

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/117592 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 183/06 (2006.01) C09K 3/18 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051548
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 20 日(20.01.2016)
- (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 2015-008192 2015 年 1 月 20 日(20.01.2015) JP
特願 2015-025889 2015 年 2 月 13 日(13.02.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 日向野 怜子(HIGANO Satoko); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 山崎和彦(YAMASAKI Kazuhiko); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 米澤 岳洋(YONEZAWA Takehiro); 〒3110102 茨城県那珂市向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIQUID COMPOSITION FOR FORMING LOW-REFRACTIVE FILM

(54) 発明の名称: 低屈折率膜形成用液組成物

(57) Abstract: This liquid composition for forming a low-refractive film is prepared by: combining a hydrolysate of a silicon alkoxide with a silica sol, said hydrolysate being generated by adding a mixture of water and nitric acid to an alcohol solution of tetramethoxysilane or tetraethoxysilane serving as a silicon alkoxide and stirring the resulting product, and said silica sol being obtained by dispersing beaded colloidal silica particles in a liquid medium; and further combining with an organic solvent of a glycol ether. Said glycol ether is a solvent having a flash point between 140-160°C inclusive.

(57) 要約: この低屈折率膜形成用液組成物は、ケイ素アルコキシドとしてのテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランのアルコール溶液に水と硝酸との混合物を添加して攪拌することにより生成されたケイ素アルコキシドの加水分解物と、数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルとを混合し、更にグリコールエーテルの有機溶媒を混合して調製される。前記グリコールエーテルは 140°C 以上 160°C 以下の引火点を有する溶媒である。



WO 2016/117592 A1

明 細 書

発明の名称：低屈折率膜形成用液組成物

技術分野

[0001] 本発明は、低屈折率膜形成用液組成物に関する。詳しくは、本発明は、ディスプレイパネルや太陽電池、光学レンズ、カメラモジュール、センサーモジュール、ミラー、メガネ等に用いられる低屈折率膜を形成するための液組成物に関する。更に詳しくは、液組成物中のコロイダルシリカ粒子が凝集しにくく、低屈折率で、膜表面の水濡れ性と防曇性に優れた低屈折率膜を形成するための液組成物に関するものである。

本願は、2015年1月20日に、日本に出願された特願2015-008192号、及び2015年2月13日に、日本に出願された特願2015-025889号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ガラスやプラスチック等の透明基材の表面に形成された低屈折率の膜は、ブラウン管、液晶、有機EL等のディスプレイパネルや太陽電池、光学レンズ、ショーケース用ガラス等において、入射する光の反射を防止するための反射防止膜として利用されている。例えば、ディスプレイパネルの表示面側には視認性を向上させるための反射防止膜が設けられたり、また、太陽電池の分野では、入射する太陽光の反射を防止して光の吸収率を上げるために、ガラス基材の表面等に低屈折率の膜を反射防止膜として形成する等の対策がなされている。

[0003] このような反射を防止するための膜としては、従来、真空蒸着法やスパッタリング法等の気相法により形成した MgF_2 や氷晶石等からなる単層膜が実用化されている。また、 SiO_2 等の低屈折率被膜と、 TiO_2 や ZrO_2 等の高屈折率被膜を、基材上に交互に積層して形成された多層膜等も、高い反射防止効果が得られることが知られている。しかし、真空蒸着法やスパッタリング法等の気相法では、装置等が高価であることから製造コスト等の面で問

題がある。また、低屈折率被膜と高屈折率被膜を交互に積層して多層膜を形成する方法では、製造工程が煩雑で、時間と手間が掛かることからあまり実用的ではない。

[0004] そのため、最近では、製造コスト等の面から、ゾルゲル法等の塗布法が注目されている。ゾルゲル法では、一般に、ゾルゲル液を調製し、これをガラス等の透明基板に塗布した後、乾燥や焼成等を行うことにより膜の形成を行う。しかし、ゾルゲル法によって形成された膜は、真空蒸着法等の気相法で形成された膜に比べて所望の低屈折率が得られなかったり、基板との密着性不良やクラックの発生といった様々な課題が残されていた。

[0005] このようなゾルゲル法を利用した低屈折率膜として、所定の平均粒径を有するシリカ粒子が分散するシリカゾル（a）と、アルコキシシランの加水分解物、金属アルコキシドの加水分解物及び金属塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の成分（b）とを含有し、シリカゾル（a）と成分（b）とを所望の割合で有機溶媒と混合して得る塗布液を、基材に塗布した後、硬化させた低屈折率反射防止膜が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。前記塗布液におけるシリカゾルとして、水性シリカゾル中の水を蒸留法等により有機溶剤に置換することにより得られる有機溶剤系シリカゾル（オルガノシリカゾル）が示される。有機溶剤系シリカゾルに用いる有機溶剤として好ましくは、メタノール（引火点12℃）、エタノール（引火点13℃）、イソプロパノール（引火点15℃）、ブタノール（引火点37℃）等のアルコール類、エチルセロソルブ（引火点43℃）、ブチルセロソルブ（引火点64℃）、エチルカルビトール（引火点94℃）、ブチルカルビトール（引火点113℃）、ジエチルセロソルブ（引火点35℃）、ジエチルカルビトール（引火点82℃）等のグリコールエーテル類の親水性溶剤が用いられる。この特許文献1には、前記シリカ粒子を特定の割合で用いることによって、特許文献1の塗布液を用いて得た膜は、その被膜表面に微小な凹凸が形成され、屈折率を低下させるのに良好な反射防止効果が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平8－122501号公報（請求項1、段落[0008]、段落[0020]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1に示された低屈折率反射防止膜を形成する塗布液（低屈折率膜形成用液組成物）では、その溶媒及び有機溶剤系シリカゾルに用いられるアルコール類、グリコールエーテル類の全ての親水性溶剤の引火点が140℃未満と低い。従って、塗布液を大気中での長時間連続塗布プロセスに用い、大気中に塗布液を放置した場合、溶媒及び有機溶剤が塗布液から揮発し易くなり、塗布液中のシリカ粒子の分散が不安定になる。このシリカ粒子が凝集すると、凝集物が均一な薄膜上に突起のように付着し、一様な膜とならないことから、光学膜として機能しないおそれがある。また、この種の透明基材の上に形成される低屈折率膜では、あらゆる環境での透明性を維持できるよう防曇性が求められているが、特許文献1で開示されている塗布液で得られる低屈折率膜では防曇性が不十分であった。
- [0008] 本発明の目的は、上記課題を解決するもので、液組成物中のコロイダルシリカ粒子が凝集しにくく、低屈折率で、膜表面の水濡れ性と防曇性に優れた低屈折率膜を形成するための液組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、低屈折率膜形成用液組成物全体に対して、一定割合の高沸点溶媒、即ち、140～160℃の引火点を持つ溶媒を含ませると、低屈折率膜形成用液組成物全体の組成が安定し、凝集が抑制されることを知見し本発明に到達した。
- [0010] 本発明の第1の観点は、ケイ素アルコキシドとしてのテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランのアルコール溶液に水と硝酸との混合物を添加

して攪拌することにより生成されたケイ素アルコキシドの加水分解物と、数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルとを混合し、更にグリコールエーテルの有機溶媒を混合して調製され、前記グリコールエーテルが140℃以上160℃以下の引火点を有する溶媒である低屈折率膜形成用液組成物である。

[0011] 本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、前記140℃以上160℃以下の引火点を有する溶媒であるグリコールエーテルが、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル又はジエチレングリコールモノベンジルエーテルである。

[0012] 本発明の第3の観点は、第1又は第2の観点の低屈折率膜形成用液組成物を用いて低屈折率膜を形成する方法である。

[0013] 本発明の第4の観点は、第3の観点の方法により形成された低屈折率膜である。

[0014] 本発明の第5の観点は、第4の観点の低屈折率膜と赤外線遮蔽膜とを備えた複合膜である。

発明の効果

[0015] 本発明の第1の観点の液組成物によれば、液組成物中の有機溶媒として、引火点が140℃以上160℃以下の溶媒であるグリコールエーテルを用いるため、液組成物の液成分が揮発しにくくなり、コロイダルシリカ粒子の分散が安定し、コロイダルシリカ粒子が凝集しにくくなる。一方、引火点が140℃以上160℃以下であるグリコールエーテルは3～30cPと粘度が高く、液組成物中でコロイダルシリカ粒子同士が衝突しない。この結果、長時間連続塗布プロセスにおいても、低屈折率な膜を形成することができる。また前記液組成物で得られた膜は、表面に微小な凹凸構造が形成され、膜表面の水濡れ性と防曇性に優れる。

[0016] 本発明の第2の観点の液組成物によれば、引火点が140℃以上160℃

以下の溶媒であるグリコールエーテルが、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル又はジエチレングリコールモノベンジルエーテルであるので、こうしたグリコールエーテルを液組成物の溶媒として用いれば、液組成物中のコロイダルシリカがより凝集しにくく、より確実に低屈折率で、膜表面の水濡れ性と防曇性に優れた低屈折率膜を形成することができる。

[0017] 本発明の第3の方法によれば、第1又は第2の観点の低屈折率膜形成用液組成物を用いて低屈折率で、膜表面の水濡れ性と防曇性に優れた低屈折率膜を形成することができる。

[0018] 本発明の第4の低屈折率膜は、低屈折率で、膜表面の水濡れ性と防曇性に優れる。

[0019] 本発明の第5の観点の複合膜は、第4の観点の低屈折率膜と赤外線遮蔽膜とを備えるため、この複合膜は、赤外線を遮蔽する効果を有するとともに、低屈折率で、複合膜表面の水濡れ性と防曇性に優れる。

発明を実施するための形態

[0020] 次に本発明を実施するための実施形態を説明する。

[0021] 本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物（以下、液組成物と省略することがある）は、ケイ素アルコキシドとしてのテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランのアルコール溶液に水と硝酸とグリコールエーテルの有機溶媒との混合物を添加して攪拌することにより生成されたケイ素アルコキシドの加水分解物と、数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルとを混合して調製される。そして前記グリコールエーテルが140℃以上160℃以下の引火点を有する溶媒であることを特徴とする低屈折率膜形成用液組成物である。

[0022] 本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物を製造するには、先ず、ケイ素アルコキシドとしてのテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシラン1質量部に対して、0.5～8.0質量部となる量のアルコール溶液を添加するこ

とが好ましい。アルコール溶液としては、エタノール、イソプロパノール（IPA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）等の有機溶媒を用いることができる。前記ケイ素アルコキシドと前記アルコール溶液との混合溶液を、好ましくは30～40℃の温度で5～20分間攪拌することにより第1液が調製される。ケイ素アルコキシドとしては、汎用性および原料の安全性の面から、テトラエトキシシランが好ましい。

[0023] 一方、この第1液とは別に、前記ケイ素アルコキシド1質量部に対して、水を0.5～5.0質量部、硝酸を0.005～0.5質量部の割合で添加し、30～40℃の温度で5～20分間攪拌することにより第2液を調製する。

[0024] 次に、前記調製した第1液を、ウォーターバス等を用いて好ましくは30～80℃の温度に保持してから、第1液に第2液を添加し、前記温度を保持した状態で好ましくは30～180分間攪拌する。これにより、前記ケイ素アルコキシドの加水分解物が生成される。

[0025] 次に、前記得られたケイ素アルコキシドの加水分解物と、数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルを、前記ケイ素アルコキシドの加水分解物中のSiO₂分1質量部に対するシリカゾル中のSiO₂分が3～45質量部となる割合で、攪拌して混合する。更に、ケイ素アルコキシドの加水分解物とシリカゾルとの混合溶液に、引火点140℃以上で親水性溶媒であるグリコールエーテルを添加混合し攪拌することにより、本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物が得られる。このとき、ケイ素アルコキシドの加水分解物中のSiO₂分1質量部に対して、グリコールエーテルを5～50質量部添加することが好ましい。

[0026] 前記引火点が140℃以上160℃以下の溶媒であるグリコールエーテルとしては、具体的には、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（引火点145℃）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（引火点156℃）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（引火点141℃）、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（引火点147℃）又はジエチレン

グリコールモノベンジルエーテル（引火点 158℃）等の親水性溶媒が挙げられる。引火点が 140℃未満のグリコールエーテルでは、大気中に液組成物を放置した場合、有機溶媒が液組成物から揮発し易くなり、数珠状コロイダルシリカ粒子の分散が不安定になる。また 160℃を超えるグリコールエーテルでは、このグリコールエーテルを用いて低屈折率膜を形成するときこのグリコールエーテルを揮発させるための温度を 250℃を超えた高い温度にする必要があり、低屈折率膜の基材が耐熱性のあるものに限定される。

[0027] 前記引火点が 140℃以上 160℃以下の溶媒であるグリコールエーテルは、親水性溶媒であるため、液組成物中の水との相溶性に優れる。また、前記引火点が 140℃以上 160℃以下の溶媒であるグリコールエーテルは、3～30 cP と粘度が高く、液組成物中でコロイダルシリカ粒子同士が衝突し難い。

[0028] 本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物に含まれるシリカゾルは、数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したゾルである。一般に、シリカゾルに含まれるシリカ粒子としては、数珠状の他に、球状、針状又は板状のもの等が広く知られているが、本実施形態では、数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルを用いる。数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したものに限定する理由は、数珠状コロイダルシリカ粒子が存在することによって、形成される膜に空孔ができやすく、非常に低い屈折率の膜を形成することができるからである。また、数珠状コロイダルシリカ粒子は、粒子のサイズが小さく、膜のヘイズを小さくできる。

[0029] 前記数珠状コロイダルシリカ粒子は、平均粒子径が 5～50 nm の複数の球状コロイダルシリカ粒子が、金属酸化物含有シリカによって接合されたものである。ここで、数珠状コロイダルシリカ粒子を構成する複数の球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径を前記範囲に限定したのは、平均粒子径が下限値未満では形成後の膜の屈折率が十分に低下せず、一方、上限値を越えると膜表面の凹凸により膜のヘイズが増大するからである。このうち、前記数珠状コロイダルシリカ粒子を構成する複数の球状コロイダルシリカ粒子の平

均粒子径は5～30 nmの範囲であることが好ましい。なお、前記球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径とは、TEM観察により得られた粒子形状を200点計測した平均値を用いた。

[0030] また、球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカとしては、例えば非晶質のシリカ、又は、非晶質のアルミナ等が例示される。

[0031] 使用するシリカゾルのSiO₂濃度が5～40質量%であるものが好ましい。使用するシリカゾルのSiO₂濃度が低すぎると形成後の膜の屈折率が十分に低下しない場合があり、一方、高すぎるとシリカゾル中のSiO₂が凝集しやすく液が不安定となる場合がある。このような数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルとしては、例えば特許第4328935号に記載されているシリカゾル等を使用することができる。

[0032] 本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物において、前記加水分解物と前記シリカゾルは、加水分解物中のSiO₂分を1質量部とするときに、前記シリカゾルのSiO₂分が3～45質量部となるように混合して調製される。シリカゾルの割合が下限値未満では形成後の膜の屈折率が十分に低下せず、一方、上限値を越えると膜厚が不均一になることで膜表面の凹凸が大きくなりヘイズが増大するからである。このうち、シリカゾルの割合は、加水分解物中のSiO₂分1質量部に対するシリカゾルのSiO₂分が10～30質量部となる割合とするのが好ましい。

[0033] 続いて、本実施形態の低屈折率膜を形成する方法について説明する。本実施形態の低屈折率膜の形成方法では、先ず、ガラスやプラスチック等の基材を用意し、この基材表面に、上述した本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物を、例えばスピコート法、ダイコート法又はスプレー法等により塗布する。塗布した後は、ホットプレートや雰囲気焼成炉等を用いて、好ましくは50～100℃の温度で5～60分間乾燥した後、ホットプレートや雰囲気焼成炉等を用いて、好ましくは100～300℃の温度で5～120分間焼成して硬化させる。このように形成された膜は、膜内部に適度な空孔が生じることにより、1.15～1.4程度の非常に低い屈折率を示す。また膜表

面の濡れ性に優れ、高い撥水性を示すため、形成された膜表面に、また別の膜を形成するのが容易であることから汎用性等にも優れる。そのため、例えばブラウン管、液晶、有機EL等のディスプレイパネルや太陽電池、ショーケース用ガラス等において入射光の反射を防止するために用いられる反射防止膜、或いはセンサーやカメラモジュール等に用いられる屈折率差を利用した中間膜等の形成に好適に使用することができる。更に表面の微細な凹凸構造により防曇性に優れたため、ミラー、メガネ、赤外線遮蔽膜等の表面にコーティングするための膜に好適に用いることができる。

[0034] 本実施形態の液組成物は、赤外線遮蔽膜表面に塗布（コーティング）することも可能である。

前記赤外線遮蔽膜表面に本実施形態の低屈折率膜を備えた複合膜について、詳述する。

[0035] 赤外線遮蔽膜は、表面改質処理したITO粉末（インジウム錫酸化物粉末）と分散媒とを混合して分散液を調製し、この分散液を有機溶媒と混合して赤外線遮蔽膜形成用塗料にした後、ガラス基板、プラスチックフィルム等の透明基材表面に塗布し、乾燥して形成される。そして前記複合膜はこの赤外線遮蔽膜表面に本実施形態の低屈折率膜を上述した方法で形成して作製される。ここでは本実施形態の低屈折率膜形成用液組成物が塗布される基材は赤外線遮蔽膜である。

[0036] 前記表面改質したITO粉末は、次の方法により製造される。まず、塩化インジウム(InCl_3)水溶液と、二塩化錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とを混合した混合水溶液を調製する。次いでこの混合水溶液とアンモニア(NH_3)水溶液とを、水に同時に滴下し、所定のpHに調整した後、所定の液温で所定時間反応させる。次にこの反応により生成した沈殿をイオン交換水によって繰り返し傾斜洗浄を行う。上澄み液の抵抗率が $50000\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になったところで、沈殿物(In/Sn 共沈水酸化物)を濾別し、共沈インジウム錫水酸化物を得る。続いて固液分離したインジウム錫水酸化物を所定の温度で所定時間乾燥した後、大気中で所定の温度で所定時間焼成する。この焼成で

形成された凝集体を粉砕してほぐし、表面改質前のITO粉末を得る。続いて無水エタノールに蒸留水を僅かに混合した表面処理液にこのITO粉末を含浸させる。表面処理液に含浸したITO粉を不活性ガス雰囲気下、所定の温度で所定時間加熱して表面改質処理したITO粉末を得る。

実施例

[0037] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0038] <実施例1>

先ず、ケイ素アルコキシドとしてテトラエキシラン (TEOS) を用意し、セパラブルフラスコ内に投入した。このケイ素アルコキシド1質量部に対して1.0質量部となる量のエタノールを添加し、30℃の温度で15分間攪拌することにより第1液を調製した。

[0039] また、この第1液とは別に、ケイ素アルコキシド1質量部に対して0.8質量部となる量のイオン交換水と、0.01質量部となる量の硝酸をビーカー内に投入して混合し、30℃の温度で15分間攪拌することにより第2液を調製した。次に、前記調製した第1液を、ウォーターバスにて55℃の温度に保持してから、この第1液に第2液を添加し、前記温度を保持した状態で60分間攪拌した。これにより、前記ケイ素アルコキシドの加水分解物を得た。

[0040] そして、前記得られた加水分解物と、数珠状コロイダルシリカ粒子が分散したシリカゾルを、加水分解物中の SiO_2 分1質量部に対するシリカゾル中の SiO_2 分が20質量部となる割合で、攪拌して混合した。さらに、加水分解物とシリカゾルとの混合溶液に、引火点140℃以上を示すグリコールエーテル溶媒としてポリエチレングリコールモノメチルエーテル (引火点145℃) を前記加水分解物中の SiO_2 分1質量部に対して、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルが22質量部となる割合で攪拌混合し、液組成物を得た。

[0041] <実施例2>

引火点140℃以上を示すグリコールエーテル溶媒として、トリエチレン

グリコールモノブチルエーテル（引火点 156℃）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして液組成物を調製した。

[0042] <実施例 3>

引火点 140℃以上を示すグリコールエーテル溶媒として、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（引火点 141℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして液組成物を調製した。

[0043] <実施例 4>

引火点 140℃以上を示すグリコールエーテル溶媒として、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（引火点 147℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして液組成物を調製した。

[0044] <実施例 5>

引火点 140℃以上を示すグリコールエーテル溶媒として、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル（引火点 158℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして液組成物を調製した。

[0045] <比較例 1>

引火点 140℃未満を示すグリコールエーテル溶媒として、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）（引火点 64℃）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして液組成物を調製した。

[0046] <第 1 の比較試験とその評価>

実施例 1～5 及び比較例 1 で調製した液組成物中のコロイダルシリカ粒子の凝集性、この液組成物から形成した膜の屈折率、膜の水濡れ性（接触角）及び膜の防曇性を評価した。これらの結果を以下の表 1 に示す。評価試験は次の方法により行った。

[0047] （１）液組成物中のコロイダルシリカの凝集性

コロイダルシリカ粒子の凝集状態の評価は、次の第 1 及び第 2 の方法で行った。

第 1 の評価方法では、開放したガラス製容器に液組成物 1 g を秤量し、この容器を 45℃に保持した雰囲気炉内に 6 時間静置した。秤量時の液組成物

の質量 1 g を 100% とし、静置後の液組成物の質量を計測し、減少した質量を百分率で評価した（質量減少率）。また第 2 の評価方法では、室温 25℃ の大気雰囲気下に液組成物を 5 日間静置させ、液組成物中のコロイダルシリカ粒子の分散が経時的に安定しているか否か、またコロイダルシリカ粒子の凝集物の有無を目視にて確認した。白色の浮遊物が確認されたものを「不良」とし、浮遊物が無いものを「良好」とした。

[0048] （2）膜の屈折率

調製した液組成物を、ガラス基板の表面にスピンコート法により塗布して塗膜を形成した。この塗膜が形成されたガラス基板を、雰囲気焼成炉を用いて 50℃ の温度で 10 分間乾燥させた後、雰囲気焼成炉を用いて 250℃ の温度で焼成して硬化させることにより、厚さ約 80 nm の膜をガラス基板の表面に形成した。この膜について、分光エリプソメトリー装置（J. A. Woollam Japan 株式会社製、型番：M-2000）を用いて屈折率を測定した。解析した光学定数における 633 nm の値を屈折率とした。

[0049] （3）膜表面の水濡れ性（接触角）

屈折率を評価するために形成した膜と同様に作製した膜に対して、膜表面の水濡れ性を評価した。協和界面科学製ドロップマスター DM-700 を用いて、シリンジにイオン交換水を準備し、シリンジの針の先端から 2 μ L の液滴を飛び出した状態にする。次いで評価する基板をこの液滴に近づけて基板に液滴を付着させる。この付着した水の接触角を測定した。静止状態で水が膜表面に触れた 5 秒後の接触角を $\theta/2$ 法により解析した値を水の接触角とし、膜表面の水濡れ性を評価した。

[0050] （4）膜の防曇性

屈折率を評価するために形成した膜と同様に作製した膜に対して、膜表面の防曇性を評価した。イオン交換水を入れて 40℃ に加温したビーカーの開口部に、ガラス基板上の膜が対向するように、ガラス基板を水平に載せ、ガラス基板上の膜をビーカー内の温水の湯気に曝した。30 秒経過した後、その状態で膜を介してのガラス基板の透明度を目視で確認した。膜表面に曇り

が発生せずにガラス基板を通してピーカー下部がはっきりと見える場合は「良好」とし、ガラス基板上の膜表面に曇りが発生したために、ピーカー下部がうっすらと見える程度に曇った場合を「不良」とした。

[0051] [表1]

	グリコールエーテルの種類	引火点 [℃]	コロイダルシリカ粒子の凝集性		膜の屈折率	膜表面の濡れ性 (接触角) [度]	膜の防曇性
			質量減少率 [%]	目視による観察			
実施例 1	ポリエチレン グリコール モノメチルエーテル	145	3.3	良好	1.24	3.5	良好
実施例 2	トリエチレン グリコール モノプロピルエーテル	156	2.7	良好	1.22	3.2	良好
実施例 3	テトラエチレン グリコール ジメチルエーテル	141	3.6	良好	1.27	3.2	良好
実施例 4	ポリエチレン グリコール ジメチルエーテル	147	4.2	良好	1.25	4.6	良好
実施例 5	ジエチレン グリコール モノベンジルエーテル	158	2.9	良好	1.26	3.9	良好
比較例 1	エチレン グリコール モノプロピルエーテル	64	11.5	不良	1.28	7.1	不良

[0052] 表 1 から明らかなように、コロイダルシリカ粒子の凝集性に関して、比較例 1 では質量減少率が 11.5%と高かった。これに対して、実施例 1～5 では質量減少率は 2.7～4.2%と極めて少なく、実施例 1～5 の液組成物はコロイダルシリカ粒子の凝集性が少ないことが分かった。また液組成物の目視による観察に関して、比較例 1 では白色の浮遊物が確認され、不良であった。これに対して、実施例 1～5 では浮遊物は全く観察されず、良好であった。また膜の屈折率に関して、比較例 1 では 1.28であるのに対して

、実施例 1～5 では 1.22～1.27 であり、比較例 1 に対して若干低く、双方の膜は低屈折率で良好であった。膜の屈折率は液組成物の固形物に依存するためであると考えられる。

[0053] また膜の水濡れ性（接触角）に関して、比較例 1 では 7.1 度と高かった。これに対して実施例 1～5 では 3.2～4.6 度と低く、実施例 1～5 の膜の水濡れ性が高いことが分かった。更に膜の防曇性に関して、比較例 1 ではガラス基板上の膜表面に曇りが発生し、防曇効果が不良であった。これに対して実施例 1～5 ではガラス基板上の膜表面に曇りが全く発生せずクリアであって、良好であった。

[0054] <実施例 6>

表面改質処理した ITO 粉末が分散した ITO 分散液 1.0 g とエタノール 3.0 g とを混合して赤外線遮蔽膜形成用塗料を作製した。この塗料をガラス基板に 1000 rpm の回転速度でスピンコートした。スピンコート後、雰囲気焼成炉で 50℃ の温度で 10 分間乾燥し、ガラス基板上に赤外線遮蔽膜を形成した。この赤外線遮蔽膜の表面に、実施例 2 で得られた低屈折率膜形成用液組成物を実施例 2 と同一の方法で塗布し、低屈折率膜を形成した。これにより赤外線遮蔽膜表面に低屈折率膜を備えた複合膜を得た。

[0055] 実施例 6 で用いた表面改質処理した ITO 粉末は、次の方法により製造した。塩化インジウム(InCl_3)水溶液(In 金属 18 g 含有) 50 mL と、二塩化錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3.6 g とを混合し、この混合水溶液とアンモニア(NH_3)水溶液を、水 500 mL に同時に滴下し、pH 7 に調整し、30℃ の液温で 30 分間反応させた。生成した沈殿をイオン交換水によって繰り返し傾斜洗浄を行った。上澄み液の抵抗率が 50000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上になったところで、沈殿物(In/Sn 共沈水酸化物)を濾別し、共沈インジウム錫水酸化物を得た。固液分離したインジウム錫水酸化物を 110℃ で一晩乾燥した後、大気中 550℃ で 3 時間焼成した。この焼成で形成された凝集体を粉碎してほぐし、表面改質前の ITO 粉末約 25 g を得た。この ITO 粉末 25 g を、無水エタノールと蒸留水を混合した表面処理液（混合比率はエ

タノール 95 重量部に対して蒸留水 5 重量部) に入れて含浸させた後、ガラスシャーレに入れて窒素ガス雰囲気下、330℃にて2時間加熱して表面改質処理したITO粉末を得た。

[0056] また実施例6で用いた表面改質処理したITO粉末が分散したITO分散液は次の方法で作製した。前記表面改質処理したITO粉末20gと分散媒29.42gとを、0.5mmφのZrO₂ビーズ100gとともにラボラン規格瓶No.10に入れ、ペイントシェーカーで10時間分散させることにより前記ITO分散液を得た。ZrO₂ビーズはITO粉末を分散媒に均一に分散させるために用いた。この分散媒は、蒸留水0.020g、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート23.8g、無水エタノール2.1g、リン酸ポリエステル1.0g、2-エチルヘキサン酸2.0g、及び2,4-ペンタンジオン0.5gの混合液である。

[0057] <実施例7>

無水エタノール15gと、エポキシアクリレート樹脂ビームセット577(荒川化学製)0.99gと、光重合開始剤イルガキュア907(BASF製)0.01gとを混合、溶解した混合液に、実施例6と同一の方法で作製したITO分散液4.0gを添加して赤外線遮蔽膜形成用塗料を作製した。この塗料をガラス基板に1000rpmの回転速度でスピンコートした。スピンコート後、雰囲気焼成炉で50℃の温度で10分間乾燥した。乾燥後、UV照射装置(USHIO製)を用い、メタルハライドランプ 出力80W、送り速度5.0m/sで3パス紫外線を照射することによって、樹脂を硬化させ、赤外線遮蔽膜を形成した。この赤外線遮蔽膜の表面に、実施例2で得られた低屈折率膜形成用液組成物を実施例2と同一の方法で塗布し、低屈折率膜を形成した。これにより赤外線遮蔽膜表面に低屈折率膜を備えた複合膜を得た。

[0058] <実施例8>

実施例6と同一の方法で作製したITO分散液0.33gと無水エタノール1.30gとを混合して混合液1.63gを調製した。この混合液に実施

例1で作製したケイ酸アルコキシドの加水分解物 1.00 g を混合して赤外線遮蔽膜形成用塗料を作製した。この塗料をガラス基板に 1000 rpm の回転速度でスピンコートした。スピンコート後、雰囲気焼成炉で 50℃ の温度で 10 分間乾燥させ、赤外線遮蔽膜を形成した。この赤外線遮蔽膜の表面に、実施例 2 で得られた低屈折率膜形成用液組成物を実施例 2 と同一の方法で塗布し、低屈折率膜を形成した。これにより赤外線遮蔽膜表面に低屈折率膜を備えた複合膜を得た。

[0059] <第 2 の比較試験とその評価>

実施例 6～8 で得られた複合膜について、屈折率、膜の水濡れ性（接触角）及び膜の防曇性の評価に加えて、赤外線遮蔽特性を次の方法により評価した。屈折率、膜の水濡れ性（接触角）及び膜の防曇性は、前述した方法により評価した。

[0060] (5) 赤外線遮蔽特性

赤外線遮蔽特性は、紫外可視分光光度計(日立ハイテクノロジーズ：U-4100)を用い、複合膜に波長 1500 nm の赤外線を照射し、その透過率を測定した。

[0061] [表2]

	グリコールエーテルの種類	引火点 [℃]	コロイダルシリカ粒子の凝集性		膜の屈折率	膜表面の濡れ性 (接触角) [度]	膜の防曇性	赤外線透過率 [%]
			質量減少率 [%]	目視による観察				
実施例 6	トリエチレン グリコール モノブチルエーテル	156	2.7	良好	1.24	3.4	良好	12
実施例 7	トリエチレン グリコール モノブチルエーテル	156	2.7	良好	1.22	3.2	良好	32
実施例 8	トリエチレン グリコール モノブチルエーテル	156	2.7	良好	1.22	3.2	良好	35

[0062] 表 2 から明らかなように、実施例 6～8 で得られた複合膜は、膜の屈折率

が1.22～1.24と低く、膜の水濡れ性（接触角）が3.2～3.4度と低く、膜の水濡れ性が高いことが分かった。また実施例6～8で得られた複合膜ではガラス基板上の膜表面に曇りが全く発生せずクリアであって、良好であった。更に波長1500nmの赤外線を実施例6～8で得られた複合膜に照射したときの透過率は12～35%であり、赤外線を十分に遮蔽していることが分かった。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の液組成物は、ディスプレイパネルや太陽電池、光学レンズ、カメラモジュール、センサーモジュール、ミラー、メガネ、赤外線遮蔽膜等の表面をコーティングするために用いられる低屈折率膜を形成することに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素アルコキシドとしてのテトラメトキシシラン又はテトラエトキシシランのアルコール溶液に水と硝酸との混合物を添加して攪拌することにより生成されたケイ素アルコキシドの加水分解物と、数珠状コロイダルシリカ粒子が液体媒体中に分散したシリカゾルとを混合し、更にグリコールエーテルの有機溶媒を混合して調製され、前記グリコールエーテルが140℃以上160℃以下の引火点を有する溶媒である低屈折率膜形成用液組成物。
- [請求項2] 前記140℃以上160℃以下の引火点を有する溶媒であるグリコールエーテルが、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル又はジエチレングリコールモノベンジルエーテルである請求項1記載の低屈折率膜形成用液組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の低屈折率膜形成用液組成物を用いて低屈折率膜を形成する方法。
- [請求項4] 請求項3記載の方法により形成された低屈折率膜。
- [請求項5] 請求項4記載の低屈折率膜と赤外線遮蔽膜とを備えた複合膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i

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)

C09D183/06, C09D7/12, C09K3/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-253145 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraphs [0009] to [0014], [0024], [0053] to [0055]; examples & US 2013/0327252 A1 paragraphs [0012] to [0021], [0031], [0056] to [0059]; examples & KR 10-2013-0137086 A & CN 103468032 A	1-5
A	JP 05-024885 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 February 1993 (02.02.1993), claims; examples (Family: none)	1-5

☒ 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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April 2016 (13.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-307596 A (Toray Industries, Inc.), 23 October 2002 (23.10.2002), claims; examples (Family: none)	1-5
A	WO 2012/147625 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), claims; examples & US 2014/0051797 A1 claims; examples & US 2014/0045992 A1 & WO 2012/147573 A & WO 2012/147573 A1 & EP 2703466 A1 & EP 2703465 A1 & CN 103492521 A & KR 10-2014-0022392 A & CN 103492522 A & KR 10-2014-0022391 A	1-5
A	JP 2003-246999 A (NOF Corp.), 05 September 2003 (05.09.2003), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2008-272652 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; examples & US 2008/0268256 A1 claims; examples & GB 2450775 A & CN 101293238 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D183/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D183/06, C09D7/12, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
A	JP 2013-253145 A（三菱マテリアル株式会社） 2013.12.19, 特許請求の範囲、段落[0009] - [0014], [0024], [0053] - [0055]、実施例等 & US 2013/0327252 A1, 段落[0012] - [0021], [0031], [0056] - [0059], 実施例等 & KR 10-2013-0137086 A & CN 103468032 A	1-5
A	JP 05-024885 A（日産自動車株式会社） 1993.02.02, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

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）

井上 恵理

4 V

4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-307596 A (東レ株式会社) 2002.10.23, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2012/147625 A1 (旭硝子株式会社) 2012.11.01, 請求の範囲、実施例等 & US 2014/0051797 A1, 請求の範囲、実施例等 & US 2014/0045992 A1 & WO 2012/147573 A & WO 2012/147573 A1 & EP 2703466 A1 & EP 2703465 A1 & CN 103492521 A & KR 10-2014-0022392 A & CN 103492522 A & KR 10-2014-0022391 A	1-5
A	JP 2003-246999 A (日本油脂株式会社) 2003.09.05, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-272652 A (関西ペイント株式会社) 2008.11.13, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2008/0268256 A1, 特許請求の範囲、実施例等 & GB 2450775 A & CN 101293238 A	1-5