

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4332310号
(P4332310)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C	16/40
B 3 2 B 7/02 (2006.01)	B 3 2 B	7/02 1 0 3
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00 A
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	C 2 3 C	16/18

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-290028 (P2001-290028)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成13年9月21日(2001.9.21)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2003-96565 (P2003-96565A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成15年4月3日(2003.4.3)	(74) 代理人	100083839
審査請求日	平成16年9月9日(2004.9.9)		弁理士 石川 泰男
		(74) 代理人	100117226
			弁理士 吉村 俊一
		(72) 発明者	坂倉 治
			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	中村 善子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化チタン層の製造方法、この方法により製造された酸化チタン層、及び酸化チタンを用いた反射防止フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、基材上に位置し、複数の薄層が積層されてなる積層体と、を有する反射防止フィルムであって、積層体の層構成が、基材側から、屈折率が1.55以上1.80未満(= 550nm)の中屈折率層としてのシリカ層

有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法であって、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を供給することで、水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法を用いて形成されており、成分が、相対原子数で、Ti : O : C = 1 : 2.2 ~ 2.7 : 0.1 ~ 0.5であり、透過率が70 ~ 90% (= 550nm)の高屈折率層としての酸化チタン層、

屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層、

であり、
反射防止フィルムの視感度反射率が0.3%である
ことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】

基材と、基材上に位置し、複数の薄層が積層されてなる積層体と、を有する反射防止フィルムであって、積層体の層構成が、基材側から、

屈折率が 1.55 以上 1.80 未満 ($\lambda = 550 \text{ nm}$) の中屈折率層としてのシリカ層

、
有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマ CVD 法であって、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を、有機チタン化合物ガスと水蒸気との体積比が 1 : 0.5 ~ 1 : 5 の割合となるように供給することで、水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させるプラズマ CVD 法を用いて形成されており、成分が、相対原子数で、Ti : O : C = 1 : 2.2 ~ 2.7 : 0.1 ~ 0.5であり、透過率が 70 ~ 90 % ($\lambda = 550 \text{ nm}$) の高屈折率層としての酸化チタン層、

10

屈折率が 1.55 未満の低屈折率層としてのシリカ層、
であることを特徴とする反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、有機チタン化合物からなる酸化チタン層の製造方法、この方法により製造された酸化チタン層、及び酸化チタン層を用いた反射防止フィルムに関する。

【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、表示板等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、それらの透明な基板を通して、文字や図形その他の情報を読み取るため、透明な基板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。

20

【0003】

現在では、上記欠点を解決するために、基材フィルム上に互いに屈折率の異なる層を積層することにより反射防止フィルムを形成し、当該反射防止フィルムを前記透明な基板表面に貼ることにより光の反射を防止することが行われている。

【0004】

ここで、優れた反射防止フィルムを形成するためには、前記積層構造に様々な屈折率を有する薄層を複数積層することが必要であることが知られており、屈折率の大きさにより、低屈折率層、中屈折率層、及び高屈折率層などと呼ばれる薄層が用いられている。また、このような薄層を複数積層してなる積層体を有する反射防止フィルムの製造方法としては、プラズマ CVD 法が好適に用いられている。プラズマ CVD 法を用いることにより、原料ガスを用いて基材上に短時間で均質な薄層を形成することができるからである。

30

【0005】

さらに、このような状況においては、反射防止フィルムの積層構造における高屈折率層としては、酸化チタン層を積層する場合が多い。これは、酸化チタン層は、有機チタン化合物ガスを原料としてプラズマ CVD 法により形成することが可能であり、また屈折率を 1.80 以上とすることが比較的容易であるためである。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来公知のプラズマ CVD 法により製造した高屈折率層としての酸化チタン層は、成層速度が速い分、密着性や透明性に欠けるといった欠点があり、また屈折率についても安定性に欠け、製造後に屈折率が変化してしまう場合があった。これは、酸化チタン層が形成された後においても、当該酸化チタン層が空気中の酸素や水分と何らかの反応を起こしており、これにより層の成分が変化していることに帰因していると考えられる。

【0007】

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、酸化チタン層をプラズマ CVD 法により

50

短時間で製造した場合であっても密着性や透明性が良好であり、さらに層製造後に屈折率が変化しない安定した酸化チタン層の製造方法を提供すると共に、この方法を用いて製造した酸化チタン層、及び当該酸化チタン層を積層体中に用いた反射防止フィルムを提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するための手段として、請求項1に記載するように、有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法であって、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を供給することで、水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させることを特徴とするプラズマCVD法を用いた酸化チタン層の製造方法を提供する。

10

【0009】

従来のプラズマCVD法においては、層成分中に空気中の酸素や水分と反応する部分が残っていたと考えられ、当該部分が層中に存在しているため、密着性や透明性に問題が生じると共に、屈折率が不安定であったと考えられる。

【0010】

ここで、以下の説明においては、層成分中における空気中の酸素や水分と反応する部分のことを、「残基」とする場合がある。「残基」とするのは、層を形成する際に有機チタン化合物ガスと酸素ガスとが十分に反応せず未反応のまま残った基があると考えられるからである。

20

【0011】

しかしながら、本発明によれば、有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法において、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を供給することで水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させるので、酸化チタン層は十分に酸素と水蒸気が存在している状況で積層されていることになり、よって、従来のプラズマCVD法においては残基となる部分においても、酸素や水蒸気と反応することが可能となる。その結果、層成分中に残基が生じることがない。

【0012】

したがって、本発明の方法により製造された酸化チタン層は、密着性や透明性に問題が生じることはなく、さらに層中の残基が酸素や水蒸気と反応することにより層成分が変化することもないため屈折率が変化することもない。

30

【0013】

さらに、本発明は、上記課題を解決するために、請求項2に記載するように、前記請求項1に記載の酸化チタン層の製造方法において、前記水蒸気が酸素ガスに同伴されて反応室内に供給されることに特徴を有する酸化チタン層の製造方法を提供する。

【0014】

本発明によれば、前記請求項1に記載の酸化チタン層の製造方法において、前記水蒸気が酸素ガスに同伴されて反応室内に供給されるので、酸素及び水蒸気が十分に存在している状況下において酸化チタン層を積層せしめることができる。

40

【0015】

また、本発明は、上記課題を解決するために、請求項3に記載するように、前記請求項1又は請求項2に記載の酸化チタン層の製造方法により製造されたことを特徴とする酸化チタン層を提供する。

【0016】

本発明によれば、酸化チタン層は、前記請求項1又は請求項2に記載の酸化チタン層の製造方法により製造されているので、当該酸化チタン層中にいわゆる残基が存在することがない。したがって、層形成後において、層の成分が変化することもなく安定した屈折率を有する酸化チタン層であると言える。

50

【0017】

さらに、本発明は、上記課題を解決するために、請求項4に記載するように、基材と、基材上に位置し、複数の薄層が積層されてなる積層体と、を有する反射防止フィルムであって、前記積層体中の薄層のうちの少なくとも1層が前記請求項3に記載の酸化チタン層であり、反射率が5～25%（ $\lambda = 550\text{ nm}$ ）であり、透過率が70～90%（ $\lambda = 550\text{ nm}$ ）であることを特徴する反射防止フィルムを提供する。

【0018】

本発明によれば、反射防止フィルムは、基材と、基材上に位置し、複数の薄層が積層されてなる積層体と、を有し、前記積層体中の薄層のうちの少なくとも1層が前記請求項3に記載の酸化チタン層であるので、当該酸化チタン層の屈折率が変化することがなく、また当該酸化チタン層は残基を有していないことから、その直下の層との密着性にも優れているため、積層体は剥離してしまうことも防止できる。

10

【0019】

また、本発明によれば、反射防止フィルムは、その反射率が5～25%（ $\lambda = 550\text{ nm}$ ）であるので、従来から用いられている様々な用途に使用することが可能である。

【0020】

さらに、本発明によれば、反射防止フィルムは、その透過率が70～90%（ $\lambda = 550\text{ nm}$ ）であるので、透明性においても十分であり、上記と同様に様々な用途に使用することができる。

【0021】

また、本発明は、上記課題を解決するために、請求項5に記載するように、前記請求項4に記載の反射防止フィルムであって、積層体の層構成が、基材側から、屈折率が1.55以上1.80未満（ $\lambda = 550\text{ nm}$ ）の中屈折率層としてのシリカ層、前記請求項3に記載の高屈折率層としての酸化チタン層、屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層、であることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

20

【0022】

さらに、本発明は、上記課題を解決するために、請求項6に記載するように、前記請求項4に記載の反射防止フィルムであって、積層体の層構成が、基材側から、前記請求項3に記載の高屈折率層としての酸化チタン層、屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層、前記請求項3に記載の高屈折率層としての酸化チタン層、屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層、であることを特徴とする反射防止フィルムを提供する。

30

【0023】

反射防止フィルムの積層体を上記のような層構成とすることにより、層構成中における高屈折率層としての酸化チタン層にあっては、上記請求項3に記載する作用効果を発揮し、さらに上記層構成とすることによって効率よく光の反射を防止することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】

〔1〕酸化チタン層の製造方法

まず、本発明の酸化チタン層の製造方法について図面を用いて説明する。

【0025】

本発明の酸化チタン層の製造方法は、有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法であって、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を供給することで、水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させることを特徴とするプラズマCVD法である。つまり、本発明の方法は、従来からのプラズマCVD法を改良し、反応室内に水蒸気を供給することにより、水蒸気存在下で成層をすることに大きな特徴を有している。

40

【0026】

図1は、本発明の方法を実施するためのプラズマCVD装置の一例を示す概略構成図である。

50

【0027】

図1に示すプラズマCVD装置1は、平行平板型のプラズマCVD装置であり、反応室2と、有機チタン化合物ガス用タンク3と、酸素ガス用タンク4と、水蒸気発生装置5と、真空ポンプ6と、から概略構成されている。そして、反応室2内には、上部電極10と、下部電極11とが設置されており、下部電極11には電源装置12が接続されている。

【0028】

当該プラズマCVD装置1により、本発明の酸化チタン層を製造する際には、基材20を下部電極11上に載置し、反応室2内を真空ポンプ6を用いて、減圧する。そして、下部電極11に所定の電力を印加する。

【0029】

この状態で、前記有機チタン化合物ガス用タンク3から有機チタン化合物ガスを反応室内の電極近傍へ導入すると共に、酸素ガス用タンク4から酸素ガスと水蒸気発生装置5内で生成された水蒸気とを反応室2内の電極近傍へ導入する。この際、反応室2と真空ポンプ6との間にあるバルブ13の開閉度を制御し反応室2内の圧力を所定の圧力に保つ。こうすることにより、反応室2内に導入された有機チタン化合物ガスは放電されてプラズマ状態となり、有機チタン化合物ガスと共に反応室2内に導入された酸素ガス(O_2)、および水蒸気(H_2O)と化学反応を起こし、その結果、基材20上に酸化チタン層が形成される。

【0030】

このように形成された酸化チタン層は、多量に存在する酸素ガスと水蒸気ガスと十分に化学反応を起こすことが可能であるため、層形成後において層の成分が変化することがなく、屈折率も安定する。

【0031】

本発明の方法を実施するためのプラズマCVD装置1における反応室2や、各種ガス用のタンク3、4、及び真空ポンプ6等については、本発明は特に限定されず、従来公知のプラズマCVD装置と同様のものを用いることができる。

【0032】

また、本発明の方法を実施するための特有の装置である水蒸気発生装置においても、反応室2に導入するための水蒸気を発生することができる装置であれば、その構造等は特に限定されず、いかなる水蒸気発生装置であってもよいが、水蒸気の原料となる水は、蒸留水、若しくはイオン交換水が望ましい。これらの水には不純物が少なく、したがって均一な酸化チタン層を形成することができるからである。

【0033】

ここで、反応室2内に導入する水蒸気の量についても、本発明は特に限定するものではなく、成層する酸化チタン層の厚さや、成層スピードにより任意に決定することができる。しかしながら、より安定した酸化チタン層を形成するためには、有機チタン化合物ガスと水蒸気との体積比が1:0.5~1:5の割合となるように水蒸気を導入することが好ましい。なお、この体積比は標準状態(25℃, 1atm)でのものである。有機チタン化合物ガスの体積比が1に対して導入する水蒸気の体積比が0.5より少ないと、水蒸気の量が足りず従来からの酸化チタン層と同様に不安定な層となるからであり、一方、有機チタン化合物ガスの体積比が1に対して導入する水蒸気の体積比が5より大きいと、有機チタン層の形成に悪影響を与えることとなり、薄層ではなく粉体が形成されてしまう場合もあるからである。

【0034】

本発明の方法で用いられる有機チタン化合物ガスとしては、 $Ti(i-OC_3H_7)_4$ (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)、 $Ti(sec-OC_4H_9)_4$ (チタンテトラ*sec*-ブトキシド)のチタンアルコキシド、および $TiCl_4$ (四塩化チタン)が挙げ

10

20

30

40

50

られる。その中でも、 $Ti(i-OC_3H_7)_4$ (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) は、蒸気圧が高いという理由で好適である。

【0035】

このような有機チタン化合物ガスを反応室2へ導入する際には、当該ガスを反応室内に均一に分布させるためのアシストガスを用いてもよい。この場合、当該アシストガスについては特に限定されない。

【0036】

また、水蒸気を反応室2へ導入する方法や装置についても本発明は特に限定することなく、一定量の水蒸気を導入することが可能であればいかなる方法、装置をも利用することができる。但し、有機チタン化合物ガスは水蒸気と反応し易いので、反応室への導入はそれぞれ別系統にする必要がある。したがって、本発明の方法においては、水蒸気を反応室内に導入する際には、酸素ガスに同伴させて導入することが好ましく、例えば図1に示すプラズマCVD装置1においては、酸素ガス用タンク4と反応室2とを連結する配管の途中に水蒸気発生装置5を設けることが好ましい。このようにすることにより、酸素ガスと水蒸気とを同時に反応室内に供給できると共に、プラズマCVD装置の構造を簡略化することができるからである。

10

【0037】

水蒸気を反応室2へ導入する際には、上記酸素ガス以外のガスと同伴させることも可能であり、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどの水に難溶性のガスであれば、水蒸気の導入量の制御上から考えても特に限定されることはない。

20

【0038】

本発明の酸化チタン層の製造方法は、有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法であって、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を供給することで、水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させることを特徴とするプラズマCVD法であれば、特に限定されるものではなく、必ずしも上記図1に示す平行平板型のプラズマCVD装置1を用いなくてもよい。

【0039】

図2は、巻き取り型のプラズマCVD装置20の概略構成図である。当該巻き取り型のプラズマCVD装置20は、基材15が長尺のフィルムである場合に好適に用いられるものであり、その基本的な構造は図1に示す平行平板型のプラズマCVD装置と同様である。

30

【0040】

図2に示す巻き取り型のプラズマCVD装置20では、まず、長尺の基材フィルム21が基材巻き出し部22より巻きだされて、真空容器中のプラズマCVDの反応室23に導入される。この反応容器の全体は、真空ポンプ24により排気されている。また、同時に反応室23には、有機チタン化合物ガス用タンク25から規定流量の有機チタン化合物ガスが供給され、また酸素ガス用タンク26、及び水蒸気発生装置27からは酸素ガス、および水蒸気がそれぞれ配管を利用して供給される。各配管は、液化を防ぐためにヒーターなどで加熱する場合もある(特に有機チタン化合物ガスは液化しやすいので加熱する場合がある)。次に、基材巻き出し部22より巻き出され、反応室23に導入された基材フィルム21は、反転ロールRを経て、成層用ドラム28に巻き付き、成層用ドラム28の回転と同期しながら反転ロールR'の方向に送られていく。この時、成層用ドラム28は、温度コントロールが可能であり、基材フィルム21の表面温度と成層用ドラム28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基材フィルム1の表面温度、すなわちプラズマCVDの成層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法により酸化チタン層を基材フィルム1上に成層する場合の成層温度を、その時の成層用ドラム28の表面温度により表示する。

40

【0041】

電極29と成層用ドラム28との間には、電源PによりRF電圧が印加される。このとき

50

、電源の周波数は、R F周波数(Radio Frequency)に限らず、低周波数から高周波数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29と成層用ドラム28の間にR F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が発生する。そして、このプラズマ中で有機チタン化合物ガスと酸素ガス及び水蒸気が反応し、酸化チタンを生成して成層用ドラム28に巻き付いた基材フィルム21上に堆積して、酸化チタン層が形成される。その後、酸化チタン層が表面に形成された基材フィルム21は、反転ロールR'を経て、基材巻き取り部22'で巻き取られる。

【0042】

上記のような巻き取り型のプラズマCVD装置20を用いることにより、基材フィルム21が高温にさらされて、伸び、変形、カール等を行うことなく、酸化チタン層の形成が可能である。さらに、当該装置によれば、材料ガス流量・圧力、放電条件、基材フィルム21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層の屈折率、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。

10

【0043】

また、プラズマCVD法には、プラズマを発生するために用いる電力の印加方法の違いにより、容量結合型プラズマCVD法と、誘導結合型のプラズマCVD法の2種類があるが、本発明においてはどちらのプラズマCVD法を用いることも可能である。

【0044】

[2]酸化チタン層
次に、本発明の酸化チタン層について説明する。

20

【0045】

本発明の酸化チタン層は、前記で説明した本発明の酸化チタン層の製造方法により製造されたことに特徴を有している。当該方法により製造された酸化チタン層は層の成分中にいわゆる「残基」がない。したがって、本発明の酸化チタン層は、空気中の酸素や水蒸気と反応して屈折率が変化することがなため、反射防止フィルムにおける積層体を構成する薄層として好適に用いることができる。

【0046】

また、本発明の酸化チタン層の成分としては、相対原子数で、Ti:O:C=1:2.2~2.7:0.1~0.5であり、Ti-O-CO-Ti結合のような炭酸エステルや炭酸塩がほとんど含まれないもの、つまり以下に示すXPS測定装置、測定条件でXPS測定を行った際に、炭酸エステルや炭酸塩が検出限界以下のものである。

30

【0047】

(XPS測定装置)
VG Scientific 社製: XPS (ESCAVAB 220i-XL)
(XPS測定条件)
X線源: Monochromated Al K、
X線出力: 10KV, 20mA (200W)
レンズ: Large Area XL、
アパーチャ開度: F.O.A=open, A.A.=open
測定領域: 700µm
帯電中和: 電子中和銃 +4V、中和補助マスク使用
光電子脱出深度: 90度

40

【0048】

[3]反射防止フィルムについて
次に、上述してきた本発明の酸化チタン層を用いた反射防止フィルムについて説明する。

【0049】

図3に示すように、本発明の反射防止フィルム30は、基材31と、この基材31上に設けられており、複数の薄層が積層されてなる積層体32とを有するものであり、当該反射防止積層体32中の一層には、上述の本発明の酸化チタン層33が用いられていることに

50

特徴を有するものである。

【0050】

以下に図3を用いて本発明の反射防止フィルム30を構成する 1 基材31、 2 積層体32についてそれぞれ説明する。

【0051】

1 基材

まず、基材31について説明する。

【0052】

本発明の反射防止フィルム30において、基材31は、当該反射防止フィルムの土台となる部分である。基材31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。前記高分子フィルムとしては、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、耐熱性に優れていることから好適に用いられ、特にポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムが好ましい。また、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6 μ m~188 μ m程度のものが好適に用いられる。

10

20

【0053】

2 積層体

次に積層体32について説明する。

【0054】

当該積層体32は、基材上に位置し、複数の薄層が積層されてなるものであり、前記で説明した本発明の酸化チタン層33を少なくとも一層有するものである。一般に反射防止フィルムは、光学特性の異なる複数の層を積層することにより、積層体32全体で反射防止作用を奏するものである。本発明の反射防止フィルム30における積層体32は、上記本発明の酸化チタン層が少なくとも一層設けられていればよく、その他の層については反射防止フィルム全体として反射防止効果を奏するように自由に積層することが可能である。

30

【0055】

図3に示す本発明の反射防止フィルム30は、本発明の酸化チタン層33を用いた好ましい積層構造の一例を示す図でもあり、基材31側から、屈折率が1.55以上1.80未満($\lambda = 550$ nm)の中屈折率層としてのシリカ層35、高屈折率層としての上記本発明の酸化チタン層33、屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層34、という積層構造を有している。

【0056】

このように、積層体の最外層に低屈折率層が設けられていることが好ましい。本発明の酸化チタン層33は、反射防止フィルムにおいては高屈折率層として機能するが、低屈折率層と合わせて積層することで、夫々の屈折率の違いにより光の反射を効率よく防止することができるからである。

40

【0057】

ここで、低屈折率層としては、シリカ層34を好適に用いることができ、その屈折率は、1.55未満(波長 $\lambda = 550$ nm)であることが好ましい。反射防止フィルムを形成する際においては、シリカ層の屈折率は積層されている他の層との関係で相対的に決定することが好ましく、積層体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、一般的な積層体とした場合における低屈折率層としてのシリカ層の屈折率は上記のような範囲であることが好ましい。

【0058】

また、積層体中には中屈折率層が設けられていることが好ましい。中屈折率層は、反射防

50

止機能を高めるために用いられる層である。ここで、前記低屈折率層と本発明の高屈折率層としての酸化チタン層33とは接触している方が効率よく光の反射を防止することができるため、当該中屈折率層は、本発明の酸化チタン層33の下に設けることが好ましい。

【0059】

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1.55以上1.80未満(λ=550nm)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が、前記低屈折率層と同様、シリカ層35を好適に用いることができる。また、シリカ層の以外であっても、例えば、Al₂O₃、SiN、SiONや、ZrO₂、SiO₂、ZnO₂の微粒子を有機ケイ素化合物等に分散したもの等を用いてもよい。

【0060】

また、低屈折率層や中屈折率層として用いるシリカ層をプラズマCVD法により形成する際に用いる原料ガスとしては、有機シリコンが好ましく、具体的には、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、テトラメトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン等を用いることができる。

【0061】

図4に示す本発明の反射防止フィルム40は、本発明の酸化チタン層33を用いた好ましい積層構造の他の一例を示す図であり、基材31側から、高屈折率層としての上記本発明の酸化チタン層33、屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層34、高屈折率層としての上記本発明の酸化チタン層33、屈折率が1.55未満の低屈折率層としてのシリカ層34、という積層構造を有している。

【0062】

このよう積層構造とすることにより、それぞれの薄層の屈折率の違いにより効率的に光の反射を防止することができるとともに、本発明の酸化チタン層33は他の薄層との密着性にも優れているため、当該酸化チタン層33を交互に積層することにより、積層体全体の密着性を向上することができる。

【0063】

また、本発明の反射防止フィルムにおいては積層体以外に、ハードコート層(図示せず)を設けることも可能である。

【0064】

本発明に用いられるハードコート層は、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】

ハードコート層を形成するための材料としては、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ン系コーティング等を用いることができる。また、当該ハードコート層の肉厚は、通常1~30μmの範囲内であり、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。

【0066】

ハードコート層を設ける位置であるが、ハードコートを設ける目的は反射防止フィルムに強度を持たせることであり、反射防止機能を向上せしめるためのものではないため、低屈折率層として最上層に位置するシリカ層5から離れた位置に設置することが好ましく基材フィルムのすぐ上に設置することが好ましい。

【0067】

なお、本発明は、上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態は、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範囲と実質的に同一な構成を有し、同

10

20

30

40

50

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。

【0068】

【実施例】

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0069】

(実施例1)

図2の装置20を使用して、基材として厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用い、当該基材上に酸化チタン層を形成した。有機チタン化合物ガスとしては、120 $^{\circ}$ Cで気化させたチタンテトライソプロポキシド $Ti(i-OC_3H_7)_4$ を用いた。また、水蒸気は従来公知の水蒸気発生装置を用いて生成し、酸素ガスに同伴させて反応室内に導入した。有機チタン化合物ガス、酸素ガス、及び水蒸気のそれぞれの流量は下記に示す通りである。今回使用した図2のプラズマCVD装置20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、1m/minである。その他の条件は、以下に記す。

10

【0070】

<成膜条件>

印加電力：1kW

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

水蒸気流量：100sccm

成層用ドラム表面温度(成層温度)：30 $^{\circ}$ C

20

【0071】

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

【0072】

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層の測定結果を以下に示す。

【0073】

<酸化チタン層測定結果>

膜厚：150nm

成層速度：150nm \cdot m/min

屈折率($\lambda=550$ nm)：2.00

なお、上記酸化チタン層の測定には以下の装置を用いた。

【0074】

<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 UVISELTM メーカー JOBIN YVON)

屈折率測定：エリプソメーター(型番 UVISELTM メーカー JOBIN YVON)

【0075】

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30 $^{\circ}$ Cにおいて、屈折率2.00の均質な酸化チタン膜が、成膜速度150nm \cdot 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、 $\lambda=550$ nmでの消衰係数0.0001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。

30

40

【0076】

さらに、酸化チタン層を製造して、24時間の加熱加湿(80 $^{\circ}$ C, 90%Rh)経過後の屈折率を測定したところ2.00であり、屈折率が安定していることが分かった。

【0077】

50

(比較例1)

水蒸気を供給しないこと以外は、すべて上記実施例1と同様の条件で酸化チタン層を製造した。また、製造した酸化チタン層の測定に使用した装置も上記実施例1と同様のものである。その結果を以下に示す。

【0078】

<酸化チタン層測定結果>

膜厚：210nm

成層速度：210nm・m/min

屈折率(λ=550nm)：2.00

【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30℃において、屈折率2.00の均質な酸化チタン膜が、成膜速度210nm・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ブソメーターで測定した結果、密着性に欠け、さらにλ=550nmでの消衰係数0.1であり、著しく透明性に欠ける薄層であった。

【0080】

また、酸化チタン層を製造して、24時間の加熱加湿(80℃, 90%Rh)経過後の屈折率を測定したところ2.15であり、屈折率も著しく変化していることが分かった。

【0081】

上記実施例1及び比較例1の酸化チタン層についてそれぞれλ=550nmでの透過率を測定した。その結果を図5に示す。

【0082】

図5からも明らかのように、本発明の実施例1に示す酸化チタン層はその透過率も優れていることが分かった。

【0083】

(実施例2)

図2に示すプラズマCVD装置20を用いて、図3に示す積層構造を有する本発明の反射防止フィルムを製造した。各層の形成条件を以下に示す。

【0084】

基材フィルム(30)としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100μm)を用いた。

【0085】

ハードコート層としては、紫外線硬化型樹脂PET-D31(大日精化工業(株))を塗工により形成した。紫外線硬化条件は480mJで、厚さは6μmとした。

【0086】

中屈折率層(35)としては、ZrO₂微粒子コーティング液No.1221(ZrO₂微粒子100重量部に対し、バインダー(電離放射線硬化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))をワイヤーバー塗工により形成した。紫外線硬化条件は480mJで、厚さ88nmとした。

【0087】

高屈折率層(33)としての本発明の酸化チタン層は、実施例1と同様の条件で形成した。

【0088】

低屈折率層(34)としては、SiO₂層をプラズマCVD法で形成した。

【0089】

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、0.3%と良好な値を示した。

【0090】

10

20

30

40

50

なお、分光反射率は、分光光度計（型番：UV - 3100PC、メーカー：島津製作所）で測定した。

【0091】

【発明の効果】

本発明の酸化チタン層の製造方法によれば、有機チタン化合物ガスと酸素ガスとを反応室内へ供給し、これらのガスを放電させてプラズマ状態とし、前記反応室内に載置された基材上に酸化チタン層を積層させるプラズマCVD法において、前記反応室内に、有機チタン化合物ガス及び酸素ガス以外に、水蒸気を供給することで水蒸気存在下で酸化チタン層を積層させるので、酸化チタン層は十分に酸素と水蒸気が存在している状態で積層されていることになり、よって、従来のプラズマCVD法においては残基となる部分においても、酸素や水蒸気と反応することが可能となる。その結果、層成分中に残基が生じることがない。

10

【0092】

したがって、本発明の方法により製造された酸化チタン層は、密着性や透明性に問題が生じることはなく、さらに層中の残基が酸素や水蒸気と反応することにより層成分が変化することもないため屈折率が変化することもない。

【0093】

また、本発明の反射防止フィルムは、本発明の酸化チタン層を積層体の高屈折率層として用いているので、透過率、反射率ともに優れている。

【図面の簡単な説明】

20

【図1】平行平板型のプラズマCVD装置の概略構成図である。

【図2】巻き取り型のプラズマCVD装置の概略構成図である。

【図3】本発明の反射防止フィルムの一例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一例を示す概略断面図である。

【図5】実施例及び比較例の酸化チタン層についての透過率の測定結果を示す図である。

【図6】実施例の反射防止フィルムの反射分光特性を示す図である。

【符号の説明】

1 ... 平行平板型プラズマCVD装置

20 ... 巻き取り型のプラズマCVD装置

31 ... 基材

32 ... 積層体

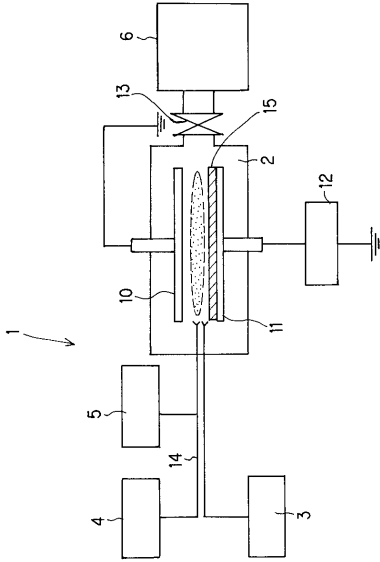
33 ... 酸化チタン層

34 ... 低屈折率層としてのシリカ層

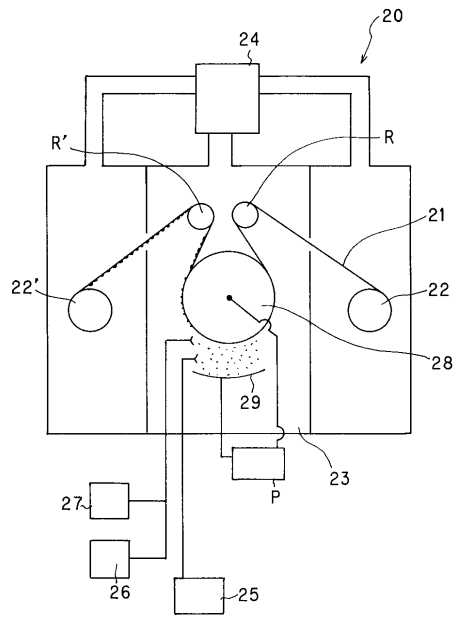
35 ... 中屈折率層としてのシリカ層

30

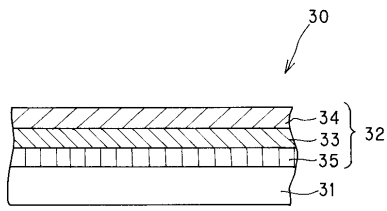
【図1】



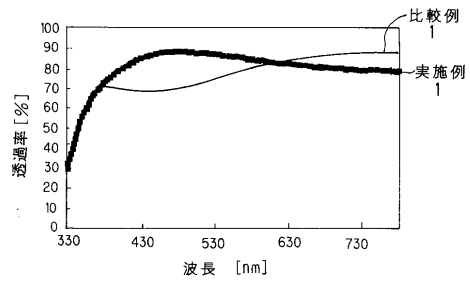
【図2】



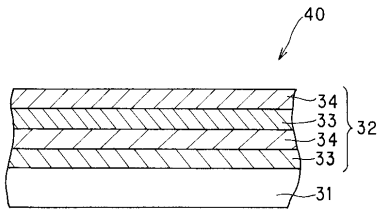
【図3】



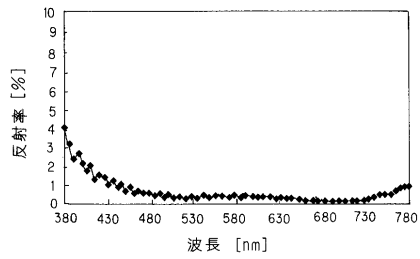
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-119860(JP,A)

特開2000-336196(JP,A)

T.Fuyuki,T.Kobayashi,H.Matsunaki, Effects of small amount of water on physical and electrical properties of TiO₂ films deposited by CVD method, J.Electrochem.Soc., 1998年 1月, Vol.135, No.1, p.248-250

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56