(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 9 月 23 日(23.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/106866 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 7/02 (2006.01) *G02B 1/11* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052421

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 18 日(18.02.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-066193 2009 年 3 月 18 日(18.03.2009) JP
特願 2009-143144 2009 年 6 月 16 日(16.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 良孝 (GOTO Yoshitaka) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 一良(KUDO Ichiro) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 慶和 (KONDO Yoshikazu) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

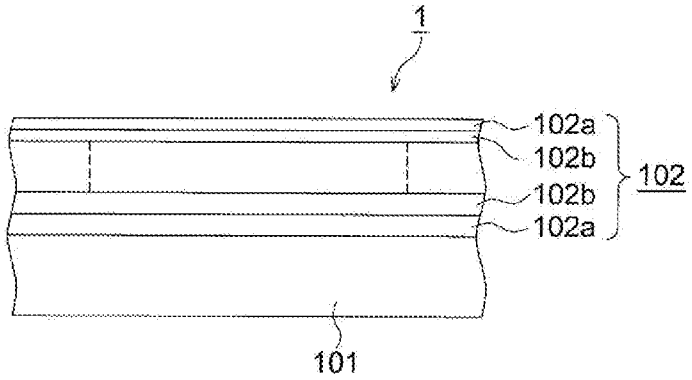
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) **Title**: DIELECTRIC FILM LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 誘電体膜積層体、誘電体膜積層体の製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a dielectric film laminate with excellent haze and no crack formation, which is formed by alternately laminating a dielectric film with a low refractive index and a dielectric film with a high refractive index. The dielectric film laminate having a dielectric film with a low refractive index and a dielectric film with a high refractive index alternately laminated upon a substrate, is characterized in that the hardness of the aforementioned dielectric film with a low refractive index and the aforementioned dielectric film with a high refractive index differ, and in that $6.5 \leqq V \leqq 40.0$ when V represents the carbon concentration in the aforementioned dielectric film with a low refractive index.

(57) 要約: 低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを交互に積層させて形成した、クラックの発生がなく、ヘーズの良好な誘電体膜積層体の提供するために、基材の上に、低屈折率誘電体膜と、高屈折率誘電体膜とが交互に積層された誘電体膜積層体において、前記低屈折率誘電体膜と、前記高屈折率誘電体膜との硬さが異なり、前記低屈折率誘電体膜の炭素濃度量をＶとすると、６．５≦Ｖ≦４０．０であることを特徴とする誘電体膜積層体。

WO 2010/106866 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 誘電体膜積層体、誘電体膜積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂支持体上に低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを交互に積層させて形成した誘電体膜積層体及び誘電体膜積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とを交互に積層して、多層膜構造による光学干渉効果を利用することにより、紫外線又は近赤外線領域等の遮断性能を発揮するものは公知である。例えば、特開２００１－１９４５２６号公報には、高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とを交互に積層した多層膜を基板上に形成した反射ミラーが知られている。

[0003] 特開２００２－１１０１０５号公報には、高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とを交互に積層した多層膜フィルタを有する赤外発光ランプが知られている。特開２００２－２２０２６２号公報においては、高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とが交互に積層された赤外線反射フィルムをガラスとガラスとの間に挟時させた構造の熱線遮蔽ガラスが知られている。

[0004] 高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とを交互に積層した積層体膜は高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜の材料が異なるため、形成された膜の硬さが異なり、そのため積層させると、最終的に目視で観察出来るレベルのクラックが入ったり、クラックが入ることでのヘーズが劣化したり、反射特性が劣化したりすると言う問題があった。これらの問題に対してこれまでに検討がなされてきた。例えば、基板側から高屈折率誘電体膜、低屈折率誘電体膜の順に順次形成された下層の積層膜の内部応力を打ち消すべく、高屈折率誘電体膜の次ぎに緩衝膜を形成する方法が知られている（特許文献１参照。）。

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の方法は、基材の種類と厚みが変化する

ことと、緩衝膜自身の緩衝能力も変動することが判り、十分な改善には至っておらず、改善が望まれていた。

[0006] 中屈折率誘電体膜、高屈折率誘電体膜、低屈折率誘電体膜の構成を有する赤外反射防止膜のクラックを防止するために低屈折率膜の厚さを変える方法が知られている（特許文献２参照。）。

[0007] しかしながら、特許文献２に記載の方法は、厚みの均一性を得ることが難しく、膜厚変動することで安定にクラックを防止することは出来ず、単に厚さを変えるだけでは不十分であることが判り十分な改善には至っておらず、改善が望まれていた。

[0008] この様な状況から、基材上に低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを交互に積層させて形成した、クラックの発生がなく、ヘーズの良好な誘電体膜積層体の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２００１－１９４５２６号公報

特許文献2：特開２００６－２４３５６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記状況に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを交互に積層させて形成した、クラックの発生がなく、ヘーズの良好な誘電体膜積層体及び誘電体膜積層体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の上記目的は、下記の構成により達成された。

[0012] １．基材の上に、低屈折率誘電体膜と、高屈折率誘電体膜とが交互に積層された誘電体膜積層膜を有する誘電体膜積層体において、前記低屈折率誘電体膜と、前記高屈折率誘電体膜との硬さが異なり、前記低屈折率誘電体膜の

炭素濃度量をＶとすると、６．５≦Ｖ≦４０．０であることを特徴とする誘電体膜積層体。

[0013] ２．前記低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とのナノインデンテーション法で測定した硬さの差が、１．４ＧＰａから３．０ＧＰａであることを特徴とする前記１に記載の誘電体膜積層体。

[0014] ３．前記誘電体膜積層膜が基材の片面、又は両面に設けられていることを特徴とする前記１又は２に記載の誘電体膜積層体。

[0015] ４．前記誘電体膜積層膜の総厚が、５００ｎｍ以上であることを特徴とする前記１から３の何れか１項に記載の誘電体膜積層体。

[0016] ５．前記低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とが赤外線反射膜であることを特徴とする前記１から４の何れか１項に記載の誘電体膜積層体。

[0017] ６．基材上に、硬さの異なる低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜が交互に積層された誘電体膜積層膜を有する誘電体膜積層体の製造方法において、前記低屈折率誘電体膜及び前記高屈折率誘電体膜は、大気圧又は大気近傍の圧力下で、ガスを放電空間に導入し、前記放電空間に高周波電界を形成することによりガスをプラズマ状態とし、前記基材を前記プラズマ状態のガスに晒すことによって形成されたことを特徴とする誘電体膜積層体の製造方法。

[0018] ７．前記低屈折率誘電体膜と前記高屈折率誘電体膜とのナノインデンテーション法で測定した硬さの差が、１．４ＧＰａから３．０ＧＰａであることを特徴とする前記６に記載の誘電体膜積層体の製造方法。

[0019] ８．前記誘電体膜積層膜の総厚が、５００ｎｍ以上であることを特徴とする前記６又は７に記載の誘電体膜積層体の製造方法。

発明の効果

[0020] 低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを交互に積層させて形成した、クラックの発生がなく、ヘーズの良好な誘電体膜積層体及び誘電体膜積層体の製造方法を提供することが出来た。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]誘電体膜積層体の概略断面図である。

[図2]ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示した概略図である。

[図3]対向電極間で基材を処理する方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

[図4]図３に示したロール回転電極の一例を示す概略斜視図である。

[図5]図３に示した固定電極の一例を示す概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を実施するための形態を図１から図５を参照しながら説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0023] 図１は誘電体膜積層体の概略断面図である。

[0024] 図中、１は誘電体膜積層体を示す。１０１は基材を示す。１０２は誘電体膜積層膜を示す。誘電体膜積層膜１０２は、基材１０１の少なくとも片面に、高屈折率誘電体膜１０２ａと低屈折率誘電体膜１０２ｂとを交互に積層させた構成を有している。積層する順番は基材／高屈折率誘電体膜１０２ａ／低屈折率誘電体膜１０２ｂであってもよいし、基材／低屈折率誘電体膜１０２ｂ／高屈折率誘電体膜１０２ａであってもよい。本図は基材／高屈折率誘電体膜１０２ａ／低屈折率誘電体膜１０２ｂの場合を示している。尚、基材と誘電体膜との間に紫外線吸収剤を含有した下層を設けてもよい。

[0025] 下層はバインダーの物性を利用して形成する方法と、バインダーを硬化させて硬さと柔軟性をコントロールして形成する方法とが挙げられる。以下にこれらに使用する材料に付き説明する。

[0026] 下層をバインダーの物性を利用して形成する場合の材料

下層に用いられるバインダーとしては特に制限はない。例えば、ポリウレタン、ポリエステル、塩化ビニル系共重合体等の塩化ビニル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール系樹脂、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、スチレンーブタジエン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート等

のアクリル系樹脂、ポリアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルホルマール等のアセタール系樹脂、及びポリビニルアルコール、ゼラチン等の水溶性樹脂等がある。

[0027] バインダーを硬化させて硬さと柔軟性をコントロールして形成する場合

バインダーとして特に制限はないが、例えばアクリレート化合物があり、多官能アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）テトラアクリレート、ジペンタエリスリトール（メタ）テトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールグリシジル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びこれらの誘導体、変性品等が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよいし、２種類以上併用されても良い。

[0028] 硬化する方法としては特に限定されず、公知の方法で行うことが出来る。例えば、紫外線照射により硬化させる場合は、従来公知の光重合開始剤を用いることが出来、例えば２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、３－メチルアセトフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４′－ジメトキシベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラメチル－４，４′－ジアミノベンゾフェノン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、その他チオキサント系化合物等が挙げられる。

[0029] 上記の硬化に用いられるエネルギー線源としては、例えば、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、窒素レーザー、電子線加速装置、放射性元素などの線源が使用される。

[0030] 下層には基材との密着性をコントロールする観点として、無機微粒子を添加してもよい。無機微粒子としては、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、ＩＴＯ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン等が挙げられる。

[0031] 上記下層の厚みは、１μｍから１５μｍが好ましく、より好ましくは２μｍから８μｍである。膜厚が、１μｍより薄すぎると硬度が下がり、１５μｍより厚すぎると下層自体にクラックが発生し、密着性が低下するためである。

[0032] 本発明の誘電体膜積層体は、屈折率の異なる誘電体膜を交互に積層して、紫外線又は赤外線を反射出来るように光学設計された代表的な構成である。

[0033] 低屈折率とは、波長が６３３ｎｍの光に対する屈折率が、１．２以上、１．６未満の範囲と定義する。好ましくは、屈折率が１．５以上、１．４５未満の範囲である。

[0034] 高屈折率とは、波長が６３３ｎｍの光に対する屈折率が、１．６以上、２．９未満の範囲と定義する。好ましくは屈折率が１．７０以上、２．７未満の範囲である。

[0035] 屈折率は、例えば、分光光度計１Ｕ－４０００型（日立製作所製）を用いて、５度正反射の条件にて反射率の測定を行う。測定は、観察側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止して、反射率（４００ｎｍから７００ｎｍの波長について）の測定を行った。スペクトルのλ／４値より光学膜厚を算出し、それを基に、６３３ｎｍにおける屈折率を算出する方法、或いは自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、ＫＯＢＲＡ－２１ＡＤＨ）を用いて、２３℃、５５％ＲＨの環境下で、５９０ｎｍの波長において１０カ所測定し３次元屈折率測定を行い、屈折率を測定する方法を用いることが出来、本発明においては、後者の方法を用いて測定した屈折率値を用いた。

[0036] 誘電体膜積層膜１０２は、低屈折率誘電体膜１０２ｂと高屈折率誘電体膜

１０２ａとからなる一組のユニットを、一組以上、基材１０１の上に形成したものであるが、二ユニット、或いはそれ以上のユニットが形成されていてもよく、必要に応じて適宜選択することが可能である。

[0037] 低屈折率誘電体膜１０２ｂの炭素濃度量をＶとすると、Ｖは６．５≦Ｖ≦４０．０である。より好ましい範囲は１０．０≦Ｖ≦３５．０である。

[0038] 低屈折率の誘電体膜の炭素濃度量Ｖが６．５未満の場合、膜自身全体の柔らかさが足らず、クッション性が不足し、積層した際に上層に積層された膜の重さとのバランスが悪くなることで積層膜全体の何れかでクラックが生じるため好ましくない。低屈折率誘電体膜の炭素濃度量Ｖが４０．０を超えると、膜自身全体が柔らかくなりすぎ積層した際に上層に積層された膜の重さに耐えられずに積層膜全体の何れかでクラックが生じるため好ましくない。即ち、低屈折率誘電体膜の炭素濃度量Ｖを６．５≦Ｖ≦４０．０にすることで積層後のクラックが生じないことが判った。

[0039] 炭素濃度量とは炭素含有率を示し、下記のＸＰＳ法によって算出されるもので、以下に定義される。

[0040] 炭素濃度量（率）（ａｔｏｍｉｃ　ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｉｏｎ）＝炭素原子の個数／全原子の個数×１００

ＸＰＳ表面分析装置は、本発明では、ＶＧサイエンティフィックス社製ＥＳＣＡＬＡＢ－２００Ｒを用いた。具体的には、Ｘ線アノードにはＭｇを用い、出力６００Ｗ（加速電圧１５ｋＶ、エミッション電流４０ｍＡ）で測定した。エネルギー分解能は、清浄なＡｇ３ｄ５／２ピークの半値幅で規定した時、１．５ｅＶから１．７ｅＶとなるように設定した。

[0041] 測定としては、先ず、結合エネルギー０ｅＶから１１００ｅＶの範囲を、データ取り込み間隔１．０ｅＶで測定し、いかなる元素が検出されるかを求めた。

[0042] 次に、検出された、エッチングイオン種を除く全ての元素について、データの取り込み間隔を０．２ｅＶとして、その最大強度を与える光電子ピークについてナロースキャンを行い、各元素のスペクトルを測定した。

[0043] 得られたスペクトルは、測定装置、或いは、コンピュータの違いによる含有率算出結果の違いを生じせしめなくするために、ＶＡＭＡＳ－ＳＣＡ－ＪＡＰＡＮ製のＣＯＭＭＯＮ　ＤＡＴＡ　ＰＲＯＣＥＳＳＩＮＧ　ＳＹＳＴＥＭ　（Ｖｅｒ．２．３以降が好ましい）上に転送した後、同ソフトで処理を行い、各分析ターゲットの元素（炭素、酸素、珪素、チタン等）の含有率の値を原子数濃度（ａｔｏｍｉｃ　ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｉｏｎ：ａｔ％）として求めた。

[0044] 定量処理を行う前に、各元素についてＣｏｕｎｔ　Ｓｃａｌｅのキャリブレーションを行い、５ポイントのスムージング処理を行った。定量処理では、バックグラウンドを除去したピークエリア強度（ｃｐｓ＊ｅＶ）を用いた。バックグラウンド処理には、Ｓｈｉｒｌｅｙによる方法を用いた。このＳｈｉｒｌｅｙ法については、Ｄ．Ａ．Ｓｈｉｒｌｅｙ，Ｐｈｙｓ．Ｒｅｖ．，Ｂ５，４７０９（１９７２）を参考にすることが出来る。

[0045] 低屈折率誘電体膜１０２ｂと高屈折率誘電体膜１０２ａとのナノインデンテーション法で測定した硬さの差は、クラックの発生防止、へーズ安定性等を考慮し、１．４ＧＰａから３．０ＧＰａが好ましい。

[0046] 低屈折率と高屈折率の誘電体の硬さの差が１．４ＧＰａ未満の場合は、低屈折率と高屈折率の誘電体膜同士の硬さの差が少ないために、低屈折率の誘電体膜と高屈折率の誘電体膜の界面に応力が多大に集中発生し、その結果クラックが発生する傾向になる。様々な形状のクラックが発生する方向になり、膜内にミクロなクラック空間が生じることで、遮熱性能が劣化する方向であることが判った。

[0047] 又、低屈折率と高屈折率の誘電体の硬さの差が３．０ＧＰａを超える場合は、低屈折率と高屈折率の誘電体膜同士の硬さの差が大きいために、誘電体積層膜全体で局部的に応力が発生しがちになり、その結果、クラックが発生する傾向になることが判った。同様に様々な形状のクラックが発生する方向になり、膜内にミクロなクラック空間が生じることで、遮熱性能が劣化する方向であることが判った。

[0048] よって、本発明は、ナノインデンテーション法で測定した硬さの差が、１．４ＧＰａから３．０ＧＰａであることが好ましい。

[0049] ナノインデンテーション法とは、試料に対して超微小な荷重で圧子を連続的に負荷、除荷し、得られた荷重ー変位曲線から硬さ（Ｈａｒｄｎｅｓｓ、以下、Ｈと略記）を測定する方法である。

[0050] ナノインデンテーションの硬さ（Ｈ）は、試料の直接的な表面の硬さの値を表している。従って、ナノインデンテーションの硬さ（Ｈ）が表面硬度の指標として適している。

[0051] 〈ナノインデンテーション法による硬度（Ｈ）の測定〉

低屈折率誘電体膜１０２ｂ及び高屈折率誘電体膜１０２ａのナノインデンテーション法による硬度（Ｈ）の測定は、Ｈｙｓｉｔｒｏｎ社製ＴｒｉｂｏｓｃｏｐｅをＤｉｇｉｔａｌ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製Ｎａｎｏｓｃｏｐｅ IIIに試料を装着し測定した。測定には、圧子としてベルコビッチ型圧子（先端稜角１４２．３°）と呼ばれる三角錘型ダイヤモンド製圧子を用いる。

[0052] 三角錘型ダイヤモンド製圧子を試料表面に直角に当て、徐々に荷重を印加し、最大荷重到達後に荷重を０にまで徐々に戻した。この時の最大荷重Ｐを圧子接触部の投影面積Ａで除した値Ｐ／Ａを硬度（Ｈ）として算出した。この時の最大荷重の条件は１００μＮで行う。尚、ナノインデンテーション法による表面硬度測定の原理に関する詳細は、例えば、Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｍｉｃｒｏ／Ｎａｎｏ Ｔｒｉｂｏｌｏｇｙ（Ｂｈａｒａｔ Ｂｈｕｓｈａｎ編 ＣＲＣ）に記載されている。

[0053] 低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜の硬さ測定は以下の様に行った。実施例で用いている基材上に単独に誘電体膜を作成、個々にナノインデンテーション法により測定した。

[0054] 本発明において、誘電体膜は基材の片面のみ、または両面に積層されていても良い。片面にのみ多層の誘電体膜を積層すると、基材の片面にのみ応力が集中することでクラック、ヘーズ性能が不利になることがあるため、両面

に積層されている方が好ましい場合があり、その場合は、両面に積層しても良い。

[0055] 低屈折率誘電体膜１０２ｂの１層の厚さは、遮熱性を考慮し、１２０ｎｍから２５０ｎｍが好ましい。

[0056] 高屈折率誘電体膜１０２ａの１層の厚さは、遮熱性を考慮し、５０ｎｍから２００ｎｍが好ましい。

[0057] 誘電体膜積層体１０２の総厚は、５００ｎｍ以上が好ましく、更には５００ｎｍから２０００ｎｍが好ましい。更に好ましくは、７００ｎｍから１５００ｎｍである。尚、両面に誘電体膜積層体が形成されている場合は両面の合計を総厚とする。

[0058] 低屈折率誘電体膜１０２ｂ、高屈折率誘電体膜１０２ａ及び誘電体膜積層体１０２の膜厚測定は、光学式膜厚測定装置としては、例えば、ＵＳＢ簡易型膜厚測定装置　Ｓｏｌｉｄ　Ｌａｍｂｄａ　Ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ（（株）スペクトラ・コープ製）が挙げられる。或いは、形成した誘電体膜積層体の断面部を、ミクロトーム等を用いて切り出し、その断面部を、電子顕微鏡等を用いて観察して、誘電体膜積層体の総膜厚を求めることが出来る。本発明においては、後者の方法を用いて測定した。

[0059] 低屈折率誘電体膜１０２ｂと、高屈折率誘電体膜１０２ａとは赤外線及び紫外線反射膜であっても構わないが赤外線反射膜であることが好ましい。

[0060] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の形成方法としては気相成長法が好ましく、更に真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、触媒化学気相成長（Ｃａｔ－ＣＶＤ）法、プラズマＣＶＤ法及び大気圧プラズマ法が挙げられる。

[0061] これらの中で、特に、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間にガスを導入し、放電空間に高周波電界を形成することによりガスを励起し、基材をプラズマ状態に励起したガスに晒すことにより、基材上に誘電体膜を形成する大気圧プラズマ法により形成することが好ましい。

[0062] 本発明に用いられる基材としては、熱可塑性樹脂フィルムが好ましく用い

られる。熱可塑性樹脂フィルムとしては特に大きな制限なく用いることが出来る。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、アセテート、ナイロン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、セルロースエステル類等を挙げることが出来る。

[0063] 本発明に用いられる基材に対して誘電体膜を設ける際には、高屈折率誘電体膜から設けても、低屈折率誘電体膜から設けても良く、特に制限はない。最後に積層された膜が高屈折率誘電体膜であっても、低屈折率誘電体膜であっても特に制限はない。但し、低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜は、交互の構成にすることが赤外線反射膜として好ましい。

[0064] これら熱可塑性樹脂フィルムは誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）との接着性を向上させるために、誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）を設ける側に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。易接着処理としては、コロナ放電処理や火炎処理、紫外線照射処理等が挙げられる。又、下塗り層としては、ゼラチンやラテックス、ポリマーバインダーを含む層等が挙げられる。

[0065] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の形成材料としては、金属酸化物、窒酸化物、窒化物を主成分とする材料を好適に使用出来る。

[0066] 低屈折率の低屈折率誘電体膜としては、少なくともＳｉ又はＡｌを含む酸化物、窒酸化物、窒化物を主成分とし、特に、酸化珪素から構成されることが好ましい。更に、カルシウム、バリウム、リチウム、マグネシウムのフッ化物を主成分とする材料も用いることが出来る。

[0067] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜を形成する主成分としては、例えば、フッ素含有（メタ）アクリレート、シリコーンレジン、SiO_2などの珪素の酸化物などを例示することが出来る。これらは１種又は２種以上含まれていてもよい。

[0068] 本発明の誘電体膜積層体に係わる高屈折率誘電体膜としては、少なくともＺｎ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｓｉ、Ｔａ又はＡｌを含む酸化物、窒酸化物、窒化物を主成分として構成することが好ましい。高屈折率誘電体膜の主成分としては、具体的には、例えば、チタンの酸化物、亜鉛の酸化物、インジウムの酸化物、スズの酸化物、インジウムとスズとの酸化物、マグネシウムの酸化物、アルミニウムの酸化物、ジルコニウムの酸化物、ニオブの酸化物、セリウムの酸化物などの金属酸化物を例示することが出来る。これらは１種又は２種以上含まれていてもよい。又、これら金属酸化物は、２種以上の金属酸化物が複合した複酸化物であってもよい。

[0069] 上記金属酸化物としては、とりわけ、高屈折率が得られ易いなどの観点から、酸化チタン（IV）（TiO_2）、チタン酸塩、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化スズ（SnO_2）などを好適なものとして例示することが出来る。これらは１種又は２種以上含まれていてもよい。

[0070] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜を、基材上に形成する大気圧プラズマ法で用いられる誘電体膜の原料化合物について、更に説明する。

[0071] 低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜は、大気圧プラズマ法において、原料（原材料とも言う）である有機金属化合物、分解ガス、分解温度、投入電力等の条件を選ぶことで、Ｓｉ又はＡｌを含む酸化物、窒化酸化物、窒化物を主成分とするセラミック層で、かつ屈折率の異なる誘電体膜を形成することが出来る。

[0072] 例えば、珪素化合物を原料化合物として用い、分解ガスに酸素を用いれば、珪素酸化物が生成する。又、シラザン等を原料化合物として用いれば、酸化窒化珪素が生成する。これはプラズマ空間内では非常に活性な荷電粒子・活性ラジカルが高密度で存在するため、プラズマ空間内では多段階の化学反応が非常に高速に促進され、プラズマ空間内に存在する元素は熱力学的に安定な化合物へと非常な短時間で変換されるためである。

[0073] この様な誘電体膜の形成原料としては、珪素化合物であれば、常温常圧下

で気体、液体、固体何れの状態であっても構わない。気体の場合にはそのまま放電空間に導入出来るが、液体、固体の場合は、加熱、バブリング、減圧、超音波照射等の手段により気化させて使用する。又、溶媒によって希釈して使用してもよく、溶媒は、メタノール、エタノール、ｎ－ヘキサン等の有機溶媒及びこれらの混合溶媒が使用出来る。尚、これらの希釈溶媒は、プラズマ放電処理中において、分子状、原子状に分解されるため、影響はほとんど無視することが出来る。

[0074] この様な珪素化合物としては、シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラｎ－プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラｎ－ブトキシシラン、テトラｔ－ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、（３，３，３－トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（エチルアミノ）ジメチルシラン、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ビス（トリメチルシリル）カルボジイミド、ジエチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノジメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトライソシアナートシラン、テトラメチルジシラザン、トリス（ジメチルアミノ）シラン、トリエトキシフルオロシラン、アリルジメチルシラン、アリルトリメチルシラン、ベンジルトリメチルシラン、ビス（トリメチルシリル）アセチレン、１，４－ビストリメチルシリル－１，３－ブタジイン、ジ－ｔ－ブチルシラン、１，３－ジシラブタン、ビス（トリメチルシリル）メタン、シクロペンタジエニルトリメチルシラン、フェニルジメチルシラン、フェニルトリメチルシラン、プロパルギルトリメチルシラン、テトラメチルシラン、トリメチルシリルアセチレン、１－（トリメチルシリル）

－１－プロピン、トリス（トリメチルシリル）メタン、トリス（トリメチルシリル）シラン、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、Ｍシリケート５１等が挙げられる。

[0075] アルミニウム化合物としては、アルミニウムエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムｎ－ブトキシド、アルミニウム－ブトキシド、アルミニウムｔ－ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、トリエチルジアルミニウムトリ－ｓ－ブトキシド等が挙げられる。

[0076] 又、これら珪素又アルミニウムを含む原料ガスを分解して酸化珪素、又は酸化アルミニウム膜を得るための分解ガスとしては、水素ガス、メタンガス、アセチレンガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、窒素ガス、アンモニアガス、亜酸化窒素ガス、酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、酸素ガス、水蒸気、フッ素ガス、フッ化水素、トリフルオロアルコール、トリフルオロトルエン、硫化水素、二酸化硫黄、二硫化炭素、塩素ガス等が挙げられる。

[0077] 例えば、珪素を含む原料ガスと、分解ガスを適宜選択することで、酸化珪素、又、窒化物、炭化物等を含有する誘電体膜を得ることが出来る。

[0078] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の形成に係わる大気圧プラズマ法においては、これらの反応性ガスに対して、主にプラズマ状態になり易い放電ガスを混合し、プラズマ放電発生装置にガスを送りこむ。この様な放電ガスとしては、窒素ガス又は周期表の第１８属原子、具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。これらの中でも特に、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられる。

[0079] 上記放電ガスと反応性ガスを混合し、低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜形成（混合）ガスとしてプラズマ放電発生装置（プラズマ発生装置）に供給することで低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の形成を行う。放電ガスと反応性ガスの割合は、得ようとする膜の性質によって異なるが、混合

ガス全体に対し、放電ガスの割合を５０%以上として反応性ガスを供給することが好ましい。

[0080] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜においては、例えば、上記有機珪素化合物に、更に酸素ガスや窒素ガスを所定割合で組み合わせて、Ｏ原子とＮ原子の少なくとも何れかと、Ｓｉ原子とを含む酸化珪素を主体とした低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜を得ることが出来る。

[0081] 次に大気圧プラズマ法について詳細に説明する。

[0082] 大気圧プラズマ法は、例えば、特開平１０－１５４５９８号公報や特開２００３－４９２７２号公報、ＷＯ０２／０４８４２８号パンフレット等に記載されているが、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に誘電体膜形成ガス及び放電ガスを含有するガスを供給し、放電空間に高周波電界を形成することによりガスを励起し、励起したガスに晒すことにより、誘電体膜を形成する。

[0083] 特に、特開２００４－６８１４３号公報に記載されている薄膜形成方法が、緻密な誘電体膜を形成するには好ましい。又、ロール状の元巻きからウエブ状の樹脂支持体であるポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）を繰り出して、屈折率の異なる誘電体膜を連続的に形成することが出来る。

[0084] 本発明で言う高周波とは、少なくとも０．５ｋＨｚの周波数を有するものを言う。

[0085] 本発明の誘電体膜積層体に係わる低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の形成に用いられる上記の大気圧プラズマ法は、大気圧もしくはその近傍の圧力下で行われるプラズマＣＶＤ法であり、大気圧もしくはその近傍の圧力とは２０ｋＰａから１１０ｋＰａ程度であり、本発明に記載の良好な効果を得るためには、９３ｋＰａから１０４ｋＰａが好ましい。

[0086] 本発明における放電条件としては、高周波電界の周波数が１ｋＨｚから２５００ＭＨｚで、かつ供給電力が１Ｗ／ｃｍ^{2}から５０Ｗ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、周波数が５０ｋＨｚ以上で、かつ供給電力が５Ｗ／ｃｍ^{2}以上で

あることがより好ましい。更に、放電空間に異なる周波数の電界を２つ以上印加し、重畳したものがより好ましい。

[0087] 上記でサイン波等の連続波の重畳について説明したが、これに限られるものではなく、両方パルス波であっても、一方が連続波でもう一方がパルス波であっても構わない。又、更に周波数の異なる第３の電界を有していてもよい。

[0088] 上記の高周波電界を、同一放電空間に印加する具体的な方法としては、例えば、対向電極を構成する第１の電極に周波数ω１の高畳周波電界を形成する第１電源を接続し、第２電極に周波数ω２の高周波電界を形成する第２電源を接続した大気圧プラズマ放電処理装置を用いる。尚、第１電源に２つの電源を接続し電界を形成してもよい。

[0089] ここで、第１電源の周波数としては、１ｋＨｚから１ＭＨｚであり、２００ｋＨｚ以下が好ましく用いることが出来る。又この電界波形としては、連続波でもパルス波でもよい。

[0090] 一方、第２電源の周波数としては、１ＭＨｚから２５００ＭＨｚが好ましく８００ｋＨｚ以上が好ましく用いられる。この第２電源の周波数が高い程、プラズマ密度が高くなり、緻密で良質な誘電体膜が得られる。

[0091] 又、第１電極、第１電源又はそれらの間の何れかは第２電源からの高周波電界の電流を通過し難くする第１フィルタを、又第２電極、第２電源又はそれらの間の何れかには第２フィルタを接続することが好ましい。

[0092] 本発明において、放電開始電界の強さとは、実際の薄膜形成方法に使用される放電空間（電極の構成等）及び反応条件（ガス条件等）において放電を起こすことの出来る最低電界強度のことを指す。放電開始電界強度は、放電空間に供給されるガス種や電極の誘電体種又は電極間距離等によって多少変動するが、同じ放電空間においては、放電ガスの放電開始電界強度に支配される。印加電界強度と放電開始電界強度は、下記の方法で測定されたものを言う。

[0093] 印加電界強度Ｖ１及びＶ２（単位：ｋＶ／ｍｍ）の測定方法

各電極部に高周波電圧プローブ（Ｐ６０１５Ａ）を設置し、該高周波電圧プローブの出力信号をオシロスコープ（Ｔｅｋｔｒｏｎｉｘ社製、ＴＤＳ３０１２Ｂ）に接続し、所定の時点の電界強度を測定する。

[0094] 放電開始電界強度ＩＶ（単位：ｋＶ／ｍｍ）の測定方法

電極間に放電ガスを供給し、この電極間の電界強度を増大させていき、放電が始まる電界強度を放電開始電界強度ＩＶと定義する。測定器は上記印加電界強度測定と同じである。

[0095] 上記の大気圧プラズマ放電処理装置には、対向電極間に、放電ガスと誘電体膜形成ガスとを供給するガス供給手段を備える。更に、電極の温度を制御する電極温度制御手段を有することが好ましい。

[0096] 本発明に用いられる大気圧プラズマ放電処理装置は、上述のように、対向電極の間で放電させ、前記対向電極間に導入したガスをプラズマ状態とし、前記対向電極間に静置或いは電極間を移送される樹脂支持体を該プラズマ状態のガスに晒すことによって、該樹脂支持体の上に誘電体膜を形成させるものである。又他の方式として、大気圧プラズマ放電処理装置は、上記同様の対向電極間で放電させ、該対向電極間に導入したガスを励起し又はプラズマ状態とし、該対向電極外にジェット状に励起又はプラズマ状態のガスを吹き出し、該対向電極の近傍にある樹脂支持体（静置していても移送されていてもよい）を晒すことによって該樹脂支持体の上に誘電体膜を形成させるジェット方式の装置がある。

[0097] 図２は、ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示した概略図である。

[0098] ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置は、プラズマ放電処理装置、二つの電源を有する電界印加手段の他に、ガス供給手段（図２参照）、電極温度調節手段（図２参照）を有している装置である。

[0099] 大気圧プラズマ放電処理装置Ａは、第１電極１１と第２電極１２から構成されている対向電極を有しており、該対向電極間に、第１電極１１からは第１電源２１からの周波数ω１の高周波電界が印加され、又第２電極１２から

は第２電源２２からの周波数ω２の高周波電界が印加されるようになっている。

[0100] 第１電極１１と第２電極１２との対向電極間（放電空間）１３に、後述の図３に図示してあるようなガス供給手段５０から前述した誘電体膜形成ガスＧを導入し、第１電源２１と第２電源２２により第１電極１１と第２電極１２間に、前述した高周波電界を形成して放電を発生させ、前述した誘電体膜形成ガスＧをプラズマ状態にしながら対向電極の下側（紙面下側）にジェット状に吹き出させて、対向電極下面と基材Ｆとで作る処理空間をプラズマ状態のガスＧ°で満たし、基材の元巻き（アンワインダー）（不図示）から巻きほぐされて搬送して来るか、或いは前工程から搬送して来る基材Ｆの上に、処理位置１４付近で誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）を形成させる。誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）形成中、電極温度調節手段６０（図３参照）から媒体が配管を通って電極を加熱又は冷却する。プラズマ放電処理の際の基材の温度によっては、得られる誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）の物性や組成等は変化することがあり、これに対して適宜制御することが望ましい。温度調節の媒体としては、蒸留水、油等の絶縁性材料が好ましく用いられる。プラズマ放電処理の際、基材の幅手方向或いは長手方向での温度ムラが出来るだけ生じない様に電極の内部の温度を均等に調節することが望まれる。Ｇ′は放電処理済みの処理排ガスを示す。

[0101] ジェット方式の大気圧プラズマ放電処理装置を、基材Ｆの搬送方向と平行に複数台並べ、同時に同じプラズマ状態のガスを放電させることにより、同一位置に複数層の誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）を形成可能となり、短時間で所望の膜厚を形成可能となる。又、基材Ｆの搬送方向と平行に複数台並べ、各装置に異なる誘電体膜（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）形成ガスを供給して異なったプラズマ状態のガスをジェット噴射すれば、異なる屈折率を有する誘電体膜の積層誘電体膜を形成することも出来る。

[0102] 図３は対向電極間で基材を処理する方式の大気圧プラズマ放電処理装置の一例を示す概略図である。

[0103] 大気圧プラズマ放電処理装置Ｂは、少なくとも、プラズマ放電処理容器３０と、二つの電源を有する電界印加手段４０と、ガス供給手段５０と、電極温度調節手段６０とを有している装置である。プラズマ放電処理容器３０はロール回転電極（第１電極）３１と固定電極群（第２電極）３２との対向電極間３３（以下対向電極間を放電空間３３とも記す）で、基材Ｆをプラズマ放電処理して（低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜）誘電体膜を形成するものである。

[0104] ロール回転電極（第１電極）３１と固定電極群（第２電極）３２との間に形成された放電空間３３に、ロール回転電極（第１電極）３１には第１電源４１から周波数ω１の高周波電界を、又、固定電極群３２には第２電源４２から周波数ω２の第２の高周波電界を掛ける様になっている。

[0105] 尚、本発明においては、ロール回転電極（第１電極）３１を第２電極、又固定電極群３２を第１電極としてもよい。何れにしろ第１電極には第１電源が、又第２電極には第２電源が接続される。

[0106] ガス供給手段５０のガス発生装置５１で発生させた誘電体膜形成ガスＧは、ガス流量調整手段（不図示）により流量を制御して給気口５２よりプラズマ放電処理容器３０内に導入する。

[0107] 基材Ｆを、元巻き（不図示）から巻きほぐして搬送されて来るか、又は前工程から矢印方向に搬送されて来て、ガイドロール６４を経てニップロール６５で基材に同伴されて来る空気等を遮断し、ロール回転電極（第１電極）３１に接触したまま巻き回しながら固定電極群（第２電極）３２との間に移送する。

[0108] 移送中にロール回転電極（第１電極）３１と固定電極群（第２電極）３２との両方から電界を掛け、対向電極間（放電空間）３３で放電プラズマを発生させる。基材Ｆはロール回転電極（第１電極）３１に接触したまま巻き回されながらプラズマ状態のガスにより誘電体膜を形成する。

[0109] 尚、固定電極の数は、上記ロール電極の円周より大きな円周上に沿って複数本設置されており、固定電極の放電面積はロール回転電極（第１電極）３１に対向している全ての固定電極のロール回転電極（第１電極）３１と対向する面の面積の和で表される。

[0110] 基材Ｆは、ニップロール６６、ガイドロール６７を経て、巻き取り機（不図示）で巻き取るか、次工程に移送する。放電処理済みの処理排ガスＧ′は排気口５３より排出する。

[0111] 誘電体膜形成中、ロール回転電極（第１電極）３１及び固定電極群（第２電極）３２を加熱又は冷却するために、電極温度調節手段６０で温度を調節した媒体を、送液ポンプＰで配管６１を経て両電極に送り、電極内側から温度を調節する。尚、６８及び６９はプラズマ放電処理容器３０と外界とを仕切る仕切板である。

[0112] 図４は、図３に示したロール回転電極の一例を示す概略斜視図である。

[0113] ロール電極（第１電極）３１は導電性の金属質母材３１Ａと、その上に被覆された誘電体３１Ｂを有しているものである。プラズマ放電処理中の電極表面温度を制御し、又、基材Ｆ（図３参照）の表面温度を所定値に保つため、温度調節用の媒体（水もしくはシリコンオイル等）が循環出来る構造となっている。

[0114] 図５は、図３に示した固定電極の一例を示す概略斜視図である。

[0115] 固定電極群（第２電極）３２は導電性の金属質母材３２Ａと、その上に被覆された誘電体３２Ｂを有しているものである。プラズマ放電処理中の電極表面温度を制御し、又、基材Ｆの表面温度を所定値に保つため、温度調節用の媒体（水もしくはシリコンオイル等）が循環出来る構造となっている。

[0116] 固定電極群（第２電極）３２の形状は、特に限定されず、円筒型電極でも角筒型電極でもよい。

[0117] 図４及び図５において、ロール電極（第１電極）３１及び固定電極群（第２電極）３２は、それぞれ導電性の金属質母材３１Ａ及び金属質母材３２Ａの上に誘電体３１Ｂ及び誘電体３２Ｂとしてのセラミックスを溶射後、無機

化合物の封孔材料を用いて封孔処理したものである。セラミックス誘電体は片肉で１ｍｍ程度被覆あればよい。溶射に用いるセラミックス材としては、アルミナ・窒化珪素等が好ましく用いられるが、この中でもアルミナが加工し易いので、特に好ましく用いられる。又、誘電体層が、ライニングにより無機材料を設けたライニング処理誘電体であってもよい。

[0118] 導電性の金属質母材３１Ａ及び金属質母材３２Ａとしては、チタン金属又はチタン合金、銀、白金、ステンレススティール、アルミニウム、鉄等の金属等や、鉄とセラミックスとの複合材料又はアルミニウムとセラミックスとの複合材料を挙げることが出来る。

[0119] 対向する第１電極及び第２の電極の電極間距離は、電極の一方に誘電体を設けた場合、該誘電体表面ともう一方の電極の導電性の金属質母材表面との最短距離のことを言う。双方の電極に誘電体を設けた場合、誘電体表面同士の距離の最短距離のことを言う。電極間距離は、導電性の金属質母材に設けた誘電体の厚さ、印加電界強度の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、何れの場合も均一な放電を行う観点から０．１ｍｍから２０ｍｍが好ましく、特に好ましくは０．５ｍｍから５ｍｍである。

[0120] プラズマ放電処理容器３０（図３参照）はパイレックス（登録商標）ガラス製の処理容器等が好ましく用いられるが、電極との絶縁がとれれば金属製を用いることも可能である。例えば、アルミニウム又は、ステンレススティールのフレームの内面にポリイミド樹脂等を張り付けてもよく、該金属フレームにセラミックス溶射を行い、絶縁性をとってもよい。図２において、平行した両電極の両側面（基材面近くまで）を上記のような材質のもので覆うことが好ましい。

[0121] 本発明の大気圧プラズマ放電処理装置に設置する第１電源（高周波電源）としては、神鋼電機社製ＳＰＧ５－４５００（５ｋＨｚ）、春日電機製ＡＧＩ－０２３（１５ｋＨｚ）、ハイデン研究所製ＰＨＦ－６ｋ（１００ｋＨｚ＊）、パール工業製ＣＦ－２０００－２００ｋ（２００ｋＨｚ）等の市販のものを挙げることが出来、何れも使用することが出来る。

[0122] 又、第２電源（高周波電源）としては、パール工業製ＣＦ－２０００－８００ｋ（８００ｋＨｚ）、同ＣＦ－５０００－１３Ｍ（１３．５６ＭＨｚ）、同ＣＦ－２０００－１５０Ｍ（１５０ＭＨｚ）等の市販のものを挙げることが出来、何れも好ましく使用出来る。

[0123] 尚、上記電源のうち、＊印はハイデン研究所インパルス高周波電源（連続モードで１００ｋＨｚ）である。それ以外は連続サイン波のみ印加可能な高周波電源である。

[0124] 本発明においては、この様な電界を印加して、均一で安定な放電状態を保つことが出来る電極を大気圧プラズマ放電処理装置に採用することが好ましい。

[0125] 本発明において、対向する電極間に印加する電力は、第２電極（第２の高周波電界）に１Ｗ／ｃｍ^{2}以上の電力（出力密度）を供給し、放電ガスを励起してプラズマを発生させ、エネルギーを誘電体膜形成ガスに与え、誘電体膜を形成する。第２電極に供給する電力の上限値としては、好ましくは５０Ｗ／ｃｍ^2、より好ましくは２０Ｗ／ｃｍ^{2}である。下限値は、好ましくは１．０Ｗ／ｃｍ^{2}である。尚、放電面積（ｃｍ^2）は、電極間において放電が起こる範囲の面積のことを指す。

[0126] 又、第１電極（第１の高周波電界）にも、１Ｗ／ｃｍ^{2}以上の電力（出力密度）を供給することにより、更なる膜質を向上させることが出来る。好ましくは５Ｗ／ｃｍ^{2}以上である。第１電極に供給する電力の上限値は、好ましくは５０Ｗ／ｃｍ^{2}である。

[0127] ここで高周波電界の波形としては、特に限定されない。連続モードと呼ばれる連続サイン波状の連続発振モードと、パルスモードと呼ばれるＯＮ／ＯＦＦを断続的に行う断続発振モード等があり、そのどちらを採用してもよいが、少なくとも第２電極側（第２の高周波電界）は連続サイン波の方がより緻密で良質な膜が得られるので好ましい。

[0128] 本発明においては、屈折率の異なる低屈折率誘電体膜又は高屈折率誘電体膜が、大気圧もしくはその近傍の圧力下、放電空間に誘電体膜形成ガス及び

放電ガスを含有するガスを供給し、放電空間に高周波電界を形成することにより該ガスを励起し、励起したガスに晒すことにより、誘電体膜を形成する誘電体膜形成方法により形成されることが好ましい。

[0129] 又、前記放電ガスが窒素ガスであり、放電空間に印加される高周波電界は、第１の高周波電界及び第２の高周波電界を重畳したものであり、該第１の高周波電界の周波数ω１より該第２の高周波電界の周波数ω２が高く、該第１の高周波電界の強さＶ１、該第２の高周波電界の強さＶ２及び放電開始電界の強さＩＶとの関係が、Ｖ１≧ＩＶ＞Ｖ２又はＶ１＞ＩＶ≧Ｖ２の関係を満たし、該第２の高周波電界の出力密度が１Ｗ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましい。

[0130] 本発明の基材の上に、低屈折率誘電体膜と、高屈折率誘電体膜との硬さが異なり、低屈折率誘電体膜の炭素濃度量Ｖが、６．５≦Ｖ≦４０．０の関係を有する低屈折率誘電体膜と、高屈折率誘電体膜とを交互に積層した誘電体膜積層体により次の効果が得られた。

[0131] １．誘電体膜積層体にクラックの発生がなくなり、安定した光学干渉効果を得ることが可能となった。

[0132] ２．誘電体膜積層体にクラックの発生がなくなることに伴い、白濁がなくなり、透明性を必要とする熱遮蔽性合わせガラス等の品質向上が可能となった。

実施例

[0133] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例において「部」或いは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」或いは「質量%」を表す。

[0134] 実施例１

（基材の準備）

基材として、厚さ１２５μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを準備した。

[0135] （下層の形成）

準備したＰＥＴフィルムの上に、下記組成の光安定剤として紫外線吸収剤を含有した下層形成用塗布液を調製し、硬化後の膜厚が５μｍとなるようにマイクログラビアコーターを用いて塗布し、次いで、乾燥工程において８０℃／１１０℃／１２５℃（各ゾーンは３０ｓｅｃ）と段階的に熱風乾燥し、下層を設けた。

[0136] 〈下層形成用塗布液の調製〉

メチルメタクリレート６５質量%、２－ヒドロキシエチルメタクリレート３５質量%を共重合し、平均分子量５００００の水酸基導入メタクリル酸エステル樹脂を得た。この樹脂に対して、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ジ－ｔ－ペンチルフェノール（ＴＩＮＵＶＩＮ３２８；チバ・ジャパン（株）製）を５質量%、光安定剤としてヒンダードアミン系光安定剤であるデカン二酸ビス［２，２，６，６－テトラメチル－１（オクチルオキシ）－４－ピペリジニル］エステル（ＴＩＮＵＶＩＮ１２３；チバ・ジャパン（株）製）を５質量%配合し、粘度調整のためメチルエチルケトンにて希釈し、固形分が２０質量%となるよう調整した主剤（ａ）を得た。一方、架橋剤（硬化剤）となるポリイソシアネート化合物として、アダクト型のヘキサメチレンジイソシアネートをメチルエチルケトンで固形分が７５質量%となるように調整した硬化剤（ｂ）を得た。上記主剤（ａ）に対して、上記硬化剤（ｂ）を１５質量%添加して、下層形成用塗布液を調製した。

[0137] 誘電体膜積層体の作製

準備した下層を形成した基材の上に、大気圧プラズマＣＶＤ法で表１、表２に示す構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１０１から１２９とした。

[0138] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の作製）

準備した下層を形成した基材の上に、以下に示す大気圧プラズマＣＶＤ法で、表１、表２に示す様に硬さの異なる低屈折率誘電体膜の炭素濃度量を変化し、高屈折率誘電体膜（厚み：１２０ｎｍ、屈折率２．１０）と、低屈折率誘電体膜（厚み：１９０ｎｍ、屈折率１．４６）を交互に、基材の片面に

７層積層した図１に示す構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１０１を作製した。７層積層した誘電体膜積層膜の総厚は１０５０ｎｍであった。炭素濃度量は１６．９であった。

[0139] 高屈折率誘電体膜及び低屈折率誘電体膜の厚さは、形成した誘電体膜積層体の断面部を、ミクロトーム等を用いて切り出し、その断面部を、電子顕微鏡等を用いて観察して求めた値を示す。

[0140] 低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の屈折率は、自動複屈折率計（王子計測機器（株）製、ＫＯＢＲＡ－２１ＡＤＨ）を用いて、２３℃、５５％ＲＨの環境下で、５９０ｎｍの波長において１０カ所測定し３次元屈折率測定を行い求めた値を示す。

[0141] 低屈折率誘電体膜及び高屈折率誘電体膜の硬さは、エリオニクス社製のＥＮＴ１１００ａを用いて、２０μＮの加重で測定した際の硬度を測定した値を示す。ナノインデンテーションの探針は、長さ３５０μｍ、幅１００μｍ、厚さ１３μｍ、バネ定数２６３Ｎ／ｍのベースに先端曲率半径２５ｎｍ以下、対稜角６０度、高さ１００μｍのダイヤモンド三角錐を固定したバーコビッチ圧子を用いた。

[0142] 低屈折率誘電体膜の炭素濃度量は、ＸＰＳ表面分析装置（ＶＧサイエンティフィックス社製ＥＳＣＡＬＡＢ－２００Ｒ）を用い、得られた各元素のスペクトルをＶＡＭＡＳ－ＳＣＡ－ＪＡＰＡＮ製のＣＯＭＭＯＮ　ＤＡＴＡ　ＰＲＯＣＥＳＳＩＮＧ　ＳＹＳＴＥＭ　（Ｖｅｒ．２．３以降が好ましい）上に転送した後、同ソフトで処理を行い、各分析ターゲットの元素（炭素、酸素、珪素、チタン等）の含有率の値を原子数濃度（ａｔｏｍｉｃ　ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｉｏｎ：ａｔ％）として求めた。

[0143] 〈高屈折率誘電体膜の作製〉

図３に示す大気圧プラズマ放電処理装置を用い、以下に示す条件で高屈折率誘電体膜を成膜した。

[0144] ［高屈折率誘電体膜形成混合ガス組成物］

放電ガス：窒素　９７．９体積％

薄膜形成ガス：テトライソプロポキシチタン　　０．１体積%

添加ガス：水素　　２．０体積%

［高屈折率誘電体膜成膜条件］

第１電極側

電源種類　ハイデン研究所　１００ｋＨｚ（連続モード）　ＰＨＦ－６ｋ

周波数　１００ｋＨｚ

出力密度　１０Ｗ／ｃｍ²（この時の電圧Ｖｐは７ｋＶであった）

電極温度　１２０℃

第２電極側

電源種類　パール工業　１３．５６ＭＨｚ　ＣＦ－５０００－１３Ｍ

周波数　１３．５６ＭＨｚ

出力密度　５Ｗ／ｃｍ²（この時の電圧Ｖｐは１ｋＶであった）

電極温度　９０℃

〈低屈折率誘電体膜の作製〉

図３に示す大気圧プラズマ放電処理装置を用い、以下に示す条件で低屈折率誘電体膜を成膜した。

[0145] 〈低屈折率層混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素　　９６．３３体積%

薄膜形成ガス：ヘキサメチルジシロキサン　　２．７６体積%

添加ガス：酸素　　０．９１体積%

〈低屈折率層成膜条件〉

第１電極側

電源種類　ハイデン研究所　１００ｋＨｚ（連続モード）　ＰＨＦ－６ｋ

周波数　１００ｋＨｚ

出力密度　１０Ｗ／ｃｍ²（この時の電圧Ｖｐは７ｋＶであった）

電極温度　１２０℃

第２電極側

電源種類　パール工業　１３．５６ＭＨｚ　ＣＦ－５０００－１３Ｍ

周波数　１３．５６ＭＨｚ

出力密度　１０Ｗ／ｃｍ^2（この時の電圧Ｖｐは２ｋＶであった）

電極温度　９０℃

（誘電体膜積層体Ｎｏ．１０２の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率層の作製の低屈折率層混合ガス組成物を以下に示す様に変更した以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１０２とした。

[0146] 〈低屈折率層混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素	９０．５１体積%
薄膜形成ガス：ヘキサメチルジシロキサン	２．６０体積%
添加ガス：酸素	６．８９体積%

（誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率層の作製の低屈折率層混合ガス組成物を以下に変更した以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１０３とした。

（低屈折率層の作製）

〈低屈折率層混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素	９６．７７体積%
薄膜形成ガス：ヘキサメチルジシロキサン	２．７６体積%
添加ガス：酸素	０．４７体積%

（比較誘電体膜積層体Ｎｏ．１０４の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率層及び高屈折率層を積層しない以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で比較誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１０４とした。

[0147] （比較誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率層の作製の低屈折率層混合ガス組成物を以下に示す様に変更した以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で誘電体膜積層体を作製し比較誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５とした。

（低屈折率層の作製）

〈低屈折率層混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素	８４．６７体積%
薄膜形成ガス：ヘキサメチルジシロキサン	２．４３体積%
添加ガス：酸素	１２．９０体積%

（比較誘電体膜積層体Ｎｏ．１０６の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率層の作製の低屈折率層混合ガス組成物を以下に変更した以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で比較誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１０６とした。

（低屈折率層の作製）

〈低屈折率層混合ガス組成物〉

放電ガス：窒素	９７．１３体積%
薄膜形成ガス：ヘキサメチルジシロキサン	２．７７体積%
添加ガス：酸素	０．１０体積%

（誘電体膜積層体Ｎｏ．１０７の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の高屈折率誘電体膜の厚みを１１０ｎｍにした以外は、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で誘電体膜積層体を作製し誘電体膜積層体Ｎｏ．１０７とした。

[0148] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１０８の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の高屈折率誘電体膜の厚みを８０ｎｍ、低屈折率誘電体膜の厚みを１５０ｎｍにした以外は、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で誘電体膜積層体を作製し誘電体膜積層体Ｎｏ．１０８とした。

[0149] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１０９の作製）

誘電体膜積層Ｎｏ．１０２の高屈折率誘電体膜と、低屈折率誘電体膜を交互に９層積層したにした以外は、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０２と同じ方法で誘電体膜積層体を作製し誘電体膜積層体Ｎｏ．１０９とした。

[0150] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じＰＥＴフィルムの片面上に、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ下層を設け、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ高屈折率誘電体膜を設けた後、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ低屈折率誘電体膜を設け更に同じ高屈折率誘電体膜を設けた。更にＰＥＴフィルムの他の片面上に誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ下層を設け、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ高屈折率誘電体膜を設けた後、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ低屈折率誘電体膜を設け更に同じ高屈折率誘電体膜を設け、合計６層の構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１０とした。

[0151] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１１の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じＰＥＴフィルムの片面上に、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ下層を設け、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ高屈折率誘電体膜を設けた後、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ低屈折率誘電体膜を設け、更に誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ高屈折率誘電体膜を設けた。更にＰＥＴフィルム他の片面上に反対面側に誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ下層を設け、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ高屈折率誘電体膜を設けた後、誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ低屈折率誘電体膜を設け、更に誘電体膜積層体Ｎｏ．１０３と同じ高屈折率誘電体膜を設け、合計６層の構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１１とした。

[0152] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１２の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０のＰＥＴフィルム上の両面側の下層を設けない以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１２とした。

[0153] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１３の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１１のＰＥＴフィルム上の両面側の下層を設けな

い以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１１と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１３とした。

[0154] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１４（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ構成で設けた誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１４とした。

[0155] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１５（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０６の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とを誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ構成で設けた誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１５とした。

[0156] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の片側のＰＥＴフィルムと下層の上に、誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜条件で誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜を設けた以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とを誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ構成で設け誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１６とした。

[0157] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の両側のＰＥＴフィルムと下層の上に、誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜条件で誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜を設けた以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ高屈折率誘電体膜と低屈折率誘電体膜とを誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ構成で設け誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１７とした。

[0158] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１８の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６の下層をなくした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１８とした。

[0159] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１１９の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７の下層をなくした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１１９とした。

[0160] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２０（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２０とした。

[0161] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２１（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０６の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１６と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２１とした。

[0162] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２２（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２２とした。

[0163] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２３（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０６の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１７と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２３とした。

[0164] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２４の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の片面の最上層の高屈折率誘電体上に、更に誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率誘電体膜条件で誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜を設けた以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２４とした。

[0165] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２５の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０の両面の最上層の高屈折率誘電体上に、更に誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１の低屈折率誘電体膜条件で誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ低屈折率誘電体膜を設けた以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１１０と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２５とした。

[0166] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２６（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１２４の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１２４と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２６とした。

[0167] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２７（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１２４の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０６の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１２４と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２７とした。

[0168] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２８（比較）の作製）

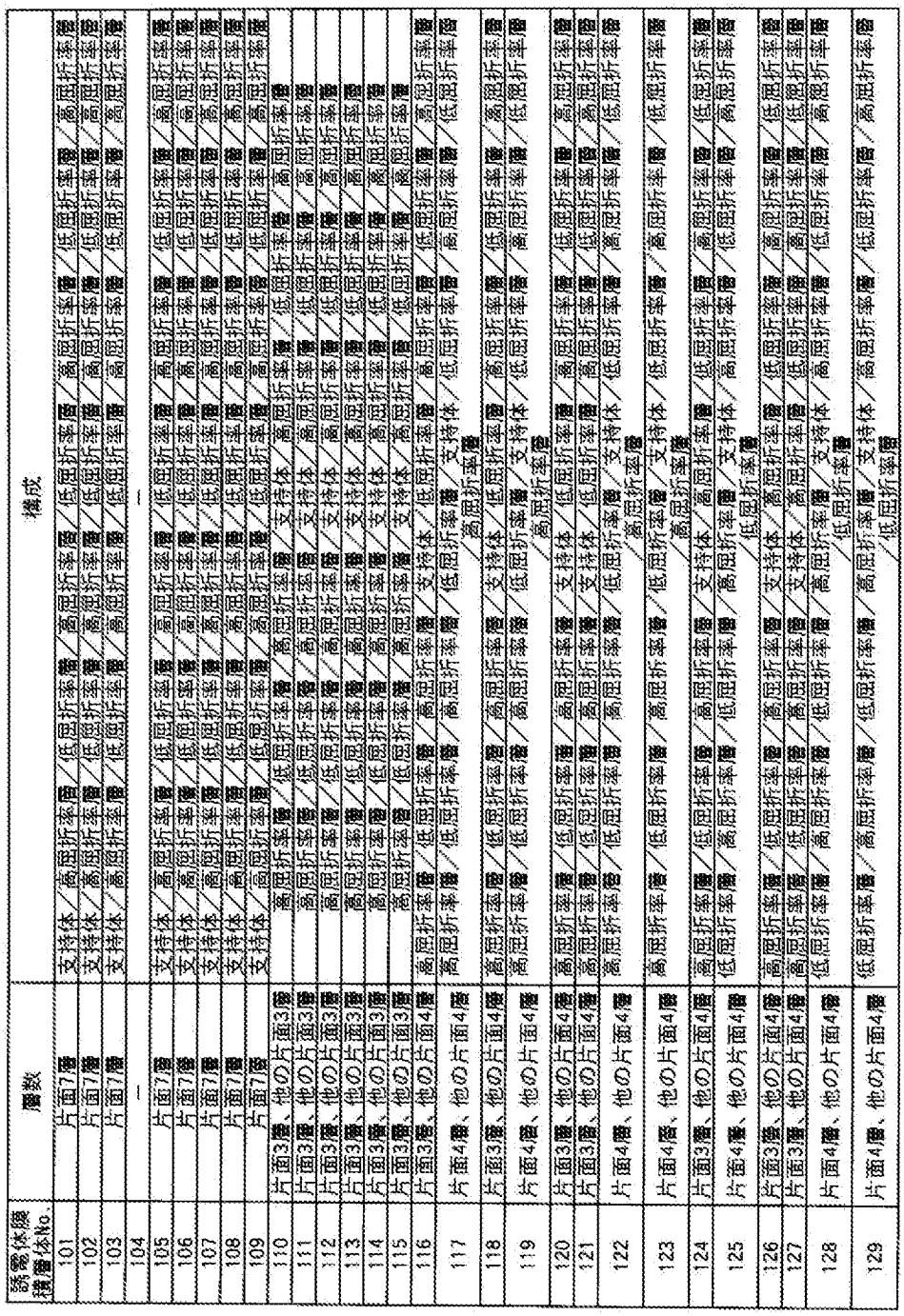
誘電体膜積層体Ｎｏ．１２５の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１２５と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２８とした。

[0169] （誘電体膜積層体Ｎｏ．１２９（比較）の作製）

誘電体膜積層体Ｎｏ．１２５の低屈折率誘電体膜条件を誘電体膜積層体Ｎｏ．１０６の低屈折率誘電体膜条件にした以外は誘電体膜積層体Ｎｏ．１２５と同じ構成の誘電体膜積層体を作製しＮｏ．１２９とした。

[0170]

[表1]



誘電体膜積層体No.	層数	構成
101	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
102	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
103	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
104	—	—
105	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
106	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
107	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
108	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
109	片面7層	支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
110	片面3層、他の片面3層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
111	片面3層、他の片面3層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
112	片面3層、他の片面3層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
113	片面3層、他の片面3層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
114	片面3層、他の片面3層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
115	片面3層、他の片面3層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
116	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
117	片面4層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
118	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
119	片面4層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
120	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
121	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
122	片面4層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
123	片面4層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層
124	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
125	片面4層、他の片面4層	低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
126	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
127	片面3層、他の片面4層	高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
128	片面4層、他の片面4層	低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層
129	片面4層、他の片面4層	低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／支持体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層

[0171]

[表2]

誘電体膜積層体No.	高屈折率誘電体膜		低屈折率誘電体膜			低屈折率誘電機の硬さと高屈折率誘電膜の硬さとの差 (GPa)	誘電体膜積層体の総厚 (nm)
	硬さ (GPa)	膜厚 (nm)	硬さ (GPa)	炭素濃度量 (%)	膜厚 (nm)		
101	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	1050
102	3.1	120	0.9	11.6	190	2.2	1050
103	3.1	120	1.3	33.1	190	1.8	1050
104	—	—	—	—	—	—	—
105	3.1	120	1.4	6.4	190	1.7	1050
106	3.1	120	1.4	41.0	190	1.7	1050
107	3.1	110	1.2	16.9	190	1.9	1010
108	3.1	80	1.2	16.9	190	1.9	770
109	3.1	120	0.9	11.6	190	2.2	1360
110	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	860
111	3.1	120	1.3	33.1	190	1.8	860
112	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	860
113	3.1	120	1.3	33.1	190	1.8	860
114	3.1	120	1.4	6.4	190	1.7	860
115	3.1	120	1.4	41.0	190	1.7	860
116	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	980
117	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	1100
118	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	980
119	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	1100
120	3.1	120	1.4	6.4	190	1.7	980
121	3.1	120	1.4	41.0	190	1.7	980
122	3.1	120	1.4	6.4	190	1.7	1100
123	3.1	120	1.4	41.0	190	1.7	1100
124	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	980
125	3.1	120	1.2	16.9	190	1.9	1100
126	3.1	120	1.4	6.4	190	1.7	980
127	3.1	120	1.4	41.0	190	1.7	980
128	3.1	120	1.4	6.4	190	1.7	1100
129	3.1	120	1.4	41.0	190	1.7	1100

[0172] 評価

作製した各誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１から１２９に付き、クラック耐性、ヘーズ、遮熱性を以下に示す方法で試験し、以下に示す評価ランクに従って評価した結果を表３に示す。

[0173] クラック耐性の試験方法

作製した試料を１００倍ルーペを用いて目視観察した。

[0174] クラック耐性の評価ランク

５：クラック発生なし

４：クラック若干発生あるが、使用上問題なし

３：クラック発生あるが、使用上懸念

２：クラック発生あり、使用上問題あり

１：クラック発生あり、使用出来ない

ヘーズの試験方法

作製した試料を、日本電色工業株式会社　ＮＤＨ　２０００を用いて光源Ｄ６５　ＪＩＳ　７３６１－１に基づいて測定した。数値が大きいほどヘーズ値が高く、可視性が悪くなり、低いほど可視性が良好となる。

[0175] 〔遮熱性の評価〕

誘電体積層体の片面を赤外線照射器（日本ピー・アイ（株））で赤外線ランプ１０００ワット、距離１５０ｍｍから照射し、裏面から５０ｍｍ離れた位置の温度を非接触温度計（株式会社シロ産業　製　ＭＢ８Ｒ－３０３Ｋ）で測定し、誘電体積層体を使用しなかった時の温度に対する温度差を遮熱性とした。温度差が大きい程、遮熱性に優れていることを示す。

[0176]

[表3]

誘電体膜積層体No.	クラック耐性	ヘーズ	遮熱性(℃)	備　考
101	5	1.4	15	本発明
102	5	1.6	17	本発明
103	4	1.8	18	本発明
104	—	1.4	0	比　較
105	1	35.0	2	比　較
106	1	31.0	1	比　較
107	5	1.5	16	本発明
108	5	1.4	17	本発明
109	5	2.1	21	本発明
110	5	0.8	22	本発明
111	4	1.0	26	本発明
112	5	0.9	21	本発明
113	4	1.0	27	本発明
114	2	27.0	3	比　較
115	3	29.0	5	比　較
116	5	1.0	30	本発明
117	5	1.0	35	本発明
118	5	1.1	34	本発明
119	5	1.0	38	本発明
120	2	36.0	2	比　較
121	1	40.0	1	比　較
122	1	39.0	3	比　較
123	1	37.0	2	比　較
124	5	0.9	29	本発明
125	5	0.8	34	本発明
126	1	33.0	2	比　較
127	1	37.0	2	比　較
128	2	43.0	3	比　較
129	1	46.0	4	比　較

[0177] 本発明の基材の上に、低屈折率誘電体膜と、高屈折率誘電体膜とが交互に積層された本発明の誘電体膜積層体はクラック耐性、ヘーズ、遮熱性共に優れた性能が得られることを確認した。本発明の有効性が確認された。

[0178] 実施例２

（誘電体膜積層体Ｎｏ．２０１の作製）

放電ガス窒素、薄膜形成ガス、添加ガスの体積%を変化させる事で、低屈折率誘電体膜の炭素濃度量Ｖ＝６．５を作成した以外実施例１で作成した誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５と同様の誘電体膜積層体を作成しＮｏ．２０１とした。

[0179] （誘電体膜積層体Ｎｏ．２０２の作製）

放電ガス窒素、薄膜形成ガス、添加ガスの体積%を変化させる事で、低屈折率誘電体膜の炭素濃度量Ｖ４０．０を作成した以外実施例１で作成した誘電体膜積層体Ｎｏ．１０５と同様の誘電体膜積層体を作成しＮｏ．２０２とした。

[0180] この時のＮｏ．２０１、Ｎｏ．２０２高屈折率誘電体膜との硬さの差は１．４ＧＰａから３．０ＧＰａ範囲であった。

[0181] 評価

作製した誘電体膜積層体Ｎｏ．２０１、２０２に付き、クラック耐性、へーズ、遮熱性を実施例１と同じ方法で試験した結果、誘電体膜積層体Ｎｏ．２０１はクラック耐性４、へーズ２．１、遮熱性１０であった。誘電体膜積層体Ｎｏ．２０２はクラック耐性３、へーズ２．７、遮熱性１１であった。

[0182] 実施例３

片面７層で、各層の厚さが下記に示す厚さを有し、総厚５４５ｎｍにした以外は実施例１で作製した誘電体膜積層体Ｎｏ．１０１と同じ方法で誘電体膜積層体を作成した。

[0183] 層構成と各層の厚さ

支持体／高屈折率層（１２０ｎｍ）／低屈折率層（６５ｎｍ）／高屈折率層（１２０ｎｍ）／低屈折率層（６５ｎｍ）／高屈折率層（１００ｎｍ）／低屈折率層（６５ｎｍ）／高屈折率層（１０ｎｍ）

評価

作製した誘電体膜積層体に付き、クラック耐性、へーズ、遮熱性を実施例１と同じ方法で試験した結果、クラック耐性５、へーズ１０、遮熱性９であった。

符号の説明

[0184] １　誘電体膜積層体

１０１、Ｆ　基材

１０２　誘電体膜積層膜

１０２ａ　高屈折率誘電体膜

１０２ｂ　低屈折率誘電体膜

Ａ、Ｂ　プラズマ放電処理装置

１１　第１電極

１２　第２電極

２１　第１電源

２２　第２電源

１３、３３　対向電極間（放電空間）

３１　ロール回転電極（第１電極）

３１Ａ、３２Ａ　金属質母材

３１Ｂ、３２Ｂ　誘電体

３２　固定電極群（第２電極）

４０　電界印加手段

４１　第１電源

４２　第２電源

５０　ガス供給手段

５１　ガス発生装置

５２　給気口

５３　排気口

６０　電極温度調節手段

Ｇ　薄膜形成ガス

Ｇ°　プラズマ状態のガス

Ｇ′　処理排ガス

請求の範囲

[請求項1] 基材の上に、低屈折率誘電体膜と、高屈折率誘電体膜とが交互に積層された誘電体膜積層膜を有する誘電体膜積層体において、前記低屈折率誘電体膜と、前記高屈折率誘電体膜との硬さが異なり、前記低屈折率誘電体膜の炭素濃度量をＶとすると、６．５≦Ｖ≦４０．０であることを特徴とする誘電体膜積層体。

[請求項2] 前記低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とのナノインデンテーション法で測定した硬さの差が、１．４ＧＰａから３．０ＧＰａであることを特徴とする請求項１に記載の誘電体膜積層体。

[請求項3] 前記誘電体膜積層膜が基材の片面、又は両面に設けられていることを特徴とする請求項１又は２に記載の誘電体膜積層体。

[請求項4] 前記誘電体膜積層膜の総厚が、５００ｎｍ以上であることを特徴とする請求項１から３の何れか１項に記載の誘電体膜積層体。

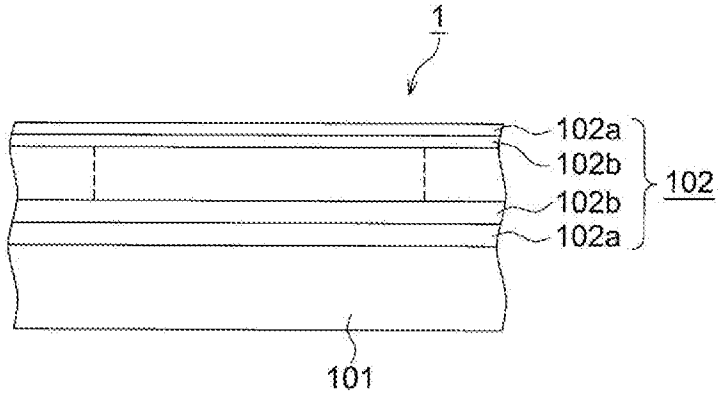
[請求項5] 前記低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜とが赤外線反射膜であることを特徴とする請求項１から４の何れか１項に記載の誘電体膜積層体。

[請求項6] 基材上に、硬さの異なる低屈折率誘電体膜と高屈折率誘電体膜が交互に積層された誘電体膜積層膜を有する誘電体膜積層体の製造方法において、前記低屈折率誘電体膜及び前記高屈折率誘電体膜は、大気圧又は大気近傍の圧力下で、ガスを放電空間に導入し、該放電空間に高周波電界を形成することによりガスをプラズマ状態とし、前記基材を前記プラズマ状態のガスに晒すことによって形成されたことを特徴とする誘電体膜積層体の製造方法。

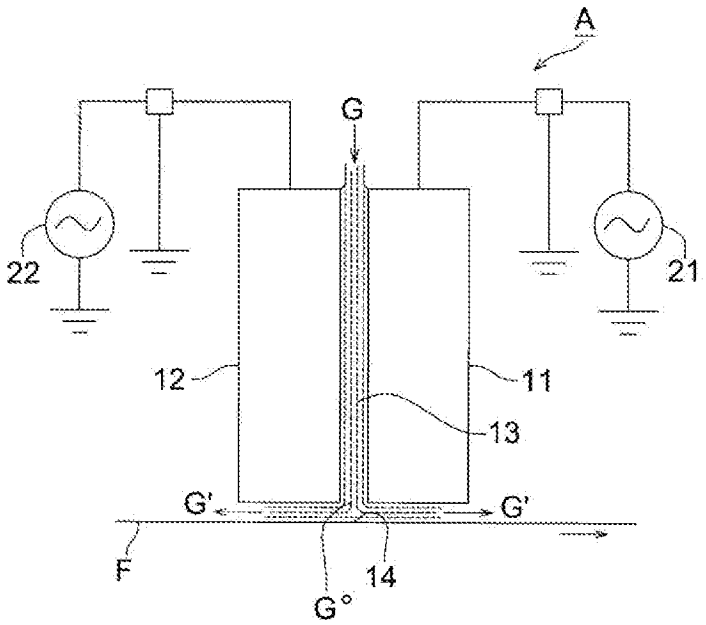
[請求項7] 前記低屈折率誘電体膜と前記高屈折率誘電体膜とのナノインデンテーション法で測定した硬さの差が、１．４ＧＰａから３．０ＧＰａであることを特徴とする請求項６に記載の誘電体膜積層体の製造方法。

[請求項8] 前記誘電体膜積層膜の総厚が、５００ｎｍ以上であることを特徴とする請求項６又は７に記載の誘電体膜積層体の製造方法。

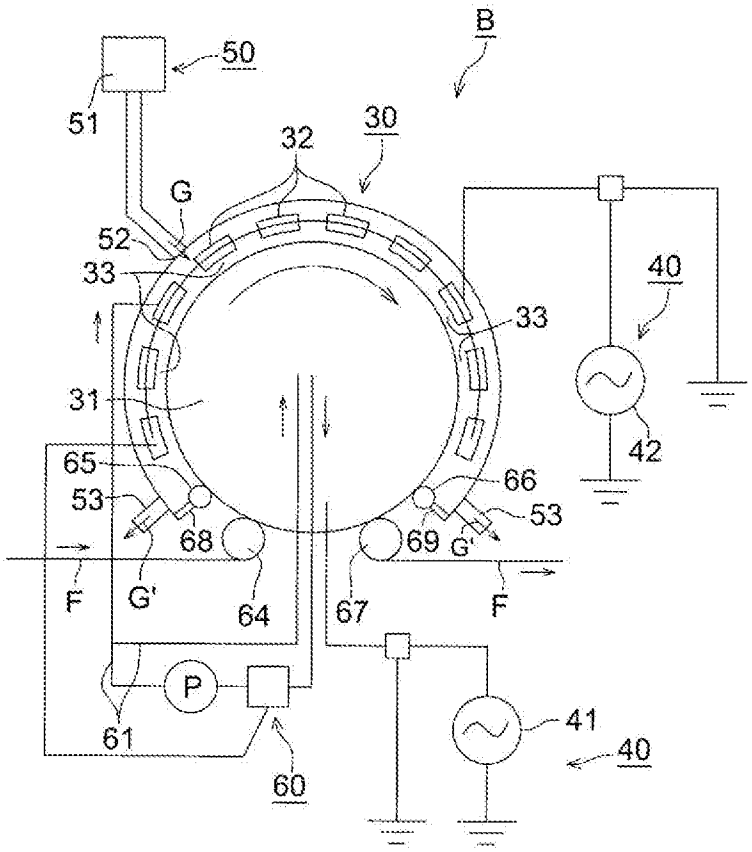
[図1]



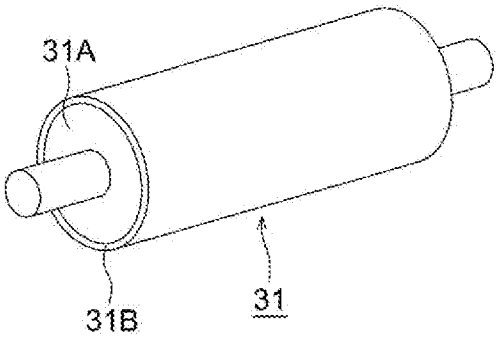
[図2]



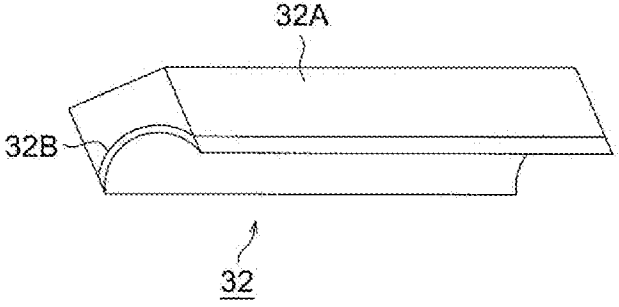
[図3]


B
50
51
30
32
G
52
33
40
33
31
42
65
66
53
53
68
69
G'
F
G'
64
67
F
P
41
61
40
60

[図4]


31A
31B
31

[図5]


32A
32B
32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B7/02(2006.01)i, *G02B1/11*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, G02B1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-292462 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims 1, 2; paragraphs [0015] to [0016]; each table & US 2005/219724 A1	1-8
Y	JP 2000-338307 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 December 2000 (08.12.2000), paragraph [0019] (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-294901 A (Konica Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims 2, 6; paragraph [0020] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 04 March, 2010 (04.03.10)	Date of mailing of the international search report 16 March, 2010 (16.03.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/052421

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-72193 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 March 1996 (19.03.1996), paragraph [0025] (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５２４２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B7/02(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, G02B1/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	ＪＰ　２００５－２９２４６２　Ａ（コニカミノルタオプト株式会社)、２００５．１０．２０、請求項１、２、００１５－００１６、各表＆　ＵＳ　２００５／２１９７２４　Ａ１	１－８
Ｙ	ＪＰ　２０００－３３８３０７　Ａ　（大日本印刷株式会社)、２０００．１２．０８、００１９　（フアミリーなし）	１－５
Ｙ	ＪＰ　２００３－２９４９０１　Ａ　（コニカ株式会社)、２００３．１０．１５、請求項２、６、００２０（フアミリーなし）	１－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．０３．２０１０	１６．０３．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　９６３３
平井　裕彰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	ＪＰ　８－７２１９３　Ａ　（凸版印刷株式会社）、１９９６．０３．１９、００２５　（ファミリーなし）	１－５