



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201736927 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：106109914

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : G02F1/19 (2006.01) B32B9/04 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/25 日本

特願 2016-062620

2017/03/22 日本

特願 2017-056183

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：片桐正義 KATAGIRI, MASAYOSHI (JP)；藤野望 FUJINO, NOZOMI (JP)；梨木智剛 NASHIKI, TOMOTAKE (JP)；渡辺健太 WATANABE, KENTA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：6 共 29 頁

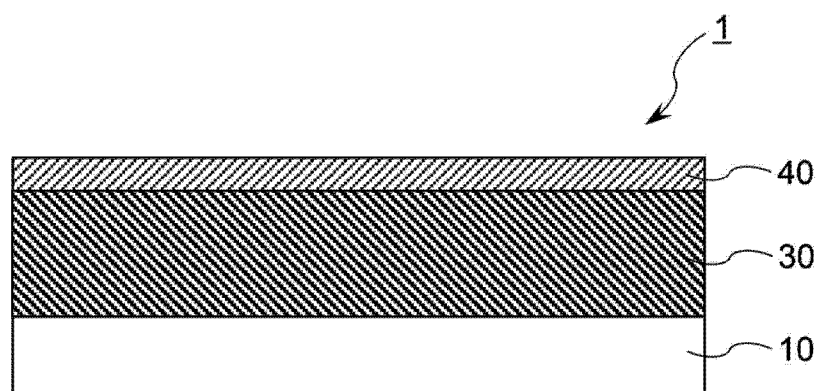
(54)名稱

調光膜之製造方法

(57)摘要

氫活性型調光膜(1)係於高分子膜基板(10)上具備調光層(30)及觸媒層(40)，藉由氫化與脫氫化而切換透明狀態與反射狀態。藉由捲對捲式濺鍍，而於高分子膜基板上成膜在藉由氫化而產生之透明狀態與藉由脫氫化而產生之反射狀態之間狀態可逆地變化之調光層、及促進調光層中之氫化及脫氫化之觸媒層。在不進行大氣開放之情況下連續地實施調光層之成膜至觸媒層之成膜。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1 . . . 調光膜

10 . . . 高分子膜基
板

30 . . . 調光層

40 . . . 觸媒層



201736927

申請日: 106/03/24

IPC分類: **G02F 1/19** (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

調光膜之製造方法

【中文】

氫活性型調光膜(1)係於高分子膜基板(10)上具備調光層(30)及觸媒層(40)，藉由氫化與脫氫化而切換透明狀態與反射狀態。藉由捲對捲式濺鍍，而於高分子膜基板上成膜在藉由氫化而產生之透明狀態與藉由脫氫化而產生之反射狀態之間狀態可逆地變化之調光層、及促進調光層中之氫化及脫氫化之觸媒層。在不進行大氣開放之情況下連續地實施調光層之成膜至觸媒層之成膜。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 調光膜
- 10 高分子膜基板
- 30 調光層
- 40 觸媒層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

調光膜之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種於透明膜基板上具備氫活性型調光層及觸媒層之調光膜之製造方法。

【先前技術】

建築物或交通工具等之窗玻璃或室內裝飾材料等使用調光元件。尤其是近年來，就冷暖氣設備負荷之減輕、或照明負荷之削減、舒適性提高等觀點而言，對調光元件的需求或期待提高。其中，藉由調光材料之氫化與脫氫化而切換光之透過與反射之氫活性型之調光元件由於可將外界光反射而防止熱之流入，故而具有隔熱性優異，可獲得較高之節能效果之優點。又，由於可藉由氣致變色方式而切換氫化與脫氫化，故而大面積化較為容易。

作為可藉由氫化與脫氫化而可逆地切換透明狀態與反射狀態之氫活性型調光材料，已知有釔、鐳、釷等稀土類金屬、或稀土類金屬與鎂之合金、鈣、鋇、鋇等鹼土族金屬與鎂之合金、及鎳、錳、鈷、鐵等過渡金屬與鎂之合金。尤其是，於將鎂合金用作調光材料之情形時，氫化鎂之可見光透過率較高，故而可獲得透明狀態下之透光率較高之調光元件。於氫活性型之調光元件中，鄰近由調光材料構成之調光層而設置有觸媒層。觸媒層具有促進調光層之氫化、脫氫化之功能，使用鈀或鉑、或者鈀合金或鉑合金等。

於專利文獻1中揭示有一種於玻璃基板上具備調光層及觸媒層之調光

元件。於專利文獻2中提出了，藉由在調光層與觸媒層之間設置金屬薄膜或氫化金屬薄膜等緩衝層，可防止鎂遷移至觸媒層，而抑制伴隨氫化與脫氫化之切換之反覆而產生的元件之劣化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2013-83911號公報

[專利文獻2]日本專利特開2014-26262號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

認為，為了將氫活性型調光元件量產化及低成本化，有用的是，代替玻璃而使用膜作為基板，並藉由捲對捲式濺鍍而連續成膜調光層或觸媒層等功能層。關於捲對捲式濺鍍，將長條(例如，10 m～10萬m左右)之膜之捲筒狀捲繞體裝填於濺鍍裝置內，一面自捲繞體捲出膜並使其移行，一面於膜上連續地進行成膜。因此，能夠將具備膜厚或特性均一之薄膜之調光膜以長條形式提供，大面積化亦變得容易。又，於使用膜基板之情形時，不僅容易貼合於一般之玻璃板等，而且亦可應用於曲面，因此，通用性亦優異。

然而，至今未報告有藉由捲對捲式濺鍍而於膜基板上形成氫活性型調光元件之例，製造上之問題等並不明確。本發明者等人嘗試藉由捲對捲式濺鍍而製作於膜基板上具備氫活性型之調光層之調光膜，結果明確了存在與於玻璃基板上具備調光層及觸媒層之調光元件相比調光性能降低之情形、或不顯現調光性能之情形。鑒於該問題，本發明之目的在於提供一種氫活性型調光膜，其係於膜基板上具備調光層及觸媒層，且具有與使用玻

璃基板之情形同等之調光性能。

[解決問題之技術手段]

針對於膜基板上具備調光層及觸媒層之調光膜之製造方法，本發明者等人進行了研究，結果發現，藉由成膜調光層之後，在不進行大氣開放之情況下，於調光層上成膜觸媒層，而抑制了調光層表面之氧化，獲得了可用作氫活性型之調光元件之調光膜。

本發明係關於一種於高分子膜基板上依序具備調光層及觸媒層之調光膜之製造方法。調光層係於藉由氫化而產生之透明狀態與藉由脫氫化而產生之反射狀態之間狀態可逆地變化之層，例如為選自由稀土類金屬、稀土類金屬與鎂之合金、鹼土族金屬與鎂之合金、及過渡金屬與鎂之合金所組成之群中之金屬之薄膜。觸媒層係促進調光層中之氫化及脫氫化之層。

於本發明之製造方法中，藉由捲對捲式濺鍍，而於膜基板上成膜調光層及觸媒層，自調光層之成膜至觸媒層之成膜係在不進行大氣開放之情況下連續地實施。於一實施形態中，將膜基板自捲對捲式濺鍍裝置之捲出輥捲出並使其移行，至利用捲取輥捲取膜基板為止之期間，實施調光層之成膜及觸媒層之成膜。藉此，可在不使濺鍍成膜表面與膜基板接觸之情況下，連續地實施調光層之成膜至觸媒層之成膜。調光層較佳為距觸媒層側界面5 nm之區域中之氧含量未達50原子%。

[發明之效果]

根據本發明之製造方法，由於在不進行大氣開放之情況下連續地實施調光層之成膜至上述觸媒層之成膜，故而抑制了調光層之觸媒層側界面之氧化。因此，可獲得不妨礙氫自觸媒層移動至調光層、且可藉由氫化與脫氫化而切換透明狀態與反射狀態之調光膜。

【圖式簡單說明】

圖1係表示調光膜之積層構成例之模式性剖視圖。

圖2係濺鍍成膜裝置之構成概念圖。

圖3係濺鍍成膜裝置之構成概念圖。

圖4係濺鍍成膜裝置之構成概念圖。

圖5係表示調光膜之積層構成例之模式性剖視圖。

圖6係表示調光膜之積層構成例之模式性剖視圖。

【實施方式】

圖1係表示本發明之調光膜之積層構成之一例之模式性剖視圖。調光膜1於高分子膜基板10上具備調光層30及觸媒層40。

高分子膜基板10可透明，亦可不透明。為了於調光層之氫化時使調光膜為透光性者，作為高分子膜基板之材料，較佳地使用透明塑膠材料。作為透明塑膠材料，可列舉聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯、聚烯烴、降萘烯系等環狀聚烯烴、聚碳酸酯、聚醚砜、聚芳酯等。

高分子膜基板10之膜厚並無特別限定，一般為2～500 μm 左右，較佳為20～300 μm 左右。於高分子膜基板10之表面，亦可設置易接著層、防靜電層、硬塗層等。又，對於高分子膜基板10之表面，就提高其與調光層30之密接性之觀點而言，亦可實施電暈放電處理、紫外線照射處理、電漿處理、濺鍍蝕刻處理等適當之接著處理。

高分子膜基板10之長度方向(MD：Machine Direction)之熱收縮率較佳為4%以下，更佳為3%以下，進而較佳為2%以下。於高分子膜基板之熱收縮率較小之情形時，濺鍍成膜時或成膜後之處理中伴隨加熱而產生之尺寸變化較小，從而可降低高分子膜基板10與調光層30之界面之應力。

因此，可抑制因界面之應力引起之膜之翹曲、或調光層之膜剝離，而提高調光膜之耐久性。如下所述，藉由使用熱收縮率較小之膜基板，即便於伴隨著氫之吸藏及脫離而調光層產生體積變化之情形時，亦不易產生界面中之應力，從而可抑制調光膜之翹曲或膜剝離。熱收縮率係於180℃進行5分鐘之加熱前後之尺寸變化率，其係根據下述式，自剪切為10 cm見方之膜之加熱前之MD之長度L1及於180℃加熱5分鐘後之MD之長度L2而算出。

$$\text{熱收縮率(\%)} = \{(L1-L2)/L1\} \times 100$$

藉由在高分子膜基板10上，利用濺鍍法依序成膜調光層30及觸媒層40，而獲得調光膜。

調光層30只要包含在藉由氫化而產生之透明狀態與藉由脫氫化而產生之反射狀態之間狀態可逆地變化之變色材料，則其材料並無特別限定。作為構成調光層之材料之具體例，可列舉：Y、La、Gd、Sm等稀土類金屬、稀土類金屬與鎂之合金、Ca、Sr、Ba等鹼土族金屬與鎂之合金、Ni、Mn、Co、Fe等過渡金屬與鎂之合金等。就氫化時之透明性優異之方面而言，調光層30較佳為包含鎂，就兼顧透明性及耐久性之觀點而言，更佳為稀土類金屬元素與鎂之合金。再者，調光層30亦可包含除上述合金以外之元素作為微量成分。

構成調光層30之上述金屬或合金包含藉由氫化而成為透明狀態且藉由釋放氫而成為反射狀態之金屬元素。例如，鎂若被氫化，則成為透明之MgH₂，且藉由脫氫化而成為具有金屬反射之Mg。

調光層30上之觸媒層40具有促進調光層30之氫化及脫氫化之功能。藉由設置觸媒層40，而提高自反射狀態切換為透明狀態(調光層之氫化)及

自透明狀態切換為反射狀態(調光層之脫氫化)時之切換速度。

觸媒層40只要為具有促進調光層30之氫化、脫氫化之功能者，則其材料並無特別限定，例如，較佳為具有選自鈮、鉑、鈮合金、及鉑合金中之至少1種金屬。尤其就氫透過性較高之方面而言，較佳使用鈮。

於本發明中，使用捲對捲式濺鍍裝置，一面使長條之高分子膜基板於長度方向連續地移行，一面進行成膜。藉由在不進行大氣開放之情況下連續地實施調光層30之成膜至觸媒層40之成膜，而在不將調光層之成膜表面暴露於大氣之情況下，於調光層上成膜觸媒層，故而抑制了調光層之氧化。

調光層與觸媒層係分別使用不同之濺鍍靶而成膜。一般，為了更換濺鍍裝置之靶，需要破壞裝置之真空而進行大氣開放。於本發明之製造方法中，為了不在中途進行大氣開放而連續地成膜調光層及觸媒層，較佳為使用可沿著膜搬送方向安裝複數個靶之捲對捲式濺鍍裝置。作為可沿著膜搬送方向安裝複數個靶之捲對捲式濺鍍裝置，可列舉能夠於1個成膜輥之周圍配置複數個靶者、或具備複數個成膜輥者。

圖2係構成為可於1個成膜輥之周圍配置複數個靶之捲對捲式濺鍍裝置之構成概念圖。濺鍍裝置200具有準備室250、成膜室260及捲取室280，於成膜室260內設置有成膜輥261。於成膜室260內，沿著成膜輥之圓周方向，設置有被間隔壁隔開之複數個子成膜室210、220，於各個子成膜室內設置有陰極214、224。於陰極214、224，以與成膜輥261對向之方式配置有靶213、223。於圖2中，圖示了於1個成膜輥之周圍設置有2個子成膜室之形態，但亦可沿著成膜輥之圓周方向設置有3個以上之子成膜室。

於使用圖2所示之濺鍍裝置之調光膜之製造方法之一形態中，於準備室250內之捲出輥251安設有長條膜基板之捲繞體201。自捲出輥捲出之膜基板被搬送至成膜室260內之成膜輥261上，且被依序引導至第一子成膜室210、第二子成膜室220。於第一子成膜室210中於膜基板上成膜調光層，於第二子成膜室220中於調光層上成膜觸媒層。於膜基板上形成有調光層及觸媒層之調光膜被引導至捲取室280，並由捲取輥281捲取，而獲得調光膜之捲繞體208。

濺鍍裝置200亦可構成為，能夠藉由使各輥之驅動方向反轉，而將膜自輥281側向輥251側搬送。例如，亦可將膜基板之捲繞體201安設於輥281，並一面將膜向輥251側搬送，一面於成膜輥261上成膜調光層及觸媒層。

亦可一面將膜自輥251側向輥281側搬送，一面於成膜輥261上成膜調光層，於捲取輥上暫時捲取膜之後，一面將膜自輥281側向輥251側搬送，一面於成膜輥261上成膜觸媒層。如此，於以2行程成膜調光層及觸媒層之情形時，可個別地設定調光層之成膜條件及觸媒層之成膜條件，故而即便於在調光層之成膜後不進行大氣開放地成膜觸媒層之情形時，亦可提高成膜條件之設定之自由度。利用捲對捲式濺鍍裝置所進行之濺鍍成膜時之基板溫度係成膜輥之設定溫度。於藉由1行程成膜而於同一成膜輥上成膜調光層及觸媒層之情形時，調光層成膜時之基板溫度與觸媒層成膜時之基板溫度相同，與此相對，於2行程成膜之情形時，可個別地設定調光層成膜時之基板溫度及觸媒層成膜時之基板溫度。只要事先將複數個靶配置於裝置內，則即便於以2行程、或3行程以上進行成膜之情形時，亦可於不在中途進行大氣開放之情況下，於膜基板上成膜調光層及觸媒層。

圖3係具備複數個成膜輥之捲對捲式濺鍍裝置之構成概念圖。濺鍍裝置300於準備室350與捲取室380之間具有2個成膜室360、370，於成膜室360、370內之各者，設置有成膜輥361、371、及陰極314、324。於陰極314、324，以與成膜輥361、371對向之方式配置有靶313、323。於圖3中，圖示了具備2個成膜輥之形態，但濺鍍裝置亦可具備3個以上之成膜輥。如圖4所示，於各成膜室，亦可於成膜輥之周圍設置被間隔壁隔開之複數個子成膜室，於各子成膜室內設置陰極。

於使用圖3所示之濺鍍裝置之調光膜之製造方法之一形態中，自準備室350內之捲出輥351捲出之膜基板被搬送至第一成膜室360之第一成膜輥361上，於膜基板上成膜調光層之後，被搬送至第二成膜室370之第二成膜輥371上，於調光層上成膜觸媒層。於膜基板上形成有調光層及觸媒層之調光膜被引導至捲取室380，並由捲取輥381捲取，而獲得調光膜之捲繞體308。濺鍍裝置300亦可構成為，能夠藉由使各輥之驅動方向反轉，而將膜自輥381側向輥351側搬送。

於使用如圖3所示般具備複數個成膜輥之濺鍍裝置之情形時，可個別地設定各個成膜輥之溫度。因此，即便於以1行程成膜調光層及觸媒層之情形時，亦可個別地設定調光層成膜時之基板溫度及觸媒層成膜時之基板溫度。調光層及觸媒層之成膜時之基板溫度並無特別限制，但就抑制膜基板之脆化或熱變形等之觀點而言，較佳為 $-20^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

圖4係具備複數個成膜輥且構成為可於各成膜輥之周圍配置複數個靶之捲對捲式濺鍍裝置之構成概念圖。濺鍍裝置400具有2個成膜室460、470，且於成膜室460、470內之各者設置有成膜輥461、471。於各成膜室460、470內，沿著成膜輥之圓周方向，設置有被間隔壁隔開之複數個子

成膜室410、420、430、440，於各個子成膜室內設置有陰極414、424、434、444。於各陰極，以與成膜輥461、471對向之方式配置有靶413、423、433、443。於使用圖4所示之濺鍍裝置之調光膜之製造方法之一形態中，一面自準備室450內之捲出輥451捲出膜基板並使其移行，一面於第一成膜室460及第二成膜室470中依序成膜調光層及觸媒層。

調光層及觸媒層亦可使用複數個陰極於膜厚方向分割成膜。例如，於使用圖4之濺鍍裝置之情形時，可藉由在第一成膜室之2個陰極414、424之各者配置調光層成膜用之靶413、423，而將調光層於膜厚方向分割為2個部分而成膜。亦可於第一成膜室460中成膜調光層之膜厚之一部分之後，於第二成膜室470中進行調光層之膜厚之剩餘部分及觸媒層之成膜。又，亦可於第一成膜室及第二成膜室之任一者中成膜調光層及觸媒層，於另一成膜室中進行基底層或表面層之成膜。於沿著1個成膜輥配置有3個以上之陰極之情形時，或者於使用具備3個以上之成膜輥之濺鍍裝置之情形時，成膜之變化進一步擴大。

於藉由捲對捲式濺鍍而進行調光層及觸媒層之成膜時，較佳為，於在濺鍍裝置內裝填捲筒狀之膜基板之後，於成膜開始之前將濺鍍裝置內排氣，而使其為去除了裝置內之水分、或自膜基板所產生之水分、氧氣及有機氣體等雜質之氣體氛圍。藉由事先將裝置內及膜基板內之氣體去除，可抑制因氧氣或水分等被吸取至調光層30所引起之氧化。

於使用長條狀之膜基板之捲對捲式濺鍍中，與於玻璃或單片膜上之濺鍍相比，裝填於濺鍍裝置之真空槽內之基板之量(體積)較大，故而有基板之水分等不易被除氣，從而濺鍍成膜時來自基板之釋氣量變多之傾向。來自基板之水分等可能會成為將調光層氧化從而降低調光性能之原因。因

此，於藉由捲對捲式濺鍍而進行之調光層之成膜中，較佳為將濺鍍成膜開始前(處理氣體導入前)之濺鍍裝置內之壓力(極限真空度)儘可能地設為低壓。濺鍍成膜開始前之裝置內之壓力例如為 1×10^{-2} Pa以下，較佳為 5×10^{-3} Pa以下，更佳為 1×10^{-3} Pa以下，進而較佳為 5×10^{-4} Pa以下，尤佳為 5×10^{-5} Pa以下。亦可於將濺鍍裝置內減壓之後，濺鍍成膜開始前，於真空槽內搬送長條狀之膜基板，進行膜基板中之水分等之除氣。

<調光層之成膜>

調光層30之成膜時使用金屬靶。於成膜合金層作為調光層之情形時，可使用合金靶，亦可使用複數個金屬靶。又，亦可使用以剝蝕部分成為特定之面積比之方式將複數個金屬板配置、接合於背襯板上而成之靶(分割靶)，而形成合金層。於使用複數個金屬靶之情形時，可藉由調整對各靶之施加電力，而形成所需組成之合金層。一面導入惰性氣體，一面進行調光層之成膜。

由於藉由濺鍍而形成之金屬氧化物易於成為緻密之膜，故而於調光層30之成膜初期所形成之氧化區域31具有阻擋來自膜基板10之釋氣之作用。即，藉由使調光層30之與膜基板10之界面側之氧化區域31作為犧牲層發揮功能，可抑制位於觸媒層40側之調光區域32之氧化，而維持較高之調光性能。因此，於與膜基板10上相接而成膜調光層之情形時，較佳為形成如下調光層30：於膜基板10側具有氧含量為50原子%以上之氧化區域31，且於其上具有氧含量未達50原子%之調光區域32。

於調光層30在與膜基板10之界面側具有氧化區域31之情形時，其厚度並無特別限制。就將氧化區域設為連續覆膜之觀點而言，氧化區域31之厚度較佳為2 nm以上。另一方面，若氧化區域之厚度過大，則有發生生

產性之降低、及調光性能之降低之傾向，故而氧化區域之厚度較佳為100 nm以下。於與膜基板10上相接而成膜調光層30之情形時，氧化區域之厚度更佳為4～80 nm，進而較佳為6～60 nm。藉由調整調光層成膜時之基板溫度、氣體導入量、製程壓力、靶之金屬組成等，可控制於成膜初期所形成之氧化區域之厚度。

調光層30之觸媒層40側之界面附近之氧含量較佳為儘可能小。具體而言，調光層30之距觸媒層40側界面5 nm之範圍內之氧含量較佳為未達50原子%，更佳為45原子%以下，進而較佳為40原子%以下。藉由將調光層30之觸媒層40側界面之氧含量設為上述範圍，促進了觸媒層40與調光層30之間之氫之移動，獲得了具有良好之調光性能之調光膜。又，調光層30之觸媒層40側界面之氧含量越小，伴隨切換之反覆而產生之元件之劣化越少，從而可獲得長期使用之耐久性優異之調光膜。

調光層30中之氧含量係藉由一面自調光膜之表面側(觸媒層40側)朝基板側對調光層進行蝕刻，一面利用X射線電子光譜法(XPS)測定元素濃度之膜厚方向分佈(深度剖面圖)而求出。深度剖面圖中之蝕刻深度(nm)係藉由將對SiO₂之標準蝕刻速率(nm/min)與蝕刻時間(min)相乘而算出。於所獲得之深度剖面圖中，將位於與調光層相鄰之層和調光層之間、且與調光層相鄰之層中包含最多之元素之濃度成為最大值之半值的位置設為調光層與相鄰層之界面(調光層之起點及終點)，將自調光層之起點至氧含量成為50原子%以上之點為止設為調光區域32之厚度，將氧含量為50原子%以上之區域之厚度設為氧化區域31之厚度。

調光層30之膜厚並無特別限定，但就兼顧透明狀態下之透光率與反射狀態下之光遮蔽率(反射率)之觀點而言，較佳為10 nm～500 nm，更佳

為15 nm~200 nm，進而較佳為20 nm~100nm。若調光層之膜厚過小，則有反射狀態下之光反射率變低之傾向，若調光層之膜厚過大，則有透明狀態下之透光率變低之傾向。如圖5所示，於在調光層30之基板10側界面附近形成氧含量為50原子%以上之氧化區域31之情形時，氧含量未達50原子%之調光區域32之膜厚較佳為10 nm以上，更佳為15 nm以上，進而較佳為20 nm以上。

<觸媒層之成膜>

成膜調光層之後，不進行大氣開放地執行觸媒層之成膜。觸媒層之成膜時使用金屬靶。對於觸媒層係一面導入惰性氣體，一面進行成膜。觸媒層之膜厚可根據調光層之反應性、觸媒層之觸媒能力等而適當設定，並無特別限定，較佳為1~30 nm，更佳為2~20 nm。若觸媒層之膜厚過小，則存在未充分地顯現氫化及脫氫化之觸媒功能之情況，若觸媒層之膜厚過大，則有透光率降低之傾向。

如上所述，於調光層30之基板10側界面亦可形成氧化區域。另一方面，若於調光層30之觸媒層40側界面形成氧化膜，則因氧化膜而妨礙觸媒層與調光層之間的氫之移動。尤其是，由於鎂與氧之鍵結力較高，故而若以鎂為主成分之調光層之觸媒層側界面被氧化，則即便自觸媒層側導入氫，調光層亦不會被氫化，從而無法發揮調光性能。

於本發明中，藉由成膜調光層之後，不進行大氣開放地執行觸媒層之成膜，而使調光層之成膜表面不會暴露於大氣中，故而可抑制調光層30之觸媒層40側界面之氧化。因此，即便於調光層由以鎂等與氧之鍵結力較強之金屬為主成分之材料構成之情形時，亦可將調光層30之觸媒層40側之界面附近之氧含量設為上述範圍內，而可獲得能夠藉由調光層之氫化與

脫氫化而切換透明狀態與反射狀態之調光膜。

如上所述，藉由使用可沿著膜搬送方向配置複數個靶之捲對捲式濺鍍裝置，而能夠在不進行大氣開放之情況下，連續地實施調光層之成膜至觸媒層之成膜。

亦可於暫時捲取形成有調光層之膜基板之後，一面再次使膜移行，一面進行觸媒層之成膜，亦可於形成調光層之後，不捲取膜基板，而以1行程成膜調光層及觸媒層。若使用如圖3或圖4所示般具備複數個成膜輥之濺鍍裝置，於不同之成膜輥上實施調光層之成膜及觸媒層之成膜，則可於不同之基板溫度1行程成膜調光層及觸媒層。

除了調光層之成膜表面暴露於大氣中以外，有時調光層之成膜表面與膜基板之接觸亦會成為增加調光層之觸媒層側界面之氧含量之原因。認為尤其於使用包含聚酯等含氧原子之聚合物之膜基板之情形時，或於使用在背面(調光層成膜面之相反側之面)形成有丙烯酸系樹脂或環氧樹脂等含氧原子之硬塗層之膜基板之情形時，因膜基板之背面與調光層之成膜表面之接觸而使成膜表面變得易於被氧化。只要以1行程成膜調光層及觸媒層，則在不使調光層之成膜表面與膜基板之背面接觸之情況下，於調光層上形成觸媒層。又，於1行程成膜中，成膜調光層後至在其上成膜觸媒層為止之時間較短，從而可抑制因濺鍍裝置內之來自基板之釋氣等所引起之調光層之氧化。因此，藉由以1行程成膜調光層及觸媒層，可期待調光層之觸媒層側界面之氧化之進一步抑制。

如上所述，於捲對捲式濺鍍中，有與於玻璃或單片膜上之濺鍍相比來自膜基板之釋氣量較多之傾向，於調光層包含鎂等與氧之鍵結力較強之金屬元素之情形時，即便於不進行大氣開放之情形時，因真空槽內之來自

膜基板之釋氣(氧化性氣體)，而亦存在於基板上成膜後之調光層被氧化之情形。因此，較佳為，在成膜調光層之後，以短時間於調光層上成膜較調光層耐氧化性更高之膜。較調光層耐氧化性更高之膜之具體例包含觸媒層、或下述緩衝層及表面層等。

成膜調光層之後至在其上成膜觸媒層等耐氧化性較高之膜為止之時間較佳為60分鐘以內，更佳為45分鐘以內，進而較佳為30分鐘以內，尤佳為10分鐘以內。於暫時捲取成膜調光層後之膜基板之後，一面再次使膜移行、一面進行觸媒層之成膜之情形時，較佳為，縮短捲取膜基板之後至重新開始膜之移行為止之時間。又，由於成膜調光層之後至成膜觸媒層為止之時間沿著膜基板之長度方向而不同，故而較佳為，以至在最先成膜有調光層之部分(成膜開始時之基板捲繞體之外周部)成膜觸媒層為止之時間成為60分鐘以內之方式調整膜基板之全長。另一方面，於以1行程成膜調光層及觸媒層之情形時，成膜調光層之後至成膜觸媒層為止之時間沿著膜基板之長度方向而一致，故而膜基板之全長並無限制，從而可提高利用捲對捲方式之調光膜之生產性。成膜調光層之後至成膜觸媒層等為止之時間之下限並無特別限定，一般為0.1秒以上。

藉由捲對捲式濺鍍而成膜調光層及觸媒層時之膜基板之搬送速度例如為0.5 m/min以上，較佳為1 m/min以上，更佳為2 m/min以上。藉由增大膜基板之搬送速度，而縮短了成膜調光層之後至在其上成膜觸媒層為止之時間，從而可抑制因真空槽內之來自膜基板之釋氣等所引起之調光層之氧化。膜基板之搬送速度之上限只要為可維持搬送性之範圍，則並無特別限定，一般為100 m/min以下。

<其他附加層>

本發明之調光膜亦可於高分子膜基板10上具有除調光層30及觸媒層40以外之層。例如，如圖6所示，可於膜基板10與調光層30之間設置基底層20，或者於調光層30與觸媒層40之間設置緩衝層50。又，亦可於觸媒層上設置表面層70。

(基底層)

存在如下情況：藉由在膜基板10上設置基底層20，可抑制調光層30成膜時之膜基板10側界面之氧化。尤其是，藉由在膜基板10上形成無機氧化物層作為基底層20，可阻斷自膜基板10產生之水分或氧氣等，而抑制調光層30之氧化。

作為無機氧化物，例如，較佳地使用Si、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、In、Tl、As、Sb、Bi、Se、Te、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd等金屬元素或半金屬元素之氧化物。無機氧化物層亦可包含複數種(半)金屬之混合氧化物。其等之中，就光吸收較少且氧氣或水蒸氣等之氣體阻斷性優異之方面而言，較佳地使用Si、Nb、Ti等之氧化物。

為了使其具有對來自膜基板之氣體之阻斷性，基底層20之膜厚較佳為1 nm以上。另一方面，若基底層之膜厚過大，則有產生因構成基底層之無機氧化物等之光吸收引起之透光率之降低之傾向，故而基底層之膜厚較佳為200 nm以下。於基底層20具有對來自膜基板之氣體之阻斷性之情形時，抑制了調光層之成膜初期之氧化區域之形成。又，即便於未形成有氧化區域之情形時，或者於氧化區域之厚度較小之情形時，亦藉由基底層20而阻擋來自膜基板10之釋氣，故而可抑制因來自膜基板之釋氣所引起

之調光層30之氧化，而維持較高之調光性能。

於在膜基板與調光層之間設置基底層之情形時，可使用事先形成有基底層之膜基板，亦可在與調光層之成膜同一行程中，於即將成膜調光層之前，藉由濺鍍法而設置基底層。於藉由濺鍍法而成膜無機氧化物之基底層之情形時，使用金屬靶或氧化物靶。於使用金屬靶之情形時，一面導入氬氣等惰性氣體並且亦導入反應性氣體(例如，氧氣)，一面進行濺鍍成膜。於使用氧化物靶之情形時，一面導入氬氣等惰性氣體，一面進行成膜。於使用氧化物靶之情形時，亦可視需要一面導入反應性氣體，一面進行成膜。

(緩衝層)

於在調光層30與觸媒層40之間設置緩衝層50之情形時，緩衝層50較佳為可使氬透過者。緩衝層可僅由1層構成，亦可包含複數層。例如，緩衝層50亦可為具有來自調光層30之金屬之遷移抑制功能之層與抑制氧自觸媒層40側透過調光層30之層之積層構成。

藉由在調光層30與觸媒層40之間設置由Ti、Nb、V或該等金屬之合金等所構成之金屬薄膜作為緩衝層50，而有抑制鎂等自調光層遷移至觸媒層，並且基於脫氫化而實現之自透明狀態向反射狀態之切換速度變大之傾向。

藉由設置由W、Ta、Hf或該等金屬之合金等構成之金屬薄膜作為緩衝層50，可抑制氧自觸媒層40側透過調光層30，從而抑制因調光層之氧化所導致之劣化。又，藉由插入包含與調光層同樣之金屬的金屬薄膜作為緩衝層50，可使其作為與透過觸媒層40之氧發生反應之犧牲層而發揮功能，而抑制調光層30之氧化。此種作為犧牲層而發揮作用之緩衝層較佳為

與氧可逆地鍵結，且於調光層30之氫化時(透明狀態)被氫化而透光率上升。因此，於使用鎂合金作為緩衝層之情形時，較佳為，鎂相對於金屬元素總量之含量未達50原子%。

於調光層30上之緩衝層50之形成係藉由捲對捲式濺鍍而進行。於在調光層30與觸媒層40之間具備緩衝層50之調光膜之製造中，於形成調光層30之後，在不進行大氣開放之情況下，連續地成膜緩衝層50及觸媒層40。緩衝層50之膜厚可根據其目的等而適當設定，並無特別限定，例如為1~200 nm，較佳為1~30 nm。

(表面層)

於在觸媒層40上設置表面層70之情形時，表面層70只要為可使氫透過者即可。表面層70較佳為具有阻斷水或氧氣之透過以防止調光層30之氧化之功能。又，藉由調整表面層70之光學膜厚，可降低調光膜表面上之光反射，而提高透明狀態下之透光率。

作為表面層70之材料，可使用作為構成基底層之無機氧化物層之材料而於上文例示之(半)金屬氧化物、或作為上述緩衝層之材料而例示之金屬等。又，作為表面層70之材料，亦可使用聚合物等有機材料、或有機-無機混合材料等。作為表面層70之材料，只要使用如氟系樹脂般具有撥水性者，則可進一步提高抑制因水或氧氣所導致之調光層30之氧化之功能，而提高調光元件之耐久性。

表面層70之膜厚可根據其目的等而適當設定，並無特別限定，例如為1 nm~50 μ m左右。表面層可僅由1層構成，亦可包含複數層。例如，藉由積層折射率不同之複數個薄膜，並調整各層之光學膜厚，可提高抗反射性能，而提高透明狀態下之透光率。又，藉由組合有機層與無機層，亦

可謀求耐久性之提高。

表面層70之形成方法並無特別限定。可與觸媒層40之成膜連續地，藉由捲對捲式濺鍍而成膜表面層，亦可於形成觸媒層之後，進行大氣開放，其後，形成表面層。表面層之形成方法並不限定於濺鍍法。於表面層為聚合物等有機材料、或有機-無機混合材料之情形時，較佳為藉由旋轉塗佈、浸漬塗佈、凹版塗佈、模嘴塗佈等濕式法而進行成膜。於表面層為無機材料之情形時，可採用上述塗佈法、或CBD(Chemical Bath Deposition，化學水浴沈積)法、鍍覆法等濕式法，亦可採用真空蒸鍍法、電子束蒸鍍法、CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法等除濺鍍法以外之乾式製程。

[調光元件]

本發明之調光膜可用於能夠藉由調光層之氫化與脫氫化而切換光之透過狀態與反射狀態之氫活性型調光元件。進行調光層之氫化及脫氫化之方法並無特別限定，例如，可列舉：將調光膜暴露於氫氣氛圍中而進行調光層之氫化，並將調光膜暴露於氧氣氛圍(空氣)中而將調光層脫氫化之方法(氣致變色方式)；及使用液體之電解質(電解液)或固體之電解質進行調光層30之氫化及脫氫化之方法(電致變色方式)。其中，就能以短時間對大面積之調光層進行切換之方面而言，較佳為氣致變色方式。

本發明之調光膜可直接用作調光元件，亦可與玻璃等透明構件、或半透明構件、不透明構件等組合而形成調光元件。亦可藉由將本發明之調光膜配置於氣體填充室內，而形成氣致變色方式之調光元件。作為氣致變色調光元件，例如，可列舉將複數個透明構件之間隙作為氣體填充室而於該氣體填充室內配置調光膜之構成。該調光元件可藉由在氣體填充室內之

氫氣之供氣及排氣，而進行調光層之氫化與脫氫化，從而可逆地切換透明狀態與反射狀態。

調光層因氫化及脫氫化而體積發生變化，伴隨於此，於膜界面產生應力。在可撓性之膜基板上設置有調光層之調光膜中，存在因調光層之膜基板側之膜界面之應力而產生膜之翹曲或膜剝離之情況。於本發明中，藉由使用低熱收縮率之膜基板，即便於因調光層之氫之吸藏及脫離而產生體積變化之情形時，亦可緩和界面之應力，而抑制調光膜之翹曲或膜剝離。

使用本發明之調光膜之調光元件可應用於建築物或交通工具之窗玻璃、或以保護隱私為目的之遮蔽物、各種裝飾物、照明機器、娛樂道具等。由於本發明之調光膜使用可撓性基板，故而加工較為容易，且亦可應用於曲面，故而通用性優異。

[實施例]

以下，列舉實施例而更詳細地對本發明進行說明，但本發明並不限定於以下之實施例。

[實施例1]

於實施例1中，使用具有具備第一成膜輥之第一成膜室及具備第二成膜輥之第二成膜室之2個成膜室之捲對捲式濺鍍裝置，於透明膜基板上形成Mg-Y調光層及Pd觸媒層。以與濺鍍裝置之第一成膜輥對向之方式配置Mg-Y靶，以與第二成膜輥對向之方式配置Pd靶。作為Mg-Y靶，使用以剝蝕部之面積比2：5具有Mg金屬板及Y金屬板之Mg-Y分割靶(RARE METALLIC公司製造)。作為Pd靶，使用Pd金屬靶(田中貴金屬公司製造)。

於濺鍍裝置之捲出輥安設厚度188 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)

膜(三菱樹脂公司製造，MD之熱收縮率2%)之輥，排氣至各成膜室之極限真空度成為 5×10^{-3} Pa為止。於不導入濺鍍氣體之狀態下，在濺鍍裝置內搬送PET膜，結果因PET膜中所包含之殘留氣體之釋放，而使第一成膜室內之壓力上升至 4×10^{-2} Pa。

將氬氣以製程壓力成為0.4 Pa之方式導入至濺鍍裝置內之各成膜室，一面自捲出輥捲出PET膜並使其於裝置內以3 m/min移行，一面藉由DC(Direct Current，直流)濺鍍，而於第一成膜輥上連續成膜包含Mg-Y合金之調光層(膜厚43 nm)，以及於第二成膜輥上連續成膜包含Pd之觸媒層(膜厚10 nm)，並利用捲取輥捲取PET膜。成膜調光層及觸媒層時之基板溫度(第一成膜輥及第二成膜輥之溫度)均為-5℃，成膜調光層之後至在調光層上形成觸媒層為止所需要之時間(間隔)為5分鐘。

[實施例2、3]

於實施例2及實施例3中，使用與實施例1相同之捲對捲式濺鍍裝置，以與第一成膜輥對向之方式配置Pd靶，以與第二成膜輥對向之方式配置Mg-Y靶，而於透明膜基板上形成Mg-Y調光層及Pd觸媒層。於濺鍍裝置之捲出輥安設厚度188 μm之PET膜之輥，將PET膜自捲出輥捲出並使其以1 m/min於裝置內移行，並斷開自與第一成膜輥對向之陰極之放電，於第二成膜輥上藉由DC濺鍍而成膜包含Mg-Y合金之調光層，並利用捲取輥捲取膜。其後，於維持真空環境之狀態下，斷開自與第二成膜輥對向之陰極之放電，開始自與第一成膜輥對向之陰極之放電，並自捲取輥捲出膜，於第一成膜輥上藉由DC濺鍍而成膜由Pd層構成之觸媒層，並利用捲出輥捲取膜。成膜調光層及觸媒層時之基板溫度均設為-5℃。取樣膜基材之長度方向之不同之2點，分別設為實施例2及實施例3。關於形成調光層與形成

觸媒層之間隔，實施例2為25分鐘，實施例3為60分鐘。

[比較例1]

於比較例1中，使用與實施例1相同之捲對捲式濺鍍裝置，僅利用第一成膜室，於PET膜上形成Mg-Y調光層及Pd觸媒層。以與濺鍍裝置之第一成膜輥對向之方式配置Mg-Y靶，於與第二成膜輥對向之位置未配置靶。

於濺鍍裝置之捲出輥安設厚度188 μm 之PET膜之輥，於與實施例1同樣之條件下，一面自捲出輥捲出PET膜並使其於裝置內移行，一面於第一成膜輥上藉由DC濺鍍而成膜包含Mg-Y合金之調光層，於第二成膜輥上不進行成膜，而利用捲取輥捲取膜。

於PET膜上成膜Mg-Y合金層之後，打破真空而進行大氣開放，將濺鍍裝置內設為常壓，將與第一成膜輥對向而配置之靶自Mg-Y靶更換為Pd靶。其後，一面將形成有Mg-Y層之PET膜自捲取輥側捲出並使其於裝置內移行，一面於第一成膜輥上藉由DC濺鍍而成膜Pd層，並利用捲出輥捲取膜。再者，形成調光層及觸媒層時之基板溫度為 -5°C ，形成調光層與形成觸媒層之間隔為180分鐘(包含大氣開放時間)。

[調光層之氧含量之測定]

使用具備Ar離子蝕刻槍之掃描型X射線光電子光譜裝置(「Quantum2000」，ULVAC-PHI公司製造)，進行深度剖面圖測定，並求出調光層之氧濃度分佈。再者，於深度剖面圖之解析中，將位於觸媒層與調光層之間且Pd元素濃度成為觸媒層內之Pd元素濃度之最大值之半值的位置定義為觸媒層與調光層之界面(調光層之起點)。深度剖面圖中之膜厚(深度)係藉由以矽氧化物層之Ar離子蝕刻速率為基準，將蝕刻時間換算為

深度而算出。將距觸媒層與調光層之界面5 nm之範圍之調光層之氧濃度之最大值設為調光層之氧量。

[調光性能之評價]

實施例及比較例之調光膜均為金屬光澤之反射狀態。若將調光膜暴露於利用氫氣稀釋為1體積%-1氣壓之氫氣氛圍下，則實施例1~3之調光膜可藉由目視而確認到向透明狀態之變化，而具有調光性能。另一方面，比較例1之調光膜即便暴露於氫氣氛圍下，亦不會變化為透明狀態，而不具有調光性能。關於實施例1及實施例2，與實施例3相比，氫氣氛圍下之透明性較高，具有優異之調光性。

將實施例及比較例之調光膜之製造條件(形成調光層之後至形成觸媒層為止之大氣開放之有無及間隔)、以及調光膜之特性(調光層之氧量及調光性)彙總而成者示於表1中。

[表1]

	形成調光層之後 至形成觸媒層為止之條件		調光膜特性	
	大氣開放	間隔	調光層氧量(%)	調光性
實施例1	無	5分鐘	38	優良
實施例2	無	25分鐘	43	優良
實施例3	無	60分鐘	48	良好
比較例1	有	180分鐘	53	不良

由上述結果可知，於成膜調光層之後且成膜觸媒層之前進行了大氣開放之比較例1中，因調光層之氧化而使調光層之氫吸藏能力降低，故而不具有調光性。另一方面，可知，於實施例1~3中，成膜調光層之後，不進行大氣開放地成膜觸媒層，藉此抑制了調光層之成膜表面之氧化，獲得了可藉由調光層之氫化與脫氫化而切換透明狀態與反射狀態之調光膜。

由實施例1~3之對比可知，藉由縮短至在調光層之成膜表面成膜其

他層(觸媒層)為止之時間，可進一步抑制調光層之氧化，而提高調光性。
可知，為了藉由捲對捲式濺鍍而製作具有於長度方向均勻之特性之調光膜，較佳為，如實施例1般，藉由以1行程成膜調光層及設置於其上之觸媒層，而使自調光層之成膜至觸媒層之成膜為止之時間於膜基板之長度方向固定。

【符號說明】

- 1 調光膜
- 2 調光膜
- 3 調光膜
- 10 高分子膜基板
- 20 基底層
- 30 調光層
- 31 氧化區域
- 32 調光區域
- 40 觸媒層
- 50 緩衝層
- 70 表面層
- 200 濺鍍裝置
- 201 捲繞體
- 208 捲繞體
- 210 第一子成膜室
- 213 靶
- 214 陰極

220	第二子成膜室
223	靶
224	陰極
250	準備室
251	捲出輥
260	成膜室
261	成膜輥
280	捲取室
281	捲取輥
300	濺鍍裝置
308	捲繞體
313	靶
314	陰極
323	靶
324	陰極
350	準備室
351	捲出輥
360	第一成膜室
361	第一成膜輥
370	第二成膜室
371	第二成膜輥
380	捲取室
381	捲取輥

- 410 子成膜室
- 413 靶
- 414 陰極
- 420 子成膜室
- 423 靶
- 424 陰極
- 430 子成膜室
- 433 靶
- 434 陰極
- 440 子成膜室
- 443 靶
- 444 陰極
- 450 準備室
- 451 捲出輥
- 460 第一成膜室
- 461 成膜輥
- 470 第二成膜室
- 471 成膜輥

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種調光膜之製造方法，其係製造調光膜之方法，該調光膜於高分子膜基板上依序具備調光層、及觸媒層，該調光層係於藉由氫化而產生之透明狀態與藉由脫氫化而產生之反射狀態之間狀態可逆地變化，該觸媒層係促進上述調光層中之氫化及脫氫化，

藉由捲對捲式濺鍍，而於膜基板上成膜調光層及觸媒層，

在不進行大氣開放之情況下連續地實施上述調光層之成膜至上述觸媒層之成膜。

【第2項】

如請求項1之調光膜之製造方法，其中作為上述調光層，成膜選自由稀土類金屬、稀土類金屬與鎂之合金、鹼土族金屬與鎂之合金、及過渡金屬與鎂之合金所組成之群中之金屬之薄膜。

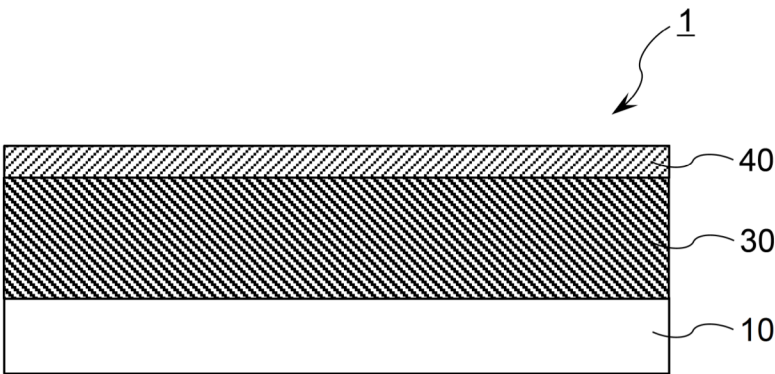
【第3項】

如請求項1或2之調光膜之製造方法，其中上述調光層之距觸媒層側界面5 nm之區域中之氧含量未達50原子%。

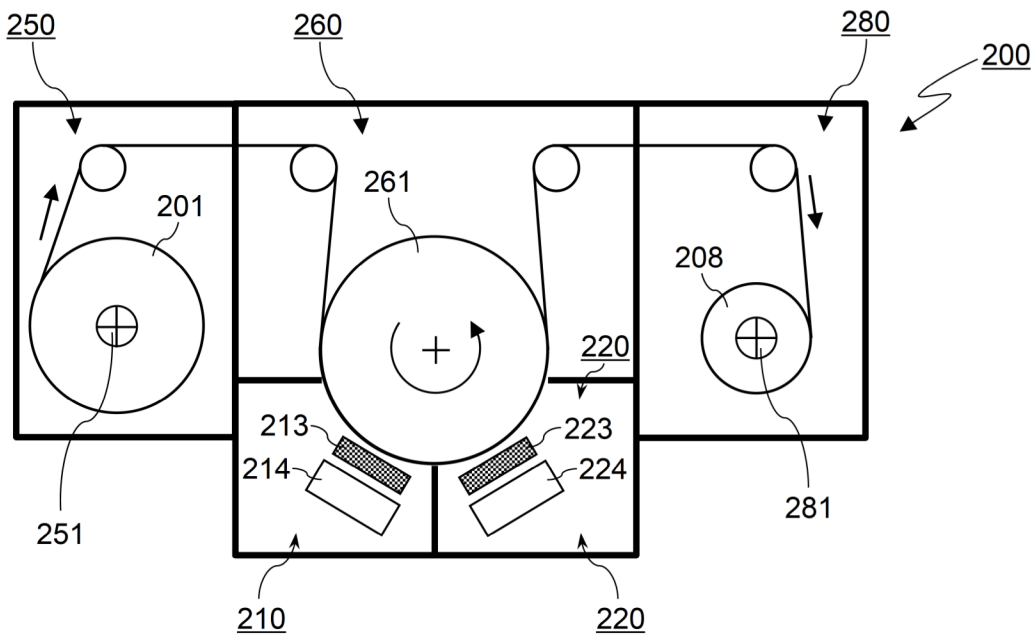
【第4項】

如請求項1或2之調光膜之製造方法，其中將膜基板自捲對捲式濺鍍裝置之捲出輥捲出並使其移行，至利用捲取輥捲取膜基板為止之期間，實施上述調光層之成膜及上述觸媒層之成膜。

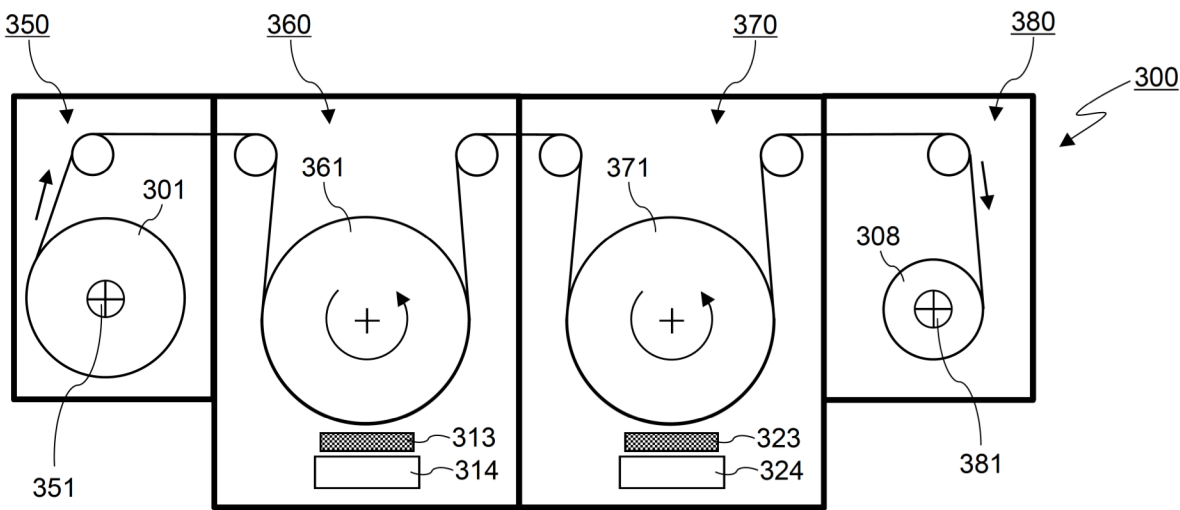
【發明圖式】



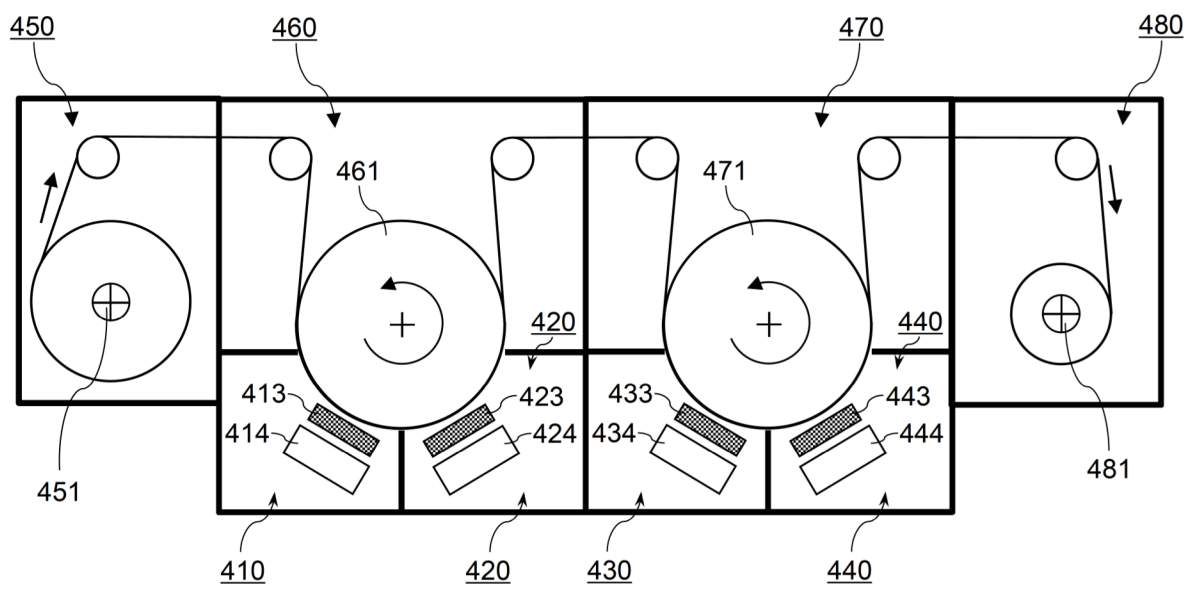
【圖1】



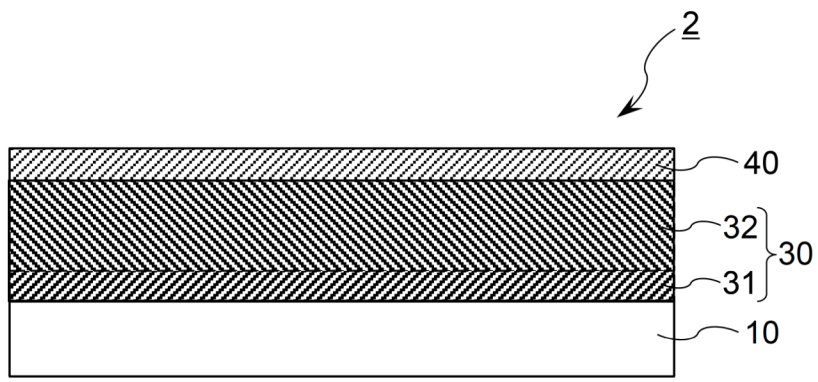
【圖2】



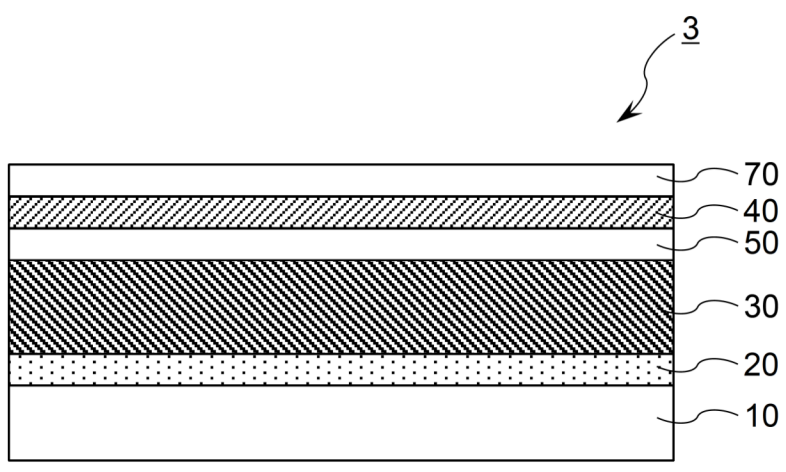
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】