

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4732147号  
(P4732147)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日(2011.4.28)

(51) Int.Cl.

F I

**C 2 3 C** 14/14 (2006.01)

C 2 3 C 14/14

G

**B 3 2 B** 15/08 (2006.01)

B 3 2 B 15/08

P

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2005-336422 (P2005-336422)  
 (22) 出願日 平成17年11月21日(2005.11.21)  
 (65) 公開番号 特開2007-138270 (P2007-138270A)  
 (43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)  
 審査請求日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(73) 特許権者 000241463  
 豊田合成株式会社  
 愛知県清須市春日長畑1番地  
 (73) 特許権者 593148631  
 新光ネームプレート株式会社  
 神奈川県相模原市田名塩田1丁目11番9号  
 (74) 代理人 100096116  
 弁理士 松原 等  
 (72) 発明者 井土 尚泰  
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内  
 (72) 発明者 度会 弘志  
 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂製品及びその製造方法並びに金属皮膜の成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂基材と、

前記樹脂基材の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が10%以内である少なくとも2種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属であるInと、相対的に形成しにくい難形成金属であるAl又はPdとが、その順で切り替わってスパッタリングされた部分を含んでスパッタリングにて膜厚10～100nmに成膜された光輝性及び不連続構造の金属皮膜とを含む樹脂製品。

【請求項2】

樹脂基材の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が10%以内である少なくとも2種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属であるInと、相対的に形成しにくい難形成金属であるAl又はPdとを、その順で切り替えてスパッタリングするステップを含んでスパッタリングにて膜厚10～100nmの光輝性及び不連続構造の金属皮膜を成膜する樹脂製品の製造方法。

【請求項3】

樹脂基材の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が10%以内である少なくとも2種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属であるInと、相対的に形成しにくい難形成金属であるAl又はPdとを、その順で切り替えてスパッタリングするステップを含んでスパッタリングにて膜厚10～100nmの光輝性及び不

10

20

連続構造の金属皮膜を成膜する金属皮膜の成膜方法。

【請求項 4】

前記金属皮膜は、前記易形成金属である I n がスパッタリングされる前にも前記難形成金属である A l 又は P d がスパッタリングされた部分を含む請求項 1 記載の樹脂製品。

【請求項 5】

前記易形成金属である I n をスパッタリングする前にも前記難形成金属である A l 又は P d をスパッタリングするステップを追加する請求項 2 又は 3 記載の樹脂製品の製造方法又は金属皮膜の成膜方法。

【請求項 6】

前記易形成金属である I n の成膜は成膜速度 0 . 4 ~ 2 n m / 秒、スパッタリング時間 2 5 ~ 4 0 秒にて行い、その後に行う前記難形成金属である A l 又は P d の成膜は成膜速度 0 . 0 5 ~ 0 . 4 n m / 秒、スパッタリング時間 3 ~ 1 5 秒にて行う請求項 2、3 又は 5 記載の樹脂製品の製造方法又は金属皮膜の成膜方法。

【請求項 7】

前記易形成金属である I n のスパッタリングの前に行う前記難形成金属である A l 又は P d のスパッタリング時間が 3 ~ 5 秒である請求項 2、3、5 又は 6 記載の樹脂製品の製造方法又は金属皮膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光輝性及び不連続構造の金属皮膜を有する樹脂製品及びその製造方法、並びに、該金属皮膜の成膜方法に関し、ミリ波レーダー装置カバーその他の各種用途に適用されるものである。

【背景技術】

【0002】

自動車が周囲の物に接近したことを運転者に警告するために、距離測定用のミリ波レーダー装置を自動車の各部、例えばラジエータグリル、サイドモール、バックパネル等の背後に設けることが検討されている。しかし、これらのラジエータグリル等が金属皮膜により光輝性をもたせたものである場合、その金属皮膜がミリ波を遮断し又は大きく減衰させる。そのため、レーダー装置のミリ波の経路上は、光輝性及びミリ波透過性のレーダー装置カバーによって覆う必要がある。金属皮膜がミリ波透過性を有するには、不連続構造、すなわち、金属皮膜が一面に連続しておらず、多数の微細な金属膜が島状に互いに僅かに離間し又は一部接触した状態で敷き詰められてなる構造（海島構造）をなす必要がある。

【0003】

従来のミリ波レーダー装置カバーは、この光輝性及び不連続構造の金属皮膜を、I n、S n 等の単一金属を真空蒸着法により成膜している。これは、I n、S n 等の金属に不連続構造を形成しやすい性質があるからである。その性質に乏しい大部分の金属を真空蒸着法により成膜しても、外観上十分な光輝性が得られる膜厚領域にまで到ったときに、連続構造となって電気抵抗が低くなり、ミリ波透過性が不十分となる。

【0004】

(1) しかし、特に I n は高価であり、製品コストが高くなるという問題もある。そこで、I n の使用量の削減や I n 以外の金属の使用が求められるところである。

【0005】

(2) また、真空蒸着では不連続構造を形成しやすい I n、S n 等の金属であっても、それをスパッタリングにより成膜した場合には、十分明瞭な不連続構造を形成することができず、結果として連続構造に近くなり電気抵抗が低くなり、ミリ波透過性が不十分となる。また、連続構造になると、金属皮膜の腐食が伝播しやすくなり耐腐食性が低下するため、例えばミリ波レーダー装置カバーの製造過程における A E S 樹脂等のインサート射出成形時にかかる熱のため腐食が起こり、外観不良の原因となる場合もある。一方、スパッタリングには、真空蒸着と比較して生産性に優れ、低コストとなるという特徴がある。そこ

10

20

30

40

50

で、スパッタリングでの光輝性及び不連続構造の金属皮膜の製造方法の確立が求められるところである。

【 0 0 0 6 】

本件発明に関連する先行技術として、次の特許文献を挙げることができる。

- ・特許文献 1 には、フロントグリル等の軟質光輝化製品において、ステンレススチール、ニッケル - クロム合金をスパッタリングしてなる金属薄膜が記載されている。
- ・特許文献 2 には、環状ポリオレフィンの基材表面に、I n 又は I n 合金あるいは S n 又は S n 合金を真空蒸着又はスパッタリングしてなる光輝装飾層を設けたレーダ装置ビーム経路内成形品が記載されている。
- ・特許文献 3 には、透明フィルム層に、P b、A l、S n、I n 又はこれらの合金をスパッタリング、抵抗加熱真空蒸着、エレクトロンビーム法等の真空金属化处理してなる金属薄膜層を形成して成る装飾トリムあるいは積層フィルムが記載されている。

【特許文献 1】特公昭 5 9 - 4 0 1 0 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 2 4 9 7 7 3 号公報

【特許文献 3】特開平 1 0 - 1 9 3 5 4 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明の目的は、スパッタリングにより、光輝性及び不連続構造の金属皮膜を高生産性・低コストで得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記の課題を解決するために、次の手段 ( 1 ) ~ ( 3 ) を採ったものである。

( 1 ) 樹脂基材と、前記樹脂基材の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が 1 0 % 以内である少なくとも 2 種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属である I n と相対的に形成しにくい難形成金属である A l 又は P d とがその順で切り替わってスパッタリングされた部分を含んで スパッタリングにて膜厚 1 0 ~ 1 0 0 n m に成膜された光輝性及び不連続構造の金属皮膜とを含む樹脂製品。

【 0 0 0 9 】

( 2 ) 樹脂基材の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が 1 0 % 以内である少なくとも 2 種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属である I n と相対的に形成しにくい難形成金属である A l 又は P d とをその順で切り替えてスパッタリングするステップを含んで スパッタリングにて膜厚 1 0 ~ 1 0 0 n m の光輝性及び不連続構造の金属皮膜を成膜する樹脂製品の製造方法。 前記易形成金属である I n をスパッタリングする前にも、前記難形成金属である A l 又は P d をスパッタリングするステップを追加することが好ましい。

【 0 0 1 0 】

( 3 ) 樹脂基材の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が 1 0 % 以内である少なくとも 2 種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属である I n と相対的に形成しにくい難形成金属である A l 又は P d とをその順で切り替えてスパッタリングするステップを含んで スパッタリングにて膜厚 1 0 ~ 1 0 0 n m の光輝性及び不連続構造の金属皮膜を成膜する金属皮膜の成膜方法。 前記易形成金属である I n をスパッタリングする前にも、前記難形成金属である A l 又は P d をスパッタリングするステップを追加することが好ましい。

【 0 0 1 1 】

これらの手段における各要素について態様の例示を以下にする。

【 0 0 1 2 】

1 . 樹脂基材

樹脂基材の形態としては、特に限定されないが、板材、シート材、フィルム材等を例示

できる。樹脂基材の樹脂としては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂が好ましく、P C（ポリカーボネート）、アクリル樹脂、ポリスチレン、P V C（ポリ塩化ビニル）、ポリウレタン等を例示できる。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 2．下地膜

本発明においては、樹脂基材の上に（金属皮膜の下地となる）下地膜を成膜してもよいし成膜しなくてもよい。下地膜としては、特に限定されないが、次のものを例示できる。

##### 1．有機系化合物よりなる下地膜

有機系塗料（アクリル系塗料等）を塗布して形成された塗膜を例示できる。その膜厚は0．5～20 μ m程度が好ましい。

##### 2．無機系化合物よりなる下地膜

無機系塗料（S i O<sub>2</sub>、T i O<sub>2</sub>等の金属化合物を主成分とするもの）を塗布して形成された塗膜や、物理真空蒸着法により付けた金属化合物よりなる薄膜等を例示できる。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 3．金属皮膜

##### 3 - 1．スパッタリング金属

本発明においては、後述するメカニズムのとおり、不連続構造の易形成金属と難形成金属とが固溶体化（合金化）することが、光輝性及び不連続構造（海島構造）の金属皮膜を得るポイントであると考えられる。そこで、スパッタリング金属は、合金構造をとりやすい、結晶構造が同一であり格子定数差が10 %以内である少なくとも2種の金属とする。結晶構造が同一であるとは、原子配列の基本単位である面心立方格子、稠密六方格子、体心立方格子等のブラベイ格子が同一であることをいう。次の表1に、真空蒸着又はスパッタリング用のターゲット金属として想定される主な金属の結晶構造と格子定数を化学大辞典から引用して示す。

#### 【 0 0 1 5 】

【表1】

金属	In	Al	Sn	Ag	Cr	Zn	Ni	Au	Pt
格子定数 (nm)	0.4588 0.4938	0.44145	不明	0.4078	0.28796	0.2659 0.4937	0.3517	0.40705	0.39235
結晶構造	面心立方 格子	面心立方 格子	正方格子 (他の同素 形体あり)	面心立方 格子	体心立方 格子	六方最密 格子	面心立方 格子	面心立方 格子	面心立方 格子

金属	Cu	Pd	Fe	Co	Ti	Si	Mo	Ir
格子定数 (nm)	0.360775	0.49396	0.2860 0.364 0.293	0.2514 0.4105 0.3554	不明	0.542	0.31399	0.38392
結晶構造	面心立方 格子	面心立方 格子	体心 or 面心 立方格子	六方最密 or 面心立方	六方最密 or 等軸結晶	ダイヤモンド 型	体心立方 格子	面心立方 格子

#### 【 0 0 1 6 】

ここで、真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属は、I n、S n、C r等である。従って、真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しにくい難形成金属のうち、I n、C r等と合金化しやすいものの組み合わせを、次のとおり例示できる。

（a）易形成金属がI nであり、難形成金属がA l又はP dである組み合わせ、本発明はこの組み合わせである。

（b）易形成金属がC rであり、難形成金属がF e、M o等である組み合わせ

なお、易形成金属であるS nの格子定数は不明のため、組み合わせの例示ができない。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 3 - 2．スパッタリング順序

前記のとおり、易形成金属と難形成金属とをその順で（易形成金属の次に難形成金属を）切り替えてスパッタリングするステップを含めばよく、さらに、易形成金属をスパッタリングする前にも難形成金属をスパッタリングするステップを追加してもよい。すなわち、金属皮膜は、易形成金属がスパッタリングされる前にも難形成金属がスパッタリングされた部分を含むことができる。

#### 【0018】

##### 3-3. スパッタリング条件

スパッタリングの条件は、特に限定されないが、以下の説明及び実施例では、河合光学製のスパッタリング装置を用い、DCマグネトロン方式にて、到達真空度は $5.0 \times 10^{-3}$  Pa、チャンバー内温度は室温にて行った。また、成膜速度は、易形成金属では0.4 ~ 2 nm / 秒が好ましく（より好ましくは0.6 ~ 1 nm / 秒）、難形成金属では0.05 ~ 0.4 nm / 秒が好ましい（より好ましくは0.1 ~ 0.2 nm / 秒）。

#### 【0019】

##### 3-4. スパッタリング時間

スパッタリング時間は、成膜速度により決まるが、樹脂製品が例えばミリ波レーダー装置カバーである場合であって、前記3-3項に記載の成膜速度でスパッタリングを行う場合、次の範囲が好ましい。

まず、易形成金属のスパッタリング時間は25 ~ 40秒が好ましい（より好ましくは30 ~ 35秒である）。25秒以下になると、エンブレム意匠性としての好ましい光輝性が得られない。すなわち透けてしまい、光線透過率が過剰となる。一方、35秒以上では例えばミリ波透過性が低下し初め、40秒以上では製品規格上NGとなる。

次に、易形成金属のスパッタリングの後に行う難形成金属のスパッタリング時間は、3 ~ 15秒が好ましい（より好ましくは5 ~ 10秒である）。3秒以下は時間制御が困難である。一方、15秒以上では、色調が白ボケする傾向となる。。

さらに、易形成金属のスパッタリングの前に行う難形成金属のスパッタリング時間は、3 ~ 5秒であることが好ましい。3秒以下は時間制御が困難である。一方、5秒以上では、金属皮膜の電気抵抗が低下していき、これに伴いミリ波透過性も悪化していく傾向となる。

#### 【0020】

##### 3-5. 金属皮膜の膜厚

金属皮膜の膜厚は、特に限定されないが、10 ~ 100 nmが好ましい（より好ましくは15 ~ 50 nmである）。10 nm未満では光輝性が低下する傾向となり、100 nmを越えると電気抵抗が低くなり、例えばミリ波透過性を損なう傾向となるからである。

#### 【0021】

##### 3-6. 金属皮膜が不連続構造となるメカニズム

結晶構造が同一であり格子定数差が10%以内である少なくとも2種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属と相対的に形成しにくい難形成金属とをその順で切り替えてスパッタリングするステップを含んで金属皮膜を成膜することにより、その金属皮膜が光輝性及び不連続構造（海島構造）となりやすいことが判明した。このメカニズムは、次のようなものであると推測される。

#### 【0022】

後述する図4のIn真空蒸着皮膜の顕微鏡写真と、図5のInスパッタリング皮膜の顕微鏡写真とを比較して分かるように、同じInを使用した場合でも、真空蒸着皮膜と比較してスパッタリング皮膜の方が、金属粒子が密に詰まっている。また、図2にIn皮膜の膜厚と光線透過率との関係を、真空蒸着皮膜とスパッタリング皮膜とで比較して示すとおり、同じ光線透過率の場合でも、真空蒸着皮膜の膜厚は大きく、スパッタリング皮膜の膜厚が小さい。これらのことから、真空蒸着皮膜の方が縦方向への膜成長が促進されると考えられる。すなわち、真空蒸着皮膜は図3(a)に模式的に示すような断面となっており、スパッタリング皮膜は(b)に模式的に示すような断面となっていることが想定される（導電性の違いからも裏付けられる）。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 3 】

スパッタリング現象とは、原子や分子やクラスターをはじきとばす現象をいう。以下、不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属としてのI nと、相対的に形成しにくい難形成金属としてのA lとの組み合わせを例にとって説明する。基材上に既にスパッタリングされたI n皮膜に対し、その後にスパッタリングされるA lのスパッタ粒子は、I n皮膜をはじきとばす可能性と、I n皮膜上に堆積していく可能性とをもっている。

## 【 0 0 2 4 】

一方で、前記のとおり、結晶構造が同一で格子定数の近いI nとA lは合金を作りやすく、その合金のエネルギーはI n単体よりも低く、安定であると考えられる。よって、この安定化エネルギーにより、A l粒子は合金化皮膜として基材上に留まる現象が促進される。

10

## 【 0 0 2 5 】

よって、結論的には、このように合金を生成できる条件が揃った場合、I n皮膜の薄膜部（図3（b）の丸で囲んだ部分）に関しては、スパッタリング現象が優先して起こり、その他の厚膜部では合金化現象が優先されるものと推定される。すなわち、ポイントは合金化して基材上に留まる現象と基材からはじき飛ばされる現象とのバランスであり、合金化することによる安定化エネルギーの作用が働く場合のみ、目的（モルフォロジーを真空蒸着のように海島構造とする）が果たされるものと考えられる。

## 【 0 0 2 6 】

逆に、合金を生成しないもの（例えば後述するようにI nに対してA g、T i等）をA lの代わりに用いても、スパッタリング現象だけが優先する結果、全体的にI n皮膜が削られるだけであって、目的である真空蒸着皮膜のような海島構造を形成できないと考えられる。もしくは、単純にI n皮膜形状に追従するようにその上に堆積し、むしろ膜全体としてのモルフォロジーは平坦な方向へ近づく。

20

## 【 0 0 2 7 】

従って、I nの代わりとして考えられるものは、単体でもある程度の（不完全でもよいから）不連続構造を取る金属である必要があり、またA lの代わりに考えられるものとしては、合金を作る条件にマッチしたものである必要がある（I nにとってはA lが最適）。

## 【 0 0 2 8 】

また、後述する表2の実施例1、比較例4及び比較例5の結果より、I nのスパッタリングの後にA lをスパッタリングすることは必須であり、この前後にて金属皮膜の電気抵抗値が著しく変化していることから裏付けられる。

30

## 【 0 0 2 9 】

さらに、I nのスパッタリングの前にもA lをスパッタリングすることはあった方が好ましい。これは、A l粒子自体が成長核となってI n皮膜のモルフォロジー形成を促進している可能性もあるが、むしろ上記合金化のメカニズムが高エネルギーなプラズマ現象下にて起こる場合、ミックスされるA lとI nはできるだけ位置的に均一分布的に存在していた方が起こりやすく、そのためI nの下地にも存在していた方が位置的に好ましいのではないかと考えられる。

40

## 【 0 0 3 0 】

## 4．その他の膜等

金属皮膜の上に金属皮膜を保護するための保護膜を形成することが好ましい。樹脂基材の下面側が意匠面である場合には、金属皮膜の上に保護膜としておさえ塗膜等を形成するとよい。さらに、おさえ塗膜の上に樹脂背後材が射出成形等されてもよい。一方、金属皮膜の上面側が意匠面である場合、金属皮膜の上に保護膜としてのクリアトップ塗膜等を形成するとよい。

## 【 0 0 3 1 】

## 5．樹脂製品の種類（用途）

金属皮膜が不連続であることから、電気抵抗が高いためミリ波透過性や落雷防止性があ

50

り、腐食の伝搬を抑制するため耐食性があり、樹脂基材の屈曲に金属皮膜が追従しやすい等の性質がある。これらの性質から、樹脂製品の種類（用途）として、特に限定されないが、次のものを例示できる。

（a）ミリ波透過性による用途として、ミリ波レーダー装置カバーを例示できる。該カバーの適用部位は、特に限定されないが、自動車の外装塗装製品への適用が好ましく、特にラジエータグリル、グリルカバー、サイドモール、バックパネル、バンパー、エンブレム等に適する。

（b）落雷防止性による用途として、雨傘等を例示できる。

（c）処理部分のみ電気が通らないことによる用途として、プリント配線基板を例示できる。

10

（d）耐食性による用途として、エンブレム、ラジエータグリル、光輝モール等を例示できる。

（e）屈曲に追従することによる用途として、軟質光輝モール等を例示できる。

（f）その他、赤外線透過性による用途として、電子レンジ用容器を例示できる。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

本発明によれば、スパッタリングにより、光輝性及び不連続構造の金属皮膜を高生産性・低コストで得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0033】

20

図1に示す樹脂製品10（例えばミリ波レーダー装置カバー）は、板状の樹脂基材11と、樹脂基材11の上に、結晶構造が同一であり格子定数差が10%以内である少なくとも2種の金属であって真空蒸着では不連続構造を相対的に形成しやすい易形成金属と相対的に形成しにくい難形成金属とがその順で切り替わってスパッタリングされた部分を含んで成膜された光輝性及び不連続構造の金属皮膜12を含み、金属皮膜12の上には保護膜としてのトップ塗膜、おさえ塗膜等が形成される。

#### 【0034】

この樹脂製品10は、次の工程により製造されたものである。樹脂基材11は例えばPC（ポリカーボネート）よりなる板厚5mmの板状のものである。

（1）樹脂基材11の上に、前記少なくとも2種の金属のうちの難形成金属をスパッタリングする。

30

（2）その後、前記少なくとも2種の金属のうちの易形成金属をスパッタリングする。

（3）その後、前記少なくとも2種の金属のうちの難形成金属をスパッタリングする。

もって、これら易形成金属と難形成金属との合金部分を含む光輝性及び不連続構造の金属皮膜12を成膜する。

スパッタリングは、前記のとおり河合光学製のスパッタリング装置を用い、DCマグネトロン方式にて、到達真空度は $5.0 \times 10^{-3}$  Pa、チャンパー内温度は室温にて行った。また、成膜速度は、In, Pdは0.6~1nm/秒、Al, Ti, Agは0.1~0.2nm/秒である。

#### 【実施例】

40

#### 【0035】

次の表2に示すとおり、PC基板の上に直接（下地層を設けることなく）実施例1~3及び比較例1~6の金属皮膜を成膜し、金属皮膜の膜厚・成分・モルフォロジー・電気抵抗値・ミリ波透過性・AES成形性・光線透過率を調べた。モルフォロジーは電子顕微鏡により観察した。AES成形性は、金属皮膜の上にAES樹脂よりなる樹脂背後層をインサート射出成形し、その際にかかる熱で金属皮膜が腐食されるかどうかを観察した。

#### 【0036】

【 表 2 】

No.	工 法	ターゲット材料 (スパッタリング時間)	金属皮膜 膜厚	皮膜成分	モルフォロジー	電気抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	ミリ波 透過性	AES成形性 (耐腐食性)	光線透過率 (@555nm)
比較例1	真空蒸着	In (真空蒸着30秒)	46nm	In単体	○ (図4)	$10^8$	○	○	7%
比較例2	スパッタリング	In (35秒)	26nm	In単体	× (図5)	$10^4$	×	△	7%
実施例1	スパッタリング	Al → In → Al (3秒) (35秒) (7秒)	30nm	In/Al —対—合金	○ (図6)	$10^{13}$	○	○	5.6%
比較例3	スパッタリング	Al (7秒)	—	Al単体	— (図7)	—	—	—	—
比較例4	スパッタリング	Al → In (3秒) (35秒)	26nm	In単体	× (図8)	$10^3$	×	×	5.5%
実施例2	スパッタリング	In → Al (35秒) (7秒)	26nm	皮膜の上層～中間層 部分のみ合金化	○ (図9)	$10^7$	○	△	5.5%
実施例3	スパッタリング	Pd → In → Pd (5秒) (35秒) (10秒)	28nm	—	○ (図10)	$10^{11}$	○	○	10.2%
比較例5	スパッタリング	Ti → In → Ti (3秒) (35秒) (7秒)	約25nm	—	—	—	×	—	5.5%
比較例6	スパッタリング	Ag → In → Ag (3秒) (35秒) (7秒)	約25nm	—	—	—	×	—	5.5%

【 0 0 3 7 】

比較例1は、Inを30秒真空蒸着した例であり、光輝性であって且つ、図4に示すと

10

20

30

40

50



おり不連続構造の金属皮膜が形成された。

比較例 2 は、I n を 3 5 秒スパッタリングした例であり、光輝性ではあるが、図 5 に示すように不十分な不連続構造の金属皮膜が形成された。

実施例 1 は、A l を 3 秒スパッタリングした後、切り替えて I n を 3 5 秒スパッタリングした後、再び切り替えて A l を 7 秒スパッタリングした例であり、光輝性であって且つ、図 6 に示すとおり不連続構造の金属皮膜が形成された。ミリ波透過性も A E S 成形性も良好であった。このように、真空蒸着よりも高生産性のスパッタリングにより、十分な光輝性及び不連続構造の金属皮膜が得られることが確認された。

【 0 0 3 8 】

比較例 3 は、A l を 7 秒スパッタリングした例であり、光輝性に乏しく、図 7 に示すように不連続構造の金属皮膜が形成された。

10

比較例 4 は、A l を 3 秒スパッタリングした後、切り替えて I n を 3 5 秒スパッタリングした例であり、光輝性ではあるが、図 8 に示すとおり不十分な不連続構造の金属皮膜が形成された。

実施例 2 は、I n を 3 5 秒スパッタリングした後、切り替えて A l を 7 秒スパッタリングした例であり、光輝性であって且つ、図 9 に示すとおり不連続構造の金属皮膜が形成された。ミリ波透過性は良好であったが、A E S 成形性は実施例 1 には及ばなかった（許容範囲）。

【 0 0 3 9 】

実施例 3 は、P d を 5 秒スパッタリングした後、切り替えて I n を 3 5 秒スパッタリングした後、再び切り替えて P d を 1 0 秒スパッタリングした例であり、光輝性であって且つ、図 1 0 に示すとおり不連続構造の金属皮膜が形成された。ミリ波透過性も A E S 成形性も良好であった。

20

比較例 5 は、T i を 3 秒スパッタリングした後、切り替えて I n を 3 5 秒スパッタリングした後、再び切り替えて T i を 7 秒スパッタリングした例であり、光輝性ではあるが、不十分な不連続構造の金属皮膜が形成された。

比較例 6 は、A g を 3 秒スパッタリングした後、切り替えて I n を 3 5 秒スパッタリングした後、再び切り替えて A g を 7 秒スパッタリングした例であり、光輝性ではあるが、不十分な不連続構造の金属皮膜が形成された。

【 0 0 4 0 】

30

なお、本発明は前記実施形態に限定されるものではなく、発明の趣旨から逸脱しない範囲で適宜変更して具体化することもできる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 1 】

【図 1】本発明の実施形態の樹脂製品を示す断面図である。

【図 2】I n 皮膜の膜厚と光線透過率との関係を示すグラフである

【図 3】( a ) は真空蒸着皮膜を模式的に示す断面図、( b ) はスパッタリング皮膜を模式的に示す断面図である。

【図 4】比較例 1 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

【図 5】比較例 2 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

40

【図 6】実施例 1 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

【図 7】比較例 3 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

【図 8】比較例 4 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

【図 9】実施例 2 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

【図 1 0】実施例 3 の金属皮膜の顕微鏡写真である。

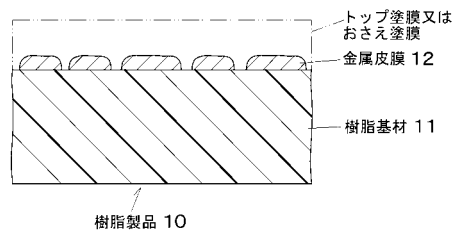
【符号の説明】

【 0 0 4 2 】

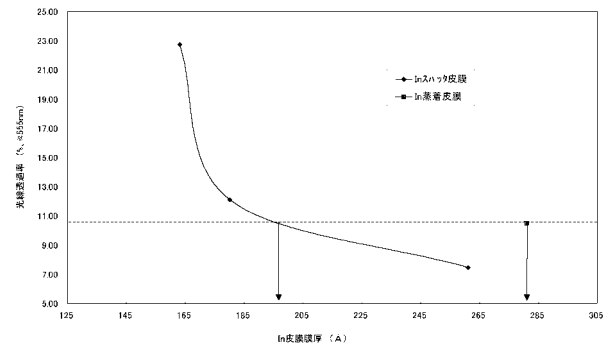
- 1 0 樹脂製品
- 1 1 樹脂基材
- 1 2 金属皮膜

50

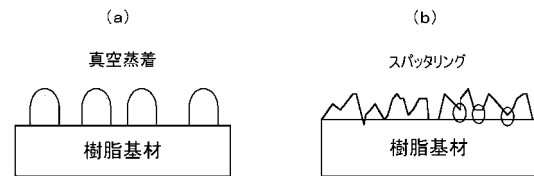
【図 1】



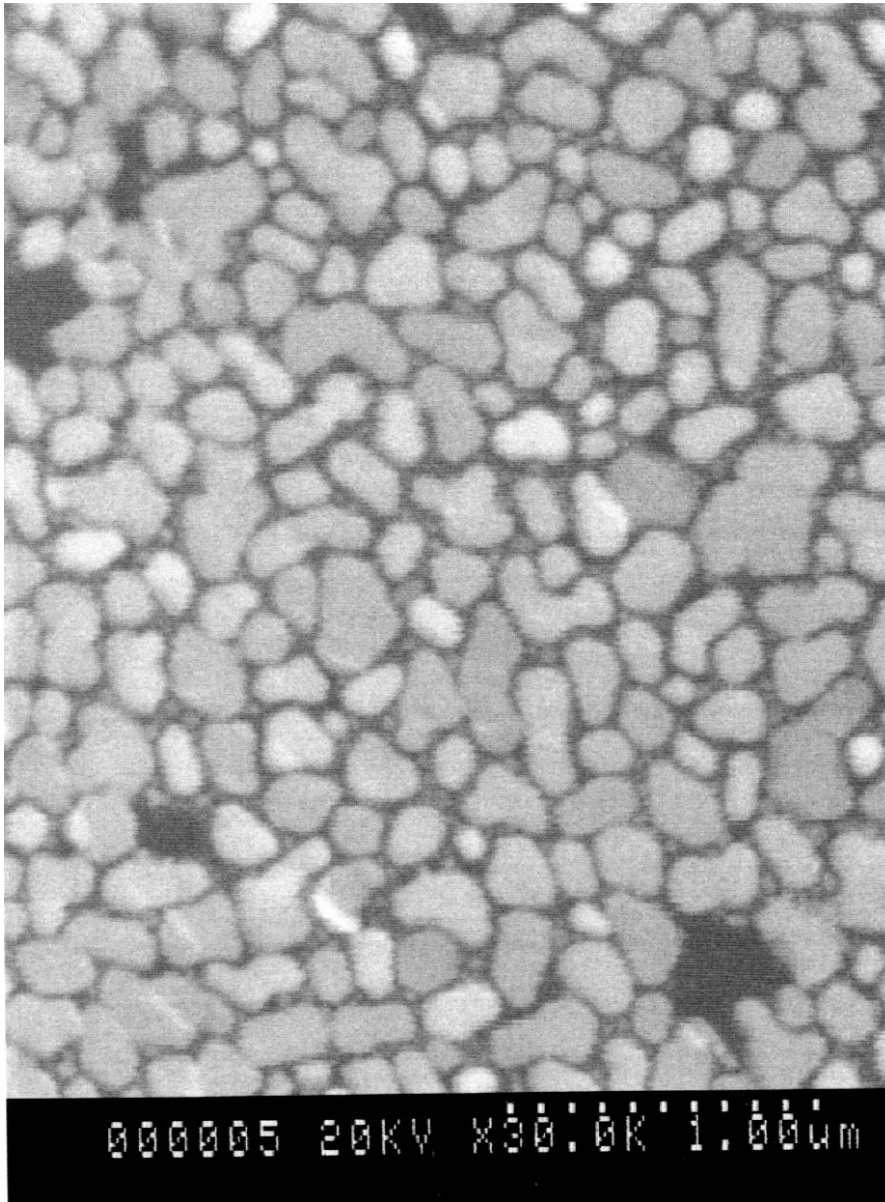
【図 2】



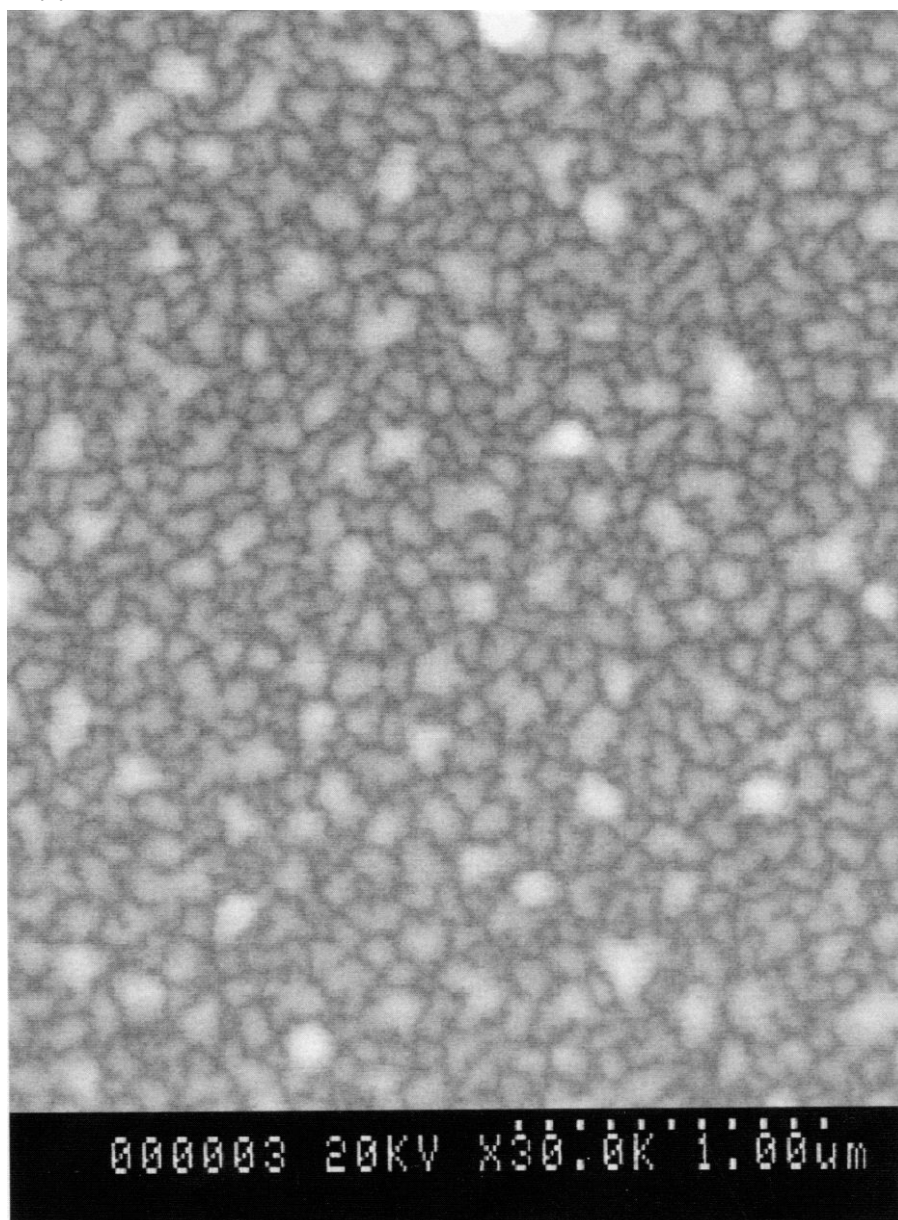
【図 3】



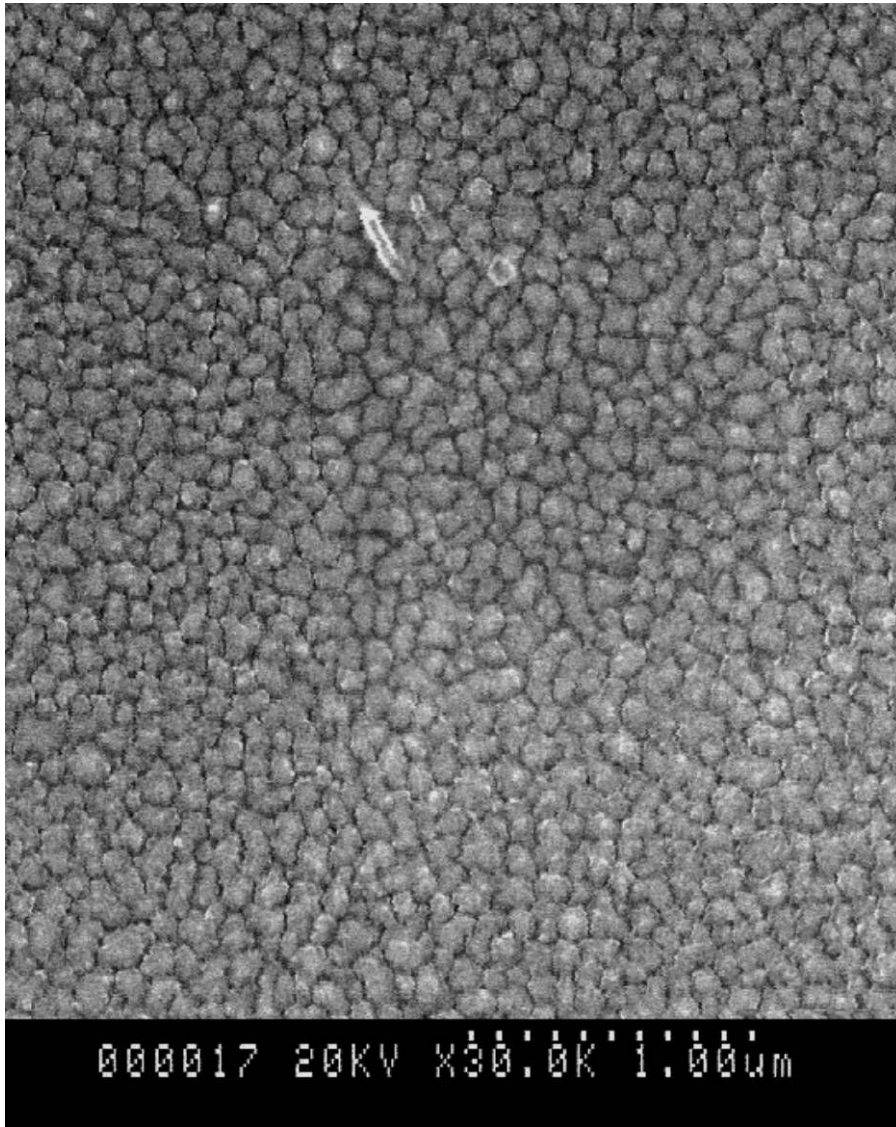
【図4】



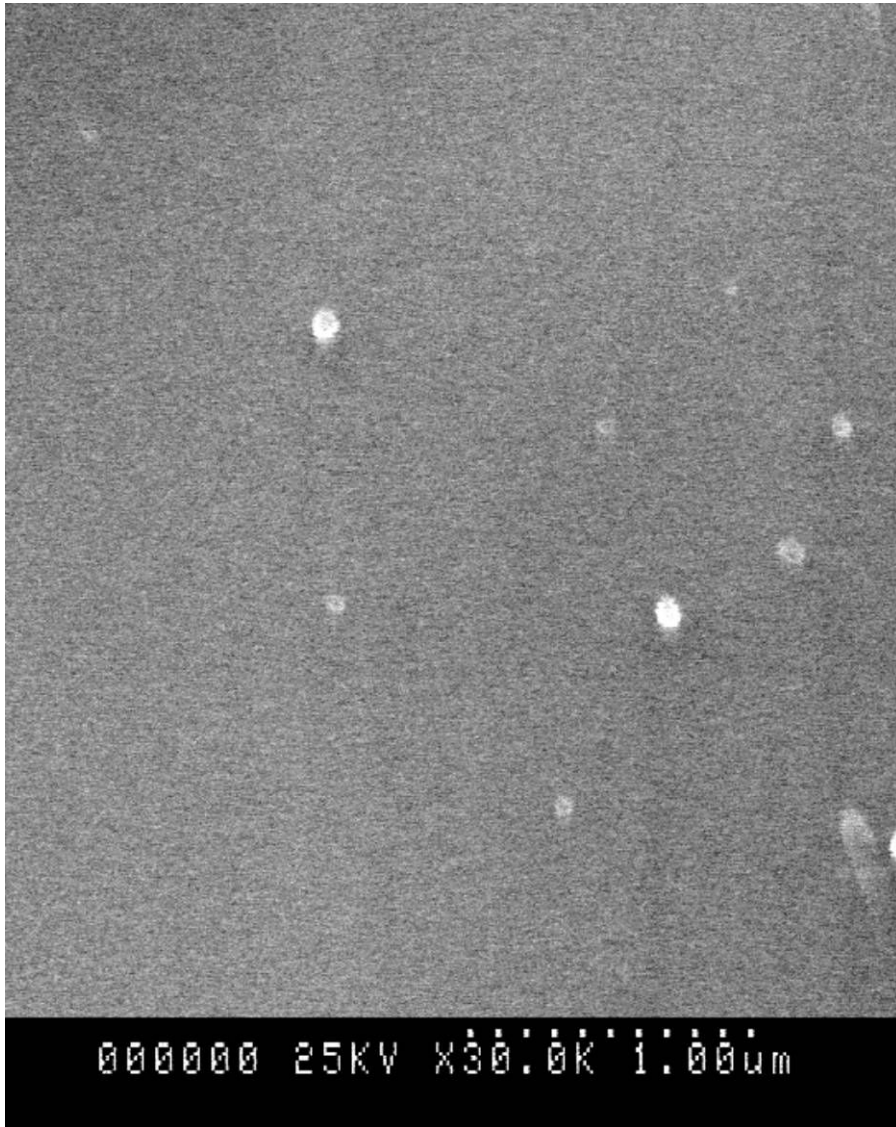
【図 5】



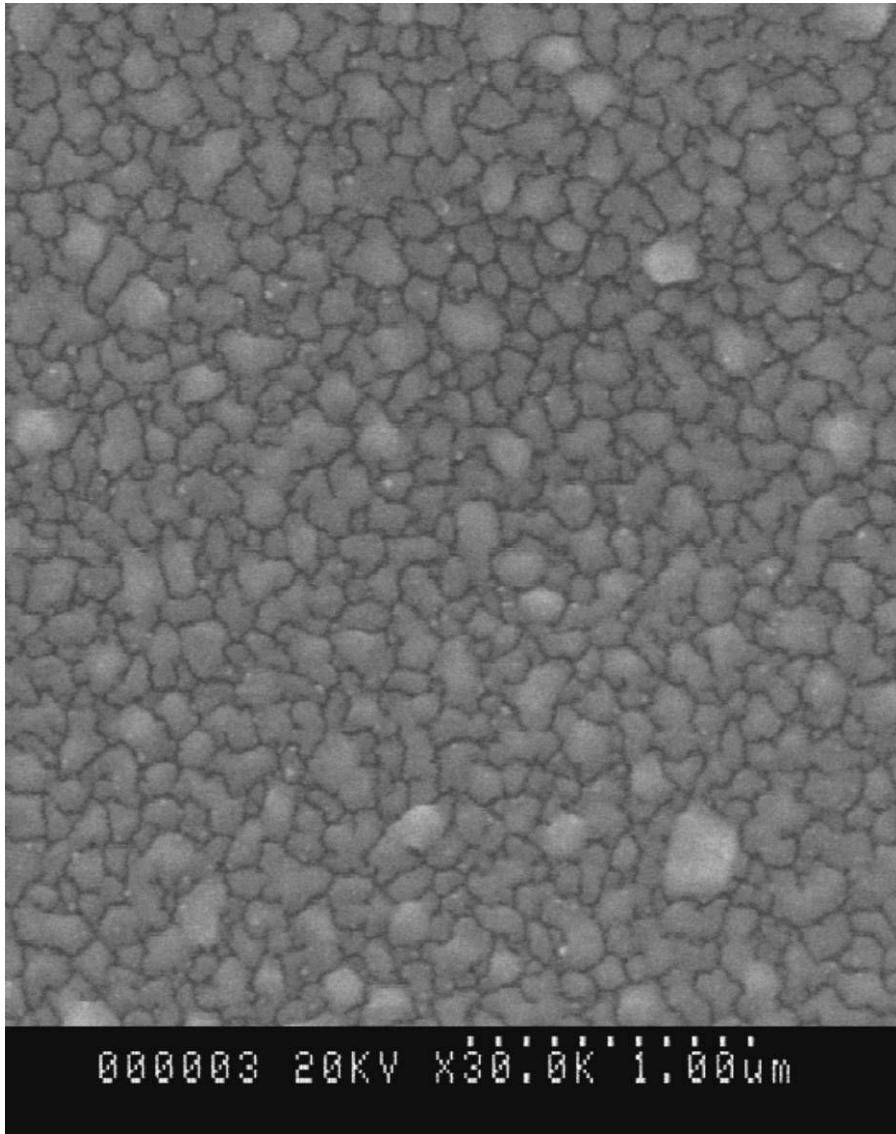
【図 6】



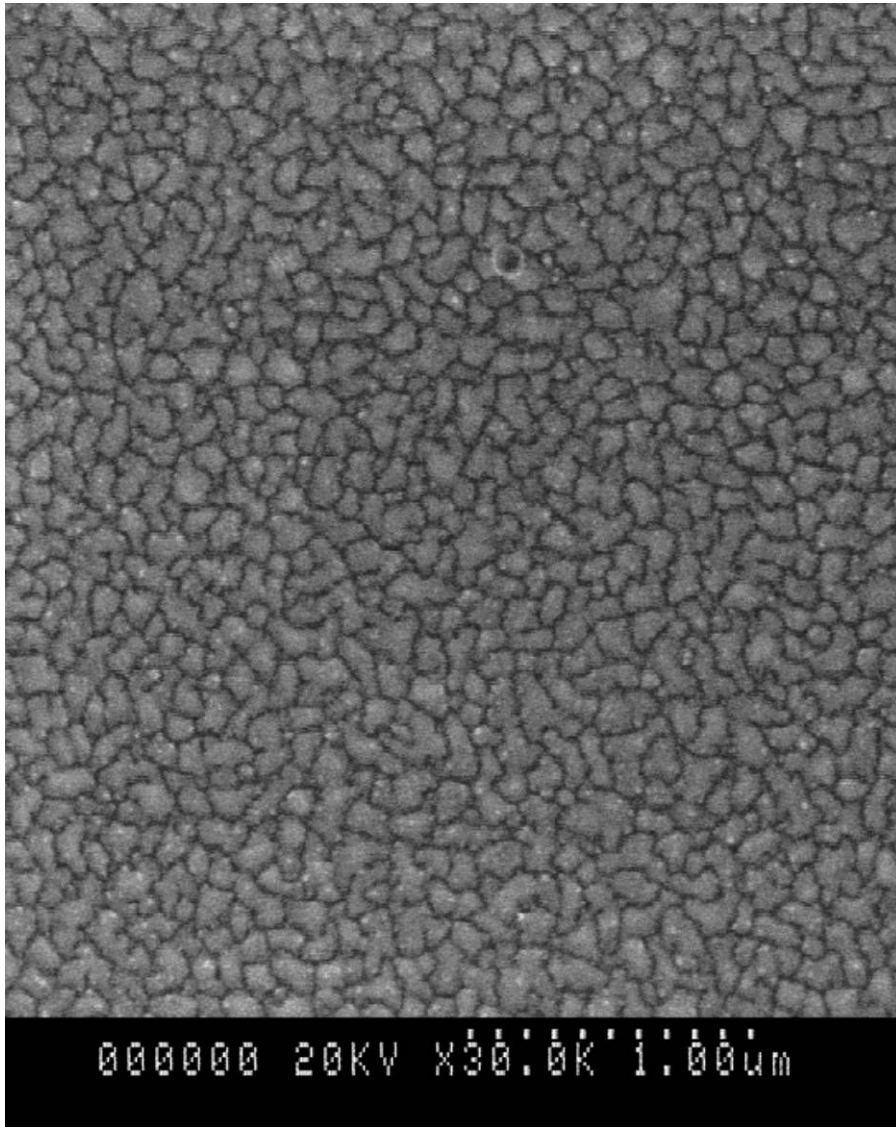
【図 7】



【図 8】

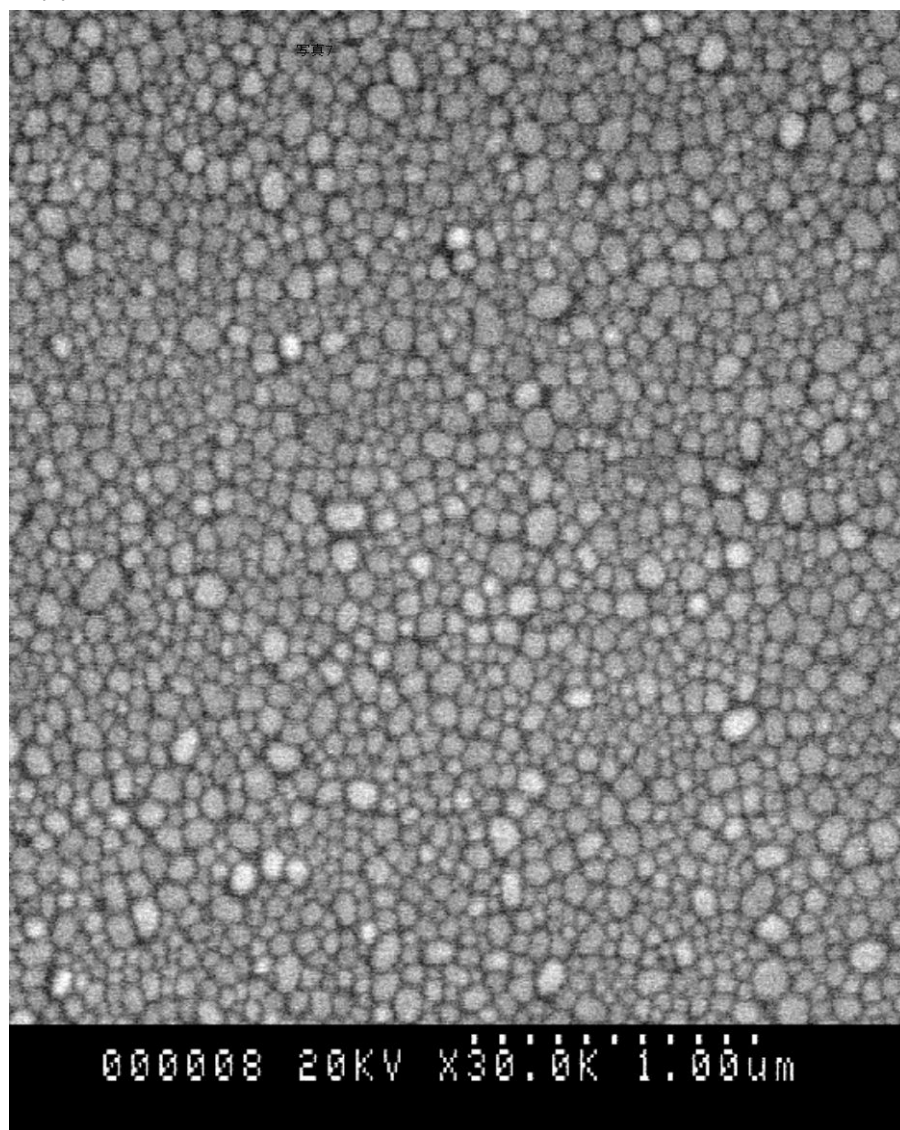


【図 9】





【図 10】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 戸谷 千春  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内
- (72)発明者 藤井 哲也  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内
- (72)発明者 吉田 光夫  
神奈川県相模原市田名塩田 1 - 1 1 - 9 新光ネームプレート株式会社テクニカルセンター内

審査官 亀代 陽子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 3 1 1 9 2 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 5 / 0 6 2 6 7 8 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 0 - 1 0 6 3 1 8 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8  
B 3 2 B 1 5 / 0 8