(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3699877号

(P3699877)

(45)発行日　平成17年9月28日(2005.9.28)　(24)登録日　平成17年7月15日(2005.7.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08J 7/06	C08J 7/06	Z
B32B 9/00	B32B 9/00	A
// G02B 1/11	G02B 1/10	A
C08L 101:00	C08L 101:00	

請求項の数 4　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2000-81810(P2000-81810)
(22)出願日　平成12年3月17日(2000.3.17)
(65)公開番号　特開2000-336196(P2000-336196A)
(43)公開日　平成12年12月5日(2000.12.5)
審査請求日　平成15年3月24日(2003.3.24)
(31)優先権主張番号　特願平11-77488
(32)優先日　平成11年3月23日(1999.3.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
(74)代理人　100083839
弁理士　石川　泰男
(72)発明者　中嶋　達司
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　特開２００１－０７４９０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２１１２０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３３３４０４（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　積層フィルムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマＣＶＤ装置を用い、－１０～１５０℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法。

【請求項２】

前記プラズマＣＶＤ装置を用い、－１０～１５０℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルムに少なくとも一層のシリカ膜を形成することを特徴とする請求項１記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項３】

前記プラズマＣＶＤ装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、前記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生用手段を有し、前記成膜用ドラムによりウェッブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、前記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に前記高分子フィルム上に膜が形成される装置であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の積層フィルムの製造方法。

【請求項４】

前記反応室が、前記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されていることを特徴とする請求項３に記載の積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、プラズマＣＶＤ法で高分子フィルム上に酸化チタン膜等を形成するための積層フィルムの製造方法、およびこの製造方法により得られる反射防止フィルム、並びにこれを用いたディスプレイ装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ＣＲＴなどのコンピューター、ワープロ、テレビ、表示板に使用される各種ディスプレイや、計器等の表示体、バックミラー、ゴーグル、窓ガラスなどには、ガラスやプラスチックなどの透明な基板が使用されている。そして、それらの透明な基材を通して、文字や図形その他の情報を読み取るため、透明な基材の表面で光が反射するとそれらの情報が読み取り難くなるという欠点がある。
【０００３】
そこで、基材に反射防止機能を付与することが行われる。反射防止機能を付与するための方法としては、例えば、透明基材に直接、各種方法により酸化ケイ素（以下、「シリカ」とする場合がある。）、酸化ジルコニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウムなどの無機化合物からなる反射防止膜を形成する方法がある。特に、酸化チタンは、高い屈折率を有するため、反射防止膜の高屈折率層に好適に使用される。しかし、直接透明基材に酸化チタン等を含む反射防止膜層を形成しようとすると、形成可能な透明基材の大きさ、厚さ、形状（表面が曲面等）に制約が多かった。
【０００４】
そのため、透明な高分子フィルム上に、酸化チタン膜等からなる反射防止膜を形成し、その反射防止膜を形成した高分子フィルムを、反射防止機能を求められる基材に貼り合わせる方法が提案されている。この方式によれば、透明基材の形による制約を大幅に軽減することが可能となり、また、透明基材の表面に反射防止機能を付与するためのコストも低減することができる。
【０００５】
ところで、酸化チタンの膜等の反射防止膜を形成するための手段としては、真空蒸着法やスパッタリング法、熱ＣＶＤ法、あるいは、ゾルゲル法等によるウエットコーティングなどの方法がある。しかし、これらの方法で高分子フィルム上に酸化チタン膜を形成しようとした場合は、以下のような問題を生じる。
【０００６】
チタンやチタン酸化物を原材とした真空蒸着法では、基材との密着性が悪い。また、チタンやチタン酸化物をターゲットとしたスパッタリング法では、酸化チタン膜の生成速度がきわめて遅い等の問題を生じる。
【０００７】
次に、熱ＣＶＤにおいては、基材の熱エネルギーによって原料ガスを酸化・分解して薄膜を形成する方法のため、基材を高温度にしなければならない。例えば、熱ＣＶＤ法によって、酸化チタン膜を形成する場合の基材温度は３００～５００℃程度が必要になる。このような高温を、高分子フィルム基材に加えると、高分子化合物の分解・酸化を生じるため、高分子フィルム上に熱ＣＶＤ法で、酸化チタン膜を形成することは不可能である。
【０００８】
また、ゾルゲル法等によるウエットコーティングにより、酸化チタン膜を形成する場合は、酸化チタン膜の薄膜化、膜質の均一化、膜厚制御が困難となる。酸化チタン膜を反射防止層として使用する場合には、数十ｎｍ～数百ｎｍの厚さの均質な薄膜を、規定の厚さで面内厚さのバラツキなく形成しないと、設計で意図した光学的機能を発揮することができなくなってしまう。しかし、ゾルゲル法等によるウエットウエットコーティングの手法により反射防止層用の酸化チタン膜を形成した場合には、このような厳密な要求を満たすことは困難である。
【０００９】

【発明が解決しようとする課題】
本発明は、このような実状のもとなされたものであって、高分子フィルム基材上に、反射防止層用の酸化チタン膜等を形成する場合において、高分子フィルムの分解、伸び、変形の生じない温度で成膜が可能で、かつ、成膜速度が高く、加えて、反射防止フィルムとして使用可能な光学的性能を有する積層フィルムの製造方法、およびその製造方法により得られる反射防止フィルム、並びにこれを用いたディスプレイ装置を提供することを目的とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明は上記目的を達成するために、請求項１において、高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマＣＶＤ装置を用い、－１０～１５０℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも一層の酸化チタン膜を形成することを特徴とする積層フィルムの製造方法を提供する。
【００１１】
高分子フィルム上に酸化チタン膜を成膜する際にプラズマＣＶＤ法を用いることにより、当該フィルムの表面温度を－１０～１５０℃に保持することができ、よってフィルムの分解、伸び、変形を生じることなく簡便に酸化チタン膜を成膜することが可能となる。ここで、プラズマＣＶＤ法とは、所定のガスが導入された反応室内でプラズマ生成することにより原子または分子ラジカル種が生成されて固体表面に付着し，多くの場合表面反応によってさらに揮発性分子を放出して固体表面に取り込まれる現象を利用した成膜方法である。
【００１２】
上記請求項１に記載された発明においては、請求項２に記載するように、上記プラズマＣＶＤ装置を用い、－１０～１５０℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルムに少なくとも一層のシリカ膜を形成するようにしてもよい。
【００１３】
上記請求項１または請求項２に記載の発明においては、請求項３に記載するように、上記プラズマＣＶＤ装置が、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、上記成膜用ドラムによりウェッブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成される装置であることが好ましい。
【００１４】
このような装置を用いることにより、ウエッブ状の高分子フィルム、中でも長尺のフィルム上に連続的に酸化チタン膜や酸化チタン膜とシリカ膜との複合膜を形成することが可能となる。また、上記フィルムは成膜用ドラムにより搬送され、かつ当該成膜用ドラム上において上記酸化チタン膜等が成膜される。したがって、成膜用ドラムの温度を制御することにより上記高分子フィルムの温度を制御することが可能であり、フィルムの変形等が生じない低温状態での成膜が可能となる。ここで、プラズマ発生用手段としては例えば、電源に接続された電極、コイル、アンテナ、または電磁波導入用の窓等が挙げられる。
【００１５】
上記請求項３に記載の発明で用いられるプラズマＣＶＤ装置は、請求項４に記載するように、上記反応室が、上記成膜用ドラムの外周に沿って複数配置されているものであってもよい。複数の反応室が配置されていれば、例えば酸化チタン膜の原料となる原料ガスと、シリカ膜の原料となる原料ガスとを別の反応室に導入しておくことにより、一回の操作で酸化チタン膜とシリカ膜とを製造することが可能となる等の利点を有するからである。また、成膜用ドラムについても、複数配置されていてもよい。
【００１６】
また、高分子フィルム上に、ハードコート層、屈折率が１．５以上２．０（波長λ＝５５０ｎｍ）の中屈折率層、前記請求項１から請求項４までのいずれかの請求項に記載の製

造方法によって形成されており、屈折率が２．０以上２．９以下（波長λ＝５５０ｎｍ）の酸化チタン膜、プラズマＣＶＤ法により形成されたシリカ膜、が積層されてなることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

また、高分子フィルム上に、ハードコート層、前記請求項１から請求項４までのいずれかの請求項に記載の製造方法によって形成されており、屈折率が２．０以上２．９以下（波長λ＝５５０ｎｍ）の酸化チタン膜、プラズマＣＶＤ法により形成されたシリカ膜、が積層されてなることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

【００１７】

高分子フィルム上に積層された酸化チタン膜がプラズマＣＶＤ法により形成されたものであるので、酸化チタン膜が必要な屈折率を有し、かつ高分子フィルムの劣化等のない高品質な反射防止フィルムとすることができる。また、当該酸化チタン膜に求められる光学特性として、屈折率が２．０以上（波長λ＝５５０ｎｍ）が要求される。これは、当該屈折率が２．０に満たないものは酸化チタン膜自体の成膜が不完全であり、反射防止フィルムの製品として求められる基準を下回るからである。また、通常酸化チタン膜の屈折率が２．９以上（波長λ＝５５０ｎｍ）となることはあり得ないため、本発明における酸化チタン膜の屈折率の上限は２．９とした。

【００１９】

また、最外層が上記シリカ膜であることが好ましい。シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きいからである。また、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができるからである。

【００２０】

また、上記高分子フィルム上にハードコート層が形成されている。このようにハードコート層を設けることにより、反射防止フィルムに耐擦傷性をもたせることができる。

【００２１】

また、上記ハードコート層上に中屈折率層が形成されている。このように中屈折率層を形成することにより、反射防止効果を向上させることができる。

【００２２】

また、上記高分子フィルムが一軸または二軸延伸ポリエステルフィルム、またはトリアセチルセルロースフィルムであることが好ましい。ポリエステルフィルムは、透明性、耐熱性に優れているため、種々の用途における反射防止フィルムとして用いることができ、またトリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点でポリエステルフィルムと同様に反射防止フィルムに適しているからである。

また、反射防止フィルムが用いられていることを特徴とする液晶ディスプレイ装置を提供する。

【００２３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について具体的に説明する。本発明の積層フィルムの製造方法は、高分子フィルムの温度制御が可能なプラズマＣＶＤ装置を用い、－１０～１５０℃の範囲内の温度に制御された高分子フィルム上に少なくとも酸化チタン膜を形成することを特徴とするものである。

【００２４】

本発明に用いられるプラズマＣＶＤ装置としては、高分子フィルムの温度制御が可能なものであれば特に限定されるものでなく、電源周波数やプラズマ生成方式においても特に制限はない。このようなプラズマＣＶＤ装置を用いて高分子フィルム上に酸化チタン膜を形成した積層フィルムの製造方法について、図１を用いて説明する。

【００２５】

まず、ウエッブ状の高分子フィルム１が基材巻き出し部２より巻きだされて、真空容器３中のプラズマＣＶＤの反応室４に導入される。この反応容器３の全体は、真空ポンプ５に

より排気される。また、同時に反応室４には、原料ガス導入口６より規定流量の有機チタン化合物ガスと酸素ガスが供給され、反応室４の内部は、常に一定圧力のこれらのガスで満たされている。

【００２６】

次に、基材巻き出し部２より巻き出され、反応室４に導入された高分子フィルム１は、反転ロール７を経て、成膜用ドラム８に巻き付き、成膜用ドラム８の回転と同期しながら反転ロール７’の方向に送られていく。この時、成膜用ドラム８は、温度コントロールが可能であり、この時、高分子フィルム１の表面温度と成膜用ドラム８の表面温度はほぼ等しい。従って、プラズマＣＶＤ時に酸化チタンが堆積する高分子フィルム１の表面温度、すなわちプラズマＣＶＤの成膜温度を任意にコントロールできる。この例においては、プラズマＣＶＤにより酸化チタン膜１２を高分子フィルム１上に成膜する場合の成膜温度を、その時の成膜用ドラム８の表面温度により表示する。

【００２７】

電極９と成膜用ドラム８との間には、電源１０によりＲＦ電圧が印加される。このとき、電源の周波数は、ラジオ波に限らず、直流からマイクロ波まで適当な周波数を使用することも可能である。そして、電極９と成膜用ドラム８の間にＲＦ電圧を印加することにより、この両電極の周辺にプラズマ１１が発生する。そして、このプラズマ１１中で有機チタン化合物ガスと酸素ガスが反応し、酸化チタンを生成して成膜用ドラム８に巻き付いた高分子フィルム１上に堆積して、酸化チタン膜１２が形成される。その後、酸化チタン膜１２が表面に形成された高分子フィルム１は、反転ロール７’を経て、基材巻き取り部２’で巻き取られる。

【００２８】

上記のように、本発明においては、プラズマ１１により有機チタン化合物ガスと酸素ガスが化学反応して生成した酸化チタンが、成膜用ドラム８により適切な温度に冷却された高分子フィルム１上に堆積して、酸化チタン膜を形成するので、高分子フィルム１が高温にさらされ、伸び、変形、カール等することなく、酸化チタン膜１２の形成が可能である。さらに、本発明のプラズマＣＶＤ法においては、材料ガス流量・圧力、放電条件、高分子フィルム１の送りスピートのコントロールにより、形成される酸化チタン膜１２の屈折率、膜厚等を広範囲でコントロールしうるため、材料を変更することなく、所望の光学特性の膜を得ることができる。

【００２９】

以下に本発明に使用される材料、条件等を更に詳しく説明する。

【００３０】

本発明の有機チタン化合物として使用可能な材料としては、Ｔｉ（ｉ－OC_3H_7）$_4$（チタンテトラｉ－プロポキシド）、Ｔｉ（OCH_3）$_4$（チタンテトラメトキシド）、Ｔｉ（OC_2H_5）$_4$（チタンテトラエトキシド）、Ｔｉ（ｎ－OC_3H_7）$_4$（チタンテトラｎ－プロポキシド）、Ｔｉ（ｎ－OC_4H_9）$_4$（チタンテトラｎ－ブトキシド）、Ｔｉ（ｔ－OC_4H_9）$_4$（チタンテトラｔ－ブトキシド）のチタンアルコキシドが挙げられる。そのなでも、Ｔｉ（ｉ－OC_3H_7）$_4$（チタンテトラｉ－プロポキシド）、Ｔｉ（ｔ－OC_4H_9）$_4$（チタンテトラｔ－ブトキシド）が蒸気圧が高いという理由で好適である。

【００３１】

また、これらの有機チタン化合物は、液体気化器で蒸発されて有機チタン化合物ガスの状態で反応室に導入される。反応室内には、酸素ガスも導入される。この酸素ガスは、有機チタン化合物ガスと反応して酸化チタンを生成するための反応ガスとしての役割を担っている。また、希ガスを有機チタン化合物ガスのキャリアガスとして使用する場合もある。酸素ガスと有機チタン化合物ガスの流量比（酸素ガス／有機チタン化合物ガス）は、５以上であることが望ましい。この範囲より小さいと、膜中に混入する炭素量が増加し形成された酸化チタン膜の屈折率が減少する。反応室内の好適な圧力は、１Ｔｏｒｒ以下である。圧力が１Ｔｏｒｒより大きくなると、形成された酸化チタン膜の屈折率、機械的強度の低下という問題が生じるからである。また、有機チタン化合物ガスの分圧は、10^{-1}Ｔｏ

ｒｒ以下であることが好ましい。有機チタン化合物ガスの分圧が10^{-1}Ｔｏｒｒより大きくなると、反応室内で有機チタン化合物が液化するという問題が生じる。

【００３２】

本発明の使用可能な高分子フィルムとしては、透明性が必要であるが、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系フィルム、ポリウレタン系フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、アクリロニトリルフィルム、メタクリロニトリルフィルム等が挙げられる。さらには、無色透明のフィルムがより好ましく使用できる。中でも、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルムが透明性、耐熱性に優れ、好適に用いられ、光学異方性のない点でトリアセチルセルロースも好適に用いられる。高分子フィルムの厚みは、通常は６μｍ～１８８μｍ程度のものが好適に用いられる。

【００３３】

本発明においては、成膜用ドラムは、温度コントロールが可能なので、プラズマＣＶＤ時に酸化チタンが堆積する高分子フィルムの表面温度、すなわちプラズマＣＶＤの成膜温度を任意にコントロールできる。この成膜温度は、－１０～１５０℃の温度で行う。この温度が－１０℃より低くなると、形成される酸化チタン膜の屈折率が低下するので好ましくない。また、成膜温度が１５０℃を超えると、本発明で使用可能な基材の高分子フィルムの熱変形温度より高くなってしまうための成膜時の伸び、変形、カール等の問題を生じ好ましくない。

【００３４】

さらに、反射防止フィルムにわずかなうねり、変形、伸びも許されない高品質を要求される場合や、基材の高分子フィルムが１０μｍ未満と薄く熱による伸び変形を受け易い場合は、－１０℃から高分子フィルムのＴｇ以下の温度で酸化チタン膜のプラズマＣＶＤ成膜を行うことが特に望ましい。

【００３５】

上記図１に示す例では、成膜用ドラムに高分子フィルムを密着させ、この成膜用ドラムの温度を制御することにより、高分子フィルムの温度制御を行っていたが、本発明はこれに限定されるものでなく、プラズマＣＶＤによる膜が形成される際の高分子フィルムの温度が制御できる方法であれば、例えば、反応室内の雰囲気温度を制御することにより高分子フィルムの温度制御を行う方法や、予め高分子フィルムを所定の温度とした後反応室内に送入する方法等、特に限定されるものではない。

【００３６】

プラズマＣＶＤ装置を用い、－１０～１５０℃の範囲内に制御された高分子フィルム上に酸化チタン膜に加えてシリカ膜を形成する方法は、酸化チタン膜と同様である。

【００３７】

本発明においてシリカ膜を形成するための原料としては、シラン、ジシラン、ヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳＯ）、テトラメチルジシロキサン（ＴＭＤＳＯ）、メチルトリメトキシシシラン（ＭＴＭＯＳ）、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、テトラメトキシシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシシラン等のＳｉ系化合物を用いることが可能である。

【００３８】

また、酸化チタン、シリカ膜の作製には、図２に示すようなプラズマＣＶＤ装置を用いることも可能である。当該プラズマＣＶＤ装置は容量結合型のプラズマＣＶＤ装置であり、その基本的構造及び原理は図１の装置と同様である。従って、当該装置においてもウエッブ状の高分子フィルム２１は基材巻き出し部２２より巻きだされて、真空容器２３中の反応室（ａ，ｂ，ｃ）に導入される。そして、当該反応室内の成膜用ドラム２４上で所定の膜が形成され、基材巻き取り部２６により巻き取られる。

【００３９】
図２に示す装置と図１に示す装置との差は、図１に示す装置においては、フィルム上に酸化チタン膜を形成するための反応室は一つしか設置されていないが、図２に示すプラズマＣＶＤ装置は、複数（３つ）の反応室を有している点にある。夫々の反応室（ａ，ｂ，ｃ）は隔離壁２５で隔離されることで形成されている。ここで、以下の説明の便宜上、当該３つの反応室を右側から反応室ａ、反応室ｂ、反応室ｃとする。そして、各反応室には、夫々電極版ａ１、ｂ１、ｃ１及び原料ガス導入口ａ２、ｂ２、ｃ２が設置されている。
【００４０】
各反応室（ａ，ｂ，ｃ）は、成膜用ドラム２４の外周に沿って設置されている。これは、積層膜が形成される高分子フィルムは、図１に示す例で説明したように成膜用ドラム２４と同期しながら反応室内に挿入され、かつ成膜用ドラム上において積層膜を形成するものであることから、このように配置することにより連続して各膜を積層することができるからである。なお、図２に示す装置では反応室の数を３室としたが、本発明の積層フィルムの製造方法に用いるプラズマＣＶＤ装置としてはこれに限定されるものではなく、必要に応じて変更することができる。
【００４１】
上述したようなプラズマＣＶＤ装置によれば、各反応室へ導入する原料ガスを変化させることにより、夫々の反応室内で独立して膜を形成することが可能であることから、例えば、酸化チタン膜とシリカ膜との積層膜を高分子フィルム上に形成する場合は、反応室ａに有機チタン化合物を含むガスを導入し、反応室ｂと反応室ｃにはケイ素を含むガスを導入することにより、高分子フィルム２１が成膜用ドラム２５を経て基材巻き取り部２６へ巻き取られるまでに当該高分子フィルム２１上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成することが可能となる。
【００４２】
さらに、上記の場合において反応室ｂと反応室ｃとに導入されたガスは、ケイ素を含むガスであるが、各々の反応室内の条件、例えばガスの流量や圧力、放電条件等を変化させることにより、反応室ｂと反応室ｃとで形成されるシリカ膜の特性を変化させることも可能である。当該装置により酸化チタン膜、シリカ膜、またこれらの膜の厚さや屈折率等を自在に組み合わせることが可能となる。
【００４３】
また、必ずしも夫々の反応室に異なる原料ガスを導入する必要もなく、例えば図２に示す反応室ａ，ｂ，ｃ全てに有機チタン化合物を含むガスを導入することで酸化チタン膜を形成し、その後に一旦反応室ａ，ｂ，ｃに導入されたガスを全て抜き、改めてケイ素を含むガスを反応室ａ，ｂ，ｃに導入して上記酸化チタン膜の上にシリカ膜を形成することも可能である。
【００４４】
本発明においては、上述した図１に示すような装置で複数回高分子フィルムを処理することにより、高分子フィルム上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成するようにしてもよいし、上述したように図２に示す装置を用いて一回で高分子フィルムを処理することにより、高分子フィルム上に酸化チタン膜とシリカ膜とが形成された積層フィルムを形成するようにしてもよい。また、図２に示す装置を用いて複数回高分子フィルムを処理することにより、酸化チタン膜とシリカ膜とが交互に複数層積層された積層フィルムを得ることも可能である。
【００４５】
次に、本発明の反射防止フィルムについて説明する。
【００４６】
本発明の反射防止フィルムは、高分子フィルム上に少なくとも一層のプラズマＣＶＤ法で形成された屈折率が２．０以上２．９以下の酸化チタン膜を有することを特徴とするものである。このような反射防止フィルムは、成膜時に温度制御を行えば－１０～１５０℃の温度範囲内で高分子フィルム上に酸化チタン膜を積層することによって、高分子フィルム

の劣化等のない高品質な反射防止フィルムとすることができる。
【００４７】
以下、本発明の反射防止フィルムについて図面を参照して具体的に説明する。図３は、本発明の反射防止フィルムの一例を示すものである。この例に示される反射防止フィルムは、高分子フィルムとしてポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムを用い、このＰＥＴフィルム上にハードコート層、中屈折率層、酸化チタン膜、低屈折率層であるシリカ膜を順次積層されてなるものである。
【００４８】
また、本発明の反射防止フィルムは高分子フィルム上に少なくとも一層ずつの酸化チタン膜とシリカ膜が積層されているものである。
【００４９】
シリカ膜の形成位置は、特に限定されるものでなく、酸化チタン膜の上層に形成されていても下層に形成されていてもよいが、最外層にシリカ膜が形成されるような層構成とすることが好ましい。シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きいからである。また、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができるからである。
【００５０】
本発明の反射防止フィルムにおいては、上記酸化チタン膜とシリカ膜との積層が上記図３に示す例のように、各々一層づつ形成されたものであってもよいが、例えば、図４に示すような酸化チタン膜とシリカ膜とが各々二層づつ高分子フィルムに形成されているもの等の複数層づつ形成されたものであってもよい。このような構成とすることにより、反射防止効果が向上するからである。
【００５１】
また、本発明においては、上記図３および図４の例に示すように高分子フィルム上にハードコート層を設けてもよい。このようにハードコート層を設けることにより反射防止膜の機械的強度を増加することができるからである。このハードコート層の形成位置は、高分子フィルム上であって、例えば酸化チタン膜等プラズマＣＶＤ法により形成された層の下側の層として形成されることが好ましい。
【００５２】
さらに、本発明の反射防止フィルムにおいては、例えば図３に示す例のように、必要に応じて中屈折率層を形成してもよい。この中屈折率層は、高分子フィルムの屈折率と上記プラズマＣＶＤ法により形成された酸化チタン膜の屈折率との中間の屈折率を有するものであり、このような中屈折率層を酸化チタン膜と高分子フィルムとの間に設けることにより、さらに反射防止効果を向上させることができる。
【００５３】
次に、上記本発明の反射防止フィルムを構成する各層について説明する。
【００５４】
（酸化チタン膜）
本発明における酸化チタン膜は、プラズマＣＶＤ法により高分子フィルム上に積層され、屈折率が２．０以上２．９以下（波長λ＝５５０ｎｍ）のものであれば特に限定されるものではない。
【００５５】
ここで、酸化チタン膜の屈折率は上記範囲の中でも、２．０～２．５（λ＝５５０ｎｍ）が好ましく、２．０～２．３（λ＝５５０ｎｍ）が特に好ましい。反射防止フィルムを形成する際においては、酸化チタン膜の屈折率は積層されている他の膜との関係で相対的に決定することが好ましく、積層膜全体としてのバランスにより反射防止効果を奏するものであるが、一般的な積層構造とした場合における酸化チタン膜の屈折率は上記のような範囲であることが好ましい。
【００５６】

本発明においては、特に高分子フィルムの温度が－１０～１５０℃に制御されて酸化チタン膜が積層された反射防止フィルムが好ましい。このようにして積層された酸化チタン膜は、基材に伸びや変形もなく膜厚分布に優れており反射防止フィルムとして好適である。

【００５７】

本発明においては、特に、連続的に製造でき、かつ高分子フィルムの温度制御も正確に行うことができる点等の理由から、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、上記成膜用ドラムによりウェッブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成されるプラズマＣＶＤ装置、具体的には上述した図１に示すようなプラズマＣＶＤ装置により形成された酸化チタン膜を有する反射防止フィルムであることが好ましい。

【００５８】

また、反射防止フィルムにおける酸化チタン層に求められる光学特性は、その酸化チタン膜の屈折率が２．０以上であることが要求されるが、光学特性として屈折率が２．０以上を有していたとしても、基材に伸びや変形当該ある場合には製品としては不良品となることが多い。よって基材の被熱による変形、それに起因する酸化チタン膜の成膜阻害が起きないようにするためには、上記のように成膜温度をコントロールすることが好ましい。

【００５９】

（低屈折率層）

本発明における低屈折率層は、上述したように酸化チタン膜と共に高分子フィルム上に形成され、これにより反射防止フィルムの反射防止効果を向上させるものである。低屈折率層の中でも、シリカ膜がプラズマＣＶＤ法により形成されたものが好ましく、特に好ましくは、高分子フィルムの温度が－１０～１５０℃に制御されてシリカが積層された反射防止フィルムが好ましい。このようにして積層されたシリカ膜は、膜厚分布に優れており反射防止フィルムとして好適である。また、低屈折率層としては屈折率が１．３～１．５のものが好ましく、その範囲にあるものとしては、例えば前記シリカ膜以外にも、フッ化マグネシウムや酸フッ化ケイ素等を用いるてもよい。光学特性に関し、低屈折率材料に求められる物性はフッ化マグネシウムや酸フッ化ケイ素の方が前記シリカ膜よりも優れている。しかしながら、フッ化マグネシウム等は、機械強度や耐湿性等がシリカ膜に比べ劣るので、その用途によっては、強度層やバリア層を積層する等の手段との併用が好ましい。その点において、シリカ膜については、前記フッ化マグネシウム等の用に併用手段等を特に必要とせず、総合的には最も好適である。

【００６０】

本発明においては、上述した酸化チタン膜と同様の理由から、少なくとも原料ガスが導入される反応室と、温度コントロール可能な成膜用ドラムと、上記成膜用ドラムとの間にプラズマを発生させるプラズマ発生手段を有し、例えば、上記成膜用ドラムによりウェッブ状の高分子フィルムが連続的に原料ガスが導入された反応室内に搬送されることにより、上記高分子フィルムの温度制御が行なわれると同時に上記高分子フィルム上に膜が形成されるプラズマＣＶＤ装置により形成された低屈折層を有する反射防止フィルムであることが好ましい。

【００６１】

中でも、上記反応室が成膜用ドラムの外周に沿って少なくとも２室形成されたＣＶＤ装置、具体的には上述した図２に示すようなプラズマＣＶＤ装置により形成された低屈折率層を有する反射防止フィルムであることが好ましい。上記反応室にそれぞれ酸化チタン膜用の原料と、低屈折率層用の原料を導入して反射防止フィルムの製造を行うことにより、一回の処理で酸化チタン膜と低屈折率層とが形成された反射防止フィルムを形成することができるからである。

【００６２】

（高分子フィルム）

本発明の反射防止フィルムに使用することができる高分子フィルムは、可視光域で透明な高分子フィルムであれば特に限定されるものではない。具体的には、上述した積層フィルムの製造方法で説明したものを用いることができる。本発明においては、中でも、一軸または二軸延伸ポリエステルフィルムが透明性、耐熱性に優れていることから好ましく、特に好ましくはポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムである。また、トリアセチルセルロースフィルムも光学異方性を持ってないという点で同様に反射防止フィルムに適している。

【００６３】

このような高分子フィルムの厚みは、通常は６μｍ～１８８μｍ程度のものが用いられる。

【００６４】

（ハードコート層）

本発明に用いられるハートコート層は、本発明の反射防止フィルムに強度を持たせることを目的として形成される層である。従って、反射防止フィルムの用途によっては必ずしも必要なものではない。

【００６５】

このようなハードコート層を形成するための材料としては、同様に可視光域で透明な材料であり反射防止フィルムに強度をもたせることができるものであれば特に限定されるものではなく、例えばＵＶ硬化型アクリル系ハードコートや熱硬化型シリコーン系コーティング等を用いることができる。

【００６６】

本発明に用いられるハードコート層の肉厚は、通常１～３０μｍの範囲内である。また、このようなハードコート層の製造方法は、通常のコーティング方法を用いることも可能であり特に限定されるものではない。

【００６７】

（中屈折率層）

本発明における中屈折率層は、反射防止機能を高めるために用いられる層であり、上記ハードコートと同様に必ずしも必要なものではない。このような中屈折率層は、可視光域で透明であり、かつ屈折率が１．５～２．０の範囲内となる物質で形成された層であれば特に限定されるものではない。具体的な中屈折率層を形成するための物質としては、例えば、Al_2O_3、ＳｉＮ、ＳｉＯＮや、ZrO_2、SiO_2、ZnO_2の微粒子を有機ケイ素化合物等に分散したもの等が好適に用いられる。また、中屈折率層は必ずしも一層である必要もなく複数の異なった層を積層して全体として上記の屈折率となるような層構成とすることにより当該積層膜を中屈折率層とすることも可能である。

【００６８】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

また、本発明の反射防止フィルムはディスプレイ装置、例えば、液晶ディスプレイ装置に好適に用いることが可能である。

【００６９】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【００７０】

（実施例１）

図１の装置を使用して、基材の高分子フィルムである厚さ１００μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に酸化チタン膜を形成した。有機チタン化合物ガスとしては、液体気化器を用いて１５０℃で気化させたチタンテトライソプロポキシドＴｉ（ｉ－OC_3H_7）$_4$を用い、酸素ガスと混合して原料ガス導入口より反応室内に導入した。有機チタン化合物ガス、酸素ガスの各々の流量は下記に示す。今回使用した図１のプラズマＣＶＤ装置は容量結合型で、高周波電源として１３．５６ＭＨｚのＲＦ電源を用いた。ま

た、連続成膜時の基材の高分子フィルムの送り速度は、１０ｍ／ｍｉｎである。その他の条件は、以下に記す。

【００７１】

＜成膜条件＞

印加電力	２ｋＷ
チタンテトライソプロポキシドガス流量	１００ｓｃｃｍ
酸素ガス流量	１０００ｓｃｃｍ
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	０℃

【００７２】

上記のガス流量単位ｓｃｃｍは、ｓｔａｎｄａｒｄ　ｃｕｂｉｃ　ｃｍ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅのことである。

【００７３】

以上の条件でポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成した酸化チタン膜の測定結果を以下に示す。

【００７４】

＜酸化チタン膜測定結果＞

膜厚	２３３ｎｍ
成膜速度	２３３０ｎｍ・ｍ／ｍｉｎ
組成	Ｔｉ：Ｏ：Ｃ＝２７：５３：２０
屈折率（λ＝５５０ｎｍ）	２．００

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【００７５】

＜酸化チタン膜測定に使用した装置＞

膜厚測定 エリプソメーター

型番　ＵＶＩＳＥＬ™　メーカー　ＪＯＢＩＮ　ＹＶＯＮ

組成分析光電子分光

型番　ＥＳＣＡＬＡＢ２２０ｉ－ＸＬ

メーカー　ＶＧ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ

屈折率測定　エリプソメーター

型番　ＵＶＩＳＥＬ™　メーカー　ＪＯＢＩＮ　ＹＶＯＮ

構造測定　Ｘ線回折装置

型番　ＲＩＮＴ　１５００　メーカー　理化学電機株式会社

【００７６】

以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度０℃において、屈折率２．００の均質な酸化チタン膜が、成膜速度２３３０ｎｍ・ｍ／ｍｉｎという高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、この酸化チタン膜をエリプソメーターで測定した結果、λ＝５５０ｎｍでの消衰係数０．００１で着色の問題が無いものであった。加えて、酸化チタン膜成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。

【００７７】

（実施例２）

成膜温度が８０℃であること以外は実施例１と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例１と同様であった。結果を以下に記す。

【００７８】

＜酸化チタン膜測定結果＞

膜厚	２１０ｎｍ
成膜速度	２１００ｎｍ・ｍ／ｍｉｎ
組成	Ｔｉ：Ｏ：Ｃ＝３１：５７：１２
屈折率（λ＝５５０ｎｍ）	２．２３

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【００７９】

以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度８０℃において、屈折率２．２３の均質な酸化チタン膜が、高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。また、ポリエチレンテレフタレートフィルムのＴｇ（９０℃）以下の温度で酸化チタン成膜を行ったため、成膜後のポリエチレンテレフタレートフィルムは、わずかな伸び、変形もなく良好な状態であった。

【００８０】

（実施例３）

成膜温度が１００℃であること以外は実施例１と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例１と同様であった。結果を以下に記す。

【００８１】

＜酸化チタン膜測定結果＞

膜厚	２０５ｎｍ
成膜速度	２０５０ｎｍ・ｍ／ｍｉｎ
組成	Ｔｉ：Ｏ：Ｃ＝３１：５８：１１
屈折率（λ＝５５０ｎｍ	２．２５

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【００８２】

以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度１００℃において、屈折率２．２５の均質な酸化チタン膜が、高い成膜速度で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成できた。酸化チタン膜成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、伸び、変形も少なく使用可能なものであった。

【００８３】

（比較例１）

成膜温度が－２０℃であること以外は実施例１と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例１と同様であった。結果を以下に記す。

【００８４】

＜酸化チタン膜測定結果＞

膜厚	２６０ｎｍ
成膜速度	２６００ｎｍ・ｍ／ｍｉｎ
組成	Ｔｉ：Ｏ：Ｃ＝２３：４９：２７
屈折率（λ＝５５０ｎｍ）	１．８０

酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【００８５】

成膜温度－２０℃で酸化チタン膜を成膜後の、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、全く伸び、変形がなかった。しかし、酸化チタン膜の屈折率が１．８０で、一般に反射防止層の高屈折率層として必要とされる２．０の屈折率を得られず、使用に供するのには不適なものとなった。これは、屈折率が２．０に満たないものは酸化チタン膜自体の成膜が不完全であって、反射防止フィルムの製品として求められる基準を下回るからである。

【００８６】

（比較例２）

成膜温度か２００℃であること以外は実施例１と同様の条件で、酸化チタン膜の形成を行った。また、酸化チタン膜の測定に使用した装置も、実施例１と同様であった。結果を以下に記す。

【００８７】

＜酸化チタン膜測定結果＞

膜厚	１９５ｎｍ

成膜速度　１９５０ｎｍ・ｍ／ｍｉｎ
組成　Ｔｉ：Ｏ：Ｃ＝３４：６１：５
屈折率（λ＝５５０ｎｍ）　２．３９
酸化チタンの構造は、アモルファスであった。

【００８８】
以上に示した酸化チタン膜の形成結果のごとく、成膜温度２００℃においては、屈折率２．３９の酸化チタン膜は形成されたが、基材のポリエチレンテレフタレートフィルムが著しく伸び、変形してしまう不適な結果になった。

【００８９】
以上の結果を表１にまとめて示す。

【００９０】
【表１】

試料	成膜温度（℃）	高分子フィルムの伸び、変形	酸化チタン膜屈折率	総合評価
比較例１	－２０	◎	×	×
実施例１	０	◎	◎	◎
実施例２	８０	◎	◎	◎
実施例３	１００	○	◎	○
比較例２	２００	×	◎	×

注）表中の高分子フィルムの材質は全てポリエチレンテレフタレート（Ｔｇ９０℃）

高分子フィルムの伸び、変形
◎；わずかな伸び、変形も無し　○；伸び、変形わずかで使用可能
×；著しい伸び、変形を生じた

酸化チタン膜の屈折率
◎：２．０以上　×：２．０未満

【００９１】
表１より、成膜温度が－１０～１５０℃の条件においては、酸化チタン膜の屈折率も２．０以上で、一般に反射防止層の高屈折率層に要求される屈折率２．０以上を満たし、基材の高分子フィルムの伸び、変形もわずかで問題の無いレベルであった。さらに、高分子フィルムとして使用しているポリエチレンテレフタレートのＴｇ（９０℃）より低い温度で、かつ－１０℃以上の成膜温度で酸化チタン膜を形成したサンプルは、屈折率も２．０以上で良好であり、加えて基材の高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、特に好適なサンプルを得られた。

【００９２】
－１０℃未満の温度で成膜したサンプルは、形成された酸化チタン膜の屈折率が低く（１．８０）、反射防止フィルムの高屈折率層としては不適なものであった。また、１５０℃より高い温度で成膜したサンプルは、基材の高分子フィルムが熱のため、伸び、変形が著しく使用に供さないものであった。

【００９３】
（実施例４）
図５に示すように高分子フィルム３０上にハードコート層３１、中屈折率層３２、高屈折率層３３、低屈折率層３４を形成し、反射防止フィルムを作成した。各層の形成条件を以下に記す。

【００９４】
＜高分子フィルム（３０）＞

ポリエチレンテレフタレートフィルム　厚さ１００μｍ
【００９５】
＜ハードコート層（３１）＞
紫外線硬化型樹脂　ＰＥＴ－Ｄ３１（大日精化工業(株)）
塗工により形成
紫外線硬化条件　　４８０ｍＪ
厚さ　６μｍ
【００９６】
＜中屈折率層（３２）＞
ZrO_2微粒子コーティング液Ｎｏ．１２２１
（ZrO_2微粒子１００重量部にたいし、バインダー（電離放射線硬化型型有機ケイ素化合物）０．３重量部よりなるコーティング液：住友大阪セメント(株)）
ワイヤーバー塗工により形成
紫外線硬化条件　　４８０ｍＪ
厚さ８８ｎｍ
【００９７】
＜高屈折率層（３３）＞
実施例２と同様の条件で形成。
【００９８】
＜低屈折率層（３４）＞
SiO_2層をプラズマＣＶＤ法で形成。
【００９９】
上記条件で形成した反射防止フィルムは、高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、良好な状態であった。上記条件で作成した反射防止フィルムの反射分光特性を図６に示す。図６より、人間が感知し易い５５０ｎｍ近傍での反射率が低く、反射防止効果が良好であった。このときの視感度反射率は、０．７％と良好な値を示した。
【０１００】
分光反射率は、以下の装置で測定した。
分光反射率測定　　分光光度計
型番　ＵＶ－３１００ＰＣ　　メーカー　島津製作所
【０１０１】
（比較例３）
図５に示す高屈折率層３３の形成条件を比較例１と同様にした他は、実施例４と同様の条件で反射防止フィルムを作成した。
【０１０２】
上記条件で形成した反射防止フィルムは、高分子フィルムのわずかな伸び、変形も無く、良好な状態であった。しかし、図７に示したように、人間が感知し易い５５０ｎｍ近傍での反射率が高く、反射防止効果が劣るものであった。このときの視感度反射率は１．６％と高く、不適なものであった。
【０１０３】
（実施例５）
実施例５は、図２に示す装置を用いたものである。実施例５では、厚さ１００μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）上にハードコート６μｍ及び中屈折率層８８ｎｍを順次コーティングしたものを用いた。また図２に示す反応室ａでは酸化チタン膜を、反応室ｂ、ｃではシリカ膜を形成するようにした。高周波電源として１３．５６ＭＨｚのＲＦ電源を用い、連続成膜時の基材である高分子フィルムの送り速度は、２０ｍ／ｍｉｎとした。その他の条件は、以下に示す通りである。
【０１０４】
＜酸化チタン成膜条件（反応室ａ）＞
印加電力　　３０ｋＷ

圧力	５０ｍＴｏｒｒ
チタンテトライソプロポキシドガス流量	１ｓｌｍ
酸素ガス流量	１０ｓｌｍ
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	－２０℃

【０１０５】
＜シリカ成膜条件（反応室ｂ、ｃ）＞

印加電力	３０ｋＷ
圧力	５０ｍＴｏｒｒ
ＨＭＤＳＯ流量	１ｓｌｍ
酸素ガス流量	１０ｓｌｍ
成膜用ドラム表面温度（成膜温度）	－２０℃

【０１０６】
上記のガス流量単位ｓｌｍは、ｓｔａｎｄａｒｄ　ｌｉｔｅｒ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅのことである。
【０１０７】
以上の条件で基材フィルム上に形成した積層膜の測定結果を以下に示す。
【０１０８】
＜積層膜測定結果＞
積層膜の層構成を図３に示す。また、当該積層膜の反射スペクトルより視感度反射率を測定したところ、０．３９％を得た。反射スペクトルを図８に示す。
【０１０９】
そして、基材フィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。また、当該積層膜を構成する各膜についてピール試験を行ったところ、全ての層が１ｋｇ／ｃｍ以上の密着強度を持っていることが分かった。
【０１１０】
さらに、本実施例により積層膜が形成された基材フィルムをＬＣＤ上に貼付けたところ、照明等による写り込みが低減することを目視により確認した。
【０１１１】
（実施例６）
上記実施例５と同様に図２に示すプラズマＣＶＤ装置を用いて積層膜を形成した。本実施例で基材として厚さ１００μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を用いた。また、本実施例においては、上記実施例５と異なり、まず３つの反応室（ａ，ｂ，ｃ）の全てにおいて酸化チタン膜を形成し、その後全ての反応室内でシリカ膜を形成した。そして、この工程を２回繰り返すことにより酸化チタン膜－シリカ膜－酸化チタン膜－シリカ膜たる積層膜を形成した。
【０１１２】
なお、酸化チタン膜及びシリカ膜それぞれの成膜条件は上記実施例５と同様とした。
【０１１３】
＜積層膜測定結果＞
積層膜の層構成を図４に示す。ここで各膜の厚さは基材フィルムの送り速度により調整したものである。また、図４に示す積層膜の反射スペクトルより視感度反射率を測定したところ、０．３５％を得た。当該積層膜の反射スペクトルを図９に示す。基材フィルムは、わずかな伸び、変形も無く良好な状態であった。
【０１１４】
また、当該積層膜を構成する各膜についてピール試験を行ったところ、全ての層が１ｋｇ／ｃｍ以上の密着強度を持っていることが分かった。
【０１１５】
さらに、本実施例により積層膜が形成された基材フィルムをＬＣＤ上に貼付けたところ、照明等による写り込みが低減することを目視により確認し、上記実施例５と同様の結果を得た。

【０１１６】
（比較例４）
上記実施例５と同様の層構成（図３参照）をもつ反射防止フィルムを熱ＣＶＤ法で形成した。成膜を行う際の原料においても上記実施例５と同様の原料とし、成膜室の温度は４００℃とした。
【０１１７】
しかしながら、基材フィルムは熱により変形してしまい、反射防止フィルムを作製することは不可能であった。
【０１１８】
（比較例５）
次に上記実施例５と同様の層構成（図３参照）をもつ反射防止フィルムをスパッタ法で作製した。成膜速度は、酸化チタン膜については約５０ｎｍ／ｍｉｎ、シリカ膜については約１００ｎｍ／ｍｉｎで行った。
【０１１９】
当該スパッタ法により形成した層構造を図１０に、またその反射スペクトルを図１１に示す。
【０１２０】
図１０と図３とを比較すると、スパッタ法においては本発明の実施例とほぼ同様の層構成を形成することが可能であることが分かる。しかしながら、図１１に示す反射スペクトルより視感度反射率を測定すると、本発明の実施例５が０．３９であるのに対し、スパッタ法により形成したものは０．４１であることが分かった。また、各層のピーク試験を行ったところ、本発明の実施例５により形成した層が１ｋｇ／ｃｍ以上の密着強度を持っていたのに対し、スパッタ法により形成した層は、約５５０ｇ／ｃｍと低い値であった。
【０１２１】
よって、スパッタ法においては、本発明の実施例とほぼ同様の層構成をもつ反射防止フィルムを作製することは可能であるが、反射防止フィルムとしての性能は本発明の反射防止フィルムに比べて劣ることということが分かった。
【０１２２】
（比較例６）
さらに、上記実施例５と同様の層構成（図３参照）をもつ反射防止フィルムを真空蒸着法により作製した。この際、Ti_2O_3とSiO_2を原料として用いた。成膜速度は、酸化チタン膜については約１００ｎｍ／ｍｉｎ、シリカ膜については約２００ｎｍ／ｍｉｎで行った。
【０１２３】
当該真空蒸着法により形成した層構造を図１２に、またその反射スペクトルを図１３に示す。
【０１２４】
図１２より真空蒸着法においても、上記スパッタ法と同様に層構成においては、本発明の実施例５と同様の層構成を形成することが可能であることが分かる。しかしながら、図１３に示す反射スペクトルより視感度反射率を測定すると、本発明の実施例５が０．３９であるのに対し、真空蒸着法により形成したものは０．４１であることが分かった。また、各層のピーク試験を行ったところ、本発明の実施例５により形成した層が１ｋｇ／ｃｍ以上の密着強度を持っていたのに対し、真空蒸着法により形成した層は、約２００ｇ／ｃｍと低い値であった。
【０１２５】
よって、真空蒸着法においては、本発明の実施例５とほぼ同様の層構成をもつ反射防止フィルムを作製することは可能であるが、上記スパッタ法と同様に反射防止フィルムとしての性能は本発明の反射防止フィルムに比べて劣ることということが分かった。
【０１２６】
以上、それぞれの実施例と比較例とから明らかなように、本発明の実施例においては、基

材の高分子フィルムの伸び、変形も無く、かつ、高屈折率層が高い屈折率を有するため反射防止効果が高い反射防止フィルムが得られる。

【０１２７】

なお、上記の実施例及び比較例において形成された積層膜の膜厚は、各層の光学特性を考慮して視感度反射率が最小になるように設定した。例えば、実施例４に示す高屈折率層や低屈折率層においては、図１に示す装置を用いて各層を形成する際にフィルム送り速度の調整により所望の膜厚を得ている。

【０１２８】

【発明の効果】

高分子フィルム上に酸化チタン膜及びシリカ膜等を成膜する際にプラズマＣＶＤ法を用いることにより、当該フィルムの表面温度を－１０～１５０℃に保持することができ、よってフィルムの分解、伸び、変形を生じることなく酸化チタン膜を成膜することが可能となる。また、シリカ膜は酸化チタン膜と比べ屈折率が低く、反射率も小さいことから、反射防止フィルムの最外層として用いた場合に反射防止効果が大きくなり、シリカ膜は比較的その表面エネルギーが小さいため防汚性、撥水性を備えている。従って、反射防止フィルムに防汚性、撥水性をも付与することができる。このように、本発明により形成したフィルムは反射防止フィルムとしての利用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の製造方法を説明するための概略図である。

【図２】本発明の製造方法を説明するための概略図である。

【図３】本発明の反射防止フィルムの一態様である実施例５の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図４】本発明の反射防止フィルムの他の態様である実施例６の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図５】実施例４の反射防止フィルムの断面を示す概略図断面図である。

【図６】実施例４の反射防止フィルムの反射分光特性である。

【図７】比較例３の反射防止フィルムの反射分光特性である。

【図８】実施例５の積層膜の反射分光特性である。

【図９】実施例６の積層膜の反射分光特性である。

【図１０】比較例５の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

【図１１】比較例５の積層膜の反射分光特性である。

【図１２】比較例６の積層膜の層構成を示す概略断面図である。

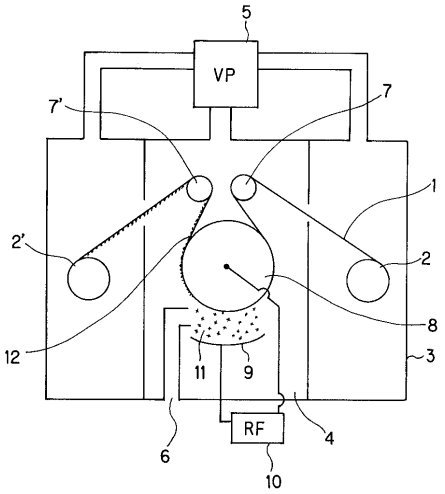
【図１３】比較例６の積層膜の反射分光特性である。

【符号の説明】

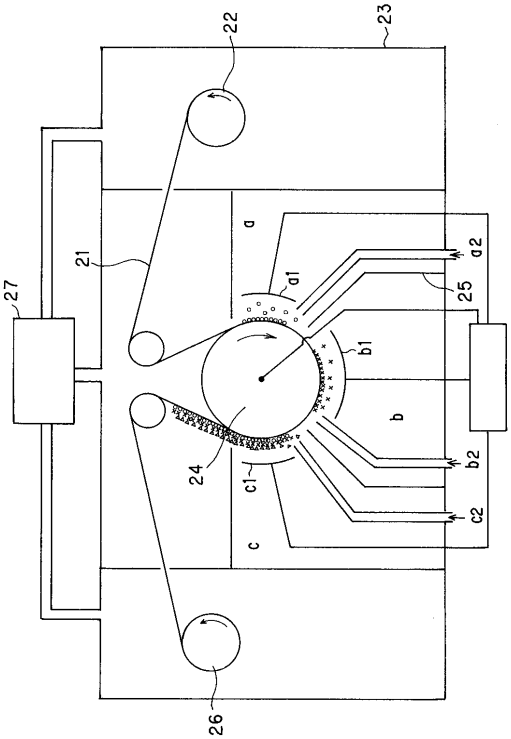
１、２１、３０…高分子フィルム
２、２２…基材巻きだし部
２'、２６…基材巻き取り部
３、２３…真空容器
４、ａ、ｂ、ｃ…反応室
５…真空ポンプ
６、ａ２、ｂ２、ｃ２…原料ガス導入口
７…反転ロール
７'…反転ロール
８、２４…成膜用ドラム
９、ａ１、ｂ１、ｃ１…電極
１０…電源
１１…プラズマ
１２…酸化チタン膜
２５…隔離壁
３１…ハードコート層

３２…中屈折率層
３３…高屈折率層
３４…低屈折率層

【図１】



【図２】



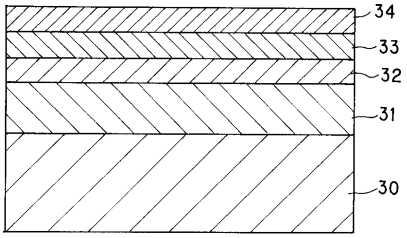
【図３】

低屈折率層（シリカ層）	104.0 nm
酸化チタン層	18.4 nm
中屈折率層	88.0 nm
ハードコート層	6.0μm
ＰＥＴフィルム	100.0μm

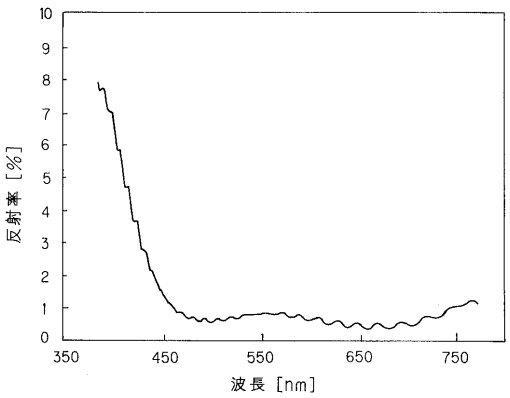
【図４】

低屈折率層（シリカ層）	106.4 nm
酸化チタン層	33.6 nm
低屈折率層（シリカ層）	38.8 nm
酸化チタン層	20.8μm
ＰＥＴフィルム	100.0μm

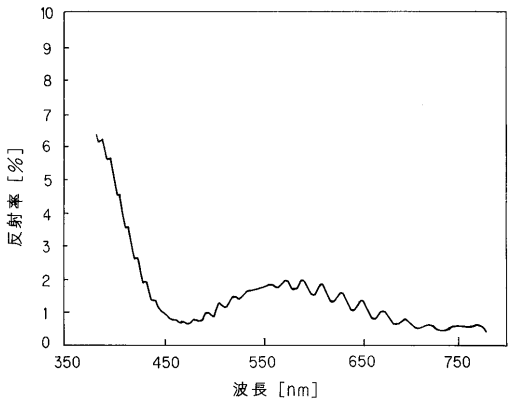
【図５】



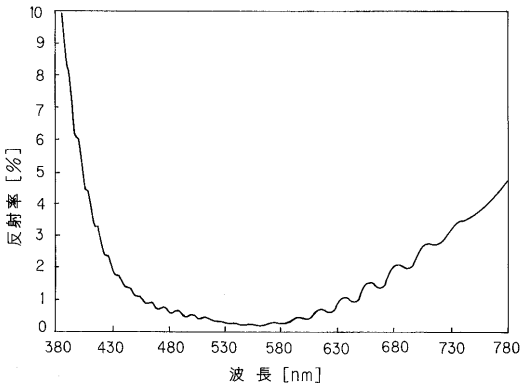
【図６】



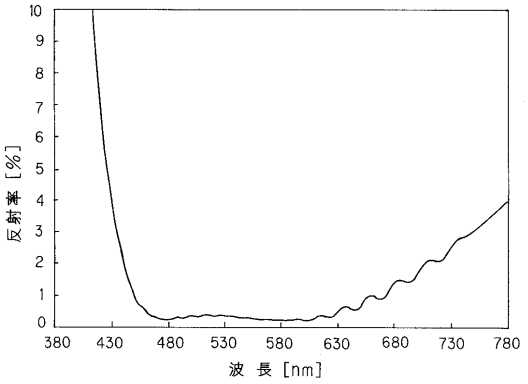
【図７】



【図８】



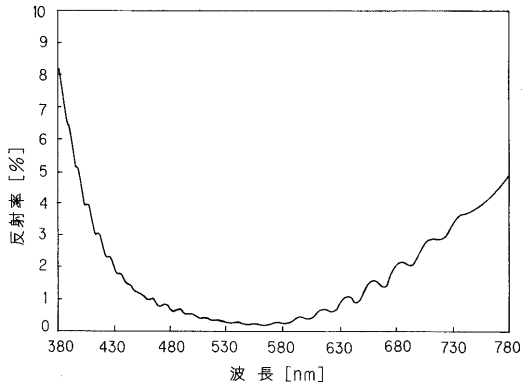
【図９】



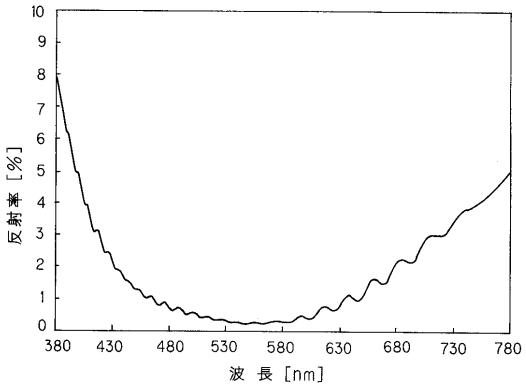
【図１０】

シリカ	104.6 nm
酸化チタン	18.3 nm
中屈折率層	88.0 nm
ハードコート層	6.0μm
ＰＥＴフィルム	100.0μm

【図１１】



【図１３】



【図１２】

シリカ	103.4 nm
酸化チタン	26.8 nm
中屈折率層	88.0 nm
ハードコート層	6.0μm
ＰＥＴフィルム	100.0μm

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
B32B 1/00- 35/00
C08J 7/06
G02B 1/11