

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 9/04

B32B 15/04 B32B 7/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99815134.3

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1145551C

[22] 申请日 1999. 12. 27 [21] 申请号 99815134.3

[30] 优先权

[32] 1998. 12. 28 [33] JP [31] 374186/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1999/007344 1999. 12. 27

[87] 国际公布 WO00/40402 日 2000. 7. 13

[85] 进入国家阶段日期 2001. 6. 27

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 橘优子 大崎寿

审查员 徐金红

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

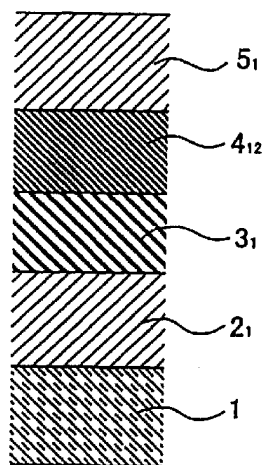
代理人 陈剑华

权利要求书 1 页 说明书 31 页 附图 21 页

[54] 发明名称 层叠体及其制造方法

[57] 摘要

一种可见光透过率、耐擦伤性得到改善的层叠体，钛氧化物层、金属层和钛氧化物在其基体上依次交叉层叠 $2n+1$ 层 (n 为正的整数)，在所述钛氧化物层与金属层之间的至少一个层间夹入了在波长 550nm 的折射率小于 2.4 的中间层。



ISSN 1008-4274

1. 一种层叠体，在其基体上，钛氧化物层、金属层和钛氧化物层依次交叉层叠 $2n+1$ 层，所述 n 为正的整数，其中，在所述钛氧化物层与金属层之间的至少一个层间夹入了在波长 550nm 的折射率小于 2.4 的中间层。
2. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，各钛氧化物层在波长 550nm 的折射率在 2.4 以上。
3. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，中间层为由氧化物、氮化物、氮氧化物、碳化物和硼化物中的至少一种构成的层。
4. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，所述中间层的厚度为 0.1 - 30nm。
5. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，所述金属层含有选自银、铜和金中的至少一种金属。
6. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，表面电阻为 $0.5 - 3.5\Omega/\square$ ，可见光透过率在 40% 以上且可见光反射率在 10% 以下。
7. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，在所述层叠体上还层叠有具有低反射性能的树脂薄膜。
8. 如权利要求 1 所述的层叠体，其中，在所述层叠体上还层叠有具有近红外屏蔽性能的树脂薄膜。
9. 如权利要求 6 所述的层叠体，其中，可见光反射率在 3% 以下。
10. 层叠体的制造方法，钛氧化物层、金属层和钛氧化物层在所述层叠体的基体上依次交叉层叠 $2n+1$ 层，所述 n 为正的整数，所述方法包含在所述钛氧化物层与金属层之间的至少一个层间夹入在波长 550nm 的折射率小于 2.4 的中间层的步骤。

层叠体及其制造方法

5

技术领域

本发明涉及具有钛氧化物的层叠体及其制造方法。

背景技术

10 在玻璃等透明基体上层叠金属层的层叠体（以下称“含金属层叠体”）被广泛地用于建筑物、汽车等的窗玻璃等，其目的是抑制热线辐射、减轻空调负荷等。含金属层叠体还用作抑制由等离子体显示器等各种装置辐射的电磁波的泄漏的密封材料。

含金属层叠体用于窗玻璃等时，要求其能减少热线的辐射且可见光透过率高，同时，还要求其可见光反射率低和反射色调适宜。

15 用含金属层叠体作为电磁波密封材料时，要求其导电性好且可见光透过率尽可能地高而可见光反射率尽可能地低，而且，还要求其反射色调适宜。

要使含金属层叠体的可见光反射率低和反射色调适宜，则其在可见光区域，显示低反射率的波长带域要宽。

20 此外，为了具有低辐射性和导电性且可见光透过率高，已知层叠体宜具有电介质层与金属层交叉层叠的膜构成。

若仅热线辐射率低（即，导电性高），则增厚金属层即可。但会导致可见光透过率减少和可见光反射率增加。此外，在可见光区域，可得到低反射率的波长带域会变窄，从而影响反射色调。

25 一般已知用钛氧化物等折射率高的材料作为电介质层时，与使用折射率比钛氧化物低的材料时相比，可改善由金属层增厚而产生的现象（上述影响反射色调等不利现象）。

此外，一般已知增加层叠数也能改善金属层增厚而产生的现象。

30 实践中，用钛氧化物层作为电介质层构成层叠体时，与使用折射率比钛氧化物低的材料时相比，在可见光区域，可扩大能得到低反射率的波长宽度，使反射色调变得更佳。然而，存在的问题是，可见光透过率减小，层叠数增加且可见光透过率的减小率增大。

另外，用钛氧化物层作为电介质层构成的层叠体存在耐擦伤性差的问题。

本发明的目的是，改善使用钛氧化物的层叠体在可见光区域的透过率。

本发明的另一个目的是，改善使用钛氧化物的层叠体的耐擦伤性。

发明内容

5 本发明提供一种钛氧化物层、金属层和钛氧化物层在基体上依次交叉地层叠 $2n + 1$ (n 为正的整数) 层的层叠体，在该层叠体中，在钛氧化物层与金属层之间的至少一个层间夹入了波长 550nm 的折射率小于 2.4 的中间层。

此外，本发明还提供一种制造层叠体的方法，所述层叠体由钛氧化物层、金属层和钛氧化物层在基体上依次交叉地层叠 $2n + 1$ (n 为正的整数) 层而成，
10 该方法包括在钛氧化物层与金属层之间的至少一个层间夹入波长 550nm 的折射率小于 2.4 的中间层的步骤。

附图说明

15 图 1 是由实施例 1 - 5、18 - 19、63 - 68 和 81 - 89 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 2 是由比较例 1 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 3 是由实施例 6 - 12、20 - 21、69 - 72、90 - 100、122 - 126 和 127 - 131 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 4 是由实施例 13 - 17 和 73 - 80 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

20 图 5 是由比较例 2 - 3 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 6 是由比较例 4 - 5 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 7 是显示由实施例 1 - 17 制造的层叠体的中间层厚度与可见光透过率的关系的图。

25 图 8 是显示由实施例 1 - 2 和比较例 1 制造的层叠体的可见光分光特性的图。

图 9 是显示由实施例 6、8 和比较例 1 制造的层叠体的可见光分光特性的图。

图 10 是显示由实施例 13 - 15 和比较例 1 制造的层叠体的可见光分光特性的图。

30 图 11 是由本发明的实施例 22 - 23、101 - 102 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 12 是由比较例 6 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 13 是由实施例 24 - 25 和 103 - 104 制造的层叠体的层结构的截面示意

图。

图 14 是由实施例 26 - 27 和 105 - 106 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

5 图 15 是由实施例 28 - 29 和 107 - 108 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 16 是由实施例 30 - 31 和 109 - 110 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 17 是由实施例 32 - 33 和 111 - 112 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

10 图 18 是由实施例 34 - 35 和 113 - 114 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 19 是由实施例 36 - 37 和 115 - 116 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

15 图 20 是由实施例 38 - 40 和 117 - 121 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 21 是显示由实施例 38 - 40 和比较例 6 制造的层叠体的可见光分光特性的图。

图 22 是由实施例 41 - 42 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 23 是由实施例 43 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

20 图 24 是由比较例 7 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 25 是由实施例 44 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 26 是由实施例 45 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 27 是由实施例 46 - 47 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 28 是由实施例 48 - 54 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

25 图 29 是由比较例 9 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 30 是显示由实施例 48 - 50 和比较例 9 - 11 制造的层叠体的可见光透过率和表面电阻的关系的图。

图 31 是显示由实施例 48 - 50 和比较例 9 - 11 制造的层叠体的可见光反射率和表面电阻的关系的图。

30 图 32 是实施例 55 - 57 制造的层叠体的层结构的截面示意图。

图 33 是显示由实施例 55 - 57 和比较例 12 - 14 制造的层叠体中的可见光透过率和表面电阻的关系的图。

图 34 是显示由实施例 55 - 57 和比较例 12 - 14 制造的层叠体中的可见光反射率和表面电阻的关系的图。

具体实施方式

5 在将钛氧化物层与金属层交叉层叠的结构中，增加层叠数，可扩大能在可见光区域得到低反射率的波长宽度。但发现，随着层叠数的增加，由于光学干涉效应，透过率的下降倾向超预料地显著。本发明者对此现象进行了深入的研究，结果发现，透过率的减少出现在钛氧化物层与金属层之间的界面。该现象被推定为在金属层内部（尤其是与钛氧化物层之间的界面附近）由被光照射激发的表面等离子体振子引起的光吸收，可能是由于夹入了折射率比钛氧化物低的层作为中间层，抑制了表面等离子体振子的生成，使透过率的减少得以减缓。

10 在本发明的层叠体中，在基体侧第 1 层的钛氧化物层上，金属层和钛氧化物层交叉地成对层叠。金属层与钛氧化物层可以仅成一对层叠，也可以多对层叠。例如，本发明的层叠体的层结构可以是金属层和钛氧化物层分别仅 1 层层叠在第 1 层上，也可以是金属层和钛氧化物依次交叉地多层层叠在第 1 层上。

20 在本发明的层叠体中，对基体无特别限定，例如，可以是 1) 由钠钙玻璃、嵌丝玻璃、防冻玻璃等构成的窗用玻璃，2) 用于汽车等车辆的窗玻璃，3) PET 等塑料薄膜，4) 由丙烯酸类树脂等构成的塑料板，5) 用于显示器的玻璃、塑料薄膜和塑料板等。尤以透明基体为佳。

本发明的层叠体中的各钛氧化物层在波长 550nm 的折射率最好在 2.4 以上，可以是仅由钛氧化物（钛白）构成，也可以少量含有钛以外的其他元素成分。其他元素成分例如可以是 Nb、Cr、Zr 等。

25 基体侧第 1 层和离基体最远位置的钛氧化物层的厚度（几何学膜厚，以下同）以 20 - 60nm 为佳，25 - 45nm 更佳。除了第 1 层和离基体最远位置的钛氧化物层以外的其他钛氧化物层的厚度以 40 - 120nm 为佳，50 - 90nm 更佳。此外，从降低可见光反射率和扩大可得到低反射率的波长带域的角度考虑，第 1 层和离基体最远位置的钛氧化物层最好比其他钛氧化物层薄，尤以 1/2 左右膜厚为佳。

30 在本发明的层叠体中，多个钛氧化物层的组成可以相同，也可以不同。

在本发明的层叠体中，金属层最好含有选自银、铜和金中的至少一种金属。可以是银、铜、金或它们的组合为主要成分的合金。

以银、铜或金为主要成分的合金的具体例子有 1) 含有 5.0 原子% 以下 (最好为 0.1 - 3 原子%) 的 Pd 的银-Pd 合金, 2) 含有 5.0 原子% 以下 (最好为 0.1 - 3 原子%) 的 Au 的银-金合金, 或 3) 分别含有 0.5 - 3 原子% 的 Pd 和 Cu 的银-Pd-Cu 合金等。上述含量以相对于包括银在内的总量计, 在下面的描述中, 5 所用的也是同样的含义。

在本发明的层叠体具有多个金属层时, 各金属层的组成可相同, 也可不同。

金属层的厚度以 8 - 30nm 为佳。从降低可见光反射率和扩大能得到低反射率的波长带域的角度考虑, 离基体最近的金属层和离基体最远的金属层的厚度最好是其他金属层厚度的 0.5 - 1.0 倍。

10 当本发明的层叠体具有多个金属层时, 其厚度 (多个金属层的厚度) 的总和最好在 120nm 以下。

从降低可见光反射率和扩大能得到低反射率的波长带域的角度考虑, 金属层的层数在所得层叠体的目标电阻为 $2.5\Omega/\square$ 时, 最好为 2 层, 在目标电阻为 $1.5\Omega/\square$ 时, 最好为 3 层, 在目标电阻为 $0.5\Omega/\square$ 时, 最好为 4 层。

15 在本发明的层叠体中, 中间层可以是多个, 也可设置在金属层的上下, 将该金属层夹持。尤其是所有的金属层均为被 2 个中间层夹持的结构时, 可见光透过率最高, 因此是最佳的。

此外, 在本发明的层叠体中, 金属层上部最好设有中间层, 这样的结构具有优异的耐擦伤性。在具有多个金属层的层叠体中, 当离基体最远的金属层的上部设有中间层时, 其提高耐擦伤性的效果比在离基体最近的金属层的上部层叠中间层时大。此外, 从耐擦伤性的角度考虑, 中间层最好由选自硼、铝和硅中的一种以上元素的氮化物构成。以由硼、铝和硅的氮化物构成的中间层为佳, 尤以由氮化硅 (特别是 SiN_x , $x = 1.30 - 1.36$) 构成的中间层为佳。

20 中间层的材料可以是在波长 550nm 的折射率小于 2.4 的任一种。尤以折射率为 1.6 - 2.39 的材料为佳。中间层最好由选自氧化物、氮化物、氮氧化物、碳化物和硼化物中的至少一种构成。构成中间层的材料的具体例子有氮化硅 (折射率: 2.0)、氧化铌 (折射率: 2.35)、氧化锌 (折射率: 2.0) 和氧化锡 (折射率: 2.0) 等。

30 在本发明的层叠体中, 中间层不是意图通过光学干涉效应而提高可见光透过率, 其厚度即使比引起光学干涉效应的厚度小, 也有效果。中间层通过抑制生成于金属层与钛氧化物层之间界面的表面等离子体振子的形成, 抑制由表面等离子体振子引起的光吸收所导致的层叠体内的可见光损失。

同时，从降低可见光反射率和扩大能得到低反射率的波长带域的角度考虑，中间层厚度的上限（几何学膜厚）为 30nm，以 10nm 为佳，5nm 更佳。

从耐擦伤性的角度考虑，中间层厚度的上限为 20nm，以 15nm 为佳。

中间层厚度的下限为 0.1nm，以 0.5nm 为佳。

- 5 当中间层有多个时，其厚度（多个中间层厚度）总和最好在 40nm 以下。中间层层数对于提高可见光透过率的效果基本上呈相加定律。

本发明的层叠体由于具有高导电性，因此具有电磁波屏蔽性能。此外，由于在近红外区域具有高反射率，因此还具有近红外屏蔽性能。例如，在波长 900nm 的透过率最好在 15% 以下。

- 10 本发明的层叠体最好其表面电阻在 $0.5 - 3.5 \Omega/\square$ 、可见光透过率在 40% 以上且可见光反射率在 10% 以下。

此外，本发明的层叠体的辐射率最好在 0.08 以下。

本发明的层叠体还最好以抑制由等离子体显示器等电磁波发生源辐射的电磁波的泄漏的目的使用。

- 15 本发明的层叠体在 30MHz 的电磁波屏蔽率在 10db 以上，以 15db 以上为佳，17db 以上更佳。若表面电阻相同，则电磁屏蔽率基本相同。

此外，在将本发明的层叠体用于重视低反射性能用途时，最好在层叠体上再层叠具有低反射性能的树脂薄膜，这样可使可见光反射率控制在 3% 以下。

- 20 在将本发明的层叠体用于重视近红外屏蔽性能用途时，最好再层叠具有近红外屏蔽性能的树脂薄膜，这样可使在波长 900nm 的透过率控制在 5% 以下。

树脂薄膜贴附在 1) 本发明的层叠体的多层膜上和/或 2) 与形成有本发明层叠体的基体面相反一侧的基体面上。

- 25 具有低反射性能的树脂薄膜例如有形成有防反射层的聚氨酯树脂薄膜和 PET 树脂薄膜等。这些树脂薄膜不仅具有低反射性能，还兼有防飞散性能。防反射层例如有 1) 由非晶态含氟聚合物（例如，旭硝子株式会社生产的商品名为“Cyttop”的产品）构成的低折射率层，2) 由 SiO_2 、 MgF_2 等构成的低折射率层，3) 低折射率层和高折射率层交叉重叠的多层膜，4) 多孔石英膜等。

- 30 具有近红外屏蔽性能的树脂薄膜例如有掺入了近红外吸收剂的聚氨酯树脂薄膜或 PET 树脂薄膜等。此外，也可在贴附时使用的粘合层中掺入近红外吸收剂。

在制造本发明的层叠体时，形成钛氧化物层的方法例如有使用钛氧化物的还原性靶通过直流溅射法加以形成的方法、反应性溅射法、离子电镀法、真空镀膜法、CVD法等。其中，使用钛氧化物的还原性靶通过直流溅射法加以形成的方法可防止在金属层上形成钛氧化物层时金属层氧化，因此，在可高速且大面积地均匀形成这一点上是有利的。由于可防止金属层氧化，因此，所得层叠体的可见光透过率提高，辐射率下降。

钛氧化物层的还原性靶是相对于钛氧化物的化学计量组成，氧不足的靶。具体地说，以使用具有由式 TiO_x ($1 < x < 2$) 所示组成的氧化钛为佳。钛氧化物的还原性靶例如可如 PCT 专利公报 WO97/08359 号所述，以钛白粉或钛白粉和钛粉的混合物为原材料，用高压压缩法、烧结法或火焰喷涂法加以制造。

使用还原性靶时，溅射用气体最好采用含有 0.1-10 体积%氧化性气体的惰性气体。用含有该浓度范围的氧化性气体的惰性气体作为溅射用气体，可有效抑制形成钛氧化物层时金属层氧化，在可制造低辐射率和高导电性的层叠体这一点上是有效的。尤以使用含有 0.1-5 体积%氧化性气体的惰性气体为佳。

作为氧化性气体，一般可采用氧气，但也可使用一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、臭氧等。

形成金属层的方法可以是溅射法、CVD法、真空镀膜法等各种方法。特别是从成膜速度快且可大面积地以均匀的厚度形成均质层的角度考虑，优选直流溅射法。

中间层的形成可根据形成的层的组成选择适宜的方法进行。例如，可采用溅射法、CVD法、真空镀膜法等。尤以直流溅射法为佳。

本发明的层叠体可用于遮热性物品（例如，遮热性窗玻璃）、滤光器（例如，设置在 PDP 前面的近红外屏蔽滤器）、电磁波屏蔽物品（例如，设置在 PDP 前面的电磁波屏蔽板）、低反射性物品（例如，低反射性窗玻璃、低反射性显示器）、热线反射板、透明电极。

实施例

下面通过本发明的实施例和比较例对本发明作更具体的说明。在下面的实施例和比较例中，可见光透过率和辐射率的测定和耐擦伤性的评价按下述方法进行。

可见光透过率和可见光反射率的测定

测定在波长 340 - 780nm 的分光透过率和分光反射率，依照 JIS R3106，相对于由 JIS Z8720 所定义的 CIE 标准的光 D_{65} ，通过 CIE 光适应的相对发光效率，求出可见光透过率和可见光反射率。

5

辐射率的测定

依照 JIS R3106，对于预先求出半球辐射率的标准试样，用 Devices & Services 公司生产的 SCALING DIGITAL VOLTMETER [通用名：辐射测量仪 (emissimeter)] 测定辐射测定仪值，预先求出半球辐射率和辐射测定仪值之间的换算系数。

10

测定由实施例和比较例得到的试样的辐射测定仪值，将该辐射测定仪值乘以上述换算系数，得到半球辐射率。

耐擦伤性评价

15 依照 JIS K5400，用具有 1kg 负荷的铅笔进行刻划，测定刻划值，作为耐擦伤性指标。

实施例 1

20 使用由 TiO_x ($x = 1.94$) 构成的靶 (面积：432mm × 127mm) 和 4kw 电功率，以含有 2 体积 % 氧的氩气作为溅射用气体，在钠钙玻璃表面形成厚 33nm 的钛白层 (折射率：2.45)。上述氧的含量是相对于溅射用气体整体的含量，在下面的描述中，所用的也是同样的含义。

25 在该钛白层上，使用由含有 1 原子 % 钯的银构成的靶 (面积：432mm × 127mm) 和 0.3kw 电功率，以氩气作为溅射用气体，形成由含有 1 原子 % Pd 的银构成的金属层 (以下简称“Ag-1 at % Pd 层”) (厚 14nm)。靶中的钯含有率是相对于由钯和银构成的总量的含有率，在下面的描述中，所用的也是同样的含义。

30 再在 Ag-1 at % Pd 层上，以 Si (面积：432mm × 127mm) 作为靶，并以含有 30 体积 % 氮的氩气作为溅射用气体，用 1kw 电功率，形成由氮化硅 (SiN_x , $x = 1.34$) 构成的中间层 (以下称“ SiN_x 中间层”) (折射率：1.95, 厚 0.5nm)。然后，在该中间层上按与前面相同的方法形成厚 33nm 的钛白层，得到层叠体 A-1。下面，称由实施例 X 得到的层叠体为“层叠体 A-X”。

所得层叠体 A-1 如图 1 所示, 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠有钛白层 2_1 、Ag-1 at% Pd 层 3_1 、 SiN_x 中间层 4_{12} 和钛白层 5_1 的结构。

图中, 1 表示钠钙玻璃, 2_1 表示钛白层, 3_1 、 3_2 、 3_3 、 3_4 表示 Ag-1 at% Pd 层, 4_{11} 、 4_{12} 、 4_{21} 、 4_{22} 、 4_{31} 、 4_{32} 、 4_{41} 、 4_{42} 表示中间层, 5_1 、 5_2 、 5_3 、 5_4 表示钛白层, 6 表示顶层, 7 表示底层, 8 表示树脂薄膜。

层叠体 A-1 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率见表 1。

比较例 1

除了未形成 SiN_x 中间层 4_{12} 之外, 按与实施例 1 相同的方法, 得到具有图 2 所示的在钠钙玻璃 1 上形成有厚 33nm 的钛白层 2_1 、厚 14nm 的 Ag-1 at% Pd 层 3_1 和厚 33nm 的钛白层 5_1 的结构的层叠体 B-1。下面, 称由比较例 Y 得到的层叠体为“层叠体 B-Y”。

所得层叠体 B-1 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率见表 1。

15

实施例 2-7 和比较例 2-5

如表 1 和表 2 所示, 在 0.5-5nm 的范围内变化 SiN_x 中间层的厚度, 并改变形成中间层的位置, 按与实施例 1 相同的方法, 制造层叠体 A-2~A-17 和层叠体 B-2~B-5。

20 层叠体 A-2~A-5 (实施例 2-5) 如图 1 所示, 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠钛白层 2_1 、Ag-1 at% Pd 层 3_1 、 SiN_x 中间层 4_1 和钛白层 5_1 的结构。

层叠体 A-6~A-12 (实施例 6-12) 如图 3 所示, 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠钛白层 2_1 、 SiN_x 中间层 4_{11} 、Ag-1 at% Pd 层 3_1 和钛白层 5_1 的结构。

25 层叠体 A-13~A-17 (实施例 13-17) 如图 4 所示, 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠钛白层 2_1 、 SiN_x 中间层 4_{11} 、Ag-1 at% Pd 层 3_1 、 SiN_x 中间层 4_{12} 和钛白层 5_1 的结构。

层叠体 B-2 和 B-3 (比较例 2 和 3) 如图 5 所示, 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠钛白层 2_1 、Ag-1 at% Pd 层 3_1 、钛白层 5_1 和由 SiN_x 构成的顶层 6 的结构。

30 层叠体 B-4 和 B-5 (比较例 4 和 5) 如图 6 所示, 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠由 SiN_x 构成的底层 7、钛白层 2_1 、Ag-1 at% Pd 层 3_1 和钛白层 5_1 的结构。

由 SiN_x 构成的顶层、由 SiN_x 构成的底层均按与 SiN_x 中间层相同的形成方法形成。

测定所得层叠体 A-2~A-17 和层叠体 B-2~B-5 的各可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。结果见表 1 和表 2。

层叠体 A-1~A-17 中的 SiN_x 中间层厚度与可见光透过率的关系示于图 7。在图 7 中, Ag-1 at%Pd 层 3_1 上有 SiN_x 中间层 4_{12} 的层叠体 A-1~A-5 用 ● 表示, Ag-1 at%Pd 层 3_1 下有 SiN_x 中间层 4_{11} 的层叠体 A-6~A-12 用 ■ 表示, Ag-1 at%Pd 层 3_1 的上下分别有 SiN_x 中间层 4_{11} 和 SiN_x 中间层 4_{12} 的层叠体 A-13~A-17 用 ▲ 表示。

层叠体 A-1 和 A-2 的可见光分光特性与层叠体 B-1 的可见光分光特性一起示于图 8。

10 层叠体 A-6 和 A-8 的可见光分光特性与层叠体 B-1 的可见光分光特性一起示于图 9。

层叠体 A-13、A-14 和 A-15 的可见光分光特性与层叠体 B-1 的可见光分光特性一起示于图 10。

15 表 1 和图 7 所示结果表明, Ag-1 at%Pd 层的上下有 SiN_x 中间层的层叠体与仅 Ag-1 at%Pd 层的上面或下面有中间层的层叠体相比, 可见光透过率高, 与比较例 1 的没有中间层的层叠体 B-1 相比, 可见光透过率高 3% 左右。 SiN_x 中间层的膜厚为 0.5nm 就有效果, 该效果不依存于膜厚。在第 1 层的钛白层成膜之前的 SiN_x 底层和最上层的 SiN_x 顶层基本上没有提高透过率的效果。

20 实施例 18-21

如表 3 所示, 除了改变 SiN_x 中间层的厚度或位置之外, 按与实施例 1 相同的方法, 制造层叠体 A-18~A-21。

评价所得层叠体 A-18~A-21 的耐擦伤性。对由实施例 1、2、4、5、8、11、12 和比较例 1 得到的层叠体进行同样的测定。结果见表 3。

25 由表 3 所示结果可知, Ag-1 at%Pd 层上形成有厚 0.5nm 以上的 SiN_x 中间层的层叠体和 Ag-1 at%Pd 层下形成有厚 1nm 以上的 SiN_x 中间层的层叠体的作为耐擦伤性指标的铅笔刻划值均提高。此外还可知, Ag-1 at%Pd 层上形成有中间层的层叠体的铅笔刻划值提高效果大, 提高增加中间层的厚度, 可使铅笔刻划值进一步提高。

30

实施例 22

按与实施例 1 相同的方法在钠钙玻璃 1 上依次层叠厚 33nm 的钛白层 2_1 、厚

1nm 的 SiN_x 中间层 4_{11} 、厚 14nm 的 Ag-1 at%Pd 层 3_1 和厚 66nm 的钛白层 5_1 之后，再层叠厚 14nm 的 Ag-1 at%Pd 层 3_2 和厚 33nm 的钛白层 5_2 ，制造图 11 所示结构的层叠体 A-22。

5 将所得层叠体 A-22 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率示于表 4 (之 1)。

比较例 6

除了未形成中间层 4_{11} 之外，按与实施例 22 相同的方法制造图 12 所示结构的层叠体 B-6。

10 将所得层叠体 B-6 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率示于表 4。

实施例 23-40

15 如表 4 (之 1 和 2) 所示，除了改变 SiN_x 中间层的厚度或位置之外，按与实施例 22 相同的方法，制造层叠体 A-23~A-40。

20 层叠体 A-23 (实施例 23) 具有图 11 所示结构，层叠体 A-24 和 A-25 (实施例 24 和 25) 具有图 13 所示结构，层叠体 A-26 和 A-27 具有图 14 所示结构，层叠体 A-28 和 A-29 具有图 15 所示结构，层叠体 A-30 和 A-31 具有图 16 所示结构，层叠体 A-32 和 A-33 具有图 17 所示结构，层叠体 A-34 和 A-35 具有图 18 所示结构，层叠体 A-36 和 A-37 具有图 19 所示结构，层叠体 A-38~A-40 具有图 20 所示结构。

分别测定层叠体 A-23~A-40 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。与层叠体 B-6 的结果一起示于表 4 (之 1 和 2)。

25 此外，将层叠体 A-38、A-39 和 A-40 的可见光分光特性与层叠体 B-6 的可见光分光特性一起示于图 21。表面电阻在贴附低反射性树脂薄膜之前测定。以下同。

在 2 个 Ag-1 at%Pd 层的上面和下面各形成有 SiN_x 中间层的层叠体的可见光透过率最高，与比较例 6 的没有 SiN_x 中间层的层叠体相比，可见光透过率高 6% 左右。中间层的膜厚为 1nm 就有效果，其效果不依存于膜厚。

30 为得到表面电阻为 $2.5\Omega/\square$ 且可见光透过率在 74% 以上的层叠体，最好在 Ag-1 at%Pd 层的上下设置 SiN_x 中间层且 $(2n+1)$ 层为 5 层。

此外，测得层叠体 A-38 在波长 900nm 的光透过率和频率 30MHz 的电磁

波屏蔽率分别为 14.5% 和 15dB。上述结果表明，层叠体 A-38 具有良好的近红外屏蔽性能和电磁波屏蔽性能。

实施例 38a、39a、40a

- 5 分别按与实施例 38、39 和 40 相同的方法制造层叠体 A-38a、A-39a 和 A-40a，所不同的是，以使用由含有 1 原子%钯和 1 原子%铜的银构成的靶（面积：432mm×127mm）和 0.3kw 电功率并以氩气作为溅射用气体而形成的由含 Pd 和 Cu 各 1 原子%的银构成的金属层（以下简称“Ag-1 at%Pd-1 at%Cu 层”）代替用由含 1 原子%钯的银构成的靶（面积：432mm×127mm）而形成的 Ag-1 at%Pd 层。对所得层叠体与层叠体 A-38 同样地进行评价。结果见表 4（之 3）。

比较例 6a

除了未形成中间层之外，按与实施例 38a 的层叠体 A-38a 相同的方法制造，并对所得层叠体与层叠体 A-38 同样地进行评价。结果见表 4（之 3）。

- 15 由使用 Ag-1 at%Pd-1 at%Cu 层的层叠体得到与使用 Ag-1 at%Pd 层的层叠体同样良好的结果。

此外发现，在银中掺入二种金属（Pd 和 Cu），由于协同效应，与掺入一种金属时相比，防潮性提高。

20 实施例 38b、39b、40b

- 分别按与实施例 38、39 和 40 相同的方法制造层叠体 A-38b、A-39b 和 A-40b，所不同的是，以使用由含有 1 原子%金的银构成的靶（面积：432mm×127mm）和 0.3kw 电功率并以氩气作为溅射用气体而形成的由含 1 原子% Au 的银构成的金属层（以下简称“Ag-1 at%Au 层”）代替用由含 1 原子%钯的银构成的靶（面积：432mm×127mm）而形成的 Ag-1 at%Pd 层。对所得层叠体与层叠体 A-38 同样地进行评价。结果见表 4（之 4）。

比较例 6b

- 30 除了未形成中间层之外，按与实施例 38b 的层叠体 A-38b 相同的方法制造，并对所得层叠体与层叠体 A-38 同样地进行评价。结果见表 4（之 4）。

由使用 Ag-1 at%Au 层的层叠体得到与使用 Ag-1 at%Pd 层的层叠体同样良好的结果。此外，使用 Ag-1 at%Au 层的层叠体与使用 Ag-1 at%Pd 层的层叠

体相比,其可见光透过率提高2%左右,且在金属层膜厚为同等程度的情况下,表面电阻低10%左右。

实施例 41

- 5 在聚氨酯系软质树脂薄膜(厚200 μm)的一个表面形成由非晶态的含氟聚合物(旭硝子株式会社生产的商品名为“Cytop”的产品)构成的低折射率的防反射层,在另一个表面形成丙烯酸类粘合层,得到具有低反射性能的树脂薄膜(以下称“低反射性树脂薄膜”)。

- 10 然后,如图22所示,在由实施例38得到的层叠体A-38的钛白层 S_2 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射性树脂薄膜8,制造层叠体A-41。

与实施例38同样,测定所得层叠体A-41的可见光透过率、可见光反射率、在波长900nm的光的透过率和表面电阻。结果见表5。

15 实施例 42

在实施例41中所用的低反射性树脂薄膜的丙烯酸类粘合层内添加相当于丙烯酸类粘合剂的5重量%的近红外线吸收剂(三井化学株式会社生产的商品名为“SIR159”的产品),得到兼具低反射性能和近红外屏蔽性能的树脂薄膜(以下称“低反射近红外屏蔽树脂薄膜”)。

- 20 然后,与实施例41同样,在由实施例38得到的层叠体A-38的钛白层 S_2 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射近红外屏蔽树脂薄膜,制造层叠体A-42。与实施例38同样,对所得层叠体A-42进行测定。结果见表5。

- 25 由表5结果可知,通过贴附低反射性树脂薄膜,可在得到74%以上的可见光透过率的同时将可见光反射率抑制在2%以下,其低反射性能比层叠体A-38更良好。此外,通过贴附低反射近红外屏蔽树脂薄膜,可将在波长900nm的光的透过率抑制在5%以下而基本上不影响在可见光区域的良好光学特性,其近红外屏蔽性能比层叠体A-38更良好。

- 30 对层叠体A-24、25、28、29、32、33和层叠体B-6的耐擦伤性进行了评价,结果见表6。

由表6结果可知,在具有多层的Ag-1 at%Pd层的层叠体中,在最上层的Ag-1 at%Pd层上设有中间层时,与在下层的Ag-1 at%Pd层上层叠中间层时相

比,提高耐擦伤性的效果大。此外,最好在多个 Ag-1 at%Pd 层的各层上设置中间层。

实施例 43

5 制造具有图 23 所示层结构、各层结构如表 7 所示的层叠体 A-43。

将所得层叠体 A-43 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻示于表 7。

比较例 7

10 除了未设置中间层之外,按与实施例 43 相同的方法制造具有图 24 所示层结构、各层结构如表 7 所示的层叠体 B-7。

将所得层叠体 B-7 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻示于表 7。

实施例 44、45

15 按与实施例 43 相同的方法制造具有图 25 (实施例 44) 和图 26 (实施例 45) 所示层结构、各层结构如表 7 所示的层叠体 A-44 和 45。

将所得层叠体 A-44 和 45 的可见光透过率、可见光反射率和表面电阻的测定结果与实施例 43 的结果一起示于表 7。

20 由表 7 所示结果可知,为了得到表面电阻为 $1.5\Omega/\square$ 、可见光透过率在 67% 以上的层叠体,最好在 Ag-1 at%Pd 层的上下设置 SiN_x 中间层且 $(2n+1)$ 层为 7 层。

测定层叠体 A-45 在波长 900nm 的透过率和在频率 30MHz 的电磁波屏蔽率,分别为 2.4% 和 17dB,表明其具有良好的近红外屏蔽性能和电磁波屏蔽性能。

25 实施例 46

如图 27 所示,在由实施例 45 得到的层叠体 A-45 的钛白层 S_3 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射性树脂薄膜 8,制造层叠体 A-46。

30 将所得层叠体 A-46 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和在波长 900nm 的光的透过率示于表 8。

实施例 47

按与实施例 46 相同的方法，在由实施例 45 得到的层叠体 A-45 的钛白层 S_3 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射近红外屏蔽树脂薄膜，制造层叠体 A-47。按与实施例 46 同样的方法对所得层叠体 A-47 进行测定。结果见表 8。

如表 8 所示，通过贴附低反射性树脂薄膜，可在得到 67% 以上的可见光透过率的同时将可见光反射率抑制在 2% 以下，其低反射性能比层叠体 A-45 更良好。此外，通过贴附低反射近红外屏蔽树脂薄膜，可得到比层叠体 A-45 更良好的近红外屏蔽性能而基本上不影响在可见光区域的良好光学特性。

10

实施例 48

制造具有图 28 所示层结构、各层结构如表 9 所示的层叠体 A-48。

将所得层叠体 A-48 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻示于表 9。

15 比较例 9

除了未设置中间层之外，按与实施例 48 相同的方法制造具有图 29 所示层结构、各层结构如表 9 所示的层叠体 B-9。

将所得层叠体 B-9 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻示于表 9。

20 实施例 49-54、比较例 10-11

如表 9 所示，除了对钛白层、 SiN_x 中间层或 Ag-1 at% Pd 层的厚度进行了变更之外，按与实施例 48 相同的方法制造层叠体 A-49~A-54。此外，如表 9 所示，除了对钛白层或 Ag-1 at% Pd 层的厚度进行了变更之外，按与比较例 9 相同的方法制造层叠体 B-10~B-11。

25 将所得层叠体 A-49~A-54 和层叠体 B-10~B-11 的可见光透过率、可见光反射率和表面电阻示于表 9。

在 Ag-1 at% Pd 层的上下设置了 SiN_x 中间层的层叠体显示较高的可见光透过率，与比较例 9-11 的没有中间层的层叠体相比，透过率高 15% 左右。此外， SiN_x 中间层的膜厚为 1nm 就有效果，该效果不依存于膜厚。

30 对于实施例 48-50 和比较例 9-11，将可见光透过率和表面电阻的关系示于图 30，将可见光反射率与表面电阻的关系示于图 31。

由图 30 和 31 所示结果可知，为了得到具有 $0.5 - 0.9 \Omega/\square$ 的低表面电阻且可

见光透过率在 40% 以上、可见光反射率在 10% 以下的层叠体，最好如实施例 48-50 那样，在 Ag-1 at% Pd 层的上下设置 SiN_x 中间层且 $(2n+1)$ 层为 9 层。此外，电磁波屏蔽率均超过 17db，在约 20db 以上。

5 实施例 55

如图 32 所示，在由实施例 48 得到的层叠体 A-48 的钛白层 S_4 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射性树脂薄膜 8，制造层叠体 A-55。

将所得层叠体 A-55 的可见光透过率、可见光反射率示于表 10。

10

实施例 56、57

按与实施例 55 同样的方法，在由实施例 49 或 50 得到的层叠体 A-49、50 的钛白层 S_4 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射性树脂薄膜 8，制造层叠体 A-56 和 57。

15

比较例 12-14

按与实施例 55 同样的方法，在比较例 9-11 的层叠体 B-9~11 的钛白层 S_4 的上面和与层叠了层叠膜的一侧相反的一侧的钠钙玻璃的表面分别贴附低反射性树脂薄膜，制造层叠体 B-12~14。

20 将所得层叠体 A-55~A-57 和层叠体 B-12~B-14 的可见光透过率、可见光反射率和表面电阻示于表 10。表面电阻在贴附低反射性树脂薄膜之前测定。

25 对于实施例 55-57 和比较例 12-14，将可见光透过率和表面电阻的关系示于图 33，将可见光反射率与表面电阻的关系示于图 34。由图 33 和 34 所示结果可知，为了得到具有 $0.5-0.9\Omega/\square$ 的低表面电阻且可见光透过率在 40% 以上、可见光反射率在 3% 以下的层叠体，最好如实施例 55-57 那样，设置 SiN_x 中间层且将 Ag-1 at% Pd 层和钛氧化物层分别交叉地各层叠 4 层之后在钛白层 S_4 的上面和钠钙玻璃基体上贴附低反射性树脂薄膜。

30 实施例 58-62

按与实施例 13-17 相同的方法制造层叠体 A-58~A-62，所不同的是，各钛白层的形成通过使用 Ti 靶（面积： $432\text{mm}\times 127\text{mm}$ ）和 4kw 电功率并以

含有 50 体积 % 氧气的氩气作为溅射用气体而进行,且 SiN_x 中间层的厚度为 1.0 - 3.0nm。

比较例 15

- 5 按与比较例 1 相同的方法制造层叠体 B-15, 所不同的是, 钛白层的形成通过使用 Ti 靶 (面积: $432\text{mm} \times 127\text{mm}$) 和 4kw 电功率并以含有 50 体积 % 氧气的氩气作为溅射用气体而进行。

比较例 16

- 10 按与比较例 15 相同的方法制造层叠体 B-16, 所不同的是, 在形成 Ag-1 at % Pd 层之后, 使用 Ti 靶 (面积: $432\text{mm} \times 127\text{mm}$) 和 1kw 电功率并以氩气作为溅射用气体形成 1.5nm 的 Ti 层。

- 测定由实施例 58-62 和比较例 15-16 得到的层叠体 A-58~62 和层叠体 B-15~16 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。将实施例 58-62 的结果示于表 11, 将比较例 15 和 16 的结果示于表 12。

- 使用 Ti 靶、通过通常的反应性溅射法形成钛白层时, 需要使用含有大量氧化性气体的溅射用气体进行成膜。此时, 由氧化性气体与电子的碰撞而形成大量的氧负离子, 其生成概率在与具有数十 eV 的动能的电子碰撞时可达 20-30%。这样大量生成的氧负离子受到被负施加的靶附近的电场的作用而在基板方向上加速。被加速的氧负离子在基板附近具有 100-200eV 左右的动能, 以平均 1.5nm 左右的深度被打入钛白层下面的 Ag-1 at % Pd 层内, 使金属氧化。通过该氧化, 表面电阻和辐射率增加, 由此, 导电性层叠体 (低辐射性层叠体) 变得难以得到。

- 就由比较例 15 得到的层叠体 B-15 而言, 由于在形成钛白层的过程中 Ag-1 at % Pd 层的金属被氧化, 因此, 电阻和辐射率增加, 难以得到导电性和低辐射性。

由比较例 16 得到的层叠体 B-16 在 Ag-1 at % Pd 层上层叠有钛白层并有 Ti 层夹入两者之间。Ti 层的设置防止了钛白层下面的 Ag-1 at % Pd 层在形成钛白层的过程中由于氧负离子的打入而氧化。

- 30 当 Ti 层的厚度为 1.5nm 时, 钛白层形成后的 Ti 层基本上全部被氧化, 成为钛白层。由此, 最终得到的层叠体 B-16 的层结构与由比较例 1 得到的没有中间层的层叠体 B-1 基本相同。

由表 11 和 12 所示结果可知,即使是具有通过使用 Ti 靶的通常的反应性溅射法而形成的钛白层的层叠体,通过在 Ag-1 at%Pd 层与钛白层之间设置适当厚度(2nm 以上)的 SiN_x 中间层,可得到比由比较例 16 得到的基本上不存在中间层的层叠体 B-16 高的可见光透过率。

5

实施例 63

按与实施例 1 相同的方法得到层叠体 A-63,所不同的是,对中间层的形成进行了下述变更。

10 即,在 Ag-1 at%Pd 层上使用由含有 5.7 重量% Ga_2O_3 的 ZnO [Ga_2O_3 含量以 $\text{Ga}_2\text{O}_3/(\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})$ 计算] 构成的靶(面积: $432\text{mm} \times 127\text{mm}$) 和 1kw 电功率并以氩气作为溅射用气体形成,由含有 5.7 重量% Ga_2O_3 的 ZnO 构成的中间层(以下简称“GZO 中间层”)(折射率: 2.0, 厚 0.5nm)。

15 所得层叠体 A-63 如图 1 所示,具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠有钛白层 2_1 、Ag-1 at%Pd 层 3_1 、GZO 中间层 4_{12} 和钛白层 5_1 的结构。各层的厚度如表 13 所示。

实施例 64-80

按与实施例 63 相同的方法制造层叠体 A-64~A-80,所不同的是,如表 13 所示,对 GZO 中间层的厚度或位置进行了变更。

20 测定这些层叠体的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。结果见表 13。

在具有 GZO 中间层的层叠体中,在 Ag-1 at%Pd 层的上下设置了中间层的层叠体的可见光透过率最高,与比较例 1 的不夹入中间层时相比,高 3% 左右。GZO 中间层的膜厚为 0.5nm 就见效果,其效果不依存于膜厚。

25

实施例 81-100

除了如表 14 所示,对 GZO 中间层的厚度或位置进行了变更之外,按与实施例 63 相同的方法制造层叠体 A-81~A-100,评价它们的耐擦伤性。与比较例 1 的结果一起示于表 14。

30 由表 14 所示结果可知,在 Ag-1 at%Pd 层的上面或下面设置了厚 1nm 以上的 GZO 中间层的层叠体,其作为耐擦伤性指标的铅笔的刻划值提高。此外,在 Ag-1 at%Pd 层的上面设置了中间层的层叠体的铅笔刻划值的提高效果大,

通过增加中间层的厚度，可使铅笔刻划值进一步提高。

实施例 101

除了将中间层变更为 GZO 中间层之外，按与实施例 22 相同的方法在钠钙玻璃上依次层叠 33nm 的钛白层、1nm 的 GZO 中间层、14nm 的 Ag-1 at% Pd 层、66nm 的钛白层、14nm 的 Ag-1 at% Pd 层、33nm 的钛白层，制造具有二层 Ag-1 at% Pd 层的层叠体 A-101。

实施例 102-121

10 按与实施例 101 相同的方法制造层叠体 A-102~A-121，所不同的是，如表 15 所示，对 GZO 中间层的厚度或位置进行了变更。

测定所得层叠体 A-101~A-121 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。结果见表 15。

15 在具有 GZO 中间层并具有二层 Ag-1 at% Pd 层的层叠体中，在第 1 层和第 2 层的 Ag-1 at% Pd 层的上下均设置了 GZO 中间层的层叠体的可见光透过率最高，与比较例 6 的不夹入中间层时相比，高 7% 左右。GZO 中间层的膜厚为 0.5nm 就见效果，其效果不依存于膜厚。

实施例 122

20 除了将中间层变更为由下述 NbO_x 构成的层之外，按与实施例 6 相同的方法得到层叠体 A-122。

即，使用由 NbO_x ($x=2.49$) 构成的靶（面积：432mm×127mm）和 1kw 电功率并以含有 10 体积% 氧的氩气作为溅射用气体，形成由 NbO_x ($x=2.5$) 构成的中间层（折射率：2.3，厚 0.5nm）。

25 所得层叠体 A-122 具有在钠钙玻璃 1 上依次层叠有钛白层、由 NbO_x 构成中间层（以下称“ NbO_x 中间层”）、Ag-1 at% Pd 层和钛白层的结构。

实施例 123-126

30 除了如表 16 所示，将 NbO_x 中间层的厚度在 1-4nm 的范围内进行了变更之外，按与实施例 122 相同的方法制造层叠体 A-123~A-126。

测定所得层叠体 A-122~A-126 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。结果见表 16。

在 Ag-1 at% Pd 层的下面具有 NbO_x 中间层的层叠体与没有中间层的比较例 1 相比, 可见光透过率高 1.5% 左右。此外, NbO_x 中间层的膜厚为 0.5nm 就见效果, 其效果不依存于膜厚。

5 实施例 127

除了将中间层变更为由下述含有铟的 SnO_2 构成的层之外, 按与实施例 6 相同的方法得到层叠体 A-127。

即, 使用由含有 10 重量% 铟的 SnO_2 构成的靶 (面积: $432\text{mm} \times 127\text{mm}$) 和 1kw 电功率并以氩气作为溅射用气体, 形成由 SnO_2 构成的中间层 (以下称
10 “ITO 中间层”) (折射率: 2.0, 厚 1nm)。

实施例 128 - 131

除了如表 17 所示, 将 ITO 中间层的厚度在 1.5 - 4nm 的范围内进行了变更之外, 按与实施例 127 相同的方法制造层叠体 A-128~A-131。

15 测定所得层叠体 A-127~A-131 的可见光透过率、可见光反射率、表面电阻和辐射率。结果见表 17。

在 Ag-1 at% Pd 层的下面具有 ITO 中间层的层叠体与比较例 1 的不设置中间层的层叠体相比, 可见光透过率高 1.5% 左右。此外, ITO 中间层的膜厚为 1nm 就见效果, 其效果不依存于膜厚。

20

产业上应用的可能性

根据本发明, 可得到在可见光区域的光透过率改善了的、使用钛氧化物的层叠体。

此外, 根据本发明, 可得到耐擦伤性改善了的、使用钛氧化物的层叠体。

25

表 1 (层厚度的单位: nm)

	比较 例 1	实 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7. 顶层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
5. SiN _x 中间层	-	0.5	1	2	3	5	-	-	-	-	-
4. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN _x 中间层	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	1	1.5	2
2. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. 底层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
可见光透过率 (%)	81.4	83.2	83	83.3	83.4	83.3	83.3	83.3	83.2	83.3	83.2
可见光反射率 (%)	5.0	4.8	4.7	4.8	4.9	4.7	4.7	4.8	4.8	4.7	4.7
表面电阻 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
辐射率	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05

5

表 2 (层厚度的单位: nm)

	实施例							比较例			
	11	12	13	14	15	16	17	2	3	4	5
7. 顶层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	1	5	-	-
6. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
5. SiN _x 中间层	-	-	0.5	1	2	3	5	-	-	-	-
4. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN _x 中间层	3	5	0.5	1	2	3	5	-	-	-	-
2. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. 底层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	5
可见光透过率 (%)	83.4	83.3	84.5	84.5	84.6	84.4	84.7	82	81.8	81.8	82
可见光反射率 (%)	4.6	4.6	4.6	4.5	4.6	4.7	4.6	4.8	4.9	4.7	4.7
表面电阻 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
辐射率	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06

表 3 (层厚度的单位: nm)

	实施例											比较 例 1
	1	2	4	5	18	19	8	11	12	20	21	
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. SiN ₂	0.5	1	3	5	8	10	-	-	-	-	-	-
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. SiN ₂	-	-	-	-	-	-	1	3	5	8	10	-
1. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
铅笔刻划值	3H	4H	6H	6H	7H	7H	H	H	H	H	H	B
层叠体	A-1	A-2	A-4	A-5	A-18	A-19	A-8	A-11	A-12	A-20	A-21	B-1

5

表 4(之1) (层厚度的单位: nm)

	比较 例 6	实 施 例									
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
11. 顶层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
9. SiN _x 中间层	-	-	-	-	-	-	-	1	5	-	-
8. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
7. SiN _x 中间层	-	-	-	-	-	1	5	-	-	1	5
6. 钛白层	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
5. SiN _x 中间层	-	-	-	1	5	-	-	-	-	-	-
4. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN _x 中间层	-	1	5	-	-	-	-	-	-	1	5
2. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. 底层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
可见光透过率 (%)	68	69.4	69.3	69.6	70.2	70.1	70.3	70.3	70.4	71.4	71.8
可见光反射率 (%)	6.2	6.2	6.1	6.1	6.2	6.2	6.3	6.2	6.3	6.2	6.3
表面电阻 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
辐射率	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

表 4(之2) (层厚度的单位: nm)

	实施例								
	32	33	34	35	36	37	38	39	40
11. 顶层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33
9. SiN _x 中间层	1	5	-	-	1	5	1	3	5
8. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14
7. SiN _x 中间层	-	-	-	-	1	5	1	3	5
6. 钛白层	66	66	66	66	66	66	66	66	66
5. SiN _x 中间层	1	5	1	5	-	-	1	3	5
4. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14
3. SiN _x 中间层	-	-	1	5	-	-	1	3	5
2. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33
1. 底层 (SiN _x)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
可见光透过率 (%)	71.2	71.4	71.0	71.3	71.5	72.5	74.3	74.3	74.5
可见光反射率 (%)	6.2	6.2	6.1	6.3	6.3	6.3	6.3	6.4	6.5
表面电阻 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
辐射率	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

表 4(之3) (层厚度的单位: nm)

	实施例			比较例
	38a	39a	40a	6a
11. 顶层 (SiN _x)	-	-	-	-
10. 钛白层	33	33	33	33
9. SiN _x 中间层	1	3	5	-
8. Ag-1 at% Pd-1 at% Cu 层	14	14	14	14
7. SiN _x 中间层	1	3	5	-
6. 钛白层	66	66	66	66
5. SiN _x 中间层	1	3	5	-
4. Ag-1 at% Pd-1 at% Cu 层	14	14	14	14
3. SiN _x 中间层	1	3	5	-
2. 钛白层	33	33	33	33
1. 底层 (SiN _x)	-	-	-	-
可见光透过率 (%)	74.1	74.0	74.0	67.8
可见光反射率 (%)	6.3	6.2	6.3	6.2
表面电阻 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5	2.5
辐射率	0.03	0.03	0.03	0.03

表 4 (之 4) (层厚度的单位: nm)

	实施例			比较例
	38b	39b	40b	6b
11. 顶层 (SiN _x)	-	-	-	-
10. 钛白层	33	33	33	33
9. SiN _x 中间层	1	3	5	-
8. Ag-1 at% Au 层	14	14	14	14
7. SiN _x 中间层	1	3	5	-
6. 钛白层	66	66	66	66
5. SiN _x 中间层	1	3	5	-
4. Ag-1 at% Au 层	14	14	14	14
3. SiN _x 中间层	1	3	5	-
2. 钛白层	33	33	33	33
1. 底层 (SiN _x)	-	-	-	-
可见光透过率 (%)	76.3	76.4	76.3	70.1
可见光反射率 (%)	6.2	6.2	6.3	6.2
表面电阻 (Ω/□)	2.2	2.2	2.2	2.2

表 5

	实施例		
	38	41	42
可见光透过率 (%)	74.3	74.2	72.3
可见光反射率 (%)	6.3	1.1	1.1
在波长 900nm 的光的透过率 (%)	14.5	9.5	4.6
表面电阻 (Ω/□)	2.5	2.5	2.5

5

表 6

	实施例						比较例 6
	24	25	28	29	32	33	
铅笔刻划值	2H	2H	4H	5H	5H	6H	B

表 7 (层厚度的单位: nm)

	实施例			比较例
	43	44	45	7
13. 钛白层	30	30	30	30
12. SiN _x 中间层	1	-	1	-
11. Ag-1 at% Pd 层	16	16	16	16
10. SiN _x 中间层	-	1	1	-
9. 钛白层	55.5	55.5	55.5	55.5
8. SiN _x 中间层	1	-	1	-
7. Ag-1 at% Pd 层	16	16	16	16
6. SiN _x 中间层	-	1	1	-
5. 钛白层	55.5	55.5	55.5	55.5
4. SiN _x 中间层	1	-	1	-
3. Ag-1 at% Pd 层	16	16	16	16
2. SiN _x 中间层	-	1	1	-
1. 钛白层	30	30	30	30
可见光透过率 (%)	64.4	64.2	68.5	59.6
可见光反射率 (%)	6.6	6.6	6.7	6.5
表面电阻 (Ω/\square)	1.5	1.5	1.5	1.5

5

表 8

	实施例		
	45	46	47
可见光透过率 (%)	68.5	68.6	67.0
可见光反射率 (%)	6.7	1.7	1.5
在波长 900nm 的光的透过率 (%)	2.4	2.3	0.01
表面电阻 (Ω/\square)	1.5	1.5	1.5

表 9 (层厚度的单位: nm)

	实施例							比较例		
	48	49	50	51	52	53	54	9	10	11
17. 钛白层	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
16. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
15. Ag-1 at% Pd 层	20	18	17	20	20	20	20	20	18	17
14. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
13. 钛白层	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57
12. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
11. Ag-1 at% Pd 层	26	23	19	26	26	26	26	26	23	19
10. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
9. 钛白层	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
8. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
7. Ag-1 at% Pd 层	26	24	19	26	26	26	26	26	24	19
6. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
5. 钛白层	57	54	54	57	57	57	57	57	54	54
4. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
3. Ag-1 at% Pd 层	20	17	17	20	20	20	20	20	17	17
2. SiN _x 中间层	1	1	1	2	3	4	5	-	-	-
1. 钛白层	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
可见光透过率 (%)	43.8	49.5	55.6	43.8	43.6	44.0	44	28.4	34	39.4
可见光反射率 (%)	7.8	7.2	7	7.8	7.9	8.0	8.1	6.8	6.7	6.5
表面电阻 (Ω/□)	0.5	0.7	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.9

表 10

	实施例			比较例		
	55	56	57	12	13	14
可见光透过率 (%)	44	49.5	55.6	28.4	34	39.4
可见光反射率 (%)	2.5	2.2	2	1.8	1.7	1.5
在波长 900nm 的光的透过率 (%)	0.0	0.0	0.28	0.0	0.0	0.3
表面电阻 (Ω/□)	0.5	0.7	0.9	0.5	0.7	0.9

表 11 (层厚度的单位: nm)

	实施例				
	58	59	60	61	62
5. 钛白层	33	33	33	33	33
4. SiN _x 中间层	2.0	3.0	2.0	2.5	3.0
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14
2. SiN _x 中间层	-	-	2.0	2.5	3.0
1. 第一 (TiO ₂) 层	33	33	33	33	33
可见光透过率 (%)	83.3	83.3	84.8	84.9	84.7
可见光反射率 (%)	4.8	4.8	4.8	4.7	4.8
表面电阻 (Ω/□)	5.0	4.9	5.1	5.1	5
辐射率	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

5

表 12 (层厚度的单位: nm)

	比较例 15	比较例 16
5. 钛白层	33	31.5
4. SiN _x 中间层	-	1.5
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14
2. SiN _x 中间层	-	-
1. 第一 (TiO ₂) 层	33	33
可见光透过率 (%)	79.8	81.6
可见光反射率 (%)	5.6	5.1
表面电阻 (Ω/□)	520	4.9
辐射率	8.2	0.06

表 13(之1) (层厚度的单位: nm)

	实施例									
	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO 中间层	0.5	1	1.5	2	2.5	3	-	-	-	-
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO 中间层	-	-	-	-	-	-	0.5	1	1.5	2
1. 钛白层	33	31	31	30	33	33	33	33	33	33
可见光透过率 (%)	83.1	83.0	83.2	83.3	83.2	83.2	83.2	83.1	83.1	83.2
可见光反射率 (%)	4.8	4.8	4.9	4.9	4.9	4.9	4.8	4.8	4.9	4.9
表面电阻 (Ω/\square)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
辐射率	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06

5

表 13(之2) (层厚度的单位: nm)

	实施例								比较 例 1
	73	74	75	76	77	78	79	80	
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO 中间层	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	-
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO 中间层	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	-
1. 钛白层	33	31	31	30	33	33	33	33	33
可见光透过率 (%)	84.7	84.7	84.8	84.7	84.8	84.9	85.0	84.8	81.4
可见光反射率 (%)	4.9	4.8	4.9	5.0	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0
表面电阻 (Ω/\square)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	4.9	4.9	4.8	5.0
辐射率	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06

5

表 14(之1) (层厚度的单位: nm)

	实施例											
	64	66	68	81	82	83	84	85	86	87	88	89
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO 中间层	1	2	3	4	5	6	8	10	12.5	15	17.5	20
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO 中间层	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
铅笔刻划值	H	H	H	H	4H	4H	4H	5H	5H	6H	6H	6H
层叠体	A-64	A-66	A-68	A-81	A-82	A-83	A-84	A-85	A-86	A-87	A-88	A-89

表 14(之2) (层厚度的单位: nm)

	实施例													比较 例 1
	70	72	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
4. GZO 中间层	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3. Ag-1at%Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO 中间层	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	-
1. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
铅笔刻划值	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	B
层叠体	A-70	A-72	A-90	A-91	A-92	A-93	A-94	A-95	A-96	A-97	A-98	A-99	A-100	B-1

10

表 15(之1) (层厚度的单位: nm)

	实施例										
	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111
9. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
8. GZO 中间层	-	-	-	-	-	-	1	3	-	-	1
7. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
6. GZO 中间层	-	-	-	-	1	3	-	-	1	3	-
5. 钛白层	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
4. GZO 中间层	-	-	1	3	-	-	-	-	-	-	1
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2. GZO 中间层	1	3	-	-	-	-	-	-	1	3	-
1. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
可见光透过率 (%)	69.3	69.4	69.7	70.0	69.4	69.6	69.5	69.5	71.0	71.3	72
可见光反射率 (%)	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.3	6.2	6.3	6.2	6.2	6.2
表面电阻 (Ω/\square)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
辐射率	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03

表 15(之2) (层厚度的单位: nm)

	实施例											比较 例 6
	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121		
9. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
8. GZO 中间层	3	-	-	1	3	0.5	1	2	3	5	-	
7. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
6. GZO 中间层	-	-	-	1	3	0.5	1	2	3	5	-	
5. 钛白层	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	
4. GZO 中间层	3	1	3	-	-	0.5	1	2	3	5	-	
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
2. GZO 中间层	-	1	3	-	-	0.5	1	2	3	5	-	
1. 钛白层	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
可见光透过率 (%)	72	71.2	71.4	71.2	71.9	74.8	74.9	75.3	75.1	75.3	68.0	
可见光反射率 (%)	6.3	6.1	6.2	6.2	6.3	6.2	6.2	6.3	6.4	6.5	6.2	
表面电阻 (Ω/\square)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4	2.5	
辐射率	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	

表 16 (层厚度的单位: nm)

	实施例					比较例
	122	123	124	125	126	1
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33
4. NbO _x 中间层	-	-	-	-	-	-
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14
2. NbO _x 中间层	0.5	1	2	3	4	-
1. 钛白层	33	33	33	33	33	33
可见光透过率 (%)	82.8	82.7	83.2	82.9	82.9	81.4
可见光反射率 (%)	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0
表面电阻 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
辐射率	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06

5

表 17 (层厚度的单位: nm)

	实施例					比较例
	127	128	129	130	131	1
5. 钛白层	33	33	33	33	33	33
4. ITO 中间层	-	-	-	-	-	-
3. Ag-1 at% Pd 层	14	14	14	14	14	14
2. ITO 中间层	1	1.5	2	3	4	-
1. 第一 (TiO ₂) 层	33	33	33	33	33	33
可见光透过率 (%)	82.8	82.9	83.1	83	83.1	81.4
可见光反射率 (%)	4.9	4.9	4.9	5.0	5.0	5.0
表面电阻 (Ω/□)	5.0	5.0	5.0	5.0	4.9	5.0
辐射率	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06

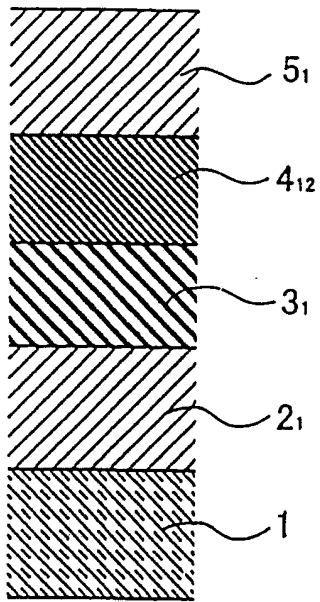


图 1

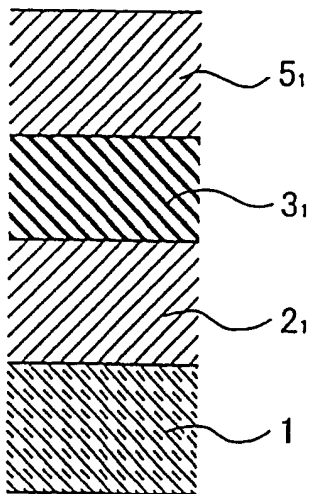


图 2

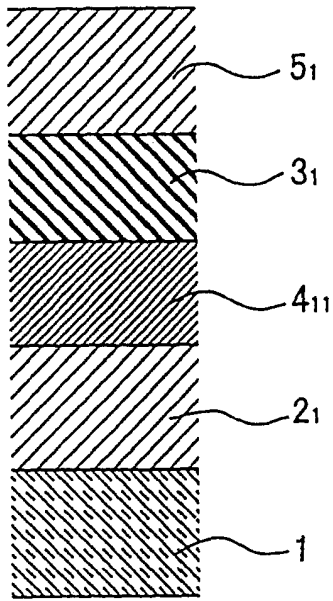


图 3

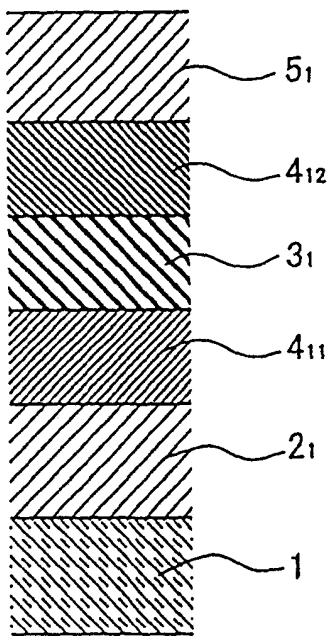


图 4

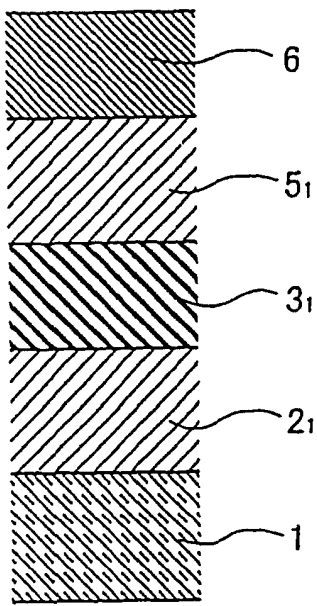


图 5

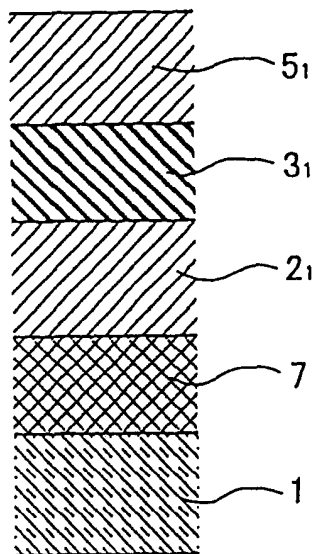


图 6

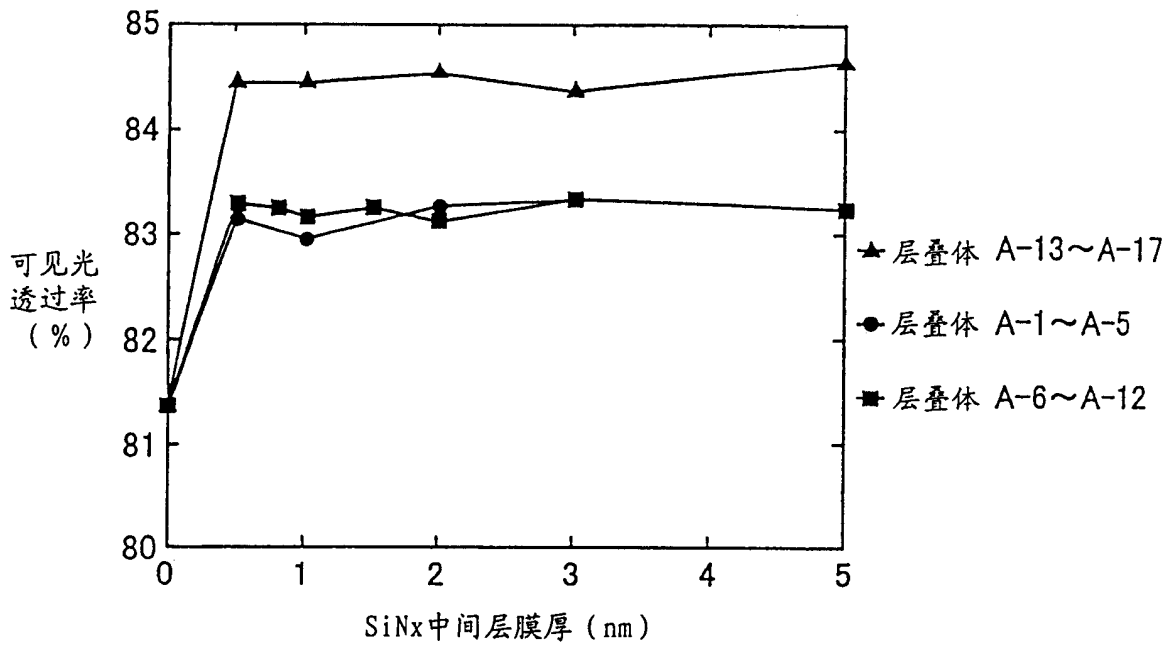


图 7

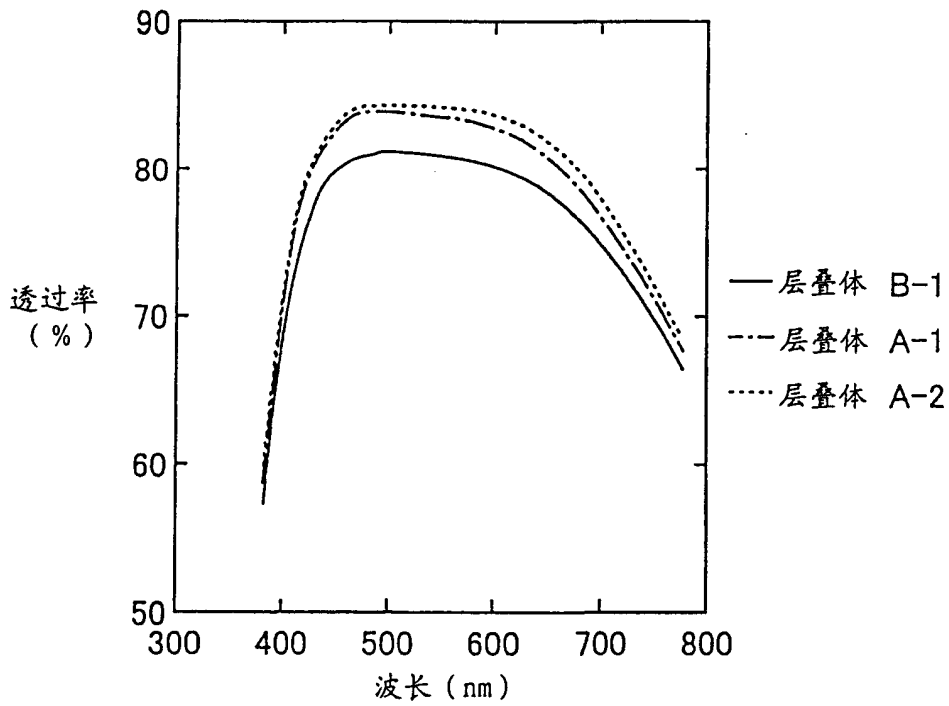


图 8

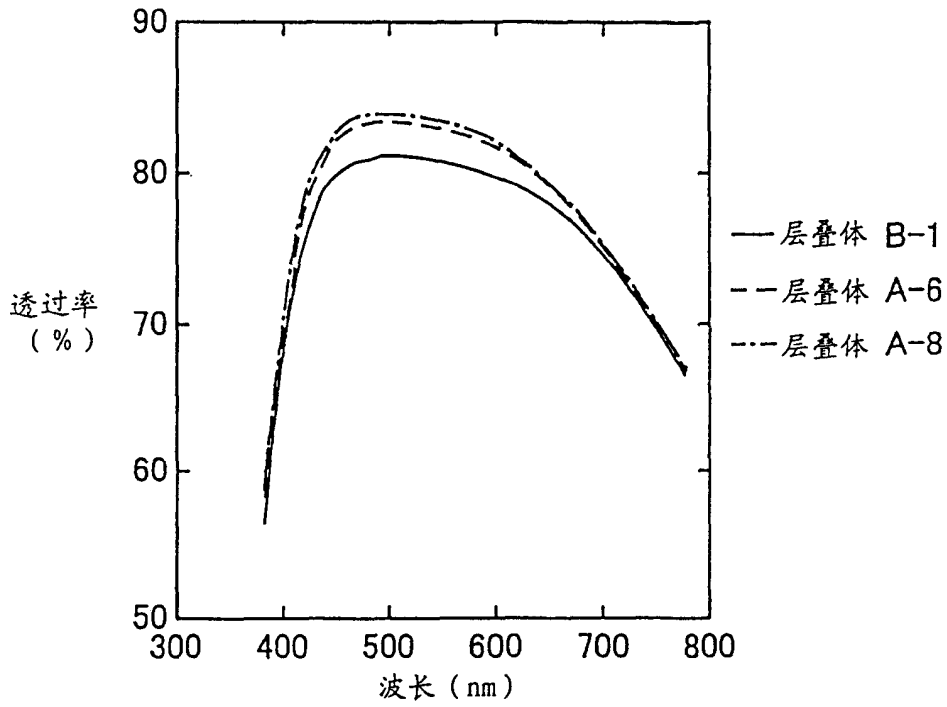


图 9

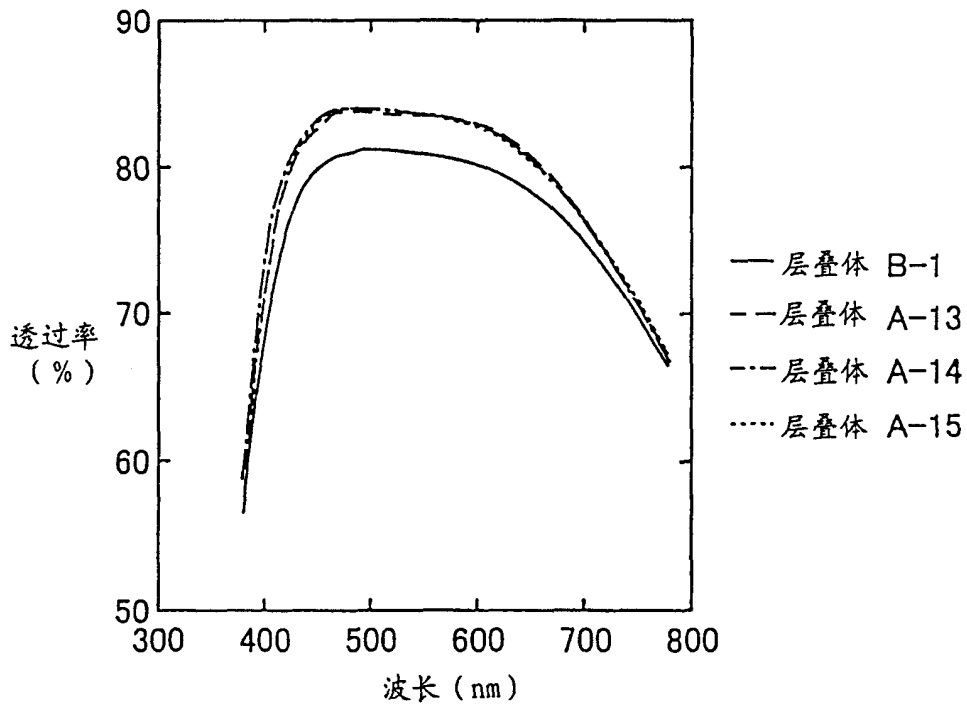


图 10

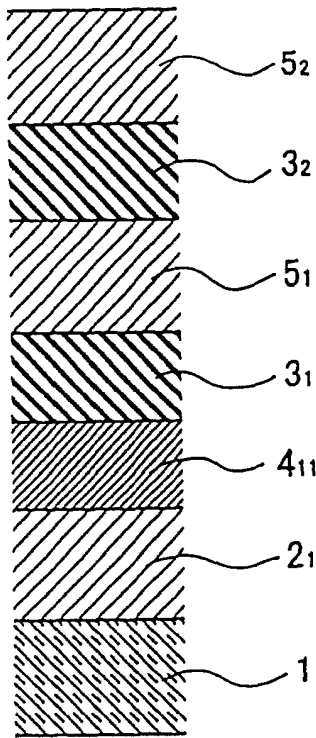


图 11

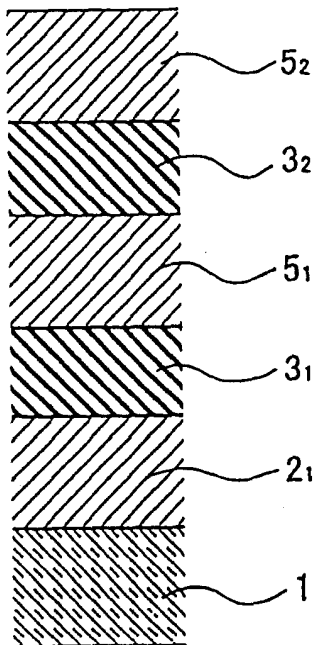


图 12

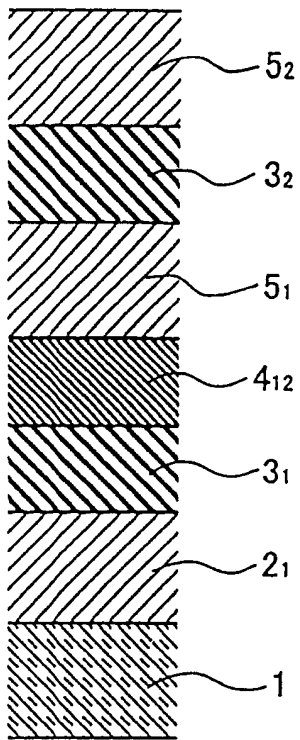


图 13

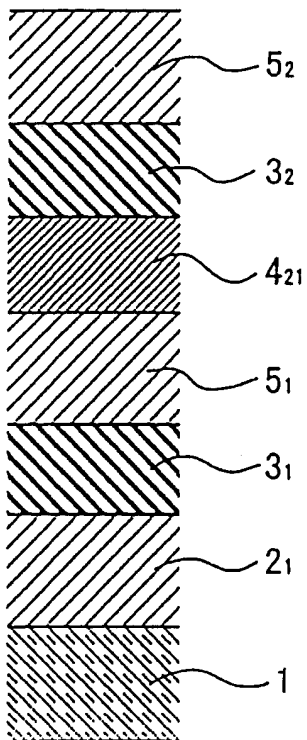


图 14

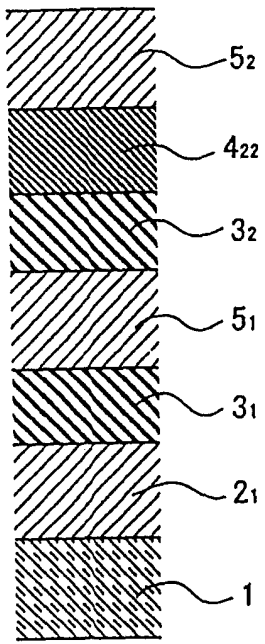


图 15

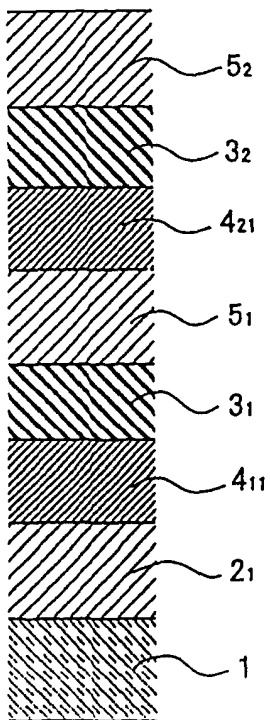


图 16

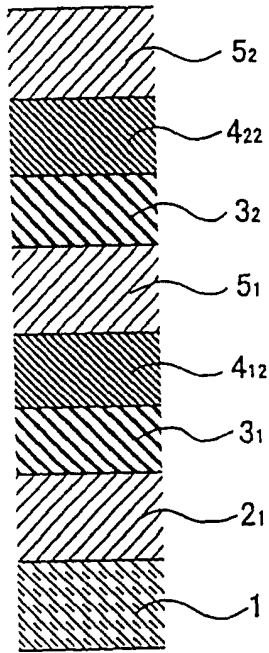


图 17

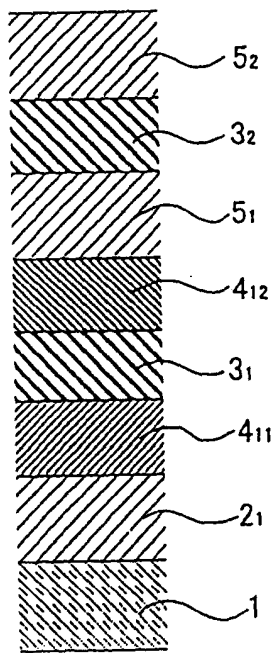


图 18

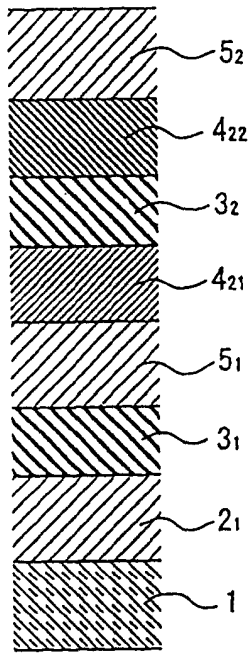


图 19

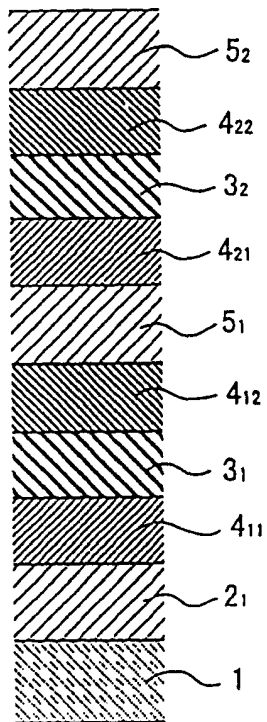


图 20

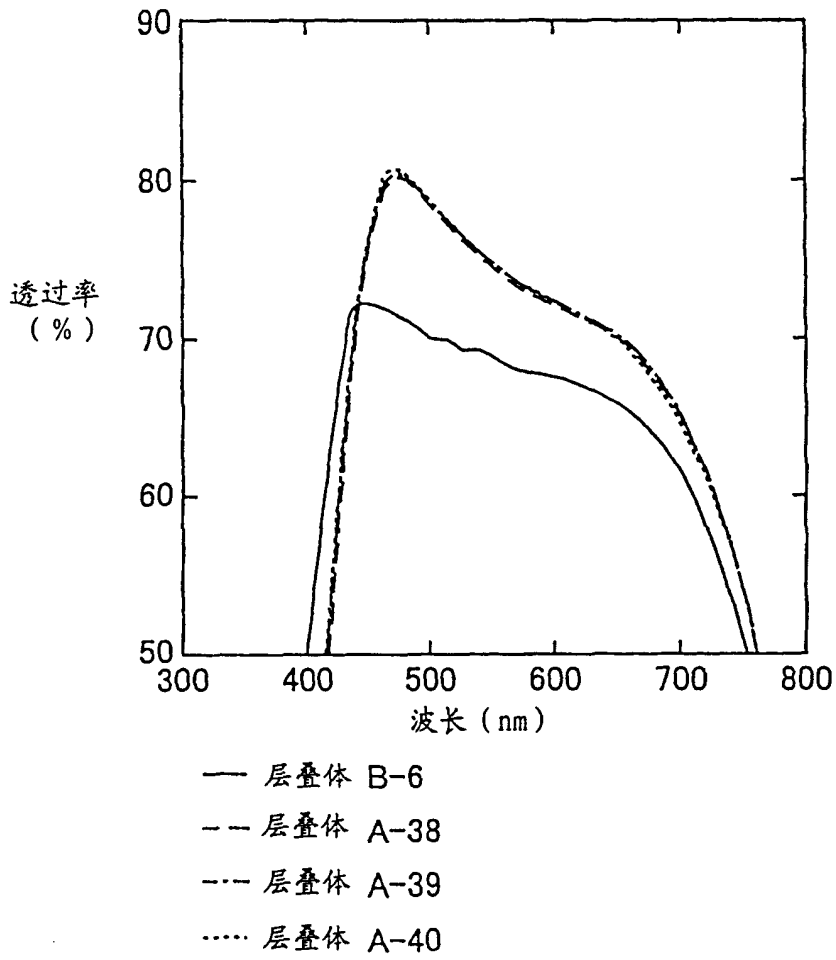


图 21

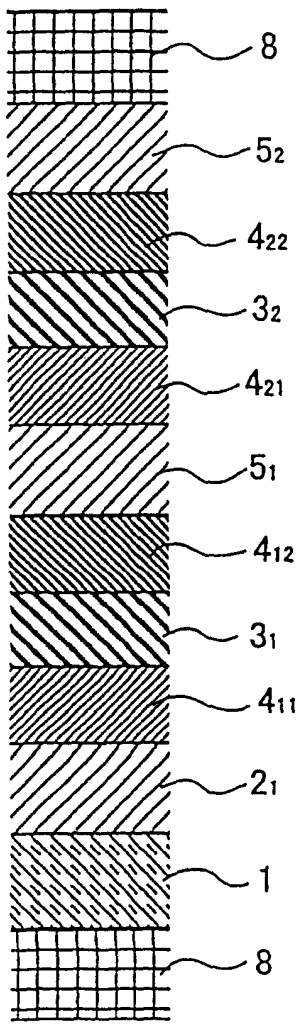


图 22

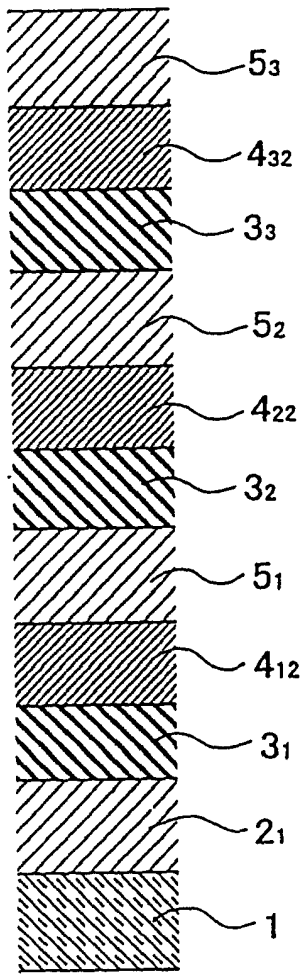


图 23

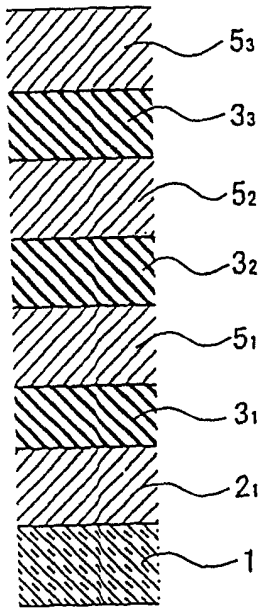


图 24

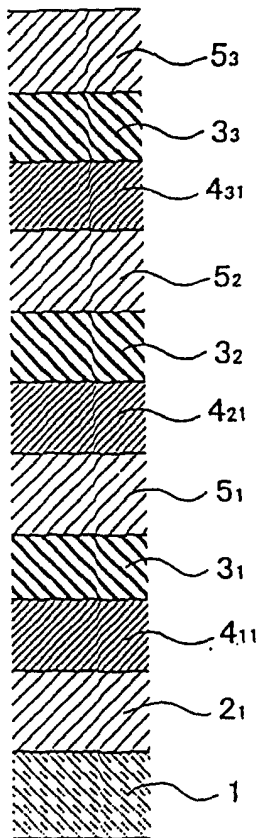


图 25

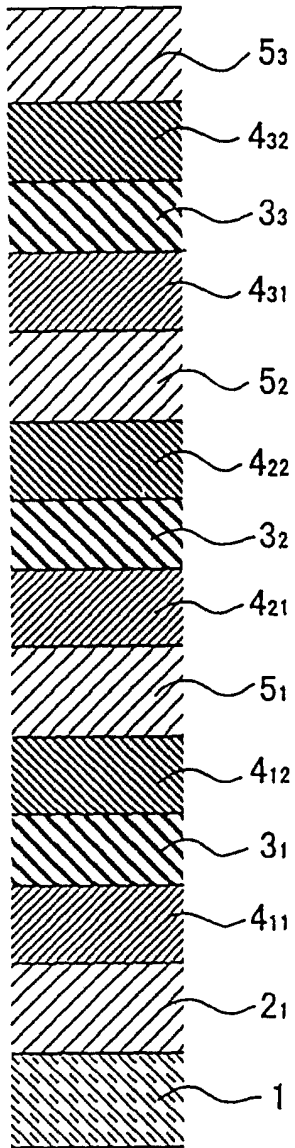


图 26

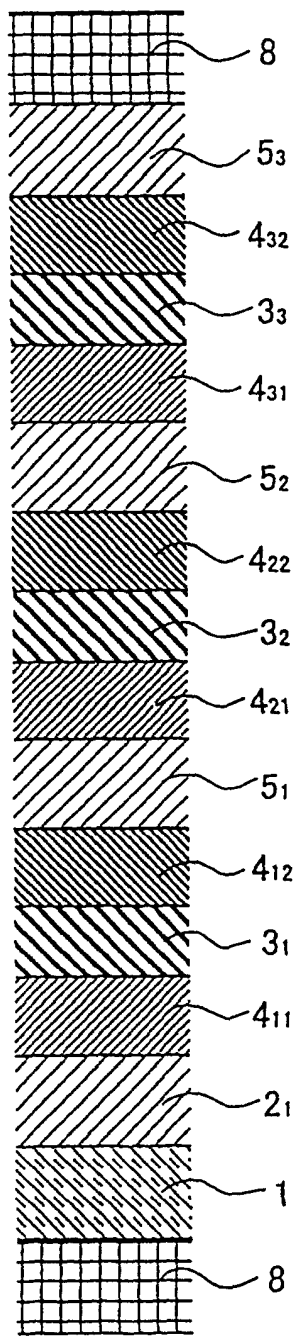


图 27

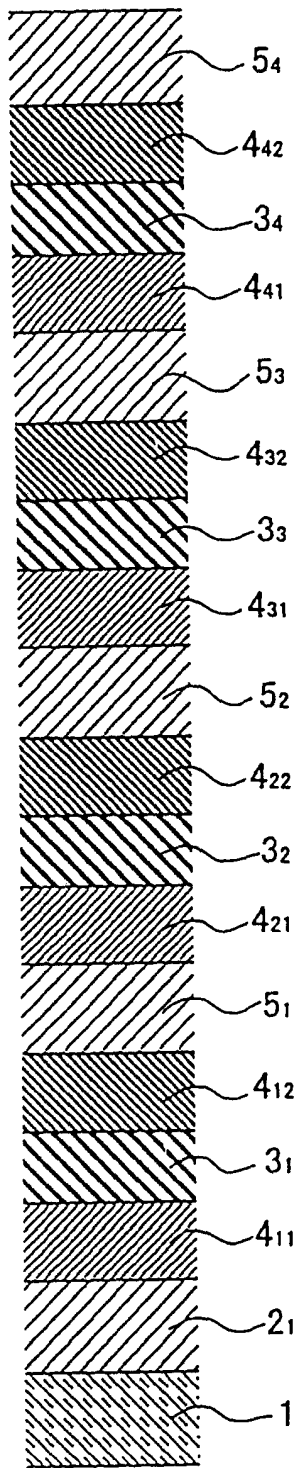


图 28

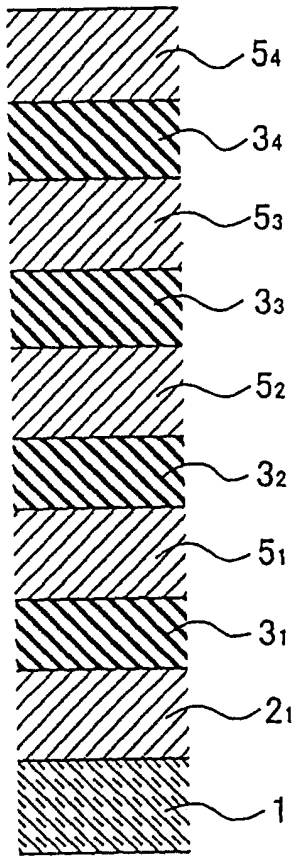


图 29

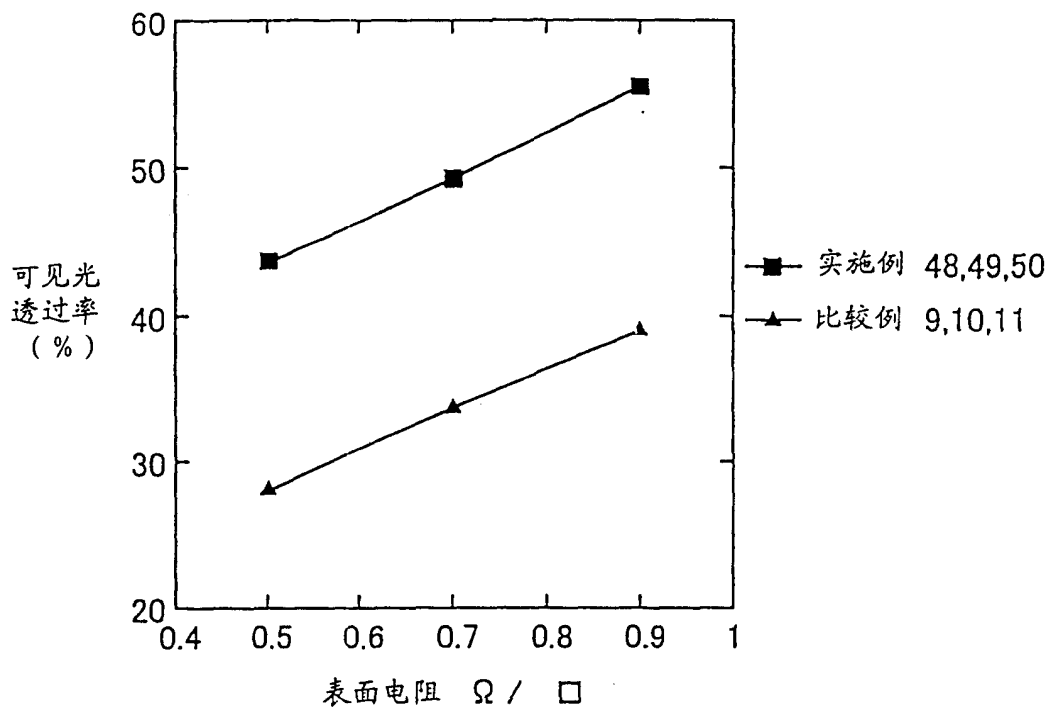


图 30

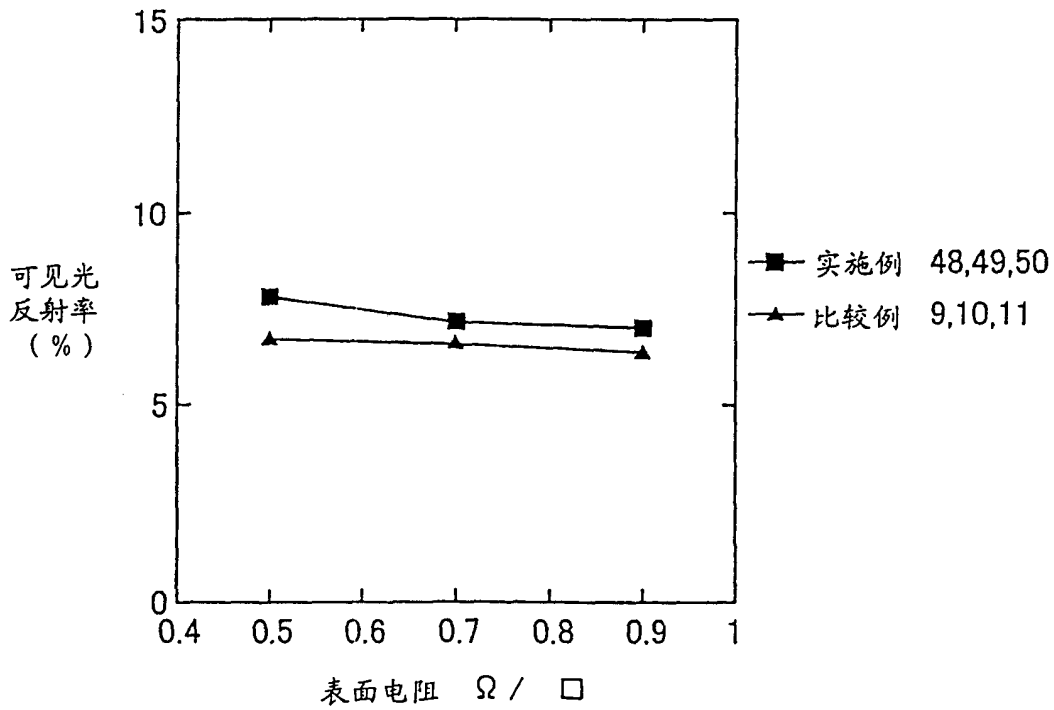


图 31

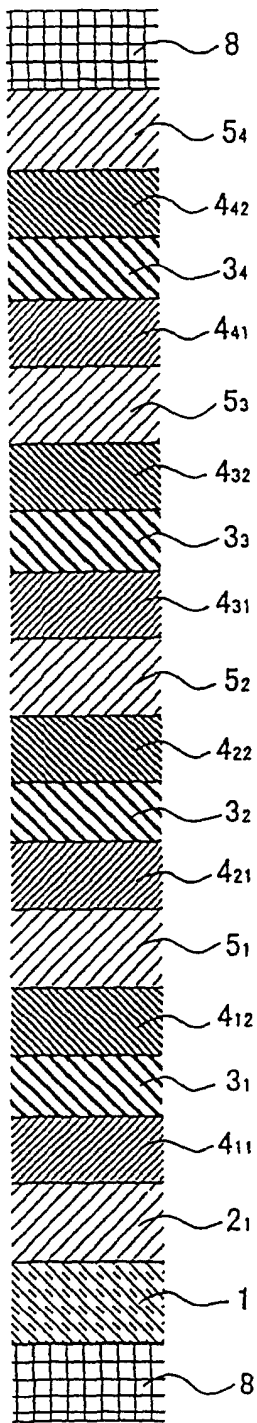


图 32

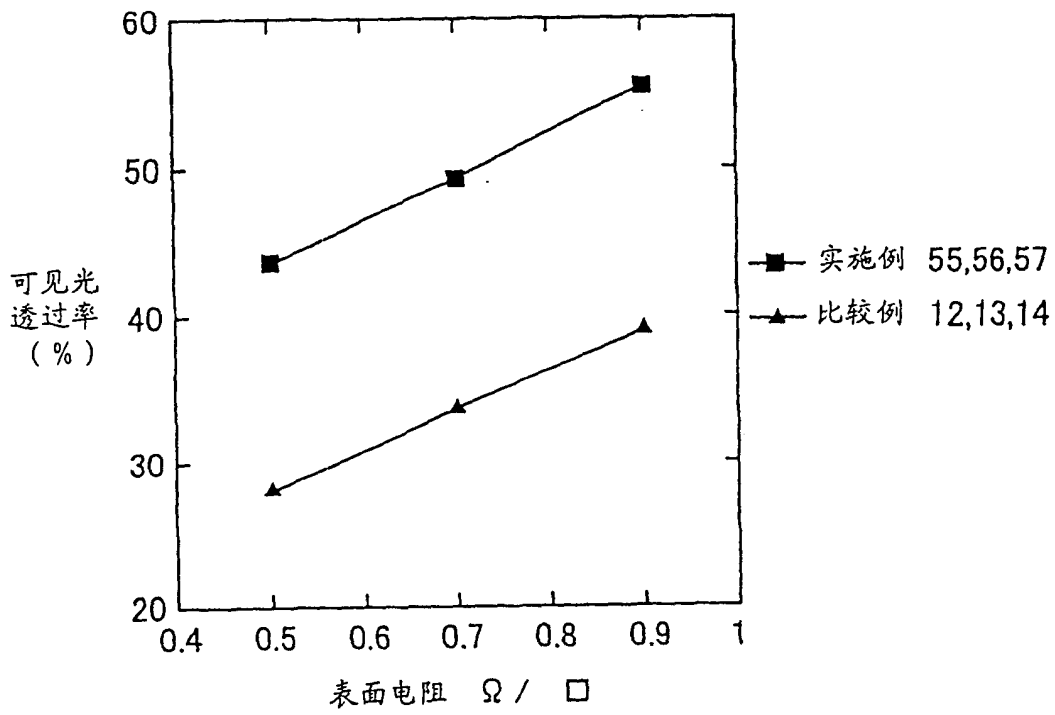


图 33

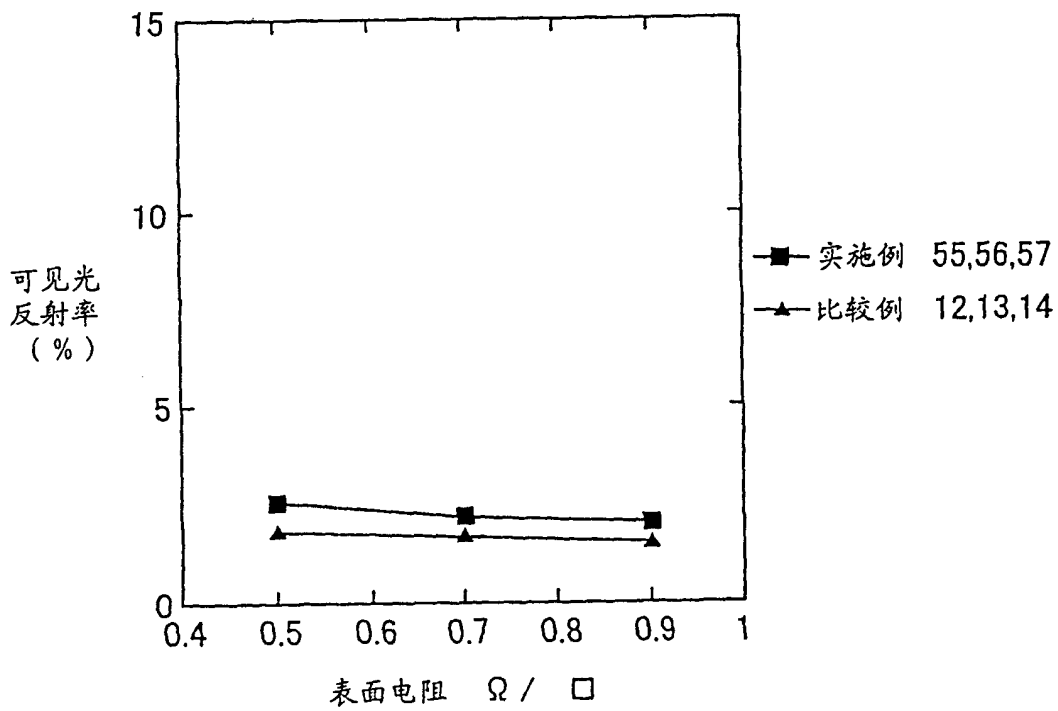


图 34