公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96121171

※ 申請日期：96.6.11　　※IPC 分類：; B32B 7/08 (2006.01)
B05B 1/11 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

耐久性抗反射薄膜

DURABLE ANTIREFLECTIVE FILM

二、申 請 人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特　W　史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國　籍：(中文/英文)

美國　U.S.A.

三、發明人：(共 10 人)

姓　名：(中文/英文)

1. 克里斯多夫　布蘭登　渥克　二世
WALKER, CHRISTOPHER BLAND JR.
2. 威廉　多明尼克　寇吉歐
COGGIO, WILLIAM DOMENIC
3. 馬克　都德利　瑞德克里夫
RADCLIFFE, MARC DUDLEY
4. 曹春濤
CAO, CHUNTAO
5. 湯瑪士　保羅　可隆
KLUN, THOMAS PAUL
6. 馬克　詹姆斯　派雷瑞特
PELLERITE, MARK JAMES
7. 劉蘭虹
LIU, LAN HONG
8. 保羅　克雷爾　凱利
KELLEY, PAUL CLAIRE
9. 瑞查德　約翰　波可尼
POKORNY, RICHARD JOHN
10. 羅伯特　詹姆斯　佛萊明
FLEMING, ROBERT JAMES

國　籍：(中文/英文)

1.	美國	U.S.A.
2.	美國	U.S.A.
3.	美國	U.S.A.
4.	中華人民共和國	P.R.C.
5.	美國	U.S.A.
6.	美國	U.S.A.
7.	中華人民共和國	P.R.C.
8.	美國	U.S.A.
9.	美國	U.S.A.
10.	美國	U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年06月13日；11/423,781

2. 美國；2006年06月28日；11/427,055

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明闡述具有包含可聚合低折射率組合物之反應產物的表面層的抗反射薄膜，該組合物包含至少一氟化自由基可聚合材料及表面經修飾無機奈米粒子。一高折射率層耦合至該低折射率層。在一實施例中，該高折射率層包含分散於交聯有機材料中之表面經修飾無機奈米粒子。該抗反射薄膜具有較佳耐久性，其利用鋼絲絨使用3.2公分芯軸及1000克質量擦拭25次後展示小於1.0%之濁度。

六、英文發明摘要：

Antireflective films are described having a surface layer comprising a the reaction product of a polymerizable low refractive index composition comprising at least one fluorinated free-radically polymerizable material and surface modified inorganic nanoparticles. A high refractive index layer is coupled to the low refractive index layer. In one emboidiment, the high refractive index layer comprises surface modified inorganic nanoparticles dispersed in a crosslinked organic material. The antireflective film is preferably durable, exhibiting a haze of less than 1.0% after 25 wipes with steel wool using a 3.2 cm mandrel and a mass of 1000 grams.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

12　光學顯示器

14　殼體

18　抗反射薄膜

20　低折射率層

22　高折射率層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

人們已經闡述各種抗反射聚合物薄膜("AR薄膜")。人們已經習知抗反射薄膜及塗層起作用之物理原理。各種觀點可在(例如) *Optical Engineering* (S. Muskiant編輯，第6卷，*Optical Materials*，第7章，第161頁，1985)中發現且如頒予Land等人之美國專利第3,833,368號中所示。AR薄膜通常用適當光學厚度之高及低折射率("RI")聚合物層交替構造。就可見光而言，此厚度大約為欲反射光波長的四分之一。人類眼睛對約550奈米的光最敏感。因此，期望以在此光學範圍內將反射光之數量降至最低(例如，2.5%或更低)之方式設計低及高折射率塗層厚度。

如Groh及Zimmerman在*Macromolecules*(第24卷，第6660頁(1991))中所述，習知含氟材料具有固有低折射率且因此用於AR薄膜之低折射率層。

亦已闡述各種使用氟(甲基)丙烯酸酯聚合物及含氟材料之AR塗層。

儘管增加氟含量降低低折射率塗層組合物之折射率，但同時表面能之降低可導致差塗層及光學裝飾性以及與相鄰高折射率層之介面黏著性之損失。而且，習知高度氟化之材料降低塗層之硬度及耐久性。

【發明內容】

所闡述耐久性抗反射薄膜包括低折射率層及一耦合至該低折射率層之高折射率層。該低折射率層包含可聚合組合

物之反應產物，該組合物包含至少一氟化自由基可聚合材料及表面經修飾無機奈米粒子。該高折射率層較佳具有約1微米至約10微米之厚度。在一個態樣中，該高折射率層包含分散於交聯有機材料中之表面經修飾無機奈米粒子。在其他態樣中，該高折射率層係(例如濺射塗佈)無機材料。

在一實施例中，該抗反射薄膜表面利用鋼絲絨使用3.2公分芯軸及1000克質量擦拭25次後展示小於1.0%之濁度。

該高折射率層較佳具有至少1.60之折射率且較佳包含15體積%至40體積%表面經修飾氧化鋯奈米粒子。該等表面經修飾奈米粒子較佳包含自由基可聚合基團。

該低折射率組合物通常包含一或多個氟含量至少25重量%之氟化自由基可聚合單體、寡聚物、聚合物、及其混合物。在該低折射率層中該等材料之比例通常為至少25重量%或以上。該氟化自由基可聚合材料較佳為多官能團。該低折射率層組合物通常進一步包含至少一具有至少三個多丙烯酸酯基團之未氟化交聯劑。在較佳實施例中，該氟化自由基可聚合材料包含至少一含氟聚合物。

在一實施例中，該低折射率層包含可聚合組合物之反應產物，該組合物包含自由基可聚合氟化聚合物中間體、至少一氟化自由基可聚合(例如單體及/或寡聚物)材料；及表面經修飾無機奈米粒子。

在另一實施例中，該低折射率層包含可聚合組合物之反應產物，該組合物包含至少一自由基可聚合含氟聚合物、

至少一胺基有機矽烷酯偶合劑或其縮合產物、至少一具有至少三個自由基可聚合基團之未氟化交聯劑；及表面經修飾無機奈米粒子。

在每個該等實施例中，該低折射率層較佳藉由暴露於(例如UV)輻射以使該自由基可聚合部分交聯來固化。該低折射率層具有約¼波之光學厚度。耐久性抗反射薄膜可在沒有直徑大於1微米之(例如無光澤)無機粒子之情況下獲得。本文所述抗反射薄膜可提供作為包含該高折射率層下面之(例如高折射率)透光基板之薄膜物件。或者，高折射率層與低折射率層之組合可直接施加於(例如顯示器)表面。該高折射率層施加至其之基板可視情況包括一可視情況包括抗靜電粒子之(例如高折射率)底層。

【實施方式】

由端點所列舉之數值範圍包括所有包含在該範圍內之數值(例如，範圍1至10包括1、1.5、3.33及10)。

短語"自由基可聚合"係指具有官能團當暴露於適宜自由基來源時參與交聯反應之單體、寡聚物及聚合物。自由基可聚合基團包括(例如)(甲基)丙烯醯基、-SH、烯丙基或乙烯基。該自由基可聚合基團可利用(例如)氟來鹵化，例如在$-COCF=CH_2$之情況下。

較佳自由基可聚合單體及寡聚物通常包含一或多個"(甲基)丙烯醯基"基團，其包括(甲基)丙烯醯胺、及(甲基)丙烯酸酯，其視情況經(例如)氟及硫取代。較佳(甲基)丙烯醯基係丙烯酸酯。多(甲基)丙烯酸酯材料包含至少兩個可

聚合(甲基)丙烯酸酯基團；而單(甲基)丙烯酸酯材料具有單一(甲基)丙烯酸酯基團。或者，該多(甲基)丙烯酸酯單體可在該化合物的一端包括兩個或以上(甲基)丙烯酸酯基團。該等自由基可聚合含氟聚合物通常包含與(甲基)丙烯酸酯或其他(甲基)丙烯醯基反應之官能團。

如本文所用，"重量%固體"係指除溶劑以外之組份的和。在一些情況下，闡述可聚合有機組合物之重量%固體，其係指除溶劑及無機(例如粒子)材料以外之組份的和。

目前所闡述者係具有一耦合至高折射率層之低折射率(例如表面)層之抗反射薄膜物件。

該耐久性抗反射薄膜包括相對厚高折射率層連同相對薄低折射率層。該高折射率層通常具有至少0.5微米、較佳至少1微米、更佳至少2微米之厚度。該高折射率層通常具有不大於10微米且更佳不大於5微米之厚度。該低折射率層具有約¼波之光學厚度。該厚度通常小於0.5微米、更通常小於約0.2微米且通常約90奈米至110奈米。當一耐久性高折射率層與一耐久性低折射率層組合使用時，可提供無額外硬塗層之耐久性(例如兩層)抗反射薄膜。

該低折射率層包含自由基可聚合材料之反應產物。在較佳實施例中，其中該高折射率層包含分散於交聯有機材料中之表面經修飾奈米粒子，該高折射率層亦包含自由基可聚合材料之反應產物。本文將參照(甲基)丙烯酸酯材料闡述自由基可聚合材料。然而，藉由使用該項技術中習知之

其他自由基可聚合基團亦可獲得類似結果。

該低折射率表面層包含可聚合低折射率組合物之反應產物，該組合物包含至少一氟化自由基可聚合材料及表面經修飾無機奈米粒子。該等較佳具有低折射率(例如小於1.50)之表面經修飾粒子係分散於本文所述自由基聚合氟化有機材料中。習知各種低折射率無機粒子，例如金屬氧化物、金屬氮化物及金屬鹵化物(例如，氟化物)。較佳低折射率粒子包括膠質二氧化矽、氟化鎂及氟化鋰。用於該低折射率組合物中之二氧化矽係自Nalco Chemical公司(Naperville, IL)以商標名"Nalco Collodial Silicas"購得者，例如產品1040、1042、1050、1060、2327及2329。適宜地煙霧狀二氧化矽包括(例如)自DeGussa AG (Hanau, Germany)以商標名"Aerosil series OX-50"以及產品編號-130、-150及-200購得之產品。煙霧狀二氧化矽亦係自Cabot公司(Tuscola, IL)以商標名"CAB-O-SPERSE 2095"、"CAB-O-SPERSE A105"、及"CAB-O-SIL M5"購得者。

該低折射率層之氟化組份提供低表面能。該低折射率塗層組合物之表面能可藉由若干方法(例如，接觸角及拒油墨性)來表徵。經固化低折射率層與水之靜接觸角通常至少80°。更佳地，該接觸角至少為90°且最佳至少100°。或者，或除此以外，與十六烷之前進接觸角至少為50°且更佳至少60°。低表面能適用於防污及抗污性以及使暴露表面易於清潔。

在一些實施例中，本文所述抗反射薄膜耐久。在一個態

樣中，該等耐久性抗反射薄膜重複接觸研磨材料(例如鋼絲絨)後耐劃痕。明顯劃痕之存在增加該抗反射薄膜之濁度。在一實施例中，根據實例中進一步闡述之鋼絲絨耐久性測試，利用鋼絲絨使用3.2公分芯軸及1000克質量擦拭5次、10次、15次、20次或25次後，該抗反射薄膜具有小於1.0%之濁度。

抗可見劃痕之表面層不必保持其低表面能。在較佳實施例中，該等抗反射薄膜重複接觸研磨材料(例如鋼絲絨)後亦保持低表面能。在較佳實施例中，根據鋼絲絨耐久性測試，利用鋼絲絨使用3.8公分直徑芯軸及1000克質量擦拭5次、10次、15次、20次或25次後，該抗反射薄膜較佳展示與十六烷之前進接觸角為至少45°、50°或60°。利用鋼絲絨使用3.8公分直徑芯軸及500克質量擦拭10次、50次、100次、200次或甚至300次後，該抗反射薄膜通常亦展示與水之靜接觸角為至少90°、95°或100°。

在一些實施例中，耐久性抗反射薄膜包括本文所述低折射率層連同由(例如，單一)薄層無機材料(例如，金屬或金屬氧化物)構成之高折射率層。該等高折射率塗層通常藉由熱蒸發、濺鍍或其他真空沈積技術來沈積。特定金屬氧化物之實例包括(例如)鋁、矽、錫、鈦、鈮、鋅、鋯、鉭、釔、鈰、鎢、鉍、銦、銻之氧化物及其混合物。一濺鍍(例如二氧化矽)低折射率無機黏結層可施加於該該高折射率層，然後施加含氟低折射率層。

該耐久性抗反射薄膜之高折射率層較佳包含分散於交聯

有機材料中之表面經修飾奈米粒子(較佳具有至少1.60之高折射率)。各種(例如，未氟化)自由基可聚合單體、寡聚物、聚合物及其混合物皆可用於該高折射率層之有機材料中。較佳地，高折射率層之有機材料僅包含具有三個或以上(甲基)丙烯酸酯基團之未氟化自由基可聚合材料或連同未氟化單官能團及/或二官能團材料(例如彼等隨後參照低折射率層所闡述者)。習知各種適宜的高折射率組合物闡述於(例如)公開的美國申請案第2006/0147702號；第2006/0147703號；第2006/0147674號；及PCT公開案第WO2006/073755號；第WO2006/073856號及第WO2006/073773中。儘管氟原子對於該高折射率層而言並非較佳，其他鹵素(例如溴及碘)亦有用，例如溴化(甲基)丙烯酸酯。

習知各種高折射率粒子包括(例如)單獨或組合之氧化鋯("ZrO_2")、二氧化鈦("TiO_2")、氧化銻、氧化鋁、氧化錫。亦可使用混合金屬氧化物。用於該高折射率層之氧化鋯係自Nalco Chemical公司以商標名"Nalco OOSSOO8"購得且自Buhler AG Uzwil, Switzerland以商標名"Buhler氧化鋯Z-WO溶膠"購得。亦可製備氧化鋯奈米粒子，例如，美國專利公開案第2006/0148950號及美國專利第6,376,590號中所述。

在低折射率層及/或高折射率層中(例如，無機)奈米粒子之濃度通常至少為5體積%且較佳至少15體積%。無機粒子之濃度通常不大於約50體積%且更佳不大於40體積%。

該等無機奈米粒子較佳經表面處理劑處理。表面處理奈米尺寸之粒子可在聚合物樹脂中提供一穩定分散相。較佳地，該表面處理穩定該等奈米粒子以使該等粒子良好的分散於可聚合樹脂中並產生實質均勻組合物。此外，該等奈米粒子其至少一部分表面可用一表面處理劑修飾，以在固化期間經穩定粒子可與可聚合樹脂共聚或發生反應。表面經修飾無機粒子之納入適用於該等粒子共價鍵結至自由基可聚合有機組份，藉此提供更堅韌且更均勻聚合物/粒子網絡。

一般而言，表面處理劑具有一將附著至粒子表面(共價、離子方式或藉助強物理吸附)之第一端及在固化期間使粒子與樹脂相容及/或與樹脂反應之第二端。表面處理劑之實例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、矽烷及鈦酸鹽。較佳類型之處理劑可部分由金屬氧化物表面之化學性質決定。矽烷較佳用於二氧化矽且其他用於矽質填充劑。對於金屬氧化物(例如氧化鋯)而言，矽烷及羧酸較佳。表面修飾可在與單體混合之後或在混合的同時實施。在矽烷之情況下，較佳使矽烷與粒子或奈米粒子表面反應然後納入樹脂中。所需表面修飾劑之量取決於數種因素，例如粒徑、粒子類型、修飾劑分子量及修飾劑類型。一般而言，大約修飾劑之單層附著至粒子表面較佳。所需附著程序或反應條件亦取決於所用表面修飾劑。對於矽烷而言，較佳係在酸性或鹼性條件下高溫表面處理約1-24小時。諸如羧酸等表面處理劑不需要高溫或長時間處理。

適用於該等組合物之表面處理劑的代表性實施例包括諸如以下化合物：異辛基三甲氧基矽烷、N-(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯、N-(3-三乙氧基甲矽烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基胺基甲酸酯、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、3-(甲基丙烯醯氧基)丙基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三苯氧基矽烷、乙烯基三第三丁氧基矽烷、乙烯基叁異丁氧基矽烷、乙烯基三異丙烯氧基矽烷、乙烯基叁(2-甲氧基乙氧基)矽烷、苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷、巰基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸β-羧基乙基酯(BCEA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸、及其混合物。

在膠質分散中粒子之表面修飾可以各種習知方式達成，

例如，闡述於先前所引用公開的美國專利申請案第2006/0148950號及美國專利第6,376,590號中者。

可使用表面修飾劑之組合，其中至少一種試劑具有可與可固化樹脂共聚之官能團。表面修飾劑之組合可產生更低黏度。舉例而言，該聚合基團可為乙烯系不飽和基團或經受開環聚合之環狀官能團。乙烯系不飽和聚合基團可為(例如)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或乙烯基。經受開環聚合之環狀官能團通常含有一雜原子(例如氧、硫或氮)，且較佳為包含氧之3員環(例如環氧化物)。

表面修飾劑之較佳組合包括至少一具有能與可聚合樹脂之有機組份共聚之官能團的表面修飾劑、及一作為分散劑之第二兩性修飾劑(例如聚醚矽烷)。該第二修飾劑較佳為含聚環氧烷之修飾劑，其視情況可與可聚合組合物之有機組份共聚。

表面經修飾之膠質奈米粒子實質上可完全凝聚。不含二氧化矽之完全凝聚奈米粒子通常具有大於55%、較佳大於60%、且更佳大於70%之結晶度(如以分離金屬氧化物粒子所量測)。舉例而言，結晶度可高達約86%或更高。結晶度可藉由X-射線繞射技術測定。經凝聚結晶(例如，氧化鋯)奈米粒子具有高折射率，而非晶形奈米粒子通常具有較低折射率。

該等無機粒子較佳具有實質上單分散粒徑分佈或藉由摻合兩種或以上實質上單分散分佈所得之多模式分佈。或者，可引入藉由將粒子研磨成合意尺寸範圍所獲得的具有

一定粒徑範圍之無機粒子。該等無機氧化物粒子通常未結塊(實質上離散)，若結塊則可導致光散射(渾濁)或無機氧化物粒子之沉澱或凝膠化。該等無機氧化物粒子通常具有膠體尺寸，平均粒徑為5奈米至100奈米。高折射率無機粒子之粒徑較佳小於約50奈米以提供足夠透明高折射率塗層。無機氧化物粒子之平均粒徑可使用透射式電子顯微鏡來量測以計算給定直徑之無機氧化物粒子的數量。

該抗反射薄膜可具有光澤或無光澤表面。無光澤抗反射薄膜通常具有較典型光澤膜為低的透射及為高的濁度值。舉例而言，濁度通常為至少5%、6%、7%、8%、9%、或10%，如根據ASTM D1003所量測者。而光澤表面通常具有至少130之光澤，如根據ASTM D 2457-03於60°下所量測；無光澤表面具有小於120之光澤。

該表面可經粗糙化或織構化來提供一無光澤表面。此可以該項技術習知的各種方式來達成，其包括利用經噴珠或其他粗糙化之適宜工具壓印該低折射率表面連同下伏層、以及藉由使該組合物抵靠適宜粗糙化母版固化，如美國專利第5,175,030號(Lu等人)及第5,183,597號(Lu)中所述。

在另一態樣中，無光澤抗反射薄膜可藉由在無光澤膜基板上提供高折射率層及低折射率(例如，表面)層來製備。實例性無光澤薄膜係自U.S.A. Kimoto Tech, Cedartown, GA以商標名"N4D2A"購得者。

無光澤低及高折射率塗層亦可藉由向該組合物中添加適宜尺寸的粒子填充劑(例如，矽沙或玻璃珠)來製備。該等

無光澤粒子通常實質上較表面經修飾低折射率粒子大。舉例而言，平均粒徑通常介於約1至10微米之間。該等無光澤粒子之濃度可介於至少2重量%至約10重量%或更多之間。當濃度小於2重量%(例如，1.8重量%、1.6重量%、1.4重量%、1.2重量%、1.0重量%、0.8重量%、0.6重量%)時，該濃度通常不足以產生合意的光澤降低(其亦導致濁度增加)。然而，可提供無該等無光澤粒子之耐久性抗反射薄膜。

該低折射率可聚合組合物及有機高折射率可聚合組合物通常包含至少一種具有至少三個自由基可聚合基團之交聯劑。此組份通常為未氟化多(甲基)丙烯酸酯單體。該材料之納入有助於經固化組合物之硬度。

該低折射率及有機高折射率可聚合組合物通常包含至少5重量%、或10重量%、或15重量%的交聯劑。該低折射率組合物中交聯劑之濃度通常不大於約40重量%。對於使用高濃度無機粒子之較佳實施例而言，交聯劑在該高折射率組合物中之濃度通常不大於約25重量%。

適宜單體包括(例如)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(自Sartomer公司Exton, PA以商標名"SR351"購得者)、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(自Sartomer公司Exton, PA以商標名"SR454"購得者)、異戊四醇四丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯(自Sartomer以商標名"SR444"購得者)、二異戊四醇五丙烯酸酯(自Sartomer以商標名"SR399"購得者)、乙氧基化異戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化異戊四醇三丙烯酸

酯(自Sartomer以商標名"SR494"購得者)、二異戊四醇六丙烯酸酯、及叁(2-羥乙基)異氰尿酸酯三丙烯酸酯(自Sartomer以商標名"SR368"購得者)。在一些態樣中，使用含己內醯脲部分之多(甲基)丙烯酸酯化合物，例如闡述於美國專利第4,262,072號(Wendling等人)中者。

該等低及高折射率可聚合塗層組合物可進一步包含至少一種二官能團(甲基)丙烯酸酯單體。各種二官能團(甲基)丙烯酸酯單體已為該項技術習知，其包括(例如)1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇單丙烯酸酯單甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂肪族二丙烯酸酯、烷氧基化環己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、經己內酯修飾的新戊二醇羥基新戊酸酯二丙烯酸酯、經己內酯修飾的新戊二醇羥基新戊酸酯二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯(Mn = 200克/莫耳、400克/莫耳、600克/莫耳)、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、及三丙二醇二丙烯酸酯。

該低折射率層較佳包含一或多種氟含量至少25重量%之自由基可聚合材料。高度氟化單體、寡聚物及聚合物之特徵在於具有低折射率。已習知各種氟含量至少約25重量%

之氟化多-及單-(甲基)丙烯酸酯材料。在一些實施例中，該低折射率可聚合組合物之氟含量可為至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、至少45重量%或至少50重量%。通常，高度氟化材料之主要部分係多官能團自由基可聚合材料。然而，該等材料可與氟化單官能團材料組合使用。

各種氟化單-及多-(甲基)丙烯酸酯化合物可用於製備可聚合低折射率塗層組合物。該等材料通常包含自由基可聚合部分連同(全)氟聚醚部分、(全)氟烷基部分及(全)氟伸烷基部分。該等類型中每一種皆係具有高氟含量(例如至少25重量%)之物質。每一類中氟含量小於25重量%之其他物質可用作輔助組份。

在一些實施例中，該等輔助氟化(甲基)丙烯酸酯單體亦可有助於該反應混合物中所存在低折射率或其他氟化材料之相容性。舉例而言，已發現全氟聚醚胺基甲酸酯化合物尤其有用於高度含氟材料之相容性，例如闡述於公開的美國專利申請案第2006/0216524號；2006年3月22日提出申請之美國申請案第11/277162號；及2006年6月13日提出申請之申請案第11/423782號中者。該等全氟聚醚胺基甲酸酯化合物通常包括至少一可聚合(例如，末端)(甲基)丙烯酸酯部分及至少一(視情況重複)單元，該單元包括借助化合價至少為2的連接基團鍵結至胺基甲酸酯或脲鍵之(全)氟聚醚基團。該胺基甲酸酯及脲鍵通常為-NHC(O)X-，其中X為O、S、或NR；且R為H或具有1至4個碳之烷基。該全

氟聚醚部分較佳為HFPO-部分，其中HFPO為$F(CF(CF_3)CF_2O)aCF(CF_3)$-且"a"平均為2至15。在一些實施例中，"a"平均為約4或6。一實例性高氟全氟聚醚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯係$HFPO-C(O)NHC_2H_4OC(O)NHC_2H_4OC(O)C(CH_3)=CH_2$，其中

在較佳實施例中，該低折射率可聚合組合物包含至少一自由基可聚合含氟聚合物。該等類型含氟聚合物之一般闡述及製備可在Encyclopedia of Chemical Technology, *Fluorocarbon Elastomers*, Kirk-Othmer (1993)或在*Modern Fluoropolymers*, J. Scheirs編輯，(1997), J Wiley Science, 第2、13及32章中找到。(ISBN 0-471-97055-7)。

較佳含氟聚合物係自稱為四氟乙烯("TFE")、六氟丙烯("HFP")、及二氟亞乙烯("VDF"、"VF2")之成份單體形成。該等成份之單體結構係展示如下：

$$TFE: CF_2=CF_2 \qquad (1)$$

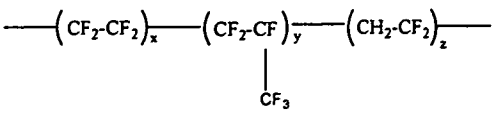
$$VDF: CH_2=CF_2 \qquad (2)$$

$$HFP: CF_2=CF-CF_3 \qquad (3)$$

該等含氟聚合物較佳包含至少兩種成份單體(HFP及VDF)，且更佳不同莫耳數量的所有三種成份單體。(1)、(2)或(3)中未繪示但亦有用之額外單體包括一般結構$CF_2=CF-OR_f$之全氟乙烯基醚單體，其中R_f可為1-8個碳之具支鏈或直鏈全氟烷基基團且自身可包含額外雜原子(例如，氧)。特定實例為全氟甲基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、及全氟(3-甲氧基-丙基)乙烯基醚。額外實例係發現

於讓與3M之Worm (WO 00/12574)及Carlson(美國專利第5,214,100號)中。

由VDF-HFP且視情況TFE構成之非晶形共聚物在下文中稱為FKM、或FKM彈性體(如ASTM D 1418中所示)。FKM彈性體具有通式：



其中x、y及z皆表示為莫耳百分數。在一些實施例中，x可為0，只要y之莫耳百分數足夠高(通常大於約18莫耳%)以使該微結構為非晶形即可。用於本發明之額外含氟彈性體組合物存在其中x大於0之情況。

該含氟聚合物包含自由基可聚合基團。此可藉由納入含鹵素固化位點單體("CSM")及/或鹵化端基來達成，該等係使用該項技術習知的若干技術互聚化進入該聚合物。該等鹵素基團為塗層混合物之其他組份提供反應性並促使形成聚合物網絡。有用含鹵素單體已為該項技術習知且典型實例係發現於頒予Apotheker等人之美國專利第4,214,060號、頒予Moore之歐洲專利第EP398241號及頒予Vincenzo等人之歐洲專利第EP407937B1號中。

視情況鹵素固化位點可經由使用鹵化鏈轉移劑引入該聚合物結構中，此產生包含反應性鹵素端基之含氟聚合物鏈端。該等鏈轉移劑("CTA")已在文獻中習知且典型實例為：Br-CF_2CF_2-Br、CF_2Br_2、CF_2I_2、CH_2I_2。其他典型實例係發現於頒予Weisgerber之美國專利第4,000,356號中。

無論該鹵素係借助固化位點單體或鏈轉移劑還是二者納入該聚合物微結構，此並不與導致含氟聚合物對UV交聯更具反應性且與該網絡之其他組份(例如，丙烯酸酯)共反應二者特定相關。與脫氫氟化方法(下文討論)相反，在形成共交聯網絡中使用固化位點單體之優點在於不損害所形成聚合物層之光學透明度，此乃因丙烯酸酯與含氟聚合物之反應並不依賴於該聚合物主鏈中之不飽和性來達成反應。因此，含溴之含氟彈性體(例如，自St. Paul, Minnesota的Dyneon LLC購得的Dyneon™ E-15742、E-18905或E-18402)可與FKM結合或代替FKM作為含氟聚合物使用。

在另一實施例中，該含氟聚合物可藉由任何將為含氟聚合物提供足夠碳-碳不飽和性以產生該含氟聚合物與碳氫化合物基板或層間之增加鍵結的方法脫氫氟化來賦予反應性。該脫氫氟化方法係習知誘導不飽和性之方法且最常用於含氟彈性體藉由親核劑(例如，聯苯酚及二胺)之離子交聯。此反應之特徵在於含VDF之彈性體。闡述可發現於*The Chemistry of FluorocarbonElastomer*, A.L. *Logothetis, Prog.Polymer Science (1989), 14, 251*中。而且，此一反應亦可使用一級及二級脂肪族單官能團胺且將產生具有懸垂胺側基之DHF-含氟聚合物。然而，此一DHF反應不能在不包含VDF單元之聚合物中進行，此乃因其缺乏借助該等試劑失去HF之能力。

可使用藉由納入固化位點單體賦予反應性之含氟聚合物及藉由脫氫氟化賦予反應性之含氟聚合物之組合。本文所

述含有含氟聚合物之低折射率組合物較佳包含至少一胺基有機矽烷酯偶合劑或其縮合產物，如美國公開案第2006/0147723中所述。較佳胺基有機矽烷酯偶合劑包括3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基三甲氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基二甲基甲氧基矽烷、3-胺基丙基二甲基乙氧基矽烷、2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷-1-乙胺、2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷-1-乙胺、2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷、2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷、4-胺基苯基三甲氧基矽烷、及3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷。

在另一實施例中，該低折射率層包含以下之反應產物：A)氟(甲基)丙烯酸酯聚合物中間體及B)至少一氟化(甲基)丙烯酸酯單體，如闡述於2006年7月13日提出申請之美國專利第11/423791號中者。A)與B)之混合物較佳藉由暴露於(例如紫外光)輻射來固化。該經固化低折射率聚合物組合物可包含A)與B)之共聚反應產物。推測該經固化低折射率聚合物組合物亦包含B)之聚合產物。該氟(甲基)丙烯酸酯聚合物中間體可共價鍵結至該低折射率塗層組合物中之

其他組份。此外，該低折射率塗層之其他可選組份(例如未氟化交聯劑)可聚合以與該氟(甲基)丙烯酸酯聚合物中間體物理纏繞，藉此形成相互纏繞網絡。

該A)氟(甲基)丙烯酸酯聚合物中間體包含以下之反應產物：i)至少一氟含量至少約25重量%之氟化多(甲基)丙烯酸酯單體或寡聚物；及ii)視情況一或多種氟化或未氟化多(甲基)丙烯酸酯材料。該可選多(甲基)丙烯酸酯材料可包含單體、寡聚物、聚合物、具有多(甲基)丙烯酸酯部分之表面經修飾無機奈米粒子、以及該等材料之各種組合。多(甲基)丙烯酸酯材料之總量以可聚合有機組合物之重量%固體計通常至少25重量%。多(甲基)丙烯酸酯材料之總量可介於含奈米粒子之組合物的約30重量%至70重量%之間。

該低折射率組合物可包含各種單官能團及/或多官能團HFPO-全氟聚醚化合物。在該低折射率層中以至少約5重量%至約10重量%納入該等材料可提供與水之初始靜接觸角至少110°之低表面能。

已習知各種全氟聚醚單(甲基)丙烯酸酯化合物。一種此實例性低折射率材料係HFPO-$C(O)NHCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$，經計算其具有62.5重量% F。可以類似方式製備之其他低折射率全氟聚醚單(甲基)丙烯酸酯化合物為HFPO-$C(O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$(經計算具有59.1重量%F)、HFPO-$C(O)NH(CH_2)_6$ $OC(O)CH=CH_2$(經計算具有60.2重量% F)、及HFPO$C(O)NHCH_2CH_2OCH_2$

$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$（經計算具有57.3重量% F)。該等化合物闡述於2006年3月22日提出申請的美國專利申請案第11/277,162號(參見製備31a-31d)中。

實例性低折射率全氟聚醚多(甲基)丙烯酸酯單體為$HFPO-C(O)N(H)CH_2CH(OC(O)CH=CH_2)CH_2OC(O)CH=CH_2$，經計算其具有53.4%氟含量。此單體可如美國專利公開申請案第2005/0249940-A1號中所述製備。(參見FC-4)。其他低折射率多(甲基)丙烯酸酯全氟聚醚化合物包括$H_2C=CHC(O)OCH_2CH_2N(H)(O)C-HFPO-C(O)N(H)CH_2CH_2OC(O)CH=CH2$(具有58.1%氟)及$(H_2C=CHC(O)OCH_2)_2CH_3CH_2CN(H)(O)C-HFPOC(O)N(H)CCH_2CH_3(CH_2OC(O)CH=CH_2)_2$（具有50.1%氟)。該等化合物可如公開的美國專利申請案第2006/0216524號及2006年3月22日提出申請待決之美國申請案第11/277162號(參見製備28及30)中所述製備。

製備該等可聚合低及高折射率塗層組合物通常使用至少一種自由基起始劑。有用的自由基熱起始劑包括(例如)偶氮、過氧化物、過硫酸鹽及氧化還原起始劑、及其組合。有用的自由基光起始劑包括(例如)彼等習知用於丙烯酸酯聚合物UV固化者。此外，可將其他添加劑添加於最終組合物中。該等包括(但不限於)樹脂流動助劑、光穩定劑、高沸點溶劑及其他已為彼等熟悉該項技術者習知之相容劑。

該等可聚合組合物可藉由將該(等)自由基可聚合材料以約1至10%固體之濃度溶於相容有機溶劑中形成。可使用

單一有機溶劑或溶劑摻合物。取決於所用自由基可聚合材料，適宜溶劑包括醇，例如，異丙醇(IPA)或乙醇；酮，例如，甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮(MIBK)、二異丁基酮(DIBK)；環己酮或丙酮；芳族烴，例如，甲苯；異佛爾酮；丁內酯；N-甲基吡咯啶酮；四氫呋喃；酯，例如，乳酸酯、乙酸酯，其包括丙二醇單甲醚乙酸酯(例如，自3M以商標名"3M Scotchcal Thinner CGS10" ("CGS10")購得者)、乙酸2-丁氧基乙酯(例如，自3M以商標名"3M Scotchcal Thinner CGS50" ("CGS50")購得者)、二乙二醇乙醚乙酸酯(DE乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB乙酸酯)、二丙二醇單甲醚乙酸酯(DPMA)、異烷基酯(例如，乙酸異己基酯、乙酸異庚基酯、乙酸異辛基酯、乙酸異壬基酯、乙酸異癸基酯、乙酸異十二烷基酯、乙酸異十三烷基酯或其他異-烷基酯)；該等之組合及諸如此類。

儘管可使用各種氟化溶劑，但在一個態樣中，較佳製備無氟化溶劑之相容低折射率塗層組合物。相容塗層組合物係透明而非渾濁的。相容塗層實質上無視覺缺陷。當使用不相容塗層時可觀察到之視覺缺陷包括(但不限於)渾濁、麻點、魚眼、斑點、皰或實質波紋、或其他已為熟悉光學及塗層領域者習知之視覺指示。

在光學顯示器上形成抗反射塗層或形成用於光學顯示器之抗反射薄膜的方法可包括：提供透光基板層；在該基板層上提供高折射率材料；並提供本文所述耦合至該高折射率層之低折射率層。該低折射率層可藉由以下提供：將該

低折射率材料層施加於該高折射率材料之該(例如，經固化)層上並利用足夠紫外輻射輻照以交聯。或者，可將該低折射率塗層施加於釋放襯墊，至少部分固化並轉移塗佈至該高折射率層上。此外，該抗反射材料可直接施加於該基板，或者將其施加於可轉移抗反射薄膜之釋放層並隨後使用熱或輻射誘導轉移自該釋放層轉移至該基板。適宜轉移方法闡述於公開的美國申請案第2006/0147614號中。

該低折射率組合物及高折射率組合物可使用常用膜施加技術作為單一或多層施加於高折射率層或直接施加於(例如，顯示器表面或薄膜)基板。有利地，利用單一高折射率層上所提供之單一低折射率層可獲得低反射與良好耐久性之組合。

薄膜可使用各種技術施加，其包括浸塗、正向及反向輥塗佈、鋼絲纏繞棒式塗佈及模塗。模具塗佈機尤其包括刮刀式塗佈機、縫隙式塗佈機、滑動塗佈機、流體軸承塗佈機、滑動幕塗佈機、鍛模幕塗機及擠塗機。許多類型之模具塗佈機闡述於文獻(例如) Edward Cohen及Edgar Gutoff之*Modern Coating and Drying Technology* (VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7)及Gutoff及Cohen之*Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems* (Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0)中。

儘管此通常對於為連續網片卷形式之基板而言方便，但該等塗層可施加於個別薄板。

將該低折射率以及高折射率塗層組合物在爐中乾燥以去

除溶劑並然後較佳在惰性氣氛(小於50 ppm氧)中藉由(例如)使用H-燈泡或其他燈在合意波長下暴露於紫外輻射來固化。反應機制使得該等自由基可聚合材料交聯。

現參照圖1，其係具有佈置於殼體14內之光學顯示器12之物件(此處為電腦監視器10)的透視圖。光學顯示器12包含使用者可透過其查看文本、圖形或其他所顯示資訊之實質透明材料。

在顯示器面板之情況下，顯示器基板12透光，此意味著光可透射穿過顯示器基板12以便可查看該顯示器。在顯示器面板中可使用透明(例如，光澤)及無光澤透光基板12二者。顯示器基板12可包含或由多種非聚合物材料(例如，玻璃)或各種熱塑性及交聯聚合物材料(例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、(例如，雙酚A)聚碳酸酯、乙酸纖維素、聚(甲基丙烯酸甲酯)及聚烯烴，例如，通常用於各種光學裝置中之雙軸定向聚丙烯)中的任一種構成。

根據圖2，光學顯示器12包括抗反射薄膜18，該抗反射薄膜具有高折射率層22及低折射率層20中至少一層。低折射率層20係設置於該高折射率層與觀看表面之間。低折射率層20通常係暴露於環境之表面層，如圖2中所繪示。

該高折射率層具有至少約1.4之折射率，且通常至少約1.5。對於具有分散於經交聯有機材料中之高折射率無機奈米粒子的塗層而言，該高折射率層之最大折射率通常不大於約1.75。該低折射率層具有較高折射率層為小之折射率。該高折射率層與低折射率層間之折射率差通常至少

0.10、或0.15、或0.2或更多。該低折射率層通常具有小於約1.5、更佳小於約1.45、且甚至更佳小於約1.42之折射率。該低折射率層之最小折射率通常至少約1.35。

抗反射薄膜在450奈米至650奈米處較佳具有小於3%、2%或1%之平均反射率，如實例中所述利用分光光度計所量測。

根據圖3，一具體的抗反射薄膜物件通常包含透光基板16。基板16以及抗反射薄膜通常具有至少80%、至少85%且較佳至少90%之透射率。

高折射率層22係佈置於薄膜基板16與低折射率層20之間。

該抗反射薄膜可包含其他層。薄膜基板16之對置側上可提供各種永久及可去除級黏結劑組合物30。對於使用壓敏黏結劑之實施例而言，該抗反射薄膜物件通常包括可去除釋放襯墊40。施加於顯示器表面期間，去除該釋放襯墊以便該抗反射薄膜物件可黏著於該顯示器表面。

適宜黏結劑組合物包括(例如，氫化)嵌段共聚物(例如，彼等自Kraton Polymers, Westhollow, TX以商標名"Kraton G-1657"購得者)以及其他(例如，類似)熱塑性橡膠。其他實例性黏結劑包括基於丙烯酸、基於胺基甲酸酯、基於聚矽氧及基於環氧之黏結劑。較佳黏結劑具有足夠光學品質及光穩定性以便隨時間流逝或當日曬暴露時該黏結劑不會變黃以致使該光學顯示器之觀看品質降格。該黏結劑可使用各種習知塗佈技術(例如，轉移塗佈、刀塗、旋塗、模

塗及諸如此類)施加。實例性黏結劑係闡述於美國專利申請公開案第2003/0012936號中。若干該等黏結劑係自3M公司St. Paul, MN以商標名8141、8142及8161購得者。

抗反射薄膜基板16係部分地基於合意光學及機械性質(例如，撓性、尺寸穩定性及抗衝擊性)來選擇。基板16可包含任何與光學顯示器12相同之熱塑性及交聯聚合物材料。基板16亦可包含或由聚醯胺、聚醯亞胺、酚醛樹脂、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、環氧樹脂及諸如此類構成。此外，基板16可包含具有有機及無機組份二者之雜合材料。薄膜基板16之厚度通常亦取決於期望用途。對於大多數應用而言，基板厚度較佳小於約0.5毫米、且更佳約0.02至約0.2毫米。自支撐聚合物薄膜較佳。該聚合物材料可使用常用膜製造技術(例如藉由擠出及視情況使經擠出膜單軸或雙軸定向)形成膜。該基板可經處理以改良該基板與相鄰層間之黏著力，例如化學處理、電暈處理(例如，空氣或氮電暈)、電漿、火焰或光化輻射。若需要，可將一可選黏結層或底層施加於該基板及/或硬塗層以增加層間黏著力。

已習知各種適宜用作薄膜基板之透光光學膜，其包括(但不限於)多層光學薄膜、微結構化薄膜(例如，回射板及亮度增強薄膜)、(例如，反射或吸收)偏光薄膜、漫射薄膜、以及(例如，雙軸)延遲薄膜及補償薄膜(例如，闡述於2004年1月29日提出申請的美國專利申請公開案第2004/0184150號中者)。

如美國專利公開案第2003/0217806號中所述，多層光學膜可至少部分地藉由佈置不同折射率的微層提供合意透射及/或反射性質。該等微層具有不同折射率特性以便一些光在相鄰微層間之介面處被反射。該等微層足夠薄以便在複數個介面處被反射的光進行構造性或破壞性干涉以賦予該薄膜本體合意的反射或透射性質。對於經設計在紫外、可見或近紅外波長處反射光的光學膜而言，各個微層通常具有小於約1微米之光學厚度(即，物理厚度乘以折射率)。然而，亦可包括較厚層，例如，該膜外表面處之表層或佈置於該膜內以隔離微層包裝之保護性邊界層。多層光學薄膜本體亦可包含一或多個厚黏結層以使兩個或以上多層光學薄膜薄板結合成疊層。

適宜多層光學膜及相關構造之其他細節可在美國專利第5,882,774號 (Jonza等人)及PCT公開案WO 95/17303 (Ouderkirk等人)及WO 99/39224 (Ouderkirk等人)中發現。聚合物多層光學薄膜及薄膜本體可包含額外的其光學、機械及/或化學性質經選擇之層及塗層。參見美國專利第6,368,699號 (Gilbert等人)。該等聚合物薄膜及薄膜本體亦可包含無機層，例如，金屬或金屬氧化物塗層或層。

為減少或消除該高折射率層內之光學條紋，該抗反射薄膜基板較佳具有接近該高折射率層之折射率，即，與該高折射率層之差小於0.05、且更佳小於0.02。或者，可藉由在薄膜基板上設置一高折射率底層來消除或減少光學條紋，該底層可經選擇以與該高折射率層及基板之折射率密

切匹配。然而，當該基板具有低折射率時，該高折射率層與基板間之折射率差可介於約0.05至0.10及以上。對於此實施例而言，不可能使該底層之折射率同時與該高折射率層及該(即，低折射率)基板二者匹配。在此實施例中，光學條紋係藉由調配該底層以具有介於該低折射率基板與高折射率層間之折射率中間值(即，中值+/- 0.02)來減少或消除。

在一實施例中，底塗層係施加於該顯示器基板表面、薄膜基板、或施加於該顯示器基板或薄膜基板之硬塗層。用於該等構造之一較佳底塗層材料係自Sumitomo Osaka Cement以商標名"Sumicefine TM-AS-1"購得者。此材料係包含傳導氧化錫銻奈米粒子及聚酯黏合劑之水性分散液。當塗佈於薄膜基板(例如，PET)上時，獲得與經施加作為下一層之高折射率硬塗層之折射率密切匹配的高折射率塗層(RI~1.67)。此可因與常用丙烯酸酯底層折射率失配而減少干涉條紋。相對於未經塗佈之PET薄膜，此底層亦改良該高折射率硬塗層對PET基板薄膜之黏著力。最後，施加高折射率硬塗層後，氧化錫銻奈米粒子提供良好抗靜電性能(靜電荷衰減時間為0.01-0.02秒)。

各種其他抗靜電材料可納入本文所述抗反射薄膜中，例如闡述於美國專利申請案第11/278172號及2006年6月14日提出申請的臨時申請案第60/804784號、2006年6月14日提出申請的第60/804787號及2006年6月14日提出申請的第60/804774號中者。

本文所述抗反射薄膜適於施加於光學顯示器("顯示器")。該等顯示器包括各種發光及不發光顯示器面板。該等顯示器包括多字符且尤其多線多字符顯示器(例如液晶顯示器("LCD")、電漿顯示器、前及後投影顯示器、陰極射線管("CRT")、標記系統、以及單字符或二進製顯示器(例如，發光二極體("LED")、信號燈及開關)。

該抗反射薄膜可與各種便攜式或非便攜式資訊顯示器物件一起使用。該等物件包括(但不限於) PDA、LCD-TV(邊緣照明及直接照明二者)、行動電話(包括組合PDA/行動電話)、觸敏屏幕、手錶、汽車導航系統、全球定位系統、測深器、計算器、電子圖書、CD及DVD播放器、投影電視屏幕、電腦監視器、筆記型電腦顯示器、儀器儀錶及儀錶盤蓋。該等裝置可具有平面或彎曲觀看面。

該抗反射材料同樣可用於各種其他物件上，例如，攝像機鏡頭、眼鏡片、雙目鏡片、鏡子、回射板、汽車窗戶、建築物窗戶、火車窗戶、船窗戶、飛機窗戶、車輛頭燈及尾燈、陳列櫥、眼鏡、高架式投影機、立體櫃門、立體蓋、表蓋、以及光學及磁光記錄磁碟及諸如此類。

該抗反射薄膜亦可應用於各種其他物件，其包括(例如，回射)標記系統及用於各種廣告、宣傳及企業識別用途之市售圖形顯示膜。

儘管已根據較佳實施例闡述本發明，但當然應瞭解，由於熟悉該項技術者可尤其根據以上教示對本發明進行多種修改，故本發明並不限於此。

抗反射薄膜之表面測試方法

接觸角-經固化低折射率層之表面藉由在IPA中手動攪動1分鐘來沖洗並然後進行水與十六烷接觸角之量測。量測係使用未經處理試劑級十六烷(Aldrich)及藉助自Millipore Corporation (Billerica, MA)獲得的過濾系統過濾的去離子水在視訊接觸角分析儀(以產品編號VCA-2500XE自AST Products (Billerica, MA)獲得)上實施。所報告值係對至少三滴在該等液滴的右側及左側所量測之量測平均值。靜接觸角係藉由以下量測：使來自分配唧筒針尖之水滴懸掛，然後使欲量測之基板表面向上至該液滴以致該液滴脫離該針並轉移至該表面為止。然後捕獲該液滴圖像並藉由圖像分析量測接觸角。前進及後退接觸角係藉由以下量測：向已經接觸該表面之小液滴添加(對於前進)或自其抽取(對於後退)液體，並當液體沿該基板表面向前進或後退時捕獲該液滴圖像。對於靜量測而言液滴體積為5微升且對於前進及後退而言為1-3微升。對於十六烷而言，僅報告前進及後退接觸角，此乃因已發現在大多數情況下靜態與前進值幾乎相等。

濁度及透射量測：

濁度及透射量測係借助BYK-Gardner濁度計(BYK-Gardner USA, Columbia, Maryland)來搜集。

平均%反射率(%R)：

固化薄膜之第一(即，前)表面的平均%反射率係使用自Shimadzu公司(Japan)及Shimadzu Scientific Instruments

(Columbia, MD)購得帶有機器擴充MPC 3100之Shimadzu UV-3101PC UN-VIS-NIR掃描分光光度計量測。各薄膜之一試樣係藉由將Yamato Black Vinyl Tape 200-38號(自Yamato International Corporation, Woodhaven, MI獲得)施加於該試樣的背面來製備。該黑膠帶係使用滾筒層壓於該試樣的背面以確保該黑膠帶與試樣間無截留的氣泡。為量測該第一表面反射率，將該試樣放置於Shimadzu分光光度計中以使無膠帶側抵靠光圈。該黑膠帶之存在消除背表面反射。該反射率係以12°入射角在360至800奈米之波長間量測且對450-650奈米之波長範圍計算平均%反射率。在鋼絲絨測試之前及之後量測各試樣。

鋼絲絨測試：固化薄膜之耐磨性係使用能夠振動附著於觸針的鋼絲絨薄片的機械裝置在整個膜表面上與塗覆方向呈十字網測試。該觸針係在60毫米寬的掃掠寬度內以210毫米/秒(3.5次掃掠/秒)之速率振動，其中一次"掃掠"係定義為60毫米的單次行程。該觸針具有扁平、圓柱形基本結構，其中直徑為3.2公分。該觸針係經設計用來附著重量以增加該鋼絲絨垂直於薄膜表面所施加的力。0000號鋼絲絨薄片係自Hut Products Fulton, MO購得之"Magic Sand-Sanding Sheets"。0000號具有相當於600-1200粒度砂紙的指定粒度。自該等鋪砂板沖切出3.2公分的鋼絲絨盤並用3M Brand Scotch永久性黏著轉移膠帶將其附著於3.2公分的觸針基座上。

用於該等實例中之成份

除非另有說明，否則該等實例中所用"**HFPO-**"係指甲基酯F(CF(CF3)CF2O)$_a$CF(CF3)C(O)OCH3之端基F(CF(CF3)CF2O)$_a$CF(CF3)-，其中a平均為約6.22，同時平均分子量為約1,211克/莫耳。其可根據美國專利第3,250,808號(Moore等人)中所報告之方法製備，同時藉由分餾純化。

HFPO-C(O)N(H)CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)CH$_3$係根據美國公開申請案第2005/0250921A1號製備FC1/AM1中所發現之程序製備。

具有高氟之多官能團自由基可聚合材料

1. **HFPO-TMPTA**係指HFPO-C(O)N(H)CH$_2$CH$_2$CH$_2$N(H)CH$_3$(FC1/AM1)與三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)之Michael加成物。此加成物係如美國公開申請案第2005/0250921號實例1中所述與FC1/AM1與AC-1(TMPTA)或FC1/AM1/AC-1之大約1:1莫耳比加成物之製備一樣來製備。此加成物具有52.02重量%氟且標準Mn為1563克/莫耳。

2. **C6DIACRY**係2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯(通常稱為8F-HDDA)之商標名，其分子量為370.2克/莫耳且至少40重量%氟，其係自Exfluor Research Corporation, of Round Rock, Texas獲得。

3. **CN 4000**係自Sartomer公司Exton, PA獲得。

4. **Br-FKM (E15742)**係四氟乙烯(TFE)、二氟亞乙烯(VDF)及六氟丙烯 (HFP)、及具有70重量%氟含鹵素固化位點單體之自由基可聚合非晶形三元共聚物，且係自

Oakdale, MN之Dyneon LLC購得。

A1106係Paris, France之Osi Specialties (GE Silicones)所製造的3-胺基丙基三甲氧基矽烷之商標名。

Darocur 1173係2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(一種UV光起始劑)之商標名，且係自Tarrytown, New York之Ciba Specialty Products獲得且未經處理即使用。

Irgacure 184係1-羥基-環己基苯基酮之商標名，且係自Tarrytown, New York之CIBA Specialty Chemicals獲得。

HMDS係自Aldrich公司購得之六甲基二矽氮烷的商標名。

KB-1係自Exton, Pennsylvania的Sartomer公司獲得之苄基二甲基縮酮UV光起始劑的商標名且未經處理即使用。

Nalco 2327係20奈米二氧化矽奈米粒子之水性分散液(41%固體存於水中，經氨穩定)之商標名，且係自Naperville, Illinois之Nalco Chem.公司獲得。

Prostab 5198係4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-六氫吡啶基氧基(通常稱為4-羥基-TEMPO)之商標名，且係自Tarrytown, New York之CIBA Specialty Chemicals獲得。

3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷係自Alfa Aesar, Ward Hill, MA獲得(物料編號30505)且未經處理即使用。

SR399係二異戊四醇五丙烯酸酯(分子量525克/莫耳)之商標名，其係自Exton, Pennsylvania之Sartomer公司獲得之未氟化多官能團(甲基)丙烯酸酯單體。

Vazo 52係自Wilmington, Delaware之DuPont獲得的熱自

由基起始劑2,2',-偶氮雙(2,4-二甲基戊烷腈)之商標名。

ZrO_2溶膠(40.8%存於水中之固體)係根據闡述於公開的美國專利申請案第2006/0204745號(其主張優先於2005年3月11日提出申請的美國專利申請案第11/078468號)中之程序製備。所得ZrO_2溶膠係利用光子相關光譜(PCS)、X-射線繞射及熱重分析評價，如公開的美國專利申請案第2006/0204745號及待決之美國申請案第11/078468號中所述。用於該等實例之ZrO_2溶膠具有以下範圍內之性質：

	PCS數據		
分散指數	強度平均尺寸(nm)	體積-平均尺寸(nm)	(強度平均)/(體積平均)
1.0 – 2.4	23.0 - 37.0	8.0 - 18.8	1.84 - 2.97

相對強度		表觀晶體尺寸(nm)					
立方體/正方系	單斜	(C,T) (1 1 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	平均M尺寸	% C/T	重量平均XRD尺寸
100	6 - 12	7.0 - 8.5	3.0 – 6.0	4.0 - 11.0	4.5 - 8.3	89% - 94%	7.0 - 8.4

表面經修飾氧化鋯奈米粒子

將20.4磅10奈米氧化鋯奈米粒子之水性分散液(40.8%固體存於水中)添加於10加侖反應器中。攪拌的同時將12.9磅額外的水及33.3磅1-甲氧基-2-丙醇添加於該反應器中。攪拌的同時將2.5磅3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷緩慢添加於該反應器中。攪拌的同時將0.021磅5% Prostab 5198的水溶液添加於該反應器中。將混合物於80℃下攪拌18小時。

將反應混合物於真空(24-40托)下加熱並蒸餾出1-甲氧

基-2-丙烷/水共沸物以去除實質上所有水，同時緩慢添加70.5磅額外的1-甲氧基-2-丙醇。將0.4磅30%的氫氧化銨添加於反應混合物中，然後藉由蒸餾出1-甲氧基-2-丙醇將反應濃縮至59.2%固體。此表面修飾反應獲得包含59.2重量%存於1-甲氧基-2-丙醇中之表面經修飾氧化鋯(ZrO_2-SM)的混合物。最終混合物藉助1微米過濾器過濾。

高折射率調配物

如下製備硬塗層調配物作為該高折射率調配物。將246.6克2-丁酮(EMD Chemicals)、94.1克SR399及16.1克Irgacure 184添加於2公升琥珀色瓶中。將混合物搖動直至均勻為止。將735.1克ZrO_2-SM (59.2%固體存於2-甲氧基-1-丙醇)緩慢添加於該混合物中並輕輕混合直至均勻為止。此獲得含50重量%固體之組合物。最終混合物藉助0.5微米過濾器過濾。

用於低折射率調配物1之表面經修飾二氧化矽奈米粒子分散液

將305克Nalco 2327添加於1公升反應燒瓶中。攪拌的同時將486克1-甲氧基-2-丙醇添加於該反應器中。攪拌的同時將19.38克3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷緩慢添加於該反應器中。攪拌的同時將0.15克5% Prostab 5198的水溶液添加於該反應器中。將混合物於90℃下攪拌18小時。

將反應混合物於真空下加熱並蒸餾出1-甲氧基-2-丙烷/水共沸物並在必要時添加1-甲氧基-2-丙醇以去除實質上所有水。此表面修飾反應獲得包含40重量%存於1-甲氧基-2-丙醇中之表面經修飾二氧化矽(20奈米平均粒徑)之混合

物。

用於低折射率調配物2-4之表面經修飾二氧化矽奈米粒子

將15克2327 (20奈米氨穩定之膠質二氧化矽溶膠，41%固體；Nalco, Naperville, IL)放置於200毫升玻璃瓶中。在單獨燒瓶中製備10克含0.47克3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯(Gelest, Inc., Tullytown, PA)之1-甲氧基-2-丙醇 (Aldrich)溶液。將該3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基甲基丙烯酸酯溶液添加於該玻璃瓶中，同時攪拌該二氧化矽溶膠。然後將該燒瓶用額外的5毫升溶劑沖洗並添加於攪拌溶液中。添加完成後，將該瓶子蓋上並放置於烘箱中於90℃下約20小時。然後藉由於室溫下暴露於平緩的氣流乾燥該溶膠。收集粉末狀白色固體並將其分散於50毫升四氫呋喃(THF)溶劑中。將2.05克HMDS(過量)緩慢添加於該THF二氧化矽溶膠中，且添加後，將該瓶子蓋上並放置於超音波浴中約10小時。隨後，藉由旋轉蒸發去除有機溶劑且將剩餘白色固體於100℃下加熱過夜以進一步反應並去除揮發性物質。

氟化丙烯酸酯聚合物中間體1

如下製備超支化共聚物。將17.01克C6DIACRY、8.51克CN4000、2.84克SR399、1.70克HFPO-TMPTA、241.02克乙酸乙酯、25.52克甲基乙基酮及3.40克預先溶於甲基乙基酮中之Vazo 52填充於反應容器中。較佳首先添加HFPO-TMPTA至CN4000，然後添加剩餘試劑。

將反應容器之內容物在氮下脫氣，並然後在密封瓶中於

80℃下加熱1至1.5小時。必須小心避免構建過量分子量及反應內容物凝膠化。反應混合物中反應物質之濃度、反應溫度及反應時間所有皆應經選擇以確保此結果，且若使用不同反應物質，則需要調整該等中的一個或多個。

氟化丙烯酸酯單體

如下製備納入氟化丙烯酸酯單體之單體混合物溶液。將39.79克C6DIACRY、13.14克CN4000、22.52克SR399、足量表面經修飾二氧化矽奈米粒子分散液以獲得45.05克固體(去除共沸混合物後，該二氧化矽分散液通常具有35-55%固體)、及4.50克Darocur 1173(光起始劑)各自單獨溶於甲基乙基酮以獲得10重量%溶液或分散液。然後將開始三種溶液以所示順序摻合以便該等單體良好摻合，然後添加二氧化矽奈米粒子且最後添加Darocur 1173。

低折射率調配物1

將1250克氟化丙烯酸酯單體組合物放置於一容器中並小心添加300克具有10%固體濃度之氟化丙烯酸酯聚合物中間體組合物，同時充分混合以防止二氧化矽凝聚。在此製備的一周內實施該低折射率調配物之塗佈。

低折射率調配物2-4

調配物	Br-FKM (E 18402)	表面經修飾二氧化矽奈米粒子	SR 399	A1106	KB-1	塗層中重量%F
2	35	40	20	5	1.5	24.5
3	55	10	30	5	1.5	38.0
4	50	15	30	5	1.5	34.5

抗反射薄膜之製備

高折射率層之塗佈及固化

將含氧化鋯奈米粒子之高折射率調配物(視情況藉助1微米過濾器隨後0.2微米過濾器過濾)塗佈於5密爾PET薄膜(自Dupont以商標名"Melinex 618"獲得)之塗底塗層表面或7密爾聚碳酸酯薄膜(自GE, Mount Vernon, IN獲得)上。將該溶液唧筒泵送至4英吋寬塗佈模具上，且該塗層係藉由穿過2個10英尺各自設定為120℃的爐來乾燥。然後利用Light Hammer 6 UV源(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Maryland)以50%功率使該塗底層PET上之塗層部分地固化。所得部分固化高折射率層大約4微米厚。利用功率設定為100%的Light Hammer 6 UV源在氮氣下使該PC上之塗層完全固化。所得完全固化高折射率層大約4微米厚。該製程條件之其他細節包括在下表中。

基板	線速度(fpm)	唧筒流率(cc/min)	氧(ppm)	燈泡	% UV	烘箱(C)	烘箱(C)
聚碳酸酯	30	16.20	2.11	H	100%	120	120
塗底層PET	30	16.20	1.23	H	50%	120	120

針對UV A、B、C及V區域量測該UV燈在100% UV下在10英尺/per/分鐘線速度下之UV輸出獲得以下能量及功率讀數。

UV-A	UV-B	UV-C	UV-V	單位
1.63	1.60	0.21	.99	W/cm^2
1.01	0.94	0.14	0.60	J/cm^2

因此，經塗佈聚碳酸酯基板係暴露於1/3該UV能；而該經塗佈PET基板係暴露於該UV能的1/6。

低折射率調配物1及2之塗層係利用卷揚式塗佈機在聚碳酸酯之完全固化高折射率層上形成。低折射率調配物3及4之塗層係利用卷揚式塗佈機在塗底層聚酯之部分固化高折射率層上形成。期望在反射曲線上接近設計波長550納米處具有一階最小值。為達成此，該低折射率塗層之目標係具有90-100納米之乾燥厚度。

該等低折射率調配物係唧筒泵送至4英吋寬塗佈模具上，且該塗層係藉由穿過10英尺設定為120℃的爐來乾燥。然後利用Light Hammer 6 UV源(Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, Maryland)以100%功率在氮氣下使該等塗層固化。如上文所述，針對UV A、B、C及V區域量測該UV燈之UV輸出獲得相同能量及功率讀數。所得固化低折射率層大約90至100奈米厚。以下包括製程條件之其他細節。

低折射率組合物	%固體	線速度(fpm)	唧筒率流(cc/min)	UV室中之氧(ppm)	燈泡	% UV	箱溫(C)	箱溫(C)
1	10	5	0.65	0.99	H	100%	60	60
2	5	5	0.9		H	100%	120	120
3	5	5	0.9		H	100%	120	120
4	5	5	0.8	1.22	H	100%	120	120

根據上文所闡述之方法評價該四種抗反射薄膜樣品之%濁度、%透射、接觸角及平均%反射率。然後根據鋼絲絨耐久性測試方法使用1公斤重量評價該等樣品，之後再次量測其%濁度、接觸角及%反射率。該等結果記錄如下。

低RI調配物	%T	%濁度	鋼絲絨測試後之%濁度	鋼絲絨測試後之%R平均450-650 nm	初始水接觸角(S/A/R)	初始十六烷接觸角(A/R)	鋼絲絨測試後之接觸角
1		0.20	0.35	1.63		61/55	64/53
2	93.2	0.42	0.38	1.85	97/113/77	50/35	48/35
3	93.7	0.60	0.58	1.65	92/114/76	51/40	51/38
4	93.4	0.57	0.69	1.92	98/111/74	50/37	51/31

具有塗底層基板之抗反射薄膜的製備

用低折射率組合物1以類似方式製備抗反射薄膜。首先將未塗底層PET(自DuPont獲得)用自Sumitomo Osaka Cement以商標名"Sumicefine TM-AS-1"獲得之組合物塗佈。此材料係氧化銻錫奈米粒子及聚酯黏合劑在混合水性/有機溶劑系統中之分散液，其中藉由重量分析測定總固體含量為6.34重量%。塗佈組合物係藉由將Sumicefine TM-AS-1用去離子水稀釋至3.17重量%固體("底層1")及1.27重量%固體("底層2")來製備。底層2亦包含0.1重量% Tomadol 25-9非離子表面活性劑。將每一種調配物塗佈於該PET上並於125℃下乾燥以提供標稱乾燥膜厚度為115納米(底層1)及40納米(底層2)之底塗層。然後將該高折射率塗層塗佈於該底層上並如上所述將該低折射率層施加於該高折射率層上。

然後在ProStat (Bensenville, IL) PRS-801表面電阻儀上量測該等試樣之表面電阻率。在試樣上使用Electro-Tech Systems公司(Glenside, PA) 406C型靜電荷衰減儀量測靜電荷衰減時間。此儀器將樣品充電至+5 kV或-kV並量測靜電

荷衰減至其初始值的10%所需時間。結果如下：

	靜電荷衰減時間(秒)	表面電阻率(ohm/sq)
抗反射薄膜1	20－30秒	$>1.1 \times 10^{14}$
具有底層1	0.01秒	4.0×10^{11}
具有底層2	0.01秒	3.9×10^{11}

該等結果顯示，甚至當高折射率層及低折射率層各自塗佈於該抗靜電底層上時該抗靜電底層仍持續提供抗靜電性。

具有底層1及2之抗反射薄膜各自根據鋼絲絨耐久性測試進行評價且擦拭300次之後未觀察到劃痕。鋼絲絨磨損後之拒油墨性與該測試之前幾乎無變化。

【圖式簡單說明】

圖1係具有光學顯示器之物件的透視圖。

圖2係圖1物件沿線2-2之剖視圖，其繪示具有低折射率層之具體抗反射薄膜。

圖3係具體的抗反射薄膜物件。

【主要元件符號說明】

2　線

10　電腦監視器

12　光學顯示器

14　殼體

16　抗反射薄膜基板

18　抗反射薄膜

20　低折射率層

22 高折射率層

30 永久及可去除級黏結劑組合物

40 可去除釋放襯墊

十、申請專利範圍：

1. 一種抗反射薄膜，其包含

一包含可聚合低折射率組合物之反應產物的表面層，該組合物包含：

至少一種氟化自由基可聚合材料，及

表面經修飾無機奈米粒子；

一耦合至該低折射率層之高折射率層，其中該高折射率層包含分散於交聯有機材料中之表面經修飾無機奈米粒子；

其中該抗反射薄膜在利用鋼絲絨使用3.2公分芯軸及1000克質量擦拭25次後具有小於1.0%的濁度。

2. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該抗反射薄膜表面與十六烷之前進接觸角至少為45度。

3. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該高折射率層具有約1微米至約10微米之厚度。

4. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該低折射率層具有約¼波之光學厚度。

5. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該抗反射薄膜無額外的硬塗層。

6. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該低折射率層實質上無直徑大於1微米之無機粒子。

7. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該氟化自由基可聚合材料具有至少25重量%之氟含量。

8. 如請求項7之抗反射薄膜，其中氟含量為至少25重量%之

自由基可聚合材料的量為該可聚合低折射率組合物的至少25重量%。

9. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該氟化自由基可聚合材料為多官能團材料。

10. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該氟化自由基可聚合材料包括含氟聚合物。

11. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該低折射率層組合物包含至少一種具有至少三個多丙烯酸酯基團之未氟化交聯劑。

12. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該低折射率可聚合組合物進一步包含至少一單官能團HFPO-氟聚醚、至少一多官能團HFPO-氟聚醚、及其混合物。

13. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該高折射率層包含至少5體積%表面經修飾氧化鋯。

14. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該高折射率層包含至少15體積%至40體積%的表面經修飾氧化鋯。

15. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該等表面經修飾粒子包含選自丙烯醯基、甲基丙烯醯基及乙烯基之自由基可聚合基團。

16. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該高折射率層係耦合至一透光基板。

17. 如請求項16之抗反射薄膜，其中該基板包含一塗底塗層之表面。

18. 如請求項17之抗反射薄膜，其中該塗底塗層之表面包含

一折射率與該基板之差小於0.02之底塗層且包含折射率至少為1.60之無機氧化物奈米粒子。

19. 如請求項18之抗反射薄膜，其中該等無機氧化物奈米粒子係抗靜電粒子。

20. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該抗反射薄膜包含單一低折射率層。

21. 如請求項1之抗反射薄膜，其中該低折射率組合物包含至少一胺基有機矽烷酯偶合劑或其縮合產物。

22. 一種光學裝置，其包含如請求項1之抗反射薄膜。

23. 一種抗反射薄膜，其包含

一包含可聚合有機組合物之反應產物的低折射率層，該組合物包含：

A) 一種包含以下成份之反應產物的自由基可聚合氟化聚合物中間體：

i) 至少一種氟含量為至少25重量%的多官能團自由基可聚合材料，及

ii) 視情況至少一種氟含量介於0至小於25重量%之間的多官能團自由基可聚合材料，

其中多官能團材料的總量以可聚合有機組合物之重量%固體計至少為約25重量%；

B) 至少一氟化自由基可聚合材料；及

C) 表面經修飾無機奈米粒子；

一耦合至該低折射率層之高折射率層，其中該高折射率層包含分散於交聯有機材料中之表面經修飾無機奈米

粒子。

24. 一種抗反射薄膜，其包含

一包含可聚合組合物之反應產物的低折射率層，該組合物包含：

至少一自由基可聚合含氟聚合物，

至少一胺基有機矽烷酯偶合劑或其縮合產物，

至少一種具有至少三個自由基可聚合基團之未氟化交聯劑，及

表面經修飾無機奈米粒子；

一厚度至少1微米且耦合至該低折射率層之高折射率層，其中該高折射率層係選自折射率為至少1.60之無機材料或包含表面經修飾無機氧化物粒子之交聯有機材料。

25. 如請求項24之抗反射薄膜，其中該自由基可聚合含氟聚合物包含非晶形含氟聚合物。

26. 如請求項24之抗反射薄膜，其中該非晶形含氟聚合物係選自由含Cl之含氟彈性體、含Br之含氟彈性體、含I之含氟彈性體、及含C=C之含氟彈性體組成之群。

27. 如請求項24之抗反射薄膜，其中該胺基有機矽烷酯偶合劑或其縮合產物係選自由以下組成之群：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基矽烷、(胺基乙基胺基甲基)苯乙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽

烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基三甲氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基二甲基甲氧基矽烷、3-胺基丙基二甲基乙氧基矽烷、2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷-1-乙胺、2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷-1-乙胺、2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷、2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽代環戊烷、4-胺基苯基三甲氧基矽烷、及3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷。

28. 一種抗反射薄膜，其包含

一透光基板；

一包含抗靜電粒子且耦合至該基板之底塗層；

一耦合至該底塗層之高折射率層；及

一耦合至該高折射率層之低折射率層。

29. 如請求項28之抗反射薄膜，其中該底塗層之折射率與該基板折射率之差小於0.02。

30. 如請求項28之抗反射薄膜，其中該等抗靜電粒子具有至少1.60之折射率。

十一、圖式：

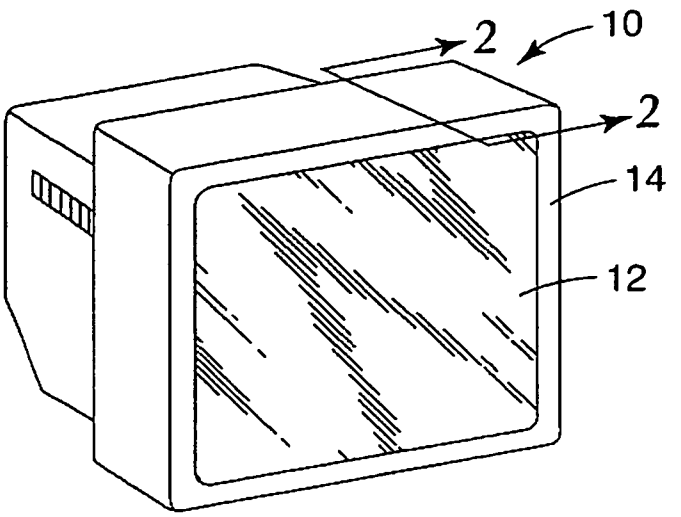


圖 1

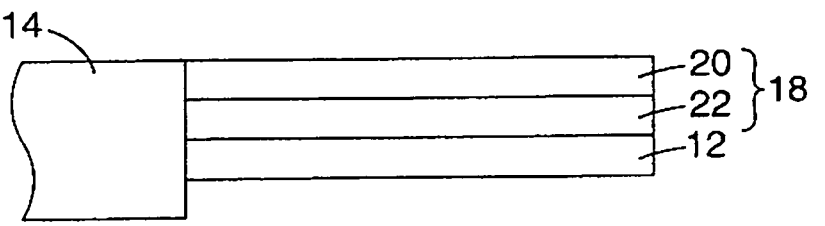


圖 2

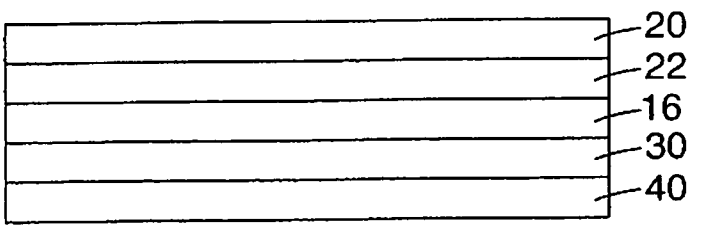


圖3