(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111929751 B
(45)授权公告日 2022.07.08

(21)申请号 202010756995.X

(22)申请日 2017.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111929751 A

(43)申请公布日 2020.11.13

(30)优先权数据
10-2016-0028468 2016.03.09 KR
10-2016-0029336 2016.03.11 KR
10-2016-0030395 2016.03.14 KR

(62)分案原申请数据
201780005924.2 2017.03.09

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 边真锡 具滋弼 金芙敬 张锡勋 张影来

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 赵丹 高世豪

(51)Int.Cl.
G02B 1/115(2015.01)
G02B 1/14(2015.01)
G02B 1/12(2006.01)
G02B 1/11(2015.01)
G02B 1/113(2015.01)
G02B 5/18(2006.01)
B05D 3/02(2006.01)
B05D 3/06(2006.01)
B32B 7/02(2019.01)
B32B 7/023(2019.01)
B32B 27/08(2006.01)
B32B 27/18(2006.01)
C08C 19/40(2006.01)
C08F 265/06(2006.01)
C08J 7/04(2020.01)
C08L 27/12(2006.01)
C08L 33/10(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C09D 4/00(2006.01)
C09D 4/06(2006.01)
C09D 5/00(2006.01) (续)

(56)对比文件
CN 102576095 A,2012.07.11 (续)

审查员 严辉

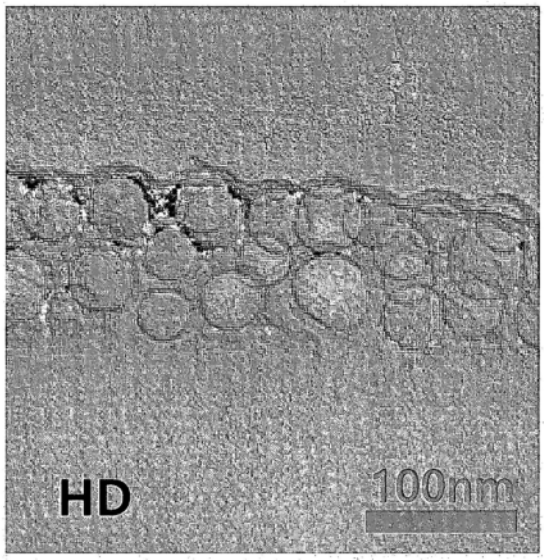
权利要求书2页 说明书18页 附图12页

(54)发明名称

抗反射膜

(57)摘要

本发明涉及一种抗反射膜、柯西模型、和可光固化涂覆组合物，所述抗反射膜在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中，在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个极值，并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个极值。所述抗反射膜能够在具有低反射率和高透光率的同时，还同时实现高耐刮擦性和防污性，并且还能够提高显示装置的屏幕清晰度。



CN 111929751 B

[转续页]

[接上页]

(51)Int.Cl.

C09D 5/33(2006.01)

C09D 7/40(2018.01)

C09D 135/02(2006.01)

G01N 23/207(2006.01)

(56)对比文件

CN 103460079 A,2013.12.18

CN 103765249 A,2014.04.30

CN 103765250 A,2014.04.30

US 2010021694 A1,2010.01.28

US 2013135726 A1,2013.05.30

JP 2014074779 A,2014.04.24

JP 2011088787 A,2011.05.06

US 2009202819 A1,2009.08.13

1.一种抗反射膜,所述抗反射膜在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个极值,并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个极值,

其中所述使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量是使用波长为1.5418Å的Cu-Kα射线对尺寸为1cm宽度×1cm长度的抗反射膜进行的,使用的设备是PANalytical X'Pert Pro MRD XRD,并施加45kV的电压和40mA的电流,所使用的光学器件如下:

-入射光束光学器件:主镜,自动衰减器,1/16°FDS

-衍射光束光学器件:具有狭缝0.27的平行平板准直器PPC

-索勒Soller狭缝0.04rad,Xe计数器

在调整样品台使得2θ值为0之后,确定样品的半切,然后,设定入射角和反射角以满足镜面条件,并且$Z \Rightarrow \Omega \Rightarrow Z$对准,由此,制备样品以测量X射线反射率,测量在0.2°至3.2°的2θ处以0.004°的间隔进行,因此,测量了X射线反射率图案,

通过使用PANalytical's X'Pert反射率程序进行使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析,在傅里叶变换中,输入如下输入值:起始角度0.1°、终止角度1.2°以及临界角度0.163°,

所述抗反射膜包括硬涂层和形成在所述硬涂层上的低折射率层,并且

距离表面35nm至55nm的厚度和85nm至105nm的厚度各自为距离所述低折射率层的表面的厚度,

所述低折射率层包含粘合剂树脂以及分散于所述粘合剂树脂中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒,

全部实心无机纳米颗粒的70体积%或更多存在于距离所述硬涂层与所述低折射率层之间的界面的所述低折射率层总厚度的50%以内,

其中所述实心无机纳米颗粒的密度比所述中空无机纳米颗粒高0.50g/cm^3至1.50g/cm^3。

2.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

示出所述抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图表示y轴的傅里叶变换幅度相对于x轴的膜厚度。

3.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

与所述实心无机纳米颗粒相比,全部中空无机纳米颗粒的30体积%或更多存在于沿所述低折射率层的厚度方向距离所述硬涂层与所述低折射率层之间的界面更远的距离处。

4.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

全部实心无机纳米颗粒的70体积%或更多存在于距离所述硬涂层与所述低折射率层之间的界面的所述低折射率层总厚度的30%以内。

5.根据权利要求4所述的抗反射膜,其中

全部中空无机纳米颗粒的70体积%或更多存在于距离所述硬涂层与所述低折射率层之间的界面的超过所述低折射率层总厚度的30%的区域。

6.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

所述低折射率层包括包含全部实心无机纳米颗粒的70体积%或更多的第一层和包含

全部中空无机纳米颗粒的70体积%或更多的第二层,并且

与所述第二层相比,所述第一层位于更靠近所述硬涂层与所述低折射率层之间的界面。

7.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

所述实心无机纳米颗粒的密度比所述中空无机纳米颗粒高0.60g/cm^{3}至1.00g/cm^3。

8.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

所述实心无机纳米颗粒和所述中空无机纳米颗粒各自在其表面上具有选自(甲基)丙烯酸酯基、环氧基、乙烯基和硫醇基中的至少一种反应性官能团。

9.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

包含于所述低折射率层中的所述粘合剂树脂可包含可光聚合化合物的(共聚)聚合物与含有光反应性官能团的含氟化合物之间的交联(共聚)聚合物。

10.根据权利要求9所述的抗反射膜,其中

相对于100重量份的所述可光聚合化合物的(共聚)聚合物,所述低折射率层包含10重量份至400重量份的所述中空无机纳米颗粒和10重量份至400重量份的所述实心无机纳米颗粒。

11.根据权利要求9所述的抗反射膜,其中

所述含有光反应性官能团的含氟化合物各自的重均分子量为2000至200000。

12.根据权利要求9所述的抗反射膜,其中

基于100重量份的所述可光聚合化合物的(共聚)聚合物,所述粘合剂树脂包含20重量份至300重量份的所述含有光反应性官能团的含氟化合物。

13.根据权利要求1所述的抗反射膜,其中

所述硬涂层包含含有可光固化树脂的粘合剂树脂以及分散于所述粘合剂树脂中的有机细颗粒或无机细颗粒。

14.根据权利要求13所述的抗反射膜,其中

所述有机细颗粒的粒径为1μm至10μm,以及

无机颗粒的粒径为1nm至500nm。

抗反射膜

[0001] 本申请是申请日为2017年3月9日，申请号为“201780005924.2”，发明名称为“抗反射膜”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求向韩国知识产权局于2016年3月9日提交的韩国专利申请第10-2016-0028468号、2016年3月11日提交的韩国专利申请第10-2016-0029336号、2016年3月14日提交的韩国专利申请第10-2016-0030395号以及于2017年3月9日提交的韩国专利申请第10-2017-0029954号的优先权的权益，其全部公开内容通过引用并入本文。

技术领域

[0004] 本发明涉及抗反射膜。更具体地，本发明涉及这样的抗反射膜：其能够在具有低反射率和高透光率的同时，还同时实现高耐刮擦性和防污性，并且还能够提高显示装置的屏幕清晰度。

背景技术

[0005] 通常，诸如PDP或LCD的平板显示装置配备有用于使从外部入射的光的反射最小化的抗反射膜。

[0006] 作为使光的反射最小化的方法，存在以下方法：使填料如细陶瓷颗粒分散在树脂中，并涂覆在基底膜上以赋予不规则性的方法(防眩光(AG)涂覆)；通过在基底膜上形成具有不同折射率的复数个层来利用光的干涉的方法(防反射(AR)涂覆)；和它们的混合方法。

[0007] 其中，在AG涂覆的情况下，反射光的绝对量等于一般的硬涂覆，但是通过经由不规则性使用光散射来减少进入眼睛的光的量可以获得低反射效果。然而，由于AG涂覆因表面不规则性而具有差的表面清晰度，近来已经进行了许多关于AR涂覆的研究。

[0008] 对于使用AR涂覆的膜，其中在基底膜上层合有硬涂层(高折射率层)、低反射涂层等的多层结构已经商业化。然而，如上所述的形成复数个层的方法的缺点在于，由于形成各层的过程是分开进行的，因此层间粘合力(界面粘合性)弱，并且耐刮擦性低。

[0009] 此外，通常，为了改善包括在抗反射膜中的低折射率层的耐刮擦性，主要尝试了添加具有纳米尺寸的多种颗粒(例如，二氧化硅、氧化铝、沸石颗粒等)的方法。然而，当如上所述使用纳米尺寸的颗粒时，在降低低折射率层的反射率的同时，还同时提高耐刮擦性方面存在限制，并且低折射率层的表面的防污性由于具有纳米尺寸的颗粒而大大降低。

[0010] 因此，已经积极进行了许多研究来减少从外部入射的光的绝对反射量并且提高表面的防污性和耐刮擦性，但由此产生的物理特性的改善程度不足。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的一个目的是提供这样的抗反射膜：其能够在具有低反射率和高透光率的同时，还同时实现高耐刮擦性和防污性，并且还能够提高显示装置的屏幕清晰度。

[0013] 技术方案

[0014] 提供了这样的抗反射膜:其在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个极值,并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个极值。

[0015] 在下文中,将更详细地描述根据本发明的具体实施方案的抗反射膜。

[0016] 在本公开内容中,可光聚合化合物统指当用光照射时(例如当用可见光或紫外光照射时)引起聚合反应的化合物。

[0017] 此外,含氟化合物是指化合物中包含至少一个氟元素的化合物。

[0018] 此外,(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酰基((meth)acryl)是指包括丙烯酸酯/丙烯酰基和甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酰基两者。

[0019] 此外,(共聚)聚合物是指包括共聚物和均聚物两者。

[0020] 此外,中空无机颗粒是指源自硅化合物或有机硅化合物的二氧化硅颗粒,其中在二氧化硅颗粒的表面上和/或内部存在空的空隙。

[0021] 根据本发明的一个实施方案,可以提供这样的抗反射膜:其在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个极值,并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个极值。

[0022] 因此,本发明人对抗反射膜进行了深入研究,并通过实验发现,在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个极值并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个极值的抗反射膜可以在具有低反射率和高透光率的同时,还同时实现高耐刮擦性和防污性,由此完成了本发明。

[0023] 具体地,示出抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图表示y轴的傅里叶变换幅度相对于x轴的膜厚度。

[0024] 傅里叶变换幅度的极值与厚度方向上的电子密度的变化有关。当在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个傅里叶变换幅度的极值,并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个傅里叶变换幅度的极值时,可以实现较低的反射率并且提高耐刮擦性和防污性,同时在膜厚度方向上存在两个具有不同电子密度的层。

[0025] 具体地,由于抗反射膜在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,在距离表面35nm至55nm的厚度处表现出一个极值并且在距离表面85nm至105nm的厚度处表现出一个极值,因此可以保持抗反射膜内部优化的电子密度和折射率分布,由此实现较低的反射率并且具有抗刮擦或外部污染物的相对稳定的结构。

[0026] 极值意指在示出抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,在对应于y轴的反射率的傅里叶变换分析幅度的方向上凸出显示的点。

[0027] 更具体地,极值意指当与周围的函数值相比,“Y轴的傅里叶变换幅度相对于X轴的厚度”的函数值为最大或者最小的情况。例如,其意指“Y轴的傅里叶变换幅度相对于X轴的厚度”的函数的微分值为零。此外,极值可意指局部最大值。

[0028] 使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量可以使用波长为1.5418 Å的Cu-Kα射线对尺寸为1cm×1cm(宽度×长度)的抗反射膜来进行。具体地,在调整样品台使得2θ(2θ)值为0之

后，确定样品的半切(half-cut)，然后在入射角和反射角满足镜面条件的状态下进行反射率测量，由此测量X射线反射率图案。

[0029] 使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析可以通过使用PANalytical的X'Pert反射率程序来进行。具体地，在傅里叶变换中，输入值包括起始角度、终止角度和临界角度，例如，可以输入0.1°作为起始角度，输入1.2°作为终止角度，并且0.163°或0.18°作为临界角度。

[0030] 同时，在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中，在35nm至55nm的厚度处表现出一个极值并且在85nm至105nm的厚度处表现出一个极值的抗反射膜的特征可以通过调整抗反射膜的组分、光学特性、表面特性和内部特性来实现。

[0031] 实施方案的抗反射膜可以包括公知的详细配置。例如，抗反射膜可以包括硬涂层和形成在硬涂层上的低折射率层，并且根据需要，其还可以包括具有不同特性的一个或更多个层。

[0032] 距离表面35nm至55nm的厚度和85nm至105nm的厚度各自是从抗反射膜的表面定义或测量的厚度。当如上所述抗反射膜包括硬涂层和形成在硬涂层上的低折射率层时，距离表面35nm至55nm的厚度和85nm至105nm的厚度各自可以是距离低折射率层的表面的厚度。

[0033] 更具体地，抗反射膜可以包括硬涂层和低折射率层，所述低折射率层包含粘合剂树脂以及分散于粘合剂树脂中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒。

[0034] 具体地，在抗反射膜中，与中空无机纳米颗粒相比，实心无机纳米颗粒可以更多地分布于靠近硬涂层与低折射率层之间的界面。

[0035] 过去，过量地添加无机颗粒以提高抗反射膜的耐刮擦性，但是在提高抗反射膜的耐刮擦性方面存在限制，而且存在反射率和防污性大大降低的问题。

[0036] 相反，当使中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒分布为使得在包括于抗反射膜中的低折射率层中彼此区分开时，优选在具有低反射率和高透光率的同时，还同时实现高耐刮擦性和防污性。

[0037] 具体地，当在抗反射膜的低折射率层中，实心无机纳米颗粒主要分布于靠近硬涂层与低折射率层之间的界面，并且中空无机纳米颗粒主要朝着该界面的相对表面分布时，可以实现比过去通过使用无机颗粒可获得的实际反射率更低的反射率，并且低折射率层可以实现大大改善的耐刮擦性和防污性。

[0038] 此外，抗反射膜如下的特征可能是由于低折射率层的表面或内部特性：在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中，在35nm至55nm的厚度处表现出一个极值并且在85nm至105nm的厚度处表现出一个极值。

[0039] 如上所述，由于抗反射膜在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中，在35nm至55nm的厚度处表现出一个极值并且在85nm至105nm的厚度处表现出一个极值，因此可以保持抗反射膜内部优化的电子密度和折射率分布，由此实现较低的反射率并且具有抗刮擦或外部污染物的相对稳定的结构。

[0040] 如上所述，低折射率层包含粘合剂树脂以及分散于粘合剂树脂中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒，并且其可以形成在硬涂层的一个表面上。全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的低折射率层总厚

度的50％以内。

[0041] “全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多存在于特定区域”被定义为意指：在低折射率层的截面中，实心无机纳米颗粒主要存在于特定区域中。具体地，全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多可以通过测量所有实心无机纳米颗粒的体积来确定。

[0042] 中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒是否存在于特定区域中根据各个中空无机纳米颗粒或实心无机纳米颗粒是否存在于特定区域中来确定，并且通过排除存在于特定区域的界面上的颗粒来确定。

[0043] 此外，如上所述，在低折射率层中，中空无机纳米颗粒可以主要朝着硬涂层与低折射率层之间的界面的相对表面分布。具体地，与实心无机纳米颗粒相比，全部中空无机纳米颗粒的30体积％或更多、50体积％或更多或者70体积％或更多可以存在于沿低折射率层的厚度方向距离硬涂层与低折射率层之间的界面更远的距离处。

[0044] 更具体地，全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的低折射率层总厚度的30％以内。此外，全部中空无机纳米颗粒的70体积％或更多可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的超过低折射率层总厚度的30％的区域。

[0045] 由于在抗反射膜的低折射率层中，实心无机纳米颗粒主要分布于靠近硬涂层与低折射率层之间的界面，并且中空无机纳米颗粒主要朝着该界面的相对表面分布，因而可以在低折射率层中形成具有不同折射率的两个或更多个部分或者两个或更多个层，从而可以降低抗反射膜的反射率。

[0046] 实心无机纳米颗粒和中空无机纳米颗粒在低折射率层中的特定分布可以如下获得：在下述特定制备方法中调节实心无机纳米颗粒与中空无机纳米颗粒之间的密度差，以及调节用于形成包含两种类型的纳米颗粒的低折射率层的可光固化树脂组合物的干燥温度。

[0047] 具体地，实心无机纳米颗粒的密度可以比中空无机纳米颗粒高0.50g/cm^{3}或更大，并且实心无机纳米颗粒与中空无机纳米颗粒之间的密度差可以为0.50g/cm^{3}至1.50g/cm^{3}或0.60g/cm^{3}至1.00g/cm^3。由于这样的密度差，在形成在硬涂层上的低折射率层中，实心无机纳米颗粒可以位于更靠近硬涂层处。然而，如在稍后描述的制备方法和实施例中所确定的，尽管两种颗粒之间的密度不同，但为了实现颗粒在低折射率层中的分布模式，必须应用预定的干燥温度和时间。

[0048] 当在抗反射膜的低折射率层中，实心无机纳米颗粒主要分布于靠近硬涂层与低折射率层之间的界面，并且中空无机纳米颗粒主要朝着该界面的相对表面分布时，可以实现比过去使用无机颗粒可获得的反射率更低的反射率。具体地，抗反射膜在380nm至780nm的可见光波长波段区域可以表现出1.5％或更小、1.0％或更小、0.50％至1.0％、0.7％或更小、0.60％至0.70％或者0.62％至0.67％的平均反射率。

[0049] 同时，在实施方案的抗反射膜中，低折射率层可以包括：包含全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多的第一层和包含全部中空无机纳米颗粒的70体积％或更多的第二层，其中与第二层相比，第一层可以位于更靠近硬涂层与低折射率层之间的界面处。

[0050] 如上所述，在抗反射膜的低折射率层中，实心无机纳米颗粒主要分布于靠近硬涂层与低折射率层之间的界面，中空无机纳米颗粒主要朝着该界面的相对表面分布，并且其

中分别主要分布有实心无机纳米颗粒和中空无机纳米颗粒的区域可以形成在低折射率层中目视确定的独立的层。

[0051] 此外，包含全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多的第一层可以位于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的低折射率层总厚度的50％以内。更具体地，包含全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多的第一层可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的低折射率层总厚度的30％以内。

[0052] 此外，如上所述，低折射率层中的中空无机纳米颗粒可以主要朝着硬涂层与低折射率层之间的界面的相对表面分布。具体地，与实心无机纳米颗粒相比，全部中空无机纳米颗粒的30体积％或更多、50体积％或更多或者70体积％或更多可以存在于沿低折射率层的厚度方向距离硬涂层与低折射率层之间的界面更远的距离处。因此，如上所述，与第二层相比，第一层可以位于更靠近硬涂层与低折射率层之间的界面。

[0053] 此外，如上所述，可以目视确定低折射率层中存在其中作为实心无机纳米颗粒和中空无机纳米颗粒各自主要分布的区域的第一层和第二层中的每一者。例如，可以使用透射电子显微镜、扫描电子显微镜等目视确定低折射率层中存在第一层和第二层中的每一者。还可以确定分布于折射层中的第一层和第二层的每一者中的实心无机纳米颗粒与中空无机纳米颗粒之间的比例。

[0054] 另一方面，包含全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多的第一层和包含全部中空无机纳米颗粒的70体积％或更多的第二层中的每一者可以在单个层中具有共同的光学特性，因此可以将其定义为一个层。

[0055] 更具体地，当将通过椭圆偏光法测量的偏振椭圆度拟合至以下通式1的柯西模型时，第一层和第二层中各自具有特定的柯西参数A、B和C，因此第一层和第二层可以彼此区分开。此外，由于可以通过将经由椭圆偏光法测量的偏振椭圆度拟合至以下通式1的柯西模型来导出第一层和第二层的厚度，因此可以限定低折射率层中的第一层和第二层。

[0056] [通式1]

[0057] $$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

[0058] 在此，在以上通式1中，n(λ)为在波长λ下的折射率，λ在300nm至1800nm的范围内，以及A、B和C为柯西参数。

[0059] 另一方面，当将通过椭圆偏光法测量的偏振椭圆度拟合至通式1的柯西模型时，导出的柯西参数A、B和C可以是单层中的平均值。因此，当第一层与第二层之间存在界面时，可能存在第一层与第二层的柯西参数A、B和C重叠的区域。然而，即使在这种情况下，也可以根据满足第一层和第二层各自的柯西参数A、B和C的平均值的区域来明确第一层和第二层的厚度和位置。

[0060] 例如，当针对包括在低折射率层中的第一层将通过椭圆偏光法测量的偏振椭圆度拟合至通式1的柯西模型时，可以满足A为1.0至1.65、B为0.0010至0.0350和C为0至1×10^{-3}的条件。此外，对于包括在低折射率层中的第一层，可以满足以下条件：A为1.30至1.55、1.40至1.52或者1.491至1.511时，以及B为0至0.005、0至0.00580或者0至0.00573时，C为0至1×10^{-3}、0至5.0×10^{-4}或者0至4.1352×10^{-4}。

[0061] 此外，当针对包括在低折射率层中的第二层将通过椭圆偏光法测量的偏振椭圆度拟合至通式1的柯西模型时，可以满足A为1.0至1.50、B为0至0.007和C为0至1×10^{-3}的条件。此外，对于包括在低折射率层中的第二层，可以满足以下条件：A为1.10至1.40、1.20至1.35或者1.211至1.349时，以及B为0至0.007、0至0.00550或者0至0.00513时，C为0至1×10^{-3}、0至5.0×10^{-4}或者0至4.8685×10^{-4}。

[0062] 另一方面，在上述实施方案的抗反射膜中，包括在低折射率层中的第一层和第二层的折射率范围可以不同。

[0063] 更具体地，包括在低折射率层中的第一层在550nm下的折射率可以为1.420至1.600、1.450至1.550、1.480至1.520或者1.491至1.511。此外，包括在低折射率层中的第二层在550nm下的折射率可以为1.200至1.410、1.210至1.400或者1.211至1.375。

[0064] 上述折射率的测量可以通过使用常规已知的方法来进行。例如，可以针对包括在低折射率层中的第一层和第二层中的每一者，利用在380nm至1000nm的波长下测得的偏振椭圆度和柯西模型计算在550nm波长下的折射率，由此来确定。

[0065] 另一方面，实心无机纳米颗粒意指最大直径小于100nm并且具有其中不存在空隙的形式的颗粒。

[0066] 此外，中空无机纳米颗粒意指平均直径小于200nm且具有其表面上和/或内部存在空隙的形式的颗粒。

[0067] 实心无机纳米颗粒的直径可为0.5nm至100nm或1nm至30nm。

[0068] 中空无机纳米颗粒的直径可为1nm至200nm或10nm至100nm。

[0069] 实心无机纳米颗粒和中空无机纳米颗粒的直径可以意指在颗粒的截面中确定的最长直径。

[0070] 同时，实心无机纳米颗粒和中空无机纳米颗粒各自在其表面上可以具有选自(甲基)丙烯酸酯基、环氧基、乙烯基和硫醇基中的至少一种反应性官能团。由于实心无机纳米颗粒和中空无机纳米颗粒各自在表面上包含上述反应性官能团，因此低折射率层可具有较高的交联度，从而确保更加改善的耐刮擦性和防污性。

[0071] 同时，上述低折射率层可以由包含可光聚合化合物、含有光反应性官能团的含氟化合物、中空无机纳米颗粒、实心无机纳米颗粒和光引发剂的可光固化涂覆组合物生产。

[0072] 因此，包含于低折射率层中的粘合剂树脂可包含可光聚合化合物的(共聚)聚合物与含有光反应性官能团的含氟化合物的交联(共聚)聚合物。

[0073] 包含于该实施方案的可光固化涂覆组合物中的可光聚合化合物可以形成待生产的低折射率层的粘合剂树脂的基体。具体地，可光聚合化合物可以包括包含(甲基)丙烯酸酯或乙烯基的单体或低聚物。更具体地，可光聚合化合物可以包括包含一个或更多个、两个或更多个、或者三个或更多个(甲基)丙烯酸酯或乙烯基的单体或低聚物。

[0074] 包含(甲基)丙烯酸酯的单体或低聚物的具体实例包括：季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三氯乙烯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、甲基丙烯酸六乙酯、甲基丙烯酸丁酯，或者其两者或更多者的混合物；或者经氨基甲酸酯改性的丙烯

酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、醚丙烯酸酯低聚物、树枝状丙烯酸酯低聚物，或者其两者或更多者的混合物。在此，低聚物的分子量优选为1000至10000。

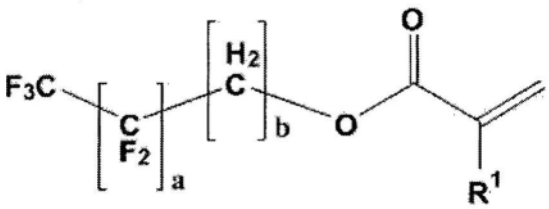
[0075] 包含乙烯基的单体或低聚物的具体实例可以包括二乙烯基苯、苯乙烯和对甲基苯乙烯。

[0076] 可光固化涂覆组合物中的可光聚合化合物的含量没有特别限制。但是，考虑到最终生产的低折射率层或抗反射膜的机械特性，可光固化涂覆组合物的固含量中的可光聚合化合物的含量可以为5重量%至80重量%。可光固化涂覆组合物的固含量意指仅是可光固化涂覆组合物中除了例如如下所述可以任选包含的组分(例如，有机溶剂)的液体组分之外的固体组分。

[0077] 另一方面，除了上述单体或低聚物之外，可光聚合化合物还可以包括基于氟基于(甲基)丙烯酸酯的单体或低聚物。当还包括基于氟基于(甲基)丙烯酸酯的单体或低聚物时，基于氟基于(甲基)丙烯酸酯的单体或低聚物相对于包含(甲基)丙烯酸酯或乙烯基的单体或低聚物的重量比可以为0.1%至10%。

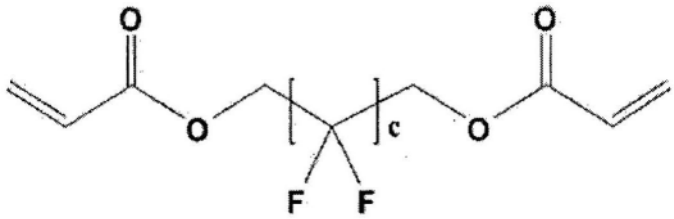
[0078] 基于氟基于(甲基)丙烯酸酯的单体或低聚物的具体实例可以包括选自以下化学式1至5中的至少一种化合物。

[0079] [化学式1]

[0080] 

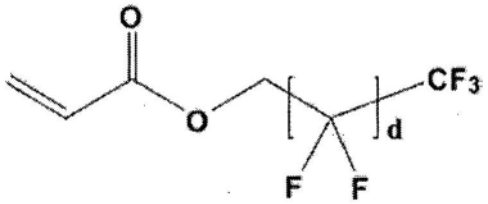
[0081] 在上式1中，R^1为氢基或具有1至6个碳原子的烷基，a为0至7的整数，以及b为1至3的整数。

[0082] [化学式2]

[0083] 

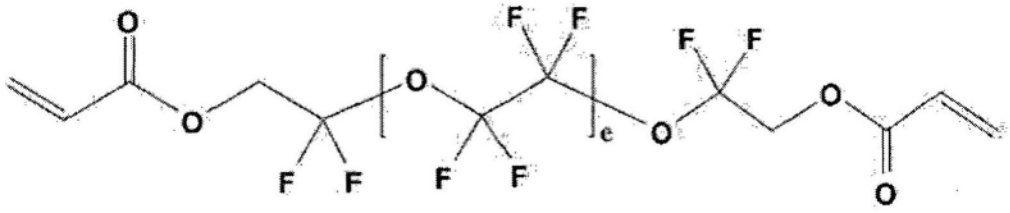
[0084] 在上式2中，c为1至10的整数。

[0085] [化学式3]

[0086] 

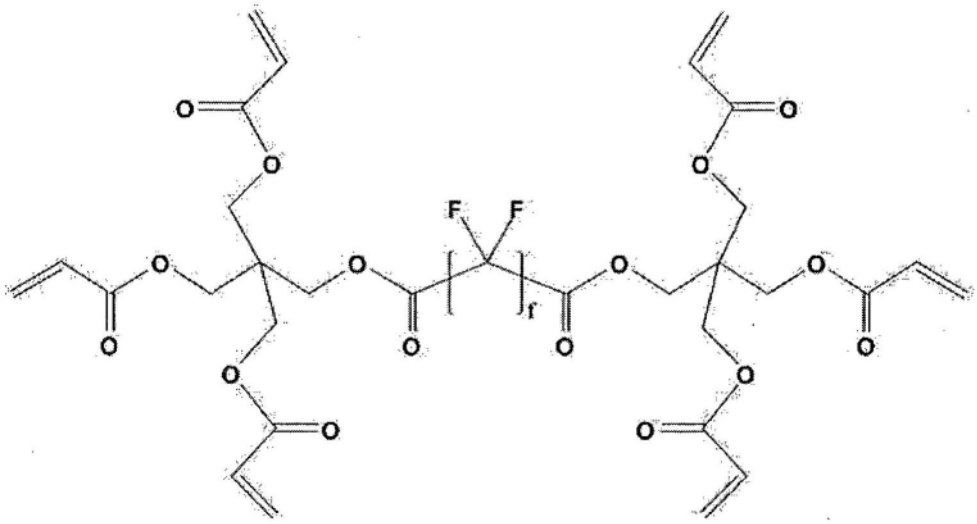
[0087] 在上式3中，d为1至11的整数。

[0088] [化学式4]

[0089] 

[0090] 在上式4中，e为1至5的整数。

[0091] [化学式5]

[0092] 

[0093] 在上式5中，f为4至10的整数。

[0094] 另一方面，低折射率层可以包含源自含有光反应性官能团的含氟化合物的部分。

[0095] 含有光反应性官能团的含氟化合物中可以包含或取代有一个或更多个光反应性官能团。光反应性官能团意指通过用光照射(例如，通过用可见光或紫外光照射)能够参与聚合反应的官能团。光反应性官能团可以包括已知通过用光照射能够参与聚合反应的各种官能团。其具体实例包括(甲基)丙烯酸酯基、环氧基、乙烯基和硫醇基。

[0096] 含有光反应性官能团的含氟化合物各自的重均分子量(通过GPC方法根据聚苯乙烯测量的重均分子量)可以为2000至200000，优选5000至100000。

[0097] 如果含有光反应性官能团的含氟化合物的重均分子量过小，则可光固化涂覆组合物中的含氟化合物无法均匀且有效地布置在表面上，而是位于最终生产的低折射率层的内部。因此，低折射率层表面所具有的防污性降低并且低折射率层的交联密度降低，使得整体的机械特性如强度和耐刮擦性可能劣化。

[0098] 此外，如果含有光反应性官能团的含氟化合物的重均分子量过大，则与可光固化涂覆组合物中的其他组分的相容性可能降低，因此最终生产的低折射率层的雾度可能增加或者透光率可能降低，并且低折射率层的强度也可能降低。

[0099] 具体地，含有光反应性官能团的含氟化合物包括：i)脂族化合物或脂族环状化合物，其中取代有至少一个光反应性官能团并且至少一个碳取代有至少一个氟；ii)杂脂族化合物或杂脂族环状化合物，其中取代有至少一个光反应性官能团，至少一个氢被氟取代并且至少一个碳被硅取代；iii)基于聚二烷基硅氧烷的聚合物(例如，基于聚二甲基硅氧烷的聚合物)，其中取代有至少一个光反应性官能团并且至少一个硅取代有至少一个氟；iv)聚醚化合物，其中取代有至少一个光反应性官能团并且至少一个氢被氟取代；或i)至iv)中的

两者或更多者的混合物或其共聚物。

[0100] 基于100重量份的可光聚合化合物，可光固化涂覆组合物可以包含20重量份至300重量份的含有光反应性官能团的含氟化合物。

[0101] 当相对于可光聚合化合物过量地添加含有光反应性官能团的含氟化合物时，实施方案的可光固化涂覆组合物的涂覆特性可能降低，或者由可光固化涂覆组合物获得的低折射率层可能不具有足够的耐久性或耐刮擦性。此外，当相对于可光聚合化合物含有光反应性官能团的含氟化合物的量过小时，由可光固化涂覆组合物获得的低折射率层可能不具有机械特性如足够的防污性和耐刮擦性。

[0102] 含有光反应性官能团的含氟化合物还可以包含硅或硅化合物。即，含有光反应性官能团的含氟化合物可以任选地在其中包含硅或硅化合物。具体地，含有光反应性官能团的含氟化合物中的硅含量可以为0.1重量％至20重量％。

[0103] 含有光反应性官能团的含氟化合物中包含的硅可以提高与实施方案的可光固化涂覆组合物中包含的其他组分的相容性，由此能够防止在最终生产的折射层上产生雾度并用于提高透明度。另一方面，如果含有光反应性官能团的含氟化合物中的硅含量过大，则包含在可光固化涂覆组合物中的其他组分与含氟化合物之间的相容性可能大大降低，因此最终生产的低折射率层和抗反射膜可能不具有足够的透光率和防反射性能，因此表面的防污性也可能降低。

[0104] 相对于100重量份的可光聚合化合物的(共聚)聚合物，低折射率层可以包含10重量份至400重量份的中空无机纳米颗粒和10重量份至400重量份的实心无机纳米颗粒。

[0105] 当低折射率层中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒的含量过大时，在制备低折射率层的过程中，中空无机纳米颗粒与实心无机纳米颗粒之间的相分离没有充分地发生而是它们被混合，使得反射率可能增加，并且此外可能过度地产生表面不规则性，因此防污性可能降低。此外，当低折射率层中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒的含量过小时，则可能难以使大多数实心无机纳米颗粒位于靠近硬涂层与低折射率层之间的界面的区域，并且低折射率层的反射率可能大大增加。

[0106] 低折射率层的厚度可以为1nm至300nm、或50nm至200nm，或者85nm至300nm。

[0107] 同时，作为硬涂层，可以使用本领域中通常已知的硬涂层而没有特别限制。

[0108] 作为硬涂膜的实例，可以提及这样的硬涂层：其包含含有可光固化树脂的粘合剂树脂和分散在粘合剂树脂中的有机或无机细颗粒。

[0109] 包含于硬涂层中的可光固化树脂可以为当用光如紫外光等照射时能够引起聚合反应的可光固化化合物的聚合物，并且可以是相关领域中常规的可光固化树脂。具体地，可光固化树脂可以包括选自以下的至少一者：由氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯组成的反应性丙烯酸酯低聚物组；以及由二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇羟基五丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三亚甲基丙基三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、三甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和乙二醇二丙烯酸酯组成的多官能丙烯酸酯单体。

[0110] 有机或无机细颗粒的粒度没有特别限制，但是例如，有机细颗粒的粒径可以为1μm至10μm，以及无机颗粒的粒径可以为1nm至500nm，或1nm至300nm。有机或无机细颗粒的粒径

可以定义为体积平均粒径。

[0111] 此外，包含于硬涂膜中的有机或无机细颗粒的具体实例没有限制，但是例如，有机或无机细颗粒可以为：由基于丙烯酸的树脂、基于苯乙烯的树脂、环氧树脂和尼龙树脂构成的有机细颗粒，或者由二氧化硅、二氧化钛、氧化铟、氧化锡、氧化锆和氧化锌构成的无机细颗粒。

[0112] 硬涂层的粘合剂树脂还包括重均分子量为10000或更大的高分子量(共聚)聚合物。

[0113] 高分子量(共聚)聚合物可以是选自以下的至少一者：基于纤维素的聚合物、基于丙烯酸的聚合物、基于苯乙烯的聚合物、基于环氧化物的聚合物、基于尼龙的聚合物、基于氨基甲酸酯的聚合物和基于聚烯烃的聚合物。

[0114] 另一方面，作为硬涂膜的另一个实例，可以提及包含可光固化树脂的粘合剂树脂和分散于粘合剂树脂中的抗静电剂的硬涂膜。

[0115] 包含于硬涂层中的可光固化树脂可以是当用光如紫外光等照射时能够引起聚合反应的可光固化化合物的聚合物，并且可以是相关领域中常规的可光固化树脂。然而，优选地，可光固化化合物可以是基于多官能(甲基)丙烯酸酯的单体或低聚物。在这种情况下，就确保硬涂层的物理特性而言，基于(甲基)丙烯酸酯的官能团的数目为2至10个、优选2至8个并且更优选2至7个是有利的。更优选地，可光固化化合物可以为选自以下的至少一者：季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三氯乙烯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯。

[0116] 抗静电剂可以是季铵盐化合物；吡啶鎓盐；具有1至3个氨基的阳离子化合物；阴离子化合物，例如基于磺酸、基于硫酸酯、基于磷酸酯、基于膦酸等；两性化合物，例如基于氨基酸的化合物或基于氨基硫酸酯的化合物；非离子化合物，例如基于亚氨基醇的化合物、基于甘油的化合物、基于聚乙二醇的化合物等；有机金属化合物，例如包含锡、钛等的金属醇盐化合物；金属螯合化合物，例如有机金属化合物的乙酰丙酮盐；这些化合物的两种或更多种反应物或聚合物；以及这些化合物的两者或更多者的混合物。在此，季铵盐化合物可以是在分子中具有至少一个季铵盐基团的化合物，并且可以使用低分子型或高分子型而没有限制。

[0117] 此外，作为抗静电剂，还可以使用导电聚合物和金属氧化物细颗粒。导电聚合物可以包括：芳族共轭聚(对亚苯基)、杂环共轭聚吡咯、聚噻吩、脂族共轭聚乙炔、含杂原子的共轭聚苯胺、混合型共轭聚(亚苯基亚乙烯基)、分子中具有复数个共轭链的共轭双链型共轭化合物、通过共轭聚合物链与饱和聚合物的接枝或嵌段共聚而获得的导电复合物等。此外，金属氧化物细颗粒包括氧化锌、氧化锑、氧化锡、氧化铈、氧化铟锡、氧化铟、氧化铝、锑掺杂的氧化锡、铝掺杂的氧化锌等。

[0118] 包含可光固化树脂的粘合剂树脂和分散于粘合剂树脂中的抗静电剂的硬涂膜还可以包含选自基于烷氧基硅烷的低聚物和基于金属醇盐的低聚物中的至少一种化合物。

[0119] 基于烷氧基硅烷的化合物可以是相关领域中常规的基于烷氧基硅烷的化合物，但是优选地，其可以是选自以下的至少一种化合物：四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧

基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0120] 此外，基于金属醇盐的低聚物可以通过包含基于金属醇盐的化合物和水的组合物的溶胶凝胶反应来制备。溶胶凝胶反应可以通过与上述用于制备基于烷氧基硅烷的低聚物的方法类似的方法进行。

[0121] 然而，由于基于金属醇盐的化合物可以迅速与水反应，因此可以通过将基于金属醇盐的化合物在有机溶剂中稀释然后缓慢滴加水的方法进行溶胶凝胶反应。此时，考虑到反应效率等，基于金属醇盐的化合物相对于水的摩尔比(基于金属离子)优选调整在3至170的范围内。

[0122] 在此，基于金属醇盐的化合物可以是选自四异丙醇钛、异丙醇锆和异丙醇铝中的至少一种化合物。

[0123] 硬涂膜的厚度可以为0.1μm至100μm。

[0124] 还可以包括与硬涂层的另一表面结合的基底。基底的具体类型和厚度没有特别限制，并且可以使用已知可用于生产低折射率层或抗反射膜的任何基底而没有特别限制。

[0125] 另一方面，根据实施方案的抗反射膜可以通过包括以下步骤的抗反射膜的制备方法来提供：将用于形成低折射率层的树脂组合物涂覆在硬涂层上，所述树脂组合物包含可光固化化合物或其(共聚)聚合物、含有光反应性官能团的含氟化合物、光引发剂、中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒；在35℃至100℃的温度下干燥所涂覆的树脂组合物；以及使树脂组合物的干燥产物光固化。

[0126] 具体地，通过用于制备抗反射膜的方法提供的抗反射膜被配置成使得中空无机纳米颗粒与实心无机纳米颗粒分布为使得在低折射率层中彼此可以区分开，并因此可以在具有低反射率和高透光率的同时，还同时实现高耐刮擦性和防污性。

[0127] 更具体地，抗反射膜包括：硬涂层；和低折射率层，所述低折射率层包含粘合剂树脂以及分散于粘合剂树脂中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒，其中全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的低折射率层总厚度的50％以内。

[0128] 此外，与实心无机纳米颗粒相比，全部中空无机纳米颗粒的30体积％或更多可以存在于沿低折射率层的厚度方向距离硬涂层与低折射率层之间的界面更远的距离处。

[0129] 此外，全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的低折射率层总厚度的30％以内。此外，全部中空无机纳米颗粒的70体积％或更多可以存在于距离硬涂层与低折射率层之间的界面的超过低折射率层总厚度的30％的区域。

[0130] 此外，在通过用于制备抗反射膜的方法提供的抗反射膜中，低折射率层可以包括包含全部实心无机纳米颗粒的70体积％或更多的第一层和包含全部中空无机纳米颗粒的70体积％或更多的第二层，其中与第二层相比，第一层可以位于更靠近硬涂层与低折射率层之间的界面。

[0131] 低折射率层可以通过以下过程来形成：在硬涂层上涂覆用于形成低折射率层的树脂组合物，所述树脂组合物包含可光固化化合物或其(共聚)聚合物、含有光反应性官能团的含氟化合物、光引发剂、中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒；以及在35℃至100℃或

者40℃至80℃的温度下干燥所涂覆的树脂组合物。

[0132] 如果用于干燥涂覆在硬涂层上的用于形成低折射率层的树脂组合物的温度低于35℃，则如上所述形成的低折射率层的防污性可能大大降低。此外，如果用于干燥涂覆在硬涂层上的用于形成低折射率层的树脂组合物的温度高于100℃，则在制备低折射率层的过程中，中空无机纳米颗粒与实心无机纳米颗之间的相分离没有充分地发生而是它们被混合，使得低折射率层的耐刮擦性和防污性降低，并且此外反射率也可能大大增加。

[0133] 通过调整实心无机纳米颗粒与中空无机纳米颗粒之间的密度差以及干燥温度，在干燥涂覆在硬涂层上的用于形成低折射率层的树脂组合物的过程中，可以形成具有上述特征的低折射率层。实心无机纳米颗粒的密度可以比中空无机纳米颗粒高0.50g/cm^3或更大，并且由于这样的密度差，在形成在硬涂层上的低折射率层中实心无机纳米颗粒可以位于更靠近硬涂层。

[0134] 具体地，实心无机纳米颗粒的密度可以为2.00g/cm^3至4.00g/cm^3，以及中空无机纳米颗粒的密度可以为1.50g/cm^3至3.50g/cm^3。

[0135] 同时，在35℃至100℃的温度下干燥涂覆在硬涂层上的用于形成低折射率层的树脂组合物的步骤可以进行10秒至5分钟或30秒至4分钟。

[0136] 如果干燥时间太短，则可能充无法充分发生上述实心无机纳米颗粒与中空无机纳米颗粒之间的相分离现象。相反，如果干燥时间太长，则形成的低折射率层可能腐蚀硬涂层。

[0137] 同时，低折射率层可由包含可光聚合化合物或其(共聚)聚合物、含有光反应性官能团的含氟化合物、中空无机纳米颗粒、实心无机纳米颗粒和光引发剂的可光固化涂覆组合物生产。

[0138] 可以通过在预定基底上涂覆可光固化涂覆组合物并使涂覆产物光固化来获得低折射率层。基底的具体类型和厚度没有特别限制，并且可以使用已知用于生产低折射率层或抗反射膜的基底而没有特别限制。

[0139] 可以使用通常用于涂覆可光固化涂覆组合物的方法和设备而没有特别限制。例如，可以使用棒涂覆法(如Meyer棒方法等)、凹版涂覆法、双辊反式涂覆法、真空狭缝模具涂法或双辊涂覆法等。

[0140] 低折射率层的厚度可以为1nm至300nm或50nm至200nm。因此，涂覆在预定基底上的可光固化涂覆组合物的厚度可以为约1nm至300nm或50nm至200nm。

[0141] 在使可光固化涂覆组合物光固化的步骤中，可以照射波长为200nm至400nm的紫外光或可见光，并且暴露量优选为100mJ/cm^2至4000mJ/cm^2。暴露时间没有特别限制，并且可以根据所使用的暴露设备、照射光的波长或暴露量适当地改变。

[0142] 此外，在使可光固化涂覆组合物光固化的步骤中，可以进行氮气吹扫等以施加氮气气氛条件。

[0143] 可光固化化合物、中空无机纳米颗粒、实心无机纳米颗粒和含有光反应性官能团的含氟化合物的具体含量可以包括上述实施方案的抗反射膜中给出的含量。

[0144] 中空无机颗粒和实心无机纳米颗粒各自可以作为分散于预定分散介质中的胶体相包含在组合物中。包含中空无机颗粒和实心无机纳米颗粒的各胶体相可以包含有机溶剂作为分散介质。

[0145] 中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒各自的胶体含量可以考虑可光固化涂覆组合物中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒各自的含量范围、可光固化涂覆组合物的粘度等来确定。例如，胶体相中的中空无机纳米颗粒和实心无机纳米颗粒各自的固含量可以为5重量％至60重量％。

[0146] 在此，分散介质中的有机溶剂的实例包括：醇，例如甲醇、异丙醇、乙二醇、丁醇等；酮，例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮等；芳烃，例如甲苯、二甲苯等；酰胺，例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等；酯，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、γ-丁内酯等；醚，例如四氢呋喃、1,4-二噁烷等；或者其混合物。

[0147] 作为光聚合引发剂，可以使用已知可用于可光固化树脂组合物中的任何化合物而没有特别限制。具体地，可以使用基于二苯甲酮的化合物、基于苯乙酮的化合物、基于非咪唑的化合物、基于三嗪的化合物、基于肟的化合物，或者其两者或更多者的混合物。

[0148] 基于100重量份的可光聚合化合物，光聚合引发剂可以以1重量份至100重量份的量使用。如果光聚合引发剂的量过小，则在可光固化涂覆组合物的光固化步骤中光聚合引发剂可能不会固化，从而产生残留物质。如果光聚合引发剂的量过大时，则未反应的引发剂可能作为杂质残留或者交联密度可能降低，因此所得膜的机械特性可能劣化，或者反射率可能大大增加。

[0149] 同时，可光固化涂覆组合物还可以包含有机溶剂。

[0150] 有机溶剂的非限制性实例包括酮、醇、乙酸酯和醚，或者其两者或更多者的混合物。

[0151] 这样的有机溶剂的具体实例包括：酮，例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰丙酮和异丁基酮；醇，例如甲醇、乙醇、二丙酮醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇；乙酸酯，例如乙酸乙酯、乙酸异丙酯和聚乙二醇单甲基醚乙酸酯；醚，例如四氢呋喃和丙二醇单甲基醚；或者其两者或更多者的混合物。

[0152] 有机溶剂可以在使包含在可光固化涂覆组合物的各组分混合时添加，或者可以在将各组分以在有机溶剂中分散或混合的状态添加时添加到可光固化涂覆组合物中。如果可光固化涂覆组合物中的有机溶剂的含量过小，则可光固化涂覆组合物的流动性可能降低，导致在最终生产的膜等中的缺陷，例如形成条纹。此外，如果过量添加有机溶剂，则固含量降低，膜的物理特性和表面特性可能由于不充分的涂覆和成膜而劣化，并且在干燥和固化过程期间可能出现缺陷。因此，可光固化涂覆组合物可包含有机溶剂，使得所包含的组分的总固体浓度变为1重量％至50重量％，或2重量％至20重量％。

[0153] 硬涂层可以没有特别限制地使用，只要其是已知可用于抗反射膜的材料即可。

[0154] 具体地，抗反射膜的制备方法还包括：在基底上涂覆用于形成硬涂层的聚合物树脂组合物，所述聚合物树脂组合物包含可光固化化合物或其(共聚)聚合物、光引发剂和抗静电剂；并使涂覆产物光固化。

[0155] 用于形成硬涂层的组分与上述关于一个实施方案的抗反射膜的那些相同。

[0156] 此外，用于形成硬涂层的树脂组合物还可以包含选自基于烷氧基硅烷的低聚物和基于金属醇盐的低聚物中的至少一种化合物。

[0157] 可以使用通常用于涂覆用于形成硬涂层的树脂组合物的方法和设备而没有特别限制。例如，可以使用棒涂覆法(如Meyer棒方法等)、凹版涂覆法、双辊反式涂覆法、真空狭

缝模具涂法、双辊涂覆法等。

[0158] 在使用于形成硬涂层的聚合物树脂组合物光固化的步骤中，可以照射波长为200nm至400nm的紫外光或可见光，并且暴露量优选为100mJ/cm^{2}至4000mJ/cm^2。暴露时间没有特别限制，并且可以根据所使用的暴露设备、照射光的波长或暴露量适当地改变。此外，在使用于形成硬涂层的可光固化涂覆组合物光固化的步骤中，可以进行氮气吹扫等。

[0159] 有益效果

[0160] 根据本发明，可以提供抗反射膜和用于制备抗反射膜的方法，所述抗反射膜能够在具有低反射率和高透光率的同时，还同时实现高耐刮擦性和防污性，并且还能够提高显示装置的屏幕清晰度。

附图说明

[0161] 图1示出了实施例1的抗反射膜的截面TEM照片。

[0162] 图2示出了实施例2的抗反射膜的截面TEM照片。

[0163] 图3示出了实施例3的抗反射膜的截面TEM照片。

[0164] 图4示出了实施例4的抗反射膜的截面TEM照片。

[0165] 图5示出了实施例5的抗反射膜的截面TEM照片。

[0166] 图6示出了实施例6的抗反射膜的截面TEM照片。

[0167] 图7示出了比较例1的抗反射膜的截面TEM照片。

[0168] 图8示出了比较例2的抗反射膜的截面TEM照片。

[0169] 图9示出了比较例3的抗反射膜的截面TEM照片。

[0170] 图10是示出了实施例1的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0171] 图11是示出了实施例2的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0172] 图12是示出了实施例3的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0173] 图13是示出了实施例4的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0174] 图14是示出了实施例5的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0175] 图15是示出了实施例6的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0176] 图16是示出了比较例1的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0177] 图17是示出了比较例2的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

[0178] 图18是示出了比较例3的抗反射膜的使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图。

具体实施方式

[0179] 将通过实施例的方式更详细地描述本发明。然而，以下实施例仅用于说明性目的，并不旨在将本发明的范围限制于此。

[0180] <制备例>

[0181] 制备例:硬涂层的制备

[0182] 用#10Meyer棒将盐型抗静电硬涂覆溶液(由KYOEISHA Chemical制造，固含量:50重量%，产品名:LJD-1000)涂覆在三乙酰基纤维素膜上，在90℃下干燥1分钟，然后用150mJ/cm^2的紫外光照射以制备厚度为约5μm至6μm的硬涂膜。

[0183] <实施例1至5:抗反射膜的制备>

[0184] 实施例1至4

[0185] (1)用于制备低折射率层的可光固化涂覆组合物的制备

[0186] 基于100重量份的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)，将281重量份的中空二氧化硅纳米颗粒(直径:约50nm至60nm，密度:1.96g/cm^3，由JSC Catalyst and Chemicals制造)、63重量份的实心二氧化硅纳米颗粒(直径:约12nm，密度2.65g/cm^3)、131重量份的第一含氟化合物(X-71-1203M，Shin-Etsu Chemical)、19重量份的第二含氟化合物(RS-537，DIC Corporation)和31重量份的引发剂(Irgacure 127，Ciba)稀释在MIBK(甲基异丁基酮)溶剂中，使得固含量浓度变为3重量%。

[0187] (2)低折射率层和抗反射膜的制备

[0188] 用#4Meyer棒将如上所述获得的可光固化涂覆组合物以约110nm至120nm的厚度涂覆在制备例的硬涂膜上，并在下表1所示的温度和时间下干燥并固化。在固化时，在氮气吹扫下向经干燥的涂层照射252mJ/cm^2的紫外光。

[0189] 实施例5

[0190] (1)用于制备低折射率层的可光固化涂覆组合物的制备

[0191] 基于100重量份的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)，将268重量份的中空二氧化硅纳米颗粒(直径:约50nm至60nm，密度:1.96g/cm^3，由JSC Catalyst and Chemicals制造)、55重量份的实心二氧化硅纳米颗粒(直径:约12nm，密度2.65g/cm^3)、144重量份的第一含氟化合物(X-71-1203M，Shin-Etsu Chemical)、21重量份的第二含氟化合物(RS-537，DIC Corporation)和31重量份的引发剂(Irgacure 127，Ciba)稀释在MIBK(甲基异丁基酮)溶剂中，使得固含量浓度变为3重量%。

[0192] (2)低折射率层和抗反射膜的制备

[0193] 用#4Meyer棒将如上所述获得的可光固化涂覆组合物以约110nm至120nm的厚度涂覆在制备例的硬涂膜上，并在下表1所示的温度和时间下干燥并固化。在固化时，在氮气吹扫下向经干燥的涂层照射252mJ/cm^2的紫外光。

[0194] [表1]

[0195]

	干燥温度	干燥时间
实施例1	40℃	1分钟
实施例2	60℃	1分钟
实施例3	80℃	1分钟
实施例4	60℃	2分钟

实施例5	60℃	3分钟

[0196] 实施例6

[0197] (1)硬涂层(HD2)的制备

[0198] 将30g季戊四醇三丙烯酸酯、2.5g高分子量共聚物(BEAMSET 371,Arakawa,环氧丙烯酸酯,分子量:40000)、20g甲基乙基酮和0.5g流平剂(Tego wet 270)均匀地混合,然后添加2g作为折射率为1.525的细颗粒的丙烯酸-苯乙烯共聚物(体积平均粒径:2μm,制造商:Sekisui Plastic)以制备硬涂覆组合物。

[0199] 用#10Meyer棒将由此获得的硬涂覆组合物涂覆在三乙酰基纤维素膜上,并在90℃下干燥1分钟。向经干燥的产物照射150mJ/cm^2的紫外光以制备厚度为5μm的硬涂层。

[0200] (2)低折射率层和抗反射膜的制备

[0201] 基于100重量份的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),将135重量份的中空二氧化硅纳米颗粒(直径:约50nm至60nm,密度:1.96g/cm^3,由JSC Catalyst and Chemicals制造)、88重量份的实心二氧化硅纳米颗粒(直径:约12nm,密度2.65g/cm^3)、38重量份的第一含氟化合物(X-71-1203M,Shin-Etsu Chemical)、11重量份的第二含氟化合物(RS-537,DIC Corporation)和7重量份的引发剂(Irgacure 127,Ciba)稀释在3:3:4(重量比)的甲基异丁基酮(MIBK)/二丙酮醇(DAA)/异丙醇的混合溶剂中,使得固含量浓度变为3重量%。

[0202] 用#4Meyer棒将如上所述获得的可光固化涂覆组合物以约110nm至120nm的厚度涂覆在以上制备的硬涂层(HD2)上,并在60℃的温度下干燥并固化1分钟。在固化时,在氮气吹扫下向经干燥的涂层照射252mJ/cm^2的紫外光。

[0203] <比较例:抗反射膜的制备>

[0204] 比较例1

[0205] 以与实施例1中相同的方式制备抗反射膜,不同之处在于涂覆用于制备低折射率层的可光固化涂覆组合物并在室温(25℃)下将其干燥。

[0206] 比较例2

[0207] 以与实施例1中相同的方式制备用于制备低折射率层的可光固化涂覆组合物,不同之处在于用63重量份的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)代替实施例1中使用的63重量份的实心二氧化硅纳米颗粒,并且以与实施例1中相同的方式制备抗反射膜。

[0208] 比较例3

[0209] 以与实施例5中相同的方式制备抗反射膜,不同之处在于涂覆用于制备低折射率层的可光固化涂覆组合物,然后在约140℃的温度下将其干燥。

[0210] <实验例:抗反射膜的物理特性的测量>

[0211] 对实施例和比较例中获得的抗反射膜进行以下实验。

[0212] 1.抗反射膜的反射率的测量

[0213] 使用Solidspec 3700(SHIMADZU)设备测量实施例和比较例中获得的抗反射膜在可见光区域(380nm至780nm)显示的平均反射率。

[0214] 2.防污性的测量

[0215] 用黑色记号笔在实施例和比较例中获得的抗反射膜的表面上绘制长度为5cm的直线。然后,通过确定在非织造擦拭物擦拭时擦除的次数来测量防污性。

[0216] <测量标准>

[0217] O:擦拭10次或更少次时擦除

[0218] Δ:擦拭11次至20次时擦除

[0219] X:擦拭20次或更多次时擦除

[0220] 3.耐刮擦性的测量

[0221] 在向钢丝绒施加负荷的同时对实施例和比较例中获得的抗反射膜的表面进行擦拭,并使其以27rpm的速度往复运动10次。测量当用肉眼观察到的产生尺寸为1cm或更小的一个或更少个划痕时的最大负荷。

[0222] 4.相分离的确定

[0223] 在图1至7所示的抗反射膜的截面中,确定当所使用的实心无机纳米颗粒(实心二氧化硅纳米颗粒)中的70体积%或更多的实心无机纳米颗粒存在于距离硬涂层30nm以内时,发生了相分离。

[0224] 5.折射率的测量

[0225] 使用椭圆偏振光和实施例中获得的低折射率层的相分离区域在380nm至1000nm的波长下测量的柯西模型,计算550nm处的折射率。

[0226] 具体地,通过使用J.A.Woollam Co.M-2000设备,以70°的入射角对各实施例中获得的低折射率层测量在380nm至1000nm的波长范围内的椭圆偏光度。使用Complete EASE软件将对低折射率层的第一层和第二层测得的椭圆偏光度数据(Ψ,Δ)拟合至以下通式1的柯西模型,使得MSE变为3或更小。

[0227] [通式1]

[0228] $$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

[0229] 在以上通式1中,n(λ)为在波长λ下的折射率,λ在300nm至1800nm的范围内,并且A、B和C为柯西参数。

[0230] 6.使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析通过对尺寸为1cm×1cm(宽度×长度)的抗反射膜照射波长为$1.5418\ \text{Å}$的Cu-Kα射线来测量X射线反射率。具体地,使用的设备是PANalytical X'Pert Pro MRD XRD,并施加45kV的电压和40mA的电流。所使用的光学器件如下。

[0231] -入射光束光学器件:主镜,自动衰减器,1/16°FDS

[0232] -衍射光束光学器件:具有狭缝(0.27)的平行平板准直器(PPC)

[0233] -索勒(Soller)狭缝(0.04rad),Xe计数器

[0234] 在调整样品台使得2θ(2θ)值为0之后,确定样品的半切。然后,设定入射角和反射角以满足镜面条件,并且$Z \Rightarrow \Omega \Rightarrow Z$对准。由此,制备样品以测量X射线反射率。测量在0.2°至3.2°的2θ处以0.004°的间隔进行。因此,测量了X射线反射率图案。

[0235] 通过使用PANalytical's X'Pert反射率程序进行使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析。在傅里叶变换中,输入如下输入值:起始角度0.1°、终止角度1.2°以及临界角度0.163°。

[0236] [表2]

[0237]

	平均反射率 (%)	耐刮擦性 (g)	防污性	相分离	[P1] (nm)	[P2] (nm)
实施例1	0.63	500	0	0	40	94
实施例2	0.62	500	0	0	48	103
实施例3	0.67	500	0	0	43	94
实施例4	0.64	500	0	0	41	96.5
实施例5	0.65	500	0	0	40.5	91
实施例6	0.67	500	0	0	43	90.5
比较例1	0.78	150	X	X	43	112
比较例2	0.8	200	△	X	37	80
比较例3	0.67	50	X	X	38.5	112

[0238] [P1]和[P2]是在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中出现在Y轴上的傅里叶变换幅度的极值点处的厚度。

[0239] [表3]

[0240]

折射率	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
第一区域	1.502	1.505	1.498	1.491	1.511	1.505
第二区域	1.35	1.349	1.321	1.346	1.211	1.375

[0241] 如图10至15中确定的,在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中,实施例1至6的抗反射膜在35nm至55nm的厚度处表现出一个极值,并且在85nm至105nm的厚度处表现出一个极值。如表2所示,确定实施例的抗反射膜在可见光区域中可以表现出0.70%或更小的低反射率,并且还可以同时实现高耐刮擦性和防污性。

[0242] 此外,如图1至6所示,确定在实施例1至6的抗反射膜的低折射率层中,中空无机纳米颗粒与实心无机纳米颗粒发生相分离,并且实心无机纳米颗粒主要朝着抗反射膜的硬涂层与低折射率层之间的界面处存在并且聚集,而中空无机纳米颗粒主要存在于远离硬涂层的一侧。

[0243] 此外,如表3所示,确定在实施例的低折射率层中,中空无机纳米颗粒与实心无机纳米颗粒发生相分离的第一区域和第二区域表现出1.420或更大的折射率,并且中空无机纳米颗粒主要分布的第二区域表现出1.400或更小的折射率。

[0244] 另一方面,如图7至9所示,确定在比较例1至3的抗反射膜的低折射率层中,中空无机纳米颗粒与实心无机纳米颗粒混合而未发生相分离。

[0245] 此外,如表2和图16至18所示,确定比较例1至3的抗反射膜的低折射率层在示出使用Cu-Kα射线的X射线反射率测量的结果的傅里叶变换分析结果的图中在35nm至55nm和85nm至105nm的两个厚度范围内没有表现出极值,并且其在表现出相对较高的反射率的同时具有低的耐刮擦性和防污性。

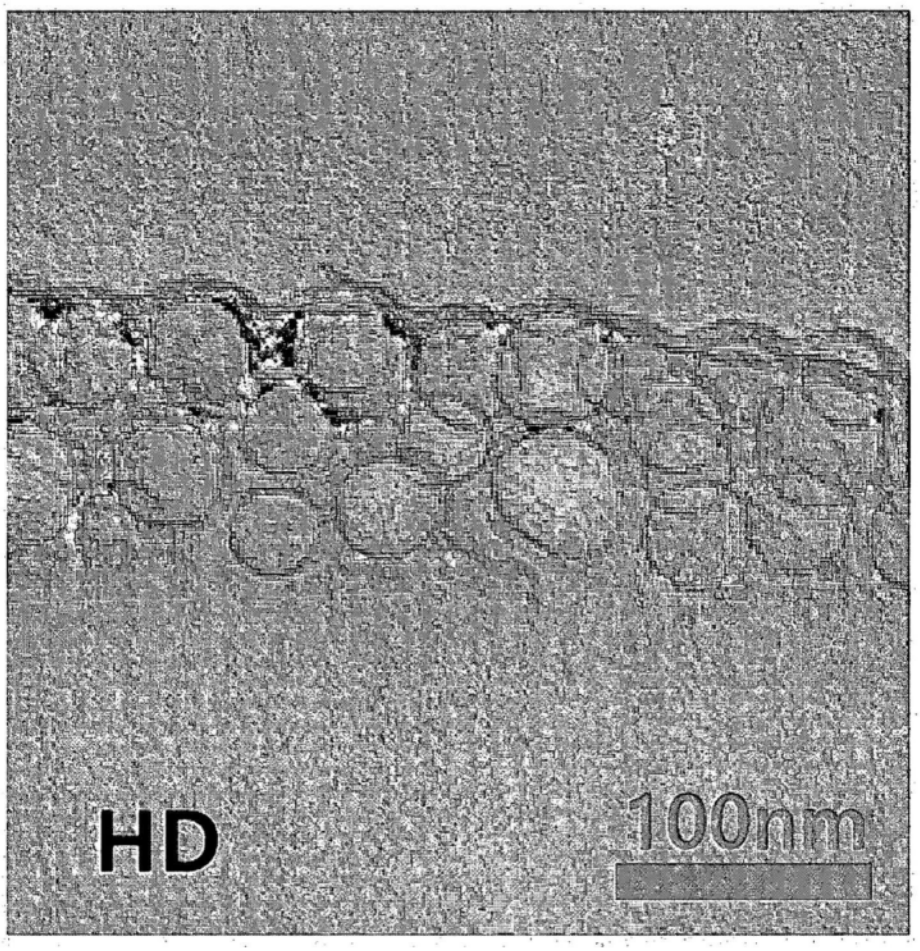


图1

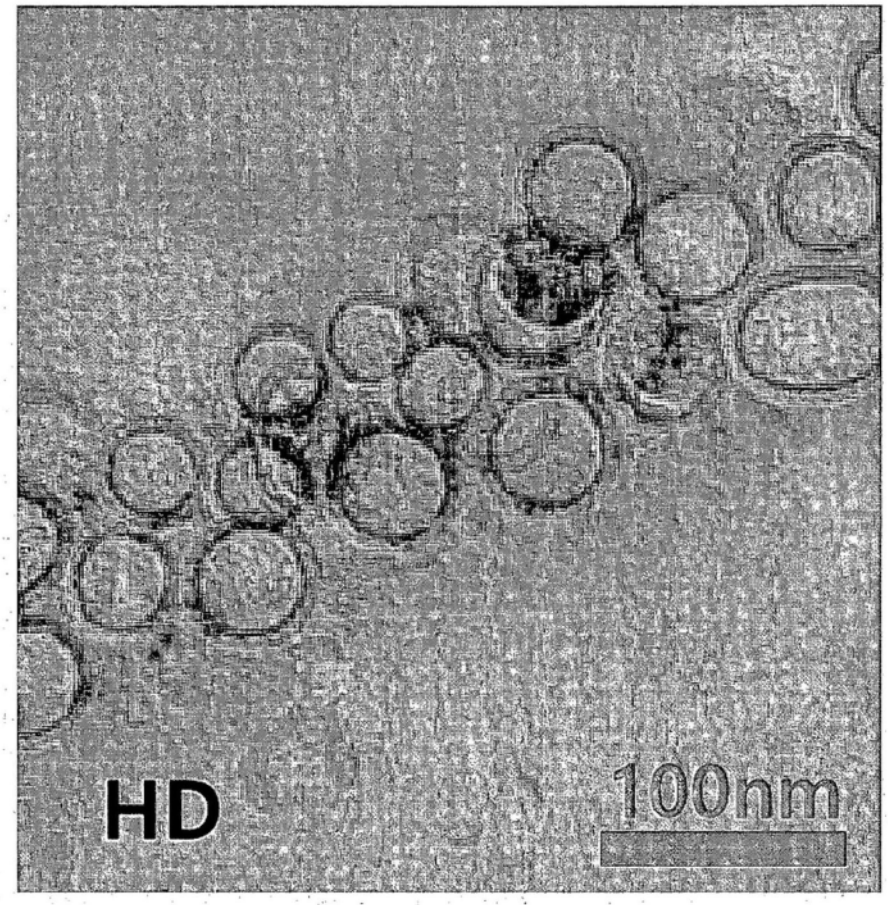


图2

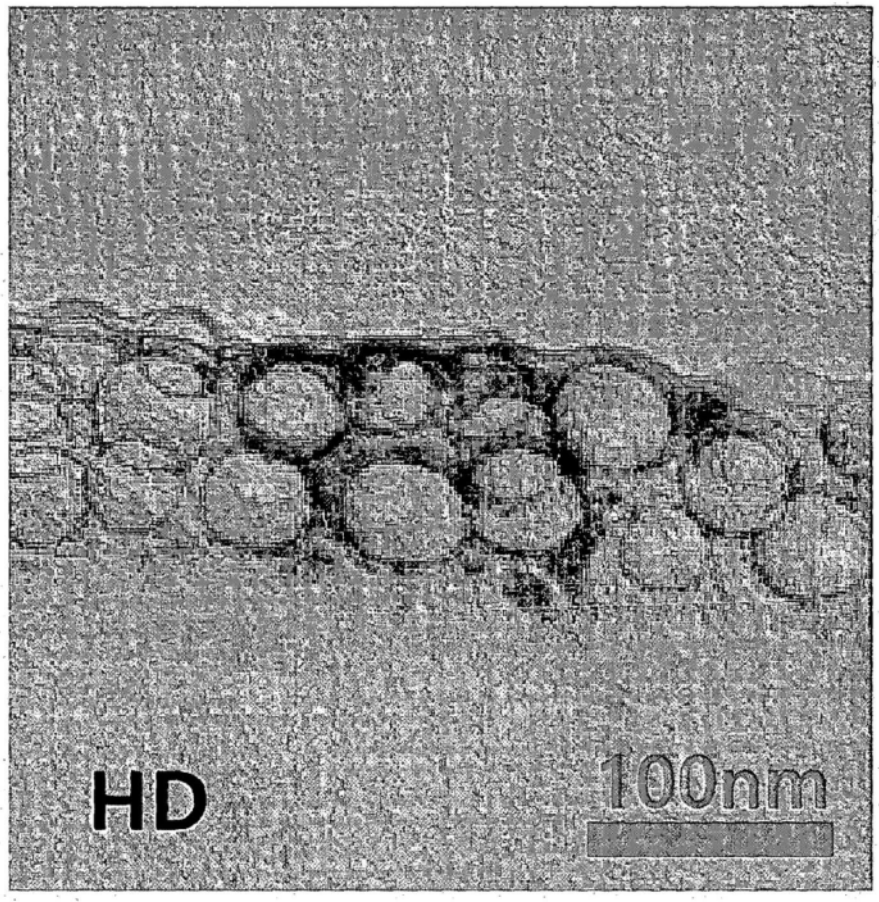


图3

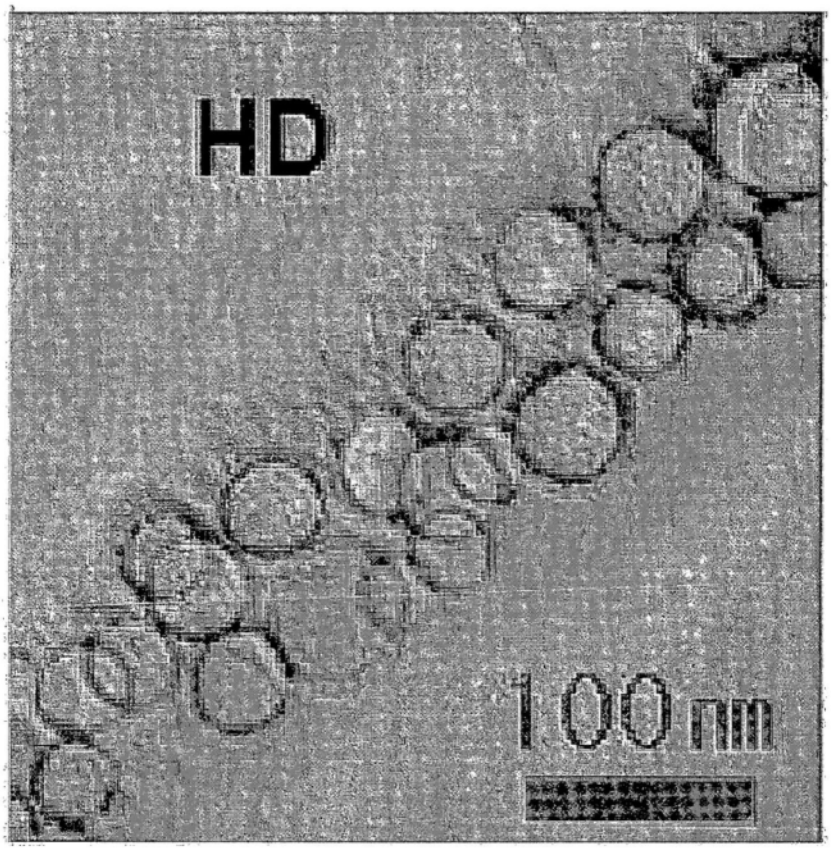


图4

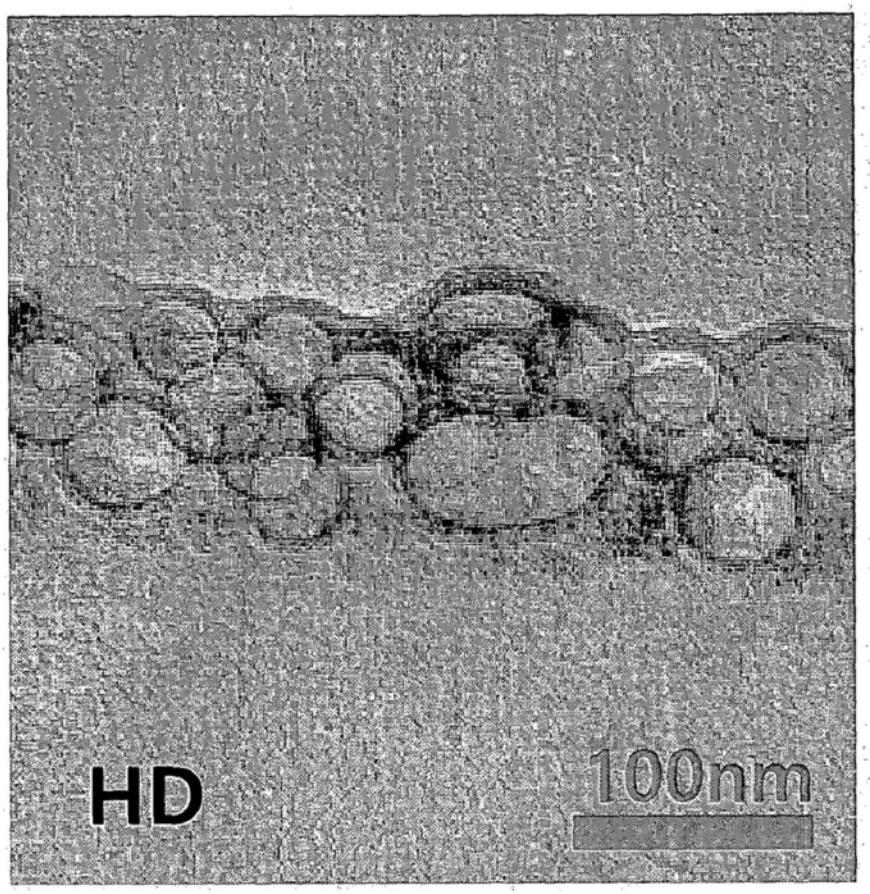


图5

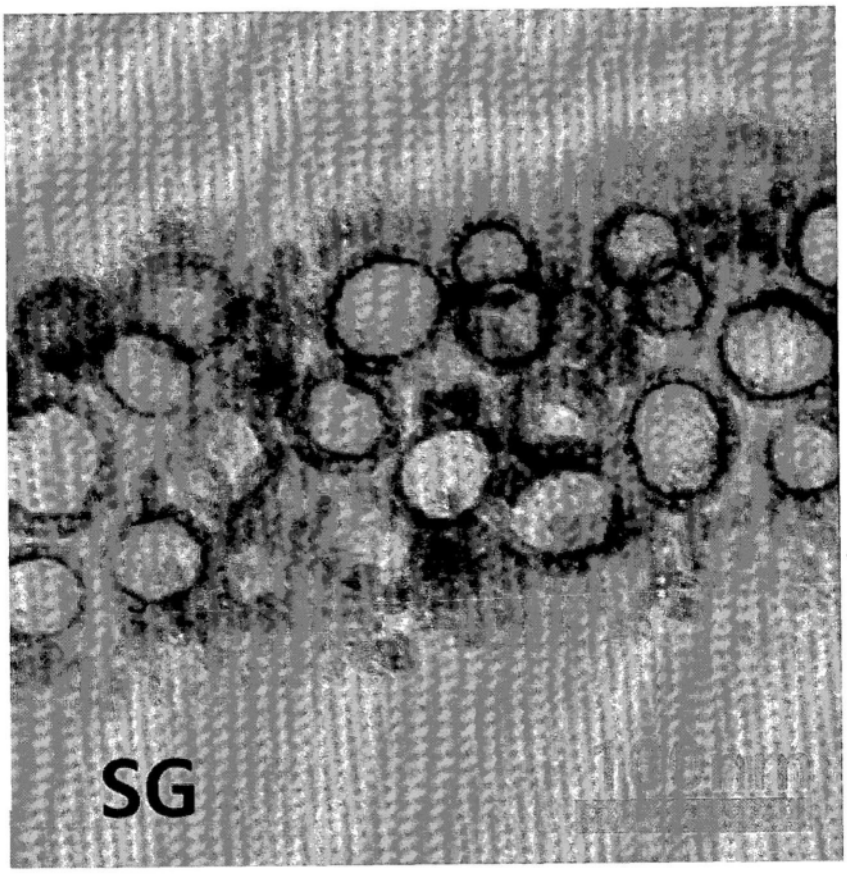


图6

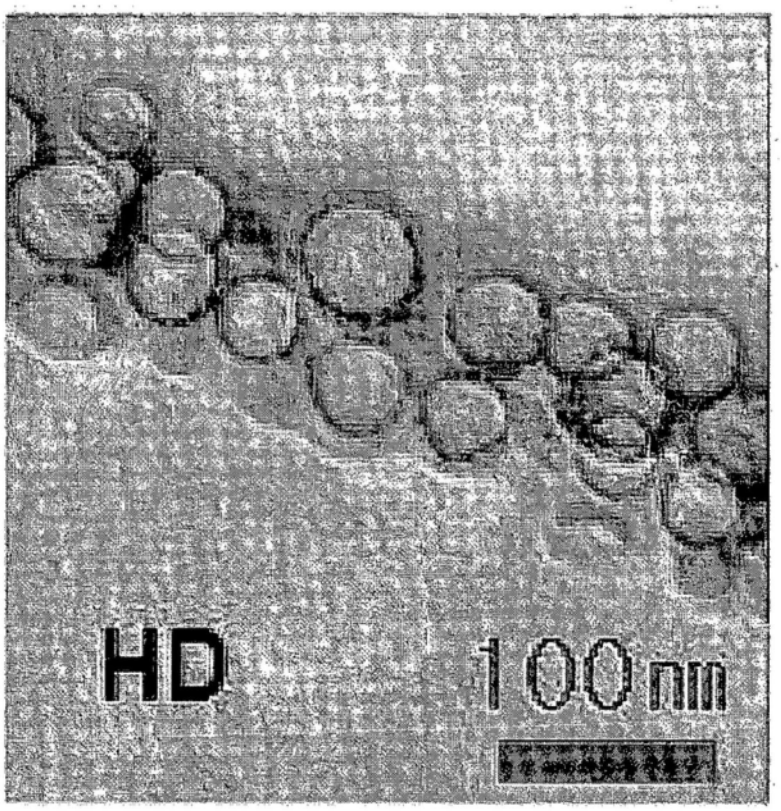


图7

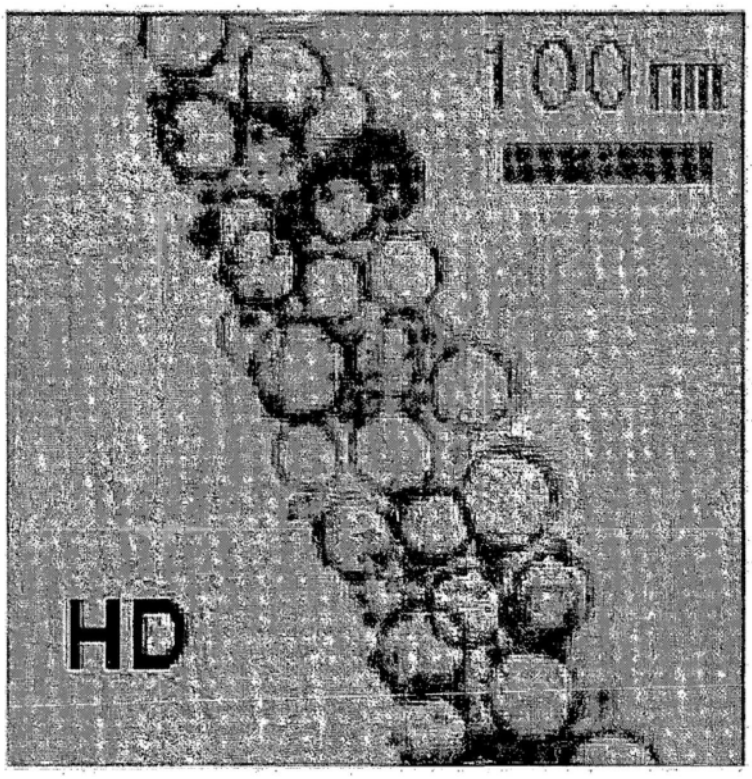


图8

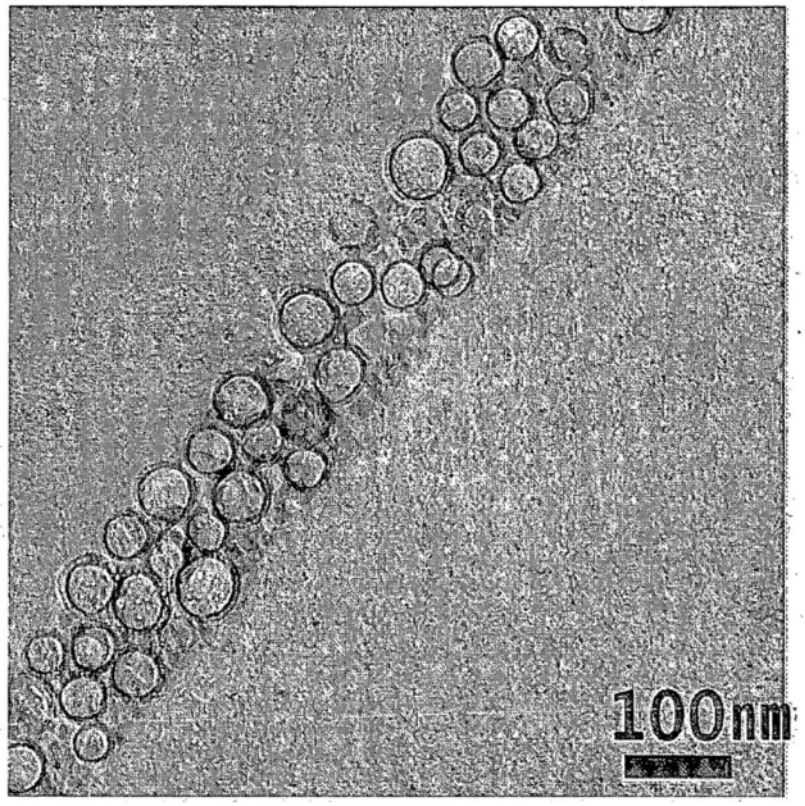

100nm

图9

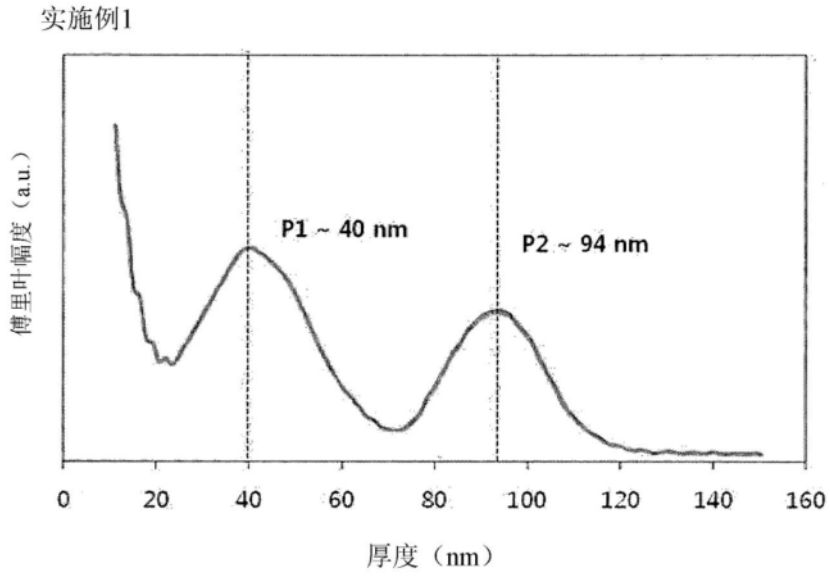

实施例1
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 40 nm
P2 ~ 94 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图10

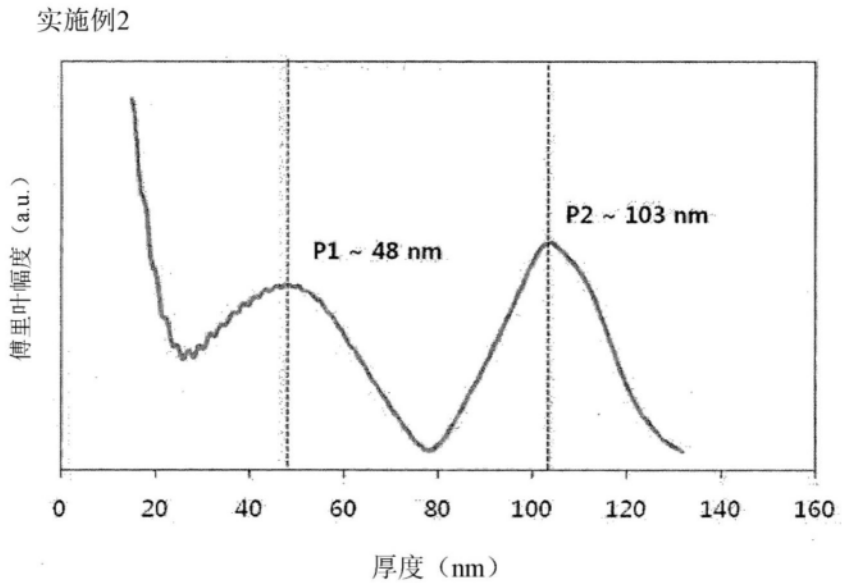

实施例2
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 48 nm
P2 ~ 103 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图11

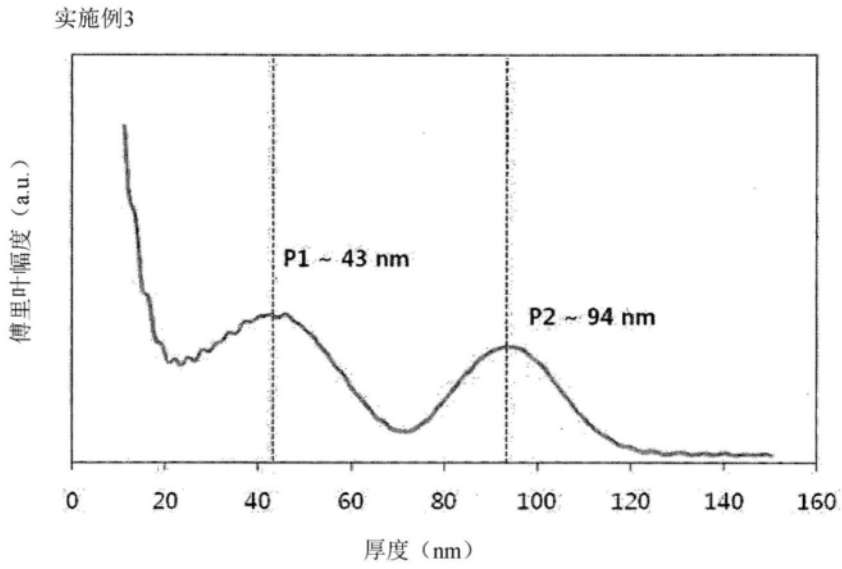

实施例3
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 43 nm
P2 ~ 94 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图12

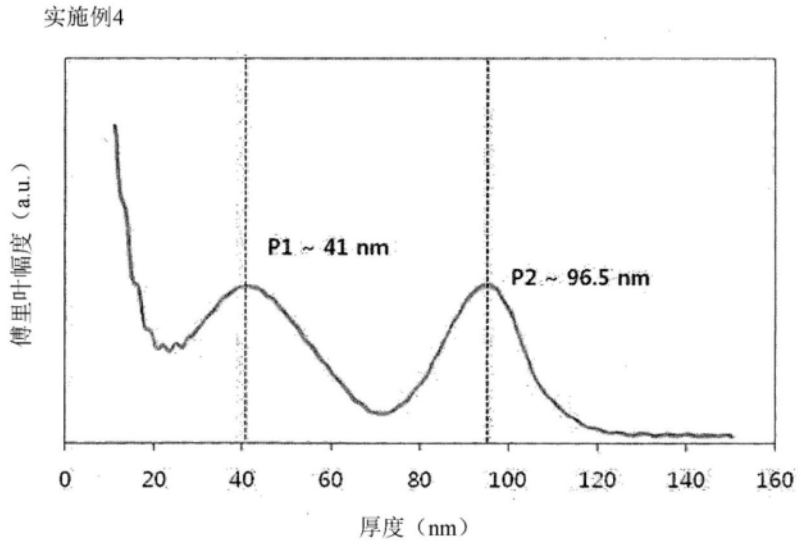

实施例4
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 41 nm
P2 ~ 96.5 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图13

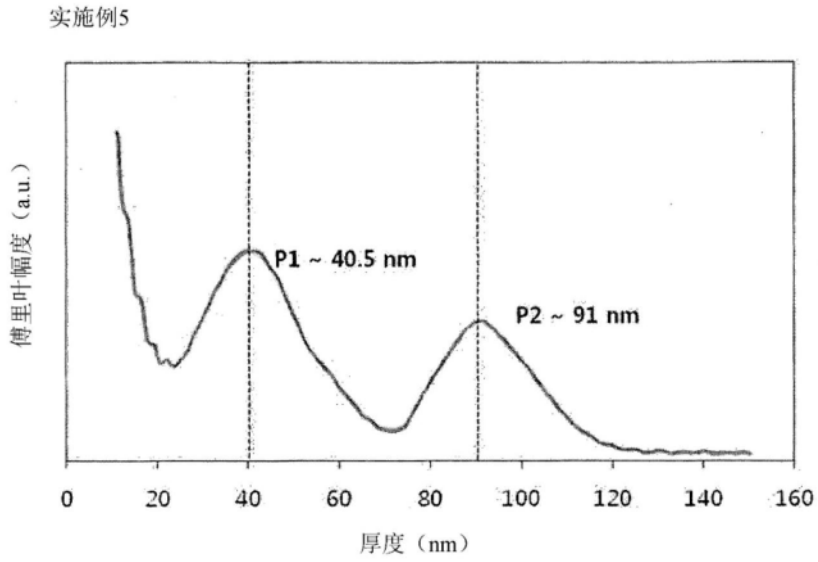

实施例5
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 40.5 nm
P2 ~ 91 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图14

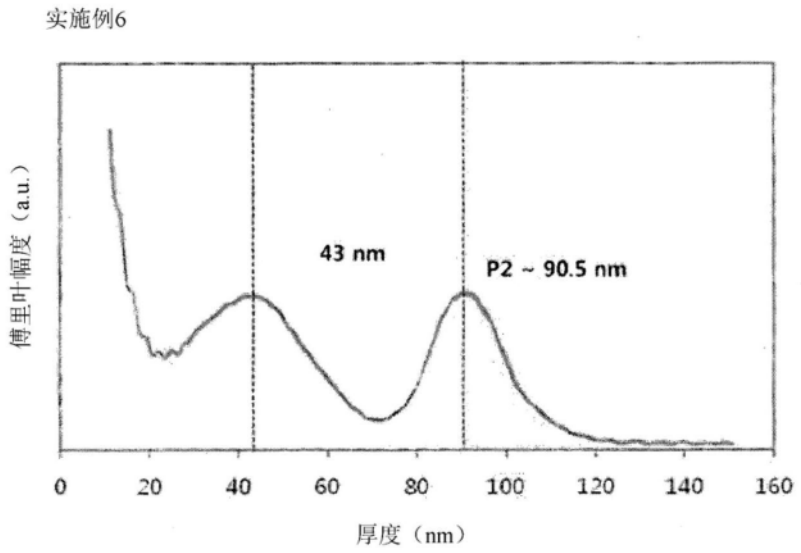

实施例6
傅里叶幅度（a.u.）
43 nm
P2 ~ 90.5 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图15

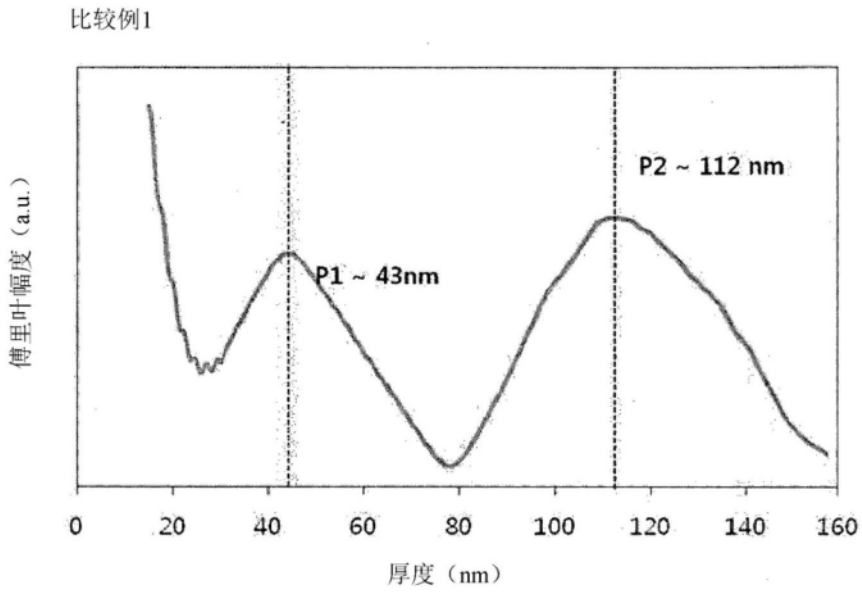

比较例1
傅里叶幅度（a.u.）
P2 ~ 112 nm
P1 ~ 43nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图16

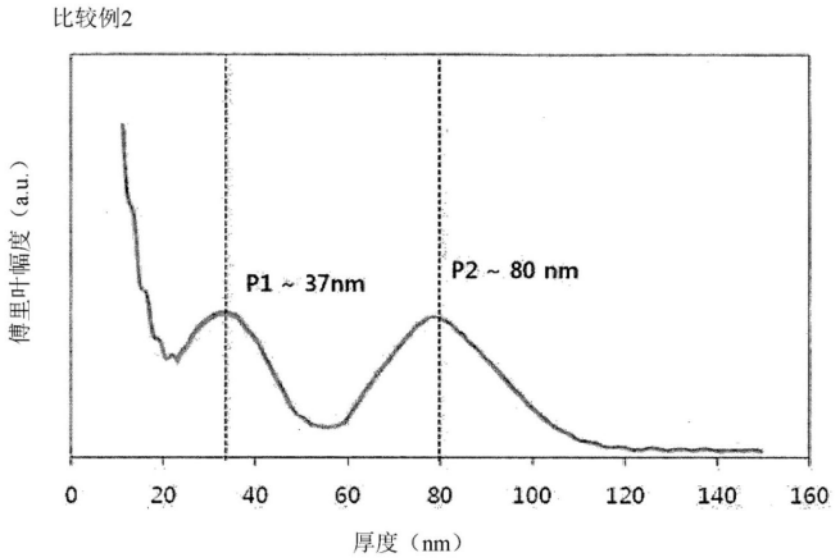

比较例2
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 37nm
P2 ~ 80 nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图17

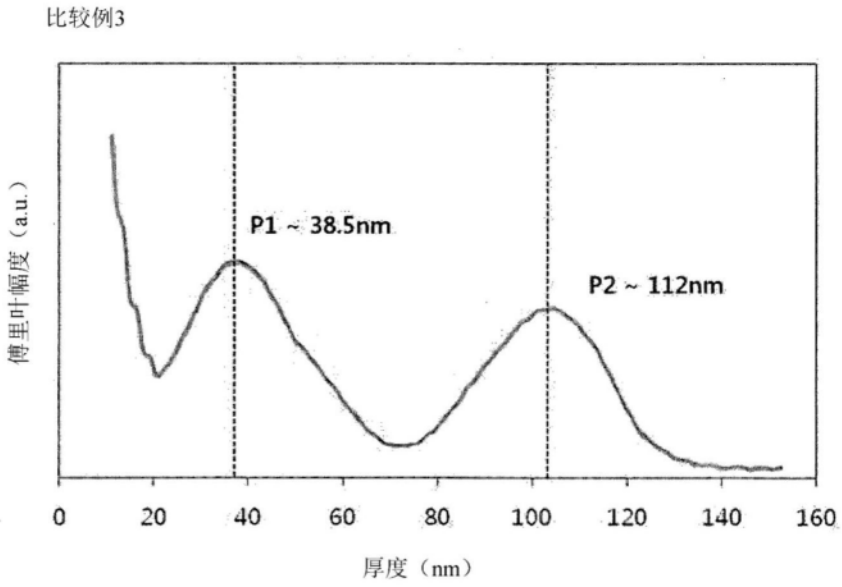

比较例3
傅里叶幅度（a.u.）
P1 ~ 38.5nm
P2 ~ 112nm
0
20
40
60
80
100
120
140
160
厚度（nm）

图18