

プラズマCVDによるPETボトル内壁へのバリア膜形成
従来装置の問題点を解決するアイデア(村田方式)
の提案

平成26年5月20日

APT代表

村田正義

従来装置が抱える課題(問題点)及びその解決策の提案(村田方式)

- 従来のプラズマCVD装置では、一対の電極の「一方がPETボトルの内部に、他方が外部に配置される」ので、電界はPETボトル材料(誘電体)の影響を受ける。その結果、**電界分布は不均一**となる。かつ、誘電体による**異常放電・異常発熱等の現象が発生し易い**。
- 形成されるバリア膜の厚みは、**PETボトルの口部、肩部、胴体部等場所により異なり**、かつ、**口部では斑点が現れ易い**。



村田方式

- (1) 一対の電極(軸対称型)をプラスチック容器の内部に挿入し、軸心の電極から噴出する原料ガスをプラズマ化してバリア膜を形成させる方法を創出 ⇒ プラスチック容器(誘電体)の形状・凹凸等に影響なく、バリア膜を形成可能
- (2) 技術的特徴: 電極構造が「電極間にPETボトル(誘電体)を挟まない形」を有し、電力供給回路にバラン回路(平衡非平衡変換装置)を活用
- (3) メリット: ①プラスチック材(誘電体)に誘引される異常現象の影響を除去可能、②バリア膜の均一製膜が容易に可能、③大量生産化が容易に可能

PETボトルのバリア膜形成装置の技術開発&実用化＝主たる企業

技術開発・特許権取得 (PETボトル内壁へのコーティング/DLC膜、SiO_x膜等)

- ・麒麟麦酒
- ・三菱商事プラスチック
- ・凸版印刷
- ・東洋製缶
- ・三菱重工
- ・三菱樹脂など

製膜装置のメーカー
(技術開発支援)

- ・サムコ
- ・ユーテック
- ・三菱重工

PETボトル
メーカー

- ・三菱商事プラスチック
- ・三菱樹脂
- ・凸版印刷
- ・東洋製缶
- ・北海製缶

PETボトルのユーザ

(炭酸飲料、ワイン、酒、
ビール等)

- ・麒麟麦酒
- ・メルシャン
- ・日本酒の製造企業
- ・アサヒビール?
- ・サントリー?

プラズマCVDによるバリア膜形成装置の概要

(1) バリア膜の種類(炭酸ガス、酸素、水蒸気の透過阻止)

- ・DLC、SiO_x膜、SiN_x膜、SiC膜等

(2) プラズマ源

- ・13.56MHz、3～5MHz
- ・容器と相似形の外部電極と棒状内部電極(ガス噴出穴付)

(3) 装置のキー技術

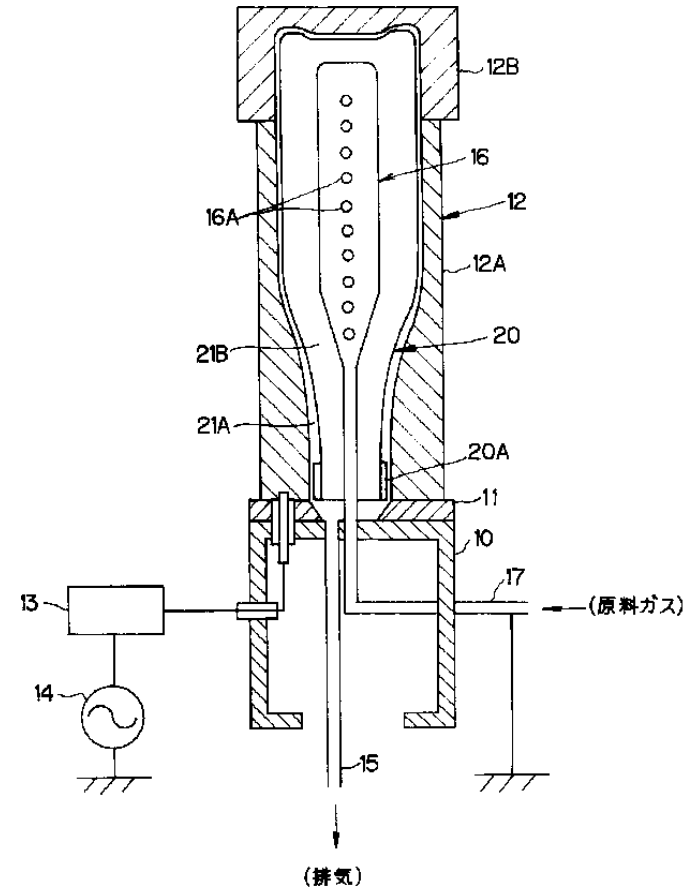
- ①膜の構造(2層=有機系膜+バリア膜)
- ②原料ガスの種類(有機化合物等)
- ③プラズマ源(電極構造、ガス供給構造)
- ④量産化装置(量産化、低コスト化)

代表的特許技術(1)／麒麟麦酒

・特許第2788412号、出願日：平成6年8月11日

【特徴】

・容器を收容する空所を有しこの空所が真空室を形成するとともに空所の内壁部が收容される**容器の外形とほぼ相似形に形成された中空状の外部電極**と、この外部電極の空所内に容器が收容された際にこの容器の口部が当接されるとともに**外部電極を絶縁する絶縁部材**と、接地され外部電極の空所内に收容された容器の内側に容器の口部から挿入される**内部電極**と、外部電極の空所内に連通されて空所内の排気を行う**排気手段**と、外部電極の空所内に收容された容器の内側に**原料ガスを供給する供給手段**と、外部電極に接続された**高周波電源**と、を備えていることを特徴とする



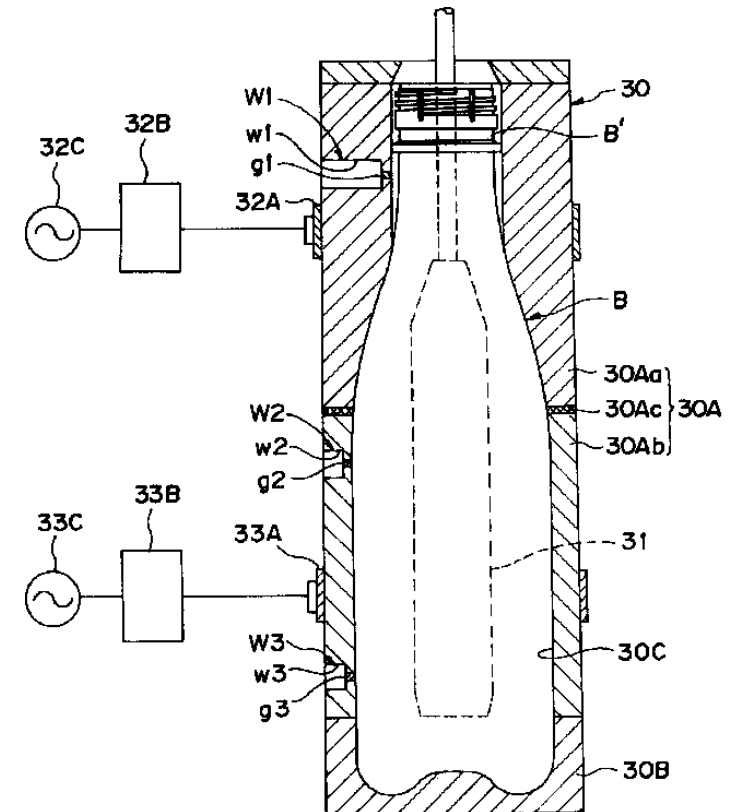
代表的特許技術(2)／麒麟麦酒

・特許第3072269号、出願日：平成9年2月19日

【特徴】

・外部電極内に形成された容器の外形とほぼ相似形の真空室に容器を收容し、この外部電極の真空室に收容された容器内に内部電極を挿入し、真空室を真空にするとともに容器内に炭素源の原料ガスを供給した後、外部電極と内部電極間にプラズマを発生させることによって容器の内壁面に硬質炭素膜を形成する炭素膜コーティングプラスチック容器の製造装置において、

前記外部電極の真空室の内壁面が外周面から外方に突出する突出部を有している容器を收容する形状に形成され、前記突出部を有する容器の外形とほぼ同一形状に形成された内壁面を有し容器に装着されることによりこの容器の少なくとも突出部が形成されている部分を被覆するとともに容器に装着されたまま前記外部電極の真空室内に收容される導電性を有する介装部材を備え、突出部を有する容器が收容されることによって前記外部電極の真空室の内壁面とこの真空室内に收容される容器の外周面との間に形成される空所内に、容器に装着されてこの容器とともに真空室内に收容される前記介装部材が介装される、ことを特徴とする

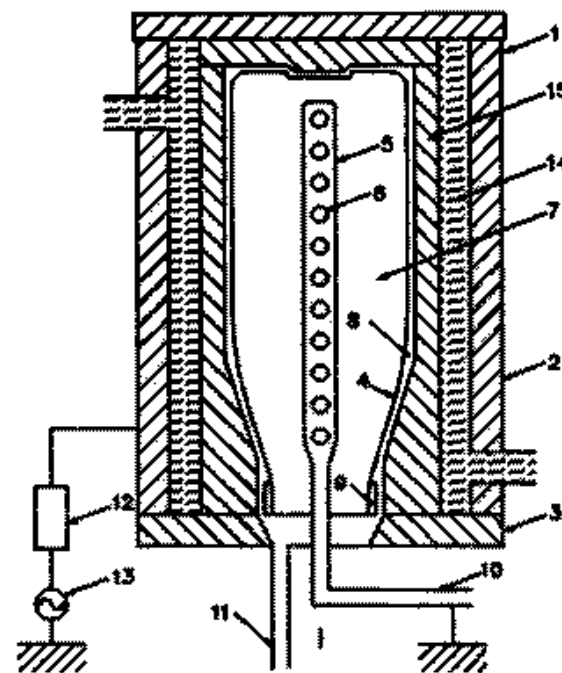


代表的特許技術(3)／凸版印刷

・特許第4089066号、出願日：平成11年2月10日

【特徴】

プラスチック容器の内面及び外面に薄膜を形成する真空成膜装置において、**電極と成膜対象の間にプラスチック製で電極に電氣的に接触しかつ成膜対象から一定の間隔を設けるよう製作された外筒を設けたこと**を特徴とする成膜装置。

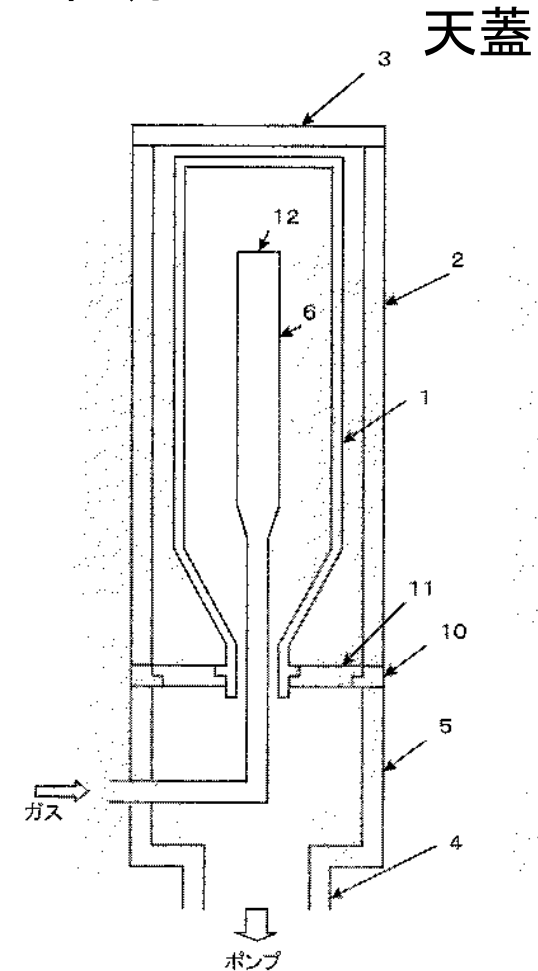


代表的特許技術(4)／凸版印刷

・特許第3925025号、出願日：平成12年2月1日

【特徴】

中空の容器の表面にCVD法により薄膜を形成させる成膜装置において、成膜チャンバーが、内部に容器が収容可能な筒状のスペースを持つ導電性材料よりなる筒状の外部電極と、その外部電極の片方の端に設置され、少なくとも中央部が絶縁性材料よりなる天蓋、
或いは中央部に開口を有する天蓋であって少なくとも当該開口周辺部が絶縁性材料よりなる天蓋と、もう一方の端に設置され排気口を持つ底蓋よりなり、内部電極が底蓋を通して成膜チャンバー内部に挿入されていることを特徴とする成膜装置。

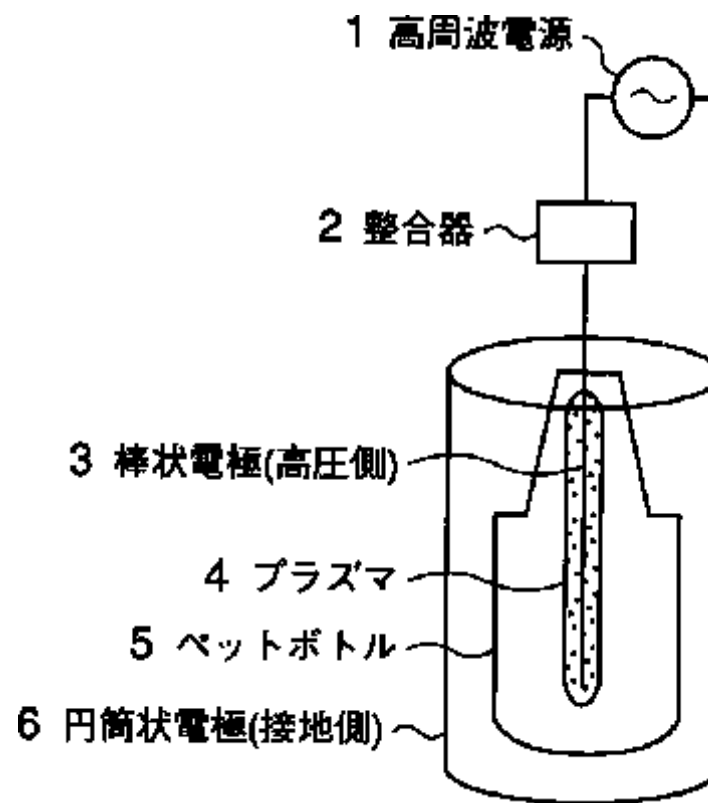


代表的特許技術(5)／三菱重工

・特許第3477442号、出願日:平成12年12月14日

【特徴】

炭素被膜を形成するプラスチック容器の外径より大きい内径を有しその内側に前記プラスチック容器を設置可能な大きさの円筒状電極と、
前記プラスチック容器の内部に該プラスチック容器の長手方向のほぼ全長にわたって挿入可能な大きさの棒状電極と、
ガス供給手段とガス排気手段を備えた前記円筒状電極を収納する真空容器と、
前記棒状電極が高圧側、前記円筒状電極が接地側となるように棒状電極と円筒状電極に接続した整合器及び高周波電源とを構成要素として含むことを特徴とするプラスチック容器の内面に炭素被膜を形成するプラズマ処理装置。



代表的特許技術(6)／三菱商事プラスチック

・特許第5032080号、出願日：平成18年9月29日

【課題】

- ・本発明者らは、このような成膜装置において、**プラズマの発生は、プラスチック容器が収容されている外部電極内のみならず、それと連通する排気室まで生じ、さらに場合によっては、排気室から真空ポンプに至るまでの排気経路まで生ずることをつきとめた。**
- ・さらに外部電極以外で発生したプラズマは、外部電極で発生するプラズマの中心部分を排気室側にシフトさせてしまうので、**プラスチック容器の肩部及び口部に厚い薄膜が成膜され、容器主軸方向に対して膜厚の不均一の原因となっていた。**このような容器主軸方向に対して膜厚の不均一な容器は、美観上好まれない場合がある。

ユーテック・麒麟麦酒と共同出願

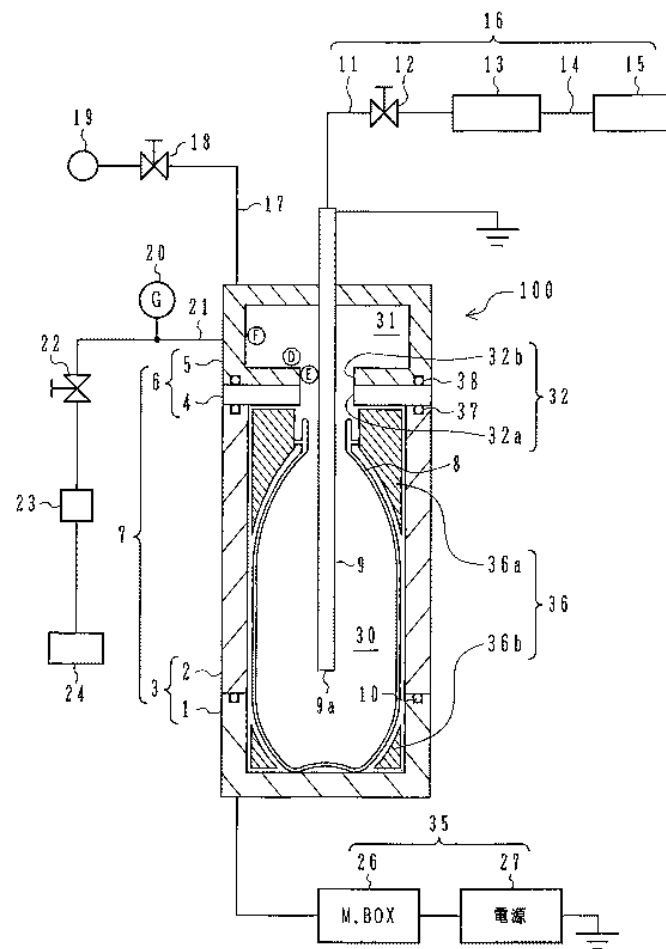
代表的特許技術(6)続／三菱商事プラスチック

・特許第5032080号、出願日：平成18年9月29日

【特徴】

前記プラスチック容器自体の静電容量とその内部空間の静電容量との合成静電容量をC1とし、
前記プラスチック容器の外側空間の合成静電容量をC2としたとき、
C1>C2の関係が成立

ユーテック・麒麟麦酒と共同出願



従来装置が抱える課題(問題点)

- 形成されるバリア膜の厚みが、PETボトルの口部、肩部、胴体部等場所により異なり、かつ、口部では斑点が現れ易い。
- PETボトル材料(誘電体)の影響を受けて、異常放電・異常過熱等の現象が発生し易い。



- (1) 外部電極の内側の形状がプラスチック容器の外部の形状と相似形にならない場合、その内壁に形成の膜の厚みが不均一になる、という問題
- (2) 外部電極と内部電極の間に誘電体製の外筒(厚みを、プラスチック容器の形状にほぼ相似形)を設置した場合においても、口部の内壁及び肩部の内壁での膜厚みは胴体部の内壁に形成される膜と異なり、不均一となる、という問題
- (3) 外部電極と容器の間に生じる隙間、あるいは不均一な電界分布によりプラスチック容器の内外面の近傍に異常放電が生じる、という問題

従来装置が抱える課題(問題点)続



- (4) プラスチック容器と外部電極の間の隙間に生じる放電、あるいは外部電極に蓄積された熱によってプラスチック容器に熱変形が発生する、という問題
- (5) プラスチック容器の形状や大きさを変えるたびに、その外部形状に相似の形状を有する外部電極一式に交換する必要があることから、生産設備としての応用において、装置操作上不便であるのみならず、稼働率が低下して生産コストが増大する、という問題
- (6) 反応室以外の場所に異常放電プラズマが発生するという、問題がある。⇒下記コメント参照。

【コメント】

異常放電プラズマの原因には、電力供給回路の問題(同軸ケーブルに関わる問題＝漏洩電流)もあると、考えられる

従来装置が抱える問題点の根本原因は何か(所在は)?

従来装置のプラズマ源の構造上の特徴

- ①「内部電極」と「外部電極」でプラズマを生成させる
- ②「内部電極」と「外部電極」の間にプラスチック容器(誘電体)を挿入する
- ③電力供給系の出力端である同軸ケーブルと電極を直接、接続する



- ・誘電体の分極の影響により、電界の一様化は困難(プラスチック容器の立体的形状・凹凸等に起因する電界の不均一性) = 電極間に誘電体が介在するという構造に起因
- ・誘電体によるコロナ放電・沿面放電により、異常放電・異常発熱が発生し、その抑制は困難 = 電極間に誘電体が介在するという構造に起因

従来装置の問題点の**原因**についての考察(1/2)

- ・外部電極と内部電極の間にプラスチック容器を挟んだ形でプラズマを生成することから、**プラスチック材料(誘電体)固有の“分極”**及び**“沿面放電”**に伴う**現象**が発生する。
- ・その結果、プラスチック容器の形状(厚み、立体性、凹凸等)に起因する電界分布の非一様性、隙間での異常放電・異常高熱等は、解決が困難である。

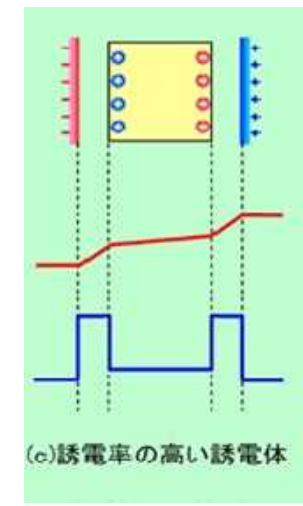
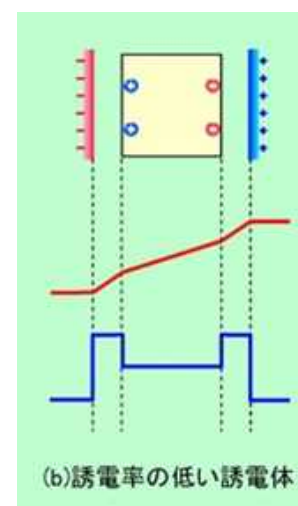
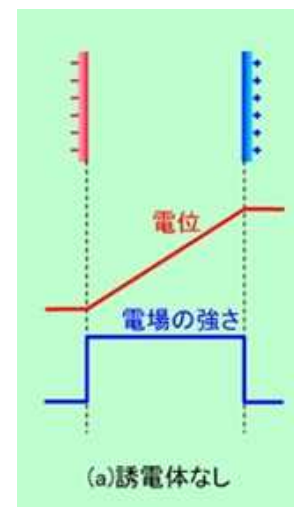
誘電体に誘引される現象(その1)

誘電体の分極による電圧降下

(A) 電極間に誘電体を挿入すると、誘電体の分極により、その誘電体で電圧降下が発生する。厚みが厚くなれば、その分電圧降下は大きくなる。その結果、一対の電極間の誘電体を除いた空間での電界は弱くなる。

したがって、誘電体の形状が立体的で、しかも、その厚みが非一様であれば、一対の電極間の空間の電界分布を一様に制御することは極めて困難である。電界分布が非一様であれば、原料ガスの流れが一様であっても、得られる膜は非一様となる。

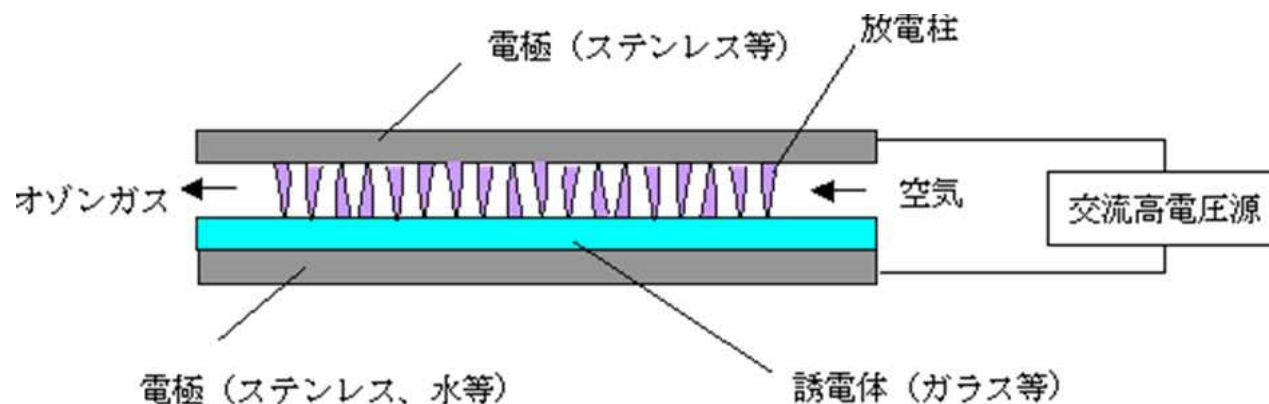
このことは、一対の電極間に、誘電体であり、かつ、形状が立体的でその厚みが非一様であるプラスチック容器を挿入して、一様な膜を形成することは極めて困難、ということの意味する。



誘電体に誘引される現象(その2)

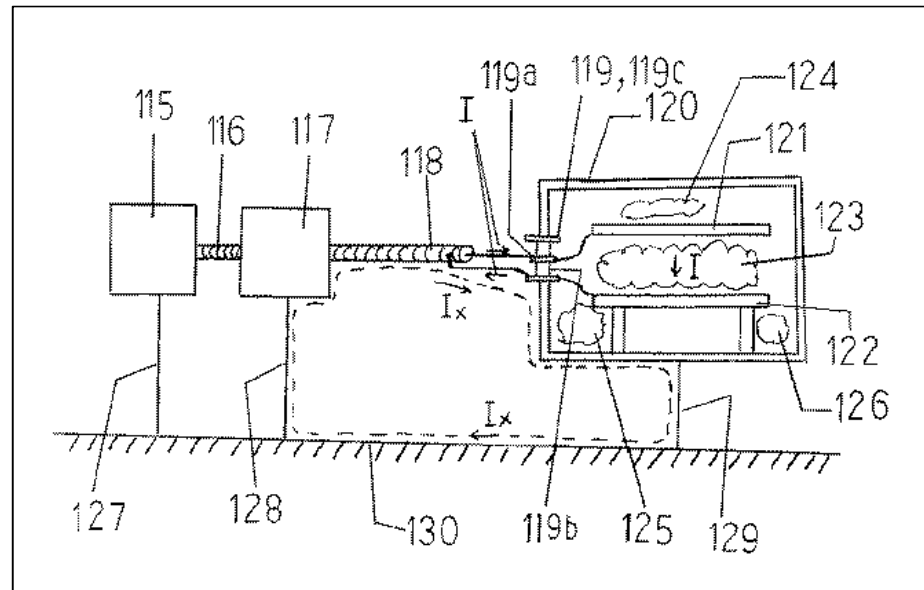
誘電体によるコロナ放電・沿面放電

(B) 一对の電極間に誘電体を挿入して、その電極間に高い電圧を印加すると、誘電体の表面に沿って沿面放電が発生する。沿面放電が発生すれば、その発生箇所の近傍では発熱し、かつ、正常な膜の形成は困難である。



従来装置の問題点(漏洩電流)の原因についての考察(2/2)

- 電気回路の基本特性が互いに異なる同軸ケーブル(不平衡伝送路)から、一對の電極(平衡伝送路)へ高周波電力を供給する際に発生する漏洩電流に係る問題である。

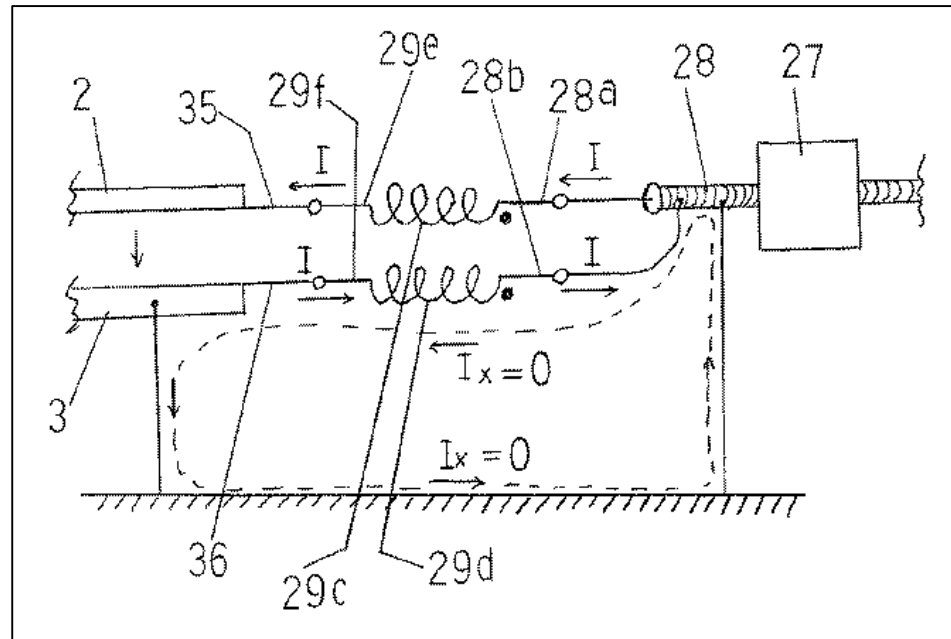


- * 1) 平衡伝送回路: 2本の導線(往路と帰路)の電圧の位相差が 180° 異なることを特徴とする伝送形態
- * 2) 不平衡伝送回路: 2本の導線(往路と帰路)のいずれか一方が接地され、アースを介して電流が流れることを特徴とする伝送形態

従来装置の問題点(漏洩電流)の対策・・・考察(2/2)

・電気回路の基本特性が互いに異なる同軸ケーブル(不平衡伝送路)から、一对の電極(平衡伝送路)へ高周波電力を供給する際に発生する漏洩電流に係る問題である。

平衡不平衡変換装置
の活用



- * 1) 平衡伝送回路: 2本の導線(往路と帰路)の電圧の位相差が 180° 異なることを特徴とする伝送形態
- * 2) 不平衡伝送回路: 2本の導線(往路と帰路)のいずれか一方が接地され、アースを介して電流が流れることを特徴とする伝送形態

従来装置の問題点(課題)の解決⇒業界ニーズ

従来装置のプラズマ生成部の構造

- ・「内部電極」と「外部電極」の電極間にプラスチック容器(誘電体)を挿入し、プラズマを生成



- ・電界の一様化は困難(誘電体材料であるプラスチック容器の立体的形状・凹凸等に起因した電界の不均一性により一様なプラズマができない)
- ・異常放電、異常発熱の抑制困難(その原因は、電極間に介在する誘電体であるプラスチック容器である)



業界ニーズ

- (a) プラスチック容器(誘電体)に誘引される異常現象の影響を除去可能な技術の創出
 - ・外部電極不要のプラズマ生成法の活用 ⇒ 新規の内部電極方式の創出
- (b) 電力供給回路の改善 ⇒ バラン回路(平衡非平衡変換装置)の活用

解決策

プラズマCVDによるPETボトル内壁へのバリア膜形成
従来装置の問題点(課題)を解決するアイデア

(a) プラスチック材(誘電体)に誘引される異常現象の影響を除去

- ・外部電極不要のプラズマ生成法の活用⇒新規の内部電極方式の創出(村田方式)

(b) 電力供給回路の改善

- ・ balan回路(平衡非平衡変換装置)の活用
- ・ balan回路と村田方式電極との組み合わせ

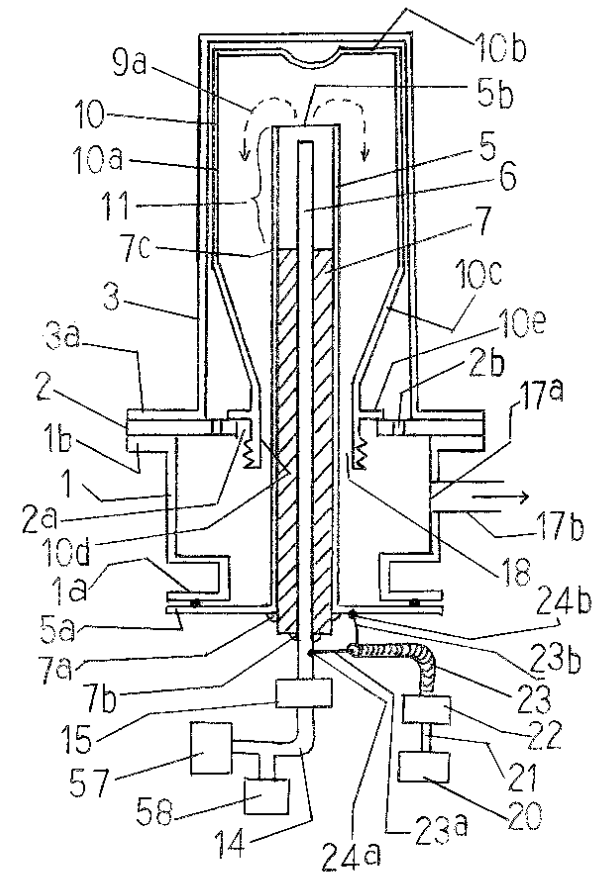
村田出願発明の装置

・特開2014—88628(公開日:平成26年5月15日)、出願日:平成26年2月12日

【特徴】(請求項1)

プラズマを利用して排気手段を備えた真空容器に収納される口部を有するプラスチック容器の内壁に薄膜を形成するプラズマ成膜装置において、

該プラスチック容器の口部の内径より小さい外径を有する円筒状の接地電極と該円筒状の接地電極の軸心に配置された中空棒状の非接地電極からなる一対の電極と、該中空棒状の非接地電極に設けられた原料ガス噴出孔から原料ガスを噴出する原料ガス供給手段と、該一対の電極に整合器を介して高周波電源の出力である高周波電力を供給する高周波電力供給手段と、を備え、該一対の電極が該プラスチック容器の内部に挿入されることを特徴とするプラズマ成膜装置。



村田出願発明の装置

・特開2014-88628(公開日:平成26年5月15日)、出願日:平成26年2月12日

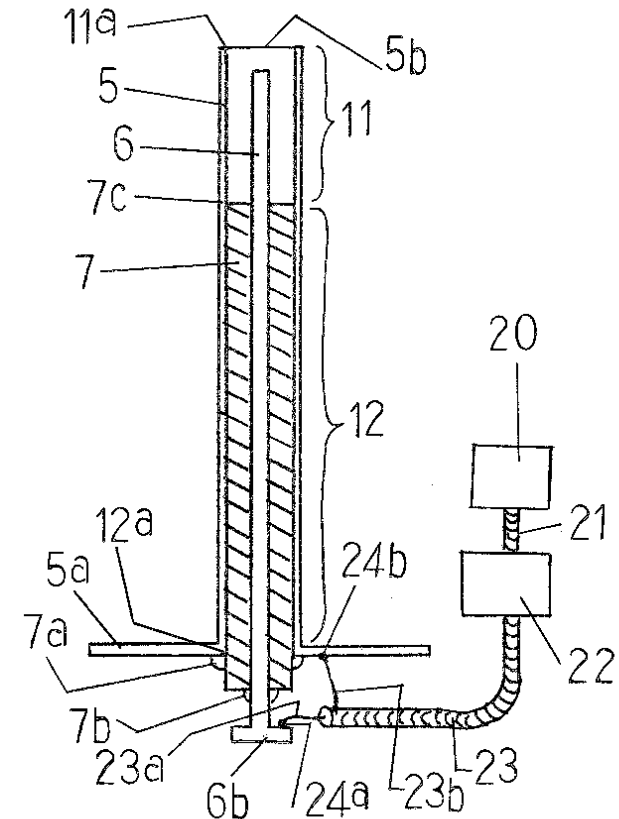
【特徴】(請求項2)(請求項3)

【請求項2】

請求項1に記載のプラズマ成膜装置において、前記一对の電極は、該一对の電極間に誘電体が充填されている電力伝送路領域と、原料ガスをプラズマ化するプラズマ生成領域の2つの領域を有することを特徴とするプラズマ成膜装置。

【請求項3】

請求項1あるいは2のいずれか1項に記載のプラズマ成膜装置において、前記円筒状の接地電極の一方の端部である先端部は前記真空容器の内部に配置され、他方の端部である後端部は該真空容器の大気側の壁面に固定されることを特徴とするプラズマ成膜装置。



村田出願発明の装置

・特開2014-88628(公開日:平成26年5月15日)、出願日:平成26年2月12日

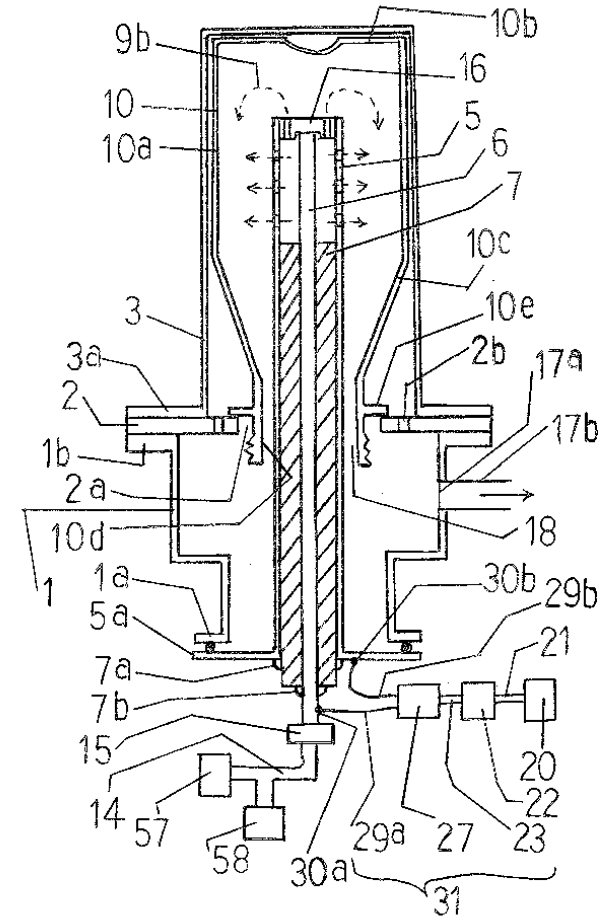
【特徴】(請求項4)(請求項5)

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載のプラズマ成膜装置において、前記整合器に接続された同軸ケーブルの中心導体が接続されて、高周波電源の出力である高周波電力が供給される給電点は、大気に曝される位置に設けられたことを特徴とするプラズマ成膜装置。

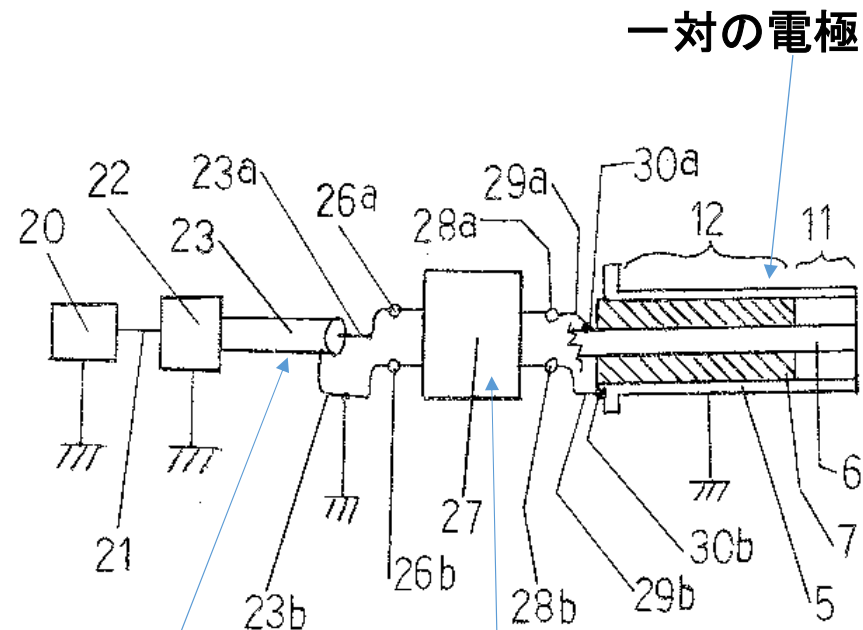
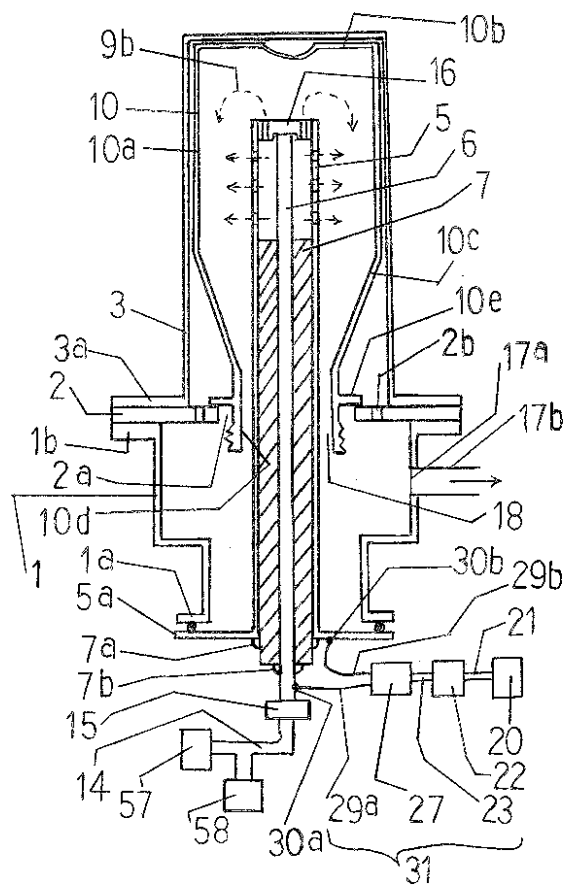
【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項に記載のプラズマ成膜装置において、前記高周波電力供給手段は、電力の流れに沿って、高周波電源、整合器、平衡不平衡変換装置及び一対の電極の順に配置され、該平衡不平衡変換装置の出力端子に接続された導線が接続されて、該導線から高周波電源の出力である高周波電力が供給される給電点は、大気に曝される位置に設けられたことを特徴とするプラズマ成膜装置。



村田出願発明の装置

・特開2014-88628(公開日:平成26年5月15日)、出願日:平成26年2月12日



同軸ケーブル
(不平衡伝送回路)

balan回路
(平衡不平衡変換装置)

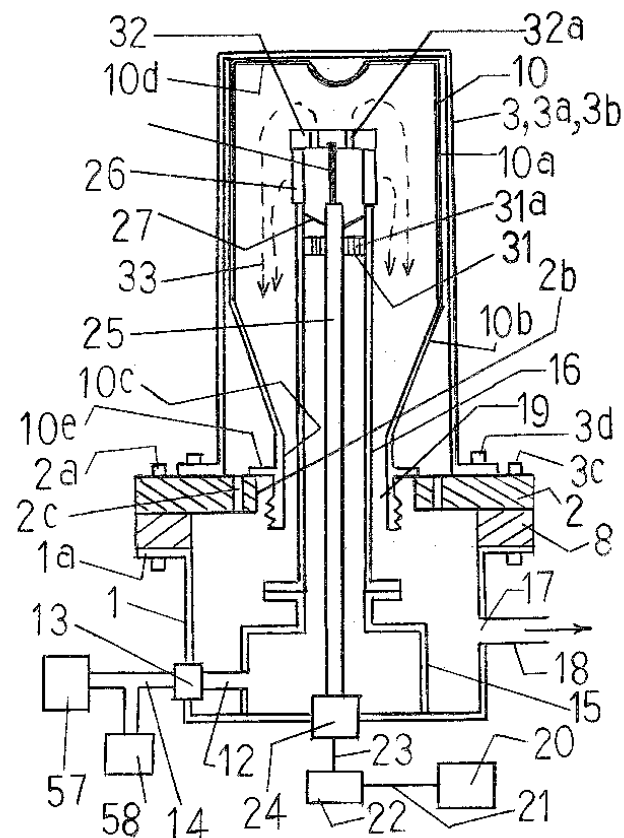
村田出願発明の装置

・特開2014-51745(公開日:平成26年3月20日)、出願日:平成25年12月10日

【特徴】(請求項1)

排気系を備えた真空容器本体と、被処理容器のプラスチック容器を収納する空所を備えた容器収納器と、該プラスチック容器を支持する容器支持板と、プラズマ生成の電界を発生する接地電極と非接地電極から成る一対の電極と、原料ガス源に連通した原料ガス導入管で搬送される原料ガスを該一対の電極間に供給する原料ガス吹出し孔と、該一対の電極に同軸ケーブル及び整合器を介して電力を供給する高周波電源と、該一対の電極間でプラズマ化されたガスをその外部へ排出するガス排出孔と、を具備し、
生成したプラズマを利用して口部を有するプラスチック容器の内壁に薄膜を形成するプラズマ成膜装置であって、

該一対の電極は、円筒形状の接地電極とその軸心に配置された棒形状の非接地電極から成り、且つ、該一対の電極は、該プラスチック容器の内部に挿入されるという構成を有することを特徴とするプラズマ成膜装置。

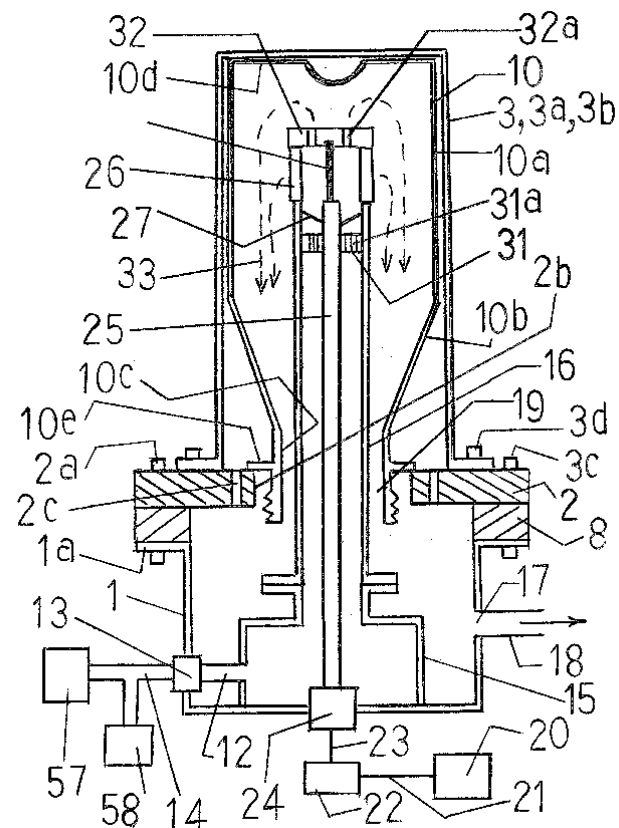


村田出願発明の装置

・特開2014-51745(公開日:平成26年3月20日)、出願日:平成26年12月10日

【特徴】(請求項2)

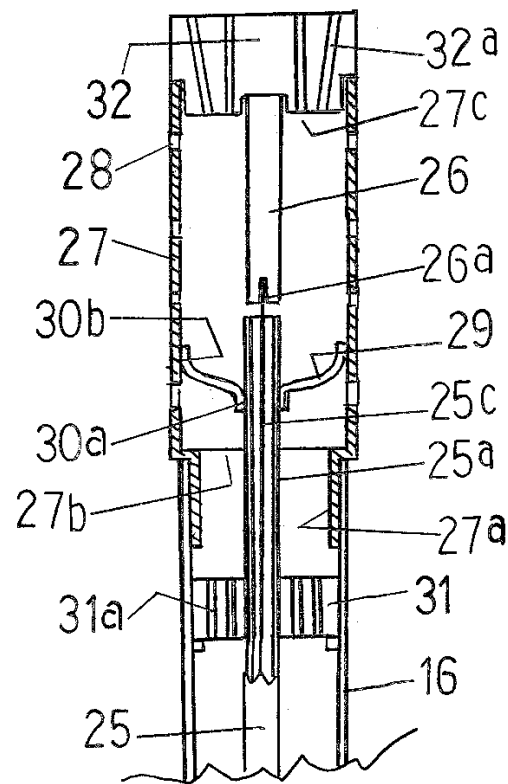
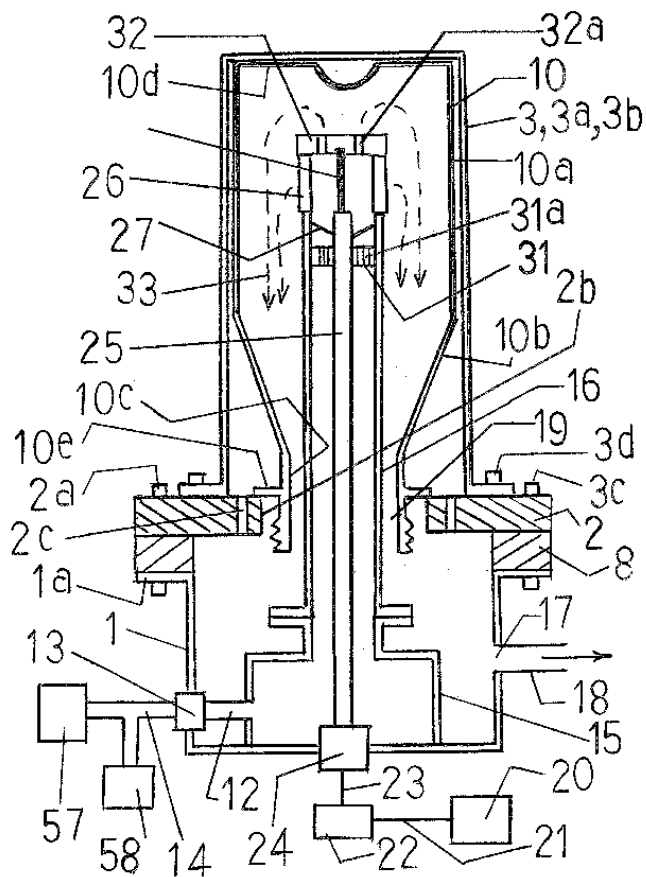
請求項1に記載のプラズマ成膜装置において、
前記円筒形状の接地電極は前記プラスチック容器の
口部の内径より小さい外径を有し、前記原料ガス導入管は
該プラスチック容器の口部の内径より小さい外径を有し、
前記同軸ケーブルは該原料ガス導入管の内径より小さい外径
を有するとともに、該原料ガス導入管の内部を貫いて配置され、
該同軸ケーブルの入力端は該高周波電源に整合器を介して
接続され、該同軸ケーブルの出力端の中心導体及び外部導体は
それぞれ非接地電極及び接地電極に接続されることを特徴とする
プラズマ成膜装置。



村田出願発明の装置

・特開2014-51745(公開日:平成26年3月20日)、出願日:平成26年12月10日

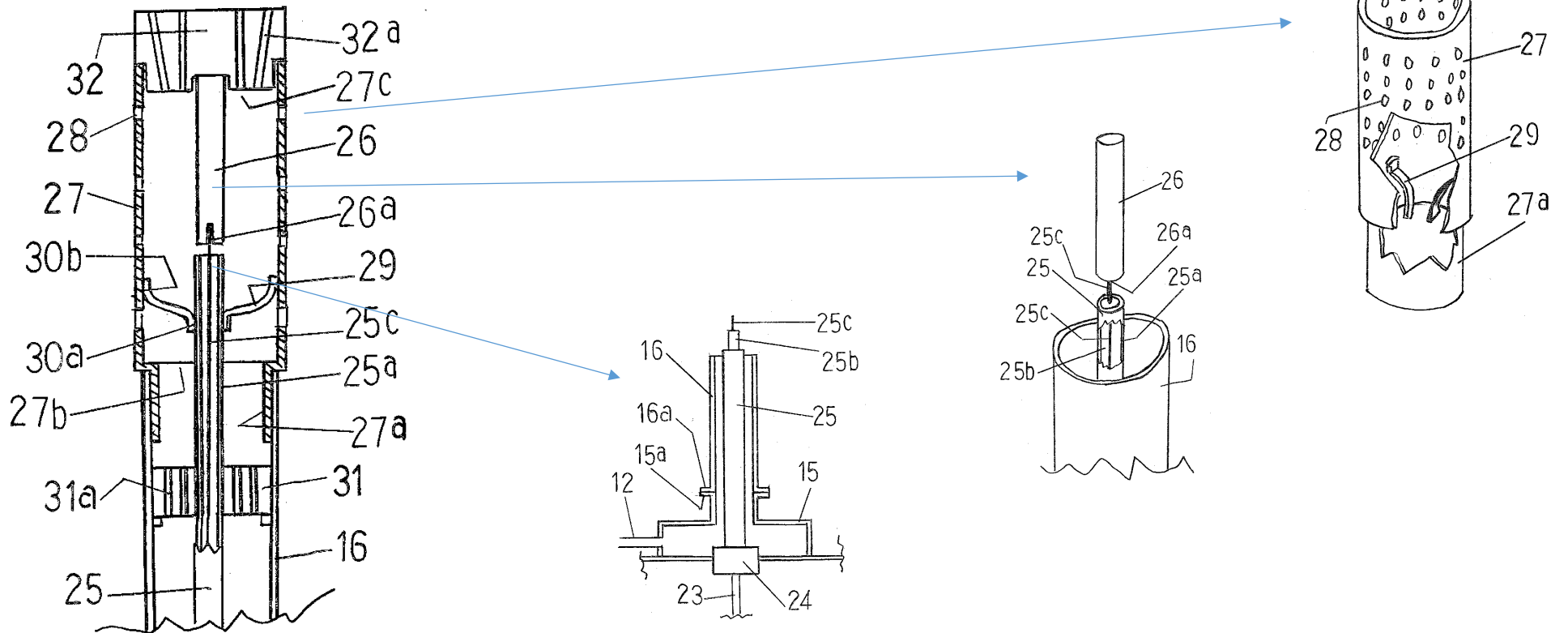
実施例1



村田出願発明の装置

・特開2014-51745(公開日:平成26年3月20日)、出願日:平成26年12月10日

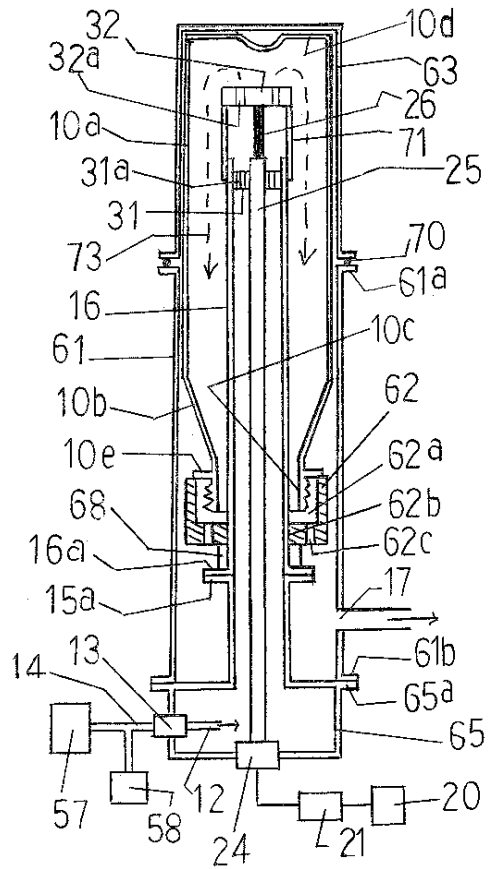
実施例1



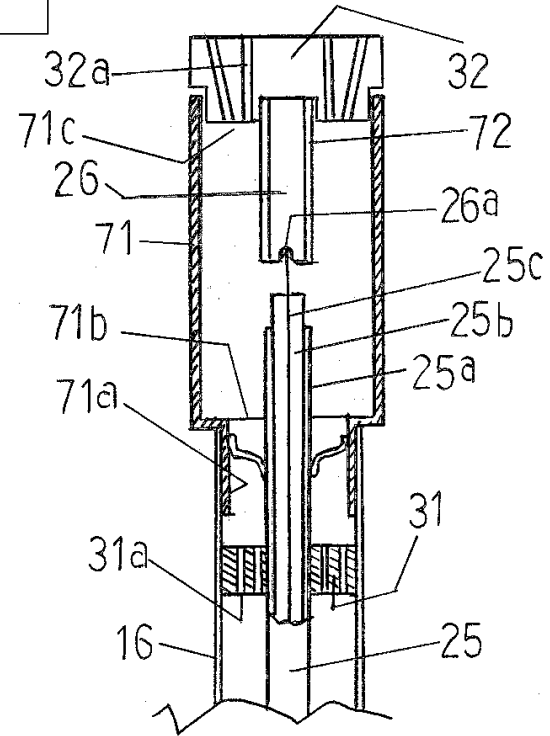
村田出願発明の装置

・特開2014-51745 (公開日:平成26年3月20日)、出願日:平成26年12月10日

実施例2



実施例3



プラズマCVDによるPETボトル内壁へのバリア膜形成
村田出願発明のメリット＝従来技術の問題点を解決可能

(1) プラスチック材(誘電体)に誘引される異常現象の影響を除去可能

- ・ 一対の電極をプラスチック容器の内部に挿入し、原料ガスをプラズマ化可能
⇒ プラスチック容器(誘電体)の形状・凹凸等に影響なく、バリア膜を形成可能

(2) 反応室及びそれ以外で発生する異常放電プラズマを抑制可能

- ・ プラスチック容器に内部に挿入された一対の電極間で電界を発生
⇒ 反応室及びそれ以外での異常放電プラズマを抑制可能
- ・ バラン回路(平衡非平衡変換装置)の併用により、確実に抑制可能

(3) 大量生産化が容易に可能

- ・ 例えば、8本のPETボトルを対象にする場合、真空容器の中に8対の電極を設置し、それぞれにPETボトルを設置し、該8対の電極に8電力分配器で分配した電力を供給することにより、大量生産化が容易に可能