

## 包装アーカイブス

## ガラスびん並みの DLC コーティング PET ボトル

## はじめに

DLC (ダイヤモンドライクカーボン、非晶質炭素) コーティングを施した PET ボトルは、酸素透過性が容器あたり 0.001ml/day で、王冠から透過してくるレベルであり、ガラスびんに近い性能である。当初、加温飲料の麒麟ビバレッジの「生茶」(写真 1) や「午後の紅茶」の PET ボトルに採用された。現在は炭酸飲料の PET ボトルにも使用されている。最近では 1.5ℓ のワイン用にも使用され始めた。ガスバリア性とフレーバーバリア性を併せ持つ DLC コーティング PET ボトルは、開発開始から 20 年、市場にでてから僅か 6 年しか経過していないが、その開発の背景、研究開発の歴史、生産機の開発等を紹介したい。



写真 1 加温飲料の生茶

## 1. 開発の背景

1980 年前後からビール業界では容器戦争が始まった。リターナブルのガラスびんからワンウェイのアルミ樽、金属缶、広口びんが増えた。1981 年にビール用に PET 樽が上市された。1982 年には清涼飲料用として PET ボトルが認可された。益々、PET 容器の面白容器が各社の競争になった。麒麟ビール (以下「麒麟」) は、後発メーカーとして、ビール用に PET 樽を 1984 年上市した。品質保護のために MXD6 ナイロンをドライブレンドして、ガスバリア性を 2 倍向上させた。又、メーカーから小売店まで配送は低温流通システムを採用したが、末端小売店での低温保管は難しく、常温に保管された。従って、品質的には不十分であった。

麒麟は 1945 年以前から、ビールびんや王冠などの包装容器をメーカーとして内製してきた。容器戦争が一段落後、1985 年に 21 世紀 (2000 年) に向けての「21 世紀の容器包装の展望プロジェクトチーム」を発足させた。21 世紀の包装に向けて、次世代技術について、物真似でない・世界があつと驚くもの・オンリーワン技術というコンセプトを掲げた。容器については、ビールびん軽量化とガラスびん並みの性能 (ガスバリア性、リターナブル性) を持つプラスチックボトルの実用化の二つに絞り込んだ。

## 2. 研究開発の歴史

ビールびんの軽量化は、熱 CVD による 60~100nm 厚みの酸化せず薄膜コーティングで 20% 強の軽量化を達成し、1993 年に北海道の

## 包装アーカイブス

函館市場に「軽量リターナブルびん」<sup>1)</sup>として導入し、その後、全国展開した。これについては別途アーカイブス原稿としてまとめた。

1984年当時、PETボトルやアルミ缶蓋のカビ臭付着やポリエチレンパッキン使用王冠の灯油臭、液体紙容器の最内面のポリエチレンによる中味フレーバーの収着等が問題になっていた。そこでプラスチックボトルについてガスバリア性とフレーバーバリア性の向上のための評価や開発を行った。

### (1) PETボトルの外面にアルミ蒸着<sup>2)</sup>

PETボトルの外面にアルミ蒸着して酸素バリア性をかなり向上させたが、ビールの保存性は向上しなかった。何故なら、外部からの酸素の侵入を抑えても、PETバルク中に存在する酸素でビールが酸化されるからである。従って、ビール容器の場合、内面にコーティングする必要があることが判った。

### (2) PANボトルやPENボトルでも薬品残存<sup>2)</sup>

PAN(ポリアクリロニトリル/スチレン)ボトルは、1980年代後半にビール用のリターナブル容器として上市された。又PETボトルよりガスバリア性のあるPEN(ポリエチレンナフタレート)を用いてボトルを試作した。PANボトルやPENボトルの酸素バリア性は、PETボトルの約5倍であり、常温保管では精々1カ月程度で、ガラスびんにくらべて品質が低下した。これらのボトルにカビ臭のジオスミン(geosmin)、灯油や農薬のマラソンを添加保存したところ、熱アルカリ洗浄後、水洗してもPANボトルとPENボトル共に臭いが残

っていたため、リターナブル用としては不十分と考えた。

### (3) PANボトルの内面にプラズマ重合<sup>2)</sup>

ドイツのアーヘン工科大のプラズマ研究レポートを参考にして、プラズマ重合を試みた。

ポリアクリロニトリル70%とポリスチレン(PS)30%共重合体のPANボトルを使用して、プラズマ重合によってボトル内面にガラスに近い性質のポリアクリロニトリル100%のコーティングを形成させる実験を静岡大学稲垣訓宏教授に依頼した。しかし、モノマーがプラズマで分解し、CとNの種々な化合物が生成した。毒性評価は概して簡単であるが、CとN化合物の安全性評価は非常に難しかったため、プラズマ重合を断念した。

## 3. DLCボトルの開発

### (1) 開発担当者の選定

一般的に中堅社員に難しいテーマを与えると、いろいろ調査をして出来ない理由を並べるので、開発プロジェクトチームから除外した。1990年、大学でガスバリアの研究してきた新入社員に「PETボトルの内面に超ガスバリア膜のコーティング」というテーマを与えた。具体的には、フレキシブル性のある**Something New**のガスバリア素材を探索してコーティングすることであった。ビールびんの軽量化についても、数年前に新入社員にテーマを与え、成功事例を挙げ開発担当者を激励した。

包装アーカイブス

(2) DLC ボトルの開発

周期律表から炭素に着目した。炭素の形状は、一次元としてカルビン系、二次元として黒鉛系 (Graphite)、三次元としてダイヤモンド系 (Diamond) がある。1985 年には零次元の  $C_{60}$  のフラーレン系が発見された。

Diamond Like Carbon (ダイヤモンド状炭素、DLC という) とは、二次元と三次元の構造 (図 1) を併せ持つものであり、高硬度、耐摩耗性、低摩擦係数等の特長があり、切削工具、軸受け部品等の機械部品、磁気テープ及びハードディスクドライブの磁気ヘッドおよびメディアに利用されているものである。

DLC は、1970 年代にダイヤモンド合成の過程で失敗例として初めて報告されたが、その後長く注目されなかった。1980 年代になり、日本の旧科学技術庁無機材質研究所での佐藤洋一郎博士らの研究をはじめとして、徐々に、ダイヤモンドに近い硬さ、潤滑性、耐摩耗性が注目されるようになった。1990 年代には工具、

ハードディスク、磁気テープへの応用が進みつつある状況であったが、ガスバリア性、耐化学性については、未だ殆ど知られていない状況であった。

キリンの開発チームは DLC コーティングした PET フィルムを試作してそのガスバリア性を確認した後、DLC ボトルを成膜するために、サムコインターナショナル (現:サムコ) の助力を得て、フィルム用 DLC コーティング実験機をボトルの内面にもコーティングできるように改造し、PET ボトルにガスバリア性を改善する試行錯誤の実験を行った。その結果、キリンは、世界で初めてのプラズマ CVD を利用して DLC を内面にコーティングしたハイガスバリア PET ボトルの開発に成功し、1994 年基本特許<sup>3, 4)</sup> をサムコと共同して出願すると共に 1997 年春に国際会議<sup>5)</sup> で公表した。その頃、3 本取りの実験機を社内で製作し、700ml PET ボトルで DLC コーティングボトルを作成できるようになっていた。

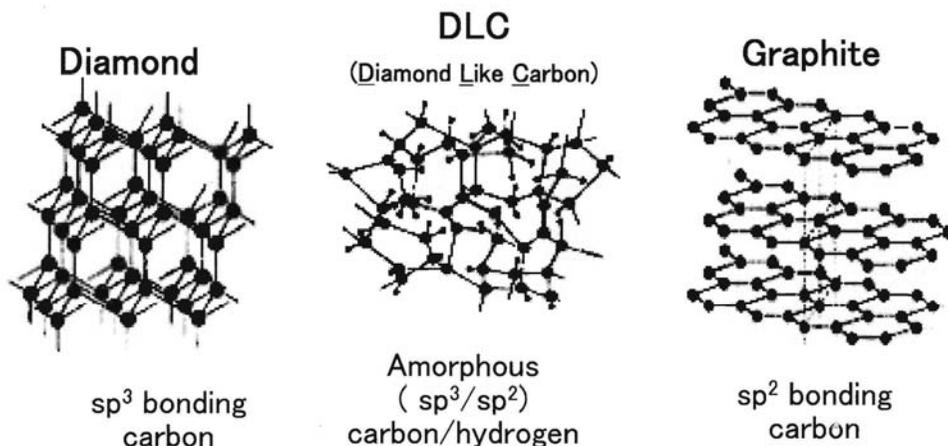


図 1 DLC の構造

## 包装アーカイブス

DLC膜の評価は、化学物質の吸着防御性については九州大学箴島豊教授（当時）、ガスバリア性については明治大学仲川勤教授（当時）に依頼した。

(3) DLCコーティングユニット（図2）と成膜プロセス

- ① PETボトルと相似した形状の金属製のチャンバー内にPETボトルを収納する。
- ② 内部を約0.1torrに真空にする。
- ③ ガス導入管から炭化水素ガス（アセチレン等）を供給する。
- ④ この段階でチャンバーに高周波電力（13.56MHz）を印加すると炭化水素ガスがプラズマとなり、成膜する活性を持った電子、イオン、ラジカル等に分解される。プラズマ中のイオンはチャンバー内表面上に形成される自己バイアス電位に

誘引されるかたちでPETボトル表面に衝突する。

- ⑤ その結果、イオンとラジカルが協奏的に作用し、PETボトルの表面上に均一且つガスバリア性の高いDLC膜が形成される。

(4) 三菱商事プラスチックへ独占的通常実施権

1998年にキリンは三菱商事プラスチックに独占的通常実施権を与え、開発の主体は三菱商事プラスチックに移った。実験機をH社に移設して研究開発を進めた。原料ガスはアセチレン、成膜時間10秒、ガスバリア性能は10倍程度になった。一方、DLC膜の評価について、慶応大鈴木哲也助教授（現、教授）、臭気物質透過について東京水産大石川雅紀助教授（現神戸大教授）に依頼した。低温プラズ

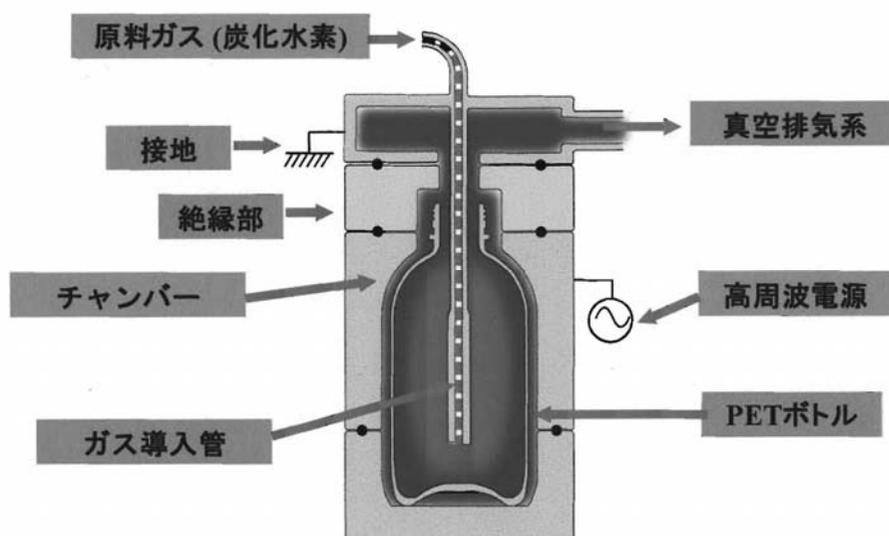


図2 DLCコーティング装置の模式図

## 包装アーカイブス

マ化学反応には、北海道大長田義仁教授に指導を仰いだ。又、7、8社の内外真空メーカー等と共同開発先を探索した。その中の一つが(株)ユーテックであった。

### (5) 競合他社

フランスのSIDEL社の量産システム(ACTIS)が開発された<sup>6)</sup>。能力は20本取りで10,000本/時であった。H社が装置を導入し、2001年に加温飲料として、I社より上市された。

SIDELの装置は、マイクロ波(2,450MHz)を使用しており、マイクロ波の波長は122.4mmであるため1.5ℓ以上の大型ボトルには難点がある。キリンのDLCは、高周波(13.56MHz、波長22m)を使用しているので、大型ボトルにも対応が出来る。又、自己バイアス電圧により膜の密着性も良い。又、マイクロ波発生源であるマグネトロンと比較して高周波電源の寿命が非常に長いという特長がある。

## 4. 小型成膜機の製作

### (1) 蒸着機メーカーと共同研究

1999年、三菱商事プラスチックは蒸着機器メーカーである千葉県流山市の(株)ユーテックと共同研究を開始した。この会社は、ハードディスクのヘッドおよびメディアに対して、膜厚3nmのDLCコーティング技術を持っており、現在では、世界中のHDDメーカーがこの技術を採用している。ユーテックの創業は、1992年。僅か社員数30名の

ベンチャー企業であった。

最初に3本取りの実験機での成膜テストを行い、それと並行して新しいコーティング機を試作して、成膜条件を決定した。研究開発部として、小林氏(現、HOYA)、早川氏他が行い、成膜圧力、ガス流量、高周波出力、成膜時間を因子として膜厚を測定した。膜厚の測定は三菱商事プラスチックの竹本氏が担当した。

成膜条件がほぼ決定した後、DLCボトルについて、三井化学分析センターへ酸素透過度の測定を依頼した。Moconによる酸素透過度の測定は、一般的に1~2週間を要するが、結果を早く知るために、72時間後のデータを採用した。

試料を1本作成するのに約2分間で、20種類の試料作成は1時間以内で済んだ。

測定費用は1本5万円で、20本依頼すると100万円かかり、72時間後のデータでも結果が出るのに5週間以上かかった。前の結果が出て次の試料作りにかかった。時間と費用の観点で分析試料数を絞り込んだ。膜の厚みが厚くなれば酸素透過度が少なくなることが予想されたが、予想に反したことが度々あった。スカスカの膜を厚く付けても酸素透過度は低下しなかった。如何に緻密な膜を付けるかがポイントになった。

ある時期から、外部の分析依頼では費用もかかるので、Moconを購入しユーテック社内での分析を始めたが、時間のかかることは変わりなかった。開発を迅速に進めるためには迅速なガスバリアの評価技術がどうしても必要であった。明治大学の仲川勤教授の示唆により質量分析計を使用することにした。社内

## 包装アーカイブス

で四重極質量分析計を使用したガス透過試験機を試作して、PET ボトルを真空引きしてガス透過度を測定したが、72 時間経ても水ばかりが検出され、酸素の検出に至らず断念した。その後、大気圧イオン化質量分析器（Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer、以下 APIMS）に遭遇した。APIMS は、GCMS より 3~4 桁高感度で、しかも水分除去の為に Molecular sieb を使用していた。APIMS を使用し 3 時間で測定できる迅速酸素透過度測定法を確立した。これを契機に開発が急速に進んだ。

### (2) バッチ式小型成膜機の製作

技術課題は、大きく分けて 3 つあった。

- ① 成膜速度を 10 秒から 1~3 秒に上げること。フェライト磁石、サマリウムコバルト磁石、ネオジム磁石によって成膜速度を向上できたが、膜質は、スカスカで緻密でなかった。最終的には、成膜圧力、ガス流量、高周波出力等の組合せによって解決できた。
- ② 口元にプラズマが集中し、胴部以上に黒く着色するので、口元のプラズマをコントロールすること。放電が不安定にならないように種々な防着筒を試作し、解決することが出来た。
- ③ 内部電極の汚れによる放電の不安定を解決すること。この項については後述する。

成膜圧力、ガス流量、高周波出力の因子について詳細な実験を行い、成膜条件を決定した。成膜条件を基に、荒木氏、川邊氏が装置

設計を行った。研究開発担当と装置設計担当のチームプレーは順調だった。

2000 年 4 月に HBB-8 の小型成膜機（能力 1,500 本/時）を完成させ、多数の容器メーカー等を招いて DLC 成膜機械の展示会を小諸市で開催した。

2002 年 1 月には、PNS-8（能力：2,000 本/時）を製作した（写真 2）。この機種は内部電極を加熱により汚れを除去するものであった。約 14 社に展示紹介したが装置販売には至らなかった。

2004 年 5 月 PNS-4MP（能力：1,000 本/時）を M 社へ納入した。本装置で DLC コーティングされた容器は「焼肉のたれ」として関西圏で販売されている。

バッチ式装置は能力が低く、清涼飲料容器メーカーのニーズを満足させ得なかった。

Y 社向けとしてバッチ式装置（能力：2,200 本/時×5 機）の開発に着手したが、装置のコンパクト化を要求され断念した。

そこで大型ロータリ式装置の開発を行うことを決め、飲料充填装置設計技術者の元三菱重工の高木氏の応援を得た。成膜ユニットの構造設計、高周波出力分配方式、容器の給排出方法、品質管理方法に関する検討を行い、2001 年に PNS-R032（能力：13,000 本/時）の基本設計を完了した。しかし、ユーテックではロータリ方式装置の製作並びに保証する事が難しく、装置製作には至らなかった。

大型量産機のためには、どうしても放電の安定性を確保する必要があった。内部電極の汚れによる放電不良の解決のため、内部電極の金属材質の検討、汚れ除去の為に酸素プラ

包装アーカイブス

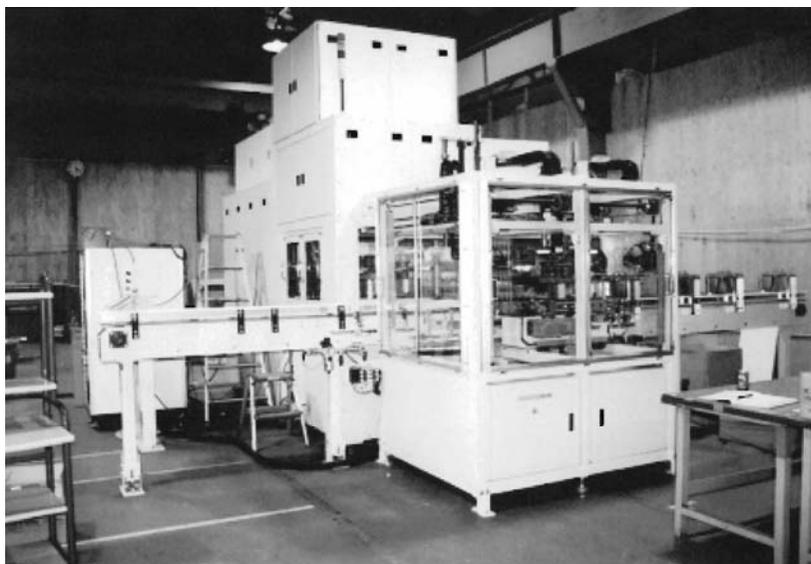


写真 2 PNS-8 バッチ式成膜機(2号機)

ズマ法、加熱法、ふき取り法等を検討した。最終的には、ロータリの実験機 PNS-8SR を使用して、内部電極のエアブローによるクリーニング評価実験を行い、26,000 回の連続運転が可能であることを確認した。従って、少なくとも 1 日 (24 時間) の連続稼働の目途が立った。

DLC ボトルの量産では、DLC ボトルのバリア性能に影響を与える PET ボトルの水分含量<sup>7)</sup> のコントロールに注意した。

(3) 三菱商事プラスチックによる FDA (Food and Drug Administration、米国連邦食品医薬局) の申請と認可

DLC ボトルの FDA 認可取得のため、DLC 膜の化学構造、密度、溶出試験のデータを取った。密度については、RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) / ERDA (Elastic

recoil detection analysis) 法、X 線反射率測定法、ピクノメーター法等測定原理の異なる分析方法で行い、ほぼ同じ値を得た。

DLC 膜の安全性を評価のために、溶出試験をオランダの TNO Nutrition and Food Research へ評価を依頼した。先方からは 10g 以上の試料提出が要求された。1,500 本/時の成膜機で厚めにコーティングし、1 日 22 時間稼働、7 日間で DLC コーティング PET ボトルを製造した。DLC ボトルを手で押しつぶし、DLC 粉末を得た。この作業は非常に大変であった。

TNO の溶出試験評価に先立ち、かなりの費用をかけて東レリサーチセンターで予備分析を行った。日本ではあまり定常化されていないが、TNO では溶出試験の分析精度をチェックするために予め複数回の回収率実験が行われた。試験方法の確認後、当該試料について

## 包装アーカイブス

繰り返し3回の分析が行われた。TNOの評価報告書の全33頁分をFDAに付属資料として、提出した。

FDAへ上市前「食品接触物質の届出」(Food Contact Notification)を2001年8月に行い、FDAから2002年1月にFCN00185として受理された。膜厚は40nm以下でレトルトを除く全ての食品に適用するものである。

尚、リサイクル適性については、PETボトルリサイクル推進協議会の自主ガイドラインでAを取得した。

### 5. 大型量産機の開発

#### (1) 大型ロータリ式成膜機

ユーテックでのロータリ式成膜機的设计完了とほぼ同時期に、キリン並びに三菱重工業(株)のトップ対談にて、両社の技術を利用

した装置製作を行う事が決定され、三菱重工業(株)との装置開発へと進んだ。具体的には、2002年から三菱重工業(株)(その後、三菱重工食品包装機械株が事業を引継ぐ)が開発に加わり、キリン、三菱商事プラスチック、ユーテックの4社の共同開発体制になった。三菱重工業のメンバーは、名古屋の産業機器事業部の食品包装機械部門を主体に、横浜の先進技術研究センター、名古屋、高砂、広島、長崎の各研究所、他事業部門の精鋭メンバーが協力した。ユーテックが量産機設計に必要な成膜条件の仕様を提示した。

又、ロータリの実験機PNS-8SRを使用して、部品等の耐久性テストを評価して、量産機的设计に寄与した。開発から僅か2年で大型ロータリ機のDLC33(能力:0.5lの18,000本/時)を完成することができた(図3、図4)。

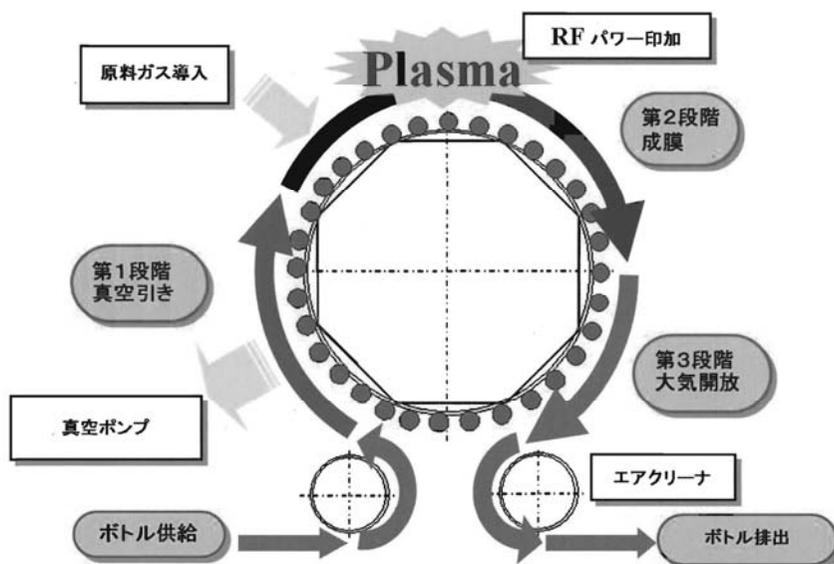


図3 ロータリコーティング工程<sup>8)</sup>

包装アーカイブス

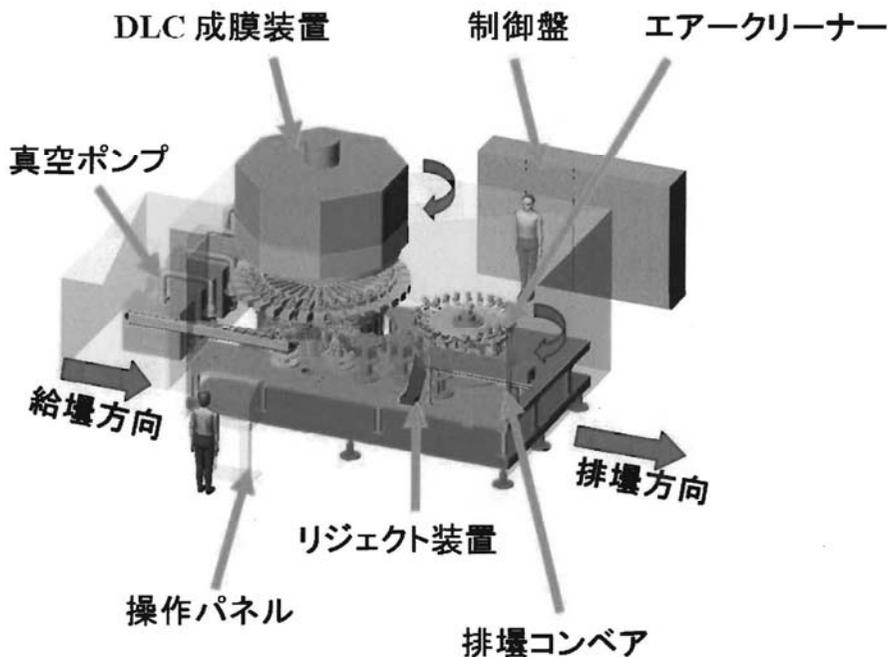


図4 装置外観図<sup>8)</sup>

ロータリの工程として、回転テーブル上でPET ボトルが給びんされ、真空引き、プラズマ生成（成膜）、大気開放、エアクリーナ後、排びんされる。1周6秒、成膜時間2秒、膜の厚みは10-30nmである。

2004年8月にはY社において稼動を開始した。同年10月には、キリンビバレッジの加温飲料「生茶」が上市された。その後、自動販売機対応で「午後の紅茶」に採用された。現在は、炭酸飲料容器として採用されている。

この大型機は、2005年に、「PET ボトル DLC（ダイヤモンド・ライク・カーボン）バリア膜の高速・高バリア成膜技術」として、日本機械学会技術賞を受賞した。

(2) DLC コーティング PET ボトルの特長  
DLC コーティングにより、PET ボトルの酸素ガスバリア性はコーティングする前に比べて 10~30 倍程度向上することが認められている。又、炭酸ガスバリア性についても 10 倍以上の向上がある。更に、香味の収着について炭素数の違いの要因で評価すると、C6、C8、C10 のエステル類やアルデヒド類では 3~6 倍、アルコール類では 20 倍以上のフレーバーバリア性が向上したとしている<sup>9)</sup>。これによりガラスびんに匹敵する中味の品質保護性が期待される。

酸素吸収材等をサンドイッチ構造にした多層ボトルでは、酸素バリア性はあるが、炭酸ガスバリア性、フレーバーバリア性は

## 包装アーカイブス

無い。

### 今後の課題

米国の大手飲料メーカーからは、ガスバリア性能は2~3倍でよく、成膜コストを下げたいというニーズがある。今後装置仕様を見直し、コスト削減を行っていく必要がある。

又、成膜に伴って内部電極や排気側装置に炭素粉が発生するので、メンテナンスが必要である。排気室の容量を大きくしたり、絶縁体の厚みを厚くすることで炭素粉の発生は少なくなる<sup>10)</sup>。又、13.56MHzの高周波と比べて1MHzの低周波を使用すると、炭素粉の発生が少なく<sup>11)</sup>、メンテナンスが簡単になる。この機種の販売が望まれる。

### 引用文献

- 1) 中川学、第2回日本包装学会年次大会要旨集、p.64-65 (1983)
- 2) 鹿毛剛、飲料における異臭付着と香り収着、全国清涼飲料工業会編、ソフト・ドリンク技術資料、160、p.91-109 (2010)
- 3) キリンビール、サムコインターナシヨナ

ル：特許 2788412 号

- 4) キリンビール：特開平 8-53116
- 5) E. Shimamura, K. Nagashima, A. Shirakura: Proc. 10<sup>th</sup> IAPPRI World Conf. on Packaging, p. 251 (1997)
- 6) 岡田学、ビバレッジジャパン、217、p. 55-57 (2000)
- 7) 特開 2005-36260
- 8) 上田敦士ら、ペットボトル用高速・高バリア DLC コーティング装置、三菱重工技報、42、p. 42-43 (2005)
- 9) 吉村憲保、山崎照之、白倉昌、第12回日本包装学会年次大会発表スライド (2003.6.25)
- 10) 特開 2007-113052
- 11) 特開 2008-88472

鹿毛技術士事務所 鹿毛 剛  
執筆者は、元キリンビール(株)その後、三菱商事プラスチック(株)の包装技術顧問でFDAの申請、小型の成膜機の開発、量産機に向けての成膜条件の仕様決定に携わった。  
以上