

(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
2016年7月28日(28.07.2016)



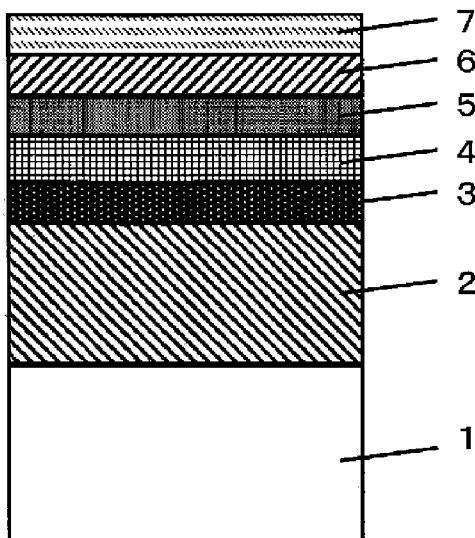
(10) 国際公開番号
WO 2016/117436 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) G02B 5/26 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050921
 - (22) 国際出願日: 2016年1月14日(14.01.2016)
 - (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 2015-008304 2015年1月20日(20.01.2015) JP
特願 2015-143704 2015年7月21日(21.07.2015) JP
 - (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 前田 行弘(MAEDA, Yukihiro); 〒5202141 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). 北川 雅之(KIT-AGAWA, Masayuki); 〒5202141 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). 武田 昌信(TAKEDA, Masanobu); 〒5202141 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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 (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))

(54) Title: MULTILAYER LAMINATED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 多層積層基板

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a multilayer laminated circuit board having exceptional appearance with minimal change in color and good weathering resistance. This multilayer laminated circuit board is produced by laminating at least a transparent resin substrate [A], a metal oxide layer [C], an electrically conductive metal layer [D], a high-refractive index metal oxide layer [E], and a protective layer [F] including an inorganic oxide and/or an inorganic nitride, in that order, and satisfies the following conditions (1) and (2). (1) The thickness of the protective layer [F] is 5-300 nm. (2) The content, in mass%, of carbon included in the protective layer [F] is 50% or less, with respect to the total of metal elements, semimetal elements, and semiconductor elements included in the protective layer [F].

(57) 要約: 本発明は、色調変化の少ない優れた外観を有するとともに、良好な耐候性を有する遠赤外線反射性の多層積層基板を提供する。本発明の多層積層基板は、少なくとも透明樹脂基板 [A]、金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、並びに、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] が、この順番で積層されており、次の (1) と (2) を満足する多層積層基板である。(1) 前記保護層 [F] の膜厚が 5 nm ~ 300 nm である。(2) 前記保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記保護層 [F] に含まれる炭素の含有質量%が 50% 以下である。

WO 2016/117436 A1

明 細 書

発明の名称：多層積層基板

技術分野

[0001] 本発明は、色調変化が少ない優れた外観を有する耐候性の良好な遠赤外線反射性の多層積層基板に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から窓などを通過する赤外線を制御することにより、温調や保冷に必要なエネルギーを低減する材料として、可視光を透過する基材に、金、銀および銅等からなる金属薄膜層、および酸化チタン、ITOおよび酸化亜鉛などの金属酸化物層等からなる赤外線反射層を積層したフィルム（特許文献1および特許文献2参照。）や、ガラスなどの多層積層体が知られている。これらの多層積層体は、可視光線の透過性を有しながら、近赤外線を反射するという特性を備えている。多層積層体は、このような特性を活かし、建物や乗り物の窓から入ってくる太陽エネルギーを遮断して冷房効果の向上を図ったり、また冷凍冷蔵ショーケースにおいて保冷効果の向上を図ったりする用途に利用されている。

[0003] また、前記の特許文献1や特許文献2において、赤外線反射層を物理的に保護する手段として、ポリメタアクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂、エチルシリケートより得られる重合体などのケイ素樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、およびフッ素樹脂などからなる表面保護層を用いることが記載されている。また、前記の表面保護層以外にも、ポリオレフィン系樹脂からなる表面保護層も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭58-010228号公報
特許文献2：特開2001-310407号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 耐キズ性に優れるアクリル系樹脂等からなる表面保護層は、厚いほど赤外線反射層の保護性能に優れたものとなる。また、表面保護層は、可視光～近赤外線領域の光の吸収の程度は小さく、上記の領域の光の透過性に優れている。しかしながら、その一方で、遠赤外線領域の光の吸収の程度は大きい。本来、遠赤外線領域の光は、特許文献1や特許文献2に記載されているような多層積層体における赤外線反射層で反射させる必要がある。しかしながら、遠赤外線が表面保護層や基板などを透過する際に吸収が起こり、多層積層体の遠赤外線反射性能が大幅に低下するという課題がある。また、遠赤外線反射性能の低下の程度は、遠赤外線が通過する表面保護層や基板などが厚くなるほど顕著になる。そこで、遠赤外線反射性能を高めるためには、遠赤外線反射層の表面側に設ける層の膜厚を薄くして、遠赤外線の吸収量を抑制することが考えられる。

[0006] しかしながら、表面保護層の膜厚を、優れた保護性を担保しつつ遠赤外線の吸収量を十分に抑制できる厚さにすると、表面保護層のわずかな厚みムラや観察角度の変化が色調変化として顕著に観察されることになり、多層積層基板の外観が大きく変化する。一方、表面保護層の膜厚を可視光線の波長よりも十分薄くすることにより、表面保護層の厚みムラや観察角度の変化が色調変化として観察され難くすることも可能であるが、耐候性が低下するなど保護性能面での性能低下が生じてしまうという課題がある。

[0007] そこで、本発明の目的は、上記の複数の課題を解決し、色調変化の少ない優れた外観を有するとともに、良好な耐候性を有する遠赤外線反射性の多層積層基板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、かかる課題を解決せんとするものであり、本発明の多層積層基板は、少なくとも透明樹脂基板 [A]、金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、並びに、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] が、この順番で積層されて

おり、次の（１）と（２）を満足することを特徴とする多層積層基板である。

（１）前記保護層〔F〕の膜厚が5 nm～300 nmである。

（２）前記保護層〔F〕に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記保護層〔F〕に含まれる炭素の含有質量％が50％以下である。

[0009] 本発明の多層積層基板の好ましい態様によれば、前記の保護層〔F〕は、ケイ素と炭素を含み、前記のケイ素の少なくとも一部は、酸化ケイ素および／または窒化ケイ素であり、次のaとbを満足することである。

[0010] a. 保護層〔F〕に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、ケイ素の含有原子数％が50原子数％以上99原子数％以下である。

[0011] b. 保護層〔F〕に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、炭素の含有原子数％が1原子数％以上50原子数％以下である。

[0012] 本発明の多層積層基板の好ましい態様によれば、さらに前記の保護層〔F〕は、酸素および窒素を含み、前記の酸素が、前記の保護層〔F〕に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素からなる群から選ばれる少なくとも一種と酸化物を形成しており、かつ、前記の窒素が、前記の保護層〔F〕に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素からなる群から選ばれた少なくとも一種と窒化物を形成しており、そして次のcを満足することである。

[0013] c. 前記保護層〔F〕に含まれる酸素の含有原子数％と窒素の含有原子数％との和に対する窒素の含有原子数％である窒素の相対含有量％ $\{ (\text{窒素の含有原子数％}) / ((\text{酸素の含有原子数％}) + (\text{窒素の含有原子数％})) \times 100$ が、1％以上80％以下である。

[0014] 本発明の多層積層基板の好ましい態様によれば、前記の保護層〔F〕は、金属酸化物を含む層、金属窒化物を含む層ならびに金属酸化物および金属窒化物を含む層からなる群から選ばれた1種以上の層が積層された保護層であ

る。

[0015] 本発明の多層積層基板の好ましい態様によれば、前記の透明樹脂基板 [A] と前記の金属酸化物層 [C] の間に、透明プライマー層 [B] を有することである。

[0016] 本発明の多層積層基板の好ましい態様によれば、前記の金属酸化物層 [C] は、次の (3)、(4) および (5) を満足することである。

(3) 前記の金属酸化物層 [C] が、前記の透明プライマー層 [B] と直接接している。

(4) 前記の金属酸化物層 [C] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記金属酸化物層 [C] に含まれる錫の含有質量%が50%以上90%以下である。

(5) 前記の金属酸化物層 [C] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記金属酸化物層 [C] に含まれる亜鉛の含有質量%が10%以上50%以下である。

[0017] 本発明の多層積層基板の好ましい態様によれば、前記の高屈折率金属酸化物層 [E] は、次の (6)、(7) および (8) を満足することである。

(6) 前記の高屈折率金属酸化物層 [E] が、前記の保護層 [F] と直接接している。

(7) 前記の高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記の高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる錫の含有質量%が50%以上90%以下である。

(8) 前記の高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記の高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる亜鉛の含有質量%が10%以上50%以下である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、色調変化の少ない優れた外観を有するとともに、良好な耐候性を有する遠赤外線反射性の多層積層基板が得られる。例えば、具体的に、色調変化が少なく、遠赤外線反射性能を大きく阻害することがない、5

nm～300nmの保護層をケイ素、炭素、酸素および窒素を含む組成とすることで、優れた耐候性や耐薬品性を有する多層積層基板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本発明の実施例1で得られた多層積層基板を例示説明するための模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の多層積層基板は、少なくとも透明樹脂基板[A]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、高屈折率金属酸化物層[E]、並びに、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]が、少なくともこの順番で積層されており、そして、前記の保護層[F]の膜厚が5nm～300nmであり、前記の保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記保護層[F]に含まれる炭素の含有質量%が50%以下のものである。

[0021] 次に、本発明の多層積層基板を構成する各層について、詳細に説明する。

[0022] [透明樹脂基板]

本発明で用いられる透明樹脂基板[A]は、連続加工や取り扱いを容易とするために、可撓性を有する透明樹脂フィルムであることが好ましい。透明樹脂フィルムの材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2, 6-ナフタレートに代表される芳香族ポリエステル、ナイロン6やナイロン66に代表される脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン、ポリカーボネート、およびポリメチルメタクリレートなどに代表されるアクリル等が例示される。

[0023] これらの中で、コスト、取り扱いの容易さ、および積層体を加工する際に受ける熱に対する耐熱性等の観点から、芳香族ポリエステルが好ましく用いられる。中でも、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2, 6-ナフタレートが好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用

いられる。

[0024] また、透明樹脂フィルムとしては、機械強度を高めた二軸延伸フィルムが好ましく、特に二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。取り扱いの容易さや、加工単位の長尺化による生産性向上という観点からは、透明樹脂フィルムの厚みは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $250\ \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましく、その下限値は $15\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、その上限値は $150\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい態様である。

[0025] また、透明樹脂フィルム中には、各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、耐電防止剤、および核剤などが、その特性を悪化させない程度に添加される。

[0026] 本発明においては、透明樹脂フィルムの接着性を改善するために、基板表面にポリエステル樹脂、アクリル樹脂やウレタン樹脂などからなる接着性向上層が設けられていることは好ましい態様である。接着性をさらに改善するために、接着性向上層にメラミン架橋剤などを添加することも好ましい態様である。接着性向上層の厚みは、通常は $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましく、その下限値は、より好ましくは $0.02\ \mu\text{m}$ 以上で、さらに好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であり、その上限値は、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以下で、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。接着性向上層の厚みが薄すぎると、接着性不良となる場合がある。

[0027] [透明プライマー層]

本発明の多層積層基板においては、透明樹脂基板 [A] と金属酸化物層 [C] との間に応力が集中するのを防ぐため、透明樹脂基板 [A] と金属酸化物層 [C] の間に透明プライマー層 [B] を設けることが好ましい。透明プライマー層 [B] の厚みは、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ の範囲であり、多層積層基板の構成、各層の組成、および多層積層体の用途によって、適宜選択することができる。

[0028] 透明プライマー層 [B] の材料は、透明樹脂基板 [A]、金属酸化物層 [

C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、並びに、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F]、との組み合わせに応じて、多層積層基板の有する各層の内部や層間の界面への応力集中を防ぐために、架橋性樹脂を主成分とする有機系膜、無機酸/窒化物などを主成分とする無機系膜、そして有機系膜に無機微粒子を分散したものや、無機系膜素材の有機変性物を用いたもの、あるいはそれらを混合して用いたものなどの有機-無機ハイブリッド系膜などの可視光透過性材料から適宜選択して用いることができる。

[0029] 例えば、透明プライマー層 [B] が、アクリル系、ウレタン系およびメラミン系などの架橋性樹脂を主成分とする有機系膜であることは、主鎖や側鎖の種類や量、および含有官能基や含有粒子の種類や量によって、膜特性を比較的容易に調整することができるために好ましい態様である。有機系ハードコートを得る方法としては、(メタ)アクリレートの主成分とする樹脂組成物を溶剤に希釈した塗液を乾燥し硬化して得る方法などが挙げられる。

[0030] 有機系膜が(メタ)アクリレートを架橋して得られるアクリル系の架橋樹脂であることは、光重合開始剤などを配合することによって、紫外線などのエネルギー線によって有機系膜の硬化を制御することができ、有機系膜の硬化による物性制御が容易になるため好ましい態様である。

[0031] (メタ)アクリレートの例としては、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジアクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、イソシアヌレートジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート

、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、各種ウレタンアクリレートやメラミンアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、およびエトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。

[0032] 一般的に官能基数の多いアクリレートを用いるほど、有機系膜の表面硬度が高くなる。これらは単独で使用することもできるが、2種以上の多官能（メタ）アクリレートや低官能基数の不飽和基を持つ樹脂を併用して、有機系膜の特性を調整することもできる。（メタ）アクリレートは、モノマーで用いてもプレポリマーで用いてもよく、複数種類のモノマーやプレポリマーを混合して使用することもできる。

[0033] 有機系膜の収縮、表面硬度、光学特性や表面形状を改質するために、無機または有機の粒子またはそれらを組み合わせて、1種または2種以上の粒子を組み合わせて用いることができる。例えば、無機粒子としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、および酸化スズなどを使用することができる。また、有機微粒子としては、粒子内部架橋タイプのスチレン系樹脂、スチレン-アクリル系共重合樹脂、アクリル系樹脂、ジビニルベンゼン樹脂、シリコーン系樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、スチレン-イソプレン系樹脂、ベンゾグアミン樹脂、ポリアミド樹脂、およびポリエステル樹脂などを使用することができる。

[0034] 粒子の形状は、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、および不定形状などがあり、必要特性に合わせて適宜選択することができる。さらに、これらの粒子の表面に官能基を導入するような表面処理を行なうことにより、架橋性樹脂と粒子の表面の間に架橋反応を惹起せしめて、透明プライマー層 [B] の特性を改質することができる。官能基を導入する表面処理としては、例えば、重合性不飽和基を含む有機化合物を粒子と結合させることができる。重合性不飽和基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基およびアクリルアミド基を挙げることができる。

[0035] 使用する粒子の大きさは、必要とする特性に合わせて適宜選択することができる。例えば、粒子径が大きくなると、体積あたりの表面積が小さくなるため界面効果が小さくなるとともに、透明プライマー層 [B] に凹凸が生じやすくなったり、光の散乱効果が大きくなる。また、透明プライマー層 [B] の透明性を高くするためや、平滑性を高めるためには、使用する粒子の平均一次粒子径が 100 nm 以下であることが好ましく、50 nm 以下であることがさらに好ましい態様である。一方、透明プライマー層 [B] に光の散乱効果を付与するためや、凹凸を付与するためには、使用する粒子の平均一次粒子径が 0.1 μm 以上 10 μm 以下であることが好ましく、その下限値は 0.2 μm 以上であることがより好ましく、その上限値は 5 μm 以下であることがより好ましい。

[0036] また、例えば、透明プライマー層 [B] が、シリカ、アルミナ、ジルコニアや DLC などの無機酸/窒化物などを主成分とする無機系ハードコートであることは、金属酸化物層 [C] との親和性が良好であり、スパッタ等のドライコーティングプロセスで連続して加工することが可能であるなどプロセス適合性が高いことから好ましい態様である。透明プライマー層 [B] が無機系膜である場合、緻密な膜を得やすいことから、高硬度が得易いなどの長所を有する一方、製膜速度が遅いことから厚膜化が難しかったり、製膜時に

発生する収縮応力によって多層積層体が受ける歪が大きくなり易いなどの制約が生じる場合がある。無機系膜を得る方法の例としては、各種金属や合金、それらの酸化物、窒化物、亜酸化物、亜窒化物、酸窒化物、および亜酸窒化物などのターゲットを用いて、必要に応じて酸素や窒素などのガスと反応させるスパッタリングプロセスにより、透明プライマー層 [B] を得る方法などが挙げられる。

[0037] 透明プライマー層 [B] としては、上述した有機系膜と無機系膜の長所を兼ね備えるものとして、有機-無機ハイブリッド系膜を用いることもできる。有機-無機ハイブリッド系膜を得る方法の例としては、アルキルシリケートやアルキルチタネートなどの有機-無機化合物を原料として、気化させた有機-無機化合物と酸素や窒素などのガスをプラズマ等で反応させるCVDプロセスによって透明プライマー層 [B] を得る方法や、溶剤に希釈した有機金属化合物を乾燥して硬化させるウエットコーティングプロセスによって透明プライマー層 [B] を得る方法などがある。

[0038] 耐キズ性や表面硬度などの物性を得るためには、透明プライマー層 [B] の厚みを厚くすることが好ましく、また、透明プライマー層 [B] の製膜時に生じる応力によるカール等の歪みを抑制するためには、透明プライマー層 [B] の厚みを薄くすることが好ましい。そのため、透明プライマー層 [B] の厚みが0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、その下限値は0.2 μm 以上であることがより好ましく、0.4 μm 以上であることがさらに好ましく、その上限値は5 μm 以下であることがより好ましく、3 μm 以下であることがさらに好ましい。

[0039] 透明プライマー層 [B] が、架橋性樹脂を主成分とする有機系膜である場合、透明プライマー層 [B] の柔軟性が高まり変形に対する追従性が良好になるが、膜硬度は低下するため、透明プライマー層 [B] の厚みを0.4 μm 以上に調整する必要があるが、厚みを0.5 μm 以上とすることはより好ましく、1 μm 以上とすることがさらに好ましい態様である。一方で、その上限値は、3 μm 以下であることが好ましい。

- [0040] [無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層]
本発明の多層積層基板における無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] の膜厚は、5 nm 以上 300 nm 以下である。安定した保護効果を得るためには、前記の保護層 [F] の膜厚を 5 nm 以上にすることが必要である。原因は定かではないが、前記の保護層 [F] の膜厚が薄すぎると均質な保護膜を形成することが困難になり、保護性能の弱い部分に応力が集中し易くなり、構造破壊が助長されるためではないかと推測される。
- [0041] 一方、前記の保護層 [F] の膜厚変化が色調の変化となって外観品位が悪くなることを抑制するためには、前記の保護層 [F] の膜厚を 300 nm 以下にすることが必要である。前記の保護層 [F] の膜厚が可視光線の波長に近くなると、厚みムラや観察角度によって生じる色調の変化が顕著になるためではないかと推測される。
- [0042] また、前記の保護層 [F] は遠赤外線を吸収するため、薄ければ薄いほど導電性金属層 [D] による遠赤外線吸収が抑制され、多層積層基板の遠赤外線反射性能はより優れたものとなり、その断熱性能もより優れたものとなる。
- [0043] ここで、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] として、無機酸化物を含む層、無機窒化物を含む層ならびに無機酸化物および無機窒化物を含む層からなる群から選ばれた 1 種以上の層を積層した保護層が例示される。
- [0044] 本発明の多層積層基板における無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、炭素の含有質量%は 50% 以下である。上述の組成をとることにより、保護無機酸/窒化物の耐候性が向上し、前記の保護層 [F] の膜厚をより薄くしても保護層 [F] の優れた耐候性を担保することができる。保護無機酸/窒化物の耐候性が向上する原因は定かではないが、本発明における保護無機酸/窒化物の膜厚領域では、含有炭素量が多くなり

過ぎると、無機化合物構造と炭素化合物構造の間に応力が集中し易くなり、構造が破壊されやすくなるためではないかと推測される。

[0045] 前記の保護層 [F] が、シリカ、アルミナ、およびジルコニアなどの金属元素、半金属元素および半導体元素や、酸素および窒素などを主成分とする無機系ハードコートであることは、高屈折率金属酸化物層 [E] との親和性が良好であり、スパッタ等のドライコーティングプロセスで連続して加工することが可能であるなどプロセス適合性が高い。前記の保護層 [F] は、無機系ハードコートであるため、緻密な膜を得やすいことから、高硬度が得易いなどの長所を有する一方、製膜速度が遅いことから厚膜化が困難であり、製膜時に発生する収縮応力によって多層積層体が受ける歪が大きくなり易いなどの制約が生じる場合がある。

[0046] 無機系ハードコートを得る方法の例としては、各種金属や合金、それらの酸化物、窒化物、亜酸化物、亜窒化物、酸窒化物、および亜酸窒化物などのターゲットを用いて、必要に応じてアルゴン、クリプトンおよびキセノンに混合した酸素や窒素、炭酸ガスや水、および炭化水素などと反応させるスパッタリングプロセスにより、ハードコート層を得る方法などが挙げられる。例えば、ホウ素をドーピングして導電性を向上させたケイ素ターゲットを用いて、酸化条件下でスパッタリングを行い、シリカ膜を得ることは好ましい態様である。

[0047] 無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] を得る別の方法としては、有機-無機ハイブリッド系ハードコートを用いることもできる。有機-無機ハイブリッド系ハードコートを得る方法の例としては、アルキルシリケートやアルキルチタネートなどの有機-無機化合物を原料として、気化させた有機-無機化合物と酸素や窒素などのガスをプラズマ等で反応させるCVDプロセスによってハードコート層を得る方法や、溶剤に希釈した有機金属化合物を乾燥して硬化させるウエットコーティングプロセスによってハードコート層を得る方法などが挙げられる。

[0048] 可視光透過率などの光学特性や耐キズ性などの膜物性がより良好な保護層

[F]を得る上で、保護層[F]はケイ素を含み、そのケイ素の少なくとも一部が酸化ケイ素および／または窒化ケイ素であることが好ましい。その観点から、保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対するケイ素の含有原子数%は、30原子数%以上であることが好ましく、より好ましくは50原子数%以上であり、さらに好ましくは70原子数%以上である。

[0049] 一方で、ケイ素以外の成分を含むことにより、耐薬品性の向上などの改質した保護層[F]を得ることができるとの観点から、保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対するケイ素の含有原子数%の上限値は、99原子数%以下であることが好ましく、より好ましくは97原子数%以下であり、さらに好ましくは95原子数%以下である。

[0050] 次に、耐薬品性がより良好な保護層[F]を得ることができるとの観点から、保護層[F]は炭素を含むことが好ましい態様である。その観点から、保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対する炭素の含有原子数%は、1原子数%以上であることが好ましく、より好ましくは3原子数%以上であり、さらに好ましくは5原子数%以上である。

[0051] 一方で、保護層[F]の優れた光学特性や耐候性を担保できるとの観点から、保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対する炭素の含有原子数%は、50原子数%以下であることが好ましく、より好ましくは30原子数%以下であり、さらに好ましくは20原子数%以下である。

[0052] また、本発明者等は、前記の保護層[F]に含まれるケイ素と炭素の含有比が特定の範囲内にあるときに、保護層[F]の耐薬品性が優れたものとなることを見出した。その理由は定かではないが、酸化ケイ素および／または窒化ケイ素に炭素を含有せしめることにより、酸化ケイ素および／または窒化ケイ素の基本骨格に自由度増加や緻密性向上が起こるためであると推測される。

[0053] 上記の観点から、保護層[F]に含まれるケイ素と炭素の含有原子数%の

和に対する炭素の含有原子数%である炭素の相対含有量%{(炭素の含有原子数%) / ((ケイ素の含有原子数%) + (炭素の含有原子数%)) × 100}は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは3%以上であり、さらに好ましくは5%以上である。一方で、保護層[F]の優れた光学特性や耐候性を担保できるとの観点から、その上限値は、50%以下であることが好ましく、より好ましくは30%以下であり、さらに好ましくは20%以下である。

[0054] 上記のより良好な耐薬品性を示す炭素とケイ素を含む保護層[F]において、さらに耐薬品性を高めることができるとの観点から、炭素とケイ素を含む保護層[F]はさらに酸素および窒素を含み、その酸素は、保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素と酸化物を形成しており、そしてその窒素は、保護層[F]に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素と窒化物を形成していることが好ましい。

[0055] この場合、保護層[F]に含まれる酸素と窒素の含有比が特定の範囲内にあるときに、保護層[F]の耐薬品性が極めて優れたものとなり、この保護層[F]を備える多層積層基板の耐薬品性も極めて優れたものとなることを見出した。その理由は定かではないが、保護層[F]がケイ素と炭素を含有し、さらに酸素と窒素を含有する場合には、それらの酸化物および窒化物が保護層[F]の内部に存在することとなる。その場合、酸化物構造と窒化物構造との混在が生じ、それら複数種類の構造の存在により保護層[F]の内部における歪みの発生や歪みの成長が抑制され、その結果、全体としての構造欠陥の少ない保護層[F]を構築出来るためであると推測される。

[0056] ここで、本発明でいうところの金属元素、半金属元素および半導体元素とは、H、He、N、O、F、Ne、S、Cl、Ar、As、Br、Kr、I、Xe、At、およびRnを除いたものである。

[0057] 上記の観点から、保護層[F]に含まれる酸素と窒素の含有原子数%の和に対する窒素の含有原子数%である窒素の相対含有量%{(窒素の含有原子数

%) / ((酸素の含有原子数%) + (窒素の含有原子数%)) × 100}は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは3%以上であり、さらに好ましくは5%以上である。一方で、保護層[F]の光学特性を担保できるとの観点から、その上限値は、80%以下であることが好ましく、より好ましくは60%以下であり、さらに好ましくは50%以下である。

[0058] また、保護層[F]の可視光反射率や吸収率を低く抑えるなど光学特性を好ましい範囲に調整することができるとの観点から、保護層[F]に含まれる水素を除き、1原子数%以上含まれる元素の総和に対する酸素および窒素の含有原子数%である酸素および窒素の含有量%は、30%以上であることが好ましく、より好ましくは40%以上であり、さらに好ましくは50%以上である。

[0059] 一方、強固で安定した構造の保護層[F]を得ることができるとの観点から、酸素および窒素の含有量%の上限値は、70%以下であることが好ましく、より好ましくは65%以下であり、さらに好ましくは60%以下である。

[0060] 保護層[F]は、水素を含めた全ての元素の含有原子数%の和が100%となる範囲で、必要な特性に合わせて組成を調整することができる。その調整の際には、全ての元素を精度良く観察することは困難であり、観察装置によっても測定が可能な元素の範囲は限られることなどを考慮することが必要である。また、保護層[F]を改質するために、酸素、珪素、炭素、そして窒素に加え、アルミニウムや亜鉛、およびフッ素などその他の成分を含有せしめることが可能であり、その他の成分の含有量に応じて、酸素、珪素、炭素そして窒素の含有量を調整して用いることができる。

[0061] [金属酸化物層]

本発明の多層積層基板において、透明樹脂基板[A]またはプライマー層[B]と導電性金属層[D]との間に、金属酸化物層[C]が積層されることにより、プライマー層[B]と導電性金属層[D]との界面における可視光線反射を抑制し、優れた可視光線透過性能を得ることができる。

金属酸化物層 [C] の材料としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化亜鉛、錫ドープ酸化インジウム (ITO)、酸化錫および酸化ビスマスのような酸化物、および、窒化ケイ素などの窒化物、ならびにそれらの混合物やそれらにアルミや銅などの金属や炭素を含有ドープしたものなどから、適宜選択して用いることができる。

[0062] 金属酸化物層 [C] の屈折率および厚みによって、多層積層基板の界面反射や反射光や透過光の色調を調整することが可能となる。金属酸化物層 [C] の屈折率が高いほど、薄い膜厚で大きな効果を得ることができるため、屈折率は 1.7 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.9 以上である。金属酸化物層 [C] は、各種金属、合金およびそれらの酸化物、窒化物、亜酸化物、亜窒化物、酸窒化物、および亜酸窒化物などのターゲットを用いて、必要に応じて酸素や窒素などのガスと反応させるスパッタリングプロセスにより薄膜を得る方法、気化させた有機金属化合物と酸素や窒素などのガスをプラズマ等で反応させる CVD プロセスによって薄膜を得る方法、および溶剤に希釈した有機金属化合物を乾燥および硬化させるウエットコーティングプロセスによって薄膜を得る方法などにより製膜することができる。

[0063] 導電性金属層 [D] をスパッタリングプロセスで製膜する場合においては、金属酸化物層 [C] もスパッタリングプロセスで製膜することが、導電性金属層 [D] と連続して製膜するのに有利である。

[0064] 一方、多層積層基板をより耐候性に優れたものとするためには、金属酸化物層 [C] が透明樹脂基板 [A] またはプライマー層 [B] と強固に密着していることが重要である。例えば、特表 2002-539004 号公報では、ポリマー基板と透明金属酸化物層の密着性向上を図るために、ポリマー基板と透明金属酸化物層の間にアルミニウムや銀などの金属層を設ける発明が提案されているが、当該金属層が、可視光線を反射や吸収してしまうために、可視光透過性能が犠牲になるという課題がある。

[0065] そこで、本発明者等は、金属酸化物層 [C] に含まれる金属元素、半金属

元素および半導体元素の総和に対して、金属酸化物層 [C] に含まれる錫の含有質量%を50%以上90%以下とし、そして、金属酸化物層 [C] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、金属酸化物層 [C] に含まれる亜鉛の含有質量%を10%以上50%以下として、金属酸化物層 [C] をプライマー層 [B] および導電性金属層 [D] の少なくともいずれか一方とに直接積層することにより、多層積層基板の可視光透過性を犠牲とせず多層積層基板の耐候性が向上することを見出した。また、多層積層基板の耐候性が向上することにより、上記の保護層 [F] の膜厚をより薄くできるため、本発明の多層積層基板を耐候性および遠赤外線反射性能の両方により優れたものとすることができる。

[0066] 上記の構成により多層積層基板の耐候性が向上する原因は定かではないが、上記組成の錫を主成分とした亜鉛を含む金属酸化物を用いると、製膜時に金属酸化物層に生じる歪や透明樹脂基板 [A] またはプライマー層 [B] に与えられるダメージが少なくなるためではないかと推測される。また、導電性金属層 [D] の製膜時に、導電性金属層 [D] に生じる歪や、金属酸化物層 [C] に与えられるダメージが少なくなるためではないかと推測される。上記組成の錫を主成分とした亜鉛を含む金属酸化物 [C] の厚みは、求められる光学特性に合わせて多層積層基板全体の構成および構成各層の膜厚とともに適宜調整されるものであるが、導電性金属層 [D] による可視光線の反射や顕著な色調の偏りを抑制するためには、5 nm以上100 nm以下であることが好ましく、10 nm以上70 nm以下であることがより好ましく、20 nm以上50 nm以下であることが更に好ましい。

[0067] ここで、金属元素、半金属元素および半導体元素とは、H、He、N、O、F、Ne、S、Cl、Ar、As、Br、Kr、I、Xe、At、Rnを除いたものである。

[0068] 本発明で用いられる金属酸化物層 [C] は、各種合金、それらの酸化物、窒化物、亜酸化物、亜窒化物、酸窒化物、および亜酸窒化物などのターゲットを用いて、必要に応じて酸素や窒素などのガスと反応させるスパッタリン

グプロセスにより薄膜を得る方法、気化させた有機金属化合物と酸素や窒素などのガスをプラズマ等で反応させるCVDプロセスによって薄膜を得る方法、および溶剤に希釈した有機金属化合物を乾燥・硬化させるウエットコーティングプロセスによって薄膜を得る方法などにより製膜することができる。

[0069] 次の導電性金属層 [D] をスパッタリングプロセスで製膜する場合には、金属酸化物層 [C] もスパッタリングプロセスで製膜することが、導電性金属層 [D] と連続して製膜する上で有利である。

[0070] [導電性金属層]

本発明で用いられる導電性金属層 [D] には、良好な遠赤外線反射性能を得るために、優れた導電性を示す金属を用いることができる。そのような金属として、Al、AuやAg等が挙げられる。中でも、可視光域の吸収が少なく、非常に優れた導電性を示すAgが含有されていることが好ましい。導電性金属層 [D] のAg含有量は、導電性金属層 [D] を構成する全成分を100質量%とした場合に、80質量%~100質量%であることが好ましく、より好ましくは90質量%~100質量%である。Agは、硫黄や酸素などと反応して劣化することを抑えたり、凝集などにより欠点が発生するのを防いだりするため、Au、Pt、Pd、Cu、Bi、Ni、Nd、Mg、Zn、Al、Ti、Y、Eu、Pr、Ce、Sm、Ca、Be、Si、Ge、Cr、CoおよびNiなどから選ばれる1種以上の金属とAgとの合金として用いることが好ましい。

[0071] 導電性金属層 [D] の膜厚は、5nm以上であることが好ましく、より好ましくは10nm以上である。導電性金属層 [D] の膜厚を5nm以上とすることにより、導電性金属層 [D] の厚みムラが抑制され、導電性金属層 [D] は安定した遠赤外線反射性能を発揮することができる。一方、導電性金属層 [D] の膜厚は、30nm以下であることが好ましく、より好ましくは25nm以下である。導電性金属層 [D] の膜厚を30nm以下とすることにより、多層積層基板の可視光透過性能をさらに向上させることができる。

[0072] また、導電性金属層 [D] の製膜方法としては、各種金属や合金のターゲットを用いて、スパッタリングプロセスにより薄膜を得る方法や、蒸着プロセスにより抵抗加熱、電子ビーム、レーザー、高周波誘導加熱、およびアークなどの方法で気化させた各種金属や合金を堆積させることによって薄膜を得る方法などが挙げられる。中でも、膜厚や膜質の制御に優れ、良好な膜密着性が得られるという観点から、スパッタリングプロセスにより薄膜を得る方法が好ましく用いられる。

[0073] また、導電性金属層 [D] を腐食や酸化から保護する観点から、導電性金属層 [D] の片面もしくは両面を被覆するように、Y、Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Ru、Ir、Pd、Pt、Cu、Au、Al、Ce、Nd、Sm、およびTbなどから選ばれた金属や、その混合物からなる金属薄層 [D2] をさらに設けることが好ましい。導電性金属層 [D] を腐食や酸化から十分に保護するためには、上記の金属薄層 [D2] の膜厚は0.5 nm以上であることが好ましい。また、良好な可視光透過性能を得るためには、上記金属薄層 [D2] の膜厚は10 nm以下であることが好ましい。保護性能と可視光透過性能を両立させるためには、上記の金属薄層 [D2] の膜厚の下限が1 nm以上であり、その上限が5 nm以下であることがさらに好ましい態様である。上記の金属薄層 [D2] は、導電性金属層 [D] を腐食から保護するために設ける保護層であり、遠赤外線反射性能などの特性に対する影響は小さい。したがって、遠赤外線反射性能などの特性に対して導電性金属層 [D] の厚みを考慮する際には、金属薄層 [D2] は除外して考える。

[0074] [高屈折率金属酸化物層]

本発明の多層積層基板において、導電性金属層 [D] と無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] との間に、屈折率が1.7以上である高屈折率金属酸化物層 [E] が積層されていることは、導電性金属層 [D] と無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] との界面における可視光線反射を抑制し、優れた可視

光線透過性能を得ることができる。

[0075] 高屈折率金属酸化物層 [E] の材料としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化亜鉛、錫ドーパド酸化インジウム (ITO)、酸化錫および酸化ビスマスのような酸化物、および、窒化ケイ素などの窒化物、ならびにそれらの混合物やそれらにアルミや銅などの金属や炭素を含有ドーパしたものなどから、適宜選択して用いることができる。

[0076] 高屈折率金属酸化物層 [E] の屈折率および厚みによって、多層積層基板の界面反射や反射光や透過光の色調を調整することが可能となる。高屈折率金属酸化物層 [E] の屈折率が高いほど、薄い膜厚で大きな効果を得ることができるため、屈折率は 1.7 以上であることが好ましく、より好ましくは 1.9 以上である。高屈折率金属酸化物層 [E] は、各種金属、合金およびそれらの酸化物、窒化物、亜酸化物、亜窒化物、酸窒化物、および亜酸窒化物などのターゲットを用いて、必要に応じて酸素や窒素などのガスと反応させるスパッタリングプロセスにより薄膜を得る方法、気化させた有機金属化合物と酸素や窒素などのガスをプラズマ等で反応させる CVD プロセスによって薄膜を得る方法、および溶剤に希釈した有機金属化合物を乾燥・硬化させるウエットコーティングプロセスによって薄膜を得る方法などにより製膜することができる。

[0077] 導電性金属層 [D] をスパッタリングプロセスで製膜する場合においては、高屈折率金属酸化物層 [E] もスパッタリングプロセスで製膜することが、導電性金属層 [D] と連続して製膜するのに有利である。

[0078] 多層積層基板全体の可視光透過性能および赤外線反射性能を制御するためには、例えば、(/ 導電性金属層 [D] / 高屈折率金属酸化物層 [E]) n のように導電性金属層 [D] と高屈折率金属酸化物層 [E] が連続して積層されているものが挙げられる (ここで、n は 1 以上である。)。ここで、繰り返し構造である n の数や、導電性金属層 [D] と高屈折率金属酸化物層 [E] の屈折率や膜厚を調整することは、多層積層体の可視光透過率や赤外線

反射性能を調整ための有効な手段である。

[0079] また、本発明の多層積層基板が有する（／導電性金属層 [D] ／高屈折率金属酸化物層 [E] ）の数「n」は、1以上であれば赤外線反射性能および可視光透過性能に優れた多層積層基板を得ることができる。さらに、（／導電性金属層 [D] ／高屈折率金属酸化物層 [E] ）の数「n」を2以上とすることが赤外線反射性能および可視光透過性能をさらに向上することができるため好ましい態様である。また、（／導電性金属層 [D] ／高屈折率金属酸化物層 [E] ）の数「n」の上限値は、製造工程の煩雑さと得られる赤外線反射性能および可視光透過性能とのバランスの観点から、3以下であることが好ましい。赤外線反射性能および可視光透過性能の向上と積層フィルムの取り扱い性のバランスの観点から、（／導電性金属層 [D] ／高屈折率金属酸化物層 [E] ）の数「n」は、1または2であることが特に好ましい態様である。

[0080] また、多層積層基板の耐候性をより優れたものとするためには、高屈折率金属酸化物層 [E] が、導電性金属層 [D] や保護層 [F] と強固に密着していることが重要である。ここで、高屈折率金属酸化物層 [E] と、導電性金属層 [D] や保護層 [F] とを強固に密着させる手段としては、従来から高屈折率金属酸化物層 [E] と、導電性金属層 [D] や保護層 [F] との間、TiやNiCrの金属や金属酸化物などからなる密着向上層を設けることが良く知られているが、上記の密着向上層による可視光線吸収や上記の密着向上層界面による可視光線の反射などの影響によって、多層積層基板の可視光透過性が犠牲になるという課題がある。しかしながら、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる錫の含有質量%を50%以上90%以下とし、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる亜鉛の含有質量%を10%以上50%以下として、その高屈折率金属酸化物層 [E] を、導電性金属層 [D] や保護層 [F] の少なくともいずれ

か一方と直接積層すると、可視光透過性を犠牲とせず耐候性が向上する。

[0081] また、多層積層基板の耐候性が向上することにより、上記の保護層 [F] の膜厚をより薄くすることができるため、本発明の多層積層基板を耐候性および遠赤外線反射性能の両方により優れたものとすることができる。上記の構成により多層積層基板の耐候性が向上する原因は定かではないが、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる錫の含有質量%が50%以上90%以下であり、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる亜鉛の含有質量%が10%以上50%以下である金属酸化物を用いると、高屈折率金属酸化物層 [E] の製膜時に高屈折率金属酸化物層 [E] に生じる歪や導電性金属層 [D] に与えるダメージが少なくなるためではないかと推測される。また、保護層 [F] の製膜時に、保護層 [F] に生じる歪や、高屈折率金属酸化物層 [E] に与えるダメージが少なくなるためではないかと推測される。

[0082] 上記組成の錫を主成分とした亜鉛を含む高屈折率金属酸化物 [E] の厚みは、求められる光学特性に合わせて多層積層基板全体の構成および構成各層の膜厚とともに適宜調整されるものであるが、導電性金属層 [D] による可視光線の反射や顕著な色調の偏りを抑制するためには、5 nm以上100 nm以下であることが好ましく、10 nm以上80 nm以下であることがより好ましく、20 nm以上60 nm以下であることが更に好ましい態様である。

[0083] [表面改質層]

本発明の多層積層基板において、前記の保護層 [F] の上に表面改質層 [G] を設けることができる。例えば、表面改質層 [G] として、炭化フッ素化合物や炭化水素化合物を用いることにより、多層積層基板の表面に防汚性を付与することが可能である。表面改質層 [G] の膜厚変化が色調の変化となって外観品位が悪くなるのを抑制するためには、表面改質層 [G] の膜厚を300 nm

m以下とすることが好ましい。表面改質層[G]の膜厚が可視光線の波長に近くなると、厚みムラや観察角度によって生じる色調の変化が顕著になるためではないかと推測される。

[0084] また、表面改質層[G]は遠赤外線を吸収するため、薄ければ薄いほど導電性金属層 [D] による遠赤外線反射性能に対する阻害性が小さくなるという利点がある。

[0085] 遠赤外線反射性能と可視光透過率、透過光や反射光の色調は、金属酸化物層 [C] の厚み、導電性金属層 [D] の厚み、高屈折率金属酸化物層 [E] の厚み、保護層 [F] の厚み、および表面改質層[G]の厚みを制御することにより、調整することができる。例えば、屈折率が1.9~2.1である金属酸化物層 [C] と高屈折率金属酸化物層 [E]、屈折率が1.4~1.6の保護層 [F] において、金属酸化物層 [C] の厚みを20nm~40nmとし、高屈折率金属酸化物層 [E] を25nm~45nmとすることにより、保護層 [F] の厚みが5nm~50nmの範囲で変化しても、高い可視光透過率を得ることができるとともに、透過光や反射光の色調変化を抑えることができる。

[0086] 次に、本発明の多層積層基板について説明する。図1は、本発明の実施例1で得られた多層積層体の一態様を示す模式断面図である。本発明の多層積層体の一態様は、図1において、透明樹脂基板 [A] 1の片面に、透明プライマー層 [B] 2、金属酸化物層 [C] 3、導電性金属層 [D] 4、高屈折率金属酸化物層 [E] 5、保護層 [F] 6および表面改質層[G]7が、この順に積層されてなるものである。

[0087] [多層積層体の遠赤外線反射率]

本発明の多層積層基板は、透明樹脂基板 [A]、透明プライマー層 [B]、金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、保護層 [F] や他の構成層について、成分、膜質、膜厚および抵抗値などの特性を調整することにより、用途に合わせた遠赤外線反射率を設計することができる。遠赤外線反射積層体の遠赤外線反射率は、60%以上である

ことが好ましく、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは80%以上である。

[0088] [多層積層体の可視光透過率]

本発明の多層積層基板は、透明樹脂基板 [A]、透明プライマー層 [B]、金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、保護層 [F] や他の構成層について、成分、膜質および膜厚を調整することにより、用途に合わせた可視光透過率を設計することができる。多層積層体の可視光透過率は、40%以上であることが好ましく、より好ましくは50%以上であり、さらに好ましくは60%以上である。

[0089] [用途]

本発明の多層積層基板は、色調変化の少ない優れた外観を有するとともに、良好な耐候性を有する遠赤外線反射性の多層積層基板である。よって、それらの優れた特性を生かし、(I) 建築物や乗り物などの窓から流出入する熱エネルギーの遮断による冷暖房効果の向上、(II) 植物育成や観賞用のケースやハウスにおける熱環境保持性の向上、(III) 冷凍冷蔵ショーケースにおける保冷効果の向上、および、(IV) 高低温作業時に監視窓から流出入する熱輻射の低減などの用途に利用することができる。

[0090] また、本発明の多層積層基板を壁や天井などの内装材、家具、および家電製品などの表面に使用することにより、遠赤外線の放射によって空間内から流出する熱エネルギーを低減することに利用することができる。

[0091] さらに、本発明の多層積層基板は、電磁波遮蔽性能を有することから、電磁波シールド材としての効果も有する。また、樹脂フィルム基板を用いた多層積層基板は、粘着剤などを用いてガラス板などに貼り合わせて使用することにより、ガラス板などが破損した場合の飛散防止やガラス板などを保護して破損を低減する効果も有する。樹脂フィルム基板が紫外線により劣化するのを防ぐためには、樹脂フィルム基板表面や粘着剤などの接着層に紫外線吸収剤を付与しておくことが好ましい。

実施例

[0092] [実施例 1]

透明プライマー層 [B] を有する透明樹脂基板 [A] として、ハードコートフィルム（タフトップ THS：東レフィルム加工（株）製）を使用した。

[0093] 上記のハードコートフィルムの透明プライマー層 [B] の上に、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、錫の含有質量%が70%、亜鉛の含有質量%が30%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を90%/10%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み45nmの金属酸化物層 [C] を形成した。続いて、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、銀の含有質量%が97%、金の含有質量%が3%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン100%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み15nmの導電性金属層 [D] を形成した。続いて、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、錫の含有質量%が70%、亜鉛の含有質量%が30%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を98%/2%とした製膜ガス条件下で膜厚5nm相当量のスパッタ加工を行った後、アルゴン：酸素の圧力比を90%/10%とした製膜ガス条件下で膜厚55nm相当量のスパッタ加工を行い、厚み60nmの高屈折率金属酸化物層 [E] を形成した。更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を80%/20%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み20nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] を形成し、多層積層基板を得た。この保護層 [F] は、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、炭素の含有質量%が5%、ケイ素の含有質量%が95%であった。

[0094] [実施例 2]

透明プライマー層 [B] を有する透明樹脂基板 [A] として、ハードコートフィルム（タフトップ THS：東レフィルム加工（株）製）を使用した。

[0095] 上記のハードコートフィルムの透明プライマー層 [B] の上に、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、錫の含有質量%が70%、亜鉛の含有質量%が30%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を90%/10%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み30nmの金属酸化物層 [C] を形成した。続いて金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、銀の含有質量%が97%で、金の含有質量%が3%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン100%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み15nmの導電性金属層 [D] を形成した。続いて、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、錫の含有質量%が70%、亜鉛の含有質量%が30%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を98%/2%とした製膜ガス条件下で膜厚5nm相当量のスパッタ加工を行った後、アルゴン：酸素の圧力比を90%/10%とした製膜ガス条件下で膜厚30nm相当量のスパッタ加工を行い、厚み35nmの高屈折率金属酸化物層 [E] を形成した。更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を80%/20%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み20nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] を形成し、多層積層基板を得た。この保護層 [F] は、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、炭素の含有質量%が5%、ケイ素の含有質量%が95%であった。

[0096] [実施例3]

透明プライマー層 [B] を有する透明樹脂基板 [A] として、ハードコートフィルム（タフトップ THS：東レフィルム加工（株）製）を使用した。

[0097] 上記のハードコートフィルムの透明プライマー層 [B] の上に、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、錫の含有質量%が70%、亜鉛の含有質量%が30%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を90%/10%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行

い、厚み30nmの金属酸化物層[C]を形成した。続いて金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、銀の含有質量%が97%、金の含有質量%が3%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン100%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み15nmの導電性金属層[D]を形成した。続いて、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、錫の含有質量%が70%、亜鉛の含有質量%が30%である金属酸化物ターゲットを用いて、アルゴン：酸素の圧力比を98%/2%とした製膜ガス条件下で膜厚5nm相当量のスパッタ加工を行った後、アルゴン：酸素の圧力比を90%/10%とした製膜ガス条件下で膜厚30nm相当量のスパッタ加工を行い、厚み35nmの高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。高屈折率金属酸化物層[E]の屈折率は2であった。

更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン/酸素/二酸化炭素/窒素の圧力比を50%/40%/0%/10%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例3の多層積層基板の評価結果等を、表2および4に示す。

[0098] [実施例4]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。

[0099] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン/酸素/二酸化炭素/窒素の圧力比を50%/30%/20%/0%とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例4の多層積層基板の評価結果等を、表2および4に示す。

[0100] [実施例5]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]

E] を形成した。

[0101] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン／酸素／二酸化炭素／窒素の圧力比を50％／20％／0％／30％とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例5の多層積層基板の評価結果等を、表3および4に示す。

[0102] [実施例6]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。

[0103] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン／酸素／二酸化炭素／窒素の圧力比を50％／0％／0％／50％とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例6の多層積層基板の評価結果等を、表3および4に示す。

[0104] [実施例7]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。

[0105] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン／酸素／二酸化炭素／窒素の圧力比を60％／0％／40％／0％とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例7の多層積層基板の評価結果等を、表5および7に示す。

[0106] [実施例8]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。

[0107] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン／酸素／二酸化炭素／窒素の圧力比を45％／5％／30％／20％とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例8の多層積層基板の評価結果等を、表5および7に示す。

[0108] [実施例9]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。

[0109] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン／酸素／二酸化炭素／窒素の圧力比を80％／5％／5％／10％とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例9の多層積層基板の評価結果等を、表6および7に示す。

[0110] [実施例10]

実施例3と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。

[0111] 更に続いて、Siターゲットを用いて、アルゴン／酸素／二酸化炭素／窒素の圧力比を70％／0％／10％／20％とした製膜ガス条件下でスパッタ加工を行い、厚み25nmの無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]を形成し、多層積層基板を得た。実施例10の多層積層基板の評価結果等を、表6および7に示す。

[0112] [比較例1]

実施例1と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。次に、高屈折率金属酸化物層[E]上にアクリル系樹脂「オプスター」Z7535（JSR株式会社製）に、リン酸基を含むメタ

クリル酸誘導体「ライトエステルP-2M（共栄社化学株式会社製）」を固形分中2質量%となるように混合した塗液を塗布し、乾燥した後にUV照射し、厚さ約1.0 μm のハードコート層を形成し、多層積層基板を得た。無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]は、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して炭素の含有質量%が60%、ケイ素の含有質量%が40%であった。

[0113] [比較例2]

実施例1と同様にして、透明樹脂基板[A]、透明プライマー層[B]、金属酸化物層[C]、導電性金属層[D]、および高屈折率金属酸化物層[E]を形成した。次に、高屈折率金属酸化物層[E]上にアクリル系樹脂「オプスター”Z7535（JSR株式会社製）」に、リン酸基を含むメタクリル酸誘導体「ライトエステルP-2M（共栄社化学株式会社製）」を固形分中2質量%となるように混合した塗液を塗布し、乾燥した後にUV照射し、厚さ約0.1 μm のハードコート層を形成し、多層積層基板を得た。無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]は、金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して炭素の含有質量%が60%、ケイ素の含有質量%が40%であった。

[0114] 実施例1と2および比較例1と2の厚み、含有質量%、および特性の測定結果を表1に示す。

[0115] 実施例1と2は、色調変化と耐候性の両特性に優れ、高い遠赤外線反射率を示した。また、実施例2は、実施例1に比べて優れた可視光透過率を示した。

[0116] 一方、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]の膜厚が300nmを超え、炭素含有質量%が50%以上である比較例1は、耐候性は優れているものの、色調変化の特性が劣っていた。また、遠赤外線反射率も比較的低い値を示した。そして、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層[F]の膜厚が0.1 μm （100nm）で、炭素含有質量%が50%以上である比較例2は、色調変化

の特性では優れているものの、耐候性が劣っていた。

[0117] 次に、実施例または明細書本文に記載の評価方法を、次に記す。

[0118] <測定方法例>

「金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] の厚み」

電界放出型電子顕微鏡（日本電子製JEM2100F）を用いて観察した、STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) 像から厚みを測長した。

・試料作製：FIBマイクロサンプリング法（日立製 FB-2100 μ -Sampling System）

・STEM像観察条件：加速電圧 200kV、beam spot size 1nm ϕ 程度

・測定n数：1。

[0119] 「金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] の含有質量%」

電界放出型電子顕微鏡（日本電子製JEM2100F）に搭載されたEDX（検出器：日本電子製JED-2300T、ソフト：日本電子製Analysis Station）を用いて測定し、得られたEDXスペクトルから、質量%を算出した。質量%が1%未満となる元素については、質量%の計算において除外した。

・試料作製：FIBマイクロサンプリング法（日立製 FB-2100 μ -Sampling System）

・STEM像観察条件：加速電圧 200kV、beam spot size 1nm ϕ 程度

・観察元素：C～U

・測定n数：1。

[0120] 「保護層 [F] の含有原子数%」

電界放出型電子顕微鏡（日本電子製JEM2100F）に搭載されたEDX（検出器：日本電子製JED-2300T、ソフト：日本電子製Analysis Station）を用いて測定し、得られたEDXスペクトルから、保護層 [F] を構成する原子の原

子数%を算出した。次に、保護層 [F] に含まれる特定の原子の含有原子数%は、その原子の原子数%を、その原子を含む保護層 [F] に含まれる全ての原子の原子数%の総和で除し、得られた値に100を乗じて算出した。原子数%が1%未満となる元素については、含有原子数%の上記の計算において除外した。また、炭素の原子数%については、分析装置やサンプルの汚染が起因として疑われる測定値を示すことがあるため、製造工程で保護層 [F] に取り込まれる炭素がないプロセスのものをblankとして、差異分を含有原子数%とした。

- ・ 試料作製：FIBマイクロサンプリング法（日立製 FB-2100 μ -Sampling System）
- ・ STEM像観察条件：加速電圧 200kV、beam spot size 1nm ϕ 程度
- ・ 観察元素：C～U
- ・ 測定n数：1。

[0121] 「透明プライマー層 [B] の厚み」

走査型電子顕微鏡（トプコン社製 ABT-32）を用いて断面観察を行い、透明プライマー層 [B] の厚みを測長した。

- [0122] ・ 測定内容：5検体を測定し、最大値を示す検体と最小値を示す検体除外した3検体の平均値をもとめた。

[0123] 「遠赤外線反射率」

遠赤外線反射率の測定は、JIS R 3106（1998）に準拠して行い、波長5～25 μ mの分光反射率より、283Kの熱放射に対する反射率を求めたものを遠赤外線反射率（%）とした。

- ・ 測定装置：（株）島津製作所製 IR Prestige-21
- ・ 正反射測定ユニット：SRM-8000A
- ・ 波数範囲：400～2000 cm^{-1}
- ・ 測定モード：% Transmittance
- ・ アボダイズ係数：Happy-Genzel
- ・ 積算回数：40

- ・分解：4.0

- ・測定内容：5検体を測定し、最大値を示す検体と最小値を示す検体除外した3検体の平均値をもとめた。

[0124] 「可視光透過率」

可視光透過率の測定は、JIS R 3106 (1998) に準拠して行い、波長380～780 nmの分光透過率より求めたものを可視光透過率 (%) とした。

- ・測定装置：(株) 島津製作所製 UV-3150

- ・波長範囲：380～780 nm

- ・スリット幅：(20)

- ・スキャンスピード：高速

- ・サンプリング：1 nm

- ・グレーティング：720 nm

- ・測定内容：5検体を測定し、最大値を示す検体と最小値を示す検体除外した3検体の平均値をもとめた。

[0125] 「屈折率」

次の方法により波長589 nmにおける屈折率を求めた。

1. 測定法

下記の装置および測定条件により、測定サンプルからの反射光の偏光状態の変化を測定し、光学定数（屈折率および消衰係数）を計算により求めた。計算は、試料で測定された Δ （位相差）と ϕ （振幅反射率）のスペクトルを計算モデルから算出された（ Δ 、 ϕ ）と比較し、測定値（ Δ 、 ϕ ）に近づくように誘電関数を変化させてフィッティングしていく。ここで示されたフィッティング結果は、測定値と理論値がベストフィット（平均二乗誤差が最小に収束）した結果である。

2. 装置

- ・高速分光エリプソメーター

- ・M-2000 (J. A. Woollam 社製)

- ・回転補償子型 (RCE: Rotating Compensator Ellipsometer)

- ・300mm R-Theta ステージ

3. 測定条件

- ・入射角: 65 度、70 度、75 度

- ・測定波長: 195nm~1680nm

- ・解析ソフト: WVASE32

- ・ビーム径: 1×2mm 程度

- ・測定n数: 1 。

[0126] 「色調変化」

1. 評価用試験体の作製

(1) 多層積層基板を50mm角正方形にカットする。

(2) 前記(1)項でカットしたフィルムの透明樹脂基板[A]側に粘着層を形成する。

(3) 次に、(2)項で形成した粘着層を介して、3mm厚のフロートガラスに貼合する。

2. 判定

評価用試験体を黒色紙の上に置き、 10° ~ 170° の角度で蛍光灯の反射光を目視観察する。

- ・判定基準

「A」: 色調の変化が観察できない

「B」: 顕著な色調の変化を観察できる 。

[0127] 「耐候性」

1. 評価用試験体の作製

(1) 多層積層基板を50mm角正方形にカットする。

(2) 前記(1)項でカットしたフィルムの透明樹脂基板[A]側に粘着層を形成する。

(3) 次に、(2)項で形成した粘着層を介して、3mm厚のフロートガラ

スに貼合する。

2. 評価用試験体の暴露試験

メタルウエザー（ダイプラ・ウインタス（株））を用い、評価用試験体のガラス面側から紫外線を照射する。

・暴露試験条件

ブラックパネル温度	:	63℃
湿度	:	50%
強度	:	800W/m ²
散水	:	2時間中3分
暴露時間	:	150時間

3. 暴露試験後の評価用試験体の判定

作製した多層積層基板に透明感圧付着テープ（日東電工株式会社製：型番31B）を圧着し、圧着したテープを約60度の方向に引き剥がす。

（1）判定基準

「A」：剥離無し。

「B」：剥離が発生。

[0128] 「耐薬品性」

1. 評価用試験体の作製

（1）多層積層基板を50mm角正方形にカットする。

（2）前記（1）項でカットした試料の透明樹脂基板[A]側に粘着層を形成する。

（3）次に、（2）項で形成した粘着層を介して、3mm厚のフロートガラスに貼合し、評価用試験体を得た。

2. 評価用試験体の耐薬品性試験

（1）作製した評価用試験体の表面に硫化アンモニウム水溶液（20%）を滴下し、24時間室温にて乾燥する。

（2）評価用試験体の上に析出した硫化アンモニウム結晶を水で洗い落とす。

3. 評価用試験体の判定

評価用試験体上の硫化アンモニウム水溶液滴下箇所を、レーザー顕微鏡を用いて評価用試験体の腐食による変色点の有無、表層剥離の有無を観察した。

。

- ・測定機器：VK-X110（キーエンス 社製）
- ・対物レンズ：標準レンズ 10倍
- ・光学ズーム： 1.0倍

（1）判定基準

「A」：変色点なし、表層剥離なし。

「B」：変色点あり、表層剥離なし。

「C」：表層剥離あり。

[0129]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
厚み	保護無機酸化物および/または無機窒化物層[F]	20 (nm)	1 (μm)	0.1 (μm)
	高屈折率金属酸化物層[E]	60 (nm)	60 (nm)	60 (nm)
	導電性金属層[D]	16 (nm)	15 (nm)	16 (nm)
	金属酸化物層[C]	45 (nm)	30 (nm)	45 (nm)
	透明プライマー層[B]	2.5 (μm)	2.5 (μm)	2.5 (μm)
	保護層[F]	95%Si-5%C	95%Si-5%C	60%C-40%Si
含有質量%	高屈折率金属酸化物層[E]	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn
	導電性金属層[D]	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au
	金属酸化物層[C]	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn
	透明プライマー層[B]	90%C-10%Si	90%C-10%Si	90%C-10%Si
特性	色調変化	○	×	○
	耐候性	○	○	×
	遠赤外線反射率	93%	93%	87%
	可視光線透過率	65%	75%	67%

[0130]

[表2]

表2

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	
厚み	保護無機酸化物および/または無機窒化物層[F]	25 (nm)	25 (nm)	25 (nm)	
	高屈折率金属酸化物層[E]	35 (nm)	35 (nm)	35 (nm)	
	導電性金属層[D]	15 (nm)	15 (nm)	15 (nm)	
	金属酸化物層[C]	30 (nm)	30 (nm)	30 (nm)	
	透明プライマー層[B]	2.5 (μm)	2.5 (μm)	2.5 (μm)	
	保護層[F]	86%Si-14%C	87%Si-13%C	88%Si-12%C	87%Si-13%C
	高屈折率金属酸化物層[E]	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn
	導電性金属層[D]	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au
	金属酸化物層[C]	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn
	透明プライマー層[B]	90%C-10%Si	90%C-10%Si	90%C-10%Si	90%C-10%Si
含有質量%	金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対するケイ素の含有原子数%	100原子数%	100原子数%	100原子数%	
	金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対する炭素の含有原子数%	0原子数%	0原子数%	0原子数%	
	炭素の相対含有量%	0%	0%	0%	0%
	窒素の相対含有量%	0%	0%	4%	67%
	酸素窒素の含有量%	57%	61%	57%	54%
特性	色調変化	○	○	○	
	耐候性	○	○	○	
	耐薬品性	C	C	C	
	遠赤外線反射率	93%	93%	93%	
	可視光線透過率	75%	76%	73%	

[0131]

[表3]

表3

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
厚み	保護無機酸化物および/または無機窒化物層[F]	25 (nm)	25 (nm)	25 (nm)	
	高屈折率金属酸化物層[E]	35 (nm)	35 (nm)	35 (nm)	
	導電性金属層[D]	15 (nm)	15 (nm)	15 (nm)	
	金属酸化物層[C]	30 (nm)	30 (nm)	30 (nm)	
	透明プライマー層[B]	2.5 (μm)	2.5 (μm)	2.5 (μm)	
	保護層[F]	70%Si-30%C	81%Si-19%C	82%Si-18%C	80%Si-20%C
	高屈折率金属酸化物層[E]	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn
	導電性金属層[D]	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au	97%Ag-3%Au
	金属酸化物層[C]	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn	70%Sn-30%Zn
	透明プライマー層[B]	90%C-10%Si	90%C-10%Si	90%C-10%Si	90%C-10%Si
含有質量%	金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対するケイ素の含有原子数%	77原子数%	92原子数%	88原子数%	
	金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対する炭素の含有原子数%	23原子数%	8原子数%	12原子数%	
	炭素の相対含有量%	23%	8%	12%	15%
	窒素の相対含有量%	0%	8%	51%	19%
	酸素窒素の含有量%	37%	57%	46%	42%
特性	色調変化	○	○	○	○
	耐候性	○	○	○	○
	耐薬品性	B	A	A	A
	遠赤外線反射率	93%	93%	93%	93%
	可視光線透過率	59%	75%	61%	66%

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の多層積層基板は、高い遠赤外線反射率を備えながら良好な外観を示すため、建築物や移動体の窓に用いることで、窓からの景観を損ねることなく、流出入する熱エネルギーを遮蔽することでエネルギーの消費を抑えながら熱環境を保持することが可能となる。

符号の説明

- [0133] 1 : 透明樹脂基板 [A]
2 : 透明プライマー層 [B]
3 : 金属酸化物層 [C]
4 : 導電性金属層 [D]
5 : 高屈折率金属酸化物層 [E]
6 : 保護層 [F]
7 : 表面改質層 [G]

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも透明樹脂基板 [A]、金属酸化物層 [C]、導電性金属層 [D]、高屈折率金属酸化物層 [E]、並びに、無機酸化物および無機窒化物の少なくともいずれか一方を含む保護層 [F] が、この順番で積層されており、次の (1) と (2) を満足する多層積層基板。

(1) 前記保護層 [F] の膜厚が 5 nm ~ 300 nm である。

(2) 前記保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記保護層 [F] に含まれる炭素の含有質量%が 50% 以下である。

[請求項2] 保護層 [F] が、ケイ素と炭素を含み、前記ケイ素の少なくとも一部が、酸化ケイ素および/または窒化ケイ素であり、次の a と b を満足することを特徴とする請求項 1 記載の多層積層基板。

a. 保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、ケイ素の含有原子数%が 50 原子数%以上 99 原子数%以下である。

b. 保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、炭素の含有原子数%が 1 原子数%以上 50 原子数%以下である。

[請求項3] 保護層 [F] が、酸素および窒素を含み、前記酸素が、前記保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素からなる群から選ばれる少なくとも一種と酸化物を形成しており、かつ、前記窒素が、前記保護層 [F] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素からなる群から選ばれた少なくとも一種と窒化物を形成しており、次の c を満足することを特徴とする請求項 2 記載の多層積層基板。

c. 前記保護層 [F] に含まれる酸素の含有原子数%と窒素の含有原子数%との和に対する窒素の含有原子数%である窒素の相対含有量%
{ (窒素の含有原子数%) / ((酸素の含有原子数%) + (窒素の含

有原子数%)) × 100}が、1%以上80%以下である。

[請求項4] 保護層 [F] が、無機酸化物を含む層、無機窒化物を含む層ならびに無機酸化物および無機窒化物を含む層からなる群から選ばれた1種以上の層が積層された保護層である請求項1～3のいずれかに記載の多層積層基板。

[請求項5] 透明樹脂基板 [A] と金属酸化物層 [C] の間に、透明プライマー層 [B] を有する請求項1～4のいずれかに記載の多層積層基板。

[請求項6] 金属酸化物層 [C] が、次の(3)、(4)および(5)を満足する請求項5記載の多層積層基板。

(3) 前記金属酸化物層 [C] が、透明プライマー層 [B] と直接接している。

(4) 前記金属酸化物層 [C] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記金属酸化物層 [C] に含まれる錫の含有質量%が50%以上90%以下である。

(5) 前記金属酸化物層 [C] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記金属酸化物層 [C] に含まれる亜鉛の含有質量%が10%以上50%以下である。

[請求項7] 高屈折率金属酸化物層 [E] が、次の(6)、(7)および(8)を満足する請求項1～6のいずれかに記載の多層積層基板。

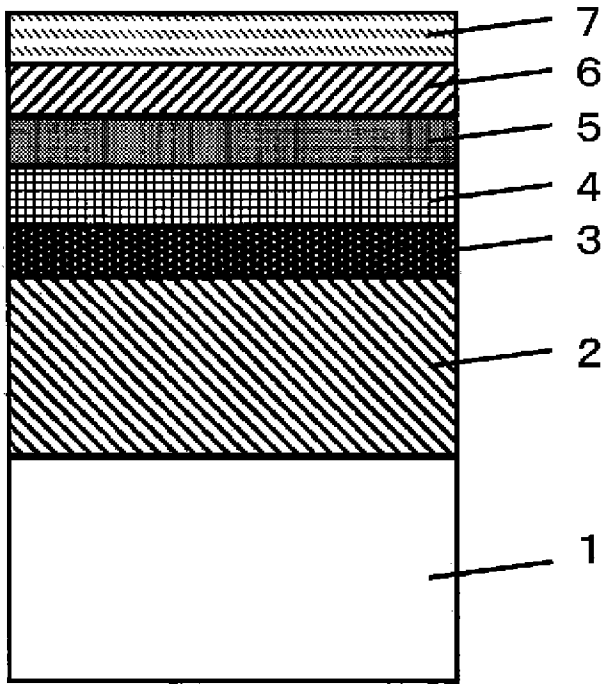
(6) 前記高屈折率金属酸化物層 [E] が、保護層 [F] と直接接している。

(7) 前記高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる錫の含有質量%が50%以上90%以下である。

(8) 前記高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる金属元素、半金属元素および半導体元素の総和に対して、前記高屈折率金属酸化物層 [E] に含まれる亜鉛の含有質量%が10%以上50%以下である。

[図1]

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050921

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B9/00(2006.01) i, B32B15/04(2006.01) i, G02B5/26(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B32B1/00-43/00, G02B5/20-5/28</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2014-194535 A (Toray Industries, Inc.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; table 1, examples 5 to 9 (Family: none)</td> <td>1, 4-7 6-7</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2014-97623 A (Oike & Co., Ltd.), 29 May 2014 (29.05.2014), claims; paragraphs [0016], [0018], [0021] to [0022]; example 1 (Family: none)</td> <td>1-2, 4-5 6-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-290560 A (Schott AG.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims & DE 102004017236 A1</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 2014-194535 A (Toray Industries, Inc.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; table 1, examples 5 to 9 (Family: none)	1, 4-7 6-7	X Y	JP 2014-97623 A (Oike & Co., Ltd.), 29 May 2014 (29.05.2014), claims; paragraphs [0016], [0018], [0021] to [0022]; example 1 (Family: none)	1-2, 4-5 6-7	A	JP 2005-290560 A (Schott AG.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims & DE 102004017236 A1	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	JP 2014-194535 A (Toray Industries, Inc.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; table 1, examples 5 to 9 (Family: none)	1, 4-7 6-7												
X Y	JP 2014-97623 A (Oike & Co., Ltd.), 29 May 2014 (29.05.2014), claims; paragraphs [0016], [0018], [0021] to [0022]; example 1 (Family: none)	1-2, 4-5 6-7												
A	JP 2005-290560 A (Schott AG.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims & DE 102004017236 A1	1-7												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 05 April 2016 (05.04.16)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 12 April 2016 (12.04.16)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050921

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0117371 A1 (INTERPANE ENTWICKLUNGS-UND BERATUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; fig. 1 & WO 2007/115796 A2 & EP 2007694 A2 & DE 102007016610 A1	1-7
A	JP 2005-224948 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), claims; paragraphs [0032], [0036] to [0037] (Family: none)	1-7

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, B32B15/04(2006.01)i, G02B5/26(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, G02B5/20-5/28		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016年		
国際調査で利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	JP 2014-194535 A（東レ株式会社）2014.10.09, 【特許請求の範囲】、 【表1】の実施例5～9（ファミリーなし）	1, 4-7 6-7
X Y	JP 2014-97623 A（尾池工業株式会社）2014.05.29, 【特許請求の範囲】、 【0016】、【0018】、【0021】－【0022】、実施例1（ファミリーなし）	1-2, 4-5 6-7
A	JP 2005-290560 A（ショット アーゲー）2005.10.20, 【特許請求の範囲】 & DE 102004017236 A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 05.04.2016	国際調査報告の発送日 12.04.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 佐藤 玲奈 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 3639

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	US 2009/0117371 A1 (INTERPANE ENTWICKLUNGS-UND BERATUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG) 2009.05.07, Claims, Fig.1 & WO 2007/115796 A2 & EP 2007694 A2 & DE 102007016610 A1	1-7
A	JP 2005-224948 A (大日本印刷株式会社) 2005.08.25, 【特許請求の範囲】、【0032】、【0036】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-7