



(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 I665273 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：106122895

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09D7/00 (2018.01)

C09D5/00 (2006.01)

G02B1/11 (2015.01)

(30)優先權：2016/07/14 南韓

10-2016-0089377

2017/04/21 南韓

10-2017-0051842

(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)；金在永 KIM, JAE YOUNG (KR)；張影來 CHANG,

YEONG RAE (KR)；金芙敬 KIM, BOO KYUNG (KR)；張錫勳 JANG, SEOK-

HOON (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 103299217A

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：8 共 70 頁

(54)名稱

防反射膜

ANTI-REFLECTIVE FILM

(57)摘要

本發明揭示一種防反射膜，其包含：硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為 0.26 至 0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積%存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50%之距離內；以及一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該硬塗層包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為 0.15 至 0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積%存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50%之距離內。

Disclosed herein is an anti-reflective film comprising: a hard coating layer; and a low-refractive layer containing a binder resin and hollow inorganic nanoparticles and solid inorganic nanoparticles which are dispersed in the binder resin, wherein a ratio of an average particle diameter of the solid inorganic nanoparticles to an average particle diameter of the hollow inorganic nanoparticles is 0.26 to 0.55, and wherein at least 70 vol% of the entire solid inorganic nanoparticles are present within a distance corresponding to 50% of an entire thickness of the low-refractive layer from the interface between the hard coating layer and the low-refractive layer, and an anti-reflective film comprising: a hard coating layer containing a binder resin containing a photocurable resin, and organic or inorganic fine particles dispersed in the binder resin; and a low-refractive layer containing a binder resin and hollow inorganic nanoparticles

and solid inorganic nanoparticles which are dispersed in the binder resin, wherein a ratio of an average particle diameter of the solid inorganic nanoparticles to an average particle diameter of the hollow inorganic nanoparticles is 0.15 to 0.55, and wherein at least 70 vol% of the entire solid inorganic nanoparticles are present within a distance corresponding to 50% of an entire thickness of the low-refractive layer from the interface between the hard coating layer and the low-refractive layer.

指定代表圖：

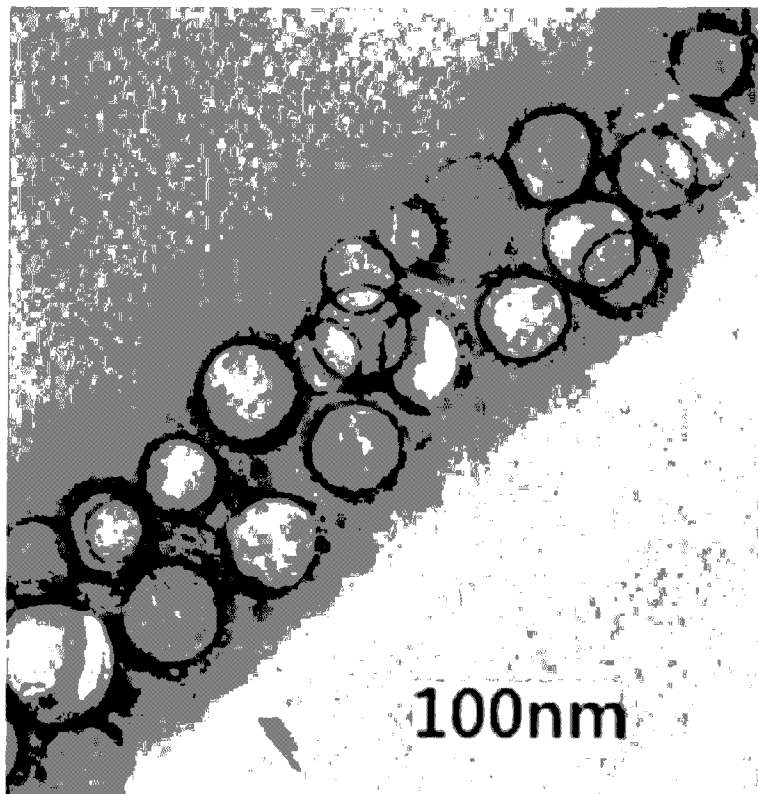


圖 1

【發明說明書】

【中文發明名稱】

防反射膜

【英文發明名稱】

Anti-reflective film

【技術領域】

[0001] 與相關申請案的相互參照

[0002] 本申請案主張基於2016年7月14日向韓國智慧財產局申請的韓國專利申請案第10-2016-0089377號和2017年4月21日向韓國智慧財產局申請的韓國專利申請案第10-2017-0051842號的優先權及利益，該等申請案的所有內容在此以引用方式併入本案。

[0003] 本發明關於一種防反射膜。更具體而言，本發明係關於一種能夠具有低反射率和高透光率，同時能夠實現高耐擦傷性和防污性，而且能夠提高顯示器裝置的螢幕清晰度的防反射膜。

【先前技術】

發明背景

[0004] 一般而言，在諸如電漿顯示器面板(PDP)、液晶顯示器(LCD)等的平板顯示器裝置上會安裝防反射膜以將由外部入射的光的反射最小化。

[0005] 作為用於將光的反射最小化的方法，有使諸如無機微粒的填料分散於樹脂中並將該樹脂塗布於基材膜上而賦予不均勻性的方法(即，防眩光(anti-glare：AG)塗覆法)；在基材膜上形成折射率不同的多個層而利用光干涉的方法(即，防反射(anti-reflection：AR)塗覆法)；或將它們混用的方法等。

[0006] 其中，在該AG塗覆法的情況中，雖然被反射的光的絕對量與一般硬塗層相當，但利用經由不均勻性使光散射而將進入到眼睛中的光量減少，從而能夠獲得低反射效果。然而，由於在該AG塗覆法中會因不均勻表面而使螢幕清晰度惡化，因此近來已對AR塗覆法進行了多種研究。

[0007] 作為利用該AR塗覆法的膜，具有在基材膜上層疊硬塗層(高折射率層)、低反射塗覆層等的多層結構的膜已被商用化。但是，在上述形成多個層的方法中，由於形成各層的程序係分開進行，因此層間密合性(界面黏合性)弱而使耐擦傷性降低。

[0008] 此外，以往為了改善防反射膜中所包含的低折射層的耐擦傷性，主要是使用添加奈米尺寸的多種粒子(例如，二氧化矽粒子、氧化鋁粒子、沸石粒子等)的方法。然而，在使用奈米尺寸粒子的情況下，難以在降低低折射層的反射率的同時提高耐擦傷性，而且低折射層表面的防污性會因奈米尺寸粒子而顯著降低。

[0009] 因此，儘管已進行了多種研究以減少由外部

入射的光的絕對反射量並改善表面防污性以及耐擦傷性，但防反射膜的物理性質仍未獲得充分的改善。

【發明內容】

技術問題

[0010] 本發明已完成而致力於提供具有下列優點的防反射膜：具有低反射率和高透光率，同時實現高耐擦傷性和防污性，且提高顯示器裝置的螢幕清晰度。

技術解決方案

[0011] 本發明提供一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為0.26至0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0012] 本發明亦提供一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該硬塗層包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為0.15至0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%

存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0013] 以下，關於根據本發明的範例實施態樣的防反射膜，將會更加詳細地進行說明。

[0014] 在本說明書中，「光聚合性化合物」一辭是指，受到光的照射時，例如，受到可見光或紫外線的照射時，引起聚合反應的化合物。

[0015] 此外，「含氟化合物」一辭是指，化合物中包含至少一個氟元素的化合物。

[0016] 再者，「(甲基)丙烯酸類[(meth)acryl]」一辭係用作包含丙烯酸類(acryl)和甲基丙烯酸類(methacryl)這兩者的概念。

[0017] 此外，「(共)聚合物」一辭係用作包含共聚物和均聚物這兩者的概念。

[0018] 再者，「中空二氧化矽粒子」一辭是指，作為由矽化合物或有機矽化合物所衍生的二氧化矽粒子，在該二氧化矽粒子的表面和/或內部存在空白空間的形態的粒子。

[0019] 根據本發明的範例實施態樣，係提供一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為0.26至0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%存在於從該

硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0020] 該中空粒子和該實心粒子的平均粒徑分別可以是在該防反射膜的穿透式電子顯微鏡(TEM)照片(例如，25000倍的倍率)中對所確認到的中空粒子和實心粒子的粒徑進行測定並計算而獲得的平均值。

[0021] 本發明人等對於防反射膜進行了研究，通過實驗確認了包含含有具有上述特定的平均粒徑比例的中空粒子和實心粒子的低折射層的防反射膜可具有較低的反射率和高透光率，並同時實現高耐擦傷性和防污性，從而完成了發明。

[0022] 在該低折射層的製造過程中，可能要考慮對該等中空粒子和實心粒子的分佈造成影響的多種因素，例如製造條件、該等粒子的重量或密度等。本發明人確認了，在將上述兩種粒子間的平均粒徑的差異在最終製造的防反射膜中調節為滿足上述比例的情況下，可以獲得較低的反射率，並可實現改善的耐擦傷性和防污性。

[0023] 更具體而言，由於在該低折射層中，該實心粒子的平均粒徑對該中空粒子的平均粒徑的比例為0.55或更小、或0.15至0.55、或0.26至0.55、或0.27至0.40、或0.280至0.380，從而該等中空粒子和實心粒子會彼此不同且不均勻地分佈在該低折射層中。例如該等中空粒子和實心粒子各自主要分佈的區域可位於相距該硬塗層與該低折射層之間的介面為不同的距離上。

[0024] 如上所述，由於該等中空粒子和實心粒子在該低折射層中的主要分佈區域彼此不同，因此該低折射層可具有特有的內部結構和特有的成分排列形態，從而具備較低的反射率。此外，由於該等中空粒子和實心粒子在該低折射層中的主要分佈區域彼此不同，因此該低折射層的表面特性也會一起改變，從而可實現更加改善的耐擦傷性和防污性。

[0025] 反之，在該低折射層中所包含的該等中空粒子與實心粒子的粒徑間的差異並不那麼大的情況下，該等中空粒子和實心粒子會彼此聚集或不會發生因粒子種類導致的不均勻或不同的分佈，因此難以顯著降低該防反射膜的反射率，而且也難以達成所要求的耐擦傷性和防污性。

[0026] 如上所述，該範例實施態樣的防反射膜的特有功效，例如具有低反射率、同時實現高透光率及高耐擦傷性和防污性、且提高顯示器裝置的螢幕清晰度的功效係源自於上述中空粒子的平均粒徑與實心粒子的平均粒徑的比例。

[0027] 該實心無機奈米粒子是指，在其內部不存在空白空間的形態的粒子。

[0028] 此外，該中空無機奈米粒子是指，在其表面和/或內部存在空白空間的形態的粒子。

[0029] 由於如上述該實心粒子的平均粒徑對中空粒子的平均粒徑的比例滿足0.55或更小的範圍，該防反射膜可具有較低的反射率和高透光率，且同時實現高耐擦傷性

和防污性，

[0030] 為了更加容易如前述地調節防反射膜的特性並滿足其在應用領域中所需的特性，可以使用具有預定的平均粒徑的中空粒子和實心粒子。

[0031] 例如，為了使該防反射膜具有較低的反射率和高透光率並實現高耐擦傷性和防污性，該中空粒子的平均粒徑可以在40nm至100nm的範圍之內，而該實心粒子的平均粒徑可以在1nm至30nm的範圍之內。

[0032] 當該等中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的平均粒徑滿足上述比例或上述大小範圍時，具體的粒徑範圍不會被大幅限定。然而，為了使該防反射膜具備更加均勻且改善的品質，該中空無機奈米粒子的粒徑可以在10nm至200nm、或30nm至120nm、或38nm至80nm的範圍之內，而該實心無機奈米粒子的粒徑可以在0.1nm至100nm、或0.5nm至50nm、或2nm至25nm的範圍之內。

[0033] 該實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子的直徑可以是指在各奈米粒子的截面中所確認的最長直徑。

[0034] 只要該等中空粒子和實心粒子的平均粒徑分別滿足上述比例或上述範圍，其具體的粒徑範圍並沒有特別的限制。然而，為了使該防反射膜具備更加均勻且改善的品質，該中空粒子的粒徑可以在10nm至200nm、或30nm至120nm的範圍之內，而該實心粒子的粒徑也可以在0.1nm至100nm、或0.5nm至50nm的範圍之內。

[0035] 此外，該實心無機奈米粒子和該中空無機奈

米粒子可各自在其表面上含有一或多種選自下列所組成之群組的反應性官能基：羥基、(甲基)丙烯酸酯基、環氧基、乙烯基和硫醇基。由於該實心無機奈米粒子和該中空無機奈米粒子各自在其表面上含有上述反應性官能基，因此該低折射層可以具有較高的交聯密度，由此可以確保更加改善的耐擦傷性和防污性。在沒有不同取代基存在的情況下，羥基可存在於該實心無機奈米粒子和該中空無機奈米粒子各者的表面上。

[0036] 如上所述，該防反射膜可以包含硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子。

[0037] 更具體而言，在該防反射膜中，在該硬塗層與該低折射層之間的介面附近，所分佈的實心無機奈米粒子的量可大於中空無機奈米粒子的量。

[0038] 以往，為了提高防反射膜的耐擦傷性，添加了過量的無機粒子，但這在提高防反射膜的耐擦傷性上存在局限，反而是反射率和防污性降低。

[0039] 反之，在該防反射膜所包含的低折射層中，使中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子以彼此可被區分的方式分佈的情況下，該防反射膜可具有低反射率和高透光率，同時實現高耐擦傷性和防污性。

[0040] 具體而言，在該防反射膜的低折射層中，使實心無機奈米粒子主要分佈在該硬塗層與該低折射層之間的介面附近區域中，且使中空無機奈米粒子主要分佈在與

該介面相對的低折射層區域中的情況下，可獲得與以往使用無機粒子所能獲得的實際反射率相比更低的反射率，且該低折射層可同時實現顯著改善的耐擦傷性和防污性。

[0041] 如前所述，該低折射層可包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子，且可形成在該硬塗層的一個表面上，其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0042] 「全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%存在於一特定區域」係指：大部分的該實心無機奈米粒子存在於該低折射層之截面中的該特定區域中。具體而言，全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可以藉由測定該實心無機奈米粒子的總體積來確認，或通過穿透式電子顯微鏡(TEM)等來確認。

[0043] 該等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以藉由除了存在於該特定區域的介面上的粒子之外是否每一個該中空無機奈米粒子或每一個該實心無機奈米粒子均存在於該特定區域來決定。

[0044] 此外，如前所述，該中空無機奈米粒子可以主要分佈在與該硬塗層和該低折射層之間的介面相對的低折射層區域中。具體而言，與全部該實心無機奈米粒子相比，全部該中空無機奈米粒子的至少30體積%係存在於沿該低折射層的厚度方向上距離該硬塗層與該低折射層之間

的介面更遠的位置上。

[0045] 具體而言，全部該中空無機奈米粒子的至少30體積%、或至少50體積%、或至少70體積%可以存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離的該低折射層區域中(超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%的位置開始至與該介面相對的低折射層另一表面之間的區域)。

[0046] 更具體言之，全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之距離內。此外，全部該中空無機奈米粒子的至少70體積%可存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之距離的該低折射層區域中。

[0047] 由於在該防反射膜的低折射層中，該實心無機奈米粒子主要分佈在該硬塗層與該低折射層之間的介面附近的區域中且該中空無機奈米粒子主要分佈在與該介面相對的低折射層區域中，從而在該低折射層中可形成折射率彼此不同的二或更多個部分或二或更多個層，由此該防反射膜的反射率得以降低。

[0048] 該實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子在該低折射層中的特定分佈可以在後述的特定製造方法中，藉由下述方式獲得：調節該等實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例，且調節包含該兩種奈米粒

子的低折射層形成用光固化性樹脂組合物的乾燥溫度。

[0049] 在該防反射膜的低折射層中，使實心無機奈米粒子主要分佈在該硬塗層與該低折射層之間的介面附近的區域中，且使中空無機奈米粒子主要分佈在與該介面相對的低折射層區域中的情況下，可實現與以往使用無機粒子所能獲得的反射率相比更低的反射率。具體而言，該防反射膜在380nm至780nm的可見光波長範圍區域中可具有1.5%或更低、1.0%或更低、0.50至1.0%、0.60%至0.70%、或0.62%至0.67%的平均反射率。

[0050] 此外，在該範例實施態樣的防反射膜中，該低折射層可以包含含有全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%的第一層和含有全部該中空無機奈米粒子的至少70體積%的第二層，其中該第一層與第二層相比，可以位於更接近於該硬塗層與該低折射層之間的介面的位置。

[0051] 如前所述，在該防反射膜的低折射層中，實心無機奈米粒子係主要分佈在該硬塗層與該低折射層之間的介面附近的區域中，且中空無機奈米粒子係主要分佈在與該介面相對的低折射層區域中，其中該實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子各自主要分佈的區域可在低折射層中形成可目視確認的獨立的層。

[0052] 此外，包含全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%的該第一層可以位於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之內。

[0053] 更具體而言，包含全部該實心無機奈米粒子

的至少70體積%的該第一層可以位於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之內。

[0054] 此外，如前所述，該中空無機奈米粒子可以主要分佈在與該硬塗層和該低折射層之間的介面相對的低折射層區域中。具體而言，與全部該實心無機奈米粒子相比，全部該中空無機奈米粒子的至少30體積%係存在於沿該低折射層的厚度方向上距離該硬塗層與該低折射層之間的介面更遠的位置上。因此，如前所述，該第一層與第二層相比，可以位於更接近該硬塗層與該低折射層之間的介面的位置。

[0055] 如前所述，可以目視確認該等實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子各自主要分佈於其中的第一層和第二層存在於低折射層中。

[0056] 例如，可以利用穿透式電子顯微鏡或掃描式電子顯微鏡來目視確認該第一層和第二層各自存在於低折射層中。此外，還可以確認低折射層中分佈於該第一層和該第二層中的實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子的比例。

[0057] 此外，包含全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%的第一層和包含全部該中空無機奈米粒子的至少70體積%的第二層各自可以在一個層中共有共同的光學特性，因此各自可以被定義為一個層。

[0058] 具體而言，當利用下式通用方程式1所代表的柯西模型(Cauchy model)來以橢圓偏光法(ellipsometry)測

定的極化橢圓率(polarization ellipticity)擬合包含於該低折射層中的第一層和第二層時，它們具有特定的柯西參數A、B和C，從而使該第一層和第二層可被彼此區分。

[0059] 此外，由於該第一層和第二層的厚度可經由利用下式通用方程式1所代表的柯西模型來擬合藉該橢圓偏光法所測定的極化橢圓率而導出，因此能夠在該低折射層中定義出該第一層和第二層。

[0060] [通用方程式1]

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

[0061] 該通用方程式1中， $n(\lambda)$ 為 λ 波長下的折射率， λ 在300nm至1800nm的範圍，且A、B和C為柯西參數。

[0062] 此外，當利用上述通用方程式1所代表的柯西模型來擬合該藉由橢圓偏光法所測定的極化橢圓率時，該等柯西參數A、B和C可以為一個層中的平均值。

[0063] 因此，當該第一層與第二層之間存在介面時，會有其中該第一層與第二層的柯西參數A、B和C重疊的區域。

[0064] 但是，即使在這樣的情況下，也可以沿著滿足該第一層和第二層各自的柯西參數A、B和C的平均值的區域來確定該第一層和第二層的厚度和位置。

[0065] 例如，當利用通用方程式1所代表的柯西模型來以橢圓偏光法測定的極化橢圓率擬合包含於該低折射層中的第一層時，該第一層滿足下述條件：A為1.0至1.65，

B為0.0010至0.0350，且C為0至 $1*10^{-3}$ 。

[0066] 此外，當利用通用方程式1所代表的柯西模型來以橢圓偏光法測定的極化橢圓率擬合包含於該低折射層中的第一層時，該第一層滿足下述條件：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 $1*10^{-3}$ 、0至 $5.0*10^{-4}$ 、或0至 $4.1352*10^{-4}$ 。

[0067] 具體而言，當利用上述通用方程式1所代表的柯西模型來以橢圓偏光法測定的極化橢圓率擬合包含於該低折射層中的第二層時，該第二層可滿足下述條件：A為1.0至1.50，B為0至0.007，且C為0至 $1*10^{-3}$ 。此外，當利用上述通用方程式1所代表的柯西模型來以橢圓偏光法測定的極化橢圓率擬合包含於該低折射層中的第二層時，該第二層可滿足下述條件：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 $4.8685*10^{-4}$ 。

[0068] 在上述該等實施態樣的防反射膜中，該低折射層中所包含的該第一層和第二層可以具有不同範圍的折射率。

[0069] 更具體而言，該低折射層中包含的該第一層在550nm下可以具有範圍在1.420至1.600、1.450至1.550、1.480至1.520、或1.491至1.511的折射率。

[0070] 此外，該低折射層中所包含的該第二層在550nm下可以具有範圍在1.200至1.410、1.210至1.400、或

1.211至1.375的折射率。

[0071] 該折射率的測定可以使用習知的方法。例如，可以藉由根據分別對該低折射層中所包含的該第一層和第二層在380nm至1000nm的波長下測定的橢圓偏光和Cauchy模型計算550nm下的折射率而測定該折射率。

[0072] 此外，上述低折射層可以利用包含光聚合性化合物、包含光反應性官能基的含氟化合物、中空無機奈米粒子、實心無機奈米粒子和光引發劑的光固化性塗覆組合物來製造。

[0073] 因此，該低折射層中所包含的黏合劑樹脂可以包含光聚合性化合物的(共)聚合物與含有光反應性官能基的含氟化合物間的交聯(共)聚合物。

[0074] 該範例實施態樣的光固化性塗覆組合物中所包含的光聚合性化合物可以形成所製造的低折射層的黏合劑樹脂的基材。具體而言，該光聚合性化合物可以包含含有(甲基)丙烯酸酯或乙烯基的單體或低聚物。更具體而言，該光聚合性化合物可以包含含有至少一個、至少兩個、或至少三個(甲基)丙烯酸酯或乙烯基的單體或低聚物。

[0075] 上述包含(甲基)丙烯酸酯的單體或低聚物的具體實例包括季戊四醇三(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、甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、

三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、六乙基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸丁酯或它們中的二或多種所成之混合物；或是經胺基甲酸酯改性的丙烯酸酯低聚物、環氧丙烯酸酯低聚物、醚丙烯酸酯低聚物、樹枝狀丙烯酸酯低聚物或它們中的二或多種所成之混合物。此處，該低聚物的分子量較佳為1000至10000。

[0076] 上述包含乙烯基的單體或低聚物的具體實例可包括二乙烯基苯、苯乙烯或對甲基苯乙烯。

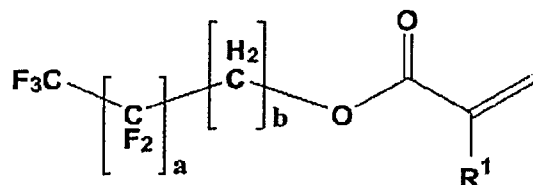
[0077] 在該光固化性塗覆組合物中，該光聚合性化合物的含量沒有特別的限制，但考慮到最終製造的低折射層或防反射膜的機械性質等，該光聚合性化合物的含量以該光固化性塗覆組合物的固體成分為基準計，可以為5重量%至80重量%。該光固化性塗覆組合物的固體成分僅指除了該光固化性塗覆組合物中的液態成分(例如如後文所述之可選擇性包含的有機溶劑等)之外的固態成分。

[0078] 此外，該光聚合性化合物除了上述單體或低聚物以外可以進一步包含氟化(甲基)丙烯酸酯系單體或低聚物。在該光聚合性化合物進一步包含該氟化(甲基)丙烯酸酯系單體或低聚物的情況下，該氟化(甲基)丙烯酸酯系單體或低聚物對該包含(甲基)丙烯酸酯或乙烯基的單體或低聚物的重量比可以為0.1%至10%。

[0079] 該氟化(甲基)丙烯酸酯系單體或低聚物的具體

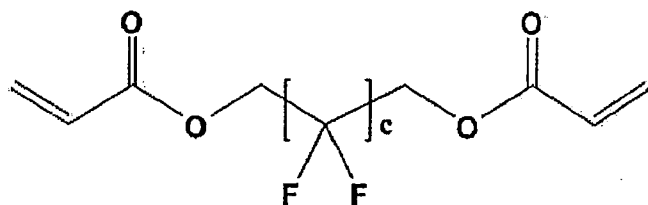
實例可包括選自由下列化學式1至5所示之化合物所組成之群組中的一或多者。

[0080] [化學式1]



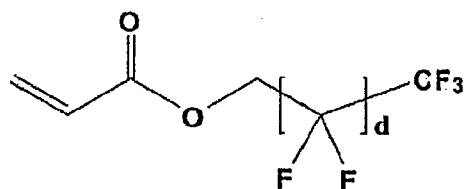
[0081] 在該化學式1中， R^1 為氫或碳原子數1至6的烷基， a 為0至7的整數，且 b 為1至3的整數。

[0082] [化學式2]



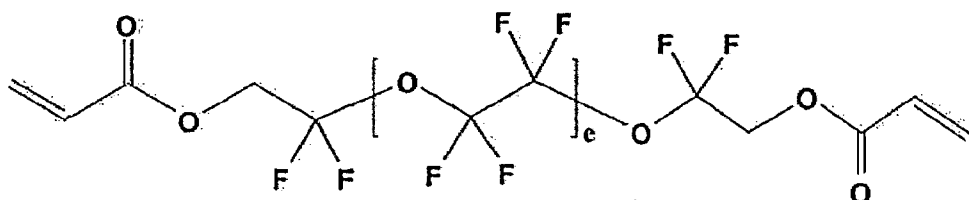
[0083] 在該化學式2中， c 為1至10的整數。

[0084] [化學式3]



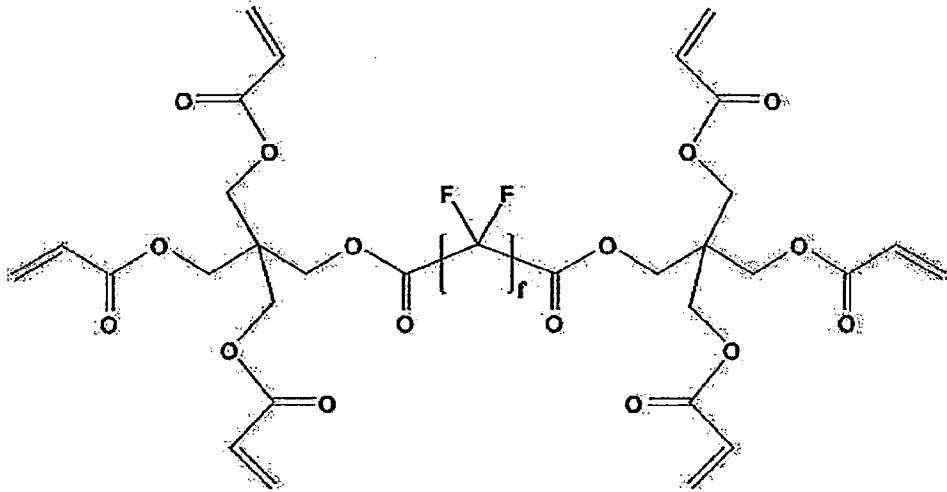
[0085] 在該化學式3中， d 為1至11的整數。

[0086] [化學式4]



[0087] 在該化學式4中， e 為1至5的整數。

[0088] [化學式5]



[0089] 在該化學式5中， f 為4至10的整數。

[0090] 此外，該低折射層中可以包含衍生自該包含光反應性官能基的含氟化合物的部分。

[0091] 在該包含光反應性官能基的含氟化合物中可以包含或取代有一或多個光反應性官能基，其中該光反應性官能基係指通過光的照射(例如可見光或紫外線的照射)而能夠參與聚合反應的官能基。該光反應性官能基可以包括已知可通過光的照射而參與聚合反應的各種官能基，其具體實例可包括(甲基)丙烯酸酯基、環氧基、乙烯基或硫醇基。

[0092] 該等包含光反應性官能基的含氟化合物各自可以具有2000至200000、較佳為具有5000至100000的重均分子量(藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定的以聚苯乙烯換算的重均分子量)。

[0093] 當該包含光反應性官能基的含氟化合物的重均分子量過小時，在該光固化性塗覆組合物中的含氟化合物無法在表面均勻且有效地配置而會位於最終製造的低折

射層的內部，由此使得該低折射層的表面的防污性降低，且會因該低折射層之交聯密度變低而使整體強度或耐擦傷性等機械性質降低。

[0094] 此外，當該包含光反應性官能基的含氟化合物的重均分子量過高時，與該光固化性塗覆組合物中的其他成分的相容性可能變低，由此使得最終製造的低折射層的濁度變高或其透光度變低，而且該低折射層的強度也可能降低。

[0095] 具體而言，該包含光反應性官能基的含氟化合物可以是：i) 取代有一或多個光反應性官能基且至少一個碳原子上取代有一或多個氟原子的脂肪族化合物或脂環族化合物；ii) 取代有一或多個光反應性官能基、至少一個氫原子被氟原子取代、且一或多個碳原子被矽原子取代的雜脂肪族化合物或雜脂環族化合物；iii) 取代有一或多個光反應性官能基且至少一個矽原子上取代有一或多個氟原子的聚二烷基矽氧烷系聚合物(例如，聚二甲基矽氧烷系聚合物)；iv) 取代有一或多個光反應性官能基且至少一個氫原子被氟原子取代的聚醚化合物；或者上述i)至iv)中的二或多個所成之混合物或它們的共聚物。

[0096] 該光固化性塗覆組合物可包含以100重量份之該光聚合性化合物為基準計，20至300重量份之該包含光反應性官能基的含氟化合物。

[0097] 當與該光聚合性化合物相比，該包含光反應性官能基的含氟化合物的量過大時，該範例實施態樣的光

固化性塗覆組合物的塗覆性可能降低或由該光固化性塗覆組合物獲得的低折射層可能無法具備充足的耐久性或耐擦傷性。此外，當與該光聚合性化合物相比，該包含光反應性官能基的含氟化合物的量過少時，由該光固化性塗覆組合物獲得的低折射層可能無法具備充足的如防污性或耐擦傷性等機械性質。

[0098] 該包含光反應性官能基的含氟化合物可以進一步包含矽或矽化合物。亦即，該包含光反應性官能基的含氟化合物可在其內部選擇性地含有矽或矽化合物。更具體而言，該包含光反應性官能基的含氟化合物中的矽含量可以為0.1重量%至20重量%。

[0099] 該包含光反應性官能基的含氟化合物中所包含的矽可改善與該範例實施態樣的光固化性塗覆組合物中所包含的其他成分的相容性，因此矽可用以藉由防止最終製造的折射層出現濁度而提高透明度。此外，當該包含光反應性官能基的含氟化合物中的矽含量過大時，該光固化性塗覆組合物中所包含的其他成分與該含氟化合物間的相容性反而可能降低，因此最終製造的低折射層或防反射膜可能無法具備充足的透光度或防反射性能，使得表面的防污性也可能降低。

[0100] 以100重量份的該光聚合性化合物的(共)聚合物為基準計，該低折射層可以包含10至400重量份之該中空無機奈米粒子和10至400重量份之該實心無機奈米粒子。

[0101] 在該低折射層中該中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的含量過多的情況下，在該低折射層製造過程中，該中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子間的相分離可能不足而混在一起，使得反射率變高，而且表面可能會變得過於不均勻而使防污性降低。此外，在該低折射層中該中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的含量過少的情况下，難以使該實心無機奈米粒子主要位於該硬塗層與該低折射層之間的介面附近的區域中，則該低折射層的反射率可能顯著提高。

[0102] 該低折射層可以具有1nm至300nm、或50nm至200nm、或85nm至300nm的厚度。

[0103] 此外，作為該硬塗層，可以沒有特別限制地使用此技藝中習知的硬塗層。

[0104] 作為該硬塗層的實例，可以舉出包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒的硬塗層。

[0105] 該硬塗層中所包含的光固化性樹脂是在被紫外線等光照射時能夠引起聚合反應的光固化性化合物的聚合物，其可為此技藝中常用的光固化性樹脂。

[0106] 具體而言，該光固化性樹脂可以包含選自下列所組成之群組中的一或多者：由胺基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、環氧丙烯酸酯低聚物、聚酯丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯所組成的反應性丙烯酸酯低聚物群組；和由二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇羥基五丙烯酸酯、季戊四醇四丙

烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三亞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、丙氧基化丙三基三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和乙二醇二丙烯酸酯所組成的多官能性丙烯酸酯單體群組。

[0107] 該有機或無機微粒的粒徑沒有特別的限制，例如有機微粒可以具有1至10 μm 的粒徑，而該無機粒子可以具有1nm至500nm、或1nm至300nm的粒徑。

[0108] 該有機或無機微粒的粒徑可以用體積平均粒徑來定義。

[0109] 該硬塗層中所包含的有機或無機微粒的具體實例並無限制，可包括例如由丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、環氧樹脂和尼龍樹脂所製成的有機微粒；或由氧化矽、二氧化鈦、氧化銻、氧化錫、氧化鋯和氧化鋅所製成的無機微粒。

[0110] 該硬塗層的黏合劑樹脂可以進一步包含重均分子量為10000或更高的高分子量(共)聚合物。

[0111] 該高分子量(共)聚合物可以為選自下列所組成之群組中的一或多者：纖維素系聚合物、丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、環氧系聚合物、尼龍系聚合物、胺基甲酸酯系聚合物和聚烯烴系聚合物。

[0112] 此外，作為該硬塗層的另一實例，可以舉出包含由光固化性樹脂製成的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的抗靜電劑的硬塗層。

[0113] 該硬塗層中所包含的光固化性樹脂是在被紫外線等光照射時能夠引起聚合反應的光固化性化合物的聚合物，且可為此技藝中常用的光固化性樹脂。其中，較佳的是，該光固化性化合物可為多官能性(甲基)丙烯酸酯系單體或低聚物。在此，從確保硬塗層的物理性質方面考慮，(甲基)丙烯酸酯系官能基的個數為2至10、較佳為2至8、更佳為2至7。更佳的是，該光固化性化合物可以為選自下列所組成之群組中的一或多者：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、甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和三羥甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯。

[0114] 該抗靜電劑可為：季銨鹽化合物；吡啶鎂鹽；具有1至3個胺基的陽離子性化合物；陰離子性化合物諸如磺酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽、或膦酸鹽等；兩性化合物諸如胺基酸系或胺基硫酸酯系化合物等；非離子性化合物諸如亞胺基醇系化合物、甘油系化合物、或聚乙二醇系化合物等；有機金屬化合物諸如包含錫或鈦等的金屬醇鹽化合物等；金屬螯合物化合物諸如上述有機金屬化合物的乙醯丙酮化物鹽等；二或多種上述化合物的反應產物或聚合物化合物；二或多種上述化合物的混合物。在此，上述季銨鹽化合物可以為分子內具有一或多個季銨鹽基的化

合物，且可以沒有限制地使用低分子量季銨鹽化合物或高分子量季銨鹽化合物。

[0115] 此外，作為該抗靜電劑，也可以使用導電性聚合物和金屬氧化物微粒。導電性聚合物的實例包括芳香族共軛系聚(對伸苯基)、雜環式共軛系聚吡咯、聚噻吩、脂肪族共軛系聚乙炔、含有雜原子的共軛系聚苯胺、混合型共軛系聚(伸苯基伸乙烯基)、分子中具有多個共軛鏈的多鏈共軛系化合物、及使共軛聚合物鏈與飽和聚合物接枝或嵌段共聚而得的導電性複合物等。此外，該金屬氧化物微粒可由氧化鋅、氧化銻、氧化錫、氧化銻、氧化銻錫、氧化銻、氧化鋁、銻摻雜氧化錫、或鋁摻雜氧化鋅等所製成。

[0116] 包含由該光固化性樹脂所製成的黏合劑樹脂、和分散在該黏合劑樹脂中的抗靜電劑的硬塗膜可以進一步包含選自由烷氧基矽烷系低聚物和金屬醇鹽系低聚物所組成之群組中的一或多種化合物。

[0117] 該烷氧基矽烷系化合物可以為此技藝中常用的烷氧基矽烷系化合物，較佳為選自下列所組成之群組中的一或多種化合物：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、甲基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙基三甲氧基矽烷和環氧丙基三乙氧基矽烷。

[0118] 此外，該金屬醇鹽系低聚物可以藉由包含金屬醇鹽系化合物和水的組合物的溶膠-凝膠反應來製備。

該溶膠-凝膠反應可以利用與上述烷氧基矽烷系低聚物的製備方法相同的方法來進行。

[0119] 然而，由於該金屬醇鹽系化合物可能會與水劇烈反應，因此可以藉由將該金屬醇鹽系化合物在有機溶劑中稀釋後緩慢滴加水的方式來進行該溶膠-凝膠反應。在此，考慮到反應效率等，較佳為將該金屬醇鹽化合物對水的莫耳比(以金屬離子為基準計)調節在3至170的範圍內。

[0120] 在此，該金屬醇鹽系化合物可以為選自下列所組成之群組中的一或多種化合物：四異丙醇鈦、異丙醇鋇和異丙醇鋁。

[0121] 作為該硬塗膜的另一實例，可以舉出其表面上形成有不均勻形狀的防眩光膜，或其表面被施以防眩光處理(賦予濁度的處理等)的膜。

[0122] 作為該硬塗膜的實例，可以舉出包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒的硬塗膜。

[0123] 該硬塗層中所包含的光固化性樹脂是在被紫外線等光照射時能夠引起聚合反應的光固化性化合物的聚合物，其可為此技藝中常用的光固化性樹脂。

[0124] 該有機或無機微粒可具有1至10 μm 的粒徑。

[0125] 該有機或無機微粒可為由丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、環氧樹脂和尼龍樹脂所製成的有機微粒，或由氧化矽、二氧化鈦、氧化銻、氧化錫、氧化鋇和氧化鋅

所製成的無機微粒

[0126] 此外，該硬塗層可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的厚度。

[0127] 該防反射膜可以進一步包含結合於該硬塗層的另一表面的基材。該基材的具體種類或厚度沒有特別的限制，可以沒有特別限制地使用已知在低折射層或防反射膜的製造中所使用的基材。例如，作為該基材，可以使用由聚碳酸酯、環烯烴聚合物、聚酯或三乙醯基纖維素等所製成的基材。

[0128] 此外，該低折射層可以進一步包含含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物。

[0129] 該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物因該反應性官能基而能夠改善該低折射層的機械性質，例如耐擦傷性。並且，由於該低折射層包含含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物，因此能夠確保更加改善的耐擦傷性。

[0130] 此外，由於該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物中所包含的矽烷官能基或矽原子，因而能夠改善該低折射層的內部特性。更具體而言，由於該矽烷系化合物中所包含的矽烷官能基或矽原子在該低折射層中均勻分佈，因而能夠實現更低的平均反射率，而且由於該矽烷官

能基或矽原子，因而能夠使在該低折射層中均勻分佈的無機微粒與該光聚合性化合物均勻結合，從而得以改善最終製造的防反射膜的耐擦傷性。

[0131] 如前所述，由於該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物具有同時包含該反應性官能基和矽原子的化學結構，所以可使該低折射層的內部特性最適化而降低折射率，由此該低折射層能夠實現低反射率和高透光率，並且確保均勻的交聯密度而確保更優異的耐磨性或耐擦傷性。

[0132] 更具體而言，該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物可以含有100至1000g/mol(當量)的該反應性官能基。

[0133] 當該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物中的該反應性官能基的含量過低時，可能難以充分改善該低折射層的耐擦傷性或機械性質。

[0134] 此外，當該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物中的該反應性官能基的含量過高時，該低折射層中的無機微粒的均勻性或分散性降低，反而可能使該低折射層的透光度等降低。

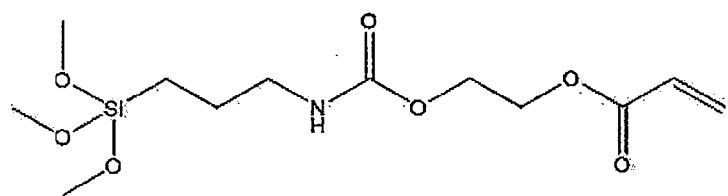
[0135] 該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物可以具

有100至5000、或200至3000的重均分子量(藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定的以聚苯乙烯換算的重均分子量)。

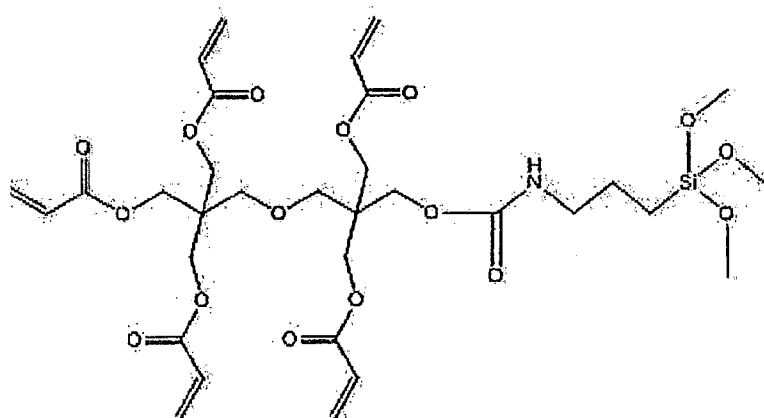
[0136] 具體而言，含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物可以包含一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基、一或多種結合有碳原子數1至10的伸烷基的三烷氧基矽烷基和包含胺基甲酸酯官能基的有機官能基。該三烷氧基矽烷基可以為有機矽化合物被三個碳原子數1至3的烷氧基取代而成的官能基。

[0137] 該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物的具體化學結構沒有限制，其具體實例可包括下列化學式11至14所示的化合物，但其具體化學結構並無限制。

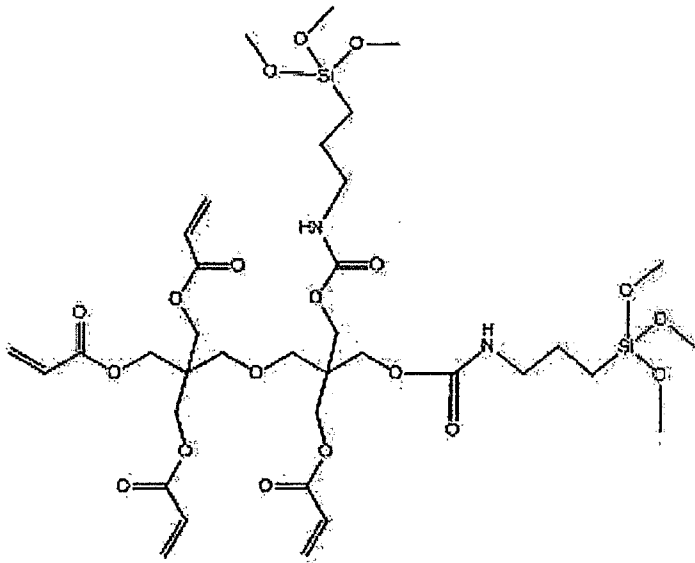
[0138] [化學式 11]



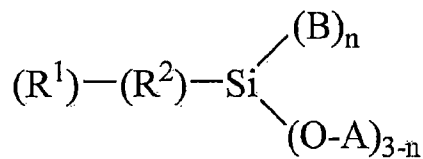
[0139] [化學式 12]



[0140] [化學式 13]



[0141] [化學式 14]



[0142] 在該化學式 14 中， R^1 為 $H_2C=C \begin{matrix} X \\ | \\ -Y-\zeta- \end{matrix}$ ，

[0143] X 為氫、衍生自碳原子數 1 至 6 的脂肪族烴的單價殘基、碳原子數 1 至 6 的烷氧基和碳原子數 1 至 4 的烷氧羰基中的任一者，

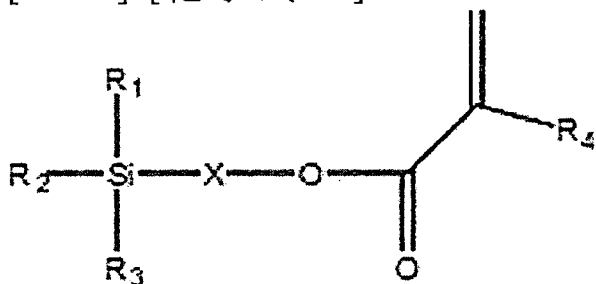
[0144] Y 為單鍵、-CO-或-COO-，

[0145] R^2 為衍生自碳原子數 1 至 20 的脂肪族烴的二價殘基、或其中的一或多個氫原子被羥基、羧基或環氧基取代的二價殘基、或其中的一或多個 -CH₂-基團以氧原子間不直接連接的方式被 -O-、-CO-O-、-O-CO-或 -O-CO-O-置換的二價殘基，

[0146] A為氫和衍生自碳原子數1至6的脂肪族烴的單價殘基中的任一者，B為衍生自碳原子數1至6的脂肪族烴的單價殘基中的任一者，且n為0至2的整數。

[0147] 作為化學式14所示的化合物的實例，可以舉出下述化學式15所示的化合物。

[0148] [化學式15]



[0149] 在該化學式15中，R₁、R₂和R₃為碳原子數1至3的烷氧基或氫，X為碳原子數1至10的直鏈或支鏈的伸烷基，且R₄為碳原子數1至3的烷基或氫。

[0150] 該低折射層可含有以100重量份之其所包含的該光聚合性化合物為基準計，2至40重量份的該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物。

[0151] 當以該光聚合性化合物為基準計的該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物的含量過低時，可能難以充分確保該低折射層的耐擦傷性。此外，當以該光聚合性化合物為基準計的該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物的含量過高時，與該低折射層中所包含的其他成分的相容性

會顯著降低，使得該低折射層或防反射膜中可能出現濁度或該低折射層或防反射膜的透明度可能會顯著降低，且耐擦傷性反而可能降低。

[0152] 此外，該範例實施態樣的防反射膜可以藉由下述之防反射膜的製造方法來製造，該方法包括：將包含光固化性化合物或其(共)聚合物、含有光反應性官能基的含氟化合物、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形成用樹脂組合物塗布於硬塗層上，且在35°C至100°C的溫度下乾燥該經塗布的樹脂組合物；以及光固化該經乾燥的樹脂組合物。

[0153] 具體而言，在藉由上述防反射膜製造方法所製造的防反射膜中，中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子係以彼此區分的方式分佈，由此使得該防反射膜能夠具有低反射率和高透光率，並同時表現高耐擦傷性和防污性。

[0154] 更具體而言，該防反射膜可包含硬塗層和低折射層，該低折射層形成於該硬塗層的一個表面上且包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子，其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可以存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0155] 此外，與全部該實心無機奈米粒子相比，全部該中空無機奈米粒子的至少30體積%可以存在於沿該低折射層的厚度方向上距離該硬塗層與該低折射層之間的介

面更遠的位置。

[0156] 此外，全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之距離內。此外，全部該中空無機奈米粒子的至少70體積%可存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之距離的該低折射層區域中。

[0157] 此外，在藉由上述防反射膜製造方法所製造的防反射膜中，該低折射層可以包含含有全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%的第一層和含有全部該中空無機奈米粒子的至少70體積%的第二層，其中該第一層與第二層相比，可以位於更接近於該硬塗層與該低折射層之間的介面的位置。

[0158] 上述低折射層可以藉由下述方式形成：將包含光固化性化合物或其(共)聚合物、包含光反應性官能基的含氟化合物、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形成用樹脂組合物塗布於硬塗層上，且在35°C至100°C、或40°C至80°C的溫度下乾燥該經塗布的樹脂組合物。

[0159] 當該塗布於硬塗層上的低折射層形成用樹脂組合物的乾燥溫度低於35°C時，所形成的低折射層的防污性會顯著降低。此外，當該塗布於硬塗層上的低折射層形成用樹脂組合物的乾燥溫度超過100°C時，則在該低折射層製造過程中，該中空無機奈米粒子與實心無機奈米粒子

間的相分離可能不足而混在一起，使得該低折射層的耐擦傷性和防污性降低，且反射率也會顯著提高。

[0160] 具有上述特性的低折射層可藉由下述方式形成：在將該塗布於硬塗層上的低折射層形成用樹脂組合物乾燥的過程中，除了調節該乾燥溫度之外，也調節該實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子間的密度差異。該實心無機奈米粒子的密度可以比中空無機奈米粒子的密度高至少 0.50g/cm^3 ，由於這樣的密度差異，在形成於該硬塗層上的低折射層中，該實心無機奈米粒子能夠位於更接近於硬塗層的位置。

[0161] 此外，將該塗布於硬塗層上的低折射層形成用樹脂組合物在 35°C 至 100°C 的溫度下進行乾燥的步驟可以進行10秒至5分鐘、或30秒至4分鐘。

[0162] 當乾燥時間過短時，上述實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子間的相分離現象可能不會充分發生。反之，當乾燥時間過長時，所形成的低折射層可能會滲入硬塗層。

[0163] 此外，上述低折射層可以利用包含光固化性化合物或其(共)聚合物、包含光反應性官能基的含氟化合物、中空無機奈米粒子、實心無機奈米粒子和光引發劑的光固化性塗覆組合物來製造。

[0164] 該低折射層可以藉由將該光固化性塗覆組合物塗布於預定的基材上且將所得物光固化而獲得。基材的具體種類或厚度沒有特別限制，可以沒有特別限制地使用

已知在低折射層或防反射膜的製造中所使用的基材。

[0165] 塗布該光固化性塗覆組合物時可以沒有特別限制地使用通常所使用的方法和裝置。例如，可以使用諸如邁耶棒(Meyer bar)塗法等之棒塗法、凹版塗布法、雙輥反轉(2-roll reverse)塗布法、真空狹縫式模頭(vacuum slot die)塗布法、雙輥(2-roll)塗布法等。

[0166] 上述低折射層可以具有1nm至300nm或50nm至200nm的厚度。因此，塗布於該預定基材上的光固化性塗覆組合物的厚度可以為約1nm至300nm、或50nm至200nm。

[0167] 在該光固化性塗覆組合物的光固化步驟中，可以照射200至400nm波長的紫外線或可見光，且照射時的曝光量較佳為100至4000mJ/cm²。曝光時間沒有特別限制，可以取決於所使用的曝光裝置、所照光線的波長或曝光量來作合適地改變。

[0168] 此外，在該光固化性塗覆組合物的光固化步驟中，為了應用氮氣氛條件，可以進行氮氣吹掃等。

[0169] 關於該光固化性化合物、中空無機奈米粒子、實心無機奈米粒子和包含光反應性官能基的含氟化合物的具體內容包括前述範例實施態樣的防反射膜中所述者。

[0170] 該中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子各自可以分散在預定分散介質中的膠體相包含於組合物中。各包含該中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的膠體相

可以包含有機溶劑作為分散介質。

[0171] 在膠體相中的該中空無機奈米粒子的含量和該實心無機奈米粒子的含量可以考慮在該光固化性塗覆組合物中該中空無機奈米粒子的含量範圍和該實心無機奈米粒子的含量範圍或該光固化性塗覆組合物的黏度等來決定。例如，該膠體相中該中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子的固體含量可以各為5重量%至60重量%。

[0172] 在此，用作分散介質的有機溶劑的實例可以包括醇類諸如甲醇、異丙醇、乙二醇、丁醇等；酮類諸如甲基乙基酮、甲基異丁基酮等；芳香族烴類諸如甲苯、二甲苯等；醯胺類諸如N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等；酯類諸如乙酸乙酯、乙酸丁酯、 γ -丁內酯等；醚類諸如四氫呋喃、1,4-二噁烷等；或它們的混合物。

[0173] 作為光聚合引發劑，只要是已知可以用於光固化性樹脂組合物中的化合物就可以沒有特別限制地使用。具體而言，可以使用二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物、聯咪唑系化合物、三吡啶系化合物、脞系化合物或它們中的二或多種所成之混合物。

[0174] 以100重量份的該光聚合性化合物為基準計，該光聚合引發劑可以1至100重量份的含量使用。當該光聚合引發劑的含量過低時，在該光固化性塗覆組合物的光固化步驟中未固化的某些物質會殘留。當該光聚合引發劑的含量過高時，未反應的引發劑會作為雜質殘留或交聯密度

變低，使得所製造的膜的機械性質降低或其反射率顯著提高。

[0175] 此外，該光固化性塗覆組合物可以進一步包含有機溶劑。

[0176] 該有機溶劑的非限制性實例可以包括酮類、醇類、乙酸酯類和醚類，或它們中的二或多種所成之混合物。

[0177] 上述有機溶劑的具體實例可以包括酮類諸如甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮或異丁基酮等；醇類諸如甲醇、乙醇、二丙酮醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇或第三丁醇等；乙酸酯類諸如乙酸乙酯、乙酸異丙酯或聚乙二醇單甲基醚乙酸酯等；醚類諸如四氫呋喃或丙二醇單甲基醚等；或它們中的二或多種所成之混合物。

[0178] 該有機溶劑可以在將該光固化性塗覆組合物中所包含的各成分混合時進行添加或者以各成分在有機溶劑中分散或與其混合的狀態被添加，該有機溶劑可包含於該光固化性塗覆組合物中。當該光固化性塗覆組合物中的有機溶劑的含量過低時，該光固化性塗覆組合物的流動性降低，使得最終製造的膜發生諸如形成條紋圖案等缺陷。此外，當過量添加該有機溶劑時，固體成分含量降低，使得塗覆和成膜無法充分進行，因此膜的物理性質或表面特性可能降低，且在乾燥和固化過程中可能會產生缺陷。因此，該光固化性塗覆組合物可以包含有機溶劑，使得其所

包含的固體成分的總含量為1重量%至50重量%、或2至20重量%。

[0179] 硬塗層的材料沒有特別的限制，只要是習知可用於防反射膜者即可。

[0180] 具體而言，該防反射膜的製造方法可以進一步包括將包含光固化性化合物或其(共)聚合物、光引發劑及抗靜電劑的硬塗層形成用聚合物樹脂組合物塗布於基材上且光固化該經塗布的聚合物樹脂組合物，藉由此步驟可以形成硬塗層。

[0181] 用於形成該硬塗層的成分係與前述用於本發明防反射膜中者相同。

[0182] 此外，該硬塗層形成用聚合物樹脂組合物可以進一步包含一或多種選自下列所組成之群組的化合物：烷氧基矽烷系低聚物和金屬醇鹽系低聚物。

[0183] 塗布該硬塗層形成用聚合物樹脂組合物時可以沒有特別限制地使用通常所使用的方法和裝置。例如，可以使用諸如邁耶棒塗法等之棒塗法、凹版塗布法、雙輥反轉塗布法、真空狹縫式模頭塗布法、雙輥塗布法等。

[0184] 在該硬塗層形成用聚合物樹脂組合物的光固化步驟中，可以照射200至400nm波長的紫外線或可見光，且照射時曝光量較佳為100至4000mJ/cm²。曝光時間沒有特別限制，可以取決於所使用的曝光裝置、所照光線的波長或曝光量來作合適地改變。此外，在該硬塗層形成用聚合物樹脂組合物的光固化步驟中，為了應用氬氣氛條

件，可以進行氬氣吹掃等。

[0185] 此外，根據本發明的另一範例實施態樣，提供一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該硬塗層包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為0.15至0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0186] 本發明人對防反射膜進行了研究，通過實驗確認了包含含有具有上述特定的平均粒徑比例的中空粒子和實心粒子的低折射層的防反射膜可具有較低的反射率和高透光率，且同時實現高耐擦傷性和防污性，從而完成了本發明。

[0187] 更具體而言，由於在該低折射層中，該實心粒子的平均粒徑對該中空粒子的平均粒徑的比例為0.55或更小、或0.15至0.55、或0.26至0.55、或0.27至0.40、或0.280至0.380，從而該等中空粒子和實心粒子會彼此不同且不均勻地分佈在該低折射層中。例如該等中空粒子和實心粒子各自主要分佈的區域可位於相距該硬塗層與該低折射層之間的介面為不同的距離上。

[0188] 如上所述，由於該等中空粒子和實心粒子在

該低折射層中的主要分佈區域彼此不同，因此該低折射層可具有特有的內部結構和特有的成分排列形態，從而具備較低的反射率。此外，由於該等中空粒子和實心粒子在該低折射層中的主要分佈區域彼此不同，因此該低折射層的表面特性也會一起改變，從而可實現更加改善的耐擦傷性和防污性。

[0189] 關於該實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子的具體內容係如前述本發明實施態樣的防反射膜中所述者。

[0190] 在該防反射膜的低折射層中，使實心無機奈米粒子主要分佈在該硬塗層與該低折射層之間的介面附近的區域中，且使中空無機奈米粒子主要分佈在與該介面相對的低折射層區域中的情況下，可實現與以往使用無機粒子所能獲得的反射率相比更低的反射率，且該低折射層可同時實現顯著改善的耐擦傷性和防污性。

[0191] 該實心無機奈米粒子和中空無機奈米粒子在該低折射層中的特定分佈可以在後述的特定製造方法中，藉由下述方式獲得：調節該等實心無機奈米粒子與中空無機奈米粒子間的平均粒徑的比例，且調節包含該兩種奈米粒子的低折射層形成用光固化性樹脂組合物的乾燥溫度。

[0192] 該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子和實心無機奈米粒子，且可形成在硬塗層的一個表面上，其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可存在於從該硬塗層與該低折射層之間

的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

[0193] 此外，如前所述，該中空無機奈米粒子可以主要分佈在與該硬塗層和該低折射層之間的介面對的低折射層區域中。具體而言，與全部該實心無機奈米粒子相比，全部該中空無機奈米粒子的至少30體積%係存在於沿該低折射層的厚度方向上距離該硬塗層與該低折射層之間的介面更遠的位置上。

[0194] 具體而言，全部該中空無機奈米粒子的至少30體積%、或至少50體積%、或至少70體積%可以存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離的該低折射層區域中(超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%的位置開始至與該介面對的低折射層另一表面之間的區域)。

[0195] 更具體言之，全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%可存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之距離內。此外，全部該中空無機奈米粒子的至少70體積%可存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的30%之距離的該低折射層區域中。

[0196] 該硬塗層包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒。

[0197] 該等有機或無機微粒的粒徑沒有特別的限制，例如該有機微粒可以具有1至10 μm 的粒徑，而該無機

微粒可以具有1nm至500nm、或1nm至300nm的粒徑。

[0198] 關於該硬塗層的黏合劑樹脂和有機或無機微粒的更為具體的內容包括前述本發明實施態樣的防反射膜的所述相關內容。

[0199] 此外，關於該另一實施態樣的防反射膜的更為具體的內容包括前述本發明實施態樣的防反射膜的所述相關內容。

有利功效

[0200] 根據本發明，可提供能夠具有低反射率和高透光率，同時實現高耐擦傷性和防污性，且提高顯示器裝置的螢幕清晰度的防反射膜，和其製造方法。

【圖式簡單說明】

[0201] 圖1為實施例1中之防反射膜的截面的穿透式電子顯微鏡(TEM)照片。

[0202] 圖2為實施例2中之防反射膜的截面TEM照片。

[0203] 圖3為實施例3中之防反射膜的截面TEM照片。

[0204] 圖4為實施例4中之防反射膜的截面TEM照片。

[0205] 圖5為實施例5中之防反射膜的截面TEM照片。

[0206] 圖 6 為實施例 6 中之防反射膜的截面 TEM 照片。

[0207] 圖 7 為比較例 1 中之防反射膜的截面 TEM 照片。

[0208] 圖 8 為比較例 2 中之防反射膜的截面 TEM 照片。

【實施方式】

具體實施態樣

[0209] 現將經由下述實施例更詳細地說明本發明。但下述實施例僅係用於例示本發明，本發明的內容並不受下述實施例所限定。

[0210] <製備例>

[0211] 製備例：硬塗膜的製造

[0212] 將 KYOEISHA Chemical 公司的鹽型抗靜電硬塗液(固體成分含量：50重量%，產品名：LJD-1000)用#10 邁耶棒塗覆在三乙醯基纖維素膜上，在 90 度下乾燥 1 分鐘，並照射 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外線，從而製造具有約 5 至 $6\mu\text{m}$ 的厚度的硬塗膜。

[0213] <實施例 1 至 5：防反射膜的製造>

[0214] 實施例 1

[0215] (1) 低折射層形成用光固化性塗覆組合物的製備

[0216] 以 100 重量份之季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)為

基準計，將281重量份之中空二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約44nm至61nm，JSC catalyst and chemicals公司製造)、63重量份之實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約12.7nm至17nm)、131重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M，Shin Etsu公司)、19重量份之第二含氟化合物(RS-537，DIC公司)、及31重量份之引發劑(Irgacure127，Ciba公司)在甲基異丁基酮(MIBK)溶劑中稀釋成固體成分濃度為3重量%。

[0217] (2) 低折射層和防反射膜的製造

[0218] 在前述製備例的硬塗膜上，利用#4邁耶棒以厚度為約110至120nm的方式塗覆上述獲得的光固化性塗覆組合物，並以下述表1中所示的溫度和時間將其乾燥和固化。在固化時，在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(252mJ/cm²)。

[0219] 利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈米粒子的平均直徑：55.9nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：14.5nm)。

[0220] 實施例2

[0221] (1) 低折射層形成用光固化性塗覆組合物的製備

[0222] 以100重量份三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

(TMPTA)為基準計，將283重量份之中空二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約42nm至66nm，JSC catalyst and chemicals公司製造)、59重量份之實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約12nm至19nm)、115重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M，Shin Etsu公司)、15.5重量份之第二含氟化合物(RS-537，DIC公司)、及10重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba公司)在甲基異丁基酮(MIBK)溶劑中稀釋成固體成分濃度為3重量%。

[0223] (2) 低折射層和防反射膜的製造

[0224] 在前述製備例的硬塗膜上，利用#4邁耶棒以厚度為約110至120nm的方式塗覆上述獲得的光固化性塗覆組合物，並以下述表1中所示的溫度和時間將其乾燥和固化。在固化時，在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(252mJ/cm²)。利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈米粒子的平均直徑：54.9nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：14.5nm)。

[0225] 實施例3

[0226] (1) 低折射層形成用光固化性塗覆組合物的製備

[0227] 以100重量份季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)為基準計，將281重量份之中空二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：

約43nm至71nm，JSC catalyst and chemicals公司製造)、63重量份之實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約13nm至16nm)、111重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M，Shin Etsu公司)、30重量份之第二含氟化合物(RS-537，DIC公司)、及23重量份之引發劑(Irgacure 127，Ciba公司)在甲基異丁基酮(MIBK)溶劑中稀釋成固體成分濃度為3重量%。

[0228] (2) 低折射層和防反射膜的製造

[0229] 在前述製備例的硬塗膜上，利用#4邁耶棒以厚度為約110至120nm的方式塗覆上述獲得的光固化性塗覆組合物，並以下述表1中所示的溫度和時間將其乾燥和固化。在固化時，在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(252mJ/cm²)。利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈米粒子的平均直徑：54.5nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：19.5nm)。

[0230] 實施例4

[0231] (1) 低折射層形成用光固化性塗覆組合物的製備

[0232] 以100重量份三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)為基準計，將264重量份之中空二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約38nm至82nm，JSC catalyst and chemicals

公司製造)、60重量份之實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約15nm至19nm)、100重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M, Shin Etsu公司)、50重量份第二含氟化合物(RS-537, DIC公司)、及30重量份之引發劑(Irgacure 127, Ciba公司)在甲基異丁基酮(MIBK)溶劑中稀釋成固體成分濃度為3重量%。

[0233] (2) 低折射層和防反射膜的製造

[0234] 在前述製備例的硬塗膜上，利用#4邁耶棒以厚度為約110至120nm的方式塗覆上述獲得的光固化性塗覆組合物，以下述表1中所示的溫度和時間將其乾燥和固化。在固化時，在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(252mJ/cm²)。利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空型二氧化矽奈米粒子的平均直徑：55.4nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：17.1nm)。

[0235] 實施例5

[0236] (1) 低折射層形成用光固化性塗覆組合物的製備

[0237] 以100重量份季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)為基準計，將414重量份之中空二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約43nm至81nm, JSC catalyst and chemicals公司製造)、38重量份之實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約14nm至

19nm)、167重量份之含氟化合物(RS-537, DIC公司)、33重量份之引發劑(Irgacure 127, Ciba公司)、和110重量份之3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷(分子量: 234.3)在甲基異丁基酮(MIBK)溶劑中稀釋成固體成分濃度為3.2重量%。

[0238] (2) 低折射層和防反射膜的製造

[0239] 在前述製備例的硬塗膜上, 利用#4邁耶棒以厚度為約110至120nm的方式塗覆上述獲得的光固化性塗覆組合物, 以下述表1中所示的溫度和時間將其乾燥和固化。在固化時, 在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(252mJ/cm²)。利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後, 確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈米粒子的平均直徑: 55.5nm, 實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑: 17.1nm)。

[0240] 實施例6

[0241] (1) 製備例: 硬塗膜(HD2)的製造

[0242] 將30g之季戊四醇三丙烯酸酯、2.5g之高分子量共聚物(BEAMSET 371, Arakawa Co.公司, 環氧丙烯酸酯, 平均分子量40000)、20g之甲基乙基酮、及0.5g之整平劑(Tego wet 270)均勻混合。然後, 將2g之作為粒徑1.525之微粒的丙烯酸-苯乙烯共聚物(體積平均粒徑: 2 μ m, 製造公司: Sekisui Plastic)加入該混合物中, 而製備硬塗組

合物。

[0243] 將上述獲得的硬塗組合物用#10邁耶棒塗覆於三乙醯基纖維素膜上，並在90°C下將其乾燥及固化1分鐘。在固化時，在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(150mJ/cm²)，而製備具有5μm的厚度的硬塗膜。

[0244] (2) 低折射層和防反射膜的製造

[0245] 以100重量份三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)為基準計，將283重量份之中空二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約40nm至68nm，JSC catalyst and chemicals公司製造)、59重量份之實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約14nm至17nm)、115重量份之第一含氟化合物(X-71-1203M，Shin Etsu公司)、15.5重量份之第二含氟化合物(RS-537，DIC Corporation製造)、及10重量份之引發劑(Irgacure 127)在甲基異丁基酮(MIBK)溶劑中稀釋成固體成分濃度為3.2重量%。

[0246] 在該硬塗膜(HD2)上，用#4邁耶棒以厚度為約110至120nm的方式塗覆上述獲得的光固化性塗覆組合物，並在60°C的溫度下將其乾燥及固化1分鐘而形成低折射層，以製造防反射膜。在固化時，在氮氣吹掃下對所得之經乾燥塗覆物照射紫外線(252mJ/cm²)。利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈

米粒子的平均直徑：55.4nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：14.7nm)。

[0247] [表 1]

	乾燥溫度(°C)	乾燥時間
實施例 1	40	1分鐘
實施例 2	60	1分鐘
實施例 3	80	1分鐘
實施例 4	60	2分鐘
實施例 5	60	1分鐘
實施例 6	60	1分鐘

[0248] <比較例：防反射膜的製造>

[0249] 比較例 1

[0250] 除了使用不同實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約34nm至80nm)之外，藉由與實施例1相同的方法製造防反射膜。

[0251] 利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈米粒子的平均直徑：54.6nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：53.2nm]。

[0252] 比較例 2

[0253] 除了使用不同實心二氧化矽奈米粒子(直徑範圍：約36nm至48nm)之外，藉由與實施例2相同的方法製

造防反射膜。

[0254] 利用穿透式電子顯微鏡(TEM)測定該形成的低折射層中所含有的中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子各100至170個的最長直徑。重複測定10次後，確定該中空二氧化矽奈米粒子和實心二氧化矽奈米粒子的平均粒徑(中空二氧化矽奈米粒子的平均直徑：54.5nm，實心二氧化矽奈米粒子的平均直徑：41.1nm)。

[0255] <實驗例：防反射膜的物理性質測定>

[0256] 對於在上述實施例和比較例中所獲得的防反射膜進行以下各種實驗。

[0257] 1. 防反射膜的平均反射率的測定

[0258] 利用 Solidspec 3700(SHIMADZU)測定在實施例和比較例中所獲得的防反射膜在可見光區域(380至780nm)中的平均反射率。

[0259] 2. 防污性測定

[0260] 防污性係測定如下：在實施例和比較例中所獲得的防反射膜的表面上利用黑色簽字筆繪製5cm長的直線，並確認利用無塵布擦拭該防反射膜時去除該直線所需的擦拭次數。

[0261] <測定基準>

[0262] O：去除該直線所需的擦拭次數為10次或更少

[0263] △：去除該直線所需的擦拭次數為11次至20次

[0264] X：去除該直線所需的擦拭次數超過20次

[0265] 3. 耐擦傷性測定

[0266] 在實施例和比較例中獲得的防反射膜的表面上摩擦鋼絲絨，同時對其施加負載且以27rpm的速度使該防反射膜往復移動10次。測定由肉眼觀察到的擦痕(1cm或更小者)數目為1個或更少時的最大負載。

[0267] [表2]

	平均反射率 (%)	耐擦傷性(g)	防污性	相分離
實施例1	0.63	500	O	O
實施例2	0.62	500	O	O
實施例3	0.67	500	O	O
實施例4	0.64	500	O	O
實施例5	0.63	500	O	O
實施例6	0.65	500	O	O
比較例1	0.80	50	X	X
比較例2	0.82	50	X	X

[0268] 如上述表2所示，確認到在實施例1至6的防反射膜的低折射層中，實心粒子的粒徑對中空粒子的粒徑的比例為0.55或更低，因此該等防反射膜在可見光區域可具有0.70%或更低的低反射率，且同時實現高耐擦傷性和防污性。

[0269] 此外，如圖1至6所示，確認到在實施例1至4的防反射膜的低折射層中，發生了中空無機奈米粒子與實心無機奈米粒子間的相分離，大部分的該實心無機奈米粒子集中存在於該防反射膜的硬塗層與低折射層間的介面附

近，而大部分的該中空無機奈米粒子則集中存在於遠離硬塗層的區域中。

[0270] 如上述表2中所示，確認到在比較例1和2的防反射膜的低折射層中，實心粒子的粒徑對中空粒子的粒徑的比例超過0.55，且如圖7和8所示，中空無機奈米粒子與實心無機奈米粒子並未發生相分離，而是混在一起。

[0271] 此外，如上述表2中所示，確認到比較例表現出相對高的反射率以及低耐擦傷性和防污性。

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

防反射膜

【英文發明名稱】

Anti-reflective film

【中文】

本發明揭示一種防反射膜，其包含：硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為0.26至0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內；以及一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該硬塗層包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為0.15至0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少70體積%存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的50%之距離內。

【英文】

Disclosed herein is an anti-reflective film comprising: a hard coating layer; and a low-refractive layer containing a binder resin and hollow inorganic nanoparticles and solid inorganic nanoparticles which are dispersed in the binder resin, wherein a ratio of an average particle diameter of the solid inorganic nanoparticles to an average particle diameter of the hollow inorganic nanoparticles is 0.26 to 0.55, and wherein at least 70 vol% of the entire solid inorganic nanoparticles are present within a distance corresponding to 50% of an entire thickness of the low-refractive layer from the interface between the hard coating layer and the low-refractive layer, and an anti-reflective film comprising: a hard coating layer containing a binder resin containing a photocurable resin, and organic or inorganic fine particles dispersed in the binder resin; and a low-refractive layer containing a binder resin and hollow inorganic nanoparticles and solid inorganic nanoparticles which are dispersed in the binder resin, wherein a ratio of an average particle diameter of the solid inorganic nanoparticles to an average particle diameter of the hollow inorganic nanoparticles is 0.15 to 0.55, and wherein at least 70 vol% of the entire solid inorganic nanoparticles are present within a distance corresponding to 50% of an entire thickness of the low-refractive layer from the interface between the hard coating layer and the low-refractive layer.

【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

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為 0.26 至 0.55，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積 % 存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50% 之距離內。

【第 2 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中全部該中空無機奈米粒子的至少 30 體積 % 存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50% 之距離的該低折射層區域中。

【第 3 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該中空粒子的平均粒徑在 40nm 至 100nm 的範圍內。

【第 4 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該中空粒子的粒徑在 10nm 至 200nm 的範圍內。

【第 5 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該實心粒子的平均粒徑在 1nm 至 30nm 的範圍內。

【第 6 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該實心粒子的粒徑在 0.1nm 至 100nm 的範圍內。

【第 7 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該防反射膜在 380nm 至 780nm 的可見光波長區域中的平均反射率為 0.7% 或更低。

【第 8 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中與該中空無機奈米粒子相比，該實心無機奈米粒子係進一步分佈在接近該硬塗層與該低折射層之間的介面的區域中。

【第 9 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積 % 存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50% 之距離內。

【第 10 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中與全部該實心無機奈米粒子相比，全部該中空無機奈米粒子的至少 30 體積 % 係存在於沿該低折射層的厚度方向上距離該硬塗層與該低折射層之間的介面更遠的位置上。

【第 11 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積 % 存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 30% 之距離

內。

【第 12 項】

根據申請專利範圍第 11 項的防反射膜，其中全部該中空無機奈米粒子的至少 70 體積% 存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 30% 的距離上。

【第 13 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該低折射層包含第一層和第二層，該第一層包含全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積%，且該第二層包含全部該中空無機奈米粒子的至少 70 體積%，

該第一層與該第二層相比，係位於更接近於該硬塗層與該低折射層之間的介面的位置。

【第 14 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該實心無機奈米粒子和該中空無機奈米粒子各自在其表面上含有一或多種選自下列所組成之群組的反應性官能基：羥基、(甲基)丙烯酸酯基、環氧基、乙烯基和硫醇基。

【第 15 項】

一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為 0.55 或更小，其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積% 存

在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50% 之距離內，且其中該低折射層中所包含的該黏合劑樹脂包含光聚合性化合物的(共)聚合物與含有光反應性官能基的含氟化合物間之交聯(共)聚合物。

【第 16 項】

根據申請專利範圍第 15 項的防反射膜，其中以 100 重量份之該光聚合性化合物的(共)聚合物為基準計，該低折射層包含 10 至 400 重量份之該中空無機奈米粒子及 10 至 400 重量份之該實心無機奈米粒子。

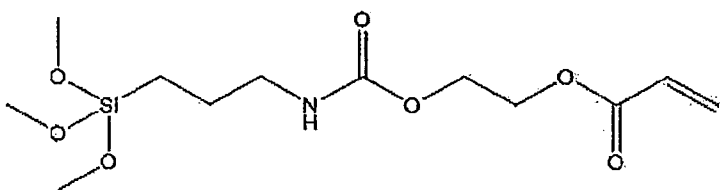
【第 17 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該低折射層進一步包含含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物。

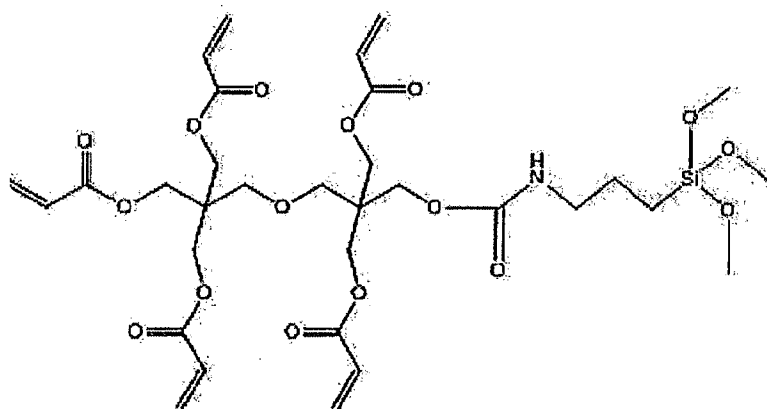
【第 18 項】

根據申請專利範圍第 17 項的防反射膜，其中該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物為下列化學式 11 至 14 所示化合物中的任一者，

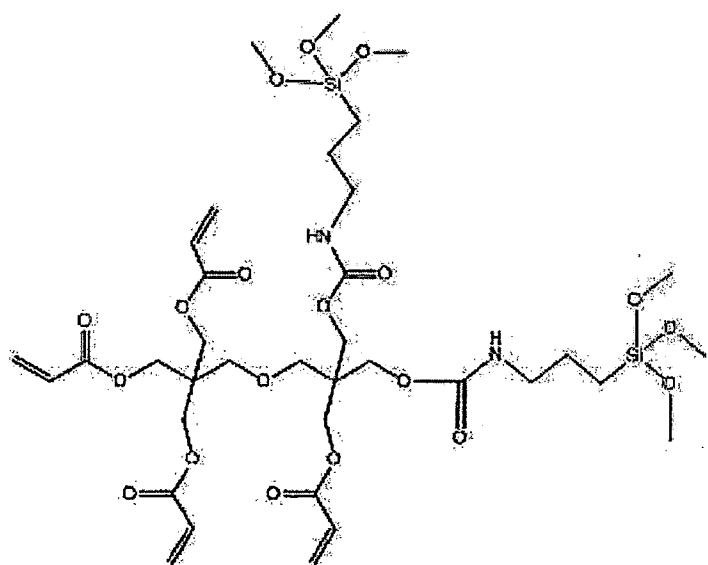
化學式 11



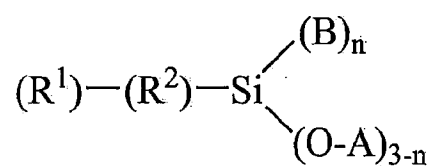
化學式 12



化學式 13



化學式 14



在該化學式 14 中， R^1 為 $H_2C=C \begin{matrix} X \\ | \\ -Y-\zeta- \end{matrix}$ ，

X 為氫、衍生自碳原子數 1 至 6 的脂肪族烴的單價殘基、碳原子數 1 至 6 的烷氧基和碳原子數 1 至 4 的烷氧羰基中的任一者，

Y 為單鍵、-CO-或-COO-，

R² 為衍生自碳原子數 1 至 20 的脂肪族烴的二價殘基，其中的一或多個氫原子被羥基、羧基或環氧基取代的二價殘基，或其中的一或多個-CH₂-基團以氧原子間不直接連接的方式被-O-、-CO-O-、-O-CO-或-O-CO-O-置換的二價殘基，

A 為氫和衍生自碳原子數 1 至 6 的脂肪族烴的單價殘基中的任一者，B 為衍生自碳原子數 1 至 6 的脂肪族烴的單價殘基中的任一者，且 n 為 0 至 2 的整數。

【第 19 項】

根據申請專利範圍第 17 項的防反射膜，其中該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物含有 100 至 1000g/mol(當量)的該反應性官能基。

【第 20 項】

根據申請專利範圍第 17 項的防反射膜，其中該含有一或多種選自由乙烯基和(甲基)丙烯酸酯基所組成之群組的反應性官能基的矽烷系化合物具有 100 至 5000 的重均分子量。

【第 21 項】

根據申請專利範圍第 1 項的防反射膜，其中該有機微粒具有 1 至 10 μ m 的粒徑，且該無機微粒具有 1nm 至 500nm 的粒徑。

【第 22 項】

一種防反射膜，其包含硬塗層和低折射層，該硬塗層包含含有光固化性樹脂的黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的有機或無機微粒，該低折射層包含黏合劑樹脂和分散在該黏合劑樹脂中的中空無機奈米粒子及實心無機奈米粒子，其中該實心無機奈米粒子的平均粒徑對該中空無機奈米粒子的平均粒徑的比例為 0.55 或更小，且其中全部該實心無機奈米粒子的至少 70 體積 % 存在於從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50% 之距離內。

【第 23 項】

根據申請專利範圍第 22 項的防反射膜，其中全部該中空無機奈米粒子的至少 30 體積 % 存在於超過從該硬塗層與該低折射層之間的介面至該低折射層整體厚度的 50% 之距離上。

【第 24 項】

根據申請專利範圍第 22 項的防反射膜，其中該有機微粒具有 1 至 10 μm 的粒徑，且該無機微粒具有 1nm 至 500nm 的粒徑。