(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/050237 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 3/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067780

(22) 国際出願日: 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-211124 2012 年 9 月 25 日(25.09.2012) JP

(71) 出願人: 東海ゴム工業株式会社(TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 竹脇 健司 (TAKEWAKI, Kenji); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 後藤 修(GOTO, Osamu); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 楢▲崎▼ 徹司(NARASAKI, Tetsuji); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 犬塚 正隆 (INUDUKA, Masataka); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 池野 翔一(IKENO, Shoichi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 竹内 哲也 (TAKEUCHI, Tetsuya); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 上野 登(UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目２１番２３号ケイエスイセヤビル８階 Aichi (JP).

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

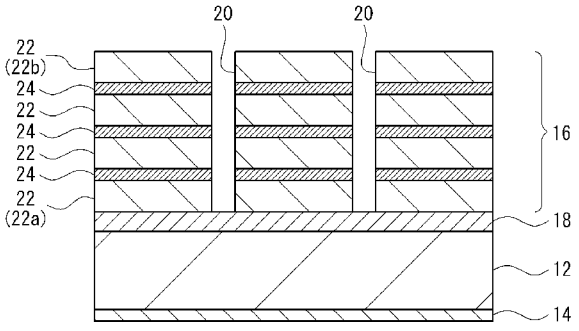
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

[続葉有]

(54) **Title**: TRANSPARENT LAMINATED FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING TRANSPARENT LAMINATED FILM

(54) 発明の名称 : 透明積層フィルムおよび透明積層フィルムの製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a transparent laminated film having an excellent sunlight shielding performance and radio wave transmittance. Also provided is a method for manufacturing the transparent laminated film. This invention has a laminated structure part (16) on which a metal oxide layer (22) and a metal layer (24) are laminated on the surface of a transparent polymer film (12). A low-softening-temperature polymer layer (18) having a softening temperature of 40 to 120°C is disposed between the transparent polymer film (12) and the laminated structure part (16). A groove part (20) dividing the metal layer (24) is formed in the laminated structure part (16). The metal oxide layer (22) is formed by sol-gel hardening of a metal oxide precursor. Stress generated in the metal oxide layer (22) by sol-gel hardening is released by causing the polymer in the polymer layer (18) to soften. The groove part (20) dividing the metal layer (24) of the laminated structure part (16) is thereby formed.

(57) 要約: 日射遮蔽性に優れるとともに電波透過性にも優れる透明積層フィルムおよびその製造方法を提供する。 透明高分子フィルム１２の面上に金属酸化物層２２と金属層２４が積層される積層構造部１６を有し、透明高分子フィルム１２と積層構造部１６の間には軟化温度が４０～１２０℃の低軟化温度高分子体層１８が配置され、積層構造部１６には金属層２４を分断する溝部２０が形成されている。金属酸化物層２２は金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化によって形成され、ゾルゲル硬化によって金属酸化物層２２に生じる応力を、高分子体層１８の高分子を軟化させることによって解放し、これにより積層構造部１６の金属層２４を分断する溝部２０を形成する。

WO 2014/050237 A1

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

透明積層フィルムおよび透明積層フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ビル・住宅等の建築物の窓ガラスや自動車等の車両の窓ガラスなどに好適に用いられる透明積層フィルムおよび透明積層フィルムの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ビル・住宅等の建築物の窓ガラスや自動車等の車両の窓ガラスなどには、日射を遮蔽する目的で、熱線カットフィルムが施工されることがある。熱線カットフィルムには、日射遮蔽性とともに透明性が要求される。この種の熱線カットフィルムとしては、透明高分子フィルムの片面に金属酸化物層と金属層とを交互に積層した、いわゆる多層膜タイプの透明積層フィルムが知られている（特許文献１）。

[0003] 熱線カットフィルムでは、日射遮蔽性を高めるために上記構成などによって赤外線を反射させている。しかし、赤外線を反射させる構成においては、電波領域帯も反射して電波透過性が悪くなる。建築物内や車両内では、携帯電話やカーナビ、ＥＴＣ車載器等を使用することもあり、これらの電波受送信を妨げないよう、さらに電波透過性が要求される。

[0004] 例えば特許文献２には、透明高分子フィルムの面上に金属酸化物層と金属層とを交互に積層した積層構造に幅３０μｍ以下の溝部を形成して電波透過性を高めた透明積層フィルムが提案されている。透明高分子フィルムには、巻き取り性などのハンドリング性を高めるために、片面または両面に予め易接着層が備えられている。積層構造の溝部は、透明高分子フィルムの易接着層上に積層構造を形成することにより形成されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－３５３６５６号公報

特許文献2：国際公開２０１１／０２４７５６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の溝部形成方法は易接着層を利用するものであり、易接着層を利用して溝部を形成するものではない本願発明とは異なる。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、日射遮蔽性と電波透過性を高度に両立させた透明積層フィルムおよび透明積層フィルムの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため本発明に係る透明積層フィルムは、透明高分子フィルムの面上に金属酸化物層と金属層が積層される積層構造部を有し、透明高分子フィルムと積層構造部の間には軟化温度が４０～１２０℃の低軟化温度高分子体層が配置され、積層構造部には金属層を分断する溝部が形成されていることを要旨とするものである。

[0009] 低軟化温度高分子体層の厚さは、０．０５～１．０μｍであることが望ましい。低軟化温度高分子体層の材質としては、アクリル樹脂やフェノキシ樹脂、ブチラール樹脂を好適なものとして挙げることができる。透明高分子フィルムの厚さとしては、５０～１２５μｍを好適な範囲として示すことができる。そして、金属酸化物層は金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化により形成されたものであり、積層構造部の金属層を分断する溝部は低軟化温度高分子体層上でのゾルゲル硬化で生じる応力によって形成されたものであるとよい。

[0010] そして、本発明に係る透明積層フィルムの製造方法は、透明高分子フィルムの面に高分子体層を形成する第１工程と、高分子体層の面に金属酸化物層と金属層とが積層される積層構造部を形成する第２工程と、を有し、第２工程において、金属酸化物層を金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化によって形成するとともに、ゾルゲル硬化によって金属酸化物層に生じる応力を、高分子

体層の高分子を軟化させることによって解放し、これにより積層構造部の金属層を分断する溝部を形成することを要旨とするものである。

[0011] 第２工程において、金属酸化物層を金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化によって形成した後、高分子体層の高分子をその軟化温度以上に加熱することにより、高分子体層の高分子を軟化させて金属酸化物層に生じた応力を解放し、これにより積層構造部の金属層を分断する溝部を形成してもよいし、第２工程において、ゾルゲル硬化時の温度よりも低い温度に軟化温度を有する高分子を高分子体層の高分子に用い、金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化の際に高分子体層の高分子を軟化させて金属酸化物層に生じる応力を解放し、これにより積層構造部の金属層を分断する溝部を形成してもよい。後者の方法の場合には、積層構造部における最上位の金属酸化物層を形成する際に積層構造部の金属層を分断する溝部を形成することがより好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明に係る透明積層フィルムによれば、金属酸化物層と金属層が積層される積層構造部を有し、積層構造部には金属層を分断する溝部が形成されているので、日射遮蔽性と電波透過性を高度に両立することができる。

[0013] 本発明に係る透明積層フィルムにおいて、低軟化温度高分子体層の厚さが０．０５～１．０μｍであると、溝部における乱反射が抑えられるため、特に外観に優れる。低軟化温度高分子体層の材質としてアクリル樹脂やフェノキシ樹脂、ブチラール樹脂を選択すると、透明性に優れるため、特に光学特性に優れる。透明高分子フィルムの厚さが５０～１２５μｍであると、比較的薄いため、製造コストの面で有利となる。このような薄型透明高分子フィルムであっても、積層構造部には金属層を分断する溝部が形成され、日射遮蔽性と電波透過性を高度に両立することができる。

[0014] そして、本発明に係る透明積層フィルムの製造方法によれば、日射遮蔽性と電波透過性に優れた透明積層フィルムが得られる。高分子体層の高分子がゾルゲル硬化時の温度よりも低い温度に軟化温度を有する高分子であると、金属酸化物前駆体がゾルゲル硬化する際に積層構造部の金属層を分断する溝

部を形成することができる。この場合、高分子体層の高分子はゾルゲル硬化時の温度よりも低い温度に軟化温度を有する高分子であればよく、この範囲内において選択可能である。高分子の選択によってゾルゲル硬化時の高分子体層の柔軟性をコントロールできる。これにより、形成される溝部の幅の大きさ、積層構造部の分断形状、積層構造部に溝部を形成するタイミングなどを調整することができる。

[0015] 積層構造部に溝部を形成するタイミングとしては、最上位の金属酸化物層を形成する際であることが好ましい。最上位の金属酸化物層を形成するまで積層構造部の金属層を分断する溝部を形成しないで、最上位の金属酸化物層の形成時に積層構造部に一度に溝部を形成できれば、外観がよくなる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係る透明積層フィルムの断面図である。

[図2]積層構造部の溝部の拡大図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る透明積層フィルムの製造工程を示す工程図である。

[図4]紫外線照射工程を示す模式図である。

[図5]遮熱性合わせ構造体の一例を示した断面図である。

[図6]本発明の他の実施形態に係る透明積層フィルムの断面図である。

[図7]透明積層フィルムの表面をマイクロスコープで撮影して得られた画像である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係る透明積層フィルムの実施形態について詳細に説明する。

[0018] 図１は、本発明の一実施形態に係る透明積層フィルムの断面図である。図１に示すように、透明積層フィルム１０は、透明高分子フィルム１２と、易接着層１４と、積層構造部１６と、低軟化温度高分子体層１８と、を有している。易接着層１４は、透明高分子フィルム１２の一方面に設けられている。積層構造部１６は、透明高分子フィルム１２の易接着層１４が形成された面とは反対の面に設けられている。低軟化温度高分子体層１８は、透明高分

子フィルム１２と積層構造部１６の間に設けられている。

[0019] 透明高分子フィルム１２は、積層構造部１６を形成するためのベースとなる基材である。透明高分子フィルム１２の材料としては、可視光領域において透明性を有し、その表面に薄膜を支障なく形成できるものであれば、特に限定されるものではない。

[0020] 透明高分子フィルム１２の材料としては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、トリアセチルセルロース、ポリウレタン、シクロオレフィンポリマーなどの高分子材料が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでは、透明性、耐久性、加工性に優れるなどの観点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、シクロオレフィンポリマーがより好ましい材料として挙げられる。

[0021] 易接着層１４は、透明高分子フィルム１２の巻き取り性などのハンドリング性を高めるために透明高分子フィルム１２に予め備えられたものである。易接着層１４は、光学用途向けの透明高分子フィルムの表面に形成されていることが多い。これは、光学用途向けの透明高分子フィルムは、シリカ粒子などをフィルム中に配合したり、フィルム表面に付着させたりすることでハンドリング性を高めることが困難なためである。

[0022] 積層構造部１６は、透明高分子フィルム１２側から金属酸化物層２２・金属層２４・金属酸化物層２２・・・・の順で金属酸化物層２２と金属層２４とが交互に積層された７層積層構造のものからなる。透明高分子フィルム１２側の最内層（２２ａ）と透明高分子フィルム１２とは反対側の最外層（２２ｂ）には金属酸化物層２２が配置されている。金属酸化物層２２および金属層２４は薄膜よりなる。金属層２４の一方面または両面には、さらにバリ

ア層が形成されていてもよい。バリア層は金属層２４に付随する薄膜層であり、金属層２４とともに１層として数える。バリア層は、金属層２４を構成する元素が金属酸化物層２２中に拡散するのを抑制する。

[0023] 金属酸化物層２２は、金属層２４とともに積層されることで透明性を高める（可視光領域で透過性に優れる）などの機能を発揮するものであり、主として高屈折率層として機能しうるものである。高屈折率とは、６３３ｎｍの光に対する屈折率が１．７以上ある場合をいう。金属層２４は、主として日射遮蔽層として機能しうる。このような積層構造部１６により、良好な可視光透過性（透明性）、日射遮蔽性を有する。

[0024] なお、積層構造部１６の層数は、可視光透過性（透明性）、日射遮蔽性などの光学特性やフィルム全体の表面抵抗値などの電気特性の求めなどに応じて適宜設定すればよく、７層以外の層数にすることができる。積層構造部１６の層数としては、各薄膜の材料や膜厚、製造コストなどを考慮すると、２～１０層の範囲内であることが好ましい。また、光学特性を考慮すると、奇数層がより好ましく、特に３層、５層、７層が好ましい。

[0025] 積層構造部１６の金属酸化物層２２は、金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化により形成される。金属酸化物前駆体としては、金属アルコキシド、金属アシレート、金属キレートなどの有機金属化合物が挙げられる。有機金属化合物を金属酸化物前駆体とすることで、金属酸化物層２２には有機金属化合物に由来する有機分を残存させることができる。金属酸化物層２２が金属酸化物とともに有機分を含有することで、透明積層フィルム１０の柔軟性が高まる。有機金属化合物のうちでは、空気中での安定性に優れるなどの観点から、金属キレートが好ましい。

[0026] ゾルゲル硬化の手段としては、紫外線、電子線、Ｘ線などの光エネルギーの照射や加熱などの手段が挙げられる。これらのうちでは、低温、短時間で金属酸化物を生成できる、熱による負荷を透明高分子フィルム１２に与え難いなどの観点から、光エネルギーの照射、とりわけ、紫外線照射が好ましい。紫外線照射の場合は、比較的簡易な設備で済む。

[0027] 積層構造部１６には、金属層２４を分断する溝部２０が形成されている。この溝部２０により、電波透過性が発現する。金属層２４が分断されることにより、透明積層フィルム１０の表面抵抗値は高くなる。積層構造部１６に溝部２０が形成された透明積層フィルム１０の表面抵抗値と電波の透過減衰量とは密接な関係にあり、表面抵抗値が高くなると電波透過性が向上する。

[0028] 溝部２０は、金属層２４を分断するものであれば、積層構造部１６の厚さ方向の一部に形成されていてもよいが、表面抵抗値を高くしやすいなどの観点からいうと、積層構造部１６の厚さ方向の全体にわたって形成されているほうが好ましい。厚さ方向の一部に形成された溝部とは、積層構造部１６における最上位（最外）の金属酸化物層２２ｂから最下位（最内）の金属層２４までの範囲に連続する溝部や、積層構造部１６における中位（最外および最内ではない部分）の金属酸化物層２２から最下位（最内）の金属酸化物層２２ａまでの範囲に連続する溝部などが挙げられる。厚さ方向の全体にわたって形成された溝部とは、積層構造部１６における最上位（最外）の金属酸化物層２２ｂから最下位（最内）の金属酸化物層２２ａまで連続する溝部である。

[0029] 溝部２０の幅としては、目視で溝部２０が見えにくく、透明積層フィルム１０の外観悪化が抑えられるなどの観点から、３０μｍ以下であることが好ましい。より好ましくは２０μｍ以下、さら好ましくは１０μｍ以下である。また、透明積層フィルム１０の表面抵抗値を所望の高さに設定しやすいなどの観点からいうと、溝部２０の幅としては０．０５μｍ以上であることが好ましい。より好ましくは０．１μｍ以上である。溝部２０の幅は、光学顕微鏡により積層構造の表面を５枚撮影し、１枚ごとに溝部２０の３箇所（計１５箇所）について測定した幅の平均値である。

[0030] 溝部２０は、低軟化温度高分子体層１８上で金属酸化物層２２を形成する際、あるいは、金属酸化物層２２を形成した後の加熱により形成することができる。各金属酸化物層２２は金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化により形成されるため、各金属酸化物前駆体の硬化収縮により積層構造部１６（金属酸

化物層２２）には応力が蓄積される。ゾルゲル硬化時の熱により、あるいは、加熱により、低軟化温度高分子体層１８の柔軟性が増すと積層構造部１６の面内方向の自由度が高くなり、積層構造部１６に蓄積された応力が解放されて、積層構造部１６に亀裂が発生する。この亀裂が溝部２０となる。つまり、溝部２０は低軟化温度高分子体層１８上でのゾルゲル硬化で生じる応力によって、あるいは、積層構造部１６に残留する応力を解放することによって、形成することができる。亀裂はランダムに形成されることから、亀裂よりなる溝部２０は方向性のない溝部２０となりやすい。このため、表面抵抗の方向性が出にくく、表面抵抗が均一化されやすい。

[0031] 低軟化温度高分子体層１８は、上述するように、溝部２０を形成しやすくする目的で設けられる。ゾルゲル硬化時に、あるいは、加熱時に、積層構造部１６の自由度を高くするため、ゾルゲル硬化時の温度によって、あるいは、加熱時の温度によって、柔軟性が増すものである。低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度が低いほどゾルゲル硬化時に、あるいは、加熱時に、積層構造部１６の自由度を高くできるが、自由度が高くなりすぎると積層構造部１６に応力が蓄積されにくく（解放されやすく）なる。そうすると、積層構造部１６の最上位ではなく中位あるいは最下位の金属酸化物層２２のゾルゲル硬化時に亀裂が発生し、乱反射の原因となって透明性や意匠性（外観）が悪くなりやすい。また、積層構造部１６に応力が蓄積されずにゾルゲル硬化時の早い段階で金属酸化物前駆体の層に亀裂が発生して硬化途中の金属酸化物前駆体の島を形成し、亀裂によって分断された硬化途中の金属酸化物前駆体の島が面内方向に硬化収縮するため、溝部２０の幅が比較的大きくなりやすい。溝部２０の幅が大きすぎると外観が悪くなる。このような観点から、低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度は４０℃以上に設定される。低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度が４０℃未満の場合、透明性や意匠性（外観）が悪くなる。なお、軟化温度は、非晶性高分子の場合はガラス転移温度（Ｔｇ）であり、結晶性高分子の場合は融点（Ｔｍ）であり、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により測定することができる。

[0032] 一方、低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度が高くなると、ゾルゲル硬化時に、あるいは、加熱時に、積層構造部１６の自由度が低下するが、その分、積層構造部１６に応力が蓄積されることとなる。そうすると、積層構造部１６のより上位の金属酸化物層２２のゾルゲル硬化時に亀裂が発生しやすくなり、最上位の金属酸化物層２２ｂのゾルゲル硬化時に亀裂が発生しやすくなる。あるいは、最上位の金属酸化物層２２ｂをゾルゲル硬化させた後にも亀裂を発生させないようにすることができる。応力を蓄積して最上位の金属酸化物層２２ｂのゾルゲル硬化時に、あるいは、その後の加熱により亀裂を発生させれば、透明性や意匠性（外観）が特に良好となる。また、積層構造部１６に応力を蓄積できれば、応力の解放時に応力が分散されるので、より幅の狭い亀裂が多く形成される。つまり、透明性や意匠性（外観）に影響されにくい幅狭の溝部２０が積層構造部１６全体にわたって均一に分布形成されやすい（表面抵抗が均一化されやすい）。

[0033] しかしながら、低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度が高くなりすぎると、ゾルゲル硬化時に、あるいは、加熱時に、積層構造部１６の自由度が低下し、積層構造部１６に溝部２０（亀裂）が発生されにくくなる。したがって、ゾルゲル硬化時の温度によって、あるいは、加熱時の温度によって、柔軟性が増す観点から、低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度は１２０℃以下に設定される。低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度が１２０℃を超える場合、積層構造部１６に溝部２０（亀裂）が形成されず、電波透過性の向上が期待できない。軟化温度を４０～１２０℃の範囲に設定することにより、透明性、意匠性（外観）に優れ、日射遮蔽性と電波透過性を高度に両立することができる。

[0034] このように、低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度が変わると、ゾルゲル硬化時の、あるいは、加熱時の、低軟化温度高分子体層１８の柔軟性が変わり、形成される溝部２０の幅の大きさ、積層構造部１６の分断形状、積層構造部１６に溝部２０を形成するタイミングなどが変わる。したがって、低軟化温度高分子体層１８の高分子の選択によってゾルゲル硬化時の、

あるいは、加熱時の、低軟化温度高分子体層１８の柔軟性をコントロールでき、形成される溝部２０の幅の大きさ、積層構造部１６の分断形状、積層構造部１６に溝部２０を形成するタイミングなどを調整することができる。

[0035] 積層構造部１６に溝部２０が形成されるタイミングは、低軟化温度高分子体層１８の高分子の軟化温度によって調整できる。また、低軟化温度高分子体層１８の膜厚、ゾルゲル膜の形成温度などによっても調整できる。軟化温度によって調整する場合、低軟化温度高分子体層１８の膜厚にもよるが、低軟化温度高分子体層１８の軟化温度が４０℃未満では、積層構造部１６の１層目の金属酸化物層２２ａの形成時に溝部２０（亀裂）が形成される。軟化温度が４０℃以上～６０℃未満においては、積層構造部１６の３層目の金属酸化物層２２の形成時に初めて溝部２０（亀裂）が発生する。この場合、３層積層構造では最上位の金属酸化物層２２の形成時に溝部２０（亀裂）が形成されるが、５層積層構造あるいは７層積層構造では中位の金属酸化物層２２の形成時に溝部２０（亀裂）が形成される。軟化温度が６０℃以上～７０℃未満においては、積層構造部１６の５層目の金属酸化物層２２の形成時に初めて溝部２０（亀裂）が発生する。軟化温度が７０℃以上～１２０℃以下においては、比較的軟化温度が高いため、積層構造部１６の７層目の金属酸化物層２２ｂの形成時に初めて溝部２０（亀裂）が発生する。この場合、７層積層構造においても最上位の金属酸化物層２２ｂの形成時に溝部２０（亀裂）を形成できる。つまり、低軟化温度高分子体層１８の膜厚にもよるが、軟化温度を７０℃以上に設定することにより、透明性、意匠性（外観）に優れた７層積層構造の積層構造部１６を有する透明積層フィルム１０を作製できる。

[0036] また、低軟化温度高分子体層１８は、溝部２０を形成しやすくするため、軟化時における弾性率の変化（低下）が大きいことが好ましい。低軟化温度高分子体層１８の材料は熱硬化性樹脂であってもよいが、軟化時における弾性率の変化（低下）が比較的急で積層構造部１６の自由度を急激に変化（高く）させやすいなどの観点から、熱可塑性樹脂がより好ましい。

[0037] 低軟化温度高分子体層１８の貯蔵弾性率（１３０℃）としては、積層構造部１６に溝部２０（亀裂）を形成しやすいなどの観点から、１．０×10^9Ｐａ以下であることが好ましい。また、形成される溝部２０の幅の大きさなどの観点から、１．０×10^8Ｐａ以下であることが好ましい。さらに好ましくは１．０×10^6Ｐａ以下である。貯蔵弾性率は、ゾルゲル硬化時の温度を想定して、１３０℃における値で示される。ゾルゲル硬化時の温度は、８０～１３０℃の範囲となることが多い。なお、貯蔵弾性率（引張貯蔵弾性率）は、ＪＩＳ　Ｋ７２４４－４「プラスチック－動的機械特性の試験方法－第４部：引張振動－非共振法」に準拠して測定される値である。

[0038] 低軟化温度高分子体層１８の材料としては、具体的には、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ブチラール樹脂などが挙げられる。これらのうちでは、光学特性（透明性）に優れる、塗工性に優れるなどの観点から、アクリル樹脂、ブチラール樹脂が好ましい。また、軟化時における弾性率の変化（低下）が大きいなどの観点から、熱可塑性アクリル樹脂が好ましい。

[0039] 低軟化温度高分子体層１８は、厚いほどゾルゲル硬化時に、あるいは、加熱時に、積層構造部１６の自由度を高くでき、積層構造部１６に溝部２０（亀裂）を発生させやすい。しかしながら、図２に示すように、厚いほど溝部２０を構成する端部で低軟化温度高分子体層１８側への沈み込みが大きくなって乱反射の原因となる。したがって、溝部２０における乱反射を抑えるなどの観点から、低軟化温度高分子体層１８の厚みは１．０μｍ以下であることが好ましい。一方、厚みの下限は特に限定されるものではないが、製造上の観点などから０．０５μｍ以上であることが好ましい。

[0040] 透明積層フィルム１０の表面抵抗値としては、電波透過性を満足させるなどの観点から、窓ガラスなどに貼り付ける用途においては１００Ω／□以上であることが好ましい。もっとも、透明積層フィルム１０を合わせガラスなどの合わせ構造体に組み込む場合には、合わせ構造体化を行う際に２枚の透明基材（ガラスなど）によって透明積層フィルム１０に圧力が加えられ、溝部２０を起点として積層構造部１６（金属層２４）の分断化がさらに進行し

、表面抵抗値は上昇することから、合わせ構造体としての用途においては溝部２０が形成されていればよく、透明積層フィルム１０単体の表面抵抗値は問題とならないが、好ましくは１０Ω／□以上である。表面抵抗値は、渦電流計等を用いて測定することができる。

[0041] 以下、積層構造部１６の金属酸化物層２２、金属層２４、バリア層について詳細に説明する。

[0042] 積層構造部１６の金属酸化物層２２の金属酸化物としては、チタンの酸化物、亜鉛の酸化物、インジウムの酸化物、スズの酸化物、インジウムとスズとの酸化物、マグネシウムの酸化物、アルミニウムの酸化物、ジルコニウムの酸化物、ニオブの酸化物、セリウムの酸化物などが挙げられる。これらは１種または２種以上含まれていても良い。また、これら金属酸化物は、２種以上の金属酸化物が複合した複合酸化物であっても良い。これらのうちでは、可視光に対する屈折率が比較的大きいなどの観点から、チタンの酸化物、インジウムとスズとの酸化物、亜鉛の酸化物、スズの酸化物などが好ましい。

[0043] 金属酸化物層２２中に含まれる有機分の含有量の下限値は、柔軟性を付与しやすいなどの観点から、好ましくは、３質量％以上、より好ましくは、５質量％以上、さらに好ましくは、７質量％以上であると良い。一方、金属酸化物層２２中に含まれる有機分の含有量の上限値は、高屈折率を確保しやくなる、耐溶剤性を確保しやすくなるなどの観点から、好ましくは、３０質量％以下、より好ましくは、２５質量％以下、さらに好ましくは、２０質量％以下であると良い。有機分の含有量は、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）などを用いて調べることができる。また、上記有機分の種類は、赤外分光法（ＩＲ）（赤外吸収分析）などを用いて調べることができる。

[0044] 金属酸化物層２２は、金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化により形成されるが、ゾルゲル硬化の手段として光エネルギーの照射を選択する場合、有機金属化合物は光吸収性（例えば、紫外線吸収性）のキレートを形成する配位子を備えていることが好ましい。光吸収性のキレート配位子を備えることで、

比較的低温下において金属酸化物層２２が形成できる。

[0045] このようなキレート配位子としては、βジケトン類、アルコキシアルコール類、アルカノールアミン類などが挙げられる。βジケトン類としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、マロン酸ジエチルなどが挙げられる。アルコキシアルコール類としては、２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－メトキシ－２－プロパノールなどが挙げられる。アルカノールアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。これらのうちでは、βジケトン類が好ましく、中でもアセチルアセトンを最も好適に用いることができる。

[0046] 金属酸化物層２２の膜厚は、日射遮蔽性、視認性、反射色などを考慮して調節することができる。金属酸化物層２２の膜厚の下限値は、反射色の赤色や黄色の着色を抑制しやすくなる、高透明性が得られやすくなるなどの観点から、好ましくは、１０ｎｍ以上、より好ましくは、１５ｎｍ以上、さらに好ましくは、２０ｎｍ以上であると良い。一方、金属酸化物層２２の膜厚の上限値は、反射色の緑色の着色を抑制しやすくなる、高透明性が得られやすくなるなどの観点から、好ましくは、９０ｎｍ以下、より好ましくは、８５ｎｍ以下、さらに好ましくは、８０ｎｍ以下であると良い。

[0047] 金属層２４の金属としては、銀、金、白金、銅、アルミニウム、クロム、チタン、亜鉛、スズ、ニッケル、コバルト、ニオブ、タンタル、タングステン、ジルコニウム、鉛、パラジウム、インジウムなどの金属や、これら金属の合金などが挙げられる。これらは１種または２種以上含まれていても良い。

[0048] 金属層２４の金属としては、積層時の可視光透過性、熱線反射性、導電性などに優れるなどの観点から、銀または銀合金が好ましい。より好ましくは、熱、光、水蒸気などの環境に対する耐久性が向上するなどの観点から、銀を主成分とし、銅、ビスマス、金、パラジウム、白金、チタンなどの金属元素を少なくとも１種以上含んだ銀合金であると良い。さらに好ましくは、銅

を含む銀合金（Ａｇ－Ｃｕ系合金）、ビスマスを含む銀合金（Ａｇ－Ｂｉ系合金）、チタンを含む銀合金（Ａｇ－Ｔｉ系合金）等であると良い。銀の拡散抑制効果が大きい、コスト的に有利であるなどの利点があるからである。

[0049] 銅を含む銀合金を用いる場合、銀、銅以外にも、例えば、銀の凝集・拡散抑制効果に悪影響を与えない範囲内であれば、他の元素、不可避不純物を含有していても良い。

[0050] 上記他の元素としては、具体的には、例えば、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌｉ、Ｃｄ、Ｈｇ、ＡｓなどのＡｇに固溶可能な元素；Ｂｅ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｂｉ、Ｇｅ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｔｌ、Ｐｂなど、Ａｇ－Ｃｕ系合金中に単相として析出可能な元素；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などのＡｇとの金属間化合物を析出可能な元素などを例示することができる。これらは１種または２種以上含有されていても良い。

[0051] 銅を含む銀合金を用いる場合、銅の含有量の下限値は、添加効果を得る観点から、好ましくは、１原子％以上、より好ましくは、２原子％以上、さらに好ましくは、３原子％以上であると良い。一方、銅の含有量の上限値は、高透明性を確保しやすくなる、スパッターゲットが作製しやすい等の製造性などの観点から、好ましくは、２０原子％以下、より好ましくは、１０原子％以下、さらに好ましくは、５原子％以下であると良い。

[0052] また、ビスマスを含む銀合金を用いる場合、銀、ビスマス以外にも、例えば、銀の凝集・拡散抑制効果に悪影響を与えない範囲内であれば、他の元素、不可避不純物を含有していても良い。

[0053] 上記他の元素としては、具体的には、例えば、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌｉ、Ｃｄ、Ｈｇ、ＡｓなどのＡｇに固溶可能な元素；Ｂｅ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｃｕ、Ｇｅ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｔｌ、Ｐ

ｂなど、Ａｇ－Ｂｉ系合金中に単相として析出可能な元素；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などのａｇとの金属間化合物を析出可能な元素などを例示することができる。これらは１種または２種以上含有されていても良い。

[0054] ビスマスを含む銀合金を用いる場合、ビスマスの含有量の下限値は、添加効果を得る観点から、好ましくは、０．０１原子％以上、より好ましくは、０．０５原子％以上、さらに好ましくは、０．１原子％以上であると良い。一方、ビスマスの含有量の上限値は、スパッターゲットが作製しやすい等の製造性などの観点から、好ましくは、５原子％以下、より好ましくは、２原子％以下、さらに好ましくは、１原子％以下であると良い。

[0055] また、チタンを含む銀合金を用いる場合、銀、チタン以外にも、例えば、銀の凝集・拡散抑制効果に悪影響を与えない範囲内であれば、他の元素、不可避不純物を含有していても良い。

[0056] 上記他の元素としては、具体的には、例えば、Ｍｇ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌｉ、Ｃｄ、Ｈｇ、ＡｓなどのＡｇに固溶可能な元素；Ｂｅ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｃｕ、Ｇｅ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｒｅ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｓｉ、Ｔｌ、Ｐｂ、Ｂｉなど、Ａｇ－Ｔｉ系合金中に単相として析出可能な元素；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などのａｇとの金属間化合物を析出可能な元素などを例示することができる。これらは１種または２種以上含有されていても良い。

[0057] チタンを含む銀合金を用いる場合、チタンの含有量の下限値は、添加効果を得る観点から、好ましくは、０．０１原子％以上、より好ましくは、０．０５原子％以上、さらに好ましくは、０．１原子％以上であると良い。一方、チタンの含有量の上限値は、膜にした場合、完全な固溶体が得られやすくなるなどの観点から、好ましくは、２原子％以下、より好ましくは、１．７

５原子％以下、さらに好ましくは、１．５原子％以下であると良い。

[0058] なお、上記銅、ビスマス、チタン等の副元素割合は、ＩＣＰ分析法を用いて測定することができる。また、上記金属層２４を構成する金属（合金含む）は、部分的に酸化されていても良い。

[0059] 金属層２４の膜厚の下限値は、安定性、熱線反射性などの観点から、好ましくは、３ｎｍ以上、より好ましくは、５ｎｍ以上、さらに好ましくは、７ｎｍ以上であると良い。一方、金属層２４の膜厚の上限値は、可視光の透明性、経済性などの観点から、好ましくは、３０ｎｍ以下、より好ましくは、２０ｎｍ以下、さらに好ましくは、１５ｎｍ以下であると良い。

[0060] ここで、金属層２４を形成する方法としては、具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、ＭＢＥ法、レーザーアブレーションなどといった物理的気相成長法（ＰＶＤ）、熱ＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法などといった化学的気相成長法（ＣＶＤ）などの気相法などを例示することができる。金属層２４は、これらのうち何れか１つの方法を用いて形成されていても良いし、あるいは、２つ以上の方法を用いて形成されていても良い。

[0061] これら方法のうち、緻密な膜質が得られる、膜厚制御が比較的容易であるなどの観点から、好ましくは、ＤＣマグネトロンスパッタリング法、ＲＦマグネトロンスパッタリング法などのスパッタリング法を好適に用いることができる。

[0062] なお、金属層２４は、後述する後酸化等を受けて、金属層２４の機能を損なわない範囲内で酸化されていても良い。

[0063] 金属層２４に付随するバリア層は、主として、金属層２４を構成する元素が、金属酸化物層２２中へ拡散するのを抑制するバリア的な機能を有している。また、金属酸化物層２２と金属層２４との間に介在することで、両者の密着性の向上にも寄与しうる。バリア層は、上記拡散を抑制できれば、浮島状など、不連続な部分があっても良い。

[0064] バリア層を構成する金属酸化物としては、具体的には、例えば、チタンの

酸化物、亜鉛の酸化物、インジウムの酸化物、スズの酸化物、インジウムとスズとの酸化物、マグネシウムの酸化物、アルミニウムの酸化物、ジルコニウムの酸化物、ニオブの酸化物、セリウムの酸化物などを例示することができる。これらは１種または２種以上含まれていても良い。また、これら金属酸化物は、２種以上の金属酸化物が複合した複酸化物であっても良い。なお、バリア層は、上記金属酸化物以外に不可避不純物などを含んでいても良い。

[0065] ここで、バリア層としては、金属層２４を構成する金属の拡散抑制効果に優れる、密着性に優れるなどの観点から、金属酸化物層２２中に含まれる金属の酸化物より主に構成されていると良い。

[0066] より具体的には、例えば、金属酸化物層２２としてTiO_2層を選択した場合、バリア層は、TiO_2層中に含まれる金属であるＴｉの酸化物より主に構成されるチタン酸化物層であると良い。

[0067] また、バリア層がチタン酸化物層である場合、当該バリア層は、当初からチタン酸化物として形成された薄膜層であっても良いし、金属Ｔｉ層が後酸化されて形成された薄膜層、または、部分酸化されたチタン酸化物層が後酸化されて形成された薄膜層等であっても良い。

[0068] バリア層は、金属酸化物層２２と同じように主に金属酸化物から構成されるが、金属酸化物層２２よりも膜厚が薄く設定される。これは、金属層２４を構成する金属の拡散は、原子レベルで生じるので、屈折率を十分確保するのに必要な膜厚まで厚くする必要性が低いからである。また、薄く形成することで、その分、成膜コストが安価になり、透明積層フィルム１０の製造コストの低減にも寄与することができる。

[0069] バリア層の膜厚の下限値は、バリア性を確保しやすくなるなどの観点から、好ましくは、１ｎｍ以上、より好ましくは、１．５ｎｍ以上、さらに好ましくは、２ｎｍ以上であると良い。一方、バリア層の膜厚の上限値は、経済性などの観点から、好ましくは、１５ｎｍ以下、より好ましくは、１０ｎｍ以下、さらに好ましくは、８ｎｍ以下であると良い。

[0070] バリア層が主にチタン酸化物より構成される場合、チタン酸化物における酸素に対するチタンの原子モル比Ｔｉ／Ｏの下限値は、バリア性などの観点から、１．０／４．０以上、より好ましくは、１．０／３．８以上、さらに好ましくは、１．０／３．５以上、さらにより好ましくは、１．０／３．０以上、最も好ましくは、１．０／２．８以上であると良い。

[0071] バリア層が主にチタン酸化物より構成される場合、チタン酸化物における酸素に対するチタンの原子モル比Ｔｉ／Ｏの上限値は、可視光の透明性などの観点から、好ましくは、１．０／０．５以下、より好ましくは、１．０／０．７以下、さらに好ましくは、１．０／１．０以下、さらにより好ましくは、１．０／１．２以下、最も好ましくは、１．０／１．５以下であると良い。

[0072] 上記Ｔｉ／Ｏ比は、当該層の組成から算出することができる。当該層の組成分析方法としては、極めて薄い薄膜層の組成を比較的正確に分析することが可能な観点から、エネルギー分散型蛍光Ｘ線分析（ＥＤＸ）を好適に用いることができる。

[0073] 具体的な組成分析方法について説明すると、先ず、超薄切片法（ミクロトーム）などを用いて、分析対象となる当該層を含む積層構造の断面方向の厚みが１００ｎｍ以下の試験片を作製する。次いで、断面方向から積層構造と当該層の位置を、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により確認する。次いで、ＥＤＸ装置の電子銃から電子線を放出させ、分析対象となる当該層の膜厚中央部近傍に入射させる。試験片表面から入射した電子は、ある深さまで入り込み、各種の電子線やＸ線を発生させる。この際の特性Ｘ線を検出して分析することで、当該層の構成元素分析を行うことができる。

[0074] バリア層は、緻密な膜を形成できる、数ｎｍ～数十ｎｍ程度の薄膜層を均一な膜厚で形成できるなどの観点から、気相法を好適に利用することができる。

[0075] 上記気相法としては、具体的には、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、ＭＢＥ法、レーザーアブレーションなどとい

った物理的気相成長法（ＰＶＤ）、熱ＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法などといった化学的気相成長法（ＣＶＤ）などを例示することができる。上記気相法としては、真空蒸着法などと比較して膜界面の密着性に優れる、膜厚制御が容易であるなどの観点から、ＤＣマグネトロンスパッタリング法、ＲＦマグネトロンスパッタリング法などのスパッタリング法を好適に用いることができる。

[0076] なお、上記積層構造中に含まれうる各バリア層は、これら気相法のうち何れか１つの方法を利用して形成されていても良いし、あるいは、２つ以上の方法を利用して形成されていても良い。

[0077] また、上記バリア層は、上述した気相法を利用し、当初から金属酸化物層２２として成膜しても良いし、あるいは、一旦、金属層２４や部分酸化された金属酸化物層２２を成膜した後、これを事後的に酸化して形成することも可能である。なお、部分酸化された金属酸化物層２２とは、さらに酸化される余地がある金属酸化物層２２を指す。

[0078] 当初から金属酸化物層２２として成膜する場合、具体的には、例えば、スパッタリングガスとしてのアルゴン、ネオンなどの不活性ガスに、さらに反応性ガスとして酸素を含むガスを混合し、金属と酸素とを反応させながら薄膜を形成すれば良い（反応性スパッタリング法）。反応性スパッタリング法を用いて、例えば、上記Ｔｉ／Ｏ比を有するチタン酸化物層を得る場合、雰囲気中の酸素濃度（不活性ガスに対する酸素を含むガスの体積割合）は、上述した膜厚範囲を考慮して最適な割合を適宜選択すれば良い。

[0079] 一方、金属層２４や部分酸化された金属酸化物層２２を成膜した後、これを事後的に後酸化する場合、具体的には、透明高分子フィルム１２上に上述した積層構造を形成した後、積層構造中の金属層２４や部分酸化された金属酸化物層２２を後酸化させる等すれば良い。なお、金属層２４の成膜には、スパッタリング法等を、部分酸化された金属酸化物層２２の成膜には、上述した反応性スパッタリング法等を用いれば良い。

[0080] また、後酸化手法としては、加熱処理、加圧処理、化学処理、自然酸化等

を例示することができる。これら後酸化手法のうち、比較的簡単かつ確実に後酸化を行うことができるなどの観点から、加熱処理が好ましい。上記加熱処理としては、例えば、上述した積層構造を有する透明高分子フィルム１２を加熱炉等の加熱雰囲気中に存在させる方法、温水中に浸漬する方法、マイクロ波加熱する方法や、積層構造中の金属層２４や部分酸化された金属酸化物層２２等を通電加熱する方法などを例示することができる。これらは１または２以上組み合わせて行っても良い。

[0081] 上記加熱処理時の加熱条件としては、具体的には、例えば、好ましくは、３０℃～６０℃、より好ましくは、３２℃～５７℃、さらに好ましくは、３５℃～５５℃の加熱温度、加熱雰囲気中に存在させる場合、好ましくは、５日間以上、より好ましくは、１０日間以上、さらに好ましくは、１５日間以上の加熱時間から選択すると良い。上記加熱条件の範囲内であれば、後酸化効果、透明高分子フィルム１２の熱変形・融着抑制等が良好だからである。

[0082] また、上記加熱処理時の加熱雰囲気は、大気中、高酸素雰囲気中、高湿度雰囲気中など酸素や水分の存在する雰囲気が好ましい。特に好ましくは、製造性、低コスト化等の観点から、大気中であると良い。

[0083] 積層構造中に上述した後酸化薄膜を含んでいる場合には、後酸化時に、金属酸化物層２２中に含まれていた水分や酸素が消費されているため、太陽光が当たっても金属酸化物層２２が化学反応し難くなる。具体的には、例えば、金属酸化物層２２がゾルーゲル法により形成されている場合、後酸化時に、金属酸化物層２２中に含まれていた水分や酸素が消費されているため、金属酸化物層２２中に残存していたゾルーゲル法による出発原料（金属アルコキシド等）と水分（吸着水等）・酸素等とが、太陽光によってゾルゲル硬化反応し難くなる。そのため、硬化収縮等の体積変化によって生じる内部応力を緩和することが可能となり、積層構造の界面剥離等を抑制しやすくなる等、太陽光に対する耐久性を向上させやすくなる。

[0084] 次に、本発明に係る透明積層フィルムの製造方法（以下、本製造方法ということがある。）について詳細に説明する。本製造方法は、下記の第１工程

と第２工程とを有する。

[0085] 第１工程は、図３（ａ）に示すように、透明高分子フィルム１２の面に高分子体層１８を形成する工程である。高分子体層１８は、積層構造部１６に溝部２０を形成しやすくする目的で設けられるものであり、本発明に係る透明積層フィルム１０の低軟化温度高分子体層１８に対応するものである。高分子体層１８の高分子の軟化温度は、４０～１２０℃の範囲内であることが好ましい。この場合、高分子体層１８の高分子がゾルゲル硬化時の温度よりも低い温度に軟化温度を有する高分子であると、金属酸化物前駆体がゾルゲル硬化する際に積層構造部１６の金属層２４を分断する溝部を形成することができる。

[0086] 高分子体層１８は、高分子材料を含む塗工液を調製し、これを透明高分子フィルム１２の面に塗工した後、乾燥させて塗工膜とすることにより形成できる。塗工液の調製には、高分子材料を溶解させる溶剤を必要に応じて用いることができる。このような溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘプタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチルなどの有機酸エステル、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのシクロエーテル類、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどの酸アミド類、ヘキサンなどの炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族類などが挙げられる。これらは１種または２種以上混合されていても良い。

[0087] 高分子体層１８の高分子の種類（特に軟化温度）は、形成する積層構造部１６の層数、材料などに応じて選択するとよい。高分子体層１８の高分子の選択によってゾルゲル硬化時の、あるいは、加熱時の、高分子体層１８の柔軟性をコントロールし、形成される溝部２０の幅の大きさ、積層構造部１６の分断形状、積層構造部１６に溝部２０を形成するタイミングなどを調整するとよい。

[0088] 第２工程は、図３（ｂ）に示すように、高分子体層１８の面に積層構造部１６を形成する工程である。積層構造部１６は、金属酸化物層２２と金属層

２４とが積層されたものからなる。高分子体層１８の面に金属酸化物層２２・金属層２４・金属酸化物層２２・・・の順で金属酸化物層２２と金属層２４とを交互に積層する。金属層２４は、上述するいずれかの方法を用いて形成することができる。金属層２４にはバリア層を付随させてもよい。バリア層は、上述するいずれかの方法を用いて形成することができる。

[0089] 第２工程において、金属酸化物層２２は、金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化によって形成する。具体的には、金属酸化物前駆体を含む塗工液（コーティング液）を調製し、これを透明高分子フィルム１２の面あるいは金属層２４の上に塗工した後、乾燥させて塗工膜とし、所定の方法にてゾルゲル硬化させる。塗工液中には、ゾルーゲル法による加水分解が促進され、高屈折率化が図りやすくなるなどの観点から、必要に応じて水が含まれていても良い。

[0090] 塗工液中に占める金属酸化物前駆体の含有量は、塗膜の膜厚均一性や一回に塗工できる膜厚などの観点から、好ましくは、１～２０質量%、より好ましくは、３～１５質量%、さらに好ましくは、５～１０質量%の範囲内にあると良い。

[0091] 溶媒量は、金属酸化物前駆体の固形分重量に対して、塗膜の膜厚均一性や一回に塗工できる膜厚などの観点から、好ましくは、５～１００倍量、より好ましくは、７～３０倍量、さらに好ましくは、１０～２０倍量の範囲内であると良い。溶媒量が１００倍量より多くなると、一回の塗工で形成できる膜厚が薄くなり、所望の膜厚を得るために多数回の塗工が必要となる傾向が見られる。一方、５倍量より少なくなると、膜厚が厚くなり過ぎ、金属酸化物前駆体の加水分解・縮合反応が十分に進行し難くなる傾向が見られる。したがって、溶媒量は、これらを考慮して選択すると良い。

[0092] 金属酸化物前駆体を溶解させる溶媒としては、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘプタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチルなどの有機酸エステル、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、テトラヒド

ロフラン、ジオキサンなどのシクロエーテル類、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどの酸アミド類、ヘキサンなどの炭化水素類、トルエンなどの芳香族類などを例示することができる。これらは１種または２種以上混合されていても良い。

[0093] 塗工液の調製は、例えば、所定割合となるように秤量した金属酸化物前駆体と、適当な量の溶媒と、必要に応じて添加される他の成分とを、攪拌機などの撹拌手段により所定時間撹拌・混合するなどの方法により調製することができる。この場合、各成分の混合は、１度に混合しても良いし、複数回に分けて混合しても良い。

[0094] 塗工液の塗工法としては、均一な塗工が行いやすいなどの観点から、マイクログラビア法、グラビア法、リバースロールコート法、ダイコート法、ナイフコート法、ディップコート法、スピンコート法、バーコート法など、各種のウェットコーティング法を好適なものとして例示することができる。これらは適宜選択して用いることができ、１種または２種以上併用しても良い。塗工された塗工液を乾燥する場合、公知の乾燥装置などを用いて乾燥させれば良く、この際、乾燥条件としては、具体的には、例えば、８０℃～１２０℃の温度範囲、０．５分～５分の乾燥時間などを例示することができる。

[0095] 第２工程において、各金属酸化物層２２は金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化により形成されるため、各金属酸化物前駆体の硬化収縮により積層構造部１６（各金属酸化物層２２）には応力が蓄積される。この応力は、高分子体層１８の高分子を軟化させることにより解放することができる。溝部２０は、この応力を解放することにより形成される。

[0096] 例えば、高分子体層１８の高分子にゾルゲル硬化時の温度よりも低い温度に軟化温度を有する高分子を用いると、ゾルゲル硬化時の温度によって高分子体層１８の柔軟性が増し、ゾルゲル硬化時に積層構造部１６の面内方向の自由度が高くなる。これにより、積層構造部１６に蓄積された応力が解放されて、図３（ｃ）に示すように積層構造部１６に亀裂が発生する。この亀裂が溝部２０となる。つまり、高分子体層１８上でのゾルゲル硬化で生じる応

力によって積層構造部１６の金属層２４を分断する溝部２２を形成することができる。また、金属酸化物層２２を形成した後でも、高分子体層１８の高分子をその軟化温度以上に加熱することで、積層構造部１６に蓄積された応力を解放することができる。これによっても、図３（ｃ）に示すように積層構造部１６に亀裂（溝部２０）を形成することができる。加熱条件としては、１２０～１４０℃が好ましい。また、加熱時間としては、０．２～５分程度が好ましい。

[0097] 積層構造部１６に溝部２０を形成する（亀裂を発生させる）タイミングとしては、積層構造部１６における中位の金属酸化物層２２を形成するときや最下位の金属酸化物層２２ａを形成するときでもよいが、透明性や意匠性（外観）の観点から、積層構造部１６における最上位の金属酸化物層２２ｂを形成するまで積層構造部１６の金属層２４を分断する溝部２０を形成しないで、最上位の金属酸化物層２２ｂを形成する際に、あるいは、最上位の金属酸化物層２２ｂを形成した後の加熱により、積層構造部１６の金属層２４を分断する溝部２０を形成することが好ましい。最上位の金属酸化物層２２ｂを形成するまで積層構造部１６の金属層２４を分断する溝部２０を形成しないで、最上位の金属酸化物層２２ｂの形成時に、あるいは、その後の加熱により、積層構造部１６に一度に溝部２０を形成できれば、外観がよくなる。積層構造部１６に溝部２０を形成する（亀裂を発生させる）タイミングを調整するには、例えば、積層構造部１６の層数に応じて高分子体層１８の高分子の軟化温度を調整するとよい。また、高分子体層１８の厚さを調整するとよい。

[0098] 金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化は、紫外線、電子線、Ｘ線などの光エネルギーの照射や加熱などによって行うことができる。図４は、紫外線照射を行ってゾルゲル硬化を行う場合について説明する模式図である。

[0099] 図４に示すように、高分子体層を挟んで金属酸化物前駆体が形成された透明高分子フィルム１を紫外線照射機２の照射領域内に温調ロール３を介して連続的に供給し、透明高分子フィルム１の所定部分に紫外線を照射する。温

調ロール３内には冷却用の冷媒が流されており、紫外線が照射されているフィルム表面の温度が上がりすぎないように温度調整されている。

[0100] このとき、透明高分子フィルムが薄すぎると、フィルム表面の温度を調整することが難しく、フィルム内部だけでなく紫外線が照射されているフィルム表面まで冷えて表面温度が下がりすぎることがある。表面温度が下がりすぎると積層構造部に溝部が形成されにくくなる。

[0101] しかしながら、本発明では、積層構造部の溝部の形成を促進する高分子体層が設けられているため、透明高分子フィルムが比較的薄くても紫外線照射によって積層構造部に溝部を形成できる。透明高分子フィルムが薄くなれば、その分、同一径における巻き取り長さが長くなるので、製造コストの面で有利である。本発明では、透明高分子フィルムの厚さが５０～１２５μｍにも対応することができる。このような薄型透明高分子フィルムであっても、積層構造部には金属層を分断する溝部が形成され、日射遮蔽性と電波透過性を高度に両立することができる。

[0102] 光エネルギーの照射を行う場合、照射する光エネルギーの光量は、金属酸化物前駆体の種類、層の厚みなどを考慮して種々調節することができる。もっとも、照射する光エネルギーの光量が過度に小さすぎると、金属酸化物層の高屈折率化を図り難くなる。一方、照射する光エネルギーの光量が過度に大きすぎると、光エネルギーの照射の際に生じる熱により透明高分子フィルムが変形することがある。したがって、これらに留意すると良い。

[0103] 照射する光エネルギーが紫外線である場合、その光量は、金属酸化物層の屈折率、透明高分子フィルムが受けるダメージなどの観点から、測定波長３００～３９０ｎｍのとき、好ましくは、３００～８０００ｍＪ／ｃｍ^2、より好ましくは、５００～５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲内であると良い。この際、用いる紫外線照射機としては、具体的には、例えば、水銀ランプ、キセノンランプ、重水素ランプ、エキシマランプ、メタルハライドランプなどを例示することができる。これらは１種または２種以上組み合わせて用いても良い。

[0104] 透明積層フィルム１０は、熱線カットフィルムとして、ビル・住宅等の建築物の窓ガラスや自動車等の車両の窓ガラスなどに好適に用いられる。透明積層フィルム１０は、窓ガラスなどに貼り付ける用途に用いてもよいし、合わせガラスなどの合わせ構造体に組み込むこともできる。透明積層フィルム１０が組み込まれた合わせ構造体は遮熱性、透明性、電波透過性を有する。

[0105] 図５に示すように、合わせ構造体３０は、透明積層フィルム１０を挟んで貼り合わされた２枚の透明基材３２，３２と、２枚の透明基材３２，３２の間に挟まれた透明積層フィルム１０とを備えている。合わせ構造体３０は、２枚の透明基材３２，３２で透明積層フィルム１０を挟み、圧力を加えて２枚の透明基材３２，３２を貼り合わせることにより得られる。貼り合わせには接着剤が用いられ、透明積層フィルム１０は、接着層３４を介して透明基材３２に接着される。

[0106] 圧力を加えて２枚の透明基材３２，３２を貼り合わせると、その圧力により、溝部２０を起点として、積層構造部１６にはさらに亀裂が生じ、溝部２０により分断されている金属層２４の分断化がさらに進行する。これにより、合わせ構造体３０全体の表面抵抗値を上げる。表面抵抗値の上昇に伴い、電波の透過減衰量が低下し、電波透過性が向上する。２枚の透明基材３２，３２を貼り合わせる際の圧力や温度の条件を調整することにより、所望の表面抵抗値に設定することができる。また、表面抵抗値を微調整することもできる。合わせ構造体３０全体の表面抵抗値としては、１００Ω／□以上であることが好ましい。透明積層フィルム１０単体の表面抵抗値がそれほど高くなくとも、合わせ構造体３０とすることで表面抵抗値を１００Ω／□以上にすることができる。

[0107] 透明基材３２は、可視光を十分に透過する板状の透明体であれば、特に限定されるものではないが、好ましいものとしては、ガラス板、樹脂板などを挙げることができる。ガラスとしては、通常のフロートガラス、半強化ガラス、強化ガラスを挙げることができる。樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などを挙げることができる。透明基材３２の厚みは、用途

等に応じて適宜定めれば良い。

[0108] 接着剤の主材料としては、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、エチレンビニルアセテート（ＥＶＡ）、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂などを挙げることができる。接着剤は、液状のものを用いても良いし、固体状のものを用いても良い。固体状のものとしては、フィルム状のものなどを挙げることができる。

[0109] 次に、他の実施形態に係る透明積層フィルムについて説明する。図６は、本発明の他の実施形態に係る透明積層フィルムの断面図である。図６に示すように、透明積層フィルム４０は、透明高分子フィルム１２と、易接着層１４と、積層構造部１６と、低軟化温度高分子体層１８と、を有している。易接着層１４は、透明高分子フィルム１２の一方面に設けられている。積層構造部１６は、透明高分子フィルム１２の易接着層１４が形成された面に設けられている。低軟化温度高分子体層１８は、易接着層１４の上で、透明高分子フィルム１２と積層構造部１６の間に設けられている。

[0110] 本発明に係る透明積層フィルムは、上記実施形態の構成に限定されるものではなく、例えば図１において易接着層が設けられていない構成であってもよい。また、図６において透明高分子フィルムの両面に易接着層が設けられている構成であってもよい。また、積層構造部および低軟化温度高分子体層は透明高分子フィルムの両面にそれぞれ設けられていてもよい。

[0111] 本発明において、積層構造部の溝部は、透明高分子フィルムと積層構造部の間に低軟化温度高分子体層を配置したことによってもたらされるものであるから、このような配置となるものにおいては本発明の効果が奏される。

[0112] 低軟化温度高分子体層が易接着層の上に形成されている場合には、易接着層を介して透明高分子フィルムとの密着性が確保されるため、低軟化温度高分子体層に用いる樹脂の選択の幅が広がるという利点がある。

実施例

[0113] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

[0114] （実施例１）

アクリル樹脂（軟化温度＝４０℃、日本化工塗料社製「ＦＳ－３０２２」）を溶剤で希釈して塗工液＜１＞を調製した。この塗工液＜１＞を、易接着層１４が片面に形成された厚み５０μｍのポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績（株）製、「コスモシャイン（登録商標）Ａ４１００」）の易接着層１４とは反対の面に塗工し、１００℃で２分間乾燥させることにより、アクリル樹脂よりなる高分子層（厚さ０．５μｍ）を形成した。次いで、形成した高分子層の上に金属酸化物層／金属層／金属酸化物層よりなる３層積層構造部を形成した。３層積層構造部の形成方法は以下の通りである。

[0115] 形成した高分子層の上に、マイクログラビアコーターを用いて、それぞれ所定の溝容積のグラビアロールで下記のTiO_2層用コーティング液を連続的に塗工した。次いで、インラインの乾燥炉を用いて、塗工膜を１００℃で８０秒間乾燥させ、TiO_2層の前駆体層を形成した。次いで、インラインの紫外線照射機〔高圧水銀ランプ（１６０Ｗ／ｃｍ）〕を用いて、上記塗工時と同線速で、上記前駆体層に対して連続的に紫外線を１．５秒間照射した。これにより、ゾルゲル硬化時に紫外線エネルギーを用いるゾルーゲル法（以下「（ゾルゲル＋ＵＶ）」と省略することがある。）によるTiO_2層（１層目）を成膜した。

[0116] ＜TiO_2層用コーティング液＞

チタンアルコキシドとして、テトラーｎーブトキシチタン４量体（日本曹達（株）製、「Ｂ４」）と、紫外線吸収性のキレートを形成する添加剤として、アセチルアセトンとを、ｎーブタノールとイソプロピルアルコールとの混合溶媒に配合し、これを攪拌機を用いて１０分間混合することにより、TiO_2層用コーティング液を調製した。この際、テトラーｎーブトキシチタン４量体／アセチルアセトン／ｎーブタノール／イソプロピルアルコールの配合は、それぞれ６．７５質量％／３．３８質量％／５９．８７質量％／３０．００質量％とした。

[0117] 次に、形成した１層目の上に、２層目を構成する各薄膜を成膜した。すなわち、ＤＣマグネトロンスパッタ装置を用い、１層目のTiO_2層上に、下側

の金属Ｔｉ層をスパッタリングにより成膜した。次いで、この下側の金属Ｔｉ層上に、Ａｇ－Ｃｕ合金層をスパッタリングにより成膜した。次いで、このＡｇ－Ｃｕ合金層上に、上側の金属Ｔｉ層をスパッタリングにより成膜した。この際、上側および下側の金属Ｔｉ層の成膜条件は、Ｔｉターゲット（純度４Ｎ）、真空到達圧：５×１０$^{-6}$（Ｔｏｒｒ）、不活性ガス：Ａｒ、ガス圧：２．５×１０$^{-3}$（Ｔｏｒｒ）、投入電力：１．５（ｋＷ）、成膜時間：１．１秒とした。また、Ａｇ－Ｃｕ合金薄膜の成膜条件は、Ａｇ－Ｃｕ合金ターゲット（Ｃｕ含有量：４原子％）、真空到達圧：５×１０$^{-6}$（Ｔｏｒｒ）、不活性ガス：Ａｒ、ガス圧：２．５×１０$^{-3}$（Ｔｏｒｒ）、投入電力：１．５（ｋＷ）、成膜時間：１．１秒とした。

[0118] 次に、形成した２層目の上に、３層目として（ゾルゲル＋ＵＶ）によるTiO_2層を成膜した。ここでは、１層目に準じた成膜手順を２回行うことにより、所定の膜厚とした。

[0119] 次に、３層目を形成した後のフィルムを加熱炉内にて４０℃で３００時間加熱処理することにより、２層目（金属Ｔｉ層／Ａｇ－Ｃｕ合金層／金属Ｔｉ層）の金属Ｔｉ層を後酸化させた。以上により、３層積層構造部を有する実施例１の透明積層フィルム１０を作製した。

[0120]（実施例２～４）

高分子層の材料としてアクリル樹脂（軟化温度＝５８℃、ＤＩＣ社製「ＵＶインキＥＸＰ１００１１９メジューム」）を用い、高分子層の厚みを所定の厚みとした以外は実施例１と同様にして、３層積層構造部を有する実施例２～４の透明積層フィルム１０を作製した。

[0121]（比較例１）

高分子層の材料としてフェノキシ樹脂（軟化温度＝３０℃、新日鐵化学社製「フェノトートＹＰＳ－００７　Ａ３０」）を用いた以外は実施例１と同様にして、３層積層構造部を有する比較例１の透明積層フィルム１０を作製した。

[0122]（実施例５）

高分子層の材料としてアクリル樹脂（軟化温度＝７３℃、綜研化学社製「サーモラックＭ－４５Ｃ」）を用い、高分子層の上に金属酸化物層／金属層／金属酸化物層／金属層／金属酸化物層／金属層／金属酸化物層よりなる７層積層構造部を形成した。７層積層構造部の形成方法は以下の通りである。３層目の形成までは実施例１と同様の手順で行った。なお、３層目は、１層目に準じた成膜手順を３回行うことにより、所定の膜厚とした。

[0123] 形成した３層目の上に、４層目を構成する各薄膜を成膜した。ここでは、２層目に準じた成膜手順を行った。但し、Ａｇ－Ｃｕ合金薄膜の成膜時に、上述した成膜条件を、Ａｇ－Ｃｕ合金ターゲット（Ｃｕ含有量：４原子％）、真空到達圧：５×１０$^{-6}$（Ｔｏｒｒ）、不活性ガス：Ａｒ、ガス圧：２．５×１０$^{-3}$（Ｔｏｒｒ）、投入電力：１．８（ｋＷ）、成膜時間：１．１秒と変更することで、膜厚を変化させた。

[0124] 次に、形成した４層目の上に、５層目として３層目と同じ構成の（ゾルゲル＋ＵＶ）によるTiO_2層を成膜した。また、形成した５層目の上に、６層目として２層目と同じ構成の各薄膜を成膜した。また、形成した６層目の上に、７層目として（ゾルゲル＋ＵＶ）によるTiO_2層を成膜した。ここでは、１層目に準じた成膜手順を１回行うことにより、所定の膜厚とした。

[0125] 次に、７層目を形成した後のフィルムを加熱炉内にて４０℃で３００時間加熱処理することにより、２、４、６層目（金属Ｔｉ層／Ａｇ－Ｃｕ合金層／金属Ｔｉ層）の金属Ｔｉ層を後酸化させた。以上により、７層積層構造部を有する実施例５の透明積層フィルムを作製した。

[0126]（実施例６）

高分子層の材料としてフェノキシ樹脂（軟化温度＝１２０℃、新日鐵化学社製「フェノトートＥＲＦ－００１　Ｍ３０」）を用い、高分子層の厚みを所定の厚みとした以外は実施例５と同様にして、７層積層構造部を有する実施例６の透明積層フィルムを作製した。

[0127]（実施例７）

易接着層とは反対の面ではなく、ポリエチレンテレフタレートフィルムの

易接着層の上に高分子層を形成し、形成した高分子層の上に７層積層構造部を形成した以外は実施例５と同様にして、７層積層構造部を有する実施例７の透明積層フィルムを作製した。なお、実施例７で用いた高分子層のアクリル樹脂は実施例５と同様の軟化温度＝７３℃のものである。

[0128]（実施例８）

厚さ５０μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムから厚さ１２５μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムに変更した以外は実施例５と同様にして、７層積層構造部を有する実施例８の透明積層フィルムを作製した。

[0129]（比較例２）

ポリエチレンテレフタレートフィルムの易接着層の上に直接７層積層構造部を形成し、実施例１に対応する高分子層を形成しなかった以外は実施例５と同様にして、７層積層構造部を有する比較例２の透明積層フィルムを作製した。

[0130]（実施例９）

高分子層の膜厚を０．１μｍとし、７層積層構造部を形成した後、１４０℃×１分の加熱条件で加熱処理した以外は実施例５と同様にして、実施例９の透明積層フィルムを作製した。

[0131]（実施例１０）

７層積層構造部を形成した後、１４０℃×１分の加熱条件で加熱処理した以外は実施例６と同様にして、実施例１０の透明積層フィルムを作製した。

[0132]（実施例１１）

高分子層の膜厚を１．０μｍとした以外は実施例１０と同様にして、実施例１１の透明積層フィルムを作製した。

[0133] 表１に、実施例１～４、比較例１の透明積層フィルム（３層積層構造部を有する透明積層フィルム）の詳細な層構成を示す。また、表２に、実施例５～８、比較例２の透明積層フィルム（７層積層構造部を有する透明積層フィルム）の詳細な層構成を示す。なお、実施例９～１１の透明積層フィルムの層構成は、実施例５，６の透明積層フィルムの層構成に対し、高分子層の膜

厚が異なるのみであるため、記載を省略する。

[0134] 作製した各透明積層フィルムについて、渦電流計（ＤＥＬＣＯＭ社製）を用いてフィルム単体の表面抵抗値を測定し、さらに下記に示す評価方法にて、光学特性、電波透過性、外観を評価した。測定サンプルには、透明積層フィルムの薄膜積層面に、厚さ２５μｍのアクリル粘着シート（東洋包材（株）製「Ｎ－ＣＬＥ」）を貼り付け、この粘着シートの粘着層を、厚さ３ｍｍのフロートガラスの片面に貼り付けたものを用いた。また、光学特性評価時の測定光は、ガラス面側から入射させた。これらの結果を表３、表４に示す。また、図７には、一例として、実施例２、４～５、比較例２のそれぞれについて、透明積層フィルム単体の表面をマイクロスコープ（オムロン社製「デジタルファインスコープ　ＶＣＲ８００」）で撮影して得られた画像を示す。（図７（ａ）：比較例２、図７（ｂ）：実施例２、図７（ｃ）：実施例４、図７（ｄ）：実施例５）

[0135]（可視光透過率、可視光反射率）

ＪＩＳ　Ａ５７５９に準拠し、分光光度計（島津製作所（株）製、「ＵＶ３１００」）を用いて、波長３００～１０００ｎｍの透過スペクトルを測定し、可視光透過率および可視光反射率を計算することにより求めた。

[0136]（日射透過率）

ＪＩＳ　Ａ５７５９に準拠し、分光光度計（島津製作所（株）製、「ＵＶ３１００」）を用いて、波長３００～２５００ｎｍの透過スペクトルを測定し、日射透過率を計算することにより求めた。

[0137]（電波透過性）

電磁波シールド性電磁シールド特性試験機（アンリツ株式会社製、「ＭＡ８６０２Ｂ」とスペクトラムアナライザー（アンリツ株式会社製、「ＭＳ２６６１Ｃ」）を用いて、社団法人関西電子工業振興センター（ＫＥＣ）法に準拠し、周波数１ＧＨｚにおける透過減衰量を測定した。

[0138]（外観）

透明積層フィルムの薄膜層形成面側を窓ガラスにて水貼り施工した。３０

ｃｍ離れた位置から目視にて溝部が視認されるか否かを確認した。溝部が視認されない場合を外観が良好であるとし、溝部が視認される場合を外観不良とした。

[0139] なお、TiO_2層の屈折率（測定波長は６３３ｎｍ）は、ＦｉｌｍＴｅｋ３０００（Scientific Computing International社製）により測定した。また、TiO_2層中に含まれる有機分の含有量は、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）により測定した。

[0140] また、金属Ｔｉ層を後酸化させて形成したチタン酸化物薄膜についてＥＤＸ分析を行い、Ｔｉ／Ｏ比を次のようにして求めた。すなわち、透明積層フィルムをミクロトーム（ＬＫＢ（株）製、「ウルトロームＶ２０８８」）により切り出し、分析対象となるチタン酸化物層（バリア層）を含む積層構造部の断面方向の厚みが１００ｎｍ以下の試験片を作製した。作製した試験片の断面を、電界放出型電子顕微鏡（ＨＲＴＥＭ）（日本電子（株）製、「ＪＥＭ２００１Ｆ」）により確認した。そして、ＥＤＸ装置（分解能１３３ｅＶ以下）（日本電子（株）製、「ＪＥＤ－２３００Ｔ」）を用い、この装置の電子銃から電子線を放出させ、分析対象となるチタン酸化物層（バリア層）の膜厚中央部近傍に入射させ、発生した特性Ｘ線を検出して分析することにより、チタン酸化物層（バリア層）の構成元素分析を行った。

[0141] また、合金層中の副元素Ｃｕの含有量を次のようにして求めた。すなわち、各成膜条件において、別途、ガラス基板上にＡｇ－Ｃｕ合金層を形成した試験片を作製し、この試験片を６％HNO_3溶液に浸漬し、２０分間超音波による溶出を行った後、得られた試料液を用いて、ＩＣＰ分析法の濃縮法により測定した。

[0142] また、各層の膜厚を、上記電界放出型電子顕微鏡（ＨＲＴＥＭ）（日本電子（株）製、「ＪＥＭ２００１Ｆ」）による試験片の断面観察から測定した。また、金属層に形成された溝部の幅を、上記電界放出型電子顕微鏡（ＨＲＴＥＭ）（日本電子（株）製、「ＪＥＭ２００１Ｆ」）による試験片の表面観察から測定した。

[0143] [表1]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
フィルム		透明高分子ﾌｨﾙﾑ	―	PET	PET	PET	PET	PET
		ﾌｨﾙﾑ厚	(μm)	50	50	50	50	50
		薄膜形成面		易接着層とは反対面	易接着層とは反対面	易接着層とは反対面	易接着層とは反対面	易接着層とは反対面
スリット促進層		材質(高分子)	―	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	フェノキシ樹脂
		Tg	(℃)	40	58	58	58	30
		膜厚	(μm)	0.5	0.5	0.05	1	0.5
薄膜層の構成(積層時にスリット形成)	1層目	金属酸化物層(ｿﾞﾙｹﾞﾙ+UV)	―	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2
		膜厚	(nm)	22	22	22	22	22
		屈折率	―	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
		有機分の含有量	(%)	15	15	15	15	15
	2層目	バリア層	後酸化	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物
		膜厚	(nm)	2	2	2	2	2
		Ti／O比	―	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6
		金属層	―	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu
		膜厚	(nm)	9	9	9	9	9
		副元素の含有量	(原子%)	Cu:4	Cu:4	Cu:4	Cu:4	Cu:4
		バリア層	後酸化	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物	ﾁﾀﾝ酸化物
		膜厚	(nm)	2	2	2	2	2
		Ti／O比	―	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6
	3層目	金属酸化物層(ｿﾞﾙｹﾞﾙ+UV)	―	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2
		膜厚	(nm)	34	34	34	34	34
		屈折率	―	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
		有機分の含有量	(%)	15	15	15	15	15

(＊)積層順は、ﾌｨﾙﾑ側から数える。
(＊)バリア層は、金属層に付随する薄膜層として、
金属層に含めて積層数を数える。
(＊)膜厚は、物理膜厚である。

[0144]

[表2]

				実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2
フィルム		透明高分子フィルム	—	PET	PET	PET	PET	PET
		フィルム厚	(μm)	50	50	50	125	50
		薄膜形成面		易接着層とは反対面	易接着層とは反対面	易接着層面	易接着層とは反対面	易接着層面
トスリッツ促進層		材質(高分子)	—	アクリル樹脂	フェノキシ樹脂	アクリル樹脂	アクリル樹脂	—
		Tg	(℃)	73	120	73	73	—
		膜厚	(μm)	0.5	1	0.5	0.5	—
薄膜層の構成(積層時に溝部形成)	1層目	金属酸化物層(ゾルゲル+UV)	—	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2
		膜厚	(nm)	22	22	22	22	22
		屈折率	—	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
		有機分の含有量	(%)	15	15	15	15	15
	2・6層目	バリア層	後酸化	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物
		膜厚	(nm)	2	2	2	2	2
		Ti/O比	—	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6
		金属層	—	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu
		膜厚	(nm)	9	9	9	9	9
		副元素の含有量	(原子%)	Cu:4	Cu:4	Cu:4	Cu:4	Cu:4
		バリア層	後酸化	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物
		膜厚	(nm)	2	2	2	2	2
		Ti/O比	—	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6
	3・5層目	金属酸化物層(ゾルゲル+UV)	—	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2
		膜厚	(nm)	68	68	68	68	68
		屈折率	—	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
		有機分の含有量	(%)	15	15	15	15	15
	4層目	バリア層	後酸化	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物
		膜厚	(nm)	2	2	2	2	2
		Ti/O比	—	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6
		金属層	—	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu	Ag-Cu
		膜厚	(nm)	11	11	11	11	11
		副元素の含有量	(原子%)	Cu:4	Cu:4	Cu:4	Cu:4	Cu:4
		バリア層	後酸化	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物	チタン酸化物
		膜厚	(nm)	2	2	2	2	2
		Ti/O比	—	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6	1.0/1.8～1.0/1.6
	7層目	金属酸化物薄膜(ゾルゲル+UV)	—	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2	TiO_2
		膜厚	(nm)	34	34	34	34	34
		屈折率	—	1.85	1.85	1.85	1.85	1.85
		有機分の含有量	(%)	15	15	15	15	15

(*)積層順は、フィルム側から数える。
(*)バリア層は、金属層に付随する薄膜層として、
金属層に含めて積層数を数える。
(*)膜厚は、物理膜厚である。

[0145]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
表面抵抗値	（Ω／□）	1400	>2000	100	>2000	>2000	100	>2000	>2000	>2000	4.5
光学特性											
可視光透過率	（%）	79	79	79	79	73	73	73	73	79	73
可視光反射率	（%）	15	15	15	15	10	10	10	10	15	10
日射透過率	（%）	55	55	55	55	44	44	44	44	55	44
電波透過性											
透過減衰量（周波数1.0GHz）	（dB）	1	1	10	1	1	10	1	1	1	33
外観		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好

[0146]

[表4]

		実施例9	実施例10	実施例11
加熱条件	温度(℃)	140	140	140
	時間(分)	1	1	1
表面抵抗値	(Ω／□)	>2000	>2000	>2000
光学特性				
可視光透過率	(%)	73	73	73
可視光反射率	(%)	10	10	10
日射透過率	(%)	44	44	44
電波透過性				
透過減衰量(周波数1.0GHz)	(dB)	1	1	1
外観		良好	良好	良好

[0147] 比較例１では、高分子層の高分子の軟化温度が４０℃未満である。比較例１では、１層目のゾルゲル硬化時に積層構造部に亀裂が発生して溝部が形成された。形成された溝部は目視にて視認されたため、外観不良であった。比較例２では、高分子層を設けないで易接着層の上に直接７層積層構造部を形成している。比較例２では、図７（ａ）に示すように、７層目のゾルゲル硬化時にも積層構造部に亀裂が発生せず溝部は形成されなかった。このため、電波透過性に劣っていた。

[0148] これに対し、実施例では、高分子層の高分子の軟化温度が所望の範囲内にある。実施例１～８では、金属酸化物層の形成時に積層構造部に亀裂が形成された。実施例９～１１では、金属酸化物層の形成時には積層構造部に亀裂が形成されず、後加熱によって積層構造部に亀裂が形成された。積層構造部に亀裂が形成されている様子については、一例として図７（ｂ）～（ｄ）に示す。実施例は、フィルム単体で表面抵抗が高抵抗（１００Ω／□以上）であり、フィルム単体でも電波透過性に優れることが確認された。そして、実施例の全てにおいて、日射遮蔽性に優れ、外観も良好であった。

[0149] また、実施例５～９によれば、高分子層の高分子の軟化温度が７０℃以上であり、７層目のゾルゲル硬化時に初めて積層構造部に亀裂が発生して溝部が形成された。一方、実施例１～４では、高分子層の高分子の軟化温度が６０℃未満であり、３層目のゾルゲル硬化時に初めて積層構造部に亀裂が発生

して溝部が形成された。これらの結果から、高分子層の高分子の軟化温度を調整することによって、積層構造部に亀裂を発生させるタイミングを制御できることが示された。

[0150] 以上、本発明の実施形態・実施例について説明したが、本発明は上記実施形態・実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 透明高分子フィルムの面上に金属酸化物層と金属層が積層される積層構造部を有し、透明高分子フィルムと積層構造部の間には軟化温度が４０～１２０℃の低軟化温度高分子体層が配置され、積層構造部には金属層を分断する溝部が形成されていることを特徴とする透明積層フィルム。

[請求項2] 低軟化温度高分子体層の厚さが０．０５～１．０μｍであることを特徴とする請求項１に記載の透明積層フィルム。

[請求項3] 低軟化温度高分子体層の材質がアクリル樹脂、フェノキシ樹脂あるいはブチラール樹脂であることを特徴とする請求項１または２に記載の透明積層フィルム。

[請求項4] 透明高分子フィルムの厚さが５０～１２５μｍであることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の透明積層フィルム。

[請求項5] 金属酸化物層は金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化により形成されたものであり、積層構造部の金属層を分断する溝部は低軟化温度高分子体層上でのゾルゲル硬化で生じる応力によって形成されたものであることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の透明積層フィルム。

[請求項6] 透明高分子フィルムの面に高分子体層を形成する第１工程と、

高分子体層の面に金属酸化物層と金属層とが積層される積層構造部を形成する第２工程と、を有し、

第２工程において、金属酸化物層を金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化によって形成するとともに、ゾルゲル硬化によって金属酸化物層に生じる応力を、高分子体層の高分子を軟化させることによって解放し、これにより積層構造部の金属層を分断する溝部を形成することを特徴とする透明積層フィルムの製造方法。

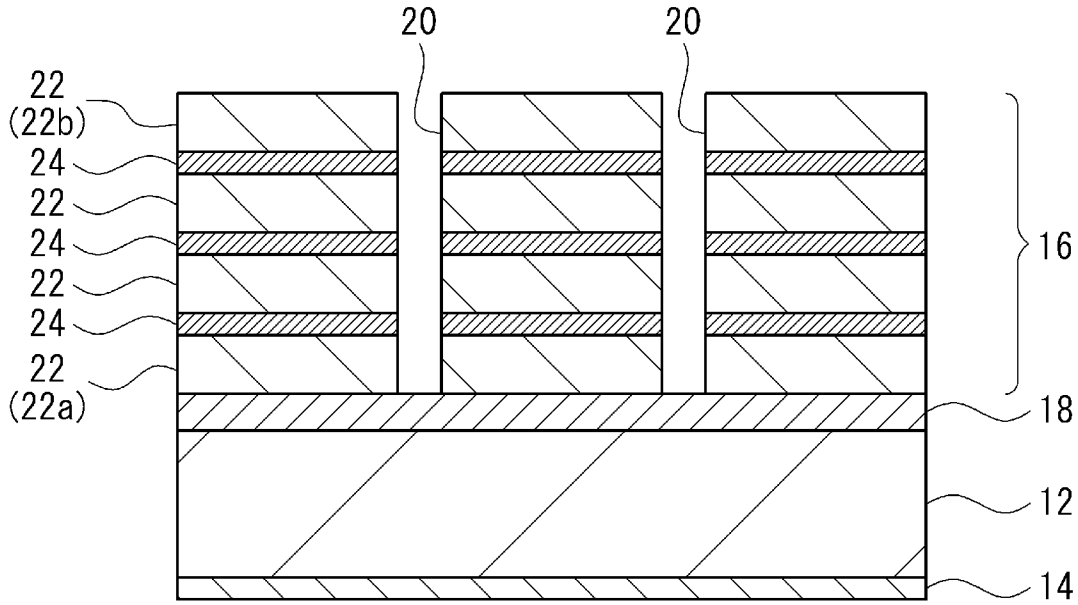
[請求項7] 第２工程において、金属酸化物層を金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化によって形成した後、高分子体層の高分子をその軟化温度以上に加

熱することにより、高分子体層の高分子を軟化させて金属酸化物層に生じた応力を解放し、これにより積層構造部の金属層を分断する溝部を形成することを特徴とする請求項６に記載の透明積層フィルムの製造方法。

［請求項8］ 第２工程において、ゾルゲル硬化時の温度よりも低い温度に軟化温度を有する高分子を高分子体層の高分子に用い、金属酸化物前駆体のゾルゲル硬化の際に高分子体層の高分子を軟化させて金属酸化物層に生じる応力を解放し、これにより積層構造部の金属層を分断する溝部を形成することを特徴とする請求項６に記載の透明積層フィルムの製造方法。

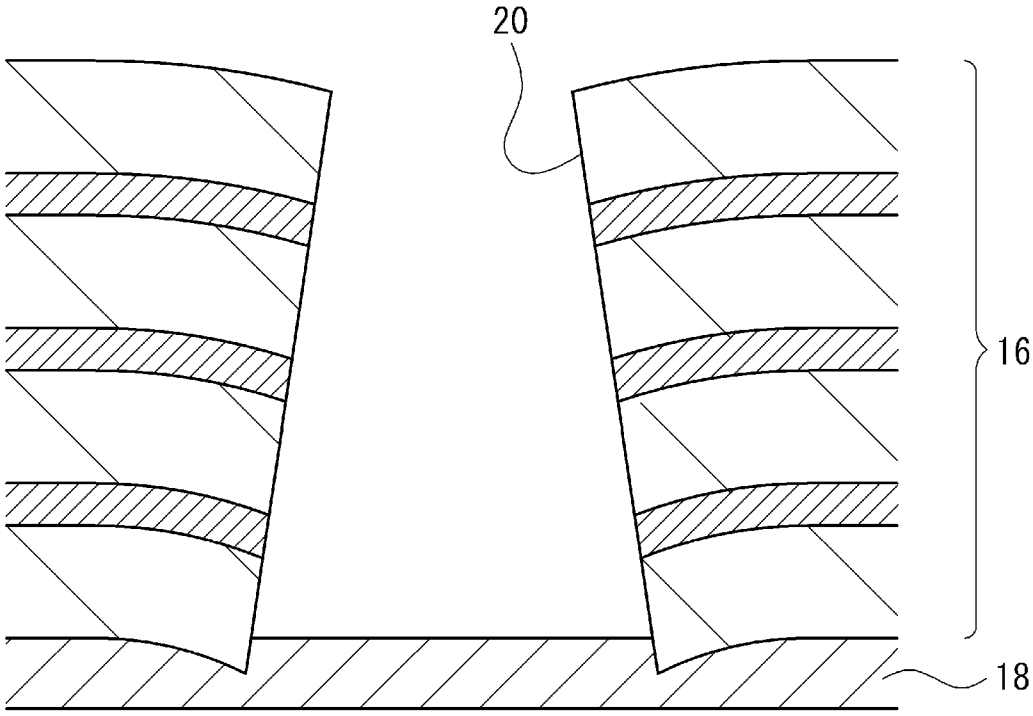
［請求項9］ 積層構造部における最上位の金属酸化物層を形成する際に積層構造部の金属層を分断する溝部を形成することを特徴とする請求項８に記載の透明積層フィルムの製造方法。

[図1]



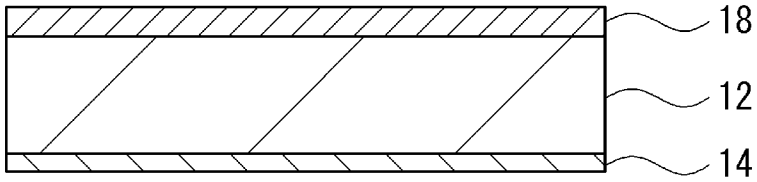
10

[図2]

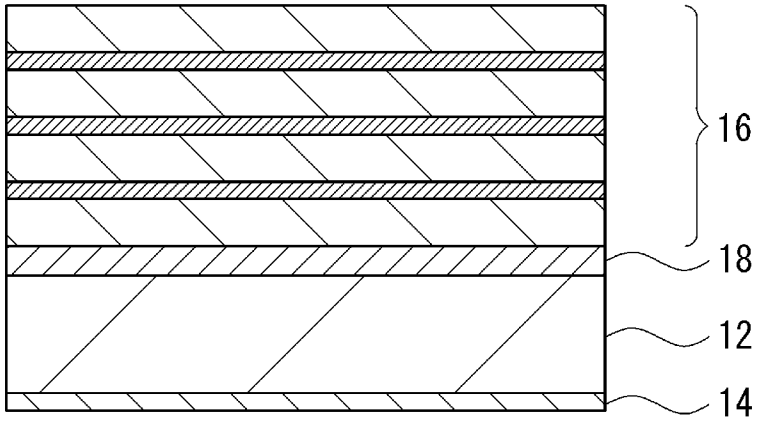


[図3]

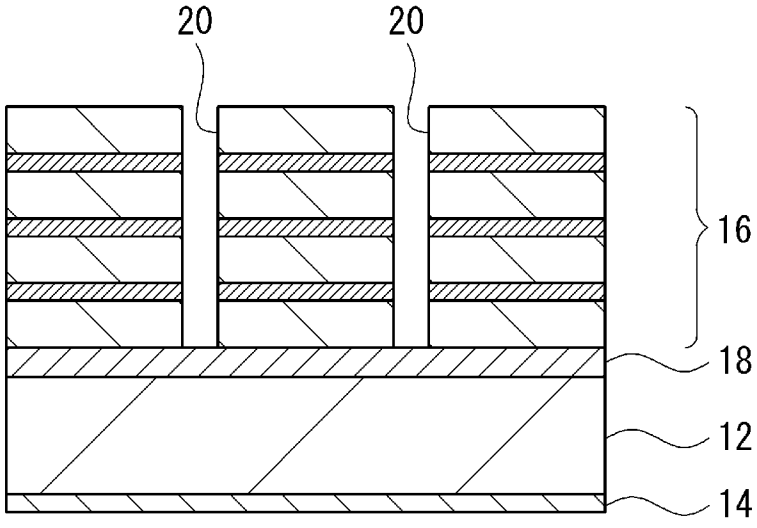
(a)



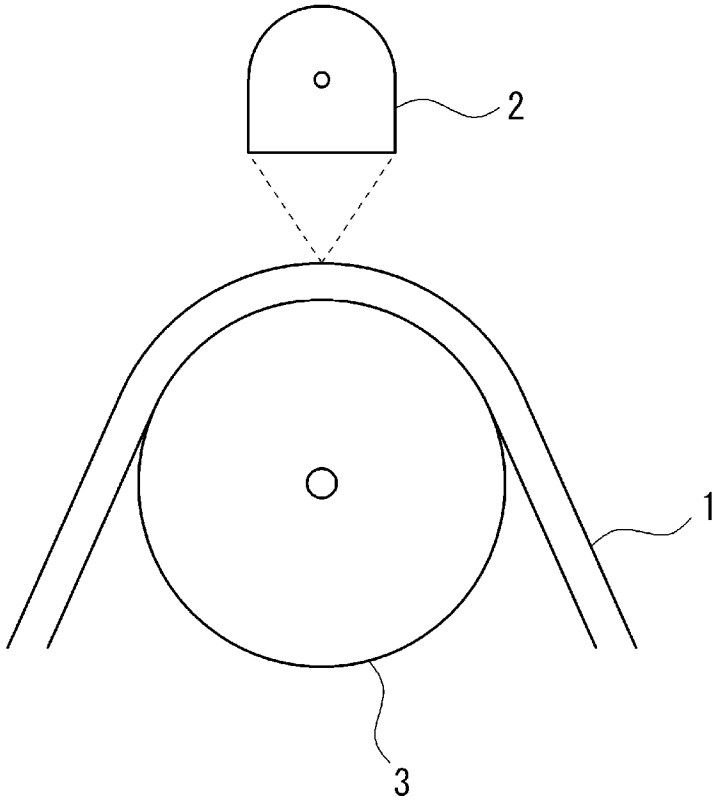
(b)



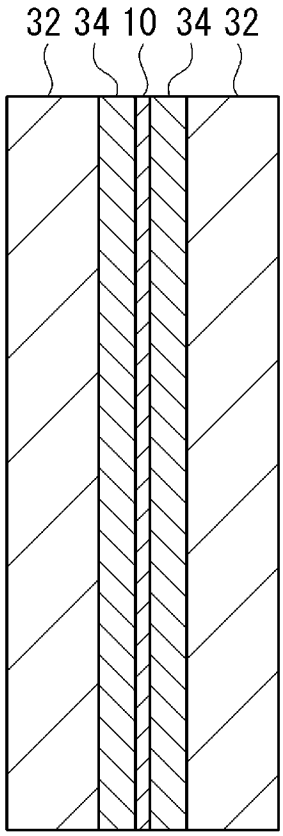
(c)



[図4]

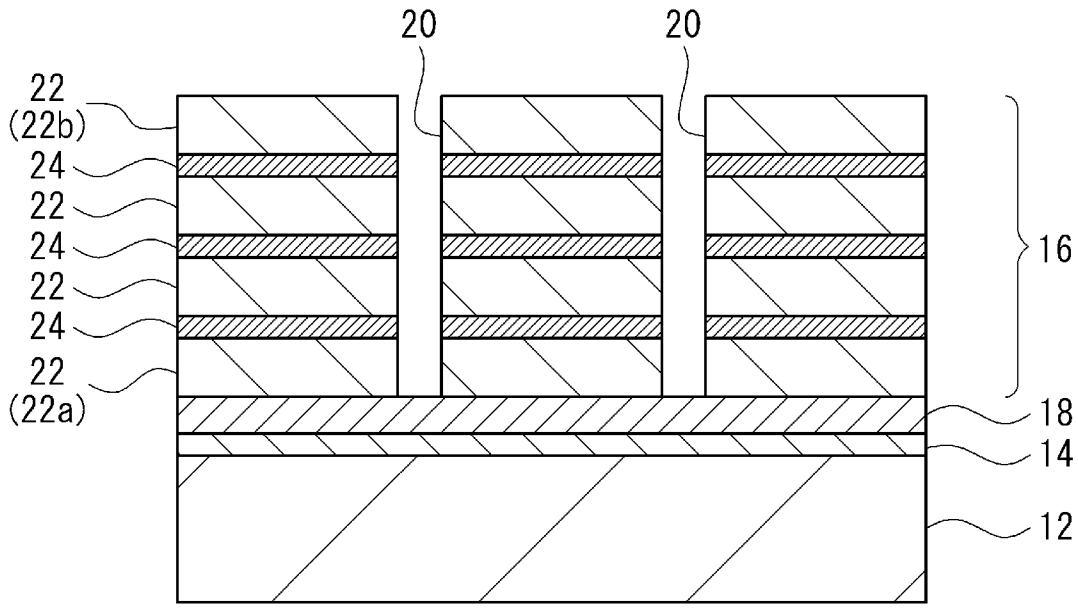


[図5]



30

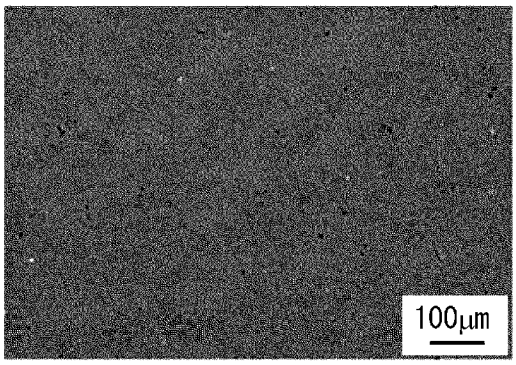
[図6]



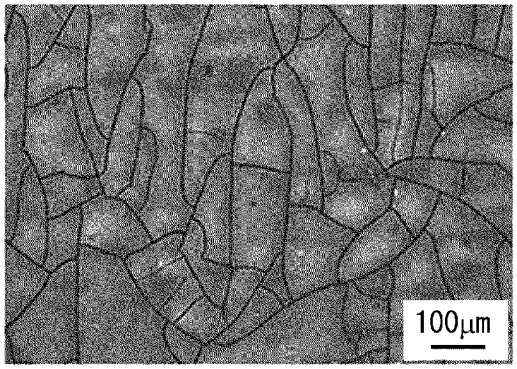
40

[図7]

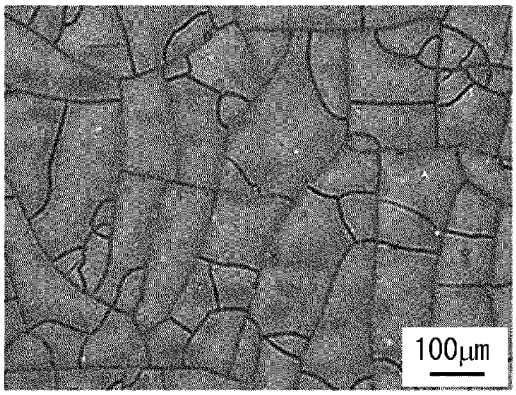
(a)



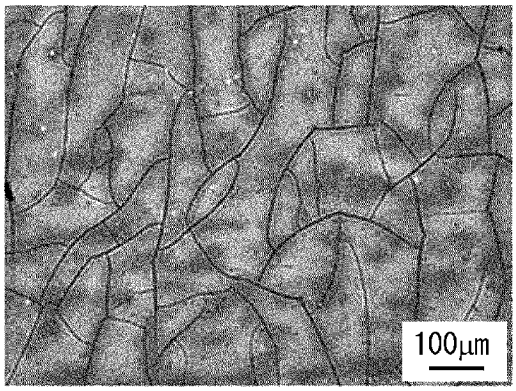
(b)



(c)



(d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B9/00(2006.01)i, *B32B3/30*(2006.01)i, *B32B15/08*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/024756 A1 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0055] to [0058], [0103], [0169]; examples 9, 10 & US 2012/0076986 A1 & EP 2472295 A1 & CN 102483480 A & KR 2012-0023049 A	1-9 1-5
Y	JP 2003-340999 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 December 2003 (02.12.2003), claims; paragraph [0073] (Family: none)	1-5
Y	JP 08-001886 A (Diafoil Hoechst Co., Ltd.), 09 January 1996 (09.01.1996), claims; paragraph [0017] (Family: none)	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search 05 September, 2013 (05.09.13)	Date of mailing of the international search report 24 September, 2013 (24.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６７７８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00(2006.01)i, B32B3/30(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2011/024756 A1 (東海ゴム工業株式会社) 2011.03.03, 請求の範囲,[0055]-[0058],[0103],[0169],実施例9,10 & US 2012/0076986 A1 & EP 2472295 A1 & CN 102483480 A & KR 2012-0023049 A	1-9 1-5
Y	JP 2003-340999 A (東洋紡績株式会社) 2003.12.02, 特許請求の範囲,[0073] (ファミリーなし)	1-5

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

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

国際調査を完了した日 ０５．０９．２０１３	国際調査報告の発送日 ２４．０９．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４１７１ 前田　知也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 08-001886 A（ダイアホイルヘキスト株式会社）1996.01.09, 特許請求の範囲,[0017] (ファミリーなし)	1-5