

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/052003 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 5/00, [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
7/12, 183/02, 183/04, 183/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13081
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 13 日 (13.12.2002)
- (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 2001-381084 2001 年 12 月 14 日 (14.12.2001) JP
特願 2002-045098 2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002) JP
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐々木 洋朗 (SASAKI,Yoro) [JP/JP]; 〒417-0001 静岡県 富士市 今泉 3774-23 Shizuoka (JP). 花畑 博之 (HANA-HATA,Hiroyuki) [JP/JP]; 〒420-0825 静岡県 静岡市 瓦場町 50-305 Shizuoka (JP). 井岡 崇明 (IOKA,Takaaki) [JP/JP]; 〒416-0945 静岡県 富士市 宮島 107-17 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE,Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 3 番 5 号 赤坂アビタシオンビル 3 階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)

[続葉有]

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR FORMING LOW-REFRACTIVE INDEX THIN LAYERS

(54) 発明の名称: 低屈折率薄膜形成用塗布組成物

(57) Abstract: A coating composition comprising (A) a fluid silica precursor obtained by polycondensation of at least one alkoxysilane through hydrolysis in the presence of an acid catalyst, (B) a basic compound which forms a 0.1N aqueous solution having a pH of 11 or above and exhibits a vapor pressure of 1.3kPa or below at 100 °C, and (C) an organic compound which has a boiling point of 100 °C or above and is compatible with the fluid silica precursor (A), characterized in that the amount of the basic compound (B) (in terms of the total molar amount of basic hydroxyl and basic nitrogen) is 0.0015 to 0.5 mol per mol of Si contained in the precursor (A). This composition can form on a substrate a porous silica thin layer having a low refractive index, a high light transmittance, and high strengths.

(57) 要約:

(A) 少なくとも 1 種のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体、
(B) 0.1 規定水溶液の pH が 11 以上であり、且つ 100 °C における蒸気圧が 1.3 kPa 以下の塩基性化合物、及び
(C) 沸点が 100 °C 以上であって該流動性シリカ前駆体 (A) と相溶する有機化合物
を包含する塗布組成物であって、該塩基性化合物 (B) の量 (塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算) が、該流動性シリカ前駆体 (A) 中の Si 原子 1 モルに対して 0.0015~0.5 モルであることを特徴とする組成物。当該組成物は、基板上に低屈折率、高光透過性、且つ高強度である多孔性シリカ薄膜を形成する。



WO 03/052003 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, 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

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

低屈折率薄膜形成用塗布組成物

技術分野

本発明は低屈折率薄膜形成用塗布組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、特定のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体（A）、塩基性水酸基及び／又は塩基性窒素原子を有する塩基性化合物であって、0.1規定の水溶液の形でのpHが11以上であり、且つ100℃における蒸気圧が1.3kPa以下である塩基性化合物（B）、及び沸点が100℃以上であって該流動性シリカ前駆体（A）と相溶する有機化合物（C）を包含する塗布組成物であって、該塩基性化合物（B）の量が、該塩基性化合物（B）中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算して、該流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.0015～0.5モルであることを特徴とする組成物に関する。本発明はまた、該塗布組成物から得られる多孔性シリカ薄膜に関する。本発明の多孔性シリカ薄膜は、低屈折率、高光透過性、且つ高強度であるので、反射防止膜として有利に用いられる。

従来技術

光学部品や眼鏡などのレンズ、ディスプレイ装置のスクリーンなどの被覆に用いる反射防止膜としては、単層または複数層からなるものが知られている。単層および2層からなるものは、残存反射率が大きいため、屈折率の異なる3層を重ねたものが好ましいと言われている。しかし、3層を積層させるのは、真空蒸着法、ディップコーティング法等の公知のどのような方法を用いても、煩雑であるとともに生産性が低いという欠点があった。

そこで、単層膜で反射率を低減させる試みがなされている。一般に、基板の屈折率が n_s 、単層膜の屈折率が n である場合の反射率 R は、 $n_s > n$ のとき、極小値として

$(n_s - n)^2 / (n_s + n)^2$ をとることが知られている。この反射率 R は、 $n = n_s$ のとき、すなわち

$n = (n_s)^{1/2}$ のときに最小となる関数だから、単層膜の屈折率 n が $(n_s)^{1/2}$ に近いほど反射率 R は小さくなる。

更に、一般的な光透過性光学基板はガラス($n_s = 1.52$ 程度)やポリメチルメタクリレート($n_s = 1.49$ 程度)、ポリエチレンテレフタレート($n_s = 1.54$ 程度)、トリアセチルセルロース($n_s = 1.49$ 程度)なので、単層膜の目標屈折率 n は $1.22 \sim 1.24$ となる。従って、単層膜で反射率を低減させる為には、その単層膜の屈折率が $1.22 \sim 1.24$ に限りなく近い低屈折率のものが最も好ましい。

シリカは広い波長範囲で光透過性に優れ、且つ、屈折率が約 1.45 と比較的 low 屈折率の材料である。このシリカに空隙を導入して多孔性シリカとすることにより、さらに低い屈折率を示す材料を得ることが出来る。

多孔性シリカ微粒子を用いて low 屈折率の多孔性シリカ薄膜を製造する方法として、次のような方法が知られている。

(1) 予め多孔性シリカ微粒子を調製しておいて、それをバインダーを用いて基板上に固定化することにより、該多孔性シリカ微粒子がバインダーを介して結合されてなる多孔構造を有する薄膜を形成することにより、屈折率を下げる方法

(日本国特開平 3-78946 号公報、日本国特開平 6-345487 号公報、日本国特開平 7-48527 号公報)、

(2) シリカ微粒子ゾル(多くのシラノール基を含んでいて、縮合度が比較的 low のもの)から成る薄膜を製造しておいて、硬化する際にシリカ微粒子ゾルが多孔性シリカ微粒子に成長することにより、微粒子間に空隙を導入する方法(日本国特開 2001-115028 号公報)、

(3) 多孔性シリカ微粒子を含む複数の成分からなる薄膜を調製しておいて、硬化時における各成分の収縮率の差を利用して空隙を導入する方法(日本国特開昭 62-17044 号公報、日本国特開平 6-299091、日本国特開平 8-319109 号公報)。

しかし、上記(1)~(3)の方法では、下記の問題があ

る。上記（１）の方法では、粒子間の接着性や光学基板との接着性を持たせて強度を出すために、バインダーを添加することが必要で、そのために空隙率を上げられず、低屈折率（低反射率）の薄膜が得られないという問題がある。上記（２）の方法では、必要な空隙率を得るために、高温硬化条件にて縮合度を上げて粒子の収縮率を高めることが必要であり、そのために熱変形温度が低い光学シート基板や光学フィルム基板には、十分な強度（鉛筆硬度や基板との接着強度）の膜が製造できないという問題がある。上記（３）の方法では、酸触媒によって調製した鎖状シリカポリマーと塩基性触媒によって調製した多孔性シリカ微粒子を２成分として用いているが、空隙率を高めるためには、収縮率の差に加えて、多孔性シリカ粒子の含有率を増やす必要があり、その結果、それらの粒子による光の散乱が無視できなくなり、光透明性が損なわれる（ヘイズ値が１を越す）という問題がある。

このように、上記（１）～（３）の方法では、光学フィルム基板や光学シート基板上に、低屈折率、高光透過性、高強度の多孔性シリカ薄膜を製造することはできない。

一方、多孔性シリカ微粒子を用いないで、低屈折率、且つ、高光透過性の多孔性シリカ薄膜を製造する方法として、次のような方法が知られている。

（４）アルコキシシランまたはアルコキシシランの加水分解重縮合物を含む複数の成分からなる薄膜を調製しておいて、

そのうちの上記アルコキシシランまたはアルコキシシランの加水分解重縮合物以外の少なくとも1成分（開孔材）を抽出することによって、薄膜層に均質な、光波長サイズよりも小さな孔径の空隙を導入する方法（日本国特開平1-312501号公報（米国特許第5,116,644号、米国特許第5,181,142号に対応）、日本国特開平3-199043号公報、日本国特開平7-140302号公報、日本国特開平10-158012号公報等）が開示されている。

上記（4）の方法を開示した上記特許文献のうち、日本国特開平3-199043号公報においては、モノアルキルトリアルコキシシラン、ポリエーテルおよび溶媒（水、エタノール、1-ブタノールの混合溶媒）からなるコーティング液を基板に塗布して薄膜を得、薄膜を硬化させた後、薄膜中のポリエーテルをエタノールで溶出させ、多孔化する方法が開示されているが、この場合、硬化促進触媒として無機酸や有機酸を用いるために、成膜中に十分な硬化度が得られず、強度が不十分で、ポリエーテルを抽出する際に、薄膜が膨潤したり、基板から剥離を起こしたりするという問題がある。

日本国特開平7-140302号公報においては、前段でアルコキシシランを無触媒条件下にて加水分解重縮合しており、鎖状シリカポリマー成分が少なく、そのため、後段で塩基性触媒を添加して硬化を行っても強固な3次元のシリカネットワークを形成することができず、強度が不十分で、開孔

材を抽出して乾燥する際に、多孔性膜が収縮して屈折率が不十分なものになっている。

なお、本発明者らの研究によれば、上記の方法において前段においても塩基性触媒を用いた場合は、多孔性シリカ粒子が成長するが、鎖状シリカポリマーを含まないために、開孔材との均質なシリカ／開孔材複合体を形成せず、抽出処理しても成長した多孔性シリカ粒子のために散乱があって、光透過性は低い。さらに、塗布する前に析出沈殿してしまう場合もある（本願比較例 8 参照）。

日本国特開平 10 - 158012 号公報においては、アルコキシシランの加水分解重縮合を酸触媒の存在下で行い、続いて、塩基性硬化触媒としてアンモニア水を添加して得られる組成物が開示されている。しかし、この組成物を用いて光学シート基板や光学フィルム基板上に多孔性シリカ薄膜を形成する場合には、塩基性触媒の揮散のために薄膜中の塩基性触媒濃度が低下し、そのため、十分な縮合度が得られず、ポリマー開孔材（アミド結合を有する有機ポリマー）を抽出する際に、シリカの基板からの剥離が起こったり、乾燥後に収縮したりして、低屈折率の薄膜が得られないという問題がある。このような薄膜は反射防止効果を有しない。

上記のように、従来の方法では低屈折率、高光透過性、且つ高強度の多孔性シリカ薄膜は得られていなかった。それで、低屈折率、高光透過性、且つ高強度の多孔性シリカ薄膜を開

発することが求められていた。

発明の概要

このような状況下、本発明者らは、低屈折率、高光透過性、且つ高強度である優れた多孔性シリカ薄膜を開発するために鋭意検討を重ねた。その結果、特定のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体（A）、塩基性水酸基及び／又は塩基性窒素原子を有する塩基性化合物であって、0.1規定の水溶液の形でのpHが11以上であり、且つ100℃における蒸気圧が1.3 kPa以下である塩基性化合物（B）、及び沸点が100℃以上であって該流動性シリカ前駆体（A）と相溶する有機化合物（C）を包含する塗布組成物であって、該塩基性化合物（B）の量が、該塩基性化合物（B）中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算して、該流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.0015～0.5モルであることを特徴とする組成物を用いると上記の優れた多孔性シリカ薄膜が得られることを意外にも知見した。この知見に基づいて、本発明は完成された。

したがって、本発明の一つの目的は、低屈折率、高光透過性、且つ高強度である多孔性シリカ薄膜を製造するための塗布組成物を提供することである。

本発明の他の一つの目的は、該塗布組成物を用いて得られ

る、低屈折率、高光透過性、且つ高強度である多孔性シリカ薄膜を提供することである。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

添付の図面において：

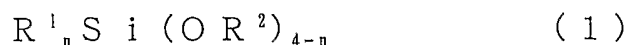
図 1 は、ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム及び実施例 1 で得られた多孔性シリカ薄膜で被覆されてなる P E T フィルムの反射率の測定結果を示すグラフであり；

図 2 は、ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム及び実施例 1 で得られた多孔性シリカ薄膜で被覆されてなる P E T フィルムの透過率の測定結果を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明によれば、

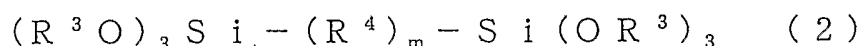
（A）下記式（1）：



（式中、各 R^1 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、ビニル基、ビニル基を有する炭素数 3 ～ 10 の有機基、（メタ）アクリロイル基を有する炭素数 4 ～ 10 の有機基またはエポキシ基を

有する炭素数 3 ～ 10 の有機基を表し、各 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 n は 0 ～ 2 の整数を表す)

で表される第 1 のアルコキシシラン類、及び下記式 (2) :



(式中、各 R^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基または炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し、 m は 0 または 1 である)

で表される第 2 のアルコキシシラン類からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体、

(B) 塩基性水酸基及び塩基性窒素原子からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を有する塩基性化合物、ただし、該塩基性化合物 (B) の 0.1 規定の水溶液の pH は 11 以上であり、且つ、該塩基性化合物 (B) の 100℃ における蒸気圧は 1.3 kPa 以下である、及び

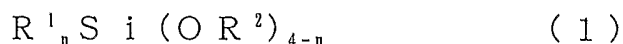
(C) 沸点が 100℃ 以上であって該流動性シリカ前駆体 (A) と相溶する有機化合物

を包含する塗布組成物であって、該塩基性化合物 (B) の量が、該塩基性化合物 (B) 中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算して、該流動性シリカ前駆体

(A) 中の Si 原子 1 モルに対して 0.0015 ～ 0.5 モルであることを特徴とする組成物が提供される。

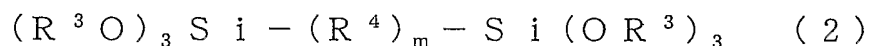
本発明の理解を容易にするために、以下、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. (A) 下記式 (1) :



(式中、各 R^1 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、ビニル基、ビニル基を有する炭素数 3 ~ 10 の有機基、(メタ)アクリロイル基を有する炭素数 4 ~ 10 の有機基またはエポキシ基を有する炭素数 3 ~ 10 の有機基を表し、各 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は 0 ~ 2 の整数を表す)

で表される第 1 のアルコキシシラン類、及び下記式 (2) :



(式中、各 R^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基または炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基を表し、 m は 0 または 1 である)

で表される第 2 のアルコキシシラン類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体、

(B) 塩基性水酸基及び塩基性窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を有する塩基性化合物、ただし、該塩基性化合物 (B) の 0.1 規定の水溶液の pH は 11 以上で

あり、且つ、該塩基性化合物（B）の100℃における蒸気圧は1.3 kPa以下である、及び

（C）沸点が100℃以上であって該流動性シリカ前駆体（A）と相溶する有機化合物を包含する塗布組成物であって、該塩基性化合物（B）の量が、該塩基性化合物（B）中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算して、該流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.0015～0.5モルであることを特徴とする組成物。

2. 該流動性シリカ前駆体（A）の重量平均分子量が1,500～200,000であることを特徴とする、前項1に記載の塗布組成物。

3. 該有機化合物（C）がエーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、カーボネート基、アミド基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有することを特徴とする、前項1または2に記載の塗布組成物。

4. 該有機化合物（C）が分子内に少なくとも3個の水酸基を有する多価アルコールまたは糖類であるか、または該多価アルコールまたは糖類の水酸基のうちの少なくとも1個をエステル化して得られるエステルであることを特徴とする、前

項 3 に記載の塗布組成物。

5. 多価アルコール、糖またはエステルである該有機化合物 (C) において、炭素に対する酸素の原子比が 0.5 以上であることを特徴とする、前項 4 に記載の塗布組成物。

6. 該有機化合物 (C) がポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びポリアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリマーであることを特徴とする、前項 3 に記載の塗布組成物。

7. 該酸触媒が陽イオン交換樹脂であることを特徴とする、前項 1 ～ 6 のいずれかに記載の塗布組成物。

8. 該塩基性化合物 (B) が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウムハイドロキサイド及び重量平均分子量 130 以上のポリアルキレンイミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする、前項 1 ～ 7 のいずれかに記載の塗布組成物。

9. 該塩基性化合物 (B) の量が、該塩基性化合物 (B) 中

の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計量に換算して、該流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.005～0.08モルであることを特徴とする、前項1～8のいずれかに記載の塗布組成物。

10. 該流動性シリカ前駆体（A）、該塩基性化合物（B）及び該有機化合物（C）の混合物のための溶媒（D）をさらに含有することを特徴とする、前項1～9のいずれかに記載の塗布組成物。

11. 該溶媒（D）が、水酸基を有し且つ沸点が100℃以上である高沸点溶媒を、該塗布組成物の重量に対して5重量％以上含むことを特徴とする、前項10に記載の塗布組成物。

12. さらにテトラアルキルアンモニウム塩（E）を該流動性シリカ前駆体（A）100重量部に対して1～50重量部の割合で含有することを特徴とする、前項1～11のいずれかに記載の塗布組成物。

13. 反射防止膜に用いることを特徴とする、前項1～12のいずれかに記載の塗布組成物。

1 4

1 4 . 次の工程 :

(1) 前項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の塗布組成物を基板上に塗布して該組成物の薄膜を形成する工程、ただし、該薄膜は該塩基性化合物 (B) 及び該有機化合物 (C) を分散してなる該流動性シリカ前駆体 (A) を含有する、

(2) 該薄膜を硬化し、それによって該流動性シリカ前駆体 (A) がシリカに変換された硬化薄膜を得る工程、及び

(3) 該硬化薄膜を溶媒抽出に付して該硬化薄膜から該有機化合物 (C) を除去し、それによって多孔性シリカ薄膜を得る工程

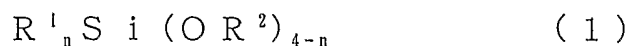
を包含する方法によって得られる多孔性シリカ薄膜。

1 5 . 工程 (3) における抽出に用いる溶媒が極性溶媒であることを特徴とする、前項 1 4 に記載の多孔性シリカ薄膜。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の塗布組成物は、流動性シリカ前駆体 (A) 、塩基性化合物 (B) 、及び有機化合物 (C) を必須成分として含有する。

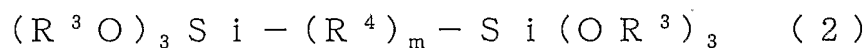
まず、流動性シリカ前駆体 (A) について説明する。流動性シリカ前駆体 (A) は下記式 (1) :



(式中、各 R^1 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 10

のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、ビニル基、ビニル基を有する炭素数 3 ～ 10 の有機基、（メタ）アクリロイル基を有する炭素数 4 ～ 10 の有機基またはエポキシ基を有する炭素数 3 ～ 10 の有機基を表し、各 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 n は 0 ～ 2 の整数を表す）

で表される第 1 のアルコキシシラン類、及び下記式（2）：



（式中、各 R^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基または炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基を表し、 m は 0 または 1 である）

で表される第 2 のアルコキシシラン類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体である。

上記式（1）で表される第 1 のアルコキシシラン類について説明する。式（1）において n が 0 である場合、即ち $Si(OR^2)_4$ を 4 官能性アルコキシシランと称す。 n が 1 である場合、即ち $R^1(Si)(OR^2)_3$ を 3 官能性アルコキシシランと称す。 n が 2 である場合、即ち $R^1_2(Si)(OR^2)_2$ を 2 官能性アルコキシシランと称す。

式（1）における R^1 としての炭素数 1 ～ 10 のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、及びシクロヘキシル基が挙げられ、炭素数 6 ～ 1

0のアリール基の具体例としてはフェニル基、及びトリル基が挙げられ、ビニル基を有する炭素数3～10の有機基の具体例としてはアリル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、及び3-ブテニル基が挙げられ、(メタ)アクリロイル基を有する炭素数4～10の有機基の具体例としてはアクリロキシメチル基、アクリロキシエトキシ基、アクリロキシプロピル基、メタクリロキシメチル基、メタクリロキシエチル基、及びメタクリロキシプロピル基が挙げられ、エポキシ基を有する炭素数3～10の有機基の具体例としては2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、5,6-エポキシヘキシル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、及び3-グリシドキシプロピル基を挙げることができる。式(1)における R^2 としての炭素数1～6のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、及びシクロヘキシル基を挙げることができる。

上記4官能性アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラ(t-ブトキシ)シランなどが挙げられる。上記3官能性アルコキシシランの具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメ

トキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。上記2官能性アルコキシシランの具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどが挙げられる。これらのアルコキシシランは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらのアルコキシシランの中で、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが特に好ましい。

上記式(2)で表される第2のアルコキシシラン類について説明する。第2のアルコキシシラン類は、2つの3官能アルコキシシランが、直接又はアルキレン基やアリーレン基を介して結合されたものである。

式(2)における R^3 としての炭素数1~6のアルキル

基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、及びシクロヘキシル基があげられる。また、式（2）の、 R^4 としての炭素数1～6のアルキレン基の具体例としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、及びシクロヘキシル基があげられ、炭素数6～10のアリーレン基の具体例としてフェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基及び2,5-ジメチル-1,4-フェニレン基があげられる。

第2のアルコキシシラン類の具体的な例としては、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1,2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1,2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1,4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1,4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、ビス（トリメトキシ）ジシラン、ビス（トリエトキシ）ジシランなどが挙げられる。これらのアルコキシシランは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらのアルコキシシランの中で、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1,2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1,2-ビス（トリエトキシシリル）エタンが特に好ましい。

本発明においては、第1のアルコキシシラン類を用いることが好ましい。

また、第1のアルコキシシラン類と第2のアルコキシシラ

ン類とを併用すると、得られる薄膜と基板との接着性をさらに高めることができるので、より好ましい。例えば、3官能の第1のアルコキシシランのみを用いて得られる多孔性シリカ薄膜に比較して、3官能の第1のアルコキシシランと第2のアルコキシシランとを併用して得られる多孔性シリカ薄膜においては、基板との結合力が弱いアルキル基が基板との接着界面に存在する確率を低減でき、薄膜と基板との接着性がさらに高まると考えられる。

第1のアルコキシシラン類と第2のアルコキシシラン類とを併用する場合、第2のアルコキシシラン類の量は、第1のアルコキシシラン類の量100重量部に対し、好ましくは5～500重量部、さらに好ましくは10～400重量部、さらに好ましくは20～300重量部である。5重量部未満では上記した接着性をさらに高める効果が得られない。

本発明において、例えば、薄膜表面の滑性向上や薄膜の防湿性向上を目的として、得られる多孔性シリカ薄膜を改質するために、第1のアルコキシシラン類及び／または第2のアルコキシシラン類とともに、上記式(1)においてnが3である構造を有する、1官能性アルコキシシランを用いることが好ましい。このような1官能性アルコキシシランの具体例として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチ

ルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランが挙げられる。

これらの1官能性アルコキシシランの量は、アルコキシシランの合計1モルに対して0.2モル以下となるようにする。0.2モルを超えると成膜した際に基板との接着性が低下したり、低屈折率の薄膜が得られなかったりする場合がある。

また、本発明において、例えば、強度向上を目的として、得られる多孔性シリカ薄膜を改質するために、低屈折率の性能を損なわない範囲で、Si以外の金属アルコキシド（たとえばアルミニウム、チタン、ジルコニウムなどのアルコキシド）等を添加することは好ましい。上記アルコキシドの具体例として、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラプロピルジルコネート、テトラブチルジルコネートが挙げられる。

これらのSi以外の金属アルコキシドの添加量は、本発明の組成物中のSi原子1モルに対して、0.2モル以下となるようにする。0.2モルを超えると、成膜した際に高透過性が得られない場合や低屈折率が得られない場合がある。

流動性シリカ前駆体（A）は、上記の第1のアルコキシシラン類及び上記の第2のアルコキシシラン類からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを酸触媒の存在

下で加水分解重縮合して得られるものである。流動性シリカ前駆体（A）は、線状シリカポリマーである。ここでいう線状シリカポリマーとは、単鎖の線状シリカポリマーだけでなく、ラダー構造または分岐構造を有する重合体をも含む。単鎖の線状シリカポリマーの例として、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」（日本国（株）アグネ承風社出版、1988年）の58頁に記載の式（5.3）または59頁に記載の式（5.7）で表される構造を有する縮合体が挙げられる。また、ラダー構造を有する重合体の例として、C. J. Brinker、G. W. Scherer「Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing」（米国Academic Press、1990）の210頁に記載の式（61）で表される構造を有する縮合体が挙げられる。

流動性シリカ前駆体（A）の重量平均分子量は、通常1,500～200,000、好ましくは2,000～100,000、さらに好ましくは2,500～50,000、さらに好ましくは5,000～50,000である。重量平均分子量が1,500未満である場合、得られる多孔性シリカ薄膜の低屈折率性、高光透過性、および、強度が不十分となる。また、200,000を超える場合は不溶成分（後述するシリカの粒子）を含有する可能性が高くなり、多孔性シリカ薄

膜の高光透過性が不十分となる可能性がある。なお、該重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準単分散ポリエチレングリコール換算の値である。

なお、流動性シリカ前駆体（A）が硬化することによりシリカが形成される。本発明において、「シリカ」とは流動性シリカ前駆体（A）中のシラノール基が縮合反応によってシロキサン結合に変換されることにより形成された、3次元に繋がった強固なシロキサン結合のネットワークを有し、それにより流動性を有さない固体のことを意味する。このようなシリカに関しては、分子量の測定は不可能である。

上記のように、本発明の塗布組成物は流動性シリカ前駆体（A）、塩基性化合物（B）、及び有機化合物（C）を含有する。有機化合物（C）は流動性シリカ前駆体（A）と相溶するので、塗布組成物の薄膜においては、有機化合物（C）は流動性シリカ前駆体（A）中に均一に分散している。塩基性化合物（B）はシリカ縮合能を有するので、塗布組成物の薄膜を硬化させることにより、上記のシリカからなる硬化薄膜が得られる。また、有機化合物（C）は開孔剤として働く（即ち、溶媒抽出によって硬化薄膜から有機化合物（C）が除去される）ので、光の波長サイズに対して十分に小さく、且つ、均質な孔を、多数導入することが出来、低屈折率、高光透過性、且つ、高強度の多孔性シリカ薄膜が形成されるわけである。上記成分（B）及び（C）に関しては、後に詳細

23

に説明する。

上記アルコキシシランの加水分解重縮合に用いる酸触媒は、酸類であれば特に限定されない。具体例としては、塩酸、硝酸、リン酸、酢酸、シュウ酸、フタル酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、陽イオン交換樹脂等が挙げられる。

陽イオン交換樹脂としては、スルホン酸官能基を有する強酸性陽イオン交換樹脂やカルボン酸官能基を有する弱酸性陽イオン交換樹脂が好ましく、官能基は水素イオン型で用いる。

これらの酸触媒の添加量は、上記アルコキシシラン中に含まれるケイ素原子1モルに対し、好ましくは0.000001～0.1モル、さらに好ましくは0.00001～0.01モルである（なお、酸触媒が陽イオン交換樹脂である場合の酸触媒のモル量は、イオン交換基のモル量で表す）。酸触媒の量が0.000001モルより少ない場合、鎖状シリカポリマーの生成が十分には進まないことがある。また、0.1モルより多い場合、上記アルコキシシランに水を添加して加水分解重縮合させて得られる、流動性シリカ前駆体（A）を含む反応液の粘度が著しく大きくなってしまう。

アルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して流動性シリカ前駆体（A）を製造する方法について説明する。アルコキシシランを加水分解重縮合させるには水が必須であるので、アルコキシシランに水を添加する。アルコキシシランに水を添加するとき、水を単独で、あるいは後で述べる溶

媒（D）の少なくとも１種と混合した水溶液として添加するのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激に行うと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間をかけるという手法、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させるという手法、低温で添加するという手法などを、単独または組み合わせて用いることが好ましい。

水の添加量は、アルコキシシランに含まれるアルコキシ基１モルに対して通常１～１００モル、好ましくは１～１０モルである。１００モルより多いと、流動性シリカ前駆体（A）の生成速度が遅くなってしまう場合がある。

なお、酸触媒として陽イオン交換樹脂を用いた場合は、流動性シリカ前駆体（A）を調製した後に、ろ過等の公知の方法によって陽イオン交換樹脂を除去する。

複数のアルコキシシランを用いて流動性シリカ前駆体（A）を製造する場合、複数のアルコキシシランを混合して同時に酸触媒にて加水分解重縮合を行ってもよいし、それぞれ単独のアルコキシシランを酸触媒にて加水分解重縮合を行った後に混合して用いてもよい。

次に、塩基性化合物（B）について説明する。

塩基性化合物（B）は、塩基性水酸基及び塩基性窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも１種を有する。塩基性窒

素原子とは、塩基性を示す含窒素官能基に含有される窒素原子を意味する。後述の式（３）で表される塩基性化合物中の窒素原子は、塩基性窒素原子ではない。式（３）で表される塩基性化合物は、塩基性水酸基を有するものである。

塩基性化合物（Ｂ）の０．１規定の水溶液のｐＨは１１以上である。塩基性化合物（Ｂ）の０．１規定の水溶液とは、該水溶液中の塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル数が、０．１モル dm^{-3} となるように、塩基性化合物（Ｂ）を水に溶解させて得られる水溶液である。なお、該水溶液のｐＨは、通常のｐＨメーターで約２０℃の室温にて測定される値である。ｐＨが１１より小さい場合は、十分な縮合度が得られず、薄膜が基板から剥離したり、屈折率の低い薄膜が得られなかったりする。また、組成物の保管時にその粘度が上昇して、組成物を基板の上に塗布できなくなる恐れがある。

塩基性化合物（Ｂ）の１００℃における蒸気圧は、１．３ kPa 以下であることが必要であり、好ましくは０．８ kPa 以下、より好ましくは０．４ kPa 以下である。１００℃での蒸気圧が１．３ kPa を超える場合、低屈折率の薄膜が得られない。その理由は、１００℃での蒸気圧が１．３ kPa を超える塩基性化合物を用いた場合、後述の硬化工程において塩基性化合物が揮散するために、十分な硬化縮合度が得られないためと考えられる。

なお、下記式（３）：



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、これらはそれぞれ窒素原子と結合している)、

または下記式(4)：



(式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、 x は1または2である)

で表される塩基性化合物の場合、塩基性化合物は実質的に蒸気圧が無い(溶液中でイオン性が高く、イオン乖離しており、蒸気圧はほぼ0である)が、このような化合物も100℃における蒸気圧が1.3 kPa以下であるものとする。

塩基性化合物の蒸気圧は、日本化学会編「第4版 実験化学講座4 熱・圧力」(1992年、日本国丸善株式会社発行)の381頁に記載の沸点法に従って測定する。なお、0.1 kPa、100℃にて沸点を示さない塩基性化合物は100℃での蒸気圧は0.1 kPa未満であるとする。また、アンモニア水の場合は、アンモニアが揮発性なので、蒸気圧1.3 kPaを超えるとする。

塩基性化合物(B)の好ましい例として、無機塩基、テトラアルキルアンモニウムハイドロキサイド、有機塩基が挙げられる。無機塩基の例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。テトラアルキルアン

モニウムハイドロキサイドの例として、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムハイドロキサイドが挙げられる。有機塩基の例として、重量平均分子量が130～100,000、好ましくは130～50,000、さらに好ましくは130～10,000のポリアルキレンイミンが挙げられる。このようなポリアルキレンイミンの具体例としては、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、および、エチレンイミンを重合して得られる重量平均分子量200～100,000、好ましくは200～50,000、さらに好ましくは200～10,000の鎖状または分岐状ポリエチレンイミンが挙げられる。

塩基性化合物（B）の量は、塩基性化合物（B）中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算して、流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.0015～0.5モル、好ましくは0.002～0.2モル、さらに好ましくは0.005～0.08モルである。塩基性化合物（B）の量が0.0015モルより少ない場合、抽出中にシリカ薄膜が基板から剥離したり、屈折率の低い薄膜が得られなかったりする場合がある。また、塩基性化合物

（B）の量が0.5モルより多い場合、得られる多孔性シリ

力薄膜の光透過性が低下することがある。なお、流動性シリカ前駆体（A）中に残存する酸触媒の量が流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.1モル以上と多い場合は、塩基性化合物（B）の量の前記の上限値の0.5モルに、中和のための酸当量分を追加して塩基性化合物（B）を添加しても良い。

流動性シリカ前駆体に含まれる全Si原子1モルに対する塩基性化合物中の塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量は、アルコキシシラン使用量と塩基性化合物添加量とから計算で求める。

有機化合物（C）について説明する。有機化合物（C）は、沸点が100℃以上、好ましくは150℃以上、さらに好ましくは200℃以上、さらに好ましくは250℃以上である。沸点は常圧での値である。実質的に沸点を示さない化合物については、沸点が100℃以上であると考え。たとえば、有機ポリマーは温度を上げていくと熱分解するので、実質的に沸点を示さないが、そのような有機ポリマーも沸点が100℃以上の化合物であると考え。

沸点が100℃未満である場合、有機化合物（C）を多量に添加した場合でも、成膜中に揮散して膜の有機化合物含有量が減少してしまい、十分な孔を導入することが出来なくなる。

有機化合物（C）は流動性シリカ前駆体（A）と相溶する

ものでなければならない。有機化合物（C）が流動性シリカ前駆体（A）と相溶するとは、両者が分子サイズのレベルで混合していることを意味する。相溶しないと、得られる多孔性シリカ薄膜の光透過性が低下してしまう。なお、有機化合物（C）が流動性シリカ前駆体（A）と相溶し得る温度は、室温から成膜温度までの範囲にあることが好ましい。流動性シリカ前駆体（A）と相溶する化合物の例として、シラノール基と水素結合して相溶する官能基や結合を有する化合物が挙げられる。

有機化合物（C）の例として、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、カーボネート基、アミド基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有する有機化合物を挙げることができる。なお、ここで言うアミド基は、 $-CONH_2$ 、 $-CONH-$ 、 $-CON<$ で表される基の総称である。

有機化合物（C）の具体例として、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びポリアクリル酸を挙げることができる。

上記のポリエーテルとしては、炭素数が2～12のエーテル基を繰り返し単位として有する脂肪族ポリエーテルが好ましい。上記のポリエステルとしては、炭素数が2～12のエ

ステル基を繰り返し単位として有する脂肪族ポリエステルが好ましい。上記ポリカーボネートとしては、炭素数が2～12のカーボネート基を繰り返し単位として有する脂肪族ポリカーボネートが好ましい。上記ポリアミドとしては、炭素数が2～12のアミド基を繰り返し単位として有する脂肪族ポリアミドが好ましい。上記のポリマーは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、ポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記の繰り返し単位以外の任意の単量体単位を含んでいてもよい。

脂肪族ポリエーテルの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパン等のポリアルキレングリコールを挙げることができる。また、これらはコポリマーであってもよい。コポリマーの例として、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリエチレングリコールブロックコポリマーが挙げられる。

これらの中でも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポ

リテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリエチレングリコールブロックコポリマーが好ましい。より好ましくは、脂肪族ポリエーテルのすべての末端が炭素数1～12のアルコキシ基を有するものであり、具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリエチレングリコールブロックコポリマーの両末端がメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ペンチルエーテル、ヘキシルエーテル、ペプチルエーテル、オクチルエーテルであるものが挙げられる。最も好ましい脂肪族ポリエーテルは、ポリエチレングリコールジメチルエーテルである。末端にアルコキシ基を有することにより、塗布組成物の薄膜を硬化して得られる硬化薄膜から有機化合物である脂肪族ポリマーを除去する際の残留物が低減できる。

脂肪族ポリエステル为例としては、ポリグリコリド等のヒドロキシカルボン酸の重縮合物、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン等のラクトンの開環重合物、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンアジペート等のジカルボン酸とア

32

ルキレングリコールとの重縮合物、エポキシドと酸無水物との開環共重合物等を挙げることができる。なお、上記のアルキレングリコールとは、炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを意味する。ジカルボン酸とは、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のカルボキシル基を2個有する有機酸を意味する。

脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げることができる。

脂肪族ポリアミドの例としては、ポリオキサゾリン誘導体、ポリイミド誘導体、ポリウレタン誘導体、ポリ尿素誘導体、ナイロン誘導体、および、これらの混合物等を挙げることができる。

なお、本発明の効果を損なわない程度の範囲で、例えば、粘度調整や塗布特性改善等の目的で上記以外の任意のポリマーを添加しても差し支えない。

有機化合物(C)として用いる上記のポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びポリアクリル酸などの有機

33

ポリマーの重量平均分子量は、通常200～100,000、好ましくは300～80,000、より好ましくは400～50,000である。重量平均分子量が200未満では塗布工程または硬化工程においてポリマー成分が分離しやすく、微細孔を有する薄膜が得られないという可能性がある。また重量平均分子量が100,000を超える場合、ポリマーが硬化薄膜中に残存し、多孔性シリカ薄膜が得られなくなる可能性が高くなる。なお、該重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準単分散ポリエチレングリコール換算の値である。

また、有機化合物（C）を溶媒抽出するという観点からは、前記ポリマーよりもさらに抽出速度を高めるために、有機化合物（C）が、分子内に少なくとも3個の水酸基を有する多価アルコールまたは糖類であるか、または該多価アルコールまたは糖類の水酸基のうちの少なくとも1個をエステル化して得られるエステルであることが好ましい。この場合、有機化合物（C）において炭素に対する酸素の原子比が0.5以上であることが好ましい。また、上記多価アルコール、糖類、エステルの分子量は1,000以下であることが好ましい。上記多価アルコール、糖類、エステルは混合して用いても良い。炭素に対する酸素の原子比は、有機化合物の分子式より計算される。混合して用いる場合は、含有される総炭素原子モル数に対する総酸素原子モル数の比が原子比である。

34

多価アルコールの例としては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン等、および、キシリトール、マンニトール、ソルビトール等の糖アルコールやイノシトール等の環状糖アルコールが挙げられる。糖類としては、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース等の単糖類であって環状構造であるもの、および、マルトース、スクロース、ラクトース、セロビオース等の二糖類であって環状構造がグリコシド結合で繋がったものが挙げられる。また、エステルとしては、水酸基の水素原子がアセチル基によって置換された構造を有するものが好ましい。

上記の多価アルコール、糖類、エステルの中で、グリセリルトリアセテートやスクロースオクタアセテートが好ましい。

有機化合物（C）の量は、流動性シリカ前駆体（A）の製造に用いるアルコキシシランの全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカ1重量部に対し、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部である（以下、このシリカに対する有機化合物

（C）の重量比を、しばしば、有機化合物（C）の対シリカ重量比と称する）。有機化合物（C）の量が0.1重量部より少ない場合、実用的な低屈折率を与える多孔性シリカ薄膜が得られないことがある。また、有機化合物（C）の量が10重量部より多い場合、抽出時に薄膜が基板から剥離を起こ

す恐れがある。

上記のように、本発明の塗布組成物は流動性シリカ前駆体（A）、塩基性化合物（B）、有機化合物（C）を必須成分として含有する。以下、塗布組成物の必須成分ではないが、含むことが好ましい成分について説明する。

本発明の塗布組成物は、基板へ塗布しやすくする（成膜しやすくする）ための溶媒（D）（塗布用溶媒）、及び／又は塗布組成物の粘度変化を抑制するためのテトラアルキルアンモニウム塩（E）を、さらに含有することが好ましい。

溶媒（D）について説明する。溶媒（D）は、流動性シリカ前駆体（A）、塩基性化合物（B）及び有機化合物（C）の混合物のための溶媒である。また、塗布後には溶媒（D）を蒸発させる必要があるため、溶媒（D）は揮発性の溶媒を含むことが好ましい。また、溶媒（D）は基板を著しくは溶解しないものが好ましい。

溶媒（D）の添加により、流動性シリカ前駆体（A）の塗布組成物全体に対する重量比を適宜調節することができる。溶媒（D）は、流動性シリカ前駆体（A）の量が塗布組成物全体の重量に対して0.01～10重量％の範囲になるように添加することが好ましく、0.05～5重量％の範囲になるように添加することがより好ましい。流動性シリカ前駆体（A）の量が0.01重量％を下回る場合、必要な膜厚が得られなくなる傾向がある。一方、流動性シリカ前駆体（A）

の量が10重量%を上回る場合、塗布組成物の粘度が高くなりすぎて成膜の作業性が低下する傾向がある。

溶媒（D）の例として、水、炭素数1～6の一価アルコール、炭素数1～6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ（n-プロピル）エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグライム、1，4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル（n-ブチル）ケトン、メチルイソブチルケトン、メチル

アミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、*n*-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、他の任意の溶媒あるいは添加物を混合しても良い。

溶媒（D）の好ましい例として、炭素数1～6の一価アルコール類またはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルカノールエーテル類に、水またはメチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンを混合したものが挙げられる。

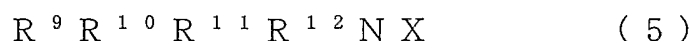
基板上の多孔性シリカ薄膜表面の平坦性を得るという観点からは、溶媒（D）が、水酸基を有し且つ沸点が100℃以上である高沸点溶媒を、該塗布組成物の重量に対して5重量%以上含むことが好ましい。高沸点溶媒の量は、さらに好ましくは5～99.99重量%、さらに好ましくは5～99.95重量%、特に好ましくは5～99.7重量%である。

水酸基を有し且つ沸点が100℃以上である高沸点溶媒の好ましい例として、水、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ

エチルエーテルが挙げられる。

以下、テトラアルキルアンモニウム塩（E）について、説明する。本発明の塗布組成物を用いて得られる多孔性シリカ薄膜を反射防止膜として用いる場合、多孔性シリカ薄膜の膜厚が変化すると、それによって反射光の色合いが変化して斑になる可能性がある。そのため、本発明の塗布組成物を放置したとき、または攪拌したときの組成物の粘度の変化が小さいことが好ましい。粘度変化を抑制するために、テトラアルキルアンモニウム塩（E）を用いる。テトラアルキルアンモニウム塩（E）を用いるときは、テトラアルキルアンモニウム塩（E）を溶解することができる溶媒（D）と共に用いることが好ましい。

テトラアルキルアンモニウム塩（E）については特に限定はない。テトラアルキルアンモニウム塩（E）の好ましい例として、下記式（5）：



（式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、それぞれ窒素原子と結合しており、Xはハロゲン原子を表す）

で表されるテトラアルキルアンモニウム塩が挙げられる。具体例として、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラプロピルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムブロマイド、テ

トラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルアンモニウムクロライド、トリオクチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

テトラアルキルアンモニウム塩（E）の量は、流動性シリカ前駆体（A）100重量部に対して、1～50重量部であることが好ましい。1重量部未満である場合、粘度変化抑制効果が発現されにくい。また、50重量部を超える場合、多孔性シリカ薄膜中にテトラアルキルアンモニウム塩（E）が一部残留して、薄膜の耐久性が低下する可能性がある。

なお、流動性シリカ前駆体（A）が（メタ）アクリロイル基を有する有機基を有する場合には、本発明の組成物の一成分として、アゾ系やパーオキサイド系等のラジカル重合開始剤、またはアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類などの光ラジカル重合開始剤を添加しておくことが好ましい。

流動性シリカ前駆体（A）がエポキシ基を有する有機基を有する場合には、塩基性化合物（B）が重合開始剤として働く。そのため、この場合は、保存安定性の面で、塩基性化合物（B）を塗布直前に添加することが好ましく、2種以上の溶液を混合しながら塗布できる塗布設備を用いることが望ましい。

以下、本発明の塗布組成物の製造方法について説明する。

流動性シリカ前駆体（A）、塩基性化合物（B）、有機化

合物（C）の添加順序は特に限定されないが、最初に流動性シリカ前駆体（A）と有機化合物（C）とを混合しておいて、そこに塩基性化合物（B）を添加することが好ましい。

上記順序で添加する場合、好ましくは、最初に溶媒（D）に流動性シリカ前駆体（A）と有機化合物（C）とを添加しておいて、そこに溶媒（D）と塩基性化合物（B）との混合物を添加して溶液とすることがさらに好ましい。

流動性シリカ前駆体（A）としては、酸触媒の存在下で水を添加して加水分解重縮合反応を行って得られる反応液をそのまま用いても良いが、公知の方法により反応液を濃縮したもの、公知の方法により反応液から流動性シリカ前駆体（A）を単離したものをを用いても良い。濃縮する場合は、予め、流動性シリカ前駆体（A）を含む反応液に、有機化合物（C）及び／または溶媒（D）を混合しておいてから濃縮しても良い。

さらに、有機化合物（C）の流動性シリカ前駆体（A）への相溶化速度が遅い場合には、アルコキシシランを加水分解重縮合する前に、またはアルコキシシランの加水分解重縮合中に有機化合物（C）を添加しておくことが好ましい。というのは、これによって流動性シリカ前駆体（A）と有機化合物（C）との相溶性が向上することがあるからである。

均一に混合するために、流動性シリカ前駆体（A）、塩基性化合物（B）、有機化合物（C）を含む混合物を公知の攪

拌方法を用いて室温～50℃の温度にて攪拌混合することが好ましい。攪拌時間は特に限定されないが、好ましくは5分～24時間、さらに好ましくは5分～5時間、さらに好ましくは5分～2時間である。

本発明の塗布組成物を用いて得られる多孔性シリカ薄膜は、光学部品及び眼鏡などのレンズ、ディスプレイ装置のスクリーンなどを被覆するための反射防止膜として有利に用いることができる。

以下、多孔性シリカ薄膜の製造方法を説明する。

本発明の多孔性シリカ薄膜は、次の工程：

(1) 上記の本発明の塗布組成物を基板上に塗布して該組成物の薄膜を形成する工程、ただし、該薄膜は該塩基性化合物(B)及び該有機化合物(C)を分散してなる該流動性シリカ前駆体(A)を含有する、

(2) 該薄膜を硬化し、それによって該流動性シリカ前駆体(A)がシリカに変換された硬化薄膜を得る工程、及び

(3) 該硬化薄膜を溶媒抽出に付して該硬化薄膜から該有機化合物(C)を除去し、それによって多孔性シリカ薄膜を得る工程

を包含する方法によって製造することができる。

本発明で使用する基板は、特に限定されず、ガラス板、プラスチックシート、透明フィルムを用いることが出来るが、透明なシートやフィルムを用いることが好ましく、例えば、

トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系フィルムやシート、ポリカーボネート系フィルムやシート、アクリル系シート、ノルボネン系フィルムやシート、ポリアリレート系フィルムやシート、および、ポリスルフォン系フィルムやシートが好ましい。特にセルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、アクリルシート、ポリカーボネートシートが好ましい。

基板の形状については特に限定されない。塗布をスピンコート法で行う場合は円形のものが好ましく、それ以外の方法で塗布を行う場合は平板形のものが好ましい。また、連続コートを行う場合はロール状に巻いたフィルム状の基板が好ましい。

上記工程（１）における組成物の塗布は、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーター、キャップコーター等の公知の塗布機を用いて実施することができる。これらのうち連続塗布が可能な方法が好ましく用いられる。上記の方法

のうち、ディッピング、スピンコーター以外は連続塗布が可能な方法である。

塗布温度は、好ましくは室温～80℃、さらに好ましくは室温～60℃、さらに好ましくは室温～50℃である。なお、溶媒（D）の蒸発速度を抑えるなどの目的で、室温より低い温度で塗布してもよい。

塗布は塩基性化合物（B）添加後、いつ実施しても良いが、好ましくは添加後の24時間以内、より好ましくは10時間以内、さらに好ましくは5時間以内である。

塗布する前に公知の方法により塗布組成物の濾過処理を行い、シリカ不溶分、不純物などを除去することも好ましい。

上記工程（2）においては、塗布組成物を、基板の熱変形温度より低い温度にて基板上に塗布し、基板の熱変形温度より低い温度にて流動性シリカ前駆体（A）を硬化させることによりシリカ／有機化合物複合体薄膜を成膜することが望ましい。基板の熱変形温度は、基板の種類によって変わるが、例えば、セルローストリアセレートフィルム、セルロースアセレートプロピオネートフィルム、アクリルシートでは、60～100℃、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートシートでは、100～140℃である。

上記工程（2）における硬化を行う温度は、基板の耐熱性に依存して変更することができるが、光学フィルムの場合、

60～150℃、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。60℃未満では多孔性、且つ、基板への密着性の良い膜が得られず、また、150℃を超えると基板が変形する恐れがある。

本発明の多孔性シリカ薄膜は、低屈折率、高光透過性、且つ高強度であるのみならず、短い硬化時間で得られ、生産性が良いという利点もある。硬化を行う時間は、通常1時間以内、好ましくは10分以内、より好ましくは2分以内である。1時間を超えると生産性の面で効率が低下する。

上記工程（3）における抽出は、基板上に形成させた硬化薄膜を抽出用溶媒と接触させることにより行われる。接触方法としては、抽出用溶媒に基板ごと浸漬する方法でも良いし、抽出用溶媒を該硬化薄膜表面に流す洗浄方法でも良い。抽出用溶媒としては、該有機化合物（C）を溶解しうる溶媒であれば特に限定されず、前記の塗布用溶媒（D）を用いることが可能である。例えば、有機化合物（C）が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、カーボネート基、アミド基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有する場合、抽出用溶媒として、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、カーボネート基、アミド基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の極性基を有する極性溶媒である水や炭素数1～6の一個価アルコール、アセトンを用いることが好ましく、水、エタ

ノール、プロパノール、イソプロパノール、水－エタノール混合溶剤、水－イソプロパノール混合溶剤、水－アセトン混合溶剤を用いることがより好ましい。

該塩基性化合物（C）の除去率を高める目的により、抽出用溶媒に酸を少量添加してもかまわない。酸としては特に限定されないが、塩酸や酢酸等の揮発性の高いものが好ましい。

工程（3）における抽出温度は、基板が変形しない温度であれば、特に限定されないが、好ましくは100℃以下、より好ましくは60℃以下、最も好ましくは40℃以下である。また、本発明においては、抽出時間が短くても十分に有機化合物（C）を除去することができる。抽出時間は好ましくは30分以内、より好ましくは10分以内、さらに好ましくは1分以内、最も好ましくは20秒以内である。抽出は速やかに完了するので、30分を超えては生産性が低下する。

抽出後は得られた多孔性シリカ薄膜の乾燥を行う。乾燥条件に関しては、前記の硬化条件と同様に、基板の耐熱性を考慮して適宜選択すれば良いが、乾燥温度は、通常60～150℃、好ましくは70～130℃、より好ましくは80～120℃である。乾燥することにより、抽出溶剤を除去するだけでなく、得られる多孔性シリカ薄膜の強度が向上するため、基板が変形しない範囲で、できるだけ高温で乾燥することが好ましい。なお、酸触媒のみで成膜する従来技術の場合、塗布後の硬化の際にシラノール基の縮合が十分に進行していな

いため、抽出時に薄膜が基板から剥離しなかったとしても、乾燥後に得られる薄膜は、空隙率が減少したものになり、低屈折率を示す薄膜が得られない。

乾燥に要する時間は乾燥温度により異なるが、通常1時間以内、好ましくは10分以内、より好ましくは2分以内である。1時間を超えると生産性の面で効率が低下する。

乾燥方法は、公知の方法であれば特に限定されないが、常圧での乾燥方式が、乾燥装置が大掛かりなものにならないために好ましい。好ましい乾燥方法の例としては、温風循環方式や熱ふく射方式が挙げられる。その他、赤外線乾燥、誘電加熱乾燥を用いても良い。

本発明においては、上記のようにして得られた多孔性シリカ薄膜に電子線照射または紫外線照射を行って、薄膜の強度向上を実施しても良い。また、流動性シリカ前駆体（A）が（メタ）アクリレート基を有する場合には電子線照射または紫外線照射を行うことが望ましい。この場合、例えば、塗布後の硬化処理の前に、同時に、及び／または、後に、電子線照射または紫外線照射を行う。場合によっては系内の酸素を窒素等の不活性ガスで置換して行う。

本発明の多孔性シリカ薄膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、例えば一層の反射防止膜用の場合、50～1,000nmの範囲内の値であることが好ましい。膜厚が50nm未満となると、反射防止効果が低下する場合があります、一

方、膜厚が1,000nmを超えると、光の位相のずれが乱雑になり干渉による反射防止効果が低下する場合がある。反射防止膜が一層の場合、その膜厚を50～500nmの範囲内の値とすることがより好ましく、60～200nmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

本発明の塗布組成物から得られる低屈折率多孔性シリカ薄膜は、例えば、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズ等のメガネ分野；車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステム等の自動車分野；窓ガラス等の住宅・建築分野；ハウスの光透過性フィルムやシート等の農芸分野；太陽電池、光電池、レーザー等のエネルギー分野；TVブラウン管、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、光ファイバー、光ディスク等の電子情報機器分野；照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計等の家庭用品分野；ショーケース、額、半導体リソグラフィー、コピー機器等の業務用分野；液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機等の娯楽分野などにおいて、映り込みの防止および／または光透過性の向上を必要としている光透過性光学基板の表面塗装に用いられる。

本発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定を受けるものではない。

実施例及び比較例においては、基板として光学フィルムと直径3インチのシリコンウエハとを用いた。光学フィルムは日本国東洋紡績株式会社製コスモシャインA4300、188ミクロン膜厚、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）を用いた。

実施例及び比較例における測定及び評価は次の方法で行った。

（1）流動性シリカ前駆体の重量平均分子量

シリカ前駆体をテトラヒドロフランに溶かして得られる溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）に付し、標準単分散ポリエチレングリコールに関して得られる検量線を作成して、重量平均分子量を求めた。GPCの条件は次のとおりである。

GPC装置：日本国島津製作所製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー10Aシリーズ

カラム：SHODEX KF-804L（日本国昭和電工（株）製）を直列につないで使用した。

カラム温度：40℃。

移動相：テトラヒドロフラン（流量：1.0 ml/min）。

検出器：示差屈折率計。

（２）塩基性化合物の水溶液のpH

日本国堀場製作所製pHメーターD-12を用いて測定した。

（３）塩基性化合物の蒸気圧

塩基性化合物の蒸気圧は、日本化学会編「第4版 実験化学講座4 熱・圧力」（1992年、日本国丸善株式会社発行）の381頁に記載の沸点法に従って測定した。なお、0.1 kPa、100℃にて沸点を示さない塩基性化合物は100℃での蒸気圧は0.1 kPa未満であるとした。また、アンモニア水の場合は、アンモニアが揮発性なので、蒸気圧1.3 kPaを超えとした。

（４）塩基性化合物中の塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量の流動性シリカ前駆体中のSi原子のモル数に対する比（以下しばしば「塩基性化合物の対Siモル比」と称す）

流動性シリカ前駆体に含まれる全Si原子1モルに対する塩基性化合物中の塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モ

ル量は、アルコキシシラン使用量と塩基性化合物添加量とから計算で求めた。

(5) 塗布組成物（塗布溶液）の外観

目視によって判定した。白濁や沈殿が無い場合は「良」とした。沈殿が析出したときは、「析出」とした。

(6) 塗布組成物（塗布溶液）の粘度

日本国東機産業（株）製 R E 5 5 0 L 粘度計を用いて、25℃で測定した。

(7) 透過率および入射角 12°での反射率（絶対反射率）

透過率および入射角 12°での反射率（絶対反射率）は日本国（株）島津製作所製分光光度計 M P C - 2 2 0 0 を用いた。

(8) 屈折率及び空隙率

屈折率（1.95 e V の光に対する値）及び空隙率はフランス国 J O B I N Y V O N 社製分光エリプソメータを用いてシリコンウエハ上に薄膜を形成して測定した。

(9) ヘイズ

ヘイズの測定は、日本国日本電色工業株式会社製の濁度計

N D H 2 0 0 0 を用いて行った。

(1 0) 鉛筆硬度

鉛筆硬度の測定は、J I S K 5 4 0 0 記載の 1 k g 荷重下で P E T フィルム上に塗布したサンプルを用いて行った。

(1 1) 薄膜の外観

目視によって判定した。均一に成膜されており、散乱光が観察されないとき、「良」とした。一部に剥離があるときは、一部剥離、また、散乱光が観察されたときは「散乱光あり」とした。

なお、実施例及び比較例におけるスピンコートはすべて、室温で、日本国ミカサ（株）製 S P I N C O A T E R 1 H - D 2 を用いて、5 0 0 r p m で 3 秒、1 0 0 0 r p m で 6 0 秒行った。

また、実施例及び比較例における乾燥はすべて、熱風循環乾燥機（日本国ヤマト科学（株）製 D K N - 4 0 1 ）を用いて行った。

実施例 1

メチルトリエトキシシラン 1 4 . 8 g (8 3 . 1 m m o l 、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量は 5 .

52

58 g) とテトラエトキシシラン 4.3 g (20.7 mmol)、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量は 1.24 g) の混合溶液に水 7.0 g とリン酸 (酸触媒) 0.059 g との混合溶液をゆっくり添加して 50 °C、5 時間、加水分解重縮合を行い、流動性シリカ前駆体 (A) を含む反応混合液を得た。この反応混合液にポリエチレングリコールジメチルエーテル (有機化合物 (C)) (重量平均分子量 600、実質的に沸点無し) 6.82 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5.0 g を添加、攪拌後、室温にて全量が約 15 g になるまで濃縮を行い、水、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルを除去した。得られた濃縮物中の流動性シリカ前駆体 (A) の重量平均分子量は 31,400 であった。この濃縮物にプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、流動性シリカ前駆体 (A) を含む混合液 68.2 g を得た (この混合液中の流動性シリカ前駆体 (A) が完全に重縮合して得られるシリカの、この混合液に対する重量比は、0.1 であった。以下、この混合液を高濃度流動性シリカ前駆体混合液と称する)。

水 2.5 g とプロピレングリコールモノメチルエーテル 2.5 g とからなる混合溶媒 (溶媒 (D)) を 2 つ用意し、一方に上記高濃度流動性シリカ前駆体混合液 1.0 g ($Si = 1.5 \text{ mmol}$)、他方に水酸化ナトリウム (塩基性化合物 (B)) の 1 N 水溶液 0.15 g (0.15 mmol) (p

H = 13.1、実質的に蒸気圧無し）をそれぞれ溶解して2つの溶液を得た。得られた2つの溶液を混合し、室温で、マグネチック攪拌子を用いて500rpmで30分攪拌し、塗布組成物を得た。

次に、この組成物をスピコート法により、PET光学フィルムおよびシリコンウエハ上に塗布を行い、薄膜を形成した。

得られた薄膜を、100℃、1分間の乾燥を行うことによって薄膜を硬化し、これによって流動性シリカ前駆体（A）がシリカに変換された硬化薄膜を得た。

なお、PETフィルムの場合は、同様に裏面も塗布、乾燥を行った。

その後、硬化薄膜で被覆したPETフィルムおよびシリコンウエハを室温で10秒間、水／エタノール混合溶媒（抽出用溶媒）（水／エタノール重量比＝50／50）に浸漬することにより、硬化薄膜からポリエチレングリコールジメチルエーテル（有機化合物（C））を除去し、これによって多孔性シリカ薄膜を得た（光学フィルムおよびシリコンウエハは多孔性シリカ薄膜で被覆された）。

多孔性シリカ薄膜に被覆された光学フィルムおよびシリコンウエハを100℃で1分間、乾燥した。

光学フィルムの入射角12°での絶対反射率測定において、波長540nmにおいて最小反射率を示し、多孔性シリカ薄

膜で被覆しない場合に 8.2%であったものが、0.1%に抑制され、また、最小反射率を与える波長 (540 nm) における透過率は、多孔性シリカ薄膜で被覆しない場合 91.5%であったものが、多孔性シリカ薄膜で被覆した場合は 99.0%に向上した。シリコンウエハを同様に多孔性シリカ薄膜で被覆して屈折率を測定したところ、1.210 (空隙率 38.5%) と良好であった。鉛筆硬度は HB を示した。結果を表 1 と図 1 (反射率) および図 2 (透過率) に示す。

実施例 2

1 N-水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g に換えて、重量平均分子量 600 のポリエチレンジイミン 0.0065 g (N 原子モル数 0.15 mmol) (pH = 11.3、実質的に蒸気圧無し) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

波長 525 nm にて最小反射率 0.1% を示し、その波長における透過率は 99.2% であった。屈折率は 1.231、空隙率は 32.7% と良好であった。結果を表 1 に示す。

実施例 3

1 N-水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g に換えて、トリエチレンテトラミン 0.0055 g (N 原子モル数 0.15 mmol) (pH = 11.7、100℃での蒸気圧は 0.27 kPa であった) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を

行った。

波長 520 nm にて最小反射率 0.2 % を示し、その波長における透過率は 99.0 % であった。空隙率は 34.5 %、屈折率は 1.227 と良好であった。結果を表 1 に示す。

実施例 4

1 N - 水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g に換えて、テトラエチレンペンタミン 0.0057 g (N 原子モル数 0.15 mmol) (pH = 11.6、100 °C での蒸気圧は 0.1 kPa 未満であった) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

波長 550 nm にて最小反射率 0.3 % を示し、その波長における透過率は 99.1 % であった。空隙率は 36.1 %、屈折率は 1.218 と良好であった。結果を表 1 に示す。

実施例 5

1 N - 水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g に換えて、20 重量 % テトラ (n - プロピル) アンモニウムハイドロキシド水溶液 0.15 g (OH 基モル数 0.15 mmol) (pH = 13.0、実質的に蒸気圧無し) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

波長 560 nm にて最小反射率 0.3 % を示し、その波長における透過率は 99.0 % であった。空隙率は 43.5 %、

屈折率は1.193と良好であった。鉛筆硬度はHBを示した。結果を表2に示す。

実施例 6

水2.5gとプロピレングリコールモノメチルエーテル2.5gからなる溶液に換えて、メチルエチルケトン4.0gとプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0gからなる溶液を用いた以外は実施例2と同様の操作を行った。

波長540nmにて最小反射率0.1%を示し、その波長における透過率は99.0%であった。空隙率は31.6%、屈折率は1.235と良好であった。結果を表2に示す。

実施例 7

水2.5gとプロピレングリコールモノメチルエーテル2.5gからなる溶液に換えて、メチルエチルケトン4.0gとプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0gからなる溶液を用いた以外は実施例5と同様の操作を行った。

波長580nmにて最小反射率0.2%を示し、その波長における透過率は98.9%であった。空隙率は40.8%、屈折率は1.203と良好であった。鉛筆硬度はHであった。結果を表2に示す。

実施例 8

57

15時間室温にて保存したシリカ前駆体／脂肪族ポリエーテル組成物を用いること以外は実施例5と同様の操作を行った。

波長575nmにて最小反射率0.3%を示し、その波長における透過率は99.1%であった。空隙率は42.2%、屈折率は1.197と良好であった。結果を表2に示す。

実施例9

20重量%テトラ(n-プロピル)アンモニウムハイドロキサイド水溶液の量を0.015gに換えた以外は実施例5と同様の操作を行った。

波長540nmにて最小反射率0.1%を示し、その波長における透過率は99.0%であった。空隙率は38.9%、屈折率は1.209と良好であった。結果を表3に示す。

比較例1

1N-水酸化ナトリウム水溶液0.15gに換えて、20重量%アンモニア水溶液0.013g(OH基モル数0.15mmol)(pH=11.4、蒸気圧は1.3kPaを超える)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。

波長540nmにて最小反射率3.1%を示し、抑制効果が低かった。屈折率は1.406と高い値であった。また、一部膜に剥離が観測された。鉛筆硬度は2Bで傷が入った。

結果を表 3 に示す。

比較例 2

アンモニア水添加して得られた塗布組成物を 40℃にて 2 時間攪拌した後、光学 PET フィルムに塗布を行う以外は比較例 1 と同様の操作を行った。

波長 440 nm にて最低反射率 1.6% を示した。ヘイズは 1.92 と高かった。結果を表 3 に示す。

比較例 3

1N-水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g に換えて、ジエチレントリアミン 0.0052 g (窒素原子モル数 0.15 mmol) (pH=11.5、100℃での蒸気圧 2.0 kPa) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

波長 580 nm にて最小反射率 1.3% を示し、抑制効果が低かった。屈折率は 1.343 と高い値であった。結果を表 3 に示す。

比較例 4

1N-水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g に換えて、トリスヒドロキシメチルアミノメタン 0.018 g (窒素原子モル数 0.15 mmol) (pH=10.4、100℃での蒸気圧は 0.1 kPa 未満であった) を用いた以外は実施例 1

と同様の操作を行った。

波長 550 nm にて最小反射率 1.6 % を示し、抑制効果が低かった。屈折率は 1.356 と高い値であった。結果を表 4 に示す。

比較例 5

1 N - 水酸化ナトリウム水溶液 0.15 g を 0.1 N - 水酸化ナトリウム水溶液 0.015 g に換えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

波長 460 nm にて最小反射率 1.1 % を示し、抑制効果が低かった。屈折率は 1.337 と高い値であった。結果を表 4 に示す。

比較例 6

1 N - 水酸化ナトリウム水溶液を 1.5 g に換えた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

波長 580 nm にて最小反射率 1.0 % を示した。屈折率は 1.272 であったが、波長 580 nm における透過性が 93.0 % と向上効果が低くかった。結果を表 4 に示す。

比較例 7

テトラエトキシシラン 8.3 g (40 mmol、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量は 2.4 g)、

60

ジメチルジエトキシシラン 1.5 g (10 mmol、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量は 0.74 g)、エタノール 11.5 g、水 6.5 g、0.1 N-硝酸 2.5 g を混合し、一昼夜、室温にて攪拌した。得られた流動性シリカ前駆体の重量平均分子量は 1,200 であった。ここにポリエチレングリコールジメチルエーテル（重量平均分子量 600）9.1 g を添加して、流動性シリカ前駆体を含む混合液を得た（この混合液中の流動性シリカ前駆体が完全に重縮合して得られるシリカの、この混合液に対する重量比は、0.08 であった。以下、この混合液を高濃度流動性シリカ前駆体混合液と称する）。この高濃度流動性シリカ前駆体混合液を用いて、実施例 1 と同様に、塗布組成物を調製し、スピンコートを行った。

波長 520 nm にて最小反射率 2.2 % を示し、その波長における透過性が 94.6 % と向上効果が低く、薄膜に一部剥離が観測された。結果を表 4 に示す。

比較例 8

テトラエトキシシラン 1.6 g (7.7 mmol)、水 2.9 g、エタノール 2.0 g、1 N-水酸化ナトリウム水溶液 0.77 g を室温で混合し、攪拌したところ、析出物を生じ、塗布できなかった。結果を表 4 に示す。

比較例 9

日本国特開平 6 - 2 9 9 0 9 1 号公報に準じて、テトラエトキシシラン 5 0 g、無水エタノール 4 1 4 g、および、2 5 %アンモニア水 1 4 . 6 g を密閉ガラス容器に入れ、室温で 4 日間放置し、エタノール分散の 3 重量 %コロイダルシリカ分散液を得た。これを 0 . 2 μ m テフロン製メンブランフィルターで濾過した。

次にテトラエトキシシラン 2 0 . 8 g、無水エタノール 1 7 2 g、および、0 . 1 5 N - 塩酸水溶液 7 . 2 4 g を密閉ガラス容器に入れ、室温で 4 日間放置し、3 重量 %オルガノシロキサン溶液を得た。これを 0 . 2 μ m テフロン製メンブランフィルターで濾過した。

このようにして得られたコロイド状シリカ分散液 9 0 g とオルガノシロキサン溶液 1 0 g をガラス容器に入れ、2 時間攪拌して混合し、均一にした。室温で 1 昼夜放置して熟成させて塗布組成物を得た。

これを用いて P E T フィルムにスピンコートを行い、1 0 0 $^{\circ}$ C、1 分間乾燥を行った。得られた膜のヘイズは 2 . 1 と高かった。また、波長 5 8 0 n m にて最小反射率 0 . 8 % を示した。

比較例 1 0

日本国特開平 3 - 1 9 9 0 4 3 号公報の実施例 2 に従って、

メチルトリエトキシシランを17.83 g 秤量し、これにエタノールを13.82 g および1-ブタノールを22.24 g 添加混合し、均一溶液とした。この溶液に、水を10.8 g、リン酸を0.49 g 加え、さらに60分間攪拌した。この溶液に13.82 g のエタノール、22.24 g の1-ブタノールおよび3.3 g のポリエチレングリコール（重量平均分子量2,000）を加え、さらに10分間の攪拌を行ったものを塗布組成物とした。続いて、光学PETフィルムを塗布組成物に浸漬してゆっくり引き上げることにより、光学PETフィルムに薄膜を形成した。120℃、2minでの乾燥後、エタノール中に浸漬して、ポリエーテルの抽出を行ったところ、表面層の剥離現象が観測された。続いて120℃、2minの乾燥を行った。

得られたサンプルは、広い波長範囲にわたって反射率が1%以下であったが、表面層の部分的剥離のために表面が平坦でなく、鉛筆硬度は2Bにおいてもパスしない脆い膜であった。

実施例10

メチルトリエトキシシラン7.1 g（40 mmol）とテトラエトキシシラン12.5 g（60 mmol）の混合溶液に、水12.9 g とリン酸0.06 g の混合溶液を徐々に滴下しながら50℃にて5時間加水分解重縮合を行い、流動性

シリカ前駆体（A）を含む反応液を得た。得られた反応液 1.33 g に 1 N-水酸化ナトリウム水溶液 0.064 g、水 2.89 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 7.23 g、メチルイソブチルケトン 4.34 g の混合溶液を加え、さらにグリセリルトリアセテート（ $C_9H_{14}O_6$ 、分子量 218.2、炭素に対する酸素の原子比 = 0.67）0.20 g を添加し、1 時間室温下で攪拌して、シリカ前駆体／塩基性化合物／グリセリルトリアセテート組成物（塗布組成物）を得た。

次に、この組成物をスピンコート法により PET フィルム上に 1000 rpm、30 秒にて塗布し、120℃で2分間乾燥を行った。得られた塗膜付きフィルムを水／エタノール（50／50 重量部）抽出用溶媒に30秒間浸漬し、グリセリルトリアセテートを抽出した。再度120℃、30秒間乾燥を行い、多孔性シリカ薄膜で被覆されてなる PET フィルムを得た。

得られた光学フィルムにおいて、多孔性シリカ薄膜で被覆されていない面をサンドペーパーにて荒らし、黒インクを塗って、多孔性シリカ薄膜で被覆されていない面からの反射を無くすための処理をしてから、多孔性シリカ薄膜で被覆された面の入射角 12°での絶対反射率を測定したところ、610 nm において最小反射率 0.15% を示した。ヘイズは 0.68 であり、鉛筆硬度は H であった。結果を表 5 に示す。

実施例 1 1

グリセリルトリアセテートの代わりにスクロースオクタアセテート ($C_{28}H_{38}O_{19}$ 、分子量 678.6、炭素に対する酸素の原子比 = 0.68) を用いた以外は実施例 10 と同様の操作を行った。

得られた光学フィルムは 690 nm において最小反射率 0.10% を示した。ヘイズは 0.73 であり、鉛筆硬度は H であった。結果を表 5 に示す。

実施例 1 2

ポリエチレングリコールジメチルエーテルの代わりに日本国東京化成工業株式会社製のポリビニルメチルエーテルを用い、抽出溶媒として水／アセトン溶媒 (20／80 重量%) を用い、実施例 10 記載の絶対反射率測定法を行った以外は実施例 7 と同様の操作を行った。

得られた光学フィルムは 575 nm において最低反射率 0.1% を示した。ヘイズは 0.98 であり、鉛筆硬度は HB であった。結果を表 5 に示す。

実施例 1 3

グリセリルトリアセテートに代えて、ポリエチレングリコールジメチルエーテルを対シリカ重量比が 1 となる量用いた

65

以外は実施例10と同様の操作を行った。溶媒抽出時間を120秒にすることで、630nmにおいて最小反射率0.8%を示し、ヘイズは0.95であり、鉛筆硬度はHを得た。結果を表6に示す。

実施例14

溶媒抽出時間を600秒にする以外は実施例13と同様の操作を行った。630nmにおいて最小反射率0.3%を示し、ヘイズは0.94であり、鉛筆硬度はHを得た。結果を表6に示す。

比較例11

グリセリルトリアセテートに代えて、1,2-ジメトキシエタン（沸点85℃）を対シリカ重量比が3となる量用いた以外は実施例10と同様の操作を行った。

ヘイズは0.68であり、鉛筆硬度は2Hであったが、最小反射率は3.4%であり（波長590nmにて最小反射率を示した）、抑制効果が低かった。結果を表6に示す。

実施例15

メチルトリエトキシシラン222g（1.245mol、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量は83.4g）とテトラエトキシシラン72g（0.346mol、

全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量は20.8 g)との混合溶液に、水92 gと日本国三菱化学株式会社製イオン交換樹脂ダイヤイオンRCP160 (1.5 meq/mL-R) 19.1 mLとの混合溶液をゆっくり添加して50℃、5時間、加水分解重縮合を行い、流動性シリカ前駆体(A)を含む反応液を得た。ろ過処理にてイオン交換樹脂を除去した後、この反応液に有機化合物(C)としてポリエチレングリコールジメチルエーテル(重量平均分子量600、実質的に沸点無し) 104.2 gを添加し、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加して、流動性シリカ前駆体(A)を含む混合液104.2 gを得た(この混合液中の流動性シリカ前駆体(A)が完全に重縮合して得られるシリカの、この混合液に対する重量比は、0.1であった。以下、この混合液を高濃度流動性シリカ前駆体混合液と称する)。この高濃度流動性シリカ前駆体混合液中の流動性シリカ前駆体(A)の重量平均分子量は7,600であった。

メチルイソブチルケトン4.0 gとプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0 gからなる混合溶媒を2つ用意し、一方に上記高濃度流動性シリカ前駆体混合液1.0 g (Si = 1.5 mmol)、他方に20重量%テトラ(n-プロピル)アンモニウムヒドロキサイド水溶液0.15 g (OH基モル数0.15 mmol) (pH = 13.0、実質的に蒸気圧無し)をそれぞれ溶解した後、その2液を混合して塗布

組成物を得た。

次に、この組成物をスピンコート法により、PET光学フィルムに塗布を行い、続いて120℃、2分間の乾燥を行った。その後、塗布組成物の薄膜で被覆したPETフィルムを室温で30秒間、水／エタノール混合溶媒（抽出用溶媒）

（水／エタノール重量比＝50／50）に浸漬し、再度120℃、2分間乾燥を行って、多孔性シリカ薄膜で被覆されてなる光学フィルムを得た。

得られた光学フィルムにおいて、多孔性シリカ薄膜で被覆されていない面をサンドペーパーにて荒らし、黒インクを塗って、多孔性シリカ薄膜で被覆されていない面からの反射を無くすための処理をしてから、多孔性シリカ薄膜で被覆された面の入射角12°での絶対反射率を測定したところ、600nmにおいて最小反射率0.15%であった。ヘイズは0.92であり、鉛筆硬度はHBであった。結果を表7に示す。

実施例16

20重量％テトラ（n-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液0.15gの代わりに、2.25重量％テトラ（n-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液22.5mgを用いた以外は実施例15と同様の操作を行った。

波長610nmにて最小反射率0.5%を示した。ヘイズは0.88であり、鉛筆硬度はHであった。結果を表7に示

す。

実施例 17

20重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液0.15gの代わりに、2.25重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液75.0mgを用いた以外は実施例15と同様の操作を行った。また、シリコンウエハ上にもスピンコートを行い、屈折率を測定した。反射率に関しては、波長610nmにて最小反射率0.15%を示した。ヘイズは0.81%、鉛筆硬度はH、屈折率は1.21であった。結果を表7に示す。

実施例 18

22.5重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液の量を0.105gに変えた以外は実施例17と同様の操作を行った。波長590nmにて最小反射率0.15%を示した。ヘイズは0.95%、鉛筆硬度はH、屈折率は1.21であった。結果を表7に示す。

実施例 19

20重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液0.15gの代わりに、22.5重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液0.

1.8 g を用い、シリコンウエハ上にスピンコートを行い、屈折率を測定した以外は実施例 15 と同様の操作を行った。屈折率は 1.27 であった。結果を表 7 に示す。

実施例 20

20 重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液 0.15 g の代わりに、22.5 重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液 0.27 g を用い、シリコンウエハ上にコートを行い、エリプソメータにて屈折率を測定した以外は実施例 19 と同様の操作を行った。屈折率は 1.31 であった。結果を表 8 に示す。

実施例 21

実施例 1 で得られた高濃度流動性シリカ前駆体混合液を使用し、20 重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液 0.15 g の代わりに、22.5 重量%テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液 47 mg を用いた以外は、実施例 15 と同様の操作を行った。また、シリコンウエハ上にもスピンコートを行い、屈折率を測定した。反射率に関しては、波長 600 nm にて最小反射率 0.10 % を示した。ヘイズは 0.83 %、鉛筆硬度は H、屈折率は 1.21 であった。結果を表 8 に示す。

実施例 2 2

実施例 1 で得られた高濃度流動性シリカ前駆体混合液を使用した以外は、実施例 1 8 と同様の操作を行った。

波長 590 nm にて最小反射率 0.15 % を示した。ヘイズは 0.92 %、鉛筆硬度は H、屈折率は 1.21 であった。結果を表 8 に示す。

実施例 2 3

実施例 1 で得られた高濃度流動性シリカ前駆体混合液を使用し、20 重量 % テトラ (n-プロピル) アンモニウムヒドロキサイド水溶液 0.15 g の代わりに、22.5 重量 % テトラ (n-プロピル) アンモニウムヒドロキサイド水溶液 0.23 g を用いた以外は実施例 1 6 と同様の操作を行った。

波長 610 nm にて最小反射率 0.25 % を示した。ヘイズは 0.97 %、鉛筆硬度は HB、屈折率は 1.30 であった。結果を表 8 に示す。

実施例 2 4

実施例 1 で得られた高濃度流動性シリカ前駆体混合液を使用し、20 重量 % テトラ (n-プロピル) アンモニウムヒドロキサイド水溶液 0.15 g の代わりに、22.5 重量 % テトラ (n-プロピル) アンモニウムヒドロキサイド水溶

液 0.27 g を用いた以外は実施例 23 と同様の操作を行った。

波長 580 nm にて最小反射率 0.35 % を示した。ヘイズは 0.89 %、鉛筆硬度は HB、屈折率は 1.32 であった。結果を表 8 に示す。

実施例 25

1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン 7.4 g (0.021 mol、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量が 2.76 g)、メチルトリエトキシシラン 7.4 g (0.042 mol、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量が 2.79 g)、テトラエトキシシラン 4.8 g (0.023 mol、全量が完全に加水分解重縮合して得られるシリカの量が 1.38 g) の混合溶液に、水 6.2 g (0.34 mol) およびリン酸 0.06 g の混合溶液をゆっくり添加して 50 °C で加水分解重縮合を行い、流動性シリカ前駆体 (A) を含む反応液を得た。得られた流動性シリカ前駆体 (A) の重量平均分子量は 3,760 であった。この反応液にポリエチレングリコールジメチルエーテル(重量平均分子量 600) 6.8 g、水 6.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 29.8 g を添加して、流動性シリカ前駆体 (A) を含む混合液を得た(この混合液中の流動性シリカ前駆体 (A) が完全に重縮合して得られるシリカの、

72

この混合液に対する重量比は、0.1であった。以下、この混合液を高濃度流動性シリカ前駆体混合液と称する）。

上記の高濃度流動性シリカ前駆体混合液1.0gと20重量％テトラ（*n*-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液0.15g（ $\text{pH} = 13.0$ 、実質的に蒸気圧無し）（この塩基性化合物の対Siモル比は0.10）を水5gとプロピレングリコールモノメチルエーテル5gからなる溶液に添加して、塗布組成物を調製し、PETフィルム上にスピコートを行い、続いて、 100°C 、1分間の乾燥を行った。裏面もスピコート、乾燥を行った。

その後、塗布組成物の薄膜で被覆した光学フィルムを室温で10秒間、水／エタノール混合溶媒（抽出用溶媒）（水／エタノール重量比＝50／50）に浸漬し、再度 100°C 、1分間乾燥を行って、低屈折率多孔性シリカ薄膜で被覆されてなるPETフィルムを得た。

得られたPETフィルムは、540nmにおいて最小反射率を示し、多孔性シリカ薄膜で被覆されていないPETフィルムの反射率は8.2％であったのが、0.1％に抑制された。

また、短冊状にカットした上記被覆フィルムを用いて、2cm径に巻きつける操作を10回繰り返した後に光学顕微鏡（日本国オリンパス光学工業（株）製BH-2）（倍率100倍）で観測されるPET上薄膜の破壊痕数を調べること

により、基板との接着性を評価した。巻きつけ操作による剥離痕は、実施例1のサンプルでは十字状の小さな痕が観測されたが、本実施例のサンプルでは観測されなかった。

実施例 26

メチルイソブチルケトン4.0gとプロピレングリコールモノメチルエーテル1.0gからなる混合溶媒を2つ用意し、一方に実施例1で得られた高濃度流動性シリカ前駆体混合液1.8g（Si原子モル数2.74mmol）及び水0.33gを、他方に22.5重量%テトラ（n-プロピル）アンモニウムハイドロキサイド水溶液50mg（OH基モル数0.055mmol）（pH=13.0、実質的に蒸気圧無し）（この塩基性化合物の対Siモル比は0.02）、および、テトラ（n-プロピル）アンモニウムブロマイド73mg（0.274mmol）をそれぞれ溶解した後、その2液を混合して塗布組成物を得た。塗布組成物の粘度は調製してから1時間後にて0.792mPa・s、20時間後にて0.798mPa・sと粘度変化が極めて小さく、PETフィルム上に多孔性シリカ薄膜を形成した場合、1時間後で最低反射率0.15%（670nmにて）、20時間後で最低反射率0.10%（670nmにて）と最低反射率を与える波長の変動は観測されなかった。

比較例 1 2

テトラ（*n*－プロピル）アンモニウムブロマイドの添加をしないこと以外は、実施例 2 6 と同様の操作を行った。塗布組成物の粘度は調製してから 1 時間後に $0.86 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、20 時間後に $0.94 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ と粘度変化が観測された。

比較例 1 3

実施例 1 で得られた高濃度流動性シリカ前駆体混合液を濃縮し、そこに 22.5 重量％テトラ（*n*－プロピル）アンモニウムヒドロキサイド水溶液、および、エタノールを添加して、水 0.9 重量％、テトラ（*n*－プロピル）アンモニウムヒドロキサイド 0.2 重量％、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.3 重量％のエタノール塗布液を調製した。このエタノール塗布液中の塩基性化合物の対 Si モル比は 0.065 であった。このエタノール塗布液中の流動性シリカ前駆体が完全に重縮合して得られるシリカの、このエタノール塗布液に対する重量比は、0.01 であった。このエタノール塗布液の、水酸基を有し且つ沸点が 100°C 以上である高沸点溶媒の含有量は 3.1 重量％であった。この塗布液をスピンコート法にてシリコンウエハ上に塗布したところ、表面が荒れた膜が得られた。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
流動性シリカ前駆体(A)				
アルコキシシラン(比はモル比を表す)	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20
酸触媒	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸
添加量 (対Siモル比)	0.006	0.006	0.006	0.006
重量平均分子量	31,400	31,400	31,400	31,400
塩基性化合物(B)				
	NaOH	PEI	TETA	TEPA
pH	13.1	11.3	11.7	11.6
蒸気圧(kPa)	無し	無し	0.27	<0.1
添加量 (対Siモル比)	0.10	0.10	0.10	0.10
有機化合物(C)				
種類	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	1.0	1.0
沸点(℃)	無し	無し	無し	無し
塗布溶液				
溶媒(D)(塗布溶媒)(比は重量比を表す)	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50
外観	良	良	良	良
成膜法				
基板	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ
硬化温度(℃)	100	100	100	100
硬化時間(秒)	60	60	60	60
抽出溶媒(比は重量比を表す)	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50
抽出時間(秒)	10	10	10	10
乾燥温度(℃)	100	100	100	100
乾燥時間(秒)	60	60	60	60
その他の処理	—	—	—	—
薄膜物性				
反射率(%)	0.1	0.1	0.2	0.3
屈折率(1.95eV)	1.210	1.231	1.227	1.218
空隙率(%)	38.5	32.7	34.5	36.1
透過率(%)	99.0	99.2	99.0	99.1
ヘイズ(%)	—	—	—	—
鉛筆硬度	HB	—	—	—
外観	良	良	良	良

註： MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=トリエトキシシラン、PEI=ポリエチレンイミン、TETA=トリエチレントトラミン、TEPA=テトラエチレンペンタミン、PEGDME=ポリエチレングリコールジメチルエーテル、PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル

表2

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
流動性シリカ前駆体 (A)				
アルコキシシラン (比はモル比を表す)	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20
酸触媒	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸
添加量 (対Siモル比)	0.006	0.006	0.006	0.006
重量平均分子量	31,400	31,400	31,400	31,400
塩基性化合物 (B)				
	TPAH	PEI	TPAH	TPAH
pH	13.0	11.3	13.0	13.0
蒸気圧 (kPa)	無し	無し	無し	無し
添加量 (対Siモル比)	0.10	0.10	0.10	0.10
有機化合物 (C)				
種類	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	1.0	1.0
沸点 (°C)	無し	無し	無し	無し
塗布溶液				
溶媒 (D) (塗布溶媒) (比は重量比を表す)	水/PGME =50/50	PGME/MEK =20/80	PGME/MEK =20/80	水/PGME =50/50
外観	良	良	良	良
成膜法				
基板	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ
硬化温度 (°C)	100	100	100	100
硬化時間 (秒)	60	60	60	60
抽出溶媒 (比は重量比を表す)	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50
抽出時間 (秒)	10	10	10	10
乾燥温度 (°C)	100	100	100	100
乾燥時間 (秒)	60	60	60	60
その他の処理	—	—	—	15時間 室温放置
薄膜物性				
反射率 (%)	0.3	0.1	0.2	0.3
屈折率 (1.95eV)	1.193	1.235	1.203	1.197
空隙率 (%)	43.5	31.6	40.8	42.2
透過率 (%)	99.0	99.0	98.9	99.1
ヘイズ (%)	—	—	—	—
鉛筆硬度	HB	—	HB	—
外観	良	良	良	良

註： MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=トリエトキシシラン、TPAH=テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド、PEI=ポリエチレンジアミン、PEGDME=ポリエチレングリコールジメチルエーテル、PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル、MEK=メチルエチルケトン

表3

	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
流動性シリカ前駆体(A)				
アルコキシシラン(比はモル比を表す)	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20
酸触媒	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸
添加量 (対Siモル比)	0.006	0.006	0.006	0.006
重量平均分子量	31,400	31,400	31,400	31,400
塩基性化合物(B)				
	TPAH	NH ₃ 水溶液	NH ₃ 水溶液	DETA
pH	13.0	11.4	11.4	11.5
蒸気圧(kPa)	無し	>1.3	>1.3	2.0
添加量 (対Siモル比)	0.01	0.1	0.1	0.1
有機化合物(C)				
種類	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	1.0	1.0
沸点(°C)	無し	無し	無し	無し
塗布溶液				
溶媒(D)(塗布溶媒)(比は重量比を表す)	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50
外観	良	良	良	良
成膜法				
基板	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET	PET/Siウエハ
硬化温度(°C)	100	100	100	100
硬化時間(秒)	60	60	60	60
抽出溶媒(比は重量比を表す)	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50
抽出時間(秒)	10	10	10	10
乾燥温度(°C)	100	100	100	100
乾燥時間(秒)	60	60	60	60
その他の処理	—	—	40°Cで2時間 攪拌	—
薄膜物性				
反射率(%)	0.1	3.1	1.6	1.3
屈折率(1.95eV)	1.209	1.406	—	1.343
空隙率(%)	38.9	—	—	—
透過率(%)	99.0	—	—	—
ヘイズ(%)	—	—	1.92	—
鉛筆硬度	—	2B	—	—
外観	良	一部剥離	散乱光あり	良

註: MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=トリエトキシシラン、TPAH=テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、DETA=ジエチレントリアミン、PEGDME=ポリエチレングリコールジメチルエーテル、PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル

表4

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
流動性シリカ前駆体 (A)					
アルコキシシラン (比はモル比を表す)	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	DMDES/TEOS =20/80	TEOS
酸触媒	リン酸	リン酸	リン酸	硝酸	—
添加量 (対Siモル比)	0.006	0.006	0.006	0.005	—
重量平均分子量	31,400	31,400	31,400	1,200	—
塩基性化合物 (B)					
	THMAM	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
pH	10.4	13.1	13.1	13.1	13.1
蒸気圧 (kPa)	<0.1	無し	無し	無し	無し
添加量 (対Siモル比)	0.1	0.001	1.00	0.1	0.1
有機化合物 (C)					
種類	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME	—
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	1.0	1.0	—
沸点 (°C)	無し	無し	無し	無し	—
塗布溶液					
溶媒 (D) (塗布溶媒) (比は重量比を表す)	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50	水/PGME =50/50	水/EtOH	水/EtOH
外観	良	良	良	良	析出
成膜法					
基板	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET	—
硬化温度 (°C)	100	100	100	100	—
硬化時間 (秒)	60	60	60	60	—
抽出溶媒 (比は重量比を表す)	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	—
抽出時間 (秒)	10	10	10	10	—
乾燥温度 (°C)	100	100	100	100	—
乾燥時間 (秒)	60	60	60	60	—
その他の処理	—	—	—	—	—
薄膜物性					
反射率 (%)	1.6	1.1	1.0	2.2	—
屈折率 (1.95eV) 空隙率 (%)	1.356	1.337	1.272	—	—
透過率 (%)	—	—	93.0	94.6	—
ヘイズ (%)	—	—	—	—	—
鉛筆硬度	—	—	—	—	—
外観	良	良	散乱光あり	一部剥離	—

註： MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=トリエトキシシラン、DMDES=ジメチルジエトキシシラン、THMAM=トリスヒドロキシメチルアミノメタン、PEGDME=ポリエチレングリコールジメチルエーテル、PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル

表5

	実施例10	実施例11	実施例12
流動性シリカ前駆体 (A)			
アルコキシシラン(比はモル比を表す)	MTES/TEOS =40/60	MTES/TEOS =40/60	MTES/TEOS =80/20
酸触媒	リン酸	リン酸	リン酸
添加量 (対Siモル比)	0.006	0.006	0.006
重量平均分子量	2,550	2,550	31,500
塩基性化合物 (B)			
	NaOH	NaOH	TPAH
pH	13.1	13.1	13.0
蒸気圧 (kPa)	無し	無し	無し
添加量 (対Siモル比)	0.016	0.016	0.10
有機化合物 (C)			
種類	GTA	SOA	PVME
添加量 (対シリカ重量比)	0.78	0.78	1.0
沸点 (°C)	258	無し	無し
分子内水酸基数	3	8	—
酸素原子数/炭素原子数比	0.67	0.68	—
塗布溶液			
溶媒 (D) (塗布溶媒) (比は重量比を表す)	水/PGME/MIBK =20/50/30	水/PGME/MIBK =20/50/30	PGME/MIBK =20/80
成膜法			
基板	PET	PET	PET
硬化温度 (°C)	120	120	120
硬化時間 (秒)	120	120	120
抽出溶媒(比は重量比を表す)	水/EtOH =50/50	水/EtOH =50/50	水/アセトン =20/80
浸漬時間 (秒)	30	30	30
薄膜物性			
反射率 (%)	0.15	0.10	0.10
ヘイズ (%)	0.68	0.73	0.98
鉛筆硬度	H	H	HB

注： MTES＝メチルトリエトキシシラン、TEOS＝テトラエトキシシラン、TPAH＝テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、GTA＝グリセリルトリアセテート、SOA＝スクロースオクタアセテート、PVME＝ポリビニルメチルエーテル、PGME＝プロピレングリコールモノメチルエーテル、MIBK＝メチルイソブチルケトン

表 6

	実施例 13	実施例 14	比較例 11
流動性シリカ前駆体 (A)			
アルコキシシラン (比はモル比を表す)	MTES/TEOS = 40/60	MTES/TEOS = 40/60	MTES/TEOS = 40/60
酸触媒	リン酸	リン酸	リン酸
添加量 (対 Si モル比)	0.006	0.006	0.006
重量平均分子量	2,550	2,550	2,550
塩基性化合物 (B)			
	NaOH	NaOH	NaOH
pH	13.1	13.1	13.1
蒸気圧 (kPa)	無し	無し	無し
添加量 (対 Si モル比)	0.016	0.016	0.016
有機化合物 (C)			
種類	PEGDME	PEGDME	DME
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	3.0
沸点 (°C)	無し	無し	85
分子内水酸基数	—	—	2
酸素原子数/炭素原子数比	—	—	0.5
塗布溶液			
溶媒 (D) (塗布溶媒) (比は重量比を表す)	水/PGME/MIBK = 20/50/30	水/PGME/MIBK = 20/50/30	水/PGME/MIBK = 20/50/30
成膜法			
基板	PET	PET	PET
硬化温度 (°C)	120	120	120
硬化時間 (秒)	120	120	120
抽出溶媒 (比は重量比を表す)	水/EtOH = 50/50	水/EtOH = 50/50	水/EtOH = 50/50
浸漬時間 (秒)	120	600	30
薄膜物性			
反射率 (%)	0.8	0.3	3.4
ヘイズ (%)	0.95	0.94	0.68
鉛筆硬度	H	H	2H

註： MTES＝メチルトリエトキシシラン、TEOS＝テトラエトキシシラン、PEGDME＝ポリエチレングリコールジメチルエーテル、DME＝1, 2-ジメトキシエタン、PGME＝プロピレングリコールモノメチルエーテル、MIBK＝メチルイソブチルケトン

表 7

	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19
流動性シリカ前駆体(A)					
アルコキシシラン (比はモル比を表す)	MTES/TEOS =78/22	MTES/TEOS =78/22	MTES/TEOS =78/22	MTES/TEOS =78/22	MTES/TEOS =78/22
酸触媒	イオン交換樹脂 RCP160	イオン交換樹脂 RCP160	イオン交換樹脂 RCP160	イオン交換樹脂 RCP160	イオン交換樹脂 RCP160
添加量 (対Siモル比)	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019
重量平均分子量	7,600	7,600	7,600	7,600	7,600
塩基性化合物(B)					
種類	TPAH	TPAH	TPAH	TPAH	TPAH
pH	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
蒸気圧(kPa)	無し	無し	無し	無し	無し
添加量 (対Siモル比)	0.10	0.0016	0.012	0.077	0.13
有機化合物(C)					
種類	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
塗布溶液					
溶媒(D) (塗布溶媒) (比は重量比を表す)	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80
成膜法					
基板	PET	PET	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	Siウエハ
薄膜物性					
反射率(%)	0.15	0.5	0.15	0.15	—
屈折率(1.95eV)	—	—	1.21	1.21	1.27
ヘイズ(%)	0.92	0.88	0.81	0.95	—
鉛筆硬度	HB	H	H	H	—

註： MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=トリエトキシシラン、TPAH=テトラ
 プロピルアンモニウムハイドロキサイド、PEGDME=ポリエチレングリコールジメチル
 エーテル、PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル、MIBK=メチルイソブチル
 ケトン

表 8

	実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4
流動性シリカ前駆体(A)					
アルコキシシラン (比はモル比を表す)	MTES/TEOS =78/22	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20	MTES/TEOS =80/20
酸触媒	イオン交換樹脂 RCP160	リン酸	リン酸	リン酸	リン酸
添加量 (対Siモル比)	0.019	0.006	0.006	0.006	0.006
重量平均分子量	7,600	31,400	31,400	31,400	31,400
塩基性化合物(B)					
種類	TPAH	TPAH	TPAH	TPAH	TPAH
pH	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
蒸気圧(kPa)	無し	無し	無し	無し	無し
添加量 (対Siモル比)	0.20	0.035	0.077	0.17	0.20
有機化合物(C)					
種類	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME	PEGDME
添加量 (対シリカ重量比)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
塗布溶液					
溶媒(D) (塗布溶媒) (比は重量比を表す)	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80	PGME/MIBK =20/80
成膜法					
基板	Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ	PET/Siウエハ
薄膜物性					
反射率(%)	—	0.10	0.15	0.25	0.35
屈折率(1.95eV)	1.31	1.21	1.21	1.30	1.32
ヘイズ(%)	—	0.83	0.92	0.97	0.89
鉛筆硬度	—	H	H	HB	HB

註： MTES=メチルトリエトキシシラン、TEOS=トリエトキシシラン、TPAH=テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、PEGDME=ポリエチレングリコールジメチルエーテル、PGME=プロピレングリコールモノメチルエーテル、MIBK=メチルイソブチルケトン

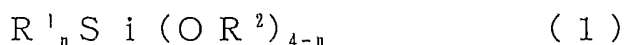
産業上の利用可能性

本発明の塗布組成物を用いると、基板上に低屈折率、高光透過性、且つ高強度である多孔性シリカ薄膜を形成することができる。上記の多孔性シリカ薄膜は、光学部品及び眼鏡などのレンズ、ディスプレイ装置のスクリーンなどを被覆するための反射防止膜として有利に用いることができる。

84

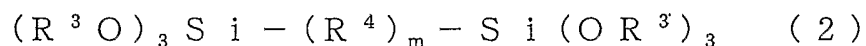
請 求 の 範 囲

1. (A) 下記式 (1) :



(式中、各 R^1 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、ビニル基、ビニル基を有する炭素数 3 ~ 10 の有機基、(メタ)アクリロイル基を有する炭素数 4 ~ 10 の有機基またはエポキシ基を有する炭素数 3 ~ 10 の有機基を表し、各 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 n は 0 ~ 2 の整数を表す)

で表される第 1 のアルコキシシラン類、及び下記式 (2) :



(式中、各 R^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基または炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基を表し、 m は 0 または 1 である)

で表される第 2 のアルコキシシラン類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解重縮合して得られる流動性シリカ前駆体、

(B) 塩基性水酸基及び塩基性窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を有する塩基性化合物、ただし、該塩基性化合物 (B) の 0.1 規定の水溶液の pH は 11 以上であり、且つ、該塩基性化合物 (B) の 100℃ における蒸気

圧は 1 . 3 k P a 以下である、及び

(C) 沸点が 1 0 0 ℃ 以上であって該流動性シリカ前駆体 (A) と相溶する有機化合物を包含する塗布組成物であって、該塩基性化合物 (B) の量が、該塩基性化合物 (B) 中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計モル量に換算して、該流動性シリカ前駆体 (A) 中の S i 原子 1 モルに対して 0 . 0 0 1 5 ~ 0 . 5 モルであることを特徴とする組成物。

2 . 該流動性シリカ前駆体 (A) の重量平均分子量が 1 , 5 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 であることを特徴とする、請求項 1 に記載の塗布組成物。

3 . 該有機化合物 (C) がエーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、カーボネート基、アミド基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の極性基を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の塗布組成物。

4 . 該有機化合物 (C) が分子内に少なくとも 3 個の水酸基を有する多価アルコールまたは糖類であるか、または該多価アルコールまたは糖類の水酸基のうちの少なくとも 1 個をエステル化して得られるエステルであることを特徴とする、請求項 3 に記載の塗布組成物。

5. 多価アルコール、糖またはエステルである該有機化合物 (C) において、炭素に対する酸素の原子比が 0.5 以上であることを特徴とする、請求項 4 に記載の塗布組成物。

6. 該有機化合物 (C) がポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びポリアクリル酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリマーであることを特徴とする、請求項 3 に記載の塗布組成物。

7. 該酸触媒が陽イオン交換樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の塗布組成物。

8. 該塩基性化合物 (B) が水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウムハイドロキサイド及び重量平均分子量 130 以上のポリアルキレンイミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の塗布組成物。

9. 該塩基性化合物 (B) の量が、該塩基性化合物 (B) 中の該塩基性水酸基及び塩基性窒素原子の合計量に換算して、

該流動性シリカ前駆体（A）中のSi原子1モルに対して0.005～0.08モルであることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の塗布組成物。

10. 該流動性シリカ前駆体（A）、該塩基性化合物（B）及び該有機化合物（C）の混合物のための溶媒（D）をさらに含有することを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の塗布組成物。

11. 該溶媒（D）が、水酸基を有し且つ沸点が100℃以上である高沸点溶媒を、該塗布組成物の重量に対して5重量％以上含むことを特徴とする、請求項10に記載の塗布組成物。

12. さらにテトラアルキルアンモニウム塩（E）を該流動性シリカ前駆体（A）100重量部に対して1～50重量部の割合で含有することを特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の塗布組成物。

13. 反射防止膜に用いることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の塗布組成物。

14. 次の工程：

(1) 請求項1～13のいずれかに記載の塗布組成物を基板上に塗布して該組成物の薄膜を形成する工程、ただし、該薄膜は該塩基性化合物(B)及び該有機化合物(C)を分散してなる該流動性シリカ前駆体(A)を含有する、

(2) 該薄膜を硬化し、それによって該流動性シリカ前駆体(A)がシリカに変換された硬化薄膜を得る工程、及び

(3) 該硬化薄膜を溶媒抽出に付して該硬化薄膜から該有機化合物(C)を除去し、それによって多孔性シリカ薄膜を得る工程

を包含する方法によって得られる多孔性シリカ薄膜。

15. 工程(3)における抽出に用いる溶媒が極性溶媒であることを特徴とする、請求項14に記載の多孔性シリカ薄膜。

Fig. 1

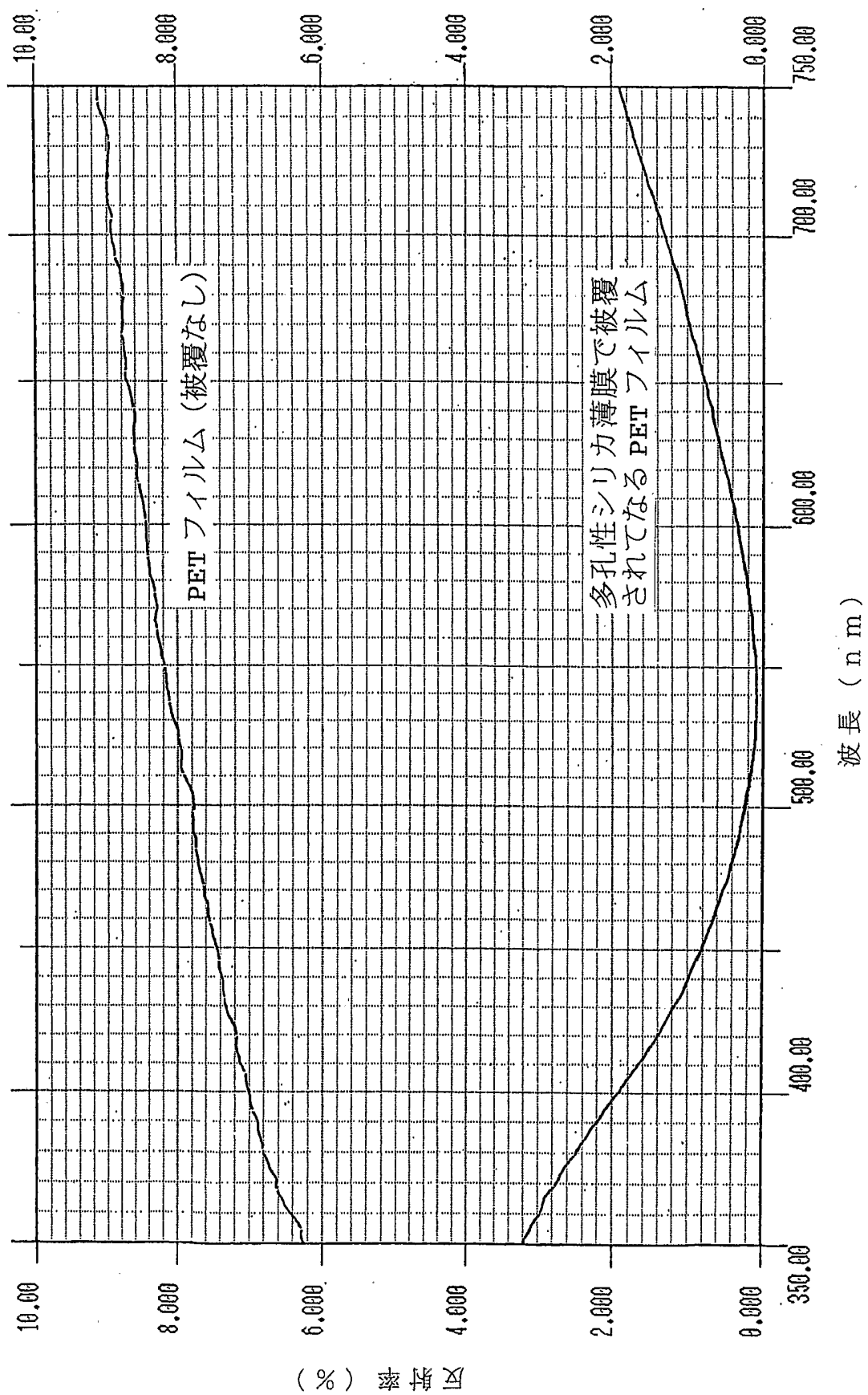
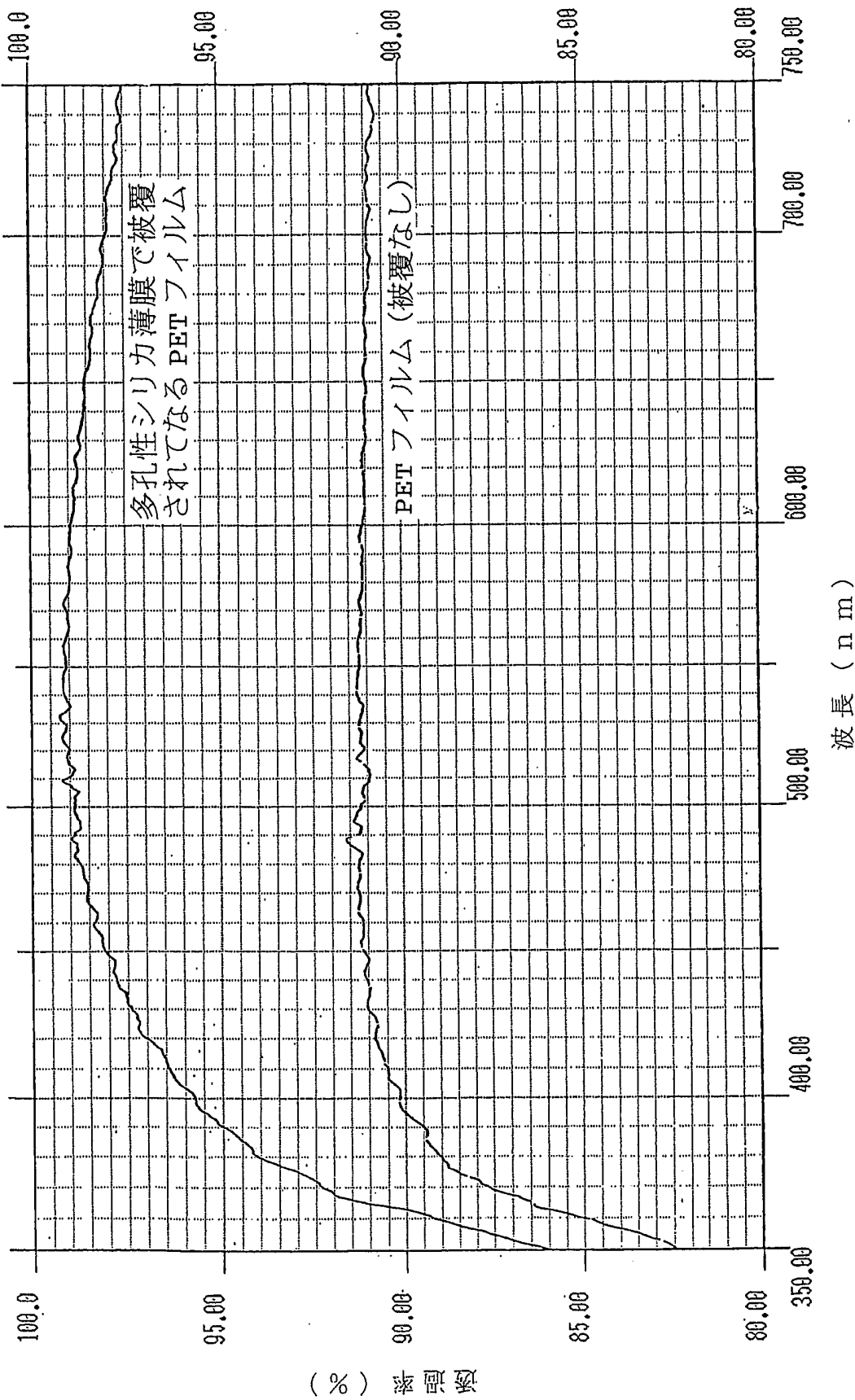


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09D5/00, 7/12, 183/02, 183/04, 183/14

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.⁷ C09D5/00, 7/12, 183/02, 183/04, 183/14

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 3-199043 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 30 August, 1991 (30.08.91), Full text (Family: none)	1-7, 9-15 8
Y A	JP 10-158012 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text (Family: none)	1-7, 9-15 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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 document 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
03 March, 2003 (03.03.03)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D5/00, 7/12, 183/02, 183/04, 183/14

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. Cl⁷ C09D5/00, 7/12, 183/02, 183/04, 183/14

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 A	J P 3-199043 A (日本板硝子株式会社) 1991. 08. 30 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9-15 8
Y A	J P 10-158012 A (旭化成工業株式会社) 1998. 06. 16 全文 (ファミリーなし)	1-7, 9-15 8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

03. 03. 03

国際調査報告の発送日

18.03.03

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)

吉住 和之

4 V

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3483