

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5646478号
(P5646478)

(45) 発行日 平成26年12月24日(2014.12.24)

(24) 登録日 平成26年11月14日(2014.11.14)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 9/00 A

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D 65/40 F

H 0 5 B 33/04 (2006.01)

H 0 5 B 33/04

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B 33/14 A

H 0 5 B 33/02 (2006.01)

H 0 5 B 33/02

請求項の数 35 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2011-522711 (P2011-522711)
 (86) (22) 出願日 平成22年7月12日(2010.7.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/004510
 (87) 国際公開番号 W02011/007543
 (87) 国際公開日 平成23年1月20日(2011.1.20)
 審査請求日 平成23年12月21日(2011.12.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-169014 (P2009-169014)
 (32) 優先日 平成21年7月17日(2009.7.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-207775 (P2009-207775)
 (32) 優先日 平成21年9月9日(2009.9.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100110928
 弁理士 速水 進治
 (72) 発明者 高木 斗志彦
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 福本 晴彦
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化
 学株式会社内

審査官 増田 亮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、

前記基材上に形成されたシリコン含有膜と、を備える積層体であって、

前記シリコン含有膜は、珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域を有し、前記窒素高濃度領域は、前記基材上に形成されたポリシラザン膜に酸素濃度0.5%以下、相対湿度0.5%以下の雰囲気下でプラズマ照射または紫外線照射を行い、当該膜の少なくとも一部を変性することにより形成され、前記窒素高濃度領域は、X線光電子分光法により測定した、全原子に対する窒素原子の組成比が、下記式1において0.1以上、1以下の範囲であるか、または下記式2において0.1以上、0.5以下の範囲である積層体。式1：窒素原子の組成比 / (酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)式2：窒素原子の組成比 / (珪素原子の組成比 + 酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)

【請求項2】

前記シリコン含有膜は、屈折率が1.55以上である、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

前記窒素高濃度領域における、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比が1~57原子%である、請求項1に記載の積層体。

10

20

【請求項 4】

前記窒素高濃度領域は、前記シリコン含有膜の全面に亘って形成されている、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 5】

前記窒素高濃度領域は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 6】

前記シリコン含有膜における、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比は、前記シリコン含有膜の上面側が他方の面側よりも高い、請求項 1 に記載の積層体。

10

【請求項 7】

JIS K 7129において測定された、前記シリコン含有膜の膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 40% 湿度における水蒸気透過度が $0.01\text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 8】

前記プラズマ照射または紫外線照射は、照射ガスとして不活性ガス、希ガスまたは還元ガスを用いる、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 9】

前記ガス種として窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる、請求項 8 に記載の積層体。

20

【請求項 10】

前記プラズマ照射または紫外線照射は、 100 Pa 以下の真空下で行われる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 11】

前記プラズマ照射または紫外線照射は、常圧下で行われる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 12】

前記ポリシラザン膜は、ペルヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、およびこれらの誘導体よりなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の積層体。

30

【請求項 13】

前記基材は樹脂フィルムである、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 14】

前記樹脂フィルムは、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリル、ポリアリレートおよびトリアセチルセルロースよりなる群から選択される少なくとも 1 種以上の樹脂からなる、請求項 13 に記載の積層体。

【請求項 15】

前記シリコン含有膜の上面、または前記基材と前記シリコン含有膜との間に、蒸着膜をさらに有する、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の積層体。

40

【請求項 16】

前記蒸着膜は、Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、ZrおよびSbよりなる群から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物または窒化物または酸化窒化物を主成分として含む、請求項 15 に記載の積層体。

【請求項 17】

前記蒸着膜は、物理的蒸着法(PVD法)または化学的蒸着法(CVD法)により形成される、請求項 15 または 16 に記載の積層体。

【請求項 18】

50

前記蒸着膜は、1 nm以上1000 nm以下の厚みを有する、請求項15～17のいずれかに記載の積層体。

【請求項19】

前記基材が光学部材である、請求項1～18のいずれかに記載の積層体。

【請求項20】

前記積層体がガスバリア性フィルムである、請求項1～19のいずれかに記載の積層体。

【請求項21】

前記積層体が、高屈折率膜である、請求項1～19のいずれかに記載の積層体。

【請求項22】

基材上にポリシラザン含有液を塗布し塗膜を形成する工程と、
前記塗膜を相対湿度が20%以下の低水分濃度雰囲気下において乾燥し、ポリシラザン膜を形成する工程と、

前記ポリシラザン膜に酸素濃度0.5%以下、相対湿度0.5%以下の雰囲気下でプラズマ照射または紫外線照射を行い当該膜の少なくとも一部を変性し、珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域を含むシリコン含有膜を形成する工程と、を含み、

前記窒素高濃度領域は、X線光電子分光法により測定した、全原子に対する窒素原子の組成比が、下記式1において0.1以上、1以下の範囲であるか、または下記式2において0.1以上、0.5以下の範囲である積層体の製造方法。

式1：窒素原子の組成比 / (酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)

式2：窒素原子の組成比 / (珪素原子の組成比 + 酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)

【請求項23】

前記シリコン含有膜は、屈折率が1.55以上である、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記プラズマ照射または紫外線照射は、ガス種として不活性ガス、希ガスまたは還元ガスを用いる、請求項22に記載の方法。

【請求項25】

前記ガス種として窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

前記プラズマ照射または紫外線照射は、100 Pa以下の真空下で行われる、請求項22～25のいずれかに記載の方法。

【請求項27】

前記プラズマ照射または紫外線照射は、常圧下で行われる、請求項22～25のいずれかに記載の方法。

【請求項28】

前記ポリシラザン膜は、ペルヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、およびこれらの誘導体よりなる群から選択される1種以上である、請求項22～27のいずれかに記載の方法。

【請求項29】

前記基材は樹脂フィルムである、請求項22～28のいずれかに記載の方法。

【請求項30】

前記樹脂フィルムは、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリル、ポリアリレートおよびトリアセチルセルロースよりなる群から選択される少なくとも1種以上の樹脂からなる、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

前記基材上に前記ポリシラザン膜を形成する前記工程の前に、

前記基材上に蒸着膜を形成する工程をさらに含む、請求項 2 2 ~ 3 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 2】

前記シリコン含有膜を形成する前記工程の後に、

前記シリコン含有膜上に蒸着膜を形成する工程をさらに含む、請求項 2 2 ~ 3 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 3】

前記蒸着膜は、S i、T a、N b、A l、I n、W、S n、Z n、T i、C u、C e、C a、N a、B、P b、M g、P、B a、G e、L i、K、Z r および S b よりなる群から選ばれる 1 種以上の金属の酸化物または窒化物または酸化窒化物を主成分として含む、請求項 3 1 または 3 2 に記載の方法。

10

【請求項 3 4】

前記蒸着膜を形成する前記工程は、

物理的蒸着法（P V D 法）または化学的蒸着法（C V D 法）により蒸着膜を形成する工程である、請求項 3 1 ~ 3 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 5】

前記蒸着膜は、1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の厚みを有する、請求項 3 1 ~ 3 4 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0 0 0 1】

本発明は、積層体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、酸素や水蒸気などのガスを遮断する透明ガスバリア材料は、従来からの主たる用途である食品、医薬品などの包装材料用途だけでなく、液晶ディスプレイのようなフラットパネルディスプレイ（F P D）や太陽電池用の部材（基板、バックシートなど）、有機エレクトロルミネッセント（有機 E L）素子用のフレキシブル基板や封止膜などにも用いられるようになってきている。これらの用途においては、非常に高いガス遮断性が求められている。

30

【0 0 0 3】

現在、一部の用途において採用されている透明ガスバリア材料は、プラズマ C V D 法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などのドライ法と、ゾルゲル法などに代表されるウェット法により製造されている。両方法は、いずれもガスバリア性を示す珪素の酸化物（シリカ）をプラスチック基材に堆積させる手法である。ドライ法とは異なり、ウェット法は大型の設備は必要とせず、さらに基材の表面粗さに影響されず、ピンホールもできないので、再現性良く均一なガスバリア膜を得る手法として注目されている。

【0 0 0 4】

このようなウェット法の一つとして、非特許文献 1 のように基材に塗工したポリシラザン膜をシリカ転化させるという方法が知られている。ポリシラザンは、酸素または水蒸気の存在下における加熱処理（1 5 0 ~ 4 5 0 ）によって、酸化もしくは加水分解、脱水重縮合を経て酸化珪素（シリカ）へと転化することが広く知られている。しかし、この方法ではシリカ形成に長時間を要するという問題点、および基材が高温に曝されて基材の劣化を免れ得ないという問題点があった。

40

【0 0 0 5】

一方、特許文献 1 および特許文献 2 には、基材にポリシラザンを含有する塗布液を塗布してポリシラザン膜を形成し、次いで、好適なプラズマガス種として空気または酸素ガスを用いた、一般的にプラズマ酸化法と呼ばれるプラズマによる酸化処理をポリシラザン膜に施す方法が開示されている。この方法によって、ポリシラザン膜を低温かつ比較的短時間でシリカ転化させることができると記載されている。

50

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 の無機高分子層は、金属蒸着層の接着性、基材の化学的安定性を付与するために、基材と金属蒸着層の中間層として設けられる層である。したがって、特許文献 1 記載の発明は、ポリシラザン層自体にガスバリア性を付与するものではない。また、特許文献 1 の実施例に記載のように、空気をプラズマ種として用いた、一般的にコロナ処理と呼ばれる手法の場合、得られる無機高分子層は十分なガスバリア性は発現しない。さらに、耐擦傷性が良好ではないという問題点もある。

【 0 0 0 7 】

特許文献 2 の発明は、ポリシラザン膜にプラズマ処理することによってガスバリア性フィルムを作製する方法に関し、詳細には、前述のような酸素プラズマ処理によって酸化珪素（シリカ）膜を作製する技術に関する。F P D や太陽電池用部材、有機 E L 素子用のフレキシブル基板・封止膜といった用途において要求されるガスバリア性は、酸化珪素（シリカ）膜単体では実現が困難なレベルであった。そのため、同文献に記載のフィルムは、特にこれらの用途に用いるには、ガスバリア性に改良の余地があった。

10

【 0 0 0 8 】

このように、特許文献 1、2 に記載のガスバリア性フィルムには、酸素および水蒸気に対するガスバリア性や耐擦傷性に依然として解決すべき課題があった。

【 0 0 0 9 】

また、プラスチック製メガネレンズなどには、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂やポリチオウレタン樹脂などの高屈折率樹脂が用いられている。この高屈折率樹脂は、耐擦傷性が低く、表面に傷が付き易いという欠点を有している。そのため、その表面にハードコート膜を設ける方法が行われている。また、同様の理由から、ワープロ、コンピュータ、テレビなどの各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、カメラ用ファインダーのレンズなどの光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車などの窓ガラスの表面にもハードコート膜が必要とされている。このようなハードコート膜には、高屈折率を付与するため、超微粒子を添加したシリカゾルおよび有機珪素化合物を用いたコーティング液が主に使用されている。

20

【 0 0 1 0 】

しかしながら、このようなコーティング液では、干渉縞の発生を抑制するため、基材とコーティング膜との屈折率を合わせる必要がある。その場合、基材の種類に応じて多くの添加微粒子の中から最適なものを選択する必要がある。また、耐擦傷性に改良の余地があり、耐擦傷性を付与するためには数 μm 以上の膜厚が必要であった。

30

【 0 0 1 1 】

一方、特許文献 3 には、ペルヒドロポリシラザンまたはその変性物を基材に塗布した後、真空下に 6 0 0 以上の温度で焼成する、窒化珪素薄膜の形成方法が記載されている。このようにして形成された窒化珪素薄膜は、耐摩耗性、耐熱性、耐蝕性、耐薬品性に優れ、さらに高屈折率を有すると記載されている。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、特許文献 3 の技術は、以下の点で改善の余地があった。

【 0 0 1 3 】

特許文献 3 に記載の方法は、ポリシラザン膜を 6 0 0 以上の高温で焼成する必要がある。そのため、窒化珪素膜を光学部材の表面に設ける場合に光学部材自体が高温に曝されるため、同文献に記載の方法は精密性が要求される光学用途へは応用できなかった。一方、6 0 0 未満の温度でポリシラザン膜を加熱した場合、低屈折率のシリカに転化してしまい、高屈折率膜は得られない。また、特許文献 3 に記載の方法は、用途に応じた屈折率の任意の制御が困難であった。

40

【 0 0 1 4 】

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 5 】

50

【特許文献1】特開平8-269690号公報

【特許文献2】特開2007-237588号公報

【特許文献3】特開平10-194873号公報

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】「塗装と塗料」、569巻、11号、27～33ページ(1997年)

【非特許文献2】「Thin Solid Films」、515巻、3480～3487ページ、著者：F. Reibb等(2007年)

【発明の概要】

【0017】

10

本発明によると、基材と、該基材上に形成されたシリコン含有膜と、を備える積層体であって、該シリコン含有膜は、珪素原子と窒素原子、または珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域を有し、該窒素高濃度領域は、基材上に形成されたポリシラン膜に酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気下でエネルギー線照射を行い、当該膜の少なくとも一部を変性することにより形成される、積層体が提供される。

【0018】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記窒素高濃度領域は、X線光電子分光法により測定した、下記式で表される全原子に対する窒素原子の組成比が、0.1以上、1以下の範囲である；

式：窒素原子の組成比 / (酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)。

20

【0019】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記窒素高濃度領域は、X線光電子分光法により測定した、下記式で表される全原子に対する窒素原子の組成比が、0.1以上、0.5以下の範囲である；

式：窒素原子の組成比 / (珪素原子の組成比 + 酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)。

【0020】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記シリコン含有膜は、屈折率が1.55以上である。

【0021】

30

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記窒素高濃度領域における、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比は1～57原子%である。

【0022】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記窒素高濃度領域は、上記シリコン含有膜の全面に亘って形成されている。

【0023】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記窒素高濃度領域は、0.01 μm以上0.2 μm以下の厚みを有する。

【0024】

40

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記シリコン含有膜における、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比は、上記シリコン含有膜の上面側が他方の面側よりも高い。

【0025】

本発明の一実施形態によると、上記積層体は、JIS K7129において測定された、上記シリコン含有膜の膜厚0.1 μm、40、湿度90%における水蒸気透過度が0.01 g/m²・day以下である。

【0026】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記エネルギー線照射は、プラズマ照射または紫外線照射により行われる。

50

【0027】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記プラズマ照射または紫外線照射は、ガス種として不活性ガス、希ガスまたは還元ガスを用いる。

【0028】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記ガス種として窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる。

【0029】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記プラズマ照射または紫外線照射は、真空下で行われる。

【0030】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記プラズマ照射または紫外線照射は、常圧下で行われる。

【0031】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記ポリシラザン膜は、ペルヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、およびこれらの誘導体よりなる群から選択される1種以上である。

【0032】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記基材は樹脂フィルムである。

【0033】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記樹脂フィルムは、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリル、ポリアリレートおよびトリアセチルセルロースよりなる群から選択される少なくとも1種以上の樹脂からなる。

【0034】

本発明の一実施形態によると、上記積層体は、上記シリコン含有膜の上面、または上記基材と上記シリコン含有膜との間に、蒸着膜をさらに有する。

【0035】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記蒸着膜は、Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、ZrおよびSbよりなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物または窒化物または酸化窒化物を主成分として含む。

【0036】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記蒸着膜は、物理的蒸着法（PVD法）または化学的蒸着法（CVD法）により形成される。

【0037】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記蒸着膜は、1nm以上1000nm以下の厚みを有する。

【0038】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記シリコン含有膜は、0.02μm以上2μm以下の厚みを有する。

【0039】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記窒素高濃度領域は、窒化珪素および/または酸窒化珪素を含む。

【0040】

本発明の一実施形態によると、上記積層体は、0.02μm以上2μm以下の厚みを有する。

【0041】

本発明の一実施形態によると、上記積層体において、上記基材は光学部材である。

10

20

30

40

50

【0042】

本発明の一実施形態によると、上記積層体はガスバリア性フィルムである。

【0043】

本発明の一実施形態によると、上記積層体は高屈折率膜である。

【0044】

また、本発明によると、基材上にポリシラザン含有液を塗布し塗膜を形成する工程と、該塗膜を低水分濃度雰囲気下において乾燥し、ポリシラザン膜を形成する工程と、該ポリシラザン膜に酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気下でエネルギー線照射を行い当該膜の少なくとも一部を変性し、珪素原子と窒素原子、または珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域を含むシリコン含有膜を形成する工程と、を含む、積層体の製造方法が提供される。

10

【0045】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記窒素高濃度領域は、X線光電子分光法により測定した、下記式で表される全原子に対する窒素原子の組成比が、0.1以上、1以下の範囲である；

式：窒素原子の組成比 / (酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)。

【0046】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記窒素高濃度領域は、X線光電子分光法により測定した、下記式で表される全原子に対する窒素原子の組成比が、0.1以上、0.5以下の範囲である；

20

式：窒素原子の組成比 / (珪素原子の組成比 + 酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)。

【0047】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記シリコン含有膜は、屈折率が1.55以上である。

【0048】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記シリコン含有膜を形成する上記工程におけるエネルギー線照射は、プラズマ照射または紫外線照射である。

【0049】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記プラズマ照射または紫外線照射は、ガス種として不活性ガス、希ガスまたは還元ガスを用いる。

30

【0050】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記ガス種として窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガスまたはこれらの混合ガスが用いられる。

【0051】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記プラズマ照射または紫外線照射は、真空下で行われる。

【0052】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記プラズマ照射または紫外線照射は、常圧下で行われる。

40

【0053】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記ポリシラザン膜は、ペルヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、およびこれらの誘導体よりなる群から選択される1種以上である。

【0054】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記基材は樹脂フィルムである。

【0055】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記樹脂フィルムは、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマー、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、

50

ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアクリル、ポリアリレートおよびトリアセチルセルロースよりなる群から選択される少なくとも１種以上の樹脂からなる。

【００５６】

本発明の一実施形態によると、上記方法は、上記基材上に上記ポリシラザン膜を形成する上記工程の前に、上記基材上に蒸着膜を形成する工程をさらに含む。

【００５７】

本発明の一実施形態によると、上記方法は、上記シリコン含有膜を形成する上記工程の後に、上記シリコン含有膜上に蒸着膜を形成する工程をさらに含む。

【００５８】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記蒸着膜は、Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、ZrおよびSbよりなる群から選ばれる１種以上の金属の酸化物または窒化物または酸化窒化物を主成分として含む。

【００５９】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記蒸着膜を形成する上記工程は、物理的蒸着法（PVD法）または化学的蒸着法（CVD法）により蒸着膜を形成する工程である。

【００６０】

本発明の一実施形態によると、上記方法において、上記蒸着膜は、１nm以上１０００nm以下の厚みを有する。

【００６１】

本発明によると、基材と、前記基材上に形成されたシリコン含有膜と、を備えたガスバリア性積層体であって、該シリコン含有膜は、窒素高濃度領域を有し、該窒素高濃度領域は、少なくともケイ素原子と窒素原子、またはケイ素原子と窒素原子と酸素原子とからなり、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比が、下記式において０．１以上、１以下の範囲にあることを特徴とする、ガスバリア性積層体が提供される；

式：窒素原子の組成比 / （酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比）。

【００６２】

本発明によると、基材上に形成されたポリシラザン膜にエネルギー線を照射し、当該膜の少なくとも一部を変性することにより形成された窒素高濃度領域の屈折率が１．５５以上の領域を備えることを特徴とする高屈折率膜が提供される。

【００６３】

本発明の積層体は、ポリシラザン膜にエネルギー線を照射し、当該膜の少なくとも一部を変性することにより形成された珪素原子と窒素原子、または珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域を備えているため、高屈折率を有するとともに、耐擦傷性、透明性、基材との密着性に優れる。さらに、本発明の積層体は、生産性に優れるとともに、上記特性の安定性に優れる高屈折率膜として使用できる。

【００６４】

また、本発明の積層体は、従来技術のようなガスバリア性フィルムと比較して、水蒸気バリア性や酸素バリア性等のガスバリア性や耐擦傷性に優れる。

【００６５】

また、本発明の積層体の製造方法によれば、光学部材の精密性に対する影響が少ないので、光学用途に適した積層体を製造することができる。さらに、本発明の積層体の製造方法は、簡便な方法であり生産性に優れるとともに、屈折率の制御性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【００６６】

【図１】図１は、本発明に係る積層体の製造方法を示す工程断面図である。

【図２】図２は、本発明に係る積層体の他の態様を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図 3】図 3 は、本発明に係る積層体の他の態様を示す断面図である。

【図 4】図 4 は、実施例 6 で得られた積層体のシリコン含有膜を、X 線光電子分光 (XPS) 法により測定した結果を示すチャートである。

【図 5】図 5 は、実施例 1 で得られた積層体のシリコン含有膜を、FT-IR 測定した結果を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0067】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0068】

本実施形態の積層体 10 は、図 1 (b) に示すように基材 12 と、基材 12 上に形成されたシリコン含有膜 16 と、を備える。シリコン含有膜 16 は、珪素原子と窒素原子、または珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域 18 を有する。窒素高濃度領域 18 は、基材 12 上に形成されたポリシラザン膜 14 にエネルギー線を照射し (図 1 (a))、ポリシラザン膜 14 の少なくとも一部を変性することにより形成される。

【0069】

以下、本発明の積層体 10 の各構成要素について説明する。

【0070】

(基材)

基材 12 として使用できる材料としては、シリコン等の金属基板、ガラス基板、セラミックス基板、樹脂フィルム等が挙げられる。本実施形態において、基材 12 として樹脂フィルムを用いる。

【0071】

樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン；アペル（登録商標）等の環状オレフィンポリマー；ポリビニルアルコール；エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリスチレン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ナイロン-6、ナイロン-11等のポリアミド；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリイミド；ポリエーテルスルホン；ポリアクリル；ポリアリレート；トリアセチルセルロース等が挙げられ、これらは単独でか、または2種以上組み合わせて用いることができる。

また、基材 12 の厚みは、用途により適宜選択することができる。

【0072】

(シリコン含有膜)

シリコン含有膜 16 は、基材 12 上に形成されたポリシラザン膜 14 に酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気下でエネルギー照射を行い、このポリシラザン膜 14 の少なくとも一部を変性して、窒素高濃度領域 18 を形成することにより得られる。したがって、シリコン含有膜 16 は、その上面 16a の近傍に窒素高濃度領域 18 を有する (図 1 (b))。本実施形態において「上面 16a の近傍」とは、シリコン含有膜 16 の上面 16a から下方向に深さ 50 nm の領域、好ましくは上面 16a から下方向に深さ 30 nm の領域を意味する。

【0073】

窒素高濃度領域 18 は、好ましくは、0.01 μm 以上 0.2 μm 以下、より好ましくは、0.01 μm 以上 0.1 μm 以下の厚みを有する。

【0074】

また、窒素高濃度領域 18 を有するシリコン含有膜 16 は、好ましくは、0.02 μm 以上 2.0 μm 以下、より好ましくは 0.05 μm 以上 1.0 μm 以下の厚みを有する。

【0075】

本発明のシリコン含有膜 16 は、ポリシラザン膜 14 に酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気下でエネルギー線照射することにより形成される窒素高濃度領域 18 を有す

10

20

30

40

50

る。シリコン含有膜 16 中の窒素高濃度領域 18 以外の部分は、エネルギー線照射後、前記樹脂基材側から透過してきた水蒸気と反応し、酸化珪素に変化し得る。

【0076】

すなわち、シリコン含有膜 16 は、窒素高濃度領域 18 と酸化珪素領域とから構成される。この窒素高濃度領域 / 酸化珪素 / 樹脂基材の構成により、シリコン含有膜 16 の、酸素バリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性やハードコート性などの機械特性は、 SiO_2 や Si_3N_4 などの単層膜に比べ優れる。

【0077】

シリコン含有膜 16 は、好ましくは、 SiO_2 、 SiNH_3 、 SiO_xN_y 等から構成される。

10

【0078】

本実施形態においてはシリコン含有膜 16 の膜厚が $0.5\ \mu\text{m}$ であり、窒素高濃度領域 18 がシリコン含有膜 16 の上面 16a の近傍全体に亘って形成された例によって説明するが、窒素高濃度領域 18 がシリコン含有膜 16 の上面近傍の一部に形成されていてもよい。

【0079】

また、シリコン含有膜 16 の膜全体に亘って窒素高濃度領域 18 が形成されていてもよい。この場合、シリコン含有膜 16 の組成は窒素高濃度領域 18 と同様なものとなる。

【0080】

窒素高濃度領域 18 は、少なくとも珪素原子と窒素原子とからなるか、または少なくとも珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる。本実施形態において、窒素高濃度領域 18 は、 Si_3N_4 、 SiO_xN_y 等から構成される。

20

【0081】

また、窒素高濃度領域 18 の、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比は、下記式において 0.1 以上、1 以下、好ましくは 0.14 以上、1 以下の範囲にある。

式：窒素原子の組成比 / (酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)。

【0082】

または、窒素高濃度領域 18 は、X線光電子分光法により測定した、全原子に対する窒素原子の組成比が、下記式において 0.1 以上、0.5 以下、好ましくは 0.1 以上、0.4 以下である。

30

式：窒素原子の組成比 / (珪素原子の組成比 + 酸素原子の組成比 + 窒素原子の組成比)

【0083】

このような組成の窒素高濃度領域 18 を有する積層体 10 は、酸素バリア性、水蒸気バリア性等のガスバリア性、耐擦傷性等の機械特性に特に優れる。つまり、このような組成の窒素高濃度領域 18 を有することにより、積層体 10 はバリア性向上と機械特性向上のバランスに優れる。

【0084】

このようなガスバリア性や機械特性のバランスの観点から、窒素高濃度領域 18 における、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比は、1 ~ 57 原子 %、好ましくは 10 ~ 57 原子 % とすることができる。

40

【0085】

また、ガスバリア性を向上させる観点から、シリコン含有膜 16 における、X線光電子分光法により測定した全原子に対する窒素原子の組成比は、前記シリコン含有膜の上面 16a 側が他方の面側よりも高いことが好ましい。

【0086】

なお、シリコン含有膜 16 と窒素高濃度領域 18 との間において徐々に原子組成が変化している。このように連続的に組成が変化しているので、バリア性が向上するとともに機械特性も向上する。

【0087】

50

または、本実施形態の積層体 10 は、以下の条件 (J I S K 7 1 2 9) で測定された水蒸気透過度が $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。

シリコン含有膜 16 の膜厚: $0.1 \mu\text{m}$

40、湿度 90%。

【0088】

本発明の積層体の水蒸気バリア性は、窒素高濃度領域の形成により発現する。このため、窒素高濃度領域の膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ 以上でさえあれば、理論的に $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下の水蒸気バリア性が発現する。しかし、塗工技術の都合上、 $0.1 \mu\text{m}$ の膜厚において、再現性良く安定した水蒸気バリア性が得られる。また、もちろんのこと、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の膜厚であればより高い水蒸気バリア性が発現する。

10

【0089】

本実施形態のシリコン含有膜は、好ましくは、1.55 以上の屈折率を有する。

【0090】

< 積層体の製造方法 >

本実施形態の積層体 10 の製造方法は、以下の工程 (a)、(b) および (c) を含む。以下、図面を用いて説明する。

【0091】

(a) 基材 12 上にポリシラザン含有液を塗布し、塗膜を形成する工程。

(b) 塗膜を低酸素・低水分濃度雰囲気下において乾燥し、ポリシラザン膜 14 を形成する工程。

20

(c) ポリシラザン膜 14 に酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気下でエネルギー線照射を行い、ポリシラザン膜 14 の少なくとも一部を変性し、窒素高濃度領域 18 を含むシリコン含有膜 16 を形成する工程 (図 1 (a)、(b))。

【0092】

[工程 (a)]

工程 (a) においては、基材 12 上にポリシラザンを含む塗膜を形成する。

塗膜を形成する方法としては特に限定されないが、湿式法で形成することが好ましく、具体的にはポリシラザン含有液を塗布する方法が挙げられる。

【0093】

ポリシラザンとしては、ペルヒドロポリシラザン、オルガノポリシラザン、およびこれらの誘導体より選択される一種または二種以上組み合わせて用いることができる。誘導体としては、水素の一部又は全部がアルキル基等の有機基または酸素原子等で置換されたペルヒドロポリシラザンまたはオルガノポリシラザンを挙げることができる。

30

【0094】

本実施形態においては、 $\text{H}_3\text{Si}(\text{NHSiH}_2)_n\text{NHSiH}_3$ で示されるペルヒドロポリシラザンを用いることが好ましいが、水素の一部又は全部がアルキル基等の有機基で置換されたオルガノポリシラザンでもよい。また、単一の組成で用いても良いし、二成分以上を混合して使用してもかまわない。

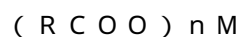
【0095】

前記ポリシラザン含有液への触媒の添加の有無および添加量の調節により、本発明のシリコン含有膜の屈折率を 1.55 ~ 2.1 の範囲で調整することができる。

40

【0096】

ポリシラザン含有液には、ポリシラザンをセラミックス化する触媒として、金属カルボン酸塩を含んでいてよい。金属カルボン酸塩は、下記一般式で表される化合物である。



式中、R は炭素原子数 1 ~ 22 個の脂肪族基又は脂環式基であり、M は下記金属群から選択される少なくとも 1 種の金属を表し、n は金属 M の原子価である。

【0097】

M は、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、アルミニウムの群から選択され、パラジウム (Pd) であるこ

50

とが特に好ましい。上記金属カルボン酸塩は無水物であっても水和物であってもよい。また、金属カルボン酸塩 / ポリシラザン重量比は好ましくは 0.001 ~ 1.0、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 である。

【0098】

また、別の触媒として、アセチルアセトナト錯体が挙げられる。金属を含むアセチルアセトナト錯体は、アセチルアセトン (2, 4 - ペンタジオン) から酸解離により生じた陰イオン $acac^-$ が金属原子に配位した錯体であり、下記一般式で表される。



式中、M は n 価の金属を表す。

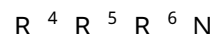
【0099】

M は、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、アルミニウムの群から選択され、パラジウム (Pd) であることが特に好ましい。アセチルアセトナト錯体 / ポリシラザン重量比は、好ましくは 0.001 ~ 1、より好ましくは 0.01 ~ 0.5 である。

【0100】

さらに、別の触媒として、アミン化合物や、ピリジン類、DBU、DBN 等及び / 又は有機酸や無機酸などの酸化合物が挙げられる。

アミン化合物の代表例として、下記一般式で表されるものが挙げられる。



【0101】

式中、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。アミン化合物の具体例として、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ジヘプチルアミン、トリヘプチルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、等が挙げられる。なお、これらアミン化合物に含まれる炭化水素鎖は、直鎖であっても分枝鎖であってもよい。特に好ましいアミン化合物は、トリエチルアミン、トリペンチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン及びトリオクチルアミンである。

【0102】

ピリジン類の具体例としては、ピリジン、2 - ピコリン、3 - ピコリン、4 - ピコリン、ピペリジン、ルチジン、ピリミジン、ピリダジン、DBU (1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、DBN (1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)、等が挙げられる。

【0103】

酸化合物の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、マレイン酸、ステアリン酸、等の有機酸、塩酸、硝酸、硫酸、過酸化水素、等の無機酸、等が挙げられる。特に好ましい酸化合物は、プロピオン酸、塩酸及び過酸化水素である。

【0104】

前記のアミン化合物や、ピリジン類、DBU、DBN 等、及び / 又は有機酸や無機酸などの酸化合物のポリシラザンに対する添加量は、ポリシラザン重量に対して 0.1 ppm 以上であり、好ましくは 10 ppm ~ 10 % である。

【0105】

ポリシラザン含有液は、金属の微粒子を含むことができる。好ましい金属は Ag である。金属微粒子の粒径は 0.5 μm より小さいことが好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、さらには 0.05 μm より小さいことが好ましい。特に、粒径 0.005 ~ 0.01 μm の独立分散超微粒子を高沸点アルコールに分散させたポリシラザン含有液が好まし

10

20

30

40

50

い。金属微粒子の添加量はポリシラザン 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部、好ましくは 0.05 ~ 5 重量部である。

【0106】

ポリシラザン含有液は、溶媒に、ポリシラザンおよび必要に応じて用いられる触媒や金属微粒子等が溶解または分散している。

【0107】

溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物；n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等の飽和炭化水素化合物；エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、p-メンタン、デカヒドロナフタレン、ジベンテン；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、MTBE（メチルターシャリーブチルエーテル）、テトラヒドロキシフラン等のエーテル類；MIBK（メチルイソブチルケトン）等のケトン類、塩化メチレン、四塩化炭素等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし混合して用いてもよい。

【0108】

ポリシラザン含有液を基材へ塗布する方法としては、公知の塗布方法が適用でき、特に限定されるものではないが、例えば、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スプレーコート法、エアーナイフコート法、スピンコート法、ディップコート法等が挙げられる。

【0109】

本実施形態の方法によれば、特許文献3に記載の方法のように、ポリシラザン膜を高温で焼成する必要がないため、基材自体が高温に曝されることがない。そのため、本実施形態のシリコン含有膜16を、精密性が要求される光学部材の表面に直接設けることができる。なお、シリコン含有膜16を基材12表面に形成し、その後、基材12から剥がして用いることもできる。

【0110】

基材12として樹脂フィルムを用いた場合、ポリシラザン含有液を塗工する前に、樹脂フィルムの表面を紫外線オゾン処理、コロナ処理、アーク処理、または、プラズマ処理等の表面処理を施すこともできる。例えば、樹脂フィルムとしてポリオレフィンまたは環状オレフィンポリマーからなるフィルムを用いた場合、これらの表面処理により、ポリシラザン膜との密着性が向上する。

【0111】

〔工程(b)〕

工程(b)においては、工程(a)で形成されたポリシラザンを含む塗膜を、低酸素・低水分濃度雰囲気下において乾燥し、ポリシラザン膜14を形成する。

【0112】

工程(b)の乾燥処理は、酸素濃度が20%(200,000ppm)以下、好ましくは2%(20,000ppm)、さらに好ましくは0.5%(5,000ppm)以下の範囲であり、相対湿度が20%以下、好ましくは2%以下、さらに好ましくは0.5%以下の範囲である、低酸素・低水分濃度雰囲気下で行われることが好ましい。なお、酸素濃度の数値範囲と、相対湿度の数値範囲とは適宜組み合わせることができる。

【0113】

このような低水蒸気濃度雰囲気下において乾燥処理を行うことにより、ポリシラザン膜14が酸化珪素(シリカ)に変化するのを、より効果的に抑制することができ、シリコン含有膜16のガスバリア性および屈折率を効果的に制御することができる。

【0114】

工程(b)の乾燥処理は、窒素、アルゴンガス等の不活性ガスが充填された、オープン内において行うことができ、乾燥条件は、ポリシラザン膜14の膜厚によって異なるが、本実施形態においては50~120で1~10分間である。

【0115】

前記の低酸素・水蒸気濃度雰囲気下の乾燥処理を行った場合、溶媒中の溶存酸素および水分により、シリコン含有膜に珪素原子と窒素原子と酸素原子とからなる窒素高濃度領域の形成に必要な酸素原子が導入される。X線光電子分光法を用いた元素組成比分析より、シリコン含有膜における全原子に対する酸素原子割合は60 atom %以下、好ましくは、0～40 atom %、さらに好ましくは0～30 atom %である。なお、シリコン含有膜16および窒素高濃度領域18が酸素原子を含まない場合、溶媒中の溶存酸素および水分を取り除くことが必要である。

【0116】

〔工程(c)〕

工程(c)においては、ポリシラザン膜14に、酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気下でエネルギー線照射を行い、ポリシラザン膜14の少なくとも一部を変性し、窒素高濃度領域18を含むシリコン含有膜16を形成する。エネルギー線照射としては、プラズマ処理または紫外線処理を挙げることができ、これらを組み合わせて処理することもできる。

【0117】

本明細書中において、「酸素または水蒸気を実質的に含まない雰囲気」とは、酸素および/または水蒸気が全く存在しないか、あるいは酸素濃度0.5%(5000 ppm)以下、好ましくは、酸素濃度0.05%(500 ppm)以下、さらに好ましくは、酸素濃度0.005%(50 ppm)以下、さらに好ましくは、酸素濃度0.002%(20 ppm)以下、さらに好ましくは、0.0002%(2 ppm)以下であるか、相対湿度0.5%以下、好ましくは相対湿度0.2%以下、さらに好ましくは、相対湿度0.1%以下、さらに好ましくは、相対湿度0.05%以下である雰囲気をいう。また、水蒸気濃度(室温23における水蒸気分圧/大気圧)では、140 ppm以下、さらに好ましくは56 ppm、さらに好ましくは28 ppm、さらに好ましくは14 ppm以下である雰囲気をいう。

エネルギー照射は、真空～大気圧の圧力範囲で行うことができる。

【0118】

工程(c)において、基材12上に形成されたポリシラザン膜14にエネルギー線照射を行うため、基材12の特性に対する影響が少ない。基材12として光学部材を用いた場合であっても、その精密性に対する影響が少ないので、光学用途に適した高屈折率膜として使用可能なシリコン含有膜16を製造することができる。さらに、このような工程を含む製造方法は、簡便な方法であり、生産性にも優れる。

【0119】

(プラズマ処理)

プラズマ処理としては、大気圧プラズマ処理または真空プラズマ処理が挙げられる。

【0120】

プラズマ処理は、酸素または水蒸気を実質的に含まない真空下で実施することができる。本明細書中において「真空」とは、100 Pa以下の圧力、好ましくは、10 Pa以下の圧力をいう。装置内の真空状態は、装置内の圧力を、真空ポンプを用いて大気圧(101325 Pa)から圧力100 Pa以下、好ましくは10 Pa以下まで減圧した後、以下に記載のガスを100 Pa以下の圧力まで導入することにより得られる。

真空下における酸素濃度および水蒸気濃度は、一般的に、酸素分圧および水蒸気分圧で評価される。

【0121】

真空プラズマ処理は、上記の真空下、酸素分圧10 Pa以下(酸素濃度0.001%(10 ppm))以下、好ましくは、酸素分圧2 Pa以下(酸素濃度0.0002%(2 ppm))以下、水蒸気濃度10 ppm以下、好ましくは1 ppm以下で行われる。

【0122】

または、プラズマ処理は、好ましくは、酸素および/または水蒸気の非存在下、常圧で

10

20

30

40

50

行われる。または大気圧プラズマ処理は、酸素濃度 0.5% 以下、相対湿度 0.5% RH 以下、好ましくは、相対湿度 0.1% RH 以下の低酸素・低水分濃度雰囲気下（常圧）で行われる。プラズマ処理はまた、好ましくは、不活性ガスまたは希ガスまたは還元ガス雰囲気下（常圧）において行われる。

【0123】

上記条件を満たさない雰囲気中でプラズマ処理を行った場合、本実施形態の窒素高濃度領域 18 は形成されず、酸化珪素（シリカ）やシラノール基が生成するので、十分な水蒸気バリア性が得られない場合がある。

【0124】

また、上記条件を満たさない雰囲気中でプラズマ処理を行った場合、1.45 程度の低屈折率の酸化珪素（シリカ）が多量に生成するため、所望の屈折率を有するシリコン含有膜 16 が得られない場合がある。

【0125】

プラズマ処理に用いるガスとしては、シリコン含有膜 16 の窒素高濃度領域 18 を形成する観点から、不活性ガスである窒素ガス、希ガスであるアルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、クリプトンガス、キセノンガス等、還元ガスである水素ガス、アンモニアガス等が挙げられる。さらに好ましいガスとしては、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス、水素ガス、またはこれらの混合ガスが挙げられる。

【0126】

大気圧プラズマ処理としては、二つの電極間にガスを通し、このガスをプラズマ化してから基材に照射する方式や、二つの電極間に照射するポリシラザン膜 14 付き基材 12 を配置し、そこへガスを通してプラズマ化する方式などが挙げられる。大気圧プラズマ処理におけるガス流量は、処理雰囲気中の酸素・水蒸気ガス濃度を下げするために、流量が多いほど好ましく、好ましくは 0.01 ~ 1000 L/min、より好ましくは 0.1 ~ 500 L/min である。

【0127】

大気圧プラズマ処理において、印加する電力 (W) は、電極の単位面積 (cm^2) あたり、好ましくは 0.0001 W/ cm^2 ~ 100 W/ cm^2 、より好ましくは 0.001 W/ cm^2 ~ 50 W/ cm^2 である。大気圧プラズマ処理における、ポリシラザン膜 14 付き基材 12 の移動速度は、好ましくは 0.001 ~ 1000 m/min であり、より好ましくは 0.001 ~ 500 m/min である。処理温度は、室温 ~ 200 である。

【0128】

真空プラズマには、真空の密閉系内に公知の電極または導波管を配置し、直流、交流、ラジオ波あるいはマイクロ波等の電力を、電極または導波管を介して印加することにより任意のプラズマを発生させることができる。プラズマ処理時に印加する電力 (W) は、電極の単位面積 (cm^2) あたり、好ましくは 0.0001 W/ cm^2 ~ 100 W/ cm^2 、より好ましくは 0.001 W/ cm^2 ~ 50 W/ cm^2 である。

【0129】

真空プラズマ処理の真空度は、好ましくは 1 Pa ~ 1000 Pa、より好ましくは 1 Pa ~ 500 Pa である。真空プラズマ処理の温度は、好ましくは室温 ~ 500 であり、基材への影響を考えると、より好ましくは室温 ~ 200 である。真空プラズマ処理の時間は、好ましくは 1 秒 ~ 60 分、より好ましくは 60 秒 ~ 20 分である。

【0130】

（紫外線処理）

紫外線処理は、大気圧下または真空下で行うことができる。具体的には、酸素および水蒸気を実質的に含まない雰囲気下、大気圧下または真空下で行うことができる。または、紫外線処理は、酸素濃度 0.5% (5000 ppm) 以下、好ましくは 0.1% (1000 ppm) 以下、相対湿度 0.5% 以下、好ましくは 0.1% 以下の低酸素・低水蒸気濃度雰囲気下において行うことができる。上記の低水蒸気濃度雰囲気下（常圧）においてプラズマ処理を行う場合は、不活性ガスまたは希ガスまたは還元ガス雰囲気中にて行うこと

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0131】

上記条件を満たさない雰囲気下で紫外線処理を行った場合、窒素高濃度領域18は形成されず、酸化珪素（シリカ）やシラノール基が生成するため、十分な水蒸気バリア性が得られない場合がある。

【0132】

上記条件を満たさない雰囲気下で紫外線処理を行った場合、1.45程度の低屈折率の酸化珪素（シリカ）が多量に生成するため、所望の屈折率を有するシリコン含有膜が得られない場合がある。

【0133】

本実施形態のシリコン含有膜16の屈折率は、紫外線照射における、露光量、酸素および水蒸気濃度、処理時間を変えることによって、1.55～2.1の範囲で任意に制御することが可能である。

【0134】

紫外線の発生方法としては、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ、UV光レーザー、等を使用する方法が挙げられる。

【0135】

以上の工程を行うことにより、本実施形態の積層体10を製造することができる。なお、本実施形態においては、シリコン含有膜16に対しさらに以下の処理を行ってもよい。

【0136】

プラズマ処理または紫外線処理により変性されたシリコン含有膜16に対し、さらに活性エネルギー線の照射または加熱処理を施すことで、シリコン含有膜16における窒素高濃度領域18を増加させることができる。

【0137】

活性エネルギー線としては、マイクロ波、赤外線、紫外線、電子線などが挙げられ、好ましくは赤外線、紫外線、電子線である。

【0138】

紫外線の発生方法としては、前記と同様、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ、UV光レーザー、等を使用する方法が挙げられる。

【0139】

赤外線の発生方法としては、例えば、赤外線ラジエタや赤外線セラミクスヒータを使用する方法が挙げられる。また、赤外線ラジエタを使用する場合には、赤外線の使用波長に応じて、波長1.3 μmに強度ピークを有する近赤外線ラジエタ、波長2.5 μmに強度ピークを有する中赤外線ラジエタ、波長4.5 μmに強度ピークを有する遠赤外線ラジエタを使用することができる。

【0140】

活性エネルギー線の照射には、スペクトルが単一である赤外レーザーを使用することが好ましい。赤外レーザーの具体例として、HF、DF、HCl、DCl、HBr、DBrなどの気体化学レーザー、CO₂気体レーザー、N₂O気体レーザー、CO₂気体レーザー励起遠赤外レーザー（NH₃、CF₄、等）、Pb（Cd）S、PbS（Se）、Pb（Sn）Te、Pb（Sn）Se、等の化合物半導体レーザー（照射波長2.5～20 μm）、が挙げられる。

【0141】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【0142】

たとえば、シリコン含有膜16の上面16a近傍の一部に窒素高濃度領域18を有していてもよく、シリコン含有膜16の膜全体が窒素高濃度領域18となってもよい。

10

20

30

40

50

【0143】

また、図2の積層体10aのように、シリコン含有膜16の上面16a上に蒸着膜20を備えていてもよい。さらに別の態様として、図3に示す積層体10bのように、基材12とシリコン含有膜16との間に、蒸着膜20を備えていてもよい。

【0144】

蒸着膜20は、物理的蒸着法(PVD法)および化学的蒸着法(CVD法)の内の少なくとも一つの蒸着法により得られる。

【0145】

本実施形態の窒素高濃度領域18を有するシリコン含有膜16の表面は熱安定性および平滑性に優れるので、蒸着膜20の作製時に問題となる基材表面の凹凸や熱伸縮の影響が小さく、緻密な蒸着膜20を形成することができる。

10

【0146】

また、樹脂フィルム(基材12)と窒素高濃度領域18を有するシリコン含有膜16との間に蒸着膜20を形成させた場合、シリコン含有膜16が蒸着膜20のピンホールなどの欠陥部位を補填することができるので、本実施形態のシリコン含有膜16もしくは蒸着膜20単体よりもさらに高いガスバリア性を発現することができる。

【0147】

本実施形態において用いられる蒸着膜20は、無機化合物からなる。具体的には、Si、Ta、Nb、Al、In、W、Sn、Zn、Ti、Cu、Ce、Ca、Na、B、Pb、Mg、P、Ba、Ge、Li、K、Zrから選ばれる1種以上の金属の酸化物または窒化物または酸化窒化物を主成分として含む。

20

【0148】

蒸着膜層の形成方法は、物理的蒸着法(PVD法)、低温プラズマ気相成長法(CVD法)、イオンプレーティング、スパッタリングなどの手段で実現される。蒸着膜20の好ましい膜厚としては、1~1000nmの範囲内、特に10~100nmの範囲内であることが好ましい。

【0149】

上述した本実施形態の方法によって形成されるシリコン含有膜16は、窒素高濃度領域18を有する。窒素高濃度領域18は高屈折率を有し、その屈折率が1.55以上、好ましくは1.55~2.1、さらに好ましくは1.58~2.1である。本実施形態のシリコン含有膜は、膜全体が窒素高濃度領域18により構成されているので、シリコン含有膜16の屈折率が上記範囲にある。

30

【0150】

本実施形態のシリコン含有膜16は、高屈折率を有し、さらに比較的薄いコート膜厚でも十分な耐擦傷性が発現する。さらに、透明性、基材との密着性にも優れる。

【0151】

したがって、本実施形態のシリコン含有膜16は、例えばワープロ、コンピュータ、テレビなどの各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板、透明なプラスチック類からなるサングラスのレンズ、度付きメガネのレンズ、コンタクトレンズ、フォトリソレンズ、カメラ用ファインダーのレンズなどの光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車などの窓ガラス等の光学部材の表面に形成されるハードコート材、反射防止用コート材としても好適に使用できる。

40

【0152】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【実施例】

【0153】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下の実施例1~20および比較例1~16では、ガスバリア性積層体として使用する

50

場合の本発明の積層体について説明する。

【0154】

なお、実施例1、2、11、14、17、18および比較例9、11、13では、積層体中の厚さ0.005~0.2 μ m以下の窒素高濃度領域のIRスペクトルを精度良く測定するために、IRスペクトル測定用の基材として、樹脂基材ではなく、シリコン基板を用いている。

【0155】

<実施例1>

シリコン基板（厚さ530 μ m、信越化学工業株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピコート（10s、3000rpm）し、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、厚さ0.025 μ mのポリシラザン膜を作製した。乾燥は、水蒸気濃度500ppm程度の雰囲気で行った。

10

【0156】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理を施した。

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス：Ar

ガス流量：50mL/min

圧力：19Pa

温度：室温

20

電極単位面積あたりの印加電力：1.3W/cm²

周波数：13.56MHz

処理時間：5min

【0157】

<実施例2>

シリコン基板（厚さ530 μ m、信越化学工業株式会社製）に、触媒無添加のポリシラザン（NN110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピコート（10s、3000rpm）し、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.025 μ mのポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例1と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

30

【0158】

<実施例3>

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ50 μ m、「A4100」、東洋紡績株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.1 μ mのポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例1と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【0159】

<実施例4>

PETフィルム（厚さ50 μ m、「A4100」、東洋紡績株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の5wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.5 μ mのポリシラザン膜を作製した。

40

続いて、実施例1と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【0160】

<実施例5>

PETフィルム（厚さ50 μ m、「A4100」、東洋紡績株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の20wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ1.0 μ mのポリシラザン膜を作製した。

50

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 1 】

< 実施例 6 >

ポリイミドフィルム（厚さ 20 μm 、「カプトン 80 EN」、東レデュポン株式会社製）に、ポリシラザン（NL 110 A、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 5 wt % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0.5 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 2 】

< 実施例 7 >

ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム（厚さ 100 μm 、「Q 65 FA」、帝人デュポン株式会社製）の未処理面に、ポリシラザン（NL 110 A、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 20 wt % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 1.0 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 3 】

< 実施例 8 >

二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム（厚さ 30 μm 、東セロ株式会社製）のコロナ処理面に、ポリシラザン（NL 120 A、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 20 wt % ジブチルエーテル溶液をバーコートし、窒素雰囲気下 110 で 20 分間乾燥して厚さ 1.0 μm のポリシラザン膜を作製した。乾燥は、酸素濃度 500 ppm 程度、水蒸気濃度 500 ppm 程度の雰囲気下で行った。

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 4 】

< 実施例 9 >

環状ポリオレフィン（アベル（登録商標））フィルム（厚さ 100 μm 、三井化学株式会社製）を UV オゾン処理した面に、ポリシラザン（NL 120 A、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 20 wt % ジブチルエーテル溶液をバーコートし、実施例 8 と同様の条件にて乾燥して厚さ 1.0 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 5 】

< 実施例 10 >

アルミナ蒸着 PET フィルム（厚さ 12 μm 、「TL - PET」、東セロ株式会社製）に、ポリシラザン（NL 110 A、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 5 wt % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0.5 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 6 】

< 実施例 11 >

シリコン基板（厚さ 530 μm 、信越化学工業株式会社製）に、ポリシラザン（NL 110 A、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 wt % キシレン（脱水）溶液をスピコート（10 s、3000 rpm）し、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0.025 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 1 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【 0 1 6 7 】

さらに、上記の膜において、窒素雰囲気下で、エキシマランプ（「UEP 20 B」、「UER - 172 B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（172 nm）を 20 分間照射した。

【 0 1 6 8 】

< 実施例 12 >

PETフィルム（厚さ50 μ m、「A4100」、東洋紡績株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の5wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.5 μ mのポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例11と同様の条件にて真空プラズマ処理および紫外線照射を施した。

【0169】

<実施例13>

環状ポリオレフィン（アペル（登録商標））フィルム（厚さ100 μ m、三井化学株式会社製）をUVオゾン処理した面に、ポリシラザン（NL120A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の20wt%ジブチルエーテル溶液をバーコートし、実施例8と同様の条件にて乾燥して厚さ1.0 μ mのポリシラザン膜を作製した。

10

続いて、実施例11と同様の条件にて真空プラズマ処理および紫外線照射を施した。

【0170】

<実施例14>

シリコン基板（厚さ530 μ m、信越化学工業製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピコート（10s、3000rpm）し、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.025 μ mのポリシラザン膜を作製した。

【0171】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理を施した。

20

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス：N₂

ガス流量：50mL/min

圧力：19Pa

温度：室温

電極単位面積あたりの印加電力：1.3W/cm²

周波数：13.56MHz

処理時間：5min

【0172】

<実施例15>

30

PETフィルム（厚さ50 μ m、「A4100」、東洋紡績株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の5wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.5 μ mのポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例14と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【0173】

<実施例16>

ポリイミドフィルム（厚さ20 μ m、「カプトン80EN」、東レデュポン株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の5wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.5 μ mのポリシラザン膜を作製した。

40

続いて、実施例14と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【0174】

<実施例17>

ポリイミドフィルム（厚さ20 μ m、「カプトン80EN」、東レデュポン株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の5wt%キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例1と同様の条件にて乾燥して厚さ0.5 μ mのポリシラザン膜を作製した。

【0175】

続いて、このポリシラザン膜に下記条件にて大気圧プラズマ処理を施した。

50

大気圧プラズマ処理装置：A P T - 0 2（積水化学株式会社製）

ガス：A r

ガス流量：2 0 L / m i n

圧力：大気圧

温度：室温（2 3 ）

印加電力：約 1 2 0 W

電極単位面積あたりの印加電力：1 . 3 W / c m ²

D C 電源の電圧およびパルス周波数：8 0 V、3 0 k H z

走査速度：2 0 m m / m i n

酸素濃度：2 0 p p m（0 . 0 0 2 %）

水蒸気濃度：相対湿度：0 . 1 % R H

10

【0 1 7 6】

< 実施例 1 8 >

シリコン基板（厚さ 5 3 0 μ m、信越化学工業製）に、ポリシラザン（N L 1 1 0 A、A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 w t % キシレン（脱水）溶液をスピ
ンコート（1 0 s、3 0 0 0 r p m）し、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0 . 0
2 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

【0 1 7 7】

さらに、上記の膜に、窒素雰囲気下で、エキシマランプ（「U E P 2 0 B」、「U E R
- 1 7 2 B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（1 7 2 n m）を 1 5 分間照射
した。

20

【0 1 7 8】

< 実施例 1 9 >

ポリイミドフィルム（厚さ 2 0 μ m、「カプトン 8 0 E N」、東レデュポン株式会社製）に、ポリシラザン（N L 1 1 0 A、A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の
5 w t % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ
0 . 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

【0 1 7 9】

さらに、実施例 1 8 と同様に、上記の膜に、酸素濃度 0 . 0 0 5 %、相対湿度 0 . 1 %
R H に調整した N₂ 雰囲気（常圧）下で、エキシマランプ（「U E P 2 0 B」、「U E R
- 1 7 2 B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（1 7 2 n m）を 1 5 分間照射
した。

30

【0 1 8 0】

< 実施例 2 0 >

ポリイミドフィルム（厚さ 2 0 μ m、「カプトン 8 0 E N」、東レデュポン株式会社製）に、ポリシラザン（N L 1 1 0 A、A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の
5 w t % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ
0 . 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

【0 1 8 1】

さらに、上記の膜に、酸素濃度 0 . 5 %、相対湿度 0 . 5 % R H に調整した N₂ 雰囲気
（常圧）下で、エキシマランプ（「U E P 2 0 B」、「U E R - 1 7 2 B」、ウシオ電機
株式会社製）を用いて、紫外線（1 7 2 n m）を 1 5 分間照射した。

40

【0 1 8 2】

< 比較例 1 >

比較例 1 として、実施例で用いた基材の P E T フィルム（厚さ 5 0 μ m、「A 4 1 0 0
」、東洋紡績株式会社製）自体を評価した。

【0 1 8 3】

< 比較例 2 >

比較例 2 として、実施例で用いた基材のポリイミドフィルム（厚さ 2 0 μ m、「カプト
ン 8 0 E N」、東レデュポン株式会社製）自体を評価した。

50

【 0 1 8 4 】

< 比較例 3 >

比較例 3 として、実施例で用いた基材の P E N フィルム（厚さ 1 0 0 μ m、「Q 6 5 F A」、帝人デュポン株式会社製）自体を評価した。

【 0 1 8 5 】

< 比較例 4 >

比較例 4 として、実施例で用いた二軸延伸ポリプロピレン（O P P）フィルム（厚さ 5 0 μ m、東セロ株式会社製）自体を評価した。

【 0 1 8 6 】

< 比較例 5 >

比較例 5 として、実施例で用いた環状ポリオレフィン（アペル）フィルム（厚さ 1 0 0 μ m、三井化学株式会社製）自体を評価した。

【 0 1 8 7 】

< 比較例 6 >

比較例 6 として、実施例で用いたアルミナ蒸着 P E T フィルム（厚さ 1 2 μ m、「T L - P E T」、東セロ株式会社製）自体を評価した。

【 0 1 8 8 】

< 比較例 7 >

シリコン基板（厚さ 5 3 0 μ m、信越化学工業製）に、ポリシラザン（N L 1 1 0 A、A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 w t % キシレン（脱水）溶液をスピ
ンコート（1 0 s、3 0 0 0 r p m）し、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0 . 0
2 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

【 0 1 8 9 】

< 比較例 9 >

シリコン基板（厚さ 5 3 0 μ m、信越化学工業製）に、ポリシラザン（N L 1 1 0 A、
A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 w t % キシレン（脱水）溶液をスピ
ンコート（1 0 s、3 0 0 0 r p m）し、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0 . 0
2 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

続いて、このポリシラザン膜に、空気雰囲気下、2 5 0 で 1 . 5 時間、加熱処理を施
した。

【 0 1 9 0 】

< 比較例 1 0 >

実施例 6 と同様の操作で、ポリイミドフィルム（厚さ 2 0 μ m、「カプトン 8 0 E N」、
東レデュポン株式会社製）上に 0 . 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

続いて、このポリシラザン膜に、空気雰囲気下、2 5 0 で 1 . 5 時間加熱処理を施し
た。

【 0 1 9 1 】

< 比較例 1 1 >

シリコン基板（厚さ 5 3 0 μ m、信越化学工業製）に、ポリシラザン（N L 1 1 0 A、
A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 w t % キシレン（脱水）溶液をスピ
ンコート（1 0 s、3 0 0 0 r p m）し、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0 . 0
2 5 μ m のポリシラザン膜を作製した。

【 0 1 9 2 】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理を施した。

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス：O₂

ガス流量：5 0 m L / m i n

圧力：5 0 P a

温度：室温

電極単位面積あたりの印加電力：1 . 3 W / c m²

10

20

30

40

50

周波数：13.56 MHz

処理時間：5 min

【0193】

< 比較例 12 >

実施例 6 と同様の操作で、ポリイミドフィルム（厚さ 20 μm 、「カプトン 80 EN」、東レデュポン株式会社製）上に 0.5 μm のポリシラザン膜を作製した。このポリシラザン膜に下記条件にて大気圧プラズマ処理を施した。

【0194】

大気圧プラズマ処理装置：APT-02（積水化学株式会社製）

ガス：Ar および O_2 の混合ガス

ガス流量：Ar 20 L/min、 O_2 100 mL/min

圧力：大気圧

温度：室温（23℃）

印加電力：約 120 W

電極単位面積あたりの印加電力：1.3 W/cm²

DC 電源の電圧およびパルス周波数：80 V、30 kHz

走査速度：20 mm/min

10

【0195】

< 比較例 13 >

シリコン基板（厚さ 530 μm 、信越化学工業株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 wt % キシレン（脱水）溶液をスピコート（10 s、3000 rpm）し、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0.025 μm のポリシラザン膜を作製した。このポリシラザン膜に空気雰囲気下で、エキシマランプ（「UEP20B」、「UER-172B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（172 nm）を 15 分間照射した。

20

【0196】

< 比較例 14 >

実施例 6 と同様の操作で、ポリイミドフィルム（厚さ 20 μm 、「カプトン 80 EN」、東レデュポン株式会社製）上に 0.5 μm のポリシラザン膜を作製した。比較例 13 と同様に、このポリシラザン膜に空気雰囲気下で、エキシマランプ（「UEP20B」、「UER-172B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（172 nm）を 15 分間照射した。

30

【0197】

< 比較例 15 >

ポリイミドフィルム（厚さ 20 μm 、「カプトン 80 EN」、東レデュポン株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 5 wt % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0.5 μm のポリシラザン膜を作製した。

【0198】

さらに、上記の膜に、空気に N_2 を添加したガス雰囲気（酸素濃度 1 %、相対湿度 5 % RH）にて、エキシマランプ（「UEP20B」、「UER-172B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（172 nm）を 15 分間照射した。

40

【0199】

< 比較例 16 >

ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（厚さ 50 μm 、「A4100」、東洋紡績株式会社製）に、ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の 2 wt % キシレン（脱水）溶液をバーコートし、実施例 1 と同様の条件にて乾燥して厚さ 0.1 μm のポリシラザン膜を作製した。

【0200】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理を施した。

50

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス： O_2

ガス流量：50 mL / min

圧力：50 Pa

温度：室温

電極単位面積あたりの印加電力：1.3 W / cm²

周波数：13.56 MHz

処理時間：5 min

【0201】

<膜構造解析・元素組成比の測定1>

10

X線光電子分光(XPS)装置(「ESCALAB 220 iXL」、VG社製)を用い、膜深さ方向の膜構成元素の組成比を測定した。(X線源 Al-K、アルゴンスパッタ SiO_2 換算 0.05 nm / スパッタ秒)

【0202】

<膜構造解析・元素組成比の測定2>

赤外可視分光(FT-IR)装置(「FT/IR-300E」、日本分光株式会社製)を用い、FT-IRスペクトルを測定し、膜の構造を分析した。

【0203】

また、上記のFT-IRスペクトルにおいて、O-Si-OまたはO-Si-Nに起因するピークトップより、非特許文献2のO-Si-OまたはO-Si-Nに起因するピークトップの波数と $O/(O+N)$ 比との関係を示すグラフ(文献中の図6)を参考に、窒素原子と酸素原子との割合 $[N/(O+N)]$ を $[N/(O+N)] = 1 - [O/(O+N)]$ より算出した。

20

【0204】

<水蒸気透過率測定>

40 90%RH雰囲気下で、等圧法-赤外線センサー法を用いた水蒸気透過度測定装置(「PERMATRAN 3 / 31」、MOC CON社製)を用いて測定した。本装置の検出下限値は、0.01 g / m² · dayである。

【0205】

<耐擦傷性評価(スチールウール試験)>

30

実施例4および6、比較例1および2において、スチールウールNo.000を用い、フィルム表面を600g荷重で往復10回擦った。続いて、目視にてフィルム表面の傷の有無を観察した。

【0206】

<酸素透過率測定>

23 90%RH雰囲気下で、等圧法-電解電極法を用いた酸素透過度測定装置(「OX-TRAN 2 / 21」、MOC CON社製)を用いて測定した。本装置の検出下限値は、0.01 cc / m² · day, atmである。

【0207】

<酸素濃度測定>

40

使用した装置の出口ガスの酸素濃度を、酸素センサー(JKO-O2LJDI I、ジコ株式会社製)を用いて測定した。結果を、酸素濃度(%)として表2に示す。

【0208】

<水蒸気濃度測定>

使用した装置の出口ガスの水蒸気濃度(相対湿度)を、温湿度計(TESTO 625、テスト株式会社製)を用いて測定した。結果を、水蒸気濃度(%RH)として表2に示す。

【0209】

実施例6の膜において、X線光電子分光(XPS)法により、膜深さ方向の膜構成元素の組成比を測定した。結果を図4に示す。図4のチャートにおいて、縦軸は構成元素の組

50

成率 (a t o m . %) であり、横軸は膜深さ (n m) である。膜表層から深さ約 5 0 n m (0 . 0 5 μ m) においては、S i、O、Nから成る窒素高濃度領域の層が形成されていることが分かった。また、膜内部は、O / S i比が約2となり、酸化珪素 (シリカ) 層が形成されていることが分かった。

【 0 2 1 0 】

すなわち、膜深さ 0 ~ 5 0 n m の領域は、窒素高濃度領域であり、膜深さ 5 0 ~ 3 7 5 n m の領域は酸化珪素 (シリカ) からなる領域であり、膜深さ 3 7 5 ~ 4 5 0 n m の領域は基材である。

【 0 2 1 1 】

実施例 1 の膜厚 0 . 0 2 5 μ m の薄膜において、図 5 のように F T - I R スペクトルを測定した所、前記の X P S の結果同様、S i、O、Nから成る窒素高濃度領域に由来する S i - N (8 5 0 c m ⁻¹)、O - S i - N (9 8 0 c m ⁻¹) のピークが見られた。

【 0 2 1 2 】

一方、これと比較して、比較例 7 のような処理無しの膜では、原料のポリシラザン由来の S i - N (8 3 0 c m ⁻¹) のピークしか見られない。

【 0 2 1 3 】

さらに、比較例 9 のような加熱処理した膜では、シリカに由来する O - S i - O (1 0 5 0 c m ⁻¹) のピークが大きくなり、実施例 1 と異なり、加熱処理では主にシリカ層が形成されていることが分かった。

【 0 2 1 4 】

前記の薄膜における F T - I R スペクトルおよび X P S による膜深さ約 1 5 n m における元素組成比より求めた、酸素原子と窒素原子との割合 [N / (O + N) 比] を表 1 に示す。表 1 の実施例 1 の結果より、F T - I R スペクトルにより求めた N / (O + N) 比は、構造中の窒素原子の割合と酸素原子の割合が同じで、0 . 5 となった。これは、X P S により測定した N / (O + N) 比 (= 0 . 5 4) とほぼ一致していた。

【 0 2 1 5 】

また、表 1 の実施例 1 4 の結果より、真空プラズマ処理において窒素ガスを用いた場合においても、N / (O + N) 比は 0 . 5 であり、実施例 1 の A r ガスをプラズマ処理に用いた場合と同様に、S i、O、Nから成る窒素高濃度領域から形成されていることが分かった。

【 0 2 1 6 】

またさらに、表 1 の実施例 1 8 の結果より、窒素雰囲気下において紫外線照射を行った場合においても、N / (O + N) 比は 0 . 5 となった。また、X P S により測定した N / (O + N) 比は 0 . 5 7 となり、ほぼ一致した。

このような結果から、実施例 1 のプラズマ処理と同様に、S i、O、Nから成る窒素高濃度領域から形成されていることが分かった。

【 0 2 1 7 】

一方、比較例 9 の加熱処理の場合、または比較例 1 1 のプラズマガス種として、酸素を用いた場合、または、比較例 1 3 の空気雰囲気下で紫外線照射した場合、N / (O + N) 比はほぼ 0 (比較例 9 の X P S により測定した N / (O + N) 比 = 0 . 0 2) となり、酸素原子のみとなった。この結果から、プラズマガス種として酸素を用いた場合や、高酸素・水蒸気ガス雰囲気下で処理を行った場合、酸化によって酸化珪素 (シリカ) が主に形成されることが分かる。

【 0 2 1 8 】

また、実施例 1 と実施例 2、1 1 を比較すると、実施例 2、1 1 の N / (O + N) 比は、酸素原子よりも窒素原子が多く、0 . 5 以上となった。この結果より、実施例 2 のような触媒無添加のポリシラザンを用いた場合や、実施例 1 1 のような紫外線照射の追加によって、窒素含有濃度をさらに増加できることが分かった。

【 0 2 1 9 】

表 2 に酸素および水蒸気透過率の測定結果を示す。比較例 1 0 の加熱処理した膜と比較

10

20

30

40

50

して、実施例 3 ~ 10、12、13、15 ~ 17 のように、ポリシラザン膜に、真空または大気圧プラズマ処理を施すことによって、基材に依らずに、酸素および水蒸気透過率は大変低くなり、非常に高い酸素および水蒸気バリア性を示した。

【0220】

実施例 3 ~ 5 より、コート膜厚に依らず、0.1 μm という非常に薄い膜厚においても高い酸素・水蒸気バリア性を示すことが分かった。

【0221】

また、実施例 10 のように、アルミナ蒸着 PET フィルムを用いた場合、PET フィルムの膜厚が薄いにもかかわらず高い酸素・水蒸気バリア性を示すことが分かった。このことから、シリコン含有膜上に蒸着フィルムを形成した場合においても、高い酸素・水蒸気バリア性を示すことが推測される。

10

【0222】

また、実施例 12、13 のように、プラズマ処理後、さらに紫外線照射を追加することで、より高い酸素・水蒸気バリア性が発現することが分かった。

【0223】

実施例 19 のように、窒素雰囲気下で紫外線照射しても、高い酸素・水蒸気バリア性が発現することが分かった。

【0224】

一方、比較例 10 のようなポリシラザン膜の加熱処理で形成されたシリカ膜では、実施例よりも酸素および水蒸気透過率は高く、酸素および水蒸気バリア性は低かった。

20

【0225】

また、比較例 12 のように、Ar と O_2 の混合ガスをガス種とし、常圧下においてプラズマ処理を施した場合、酸素透過率は実施例と変わらないものの、水蒸気透過率は高くなり、水蒸気バリア性は低いことが分かった。

【0226】

比較例 16 も同様に、酸素をガス種とし、真空下において、プラズマ処理を施した場合、得られたシリコン含有膜の酸素透過率は実施例のシリコン含有膜と変わらないものの、Ar や N_2 ガスを用いた場合より、水蒸気透過率は高くなり、水蒸気バリア性は低いことが分かった。

【0227】

30

また、比較例 14 のように、空気雰囲気下で紫外線照射すると、または比較例 15 のように、1% 以上の酸素・水蒸気濃度雰囲気下で紫外線照射を行うと、実施例 19 の窒素雰囲気下（酸素濃度 0.005%、水蒸気濃度 0.1% RH）で処理した場合と異なり、酸素・水蒸気バリア性は低かった。これは、高酸素濃度・水蒸気濃度で処理することによって、高濃度窒素領域が形成されないためである。

【0228】

耐擦傷性を評価したところ、比較例 1、2 の基材では、スチールウール試験によって表面に無数に傷が入った。これに対し、実施例 4、6 では、全く傷が入らなかった。

【0229】

表 1

	IRスペクトル解析結果		XPS解析結果 ^{※2}		
	IRスペクトル ^{※1}	N/(N+O)比	N/(N+O)比	N/(Si+N+O)比	N原子組成率
	cm ⁻¹	—	—	—	atom%
実施例1	980	0.5	0.54	0.31	30.5
実施例2	950	0.6	0.73	0.37	37.2
実施例11	960	0.55	0.44	0.24	24.2
実施例14	980	0.5	0.54	0.30	30.0
実施例17	1025	0.2	0.20	0.13	13.3
実施例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 O-Si-OまたはO-Si-N由来のピークトップ波数

※2 膜深さ15nmにおける元素組成比より算出

【 0 2 3 0 】

表 2

	基材	基材厚さ	コート膜厚	処理時の 外部雰囲気	酸素濃度	相対湿度	プラズマ処理		UV照射 (172nm)	熱処理	酸素透過率	水蒸気透過率
							ガス種	処理時間			23℃、90%RH	40℃、90%RH
											cc/m ² ・day,atm	g/m ² ・day,atm
		μm	μm	—	%	%RH	—	min	min	—		
実施例3	PET	50	0.1	真空	—	—	Ar	5	—	—	0.05	<0.01
実施例4	PET	50	0.5	真空	—	—	Ar	5	—	—	0.05	<0.01
実施例5	PET	50	1.0	真空	—	—	Ar	5	—	—	0.05	<0.01
実施例6	ポリイミド	20	0.5	真空	—	—	Ar	5	—	—	0.05	<0.01
実施例7	PEN	100	1.0	真空	—	—	Ar	5	—	—	<0.01	<0.01
実施例8	OPP	30	1.0	真空	—	—	Ar	5	—	—	2.00	<0.01
実施例9	アベル	100	1.0	真空	—	—	Ar	5	—	—	0.15	<0.01
実施例10	Al ₂ O ₃ -PET	12	0.5	真空	—	—	Ar	5	—	—	0.25	<0.01
実施例12	PET	50	0.5	真空	—	—	Ar	5	20	—	0.01	<0.01
実施例13	アベル	100	1.0	真空	—	—	Ar	5	20	—	0.05	<0.01
実施例15	PET	50	0.5	真空	—	—	N ₂	5	—	—	0.05	<0.01
実施例16	ポリイミド	20	0.5	真空	—	—	N ₂	5	—	—	0.05	<0.01
実施例17	ポリイミド	20	0.5	大気	0.002	0.1	Ar	20 mm/min	—	—	0.05	<0.01
実施例19	ポリイミド	20	0.5	N ₂ 雰囲気 (常圧)	0.005	0.1	—	—	15	—	0.06	<0.01
実施例20	ポリイミド	20	0.5	N ₂ 雰囲気 (常圧)	0.5	0.5	—	—	15	—	0.05	<0.01
比較例 1	PET	50	—	—	—	—	—	—	—	—	25	12
比較例 2	ポリイミド	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	アベル	100	—	—	—	—	—	—	—	—	200	0.7
比較例 6	Al ₂ O ₃ -PET	12	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7	2.3
比較例10	ポリイミド	20	0.5	大気	20	1	—	—	—	250℃ ×1.5h	0.39	0.7
比較例12	ポリイミド	20	0.5	大気	1	1	Ar+O ₂	20 mm/min	—	—	0.11	14.8
比較例14	ポリイミド	20	0.5	大気	20	40	—	—	15	—	0.14	30.0
比較例15	ポリイミド	20	0.5	N ₂ + 大気 (常圧)	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:二軸延伸ポリプロピレン

Al₂O₃-PET:アルミナ蒸着PETフィルム

【 0 2 3 1 】

以下の実施例 2 1 ~ 3 3 および比較例 1 7 ~ 2 5 では、光学用の高屈折率膜として使用する場合の本発明の積層体について説明する。以下の実施例 2 1 ~ 3 2 および比較例 1 7 ~ 2 3 では、屈折率を測定するために、測定用の基材として、樹脂基材ではなく、シリコン基板を用いている。

なお、以下の実施例および比較例において、相対湿度は、湿温度計（testo 625、テストー株式会社製）を用いて測定した。また、酸素濃度は、酸素センサー（JKO-

10

20

30

40

50

Ｏ２ＬＪＤＩＩ、ジコー株式会社製）を用いて測定した。

【０２３２】

<実施例２１>

シリコン基板（厚さ５３０μｍ、信越化学工業株式会社製）に、パラジウム触媒（以下、Pd触媒と略す）添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の２wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（１０s、３０００rpm）し、窒素雰囲気下で１２０℃で１０分間乾燥して厚さ０．０２５μｍのポリシラザン膜を作製した。乾燥は、相対湿度０．５％程度の雰囲気下で行った。

【０２３３】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理を施した。

10

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス：Ar

圧力：１９Pa

温度：室温

単位電極面積あたりの電力：１．３W/cm²

周波数：１３．５６MHz

処理時間：５min

【０２３４】

<実施例２２>

シリコン基板（厚さ５３０μｍ、信越化学工業株式会社製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の２wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（１０s、３０００rpm）し、実施例２１と同様な条件で乾燥して厚さ０．０８μｍのポリシラザン膜を作製した。

20

続いて、実施例２１と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【０２３５】

<実施例２３>

シリコン基板（厚さ５３０μｍ、信越化学工業株式会社製）に、触媒無添加のポリシラザン（NN110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の２wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（１０s、３０００rpm）し、実施例２１と同様な条件で乾燥して厚さ０．０２５μｍのポリシラザン膜を作製した。

30

続いて、実施例２１と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【０２３６】

<実施例２４>

シリコン基板（厚さ５３０μｍ、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の２wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（１０s、３０００rpm）し、実施例２１と同様な条件で乾燥して厚さ０．０２５μｍのポリシラザン膜を作製した。

【０２３７】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理を施した。

40

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス：N₂

圧力：１９Pa

温度：室温

単位電極面積あたりの電力：１．３W/cm²

周波数：１３．５６MHz

処理時間：５min

【０２３８】

<実施例２５>

シリコン基板（厚さ５３０μｍ、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の２wt%キシレン（脱

50

水) 溶液をスピコート (10 s、3000 rpm) し、実施例 21 と同様な条件で乾燥して厚さ 0.08 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 24 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【0239】

< 実施例 26 >

シリコン基板 (厚さ 530 μm 、信越化学工業製) に、触媒無添加のポリシラザン (N110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製) の 2 wt % キシレン (脱水) 溶液をスピコート (10 s、3000 rpm) し、実施例 21 と同様な条件で乾燥して厚さ 0.025 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 24 と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

10

【0240】

< 実施例 27 >

シリコン基板 (厚さ 530 μm 、信越化学工業製) に、触媒無添加のポリシラザン (N110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製) の 2 wt % キシレン (脱水) 溶液をスピコート (10 s、3000 rpm) し、実施例 21 と同様な条件で乾燥して厚さ 0.025 μm のポリシラザン膜を作製した。N₂ 雰囲気下 (常圧下、酸素濃度 0.005 %、相対湿度 0.1 %) で、エキシマランプ (「UER-172B」、ウシオ電機株式会社製) を用いて、紫外線 (172 nm) を 20 分間照射した。

【0241】

< 実施例 28 >

20

シリコン基板 (厚さ 530 μm 、信越化学工業製) に、Pd 触媒添加のポリシラザン (NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製) の 2 wt % キシレン (脱水) 溶液をスピコート (10 s、3000 rpm) し、実施例 21 と同様な条件で乾燥して厚さ 0.025 μm のポリシラザン膜を作製した。

【0242】

このポリシラザン膜に下記条件にて真空プラズマ処理 1) および紫外線照射 2) を施した。

工程 1) 真空プラズマ処理

真空プラズマ処理装置：ユーテック株式会社製

ガス：Ar

30

ガス流量：50 mL/min

圧力：19 Pa

温度：室温

電力：100 W

周波数：13.56 MHz

処理時間：5 min

【0243】

工程 2) 紫外線照射

N₂ 雰囲気下 (常圧下、酸素濃度 0.01 % 程度、相対湿度 0.1 % 程度) で、エキシマランプ (「UER-172B」、ウシオ電機株式会社製) を用いて、紫外線 (172 nm) を 20 分間照射した。

40

【0244】

< 実施例 29 >

シリコン基板 (厚さ 530 μm 、信越化学工業製) に、Pd 触媒添加のポリシラザン (NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製) の 2 wt % キシレン (脱水) 溶液をスピコート (10 s、3000 rpm) し、実施例 21 と同様な条件で乾燥して厚さ 0.08 μm のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例 28 と同様の条件にて真空プラズマ処理および紫外線照射を施した。

【0245】

< 実施例 30 >

50

シリコン基板（厚さ $530\mu\text{m}$ 、信越化学工業製）に、触媒無添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の $2\text{wt}\%$ キシレン（脱水）溶液をスピコート（ 10s 、 3000rpm ）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ $0.025\mu\text{m}$ のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例28と同様の条件にて真空プラズマ処理および紫外線照射を施した。

【0246】

<実施例31>

シリコン基板（厚さ $530\mu\text{m}$ 、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の $2\text{wt}\%$ キシレン（脱水）溶液をスピコート（ 10s 、 3000rpm ）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ $0.025\mu\text{m}$ のポリシラザン膜を作製した。

続いて、このポリシラザン膜に下記条件にて大気圧プラズマ処理を施した。

大気圧プラズマ処理装置：APT-02（積水化学株式会社製）

ガス：Ar

ガス流量： $20\text{L}/\text{min}$

圧力：大気圧

温度：室温（ 23°C ）

印加電力：約 120W

電極単位面積あたりの印加電力： $1.3\text{W}/\text{cm}^2$

DC電源の電圧およびパルス周波数： 80V 、 30kHz

走査速度： $20\text{mm}/\text{min}$

酸素濃度： 0.002%

相対湿度： $0.1\%\text{RH}$

【0247】

<実施例32>

シリコン基板（厚さ $530\mu\text{m}$ 、信越化学工業製）に、触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の $2\text{wt}\%$ キシレン（脱水）溶液をスピコート（ 10s 、 3000rpm ）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ $0.025\mu\text{m}$ のポリシラザン膜を作製した。ロータリーポンプを用いて、系内を 10Pa 程度まで真空引きした後、エキシマランプ（「UER-172VB」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（ 172nm ）を20分間照射した。

【0248】

<実施例33>

屈折率： 1.70 のメガネレンズ用のポリチオウレタン基材（MR-7、ペンタックス製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の $10\text{wt}\%$ キシレン（脱水）溶液をスピコート（ 10s 、 3000rpm ）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ $0.17\mu\text{m}$ のポリシラザン膜を作製した。

続いて、実施例24と同様の条件にて真空プラズマ処理を施した。

【0249】

<比較例17>

シリコン基板（厚さ $530\mu\text{m}$ 、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の $2\text{wt}\%$ キシレン（脱水）溶液をスピコート（ 10s 、 3000rpm ）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ $0.025\mu\text{m}$ のポリシラザン膜を作製した。

【0250】

<比較例18>

シリコン基板（厚さ $530\mu\text{m}$ 、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の $2\text{wt}\%$ キシレン（脱水）溶液をスピコート（ 10s 、 3000rpm ）し、実施例21と同様な条件で乾燥

して厚さ0.08 μmのポリシラザン膜を作製した。

【0251】

<比較例19>

シリコン基板（厚さ530 μm、信越化学工業製）に、触媒無添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.025 μmのポリシラザン膜を作製した。

【0252】

<比較例20>

シリコン基板（厚さ530 μm、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.025 μmのポリシラザン膜を作製した。

続いて、このポリシラザン膜を空気雰囲気において250℃、1.5時間加熱処理を施した。

【0253】

<比較例21>

シリコン基板（厚さ530 μm、信越化学工業製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.08 μmのポリシラザン膜を作製した。

続いて、比較例20と同様に熱処理を施した。

【0254】

<比較例22>

シリコン基板（厚さ530 μm、信越化学工業製）に、Pd触媒無添加ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.025 μmのポリシラザン膜を作製した。

続いて、比較例20と同様に熱処理を施した。

【0255】

<比較例23>

シリコン基板（厚さ530 μm、信越化学工業製）に、Pd触媒添加ポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の2wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.025 μmのポリシラザン膜を作製した。

空気雰囲気下で、エキシマランプ（「UER-172B」、ウシオ電機株式会社製）を用いて、紫外線（172nm）を20分間照射した。

【0256】

<比較例24>

屈折率：1.70のメガネレンズ用のポリチオウレタン基材（MR-7、ペンタックス製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の10wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.17 μmのポリシラザン膜を作製した。

【0257】

<比較例25>

屈折率：1.70のメガネレンズ用のポリチオウレタン基材（MR-7、ペンタックス製）に、Pd触媒添加のポリシラザン（NL110A、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）の10wt%キシレン（脱水）溶液をスピンコート（10s、3000rpm）し、実施例21と同様な条件で乾燥して厚さ0.17 μmのポリシラザン膜を作製

10

20

30

40

50

した。

続いて、このポリシラザン膜を空気雰囲気下において250、1.5時間加熱処理を施した。

【0258】

< 透明性 >

透明性を目視で観察し、基材の透明性と比較して、以下の基準で評価した。

：基材の透明性と同等である。

×：基材よりも透明性が劣っている。

【0259】

< 屈折率測定 >

エリプソメーター（日本分光（株）製）を用い、光波長590nm、入射角40-50度において、膜の屈折率の測定を行った。

【0260】

< 耐擦傷性評価（スチールウール試験） >

スチールウールNo.000を用い、フィルム表面を600g荷重で往復10回擦った。続いて、目視にてフィルム表面の傷の有無を観察した。評価基準は以下の通りである。

．．． 傷がつかない

．．． 少し傷がつく

×．．． ひどく傷がつく

【0261】

< レンズ干渉縞有無の確認 >

実施例および比較例の処理を施した樹脂レンズを蛍光灯に照らし、基材レンズとの屈折率の差から生じる干渉縞の有無を目視にて確認した。

【0262】

< 水蒸気透過率測定 >

40-90%RH雰囲気下で、等圧法-赤外線センサー法を用いた水蒸気透過度測定装置（「PERMATRAN3/31」、MOCON社製）を用いて測定した。本装置の検出下限値は、0.01g/m²・dayである。

【0263】

< 酸素透過率測定 >

23-90%RH雰囲気下で、等圧法-電解電極法を用いた酸素透過度測定装置（「OX-TRAN2/21」、MOCON社製）を用いて測定した。本装置の検出下限値は、0.01cc/m²・day, atmである。

【0264】

表3に記載のように、プラズマ処理を行った膜（実施例21~26、31）、または窒素雰囲気下で紫外線照射処理を行った膜（実施例27、32）は、比較例17~23の未処理の膜と比較して屈折率が1.58以上になった。

【0265】

実施例28~30のように、プラズマ処理および窒素雰囲気下で紫外線照射の両方を行った膜では、屈折率がさらに向上した。

【0266】

実施例にあるように、触媒添加有り（実施例21、24、25）と触媒無添加（実施例23、26、30）によって、屈折率が異なった。この結果より、触媒添加の有無により、屈折率の制御が可能であることが分かった。

【0267】

表4の実施例24、25のように、実際にレンズ用プラスチックにコートした場合において、干渉縞は生じなかった。また、十分な耐擦傷性があることが分かった。

【0268】

実施例17のレンズ用プラスチックにコートした膜において、酸素および水蒸気透過率を測定した所、酸素透過率が0.05cc/m²・day、水蒸気透過率が0.01g/

10

20

30

40

50

$\text{m}^2 \cdot \text{day}$ と高いガスバリア性を示した。

【0269】

表3

	触媒有無	膜厚	外部雰囲気	酸素濃度	相対湿度	プラズマ処理		UV光		加熱処理	屈折率	耐擦傷性
		μm		%	%RH	ガス種	圧力 Pa	(172 nm)		250℃ hours	n	
								雰囲気	min			
実施例21	有	0.025	真空	—	—	Ar	19	—	—	—	1.73	○
実施例22	有	0.08	真空	—	—	Ar	19	—	—	—	1.67	○
実施例23	無	0.025	真空	—	—	Ar	19	—	—	—	1.86	○
実施例24	有	0.025	真空	—	—	N ₂	19	—	—	—	1.74	○
実施例25	有	0.08	真空	—	—	N ₂	19	—	—	—	1.65	○
実施例26	無	0.025	真空	—	—	N ₂	19	—	—	—	1.90	○
実施例27	無	0.025	窒素雰囲気 (常圧)	0.005	0.1	—	—	N ₂	20	—	1.83	○
実施例28	有	0.025	真空	—	—	Ar	19	N ₂	20	—	1.74	◎
実施例29	有	0.08	真空	—	—	Ar	19	N ₂	20	—	1.75	◎
実施例30	無	0.025	真空	—	—	Ar	19	N ₂	20	—	2.00	◎
実施例31	有	0.025	大気	0.002	0.1	Ar	大気圧	—	—	—	1.60	○
実施例32	有	0.025	低圧	0.01	0.01	—	—	低圧	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	大気	20	1	—	—	—	—	1.5	1.46	○
比較例21	有	0.08	大気	20	1	—	—	—	—	1.5	1.47	○
比較例22	無	0.025	大気	20	1	—	—	—	—	1.5	1.47	○
比較例23	有	0.025	大気	20	40	—	—	Air	20	—	1.42	○

10

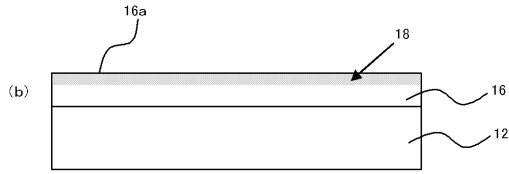
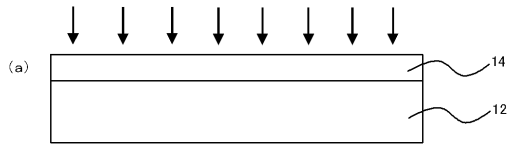
【0270】

表4

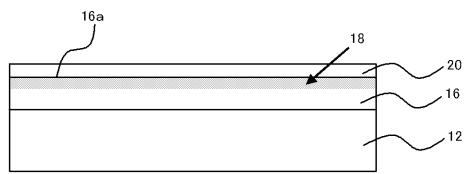
	透明性	干渉縞有無	耐擦傷性
実施例33	○	無	○
比較例24	○	有	×
比較例25	×	有	○

20

【図 1】

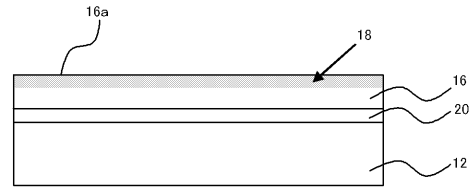


【図 2】



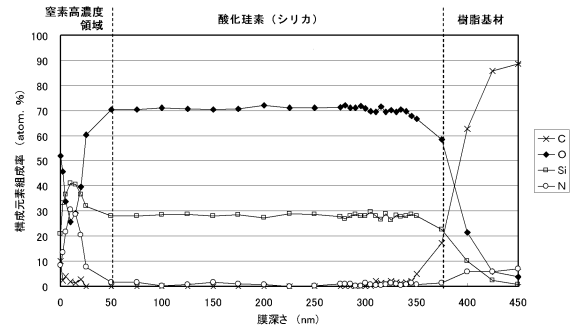
10a

【図 3】

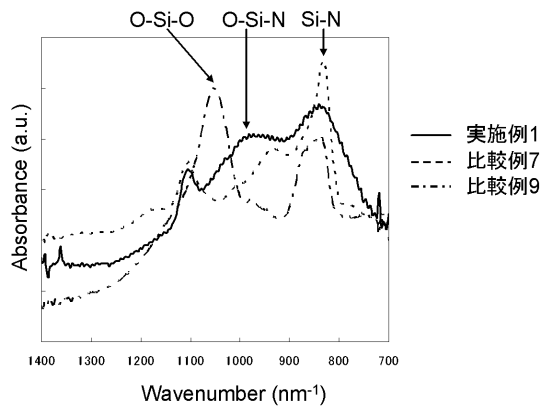


10b

【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-255040(JP,A)
特開2007-237588(JP,A)
特開2003-118030(JP,A)
特開2000-221302(JP,A)
特開2009-044057(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00 - 43/00
C08J	7/00 - 7/18