

發明專利說明書 200404846

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92125379

※申請日期：92年09月15日

※IPC分類：C08J 7/04

壹、發明名稱：

(中) 表面活性奈米粒子之抗耀光和抗反射塗層

(外) Antiglare and antireflection coatings of surface active
nanoparticles

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 力特光電科技股份有限公司

(英) OPTIMAX TECHNOLOGY CORPORATION

代表人：(中) 1. 賴大王

(英) 1. LAI, TA-WANG

地 址：(中) 桃園縣平鎮市平東路六五九巷三十七號

(英) No. 37, Lane 659, Ping-Dong Road, Ping Chen, Taoyuan,
Taiwan, R.O.C.

國籍：(中英) 中華民國 TAIWAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 楊競民

(英) YANG, ARTHUR J.

地 址：(中) 美國馬里蘭州貝什斯達布萊迪路六九一六號

(英) 6916 Bradley Boulevard, Bethesda, MD 20817 -2146, U. S. A.

2. 姓名：(中) 張瑞雲

(英) ZHANG, RUIYUN

地 址：(中) 美國賓州約克天際大道六六〇號

(英) 660 Skyline Drive, York, PA 17402, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/09/19 ; 60/411,754 有主張優先權

發明專利說明書 200404846

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92125379

※申請日期：92年09月15日

※IPC分類：(08) 7/64

壹、發明名稱：

(中) 表面活性奈米粒子之抗耀光和抗反射塗層

(外) Antiglare and antireflection coatings of surface active nanoparticles

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 力特光電科技股份有限公司

(英) OPTIMAX TECHNOLOGY CORPORATION

代表人：(中) 1. 賴大王

(英) 1. LAI, TA-WANG

地址：(中) 桃園縣平鎮市平東路六五九巷三十七號

(英) No. 37, Lane 659, Ping-Dong Road, Ping Chen, Taoyuan, Taiwan, R.O.C.

國籍：(中英) 中華民國 TAIWAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 楊競民

(英) YANG, ARTHUR J.

地址：(中) 美國馬里蘭州貝什斯達布萊迪路六九一六號

(英) 6916 Bradley Boulevard, Bethesda, MD 20817 -2146, U. S. A.

2. 姓名：(中) 張瑞雲

(英) ZHANG, RUIYUN

地址：(中) 美國賓州約克天際大道六六〇號

(英) 660 Skyline Drive, York, PA 17402, U.S.A.

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/09/19 ; 60/411,754 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

相關申請案之參照資料

本申請案主張 2002 年 9 月 19 日提出申請之美國準專利第 50/411,754 號之優先權，該案全文係以提及的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

在一實例中，本發明有關抗耀光及 / 或抗反射塗層、經塗覆基材，以及該等裝置與由彼製得之產物的製造方法。

【先前技術】

在各種光學應用當中，高品質之功能性塗層通常相當重要。為了達成高光學品質，光學裝置之表面除了作為抗損壞與污染之保護層之外，亦應藉由設計使其成為整體光路徑中之有效部件，如此可以大幅增強該裝置的性能。可以藉由塗覆功能性塗層，達到該頂層之功能，例如避免刮傷、髒污、靜電荷累積、或是減少視角依存度、耀光、反射等等。

由於使用手持式通訊或電腦化裝置——諸如行動電話、Palm 裝置或可攜式連線工具——蔚為風潮，其個別顯示裝置通常必須通過更加嚴厲之室外環境使用下的品質與耐久性試驗。因此，不論其功能性頂塗層係用以改善影像品質或是保護該裝置表面，其都必須大幅升級，以符合最

(2)

新的挑戰。

與桌上型單位相較，此等較小型裝置——包括膝上型電子計算機——更可能在較不受控制之照明環境下操作。自顯示器表面反射之外部照明即使只佔總入射強度的極小百分比（通常為 4~8% 入射光），但是其仍然太大量，以致無法達到所需之顯示品質。不論此種來自表面反射之不利影響是否造成對比度係數降低或是干擾外部目標之影像，都不是我們所想要的，必須使之最小化。可以藉由降低其強度（即 AR，抗反射處理），或是將該聚集之反射光束實質上擴散（即 AG，抗耀光處理），可以降低頂面之鏡面反射。

由於折射指數的最大改變發生在空氣（ $n \sim 1$ ）與基材（ $n \sim 1.5$ ）之界面處，故顯示基材之 AR 或 AG 塗層必須位於最表面，即，與空氣或環境直接接觸處，因此該最表面必須為耐久性充足之塗層，以保護該裝置，避免磨蝕與刮傷。因此，較佳情況係，將該 AR 或 AG 功能建在顯示裝置之最表面的硬質塗層中。目前，最簡單的途徑係在一種硬質塗層調配物內添加無機粒子或聚合物小珠，如此可以使其表面粗糙化至足以擴散該鏡面反射（一種 AG 硬質塗層）。

AR 塗層通常比 AG 塗層更複雜。AR 塗層通常需要形成一種精確控制多層結構，其可以在觀看方向下使來自每個界面的反射受到破壞性干擾。此種多層 AR 塗層必須具有規定之折射指數變化以及層厚度組合，以便在整體可見

(3)

光譜下，達到所需之破壞性干擾。此外，為了達到此種破壞性干擾，每層厚度必須控制到精確度在數奈米至十奈米；如此使其製造（通常係以氣相沈積法進行）更加困難，而且比常用塗覆法更為昂貴。

雖然以氣相沈積形成之多層 AR 塗層有利於降低反射強度，但是由於頂面平坦度之故，其無法擴散（減少）鏡面反射。在明亮的室外照明環境下使用時，除非 AR 塗層可以減少 100% 整體可見光譜之反射率，否則其仍然顯示淡色、有時甚至有色之明亮外部目標的影像。因此，對欲在各種外部照明環境下使用之顯示裝置而言，更需要具有結合 AR 與 AG 功能之表面塗層，而且更有價值。

為了達到 AR 與 AG 雙重效果，表面塗層必須兼具反射之破壞性干擾以及擴散來自該頂面之聚集反射。由於表面平坦度之故，以氣相沈積法形成之傳統的 $1/4$ 波長（ $1/4 \lambda$ ）AR 塗層，甚至多層干擾塗層，均無法擴散剩餘之鏡面反射。為了具有抗耀光效果，必須使該表面脫離平面形狀，與波長相較之下，其長度規格不要過小。（例如，分子規格之曲度就太小，以致無法擴散可見光範圍之反射光）。

【發明內容】

本發明一實例中，使用具有精確控制尺寸（在十分之幾 λ 至 1λ 或以上）之奈米粒子形成表面塗層，其可同時達到 AR 與 AG 效果。

(4)

爲了達到顯著的 AR 效果，必須以規定之折射指數變化以及以奈米分域（例如， $\sim 1/4$ 波長）配置形成該表面塗層，如此反射光會呈彼此異相。附圖 10A、10B 與 10C 圖示本領域中現有之數種門徑。

圖 10A 表示一習用 $1/4$ 波長 AR 塗層。爲了達到完全抵消，該塗層之折射指數必須相等 $(n_1 \cdot n_2)^{1/2}$ 。對與空氣接觸之任何塗層而言，當 n_1 接近 1，而通常爲 $n_2 \sim 1.5$ 時，該塗層之折射指數必須降至約 1.22。現有之單相材料的最低折射指數約 1.33。此外，即使達到 $n = 1.22$ ，一層塗層的有效範圍受限在接近一個波長；其對於整個之可見光譜而言仍然不足。具有規定之折射指數與厚度組合的多層塗層係這兩個問題的解決方法，該多層塗層會在來自數個不同界面而且在某一頻率範圍中之反射當中發生破壞性干擾。不過，構成此種複雜而且受精確控制結構是一項難題，尤其是在處理速度與成本方面。

另一種欲降低製造 AR 塗層之困難度與成本的單層方法（諸如圖 10B 與 10C 所示者）需要一種孔狀結構，使該頂層之平均折射指數降至接近 1.22。圖 10B 表示一塗層實例，係藉由靜電吸引作用沈積其粒子（詳見 H. Hattori, *Adv. Mater.*, 13, 第 1 號，51-53 頁，2001 年 1 月 5 日）。圖 10C 表示一分離奈米相聚合物摻合物塗層，其係藉由蒸發單體溶劑，在表面上形成奈米孔結構所製備（詳見 S. Walheim 等人於 *Science*, 1999, 283, 520 中之著作）。

(5)

形成類似表面奈米孔結構之其他方式請參照上述 H. Hattori 之著作，此等方式包括例如蝕刻或浸析玻璃、合成溶膠-凝膠、濺鍍、選擇性溶解、浸塗與搓磨。

此等途徑大部分係藉由混合次波長規格之本體材料與空氣，在上表面形成一低折射指數層。這種概念可歸因於「蛾眼結構」，此現象最初係由 C. G. Bernhard 在夜行性蛾之角膜上發現，詳見「目視系統中之結構與功能適應 (Structure and functional adaptation in a visual system) 」，*Endeavor* 26, 79-84 (1967) 。不過，欲供顯示器應用之 AR 結構與蛾眼不同，其亦必須可以承受一定的物理性衝擊，而不會受到任何損壞，此係此等替代性途徑無法達到的。

根據本發明實例，藉由一種處理方法可以完成以奈米粒子為基底之高性能 AR 塗層，其中該方法可以適度快速而且具有成本效益地製造此等精準奈米結構，而且在欲使用區域提供具有適當機械強度與粗糙度之 AR 塗層。為了達到適當機械強度與粗糙度，本發明提出一種 AR 層，其留在任何其他功能層的頂部，而且可提供充分耐久性以承受機械以及化學衝擊，不然此等衝擊可能會對該預定提供 AR 效果之精細結構組織造成永久性損壞。

在一實例中，本發明提出一種可用於低折射指數介質中之耐久性抗反射塗層的製備方法，其係在具有高折射指數之第二相的最表面處形成一自組合梯度層，其中該梯度層的折射指數介於該低折射指數介質與第二的折射指數之

(6)

間。在另一實例中，本發明提出具有抗反射塗層之物件，其包括在高折射指數之第二相最表面處的自組合梯度層，該梯度層的折射指數介於該低折射指數介質與第二的折射指數之間。本實例中，該梯度層之折射指數介於周圍低折射指數介質的折射指數與第二相的折射指數之間。

根據本發明一實例，在特定條件下沈積一種塗層組成物，製造一抗反射塗層，該塗層組成物係由在可固化樹脂之溶劑溶液中的超分子所組成，因此選擇該超分子與該溶劑溶液之間的分子相互作用力，使該超分子自然上升，並且部分自該溶劑溶液的最表面伸出。該超分子之濃度足以使其於可固化樹脂固化時，至少形成一層部分埋入該可固化樹脂最表面之超分子的緻密堆積層。此實例中，選擇該超分子與該可固化樹脂固化後之折射指數，如此所形成塗層可以提供折射指數梯度，該折射指數係經由該固化樹脂之厚度方向，自最表面處所露出之超分子粒子開始逐步增加。該方法另外包括去除該溶劑與固化已沈積之可固化樹脂。此方法提供部分埋在經固化樹脂最表面處之超分子的緻密堆積陣列，而提供抗反射塗層。

在一實例中，該超分子係氧化矽奈米粒子。另一實例中，該超分子係聚合奈米粒子。整體表面上之超分子堆積密度不需要很均勻。同樣地，該超分子在該經固化樹脂最表面內之埋入程度可以而且預期其會視該超分子與該介質表面自由能之差異，以及與塗覆該塗層組成物有關之動力與固化速度及其他因素（諸如該超分子於塗層組成物中之

(7)

濃度) 而變動。熟習本技術之人士可以調整該塗層組成物之任何超分子組合，例如氧化矽奈米粒子，其可能包括官能基以促進自組合過程，以達到表面密度堆積作用，提供所需之抗反射及/或抗耀光性質。

本發明一實例中，藉由一種滾塗法組合一複合層，其中奈米粒子係經緻密堆積，而且部分在此種塗層之頂面處浮現。由於粒子與該支撐樹脂層之黏合作用，此種類型之結構可以獲得適度的機械強度。該露出部件包含介於粒子表面間之氣穴，提供頂部之低平均折射指數。此外，該粒子可由低折射指數基材製得，如此，即使該部件沒入至該樹脂內，平均折射指數仍然低於該支撐塗層樹脂。該空氣 ($n \sim 1$) 與粒子 ($n \sim 1.33$) 之混合物到粒子與樹脂 ($n \sim 1.5$) 之混合物的逐漸改變構成折射指數之梯度，其折射指數改變較為平緩，而不是突然由 1 變成 1.5。在一實例中，粒徑控制在約為可見光之 $1/2 \lambda$ ，如此來自該梯度層之干擾才會具有高度破壞性。

本發明之此種抗反射塗層複合層的實例概示於圖 1。抗反射塗層 (1) 包括自組合梯度層 (2)，其包括一奈米粒子 (3) 之緻密堆積陣列；低折射指數之第一相 (4)，通常為空氣；以及高折射指數之第二相 (5)。實際上，該第二相本體中可具有額外之奈米粒子 (未圖示)，通常係由在該塗層最表面處形成奈米粒子緻密陣列之自組合過程之動力所形成。

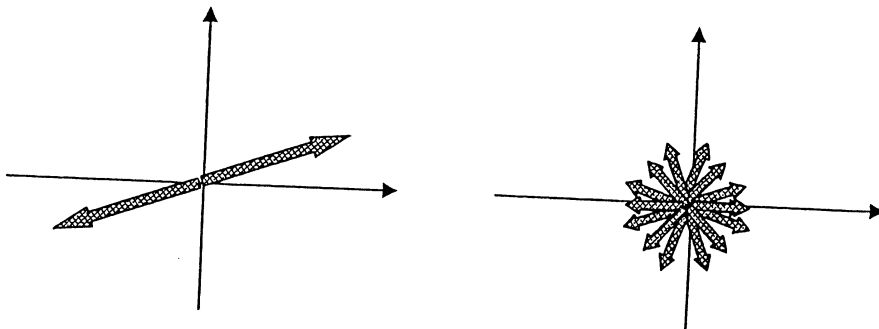
使用折射指數梯度代替有限數量之層可以獲得無限多

(8)

子層集體形成之破壞性干擾，其折射指數差異小很多。若該複合折射指數表示為穿透厚度 $n(x)$ 之函數，可以下列等式概算該集體干擾效果：

$$I = \sum_j \frac{\Delta n(x_j)}{2n(x_j)} \cdot e^{\frac{2\pi i \cdot 2x_j}{\lambda}}$$

在更精確計算中， λ 亦必須為 x 之函數。該梯度方法之效用與其他抗反射實務相似，亦視吾人對於梯度以及次波長規格之厚度的控制程度而定。不過，由於該梯度方法係整體之平均效果，其應比前述其他方法受到的限制更少。例如，該厚度可自 $1/2$ 波長至 $1/2$ 波長的數位。或者，若在數個波長範圍內達到此種平緩梯度，該厚度之精密度可以等比例放鬆。由下面兩個顯示以相反相位角抵消向量之圖式，說明該梯度方法與一層 $1/4 \lambda$ 層方法之比較：



(9)

左圖中，由兩個呈 180° 相位之向量總和說明自兩個界面反射的破壞性干擾，其中此二界面係以 $1/4 \lambda$ 精確距離分開。該向量之數值與此二界面處之折射指數的不連續改變成比例。爲了完全抵消此二向量， $1/4 \lambda$ 塗層之折射指數必須恰好等於 $(n_1 \cdot n_2)^{1/2}$ 。然而，在右圖中，該干擾係來自一梯度區中各層之無數反射組份的集體結果。由於向量數值係與折射指數差異 $\Delta n(x) / 2n(x)$ 成比例，故每個向量數值都小很多。該梯度區愈長，相位向量之數值愈小，每個反射組份之數值就愈小。梯度區內之折射指數連續改變使得個別反射之相位角連續變化。因此，本發明實例之梯度區至少爲 $1/2 \lambda$ 或其數倍，以涵蓋反射中之相位抵消的整個週期。爲了保持機械完整性，可以藉由浮現粒子，自然地形成該折射指數梯度，其中該粒子係藉由強效黏合作用另外由下層硬質樹脂塗層支撐。該粒子層之厚度（即，粒徑）最小可約爲 $1/2 \lambda$ 。此外，形成涵蓋整個 $1/2 \lambda$ 厚度之梯度時，浮現粒子之折射指數需要低於該樹脂層之折射指數。本發明一實例中，該粒子在緻密地出現頂（浮現）層，但是本體中出現得最少，如此由於該粒子與樹脂之折射指數差異，會產生可忽略內部散射。

本發明提出一實例，其形成具有最佳粒徑、低折射指數與低表面自由能（與該樹脂系統相較）之粒子，如此梯度層係於塗覆該塗層（例如，藉由滾塗法進行），由位於頂面層之粒子的自組合過程形成。

對微米或更小尺寸之粒子而言，主要的相互作用力係

(10)

其界面張力（毛細現象）。因此，僅將粒子表面自由能降得比該樹脂混合物低，就可以完成粒徑約 $1/2 \lambda$ 之粒子組合。在以溶膠-凝膠法合成之粒子當中，例如提供某一降低表面自由能數量之氟碳基，可以達到本發明實例目的。在充足含量下，該氟原子（在所有元素中其極化率最低）可以降低表面自由能以及複合粒子之折射指數。

本發明一實例中，該自組合梯度層的折射指數數值在周圍低折射指數介質與該梯度層的界面以及第二相與該梯度層的界面之間逐漸增加。

本發明一實例中，高折射指數之第二相的折射指數大於 1.4，例如，大於 1.45、1.5、1.55 或 1.6。

該周圍低折射指數介質係該塗層周圍環境，諸如空氣或其他氣氛，或是含水環境。

在一實例中，該自組合梯度層可由一種單體或寡聚物之可固化組成物形成，在固化處理時聚合該單體或寡聚物之可固化組成物，形成一種耐久性聚合物。本技術已詳知此種可固化組成物、此種組成物之適用添加劑，以及固化處理。例如，美國公開專利申請案 2001/0035929 中所述之組成物適用於本發明，該申請案全文係以提及的方式併入本文中。在一實例中，該可固化組成物係一種聚丙烯酸酯。本發明一實例中，該固化處理係熱處理。另一實例中，該固化處理係藉由光化輻射進行，諸如以紫外線或電子光束輻射進行。

在一實例中，可以藉由在一種固體與一種液體的表面

(11)

能之間產生差異，形成該自組合梯度層。固體與液體表面能間之差異決定浸濕實驗中之接觸角。當粒子係由浮在該液體-空氣界面之固體製得時，該接觸角亦直接表示浮現水準。以圖 2A-2D 表示接觸角與浮現數量的關係。（在此種長度規格時，重力小到可忽略）。

降低粒子表面能有助於其浮至硬質塗層的頂面。不過，界面處之粒子出現增加亦會促使該粒子凝聚。實施此一概念時，可以使用適當量之界面活性劑，對於液體-空氣界面處之自組合過程做微調。

自組合奈米粒子係在與一種可固化組成物混合後，可以在所需時間內，在一種得自可固化組成物之支撐基質的最表面處形成緻密堆積陣列之奈米粒子。在一實例中，使奈米粒子自組合之此種機制係因該奈米粒子浮在該可固化組成物中而產生。

當此等奈米粒子部分沒入一種可固化組成物中時，所形成之奈米粒子部分沒入陣列的平均折射指數低於所形成之支撐固化組成物。本發明一實例中，該奈米粒子係緻密出現在該塗層之最表面（即，與該周圍低折射指數介質之界面處），而且稀疏地出現在該第二相，如此因為奈米粒子與該可固化組成物間之折射指數差異的緣故，會產生可忽略內部散射。

雖然不希望受到任何理論或解說的限制，但是一般認為在周圍低折射指數介質與第二相之間的折射指數逐步改變構成了折射指數之梯度，其中該第二相係由該抗反射塗

(12)

層之梯度層所製。另外，亦認為該折射指數之梯度是使折射指數由突然改變成為平緩改變的原因，其中該折射指數突然改變通常係由第一相（通常為空氣，其折射指數接近 1）到第二相（具有較高折射指數，例如 1.5）而產生。

表面曲度或是表面之粗糙度被視為是抗耀光效果的原因，其可以擴散表面反射之方向而抗耀光。該效果也可能導致高濁度。另一方面，該抗反射功能會降低表面光澤，並且因為產生破壞性干擾而使抗耀光減弱。此種降低光澤機制本身並不會提高濁度或是損害清晰度。因此，應用於顯示裝置時，將抗反射與抗耀光組成物摻合在一起，藉由使用本發明各實例之梯度層，可以提供高解析度。

藉由標定一系列樣本的光澤值與濁度值，可以決定本發明之抗反射與抗耀光雙重性質。若塗層調配物單因抗耀光效果而降低光澤，該圖表之斜度（即，每增加一單位濁度造成之光澤降低單位數）會比合併抗耀光與抗反射效果之塗層平坦。此效果示於圖 3，其中顯示下列實施例中所述數種塗層之光澤與濁度的圖表。

將奈米粒子之表面自由能降至低於該可固化組成物之表面自由能，如此促使奈米粒子浮至該可固化組成物最表面，可以完成奈米粒子之自組合。當奈米粒子係由浮在該液體-空氣界面之固體製成時，如圖 2A-2D 所示，其浮現水準與浸濕實驗中介於該液體和該固體之間的接觸角成比例。

在一實例中，該奈米粒子結合某一降低表面自由能數

(13)

量之氟，該氟係呈氟碳基形式。可與該奈米粒子結合之氟碳基實例包括過氟碳基，諸如過氟烷基、過氟鏈烯、過氟芳基，例如過氟辛基、過氟庚基、過氟己基與過氟苄基。其他實例中，該氟碳基可為部分氟化基團，諸如氫氟碳基，例如十三氟-1,1,2,2-四氫辛基。

包括含氟奈米粒子之抗反射塗層的特徵係其具有耐刮性，而且摩擦係數低。

在一實例中，以一種表面活性化合物進行處理，降低該奈米粒子之表面能。在一實例中，該表面活性化合物係一種界面活性劑。適用之界面活性劑包括 JP-A-8-142280 或美國專利 6,602,652 號當中所述者，此等專利全文係以提及的方式併入本文中。在一實例中，亦可使用一或多種界面活性劑之混合物。在一實例中，該界面活性劑包括：溴化二甲基雙十八基銨（DDAB）。

在本發明一實例中，該奈米粒子直徑介於可見光波長的十分之幾至一或數個可見光波長。本發明一實例中，該奈米粒子直徑介於約八分之一與約一個光波長之間。另一實例中，該奈米粒子直徑介於四分之一與二分之一個光波長之間。在本發明另一實例中，該奈米粒子直徑約為二分之一個波長或其數倍。在另一實例中，該奈米粒子直徑約為 100 與約 600 奈米。在其他實例中，該奈米粒子的尺寸與形狀至少實質上均勻。另一實例中，該粒子係球形或者至少實質上呈球形。

本發明一實例中，該奈米粒子具有均勻直徑，粒子之

(14)

間的直徑差異在 5%以內。本發明一實例之奈米粒子的粒子大小分佈係示於圖 6。

本發明一實例中，該奈米粒子包括氧化矽奈米粒子。本發明另一實例中，該奈米粒子包括的氧化矽奈米粒子進一步含有氟碳基。

可以藉由溶膠-凝膠合成法製備橫剖面實質上均勻之氧化矽奈米粒子，該方法係如 Stober 等人於 *Colloid Interface Sci.* 26,62 (1968) 所述。可以在乙醇、水與氨之水溶液中水解鄰矽酸四乙酯 (TEOS)，進行該方法，諸如 Brinker 等人於 *J. Non-Cryst. Solids* 48-64 (1982) 中所述，形成反應性矽烷醇與羥基。然後，縮合該矽烷醇，形成一種聚合物鏈。由這兩個反應步驟增加該聚合物鏈長度時，該聚合物之溶解性亦隨之降低，直到該鏈不再溶解於該溶液中為止，諸如 Bogush 等人於 *J. Colloid Interface Sci.* 142, 1-18 (1991) 所述，形成具有均勻尺寸與形狀之奈米尺寸氧化矽粒子。此等參考資料之揭示係以提及的方式併入本文中。

可以將該 Stober 法修改成可以結合所需之基團，例如氟烷基。經由使用矽烷偶合劑——例如 3-胺基丙基三甲氧基矽烷 (APS)，或是藉由適當選擇經氟化奈米粒子之原材料——諸如 (十三氟-1,1,2,2-四氫辛基) 三乙氧基矽烷 (F-TEOS)，均會產生此種結合作用。

本發明另一實例中，藉由催化水解 TEOS 形成氧化矽奈米粒子。例如，下列參考資料說明了此等合成技術，此

(15)

等參考資料係以提及的方式併入本文中：Kawaguchi and Ono *J. Non-Cryst. Solids* 121, 383-388 (1990)；Karmaker et al. *J. Non-Cryst. Solids* 135, 29-36 (1991)；Ding and Day *J. Mater. Res.* 6, 168-174 (1991)；Mon et al. *J. Cer. Soc. Jap.* 101, 1149-1151 (1993)；Ono and Takahashi *World Congress on Particle Technology* 3, 201-11；Pope *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 372, 253-262 (1995) 以及 Pope, *SPIE*, 1758, 360-371 (1992)。詳見 Yang et al., *Journal of Materials Chemistry* 8, 743-750 (1998)；Qi et al., *Chem. Mater.* 10, 1623-1626 (1998)；以及 Boissiere and Lee *Chemical Communications* 2047-2048 (1999)。

在二實例中，該奈米粒子係由有機聚合物、含氧化矽之有機-無機聚合物或含矽之組份所組成，諸如美國專利 6,091,476 號所述，該案揭示係以提及的方式併入本文中。本發明實例中，使用低折射指數材料形成該奈米粒子。

本發明一實例提出一種供光學裝置使用之高解析度多功能抗反射塗層，此等光學裝置係諸如眼鏡鏡片、望遠鏡鏡頭、顯微鏡透鏡或其他光學裝置。本發明一實例係供通訊裝置用之高解析度多功能抗反射塗層，該裝置係例如無線電話或行動電話或者 PDA 裝置之顯示螢幕。

本發明另一實例中，將該抗反射塗層覆於一基材上。在一實例中，該基材係玻璃，諸如具撓性之玻璃或傳統玻

(16)

璃。另一實例中，該基材係一種聚合材料，諸如聚碳酸酯、三乙醯纖維素（TAC）或適用於光學或顯示裝置，或是波傳播問題未解決之其他裝置的任何其他基材，例如美國公開專利申請案 2001/035929 A1 中所揭示者，該案係以提及的方式併入本文中。在一實例中，該基材具有撓性（例如，其可以纏繞在一捲軸）。另一實例中，該基材呈透明狀。

本發明提出一實例，其形成具有均勻直徑、低折射指數以及低表面自由能（與該樹脂系統相較）之奈米粒子，因此可以藉由此等奈米粒子在該塗層最表面處之自組合過程，形成一梯度層。

本發明亦提出一種抗反射塗層或抗耀光塗層，或者一層抗反射與抗耀光雙重功能塗層，並提出塗覆此等塗層其中任一者之物件。

在一實例中，藉由調配物之對照標準，例如改變奈米粒子大小與數量、黏度或塗覆器種類，或是結合此等調配物之對照標準其中之一與一或多種處理之對照標準的改變，本發明之塗層可以獲得 AR 與 A 雙重 G 功能。

本發明一實例中，除了達到 AR 及/或 AG 功能以外，使用該自組合梯度層之奈米粒子還能提高顯示器之亮度水準。在一實例中，本發明之塗層可以提高明暗兩種狀態之亮度，此係以白色混濁水準更高之方式顯示。本發明之實例提出許多方法、塗層與物件，其可以製造具有高清晰度之塗層，該清晰度係以本文所述之影像清晰度（DOI）試

(17)

驗測量。

本發明一實例提出一種供液晶顯示器用之高解析度 AR 與 AG 塗層。

在一實例中，使用滾塗方法，以每分鐘 20 至 50 英呎之速度，例如每分鐘 30 英呎，該將該抗反射塗層之調配物塗覆於一撓性基材上，諸如一種撓性膜或片，其可為透明基材。通常，由捲帶式塗覆法製得之 AR 及 / 或 AG 塗層的品質實質上係根據配方以及處理參數，諸如樹脂黏度、界面活性劑、固體含量、流程速度以及塗覆器種類而改變。本發明一實例中，可以藉由調整該配方與處理條件，對塗層之濁度、光澤與反射率進行微調。熟習本塗覆技術之人士可以選擇本發明之配方與處理最佳條件。

在一實例中，藉由浸塗、旋轉塗敷或噴霧塗敷法塗覆該抗反射塗層。

由於動力超過熱力之故，某些奈米粒子可能會留在該奈米粒子之緻密最表面陣列的下面，此現象係視塗覆過程之速度而定，包括該可固化樹脂之固化速率。本發明希望包括經固化樹脂第二相層本體中亦存在奈米粒子，而且其數量實質上不會干擾或者全然不會干擾 AR 性質之實例。

在一實例中，由於該抗耀光效果（擴散反射）以及白色混濁之故，本發明塗層使該散射光之朗伯部分增加。此效果係顯示於圖 4。雖然不希望受到任何特定理論束縛，但是一般認為該現象係自粒子之多層所散射的光造成的結果，其中該粒子之折射指數低於高折射指數第二相之折射

(18)

指數。該狀態係描述於圖 5，其說明位於塗層界面處之奈米粒子界面處的光反射作用。自高折射指數介質行進至較低折射指數球體之光的界面處全體反射，會導致連續散射，其使傳播中之光的方向被擴散。若明亮狀態之亮度增加比例低於較暗狀態，該表面散射過程可能會造成對全水準損失。不過，除此之外，其亦可改善顯示裝置之視角，此係視該層之折射指數與該顯示裝置如何匹配而定。因此，除了減少本發明原欲解決之外部光源反射作用之外，具有可調整折射指數差異與幾何形狀（其係由粒子大小與凝聚作用所決定）之自組合頂層亦可以調整顯示裝置之其他嚴格之光學散射性質，諸如對比度係數、視角與光分佈。

【實施方式】

實施例

在下列實施例中，該奈米粒子係以經改良 Stober 法製得，其起始溶膠係四乙氧基矽烷（TEOS）與（十三氟-1,1,2,2-四氫辛基）三乙氧基矽烷（F-TEOS）之混合物。在異丙醇（IPA）與一種氨觸媒之介質中形成奈米粒子。以光散射作用測量此種方法製得之奈米粒子大小（90 Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instruments Corporation）。供篩選奈米粒子大小之介質係乙醇。進行奈米粒子篩選尺寸之前，以超音波處理該奈米粒子懸浮液 5 至 10 分鐘。以該反應物之莫耳比為基準，計算該奈米

(19)

粒子中之氟含量。

混合適用樹脂與光起始劑之後，可以使用滾塗法形成一 UV 固化塗層。

實施例 1：

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1.6 ml 之 TEOS 與 0.4 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.21 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成不透明白色懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 30 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 13：87。

實施例 2：

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1.4 ml 之 TEOS 與 0.6 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.21 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成不透明白色懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 210 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係

(20)

20 : 80 。

實施例 3 :

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1.2 ml 之 TEOS 與 0.8 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.5 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成半透明懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 160 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 28 : 72。

實施例 4 :

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1 ml 之 TEOS 與 1 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.5 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。於攪拌與熟成期間，該混合物仍然保持透明狀。該光散射作用無法獲得此樣本之精確奈米粒子大小。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 37 : 63。

實施例 5 :

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1.4 ml 之

(21)

TEOS 與 0.6 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 1.5 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成半透明懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 120 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 20 : 80。

實施例 6：

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1.4 ml 之 TEOS 與 0.6 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.92 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成不透明白色懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 300 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 20 : 80。

實施例 7：

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、2.8 ml 之 TEOS 與 1.2 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.92 ml 去離子水與 1 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物

(22)

中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成不透明白色懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 250 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 20 : 80。

實施例 8：

在一反應管瓶中，加入 20 ml 之 IPA、1.6 ml 之 TEOS 與 0.4 ml 之 F-TEOS，並以高速磁性攪拌器混合兩分鐘。於攪拌期間，將 2.29 ml 去離子水與 2 ml 之 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 濃縮溶液（ NH_3 為 28-30 重量%）加入該混合物中。該混合物再繼續攪拌 30 分鐘。該澄清混合物逐漸形成不透明白色懸浮液。使該懸浮液熟成兩天，然後以光散射作用測量奈米粒子大小。該奈米粒子大小約為 400 nm。該奈米粒子中之含氟氧化矽對純氧化矽莫耳比係 20 : 80。

實施例 9：

如上述，表面曲度或粗糙度因擴散表面反射之方向，而形成抗耀光效果。此一效果亦可能造成高濁度（反射與透射）或上述其他不良效果。另一方面，AR 功能會降低表面光澤，並且因為產生破壞性干擾而使耀光減弱。此種光澤降低機制本身並不會提高濁度或是損害清晰度。因此，使用本文揭示之梯度方法，將抗反射與抗耀光組成物

(23)

摻合在一起，可以改善顯示裝置之解析度。

證實雙重功能（AR 與 AG）塗層此一特性的便利方法係繪製一系列樣本之光澤值與濁度值。若某一塗層調配物單因抗耀光效果而降低光澤，該圖表之斜度（即，每增加一單位濁度造成之光澤降低單位數）會比合併抗耀光與抗反射效果之塗層平坦。以下列一系列實驗證實此一現象。

對於數種組成物測量濁度與光澤。其結果示於圖 3。根據本發明一實例之曲線 ISTN1 顯示具有不同氟含量（自 5% 至 27%）之含氟氧化矽之塗層，其顯示出光澤隨著氟含量增加而降低。根據本發明另一實例之 ISTN2 顯示含有固定數量含氟氧化矽，但是具有不同數量界面活性劑（溴化二甲基雙十八基銨（DDAB））之塗層。該界面活性劑促使表面之含氟氧化矽粒子的凝結程度降低。為了進行比較，亦對市售塗覆抗耀光層顯示裝置進行濁度與光澤測量。濁度測量係以 Nippon Denshoku NDH-2000 儀進行。光澤測量係以 Nippon Denshoku VG-2000 儀進行。由此可看出，其光澤對濁度之斜度實質上高於本發明實例之塗層的斜度。

實施例 10：

首先，將上述粒子合成製程等比例增加至 3 kg 之整批料量，然後，毫無困難地等比例增加至 10 kg 之整批料量。以超音波處理該 10 kg 料量之產物，並分別熟成 21 小時。經熟成但未進行超音波處理之樣本顯示出較窄之粒

(24)

子大小分佈。表 1 提供此二情況之循據。圖 6 顯示經熟成但未經超音波處理之樣本的粒子分佈。將尺寸為可見光的 $1/4$ 至 $1/2 \lambda$ 之此等合成粒子加入一種 UV 固化塗層調配物，以提高其抗反射與抗耀光效果。此等此種塗層之代表性實例如下。

在一容器中加入特定數量之含氟氧化矽粒子 IPA 懸浮液、分散劑（界面活性劑）、丙烯酸酯單體及/或寡聚物以及溶解於該 IPA 中之光起始劑，並混合形成一種塗層混合物。然後，將該塗層混合物移到一個超音波槽中，處理約 5 分鐘。使用塗覆桿（Meyer 6#或 Meyer 8#），用手將該塗層混合物塗覆於一 TAC 膜狀基材上。然後，將該具有濕潤塗層之 TAC 膜移入一個 70°C 之爐中，並乾燥 3 分鐘。將該乾燥之經塗覆膜移至一 UV 固化機器，以約 25 FPM 之輸送帶速度及約 300 WPI 之輻射固化。UV 固化之後，該經塗覆膜就可以進行諸如濁度、光澤、反射與清晰度等光學性質評估。

(25)

表 1

陳化時間	粒子大小(以 nm 計)	
	未進行超音波處理	超音波處理 20 分鐘
剛製備完成	240	301
	225	110(11%),3.09 (88%)
	249	285
21 小時	205.3	190.2
	209.8	193.1
	206.4	194.5

根據本發明實例結合自組合奈米粒子之 AR/AG 塗層包括一梯度層，其通常係由奈米粒子之緻密堆積陣列所組成，其中該奈米粒子陣列係在該高折射指數之經固化耐久性樹脂的最表面中排列成可改變密度與密封度之奈米分域。此種排列係示於圖 9A 與 9B，其係該塗層表面之原子力顯微鏡（AFM，Dimension 3000 SPM, Digital Instruments Inc.）影像，該塗層係如本文所述，自包含 75 份數之 250 nm 含氟氧化矽粒子與 100 份數丙烯酸酯樹脂之調配物形成。圖 9A 顯示表面形態之直接觀察圖。圖 9B 顯示該表面之立體輪廓。此二影像係由該樣本同一位置取得（掃描尺寸 5.00 μm ；設定值 -2.000V；掃描頻率 1.001 Hz；樣本數 512 個）。

爲了進一步說明本發明在不損及影像品質的情況下改變 AG 性質方面的獨特特質，藉由改變該含氟氧化矽粒子

(26)

大小與數量、該塗層固體含量、黏度與塗覆器種類，製造一系列具有廣 AR-AG 性質之產物。下表提供自高濁度值（AG 效果較大）至低濁度值（主要為 AR 效果）之實例。須注意的氣，雖然該濁度值範圍很廣，但是以影像清晰度（DOI）測得此等樣本的清晰度很高（高於 450），與本發明作用原理原始設計之清晰度一致。

表 2 列出自高濁度值（AG 效果較大）至低濁度值（主要為 AR 效果）之實施例，其係由本發明塗層實例所獲得。

表 2

濁度	總透射率	60°光澤	影像清晰度 (DOI)	反射率(%)
35.54	93.17	19.89	458.9	0.17
18.97	92.27	60.63	473	0.35
16.79	92.65	78.96	481.7	0.56
10.62	92.34	97.9	484.4	1.05
7.65	92.15	108.41	482.2	1.44
6.11	92.31	107.78	486.4	1.01
5.46	92.07	117.13	482.5	1.63
4.76	92.68	127.06	486.9	1.76

可以使用 UV 可見光 NIR 分光光度計 U-4100，在可見光波長範圍內測量 5°表面反射率光譜，確認本發明塗層之抗反射效果，如圖 7 與 8 所示。

(27)

表 3 提供兩個額外本發明塗層實例所獲得之各種物理性質數據。

表 3¹

特 質 \ 樣 本	AG/AR 低濁度	AG/AR 中等濁度
種類	AG 透明雙層	AG 透明雙層
厚度(微米)	88	88
5°反射率	0.9 ~ 1.1%	0.3 ~ 0.5%
透射率	> 90%	> 90%
濁度	13	25
60°光澤	40	30
清晰度(DOI)	485	460
硬度	3H	3H
黏著性	100/100	100/100
接觸角	100	100

¹ 測量方法：

厚度：Mitutoyo *TD-C112M*

硬度：YOSHITSU *C221A*

5°反射率：HITACHI *U-4001*

光澤：NIPPON DENSHOKU *VG-2000*

濁度：NIPPON DENSHOKU *NDH-2000*

清晰度：SUGA *ICM-1T*

接觸角：FACE *CA-D*

(28)

由表 2 與 3 可以看出，本發明實例可以改善 AG/AR 塗層之光學品質，諸如減少閃光、色彩混合以及提高清晰度。例如，與使用相同樹脂配方而且提供相同硬度水準之習知 AG/AR 塗層相較，如本文所述以本發明實例製得之塗層可以提供實質上更高之清晰度。本發明實例之新穎塗層，在肉眼觀察到之閃光與色彩混合等方面表現較佳。使用 Suga 試驗儀 ICM-1T 測得本發明實例之 AG/AR 的清晰度一致地高於 450，明顯優於任何現有之具有 AG 功能塗層。上述說明主要有關本發明抗反射（包括抗耀光）塗層實例在光學裝置及/或顯示裝置以及牽涉到與光波交互作用之其他裝置與產物的應用。不過，根據本發明而且包括梯度層（其係由兩種不同性質之介質界面處的粒子自組合作用所形成）的抗反射塗層，可以用於涉及其他波形式傳播之廣泛應用範圍，此等波形式包括例如電磁波、音波、水波等等。

在各種情況下，波之反射係由於兩種透射介質界面處之阻抗失配所造成。厚度至少為 $1/2$ 波長（重要的波），而且橋接這兩種不同介質之間間隙的梯度層會產生破壞性干擾，實質減少反射作用。對於這些種類各不相同之波任一者而言，粒子大小係由重要的波之部分波長決定，而且其阻抗值介於這兩種不同介質數值之間的粒子係於這兩種不同介質之界面處進行組合，形成一梯度。因此，只要該梯度層的厚度是可用尺寸，換言之，波長不大於該介質尺寸，本發明之抗反射塗層適用於任何波傳播。

(29)

因此，本發明一實例包括阻抗之梯度層，其用以降低音波、雷達波或紅外線之反射，其中該梯度層係根據本文所述之任一實例製得。

本發明另一實例有關使用本文所述之任一實例之抗反射塗層作為太陽電池板抗反射層之用途。該太陽電池板本身係熟習本技術之人士習知之任何太陽電池板構造。

【圖式簡單說明】

圖 1 係本發明抗反射塗層實例之橫剖面正視圖之示意圖。

圖 2A-2D 係說明液體-固體接觸角 (θ) 與來自液體-空氣界面之粒子浮現度之間關係的圖形。

圖 3 係顯示本發明實例兩種塗層之光澤與濁度的座標圖。

圖 4 係說明本發明實例塗層之朗伯部分中散射光增加的圖示。

圖 5 係說明光自位於塗層界面處之奈米粒子表面反射所致之多重散射過程之示意圖。

圖 6 顯示根據本發明一實例所製備之奈米粒子樣本的粒子大小分佈。

圖 7 係表示在可見光波長下，用以測量 5° 表面反射率之配置的示意圖。

圖 8 係以反射光作為本發明實例之抗反射塗層波長函數之圖表。

(30)

圖 9A 與 9B 係本發明抗反射塗層實例之奈米粒子緻密堆積陣列之原子力顯微鏡 (AFM) 影像，其顯示取自該樣本同一位置之結構形態 (9A) 與表面立體輪廓 (9B) 之直接觀察結果。

圖 10A 至 10C 係習知抗反射塗層之示意圖。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：表面活性奈米粒子之抗耀光和抗反射塗層

本發明揭示一種製備耐久性抗反射塗層之方法，其包括在低折射指數之第一相與高折射指數之第二相之間形成一自組裝梯度層，該梯度層的折射指數介於第一與第二相界面處之第一與第二相的折射指數之間，以及揭示由此種方法形成之塗層與物件。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：ANTIGLARE AND ANTIREFLECTION COATINGS OF SURFACE ACTIVE NANOPARTICLES

A process for preparing a durable anti-reflection coatings includes forming a self-assembling gradient layer between a first phase of a low refractive index and a second phase of a high refractive index, the gradient layer having a refractive index between that of the first and second phases at the interface of the first and second phases, as well as coatings and articles formed from this process.

(1)

拾、申請專利範圍

1、一種製備耐久性抗反射塗層之方法，該塗層可用於低折射指數介質，該方法包括在具高折射指數之第二相的最表面處形成一自組合梯度層，該梯度層的折射指數介於該低折射指數介質與該第二相之折射指數之間。

2、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該自組合梯度層係藉由降低該梯度層之界面能所形成。

3、如申請專利範圍第 1 項之方法，其包括將該抗反射塗層滾塗在一基材上。

4、如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該基材係一種撓性基材。

5、如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該撓性基材包括一種透明樹脂。

6、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該抗反射塗層係藉由浸塗、旋轉塗敷或噴霧塗敷法塗覆在一基材上。

7、如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該基材係一種非撓性基材。

8、如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該梯度層包括奈米粒子。

9、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該奈米粒子之直徑介於可見光波長的約八分之一至約一個可見光波長

10、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該奈米粒子之直徑約為可見光波長的二分之一。

11、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該奈米粒子

(2)

之波長係可見光波長約二分之一的數倍。

12、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該奈米粒子係以 Stober 法製得。

13、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中將一種表面活性化合物塗覆於該奈米粒子。

14、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該奈米粒子另外包括一種氟碳基。

15、如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該奈米粒子另外包括一種氟碳基。

16、如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該奈米粒子之直徑介於 100 至 600 奈米。

17、如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該奈米粒子部分埋入包含具高折射指數之第二相的硬質固化樹脂材料中。

18、一種製備抗反射塗層之方法，其包括在特定條件下沈積一種塗層組成物，該塗層組成物包括在可固化樹脂之溶劑溶液中的超分子所，因此選擇該超分子與該溶劑溶液之間的分子相互作用力，使該超分子自然上升，並且部分自該溶劑溶液的最表面伸出，其中該超分子之濃度足以使其於固化時，至少形成一層部分埋於該可固化樹脂的最表面處之超分子的，而且其中選擇該超分子與該可固化樹脂固化後之折射指數，如此所形成塗層可以提供折射指數梯度，其係經由該固化樹脂之厚度方向，該折射指數係自最表面處開始增加；去除該溶劑；以及固化已沈積之可固

(3)

化樹脂，如此使超分子之緻密堆積陣列部分埋在該經固化樹脂的最表面。

19、如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該超分子包括氧化矽奈米粒子。

20、如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該超分子包括經官能基改良之氧化矽奈米粒子，該官能基可以促進自組合過程。

21、如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該官能基包括氟。

22、如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該可固化樹脂包括一種丙烯酸酯樹脂。

23、如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該溶劑包括異丙醇。

24、如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該超分子包括折射指數低於該可固化樹脂之聚合材料的奈米粒子。

25、一種抗反射塗層，其係根據申請專利範圍第 1-24 項中任一項之方法所製得。

26、一種高解析度抗耀光與抗反射塗層，其係根據申請專利範圍第 18 項之方法製得。

27、一種顯示裝置，其包括申請專利範圍第 26 項之高解析度多功能塗層。

28、一種光學裝置，其包括申請專利範圍第 26 項之高解析度多功能塗層。

29、如申請專利範圍第 28 項之光學裝置，其係一種

(4)

眼鏡鏡片。

30、如申請專利範圍第 28 項之光學裝置，其係一種顯微鏡或望遠鏡鏡頭。

31、一種通訊裝置，其包括申請專利範圍第 26 項之高解析度多功能塗層。

32、一種行動電話或 PDA 裝置之顯示螢幕，其包括申請專利範圍第 26 項之高解析度多功能塗層。

33、一種太陽電池板，其包括申請專利範圍第 1 項或第 18 項之方法所製得之塗層。

34、一種顯示裝置，其提供導波功能，其包括申請專利範圍第 1 項或第 18 項之方法所製得之塗層。

35、一種提高具有觀察螢幕之光學亮度或對比度係數之方法，其包括在該觀察螢幕上塗覆申請專利範圍第 25 項之塗層。

36、一種具有阻抗以降低音波、雷達波或紅外線之反射的梯度層，該梯度層包括申請專利範圍第 25 項之抗反射塗層。

37、一種抗反射塗層，其係供使用期間曝露在周圍低折射指數介質之基材用，該抗反射塗層包括：

一種第二相，其折射指數高於該周圍低折射指數介質；和

一層梯度層，其部分埋於該包括自組合奈米粒子之第二相最表面內；

其中該梯度層之折射指數自該周圍低折射指數介質的

(5)

折射指數逐漸變化成第二相之折射指數。

38、如申請專利範圍第 37 項之抗反射塗層，其中該梯度層包括部分埋於經固化樹脂之自組合奈米粒子。

39、如申請專利範圍第 37 項之抗反射塗層，其中在該奈米粒子的非埋入部分之間，該梯度層另外包括周圍低折射指數介質。

40、如申請專利範圍第 37 項之抗反射塗層，其中該奈米粒子包括 Stober 法粒子。

41、如申請專利範圍第 40 項之抗反射塗層，其中該 Stober 法粒子包括氧化矽。

42、如申請專利範圍第 40 項之抗反射塗層，其中該 Stober 法粒子包括經氟化氧化矽粒子。

43、如申請專利範圍第 42 項之抗反射塗層，其中該經氟化氧化矽粒子包括與該氧化矽粒子結合之十三氟-1,1,2,2-四氫辛基。

44、一種抗反射基材，其包括在一基材上塗覆申請專利範圍第 37 項之抗反射塗層。

45、如申請專利範圍第 44 項之抗反射基材，其中該基材係透明狀。

46、如申請專利範圍第 44 項之抗反射基材，其中該基材包括玻璃。

47、如申請專利範圍第 44 項之抗反射基材，其中該基材包括透明樹脂。

48、如申請專利範圍第 44 項之抗反射基材，其中該

(6)

基材包括三乙醯纖維素。

49、一種抗反射塗層，其包括一層高折射指數之耐久性樹脂層以及在該耐久性樹脂層最表面之折射指數梯度層，該塗層之濁度在 4 至 40 範圍內，反射率自 1.8 至 0.1%，而影像清晰度（DOI）至少約 450。

50、如申請專利範圍第 49 項之抗反射塗層，其中該梯度層包括在該耐久性樹脂最表面排列成可改變密度及密封度之分域的奈米粒子。

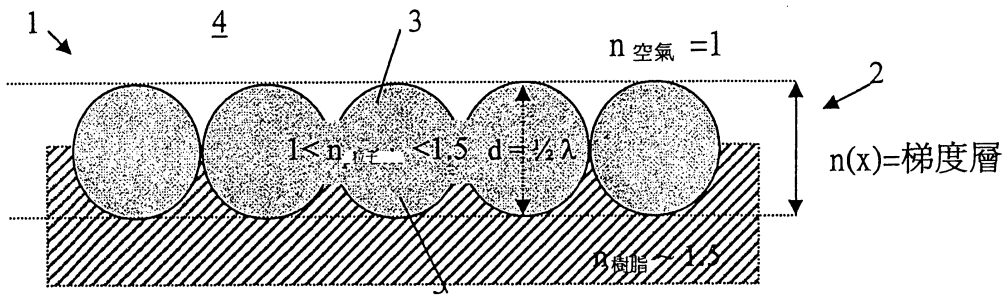


圖 1

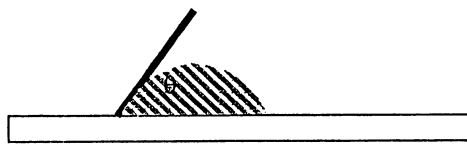


圖 2A

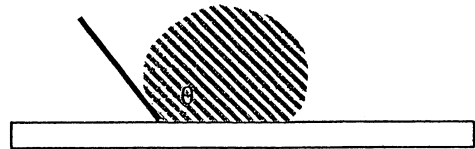


圖 2B

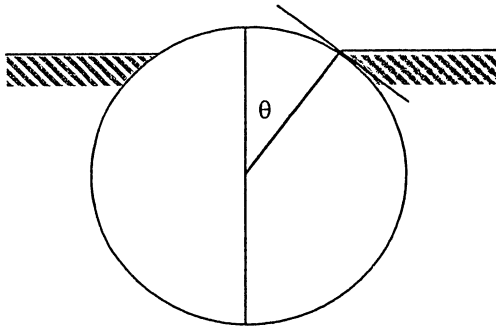


圖 2C

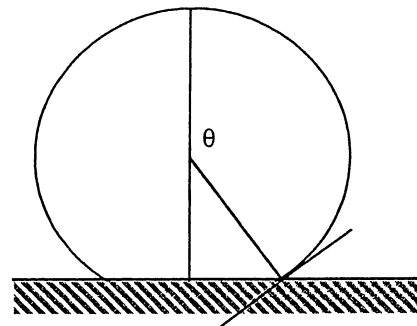


圖 2D

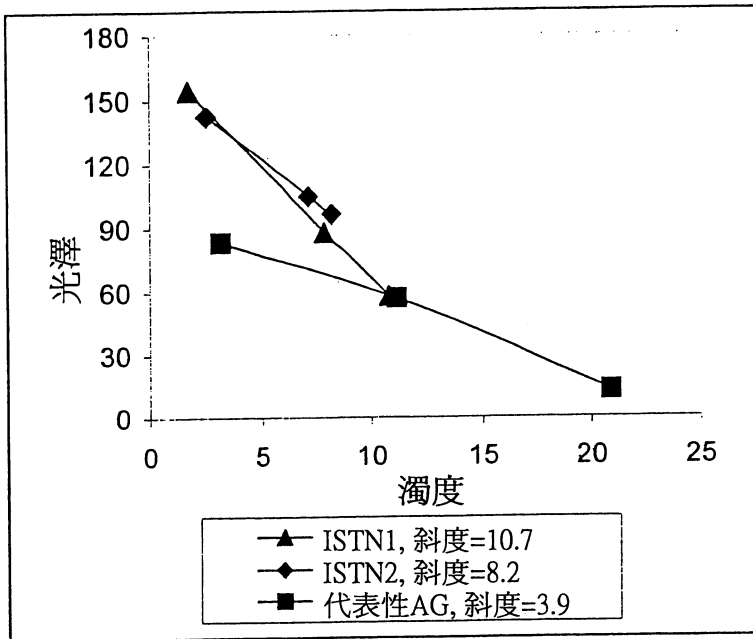


圖3

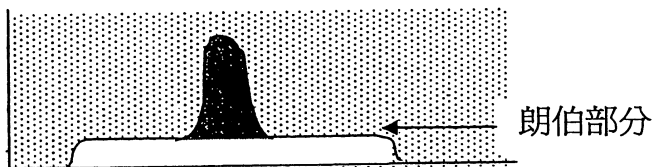


圖4

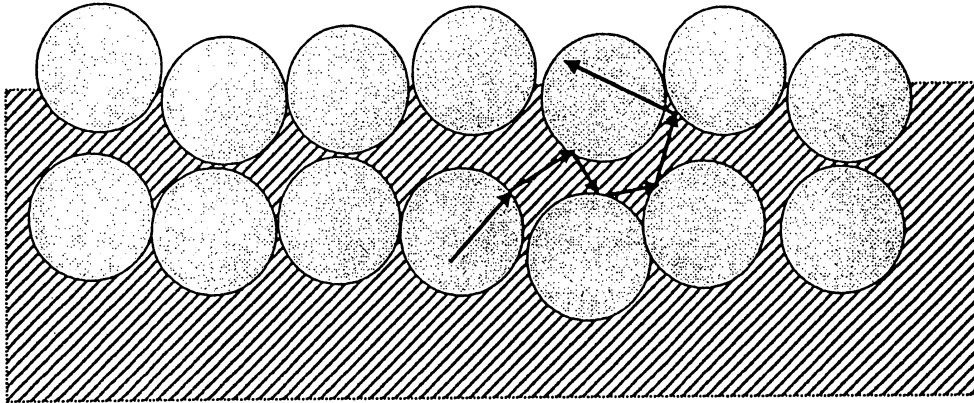


圖5

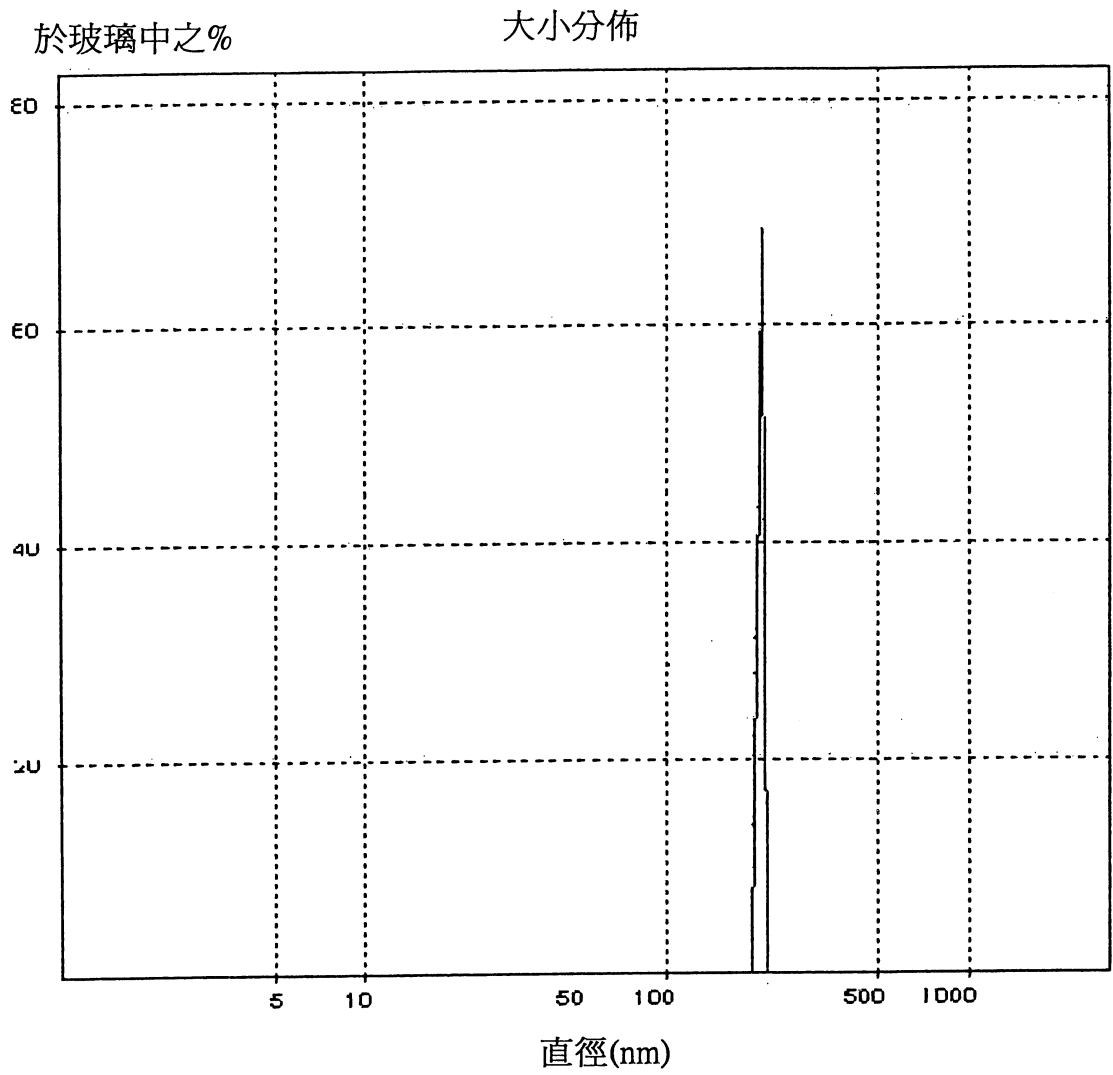


圖6

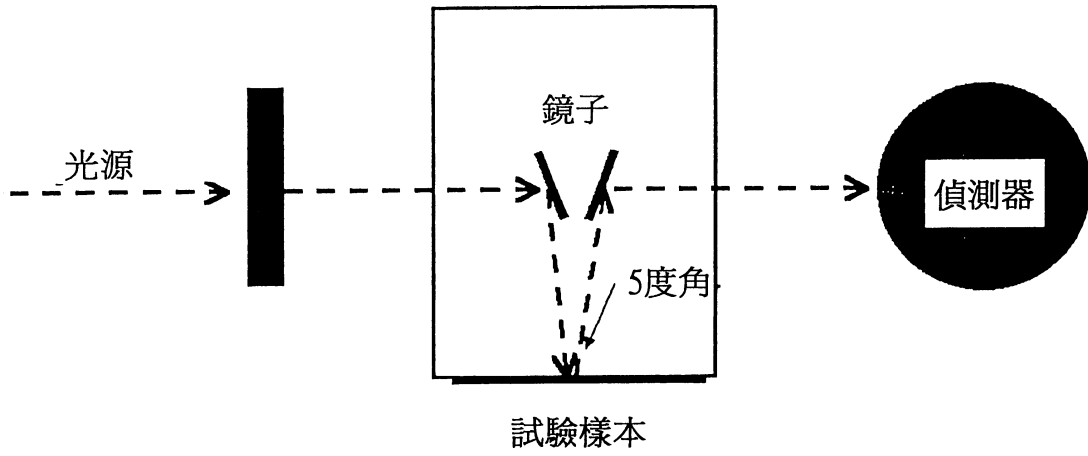


圖 7

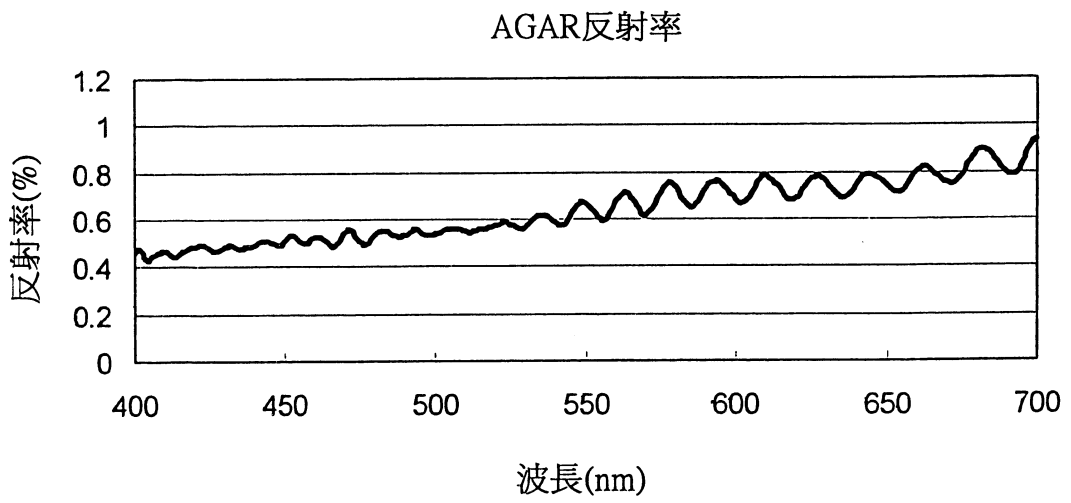


圖 8

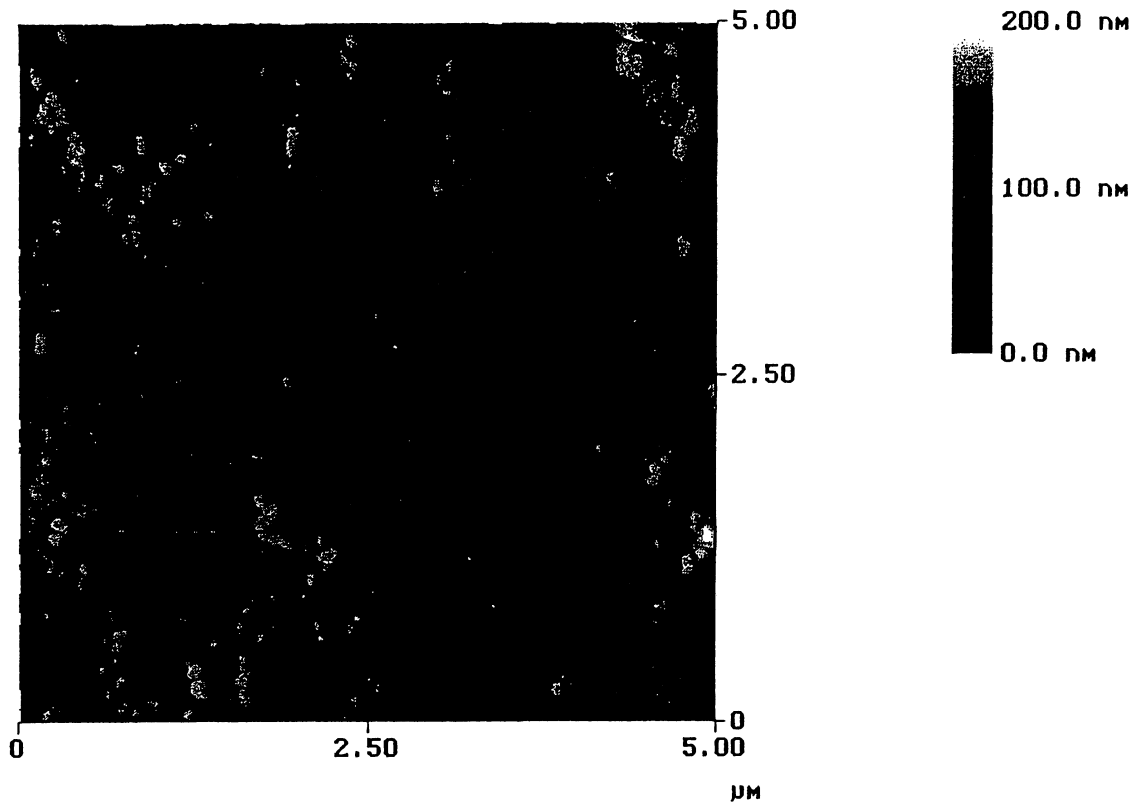


圖9A

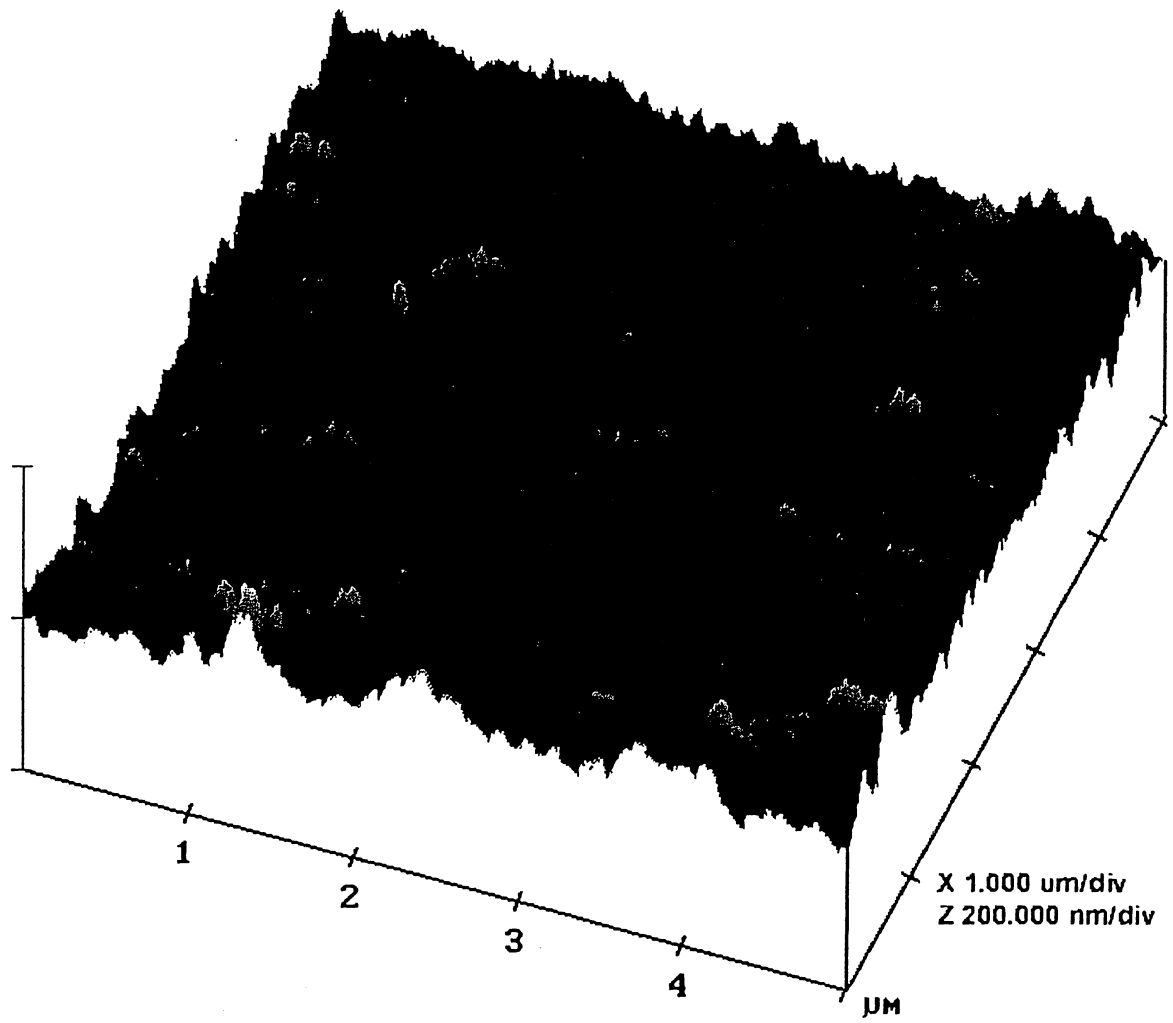


圖 9B

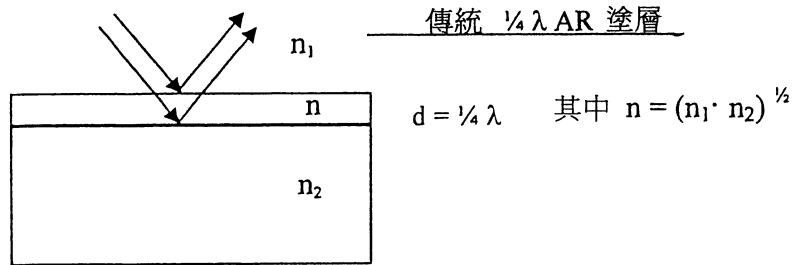


圖 10A

表面上之 $\frac{1}{4}\lambda$ 粒子

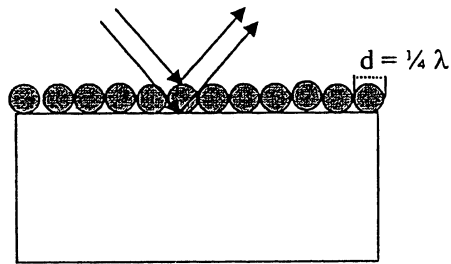


圖 10B

表面孔狀組織

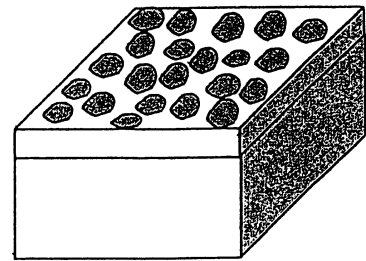


圖 10C

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：