



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I499505 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：099123473

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/06 (2006.01)****B32B27/16 (2006.01)**

(30)優先權：2009/07/17 日本

2009-169014

2009/09/09 日本

2009-207775

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：高木斗志彥 TAKAKI, TOSHIHIKO (JP)；福本晴彥 FUKUMOTO, HARUHIKO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

US 2002/0014298A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：40 項 圖式數：5 共 51 頁

(54)名稱

疊層體及其製造方法

LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種疊層體及其製造方法，該疊層體包含：基材；及含矽膜，在該基材上形成；該疊層體之特徵在於：該含矽膜包含矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域，在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對在基材上形成之聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性，藉此形成該氮高濃度區域。

This invention provides a laminate and the manufacturing method thereof. The laminate includes a substrate and a silicon-containing film formed on the substrate. The silicon-containing film includes a high concentration nitrogen-containing region constituted by silicon atoms and nitrogen atoms, or by silicon atoms, nitrogen atoms and oxygen atoms. The high concentration nitrogen-containing region is formed by irradiating energy line onto a polysilazane film formed on the substrate in a substantially oxygen-free or steam-free atmosphere so as to modify at least part of the film.

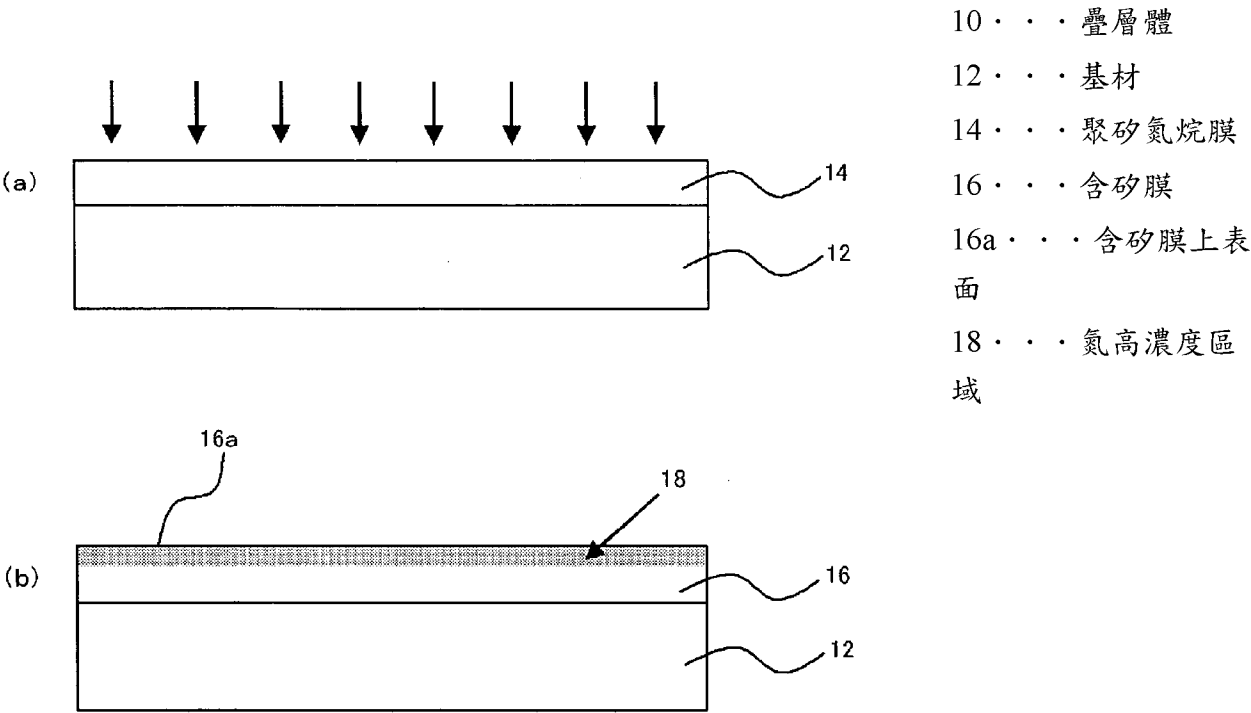


圖 1

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99123473

※申請日：99.7.16

B3>B 27/56 (2006.01)

※IPC 分類：27/16 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

疊層體及其製造方法

LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明提供一種疊層體及其製造方法，該疊層體包含：基材；及含矽膜，在該基材上形成；該疊層體之特徵在於：該含矽膜包含矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域，在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對在基材上形成之聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性，藉此形成該氮高濃度區域。

三、英文發明摘要：

This invention provides a laminate and the manufacturing method thereof. The laminate includes a substrate and a silicon-containing film formed on the substrate. The silicon-containing film includes a high concentration nitrogen-containing region constituted by silicon atoms and nitrogen atoms, or by silicon atoms, nitrogen atoms and oxygen atoms. The high concentration nitrogen-containing region is formed by irradiating energy line onto a polysilazane film formed on the substrate in a substantially oxygen-free or steam-free atmosphere so as to modify at least part of the film.



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10~疊層體

12~基材

14~聚矽氮烷膜

16~含矽膜

16a~含矽膜上表面

18~氮高濃度區域

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於疊層體及其製造方法。

【先前技術】

近年來，隔離氧或水蒸氣等氣體之透明氣體阻隔材料不僅用於係以往主要用途之食品、醫藥品等包裝材料用途，亦用於如液晶顯示器之平面顯示器(FPD)或太陽電池用構件(基板、背板等)、有機電致發光(有機 EL)元件用撓性基板或封裝膜等。此等用途中，要求有非常高的氣體隔離性。

目前，採用於一部分用途之透明氣體阻隔材料係藉由電漿CVD法、濺鍍法、離子鍍膜法等乾式法與溶膠凝膠法等所代表之濕式法製造。兩方法中任一者皆係使顯示有氣體阻隔性之矽的氧化物(二氧化矽)沉積於塑膠基材之方法。與乾式法不同，濕式法不需大型設備，且不影響基材表面粗度，亦無法形成微孔，故作為以再現性佳之方式獲得均一的氣體阻隔膜之方法受到注目。

作為如此之濕式法之一，已知如非專利文獻1，將塗佈於基材之聚矽氮烷膜轉化為二氧化矽之方法。眾所周知，聚矽氮烷在氧或水蒸氣存在下藉由加熱處理(150~450°C)經氧化或是水解、脫水聚縮合會轉化為氧化矽(二氧化矽)。然而，此方法中有形成二氧化矽需長時間之問題點，及基材暴露在高溫下基材不免劣化之問題點。

另一方面，專利文獻1及專利文獻2中揭示有一方法，於基材塗布含有聚矽氮烷之塗布液以形成聚矽氮烷膜，接著，對聚矽氮烷膜施以作為適當電漿氣體種類使用空氣或氧氣，一般稱為電漿氧化法以電漿進行之氧化處理。經記載藉由此方法，可在低溫且相對較短之時間內轉化聚矽氮烷膜為二氧化矽。

然而，專利文獻1之無機高分子層係為賦予金屬蒸鍍層黏接性、基材之化學穩定性，作為基材與金屬蒸鍍層之中間層而設置。

因此，如專利文獻 1 之發明不會對聚矽氮烷層本身賦予氣體阻隔性。且如專利文獻 1 之實施例所記載，係作為電漿種而使用空氣，一般稱為電暈處理之方法時，所得之無機高分子層中未出現充分的氣體阻隔性。且亦有抗磨性不良好之問題點。

專利文獻 2 之發明係關於藉由對聚矽氮烷膜進行電漿處理製作氣體阻隔性薄膜之方法，詳細而言，係關於藉由如前述之氧電漿處理製作氧化矽(二氧化矽)膜之技術。FPD 或太陽電池用構件、有機 EL 元件用撓性基板、封裝膜之用途中所要求之氣體阻隔性係以氧化矽(二氧化矽)膜單體實現困難之等級。因此，為特別用於此等用途，同文獻所記載之薄膜其氣體阻隔性尚有改良餘地。

如此，專利文獻 1、2 所記載之氣體阻隔性薄膜中，就相對於氧及水蒸氣之氣體阻隔性或抗磨性而言依然有應解決之課題。

且塑膠製眼鏡鏡片等中使用二甘醇雙烯丙烯碳酸酯樹脂或聚硫胺甲酸酯樹脂等高折射率樹脂。此高折射率樹脂有抗磨性低，表面亦刮傷之缺點。因此，進行於此表面設置硬塗膜之方法。且因相同理由，在用於文字處理機、電腦、電視等各種顯示器、液晶顯示裝置之偏光板表面、相機用觀景器鏡片等光學鏡片、各種儀表蓋板、汽車、電車等窗戶玻璃表面上亦需硬塗膜。為對如此之硬塗膜賦予高折射率，主要使用使用添加有超微粒子之二氧化矽溶膠及有機矽化合物之塗佈液。

然而，如此之塗佈液中，為抑制產生干涉條紋，需使基材與塗佈膜之折射率配合。此時，需對應基材種類自眾多添加微粒子中選擇最適者。且抗磨性尚有改良餘地，為賦予抗磨性需數 μm 以上之膜厚。

另一方面，專利文獻 3 中記載有一方法，塗布全氫聚矽氮烷或其變性物於基材後，在真空下以 600°C 以上的溫度鍛燒，以形成氮化矽薄膜。經記載如此形成之氮化矽薄膜耐磨耗性、耐熱性、耐蝕性、耐化性優異，且具高折射率。

然而，專利文獻 3 之技術於以下點尚有改善餘地。

專利文獻 3 所記載之方法需以 600°C 以上之高溫鍛燒聚矽氮

烷膜。因此，氮化矽膜係設於光學構件表面時光學構件本身暴露在高溫下，故同文獻所記載之方法無法應用於要求精密性之光學用途。另一方面，以 600°C 未滿之溫度對聚矽氮烷膜進行加熱時，其會轉化為低折射率之二氧化矽，無法獲得高折射率膜。且專利文獻 3 所記載之方法難以對應用途任意控制折射率。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】日本特開平 8-269690 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2007-237588 號公報

【專利文獻 3】日本特開平 10-194873 號公報

【非專利文獻】

【非專利文獻 1】「塗裝與塗料」，569 卷，11 號，27~33 頁(1997 年)

【非專利文獻 2】「Thin Solid Films」，515 卷，3480~3487 頁，作者：F. Rebib 等(2007 年)

【發明內容】

依本發明可提供一種疊層體，包含：

基材；及

含矽膜，形成於該基材上；

該疊層體之特徵在於：

該含矽膜包含矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域，

在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對在基材上形成之聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性，藉此形成該氮高濃度區域。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該氮高濃度區域以 X 射線光電子能譜術所測定，以下述式子表示之氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，1 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該氮高濃度區域以 X 射線光電子能譜術測定，以下述式子表示之氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，0.5 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(矽原子之組成比+氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該含矽膜其折射率在 1.55 以上。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該氮高濃度區域內以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比在 1~57 原子%之範圍內。

依本發明之一實施形態，該疊層體中遍及該含矽膜全面形成該氮高濃度區域。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該氮高濃度區域其厚度在 0.01 μm 以上 0.2 μm 以下之範圍內。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該含矽膜內以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比中，該含矽膜之上表面側高於其他面側。

依本發明之一實施形態，該疊層體以 JIS K7129 測定，該含矽膜膜厚 0.1 μm ，40 $^{\circ}\text{C}$ ，濕度 90%時水蒸氣穿透度在 0.01g/m²·day 以下。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該能量線照射係藉由照射電漿或照射紫外線進行。

依本發明之一實施形態，該疊層體中進行該電漿照射或紫外線照射時，作為照射氣體使用非活性氣體、稀有氣體或還原氣體。

依本發明之一實施形態，該疊層體中作為該氣體種類係使用氮氣、氫氣、氬氣、氦氣或此等之混合氣體。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該電漿照射或紫外線照射係在真空下進行。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該電漿照射或紫外線照射係在常壓下進行。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該聚矽氮烷膜係選自於全氫聚矽氮烷、有機聚矽氮烷及此等之衍生物所構成之群組其中 1 種以上。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該基材係樹脂薄膜。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該樹脂薄膜係由選自於聚烯烴、環狀烯烴聚合物、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚合體、聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醯亞胺、聚醚砜、聚丙烯、聚芳酯及三醋酸纖維素所構成之群組其中至少 1 種以上之樹脂所構成。

依本發明之一實施形態，該疊層體在該含矽膜上表面或該基材與該含矽膜之間更包含蒸鍍膜。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該蒸鍍膜作為主成分包含選自於 Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、Zr 及 Sb 所構成之群組其中 1 種以上之金屬的氧化物或氮化物或氧氮化物。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該蒸鍍膜藉由物理性蒸鍍法(PVD 法)或化學性蒸鍍法(CVD 法)形成。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該蒸鍍膜其厚度在 1nm 以上 1000nm 以下之範圍內。

依本發明一實施形態，上述疊層體中上述含矽膜其厚度在 0.02 μ m 以上 2 μ m 以下之範圍內。

依本發明一實施形態，上述疊層體中，上述氮高濃度區域包含氮化矽及/或氮氧化矽。

依本發明一實施形態，上述疊層體其厚度在 0.02 μ m 以上 2 μ m 以下之範圍內。

依本發明之一實施形態，該疊層體中該基材係光學構件。

依本發明之一實施形態，該疊層體係氣體阻隔性薄膜。

依本發明之一實施形態，該疊層體係高折射率膜。

且依本發明可提供一種疊層體之製造方法，包含下列步驟：
在基材上塗布含聚矽氮烷液體以形成塗膜；

在低水分濃度周圍環境下使該塗膜乾燥，以形成聚矽氮烷膜；及

在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對該聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性，形成包含矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域之含矽膜。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該氮高濃度區域以 X 射線光電子能譜術測定，以下述式子表示之氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，1 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該氮高濃度區域以 X 射線光電子能譜術測定，以下述式子表示之氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，0.5 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(矽原子之組成比+氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該含矽膜其折射率在 1.55 以上。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中形成該含矽膜之該步驟中能量線照射係照射電漿或照射紫外線。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中進行該電漿照射或紫外線照射時，作為氣體種類使用非活性氣體、稀有氣體或還原氣體。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中作為該氣體種類係使用氮氣、氫氣、氬氣、氦氣或此等之混合氣體。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該電漿照射或紫外線照射係在真空下進行。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該電漿照射或紫外線照射係在常壓下進行。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該聚矽氮烷膜係選自於全氫聚矽氮烷、有機聚矽氮烷及此等之衍生物所構成之群組其中 1 種以上。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該基材係樹脂薄膜。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該樹脂薄膜係由選自於聚烯烴、環狀烯烴聚合物、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚合體、聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚氯烯、聚偏二氯烯、聚醯亞胺、聚醚砜、聚丙烯、聚芳酯及三醋酸纖維素所構成之群組其中至少 1 種以上之樹脂所構成。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法在該基材上形成該聚矽氮烷膜之該步驟前更包含在該基材上形成蒸鍍膜之步驟。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法於形成該含矽膜之該步驟後更包含在該含矽膜上形成蒸鍍膜之步驟。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該蒸鍍膜作為主成分包含選自於 Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、Zr 及 Sb 所構成之群組其中 1 種以上金屬之氧化物或氮化物或氧氮化物。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中形成該蒸鍍膜之該步驟藉由物理性蒸鍍法(PVD 法)或化學性蒸鍍法(CVD 法)形成蒸鍍膜。

依本發明之一實施形態，該疊層體之製造方法中該蒸鍍膜其厚度在 1nm 以上 1000nm 以下之範圍內。

依本發明可提供一種氣體阻隔性疊層體，包含：

基材；及

含矽膜，在該基材上形成；

該氣體阻隔性疊層體之特徵在於：

該含矽膜包含氮高濃度區域，該氮高濃度區域至少由矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成，以 X 射線光電子能譜術測定，氮原子相對於全部原子之組成比於下述式中在 0.1 以上，1 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

依本發明可提供一種高折射率膜，其特徵在於包含一區域，其藉由對在基材上形成之聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性而形成之氮高濃度區域之折射率在 1.55 以上。

本發明之疊層體包含一氮高濃度區域，其藉由對聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性而形成，並由矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成，故折射率高，且抗磨性、透明性、與基材之密接性優異。且本發明之疊層體生產力優異，且可作為上述特性之穩定性優異之高折射率膜使用。

且本發明之疊層體相較於如習知技術之氣體阻隔性薄膜，水蒸氣阻隔性或氧阻隔性等氣體阻隔性或抗磨性優異。

且依本發明之疊層體之製造方法，對光學構件之精密性影響少，故可製造適於光學用途之疊層體。且本發明之疊層體之製造方法簡便，生產力優異且折射率之控制性亦優異。

【實施方式】

以下，使用圖式說明關於本發明實施形態。又，所有圖式中，對相同之構成要素賦予相同符號，適當省略說明。

本實施形態之疊層體 10 如圖 1(b)所示，包含基材 12 與形成於基材 12 上的含矽膜 16。含矽膜 16 包含矽原子與氮原子或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域 18。藉由對形成於基材 12 上的聚矽氮烷膜 14 照射能量線(圖 1(a))，使聚矽氮烷膜 14 至少一部分變性形成氮高濃度區域 18。

以下，說明關於本發明疊層體 10 各構成要素。

(基材)

可作為基材 12 使用之材料中，舉例而言有矽等金屬基板、玻璃基板、陶瓷基板、樹脂薄膜等。本實施形態中，作為基材 12 使用樹脂薄膜。

樹脂薄膜中，舉例而言有聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烴、Apel(註冊商標)等環狀烯烴聚合物、聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚體、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚丁烯對苯二甲酸酯、

聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯、尼龍-6、尼龍-11 等聚醯胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醯亞胺、聚醚砜、聚丙烯、聚芳酯、三醋酸纖維素等，此等可單獨或組合 2 種以上使用。

且基材 12 之厚度可依用途適當選擇。

(含矽膜)

在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對形成於基材 12 上的聚矽氮烷膜 14 進行能量照射，使此聚矽氮烷膜 14 至少一部分變性，形成氮高濃度區域 18，藉此獲得含矽膜 16。因此，含矽膜 16 於其上表面 16a 附近具有氮高濃度區域 18(圖 1(b))。本實施形態中所謂「上表面 16a 附近」意指自含矽膜 16 上表面 16a 沿下方向深度 50nm 之區域，係自上表面 16a 沿下方向深度 30nm 之區域則更佳。

在此，本說明書中所謂氮高濃度區域係由以下式子表示之氮原子組成比在 0.1 以上 0.5 以下範圍內之區域：

氮原子組成比/(矽原子組成比+氧原子組成比+氮原子組成比)。

氮高濃度區域 18 厚度宜在 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下範圍內，在 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下範圍內則更佳。

且具有氮高濃度區域 18 之含矽膜 16 厚度宜在 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下範圍內，在 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下範圍內則更佳。

本發明之含矽膜 16 具有藉由在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對聚矽氮烷膜 14 照射能量線所形成之氮高濃度區域 18。含矽膜 16 中之氮高濃度區域 18 以外的部分可於能量線照射後，與自該樹脂基材側穿透而來之水蒸氣反應，變化為氧化矽。

亦即，含矽膜 16 由氮高濃度區域 18 與氧化矽區域構成。因此氮高濃度區域/氧化矽/樹脂基材之構成，相較於 SiO_2 或 Si_3N_4 等單層膜含矽膜 16 之氧阻隔性、水蒸氣阻隔性等氣體阻隔性或硬塗性等機械特性優異。

含矽膜 16 宜由 SiO_2 、 SiNH_3 、 SiO_xN_y 等構成。

本實施形態中含矽膜 16 之膜厚為 $0.5\mu\text{m}$ ，雖已藉由氮高濃度

區域 18 於含矽膜 16 上表面 16a 附近遍及整體形成之例說明，但氮高濃度區域 18 亦可形成於含矽膜 16 上表面附近一部分。

且亦可遍及含矽膜 16 膜整體形成氮高濃度區域 18。此時，含矽膜 16 之組成與氮高濃度區域 18 相同。

氮高濃度區域 18 至少由矽原子與氮原子所構成，或至少由矽原子、氮原子與氧原子所構成。本實施形態中，氮高濃度區域 18 由 Si_3N_4 、 SiO_xN_y 等構成。

且氮高濃度區域 18 以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比於下述式中在 0.1 以上，1 以下之範圍內，在 0.14 以上，1 以下範圍內則更佳。

式子：氮原子組成比/(氧原子組成比+氮原子組成比)。

或者，氮高濃度區域 18 以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比於下述式中在 0.1 以上，0.5 以下之範圍內，在 0.1 以上，0.4 以下範圍內則更佳。

式子：氮原子組成比/(矽原子組成比+氧原子組成比+氮原子組成比)

如此組成之具有氮高濃度區域 18 之疊層體 10 其氧阻隔性、水蒸氣阻隔性等氣體阻隔性、抗磨性等機械特性特別優異。亦即，藉由具有如此組成之氮高濃度區域 18，疊層體 10 其阻隔性提升與機械特性提升之平衡優異。

依如此之氣體阻隔性或機械特性平衡之觀點而言，氮高濃度區域 18 中以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比可為 1~57 原子%，10~57 原子%則更佳。

且依提升氣體阻隔性之觀點而言，含矽膜 16 中以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比中，該含矽膜上表面 16a 側宜高於另一面側。

又，在含矽膜 16 與氮高濃度區域 18 之間原子組成會逐漸變化。組成如此連續變化，故提升阻隔性並亦提升機械特性。

或者，本實施形態之疊層體 10 以以下條件(JIS K7129)測定之水蒸氣穿透度在 $0.01\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下。

含矽膜 16 之膜厚： $0.1\mu\text{m}$

40°C ，濕度 90%。

本發明疊層體之水蒸氣阻隔性係因形成氮高濃度區域出現。因此，只要氮高濃度區域之膜厚在 $0.01\mu\text{m}$ 以上，理論上會出現 $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下的水蒸氣阻隔性。然而，依塗佈技術之情況，可以 $0.1\mu\text{m}$ 之膜厚獲得再現性佳且穩定之水蒸氣阻隔性。且只要膜厚在 $0.1\mu\text{m}$ 以上當然會出現更高的水蒸氣阻隔性。

本實施形態之含矽膜折射率宜在 1.55 以上。

<疊層體之製造方法>

本實施形態疊層體 10 之製造方法包含以下步驟(a)、(b)及(c)。以下使用圖式說明。

(a)在基材 12 上塗布含聚矽氮烷液體，形成塗膜之步驟。

(b)在低氧、低水分濃度周圍環境下使塗膜乾燥，形成聚矽氮烷膜 14 之步驟。

(c)在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對聚矽氮烷膜 14 照射能量線，使聚矽氮烷膜 14 至少一部分變性，形成包含氮高濃度區域 18 之含矽膜 16 之步驟(圖 1(a)、(b))。

[步驟(a)]

步驟(a)中，在基材 12 上形成包含聚矽氮烷之塗膜。

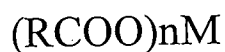
作為形成塗膜之方法雖無特別限定，但宜以濕式法形成，具體而言可舉出塗布含聚矽氮烷液體之方法。

作為聚矽氮烷，可組合選自於全氫聚矽氮烷、有機聚矽氮烷及此等衍生物其中一種或二種以上使用之。作為衍生物，舉例而言可係氫的一部分或全部以烷基等有機基或氧原子等取代之全氫聚矽氮烷或有機聚矽氮烷。

本實施形態中，雖宜使用以 $\text{H}_3\text{Si}(\text{NHSiH}_2)_n\text{NHSiH}_3$ 表示之全氫聚矽氮烷，但亦可係氫的一部分或全部以烷基等有機基取代之有機聚矽氮烷。且可以單一組成使用，亦可混合二成分以上使用。

藉由調節觸媒有無添加至該含聚矽氮烷液體內及添加量，可調整本發明含矽膜之折射率在 1.55~2.1 範圍內。

含聚矽氮烷液體中，作為使聚矽氮烷陶瓷化之觸媒，亦可含有金屬羧酸鹽。金屬羧酸鹽係以下述一般式子表示之化合物。



式中，R 係碳原子數 1~22 個的脂肪族基或脂環族基，M 表示選自於下述金屬群組中至少 1 種金屬，n 係金屬 M 之原子價。

M 選自於鎳、鈦、鉑、銻、鈷、鐵、鈮、錳、鈹、鋇、鋇、鋁之群組，特別宜係鈹(Pd)。上述金屬羧酸鹽可係酐亦可係水合物。且金屬羧酸鹽/聚矽氮烷重量比宜在 0.001~1.0 範圍內，在 0.01~0.5 範圍內則更佳。

且作為另一觸媒，可舉出乙醯丙酮錯合物。包含金屬之乙醯丙酮錯合物係因酸解離而自乙醯丙酮(2,4-戊二酮)產生，陰離子 acac-配位於金屬原子之錯合物，以下述一般式子表示。



式中，M 表示 n 價之金屬。

M 選自於鎳、鈦、鉑、銻、鈷、鐵、鈮、錳、鈹、鋇、鋁之群組，特別宜係鈹(Pd)。乙醯丙酮錯合物/聚矽氮烷重量比宜在 0.001~1 範圍內，在 0.01~0.5 範圍內則更佳。

且作為又一觸媒，可舉出胺化合物或吡啶類、DBU、DBN 等，及/或有機酸或無機酸等酸化合物。

作為胺化合物之代表例，可舉出以下述一般式子表示者。



式中， $\text{R}^4\sim\text{R}^6$ 分別表示氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷矽基、烷胺基或烷氧基。作為胺化合物之具體例，舉例而言有甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、丁胺、二丁胺、三丁胺、戊胺、二戊胺、三戊胺、己胺、二己胺、三己胺、庚胺、二庚胺、三庚胺、辛胺、二辛胺、三辛胺、苯胺、二苯胺、三苯胺等。又，此等胺化合物中所包含之烴鏈可係直鏈亦可係歧鏈。特別理想的胺化合物係三乙胺、三戊胺、三丁胺、三己胺、三庚胺及三辛胺。

作為吡啶類之具體例，舉例而言有吡啶、 α -甲吡啶、 β -甲吡啶、

γ -甲吡啶、哌啶、二甲吡啶、嘧啶、噻嗪、DBU(1,8-二氮雙環[5.4.0]-7-十一烯)、DBN(1,5-二氮雙環[4.3.0]-5-壬烯)等。

作為酸化合物之具體例，舉例而言有乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、馬來酸、硬脂酸等有機酸、鹽酸、硝酸、硫酸、過氧化氫等無機酸等。特別理想的酸化合物係丙酸、鹽酸及過氧化氫。

該胺化合物或吡啶類、DBU、DBN 等及/或有機酸或無機酸等酸化合物相對於聚矽氮烷之添加量為相對於聚矽氮烷重量在 0.1ppm 以上，在 10ppm~10%範圍內則更佳。

含聚矽氮烷液體可包含金屬微粒子。理想的金屬係 Ag。金屬微粒子粒徑宜小於 0.5 μm ，在 0.1 μm 以下則更佳，且小於 0.05 μm 則更為理想。特別是宜係將粒徑 0.005~0.01 μm 之獨立分散超微粒子分散在高沸點醇中之含聚矽氮烷液體。金屬微粒子之添加量為相對於聚矽氮烷 100 重量份 0.01~10 重量份，0.05~5 重量份則更佳。

含聚矽氮烷液體中，聚矽氮烷及因應所需使用之觸媒或金屬微粒子等溶解或分散於溶媒中。

溶媒中舉例而言有例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、三甲苯、三乙苯等芳香族化合物、n-戊烷、i-戊烷、n-己烷、i-己烷、n-庚烷、i-庚烷、n-辛烷、i-辛烷、n-壬烷、i-壬烷、n-癸烷、i-癸烷等飽和碳氫化合物、乙環己烷、甲環己烷、環己烷、環己烯、p-薄荷烷、十氫化萘、雙戊烯、二丙基醚、二丁醚、MTBE(甲基第三丁基醚)、四氫呋喃(tetrahydroxyfuran)等醚類、MIBK(甲基異丁基酮)等酮類、二氯甲烷、四氯化碳等，此等可單獨使用亦可混合使用。

作為塗布含聚矽氮烷液體於基材之方法雖可適用周知之塗布方法，無特別限定，但舉例而言可適用例如棒式塗佈法、滾軸塗佈法、凹版塗佈法、噴灑塗佈法、空氣刀塗佈法、旋轉塗佈法、浸漬塗佈法等。

依本實施形態之方法，不需如專利文獻 3 記載之方法以高溫鍛燒聚矽氮烷膜，故基材本身不暴露在高溫下。因此，可將本實施形態之含矽膜 16 直接設置在要求精密性之光學構件表面。又，

亦可形成含矽膜 16 於基材 12 表面，其後自基材 12 剝下使用之。

作為基材 12 使用樹脂薄膜時，亦可在塗佈含聚矽氮烷液體之前對樹脂薄膜表面施以紫外線臭氧處理、電暈處理、電弧處理或電漿處理等表面處理。例如作為樹脂薄膜使用聚烯烴或環狀烯烴聚合物所構成之薄膜時，藉由此等表面處理提升與聚矽氮烷膜之密接性。

[步驟(b)]

步驟(b)中，在低氧、低水分濃度周圍環境下使於步驟(a)形成之包含聚矽氮烷之塗膜乾燥，形成聚矽氮烷膜 14。

步驟(b)之乾燥處理宜於氧濃度在 20%(200,000ppm)以下，2%(20,000ppm)則更佳，在 0.5%(5,000ppm)以下範圍內則更為理想，相對濕度在 20%以下，2%以下則更佳，在 0.5%以下範圍內則更理想，低氧、低水分濃度周圍環境下進行。又，氧濃度之數值範圍與相對濕度之數值範圍可適當組合。

藉由在如此之低水蒸氣濃度周圍環境下進行乾燥處理，可更有效地抑制聚矽氮烷膜 14 變化為氧化矽(二氧化矽)，可有效控制含矽膜 16 之氣體阻隔性及折射率。

步驟(b)之乾燥處理可在充滿氮、氬氣等非活性氣體之烘箱內進行，乾燥條件雖因聚矽氮烷膜 14 之膜厚而異，但本實施形態中係在 50~120℃下 1~10 分鐘期間。

在該低氧、水蒸氣濃度周圍環境下進行乾燥處理時，藉由溶媒中的溶解氧及水分，對含矽膜導入形成矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域所需之氧原子。藉由使用 X 射線光電子能譜術分析元素組成比，含矽膜中相對於全部原子氧原子之比例在 60atom%以下，0~40atom%則更佳，0~30atom%則更為理想。又，含矽膜 16 及氮高濃度區域 18 不含氧原子時，需去除溶媒中之溶解氧及水分。

[步驟(c)]

步驟(c)中，在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對聚矽氮烷膜 14 照射能量線，使聚矽氮烷膜 14 至少一部分變性，形成包

含氮高濃度區域 18 之含矽膜 16。能量線照射中，可舉出電漿處理或紫外線處理，亦可組合此等處理之。

於本說明書中，所謂「實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境」係氧及/或水蒸氣完全不存在，或是氧濃度 0.5%(5000ppm)以下，氧濃度 0.05%(500ppm)以下佳，氧濃度 0.005%(50ppm)以下則更佳，氧濃度 0.002%(20ppm)以下則相當理想，0.0002%(2ppm)以下則極為理想，或相對濕度 0.5%以下，相對濕度 0.2%以下佳，相對濕度 0.1%以下則更佳，相對濕度 0.05%以下則極為理想之周圍環境。且就水蒸氣濃度(室溫 23°C 中之水蒸氣分壓/大氣壓)而言，係指在 140ppm 以下，56ppm 佳，28ppm 則更佳，14ppm 以下則極為理想之周圍環境。

能量照射可在真空~大氣壓壓力範圍內進行。

步驟(c)中，對形成於基材 12 上的聚矽氮烷膜 14 照射能量線，故對基材 12 特性之影響少。即使在作為基材 12 使用光學構件時，對其精密性之影響亦少，故可製造可作為適於光學用途之高折射率膜使用之含矽膜 16。且包含如此步驟之製造方法簡便，生產力亦優異。

(電漿處理)

作為電漿處理，舉例而言有大氣壓電漿處理或真空電漿處理。

電漿處理可在實質上不含氧或水蒸氣之真空下實施。於本說明書中所謂「真空」係 100Pa 以下之壓力，10Pa 以下壓力則更為理想。裝置內真空狀態係使用真空泵自大氣壓(101325Pa)對裝置內壓力進行減壓，至壓力 100Pa 以下，10Pa 以下則更為理想，然後導入以下記載之氣體至 100Pa 以下壓力，藉此獲得之。

於真空下氧濃度及水蒸氣濃度一般係以氧分壓及水蒸氣分壓評價。

真空電漿處理係在上述真空下，於氧分壓 10Pa(氧濃度 0.001%(10ppm))以下，氧分壓 2Pa(氧濃度 0.0002%(2ppm))以下則更佳，水蒸氣濃度 10ppm 以下，1ppm 以下則更佳之情形下進行。

或者，電漿處理宜在氧及/或水蒸氣非存在下，以常壓進行。

或者大氣壓電漿處理係在氧濃度 0.5% 以下，相對濕度 0.5%RH 以下，相對濕度 0.1%RH 以下則更為理想之低氧、低水分濃度周圍環境下(常壓)進行。且電漿處理宜在非活性氣體、稀有氣體或還原氣體周圍環境下(常壓)進行。

以未滿上述條件之周圍環境進行電漿處理時，有時會不形成本實施形態之氮高濃度區域 18，產生氧化矽(二氧化矽)或矽醇基，故無法獲得充分的水蒸氣阻隔性。

且以不滿上述條件之周圍環境進行電漿處理時，有時會大量產生約 1.45，低折射率之氧化矽(二氧化矽)，故無法獲得折射率符合期待之含矽膜 16。

作為用於電漿處理之氣體，就形成含矽膜 16 之氮高濃度區域 18 之觀點而言，舉例而言有係非活性氣體之氮氣、係稀有氣體之氫氣、氦氣、氖氣、氬氣、氙氣等、係還原氣體之氫氣、氨氣等。作為更理想之氣體，舉例而言有氫氣、氫氣、氮氣、氫氣或此等混合氣體。

作為大氣壓電漿處理，舉例而言有於二個電極之間導入氣體，使此氣體電漿化再對基材進行照射之方式，或於二個電極之間配置附有聚矽氮烷膜 14 之基材 12，朝此處導入氣體以進行電漿化之方式等。為降低處理周圍環境中的氧、水蒸氣氣體濃度，大氣壓電漿處理中氣體流量愈多愈好，0.01~1000L/min 佳，0.1~500L/min 則更為理想。

大氣壓電漿處理中，施加之電力(W)每電極單位面積(cm^2)宜為 $0.0001\text{W}/\text{cm}^2 \sim 100\text{W}/\text{cm}^2$ ， $0.001\text{W}/\text{cm}^2 \sim 50\text{W}/\text{cm}^2$ 則更為理想。大氣壓電漿處理中，附有聚矽氮烷膜 14 之基材 12 移動速度宜為 $0.001 \sim 1000\text{m}/\text{min}$ ， $0.001 \sim 500\text{m}/\text{min}$ 則更為理想。處理溫度為室溫 $\sim 200^\circ\text{C}$ 。

真空電漿中，於真空密閉系內配置周知之電極或波導管，以電極或波導管施加直流、交流、無線電波或是微波等電力，藉此可產生任意之電漿。於電漿處理時施加之電力(W)每電極單位面積(cm^2)宜為 $0.0001\text{W}/\text{cm}^2 \sim 100\text{W}/\text{cm}^2$ ， $0.001\text{W}/\text{cm}^2 \sim 50\text{W}/\text{cm}^2$ 則更為

理想。

真空電漿處理之真空度宜為 1Pa~1000Pa，1Pa~500Pa 則更理想。真空電漿處理之溫度宜為室溫~500°C，若考慮到對基材之影響，室溫~200°C則更為理想。真空電漿處理之時間宜為 1 秒~60 分鐘，60 秒~20 分則更理想。

(紫外線處理)

紫外線處理可在大氣壓下或真空下進行。具體而言，可在實質上不含氧及水蒸氣之周圍環境下，於大氣壓下或真空下進行。或者，紫外線處理可在氧濃度 0.5%(5000ppm)以下，0.1%(1000ppm)以下佳，相對濕度 0.5%以下，0.1%以下佳之低氧、低水蒸氣濃度周圍環境下進行。在上述低水蒸氣濃度周圍環境下(常壓)進行電漿處理時，宜在非活性氣體或稀有氣體或還原氣體周圍環境中進行。

在不滿上述條件之周圍環境下進行紫外線處理時，有時會不形成氮高濃度區域 18，產生氧化矽(二氧化矽)或矽醇基，故無法獲得充分的水蒸氣阻隔性。

在不滿上述條件之周圍環境中進行紫外線處理時，有時會大量產生約 1.45，折射率低的氧化矽(二氧化矽)，故無法獲得折射率符合期待的含矽膜。

本實施形態含矽膜 16 之折射率可藉由變更紫外線照射中之曝光量、氧及水蒸氣濃度、處理時間，在 1.55~2.1 範圍內任意控制。

作為紫外線產生方法，舉例而言有使用例如金屬鹵素燈、高壓水銀燈、低壓水銀燈、氙弧燈、碳弧燈、準分子燈、UV 光雷射等方法。

藉由進行以上步驟，可製造本實施形態之疊層體 10。又，本實施形態中，亦可另對含矽膜 16 進行以下處理。

可對因電漿處理或紫外線處理變性之含矽膜 16 另外施以活性能量線之照射或加熱處理，藉此增加含矽膜 16 中之氮高濃度區域 18。

作為活性能量線，舉例而言有微波、紅外線、紫外線、電子線等，紅外線、紫外線、電子線佳。

作為紫外線之產生方法，與上述相同，舉例而言有使用金屬鹵素燈、高壓水銀燈、低壓水銀燈、氙弧燈、碳弧燈、準分子燈、UV 光雷射等方法。

作為紅外線之產生方法，舉例而言有使用例如紅外線散熱器或紅外線陶瓷加熱器之方法。且使用紅外線散熱器時，可對應紅外線之使用波長，使用於波長 $1.3\mu\text{m}$ 具強度峰之近紅外線散熱器、於波長 $2.5\mu\text{m}$ 具強度峰之中紅外線散熱器、於波長 $4.5\mu\text{m}$ 具強度峰之遠紅外線散熱器。

照射活性能量線時，宜使用光譜單一之紅外雷射。作為紅外雷射之具體例，舉例而言有 HF、DF、HCl、DCl、HBr、DBr 等氣體化學雷射、 CO_2 氣體雷射、 N_2O 氣體雷射、 CO_2 氣體雷射激發遠紅外雷射(NH_3 、 CF_4 等)、Pb(Cd)S、PbS(Se)、Pb(Sn)Te、Pb(Sn)Se 等化合物半導體雷射(照射波長 $2.5\sim 20\mu\text{m}$)。

以上雖已參照圖式敘述關於本發明之實施形態，但此等係本發明之例示，亦可採用上述以外各種構成。

例如可於含矽膜 16 上表面 16a 附近一部分具有氮高濃度區域 18，含矽膜 16 膜整體亦可係氮高濃度區域 18。

且亦可如圖 2 之疊層體 10a，在含矽膜 16 之上表面 16a 上具有蒸鍍膜 20。且作為另一態樣，亦可如圖 3 所示之疊層體 10b，在基材 12 與含矽膜 16 之間具有蒸鍍膜 20。

蒸鍍膜 20 可藉由物理性蒸鍍法(PVD 法)及化學性蒸鍍法(CVD 法)內至少一種蒸鍍法獲得。

本實施形態具有氮高濃度區域 18 之含矽膜 16 表面熱穩定性及平滑性優異，故製作蒸鍍膜 20 時係問題之基材表面凹凸或熱伸縮之影響小，可形成緻密之蒸鍍膜 20。

且在樹脂薄膜(基材 12)與具有氮高濃度區域 18 之含矽膜 16 之間形成蒸鍍膜 20 時，含矽膜 16 可填補蒸鍍膜 20 之微孔等缺陷部位，故可使本實施形態高於含矽膜 16 或是蒸鍍膜 20 單體之氣體阻隔性出現。

本實施形態中使用之蒸鍍膜 20 由無機化合物所構成。具體而

言，作為其主成分包含選自於 Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、Zr 其中 1 種以上的金屬之氧化物或氮化物或氧氮化物。

蒸鍍膜層之形成方法係以物理性蒸鍍法(PVD 法)、低溫電漿氣相沉積法(CVD 法)、離子鍍膜、濺鍍等方法實現。作為蒸鍍膜 20 之適當膜厚，宜在 1~1000nm 範圍內，特別宜在 10~100nm 範圍內。

以上述本實施形態方法形成之含矽膜 16 具有氮高濃度區域 18。氮高濃度區域 18 具有高折射率，該折射率在 1.55 以上，1.55~2.1 佳，1.58~2.1 則更為理想。本實施形態之含矽膜膜整體係以氮高濃度區域 18 構成，故含矽膜 16 之折射率在上述範圍內。

本實施形態之含矽膜 16 具有高折射率，且即使塗佈膜厚相對較薄亦出現充分之抗磨性。且透明性、與基材之密接性亦優異。

因此，本實施形態之含矽膜 16 亦可作為形成於例如用於文字處理機、電腦、電視等各種顯示器、液晶顯示裝置之偏光板、透明塑膠類所構成之太陽眼鏡鏡片、具有度數之眼鏡鏡片、隱形眼鏡、變色鏡片、相機用觀景器鏡片等光學鏡片、各種儀表蓋板、汽車、電車等窗戶玻璃等光學構件表面之硬塗材、抗反射用塗佈材適當使用。

以上雖已參照圖式敘述關於本發明實施形態，但此等係本發明之例示，亦可採用上述以外各種構成。

【實施例】

以下雖根據實施例更具體地說明本發明，但本發明不由此等實施例所限定。

以下實施例 1~20 及比較例 1~16 中，說明關於作為氣體阻隔性疊層體使用時本發明之疊層體。

又，實施例 1、2、11、14、17、18 及比較例 9、11、13 中，為高精度地測定疊層體中厚度在 0.005~0.2 μ m 以下的氮高濃度區域之 IR 光譜，作為 IR 光譜測定用基材不使用樹脂基材，而使用矽基板。

<實施例1>

將聚矽氮烷(NL110A, AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm , 信越化學工業股份公司製), 在氮周圍環境下以120°C乾燥10分鐘期間, 製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。乾燥在水蒸氣濃度約500ppm之周圍環境下進行。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理。

真空電漿處理裝置: UTEC股份公司製

氣體: Ar

氣體流量: 50mL/min

壓力: 19Pa

溫度: 室溫

每電極單位面積之施加電力: 1.3W/cm²

頻率: 13.56MHz

處理時間: 5min

<實施例2>

將無添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A, AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm , 信越化學工業股份公司製), 以與實施例1相同之條件進行乾燥, 製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

接著, 以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例3>

將聚矽氮烷(NL110A, AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(厚度50 μm , 「A4100」, 東洋紡織股份公司製), 以與實施例1相同之條件進行乾燥, 製作厚度0.1 μm 之聚矽氮烷膜。接著, 以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例4>

將聚矽氮烷(NL110A, AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於PET薄膜(厚度50 μm ,

「A4100」，東洋紡織股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例5>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)20wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於PET薄膜(厚度 $50\mu\text{m}$ ，「A4100」，東洋紡織股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度 $1.0\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例6>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚醯亞胺薄膜(厚度 $20\mu\text{m}$ ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例7>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)20wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚對苯二甲酸乙二酯(PEN)薄膜(厚度 $100\mu\text{m}$ ，「Q65FA」，帝人杜邦股份公司製)之未處理面，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度 $1.0\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例8>

將聚矽氮烷(NL120A，AZ電子材料股份公司製)20wt%二丁醚溶液以棒式塗佈之方式塗布於二軸延伸聚丙烯(OPP)薄膜(厚度 $30\mu\text{m}$ ，TOHCELLO股份公司製)之電暈處理面，在氮周圍環境下以 110°C 進行乾燥20分鐘期間，製作厚度 $1.0\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。乾燥在氧濃度約500ppm，水蒸氣濃度約500ppm之周圍環境下進行。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例9>

將聚矽氮烷(NL120A，AZ電子材料股份公司製)20wt%二丁醚溶液以棒式塗佈之方式塗布於環狀聚烯烴(APEL(註冊商標))薄膜(厚度100 μm ，三井化學股份公司製)經UV臭氧處理之面，以與實施例8相同之條件進行乾燥，製作厚度1.0 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例10>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於氧化鋁蒸鍍PET薄膜(厚度12 μm ，「TL-PET」，TOHCELLO股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例11>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例1相同之條件施以真空電漿處理。

且以上述膜在氮周圍環境下使用準分子燈(「UEP20B」，「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)照射紫外線(172nm)20分鐘期間。

<實施例12>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於PET薄膜(厚度50 μm ，「A4100」，東洋紡織股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例11相同之條件施以真空電漿處理及紫外線照射。

<實施例13>

將聚矽氮烷(NL120A，AZ電子材料股份公司製)20wt%二丁醚溶液以棒式塗佈之方式塗布於環狀聚烯烴(APEL(註冊商標))薄膜

(厚度100 μm ，三井化學股份公司製)經UV臭氧處理之面，以與實施例8相同之條件進行乾燥，製作厚度1.0 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例11相同之條件施以真空電漿處理及紫外線照射。

<實施例14>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理。

真空電漿處理裝置：UTEK股份公司製

氣體： N_2

氣體流量：50mL/min

壓力：19Pa

溫度：室溫

每電極單位面積之施加電力：1.3W/cm²

頻率：13.56MHz

處理時間：5min

<實施例15>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於PET薄膜(厚度50 μm ，「A4100」，東洋紡織股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例14相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例16>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例14相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例17>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以下述條件對此聚矽氮烷膜施以大氣壓電漿處理。

大氣壓電漿處理裝置：APT-02(積水化學股份公司製)

氣體：Ar

氣體流量：20L/min

壓力：大氣壓

溫度：室溫(23 $^{\circ}\text{C}$)

施加電力：約120W

每電極單位面積之施加電力：1.3W/cm²

DC電源之電壓及脈衝頻率：80V，30kHz

掃描速度：20mm/min

氧濃度：20ppm(0.002%)

水蒸氣濃度：相對濕度：0.1%RH

<實施例18>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

且在氮周圍環境下使用準分子燈(「UEP20B」、「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)對上述膜照射紫外線(172nm)15分鐘期間。

<實施例19>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

且與實施例18相同，在調整為氧濃度0.005%，相對濕度

0.1%RH之N₂周圍環境(常壓)下，使用準分子燈(「UEP20B」、「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)對上述膜照射紫外線(172nm)15分鐘期間。

<實施例20>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚醯亞胺薄膜(厚度20μm，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.5μm之聚矽氮烷膜。

且在調整為氧濃度0.5%，相對濕度0.5%RH之N₂周圍環境(常壓)下，使用準分子燈(「UEP20B」、「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)對上述膜照射紫外線(172nm)15分鐘期間。

<比較例1>

作為比較例1，評價於實施例使用之基材PET薄膜(厚度50μm，「A4100」，東洋紡織股份公司製)本身。

<比較例2>

作為比較例2，評價於實施例使用之基材聚醯亞胺薄膜(厚度20μm，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)本身。

<比較例3>

作為比較例3，評價於實施例使用之基材PEN薄膜(厚度100μm，「Q65FA」，帝人杜邦股份公司製)本身。

<比較例4>

作為比較例4，評價於實施例使用之二軸延伸聚丙烯(OPP)薄膜(厚度50μm，TOHCELLO股份公司製)本身。

<比較例5>

作為比較例5，評價於實施例使用之環狀聚烯烴(APEL)薄膜(厚度100μm，三井化學股份公司製)本身。

<比較例6>

作為比較例6，評價於實施例使用之氧化鋁蒸鍍PET薄膜(厚度12μm，「TL-PET」，TOHCELLO股份公司製)本身。

<比較例7>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

<比較例9>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，在空氣周圍環境下以250 $^{\circ}\text{C}$ 對此聚矽氮烷膜施以加熱處理1.5小時。

<比較例10>

以與實施例6相同之操作在聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)上製作0.5 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，在空氣周圍環境下以250 $^{\circ}\text{C}$ 對此聚矽氮烷膜施以加熱處理1.5小時。

<比較例11>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理。

真空電漿處理裝置：UTEC股份公司製

氣體： O_2

氣體流量：50mL/min

壓力：50Pa

溫度：室溫

每電極單位面積之施加電力：1.3W/cm²

頻率：13.56MHz

處理時間： 5min

<比較例12>

以與實施例6相同之操作在聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)上製作0.5 μm 之聚矽氮烷膜。以下述條件對此聚矽氮烷膜施以大氣壓電漿處理。

大氣壓電漿處理裝置：APT-02(積水化學股份公司製)

氣體：Ar及O₂之混合氣體

氣體流量：Ar 20L/min，O₂ 100mL/min

壓力：大氣壓

溫度：室溫(23°C)

施加電力：約120W

每電極單位面積之施加電力：1.3W/cm²

DC電源之電壓及脈衝頻率：80V，30kHz

掃描速度：20mm/min

<比較例13>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度530 μm ，信越化學工業股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度0.025 μm 之聚矽氮烷膜。在空氣周圍環境下，使用準分子燈(「UEP20B」、「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)對此聚矽氮烷膜照射紫外線(172nm)15分鐘期間。

<比較例14>

以與實施例6相同之操作，在聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)上製作0.5 μm 之聚矽氮烷膜。與比較例13相同，在空氣周圍環境下，使用準分子燈(「UEP20B」、「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)對此聚矽氮烷膜照射紫外線(172nm)15分鐘期間。

<比較例15>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)5wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚醯亞胺薄膜(厚度20 μm ，

「KAPTON 80EN」，東麗杜邦股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

且藉由空氣中添加有 N_2 之氣體周圍環境(氧濃度1%，相對濕度5%RH)，使用準分子燈(「UEP20B」、「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)對上述膜照射紫外線(172nm)15分鐘期間。

<比較例16>

將聚矽氮烷(NL110A，AZ電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以棒式塗佈之方式塗布於聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(厚度 $50\mu\text{m}$ ，「A4100」，東洋紡織股份公司製)，以與實施例1相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.1\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理。

真空電漿處理裝置：UTEK股份公司製

氣體： O_2

氣體流量： 50mL/min

壓力： 50Pa

溫度：室溫

每電極單位面積之施加電力： 1.3W/cm^2

頻率： 13.56MHz

處理時間：5min

<膜構造解析、元素組成比之測定1>

使用X射線光電子能譜(XPS)裝置(「ESCALAB220iXL」，VG公司製)測定膜深度方向膜構成元素之組成比。(X射線源 Al-K α ，氬濺鍍 以 SiO_2 換算 0.05nm/濺鍍秒)

<膜構造解析、元素組成比之測定2>

使用紅外線可見光分光(FT-IR)裝置(「FT/IR-300E」，日本分光股份公司製)測定FT-IR光譜，分析膜構造。

且參考非專利文獻2顯示起因於O-Si-O或O-Si-N之峰頂波數與 $\text{O}/(\text{O}+\text{N})$ 比之關係之曲線圖(文獻中之圖6)，根據上述FT-IR光譜中，起因於O-Si-O或O-Si-N之峰頂，依 $[\text{N}/(\text{O}+\text{N})]=1-[\text{O}/(\text{O}+\text{N})]$ 計算氮原子與氧原子之比例 $[\text{N}/(\text{O}+\text{N})]$ 。

<水蒸氣穿透率測定>

在40°C 90%RH周圍環境下，藉由使用等壓法-紅外線感測器法之水蒸氣穿透度測定裝置(「PERMATRAN3 /31」，MOCON公司製)進行測定。本裝置之偵測下限值為 $0.01\text{g/m}^2\cdot\text{day}$ 。

<抗磨性評價(鋼絲絨試驗)>

於實施例4及6、比較例1及2使用鋼絲絨No.000以600g負荷來回摩擦薄膜表面10次。接著，以目視觀察薄膜表面有無刮傷。

<氧穿透率測定>

在23°C 90%RH周圍環境下，藉由使用等壓法-電解電極法之氧穿透度測定裝置(「OX-TRAN2/21」，MOCON公司製)進行測定。本裝置之偵測下限值為 $0.01\text{cc/m}^2\cdot\text{day,atm}$ 。

<氧濃度測定>

使用氧感測器(JKO-O2LJDII，JIKCO股份公司製)測定經使用裝置出口氣體之氧濃度。作為氧濃度(%)顯示結果於表2。

<水蒸氣濃度測定>

使用溫濕度計(TESTO625，德斯特股份公司製)測定經使用裝置出口氣體之水蒸氣濃度(相對濕度)。作為水蒸氣濃度(%RH)顯示結果於表2。

針對實施例6之膜，藉由X射線光電子能譜術(XPS)測定膜深度方向膜構成元素之組成比。顯示結果於圖4。圖4圖中縱軸係構成元素之組成率(atom.%)，橫軸係膜深度(nm)。已知自膜表層於深度約50nm($0.05\mu\text{m}$)形成有由Si、O、N構成之氮高濃度區域層。且已知膜內部O/Si比約2，形成有氧化矽(二氧化矽)層。

亦即，膜深度 0~50nm 之區域係氮高濃度區域，膜深度 50~375nm 之區域係氧化矽(二氧化矽)所構成之區域，膜深度 375~450nm 之區域係基材。

於實施例1膜厚 $0.025\mu\text{m}$ 之薄膜中，如圖5測定FT-IR光譜時，與上述XPS結果相同，發現來自由Si、O、N構成之氮高濃度區域之Si-N(850cm^{-1})、O-Si-N(980cm^{-1})之峰。

另一方面，相較於此，如比較例7未經處理之膜中，僅可見來

自原料之聚矽氮烷之Si-N(830cm^{-1})之峰。

且如比較例9經加熱處理之膜中，來自於二氧化矽之O-Si-O(1050cm^{-1})之峰變大，已知與實施例1不同，因加熱處理主要形成有二氧化矽層。

將根據該薄膜中因FT-IR光譜及XPS得知，於膜深度約15nm處之元素組成比而求得之氧原子與氮原子之比例[N/(O+N)比]顯示於表1。依表1實施例1之結果，以FT-IR光譜求得之N/(O+N)比中，構造中氮原子之比例與氧原子之比例相同，為0.5。此與藉由XPS測定之N/(O+N)比(=0.54)大致一致。

且依表1實施例14之結果得知，即使於在真空電漿處理中使用氮氣之情形下，N/(O+N)比亦為0.5，與實施例1使用Ar氣體於電漿處理之情形相同，形成有由Si、O、N構成之氮高濃度區域。

並且依表1實施例18之結果，即使於在氮周圍環境下進行紫外線照射之情形下，N/(O+N)比亦為0.5。且藉由XPS測定之N/(O+N)比為0.57，大致一致。

因如此之結果得知，與實施例1之電漿處理相同，形成有由Si、O、N構成之氮高濃度區域。

另一方面，比較例9加熱處理時，或比較例11作為電漿氣體種類使用氧時，或比較例13在空氣周圍環境中照射紫外線時，N/(O+N)比大致為0(比較例9以XPS測定之N/(O+N)比=0.02)，僅氧原子。依此結果得知，作為電漿氣體種類使用氧時，或在高氧、水蒸氣氣體周圍環境中進行處理時，因氧化主要形成氧化矽(二氧化矽)。

且比較實施例1與實施例2、11即知，實施例2、11之N/(O+N)比中，氮原子多於氧原子，在0.5以上。依此結果得知，如實施例2使用無添加觸媒之聚矽氮烷時，或藉由如實施例11追加照射紫外線，可更增加氮含有濃度。

顯示氧及水蒸氣穿透率之測定結果於表2。相較於比較例10經加熱處理之膜，如實施例3~10、12、13、15~17，藉由對聚矽氮烷膜施以真空或大氣壓電漿處理，氧及水蒸氣穿透率可不隨基材左右大幅降低，顯示氧及水蒸氣阻隔性非常高。

依實施例3~5得知，不隨塗佈膜厚所左右，即使膜厚非常薄，為0.1 μm ，亦顯示氧、水蒸氣阻隔性高。

且已知如實施例10，使用氧化鋁蒸鍍PET薄膜時，PET薄膜膜厚雖薄，但仍顯示氧、水蒸氣阻隔性高。因此可推測，即使於在含矽膜上形成有蒸鍍薄膜之情形下，亦顯示氧、水蒸氣阻隔性高。

且已知如實施例12、13，於電漿處理後，藉由更追加照射紫外線，會使更高的氧、水蒸氣阻隔性出現。

已知如實施例19，即使在氮周圍環境下照射紫外線，亦會使高的氧、水蒸氣阻隔性出現。

另一方面，如比較例10因聚矽氮烷膜之加熱處理而形成之二氧化矽膜中，氧及水蒸氣穿透率高於實施例，氧及水蒸氣阻隔性低。

且已知如比較例12，氣體種類為Ar與O₂之混合氣體，在常壓下施以電漿處理時，氧穿透率雖與實施例無不同，但水蒸氣穿透率高，水蒸氣阻隔性低。

已知比較例16亦相同，氣體種類為氧，在真空下施以電漿處理時，所得之含矽膜之氧穿透率雖與實施例之含矽膜相同，但水蒸氣穿透率高於使用Ar或N₂氣體時，水蒸氣阻隔性低。

且若如比較例14，在空氣周圍環境下照射紫外線，或如比較例15，在1%以上之氧、水蒸氣濃度周圍環境中照射紫外線即知，與實施例19在氮周圍環境下(氧濃度0.005%，水蒸氣濃度0.1%RH)進行處理時不同，氧、水蒸氣阻隔性低。此因藉由在高氧濃度、水蒸氣濃度中進行處理無法形成高濃度氮區域。

評價抗磨性時發現，比較例1、2之基材中因鋼絲絨試驗於表面產生無數刮傷。相對於此，實施例4、6中，完全無刮傷。

表1

	IR光譜解析結果		XPS解析結果 ^{※2}		
	IR光譜 ^{※1}	N/(N+O)比	N/(N+O)比	N/(Si+N+O)比	N原子組成率
	cm ⁻¹	-	-	-	Atom%
實施例 1	980	0.5	0.54	0.31	30.5
實施例 2	950	0.6	0.73	0.37	37.2
實施例 11	960	0.55	0.44	0.24	24.2

實施例 14	980	0.5	0.54	0.30	30.0
實施例 17	1025	0.2	0.20	0.13	13.3
實施例 18	980	0.5	0.57	0.31	30.6
比較例9	1050	0	0.02	0.01	1.2
比較例 11	1050	0	0.02	0.01	1.4
比較例 13	1050	0	0.02	0.01	1.2

※1 來自 O-Si-O 或 O-Si-N 之峰頂波數

※2 依膜深度 15nm 處之元素組成比計算

表 2

	基材	基材 厚度	塗布 膜厚	處理時 外部周圍 環境	氧 濃度	相對 溼度	電漿處理		UV照射 (172nm)	熱處理	氧穿 透率	水蒸氣 穿透率
							氣體 種類	處理 時間			23°C , 90%RH	40°C , 90%RH
							-	min			cc/m ² · day,atm	g/m ² · day,atm
實施例3	PET	50	0.1	真空	-	-	Ar	5	-	-	0.05	<0.01
實施例 4	PET	50	0.5	真空	-	-	Ar	5	-	-	0.05	<0.01
實施例 5	PET	50	1.0	真空	-	-	Ar	5	-	-	0.05	<0.01
實施例 6	聚醯亞胺	20	0.5	真空	-	-	Ar	5	-	-	0.05	<0.01
實施例 7	PEN	100	1.0	真空	-	-	Ar	5	-	-	<0.01	<0.01
實施例 8	OPP	30	1.0	真空	-	-	Ar	5	-	-	2.00	<0.01
實施例 9	APEL	100	1.0	真空	-	-	Ar	5	-	-	0.15	<0.01
實施例 10	Al ₂ O ₃ -PET	12	0.5	真空	-	-	Ar	5	-	-	0.25	<0.01
實施例 12	PET	50	0.5	真空	-	-	Ar	5	20	-	0.01	<0.01
實施例 13	APEL	100	1.0	真空	-	-	Ar	5	20	-	0.05	<0.01
實施例 15	PET	50	0.5	真空	-	-	N ₂	5	-	-	0.05	<0.01
實施例 16	聚醯亞胺	20	0.5	真空	-	-	N ₂	5	-	-	0.05	<0.01
實施例 17	聚醯亞胺	20	0.5	大氣	0.002	0.1	Ar	20mm/min	-	-	0.05	<0.01
實施例 19	聚醯亞胺	20	0.5	N ₂ 周圍環 境(常壓)	0.005	0.1	-	-	15	-	0.06	<0.01
實施例 20	聚醯亞胺	20	0.5	N ₂ 周圍環 境(常壓)	0.5	0.5	-	-	15	-	0.05	<0.01
比較例 1	PET	50	-	-	-	-	-	-	-	-	25	12
比較例 2	聚醯亞胺	20	-	-	-	-	-	-	-	-	30	30
比較例 3	PEN	100	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	2.8
比較例 4	OPP	30	-	-	-	-	-	-	-	-	1500	3.3
比較例 5	APEL	100	-	-	-	-	-	-	-	-	200	0.7
比較例 6	Al ₂ O ₃ -PET	12	-	-	-	-	-	-	-	-	3.7	2.3
比較例 10	聚醯亞胺	20	0.5	大氣	20	1	-	-	-	250°C×1.5h	0.39	0.7
比較例 12	聚醯亞胺	20	0.5	大氣	1	1	Ar+O ₂	20mm/min	-	-	0.11	14.8
比較例 14	聚醯亞胺	20	0.5	大氣	20	40	-	-	15	-	0.14	30.0
比較例 15	聚醯亞胺	20	0.5	N ₂ +大氣 (常壓)	1	5	-	-	15	-	0.10	18.0
比較例 16	PET	20	0.1	真空	100	-	O ₂	5	-	-	0.10	0.5

OPP：二軸延伸聚丙稀

Al₂O₃-PET：氧化鋁蒸鍍PET薄膜

於以下實施例21~33及比較例17~25中，說明關於作為光學用高折射率膜使用時本發明之疊層體。以下實施例21~32及比較例17~23中，為測定折射率，作為測定用基材不使用樹脂基材而使用矽基板。

又，以下實施例及比較例中，相對濕度係使用溫濕度計(testo625，德斯特股份公司製)測定。且氧濃度係使用氧感測器(JKO-O2LJDII，JIKCO 股份公司製)測定。

<實施例 21>

將添加鈀觸媒(以下略稱 Pd 觸媒)之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m，信越化學工業股份公司製)，在氮周圍環境下以 120 $^{\circ}$ C 進行乾燥 10 分中期間，製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。乾燥係在相對濕度約 0.5%之周圍環境下進行。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理。

真空電漿處理裝置：UTEC 股份公司製

氣體：Ar

壓力：19Pa

溫度：室溫

每單位電極面積之電力：1.3W/cm²

頻率：13.56MHz

處理時間：5min

<實施例 22>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m，信越化學工業股份公司製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 0.08 μ m 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例 21 相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例 23>

將無添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A，AZ 電子材料股份公司

製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業股份公司製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。

接著, 以與實施例 21 相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例 24>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理。

真空電漿處理裝置: UTEC 股份公司製

氣體: N₂

壓力: 19Pa

溫度: 室溫

每單位電極面積之電力: 1.3W/cm²

頻率: 13.56MHz

處理時間: 5min

<實施例 25>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.08 μ m 之聚矽氮烷膜。

接著, 以與實施例 24 相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例 26>

將無添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。

接著, 以與實施例 24 相同之條件施以真空電漿處理。

<實施例 27>

將無添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。在 N₂ 周圍環境下(常壓下，氧濃度 0.005%，相對濕度 0.1%)使用準分子燈(「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)照射紫外線(172nm)20 分鐘期間。

<實施例 28>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。

以下述條件對此聚矽氮烷膜施以真空電漿處理 1)及紫外線照射 2)。

步驟 1)真空電漿處理

真空電漿處理裝置：UTEC 股份公司製

氣體：Ar

氣體流量：50mL/min

壓力：19Pa

溫度：室溫

電力：100W

頻率：13.56MHz

處理時間：5min

步驟 2)紫外線照射

在 N₂ 周圍環境下(常壓下，氧濃度 0.01%程度，相對濕度 0.1%程度)使用準分子燈(「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)照射紫外線(172nm)20 分鐘期間。

<實施例 29>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布

於矽基板(厚度 530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 0.08 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例 28 相同之條件施以真空電漿處理及紫外線照射。

<實施例 30>

將無添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以與實施例 28 相同之條件施以真空電漿處理及紫外線照射。

<實施例 31>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μm ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 0.025 μm 之聚矽氮烷膜。

接著，以下述條件對此聚矽氮烷膜施以大氣壓電漿處理。

大氣壓電漿處理裝置：APT-02(積水化學股份公司製)

氣體：Ar

氣體流量：20L/min

壓力：大氣壓

溫度：室溫(23 $^{\circ}\text{C}$)

施加電力：約 120W

每電極單位面積之施加電力：1.3W/cm²

DC 電源電壓及脈衝頻率：80V，30kHz

掃描速度：20mm/min

氧濃度：0.002%

相對濕度：0.1%RH

<實施例 32>

將添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A，AZ 電子材料股份公司

製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。使用旋轉泵對系內進行抽真空至約 10Pa 後, 使用準分子燈(「UER-172VB」, 優志旺電機股份公司製)照射紫外線(172nm)20 分鐘期間。

<實施例 33>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A, AZ 電子材料股份公司製)10wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於折射率: 1.70 之眼鏡鏡片用聚硫胺甲酸酯基材(MR-7, PENTAX 製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.17 μ m 之聚矽氮烷膜。

接著, 以與實施例 24 相同之條件施以真空電漿處理。

<比較例 17>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。

<比較例 18>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.08 μ m 之聚矽氮烷膜。

<比較例 19>

將無添加觸媒之聚矽氮烷(NN110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 530 μ m, 信越化學工業製), 以與實施例 21 相同之條件進行乾燥, 製作厚度 0.025 μ m 之聚矽氮烷膜。

<比較例 20>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A, AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s, 3000rpm)之方式塗布

於矽基板(厚度 $530\mu\text{m}$ ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.025\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，在空氣周圍環境中以 250°C 對此聚矽氮烷膜施以加熱處理 1.5 小時。

<比較例 21>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 $530\mu\text{m}$ ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.08\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，與比較例 20 相同，施以熱處理。

<比較例 22>

將無添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NN110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 $530\mu\text{m}$ ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.025\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，與比較例 20 相同，施以熱處理。

<比較例 23>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NN110A，AZ 電子材料股份公司製)2wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於矽基板(厚度 $530\mu\text{m}$ ，信越化學工業製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.025\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

在空氣周圍環境下使用準分子燈(「UER-172B」，優志旺電機股份公司製)照射紫外線(172nm)20 分鐘期間。

<比較例 24>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)10wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於折射率：1.70 之眼鏡鏡片用聚硫胺甲酸酯基材(MR-7，PENTAX 製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.17\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

<比較例 25>

將添加 Pd 觸媒之聚矽氮烷(NL110A，AZ 電子材料股份公司製)10wt%二甲苯(脫水)溶液以旋轉塗佈(10s，3000rpm)之方式塗布於折射率：1.70 之眼鏡鏡片用聚硫胺甲酸酯基材(MR-7，PENTAX 製)，以與實施例 21 相同之條件進行乾燥，製作厚度 $0.17\mu\text{m}$ 之聚矽氮烷膜。

接著，在空氣周圍環境下以 250°C 對此聚矽氮烷膜施以加熱處理 1.5 小時。

<透明性>

以目視觀察透明性，與基材透明性比較，以以下基準評價之。

○：與基材透明性同等。

×：透明性劣於基材。

<折射率測定>

使用橢圓偏光計(日本分光(公司)製)以光波長 590nm，入射角 40-50 度測定膜折射率。

<抗磨性評價(鋼絲絨試驗)>

使用鋼絲絨 No.000 以 600g 負荷來回摩擦薄膜表面 10 次。接著，以目視觀察薄膜表面有無刮傷。評價基準如以下。

○... 無刮傷

△... 稍有刮傷

×... 刮傷嚴重

<確認有無鏡片干涉條紋>

以螢光燈照射實施例及比較例經施以處理之樹脂鏡片，以目視確認有無因與基材鏡片之折射率差產生之干涉條紋。

<水蒸氣穿透率測定>

在 40°C 90%RH 周圍環境下，藉由使用等壓法-紅外線感測器法之水蒸氣穿透度測定裝置(「PERMATRAN3 /31」，MOCON 社製)測定之。本裝置偵測下限值為 $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 。

<氧穿透率測定>

在 23°C 90%RH 周圍環境下，藉由使用等壓法-電解電極法之氧穿透度測定裝置(「OX-TRAN2/21」，MOCON 社製)測定之。本

裝置偵測下限值為 $0.01\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day},\text{atm}$ 。

如表 3 所記載，經電漿處理之膜(實施例 21~26、31)，或在氮周圍環境下經紫外線照射處理之膜(實施例 27、32)相較於比較例 17~23 未處理之膜折射率在 1.58 以上。

如實施例 28~30，經電漿處理及在氮周圍環境下經紫外線照射雙方之膜中，折射率更為提升。

如實施例中，折射率因添加有觸媒(實施例 21、24、25)與無添加觸媒(實施例 23、26、30)而不同。依此結果得知，可因有無添加觸媒而控制折射率。

如表 4 之實施例 24、25，實際塗佈於鏡片用塑膠時，未產生干涉條紋。且已知具充分的抗磨性。

塗佈於實施例 17 之鏡片用塑膠之膜中，測定氧及水蒸氣穿透率時，氧穿透率為 $0.05\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ，水蒸氣穿透率為 $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ，顯示其氣體阻隔性高。

表3

	有無觸媒	膜厚	外部周圍環境	氧濃度	相對溼度	電漿處理		UV光		加熱處理	折射率	抗磨性
		μm		%	%RH	氣體種類	壓力Pa	(172nm)		250℃	n	
								周圍環境	min	hours	-	
實施例 21	有	0.025	真空	-	-	Ar	19	-	-	-	1.73	○
實施例 22	有	0.08	真空	-	-	Ar	19	-	-	-	1.67	○
實施例 23	無	0.025	真空	-	-	Ar	19	-	-	-	1.86	○
實施例 24	有	0.025	真空	-	-	N ₂	19	-	-	-	1.74	○
實施例 25	有	0.025	真空	-	-	N ₂	19	-	-	-	1.65	○
實施例 26	無	0.08	真空	-	-	N ₂	19	-	-	-	1.90	○
實施例 27	無	0.025	氮周圍環境(常壓)	0.005	0.1	-	-	N ₂	20	-	1.83	○
實施例 28	有	0.025	真空	-	-	Ar	19	N ₂	20	-	1.74	◎
實施例 29	有	0.08	真空	-	-	Ar	19	N ₂	20	-	1.75	◎
實施例 30	無	0.025	真空	-	-	Ar	19	N ₂	20	-	2.00	◎
實施例 31	有	0.025	大氣	0.002	0.1	Ar	大氣壓	-	-	-	1.60	○
實施例 32	有	0.025	低壓	0.01	0.01	-	-	低壓	20	-	1.74	○
比較例 17	有	0.025	-	-	-	-	-	-	-	-	1.54	×
比較例 18	有	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	1.54	×
比較例 19	無	0.025	-	-	-	-	-	-	-	-	1.54	×
比較例 20	有	0.025	大氣	20	1	-	-	-	-	1.5	1.46	○
比較例 21	有	0.08	大氣	20	1	-	-	-	-	1.5	1.47	○

比較例 22	無	0.025	大氣	20	1	-	-	-	-	1.5	1.47	○
比較例 23	有	0.025	大氣	20	40	-	-	Ar	20	-	1.42	○

表4

	透明性	有無干涉條紋	抗磨性
實施例33	○	無	○
比較例 24	○	有	×
比較例 25	×	有	○

【圖式簡單說明】

圖 1(a)、(b)係顯示依本發明之疊層體製造方法之步驟剖面圖。

圖 2 係顯示依本發明之疊層體另一態樣之剖面圖。

圖 3 係顯示依本發明之疊層體又一態樣之剖面圖。

圖 4 係顯示以 X 射線光電子能譜術(XPS)測定於實施例 6 獲得之疊層體含矽膜之結果圖。

圖 5 係顯示以 FT-IR 測定於實施例 1 獲得之疊層體含矽膜之結果圖。

【主要元件符號說明】

10、10a、10b~疊層體

12~基材

14~聚矽氮烷膜

16~含矽膜

16a~含矽膜上表面

18~氮高濃度區域

20~蒸鍍膜

七、申請專利範圍：

1.一種疊層體，包含：

基材；及

含矽膜，形成於該基材上；

該疊層體之特徵在於：

該含矽膜包含矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域，

該氮高濃度區域係在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下，對形成於基材上之聚矽氮烷膜進行電漿照射或紫外線照射，使該膜至少一部分變性而形成。

2.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該氮高濃度區域係用 X 射線光電子能譜術所測定，以下述式子表示的氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，1 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

3.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該氮高濃度區域係用 X 射線光電子能譜術所測定，以下述式子表示的氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，0.5 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(矽原子之組成比+氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

4.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該含矽膜其折射率在 1.55 以上。

5.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該氮高濃度區域內以 X 射線光電子能譜術測定之氮原子相對於全部原子之組成比在 1~57 原子%之範圍內。

6.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該氮高濃度區域係遍及該含矽膜全面形成。

7.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該氮高濃度區域的厚度在 0.01 μm 以上 0.2 μm 以下之範圍內。

8.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該含矽膜內以 X 射線光電子能譜術所測定之氮原子相對於全部原子之組成比，在該含

矽膜之上表面側高於其他面側。

9.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，依 JIS K7129 所測定，該含矽膜膜厚 $0.1\mu\text{m}$ 、 40°C 、濕度 90% 時的水蒸氣穿透度在 $0.01\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下。

10.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，進行該電漿照射或紫外線照射時，係使用非活性氣體、稀有氣體或還原氣體作為照射氣體。

11.如申請專利範圍第 10 項之疊層體，其中，使用氮氣、氫氣、氬氣、氦氣或此等之混合氣體，作為該氣體之種類。

12.如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之疊層體，其中，該電漿照射或紫外線照射係在真空下進行。

13.如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之疊層體，其中，該電漿照射或紫外線照射係在常壓下進行。

14.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該聚矽氮烷膜係選自於全氫聚矽氮烷、有機聚矽氮烷及此等之衍生物所構成之群組其中 1 種以上。

15.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該基材係樹脂薄膜。

16.如申請專利範圍第 15 項之疊層體，其中，該樹脂薄膜係選自於由聚烯烴、環狀烯烴聚合物、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚合體、聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醯亞胺、聚醚砜、聚丙烯、聚芳酯及三醋酸纖維素所構成之群組其中至少 1 種以上之樹脂所構成。

17.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，在該含矽膜上表面或該基材與該含矽膜之間，更包含蒸鍍膜。

18.如申請專利範圍第 17 項之疊層體，其中，該蒸鍍膜包含選自於由 Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、Zr 及 Sb 所構成之群組其中 1 種以上之金屬的氧化物或氮化物或氧氮化物，作為其主要成分。

19.如申請專利範圍第 17 項之疊層體，其中，該蒸鍍膜藉由物理性蒸鍍法 (PVD 法) 或化學性蒸鍍法 (CVD 法) 形成。

20.如申請專利範圍第 17 項之疊層體，其中，該蒸鍍膜其厚度在 1nm 以上 1000nm 以下之範圍內。

21.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該基材係光學構件。

22.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該疊層體係氣體阻隔性薄膜。

23.如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中，該疊層體係高折射率膜。

24.一種疊層體之製造方法，包含下列步驟：

在基材上塗布含聚矽氮烷液體以形成塗膜；

在低水分濃度的周圍環境下使該塗膜乾燥，以形成聚矽氮烷膜；及

在實質上不含氧或水蒸氣之周圍環境下對該聚矽氮烷膜照射能量線，使該膜至少一部分變性，形成包含由矽原子與氮原子，或矽原子、氮原子與氧原子所構成之氮高濃度區域之含矽膜。

25.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，該氮高濃度區域係用 X 射線光電子能譜術所測定，以下述式子表示之氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，1 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

26.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，該氮高濃度區域係用 X 射線光電子能譜術測定，以下述式子表示之氮原子相對於全部原子之組成比在 0.1 以上，0.5 以下之範圍內：

式子：氮原子之組成比/(矽原子之組成比+氧原子之組成比+氮原子之組成比)。

27.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，該含矽膜其折射率在 1.55 以上。

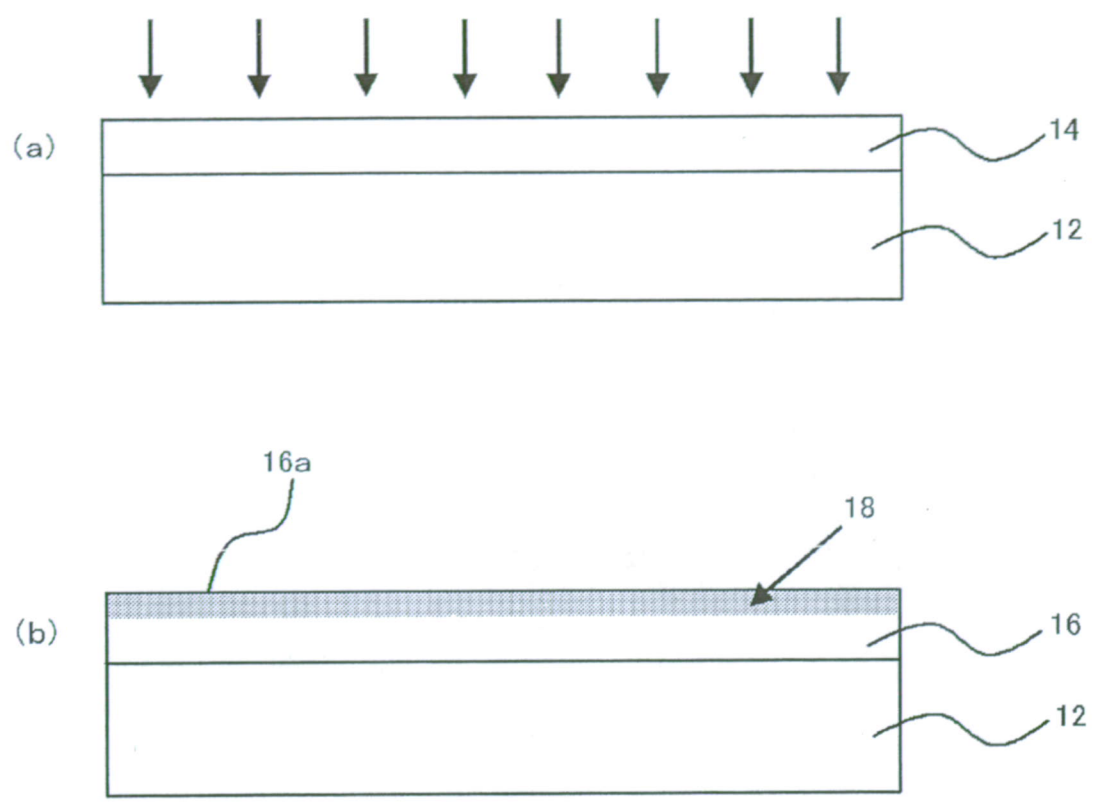
28.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，形成該含矽膜之該步驟中的能量線照射，係照射電漿或照射紫外線。

29.如申請專利範圍第 28 項之疊層體之製造方法，其中，進行該電漿照射或紫外線照射時，係使用非活性氣體、稀有氣體或還原氣體，作為該氣體之種類。

- 30.如申請專利範圍第 29 項之疊層體之製造方法，其中使用氮氣、氫氣、氫氣、氫氣或此等之混合氣體，作為該氣體之種類。
- 31.如申請專利範圍第 28 至 30 項中任一項之疊層體之製造方法，其中，該電漿照射或紫外線照射係在真空下進行。
- 32.如申請專利範圍第 28 至 30 項中任一項之疊層體之製造方法，其中，該電漿照射或紫外線照射係在常壓下進行。
- 33.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，該聚矽氮烷膜係選自於由全氫聚矽氮烷、有機聚矽氮烷及此等之衍生物所構成之群組其中 1 種以上。
- 34.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，該基材係樹脂薄膜。
- 35.如申請專利範圍第 34 項之疊層體之製造方法，其中，該樹脂薄膜係由選自於由聚烯烴、環狀烯烴聚合物、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚合體、聚苯乙烯、聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醯亞胺、聚醚砜、聚丙烯、聚芳酯及三醋酸纖維素所構成之群組其中至少 1 種以上之樹脂所構成。
- 36.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，在該基材上形成該聚矽氮烷膜之該步驟前，更包含在該基材上形成蒸鍍膜之步驟。
- 37.如申請專利範圍第 24 項之疊層體之製造方法，其中，於形成該含矽膜之該步驟後，更包含在該含矽膜上形成蒸鍍膜之步驟。
- 38.如申請專利範圍第 36 或 37 項之疊層體之製造方法，其中，該蒸鍍膜包含選自於由 Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、Zr 及 Sb 所構成之群組其中 1 種以上金屬之氧化物或氮化物或氧氮化物，作為其主要成分。
- 39.如申請專利範圍第 36 項之疊層體之製造方法，其中，形成該蒸鍍膜之該步驟，係藉由物理性蒸鍍法（PVD 法）或化學性蒸鍍法（CVD 法）形成蒸鍍膜。
- 40.如申請專利範圍第 36 項之疊層體之製造方法，其中，該蒸鍍膜

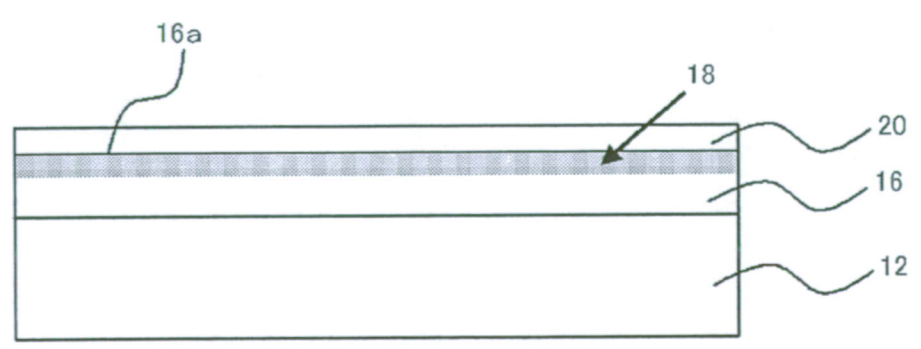
之厚度係在 1nm 以上 1000nm 以下之範圍內。

八、圖式：



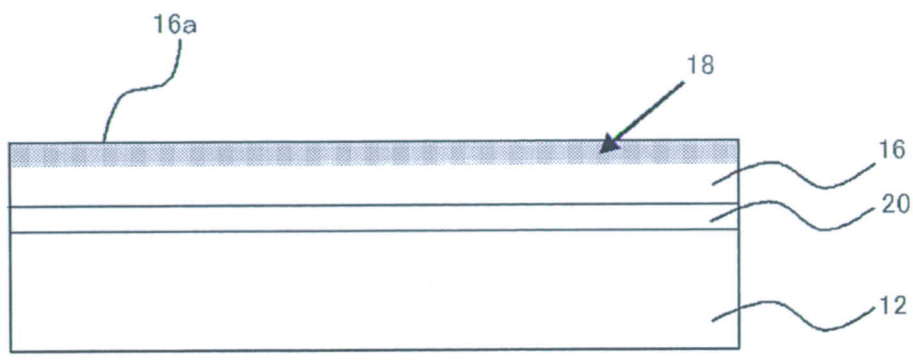
10

圖 1



10a

圖 2



10b

圖 3

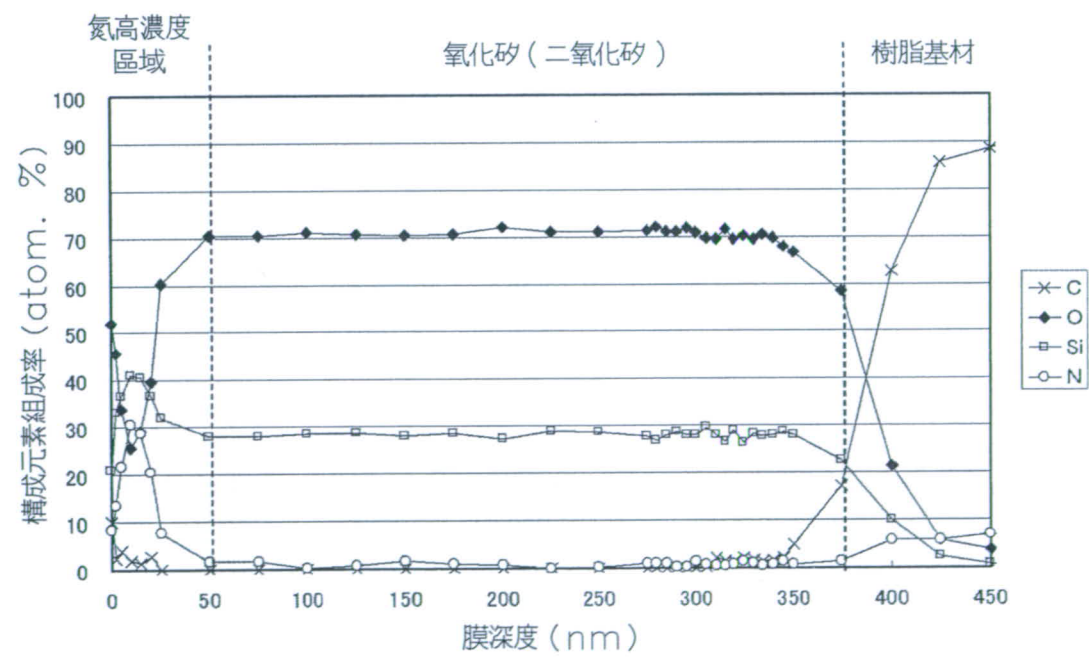


圖 4

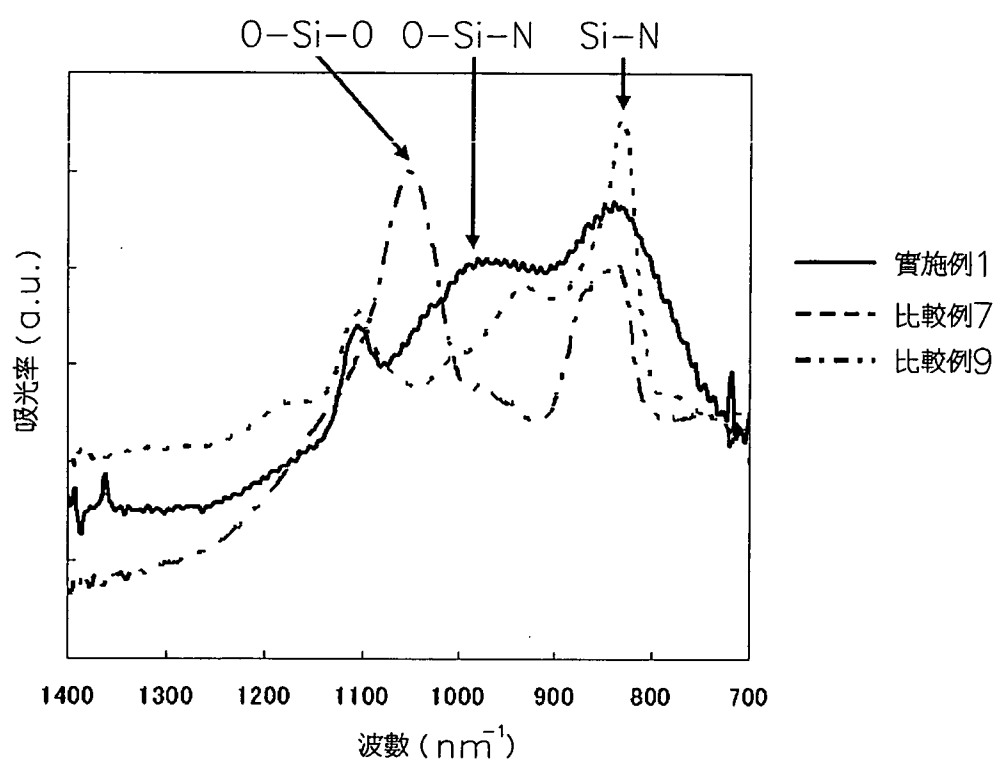


圖 5