

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480010016.5

C23C 16/511 (2006.01)

B01J 19/08 (2006.01)

B65D 23/02 (2006.01)

H05H 1/46 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447297C

[22] 申请日 2004.4.12

[21] 申请号 200480010016.5

[30] 优先权

[32] 2003.4.16 [33] JP [31] 112134/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/005202 2004.4.12

[87] 国际公布 WO2004/092443 日 2004.10.28

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.14

[73] 专利权人 东洋制罐株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 仓岛秀夫 小林亮 山田幸司

并木恒久

[56] 参考文献

JP2002153830 A 2002.5.28

CN1280705 A 2001.1.17

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 汪惠民

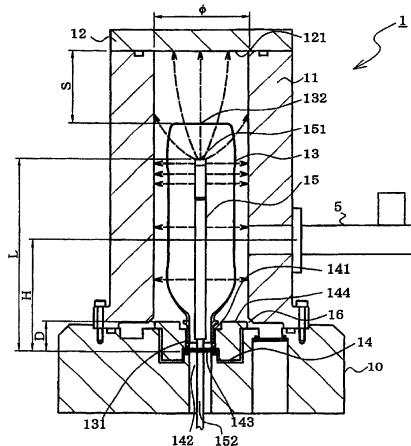
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称

微波等离子体处理方法

[57] 摘要

本发明提供一种能够在处理对象的表面形成均匀的薄膜层，而且能够在短时间内进行处理的微波等离子体处理方法。所述方法是通过将微波引入等离子体处理室(1)，使处理用的气体等离子体化，在配置于所述等离子体处理室(1)内的具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体(13)上形成薄膜层的微波等离子体处理方法，该方法将所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体(13)固定于与所述等离子体处理室(1)的中心轴相同的轴上，所述等离子体处理室内的微波的驻波模式在从所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的开口部(131)到主体部(133)为止采用 TE 模式或 TEM 模式，所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的底部(132)采用 TE 模式与 TM 模式共存的模式。



1. 一种微波等离子体处理方法，是通过将微波引入等离子体处理室，使处理用的气体等离子体化，在配置于所述等离子体处理室内的具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体上形成薄膜层的方法，其特征在于，

将所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体固定于与所述等离子体处理室的中心轴相同的轴上，

所述等离子体处理室内的微波的驻波模式在从所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的开口部到主体部为止采用 TE 模式或 TEM 模式，

所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的底部采用 TE 模式与 TM 模式共存的模式。

2. 如权利要求 1 所述的微波等离子体处理方法，其特征在于，在所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的内部插入金属制处理用气体供给构件，使其位于所述等离子体处理室的中心轴上且不达到所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的底部。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的微波等离子体处理方法，其特征在于，从所述等离子体处理室的侧面，所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的开口部与底部之间的位置，对所述等离子体处理室提供微波。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的微波等离子体处理方法，其特征在于，引入所述微波处理室之前的微波的模式是 TE 模式或 TM 模式。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的微波等离子体处理方法，其特征在于，使所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体内部的真空度比所述具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体外部的真空度高。

微波等离子体处理方法

技术领域

本发明涉及微波等离子体处理方法，特别是涉及在塑料容器上形成化学蒸镀膜时，通过使等离子体均匀且高效率地作用于容器，能够在容器上以较短的处理时间形成均匀的薄膜层的微波等离子体处理方法。

背景技术

化学蒸镀方法（CVD）是利用在常温下不起反应的处理用气体，利用高温气氛中的气相生长，在处理对象的表面上膜状析出反应生成物的技术，广泛使用于半导体的制造、金属和陶瓷的表面的重整等。最近，在CVD中，低压等离子体CVD在塑料容器的表面重整、特别是在提高气体阻挡性能上也正得到广泛应用。

等离子体CVD是使用等离子体进行薄膜生长的技术，基本上是通过在减压下利用强电场的电能使包含处理用气体的气体放电，使解离、结合生成的物质在气相中或在处理对象物体上发生化学反应，以此在处理对象物体上堆积的方法。

等离子体状态是利用辉光放电、电晕放电以及电弧放电实现的状态，其中，作为辉光放电的方式，已知有利用直流辉光放电的方法、利用高频辉光放电的方法、利用微波放电的方法等。

这些方法中，利用微波放电的方法，能够使其装置的结构极为简单化，而且在装置内的减压程度，在对塑料容器的内表面进行处理时，也只要能够使微波放电只在塑料容器内发生即可，因此具有不必在整个装置内维持高真空、操作简便及生成效率高这些优点。

作为以塑料容器为对象的微波等离子体处理，例如公开了将瓶子配置于筒状的微波封闭室，并与微波封闭室的中心轴同轴配置，对瓶子内部和瓶子外部的空间同时抽真空，并且在规定的处理时间内向瓶子内部注入处理气体，同时将微波导入微波封闭室，对微波封闭室内的微波采用TM谐振模式，使瓶子内部维持点火发生等离子体，对瓶子进行等离子体处理的方法。

但是，在上述方法中，微波封闭室的等离子体的状态不稳定，而且由于在封闭室的轴方向上形成等离子体的强度分布，所以存在着处理的容器上不能够形成均匀的薄膜的问题。

又，存在不容易产生等离子体发光，处理时间变长的问题。而且存在提供处理用气体的喷嘴容易污染的问题。

本发明是鉴于上述存在问题而作出的，其目的在于提供一种能够在处理对象的表面上形成均匀薄膜，且能够在短时间内实施处理的微波等离子体处理方法。

发明内容

为了解决这一课题，本发明的发明人锐意进行研究，得到如下所述结果，完成了本发明。其结果是发现如下所述的情况，即对微波处理室内微波的驻波进行调整，在与具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的处理面的垂直方向上形成电场，以此使等离子体能够以更高的效率对具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体起作用，而且能够在具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的处理面上得到均匀的电场强度。

也就是说，本发明是通过将微波引入处理室，使处理用的气体等离子体化，在配置于等离子体处理室内的具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体上形成薄膜层的微波等离子体处理方法，在该方法中，将具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体固定于与等离子体处理室的中心轴相同的轴上，等离子体处理室内的微波的驻波模式在从具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的开口部到主体部为止采用TE模式或TEM模式，具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的底部采用TE模式与TM模式共存的模式。

这样一来，电场从等离子体处理室的中心轴向等离子体处理室的壁面发生，因此发生的等离子体从处理室的中心附近向具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的内壁加速。从而，能够在具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体上高效率形成薄膜。

又，由于能够使具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体表面上的电场强度大致均匀，所以能够使利用等离子体形成的薄膜层均匀化。

还有，在本说明书中，所谓具有瓶子形状、容器形状或管状形状

的基体的开口部意味着开口部及其周边。同样，所谓具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的主体部意味着主体部及其周边，所谓具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的底部意味着底部及其周边。

又，本发明的微波等离子体处理方法中，在具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的内部插入金属制处理用气体供给构件，使其位于等离子体处理室的中心轴上且不达到具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体底部。

这样通过沿着等离子体处理室的轴上设置金属制的处理用气体的供给构件，能够把等离子体处理室内壁作为所谓半同轴圆筒谐振系统。在该谐振系统中，从供给构件的一端到前端部之间，可以使微波的驻波模式为 TE 模式或 TEM 模式，又可以在供给构件前端部到前面的没有供给构件的区域形成 TE 模式和 TM 模式共存的状态。

又，在本发明中，最好是从等离子体处理室的侧面，具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的开口部与底部之间的位置，对等离子体处理室提供微波。

这样一来，等离子体处理室内的电场强度分布容易稳定，能够有效利用微波的能量。而且由于等离子体的状态稳定化，所以在具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体表面上形成的薄膜均匀。

又，本发明使引入微波处理室之前的微波的模式为 TE 模式或 TM 模式。

这样一来，能够高效率地将等离子体处理室变换为上述本发明的微波模式。

又，本发明中，最好是使具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体内部的真空度比具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体外部的真空度高。

这样，以具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体内部的真空度高的状态发生等离子体，电场集中于具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的壁面附近，因此能够高效率形成薄膜层。

附图说明

图 1 是本发明一实施形态的微波等离子体处理装置的概略配置图。

图 2 是本发明的微波等离子体处理装置的等离子体处理室与微波

振荡器的连接状态的一个例子的示意性概略配置图。

图 3 是本发明一实施形态的微波等离子体处理装置的等离子体处理室的概略剖面图。

具体实施形态

以下对本发明的微波等离子体处理方法使用于瓶子的内表面处理的一实施形态进行说明。作为这一实施形态中的瓶子，可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯构成的双轴延伸吹制成型瓶。

[微波等离子体处理装置]

图 1 是本实施形态的微波等离子体处理方法的实施用的装置的概略配置图。

在等离子体处理室 1 上，通过排气管 3 连接用于进行处理室 1 内的排气，使其保持减压状态的真空泵 2。又，微波振荡器 4 通过作为微波引入手段的波导管 5 连接。还有，为了把来自处理室的微波反射量调节到最小，也可以设置 3 个调谐器 6。

但是，在调谐器 6 中，只是能够强制性减小反射量，而不能使等离子体处理室 1 内部成为优异的谐振系统。还有，通过使用下述等离子体处理装置，能够使等离子体处理室 1 内部成为优异的谐振系统，即使不使用调谐器 6 等调节手段也能够进行高效率的处理。

作为微波振荡器 4，只要是能够振荡产生对处理用气体起作用、生成辉光放电的微波的装置即可，并没有特别限定，通常可以使用市售的产品。

波导管 5 是将微波振荡器 4 发生的微波高效率地传送到处理室 1 的装置，采用适合所使用的微波波长的波导管。

在这里，作为微波振荡器 4 与处理室 1 的连接形态，除了如图 1 所示通过波导管 5 将微波振荡器 4 与处理室 1 直接连接以外，还有各种连接形态。例如也可以通过同轴电缆等将微波振荡器 4 与处理室 1 加以连接。而且，通过改变同轴电缆的连接位置，可以将被引入处理室 1 之前的微波模式改变为 TE 模式或 TM 模式。

图 2 是微波振荡器 4 与处理室 1 的连接形态的一个例子。

如图 2 (a) 及 (b) 所示，可以通过同轴电缆 50 将连接于处理室 (室) 1 的波导管 5 与微波振荡器 4 加以连接。在这种情况下，处理室 1 一侧和微波振荡器 4 一侧分别具备同轴波导管变换器 51a、51b，

同轴电缆 50 与同轴波导管变换器 51a、51b 通过天线 52a、52b 连接。

而且,这时可以利用处理室 1 一侧的天线 52a 的安装位置,将引入处理室 1 之前的微波模式设定为 TE 模式或 TM 模式。具体地说,如图 2(a)所示,通过把处理室 1 一侧的天线 52a 安装于与波导管 5(同轴波导管变换器 51a)垂直相交的位置上,能够使引入处理室 1 之前的微波模式为 TE 模式。

另一方面,如图 2(b)所示,将处理室 1 一侧的天线 52a 与波导管 5(同轴波导管变换器 51a)平行地安装时,可以使引入处理室 1 之前的微波模式为 TM 模式。

还有,如图 2(c)所示,也可以使用微波振荡电源 41 代替微波振荡器 4。在这种情况下,在连接于处理室 1 的波导管 5(磁控管管脚 54)上安装的磁控管 53 上,连接从微波振荡电源 41 引出的高压电缆 53a 和加热线 53b,以此从磁控管 53 的天线传出的微波被传送给处理室 1。

于是,在这种情况下也能够与图 2(a)和(b)所示的同轴电缆的天线位置的情况一样,通过改变磁控管 53 的连接位置,能够将引入处理室 1 之前的微波模式设定为 TE 模式或 TM 模式。也就是,如图 2(c)所示,将磁控管 53 安装为与波导管 5(磁控管管脚 54)垂直相交,这样能够将引入处理室 1 之前的微波模式设定为 TE 模式。

另一方面,将磁控管 53 与波导管 5(磁控管管脚 54)平行安装(未图示)时,微波模式为 TM 模式。

如上所述进行,在处理室与波导管 5 的连接部,如图 2(a)~(c)的箭头所示,电场方向与处理室壁平行(在高度方向上)或垂直。

[等离子体处理室]

图 3 是等离子体处理室的概略剖面图。

等离子体处理室 1 由载置于基台 10 上的中空的处理室 11,位于处理室 11 上部、可装卸的上盖 12,以及作为处理对象的瓶子 13 固定用的瓶子固定装置 14 构成。在处理室 11 的侧面上连接将微波振荡器 4 振荡产生的微波传送到等离子体处理室 1 用的波导管 5。

等离子体处理室 1 形成所谓的微波半同轴圆筒谐振系统。即,利用圆筒形的处理室 11 形成等离子体处理室 1,同时在该轴上以不使其端部到达上盖 12 的状态设置导电性的处理用气体供给构件 15 的构成。

瓶子 13 利用瓶子固定装置 14 夹持开口部 131,固定于处理室 11

的轴上。在瓶子 13 的内部插入处理用气体供给构件 15。在该状态下，利用真空泵 2 将瓶子 13 的内部和外部抽成真空，从插入瓶子 13 的中心部的处理用气体供给构件 15 提供处理用的气体，从处理室 1 的侧面提供微波。

为了使处理室 1 的内部减压，在处理室 11 与瓶子固定装置 14 之间设置间隙 16，通过基台 10 与排气管 3 连接。同样，为了使瓶子 13 内部减压，设置于瓶子固定装置 14 上的排气口 142 也连接于排气管 3。

瓶子固定装置 14 位于处理室 11 的下游侧，具有把持瓶子的开口部 131 的瓶子把持部 141，减少瓶子 13 内的压力用的排气口 142，以及位于瓶子把持部 141 的正下方、覆盖着排气口 142 设置、防止微波向处理室 1 外部泄漏的微波密封构件 143。

微波密封构件 143 是能够使气体透过，不妨碍瓶子 13 内部的减压工序的，而且能够遮断微波的构件，可以使用例如由 SUS、铝、钛等构成的金属网等。

瓶子固定装置 14 连接于可升降的杆上(未图示)。在瓶子固定装置 14 上装卸瓶子 13 时，可以打开上盖 12，使杆上升，使瓶子 13(固定装置 14)移动到处理室 11 的外侧。

处理用气体供给构件 15 与处理室 11 同轴地、贯通瓶子固定装置 14 插入并位于瓶子 13 内部，通过处理用气体供给管 152 连接于处理用气体供给装置(未图示)，从而能够以规定的速度提供气体。

供给构件 15 的粗细和形状根据处理室直径、瓶子形状任意决定。

形成供给构件 15 的材料可以使用 SUS、铝、钛等金属。在瓶子 13 内表面形成化学蒸镀膜的情况下，如果使用多孔金属，则得到的薄膜层的均匀性好，也能够提高柔软性和可挠性，还能够提高生产效率，因此是很理想的。

在处理用气体供给构件 15 上形成一个或一个以上的放气用的孔，该孔的位置、大小、数目可以任意设定。

在处理用气体供给构件 15 的表面最好是形成与利用等离子体处理在瓶子 13 内表面上形成的薄膜相同种类的薄膜。

[微波等离子体处理方法]

下面对本实施形态的瓶子的处理方法进行具体说明。

将瓶子 13 固定于瓶子固定装置 14。这时，将上盖 12 从处理室 11 上移开，瓶子固定装置 14 利用杆(未图示)在处理室 11 内上升，位于

处理室 11 的上部。

在这种状态下，将瓶子 13 的开口部把持于瓶子把持部 141，然后使杆下降，将瓶子固定装置 14 配置于规定的位置上。然后，关闭上盖 12，将处理室 11 内部密封，形成图 3 所示的状态。

接着，驱动真空泵 2，使瓶子 13 内部减压，使其达到比瓶子 13 的外部的真空度高的状态。

在瓶子 13 的内部的真空度高于瓶子 13 外部的真空度的状态下使等离子体发生时，等离子体集中于瓶子 13 的壁面附近，因此能够在瓶子 13 上高效率短时间地形成薄膜层。

瓶子 13 内的减压程度只要达到引入处理用气体、然后引入微波时能够发生辉光放电的程度即可。具体地说，最好是 1~500Pa，特别是，减压到 5~200Pa 的范围，能够谋求等离子体处理的高效率化。

还有，如果是瓶子 13 内部的真空度达到比瓶子 13 外部的真空度高的状态，也可以使等离子体处理室 1 内减压。在这种情况下，采用微波即使被导入也不会发生辉光放电的减压程度，例如 1000~10000Pa。

在达到该减压状态后，从处理用气体供给构件 15 向瓶子 13 内部提供处理用气体。

处理用气体的供给量，因作为处理对象的瓶子 13 的表面积和处理用气体的种类而不同，但是例如通常对于每一个容器，最好是在标准状态下以 1~500cc/min，特别是 2~200cc/min 的流量进行供给。

在利用多种处理用气体的反应形成薄膜的情况下，可以过量地提供一种处理用气体。例如在形成硅的氧化物膜的情况下，与作为硅的来源的气体相比最好是过量提供氧气；又，在形成氮化物的情况下，以作为金属来源的气体相比，可以过量提供氮气或氨气。

接着，通过波导管 5 将微波引入等离子体处理室 1 内。引入的微波是 TE 模式或 TM 模式的微波。

通过使引入的微波为 TE 模式或 TM 模式，可以高效率地变换为图 3 中的虚线所示的等离子体处理室的微波模式。

引入的微波，使处理用气体为高能状态，为等离子体状态。等离子体化的处理用气体对瓶子 13 的内表面起作用，通过堆积在该内表面上形成被覆膜。

在本实施形态中，引入处理室 1 的微波，在等离子体处理室 1 内

形成 TE 模式的区域及 TE 模式和 TM 模式共存的区域。具体地说,在处理用气体供给构件 15 向瓶子 13 内部插入的高度以下(从瓶子开口部 131 到瓶子主体部 133 为止),电场从处理用气体供给构件 15 向处理室 11 侧壁发生在垂直的方向上。另一方面,从处理用气体供给构件前端部 151 起,在上盖下表面 121,从供给构件前端部 151 向处理室 11 的侧壁和上盖下表面 121,电场形成辐射状(图 3 中的虚线所示)。

在这里,所谓 TE 模式是指微波等离子体处理室内的驻波的状态为,电场的方向是等离子体处理室的中心轴的垂直方向,磁场的方向是平行于处理室的中心轴的方向的驻波状态。

又,所谓 TM 模式意味着微波等离子体处理室内的驻波的状态为,电场的方向是平行于等离子体处理室的中心轴的方向,磁场的方向是垂直于处理室的中心轴的方向的驻波状态。

日本特表 2001-518685 号所记载的已有的微波处理装置中,微波封闭室中的微波的驻波为 TM 模式,电场形成为与封闭室的中心轴平行。因此,瓶子内部发生的等离子体主要在平行于封闭室的中心轴的方向上受到电场的左右,所以等离子体不能够高效率地作用于瓶子壁面。

又,在与封闭室的中心轴平行的方向上具有电场强度分布,因此在瓶子的处理面上等离子体容易发生不均匀,形成的薄膜层也容易不均匀。

与此相反,在本实施形态中,如上所述,在等离子体处理室 1 内,通过形成 TE 模式的区域、以及 TE 模式和 TM 模式共存的区域,电场从位于等离子体处理室 1 的中心轴上的处理用气体供给构件 15 指向处理室 11 的壁面,因此发生的等离子体从处理室 1 的中心附近向瓶子 13 的内壁加速。因此,等离子体高效率地作用于瓶子 13,所以能够缩短处理时间。

又,由于电场在垂直于等离子体处理室 1 的中心轴的方向上具有电场强度分布,所以瓶子 13 的内壁的位置不同造成的电场强度的变化比较小。因此,瓶子 13 的内壁的等离子体是均匀的,形成的薄膜也是均匀的。

又,在上述实施形态中,也可以采用 TEM 模式代替 TE 模式。

所谓 TEM 模式,是指电场和磁场两者都是垂直于等离子体处理室的中心轴的方向的驻波状态。

在这种情况下，能够更高效地激发瓶子内壁近旁的等离子体。

微波的频率只要能够作用于处理用气体，使其发生辉光放电，就没有特别限制。但是，最好是使用工业上允许使用的频率，即 2.45GHz、5.8GHz、22.125GHz 的频率。

微波的输出因瓶子 13 的表面积、处理用气体的种类而不同。作为一个例子，是对于每一个瓶子为 50~1500W，特别是引入的微波为 100~1000W 更为理想。

又，处理时间因瓶子 13 的表面积、形成的薄膜的厚度以及处理用气体的种类而不同，因此不能够一概而定。但是，从谋求等离子体处理的稳定性方面考虑，例如每一个瓶子需要一秒钟以上的时间。从成本方面考虑最好是时间短一些。

在等离子体处理之后，停止处理用气体的供给和微波的引入，同时通过排气管 3 将空气慢慢引入，使瓶子 13 内外恢复常压。然后，打开上盖 12 使瓶子固定装置 14 上升，将等离子体处理后的瓶子从等离子体处理室 1 取出。

在本实施形态中，从瓶子固定装置 14 的上表面 144 到微波密封构件 143 的距离 D 最好是 0mm~55mm，特别是 20mm~50mm 更为理想。通过使距离 D 在这一范围内，能够使处理室 1 形成优异的谐振系统，因此微波产生的电场强度分布稳定。从而，等离子体的发生也稳定，能够提高引入的微波的能量利用效率。

又，在本实施形态中，微波的引入位置最好是从处理室 11 的侧面瓶子的开口部 131 到瓶子底部 132 之间的高度上。

特别是微波密封构件与微波引入手段的连接位置的距离 H 最好是满足下式的关系。

$$H=L-(n_2 \lambda / 2 + \lambda / 8 - 3) + \beta \text{ (mm)}$$

其中 n_2 为满足 $n_2 \leq n_1 - 1$ 的整数， λ 为微波波长， β 为具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的尺寸等引起的变动幅度，为 $\pm 10\text{mm}$ ，L 为微波密封构件与处理用气体供给构件前端部之间的距离，满足以下关系。

A. $0 \leq D < 20$ 的情况下，

$$L = (n_1 \lambda / 2 + \lambda / 8) - 3 + \alpha$$

B. $20 \leq D \leq 35$ 的情况下，

$$L = (n_1 \lambda / 2 + \lambda / 8) - (-0.060D^2 + 4.2D - 57) + \alpha$$

C. $35 < D \leq 55$ 的情况下,

$$L = (n_1 \lambda / 2 + \lambda / 8) - (-0.030D^2 + 2.1D - 21) + \alpha$$

(其中, n_1 为 1 或 1 以上的整数, λ 为微波的波长, α 为考虑具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体对电场的影响等因素的变动幅度, 为 $\pm 10\text{mm}$ 。)

上述式子是由实验结果和利用计算机程序分析的结果得到的式子。由该式子得到的 H 表示通过引入微波在处理用气体供给构件 15 上形成的电场强度分布的波节部分、即电场密度低的部分。通过在与该部分相同的高度上连接波导管 5, 可以使在处理室 1 内不消耗而通过波导管 5 逆向传播的反射波量为最小。即, 能够将引入的微波高效率地使用于处理用气体的等离子体化。

又, 由于距离 L 满足上述关系式, 能够使利用引入的微波在处理室 1 内形成的电场强度在总体上得到提高, 而且能够使电场强度分布稳定化。因此, 能够高效率地将引入的微波的能量使用于发生等离子体, 又, 由于等离子体的状态稳定而且均匀, 所以能够对瓶子内部的表面进行均匀处理。

例如在使用频率为 2.45GHz 的微波的情况下, 该微波的波长约为 120mm。在从瓶子固定装置 14 的上表面 144 到微波密封构件 143 为止的距离 D 采用 30mm 的情况下, 满足上述式子、得到稳定的等离子体发光的距离 L 的值为 $60 \pm 10\text{mm}$ 、 $120 \pm 10\text{mm}$ 、 $180 \pm 10\text{mm}$ 等。

这时的微波密封构件与微波引入手段的连接位置的距离 H 为 48mm、108mm、168mm 等。

从这些 H 值和 L 值中, 按照作为处理对象的瓶子 13 的形状、大小等, 选择使处理用气体的供给构件的前端部 151 位于尽可能靠近瓶子底部 132 的位置上的长度, 能够在瓶子 13 的全部面上形成均匀厚度的蒸镀膜, 因此是理想的方法。

例如, 在通常的容量 500mm 的瓶子容器的处理中, 距离 L 最好是 170~190mm, 对于容量 350mm 的瓶子容器的处理, 最好是 110~130mm。

又, 在本实施形态中, 波导管 5 的连接是在一处连接, 但是, 也可以在满足上述式子的 H 的位置上多处连接。

又, 从瓶子底部 132 到上盖下表面 121 为止的距离 S 最好是 5mm~150mm。通过选择这样的范围, 能够提高处理室 11 与微波的整合性, 因此能够使处理室 1 内的电场强度分布更加稳定。特别是 30mm~100mm

更加理想。

进而，处理室 1 的内径 ϕ 为 40mm~150mm 为宜。通过使处理室 1 的内径为这一范围内的数值，能够得到使电场集中于处理室 1 的中心的效果，从而更加有效。特别理想的是 65mm~120mm。

[作为处理对象的瓶子类容器]

在本实施形态中，能够处理的瓶子有例如以塑料为原料的瓶子。

作为塑料可以举出公知的热可塑性塑料，例如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚 1-丁烯或聚 4-甲基-1 戊烯等聚烯烃；乙烯、丙烯、1-丁烯或 4-甲基-1 戊烯等 α 烯烃构成的随机共聚体或嵌段共聚体等；乙烯·醋酸乙烯共聚体、乙烯·乙醇共聚体或乙烯·氯乙烯共聚体等乙烯·乙烯化合物共聚体；聚苯乙烯、丙烯腈苯乙烯共聚体、ABS 或 α -甲基苯乙烯·苯乙烯共聚体等苯乙烯系树脂；聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、氯乙烯·亚氯乙烯共聚体、聚丙烯酸甲酯或聚甲基丙烯酸甲酯等聚乙烯化合物；尼龙 6、尼龙 6-6、尼龙 6-10、尼龙 11、或尼龙 12 等聚氨基化合物；聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、或聚萘二甲酸乙二酯 (PEN) 等的热可塑性甲酯；聚碳酸酯、聚苯氧基树脂、聚乳酸等。这些树脂可以单独使用，又可以两种以上混合或多层化使用。而且，也可以是作为中间层配置氧气吸收材料或各种水分、氧气的阻挡材料的多层塑料容器。

又可以用于塑料以外的各种玻璃、陶器或瓷器；氧化铝、氧化硅、氧化钛或氧化锆等氧化物陶瓷；氮化铝、氮化硼、氮化钛、氮化硅或氮化锆等氮化物陶瓷；碳化硅、碳化硼、碳化钨或碳化钛等碳化物陶瓷；硼化硅、硼化钛或硼化锆等硼化物陶瓷；金红石、钛酸镁、钛酸锌或金红石-氧化镧等高介电常数陶瓷；钛酸铅等压电陶瓷；各种铁氧体等。

还有，本发明不限于上述实施形态，也可以使用于瓶子以外的杯子等一般容器、具有管状形状等的基体的处理。

[处理用气体]

处理用的气体根据等离子体处理的目的是可以使用各种气体。

例如，为了提高塑料容器的气体阻断性能等，使构成薄膜的包含原子、分子或离子的化合物形成气相状态，与适当的运载气体一起使用。作为薄膜的原料的化合物必须是挥发性大的化合物。

作为具体的例子，为了形成碳素膜或碳化物膜，可以使用甲烷、乙烷、乙烯或乙炔等碳氢化合物。

为了形成硅氧膜，可以使用四氯化硅、硅烷、有机硅烷化合物或有机硅氧烷化合物等。

为了形成氧化物膜可以使用氧气；为了形成碳化物膜，可以使用氮气或氨气。

又，为了进行塑料的表面重整，可以使用二氧化碳，向塑料表面引入交联结构，或使用氟气，赋予塑料表面以和聚四氟乙烯相同的特性、例如无粘着性、低摩擦系数、耐热性、耐药性。

此外，还可以使用钛、锆、锡、铝、钇、钼、钨、镓、钽、铌、铁、镍、铬或硼等的卤素化合物(氯化物)或有机金属化合物。

这些处理用气体，根据形成的薄膜的化学组成，可以使用两种或两种以上材料的适当组合。

另一方面，作为运载气体，氩气、氦气、氦气、氙气或氢气等是合适的。

工业应用性

如上所述，本发明的微波等离子体处理方法对等离子体处理室内的微波的驻波进行调整，在垂直于具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体处理面的垂直方向形成电场，并且在具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的处理面上形成大致均匀的电场强度，这样能够在具有瓶子形状、容器形状或管状形状的基体的表面上用短时间形成均匀的薄膜层。这样的微波等离子体处理方法是有益的。

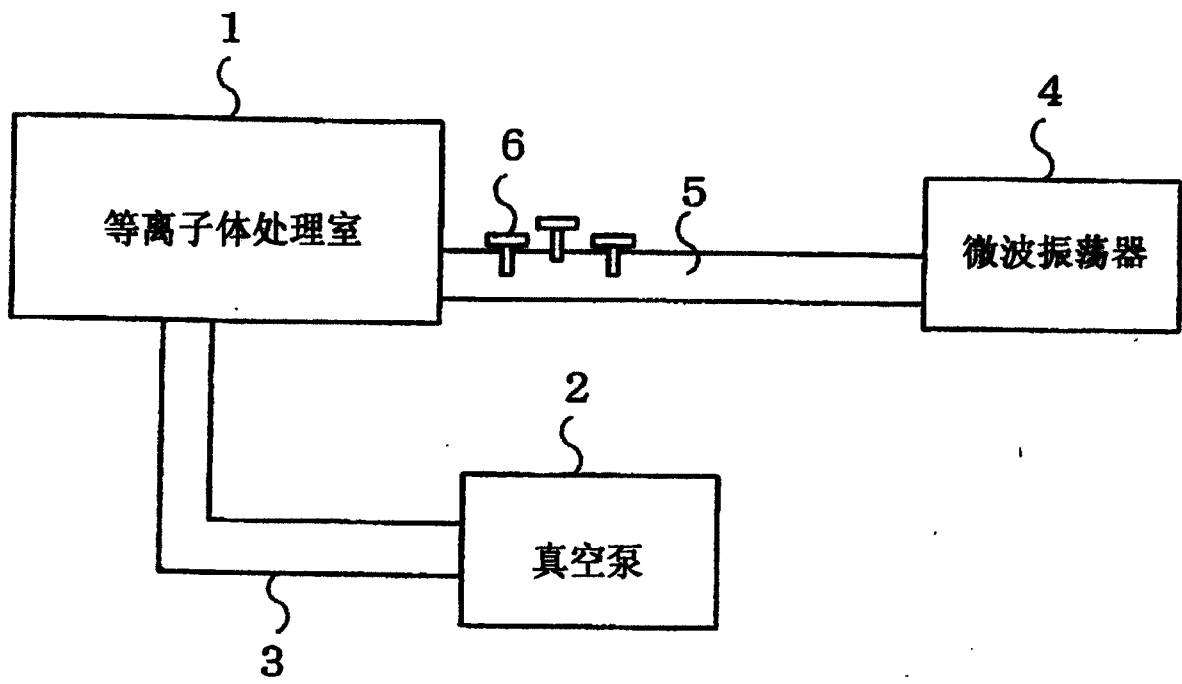


图 1

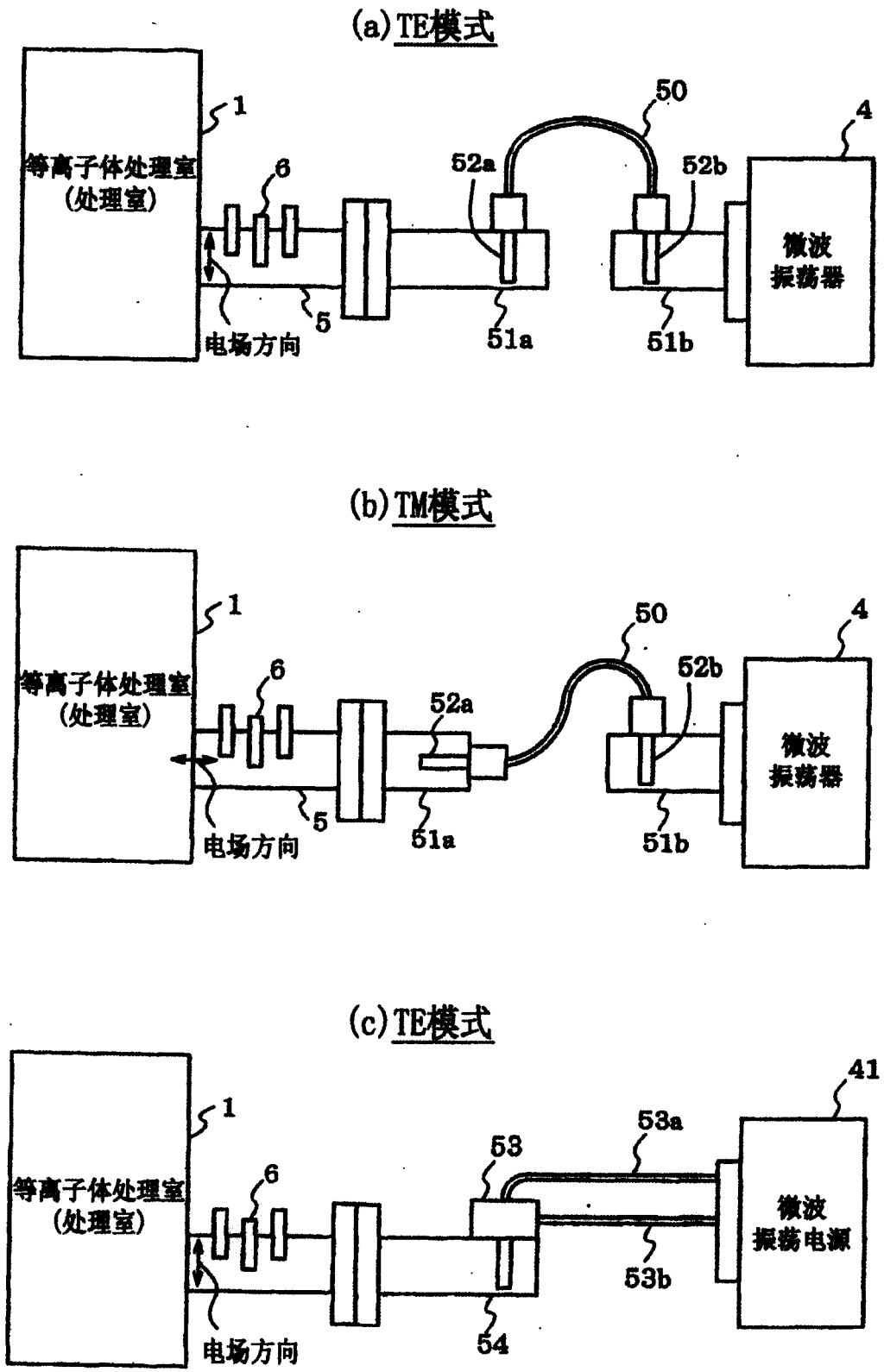


图 2

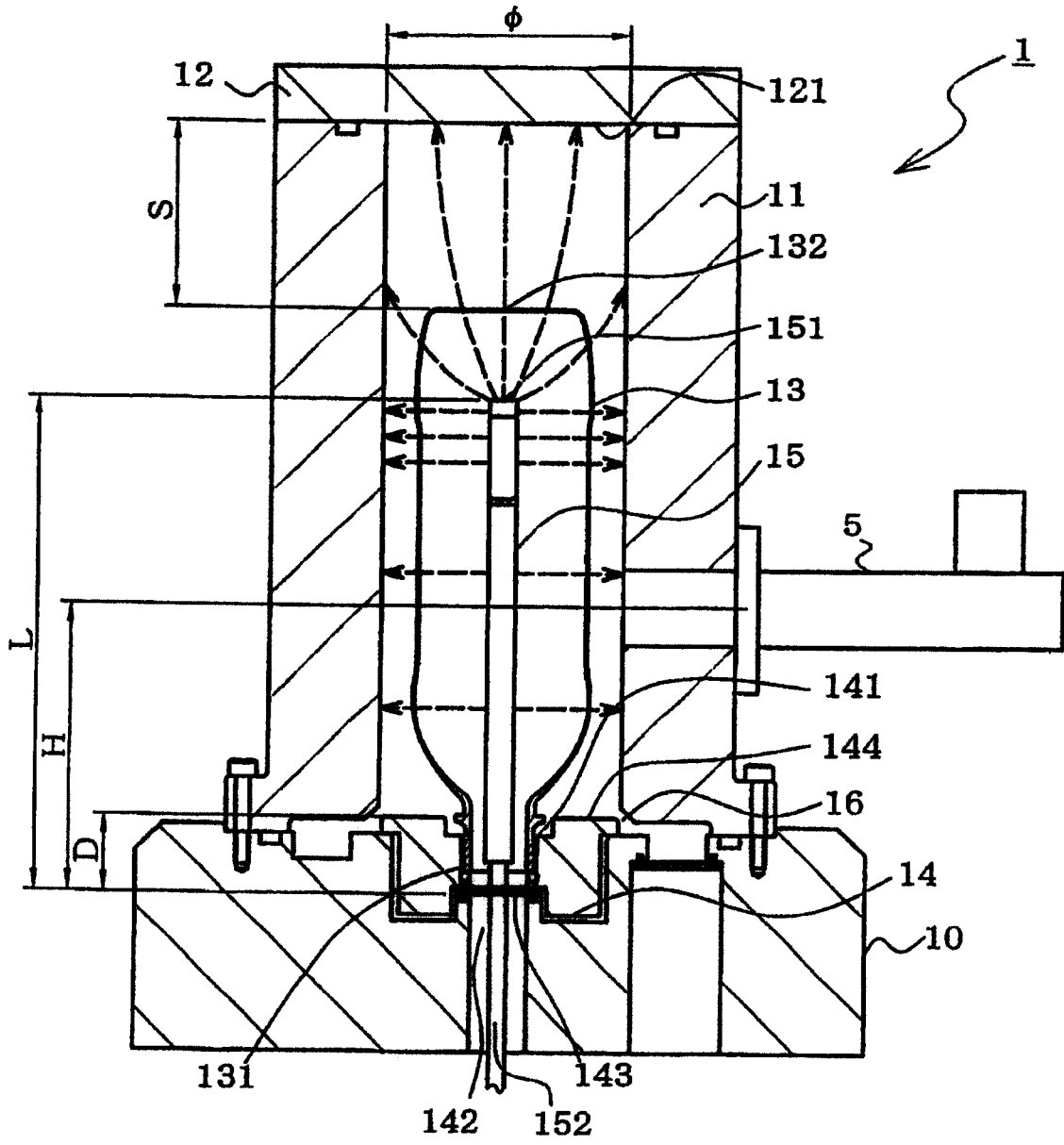


图 3