收捕集，以提高阻氧性樹脂之阻氧功能，而過渡金屬觸媒係為促進氧化性聚合物之氧化而混配。

阻氧性樹脂可用本身已知物，最適者為乙烯/乙烯醇共聚物，例如可用乙烯含量為 20 至 60 莫耳%，尤指 25 至 50 莫耳%之乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，皂化到皂化度 96% 以上，尤其是 99 莫耳%以上所得共聚物皂化物，此乙烯/乙烯醇共聚物(乙烯/乙酸乙烯酯共聚物皂化物)，具有足以形成薄膜之分子量，一般是在酚/水重量比為 85/15 混合液中，在 30℃ 測得固有黏度在 0.01dl/g 以上，尤指 0.05 dl/g 以上為宜。

另外，乙烯/乙烯醇共聚物以外之阻氧性樹脂例有：尼龍 6、尼龍 6.6、尼龍 6/6.6 共聚物，間苯二甲基二己二醯胺、尼龍 6.10、尼龍 11、尼龍 12、尼龍 13 等聚醯胺。此等聚醯胺當中，每 100 個碳以醯胺基數 5~10 個，尤以 6-20 個範圍為宜。

五、發明說明 (17)

此等聚醯胺宜具有足以形成薄膜之分子量，例如在濃硫酸(濃度 1.0g/dl)中，在 30°C 測得相對黏度在 1.1 以上，尤以 1.5 以上為宜。

上述阻氧性樹脂所混配氧化性聚合物，係使用含乙烯系不飽和基之聚合物。即，此聚合物具有 C-C 雙鍵，此雙鍵部份容易被氧所氧化，由此進行吸收捕集氧。

此等含乙烯系不飽和基之聚合物，有例如以聚烯為單體所衍生。聚烯適當例有下列，但不限於此：丁二烯、異戊間二烯等共軛二烯；1,4-己二烯、3-甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4,5-二甲基-1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯等鏈狀非共軛二烯；甲基四氫萘、5-亞乙基-2-原冰片烯、5-亞甲基-2-原冰片烯、5-異亞丙基-2-原冰片烯、5-亞乙基-2-原冰片烯、6-氯甲基-5-異丙烯基-2-原冰片烯、二環戊二烯等環狀非共軛二烯；2,3-二異亞丙基-5-原冰片烯、2-亞乙基-3-異亞丙基-5-原冰片烯、2-丙烯基-2,2-原冰片二烯等三烯、氯丁二烯等。

即，上述聚烯之均聚物，或上述聚烯二種以上組合或其他單體組合之無規共聚物、嵌段共聚物等，可用作氧化性聚合物。與聚烯共聚合之其他單體，有 C₂-C₂₀ α-烯烴，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯、9-甲基-1-癸烯、11-甲基-1-十二碳烯、12-乙基-1-十四碳烯等，此外，亦

五、發明說明 (18)

可利用苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等。

上述由聚烯衍生之聚合物當中，以聚丁二烯(BR)、聚異戊間二烯(IR)、天然膠、腈/丁二烯橡膠(NBR)、苯乙烯/丁二烯橡膠(SBR)、氯丁二烯橡膠、乙烯/丙烯/二烯橡膠(EPDM)等為宜，當然不限於此。又，以其碘價在 100 以上，尤其是 120~196 左右為佳。

又，上述氧化性聚合物可以導入羧基、酞基等官能基加以使用，藉此可以提高阻氧性樹脂與氧化性聚合物之相容性，並使氧化性聚合物均勻分散於阻氧性樹脂中。導入此等官能基，可將丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、依康酸、檸康酸、四氫酞酸、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5,6-二羧酸等等之 α, β -不飽和羧酸或不飽和二元酸，順丁烯二酞、依康酞、檸康酞、四氫酞酞、雙環[2.2.1]-庚-2-烯-5,6-二羧酞等，按前述例示接枝共聚於氧化性聚合物。在此等接枝共聚物中，不飽和羧酸等之接枝共聚單體含量以 0.01~10 重量%為佳，藉此可使其在阻氧性樹脂中之分散性良好，且吸氧亦可順利進行。

上述氧化性聚合物或其接枝共聚物，就成形性方面而言，以 40°C 時的黏度在 1200Pa·s 之範圍為宜。而此等氧化性聚合物成份，相對於阻氧性每 100 重量份，混配 1~15 重量份，尤以 2~10 重量份為佳。

與上述氧化性聚合物共同使用之過渡金屬觸媒中，過渡金屬以鐵、鈷、鎳等周期表第 VIII 族金屬為宜，其他如銅

五、發明說明 (19)

、銀等第 I 族金屬、錫、鈦、鋯等第 IV 族金屬，釩等第 V 族金屬，鉻等第 VI 族金屬，錳等第 VII 族金屬等亦可用。其中尤以鈷可顯著促進吸氧性(氧化性聚合物之氧化)。

過渡金屬觸媒一般是以上述過渡金屬的低價數無機鹽、有機鹽或複合鹽形式使用。

無機鹽有氯化等鹵化物，硫酸鹽等硫之含氧酸鹽、硝酸鹽等氮之含氮酸鹽、磷酸鹽等磷含氧酸鹽，矽酸鹽等。

有機鹽有羧酸鹽、磺酸鹽、磷酸鹽等，就本發明目的言，以羧酸鹽為適。其具體例有乙酸、丙酸、異丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、庚酸、異庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、3,5,5-三甲基己酸、癸酸、新癸酸、十一酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、球光脂酸、硬脂酸、花生酸、林得魯酸、斯斯酸、皮特羅易林酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、花生油酸、甲酸、乙酸、磺胺酸、環烷酸等過渡金屬鹽。

而過渡金屬的複合物有與 β -二酮或 β -酮酸酯之複合物。 β -二酮或 β -酮酸酯有例如乙醯基丙酮、乙醯乙酸乙酯、1,3-環己二酮、亞甲雙-1,3-環己二酮、2-苄基-1,3-環己二酮、乙醯基萘滿酮、棕櫚醯基萘滿酮、硬脂醯基萘滿酮、苯甲醯萘滿酮、2-乙醯基環己酮、2-苯甲醯環己酮、2-乙醯基-1,3-環己二酮、苯甲醯基對氯苯甲醯基甲烷、雙(4-甲基苯甲醯基)甲烷、雙(2-羥基苯甲醯基)甲烷、苯甲醯基丙酮、三苯甲醯基甲烷、二乙醯基苯甲醯基甲烷、硬脂醯基苯甲醯基甲烷、棕櫚醯基苯甲醯基甲烷、月桂醯基

五、發明說明 (20)

苯甲醯基甲烷、二苯甲醯基甲烷、雙(4-氯苯甲醯基)甲烷、苯甲醯基乙醯基苯基甲烷、硬脂醯基(4-甲氧基苯甲醯基)甲烷、丁醯基丙酮、二硬脂醯基甲烷、硬脂醯基丙酮、雙(環己醯基)甲烷和二特戊醯基甲烷等。

上述過渡金屬觸媒相對於阻氧性樹脂，換算成金屬量，宜混配 10 至 1000ppm，尤以 50~500ppm 量為佳。

矽氧化膜形成用氣體

矽氧化膜的形成，使用有機矽化合物為矽源、氧化性氣體和載氣。

有機矽化合物可用六甲基二矽烷、乙烯基三甲基矽烷、甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、二乙基矽烷、丙基矽烷、苯基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷等有機矽烷化合物，八甲基環四矽氧烷、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、六甲基二矽氧烷等有機矽氧烷化合物等。另外，此等材料以外，胺基矽烷、矽氮矽等亦可用。此等有機矽化合物可單獨或二種以上組合使用。又，此等有機矽化合物同時可併用四氯化矽、矽烷(SiH_4)等。

氧化性氣體可用氧或 NO_x ，載體可用氫或氧。

處理條件

在本發明中，電漿處理條件可組合設定，使形成前述具有二層分佈構造的氧化矽被覆膜。

此處理條件包含製膜時真空度、原料氣體之供應速度、

五、發明說明 (21)

微波輸出、放電輸出等，惟此等處理條件因要處理的塑膠基材(例如容器)的大小，及其他條件而異，難以一概而論，但如上所述，由於放電輸出是放電開始輸出為低輸出(例如數 W 至 150W)，而製膜時的輸出為高輸出(例如 200W 至 500W)，其他條件則設定在使預定 IR 特性， SiOH/SiO 比矽分佈係數、表面粗度等在所需範圍。

一般傾向是，製膜時真空度低時(壓力高)，與塑膠基材界面側附近，難以形成具有前述 IR 特性吸收之第一層。又，矽原料氣體的供應速度即使太大或太小，也是很難形成具有前述 IR 特性吸收之矽氧化膜。

鑑於上述傾向，本發明矽氧化膜之形成條件，可經實驗決定。

例如進行電漿處理之處理室，要保持發生輝光放電的真空度，一般而言，製膜時壓力為 1~200Pa，尤其維持 5~50Pa 範圍更好，以維持微波放電。

矽原料氣體(有機矽化合物)導入量，當然因所要處理的塑膠基材表面積，或原料氣體的種類而異，惟塑膠基材為容器時，每一個容器，宜在標準狀態供應較少流量的矽原料 0.5~50cc/min，尤其是 1~10cc/min(以下有時簡稱 sccm)。

氧化性氣體導入量亦因矽原來氣體的組成等而異，一般宜應 5~500sccm，尤其是 10~300sccm 之較多流量。

矽原料的供應速度小，製膜時真空度高(壓力低)時，利用微波的輝光放電不安定，結果，矽氧化膜的 formed 即有不

五、發明說明 (22)

安定的傾向。

相對地，微波電漿處理之際，若金屬天線位於電漿處理室內，即使製膜時的真空度高(壓力低)時，利用微波的輝光放電變得安定，即可安定形成前述具有 IR 特性吸收的矽氧化膜。

一般在輝光放電時，存在於暗流領域的微量氣體離子，隨著電極電壓的上升而逐漸加速，與中性分子衝突，而加以電離，新生成的電子又將其他分子電離，陽離子會衝擊陰極面，引起電子釋出。一再重複時，含有幾何級數算式的發展，利用擴散再結合，離子消滅和適合的恆常狀態即謂輝光放電，在微波電漿處理中發生輝光放電之機制，除了施加電極電壓改爲進行微波導入以外，均和上述機制相同。

本發明中藉上述天線的設置輝光放電安定化，據推測是與釋出電子促進輝光放電有密切關係。實際上，據本發明人等之觀察，安裝於電漿處理室的天線呈相當高溫的狀態，此事暗示發生從天線放出熱電子，或因陽離子對細線的衝擊而發生釋出電子。

此外，矽原料供應速度小，卻能在輝光放電安定化方面，維持製膜時的真空度(壓力)於適當範圍，應可瞭解其重點是維持氧化性氣體供應速度大之故。

在本發明中，利用維持製膜時高真空度狀態中，進行矽氧化被覆膜的形成，得以把所形成矽氧化膜的表面粗度維持在小範圍，即十點平均粗度(Rz)在 25nm 以下，中心線

五、發明說明 (23)

平均粗度 (Ra) 在 10nm 以下。

產生輝光放電之電磁波，宜使用 13.56MHz 之高周波，或在微波內，准許工業上使用的頻率 (例如在日本，為 2.45GHz，5.8GHz，22.125GHz)。

微波的輸出因要處理的基體表面積，或原料氣體的種類而異，惟如前所述，放電初始輸出設定在低輸出，而製膜時為高輸出。

利用微波縮短輝光放電的感應期所用金屬製天線，使用長度為微波波長 (λ) 的 0.02 倍以上，最好是 $\lambda/4$ 。

天線形狀使用末端尖細的線狀天線或箔狀天線，長度在上述範圍。該細線狀天線直徑一般適用末端在 2mm 以下，另一方面該箔狀天線適用寬度為 5~10mm，厚度為 5~500 μ m 左右。

由於此細線會發熱，故以耐熱性優者為佳，例如用白金、不銹鋼、銅、碳、鋁、鋼等材質製成者。

電漿處理時間亦視要處理的基材表面積，所形成薄膜的厚度，和原料氣體的種類等而異，未概括規定，惟以塑膠容器的電漿處理為例加以說明。每一容器為了電漿處理安定性，必須在 1 秒以上，在成本方面雖要求縮短時間，必要時亦可達分鐘的程度。

電漿 CVD 時，蒸著膜的黏附回轉性良好，可以全表面形成蒸著膜。

另一方面，要處理的基體為塑膠容器類之立體成形品時，在塑膠容器內部和/或外部維持含有處理用氣體之減壓氛

五、發明說明 (24)

圍，於容器內和/或容器外產生微波放電，即可在容器內面和/或外面形成化學蒸著膜。

又，第 10 和 11 圖所示電漿處理法也可以除了把塑膠容器保持在電漿處理室內，同時可維持塑膠容器外部和塑膠容器內部呈氣密狀態，在塑膠容器內部導入處理用氣體之狀態，維持發生微波放電的減壓狀態，而在塑膠容器外部於內部導入處理用氣體之狀態，維持發生微波放電的減壓狀態，對電漿處理室的塑膠容器外部導入微波，進行電漿處理。

塑膠容器般的立體成形品，宜在電漿處理室內，在前述塑膠容器底部對面配置微波反射板，可使微波放電安定化，以提高處理效率。

本發明矽氧化膜厚度無特別限制，惟鑑於阻氣性和柔軟性，膜厚以 2~500nm，尤以 5~300nm 範圍為佳。

實施例

本發明以下述例加以說明，但本發明無任何意思僅限於下述例。

在以下實施例和比較例中，形成膜之各種測定按以下方法進行。

紅外線吸收光譜測定法

第一層(瓶界面附近層)之測定

(第一紅外線吸收光譜)

把內面形成矽氧化膜的 PET 瓶筒部切開，在此矽氧化膜上形成 Al 蒸著膜後，使用六氟異丙醇溶解除去 PET，

五、發明說明 (25)

剩餘矽氧化膜使用德拉波公司製品 FTS 7000 系列的一次反射裝置 (ATR 三稜鏡材質為鍍，入射角 45 度)，進行紅外線分光分析。

第二層(膜表面層)之測定

(第二紅外線吸收光譜)

把內面形成矽氧化膜的 PET 瓶(以下稱處理瓶)筒部切開，利 Parkin & Elmer 公司製 FT-IR(1600 型)之內部多動反射裝置 (ATR 三稜鏡材質為鍍，入射角 45 度)，進行處理瓶內面的紅外線分光分析。

使用未處理瓶，測量利用差異光譜法所得紅外線吸收光譜。求出波長 $1215 \sim 1250 \text{cm}^{-1}$ 吸收高峯之面積 (A_1)，更求出波長 $980 \sim 1250 \text{cm}^{-1}$ 吸收高峯之面積 (A_2)，按下式算出 R_i ：

$$R_i = A_1 / A_2 \times 100$$

膜中組成分析法

處理瓶筒部內面，以 PHI 公司製 X 射線光電子分光裝置 (Scanning ESCA Quantum 2000)，求得從膜中外表面經基板方向的矽和氧及碳之原子比。

膜中矽鍵能測定法

處理瓶筒部內面，以 PHI 公司製 X 射線光電子分光裝置 (Scanning ESCA Quantum 2000)，求得從膜中外表面經基板方向的矽鍵能變化。

膜中 SiCH_3 、 SiCH_2 之分析法

使用阿魯巴古非亞公司製品二次離子質量分析計 (SIMS)

五、發明說明 (26)

，就膜外表面經基板方向的 SiO 離子、SiCH₃ 離子、SiCH₂ 離子，求出距表面深度與量之關係。

矽氧化膜之矽量測定法

處理瓶內面的矽氧化膜之矽強度，利用利卡古公司製螢光 X 射線分光分析裝置 (System 3080) 測量，從已知矽強度與量的關係算出矽量。

矽氧化膜之膜厚測定法

前述瓶內面的矽氧化膜厚度，利用溝尻光學工業所製艾里普孫計 (DVA-36L)，以膜之光吸收係數為零，測量膜厚。

透氧量測定法

1. 瓶之測定法

處理瓶和未處理瓶內以氮氣排淨，以賦有矽烷的鋁箔積層體密封瓶口，保存於 30℃，80%RH 之氧 21% 環境，經時測定瓶內氧氣濃度，求得透氧量。

2. 膜、片之測定法

處理膜、片使用摩登控制公司製 Ox-Tran2/20，測量透氧量。

表面粗度測定法

處理瓶的內面利用數位儀器公司製原子間力顯微鏡 (搭接模式)，測量表面粗度。

實施例 1

高周波電漿 CVD 裝置

在試料座配置頻率 13.56MHz，最大輸出為 1.5Kw 的高

五、發明說明 (27)

周波電源，直徑 600mm、高 600mm 的金屬性鐘罩型處理室，以及使處理室呈真空之油擴散泵、油旋轉泵，在處理室平行設置直徑 120mm 的平板高周波電極，和平板接地電極，而接地電極具有導入反應氣體用之機構，而平板試料即配置在高周波電極與接地電極間之高周波電極側。

高周波電漿處理方法

各邊為 120mm 的正方形，厚 100 μ m 的雙軸延伸聚對苯二甲酸二乙酯片，設於試料座，使用六亞甲二矽氧烷(以下記載為 HMDSO)和氧為反應氣體，以氣體流量比 HMDSO/O₂=1/10，真空度為 20Pa，放電初始高周波輸出 50W，製膜輸出 270W，被覆時間 7 分鐘等條件製膜。

此被覆 PET 片(以下稱 PET 片)根據上述第一個紅外線吸收光譜測定方法，從基材側測量矽氧化膜的紅外線吸收光譜，如第 1 圖所示。由第 1 圖可知，此矽氧化膜呈現衍自甲基的 2857 cm^{-1} 和 2960 cm^{-1} ，以及衍自亞甲基的 2928 cm^{-1} 高峯，由於亞甲基高峯比甲基大，可想而知膜中亞甲基量比甲基為多。又，具有 1215 cm^{-1} 高峯，誇越 1000~1300 cm^{-1} ，觀察衍自 SiO₂ 之吸收。即可知在此膜的基材界面側附近部份，含有甲基、亞甲基、SiO 基。

比較例 1

除放電初始高周波輸出為 270W 外，在實施例 1 同樣製膜條件加以被覆。此時的 PET 片，按照上述第一層紅外線吸收光譜測定方法，從基材側測量矽氧化膜之紅外線吸收光譜，惟此氧化矽膜在 2800~3000 cm^{-1} 領域未見任何

五、發明說明 (28)

高峯，在 $1000 \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 領域可看到和實施例 1 同樣衍自 SiO_2 之高峯。亦即可知比較例 1 的膜，在膜中基材界面附近部份，並無甲基或亞甲基存在。

利用延伸加工測量膜之透氧量

實施例 1 和比較例 1 中的膜密接力和可撓性方法，係就延伸加工引起的膜破損，進行下述評鑑。

經實施例 1 和比較例處理過的 PET 片，利用單軸延伸機延伸 1%、2%、4% 後，藉 1% 胺基蔥-乙醇溶液，利用 PET 樹脂染色法，觀察膜之破損。結果如表 1 所示。

表 1

延伸倍率	0%	1%	2%	4%
實施例 1	○	○	○	○
比較例 1	○	x	x	x

○：有染色 x：無染色

實施例 2

按實施例 1 製膜之 PET 片，根據上述膜中 SiCH_3 離子、 SiCH_2 離子量之測定法，從膜的外表面測定基材方向的 SiO 離子、 SiCH_3 離子、 SiCH_2 離子量，如第 3 圖所示。

由第 3 圖可知，膜表面層未發現 SiCH_3 離子和 SiCH_2 離子，在 SiO 離子濃度減少的膜與基材界面附近，有 SiCH_3 離子和 SiCH_2 離子存在，此片之矽氧化膜在 PET 基材界面附近部份，有甲基和亞甲基存在，外表面層則無甲基和亞甲基存在，明顯呈 SiO_x 層的雙層構造。

五、發明說明 (29)

比較例 2

按比較例 1 製膜之 PET 片，根據上述膜中 SiCH_3 離子和 SiCH_2 離子量測定法，從膜外表面測量基材方向的 SiO 離子、 SiCH_3 離子、 SiCH_2 離子量。結果，在 SiO 離子濃度減少的膜與基材界面附近，未見 SiCH_3 離子和 SiCH_2 離子，此片的矽氧化膜在 PET 基材界面附近部份，無甲基和亞甲基存在，可見係 SiO_x 層的單層構造。

實施例 3

微波電漿處理裝置

使用第 10 圖所示裝置，包括頻率 2.45GHz，最大輸出 1.5Kw 的微波發振器，直徑 90mm，高 300mm 的金屬製圓筒形電漿處理室，為處理室施以真空的油旋轉式真空泵，以及將微波從發振器導入電漿處理室用之長方形導波管。電漿處理室內設置有第 11 圖所示瓶座(圖上未示)，氣體導入器，在氣體導入器的末端加工成直徑 0.5mm，長 30mm 而末端呈針狀之鐵製線狀天線，以及把瓶內抽成真空之油旋轉式真空泵。

氣體導入器使用外徑 10mm，長 180mm，孔徑 120 μm 的金屬燒結體所製成有底圓筒管。

微波電漿處理方法

在瓶座設置口徑 28mm，高 220mm，內容量 500cc 之圓筒形聚對苯二甲酸二乙酯製之瓶，啟動真空泵抽真空使處理室內的瓶外部真空度為 2KPa，繼續到瓶內真空度達 2Pa 為止。

五、發明說明 (30)

在啓動真空泵的狀態，導入六甲基二矽氧烷(以下記成HMDSO)氣體 2sccm，氧 20sccm，氫氣 10sccm，再藉調節閥(圖上未示)，調節瓶內真空度為 50Pa。

利用微波發振器發出電波，使該電初始輸出 50w，製膜輸出 200w，在瓶內形成電漿，進行電漿處理 10 秒。處理瓶的平均膜厚為 15.7nm。把處理瓶的筒部切開成片(以下稱處理片)。

比較例 3

除製膜輸出為 80w 外，和實施例 3 同樣進行微波電漿處理，製成處理片。此處理片的平均膜厚為 15.1nm。

第二層紅外線吸收光譜之測定

將實施例 3 和比較例 2 處理過的處理片，根據上述第二層紅外線吸收光譜方法，從膜表面側測量矽氧化膜之紅外線吸收光譜。結果，實施例 2 的 PET 片如第 6 圖所示，此氧化矽膜在 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 領域未見任何高峯，在 1238cm^{-1} 有尖銳高峯存在，還可觀察到衍自 SiO 基的 1067cm^{-1} 高峯，以及在 930cm^{-1} 衍自 SiOH 基的高峯。即，第二層並無甲基、亞甲基存在，而在 1238cm^{-1} 具有 SiO 基和 SiOH 基吸收之組成所形成，根據上述方法測量處理 PET 瓶的 Ri，結果為 5.8%，而 SiOH/SiO 之比為 0.15。

另一方面，按比較例 3 處理之 PET 片，如第 7 圖所示，此氧化矽膜在 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 領域有高峯存在，且在 844cm^{-1} 有衍自 SiCH_3 的高峯存在。而在 1238cm^{-1} 未見尖銳高峯。即，在第二層有甲基、亞甲基存在，Ri 為 0%。

五、發明說明 (31)

Ri 與透氧量

實驗例 1

使用實施例 3 所載處理裝置，在處理條件中，除製膜輸出為 300w，250w，170w，80w 外，同樣進行微波電漿處理，製成處理片。此處理片按照上述方法測量 Ri，Ri 和透氧量關係如表 2 所示。

表 2

製膜輸出	膜之 Ri	處理片之透氧量
300W	5.4	0.09
250W	5.3	0.09
170W	4.3	0.12
100W	0.5	1.12
80W	0	1.26

透氧量：cc/m²/天/0.21atm，在 30℃

SiOH/SiO 紅外線吸光度比(A)

實驗例 2

實驗例 1 製成的處理片，根據前述方法，進行第二層的紅外線分光分析。結果，實質上並無 SiCH₃。測量膜厚，透氧量，SiOH/SiO 比，膜中 SiOH 量與透氧量關係，如表 3 和第 8 圖所示。又，透氧量係就瓶測量。

五、發明說明 (32)

表 3

微波輸出(W)	透氧量 cc/b/day/0.21atm) 30°C	SiOH/SiO
300	0.0033	0.13
250	0.0035	0.17
170	0.0045	0.25
80	0.048	0.44

矽含量與膜厚之比實驗例 3

實驗例 1 所用處理片，根據前述方法測定矽量，並根據上述方法，算出膜的透氧係數，如表 4 和第 9 圖所示。

表 4

	處理片之矽含量/ 厚度	膜之透氧係數
300W	0.5	0.05
250W	0.45	0.06
170W	0.31	0.13
100W	0.18	9
80W	0.1	13

透氧係數： $\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2/\text{sec}/\text{cmHg}$ ，在 30°C

處理片之矽含量/厚度： g/cm^3

表面粗度與膜的透氧量實驗例 4

五、發明說明 (33)

使用實施例 3 所載處理裝置，除處理條件中製膜輸出為 1200w，900w，300w，170w 外，同樣進行微波電漿處理，製成處理片，根據前述方法測定膜表面粗度和透氧量，如表 5 所示。

表 5

	處理片之 Rz(nm)	處理片之 Ra(nm)	處理片之 透氧量
170W	8	3.4	0.1
300W	12	4.7	0.08
600W	15	6	0.09
900W	20	8	0.12
1200W	30	12	0.95

透氧量：cc/m²/day/0.21atm，在 30℃

符號之說明

- 1 電漿處理室
- 2 真空泵
- 3 排氣管
- 4 微波發振器
- 5 導波管
- 6 三支調諧器
- 8 瓶
- 9 導入管
- 10 天線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 矽氧化膜)

本發明塑膠基材表面所形成矽氧化膜，其特徵為，在與塑膠基材界面側附近旁部份，有甲基和亞甲基存在。此矽氧化膜不但與塑膠基材的密接性或柔軟性、可撓性優異，而且阻氣性特優，與習知物相較，以較小膜厚即可達成優良阻氣性，而且生產性亦優。

英文發明摘要（發明之名稱：

Silicon Oxide Film)

The present invention relates to a silicon oxide film formed on the surface of a plastic substrate, characterized in that in vicinity of the interface between it and the plastic substrate, methyl and methylene groups exist. Said silicon oxide film not only has good adhesion to the plastic substrate, softness and flexibility, but also has superior gas barrier property. As compared with the conventional, gas barrier property can be obtained by a relatively small film thickness and the productivity is excellent.

六、申請專利範圍

1. 一種矽氧化膜，形成於塑膠基材的表面，其特徵為，該矽氧化膜與塑膠基材界面側附近部份，有甲基和亞甲基存在者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧化膜，其中就該矽氧化膜與塑膠基材的界面側附近部份層測得第一紅外線吸收光譜中，於波長 $2800 \sim 3000 \text{cm}^{-1}$ 領域，有衍自甲基的紅外線吸收高峯，和衍自亞甲基的紅外線吸收高峯者。
3. 如申請專利範圍第 2 項之矽氧化膜，其中在該第一紅外線吸收光譜中，於波長 $1000 \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 領域，有衍自 SiO 之紅外線吸收高峯者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧化膜，其中該矽氧化膜具有雙層構造，包含位於塑膠基材界面側的第一層，和在第二層上面的第二層，該甲基和亞甲基在第一層中之分佈多於第二層者。
5. 如申請專利範圍第 4 項之矽氧化膜，其中該矽氧化膜在就第二層測得之第二紅外線吸收光譜中，於波長 $845 \sim 833 \text{cm}^{-1}$ 中，衍自 SiCH_3 之紅外線吸收高峯實質上為零者。
6. 如申請專利範圍第 5 項之矽氧化膜，其中該第二紅外線吸收光譜中，於波長 $1215 \sim 1250 \text{cm}^{-1}$ 領域，有吸收高峯存在者。
7. 如申請專利範圍第 6 項之矽氧化膜，其中該第二紅外線吸收光譜按下式(1)界定之吸光度比在 1% 以上者：

$$R_i = A_1 / A_2 \times 100 \quad (1)$$

式中 A_1 表示波長 1215 至 1250cm^{-1} 範圍的吸光度面積

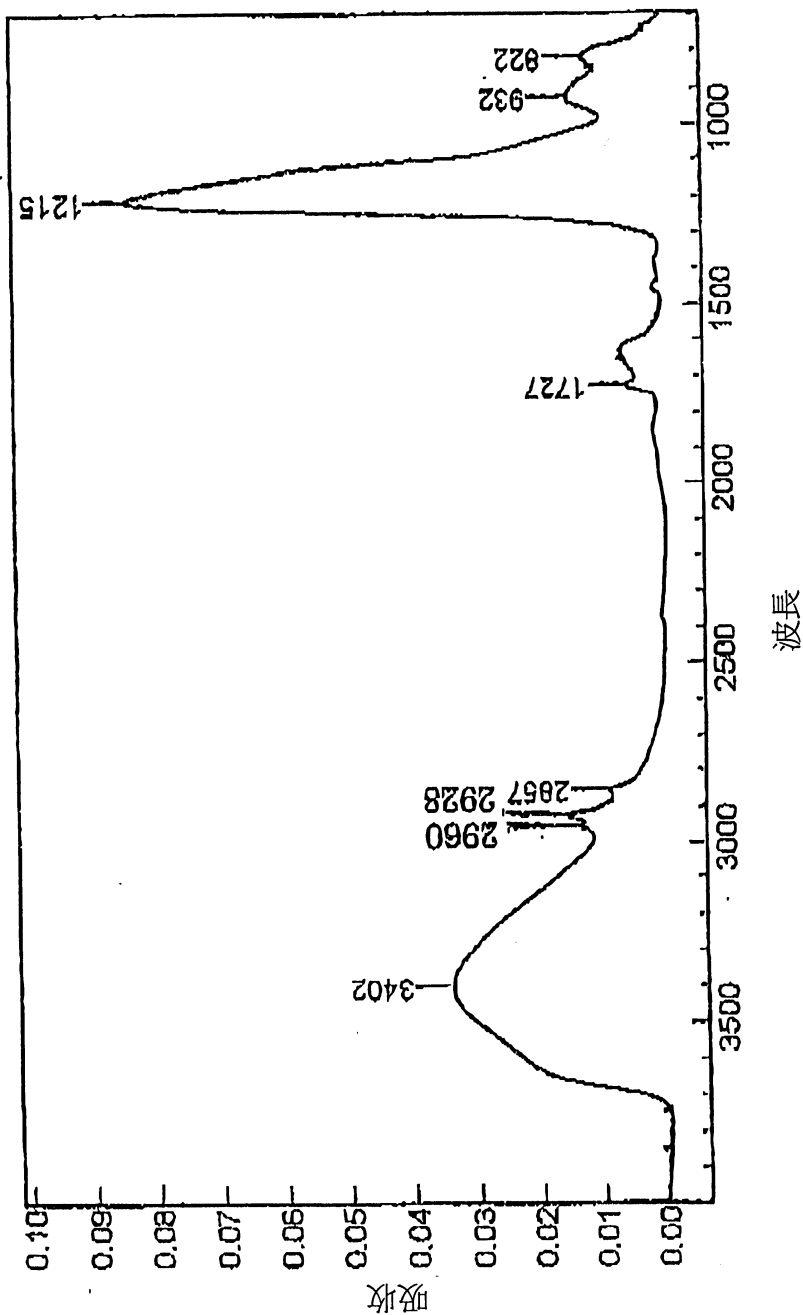
六、申請專利範圍

A_2 表示波長 985 至 1250cm^{-1} 範圍的吸光度面積

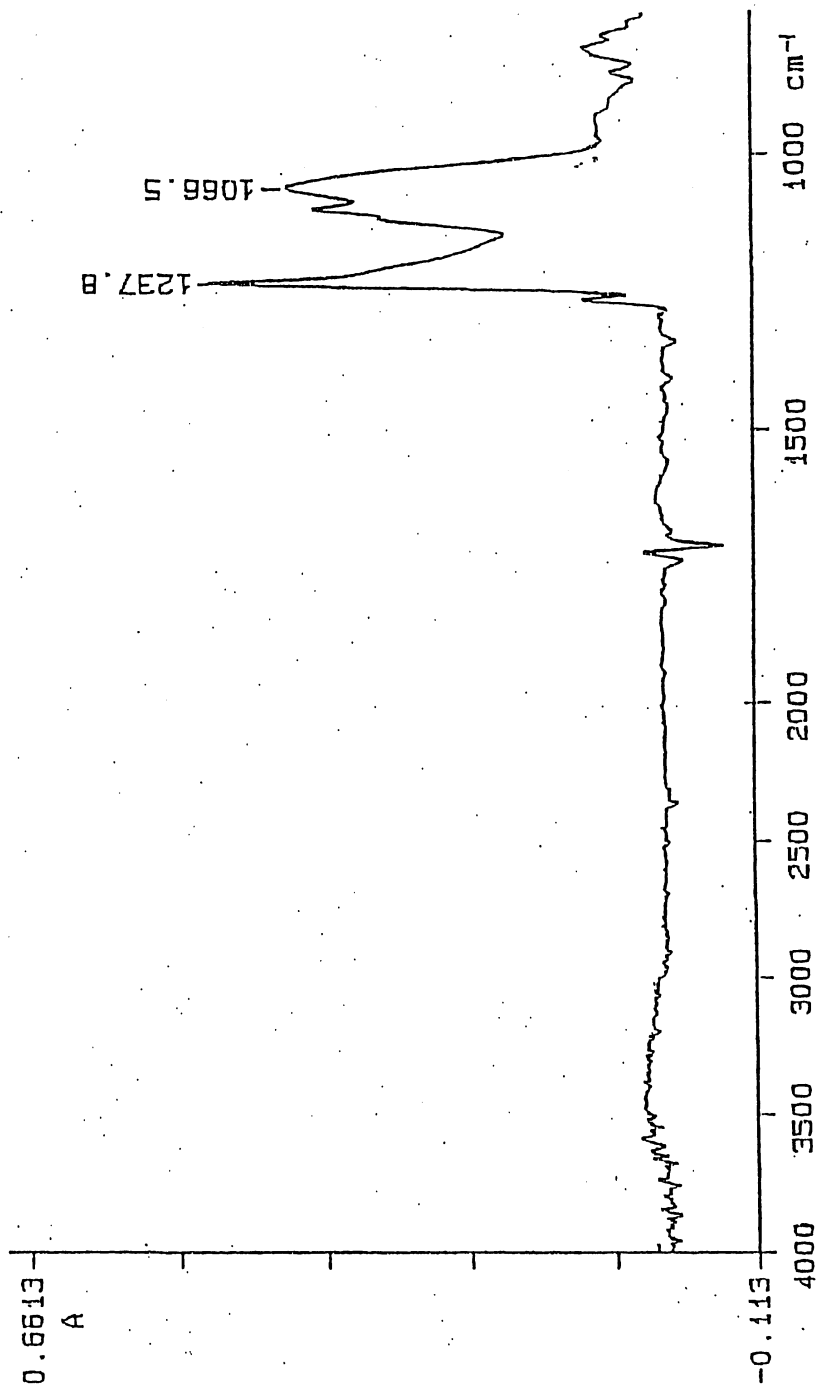
8. 如申請專利範圍第 5 項之矽氧化膜，其中該第二紅外線吸收光譜中， SiOH/SiO 紅外線吸光度比(A)在 0.25 以下。
9. 如申請專利範圍第 5 項之矽氧化膜，其中矽含量對厚度比(矽含量/厚度)所示矽分佈係數在 0.3g/cm^3 以上，且具有透氧係數在 $0.5 \times 10^{-16} \text{cc} \cdot \text{cm/cm}^2/\text{sec/cmHg}(30^\circ\text{C})$ 以下者。
10. 如申請專利範圍第 4 項之矽氧化膜，具有十點平均表面粗度(Rz)在 25nm 以下，而中心線平均粗度(Ra)在 10nm 以下者。
11. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧化膜，厚度為 2 至 500nm 者。
12. 如申請專利範圍第 1 項之矽氧化膜，係由電漿 CVD 法形成者。
13. 一種阻氣性塑膠材料，包括由熱塑性樹脂構成的內外層，以及設於內外層間之吸氧層，而在內層表面和/或外層表面，形成申請專利範圍第 1 項之矽氧化膜者。

公告本

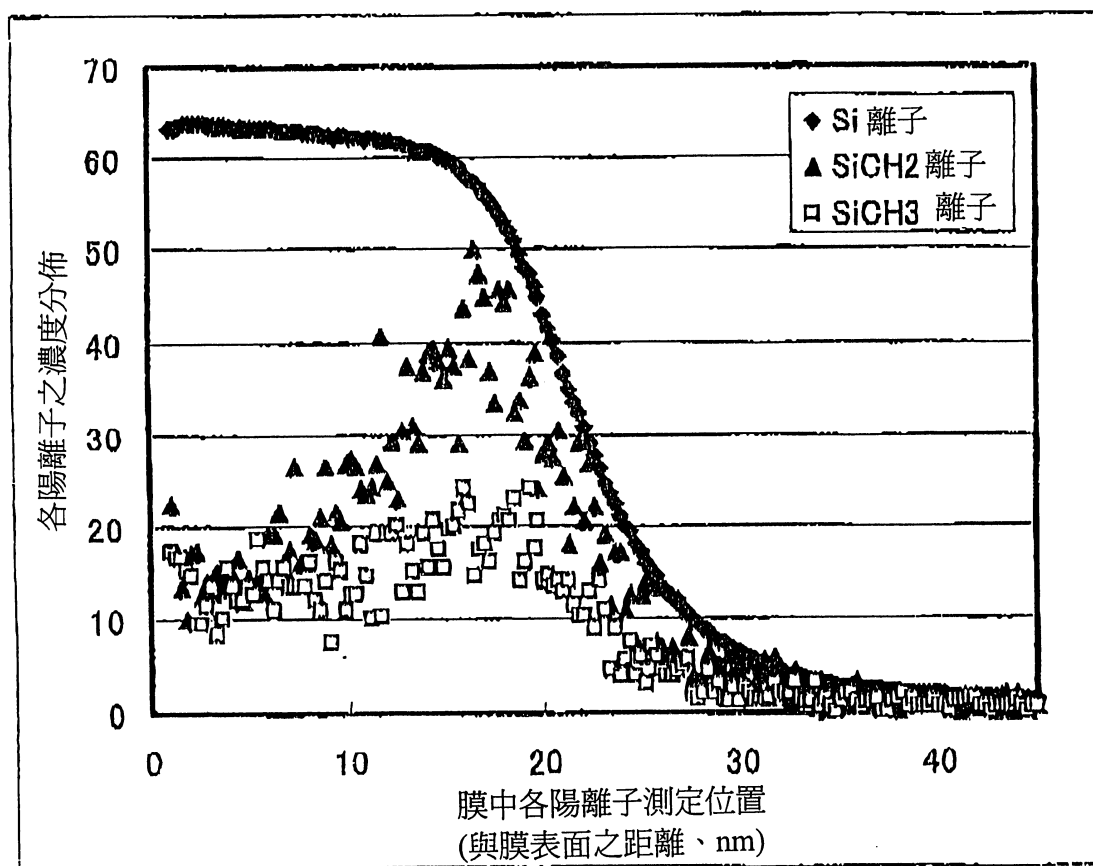
41109834



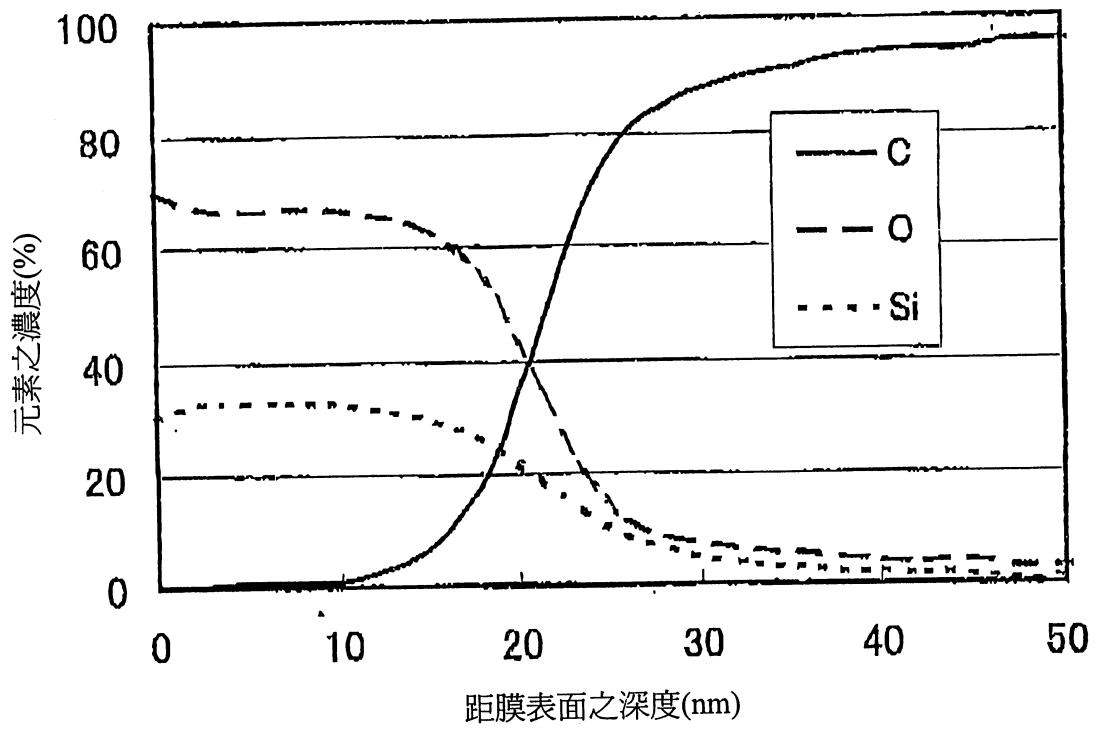
第1圖



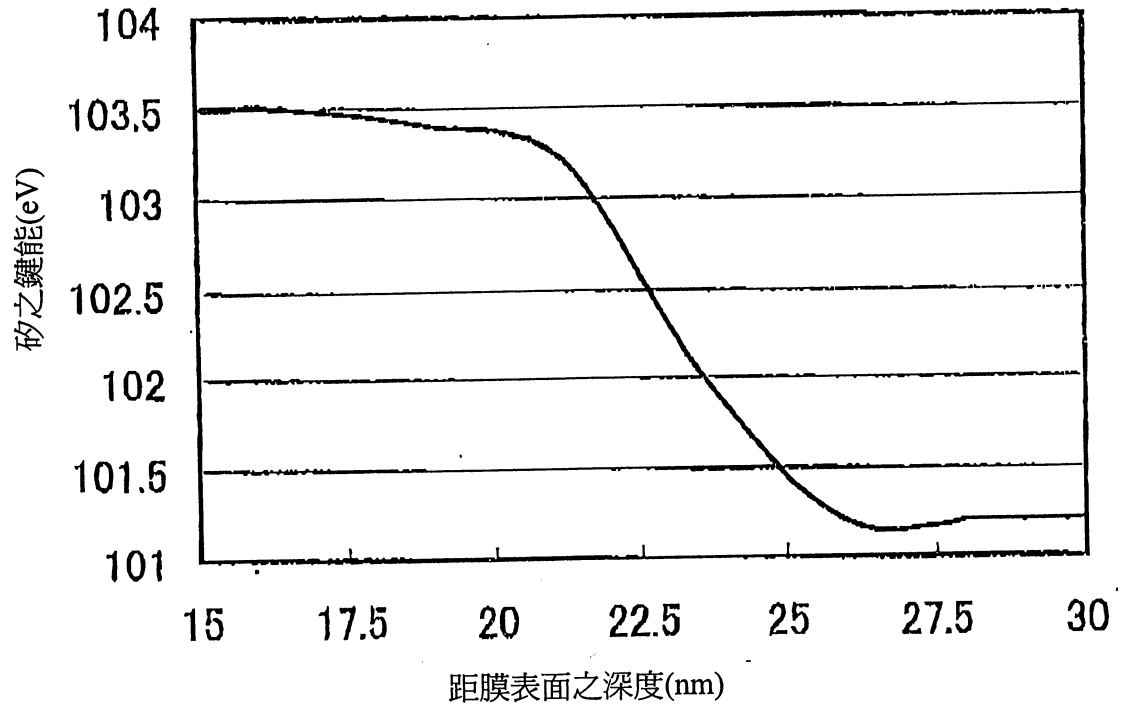
第2圖



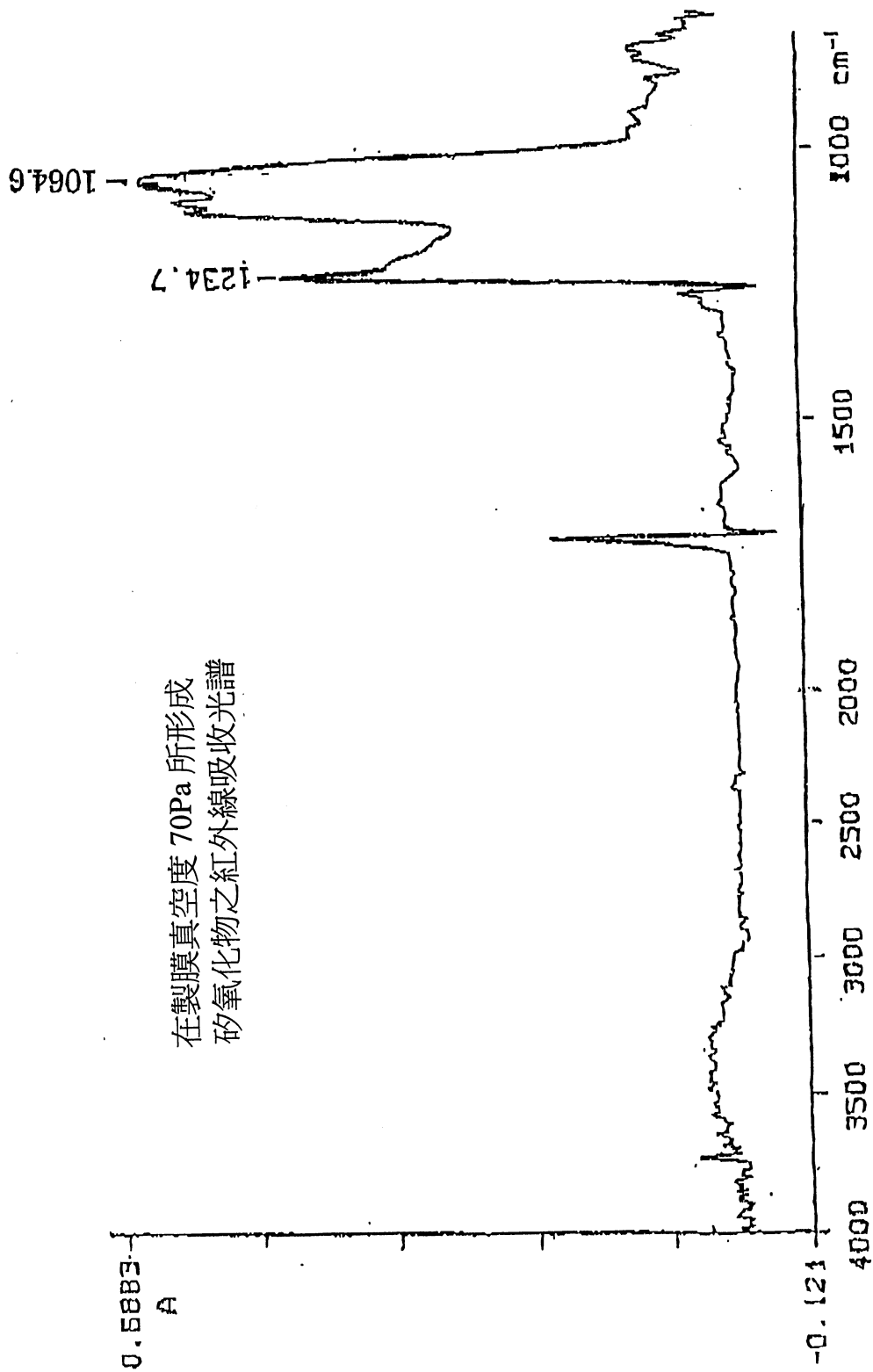
第3圖



第4圖

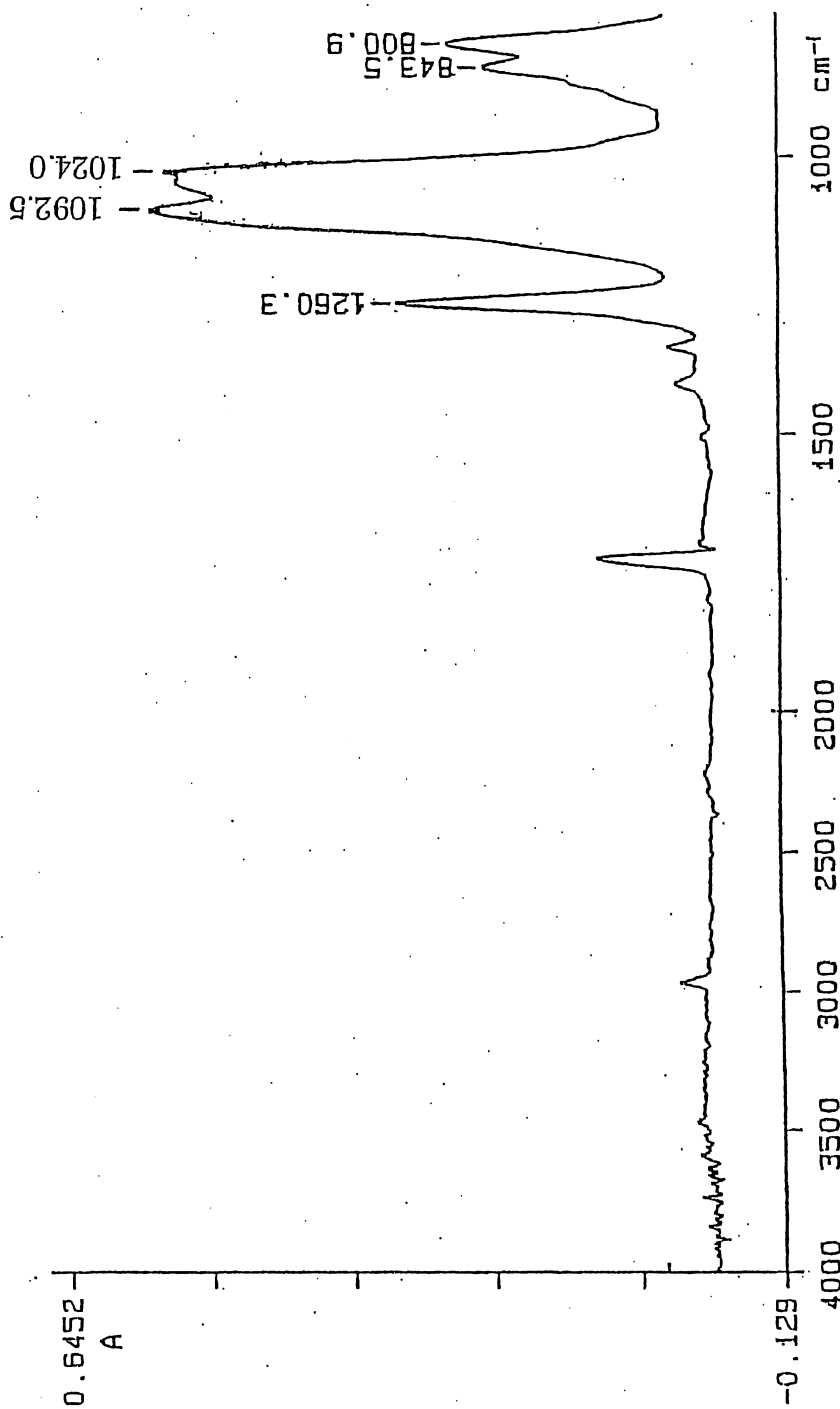


第5圖

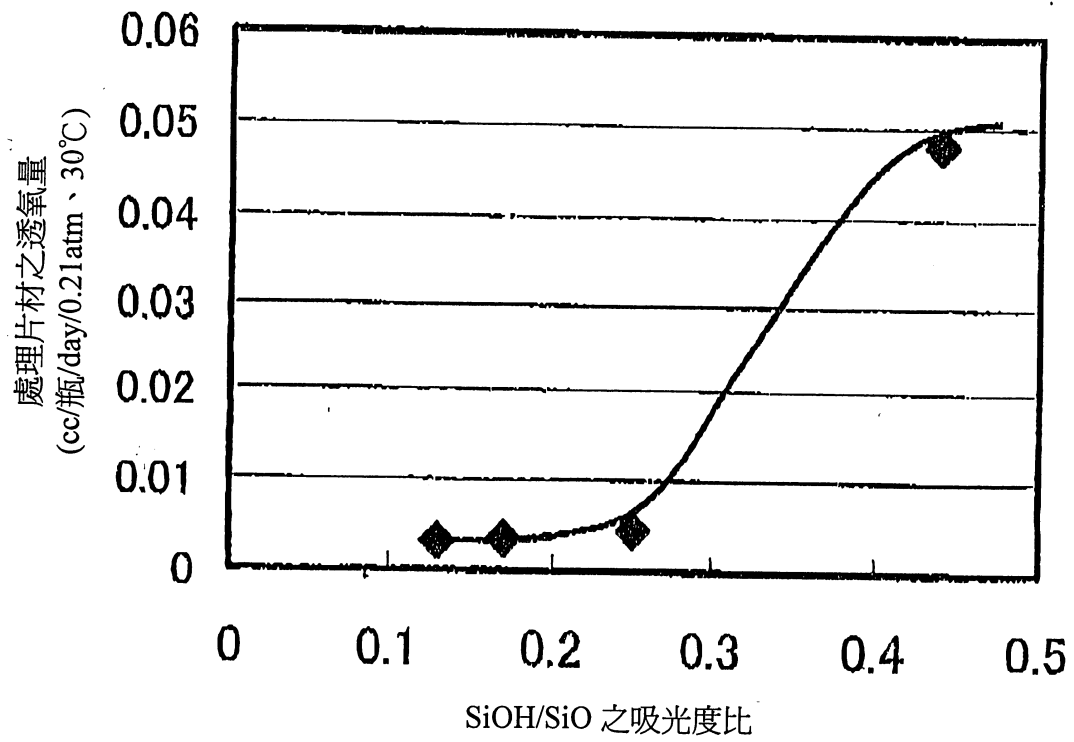


在製膜真空度 70Pa 所形成
矽氧化物之紅外線吸收光譜

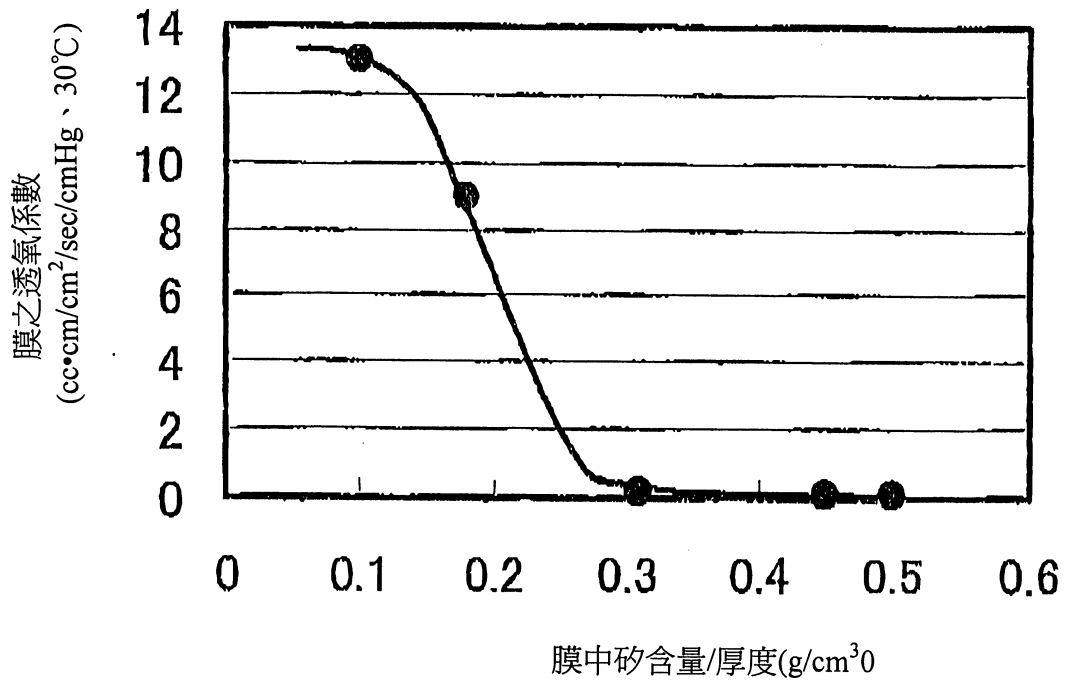
第 6 圖



第7圖

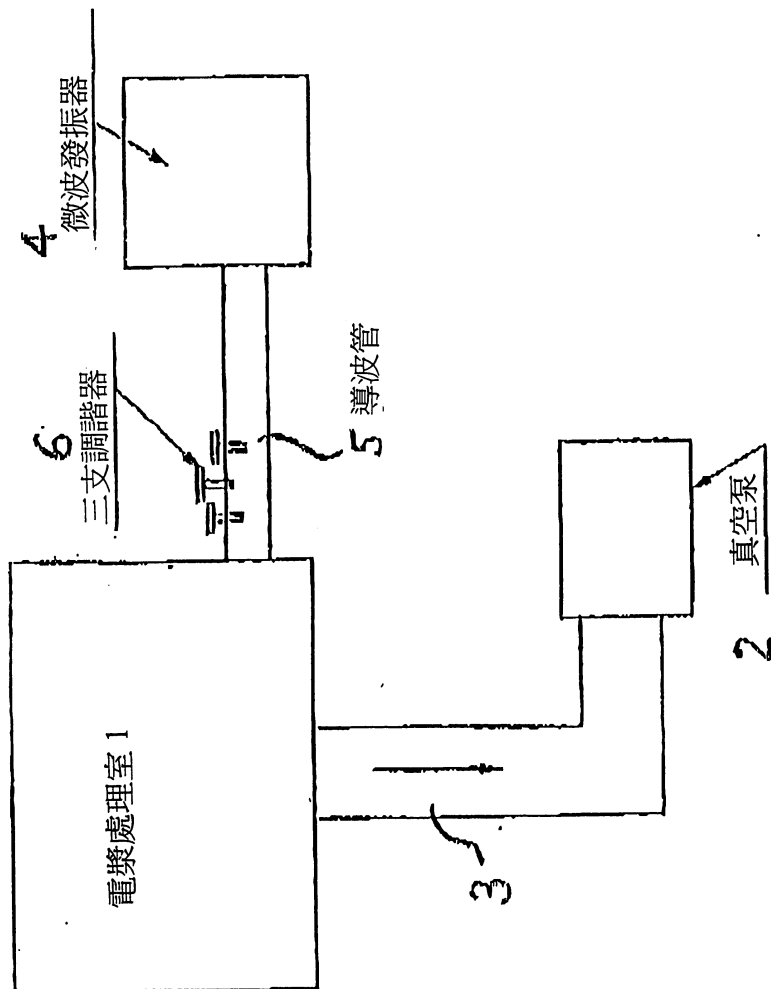


第 8 圖



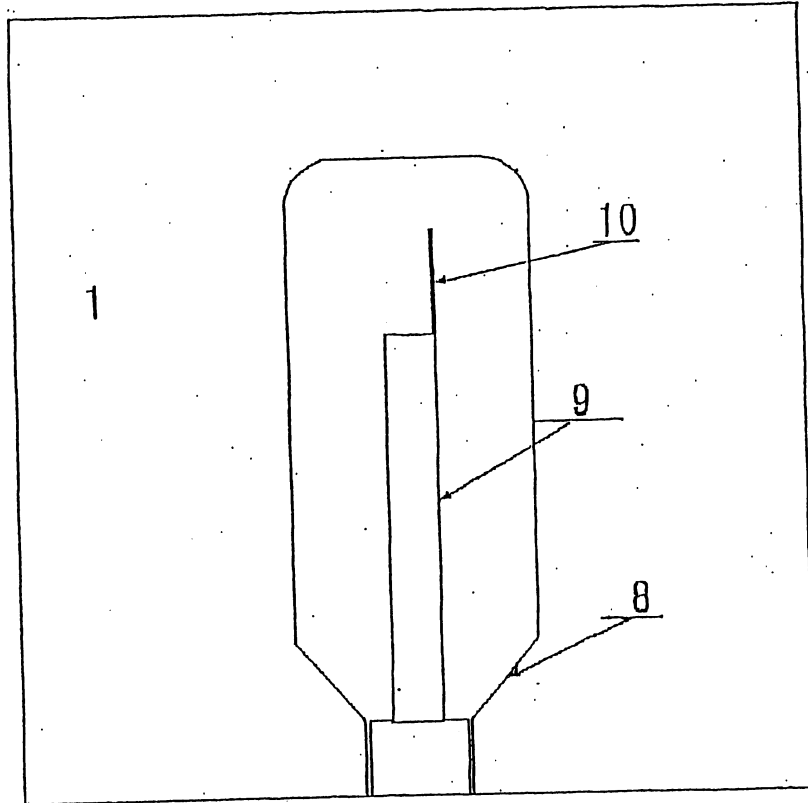
第9圖

微波電漿處理裝置之概略圖



第10圖

1 1 / 1 1



第11圖

91年10月25日

修正

公告本

申請日期	91.5.70
案號	91109854
類別	B 32B 9/00, C 23 C 16/40, C 01B 33/12

(以上各欄由本局填註)

0217533 570876

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	矽氧化膜
	英文	Silicon Oxide Film
二、發明 創作人	姓名	1. 並木恆久 (Tsunehisa Namiki) 2. 家木敏秀 (Toshihide Ieki) 3. 倉島秀夫 (Hideo Kurashima) 4. 稻垣肇 (稻垣肇) (Hajime Inagaki) 5. 小林亮 (Akira Kobayashi) 6. 山田幸司 (Koji Yamada) 7. 谷川彌和子 (谷川弥和子) (Miwako Tanikawa) 1-7 皆屬日本
	國籍	1-7 皆屬日本
	住、居所	1. 神奈川縣横浜市保土ヶ谷區岡澤町 22 番地 4 東洋製罐グループ綜合研究所內 2-7 同上所
三、申請人	姓名 (名稱)	東洋製罐股份有限公司(東洋製罐株式会社) Toyo Seikan Kaisha, Ltd.
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區內幸町1丁目3番1號
	代表人 姓名	三木啓史 (HIROFUMI MIKI)