

明 細 書

発明の名称：

低屈折率膜形成用組成物、低屈折率膜の形成方法、及び該形成方法により形成された低屈折率膜並びに反射防止膜

技術分野

[0001] 本発明は、低屈折率膜形成用組成物、より詳細には、携帯電話、パソコン、テレビ、タッチパネルなどの表示装置、カメラ、複写機、ファクシミリ、レーザビームプリンタなどに用いられる光学部品などに反射防止機能を付与するために用いられる低屈折率膜形成用組成物に関する。また、本発明は、該組成物を用いた低屈折率膜の形成方法、および該方法により形成された低屈折率膜並びに反射防止膜に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置、ＥＬディスプレイ等の表示装置の表示面には、外光の反射や映り込みなどを抑えるため、反射防止膜が通常形成されている。また、カメラ、複写機、ファクシミリ、レーザビームプリンタ、メガネなどに用いられる光学部品にも、必要に応じ反射防止膜が形成されている。

[0003] 反射防止は、光学的干渉作用を利用するので、フレネルの公式から導くことができるように、形成された膜の屈折率が基材の屈折率より十分に低ければ理論上は単層コートでも低反射化は可能である。しかし、実際には単層コートで低反射化できる低屈折率材料の選択の幅は狭いことから、一般には屈折率の異なる多層膜（高屈折率層及び低屈折率層）から反射防止膜は形成されている。

[0004] 多層膜（高屈折率層及び低屈折率層）からなる反射防止膜の低屈折率層としては、種々の材料が知られており、例えばポリシラザンを用いる例としては、ポリシラザン中の水素原子の一部を、ペルフルオロアルキル基等の含フッ素アルキル基で置換したポリシラザンを使用することで、未置換のポリシラザンが硬化したシリカの屈折率（１．４６）よりも低い屈折率（１．４０

～ 1. 4 6) にする方法 (特許文献 1 参照)、マグネシウムのフッ化物または酸化物の微粒子をペルヒドロポリシラザン溶液に分散させる方法 (特許文献 2 参照) 等が知られている。

[0005] しかしながら、上記の 1. 4 0～1. 4 6 程度の屈折率では、反射防止膜として使用するには、下層に予め高屈折率層を形成しておく必要があることから、反射防止膜の製造工程が複雑になるという欠点がある。また、マグネシウムのフッ化物等の低屈折率微粒子を含有させることにより低屈折率膜を得る方法では、多量の微粒子を膜中に均一に分散し且つ安定性を維持することが必要であり、また、微粒子の分散により膜の透明性が失われるという問題もある。さらに、近年、環境に配慮した原材料の使用がますます求められる中、フッ素化合物を含有させたポリシラザンを使用することは、環境への影響が危惧される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特許第 4 3 7 4 6 8 7 号明細書

特許文献 2：特開 2 0 0 6－2 5 9 0 9 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、単層でも優れた反射防止機能を有し、また、下層に予め高屈折率層を形成しておくことでその反射防止効果がより高められ、且つ、環境に影響を与えない、低屈折率膜形成用組成物を提供することを目的とするものである。

[0008] また、本発明の他の目的は、上記の低屈折率膜形成用組成物を用いた低屈折率膜の形成方法及び該方法により形成された低屈折率膜並びに反射防止膜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、鋭意検討の結果、無機ポリシラザンと、シラザン含有有機

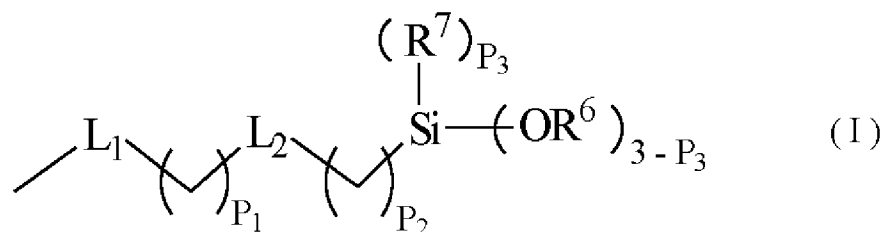
重合体、シロキサザン含有有機重合体およびウレアシラザン含有有機重合体から選ばれる少なくとも１種の有機重合体とを特定の比率で含む溶液を基材に塗布することにより、無機ポリシラザン、有機重合体を各々転化した際の化合物特有の屈折率を大幅に下回る低屈折率の膜が得られ、該膜の屈折率が非常に小さいことから、単層でも優れた反射防止膜として有用であることを見出し、この知見に基づいて本発明を成したものである。

[0010] すなわち、本発明は、以下に示す、低屈折率膜形成用組成物、低屈折率膜の形成方法、及び該方法により形成された低屈折率膜並びに反射防止膜に関する。

[0011] (１) (Ａ) 無機ポリシラザンおよび (Ｂ) シラザン含有有機重合体、シロキサザン含有有機重合体、ウレアシラザン含有有機重合体から選ばれる少なくとも１種の有機重合体を含み、(Ａ) : (Ｂ) の重量比が 40 : 60 ~ 17 : 83 であることを特徴とする低屈折率膜形成用組成物。

[0012] (２) 前記有機重合体が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、および下記一般式 (I) で表される基から選ばれる少なくとも１種の有機基を有することを特徴とする上記 (１) に記載の低屈折率膜形成用組成物。

[0013] [化1]

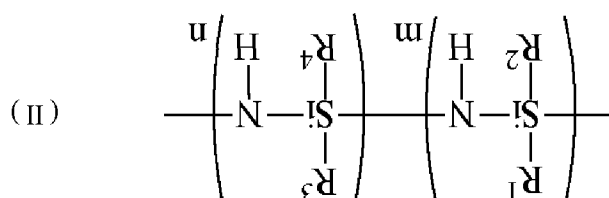


[0014] (式中、 L_1 は有機重合体の Si に結合しており、 L_1 および L_2 はそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NR}^5-$ (R^5 は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の炭化水素基を表す。)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ (Si へは酸素が結合)を表すが、 L_2 は無くてもよい。 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基であり、 P_1 、 P_2 はそれぞれ独

立に 0～4 の整数であり、 P_3 は 0～3 の整数である。）

[0015] (3) 前記シラザン含有有機重合体が下記一般式 (II) で表わされるシラザン含有有機重合体であることを特徴とする上記 (2) に記載の低屈折率膜形成用組成物。

[化2]



(式中、 R^1 は上記一般式 (I) で表される基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表し、 m 、 n は、構造体のモル比を示し、 $m : n = 50 : 50 \sim 1 : 99$ である。)

[0016] (4) 溶媒を更を含むことを特徴とする上記 (1)～(3) のいずれか一つに記載の低屈折率膜形成用組成物。

[0017] (5) 触媒を更を含むことを特徴とする上記 (1)～(4) のいずれか一つに記載の低屈折率膜形成用組成物。

[0018] (6) 上記 (4) または (5) に記載の低屈折率膜形成用組成物を基材上に塗布し、該低屈折率膜形成用組成物を転化させることを特徴とする低屈折率膜の形成方法。

[0019] (7) 上記 (6) に記載の方法により形成された低屈折率膜。

[0020] (8) 上記 (7) に記載の低屈折率膜を含むことを特徴とする反射防止膜。

発明の効果

[0021] 本発明の低屈折率膜形成用組成物を用いて形成された膜は屈折率が低く、単層でも反射防止膜として機能することから、単層で用いられる場合は反射防止膜の製造工程が簡素化される。一方、下層に予め高屈折率層を形成した多膜層構造の上層に本発明の膜が用いられると、従来と比較して、格段に優れた反射防止効果が得られる。

[0022] また、本発明の低屈折率膜形成用組成物は、フッ素化合物を含有しない有機重合体が用いられるため、環境へ悪影響を及ぼすことがない。更に、低屈折率微粒子を分散させる必要がないことから、膜形成用組成物の溶解性、分散性等に捉われる必要はなく、透明性に優れた低屈折率膜を簡単に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、図面代用写真であり、実施例1で得られた膜断面のSEM写真である。

[図2]図2は、図面代用写真であり、比較例1で得られた膜断面のSEM写真である。

[図3]図3は、図面代用写真であり、比較例2で得られた膜断面のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の低屈折率膜形成用組成物（以下、単に「組成物」と略記することがある。）、低屈折率膜の形成方法、及び該方法により形成された低屈折率膜、反射防止膜について更に詳しく説明する。

[0025] 上記したように、本発明の組成物は、無機ポリシラザンと、シラザン含有有機重合体（以下「有機ポリシラザン」と記載することもある。）、シロキサザン含有有機重合体（以下「有機ポリシロキサザン」と記載することもある。）、ウレアシラザン含有有機重合体（以下「有機ポリウレアシラザン」と記載することもある。）から選ばれる少なくとも1種の有機重合体（以下、単に「有機重合体」と略記することがある。）とを、特定の割合で含むことを特徴とするものである。以下、本発明の組成物で用いられる無機ポリシラザンおよび有機重合体、溶媒、形成方法等について、順次詳細に説明する。

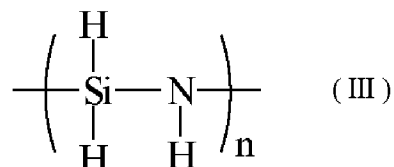
[0026] (I) 無機ポリシラザン

まず、本発明に用いられる無機ポリシラザンについて説明する。

本発明に用いられる無機ポリシラザンは特に限定されず、本発明の効果が

損なわれない限り、従来知られたものから任意に選択することができ、例えば一般式 (III) :

[0027] [化3]



[0028] で示される繰り返し単位を有し、溶媒に可溶なものが挙げられる。

[0029] 上記一般式 (III) で示される繰り返し単位を有し、溶媒に可溶な無機ポリシラザンを製造する方法としては、従来知られた方法を含め任意の方法を採用すれば良い。このような方法の一つとして、例えば、一般式 SiH_2X_2 (式中Xはハロゲン原子) で示されるジハロシランと塩基とを反応させてジハロシランのアダクトを形成させた後、該ジハロシランのアダクトとアンモニアとを反応させることにより合成する方法が挙げられる。一般にハロシランは酸性であり、塩基と反応してアダクトを形成することができる。このアダクトの形成速度及びアダクトとしての安定性は、ハロシランの酸性の強さと塩基性物質の塩基性の強さや立体因子等に依存するため、ハロシランの種類と塩基の種類を適宜選択することにより、安定で且つアンモニアとの反応により容易に無機ポリシラザンを製造することのできるアダクトを形成すればよい。この場合のアダクトの安定性は、必ずしも、アダクトとして単離できる程度の安定性を意味するものではなく、溶媒中で安定に存在する場合のみならず、実質的に反応中間体として機能するすべての場合を包含する。

[0030] ハロシランとしては、その取り扱い性や反応性の観点から、一般式 SiH_2X_2 (X=F、Cl、Br、又はI) で表されるジハロシランを選択することが好ましく、反応性及び原料価格等の観点から、特にジクロロシラン使用することが好ましい。

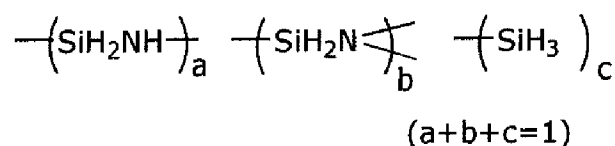
[0031] アダクトを形成するために用いられる塩基は、ハロシランとアダクトを形成する反応以外の反応をしない塩基であればよく、例えば、ルイス塩基、3

級アミン類（トリアルキルアミン）、ピリジン、ピコリン及びこれらの誘導体、立体障害性の基を有する２級アミン類、フォスフィン、アルシン及びこれらの誘導体等（例えば、トリメチルフォスフィン、ジメチルエチルフォスフィン、メチルジエチルフォスフィン、トリメチルアルシン、トリメチルスチビン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、チオフェン、フラン、ジオキサン、セレノフェン等）が好ましいものとして挙げられ、特にピリジン及びピコリンが取扱上及び経済上から好ましい。使用する塩基の量は、特に厳密である必要はなく、アダクツ中のアミンを含めて、シランに対して化学量論的量、即ちアミン：シラン＝２：１より過剰に存在すれば足りる。なお、アダクツ生成反応は溶媒中で行われる。

[0032] アダクツを経由する無機ポリシラザンの合成においては、上記アダクツとアンモニアとを非反応性溶液中で反応させることにより無機ポリシラザンが形成されるが、その際のアンモニアの量はシランに対して過剰量であればよく、また反応条件としては、反応温度が通常－７８℃～１００℃、好ましくは－４０℃～８０℃であればよく、反応時間、反応圧力に特に制限されない。また、無機ポリシラザンの重合反応は不活性ガス雰囲気下に行うのが好ましく、不活性ガスとしては窒素又はアルゴンが好適である。

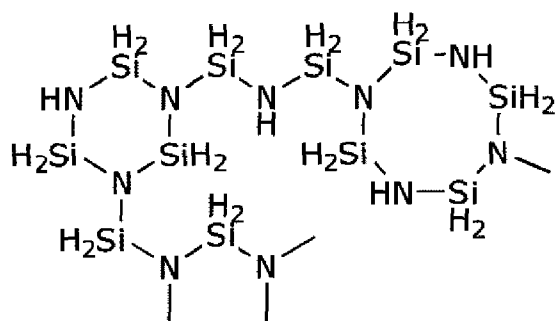
[0033] 無機ポリシラザンとして、例えば、分子内に直鎖部と環状部とを有するペルヒドロポリシラザンが知られている。ペルヒドロポリシラザンは、例えば、特公昭６３－１６３２５号公報に記載された方法あるいは、D. Seyferthら、Communication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983、特開平１１－１１６８１５号公報などに報告されている方法により製造することができ、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含むもので、

[0034] [化４]



[0035] の化学式で表すことができるものである。特公昭63-16325号公報には、690～2,000の分子量を持ち、一分子中に3～10個のSiH₃基を有し、化学分析による元素比率がSi:59～61、N:31～34およびH:6.5～7.5の各重量%であるペルヒドロポリシラザンが示されている。ペルヒドロポリシラザン構造の一例を示すと下記のごとくである。

[0036] [化5]



[0037] 無機ポリシラザンは、上記した方法により合成することが可能である。これらの無機ポリシラザンは、溶媒に溶ける範囲であれば特に限定されることはないが、一般的には、数平均分子量（ポリスチレン換算）が500～5,000が好ましく、より好ましくは500～3,000、更に好ましくは600～2,000である。

[0038] (II) 有機重合体

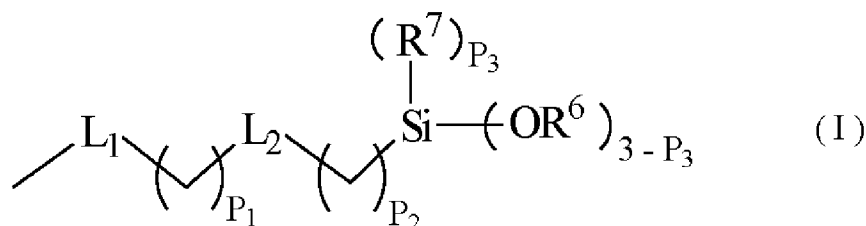
本発明に用いられる有機重合体は、本発明の効果を損なわない限り従来知られた有機ポリシラザン、有機ポリシロキサザン、有機ポリウレアシラザンから任意に選択することができる。これらは、重合体中の窒素原子が少なくとも二つのケイ素原子に結合され、重合体の任意のSi原子に有機基が結合した重合体である。

[0039] 本発明の有機ポリシラザンは、少なくとも1個のSi-N結合を含む線状、分岐または環状の主鎖の少なくとも1つを有する重合体の任意のSi原子に有機基が結合したものであり、有機ポリシロキサザンは、Si-N結合とSi-O結合の両方を含む線状、分岐または環状の主鎖の少なくとも1つを有する重合体の任意のSi原子に有機基が結合したものであり、有機ポリウ

レアシラザンは、少なくとも1個のSi-N結合を含むとともに2個の窒素原子の各々に結合された少なくとも1個のカルボニル基を有する少なくとも1個の線状、分岐または環状の主鎖を有する重合体の任意のSi原子に有機基が結合したものである。

[0040] 重合体中のSi原子に結合する有機基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、下記一般式(I)で表される基、などが挙げられる。上記アルキル基としては $C_1 \sim C_4$ のアルキル基が、アルケニル基としては $C_2 \sim C_3$ のアルケニル基が、シクロアルキル基としては $C_6 \sim C_8$ のシクロアルキル基が、アリール基としては $C_6 \sim C_8$ のアリール基が、アルキルシリル基としては $C_1 \sim C_6$ のアルキルシリル基が、アルキルアミノ基としては $C_1 \sim C_6$ のアルキルアミノ基が、アルコキシ基としては $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基が好ましい。

[0041] [化6]



[0042] 上記式中、 L_1 は有機重合体のSiに結合しており、 L_1 および L_2 はそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NR}^5-$ (R^5 は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基を示す)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ (エステル基、Siへは酸素が結合)を示すが、 L_2 は無くてもよい。 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基であり、 P_1 、 P_2 はそれぞれ独立に0~4の整数であり、 P_3 は0~3の整数である。

[0043] 上記 R^6 のアルキル基としては、未置換、またはヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、 $C_2 \sim C_3$ のアルケニル基、シリル基および $-\text{N}(R^8)_2$ (ここで R^8 は、独立に、水素、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基および $C_2 \sim C_3$ のアルケニル基からなる群から選ばれる。)で置換された $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基が好

ましいものとして挙げられ、アルケニル基としては、未置換、またはヒドロキシル基、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、シリル基および $-N(R^8)_2$ で置換された $C_1 \sim C_{10}$ のアルケニル基が好ましいものとして挙げられ、アリール基としては、未置換、またはヒドロキシル基、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_3$ のアルケニル基、 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基、シリル基および $-N(R^8)_2$ で置換された1環または2環のアリール基が好ましいものとして挙げられる。

[0044] R^7 の基としては、水素原子、ヒドロキシル基、 R^6 で挙げた置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基が好ましいものとして挙げられる。

[0045] 上記一般式 (I) で表される基としては、特に、下記表 1 から選ばれるものが好ましい。

[0046] [表1]

L_1	P_1	L_2	P_2	R^6	R^7	P_3
$-NH-$	1	$-CH_2-$	1	$-CH_2CH_3$	—	0
$-NH-$	1	$-CH_2-$	1	$-CH_3$	—	0
$-NCH_3-$	1	$-CH_2-$	1	$-CH_2CH_3$	—	0
$-NCH_3-$	1	$-CH_2-$	1	$-CH_3$	—	0
$-NH-$	2	$-NH-$	3	$-CH_2CH_3$	—	0
$-NH-$	2	$-NH-$	3	$-CH_3$	—	0
$-OC(=O)-$	1	$-CH_2-$	1	$-CH_3$	—	0
$-S-$	0	$-CH_2-$	0	$-CH_2CH_3$	—	0
$-O-$	1	0	1	$-CH_2CH_3$	—	0

[0047] 上記一般式 (I) で表される基は、後述する予め調製された重合体と反応性アミンまたはヒドロキシル官能基を有する試薬とを反応させることにより、重合体の側鎖として置換される。

[0048] 上記試薬としては、1-トリエトキシシリル酢酸、3-トリメトキシシリルプロピオン酸、3-エトキシシリルプロピオン酸、トリエトキシシリルメタンチオール、トリメトキシシリルメタンチオール、3-トリエトキシシリルプロパンチオール、2-トリメトキシシリルエタノール、2-トリエトキシシリルエタノール、3-トリエトキシシリルプロパノール、アセトキシメチルトリエトキシシラン、アセトキシメチルトリメトキシシラン、アセトキ

シプロピルトリメトキシシラン、N-（3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ-プロピル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、（3-アクリルオキシプロピル）-ジメチルメトキシシラン、（3-アクリルオキシプロピル）-メチルジメトキシシラン、（3-アクリルオキシプロピル）-トリメトキシシラン、3-（N-アリルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（6-アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（m-アミノフェノキシ）プロピルトリメトキシシラン、m-アミノフェニルトリメトキシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-（3-アミノプロポキシ）-3, 3-ジメチル-1-プロペニル-トリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス（メトキシエトキシエトキシ）シラン、ベンゾイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビス-（2-ヒドロキシエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、（メタクリルオキシメチル）ジメチルエトキシシラン、メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、（3-トリメトキシシリルプロピル）ジエチレントリアミン、が挙げられる。

[0049] その中でも、アセトキシメチルトリエトキシシラン、アセトキシメチルト

リメトキシシラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(3-アミノプロポキシ)-3,3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、および(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミンが好ましい。

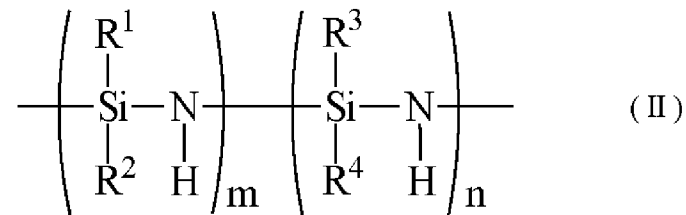
[0050] もっとも好ましいのは、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミンからなる群から選ばれる物である。これらは、市販品を用いることができる。

[0051] これら有機重合体は、例えば、特開平7-18080号公報に記載されているように有機基を有するモノマーを重合する方法、或いは、特許第4236937号公報に記載されているように予め調製された重合体の水素原子を有機基に置換する方法で製造される。シラザン重合体は、例えば、特許第4236937号公報、米国特許4,482,669号、米国特許4,689,252号等に記載されている方法により調製でき、シロキサザン重合体は、例えば、米国特許第5,405,655号、米国特許5,919,572号等に記載されている方法により調製でき、また、ウレアシラザン重合体は、例えば、米国特許5,021,533号、米国特許第4,929,704号等に記載されている方法により調製することができるが、市販のものを用いることも可能である。

[0052] 上記した有機重合体の中では、無機ポリシラザンに使用できる溶媒を使用することから、有機ポリシラザンが好ましい。好ましい有機ポリシラザンの例としては、下記一般式(II)で表わされるものが挙げられる。

[0053]

[化7]



[0054] 式中、 R^1 は上記一般式(I)で表される基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表す。

[0055] m 、 n は、一般式(II)で表わされる有機ポリシラザンの構造単位のマolar比を表す数であり、 $m+n=100$ としたとき、 $m:n=50:50\sim1:99$ であり、好ましくは $m:n=33:67\sim1:99$ 、より好ましくは $m:n=15:85\sim2:98$ である。

[0056] 上記 R^2 、 R^3 、 R^4 としては、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ のアルケニル基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ のシクロアルキル基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ のアリール基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキルシリル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキルアミノ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルコキシ基が好ましい。

[0057] これらの有機重合体は、溶媒に溶ける範囲であれば特に限定されることはないが、一般的には、数平均分子量(ポリスチレン換算)が $500\sim5,000$ が好ましく、より好ましくは $500\sim3,000$ 、更に好ましくは $600\sim2,000$ である。

[0058] 本発明の組成物は、上記した無機ポリシラザンと有機重合体が、重量比で $40:60\sim17:83$ で用いられるもので、より好ましい重量比は、 $33:67\sim20:80$ である。無機ポリシラザンの含有比率が 40 重量%を超えると、或いは、 17% 重量未満となると、形成される膜の屈折率を低くすることが難しくなる。これは、上記重量比の範囲内の場合、組成物の塗布後、溶媒が蒸発することで無機ポリシラザンと有機重合体との間で相溶性が悪くなり、基材上に析出し、製膜される過程で、各々が均一に析出しなくなり、これにより急激に深さの変わる段差のある微細な凹凸構造が膜表面に形

成され、膜の表面部分に空気層が形成されることで、単層膜でありながら、膜の表面部分と膜の内部の光学特性が異なり、多層膜様の光学特性を示すためと推察される。重合比が上記範囲を外れるに従い、膜表面の凹凸は徐々に無くなり、また平滑化し、膜全体としての屈折率は無機ポリシラザン或いは有機重合体の材料自体の屈折率に近い値となる。

[0059] 本発明の低屈折率膜は、無機ポリシラザンと有機重合体が、それぞれ、シリカ、有機シロキサンに転化することで得られることから、転化を促進させるための触媒を必要に応じて組成物に加えることができる。

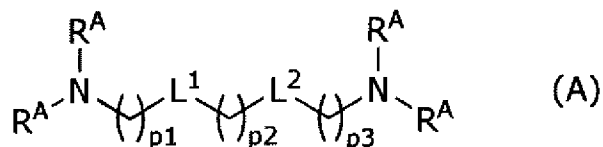
[0060] 触媒としては、例えば、N-ヘテロ環状化合物、アミン化合物、または、遷移元素から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩を塩基性有機化合物と接触したものが挙げられる。

[0061] N-ヘテロ環状化合物の具体例としては、ピペリジン、ピペラジン、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピラゾリン、ピロリン、ピラジン、インドール、イミダゾール、トリアジン、等の他、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、7-アザビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン、等の複素架橋環系化合物や、1,3-ジ-4-ピペリジルプロパン、4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、2,2-ジピリジルアミン、等の環集合複素環系化合物が挙げられる。特に好ましいN-ヘテロ環状化合物としては、1,3-ジ-4-ピペリジルプロパン、4,4'-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、ジアザビシクロ-〔2.2.2〕オクタン及びシス-2,6-ジメチルピペラジンが挙げられる。N-ヘテロ環状化合物が触媒として添加される場合は、無機ポリシラザン及び有機重合体の合計重量に対して0.01～50重量%含有されることが好ましく、より好ましくは、0.1～10重量%である。

[0062] また、アミン化合物としては、一般式(A)：

[0063]

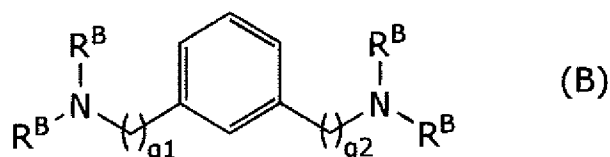
[化8]



[0064] (式中、 R^A はそれぞれ独立に水素または $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基を表し、ここで、一つの窒素に結合する二つの R^A は同時に水素ではなく、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に、 $-CH_2-$ 、 $-NR^{A1}-$ (ここで、 R^{A1} は水素または $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基であり)、または $-O-$ を表し、 p_1 および p_3 はそれぞれ独立に $0 \sim 4$ の整数であり、 p_2 は $1 \sim 4$ の整数である。)

または一般式 (B) :

[0065] [化9]



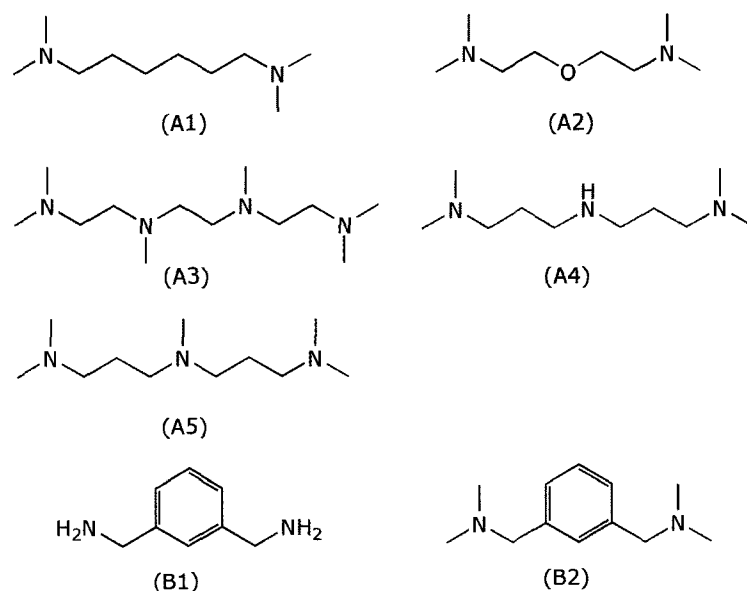
[0066] (式中、R^Bはそれぞれ独立に水素またはC₁～C₄の炭化水素基を表し、q₁およびq₂はそれぞれ独立に1～4の整数である。)

で表されるものが挙げられる。

[0067] これらのアミン化合物は、1分子中に2つ以上のN原子を有するアミン化合物であり、N原子の間の距離は、おおよそ5つのC—C結合と同程度かそれ以上の距離であるものである。もしアミン化合物が2個を超えるN原子を有する場合は、そのうちの任意の2個の間の距離が、前記した条件を満たしていればよい。更にN原子には短鎖の炭化水素基が結合していることが望ましく、炭化水素基の数も多い方がより好ましい。すなわち、N—H結合は少ない方が望ましい。ただし、一般式(B)で示されるアミン化合物に関しては、末端のN原子に二つの水素が結合していても本発明の効果が達成される。

[0068] このようなアミン化合物のうち、特に好ましいものは下記式で示されるものである。

[0069] [化10]



[0070] これらのアミン化合物は、必要に応じて2種類以上を組み合わせることもできる。アミン化合物が触媒として添加される場合は、無機ポリシラザン及び有機重合体の合計重量に対して50重量%以下含有されることが好ましく、より好ましくは、10重量%以下である。

[0071] 遷移元素から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩を塩基性有機化合物と接触したものと、無機ポリシラザン及び有機重合体溶液と混合する前に、遷移元素から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩を塩基性有機化合物と接触させたものである。遷移元素の具体例としては、La、Ce、Ti、Zr、V、Cr、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu、Ag、Zn、Al、In、Sn、BiおよびPtが挙げられる。これら金属の塩としては、塩化物などのハロゲン化物、アセチルアセトン酸塩などの有機酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、および水酸化物が挙げられる。好適な金属塩の具体例としては、例えば、 LaCl_3 、 CeCl_3 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 VCl_4 、 CrCl_6 、 WCl_6 、 MnCl_2 、 FeCl_3 、 CoCl_3 、 NiCl_2 、 PdCl_2 、 CuCl_2 、 AgCl 、 ZnCl_2 、 AlCl_3

、 InCl_3 、 SnCl_4 、 SnCl_2 、 BiCl_3 、 PtCl_2 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $\text{V}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等が挙げられる。

[0072] 上記のような金属塩に接触させる塩基性有機化合物としては、一級、二級及び三級のアミン類、ピリジン類、その他強塩基性有機化合物が包含される。この塩基性有機化合物は金属塩との接触の際に気体であっても液体であってもよい。

[0073] 一級、二級及び三級のアミン類の具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、ヘプチルアミン、ジヘプシルアミン、トリヘプシルアミン、オクチルアミン、ジオクチルアミン、トリオクチルアミン、ノニルアミン、ジノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、フェニルアミン等が挙げられる。ピリジン類の具体例としては、ピリジン、ピコリン、ルチジン、ピリミジン、ピリダジン等が挙げられる。その他の強塩基性有機化合物の具体例としては、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン(DBU)、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン(DBN)等

が挙げられる。本発明における塩基性有機化合物として特に好適なものは、一級アミン、二級アミン、DBU及びDBNである。

[0074] この触媒を用いた場合、最初に、上記金属塩を上記塩基性有機化合物と接触させる。この接触比率については、塩基性有機化合物を、金属塩に対して所期の効果が得られるに十分な量で接触させればよい。一般には、金属塩 1 モルに対して 0.01～50 モル、好ましくは 1～10 モルの量の塩基性有機化合物を接触させればよい。金属塩 1 モルに対する塩基性有機化合物の接触量が 0.01 モルよりも低いと、後に無機ポリシラザンおよび有機重合体溶液を混合した際に無機ポリシラザンおよび有機重合体が金属塩と急激に反応し、大きな固体粒子が大量に生成してしまう。反対に、塩基性有機化合物の接触量が 50 モルよりも高いと、後に混合される無機ポリシラザンおよび有機重合体の安定性が低下する。この接触により、金属塩と塩基性有機化合物が反応して錯体を形成すると考えられる。

[0075] 遷移元素から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩を塩基性有機化合物と接触したものが触媒として添加される場合は、本発明の無機ポリシラザンおよび有機重合体と金属塩は、金属塩／無機ポリシラザンおよび有機重合体重量比が一般に 0.0001～0.5、好ましくは 0.001～0.2、になるように混合する。金属塩の混合量をこれより増やすと無機ポリシラザンおよび有機重合体の分子量が上がり過ぎてゲル化し、また、少ないと十分な効果が達成されない。混合に際しては、不活性な雰囲気、例えば、窒素、アルゴン等の雰囲気中で混合を行なうことが好ましいが、空気中のような酸化性雰囲気中で混合することも可能である。

[0076] (その他の添加剤)

本発明による組成物には、必要に応じてその他の添加剤成分を含有することもできる。そのような成分として、例えば粘度調製剤、架橋促進剤等が挙げられる。また、半導体装置に用いられたときにナトリウムのゲッタリング効果などを目的に、リン化合物、例えばトリス（トリメチルシリル）フォスフェート等、を含有することもできる。

[0077] (溶媒)

本発明の組成物は、溶媒が含まれてもよい。溶媒としては、無機ポリシラザン、有機重合体、触媒、添加剤等の各成分を溶解し得るものであれば特に限定されるものではないが、好ましい溶媒の具体例としては、次のものが挙げられる。

[0078] (a) 芳香族化合物、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等、

(b) 飽和炭化水素化合物、例えば *n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、*n*-ノナン、*i*-ノナン、*n*-デカン、*i*-デカン等、

(c) 脂環式炭化水素化合物、例えばエチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、*p*-メンタン、デカヒドロナフタレン、ジペンテン、リモネン等、 α -ピネン

(d) エーテル類、例えばジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル（以下、MTBEという）、アニソール等、および

(e) ケトン類、例えばメチルイソブチルケトン（以下、MIBKという）等。

[0079] これらのうち、(b) 飽和炭化水素化合物、(c) 脂環式炭化水素化合物 (d) エーテル類、および (e) ケトン類がより好ましい。

[0080] これらの溶媒は、溶剤の蒸発速度の調製のため、人体への有害性を低くするため、または各成分の溶解性の調製のために、適宜2種以上混合したものも使用できる。

[0081] このような溶媒として、市販の溶媒も用いることができる。例えば、ペガソールAN45、ペガソール3040、エクソールD30、エクソールD40、エクソールD80、ソルベッソ100、ソルベッソ150、アイソパーH、アイソパーL（商品名：エクソンモービル社製）やニューソルベントA（商品名：JX日鉱日石エネルギー社製）、シェルゾールMC311、シェ

ルゾールMC 8 1 1、ソルエイトデラックス、ニューシェルブライトソル（商品名：シェルケミカルズジャパン社製）などが市販されているが、これらを用いることもできる。

[0082] また、溶媒は安全性の観点から、揮発性の低い溶剤を用いること好ましい。具体的には、前記した溶媒のうち、揮発性の低い次のものを用いることがより好ましい。

[0083] (b 1) n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、またはi-デカン、

(c 1) エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、p-メンタン、またはジペンテン、

(d 1) ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、またはMTBE、

(e 1) MIBK。

[0084] これら溶媒の中でも、塗布後、微細な凹凸構造が膜表面に形成される観点からジブチルエーテルが特に好ましく、溶解性・本発明の効果を損なわない範囲で前記した溶媒を使用することができる。

[0085] (低屈折率膜の形成方法)

本発明による低屈折率膜は、前記した組成物を、基材に塗布し、必要に応じて加熱などにより組成物を転化させることにより形成される。

[0086] 用いられる基材の表面材質は特に限定されないが、例えばガラス、プラスチックなどの透明基材が好ましいものとして挙げられる。また、基材はシリコン基板などの透明でない基材とされてもよい。基材は板状であってもよいし、フィルム状或いは塊状であってもよく、平板であってもよいし、湾曲していてもよい。ガラス材料としては、従来知られたいずれのガラスであってもよい。プラスチック材料も従来知られたいずれのものであってもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート共重合体、テレフタル酸-シクロヘキサジメタノール-エチレングリコール共重

合体、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンテレフタレートの共押し出

シフイルムなどのポリエステル系樹脂；タイロン6、タイロン66、ナイロン610などのポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメ

チルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂；ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレ

ートなどのアクリル系樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド系樹脂；ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテル

スルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド（PPS）

、ポリアラミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルファイトなどのエンジニアリング樹脂

；ポリカーボネート、ポリスチレン、高衝撃ポリスチレン、AS樹脂、AB

S樹脂などのスチレン系樹脂；セロファン、セルロースジアセテート、セル

ローストリアセテート、セルロースグアイアセテート、セルロースアセテート

ブチレートなどのセルロース系フィルム、などが挙げられる。これら基材上

には、ハードコート層などの他の機能層が形成されていてもよい。

[0087] 基材表面に対する組成物の塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、ローラーコート法、転写法、スリットコート法、グラビア塗布等の印刷法等の任意の方法が挙げられる。所望により塗膜の乾燥工程を別に設けることもできる。塗膜は、必要に応じて1回または2回以上繰り返し塗布することにより所望の膜厚とすることが

できる。

[0088] 基材表面に塗布された膜は、水蒸気、酸素、またはその混合ガスを含む雰囲気中、すなわち酸化雰囲気中、常温で静置し、組成物を転化させてもよいし、塗布後、必要に応じてプレベークした後、加熱焼成し、前記同様常温で静置し、組成物を転化させてもよいし、前記焼成後、更に加熱水蒸気で焼成してもよい。プレベークは、例えば、ホットプレートなどにて40℃～80℃の温度で5分～15分程度行えばよい。また、前記加熱焼成は、低温、例えば120℃～200℃程度の温度で5分～60分間程度焼成し、次いで、上

記酸化雰囲気中に静置する、或いは、次いで高温、例えば、 $250\sim450$ ℃程度の温度で 15 分～ 120 分間程度更に焼成してもよい。加熱水蒸気を用いての焼成では、 $100\sim350$ ℃程度の水蒸気温度で 30 分～ 120 分間程度行えばよい。

[0089] (反射防止膜)

本発明の低屈折率形成用組成物を用いることにより低屈折率膜が形成される。前記したように、本発明の組成物を用いて形成された膜は、組成物の転化後に膜表面に微細で、段差のある凹凸構造が構築され、この凹凸構造による空気層の形成で、単層膜でありながら、膜の表面部分と膜の内部の光学特性が異なり、多層膜様の光学特性を示すと考えられる。そのため、本発明の低屈折率膜が単層の反射防止膜として用いられる場合、膜が薄すぎると多層膜様の光学特性を示さなくなり、また、膜が厚すぎると、膜に占める凹凸層の割合が少なくなることから、膜厚は、 $100\sim500$ nmが好ましく、より好ましくは、 $150\sim300$ nmである。なお、凹凸層の厚みは、 $50\sim150$ nm程度が好ましい。

[0090] 本発明の低屈折率膜が多層膜構造の反射防止膜の上層として用いられる場合、高屈折率層としては、屈折率が $1.44\sim2.00$ 程度の既存のものでよく、例えば、無機ポリシラザンからなる膜、 ZnO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 ITO 、 Sb_2O_5 、 CeO_2 、 SnO_2 、 In_2O_3 などの高屈折率微粒子から選ばれる少なくとも1種の化合物からなる膜、或いは無機ポリシラザンに高屈折率微粒子を分散させた膜等が挙げられる。膜厚は、目的とする光学性能を得られるよう適宜設計することが可能であり、必ずしも下記の範囲に限定はされないが、低屈折率膜は $100\sim500$ nm、高屈折率膜は $50\sim500$ nmが好ましく、より好ましくは、低屈折率膜が $150\sim300$ nm、高屈折率膜が $100\sim300$ nmである。

[0091] 膜厚および屈折率 (633 nm) の測定は、エリプソメーターを用いて測定した。本発明による組成物を用いて形成された膜は、無機ポリシラザンを単独で転化した後の屈折率 (1.45)、有機ポリシラザンを単独で転化し

た後の屈折率（1.40）を下回る、1.30～1.40の屈折率を示し、携帯電話、パソコン、テレビ等に用いられるディスプレイ、カメラ、複写機、ファクシミリ、レーザビームプリンタなどに用いられる光学部品、タッチパネル、展示用・住宅用窓ガラス、メガネなどの反射防止膜として有用である。

実施例

[0092] 以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例、比較例により何ら限定されるものではない。なお、測定にあたって、次の装置を用いた。

[0093] GPC：RID-10A（島津製）

スピコーター：1H-360S（ミカサ製）

膜厚計：VUV302型エリプソメーター（ジェーエーウーラム・ジャパン株式会社製）

[0094] <合成例>

まず、本発明の無機ポリシラザン及び有機ポリシラザンの合成例を以下に示す。

[0095] <合成例1：無機ポリシラザンの合成>

内容積1リットルの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジンを1,500ml入れ、これを氷冷した。次に、ジクロロシラン100gを加えると、白色固体状のアダクト（ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ）が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらアンモニア70gを吹き込んだ。引き続き、乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、余剰のアンモニアを除去した。

[0096] 得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧濾過し、濾液1,200mlを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、40gのペルヒドロポリシラザンを得た。得られたペルヒドロポリシラザンの数平均分子量をGPC（展開液： CDCl_3 ）により測定したとこ

ろ、ポリスチレン換算で800であった。そのIR（赤外吸収）スペクトルを測定したところ、波数（ cm^{-1} ）3350、及び1200付近のN-Hに基づく吸収：2170のSi-Hに基づく吸収：1020～820のSi-N-Siに基づく吸収を示すことが確認された。

[0097] <合成例2：有機ポリシラザンの合成>

500gのメチルジクロロシランと、250gのジメチルジクロロシランの混合物を液体アンモニアにて共アンモノリシスによりポリシラザンを合成した。得られたポリシラザン250gに、3-アミノプロピルトリエトキシシラン34.1gを、23℃雰囲気下で添加し、1時間マグネチックスターとスターチップを用い攪拌を行った。次いで、23℃雰囲気下で12時間静置後、攪拌しながらホットプレートで78℃まで徐々に昇温させた。ホットプレートの温度が78℃になってから更に2時間攪拌した後、ホットプレートの電源を切り、23℃程度に冷めるまで乾燥窒素を送り込み、バブリング攪拌を行った。一般式（II）の $R^2 \sim R^4$ がメチル基もしくは水素、 $m : n = 4 : 96$ であり、 R^1 が一般式（I）の基で、該基の $L_1 = -NH-$ 、 $L_2 = -CH_2-$ 、 $P_1 = P_2 = 1$ 、 $P_3 = 0$ 、 $R_6 = -CH_2CH_3$ である有機ポリシラザンが得られた。得られた有機ポリシラザンの数平均分子量をGPC（展開液： $CDCl_3$ ）により測定したところ、ポリスチレン換算で数平均分子量は850であった。

[0098] 以下の実施例、比較例においては、無機ポリシラザン溶液A1、A2、有機ポリシラザン溶液B1は、下記の方法で調製された。また、膜の転化は、下記の「膜の転化」（1）～（4）により行われた。

[0099] <無機ポリシラザン溶液の調製>

上記合成例1で合成された無機ポリシラザンを用いて以下の溶液を調製した。

（A1）：容量100mlのガラス製ビーカーに、上記合成例1で得られたペルヒドロポリシラザン16gとジブチルエーテル63.2gを導入し、次に、そのポリシラザン溶液にテトラメチルヘキサンジアミン0.8g（ペル

ヒドロポリシラザンに対して5.0wt%)をスターラーで攪拌しながら、添加して、無機ポリシラザン重量が約20%のジブチルエーテル溶液を調製した。

(A2)：容量100mlのガラス製ビーカーに、上記合成例1で得られたペルヒドロポリシラザン16gとジブチルエーテル64gを導入し、無機ポリシラザン重量が20%のジブチルエーテル溶液を調製した。

[0100] <有機ポリシラザン溶液の調製>

上記合成例2で合成された有機ポリシラザンを用いて以下の溶液を調製した。

(B1)：容量100mlのガラス製ビーカーに、上記合成例2で得られた有機ポリシラザン16gとジブチルエーテル64gを導入し、有機ポリシラザン重量が20%のジブチルエーテル溶液を調製した。

[0101] <膜の転化>

(1) ホットプレートで、80℃で5分間プリベーク後、200℃で30分間焼成し、更に23℃、60RH%雰囲気下で3日間静置した。

(2) ホットプレートで、80℃で5分間プリベーク後、200℃で30分間焼成し、更に100℃の加熱水蒸気で1時間焼成した。

(3) ホットプレートで、80℃で5分間プリベーク後、200℃で30分間焼成し、更に400℃のホットプレートで30分間焼成した。

(4) 23℃、60RH%雰囲気下で3日間放置した。

[0102] <実施例1>

容量100mlのガラスビーカーに、無機ポリシラザン溶液(A1)を5.0g、有機ポリシラザン溶液(B1)を15.0g加え、次いで、ジブチルエーテルを13.3g加え、3分間乾燥窒素を送り込みバブリング攪拌を行い、無機ポリシラザン：有機ポリシラザン=1：3、無機及び有機ポリシラザン重量が12%のコーティング溶液を調製した。得られた溶液を、スピコーターを用い(500rpmで5秒、次いで1,000rpmで20秒)、4インチ厚さ0.5mmのシリコンエーハ上に塗布した。その後、上

記膜の転化（１）で処理を行った後の膜厚及び633 nmにおける膜の屈折率の測定をウーラム社製エリプソメーターにて行ったところ、膜厚は230 nm、屈折率は1.33であった。膜断面のSEM観察を行ったところ、膜表面は凹凸のある粗い形状で、空気層を有することが確認された。図1に膜断面のSEM写真を示す。

[0103] ＜実施例2＞

膜の転化を（2）とした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は220 nm、屈折率は1.31であった。

[0104] ＜実施例3＞

膜の転化を（3）とした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は230 nm、屈折率は1.30であった。

[0105] ＜実施例4＞

膜の転化を（4）とした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は230 nm、屈折率は1.35であった。

[0106] ＜実施例5＞

無機ポリシラザン溶液（A1）を4 g、有機ポリシラザン溶液（B1）を16 g、ジブチルエーテルを10.8 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は250 nm、屈折率は1.35であった。

[0107] ＜実施例6＞

無機ポリシラザン溶液（A1）を6 g、有機ポリシラザン溶液（B1）を12 g、ジブチルエーテルを14.7 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は230 nm、屈折率は1.35であった。

[0108] ＜実施例7＞

無機ポリシラザン溶液（A1）を3 g、有機ポリシラザン溶液（B1）を15 g、ジブチルエーテルを4.5 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は240 nm、屈折率は1.39であった。

[0109] ＜実施例8＞

無機ポリシラザン溶液（A1）を3 g、有機ポリシラザン溶液（B1）を

15 g、ジブチルエーテルを4.5 gとした以外は実施例3と同様にして膜を形成したところ、膜厚は240 nm、屈折率は1.35であった。

[0110] <実施例9>

無機ポリシラザン溶液(A1)を6 g、有機ポリシラザン溶液(B1)を9 g、ジブチルエーテルを12.3 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は220 nm、屈折率は1.39であった。

[0111] <実施例10>

無機ポリシラザン溶液(A1)を6 g、有機ポリシラザン溶液(B1)を9 g、ジブチルエーテルを12.3 gとした以外は実施例2と同様にして膜を形成したところ、膜厚は220 nm、屈折率は1.36であった。

[0112] <実施例11>

ジブチルエーテルを8.6 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は290 nm、屈折率は1.34であった。

[0113] <実施例12>

ジブチルエーテルを24.4 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は160 nm、屈折率は1.37であった。

[0114] <実施例13>

ジブチルエーテルを46.7 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は110 nm、屈折率は1.39であった。

[0115] <実施例14>

ジブチルエーテルを添加しない以外は実施例1と同様にして低屈折率膜を形成したところ、膜厚は470 nm、屈折率は1.39であった。

[0116] <実施例15>

無機ポリシラザン溶液を(A2)にした以外は実施例3と同様にして低屈折率膜を形成したところ、膜厚は200 nm、屈折率は1.36であった。

[0117] <比較例1>

無機ポリシラザン溶液(A1)を7 g、有機ポリシラザン溶液(B1)を7 g、ジブチルエーテルを14 gとした以外は実施例1と同様にして膜を形

成したところ、膜厚は200nm、屈折率は1.43であった。膜断面のSEM観察を行ったところ、膜表面は比較的滑らかな形状であった。図2に膜断面のSEM写真を示す。

[0118] <比較例2>

無機ポリシラン溶液(A1)を3g、有機ポリシラン溶液(B1)を27g、ジブチルエーテルを5.3gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は240nm、屈折率は1.45であった。膜断面のSEM観察を行ったところ、膜表面は比較的滑らかな形状であった。図3に膜断面のSEM写真を示す。

[0119] <比較例3>

無機ポリシラン溶液(A1)を10g、有機ポリシラン溶液(B1)を0g、ジブチルエーテルを10gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は250nm、屈折率は1.47であった。

[0120] <比較例4>

無機ポリシラン溶液(A1)を10g、有機ポリシラン溶液(B1)を0g、ジブチルエーテルを10gとした以外は実施例2と同様にして膜を形成したところ、膜厚は250nm、屈折率は1.45であった。

[0121] <比較例5>

無機ポリシラン溶液(A1)を10g、有機ポリシラン溶液(B1)を0g、ジブチルエーテルを10gとした以外は実施例3と同様にして膜を形成したところ、膜厚は230nm、屈折率は1.45であった。

[0122] <比較例6>

無機ポリシラン溶液(A1)を0g、有機ポリシラン溶液(B1)を12g、ジブチルエーテルを3gとした以外は実施例1と同様にして膜を形成したところ、膜厚は260nm、屈折率は1.44であった。

<比較例7>

無機ポリシラン溶液(A1)を0g、有機ポリシラン溶液(B1)を12g、ジブチルエーテルを3gとした以外は実施例2と同様にして膜を形

成したところ、膜厚は260nm、屈折率は1.45であった。

[0123] <比較例8>

無機ポリシラザン溶液（A1）を0g、有機ポリシラザン溶液（B1）を12g、ジブチルエーテルを3gとした以外は実施例3と同様にして膜を形成したところ、膜厚は250nm、屈折率は1.44であった。

[0124] 実施例1～15の低屈折率膜形成用組成物および該組成物を用いて形成された膜、及び比較例1～8の膜をまとめたものを表2に示す。

[0125] [表2]

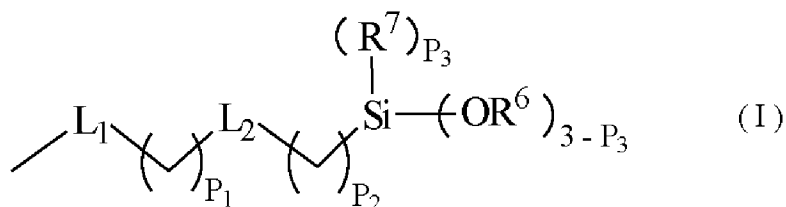
	無機ポリシラザン		有機ポリシラザン		ポリマ重量%	焼成条件	膜厚(nm)	屈折率 @633nm
	種類	比率	種類	比率				
実施例1	A1	25	B1	75	12	1	230	1.33
実施例2	A1	25	B1	75	12	2	220	1.31
実施例3	A1	25	B1	75	12	3	230	1.30
実施例4	A1	25	B1	75	12	4	230	1.35
実施例5	A1	20	B1	80	13	1	250	1.35
実施例6	A1	33	B1	67	11	1	230	1.35
実施例7	A1	17	B1	83	16	1	240	1.39
実施例8	A1	17	B1	83	16	3	240	1.35
実施例9	A1	40	B1	60	11	1	220	1.39
実施例10	A1	40	B1	60	11	2	220	1.36
実施例11	A1	25	B1	75	14	1	290	1.34
実施例12	A1	25	B1	75	9	1	160	1.37
実施例13	A1	25	B1	75	6	1	110	1.39
実施例14	A1	25	B1	75	20	1	470	1.39
実施例15	A2	25	B1	75	12	3	200	1.36
比較例1	A1	50	B1	50	10	1	200	1.43
比較例2	A1	10	B1	90	17	1	240	1.45
比較例3	A1	100			10	1	250	1.47
比較例4	A1	100			10	2	250	1.45
比較例5	A1	100			10	3	230	1.45
比較例6			B1	100	16	1	260	1.44
比較例7			B1	100	16	2	260	1.45
比較例8			B1	100	16	3	250	1.44

請求の範囲

[請求項1] (A) 無機ポリシラザン、および (B) シラザン含有有機重合体、シロキサザン含有有機重合体、ウレアシラザン含有有機重合体から選ばれる少なくとも1種の有機重合体を含み、(A) : (B) の重量比が40 : 60 ~ 17 : 83であることを特徴とする低屈折率膜形成用組成物。

[請求項2] 前記有機重合体が、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、および下記一般式 (I) で表される基から選ばれる少なくとも1種の有機基を有することを特徴とする請求項1に記載の低屈折率膜形成用組成物。

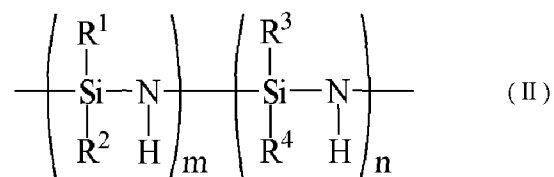
[化1]



(式中、 L_1 は有機重合体のSiに結合しており、 L_1 および L_2 はそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NR}^5-$ (R^5 は水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の炭化水素基を表す。)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ (Si へは酸素が結合)を表すが、 L_2 は無くてもよい。 R^6 、 R^7 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基を表し、 P_1 、 P_2 はそれぞれ独立に0~4の整数であり、 P_3 は0~3の整数である。)

[請求項3] 前記シラザン含有有機重合体が下記一般式 (II) で表わされるシラザン含有有機重合体であることを特徴とする請求項2に記載の低屈折率膜形成用組成物。

[化2]



(式中、 R^1 は上記一般式(I)で表される基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基を表し、 m 、 n は、構造体のモル比を示し、 $m : n = 50 : 50 \sim 1 : 99$ である。)

[請求項4] 溶媒を更に含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の低屈折率膜形成用組成物。

[請求項5] 触媒を更に含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の低屈折率膜形成用組成物。

[請求項6] 請求項4または5に記載の低屈折率膜形成用組成物を基材上に塗布し、該低屈折率膜形成用組成物を転化させることを特徴とする低屈折率膜の形成方法。

[請求項7] 請求項6に記載の方法により形成されたことを特徴とする低屈折率膜。

[請求項8] 請求項7に記載の低屈折率膜を含むことを特徴とする反射防止膜。