

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年11月24日 (24.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/111149 A1

- (51) 国際特許分類7: C08L 83/04, C08G 77/48, C08J 5/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009221
- (22) 国際出願日: 2005年5月13日 (13.05.2005)
- (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2004-145046 2004年5月14日 (14.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・  
ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY  
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内  
一丁目1番3号 Tokyo (JP). ダウコーニングコー  
ポレーション (DOW CORNING CORPORATION)  
[US/US]; 48686 ミシガン州オーバーンウエストザ  
ルツブルグロード 2200 Michigan (US).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 真樹 (ITO,  
Maki) [JP/JP]; 〒1330056 東京都江戸川区南小岩  
4-11-6-901 Tokyo (JP). 須藤 通孝 (SUDO, Michitaka)  
[JP/JP]; 〒2560812 神奈川県小田原市国府津2-5-1-3  
Kanagawa (JP). 櫛引 信男 (KUSHIBIKI, Nobuo)  
[JP/JP]; 〒2510875 神奈川県藤沢市本藤沢2-6-22  
Kanagawa (JP). 江口 勝哉 (EGUCHI, Katsuya) [JP/JP];  
〒2500113 神奈川県南足柄市岩原28-6 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 久保田 芳譽 (KUBOTA, Yoshitaka); 〒2630022  
千葉県千葉市稲毛区弥生町2番地15号 アサ国際特許  
事務所 千葉オフィス Chiba (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,  
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,

[続葉有]

(54) Title: FREE FILMS MADE OF CURED ORGANOPOLYSILOXANE RESINS, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND LAMINATED FILMS

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム、その製造方法および積層フィルム

(57) Abstract: Free films made of cured organopolysiloxane resins obtained by crosslinking (A) an organopolysiloxane resin represented by the average siloxane unit formula:  $[R^1_a R^2_{3-a} SiO_{1/2}]_v [R^3 SiO_{3/2}]_w$  (1) or  $[R^1_a R^2_{3-a} SiO_{1/2}]_x [R^3 SiO_{3/2}]_y [SiO_{4/2}]_z$  (2) (wherein  $R^1$  is  $C_{1-4}$  alkyl or a  $C_{6-8}$  monovalent aromatic hydrocarbon group;  $R^2$  is  $C_{2-6}$  alkenyl;  $R^3$  is  $C_{1-4}$  alkyl or a  $C_{6-8}$  monovalent aromatic hydrocarbon group with at least 50 mole % of  $R^3$  being phenyl;  $a$  is 0, 1 or 2;  $v + w = 1$  and  $0.8 \leq w < 1.0$ ; and  $x + y + z = 1$ ,  $0 < x < 0.4$ ,  $0.5 < y < 1$ , and  $0 < z < 0.4$ ) with (B) an organosilicon compound which has two or more silicon-bonded hydrogen atoms and in which at least 5 mole % of all the silicon-bonded groups are aromatic hydrocarbon groups in the presence of (C) a hydrosilylation catalyst; a process for the production of the free films which comprises the step of applying a mixture of the components (A), (B) and (C) onto a substrate, the step of curing the coating, and the step of peeling the cured film from the substrate; and laminated films composed of the above films and inorganic layers formed thereon.

(57) 要約: (A) 平均シロキサン単位式:  $[R^1_a R^2_{3-a} SiO_{1/2}]_v [R^3 SiO_{3/2}]_w$  (1) または  $[R^1_a R^2_{3-a} SiO_{1/2}]_x [R^3 SiO_{3/2}]_y [SiO_{4/2}]_z$  (2) (式中、 $R^1$  はC数1~4のアルキル基またはC数6~8の1価芳香族炭化水素基、 $R^2$  はC数2~6のアルケニル基、 $R^3$  は炭素原子数1~4のアルキル基またはC数6~8の1価芳香族炭化水素基、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基、 $a$  は0、1または2で、 $v + w = 1$  で、 $0.8 \leq w < 1.0$ 、 $x + y + z = 1$  で  $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ ) で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と (B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、全ケイ素原子結合基の5モル%以上が芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物とを (C) ヒドロシリル化反応触媒存在下で架橋反応させてなるオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム。(A)、(B)、(C)の混合物を基材上に塗布し、硬化させ、硬化物を剥離する工程からなる前記独立フィルムの製造方法。該フィルム上に無機物層を備えた積層フィルム。

WO 2005/111149 A1



- YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
  - すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))
  - すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))
  - USの指定のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))
  - USの指定のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))
  - USの指定のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))
  - USの指定のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て (規則4.17(iii))
- 添付公開書類:
- 国際調査報告書
  - 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム、その製造方法および積層フィルム

## 5 技術分野

## 【0001】

本発明は、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムおよびその製造方法に関するものであり、詳しくは、光学的透明性を有し、耐熱性に優れ、かつガラス転移温度が高く、小さい熱膨張係数を有するオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム  
10 およびその製造方法に関する。本発明は、特に、透明電極フィルム、TFT電極フィルム等のオプトエレクトロニクス素子；波長フィルター、偏光子等の光学素子；絶縁性および耐熱性に優れたエレクトロニクス材料として有用なオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムおよびその製造方法に関する。本発明は、さらには前記独立フィルム上に無機物層を備えたことを特徴とする積層フィルムに関する。

15

## 背景技術

## 【0002】

近年のディスプレイ分野では、携帯電話のディスプレイにみられるように、軽量で透明性を有する高分子フィルムが多く使用されている。また、高分子フィルムは将来のペーパー型ディスプレイにおいては必須の構成部材の一つとされている。フィルムは高分子材料の最も適  
20 した技術分野のひとつであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の結晶性高分子のフィルム、及び、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の非晶性高分子のフィルム等が知られている。これらはいずれも熱可塑性高分子であり、分子量および分子量分布を調節することによって容易に種々のフィルムを製造することができる。  
25 今日、市販の透明高分子フィルムの多くは熱可塑性高分子からなり、例えば、加熱熔融された熱可塑性高分子をカレンダー処理して、あるいは、Tダイを介して押出成型により製造されている。また、結晶性高分子を2軸延伸することにより透明高分子フィルムが製造されて

いる。

### 【0003】

ところで、熱可塑性高分子から製造されたフィルムは、その製造方法に起因して当該フィルム中の高分子鎖の配向が生じ易いことが知られている。例えば、加熱溶融された熱可塑性高分子をカレンダー処理する場合はカレンダーロールの作用によって、また、Tダイを介して押出成型する場合は押出機からの押出力によって高分子鎖が配向する。さらに、粗フィルムに対して延伸処理を行う場合は、延伸方向に沿って高分子鎖が配向することは避けられない。このような配向現象は、透明フィルムの場合に特に問題となる。なぜならば、透明フィルム中の高分子鎖が配向した場合、該フィルムを光が透過する際に複屈折が生じるからである。

したがって、熱可塑性高分子からなる透明フィルムは光学材料としては実用上問題視されている。熱可塑性高分子の配向の原因は、加熱溶融された状態で印加される応力であるが、加熱溶融状態での成型加工では何らかの応力の印加は避けられない。したがって、フィルム中の配向を抑制するためには、応力を付加しない成型加工、例えば、注型成型を行うことが考えられる。しかし、熱可塑性高分子の注型フィルム成型は多くの問題がある。例えば、熱可塑性高分子の未反応モノマー、注型成型用溶液の溶媒、並びに、耐熱性等を付与するために添加される各種の添加剤がフィルムから揮散してフィルムの周囲を汚染するおそれがある。なお、未反応モノマーの揮散を防止するために、合成された熱可塑性ポリマーを精製後に、注型成型用溶液を得ることも可能であるが、その場合であっても、注型成型用溶液の溶媒の揮散は回避できないし、精製工程に要する時間及びコストの面で不利である。しかも、注型成型で熱可塑性高分子フィルムが得られたとしても、熱可塑性高分子からなるフィルムは一般に耐熱性に乏しく、高温下で機械的物性が低下するので熱を発生する電子製品中での使用に困難がある場合がある。なお、ポリスルホン等のように高耐熱性の熱可塑性非結晶ポリマーも知られているが、例えばポリスルホンは400nm近傍までの光の吸収帯が存在し、光透過率の点で光学材料としては難点がある。

### 25 【0004】

そこで、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂等の架橋高分子を用いてフィルムを形成することが考えられる。架橋性高分子の場合、液状のモノマー又は低分子量のプレポリマーを架橋させて

所定の形状に高分子化するので当該形状の付与のために応力の印加が不要である。したがって、高分子鎖の配向は生じない。しかも、熱硬化性樹脂のような架橋性高分子からなるフィルムの場合、残留モノマー等の低分子化合物が含まれていても、それらは3次元架橋した高分子ネットワーク中に捕捉され、フィルムからの拡散が抑制されるために、上記の熱可塑性樹脂の注型成型で見られるような問題は存在しない。

#### 【0005】

しかし、熱硬化性樹脂等の架橋性高分子からなるフィルムは所定の基板上に保持あるいは被覆された形態で提供されていることが多く、基板上に保持されていない状態で機能できる独立フィルムを得ることは困難であった。特に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物からは、熱安定剤、UV吸収剤、酸化防止剤等を添加しなくとも耐熱性、耐紫外線性、耐酸化性等に優れた透明フィルムを製造可能であるが、それらは基板上に保持されているものであって、実用的に十分な物性を備えた、オルガノポリシロキサン硬化物からなる独立フィルムすなわち、非支持フィルムは未だ市場にはみられない。そこで、本発明者らは、WO-03-104329において、高耐熱性であり、可視光領域に優れた透明性を有し、複屈折の少ないオルガノポリシロキサン硬化物からなる独立フィルム、さらにそのオルガノポリシロキサン硬化物からなる独立フィルム上に無機物層を備えた積層フィルムを開示した。

しかし、WO-03-104329には、下記に述べる無機化合物層を形成する際にかかる温度に耐えうる高い熱変形温度、すなわちガラス転移温度、小さい熱膨張係数を具備したオルガノポリシロキサン硬化物からなる独立フィルムは開示されていない。本発明者らは、例えばディスプレイの製造工程では、加熱による基材フィルムと蒸着層の熱膨張係数の不一致が問題となることに気付いた。

#### 発明の開示

#### 【0006】

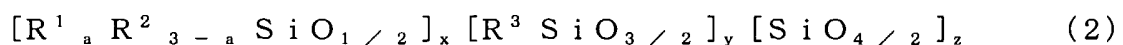
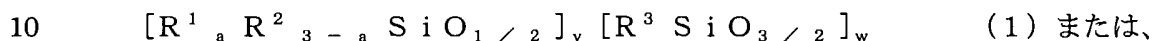
そこで本発明者らは、このような熱特性に対する、オルガノポリシロキサン中のフェニルシロキサン単位の影響、あるいは動的粘弾性測定から得られる架橋密度の影響について鋭意研究した結果、熱特性を制御できるシロキサン単位の種類とその比率およびケイ素原子結合有

機基とその含有量を解明するに至った。すなわち、本発明の目的は、より物理特性の優れた高分子フィルムが要求されている現況に答えるべく、ガラス転移温度および熱膨張係数が改善された、すなわちガラス転移温度が高く、小さい熱膨張係数を具備したオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムとその製造方法、このようなオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に無機物層を備えた積層フィルムを提供することにある。

## 【0007】

本発明は、

[1] (A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$ は0、1または2であり、 $v+w=1$ で $0.8 \leq w < 1.0$ であり、 $x+y+z=1$ で $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ )で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

20 (B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全1価の基の5モル%以上が1価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物を

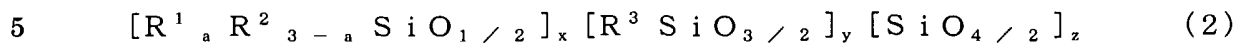
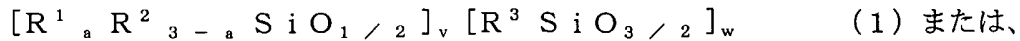
(C) ヒドロシリル化反応触媒存在下で架橋反応させてなるオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム。

[2] オルガノポリシロキサン樹脂硬化物が、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400 nmにおける光透過率が85%以上であり、500～700 nmの波長範囲での光透過率が88%以上であることを特徴とする[1]記載の独立フィルム。

[3] オルガノポリシロキサン樹脂硬化物のガラス転移温度が100℃以上であり、100℃

での熱膨張係数が200 ppm/K以下であることを特徴とする[2]記載の独立フィルム。

[4] (A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種  
10 以上の1価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$ は0、1または2であり、 $v+w=1$ で $0.8 \leq w < 1.0$ であり、 $x+y+z=1$ で $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ )で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全1価  
15 の基の5モル%以上が1価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物と

(C) ヒドロシリル化反応触媒とからなる架橋性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を  
基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化  
物フィルムを得る工程；次いで前記硬化物フィルムを前記基板から剥離する工程からなる  
ことを特徴とするオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの製造方法。  
20

[5] オルガノポリシロキサン樹脂硬化物が、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400  
nmにおける光透過率が85%以上であり、500～700nmの波長範囲での光透過  
率が88%以上であることを特徴とする[4]記載の独立フィルムの製造方法。

[6] オルガノポリシロキサン樹脂硬化物のガラス転移温度が100℃以上であり、100℃  
25 での熱膨張係数が200 ppm以下であることを特徴とする[5]記載の独立フィルムの  
製造方法。

[7] [1]記載の独立フィルム上に無機物層を備えたことを特徴とする積層フィルム。

[8] 無機物層が金属もしくは金属酸化物の蒸着層である[7]記載の積層フィルム。

[9] 無機物層がガスバリアー層である[7]記載の積層フィルム。

[10] 無機物層が、ガスバリアー層と金属もしくは金属酸化物の蒸着層との積層である[7]記載の積層フィルム。；に関する。

## 5 【0008】

本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、物理的特性と機械的特性に優れているために独立性である。すなわち、基板上に保持されたり、他の基材に支持されていなくてもひび割れせずにフィルムの形態をとることができ、繰り返し曲げてもひび割れたり、折れたりしないので、独立したフィルム、すなわち、非支持フィルムとして使用  
10 することができる。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは架橋されているので、高温でも流動しないという点において耐熱性が高いが、さらにガラス転移温度が高い、すなわち熱変形温度が高く、そのため高温における熱膨張係数が小さい。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、可視光領域、さらには近紫外領域から近赤外領域に至るまで良好な光透過性を有しており、複屈折が少ない。しか  
15 も、光透過率には偏光依存性がみられないという優れた特徴を有し、偏光した光やコヒーレント光にも対応可能な良好な光学特性を有する。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、該フィルム上に無機化合物層、例えば金属もしくは金属酸化物の薄膜を形成する場合に、酸素を含む雰囲気中でスパッタリング等の高エネルギー処理により酸素が励起されて活性化されるような製膜条件下でも安定であり、耐熱性が高いので、該  
20 独立フィルム上に無機化合物層を真空成膜法により形成することも可能である。

本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの製造方法によれば、上述したような優れた特性を有するオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを効率よく容易に製造することができる。

本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に無機物層を備えた積  
25 層フィルムは、無機物層として透明電極材料を使用した場合には、例えば、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイ等の薄型ディスプレイの電圧印加電極としての透明電極フィルムとして使用することができる。また、そのような積層フィルムは、各種フ

5 イルター、反射板等のフィルム型光学素子として使用することも可能であり、無機物層の抵抗値を調節することによって帯電防止、電磁遮蔽用のスクリーン等の用途にも用いることが可能である。また、この無機物層は屈折率を調整することにより反射防止膜としての機能を持たせることができる。なお、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フ

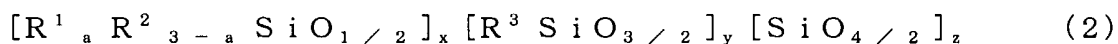
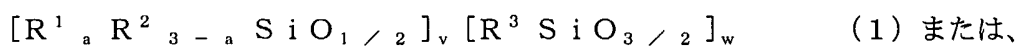
5 イルムは耐化学処理安定性が高いので、各種のエッチングを施すことによって、無機物層の一部を除去して、例えば電極パターンを形成することも可能である。

発明を実施するための最良の形態

【0001】

10 本発明の独立フィルムは、

(A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水

15 素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$  は0、1または2であり、 $v + w = 1$  であり、 $0.8 \leq w < 1.0$  であり、 $x + y + z = 1$  であり、 $0 < x < 0.4$ 、

20  $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$  である) で示されるオルガノポリシロキサン樹脂中のアルケニル基と、(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、全ケイ素原子結合基の5モル%以上が1価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物中のケイ素原子結合水素原子とが、(C) ヒドロシリル化反応触媒の作用によりヒドロシリル化反応して架橋することにより生成したオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる。

25 【0002】

平均シロキサン単位式 (1) または(2)において、 $R^1$  である炭素原子数1～4のアルキル基として、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル

基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が例示され、別のR<sup>1</sup>である炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基として、フェニル基、トリル基、キシリル基が例示されるが、耐熱性、反応性、製造容易性の観点からフェニル基が好ましい。R<sup>2</sup>である炭素原子数2～6のアルケニル基として、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル、2-ブテニル基、1-ヘキセニル基が例示されるが、ヒドロシリル化反応性、製造容易性の観点からビニル基が好ましい。R<sup>3</sup>である炭素原子数1～4のアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が例示されるが、好ましくはメチル基である。別のR<sup>3</sup>である炭素原子数6～8の芳香族炭化水素基として、フェニル基、トリル基、キシリル基が例示されるが、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物の熱特性、製造容易性の観点から好ましくはフェニル基である。オルガノポリシロキサン樹脂硬化物の熱特性の観点から分子中の全R<sup>3</sup>の少なくとも50モル%はフェニル基である。

#### 【0003】

平均シロキサン単位式(1)または(2)において、aは0、1または2であるが、好ましくは2である。 $[R^1_a R^2_{3-a} SiO_{1/2}]$ 単位中に2個または3個のアルケニル基が存在していても差し支えないが、架橋反応に有効に使われない場合がある。 $v+w=1$ であり、 $0.8 \leq w < 1.0$ であり、これらの範囲を外れると、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物は目的とする特性が発現しにくくなる。好ましくは $0.82 \leq w < 1.0$ である。 $x+y+z=1$ であり、 $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ であり、これらの範囲を外れると、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物は目的とする特性が発現しにくくなる。好ましくは $0 < x < 0.3$ 、 $0.65 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.2$ である。

平均シロキサン単位式(1)で示されるオルガノポリシロキサン樹脂として $[ViMe_2SiO_{1/2}]_v [PhSiO_{3/2}]_w$ が例示される。平均シロキサン単位式(2)で示されるオルガノポリシロキサン樹脂として $[ViMe_2SiO_{1/2}]_x [PhSiO_{3/2}]_y [SiO_{4/2}]_z$  (ここで、Meはメチル基であり、Phはフェニル基であり、Viはビニル基であり、以下において同様である。)が例示される。これらのオルガノポリシロキサン樹脂は2種以上を併用してもよい。

## 【0004】

平均シロキサン単位式 (1) または (2) 中の  $[R^1_a R^{2}_{3-a} SiO_{1/2}]$  単位として、  
 $Me_2ViSiO_{1/2}$  単位、 $MeVi_2SiO_{1/2}$  単位が例示され、 $[R^3SiO_{3/2}]$   
 単位として  $PhSiO_{3/2}$  単位、 $MeSiO_{3/2}$  単位が例示される。

## 5 【0005】

(B) 1分子中に2個以上のケイ素結合水素原子を有し全ケイ素原子結合基の5モル%以上が芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物は、シリル化炭化水素、オルガノシラン、オルガノシロキサンオリゴマー、オルガノポリシロキサン等のいずれであってもよい。その分子構造について特に限定されないが、高い透明性を有する硬化物を生成するためには、成分(A)  
 10 と相溶であること、すなわち分子構造上類似することが好ましい。そのためには、全ケイ素原子結合基の5モル%以上が芳香族炭化水素基である必要があり、好ましくは10モル%以上が芳香族炭化水素基である。5モル%未満であると、硬化物の透明性が低下したり、目的の物性、熱特性が得られない。1価芳香族炭化水素基としてフェニル基、トリル基、キシリル基が例示されるが、フェニル基が好ましい。芳香族炭化水素基は2価芳香族炭化水素基、  
 15 例えばフェニレン基であってもよい。1価芳香族炭化水素基以外の有機基としては、前記したアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。成分(B)の具体例としては、ジフェニルシラン、1,3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン等のケイ素原子結合水素原子を2個有するオルガノシランやシリル化炭化水素；式  
 20  $(HMePhSi)_2O$ 、 $(HMe_2SiO)_2SiPh_2$ 、 $(HMePhSiO)_2SiPh_2$ 、 $(HMe_2SiO)_2SiMePh$ 、  
 $(HMe_2SiO)(SiPh_2)_2(OSiMe_2H)$ 、 $(HMe_2SiO)_3SiPh$  または  $(HMePhSiO)_3SiPh$  で示されるオルガノシロキサンオリゴマー； $(PhSiO_{3/2})$  および  $(Me_2HSiO_{1/2})$  の各単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、 $(PhSiO_{3/2})$ 、 $(Me_2SiO_{2/2})$  および  $(Me_2HSiO_{1/2})$  の各単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、 $(PhSiO_{3/2})$ 、 $(MeSiO_{3/2})$  および  $(MeHSiO_{1/2})$  の各単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、 $(PhSiO_{3/2})$  および  $(MeHSiO_{2/2})$  の各単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、  
 25  $(Me_2HSiO_{1/2})$ 、 $(MePh_2SiO_{1/2})$  および  $(SiO_{4/2})$  の各単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂； $(MePhSiO_{2/2})$  および  $(Me_2HSiO_{1/2})$  の各単位からなる直鎖状オルガノポリシロキサン、  
 $(Me_2SiO_{2/2})$ 、 $(MePhSiO_{2/2})$  および  $(Me_2HSiO_{1/2})$  の各単位からなる直鎖状オルガノポリシロキ

サン、 $(\text{MePhSiO}_{2/2})$ 、 $(\text{MeHSiO}_{2/2})$ および $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})$ の各単位からなる直鎖状オルガノポリシロキサン、 $(\text{MePhSiO}_{2/2})$ 、 $(\text{MeHSiO}_{2/2})$ および $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})$ の各単位からなる直鎖状オルガノポリシロキサン、 $(\text{PhHSiO}_{2/2})$ および $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})$ の各単位からなる直鎖状オルガノポリシロキサン、 $(\text{MeHSiO}_{2/2})$ および $(\text{MePh}_2\text{SiO}_{1/2})$ の各単位からなる直鎖状オルガノポリシロキサン、  
5  $(\text{PhHSiO}_{2/2})$ 単位のみからなる環状オルガノポリシロキサンが挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は2種以上を併用してもよい。これらの有機ケイ素化合物の製法は、公知あるいは周知であり、例えば、ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノクロシランのみの加水分解縮合反応、あるいは、ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノクロシランとケイ素原子結合水素原子を有しないオルガノクロシランの共加水分解縮合反応により製造すること  
10 ができる。

#### 【0006】

成分(A)と成分(B)の架橋反応後に残存する不飽和脂肪族炭化水素基の数を可能な限り低減して、得られる硬化物フィルムの光透過率、耐紫外線特性、耐酸素特性等を向上させるために、成分(A)中の不飽和脂肪族炭化水素基に対して成分(B)中のケイ素原子結合水素原子のモル比が若干過剰となるように、成分(A)と成分(B)を配合することが好ましい。  
15 具体的には成分(B)中のケイ素原子結合水素原子と成分(A)中のアルケニル基とのモル比は、1.0~1.3であることが好ましい。

#### 【0007】

成分(C)であるヒドロシリル化反応触媒は周期律表第8属の金属、その化合物、中でも白金および白金化合物が好ましい。これには微粒子状白金、塩化白金酸、白金ジオレフィン錯体、白金ジケトン錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金フォスフィン錯体が例示される。その配合量は、成分(A)と成分(B)の合計重量に対し、金属重量で好ましくは0.05ppm~300ppmの範囲であり、より好ましくは0.1ppm~50ppmの範囲である。この範囲未満では、架橋反応が十分進行しないことがあり、この範囲  
25 を越えるとむだであり、残存金属により光学特性が低下することがあるからである。

#### 【0008】

上記成分(A)、成分(B)、成分(C)に加え、常温でのヒドロシリル化反応、架橋反応を

抑制してポットライフを長くするためにヒドロシリル化反応遅延剤を配合することが好ましい。具体例として、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)マレエート、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ジフェニルホスフィン、ジフェニルホスファイト、トリオクチルホスフィン、ジエチルフェニルホスホナイト、メチルジフェニルホスフィナイトが挙げられる。ヒドロシリル化反応遅延剤の配合量は、上記ヒドロシリル化反応触媒に対して重量比で1~10000となる量が好ましい。

#### 【0009】

10 上記の必須成分以外にオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムに所望の特性を付与するために、硬化性オルガノポリシロキサン組成物に一般に配合されている各種の添加剤を含んでもよい。例えば、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムに高い光学的透明性が要求されないときには、一般的なフィラーである補強性シリカフィラー（例えば、フェームドシリカ、コロイダルシリカ）、アルミナ等の無機微粒子を添加して、

15 オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの強度を向上させることができる。無機粒子の配合量は、目的、用途に応じて異なり、簡単な配合試験により決めることができる。なお、無機粒子を配合する場合であっても、当該粒子の粒径を調節することによってフィルムの透明性を保持することができる。粒子添加による不透明化は添加粒子による光散乱に起因するため、粒子を構成する材料の屈折率によっても異なるが、概ね入射光波長の1/

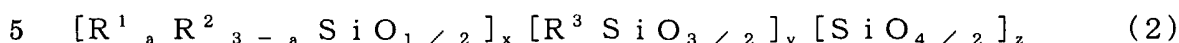
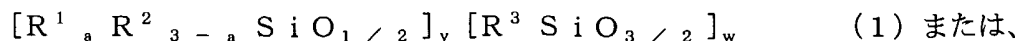
20 5~1/6以下の直径（可視光領域では80から60nmに相当する）の粒子であれば散乱を抑制してフィルムの透明性を維持することができる。光散乱の原因として粒子の二次凝集も大きな要因であり、二次凝集を抑制するために粒子に表面処理を施したものを配合してもよい。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム製造用の架橋性オルガノポリシロキサン樹脂組成物には、フタロシアニン系色素、従来の蛍光体等の染料・顔

25 料等も添加することができる。特に、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは可視光領域に特定の吸収帯を有しないので、可視光を吸収して光励起によって所定の機能を発現する添加剤を添加して機能化することが可能である。

## 【0010】

本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物フィルムの製造方法は、

(A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$  は0、1または2であり、 $v+w=1$ で $0.8 \leq w < 1.0$ であり、 $x+y+z=1$ で $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ )で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全1価の基の5モル%以上が1価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物と

15 (C) ヒドロシリル化反応触媒とからなる架橋性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化物フィルムを得る工程；次いで前記硬化物フィルムを前記基板から剥離する工程からなる。

## 【0011】

成分(A)、成分(B)、成分(C)については上述したとおりである。これら3成分を配合すると常温でもヒドロシリル化反応が進行してゲル化し、さらには架橋して硬化することがあるので、適宜上述したヒドロシリル化反応遅延剤を加えることが好ましい。成分(A)や成分(B)が常温で液状でない場合や、液状であっても高粘度である場合は、適切な有機溶媒に溶解させておくことが好ましい。そのような有機溶媒としては、架橋時の温度が約200℃に達することもありうることから、沸点が200℃以下であり、成分(A)や成分(B)を溶解し、ヒドロシリル化反応を阻害しないものであれば特に限定されない。好適な有機溶媒として、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；ヘプタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホ

20

25

ルム、塩化メチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；THF等のエーテル；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンが例示される。有機溶媒の使用量は、成分(A)、成分(B)、成分(C)の合計量100質量部当たり、例えば1質量部～300質量部の範囲であるが、この範囲に限定されるものではない。

5 【0012】

まず、成分(A)、成分(B)、成分(C)の混合物；成分(A)、成分(B)、成分(C)、ヒドロシリル化反応遅延剤の混合物、あるいはこれら混合物の有機溶媒溶液を、基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する。この場合、塗布性の面から、当該混合物の粘度は $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましい。

10 【0013】

ここで使用する基板としては、表面が平滑であり、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物フィルムの剥離性がよければ特に限定されるものではないが、成分(A)、成分(B)、成分(C)、ヒドロシリル化反応遅延剤、有機溶媒に対して安定であり、かつ、未硬化フィルムの架橋反応時の温度環境下に耐性を有するものが好ましい。好ましい基板材料として、ガラス、石英、セラミック、グラファイト等の無機材料；スチール、ステンレススチール、アルマイト、ジュラルミン等の金属材料；有機溶媒に不溶であり、有機溶媒の沸点でも安定な高分子材料、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレートが例示される。

15 【0014】

未硬化フィルムの架橋(硬化)は、室温放置、あるいは室温より高い温度で加熱することにより行うが、未硬化フィルムが有機溶媒を含有しているときは、まず風乾するか、室温より少し高い温度に保つことにより、有機溶媒を揮発させておくことが好ましい。架橋(硬化)のための加熱温度は、例えば、 $40^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下の温度が好ましい。加熱態様は必要に応じて適宜調整することが可能である。例えば、短時間の複数の加熱を繰り返してもよいし、長時間の連続的な単一の加熱を行ってもよい。

25 【0015】

基板上で架橋により生成したオルガノポリシロキサン樹脂硬化物層は、基板から剥離することによりオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムとすることができる。剥

離手段は、当該技術分野で周知の剥離手段でよく、例えば、ドクターブレード、真空吸引等の機械的な剥離手段がある。オルガノポリシロキサン樹脂硬化物フィルムからなる独立の厚みは、用途に応じて適宜変更すればよく、高分子フィルムとして典型的な5～300 $\mu$ mの厚みのみならず、それ以上の厚みのシートも形成可能である。

5 【0016】

このようにして製造された本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、通常の熱硬化性樹脂の注型成型によって製造されたフィルムとは異なり独立したフィルムとして存在する。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400nmにおいて85%以上の光透過率であり、  
10 また、500～700nmの波長範囲で88%以上の光透過率を具備する。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、熔融状態で応力を印加して製造されるものではないので、高分子鎖の配向の問題が存在しない。したがって、複屈折は無視できる程度に小さい。

【0017】

15 本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、成分(A)中の不飽和脂肪族炭化水素基と成分(B)中のケイ素原子結合水素原子間のヒドロシリル化反応による架橋反応により得られるものである。このようなヒドロシリル化架橋反応では、架橋に伴い低分子量の副生物が発生しないので、通常の熱硬化性樹脂にみられる縮合型の架橋反応に比らべ、架橋に伴うフィルムの体積収縮は小さく抑えられる。このため、ヒドロシリル化架  
20 橋反応により得られるオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムでは、フィルム中の内部応力も小さい。したがって、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムでは、内部応力に起因する歪の発生が抑止される。このことは、フィルムの光学的均一性の向上および強度の向上にも好ましく寄与する。また、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、300 $^{\circ}$ Cまで加熱してもフィルム形状を  
25 維持し、且つ、重量変化もみられない。また、加熱後の機械的特性にも優れており、機械的特性は加熱前後でほとんど変化しない。したがって、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、ポリカーボネート等の汎用エンジニアリングプラスチック

並みの高耐熱性を有しており、耐熱性が求められる技術分野に好適に使用することができる。

【0018】

本発明の積層フィルムは、上記のように製造されたオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に、無機物層を備えたものである。本発明の積層フィルムの基板である

5 オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、通常は単層であるが、必要に応じて、複数のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの積層体、或いは、他の透明なフィルム又はシート上にオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムが積層された積層体であってもよい。

【0019】

10 本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、耐熱性を有し、吸水性に乏しく、架橋体であるために、真空成膜（蒸着）時に低分子量成分が蒸発して成膜に障害をきたすということがない。そのため種々の真空成膜（蒸着）方法を施してその表面に無機物層を形成することが可能である。すなわち、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの温度が300℃以下の条件下で真空成膜（蒸着）することによって、40

15 0nm～800nmの波長領域において特定の吸収帯を有さないオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に無機物蒸着層を備える積層フィルムを製造することができる。この温度条件はオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの変形や熱分解を抑制するために必要であり、より好適には真空成膜（蒸着）時のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの温度は250℃以下である。

20 【0020】

無機物層の材料は、蒸着し得る限り特に限定されることなく、蒸着される金属、金属酸化物等の通常の材料を用いることができる。そのような通常の材料の例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、ITO (Indium-Tin-Oxide;  $\text{In}_2\text{O}_3-x\text{Sn}$ )、 $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、アルミナ、窒化ケイ素、酸化窒化ケイ素、タングステン、金、銀、銅、アルミニウム、ダイヤモンド等を挙げることができる。無機物層の層厚はその材質にもよるが、例え

25 ば、50～5000オングストロームの範囲内で適宜設定することができる。なお、可視光領域に吸収帯を有する銀等の金属であっても50～100オングストローム程度の極めて薄

い層とすれば、十分に、透明な無機物の導電層を形成し、得られた積層フィルムが透明電極材料として機能することが可能である。透明電極材料としては、特に、400nm未満の短波長領域にバンドギャップ吸収を有する金属酸化物型半導体物質から選択される、可視光領域で透明性の高い材料を使用することができる。そのような材料としては、例えば、SiO<sub>2</sub>、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、ITO等の金属酸化物半導体が挙げられる。

#### 【0021】

上記積層フィルムの製造に使用される真空成膜方法としては、熱CVD、プラズマCVD、触媒CVD、MOCVD等のガスを成膜源とする方法、ターゲットを成膜源とする蒸着、イオンプレーティング、DC或いはRFスパッタ等の方法を採用することができる。

#### 10 【0022】

ところで、従来の有機系高分子フィルム基板へ無機物層を成膜する場合、特に成膜チャンバ内に含まれた酸素がプラズマで活性化されて高エネルギー酸素となるような成膜方法は望ましくない。これは一般に、有機化合物はそのような酸素により酸化分解を受け易いからである。成膜チャンバ内に酸素を導入して無機物層を成膜する必要がある例として、金属酸化物型半導体は無機物層とする場合が挙げられる。金属酸化物型半導体としては、典型的にはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xSn)、SnO<sub>2</sub>、ZnOのn型半導体やNiO、FeO、Cu<sub>2</sub>Oなどのp型半導体が挙げられる。一般に、これらの無機化合物層の形成時には成膜チャンバ内を真空にした後、成膜時に10<sup>-4</sup>Torr程度のアルゴンと10<sup>-5</sup>Torr程度の酸素ガスを導入して、ITO等の金属酸化物型半導体中の酸素欠損を補償し、キャリア濃度減少による抵抗の増大を防止することが行われている。また、このようにして成膜された無機化合物層については、抵抗値を調整するためにドーピングが行われている。例えば、導電性物質としてZnOを選んだ場合はInやAl等がドーピングされ、同じくSnO<sub>2</sub>の場合はSbやFなどのドーピングが行われている。これらの方法により、一般には抵抗値を1x10<sup>-5</sup>~1x10<sup>-2</sup>オーム/cm程度に調節することができる。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは酸素等への耐性が高いために、このような成膜及びドーピング方法を適用して、その表面に無機物層を形成することが可能である。

#### 【0023】

ところで、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物は表面張力が小さいため接着力が乏しいとされているので、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムと無機物層との間の接着性を特に補う必要がある場合は、イオンプレーティング法を使用するのが好適である。この方法では、気相中の分子がイオンによって加速され、該フィルムに大きな運動エネルギーで衝突し、該フィルムと成膜された無機物層との密着性が向上する。なお、通常のRFスパッタで無機物層を成膜した積層フィルムと比べても、沸騰水に浸漬したときや300℃での加熱後の性状に関して、顕著な差異は認められない。

#### 【0024】

また、無機化合物を基板上に成膜する場合、形成された層の結晶化を促進するためにアニーリングが行われるが、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、300℃で加熱しても何の物性変化も観測されないので、300℃近傍でのアニーリングを施すことが可能である。そして、金属を基板上にスパッタ成膜して無機物層を形成する場合は、金、銀、銅等の貴金属を始めとして多くの金属を300℃未満の温度で該フィルム上に成膜することが可能である。

#### 15 【0025】

チャンバ内に導入したガスを分解してオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に無機物層を形成するCVDは、プラズマCVDのように低温（200～250℃）で行う限り何らの問題を生じることは無い。例えば、 $a-Si\{H\}$ の成膜では、チャンバ内圧を、アルゴン或いは水素0.1～1Torr； $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 等のシランガスを0.01～0.1Torr；RF電力を数10～数100mW/cm<sup>2</sup>程度とするため、該フィルムの温度が200～250℃程度になるが、十分に成膜することができる。このように、成膜するときの環境条件の一つである温度にもポリシロキサンは耐えることができ、さらに、ポリシロキサンは当該環境に存在する物質により影響を受けないため、上記積層フィルムは、真空成膜法を用いて何らの差し障りなく製造することができる。

#### 25 【0026】

本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは真空成膜法実施の際に酸素の影響を受けないので、酸素を含む化合物、例えばテトラエトキシシランを用いてCV

Dでシリカ膜をフィルム上に成膜することができる。これにより、気体透過性を低減し、耐摩耗性劣化・擦過を防止することができる。

### 実施例

#### 5 【0027】

以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。合成例中、ポリシロキサン樹脂の分子量は、GPC〔東ソー株式会社製HLC-8020〕にて、カラムは、東ソー株式会社製TSKgelGMH<sub>x</sub>L-L（商標）を2本使用し、溶媒としてクロロホルムを用い、標準ポリスチレン換算で測定  
10 した。ポリシロキサン樹脂の平均シロキサン単位式は、<sup>29</sup>Si NMRスペクトル〔ブルカー製ACP-300を使用〕を測定して求めた。

#### 【0028】

##### [合成例1]

室温下で、還流冷却管、滴下ロート、温度計、及び攪拌器を備えた四つ口フラスコに、水4  
15 50mlを入れて攪拌しつつ、これにトルエン210ml、フェニルトリクロロシラン109g、ビニルジメチルクロロシラン11.0gを滴下ロートから30分かけてゆっくり滴下した。室温にてさらに30分間攪拌後、トルエン層を中性になるまで水で洗浄した。トルエン層を別の一つ口フラスコに移し、固形分濃度が50重量%になるまでトルエンを蒸留により除去した。その後、水酸化カリウム82mgを加え、共沸により水を除きながら16時間  
20 還流した。反応終了後、水酸化カリウムを少量のビニルジメチルクロロシランで中和後、トルエン層の中性を確認するため水洗し、次いでトルエン層を乾燥剤を用いて乾燥した。乾燥剤を除去した後、トルエンを減圧下にて除去してメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂69.5gを白色の固体として得た。このメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の分子量を測定したところ、重量平均分子量は1700であり、数平均分子量は1400であった。

25 <sup>29</sup>Si NMRスペクトルから求めたその平均シロキサン単位式は、 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_1/2]_{0.14}[\text{PhSiO}_3/2]_{0.86}$ であった。

#### 【0029】

## [合成例2]

室温下で、還流冷却管、滴下ロート、温度計、及び攪拌器を備えた四つ口フラスコに、水410mlを入れて攪拌しつつ、これにトルエン410ml、フェニルトリクロロシラン202g、ビニルジメチルクロロシラン22.9g、テトラエトキシシラン13.3gを滴下ロートから35分かけてゆっくり滴下した。室温にてさらに30分間攪拌後、トルエン層を中性になるまで水で洗浄した。トルエン層を別の一つ口フラスコに移し、固形分濃度が50重量%になるまでトルエンを蒸留により除去した。その後、水酸化カリウム170mgを加え、共沸により水を除きながら16時間還流した。反応終了後、水酸化カリウムを少量のビニルジメチルクロロシランで中和後、トルエン層の中性を確認するため水洗し、次いでトルエン層を乾燥剤を用いて乾燥した。乾燥剤を除去した後、トルエンを減圧下にて除去し、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂141gを白色の固体として得た。このメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の分子量を測定したところ、重量平均分子量は1900であり、数平均分子量は1400であった。<sup>29</sup>Si NMRスペクトルから求めたその平均シロキサン単位式は、 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.15}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.80}[\text{SiO}_{4/2}]_{0.05}$ であった。

## 【0030】

## [合成例3]

室温下で、還流冷却管、滴下ロート、温度計、及び攪拌器を備えた四つ口フラスコに、水320mlを入れて攪拌しつつ、これにトルエン340ml、フェニルトリクロロシラン157g、ビニルジメチルクロロシラン20.0g、テトラエトキシシラン20.6gを滴下ロートから45分かけてゆっくり滴下した。室温にてさらに30分間攪拌後、トルエン層を中性になるまで水で洗浄した。トルエン層を別の一つ口フラスコに移し、固形分濃度が50重量%になるまでトルエンを蒸留により除去した。その後、水酸化カリウム130mgを加え、共沸により水を除きながら16時間還流した。反応終了後、水酸化カリウムを少量のビニルジメチルクロロシランで中和後、トルエン層の中性を確認するため水洗し、次いでトルエン層を乾燥剤を用いて乾燥した。乾燥剤を除去した後、トルエンを減圧下にて除去し、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂108gを白色の固体として得た。このメチルフェニルビニ

ルポリシロキサン樹脂の分子量を測定したところ、重量平均分子量は2300であり、数平均分子量は1800であった。 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルから求めたその平均シロキサン単位式は、 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.15}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.76}[\text{SiO}_{4/2}]_{0.09}$ であった。

## 5 【0031】

## [合成例4]

室温下で、還流冷却管、滴下ロート、温度計、及び攪拌器を備えた四つ口フラスコに、水64ml、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン18.8g、トリフロロメタンスルホン酸0.066gを入れて攪拌し、これにフェニルトリメトキシシラン  
10 200g、テトラエトキシシラン28.1gを滴下ロートから滴下し、69℃にて90分間反応させた。アルコールを蒸留除去後、トルエン69gを加え、水を共沸蒸留除去した。その後、20重量%の水酸化カリウム水溶液1.93gを加え、共沸により水を除きながら16時間還流した。反応終了後、水酸化カリウムを少量のビニルジメチルクロロシランで中和後、トルエン層の中性を確認するため水洗し、次いでトルエン層を乾燥剤を用いて乾燥した。  
15 乾燥剤を除去した後、溶媒を減圧下にて除去し、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂139gを白色の固体として得た。このメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の分子量を測定したところ、重量平均分子量は3200であり、数平均分子量は1800であった。 $^{29}\text{Si}$  NMRスペクトルから求めたその平均シロキサン単位式は、 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.11}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.79}[\text{SiO}_{4/2}]_{0.10}$ であった。

## 20 【0032】

## [合成例5]

1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン78g、ヘキサメチルジシロキサン95g、エタノール48g、水59g、35%濃塩酸33mlを反応容器に入れて-10℃に冷却し攪拌した。攪拌しつつ、これにテトラエトキシシラン270gを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化アンモニウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンをアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率84%であった。GPC、NMR析およびケイ素原子結合水素基の定量か  
25

ら、この重合体は、平均シロキサン単位式 $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.9}[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_{0.9}[\text{SiO}_4/2]$ で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン樹脂であることがわかった。

### 【0033】

#### 5 [合成例6]

1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン50 g、ヘキサメチルジシロキサン44 g、エタノール22 g、水31の、35%濃塩酸16 mlを反応容器に入れて40~50℃で30分間攪拌した。攪拌しつつこれにテトラエトキシシラン125 gを滴下して反応後、ヘキサン抽出し、抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液で中性になるまで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。ヘキサンをアスピレーターで除去し、真空下で乾燥することにより、無色の重合体を得た。収率は92%であった。GPC、NMR析およびケイ素原子結合水素原子の定量から、この重合体は、平均組成式 $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.9}[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_{0.9}[\text{SiO}_4/2]$ で示されるメチルビニルポリシロキサン樹脂であることがわかった。

#### 15 【0034】

##### [実施例1]

合成例1のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の75重量%トルエン溶液と、1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを、後者のケイ素原子結合水素原子対前者のビニル基のモル比が1.1になるよう混合し、十分に攪拌した。その後、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液(白金含有量5重量%)を、上記ポリシロキサンと1, 4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンの混合物の固形分質量に対して白金金属質量で2 ppmを添加し、攪拌を継続してキャスト溶液を得た。このキャスト溶液をガラス基板上に流延し、室温で約1時間放置した後、100℃で約2時間、150℃で約3時間加熱して硬化させた。その後、室温まで放置して冷却し、ガラス基板よりメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物を剥離することにより、メチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムは透明であり、厚みは100 μmであった。このフィルムの光透過率を島津分光光度

計 3100PC で測定したところ、400~700nm での光透過率は 85% 以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。同様の硬化条件にて厚さ 1.5mm のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物を作成し、レオメトリックスサイ

5 エンティフィック製 RDA-11 動的粘弾性測定装置にて動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 111°C であった。さらに、同様の硬化条件で幅 5mm、長さ 5mm、高さ 15mm のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物を作成し、U

10 LVAC 製マルチサーマルアナリシスシステムにて圧縮モードにて熱膨張係数を測定したところ、100°C における熱膨張係数は 152 ppm/K であった。次に、幅 1.27cm、長さ 5.08cm、厚さ 0.25cm のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物について、島津製作所製オートグラフを用いて曲げ強度を測定した。ヤング率は 1.5GPa、曲げ強度は 56MPa であった。

#### 【0035】

##### [実施例 2]

15 合成例 2 のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の 75 重量%トルエン溶液と、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを用いて、実施例 1 と同様にしてメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムの光透過率を島津分光光度計 3100PC で測定したところ、400~700nm での光透過率は 85% 以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例 1 と同様にして動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 140°C であった。

20 また、100°C における熱膨張係数は 127 ppm/K、ヤング率は 1.3GPa、曲げ強度は 48MPa であった。

#### 【0036】

##### 25 [実施例 3]

合成例 3 のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の 75 重量%トルエン溶液と、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを用いて、実施例 1 と同様にしてメチルフェニルビニル

ポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムの光透過率を島津分光光度計 3100PC で測定したところ、400~700 nm での光透過率は 85% 以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例 1 と同様に  
5 て動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 226°C であった。また、100°C における熱膨張係数は 138 ppm/K、ヤング率は 1.4 GPa、曲げ強度は 50 MPa であった。

## 【0037】

## [実施例 4]

10 合成例 3 のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の 75 重量%トルエン溶液と、式 (HMePhSi)<sub>2</sub>O で示されるジシロキサンを用いて、実施例 1 と同様にメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムの光透過率を島津分光光度計 3100PC で測定したところ、400~700 nm での光透過率は 85% 以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は  
15 観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例 1 と同様に動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 323°C であった。また、100°C における熱膨張係数は 190 ppm/K、ヤング率は 1.3 GPa、曲げ強度は 43 MPa であった。

## 【0038】

## 20 [実施例 5]

合成例 4 のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の 75 重量%トルエン溶液と、1,4-  
ービス (ジメチルシリル) ベンゼンを用いて、実施例 1 と同様にメチルフェニルビニル  
ポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムの光透過率を島津分  
光光度計 3100PC で測定したところ、400~700 nm での光透過率は 85% 以上で  
25 かった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例 1 と同様に動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 221°C であった。

また、100℃における熱膨張係数は142 ppm/K、ヤング率は1.1 GPa、曲げ強度は39 MPaであった。

#### 【0039】

##### [比較例1]

- 5 GPCによる重量平均分子量が約1700であり、平均シロキサン単位式 $[V i M e _ 2 S i O _ 1 / 2 ] _ { 0 . 2 5 } [ P h S i O _ 3 / 2 ] _ { 0 . 7 5 }$ で示されるメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂の75重量%トルエン溶液と、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを用いて、実施例1と同様にしてメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムの光透過率を島津分光光度計3100PCで測定したところ、40
- 10 0~700 nmでの光透過率は85%以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例1と同様にして測定したヤング率は1.5 GPa、曲げ強度は47 MPaであったが、動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$ から求めたガラス転移温度は82℃、100℃における熱膨張係数は250 ppm/Kであった。

#### 15 【0040】

##### [比較例2]

- 比較例1で使用したメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂と同じメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂と、式 $(H M e P h S i ) _ 2 O$ で示されるジシロキサンを用いて、実施例1と同様にしてメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得
- 20 た。このフィルムの光透過率を島津分光光度計3100PCで測定したところ、400~700 nmでの光透過率は85%以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例1と同様にして測定したヤング率は1.5 GPa、曲げ強度は44 MPaであったが、動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$ から求めたガラス転移温度は69℃
- 25 であった。

#### 【0041】

##### [比較例3]

比較例 1 で使用したメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂と同じメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂と、式  $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$  で示されるメチルフェニルシロキサンを用いて、実施例 1 と同様にしてメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。このフィルムの光透過率を島津分光光度計 3100PC で測定したところ、400~700nm での光透過率は 85% 以上であった。次に、偏光子を用いてこのフィルムの光透過率を測定したが、偏光依存性は観測されなかった。また、このフィルムには複屈折が無いことが確認された。実施例 1 と同様にして測定したヤング率は 0.6 GPa、曲げ強度は 17 MPa、動的粘弾性による  $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 60°C であった。

## 10 【0042】

[比較例 4]

GPC による重量平均分子量約 2700 の平均シロキサン単位式  $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1.2}]_{0.12} [\text{MeSiO}_{3.8}]_{0.88}$  で示されるメチルビニルポリシロキサン樹脂と、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを用いて、実施例 1 と同様にしてメチルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。ヤング率は 1.1 GPa であったが、動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 130°C であったが、100°C における熱膨張係数は 210 ppm/K であった。

## 【0043】

[比較例 5]

20 合成例 5 のメチルヒドロジェンポリシロキサン樹脂と合成例 6 のメチルビニルポリシロキサン樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして透明なメチルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムを得た。動的粘弾性を測定したところ、 $\tan \delta$  から求めたガラス転移温度は 100°C であったが、100°C における熱膨張係数は 250 ppm/K であった。

## 【0044】

## 25 [実施例 6]

薄膜形成チャンバ内で、実施例 3 で得られた厚さ 100  $\mu\text{m}$  の独立フィルム上に ITO 透明層を形成して透明積層フィルムとした。具体的には、RF スパッタリング法を採用し、IT

Oをターゲットとした。チャンバ内を真空中に減圧後、酸素濃度を $2 \times 10^{-4}$  Torrに調整し、RFパワーを500Wに設定し、且つ、フィルム温度を60°Cに維持してITO層の形成を行った。無機化合物層形成時間を変更することにより層厚を調節し、4種の透明積層フィルムを製造した。4つの透明積層フィルムのITO層の抵抗値を測定し、且つ、それぞれの吸収スペクトルを島津分光光度計UV3100PCを用いて測定した。結果を図1に示す。なお、150°Cで2時間加熱した後に、同一の装置を用いて、再度吸収スペクトルを測定したが、スペクトルの変化は観測されなかった。得られた積層フィルムを沸騰水に2時間浸漬したが、無機化合物層が剥離することはなかった。また、200°Cで16時間加熱したが、外観及び吸収スペクトルの両者共、顕著な変化は観測されなかった。ITO層を有する透明積層フィルムを6Nの硝酸に浸漬したところ、ITO層は除去され、メチルビニルポリシロキサン樹脂硬化物フィルムからなる透明層が露出した。しかし、当該透明層の赤外領域のスペクトルを赤外分光光度計でみる限り変化は認められなかった。また、引張強度の変化もみられなかった。これは、ITO成膜工程及びエッチング工程の前後でメチルビニルポリシロキサン樹脂硬化物フィルムは全く変化しないことを示している。したがって、本発明のメチルビニルポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムに電極パターンを形成することが可能であるとわかる。

#### 【0045】

##### [実施例7]

実施例3で得られた厚さ100 $\mu$ mの独立フィルム上に、触媒CVD法により窒化ケイ素膜の蒸着を行った。触媒体温度1840°C、成膜圧力10Pa、SiH<sub>4</sub>流量10sccm、NH<sub>3</sub>流量20sccm、H<sub>2</sub>流量400sccm、基板ホルダーを水冷する条件で50nmの堆積を行った。触媒体-基板間距離を100mmとした場合、堆積中のフィルム温度は170°Cとなったが、ひび割れ、はがれやフィルムの湾曲もなく、電子顕微鏡で観察しても均一で欠陥のない堆積膜が得られた。

#### 25 【0054】

実施例と比較例の特性値を取りまとめて表1と表2に示した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
光透過率 (%)	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85
偏光依存性	観測されず	観測されず	観測されず	観測されず	観測されず
複屈折	無し	無し	無し	無し	無し
ガラス転移温度 (°C)	111	140	226	323	221
熱膨張係数 (ppm/K)	152	127	138	190	142
ヤング率 (GPa)	1.5	1.3	1.4	1.3	1.1
曲げ強さ (MPa)	56	48	50	43	39

## 【0055】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
光透過率 (%)	≥85	≥85	≥85	≥85	≥85
偏光依存性	観測されず	観測されず	観測されず	観測されず	観測されず
複屈折	無し	無し	無し	無し	無し
ガラス転移温度 (°C)	82	69	60	130	100
熱膨張係数 (ppm/K)	250			210	250
ヤング率 (GPa)	1.5	1.5	0.6	1.1	
曲げ強さ (MPa)	47	44	17		

5

産業上の利用可能性

## 【0056】

本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは物理的、機械的特性に優れているので、独立したフィルム、すなわち、非支持フィルムとして使用することができる。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは架橋されているので、耐熱性付与剤を配合しなくとも耐熱性が高い。本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは可視光領域で透明であり、複屈折が少ない。しかも、光透過率には偏光依存性がみられないという優れた特徴を有する。したがって、光学的透明が求められる用途に特に有用であり、しかも、偏光した光やコヒーレント光にも対応可能な良好な光学特性を有する。さらに、広い波長範囲での透明性を活かして、波長フィルター等の光学素子として利用することも可能である。

- 10 本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、成分（A）中の不飽和脂肪族炭化水素基が成分（B）中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応のために消費されているので、紫外線を吸収することがなく、また、酸素に対する安定性が高い。したがって、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に気相中で製膜処理を施すことも可能である。一般に、フィルム上に金属酸化物の薄膜を形成する場合、酸素を含む雰囲気中でスパッタリング等の高エネルギー処理を行う必要があるが、当該処理中に酸素が励起されて活性化される場合がある。したがって、当該フィルムには活性酸素に対する高い安定性が要求されるが、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムはこのような製膜条件下でも安定である。したがって、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、オプトエレクトロニクス素子、例えば透明電極基板フィルムとして使用することができる。また、添加物を使用せずとも耐熱性が高く、且つ、耐絶縁破壊強度が高いという架橋ポリシロキサン特有の特徴から、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは、高い絶縁特性が求められるエレクトロニクス材料、例えばコンデンサフィルム等にも使用することができる。

- 25 本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは可視光領域のみならず、近紫外領域から近赤外領域に至るまで良好な光透過性を有しており、また、複屈折が無い、あっても極めて小さい。したがって、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム上に無機物層を成膜した積層フィルムは、無機物層として透明電極材料を使用

した場合には、例えば、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、液晶ディスプレイ等の薄型ディスプレイの電圧印加電極としての透明電極フィルムとして使用することができる。

また、そのような積層フィルムは、各種フィルター、反射板等のフィルム型光学素子として使用することも可能であり、また、無機物層の抵抗値を調節することによって帯電防止、電  
5 磁遮蔽用のスクリーン等の用途にも用いることが可能である。また、この無機物層は屈折率を調整することにより反射防止膜としての機能を持たせることができる。なお、本発明のオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムは耐化学処理安定性が高いので、各種のエッチングを施すことによって、無機物層の一部を除去して、例えば電極パターンを形成することも可能である。

10

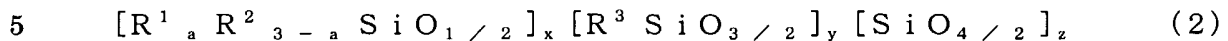
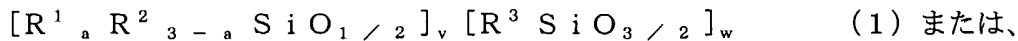
15

20

25

## 請求の範囲

1. (A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数 1～4 のアルキル基および炭素原子数 6～8 の 1 価芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の 1 価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数 2～6 のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数 1～4 のアルキル基および炭素原子数 6～8 の 1 価芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の

10 1 価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも 50 モル%はフェニル基であり、 $a$  は 0、1 または 2 であり、 $v + w = 1$  で  $0.8 \leq w < 1.0$  であり、 $x + y + z = 1$  で  $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ ) で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

(B) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全 1 価の基の 5 モル%以上が 1 価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物を

15 (C) ヒドロシリル化反応触媒存在下で架橋反応させてなるオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム。

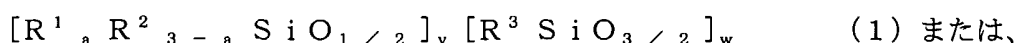
2. オルガノポリシロキサン樹脂硬化物が、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400 nm における光透過率が 85% 以上であり、500～700 nm の波長範囲での光透過率が 88% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の独立フィルム。

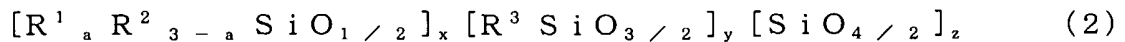
20

3. オルガノポリシロキサン樹脂硬化物のガラス転移温度が 100℃ 以上であり、100℃ での熱膨張係数が 200 ppm/K 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の独立フィルム。

25

4. (A) 平均シロキサン単位式：





(式中、 $R^1$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$ は0、1または2であり、 $v+w=1$ で $0.8 \leq w < 1.0$ であり、 $x+y+z=1$ で $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ )で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

10 (B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全1価の基の5モル%以上が1価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物と

(C) ヒドロシリル化反応触媒とからなる架橋性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化物フィルムを得る工程；次いで前記硬化物フィルムを前記基板から剥離する工程からなることを特徴とするオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの製造方法。

5. オルガノポリシロキサン樹脂硬化物が、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、400 nmにおける光透過率が85%以上であり、500～700 nmの波長範囲での光透過率が88%以上であることを特徴とする請求項4記載の独立フィルムの製造方法。

6. オルガノポリシロキサン樹脂硬化物のガラス転移温度が100℃以上であり、100℃での熱膨張係数が200 ppm以下であることを特徴とする請求項5記載の独立フィルムの製造方法。

25

7. 請求項1の独立フィルム上に無機物層を備えたことを特徴とする積層フィルム。

8. 無機物層が金属もしくは金属酸化物の蒸着層である請求項7記載の積層フィルム。

9. 無機物層がガスバリアー層である請求項7記載の積層フィルム。

5 10. 無機物層が、ガスバリアー層と金属もしくは金属酸化物の蒸着層との積層である請求  
項7記載の積層フィルム。

10

15

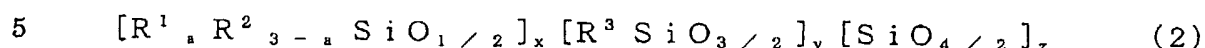
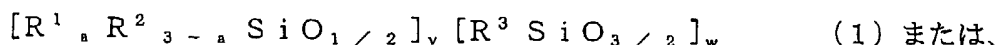
20

25

## 補正書の請求の範囲

[2005年10月27日 (27. 10. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び4は補正された；出願当初の請求の範囲3及び6は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

## 1. (補正後) (A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数6～8の1価芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種または2種以上の1価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも50モル%はフェニル基であり、 $a$  は0、1または2であり、 $v+w=1$ で $0.82 \leq w < 1.0$ であり、 $x+y+z=1$ で $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ )で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

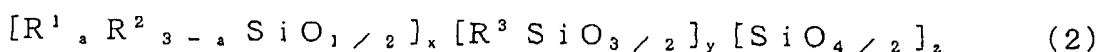
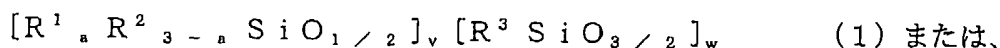
(B) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全1価の基の5モル%以上が1価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物を

15 (C) ヒドロシリル化反応触媒存在下で架橋反応させてなり、ガラス転移温度が $100^\circ\text{C}$ 以上であり、 $100^\circ\text{C}$ での熱膨張係数が $200 \text{ ppm/K}$ 以下であるオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルム。

2. オルガノポリシロキサン樹脂硬化物が、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、 $400 \text{ nm}$ における光透過率が85%以上であり、 $500 \sim 700 \text{ nm}$ の波長範囲での光透過率が88%以上であることを特徴とする請求項1記載の独立フィルム。

## 3. (削除)

## 25 4. (補正後) (A) 平均シロキサン単位式：



(式中、 $R^1$  は炭素原子数 1～4 のアルキル基および炭素原子数 6～8 の 1 価芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種または 2 種以上の 1 価炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素原子数 2～6 のアルケニル基であり、 $R^3$  は炭素原子数 1～4 のアルキル基および炭素原子数 6～8 の 1 価芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種または 2 種  
5 以上の 1 価炭化水素基であり、 $R^3$  の少なくとも 50 モル%はフェニル基であり、 $a$  は 0、1 または 2 であり、 $v + w = 1$  で  $0.82 \leq w < 1.0$  であり、 $x + y + z = 1$  で  $0 < x < 0.4$ 、 $0.5 < y < 1$ 、 $0 < z < 0.4$ ) で示されるオルガノポリシロキサン樹脂と

(B) 1 分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合の全 1 価  
10 の基の 5 モル%以上が 1 価芳香族炭化水素基である有機ケイ素化合物と

(C) ヒドロシリル化反応触媒とからなる架橋性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を  
基板上に塗布して未硬化フィルムを形成する工程；前記未硬化フィルムを架橋して硬化  
物フィルムを得る工程；次いで前記硬化物フィルムを前記基板から剥離する工程からな  
り、ガラス転移温度が  $100^\circ\text{C}$  以上であり、 $100^\circ\text{C}$  での熱膨張係数が  $200 \text{ ppm/K}$   
15  $\text{K}$  以下であるオルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる独立フィルムの製造方法。

5. オルガノポリシロキサン樹脂硬化物が、可視光領域に特定の光吸収帯を有さず、 $400$   
 $\text{nm}$  における光透過率が 85% 以上であり、 $500 \sim 700 \text{ nm}$  の波長範囲での光透過  
率が 88% 以上であることを特徴とする請求項 4 記載の独立フィルムの製造方法。  
20

6. (削除)

7. 請求項 1 の独立フィルム上に無機物層を備えたことを特徴とする積層フィルム。

25 8. 無機物層が金属もしくは金属酸化物の蒸着層である請求項 7 記載の積層フィルム。

9. 無機物層がガスバリアー層である請求項 7 記載の積層フィルム。

10. 無機物層が、ガスバリアー層と金属もしくは金属酸化物の蒸着層との積層である請求項7記載の積層フィルム。

## 条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、平均シロキサン単位式(1)中の $w$ の下限値が0.82であること、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物はガラス転移温度が100℃以上であり100℃での熱膨張係数が200 ppm/K以下であることを明確にした。 $w$ の下限値は明細書の8頁18行に基づいており、ガラス転移温度と熱膨張係数の規定は請求項3と6及び明細書の4頁27行ないし5頁2行に基づいている。請求の範囲第4項も同様である。

文献1には、平均シロキサン単位式(1)で示されるポリシロキサン樹脂、架橋ポリシロキサンのガラス転移温度と100℃での熱膨張係数いずれも記載されていない。

10 文献2の実施例1のケイ素系重合体は $[V i M e_2 S i O_{1/2}]_{0.20}[P h S i O_{3/2}]_{0.80}$ で示されるので、平均シロキサン単位式(1)では $v = 0.20$ 、 $w = 0.80$ であり、範囲外である。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C08L83/04, C08G77/48, C08J5/18		
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 <sup>7</sup> C08L83/00-83/16, C08G77/00-77/62, C08J5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L, CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/104329 A1 (DOW CORNING ASIA LTD.), 18 December, 2003 (18.12.03), Claims 1 to 14; description; page 6, lines 16 to 25 & EP 1535965 A1	1-10
Y	JP 7-306301 A (DOW CORNING ASIA LTD.), 21 November, 1995 (21.11.95), Claims 1 to 4; in the examples ; (referential examples) & EP 682271 A1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 August, 2005 (10.08.05)		Date of mailing of the international search report 30 August, 2005 (30.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009221

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2004-361692 A (DOW CORNING ASIA LTD.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claims 1 to 17 (particularly, Claim 12), Par. Nos. [0026], [0031], 'methylvinilphenyl polysiloxane resin (A-2)' & WO 2004/090041 A2	1-6 7-10
A	JP 2002-356617 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 December, 2002 (13.12.02), Examples 5, 7 (Family: none)	1-10
A	US 3313773 A (General Electric Co.), 11 April, 1967 (11.04.67), Example 1 (particularly, column 6, line 74 to column 7, line 2) & FR 1503189 A                      & GB 1175224 A	1-10
A	WO 01/74927 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 11 October, 2001 (11.10.01), Claims 51 to 54; description; page 29, lines 21 to 23; description; page 30, lines 3 to 7 & EP 1275680 A1                      & US 2003/0171477 A1	1-10
A	JP 61-167408 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 July, 1986 (29.07.86), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2001-138340 A (Kabushiki Kaisha Fuji Yakuhin), 22 May, 2001 (22.05.01), Claim 1 (Family: none)	1-10
A	JP 7-294701 A (DOW CORNING ASIA LTD.), 10 November, 1995 (10.11.95), Claims 1 to 6; Par. No. [0018] (recommendation example 3) & US 5739199 A	1-10
A	JP 8-134358 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claim 1 (Family: none)	1-10
A	JP 54-130948 A (DOW CORNING ASIA LTD.), 11 October, 1979 (11.10.79), Claim 1 & US 4198131 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> C08L83/04, C08G77/48, C08J5/18

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.<sup>7</sup> C08L83/00-83/16, C08G77/00-77/62, C08J5/18

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPI/L  
 CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求の範囲の番号
Y	WO 03/104329 A1 (DOW CORNING ASIA LTD.) 2003.12.18, 請求の範囲1~14, 明細書第6頁第16~25行 & EP 1535965 A1	1-10
Y	J P 7-306301 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 1995.11.21, 請求項1~4, [実施例]欄中の(参考例) & EP 682271 A1	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.08.2005	国際調査報告の発送日 30.08.2005
--------------------------	--------------------------

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) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9456
---	--	----------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求の範囲の番号
PX PA	JP 2004-361692 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 2004.12.24, 請求項1~17(特に請求項12), 段落[0026], 段落[0031]中の「メチルビニルフェニルポリシロキサン樹脂(A-2)」 &WO 2004/090041 A2	1-6 7-10
A	JP 2002-356617 A (旭電化工業株式会社) 2002.12.13, 実施例5, 実施例7(ファミリーなし)	1-10
A	US 3313773 A (General Electric Company) 1967.04.11, Example 1(特に第6欄第74行~第7欄第2行) &FR 1503189 A & GB 1175224 A	1-10
A	WO 01/74927 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2001.10.11, 請求の範囲51~54, 明細書第29頁第21~23行, 明細書第30頁第3~7行 &EP 1275680 A1 & US 2003/0171477 A1	1-10
A	JP 61-167408 A (旭化成工業株式会社) 1986.07.29, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-138340 A (株式会社富士薬品) 2001.05.22, 請求項1(ファミリーなし)	1-10
A	JP 7-294701 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 1995.11.10, 請求項1~6, 段落[0018]中の(推奨例3) &US 5739199 A	1-10
A	JP 8-134358 A (信越化学工業株式会社) 1996.05.28, 請求項1(ファミリーなし)	1-10
A	JP 54-130948 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1979.10.11, 実施例1 & US 4198131 A	1-10