

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/142813 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C09J 7/20* (2018.01)      *B32B 27/00* (2006.01)  
*B32B 7/02* (2006.01)      *G02F 1/13357* (2006.01)  
*B32B 7/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046457
- (22) 国際出願日: 2017年12月25日(25.12.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-016188 2017年1月31日(31.01.2017) JP  
特願 2017-194713 2017年10月4日(04.10.2017) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 服部 大輔 (HATTORI Daisuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 中村 恒三 (NAKAMURA Kozo); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 森島 諒太 (MORISHIMA Ryota); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 辻丸 光一郎, 外 (TSUJIMARU Koichiro et al.); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都市サーチパーク1号館301号室 Kyoto (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LOW REFRACTIVE INDEX LAYER-CONTAINING ADHESIVE SHEET, METHOD FOR PRODUCING LOW REFRACTIVE INDEX LAYER-CONTAINING ADHESIVE SHEET, AND OPTICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 低屈折率層含有粘接着シート、低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、および光学デバイス

(57) Abstract: The purpose of this invention is to provide a low refractive index layer-containing adhesive sheet, which is thin and which has a low refractive index. In order to achieve this purpose, this low refractive index layer-containing adhesive sheet is characterized by being obtained by laminating, in the following order, a first adhesive layer, a low refractive index layer, and a second adhesive layer, the refractive index of the low refractive index layer not exceeding 1.25.

(57) 要約: 本発明は、薄型でかつ低屈折率な低屈折率層含有粘接着シートを提供することを目的とする。前記目的を達成するために、本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、第1の粘接着層、低屈折率層、および第2の粘接着層が、前記順序で積層され、前記低屈折率層の屈折率が1.25以下であることを特徴とする。

WO 2018/142813 A1

## 明 細 書

発明の名称：

低屈折率層含有粘接着シート、低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、  
および光学デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、低屈折率層含有粘接着シート、低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、および光学デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 光学デバイスにおいては、例えば、全反射層として、低屈折率である空気層が利用されている。具体的には、例えば、液晶デバイスにおける各光学フィルム部材（例えば、導光板と反射板）は、空気層を介して積層される。しかしながら、各部材間が空気層により隔てられていると、特に部材が大型である場合等は、部材のたわみ等の問題が起こるおそれがある。また、デバイスの薄型化のトレンドにより、各部材の一体化が望まれている。このため、各部材を、空気層を介さずに粘接着剤で一体化させることが行われている（例えば特許文献1）。しかし、全反射の役割を果たす空気層が無くなると、光漏れなど光学特性が低下してしまうおそれがある。

[0003] そこで、空気層に代えて低屈折率層を用いることが提案されている。例えば、特許文献2では、導光板と反射板との間に導光板よりも低屈折率である層を挿入した構造が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-156082号公報  
特許文献2：特開平10-62626号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 低屈折率層は、基材上に形成されて用いられる。このため、光学デバイスの各部材間に低屈折率層を配置する場合、同時に前記基材も配置することになるので、光学デバイスの厚みが増加してしまう。しかし、低屈折率層単独では、強度が不足しているため、物理的ダメージを受けやすく、取扱いが困難である。

[0006] そこで、本発明は、薄型でかつ低屈折率な低屈折率層含有粘接着シート、低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、および光学デバイスを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 前記目的を達成するために、本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、第1の粘接着層、低屈折率層、および第2の粘接着層が、前記順序で積層され、前記低屈折率層の屈折率が1.25以下であることを特徴とする。

[0008] 本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、転写用樹脂フィルム基材上に前記低屈折率層を形成する低屈折率層形成工程と、前記低屈折率層を前記粘接着層上に転写する転写工程と、を含む前記本発明の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法である。

[0009] 本発明における第2の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、前記粘接着層上に前記低屈折率層の原料である塗工液を直接塗工する塗工工程と、前記塗工液を乾燥する乾燥工程と、を含む、前記本発明の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法である。

[0010] 本発明の光学デバイスは、低屈折率層含有粘接着シートと、第1の光学機能層と、第2の光学機能層と、を含み、前記第1の光学機能層が、前記第1の粘接着層における前記低屈折率層と反対側の面に貼付され、前記第2の光学機能層が、前記第2の粘接着層における前記低屈折率層と反対側の面に貼付されていることを特徴とする。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、薄型でかつ低屈折率な低屈折率層含有粘接着シート、低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、および光学デバイスを提供すること

ができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の低屈折率層の製造方法および低屈折率層含有粘接着シート<sub>1</sub>の製造方法の一例を模式的に示す工程断面図である。

[図2]図2は、本発明の低屈折率層の製造方法および低屈折率層含有粘接着シート<sub>1</sub>の製造方法の工程の一部と、それに用いる装置の一例とを模式的に示す図である。

[図3]図3は、本発明の低屈折率層の製造方法および低屈折率層含有粘接着シート<sub>1</sub>の製造方法の工程の一部と、それに用いる装置の別の一例とを模式的に示す図である。

[図4]図4は、実施例の低屈折率層含有粘接着シート<sub>1</sub>の断面SEM像である。

### 発明を実施するための形態

[0013] つぎに、本発明について、例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の説明により、なんら限定されない。

[0014] 本発明の低屈折率層含有粘接着シート<sub>1</sub>は、例えば、前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の厚みの合計が、前記第1の粘接着層、前記低屈折率層、および前記第2の粘接着層の厚みの合計に対し、例えば、85%以上、88%以上、90%以上、または92%以上であってもよく、例えば、99.9%以下、99.5%以下、99.3%以下、または99.2%以下であってもよい。

[0015] 本発明の低屈折率層含有粘接着シート<sub>1</sub>は、例えば、前記第1の粘接着層、前記低屈折率層、および前記第2の粘接着層の積層体の光透過率が80%以上であってもよい。また、例えば、前記第1の粘接着層、前記低屈折率層、および前記第2の粘接着層の積層体のヘイズが3%以下であってもよい。前記光透過率は、例えば、82%以上、84%以上、86%以上、または88%以上であってもよく、上限は、特に限定されないが、理想的には100%であり、例えば、95%以下、92%以下、91%以下、または90%以下であってもよい。前記積層体のヘイズの測定は、例えば、後述する低屈折率

層のヘイズの測定と同様の方法で行うことができる。また、前記光透過率は、波長550nmの光の透過率であり、例えば、以下の測定方法により測定することができる。

[0016] (光透過率の測定方法)

分光光度計U-4100(株式会社日立製作所の商品名)を用いて、低屈折率層含有粘接着シートのカパレータを貼らない状態(前記第1の粘接着層、前記低屈折率層、および前記第2の粘接着層の積層体)を、測定対象のサンプルとする。そして、空気的全光線透過率を100%とした際の前記サンプルの全光線透過率(光透過率)を測定する。前記全光線透過率(光透過率)の値は、波長550nmでの測定値をその値とする。

[0017] 本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、例えば、前記低屈折率層が、空隙層であってもよい。

[0018] 本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、例えば、前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の少なくとも一方において、前記低屈折率層と反対側の面にセパレーターが貼付されていてもよい。

[0019] 本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、前述のとおり、転写用樹脂フィルム基材上に前記低屈折率層を形成する低屈折率層形成工程と、前記低屈折率層を前記粘接着層上に転写する転写工程と、を含む前記本発明の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法である。なお、一般に、比較的厚みが小さいものを「フィルム」と呼び、比較的厚みが大きいものを「シート」と呼んで区別する場合があるが、本発明では、「フィルム」と「シート」とに特に区別はないものとする。

[0020] 本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、例えば、さらに、前記粘接着層における前記低屈折率層と反対側の面に前記セパレーターを添付するセパレーター貼付工程を有していてもよい。

[0021] 本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、例えば、さらに、前記セパレーター貼付工程後に前記転写用樹脂フィルム基材を剥離する転写用樹脂フィルム基材剥離工程を有していてもよい。この場合にお

いて、前記転写用樹脂フィルム基材と前記低屈折率層の剥離力よりも前記セパレーターと前記粘接着層の剥離力の方が大きいことが好ましい。

[0022] 本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、例えば、前記転写用樹脂フィルム基材が、脂環式構造含有樹脂もしくは脂肪族構造含有樹脂により形成されていてもよい。特に望ましくは、低屈折率層形成時の加熱乾燥等に対する耐久性の観点から、耐熱性に優れる脂環式構造含有樹脂である。前記脂肪族構造含有樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。前記脂環式構造含有樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリノルボルネン、環状オレフィン・コポリマー等があげられる。

[0023] 本発明の光学デバイスは、特に限定されないが、例えば、液晶ディスプレイ、有機EL (Electro Luminescence) ディスプレイ、マイクロLED (Light Emitting Diode) ディスプレイ、有機EL照明等があげられる。

[0024] 前述のとおり、低屈折率層を基材上に固定させたまま取扱いしようとする、基材の厚みによって低屈折率層を含む総厚みが大幅に増加するため、低屈折率層をデバイス中に組み込んで用いる際に、薄型化が重要なデバイス自体の厚みも増加してしまう。

[0025] これに対し、本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、例えば、基材を含まないことで、薄型化が可能である。具体的には、例えば、基材を含まないことにより、前記粘接着層自体の厚み以外の厚み増加がほとんどなく、低屈折率層機能をデバイス中に導入することが可能である。また、本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、前記本発明の低屈折率層の片面または両面に前記粘接着層が直接積層されているので、前記粘接着層により、前記低屈折率層が物理的ダメージから保護されている。このため、低屈折率層の脆さが致命的な問題となることを防止できる。特に、前記粘接着層により、前記低屈折率層の耐擦傷性を補うことができ、前記低屈折率層を擦傷から保護することが可能である。そして、本発明の低屈折率層含有粘接着シートは、前記粘

接着層によって他の部材に貼付することができるので、前記低屈折率層自体をデバイス中に導入することが容易である。すなわち、本発明の低屈折率層含有粘接着シートによれば、例えば、高空隙率を有する低屈折率層を維持したまま、薄型化と低屈折率層の物理的保護を可能とし、さらに高透明性も維持したままその他のデバイス中に低屈折率層の有する機能を導入することが容易である。

[0026] [低屈折率層含有粘接着シートおよびその製造方法]

本発明の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法は、特に限定されないが、例えば、前記本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、または、前記本発明における第2の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法により行うことができる。以下、例を挙げて説明する。なお、以下において、前記本発明における第1の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、および、前記本発明における第2の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法を、まとめて「本発明の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法」ということがある。また、以下において、本発明の低屈折率層含有粘接着シートの構成要素である低屈折率層を、「本発明の低屈折率層」ということがある。さらに、本発明の低屈折率層を製造する方法を、「本発明の低屈折率層の製造方法」ということがある。

[0027] [1. 低屈折率層およびその製造方法]

本発明の低屈折率層は、例えば、ケイ素化合物により形成されていてもよい。また、本発明の低屈折率層は、例えば、微細孔粒子同士の化学結合により形成された低屈折率層であってもよい。例えば、前記微細孔粒子が、ゲルの粉砕物であってもよい。

[0028] 本発明の低屈折率層の製造方法において、例えば、前記多孔体のゲルを粉砕するためのゲル粉砕工程は、1段階でもよいが、複数の粉砕段階に分けて行うことが好ましい。前記粉砕段階数は、特に限定されず、例えば、2段階でも良いし、3段階以上でも良い。

[0029] 本発明の低屈折率層の製造方法において、例えば、前記複数の粉砕段階が

、前記ゲルを粉砕するための第1の粉砕段階および第2の粉砕段階を含み、前記第1の粉砕段階は、前記ゲルを粉砕して体積平均粒子径0.5~100 μmの粒子とする段階であり、前記第2の粉砕段階は、前記第1の粉砕段階後に、前記粒子をさらに粉砕して体積平均粒子径10~1000 nmの粒子とする段階であっても良い。また、この場合において、前記複数の粉砕段階が、前記第1の粉砕段階および前記第2の粉砕段階以外の粉砕段階を含んでいても良いし、含んでいなくても良い。

[0030] なお、本発明において、「粒子」（例えば、前記ゲルの粉砕物の粒子等）の形状は、特に限定されず、例えば、球状でも良いが、非球状系等でも良い。また、本発明において、前記粉砕物の粒子は、例えば、ゾルゲル数珠状粒子、ナノ粒子（中空ナノシリカ・ナノバルーン粒子）、ナノ繊維等であっても良い。

[0031] 本発明において、例えば、前記ゲルが多孔質ゲルであることが好ましく、前記ゲルの粉砕物が多孔質であることが好ましいが、これには限定されない。

[0032] 本発明において、前記ゲル粉砕物は、例えば、粒子状、繊維状、平板状の少なくとも一つの形状を有する構造からなっても良い。前記粒子状および平板状の構成単位は、例えば、無機物からなっても良い。また、前記粒子状構成単位の構成元素は、例えば、Si、Mg、Al、Ti、ZnおよびZrからなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでいても良い。粒子状を形成する構造体（構成単位）は、実粒子でも中空粒子でもよく、具体的にはシリコーン粒子や微細孔を有するシリコーン粒子、シリカ中空ナノ粒子やシリカ中空ナノバルーン等が挙げられる。前記繊維状の構成単位は、例えば、直径がナノサイズのナノファイバーであり、具体的にはセルロースナノファイバーやアルミナナノファイバー等が挙げられる。平板状の構成単位は、例えば、ナノクレイが挙げられ、具体的にはナノサイズのベントナイト（例えばクニピアF [商品名]）等が挙げられる。前記繊維状の構成単位は、特に限定されないが、例えば、カーボンナノファイバー、セルロースナ

ノファイバー、アルミナナノファイバー、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバー、ポリマーナノファイバー、ガラスナノファイバー、およびシリカナノファイバーからなる群から選択される少なくとも一つの繊維状物質であっても良い。

[0033] 本発明の低屈折率層の製造方法において、前記ゲル粉碎工程（例えば、前記複数の粉碎段階であり、例えば、前記第1の粉碎段階および前記第2の粉碎段階）は、例えば、前記「他の溶媒」中で行ってもよい。なお、前記「他の溶媒」についての詳細は、後述する。

[0034] なお、本発明において、「溶媒」（例えば、ゲル製造用溶媒、低屈折率層製造用溶媒、置換用溶媒等）は、ゲルまたはその粉碎物等を溶解しなくても良く、例えば、前記ゲルまたはその粉碎物等を、前記溶媒中に分散させたり沈殿させたりしても良い。

[0035] 前記第1の粉碎段階後の前記ゲルの体積平均粒子径は、例えば、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、または $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であっても良い。前記第2の粉碎段階後の前記ゲルの体積平均粒子径は、例えば、 $10 \sim 1000 \text{nm}$ 、 $100 \sim 500 \text{nm}$ 、または $200 \sim 300 \text{nm}$ であっても良い。前記体積平均粒子径は、前記ゲルを含む液（ゲル含有液）における前記粉碎物の粒度バラツキを示す。前記体積平均粒子径は、例えば、動的光散乱法、レーザー回折法等の粒度分布評価装置、および走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）等の電子顕微鏡等により測定することができる。

[0036] また、前記第1の粉碎段階直後における前記液のせん断粘度は、 $1000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ のせん断速度において、例えば、 $50 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $1000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $2000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上、または $3000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上であっても良く、例えば、 $100 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、 $50 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、または $10 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であっても良い。前記第2粉碎段階直後における前記液のせん断粘度は、例えば、 $1 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $2 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上、または $3 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上であっても良く、例えば、 $1000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下、 $100 \text{mPa}$

・s以下、または50 mPa・s以下であっても良い。なお、せん断粘度の測定方法は、特に限定されないが、例えば、後述の実施例に記載のとおり、振動式粘度測定機（セコニック社製、商品名FEM-1000V）を用いて測定することができる。

[0037] 前記第1の粉碎段階後において、例えば、前記粒子を含む液のせん断粘度が50 mPa・s以上であり、前記粒子の体積平均粒子径が0.5~50 μmであっても良い。

[0038] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、前記溶媒置換工程後、最初の粉碎段階開始前に、前記ゲルを含む液の濃度調整を行なう濃度調整工程を含むことが好ましいが、含まなくてもよい。前記濃度調整工程を含む場合において、例えば、最初の粉碎段階開始時以降において、前記ゲルを含む液の濃度調整を行なわないことが好ましい。

[0039] 前記濃度調整工程において、前記多孔体ゲルを含む液のゲル濃度を、例えば、1重量%以上、1.5重量%以上、1.8重量%以上、2.0重量%以上、または2.8重量%以上に調整しても良く、例えば、5重量%以下、4.5重量%以下、4.0重量%以下、3.8重量%以下、または3.4重量%以下に調整しても良い。前記濃度調整工程において、前記ゲルを含む液のゲル濃度を、例えば、1~5重量%、1.5~4.0重量%、2.0~3.8重量%、または2.8~3.4重量%に調整しても良い。ゲル粉碎工程での取り扱いやすさの観点からは、高粘度になり過ぎないために前記ゲル濃度が高すぎないことが好ましい。また、後述する塗工液として用いる観点からは、低粘度になり過ぎないために前記ゲル濃度が低すぎないことが好ましい。前記ゲルを含む液のゲル濃度は、例えば、前記液の重量と、前記液の溶媒を除去した後の固形分（ゲル）の重量とを測定し、後者の測定値を前者の測定値で割って算出することができる。

[0040] なお、前記濃度調整工程は、例えば、前記ゲルを含む液のゲル濃度を適切に調整するために、溶媒添加による濃度低下または溶媒揮発による濃度上昇等を行なっても良い。または、前記濃度調整工程は、例えば、前記ゲルを含

む液のゲル濃度を測定した結果、ゲル濃度が適切であれば、濃度低下または濃度上昇（濃度調整）を行わず、前記ゲルを含む液を、そのまま次の工程に供しても良い。または、前記濃度調整工程は、例えば、測定しなくても前記ゲルを含む液のゲル濃度が適切であることが明らかであれば、測定および濃度調整を何ら行わず、前記ゲルを含む液を、そのまま次の工程に供しても良い。

[0041] 前記ゲル粉碎工程において、最初の粉碎段階開始直前から最後の粉碎段階終了直後までにおける、前記ゲルを含む液の重量%濃度変化が、例えば、±3%以内、±2.8%以内、±2.6%以内、±2.4%以内、または±2.2%以内であっても良い。

[0042] 本発明の低屈折率層の製造方法において、さらに、前記溶媒置換工程に先立ち、前記ゲルの形状および大きさを制御するゲル形態制御工程を含むことが好ましい。前記ゲル形態制御工程において、ゲルの大きさが小さくなりすぎないように制御することが好ましい。ゲルの大きさが小さすぎなければ、細かく粉碎されたゲルの周囲に溶媒が多量に付着することにより、溶媒濃度の測定値が実濃度よりも低かったり、溶媒が残存して実濃度より高くなってしまったり、さらに測定バラつきが大きいという問題を防止しやすいためである。また、前記溶媒置換工程に先立ち、ゲルの大きさが大きすぎなければ、溶媒置換効率が良いためである。また、前記ゲル形態制御工程後において、各ゲルの大きさがほぼ均一となるように制御することが好ましい。各ゲルの大きさがほぼ均一であれば、ゲル粉碎物含有液の各ロット間でのゲル粉碎物の粒子径、ゲル濃度等のバラツキが抑制でき、均一性が極めて優れたゲル粉碎物含有液が得やすいためである。

[0043] 前記ゲル形態制御工程において、前記ゲルの短径を、例えば、0.5 cm以上、0.6 cm以上、0.7 cm以上、または0.8 cm以上となるように制御してもよく、例えば、15 cm以下、13 cm以下、10 cm以下、または8 cm以下となるように制御しても良い。また、前記ゲル形態制御工程において、前記ゲルの長径を、例えば、30 cm以下、30 cm未満、2

8 cm以下、25 cm以下、または20 cm以下となるように制御してもよく、例えば、1 cm以上、2 cm以上、3 cm以上、4 cm以上、または5 cm以上となるように制御しても良い。なお、本発明において、立体（3次元体）の「短径」は、前記立体の長さの測定可能な箇所において、最も長さが短くなる箇所で測定した長さをいう。また、本発明において、立体（3次元体）の「長径」は、前記立体の長さの測定可能な箇所において、最も長さが長くなる箇所で測定した長さをいう。

[0044] 前記ゲル形態制御工程後における前記ゲルの形状は、特に限定されず、例えば、直方体（立方体も含む）、円柱形、多角形の立体（例えば三角柱、六角柱等の多角柱）、球型、または楕円球（例えばラグビーボールのような形状）等となるように制御すれば良い。前記ゲル形態制御工程後において、前記ゲルの形状が、直方体またはほぼ直方体となるように制御することが、簡便で好ましい。前記ゲル形態制御工程において、前記ゲルが直方体となるように制御する場合、短辺が、例えば、0.5 cm以上、0.6 cm以上、0.7 cm以上、または0.8 cm以上となるように制御してもよく、例えば、15 cm以下、13 cm以下、10 cm以下、または8 cm以下となるように制御しても良い。また、前記ゲル形態制御工程において、前記ゲルが直方体となるように制御する場合、長辺が、例えば、30 cm以下、30 cm未満、28 cm以下、25 cm以下、または20 cm以下となるように制御してもよく、例えば、1 cm以上、2 cm以上、3 cm以上、4 cm以上、または5 cm以上となるように制御しても良い。なお、本発明において、直方体の「短辺」は、最も短い片をいい、「長辺」は、最も長い片をいう。

[0045] 前記ゲル形態制御工程は、例えば、前記ゲルを製造する前記ゲル製造工程後に行っても良いし、前記ゲル製造工程中に（前記ゲル製造工程と同時に）行っても良い。より具体的には、例えば、以下のとおりである。

[0046] 前記ゲル形態制御工程においては、例えば、前記ゲルが固定された状態で、前記ゲルを切断することにより、前記ゲルを前記立体に制御しても良い。前記ゲルの脆性が極めて高い場合、ゲルを切断するとき、ゲルが切断方向

とは関係なく不均一に崩れてしまうおそれがある。そこで、ゲル周囲を固定することにより、切断時にかかる圧縮方向の圧力がゲル自身に均一にかかるため、ゲルを切断方向に均一に切断することが可能となる。例えば、前記溶媒置換工程前における前記ゲルの形状が、ほぼ直方体であり、前記ゲル形態制御工程において、前記ほぼ直方体のゲル表面の6面のうち5面が他の物質と接触していることにより前記ゲルが固定され、かつ、他の1面が露出した状態で、前記露出面から前記ゲルに対して切断治具を挿入することにより、前記ゲルを切断しても良い。前記切断治具としては、特に限定されないが、例えば、ナイフ、ワイヤー状の細い形状の治具、薄くて鋭利な板状の形状の治具等が挙げられる。また、前記ゲルの切断は、例えば、前記他の溶媒中で行なっても良い。

[0047] また、例えば、前記ゲル製造工程において、前記ゲルの原料を、前記立体の形状および大きさに対応した型枠（容器）内で固化させることにより、前記ゲルを前記立体に制御しても良い。これにより、ゲルの脆性が極めて高い場合でも、前記ゲルを切断する必要なく、前記ゲルを所定の形状および大きさに制御することができるので、ゲルを切断するとき、ゲルが切断方向とは関係なく不均一に崩れてしまうことを防止できる。

[0048] また、本発明の低屈折率層の製造方法において、例えば、最初の粉砕段階終了後、最後の粉砕段階終了前に、前記ゲルを含む液（ゲル含有液）のゲル濃度を測定し、前記ゲル濃度が所定の数値範囲内である前記液のみをその後の粉砕段階に供するようにしても良い。なお、ゲル濃度測定する際には、均一液である必要があり、そのためには、前記粉砕段階終了後に、ある程度高粘度の固液分離しづらい液となっていることが好ましい。前述のとおり、ゲル含有液の取扱い易さの観点から、高粘度になり過ぎないためにゲル濃度が高すぎないことが好ましく、塗工液として用いる観点からは、低粘度になり過ぎないためにゲル濃度が低すぎないことが好ましい。例えばそのような観点から、前記ゲル濃度が所定の数値範囲内である液のみを、一貫して最終の粉砕段階終了後まで供するようにしても良い。前記ゲル濃度の所定の数値範

囲は、例えば前述のとおりであり、例えば、2.8重量%以上、かつ3.4重量%以下でも良いが、これには限定されない。また、前記ゲル濃度測定（濃度管理）は、前述のとおり、最初の粉砕段階終了後、最後の粉砕段階終了前に行っても良いが、これに加え、またはこれに代えて、前記溶媒置換工程後前記ゲル粉砕工程前と、最終の粉砕段階（例えば、前記第2の粉砕段階）後との一方または両方で行っても良い。そして、前記ゲル濃度測定後、例えば、前記ゲル濃度が所定の数値範囲内である前記液のみを、その後の粉砕段階に供するか、または完成品であるゲル粉砕物含有液として供する。また、前記溶媒置換工程後前記ゲル粉砕工程前に前記ゲル濃度測定を行なった場合、その後、必要に応じ、前記濃度調整工程を行なっても良い。

[0049] なお、前記溶媒置換工程後前記ゲル粉砕工程前の濃度管理では、ゲルに付着する溶媒量が不安定なため、濃度測定値の測定ごとのバラつきが大きくなる場合がある。そのため、前記溶媒置換工程後前記ゲル粉砕工程前の濃度管理に先立ち、前述のゲル形態制御工程により、前記ゲルの形状および大きさがほぼ均一になるように制御することが好ましい。これにより、安定的に濃度測定できる。また、これにより、例えば、前記ゲル含有液のゲル濃度を一元的に精度よく管理することが可能である。

[0050] 本発明の低屈折率層の製造方法において、前記複数の粉砕段階の少なくとも一つが、他の少なくとも一つの粉砕段階と粉砕方式が異なることが好ましい。前記複数の粉砕段階における粉砕方式は、全て異なっても良いが、同じ粉砕方式で行う粉砕段階があっても良い。例えば、前記複数の粉砕段階が3段階である場合、3段階の全てを異なる方式で（すなわち、3つの粉砕方式を用いて）行っても良いし、いずれか2つの粉砕段階を同じ粉砕方式で行い、他の1つの粉砕段階のみを異なる粉砕方式で行っても良い。なお、粉砕方式としては、特に限定されないが、例えば、後述するキャビテーション方式、メディアレス方式等がある。

[0051] 本発明の低屈折率層の製造方法において、前記ゲル粉砕物含有液は、例えば、前記ゲルを粉砕して得られた粒子（粉砕物の粒子）を含有したゾル液で

ある。

- [0052] 本発明の低屈折率層の製造方法において、前記複数の粉碎段階が、粗粉碎段階および本粉碎段階を含み、前記粗粉碎段階により、塊状ゾル粒子を得た後に、前記本粉碎段階により、多孔質ゲルネットワークを維持したゾル粒子を得ても良い。
- [0053] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、前記複数段階の粉碎段階の少なくとも一つ（例えば、前記第1の粉碎段階および前記第2の粉碎段階の少なくとも一方）の後に、前記ゲルの粒子を分級する分級工程をさらに含む。
- [0054] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、塊状の多孔体を溶媒中でゲル化して前記ゲルとするゲル化工程を含む。この場合、例えば、前記複数段階の粉碎段階のうち最初の粉碎段階（例えば、前記第1の粉碎段階）において、前記ゲル化工程によりゲル化した前記ゲルを使用する。
- [0055] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、ゲル化した前記ゲルを溶媒中で熟成する熟成工程を含む。この場合、例えば、前記複数段階の粉碎段階のうち最初の粉碎段階（例えば、前記第1の粉碎段階）において、前記熟成工程後の前記ゲルを使用する。
- [0056] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、前記ゲル化工程後、前記溶媒を他の溶媒に置換する前記溶媒置換工程を行う。この場合、例えば、前記複数段階の粉碎段階のうち最初の粉碎段階（例えば、前記第1の粉碎段階）において、前記他の溶媒中の前記ゲルを使用する。
- [0057] 本発明の低屈折率層の製造方法の前記複数段階の粉碎段階の少なくとも一つ（例えば、前記第1の粉碎段階および前記第2の粉碎段階の少なくとも一方）において、例えば、前記液のせん断粘度を測定しながら前記多孔体の粉碎を制御する。
- [0058] 本発明の低屈折率層の製造方法の前記複数段階の粉碎段階の少なくとも一つ（例えば、前記第1の粉碎段階および前記第2の粉碎段階の少なくとも一方）を、例えば、高圧メディアレス粉碎により行う。
- [0059] 本発明の低屈折率層の製造方法において、前記ゲルが、例えば、3官能以

下の飽和結合官能基を少なくとも含むケイ素化合物のゲルである。

[0060] なお、以下、本発明の低屈折率層の製造方法において、前記ゲル粉碎工程を含む工程により得られるゲル粉碎物含有液を「本発明のゲル粉碎物含有液」ということがある。

[0061] 本発明のゲル粉碎物含有液によれば、例えば、その塗工膜を形成し、前記塗工膜中の前記粉碎物同士を化学的に結合することで、機能性多孔体としての前記本発明の低屈折率層を形成できる。本発明のゲル粉碎物含有液によれば、例えば、前記本発明の低屈折率層を、様々な対象物に付与することができる。したがって、本発明のゲル粉碎物含有液およびその製造方法は、例えば、前記本発明の低屈折率層の製造において有用である。

[0062] 本発明のゲル粉碎物含有液は、例えば、極めて優れた均一性を有しているため、例えば、前記本発明の低屈折率層を、光学部材等の用途に適用した場合、その外観を良好にすることができる。

[0063] 本発明のゲル粉碎物含有液は、例えば、前記ゲル粉碎物含有液を基板上に塗工（コーティング）し、さらに乾燥することで、高い空隙率を有する層（低屈折率層）を得るための、ゲル粉碎物含有液であっても良い。また、本発明のゲル粉碎物含有液は、例えば、高空隙率多孔体（厚みが大きい、または塊状のバルク体）を得るためのゲル粉碎物含有液であっても良い。前記バルク体は、例えば、前記ゲル粉碎物含有液を用いてバルク製膜を行うことで得ることができる。

[0064] 前述のとおり、本発明の低屈折率層は、空隙層であってもよい。以下において、空隙層である本発明の低屈折率層を「本発明の空隙層」という場合がある。例えば、前記本発明のゲル粉碎物含有液を製造する工程と、前記ゲル粉碎物含有液を基板上に塗工して塗工膜を形成する工程と、前記塗工膜を乾燥させる工程とを含む製造方法により、高い空隙率を有する前記本発明の空隙層を製造することができる。

[0065] また、例えば、前記本発明のゲル粉碎物含有液を製造する工程と、ロール状の前記樹脂フィルムを繰り出す工程と、繰り出された前記樹脂フィルムに

前記ゲル粉砕物含有液を塗工して塗工膜を形成する工程と、前記塗工膜を乾燥させる工程と、前記乾燥させる工程後に、前記本発明の低屈折率層が前記樹脂フィルム上に形成された積層フィルムを巻き取る工程とを含む製造方法により、積層フィルムロールを製造することができる。このような製造方法を、以下において「本発明の積層フィルムロールの製造方法」ということがある。また、以下において、本発明の積層フィルムロールの製造方法により製造される積層フィルムロールを「本発明の積層フィルムロール」ということがある。

[0066] [2. ゲル粉砕物含有液及びその製造方法]

本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、前記ゲル粉砕工程（例えば、前記第1の粉砕段階及び前記第2の粉砕段階）により粉砕したゲルの粉砕物と、前記他の溶媒とを含む。

[0067] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、前述のように、前記ゲル（例えば、多孔体ゲル）を粉砕するためのゲル粉砕工程を複数段階含んでいてもよく、例えば、前記第1の粉砕段階及び前記第2の粉砕段階を含んでいてもよい。以下、主に、本発明のゲル粉砕物含有液の製造方法が前記第1の粉砕段階及び前記第2の粉砕段階を含む場合を例に挙げて説明する。以下、主に、前記ゲルが多孔体（多孔体ゲル）である場合について説明する。しかし、本発明はこれに限定されず、前記ゲルが多孔体である場合以外も、前記ゲルが多孔体（多孔体ゲル）である場合の説明を類推適用することができる。また、以下、本発明の低屈折率層の製造方法における前記複数の粉砕段階（例えば、前記第1の粉砕段階及び前記第2の粉砕段階）を合わせて「ゲル粉砕工程」ということがある。

[0068] 本発明のゲル粉砕物含有液は、後述するように、空気層と同様の機能（例えば、低屈折性）を奏する機能性多孔体の製造に使用できる。前記機能性多孔体は、例えば、本発明の低屈折率層であってもよい。具体的に、本発明の製造方法により得られるゲル粉砕物含有液は、前記多孔体ゲルの粉砕物を含んでおり、前記粉砕物は、未粉砕の前記多孔体ゲルの三次元構造が破壊され

、前記未粉砕の多孔体ゲルとは異なる新たな三次元構造を形成できる。このため、例えば、前記ゲル粉砕物含有液を用いて形成した塗工膜（機能性多孔体の前駆体）は、前記未粉砕の多孔体ゲルを用いて形成される層では得られない新たな孔構造（新たな空隙構造）が形成された層となる。これによって、前記層は、空気層と同様の機能（例えば、同様の低屈折性）を奏することができる。また、本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、前記粉砕物が残留シラノール基を含むことにより、前記塗工膜（機能性多孔体の前駆体）として新たな三次元構造が形成された後に、前記粉砕物同士を化学的に結合させることができる。これにより、形成された機能性多孔体は、空隙を有する構造であるが、十分な強度と可撓性とを維持できる。このため、本発明によれば、容易且つ簡便に、機能性多孔体を様々な対象物に付与できる。本発明の製造方法により得られるゲル粉砕物含有液は、例えば、空気層の代替品となり得る前記多孔質構造の製造において、非常に有用である。また、前記空気層の場合、例えば、部材と部材とを、両者の間にスペーサー等を介することで間隙を設けて積層することにより、前記部材間に空気層を形成する必要があった。しかし、本発明のゲル粉砕物含有液を用いて形成される前記機能性多孔体は、これを目的の部位に配置するのみで、前記空気層と同様の機能を発揮させることができる。したがって、前述のように、前記空気層を形成するよりも、容易且つ簡便に、前記空気層と同様の機能を、様々な対象物に付与することができる。

[0069] 本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、前記機能性多孔体の形成用溶液、または、低屈折層の形成用溶液ということもできる。本発明のゲル粉砕物含有液において、前記多孔体は、その粉砕物である。

[0070] 本発明のゲル粉砕物含有液において、粉砕物（多孔体ゲルの粒子）の体積平均粒子径の範囲は、例えば、10～1000nmであり、100～500nmであり、200～300nmである。前記体積平均粒子径は、本発明のゲル粉砕物含有液における前記粉砕物の粒度バラツキを示す。前記体積平均粒子径は、前述のとおり、例えば、動的光散乱法、レーザー回折法等の粒度

分布評価装置、および走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）等の電子顕微鏡等により測定することができる。

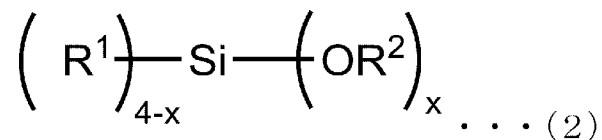
[0071] また、本発明のゲル粉砕物含有液において、前記粉砕物のゲル濃度は、特に制限されず、例えば、粒径10～1000nmの粒子が、2.5～4.5重量%、2.7～4.0重量%、2.8～3.2重量%である。

[0072] 本発明のゲル粉砕物含有液において、前記ゲル（例えば、多孔体ゲル）は、特に制限されず、例えば、ケイ素化合物等が挙げられる。

[0073] 前記ケイ素化合物は、特に制限されないが、例えば、少なくとも3官能以下の飽和結合官能基を含むケイ素化合物が挙げられる。前記「3官能基以下の飽和結合官能基を含む」とは、ケイ素化合物が、3つ以下の官能基を有し、且つ、これらの官能基が、ケイ素（Si）と飽和結合していることを意味する。

[0074] 前記ケイ素化合物は、例えば、下記式（2）で表される化合物である。

[化1]



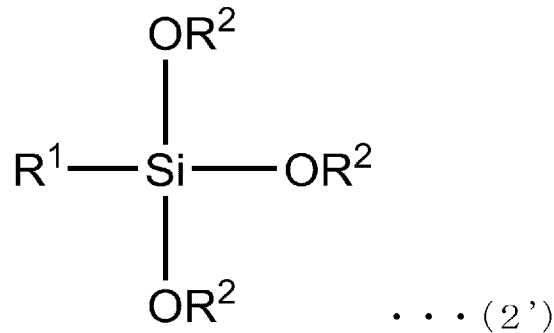
[0075] 前記式（2）中、例えば、Xは、2、3または4であり、  
R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、直鎖もしくは分枝アルキル基であり、  
R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一でも異なっても良く、  
R<sup>1</sup>は、Xが2の場合、互いに同一でも異なっても良く、  
R<sup>2</sup>は、互いに同一でも異なっても良い。

[0076] 前記XおよびR<sup>1</sup>は、例えば、前記式（1）におけるXおよびR<sup>1</sup>と同じである。また、前記R<sup>2</sup>は、例えば、後述する式（1）におけるR<sup>1</sup>の例示が援用できる。

[0077] 前記式（2）で表されるケイ素化合物の具体例としては、例えば、Xが3である下記式（2'）に示す化合物が挙げられる。下記式（2'）において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、前記式（2）と同様である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が

メチル基の場合、前記ケイ素化合物は、トリメトキシ（メチル）シラン（以下、「MTMS」ともいう）である。

[化2]



[0078] 本発明のゲル粉砕物含有液において、前記溶媒における前記多孔体ゲルの粉砕物の濃度は、特に制限されず、例えば、0.3～50%（v/v）、0.5～30%（v/v）、1.0～10%（v/v）である。前記粉砕物の濃度が高すぎると、例えば、前記ゲル粉砕物含有液の流動性が著しく低下し、塗工時の凝集物・塗工スジを発生させる可能性がある。一方で、前記粉砕物の濃度が低すぎると、例えば、溶媒の乾燥に相当の時間がかかるだけでなく、乾燥直後の残留溶媒も高くなるために、空隙率が低下してしまう可能性がある。

[0079] 本発明のゲル粉砕物含有液の物性は、特に制限されない。前記ゲル粉砕物含有液のせん断粘度は、例えば、10001/sのせん断速度において、例えば、1mPa・s～1Pa・s、1mPa・s～500mPa・s、1mPa・s～50mPa・s、1mPa・s～30mPa・s、1mPa・s～10mPa・s、10mPa・s～1Pa・s、10mPa・s～500mPa・s、10mPa・s～50mPa・s、10mPa・s～30mPa・s、30mPa・s～1Pa・s、30mPa・s～500mPa・s、30mPa・s～50mPa・s、50mPa・s～1Pa・s、50mPa・s～500mPa・s、または500mPa・s～1Pa・sの範囲である。前記せん断粘度が高すぎると、例えば、塗工スジが発生し、グラビア塗工の転写率の低下等の不具合が見られる可能性がある。逆に、せん断粘

度が低すぎる場合は、例えば、塗工時のウェット塗布厚みを厚くすることができず、乾燥後に所望の厚みが得られない可能性がある。

[0080] 本発明のゲル粉砕物含有液において、前記溶媒としては、例えば、分散媒等が挙げられる。前記分散媒（以下、「塗工用溶媒」ともいう）は、特に制限されず、例えば、後述するゲル化溶媒および粉砕用溶媒があげられ、好ましくは前記粉砕用溶媒である。前記塗工用溶媒としては、沸点が70℃以上180℃未満であり、かつ、20℃での飽和蒸気圧が15kPa以下である有機溶媒を含む。

[0081] 前記有機溶媒としては、例えば、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、1-ペンチルアルコール（ペンタノール）、エチルアルコール（エタノール）、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソペンチル、酢酸エチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルペンチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、スチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、トルエン、1-ブタノール、2-ブタノール、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、メチルノルマルブチルケトン、イソペンタノール、等が挙げられる。また、前記分散媒中には、表面張力を低下させるペルフルオロ系界面活性剤やシリコン系界面活性剤等を適量含んでもよい。

[0082] 本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、前記分散媒に分散させたゾル状の前記粉砕物であるゾル粒子液等が挙げられる。本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、基材上に塗工・乾燥した後に、後述する結合工程により化学架橋を行うことで、一定レベル以上の膜強度を有する空隙層を、連続成膜するこ

とが可能である。なお、本発明における「ゾル」とは、ゲルの三次元構造を粉砕することで、粉砕物（つまり、空隙構造の一部を保持したナノ三次元構造の多孔体ゾルの粒子）が、溶媒中に分散して流動性を示す状態をいう。

[0083] 本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、前記ゲルの粉砕物同士を化学的に結合させるための触媒を含んでいても良い。前記触媒の含有率は、特に限定されないが、前記ゲルの粉砕物の重量に対し、例えば、0.01～20重量%、0.05～10重量%、または0.1～5重量%である。

[0084] また、本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、さらに、前記ゲルの粉砕物同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を含んでいても良い。前記架橋補助剤の含有率は、特に限定されないが、例えば、前記ゲルの粉砕物の重量に対して0.01～20重量%、0.05～15重量%、または0.1～10重量%である。

[0085] なお、本発明のゲル粉砕物含有液は、前記ゲルの構成単位モノマーの官能基のうち、ゲル内架橋構造に寄与していない官能基の割合が、例えば、30mol%以下、25mol%以下、20mol%以下、15mol%以下であっても良く、例えば、1mol%以上、2mol%以上、3mol%以上、4mol%以上であっても良い。前記ゲル内架橋構造に寄与していない官能基の割合は、例えば、下記のようにして測定することができる。

[0086] (ゲル内架橋構造に寄与していない官能基の割合の測定方法)

ゲルを乾燥後、固体NMR (Si-NMR) を測定し、NMRのピーク比から架橋構造に寄与していない残存シラノール基 (ゲル内架橋構造に寄与していない官能基) の割合を算出する。また、前記官能基がシラノール基以外の場合でも、これに準じて、NMRのピーク比からゲル内架橋構造に寄与していない官能基の割合を算出することができる。

[0087] 以下に、本発明ゲル粉砕物含有液の製造方法を、例を挙げて説明する。本発明のゲル粉砕物含有液は、特に記載しない限り、以下の説明を援用できる。

[0088] 本発明のゲル粉砕物含有液の製造方法において、混合工程は、前記多孔体

ゲルの粒子（粉砕物）と前記溶媒とを混合する工程であり、あってもよいし、なくてもよい。前記混合工程の具体例としては、例えば、少なくとも3官能以下の飽和結合官能基を含むケイ素化合物から得られたゲル状のケイ素化合物（ケイ素化合物ゲル）の粉砕物と分散媒とを混合する工程が挙げられる。本発明において、前記多孔体ゲルの粉砕物は、後述するゲル粉砕工程により、前記多孔体ゲルから得ることができる。また、前記多孔体ゲルの粉砕物は、例えば、後述する熟成工程を施した熟成処理後の前記多孔体ゲルから得ることができる。

[0089] 本発明のゲル粉砕物含有液の製造方法において、ゲル化工程は、例えば、塊状の多孔体を溶媒中でゲル化して前記多孔体ゲルとする工程であり、前記ゲル化工程の具体例としては、例えば、前記少なくとも3官能以下の飽和結合官能基を含むケイ素化合物を溶媒中でゲル化して、ケイ素化合物ゲルを生成する工程である。

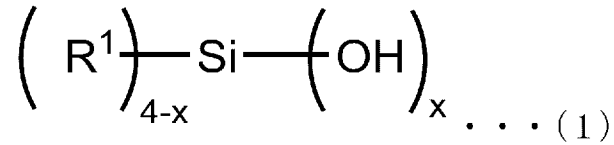
[0090] 以下では、前記ゲル化工程を、前記多孔体が、ケイ素化合物である場合を例にとって説明する。

[0091] 前記ゲル化工程は、例えば、モノマーの前記ケイ素化合物を、脱水縮合触媒の存在下、脱水縮合反応によりゲル化する工程であり、これによって、ケイ素化合物ゲルが得られる。前記ケイ素化合物ゲルは、例えば、残留シラノール基を有し、前記残留シラノール基は、後述する前記ケイ素化合物ゲルの粉砕物同士の化学的な結合に応じて、適宜、調整することが好ましい。

[0092] 前記ゲル化工程において、前記ケイ素化合物は、特に制限されず、脱水縮合反応によりゲル化するものであればよい。前記脱水縮合により、例えば、前記ケイ素化合物間が結合される。前記ケイ素化合物間の結合は、例えば、水素結合または分子間力結合である。

[0093] 前記ケイ素化合物は、例えば、下記式（1）で表されるケイ素化合物が挙げられる。前記式（1）のケイ素化合物は、水酸基を有するため、前記式（1）のケイ素化合物間は、例えば、それぞれの水酸基を介して、水素結合または分子間力結合が可能である。

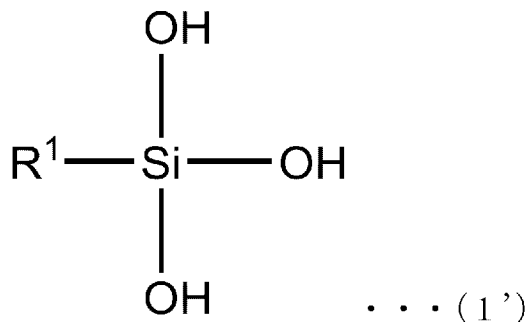
[0094] [化3]



[0095] 前記式(1)中、例えば、Xは、2、3または4であり、R<sup>1</sup>は、直鎖もしくは分枝アルキル基、である。前記R<sup>1</sup>の炭素数は、例えば、1~6、1~4、1~2である。前記直鎖アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、前記分枝アルキル基は、例えば、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。前記Xは、例えば、3または4である。

[0096] 前記式(1)で表されるケイ素化合物の具体例としては、例えば、Xが3である下記式(1')に示す化合物が挙げられる。下記式(1')において、R<sup>1</sup>は、前記式(1)と同様であり、例えば、メチル基である。R<sup>1</sup>がメチル基の場合、前記ケイ素化合物は、トリス(ヒドロキシ)メチルシランである。前記Xが3の場合、前記ケイ素化合物は、例えば、3つの官能基を有する3官能シランである。

[0097] [化4]



[0098] また、前記式(1)で表されるケイ素化合物の具体例としては、例えば、Xが4である化合物が挙げられる。この場合、前記ケイ素化合物は、例えば、4つの官能基を有する4官能シランである。

[0099] 前記ケイ素化合物は、例えば、加水分解により前記式(1)のケイ素化合物を形成する前駆体でもよい。前記前駆体としては、例えば、加水分解によ

り前記ケイ素化合物を生成できるものであればよく、具体例として、前記式（２）で表される化合物が挙げられる。

[0100] 前記ケイ素化合物が前記式（２）で表される前駆体の場合、本発明の製造方法は、例えば、前記ゲル化工程に先立って、前記前駆体を加水分解する工程を含んでもよい。

[0101] 前記加水分解の方法は、特に制限されず、例えば、触媒存在下での化学反応により行うことができる。前記触媒としては、例えば、シュウ酸、酢酸等の酸等が挙げられる。前記加水分解反応は、例えば、シュウ酸の水溶液を、前記ケイ素化合物前駆体のジメチルスルホキシド溶液に、室温環境下でゆっくり滴下混合させた後に、そのまま３０分程度攪拌することで行うことができる。前記ケイ素化合物前駆体を加水分解する際は、例えば、前記ケイ素化合物前駆体のアルコキシ基を完全に加水分解することで、その後のゲル化・熟成・空隙構造形成後の加熱・固定化を、さらに効率良く発現することができる。

[0102] 本発明において、前記ケイ素化合物は、例えば、トリメトキシ（メチル）シランの加水分解物が例示できる。

[0103] 前記モノマーのケイ素化合物は、特に制限されず、例えば、製造する機能性多孔体の用途に応じて、適宜選択できる。前記機能性多孔体の製造において、前記ケイ素化合物は、例えば、低屈折率性を重視する場合、低屈折率性に優れる点から、前記３官能シランが好ましく、また、強度（例えば、耐擦傷性）を重視する場合は、耐擦傷性に優れる点から、前記４官能シランが好ましい。また、前記ケイ素化合物ゲルの原料となる前記ケイ素化合物は、例えば、一種類のみを使用してもよいし、二種類以上を併用してもよい。具体例として、前記ケイ素化合物として、例えば、前記３官能シランのみを含んでもよいし、前記４官能シランのみを含んでもよいし、前記３官能シランと前記４官能シランの両方を含んでもよいし、さらに、その他のケイ素化合物を含んでもよい。前記ケイ素化合物として、二種類以上のケイ素化合物を使用する場合、その比率は、特に制限されず、適宜設定できる。

- [0104] 前記ケイ素化合物等の多孔体のゲル化は、例えば、前記多孔体間の脱水縮合反応により行うことができる。前記脱水縮合反応は、例えば、触媒存在下で行うことが好ましく、前記触媒としては、例えば、塩酸、シュウ酸、硫酸等の酸触媒、およびアンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基触媒等の、脱水縮合触媒が挙げられる。前記脱水縮合触媒は、酸触媒でも塩基触媒でも良いが、塩基触媒が好ましい。前記脱水縮合反応において、前記多孔体に対する前記触媒の添加量は、特に制限されず、前記多孔体1モルに対して、触媒は、例えば、0.01~10モル、0.05~7モル、0.1~5モルである。
- [0105] 前記ケイ素化合物等の多孔体のゲル化は、例えば、溶媒中で行うことが好ましい。前記溶媒における前記多孔体の割合は、特に制限されない。前記溶媒は、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、γ-ブチラクトン（GBL）、アセトニトリル（MeCN）、エチレングリコールエチルエーテル（EGEE）等が挙げられる。前記溶媒は、例えば、1種類でもよいし、2種類以上を併用してもよい。前記ゲル化に使用する溶媒を、以下、「ゲル化用溶媒」ともいう。
- [0106] 前記ゲル化の条件は、特に制限されない。前記多孔体を含む前記溶媒に対する処理温度は、例えば、20~30℃、22~28℃、24~26℃であり、処理時間は、例えば、1~60分、5~40分、10~30分である。前記脱水縮合反応を行う場合、その処理条件は、特に制限されず、これらの例示を援用できる。前記ゲル化を行うことで、前記多孔体がケイ素化合物である場合、例えば、シロキサン結合が成長し、前記ケイ素化合物の一次粒子が形成され、さらに反応が進行することで、前記一次粒子同士が、数珠状に連なり三次元構造のゲルが生成される。
- [0107] 前記ゲル化工程において得られる前記多孔体のゲル形態は、特に制限されない。「ゲル」とは、一般に、溶質が、相互作用のために独立した運動性を失って集合した構造をもち、固化した状態をいう。また、ゲルの中でも、一

般に、ウェットゲルは、分散媒を含み、分散媒中で溶質が一様な構造をとるものをいい、キセロゲルは、溶媒が除去されて、溶質が、空隙を持つ網目構造をとるものをいう。本発明において、前記ケイ素化合物ゲルは、例えば、ウェットゲルを用いることが好ましい。前記多孔体ゲルがケイ素化合物ゲルである場合、前記ケイ素化合物ゲルの残量シラノール基は、特に制限されず、例えば、後述する範囲が同様に例示できる。

[0108] 前記ゲル化により得られた前記多孔体ゲルは、例えば、このまま前記溶媒置換工程および前記第1の粉碎段階に供してもよいが、前記第1の粉碎段階に先立ち、前記熟成工程において熟成処理を施してもよい。前記熟成工程は、ゲル化した前記多孔体（多孔体ゲル）を溶媒中で熟成する。前記熟成工程において、前記熟成処理の条件は、特に制限されず、例えば、前記多孔体ゲルを、溶媒中、所定温度でインキュベートすればよい。前記熟成処理によれば、例えば、ゲル化で得られた三次元構造を有する多孔体ゲルについて、前記一次粒子をさらに成長させることができ、これによって前記粒子自体のサイズを大きくすることが可能である。そして、結果的に、前記粒子同士が接触しているネック部分の接触状態を、例えば、点接触から面接触に増やすことができる。上記のような熟成処理を行った多孔体ゲルは、例えば、ゲル自体の強度が増加し、結果的には、粉碎を行った後の前記粉碎物の三次元基本構造の強度をより向上できる。これにより、前記本発明のゲル粉碎物含有液を用いて塗工膜を形成した場合、例えば、塗工後の乾燥工程においても、前記三次元基本構造が堆積した空隙構造の細孔サイズが、前記乾燥工程において生じる前記塗工膜中の溶媒の揮発に伴って、収縮することを抑制できる。

[0109] 前記熟成処理の温度は、その下限が、例えば、30℃以上、35℃以上、40℃以上であり、その上限が、例えば、80℃以下、75℃以下、70℃以下であり、その範囲が、例えば、30～80℃、35～75℃、40～70℃である。前記所定の時間は、特に制限されず、その下限が、例えば、5時間以上、10時間以上、15時間以上であり、その上限が、例えば、50時間以下、40時間以下、30時間以下であり、その範囲が、例えば、5～

50時間、10～40時間、15～30時間である。なお、熟成の最適な条件については、例えば、前述したように、前記多孔体ゲルにおける、前記一次粒子のサイズの増大、および前記ネック部分の接触面積の増大が得られる条件に設定することが好ましい。また、前記熟成工程において、前記熟成処理の温度は、例えば、使用する溶媒の沸点を考慮することが好ましい。前記熟成処理は、例えば、熟成温度が高すぎると、前記溶媒が過剰に揮発してしまい、前記塗工液の濃縮により、三次元空隙構造の細孔が閉口する等の不具合が生じる可能性がある。一方で、前記熟成処理は、例えば、熟成温度が低すぎると、前記熟成による効果が十分に得られず、量産プロセスの経時での温度バラツキが増大することとなり、品質に劣る製品ができる可能性がある。

[0110] 前記熟成処理は、例えば、前記ゲル化工程と同じ溶媒を使用でき、具体的には、前記ゲル処理後の反応物（つまり、前記多孔体ゲルを含む前記溶媒）に対して、そのまま施すことが好ましい。前記多孔体ゲルが、前記ケイ素化合物ゲルである場合、ゲル化後の熟成処理を終えた前記ケイ素化合物ゲルに含まれる残留シラノール基のモル数は、例えば、ゲル化に使用した原材料（例えば、前記ケイ素化合物またはその前駆体）のアルコキシ基のモル数を100とした場合の残留シラノール基の割合であり、その下限が、例えば、50%以上、40%以上、30%以上であり、その上限が、例えば、1%以下、3%以下、5%以下であり、その範囲が、例えば、1～50%、3～40%、5～30%である。前記ケイ素化合物ゲルの硬度を上げる目的では、例えば、残留シラノール基のモル数が低いほど好ましい。残留シラノール基のモル数が高すぎると、例えば、前記機能性多孔体の形成において、前記機能性多孔体の前駆体が架橋されるまでに、空隙構造を保持できなくなる可能性がある。一方で、残留シラノール基のモル数が低すぎると、例えば、前記結合工程において、前記機能性多孔体の前駆体を架橋できなくなり、十分な膜強度を付与できなくなる可能性がある。なお、上記は、残留シラノール基の例であるが、例えば、前記ケイ素化合物ゲルの原材料として、前記ケイ素化

合物を各種反応性官能基で修飾したものを使用する場合は、各々の官能基に対しても、同様の現象を適用できる。

[0111] 前記ゲル化により得られた前記多孔体ゲルは、例えば、前記熟成工程において熟成処理を施した後、溶媒置換工程を施し、さらにその後、前記ゲル粉碎工程に供する。前記溶媒置換工程は、前記溶媒を他の溶媒に置換する。

[0112] 本発明において、前記ゲル粉碎工程は、前述のように、前記多孔体ゲルを粉碎する工程である。前記粉碎は、例えば、前記ゲル化工程後の前記多孔体ゲルに施してもよいし、さらに、前記熟成処理を施した前記熟成後の多孔体ゲルに施してもよい。

[0113] また、前述のとおり、前記溶媒置換工程に先立ち（例えば、前記熟成工程後に）、前記ゲルの形状および大きさを制御するゲル形態制御工程を行っても良い。前記ゲル形態制御工程において制御する前記ゲルの形状および大きさは、特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。前記ゲル形態制御工程は、例えば、前記ゲルを、適切な大きさおよび形状の立体（3次元体）に分割する（例えば、切り分ける）ことにより行っても良い。

[0114] さらに、前述のとおり、前記ゲルに前記溶媒置換工程を施してから前記ゲル粉碎工程を行なう。前記溶媒置換工程は、前記溶媒を他の溶媒に置換する。前記溶媒を前記他の溶媒に置換しないと、例えば、ゲル化工程で使用した触媒および溶媒が、前記熟成工程後も残存することで、さらに経時にゲル化が生じて最終的に得られるゲル粉碎物含有液のポットライフに影響するおそれ、前記ゲル粉碎物含有液を用いて形成した塗工膜を乾燥した際の乾燥効率が低下するおそれ等があるためである。なお、前記ゲル粉碎工程における前記他の溶媒を、以下、「粉碎用溶媒」ともいう。

[0115] 前記粉碎用溶媒（他の溶媒）は、特に制限されず、例えば、有機溶媒が使用できる。前記有機溶媒は、例えば、沸点140℃以下、130℃以下、沸点100℃以下、沸点85℃以下の溶媒が挙げられる。具体例としては、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、メタノール、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール

、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、メチルセロソルブ、アセトン等が挙げられる。前記粉碎用溶媒は、例えば、1種類でもよいし、2種類以上の併用でもよい。

[0116] また、前記粉碎用溶媒の極性が低い場合等は、例えば、前記溶媒置換工程を複数の溶媒置換段階に分けて行ない、前記溶媒置換段階において、後に行う段階の方が、先に行う段階よりも、前記他の溶媒の親水性が低くなるようにしても良い。このようにすることで、例えば、溶媒置換効率を向上させ、前記ゲル中のゲル製造用溶媒（例えばDMSO）の残存量をきわめて低くすることも可能である。具体例として、例えば、前記溶媒置換工程を3段階の溶媒置換段階に分けて行ない、第1の溶媒置換段階で、ゲル中のDMSOをまず水に置換し、つぎに、第2の溶媒置換段階で、ゲル中の前記水をIPAに置換し、さらに、第3の置換段階で、ゲル中の前記IPAをイソブチルアルコールに置換しても良い。

[0117] 前記ゲル化用溶媒と前記粉碎用溶媒との組合せは、特に制限されず、例えば、DMSOとIPAとの組合せ、DMSOとエタノールとの組合せ、DMSOとイソブチルアルコールとの組合せ、DMSOとn-ブタノールとの組合せ等が挙げられる。このように、前記ゲル化用溶媒を前記破砕用溶媒に置換することで、例えば、後述する塗膜形成において、より均一な塗工膜を形成することができる。

[0118] 前記溶媒置換工程は、特に限定されないが、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、前記ゲル製造工程により製造したゲル（例えば、前記熟成処理後のゲル）を、前記他の溶媒に浸漬もしくは接触させ、前記ゲル中のゲル製造用触媒、縮合反応で生成したアルコール成分、水等を、前記他の溶媒中に溶解させる。その後、前記ゲルを浸漬もしくは接触させた溶媒を捨てて、新たな溶媒に再度前記ゲルを浸漬もしくは接触させる。これを、前記ゲル中のゲル製造用溶媒の残存量が、所望の量となるまで繰り返す。1回あたりの浸漬時間は、例えば0.5時間以上、1時間以上、または1.5時間以上であり、上限値は特に限定されないが、例えば10時間以

下である。また上記溶媒の浸漬は前記溶媒のゲルへの連続的な接触で対応してもよい。また、前記浸漬中の温度は特に限定されないが、例えば20～70℃、25～65℃、または30～60℃であっても良い。加熱を行なうと溶媒置換が早く進行し、置換させるのに必要な溶媒量が少なくて済むが、室温で簡便に溶媒置換を行なってもよい。また、例えば、前記溶媒置換工程を複数の溶媒置換段階に分けて行なう場合は、前記複数の溶媒置換段階のそれぞれを、前述のようにして行っても良い。

[0119] また、例えば、前記溶媒置換工程を、複数の溶媒置換段階に分けて行い、後に行う段階の方が、先に行う段階よりも、前記他の溶媒の親水性が低いようにしてもよい。このように、置換用溶媒（前記他の溶媒）を、親水性が高い溶媒から徐々に親水性が低い（疎水性が高い）溶媒に変えることで、ゲル中のゲル製造用溶媒の残存量をきわめて少なくすることができる。このようにすれば、例えば、さらに空隙率が高い（したがって、例えば低屈折率の）空隙層を製造することが可能である。

[0120] 前記溶媒置換工程を行った後における前記ゲル中のゲル製造用溶媒残存量は、好ましくは0.005 g/ml以下、さらに好ましくは0.001 g/ml以下、特に好ましくは0.0005 g/ml以下である。前記ゲル中のゲル製造用溶媒残存量の残存量の下限値は、特に限定されないが、例えば、ゼロまたは検出限界値以下もしくは未満である。

[0121] 前記溶媒置換工程を行った後における前記ゲル中のゲル製造用溶媒残存量は、例えば、以下のようにして測定することができる。

[0122] （ゲル中のゲル製造用溶媒の残存量測定方法）

ゲル0.2 gを採取し、アセトン10 mlを添加して、室温下、振とう器を用いて120 rpmで3日振とうして抽出を行う。その抽出液を1 μlを、ガスクロマトグラフィー分析器（アジレント [Agilent] 社製、商品名7890A）に注入し分析する。なお、測定の再現性を確認するため、例えば、n = 2（測定回数2回）またはそれ以上の測定回数でサンプリングして測定しても良い。さらに、標品から検量線を作製し、ゲル1 gあたりの各

成分量を求め、ゲル1gあたりのゲル製造溶媒の残存量を算出する。

[0123] 前記溶媒置換工程を、複数の溶媒置換段階に分けて行い、後に行う段階の方が、先に行う段階よりも、前記他の溶媒の親水性が低い場合、前記他の溶媒（置換用溶媒）は、特に限定されない。最後に行う前記溶媒置換段階においては、前記他の溶媒（置換用溶媒）が空隙層製造用溶媒であることが好ましい。前記空隙層製造用溶媒としては、例えば、沸点140℃以下の溶媒が挙げられる。また、前記空隙層製造用溶媒としては、例えば、アルコール、エーテル、ケトン、エステル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒等が挙げられる。沸点140℃以下のアルコールの具体例としては、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、メタノール、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール（IBA）、1-ペンタノール、2-ペンタノール等が挙げられる。沸点140℃以下のエーテルの具体例としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等が挙げられる。沸点140℃以下のケトンの具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン等が挙げられる。沸点140℃以下のエステル系溶媒の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸ノルマルプロピル等が挙げられる。沸点140℃以下の脂肪族炭化水素系溶媒の具体例としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン等が挙げられる。沸点140℃以下の芳香族系溶媒の具体例としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、アニソール等が挙げられる。塗工時において、基材（例えば樹脂フィルム）を侵食しにくいという観点からは、前記空隙層製造用溶媒は、アルコール、エーテルまたは脂肪族炭化水素系溶媒が好ましい。また、前記粉碎用溶媒は、例えば、1種類でもよいし、2種類以上の併用でもよい。特に、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール（IBA）、ペンチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、メチルセロソルブ、ヘプタン、オクタンが室温

での低揮発性の面から好ましい。特に、ゲルの材質である粒子（例えばシリカ化合物）の飛散を抑制するためには、前記空隙層製造用溶媒の飽和蒸気圧が高すぎない（揮発性が高すぎない）ことが好ましい。そのような溶媒としては、例えば、炭素数3または4以上の脂肪族基を有する溶媒が好ましく、炭素数4以上の脂肪族基を有する溶媒がより好ましい。前記炭素数3または4以上の脂肪族基を有する溶媒は、例えば、アルコールであっても良い。そのような溶媒として、具体的には、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、イソブチルアルコール（IBA）、*n*-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノールが好ましく、特に、イソブチルアルコール（IBA）が好ましい。

[0124] 最後に行う前記溶媒置換段階以外における前記他の溶媒（置換用溶媒）は、特に限定されないが、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等が挙げられる。アルコールの具体例としては、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、メタノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール（IBA）、ペンチルアルコール等が挙げられる。エーテルの具体例としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等が挙げられる。ケトンの具体例としては、例えば、アセトン等が挙げられる。前記他の溶媒（置換用溶媒）は、前記ゲル製造用溶媒またはその前の段階における前記他の溶媒（置換用溶媒）を置換可能であれば良い。また、最後に行う前記溶媒置換段階以外における前記他の溶媒（置換用溶媒）は、最終的にゲル中に残留しないか、または、残留しても塗工時において、基材（例えば樹脂フィルム）を侵食しにくい溶媒が好ましい。塗工時において、基材（例えば樹脂フィルム）を侵食しにくいという観点からは、最後に行う前記溶媒置換段階以外における前記他の溶媒（置換用溶媒）は、アルコールが好ましい。このように、前記複数の溶媒置換段階の少なくとも一つにおいて、前記他の溶媒がアルコールであることが好ましい。

[0125] 最初に行う前記溶媒置換段階において、前記他の溶媒は、例えば、水もし

くは水を任意の割合で含んでいる混合溶媒であっても良い。水もしくは水を含む混合溶媒であれば、親水性が高いゲル製造用溶媒（例えばDMSO）との相溶性が高いため、前記ゲル製造用溶媒を置換しやすく、また、コスト面からも好ましい。

[0126] 前記複数の溶媒置換段階は、前記他の溶媒が水である段階と、その後に行う、前記他の溶媒が炭素数3以下の脂肪族基を有する溶媒である段階と、さらにその後に行う、前記他の溶媒が炭素数4以上の脂肪族基を有する溶媒である段階と、を含んでも良い。また、前記炭素数3以下の脂肪族基を有する溶媒と、前記炭素数4以上の脂肪族基を有する溶媒との少なくとも一つが、アルコールであっても良い。炭素数3以下の脂肪族基を有するアルコールは、特に限定されないが、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、メタノール、n-プロピルアルコール等が挙げられる。炭素数4以上の脂肪族基を有するアルコールは、特に限定されないが、例えば、n-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール（IBA）、ペンチルアルコール等が挙げられる。例えば、前記炭素数3以下の脂肪族基を有する溶媒が、イソプロピルアルコールであり、前記炭素数4以上の脂肪族基を有する溶媒が、イソブチルアルコールであっても良い。

[0127] 本発明者らは、例えば、200℃以下の比較的マイルドな条件で膜強度のある空隙層を形成させるため、前記ゲル製造用溶媒の残存量に着眼することが非常に重要であることを見出した。この知見は、前記特許文献および非特許文献を含めた先行技術には示されておらず、本発明者らが独自に見出した知見である。

[0128] このように、ゲル中のゲル製造用溶媒の残存量を低減することで低屈折率の空隙層を製造できる理由（メカニズム）は不明であるが、例えば、以下のように推測される。すなわち、前述のとおり、ゲル製造用溶媒は、ゲル化反応進行のため、高沸点溶媒（例えばDMSO等）が好ましい。そして、前記ゲルから製造されたゾル液を塗工乾燥して空隙層を製造する際に、通常の乾燥温度および乾燥時間（特に限定されないが、例えば、100℃で1分等

）では、前記高沸点溶媒を完全に除去することは困難である。乾燥温度が高すぎる、または乾燥時間が長すぎると、基材の劣化等の問題が生じる恐れがあるためである。そして、前記塗工乾燥時に残留した前記高沸点溶媒が、前記ゲルの粉砕物同士の間に入り込み、前記粉砕物同士を滑らせ、前記粉砕物同士が密に堆積してしまい空隙率が少なくなるため、低屈折率が発現しにくいと推測される。すなわち、逆に、前記高沸点溶媒の残存量を少なくすれば、そのような現象を抑制でき、低屈折率が発現可能と考えられる。ただし、これらは、推測されるメカニズムの一例であり、本発明をなんら限定しない。

[0129] なお、本発明において、「溶媒」（例えば、ゲル製造用溶媒、空隙層製造用溶媒、置換用溶媒等）は、ゲルまたはその粉砕物等を溶解しなくても良く、例えば、前記ゲルまたはその粉砕物等を、前記溶媒中に分散させたり沈殿させたりしても良い。

[0130] 前記ゲル製造用溶媒は、前述のとおり、例えば、沸点が140℃以上であっても良い。

[0131] 前記ゲル製造用溶媒は、例えば、水溶性溶媒である。なお、本発明において、「水溶性溶媒」は、水と任意の比率で混合可能な溶媒をいう。

[0132] 前記溶媒置換工程を、複数の溶媒置換段階に分けて行う場合、その方法は特に限定されないが、それぞれの溶媒置換段階を、例えば、以下のように行うことができる。すなわち、まず、前記ゲルを、前記他の溶媒に浸漬もしくは接触させ、前記ゲル中のゲル製造用触媒、縮合反応で生成したアルコール成分、水等を、前記他の溶媒中に溶解させる。その後、前記ゲルを浸漬もしくは接触させた溶媒を捨てて、新たな溶媒に再度前記ゲルを浸漬もしくは接触させる。これを、前記ゲル中のゲル製造用溶媒の残存量が、所望の量となるまで繰り返す。1回あたりの浸漬時間は、例えば0.5時間以上、1時間以上、または1.5時間以上であり、上限値は特に限定されないが、例えば10時間以下である。また上記溶媒の浸漬は前記溶媒のゲルへの連続的な接触で対応してもよい。また、前記浸漬中の温度は特に限定されないが、

例えば20～70℃、25～65℃、または30～60℃であっても良い。加熱を行なうと溶媒置換が早く進行し、置換させるのに必要な溶媒量が少なく済むが、室温で簡便に溶媒置換を行なってもよい。この溶媒置換段階を、前記他の溶媒（置換用溶媒）を、徐々に親水性が高い溶媒から親水性が低い（疎水性が高い）溶媒に変えて、複数回行う。親水性が高いゲル製造用溶媒（例えばDMSO等）を除くためには、例えば、前述のとおり、最初に水を置換用溶媒として用いることが、簡易的かつ効率が良い。そして、水でDMSO等を除いたあと、ゲル中の水を、例えば、イソプロピルアルコール⇒イソブチルアルコール（塗工用溶媒）の順番で置換する。すなわち、水とイソブチルアルコールは相溶性が低いため、イソプロピルアルコールに一度置換後、塗工溶媒であるイソブチルアルコールに置換することで、効率よく溶媒置換を行うことができる。ただし、これは一例であり、前述のとおり、前記他の溶媒（置換用溶媒）は、特に限定されない。

[0133] 本発明において、ゲルの製造方法は、例えば、前述のとおり、前記溶媒置換段階を、前記他の溶媒（置換用溶媒）を、徐々に親水性が高い溶媒から親水性が低い（疎水性が高い）溶媒に変えて、複数回行ってよい。これによれば、前述のとおり、前記ゲル中のゲル製造用溶媒の残存量を、きわめて低くすることができる。それだけでなく、例えば、塗工用溶媒のみを用いて1段階で溶媒置換を行うよりも、溶媒の使用量をきわめて少なく抑え、低コスト化することも可能である。

[0134] そして、前記溶媒置換工程後に、前記ゲルを前記粉砕用溶媒中で粉砕する、ゲル粉砕工程を行なう。また、例えば、前述のとおり、前記溶媒置換工程後、前記ゲル粉砕工程に先立ち、必要に応じ、ゲル濃度測定を行なっても良く、さらにその後、必要に応じ、前記ゲル濃度調整工程を行なっても良い。前記溶媒置換工程後前記ゲル粉砕工程前のゲル濃度測定は、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、前記溶媒置換工程後、前記他の溶媒（粉砕用溶媒）中からゲルを取り出す。このゲルは、例えば、前記ゲル形態制御工程により、適切な形状および大きさ（例えば、ブロック状）

の塊に制御されている。次に、前記ゲルの塊の周囲に付着する溶媒を除去した後、重量乾燥法にて一つのゲルの塊に占める固形分濃度を測定する。この時、測定値の再現性をとるために、測定を、ランダムに取り出した複数（例えば6つ）の塊で行ない、その平均値と値のバラつきを算出する。前記濃度調整工程は、例えば、さらに前記他の溶媒（粉碎用溶媒）を加えることにより、前記ゲル含有液のゲル濃度を低下させても良い。また、前記濃度調整工程は、逆に、前記他の溶媒（粉碎用溶媒）を蒸発させることにより、前記ゲル含有液のゲル濃度を上昇させても良い。

[0135] 本発明のゲル粉碎物含有液の製造方法では、前述の通り、前記ゲル粉碎工程を、1段階で行なってもよいが、複数の粉碎段階に分けて行うことが好ましい。具体的には、例えば、前記第1の粉碎段階及び前記第2の粉碎段階を行なってもよい。また、前記ゲル粉碎工程は、前記第1の粉碎段階及び前記第2の粉碎段階に加えて、さらにゲル粉碎工程を施してもよい。すなわち、本発明の製造方法において、前記ゲル粉碎工程は、2段階の粉碎段階のみに限定されず、3段階以上の粉碎段階を含んでもよい。

[0136] 以下、前記第1の粉碎段階及び前記第2の粉碎段階について説明する。

[0137] 前記第1の粉碎段階は、前記多孔体ゲルを粉碎する工程である。前記第2の粉碎段階は、前記第1の粉碎段階後に、前記多孔体ゲルの粒子をさらに粉碎する工程である。

[0138] 前記第1の粉碎段階により得られる前記多孔体ゲルの粒子の体積平均粒子径、および、前記第2の粉碎段階により得られる前記多孔体ゲルの粒子の体積平均粒子径は、例えば、前述のとおりである。前記体積平均粒子径の測定方法についても、例えば、前述のとおりである。

[0139] 前記第1の粉碎段階直後および前記第2の粉碎段階直後における前記ゲル粉碎物含有液のせん断粘度は、例えば、前述のとおりである。前記せん断粘度の測定方法についても、例えば、前述のとおりである。

[0140] なお、例えば、前述のとおり、前記第1の粉碎段階直後に、ゲル含有液のゲル濃度を測定し、前記ゲル濃度が所定の数値範囲内である前記液のみを前

記第2の粉碎段階に供することで、前記ゲル含有液の濃度管理を行なっても良い。

[0141] 前記多孔体ゲルの粉碎方法は、特に制限されず、例えば、高圧メディアレス粉碎装置、超音波ホモジナイザー、高速回転ホモジナイザー、高圧押し出し粉碎装置、その他のキャビテーション現象を用いる湿式メディアレス粉碎装置等により行うことができる。前記第1の粉碎段階及び前記第2の粉碎段階を同一の粉碎方法を施してもよいし、互いに異なる粉碎方法を施してもよいが、互いに異なる粉碎方法を施すことが好ましい。

[0142] 前記粉碎方法として、前記第1の粉碎段階及び前記第2の粉碎段階の少なくとも一方を、エネルギーを制御することにより前記多孔体ゲルを粉碎する方法で施すことが好ましい。前記エネルギーを制御することにより前記多孔体ゲルを粉碎する方法としては、例えば、高圧メディアレス粉碎装置等により行う方法が挙げられる。

[0143] 超音波により前記多孔体ゲルを粉碎する方法では、粉碎強度が強いが、粉碎制御（加減）が難しい。これに対し、エネルギーを制御することにより前記多孔体ゲルを粉碎する方法であれば、前記粉碎を制御（加減）しながら粉碎することができる。これにより、限られた仕事量で均一なゲル粉碎物含有液を製造することができる。このため、前記ゲル粉碎物含有液を、例えば、量産ベースで製造可能である。

[0144] ボールミル等のメディア粉碎を行う装置は、例えば、粉碎時にゲルの空隙構造を物理的に破壊するのに対し、ホモジナイザー等のキャビテーション方式粉碎装置は、例えば、メディアレス方式のため、ゲル三次元構造にすでに内包されている比較的弱い結合の多孔質粒子接合面を、高速のせん断力で剥離する。このように、前記多孔体ゲルを粉碎することで、新たなゾル三次元構造が得られ、前記三次元構造は、例えば、塗工膜の形成において、一定範囲の粒度分布をもつ空隙構造を保持することができ、塗工・乾燥時の堆積による空隙構造を再形成できる。前記粉碎の条件は、特に制限されず、例えば、瞬間的に高速の流れを与えることで、溶媒を揮発させることなくゲルを粉

砕ることができることが好ましい。例えば、前述のような粒度バラツキ（例えば、体積平均粒子径または粒度分布）の粉碎物となるように粉碎することが好ましい。仮に、粉碎時間・強度等の仕事量が不足した場合は、例えば、粗粒が残ることとなり、緻密な細孔を形成できず、外観欠点も増加し、高い品質を得ることができない可能性がある。一方で、前記仕事量が過剰な場合は、例えば、所望の粒度分布よりも微細なゾル粒子となり、塗工・乾燥後に堆積した空隙サイズが微細となり、所望の空隙率に満たない可能性がある。

[0145] 前記第1の粉碎段階および前記第2の粉碎段階の少なくとも一方において、前記液のせん断粘度を測定しながら前記多孔体の粉碎を制御することが好ましい。具体的な方法としては、例えば、前記粉碎段階の途中段階で、所望のせん断粘度及び極めて優れた均一性を両立したゾル液を調整する方法、インラインで前記液のせん断粘度をモニターし、前記粉碎段階にフィードバックする方法が挙げられる。これにより、所望のせん断粘度及び極めて優れた均一性を両立したゲル粉碎物含有液を製造可能である。このため、例えば、前記ゲル粉碎物含有液を、その用途に応じて、特性を制御することができる。

[0146] 前記粉碎段階後、前記多孔体ゲルが前記ケイ素化合物ゲルである場合、前記粉碎物に含まれる残留シラノール基の割合は、特に制限されず、例えば、前記熟成処理後のケイ素化合物ゲルについて例示した範囲と同様である。

[0147] 本発明の製造方法において、さらに前記ゲル粉碎工程（前記第1の粉碎段階および前記第2の粉碎段階）の少なくとも一方の後に、分級工程を行ってもよい。前記分級工程は、前記多孔体ゲルの粒子を分級する。前記「分級」とは、例えば、前記多孔体ゲルの粒子を、粒径に応じて分別することをいう。分級の方法は、特に制限されないが、篩を用いて行うことができる。このように、複数段階で粉碎処理を施すことにより、前述のとおり、均一性が極めて優れたものであるため、光学部材等の用途に適用した場合、その外観を良好なものとすることができるが、さらに分級処理を施すことにより、その外観をより良好なものとすることができる。

[0148] 前記ゲル粉砕工程及び任意の前記分級工程後、前記粉砕物を含む前記溶媒における前記粉砕物の割合は、特に制限されず、例えば、前述した前記本発明のゲル粉砕物含有液における条件が例示できる。前記割合は、例えば、前記ゲル粉砕工程後における前記粉砕物を含む溶媒そのものの条件でもよいし、前記ゲル粉砕工程後であって、前記ゲル粉砕物含有液として使用する前に、調整された条件であってもよい。

[0149] 以上のようにして、前記微細孔粒子（ゲル状化合物の粉砕物）を含む液（例えば懸濁液）を作製することができる。さらに、前記微細孔粒子を含む液を作製した後に、または作製工程中に、前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させる触媒を加えることにより、前記微細孔粒子および前記触媒を含む含有液を作製することができる。前記触媒の添加量は、特に限定されないが、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物の重量に対し、例えば、0.01～20重量%、0.05～10重量%、または0.1～5重量%である。前記触媒は、例えば、前記微細孔粒子同士の架橋結合を促進する触媒であっても良い。前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させる化学反応としては、シリカゾル分子に含まれる残留シラノール基の脱水縮合反応を利用することが好ましい。シラノール基の水酸基同士の反応を前記触媒で促進することで、短時間で空隙構造を硬化させる連続成膜が可能である。前記触媒としては、例えば、光活性触媒および熱活性触媒が挙げられる。前記光活性触媒によれば、例えば、前記空隙層形成工程において、加熱によらずに前記微細孔粒子どうしを化学的に結合（例えば架橋結合）させることができる。これによれば、例えば、前記空隙層形成工程において、前記空隙層全体の収縮が起こりにくいため、より高い空隙率を維持できる。また、前記触媒に加え、またはこれに代えて、触媒を発生する物質（触媒発生剤）を用いても良い。例えば、前記光活性触媒に加え、またはこれに代えて、光により触媒を発生する物質（光触媒発生剤）を用いても良いし、前記熱活性触媒に加え、またはこれに代えて、熱により触媒を発生する物質（熱触媒発生剤）を用いても良い。前記光触媒発生剤としては、特に限定されないが、例えば、光塩基発生剤（光照射に

より塩基性触媒を発生する物質)、光酸発生剤(光照射により酸性触媒を発生する物質)等が挙げられ、光塩基発生剤が好ましい。前記光塩基発生剤としては、例えば、9-アントリルメチル N, N-ジエチルカルバメート(9-anthrylmethyl N,N-diethylcarbamate、商品名WPBG-018)、(E)-1-[3-(2-ヒドロキシフェニル)-2-プロペノイル]ピペリジン((E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine、商品名WPBG-027)、1-(アントラキノン-2-イル)エチル イミダゾールカルボキシレート(1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate、商品名WPBG-140)、2-ニトロフェニルメチル 4-メタクリロイルオキシピペリジン-1-カルボキシレート(商品名WPBG-165)、1,2-ジイソプロピル-3-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]グアニジウム 2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオナート(商品名WPBG-266)、1,2-ジシクロヘキシル-4,4,5,5-テトラメチルビグアニジウム n-ブチルトリフェニルボラート(商品名WPBG-300)、および2-(9-オキソキサテン-2-イル)プロピオン酸1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(東京化成工業株式会社)、4-ピペリジンメタノールを含む化合物(商品名HDPD-PB100:ヘレウス社製)等が挙げられる。なお、前記「WPBG」を含む商品名は、いずれも和光純薬工業株式会社の商品名である。前記光酸発生剤としては、例えば、芳香族スルホニウム塩(商品名SP-170:ADEKA社)、トリアリールスルホニウム塩(商品名CPI101A:サンアプロ社)、芳香族ヨードニウム塩(商品名Irgacure250:チバ・ジャパン社)等が挙げられる。また、前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させる触媒は、前記光活性触媒および前記光触媒発生剤に限定されず、例えば、熱活性触媒または熱触媒発生剤でも良い。前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させる触媒は、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基触媒、塩酸、酢酸、シュウ酸等の酸触媒等が挙げられる。これらの中で、塩基触媒が好ましい。前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させる触媒もしくは触媒発生剤は、例えば、前記粉砕物(微細孔粒子)を含むゾル粒子

液（例えば懸濁液）に、塗工直前に添加して使用する、または前記触媒もしくは触媒発生剤を溶媒に混合した混合液として使用することができる。前記混合液は、例えば、前記ゾル粒子液に直接添加して溶解した塗工液、前記触媒もしくは触媒発生剤を溶媒に溶解した溶液、または、前記触媒もしくは触媒発生剤を溶媒に分散した分散液でもよい。前記溶媒は、特に制限されず、例えば、水、緩衝液等が挙げられる。

[0150] また、例えば、さらに、前記微細孔粒子を含む液を作製した後に、前記微細孔粒子含有液中に高沸点溶剤を微量添加することにより塗工による膜形成時の膜外観を向上させることが可能となる。前記高沸点溶剤量は、特に限定されないが、前記微細孔粒子含有液の固形分量に対し、質量比で、例えば0.05倍～0.8倍量、0.1～0.5倍量、特には0.15倍～0.4倍量である。前記高沸点溶剤としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン（NMP）、γ-ブチラクトン（GBL）、エチレングリコールエチルエーテル（EGEE）などが挙げられる。特には沸点110℃以上の溶剤が好ましく前記具体例に限定されない。前記高沸点溶剤は、粒子が並んで形成される膜形成時にレベリング剤代わりに作用していると考えられている。ゲル合成時も前記高沸点溶剤を使用することが好ましい。しかしながら、合成時の使用した溶剤は完全に除去した後に、前記微細孔粒子を含有する液を作製後に改めて前記高沸点溶剤を添加する方が、詳細は不明であるが、効率的に作用しやすい。ただし、これらのメカニズムは例示であり、本発明をなんら限定しない。

[0151] [3. 低屈折率層の製造方法および低屈折率層含有粘接着シートの製造方法]

以下に、本発明の低屈折率層の製造方法および低屈折率層含有粘接着シートの製造方法を、例を挙げて説明する。以下においては、主に、前記本発明の低屈折率層が、ケイ素化合物により形成されたシリコーン多孔体である場合について説明する。しかし、本発明の低屈折率層は、シリコーン多孔体の

みに限定されない。本発明の低屈折率層がシリコン多孔体以外である場合においては、特に断らない限り、以下の説明を準用できる。

[0152] 本発明の低屈折率層の製造方法は、例えば、前記本発明のゲル粉砕物含有液を用いて、前記低屈折率層の前駆体を形成する前駆体形成工程、および、前記前駆体に含まれる前記ゲル粉砕物含有液の前記粉砕物同士を化学的に結合させる結合工程を含む。前記前駆体は、例えば、塗工膜ということもできる。

[0153] 本発明の低屈折率層の製造方法によれば、例えば、空気層と同様の機能を奏する多孔質構造が形成される。その理由は、例えば、以下のように推測されるが、本発明は、この推測には制限されない。以下、本発明の低屈折率層がシリコン多孔体である場合を例に挙げて説明する。

[0154] 前記シリコン多孔体の製造方法で使用する前記本発明のゲル粉砕物含有液は、前記ケイ素化合物ゲルの粉砕物を含むことから、前記ゲル状シリカ化合物の三次元構造が、三次元基本構造に分散された状態となっている。このため、前記シリコン多孔体の製造方法では、例えば、前記ゲル粉砕物含有液を用いて前記前駆体（例えば、塗工膜）を形成すると、前記三次元基本構造が堆積され、前記三次元基本構造に基づく空隙構造が形成される。つまり、前記シリコン多孔体の製造方法によれば、前記ケイ素化合物ゲルの三次元構造とは異なる、前記三次元基本構造の前記粉砕物から形成された新たな三次元構造が形成される。また、前記シリコン多孔体の製造方法においては、さらに、前記粉砕物同士の化学的に結合させるため、前記新たな三次元構造が固定化される。このため、前記シリコン多孔体の製造方法により得られる前記シリコン多孔体は、空隙を有する構造であるが、十分な強度と可撓性とを維持できる。本発明により得られる低屈折率層（例えば、シリコン多孔体）は、例えば、空隙を利用する部材として、断熱材、吸音材、光学部材、インク受像層等の幅広い分野の製品に使うことが可能で、さらに、各種機能を付与した積層フィルムを作製することができる。

[0155] 本発明の低屈折率層の製造方法は、特に記載しない限り、前記本発明のゲ

ル粉砕物含有液の説明を援用できる。

[0156] 前記多孔体の前駆体の形成工程においては、例えば、前記本発明のゲル粉砕物含有液を、前記基材上に塗工する。本発明のゲル粉砕物含有液は、例えば、基材上に塗工し、前記塗工膜を乾燥した後に、前記結合工程により前記粉砕物同士を化学的に結合（例えば、架橋）することで、一定レベル以上の膜強度を有する低屈折率層を、連続成膜することが可能である。

[0157] 前記基材に対する前記ゲル粉砕物含有液の塗工量は、特に制限されず、例えば、所望の前記本発明の低屈折率層の厚み等に応じて、適宜設定できる。具体例として、厚み0.1～1000 $\mu\text{m}$ の前記シリコン多孔体を形成する場合、前記基材に対する前記ゲル粉砕物含有液の塗工量は、前記基材の面積1 $\text{m}^2$ あたり、例えば、前記粉砕物0.01～60000 $\mu\text{g}$ 、0.1～5000 $\mu\text{g}$ 、1～50 $\mu\text{g}$ である。前記ゲル粉砕物含有液の好ましい塗工量は、例えば、液の濃度や塗工方式等と関係するため、一義的に定義することは難しいが、生産性を考慮すると、できるだけ薄層で塗工することが好ましい。塗布量が多すぎると、例えば、溶媒が揮発する前に乾燥炉で乾燥される可能性が高くなる。これにより、溶媒中でナノ粉砕ゾル粒子が沈降・堆積し、空隙構造を形成する前に、溶媒が乾燥することで、空隙の形成が阻害されて空隙率が大きく低下する可能性がある。一方で、塗布量が薄過ぎると、基材の凹凸・親疎水性のバラツキ等により塗工ハジキが発生するリスクが高くなる可能性がある。

[0158] 前記基材に前記ゲル粉砕物含有液を塗工した後、前記多孔体の前駆体（塗工膜）に乾燥処理を施してもよい。前記乾燥処理によって、例えば、前記多孔体の前駆体中の前記溶媒（前記ゲル粉砕物含有液に含まれる溶媒）を除去するだけでなく、乾燥処理中に、ゾル粒子を沈降・堆積させ、空隙構造を形成させることを目的としている。前記乾燥処理の温度は、例えば、50～250 $^{\circ}\text{C}$ 、60～150 $^{\circ}\text{C}$ 、70～130 $^{\circ}\text{C}$ であり、前記乾燥処理の時間は、例えば、0.1～30分、0.2～10分、0.3～3分である。乾燥処理温度、および時間については、例えば、連続生産性や高い空隙率の発現の関

連では、より低く短いほうが好ましい。条件が厳しすぎると、例えば、基材が樹脂フィルムの場合、前記基材のガラス転移温度に近づくことで、前記基材が乾燥炉の中で伸展してしまい、塗工直後に、形成された空隙構造にクラック等の欠点が発生する可能性がある。一方で、条件が緩すぎる場合、例えば、乾燥炉を出たタイミングで残留溶媒を含むため、次工程でロールと擦れた際に、スクラッチ傷が入る等の外観上の不具合が発生する可能性がある。

[0159] 前記乾燥処理は、例えば、自然乾燥でもよいし、加熱乾燥でもよいし、減圧乾燥でもよい。前記乾燥方法は、特に制限されず、例えば、一般的な加熱手段が使用できる。前記加熱手段は例えば、熱風器、加熱ロール、遠赤外線ヒーター等が挙げられる。中でも、工業的に連続生産することを前提とした場合は、加熱乾燥を用いることが好ましい。また、使用される溶媒については、乾燥時の溶媒揮発に伴う収縮応力の発生、それによる低屈折率層（前記シリコン多孔体）のクラック現象を抑える目的で、表面張力が低い溶媒が好ましい。前記溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）に代表される低級アルコール、ヘキサン、ペルフルオロヘキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0160] 前記基材は、特に制限されず、例えば、熱可塑性樹脂製の基材、ガラス製の基材、シリコンに代表される無機基板、熱硬化性樹脂等で成形されたプラスチック、半導体等の素子、カーボンナノチューブに代表される炭素繊維系材料等が好ましく使用できるが、これらに限定されない。前記基材の形態は、例えば、フィルム、プレート等があげられる。前記熱可塑性樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、アクリル、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、シクロオレフィンポリマー（COP）、トリアセテート（TAC）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等があげられる。

[0161] 本発明の低屈折率層の製造方法において、前記結合工程は、前記多孔体の前駆体（塗工膜）に含まれる前記粉砕物同士を化学的に結合させる工程である。前記結合工程によって、例えば、前記多孔体の前駆体における前記粉砕

物の三次元構造が、固定化される。従来の焼結による固定化を行う場合は、例えば、200℃以上の高温処理を行うことで、シラノール基の脱水縮合、シロキサン結合の形成を誘発する。本発明における前記結合工程においては、上記の脱水縮合反応を触媒する各種添加剤を反応させることで、例えば、基材が樹脂フィルムの場合に、前記基材にダメージを起こすことなく、100℃前後の比較的低い乾燥温度、および数分未満の短い処理時間で、連続的に空隙構造を形成、固定化することができる。

[0162] 前記化学的に結合させる方法は、特に制限されず、例えば、前記ゲル（例えば、ケイ素化合物ゲル）の種類に応じて、適宜決定できる。具体例として、前記化学的な結合は、例えば、前記粉砕物同士の化学的な架橋結合により行うことができ、その他にも、例えば、酸化チタン等の無機粒子等を、前記粉砕物に添加した場合、前記無機粒子と前記粉砕物とを化学的に架橋結合させることも考えられる。また、酵素等の生体触媒を担持させる場合も、触媒活性点とは別の部位と前記粉砕物とを化学架橋結合させる場合もある。したがって、本発明は、例えば、前記ゾル粒子同士で形成する低屈折率層だけでなく、有機無機ハイブリッド低屈折率層、ホストゲスト低屈折率層等の応用展開が考えられるが、これらに限定されない。

[0163] 前記結合工程は、例えば、前記ゲル（例えば、ケイ素化合物ゲル）の粉砕物の種類に応じて、触媒存在下での化学反応により行うことができる。本発明における化学反応としては、前記ケイ素化合物ゲルの粉砕物に含まれる残留シラノール基の脱水縮合反応を利用することが好ましい。シラノール基の水酸基同士の反応を前記触媒で促進することで、短時間で空隙構造を硬化させる連続成膜が可能である。前記触媒としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基触媒、塩酸、酢酸、シュウ酸等の酸触媒等が挙げられるが、これらに限定されない。前記脱水縮合反応の触媒は、塩基触媒が特に好ましい。また、光（例えば紫外線）を照射することで触媒活性が発現する、光酸発生触媒や光塩基発生触媒等も好ましく用いることができる。光酸発生触媒および光塩基発生触媒としては、特に限定

されないが、例えば、前述のとおりである。前記触媒は、例えば、前述のとおり、前記粉砕物を含むゾル粒子液に、塗工直前に添加して使用する、または、前記触媒を溶媒に混合した混合液として使用することが好ましい。前記混合液は、例えば、前記ゾル粒子液に直接添加して溶解した塗工液、前記触媒を溶媒に溶解した溶液、前記触媒を溶媒に分散した分散液でもよい。前記溶媒は、特に制限されず、前述のとおり、例えば、水、緩衝液等が挙げられる。

[0164] また、例えば、本発明のゲル含有液には、さらに、前記ゲルの粉砕物同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を添加してもよい。この架橋補助剤が、粒子（前記粉砕物）同士の間に入り込み、粒子と架橋補助剤が各々相互作用もしくは結合することで、距離的に多少離れた粒子同士も結合させることが可能であり、効率よく強度を上げることが可能となる。前記架橋補助剤としては、多架橋シランモノマーが好ましい。前記多架橋シランモノマーは、具体的には、例えば、2以上3以下のアルコキシシリル基を有し、アルコキシシリル基間の鎖長が炭素数1以上10以下であっても良く、炭素以外の元素も含んでもよい。前記架橋補助剤としては、例えば、ビス（トリメトキシシリル）エタン、ビス（トリエトキシシリル）エタン、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）プロパン、ビス（トリメトキシシリル）プロパン、ビス（トリエトキシシリル）ブタン、ビス（トリメトキシシリル）ブタン、ビス（トリエトキシシリル）ペンタン、ビス（トリメトキシシリル）ペンタン、ビス（トリエトキシシリル）ヘキサン、ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、ビス（トリメトキシシリル）-N-ブチル-N-プロピル-エタン-1,2-ジアミン、トリス-（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、トリス-（3-トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられる。この架橋補助剤の添加量としては、特に限定されないが、例えば、前記ケイ素化合物の粉砕物の重量に対して0.01~20重量%、0.05~15重量%、または0.1~10重量%である。

[0165] 前記触媒存在下での化学反応は、例えば、事前に前記ゲル粉砕物含有液に添加された前記触媒もしくは触媒発生剤を含む前記塗工膜に対し光照射もしくは加熱、または、前記塗工膜に、前記触媒を吹き付けてから光照射もしくは加熱、または、前記触媒もしくは触媒発生剤を吹き付けながら光照射もしくは加熱することによって、行うことができる。例えば、前記触媒が光活性触媒である場合は、光照射により、前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させて前記シリコン多孔体を形成することができる。また、前記触媒が、熱活性触媒である場合は、加熱により、前記微細孔粒子どうしを化学的に結合させて前記シリコン多孔体を形成することができる。前記光照射における光照射量（エネルギー）は、特に限定されないが、@360nm換算で、例えば、200~800mJ/cm<sup>2</sup>、250~600mJ/cm<sup>2</sup>、または300~400mJ/cm<sup>2</sup>である。照射量が十分でなく触媒発生剤の光吸収による分解が進まず効果が不十分となることを防止する観点からは、200mJ/cm<sup>2</sup>以上の積算光量が良い。また、低屈折率層下の基材にダメージがかかり熱ジワが発生することを防止する観点からは、800mJ/cm<sup>2</sup>以下の積算光量が良い。前記光照射における光の波長は、特に限定されないが、例えば、200~500nm、300~450nmである。前記光照射における光の照射時間は、特に限定されないが、例えば、0.1~30分、0.2~10分、0.3~3分である。前記加熱処理の条件は、特に制限されず、前記加熱温度は、例えば、50~250℃、60~150℃、70~130℃であり、前記加熱時間は、例えば、0.1~30分、0.2~10分、0.3~3分である。また、使用される溶媒については、例えば、乾燥時の溶媒揮発に伴う収縮応力の発生、それによる低屈折率層のクラック現象を抑える目的で、表面張力が低い溶媒が好ましい。例えば、イソプロピルアルコール（IPA）に代表される低級アルコール、ヘキサン、ペルフルオロヘキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0166] 以上のようにして、本発明の低屈折率層（例えば、シリコン多孔体）を製造することができる。ただし、本発明の低屈折率層の製造方法は、上記に

限定されない。なお、シリコン多孔体である本発明の低屈折率層を、以下において「本発明のシリコン多孔体」ということがある。

[0167] また、本発明の低屈折率層含有粘接着シートの製造においては、本発明の低屈折率層上に、さらに粘接着層を形成する（粘接着層形成工程）。具体的には、例えば、本発明の低屈折率層上に、粘着剤または接着剤を塗布（塗工）することにより、前記粘接着層を形成しても良い。また、基材上に前記粘接着層が積層された粘着テープ等の、前記粘接着層側を、本発明の低屈折率層上に貼り合わせることにより、本発明の低屈折率層上に前記粘接着層を形成しても良い。この場合、前記粘着テープ等の基材は、そのまま貼り合せたままにしても良いし、前記粘接着層から剥離しても良い。特に、前述のとおり、基材を剥離して、基材を有しない（基材レスの）低屈折率層含有粘接着シートとすることで、厚みを大幅に低減することができ、デバイス等の厚み増加を抑制できる。本発明において、「粘着剤」および「粘着層」は、例えば、被着体の再剥離を前提とした剤または層をいう。本発明において、「接着剤」および「接着層」は、例えば、被着体の再剥離を前提としない剤または層をいう。ただし、本発明において、「粘着剤」と「接着剤」は、必ずしも明確に区別できるものではなく、「粘着層」と「接着層」は、必ずしも明確に区別できるものではない。本発明において、前記粘接着層を形成する粘着剤または接着剤は特に限定されず、例えば、一般的な粘着剤または接着剤等が使用できる。前記粘着剤または接着剤としては、例えば、アクリル系、ビニルアルコール系、シリコン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系等のポリマー製接着剤、ゴム系接着剤等があげられる。また、グルタルアルデヒド、メラミン、シュウ酸等のビニルアルコール系ポリマーの水溶性架橋剤等から構成される接着剤等もあげられる。前記粘着剤としては、アクリル系粘着剤が、透明性および粘着力の観点から特に好ましい。また、前記粘着剤としては、耐久性の観点から、貯蔵弾性率の高い粘着剤が好ましい。前記粘着剤（例えばアクリル系粘着剤）の23℃時の貯蔵弾性率（G'）は、例えば、 $1.0 \times 10^5$ 以上、 $1.1 \times 10^5$ 以上、または $1.2 \times 10^5$ 以上。

0<sup>5</sup>以上、であってもよく、上限値は特に限定されないが、例えば、1.0×10<sup>7</sup>以下である。これら粘着剤および接着剤は、1種類のみ用いても、複数種類を併用（例えば、混合、積層等）しても良い。前述のとおり、前記粘接着層により、前記低屈折率層を、物理的ダメージ（特に擦傷）から保護することが可能である。また、前記粘接着層は、基材を有しない（基材レスの）低屈折率層含有粘接着シートとしても前記低屈折率層が潰れないように、耐圧性に優れたものが好ましいが、特に限定されない。また、前記粘接着層の厚みは、特に制限されないが、例えば、0.1～100 μm、5～50 μm、10～30 μm、または12～25 μmである。

[0168] このようにして得られる本発明の低屈折率層は、例えば、さらに、他のフィルム（層）と積層して、前記多孔質構造を含む積層構造体としてもよい。この場合、前記積層構造体において、各構成要素は、例えば、前記粘接着層（粘着剤または接着剤）を介して積層させてもよい。

[0169] 前記各構成要素の積層は、例えば、効率的であることから、長尺フィルムを用いた連続処理（いわゆるRoll to Roll等）により積層を行ってもよく、基材が成形物・素子等の場合はバッチ処理を行ったものを積層してもよい。

[0170] 以下に、転写用樹脂フィルム基材（以下、単に「基材」という場合がある。）を用いて本発明の低屈折率層および低屈折率層含有粘接着シートを製造する方法について、図1～3を用いて例をあげて説明する。なお、図示した製造方法は、あくまで一例であり、これらに限定されない。

[0171] 図1の断面図に、前記基材を用いて本発明の低屈折率層および低屈折率層含有粘接着シートを製造する工程の一例を、模式的に示す。図1において、前記低屈折率層の形成方法は、基材10上に、前記本発明のゲル粉砕物含有液20' 'を塗工する塗工工程（1）、ゲル粉砕物含有液20' 'を乾燥させて、前記低屈折率層の前駆層である塗工膜20' 'を形成する塗工膜形成工程（乾燥工程）（2）、および、塗工膜20' 'に化学処理（例えば、架橋処理）をして、低屈折率層20を形成する化学処理工程（例えば、架橋処理工

程) (3) を含む。このようにして、図示のとおり、基材 10 を用いて低屈折率層 20 を形成することができる。なお、前記低屈折率層の形成方法は、前記工程 (1) ~ (3) 以外の工程を、適宜含んでも良いし、含んでいなくても良い。さらに、図示のとおり、低屈折率層 20 の、基材 10 と反対側の面上に粘接着層 30 を塗工する粘接着層塗工工程 (4)、粘接着層 30 をセパレーター 40 で被覆する被覆工程 (5)、低屈折率層 20 から基材 10 を剥離して除去する剥離工程 (6)、低屈折率層 20 の、基材 10 を剥離した側の面上に他の粘接着層 30 を塗工する粘接着層塗工工程 (7)、前記他の粘接着層 30 を他のセパレーター 40 で被覆する被覆工程 (8) を行い、低屈折率層 20 の片面または両面に粘接着層 30 が直接積層された積層体を含む、低屈折率層含有粘接着シートを製造することができる。なお、図 1 では、粘接着層塗工工程 (4) および被覆工程 (5) を個別に行う方法を示しているが、あらかじめセパレーター 40 が付与された粘接着層 30 (例えば、セパレーター 40 および粘接着層 30 が一体となった粘着テープ) を低屈折率層 20 に貼付することで、粘接着層塗工工程 (4) および被覆工程 (5) を同時に行なってもよい。粘接着層塗工工程 (7) および被覆工程 (8) についても同様である。また、前記低屈折率層含有粘接着シートの形成方法は、前記工程 (1) ~ (8) 以外の工程を、適宜含んでも良いし、含んでいなくても良い。また、図 1 で製造した低屈折率層含有粘接着シートの使用時には、例えば、粘接着層 30 を被覆して保護しているセパレーター 40 を除去し、粘接着層 30 を露出させて使用することができる。

[0172] 前記塗工工程 (1) において、ゲル粉砕物含有液 20' の塗工方法は特に限定されず、一般的な塗工方法を採用できる。前記塗工方法としては、例えば、スロットダイ法、リバースグラビアコート法、マイクログラビア法 (マイクログラビアコート法)、ディップ法 (ディップコート法)、スピコート法、刷毛塗り法、ロールコート法、フレキソ印刷法、ワイヤーバーコート法、スプレーコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、リバースコート法等が挙げられる。これらの中で、生産性、塗膜の平滑性

等の観点から、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ロールコート法、マイクログラビアコート法等が好ましい。ゲル粉砕物含有液 20' の塗工量は、特に限定されず、例えば、多孔質構造（低屈折率層）20の厚みが適切になるように、適宜設定可能である。多孔質構造（低屈折率層）20の厚みは、特に限定されず、例えば、前述の通りである。

[0173] 前記乾燥工程（2）において、ゲル粉砕物含有液 20' を乾燥し（すなわち、ゲル粉砕物含有液 20' に含まれる分散媒を除去し）、塗工膜（前駆層）20' を形成する。乾燥処理の条件は、特に限定されず、前述の通りである。

[0174] さらに、前記化学処理工程（3）において、塗工前に添加した前記触媒（例えば、光活性触媒、光触媒発生剤、熱活性触媒または熱触媒発生剤）を含む塗工膜 20' に対し、光照射または加熱し、塗工膜（前駆体）20' 中の前記粉砕物同士を化学的に結合させて（例えば、架橋させて）、低屈折率層 20 を形成する。前記化学処理工程（3）における光照射または加熱条件は、特に限定されず、前述の通りである。

[0175] つぎに、図 2 に、スロットダイ法の塗工装置およびそれを用いた前記低屈折率層の形成方法の一例を模式的に示す。なお、図 2 は、断面図であるが、見易さのため、ハッチを省略している。

[0176] 図示のとおり、この装置を用いた方法における各工程は、基材 10 を、ローラによって一方向に搬送しながら行う。搬送速度は、特に限定されず、例えば、1～100 m/分、3～50 m/分、5～30 m/分である。

[0177] まず、送り出しローラ 101 から基材 10 を繰り出して搬送しながら、塗工ロール 102 において、基材に本発明のゲル粉砕物含有液 20' を塗工する塗工工程（1）を行い、続いて、オープンゾーン 110 内で乾燥工程（2）に移行する。図 2 の塗工装置では、塗工工程（1）の後、乾燥工程（2）に先立ち、予備乾燥工程を行う。予備乾燥工程は、加熱をせずに、室温で行うことができる。乾燥工程（2）においては、加熱手段 111 を用いる。加熱手段 111 としては、前述のとおり、熱風器、加熱ロール、遠赤外線ヒ

ーター等を適宜用いることができる。また、例えば、乾燥工程（２）を複数の工程に分け、後の乾燥工程になるほど乾燥温度を高くしても良い。

[0178] 乾燥工程（２）の後に、化学処理ゾーン１２０内で化学処理工程（３）を行う。化学処理工程（３）においては、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が光活性触媒を含む場合、基材１０の上下に配置したランプ（光照射手段）１２１で光照射する。または、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が熱活性触媒を含む場合、ランプ（光照射装置）１２１に代えて熱風器（加熱手段）を用い、基材１０の上下に配置した熱風器１２１で基材１０を加熱する。この架橋処理により、塗工膜２０’中の前記粉砕物同士の化学的結合が起こり、低屈折率層２０が硬化・強化される。さらに、図示を省略しているが、図１の前記工程（４）～（８）をRoll to Roll法により行い、前記低屈折率層含有粘接着シートを製造することができる。その後、製造した前記低屈折率層含有粘接着シートを、巻き取りロール１０５により巻き取る。

[0179] 図３に、マイクログラビア法（マイクログラビアコート法）の塗工装置およびそれを用いた前記多孔質構造の形成方法の一例を模式的に示す。なお、同図は、断面図であるが、見易さのため、ハッチを省略している。

[0180] 図示のとおり、この装置を用いた方法における各工程は、図２と同様、基材１０を、ローラによって一方向に搬送しながら行う。搬送速度は、特に限定されず、例えば、１～１００ｍ／分、３～５０ｍ／分、５～３０ｍ／分である。

[0181] まず、送り出しローラ２０１から基材１０を繰り出して搬送しながら、基材１０に本発明のゲル粉砕物含有液２０’を塗工する塗工工程（１）を行う。ゲル粉砕物含有液２０’の塗工は、図示のとおり、液溜め２０２、ドクター（ドクターナイフ）２０３およびマイクログラビア２０４を用いて行う。具体的には、液溜め２０２に貯留されているゲル粉砕物含有液２０’を、マイクログラビア２０４表面に付着させ、さらに、ドクター２０３で所定の厚さに制御しながら、マイクログラビア２０４で基材１０表面に塗工する。なお、マイクログラビア２０４は、例示であり、これに限定されるもの

ではなく、他の任意の塗工手段を用いても良い。

[0182] つぎに、乾燥工程（２）を行う。具体的には、図示のとおり、オープンゾーン２１０中に、ゲル粉砕物含有液２０’が塗工された基材１０を搬送し、オープンゾーン２１０内の加熱手段２１１により加熱して乾燥する。加熱手段２１１は、例えば、図２と同様でも良い。また、例えば、オープンゾーン２１０を複数の区分に分けることにより、乾燥工程（２）を複数の工程に分け、後の乾燥工程になるほど乾燥温度を高くしても良い。乾燥工程（２）の後に、化学処理ゾーン２２０内で、化学処理工程（３）を行う。化学処理工程（３）においては、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が光活性触媒を含む場合、基材１０の上下に配置したランプ（光照射手段）２２１で光照射する。または、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が熱活性触媒を含む場合、ランプ（光照射装置）２２１に代えて熱風器（加熱手段）を用い、基材１０の下方に配置した熱風器（加熱手段）２２１で、基材１０を加熱する。この架橋処理により、塗工膜２０’中の前記粉砕物同士の化学的結合が起こり、低屈折率層２０が形成される。

[0183] さらに、図示を省略しているが、図１の前記工程（４）～（８）をRoll to Roll法により行い、前記低屈折率層含有粘接着シートを製造することができる。その後、製造した前記低屈折率層含有粘接着シートを、巻き取りロール２５１により巻き取る。

[0184] [４．空隙層]

以下、本発明の低屈折率層が空隙層である場合（本発明の空隙層）について、例を挙げて説明する。ただし、これらは例示であり、本発明を限定しない。また、以下において、空隙自体に関する事項（例えば、空隙率、細孔径等）以外の事項（例えば、ヘイズ、屈折率、層の厚み、耐擦傷性、Rz係数等）についての記載は、特に断らない限り、本発明の低屈折率層が空隙層以外である場合にも援用できる。

[0185] 本発明の空隙層は、例えば、空隙率が３５体積％以上であり、かつ、ピーク細孔径が５０nm以下であってもよい。ただし、これは例示であって、本

発明の空隙層は、これに限定されない。

[0186] 前記空隙率は、例えば、35体積%以上、38体積%以上、または40体積%以上であってもよく、90体積%以下、80体積%以下、または75体積%以下であってもよい。前記本発明の空隙層は、例えば、空隙率が60体積%以上の高空隙層であっても良い。

[0187] 前記空隙率は、例えば、下記の測定方法により測定することができる。

[0188] (空隙率の測定方法)

空隙率の測定対象となる層が単一層で空隙を含んでいるだけならば、層の構成物質と空気との割合(体積比)は、定法(例えば重量および体積を測定して密度を算出する)により算出することが可能であるため、これにより、空隙率(体積%)を算出できる。また、屈折率と空隙率は相関関係があるため、例えば、層としての屈折率の値から空隙率を算出することもできる。具体的には、例えば、エリプソメーターで測定した屈折率の値から、L o r e n t z - L o r e n z ' s f o r m u l a (ローレンツ-ローレンツの式)より空隙率を算出する。

[0189] 本発明の空隙層は、例えば、前述のとおり、ゲル粉砕物(微細孔粒子)の化学結合により製造することができる。この場合、空隙層の空隙は、便宜上、下記(1)~(3)の3種類に分けることができる。

- (1) 原料ゲル自体(粒子内)が有する空隙
- (2) ゲル粉砕物単位が有する空隙
- (3) ゲル粉砕物の堆積により生じる粉砕物間の空隙

[0190] 前記(2)の空隙は、ゲル粉砕物(微細孔粒子)のサイズ、大きさ等にかかわらず、前記ゲルを粉砕することにより生成された各粒子群を一つの塊(ブロック)とみなした際に、各ブロック内に形成されうる前記(1)とは別に粉砕時に形成される空隙である。また、前記(3)の空隙は、粉砕(例えば、メディアレス粉砕等)において、ゲル粉砕物(微細孔粒子)のサイズ、大きさ等が不ぞろいとなるために生じる空隙である。本発明の空隙層は、例

例えば、前記（１）～（３）の空隙を有することで、適切な空隙率およびピーク細孔径を有する。

[0191] また、前記ピーク細孔径は、例えば、５ｎｍ以上、１０ｎｍ以上、または２０ｎｍ以上であってもよく、５０ｎｍ以下、４０ｎｍ以下、または３０ｎｍ以下であってもよい。空隙層において、空隙率が高い状態でピーク細孔径が大きすぎると、光が散乱して不透明になる。また、本発明において、空隙層のピーク細孔径の下限值は特に限定されないが、ピーク細孔径が小さすぎると、空隙率を高くしにくくなるため、ピーク細孔径が小さすぎないことが好ましい。本発明において、ピーク細孔径は、例えば、下記の方法により測定することができる。

[0192] （ピーク細孔径の測定方法）

細孔分布／比表面積測定装置（BELLSORP MINI／マイクロトラックベル社の商品名）を用いて、窒素吸着によるBJHプロットおよびBETプロット、等温吸着線を算出した結果から、ピーク細孔径を算出する。

[0193] また、本発明の空隙層の厚みは、特に限定されないが、例えば、１００ｎｍ以上、２００ｎｍ以上、または３００ｎｍ以上であってもよく、１００００ｎｍ以下、５０００ｎｍ以下、または２０００ｎｍ以下であってもよい。

[0194] 本発明の空隙層または低屈折率層は、表面の強度等の関係から、表面粗さRz係数が、なるべく小さいことが好ましい。前記表面粗さRz係数は、例えば、１００ｎｍ以下、９５ｎｍ以下、または９０ｎｍ以下であってもよい。前記表面粗さRz係数が１００ｎｍ以上であると、本発明の空隙層または低屈折率層の表面の強度が落ちて傷つきやすくなる等の問題を抑制または防止しやすい。前記表面粗さRz係数の下限値は、特に限定されないが、例えば、５０ｎｍ以上である。

[0195] なお、本発明において、前記表面粗さRz係数は、JIS B 0601：1970／JIS B 0601：1994で定義されている十点平均粗さのことをいう。前記表面粗さRz係数（十点平均粗さ）の定義は、具体的には、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この抜き取り

部分の平均線から縦倍率の方向に測定した、最も高い山頂から5番目までの山頂の標高 (Yp) の絶対値の平均値と、最も低い谷底から5番目までの谷底の標高 (Yv) の絶対値の平均値との和を求め、この値を表したものをいう。前記表面粗さ R z 係数は、例えば、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いる方法により測定できる。具体的には、前記原子間力顕微鏡により一定範囲の表面を測定し、その領域での十点表面粗さ (R z) を算出する。例えば、前記原子間力顕微鏡としてセイコー電子社製SPI3800 (商品名) を用い、DFMモードによって5 μm×5 μm範囲の表面像を測定し、装置搭載のソフトにより十点表面粗さ (R z) を算出することができる。

[0196] また、本発明の空隙層は、例えば、膜強度を示すベンコット (登録商標) による耐擦傷性が、60～100%であり、可撓性を示すMIT試験による耐折回数が、100回以上であっても良いが、これには限定されない。

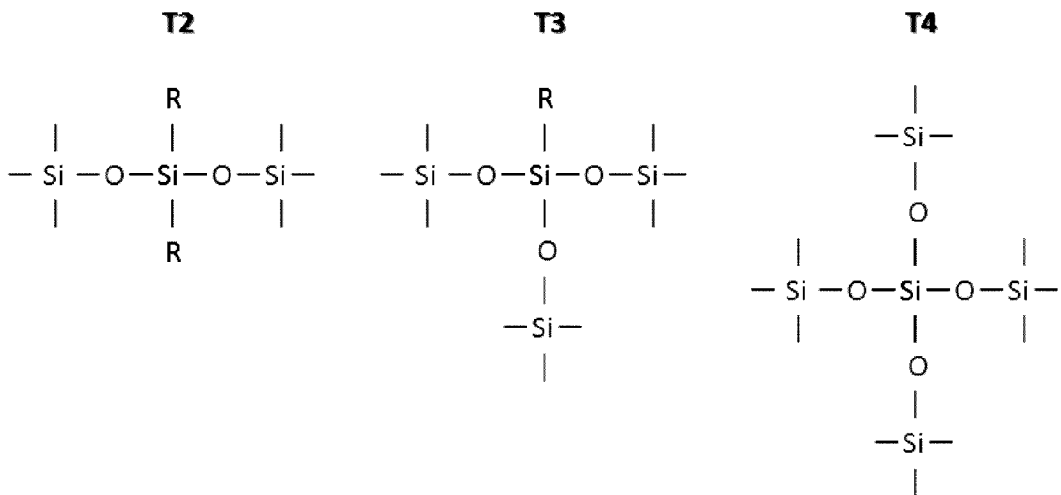
[0197] 本発明の空隙層は、例えば、前記多孔体ゲルの粉砕物を使用していることから、前記多孔体ゲルの三次元構造が破壊され、前記多孔体ゲルとは異なる新たな三次元構造が形成されている。このように、本発明の空隙層は、前記多孔体ゲルから形成される層では得られない新たな孔構造 (新たな空隙構造) が形成された層となったことで、空隙率が高いナノスケールの空隙層を形成することができる。また、本発明の空隙層は、例えば、前記空隙層がシリコーン多孔体である場合、例えば、ケイ素化合物ゲルのシロキサン結合官能基数を調整しつつ、前記粉砕物同士を化学的に結合する。また、前記空隙層の前駆体として新たな三次元構造が形成された後に、結合工程で化学結合 (例えば、架橋) されるため、本発明の空隙層は、例えば、前記空隙層が機能性多孔体である場合、空隙を有する構造であるが、十分な強度と可撓性を維持できる。したがって、本発明によれば、容易且つ簡便に、空隙層を、様々な対象物に付与することができる。

[0198] 本発明の空隙層は、例えば、前述のように多孔体ゲルの粉砕物を含み、前記粉砕物同士が化学的に結合している。本発明の空隙層において、前記粉砕物同士の化学的な結合 (化学結合) の形態は、特に制限されず、前記化学結

合の具体例は、例えば、架橋結合等が挙げられる。なお、前記粉砕物同士を化学的に結合させる方法は、例えば、前述した空隙層の製造方法において、詳細に説明したとおりである。

[0199] 前記架橋結合は、例えば、シロキサン結合である。シロキサン結合は、例えば、以下に示す、T2の結合、T3の結合、T4の結合が例示できる。本発明のシリコン多孔体がシロキサン結合を有する場合、例えば、いずれか一種の結合を有してもよいし、いずれか二種の結合を有してもよいし、三種全ての結合を有してもよい。前記シロキサン結合のうち、T2およびT3の比率が多いほど、可撓性に富み、ゲル本来の特性を期待できるが、膜強度が脆弱になる。一方で、前記シロキサン結合のうちT4比率が多いと、膜強度と発現しやすいが、空隙サイズが小さくなり、可撓性が脆くなる。このため、例えば、用途に応じて、T2、T3、T4比率を変えることが好ましい。

[0200] [化5]



[0201] 本発明の空隙層が前記シロキサン結合を有する場合、T2、T3およびT4の割合は、例えば、T2を「1」として相対的に表した場合、T2 : T3 : T4 = 1 : [1~100] : [0~50]、1 : [1~80] : [1~40]、1 : [5~60] : [1~30] である。

[0202] また、本発明の空隙層は、例えば、含まれるケイ素原子がシロキサン結合していることが好ましい。具体例として、前記シリコン多孔体に含まれる

全ケイ素原子のうち、未結合のケイ素原子（つまり、残留シラノール）の割合は、例えば、50%未満、30%以下、15%以下、である。

[0203] 本発明の空隙層は、孔構造を有しており、孔の空隙サイズは、空隙（孔）の長軸の直径および短軸の直径のうち、前記長軸の直径を指すものとする。空隙サイズは、例えば、5 nm～50 nmである。前記空隙サイズは、その下限が、例えば、5 nm以上、10 nm以上、20 nm以上であり、その上限が、例えば、50 nm以下、40 nm以下、30 nm以下であり、その範囲が、例えば、5 nm～50 nm、10 nm～40 nmである。空隙サイズは、空隙構造を用いる用途に応じて好ましい空隙サイズが決まるため、例えば、目的に応じて、所望の空隙サイズに調整する必要がある。空隙サイズは、例えば、以下の方法により評価できる。

[0204] （空隙層の断面SEM観察）

本発明において、空隙層の形態は、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察および解析できる。具体的には、例えば、前記空隙層を、冷却下でFIB加工（加速電圧：30 kV）し、得られた断面サンプルについてFIB-SEM（FEI社製：商品名Helios NanoLab 600、加速電圧：1 kV）により、観察倍率100,000倍にて断面電子像を得ることができる。

[0205] （空隙サイズの評価）

本発明において、前記空隙サイズは、BET試験法により定量化できる。具体的には、細孔分布／比表面積測定装置（BELLSORP MINI／マイクロトラックベル社の商品名）のキャピラリに、サンプル（本発明の空隙層）を0.1 g投入した後、室温で24時間、減圧乾燥を行って、空隙構造内の気体を脱気する。そして、前記サンプルに窒素ガスを吸着させることで、BETプロットおよびBJHプロット、吸着等温線を描き、細孔分布を求める。これによって、空隙サイズが評価できる。

[0206] 本発明の空隙層は、例えば、膜強度を示すベンコット（登録商標）による耐擦傷性が、60～100%である。本発明は、例えば、このような膜強度

を有することから、各種プロセスでの耐擦傷性に優れる。本発明は、例えば、前記空隙層を製膜した後の巻き取りおよび製品フィルムを取り扱う際の生産プロセス内での、耐キズ付き性を有する。また一方で、本発明の空隙層は、例えば、空隙率を減らす代わりに、後述する加熱工程での触媒反応を利用して、前記ケイ素化合物ゲルの粉砕物の粒子サイズ、および前記粉砕物同士が結合したネック部の結合力を上げることができる。これにより、本発明の空隙層は、例えば、本来脆弱である空隙構造に、一定レベルの強度を付与することができる。

[0207] 前記耐擦傷性は、その下限が、例えば、60%以上、80%以上、90%以上であり、その上限が、例えば、100%以下、99%以下、98%以下であり、その範囲が、例えば、60~100%、80~99%、90~98%である。

[0208] 前記耐擦傷性は、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0209] (耐擦傷性の評価)

(1) アクリルフィルムに塗工・成膜をした空隙層(本発明の空隙層)を、直径15mm程度の円状にサンプリングする。

(2) 次に、前記サンプルについて、蛍光X線(島津製作所社製:ZSX Primus II)でケイ素を同定して、Si塗布量( $S_{i0}$ )を測定する。つぎに、前記アクリルフィルム上の前記空隙層について、前述のサンプリングした近傍から、50mm×100mmに前記空隙層をカットし、これをガラス板(厚み3mm)に固定した後、ベンコット(登録商標)摺動試験を行う。摺動条件は、重り100g、10往復とする。

(3) 摺動を終えた前記空隙層から、前記(1)と同様にサンプリングおよび蛍光X測定を行うことで、擦傷試験後のSi残存量( $S_{i1}$ )を測定する。耐擦傷性は、ベンコット(登録商標)試験前後のSi残存率(%)で定義し、以下の式で表される。

耐擦傷性(%) = [残存したSi量( $S_{i1}$ ) / Si塗布量( $S_{i0}$ )] × 100 (%)

[0210] 本発明の空隙層は、例えば、可撓性を示すMIT試験による耐折回数が、100回以上である。本発明は、例えば、このような可撓性を有することから、例えば、製造時における巻き取りや使用時等における取扱い性に優れる。

[0211] 前記耐折回数は、その下限が、例えば、100回以上、500回以上、1000回以上であり、その上限が、特に制限されず、例えば、10000回以下であり、その範囲が、例えば、100~10000回、500~10000回、1000~10000回である。

[0212] 前記可撓性は、例えば、物質の変形のし易さを意味する。前記MIT試験による耐折回数は、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0213] (耐折試験の評価)

前記空隙層(本発明の空隙層)を、20mm×80mmの短冊状にカットした後、MIT耐折試験機(テスター産業社製:BE-202)に取り付け、1.0Nの荷重をかける。前記空隙層を抱き込むチャック部は、R2.0mmを使用し、耐折回数を最大10000回行い、前記空隙層が破断した時点の回数を耐折回数とする。

[0214] 本発明の空隙層において、空隙率を示す膜密度は、特に制限されず、その下限が、例えば、1g/cm<sup>3</sup>以上、5g/cm<sup>3</sup>以上、10g/cm<sup>3</sup>以上、15g/cm<sup>3</sup>以上であり、その上限が、例えば、50g/cm<sup>3</sup>以下、40g/cm<sup>3</sup>以下、30g/cm<sup>3</sup>以下、2.1g/cm<sup>3</sup>以下であり、その範囲が、例えば、5~50g/cm<sup>3</sup>、10~40g/cm<sup>3</sup>、15~30g/cm<sup>3</sup>、1~2.1g/cm<sup>3</sup>である。

[0215] 前記膜密度は、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0216] (膜密度の評価)

アクリルフィルムに空隙層(本発明の空隙層)を形成した後、X線回折装置(RIGAKU社製:RINT-2000)を用いて全反射領域のX線反射率を測定した。Intensityと2θのフィッティングを行った後に、空隙層・基材の全反射臨界角から空孔率(P%)を算出した。膜密度は以下

の式で表すことができる。

$$\text{膜密度 (\%)} = 100 (\%) - \text{空孔率 (P\%)}$$

[0217] 本発明の空隙層は、前述のように孔構造（多孔質構造）を有していればよく、例えば、前記孔構造が連続した連泡構造体であってもよい。前記連泡構造体とは、例えば、前記空隙層において、三次元的に、孔構造が連なっていることを意味し、前記孔構造の内部空隙が連続している状態ともいえる。多孔質体が連泡構造を有する場合、これにより、バルク中に占める空隙率を高めることが可能であるが、中空シリカのような独泡粒子を使用する場合は、連泡構造を形成できない。これに対して、本発明の空隙層は、ゾル粒子（ゾルを形成する多孔体ゲルの粉砕物）が三次元の樹状構造を有するために、塗工膜（前記多孔体ゲルの粉砕物を含むゾルの塗工膜）中で、前記樹状粒子が沈降・堆積することで、容易に連泡構造を形成することが可能である。また、本発明の空隙層は、より好ましくは、連泡構造が複数の細孔分布を有するモノリス構造を形成することが好ましい。前記モノリス構造は、例えば、ナノサイズの微細な空隙が存在する構造と、同ナノ空隙が集合した連泡構造として存在する階層構造を指すものとする。前記モノリス構造を形成する場合、例えば、微細な空隙で膜強度を付与しつつ、粗大な連泡空隙で高空隙率を付与し、膜強度と高空隙率とを両立することができる。それらのモノリス構造を形成するには、例えば、まず、前記粉砕物に粉砕する前段階の前記多孔体ゲルにおいて、生成する空隙構造の細孔分布を制御することが重要である。また、例えば、前記多孔体ゲルを粉砕する際、前記粉砕物の粒度分布を、所望のサイズに制御することで、前記モノリス構造を形成させることができる。

[0218] 本発明の空隙層において、柔軟性を示す引き裂きクラック発生伸び率は、特に制限されず、その下限が、例えば、0.1%以上、0.5%以上、1%以上であり、その上限が、例えば、3%以下である。前記引き裂きクラック発生伸び率の範囲は、例えば、0.1~3%、0.5~3%、1~3%である。

[0219] 前記引き裂きクラック発生伸び率は、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0220] (引き裂きクラック発生伸び率の評価)

アクリルフィルムに空隙層（本発明の空隙層）を形成した後に、5 mm × 140 mmの短冊状にサンプリングを行う。次に、前記サンプルを引っ張り試験機（島津製作所社製：AG-Plus）に、チャック間距離が100 mmになるようにチャッキングした後に、0.1 mm/sの引張速度で引っ張り試験を行う。試験中の前記サンプルを、注意深く観察し、前記サンプルの一部にクラックが入った時点で試験を終了し、クラックが入った時点の伸び率（%）を、引き裂きクラック発生伸び率とする。

[0221] 本発明の空隙層において、透明性を示すヘイズは、特に制限されず、その下限が、例えば、0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上であり、その上限が、例えば、10%以下、5%以下、3%以下であり、その範囲が、例えば、0.1～10%、0.2～5%、0.3～3%である。

[0222] 前記ヘイズは、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0223] (ヘイズの評価)

空隙層（本発明の空隙層）を50 mm × 50 mmのサイズにカットし、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所社製：HM-150）にセットしてヘイズを測定する。ヘイズ値については、以下の式より算出を行う。

$$\text{ヘイズ (\%)} = [\text{拡散透過率 (\%)} / \text{全光線透過率 (\%)}] \times 100 (\%)$$

[0224] 前記屈折率は、一般に、真空中の光の波面の伝達速度と、媒質内の伝播速度との比を、その媒質の屈折率という。本発明の空隙層（例えばシリコーン多孔体）の屈折率は、特に制限されず、その上限が、例えば、1.3以下、1.3未満、1.25以下、1.2以下、1.15以下であり、その下限が、例えば、1.05以上、1.06以上、1.07以上であり、その範囲が、例えば、1.05以上1.3以下、1.05以上1.3未満、1.05以上1.25以下、1.06以上～1.2未満、1.07以上～1.15以下

である。

[0225] 本発明において、前記屈折率は、特に断らない限り、波長550nmにおいて測定した屈折率をいう。また、屈折率の測定方法は、特に限定されず、例えば、下記の方法により測定できる。

[0226] (屈折率の評価)

アクリルフィルムに空隙層(本発明の空隙層)を形成した後に、50mm×50mmのサイズにカットし、これを粘着層でガラス板(厚み:3mm)の表面に貼合する。前記ガラス板の裏面中央部(直径20mm程度)を黒マジックで塗りつぶして、前記ガラス板の裏面で反射しないサンプルを調製する。エリプソメーター(J. A. Woollam Japan社製:VASE)に前記サンプルをセットし、500nmの波長、入射角50~80度の条件で、屈折率を測定し、その平均値を屈折率とする。

[0227] 本発明の空隙層の厚みは、特に制限されず、その下限が、例えば、0.05 $\mu$ m以上、0.1 $\mu$ m以上であり、その上限が、例えば、1000 $\mu$ m以下、100 $\mu$ m以下であり、その範囲が、例えば、0.05~1000 $\mu$ m、0.1~100 $\mu$ mである。

[0228] 本発明の空隙層の形態は、特に制限されず、例えば、フィルム形状でもよいし、ブロック形状等でもよい。

[0229] 本発明の空隙層の製造方法は、特に制限されないが、例えば、前述した前記空隙層の製造方法により製造することができる。

## 実施例

[0230] つぎに、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0231] なお、以下の参考例、実施例および比較例において、各物質の部数(相対的な使用量)は、特に断らない限り、質量部(重量部)である。

[0232] [参考例1]

まず、ケイ素化合物のゲル化(下記工程(1))および熟成工程(下記工程(2))を行ない、多孔質構造を有するゲル(シリコン多孔体)を製造

した。さらにその後、下記（３）形態制御工程、（４）溶媒置換工程、（５）濃度測定（濃度管理）および濃度調整工程、（６）ゲル粉碎工程を行ない、低屈折率層形成用塗工液（ゲル粉碎物含有液）を得た。なお、本参考例では、下記のとおり、下記（３）形態制御工程を、下記工程（１）とは別の工程として行なった。しかし、本発明は、これに限定されず、例えば、下記（３）形態制御工程を、下記工程（１）中に行なっても良い。

[0233] （１）ケイ素化合物のゲル化

DMSO 22 kgに、ケイ素化合物の前駆体であるMTMSを9.5 kg溶解させた。前記混合液に、0.01 mol/Lのシュウ酸水溶液を5 kg添加し、室温で120分、攪拌を行うことでMTMSを加水分解して、トリス（ヒドロキシ）メチルシランを生成した。

[0234] DMSO 55 kgに、28%濃度のアンモニア水3.8 kg、および純水2 kgを添加した後、さらに、前記加水分解処理した前記混合液を追添し、室温で60分攪拌した。60分攪拌後の液を、長さ30 cm×幅30 cm×高さ5 cmのステンレス容器中に流し込んで室温で静置することにより、トリス（ヒドロキシ）メチルシランのゲル化を行い、ゲル状ケイ素化合物を得た。

[0235] （２）熟成工程

前記ゲル化処理を行なって得られた、ゲル状ケイ素化合物を40℃で20時間インキュベートして、熟成処理を行ない、前記直方体形状の塊のゲルを得た。このゲルは、原料中におけるDMSO（沸点130℃以上の高沸点溶媒）の使用量が、原料全体の約83重量%であったことから、沸点130℃以上の高沸点溶媒を50重量%以上含んでいることが明らかであった。また、このゲルは、原料中におけるMTMS（ゲルの構成単位であるモノマー）の使用量が、原料全体の約8重量%であったことから、ゲルの構成単位であるモノマー（MTMS）の加水分解により発生する沸点130℃未満の溶媒（この場合はメタノール）の含有量は、20重量%以下であることが明らかであった。

## [0236] (3) 形態制御工程

前記工程(1)(2)によって前記30cm×30cm×5cmのステンレス容器中で合成されたゲル上に、置換溶媒である水を流し込んだ。つぎに、前記ステンレス容器中でゲルに対して上部から切断用治具の切断刃をゆっくり挿入し、ゲルを1.5cm×2cm×5cmのサイズの直方体に切断した。

## [0237] (4) 溶媒置換工程

つぎに、下記(4-1)～(4-3)のようにして溶媒置換工程を行った。

[0238] (4-1) 前記「(3) 形態制御工程」の後、前記ゲル状ケイ素化合物の8倍の重量の水の中に前記ゲル状ケイ素化合物を浸漬させ、水のみ対流するようにゆっくり1h攪拌した。1h後に水を同量の水に交換し、さらに3h攪拌した。さらにその後、再度水を交換し、その後、60℃でゆっくり攪拌しながら3h加熱した。

[0239] (4-2) (4-1)の後、水を、前記ゲル状ケイ素化合物の4倍の重量のイソプロピルアルコールに交換し、同じく60℃で6h攪拌下加熱した。

[0240] (4-3) (4-2)の後、イソプロピルアルコールを同じ重量のイソブチルアルコールに交換し、同じく60℃で6h加熱し、前記ゲル状ケイ素化合物中に含まれる溶媒をイソブチルアルコールに置換した。以上のようにして、本発明の空隙層製造用ゲルを製造した。

## [0241] (5) 濃度測定(濃度管理)および濃度調整工程

前記(4)の溶媒置換工程後、前記ブロック状のゲルを取出し、ゲルの周囲に付着する溶媒を除去した。その後、重量乾燥法にて一つのゲルブロックに占める固形分濃度を測定した。この時、測定値の再現性をとるために、ランダムに取り出した6つのブロックで測定を行ない、その平均値と値のバラつきを算出した。この時のゲル中固形分の濃度(ゲル濃度)の平均値は5.20重量%であり、6つのゲルにおける前記ゲル濃度の値のバラつきは±0.1%以内であった。この測定値を元にゲル固形分の濃度(ゲル濃度)が約

3. 0重量%になるようにイソブチルアルコール溶媒を添加して調整した。

[0242] (6) ゲル粉碎工程

前記(5)濃度測定(濃度管理)および濃度調整工程後の前記ゲル(ゲル状ケイ素化合物)に対して、第1の粉碎段階で連続式乳化分散(太平洋機工社製、マイルダーMDN304型)、第2の粉碎段階で高圧メディアレス粉碎(スギノマシン社製、スターバーストHJP-25005型)の2段階で粉碎を行なった。この粉碎処理は、前記溶媒置換されたゲル状ケイ素化合物を溶媒含有したゲル43.4kgに対しイソブチルアルコール26.6kgを追加、秤量した後、第1の粉碎段階は循環粉碎にて20分間、第2の粉碎段階は粉碎圧力100MPaの粉碎を行なった。このようにして、ナノメートルサイズの粒子(前記ゲルの粉碎物)が分散したイソブチルアルコール分散液(ゲル粉碎物含有液)を得た。さらに、該ゲル粉碎物含有液3kg中にWPBG-266(商品名、Wako製)のメチルイソブチルケトン1.5重量%濃度溶液を224g添加し、さらにビス(トリメトキシリル)エタン(TCI製)のメチルイソブチルケトン5重量%濃度溶液を67.2g添加したあと、N,N-ジメチルホルムアミドを31.8g添加・混合し塗工液を得た。

[0243] また、前記第1の粉碎段階(粗粉碎工程)後、前記第2の粉碎段階(ナノ粉碎工程)前に、前記液(高粘度ゲル粉碎液)の固形分濃度(ゲル濃度)を測定したところ、3.01重量%であった。前記第1の粉碎段階(粗粉碎工程)後、前記第2の粉碎段階(ナノ粉碎工程)前において、前記ゲルの粉碎物の体積平均粒子径は3~5 $\mu$ mであり、前記液のせん断粘度は4,000mPa $\cdot$ sであった。このときの高粘度ゲル粉碎液は高粘度のため固液分離せず、均一液としての取り扱いが可能であったため、前記第1の粉碎段階(粗粉碎工程)後の測定値をそのまま採用した。さらに、前記第2の粉碎段階(ナノ粉碎工程)後において、前記ゲルの粉碎物の体積平均粒子径は250~350nmであり、前記液のせん断粘度は5m~10mPa $\cdot$ sであった。さらに、前記第2の粉碎段階(ナノ粉碎工程)後において、再度、前記液(ゲル粉碎物含有液)の固形分濃度(ゲル濃度)を測定したところ、3.01

重量%であり、前記第1の粉碎段階（粗粉碎工程）後と変化していなかった。

[0244] なお、本参考例において、前記第1の粉碎段階後および前記第2の粉碎段階後における前記ゲルの粉碎物（ゾル粒子）の平均粒子径は、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計（日機装社製、商品名UPA-EX150型）にて確認した。また、本実施例において、前記第1の粉碎段階後および前記第2の粉碎段階後における前記液のせん断粘度は、振動式粘度測定機（セコニック社製、商品名FEM-1000V）にて確認した。以下の各実施例および比較例においても同様である。

[0245] また、前記第1の粉碎工程（粗粉碎工程）後に、前記ゲル粉碎物含有液の固形分（ゲル）において、構成単位モノマーの官能基（シラノール基）のうち、ゲル内架橋構造に寄与していない官能基（残存シラノール基）の割合を測定（算出）したところ、11mol%という測定値が得られた。なお、前記ゲル内架橋構造に寄与していない官能基（残存シラノール基）の割合は、ゲルを乾燥後、固体NMR（Si-NMR）を測定し、NMRのピーク比から架橋構造に寄与していない残存シラノール基の割合を算出する方法により測定した。

[0246] 以上のようにして、本参考例（参考例1）の空隙層形成用塗工液（ゲル粉碎物含有液）を製造した。また、空隙層形成用塗工液（ゲル粉碎物含有液）中におけるゲル粉碎物（微細孔粒子）のピーク細孔径を、前述の方法で測定したところ、12nmであった。

[0247] [参考例2：粘接着層の形成]

下記（1）～（3）の手順により、本参考例（参考例2）の粘接着層を形成した。

[0248] （1）プレポリマー組成物の調製

アクリル酸2-エチルヘキシル68部、N-ビニル-2-ピロリドン14.5部、およびアクリル酸2-ヒドロキシエチル17.5部から構成されるモノマー混合物に、光重合開始剤（商品名「イルガキュア184」、BASF社）0.035部および光重合開始剤（商品名「イルガキュア651」、

BASF社) 0.035部を配合した後、粘度(BH粘度計No. 5ローター、10rpm、測定温度30℃)が約20Pa・sになるまで紫外線を照射して、上記モノマー成分の一部が重合したプレポリマー組成物を得た。

[0249] (2) アクリル系粘着剤組成物の調製

前記(1)で調製したプレポリマー組成物に、ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)0.150部、シランカップリング剤(「KBM-403」信越化学工業社)0.3部を添加して混合し、アクリル系粘着剤組成物を得た。

[0250] (3) 粘接着層の形成

前記(2)で調製したアクリル系粘着剤組成物(アクリル系粘着剤溶液)を、シリコーン処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱化学ポリエステルフィルム社製、厚さ:50 $\mu$ m)の片面に、乾燥後の粘接着層(粘着剤層)の厚さが25 $\mu$ mになるように塗布し、塗布層を形成した。その塗布層上に、シリコーン処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱化学ポリエステルフィルム社製、厚さ:38 $\mu$ m)を設けて前記塗布層を被覆し酸素を遮断し、積層体を形成した。つぎに、前記積層体の上面(MRF38側)から、ブラックライト(東芝製)にて、照度5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を300秒間照射した。さらに90℃の乾燥機で2分間乾燥処理を行い、残存モノマーを揮発させ、粘接着層(粘着剤層)を形成した。この粘着剤層(粘接着層)の23℃時の貯蔵弾性率G'は、 $1.1 \times 10^5$ であった。

[0251] [参考例3:粘接着層の形成]

下記(1)~(3)の手順により、本参考例(参考例3)の粘接着層を形成した。

[0252] (1) アクリル系ポリマー溶液の調製

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコ内に、ブチルアクリレート90.7部、N-アクリロイルモルホリン6部、アクリル酸3部、2-ヒドロキシブチルアクリレート0.3部、および、重合開

始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を、酢酸エチル100gと共に入れた。つぎに、前記4つ口フラスコ内の内容物を緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した。その後、前記4つ口フラスコ内の液温を55℃付近に保って8時間重合反応を行い、アクリル系ポリマー溶液を調製した。

[0253] (2) アクリル系粘着剤組成物の調製

前記(1)で得られたアクリル系ポリマー溶液の固形分100部に対して、イソシアネート架橋剤(日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートL」、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートのアダクト体)0.2部、ベンゾイルパーオキサイド(日本油脂社製の商品名「ナイパーBMT」)0.3部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメトキシシラン(信越化学工業社製の商品名「KBM-403」)0.2部を配合したアクリル系粘着剤組成物(アクリル系粘着剤溶液)を調製した。

[0254] (3) 粘接着層の形成

前記(2)で得られたアクリル系粘着剤組成物を、シリコーン処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱化学ポリエステルフィルム社製、厚さ:38 $\mu$ m)の片面に、乾燥後の粘着剤層の厚さが5 $\mu$ mになるように塗布し、150℃で3分間乾燥を行い、粘着剤層(粘接着層)を形成した。この粘着剤層(粘接着層)の23℃時の貯蔵弾性率 $G'$ は、 $1.3 \times 10^5$ であった。

[0255] [参考例4:粘接着層の形成]

下記(1)~(3)の手順により、本参考例(参考例4)の粘接着層を形成した。

[0256] (1) アクリル系ポリマー溶液の調製

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコ内に、ブチルアクリレート97部、アクリル酸3部、2-ヒドロキシエチルアクリレート1部、および、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を、酢酸エチル100gと共に入れた。つぎに、前記4つ口

フラスコ内の内容物を緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素置換した。その後、前記4つ口フラスコ内の液温を55℃付近に保って8時間重合反応を行い、アクリル系ポリマーの溶液を調製した。

[0257] (2) アクリル系粘着剤組成物の調製

前記(1)で得られたアクリル系ポリマー溶液の固形分100部に対して、イソシアネート架橋剤(日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートL」、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートのアダクト体)0.5部、ベンゾイルパーオキサイド(日本油脂社製の商品名「ナイパーBMT」)0.2部、および、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメトキシシラン(信越化学工業社製の商品名「KBM-403」)0.2部を配合して、アクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

[0258] (3) 粘接着層の形成

前記(2)で得られたアクリル系粘着剤組成物の溶液を、シリコーン処理を施したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱化学ポリエステルフィルム社製、厚さ:38 $\mu$ m)の片面に、乾燥後の粘着剤層の厚さが20 $\mu$ mになるように塗布し、150℃で3分間乾燥を行い、粘着剤層(粘接着層)を形成した。この粘着剤層(粘接着層)の23℃時の貯蔵弾性率 $G'$ は、 $1.1 \times 10^5$ であった。

[0259] [参考例5:粘接着層の形成]

下記(1)~(3)の手順により、本参考例(参考例5)の粘接着層を形成した。

[0260] (1) アクリル系ポリマー溶液の調製

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた4つ口フラスコ内に、ブチルアクリレート77部、フェノキシエチルアクリレート20部、N-ビニル-2-ピロリドン2部、アクリル酸0.5部、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.5部、および、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を酢酸エチル100部と共に入れた。つぎに、前記4つ口フラスコ内の内容物を緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入して窒素

置換した。その後、前記4つ口フラスコ内の液温を55℃付近に保って8時間重合反応を行い、アクリル系ポリマーの溶液を調製した。

[0261] (2) アクリル系粘着剤組成物の調製

前記(1)で得られたアクリル系ポリマーの溶液の固形分100部に対して、イソシアネート架橋剤(三井化学社製の商品名「タケネートD160N」、トリメチロールプロパンヘキサメチレンジイソシアネート)0.1部、ベンゾイルパーオキサイド(日本油脂社製の商品名「ナイパーBMT」)0.3部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメトキシシラン(信越化学工業社製の商品名「KBM-403」)0.2部を配合して、アクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

[0262] (3) 粘接着層の形成

前記(2)で得られたアクリル系粘着剤組成物の溶液を、シリコーン系剥離剤で処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム(セパレータフィルム:三菱化学ポリエステルフィルム株式会社製、商品名「MRF38」)の片面に塗布し、150℃で3分間乾燥を行い、セパレータフィルムの表面に厚さが20 $\mu$ mの粘着剤層(粘接着層)を形成した。この粘着剤層(粘接着層)の23℃時の貯蔵弾性率 $G'$ は、 $1.1 \times 10^5$ であった。

[0263] [実施例1]

参考例1で作製した低屈折率層形成用塗工液を厚み100 $\mu$ mの脂環式構造含有樹脂フィルム(日本ゼオン株式会社、商品名「ゼオノア:ZF14フィルム」)からなる基材(基材フィルム)上に塗工・乾燥し、膜厚約800nmの低屈折率層(屈折率:1.18)を形成した。さらにセパレーター(75 $\mu$ m)付き厚み25 $\mu$ mの、参考例2で得られた粘着剤(第1の粘接着層)を低屈折率層面上に貼り合わせした後、前記脂環式構造含有樹脂フィルム側から積算光量300mJ/cm<sup>2</sup>のUV照射を行なった。その後、前記脂環式構造含有樹脂フィルム(基材フィルム)を前記粘着剤(粘接着層)と低屈折率層の一体品から剥離した。その後、前記基材フィルムを剥離した面にさらに別のセパレーター付き厚み5 $\mu$ mの、参考例3で得られた粘着剤(第2の粘

接着層)を貼り合わせてTotal厚(全体厚み)が約 $31\mu\text{m}$ の低屈折率層含有粘接着シートを得た。なお、Total厚(全体厚み)は、前記第1の粘接着層、前記低屈折率層、および前記第2の粘接着層の積層体〔セパレーター抜き〕の厚みの合計をいい、以下の各実施例および比較例においても同様である。この低屈折率層含有粘接着シートは、Total厚(全体厚み)に対する粘着剤(粘接着層)の厚み(前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の厚みの合計)の占める割合が、約97%であった。この低屈折率層含有粘接着シートの光学特性を表1に示す。さらに、前記低屈折率層含有粘接着シートを用いて、液晶TVのLEDエッジライト型バックライトに用いられている導光板と反射板を一体化させた場合の輝度特性結果も表1に示す。

[0264] [実施例2]

実施例1に記載の粘着剤を、両方とも、参考例3で得られた粘着剤にした以外は、実施例1と同様の操作を行ない、Total厚(全体厚み)が約 $11\mu\text{m}$ の低屈折率層含有粘接着シートを得た。この低屈折率層含有粘接着シートは、Total厚(全体厚み)に対する粘着剤(粘接着層)の厚み(前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の厚みの合計)の占める割合が、約91%であった。この低屈折率層含有粘接着シートの光学特性を表1に示す。さらに、前記低屈折率層含有粘接着シートを用いて、液晶TVのLEDエッジライト型バックライトに用いられている導光板と反射板を一体化させた場合の輝度特性結果も表1に示す。

[0265] [実施例3]

実施例1に記載の粘着剤において、第1の粘接着層を参考例4で得られた粘着剤(粘接着層)とし、第2の粘接着層を参考例5で得られた粘着剤(粘接着層)にした以外は、実施例1と同様の操作を行ない、Total厚(全体厚み)が約 $41\mu\text{m}$ の低屈折率層含有粘接着シートを得た。この低屈折率層含有粘接着シートは、Total厚(全体厚み)に対する粘着剤(粘接着層)の厚み(前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の厚みの合計)の

占める割合が、約98%であった。この低屈折率層含有粘接着シートの光学特性を表1に示す。さらに、前記低屈折率層含有粘接着シートを用いて、液晶TVのLEDエッジライト型バックライトに用いられている導光板と反射板を一体化させた場合の輝度特性結果も表1に示す。

[0266] [比較例1]

実施例1に記載の低屈折率層を屈折率1.28の低屈折率層に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、低屈折率層含有粘接着シートを得た。この低屈折率層含有粘接着シートの光学特性を表1に示す。さらに、前記低屈折率層含有粘接着シートを用いて、液晶TVのLEDエッジライト型バックライトに用いられている導光板と反射板を一体化させた場合の輝度特性結果も表1に示す。

[0267] [比較例2]

導光板と反射板の一体化を、低屈折率層を含まない厚み25 $\mu$ mの粘着剤のみで行なった。光学特性の測定結果を表1に示す。

[0268] [比較例3]

導光板と反射板を一体化させず、空気層のみを介して（低屈折率層および粘接着層を用いず）積層させ、光学特性を測定した。結果を表1に示す。

[0269] なお、表1において、輝度特性（輝度均一性）は、以下のようにして測定した。

[0270] （輝度特性の測定方法）

LEDエッジライト型バックライトを有するTVの導光板と反射板の間に、実施例に記載の低屈折率層含有粘着シートを導入し、導光板と反射板を一体化させた。TVを白表示させ、分光放射計SR-UL2（トプコンテクノハウス社の商品名）により導光板のLED入射側から終端側に向かって各座標ごとの輝度を測定した。

[0271] さらに、実施例1～3および比較例1の低屈折率層含有粘接着シートにおける低屈折率層（空隙層）の表面粗さRz係数（十点平均粗さ）を、セイコー電子社製SPI3800（商品名）を用いて前述の測定方法により測定し

た。その測定結果を、併せて表1に示す。

[0272] [表1]

|  | 実施例1                 | 実施例2                 | 実施例3                 | 比較例1                               | 比較例2                               | 比較例3   |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| 粘接着シート<br>Total厚み<br>(セパレーター<br>抜き)<br>(:粘接着層厚<br>み割合) | 31 $\mu$ m<br>(:97%) | 11 $\mu$ m<br>(:91%) | 41 $\mu$ m<br>(:98%) | 31 $\mu$ m<br>(:97%)               | 25 $\mu$ m<br>(:100%)              | —  |
| 低屈折率層の屈<br>折率  | 1. 18                | 1. 18                | 1. 18                | 1. 28                              | 低屈折率<br>層無し                        | —  |
| 輝度特性<br>(輝度均一性)  | ○均一                  | ○均一                  | ○均一                  | △不均一<br>(導光板<br>の終端側<br>の輝度低<br>下) | ×不均一<br>(導光板<br>の終端側<br>の輝度低<br>下) | ○均一<br>(撓みが<br>原因で輝<br>度ムラ発<br>生した箇<br>所を除<br>く) |
| 作業性(反射板<br>の撓み)  | ○                    | ○                    | ○                    | ○                                  | ○                                  | ×撓み発<br>生し取扱<br>い難                               |
| Rz係数(低屈折<br>率層の十点表面<br>平均粗さ)                           | 87 nm                | 87 nm                | 87 nm                | 60 nm                              | —                                  | —  |

[0273] 表1に示したとおり、実施例1および2の低屈折率層含有粘接着シートを用いて導光板と反射板を一体化させた場合、導光板の入射側から終端側までLEDからの光が伝播し、輝度特性が良好(輝度が均一)であった。また、導光板と反射板を一体化させた際における反射板の撓みもなく、作業性が良好であった。これに対し、低屈折率層の屈折率が1.25を超える比較例1、および低屈折率層が無い比較例2では、導光板と反射板を一体化させた場合に、導光板の終端側に光が伝播する前に光漏れが起きてしまい終端側にまで光が行き渡らなかったため、輝度が不均一であった。また、低屈折率層含有粘接着シートに代えて空気層を用いた比較例3では、導光板と反射板を一体化させた際における反射板の撓みが生じ、作業が困難であった。さらに、反射板の撓みに起因する輝度ムラも発生した。

[0274] また、実施例1～3で用いた低屈折率層は、屈折率が1.18と極めて低い(すなわち空隙率が高い)にもかかわらず、表面粗さRz係数が87nm

と小さかった。この87nmという数値は、比較例1の低屈折率層と比較しても、ほぼ遜色ない数値であった。このように表面粗さRz係数が小さい低屈折率層であると、前述のとおり、低屈折率層の表面の強度が落ちて傷つきやすくなる等の問題を抑制または防止しやすい。したがって、低屈折率層の表面の傷による光学特性の低下も抑制または防止しやすい。

### 産業上の利用可能性

[0275] 以上、説明したとおり、本発明によれば、薄型でかつ低屈折率な低屈折率層含有粘接着シート、低屈折率層含有粘接着シートの製造方法、および光学デバイスを提供することができる。本発明の用途は特に限定されず、例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、マイクロLEDディスプレイ、有機EL照明等の光学デバイス全般に広く利用可能である。

[0276] この出願は、2017年1月31日に出願された日本出願特願2017-016188、および、2017年10月4日に出願された日本出願特願2017-194713を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

### 符号の説明

- [0277] 10 基材  
20 低屈折率層  
20' 塗工膜（前駆層）  
20'' ゲル粉砕物含有液  
30 粘接着層（粘着剤）  
40 セパレーター  
101 送り出しローラ  
102 塗工ロール  
105 巻き取りロール  
106 ロール  
110 オープンゾーン  
111 熱風器（加熱手段）

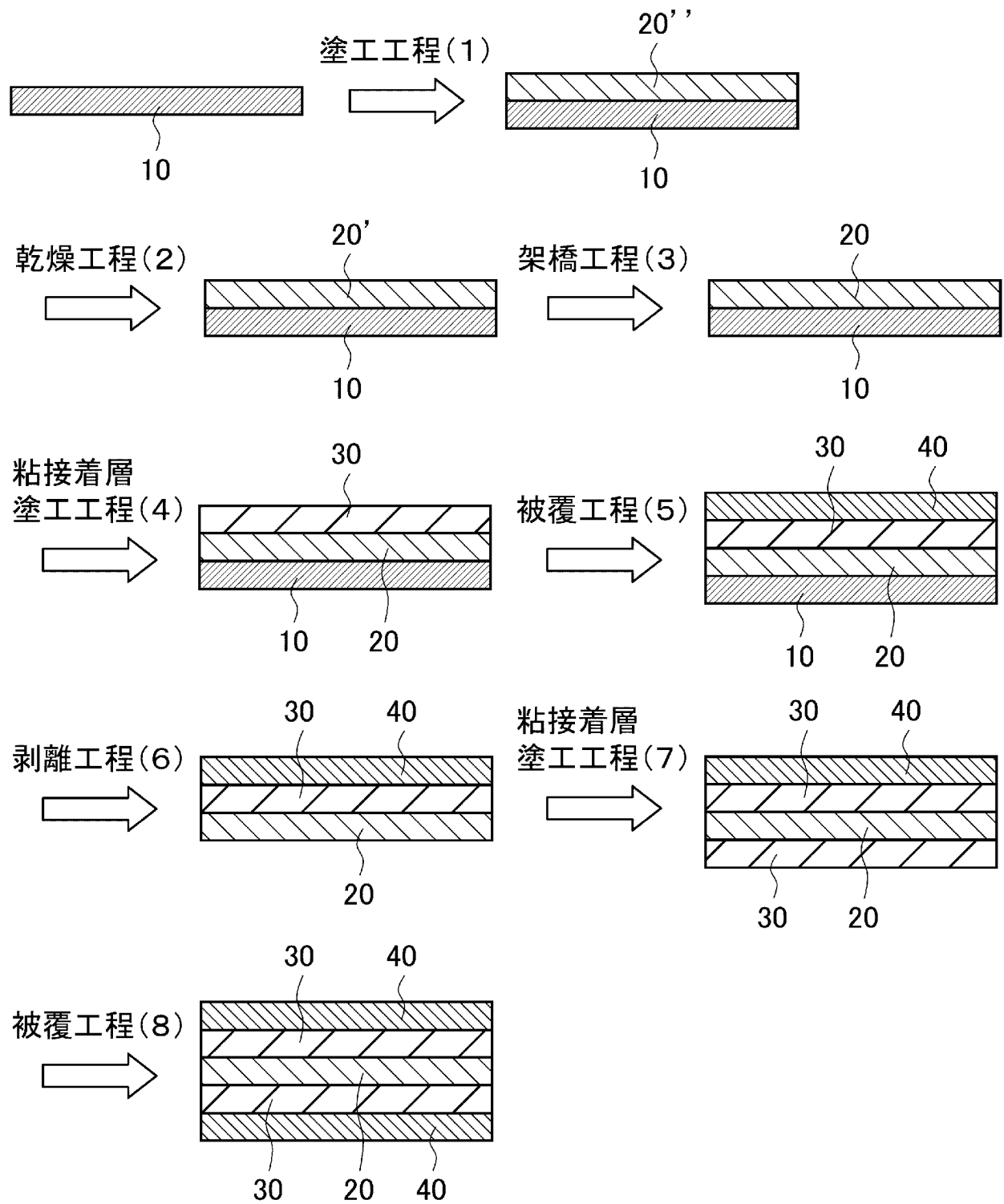
- 1 2 0 化学処理ゾーン
- 1 2 1 ランプ（光照射手段）または熱風器（加熱手段）
- 2 0 1 送り出しローラ
- 2 0 2 液溜め
- 2 0 3 ドクター（ドクターナイフ）
- 2 0 4 マイクログラビア
- 2 1 0 オープンゾーン
- 2 1 1 加熱手段
- 2 2 0 化学処理ゾーン
- 2 2 1 ランプ（光照射手段）または熱風器（加熱手段）
- 2 5 1 巻き取りロール

## 請求の範囲

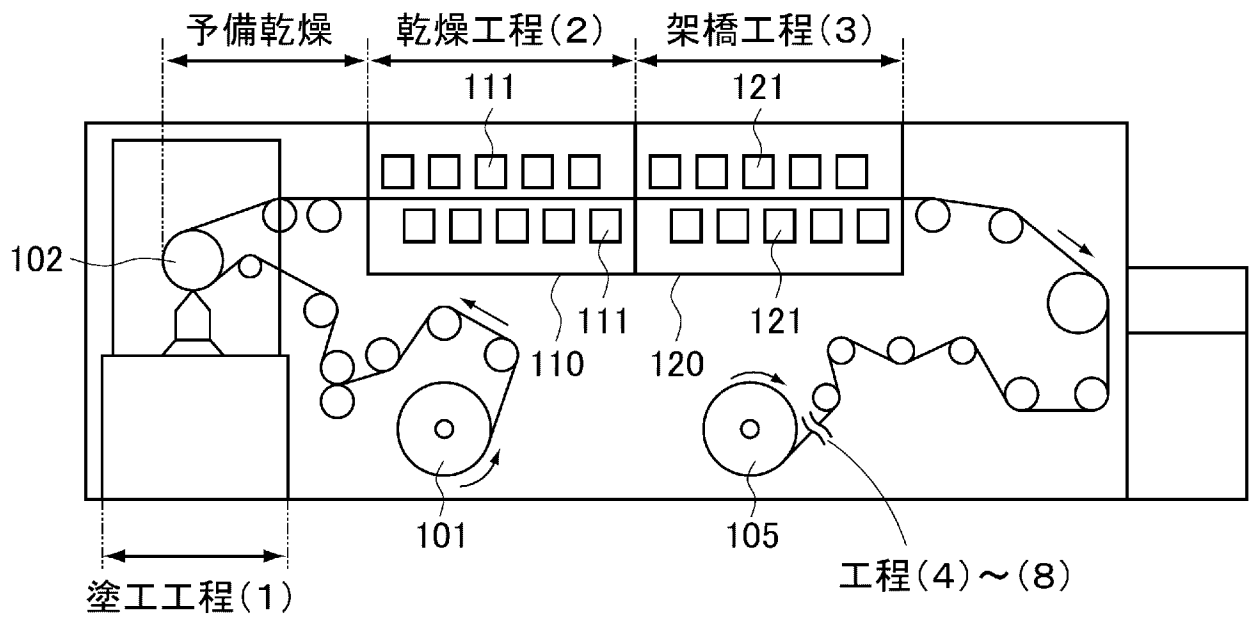
- [請求項1] 第1の粘接着層、低屈折率層、および第2の粘接着層が、前記順序で積層され、  
前記低屈折率層の屈折率が1.25以下であることを特徴とする低屈折率層含有粘接着シート。
- [請求項2] 前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の厚みの合計が、前記第1の粘接着層、前記低屈折率層、および前記第2の粘接着層の厚みの合計に対し85%以上である請求項1記載の低屈折率層含有粘接着シート。
- [請求項3] 前記低屈折率層が、空隙層である請求項1または2記載の低屈折率層含有粘接着シート。
- [請求項4] 前記第1の粘接着層および前記第2の粘接着層の少なくとも一方において、前記低屈折率層と反対側の面にセパレーターが貼付されている請求項1から3のいずれか一項に記載の低屈折率層含有粘接着シート。
- [請求項5] 転写用樹脂フィルム基材上に前記低屈折率層を形成する低屈折率層形成工程と、  
前記低屈折率層を前記粘接着層上に転写する転写工程と、  
を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法。
- [請求項6] 前記低屈折率層含有粘接着シートが、請求項4記載の低屈折率層含有粘接着シートであり、  
さらに、前記粘接着層における前記低屈折率層と反対側の面に前記セパレーターを添付するセパレーター貼付工程を有する請求項5記載の製造方法。
- [請求項7] さらに、前記セパレーター貼付工程後に前記転写用樹脂フィルム基材を剥離する転写用樹脂フィルム基材剥離工程を有する請求項6記載の製造方法。

- [請求項8] 前記転写用樹脂フィルム基材と前記低屈折率層の剥離力よりも前記セパレーターと前記粘接着層の剥離力の方が大きい請求項7記載の製造方法。
- [請求項9] 前記転写用樹脂フィルム基材が、脂環式構造含有樹脂により形成されている請求項5から8のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記粘接着層上に前記低屈折率層の原料である塗工液を直接塗工する塗工工程と、  
前記塗工液を乾燥する乾燥工程と、  
を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の低屈折率層含有粘接着シートの製造方法。
- [請求項11] 請求項1から4のいずれか一項に記載の低屈折率層含有粘接着シートと、第1の光学機能層と、第2の光学機能層と、を含み、  
前記第1の光学機能層が、前記第1の粘接着層における前記低屈折率層と反対側の面に貼付され、  
前記第2の光学機能層が、前記第2の粘接着層における前記低屈折率層と反対側の面に貼付されていることを特徴とする光学デバイス。

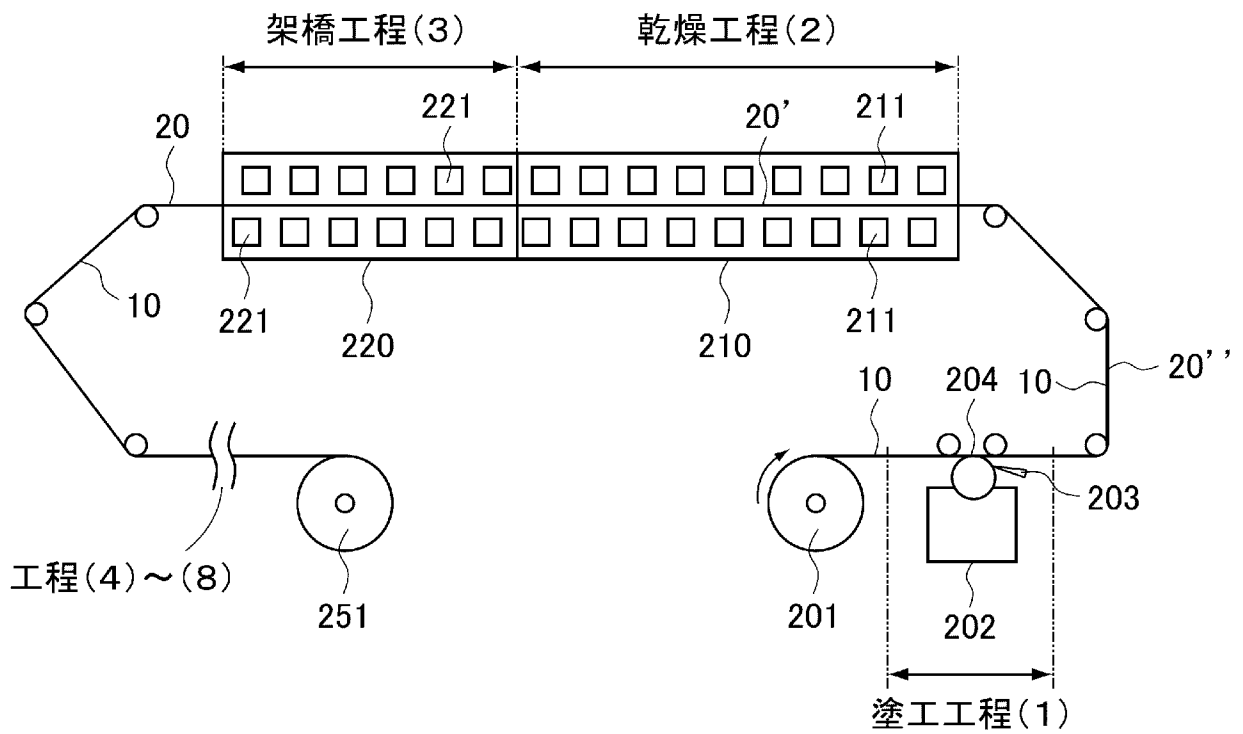
[圖1]



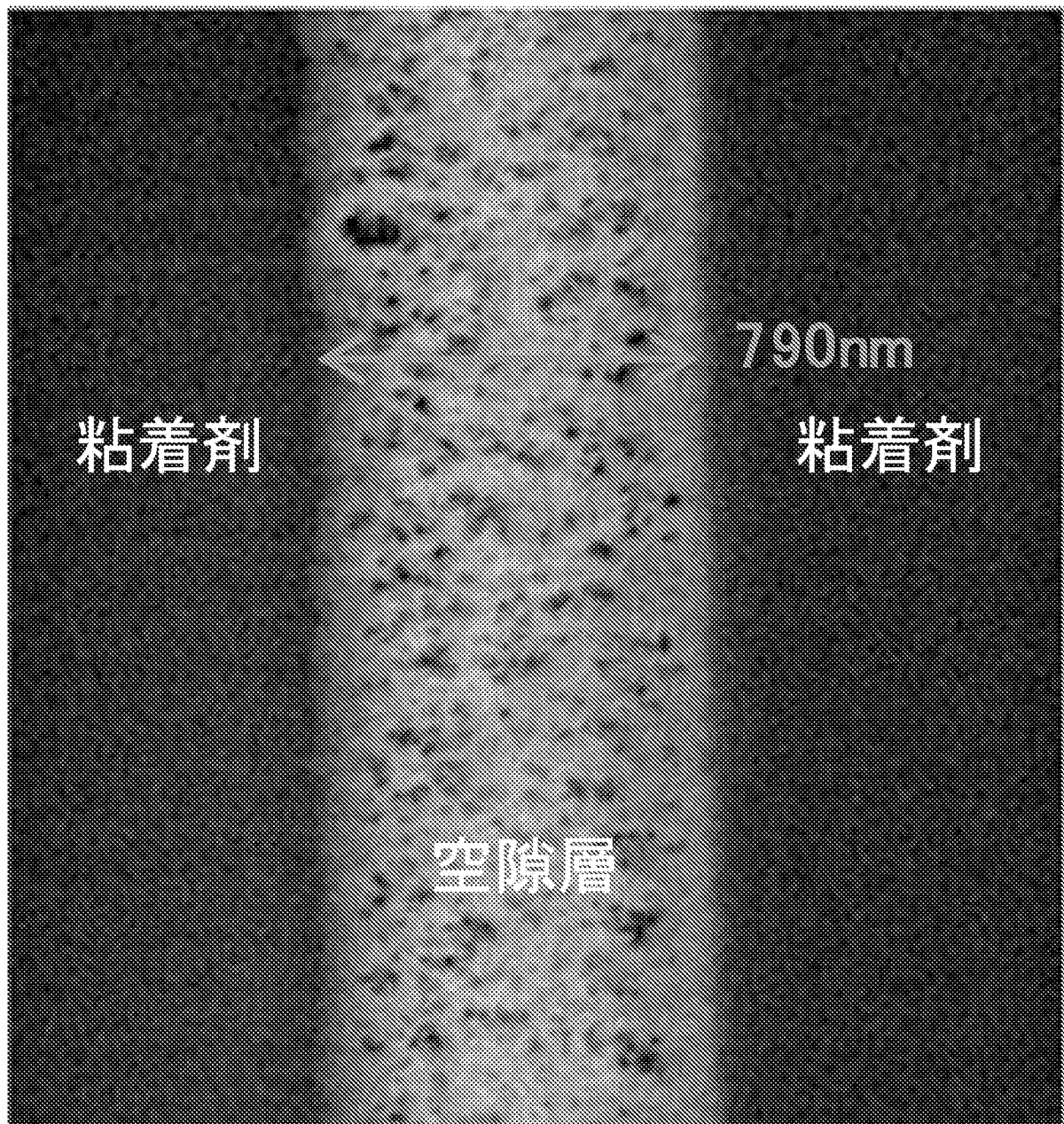
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/046457

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C09J7/20(2018.01) i, B32B7/02(2006.01) i, B32B7/06(2006.01) i, B32B27/00(2006.01) i, G02F1/13357(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09J7/20, B32B7/02, B32B7/06, B32B27/00, G02F1/13357

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|  |           |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 2009-063898 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)<br>26 March 2009, claims, examples<br>(Family: none) | 1, 11                 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date   | “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | “&” document member of the same patent family  |
| “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>29.01.2018 | Date of mailing of the international search report<br>03.04.2018 |
|---|--|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |
|--|---|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046457

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2015-200865 A (NITTO DENKO CORPORATION) 12 November 2015, claims, paragraphs [0033], [0034], [0045], [0046], [0048], examples & US 2015/0277011 A1, claims, paragraphs [0050], [0051], [0062], [0063], [0066], examples & CN 104950374 A & KR 10-2015-0113909 A | 1-6, 10-11<br>7-9     |
| Y         | WO 2004/113966 A1 (OHASHI, Toshihiko) 29 December 2004, claims, page 52, line 16 to page 55, line 22 & US 2006/0269724 A1, claims, paragraphs [0146]-[0155] & CN 1809764 A   | 7-9                   |
| A         | JP 2015-200866 A (NITTO DENKO CORPORATION) 12 November 2015, claims, examples & US 2015/0277012 A1, claims, examples & CN 104950507 A & KR 10-2015-0113907 A   | 1-11                  |
| A         | WO 2014/024873 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 13 February 2014, claims, examples & US 2015/0219810 A1, claims, examples & EP 2881769 A1 & CN 104520737 A  | 1-11                  |
| A         | JP 2014-500519 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 09 January 2014, claims, examples & US 2013/0208360 A1, claims, examples & EP 2630525 A1 & CN 103154777 A & KR 10-2013-0129940 A   | 1-11                  |
| A         | JP 2016-104551 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 09 June 2016, claims, examples<br>(Family: none)  | 1-11                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J7/20(2018.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, G02F1/13357(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J7/20, B32B7/02, B32B7/06, B32B27/00, G02F1/13357

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                    | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X               | JP 2009-063898 A (住友化学株式会社) 2009.03.26,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>(ファミリーなし) | 1, 11          |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.01.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 貴浩

4Z

5811

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                   |
|-----------------------|---|-------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求項の番号    |
| X<br>Y                | JP 2015-200865 A (日東電工株式会社) 2015. 11. 12,<br>特許請求の範囲, 段落[0033]-[0034], [0045]-[0046], [0048],<br>実施例<br>& US 2015/0277011 A1,<br>請求の範囲, 段落[0050]-[0051], [0062]-[0063], [0066],<br>実施例<br>& CN 104950374 A & KR 10-2015-0113909 A | 1-6, 10-11<br>7-9 |
| Y                     | WO 2004/113966 A1 (大橋 寿彦) 2004. 12. 29,<br>請求の範囲, 第 52 頁第 16 行-第 55 頁第 22 行<br>& US 2006/0269724 A1, 請求の範囲, 段落[0146]-[0155]<br>& CN 1809764 A   | 7-9               |
| A                     | JP 2015-200866 A (日東電工株式会社) 2015. 11. 12,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>& US 2015/0277012 A1, 請求の範囲, 実施例<br>& CN 104950507 A & KR 10-2015-0113907 A  | 1-11              |
| A                     | WO 2014/024873 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2014. 02. 13,<br>請求の範囲, 実施例<br>& US 2015/0219810 A1, 請求の範囲, 実施例<br>& EP 2881769 A1 & CN 104520737 A   | 1-11              |
| A                     | JP 2014-500519 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ<br>カンパニー) 2014. 01. 09,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>& US 2013/0208360 A1, 請求の範囲, 実施例<br>& EP 2630525 A1 & CN 103154777 A & KR 10-2013-0129940 A   | 1-11              |
| A                     | JP 2016-104551 A (三菱化学株式会社) 2016. 06. 09,<br>特許請求の範囲, 実施例<br>(ファミリーなし)  | 1-11              |