



(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 I663063 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

- (21) 申請案號：106108092 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 09 日
- (51) Int. Cl. : **B32B7/02 (2006.01)** **G02B1/11 (2015.01)**
B32B27/18 (2006.01)
- (30) 優先權：2016/03/09 南韓 10-2016-0028468
2016/03/11 南韓 10-2016-0029336
2016/03/14 南韓 10-2016-0030395
2017/03/09 南韓 10-2017-0029959
- (71) 申請人：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)；李政圭 LEE, JEONG KYU (KR)；金芙敬 KIM, BOO KYUNG (KR)；張錫勳 JANG, SEOK-HOON (KR)；張影來 CHANG, YEONG RAE (KR)
- (74) 代理人：林志剛
- (56) 參考文獻：
- | | | | |
|----|---------------|----|--------------|
| TW | 200833763A | TW | 201128215A1 |
| CN | 101765791A | JP | 2009-217258A |
| WO | 2009/120983A2 | | |
- 審查人員：陳衍任
- 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：18 共 68 頁

(54) 名稱

抗反射膜

ANTI-REFLECTIVE FILM

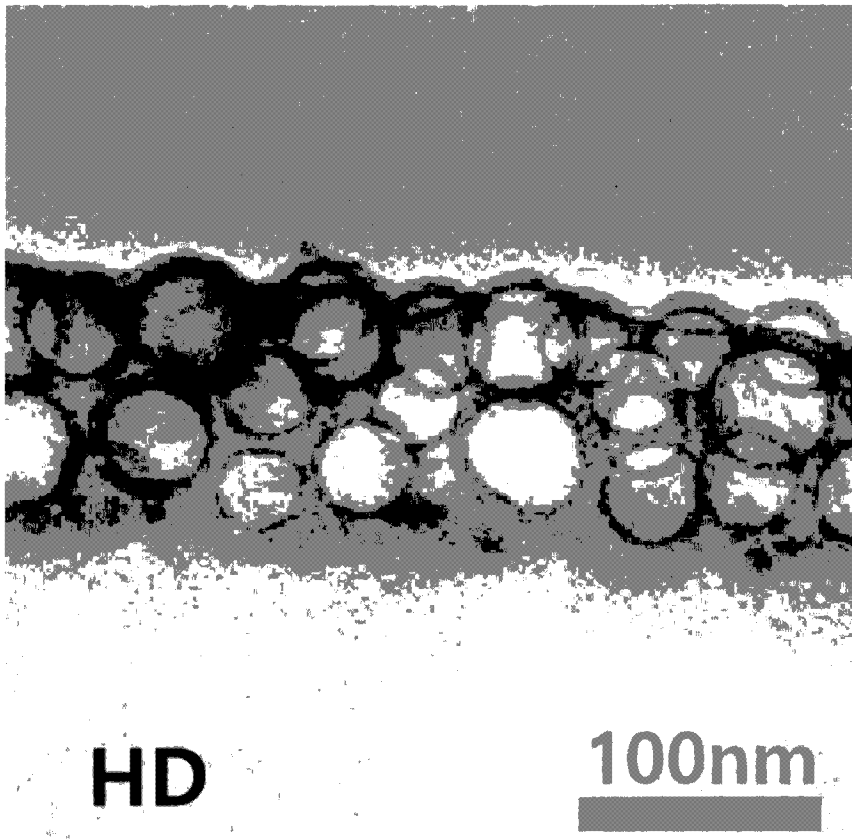
(57) 摘要

本發明關於抗反射膜，其在顯示散射強度的對數值對上以小角度 X 射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為 0.0758 至 0.1256nm⁻¹ 展現一或更多個峰。

The present invention relates to an anti-reflective film exhibiting one or more peaks at a scattering vector (q_{\max}) of 0.0758 to 0.1256 nm⁻¹, in a graph showing a log value of scattering intensity to a scattering vector defined in small-angle X-ray scattering.

指定代表圖：

圖 1



[0020] 例如，若抗反射膜在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於小於 0.0758 nm^{-1} 之散射向量展現了峰(peak)，則因在抗反射膜中所含之有機或無機粒子之間的過大距離等等之故，會使抗反射膜之折射率提高，因此反射率亦會大幅提高。

[0021] 並且，若在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中，於大於 0.1256 nm^{-1} 之散射向量首次出現峰，則在抗反射膜中所含之有機或無機粒子之間的距離會變得太小，因此會增加抗反射膜之亮度(illumination)以及抗刮性與抗污性會變差。

[0022] 該峰係在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中，散射強度之對數值出現向上凸起的極值。此極值(extreme value)或反曲點(inflexion point)可為藉由設置在抗反射膜中所含之有機或無機粒子而使散射最大化的點。

[0023] 如前文解釋，該實施態樣之抗反射膜在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為 0.0758 至 0.1256 nm^{-1} 會展現一或更多個峰。更具體而言，在該實施態樣之抗反射膜的顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中，散射向量(q_{\max})之範圍 0.0758 至 0.1256 nm^{-1} ，可為散射強度之對數值對上散射向量的峰首次出現之點。

[0024] 以小角度X射線散射所界定之散射向量係以以

下列等式1界定。

[等式 1]

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

[0025] 在等式1中， q 為散射向量， θ 為散射角的1/2值，以及 λ 為所照射之X射線的波長。

[0026] 具體而言，小角度X射線散射意指透射模式 (transmission mode) 或掠入射 (grazing incidence) 小角度X射線散射，且例如，可藉由將波長為0.63 Å至1.54 Å之X射線照射至尺寸為1 cm*1 cm(寬*長)之抗反射膜(距離為4 m)來測量。

[0027] 例如，小角度X射線散射(SAXS)可藉由在 Pohang 加速器之4C射束線(4C beam line)使X射線透射穿過樣本，並依散射向量(q)測量散射強度而達成。更具體而言，小角度散射測量可藉由將樣本置於離偵測器約4 m之位置並對其發出X射線來進行，其中可使用垂直尺寸 (vertical size) 為0.023 mm且水平尺寸 (horizontal size) 為0.3 mm之X射線，以及可使用2D mar CCD作為偵測器。此外，獲得散射之2D散射圖案之影像，且透過使用經由標準樣本所獲得之樣本至偵測器距離的校正、及圓平均 (circular average)，可轉換為依散射向量(q)之散射強度。

[0028] 並且，在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{max})為0.0758至0.1256 nm⁻¹展現一或更多個峰的要求，可藉由控

制抗反射膜之性質(諸如抗反射膜中所含之組分、光學性質、表面性質、內部性質等)而達成。

[0029] 例如，抗反射膜可包括硬塗層(hard coating layer)、以及包含黏合劑樹脂(binder resin)及分散於該黏合劑樹脂中之中空無機奈米粒子(hollow inorganic nanoparticle)和實心無機奈米粒子(solid inorganic nanoparticle)的低折射層(low refractive layer)。

[0030] 具體而言，在抗反射膜中，接近硬塗層與低折射層之間的界面處，實心無機奈米粒子可比中空無機奈米粒子分布得更多。

[0031] 先前，為了提高抗反射膜之抗刮性，會添加過量無機粒子，這對提高抗反射膜之抗刮性是有限的，且會有使反射率及抗污性變差的問題。

[0032] 反之，當中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子之分布係使得在抗反射膜所含之低折射層中能彼此區分時，可同時實現高抗刮性及抗污性並具有低反射率及高透光率。

[0033] 具體而言，當實心無機奈米粒子主要分布在接近於硬塗層與低折射層之間的界面，而中空無機奈米粒子主要分布在抗反射膜之低折射層中的相對側，可達成比先前使用無機粒子可獲得的反射率更低之反射率，且該低折射層可同時實現顯著改善之抗刮性及抗污性。

[0034] 如前文解釋，藉由滿足在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於

散射向量 (q_{\max}) 為 0.0758 至 0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰之要求，抗反射膜具有低反射率及高透射率，且可同時實現高抗刮性及抗污性。

[0035] 如前文解釋，低折射層包含黏合劑樹脂及分散於該黏合劑樹脂中之中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子，且可形成於硬塗層之一側，其中 70 體積% 或更多之總實心無機奈米粒子可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的 50% 內。

[0036] 70 體積% 或更多之總實心無機奈米粒子係存在於特定區域內的敘述意味著在低折射層之橫斷面中，大部分實心無機奈米粒子係存在於該特定區域中，具體而言，藉由測量總實心無機奈米粒子之體積可確認為 70 體積% 或更多之總實心無機奈米粒子。

[0037] 中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子是否存在於特定區域，可藉由，除了存在於特定區域界面的粒子之外，各中空無機奈米粒子或各實心無機奈米粒子是否存在於該特定區域來判定。

[0038] 此外，如前文解釋，在低折射層中，中空無機奈米粒子可主要分布至硬塗層與低折射層之間的界面之相對側，且具體而言，30 體積% 或更多、50 體積% 或更多、或 70 體積% 或更多之總中空無機奈米粒子係，於從硬塗層與低折射層之間的界面起之低折射層的厚度方向，可存在得比總實心無機奈米粒子更遠。

[0039] 更具體而言，70 體積% 或更多之總實心無機奈

米粒子可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的30%內。此外，70體積%或更多之總中空無機奈米粒子可存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的30%之區域。

[0040] 藉由使實心無機奈米粒子主要分布在接近於硬塗層與低折射層之間的界面以及使中空無機奈米粒子主要分布至抗反射膜之低折射層中的界面之相對側，可在低折射層中形成具有不同折射率之2或更多部分或2或更多層，因此可降低抗反射膜之反射率。

[0041] 實心無機奈米粒子及中空無機奈米粒子於低折射層中的特定分布可藉由控制實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子之間的密度差異以及控制用於形成包括這兩種奈米粒子之低折射層的可光固化樹脂組成物 (photocurable resin composition) 之乾燥溫度(在下文所述製備方法中)而獲得。

[0042] 具體而言，實心無機奈米粒子可具有比中空無機奈米粒子高出 0.50 g/cm^3 或更高之密度，且實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子之間的密度差異可為 0.50 g/cm^3 至 1.50 g/cm^3 、或 0.60 g/cm^3 至 1.00 g/cm^3 。因這密度差異，在形成於硬塗層上之低折射層中，實心無機奈米粒子可置於更接近硬塗層。不過，在下文所述製備方法及實例等中確認，儘管兩種粒子之間有密度差異，仍應施以預定乾燥溫度及時間以實現前文所解釋之粒子在低折射層中的分布態樣。

[0043] 在實心無機奈米粒子主要分布在接近於硬塗層與低折射層之間的界面且中空無機奈米粒子主要分布至抗反射膜之低折射層中的界面之相對側的情況下，可實現比先前使用無機粒子所獲得之反射率更低的反射率。具體而言，抗反射膜可展現在380 nm至780 nm可見光波長區中為0.7 %或更低、0.50至0.7 %、0.60 %至0.70 %、或0.62 %至0.67 %的平均反射率。

[0044] 並且，在該實施態樣之抗反射膜中，低折射層可包括包含70體積%或更多之總實心無機奈米粒子的第一層以及包含70體積%或更多之總中空無機奈米粒子的第二層，且該第一層可置於比該第二層更接近於硬塗層與低折射層之間的界面。

[0045] 如前文解釋，在抗反射膜之低折射層中，實心無機奈米粒子主要分布在接近於硬塗層與低折射層之間的界面且中空無機奈米粒子主要分布至該界面的相對側，且其中分別主要分布實心無機奈米粒子及中空無機奈米粒子之區域可在低折射層中形成可目視確認(visibly confirm)的個別層(separate layer)。

[0046] 再者，包含70體積%或更多之總實心無機奈米粒子的第一層可置於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的50%內。更具體而言，包含70體積%或更多之總實心無機奈米粒子的第一層可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的30%內。

[0047] 如前文解釋，在低折射層中，中空無機奈米粒子可主要分布至硬塗層與低折射層之間的界面之相對側，且具體而言，30體積%或更多、50體積%或更多、或70體積%或更多之中空無機奈米粒子可存在得比實心無機奈米粒子更遠(於從硬塗層與低折射層之間的界面起之低折射層的厚度方向)。因此，如前文解釋，第一層可置於比第二層更接近於硬塗層與低折射層之間的界面。

[0048] 如前文解釋，可目視確認分別主要分布實心無機奈米粒子及中空無機奈米粒子之第一層及第二層存在於低折射層中。例如，可使用穿透式電子顯微鏡、掃描式電子顯微鏡等目視確認(visibly confirm)第一層及第二層分別存在於低折射層中，以及亦可確認分別分布在低折射層中的第一層及第二層中之實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子的比。

[0049] 並且，各包含70體積%或更多之總實心無機奈米粒子的第一層及包含70體積%或更多之總中空無機奈米粒子的第二層可在一層中享共通光學性質，因此可界定為一層。

[0050] 更具體而言，將藉由橢圓偏光術(ellipsometry)所測量之偏光橢圓率(polarization ellipticity)擬合至下列等式1的Cauchy模型時，第一層及第二層分別具有特定Cauchy參數A、B及C，因而該第一層及該第二層可彼此區分。此外，由於第一層及第二層之厚度可經由將藉由橢圓偏光術所測量之偏光橢圓率擬合至下列等式1的Cauchy模

型而導出，該第一層及該第二層可在低折射層中界定。

[等式 1]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

[0051] 在等式 1 中， $n(\lambda)$ 為在 λ 波長時之折射率， λ 係在 300 nm 至 1800 nm 之範圍，且 A、B 及 C 為 Cauchy 參數。

[0052] 並且，將藉由橢圓偏光術所測量之偏光橢圓率擬合至等式 1 的 Cauchy 模型時所導出的 Cauchy 參數 A、B 及 C 可為在一層中之平均值。因而，在第一層與第二層之間存在界面之情況，會存在第一層和第二層之 Cauchy 參數 A、B 及 C 重疊的區域。然而，即使在此情況下，第一層及第二層之厚度及位置可根據符合第一層及第二層之 Cauchy 參數 A、B 及 C 的平均值之區域指明。

[0053] 例如，就包括在低折射層中之第一層而言，將藉由橢圓偏光術所測量之偏光橢圓率擬合至等式 1 之 Cauchy 模型時，可滿足 A 為 1.0 至 1.65、B 為 0.0010 至 0.0350、且 C 為 0 至 $1 \cdot 10^{-3}$ 之要求，以及就包括在低折射層中之第一層而言，可滿足 A 為 1.30 至 1.55、1.40 至 1.52、或 1.491 至 1.511，B 為 0 至 0.005、0 至 0.00580、或 0 至 0.00573，且 C 為 0 至 $1 \cdot 10^{-3}$ 、0 至 $5.0 \cdot 10^{-4}$ 、或 0 至 $4.1352 \cdot 10^{-4}$ 之要求。

[0054] 就包括在低折射層中之第二層而言，將藉由橢圓偏光術所測量之偏光橢圓率擬合至等式 1 的 Cauchy 模

型時，可滿足A為1.0至1.50、B為0至0.007且C為0至 $1*10^{-3}$ 之要求，以及就包括在低折射層中之第二層而言，可滿足A為1.10至1.40、1.20至1.35、或1.211至1.349，B為0至0.007、0至0.00550、或0至0.00513，且C為0至 $1*10^{-3}$ 、0至 $5.0*10^{-4}$ 、或0至 $4.8685*10^{-4}$ 之要求。

[0055] 並且，在前文解釋之實施態樣的抗反射膜中，包括在低折射層中之第一層及第二層可具有不同折射率範圍。

[0056] 更具體而言，包括在低折射層中之第一層在550 nm可具有1.420至1.600、1.450至1.550、1.480至1.520、或1.491至1.511之折射率。包括在低折射層中之第二層在550 nm可具有1.200至1.410、1.210至1.400、或1.211至1.375之折射率。

[0057] 折射率可藉由一般已知方法測量，例如就包括在低折射層中之第一層及第二層各者而言，可使用在380 nm至1000 nm測量之橢圓偏光(elliptic polarization)及Cauchy模型計算並測定於550 nm之折射率。

[0058] 實心無機奈米粒子意指具有100 nm或更小之最大直徑、其內部不存在空白空間(empty space)的粒子。

[0059] 另外，中空無機奈米粒子意指具有200 nm或更小之最大直徑、在其表面及/或內部存在空白空間的粒子。

[0060] 實心無機奈米粒子可具有0.5至100 nm、或1至30 nm之直徑。

[0061] 中空無機奈米粒子可具有1至200 nm、或10至100 nm之直徑。

[0062] 實心無機奈米粒子及中空無機奈米粒子之直徑可意指在粒子之橫斷面(cross-section)中確認的最長直徑。

[0063] 並且，實心無機奈米粒子及中空無機奈米粒子係可個別於表面含有一或更多選自由下列所組成之群組的反應性官能基：(甲基)丙烯酸酯基((meth)acrylate group)、環氧基(epoxide group)、乙烯基(vinyl group)、及氫硫基(thiol group)。由於實心無機奈米粒子及中空無機奈米粒子個別於表面含有前文解釋之反應性官能基，低折射層可具有較高之交聯程度(cross-linking degree)，因此確保更大程度改良之抗刮性及抗污性。

[0064] 並且，前文解釋之低折射層可由包括下列之可光固化塗覆組成物(photocurable coating composition)製備：可光聚合化合物、包含光反應性官能基(photoreactive functional group)之含氟化合物、中空無機奈米粒子、實心無機奈米粒子、及光引發劑。

[0065] 因而，低折射層中所含之黏合劑樹脂可包括可光聚合化合物之(共)聚合物以及包含光反應性官能基之含氟化合物的交聯(共)聚合物。

[0066] 可光固化塗覆組成物中所含之可光聚合化合物，可形成所製備低折射層之黏合劑樹脂的基材。具體而言，可光聚合化合物可包括包含(甲基)丙烯酸酯或乙烯基

團之單體或寡聚物(oligomer)。更具體而言，可光聚合化合物可包括包含一或更多、二或更多、或三或更多(甲基)丙烯酸酯或乙烯基團之單體或寡聚物。

[0067] 包含(甲基)丙烯酸酯之單體或寡聚物的具體實例可包括新戊四醇三(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、thrylene 二異氰酸酯(thrylene diisocyanate)、二異氰酸二甲苯酯、二異氰酸六亞甲酯(hexamethylene diisocyanate)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(trimethylolpropane tri(meth)acrylate)、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(trimethylolpropane trimethacrylate)、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)、甲基丙烯酸六乙酯(hexaethyl methacrylate)、甲基丙烯酸丁酯、或其二或更多種之混合物；或經胺甲酸酯(urethane)改質之丙烯酸酯寡聚物、環氧化物丙烯酸酯寡聚物(epoxide acrylate oligomer)、醚丙烯酸酯寡聚物(etheracrylate oligomer)、樹枝狀丙烯酸酯寡聚物(dendritic acrylate oligomer)、或其二或更多種之混合物。此處，較佳係寡聚物的分子量為1000至10,000。

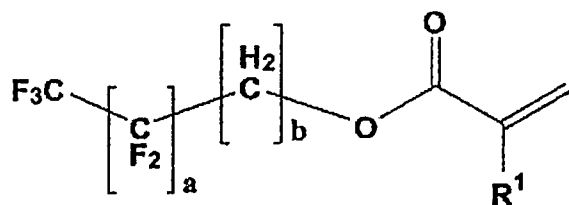
[0068] 包含乙烯基之單體或寡聚物的具體實例可包括二乙烯苯、苯乙烯、或對甲基苯乙烯(paramethylstyrene)。

[0069] 雖然可光固化塗覆組成物中之可光聚合化合物的含量無特別限制，但考慮到最終製備之低折射層或抗反射膜等之機械性質，該可光固化塗覆組成物之固體含量中的可光聚合化合物之含量可為5至80 wt%。可光固化塗覆組成物之固體含量意指僅可光固化塗覆組成物中之固體組分而不包括如下文所述可隨意地(optionally)包含的液體組分(例如有機溶劑等)。

[0070] 並且，除了前文解釋之單體或寡聚物以外，可光固化塗覆組成物可另外包括氟系(甲基)丙烯酸酯系單體或寡聚物。在可光固化塗覆組成物另外包括氟系(甲基)丙烯酸酯系單體或寡聚物之情況下，氟系(甲基)丙烯酸酯系單體或寡聚物對包含(甲基)丙烯酸酯或乙烯基團之單體或寡聚物的重量比可為0.1%至10%。

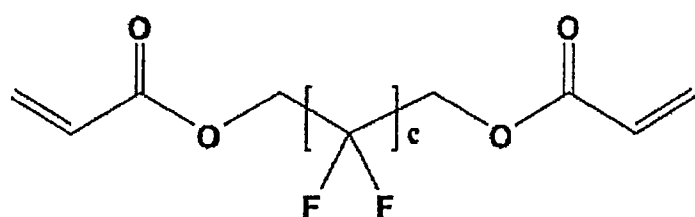
[0071] 氟系(甲基)丙烯酸酯系單體或寡聚物之具體實例可包括一或更多選自下列化學式1至5所組成之群組的化合物。

[化學式 1]



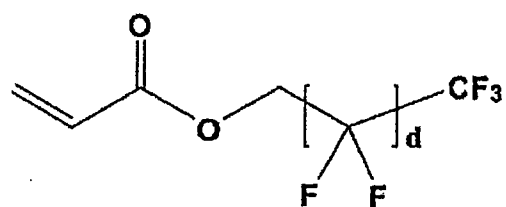
[0072] 化學式1中，R¹為氫基或C1-6烷基，a為0至7之整數，且b為1至3之整數。

[化學式 2]



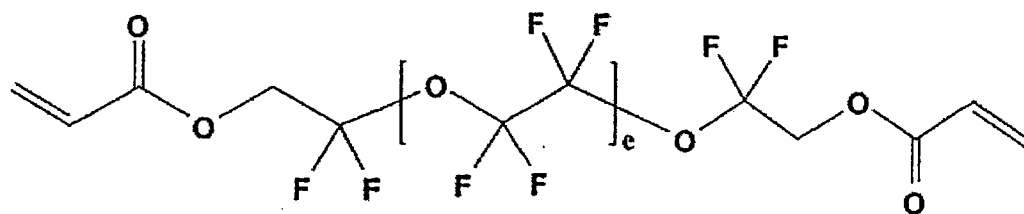
[0073] 化學式 2 中，c 為 1 至 10 之整數。

[化學式 3]



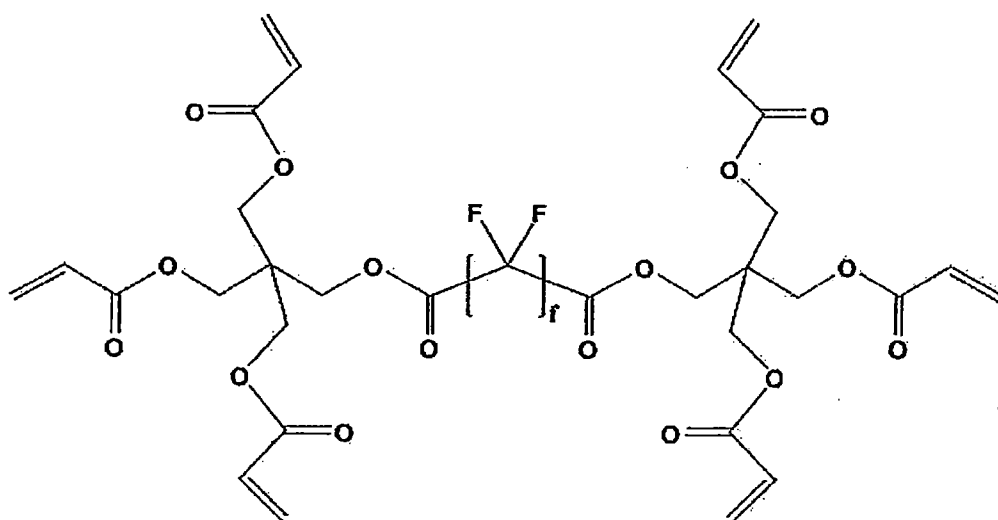
[0074] 化學式 3 中，d 為 1 至 11 之整數。

[化學式 4]



[0075] 化學式 4 中，e 為 1 至 5 之整數。

[化學式 5]



[0076] 化學式 5 中， f 為 4 至 10 之整數。

[0077] 並且，在低折射層中，可包括衍生自含有光反應性官能基之含氟化合物的部分。

[0078] 在含有光反應性官能基之含氟化合物中，可包括或取代一或更多個光反應性官能基，其中光反應性官能基意指能藉由照射光(例如，藉由照射可見光或 UV)而參與聚合反應的官能基。光反應性官能基可包括已知能藉由照射光參與聚合反應的各種不同官能基，例如，可包括(甲基)丙烯酸酯基、環氧基、乙烯基或氫硫基。

[0079] 各含有光反應性官能基之含氟化合物可具有 2000 至 200,000 之重量平均分子量(根據聚苯乙烯之重量平均分子量計，藉由 GPC 方法測量)，且較佳為 5000 至 100,000。

[0080] 若含有光反應性官能基之含氟化合物的重量平均分子量太小，含氟化合物不會均勻且有效地布置在可

光固化塗覆組成物的表面，以及會位在最終製備之低折射層內部，因而該低折射層表面的抗污性會變差且該低折射層之交聯密度會降低，因而諸如總強度、抗刮性等機械性質會變差。

[0081] 此外，若含有光反應性官能基之含氟化合物之重量平均分子量太高，與可光固化塗覆組成物中之其他組分的相容性會降低，因此最終製備之低折射層的濁度(haze)會提高或透光率會降低，以及該低折射層之強度亦會降低。

[0082] 具體而言，含有光反應性官能基之含氟化合物可包括：i)經一或更多個光反應性官能基取代之脂族化合物或脂環族化合物(alicyclic compound)，其中至少一個碳係經一或更多個氟原子取代；ii)經一或更多個光反應性官能基取代之雜脂族化合物(heteroaliphatic compound)或雜脂環族化合物(heteroalicyclic compound)，其中至少一個氫係經氟取代，且至少一個碳係經矽取代；iii)經一或更多個光反應性官能基取代之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(polydimethyl siloxane-based polymer))，其中至少一個矽係經一或更多個氟原子取代；以及iv)經一或更多個光反應性官能基取代之聚醚化合物，其中至少一個氫係經氟取代；或i)至iv)中二或更多種之混合物或共聚物。

[0083] 以100重量份之可光聚合化合物計，可光固化塗覆組成物可包括20至300重量份之含有光反應性官能基

之含氟化合物。

[0084] 若添加基於可光聚合化合物計為過量之含有光反應性官能基之含氟化合物，可光固化塗覆組成物之塗覆性(coatability)會變差，或由該可光固化塗覆組成物所獲得之低折射層不會具有充分耐用性或抗刮性。此外，若基於可光聚合化合物計，含有光反應性官能基之含氟化合物的量太小，由該可光固化塗覆組成物所獲得之低折射層不會具有充分機械性質諸如抗污性、抗刮性等。

[0085] 含有光反應性官能基之含氟化合物可另外包括矽或矽化合物。即，含有光反應性官能基之含氟化合物中可隨意地含有矽或矽化合物，具體而言，該含有光反應性官能基之含氟化合物中的矽含量可為0.1至20 wt%。

[0086] 包括在含有光反應性官能基之含氟化合物中的矽可提高與包括在可光固化塗覆組成物中之其他組分的相容性(compatibility)，因而防止最終製備之折射層中產生濁度，從而提高透明度。並且，若含有光反應性官能基之含氟化合物中的矽含量變得太高，含氟化合物與包括在可光固化塗覆組成物中之其他組分之間的相容性會相當差，因此最終製備之低折射層或抗反射膜不會具有充分透光率或抗反射性能，以及表面之抗污性亦會變差。

[0087] 以100重量份之可光聚合化合物之(共)聚合物計，低折射層可包括10至400重量份之中空無機奈米粒子以及10至400重量份之實心無機奈米粒子。

[0088] 若低折射層中之中空無機奈米粒子和實心無

機奈米粒子的含量變得過多，該中空無機奈米粒子及該實心無機奈米粒子會混合地存在，不會於低折射層之製程中彼此充分相分離，因此反射率會提高，以及表面不均勻性(unevenness)會過度產生，因而使抗污性變差。此外，若低折射層中之中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的含量太小，大部分實心無機粒子會難以位在接近於硬塗層與低折射層之間的界面，以及低折射層之反射率會大幅提高。

[0089] 低折射層可具有1至300 nm、或50至200 nm之厚度。

[0090] 並且，可使用一般已知硬塗層作為硬塗層而無特別限制。

[0091] 硬塗層之一實例可包括包含黏合劑樹脂(包括可光固化樹脂)以及分散在該黏合劑樹脂中之有機或無機細粒子的硬塗層。

[0092] 如本領域中一般已知，包括在硬塗層中之可光固化樹脂可為若照射光(諸如UV等等)時能引發聚合反應的可光固化化合物之聚合物。具體而言，可光固化樹脂可包括選自由下列所組成之群組的一或更多者：反應性丙烯酸酯寡聚物諸如胺甲酸酯丙烯酸酯寡聚物(urethane acrylate oligomer)、環氧化物丙烯酸酯寡聚物(epoxide acrylate oligomer)、聚酯丙烯酸酯、及聚醚丙烯酸酯；以及多官能丙烯酸酯單體諸如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、三丙烯酸三亞甲基丙酯(trimethylene propyl triacrylate)、丙氧基化甘油三丙烯酸酯(propoxylated glycerol triacrylate)、三甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯(trimethylpropane ethoxy triacrylate)、1,5-己二醇丙烯酸酯(1,5-hexanediol acrylate)、丙氧基化甘油三丙烯酸酯(propoxylated glycerol triacrylate)、三丙二醇二丙烯酸酯(tripropylene glycol diacrylate)、及乙二醇二丙烯酸酯。

[0093] 雖然有機或無機細粒子之粒徑無特殊限制，但例如，有機細粒子可具有1至10 μm 之粒徑，以及無機細粒子可具有1至500 nm、或1至300 nm之粒徑。有機或無機細粒子之粒徑可界定為體積平均粒徑(volume average particle diameter)。

[0094] 此外，雖然包括在硬塗膜中之有機或無機細粒子的具體實例無限制，但例如，該有機或無機細粒子可為選自由丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、環氧化物樹脂、及耐綸樹脂(nylon resin)所組成之群組的有機細粒子，或選自由氧化矽(silicon oxide)、二氧化鈦、氧化銮、氧化錫、氧化鋯、及氧化鋅所組成之群組的無機細粒子。

[0095] 硬塗層之黏合劑樹脂可另外包括重量平均分子量為10,000或更高之高分子量(共)聚合物。

[0096] 高分子量(共)聚合物可為選自由下列所組成之群組之一或更多者：纖維素系聚合物、丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、環氧化物系聚合物、耐綸系聚合物、胺

甲酸酯系聚合物、及聚烯烴系聚合物。

[0097] 硬塗膜之其他實例可包括包含可光固化樹脂之黏合劑樹脂、及分散在該黏合劑樹脂中之抗靜電劑的硬塗膜。

[0098] 如本領域中一般已知，包括在硬塗層中之可光固化樹脂可為能藉由光(諸如UV等等)之照射而引發聚合反應的可光固化化合物之聚合物。然而，較佳的，可光固化化合物可為多官能(甲基)丙烯酸酯系單體或寡聚物，其中，其在確保硬塗層之性質方面是有利的((甲基)丙烯酸酯系官能基之數目為2至10，較佳為2至8，及更佳為2至7)。更佳的，可光固化化合物可為選自由下列所組成之群組的一或更多者：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、二新戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三新戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、thrylene二異氰酸酯、二異氰酸二甲苯酯、二異氰酸六亞甲酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、及三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯。

[0099] 抗靜電劑可為：四級銨鹽化合物；吡啶鎊鹽(pyridinium salt)；具有1至3個胺基之陽離子化合物；陰離子化合物，諸如磺酸系(sulfonic acid base)、硫酸酯系(sulfuric ester base)、磷酸酯系(phosphoric ester base)、膦酸系(phosphonic acid base)等；兩性化合物(amphoteric compound)，諸如胺基酸系、胺基硫酸酯系(amino sulfuric ester-based)化合物等；非離子化合物(non-ionic compound)

，諸如亞胺醇系化合物(imino alcohol-based compound)、甘油系化合物(glycerin-based compound)、聚乙二醇系化合物(polyethylene glycol-based compound)等；有機金屬化合物，諸如含有錫或鈦等之金屬烷氧化物化合物(metal alkoxide compound)；金屬螯合物化合物(metal chelate compound)，諸如有機金屬化合物之乙醯丙酮鹽等等；此等化合物之二或更多種的反應物或聚合產物；或此等化合物之二或更多種的混合物。此處，四級銨鹽化合物可為在分子中具有一或更多個銨鹽基團之化合物，以及可使用低分子型或高分子型而無限制。

[0100] 作為抗靜電劑，亦可使用導電性聚合物(conductive polymer)及金屬氧化物細粒子。導電性聚合物可包括芳族共軛聚(對伸苯)(aromatic conjugated poly(paraphenylene))、雜環共軛聚吡咯(heterocyclic conjugated polypyrrole)、聚噻吩、脂族共軛聚乙炔(aliphatic conjugated polyacetylene)、含雜原子之共軛聚苯胺、混合共軛聚(伸苯基伸乙烯)(mixed conjugated poly(phenylene vinylene))、多鏈型共軛化合物(multichain type of conjugated compound)(為分子中具有多個共軛鏈之共軛化合物)、導電性複合物(conductive complex)(其中共軛聚合物鏈係接枝於飽和聚合物或與飽和聚合物嵌段共聚)等等。金屬氧化物細粒子可包括氧化鋅、氧化銻、氧化錫、氧化銻、銻錫氧化物、氧化銻、氧化鋁、摻雜銻之氧化錫、摻雜鋁之氧化鋅等。

[0101] 包括可光固化樹脂之黏合劑樹脂及分散在黏合劑樹脂中之抗靜電劑的硬塗膜，可另外包括選自烷氧基矽烷系寡聚物(alkoxy silane-based oligomer)及金屬烷氧化物系寡聚物(metal alkoxide-based oligomer)所組成之群組的一或更多化合物。

[0102] 雖然烷氧基矽烷系化合物可為本領域常用者，但較佳的，其可包括選自由下列所組成之群組的一或更多種化合物：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、甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷(glycidoxy propyl trimethoxy silane)、及環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(glycidoxy propyl triethoxy silane)。

[0103] 金屬烷氧化物系寡聚物可藉由包括金屬烷氧化物系化合物之組成物與水的溶膠-凝膠反應(sol-gel reaction)來製備。溶膠-凝膠反應可藉由與前文解釋之烷氧基矽烷系寡聚物的製備方法相似之方法進行。

[0104] 然而，由於金屬烷氧化物系化合物會與水迅速反應，可藉由在有機溶劑中稀釋金屬烷氧化物系化合物、然後於其中緩慢滴入水來進行溶膠-凝膠反應。此時，考慮反應效率，較佳為金屬烷氧化物系化合物對水之比(以金屬離子計)係控制在3至170之範圍內。

[0105] 此處，金屬烷氧化物系化合物可為選自由下列所組成之群組的一或更多種化合物：四異丙氧化鈦(titanium tetra-isopropoxide)、異丙氧化鋯(zirconium

isopropoxide)、及異丙氧化鋁(aluminum isopropoxide)。

[0106] 硬塗層可具有0.1至100 μm 之厚度。

[0107] 抗反射膜可另外包括結合至硬塗層另一側的基材。基材之具體種類或厚度無限制，且可使用已知用以製備低折射層或抗反射膜的基材而無特別限制。

[0108] 並且，實施態樣之抗反射膜可藉由包括下列步驟之抗反射膜的製備方法來提供：將用於形成包括可光固化化合物或其(共)聚合物、含有光反應性官能基之含氟化合物、光引發劑、中空無機奈米粒子、和實心無機奈米粒子的低折射層之樹脂組成物施加至硬塗層上，且在35至100 $^{\circ}\text{C}$ 、或40至80 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥；以及，光固化該樹脂組成物之經乾燥產物。

[0109] 具體而言，藉由抗反射膜之製備方法所提供的抗反射膜係使中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子在低折射層中分布為彼此區分，從而同時實現高抗刮性及抗污性，並具有低反射率及高透光率。

[0110] 更具體而言，抗反射膜包括：硬塗層；以及，低折射層，其形成於該硬塗層之一側，且包括黏合劑樹脂、以及分散在該黏合劑樹脂中之中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子，其中，70體積%或更多之總實心無機奈米粒子可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的50%內。

[0111] 此外，於從硬塗層與低折射層之間的界面起之低折射層的厚度方向，30體積%或更多之總中空無機奈

米粒子可存在得比總實心無機奈米粒子更遠。

[0112] 此外，70體積%或更多之總實心無機奈米粒子可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的30%內。另外，70體積%或更多之總中空無機奈米粒子可存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層總厚度的30%之區域。

[0113] 在由上述抗反射膜之製備方法所提供的抗反射膜中，低折射層可包括包含70體積%或更多之總實心無機奈米粒子的第一層以及包含70體積%或更多之總中空無機奈米粒子的第二層，且該第一層可置於比該第二層更接近於硬塗層與低折射層之間的界面。

[0114] 低折射層可藉由將用於形成包括可光固化化合物或其(共)聚合物、含有光反應性官能基之含氟化合物、光引發劑、中空無機奈米粒子、和實心無機奈米粒子的低折射層之樹脂組成物施加至硬塗層上，且在35至100°C、或40至80°C之溫度乾燥而形成。

[0115] 若乾燥施加在硬塗層上之用於形成低折射層的樹脂組成物之溫度低於35°C，所形成之低折射層的抗污性會明顯變差。此外，若乾燥施加在硬塗層上之用於形成低折射層的樹脂組成物之溫度大於100°C，中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子會混合存在而無彼此間之充分相分離，因此低折射層之抗刮性及抗污性會變差以及反射率會顯著提高。

[0116] 在乾燥施加在硬塗層上之用於形成低折射層

的樹脂組成物之方法中，藉由控制實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子之間的密度差異以及乾燥溫度，可形成具有前文解釋之性質的低折射層。該實心無機奈米粒子可具有比該中空無機奈米粒子高出 0.50 g/cm^3 或更高之密度，及因此密度差異，該實心無機奈米粒子可置於更接近在硬塗層上形成之低折射層中的硬塗層。

[0117] 具體而言，實心無機奈米粒子可具有 2.00 g/cm^3 至 4.00 g/cm^3 之密度，而中空無機奈米粒子可具有 1.50 g/cm^3 至 3.50 g/cm^3 之密度。

[0118] 並且，於 35 至 100°C 之溫度乾燥施加在硬塗層上之用於形成低折射層的樹脂組成物之步驟可進行 10 秒至 5 分鐘，或 30 秒至 4 分鐘。

[0119] 若乾燥時間太短，實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子之間的相分離(phase separation)無法充分發生。反之，若乾燥時間太長，所形成之低折射層會侵蝕硬塗層。

[0120] 低折射層可由包括下列之可光固化塗覆組成物製備：可光固化化合物或其(共)聚合物、含有光反應性官能基之含氟化合物、中空無機奈米粒子、實心無機奈米粒子、及光引發劑(photoinitiator)。

[0121] 低折射層可藉由將可光固化塗覆組成物施加在預定基材上並光固化所施加之物質而獲得。基材之具體種類或厚度無明顯限制，且可使用已知用以製備低折射層或抗反射膜的任何基材而無特別限制。

[0122] 就施加可光固化塗覆組成物而言，可使用常用方法及設備而無特別限制，例如，可採用棒式塗布(bar coating)(諸如採用 Meyer 棒 (Meyer bar) 等)、凹版塗布 (gravure coating)、2 輥反轉式塗布 (2 roll reverse coating)、真空狹縫模具式塗布 (vacuum slot die coating)、2 輥塗布 (2 roll coating) 等。

[0123] 低折射層可具有 1 至 300 nm、或 50 至 200 nm 之厚度。因此，施加在預定基材上之可光固化塗覆組成物的厚度可為約 1 至 300 nm、或 50 至 200 nm。

[0124] 在將可光固化塗覆組成物光固化 (photocuring) 之步驟中，可照射 200 至 400 nm 波長之 UV 或可見光，曝光量 (exposure amount) 可為 100 至 4000 mJ/cm²。曝光時間 (exposure time) 無特別限制，可根據所使用之曝光設備、照射光線之波長、或曝光量適當地改變。

[0125] 此外，在將可光固化塗覆組成物光固化之步驟中，可進行氮驅氣 (nitrogen purging) 等等以施加氮氣氛條件。

[0126] 可光固化化合物、中空無機奈米粒子、實心無機奈米粒子、及含有光反應性官能基之含氟化合物的細節係如前文解釋。

[0127] 中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子可分別包括在組成物中呈分散於預定分散介質中的膠體相 (colloidal phase)。包括中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子之各膠體相可包括有機溶劑作為分散介質。

[0128] 膠體相中之中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子之個別含量可考慮中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子於可光固化塗覆組成物中之個別含量範圍或該可光固化塗覆組成物的黏度等決定，例如，膠體相中之中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的個別固體含量可為5至60 wt%。

[0129] 此處，作為分散介質中之有機溶劑，可包括醇，諸如甲醇、異丙醇、乙二醇、丁醇等；酮，諸如甲基乙基酮 (methyl ethyl ketone)、甲基異丁基酮 (methyl isobutyl ketone)等；芳烴 (aromatic hydrocarbon)，諸如甲苯、二甲苯等；醯胺，諸如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮 (N-methylpyrrolidone)等；酯，諸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、 γ 丁內酯 (gamma butyrolactone)等；醚，諸如四氫呋喃、1,4-二噁烷等；或其混合物。

[0130] 作為光聚合引發劑，可使用已知可用於可光固化樹脂組成物之任何化合物而無顯著限制，具體而言，可使用二苯基酮系化合物 (benzophenone-based compound)、苯乙酮系化合物 (acetophenone-based compound)、聯咪唑系化合物 (biimidazole-based compound)、三吡嗪系化合物 (triazine-based compound)、肟系化合物 (oxime-based compound)、或其二或更多種之混合物。

[0131] 光聚合引發劑可以1至100重量份(以100重量份之可光聚合化合物計)之含量使用。若光聚合引發劑之含量太小，在可光固化塗覆組成物之光固化步驟中，會生

成在光固化步驟中不會固化並殘留的材料。若光聚合引發劑之含量太大，未反應之引發劑會殘留為雜質或交聯程度會降低，因此所製備的膜之機械性質會變差或反射率會顯著提高。

[0132] 可光固化塗覆組成物可另外包括有機溶劑。

[0133] 有機溶劑之非限制性實例可包括例如酮、醇、乙酸酯、醚、及其二或更多種之混合物。

[0134] 有機溶劑之具體實例可包括酮，諸如甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、異丁基酮等；醇，諸如甲醇、乙醇、二丙酮醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等；乙酸酯，諸如乙酸乙酯、乙酸異丙酯、聚乙二醇一甲醚乙酸酯(polyethylene glycol monomethylether acetate)等；醚，諸如四氫呋喃、丙二醇一甲醚(propylene glycol monomethylether)等；以及其二或更多種之混合物。

[0135] 有機溶劑可在混合包括在可光固化塗覆組成物中之組分時添加，或各組分可在分散於有機溶劑中或於有機溶劑中混合時添加。若可光固化塗覆組成物中之有機溶劑的含量太小，可光固化塗覆組成物之流動性(flowability)會變差，因而會在最終製備之膜中產生諸如條狀(stripe)等缺陷。若有機溶劑過度添加，固體含量會降低，因而無法充分達成塗覆及膜形成，因此膜之性質或表面性質變差，及在乾燥和固化程序中產生缺陷。因此，可光固化塗覆組成物可包括有機溶劑以使所包括之組分的固體濃度成為1至50 wt%，或2至20 wt%。

[0136] 作為硬塗層，可使用已知可用於抗反射膜之材料而無特別限制。

[0137] 用於形成硬塗層之組分係如前文有關實施態樣之抗反射膜所解釋。

[0138] 就施加用於形成硬塗層之聚合物樹脂組成物而言，可使用常用方法及設備而無特別限制，例如，可使用棒式塗布(諸如採用Meyer棒等)、凹版塗布、2輥反轉式塗布、真空狹縫模具式塗布、2輥塗布等。

[0139] 在將用於形成硬塗層之聚合物樹脂組成物光固化的步驟中，可照射200至400 nm波長之UV或可見光，其中曝光量較佳可為100至4000 mJ/cm²。曝光時間無特別限制，可根據所使用之曝光設備、照射光線之波長、或曝光量適當地改變。此外，在將用於形成硬塗層之聚合物樹脂組成物光固化之步驟中，可進行氮驅氣等以施加氮氣氛條件。

有利效果

[0140] 根據本發明，提供具有低反射率與高透光率、可同時實現高抗刮性及抗污性、以及可提高顯示裝置之螢幕清晰度的抗反射膜；以及製備抗反射膜之方法。

【圖式簡單說明】

[0141]

圖1顯示實施例1之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖2顯示實施例2之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖3顯示實施例3之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖4顯示實施例4之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖5顯示實施例5之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖6顯示實施例6之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖7顯示對照實例1之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖8顯示對照實例2之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖9顯示對照實例3之抗反射膜的橫斷面TEM影像。

圖10為顯示藉由X射線照射實施例1之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖11為顯示藉由X射線照射實施例2之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖12為顯示藉由X射線照射實施例3之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖13為顯示藉由X射線照射實施例4之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖14為顯示藉由X射線照射實施例5之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖15為顯示藉由X射線照射實施例6之抗反射膜所獲得

之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖16為顯示藉由X射線照射對照實例1之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖17為顯示藉由X射線照射對照實例2之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

圖18為顯示藉由X射線照射對照實例3之抗反射膜所獲得之散射強度的對數值對上以小角度散射所界定之散射向量的圖。

【實施方式】

[0142] 本發明將在以下實例中更詳細說明。然而，該等實例僅呈現作為本發明之例示，本發明之範疇不受其所限。

<製備實例>

製備實例：硬塗膜之製備

[0143] KYOEISHA Company製造之鹽型(salt type)抗靜電硬塗液(antistatic hard coating liquid)(固體含量50 wt%，產品名稱：LJD-1000)係用#10 Meyer棒塗覆在三乙醯基纖維素膜上，並在90°C乾燥1分鐘，然後採用UV以150 mJ/cm²照射，以製備厚度為約5至6 μm之硬塗膜。

<實施例1至5：抗反射膜之製備>

實施例1至4

(1)用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物的製備

[0144] 以100重量份之新戊四醇三丙烯酸酯(PETA)計，將281重量份之中空矽石奈米粒子(直徑：約50至60 nm，密度：1.96 g/cm³，由JSC Catalysts and Chemicals Ltd.製造)、63重量份之實心矽石奈米粒子(直徑：約12 nm，密度：2.65 g/cm³)、131重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M，ShinEtsu Chemical Co., Ltd.)、19重量份之第二含氟化合物(RS-537，DIC Corporation)、及31重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba Corporation)於MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中稀釋以使固體濃度成為3 wt%。

(2)低折射層及抗反射膜之製備

[0145] 在製備實例之硬塗膜上，採用#4 Meyer棒將上述獲得之可光固化塗覆組成物塗覆至厚度約110至120 nm，並使用如下表1中所述之溫度及時間乾燥及固化。在固化期間，在氮驅氣下將252 mJ/cm²之UV照射至經乾燥之塗層。

實施例5

(1)用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物的製備

[0146] 以100重量份之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

(TMPTA)計，將268重量份之中空矽石奈米粒子(直徑：約50至60 nm，密度：1.96 g/cm³，由JSC Catalysts and Chemicals Ltd.製造)、55重量份之實心矽石奈米粒子(直徑：約12 nm，密度：2.65 g/cm³)、144重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M，ShinEtsu Chemical Co., Ltd.)、21重量份之第二含氟化合物(RS-537，DIC Corporation)、及31重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba Corporation)於MIBK(甲基異丁基酮)溶劑中稀釋以使固體濃度成為3 wt%。

(2)低折射層及抗反射膜之製備

[0147] 在製備實例之硬塗膜上，採用#4 Meyer棒將上述獲得之可光固化塗覆組成物塗覆至厚度約110至120 nm，並使用如下表1中所述之溫度及時間乾燥及固化。在固化期間，在氮驅氣下將252 mJ/cm²之UV照射至經乾燥之塗層。

[0148]

【表1】

	乾燥溫度	乾燥時間
實施例1	40 °C	1 分鐘
實施例2	60 °C	1 分鐘
實施例3	80 °C	1 分鐘
實施例4	60 °C	2 分鐘
實施例5	60 °C	3 分鐘

實施例 6

(1)硬塗層(HD2)之製備

[0149] 將 30 g 之新戊四醇三丙烯酸酯、2.5 g 之高分子量共聚物(BEAMSET 371, Arakawa Co. Ltd., 環氧丙烯酸酯, 分子量 40,000)、20 g 之甲基乙基酮、及 0.5 g 之調平劑(leveling agent)(Tego Wet 270)均勻混合, 然後將 2 g 之丙烯酸-苯乙烯共聚物(acryl-styrene copolymer)(體積平均粒徑: 2 μm , 製造公司: Sekisui Plastic, 折射率為 1.525)作為細粒子加入, 以製備硬塗層組成物。

[0150] 上述獲得之硬塗層組成物係採用 #10 Meyer 棒塗覆在三乙醯基纖維素膜(triacetyl cellulose film)上, 並在 90°C 乾燥 1 分鐘。經乾燥塗層係採用 UV 以 150 mJ/cm^2 照射以製備厚度為 5 μm 之硬塗層。

(2)低折射層及抗反射膜之製備

[0151] 以 100 重量份之新戊四醇三丙烯酸酯(PETA)計, 將 135 重量份之中空矽石奈米粒子(直徑: 約 50 至 60 nm, 密度: 1.96 g/cm^3 , 由 JSC Catalysts and Chemicals Ltd. 製造)、88 重量份之實心矽石奈米粒子(直徑: 約 12 nm, 密度: 2.65 g/cm^3)、38 重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M, ShinEtsu Chemical Co., Ltd.)、11 重量份之第二含氟化合物(RS-537, DIC Corporation)、及 7 重量份之引發劑(Irgacure 127, Ciba Corporation)於 MIBK(甲基異丁基酮): 二丙酮醇(DAA): 異丙醇之重量比為 3:3:4 的混合

溶劑中稀釋，以使固體濃度成為3 wt%，因此製備用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物。

[0152] 在上述製備之硬塗膜(HD2)上，採用#4 Meyer棒將上述獲得的用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物塗覆至厚度為約110至120 nm，並在60°C溫度乾燥及固化1分鐘。在固化期間，在氮驅氣下將252 mJ/cm²之UV照射至經乾燥之塗層。

<對照實例：抗反射膜之製備>

對照實例1

[0153] 抗反射膜係藉由與實施例1相同方法製備，惟用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物係在室溫(25°C)施加及乾燥。

對照實例2

[0154] 用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物係藉由與實施例1相同方法製備，惟實施例中所使用之63重量份之實心矽石奈米粒子係由63重量份之新戊四醇三丙烯酸酯(PETA)置換，以及抗反射層係藉由與實施例1相同方法製備。

對照實例3

[0155] 抗反射膜係藉由與實施例5相同方法製備，惟用於形成低折射層之可光固化塗覆組成物係在140°C施加

及乾燥。

<實驗實例：抗反射膜性質之測量>

[0156] 對於實施例及對照實例中所獲得之抗反射膜進行下列實驗。

1. 抗反射膜的平均反射率之測量

[0157] 實施例及對照實例之抗反射膜在可見光區(380至780 nm)的平均反射率(mean reflectance)係使用Solidspec 3700 (SHIMADZU)測量。

2. 抗污性之測量

[0158] 在實施例及對照實例中所獲得之抗反射膜的表面上，用黑色毛氈筆(felt pen)畫出長度為5 cm之直線，以清潔刮刷(clean wiper)擦拭，並確認線被擦除時的擦拭次數，以測量抗污性。

<測量標準>

[0159]

○：線被擦除時的擦拭次數為10或更少

△：線被擦除時的擦拭次數為11至20

×：線被擦除時的擦拭次數大於20

3. 抗刮性之測量

[0160] 使鋼絲絨 (steel wool) 負載 (loaded) 並以 27 rpm 使之來回 10 次時，實施例及對照實例中所獲得之抗反射膜的表面被摩擦。測量用肉眼觀察到具有 1 cm 或更小之刮痕為 1 或更少時的最大負載。

4. 折射率之測量

[0161] 對於實施例中所獲得之低折射層的相分離區，使用波長為 380 nm 至 1000 nm 之橢圓偏光 (elliptic polarization) 以及使用 Cauchy 模型計算在 550 nm 之折射率。

[0162] 具體而言，對於實施例中所獲得之各低折射層，使用 J. A. Woollam Co. M-2000 之設備，用 70° 入射角並於波長範圍為 380 至 1000 nm 測量線偏光 (linear polarization)。使用 Complete EASE 軟體，將所測量之橢圓偏光數據 (ellipsometry data) (Ψ, Δ) 擬合至用於低折射層之層 1 及層 2 的下列等式 1 之 Cauchy 模型，使 MSE 成為 3 或更小。

[等式 1]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

[0163] 在等式 1 中， $n(\lambda)$ 為在 λ 波長時之折射率， λ 係在 300 至 1800 nm 之範圍，且 A、B 及 C 為 Cauchy 參數。

5. 依以小角度 X 射線散射之散射向量的散射強度之測量

[0164] 對於從實施例及對照實例各抗反射膜所獲得之1 cm*1 cm(寬*長)試樣，在4 m之距離照射波長為1.54 Å之X射線，如此測量散射向量及散射強度。

[0165] 具體而言，依散射向量(q)之散射強度係藉由在Pohang加速器之4C射束線使X射線透射穿過試樣來測量。更具體而言，小角度散射測量係藉由將試樣放置在離偵測器約4 m之位置並使用垂直尺寸為0.023 mm且水平尺寸為0.3 mm之X射線對其發送X射線，並使用2D mar CCD作為偵測器來進行。獲得散射之2D散射圖案之影像，透過使用經由標準樣本所獲得之樣本至偵測器距離的校正、及圓平均(circular average)而將其轉換成依散射向量(q)之散射強度。

[等式 1]

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

[0166] 在等式 1 中，q 為散射向量， θ 為散射角的 1/2 值，以及 λ 為所照射之 X 射線的波長。

[0167] 根據上述測量結果，計算在顯示散射強度的對數值(依以小角度 X 射線散射所界定之散射向量)的圖中出現第一峰的散射向量(q_{\max})值。

【表 2】

	平均反射率 (%)	抗刮性 (g)	抗污性	是否發生相分離	q_{\max} (nm^{-1})
實施例 1	0.63	500	○	○	0.12
實施例 2	0.62	500	○	○	0.121
實施例 3	0.67	500	○	○	0.119
實施例 4	0.64	500	○	○	0.12
實施例 5	0.65	500	○	○	0.12
實施例 6	0.67	500	○	○	0.106
對照實例 1	0.78	150	X	X	0.0739
對照實例 2	0.8	200	△	X	0.0127
對照實例 3	0.75	200	X	X	0.0722

【表 3】

折射率	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
區域 1	1.502	1.505	1.498	1.491	1.511	1.505
區域 2	1.35	1.349	1.321	1.346	1.211	1.375

[0168] 如由表 2 及圖 10 至 15 確認，實施例 1 至 6 之抗反射膜，在顯示散射強度的對數值(依以小角度 X 射線散射所界定之散射向量)的圖中，於散射向量(q_{\max})為 0.0758 至 0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰，以及如表 2 所示，實施例 1 至 6 之抗反射膜可同時實現高抗刮性及抗污性並在可見光

區展現0.70 %或更低之低反射率。

[0169] 如圖1至6所示，確認實施例1至6之抗反射膜的低折射層中，中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子係相分離，大部分實心無機奈米粒子存在接近於該抗反射膜之硬塗層與該低折射層之間的界面，以及大部分中空無機奈米粒子係存在於遠離該硬塗層的位置。

[0170] 如表3所示，確認該等實施例之低折射層中由中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的相分離所區分的第一區及第二區展現不同折射率範圍，具體而言，實心無機奈米粒子主要分布於其中的第一區展現1.420或更高之折射率，而中空無機奈米粒子主要分布於其中之第二區展現1.400或更低之折射率。

[0171] 反之，如由表2及圖16至18確認，在對照實例1至3之抗反射膜的顯示散射強度的對數值(依以藉X射線照射之小角度散射所界定之散射向量)的圖中，並未在0.0758至0.1256 nm^{-1} 之散射向量範圍出現峰，且對照實例1至3之此等抗反射膜分別展現低的抗刮性及抗污性以及相對高的反射率。

[0172] 此外，如圖7及9所示，確認對照實例1至3之抗反射膜的低折射層中，中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子係混合存在(mixedly exist)而無相分離(phase separation)。

申請案號：106108092

申請日：106/03/09
I663063

B32B 7/02 (2006.01)

G02B 1/11 (2015.01)

B32B 27/18 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

抗反射膜

【英文發明名稱】

Anti-reflective film

【中文】

本發明關於抗反射膜，其在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為0.0758至0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰。

【英文】

The present invention relates to an anti-reflective film exhibiting one or more peaks at a scattering vector (q_{\max}) of 0.0758 to 0.1256 nm^{-1} , in a graph showing a log value of scattering intensity to a scattering vector defined in small-angle X-ray scattering.

【指定代表圖】第(1)圖。

【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

【英文發明名稱】

Anti-reflective film

相關申請案交互參考

本申請案主張於韓國智慧財產局(Korean Intellectual Property Office)申請之韓國專利申請案第10-2016-0028468號(2016年3月9日)、韓國專利申請案第10-2016-0029336號(2016年3月11日)、韓國專利申請案第10-2016-0030395號(2016年3月14日)、及韓國專利申請案第10-2017-0029959號(2017年3月9日)的權益，彼等之揭示內容係整體以引用方式併入本文中。

【技術領域】

[0001] 本發明關於抗反射膜，更具體而言，關於具有低反射率與高透光率、及可同時實現高抗刮性及抗污性、以及可提高顯示裝置之螢幕清晰度的抗反射膜。

【先前技術】

[0002] 通常，平面顯示裝置(諸如PDP、LCD等)配備有抗反射膜以最小化來自外部之入射光的反射。

[0003] 用於最小化光反射的方法包括將填料(諸如無機細粒子等)分散於樹脂中、將其塗覆至基材膜上、及賦予不均勻性(抗眩光：AG塗層)之方法，使用藉由在基材膜上形成多個具有不同折射率之層(抗反射：AR塗層)的光干擾之方法，將彼等一起使用之方法。

[0004] 其中，在AG塗層之情況下，雖然所反射之光之絕對量與一般硬塗層相當，但藉由利用光散射(透過不均勻性)減少進入眼睛的光量可獲得低反射效果。然而，由於表面的不均勻性導致AG塗層降低螢幕清晰度，近來正進行許多有關AR塗層的研究。

[0005] 作為使用AR塗層之膜，具有其中硬塗層(高折射率層)、低反射塗層等堆疊在基材膜上之多層結構者正在商業化。然而，由於形成多層的方法分別進行形成各層的程序，其具有因層間黏著性(界面黏著性)弱而造成抗刮性降低的缺點。

[0006] 先前，為了改善包括在抗反射膜中之低折射層的抗刮性，主要嘗試添加各種奈米尺寸的粒子(例如，矽石、氧化鋁、沸石等)之方法。然而，當使用奈米尺寸粒子時，難以同時提高抗刮性並降低低折射層的反射率，且因奈米尺寸粒子之故，低折射層之表面的抗污性(anti-pollution property)明顯變差。

[0007] 因此，為了減少來自外部之入射光的絕對反射量以及改善表面之抗污性及抗刮性，正進行許多研究，但所得之性質改善程度尚不令人滿意。

【發明內容】

技術問題

[0008] 本發明之一目的係提供抗反射膜，其具有低反射率與高透光率、其可同時實現高抗刮性及抗污性、以及其可提高顯示裝置之螢幕清晰度。

技術方案

[0009] 本文提供抗反射膜，其在顯示散射強度 (scattering intensity) 的對數值 (log value) 對上以小角度 X 射線散射 (small-angle X-ray scattering) 所界定之散射向量 (scattering vector) 的圖中，於散射向量 (q_{\max}) 為 0.0758 至 0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰。

[0010] 下文，茲詳細解釋根據本發明具體實施態樣之抗反射膜。

[0011] 如本文所使用，可光聚合化合物 (photopolymerizable compound) 一般係指若光 (例如，可見光或紫外線) 照射於其上時會導致聚合反應的化合物。

[0012] 含氟化合物 (fluorine-containing compound) 意指化合物中包括至少一個氟原子之化合物。

[0013] 此外，(甲基)丙烯酸系 ((meth)acryl) 包括丙烯酸系 (acryl) 及甲基丙烯酸系 (methacryl) 二者。

[0014] 另外，(共)聚合物包括共聚物及同元聚合物 (homopolymer) 二者。

[0015] 再者，矽石中空粒子(silica hollow particle)意指衍生自矽化合物或有機矽化合物之矽石粒子，其中空白空間(empty space)係存在於矽石粒子之表面及/或內部。

[0016] 根據本發明一實施態樣，提供抗反射膜，其在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為0.0758至0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰。

[0017] 本案發明人進行有關抗反射膜之研究，經由實驗確認滿足在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為0.0758至0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰的要求之抗反射膜具有低反射率與高透光率，及可同時實現高抗刮性及抗污性，並完成本發明。

[0018] 具體而言，抗反射膜在顯示散射強度的對數值對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為0.0758至0.1256 nm^{-1} 是否可展現一或更多個散射強度的對數值之峰，其會與抗反射膜之內部結構相關，例如，在抗反射膜中所含之有機或無機粒子之間的平均距離。

[0019] 滿足在顯示散射強度的對數值(log value of scattering intensity)對上以小角度X射線散射所界定之散射向量的圖中於散射向量(q_{\max})為0.0758至0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰之要求的抗反射膜，可維持最佳化折射率值，因此可實現低反射率。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種抗反射膜，其在顯示散射強度的對數值對上以小角度 X 射線散射所界定之散射向量(scattering vector)的圖中於散射向量(q_{\max})為 0.0758 至 0.1256 nm^{-1} 展現一或更多個峰，

其中，該抗反射膜包括硬塗層以及包含黏合劑樹脂及分散於該黏合劑樹脂中之中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的低折射層。

【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，小角度 X 射線散射(small-angle X-ray scattering)係藉由將波長為 0.63 至 1.54 \AA 之 X 射線照射至距離 4 m 之尺寸為 1 cm *1 cm (寬*長)的抗反射膜來測量。

【第 3 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，散射向量係如下列等式 1 所界定：

[等式 1]

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

其中，在等式 1 中， q 為散射向量， θ 為散射角的 1/2 值，以及 λ 為所照射之 X 射線的波長。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，該抗反射膜在 380 至 780 nm 之可見光波長區中展現 0.7% 或更低之平均反射率 (mean reflectance)。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，在接近該硬塗層與該低折射層之間的界面處，該實心無機奈米粒子比該中空無機奈米粒子分布得更多。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 5 項之抗反射膜，

其中，70 體積% 或更多之總實心無機奈米粒子係存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層的總厚度之 50% 內。

【第 7 項】

如申請專利範圍第 5 項之抗反射膜，

其中，在從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層的厚度方向，30 體積% 或更多之總中空無機奈米粒子係存在得比總實心無機奈米粒子更遠。

【第 8 項】

如申請專利範圍第 5 項之抗反射膜，

其中，70 體積% 或更多之總實心無機奈米粒子係存在於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層的總厚度之 30% 內。

【第 9 項】

如申請專利範圍第 8 項之抗反射膜，

其中，70 體積% 或更多之總中空無機奈米粒子係存在

於超過從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層的總厚度之 30% 的區域。

【第 10 項】

如申請專利範圍第 5 項之抗反射膜，

其中，該低折射層包含含有 70 體積%或更多之總實心無機奈米粒子的第一層以及含有 70 體積%或更多之總中空無機奈米粒子的第二層，以及

該第一層係置於比該第二層更接近該硬塗層與該低折射層之間的界面。

【第 11 項】

如申請專利範圍第 10 項之抗反射膜，

其中，含有 70 體積%或更多之總實心無機奈米粒子的該第一層係置於從該硬塗層與該低折射層之間的界面起之低折射層的總厚度之 50% 內。

【第 12 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，該實心無機奈米粒子具有比該中空無機奈米粒子高出 0.50 g/cm^3 或更高的密度。

【第 13 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，該實心無機奈米粒子及該中空無機奈米粒子係個別在其表面上含有一或更多選自由下列所組成之群組的反應性官能基：(甲基)丙烯酸酯基((meth)acrylate group)、環氧基、乙烯基、及氫硫基。

【第 14 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，包含在該低折射層中之該黏合劑樹脂係包含可光聚合化合物之(共)聚合物以及含有光反應性官能基之含氟化合物的交聯(共)聚合物。

【第 15 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，以 100 重量份之該可光聚合化合物之(共)聚合物計，該低折射層係包含 10 至 400 重量份之該中空無機奈米粒子以及 10 至 400 重量份之該實心無機奈米粒子。

【第 16 項】

如申請專利範圍第 14 項之抗反射膜，

其中，該含有光反應性官能基之含氟化合物係個別具有重量平均分子量為 2000 至 200,000。

【第 17 項】

如申請專利範圍第 14 項之抗反射膜，

其中，以 100 重量份之該可光聚合化合物之(共)聚合物計，該黏合劑樹脂包含 20 至 300 重量份之含有光反應性官能基之含氟化合物。

【第 18 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，

其中，該硬塗層包含含有可光固化樹脂之黏合劑樹脂、以及分散於該黏合劑樹脂中之有機或無機細粒子。

【第 19 項】

如申請專利範圍第 18 項之抗反射膜，
其中，該有機細粒子具有粒徑為 1 至 10 μm ，以及
該無機粒子具有粒徑為 1 至 500 nm。