



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I826414 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：108102390

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl. : **B32B7/02 (2019.01)** **B32B27/20 (2006.01)**
C08K7/24 (2006.01) **G02B1/111 (2015.01)**
G02B5/30 (2006.01) **G02F1/1335 (2006.01)**

(30)優先權：2018/01/24 南韓 10-2018-0009002

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
南韓

(72)發明人：邊真錫 BYUN, JIN SEOK (KR)；徐姪賢 SEO, JUNG HYUN (KR)；徐光錫 SEO, KWANGSEOK (KR)；張影來 CHANG, YEONG RAE (KR)

(74)代理人：林志剛

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

抗反射膜、偏光板、及顯示設備

(57)摘要

本發明關於抗反射膜，其包括：硬塗覆層；以及低折射率層，其含有黏合劑樹脂，及二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子，該粒子直徑係藉由動態光散射(DLS)所測量，其中該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子包括一種具有 40 nm 至 60 nm 的粒子直徑之空心無機粒子及一種具有 65 nm 至 100 nm 的粒子直徑之空心無機粒子，以及使用彼之顯示設備。

The present invention relates to an anti-reflective film including: a hard coating layer; and a low refractive index layer containing a binder resin, and two or more kind of hollow inorganic particles having different particle diameters measured by dynamic light scattering (DLS), wherein the two or more kind of hollow inorganic particles having different particle diameters include one kind of hollow inorganic particles having a particle diameter of 40 nm to 60 nm and one kind of hollow inorganic particles having a particle diameter of 65 nm to 100 nm, and a display apparatus using the same.



公告本

I826414

【發明摘要】

【中文發明名稱】

抗反射膜、偏光板、及顯示設備

【英文發明名稱】

ANTI-REFLECTIVE FILM, POLARIZING PLATE, AND DISPLAY
APPARATUS

【中文】

本發明關於抗反射膜，其包括：硬塗覆層；以及低折射率層，其含有黏合劑樹脂，及二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子，該粒子直徑係藉由動態光散射(DLS)所測量，其中該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子包括一種具有40 nm至60 nm的粒子直徑之空心無機粒子及一種具有65 nm至100 nm的粒子直徑之空心無機粒子，以及使用彼之顯示設備。

【 英文 】

The present invention relates to an anti-reflective film including: a hard coating layer; and a low refractive index layer containing a binder resin, and two or more kind of hollow inorganic particles having different particle diameters measured by dynamic light scattering (DLS), wherein the two or more kind of hollow inorganic particles having different particle diameters include one kind of hollow inorganic particles having a particle diameter of 40 nm to 60 nm and one kind of hollow inorganic particles having a particle diameter of 65 nm to 100 nm, and a display apparatus using the same.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

抗反射膜、偏光板、及顯示設備

【英文發明名稱】

ANTI-REFLECTIVE FILM, POLARIZING PLATE, AND DISPLAY
APPARATUS

【技術領域】

相關申請案的交互參照

【0001】本申請案主張向韓國智慧財產局申請的申請日2018年1月24日韓國專利申請案第10-2018-0009002號之利益，且其全部內容係以引用方式併入本文中。

【0002】本發明關於抗反射膜、偏光板、及顯示設備。

【先前技術】

【0003】一般而言，諸如PDP或LCD之平板顯示裝置配備有用於最小化來自外部的光入射之反射之抗反射膜。作為用於最小化光反射之方法，存有諸如無機細粒之填料分散於樹脂且經塗覆於基材膜上以賦予不規則性之方法(抗眩光：AG塗覆)、使用藉由形成具有不同折射率之複數層於基材膜上來干擾光之方法(抗反射：AR塗覆)、混合彼等之方法等等。

【0004】其中，在AG塗覆的情況中，反射光之絕對量係等同一般硬塗覆之絕對量，但藉由使用透過不規則性的光散射來減少進入眼部的光量可獲得低反射效果。然而，由於AG塗覆表面不規則性而具有不佳的螢幕清晰度，所以近期已進行許多針對AR塗覆的研究。

【0005】作為使用AR塗覆之膜，其中硬塗覆層(高折射率層)、低反射塗覆層、及類似者係經層壓於基材膜上之多層結構業已商業化。然而，使用習知AR塗覆之膜具有在藉由來自外部的磨損(rubbing)、摩擦(friction)、或類似者而受損之部份反射率增加之缺點。因此，已進行許多研究以獲得即使在外部影響而受損時能減抑反射率升高之抗反射膜。

【發明內容】

技術問題

【0006】本發明之目的係意欲提供一種抗反射膜，其有效減抑由於外部磨損或摩擦所致之反射率升高，同時具有良好機械性質，諸如高耐磨性及耐刮性及優異光學性質。

【0007】本發明之另一目的係意欲提供包括該抗反射膜且提供高螢幕清晰度之顯示設備。

技術手段

【0008】為了達成上述目的，本發明提供抗反射膜，

其包括：硬塗覆層；以及低折射率層，其含有黏合劑樹脂，及二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子，該粒子直徑係藉由動態光散射(DLS)所測量，其中該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子包括一種具有 40 nm至 60 nm的粒子直徑之空心無機粒子及一種具有 65 nm至 100 nm的粒子直徑之空心無機粒子。

【0009】本發明提供包括上述之抗反射膜的偏光板。

【0010】此外，本發明提供包括上述之抗反射膜的顯示設備。

【0011】在下文中，將詳細描述根據本發明之具體實施態樣之抗反射膜及包括彼之顯示設備。

【0012】在本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係指包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯兩者。

【0013】進一步地，該光可固化之樹脂統均係指藉由用光照射所聚合之聚合物樹脂，例如，藉由用可見光或紫外光之照射。

【0014】此外，氟系化合物所指之化合物，係含有至少一個氟元素在該化合物中。

【0015】根據本發明之一個實施態樣，可提供一種反射膜，其包括：硬塗覆層；以及低折射率層，其含有黏合劑樹脂，及二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子，該粒子直徑係藉由動態光散射(DLS)所測量，其中該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子包括一種具有 40 nm至 60 nm的粒子直徑之空心無機粒子及一種具有

65 nm至100 nm的粒子直徑之空心無機粒子。

【0016】由於本案發明人之研究，已透過實驗發現，在包括二或更多種具有不同粒子直徑的空心無機粒子在低折射率層的黏合劑樹脂之抗折射膜之情況中，具有相對小的粒子直徑之空心無機粒子係經排列介於該具有相對大的粒子直徑之空心無機粒子之間，且所含在該低折射率層中的空心無機粒子之排列係經最佳化，可確保諸如耐磨性及耐刮性之物性，同時預防由於來自外部之磨損或摩擦所致之反射率升高，且此外，該抗折射膜可展現優異機械性質，同時增強顯示設備螢幕之清晰度，由此完成本發明。

【0017】進一步地，所含在該低折射率層中之該等空心無機粒子係其中具有空心部分之細粒，且含有具有1.0之折射率的空氣在該空心部分中，且由此其可具有約1.20至1.40之低折射率。因此，當這些粒子包括在該低折射率層中時，可控制到該低折射率層之折射率是低的，即使所含在該低折射率層中之該等空心無機粒子之密度高亦然，且從而可達成低反射率。

【0018】進一步地，一種具有40 nm至60 nm的粒子直徑之空心無機粒子與一種具有65 nm至100 nm的粒子直徑之空心無機粒子之間之重量比可係7：3至3：7、6：4至4：6、或6.5：4.5至5：5。若未符合該重量比範圍，會干擾該等空心無機粒子之排列，且該塗覆層會由於外部磨損或摩擦而受損，藉此造成反射率升高。

【0019】根據一個實施態樣之抗反射膜的特徵係依據

低折射率層之特性及類似者，該低折射率層含有重量比在 7：3 至 3：7 的一種具有 40 nm 至 60 nm 的粒子直徑之空心無機粒子與一種具有 65 nm 至 100 nm 的粒子直徑之空心無機粒子。所含在該低折射率層中之該等空心無機粒子的排列變得適當，且由此在施加摩擦期間應力可減至最小，且，即使磨損或摩擦係自外部施加，也可減抑受損部分的反射率升高。

【0020】該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子可包括一種具有 40 nm 至 60 nm、42 nm 至 60 nm、或 45 nm 至 60 nm 的粒子直徑之空心無機粒子及一種具有 65 nm 至 100 nm、65 nm 至 95 nm、或 65 nm 至 90 nm 的粒子直徑之空心無機粒子。

【0021】當該等一種具有 40 nm 至 60 nm、42 nm 至 60 nm、或 45 nm 至 60 nm 的粒子直徑之空心無機粒子之粒子直徑係少於 40 nm 時，該低折射率層之折射率會增加且反射率會增加。

【0022】當該等一種具有 65 nm 至 100 nm、65 nm 至 95 nm、或 65 nm 至 90 nm 的粒子直徑之空心無機粒子的粒子直徑係多於 100 nm 時，該低折射層之強度變弱且耐刮性降低。

【0023】該等空心無機粒子之粒子直徑可透過習知方法來證實，且可例如透過動態光散射(DLS)或類似者來證實。

【0024】一種具有 40 nm 至 60 nm 的粒子直徑之空心無

機粒子與一種具有 65 nm至 100 nm的粒子直徑之空心無機粒子之間的粒子直徑差異可係 5 nm至 60 nm、7 nm至 40 nm、或 8 nm至 30 nm。若粒子直徑差異太小或太大，低折射率層藉由外部磨損、摩擦力、或類似者而受損處的部分之反射率會增加。

【0025】該等二或更多種之空心無機粒子之含量以 100重量份之該黏合劑樹脂為基準計，可係 30至 500重量份、50至 450重量份、或 60至 400重量份。若含量係少於 30重量份，該低折射率層之反射率會增加，且若含量高於 500重量份，耐刮性會由於黏合劑樹脂含量的降低而降低，或藉由磨損或摩擦而受損的部分之反射率會增加。

【0026】另一方面，該等空心無機粒子之各者在表面上可含有選自由(甲基)丙烯酸酯基團、環氧基團、乙烯基、及硫醇基所組成之群組之至少一反應性官能基。當該等空心無機粒子之各者在表面上含有反應性官能基，該低折射率層可具有較高的交聯度。因此，可有效減抑藉由外部磨損或摩擦而受損之部分的反射率升高，且耐刮性及抗垢性質可予進一步改善。

【0027】此外，該等空心無機粒子之表面可經塗覆以氟系化合物。當該等空心無機粒子之表面經塗覆以氟系化合物時，界面能可予進一步降低，且因此，該低折射率層之耐久性及耐刮性可予改善。

【0028】作為以氟化合物塗覆該等空心無機粒子的表面之方法，可使用習知粒子塗覆方法、聚合方法、及類似

者而不無特別限制。舉例而言，該等空心無機粒子及該氟系化合物可在水及催化劑的存在下予以溶膠-凝膠反應、透過水解及縮合以結合該氟系化合物至該等空心無機粒子表面。

【0029】該等空心無機粒子之特定實例包括空心矽石粒子。空心矽石可包括在表面上之預定官能基，其對表面上進行取代以更容易地分散於有機溶劑中。可取代空心矽石粒子表面上的有機官能基的實例未特別限制，且例如(甲基)丙烯酸酯基團、乙烯基、羥基、胺基、烯丙基、環氧基、羥基、異氰酸酯基團、胺基、氟、或類似者可對空心矽石表面上進行取代。

【0030】該黏合劑樹脂可包括光可聚合之化合物的經交聯之聚合物；以及含有光反應性官能基之氟系化合物。由於該交聯聚合物含在該低折射率層之黏合劑樹脂中，所以其可具有低反射率及經改善之透光度，且可有效減抑藉由外部磨損、摩擦、或類似者而受損之部分的反射率升高。

【0031】該光可聚合之化合物係當光照射時(例如，當可見光或紫外光照射時)造成聚合反應之化合物。該光可聚合化合物可包括含有(甲基)丙烯酸酯或乙烯基之單體或寡聚物。特定言之，該光可聚合化合物可包括含有一或多個、二或更多個、或三或更多個(甲基)丙烯酸酯或乙烯基之單體或寡聚物。

【0032】該含有(甲基)丙烯酸酯之單體或寡聚物之特

定實例包括新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三新戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三氯乙烯二異氰酸酯(trilene diisocyanate)、二甲苯二異氰酸酯(xylene diisocyanate)、六亞甲基二異氰酸酯(hexamethylene diisocyanate)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯(trimethylolpropane polyethoxy tri(meth)acrylate)、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯(ethylene glycol dimethacrylate)、丁二醇二甲基丙烯酸酯(butanediol dimethacrylate)、甲基丙烯酸七乙酯(hexaethyl methacrylate)、甲基丙烯酸丁酯、或其二或更多者之混合物、或經胺甲酸酯修飾之丙烯酸酯寡聚物、環氧化物丙烯酸酯寡聚物、醚丙烯酸酯寡聚物、樹突丙烯酸酯寡聚物、或其二或更多者之混合物。在此情況中，該寡聚物之分子量較佳的是1000至10,000。

【0033】該含有乙烯基之單體或寡聚物之特定實例可包括二乙烯基苯、苯乙烯、及對甲基苯乙烯。

【0034】該含有光反應性官能基之氟系化合物可含有一或多個光反應性官能基或經一或多個光反應性官能基取代。該光反應性官能基意指藉由用光照射(例如，藉由用可見光或紫外光之照射)而能夠參與聚合反應之官能基。該光反應性官能基可包括各種已知藉由用光照射而能夠參與聚合反應之官能基。其特定實例包括(甲基)丙烯酸酯基

團、環氧基團、乙烯基、及硫醇基。

【0035】含有該光反應性官能基之該氟系化合物可含有 0.1 至 50 重量 %、0.3 至 40 重量 %、或 0.5 至 30 重量 % 之氟。當氟的含量小於 0.1 重量 % 時，氟組分不能充分地排列在低折射率層的表面上，且由此會降低表面的滑動性質。當氟的含量大於 50 重量 % 時，耐刮性劣化，且由於外部的磨損、摩擦、或類似者而受損之部份的反射率會增加。

【0036】該含有光反應性官能基之氟系化合物可進一步含有矽或矽化合物。即，該含有光反應性官能基之氟系化合物可隨意地含有矽或矽化合物在其中。特定言之，該含有光反應性官能基之氟系化合物中的矽含量可係 0.1 重量 % 至 20 重量 %、0.5 重量 % 至 18 重量 %、或 1 重量 % 至 15 重量 %。該含有光反應性官能基之氟系化合物中含有矽可防止在該低折射率層上產生霧度且用於增強透光性。另一方面，若該含有光反應性官能基之氟系化合物中的矽含量過大，該低折射率層之耐鹼性會降低。

【0037】該含有光反應性官能基之氟系化合物可具有 2000 至 200,000、3000 至 180,000、或 4000 至 170,000 之重量平均分子量 (GPC 法所測量之以聚苯乙烯而言之重量平均分子量)。若該含有光反應性官能基之氟系化合物之重量平均分子量係少於 2000，氟組分不能充分地排列在該低折射率層的表面上，且由此會降低表面的滑動性質。進一步地，若該含有光反應性官能基之氟系化合物之重量平均分子量係多於 200,000，該低折射率層之耐刮性劣化，且藉

由外部的磨損、摩擦、或類似者而受損之部份的反射率會增加。此外，由於該含有光反應性官能基之氟系化合物與其他組分之間相容性降低，在該低折射率層製備之時，均一分散液係無法達成，且由此成品之內部結構或表面性質會劣化。

【0038】特定言之，該含有光反應性官能基之氟系化合物包括：i)脂族化合物或脂族環狀化合物，其經至少一個光反應性官能基取代且針對至少一個碳經至少一個氟取代；ii)雜脂族化合物(heteroaliphatic compound)或雜脂族環狀化合物(heteroaliphatic cyclic compound)，其經至少一個光反應性官能基取代、至少一個氫係以氟取代、且至少一個碳係經矽替換；iii)聚二烷基矽氧烷系聚合物(polydialkyl siloxane-based polymer)(例如聚二甲基矽氧烷系聚合物)，其經至少一個光反應性官能基取代且針對至少一個矽係經氟取代；iv)聚醚化合物，其經至少一個光反應性官能基取代且至少一個氫係以氟取代；或i)至iv)的二或更多者之混合物或其共聚物。

【0039】該低折射率層可具有 1.2 至 1.55、1.25 至 1.45、或 1.3 至 1.43 之折射率。

【0040】另一方面，該低折射率層可藉由塗覆光可聚合之塗覆組成物於預定基材上且光聚合該經塗覆之產物而獲得，該光可聚合之塗覆組成物包括：具有不同粒子直徑之二或更多種空心無機粒子；光可聚合之化合物；及含有光反應性官能基之氟系化合物。該基材之特定類型及厚度

無特別限制，且可使用已知用於製造低折射率層或抗反射膜的基材而無特別限制。

【0041】同時，可使用通常用於塗覆光可固化之塗覆組成物之方法和設備而無特別限制。舉例而言，可使用棒式塗覆法(bar coating method)(諸如使用Meyer氏棒(Meyer bar)或類似者)、凹版塗覆法(gravure coating method)、2輥反式塗覆法(2 roll reverse coating method)、真空狹縫模具塗覆法(vacuum slot die coating method)、2輥塗覆法(2 roll coating method)、或類似者。

【0042】在光聚合該光可固化之塗覆組成物的步驟中，可照射具有200 nm至400 nm波長之紫外光或可見光，且曝露量較佳的是100至4000 mJ/cm²。該曝露時間未特別受限，且取決於所使用之曝露裝置、照射光之波長、或曝露量，可經適當變化。進一步地，在光聚合該光可固化之塗覆組成物的步驟中，可進行氮氣吹掃或類似者以應用氮氣氛條件。

【0043】該抗反射膜在380 nm至780 nm之波長範圍中可具有少於3%、2.5%或更低、或2%或更低之平均反射率。

【0044】另一方面，作為該硬塗覆層，可使用本技術領域中已知者而無特別限制。該硬塗覆層的一個實例可包括含有光可固化之樹脂之黏合劑樹脂者；以及分散於該黏合劑樹脂中之有機或無機細粒。

【0045】該上述低折射率層可經形成於該硬塗覆層之

一側，且另外之功能性層可進一步包括於該低折射率層與該硬塗覆層之間。

【0046】該光可固化之樹脂係聚合物樹脂，其藉由以光照射而聚合，例如藉由以如先前所述之可見光或紫外光照射，且其實例可包括選自由下列所組成之反應性丙烯酸酯寡聚物群組之至少一者：胺甲酸酯丙烯酸酯寡聚物、環氧丙烯酸酯寡聚物、聚酯丙烯酸酯(polyester acrylate)、及聚醚丙烯酸酯；及多官能丙烯酸酯單體，由下列組成：二新戊四醇六丙烯酸酯、二新戊四醇羥基五丙烯酸酯(dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate)、新戊四醇四丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、三亞甲基丙基三丙烯酸酯(trimethylene propyl triacrylate)、丙氧化甘油三丙烯酸酯(propoxylated glycerol triacrylate)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯(trimethyl propane ethoxy triacrylate)、二丙烯酸 1,6-己二醇酯(1,6-hexanediol diacrylate)、丙氧化甘油三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯(tripropylene glycol diacrylate)、及乙二醇二丙烯酸酯。

【0047】該有機或無機細粒之粒子直徑未特別限定，但例如該有機細粒可具有 1 至 10 μm 之粒子直徑，且該無機粒子可具有 1 nm 至 500 nm、或 1 nm 至 300 nm 之粒子直徑。

【0048】此外，包含於該硬塗覆層中之該有機或無機細粒之特定實例不受限制，但例如該有機或無機細粒可係由丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、環氧樹脂、及耐綸樹脂所構成之有機細粒，或由氧化矽、二氧化鈦、氧化銦、氧

化錫、二氧化銨、及氧化鋅所構成之無機細粒。

【0049】另一方面，作為該硬塗覆膜的另一實例，可提及的是包括光可固化之樹脂之黏合劑樹脂及分散於該黏合劑樹脂中的去靜電劑之硬塗覆層。

【0050】該去靜電劑可係四級銨鹽化合物、導電聚合物、或彼等之混合物。在此，該四級銨鹽化合物可係在分子中具有至少一個四級銨鹽基團之化合物，且可使用低分子類型或高分子類型而未有限制。進一步地，作為該導電聚合物，可使用低分子類型或高分子類型而未有限制，且其類型可係對本發明有關之技術領域中所習知使用，且由此該導電聚合物未特別受限。

【0051】包括光可固化之樹脂之黏合劑樹脂及分散於該黏合劑樹脂中的去靜電劑之硬塗覆層，可進一步包括至少一種選自由烷氧基矽烷系寡聚物 (alkoxysilane-based oligomer) 及金屬烷氧化物系寡聚物所組成之群組之化合物。

【0052】烷氧基矽烷系化合物可係相關技術中所習知使用者，但較佳的是，其可係至少一種選自由下列所組成之群組之化合物：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基丙稀醯氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙基氧基丙基三甲氧基矽烷 (glycidoxypropyl trimethoxysilane)、及環氧丙基氧基丙基三乙氧基矽烷。

【0053】此外，該金屬烷氧化物系寡聚物可係透過包

括金屬烷氧化物系化合物及水的組成物之溶膠-凝膠反應來製備。該溶膠-凝膠反應可藉由上述用於製備烷氧基矽烷系寡聚物之方法的類似方法來進行。然而，由於該金屬烷氧化物系化合物會與水快速反應，該溶膠-凝膠反應可藉由稀釋該金屬烷氧化物系化合物於有機溶劑中並接著緩慢滴水之方法來進行。在此時，考慮到該反應效率或類似者，該金屬烷氧化物系化合物對水之莫耳比(以金屬離子為基準計)較佳的是於3至170之範圍內調整。

【0054】在本文中，該金屬烷氧化物系化合物可係至少一種選自由四異丙氧化鈦(titanium tetra-isopropoxide)、異丙氧化鋇、及異丙氧化鋁所組成之群組之化合物。

【0055】另一方面，該抗反射膜可進一步包括與該硬塗覆層之另一表面鍵接之基材。該基材可係具有90%或更高的透光度及1%或更低的霧度之透明膜。此外，該基材之材料可係三乙醯基纖維素、環烯烴聚合物、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚對酞酸乙二酯、及類似者。進一步地，考量生產力及類似者，該基材膜之厚度可係10至300 μm ，但不限於此。

【0056】更特定言之，該抗反射膜可進一步包括光透射基材(light-transmissive substrate)，其具有在400 nm至800 nm的波長下所測量之3000 nm或更多、5000 nm或更多、或5000 nm至20,000 nm的沿厚度方向之延遲(retardation)(Rth)。

【0057】此光透射基材之特定實例包括經單軸延伸之

(uniaxially stretched)聚對酞酸乙二酯膜及經雙軸延伸之聚對酞酸乙二酯膜。

【0058】當該抗反射膜包括光透射基材係具有在 400 nm至 800 nm的波長下所測量之 3000 nm或更多、5000 nm或更多、或 5000 nm至 20,000 nm的沿厚度方向之延遲(Rth)，相較於使用 3000 nm或更低之延遲的情況，由於可見射線干擾所致之彩虹現象可予減輕。

【0059】沿厚度方向之延遲(Rth)可藉由常用已知測定方法及測定設備而確認。

【0060】舉例而言，沿厚度方向之延遲(Rth)可使用 AXOMETRICS, Inc.所產製之量器(商標名“AxoScan”)及類似者來判定。

【0061】舉例而言，沿厚度方向之延遲(Rth)可藉由下列來判定：將光透射基材膜的折射率(589 nm)值輸入到量器中，接著在溫度：25℃、濕度：40%條件下使用波長 590 nm的光測量該光透射基材膜的厚度方向之延遲；且根據該量器的自動測量(自動計算)將厚度方向之延遲之測量值轉換至每 10 μm膜厚度的延遲值。另外，作為測定樣本的光透射基材之尺寸未特別受限，只要其大於量器台的光測定單元(直徑：約 1 cm)即可。然而，尺寸可係長度：76 mm、寬度：52 mm、厚度：13 μm。

【0062】利用於測量厚度方向延遲(Rth)的“光透射基材之折射率(589 nm)”的值可藉由下列判定：形成未經延伸之膜，其包括與用於形成針對延遲的測量之膜的光透射基

材相同種類的樹脂膜；並接著藉由在 589 nm 的光源和 23℃ 溫度條件下，使用折射率測量裝置 (Atago Co., Ltd. 所產製，商標名 "NAR-1T SOLID") 作為測量裝置，測量未經延伸之膜，作為測定樣本的面內方向 (垂直於厚度方向之方向) 上 589 nm 的光的折射率的測量樣本 (在待測膜是未經延伸之膜的情況下，該膜可直接用以作為測定樣本)。

【0063】根據本發明之另一實施態樣，可提供包括上述之一個實施態樣的抗反射膜之偏光板。

【0064】該偏光板可包括偏光膜 (polarizing film) 及經形成於該偏光膜的至少一側之抗反射膜。

【0065】偏光膜的材料和製造方法未特別受限，且可使用本技術領域中已知習知材料和製造方法。舉例而言，該偏光膜可係聚乙烯醇偏光膜。

【0066】保護膜可提供於該偏光膜與該抗反射膜之間。

【0067】該保護膜的實例可包括但不限於 COP (環烯聚合物) 系膜、丙烯酸系膜、TAC (三乙醯基纖維素 (triacetylcellulose)) 系膜、COC (環烯共聚物) 系膜、及 PNB (聚降莢烯) 系膜。

【0068】在該保護膜中，可使用用於在製造抗反射膜中形成單一塗覆層之基材。

【0069】偏光膜和抗反射膜可藉由黏合劑 (諸如水性黏合劑或非水性黏合劑) 而層壓。

【0070】根據本發明之另一實施態樣，可提供包括上

述抗反射膜之顯示設備。

【0071】該顯示設備之特定實例未受限，且例如其可係液晶顯示器(LCD)、電漿顯示裝置、或有機發光二極體(OLED)裝置。

【0072】在一個實例中，該顯示設備包括：一對偏光板，其面對彼此；薄膜電晶體、濾光板、及液晶胞(liquid crystal cell)，依序堆疊於該偏光板對之間；及背光單元。

【0073】在該顯示設備中，該抗反射膜可經提供於觀察者側的最外表面或該顯示面板之背光側上。

【0074】在包括該抗反射膜之該顯示設備中，該抗反射膜可位於該對偏光板中、該偏光板相對遠離該背光單元的一個表面上。

【0075】該顯示裝置可包括顯示面板、偏光膜(polarizing film)，其提供於該面板的至少一個表面上、及抗反射膜，其提供於與該偏光膜之該面板接觸的相對表面上。

有利功效

【0076】根據本發明，可提供一種抗反射膜，其有效減抑由於外部磨損、摩擦、或類似者所致之反射率升高，同時具有良好機械性質，諸如高耐磨性及耐刮性及優異光學性質；一種偏光板，其包括該抗反射膜；以及一種顯示設備，其包括該抗反射膜。

【實施方式】

【0077】 之後，本發明將於藉由實施例來詳加敘述。然而，這些實施例僅係為說明目的而提供，且本發明之範圍並非意欲受限至或受限於這些實施例。

<製備例 1 至 3：硬塗覆層之製備>**製備例 1**

【0078】 將 30 g 的新戊四醇三丙烯酸酯、2.5 g 的高分子量共聚物 (BEAMSET 371, Arakawa Corporation, 環氧丙烯酸酯，分子量：40,000)、20 g 的甲基乙基酮和 0.5 g 的調平劑 (Tego Wet 270) 均勻混合。接著，將作為細粒、帶有 1.525 的折射率之 2 g 的丙烯酸系-苯乙烯共聚物 (體積平均粒徑：2 μm ，Sekisui Plastic 所產製) 加至該混合物中以製備硬塗覆組成物。

【0079】 將由此獲得的硬塗覆組成物以 #10 的 Mayer 氏棒經塗覆於三乙醯基纖維素膜上，並在 90°C 下乾燥一分鐘。將該經乾燥之產物以紫外光在 150 mJ/cm^2 下照射以製備具有 4 μm 的厚度之硬塗覆層。

製備例 2

【0080】 將製備例 1 之硬塗覆組成物以 #10 的 Mayer 氏棒經塗覆於具有 80 μm 的厚度及 10,000 nm 的延遲之 PET 膜上，並在 60°C 下乾燥一分鐘。將該經乾燥之產物以紫外線在 150 mJ/cm^2 下照射以製備具有 4 μm 的厚度之硬塗覆層。

製備例 3

【0081】將 KYOEISHA 鹽類類型之去靜電硬塗覆溶液(固體含量：50 wt%，產品名：LJD-1000)以 #10 的 Mayer 氏棒塗覆於三乙醯基纖維素膜上，並在 90℃ 下乾燥一分鐘。將該經乾燥之產物以紫外線在 150 mJ/cm² 下照射以製備具有約 5 μm 的厚度之硬塗覆層。

<實施例 1 至 6：抗反射膜之製備>

實施例 1

【0082】以 100 重量份之新戊四醇三丙烯酸酯(PETA)為基準計，將 35 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子(DLS 測量直徑：58.4 nm)、75 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子(DLS 測量直徑：67.2 nm)、10 重量份之氟系化合物(RS-907，DIC)、及 12.1 重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba)稀釋於 MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中，使得固體含量濃度變為 2.9 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0083】將該光可固化之塗覆組成物用 #4 的 Mayer 氏棒以 110 至 120 nm 之厚度塗覆於製備例 1 之硬塗覆膜上、乾燥、並在 60℃ 下固化一分鐘。在固化之時，在氮吹氣下，將 252 mJ/cm² 之紫外光照射至該經乾燥之塗覆。

實施例 2

【0084】以 100 重量份之新戊四醇三丙烯酸酯(PETA)

為基準計，將 47 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子(DLS測量直徑：55.1 nm)、75 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子(DLS測量直徑：72.3 nm)、61 重量份之實心氧化矽奈米粒子(直徑：約 15 nm)、33 重量份之氟系化合物(RS-923，DIC)、及 31 重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba)稀釋於 MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中，使得固體含量濃度變為 3.3 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0085】以與實施例 1 相同方式製備抗反射膜，惟使用上述之光可固化之塗覆組成物而非實施例 1 之光可固化之塗覆組成物。

實施例 3

【0086】以 100 重量份之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)為基準計，將 120.4 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子(DLS測量直徑：49.3 nm)、51.6 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子(DLS測量直徑：83.3 nm)、147 重量份之實心氧化矽奈米粒子(直徑：約 18 nm)、12 重量份之氟系化合物(RS-907，DIC)、及 13.5 重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba)稀釋於 MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中，使得固體含量濃度變為 2.7 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0087】以與實施例 1 相同方式製備抗反射膜，惟使用上述之光可固化之塗覆組成物而非實施例 1 之光可固化之塗覆組成物。

實施例 4

【0088】以 100 重量份之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 為基準計，將 56.8 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子 (DLS 測量直徑：43.5 nm)、85.2 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子 (DLS 測量直徑：85.8 nm)、109 重量份之實心氧化矽奈米粒子 (直徑：約 13 nm)、11.2 重量份之氟系化合物 (RS-907，DIC)、及 9.4 重量份之引發劑 (Irgacure 127，Ciba) 稀釋於 MIBK (甲基異丁基酮) 溶劑中，使得固體含量濃度變為 3.1 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0089】將該光可固化之塗覆組成物用 #4 的 Mayer 氏棒以 110 至 120 nm 之厚度塗覆於製備例 2 之硬塗覆膜上、乾燥、並在 60℃ 下固化一分鐘。在固化之時，在氮吹氣下，將 252 mJ/cm² 之紫外光照射至該經乾燥之塗覆。

實施例 5

【0090】以 100 重量份之新戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 為基準計，將 110.7 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子 (DLS 測量直徑：51.1 nm)、258.3 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子 (DLS 測量直徑：91.1 nm)、67 重量份之實心氧化矽奈米粒子 (直徑：約 12 nm)、120 重量份之氟系化合物 (RS-923，DIC)、及 33 重量份之引發劑 (Irgacure 127，Ciba) 稀釋於 MIBK (甲基異丁基酮) 溶劑中，使得固體含量濃度變為 2.8 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0091】以與實施例 4 相同方式製備抗反射膜，惟使

用上述之光可固化之塗覆組成物而非實施例 4 之光可固化之塗覆組成物。

實施例 6

【0092】以 100 重量份之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 為基準計，將 112.2 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子 (DLS 測量直徑：55.7 nm)、74.8 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子 (DLS 測量直徑：86.1 nm)、53 重量份之實心氧化矽奈米粒子 (直徑：約 18 nm，C784)、75 重量份之氟系化合物 (RS-907，DIC)、及 16.9 重量份之引發劑 (Irgacure 127，Ciba) 稀釋於 MIBK (甲基異丁基酮) 溶劑中，使得固體含量濃度變為 3.0 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0093】以與實施例 4 相同方式製備抗反射膜，惟使用上述之光可固化之塗覆組成物而非實施例 4 之光可固化之塗覆組成物。

<比較例 1 至 5：抗反射膜之製備>

比較例 1

【0094】以與實施例 1 相同方式製備抗反射膜，惟僅使用 110 重量份之具有 67.2 nm 的 DLS 測量直徑之空心氧化矽奈米粒子而非該第一及第二空心氧化矽奈米粒子。

比較例 2

【0095】以 100 重量份之新戊四醇三丙烯酸酯(PETA)為基準計，將 12.2 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子(DLS 測量直徑：55.1 nm)、109.8 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子(DLS 測量直徑：72.3 nm)、61 重量份之實心氧化矽奈米粒子(直徑：約 15 nm)、33 重量份之氟系化合物(RS-923，DIC)、及 31 重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba)稀釋於 MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中，使得固體含量濃度變為 3.3 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0096】將該光可固化之塗覆組成物用 #4 的 Mayer 氏棒以 110 至 120 nm 之厚度塗覆於製備例 1 之硬塗覆膜上、乾燥、並在 60℃ 下固化一分鐘。在固化之時，在氮吹氣下，將 252 mJ/cm² 之紫外光照射至該經乾燥之塗覆。

比較例 3

【0097】以 100 重量份之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)為基準計，將 137.6 重量份之第一空心氧化矽奈米粒子(DLS 測量直徑：49.3 nm)、34.4 重量份之第二空心氧化矽奈米粒子(DLS 測量直徑：83.3 nm)、147 重量份之實心氧化矽奈米粒子(直徑：約 18 nm)、12 重量份之氟系化合物(RS-907，DIC)、及 13.5 重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba)稀釋於 MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中，使得固體含量濃度變為 2.7 wt%，以製備光可固化之塗覆組成物。

【0098】以與比較例 2 相同方式製備抗反射膜，惟使用上述之光可固化之塗覆組成物而非比較例 2 之光可固化

之塗覆組成物。

比較例 4

【0099】以與實施例 4 相同方式製備抗反射膜，惟僅使用 142 重量份之具有 58.4 nm 的 DLS 測量直徑之空心氧化矽奈米粒子而非該第一及第二空心氧化矽奈米粒子。

比較例 5

【0100】以與實施例 4 相同方式製備抗反射膜，惟僅使用 142 重量份之具有 83.3 nm 的 DLS 測量直徑之空心氧化矽奈米粒子而非該第一及第二空心氧化矽奈米粒子。

評估

1.使用動態光散射方法測定空心氧化矽

【0101】將空心氧化矽粒子稀釋於 MIBK 中至濃度為 0.1 wt%，並接著使用來自 Otsuka Electronics 的 ELSZ-2000 設備在下列條件下測量粒子直徑。在稀釋條件中，稀釋溶劑設定至 MIBK。

- 測定條件

- | | | |
|--------|-------------------------------|---------------------|
| 【0102】 | 粉塵上限(upper dust limit)(%)：100 | 粉塵限制(dust limit)：10 |
| 【0103】 | 最適強度：80,000 | 最大強度：100,000 |
| 【0104】 | 最小強度：3000 | 針孔(μm)：50 |

2.測定藉由磨損之反射率升高

【0105】用 Briwax 鋼絲絨(#0000)在 500 g 的載荷下磨損抗反射膜的表面，並以 27 rpm 的速度往復 10 次。透過磨損測試前後的平均反射率測定來確認反射率升高率(變化量)。反射率測量如下。在上述實施例和比較例中所獲得的抗反射膜的磨損測試後，對膜的背面予以深色處理，並接著使用 SolidSpec 3700(SHIMADZU)設備的反射率模式，在 380 nm 至 780 nm 的波長範圍中，測量平均反射率。亦測量磨損測試前的平均反射率以測定變化量。結果顯示於下列表 1 中。

3.測定耐刮性

【0106】用鋼絲絨(#0000)施加载荷磨損抗反射膜的表面，並以 27 rpm 的速度往復 10 次。測量肉眼所觀察到的刮痕數(1 cm 或更小)為 1 或更小的最大載荷。結果顯示於下列表 1 中。

4.測定抗垢性質

【0107】藉由使用黑色油性筆在實施例和比較例中所獲得的抗反射膜的表面上繪製長度為 5 cm 的直線、並確認用刷具擦洗抗反射膜時去除直線所需的擦洗動作次數，來測量防汙性質。結果顯示於下列表 1 中。

<測定標準>

【0108】○：去除直線所需的磨損動作的次數係10次或更少。

【0109】△：去除直線所需的磨損動作的次數係11至20次

【0110】×：去除直線所需的磨損動作的次數係大於20次。

【表1】

	摩擦測試前的平均反射率(%)	摩擦測試後的平均反射率(%)	平均反射率升高率(%)	耐刮性(g)	抗垢性質
實施例 1	1.58	1.6	0.02	300	○
實施例 2	1.4	1.43	0.03	500	○
實施例 3	1.33	1.35	0.02	500	○
實施例 4	1.49	1.52	0.03	500	○
實施例 5	0.69	0.71	0.02	500	○
實施例 6	0.89	0.9	0.01	500	○
比較例 1	1.55	1.78	0.23	200	○
比較例 2	1.57	1.8	0.23	500	○
比較例 3	1.6	1.92	0.32	500	○
比較例 4	1.51	1.79	0.28	500	○
比較例 5	1.5	1.71	0.21	400	○

【0111】根據表1，確認相較於比較例1至5之抗反射膜，實施例1至6之抗反射膜在減低由於摩擦所致之反射率提高的優異效果。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種抗反射膜，其包含：硬塗覆層；以及
低折射率層，其含有黏合劑樹脂，及二或更多種具有
不同粒子直徑之空心無機粒子，該粒子直徑係藉由動態光
散射(DLS)所測量，以及

光透射基材，其具有在400 nm至800 nm的波長下所測
量之3000 nm或更多的沿厚度方向之延遲(retardation)
(Rth)，

其中該硬塗覆層包括含有光可固化之樹脂之黏合劑樹
脂；以及分散於該黏合劑樹脂中之有機細粒，

其中該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒
子包括一種具有40 nm至60 nm的粒子直徑之空心無機粒子
及一種具有65 nm至100 nm的粒子直徑之空心無機粒子，

其中一種具有40 nm至60 nm的粒子直徑之空心無機粒
子與一種具有65 nm至100 nm的粒子直徑之空心無機粒子
之間之重量比係7：3至3：7，以及

其中該黏合劑樹脂包括光可聚合之化合物的經交聯之
聚合物；以及含有光反應性官能基之氟系化合物，其中該
含有光反應性官能基之氟系化合物具有2000至200,000之
重量平均分子量(GPC法所測量之以聚苯乙烯而言之重量
平均分子量)。

【第2項】

如請求項1之抗反射膜，其中一種具有40 nm至60 nm

的粒子直徑之空心無機粒子與一種具有 65 nm 至 100 nm 的粒子直徑之空心無機粒子之間的粒子直徑差異係 5 nm 至 60 nm。

【第3項】

如請求項 1 之抗反射膜，其中該等二或更多種具有不同粒子直徑之空心無機粒子之含量以 100 重量份之該黏合劑樹脂為基準計，係 30 至 500 重量份。

【第4項】

如請求項 1 之抗反射膜，其中該低折射率層具有 1.2 至 1.55 之折射率。

【第5項】

如請求項 1 之抗反射膜，其中該抗反射膜在 380 nm 至 780 nm 之波長區域中具有少於 3% 之平均反射率。

【第6項】

一種偏光板，其包含如請求項 1 之抗反射膜。

【第7項】

一種顯示設備，其包含如請求項 1 之抗反射膜。