



(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 I871274 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：107134350

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : **B32B5/18 (2006.01)****B32B7/12 (2006.01)**

(30)優先權：2017/09/29 日本

2017-190746

2018/09/26 日本

2018-180954

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：服部大輔 HATTORI, DAISUKE (JP)；森島諒太 MORISHIMA, RYOTA (JP)；岸敦史 KISHI, ATSUSHI (JP)；杉野晶子 SUGINO, AKIKO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 201714824A

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 106 頁

(54)名稱

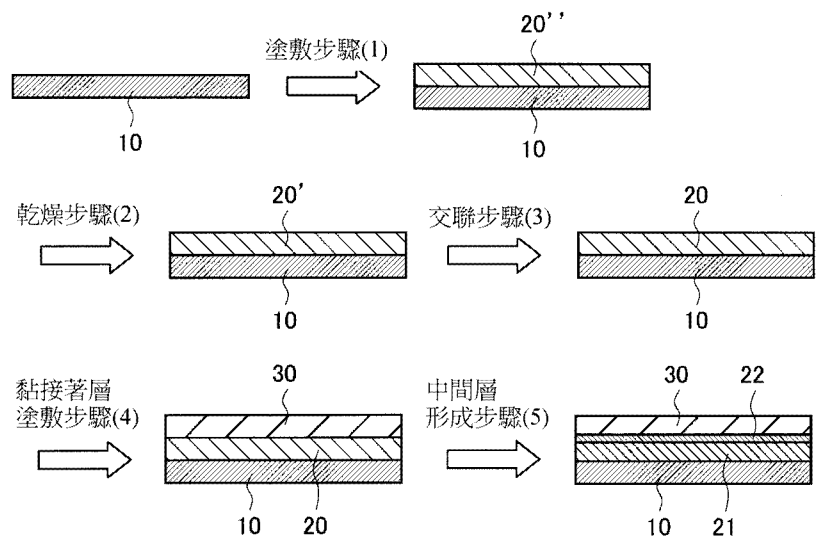
積層體、光學構件及光學裝置

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種空隙層與黏接著層之積層體，其兼顧了黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性。

為了達成前述目的，本發明之第 1 積層體之特徵在於：其包含空隙層與黏接著層；黏接著層係直接積層於空隙層之單面或雙面；空隙層之空隙率為 35 體積%以上；且於保持在溫度 85°C 且相對溼度 85% 下 500h 之加熱加濕耐久性試驗後，空隙層之空隙殘存率為前述加熱加濕耐久性試驗前的 50 體積%以上。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10:基材(樹脂薄膜)

20:空隙層

20':塗敷膜(乾燥後)

20'':溶膠粒子液

21:強度經提升之空隙層

22:中間層

30:黏接著層

【圖1】



I871274

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層體、光學構件及光學裝置

【中文】

本發明之目的在於提供一種空隙層與黏接著層之積層體，其兼顧了黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性。

為了達成前述目的，本發明之第1積層體之特徵在於：

其包含空隙層與黏接著層；

黏接著層係直接積層於空隙層之單面或雙面；

空隙層之空隙率為35體積%以上；且

於保持在溫度85°C且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，空隙層之空隙殘存率為前述加熱加濕耐久性試驗前的50體積%以上。

【指定代表圖】 圖1**【代表圖之符號簡單說明】**

- 10...基材(樹脂薄膜)
- 20...空隙層
- 20' ...塗敷膜(乾燥後)
- 20' ' ...溶膠粒子液
- 21...強度經提升之空隙層
- 22...中間層
- 30...黏接著層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層體、光學構件及光學裝置

【技術領域】

【0001】本發明係涉及積層體、光學構件及光學裝置。

【先前技術】

【0002】發明背景

光學器件係利用例如低折射率的空氣層作為全反射層。具體上，譬如液晶器件中之各光學薄膜構件(譬如導光板與反射板)係隔著空氣層積層。然而，若各構件間係以空氣層隔開，則尤其在構件為大型時等，恐有發生構件撓變等問題之虞。並且，隨著器件之薄型化趨勢，各構件之一體化乃眾所期望。因此，多半進行不隔著空氣層而係以黏接著劑使各構件一體化的方法(譬如專利文獻1)。但，若沒有發揮全反射作用的空氣層，則恐有漏光等光學特性降低之虞。

【0003】爰此，有文獻提議使用低折射率層來替代空氣層。譬如，在專利文獻2中便記載一種在導光板與反射板之間插入折射率比導光板低之層的結構。低折射率層舉例而言為了使折射率盡可能地接近空氣之低折射率，會使用具有空隙之空隙層。

【0004】先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開2012-156082號公報

專利文獻2：日本特開平10-62626號公報

【發明內容】

【0005】發明概要

發明欲解決之課題

空隙層舉例而言係透過黏接著層而與其他層積層作使用。然而，若使空隙層與黏接著層積層，則構成前述黏接著層之黏著劑或接著劑恐會滲透到前述空隙層之空隙內部而填埋前述空隙，使空隙率有降低之虞。並且，前述空隙層之空隙率愈高，前述黏著劑或接著劑會愈容易滲透。又，在高溫環境下，前述黏著劑或接著劑之分子運動會使前述黏著劑或接著劑更容易滲透到前述空隙。

【0006】欲抑制或防止前述黏著劑或接著劑滲透到前述空隙，則前述黏著劑或接著劑只要盡可能地使用彈性模數高(硬)者即可。然而，若前述黏著劑或接著劑之彈性模數高(硬)，恐會有黏著力或接著力降低之虞。相反地，若前述黏著劑或接著劑之彈性模數低(軟)，雖容易獲得高黏著力或接著力，但恐會有前述黏著劑或接著劑容易滲透到前述空隙之虞。

【0007】因此，本發明之目的在於提供一種兼顧了黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性的空隙層與黏接著層之積層體、光學構件及光學裝置。

【0008】用以解決課題之手段

為了達成前述目的，本發明之第1積層體之特徵在於：

其包含空隙層與黏接著層；

前述黏接著層係直接積層於前述空隙層之單面或雙面；

前述空隙層之空隙率為35體積%以上；且

於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述空隙層之空隙殘存率為前述加熱加濕耐久性試驗前的50體積%以上。

【0009】本發明之第2積層體之特徵在於：

其包含空隙層與黏接著層；

前述黏接著層係直接積層於前述空隙層之單面或雙面；

前述空隙層之空隙率為35體積%以上；

前述黏接著層係由含有(甲基)丙烯酸系聚合物及交聯劑之黏著劑形成；

前述黏接著層之凝膠分率為70重量%以上；

前述黏接著層之厚度為2~50μm；

前述黏接著層滿足下述數學式(I)：

$$[(100-X)/100] \times Y \leq 10 \quad (I)$$

前述數學式(I)中，

X係前述黏接著層之凝膠分率(重量%)，

Y係前述黏接著層之厚度(μm)。

【0010】本發明之第3積層體之特徵在於：

其包含空隙層與黏接著層；

前述黏接著層係直接積層於前述空隙層之單面或雙

面；

前述空隙層之空隙率為35體積%以上；

前述黏接著層係由含有(甲基)丙烯酸系聚合物及交聯劑之黏著劑形成；

前述(甲基)丙烯酸系聚合物係重量平均分子量為150萬~280萬的(甲基)丙烯酸系聚合物，且其係以含雜環之丙烯酸單體3~10重量%、(甲基)丙烯酸0.5~5重量%、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯0.05~2重量%及(甲基)丙烯酸烷基酯83~96.45重量%作為單體成分聚合而得者。另，以下有時會將本發明之第1積層體、本發明之第2積層體與本發明之第3積層體統稱為「本發明之積層體」。

【0011】本發明之光學構件係包含前述本發明之積層體的光學構件。

【0012】本發明之光學裝置係包含前述本發明之光學構件的光學裝置。

【0013】發明效果

藉由本發明，可提供一種兼顧了黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性的空隙層與黏接著層之積層體、光學構件及光學裝置。

【圖式簡單說明】

【0014】圖1係示意性顯示形成本發明積層體之方法之一例的步驟剖面圖，且本發明積層體係於樹脂薄膜10上形成有空隙層21、中間層22及黏接著層30者。

圖2係示意性顯示捲狀積層薄膜(積層薄膜捲料)之製

造方法中的部分步驟與其所用裝置之一例的圖。

圖3係示意性顯示積層薄膜捲料之製造方法中的部分步驟與其所用裝置之另一例的圖。

【實施方式】

【0015】用以實施發明之形態

接下來，舉例進一步具體說明本發明。惟，本發明不受以下說明任何限定。

【0016】舉例而言，前述本發明之第1積層體在前述加熱加濕耐久性試驗後之前述空隙層之空隙殘存率(體積%)，對比於僅將前述空隙層供於前述加熱加濕耐久性試驗後之空隙殘存率(體積%)，前者可為後者的大於50%且在99%以下。

【0017】前述本發明之第1積層體舉例而言可如下：

前述空隙層與前述黏接著層係隔著中間層而積層；

前述中間層係前述空隙層的一部分與前述黏接著層的一部分合一而形成之層；

前述中間層之厚度為200nm以下；且

在前述加熱加濕耐久性試驗後，前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，增加率為500%以下。

【0018】前述本發明之第2積層體如前述，以前述數學式(I)所示 $[(100-X)/100] \times Y$ 之數值為10以下。這代表在前述黏接著層中，滲透到前述空隙層之成分的量少。藉此可抑制或防止前述空隙層之空隙被填埋而使空隙率降低之

現象。前述黏著劑的凝膠分率(X)如同前述為70重量%以上，亦可為例如75重量%以上或80重量%以上。凝膠分率(X)的上限值並無特別限定，可為例如100重量%以下，亦可為95重量%以下。前述黏著劑的凝膠分率(X)亦可為例如75~95重量%或80~95重量%。前述黏接著層的厚度(Y)如同前述為2~50 μm ，可為例如5 μm 以上或10 μm 以上，亦可為例如40 μm 以下或30 μm 以下。前述黏接著層的厚度(Y)亦可為例如5~40 μm 或10~30 μm 。

【0019】此外，前述黏接著層的凝膠分率(X)的測定方法並無特別限定，例如可利用後述實施例記載之測定方法來測定。又，前述黏接著層的厚度(Y)的測定方法並無特別限定，例如可利用後述實施例記載之測定方法來測定。

【0020】前述本發明之第2積層體中，藉由將前述黏接著層之凝膠分率(X)、前述黏接著層之厚度(Y)及前述數學式(I)所示 $[(100-X)/100] \times Y$ 設於前述特定範圍內，可提供一種兼顧了黏著力或接著力、與黏著劑不易滲透到空隙之特性的空隙層與黏接著層之積層體、光學構件及光學裝置。

【0021】前述本發明之第2積層體例如在利用凝膠滲透層析法(Gel Permeation Chromatography)測定前述黏接著層的分子量時，前述黏接著層的溶膠份的重量平均分子量亦可為5萬~50萬。又，例如利用凝膠滲透層析法測定前述黏接著層的分子量時，前述黏接著層的溶膠份中，分子量1萬以下的低分子量成分的含有率亦可為20重量%(質

量%)以下。藉由將前述溶膠份的重量平均分子量或前述溶膠份中分子量為1萬以下的低分子量成分之含量設於前述特定範圍內，可使前述黏著劑更不易滲透到前述空隙層之空隙。前述溶膠份的重量平均分子量可為例如7萬以上，亦可為例如45萬以下或40萬以下，且亦可為例如7~45萬或7~40萬。又，前述溶膠份中的分子量在1萬以下的成分含量(比率)相對於前述溶膠份總量(100重量%)可例如如同前述為20重量%以下，亦可為例如15重量%以下或10重量%以下。前述溶膠份中的分子量在1萬以下的成分含量(比率)的下限值並無特別限定，可為例如0重量%以上或大於0重量%之數值，亦可為例如3重量%以上。前述溶膠份中的分子量在1萬以下的成分含量(比率)可為例如3~15重量%或3~10重量%。

【0022】此外，利用凝膠滲透層析法所行之具體的測定方法並無特別限定，可為例如後述實施例記載之測定方法。

【0023】前述本發明之第2或第3積層體舉例而言於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述空隙層之空隙殘存率可為前述加熱加濕耐久性試驗前的50體積%以上。又，舉例而言，前述本發明之第2或第3積層體在前述加熱加濕耐久性試驗後之前述空隙層之空隙殘存率(體積%)，對比於僅將前述空隙層供於前述加熱加濕耐久性試驗後之空隙殘存率(體積%)，前者可為後者的大於50%且在99%以下。

【0024】前述本發明之第2或第3積層體舉例而言可如下：

前述空隙層與前述黏接著層係隔著中間層而積層；

前述中間層係前述空隙層的一部分與前述黏接著層的一部分合一而形成之層；

前述中間層之厚度為200nm以下。

【0025】前述本發明之第2或第3積層體舉例而言於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，增加率可為500%以下。

【0026】前述本發明之積層體例如前述空隙層的折射率亦可為1.25以下。

【0027】前述本發明之積層體舉例而言，前述黏接著層可由全光線透射率85%以上且霧度3%以下的光學用丙烯酸系黏著劑所形成。另，前述黏接著層之全光線透射率及霧度之測定舉例而言可以與後述之積層體或空隙層相同之測定方法來進行。

【0028】前述本發明之積層體例如前述黏接著層在23℃時的儲存彈性模數亦可為 1.0×10^5 以上。此外，在23℃時的儲存彈性模數的測定方法並無特別限定，例如可利用後述實施例記載之測定方法來測定。

【0029】前述本發明之第2或第3積層體中，前述黏接著層係如前述，由含有(甲基)丙烯酸系聚合物及交聯劑之黏著劑所形成。前述黏接著層中，舉例而言前述(甲基)丙

烯酸系聚合物可利用前述交聯劑交聯而形成交聯結構。

【0030】前述本發明之積層體可兼顧黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性的理由(機制)，譬如吾等推定如下。例如藉由使用特定黏著劑形成黏接著層，可兼顧黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性。更具體而言，例如使用如前述之特定黏著劑形成黏接著層，來將前述空隙層的一部分與前述黏接著層的一部分合一而形成中間層。而且，藉由使用了如前述之特定黏著劑，即使是在如前述加熱加濕耐久性試驗之條件下，前述中間層仍不會過度擴大。並且，前述中間層會成為阻隔層，可抑制前述空隙層之空隙被黏著劑填埋而造成空隙率減少。即使在加熱下黏著劑的分子運動變大，只要黏著劑的彈性模數高，黏著劑與高空隙層所形成之中間層即易成為強固且緻密的阻隔層，抑制黏著劑滲透到高空隙層。惟，該等機制純為例示，對本發明不具任何限制。

【0031】[1.積層體、光學構件及光學裝置]

本發明之積層體如前述，包含空隙層與黏接著層，且前述黏接著層係直接積層於前述空隙層之單面或雙面。本發明中，前述黏接著層「直接積層」於前述空隙層可指前述黏接著層直接接觸前述空隙層，亦可指前述黏接著層隔著前述中間層而積層於前述空隙層。

【0032】本發明之積層體於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述空隙層之

空隙殘存率相對於前述加熱加濕耐久性試驗前之空隙，舉例而言可為50體積%以上、55體積%以上或60體積%以上，且上限值無特別限制，理想上為100體積%，亦可為99體積%以下、98體積%以下或95體積%以下。

【0033】當本發明之積層體具有前述中間層時，如同前述，舉例而言於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，在令前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度為100%時，增加率可為500%以下。前述加熱加濕耐久性試驗後的前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，在令前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度為100%時，舉例而言增加率可為400%以下、350%以下或300%以下，且舉例而言可為100%以上、110%以上、120%以上、130%以上或140%以上。

【0034】又，舉例而言，如同前述，本發明之積層體在前述加熱加濕耐久性試驗後之前述空隙層之空隙殘存率(體積%)，對比於僅將前述空隙層供於前述加熱加濕耐久性試驗後之空隙殘存率(體積%)，前者可為後者的大於50%且在99%以下，亦可為53%以上、55%以上或60%以上，且亦可為98%以下、97%以下或96%以下。

【0035】本發明之積層體舉例而言，前述黏接著層及前述空隙層之積層體，或前述黏接著層、前述中間層及前述空隙層之積層體的光透射率可為80%以上。又譬如前述

積層體的霧度可在3%以下。前述透光率譬如可為82%以上、84%以上、86%以上或88%以上，且上限並無特別限定，理想為100%，譬如可為95%以下、92%以下、91%以下或90%以下。前述積層體之霧度測定譬如可以與後述空隙層之霧度測定同樣的方法進行。又，前述透光率係波長550nm的光透射率，譬如可利用以下測定方法進行測定。

【0036】(透光率之測定方法)

使用分光光度計U-4100(股份有限公司日立製作所之商品名)，將前述積層體作為測定對象的試樣。接著，測定令空氣之全光線透光率為100%時的前述試樣之全光線透光率(透光率)。前述全光線透光率(透光率)之值係以波長550nm下的測定值作為其值。

【0037】以本發明之積層體來說，例如前述黏接著層的黏著力或接著力可為例如0.7N/25mm以上、0.8N/25mm以上、1.0N/25mm以上或1.5N/25mm以上，且可為50N/25mm以下、30N/25mm以下、10N/25mm以下、5N/25mm以下或3N/25mm以下。在將該積層體與其他層進行貼合後，由使用時的剝落風險之觀點，前述黏接著層之黏著力或接著力不宜過低。且，由重貼時的重工之觀點，前述黏接著層之黏著力或接著力不宜過高。前述黏接著層的黏著力或接著力例如可依以下方式來測定。

【0038】(黏著力或接著力的測定方法)

將本發明之積層薄膜(於樹脂薄膜基材上形成有本發明之積層體者)進行取樣成50mm×140mm之短籤狀，再將

前述試樣以雙面膠固定至不鏽鋼板。於PET薄膜(T100：三菱樹脂薄膜公司製)貼合丙烯酸黏著層(厚度20 μ m)，並將裁切成25mm $\times$ 100mm之黏著膠帶片貼合於前述本發明之積層薄膜之與樹脂薄膜相反之側後，將其與前述PET薄膜進行積層。接著，於Autograph拉伸試驗機(島津製作所公司製：AG-Xplus)中，以夾具間距離為100mm的方式夾持前述試樣後，在0.3m/min之拉伸速度下進行拉伸試驗。並以進行50mm剝離試驗所得之平均試驗力作為黏著剝離強度，亦即黏著力。且，接著力亦可用相同測定方法測定。本發明中，「黏著力」與「接著力」並無明確區分。

【0039】本發明之積層體例如亦可形成於薄膜等的基材上。前述薄膜可為例如樹脂薄膜。此外，一般有時會將厚度較小者稱作「薄膜」且將厚度較大者稱作「薄片」以做區分，不過在本發明中，「薄膜」及「薄片」並無特別區分。

【0040】前述基材無特別限制，譬如適宜使用：熱可塑性樹脂製基材、玻璃製基材、以矽為代表的無機基板、以熱硬化性樹脂等成形的塑膠、半導體等元件、以奈米碳管為代表的碳纖維系材料等，惟不限於該等。前述基材之形態可舉如薄膜、薄板等。前述熱可塑性樹脂可舉如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、丙烯酸、乙酸丙酸纖維素(CAP)、環烯烴聚合物(COP)、三乙醯纖維素(TAC)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

【0041】本發明的光學構件並無特別限定，例如亦可

為包含前述本發明之積層體的光學薄膜。

【0042】本發明的光學裝置(光學器件)並無特別限定，可為例如影像顯示裝置亦可為照明裝置。影像顯示裝置可舉例如液晶顯示器、有機EL(Electro Luminescence)顯示器、Micro LED(Light Emitting Diode)顯示器等。照明裝置可舉例如有機EL照明等。

【0043】[2.空隙層]

以下，舉例說明本發明之積層體中的前述空隙層(以下有時稱為「本發明的空隙層」)。惟，本發明之空隙層不受此限。

【0044】本發明之空隙層譬如亦可以是空隙率為35體積%以上，且峰值細孔徑為50nm以下。惟，此為示例，本發明之空隙層不受此限。

【0045】前述空隙率譬如可為35體積%以上、38體積%以上或40體積%以上，亦可為90體積%以下、80體積%以下或75體積%以下。前述本發明之空隙層譬如亦可以是空隙率為60體積%以上的高空隙層。

【0046】前述空隙率譬如可利用下述測定方法進行測定。

【0047】(空隙率之測定方法)

成為空隙率測定對象的層若為單一層且還含有空隙時，層之構成物質與空氣之比率(體積比)可利用常法(譬如測定重量及體積來算出密度)算出，藉此可算出空隙率(體積%)。又，折射率與空隙率具有相關關係，所以譬如亦可

從做為層之折射率之值算出空隙率。具體上，譬如可從以橢圓偏光計測得折射率之值，利用勞洛公式(Lorentz-Lorenz's formula)算出空隙率。

【0048】本發明之空隙層譬如後述，可藉由凝膠粉碎物(微細孔粒子)之化學鍵結而製得。此時，空隙層之空隙方便上可分成下述(1)~(3)之3種類型。

(1)原料凝膠本身(粒子內)具有的空隙

(2)凝膠粉碎物單元具有的空隙

(3)凝膠粉碎物堆積產生之粉碎物間的空隙

【0049】前述(2)之空隙係在不論凝膠粉碎物(微細孔粒子)之尺寸、大小等，將藉由粉碎前述凝膠所生成之各粒子群視為一個團塊(塊體)時，可能形成於各塊體內部且有別於前述(1)之在粉碎時形成的空隙。另，前述(3)之空隙係在粉碎(譬如無介質粉碎等)時，凝膠粉碎物(微細孔粒子)之尺寸、大小等變得參差不齊所產生的空隙。本發明之空隙層譬如因為具有前述(1)~(3)之空隙，而具有適當的空隙率及峰值細孔徑。

【0050】又，前述峰值細孔徑譬如可為5nm以上、10nm以上或20nm以上，亦可為50nm以下、40nm以下或30nm以下。在空隙層中，如果在空隙率高的狀態下峰值細孔徑太大時，光會散射而變得不透明。又，在本發明中，空隙層之峰值細孔徑的下限值並無特別限定，但峰值細孔徑若太小，便很難提高空隙率，因此峰值細孔徑不宜過小。在本發明中，峰值細孔徑譬如可利用下述方法進行測定。

【0051】(峰值細孔徑之測定方法)

使用細孔分布/比表面積測定裝置(BELLSORP MINI/MicrotracBEL公司之商品名)，利用氮吸附取得BJH製圖、BET製圖及等溫吸附線並由從中求得之結果算出峰值細孔徑。

【0052】又，本發明之空隙層的厚度並無特別限定，譬如可為100nm以上、200nm以上或300nm以上，亦可為10000nm以下、5000nm以下或2000nm以下。

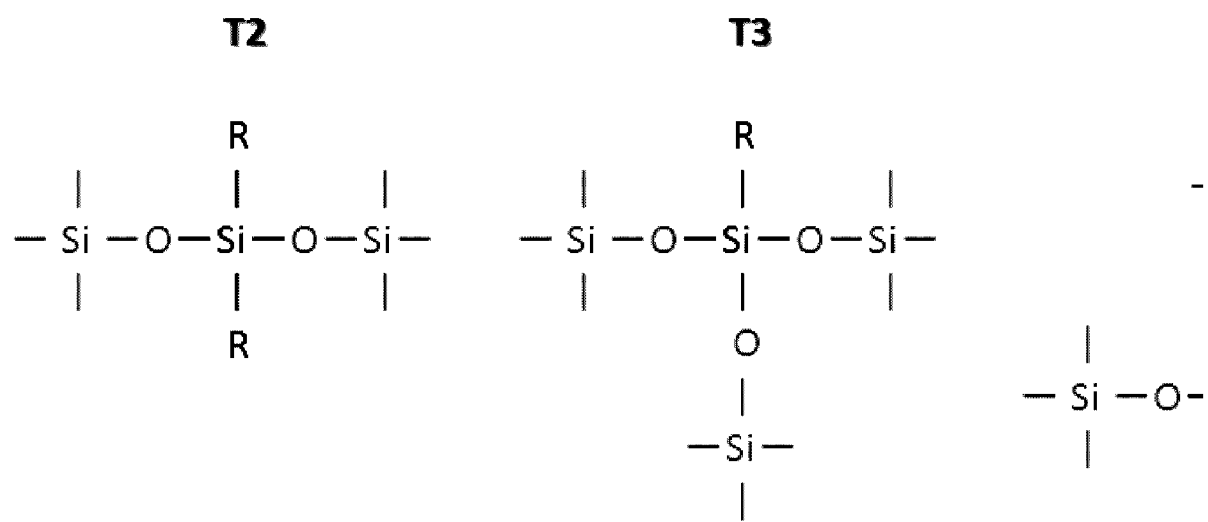
【0053】本發明之空隙層例如如後述，藉由使用多孔體凝膠的粉碎物，破壞前述多孔體凝膠之三維結構，而形成了與前述多孔體凝膠迥異的新型三維結構。如此一來，本發明之空隙層藉由成為形成有以由前述多孔體凝膠形成之層所無法取得之新型孔結構(新型空隙結構)之層，可形成空隙率高之奈米等級的空隙層。又，本發明之空隙層譬如當前述空隙層為聚矽氧多孔體時，譬如可一邊調節矽化合物凝膠之矽氧烷鍵官能基數的同時，一邊使前述粉碎物彼此行化學鍵結。此外，在形成新型的三維結構作為前述空隙層之前驅物後，還會在結合步驟進行化學鍵結(譬如交聯)，所以本發明之空隙層譬如當前述空隙層為機能性多孔體時，雖是具有空隙的結構，仍可維持充分的強度及可撓性。因此，根據本發明，可輕鬆且簡便地對各種對象物賦予空隙層。

【0054】本發明之空隙層譬如如後述含有多孔體凝膠之粉碎物，且前述粉碎物彼此呈化學鍵結狀態。在本發

明之空隙層中，前述粉碎物彼此的化學結合(化學鍵結)形態並無特別限制，前述化學鍵結之具體例可舉如交聯鍵結等。又，使前述粉碎物彼此行化學鍵結之方法，就如同在前述空隙層之製造方法中所詳述。

【0055】前述交聯鍵結譬如為矽氧烷鍵。矽氧烷鍵可舉如以下所示T2鍵、T3鍵、T4鍵。本發明之聚矽氧多孔體具有矽氧烷鍵時，例如可具有其中任一種鍵，可具有其中任二種鍵，也可具有三種全部的鍵。前述矽氧烷鍵中，T2及T3之比率愈多，愈富可撓性，也就愈可期待凝膠本來的特性，但膜強度會變弱。另一方面，前述矽氧烷鍵中T4比率一多，雖易於顯現膜強度，但空隙尺寸會變小，使可撓性變弱。因此，例如宜因應用途來調整T2、T3、T4比率。

【0056】[化學式1]



【0057】本發明之空隙層具有前述矽氧烷鍵時，T2、T3及T4的比例譬如在相對以「1」表示T2時，T2：T3：

$T4=1:[1\sim100]:[0\sim50]、1:[1\sim80]:[1\sim40]、1:[5\sim60]:[1\sim30]$ 。

【0058】此外，本發明之空隙層以例如所含矽原子呈矽氧烷鍵結為佳。就具體例而言，前述聚矽氧多孔體中所含總矽原子中，未鍵結之矽原子(亦即殘留矽烷醇)的比率例如為小於50%、30%以下、15%以下。

【0059】本發明之空隙層例如具有孔結構。本發明中，孔之空隙尺寸係指空隙(孔)之長軸直徑及短軸直徑中之前述長軸直徑。空孔尺寸譬如為5nm~50nm。前述空隙尺寸中，其下限譬如為5nm以上、10nm以上、20nm以上，其上限譬如為50nm以下、40nm以下、30nm以下，且其範圍譬如為5nm~50nm、10nm~40nm。空隙尺寸係因應使用空隙結構之用途來決定適當的空隙尺寸，例如必須因應目的調整成期望的空隙尺寸。空隙尺寸例如可以下述方法作評估。

【0060】(空隙層之截面SEM觀察)

在本發明中，空隙層之形態可用SEM(掃描型電子顯微鏡)來進行觀察及解析。具體上，譬如可將前述空隙層在冷卻下進行FIB加工(加速電壓：30kV)，並針對所得截面試樣利用FIB-SEM(FEI公司製：商品名Helios NanoLab600、加速電壓：1kV)，在觀察倍率100,000倍下取得截面電子像。

【0061】(評估空隙尺寸)

在本發明中，前述空隙尺寸可藉由BET試驗法予以定

量。具體上，係於細孔分布/比表面積測定裝置(BELLSORP MINI/MicrotracBEL公司之商品名)之毛細管投入0.1g之試樣(本發明之空隙層)後，在室溫下進行24小時的減壓乾燥，將空隙結構內之氣體脫氣。然後，使氮氣吸附於前述試樣上，繪出BET製圖及BJH製圖、吸附等溫線以求算細孔分布。藉此可評估空隙尺寸。

【0062】在本發明之空隙層中，表示空隙率之膜密度並無特別限制，其下限譬如為 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $15\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，其上限譬如為 $50\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $40\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $30\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，且其範圍譬如為 $5\sim 50\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $10\sim 40\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $15\sim 30\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1\sim 2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

【0063】前述膜密度例如可以下述方法測定。

【0064】(評估膜密度)

於丙烯酸薄膜形成空隙層(本發明之空隙層)後，使用X射線繞射裝置(RIGAKU公司製：RINT-2000)測定全反射區域的X射線反射率。擬合好Intensity(強度)與 2θ 以後，從空隙層、基材之全反射臨界角算出空孔率(P%)。膜密度可以以下式表示。

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

【0065】本發明之空隙層如前述可具有孔結構(多孔質結構)，例如可為前述孔結構連續而成的開放性發泡結構體。前述開放性發泡結構體例如係表示在前述空隙層中孔結構以三維型態連結，亦可說是前述孔結構之內部空隙連

接在一起的狀態。多孔質體具有開放性發泡結構時，雖可藉此提高在整體中所佔的空隙率，不過當使用如中空二氧化矽之類的閉胞(close-cell)粒子時，無法形成開放性發泡結構。相對地，本發明之空隙層由於溶膠粒子(形成溶膠的多孔體凝膠粉碎物)具有三維樹狀結構，所以在塗敷膜(含有前述多孔體凝膠之粉碎物的溶膠塗敷膜)中藉由前述樹狀粒子沉降、堆積，可輕易地形成開放性發泡結構。此外，較理想係本發明之空隙層形成開放性發泡結構具有多個細孔分布的整塊(monolith)結構。前述整塊結構係指例如具奈米尺寸之微細空隙的結構與以該奈米空隙集結而成之開放性發泡結構存在的階層結構。要形成前述整塊結構時，係例如以微細空隙賦予膜強度的同時以粗大的開放性發泡空隙賦予高空隙率，而可兼顧膜強度及高空隙率。要形成這些整塊結構，重點在於譬如首先在要粉碎成前述粉碎物之前階段的前述多孔體凝膠中，控制所生成之空隙結構的細孔分布。且，譬如在粉碎前述多孔體凝膠時，藉由將前述粉碎物之粒度分布控制成所期望的尺寸，可形成前述整塊結構。

【0066】在本發明之空隙層中，表示透明性之霧度並無特別限制，其下限譬如為0.1%以上、0.2%以上、0.3%以上，其上限譬如為10%以下、5%以下、3%以下，且其範圍譬如為0.1~10%、0.2~5%、0.3~3%。

【0067】前述霧度例如可以下述方法測定。

【0068】(評估霧度)

將空隙層(本發明之空隙層)裁切成50mm×50mm的尺寸並設置於霧度計(村上色彩技術研究所公司製：HM-150)上，測定霧度。關於霧度值可利用下式算出。

$$\text{霧度}(\%) = [\text{擴散透射率}(\%) / \text{全光線透光率}(\%)] \times 100(\%)$$

【0069】一般來說，前述折射率係以真空中之光於波面的傳遞速度與在介質內之傳播速度之比，稱為該介質之折射率。本發明之空隙層的折射率並無特別限制，其上限譬如為1.3以下、小於1.3、1.25以下、1.2以下、1.15以下，其下限譬如為1.05以上、1.06以上、1.07以上，且其範圍譬如為1.05以上且1.3以下、1.05以上且小於1.3、1.05以上且1.25以下、1.06以上且小於1.2、1.07以上且1.15以下。

【0070】本發明中，在未特別言及之前提下，前述折射率指波長550nm下所測定之折射率。又，折射率之測定方法無特別限定，例如可利用下述方法測定。

【0071】(評估折射率)

於丙烯酸薄膜上形成空隙層(本發明之空隙層)後，裁切成50mm×50mm的大小並將其以黏著層貼合於玻璃板(厚度：3mm)的表面。將前述玻璃板的背面中央部(直徑20mm左右)以黑色墨水塗黑而調製出不會在前述玻璃板之背面反射的試樣。將前述試樣安裝於橢圓偏光儀(J.A. Woollam Japan公司製：VASE)上，在波長500nm且入射角50~80度之條件下測定折射率，並以其平均值作為折射率。

【0072】本發明之空隙層的厚度並無特別限制，其下限譬如為 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.1\mu\text{m}$ 以上，其上限譬如為 $1000\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下，且其範圍譬如為 $0.05\sim 1000\mu\text{m}$ 、 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 。

【0073】本發明之空隙層形態並無特別限制，譬如可為膜狀亦可為塊體狀等。

【0074】本發明之空隙層的製造方法無特別限制，譬如可利用後述製造方法來製造。

【0075】[3.黏著劑]

本發明之積層體中，前述黏接著層舉例而言可使用黏著劑及接著劑之至少其中一者來形成。本發明中「黏著劑」與「接著劑」如後述，並非可明確區別者。前述黏著劑並無特別限定，例如可舉以下例示之黏著劑。

【0076】用以形成本發明之積層體中之黏著劑層的黏著劑，舉例而言係將下述(甲基)丙烯酸系聚合物作為基底聚合物使用，該(甲基)丙烯酸系聚合物具有3~10重量%的含雜環之丙烯酸單體、聚合性官能基作為單體成分，且含有0.5~5重量%的(甲基)丙烯酸及0.05~2重量%的(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、以及83~96.45重量%的(甲基)丙烯酸烷基酯而成。

【0077】含雜環之丙烯酸單體舉例而言可無特別限制地使用具有聚合性官能基且具有雜環者。聚合性官能基可舉(甲基)丙烯醯基、乙烯基醚基等。該等之中以(甲基)丙烯醯基為佳。雜環可舉咪啉環、哌啶環、吡咯啶環、哌

吡環等。含雜環之丙烯酸單體可舉如N-丙烯醯基咪啉、N-丙烯醯基哌啶、N-甲基丙烯醯基哌啶及N-丙烯醯基吡咯啶等。而該等中宜為N-丙烯醯基咪啉。此外，含雜環之丙烯酸單體可提升將黏著劑層薄型化後之耐熱性、耐濕性之任一耐久性。

【0078】又，含雜環之丙烯酸單體基於可提升黏著劑層對光學薄膜之黏著力的觀點而為佳。尤其基於可提升對降苡烯系樹脂等環狀聚烯烴之黏著力的觀點而為佳，且適宜使用在使用環狀聚烯烴作為光學薄膜之情況時。

【0079】含雜環之丙烯酸單體可以例如相對於用來形成(甲基)丙烯酸系聚合物之單體成分總量為3~10重量%之比率來使用。含雜環之丙烯酸單體的比率例如可為4~9.5重量%或6~9重量%。含雜環之丙烯酸單體的比率由將黏著劑層薄型化後之耐熱性、耐濕性之觀點，宜小於前述範圍。又，含雜環之丙烯酸單體的比率由薄型化後之耐濕性之觀點，宜小於前述範圍。又，含雜環之丙烯酸單體的比率由提升黏著劑層之貼合性之觀點來看，含雜環之丙烯酸單體的比率宜小於前述範圍。又，由黏著力之觀點，含雜環之丙烯酸單體的比率宜小於前述範圍。

【0080】(甲基)丙烯酸尤宜為丙烯酸。

【0081】(甲基)丙烯酸可以例如相對於用來形成(甲基)丙烯酸系聚合物之單體成分總量為0.5~5重量%之比率來使用。(甲基)丙烯酸的比率例如可為1~4.5重量%或1.5~4重量%。(甲基)丙烯酸的比率由將黏著劑層(黏接著

層)薄型化後之耐熱性之觀點，宜小於前述範圍。又，(甲基)丙烯酸之比率由薄型化後之耐熱性、耐濕性之觀點，宜小於前述範圍。又，由黏著力之觀點，(甲基)丙烯酸之比率宜小於前述範圍。

【0082】(甲基)丙烯酸羥基烷基酯例如可無特別限制地使用具有聚合性官能基且具有羥基者。(甲基)丙烯酸羥基烷基酯例如宜為：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸6-羥己酯、(甲基)丙烯酸8-羥辛酯、(甲基)丙烯酸10-羥癸酯、(甲基)丙烯酸12-羥月桂酯等(甲基)丙烯酸羥基烷基酯。

【0083】(甲基)丙烯酸羥基烷基酯可以例如相對於用來形成(甲基)丙烯酸系聚合物之單體成分總量為0.05~2重量%之比率來使用。(甲基)丙烯酸羥基烷基酯的比率亦可為例如0.075~1.5重量%或0.1~1重量%。(甲基)丙烯酸羥基烷基酯的比率由將黏著劑層(黏接著層)薄型化後之耐熱性之觀點，宜小於前述範圍。又，(甲基)丙烯酸羥基烷基酯的比率由薄型化後之耐熱性、耐濕性之觀點，宜小於前述範圍。又，由黏著力之觀點，(甲基)丙烯酸羥基烷基酯的比率宜小於前述範圍。

【0084】作為(甲基)丙烯酸烷基酯，例如(甲基)丙烯酸烷基酯烷基的平均碳數亦可為1~12左右。另，(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯，本發明之(甲基)亦為同義。(甲基)丙烯酸烷基酯之具體例可例示如(甲基)

丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等，且該等可單獨或組合使用。該等中又宜為烷基碳數為1~9的(甲基)丙烯酸烷基酯。

【0085】(甲基)丙烯酸烷基酯可以例如相對於用來形成(甲基)丙烯酸系聚合物之單體成分總量為83~96.45重量%之比率來使用。(甲基)丙烯酸烷基酯通常為前述含雜環之丙烯酸單體、(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸羥基烷基酯以外之剩餘部分。

【0086】用來形成前述(甲基)丙烯酸系聚合物之單體成分，例如除了前述單體，可在不損及本發明目的之範圍內以單體總量的10%以下之範圍下使用前述以外之任意單體。

【0087】前述任意單體可舉如馬來酸酐、伊康酸酐等含酸酐基之單體；丙烯酸之己內酯加成物；苯乙烯磺酸或烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯醯胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺丙酯或(甲基)丙烯醯氧基萘磺酸等含磺酸基之單體；2-羥乙基丙烯醯基磷酸酯等含磷酸基之單體等。且可舉含氮之乙烯基單體。例如可舉馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-己基(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯

胺或N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲丙烷(甲基)丙烯酸醯胺等(N-取代)醯胺系單體；(甲基)丙烯酸胺乙酯、(甲基)丙烯酸胺丙酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基胺乙酯、(甲基)丙烯酸三級丁基胺乙酯、3-(3-吡啶基)丙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸烷基胺基烷基酯系單體；(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等之(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯系單體；N-(甲基)丙烯酸氧基亞甲基琥珀醯亞胺或N-(甲基)丙烯酸基-6-氧基六亞甲基琥珀醯亞胺、N-(甲基)丙烯酸基-8-氧基八亞甲基琥珀醯亞胺等之琥珀醯亞胺系單體等等。

【0088】進一步亦可使用乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、N-乙基吡咯啉酮、甲基乙基吡咯啉酮、乙基吡啶、乙基哌啶酮、乙基嘧啶、乙基吡啶、乙基吡咯、乙基咪唑、乙基噁唑、乙基咪唑、N-乙基羧酸醯胺類、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、N-乙基己內醯胺等乙基系單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈基丙烯酸酯系單體；(甲基)丙烯酸環氧丙酯等含環氧基之丙烯酸系單體；聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等二醇系丙烯酸酯單體；(甲基)丙烯酸四氫糠酯、氟(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧(甲基)丙烯酸酯或2-甲氧基乙基丙烯酸酯等丙烯酸酯系單體等等。

【0089】此外，上述以外之可共聚單體尚可舉如含有矽原子之矽烷系單體等。作為矽烷系單體，可列舉例如3-

丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、4-乙烯基丁基三甲氧基矽烷、4-乙烯基丁基三乙氧基矽烷、8-乙烯基辛基三甲氧基矽烷、8-乙烯基辛基三乙氧基矽烷、10-甲基丙烯醯氧癸基三甲氧基矽烷、10-丙烯醯氧癸基三甲氧基矽烷、10-甲基丙烯醯氧癸基三乙氧基矽烷、10-丙烯醯氧癸基三乙氧基矽烷等。

【0090】本發明所用(甲基)丙烯酸系聚合物例如重量平均分子量亦可為150萬~280萬。前述重量平均分子量亦可為例如170萬~270萬或200萬~250萬。前述重量平均分子量由將黏著劑層薄型化後之耐熱性、耐濕性之觀點，宜小於前述範圍。又，前述重量平均分子量由薄型化後之前述耐久性及貼合性、黏著力之觀點，宜小於前述範圍。此外，本發明中，重量平均分子量例如係指以GPC(凝膠滲透層析法；Gel Permeation Chromatography)測定且以聚苯乙烯換算所算出之值。

【0091】所述(甲基)丙烯酸系聚合物的製造方法並無特別限定，可適當選擇溶液聚合、塊狀聚合、乳化聚合、各種自由基聚合等公知的製造方法。又，所得(甲基)丙烯酸系聚合物可為無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等任一者。

【0092】另，在溶液聚合中，聚合溶劑可使用例如乙酸乙酯、甲苯等。作為溶液聚合之具體例，反應可在氮等非活性氣體氣流下添加聚合起始劑，例如在50~70℃左右且5~30小時左右之反應條件下進行。

【0093】用於自由基聚合之聚合起始劑、鏈轉移劑、乳化劑等並無特別限定，可適當選用。此外，(甲基)丙烯酸系聚合物之重量平均分子量可藉由聚合起始劑、鏈轉移劑的使用量及反應條件來控制，並可因應其等之種類來適當地調整其使用量。

【0094】作為聚合起始劑，可列舉例如 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二硫酸鹽、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁基脒)、2,2'-偶氮雙[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]水合物(和光純藥公司製，VA-057)等之偶氮系起始劑、過硫酸鉀、過硫酸銨等之過硫酸鹽、二(2-乙基己基)過氧化二碳酸酯、二(4-三級丁基環己基)過氧化二碳酸酯、二-二級丁基過氧化二碳酸酯、過氧化新癸酸三級丁酯、過氧化三甲基乙酸三級己酯、過氧化三甲基乙酸三級丁酯、二月桂醯基過氧化物、二-正辛醯基過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基-2-乙基己酸酯、二(4-甲基苯甲醯基)過氧化物、二苯甲醯基過氧化物、過異丁酸三級丁酯、1,1-二(三級己基過氧基)環己烷、三級丁基過氧化氫、過氧化氫等的過氧化物系起始劑、過硫酸鹽與亞硫酸氫鈉之組合、過氧化物與抗壞血酸鈉的組合等過氧化物與還原劑組合而成之氧化還原系起始劑等，但不受限於該等。

【0095】前述聚合起始劑可單獨使用，亦可將 2 種以上混合使用。前述聚合起始劑整體之含量，亦可相對於單

體100重量份為例如0.005~1重量份左右或0.02~0.5重量份左右。

【0096】另，作為聚合起始劑，使用例如2,2'-偶氮雙異丁腈來製造前述重量平均分子量的(甲基)丙烯酸系聚合物時，聚合起始劑的使用量相對於單體成分的總量100重量份，例如可為0.06~0.2重量份左右或0.08~0.175重量份左右。

【0097】鏈轉移劑可列舉例如月桂基硫醇、環氧丙基硫醇、巯乙酸、2-巯基乙醇、硫代乙醇酸、硫代乙醇酸2-乙基己酯、2,3-二巯基-1-丙醇等。鏈轉移劑可單獨使用，亦可將2種以上混合使用。前述鏈轉移劑之整體含量相對於單體成分的總量100重量份，例如為0.1重量份左右以下。

【0098】又，乳化聚合時所用乳化劑可列舉如月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸銨、十二基苯磺酸鈉、聚氧伸乙基烷基醚硫酸銨、聚氧伸乙基烷基苯基醚硫酸鈉等之陰離子系乳化劑，聚氧伸乙基烷基醚、聚氧伸乙基烷基苯基醚、聚氧伸乙基脂肪酸酯、聚氧伸乙基-聚氧伸丙基嵌段聚合物等之非離子系乳化劑等。該等乳化劑可單獨使用亦可將2種以上併用。

【0099】並且，以反應性乳化劑來說，導入丙烯基、烯丙基醚基等自由基聚合性官能基之乳化劑，具體而言可舉例如Aqualon HS-10、HS-20、KH-10、BC-05、BC-10、BC-20(以上皆為第一工業製藥公司製)、ADEKA

REASOAP SE10N(旭電化工公司製)等。由於反應性乳化劑在聚合後會組入聚合物鏈，故耐水性良好而為佳。乳化劑的使用量相對於單體成分總量100重量份為0.3~5重量份，而由聚合穩定性及機械穩定性來看宜為0.5~1重量份。

【0100】又，前述黏著劑宜製成含有交聯劑之黏著劑組成物。可摻混於黏著劑之多官能化合物可舉有機系交聯劑或多官能性金屬螯合物。有機系交聯劑可舉如環氧系交聯劑、異氰酸酯系交聯劑、亞胺系交聯劑等。而有機系交聯劑宜為異氰酸酯系交聯劑。多官能性金屬螯合物是多價金屬與有機化合物共價鍵結或配位鍵結之物。多價金屬原子可列舉Al、Cr、Zr、Co、Cu、Fe、Ni、V、Zn、In、Ca、Mg、Mn、Y、Ce、Sr、Ba、Mo、La、Sn、Ti等。有機化合物中可共價鍵結或配位鍵結之原子可舉如氧原子等，有機化合物則可舉如烷基酯、醇化合物、羧酸化合物、醚化合物、酮化合物等。

【0101】異氰酸酯系交聯劑可舉二異氰酸甲苯酯、二異氰酸二甲苯酯等芳香族異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯等脂環族異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族異氰酸酯等。

【0102】更具體而言可舉例如伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等低級脂肪族聚異氰酸酯類、伸環戊基二異氰酸酯、伸環己基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯等脂環族異氰酸酯類、2,4-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、伸苳基二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基異氰酸

酯等芳香族二異氰酸酯類、三羥甲丙烷/甲苯二異氰酸酯三聚物加成物(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製，商品名Coronate L)、三羥甲丙烷/六亞甲基二異氰酸酯三聚物加成物(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製，商品名Coronate HL)、六亞甲基二異氰酸酯的三聚異氰酸酯物(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製，商品名Coronate HX)等異氰酸酯加成物、聚醚聚異氰酸酯、聚酯聚異氰酸酯、以及該等與各種聚醇之加成物、經以三聚異氰酸酯鍵、縮二脲鍵、脲甲酸酯鍵等多官能化的聚異氰酸酯等。

【0103】上述異氰酸酯系交聯劑可單獨使用，亦可混和2種以上使用，而整體含量亦可相對於前述(甲基)丙烯酸系聚合物100質量份，含有例如0.02~2質量份、0.04~1.5質量份或0.05~1質量份之前述異氰酸酯系交聯劑。前述異氰酸酯系交聯劑之含量由凝聚力之觀點，宜為0.02質量份以上，而另一方面，由抑制或防止因交聯形成過多而造成接著力降低之觀點，宜為2質量份以下。

【0104】並且，於前述黏著劑還可因應需求適當使用賦黏劑、塑化劑、玻璃纖維、玻璃珠、金屬粉、其他的無機粉末等所構成之充填劑、顏料、著色劑、充填劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、矽烷耦合劑等，又可在不脫離本發明目的之範圍內適度使用各種添加劑。另，亦可作成含有微粒子而顯示光擴散性之黏著劑層等。

【0105】[4.積層體之製造方法]

本發明之積層體之製造方法無特別限制，譬如可利用以下說明之製造方法來進行。惟，以下說明為例示，對本發明不具任何限制。另，以下有時會將本發明之積層體之構成要素的空隙層稱作「本發明之空隙層」。並且，有時會將製造本發明之空隙層的方法稱作「本發明之空隙層之製造方法」。

【0106】[4-1.空隙層之製造方法]

以下舉例說明本發明之空隙層之製造方法。惟，本發明之空隙層之製造方法不受以下說明任何限定。

【0107】本發明之空隙層譬如亦可由矽化合物所形成。另，本發明之空隙層譬如亦可為藉由微細孔粒子彼此之化學鍵結所形成的空隙層。譬如，前述微細孔粒子亦可為凝膠的粉碎物。

【0108】在本發明之空隙層的製造方法中，譬如用以粉碎前述多孔體之凝膠的凝膠粉碎步驟亦可為1階段，不過宜分成多個粉碎階段進行。前述粉碎階段數並無特別限定，譬如可為2階段，亦可為3階段以上。

【0109】另，本發明中，「粒子」(譬如前述凝膠之粉碎物的粒子等)之形狀並無特別限定，例如可為球狀亦可為非球狀系等。又，在本發明中，前述粉碎物之粒子例如亦可為溶膠凝膠串珠狀粒子、奈米粒子(中空奈米二氧化矽・奈米球粒子)、奈米纖維等。

【0110】在本發明中，譬如前述凝膠宜為多孔質凝膠，且前述凝膠之粉碎物宜為多孔質，但不受此限。

【0111】在本發明中，前述凝膠粉碎物亦可由具有譬如粒狀、纖維狀、平板狀之至少一種形狀之結構所構成。前述粒狀及平板狀之構成單元例如可由無機物所構成。又，前述粒狀構成單元之構成元素亦可含有例如選自於由 Si、Mg、Al、Ti、Zn 及 Zr 所構成群組中之至少一種元素。形成粒狀之結構體(構成單元)可為實心粒子亦可為中空粒子，具體上可列舉聚矽氧粒子或具有微細孔之聚矽氧粒子、二氧化矽中空奈米粒子或二氧化矽中空奈米球等。前述纖維狀之構成單元例如係直徑為奈米尺寸之奈米纖維，具體上可列舉纖維素奈米纖維或氧化鋁奈米纖維等。平板狀之構成單元可舉如奈米黏土，具體上可列舉奈米尺寸之膨土(例如 Kunipia F[商品名])等。前述纖維狀之構成單元無特別限定，例如可為選自於由下列纖維所構成群組中之至少一種纖維狀物質：碳奈米纖維、纖維素奈米纖維、氧化鋁奈米纖維、幾丁質奈米纖維、幾丁聚醣奈米纖維、聚合物奈米纖維、玻璃奈米纖維及二氧化矽奈米纖維。

【0112】在本發明之空隙層之製造方法中，前述凝膠粉碎步驟(譬如為前述多個粉碎階段，如前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段)譬如亦可在前述「其他溶劑」中進行。另，關於前述「其他溶劑」之詳細容後詳述。

【0113】另，在本發明中，「溶劑」(譬如凝膠製造用溶劑、空隙層製造用溶劑、置換用溶劑等)可以不用溶解凝膠或其粉碎物等，譬如亦可使前述凝膠或其粉碎物等分散或沉澱在前述溶劑中。

【0114】前述第1粉碎階段後之前述凝膠的體積平均粒徑譬如可為 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 、 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、 $2\sim 20\mu\text{m}$ 或 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。前述第2粉碎階段後之前述凝膠的體積平均粒徑譬如可為 $10\sim 1000\text{nm}$ 、 $100\sim 500\text{nm}$ 或 $200\sim 300\text{nm}$ 。前述體積平均粒徑係表示含有前述凝膠之液體(含凝膠液體)中的前述粉碎物之粒度參差。前述體積平均粒徑例如可藉由動態光散射法、雷射繞射法等粒度分布評估裝置及掃描型電子顯微鏡(SEM)、穿透型電子顯微鏡(TEM)等電子顯微鏡等進行測定。

【0115】本發明之空隙層之製造方法包含譬如凝膠化步驟，其係使塊狀多孔體在溶劑中凝膠化而做成前述凝膠。此時，譬如在前述多個階段之粉碎階段中最初的粉碎階段(譬如前述第1粉碎階段)中，會使用藉由前述凝膠化步驟而凝膠化的前述凝膠。

【0116】本發明之空隙層之製造方法包含譬如熟成步驟，其係使已凝膠化之前述凝膠在溶劑中熟成。此時，譬如在前述多個階段之粉碎階段中最初的粉碎階段(譬如前述第1粉碎階段)中，會使用前述熟成步驟後之前述凝膠。

【0117】本發明之空隙層之製造方法譬如會在前述凝膠化步驟後進行前述溶劑置換步驟，亦即將前述溶劑置換成其他溶劑。此時，譬如在前述多個階段之粉碎階段中最初的粉碎階段(譬如前述第1粉碎階段)中，會使用前述其他溶劑中之前述凝膠。

【0118】在本發明之空隙層之製造方法中之前述多

階段之粉碎階段的至少一階段(譬如前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段之至少一者)中，譬如會在測定前述液體之剪切黏度的同時，控制前述多孔體之粉碎。

【0119】譬如，藉由高壓無介質粉碎，來進行本發明之空隙層之製造方法中之前述多階段之粉碎階段的至少一階段(譬如前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段之至少一者)。

【0120】在本發明之空隙層之製造方法中，前述凝膠舉例而言為至少含有3官能以下之飽和鍵官能基的矽化合物之凝膠。

【0121】另，以下在本發明之空隙層之製造方法中，藉由包含前述凝膠粉碎步驟之步驟製得的含凝膠粉碎物液體有時會稱作「本發明之含凝膠粉碎物液體」。

【0122】根據本發明之含凝膠粉碎物液體，舉例而言可形成該塗敷膜，並使前述塗敷膜中之前述粉碎物彼此進行化學鍵結，藉此形成作為機能性多孔體之前述本發明之空隙層。根據本發明之含凝膠粉碎物液體，譬如可對各種對象物賦予前述本發明之空隙層。因此，本發明之含凝膠粉碎物液體及其製造方法，舉例而言可也用於製造前述本發明之空隙層。

【0123】本發明之含凝膠粉碎物液體具有譬如極佳的均勻性，因此譬如將前述本發明之空隙層應用在光學構件等用途時，可使其具有良好外觀。

【0124】本發明之含凝膠粉碎物液體譬如亦可為下

述含凝膠粉碎物液體：藉由將前述含凝膠粉碎物液體塗敷(塗佈)於基板上並進一步乾燥，以製得具有高空隙率之層(空隙層)者。又，本發明之含凝膠粉碎物液體，舉例而言亦可為用於製得高空隙率多孔體(厚度大、或為塊狀塊體)之含凝膠粉碎物液體。前述塊體舉例而言可藉由使用前述含凝膠粉碎物液體進行塊材製膜來製得。

【0125】舉例而言，可透過包含下列步驟之製造方法，來製造具有高空隙率之前述本發明之空隙層：製造前述本發明之含凝膠粉碎物液體之步驟、將前述含凝膠粉碎物液體塗敷於基板上而形成塗敷膜之步驟、及使前述塗敷膜乾燥之步驟。

【0126】又，譬如可藉由包含下列步驟之製造方法，而例如如後述圖2及3所示來製造捲狀積層薄膜(積層薄膜捲料)：製造前述本發明之含凝膠粉碎物液體之步驟；釋出捲狀之前述樹脂薄膜之步驟；於被釋出之前述樹脂薄膜上塗敷前述含凝膠粉碎物液體，以形成塗敷膜之步驟；使前述塗敷膜乾燥之步驟；及，於前述乾燥步驟後，將前述樹脂薄膜上形成有前述本發明之空隙層之積層薄膜予以捲取之步驟。

【0127】[4-2.含凝膠粉碎物液體及其製造方法]

本發明之含凝膠粉碎物液體含有譬如利用前述凝膠粉碎步驟(譬如前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段)粉碎出的凝膠粉碎物及前述其他溶劑。

【0128】本發明之空隙層之製造方法譬如同前述，可

包含多階段用以粉碎前述凝膠(譬如多孔體凝膠)的凝膠粉碎步驟，譬如可包含前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段。以下，主要舉例來說明本發明之含凝膠粉碎物液體之製造方法包含前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段之情況。以下主要說明前述凝膠為多孔體(多孔體凝膠)之情況。但，本發明不限於此，前述凝膠為多孔體以外之情況亦可類推適用前述凝膠為多孔體(多孔體凝膠)之情況的說明。另，以下本發明之空隙層之製造方法中的前述多個粉碎階段(譬如前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段)有時會合併稱作「凝膠粉碎步驟」。

【0129】本發明之含凝膠粉碎物液體例如如後述，可用於製造能發揮與空氣層相同功能(譬如低折射性)的機能性多孔體。前述機能性多孔體譬如亦可為本發明之空隙層。具體上，藉由本發明製造方法製得之含凝膠粉碎物液體含有前述多孔體凝膠之粉碎物，前述粉碎物係未粉碎之前述多孔體凝膠的三維結構被破壞，而得以形成與前述未粉碎之多孔體凝膠迥異的新型三維結構。因此，譬如使用前述含凝膠粉碎物液體形成的塗敷膜(機能性多孔體之前驅物)，就變形成有以使用前述未粉碎之多孔體凝膠形成之層所無法取得的新穎孔結構(新穎的空隙結構)之層。藉此，前述層可發揮與空氣層相同的功能(譬如相同的低折射性)。又，本發明之含凝膠粉碎物液體譬如可藉由前述粉碎物含有殘留矽烷醇基，於形成了作為前述塗敷膜(機能性多孔體之前驅物)之新穎三維結構後，使前述粉碎物彼此行化

學鍵結。藉此，所形成的機能性多孔體雖為具有空隙的結構，仍可維持充分的強度及可撓性。因此，根據本發明，可容易且簡便地將機能性多孔體賦予給各種對象物。藉由本發明製造方法製得的含凝膠粉碎物液體譬如在可作為空氣層之代替品的前述多孔質結構之製造中非常有用。又，為前述空氣層之情況時，必須將構件與構件以於兩者之間間隔著分隔件等設置間隙予以積層，藉以在前述構件間形成空氣層。但，使用本發明之含凝膠粉碎物液體形成的前述機能性多孔體，只要將其配置在目的部位上，便可發揮與前述空氣層相同的機能。因此，如前述，可比形成前述空氣層更容易且簡便地將與前述空氣層相同的機能賦予給各種對象物。

【0130】本發明之含凝膠粉碎物液體亦可為譬如前述機能性多孔體的形成用溶液、或是空隙層或低折射率層的形成用溶液。在本發明之含凝膠粉碎物液體中，前述多孔體為其粉碎物。

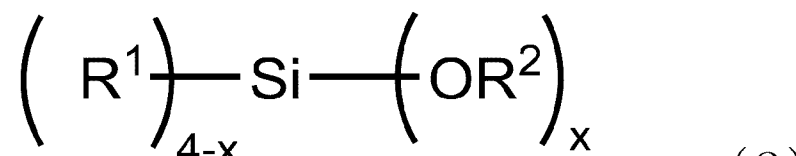
【0131】在本發明之含凝膠粉碎物液體中，粉碎物(多孔體凝膠之粒子)的體積平均粒徑範圍譬如為 10~1000nm、100~500nm、200~300nm。前述體積平均粒徑係表示本發明之含凝膠粉碎物液體中的前述粉碎物之粒度參差。前述體積平均粒徑如前述，例如可藉由動態光散射法、雷射繞射法等粒度分布評估裝置及掃描型電子顯微鏡(SEM)、穿透型電子顯微鏡(TEM)等電子顯微鏡等進行測定。

【0132】又，在本發明之含凝膠粉碎物液體中，前述粉碎物之凝膠濃度並無特別限制，譬如粒徑10~1000nm之粒子為2.5~4.5重量%、2.7~4.0重量%、2.8~3.2重量%。

【0133】在本發明之含凝膠粉碎物液體中，前述凝膠(例如多孔體凝膠)並無特別限制，可舉例如矽化合物等。

【0134】前述矽化合物無特別限制，可舉如含有至少3官能以下之飽和鍵官能基的矽化合物。前述「含有3官能基以下之飽和鍵官能基」意指矽化合物具有3個以下之官能基且該等官能基與矽(Si)呈飽和鍵結之狀態。

【0135】前述矽化合物譬如為下述式(2)所示化合物。
[化學式2]



【0136】前述式(2)中，例如X為2、3或4，

R¹及R²分別為直鏈烷基或支鏈烷基，

R¹及R²可分別相同亦可互異，

X為2時，R¹可彼此相同亦可互異，

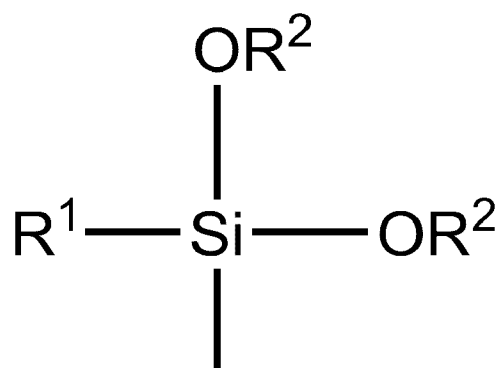
R²可彼此相同亦可互異。

【0137】前述X及R¹例如與後述式(1)中之X及R¹相同。又，前述R²可援引譬如後述式(1)中之R¹的例示。

【0138】前述式(2)所示矽化合物之具體例可舉如X為3之下述式(2')所示化合物。下述式(2')中，R¹及R²分別與前述式(2)相同。R¹及R²為甲基時，前述矽化合物

為三甲氧基(甲基)矽烷(以下亦稱作「MTMS」)。

[化學式3]



【0139】在本發明之含凝膠粉碎物液體中，前述溶劑可舉例如分散媒等。前述分散媒(以下亦稱作「塗敷用溶劑」)並無特別限制，可舉例如後述之凝膠化溶劑及粉碎用溶劑，而宜為前述粉碎用溶劑。前述塗敷用溶劑包含：沸點為70℃以上且低於180℃，並且在20℃下之飽和蒸氣壓為15kPa以下之有機溶劑。

【0140】前述有機溶劑可舉如四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、異丁醇、異丙醇、異戊醇、1-戊醇(pentyl alcohol; pentanol)、乙醇(ethyl alcohol; ethanol)、乙二醇單乙基醚、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單正丁基醚、乙二醇單甲基醚、二甲苯、甲酚、氯苯、乙酸異丁酯、乙酸異丙酯、乙酸異戊酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸正丙酯、乙酸正戊酯、環己醇、環己酮、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲醯胺、苯乙烯、四氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、甲苯、1-丁醇、2-丁醇、甲基異丁基酮、甲基乙基酮、甲基環己醇、甲基環己酮、甲基-正丁基酮、異戊醇等。又，前述分散媒中，可含有適量之

可降低表面張力的全氟系界面活性劑或聚矽氧系界面活性劑等。

【0141】本發明之含凝膠粉碎物液體可舉例如經分散於前述分散媒中之溶膠狀的前述粉碎物即溶膠粒子液等。本發明之含凝膠粉碎物液體譬如在塗敷於基材上且乾燥後，藉由後述之結合步驟進行化學交聯，可連續成膜具有一定程度以上之膜強度的空隙層。又，本發明之「溶膠」係指藉由將凝膠之三維結構粉碎，使粉碎物(亦即，保持有部分空隙結構的奈米三維結構之多孔體溶膠粒子)分散在溶劑中而顯示流動性的狀態。

【0142】本發明之含凝膠粉碎物液體，舉例而言可含有用以使前述凝膠之粉碎物彼此行化學鍵結的觸媒。前述觸媒之含有率無特別限定，相對於前述凝膠之粉碎物重量譬如為0.01~20重量%、0.05~10重量%或0.1~5重量%。

【0143】又，本發明之含凝膠粉碎物液體更可含有譬如用以使前述凝膠之粉碎物彼此行間接鍵結的交聯輔助劑。前述交聯輔助劑之含有率無特別限定，譬如相對於前述凝膠之粉碎物重量為0.01~20重量%、0.05~15重量%或0.1~10重量%。

【0144】另，在本發明之含凝膠粉碎物液體，前述凝膠之構成單元單體的官能基中，無助於凝膠內交聯結構的官能基比率譬如可為30mol%以下、25mol%以下、20mol%以下、15mol%以下，且譬如可為1mol%以上、2mol%以上、3mol%以上、4mol%以上。無助於前述凝膠內交聯結

構的官能基比率譬如可以下述方式進行測定。

【0145】(無助於凝膠內交聯結構的官能基比率之測定方法)

將凝膠乾燥後，測定固體NMR(Si-NMR)，從NMR的峰值比算出無助於交聯結構的殘留矽烷醇基(無助於凝膠內交聯結構的官能基)比率。又，即使前述官能基為矽烷醇基以外之情況，亦可據此從NMR之峰值比算出無助於凝膠內交聯結構的官能基比率。

【0146】以下舉例說明本發明含凝膠粉碎物液體之製造方法。本發明之含凝膠粉碎物液體在未特別記載之前提下可援引以下說明。

【0147】在本發明之含凝膠粉碎物液體之製造方法中，混合步驟係將前述多孔體凝膠之粒子(粉碎物)與前述溶劑予以混合之步驟，可有可無。前述混合步驟之具體例可舉如將凝膠狀矽化合物(矽化合物凝膠)之粉碎物與分散媒混合之步驟，前述凝膠狀矽化合物係由含有至少3官能以下之飽和鍵官能基的矽化合物製得。在本發明中，前述多孔體凝膠之粉碎物可藉由後述凝膠粉碎步驟從前述多孔體凝膠製得。又，前述多孔體凝膠之粉碎物譬如可從已施行後述熟成步驟之熟成處理後的前述多孔體凝膠製得。

【0148】在本發明之含凝膠粉碎物液體之製造方法中，凝膠化步驟係譬如在溶劑中使塊狀多孔體凝膠化而做成前述多孔體凝膠的步驟，前述凝膠化步驟之具體例譬如係在溶劑中使含有前述至少3官能以下之飽和鍵官能基的

矽化合物凝膠化，而生成矽化合物凝膠的步驟。

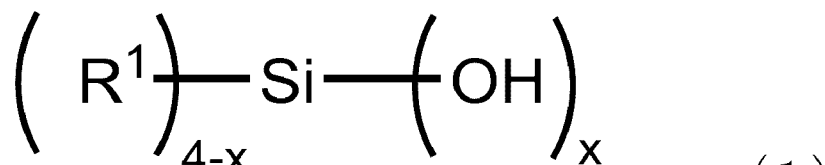
【0149】以下將以前述多孔體為矽化合物之情況為例來說明前述凝膠化步驟。

【0150】前述凝膠化步驟譬如係使單體之前述矽化合物在脫水縮合觸媒之存在下藉由脫水縮合反應進行凝膠化之步驟，藉此可製得矽化合物凝膠。前述矽化合物凝膠譬如具有殘留矽烷醇基，且前述殘留矽烷醇基宜因應後述之前述矽化合物凝膠之粉碎物彼此的化學鍵結進行適當調整。

【0151】在前述凝膠化步驟中，前述矽化合物無特別限制，只要是可藉由脫水縮合反應進行凝膠化之物即可。藉由前述脫水縮合反應，譬如讓前述矽化合物間鍵結。前述矽化合物間之鍵結譬如為氫鍵結或分子間力鍵結。

【0152】前述矽化合物可舉如下述式(1)所示矽化合物。前述式(1)之矽化合物具有羥基，因此前述式(1)之矽化合物間可透過這些羥基達成氫鍵結或分子間力鍵結。

【0153】[化學式4]

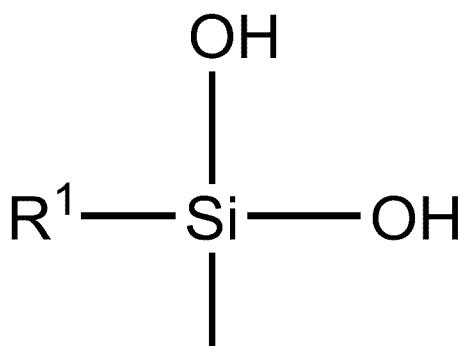


【0154】前述式(1)中，譬如X為2、3或4，R¹為直鏈烷基或支鏈烷基。前述R¹之碳數例如為1~6、1~4、1~2。前述直鏈烷基可舉如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等，前述支鏈烷基可舉如正丙基、正丁基等。前述X例

如為3或4。

【0155】前述式(1)所示矽化合物之具體例可舉如X為3之下述式(1')所示化合物。下述式(1')中，R¹與前述式(1)相同，例如為甲基。R¹為甲基時，前述矽化合物為參(經)甲基矽烷。前述X為3時，前述矽化合物例如為具有3個官能基之3官能矽烷。

【0156】[化學式5]



【0157】又，前述式(1)所示矽化合物之具體例可舉如X為4之化合物。此時，前述矽化合物例如為具有4個官能基之4官能矽烷。

【0158】前述矽化合物譬如亦可為可藉由水解形成前述式(1)之矽化合物的前驅物。前述前驅物譬如只要是可藉由水解生成前述矽化合物者即可，具體例可列舉前述式(2)所示化合物。

【0159】前述矽化合物為前述式(2)所示前驅物時，本發明之製造方法譬如亦可包含在前述凝膠化步驟之前將前述前驅物水解的步驟。

【0160】前述水解方法無特別限制，例如可在觸媒存在下藉由化學反應來進行。前述觸媒可列舉如草酸、乙酸

等之酸等。前述水解反應譬如可在室溫環境下將草酸水溶液緩慢地滴下混合至前述矽化合物前驅物之二甲亞碲溶液中以後，直接攪拌30分鐘左右來進行。在水解前述矽化合物前驅物時，例如可將前述矽化合物前驅物之烷氧基完全水解，以便更有效率地顯現其後之凝膠化、熟成、空隙結構形成後的加熱及固定化。

【0161】在本發明中，前述矽化合物可舉如三甲氧基(甲基)矽烷之水解物。

【0162】前述單體之矽化合物並無特別限制，舉例而言可因應所製造之機能性多孔體之用途作適當選擇。在製造前述機能性多孔體時，舉例而言在重視低折射率性時，由具有優異低折射率性之觀點，前述矽化合物以前述3官能矽烷為宜，而在重視強度(例如耐擦傷性)時，由具有優異耐擦傷性之觀點，前述矽化合物以前述4官能矽烷為宜。又，作為前述矽化合物凝膠之原料的前述矽化合物，舉例而言可僅使用一種，亦可併用兩種以上。就具體例來說，前述矽化合物例如可僅含有前述3官能矽烷，可僅含有前述4官能矽烷，亦可含有前述3官能矽烷及前述4官能矽烷兩者，更可含有其他矽化合物。使用二種以上矽化合物作為前述矽化合物時，其比率並無特別限制，可適宜設定。

【0163】前述矽化合物等多孔體的凝膠化譬如可藉由前述多孔體間之脫水縮合反應來進行。前述脫水縮合反應例如宜在觸媒存在下進行，前述觸媒可舉例如酸觸媒及

鹼性觸媒等脫水縮合觸媒，前述酸觸媒有鹽酸、草酸、硫酸等，前述鹼性觸媒有氨、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉍等。前述脫水縮合觸媒可為酸觸媒亦可為鹼性觸媒，且以鹼性觸媒為佳。在前述脫水縮合反應中，前述觸媒相對於前述多孔體的添加量並無特別限制，相對於前述多孔體 1 莫耳，觸媒譬如為 0.01~10 莫耳、0.05~7 莫耳、0.1~5 莫耳。

【0164】前述矽化合物等多孔體的凝膠化譬如宜在溶劑中進行。前述多孔體在前述溶劑中所佔比率無特別限制。前述溶劑可舉如二甲亞砜(DMSO)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基甲醯胺(DMF)、 γ -丁內酯(GBL)、乙腈(MeCN)、乙二醇乙基醚(EGEE)等。前述溶劑例如可為 1 種亦可將 2 種以上併用。用來進行前述凝膠化的溶劑以下亦稱作「凝膠化用溶劑」。

【0165】前述凝膠化之條件並無特別限制。對含有前述多孔體之前述溶劑的處理溫度例如為 20~30℃、22~28℃、24~26℃，處理時間例如為 1~60 分鐘、5~40 分鐘、10~30 分鐘。進行前述脫水縮合反應時，其處理條件無特別限制，可援引該等例示。當前述多孔體為矽化合物時，藉由進行前述凝膠化，譬如可使矽氧烷鍵成長而形成前述矽化合物之一次粒子，再藉由反應進行，使前述一次粒子彼此連接成串珠狀，生成三維結構之凝膠。

【0166】在前述凝膠化步驟中製得的前述多孔體之凝膠形態無特別限制。一般而言，「凝膠」係指溶質具有

因相互作用失去獨立的運動性而集結成之結構，且呈現固化狀態。此外，凝膠中一般而言，濕凝膠係指含有分散媒且在分散媒中溶質採一樣的結構者，乾凝膠則指去除溶劑而溶質採具有空隙之網目結構者。在本發明中，前述矽化合物凝膠宜使用例如濕凝膠。前述多孔體凝膠為矽化合物凝膠時，前述矽化合物凝膠之殘留矽烷醇基並無特別限制，譬如可同樣列舉後述之範圍。

【0167】藉由前述凝膠化製得之前述多孔體凝膠譬如可直接供給至前述溶劑置換步驟及前述第1粉碎階段，或可在前述第1粉碎階段之前，在前述熟成步驟施行熟成處理。前述熟成步驟係使已凝膠化之前述多孔體(多孔體凝膠)在溶劑中熟成。在前述熟成步驟中，前述熟成處理之條件無特別限制，譬如在溶劑中將前述多孔體凝膠在預定溫度下進行培育即可。藉由前述熟成處理，譬如可針對經凝膠化製得具有三維結構之多孔體凝膠，使前述一次粒子進一步成長，藉此可增加前述粒子本身的尺寸。而且，結果上可將前述粒子彼此接觸之頸部的接觸狀態從點接觸增加到面接觸。經過如上述熟成處理的多孔體凝膠例如凝膠本身的強度會增加，結果便可更加提升粉碎後的前述粉碎物之三維基本結構之強度。藉此，使用前述本發明之含凝膠粉碎物液體形成塗敷膜時，譬如即使在塗敷後之乾燥步驟中，亦可抑制前述三維基本結構堆積而成的空隙結構之細孔尺寸隨前述乾燥步驟中發生之前述塗敷膜中的溶劑揮發而收縮的情況。

【0168】前述熟成處理之溫度，其下限譬如為 30°C 以上、 35°C 以上、 40°C 以上，其上限譬如為 80°C 以下、 75°C 以下、 70°C 以下，且其範圍譬如為 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $35\sim 75^{\circ}\text{C}$ 、 $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。前述預定時間無特別限制，其下限例如為5小時以上、10小時以上、15小時以上，其上限例如為50小時以下、40小時以下、30小時以下，且其範圍例如為5~50小時、10~40小時、15~30小時。另外，關於熟成的最佳條件，譬如宜如前述設定成可獲得前述多孔體凝膠中之前述一次粒子之尺寸增大及前述頸部接觸面積增大的條件。又，在前述熟成步驟中，前述熟成處理之溫度譬如宜考量要使用的溶劑沸點。前述熟成處理譬如當熟成溫度過高時，前述溶劑可能會過度揮發，而因前述塗敷液之濃縮，產生三維空隙結構之細孔閉口等不良狀況。另一方面，前述熟成處理譬如當熟成溫度過低時，不僅無法充分獲得藉由前述熟成所得的效果，量產製程的歷時溫度偏差還會增大，而可能製出品質不良的製品。

【0169】前述熟成處理例如可使用與前述凝膠化步驟相同的溶劑，具體上宜對前述凝膠處理後的反應物(亦即，含有前述多孔體凝膠之前述溶劑)直接實施。譬如，前述多孔體凝膠為前述矽化合物凝膠時，結束凝膠化後之熟成處理的前述矽化合物凝膠中所含殘留矽烷醇基之莫耳數，係在令用於凝膠化之原材料(譬如前述矽化合物或其前驅物)的烷氧基莫耳數為100時的殘留矽烷醇基之比率，其下限譬如為50%以上、40%以上、30%以上，其上限譬如

為1%以下、3%以下、5%以下，且其範圍譬如為1~50%、3~40%、5~30%。在提高前述矽化合物凝膠之硬度之目的下，例如殘留矽烷醇基之莫耳數愈低愈佳。殘留矽烷醇基之莫耳數若太高，譬如在形成前述機能性多孔體時，可能無法將空隙結構保持到使前述機能性多孔體之前驅物進行交聯。另一方面，殘留矽烷醇基之莫耳數若太低，譬如在前述結合步驟中，前述機能性多孔體之前驅物可能無法交聯，從而無法賦予充分的膜強度。另，上述為殘留矽烷醇基之例，譬如使用前述矽化合物經以各種反應性官能基改質過之物作為前述矽化合物凝膠之原材料時，對於各官能基亦可適用相同的現象。

【0170】藉由前述凝膠化製得的前述多孔體凝膠譬如在前述熟成步驟中施行熟成處理後，施行溶劑置換步驟，再於其後供給至前述凝膠粉碎步驟。前述溶劑置換步驟可將前述溶劑置換成其他溶劑。

【0171】在本發明中，前述凝膠粉碎步驟如前述為粉碎前述多孔體凝膠之步驟。前述粉碎譬如可對前述凝膠化步驟後之前述多孔體凝膠施行，更可對已施行前述熟成處理之前述熟成後的多孔體凝膠施行。

【0172】又如前述，亦可在前述溶劑置換步驟之前(譬如前述熟成步驟後)進行控制前述凝膠之形狀及大小的凝膠形態控制步驟。前述凝膠形態控制步驟中所控制的前述凝膠之形狀及大小並無特別限定，如同前述。前述凝膠形態控制步驟譬如亦可將前述凝膠分割(譬如切開)成適當的

大小及形狀之立體(3維體)來進行。

【0173】並且，如前述在對前述凝膠施行前述溶劑置換步驟後，再施行前述凝膠粉碎步驟。前述溶劑置換步驟可將前述溶劑置換成其他溶劑。因為如果不將前述溶劑置換成前述其他溶劑，譬如凝膠化步驟中所使用的觸媒及溶劑到前述熟成步驟後繼續殘留，則恐影響進一步歷時發生凝膠化而最終製得的含凝膠粉碎物液體之使用期限，或可能降低使用前述含凝膠粉碎物液體所形成的塗敷膜於乾燥時之乾燥效率等。此外，前述凝膠粉碎步驟中之前述其他溶劑以下亦稱作「粉碎用溶劑」。

【0174】前述粉碎用溶劑(其他溶劑)無特別限制，例如可使用有機溶劑。前述有機溶劑可舉如沸點 140°C 以下、 130°C 以下、沸點 100°C 以下、沸點 85°C 以下之溶劑。具體例可舉如異丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇、戊醇、丙二醇單甲基醚(PGME)、甲賽璐蘇、丙酮等。前述粉碎用溶劑例如可為1種亦可將2種以上併用。

【0175】又，在前述粉碎用溶劑之極性很低等的情況下，譬如亦可將前述溶劑置換步驟分成多階段的溶劑置換階段執行，且在前述溶劑置換階段中，亦可使前述其他溶劑的親水性在後行階段比先行階段更低。藉由這種設定，譬如可提升溶劑置換效率，極度降低前述凝膠中之凝膠製造用溶劑(譬如DMSO)的殘存量。就具體例而言，譬如可將前述溶劑置換步驟分成3階段的溶劑置換階段進行，在

第1溶劑置換階段中首先將凝膠中之DMSO置換成水，接著在第2溶劑置換階段中將凝膠中之前述水置換成IPA，再於第3置換階段中將凝膠中之前述IPA置換成異丁醇。

【0176】前述凝膠化用溶劑與前述粉碎用溶劑之組合並無特別限制，可舉如DMSO與IPA之組合、DMSO與乙醇之組合、DMSO與異丁醇之組合、DMSO與正丁醇之組合等。如此一來，藉由將前述凝膠化用溶劑換成前述粉碎用溶劑，例如可在後述之塗膜形成中形成較均勻的塗敷膜。

【0177】前述溶劑置換步驟無特別限定，譬如可以下述方式進行。即，首先將利用前述凝膠製造步驟製得的凝膠(譬如前述熟成處理後之凝膠)浸漬或接觸前述其他溶劑，使前述凝膠中之凝膠製造用觸媒、藉縮合反應所生成之醇成分、水等溶解至前述其他溶劑中。其後丟棄已浸漬或接觸前述凝膠的溶劑，使前述凝膠再度浸漬或接觸新的溶劑。重複此程序直到前述凝膠中之凝膠製造用溶劑的殘存量成為期望之量為止。每1次之浸漬時間譬如為0.5小時以上、1小時以上或1.5小時以上，上限值並無特別限定，譬如為10小時以下。又，上述溶劑之浸漬亦可以使前述溶劑連續接觸凝膠的方式來對應。又，前述浸漬中之溫度並無特別限定，譬如可為20~70℃、25~65℃或30~60℃。若進行加熱則能使溶劑置換快速進展，從而置換所需的溶劑量只需少量即可，不過亦可在室溫下簡便地進行溶劑置換。又，譬如將前述溶劑置換步驟分成多階段的溶劑置換

階段執行時，前述多階段的溶劑置換階段之各階段亦可以如前述方式進行。

【0178】將前述溶劑置換步驟分成多階段的溶劑置換階段執行，且前述其他溶劑的親水性在後行階段比先行階段更低時，前述其他溶劑(置換用溶劑)無特別限定。惟在最後執行的前述溶劑置換階段中，前述其他溶劑(置換用溶劑)宜為空隙層製造用溶劑。前述空隙層製造用溶劑可舉如沸點 140°C 以下之溶劑。又，前述空隙層製造用溶劑可舉如醇、醚、酮、酯系溶劑、脂肪族烴系溶劑、芳香族系溶劑等。沸點 140°C 以下之醇的具體例可舉如異丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇(IBA)、1-戊醇、2-戊醇等。沸點 140°C 以下之醚的具體例可舉如丙二醇單甲基醚(PGME)、甲賽璐蘇、乙賽璐蘇等。沸點 140°C 以下之酮的具體例可舉如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮等。沸點 140°C 以下之酯系溶劑的具體例可舉如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丙酯、乙酸正丙酯等。沸點 140°C 以下之脂肪族烴系溶劑的具體例可舉如己烷、環己烷、庚烷、辛烷等。沸點 140°C 以下之芳香族系溶劑的具體例可舉如甲苯、苯、二甲苯、大茴香醚等。在塗敷時，若從不易侵蝕基材(譬如樹脂薄膜)的觀點來看，前述空隙層製造用溶劑宜為醇、醚或脂肪族烴系溶劑。又，前述粉碎用溶劑例如可為1種亦可將2種以上併用。尤其，從室溫下為低揮發性的面向來看，以異丙醇(IPA)、乙醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇(IBA)、戊醇、丙二醇單甲基醚

(PGME)、甲賽璐蘇、庚烷、辛烷為宜。尤其為了抑制凝膠材質之粒子(譬如二氧化矽化合物)飛散，前述空隙層製造用溶劑之飽和蒸氣壓不宜過高(揮發性不過高)。這類的溶劑，譬如以具有碳數3或4以上之脂肪族基的溶劑為宜，且具有碳數4以上之脂肪族基的溶劑較佳。前述具有碳數3或4以上之脂肪族基的溶劑譬如亦可為醇。這類的溶劑具體上譬如以異丙醇(IPA)、異丁醇(IBA)、正丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇為佳，且異丁醇(IBA)尤佳。

【0179】最後進行之前述溶劑置換階段以外的前述其他溶劑(置換用溶劑)無特別限定，可舉如醇、醚、酮等。醇之具體例可舉如異丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丁醇、2-丁醇、異丁醇(IBA)、戊醇等。醚之具體例可舉如丙二醇單甲基醚(PGME)、甲賽璐蘇、乙賽璐蘇等。酮之具體例可舉如丙酮等。前述其他溶劑(置換用溶劑)只要能置換前述凝膠製造用溶劑或其前面階段之前述其他溶劑(置換用溶劑)即可。又，最後進行之前述溶劑置換階段以外的前述其他溶劑(置換用溶劑)以最終不會殘留在凝膠中或是即使殘留但在塗敷時不易侵蝕基材(譬如樹脂薄膜)的溶劑為宜。若從塗敷時不易侵蝕基材(譬如樹脂薄膜)的觀點來看，最後進行之前述溶劑置換階段以外的前述其他溶劑(置換用溶劑)宜為醇。如此一來，前述多階段的溶劑置換階段之至少一階段的前述其他溶劑為醇為佳。

【0180】在最初進行之前述溶劑置換階段中，前述其他溶劑譬如可為水或是以任意比率含有水之混合溶劑。只

要是水或含有水之混合溶劑，與親水性高的凝膠製造用溶劑(譬如DMSO)之相溶性即高，因此容易置換前述凝膠製造用溶劑，而且從成本面來看亦佳。

【0181】前述多階段的溶劑置換階段亦可包含有下列階段：前述其他溶劑為水之階段；其後進行之前述其他溶劑為具有碳數3以下脂肪族基之溶劑的階段；及，再於其後進行之前述其他溶劑為具有碳數4以上脂肪族基之溶劑的階段。又，前述具有碳數3以下脂肪族基之溶劑與前述具有碳數4以上脂肪族基之溶劑中的至少一者亦可為醇。具有碳數3以下脂肪族基之醇並無特別限定，可舉如異丙醇(IPA)、乙醇、甲醇、正丙醇等。具有碳數4以上脂肪族基之醇並無特別限定，可舉如正丁醇、2-丁醇、異丁醇(IBA)、戊醇等。譬如，亦可以是前述具有碳數3以下脂肪族基之溶劑為異丙醇，而前述具有碳數4以上脂肪族基之溶劑為異丁醇。

【0182】本發明人等發現，譬如若要在200℃以下之較溫和的條件下形成具有膜強度的空隙層，聚焦在前述凝膠製造用溶劑之殘存量上就非常重要。此見解在前述包含專利文獻及非專利文獻之先前技術中皆尚未揭示，乃本發明人等獨自發掘之見解。

【0183】如上述，藉由減低凝膠中之凝膠製造用溶劑的殘存量可製造低折射率之空隙層的理由(機制)尚不明確，不過，譬如可推測如下。即如前述，為了進行凝膠化反應，凝膠製造用溶劑宜為高沸點溶劑(譬如DMSO等)。

而且，在塗敷從前述凝膠製得之溶膠液並予以乾燥來製造空隙層時，以通常的乾燥溫度及乾燥時間(未特別限定，不過譬如係在100℃下進行1分鐘等)很難完全去除前述高沸點溶劑。因為，一旦乾燥溫度過高或乾燥時間過長，便可能發生基材劣化等問題。而且，於前述塗敷乾燥時所殘留的前述高沸點溶劑會進入前述凝膠之粉碎物彼此之間，使前述粉碎物彼此滑動而讓前述粉碎物彼此緊密地堆積，減少空隙率，因而推測很難顯現低折射率。亦即，相反地只要減少前述高沸點溶劑之殘存量，便可抑制這種現象，從而可顯現低折射率。惟，該等僅為推測機制之一例，對本發明不具任何限定。

【0184】另，在本發明中，「溶劑」(譬如凝膠製造用溶劑、空隙層製造用溶劑、置換用溶劑等)可以不用溶解凝膠或其粉碎物等，譬如亦可使前述凝膠或其粉碎物等分散或沉澱在前述溶劑中。

【0185】前述凝膠製造用溶劑如前述，譬如沸點亦可在140℃以上。

【0186】前述凝膠製造用溶劑譬如為水溶性溶劑。另，在本發明中，「水溶性溶劑」意指可以任意比率與水混合之溶劑。

【0187】將前述溶劑置換步驟分成多階段的溶劑置換階段進行時，其方法無特別限定，譬如可以下述方式進行各階段的溶劑置換階段。即，首先使前述凝膠浸漬或接觸前述其他溶劑，使前述凝膠中之凝膠製造用觸媒、藉縮

合反應所生成之醇成分、水等溶解至前述其他溶劑中。其後丟棄已浸漬或接觸前述凝膠的溶劑，使前述凝膠再度浸漬或接觸新的溶劑。重複此程序直到前述凝膠中之凝膠製造用溶劑的殘存量成為期望之量為止。每1次之浸漬時間譬如為0.5小時以上、1小時以上或1.5小時以上，上限值並無特別限定，譬如為10小時以下。又，上述溶劑之浸漬亦可以使前述溶劑連續接觸凝膠的方式來對應。又，前述浸漬中之溫度並無特別限定，譬如可為20~70℃、25~65℃或30~60℃。若進行加熱則能使溶劑置換快速進展，從而置換所需的溶劑量只需少量即可，不過亦可在室溫下簡便地進行溶劑置換。於該溶劑置換階段中，將前述其他溶劑(置換用溶劑)慢慢地從親水性高的溶劑換成親水性低(疏水性高)的溶劑並進行數次。為了去除親水性高的凝膠製造用溶劑(譬如DMSO等)，譬如同前述，於一開始用水作為置換用溶劑，既簡易且效率佳。接著，以水去除DMSO等後，將凝膠中之水譬如按異丙醇⇒異丁醇(塗敷用溶劑)之順序進行置換。即，水與異丁醇之相溶性低，所以先暫且置換成異丙醇後，再置換成塗敷溶劑之異丁醇，便可有效率地進行溶劑置換。惟，此為一例，如前述，前述其他溶劑(置換用溶劑)並無特別限定。

【0188】在本發明中，凝膠之製造方法譬如同前述，亦可於前述溶劑置換階段中，將前述其他溶劑(置換用溶劑)慢慢地從親水性高的溶劑換成親水性低(疏水性高)的溶劑並進行數次。藉此，如前述，可極度降低前述凝膠中

之凝膠製造用溶劑的殘存量。不僅如此，譬如比起僅使用塗敷用溶劑以1階段進行溶劑置換，更能極致壓低減少溶劑之使用量，因而還可做到低成本化。

【0189】然後，於前述溶劑置換步驟後進行凝膠粉碎步驟，即在前述粉碎用溶劑中將前述凝膠予以粉碎。又譬如同前述，亦可於前述溶劑置換步驟後且前述凝膠粉碎步驟之前，視需求進行凝膠濃度測定，再於其後視需求進行前述凝膠濃度調整步驟。前述溶劑置換步驟後且前述凝膠粉碎步驟前的凝膠濃度測定譬如可以下述方式進行。即，首先於前述溶劑置換步驟後，從前述其他溶劑(粉碎用溶劑)中取出凝膠。該凝膠譬如已經由前述凝膠形態控制步驟控制成適當的形狀及大小(譬如塊狀)的團塊。接著去除附著在前述凝膠之團塊周圍的溶劑後，利用重量乾燥法測定一個凝膠團塊中所占的固體成分濃度。此時，為了取得測定值的重現性，以隨機取出之多個(譬如6個)團塊進行測定，並算出其平均值與值之參差。前述濃度調整步驟譬如可藉由進一步添加前述其他溶劑(粉碎用溶劑)，來降低前述含凝膠液體之凝膠濃度。又，前述濃度調整步驟亦可相反地藉由使前述其他溶劑(粉碎用溶劑)蒸發，來提升前述含凝膠液體之凝膠濃度。

【0190】在本發明之含凝膠粉碎物液體的製造方法中，如前述，前述凝膠粉碎步驟可以1階段進行，不過宜分成多個粉碎階段進行。具體上，譬如可進行前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段。又，前述凝膠粉碎步驟除了

前述第1粉碎階段及前述第2粉碎階段外，亦可進一步施行凝膠粉碎步驟。即，在本發明之製造方法中，前述凝膠粉碎步驟不限於2階段的粉碎階段，亦可包含3階段以上的粉碎階段。

【0191】以上述方式可製作含有前述微細孔粒子(凝膠狀化合物之粉碎物)之液體(譬如懸浮液)。又，藉由於製出含有前述微細孔粒子之液體後或是在製作步驟中，添加可使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結的觸媒，可製造含有前述微細孔粒子及前述觸媒之含有液。前述觸媒之添加量無特別限定，相對於前述凝膠狀矽化合物之粉碎物的重量，譬如為0.01~20重量%、0.05~10重量%或0.1~5重量%。前述觸媒亦可為譬如促進前述微細孔粒子彼此之交聯鍵結的觸媒。使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結之化學反應，宜利用二氧化矽溶膠份子中所含殘留矽烷醇基的脫水縮合反應。藉前述觸媒促進矽烷醇基之羥基彼此的反應，可做到在短時間內使空隙結構硬化的連續成膜。前述觸媒可列舉如光活性觸媒及熱活性觸媒。藉由前述光活性觸媒，例如在前述空隙層形成步驟中不用加熱就可讓前述微細孔粒子彼此行化學鍵結(例如交聯鍵結)。藉此，例如在前述空隙層形成步驟中就不容易引起前述空隙層整體的收縮，所以可維持較高的空隙率。又，除了前述觸媒以外，亦可使用可產生觸媒之物質(觸媒產生劑)或乾脆取而代之。譬如，除了前述光活性觸媒以外，亦可使用藉由光產生觸媒之物質(光觸媒產生劑)或乾脆取而代之，又除了前

述熱活性觸媒以外，亦可使用藉由熱產生觸媒之物質(熱觸媒產生劑)或乾脆取而代之。前述光觸媒產生劑無特別限定，可舉如光鹼產生劑(藉由光照射產生鹼性觸媒之物質)、光酸產生劑(藉由光照射產生酸性觸媒之物質)等，且以光鹼產生劑為宜。前述光鹼產生劑可舉例如9-蒽基甲基 N,N- 二 乙 基 胺 甲 酸 酯 (9-anthrylmethyl N,N-diethylcarbamate，商 品 名 WPBG-018)、(E)-1-[3-(2- 羥 基 苯 基)-2- 丙 烯 醯 基] 哌 啶 ((E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine，商品名WPBG-027)、1-(蒽醌-2-基)乙基 咪唑羧酸酯 (1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate，商 品 名 WPBG-140)、2-硝基苯基甲基 4-甲基丙醯氧基哌啶 -1-羧酸酯(商品名WPBG-165)、1,2-二異丙基-3-[雙(二甲基胺基)亞甲基]鈺 2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸酯(商品名WPBG-266)、1,2-二環己基-4,4,5,5-四甲基雙鈺正丁基三苯基硼酸酯(商品名WPBG-300)、及2-(9-氧雜二苯并哌喃 -2-基)丙酸1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(東京化成工業股份有限公司)、含4-哌啶甲醇之化合物(商品名HDPD-PB100:Heraeus公司製)等。又，前述含有「WPBG」之商品名皆為和光純藥工業股份有限公司之商品名。前述光酸產生劑可舉如芳香族鎢鹽(商品名SP-170:ADEKA公司)、三芳基鎢鹽(商品名CPI101A:San-Apro Ltd.)、芳香族鎢鹽(商品名Irgacure250:Ciba Japan公司)等。此外，使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結之觸媒不限於前述

光活性觸媒及前述光觸媒產生劑，例如亦可為熱活性觸媒或熱觸媒產生劑。使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結之觸媒可舉如氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銨等鹼性觸媒，及鹽酸、乙酸、草酸等酸觸媒等。該等中以鹼性觸媒為宜。使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結之觸媒或觸媒產生劑，譬如可在將要進行塗敷前才添加至含有前述粉碎物(微細孔粒子)之溶膠粒子液(例如懸浮液)中作使用，或可作成已將前述觸媒或觸媒產生劑混合至溶劑中之混合液來使用。前述混合液例如可為：直接添加而溶解於前述溶膠粒子液中的塗敷液、使前述觸媒或觸媒產生劑溶解於溶劑中的溶液、或使前述觸媒或觸媒產生劑分散於溶劑中的分散液。前述溶劑無特別限制，可列舉如水、緩衝液等。

【0192】又，舉例而言，在製出含有前述微細孔粒子之液體後，進一步於前述含微細孔粒子液體中微量添加高沸點溶劑，藉此可在塗敷而形成膜時提升膜外觀。前述高沸點溶劑量並無特別限定，相對於前述含微細孔粒子液體之固體成分量例如為0.05倍~0.8倍量、0.1倍~0.5倍量、尤為0.15倍~0.4倍量。前述高沸點溶劑並無特別限定，而可舉例如二甲亞砜(DMSO)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯(GBL)、乙二醇乙基醚(EGEE)等。尤宜為沸點110℃以上的溶劑，而並無限定於前述具體例。推測前述高沸點溶劑係於形成粒子排列所形成的膜時代替調平劑發揮作用。凝膠合成時亦宜使用前述高沸點溶劑。然而，雖詳細

原理不明，但在將合成時所使用過之溶劑完全去除後，於製作含有前述微細孔粒子之液體後再重新添加前述高沸點溶劑可較易有效率地發揮作用。且，推測所添加之高沸點溶劑會在膜形成後仍殘存於膜骨架中，而影響直接積層於膜的黏著劑往膜內空隙滲透。亦即，吾等推測黏著劑對膜中高沸點溶劑的溶劑溶解性之些微差距，是造成黏著劑往膜內空隙滲透之差距的主要原因之一。惟，該等機制為例示，對本發明不具任何限制。

【0193】 [4-3.積層體、空隙層及黏接著層之製造方法]

以下，將本發明之積層體之製造方法與構成前述積層體之空隙層之製造方法及黏接著層之製造方法一併舉例說明。以下主要針對前述本發明之空隙層為藉由矽化合物所形成之聚矽氧多孔體的情況加以說明。但，本發明之空隙層不限於聚矽氧多孔體。本發明之空隙層為聚矽氧多孔體以外的情況時，在未特別說明之前提下可適用以下說明。

【0194】 本發明之空隙層之製造方法譬如包含下列步驟：前驅物形成步驟，使用前述本發明之含凝膠粉碎物液體，來形成前述空隙層之前驅物；及，結合步驟，使前述前驅物中所含前述含凝膠粉碎物液體之前述粉碎物彼此行化學鍵結。前述前驅物譬如亦可稱作塗敷膜。

【0195】 根據本發明之空隙層之製造方法，譬如可形成能發揮與空氣層相同功能的多孔質結構。其理由推測如下，惟本發明不受此推測限制。以下舉例說明本發明之空

隙層為聚矽氧多孔體的情況。

【0196】前述聚矽氧多孔體之製造方法中使用的前述本發明之含凝膠粉碎物液體含有前述矽化合物凝膠之粉碎物，所以前述凝膠狀二氧化矽化合物之三維結構呈現分散成三維基本結構的狀態。因此，以前述聚矽氧多孔體之製造方法，譬如若使用前述含凝膠粉碎物液體來形成前述前驅物(譬如塗敷膜)，則前述三維基本結構會堆積而形成以前述三維基本結構為主體的空隙結構。亦即，利用前述聚矽氧多孔體之製造方法，可形成一種與前述矽化合物凝膠之三維結構截然不同之由前述三維基本結構之前述粉碎物形成的新型三維結構。又，在前述聚矽氧多孔體之製造方法中會進一步使前述粉碎物彼此行化學鍵結，所以前述新型三維結構會被固定化。因此，藉由前述聚矽氧多孔體之製造方法製得的前述聚矽氧多孔體雖為具有空隙之結構，仍舊可維持充分的強度及可撓性。藉由本發明製得之空隙層(譬如聚矽氧多孔體)，譬如可作為利用空隙之構件應用在廣泛領域之製品上，如絕熱材、吸音材、光學構件、印墨影像接收層等，此外也可製作已賦有各種功能的積層薄膜。

【0197】本發明之空隙層之製造方法在未特別記載之前提下，可援引前述本發明之含凝膠粉碎物液體的說明。

【0198】在前述多孔體之前驅物的形成步驟中，譬如係將前述本發明之含凝膠粉碎物液體塗敷於前述基材上。本發明之含凝膠粉碎物液體譬如在塗敷於基材上並使前述

塗敷膜乾燥後，藉由前述結合步驟使前述粉碎物彼此行化學鍵結(譬如交聯)，可連續成膜具有一定程度以上之膜強度的空隙層。

【0199】前述含凝膠粉碎物液體於前述基材上之塗敷量並無特別限制，譬如可因應期望之前述本發明之空隙層的厚度等適宜設定。就具體例而言，在形成厚度 $0.1\sim1000\mu\text{m}$ 之前述聚矽氧多孔體時，前述含凝膠粉碎物液體對前述基材之塗敷量，以前述基材之每 1m^2 面積，譬如前述粉碎物為 $0.01\sim60000\mu\text{g}$ 、 $0.1\sim5000\mu\text{g}$ 、 $1\sim50\mu\text{g}$ 。前述含凝膠粉碎物液體的理想塗敷量譬如與液體濃度或塗敷方式等有關，因此很難做單義定義，惟若考慮到生產性，宜盡量塗成薄層。塗佈量若太多，譬如溶劑在揮發前即在乾燥爐中乾燥的可能性會變高。藉此，奈米粉碎溶膠粒子在溶劑中沉降、堆積形成空隙結構之前，可能因溶劑乾燥而阻礙空隙形成，使空隙率大幅降低。另一方面，塗佈量一旦過薄，因基材之凹凸、親疏水性之參差等，產生塗敷塌凹(cissing)的風險可能變高。

【0200】亦可於前述基材塗敷前述含凝膠粉碎物液體後，對前述多孔體之前驅物(塗敷膜)施行乾燥處理。藉由前述乾燥處理，目的不僅在於去除前述多孔體之前驅物中的前述溶劑(前述含凝膠粉碎物液體中所含溶劑)，還有在乾燥處理中使溶膠粒子沉降、堆積以形成空隙結構。前述乾燥處理之溫度例如為 $50\sim250^\circ\text{C}$ 、 $60\sim150^\circ\text{C}$ 、 $70\sim130^\circ\text{C}$ ，前述乾燥處理之時間則例如為 $0.1\sim30$ 分鐘、 $0.2\sim10$ 分

鐘、0.3~3 分鐘。關於乾燥處理溫度及時間，例如在顯現連續生產性或高空隙率的相關性來看，以更低溫且時間更短為佳。條件若過度嚴苛，例如在基材為樹脂薄膜的情況下，接近前述基材之玻璃轉移溫度時，前述基材會在乾燥爐中伸展而可能於剛塗敷後就在已形成的空隙結構中產生裂痕等缺點。另一方面，條件若太過寬鬆，例如因為在離開乾燥爐的時間點含有殘留溶劑，所以在下一步驟中與輥件摩擦時可能發生產生刮傷等外觀上的不良情況。

【0201】前述乾燥處理例如可為自然乾燥，可為加熱乾燥，亦可為減壓乾燥。前述乾燥方法無特別限制，例如可使用一般的加熱機構。前述加熱機構可舉如熱風器、加熱輥、遠紅外線加熱器等。其中，在工業上連續生產的前提下宜使用加熱乾燥。又，關於所使用的溶劑，當為了抑制乾燥時隨溶劑揮發而產生的收縮應力以及其造成空隙層(前述聚矽氧多孔體)之裂痕現象時，以表面張力低的溶劑為佳。前述溶劑可舉如以異丙醇(IPA)為代表之低級醇、己烷、全氟己烷等，惟不限於該等。

【0202】前述基材無特別限制，譬如適宜使用：熱可塑性樹脂製基材、玻璃製基材、以矽為代表的無機基板、以熱硬化性樹脂等成形的塑膠、半導體等元件、以奈米碳管為代表的碳纖維系材料等，惟不限於該等。前述基材之形態可舉如薄膜、薄板等。前述熱可塑性樹脂可舉如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、丙烯酸、乙酸丙酸纖維素(CAP)、環烯烴聚合物(COP)、三乙醯纖維素(TAC)、聚萘二甲酸

乙二酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

【0203】在本發明之空隙層之製造方法中，前述結合步驟係使前述多孔體之前驅物(塗敷膜)中所含前述粉碎物彼此行化學鍵結的步驟。藉由前述結合步驟，譬如可使前述多孔體之前驅物的前述粉碎物之三維結構固定化。利用習知之燒結進行固定化時，例如係以施行200℃以上之高溫處理來激發矽烷醇基之脫水縮合反應，形成矽氧烷鍵。在本發明之前述結合步驟中，藉由使可催化上述脫水縮合反應之各種添加劑進行反應，譬如當基材為樹脂薄膜時，得以不損及前述基材，並可在100℃前後之較低的乾燥溫度及僅數分鐘的短暫處理時間下，連續形成空隙結構並進行固定化。

【0204】前述行化學鍵結之方法並無特別限制，譬如可因應前述凝膠(譬如矽化合物凝膠)之種類適宜決定。就具體例來說，前述化學鍵結例如可藉由前述粉碎物彼此之化學交聯鍵結來進行，其他亦可考慮像是將氧化鈦等無機粒子等添加於前述粉碎物，使前述無機粒子與前述粉碎物行化學交聯鍵結。另外，也有載持酵素等生物觸媒之情況、或是使有別於觸媒活性點之其他部位與前述粉碎物進行化學交聯鍵結之情況。因此，本發明不僅只有譬如以前述溶膠粒子彼此形成之空隙層，也可考慮擴展應用於有機無機混合空隙層、主客(host-guest)空隙層等，惟不限於該等。

【0205】前述結合步驟譬如可因應前述凝膠(譬如矽化合物凝膠)之粉碎物的種類，藉由觸媒存在下之化學反應

來進行。本發明之化學反應宜利用前述矽化合物凝膠之粉碎物中所含殘留矽烷醇基的脫水縮合反應。藉前述觸媒促進矽烷醇基之羥基彼此的反應，可做到在短時間內使空隙結構硬化的連續成膜。前述觸媒可舉如氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化銨等鹼性觸媒及鹽酸、乙酸、草酸等酸觸媒等，惟不限於該等。前述脫水縮合反應之觸媒以鹼性觸媒尤佳。又，亦適合使用利用照射光(譬如紫外線)顯現觸媒活性之光酸產生觸媒或光鹼產生觸媒等。光酸產生觸媒及光鹼產生觸媒無特別限定，譬如同前述。前述觸媒如同前述，宜於將要進行塗敷前才添加於含有前述粉碎物之溶膠粒子液中作使用，或宜作成已將前述觸媒混合於溶劑中之混合液來使用。前述混合液例如可為：直接添加而溶解於前述溶膠粒子液中的塗敷液、使前述觸媒溶解於溶劑中的溶液、或使前述觸媒分散於溶劑中的分散液。前述溶劑無特別限制，如前述，可列舉如水、緩衝液等。

【0206】又，譬如亦可於本發明之含凝膠液體中進一步添加用以使前述凝膠之粉碎物彼此間接鍵結的交聯輔助劑。該交聯輔助劑會進入粒子(前述粉碎物)彼此之間，使粒子與交聯輔助劑各自相互作用或鍵結，讓距離上略為分開的粒子彼此也得以鍵結，進而可有效率地提高強度。前述交聯輔助劑以多交聯矽烷單體為佳。前述多交聯矽烷單體具體上可具有例如2以上且3以下之烷氧矽基，且烷氧矽基間之鏈長可為碳數1以上且10以下，亦可含有碳以外之元素。前述交聯輔助劑可舉如：雙(三甲氧矽基)乙烷、雙(三

乙氧矽基)乙烷、雙(三甲氧矽基)甲烷、雙(三乙氧矽基)甲烷、雙(三乙氧矽基)丙烷、雙(三甲氧矽基)丙烷、雙(三乙氧矽基)丁烷、雙(三甲氧矽基)丁烷、雙(三乙氧矽基)戊烷、雙(三甲氧矽基)戊烷、雙(三乙氧矽基)己烷、雙(三甲氧矽基)己烷、雙(三甲氧矽基)-N-丁基-N-丙基-乙烷-1,2-二胺、參-(3-三甲氧矽基丙基)三聚異氰酸酯、參-(3-三乙氧矽基丙基)三聚異氰酸酯等。該交聯輔助劑之添加量並無特別限定，譬如相對於前述矽化合物之粉碎物重量為 0.01~20 重量%、0.05~15 重量%或 0.1~10 重量%。

【0207】前述觸媒存在下之化學反應譬如可藉由下列方式進行：對含有事先添加至前述含凝膠粉碎物液體中之前述觸媒或觸媒產生劑的前述塗敷膜進行光照射或加熱；或是對前述塗敷膜吹附前述觸媒後進行光照射或加熱；又或是吹附前述觸媒或觸媒產生劑後進行光照射或加熱。譬如當前述觸媒為光活性觸媒時，可藉由光照射使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結，而形成前述聚矽氧多孔體。又，當前述觸媒為熱活性觸媒，可藉由加熱使前述微細孔粒子彼此行化學鍵結，而形成前述聚矽氧多孔體。前述光照射之光照射量(能量)並無特別限定，以@360nm換算譬如為 200~800mJ/cm²、250~600mJ/cm²或 300~400mJ/cm²。若從為了防止因照射量不足使利用觸媒產生劑之光吸收的分解無法進展而效果不彰的觀點來看，以200mJ/cm²以上之累積光量為佳。又，基於防止空隙層下之基材受損傷而產生熱皺痕的觀點，以800mJ/cm²以下

之累積光量為宜。前述光照射的光波長並無特別限定，譬如為200~500nm、300~450nm。前述光照射的光照射時間並無特別限定，譬如為0.1~30分鐘、0.2~10分鐘、0.3~3分鐘。前述加熱處理之條件無特別限制，前述加熱溫度例如為50~250℃、60~150℃、70~130℃，前述加熱時間則例如為0.1~30分鐘、0.2~10分鐘、0.3~3分鐘。此外，關於所使用的溶劑，例如當為了抑制乾燥時隨溶劑揮發而產生的收縮應力及其造成空隙層之裂痕現象時，以低表面張力的溶劑為佳。可舉如以異丙醇(IPA)為代表的低級醇、己烷、全氟己烷等，惟不限於該等。

【0208】以上述方式可製造本發明之空隙層(譬如聚矽氧多孔體)。惟，本發明之空隙層之製造方法不限於上述。另，為聚矽氧多孔體之本發明之空隙層以下有時會稱作「本發明之聚矽氧多孔體」。

【0209】又，在本發明之積層體之製造中，係於本發明之空隙層上進一步形成黏接著層(黏接著層形成步驟)。具體上，例如可於本發明之空隙層上塗佈(塗敷)黏著劑或接著劑來形成前述黏接著層。或是，亦可將基材上積層有前述黏接著層之黏著膠帶等的前述黏接著層側貼合到本發明之空隙層上，藉此於本發明之空隙層上形成前述黏接著層。此時，前述黏著膠帶等之基材可維持在直接貼合之狀態，亦可自前述黏接著層剝離。尤其，如同前述，藉由剝離基材做成不具基材(無基材)之含空隙層的黏接著薄片，可大幅減低厚度，抑制器件等的厚度增加。本發明中，「黏

著劑」及「黏著層」係指以被黏體之再剝離為前提之劑或層。在本發明中，「接著劑」及「接著層」係指不以被黏體之再剝離為前提之劑或層。惟，本發明中「黏著劑」及「接著劑」並非可明確區別者，「黏著層」及「接著層」亦非可明確區別者。在本發明中，形成前述黏接著層之黏著劑或接著劑無特別限定，譬如可使用一般的黏著劑或接著劑等。前述黏著劑或接著劑可舉如丙烯酸系、乙烯醇系、聚矽氧系、聚酯系、聚胺甲酸乙酯系、聚醚系等聚合物製接著劑及橡膠系接著劑等。此外，亦可列舉由戊二醛、三聚氰胺、草酸等乙烯醇系聚合物之水溶性交聯劑等構成的接著劑等。黏著劑可舉如前述黏著劑。該等黏著劑及接著劑可僅使用1種亦可將多種併用(例如混合、積層等)。如同前述，藉由前述黏接著層可保護前述空隙層免受物理性的損傷(尤其是擦傷)。又，前述黏接著層宜為即使作為不具基材(無基材)之含空隙層的黏接著薄片，也是耐壓性佳而不致壓碎前述空隙層之物，不過並無特別限定。又，前述黏接著層之厚度無特別限制，例如為0.1~100 μm 、5~50 μm 、10~30 μm 或12~25 μm 。

【0210】以上述方法製得之本發明之空隙層亦可進一步與其他薄膜(層)積層，作成含有前述多孔質結構的積層結構體。此時，就前述積層結構體來說，亦可使各構成要素透過例如前述黏接著層(黏著劑或接著劑)積層。

【0211】基於效率，前述各構成要素之積層例如可藉由使用長條薄膜的連續處理(所謂的捲對捲(Roll to Roll))

等)進行積層，當基材為成形物、元件等時，亦可將經過分批處理者予以積層。

【0212】以下，針對於基材(樹脂薄膜)上形成前述本發明之積層體的方法，將就連續處理步驟以圖1~3舉例說明。關於圖2係顯示在製膜出前述空隙層(聚矽氧多孔體)後，貼合保護薄膜並進行捲取的步驟，而要積層至其他的機能性薄膜時，可使用上述手法，或可在其他機能性薄膜完成塗敷、乾燥後，於捲取前才貼合已完成上述成膜之前述空隙層。又，所圖示之製膜方式僅為一例，不受該等限定。

【0213】此外，前述基材可為前述樹脂薄膜。此時，藉由於前述基材上形成前述空隙層可製得本發明之空隙層。又，在前述基材上形成前述空隙層後，將前述空隙層積層至本發明之空隙層的說明中所述之樹脂薄膜，亦可製得本發明之空隙層。

【0214】圖1的剖面圖係示意性表示本發明之積層體之製造方法之步驟之一例，本發明之積層體係在前述基材(樹脂薄膜)上依前述空隙層、前述中間層及前述黏接著層之前述順序積層而成者。圖1中，前述空隙層之形成方法包含以下步驟：塗敷步驟(1)，於基材(樹脂薄膜)10上塗敷前述凝膠狀化合物之粉碎物的溶膠粒子液20'，而形成塗敷膜；乾燥步驟(2)，使溶膠粒子液20'乾燥而形成乾燥後之塗敷膜20'；及，化學處理步驟(例如交聯步驟)(3)，對塗敷膜20'進行化學處理(例如交聯處理)而形

成空隙層20；黏接著層塗敷步驟(黏接著層形成步驟)(4)，於空隙層20上塗敷黏接著層30；及，中間層形成步驟(5)，使空隙層20與黏接著層30進行反應而形成中間層22。另，前述化學處理步驟(交聯步驟)(3)相當於本發明之積層薄膜之製造方法中的前述「空隙層形成步驟」。又，在該圖中，中間層形成步驟(5)(以下有時亦稱「熟化步驟」)兼做提升空隙層20之強度的步驟(在空隙層20內部引發交聯反應之交聯反應步驟)，而在中間層形成步驟(5)之後，空隙層20即變成為強度已提升之空隙層21。惟，本發明不受此限，例如中間層形成步驟(5)後，空隙層20可維持不變。又，黏接著層形成步驟係如前述，不限於塗敷黏接著層，亦可為貼合具有黏接著層之黏著膠帶等。經由以上步驟(1)~(5)，如圖所示，可製造在樹脂薄膜10上依空隙層21、中間層22、黏接著層30之前述順序積層而成的積層薄膜。惟，亦可無中間層形成步驟(5)，使所製造的本發明之積層體不包含中間層。並且，本發明之積層薄膜之製造方法可適宜包含前述步驟(1)~(5)以外之步驟，不包含亦可。

【0215】前述塗敷步驟(1)中，溶膠粒子液20'之塗敷方法無特別限定，可採用一般的塗敷方法。前述塗敷方法可舉如狹縫式模塗法、反向凹版塗佈法、微凹版法(微凹版塗佈(micro gravure coat)法)、浸漬法(浸塗法)、旋塗法、刷塗法、輥塗法、柔版印刷法、線棒塗佈法、噴塗法、擠壓塗佈法、淋幕式塗佈法、反向塗佈法等。該等中，基於生產性、塗膜之平滑性等觀點，以擠壓塗佈法、淋幕

式塗佈法、輥塗法、微凹版塗佈法等為佳。前述溶膠粒子液20'之塗敷量無特別限定，例如可適宜設定成可使空隙層20成為適當厚度。空隙層21之厚度並無特別限定，例如同前述。

【0216】在前述乾燥步驟(2)中，係將溶膠粒子液20''乾燥(即，去除溶膠粒子液20''中所含分散媒)而形成乾燥後之塗敷膜(空隙層的前驅層)20'。乾燥處理之條件無特別限定，如同前述。

【0217】此外，在前述化學處理步驟(3)中，係對含有塗敷前已添加之前述觸媒或前述觸媒產生劑(譬如光活性觸媒、光觸媒產生劑、熱活性觸媒或熱觸媒產生劑)的塗敷膜20'進行光照射或加熱，使塗敷膜20'中之前述粉碎物彼此行化學鍵結(譬如使該等交聯)而形成空隙層20。前述化學處理步驟(3)中之光照射或加熱條件無特別限定，如前述。

【0218】然後進行黏接著層塗敷步驟(黏接著層形成步驟)(4)及中間層形成步驟(5)。黏接著層塗敷步驟(黏接著層形成步驟)(4)例如除了前述塗敷黏著劑之步驟外，還可包含加熱塗敷後之前述黏著劑之加熱步驟。舉例而言，在前述黏著劑為含有聚合物(例如(甲基)丙烯酸系聚合物)及交聯劑之黏著劑組成物時，可透過前述加熱步驟，使前述聚合物藉由前述交聯劑來交聯。前述加熱步驟例如亦可兼作乾燥前述黏著劑之步驟。又，例如前述加熱步驟亦可兼作前述中間層形成步驟(5)。前述加熱步驟的溫度並無特

別限定，例如為 $70\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、 $80\sim 155^{\circ}\text{C}$ 、 $90\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。前述加熱步驟的時間並無特別限定，例如為 $1\sim 10$ 分鐘、 $1\sim 7$ 分鐘或 $2\sim 5$ 分鐘。

【0219】接著，於圖2示意顯示狹縫式模塗法之塗敷裝置及使用其之前述空隙層之形成方法的一例。另外，圖2為剖面圖，但為了便於觀看，省略了影線。

【0220】如圖示，使用該裝置之方法的各步驟係藉由輥件將基材10朝一方向輸送的同時一邊進行。輸送速度無特別限定，例如為 $1\sim 100\text{m/分鐘}$ 、 $3\sim 50\text{m/分鐘}$ 、 $5\sim 30\text{m/分鐘}$ 。

【0221】首先，將基材10從送出輥101釋出並輸送的同時，在塗敷輥102進行對基材10塗敷溶膠粒子液20'，之塗敷步驟(1)，接著於烘箱區110內移至乾燥步驟(2)。在圖2之塗敷裝置中，塗敷步驟(1)後進入乾燥步驟(2)前先進行預乾燥步驟。預乾燥步驟無須加熱，可在室溫下進行。在乾燥步驟(2)中係使用加熱機構111。加熱機構111如同前述，可適宜使用熱風器、加熱輥、遠紅外線加熱器等。又，例如可將乾燥步驟(2)分成多個步驟，使愈後續的乾燥步驟，乾燥溫度愈高。

【0222】於乾燥步驟(2)後，在化學處理區120內進行化學處理步驟(3)。在化學處理步驟(3)中，例如當乾燥後之塗敷膜20'含有光活性觸媒時，係以配置在基材10上下的燈(光照射機構)121進行光照射。或者，例如在乾燥後之塗敷膜20'含有熱活性觸媒時，係使用熱風器(加熱機構)

取代燈(光照射裝置)121，以配置在基材10上下的熱風器121將基材10加熱。藉由該交聯處理，引發塗敷膜20'中之前述粉碎物彼此的化學鍵結，使空隙層20硬化、強化。另，於本例中係於乾燥步驟(2)後進行化學處理步驟(3)，但如前述沒有特別限制要在本發明之製造方法的哪一個階段引發前述粉碎物彼此之化學鍵結。例如，如前述乾燥步驟(2)可兼作化學處理步驟(3)。又，即使在乾燥步驟(2)中引發前述化學鍵結，也可以進一步進行化學處理步驟(3)，使前述粉碎物彼此之化學鍵結更堅固。另，亦可在乾燥步驟(2)之前的步驟(例如預乾燥步驟、塗敷步驟(1)、製作塗敷液(例如懸浮液)之步驟等)中引發前述粉碎物彼此之化學鍵結。

【0223】在化學處理步驟(3)後，在黏接著層塗敷區130a內，利用黏接著層塗敷機構131a於空隙層20上塗佈(塗敷)黏著劑或接著劑，來進行形成黏接著層30的黏接著層塗敷步驟(黏接著層形成步驟)(4)。又，如前述，亦可貼合(貼附)具有黏接著層30之黏著膠帶等，來替代塗佈(塗敷)黏著劑或接著劑。

【0224】再來，在中間層形成區(熟化區)130內進行中間層形成步驟(熟化步驟)(5)，使空隙層20與黏接著層30起反應而形成中間層22。又，如同前述，在此步驟中，空隙層20係於內部發生交聯反應，而成為強度經提升之空隙層21。中間層形成步驟(熟化步驟)(5)例如亦可藉由使用配置在基材10上下的熱風器(加熱機構)131，將空隙層20及

黏接著層30加熱來進行。加熱溫度、時間等並無特別限定，如同前述。

【0225】然後，於中間層形成步驟(熟化步驟)(5)後，藉由捲取輥105捲取基材10上形成有空隙層21之積層體。另，圖2中係以從輥件106釋出之保護薄片被覆保護前述積層體之空隙層21。在此，亦可使由長條薄膜形成的其它層積層於空隙層21上，來替代前述保護薄片。

【0226】於圖3示意顯示微凹版法(微凹版塗佈法)之塗敷裝置及使用其之前述空隙層的形成方法一例。另外，該圖雖為剖面圖，但為了便於觀看，省略了影線。

【0227】如圖示，使用該裝置之方法的各步驟係與圖2同樣地，藉由輥件將基材10朝一方向輸送的同時一邊進行。輸送速度無特別限定，例如為1~100m/分鐘、3~50m/分鐘、5~30m/分鐘。

【0228】首先，將基材10從送出輥201釋出並輸送的同時，進行對基材10塗敷溶膠粒子液20'之塗敷步驟(1)。溶膠粒子液20''之塗敷如圖示，係使用儲液區202、刮刀(doctor knife)203及微凹版204進行。具體上，係使儲留在儲液區202中的溶膠粒子液20''附著於微凹版204表面，再以刮刀203控制成預定的厚度並同時以微凹版204塗敷於基材10表面。另外，微凹版204為示例，不限於此，亦可使用其它任意的塗敷機構。

【0229】接著進行乾燥步驟(2)。具體上，如圖示在烘箱區210中輸送已塗敷溶膠粒子液20''之基材10，並藉由

烘箱區210內之加熱機構211加熱，將溶膠粒子液乾燥。加熱機構211例如可與圖2相同。又，例如亦可藉由將烘箱區210分成多個區塊，使乾燥步驟(2)分成多個步驟，且使愈後續的乾燥步驟，乾燥溫度愈高。於乾燥步驟(2)後，在化學處理區220內進行化學處理步驟(3)。在化學處理步驟(3)中，例如當乾燥後之塗敷膜20' 含有光活性觸媒時，係以配置在基材10上下的燈(光照射機構)221進行光照射。或者，例如在乾燥後之塗敷膜20' 含有熱活性觸媒時，係使用熱風器(加熱機構)替代燈(光照射裝置)221，以配置在基材10上下的熱風器(加熱機構)221將基材10加熱。藉由該交聯處理，引發塗敷膜20' 中之前述粉碎物彼此的化學鍵結，形成空隙層20。

【0230】在化學處理步驟(3)後，在黏接著層塗敷區230a內，利用黏接著層塗敷機構231a於空隙層20上塗佈(塗敷)黏著劑或接著劑，來進行形成黏接著層30的黏接著層塗敷步驟(黏接著層形成步驟)(4)。又，如前述，亦可貼合(貼附)具有黏接著層30之黏著膠帶等，來替代塗佈(塗敷)黏著劑或接著劑。

【0231】再來，在中間層形成區(熟化區)230內進行中間層形成步驟(熟化步驟)(5)，使空隙層20與黏接著層30起反應而形成中間層22。又，如前述，在此步驟中空隙層20會成為強度經提升之空隙層21。中間層形成步驟(熟化步驟)(5)例如亦可藉由使用配置在基材10上下的熱風器(加熱機構)231，將空隙層20及黏接著層30加熱來進行。

加熱溫度、時間等並無特別限定，如同前述。

【0232】然後，於中間層形成步驟(熟化步驟)(5)後，藉由捲取輥251捲取基材10上形成有空隙層21之積層薄膜。之後，亦可於前述積層薄膜上積層其他層。又，例如亦可在以捲取輥251捲取前述積層薄膜之前，於前述積層薄膜上積層其他層。

實施例

【0233】接下來，針對本發明之實施例加以說明。惟，本發明不受以下實施例限定。

【0234】此外，以下參考例、實施例及比較例中，各物質的份數(相對使用量)在未特別說明之前提下，即為質量份(重量份)。

【0235】又，就以下參考例、實施例及比較例，依下述測定方法分別測定黏接著層在23℃時的儲存彈性模數、黏接著層的凝膠分率、各層的厚度、黏接著層的溶膠份的重量平均分子量。

【0236】(儲存彈性模數之測定方法)

使用黏彈性測定裝置ARES(TA Instruments公司製之商品名)，利用以下方法測定黏接著層在23℃時之儲存彈性模數。亦即，首先，除了成形成厚度2mm之薄片狀之外，成形出與以下各參考例、實施例及比較例中之黏接著層相同的薄片(層)。將該薄片對齊直徑25mm之平行板並打孔，製成測定試樣。將該測定試樣安裝至前述黏彈性測定裝置ARES之夾具上。接著，一邊以1Hz之週期賦予應

變，一邊以 5℃/分鐘之升溫速度使其溫度從 -70℃ 上升至 150℃，並測定 23℃ 時之儲存彈性模數。

【0237】(黏接著層之凝膠分率的測定方法)

調製出依與以下各參考例、實施例及比較例中之黏接著層相同方法調整過之測定試樣(將各黏著劑組成物塗敷後已完成加熱乾燥)。將該測定試樣(初始重量 W1)浸漬於乙酸乙酯，並於室溫下放置 1 週後，去除不溶解成分並使其乾燥後測定其重量(W2)，依下述數學式(II)算出凝膠分率。

$$\text{凝膠分率(重量\%)} = (W2/W1) \times 100 \quad (\text{II})$$

【0238】另，在以下各參考例、實施例及比較例中之黏接著層中，吾等推測透過已塗敷之黏著劑之加熱乾燥，聚合物(丙烯酸系聚合物)已以交聯劑交聯並形成了交聯結構，但並未確認交聯結構。

【0239】(厚度之測定方法)

使用度盤規進行測定。

【0240】(黏接著層之溶膠份的重量平均分子量的測定方法)

從經凝膠滲透層析法(GPC)法測得之分子量重量分布曲線，算出溶膠份的重量平均分子量與分子量 1 萬以下的低分子量成分的比率(重量百分率)。具體而言，首先調製出依與以下各參考例、實施例及比較例中之黏接著層相同方法調整過之測定試樣(將各黏著劑組成物塗敷後已完成加熱乾燥)。於該測定試樣 200mg 中添加四氫呋喃

(THF)10ml 後靜置 20 小時，再以 0.45 μ m 膜濾器進行過濾。其後，針對所製得之液體以下述測定裝置及測定條件進行 GPC 測定，並如同前述，從分子量重量分布曲線算出溶膠份的重量平均分子量與分子量 1 萬以下的低分子量成分的比率(重量百分率)。

GPC 測定裝置：商品名「AQUITY APC」(Water 公司製)

管柱：商品名「G7000HxL+GMHxL+GMHxL」(Tosoh 公司製)

溶析液：四氫呋喃(THF)

流速：0.8mL/min

檢測器：示差折射計(RI)

管柱溫度(測定溫度)：40℃

注入量：100 μ L

標準：聚苯乙烯

【0241】[參考例1：製造空隙層形成用塗敷液]

首先，進行矽化合物之凝膠化(下述步驟(1))及熟成步驟(下述步驟(2))，製造具有多孔質結構的凝膠(聚矽氧多孔體)。接著，於其後進行下述(3)形態控制步驟、(4)溶劑置換步驟及(5)凝膠粉碎步驟，製得空隙層形成用塗敷液(含凝膠粉碎物液體)。另，在本參考例中如下述，係以有別於下述步驟(1)的其他步驟來進行下述(3)形態控制步驟。但，本發明不受此限，譬如亦可在下述步驟(1)中進行下述(3)形態控制步驟。

【0242】(1)矽化合物之凝膠化

使9.5kg之矽化合物之前驅物MTMS溶解於DMSO 22kg中。於前述混合液中添加5kg的0.01mol/L之草酸水溶液後，在室溫下進行120分鐘之攪拌，使MTMS水解而生成參(羥)甲基矽烷。

【0243】於DMSO 55kg中添加28%濃度之氨水3.8kg及純水2kg後，進一步追加前述經水解處理之前述混合液，並在室溫下攪拌60分鐘。將攪拌60分鐘後的液體倒入長30cm×寬30cm×高5cm之不鏽鋼容器中並靜置在室溫下，藉以進行參(羥)甲基矽烷之凝膠化而製得凝膠狀矽化合物。

【0244】(2)熟成步驟

將進行前述凝膠化處理所得凝膠狀矽化合物在40℃下培育20小時，進行熟成處理而製得前述長方體形狀之團塊凝膠。由於原料中之DMSO(沸點130℃以上之高沸點溶劑)的使用量佔原料整體約83重量%，由此可知，該凝膠含有50重量%以上之沸點130℃以上的高沸點溶劑。又，由於原料中之MTMS(為凝膠構成單元之單體)的使用量佔原料整體約8重量%，由此可知，該凝膠中藉由凝膠構成單元之單體(MTMS)水解而生成的沸點低於130℃之溶劑(此時為甲醇)含量為20重量%以下。

【0245】(3)形態控制步驟

在藉由前述步驟(1)、(2)於前述30cm×30cm×5cm之不鏽鋼容器中所合成的凝膠上，倒入置換溶劑之水。接著，

在前述不鏽鋼容器中對凝膠從上部緩慢地插入裁切用治具之裁切刀，將凝膠裁切成大小 $1.5\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的長方體。

【0246】(4)溶劑置換步驟

接下來，以如下述(4-1)~(4-3)的方式進行溶劑置換步驟。

【0247】(4-1)在前述「(3)形態控制步驟」後，將前述凝膠狀矽化合物浸漬於前述凝膠狀矽化合物之8倍重量的水中，並在只有水對流的方式下慢慢地攪拌1h。1h後將水與同份量的水做交換，再攪拌3h。其後又進一步再度交換水，然後在 60°C 下緩慢地攪拌並同時加熱3h。

【0248】(4-2)於(4-1)後，將水交換成前述凝膠狀矽化合物之4倍重量的異丙醇後，同樣在 60°C 下攪拌並同時加熱6h。

【0249】(4-3)於(4-2)後，將異丙醇交換成相同重量的異丁醇，並同樣在 60°C 下加熱6h後，將前述凝膠狀矽化合物中所含溶劑置換成異丁醇。以如上述方法來製造本發明之空隙層製造用凝膠。

【0250】(5)凝膠粉碎步驟

針對前述(4)溶劑置換步驟後的前述凝膠(凝膠狀矽化合物)，係以在第1粉碎階段中利用連續式乳化分散(太平洋機工公司製、Milder MDN304型)，且在第2粉碎階段中利用高壓無介質粉碎(SUGINO MACHINE Ltd.製、Star Burst HJP-25005型)之2階段來進行粉碎。該粉碎處理係對溶劑含有前述經溶劑置換之凝膠狀矽化合物的凝膠

43.4kg，秤量追加異丁醇26.6kg後，在第1粉碎階段中以循環粉碎進行20分鐘，且在第2粉碎階段中進行粉碎壓力100MPa之粉碎。如此一來便製得奈米尺寸之粒子(前述凝膠之粉碎物)分散其中的異丁醇分散液(含凝膠粉碎物液體)。再來，於前述含凝膠粉碎物液體3kg中添加WPBG-266(商品名，Wako製)之甲基異丁基酮1.5%濃度溶液224g，再添加雙(三甲氧矽基)乙烷(TCI製)之甲基異丁基酮5%濃度溶液67.2g後，添加N,N-二甲基甲醯胺31.8g並混合而製得塗敷液。

【0251】以上述方法來製造本參考例(參考例1)之空隙層形成用塗敷液(含凝膠粉碎物液體)。又，以前述方法測定空隙層形成用塗敷液(含凝膠粉碎物液體)中之凝膠粉碎物(微細孔粒子)的峰值細孔徑，結果得12nm。

【0252】[參考例2：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例2)之黏接著層。

【0253】(1)調製丙烯酸系聚合物溶液

於具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷卻器之四口燒瓶內，將丙烯酸丁酯90.7份、N-丙烯醯基咪啉6份、丙烯酸3份、丙烯酸2-羥丁酯0.3份及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙異丁腈0.1重量份、與乙酸乙酯100g一同饋入。然後，一邊緩慢地攪拌前述四口燒瓶內的內容物一邊導入氮氣進行氮取代。之後，將前述四口燒瓶內之液溫保持在55℃附近進行8小時聚合反應，而調製出丙烯酸系聚

合物溶液。

【0254】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

相對於在前述(1)所得丙烯酸系聚合物溶液之固體成分100份，摻混異氰酸酯交聯劑(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製之商品名「Coronate L」、三羥甲丙烷的二異氰酸甲苯酯的加合物)0.2份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製之商品名「NYPER BMT」)0.3份、 γ -環氧丙氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製商品名「KBM-403」)0.2份，而調製出丙烯酸系黏著劑組成物(丙烯酸系黏著劑溶液)。

【0255】(3)形成黏接著層

接著，以使乾燥後的黏著劑層的厚度成為 $12\mu\text{m}$ 之方式，將在前述(2)所得丙烯酸系黏著劑組成物塗佈於經聚矽氧處理過之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(三菱化學聚酯薄膜公司製，厚度： $38\mu\text{m}$)之單面上並在 150°C 下乾燥3分鐘，而形成黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在 23°C 時之儲存彈性模數 G' 為 1.3×10^5 。

【0256】[參考例3：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例3)之黏接著層。

【0257】(1)調製丙烯酸系聚合物溶液

於具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷卻器之四口燒瓶內，將丙烯酸丁酯96.9份、丙烯酸3份、丙烯酸2-羥丁酯0.1份及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙異丁腈0.1

份、與乙酸乙酯100g一同饋入。然後，一邊緩慢地攪拌前述四口燒瓶內的內容物一邊導入氮氣進行氮取代。之後，將前述四口燒瓶內之液溫保持在55℃附近進行8小時聚合反應，而調製出丙烯酸系聚合物之溶液。

【0258】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

相對於在前述(1)所得丙烯酸系聚合物溶液之固體成分100份，摻混異氰酸酯交聯劑(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製之商品名「Coronate L」、三羥甲丙烷的二異氰酸甲苯酯的加合物)0.5份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製之商品名「NYPER BMT」)0.2份及 γ -環氧丙氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製商品名「KBM-403」)0.2份，而調製出丙烯酸系黏著劑組成物之溶液。

【0259】(3)形成黏接著層

接著，以使乾燥後的黏著劑層的厚度成為20 μm 之方式，將在前述(2)所得丙烯酸系黏著劑組成物的溶液塗佈於經聚矽氧處理過之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(三菱化學聚酯薄膜公司製，厚度：38 μm)之單面上並在150℃下乾燥3分鐘，而形成黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在23℃時之儲存彈性模數 G' 為 1.1×10^5 。

【0260】[參考例4：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例4)之黏接著層。

【0261】(1)調製丙烯酸系聚合物溶液

於具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷卻器之四口燒瓶內，將丙烯酸丁酯77份、丙烯酸苯氧乙酯20份、N-乙烯基-2-吡咯啉酮2份、丙烯酸0.5份、丙烯酸4-羥丁酯0.5份及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙異丁腈0.1份、與乙酸乙酯100份一同饋入。然後，一邊緩慢地攪拌前述四口燒瓶內的內容物一邊導入氮氣進行氮取代。之後，將前述四口燒瓶內之液溫保持在55℃附近進行8小時聚合反應，而調製出丙烯酸系聚合物之溶液。

【0262】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

相對於在前述(1)所得丙烯酸系聚合物之溶液之固體成分100份，摻混異氰酸酯交聯劑(三井化學公司製之商品名「Takenate D160N」、三羥甲丙烷六亞甲基二異氰酸酯)0.1份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製之商品名「NYPER BMT」)0.3份、 γ -環氧丙氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製商品名「KBM-403」)0.2份，而調製出丙烯酸系黏著劑組成物之溶液。

【0263】(3)形成黏接著層

將在前述(2)所得丙烯酸系黏著劑組成物之溶液塗佈於經聚矽氧系剝離劑處理過之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(分離薄膜：三菱化學聚酯薄膜股份有限公司製，商品名「MRF38」)之單面上，並在150℃下乾燥3分鐘，而於分離薄膜表面形成厚度20 μm 之黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在23℃時之儲存彈性模數 G' 為 1.1×10^5 。

【0264】[參考例5：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例5)之黏接著層。

【0265】(1)調製預聚物組成物

於丙烯酸2-乙基己酯68份、N-乙烯基-2-吡咯啉酮14.5份及丙烯酸2-羥乙酯17.5份所構成之單體混合物中，摻混光聚合引發劑(商品名「IRGACURE 184」，BASF公司)0.035份及光聚合引發劑(商品名「IRGACURE 651」，BASF公司)0.035份之後，照射紫外線直到黏度(BH黏度計5號轉子，10rpm，測定溫度30℃)達約20Pa·s，而製得上述單體成分的一部分經聚合之預聚物組成物。

【0266】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

於前述(1)所得預聚物組成物中添加己二醇二丙烯酸酯(HDDA)0.150份、矽烷耦合劑(商品名「KBM-403」，信越化學工業公司)0.3份並混合，而製得丙烯酸系黏著劑組成物。

【0267】(3)形成黏接著層

以使乾燥後之黏著劑層的厚度達25μm之方式，將前述(2)中所製得之丙烯酸系黏著劑組成物塗佈於經施行過聚矽氧處理之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(三菱化學聚酯薄膜公司製，厚度：50μm)之單面，並於塗佈層上設置經施行過聚矽氧處理之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(三菱化學聚酯薄膜公司製，厚度：38μm)，被覆塗佈層以隔絕氧。接著，對該積層體從積層體之上方面(MRF38側)以black light(東芝製)照射照度5mW/cm²之紫外線300

秒。再於90℃之乾燥機進行2分鐘乾燥處理，使殘存單體揮發而形成黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在23℃時之儲存彈性模數 G' 為 1.1×10^5 。

【0268】[參考例6：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例6)之黏接著層。

【0269】(1)調製丙烯酸系聚合物溶液

於具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷卻器之四口燒瓶內，將丙烯酸丁酯99份、丙烯酸4-羥丁酯1份及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙異丁腈0.1份、與乙酸乙酯100份一同饋入。然後，一邊緩慢地攪拌前述四口燒瓶內的內容物一邊導入氮氣進行氮取代。之後，將前述四口燒瓶內之液溫保持在55℃附近進行8小時聚合反應，而調製出丙烯酸系聚合物之溶液。

【0270】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

相對於在前述(1)所得丙烯酸系聚合物溶液之固體成分100份，摻混異氰酸酯交聯劑(MITSUI TAKEDA CHEMICALS, INC.製之商品名「Takenate D110N」、三羥甲丙烷二異氰酸仲苕酯)0.1份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製之商品名「NYPER BMT」)0.1份、 γ -環氧丙氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製商品名「KBM-403」)0.2份，而調製出丙烯酸系黏著劑組成物之溶液。

【0271】(3)形成黏接著層

將在前述(2)所得丙烯酸系黏著劑組成物之溶液塗佈於經聚矽氧系剝離劑處理過之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(分離薄膜：三菱化學聚酯薄膜股份有限公司製，商品名「MRF38」)之單面上，並在150℃下乾燥3分鐘，而於分離薄膜表面形成厚度20 μ m之黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在23℃時之儲存彈性模數G' 為 8.2×10^4 。

【0272】[參考例7：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例7)之黏接著層。

【0273】(1)調製丙烯酸系聚合物溶液

於具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷卻器之四口燒瓶內，將丙烯酸丁酯90.7份、N-丙烯醯基咪啉6份、丙烯酸3份、丙烯酸2-羥丁酯0.3份及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙異丁腈0.1重量份、與乙酸乙酯100g一同饋入。然後，一邊緩慢地攪拌前述四口燒瓶內的內容物一邊導入氮氣進行氮取代。之後，將前述四口燒瓶內之液溫保持在55℃附近進行8小時聚合反應，而調製出丙烯酸系聚合物溶液。

【0274】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

相對於在前述(1)所得丙烯酸系聚合物溶液之固體成分100份，摻混異氰酸酯交聯劑(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製之商品名「Coronate L」、三羥甲丙烷的二異氰酸甲苯酯的加合物)0.15份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製之商品名「NYPER BMT」)0.2份、 γ -環氧

丙氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製商品名「KBM-403」)0.2份，而調製出丙烯酸系黏著劑組成物(丙烯酸系黏著劑溶液)。

【0275】(3)形成黏接著層

將在前述(2)所得丙烯酸系黏著劑組成物之溶液塗佈於經聚矽氧系剝離劑處理過之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(分離薄膜：三菱化學聚酯薄膜股份有限公司製，商品名「MRF38」)之單面上，並在150℃下乾燥3分鐘，而於分離薄膜表面形成厚度75μm之黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在23℃時之儲存彈性模數G' 為 1.0×10^5 。

【0276】[參考例8：形成黏接著層]

依下述(1)~(3)之程序而形成本參考例(參考例8)之黏接著層。

【0277】(1)調製丙烯酸系聚合物溶液

於具備攪拌葉片、溫度計、氮氣導入管、冷卻器之四口燒瓶內，將丙烯酸丁酯95份、丙烯酸5份及作為聚合起始劑之2,2'-偶氮雙異丁腈0.1份、與乙酸乙酯100g一同饋入。然後，一邊緩慢地攪拌前述四口燒瓶內的內容物一邊導入氮氣進行氮取代。之後，將前述四口燒瓶內之液溫保持在55℃附近進行8小時聚合反應，然後將燒瓶內之液溫升溫至70℃進行2小時反應，而調製出丙烯酸系聚合物之溶液。

【0278】(2)調製丙烯酸系黏著劑組成物

相對於在前述(1)所得丙烯酸系聚合物溶液之固體成

分 100 份，摻混異氰酸酯交聯劑(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.製之商品名「Coronate L」、三羥甲丙烷的二異氰酸甲苯酯的加合物)0.7份、過氧化苯甲醯(日本油脂公司製之商品名「NYPER BMT」)0.2份及 γ -環氧丙氧基丙基甲氧基矽烷(信越化學工業公司製商品名「KBM-403」)0.2份，而調製出丙烯酸系黏著劑組成物之溶液。

【0279】(3)形成黏接著層

將在前述(2)所得丙烯酸系黏著劑組成物之溶液塗佈於經聚矽氧系剝離劑處理過之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(分離薄膜：三菱化學聚酯薄膜股份有限公司製，商品名「MRF38」)之單面上，並在150℃下乾燥3分鐘，而於分離薄膜表面形成厚度75 μm 之黏著劑層(黏接著層)。該黏著劑層(黏接著層)在23℃時之儲存彈性模數 G' 為 7.7×10^4 。

【0280】[實施例1]

將參考例1中所製作出之高空隙率層形成塗敷液塗敷於丙烯酸基材上並乾燥，而形成膜厚約850nm之空隙層(空隙率59體積%)。接著，從空隙層面進行UV照射(300mJ)。其後，將參考例2中所製得之厚度12 μm 的黏著劑貼合於前述空隙層面上，並在60℃下進行20h熟化，而製造出本實施例之積層體。

【0281】再來，將依前述方式製造出之本實施例之積層體投入85℃85%RH之烘箱，進行500h之加熱加濕耐久性試驗。以SEM確認前述加熱加濕耐久性試驗後的空隙層

之空隙處的填埋程度，算出空隙率之殘存率。其結果列於表1。

【0282】[實施例2]

使用參考例3所得黏著劑取代參考例2之黏著劑，除此之外進行與實施例1相同操作而製出本實施例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0283】[實施例3]

使用參考例4所得黏著劑取代參考例2之黏著劑，除此之外進行與實施例1相同操作而製出本實施例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0284】[實施例4]

使用參考例5所得黏著劑取代參考例2之黏著劑，除此之外進行與實施例1相同操作而製出本實施例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0285】[實施例5]

將由參考例2之黏著劑所形成之黏接著層之厚度設為5 μ m，除此之外進行與實施例1相同操作而製造出本實施例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0286】[實施例6]

使用參考例7所得黏著劑取代參考例2之黏著劑，除此

之外進行與實施例1相同操作而製出本實施例之積層體。

並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0287】 [比較例1]

使用參考例6所得黏著劑取代參考例2之黏著劑，除此之外進行與實施例1相同操作而製出本比較例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0288】 [比較例2]

使用經以UV(紫外線照射)進行半硬化之環氧系接著劑取代參考例2之黏著劑，除此之外進行與實施例1相同操作而製造出本比較例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0289】 [比較例3]

使用參考例8所得黏著劑取代參考例2之黏著劑，除此之外進行與實施例1相同操作而製出本比較例之積層體。並與實施例1相同方式進行加熱加濕耐久性試驗後，算出空隙率的殘存率。其結果列於表1。

【0290】 又，分別對實施例1~6及比較例1~3之積層體依前述測定方法測定黏著力。並依前述測定方法分別測定黏接著層在23℃時的儲存彈性模數、黏接著層的凝膠分率、中間層的厚度、黏接著層的厚度、黏接著層的溶膠份的重量平均分子量。再由前述耐久性試驗後之積層體的

SEM影像將空隙處2值化，算出空隙殘存率。將該等結果一併列於表1。

【0291】 [表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
空隙層之空隙率 (體積%)	59%	59%	59%	59%	59%	59%	59%	59%	59%
空隙層之折射率	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
中間層之厚度	50nm	60nm	60nm	60nm	35nm	120nm	60nm	100nm	230nm
耐久性試驗後的空隙 層之空隙殘存率 (體積%)	>85%	>54%	>55%	>60%	>90%	>51%	<10%	<10%	<10%
耐久性試驗後的中間 層之厚度增加率	160%	280%	330%	300%	100%	440%	>500%	>500%	>500%
黏著力	1.5N/25mm	1.8N/25mm	2.1N/25mm	2.3N/25mm	0.8N/25mm	5.6N/25mm	>10N/25mm	>10N/25mm	>10N/25mm
黏接著層在 23℃時 的儲存彈性模數G'	1.3×10 ⁵	1.1×10 ⁵	1.1×10 ⁵	1.1×10 ⁵	1.3×10 ⁵	1.0×10 ⁵	8.2×10 ⁴	-	7.7×10 ⁴
黏接著層之厚度X (μm)	12μm	20μm	20μm	25μm	5μm	40μm	20μm	12μm	75μm
黏接著層之凝膠分率 Y (%)	90%	80%	82%	95%	90%	75%	50%	-	60%
$\frac{[(100-X)]}{100} \times Y$	1.2	4	3.6	1.25	0.5	10	6	-	30
黏接著層的溶膠份的 重量平均分子量Mw	28萬	37萬	32萬	7萬	28萬	46萬	72萬	-	62萬
黏接著層的溶膠份中 分子量1萬以下的低分 子量成分之含有率 (重量%)	10%	9%	17%	20%	10%	6%	8%	-	33%

【0292】如表1所示，實施例1~6之積層體兼顧了黏著力、與黏著劑(黏接著層)不易滲透到空隙之特性。相對地，比較例1~3之積層體，其黏著劑(黏接著層)則滲透到空隙層之空隙，從而耐久性試驗後之空隙層之空隙殘存率低。

【0293】產業上之可利用性

如同以上說明，藉由本發明，可提供一種兼顧了黏著力或接著力、與黏著劑或接著劑不易滲透到空隙之特性的空隙層與黏接著層之積層體、光學構件及光學裝置。本發明之用途無特別限定。例如，本發明之光學裝置並無特別限定，可舉影像顯示裝置、照明裝置等。前述影像顯示裝置可舉例如液晶顯示器、有機EL顯示器、Micro LED顯示器等。前述照明裝置可舉例如有機EL照明等。並且，本發明積層體的用途不限定於本發明的光學構件及光學裝置可任意選擇，可用於廣泛用途上。

【0294】本申請案係主張立基於2017年9月29日提申之日本申請案特願2017-190746及2018年9月26日提申之日本申請案特願2018-180954之優先權，並將全部揭示內容納入於此。

【符號說明】

【0295】10…基材

20…空隙層

20' …塗敷膜(乾燥後)

20' ' …溶膠粒子液

21…強度經提升之空隙層

22...中間層

30...黏接著層

101...送出輥

102...塗敷輥

110...烘箱區

111...熱風器(加熱機構)

120...化學處理區

121...燈(光照射機構)或熱風器(加熱機構)

130a...黏接著層塗敷區

130...中間體形成區

131a...黏接著層塗敷機構

131...熱風器(加熱機構)

105...捲取輥

106...輥件

201...送出輥

202...儲液區

203...刮刀(doctor knife)

204...微凹版

210...烘箱區

211...加熱機構

220...化學處理區

221...光照射機構或加熱機構

230a...黏接著層塗敷區

230...中間體形成區

231a...黏接著層塗敷機構

231...熱風器(加熱機構)

251...捲取輥

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種積層體，其特徵在於：

其包含空隙層與黏接著層；

前述黏接著層係直接積層於前述空隙層之單面或雙面；

前述空隙層之空隙率為35體積%以上；且

於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述空隙層之空隙殘存率為前述加熱加濕耐久性試驗前的50體積%以上；

前述黏接著層係由含有(甲基)丙烯酸系聚合物及交聯劑之黏著劑形成；

前述(甲基)丙烯酸系聚合物係重量平均分子量為150萬~280萬的(甲基)丙烯酸系聚合物，且其係將含雜環之丙烯酸單體3~10重量%、(甲基)丙烯酸0.5~5重量%、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯0.05~2重量%及(甲基)丙烯酸烷基酯83~96.45重量%作為單體成分聚合而得者；

前述黏接著層之凝膠分率為70重量%以上；

前述黏接著層之厚度為2~50μm；

對前述黏接著層一邊以1Hz之週期賦予應變，一邊以5℃/分鐘之升溫速度使其溫度從-70℃上升至150℃並測定前述黏接著層在23℃時之儲存彈性模數，所得之測定值為 1.0×10^5 以上；

並且，前述黏接著層滿足下述數學式(I)：

$$[(100-X)/100] \times Y \leq 10 \quad (I)$$

前述數學式(I)中，

X係前述黏接著層之凝膠分率(重量%)，

Y係前述黏接著層之厚度(μm)。

【第2項】 如請求項1之積層體，其中前述加熱加濕耐久性試驗後之前述空隙層之空隙殘存率(體積%)，對比於僅將前述空隙層供於前述加熱加濕耐久性試驗後之空隙殘存率(體積%)，前者為後者的大於50%且在99%以下。

【第3項】 如請求項1或2之積層體，其中前述空隙層與前述黏接著層隔著中間層而積層；

前述中間層係前述空隙層的一部分與前述黏接著層的一部分合一而形成之層；

前述中間層之厚度為200nm以下；

在前述加熱加濕耐久性試驗後，前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，增加率為500%以下。

【第4項】 如請求項1之積層體，其利用凝膠滲透層析法(Gel Permeation Chromatography)測定前述黏接著層的分子量時，

前述黏接著層的溶膠份的重量平均分子量為5萬~50萬，且

前述黏接著層的溶膠份中，分子量1萬以下的低分子量成分之含有率為20重量%以下。

【第5項】 如請求項1或4之積層體，其中前述空隙層與前述黏接著層係隔著中間層而積層；

前述中間層係前述空隙層的一部分與前述黏接著層的一部分合一而形成之層；且

前述中間層之厚度為200nm以下。

【第6項】 如請求項1或4之積層體，其中前述空隙層與前述黏接著層隔著中間層而積層，該積層體於保持在溫度85℃且相對溼度85%下500h之加熱加濕耐久性試驗後，前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，增加率為500%以下。

【第7項】 如請求項1或4之積層體，其中前述黏接著層中，前述(甲基)丙烯酸系聚合物係利用前述交聯劑交聯而形成交聯結構。

【第8項】 一種積層體，其特徵在於：

其包含空隙層與黏接著層；

前述黏接著層係直接積層於前述空隙層之單面或雙面；

前述空隙層之空隙率為35體積%以上；

前述黏接著層係由含有(甲基)丙烯酸系聚合物及交聯劑之黏著劑形成；

前述(甲基)丙烯酸系聚合物係重量平均分子量為150萬~280萬的(甲基)丙烯酸系聚合物，且其係將含雜環之丙烯酸單體3~10重量%、(甲基)丙烯酸0.5~5重量%、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯0.05~2重量%及(甲基)丙烯酸烷基酯83~96.45重量%作為單體成分聚合而得者；

前述黏接著層之凝膠分率為70重量%以上；

前述黏接著層之厚度為 $2\sim 50\mu\text{m}$ ；

對前述黏接著層一邊以 1Hz 之週期賦予應變，一邊以 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速度使其溫度從 -70°C 上升至 150°C 並測定前述黏接著層在 23°C 時之儲存彈性模數，所得之測定值為 1.0×10^5 以上；

並且，前述黏接著層滿足下述數學式(I)：

$$[(100-X)/100]\times Y\leq 10 \quad (\text{I})$$

前述數學式(I)中，

X係前述黏接著層之凝膠分率(重量%)，

Y係前述黏接著層之厚度(μm)。

【第9項】 如請求項8之積層體，其中前述空隙層與前述黏接著層係隔著中間層而積層；

前述中間層係前述空隙層的一部分與前述黏接著層的一部分合一而形成之層；且

前述中間層之厚度為 200nm 以下。

【第10項】 如請求項8或9之積層體，其中前述空隙層與前述黏接著層隔著中間層而積層，該積層體於保持在溫度 85°C 且相對溼度 85% 下 500h 之加熱加濕耐久性試驗後，前述中間層之厚度相對於前述加熱加濕耐久性試驗前的中間層之厚度，增加率為 500% 以下。

【第11項】 如請求項8或9之積層體，其中前述黏接著層中，前述(甲基)丙烯酸系聚合物係利用前述交聯劑交聯而形成交聯結構。

【第12項】 如請求項1或8之積層體，其中前述空隙層

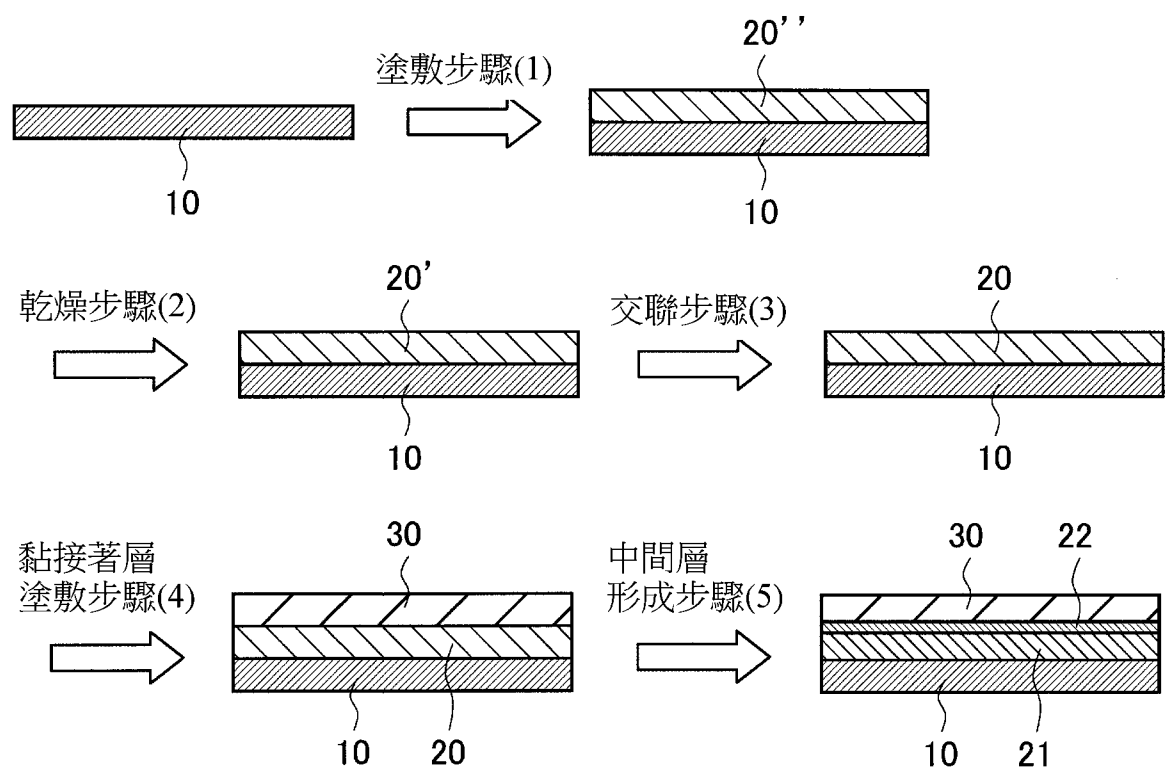
的折射率為1.25以下。

【第13項】如請求項1或8之積層體，其中前述黏接著層係由全光線透射率85%以上且霧度3%以下的光學用丙烯酸系黏著劑形成。

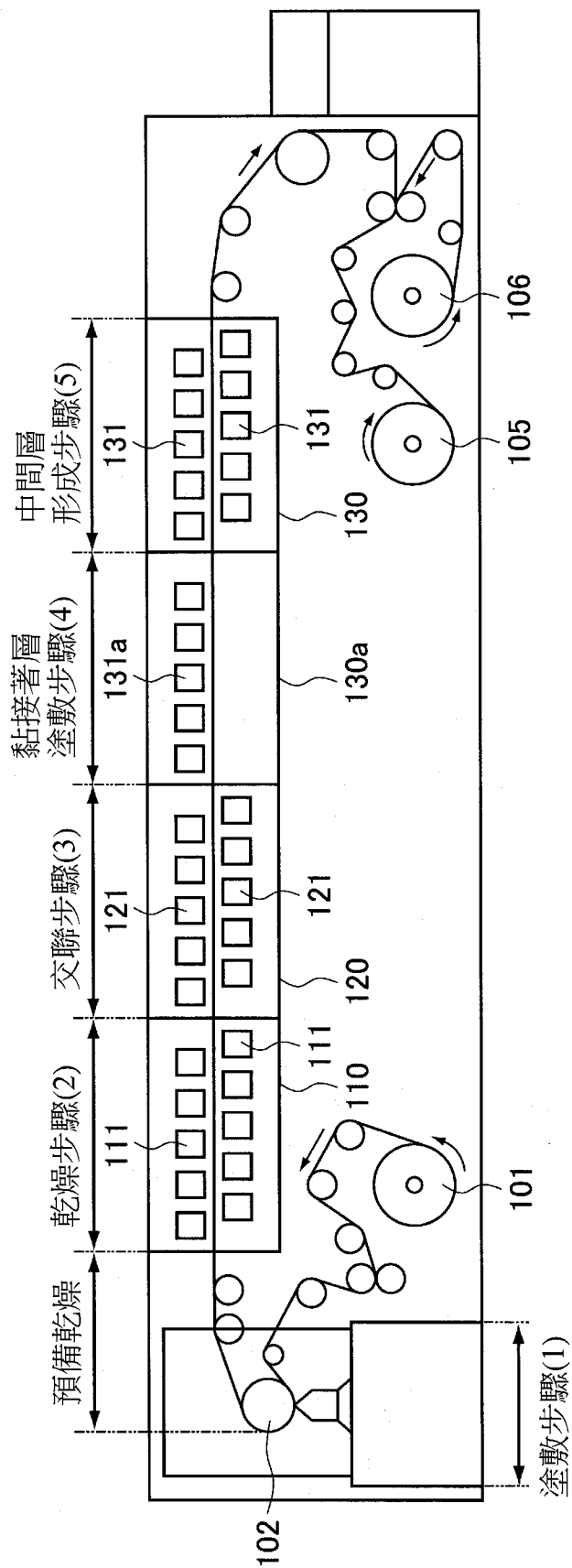
【第14項】一種光學構件，包含如請求項1至13中任一項之積層體。

【第15項】一種光學裝置，包含如請求項14之光學構件。

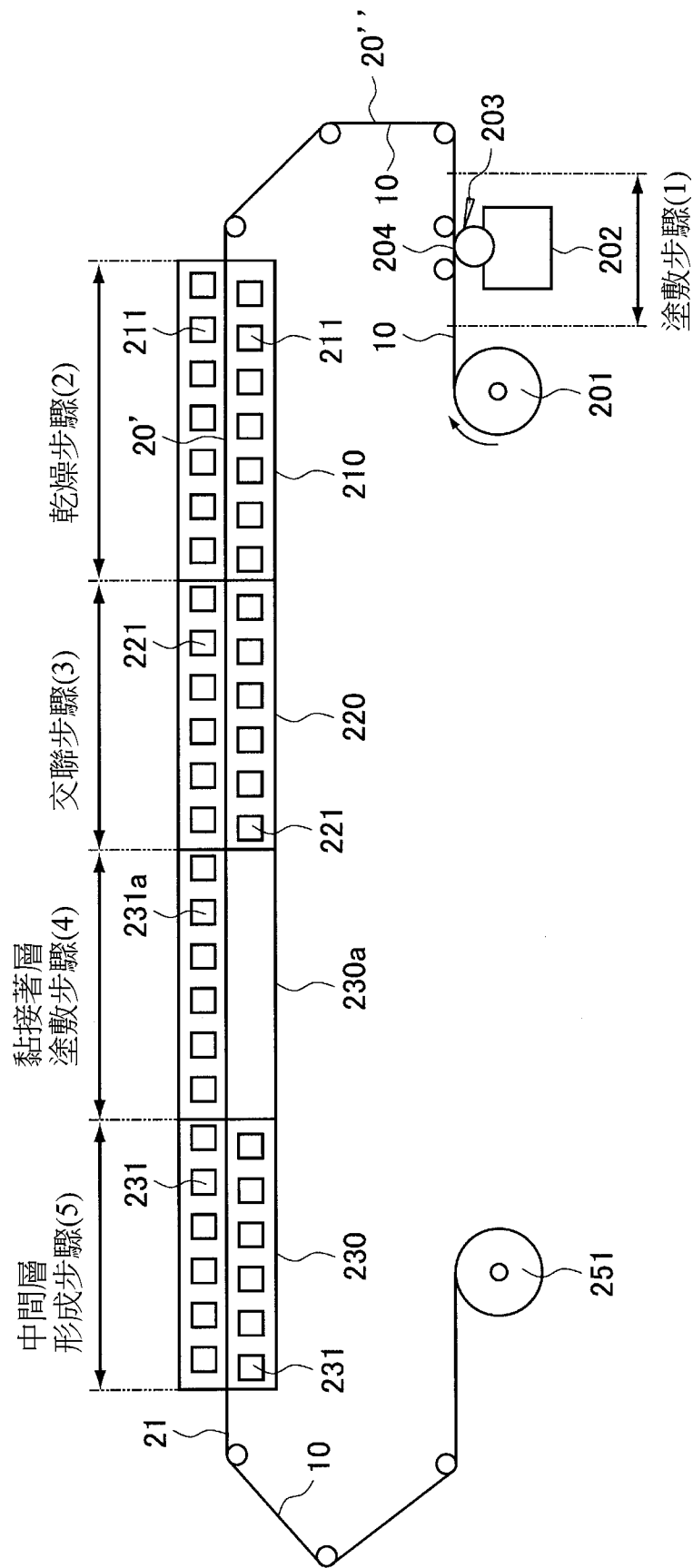
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】