

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102483480 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080024566. 8

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(22) 申请日 2010. 08. 23

务所（普通合伙） 11277

(30) 优先权数据

代理人 刘新宇 李茂家

2009-195020 2009. 08. 26 JP

(51) Int. Cl.

2009-214667 2009. 09. 16 JP

G02B 5/26 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B32B 9/00 (2006. 01)

2011. 12. 05

B32B 15/04 (2006. 01)

G02B 5/22 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/064179 2010. 08. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/024756 JA 2011. 03. 03

(71) 申请人 东海橡塑工业株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 犬塚正隆 竹内哲也 稲垣宏树

植崎彻司 西谷泰司

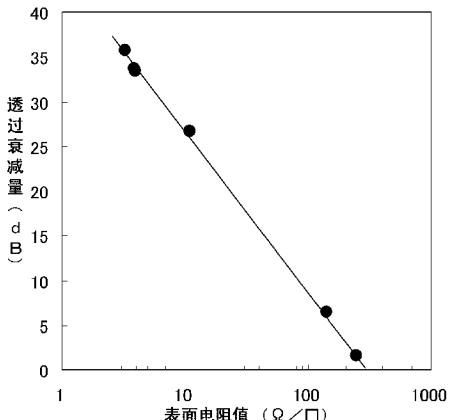
权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 5 页

(54) 发明名称

透明层叠膜及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供兼具可见光透过性、阳光遮蔽性、电波透过性和良好的外观的透明层叠膜。一种透明层叠膜，其在透明高分子膜的至少一面具有由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构，在上述层叠结构中形成有宽度  $30 \mu\text{m}$  以下的沟部，其整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。优选的是，沟部为无数存在的龟裂或者是通过激光加工而形成的。优选的是，透明高分子膜在其至少一面具有易粘结层，层叠结构形成在易粘结层上。优选的是，含有有机成分的金属氧化物层是通过在溶胶凝胶固化时使用光能的溶胶-凝胶法而形成的。



1. 一种透明层叠膜，其特征在于，其在透明高分子膜的至少一面具有由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构，

在所述层叠结构中形成有宽度  $30 \mu\text{m}$  以下的沟部，

其整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。

2. 根据权利要求 1 所述的透明层叠膜，其特征在于，所述沟部为无数存在的龟裂。

3. 根据权利要求 1 所述的透明层叠膜，其特征在于，所述沟部是通过激光加工而形成的。

4. 根据权利要求 1～3 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，所述透明高分子膜在其至少一面具有易粘结层，

所述层叠结构形成在所述易粘结层上。

5. 根据权利要求 1～4 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，所述含有有机成分的金属氧化物层是通过在溶胶凝胶固化时使用光能的溶胶－凝胶法而形成的。

6. 根据权利要求 1～5 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，在所述金属层的至少一面形成有主要由金属氧化物构成的阻挡层。

7. 根据权利要求 1～6 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，所述金属氧化物层为钛氧化物层。

8. 根据权利要求 1～7 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，所述金属层为银层或银合金层。

9. 根据权利要求 6～8 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，所述阻挡层主要由钛氧化物构成。

10. 根据权利要求 6～9 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，所述阻挡层为对金属 Ti 层进行后氧化而形成的层或者对部分氧化的钛氧化物层进行后氧化而形成的层。

11. 根据权利要求 1～10 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，可见光透射率为 60% 以上。

12. 根据权利要求 1～11 中的任一项所述的透明层叠膜，其特征在于，用于使频率  $100\text{MHz}$  以上的电波透过。

13. 一种透明层叠膜的制造方法，其特征在于，其具备：

层叠工序，在透明高分子膜的至少一面形成由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构；和

沟部形成工序，在所形成的层叠结构中形成宽度  $30 \mu\text{m}$  以下的沟部以使得整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。

14. 根据权利要求 13 所述的透明层叠膜的制造方法，其特征在于，所述沟部的形成如下进行：

使所述含有有机成分的金属氧化物层中的有机成分反应，通过在该反应过程中所述层叠结构中所产生的应力来产生龟裂，由此进行。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的透明层叠膜的制造方法，其特征在于，所述有机成分为基于溶胶－凝胶法的起始原料的残留部分，

所述沟部的形成包括在包含选自氧气、臭氧和水中的一种或两种以上的气氛下对所述层叠结构从其表面施加能量的步骤。

16. 根据权利要求 13 所述的透明层叠膜的制造方法, 其特征在于, 所述沟部的形成通过对所述层叠结构的表面进行激光加工来进行。

17. 根据权利要求 13 所述的透明层叠膜的制造方法, 其特征在于, 所述沟部的形成通过膜的拉伸来进行。

18. 根据权利要求 17 所述的透明层叠膜的制造方法, 其特征在于, 所述拉伸为双轴拉伸。

19. 一种透明层叠膜的制造方法, 其特征在于, 预备在至少一面具有易粘结层的透明高分子膜, 在至少一面的所述易粘结层面上形成由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构,

由此使所述层叠结构中产生使得整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上的、宽度  $30 \mu m$  以下的无数的龟裂。

## 透明层叠膜及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及透明层叠膜及其制造方法,进一步详细而言,涉及可以适宜地用于热射线屏蔽用途的透明层叠膜及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 迄今,作为遮蔽阳光的膜,已知有热射线屏蔽膜。例如,专利文献 1 中记载了将具有不同折射率的多个聚合物层同时挤出而形成的光学干涉膜。

[0003] 近年来,还提出了在透明高分子膜的单面将金属氧化物层与金属层交替层叠而成的、所谓多层膜型的透明层叠膜。例如,专利文献 2 中公开了在 PET 膜的单面将基于溶胶 - 凝胶法的钛氧化物层与基于溅射法的银层交替层叠 7 层而得到的透明层叠膜。同一文献中记载了可以将该透明层叠膜应用于热射线屏蔽用途。

[0004] 另外例如,专利文献 3 中公开了如下技术:对于在玻璃基板上层叠热射线反射率高的膜而得到的热射线反射玻璃,膜的表面电阻率为  $500 \Omega / \square$  以下,在膜上形成分割沟,使阳光透射率为 50% 以下。此外,同一文献中有如下的记载等:50  $\mu\text{m}$  左右的沟宽度能够使电波透过,而如果使沟度过小,则由于位移电流,电流会越过沟的间隙,在电气上绝热膜会变成连续体。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :日本特开平 4-313704 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本特开 2005-353656 号公报

[0009] 专利文献 3 :日本特公平 8-28592 号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,上述的现有技术在以下方面具有改良的余地。

[0012] 例如,为了减少大厦・住宅内、汽车内的温度上升,有时在窗玻璃上贴附热射线屏蔽膜。该情况下,要求热射线屏蔽膜具有可见光透过性、阳光遮蔽性这样的功能。进而,在大厦・住宅等中,为了使用手机、电视机等,要求具有数百 MHz 以上的高频率的电波透过性。近年来,ETC 系统 (Electronic Toll Collection System, 电子收费系统) 的普及也正在推进,在将热射线屏蔽膜贴附于汽车的窗玻璃的情况下,要求具有电波透过性以便不妨碍 ETC 车载设备的电波接收。

[0013] 然而,专利文献 1 的膜由多个聚合物层构成,不具有金属层。因此,虽然具有电波透过性,但存在阳光遮蔽性不充分这样的问题。此外,如果要将该膜贴附于汽车的前挡风玻璃等曲面玻璃,则聚合物层局部变形、膜厚变化而产生颜色不均,存在有损外观之虞。

[0014] 另外,专利文献 2 的膜具有金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构。因此,虽然具有可见光透过性、阳光遮蔽性,但由于金属层是连续的,因此电波透过性差。

[0015] 另外,专利文献3的技术在膜上形成的分割沟的宽度较宽,为 $50\mu m$ 以上。因此,虽然能够以良好的效率透过电波,但分割沟明显,外观较差。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而做出的,本发明要解决的问题在于提供一种兼具可见光透过性、阳光遮蔽性、电波透过性和良好的外观的透明层叠膜。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 为了解决上述问题,本发明的透明层叠膜的要旨在于,其在透明高分子膜的至少一面具有由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构,在上述层叠结构中形成有宽度 $30\mu m$ 以下的沟部,其整体的表面电阻值为 $150\Omega/\square$ 以上。

[0019] 在此,优选的是,上述沟部为无数存在的龟裂。

[0020] 或者,优选的是,上述沟部是通过激光加工而形成的。

[0021] 在上述透明层叠膜中,优选的是,上述透明高分子膜在其至少一面具有易粘结层,上述层叠结构形成在上述易粘结层上。

[0022] 另外,在上述透明层叠膜中,优选的是,上述含有有机成分的金属氧化物层是通过在溶胶凝胶固化时使用光能的溶胶-凝胶法而形成的。

[0023] 另外,优选的是,在上述金属层的至少一面形成有主要由金属氧化物构成的阻挡层。

[0024] 另外,优选的是,上述金属氧化物层为钛氧化物层。

[0025] 另外,优选的是,上述金属层为银层或银合金层。

[0026] 另外,优选的是,上述阻挡层主要由钛氧化物构成。

[0027] 另外,优选的是,上述阻挡层为对金属Ti层进行后氧化而形成的层或者对部分氧化的钛氧化物层进行后氧化而形成的层。

[0028] 另外,优选的是,上述透明层叠膜的可见光透射率为60%以上。

[0029] 另外,优选的是,上述透明层叠膜用于使频率 $100MHz$ 以上的电波透过。

[0030] 本发明的透明层叠膜的制造方法的要旨在于,其具备:层叠工序,在透明高分子膜的至少一面形成由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构;和沟部形成工序,在所形成的层叠结构中形成宽度 $30\mu m$ 以下的沟部以使得整体的表面电阻值为 $150\Omega/\square$ 以上。

[0031] 在此,优选的是,上述沟部的形成如下进行:使上述含有有机成分的金属氧化物层中的有机成分反应,通过在该反应过程中前述层叠结构中所产生的应力来产生龟裂,由此进行。

[0032] 另外,优选的是,上述有机成分为基于溶胶-凝胶法的起始原料的残留部分,上述沟部的形成包括在包含选自氧气、臭氧和水中的一种或两种以上的气氛下对上述层叠结构从其表面施加能量的步骤。

[0033] 另外,优选的是,上述沟部的形成通过对上述层叠结构的表面进行激光加工来进行。

[0034] 另外,优选的是,上述沟部的形成通过膜的拉伸来进行。该情况下,上述拉伸可以为双轴拉伸。

[0035] 本发明的另一透明层叠膜的制造方法的要旨在于,预备在至少一面具有易粘结层的透明高分子膜,在至少一面的上述易粘结层面上形成由含有有机成分的金属氧化物

层与金属层层叠而成的层叠结构，由此使上述层叠结构中产生使得整体的表面电阻值为 $150\Omega/\square$ 以上的、宽度 $30\mu m$ 以下的无数的龟裂。

[0036] 发明的效果

[0037] 本发明的透明层叠膜具有由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构。因此，具有良好的可见光透过性、阳光遮蔽性。另外，本发明的透明层叠膜在上述层叠结构中形成有宽度 $30\mu m$ 以下的沟部，使得整体的表面电阻值为 $150\Omega/\square$ 以上。即，通过宽度 $30\mu m$ 以下的沟部将层叠结构中的金属层切断，使得该膜整体的表面电阻值为 $150\Omega/\square$ 以上。因此，在具有实用的电波透过性的基础上，还具有不易看见沟部的良好的外观。

[0038] 因此，上述兼具可见光透过性、阳光遮蔽性、电波透过性和良好的外观的本发明的透明层叠膜作为贴附于大厦、住宅等建筑物的窗玻璃、汽车等车辆的窗玻璃等的膜是有用的。

[0039] 在此，在上述沟部为无数存在的龟裂的情况下，不易出现表面电阻的方向性，表面电阻的均一性优异。另外，对于上述层叠结构，能够以较短时间导入龟裂，因此该膜的量产性优异。

[0040] 另外，在上述沟部是通过激光加工而形成的情况下，能够形成具有格子状、条纹状、狭缝状等任意形态的沟部。

[0041] 在上述透明层叠膜中，在上述透明高分子膜的易粘结层上形成有上述层叠结构的情况下，能够通过在层叠结构形成时产生的龟裂来将金属层的连续性切断。

[0042] 在上述透明层叠膜中，在上述含有有机成分的金属氧化物层是通过在溶胶凝胶固化时使用光能的溶胶-凝胶法而形成的情况下，变得易于使基于溶胶-凝胶法的起始原料（金属醇盐等）作为有机成分而残留在金属氧化物层中。因此，使该有机成分反应、并通过在该反应过程中层叠结构中所产生的应力来产生龟裂等而形成沟部会变得容易。

[0043] 另外，在上述金属层的至少一面形成有主要由金属氧化物构成的阻挡层的情况下，能够抑制构成各金属层的金属元素的由阳光导致的扩散。因此，变得易于长期维持上述可见光透过性、阳光遮蔽性、电波透过性和良好的外观，能够有助于提高耐久性、可靠性。

[0044] 另外，在上述金属氧化物层为钛氧化物层的情况下，变得易于获得较高的折射率，因此变得易于提高可见光透过性。

[0045] 另外，在上述金属层为银层或银合金层的情况下，本发明所规定的可见光透过性、阳光遮蔽性、电波透过的平衡优异。

[0046] 另外，在上述阻挡层主要由钛氧化物构成的情况下，易于抑制银等金属层的构成元素的由阳光、热导致的扩散。

[0047] 另外，在上述阻挡层为对金属Ti层进行后氧化而形成的层或者对部分氧化的钛氧化物层进行后氧化而形成的层的情况下，在后氧化时层叠结构中含有的吸附水、氧气被消耗。因此，即使在被太阳光照到的情况下，也可抑制含有有机成分的金属氧化物层的形状变化，变得不易产生层叠结构的剥离，变得易于提高对阳光的耐久性。

[0048] 另外，在可见光透射率为60%以上的情况下，作为贴附于大厦、住宅等建筑物的窗玻璃、汽车等车辆的窗玻璃等的膜是有用的。

[0049] 本发明的透明层叠膜的制造方法具备：层叠工序，在透明高分子膜的至少一面形

成由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构；和沟部形成工序，在所形成的层叠结构中形成宽度  $30 \mu\text{m}$  以下的沟部以使得整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此，能够适宜地制造上述的结构的透明层叠膜。

[0050] 另外，在上述沟部的形成如下进行的情况下，能够在上述层叠结构中形成无数作为沟部的龟裂：使上述含有有机成分的金属氧化物层中的有机成分反应，通过在该反应过程中前述层叠结构中所产生的应力来产生龟裂，由此进行。因此，不易出现表面电阻的方向性，可得到表面电阻的均一性优异的透明层叠膜。另外，能够以较短时间导入龟裂，因此该膜的量产性优异。

[0051] 另外，在上述有机成分为基于溶胶-凝胶法的起始原料的残留部分、上述沟部的形成包括在包含选自氧气、臭氧和水中的一种或两种以上的气氛下对上述层叠结构从其表面施加能量的步骤的情况下，气氛中的选自氧气、臭氧和水中的一种或两种以上会进行上述残留部分的溶胶-凝胶反应，能够通过固化收缩而诱发金属氧化物层的龟裂，并以该龟裂为基点使龟裂在层叠结构中传播。因此，能够较简单地将不易看见的龟裂导入到层叠结构中，能够确保规定的表面电阻值。

[0052] 另外，在上述沟部的形成通过对上述层叠结构的表面进行激光加工来进行的情况下，能够形成具有格子状、条纹状、狭缝状等任意形状的沟部。

[0053] 另外，在上述沟部的形成通过膜的拉伸来进行的情况下，能够较简单地将不易看见的龟裂导入到层叠结构中，能够确保规定的表面电阻值。尤其，在上述拉伸为双轴拉伸的情况下，易于形成无方向性的龟裂。因此，不易出现表面电阻的方向性，可得到表面电阻的均一性优异的透明层叠膜。

[0054] 本发明的另一透明层叠膜的制造方法如下：预备在至少一面具有易粘结层的透明高分子膜，在至少一面的上述易粘结层面上形成由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构，由此使上述层叠结构中产生使得整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上的、宽度  $30 \mu\text{m}$  以下的无数的龟裂。

[0055] 因此，能够在形成上述层叠结构的同时通过龟裂将金属层的连续性切断，可以省略层叠工序后的沟部形成工序。因此，透明层叠膜的生产率优异，能够有助于低成本化。

## 附图说明

[0056] 图 1 为示出表面电阻值 ( $\Omega / \square$ ) 与透过衰减量 (dB) 的关系的图。

[0057] 图 2 为从层叠结构表面侧看透明层叠膜的图，(a) 为示出狭缝状的沟部的图，(b) 为示出格子状的沟部的图。

[0058] 图 3 为从层叠结构表面侧观察比较例 4 的透明层叠膜的光学显微镜照片。

[0059] 图 4 为从层叠结构表面侧观察实施例 2 的透明层叠膜的光学显微镜照片（沟部为通过臭氧灰化而形成的龟裂的情况）。

[0060] 图 5 为从层叠结构表面侧观察实施例 4 的透明层叠膜的光学显微镜照片（通过激光加工而形成沟部的情况）。

[0061] 图 6 为图 5 的放大照片。

[0062] 图 7 为从层叠结构表面侧观察实施例 7 的透明层叠膜的光学显微镜照片（沟部为通过单轴拉伸而形成的龟裂的情况）。

[0063] 图 8 为从层叠结构表面侧观察实施例 8 的透明层叠膜的光学显微镜照片（沟部为通过双轴拉伸而形成的龟裂的情况）。

[0064] 图 9 为从层叠结构表面侧观察实施例 10 的透明层叠膜的光学显微镜照片（沟部为在层叠结构形成时形成的龟裂的情况）。

## 具体实施方式

[0065] 详细说明本实施方式的透明层叠膜（以下有时称为“本发明膜”）及其制造方法（以下有时称为“本发明制造方法”）。

[0066] 1. 本发明膜

[0067] 本发明膜具有透明高分子膜和层叠结构。层叠结构可以形成在透明高分子膜的任意一面，也可以形成在透明高分子膜的两面。优选的是，从成本等观点考虑，可以在透明高分子膜的单面形成层叠结构。

[0068] 在本发明膜中，透明高分子膜作为用于形成层叠结构的基底基材。作为透明高分子膜的材料，只要在可见光区域具有透明性、能在其表面没有障碍地形成薄膜，则可以使用任意材料。

[0069] 作为透明高分子膜的材料，具体而言，例如可例示出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、三乙酰纤维素、聚氨酯、环烯烃聚合物等高分子材料。可以含有这些当中的一种或两种以上。另外，也可以将两种以上的透明高分子膜层叠来使用。

[0070] 在这些当中，尤其，从透明性、耐久性、加工性等优异等观点考虑，可示例出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、环烯烃聚合物等作为适宜的材料。

[0071] 透明高分子膜可以在单面或双面形成易粘结层等表面处理层。易粘结层主要具有提高透明高分子膜的卷取性、处理性等的目的。这样的易粘结层尤其多形成在难以通过将二氧化硅颗粒等配合到膜中、或者附着在膜表面来达成上述目的的、面向光学用途的透明高分子膜表面。

[0072] 作为构成易粘结层的高分子材料，例如可例示出丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸-聚氨酯系树脂等。另外，在易粘结层中可以分散有二氧化硅颗粒、聚乙烯颗粒等。

[0073] 易粘结层的厚度没有特别限定。从密合性、透明性、成本等观点考虑，易粘结层的厚度的上限优选为 20 μm 以下，更优选为 10 μm 以下，进一步优选为 5 μm 以下。另一方面，从效果表现性等观点考虑，易粘结层的厚度的下限优选为 0.5 μm 以上，更优选为 0.8 μm 以上，进一步优选为 1.0 μm 以上。

[0074] 在透明高分子膜具有上述易粘结层的情况下，上述层叠结构优选形成在易粘结层上。这是由于：如果在易粘结层上形成层叠结构，则在层叠结构形成时可见到构成层叠结构的层变得易于出现龟裂的现象。因此，形成在易粘结层上的层叠结构具有在层叠结构形成时产生的龟裂，通过使用该龟裂作为沟部，能够将构成层叠结构的金属层的连续性切断（关于金属层、沟部等，在后面详述。）。

[0075] 透明高分子膜的厚度可以考虑本发明膜的用途、膜材料、光学特性、耐久性等而进

行各种调节。从加工时不容易产生褶皱、不容易断裂等观点考虑,透明高分子膜的厚度的下限值优选为 $25\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $50\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从卷绕容易性、经济性等观点考虑,透明高分子膜的厚度的上限值优选为 $500\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0076] 在本发明膜中,层叠结构由多个薄膜层层叠而形成,至少包括金属氧化物层(以下有时简记为“MO层”。)和金属层(以下有时简记为“M层”。)。金属层(M层)的任一面或两面可以进一步形成有阻挡层(以下有时简记为“B层”。)。

[0077] 作为层叠结构的基本结构,可例示出金属氧化物层(MO层)与金属层(M层)交替层叠而成的层叠结构等。

[0078] 作为层叠结构的基本单元,具体而言,例如可例示出:从透明高分子膜侧起,MO层|B层|M层/B层、MO层|M层/B层、MO层|B层|M层这样的第1基本单元,或者,从透明高分子膜侧起,B层|M层/B层|MO层、M层/B层|MO层、B层|M层|MO层这样的第2基本单元等。此外,“|”意味着层的划分。另外,“/”意味着M层附带有B层。

[0079] 层叠结构可以单个或多个重复地层叠有选自第1基本单元中的1种或2种以上的基本单元,也可以单个或多个重复地层叠有选自第2基本单元中的1种或2种以上的基本单元。

[0080] 在这些当中,从易于抑制构成M层的元素扩散到MO层中等观点考虑,如果为第1基本单元,则可以适宜地选择MO层|B层|M层/B层的单元,如果为第2基本单元,则可以适宜地选择B层|M层/B层|MO层的单元。

[0081] 在构成层叠结构的薄膜层中,与透明高分子膜接触配置的薄膜层优选为金属氧化物层(MO层)。这是由于具有高可见光透射、低可见光反射等光学特性优异等优点。另外,在构成层叠结构的薄膜层中,配置在最外层的薄膜层优选为金属氧化物层(MO层)。这是由于具有后述的沟部的形成(尤其是龟裂的情况)变得容易等优点。

[0082] 层叠结构的层叠数可以考虑可见光透过性、阳光遮蔽性等光学特性、膜整体的表面电阻值、各薄膜层的材料、膜厚、制造成本等而使其不同。作为上述层叠数,优选为2~10层等,更优选为3层、5层、7层、9层等奇数层。从制造成本等观点考虑,进一步优选为3层、5层、7层。

[0083] 对于层叠结构,更具体而言,从易于取得透明性与阳光遮蔽性的平衡、抑制制造成本等观点考虑,作为适宜的结构,可例示出:从透明高分子膜侧起,MO层(第1层)|B层|M层/B层(第2层)|MO层(第3层)、MO层(第1层)|B层|M层(第2层)|MO层(第3层)、MO层(第1层)|M层/B层(第2层)|MO层(第3层)、MO层(第1层)|M层(第2层)|MO层(第3层)等3层层叠结构,MO层(第1层)|B层|M层/B层(第2层)|MO层(第3层)|B层|M层/B层(第4层)|MO层(第5层)、MO层(第1层)|B层|M层(第2层)|MO层(第3层)|B层|M层(第4层)|MO层(第5层)、MO层(第1层)|M层/B层(第2层)|MO层(第3层)|B层|M层(第4层)|MO层(第5层)等5层层叠结构,MO层(第1层)|B层|M层/B层(第2层)|MO层(第3层)|B层|M层/B层(第4层)|MO层(第5层)|B层|M层/B层(第6层)|MO层(第7层)、MO层(第1层)|B层|M层(第2层)|MO层(第3层)|B层|M层(第4层)|MO层(第5层)|B层|M层(第6层)|MO层(第7层)、MO层(第1层)|M层/B层(第2层)|MO层(第3层)|M层/B层(第4层)|MO层(第5层)

(第5层)|M层/B层(第6层)|MO层(第7层)、MO层(第1层)|M层(第2层)|MO层(第3层)|M层(第4层)|MO层(第5层)|M层(第6层)|MO层(第7层)等7层层叠结构。

[0084] 另外,作为适宜的结构,可例示出:从透明高分子膜侧起,B层/M层/B层(第1层)|MO层(第2层)|B层/M层/B层(第3层)、B层/M层(第1层)|MO层(第2层)|B层/M层(第3层)、M层/B层(第1层)|MO层(第2层)|M层/B层(第3层)、M层(第1层)|MO层(第2层)|M层(第3层)等3层层叠结构,B层/M层/B层(第1层)|MO层(第2层)|B层/M层/B层(第3层)|MO层(第4层)|B层/M层/B层(第5层)、B层/M层(第1层)|MO层(第2层)|M层/B层(第3层)|MO层(第4层)|B层/M层(第5层)、M层/B层(第1层)|MO层(第2层)|M层(第3层)|MO层(第4层)|M层/B层(第5层)等5层层叠结构,B层/M层/B层(第1层)|MO层(第2层)|B层/M层/B层(第3层)|MO层(第4层)|B层/M层/B层(第5层)|MO层(第6层)|B层/M层/B层(第7层)、B层/M层(第1层)|MO层(第2层)|M层/B层(第3层)|MO层(第4层)|B层/M层(第5层)、M层/B层(第1层)|MO层(第2层)|M层(第3层)|MO层(第4层)|M层(第5层)|MO层(第6层)|M层(第7层)等7层层叠结构。

[0085] 此外,由于为B层附带于M层的薄膜层,本申请中的层叠数将包括B层的M层作为1层、将MO层作为1层来计数。

[0086] 在本发明膜中,各薄膜层可以是一次形成的,也可以是分割形成的。另外,在层叠结构中包括的各薄膜层中,可以是一部分或全部为分割形成的。在各薄膜层由多个分割层构成的情况下,其分割数可以是各薄膜层分别相同,也可以不同。此外,分割层不作为层叠数计数,将多个分割层集合而形成的一个薄膜层作为1层来计数。

[0087] 在本发明膜中,各薄膜层的组成或材料可以由各自相同的组成或材料形成,也可以由不同的组成或材料形成。此外,在这一点上,在各薄膜层由多个分割层构成的情况下也同样。

[0088] 另外,各薄膜层的膜厚可以大致相同,也可以是各膜各不相同。

[0089] 本发明膜大致具有上述的层叠结构。接着在该层叠结构中形成沟部。沟部主要具有切断层叠结构中所包括的金属层的连续性、提高表面电阻、确保电波透过性的作用。沟部的宽度设定为30μm以下。限定为30μm以下的理由是:如果超过30μm,则变得易于看见沟部,外观变差。从外观等观点考虑,沟部的宽度优选为20μm以下,更优选为10μm以下。此外,沟部的宽度是用光学显微镜拍摄5张层叠结构的表面并对每张测定3处沟部(共15处)而得到的宽度的平均值。

[0090] 此外,上述沟部的宽度的下限没有特别限定,从表面电阻等观点考虑,优选为0.05μm以上,更优选为0.1μm以上。

[0091] 关于层叠结构的厚度方向,只要为后述规定的表面电阻值,则沟部到达任一深度处均可。另外,可以是全部沟部形成为距层叠结构表面的相同深度,也可以是各个沟部形成为距层叠结构表面的不同深度。

[0092] 作为沟部的形状，例如可例示出格子状、狭缝状等规则的形状、龟裂等的不规则的形状。格子状、狭缝状等形状例如可以通过对层叠结构表面进行激光加工等来形成。此外，关于沟部是否是通过激光加工来形成的，大多可以通过观察沟部的边缘部来确认。另外，龟裂可以通过使所形成的层叠结构中产生应力来形成。或者，也可以在层叠结构的形成中产生龟裂。上述龟裂优选存在无数。这是由于，不易出现后述的表面电阻的方向性，因而能够有助于表面电阻的均一化。

[0093] 本发明膜的膜整体的表面电阻值设定为  $150 \Omega / \square$  以上。膜的表面电阻值与电波的透过衰减量的关系密切。即，实用上，要想称得上具有电波透过性，理想的是使电波能量的  $1/5$  以上通过。要想使电波能量的  $1/5$  以上通过，需要使透过衰减量为  $7\text{dB}$  以下，要想使透过衰减量为  $7\text{dB}$  以下，需要使膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。本申请中，为了达成该值而在层叠结构中形成有沟部。

[0094] 从提高电波透过性等观点考虑，上述表面电阻值优选为  $170 \Omega / \square$  以上，更优选为  $200 \Omega / \square$  以上，进一步优选为  $300 \Omega / \square$  以上。此外，上述表面电阻值的上限没有特别限定，从阳光遮蔽性、透明性、外观等观点考虑，优选为  $1000 \Omega / \square$  以下，更优选为  $800 \Omega / \square$  以下。另外，上述表面电阻值可以使用涡流计等来测定。

[0095] 以下更详细地说明构成本发明膜的层叠结构的金属氧化物层 (M0 层) 和金属层 (M 层)、有时任选地构成本发明膜的层叠结构的阻挡层 (B 层)。

[0096] <金属氧化物层>

[0097] 在本发明膜中，金属氧化物层在可见光区域具有透明性，主要能作为高折射率层起作用。在此，高折射率是指对  $633\text{nm}$  的光的折射率为  $1.7$  以上的情况。

[0098] 作为上述金属氧化物，具体而言，例如可例示出钛的氧化物、锌的氧化物、铟的氧化物、锡的氧化物、铟与锡的氧化物、镁的氧化物、铝的氧化物、锆的氧化物、铌的氧化物、铈的氧化物等。可以含有这些当中的一种或两种以上。另外，这些金属氧化物可以是将两种以上的金属氧化物复合而成的复氧化物 (double oxide)。

[0099] 作为上述金属氧化物，尤其从对可见光的折射率较大等观点考虑，可例示出氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )、ITO、氧化锌 ( $\text{ZnO}$ )、氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ) 等作为适宜的例子。可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0100] 在此，金属氧化物层主要由上述的金属氧化物构成，但除金属氧化物以外，还可以含有有机成分。这是由于，通过含有有机成分，能够进一步提高本发明膜的柔软性。作为这种有机成分，具体而言，例如可例示出来源于溶胶 - 凝胶法的起始原料的成分等、来源于金属氧化物层的形成材料的成分等。

[0101] 作为上述有机成分，更具体而言，例如可例示出构成上述金属氧化物的金属的金属醇盐、金属酰化物、金属螯合物等有机金属化合物（也包括其分解物等），与上述有机金属化合物反应而形成紫外线吸收性的螯合物的有机化合物（后述）等各种添加剂等。也可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0102] 从容易赋予柔软性等观点考虑，金属氧化物层中含有的有机成分的含量的下限值优选为  $3$  质量% 以上，更优选为  $5$  质量% 以上，进一步优选为  $7$  质量% 以上。另一方面，从变得易于确保高折射率、变得易于确保耐溶剂性等观点考虑，金属氧化物层中含有的有机成分的含量的上限值优选为  $30$  质量% 以下，更优选为  $25$  质量% 以下，进一步优选为  $20$  质量% 以下。

量%以下。

[0103] 此外,上述有机成分的含量可以使用X射线光电子能谱法(XPS)等来研究。另外,上述有机成分的种类可以使用红外光谱法(IR)(红外吸收分析)等来研究。

[0104] 金属氧化物层的膜厚可以考虑阳光遮蔽性、可见性、反射色等来调节。

[0105] 从变得易于抑制反射色的红色、黄色的着色、变得易于获得高透明性等观点考虑,金属氧化物层的膜厚的下限值优选为10nm以上,更优选为15nm以上,进一步优选为20nm以上。另一方面,从变得易于抑制反射色的绿色的着色、变得易于获得高透明性等观点考虑,金属氧化物层的膜厚的上限值优选为90nm以下,更优选为85nm以下,进一步优选为80nm以下。

[0106] 具有如上所述的构成的金属氧化物层可以通过气相法、液相法中的任意一种方法形成。与气相法相比,液相法不需要抽真空或使用大量电力。因此,相应地在成本上有利,生产率也优异,因此是适宜的。

[0107] 作为上述液相法,从易于使有机成分残留等观点考虑,可以适宜地利用溶胶-凝胶法。

[0108] 作为上述溶胶-凝胶法,更具体而言,例如可例示出如下方法等:成薄膜状地涂布含有构成金属氧化物的金属的有机金属化合物的涂布液,根据需要进行干燥,形成金属氧化物层的前体层,然后使该前体层中的有机金属化合物进行水解-缩合反应,合成构成有机金属化合物的金属的氧化物。由此,可以形成包含金属氧化物作为主要成分、并含有有机成分的金属氧化物层。以下详细说明上述方法。

[0109] 上述涂布液可以通过将上述有机金属化合物溶解在适当的溶剂中来制备。此时,作为有机金属化合物,具体而言,例如可例示出钛、锌、铟、锡、镁、铝、锆、铌、铈、硅、铪、铅等金属的有机化合物等。可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0110] 作为上述有机金属化合物,具体而言,例如可例示出上述金属的金属醇盐、金属酰化物、金属螯合物等。从在空气中的稳定性等观点考虑,优选是金属螯合物。

[0111] 作为上述有机金属化合物,尤其可以适宜地使用能形成具有高折射率的金属氧化物的金属的有机化合物。作为这种有机金属化合物,例如可例示出有机钛化合物等。

[0112] 作为上述有机钛化合物,具体而言,例如可例示出四正丁氧基钛、四乙氧基钛、四异丙氧基钛、四甲氧基钛等具有M-O-R键(R表示烷基,M表示钛原子)的钛的醇盐,硬脂酸钛酸异丙酯等具有M-O-CO-R键(R表示烷基,M表示钛原子)的钛的酰化物,二(乙酰丙酮)钛酸二异丙酯、二羟基二乳酸合钛、二(三乙醇胺)钛酸二异丙酯、二(乙酰乙酸乙酯)钛酸二异丙酯等钛的螯合物等。可以混合这些当中的一种或两种以上。另外,它们也可以是单体、多聚体中的任意一种。

[0113] 从涂膜的膜厚均一性、一次能涂布的膜厚等观点考虑,有机金属化合物在上述涂布液中所占的的含量优选在1~20质量%、更优选在3~15质量%、进一步优选在5~10质量%的范围内。

[0114] 作为溶解上述有机金属化合物的溶剂,具体而言,例如可例示出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、庚醇、异丙醇等醇类;乙酸乙酯等有机酸酯;乙腈、丙酮、甲乙酮等酮类;四氢呋喃、二噁烷等环醚类;甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;己烷等烃类;甲苯等芳香族类等。可以混合这些当中的一种或两种以上。

[0115] 此时,从涂膜的膜厚均一性、一次能涂布的膜厚等观点考虑,上述溶剂量相对于上述有机金属化合物的固体成分重量优选为5~100倍量、更优选为7~30倍量、进一步优选为10~20倍量的范围内。

[0116] 上述溶剂量多于100倍量时,一次涂布所能形成的膜厚变薄,可观察到为了得到所需的膜厚而需要多次涂布的倾向。另一方面,少于5倍量时,膜厚变得过厚,可观察到难以充分进行有机金属化合物的水解-缩合反应的倾向。因此,上述溶剂量可以考虑这些因素来选择。

[0117] 另外,在上述涂布液中,从促进基于溶胶-凝胶法的水解、变得易于实现高折射率化等观点考虑,可以根据需要而含有水。

[0118] 上述涂布液的制备例如可以通过如下方法来制备:通过搅拌机等搅拌手段将按规定比例称量的有机金属化合物、适当量的溶剂和根据需要添加的其他成分搅拌并混合规定时间等。在该情况下,各成分的混合可以一次性混合,也可以分多次混合。

[0119] 另外,作为上述涂布液的涂布法,从容易进行均一涂布等观点考虑,可例示出微照相凹版涂布法(micro gravure method)、照相凹版涂布法、逆辊涂布法、模涂布法、刮刀涂布法、浸渍涂布法、旋转涂布法、刮棒涂布法等各种湿式涂布法作为适宜的方法。可以适当选择使用这些涂布法,也可以组合使用这些当中的一种或两种以上。

[0120] 另外,在将所涂布的涂布液干燥时,使用公知的干燥装置等进行干燥即可,此时,作为干燥条件,具体而言,例如可例示出80°C~120°C的温度范围、0.5分钟~5分钟的干燥时间等。

[0121] 另外,作为用于使前体层中的有机金属化合物进行水解-缩合反应的手段,具体而言,例如可例示出紫外线、电子射线、X射线等光能的照射、加热等各种手段。可以组合使用这些当中的一种或两种以上。在这些当中,优选地,可以适宜地使用光能的照射、尤其是紫外线照射。这是由于,在与其他手段相比的情况下,能够以低温、短时间生成金属氧化物,而且不易对透明高分子膜施加热劣化等由热产生的负荷(尤其在照射紫外线的情况下,具有可以用较简易的设备完成的优点)。另外,由于还具有容易使有机金属化合物(也包括其分解物等)等作为有机成分残留的优点。

[0122] 此时,作为所使用的紫外线照射机,具体而言,例如可例示出汞灯、氙灯、氘灯、准分子灯、金属卤化物灯等。可以组合使用这些当中的一种或两种以上。

[0123] 另外,所照射的光能的光量可以考虑主要形成前体层的有机金属化合物的种类、涂布层的厚度等而进行各种调节。然而,所照射的光能的光量过小时,难以实现金属氧化物层的高折射率化。另一方面,所照射的光能的光量过大时,有时会由于照射光能时产生的热而使透明高分子膜变形。因此,优选对此留意。

[0124] 从金属氧化物薄膜的折射率、透明高分子膜所受到的损伤等观点考虑,在所照射的光能为紫外线的情况下,其光量在测定波长300~390nm时优选为300~8000mJ/cm<sup>2</sup>、更优选为500~5000mJ/cm<sup>2</sup>的范围内。

[0125] 此外,作为使前体层中的有机金属化合物进行水解-缩合反应的方法,在使用光能的照射的情况下,优选在上述的涂布液中预先添加与有机金属化合物反应而形成光吸收性(例如紫外线吸收性)的螯合物的有机化合物等添加剂。这是由于,在作为起始溶液的涂布液中添加有上述添加剂的情况下,在预先形成了光吸收性螯合物的时候进行光能的照

射,因此变得易于在较低温度下实现金属氧化物层的高折射率化。

[0126] 作为上述添加剂,具体而言,例如可例示出  $\beta$ -二酮类、烷氧基醇类、烷醇胺类等的添加剂。更具体而言,作为上述  $\beta$ -二酮类,例如可例示出乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、乙酰乙酸甲酯、丙二酸二乙酯等。作为上述烷氧基醇类,例如可例示出 2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-甲氧基-2-丙醇等。作为上述烷醇胺类,例如可例示出单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。可以混合这些当中的一种或两种以上。

[0127] 在这些当中,尤其优选  $\beta$ -二酮类,其中,可以最适宜地使用乙酰丙酮。

[0128] 另外,作为上述添加剂的配合比例,从易于提高折射率、在涂膜状态下的稳定性等观点考虑,相对于上述有机金属化合物中的 1 摩尔金属原子,优选在 0.1 ~ 2 倍摩尔、更优选在 0.5 ~ 1.5 倍摩尔的范围内。

[0129] <金属层>

[0130] 在本发明膜中,金属层主要能作为阳光遮蔽层等起作用。

[0131] 作为上述金属,具体而言,例如可例示出银、金、铂、铜、铝、铬、钛、锌、锡、镍、钴、铌、钽、钨、锆、铅、钯、铟等的金属、这些金属的合金等。可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0132] 作为上述金属,从层叠时的可见光透过性、热射线反射性、导电性等优异等观点考虑,优选为银或银合金。从提高对热、光、水蒸气等环境的耐久性等观点考虑,更优选为以银为主要成分、并包含铜、铋、金、钯、铂、钛等金属元素中的至少一种的银合金。进一步优选为含铜的银合金 (Ag-Cu 系合金)、含铋的银合金 (Ag-Bi 系合金),含钛的银合金 (Ag-Ti 系合金) 等。这是由于具有银的扩散抑制效果大、在成本上有利等优点。

[0133] 在使用含铜的银合金的情况下,除银、铜以外,例如如果在不会对银的凝集・扩散抑制效果产生不良影响的范围内,则可以含有其他元素、不可避免的杂质。

[0134] 作为上述其他元素,具体而言,例如可例示出 Mg、Pd、Pt、Au、Zn、Al、Ga、In、Sn、Sb、Li、Cd、Hg、As 等可固溶于 Ag 的元素;Be、Ru、Rh、Os、Ir、Bi、Ge、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Si、Tl、Pb 等可在 Ag-Cu 系合金中作为单相析出的元素;Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ti、Zr、Hf、Na、Ca、Sr、Ba、Sc、Pr、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、S、Se、Te 等可析出与 Ag 的金属间化合物的元素等。可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0135] 在使用含铜的银合金的情况下,从获得添加效果的观点考虑,铜的含量的下限值优选为 1 原子% 以上,更优选为 2 原子% 以上,进一步优选为 3 原子% 以上。另一方面,从变得易于确保高透明性、易于制作溅射靶等制造性等观点考虑,铜的含量的上限值优选为 20 原子% 以下,更优选为 10 原子% 以下,进一步优选为 5 原子% 以下。

[0136] 另外,在使用含铋的银合金的情况下,除银、铋以外,例如如果在不会对银的凝集・扩散抑制效果产生不良影响的范围内,则可以含有其他元素、不可避免的杂质。

[0137] 作为上述其他元素,具体而言,例如可例示出 Mg、Pd、Pt、Au、Zn、Al、Ga、In、Sn、Sb、Li、Cd、Hg、As 等可固溶于 Ag 的元素;Be、Ru、Rh、Os、Ir、Cu、Ge、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Si、Tl、Pb 等可在 Ag-Bi 系合金中作为单相析出的元素;Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ti、Zr、Hf、Na、Ca、Sr、Ba、Sc、Pr、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、S、Se、Te 等可析出与 Ag 的金属间化合物的元素等。可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0138] 在使用含铋的银合金时,从获得添加效果的观点考虑,铋的含量的下限值优选为

0.01 原子%以上,更优选为 0.05 原子%以上,进一步优选为 0.1 原子%以上。另一方面,从易于制作溅射靶等制造性等观点考虑,铋的含量的上限值优选为 5 原子%以下,更优选为 2 原子%以下,进一步优选为 1 原子%以下。

[0139] 另外,在使用含钛的银合金的情况下,除银、钛以外,例如如果在不会对银的凝集·扩散抑制效果产生不良影响的范围内,则可以含有其他元素、不可避免的杂质。

[0140] 作为上述其他元素,具体而言,例如可例示出 Mg、Pd、Pt、Au、Zn、Al、Ga、In、Sn、Sb、Li、Cd、Hg、As 等可固溶于 Ag 的元素;Be、Ru、Rh、Os、Ir、Cu、Ge、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Si、Tl、Pb、Bi 等可在 Ag-Ti 系合金中作为单相析出的元素;Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Zr、Hf、Na、Ca、Sr、Ba、Sc、Pr、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、S、Se、Te 等可析出与 Ag 的金属间化合物的元素等。可以含有这些当中的一种或两种以上。

[0141] 在使用含铋的银合金时,从获得添加效果的观点考虑,钛的含量的下限值优选为 0.01 原子%以上,更优选为 0.05 原子%以上,进一步优选为 0.1 原子%以上。另一方面,从在形成膜时变得易于得到完全固溶体等观点考虑,钛的含量的上限值优选为 2 原子%以下,更优选为 1.75 原子%以下,进一步优选为 1.5 原子%以下。

[0142] 此外,上述铜、铋、钛等次要元素的比例可以使用 ICP 分析法来测定。另外,构成上述金属层的金属(包括合金)可以是部分氧化了的。

[0143] 从稳定性、热射线反射性等观点考虑,金属层的膜厚的下限值优选为 3nm 以上,更优选为 5nm 以上,进一步优选为 7nm 以上。另一方面,从可见光的透明性、经济性等观点考虑,金属层的膜厚的上限值优选为 30nm 以下,更优选为 20nm 以下,进一步优选为 15nm 以下。

[0144] 在此,作为形成金属层的方法,具体而言,例如可例示出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、MBE 法(Molecular Beam Epitaxy,分子束外延法)、激光烧蚀等物理气相沉积法(PVD, Physical Vapor Deposition),热 CVD 法、等离子 CVD 法等化学气相沉积法(CVD, Chemical Vapor Deposition)等的气相法等。金属层可以使用这些当中的任意一种方法来形成,或者也可以使用两种以上的方法来形成。

[0145] 在这些方法中,从能得到致密的膜质、膜厚控制较容易等观点考虑,优选地,可以适宜地使用 DC 磁控溅射法、RF 磁控溅射法等溅射法。

[0146] 此外,金属层可以接受后述的后氧化等,在无损金属层的功能的范围内被氧化。

[0147] <阻挡层>

[0148] 在本发明膜中,阻挡层主要具有抑制构成金属层的元素向金属氧化物层中扩散的阻挡性功能。另外,通过夹置在金属氧化物层与金属层之间,还能有助于提高两者的密合性。

[0149] 此外,阻挡层只要能够抑制上述扩散,则可以有浮岛状等不连续的部分。

[0150] 作为构成阻挡层的金属氧化物,具体而言,例如可例示出钛的氧化物、锌的氧化物、铟的氧化物、锡的氧化物、铟与锡的氧化物、镁的氧化物、铝的氧化物、锆的氧化物、铌的氧化物、铈的氧化物等。可以含有这些当中的一种或两种以上。另外,这些金属氧化物可以是由两种以上的金属氧化物复合而成的复氧化物。此外,阻挡层除上述金属氧化物以外还可以含有不可避免的杂质等。

[0151] 在此,作为阻挡层,从抑制构成金属层的金属扩散的效果优异、密合性优异等观点

考虑,可以主要由金属氧化物层中含有的金属的氧化物构成。

[0152] 更具体而言,例如,在选择  $TiO_2$  层作为金属氧化物层的情况下,阻挡层可以为主要由作为  $TiO_2$  层中含有的金属的 Ti 的氧化物构成的钛氧化物层。

[0153] 另外,在阻挡层为钛氧化物层的情况下,该阻挡层可以是从一开始就作为钛氧化物形成的薄膜层,也可以是对金属 Ti 层进行后氧化而形成的薄膜层或者对部分氧化的钛氧化物层进行后氧化而形成的薄膜层等。

[0154] 阻挡层与金属氧化物层同样,主要由金属氧化物构成,但膜厚设定得比金属氧化物层薄。这是由于,构成金属层的金属的扩散以原子级发生,因此增厚至充分确保折射率所需的膜厚的必要性低。另外,通过较薄地形成,相应地,成膜成本变便宜,还能够有助于降低本发明膜的制造成本。

[0155] 从变得易于确保阻挡性等观点考虑,阻挡层的膜厚的下限值优选为 1nm 以上,更优选为 1.5nm 以上,进一步优选为 2nm 以上。另一方面,从经济性等观点考虑,阻挡层的膜厚的上限值优选为 15nm 以下,更优选为 10nm 以下,进一步优选为 8nm 以下。

[0156] 在阻挡层主要由钛氧化物构成的情况下,从阻挡性等观点考虑,钛氧化物中的钛与氧的原子摩尔比 Ti/O 的下限值优选为 1.0/4.0 以上,更优选为 1.0/3.8 以上,进一步优选为 1.0/3.5 以上,进一步更优选为 1.0/3.0 以上,最优选为 1.0/2.8 以上。

[0157] 在阻挡层主要由钛氧化物构成的情况下,从可见光的透明性等观点考虑,钛氧化物中的钛与氧的原子摩尔比 Ti/O 的上限值优选为 1.0/0.5 以下,更优选为 1.0/0.7 以下,进一步优选为 1.0/1.0 以下,进一步更优选为 1.0/1.2 以下,最优选为 1.0/1.5 以下。

[0158] 上述 Ti/O 比可以由该层的组成算出。作为该层的组成分析方法,从可以较正确地分析极薄的薄膜层的组成的观点考虑,可以适宜地使用能量分散型荧光 X 射线分析 (EDX)。

[0159] 如要说明具体的组成分析方法,则:首先,使用超薄切片法(超薄切片机, microtome)等制作层叠结构的截面方向的厚度为 100nm 以下的试验片,所述层叠结构包括作为分析对象的该层。接着,通过透射型电子显微镜 (TEM, Transmission Electron Microscope) 从截面方向确认层叠结构和该层的位置。接着,从 EDX 装置的电子枪发射电子射线,入射至作为分析对象的该层的膜厚中央部附近。从试验片表面入射的电子进入至一定深度,产生各种电子射线、X 射线。通过对此时的特性 X 射线进行检测并分析,可以进行该层的构成元素分析。

[0160] 在本发明膜中,从能形成致密的膜、能以均一的膜厚形成数 nm ~ 数十 nm 左右的薄膜层等观点考虑,阻挡层可以适宜地利用气相法。

[0161] 作为上述气相法,具体而言,例如可例示出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、MBE 法、激光烧蚀等物理气相沉积法 (PVD),热 CVD 法、等离子 CVD 法等化学气相沉积法 (CVD) 等。作为上述气相法,从与真空蒸镀法等相比膜界面的密合性优异、膜厚控制容易等观点考虑,可以适宜地使用 DC 磁控溅射法、RF 磁控溅射法等溅射法。

[0162] 此外,能包括在上述层叠结构中的各阻挡层可以利用这些气相法中的任意一种方法来形成,或者也可以利用两种以上的方法来形成。

[0163] 另外,上述阻挡层可以利用上述的气相法从一开始就作为金属氧化物层成膜,或者也可以先成膜金属层、部分氧化的金属氧化物层之后事后将其氧化来形成。此外,部分氧化的金属氧化物层是指有进一步氧化的余地的金属氧化物层。

[0164] 在从一开始就作为金属氧化物层成膜的情况下,具体而言,例如,在作为溅射气体的氩、氖等惰性气体中进一步混合作为反应性气体的含氧气的气体,边使金属与氧气反应边形成薄膜即可(反应性溅射法)。在使用反应性溅射法来得到例如具有上述Ti/O比的钛氧化物层的情况下,气氛中的氧气浓度(含氧气的气体相对于惰性气体的体积比例)考虑上述的膜厚范围来适当选择最适的比例即可。

[0165] 另一方面,在成膜金属层、部分氧化的金属氧化物层之后事后对其进行后氧化的情况下,具体而言,在透明高分子膜上形成上述的层叠结构之后,使层叠结构中的金属层、部分氧化的金属氧化物层进行后氧化等即可。此外,金属层的成膜使用溅射法等即可,部分氧化的金属氧化物层的成膜使用上述的反应性溅射法等即可。

[0166] 另外,作为后氧化手法,可例示出加热处理、加压处理、化学处理、自然氧化等。在这些后氧化手法中,从能够较简单且确实地进行后氧化等观点考虑,优选加热处理。作为上述加热处理,例如可例示出:使具有上述的层叠结构的透明高分子膜存在于加热炉等的加热气氛中的方法,在温水中浸渍的方法,微波加热的方法,对层叠结构中的金属层、部分氧化的金属氧化物层等通电加热的方法,等等。可以组合这些当中的一种或者两种以上来进行。

[0167] 作为上述加热处理时的加热条件,具体而言,例如在使其存在于优选为30℃~60℃、更优选为32℃~57℃、进一步优选为35℃~55℃的加热温度、加热气氛中的情况下,从优选为5天以上、更优选为10天以上、进一步优选为15天以上的加热时间中选择即可。这是由于,如果在上述加热条件的范围内,则后氧化效果、透明高分子膜的热变形·融合抑制等良好。

[0168] 另外,上述加热处理时的加热气氛优选大气中、高氧气氛中、高湿度气氛中等存在氧气、水分的气氛。从制造性、低成本化等观点考虑,特别优选为大气中。

[0169] 在层叠结构中包括上述的后氧化薄膜的情况下,在后氧化时,金属氧化物层中含有的水分、氧气被消耗,因此即使被太阳光照射,金属氧化物层也不易进行化学反应。具体而言,例如在金属氧化物层是通过溶胶-凝胶法形成的情况下,在后氧化时,金属氧化物层中含有的水分、氧气被消耗,因此残留在金属氧化物层中的基于溶胶-凝胶法的起始原料(金属醇盐等)与水分(吸附水等)·氧气等变得不易因太阳光而进行溶胶凝胶固化反应。因此,变得可以缓和因固化收缩等体积变化而产生的内部应力、易于抑制层叠结构的界面剥离等、等等,变得易于提高对太阳光的耐久性。

[0170] 上述的本发明膜优选可见光透射率为60%以上。这是由于,作为贴附于大厦、住宅等建筑物的窗玻璃、汽车等车辆的窗玻璃等的膜等是有用的。上述可见光透射率优选为65%以上,更优选为70%以上。

[0171] 本发明膜可以适宜地用于透过频率100MHz以上的电波。作为具体的电波,可例示出ETC的电波(5.8GHz)、手机的电波(800MHz~2.2GHz)等。

[0172] 2. 本发明制造方法

[0173] 本发明制造方法为能够适宜地制造上述的本发明膜的方法。

[0174] 2.1 第1制造方法

[0175] 第1制造方法具有层叠工序和沟部形成工序。

[0176] 层叠工序是在透明高分子膜的至少一面形成由含有有机成分的金属氧化物层与

金属层层叠而成的层叠结构的工序。层叠工序根据上述的层叠结构的构成而不同,但基本上可以通过以最适于形成各层的方法将各层依次堆叠来形成。此外,在通过后氧化方法来形成阻挡层的情况下,以包括后氧化前的层的形式将各层依次堆叠,然后,通过后氧化来转换成阻挡层即可。

[0177] 在上述层叠工序中,可以适宜地使用在单面或双面具有易粘结层的透明高分子膜。该情况下,层叠结构优选形成在易粘结层面上。这是由于,可以在层叠结构形成时产生龟裂,因而变得易于确保膜的表面电阻值。

[0178] 沟部形成工序是在层叠工序中所形成的层叠结构中形成宽度  $30 \mu\text{m}$  以下的沟部以使得整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上的工序。

[0179] 作为沟部的形成方法,例如可例示出:(1) 对层叠工序中所形成的层叠结构中施加应力而产生龟裂的方法;(2) 对层叠结构的表面进行激光加工的方法;(3) 拉伸形成有层叠结构的膜来产生龟裂的方法;等等。

[0180] (1) 的情况下,例如,在层叠结构中的金属氧化物层含有基于溶胶-凝胶法的起始原料等的残留部分等作为有机成分时,可以采用使该有机成分反应、并通过在该反应过程中层叠结构中所产生的应力来产生龟裂的方法等。

[0181] 更具体而言,例如可以在包含氧气( $O_2$ )、臭氧( $O_3$ )、水分等的气氛下从层叠结构的表面施加紫外线、电子射线、热等能量,从而使该有机成分反应、并通过在该反应过程中层叠结构中所产生的应力来产生龟裂。

[0182] 上述沟部形成工序可以进行一次或两次以上。即,可以多次进行上述沟部形成工序以使得膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。另外,从促进上述反应的观点考虑,优选在加热下形成上述龟裂。

[0183] 在上述(1)的方法中,在通过龟裂来形成沟部的情况下,上述层叠结构的最表面优选为含有基于溶胶-凝胶法的起始原料的残留部分作为有机成分的金属氧化物层。这是由于,最表层所含的残留部分的溶胶-凝胶反应易于进行,易于通过固化收缩诱发金属氧化物层的龟裂、并以该龟裂为基点在层叠结构中传播龟裂。

[0184] 上述(2)的方法中的激光加工的加工条件只要能够形成  $30 \mu\text{m}$  以下的沟部,则没有特别限定。作为所使用的激光波长,例如可例示出  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  的范围等。

[0185] 上述(3)的方法中的膜的拉伸可以是单轴拉伸、双轴拉伸中的任意一种。在沟部的形成通过膜的拉伸来进行的情况下,能够较简单地将不易看见的龟裂导入到层叠结构中,能够确保规定的表面电阻值。尤其,在上述拉伸为双轴拉伸的情况下,易于形成无方向性的龟裂。因此,不易出现表面电阻的方向性,可得到表面电阻的均一性优异的透明层叠膜。

[0186] 从确保表面电阻等观点考虑,拉伸时的拉伸率的下限优选为 0.5% 以上,更优选为 1% 以上,进一步优选为 2% 以上。另一方面,从确保膜的平面度、耐热性、光学特性等观点考虑,拉伸时的拉伸率的上限优选为 50% 以下,更优选为 40% 以下,进一步优选为 30% 以下。

[0187] 另外,在进行上述的后氧化的情况下,上述后氧化可以在上述沟部形成前、沟部形成后的任意情况下进行。

[0188] 2.2 第 2 制造方法

[0189] 第 2 制造方法具有层叠工序,而在不具有沟部形成工序这一点上与第 1 制造方法

大为不同。

[0190] 即,第2制造方法中的层叠工序是预备在至少一面具有易粘结层的透明高分子膜、在至少一面的上述易粘结层面上形成由含有有机成分的金属氧化物层与金属层层叠而成的层叠结构的工序。

[0191] 如果在易粘结层上形成层叠结构,则在层叠结构形成时可见到构成层叠结构的层变得易于出现龟裂的现象。详细机理尚不清楚,推想可能是由于:通过由于层叠结构的形成所引起的易粘结层的收缩而产生的应力、向由易粘结层中大多包含的二氧化硅颗粒等分散颗粒形成的突起部的应力集中、易粘结层的表面粗糙度等而促进龟裂产生。不论为哪一种机理,由于只要使用在层叠结构形成时产生的龟裂作为沟部,即能够在层叠工序中将构成层叠结构的金属层的连续性切断,因此可以省略沟部形成工序。

[0192] 在上述层叠工序中,预备的透明高分子膜优选在双面形成有易粘结层。这是由于,如果在与层叠结构的形成面相反侧的膜面也存在易粘结层,则具有膜的卷取·卷出变得容易等优点。

### [0193] 实施例

[0194] 以下使用实施例和比较例来详细说明本发明。

#### [0195] 1. 预备实验

[0196] 预备表面电阻值不同的4种透明层叠膜和2种ITO膜。对于这6种膜,使用涡流计(DELCOM公司制造)测定表面电阻值。另外,使用电磁波屏蔽性电磁屏蔽特性试验机(Anritsu Corporation制造,“MA8602B”)和频谱分析仪(Anritsu Corporation制造,“MS2661C”),根据社团法人关西电子工业振兴中心(KEC, Electronic Industry Development Center)法,测定频率1GHz下的透过衰减量(屏蔽性能)。图1示出表面电阻值( $\Omega/\square$ )与透过衰减量(dB)的关系。

[0197] 根据图1,可以说,要想得到使电波能量的1/5以上通过所需的透过衰减量7dB以下,膜整体的表面电阻值需要为150( $\Omega/\square$ )以上。可知,如果表面电阻值小于150( $\Omega/\square$ ),则透过衰减量增加,无法获得实用上所需的电波透过性。

#### [0198] 2. 实验 1

##### [0199] 2.1 透明层叠膜(无沟部)的制作

[0200] 制作大致具有以下的3层层叠结构、7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。

[0201] 即,具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)具有如下的层叠结构:在PET膜的与易粘结层面侧相反的面(PET面)上依次层叠有基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第1层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第2层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第3层),。

[0202] 另一方面,具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)具有如下的层叠结构:在PET膜的与易粘结层面侧相反的面(PET面)上依次层叠有基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第1层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第2层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第3层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第4层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第5层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第6层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第7层)。

[0203] 此外,上述对金属 Ti 层进行后氧化而形成的层相当于阻挡层。阻挡层作为附带于合金层的薄膜层,包括在合金层中来计算层叠数。另外,上述后氧化具体为热氧化。

[0204] 以下示出上述透明层叠膜(无沟部)的具体制作步骤。

[0205] (涂布液的制备)

[0206] 首先,制备基于溶胶-凝胶法的  $TiO_2$  层的形成所使用的涂布液。即,将作为钛醇盐的四正丁氧基钛四聚体(日本曹达(株)制造,“B4”)和作为用于形成紫外线吸收性螯合物的添加剂的乙酰丙酮、与正丁醇和异丙醇的混合溶剂配合,使用搅拌机将其混合 10 分钟,由此制备涂布液。此时,四正丁氧基钛四聚体 / 乙酰丙酮 / 正丁醇 / 异丙醇的配比分别是 6.75 质量% / 3.38 质量% / 59.87 质量% / 30.00 质量%。

[0207] (各层的层叠)

[0208] 作为透明高分子膜,使用单面形成有易粘结层的、厚度  $50\mu m$  的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(东洋纺织(株)制造,“COSMOSHINE(注册商标)A4100”)(以下称为“PET 膜”),在该 PET 膜的与易粘结层面侧相反的面(PET 面)侧按照以下步骤成膜  $TiO_2$  层,作为第 1 层。

[0209] 即,在 PET 膜的 PET 面侧,使用微照相凹版涂布机分别用规定的凹槽容积的凹印辊(gravure roll)连续涂布上述涂布液。接着,使用在线(inline)的干燥炉将涂布膜在  $100^{\circ}C$  下干燥 80 秒钟,形成  $TiO_2$  层的前体层。接着,使用在线的紫外线照射机[高压汞灯( $160W/cm$ )],以与上述涂布时相同的线速度对上述前体层连续照射紫外线 1.5 秒钟。由此,在 PET 膜上成膜通过在溶胶凝胶固化时使用紫外线能量的溶胶-凝胶法(以下有时简记为“(溶胶凝胶+UV)”)而形成的  $TiO_2$  层(第 1 层)。

[0210] 接着,在第 1 层上形成构成第 2 层的各薄膜。

[0211] 即,使用 DC 磁控溅射装置在第 1 层的  $TiO_2$  层上通过溅射成膜下侧的金属 Ti 层。接着,在该下侧的金属 Ti 层上通过溅射成膜 Ag-Cu 合金层。接着,在该 Ag-Cu 合金薄膜上通过溅射成膜上侧的金属 Ti 层。

[0212] 此时,上侧和下侧的金属 Ti 层的成膜条件为:Ti 靶(纯度 4N),真空到达压力: $5\times10^{-6}$ (托),惰性气体:Ar,气体压力: $2.5\times10^{-3}$ (托),输入功率:1.5(kW),成膜时间:1.1 秒钟。

[0213] 另外,Ag-Cu 合金薄膜的成膜条件为:Ag-Cu 合金靶(Cu 含量:4 原子%),真空到达压力: $5\times10^{-6}$ (托),惰性气体:Ar,气体压力: $2.5\times10^{-3}$ (托),输入功率:1.5(kW),成膜时间:1.1 秒钟。

[0214] 接着,作为第 3 层,在第 2 层上成膜基于(溶胶凝胶+UV)的  $TiO_2$  层。在此,通过进行 2 次根据第 1 层的成膜步骤来形成规定的膜厚。

[0215] 此后,将经上述层叠工序得到的透明层叠膜在加热炉内在  $40^{\circ}C$  下加热处理 300 小时,由此对层叠结构中包括的金属 Ti 层 / Ag-Cu 合金层 / 金属 Ti 层(第 2 层)进行后氧化。

[0216] 由此,制作具有 3 层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。

[0217] 另外,在制作上述具有 3 层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)的过程中,在层叠至第 3 层之后(第 3 层形成后未进行后氧化),继续进行以下步骤,制作具有 7 层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。即,作为第 4 层,在第 3 层上形成构成第 4 层的各薄膜。在此,进行根据第 2 层的成膜步骤。

[0218] 其中,在 Ag-Cu 合金薄膜的成膜时,通过将上述的成膜条件变更如下来使膜厚变化:Ag-Cu 合金靶 (Cu 含量:4 原子%), 真空到达压力: $5 \times 10^{-6}$ (托), 惰性气体:Ar, 气体压力: $2.5 \times 10^{-3}$ (托), 输入功率:1.8(kW), 成膜时间:1.1 秒钟。

[0219] 接着,作为第 5 层,在第 4 层上成膜与第 3 层为同样构成的基于(溶胶凝胶+UV)的 TiO<sub>2</sub> 层。

[0220] 接着,作为第 6 层,在第 5 层上成膜与第 2 层为同样构成的各薄膜。

[0221] 接着,作为第 7 层,在第 6 层上成膜基于(溶胶凝胶+UV)的 TiO<sub>2</sub> 层。在此,通过进行 1 次根据第 1 层的成膜步骤来形成规定的膜厚。

[0222] 此后,将经由上述层叠工序得到的透明层叠膜在加热炉内在 40℃下加热处理 300 小时,由此对层叠结构中包括的金属 Ti 层 /Ag-Cu 合金层 / 金属 Ti 层(第 2、4、6 层)进行后氧化。

[0223] 由此,制作具有 7 层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。

[0224] 此外,通过 FilmTek3000(Scientific Computing International 公司制造)测定 TiO<sub>2</sub> 层的折射率(测定波长为 633nm)。

[0225] 另外,通过 X 射线光电子能谱法(XPS)测定 TiO<sub>2</sub> 层中含有的有机成分的含量。

[0226] 另外,对于将金属 Ti 层后氧化而形成的钛氧化物薄膜进行 EDX 分析,如下求出 Ti/O 比。

[0227] 即,通过超薄切片机(LKB(株)制造,“ウルトローム V2088”)切出透明层叠膜,制作层叠结构的截面方向的厚度为 100nm 以下的试验片,所述层叠结构包括作为分析对象的钛氧化物层(阻挡层)。通过场发射型电子显微镜(HRTEM)(日本电子(株)制造,“JEM2001F”)确认所制作的试验片的截面。并且,使用 EDX 装置(分辨率 133eV 以下)(日本电子(株)制造,“JED-2300T”),由该装置的电子枪发射电子射线,使其入射到作为分析对象的钛氧化物层(阻挡层)的膜厚中央部附近,检测并分析所产生的特性 X 射线,由此进行钛氧化物层(阻挡层)的构成元素分析。

[0228] 另外,如下求出合金薄膜中的次要元素 Cu 的含量。即,在各成膜条件下另外制作玻璃基板上形成有 Ag-Cu 合金层的试验片,将该试验片浸渍在 6% HNO<sub>3</sub> 溶液中进行 20 分钟基于超声波的溶出,然后使用所得试样液通过 ICP 分析法的浓缩法进行测定。

[0229] 另外,通过基于上述场发射型电子显微镜(HRTEM)(日本电子(株)制造,“JEM2001F”)的试验片的截面观察来测定各层的膜厚。

[0230] 表 1 示出具有 3 层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)的详细的层构成,表 2 示出具有 7 层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)的详细的层构成。

[0231] [表 1]

[0232]

|                   |     |                     | 实施例1,3,5,6               | 比较例1,3,5            |
|-------------------|-----|---------------------|--------------------------|---------------------|
| 薄膜层的构成<br>(沟部形成前) | 第1层 | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                        | TiO <sub>2</sub>    |
|                   |     | 膜厚 (nm)             | 22                       | 22                  |
|                   |     | 折射率                 | 1.85                     | 1.85                |
|                   |     | 有机成分的含量 (%)         | 15                       | 15                  |
|                   | 第2层 | 阻挡层                 | 后氧化                      | 钛氧化物                |
|                   |     | 膜厚 (nm)             | 2                        | 2                   |
|                   |     | Ti/O比               | —<br>1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                   |     | 金属层                 | —                        | Ag-Cu               |
|                   |     | 膜厚 (nm)             | 9                        | 9                   |
|                   | 第3层 | 次要元素的含量 (原子%)       | Cu: 4                    | Cu: 4               |
|                   |     | 阻挡层                 | 后氧化                      | 钛氧化物                |
|                   |     | 膜厚 (nm)             | 2                        | 2                   |
|                   |     | Ti/O比               | —<br>1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                   | 第4层 | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                        | TiO <sub>2</sub>    |
|                   |     | 膜厚 (nm)             | 34                       | 34                  |
|                   |     | 折射率                 | 1.85                     | 1.85                |
|                   |     | 有机成分的含量 (%)         | 15                       | 15                  |

- [0233] (\*) 层叠顺序从膜侧计算。  
 [0234] (\*) 阻挡层作为附带于金属层的薄膜层，  
 [0235] 包括在金属层中来计算层叠数。  
 [0236] (\*) 膜厚为物理膜厚。  
 [0237] [表 2]

[0238]

|                   |                     | 实施例2,4,7,8          |                     | 比较例2,4,6            |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 薄膜层的构成<br>(形成沟部前) | 第1层                 | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                   | TiO <sub>2</sub>    |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 22                  | 22                  |
|                   | 折射率                 | —                   | 1.85                | 1.85                |
|                   | 有机成分的含量             | (%)                 | 15                  | 15                  |
|                   | 阻挡层                 | 后氧化                 | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 2                   | 2                   |
|                   | Ti/O比               | —                   | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                   | 金属层                 | —                   | Ag-Cu               | Ag-Cu               |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 9                   | 9                   |
|                   | 次要元素的含量             | (原子%)               | Cu: 4               | Cu: 4               |
| 薄膜层的构成<br>(形成沟部前) | 第2和6层               | 阻挡层                 | 后氧化                 | 钛氧化物                |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 2                   | 2                   |
|                   | Ti/O比               | —                   | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                   | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                   | TiO <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub>    |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 68                  | 68                  |
|                   | 折射率                 | —                   | 1.85                | 1.85                |
|                   | 有机成分的含量             | (%)                 | 15                  | 15                  |
|                   | 阻挡层                 | 后氧化                 | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 2                   | 2                   |
|                   | Ti/O比               | —                   | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
| 薄膜层的构成<br>(形成沟部前) | 第3和5层               | 金属层                 | —                   | Ag-Cu               |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 11                  | 11                  |
|                   | 次要元素的含量             | (原子%)               | Cu: 4               | Cu: 4               |
|                   | 阻挡层                 | 后氧化                 | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 2                   | 2                   |
|                   | Ti/O比               | —                   | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                   | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                   | TiO <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub>    |
|                   | 膜厚                  | (nm)                | 34                  | 34                  |
|                   | 折射率                 | —                   | 1.85                | 1.85                |
|                   | 有机成分的含量             | (%)                 | 15                  | 15                  |

[0239] (\*) 层叠顺序从膜侧计算。

[0240] (\*) 阻挡层作为附带于金属层的薄膜层，

[0241] 包括在金属层中来计算层叠数。

[0242] (\*) 膜厚为物理膜厚。

[0243] 2.2 透明层叠膜（有沟部）的制作

[0244] (1) 具有基于龟裂的沟部（臭氧灰化）的透明层叠膜

[0245] 预备上述制作的具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)、具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。

[0246] 接着,使用表面处理装置(Surf Clean制造,“臭氧灰化装置”),在氧气( $O_2$ )与臭氧( $O_3$ )的混合气体中对透明层叠膜(无沟部)的层叠结构表面进行臭氧灰化。

[0247] 此时,使供给的氧气( $O_2$ )的流量为3L/分钟、臭氧( $O_3$ )浓度为50ppm。另外,表面处理装置的工作台速度为0.3m/分钟。另外,为了促进 $TiO_2$ 层(尤其是最表层)中含有的基于溶胶-凝胶法的起始原料的残留部分进行溶胶-凝胶反应而进行加热。加热使用表面处理装置所具备的红外线加热器来进行(加热器设定温度:160℃)。

[0248] 将使用具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行了5次上述臭氧灰化处理而得到的材料作为实施例1的透明层叠膜。将使用具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行了5次上述臭氧灰化处理而得到的材料作为实施例2的透明层叠膜。

[0249] 另一方面,将具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)作为比较例1的透明层叠膜。将具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)作为比较例2的透明层叠膜。将使用具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行了3次上述臭氧灰化处理而得到的材料作为比较例3的透明层叠膜。将使用具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行了3次上述臭氧灰化处理而得到的材料作为比较例4的透明层叠膜。

[0250] (2) 具有基于激光加工的沟部的透明层叠膜

[0251] 预备上述制作的具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)、具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。

[0252] 接着,使用激光加工装置(武井电机工业(株)制造,波长 $\lambda = 532nm$ ,LD激发Nd:YVO<sub>4</sub>激光器)对透明层叠膜(无沟部)的层叠结构表面进行激光加工。图2示出所形成的激光加工形状。图2为从层叠结构表面侧观察透明层叠膜F的图,(a)示出沟宽度W=10μm、沟间距(Pitch)P=2mm的狭缝状的沟部,(b)示出沟宽度W=10μm、沟间距P=2mm的格子状的沟部。另外,在任一加工形状的情况下,激光加工条件均为:功率0.1W,频率40kHz,加工速度200mm/秒钟。

[0253] 将使用具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)以使表面电阻值为150Ω/□以上的方式在层叠结构中形成了格子状的沟部而得到的材料作为实施例3的透明层叠膜。将使用具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)以使表面电阻值为150Ω/□以上的方式在层叠结构中形成了格子状的沟部而得到的材料作为实施例4的透明层叠膜。

[0254] 另一方面,将使用具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)以使表面电阻值为150Ω/□以上的方式在层叠结构中形成了狭缝状的沟部而得到的材料作为比较例5的透明层叠膜。将使用具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)以使表面电阻值为150Ω/□以上的方式在层叠结构中形成了狭缝状的沟部而得到的材料作为比较例6的透明层叠膜。

[0255] (3) 具有基于龟裂的沟部(拉伸)的透明层叠膜

[0256] 预备上述制作的具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)、具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)。此外,所预备的透明层叠膜的尺寸为:长度200mm、宽度200mm。

[0257] 接着,使用单轴拉伸装置(ORIENTEC制造,“STA-1225”)对各样品进行单轴拉伸而导入作为沟部的龟裂。另外,使用双轴拉伸装置(岛津制作所制造,“2AT-500”)对各样品进行双轴拉伸而导入作为沟部的龟裂。

[0258] 此时,单轴拉伸的条件为:拉伸方向:长边方向,拉伸率:15%。另外,双轴拉伸的条件为:拉伸方向:长边方向和宽度方向,拉伸率:均为3%。

[0259] 将使用具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行上述单轴拉伸而得到的材料作为实施例5的透明层叠膜。将使用具有3层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行上述双轴拉伸而得到的材料作为实施例6的透明层叠膜。将使用具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行上述单轴拉伸而得到的材料作为实施例7的透明层叠膜。将使用具有7层层叠结构的透明层叠膜(无沟部)进行上述双轴拉伸而得到的材料作为实施例8的透明层叠膜。

[0260] 3. 实验2

[0261] 3.1 透明层叠膜(有沟部)的制作

[0262] 在实验1的透明层叠膜(无沟部)的制作中,作为透明高分子膜预备在双面形成有易粘结层的厚度38μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(东洋纺织(株)制造,“COSMOSHINE(注册商标)A4300”)(PET膜),在该PET膜的单面的易粘结层面侧成膜3层层叠结构、7层层叠结构的薄膜层,除此以外同样进行,制作大致具有以下的3层层叠结构的透明层叠膜(有沟部)(实施例9)、具有7层层叠结构的透明层叠膜(有沟部)(实施例10)。

[0263] 即,具有3层层叠结构的透明层叠膜(有沟部)(实施例9)具有如下的层叠结构:在PET膜的易粘结层面上依次层叠有基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第1层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第2层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第3层)。

[0264] 另一方面,具有7层层叠结构的透明层叠膜(有沟部)(实施例10)具有如下的层叠结构:在PET膜的易粘结层面上依次层叠有基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第1层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第2层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第3层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第4层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第5层)|对金属Ti层/Ag-Cu合金层/金属Ti层进行后氧化而形成的层(第6层)|基于溶胶-凝胶法和UV照射的TiO<sub>2</sub>层(第7层)。

[0265] 此外,上述对金属Ti层进行后氧化而形成的层相当于阻挡层。阻挡层作为附带于合金层的薄膜层,包括在合金层中来计算层叠数。另外,上述后氧化具体为热氧化。

[0266] 此处的透明层叠膜(有沟部)的制作与实验1的透明层叠膜(无沟部)的制作相比,在PET膜的易粘结层面上成膜层叠结构这一点上大为不同。如果在易粘结层上形成层叠结构,则在层叠结构形成时构成层叠结构的金属层会出现龟裂。因此,通过使用该龟裂作为沟部,无需经过实验1中进行的沟部形成工序即可以将构成层叠结构的金属层的连续性切断,可以增大表面电阻值。

[0267] 3.2 透明层叠膜(无沟部)的制作

[0268] 在实验1的透明层叠膜(无沟部)的制作中,作为透明高分子膜预备在单面形成有易粘结层的厚度38μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(东洋纺织(株)制造,“COSMOSHINE(注册商标)A4100”)(PET膜),在该PET膜的与易粘结层面侧相反的面(PET面)侧成膜3层层叠结构、7层层叠结构的薄膜层,除此以外同样进行,制作大致具有以下的

具有 3 层层叠结构的透明层叠膜（无沟部）（比较例 7）、具有 7 层层叠结构的透明层叠膜（无沟部）（比较例 8）。

[0269] 即，具有 3 层层叠结构的透明层叠膜（无沟部）（比较例 7）具有如下的层叠结构：在 PET 膜的与易粘结层面侧相反的面（PET 面）上依次层叠有基于溶胶 - 凝胶法和 UV 照射的 TiO<sub>2</sub> 层（第 1 层）| 对金属 Ti 层 /Ag-Cu 合金层 / 金属 Ti 层进行后氧化而形成的层（第 2 层）| 基于溶胶 - 凝胶法和 UV 照射的 TiO<sub>2</sub> 层（第 3 层）。

[0270] 另一方面，具有 7 层层叠结构的透明层叠膜（无沟部）（比较例 8）具有如下的层叠结构：在 PET 膜的与易粘结层面侧相反的面（PET 面）上依次层叠有基于溶胶 - 凝胶法和 UV 照射的 TiO<sub>2</sub> 层（第 1 层）| 对金属 Ti 层 /Ag-Cu 合金层 / 金属 Ti 层进行后氧化而形成的层（第 2 层）| 基于溶胶 - 凝胶法和 UV 照射的 TiO<sub>2</sub> 层（第 3 层）| 对金属 Ti 层 /Ag-Cu 合金层 / 金属 Ti 层进行后氧化而形成的层（第 4 层）| 基于溶胶 - 凝胶法和 UV 照射的 TiO<sub>2</sub> 层（第 5 层）| 对金属 Ti 层 /Ag-Cu 合金层 / 金属 Ti 层进行后氧化而形成的层（第 6 层）| 基于溶胶 - 凝胶法和 UV 照射的 TiO<sub>2</sub> 层（第 7 层）。

[0271] 此外，上述对金属 Ti 层进行后氧化而形成的层相当于阻挡层。阻挡层作为附带于合金层的薄膜层，包括在合金层中来计算层叠数。另外，上述后氧化具体为热氧化。

[0272] 表 3 示出具有 3 层层叠结构的透明层叠膜（有沟部、无沟部）的详细的层构成，表 4 示出具有 7 层层叠结构的透明层叠膜（有沟部、无沟部）的详细的层构成。

[0273] [ 表 3 ]

[0274]

|                         |         |                     | 实施例9                | 比较例7                |
|-------------------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 膜                       | 透明高分子膜  | —<br>( μm )         | PET                 | PET                 |
|                         | 膜厚      |                     | 38                  | 38                  |
|                         | 薄膜层的形成面 |                     | 易粘结层                | 与易粘结层相反的面 (PET面)    |
| 薄膜层的构成<br>(实施例在层叠时形成沟部) | 第1层     | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                   | TiO <sub>2</sub>    |
|                         | 膜厚      | ( nm )              | 22                  | 22                  |
|                         | 折射率     | —                   | 1.85                | 1.85                |
|                         | 有机成分的含量 | ( % )               | 15                  | 15                  |
|                         | 阻挡层     | 后氧化                 | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                         | 膜厚      | ( nm )              | 2                   | 2                   |
|                         | Ti/O比   | —                   | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                         | 第2层     | 金属层                 | —                   | Ag-Cu               |
|                         | 膜厚      | ( nm )              | 9                   | 9                   |
| 薄膜层的构成<br>(实施例在层叠时形成沟部) | 次要元素的含量 | (原子%)               | Cu: 4               | Cu: 4               |
|                         | 阻挡层     | 后氧化                 | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                         | 膜厚      | ( nm )              | 2                   | 2                   |
|                         | Ti/O比   | —                   | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                         | 第3层     | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                   | TiO <sub>2</sub>    |
| 薄膜层的构成<br>(实施例在层叠时形成沟部) | 膜厚      | ( nm )              | 34                  | 34                  |
|                         | 折射率     | —                   | 1.85                | 1.85                |
|                         | 有机成分的含量 | ( % )               | 15                  | 15                  |
|                         | 沟部      |                     | 有(龟裂)               | 无                   |

[0275] (\*) 层叠顺序从膜侧计算。

[0276] (\*) 阻挡层作为附带于金属层的薄膜层，

[0277] 包括在金属层中来计算层叠数。

[0278] (\*) 膜厚为物理膜厚。

[0279] [表 4]

|                         |                     |                   | 实施例10               | 比较例8                |
|-------------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| 膜                       | 透明高分子膜<br>膜厚        | ( $\mu\text{m}$ ) | PET<br>38           | PET<br>38           |
|                         | 薄膜层的形成面             |                   | 易粘结层                | 与易粘结层相反的面 (PET面)    |
|                         | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                 | TiO <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub>    |
| 薄膜层的构成<br>(实施例在层叠时形成沟部) | 第1层<br>膜厚           | (nm)              | 22                  | 22                  |
|                         | 折射率                 | —                 | 1.85                | 1.85                |
|                         | 有机成分的含量             | (%)               | 15                  | 15                  |
|                         | 阻挡层                 | 后氧化               | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 2                   | 2                   |
|                         | 第2层<br>Ti/O比        | —                 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                         | 金属层                 | —                 | Ag-Cu               | Ag-Cu               |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 9                   | 9                   |
|                         | 次要元素的含量             | (原子%)             | Cu: 4               | Cu: 4               |
|                         | 阻挡层                 | 后氧化               | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 2                   | 2                   |
|                         | 第3层<br>Ti/O比        | —                 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                         | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                 | TiO <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub>    |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 68                  | 68                  |
|                         | 第5层<br>折射率          | —                 | 1.85                | 1.85                |
|                         | 有机成分的含量             | (%)               | 15                  | 15                  |
|                         | 阻挡层                 | 后氧化               | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 2                   | 2                   |
|                         | 第4层<br>Ti/O比        | —                 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                         | 金属层                 | —                 | Ag-Cu               | Ag-Cu               |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 11                  | 11                  |
|                         | 次要元素的含量             | (原子%)             | Cu: 4               | Cu: 4               |
|                         | 阻挡层                 | 后氧化               | 钛氧化物                | 钛氧化物                |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 2                   | 2                   |
|                         | 第7层<br>Ti/O比        | —                 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 | 1.0/1.8~<br>1.0/1.6 |
|                         | 金属氧化物层<br>(溶胶凝胶+UV) | —                 | TiO <sub>2</sub>    | TiO <sub>2</sub>    |
|                         | 膜厚                  | (nm)              | 34                  | 34                  |
|                         | 折射率                 | —                 | 1.85                | 1.85                |
|                         | 有机成分的含量             | (%)               | 15                  | 15                  |
| 沟部                      |                     |                   | 有(龟裂)               | 无                   |

- [0281] (\*) 层叠顺序从膜侧计算。
- [0282] (\*) 阻挡层作为附带于金属层的薄膜层，
- [0283] 包括在金属层中来计算层叠数。
- [0284] (\*) 膜厚为物理膜厚。
- [0285] 4. 透明层叠膜的评价

[0286] 4.1 光学特性

[0287] 对于所制作的各透明层叠膜测定以下光学特性。其中,测定样品使用如下得到的材料:在透明层叠膜的薄膜层叠面贴附厚度 25 μm 的丙烯酸粘合片(日东电工(株)制造,“CS9621”),将该粘合片的粘合层贴附于厚度 3mm 的浮法玻璃的单面,从而得到。另外,光学特性评价时的测定光从玻璃面侧入射。

[0288] (可见光透射率,可见光反射率)

[0289] 按照 JIS A5759,通过使用分光光度计(岛津制作所(株)制造,“UV3100”)测定波长 300 ~ 1000nm 的透射光谱、计算可见光透射率和可见光反射率来求出。

[0290] (阳光透射率)

[0291] 按照 JIS A5759,通过使用分光光度计(岛津制作所(株)制造,“UV3100”)测定波长 300 ~ 2500nm 的透射光谱、计算阳光透射率来求出。

[0292] 4.2 电波透过性

[0293] 使用电磁波屏蔽性电磁屏蔽特性试验机(Anritsu Corporation 制造,“MA8602B”)和频谱分析仪(Anritsu Corporation 制造,“MS2661C”),按照社团法人关西电子工业振兴中心(KEC) 法,测定频率 1GHz 下的透过衰减量。

[0294] 4.3 外观

[0295] 在窗玻璃上对透明层叠膜的薄膜层形成面侧进行水贴施工。从距离 30cm 的位置以目视确认是否能够看到沟部。将看不到沟部的情况评价为外观良好,将看到沟部的情况评价为外观不良。

[0296] 表 5 ~ 表 8 汇总示出对各透明层叠膜进行测定的结果。

[0297] [表 5]

[0298]

|                              |     | 3层层叠结构 |      |        | 7层层叠结构 |      |        |
|------------------------------|-----|--------|------|--------|--------|------|--------|
|                              |     | 实施例1   | 比较例1 | 比较例3   | 实施例2   | 比较例2 | 比较例4   |
| 沟部                           |     |        |      |        |        |      |        |
| 形成方法                         | —   | 臭氧灰化5次 | —    | 臭氧灰化3次 | 臭氧灰化5次 | —    | 臭氧灰化3次 |
| 形状                           | —   | 龟裂     | —    | 龟裂     | 龟裂     | —    | 龟裂     |
| 表面电阻值<br>(Ω/□)               | 480 | 16     | 47   | 476    | 4      | 12   |        |
| 光学特性                         |     |        |      |        |        |      |        |
| 可见光透射率<br>(%)                | 88  | 88     | 87   | 70     | 72     | 70   |        |
| 可见光反射率<br>(%)                | 7   | 6      | 6    | 8      | 8      | 8    |        |
| 阳光透射率<br>(%)                 | 63  | 62     | 62   | 43     | 41     | 42   |        |
| 电波透过性                        |     |        |      |        |        |      |        |
| 透过衰减量<br>(频率 1.0GHz)<br>(dB) | 1   | 24     | 15   | 1      | 34     | 18   |        |
| 外观                           | 良好  | 良好     | 良好   | 良好     | 良好     | 良好   |        |

[0299] [表 6]

[0300]

|                      |       | 3层层叠结构   |      |          | 7层层叠结构   |      |          |
|----------------------|-------|----------|------|----------|----------|------|----------|
|                      |       | 实施例3     | 比较例1 | 比较例5     | 实施例4     | 比较例2 | 比较例6     |
| 沟部                   |       |          |      |          |          |      |          |
| 形成方法                 | —     | 激光<br>加工 | —    | 激光<br>加工 | 激光<br>加工 | —    | 激光<br>加工 |
| 形状                   | 沟宽度   | 10μm     | —    | 10μm     | 10μm     | —    | 10μm     |
|                      | 沟间距   | 2mm      | —    | 2mm      | 2mm      | —    | 2mm      |
|                      | —     | 方格子状     | —    | 狭缝状      | 方格子状     | —    | 狭缝状      |
| 表面电阻值                | (Ω/□) | 400      | 16   | 85       | 385      | 4    | 80       |
| 光学特性                 |       |          |      |          |          |      |          |
| 可见光透射率               | (%)   | 87       | 88   | 88       | 72       | 72   | 71       |
| 可见光反射率               | (%)   | 7        | 6    | 6        | 8        | 8    | 7        |
| 阳光透射率                | (%)   | 62       | 62   | 63       | 41       | 41   | 40       |
| 电波透过性                |       |          |      |          |          |      |          |
| 透过衰减量<br>(频率 1.0GHz) | (dB)  | 1        | 24   | 13       | 1        | 34   | 10       |
| 外观                   |       | 良好       | 良好   | 良好       | 良好       | 良好   | 良好       |

[0301] [表 7]

[0302]

|                      |       | 3层层叠结构             |                      |      | 7层层叠结构             |                      |      |
|----------------------|-------|--------------------|----------------------|------|--------------------|----------------------|------|
|                      |       | 实施例5               | 实施例6                 | 比较例1 | 实施例7               | 实施例8                 | 比较例2 |
| 沟部                   |       |                    |                      |      |                    |                      |      |
| 形成方法                 | —     | 单轴拉伸<br>拉伸率<br>15% | 双轴拉伸<br>拉伸率<br>3%×3% | —    | 单轴拉伸<br>拉伸率<br>15% | 双轴拉伸<br>拉伸率<br>3%×3% | —    |
| 形状                   | —     | 龟裂                 | 龟裂                   | —    | 龟裂                 | 龟裂                   | —    |
| 表面电阻值                | (Ω/□) | 500以上              | 500以上                | 16   | 333                | 303                  | 4    |
| 光学特性                 |       |                    |                      |      |                    |                      |      |
| 可见光透射率               | (%)   | 79                 | 79                   | 79   | 70                 | 70                   | 70   |
| 可见光反射率               | (%)   | 10                 | 10                   | 10   | 8                  | 8                    | 8    |
| 阳光透射率                | (%)   | 60                 | 61                   | 59   | 44                 | 45                   | 43   |
| 电波透过性                |       |                    |                      |      |                    |                      |      |
| 透过衰减量<br>(频率 1.0GHz) | (dB)  | 1                  | 1                    | 24   | 1                  | 3                    | 30   |
| 外观                   |       | 良好                 | 良好                   | 良好   | 良好                 | 良好                   | 良好   |

[0303] [表 8]

|        | 沟部                            | 3层层叠结构 |      | 7层层叠结构 |      |
|--------|-------------------------------|--------|------|--------|------|
|        |                               | 实施例9   | 比较例7 | 实施例10  | 比较例8 |
| [0304] | 形状                            | 龟裂     | —    | 龟裂     | —    |
|        | 表面电阻值<br>( $\Omega/\square$ ) | 500以上  | 16   | 220    | 4    |
|        | 光学特性                          |        |      |        |      |
|        | 可见光透射率<br>(%)                 | 79     | 79   | 70     | 70   |
|        | 可见光反射率<br>(%)                 | 10     | 10   | 8      | 8    |
|        | 阳光透射率<br>(%)                  | 59     | 59   | 43     | 43   |
|        | 电波透过性                         |        |      |        |      |
|        | 透过衰减量<br>(频率 1.0GHz)<br>(dB)  | 1      | 24   | 3      | 30   |
|        | 外观                            |        | 良好   | 良好     | 良好   |

[0305] 根据表 5 可知以下情况。即, 比较例 1、2 的透明层叠膜未在层叠结构中形成基于龟裂的沟部。因此, 层叠结构中的金属层连续, 导电性高, 难以使膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此, 透过衰减量变大, 电波透过性较差。

[0306] 比较例 3、4 的透明层叠膜通过对层叠结构表面进行臭氧灰化而使  $TiO_2$  层(尤其是最表层)中含有的基于溶胶-凝胶法的起始原料的残留部分进一步进行溶胶-凝胶反应。然而, 由于对层叠结构施加的能量不充分, 因此, 如图 3 所示, 未产生使得膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上那样的数量的龟裂。因此, 虽然与比较例 1、2 的透明层叠膜相比透过衰减量变小, 但仍然是透过衰减量大, 电波透过性较差。

[0307] 与此相对, 实施例 1、2 的透明层叠膜如图 4 所示, 在层叠结构中以  $2 \sim 3 \mu m$  左右的宽度产生了无数的龟裂。而且, 通过导入到该层叠结构中的龟裂, 使得膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。即, 通过上述龟裂使得在层叠结构中金属层被切断、膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此, 具有良好的电波透过性。此外, 由于存在无数的龟裂, 因此不易出现表面电阻的方向性, 可以说表面电阻的均一性也优异。

[0308] 另外, 沟部的宽度也为  $30 \mu m$  以下, 因此在使用时人不易察觉, 具有良好的外观。另外, 上述层叠结构由于是由  $TiO_2$  层等金属氧化物层与 Ag-Cu 合金层等金属层层叠而成的, 因此能够发挥良好的可见光透过性、阳光遮蔽性。此外, 几乎不出现由上述龟裂的导入引起的可见光透过性、阳光遮蔽性的降低。

[0309] 根据表 6 可知以下情况。即, 比较例 1、2 的透明层叠膜未在层叠结构中形成基于激光加工的沟部。因此, 层叠结构中的金属层连续, 导电性高, 难以使膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此, 透过衰减量变大, 电波透过性较差。

[0310] 比较例 5、6 的透明层叠膜通过对层叠结构表面进行激光加工而在层叠结构中形成沟部。然而, 由于沟部的形成数不充分, 因此膜整体的表面电阻值小于  $150 \Omega / \square$ 。因此, 虽然与比较例 1、2 的透明层叠膜相比透过衰减量变小, 但仍然是透过衰减量大, 电波透过性较差。

[0311] 与此相对, 实施例 3、4 的透明层叠膜如图 5、图 6 所示, 在层叠结构中以  $10 \mu m$  左右

的宽度，通过激光加工在层叠结构中形成了沟部。而且，通过导入到该层叠结构中的沟部，使得膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。即，通过上述沟部使得在层叠结构中金属层被切断、膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此，具有良好的电波透过性。此外，由于沟部形成为格子状，因此与沟部形成为狭缝状的情况相比，不易出现表面电阻的方向性，可以说表面电阻的均一性也优异。

[0312] 另外，沟部的宽度也为  $30 \mu m$  以下，因此在使用时人不易察觉，具有良好的外观。另外，上述层叠结构由于是由  $TiO_2$  层等金属氧化物层与  $Ag-Cu$  合金层等金属层层叠而成的，因此能够发挥良好的可见光透过性、阳光遮蔽性。此外，几乎不出现由上述基于激光加工的沟部的导入引起的可见光透过性、阳光遮蔽性的降低。

[0313] 根据表 7 可知以下情况。即，比较例 1、2 的透明层叠膜未在层叠结构中形成基于龟裂的沟部。因此，层叠结构中的金属层连续，导电性高，难以使膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此，透过衰减量变大，电波透过性较差。

[0314] 与此相对，实施例 5～8 的透明层叠膜如图 7、图 8 所示，在层叠结构中以  $2 \sim 3 \mu m$  左右的宽度产生了无数的龟裂。而且，通过导入到该层叠结构中的龟裂，使得膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。即，通过上述龟裂使得在层叠结构中金属层被切断、膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此，具有良好的电波透过性。此外，由于存在无数的龟裂，因此不易出现表面电阻的方向性，可以说表面电阻的均一性也优异。

[0315] 另外，沟部的宽度也为  $30 \mu m$  以下，因此在使用时人不易察觉，具有良好的外观。另外，上述层叠结构由于是由  $TiO_2$  层等金属氧化物层与  $Ag-Cu$  合金层等金属层层叠而成的，因此能够发挥良好的可见光透过性、阳光遮蔽性。此外，几乎不出现由上述龟裂的导入引起的可见光透过性、阳光遮蔽性的降低。

[0316] 如果对实施例之间进行比较，则：基于单轴拉伸的龟裂在与拉伸方向垂直的方向上存在无数（图 7）。与此相对，基于双轴拉伸的龟裂不规则地无方向性地产生了无数（图 8）。可知在上述拉伸为双轴拉伸的情况下，不易出现表面电阻的方向性，易于得到表面电阻的均一性优异的透明层叠膜。

[0317] 根据表 8 可知以下情况。即，比较例 7、8 的透明层叠膜在 PET 膜的与易粘结层相反侧的面（PET 面）上形成有层叠结构。因此，在层叠结构形成时不产生龟裂，为金属层的连续性被保持的状态，表面电阻值小。因此，透过衰减量大，电波透过性较差。

[0318] 与此相对，实施例 9、10 的透明层叠膜如图 9 所示，尽管省略了沟部形成工序，还是在层叠结构中以  $2 \sim 3 \mu m$  左右的宽度产生了无数的龟裂。而且，通过导入到该层叠结构中的龟裂，使得膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。即，通过在层叠结构形成时形成的龟裂使得在层叠结构中金属层被切断、膜整体的表面电阻值为  $150 \Omega / \square$  以上。因此，具有良好的电波透过性。此外，由于存在无数的龟裂，因此不易出现表面电阻的方向性，可以说表面电阻的均一性也优异。

[0319] 另外，沟部的宽度也为  $30 \mu m$  以下，因此在使用时人不易察觉，具有良好的外观。另外，上述层叠结构由于是由  $TiO_2$  层等金属氧化物层与  $Ag-Cu$  合金层等金属层层叠而成的，因此能够发挥良好的可见光透过性、阳光遮蔽性。此外，几乎不出现由上述龟裂的导入引起的可见光透过性、阳光遮蔽性的降低。

[0320] 由以上的结果确认到，本发明的透明层叠膜兼具可见光透过性、阳光遮蔽性、电波

透过性和良好的外观。

[0321] 以上说明了本发明的实施方式·实施例,但本发明并不受上述实施方式·实施例的任何限定,可以在不脱离本发明的主旨的范围内做出各种改变。

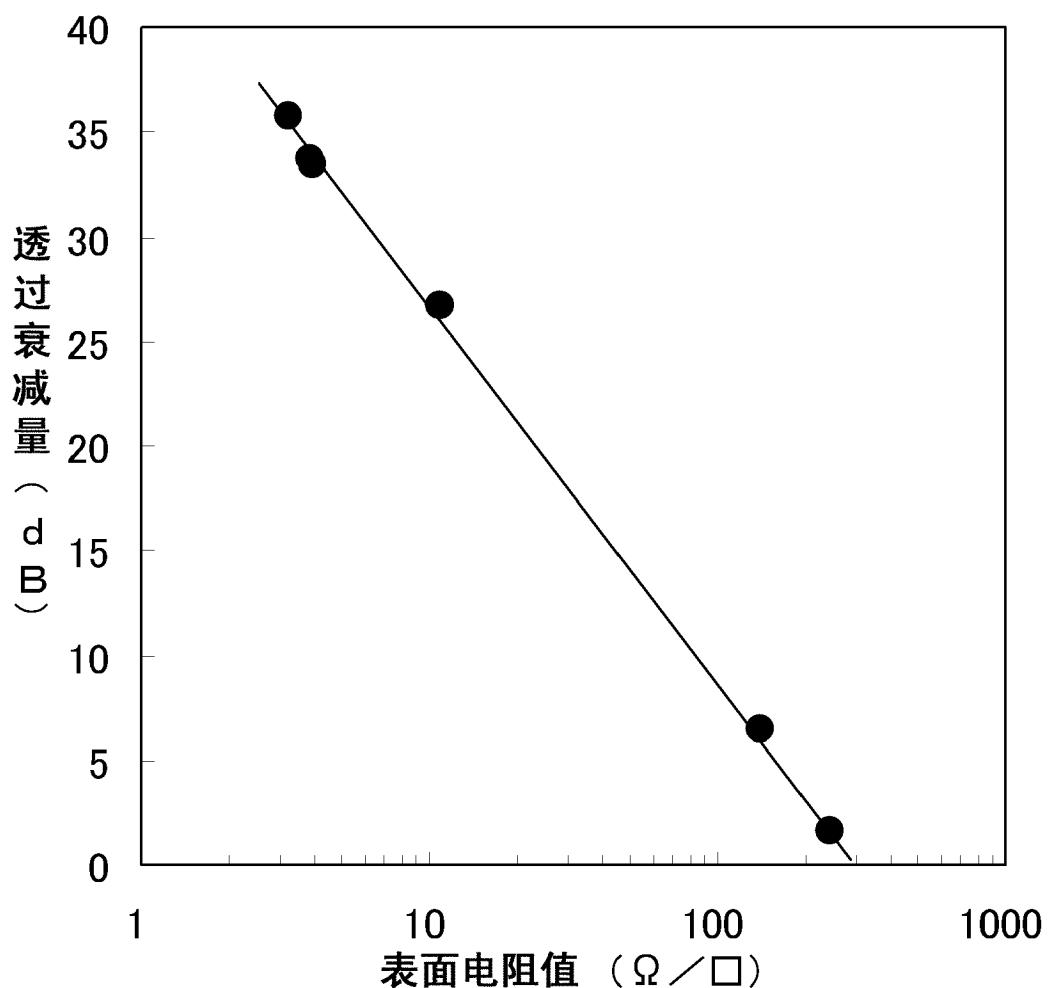
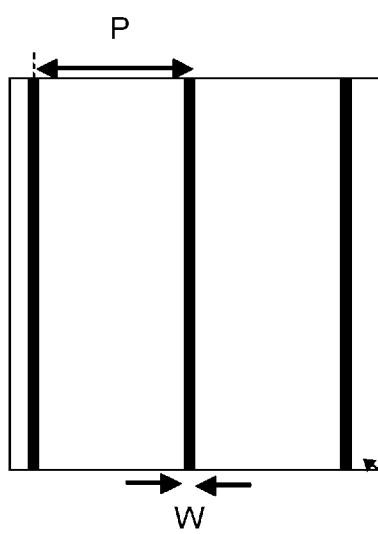


图 1

(a)



(b)

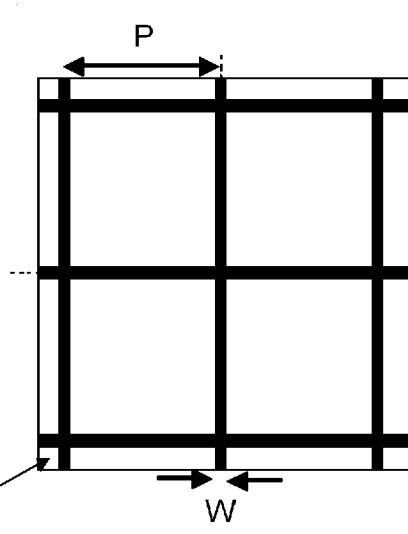


图 2

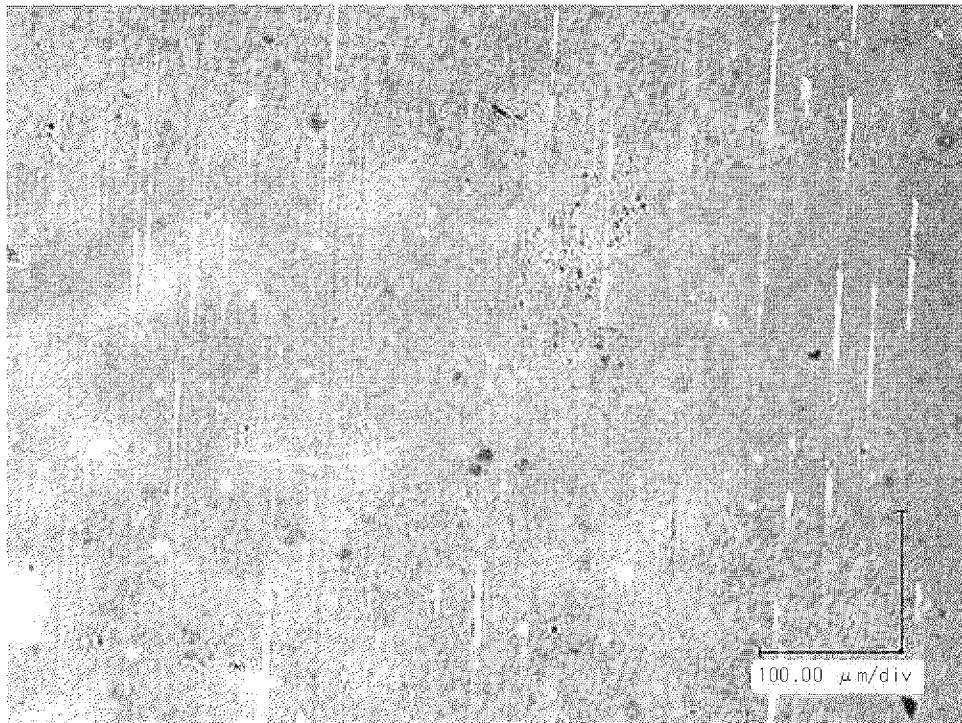


图 3

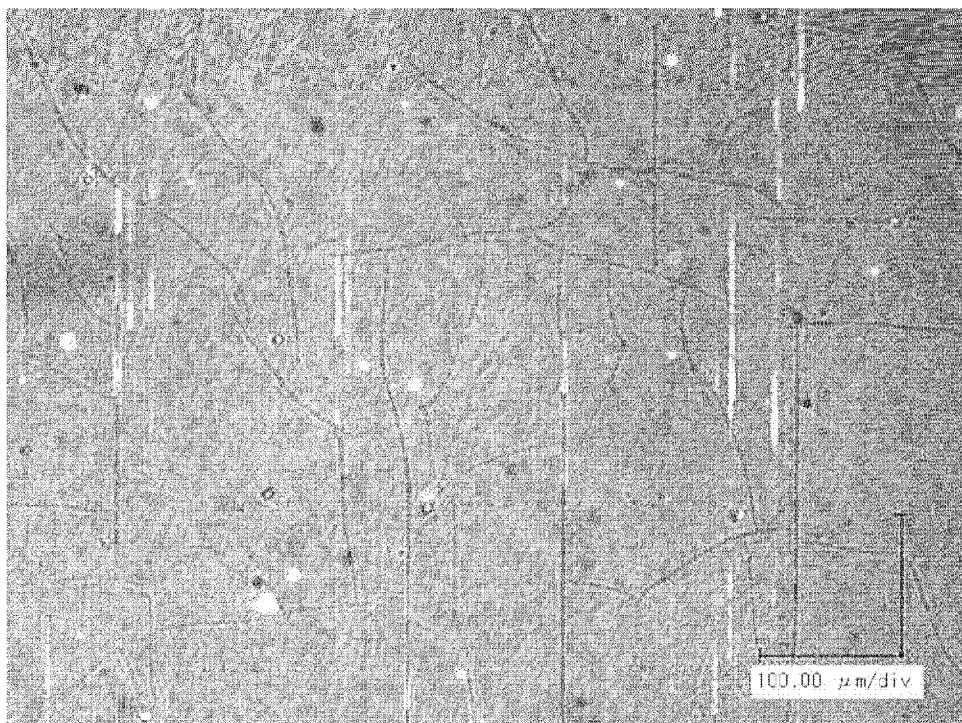


图 4

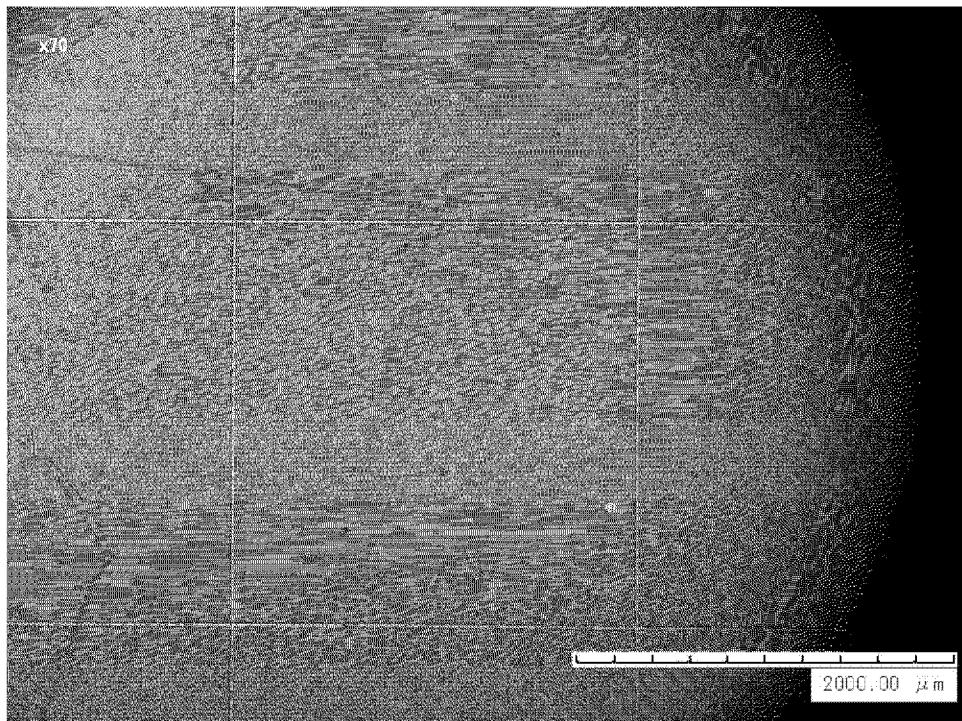


图 5

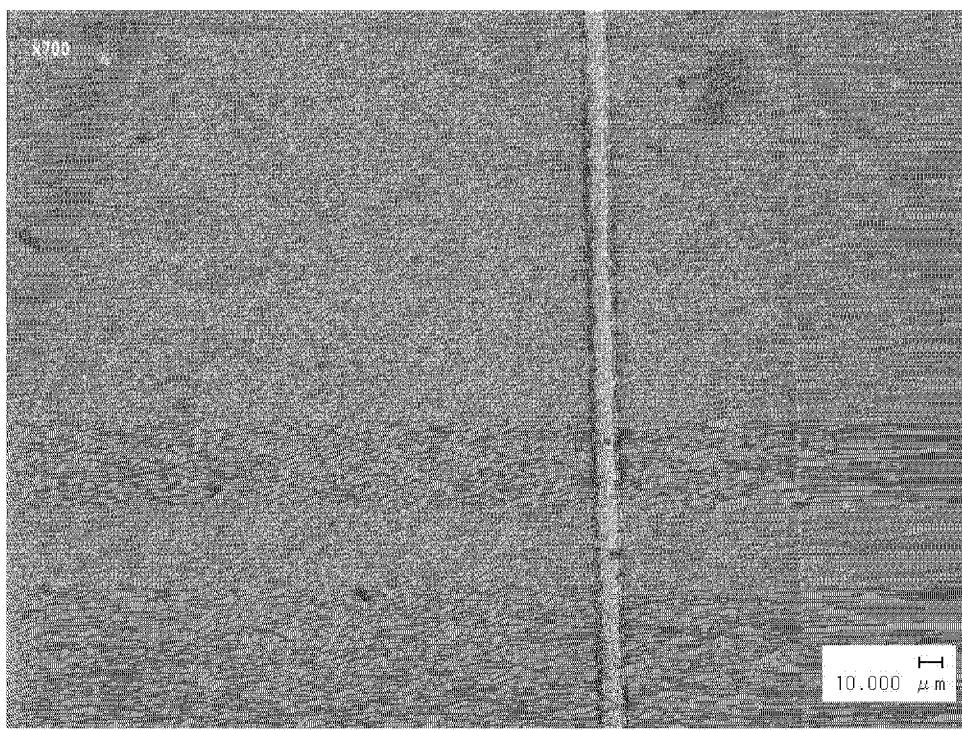


图 6

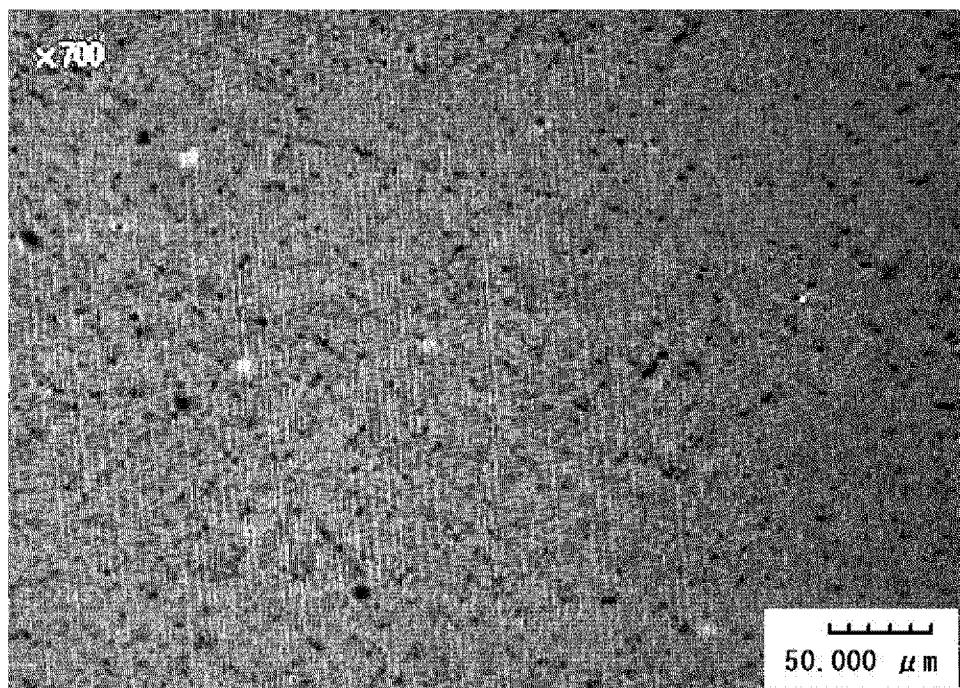


图 7

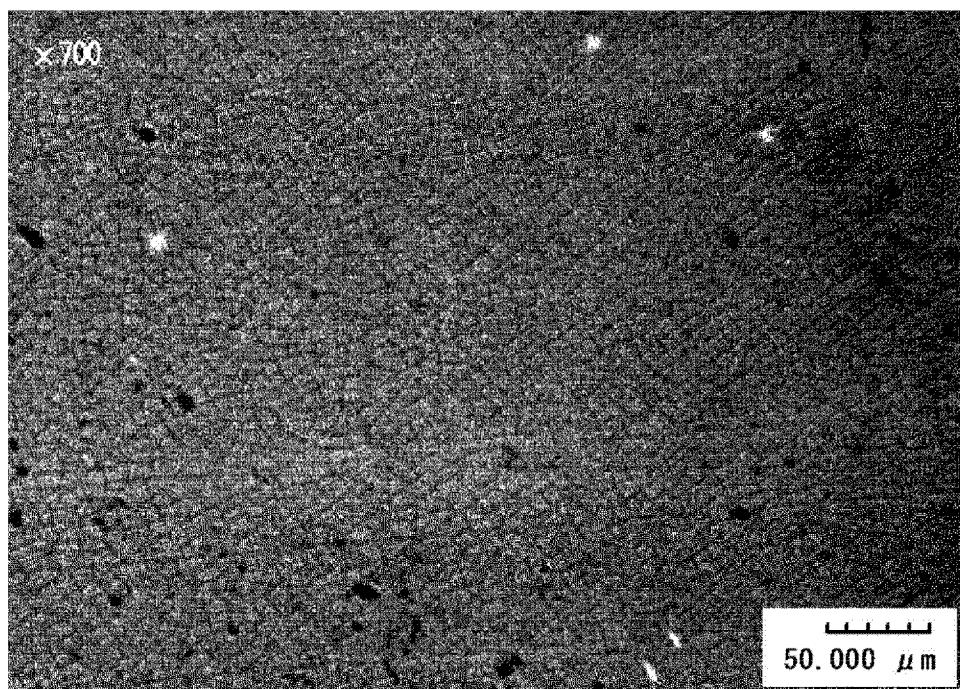


图 8

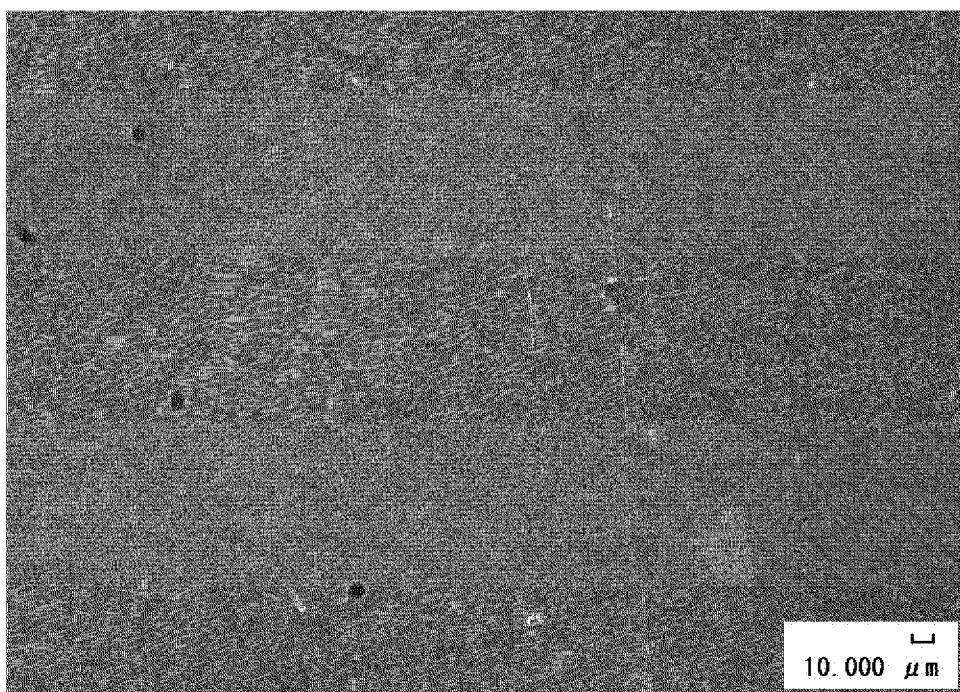


图 9