



(21)申請案號：102103983

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : C09D7/12 (2006.01)
G02B1/11 (2015.01)

C09D183/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/02 日本

2012-020927

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本(72)發明人：加藤拓 KATO, TAKU (JP)；嶋田惠 SHIMADA, MEGUMI (JP)；中島誠
NAKAJIMA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201136995A

審查人員：陳滢安

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：16 共 62 頁

(54)名稱

低折射率膜形成用組成物

COMPOSITION FOR FORMING FILM HAVING LOW REFRACTIVE INDEX

(57)摘要

本發明係提供具有低折射率，可達成高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度之適合製作顯示裝置用膜之膜形成用組成物。

本發明係一種膜形成用組成物，其特徵係含有：(A)將水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解、縮合所得之重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物、(B)具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子及(C)溶劑。矽化合物(A)為以下述式(1)：【化 1】 $\text{Si}(\text{R}^1)_4$ 式(1)

(式中 R^1 係表示烷氧基、醯氧基、或鹵基)表示之水解性矽烷的水解縮合物。

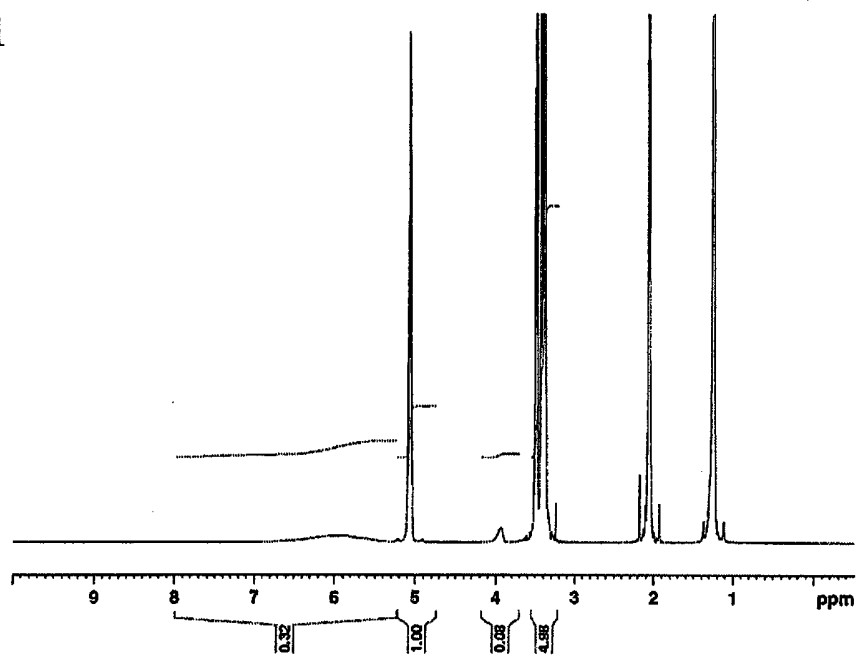
式(1)之水解性矽烷為四乙氧基矽烷或四甲氧基矽烷。非醇溶劑為酮或醚。非醇溶劑為丙酮或四氫呋喃。無機粒子(B)為具有 1.15~1.50 之折射率者。

指定代表圖：

I580744

TW I580744 B

圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

低折射率膜形成用組成物

Composition for forming film having low refractive index

【技術領域】

[0001] 本發明係有關膜形成用組成物，更詳細為有關含有聚矽氧烷及無機微粒子的膜形成用組成物。

【先前技術】

[0002] 目前為止已開發液晶顯示器、電漿顯示器、陰極射線管(cathode-ray tube)、有機發光顯示器、電子紙等的顯示裝置。

[0003] 此等可作為電視、數位電子看板(Digital Signage)、行動電話、個人數位助理、筆記型電腦使用，且作為民生用途廣泛普及。

[0004] 使用各種顯示器之場景(Scene)為多樣化，採用觸控面板式輸入方法的裝置漸漸成為主流。此等潮流中，特別是在戶外使用的裝置，受太陽光或室內照明等外光照射時，辨識性變差，因此需要具有抗反射功能，賦予防眩性。

[0005] 抗反射功能係控制光學折射率而得的方法。構成裝置的構件，選擇具有低折射率的構件來達成。

[0006] 有種種檢討開發低折射率材料，例如提案在基板表面塗佈氟化烷基矽烷(專利文獻 1)、使用含氟的聚合物(專利文獻 2)等。此等藉由導入氟達成低折射率化，但是使折射率在波長 633nm 下為 1.30 以下有困難。

[0007] 此外，提案將具有折射率為 1.0 的空氣置入膜中，形成低折射率化的方法(專利文獻 3)、無機粒子之中心為中空，形成低折射率化的方法(專利文獻 4)。

[0008] 欲形成目的之低折射率材料時，需要高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度，一次滿足此等要求特性，非常困難。

[0009] 也有添加無機粒子時，使膜硬度降低的情形。聚矽氧烷為膜硬度高，相反地不具有低折射率。因此等背景，因此組合無機粒子與聚矽氧烷，作為低折射率材料之方法已為公知技術。

聚矽氧烷係藉由合成方法，改變聚合物結構，但是將水解溶劑變更為特定溶劑，形成完全水解型的聚矽氧烷已為人知(專利文獻 5)。但是完全未檢討組合無機粒子與完全水解型之聚矽氧烷，作為低折射率材料。

又，用於低折射率材料知無機粒子的製法係使用烷氧化物(alkoxide)之水解的方法已為人知(專利文獻 6~8)。藉由水玻璃之離子交換的方法已為人知(專利文獻 9~10)。揭示藉由這種方法控制粒子形狀的技術。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[0010]

[專利文獻 1]日本特開昭 61-40845 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2005-264064 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2010-100775 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2006-291077 號公報

[專利文獻 5]日本特開昭 62-174273 號公報

[專利文獻 6]日本特開昭 63-74911 號公報

[專利文獻 7]日本特開平 11-60232 號公報

[專利文獻 8]日本特開平 7-48117 號公報

[專利文獻 9]日本特開平 1-317115 號公報

[專利文獻 10]日本特開平 7-118008 號公報

【發明內容】

[發明概要]

[發明欲解決的問題]

[0011] 本發明係鑑於這種情形而完成者，本發明之目的係提供具有低折射率，可達成高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度之適合顯示裝置用膜製作之膜形成用組成物。

[解決問題的手段]

[0012] 本發明係第 1 觀點為一種膜形成用組成物，其特徵係含有：

(A)使水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解、縮合所得之重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物

(B)具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子及

(C)溶劑。

第 2 觀點為第 1 觀點之膜形成用組成物，其中矽化合物(A)為以下述式(1)：

【化1】



(式中 R^1 係表示烷氧基、醯氧基、或鹵基)表示之水解性矽烷的水解縮合物。

第 3 觀點為第 2 觀點之膜形成用組成物，其中以式(1)表示之水解性矽烷為四乙氧基矽烷或四甲氧基矽烷。

第 4 觀點為第 1~3 觀點中任一觀點之膜形成用組成物，其中非醇溶劑為酮或醚。

第 5 觀點為第 1~3 觀點中任一觀點之膜形成用組成物，其中非醇溶劑為丙酮或四氫呋喃。

第 6 觀點為第 1~5 觀點中任一觀點之膜形成用組成物，其中溶劑(C)為含有上述水解性矽烷之水解縮合時所用的非醇溶劑及除去該水解性矽烷之水解所產生之反應物用之溶劑取代用溶劑。

第 7 觀點為第 1~6 觀點中任一觀點之膜形成用組成物，其中無機粒子(B)為具有 1.15~1.50 之折射率的粒子。

第 8 觀點為第 1~7 觀點中任一觀點之膜形成用組成物

，其中無機粒子(B)為藉由 BET 法所得之比表面積所計算之平均粒徑(粒徑 A)為 5~60nm，藉由動態光散射法所得之分散粒徑(粒徑 B)為 50~250nm，粒徑 B/粒徑 A 為 1.1 以上的無機粒子(B-1)。

第 9 觀點為第 1~7 觀點中任一觀點之膜形成用組成物，其中無機粒子(B)為具有外殼與內部，該內部為多孔質或空洞，平均粒徑為 15~100nm 的無機粒子(B-2)。

第 10 觀點為一種第 1~9 觀點中任一觀點之膜形成用組成物之製造方法，其特徵係含有：

將水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解、縮合所得之重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物(A)溶解於溶劑(C)得到矽化合物(A)清漆的步驟及

將含有具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子(B)之分散媒(C')之溶膠與上述矽化合物(A)之清漆進行混合的步驟。

第 11 觀點為第 10 觀點之膜形成用組成物之製造方法，其中無機粒子(B)為具有藉由 BET 法所得之比表面積所計算之 1~100nm 之平均粒徑與 1.15~1.50 之折射率的無機粒子。

第 12 觀點為一種被膜，其特徵係將如第 1~9 觀點中任一觀點之膜形成用組成物被覆於基板上，經燒成而得，在波長 633nm 下，具有 1.15~1.30 之折射率與具有藉由 JIS 規格 K5600 所定之鉛筆硬度為 H~9H 的硬度。

第 13 觀點為一種如第 12 觀點之被膜的形成方法，其

特徵係含有將如第 1~9 觀點中任一觀點之膜形成用組成物被覆於基板上，進行燒成的步驟。

第 14 觀點為一種抗反射膜，其特徵係由如第 1~9 觀點中任一觀點之膜形成用組成物而得。

第 15 觀點為一種裝置，其特徵係具有使用如第 1~9 觀點中任一觀點之膜形成用組成物而得的電子裝置。

第 16 觀點為如第 15 觀點之裝置，其中電子裝置為液晶顯示器、電漿顯示器、陰極射線管(cathode-ray tube)、有機發光顯示器、電子紙、光半導體(LED)、固體攝像元件、太陽能電池、或有機薄膜電晶體。

發明效果

[0013] 由本發明之完全水解型之聚矽氧烷與分散粒徑為 100nm 以下之二氧化矽微粒子所構成之組成物係將膜硬度低之二氧化矽微粒子表面之矽烷醇，藉由反應點之矽烷醇較多之完全水解型的聚矽氧烷進行熱硬化，因此可得到低折射率，且膜硬度高的膜。換言之，本發明係提供具有低折射率，可達成高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度之適合顯示裝置用膜製作的膜形成用組成物。

因此，藉由本發明所得之膜可一次滿足低折射率、高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度，適合作為液晶顯示器、電漿顯示器、陰極射線管(cathode-ray tube)、有機發光顯示器、電子紙、光半導體(LED)、固體攝像元件、太陽能電池、有機薄膜電晶體等的電子裝置使用。

【圖式簡單說明】

[0014]

[圖 1]表示 P1 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

[圖 2]表示 P2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖

[圖 3]表示 V1 之 200°C 、5 分鐘耐熱性試驗後之光透過率圖

[圖 4]表示 V1 之 250°C 、5 分鐘耐熱性試驗後之光透過率圖

[圖 5]表示 V1 之 300°C 、5 分鐘耐熱性試驗後之光透過率圖

[圖 6]表示 V2 之 200°C 、5 分鐘耐熱性試驗後之光透過率圖

[圖 7]表示 V2 之 250°C 、5 分鐘耐熱性試驗後之光透過率圖

[圖 8]表示 V2 之 300°C 、5 分鐘耐熱性試驗後之光透過率圖

[圖 9]表示 V1 之耐光性試驗前之光透過率圖

[圖 10]表示 V1 之耐光性試驗後之光透過率圖

[圖 11]表示 V2 之耐光性試驗前之光透過率圖

[圖 12]表示 V2 之耐光性試驗後之光透過率圖

[圖 13]表示 V1 之恆溫恆濕試驗前之光透過率圖

[圖 14]表示 V1 之恆溫恆濕試驗後之光透過率圖

[圖 15]表示 V2 之恆溫恆濕試驗前之光透過率圖

[圖 16]表示 V2 之恆溫恆濕試驗後之光透過率圖

【實施方式】

[0015] 一般爲了展現 633nm 之波長下爲 1.30 以下的低折射率時，對於聚矽氧烷必須減少展現 1.30 以上之折射率的部位。此外，添加之無機粒子進行異形化，也有助於低折射率化。

[0016] 又，使用完全水解型之聚矽氧烷與部分水解型之聚矽氧烷的組成物，進行比較時，有以下的特徵。

部分水解型之聚矽氧烷係指將含有羥基等官能基之醇使用於水解或聚縮合時的溶劑所得的聚合物。部分水解型之聚矽氧烷係經水解、聚縮合的階段，由溶劑的醇或單體之矽烷烷氧化物所生成的醇與前述水解生成的矽烷醇基反應，以矽烷烷氧化物(alkoxide)的形態殘存。又，溶液狀態下，聚合物中之矽烷醇基與矽烷烷氧化物係化學平衡反應，選擇醇爲水解及縮合時的溶劑時，成爲矽烷烷氧化物之殘留比例較多的聚矽氧烷。

此外，完全水解型之聚矽氧烷係指將不含羥基之非醇用於水解及縮合時的溶劑所得之聚合物。完全水解型之聚矽氧烷係水解及重縮合時之溶劑的非醇溶劑不具有將聚合物之矽烷醇進行末端封端的羥基，故所得之聚合物係矽烷醇之殘留比例較多的聚矽氧烷。

部分水解型之聚矽氧烷所含有之矽烷烷氧化物係顯示碳等之有機基，且增加折射率的部位。又，完全水解型之聚矽氧烷係矽烷烷氧化物之殘留比例極低，因此幾乎不具有如碳提高折射率的部位。

又，完全水解型之聚矽氧烷係因矽烷醇殘留較多，因此二氧化矽微粒子表面之矽烷醇與施加外部刺激之熱時，開始聚縮合，可形成堅固且高硬度的膜。但是部分水解型之四乙氧基矽烷之水解縮合物係矽烷烷氧化物殘留較多，因此與二氧化矽微粒子之矽烷醇反應時，必須經水解，且必須以另外方式添加添加劑等。此時添加劑例如有矽烷醇之生成促進劑或矽烷烷氧化物之分解促進劑，但是此等添加劑因含有有機基或金屬而提高折射率，故不適合本發明之組成物。

[0017] 無機粒子係藉由 BET 法所得之比表面積所計算的平均粒徑(粒徑 A)與藉由動態光散射法所得之分散粒徑(粒徑 B)之比，表示無機粒子之異形化之尺度之一。相對於以真球狀計算的粒徑 A 時，與在實際液中之粒徑 B 的比進行比較，可推測該無機粒子之異形化度。隨著(粒徑 B)/(粒徑 A)之比變大，無機粒子之異形化進展，所得之被膜中的空隙部分增加。

無機粒子(B)藉由 BET 法所得之比表面積所計算的平均粒徑(粒徑 A)為 5~60nm，藉由動態光散射法之分散粒徑(粒徑 B)為 50~250nm，藉由導入粒徑 B/粒徑 A 為 1.1 以上的無機粒子，所得之膜中導入微少的空氣層(折射率 1.00)，可達成低折射率化。

[0018] 本發明有鑑於以上的情形，本發明係一種膜形成用組成物，其係含有將水解性矽烷在非醇溶劑中水解、縮合所得的重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物(A)

、具有藉由 BET 法所得之比表面積所計算之 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子(B)、及溶劑(C)。

[0019] 上述膜形成用塗布液之固形分濃度被調製成可得到目的膜形成用被膜之膜厚即可，可為 0.1~50 質量%、或 1~30 質量%、或 5~20 質量%的濃度範圍。固形分係由膜形成用組成物中除去溶劑後所剩餘的比例。

以固形分換算，無機粒子(B)為 100 質量份時，矽化合物(A)可在 0.1~50 質量份之範圍添加，較佳為 0.1~30 質量份，為了保持膜質，得到安定的低折射率，更佳為 1~20 質量份。

[0020] 本發明所用的矽化合物(A)係以式(1)表示之水解性矽烷的水解縮合物。此水解縮合物可含有水解物。

水解物係矽烷單體之水解基產生水解生成矽烷醇基者。該水解縮合物係水解物中之矽烷醇基彼此產生脫水縮合的水解縮合物，形成聚矽氧烷者，縮合物之末端通常具有矽烷醇基。矽化合物(A)大部分為水解縮合物(聚矽氧烷)，但可含有其前驅物的水解物。

[0021] 式(1)中之 R^1 係表示烷氧基、醯氧基、或鹵基。

[0022] 烷氧基例如有碳數 1~20 之烷氧基，例如具有直鏈、支鏈、環狀烷基部分的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-

n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己氧基、1-甲基-n-戊氧基、2-甲基-n-戊氧基、3-甲基-n-戊氧基、4-甲基-n-戊氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基及1-乙基-2-甲基-n-丙氧基等。

[0023] 醯氧基例如有碳數 2~20 之醯氧基，例如甲基碳醯氧基(carbonyloxy)、乙基碳醯氧基、n-丙基碳醯氧基、i-丙基碳醯氧基、n-丁基碳醯氧基、i-丁基碳醯氧基、s-丁基碳醯氧基、t-丁基碳醯氧基、n-戊基碳醯氧基、1-甲基-n-丁基碳醯氧基、2-甲基-n-丁基碳醯氧基、3-甲基-n-丁基碳醯氧基、1,1-二甲基-n-丙基碳醯氧基、1,2-二甲基-n-丙基碳醯氧基、2,2-二甲基-n-丙基碳醯氧基、1-乙基-n-丙基碳醯氧基、n-己基碳醯氧基、1-甲基-n-戊基碳醯氧基、2-甲基-n-戊基碳醯氧基、3-甲基-n-戊基碳醯氧基、4-甲基-n-戊基碳醯氧基、1,1-二甲基-n-丁基碳醯氧基、1,2-二甲基-n-丁基碳醯氧基、1,3-二甲基-n-丁基碳醯氧基、2,2-二甲基-n-丁基碳醯氧基、2,3-二甲基-n-丁基碳醯氧基、3,3-二甲基-n-丁基碳醯氧基、1-乙基-n-丁基碳醯氧基、2-乙基-n-丁基碳醯氧基、1,1,2-三甲基-n-丙基碳醯氧基、1,2,2-三甲基-n-丙基碳醯氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙基碳醯氧基、1-乙基-2-甲基-n-丙基碳醯氧基、苯基碳醯氧基及

對甲苯磺醯氧基等，但是不限於此等。

[0024] 作為水解基之鹵基，例如有氟、氯、溴、碘等。

[0025] 上述式(1)所表示之水解性矽烷，例如有以下例示。

四甲氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四 n-丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、四 n-丁氧基矽烷、四乙醯氧基矽烷、四氯矽烷等，只要是 4 官能之矽氧烷單體即可，不限於此等。此等中，較佳為使用四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷。水解性矽烷可使用市售品。

[0026] 以式(1)表示之水分解性矽烷進行水解、縮合，含有該水解縮合物的矽化合物(A)，可為重量平均分子量 1000~20000 或 1000~5000 之縮合物。此等分子量係藉由 GPC 分析之聚苯乙烯換算所得的分子量。

[0027] 作為水解觸媒之有機酸，例如有乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、草酸、馬來酸、甲基丙二酸、己二酸、癸二酸、沒食子酸、丁酸、苯六酸(Mellitic acid)、花生浸烯酸、2-乙基己酸、油酸、硬脂酸、亞油酸、亞麻酸、水楊酸、苯甲酸、p-胺基苯甲酸、p-甲苯磺酸、苯磺酸、單氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、甲酸、丙二酸、磺酸、酞酸、富馬酸、檸檬酸、酒石酸等。

作為水解觸媒用之無機酸，例如有鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸等。

[0028] 作為水解觸媒用之有機鹼，例如有吡啶、吡咯、哌嗪、吡咯烷、哌啶、皮考啉、三甲基胺、三乙基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、二甲基單乙醇胺、單甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二氮雜二環辛烷、二氮雜二環壬烷、二氮雜二環十一烯、四甲基銨氫氧化物、1,8-二氮雜二環[5, 4, 0]-7-十一烯等。

[0029] 無機鹼例如有氨、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化鈣等。此等觸媒內較佳為金屬螯合劑化合物、有機酸、無機酸，此等可使用 1 種或同時使用 2 種以上。

[0030] 水解觸媒較佳為使用揮發性之無機酸，例如鹽酸。烷氧基矽烷基、醯氧基矽烷基、鹵化矽烷基之水解係當上述水解基 1 莫耳時，使用 0.1~100 莫耳、或 0.1~10 莫耳或 1~5 莫耳或 2~3.5 莫耳的水。

[0031] 進行水解與縮合時之反應溫度，通常在 20°C (室溫)至水解所用之溶劑之常壓下之回流溫度的範圍內進行。又，可在加壓下進行，例如可昇溫至液溫 200°C 程度。

得到含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)的方法，例如將水解性矽烷、非醇溶劑、純水及酸觸媒的混合物進行加熱的方法。具體而言，預先將水解性矽烷溶解於丙酮中，添加鹽酸與純水，成為鹽酸水溶液後，將此等滴下至水解性矽烷溶液中，進行加熱的方法。此時，鹽酸的量係相對於水解性矽烷所具有的全水解基(全烷氧基)的 1 莫耳，一般為 0.0001~0.5 莫耳。此方法中之加熱可在液溫

50~180°C下進行，較佳為避免液之蒸發、揮散等，例如在密閉容器中之回流下進行數十分鐘至十數小時。

[0032] 水解與縮合所用的非醇溶劑，例如有 n-戊烷、i-戊烷、n-己烷、i-己烷、n-庚烷、i-庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、n-辛烷、i-辛烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶劑；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、n-丙基苯、i-丙基苯、二乙基苯、i-丁基苯、三乙基苯、二-i-丙基苯、三甲基苯等芳香族烴系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基-n-丙基酮、甲基-n-丁基酮、二乙基酮、甲基-i-丁基酮、甲基-n-戊基酮、乙基-n-丁基酮、甲基-n-己基酮、二-i-丁基酮、環己酮、甲基環己酮等酮系溶劑；乙醚、i-丙醚、n-丁醚、n-己醚、2-乙基己基醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚系溶劑等。此等溶劑可使用1種或2種以上之組合。其中較佳為丙酮等酮系溶劑、四氫呋喃等醚系溶劑，特佳為丙酮。

[0033] 將水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解，使該水解物藉由縮合反應得到水解縮合物(聚矽氧烷)，該縮合物係以溶解於水解溶劑中之聚矽氧烷清漆的形態得到。

[0034] 含有所得之水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)的溶劑可進行取代。具體而言，水解與縮合時之溶劑(合成時溶劑)選擇丙酮時，在丙酮中得到聚矽氧烷後，添加與其合成時之溶劑同量的取代用溶劑，取代成其他溶劑時，可使用蒸發器等共沸，餾除丙酮。其時，同時餾除將水解性矽烷藉由水解產生的反應物(例如甲醇、乙醇)。又

，使用揮發性的酸觸媒時，可同時除去。

[0035] 此取代用溶劑係將含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)形成清漆時的溶劑成分。

[0036] 溶劑取代時之合成時溶劑爲了共沸餾除，因此比取代用溶劑更低沸點較佳。例如水解與縮合時之溶劑，例如有丙酮、四氫呋喃等，取代用溶劑例如有丙二醇單甲醚乙酸酯等。

[0037] 含有上述水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)之清漆之稀釋或取代等所用的溶劑(C)，可爲與水解性矽烷之水解與縮聚合用的非醇溶劑相同或另外的溶劑。含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)之清漆中的溶劑可作爲上述溶劑(C)。

作爲矽化合物(A)之清漆使用時，清漆中之矽化合物(A)的濃度可在 0.1~60 質量%之範圍內使用。

[0038] 上述溶劑(C)之具体例有甲苯、p-二甲苯、o-二甲苯、苯乙烯、乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇二甲醚、丙二醇單丁基醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇單甲醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、丙二醇、1-甲氧基-2-丁醇、環己醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、苜醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇

、2,3-丁二醇、 γ -丁內酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基正丁基酮、環己酮、乙酸乙酯、乙酸異丙基酮、乙酸正丙酯、乙酸異丁基、乙酸正丁酯、甲醇、乙醇、異丙醇、tert-丁醇、烯丙醇、正丙醇、2-甲基-2-丁醇、異丁醇、正丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基己醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、三亞甲醇、1-甲氧基-2-丁醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、丙二醇、苜醇、異丙醚、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑酮、二甲基亞砷、N-環己基-2-吡咯烷酮。

[0039] 本發明之(C)成分的溶劑，較佳為與得到(A)成分之溶劑同樣的非醇溶劑，但是在不影響本發明之膜形成用塗佈液之保存安定性時，無特別限定。可使用上述一般的有機溶劑。

[0040] 從含有水解縮合物(聚矽氧烷)的矽化合物(A)與平均粒徑為 1~100nm 之無機粒子(B)之相溶性的觀點，更佳為溶劑(C)，例如有丁醇、二丙酮醇、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、己二醇、甲基賽路蘇(cellosolve)、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、二乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單丁醚、環己酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等。

[0041] 含有本發明之水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合

物(A)係將不含羥基之非醇用於水解及聚縮合時之溶劑所得，本說明書中，稱為完全水解型之聚矽氧烷，為水解率高的聚矽氧烷。而將含有羥基的醇用於水解或聚縮合時之溶劑所得的聚合物，稱為部分水解型之聚矽氧烷來區別。完全水解型與部分水解型在聚合物末端之矽烷醇(Si-OH)之存在量相異點有極大不同，完全水解型之聚矽氧烷係Si-OH之存在量多於部分水解型之聚矽氧烷。Si-OH之存在量係使用取代成非醇溶劑之清漆，與固形分量相同，以¹H-NMR 定量即可。定量係將聚矽氧烷之Si-OH之波峰進行積分，計算得到波峰面積之質子數與將內標或溶劑之波峰進行積分計算得到波峰面積之質子數進行比較來決定。

由內標或溶劑之波峰計算得到的質子數為 1.00 時，完全水解型之聚矽氧烷之Si-OH之計算得到的質子數，較佳為 0.1 以上，更佳為 0.2 以上。而部分水解型之聚矽氧烷，由內標或溶劑之波峰計算得到的質子數為 1.00 時，聚矽氧烷之Si-OH之計算得到的質子數定義為未達 0.1。

[0042] 本發明用之(B)成分係具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子(B)。上述無機粒子(B)之折射率，可選擇 1.15~1.50 或 1.20~1.50、或 1.30~1.50、或 1.30~1.45 的範圍。

[0043] 上述完全水解型之聚矽氧烷與構成本發明之組成物之無機粒子的種類，無特別限定，在本發明特佳為矽氧化物或含矽之複合氧化物。

[0044] 無機粒子可單獨使用或組合 2 種以上使用。

[0045] 構成無機粒子之氧化物之具體例有 SiO_2 或含有 SiO_2 之複合氧化物等。此複合氧化物係指在粒子之製造階段混合 2 種以上之無機氧化物者。

[0046] 此等化合物可單獨使用或混合 2 種以上使用，也可在混合其他氧化物使用。

本發明用之(B)成分可使用藉由 BET 法所得之比表面積計算的平均粒徑為 1~100nm、或 5~100nm、或 5~60nm 的無機粒子(B-1)。

本發明用的(B)成分可使用藉由 BET 法所得之比表面積計算的平均粒徑為 1~100nm、或 5~100nm、或 5~60nm，且折射率為 1.15~1.50 之無機粒子(B-1)。

無機粒子(B)例如有藉由 BET 法所得之比表面積計算的平均粒徑(粒徑 A)為 5~60nm，藉由動態光散射法所得之散粒徑(粒徑 B)為 50~250nm，粒徑 B/粒徑 A 為 1.1 以上的無機粒子(B-1)。

[0047] 上述無機粒子(B-1)的粒徑較佳為藉由 BET 法所得之比表面積計算的平均粒徑(粒徑 A)為 5~60nm，藉由動態光散射法所得之分散粒徑(粒徑 B)為 50~250nm。

又，粒徑 A 與粒徑 B 之關係為粒徑 B/粒徑 A 為 1.1 以上，可選擇例如 1.1~50.0 或 1.1~20.0、或 1.1~10.0、或 1.1~5.0、或 1.4~20.0、或 1.4~10.0、或 1.4~5.0 之範圍。

上述粒徑可混合使用平均粒徑或分散粒徑不同的微粒子。

[0048] 又，使用上述無機粒子時，可直接使用粒子

或將粒子預先分散於水或有機溶劑之膠體狀態者(將膠體粒子分散於分散介質者。即溶膠)。溶膠中之無機粒子的濃度可使用 0.1~60 質量%的範圍。

[0049] 將無機粒子分散於水性介質之水溶膠的分散介質可使用由水取代成有機溶劑的有機溶劑溶膠。此分散介質(C')係與含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)之清漆稀釋或取代等所用的溶劑(C)一同作為本發明用之溶劑(C)。

[0050] 因此，分散介質(C')可使用與上述溶劑(C)相同者。

[0051] 也可使用將無機粒子以氧化矽、有機矽化合物、有機金屬化合物等進行表面處理後的粒子。

藉由氧化矽之處理係指在含有無機粒子之分散體中，在粒子表面以公知的方法使氧化矽物質成長者。藉由有機矽化合物、有機金屬化合物之處理係指在含有無機粒子之分散體中，添加此等化合物，使無機粒子表面吸付或結合此等化合物、或此等化合物之反應生成物者。上述有機矽化合物例如有矽烷偶合劑或矽烷，矽烷偶合劑例如有乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二(三乙氧基)矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、p-苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲

基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基(Acryloxy)丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基(Butylidene))丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氫硫基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。

矽烷之具體例有甲基三氯矽烷、二甲基二氯矽烷、三甲基氯矽烷、苯基三氯矽烷、甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、n-丙基三甲氧基矽烷、n-丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、三氯丙基三甲氧基矽烷、六甲基二矽氮烷等。

[0052] 上述有機金屬化合物例如有鈦酸酯系偶合劑或鋁系偶合劑，其中鈦酸酯系偶合劑劑之具體例有 PLENACT KR TTS, KR 46B、KR 38B、KR 138S、KR238S、338X、KR 44、KR 9SA、KR ET5、KR ET(味之素 fine-techno(股)製)、鋁系偶合劑之具體例有 PLENACTAL-M(味之素 fine-techno(股)製)等。

[0053] 此等有機矽化合物、有機金屬化合物之使用

量係相對於上述無機粒子 100 質量份，較佳為 2~100 質量份。

[0054] 無機粒子(B-1)所用的金屬氧化物膠體粒子可使用公知方法，例如有離子交換法、解膠法(Peptization)、水解法、反應法來製造。

[0055] 離子交換法例如有將上述金屬鹽以離子交換樹脂處理，除去對離子，生成粒子的方法。

[0056] 解膠法例如有將上述金屬鹽以酸或鹼中和，或將上述金屬之烷氧化物進行水解、或將上述金屬之鹼性鹽在加熱下進行水解所得之沈澱物或凝膠中，除去不要的電解質或添加分散所需的離子的方法等。反應法例如使上述金屬之粉末與酸進行反應的方法等。

[0057] 又，本發明中，無機粒子(B)可使用具有外殼與內部，其中內部為多孔質或空洞，平均粒徑為 15~100nm 之無機粒子(B-2)。此無機粒子(B-2)可使用二氧化矽粒子。

[0058] 無機粒子(B-2)使用具有外殼與內部，其中內部為多孔質或空洞的無機粒子(具有中空構造的粒子)時，其製法例如形成鹼性複合無機氧化物或其粒子的水溶液後，除去矽以外的元素，在粒子內部形成空洞後，添加矽酸液在該微粒子上形成二氧化矽被覆層所得。此無機粒子(B-2)之折射率可為 1.15~1.50 的範圍。

[0059] 複合無機氧化物係(二氧化矽以外的無機氧化物)/(二氧化矽)的莫耳比為 0.2~1.2、或 0.3~1.0 的範圍，

電解質鹽與二氧化矽為(電解質鹽)/(二氧化矽)之莫耳比調整為 0.1~10 之範圍，可形成於複合無機氧化物或其粒子溶液。此 pH 可使用 10.0 以上的鹼液。二氧化矽以外之無機氧化物，例如有氧化鋁、氧化鈦、氧化硼、氧化鋯、氧化銻等。

[0060] 此複合無機氧化物或該粒子之鹼溶液中除去矽以外之元素的一部份或全部。此除去時，例如有藉由添加酸之溶解除去或陽離子交換除去。使被除去後的粒子(二氧化矽以外之無機化合物)/(二氧化矽)的莫耳比成為 0.0001~0.1 之範圍為止。如此形成之二氧化矽粒子係在內部具有空洞。此微粒子之分散液中添加鹼水溶液與將有機矽化合物之水解液或鹼金屬矽酸鹽進行脫鹼處理所得的酸性矽酸液，也可形成二氧化矽被覆層。此二氧化矽被覆層形成於以電子顯微鏡觀察結果約 6~10nm 的被膜(外殼)。具有中空構造之二氧化矽粒子(中空粒子)係藉由電子顯微鏡觀察所得之平均粒徑為 15~100nm，以折射率 1.15~1.50 的範圍所得。此中空粒子之分散液係二氧化矽粒子之濃度 0.1~60 質量%，上述分散媒藉由溶劑取代可形成於有機溶劑分散溶膠。

[0061] 調製本發明之顯示裝置用膜形成用組成物及被膜形成用塗佈液的方法，無特別限定。(A)成分、(B)成分及(C)成分只要均勻混合的狀態即可。混合成分(A)~成分(C)時的順序，可得到均勻的清漆時，即可，無特別限定。

[0062] 膜形成用組成物之固形分中含有矽化合物(A)與無機粒子(B)，也可含有其以外的成分。

本發明在不影響本發明之效果時，成分(A)、成分(B)、及成分(C)以外可含有其他成分，例如平坦劑、界面活性劑等的成分。

[0063] 界面活性劑例如有聚環氧乙烷月桂醚、聚環氧乙烷硬脂醚、聚環氧乙烷十六烷醚、聚環氧乙烷油醚等聚環氧乙烷烷醚類、聚環氧乙烷辛基酚醚、聚環氧乙烷壬基酚醚等聚環氧乙烷烷基烯丙醚類、聚環氧乙烷·聚環氧丙烷嵌段共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三油酸酯、聚環氧乙烷山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚環氧乙烷山梨糖醇酐脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑、商品名 EFtop EF301、EF303、EF352(TOHKEM PRODUCTS(股)製)、商品名 Megafac F171、F173、F-553、F-554、R-08、R-30、R-30-N(大日本油墨化學工業(股)製)、Fluorad FC430、FC431(住友 3M(股)製)、商品名 Asahiguad AG710、Suflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(股)製)等氟系界面活性劑及有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業(股)製)、BYK-302、BYK-307、BYK-322、

BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-370、BYK-375、BYK-378(BYK Japan 股份公司製)等。彼等界面活性劑可單獨使用或組合二種以上使用。使用界面活性劑時，其比率係相對於矽化合物(A)100 質量份，使用 0.0001~5 質量份或 0.001~1 質量份或 0.01~0.5 質量份。

[0064] 混合上述其他成分、溶劑、平坦劑或界面活性劑的方法係在矽化合物(A)添加無機粒子(B)及溶劑(C)時，可同時或可在成分(A)~成分(C)混合後，無特別限定。

[0065]

<被膜之形成>

本發明之膜形成用組成物係塗佈於基材後，進行熱硬化，可得到所要的被膜。塗佈方法可為公知或習知方法。可採用例如有旋轉塗佈法、浸漬法、流塗法、噴墨法、噴霧法、棒塗佈法、凹版塗佈法、縫隙塗佈法、輥塗佈法、轉印印刷法、刷毛塗佈、刮板塗佈法、空氣刀塗佈法等的方法。此時使用的基材例如有矽、銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、三乙醯基纖維素(TAC)、聚乙烯(PE)、離子聚合物(ionomer)(IO)、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺(PA)、聚氯乙烯(PVC)、聚環烯烴(PCO)、聚偏氯乙烯(PVDC)、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯腈(PAN)、乙烯乙酸乙烯共聚合物(EVA)、乙烯乙醇共聚合物(EVOH)、乙烯甲基丙烯酸共聚合物(EMMA)、聚甲基丙烯酸(PMMA)、尼龍、塑膠、玻璃、石英、陶瓷等所構成的

基材。燒成機器無特別限定，例如有加熱板、烘箱、加熱爐，在適當氣氛下，即大氣、氮等惰性氣體、真空中等進行燒成即可。藉此，可得到具有均勻製膜面的被膜。

[0066] 燒成溫度係在使溶劑蒸發的目的時，無特別限定，例如可在 40~200℃ 下進行。此等情形時，爲了具有更高均勻製膜性或在基材上進行反應等目的時，可有 2 階段以上之溫度變化。

[0067] 燒成溫度及燒成時間可選擇適合目的之電子裝置之製成步驟的條件即可，聚矽氧烷被膜之物性值可選擇適合電子裝置之要求特性的燒成條件。

[0068] 本發明之含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)、無機粒子(B)與溶劑(C)的膜形成用組成物，較佳爲將此等各成分混合化所成之清漆成爲之均勻分散液者。

[0069] 在此混合化係指廣義上，混合不同性質的溶質，以溶液狀態混和，其中不同溶質彼此在化學或物理上可具有或不具有相互作用，只要保持分散性即可。

[0070] 混合化只要是可得到最終的清漆安定性時，其調製方法無特別限定。

[0071] 例如(1)將含有水解縮合物(聚矽氧烷)的矽化合物(A)，以溶液狀態(清漆)混合於二氧化矽粒子之分散液(二氧化矽溶膠)中，(2)將含有水解縮合物(聚矽氧烷)的矽化合物(A)在溶液中(清漆中)，分散二氧化矽微粒子等的各種方法，但是從操作性的觀點，將含有水解縮合物(聚矽氧烷)的矽化合物(A)，以溶液狀態(清漆)混合於無機粒子

之分散液(二氧化矽溶膠)中的方法較佳。

[0072] 混合化後最終清漆的安定性，只要是不會產生分散性降低造成析出、1次粒徑或2次粒徑大幅變化、塗佈性變差、著色(白化、變黃)、膜質變差即可。

[0073] 組成物中之二氧化矽粒子的含量，只要是不會影響所得之最終清漆的分散性的範圍內即可，可配合製作之被膜之目的之折射率、透過率、耐熱性來控制。

[0074] 本發明之含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)、無機粒子(B)與溶劑(C)的膜形成用組成物(塗佈液)之保管，只要是不會產生分散性降低造成析出、1次粒徑或2次粒徑大幅變化、塗佈性變差、著色(白化、變黃)、膜質變差的保管條件時，無特別限定。例如在23°C(室溫保管)、5°C(冷藏保管)及-20°C(冷凍保管)保管即可，在清漆狀態下，爲了防止矽烷醇彼此反應時，在-20°C(冷凍保管)保管較佳。

[0075] 由本發明之膜形成用組成物(塗佈液)所得之被膜，依據JIS規格K5600所定的鉛筆硬度爲H以上。鉛筆硬度由高硬度順序爲9H、8H、7H、6H、5H、4H、3H、2H、2H、H、F、HB、B、2B、3B、4B、5B、6B、6B以下的硬度。鉛筆硬度係製作裝置時，被膜被要求之要求性能之一，由外部刮畫容易受傷時，裝置產生缺陷，因此大多需要H以上的膜硬度。

[0076] 本發明係將上述膜形成用組成物被覆於基板上，經燒成所得成爲在波長633nm下具有1.15~1.30、或

1.20~1.30 之折射率及依據 JIS 規格 K5600 所定的鉛筆硬度為 H~9H、或 H~5H、或 H~3H 之硬度的膜。

[0077] 由如此所得之本發明之組成物所構成之膜可一次滿足低折射率、高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度，可適用於液晶顯示器、電漿顯示器、陰極射線管 (cathode-ray tube)、有機發光顯示器、電子紙、光半導體 (LED)、固體攝像元件、太陽能電池、或有機薄膜電晶體等的電子裝置。

[0078] 更具體而言，可適用於電視、數位電子看板 (Digital Signage)、行動電話、個人數位助理、筆記型電腦等的反射防止基材、反射防止薄膜。

[實施例]

[0079] 以下舉實施例及比較例，更具體說明本發明，但是本發明不限於下述實施例者。實施例所用的各測定裝置係如下述。

[GPC]

裝置：東曹(股)製 HLC-8200 GPC

柱：Shodex KF-804L+KF-805L

柱溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃(以下稱為 THF)

檢出器：UV(254nm)

檢量線：標準聚苯乙烯

[¹H-NMR]

裝置：日本電子股份公司製 ECP300

溶劑：重丙酮

[鉛筆硬度]

裝置：(股)安田精機製 No.553-M 電動鉛筆描劃硬度試驗機

規格：JIS K 5600

[紫外線可見分光光度計]

裝置：(股)島津製作所製 SHIMADSU UV-3600

[被膜之折射率/橢圓偏振儀(ellipsometer)]

裝置：J.A. Woollam·Japan 製 多入射角分光橢圓偏振儀 VASE

波長 633nm 下測定。

[平均粒徑]

裝置：Quantachrome 製 Monosorb

將無機粒子以 300°C 乾燥後，所得之凝膠使用乳鉢粉碎後的粉末，藉由 BET 法測定比表面積。二氧化矽粒子係以下式計算平均粒徑。

$$\text{平均粒徑 (nm)} = 2720 / \text{比表面積 (m}^2/\text{g)}$$

[粒子之折射率]

裝置：(股)atago 製 Abbe 折射率計

有機溶劑：溶劑 1(比粒子更低折射率者)、溶劑 2(比粒子更高折射率者)

選擇溶劑 1 與 2 可互相混合者。

測定方法：將無機粒子以 150°C 乾燥後，使用乳鉢粉碎後的粉末，浸漬於溶劑 1 後，再以每次少量添加溶劑 2 直到微粒子幾乎成爲透明爲止。此液的折射率使用 Abbe 折射率計測定。測定係在 23°C、D 線=波長 589nm 下進行。上述溶劑 1 與溶劑 2 係配合折射率，例如有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇、2-丙醇、氯仿、四氯化碳、甲苯、甘油等溶劑。

[分散粒徑]

裝置：Beckman Coulter 製 N5

將無機粒子分散液使用與分散媒相同的溶劑稀釋，測定動態光散射法之粒徑(Unimodal 模式、強度平均粒徑)。

[0080]

[合成例 1]

將 35.14g 之四乙氧基矽烷、52.71g 之丙酮置入 300ml 之燒瓶中，再將混合溶液使用磁力攪拌器攪拌，同時將 0.01mol/L 鹽酸 12.16g 滴下至混合溶液中。添加後，將燒瓶移至調整成爲 85°C 之油浴中，加溫回流下，反應 240 分鐘。然後，反應溶液冷卻至室溫，反應溶液中添加

70.00g 之丙二醇單甲醚乙酸酯，減壓餾除反應副產物之乙醇、水、鹽酸、丙酮，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)丙二醇單甲醚乙酸酯(簡稱 PGMEA)溶液。再添加 PGMEA，調整在 140°C 中之固形殘物換算成爲 14 質量%。所得之聚合物係含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)的清漆，即完全水解型之聚矽氧烷(簡稱 P1)的清漆。所得之 P1 藉由 GPC 所得之重量平均分子量，以聚苯乙烯換算爲 $M_w 2800$ 。

P1 之 PGMEA 清漆添加 PGMEA，使 140°C 中之固形殘物換算成爲 6 質量%，測定 $^1\text{H-NMR}$ 。結果如圖 1 所示。

[0081] 由圖 1 的結果確認歸屬於溶劑 PGMEA 之質子之 5.1ppm 之波峰爲 1.00 時，歸屬於聚矽氧烷之矽烷醇(Si-OH)之 6.0ppm 附近的波峰爲 0.32，殘留許多 Si-OH。又，出現於 3.7ppm 歸屬於乙醇的波峰極小，因此得知四乙氧基矽烷之水解縮合物之 Si-OH 不會被作爲醇的乙醇覆蓋(capping)而安定地存在。

[0082]

[合成例 2]

將 35.14g 之四乙氧基矽烷、52.71g 之乙醇置入 300ml 之燒瓶中，再將混合溶液使用磁力攪拌器攪拌，同時將 0.01mol/L 鹽酸 12.16g 滴下至混合溶液中。添加後，將燒瓶移至調整成爲 85°C 之油浴中，加溫回流下，反應 240 分鐘。然後，反應溶液冷卻至室溫，反應溶液中添加

70.00g 之 PGMEA，減壓餾除溶劑之乙醇、反應副產物之乙醇、水、鹽酸，經濃縮得到水解縮合物(聚合物)PGMEA 溶液。再添加 PGMEA，調整在 140°C 中之固形殘物換算成爲 14 質量%。所得之聚合物係含有水解縮合物(聚矽氧烷)之矽化合物(A)的清漆，即部份水解型之聚矽氧烷(簡稱 P2)的清漆。所得之 P2 藉由 GPC 所得之重量平均分子量，以聚苯乙烯換算爲 $M_w 4000$ 。

P2 之 PGMEA 清漆添加 PGMEA，使 140°C 中之固形殘物換算成爲 6 質量%，測定 $^1\text{H-NMR}$ 。結果如圖 2 所示。

[0083] 由圖 2 的結果確認歸屬於溶劑 PGMEA 之質子之 5.1ppm 之波峰爲 1.00 時，歸屬於聚矽氧烷之矽烷醇(Si-OH)之 6.0ppm 附近的波峰爲 0.09，且 Si-OH 非常少。又，出現於 3.7ppm 歸屬於乙醇的波峰爲尖銳(sharp)，因此得知四乙氧基矽烷之水解縮合物之 Si-OH 不會被作爲醇的乙醇覆蓋(capping)。

[0084]

[合成例 3]

將鄰矽酸甲酯藉由水解法所得之二氧化矽粒子的水分散溶膠，在 100~200Torr 之減壓下添加丙二醇單甲醚(簡稱 PGME)，同時使用旋轉蒸發器進行脫水、溶劑取代，得到散於 PGME 的二氧化矽溶膠(S1)。

[0085]

[合成例 4]

將平均粒徑及分散粒徑不同之鄰矽酸甲酯藉由水解法所得之二氧化矽粒子之水分散溶膠，與 S1 同樣分別進行溶劑取代得到分散於 PGME 的二氧化矽溶膠(S2)。

[0086]

[合成例 5]

將平均粒徑及分散粒徑不同之鄰矽酸甲酯藉由水解法所得之二氧化矽粒子之水分散溶膠，與 S1 同樣分別進行溶劑取代得到分散於 PGME 的二氧化矽溶膠(S3)。

合成例 3~5 所得之無機粒子(B-1)的各物性值如表 1 所示。

[表1]

表1 無機粒子之各物性值

合成例 略稱	3 S 1	4 S 2	5 S 3
平均粒徑 (nm)	3 6	3 9	2 9
粒子折射率	1. 3 9	1. 3 9	1. 4 0
固形分(wt%)	1 5. 5	1 5. 5	1 5. 5
水分(wt%)	0. 7	0. 4	0. 4
B型黏度(mPa · s 、20°C)	5. 6	6. 0	6. 2
分散粒徑 (nm)	5 0	4 3	6 6
分散粒徑/平均粒徑	1. 4	1. 1	2. 3

[0088]

[合成例 6] 無機粒子(B-2)之合成

將平均粒徑 5nm 之二氧化矽溶膠(商品名：SNOWTEX ST-XS、日產化學工業(股)製、SiO₂ 濃度 20 質量%)10g 與純水 190g 之混合物加熱至 80°C。此反應母液的 pH 為 10.5，在同母液中同時添加作為 SiO₂ 之 1.17 質量%之矽

酸鈉水溶液 900g 與作為 Al_2O_3 之 0.83 質量%之鋁酸鈉水溶液 900g。其間，反應液的溫度保持於 80°C 。添加終了後，將反應液冷卻至室溫，以超過濾膜洗淨，調製固形分濃度 20 質量%之 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 一次粒子分散液。此反應液的 pH 為 12.9。此一次粒子分散液 50g 中添加純水 170g，加熱至 98°C ，保持此溫度同時添加濃度 0.5 質量%之硫酸鈉 5,040g，接著添加作為 SiO_2 之濃度 1.17 質量%之矽酸鈉水溶液 300g 與作為 Al_2O_3 之濃度 0.5 質量%的鋁酸鈉水溶液 900g，得到複合氧化物微粒子的分散液。接著，以超過濾膜洗淨，在成為固形分濃度 13 質量%之複合氧化物微粒子的分散液 138g 中添加純水 311g，再將濃鹽酸(濃度 35.5 質量%)滴下，成為 pH1.0，進行脫鋁處理。其次，添加 pH3 之鹽酸水溶液 2.76L 與純水 1.38L，同時以超過濾膜分離溶解後之鋁鹽，形成固形分濃度 20 質量%之二氧化矽系微粒子的水分散液。將此水分散液 45g 與、純水 15g、乙醇 52.5g 及 28%氨水 18.8g 之混合液加熱至 35°C 後，添加乙基矽酸酯(SiO_2 濃度 28 質量%)3.1g，形成於二氧化矽被膜。接著使用超過濾膜將分散媒取代成水，以 200°C 熟成 1 小時，再使用超過濾膜將分散媒取代成 2-丙醇，調製固形分濃度 20 質量%之二氧化矽系微粒子的 2-丙醇分散液(二氧化矽溶膠(S4))。二氧化矽溶膠(S4)係平均粒徑 46nm、折射率 1.28。

[0089]

膜形成用組成物及被膜之製作

[實施例 1]

在 20mL 茄型燒瓶中量秤以合成例 3 所得之 14.0000g 之 S1，其次，添加 4.1256g 之丙二醇單甲醚乙酸酯(簡稱 PGMEA)，添加以合成例 1 所得之 1.5500g 之 P1(相對於 S1 之固形分時，聚矽氧烷之固形分為 10 質量份)，添加作為界面活性劑之 BYK Japan(股)製之 BYK-307 以 PGMEA 稀釋成為 0.1 質量%的溶液 0.2170g，在室溫下混合直到完全均勻為止，得到固形分之總質量為 12.0 質量%的清漆(簡稱 V1)。

[0090] 所得之 V1 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板上，膜厚成為 500nm，使用加熱板以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 200°C 燒成 5 分鐘得到被膜。被膜係藉由橢圓偏振儀測定波長 633nm 之光的折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，結果如表 2 所示。

[0091]

[實施例 2]

在 20mL 茄型燒瓶中量秤以合成例 3 所得之 14.0000g 之 S1，其次，添加 3.9979g 之丙二醇單甲醚乙酸酯(簡稱 PGMEA)，添加以合成例 1 所得之 0.7750g 之 P1(相對於 S1 之固形分時，聚矽氧烷之固形分為 5 質量份)，添加作為界面活性劑之 BYK Japan(股)製之 BYK-307 以 PGMEA 稀釋成為 0.1 質量%的溶液 0.2170g，在室溫下混合直到完全均勻為止，得到固形分之總質量為 12.0 質量%的清漆(簡稱 V2)。

[0092] 所得之 V2 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板上，膜厚成爲 500nm，使用加熱板以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 200°C 燒成 5 分鐘得到被膜。被膜係藉由橢圓偏振儀測定波長 633nm 之光的折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，結果如表 2 所示。

[0093]

[比較例 1]

除了將實施例 1 之 P1 取代成 P2 外，與實施例 1 同樣操作得到清漆(RV1)。RV1 係與實施例 1 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0094]

[比較例 2]

除了將實施例 2 之 P1 取代成 P2 外，與實施例 2 同樣操作得到清漆(RV2)。RV2 係與實施例 2 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0095]

[實施例 3]

除了將實施例 1 之 S1 取代成以合成例 4 所得之 S2 外，與實施例 1 同樣操作得到清漆(V3)。V3 係與實施例 1 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0096]

[實施例 4]

除了將實施例 2 之 S1 取代成以合成例 4 所得之 S2 外，與實施例 2 同樣操作得到清漆(V4)。V4 係與實施例 2 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0097]

[實施例 5]

除了將實施例 1 之 S1 取代成以合成例 5 所得之 S3 外，與實施例 1 同樣操作得到清漆(V5)。V5 係與實施例 1 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0098]

[實施例 6]

除了將實施例 2 之 S1 取代成以合成例 5 所得之 S3 外，與實施例 2 同樣操作得到清漆(V6)。V6 係與實施例 2 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0099]

[實施例 7]

在 20mL 茄型燒瓶中量秤以合成例 3 所得之 7.0000g 之 S1，其次，添加以合成例 4 所得之 7.0000g 之 S2，其次添加 4.1256g 之丙二醇單甲醚乙酸酯(簡稱 PGMEA)，添加以合成例 1 所得之 1.5500g 之 P1(相對於 S1 與 S2 之合計固形分時，聚矽氧烷之固形分為 10 質量份)，添加作為

界面活性劑之 BYK Japan(股)製之 BYK-307 以 PGMEA 稀釋成爲 0.1 質量%的溶液 0.2170g，在室溫下混合直到完全均勻爲止，得到固形分之總質量爲 12.0 質量%的清漆(簡稱 V7)。

[0100] 所得之 V7 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板上，膜厚成爲 500nm，使用加熱板以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 200°C 燒成 5 分鐘得到被膜。被膜係藉由橢圓偏振儀測定波長 633nm 之折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，結果如表 2 所示。

[0101]

[實施例 8]

除了將實施例 7 之 S1 取代成以合成例 5 所得之 S3 外，與實施例 7 同樣操作得到清漆(V8)。V8 係與實施例 7 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0102]

[實施例 9]

除了將實施例 7 之 S2 取代成以合成例 5 所得之 S3 外，與實施例 7 同樣操作得到清漆(V9)。V9 係與實施例 7 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0103]

[比較例 3]

在 20mL 茄型燒瓶中量秤以合成例 3 所得之 15.0000g

之 S1，其次，添加 4.1444g 之丙二醇單甲醚乙酸酯(簡稱 PGMEA)，添加作為界面活性劑之 BYK Japan(股)製之 BYK-307 以 PGMEA 稀釋成爲 0.1 質量%的溶液 0.2325g，在室溫下混合直到完全均勻爲止，得到固形分之總質量爲 12.0 質量%的清漆(簡稱 RV3)。

[0104] 所得之 RV3 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板上，膜厚成爲 500nm，使用加熱板以 100℃預乾燥 1 分鐘，接著以 200℃燒成 5 分鐘得到被膜。被膜係藉由橢圓偏振儀測定波長 633nm 之折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，結果如表 2 所示。

[0105]

[比較例 4]

除了將比較例 3 之 S1 取代成以合成例 4 所得之 S2 外，與比較例 3 同樣操作得到清漆(RV4)。RV4 係與比較例 3 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0106]

[比較例 5]

除了將比較例 3 之 S1 取代成以合成例 5 所得之 S3 外，與比較例 3 同樣操作得到清漆(RV5)。RV5 係與比較例 3 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0107]

[比較例 6]

在 20mL 茄型燒瓶中量秤以合成例 1 所得之 17.0000g 之 p1，其次，添加 2.5973g 之丙二醇單甲醚乙酸酯(簡稱 PGMEA)，添加作為界面活性劑之 BYK Japan(股)製之 BYK-307 以 PGMEA 稀釋成為 0.1 質量%的溶液 0.2380g，在室溫下混合直到完全均勻為止，得到固形分之總質量為 12.0 質量%的清漆(簡稱 RV6)。

[0108] 所得之 RV6 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板上，膜厚成為 500nm，使用加熱板以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 200°C 燒成 5 分鐘得到被膜。所得之被膜發生龜裂，無法得到均勻製膜面。被膜係藉由橢圓偏振儀測定波長 633nm 之折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，結果如表 2 所示。

[0109]

[比較例 7]

將比較例 6 之 P1 取代成以合成例 2 所得之 P2 外，與比較例 6 同樣操作得到清漆(RV7)。RV7 係與比較例 6 同樣旋轉塗佈於矽基板上，進行燒成測定折射率~鉛筆硬度。結果如表 2 所示。

[0110]

[實施例 10]

在 20mL 茄型燒瓶中量秤以合成例 6 所得之 5.4540g 之 S-4，其次，添加 3.6577g 之 2-丙醇，添加以合成例 1 所得之 0.7791g 之 P1(相對於 S4 之固形分時，聚矽氧烷之固形分為 10 質量份)，添加作為界面活性劑之 BYK Japan(

股)製之 BYK-307 以 PGMEA 稀釋成爲 0.1 質量%的溶液 0.1019g，在室溫下混合直到完全均勻爲止，得到固形分之總質量爲 12.0 質量%的清漆(簡稱 V10)。

[0111] 所得之 V10 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板上，膜厚成爲 500nm，使用加熱板以 100℃預乾燥 1 分鐘，接著以 200℃燒成 5 分鐘得到被膜。被膜係藉由橢圓偏振儀測定波長 633nm 之光的折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，結果如表 2 所示。

[表2]

表2 被膜在波長633nm下之折射率與鉛筆硬度

	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
V1之膜	1. 2695	3H
V2之膜	1. 2550	H
V3之膜	1. 2731	3H
V4之膜	1. 2580	H
V5之膜	1. 2578	3H
V6之膜	1. 2430	H
V7之膜	1. 2701	3H
V8之膜	1. 2615	3H
V9之膜	1. 2590	3H
V10之膜	1. 2115	H
RV1之膜	1. 2851	HB
RV2之膜	1. 2707	HB
RV3之膜	1. 2638	6B以下
RV4之膜	1. 2907	6B以下
RV5之膜	1. 2682	6B以下
RV6之膜	1. 4412	8H
RV7之膜	1. 4428	7H

由表 2 的結果得知，V1 之膜與 V2 之膜進行比較，隨著聚矽氧烷之含量變多，折射率升高，鉛筆硬度的膜硬度較高。

V1~V2 之膜與 RV1~RV2 之膜進行比較。聚矽氧烷之

種類為完全水解型的膜係與選擇部分水解型時的膜進行比較，得知鉛筆硬度之膜硬度變高，折射率變低。此結果顯示部分水解型之聚矽氧烷所殘留之烷氧基的折射率高，不易與二氧化矽粒子表面之矽烷醇基進行縮合，鉛筆硬度降低。

[0113] V1~V2 之膜與 V3~V4 之膜與 V5~V6 之膜進行比較。各膜的粒子形狀雖不同，但是鉛筆硬度之膜硬度無差異，聚矽氧烷添加 5phr 時為 H，添加 10phr 時為 3H。無機粒子形狀不同有助於折射率，當粒徑 B/粒徑 A 為 1.1 以上，二氧化矽粒子之形狀為彎曲且異形(Variant)，因此得知折射率降低。此結果係粒子形狀為彎曲且異形，因此折射率 1.0 之空氣層混入膜中的比例增加，為低折射率化。

[0114] 比較 V7、V8~V9 的膜。此等係使用 2 種類的二氧化矽粒子，調整組成物的例。使用 2 種類之二氧化矽粒子時，與完全水解型之聚矽氧烷組合，可達成 H 以上的鉛筆硬度，波長 633nm 中之折射率也成為 1.3 以下。得知使用不同種類之二氧化矽粒子時之膜的折射率係受到顯示更低折射率之二氧化矽粒子之折射率牽引的傾向。

RV3、RV4~RV5 係以二氧化矽粒子單獨製膜的比較例。二氧化矽粒子之單獨膜雖顯示非常低折射率，但是鉛筆硬度之膜硬度為 6B 以下，僅接觸則會使膜受傷，可知作為裝置製作時之被膜太過柔軟。

RV6~RV7 係以聚矽氧烷單獨製膜的比較例。聚矽氧

烷之單獨膜雖有非常高的鉛筆硬度，但是波長 633nm 之折射率為 1.4 以上，無法達成目的之波長 633nm 下之 1.3 以下的折射率。

[0115] 綜合上述結果可知，波長 633nm 下之折射率為 1.30 以下，鉛筆硬度之硬度為 H 以上僅有完全水解型之聚矽氧烷與本發明所用之上述二氧化矽粒子的組合。

[0116]

<耐熱性試驗>

上述實施例 1 及實施例 2 之耐熱性試驗。

[0117] 實施例 1 所得之 V1 使用旋轉塗佈器旋轉塗佈於矽基板及石英上，膜厚成爲 500nm，使用加熱板(A)以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 200°C 燒成 5 分鐘，(B)以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 250°C 燒成 5 分鐘，(C)以 100°C 預乾燥 1 分鐘，接著以 300°C 燒成 5 分鐘，得到被膜。被膜係藉由橢圓偏振儀測定膜厚及波長 633nm 之折射率，藉由電動鉛筆描劃硬度試驗機測定鉛筆硬度，藉由紫外線可視分光光度計測定透過率，結果如表 3 及圖 3~5 所示。折射率與鉛筆硬度係測定矽基板上的膜，透過率係測定石英基板上的膜。

測定透過率時之背景 (**background**)係未塗佈膜的石英基板。透過率之測定波長為 200~800nm。

[表3]

表3 變更V1被膜之燒成溫度時的各物生

燒成條件	膜厚 [nm]	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
200℃5分	500.1	1.2695	3H
250℃5分	497.8	1.2694	3H
300℃5分	496.5	1.2691	3H

[0118]

[實施例 12]

將實施例 11 使用之 V1 取代成 V2 外，與實施例 11 同樣操作，測定折射率、鉛筆硬度~透過率。結果如表 4 及圖 6~8 所示。

[表4]

表4 變更V2被膜之燒成溫度時的各物生

燒成條件	膜厚 [nm]	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
200℃5分	500.5	1.2550	H
250℃5分	498.8	1.2548	H
300℃5分	497.7	1.2545	H

由表 3~4 及圖 3~8 的結果得知，各膜未受燒成溫度影響，在 300℃之高溫燒成爲止，膜厚、折射率、鉛筆硬度、透過率未變化，均良好。

[0119] 低折射率膜被要求物性值不會受製作之燒成製程，而產生顯著變化，因此得知製程容許度非常寬廣。

[0120]

<溶劑耐性>

溶劑耐性試驗係指本燒成後之被膜對溶劑之接觸而不

溶化的試驗。溶劑耐性係被膜之上再塗佈光阻等，施加圖型化之後步驟時所必須的特性，無溶劑耐性時，被膜會溶解於再塗佈時之光阻溶劑，被膜與光阻產生混合，有時不具有原本的特性。

[0121]

[實施例 13]

實施例 1 中，製作於矽基板上之 V1 之被膜進行溶劑耐性試驗。

燒成後之膜厚係 500.1nm，此作為初期膜厚。將被膜分別獨立完全浸漬於丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮、丙酮、乳酸乙酯，放置 5 分鐘。接著，以空氣乾燥後，以 200℃之加熱板進行燒成 1 分鐘，使殘留溶劑完全蒸發後，測定膜厚，與初期膜厚比較。

結果得知，以初期膜厚為 100%時，丙二醇單甲醚係 100.0%，丙二醇單甲醚乙酸酯係 100.0%，環己酮為 100.0%，丙酮為 100.0%，乳酸乙酯為 100.0%，對於各種有機溶劑具有良好的溶劑耐性。

[0122]

[實施例 14]

實施例 2 中，除使用製作於矽基板上之 V2 之被膜外，與實施例 12 同樣進行溶劑耐性試驗。燒成後之膜厚為 500.5nm，此作為初期膜厚。

結果得知，以初期膜厚為 100%時，丙二醇單甲醚係 100.0%，丙二醇單甲醚乙酸酯係 100.0%，環己酮為

100.0%，丙酮為 100.0%，乳酸乙酯為 100.0%，對於各種有機溶劑具有良好的溶劑耐性。

[0123] 由實施例 13~實施例 14 的結果得知，燒成後的被膜具有溶劑耐性，也充分具有再塗佈性能。

[0124]

<耐光性試驗>

耐光性試驗之光照射係使用財團法人日本耐候性試驗中心進行，照度為 180W/m^2 、曝光波長為 275nm 以上之氙弧燈(Xenon arc lamp)作為光源。試驗機係使用 Suga 試驗機(股)製 SX75-AP 型。

[0125]

[實施例 15]

以實施例 1 製作之 V1 的被膜進行耐光性試驗。光照射時間為 500 小時，測定光照射前後之膜厚、折射率、鉛筆硬度、透過率。結果如表 5 及圖 9~10 所示。

[表5]

表5 V1被膜之耐光性試驗結果

	膜厚 [nm]	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
試驗前	500.1	1.2695	3H
試驗後	499.1	1.2692	3H

[0126]

[實施例 16]

以實施例 2 製作之 V2 的被膜進行耐光性試驗。光照射時間為 500 小時，測定光照射前後之膜厚、折射率、鉛

筆硬度、透過率。結果如表 6 及圖 11~12 所示。

[表6]

表6 V2被膜之耐光性試驗結果

	膜厚 [nm]	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
試驗前	500.5	1.2550	H
試驗後	500.1	1.2546	H

由表 5~表 6 及圖 9~圖 12 的結果可知，本發明之被膜具有非常強的耐光性。本光照射條件係 LCD 之耐光性試驗一般用的光照射條，但是膜厚、折射率、鉛筆硬度、透過率均未有變化。

[0127]

<恆溫恆濕試驗>

恆溫恆濕試驗之條件係 90°C、90%RH、336 小時。

[實施例 17]

以實施例 1 作成之 V1 之被膜進行恆溫恆濕試驗。試驗後之膜係使用加熱板，以 200°C 進行燒成 1 分鐘。測定試驗前後之膜厚、折射率、鉛筆硬度、透過率。結果如表 7 及圖 13~14 所示。

[表7]

表7 V1被膜之恆溫恆濕試驗結果

	膜厚 [nm]	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
試驗前	500.1	1.2695	3H
試驗後	500.0	1.2755	3H

[0128]

[實施例 18]

以實施例 2 作成之 V2 之被膜進行恆溫恆濕試驗。試驗後之膜係使用加熱板，以 200℃ 進行燒成 1 分鐘。測定試驗前後之膜厚、折射率、鉛筆硬度、透過率。結果如表 8 及圖 15~16 所示。

[表8]

表8 V2被膜之恆溫恆濕試驗結果

	膜厚 [nm]	折射率 [波長633nm]	鉛筆硬度
試驗前	500.5	1.2550	H
試驗後	500.1	1.2600	H

由表 7~表 8 及圖 13~圖 16 的結果可知，本發明之被膜即使在恆溫恆濕試驗後，也保持良好的透過率，在波長 633nm 下之折射率也無明顯變化，且良好。

使用由本發明之不含羥基之非醇用於水解或聚縮合時之溶劑所得的分子量為 1000~20000 之完全水解型的聚矽氧烷與藉由 BET 法所得之比表面積計算的平均粒徑為 100nm 以下(例如 1~100nm)、及折射率為 1.5 以下(例如 1.15~1.50)之無機粒子所構成之膜形成用組成物，可一次滿足高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度之要求特性。所得之被膜具體而言，折射率在波長 633nm 下為 1.15~1.30，鉛筆硬度為 H 以上(例如 H~9H、或 H~5H、或 H~3H)，可得到具有耐熱性、耐光性、高信賴性的低折射率膜。

[產業上之可利用性]

[0129] 本發明之被膜具有溶劑耐性，因此，再塗佈光阻等時，不會產生混合，可安定組合於裝置製作製程中。

此外，保存安定性良好，因此製作目的之顯示裝置時，可安定製造、安定供給，刪減成本，可提高裝置製造之產量，結果提高良率。結果可適合作為液晶顯示器、電漿顯示器、陰極射線管(cathode-ray tube)、有機發光顯示器、電子紙、光半導體(LED)、固體攝像元件、太陽能電池、有機薄膜電晶體等之電子裝置使用。

[0130] 更具體而言，可適合作為電視、數位電子看板(Digital Signage)、行動電話、個人數位助理、筆記型電腦等之反射防止基材、反射防止薄膜使用。

公告本

發明摘要

※申請案號：102103983

※申請日：102年02月01日

※IPC分類：

C09D 7/12 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低折射率膜形成用組成物

Composition for forming film having low refractive index

【中文】

本發明係提供具有低折射率，可達成高透明性、高耐熱性、高耐光性、高硬度之適合製作顯示裝置用膜之膜形成用組成物。

本發明係一種膜形成用組成物，其特徵係含有：

(A)將水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解、縮合所得之重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物、(B)具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子及(C)溶劑。矽化合物(A)為以下述式(1)：

【化1】



(式中 R^1 係表示烷氧基、醯氧基、或鹵基)表示之水解性矽烷的水解縮合物。

式(1)之水解性矽烷為四乙氧基矽烷或四甲氧基矽烷。非醇溶劑為酮或醚。非醇溶劑為丙酮或四氫呋喃。無機粒子(B)為具有 1.15~1.50 之折射率者。

【英文】

圖式

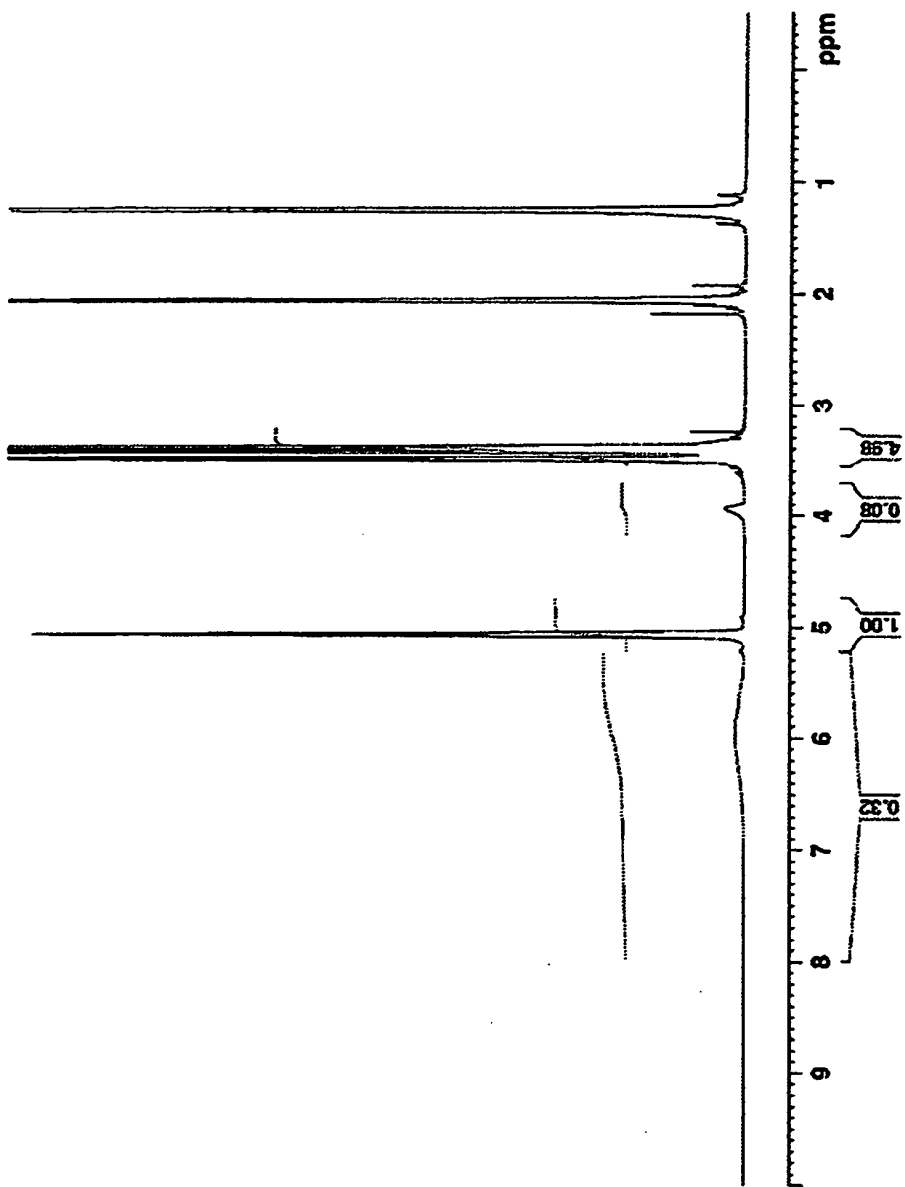


圖 1

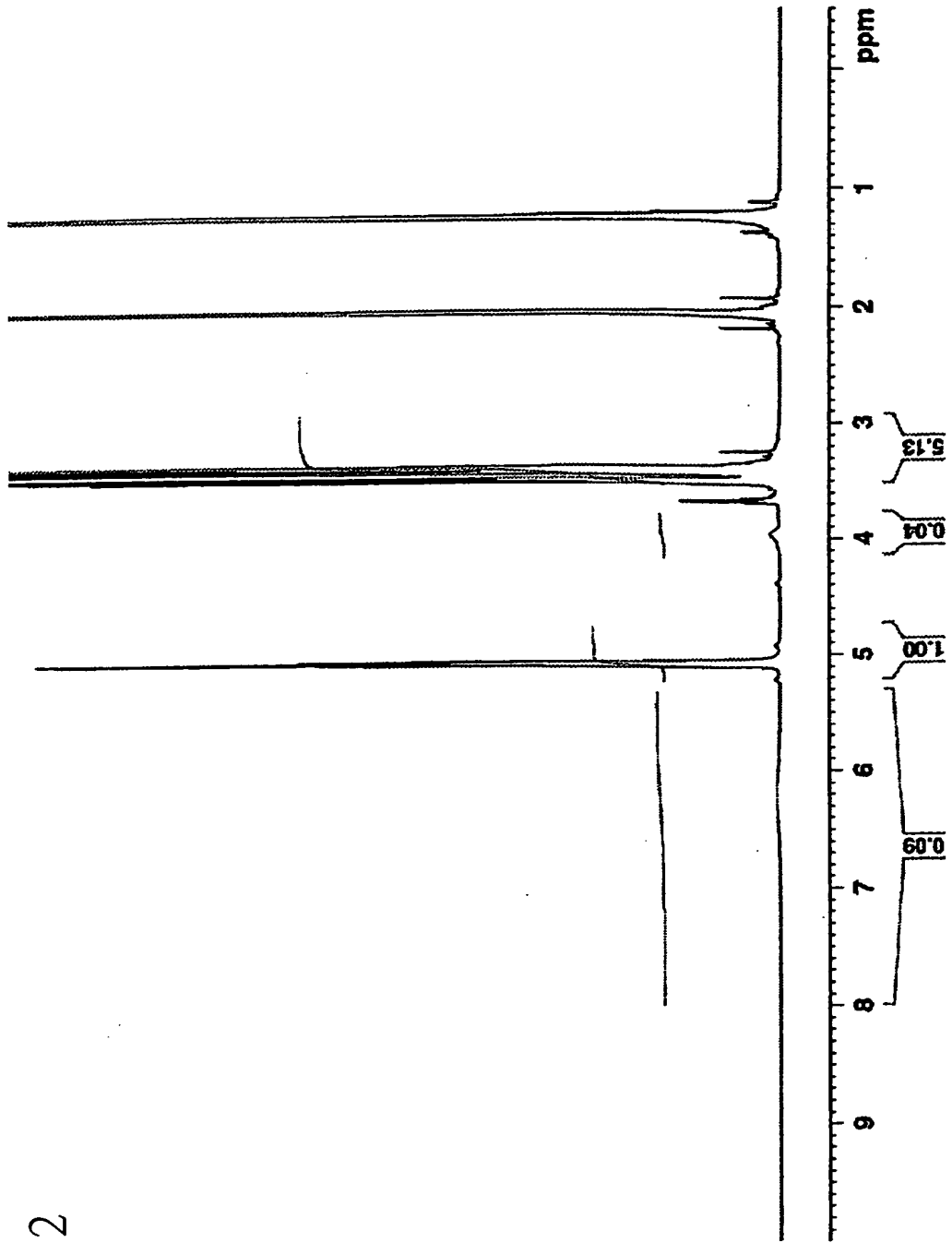


圖 2

圖 3

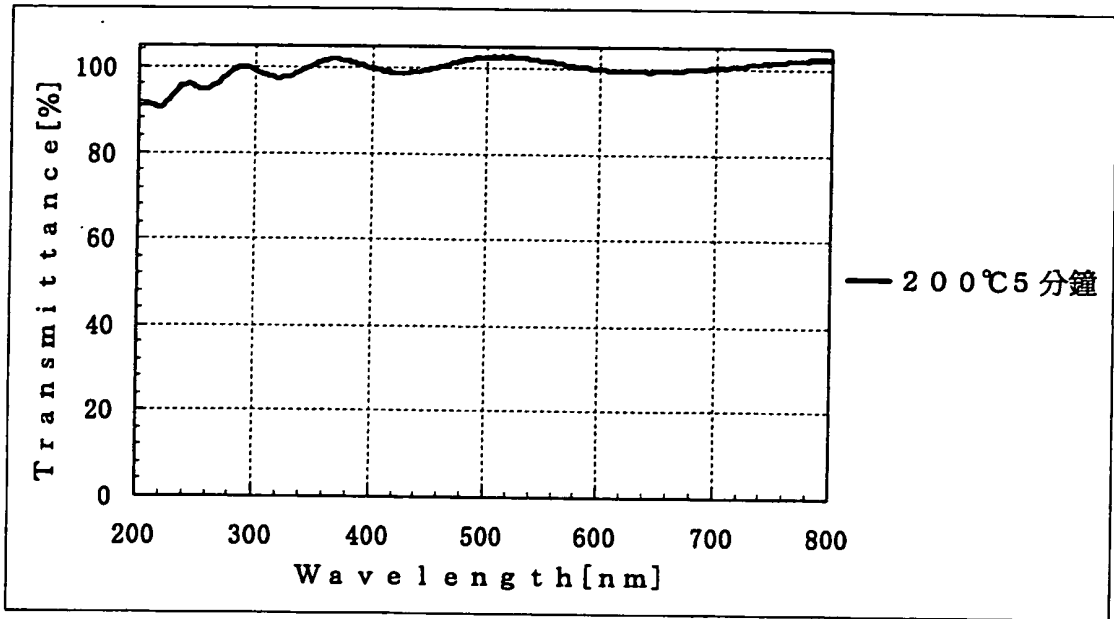


圖 4

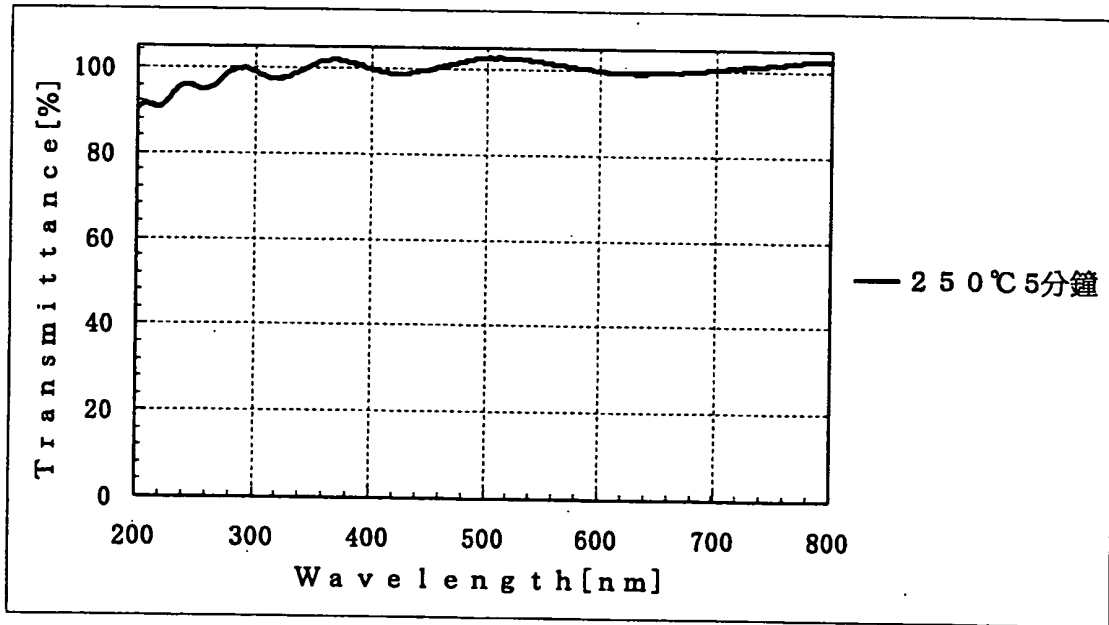


圖 5

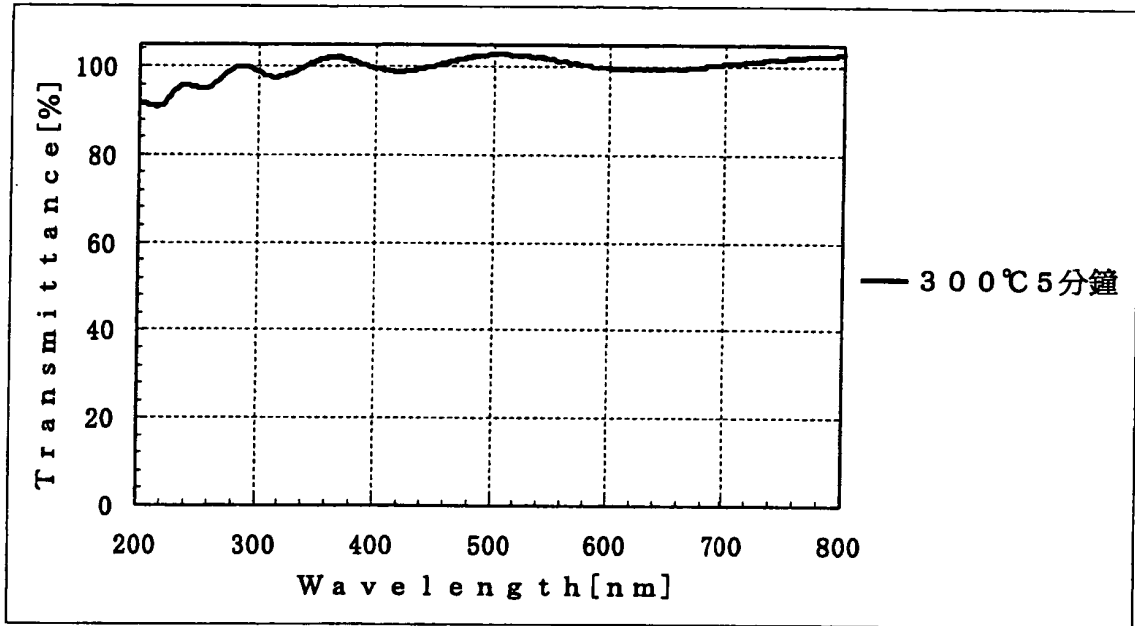


圖 6

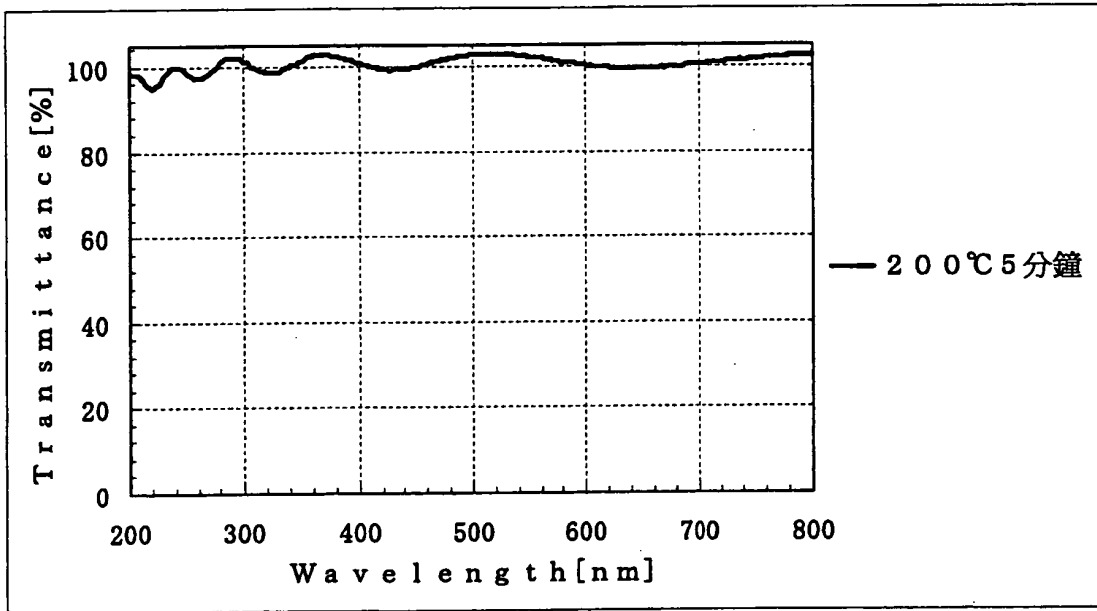


圖 7

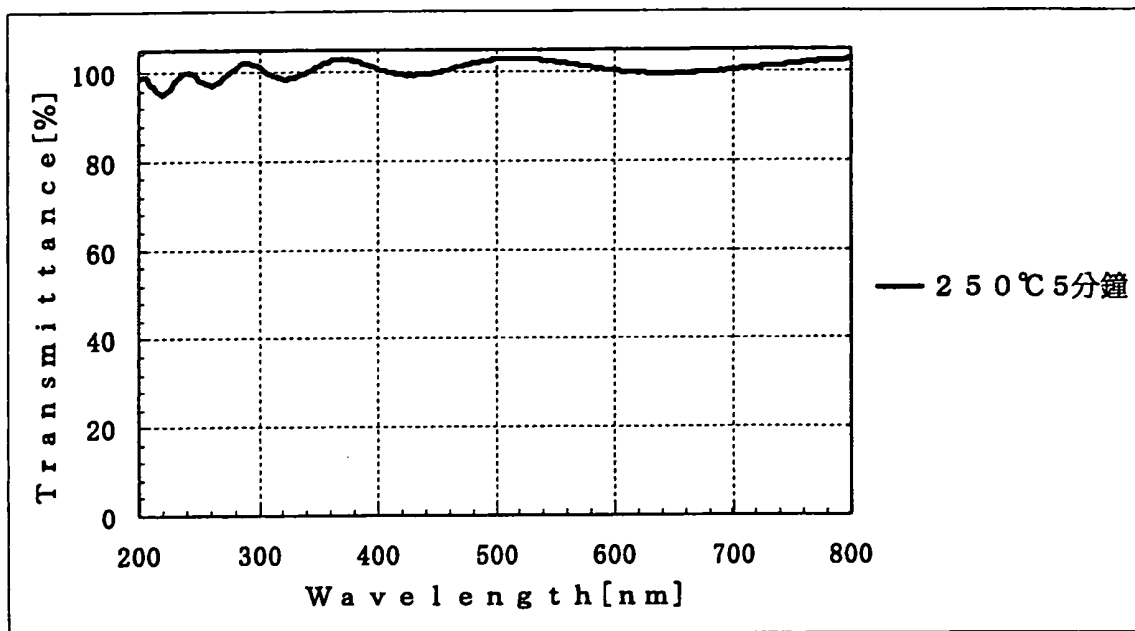


圖 8

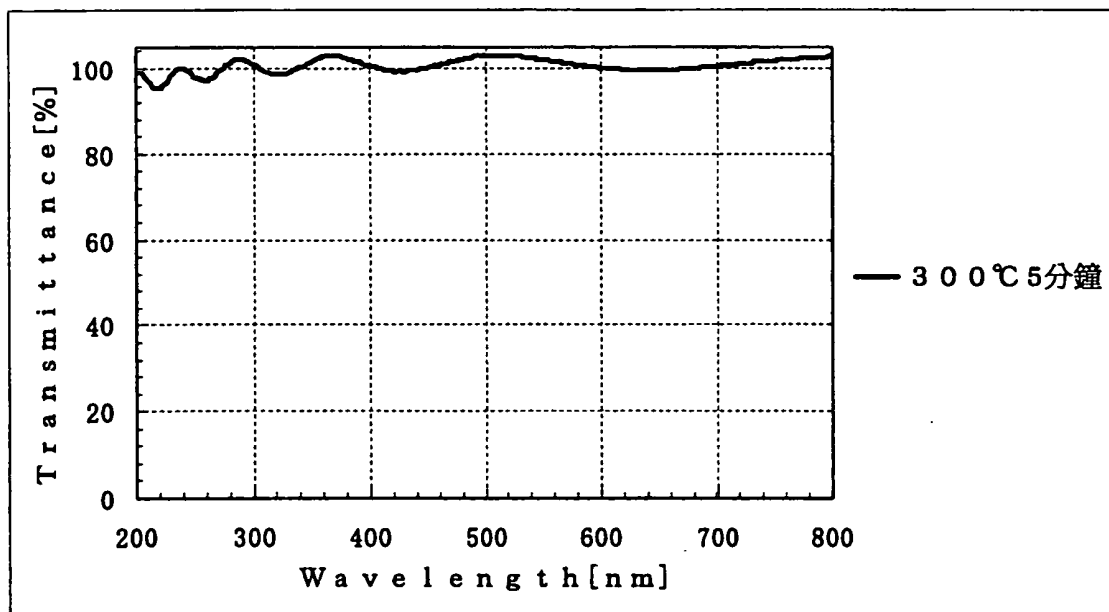


圖 9

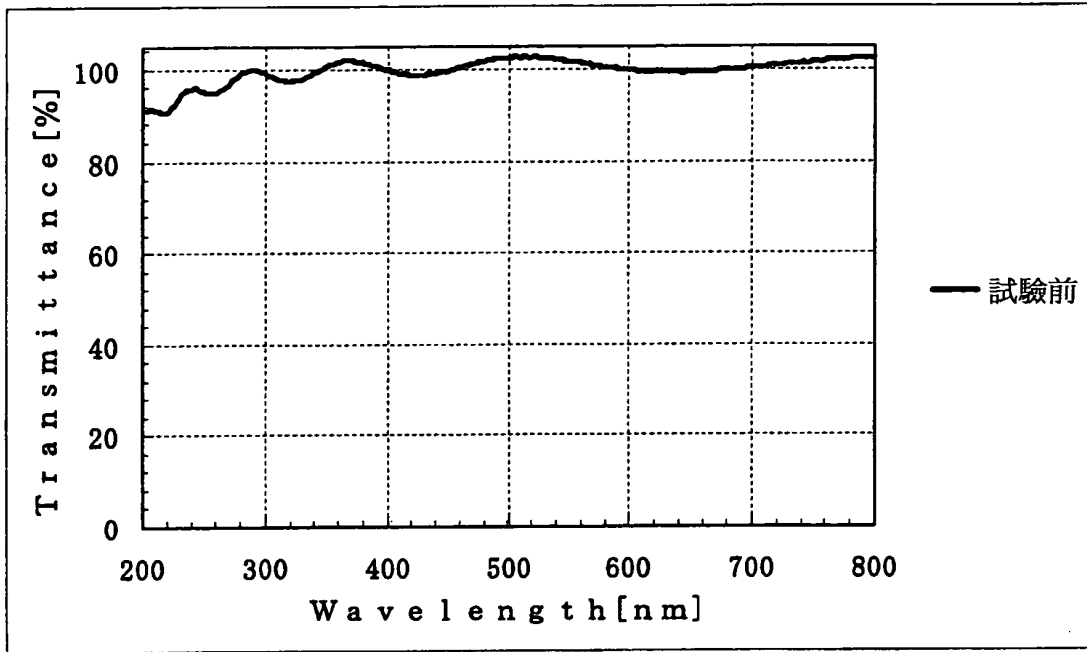


圖 10

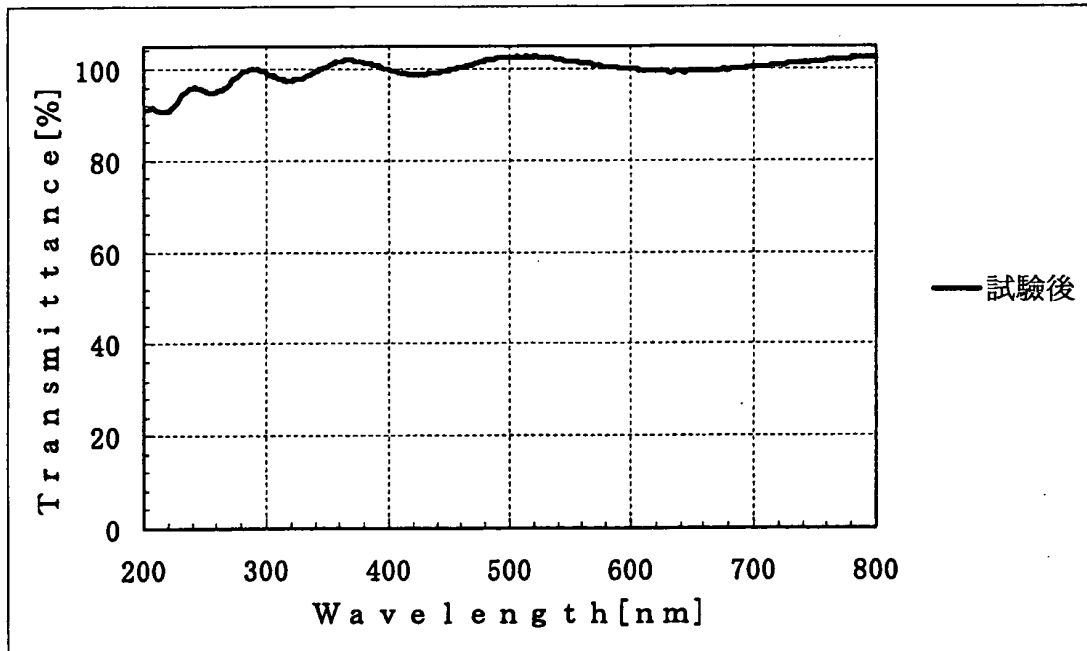


圖 11

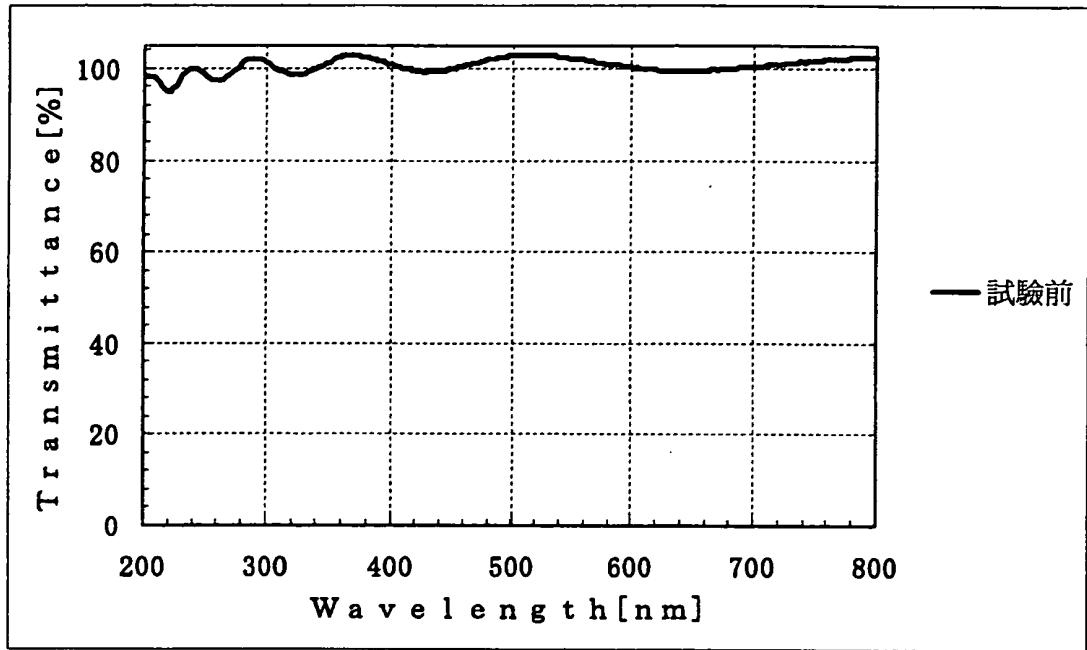


圖 12

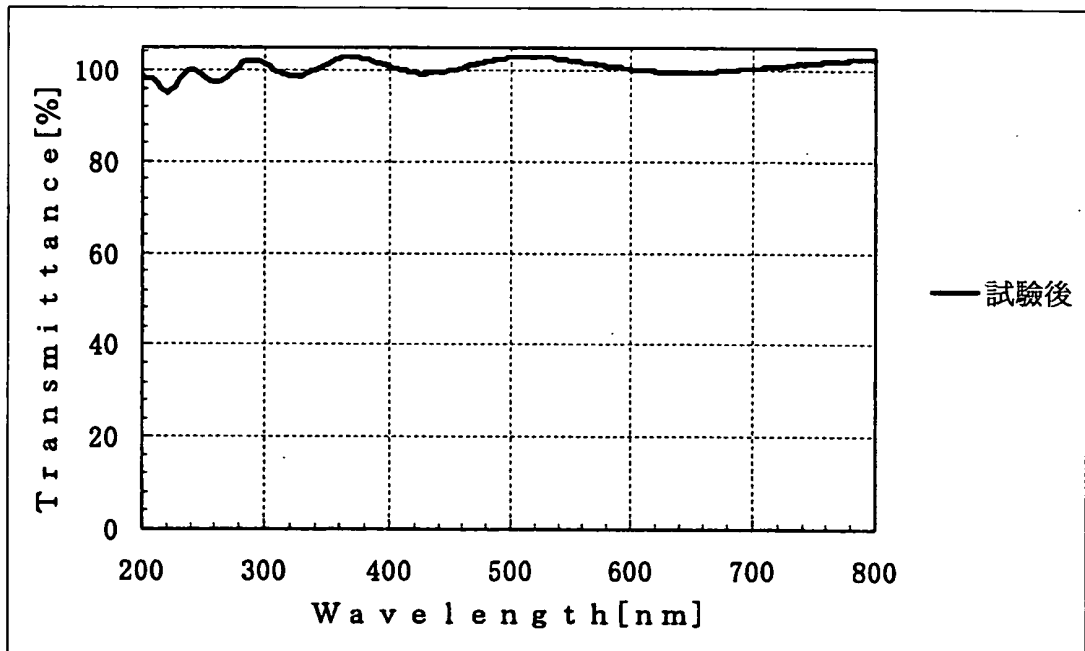


圖 13

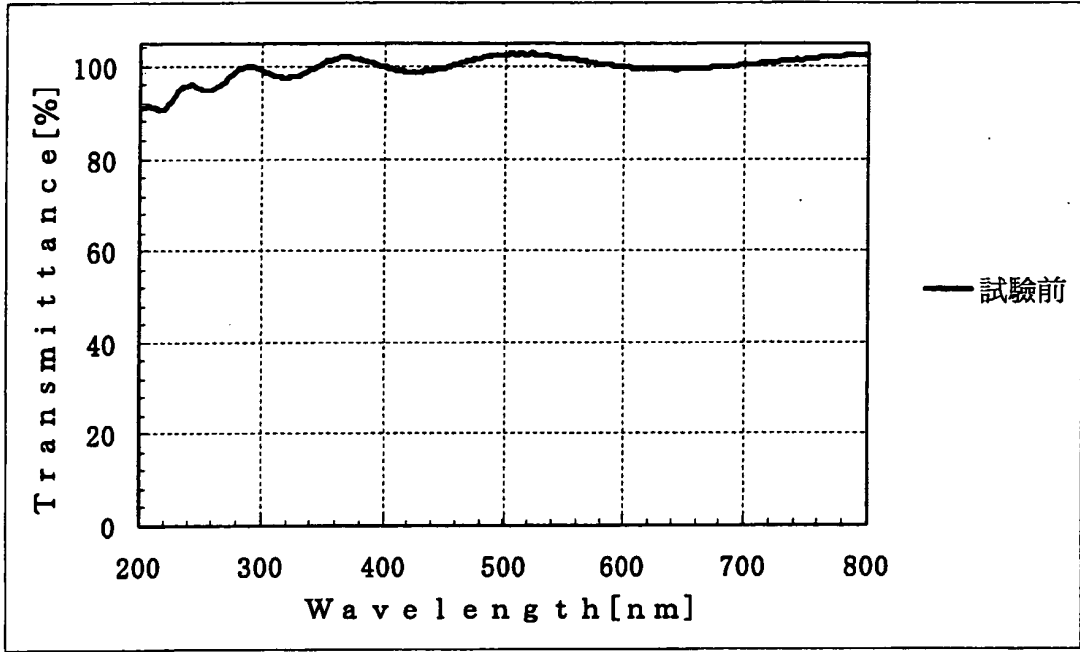


圖 14

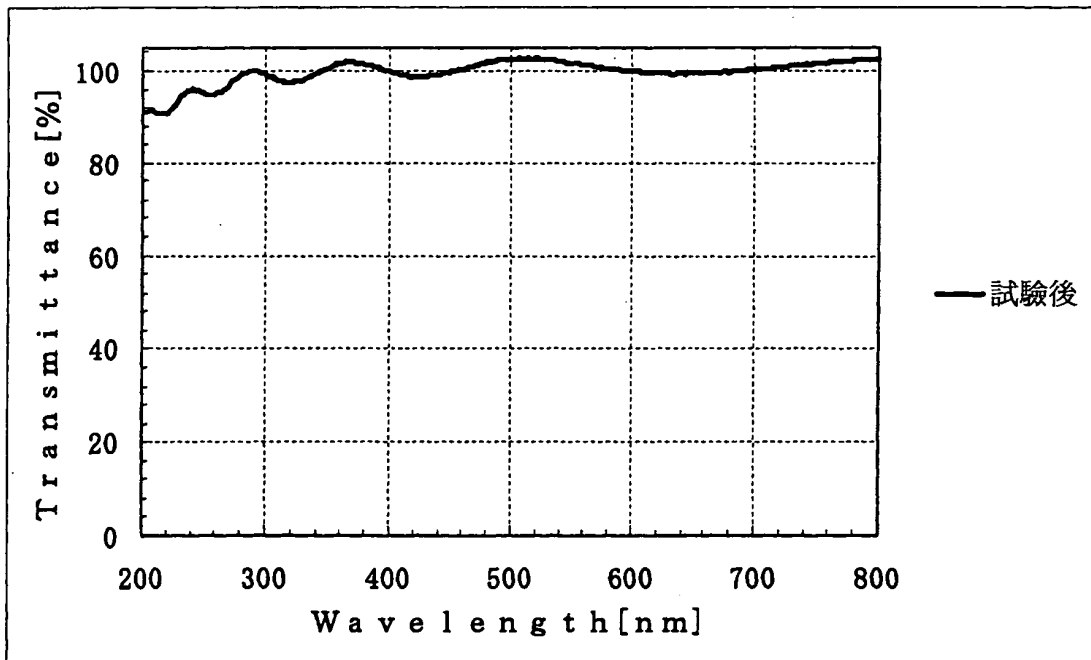


圖 15

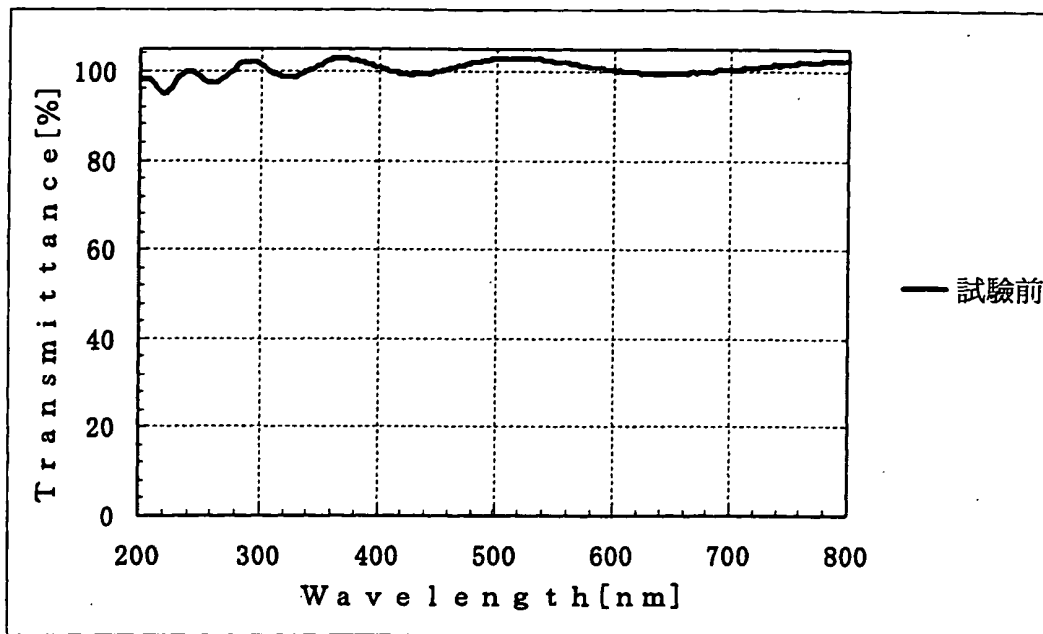
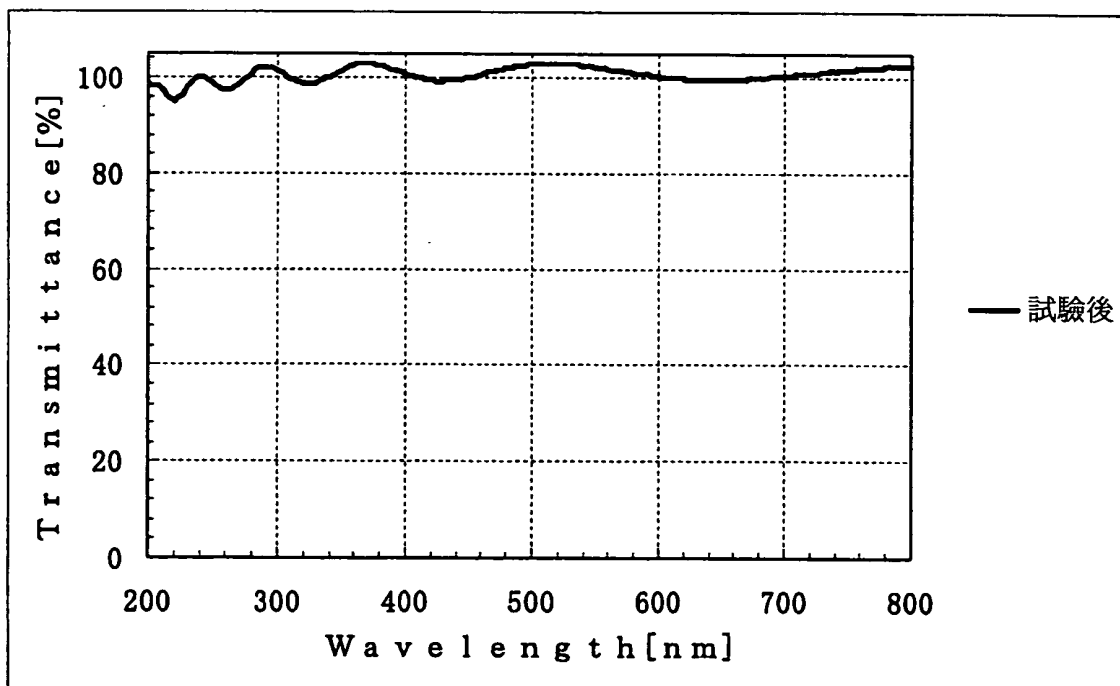


圖 16



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

(10.30.2)

(10.30.2)

(10.30.2)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種膜形成用組成物，其特徵係含有：

(A) 將水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解、縮合所得之重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物；

(B) 具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子；及

(C) 溶劑，

以固形分換算，無機粒子(B)為 100 質量份時，上述矽化合物(A)含有 0.1~50 質量份的範圍，

上述矽化合物(A)為以下述式(1)：

【化1】



(式中 R^1 係表示烷氧基、醯氧基、或鹵基)表示之水解性矽烷的水解縮合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之膜形成用組成物，其中以式(1)表示之水解性矽烷為四乙氧基矽烷或四甲氧基矽烷。

3. 如申請專利範圍第 1 項之膜形成用組成物，其中非醇溶劑為酮或醚。

4. 如申請專利範圍第 1 項之膜形成用組成物，其中非醇溶劑為丙酮或四氫呋喃。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之膜形成用組成物，其中溶劑(C)為含有上述水解性矽烷之水解縮合時所用的非醇溶劑及用於除去該水解性矽烷之水解所產生之反應物之溶劑取代用溶劑者。

6.如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之膜形成用組成物，其中無機粒子(B)為具有 1.15~1.50 之折射率的粒子。

7.如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之膜形成用組成物，其中無機粒子(B)為藉由 BET 法所得之比表面積所計算之平均粒徑(粒徑 A)為 5~60nm，藉由動態光散射法所得之分散粒徑(粒徑 B)為 50~250nm，且粒徑 B/粒徑 A 為 1.1 以上的無機粒子(B-1)。

8.如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之膜形成用組成物，其中無機粒子(B)為具有外殼與內部，該內部為多孔質或空洞，平均粒徑為 15~100nm 的無機粒子(B-2)。

9.一種如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之膜形成用組成物之製造方法，其特徵係含有：將水解性矽烷在非醇溶劑中進行水解、縮合所得之重量平均分子量 1000~20000 的矽化合物(A)溶解於溶劑(C)得到矽化合物(A)清漆(矽化合物(A)之濃度：0.1~60 質量%)的步驟及

將含有具有 1~100nm 之平均粒徑的無機粒子(B)之分散媒(C')之溶膠(無機粒子之濃度：0.1~60 質量%)與上述矽化合物(A)之清漆進行混合的步驟。

10.如申請專利範圍第 9 項之膜形成用組成物之製造方法，其中無機粒子(B)為具有藉由 BET 法所得之比表面積所計算之 1~100nm 之平均粒徑與 1.15~1.50 之折射率的無機粒子。

11.一種被膜，其特徵係將如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之膜形成用組成物被覆於基板上，經燒成而得，

在波長 633nm 下，具有 1.15~1.30 之折射率與具有藉由 JIS 規格 K5600 所定之鉛筆硬度為 H~9H 的硬度。

12.一種如申請專利範圍第 11 項之被膜的形成方法，其特徵係含有將如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之膜形成用組成物被覆於基板上，進行燒成的步驟。

13.一種抗反射膜，其特徵係由如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之膜形成用組成物而得。

14.一種裝置，其特徵係具有使用如申請專利範圍第 1~8 項中任一項之膜形成用組成物而得的電子裝置。

15.如申請專利範圍第 14 項之裝置，其中電子裝置為液晶顯示器、電漿顯示器、陰極射線管(cathode-ray tube)、有機發光顯示器、電子紙、光半導體(LED)、固體攝像元件、太陽能電池、或有機薄膜電晶體。