



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107272333 B

(45) 授权公告日 2022.08.09

(21) 申请号 201710201624.3

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2017.03.29

G03F 7/004 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09C 1/36 (2006.01)

申请公布号 CN 107272333 A

C09C 3/12 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.10.20

C09C 3/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

2016-071572 2016.03.31 JP

CN 103717535 A, 2014.04.09

(73) 专利权人 日挥触媒化成株式会社

CN 101727000 A, 2010.06.09

地址 日本神奈川县

JP 2011136871 A, 2011.07.14

(72) 发明人 二神涉 村口良

JP 2007272156 A, 2007.10.18

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

JP 2014196216 A, 2014.10.16

11256

审查员 陈雪红

专利代理人 杨宏军

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

表面处理金属氧化物溶胶

(57) 摘要

本发明课题是提供表面处理金属氧化物溶胶及其制造方法,所述表面处理金属氧化物溶胶能够实现兼具高折射率及高透光性、低雾度及珠粒小、高敏感度、高残膜率、高分辨率、高耐擦伤性及高耐气候性的抗蚀剂膜。本发明表面处理金属氧化物溶胶包含经表面处理的金属氧化物粒子和分散介质,所述经表面处理的金属氧化物粒子是在金属氧化物粒子的表面设置规定量的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物而得到的。金属氧化物粒子含有以 TiO_2 计为50质量%以上的二氧化钛。在经表面处理的金属氧化物粒子上,相对于100质量份金属氧化物粒子而言,设置有以 $R_n-SiO_{(4-n)/2}$ 计为0.1~60质量份的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物。

1. 抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶,其特征在于,其包含经表面处理的金属氧化物粒子和分散介质,所述经表面处理的金属氧化物粒子是将金属氧化物粒子的表面用式(1)表示的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物进行处理而得到的,

所述金属氧化物粒子为复合氧化物,所述复合氧化物为二氧化钛二氧化硅或二氧化钛二氧化硅氧化锡,含有以TiO₂计为50质量%以上的二氧化钛,

在所述金属氧化物粒子表面上,相对于100质量份所述金属氧化物粒子而言,设置有以R¹_n-SiO_{(4-n)/2}计为0.1~60质量份的所述有机硅化合物,其中,R¹为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团,R¹彼此可以相同或不同,n为1~3的整数,

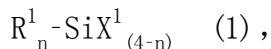
相对于100质量份所述金属氧化物粒子而言,设置于所述金属氧化物粒子表面上的所述有机硅化合物和除此以外存在于所述抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶中的所述有机硅化合物的总含量以R¹_n-SiO_{(4-n)/2}计为0.1~100质量份,

在所述金属氧化物粒子与所述含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物之间,所述经表面处理的金属氧化物粒子具有二氧化硅复合氧化物的层,所述二氧化硅复合氧化物选自二氧化硅氧化锆、二氧化硅氧化铝及二氧化硅二氧化钛,

所述二氧化硅复合氧化物的层的组成以式(2)的摩尔比表示时为33.3/66.7~99.5/0.5,

在所述二氧化硅复合氧化物的层与所述含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物之间,还具有二氧化硅层,

所述抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶中,钠以Na₂O浓度计为25ppm以下,钾以K₂O浓度计小于0.5质量%,氨以NH₃浓度计小于1000ppm,



其中,R¹为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团,R¹彼此可以相同或不同,n为1~3的整数,X¹为烷氧基,



其中,MO_x为选自ZrO₂、Al₂O₃、TiO₂中的任一种。

2. 如权利要求1所述的抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶,其特征在于,所述金属氧化物粒子还包含铁和铈中的至少1种。

3. 如权利要求1所述的抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶,其特征在于,其含有以固态成分计为5~70质量%的所述经表面处理的金属氧化物粒子,且所述经表面处理的金属氧化物粒子的平均粒径为5~500nm。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶,其特征在于,所述分散介质含有至少1种SP值为10以上且沸点高于100℃的有机溶剂,在所述分散介质中含有30~95质量%的所述有机溶剂。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶,其特征在于,所述抗蚀剂材料用表面处理金属氧化物溶胶中,钠以Na₂O浓度计小于20ppm,钾以K₂O浓度计小于0.5质量%,氨以NH₃浓度计小于1000ppm。

表面处理金属氧化物溶胶

技术领域

[0001] 本发明涉及表面处理金属氧化物溶胶。详细而言，本发明涉及用于形成高折射率且高硬度的被膜的表面处理金属氧化物溶胶，其包含经表面处理的金属氧化物粒子和分散介质，所述经表面处理的金属氧化物粒子是在金属氧化物粒子的表面设置含有(甲基)丙烯酸系基团((meth)acryl group)的有机硅化合物而得到的。

背景技术

[0002] 近年来，在用于制造半导体元件、印刷基板、印刷版、液晶显示器面板、等离子显示器面板等的光刻法中，通过在基板上涂布感光性的物质、在图案上方曝光并使其显影而进行加工的技术正在普及。该光刻法中使用的感光性材料(抗蚀剂材料)是使例如高折射率膜等功能膜以图案状形成于基板表面的材料。因此，要求高敏感度、高残膜率、高分辨率、高透明性及高膜硬度。该感光性材料(抗蚀剂材料)由树脂粘合剂成分和产酸剂、交联剂、溶剂这样的成分构成。

[0003] 迄今为止，作为提高被膜的折射率、硬度的手段，将二氧化钛粒子这样的高折射率的粒子成分用于涂布液的手段是已知的。例如，在日本特开平5-173319号公报(专利文献1)中，出于提高用于抗蚀剂材料时的抗蚀刻性的目的而公开了下述光致抗蚀剂用组合物，其中，在Novolacs树脂等感光性树脂中含有0.05～20重量%的平均粒径为0.002～0.2μm的金属氧化物或氧基金属氧化物(oxy metal oxide)的微粉。另外，日本特开2009-020520号公报(专利文献2)中记载了介电性低、粘合力、耐热性等优异的感光性树脂组合物，公开了用有机硅烷进行表面处理而得到的胶体状纳米粒子无机物的应用。此外，日本特开2014-152226号公报(专利文献3)中公开了能够在树脂、有机溶剂等疏水性介质中容易地分散、用于形成透明性高、硬度高、耐擦伤性、与基材的密合性、耐气候性优异的涂膜的无机复合氧化物粒子，所述无机复合氧化物粒子的表面利用有机硅化合物或其部分水解物进行了处理。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开平5-173319号公报

[0007] 专利文献2：日本特开2009-020520号公报

[0008] 专利文献3：日本特开2014-152226号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 将专利文献1中记载的二氧化钛粒子用于抗蚀剂材料时，虽然可期待高折射率和高膜硬度，但在抗蚀剂材料树脂中的分散性不充分。因此，在形成抗蚀剂膜时粒子凝集，存在透明性降低、或耐擦伤性降低的问题。另外，专利文献2及3中，虽然通过对粒子进行表面处理，其在抗蚀剂膜中的分散性较之专利文献1而言提高，但粒子与抗蚀剂材料树脂的结合

不充分,存在形成抗蚀剂膜时的敏感度、残膜率变得不良,膜的分辨率也变得不良的问题。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为了实现上述的课题、和上述的对于抗蚀剂材料的要求,本发明提供可用作抗蚀剂材料的成分的经表面处理的金属氧化物粒子。具体而言,提供包含经表面处理的金属氧化物粒子和分散介质的表面处理金属氧化物溶胶,所述经表面处理的金属氧化物粒子是在含有以 TiO_2 计为50质量%以上的二氧化钛的金属氧化物粒子的表面设置以 $R_n^1-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R^1 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R^1 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整数。)计为0.1~60质量份的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物而得到的。

[0013] 发明的效果

[0014] 本发明的表面处理金属氧化物溶胶在用于抗蚀剂材料的情况下,能够实现兼具高折射率和高透光性、低雾度及珠粒(bead)小、高敏感度、高残膜率、高分辨率、高耐擦伤性及高耐气候性的抗蚀剂膜。

具体实施方式

[0015] 本发明的表面处理金属氧化物溶胶包含经表面处理的金属氧化物粒子和分散介质,所述经表面处理的金属氧化物粒子在金属氧化物粒子的表面设置有含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物。该金属氧化物粒子是含有以 TiO_2 计为50质量%以上的二氧化钛的粒子。在经表面处理的金属氧化物粒子中,相对于100质量份该金属氧化物粒子而言,设置有以 $R_n^1-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R^1 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R^1 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整数。)计为0.1~60质量份的式(1)表示的上述有机硅化合物。

[0016] $R_n^1-SiX_{(4-n)}^1$ (1)

[0017] (其中, R^1 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R^1 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整数。 X^1 为烷氧基。)

[0018] 以下,对这样的构成的表面处理金属氧化物溶胶进行详细说明。

[0019] [金属氧化物粒子]

[0020] 为了使经表面处理的金属氧化物粒子为高折射率,优选金属氧化物粒子含有以 TiO_2 计为50质量%以上的二氧化钛,以使得金属氧化物粒子自身的折射率成为2.0以上。具体而言,优选为二氧化钛、或含有钛和其他金属的复合氧化物。这些成分可单独使用,也可混合使用。作为金属,可例示硅、锡、铁、铈。这些金属的种类可以是1种,也可以是多种。

[0021] 另外,已知二氧化钛通常由于具有光催化能力而具有光活化性,从而将共存于膜中的有机物等分解。因此,若光活化性过强,则膜的耐气候性降低。因此,优选使用二氧化钛与折射率较低的二氧化硅及/或氧化锡形成的复合氧化物来调节光活化性。具体而言,作为优选的例子,可例示二氧化钛二氧化硅(TiO_2/SiO_2)、二氧化钛二氧化硅氧化锡($TiO_2/SiO_2/SnO_2$)的复合氧化物粒子。作为二氧化钛的形态,可以是金红石型、锐钛矿型中的任一者,也可以是它们的混合物。尤其是作为抗蚀剂材料,为了使折射率大于1.6,复合氧化物粒子中优选含有以 TiO_2 计为50质量%以上的二氧化钛。

[0022] TiO_2/SiO_2 的情况下,优选含有75质量%以上的 TiO_2 、25质量%以下的 SiO_2 。此处,

若 TiO_2/SiO_2 的比例小于75/25,则折射率有可能降低。更优选的是, TiO_2 为80~90质量%, SiO_2 为10~20质量%。

[0023] $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 的情况下,优选 TiO_2 为50~95质量%、 SiO_2 为3~25质量%、 SnO_2 为2~47质量%。此处,若 $TiO_2/(SiO_2+SnO_2)$ 的比例小于50/50,则折射率有可能降低。相反地,若 $TiO_2/(SiO_2+SnO_2)$ 的比例大于95/5,则难以呈现与单独含有二氧化钛的粒子之间的差异,结果,存在光活化性、耐气候性成为问题的情况。更优选的是, TiO_2 为70~90质量%、 SiO_2 为10~20质量%、 SnO_2 为2~30质量%,且以 $TiO_2/(SiO_2+SnO_2)$ 计为70/30~90/10。

[0024] 另外,为了调节抗蚀剂材料的光活化性,也可在 TiO_2/SiO_2 、 $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 这样的复合氧化物粒子中添加铁、二氧化铈(ceria)等第三成分。

[0025] 铁或二氧化铈的掺杂处理从抑制光活化性的观点考虑是优选的。关于掺杂量,相对于100质量份对象粒子而言,优选以 Fe_2O_3 或 CeO_2 计小于10质量份。若铁或二氧化铈的掺杂量以 Fe_2O_3 或 CeO_2 计为10质量份以上,则存在涂布膜的外观发生着色的情况。掺杂量更优选小于5质量份,进一步优选小于3质量份。

[0026] [经表面处理的金属氧化物粒子]

[0027] <含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的层>

[0028] 对于经表面处理的金属氧化物粒子而言,在金属氧化物粒子的表面,作为表面处理剂,被覆有式(1)表示的有机硅化合物。

[0029] $R_1^n-SiX_1^{(4-n)}$ (1)

[0030] (其中, R_1^n 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R_1^n 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整数。 X_1^1 为烷氧基。)

[0031] 相对于100质量份金属氧化物粒子而言,设置有以 $R_1^n-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R_1^n 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一种的基团, R_1^n 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整数。)计为0.1~60质量份的上述含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物。通过在金属氧化物粒子表面设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物,从而经表面处理的金属氧化物粒子与抗蚀剂材料中的树脂的分散性、结合性提高。此处,若有机硅化合物的量少于0.1质量份,则与树脂的相容性不足,发生粒子的凝集,存在雾度上升、全光线透过率降低的情况。另外,还存在曝光、显影时的敏感度、残膜率不足的情况。相反地,从粒子的表面积方面考虑,难以被覆多于60质量份的有机硅化合物。有机硅化合物的量优选为1~50质量份,更优选为3~30质量份。

[0032] 该有机硅化合物还可以以未进行表面处理的未反应物的形式而游离地存在于溶胶中。相对于100质量份金属氧化物粒子而言,其含量以 $R_1^n-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R_1^n 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R_1^n 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整数。)计为99.9质量份以下。游离的有机硅化合物为0质量份时,表面处理金属氧化物溶胶中的有机硅化合物仅为设置于金属氧化物表面上的有机硅化合物。另外,即使以多于99.9质量份的量存在,也无法期待分散性的提高,膜的折射率也降低。即,关于表面处理金属氧化物溶胶中的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的量,相对于100质量份金属氧化物粒子而言,设置于金属氧化物粒子表面上的所述有机硅化合物、和除此以外在溶胶中游离地存在的所述有机硅化合物的总量优选以 $R_1^n-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R_1^n 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R_1^n 彼此可以相同或不同。 n 为1~3的整

数。)计为0.1~100质量份。此处,若有机硅化合物的量少于0.1质量份,则无法获得表面处理的效果。相反地,若有机硅化合物的量多于100质量份,则存在膜的折射率降低的情况。有机硅化合物的量更优选为1~70质量份,进一步优选为5~40质量份。

[0033] 作为有机硅化合物,只要是式(1)表示的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物则没有特别指定,其中,可举出3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。其中,特别优选3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0034] 上述有机硅化合物可以以单体的状态使用,也可以是选自上述有机硅化合物中的1种的聚合物或多种的聚合物、或者它们的混合物。

[0035] 在经表面处理的金属氧化物粒子中,可以在金属氧化物粒子与该粒子表面的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物之间进一步设置二氧化硅复合氧化物的层和单独含有二氧化硅的层中的至少一者,所述二氧化硅复合氧化物选自二氧化硅氧化锆、二氧化硅氧化铝、二氧化硅二氧化钛、二氧化硅氧化锡。

[0036] 通过设置这些层,从而与在金属氧化物粒子的表面仅被覆有含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的经表面处理的金属氧化物粒子相比,对折射率、敏感度、分辨率、光活化性的调节变得容易。

[0037] <二氧化硅复合氧化物层>

[0038] 此处,对于二氧化硅复合氧化物的层而言,以 $\text{SiO}_2/\text{M}_0\text{x}$ (其中, M_0x 为选自 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 中的任一种)的摩尔比计优选为33.3/66.7~99.5/0.5。通过设置该层,主要能够调节金属氧化物粒子的光活化性及折射率。此处,若 $\text{SiO}_2/\text{M}_0\text{x}$ 摩尔比小于33.3/66.7,则难以得到均匀的被覆层,存在金属氧化物粒子发生凝集的情况。相反地,若 $\text{SiO}_2/\text{M}_0\text{x}$ 摩尔比大于99.5/0.5,则与二氧化硅层的区分变得困难,从而丧失了与二氧化硅层相区别地进行设置的必要性。摩尔比更优选为50.0/50.0~95.2/4.8,进一步优选为50.0/50.0~76.9/23.1。

[0039] 另外,相对于100质量份金属氧化物粒子而言,二氧化硅复合氧化物的量以 $(\text{SiO}_2 + \text{M}_0\text{x})$ 计为1~180质量份。若二氧化硅复合氧化物的量少于1质量份,则有时耐气候性不充分。相反地,若二氧化硅复合氧化物的量多于180质量份,则有时无法得到期望的折射率。优选的量为2~30质量份,更优选为3~10质量份。

[0040] <二氧化硅层>

[0041] 关于二氧化硅层,相对于100质量份金属氧化物粒子而言,二氧化硅的量以 SiO_2 计为0.1~100质量份。通过设置二氧化硅层,主要能够实现对金属氧化物粒子的光活化性调节和粒子的分散性提高。此处,若二氧化硅的量少于0.1质量份,则存在利用光活化性调节而得到的耐气候性不充分、或之后难以使含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物被覆金属氧化物的情况。相反地,若二氧化硅的量多于100质量份,则有时无法得到期望的折射率。优选的量为0.5~30质量份,更优选为1~10质量份。

[0042] 该单独含有二氧化硅的层可利用水玻璃等碱金属硅酸盐水溶液、硅酸液等无机硅化合物来设置,也可利用四乙氧基硅烷(TEOS)、四甲氧基硅烷(TMOS)等有机硅化合物来设置。

[0043] 在经表面处理的金属氧化物粒子中,对于上述在金属氧化物粒子与该粒子表面的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物之间的层而言,进一步优选以距离金属氧化物粒子由近到远的顺序依次设置二氧化硅复合氧化物的层、接着设置单独含有二氧化硅的层、并在最外表面设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的层。这是因为,通过将3层依次组合,能够阶段性地调节折射率、敏感度、分辨率及光活化性,以及,特别是通过使作为第2层的二氧化硅层的表面产生OH基,容易对其赋予(甲基)丙烯酸系基团,从而能够提高与抗蚀剂材料的分散性、结合性。

[0044] 《平均粒径》

[0045] 经表面处理的金属氧化物粒子的平均粒径优选为5~500nm。若平均粒径小于5nm,则制造该尺寸的粒子本身即是困难的,若大于500nm,则虽然还取决于其含量,但难以得到抗蚀剂材料的透明性。平均粒径更优选为5~200nm,进一步优选为10~25nm。

[0046] 《折射率》

[0047] 为了使作为抗蚀剂材料的折射率大于1.6,经表面处理的金属氧化物粒子的折射率优选为1.7以上。

[0048] [分散介质]

[0049] 表面处理金属氧化物溶胶的分散介质可使用现有已知的有机溶剂。尤其是在抗蚀剂材料用途中,作为该分散介质,还考虑到作为抗蚀剂材料的操作性,而使用在分散介质中含有至少1种溶解度参数(Solubility Parameter:SP值)为10以上、且在大气压下沸点高于100℃的有机溶剂的分散介质。分散介质中优选含有30~95质量%的该有机溶剂。此处,若SP值小于10,则经表面处理的金属氧化物粒子的分散性降低。另外,若为沸点为100℃以下的有机溶剂,则涂布时的干燥快,在被匀涂之前即成膜,因此有可能在涂膜上产生珠粒。此外,若分散介质中的有机溶剂的量少于30质量%,则经表面处理的金属氧化物粒子的分散性降低。相反地,若有机溶剂的量多于95质量%,则难以得到期望的膜厚。更优选的量为40~90质量%,进一步优选为50~80质量%。

[0050] 作为SP值为10以上且沸点高于100℃的有机溶剂,可举出丙二醇单甲基醚(PGM)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单正丁基醚、乙酰丙酮、乙二醇、二苯基醚、丙三醇、甲酰胺、苯甲醇、N-甲基吡咯烷酮、甘油、环己酮、二乙二醇单乙基醚、乙二醇单苯基醚、γ-丁内酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、二甲基亚砜、4-羟基-4-甲基-2-戊酮(DAA)、1-丁醇、2-丁醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,4-二氧杂环己烷等。其中,特别优选丙二醇单甲基醚(PGM)。

[0051] 上述的分散介质中,为了进一步提高分散性,可含有至少1种SP值为13以上、且在大气压下沸点为100℃以下的溶剂。该溶剂在分散介质中的含量优选小于20质量%。通过含有该溶剂,从而形成溶剂合物,溶胶的稳定性提高。若含有20质量%以上的该溶剂,则存在产生涂膜的珠粒、或硬度变得不充分的情况。更优选的量为1~15质量%,进一步优选为3~12质量%。

[0052] 作为SP值为13以上且沸点为100℃以下的溶剂,可举出低级醇和水。其中,特别优选甲醇和乙醇。

[0053] <杂质成分>

[0054] 表面处理金属氧化物溶胶中,作为杂质成分,有时含有钠、钾、氨。若存在较多的上

述中的任一种，则溶胶的稳定性会降低。另外，作为抗蚀剂材料的加工性也恶化，变得难以通过曝光及显影而形成图案状。因此，优选的是，钠以 Na_2O 浓度计为25ppm以下、更优选小于20ppm，钾以 K_2O 浓度计小于0.5质量%，氨以 NH_3 浓度计小于1000ppm。

[0055] 《表面处理金属氧化物溶胶的浓度》

[0056] 表面处理金属氧化物溶胶的固态成分浓度优选为5~70质量%。若固态成分浓度低于5质量%，则有时无法得到期望的折射率、膜硬度。若固态成分浓度高于70质量%，则难以得到抗蚀剂材料的透明性。更优选的量为10~60质量%，进一步优选为20~40质量%。

[0057] [表面处理金属氧化物溶胶的制造方法]

[0058] <第一工序>

[0059] 第一工序是制造金属氧化物粒子的工序。以下，对其制造方法进行说明。

[0060] <金属氧化物溶胶的制造方法>

[0061] 《钛酸水溶液的制造》

[0062] 利用现有已知的方法制备含水钛酸的凝胶或溶胶。含水钛酸凝胶是例如通过向氯化钛、硫酸钛等的水溶液中添加碱进行中和而得到的。另外，含水钛酸溶胶是通过使氯化钛、硫酸钛等的水溶液从离子交换树脂中通过从而除去阴离子而得到的。此处所谓含水钛酸，是指氧化钛水合物或钛的氢氧化物。

[0063] 接下来，向得到的含水钛酸凝胶或含水钛酸溶胶或者它们的混合物中添加过氧化氢，将含水钛酸溶解，制备均匀的水溶液。此时，优选进行加热或搅拌。此时，若含水钛酸的浓度变得过高，则含水钛酸的溶解需要较长时间，进而产生未溶解状态的凝胶的沉淀、或得到的水溶液的粘度升高，故而不优选。因此，期望以 TiO_2 浓度计为约10质量%以下，优选为约5质量%以下。对于需要添加的过氧化氢的量而言，若以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 质量比计为1以上，则能够将含水钛酸完全地溶解。若 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 之比小于1，则含水钛酸不能完全地溶解，未反应的凝胶或溶胶残留，故而不优选。另外， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 之比越大，则含水钛酸的溶解速度越大，反应在短时间内结束，但若过量地使用过氧化氢，则会导致未反应的过氧化氢在体系内大量地残留，对后续工序造成不良影响，故而不优选。因此，优选地，以使 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 之比为1~6、优选为2~6左右的量使用过氧化氢。若以这样的量使用过氧化氢，则含水钛酸在0.5~20小时左右内完全地溶解。此时的反应温度为50℃以上，优选为70℃以上。

[0064] 《二氧化钛(TiO_2)水分散液的制造》

[0065] 接下来，将如上述那样得到的溶解有含水钛酸的水溶液(钛酸水溶液)加热至60℃以上、优选为80℃以上，将钛酸水解。由此，得到 TiO_2 粒子的水分散液。

[0066] 《二氧化钛二氧化硅($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)水分散液的制造》

[0067] 在上述的钛酸水溶液中混合规定量的硅化合物，加热至60℃以上、优选为80℃以上，将钛酸水解。由此，得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 粒子的水分散液。

[0068] 此处，作为硅化合物，可使用将碱金属硅酸盐水溶液用阳离子交换树脂进行脱碱而得到的硅酸液、将碱金属硅酸盐用酸中和而得到的二氧化硅溶胶、或者硅酸乙酯等烷氧化物(alkoxide)或其水解产物等硅化合物的溶液或分散液。另外，也可使用市售的二氧化硅溶胶。在这些情况下，二氧化硅的平均粒径优选为500nm以下。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的比例为75/25以上。另外， $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的比例优选为80/20以上。

[0069] 作为向钛酸水溶液中添加硅化合物的溶液或分散液的方法，可使用一边加热钛酸

水溶液一边缓缓添加硅化合物的溶液或分散液的方法、和将二氧化钛溶胶前体与硅化合物的溶液或分散液一并混合后进行加热的方法中的任一种方法,应当根据二氧化钛浓度、硅化合物的溶液或分散液中的二氧化硅浓度进行选择。在二氧化钛浓度小于1质量%、比较稀薄的情况下,将二者一并混合的方法也没有任何问题,但在二氧化钛浓度为1质量%以上、比较浓的情况下,存在二氧化硅使二氧化钛凝集的情况,并且,若二氧化硅浓度高则会发生二氧化硅自身的凝集、聚合,因此,优选缓缓地进行添加。

[0070] 对于添加或混合时的温度而言,通常,为了促进硅化合物与二氧化钛的反应,优选加热至约60℃以上。但是,使用硅酸乙酯等烷氧化物时,它们的水解速度快,在混合液中容易生成二氧化硅的胶体粒子,因此采用下述方法:于约40℃以下这样的较低温度缓缓添加烷氧化物,添加结束后,升温至约60℃以上的温度,使反应完成。从钛酸水溶液及生成的二氧化钛溶胶的稳定性的观点考虑,添加硅化合物时的混合液的pH优选为中性至碱性,通常在约6~10的范围内进行。将 TiO_2/SiO_2 水分散液浓缩的情况下,可使用蒸发法、超滤法等已知的方法。

[0071] 《二氧化钛二氧化硅氧化锡($TiO_2/SiO_2/SnO_2$)水分散液的制造》

[0072] 在上述的钛酸水溶液中混合规定量的硅化合物或锡化合物,加热至60℃以上、优选为80℃以上,将钛酸水解。由此,得到 $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 粒子的水分散液。

[0073] 此处,作为硅化合物,可使用与在上述的 TiO_2/SiO_2 的制造中使用的硅化合物相同的硅化合物。

[0074] 作为向钛酸水溶液中添加的锡化合物,可使用氯化锡、硫酸锡、二氯氧化锡等锡化合物的水溶液或分散液。作为向钛酸水溶液中添加这样的锡化合物的方法,可与上述的 TiO_2/SiO_2 的硅化合物同样地进行添加。对于添加的顺序而言,可先添加任一者,也可同时添加。对于 $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 的比例而言, TiO_2 为70~90质量%、 SiO_2 为10~20质量%、 SnO_2 为2~30质量%、且 $TiO_2/(SiO_2+SnO_2)$ 的比例为50/50~95/5的范围。其他的制造条件与上述的 TiO_2/SiO_2 同样。优选的是, TiO_2 为70~90质量%、 SiO_2 为10~20质量%、 SnO_2 为2~30质量%、且 $TiO_2/(SiO_2+SnO_2)$ 的比例为70/30~90/10的范围。

[0075] 《掺杂铁或二氧化铈的处理》

[0076] 向 TiO_2/SiO_2 或 $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 中掺杂铁或二氧化铈的处理可通过下述方式实现,所述方式为:在上述的钛酸水溶液的制造中制备铁或铈的氯化物、和钛盐的水溶液,并向该水溶液中添加碱进行中和。之后的制造方法与钛酸水溶液的制造方法、及 TiO_2/SiO_2 的制造方法或 $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 的制造方法同样地进行。相对于100质量份作为对象的 TiO_2/SiO_2 或 $TiO_2/SiO_2/SnO_2$ 而言,掺杂量以 Fe_2O_3 或 CeO_2 计小于10质量份。掺杂量优选小于5质量份,更优选小于3质量份。

[0077] 《有机溶剂置换》

[0078] 在后述的“第二工序”之前,将作为对象的金属氧化物粒子的水分散液置换为现有已知的有机溶剂。该有机溶剂可使用醇类、酯类、二醇类、醚类。具体而言,作为醇类,有甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇等。作为酯类,有乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丙酯等。作为二醇类,有乙二醇、己二醇等。作为醚类,有乙醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇异丙基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚等。这些有机溶剂可单独使用,也可混合使用2种以上。其中,特别优选作为低级醇的甲醇、乙醇。

[0079] 溶剂置换可通过使用超滤装置等的现有已知的方法来实施。优选的是,经溶剂置换后的分散介质中的水的含量至多也小于20质量%。

[0080] <第二工序>

[0081] 第二工序为下述工序:利用式(1)表示的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物对金属氧化物粒子的表面进行处理,从而在金属氧化物粒子的表面设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的层。以下,对其制造方法进行说明。

[0082] <含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的层的制造>

[0083] 向该金属氧化物粒子的有机溶剂分散液中添加式(1)表示的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物。添加的方法没有特别限制,优选一边进行搅拌一边添加,以使得二者被充分地混合。另外,为了促进反应,也可加热至40~60℃左右。

[0084] 关于该含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的添加量,仅添加下述量:针对金属氧化物粒子的表面设置相对于100质量份金属氧化物粒子而言、以 $R_1^n-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R_1 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一者的基团, R_1 彼此可以相同或不同。n为1~3的整数。)计为0.1~60质量份,并且,相对于100质量份金属氧化物粒子而言,设置于该金属氧化物粒子表面上的所述有机硅化合物、和除此以外在溶胶中游离地存在的所述有机硅化合物的总量以 $R_1^n-SiO_{(4-n)/2}$ (其中, R_1 为含有选自甲基丙烯酸系基团及丙烯酸系基团中的至少一种的基团, R_1 彼此可以相同或不同。n为1~3的整数。)计为0.1~100质量份。有机硅化合物的量优选为1~70质量份,更优选为5~40质量份。

[0085] <溶剂置换>

[0086] 接下来,使用现有已知的方法,将溶剂置换为SP值为10以上且沸点高于100℃的有机溶剂。使分散介质中含有30~95质量%的该有机溶剂。

[0087] 由此,得到本发明的表面处理金属氧化物溶胶。

[0088] 为了进一步提高分散性,上述的表面处理金属氧化物溶胶中可含有小于20质量%的低级醇及水。其中,优选的是,钠以 Na_2O 浓度计为25ppm以下、更优选小于20ppm,钾以 K_2O 浓度计小于0.5质量%,氨以 NH_3 浓度计小于1000ppm。

[0089] <第三工序>

[0090] 第三工序是在金属氧化物粒子的表面设置选自二氧化硅氧化锆、二氧化硅氧化铝、二氧化硅二氧化钛、二氧化硅氧化锡中的二氧化硅复合氧化物的层的工序。以下,对其制造方法进行说明。

[0091] <二氧化硅复合氧化物的层的制造>

[0092] 为了在作为对象的金属氧化物粒子上设置二氧化硅复合氧化物的层,作为原料,使用硅化合物、和选自锆化合物、铝化合物、钛化合物、锡化合物中的化合物。

[0093] 此处,作为硅化合物,可使用将碱金属硅酸盐水溶液用阳离子交换树脂进行脱碱而得到的硅酸液、将碱金属硅酸盐用酸中和而得到的二氧化硅溶胶、或者硅酸乙酯等烷氧化物或其水解物等硅化合物的溶液或分散液。另外,也可使用市售的二氧化硅溶胶。

[0094] 对于硅化合物以外的金属化合物而言,可使用氯化物、硫酸化合物、碳酸铵化合物、氯氧化物等的水溶液、分散液、及金属醇盐等。向其中添加碱进行中和、或向水解产物中添加过氧化氢,得到选自锆、铝、钛及锡中的金属酸水溶液。

[0095] 接下来,向作为对象的金属氧化物粒子的分散液中添加硅化合物的溶液或分散液

和上述的金属酸水溶液。添加的方法没有特别限制,优选一边进行搅拌一边添加,以使得二者被充分地混合。另外,为了促进反应,也可进行加热。对于硅化合物和除硅化合物以外的金属化合物而言,各自以 $\text{SiO}_2/\text{M0}_x$ (其中, M0_x 为选自 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 中的任一种)的摩尔比计为33.3/66.7~99.5/0.5。摩尔比优选为50.0/50.0~95.2/4.8,更优选为50.0/50.0~76.9/23.1。相对于100质量份金属氧化物粒子而言,其含量以 $(\text{SiO}_2+\text{M0}_x)$ 计为1~180质量份。优选的量为2~30质量份,更优选为3~10质量份。

[0096] <第四工序>

[0097] 第四工序是在金属氧化物粒子的表面设置二氧化硅层的工序。以下,对其制造方法进行说明。

[0098] <二氧化硅层的制造>

[0099] 为了在作为对象的金属氧化物粒子上设置二氧化硅层,作为原料,可使用将碱金属硅酸盐水溶液用阳离子交换树脂进行脱碱而得到的硅酸液、将碱金属硅酸盐用酸中和而得到的二氧化硅溶胶、或者硅酸乙酯等烷氧化物或其水解物等硅化合物的溶液或分散液。另外,也可使用市售的二氧化硅溶胶。

[0100] 向作为对象的金属氧化物粒子的分散液中添加硅化合物的溶液或分散液。添加的方法没有特别限制,优选一边进行搅拌一边添加,以使得二者被充分地混合。另外,为了促进反应,可进行加热。相对于100质量份金属氧化物粒子而言,硅化合物以 SiO_2 计为0.1~100质量份。优选的量为0.5~30质量份,更优选为1~10质量份。

[0101] 《工序的顺序》

[0102] 构成本发明的经表面处理的金属氧化物粒子在其表面设置有式(1)表示的含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物。只要能够实现该构成,则工序的顺序没有特别限制。但是,考虑到制造方面的生产率、品质稳定性,优选在通过上述第一~第四工序实施的方法中,最后实施在金属氧化物粒子的表面设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物的层的“第二工序”。另外,优选在通过上述第一~第四工序实施的方法中,最先进行制造金属氧化物粒子的“第一工序”。

[0103] 作为制造经表面处理的金属氧化物粒子的工序的顺序,可例示:

[0104] 制造金属氧化物粒子(第一工序),继而在该金属氧化物粒子的表面设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物(第二工序)的情况;

[0105] 制造金属氧化物粒子(第一工序),继而在该金属氧化物粒子的表面设置选自二氧化硅氧化锆、二氧化硅氧化铝、二氧化硅二氧化钛、二氧化硅氧化锡中的二氧化硅复合氧化物的层(第三工序),然后设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物(第二工序)的情况;

[0106] 制造金属氧化物粒子(第一工序),继而在该金属氧化物粒子的表面设置二氧化硅层(第四工序),然后设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物(第二工序)的情况;

[0107] 制造金属氧化物粒子(第一工序),继而在该金属氧化物粒子的表面设置选自二氧化硅氧化锆、二氧化硅氧化铝、二氧化硅二氧化钛、二氧化硅氧化锡中的二氧化硅复合氧化物的层(第三工序),进而设置二氧化硅层(第四工序),然后设置含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物(第二工序)的情况。

[0108] 《脱碱工序》

[0109] 上述的第一～第四工序中,为了使反应进行,优选根据需要进行脱碱处理。脱碱处理可利用使用离子交换树脂、超滤装置等的现有已知的方法。脱碱工序以合适的方式实施,以使得第二工序中得到的本发明的表面处理氧化物溶胶中的钠以Na₂O浓度计为25ppm以下、更优选小于20ppm,钾以K₂O浓度计小于0.5质量%,氨以NH₃浓度计小于1000ppm。

[0110] 实施例

[0111] 以下,对实施例进行具体说明。本发明不限于这些实施例。

[0112] [实施例1]

[0113] <二氧化钛系粒子的制造(通过第一工序制造)>

[0114] 将450g含有以TiO₂换算计为2质量%的四氯化钛的四氯化钛水溶液与176g 15质量%的氨水混合,制备pH为8.6的白色浆料液。接下来,将该浆料过滤后,用纯水洗涤,得到180g固态成分含量为5质量%的含水钛酸滤饼。

[0115] 接下来,向180g该滤饼中添加205.6g的35质量%的过氧化氢水溶液和514.4g纯水后,于80℃的温度加热1小时,得到900g含有以TiO₂换算计为2质量%的过氧化钛酸的过氧化钛酸水溶液。该过氧化钛酸水溶液为透明的黄褐色且pH为8.1。

[0116] 接下来,在450g该过氧化钛酸水溶液中混合8.2g含有15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和589g纯水,在高压釜中于165℃进行水热处理18小时。

[0117] 接下来,将得到的水溶液冷却至室温后,使用超滤膜装置进行浓缩,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(1-A)水分散液。

[0118] 二氧化钛系微粒(1-A)的粒子的折射率为2.3。

[0119] <二氧化硅复合氧化物层的制造(通过第三工序制造)>

[0120] 在搅拌下向263g含有以ZrO₂换算计为2质量%的氯氧化锆的氯氧化锆水溶液中缓缓添加15质量%的氨水,得到含有锆的水合物的pH为8.5的浆料液。接下来,将该浆料过滤后,用纯水洗涤,得到52.6g含有以ZrO₂换算计为10质量%的锆成分的滤饼。

[0121] 接下来,向20g该滤饼中添加180g纯水,进而添加12g的10质量%的氢氧化钾水溶液调节成碱性后,添加40g的35质量%的过氧化氢水溶液,加热至50℃而将滤饼溶解。进而添加148g纯水,得到400g含有以ZrO₂计为0.5质量%的过氧化锆酸的过氧化锆酸水溶液。

[0122] 另一方面,在以SiO₂计为2质量%的水玻璃中缓缓添加阳离子交换树脂(三菱树脂(株)制),在进行脱碱后分离离子交换树脂,得到以SiO₂计为2质量%的硅酸水溶液。

[0123] 接下来,向80g以TiO₂计为10质量%的二氧化钛系粒子(1-A)水分散液中添加320g纯水,加热至90℃。向其中缓缓添加26.7g上述过氧化锆酸水溶液和21.2g硅酸水溶液。添加结束后在维持为90℃的状态下搅拌1小时,然后将该混合液在高压釜中于165℃进行水热处理18小时。

[0124] 接下来,将该混合液冷却至室温后,用超滤膜装置进行浓缩,得到128g设置有二氧化硅氧化锆的复合氧化物层的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(1-B)水分散液。

[0125] <二氧化硅层的制造(通过第四工序制造)>

[0126] 向117g二氧化钛系粒子(1-B)水分散液中缓缓添加阳离子交换树脂(三菱树脂(株)制),在进行脱碱后分离离子交换树脂。向该溶液中缓缓添加126.0g溶解有8.96g四乙

氧基硅烷(多摩化学(株)制, SiO_2 成分为 28.8 质量%) 的甲醇溶液, 于 50℃ 加热并搅拌 1 小时, 得到二氧化钛系粒子(1-C) 的水/甲醇分散液。

[0127] 将得到的二氧化钛系粒子(1-C) 的水/甲醇分散液冷却至室温, 使用超滤膜将分散介质置换为甲醇。然后进行浓缩, 得到 40g 设置有二氧化硅层的固态成分浓度为 30 质量% 的二氧化钛系粒子(1-C) 甲醇分散液。

[0128] 以上述方式得到的二氧化钛系粒子(1-C) 甲醇分散液中含有的水分量为 0.3 质量%。

[0129] <表面处理金属氧化物溶胶的制造: 利用含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物实施的表面处理(通过第二工序制造)>

[0130] 向 40g 二氧化钛系粒子(1-C) 甲醇分散液中缓缓添加 1.47g 的 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名: KBM-503, 信越化学工业(株)制) 后, 于 50℃ 加热搅拌 19 小时。

[0131] 冷却至室温后, 使用超滤膜将分散介质置换为丙二醇单甲基醚(PGME), 得到 40g 固态成分浓度为 30 质量% 的表面处理金属氧化物溶胶(1-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表 1。

[0132] 《平均粒径的测定》

[0133] 平均粒径是通过拍摄电子显微镜照片, 针对任选的 100 个粒子测定粒径, 计算其平均值而得到的。

[0134] 《粒子的折射率的测定方法》

[0135] 1) 取分散液至蒸发器中, 使分散介质蒸发。

[0136] 2) 将其于 120℃ 干燥, 制成粉末。

[0137] 3) 在玻璃板上滴加 2、3 滴折射率为已知的折射率标准液, 在其中混合上述粉末。

[0138] 4) 使用各种折射率标准液实施上述 3) 的操作, 将混合液变成透明时的折射率标准液的折射率作为粒子的折射率。

[0139] <透明被膜形成用涂料(1) 的制造>

[0140] 将 84.1g 丙二醇单甲基醚、1.2g 乙氧化双酚 A 二丙烯酸酯(新中村化学(株)制: NK 酯 ABE-300)、和 0.6g 乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯(新中村化学(株)制: NK 酯 ATM-4E) 混合并添加, 充分混合。接下来, 添加 0.05g 的 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(BASF(株)制: IRGACURE651) 和 0.04g 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(BASF(株)制: IRGACURE819), 充分混合, 制备透明被膜用粘合剂。

[0141] 接下来, 在上述的透明被膜用粘合剂中混合 14.0g 表面处理金属氧化物溶胶(1-D), 制备固态成分浓度为 6 质量% 的透明被膜形成用涂料(1)。

[0142] <具有透明被膜的基材(1-FA) 的制造>

[0143] 使用棒涂法(棒#10), 在易粘合 PET 膜(东洋纺制: Cosmoshine A-4300, 厚度为 188 μm , 全光线透过率为 92.0%, 雾度为 0.7%) 上涂布透明被膜形成用涂料(1), 于 80℃ 干燥 1 分钟后, 使用高压汞灯(日本电池制: UV 照射装置 CS30L21-3) 以 120mJ/cm² 照射, 使其固化, 制备具有透明被膜的基材(1-FA)。此时的透明被膜的厚度为 400nm。

[0144] 利用以下的方法对得到的膜的雾度、全光线透过率、折射率、耐擦伤性、耐气候性进行评价。

[0145] 《雾度、全光线透过率的测定》

[0146] 利用雾度计(日本电色(株)制:NDH-2000)测定得到的透明被膜的雾度及全光线透过率。按照以下的基准评价雾度及全光线透过率,将结果示于表中。

[0147] <评价基准>

[0148] 雾度;

[0149] 1.0%以下:◎

[0150] 1.1~2.0%:○

[0151] 2.1%以上:×

[0152] <评价基准>

[0153] 全光线透过率;

[0154] 85~100%:◎

[0155] 75~84%:○

[0156] 74%以下:×

[0157] 《折射率的测定》

[0158] 利用椭圆偏振光谱仪(日本Semilab公司制:SE-2000)测定被膜的折射率。按照以下的基准评价折射率,将结果示于表中。

[0159] <评价基准>

[0160] 1.70以上:◎

[0161] 1.60~1.69:○

[0162] 1.59以下:×

[0163] 《耐擦伤性的测定》

[0164] 使用#0000钢丝棉,以500g/cm²的负荷往复滑动50次,目视观察膜的表面。按照以下的基准评价耐擦伤性,将结果示于表中。

[0165] <评价基准>

[0166] 观察不到条纹状的伤痕:◎

[0167] 观察到少许条纹状的伤痕:○

[0168] 观察到许多条纹状的伤痕:△

[0169] 表面被整体削去:×

[0170] 《耐气候性的测定》

[0171] 利用褪色试验用汞灯(东芝(株)制:H400-E)对具有透明导电性被膜的基材(1-FA)照射24小时紫外线,目视确认颜色。按照以下的基准评价耐气候性,将结果示于表中。需要说明的是,灯与试验片之间的照射距离为70mm,调节灯的输出功率,使得试验片的表面温度成为45±5°C。

[0172] <评价基准>

[0173] 几乎观察不到变色:◎

[0174] 观察到少许变色:○

[0175] 观察到明显的变色:×

[0176] <具有透明被膜的基材(1-FB)的制造>

[0177] 使用旋涂机在6英寸的硅晶片上涂布透明被膜形成用涂料(1),于80°C干燥1分钟后,使用曝光装置NSR-S302(尼康公司制),照射ArF准分子激光(193nm)使其固化,制备具有

透明被膜的基材(1-FB)。此时的透明被膜的厚度为400nm。

[0178] 使用以下的方法评价得到的膜的珠粒及敏感度。

[0179] 《珠粒的测定》

[0180] 用扫描电子显微镜观察具有透明导电性被膜的基材(1-FB)的截面,测定比膜中心部的膜厚度厚10%以上的膜端部的宽度。按照以下的评价基准评价珠粒,将结果示于表中。

[0181] <评价基准>

[0182] 厚10%以上的膜端部的宽度小于0.5mm:◎

[0183] 厚10%以上的膜端部的宽度为0.5~1.0mm:○

[0184] 厚10%以上的膜端部的宽度为1.1mm以上:×

[0185] 《敏感度・残膜率的测定》

[0186] <评价基准>

[0187] 将具有透明导电性被膜的基材(1-FB)在1质量%的Na₂CO₃水溶液中浸渍10分钟,除去未固化部分后,于80℃干燥一夜,利用浸渍前后的质量之差评价敏感度・残膜率,将结果示于表中。

[0188] <评价基准>

[0189] Na₂CO₃水溶液浸渍前后的质量之差为0~3%:◎

[0190] Na₂CO₃水溶液浸渍前后的质量之差为4~10%:○

[0191] Na₂CO₃水溶液浸渍前后的质量之差为11%以上:×

[0192] <具有透明被膜的基材(1-FC)的制造>

[0193] 使用旋涂机在6英寸的硅晶片上涂布透明被膜形成用涂料(1),于80℃干燥1分钟后,使用曝光装置NSR-S302(尼康公司制),隔着光掩模(1:1的比率的线图案)照射ArF准分子激光(193nm),使其固化。然后,喷射1质量%的Na₂CO₃水溶液,溶解除去未曝光部分,于150℃加热3分钟,制备具有透明被膜的基材(1-FC)。

[0194] 利用得到的具有透明被膜的基材(1-FC),用以下的方法评价分辨率。

[0195] 《分辨率的测定》

[0196] 改变制作具有透明导电性被膜的基材(1-FC)时的光掩模的间距(pitch)宽度,将正常地形成了间距宽度的最小间距宽度作为分辨率的值,如下进行评价,将结果示于表中。

[0197] <评价基准>

[0198] 间距宽度为30μm以下:◎

[0199] 间距宽度为31μm~50μm:○

[0200] 间距宽度为51μm以上:×

[0201] [实施例2]

[0202] 除了在第二工序中使用0.06g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(2-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0203] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(2-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0204] [实施例3]

[0205] 除了在第二工序中使用7.2g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工

业(株)制:KBM-503)以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(3-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0206] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(3-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0207] [实施例4]

[0208] 在第二工序中,添加0.06g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)后,添加0.29g的2.9质量%的氨水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(4-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0209] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(4-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0210] [实施例5]

[0211] 在第二工序中,添加7.2g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)后,添加0.29g的2.9质量%的氨水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(5-D)。

[0212] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(5-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0213] [实施例6]

[0214] 除了在第四工序中使用126.0g溶解有0.90g四乙氧基硅烷(多摩化学(株)制, SiO_2 成分为28.8质量%)的甲醇溶液以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(6-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0215] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(6-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0216] [实施例7]

[0217] 除了在第四工序中使用126.0g溶解有44.8g四乙氧基硅烷(多摩化学(株)制, SiO_2 成分为28.8质量%)的甲醇溶液以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(7-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0218] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(7-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0219] [实施例8]

[0220] 除了在第三工序中使用7.6g过氧化锆酸水溶液、6.1g硅酸水溶液以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(8-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0221] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(8-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0222] [实施例9]

[0223] 除了在第三工序中使用171.6g过氧化锆酸水溶液、142.3g硅酸水溶液以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(9-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0224] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(9-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0225] [实施例10]

[0226] 除了在第三工序中使用6.02g过氧化锆酸水溶液、23.7g硅酸水溶液以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(10-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0227] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(10-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0228] [实施例11]

[0229] 除了在第三工序中使用120.5g过氧化锆酸水溶液、9.8g硅酸水溶液以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(11-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0230] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(11-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0231] [实施例12]

[0232] 在第三工序中,代替过氧化锆酸水溶液和硅酸水溶液,使用11.5g的 Al_2O_3 换算浓度为1.0质量%的铝酸钠水溶液和14.8g的 SiO_2 换算浓度为3.0质量%的硅酸钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作,得到设置有二氧化硅氧化铝的复合氧化物层的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(12-B)水分散液。

[0233] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(12-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0234] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(12-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0235] [实施例13]

[0236] 在第三工序中,代替过氧化锆酸水溶液和硅酸水溶液,使用11.5g的 Al_2O_3 换算浓度为1.0质量%的铝酸钠水溶液和14.8g的 SiO_2 换算浓度为3.0质量%的硅酸钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作,得到设置有二氧化硅氧化铝的复合氧化物层的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(13-B)水分散液。

[0237] 接下来,重复实施第四工序中的使用了阳离子交换树脂的脱碱处理,除此以外,与实施例1同样地操作,得到设置有二氧化硅层的固态成分浓度为30质量%的二氧化钛系粒子(13-C)甲醇分散液。

[0238] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(13-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0239] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(13-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0240] [实施例14]

[0241] 在第三工序中,代替过氧化锆酸水溶液和硅酸水溶液,使用9.5g的 TiO_2 换算浓度为1.0质量%的四氯化钛水溶液和15.5g的 SiO_2 换算浓度为3.0质量%的硅酸钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作,得到设置有二氧化硅二氧化钛的复合氧化物层的固态成分

浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(14-B)水分散液。

[0242] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(14-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0243] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(14-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0244] [实施例15]

[0245] 在第三工序中,代替过氧化锆酸水溶液和硅酸水溶液,使用15.5g的 SnO_2 换算浓度为1.0质量%的锡酸钾水溶液和13.5g的 SiO_2 换算浓度为2.0质量%的硅酸水溶液,除此以外,与实施例1同样地操作,得到设置有二氧化硅氧化锡的复合氧化物层的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(15-B)水分散液。

[0246] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(15-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0247] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(15-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0248] [实施例16]

[0249] 在第一工序中,在450g以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中混合599g纯水而不使用二氧化硅溶胶,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛粒子(16-A)水分散液。

[0250] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(16-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0251] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(16-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0252] [实施例17]

[0253] 在第一工序中,向450g以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中,混合17.9g含有以 SiO_2 计为15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和581g纯水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(17-A)水分散液。

[0254] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(17-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表1。

[0255] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(17-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0256] [实施例18]

[0257] 在第一工序中,在729.0g与实施例1同样地制造的以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中混合35.0g阳离子交换树脂,一边搅拌一边向其中缓缓添加91.0g以 SnO_2 换算计为1质量%的锡酸钾水溶液,然后分离阳离子交换树脂。

[0258] 接下来,将8.0g含有以 SiO_2 计为15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和180.0g纯水混合,在高压釜中于165℃进行水热处理18小时。

[0259] 接下来,将得到的水溶液冷却至室温后,使用超滤膜装置进行浓缩,得到固态成分

浓度为10质量%的二氧化钛系微粒(18-A)水分散液。

[0260] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(18-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0261] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(18-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0262] [实施例19]

[0263] 在第一工序中,将444.9g含有以 TiO_2 换算计为2质量%的四氯化钛的四氯化钛水溶液和5.1g以 Fe_2O_3 换算计为2质量%的氯化铁水溶液混合,进而混合176g的15质量%的氨水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的铁掺杂二氧化钛系粒子(19-A)水分散液。

[0264] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(19-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0265] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(19-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0266] [实施例20]

[0267] 在第一工序中,将404.0g含有以 TiO_2 换算计为2质量%的四氯化钛的四氯化钛水溶液和46.0g以 Fe_2O_3 换算计为2质量%的氯化铁水溶液混合,进而混合176g的15质量%的氨水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到104.9g固态成分浓度为10质量%的铁掺杂二氧化钛系粒子(20-A)水分散液。

[0268] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(20-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0269] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(20-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0270] [实施例21]

[0271] 在第一工序中,将444.9g含有以 TiO_2 换算计为2质量%的四氯化钛的四氯化钛水溶液和5.1g以 CeO_2 换算计为2质量%的氯化铈水溶液混合,进而混合176g的15质量%的氨水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的铈掺杂二氧化钛系粒子(21-A)水分散液。

[0272] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(21-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0273] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(21-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0274] [实施例22]

[0275] 在第一工序中,将404.0g含有以 TiO_2 换算计为2质量%的四氯化钛的四氯化钛水溶液和46.0g以 Fe_2O_3 换算计为2质量%的氯化铈水溶液混合,进而混合176g的15质量%的氨水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的铈掺杂二氧化钛系粒子(22-A)水分散液。

[0276] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(22-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0277] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(22-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0278] [实施例23]

[0279] 在第一工序中,在450g以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中混合8.2g含有以 SiO_2 计为15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和239.1g纯水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(23-A)水分散液。

[0280] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(23-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0281] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(23-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0282] [实施例24]

[0283] 在第一工序中,在450g以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中混合8.2g含有以 SiO_2 计为15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和1637.1g纯水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(24-A)水分散液。

[0284] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(24-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0285] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(24-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0286] [实施例25]

[0287] 在第一工序中,在450g以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中混合8.2g含有以 SiO_2 计为15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和122.6g纯水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(25-A)水分散液。

[0288] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(25-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0289] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(25-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0290] [实施例26]

[0291] 在第一工序中的以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液450g中混合8.2g含有以 SiO_2 计为15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和122.6g纯水,除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(26-A)水分散液。

[0292] 然后,重复实施第四工序中的使用了阳离子交换树脂的脱碱处理,除此以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(26-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0293] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(26-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0294] [实施例27]

[0295] 在第一工序及第三工序中,向与实施例1同样地制造的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(1-B)水分散液中缓缓添加阳离子交换树脂(三菱树脂(株)制),进行脱碱后,将离子交换树脂分离。然后,使用超滤膜将分散介质置换为甲醇。然后,进行浓缩,得到固态成分浓度为30质量%的二氧化钛系微粒(27-B)甲醇分散液。得到的二氧化钛系粒子(27-B)甲醇分散液中含有的水分量为0.3质量%。

[0296] 进而,在第二工序中,向40g该二氧化钛系粒子(27-B)甲醇分散液中缓缓添加1.47g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)。然后于50℃加热搅拌19小时。接下来,将其冷却至室温后,使用超滤膜将分散介质置换为丙二醇单甲基醚(PGME),得到固态成分浓度为30质量%的表面处理金属氧化物溶胶(27-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。需要说明的是,本实施例中,没有实施第四工序。

[0297] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(27-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0298] [实施例28]

[0299] 在第一工序中,向117g与实施例1同样地制造的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(1-A)水分散液中缓缓添加阳离子交换树脂(三菱树脂(株)制),在进行脱碱后将离子交换树脂分离。

[0300] 接下来,在第四工序的二氧化硅层的制造中,向该溶液中缓缓添加126.0g溶解有8.96g四乙氧基硅烷(多摩化学(株)制)的甲醇溶液,于50℃加热搅拌1小时,得到二氧化钛系粒子(28-C)的水/甲醇分散液。将该二氧化钛系粒子(28-C)的水/甲醇分散液冷却至室温,使用超滤膜将分散介质置换为甲醇。然后,进行浓缩,得到固态成分浓度为30质量%的二氧化钛系粒子(28-C)甲醇分散液。得到的二氧化钛系粒子(28-C)甲醇分散液中含有的水分量为0.3质量%。

[0301] 进而,在第二工序中,向40g该二氧化钛系粒子(28-C)甲醇分散液中缓缓添加1.47g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)。然后,于50℃加热搅拌19小时。接下来,将其冷却至室温后,使用超滤膜将分散介质置换为丙二醇单甲基醚(PGME),得到固态成分浓度为30质量%的表面处理金属氧化物溶胶(28-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。需要说明的是,本实施例中,没有进行第三工序的二氧化硅复合氧化物层的制造。

[0302] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(28-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0303] [实施例29]

[0304] 在第二工序中,代替3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503),使用1.47g的3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-5103),除此以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(29-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0305] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(29-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0306] [实施例30]

[0307] 在第二工序中,代替3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503),使用1.47g的3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBE-503),除此以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(30-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0308] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(30-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0309] [实施例31]

[0310] 在第二工序中,代替3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503),使用1.47g的3-丙烯酰氧基丙基二乙氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBE-502),除此以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(31-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0311] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(31-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0312] [实施例32]

[0313] 在第二工序中,使用丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)代替丙二醇单甲基醚(PGME),除此以外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为30质量%的表面处理金属氧化物溶胶(32-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0314] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(32-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0315] [实施例33]

[0316] 在第四工序中,向与实施例1同样地制造的二氧化钛系粒子(1-C)的水/甲醇分散液中缓缓添加阳离子交换树脂(三菱树脂(株)制),在进行脱碱后将离子交换树脂分离。将得到的二氧化钛系粒子(33-C)的水/甲醇分散液冷却至室温,使用超滤膜将分散介质置换为甲醇。然后,进行浓缩,得到40g固态成分浓度为30质量%的二氧化钛系微粒(33-C)甲醇分散液。

[0317] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(33-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0318] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(33-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0319] [比较例1]

[0320] 在第四工序中,将与实施例1同样地制造的固态成分浓度为30质量%的二氧化钛系粒子(1-C)甲醇分散液的分散介质用超滤膜置换为丙二醇单甲基醚(PGME)。由此,得到40g没有用含有(甲基)丙烯酸系基团的有机硅化合物进行表面处理的固态成分浓度为30质量%的金属氧化物溶胶(C1-D)。将得到的金属氧化物溶胶的组成示于表3。

[0321] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(C1-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0322] [比较例2]

[0323] 除了在第二工序中将3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)的量设为15.6g以外,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶

(C2-D)。将得到的金属氧化物溶胶的组成示于表3。

[0324] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(C2-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0325] [比较例3]

[0326] 在第一工序中,向450g与实施例1同样地制造的以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中,混合65.0g含有15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和532g纯水,除此之外,与实施例1同样地操作,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系粒子(C3-A)水分散液。

[0327] 然后也与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(C3-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表3。

[0328] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(C3-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0329] [比较例4]

[0330] 在第一工序中,在280.4g与实施例1同样地制造的以 TiO_2 换算计为2质量%的过氧化钛酸水溶液中混合35.0g阳离子交换树脂,一边搅拌一边向其中缓缓添加527.8g以 SnO_2 换算计为1质量%的锡酸钾水溶液,然后将阳离子交换树脂分离。

[0331] 接下来,将8.0g含有15质量%的平均粒径为7nm的二氧化硅粒子的二氧化硅溶胶(日挥触媒化成(株)制:Cataloid SN-350)和180.0g纯水混合,在高压釜中于165℃进行水热处理18小时。

[0332] 接下来,将得到的水溶液冷却至室温后,使用超滤膜装置进行浓缩,得到固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系微粒(C4-A)水分散液。

[0333] 然后,与实施例1同样地操作,得到表面处理金属氧化物溶胶(C4-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表3。

[0334] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(C4-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

[0335] [参考例1]

[0336] 在第一工序中,向与实施例1同样地制造的固态成分浓度为10质量%的二氧化钛系微粒(1-A)水分散液中缓缓添加阳离子交换树脂(三菱树脂(株)制),进行脱碱后,将离子交换树脂分离。然后,使用超滤膜将分散介质置换为甲醇。然后,进行浓缩,得到固态成分浓度为30质量%的二氧化钛系粒子(R1-A)甲醇分散液。得到的二氧化钛系粒子(R1-A)甲醇分散液中含有的水分量为0.3质量%。

[0337] 进而,在第二工序中,向40g该二氧化钛系粒子(R1-A)甲醇分散液中缓缓添加1.47g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业(株)制:KBM-503)。然后,于50℃加热搅拌19小时。接下来,将其冷却至室温后,使用超滤膜将分散介质置换为丙二醇单甲基醚(PGME),得到固态成分浓度为30质量%的表面处理金属氧化物溶胶(R1-D)。将得到的表面处理金属氧化物溶胶的组成示于表2。

[0338] 除了使用表面处理金属氧化物溶胶(R1-D)以外,与实施例1同样地操作,制造透明被膜形成用涂料。接下来,与实施例1同样地制造具有透明被膜的基材,进行评价。

表 [1]

表[2]

[表 3]

经表面处理的氨基化纳米粒子												溶液												(甲基)丙烯酸基						溶液(A)						溶液(B)						溶液(C)					
全属氨基粒子						二氯化钛复合物(TiO_2/MO_2)基						(甲基)丙烯酸基						表面			长/重量			重量份			水			浓度			Na ₂ O			K ₂ O			NH ₃			浓度					
TiO ₂			SiO ₂			Fe(II)- SiO_2			ZnO			SiO ₂			MO ₂			表面			长/重量			重量份			水			浓度			Na ₂ O			K ₂ O			NH ₃			浓度					
质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量	质量											
比例例 1	88	12	—	—	—	ZnO ₂	86.7	13.3	7	3.1	—	—	17	2.2	—	PGME	63	0.3	7	15	0.2	660	30	x	x	—	x	—	x	—	x	—	x	—	x	—	x	—	x	—	x						
比例例 2	88	12	—	—	—	ZnO ₂	86.7	13.3	7	3.1	3.甲基丙烯酸基丙基三	70	20	1.6	1.90	PGME	63	0.2	7	15	0.2	660	30	○	○	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
比例例 3	48	52	—	—	—	ZnO ₂	86.7	13.3	7	3.1	3.甲基丙烯酸基丙基三	9.6	15	1.6	1.23	PGME	63	0.2	7	25	0.1	460	30	○	○	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
比例例 4	36	12	52	—	—	ZnO ₂	86.7	13.3	7	3.1	3.甲基丙烯酸基丙基三	9.3	17	1.6	1.23	PGME	63	0.2	7	14	0.2	660	30	○	○	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
多-比例 1	88	12	—	—	—	—	—	—	—	—	3.甲基丙烯酸基丙基三	5	15	2.1	12.3	PGME	63	0.2	7	15	0.2	660	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					

[0341]