



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I882299 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：112110720

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C09D183/04 (2006.01)**C09D201/06 (2006.01)****C09D129/04 (2006.01)****C09D7/61 (2018.01)****C03C17/00 (2006.01)****B32B17/10 (2006.01)****B32B27/20 (2006.01)****G02B1/10 (2015.01)**

(30)優先權：2022/03/22 日本

2022-045627

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：高木厚志 TAKAKI, ATSUSHI (JP)；佐久間諭 SAKUMA, SATOSHI (JP)；辻本尊
行 TSUJIMOTO, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 201726389A

JP 2017-171799A

WO 2014/104136A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

組成物、膜、積層體、及光學部件

(57)摘要

本發明提供一種能夠獲得柔軟性高、抑制了切割加工時產生破裂或剝離的膜的組成物、由其獲得的膜、積層體、及光學部件。所述組成物含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物、及親水性樹脂。



I882299

【發明摘要】

【中文發明名稱】組成物、膜、積層體、及光學部件

【中文】

本發明提供一種能夠獲得柔軟性高、抑制了切割加工時產生破裂或剝離的膜的組成物、由其獲得的膜、積層體、及光學部件。所述組成物含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物、及親水性樹脂。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 組成物、膜、積層體、及光學部件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種組成物、膜、積層體、及光學部件。

【先前技術】

【0002】 多孔質氧化矽膜具有低折射率、透明性、電絕緣性等特性，在產業上得到廣泛利用。特別是在利用低折射率的應用領域中，正在研究在電子設備顯示器或汽車面板、照明用燈具、太陽光利用裝置、相機透鏡、面罩、眼鏡等的防反射膜、光波導、光纖的包層中的實用化。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中揭示了一種製造基材密接性優異且適於形成多孔質的氧化矽薄膜的、氧化矽薄膜形成用的黏合劑液的方法。另外，提出了一種使水解性矽烷化合物進行水解及縮合反應，並將包含其反應生成物的氧化矽薄膜形成用的黏合劑液與二氧化矽微粒加以混合的氧化矽薄膜形成用塗敷液的製造方法。

另外，在專利文獻 2 中提出了一種防霧性優異的多孔質氧化矽膜。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2019-23269 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2021-182134 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 然而，關於專利文獻 1 及專利文獻 2 中記載的多孔質氧化矽膜，在將多孔質氧化矽膜與基板積層並進行切割加工時有可能產生破裂或剝離。

【0006】 本發明是鑒於所述問題而成，其目的在於提供一種能夠獲得柔軟性高、抑制了切割加工時產生破裂或剝離的膜的組成物、由其獲得的膜、積層體及光學部件。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明者等人為了解決所述課題進行了努力研究，結果發現，含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物及親水性樹脂的組成物的膜的柔軟性變高，可抑制切割加工時的破裂或剝離，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明的主旨如下所述。

【0009】 [1] 一種組成物，含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物、及親水性樹脂。

[2] 如所述[1]所述的組成物，其中，所述親水性樹脂具有羥基。

[3] 如所述[1]或[2]所述的組成物，其中，所述親水性樹脂的

直接鍵結於主鏈的羥基的含量為 35 mol%以下。

[4] 如所述[1]至[3]中任一項所述的組成物，其中，相對於所述鏈狀二氧化矽微粒及所述烷氧基矽烷水解縮合物的合計 100 質量份，所述親水性樹脂的含量超過 1 質量份。

[5] 如所述[1]至[4]中任一項所述的組成物，其中，相對於所述鏈狀二氧化矽微粒、所述烷氧基矽烷水解縮合物、及所述親水性樹脂的合計 100 質量%，所述烷氧基矽烷水解縮合物的含量為 5 質量%～30 質量%。

[6] 如所述[1]至[5]中任一項所述的組成物，其中，相對於所述鏈狀二氧化矽微粒、所述烷氧基矽烷水解縮合物、及所述親水性樹脂的合計 100 質量%，所述鏈狀二氧化矽微粒的含量為 60 質量%～90 質量%。

[7] 如所述[1]至[6]中任一項所述的組成物，其中，所述烷氧基矽烷水解縮合物的重量平均分子量為 1,000～5,000。

[8] 如所述[1]至[7]中任一項所述的組成物，其中，所述鏈狀二氧化矽微粒的平均一次粒徑為 5 nm～100 nm。

[9] 如所述[1]至[8]中任一項所述的組成物，其中，所述親水性樹脂的平均聚合度為 200～2,000。

[10] 一種膜，包含如所述[1]至[9]中任一項所述的組成物。

[11] 一種膜，含有親水性樹脂，且孔隙率為 10%～80%。

[12] 如所述[10]所述的膜，其中，厚度為 3,000 nm～20,000 nm。

[13] 如所述[10]或[12]所述的膜，其中，膜的孔隙率為 10%～80%。

[14] 如所述[10]至[13]中任一項所述的膜，其中，折射率為 1.15～1.40。

[15] 如所述[10]至[14]中任一項所述的膜，其中，膜的空孔尺寸為 0.1 nm～50 nm。

[16] 一種積層體，為如所述[10]至[15]中任一項所述的膜與基板的積層體。

[17] 如所述[16]所述的積層體，其中，所述基板為玻璃。

[18] 一種光學部件，包含如所述[17]所述的積層體。

[發明的效果]

【0010】 根據本發明的組成物，如上所述，採用含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物及親水性樹脂的結構。

藉此，能夠提供一種柔軟性高、可抑制切割時產生破裂或剝離的膜或積層體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，對於本發明的組成物、膜及積層體，列舉該些的實施方式進行詳細說明，但本發明並不受以下說明的限定，除以

下所例示者以外，亦能夠在不損害本發明的主旨的範圍內適宜變更來實施。

【0012】 再者，所謂本說明書中的「～」，是以包含其前後記載的數值作為下限值及上限值的含義來使用。

【0013】 [組成物]

以下對本發明的組成物的成分進行詳細敘述。

本發明的組成物含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物及親水性樹脂。

【0014】 藉由使用本發明的組成物進行成形，可製造作為成形體的膜。另外，藉由將膜積層於基板可獲得積層體。藉此，例如，膜的柔軟性提高，可抑制在根據製品尺寸對積層體進行切割加工時產生破裂或剝離，因此可獲得與基材的密接性或彎曲性優異、且在光學用途方面具有優異的折射率的膜。

【0015】 本發明的組成物的形態並無特別限定，可為液狀，亦可為固體，作為代表性者可列舉以下兩個。

(I) 含有鏈狀二氧化矽微粒、親水性樹脂、烷氧基矽烷水解縮合物及溶媒的塗敷液

(II) 含有鏈狀二氧化矽微粒、親水性樹脂及烷氧基矽烷水解縮合物的膜

【0016】 [鏈狀二氧化矽微粒]

所謂鏈狀二氧化矽微粒，是指多個一次粒子不經由包含其他材質的接合部而是藉由矽氧烷鍵等化學鍵直接鍵結、並連續而成

為鏈狀者。既可為呈直線狀延伸的形狀，亦可為二維或三維地彎曲而成的形狀。另外，該鏈狀二氧化矽微粒例如較佳為具有約 5 nm ~ 30 nm 的平均一次粒徑的二氧化矽微粒連續直至具有約 30 nm ~ 200 nm 的平均長度而成者。此處，鏈狀二氧化矽微粒的形狀可利用電子顯微鏡（掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope，SEM）等）等進行觀察。所謂平均一次粒徑，通常是根據利用氬吸附法（布厄特（Brunauer-Emmett-Teller，BET）法）測定出的比表面積（ m^2/g ）並藉由平均一次粒徑 = （2720/比表面積）的式子給出的值。平均長度可利用動態光散射法進行測定。

【0017】 此種鏈狀二氧化矽微粒在堆積狀態下粒子間孔隙變大，因此可降低膜的折射率。另一方面，在僅使用鏈狀二氧化矽微粒以外的二氧化矽粒子、例如球狀二氧化矽粒子的情況下，為了降低折射率，需要大量調配球狀二氧化矽粒子。在該情況下，球狀二氧化矽粒子以外的基質結構的含量比率變小，因此霧度增加，外觀明顯變差。在本發明中，藉由使用鏈狀二氧化矽微粒，可兼顧低折射率與優異的外觀。

【0018】 鏈狀二氧化矽微粒的平均一次粒徑較佳為 6 nm 以上，更佳為 7 nm 以上。藉由將鏈狀二氧化矽微粒的平均一次粒徑設為 6 nm 以上，可減小膜的折射率。另一方面，鏈狀二氧化矽微粒的平均一次粒徑較佳為 100 nm 以下，較佳為 50 nm 以下，更佳為 30 nm 以下。藉由將鏈狀二氧化矽微粒的平均一次粒徑設為 100 nm 以下，可容易地形成所期望的膜厚的膜，可降低膜表面的粗糙度、

或光的散射，且減小霧度。

【0019】 作為鏈狀二氧化矽微粒的具體例，可列舉：日產化學工業股份有限公司製造的「斯諾泰克斯 (Snowtex) (註冊商標) -OUP」 (平均長度：40 nm～100 nm)、「斯諾泰克斯 (Snowtex) (註冊商標) -UP」 (平均長度：40 nm～100 nm)、「斯諾泰克斯 (Snowtex) (註冊商標) PS-M」 (平均長度：80 nm～150 nm)、「斯諾泰克斯 (Snowtex) (註冊商標) PS-MO」 (平均長度：80 nm～150 nm)、「斯諾泰克斯 (Snowtex) (註冊商標) PS-S」 (平均長度：80 nm～120 nm)、「斯諾泰克斯 (Snowtex) (註冊商標) PS-SO」 (平均長度：80 nm～120 nm)、「IPA-ST-UP」 (平均長度：40 nm～100 nm)、「MEK-ST-UP」 (平均長度：40 nm～100 nm)、「PGME-ST-UP」 (平均長度：40 nm～100 nm)，日揮觸媒化成工業股份有限公司製造的「發銀卡塔勞埃德 (Fine cataloid) F-120」等膠體二氧化矽。根據需要，有時較佳使用進行溶媒置換後的物質。作為市售品的分散介質，已知有甲基乙基酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等，該些分散介質可根據用途適宜變更為其他成分來使用。

【0020】 關於鏈狀二氧化矽微粒的含量，以相對於鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物、及親水性樹脂的合計 100 質量%的比率 (「鏈狀二氧化矽微粒的質量」/「鏈狀二氧化矽微粒的質量+烷氧基矽烷水解縮合物的質量+親水性樹脂的質量」) 計，較佳為 60 質量%～90 質量%。若鏈狀二氧化矽微粒的含量為 60 質量%以

上，則膜內的孔隙率變大，因此可降低折射率。更佳為 65 質量%以上，特佳為 70 質量%以上。另一方面，若含量為 90 質量%以下，則與基材的密接性或膜的機械強度進一步提高。更佳為 85 質量%以下，特佳為 80 質量%以下。

【0021】 [烷氧基矽烷水解縮合物]

本發明的組成物中包含的烷氧基矽烷水解縮合物為具有矽氧烷鍵的化合物，且為烷氧基矽烷進行水解縮合而成的化合物。烷氧基矽烷水解縮合物的製造方法並無特別限制，但包含水解性矽烷化合物、水解性矽烷化合物的多聚體，且通常使用水及有機溶媒來製造。將由該水解性矽烷化合物或水解性矽烷化合物的多聚體、水、及有機溶媒製造的組成物稱為矽酸鹽寡聚物。

【0022】 本發明的烷氧基矽烷水解縮合物的重量平均分子量較佳為 1,000～5,000。若烷氧基水解縮合物的重量平均分子量為 1,000 以上，則包含烷氧基水解縮合物的矽酸鹽寡聚物不易凝膠化，保存穩定性變得良好。更佳為 1,500 以上，特佳為 2,000 以上。另外，若為 5,000 以下，則與基板的密接性變得更好，抑制切割時的破裂、剝離。更佳為 4,000 以下，特佳為 3,000 以下。所述重量平均分子量相當於平均多聚化度 n 為 2～100 的多聚體。

【0023】 所述重量平均分子量是藉由凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）在下述條件下測定出的值。

溶媒：四氫呋喃

裝置名稱：東曹（TOSOH）HLC-8220GPC

管柱：將東曹(TOSOH)TSKgel Super HM-N(2根)與 HZ1000
(1根)加以連接而使用

管柱溫度：40℃

試樣濃度：0.01 質量%

流速：0.6 ml/min

校正曲線：PEG(使用基於分子量 20,000、4,000、1,000、200
的 4 點 3 次式近似的校正曲線)

【0024】 矽酸鹽寡聚物中的烷氧基水解縮合物濃度較佳為 15 質量%以下，更佳為 10 質量%以下，特佳為 8 質量%以下。若烷氧基水解縮合物濃度為 15 質量%以下，則溶液的穩定性提高，與鏈狀二氧化矽微粒混合時的分散性進一步提高。另一方面，就膜的形狀效率的方面而言，矽酸鹽寡聚物中的烷氧基水解縮合物濃度較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.2 質量%以上。

此種矽酸鹽寡聚物透明，使用高嶺土濁度計測定出的結果濁度通常為 10 以下。

【0025】 作為矽酸鹽寡聚物中包含的有機溶媒，較佳為親水性溶媒。作為親水性溶媒，並無特別限制，一般而言使用：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類，乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙基溶纖劑類等溶纖劑類，乙二醇、丙二醇、己二醇等二醇類。該些溶媒可僅使用一種，亦可混合使用兩種以上。

矽酸鹽寡聚物中的有機溶媒的含量並無特別限制，通常為 40 質量%~99 質量%。

【0026】 水解性矽烷化合物是具有烷氧基、烷氧基烷氧基、鹵氧基、芳氧基、胺氧基、鹵胺基、酮肟基、異氰酸酯基、鹵素原子等水解性基的矽烷化合物。作為水解性矽烷化合物，根據水解性基的數量，已知有 1 官能～4 官能者。

【0027】 在本發明中，作為水解性矽烷化合物，較佳使用烷氧基矽烷化合物。作為烷氧基（-OR）的烷基，可例示甲基、乙基、丙基、丁基等低級烷基。

【0028】 作為烷氧基矽烷化合物的代表例，可列舉：二甲基二甲氧基矽烷（dimethyl dimethoxy silane，DMDMS）、甲基三甲氧基矽烷（methyl trimethoxy silane，MTMS）、四甲氧基矽烷（tetramethoxy silane，TMOS）、二甲基二乙氧基矽烷（dimethyl diethoxy silane，DMDES）、甲基三乙氧基矽烷（methyl triethoxy silane，MTES）、四乙氧基矽烷（tetraethoxy silane，TEOS）等。二甲基二甲氧基矽烷（DMDMS）的市售品通常為 99 質量%純度的溶液。

【0029】 水解性矽烷化合物的多聚體是藉由縮合將所述般的單量體進行多聚化聚合（寡聚物化）而成者。在該反應中，首先，藉由烷氧基的水解形成矽醇基（-Si-OH）。同時生成醇（R-OH）。接著，藉由矽醇基的（脫水）縮合形成矽氧烷鍵（-Si-O-Si-O-），反覆進行該縮合而形成矽氧烷寡聚物。作為烷氧基矽烷化合物的多聚體，就烷氧基的水解性、縮合性等方面而言，較佳為 R 為甲基的四甲氧基矽烷的多聚體或 R 為乙基的四乙氧基矽烷的多聚

體。

【0030】 多聚體的結構中存在直鏈狀、分支狀、環狀、網眼狀結構，作為具有直鏈狀結構者，若示出四烷氧基矽烷的多聚體，則以如下的通式（I）表示。



【0031】 通式（I）中，R 為烷基，n 表示多聚體的多聚化度。通常可獲取的多聚體是 n 不同的多聚體的組成物，因此具有分子量分佈。再者，多聚化度以進行了平均的 n 表示。

【0032】 有時亦以「二氧化矽量」表示四烷氧基矽烷等四官能水解性矽烷化合物或其多聚體的多聚化度。所謂「二氧化矽量」，是由該化合物生成的二氧化矽（ SiO_2 ）的質量比例，可藉由對使該化合物穩定地水解並進行煅燒而生成的二氧化矽的量進行測定而獲得。另外，「二氧化矽量」亦表示相對於該化合物的 1 分子而言的生成的二氧化矽的比例，是利用以下的通式（II）計算的值。

二氧化矽成分（質量份）=多聚化度 $\times$ SiO_2 分子量/該化合物的分子量 $\cdots$ （II）

【0033】 本發明中，使用多聚化度 n 通常為 2~100、較佳為 2~70、進而佳為 2~50 的多聚體。所述多聚體利用市售品比較簡便。

隨著多聚化度 n 變大，所生成的烷氧基矽烷水解縮合物的分子量變大，且分子量分佈變廣，黏度變高。

【0034】 作為水解性矽烷化合物的多聚體的市售品，可列舉：三菱化學公司製造的 MKC 矽酸鹽 (MKC silicate) MS51、MKC 矽酸鹽 (MKC silicate) MS56、MKC 矽酸鹽 (MKC silicate) MS57、MKC 矽酸鹽 (MKC silicate) MS56S (均為四甲氧基矽烷的多聚體)，可爾可特 (COLCOAT) 公司製造的甲基矽酸鹽 (methyl silicate) 51 (四甲氧基矽烷的多聚體)、甲基矽酸鹽 (methyl silicate) 53A、乙基矽酸鹽 (ethyl silicate) 40、乙基矽酸鹽 (ethyl silicate) 48，多摩化學工業公司製造的乙基矽酸鹽 (ethyl silicate) 40、矽酸鹽 (silicate) 45 (均為四乙氧基矽烷的多聚體) 等。

【0035】 本發明的烷氧基矽烷水解縮合物較佳為使用包含二官能水解性矽烷化合物與水解性矽烷化合物的多聚體、且該水解性矽烷化合物的多聚體的含量為 50 質量%以上的水解性矽烷組成物來製造。該水解性矽烷組成物中的多聚體的比例較佳為 70 質量%以上。若水解性矽烷組成物中的多聚體的比例為 70 質量%以上，則在反應組成物中適度地形成分支狀、環狀、網眼狀結構，膜與基板的密接性進一步提高。更佳為 75 質量%以上。

另一方面，水解性矽烷組成物中的多聚體的比例較佳為 90 質量%以下。若水解性矽烷組成物中的多聚體的比例為 90 質量%以下，則不易凝膠化，保存穩定性變得更高。

另外，水解性矽烷組成物中的作為單量體的二官能水解性矽

烷化合物的比例較佳為 10 質量%以上、30 質量%以下。若二官能水解性矽烷化合物的比例為 10 質量%以上，則包含所獲得的烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物不易凝膠化，保存性更優異。另一方面，若為 30 質量%以下，則膜形成時的塗敷性更優異。該比例更佳為 25 質量%以下。

【0036】 關於水解及縮合反應的條件，較佳為日本專利特開 2021-182134 號公報中記載的條件。該反應是在攪拌條件下向溶解有所述水解性矽烷組成物的親水性溶媒溶液中連續地滴加酸觸媒水溶液而進行者。

【0037】 關於烷氧基矽烷水解縮合物的含量，以相對於鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物、及親水性樹脂的合計的比(「烷氧基矽烷水解縮合物的質量」/「鏈狀二氧化矽微粒的質量+烷氧基矽烷水解縮合物的質量+親水性樹脂的質量」)計，較佳為 5 質量%～30 質量%。在烷氧基矽烷水解縮合物的比率過少的情況下，膜的成膜性降低，在烷氧基矽烷水解縮合物的比率過多的情況下，膜的折射率上升。烷氧基矽烷水解縮合物的含量更佳為 5 質量%～25 質量%，進而佳為 5 質量%～20 質量%。

【0038】 [親水性樹脂]

本發明的組成物含有親水性樹脂。本發明中較佳使用的親水性樹脂是指在水、甲醇及乙醇中的溶解性為 5 質量%以上者。若溶解性為 5 質量%以上，則與鏈狀二氧化矽微粒或烷氧基矽烷水解縮合物的親和性變得更良好，膜的霧度變低而外觀更優異。該溶解

性較佳為 8 質量%以上，進而佳為 10 質量%以上。

作為親水性樹脂，有天然高分子、水溶性樹脂及樹脂乳液等。
關於本發明的組成物中使用的具體的親水性樹脂，作為天然高分子的例子，有酪蛋白、大豆蛋白、澱粉、明膠等。

【0039】 關於水溶性樹脂的例子，作為具有羥基作為親水性結構單元的樹脂，可列舉：聚乙烯醇系樹脂（聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVA））、纖維素系樹脂（甲基纖維素（methyl cellulose，MC）、乙基纖維素（ethyl cellulose，EC）、羥乙基纖維素（hydroxyethyl cellulose，HEC）、羧甲基纖維素（carboxymethyl cellulose，CMC）等）、幾丁質類及澱粉。另外，作為具有醚鍵的樹脂，可列舉：聚環氧乙烷（polyethylene oxide，PEO）、聚環氧丙烷（polypropylene oxide，PPO）、聚乙二醇（polyethylene glycol，PEG）及聚乙烯基醚（polyvinyl ether，PVE）。並且，作為具有醯胺基或醯胺鍵的樹脂，可列舉聚丙烯醯胺（polyacrylamide，PAAM）及聚乙烯吡咯啉酮（polyvinyl pyrrolidone，PVP）。

【0040】 作為樹脂乳液的例子，可列舉：苯乙烯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物的共軛二烯系聚合物乳液、丙烯酸系聚合物乳液、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等乙烯基系聚合物乳液、酯系聚合物乳液、胺基甲酸酯系聚合物乳液、烯烴系聚合物乳液、環氧系聚合物乳液、偏二氯乙烯系聚合物乳液等。

【0041】 本發明的親水性樹脂較佳為具有羥基者。藉由具有羥基，與鏈狀二氧化矽微粒或烷氧基矽烷水解縮合物的親和性變得

更良好，膜的霧度變低，外觀更優異。

作為此種親水性樹脂，例如可列舉：聚乙烯醇系樹脂、或纖維素系樹脂（甲基纖維素（MC）、乙基纖維素（EC）、羥乙基纖維素（HEC）、羧甲基纖維素（CMC）等）、幾丁質類及澱粉。

【0042】 親水性樹脂的直接鍵結於主鏈的羥基的含量較佳為 35 mol%以下。在所述羥基的含量為所述範圍時，成膜性與膜的柔軟性及切割性變得良好。

所述羥基的含量更佳為 32 mol%以下，更佳為 30.8 mol%以下，進而佳為 30 mol%以下。另一方面，羥基的含量較佳為 5 mol%以上，更佳為 10 mol%以上，更佳為 11.6 mol%以上，進而佳為 15 mol%以上，特佳為超過 17.8 mol%。藉由羥基的含量為 5 mol%以上，膜的霧度變低，外觀更優異。

【0043】 羥基的含量例如可藉由氫譜核磁共振（ ^1H -nuclear magnetic resonance, ^1H -NMR）進行測定。另外，在親水性樹脂為乙烯醇系樹脂的情況下，亦可根據皂化度算出乙烯醇結構單元（以下，相當於式（1））的含量，且作為羥基在乙烯醇結構單元中所佔的比例來算出。

【0044】 關於親水性樹脂的含量，以相對於二氧化矽粒子、烷氧基矽烷水解縮合物的合計的比（「親水性樹脂的質量」/「二氧化矽粒子的質量+烷氧基矽烷水解縮合物的質量」）計，較佳為超過 1 質量份。在親水性樹脂的含量為所述範圍時，膜的柔軟性及切割性變得良好。

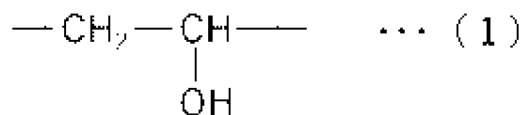
親水性樹脂的含量更佳為 1.5 質量份以上，進而佳為 2.0 質量份以上，特佳為 2.5 質量份以上。另外，其上限較佳為 30 質量份以下，更佳為 25 質量份以下，特佳為 20 質量份以下。藉由親水性樹脂的含量為 30 質量份以下，膜的霧度變低，外觀更優異。

【0045】 關於親水性樹脂的含量，以相對於鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物及親水性樹脂的合計 100 質量%的比率（「親水性樹脂的質量」/「鏈狀二氧化矽微粒的質量+烷氧基矽烷水解縮合物的質量+親水性樹脂的質量」）計，較佳為 5 質量%～30 質量%。若親水性樹脂的含量為 5 質量%以上，則膜的柔軟性及切割性變得良好。更佳為 8 質量%以上，特佳為 10 質量%以上。另一方面，若含量為 30 質量%以下，則膜的霧度變低，外觀更優異。更佳為 25 質量%以下，特佳為 20 質量%以下。

【0046】 [聚乙烯醇系樹脂]

本發明的組成物可較佳地使用聚乙烯醇系樹脂來作為親水性樹脂。本發明的組成物中包含的聚乙烯醇系樹脂只要為具有下述式（1）所表示的乙烯醇結構單元的樹脂，則其具體結構並無特別限定，典型而言是對將乙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯單體聚合而成的聚羧酸乙烯酯進行皂化而獲得，但並不限於此。

【0047】 [化 1]



【0048】 作為聚乙烯醇系樹脂，可列舉未改質聚乙烯醇、改質聚乙烯醇系樹脂。作為改質聚乙烯醇系樹脂，可為藉由將提供聚乙烯醇結構單元的乙烯酯系單體以外的單體共聚而合成的共聚改質聚乙烯醇系樹脂，亦可為在合成未改質聚乙烯醇後適宜利用化合物對主鏈或側鏈進行改質而成的後改質聚乙烯醇系樹脂。

【0049】 作為可用於共聚改質聚乙烯醇系樹脂的共聚單體（不飽和單量體），例如可列舉：乙烯或丙烯、異丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯、 α -十八烯等烯烴類；3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇等含羥基的 α -烯烴類及其醯化物等衍生物；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、十一烯酸等不飽和酸類或其鹽；單酯或二烷基酯；二丙酮丙烯醯胺、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等醯胺類；乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烴磺酸類或其鹽；二烯丙基二甲基氯化銨、二烯丙基二乙基溴化銨等四級銨鹽；乙酸異丙烯酯、1-甲氧基乙烯基乙酸酯等取代乙酸乙烯酯類；聚乙二醇烯丙醚、甲氧基聚乙二醇烯丙醚、聚丙二醇烯丙醚、聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚等具有聚(氧伸烷基)基的烯丙醚等。

【0050】 另外，作為共聚改質聚乙烯醇系樹脂，可列舉在側鏈具

有一級羥基的聚乙烯醇系樹脂。作為所述聚乙烯醇系樹脂，例如可列舉：將 3,4-二乙醯氧基-1-丁烯、碳酸乙烯仲乙酯、甘油單烯丙醚等共聚而獲得的側鏈 1,2-二醇改質 PVA 系樹脂；將 1,3-二乙醯氧基-2-亞甲基丙烷、1,3-二丙醯氧基-2-亞甲基丙烷、1,3-二丁醯氧基-2-亞甲基丙烷等羥甲基亞乙基二乙酸酯等共聚並進行皂化而獲得的在側鏈具有羥甲基的聚乙烯醇系樹脂。

【0051】 作為後改質聚乙烯醇系樹脂的後改質方法，可列舉對未改質聚乙烯醇或所述改質聚乙烯醇系樹脂進行乙醯乙酸酯化、縮醛化、胺基甲酸酯化、醚化、接枝化、磷酸酯化、氧伸烷基化、酯交換反應的方法等。就膜的柔軟性的方面而言，更佳為藉由酯交換反應進行己內酯改質而成的聚乙烯醇系樹脂。

【0052】 聚乙烯醇系樹脂中包含的乙烯醇結構單元的含量較佳為 30 mol%～90 mol%。若乙烯醇結構單元的含量為 30 mol%以上，則膜的柔軟性、彎曲性提高，抑制切割時的破裂或剝離。更佳為 32 mol%以上，進而佳為 35 mol%以上，特佳為超過 46 mol%。另一方面，若乙烯醇結構單元的含量為 90 mol%以下，則在有機溶媒中的分散性良好，液體的增稠亦得到抑制，所獲得的膜的外觀變得更良好。更佳為 85 mol%以下，特佳為 80 mol%以下。

【0053】 作為聚乙烯醇系樹脂中包含的官能基，較佳為氧伸烷基、乙醯乙醯基、羧基、磺醯氧基 (sulfoxyl group)，就膜的柔軟性的方面而言，更佳為含有氧伸烷基。

【0054】 聚乙烯醇系樹脂的平均聚合度並無特別限制，較佳為

200~2,000。若平均聚合度為 200 以上，則膜的柔軟性、彎曲性進一步提高。另一方面，若為 2000 以下，則在有機溶媒中的分散性進一步提高。

【0055】 相對於鏈狀二氧化矽微粒及烷氧基矽烷水解縮合物的合計 100 質量份，聚乙烯醇系樹脂的含量較佳為超過 1 質量份。聚乙烯醇系樹脂的含量更佳為 1.5 質量份以上，進而佳為 2.0 質量份以上，特佳為 2.5 質量份以上。另外，其上限較佳為 30 質量份以下，更佳為 25 質量份以下，特佳為 20 質量份以下。藉由親水性樹脂的含量為 30 質量份以下，膜的霧度變低，外觀更優異。若聚乙烯醇系樹脂的含量少，則膜的柔軟性或彎曲性進一步提高，可抑制切割時的膜破裂。聚乙烯醇系樹脂的含量更佳為 5 質量份以上，進而佳為 6 質量份以上，特佳為 8 質量份以上。另一方面，若含量多，則在有機溶媒中的分散性良好，液體的增稠亦得到抑制，所獲得的膜的外觀變得良好。

【0056】 [膜]

本發明的第一膜可設為使用本發明的組成物而獲得的膜。關於塗敷本發明的組成物而獲得的膜，特別是在用於光學用途的情況下，一般而言用作在透明基板上形成有塗膜的膜。該膜是具有大量空孔的多孔質膜。另外，膜的表面較佳為平滑，凹凸階差較佳為 5 nm 以下，更佳為 3 nm 以下，特佳為 2 nm 以下。

【0057】 本發明的第二膜可設為含有親水性樹脂、且孔隙率為 10%~80%的膜。第二膜的切割性優異，霧度低，且折射率低，因

此工業利用價值高。本發明的第二膜可利用本發明的第一膜所涉及者，對於該些中共通的部分一併作為本發明的膜進行說明。

【0058】 < 折射率 >

本發明的膜的折射率通常為 1.15 以上且 1.40 以下，可根據用途適宜選擇來使用。在用於玻璃或塑膠的基板的防反射膜的情況下，折射率較佳為 1.20 以上且 1.35 以下。在將膜以單層形成防反射膜的情況下，藉由根據基板的折射率來選擇膜的折射率，可使最小反射率無限接近 0%。在用於全反射膜的情況下，折射率較佳為 1.25 以下，更佳為 1.20 以下，特佳為 1.18 以下。

折射率越低，越可增加在透明基板與膜的界面處全反射的光的比例而較佳，另一方面，由於膜的孔隙率增加，因此膜的機械性強度有可能降低。

【0059】 < 結構 >

本發明的膜的結構並無特別限制，其空孔通常為隧道狀或獨立空孔連接而成的連結孔，詳細的空孔的結構亦並無特別限制。另外，藉由對空孔尺寸或孔隙率進行調整，可對折射率、介電常數、密度進行調整，藉由對該些進行調整，除應用於光學用途以外，亦可應用於各種用途。空孔尺寸或孔隙率可藉由後述的膜形成塗敷液的組成及塗敷方法來調整。

【0060】 本發明的膜的空孔尺寸並無特別限制，空孔尺寸通常較佳為 0.1 nm～50 nm，更佳為 1 nm～20 nm，特佳為 2 nm～10 nm。若空孔尺寸過大，則例如不適合由 100 nm 左右的薄膜形成的防反

射膜，有時會在所形成的膜的表面產生缺陷，表面的凹凸變大，由於光的散射等導致霧度變大。另外，由於缺陷多，亦存在膜的機械性強度變低的問題。

【0061】 本發明的膜的孔隙率較佳為 10%~80%，更佳為 10%~78%，更佳為 20%~78%，更佳為 30%~78%，特佳為 30%~70%。若孔隙率為 10%以上，則柔軟性、光學特性變得更良好，另一方面，若為 80%以下，則機械性強度、霧度、表面平滑性變得更良好。

【0062】 本發明的膜的空孔尺寸是藉由利用穿透式電子顯微鏡（transmission electron microscope，TEM）或掃描式電子顯微鏡（SEM）而得的觀察像的分析來測定。

另外，膜的孔隙率可藉由利用勞倫茲-勞倫次（Lorentz-Lorenz）公式所得的孔隙率及折射率的關係式來求出。

【0063】 本發明的膜的厚度較佳為 50 nm~20,000 nm。厚度更佳為 1,000 nm 以上，進而佳為 2,000 nm 以上，特佳為 3,000 nm 以上。若厚度為 50 nm 以上，則發揮出光學性的效果，且機械強度亦變得更良好。另一方面，若為 20,000 nm 以下，則膜的結構容易均勻化。更佳為 19,000 nm 以下，特佳為 17,000 nm 以下。厚度可利用後述的實施例中記載的方法進行測定。

【0064】 本發明的膜的霧度（Haze）較佳為 0%~3.0%。霧度更佳為 2.5%以下，進而佳為 2.0%以下，進而更佳為 1.8%以下，特佳為 1.0%以下。若霧度為 3.0%以下，則光學特性變得更良好。下

限值最佳為 0%。霧度可利用後述的實施例中記載的方法進行測定。

【0065】 [膜的製造方法]

以下，對本發明的膜的製造方法的一例進行說明，但本發明的膜的製造方法並不限定於以下的方法。

【0066】 為了形成本發明的膜，在將用於形成膜的塗敷液（相當於本發明的組成物；以下，亦稱為「膜形成用塗敷液」）塗敷於基板後，對所獲得的濕膜進行加熱乾燥並使其硬化。

【0067】 膜形成用塗敷液例如是在包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物中添加鏈狀二氧化矽微粒、親水性樹脂而製造。另外，亦可適宜包含溶媒。

【0068】 （膜形成用塗敷液的製造方法）

膜形成用塗敷液是藉由將包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物、鏈狀二氧化矽微粒及親水性樹脂加以混合來製造。

考慮到塗佈於基板時的塗敷性、塗膜的膜厚或平滑性等，將膜形成用塗敷液調整為適當的濃度。濃度調整是藉由添加所述親水性溶媒來進行，該濃度調整可在混合鏈狀二氧化矽微粒之前進行，亦可在之後進行。

【0069】 膜形成用塗敷液的鏈狀二氧化矽微粒濃度較佳為 30 質量%以下，更佳為 25 質量%以下，特佳為 20 質量%以下，最佳為 17 質量%以下。若 ν f 鏈狀二氧化矽微粒濃度為 30 質量%以下，則塗敷性進一步提高，形成具有表面平滑性的膜。另一方面，就膜

的膜形成效率的方面而言，膜形成用塗敷液的鏈狀二氧化矽微粒濃度較佳為 1 質量%以上，更佳為 5 質量%以上。

【0070】 另外，關於包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物與鏈狀二氧化矽微粒的混合比例，只要在使用所獲得的膜形成用塗敷液形成膜時不堵塞膜的空孔，則並無特別限定。

若矽酸鹽寡聚物的比例過多，則在膜形成時難以形成空孔，因此難以形成本來作為目標的光學性能優異的多孔質的膜。另一方面，若矽酸鹽寡聚物過少，則鏈狀二氧化矽微粒彼此的結合性變弱，因此機械強度不足，或者與基板的密接性變低，因此根據後續步驟或使用環境有可能發生損傷或剝離。

【0071】 就此種觀點而言，將包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物與鏈狀二氧化矽微粒加以混合時的、鏈狀二氧化矽微粒與烷氧基矽烷水解縮合物的混合比較佳為鏈狀二氧化矽微粒：烷氧基矽烷水解縮合物=1：0.01～2（質量比），特佳為 1：0.05～1（質量比）。

【0072】 膜形成用塗敷液的親水性樹脂的含量較佳為 0.05 質量%以上，更佳為 0.1 質量%以上。若含量為 0.05 質量%以上，則膜的柔軟性或彎曲性進一步提高。另一方面，較佳為 10 質量%以下，更佳為 5 質量%以下。若含量為 10 質量%以下，則液體的增稠得到抑制，所獲得的膜的外觀變得更良好。

【0073】 膜形成用塗敷液中包含的溶媒為水及/或有機溶媒。溶媒較佳為含有親水性溶媒，作為親水性溶媒，並無特別限制，一般

而言可使用：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類，乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、丙基溶纖劑類等溶纖劑類，乙二醇、丙二醇、己二醇等二醇類。該些溶媒可僅使用一種，亦可混合使用兩種以上。該些溶媒可使用源自各原料的分散液等者，亦可在製備膜形成用塗敷液時進行混合。

【0074】 [積層體]

可將包含本發明的組成物的膜積層於基板，製成積層體。

與膜積層的基板中使用玻璃、塑膠等透明基板。透明基板在某個特定波長下透光性高，可根據利用紫外光、可見光、紅外光的用途適宜選擇。該特定波長並不限定於可見光的範圍，但在透鏡、或顯示器、太陽能電池、太陽能熱發電等光器件、建材或汽車的內外裝飾的防反射膜用途中，較佳為對可見光區域的波長的光具有高透過性。通常，使用總光線透過率為 60%以上者。

【0075】 基板的厚度或形狀並無特別限制，只要不對膜的性能帶來影響，則亦可具有散射或霧度，亦可在基板表面具有微細的凹凸形狀。

【0076】 作為構成基板的塑膠，可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯（polyethylene terephthalate，PET）、聚萘二甲酸乙二酯（polyethylene naphthalate，PEN）、聚碳酸酯（polycarbonate，PC）、聚醯亞胺（polyimide，PI）、聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate，PMMA）、環烯烴聚合物（cycloolefin polymer，COP）等。

【0077】 關於基材的表面，無論是進行了表面改質處理者，抑或是未進行處理者，均可應用。

【0078】 （塗敷方法）

對基板積層膜時的方法較佳為塗敷方法，可列舉：浸塗法、旋塗法、模塗法、噴塗法、凹版塗佈法、輥塗法、簾塗法、絲網印刷法、噴墨印刷法等塗敷法。

【0079】 （乾燥、硬化方法）

藉由對基板塗佈膜形成用塗敷液而形成的濕膜的乾燥是為了去除溶媒而進行，乾燥溫度通常為 $50^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，較佳使用熱風乾燥機等。乾燥時間通常為 1 分鐘～10 分鐘，較佳為 1 分鐘～5 分鐘。

【0080】 另外，在透明基板為塑膠的情況下，為了賦予密接性，作為所述乾燥後的硬化處理，推薦在氧的存在下照射紫外線來進行的方法。紫外線中包含近紫外線（near Ultraviolet（near UV），波長 $200\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ ）、遠紫外線（far UV，波長 $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ ）及極紫外線（extreme UV，波長 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ ），但通常遠紫外線有效。作為紫外線的線源，例如可列舉：低壓水銀燈、高壓水銀燈、準分子紫外線（準分子 UV）燈、鹵化物燈、雷射等。紫外線的照射時間通常為 1 秒～3 分鐘。

另外，在透明基材為玻璃等的情況下，作為硬化處理，溫度為 $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、且較佳使用熱風乾燥機等。硬化時間通常為 1 分鐘～60 分鐘，較佳為 1 分鐘～30 分鐘。

【0081】 [光學部件]

本發明的光學部件可設為包含本發明的積層體者。積層體本身可作為光學部件，積層體亦可被用作光學部件的一部分。作為本發明的光學部件，可列舉：繞射光學元件（**Diffraction Optical Element, DOE**）、光纖等包層材料、光波導、光學顯示器、擴增實境（**augmented reality, AR**）眼鏡、相機透鏡、醫療用透鏡、微透鏡、光達（**light detection and ranging, LiDAR**）等。

【0082】 本發明的膜可較佳用作防反射膜等。本發明的膜可較佳用於顯示器、或汽車面板、照明用燈具、太陽光利用裝置、相機透鏡、面罩、眼鏡、光波導等。作為光學用途，較佳用於繞射光學元件（**DOE**）、光纖等包層材料、光波導、光學顯示器、**AR** 眼鏡、相機透鏡、醫療用透鏡、微透鏡、**LiDAR** 等。進而，亦可較佳用作顯示器的色調改善、亮度提高用部件。

[實施例]

【0083】 以下，藉由實施例對本發明進行詳細說明，但能夠在不損害本發明的主旨的範圍內適宜變更，並不限定於以下的實施例。

【0084】 實施例中的各種物性的測定是依照以下的方法實施。

【0085】 [二氧化矽微粒的平均一次粒徑]

二氧化矽微粒的平均一次粒徑是藉由 **BET** 法計算出。

【0086】 [折射率、膜厚]

根據藉由菲路麥特利庫斯（**Filmetrics**）公司製造的「干涉式膜厚測定裝置 **F20**」獲得的反射率光譜計算出多孔質氧化矽膜積層

體（1）的折射率及膜厚。

【0087】 [孔隙率]

藉由利用勞侖茲-勞侖次公式所得的孔隙率及折射率的關係式計算出多孔質氧化矽膜積層體（1）的孔隙率。再者，二氧化矽微粒的折射率使用了 1.46 的值。

（勞侖茲-勞侖次公式）

孔隙率（%）=（二氧化矽微粒的折射率-多孔質氧化矽膜的折射率）/0.46

【0088】 [霧度]

在室溫下藉由分光色彩霧度計（日本電色工業公司製造的「COH7700」）對多孔質氧化矽膜積層體（2）進行測定。

【0089】 [成膜性]

按照以下基準對製造薄膜時的成膜性進行評價。

○：可無問題地製作膜厚 2.0 μm 以上的均勻的膜。

×：無法製作膜厚 2.0 μm 以上的膜。

【0090】 [切割性]

在室溫下，利用帶有金剛石切斷磨石的切斷機（QATM 公司製造的「Qcut150A」）自玻璃側切削多孔質氧化矽膜積層體（2）。利用 FE-SEM（日本電子公司製造的「JSM-7900F」）對所切削的剖面進行觀察，並利用雷射顯微鏡（基恩士（KEYENCE）公司製

造的「VK-9700」對所切削的膜表面進行觀察，按照下述基準進行評價。

（破裂）

○：剖面觀察時無膜破裂。

×：剖面觀察時有膜破裂。

（剝離評價方法 1）

○：表面觀察時無膜剝離。

×：表面觀察時有膜剝離。

（剝離評價方法 2）

在室溫下，利用金剛石刀具自玻璃側對多孔質氧化矽膜積層體（2）形成傷口，自傷口的左右均等地施加力，利用雷射顯微鏡（基恩士（KEYENCE）公司製造的「VK-9700」）對沿著傷口手動斷裂的膜表面進行觀察，按照下述基準進行評價。

○：表面觀察時無膜剝離。

△：表面觀察時局部有膜剝離。

×：表面觀察時整體上有膜剝離。

【0091】 [柔軟性]

在室溫下，將多孔質氧化矽膜積層體（3）以塗膜面朝上的方式捲繞於 $\Phi 1\text{ mm}$ 的圓柱狀的金屬棒，觀察試驗片的狀態，按照下述基準進行評價。

○：膜無龜裂、剝離。

×：膜出現龜裂，捲繞部剝離。

【0092】 [製造例 1]包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (A) 的製造

(1) 水解反應步驟：

在 500 mL 帶夾套的反應器中裝入信越矽利光 (Shinetsu Silicone) 公司製造的商品「KBM22」(二甲基二甲氧基矽烷含量 99 質量%) 5 質量份、三菱化學公司製造的商品「矽酸鹽 (silicate) MS51」(平均多聚化度 $n:7$, 矽酸甲酯寡聚物含量 99.8 質量%) 20 質量份、乙醇 50 質量份, 將反應上限溫度設定為 40°C, 於攪拌條件下, 歷時 10 分鐘滴加 0.007 質量%的鹽酸水溶液 33 質量份。此時, 由於發熱反應, 反應溫度上升了 5°C ~ 10°C。繼續攪拌直至反應溫度降低 5°C ~ 10°C。再者, 二官能水解性矽烷化合物與水解性矽烷化合物的多聚體的合計中的水解性矽烷化合物的多聚體的比例 (「矽酸鹽 (silicate) MS51」相對於「KBM22」與「矽酸鹽 (silicate) MS51」的合計量的比例) 為 80 質量%。

【0093】 (2) 縮合反應步驟：

滴加鹽酸水溶液後, 在攪拌條件下, 歷時 30 分鐘升溫至 60°C, 在 60°C 下保持 30 分鐘。之後, 冷卻至室溫。

【0094】 (3) 縮合反應停止步驟：

冷卻後, 混合乙醇 108 質量份, 攪拌 30 分鐘, 藉此獲得包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (A) 216 質量份。所獲得的包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (A) 中包含的烷氧基矽烷水解縮合物濃度為 15%, 重量平均分子量為 1949。

【0095】 [製造例 2]包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (B) 的製造

在包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (A) 100 質量份中加入乙醇 50 質量份，攪拌 30 分鐘，藉此獲得包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (B) 150 質量份。

【0096】 [製造例 3]多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (C) 的製造

在包含烷氧基矽烷水解縮合物的矽酸鹽寡聚物 (B) 150 質量份中加入鏈狀二氧化矽微粒 (日產化學工業公司製造的商品「斯諾泰克斯 (Snowtex) OUP」，平均一次粒徑：12 nm，平均長度：40 nm~100 nm，二氧化矽微粒濃度 15 質量%) 97 質量份及鏈狀二氧化矽微粒 (日產化學工業公司製造的商品「有機矽溶膠 (Organo silica sol) MEK-ST-UP」，平均一次粒徑：12 nm，平均長度：40 nm~100 nm，二氧化矽微粒濃度 20 質量%) 268 質量份，攪拌 30 分鐘，藉此獲得多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (C) 515 質量份。

【0097】 [實施例 1]

在多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (C) 100 質量份中加入氧伸烷基改質聚乙烯醇 (三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯 (Gohsenx) LW-100」，濃度 40 質量%，皂化度 39 mol%~46 mol%，聚合度 200) 3.75 質量份，攪拌 30 分鐘，藉此製造本發明的多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (D) 103.75 質量份，並進行評價。將結果示於表 1 中。

【0098】 [實施例 2]

將氧伸烷基改質聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯（Gohsenx）LW-100」，濃度 40 質量%，皂化度 39 mol%～46 mol%，聚合度 200）的添加量設為 7.50 質量份，除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）107.50 質量份，並進行評價。將結果示於表 1 中。

【0099】 [實施例 3]

使用 7.50 質量份的 CL 改質聚乙烯醇（polyvinyl alcohol，PVOH）（對在路易斯（Lewis）酸的存在下對 52 mol% 的三菱化學公司製造的「高賽諾魯（Gohsenol）NM-11Q」（皂化度 99.1 mol%，聚合度 1200）進行己內酯改質而成者利用乙醇稀釋為 10 wt%）來代替氧伸烷基改質聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯（Gohsenx）LW-100」，濃度 40 質量%，皂化度 39 mol%～46 mol%，聚合度 200），除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）107.50 質量份，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0100】 [實施例 4]

使用 15.00 質量份的 CL 改質 PVOH（對在路易斯酸的存在下對 52 mol% 的三菱化學公司製造的「高賽諾魯（Gohsenol）NM-11Q」（皂化度 99.1 mol%，聚合度 1200）進行己內酯改質而成者利用乙醇稀釋為 10 wt%）來代替氧伸烷基改質聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯（Gohsenx）LW-100」，濃度 40 質量%，

皂化度 39 mol%~46 mol%，聚合度 200)，除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）115.00 質量份，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0101】 [實施例 5]

使用 3.75 質量份的氧伸烷基改質聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯（Gohsenx）LW-200」，濃度 40 質量%，皂化度 39 mol%~46 mol%，聚合度 200）來代替氧伸烷基改質聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯（Gohsenx）LW-100」，濃度 40 質量%，皂化度 46 mol%~53 mol%，聚合度 200），除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）103.75 質量份，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0102】 [實施例 6]

使用 4.50 質量份的聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽諾魯（Gohsenol）NK-05R」，濃度 10 質量%，皂化度 71 mol%~75 mol%，聚合度 500）來代替氧伸烷基改質聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽耐庫斯（Gohsenx）LW-100」，濃度 40 質量%，皂化度 46 mol%~53 mol%，聚合度 200），除此以外，利用與實施例 1 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）104.50 質量份，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0103】 [實施例 7]

使用 7.50 質量份的聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽諾魯（Gohsenol）NK-05R」，濃度 10 質量%，皂化度 71 mol%

~75 mol%，聚合度 500)，除此以外，利用與實施例 5 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）107.50 質量份，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0104】 [實施例 8]

使用 15.00 質量份的聚乙烯醇（三菱化學公司製造的商品「高賽諾魯（Gohsenol）NK-05R」，濃度 10 質量%，皂化度 71 mol% ~75 mol%，聚合度 500），除此以外，利用與實施例 5 相同的方法製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（D）115.00 質量份，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0105】 [比較例 1]

在實施例 1 中，不在多孔質氧化矽膜形成用塗敷液（C）中添加氧伸烷基改質聚乙烯醇，除此以外，與實施例 1 同樣地製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0106】 [比較例 2]

使用利用乙醇 24.25 質量份對球狀二氧化矽微粒（日產化學工業公司製造的商品「斯諾泰克斯（Snowtex）OS」，平均一次粒徑：9 nm，二氧化矽微粒濃度 20 質量%）340.75 質量份進行稀釋而成者來代替鏈狀二氧化矽微粒（日產化學工業公司製造的商品「斯諾泰克斯（Snowtex）OUP」，平均一次粒徑：12 nm，平均長度：40 nm~100 nm，二氧化矽微粒濃度 15 質量%）97 質量份及鏈狀二氧化矽微粒（日產化學工業公司製造的商品「有機矽溶膠（Organo silica sol）MEK-ST-UP」，平均一次粒徑：12 nm，平均

長度：40 nm～100 nm，二氧化矽微粒濃度 20 質量%) 268 質量份，除此以外，與比較例 1 同樣地製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液，進行評價。將結果示於表 1 中。再者，比較例 2 在成膜性等方面存在問題，無法明確地確定折射率或孔隙率的值，因此在表 1 中表示為未測定。

【0107】 [比較例 3]

使用利用乙醇 24.25 質量份對球狀二氧化矽微粒（日產化學工業公司製造的商品「斯諾泰克斯 (Snowtex) OS」，平均一次粒徑：9 nm，二氧化矽微粒濃度 20 質量%) 340.75 質量份進行稀釋而成者來代替鏈狀二氧化矽微粒（日產化學工業公司製造的商品「斯諾泰克斯 (Snowtex) OUP」，平均一次粒徑：12 nm，平均長度：40 nm～100 nm，二氧化矽微粒濃度 15 質量%) 97 質量份及鏈狀二氧化矽微粒（日產化學工業公司製造的商品「有機矽溶膠 (Organo silica sol) MEK-ST-UP」，平均一次粒徑：12 nm，平均長度：40 nm～100 nm，二氧化矽微粒濃度 20 質量%) 268 質量份，除此以外，與製造例 3 同樣地製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (E)。接著，使用所獲得的多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (E) 來代替多孔質氧化矽膜形成用塗敷液 (C)，除此以外與實施例 6 同樣地製造多孔質氧化矽膜形成用塗敷液，進行評價。將結果示於表 1 中。

【0108】 [多孔質氧化矽膜積層體 (1) 的製作 (折射率、孔隙率評價用)]

將 6 英吋的 Si 晶圓（先進材料技術（Advanced Materials Technology）公司製造）切成 2 cm 尺寸，滴加上文中獲得的多孔質氧化矽膜形成用塗敷液，利用旋塗機（米卡薩（Mikasa）公司製造的「MS-A150」）以 3500 rpm 進行 30 秒塗佈，藉此製作薄膜。

然後，為了去除溶媒並進行熱硬化，放入低溫恆溫送風機（大和（Yamato）科學公司製造），在 120°C 下乾燥 10 分鐘，藉此獲得厚度 3.5 μm 的多孔質氧化矽膜與 Si 晶圓的積層體（1）。使用所獲得的多孔質氧化矽積層體（1）對折射率、孔隙率進行測定。將所獲得的評價結果示於表 1 中。

【0109】 [多孔質氧化矽膜積層體（2）的製作（切割、霧度評價用）]

向厚度 1 mm 的載玻板（松浪硝子公司製造的「S9111」）滴加上文中獲得的多孔質氧化矽膜形成用塗敷液，利用旋塗機（米卡薩（Mikasa）公司製造的「MS-A150」）以 2000 rpm 進行 30 秒塗佈，藉此製作薄膜。

然後，為了去除溶媒並進行熱硬化，放入低溫恆溫送風機（大和（Yamato）科學公司製造），在 120°C 下乾燥 10 分鐘，藉此獲得厚度 4.5 μm 的多孔質氧化矽膜與玻璃板的積層體（2）。使用所獲得的多孔質氧化矽積層體（2）對切割性及霧度進行評價。將所獲得的評價結果示於表 1 中。

【0110】 [多孔質氧化矽膜積層體（3）的製作（柔軟性評價用）]

向厚度 0.3 mm 的亞克力片材（acrylic sheet）（住化亞克力

(Sumika Acryl)銷售公司製造的「泰庫瑙羅伊(Technolloy)S000」)滴加上文中獲得的多孔質氧化矽膜形成用塗敷液，利用旋塗機(米卡薩 (Mikasa) 公司製造的「MS-A150」)以 2000 rpm 進行 30 秒塗佈，藉此製作薄膜。

然後，為了去除溶媒並進行熱硬化，放入低溫恆溫送風機(大和 (Yamato) 科學公司製造)，在 70℃ 下乾燥 10 分鐘，藉此獲得厚度 4.5 μm 的多孔質氧化矽膜與亞克力片材的積層體 (3)。使用所獲得的多孔質氧化矽積層體 (3) 對柔軟性進行評價。將所獲得的評價結果示於表 1 中。

【0111】 [表 1]

	二氧化矽粒子				烷氧基矽烷水解縮合物		親水性樹脂				親水性樹脂的比例/質量份 (※1)	膜厚 μm	折射率	孔隙率 %	霧度 %	成膜性	柔軟性	切削性		
	種類 (濃度)	質量份	種類 (濃度)	質量份	種類 (濃度)	質量份	種類 (濃度)	乙烯醇單 元量/mol%	直接鍵結於 主鏈的 OH 量/mol%	質量份								破裂	剝離 1	剝離 2
實施例 1	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽耐庫斯 LW-100 (40 wt%)	39.0~46.0	15.1~17.8	3.75	9.3	3.5	1.20	57	1.07	○	○	○	○	△
實施例 2	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽耐庫斯 LW-100 (40 wt%)	39.0~46.0	15.1~17.8	7.50	18.6	4.7	1.14	70	1.77	○	○	○	○	△
實施例 3	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	CL 改質 PVOH (10 wt%)	47.1	18.2	7.50	4.6	3.3	1.13	72	0.36	○	○	○	○	○
實施例 4	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	CL 改質 PVOH (10 wt%)	47.1	18.2	15.00	9.3	4.3	1.12	74	0.60	○	○	○	○	○
實施例 5	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽耐庫斯 LW-200 (40 wt%)	46.0~53.0	17.8~20.5	3.75	9.3	3.4	1.16	65	0.29	○	○	○	○	○
實施例 6	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽諾魯 NK-05R (10 wt%)	71.0~75.0	27.4~28.9	4.50	2.8	3.7	1.13	72	0.30	○	○	○	○	○
實施例 7	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽諾魯 NK-05R (10 wt%)	71.0~75.0	27.4~28.9	7.50	4.6	3.4	1.11	76	0.57	○	○	○	○	○
實施例 8	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽諾魯 NK-05R (10 wt%)	71.0~75.0	27.4~28.9	15.00	9.3	6	1.13	72	0.68	○	○	○	○	○
比較例 1	斯諾泰克斯 OUP (15 wt%)	18.83	有機矽溶膠 MEK-ST-UP (20 wt%)	52.04	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	-	-	-	-	-	3.5	1.18	61	0.33	○	×	×	×	×
比較例 2	斯諾泰克斯 OS (20 wt%)	70.87	-	-	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	-	-	-	-	-	1.4	未測定	未測定	4.46	×	×	×	×	×
比較例 3	斯諾泰克斯 OS (20 wt%)	70.87	-	-	矽酸鹽寡聚物 (B) (10 wt%)	29.13	高賽諾魯 NK-05R (10 wt%)	71.0~75.0	27.4~28.9	3.75	2.8	1.7	1.42	8.7	18.52	×	×	×	×	×

※1：「親水性樹脂」相對於「二氧化矽微粒+烷氧基矽烷水解縮合物」100 質量份的比例/質量份

【0112】 根據本實施例的結果，可知包含實施例 1～實施例 8 中記載的本發明的組成物的膜或積層體的柔軟性優異，可抑制切割時的膜破裂或剝離。另外，是折射率或霧度低、光學特性優異的膜。

比較例 1 的膜由於組成物中不含親水性樹脂，因此柔軟性不充分，在切割時產生破裂、剝離。

比較例 2 的膜使用球狀二氧化矽微粒來代替鏈狀二氧化矽微粒，不含親水性樹脂，成膜性、柔軟性、切割性差。另外，膜的霧度高，光學特性亦差。

比較例 3 使用球狀二氧化矽微粒來代替鏈狀二氧化矽微粒，成膜性、柔軟性、切割性差。另外，膜的霧度高，光學特性亦差。另外，膜的霧度或折射率高，光學特性亦差。進而，孔隙率低。

[產業上之可利用性]

【0113】 包含本發明的組成物的多孔質氧化矽膜或積層體的柔軟性高，可抑制切割時產生破裂或剝離，因此，可較佳用於繞射光學元件（DOE）、光纖的包層材料、光波導、光學膜、AR 眼鏡、相機透鏡、醫療用透鏡、微透鏡、LiDAR 等光學部件中。特別是能夠有效地應用於需要零件的小型化或追隨性的用途等中。

【符號說明】

【0114】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種膜的組成物，含有鏈狀二氧化矽微粒、烷氧基矽烷水解縮合物、及親水性樹脂，

其中，所述親水性樹脂的直接鍵結於主鏈的羥基的含量為 35 mol%以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的膜的組成物，其中，相對於所述鏈狀二氧化矽微粒及所述烷氧基矽烷水解縮合物的合計 100 質量份，所述親水性樹脂的含量超過 1 質量份。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的膜的組成物，其中，相對於所述鏈狀二氧化矽微粒、所述烷氧基矽烷水解縮合物、及所述親水性樹脂的合計 100 質量%，所述烷氧基矽烷水解縮合物的含量為 5 質量%～30 質量%。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的膜的組成物，其中，相對於所述鏈狀二氧化矽微粒、所述烷氧基矽烷水解縮合物、及所述親水性樹脂的合計 100 質量%，所述鏈狀二氧化矽微粒的含量為 60 質量%～90 質量%。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的膜的組成物，其中，所述烷氧基矽烷水解縮合物的重量平均分子量為 1,000～5,000。

【請求項6】 如請求項 1 或 2 所述的膜的組成物，其中，所述鏈狀二氧化矽微粒的平均一次粒徑為 5 nm～100 nm。

【請求項7】 如請求項 1 或 2 所述的膜的組成物，其中，所述親水性樹脂的平均聚合度為 200～2,000。

【請求項8】 一種膜，包含如請求項 1 至 7 中任一項所述的組成物。

【請求項9】 如請求項 8 所述的膜，其中，膜的孔隙率為 10%～80%。

【請求項10】 一種膜，含有親水性樹脂，且膜的孔隙率為 10%～80%，

其中，所述親水性樹脂的直接鍵結於主鏈的羥基的含量為 35 mol%以下。

【請求項11】 如請求項 8 或 10 所述的膜，其中，厚度為 1,000 nm～20,000 nm。

【請求項12】 如請求項 8 或 10 中任一項所述的膜，其中，折射率為 1.15～1.40。

【請求項13】 如請求項 8 或 10 中任一項所述的膜，其中，膜的空孔尺寸為 0.1 nm～50 nm。

【請求項14】 一種積層體，為如請求項 8 至 13 中任一項所述的膜與基板的積層體。

【請求項15】 如請求項 14 所述的積層體，其中，所述基板為玻璃或塑膠。

【請求項16】 一種光學部件，包含如請求項 15 所述的積層體。