



(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 I625368 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：105126385

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 18 日

(51) Int. Cl. : C09D183/07 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09D4/02 (2006.01)

G02B1/111 (2015.01)

G02B1/14 (2015.01)

(30) 優先權：2015/08/18 南韓

10-2015-0116259

2016/08/17 南韓

10-2016-0104408

(71) 申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：金芙敬 KIM, BOO KYUNG (KR)；張影來 CHANG, YEONG RAE (KR)；張錫勳

JANG, SEOK-HOON (KR)；邊真錫 BYUN, JIN SEOK (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 200615567A

US 2007/0206286A1

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：8 共 46 頁

(54) 名稱

低折射層及含彼的抗反射膜

LOW REFRACTIVE LAYER AND ANTI-REFLECTIVE FILM COMPRISING THE SAME

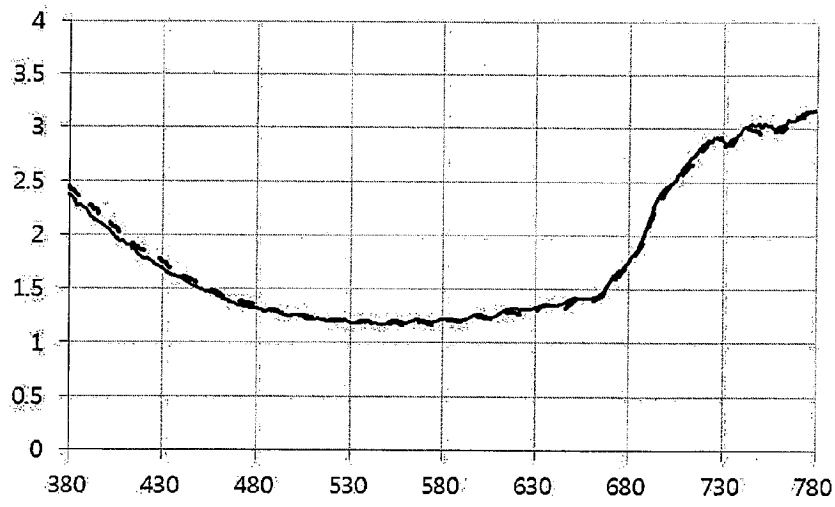
(57) 摘要

本發明係關於低折射層及含彼的抗反射膜。該低折射層同時展現極佳的光學性質(如低反射率和高透光率)和極佳的機械性質(如高耐磨性和耐刮性)。特別地，由於極佳的耐鹼性，該低折射層即使在鹼處理之後仍可維持極佳的物理性質。因此，當將低折射層引至顯示裝置時，預期製程可被簡化且可進一步顯著地提高產製速率和產能。

The present invention relates to a low refractive layer and an anti-reflective film comprising the same. The low refractive layer can exhibit excellent optical properties such as a low reflectance and a high light transmittance, and excellent mechanical properties such as high wear resistance and scratch resistance at the same time. In particular, due to the excellent alkali resistance, the low refractive layer can maintain excellent physical properties even after alkali treatment. Therefore, when introducing a low refractive layer to the display device, it is expected that the production process can be simplified and further the production rate and the productivity can significantly increase.

指定代表圖：

圖 1



# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

低折射層及含彼此的抗反射膜

Low refractive layer and anti-reflective film comprising the same

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於低折射層及包含該低折射層和硬塗層之抗反射膜。

## 【先前技術】

[0002] 通常，平板顯示裝置(如 PDP 或 LCD)配備抗反射膜以使得自外部入射的光之反射最小化。

[0003] 關於使得光的反射最小化之方法，已經知道的方法是將填料(如無機細粒)分散於樹脂中及將填料塗覆於基板膜上以賦予不規則性之方法(抗眩光：AG 塗層)；藉由在基板膜上形成複數個折射指數彼此不同的層，利用光之干擾的方法(抗反射：AR 塗層)；或利用彼等之組合之方法。

[0004] 其中，在 AG 塗層的情況中，反射的光的絕對量係對等於慣用的硬塗層的量，但經由光的不規則散射以降低進入眼睛的光的量，可得到低反射效果。但是，在 AG 塗層中，因為表面不規則性而造成螢幕解析度降低。因此，近年來，已進行許多關於 AR 塗層之研究。

[0005] 關於使用 AR 塗層的膜，層積於基板膜上之具有硬塗層(高折射指數層)、低反射塗層的多層結構已經商業化。但是，形成上述複數層之方法具有缺點：形成各層的步驟係分開進行，所以中間層黏性(界面黏性)被弱化，因而使得耐刮性欠佳及產製成本高。

[0006] 據此，已進行許多研究以降低自外部入射的光的絕對反射量及改良表面的耐刮性，但相關之物理性質的改良程度仍不足。此外，已經知道添加無機添加劑或類似物以提高施用於抗反射膜之聚合物膜的耐刮性之方法。但是，根據此已知方法，由於聚合物膜的耐鹼性大幅降低，所以有著與製造偏光板或類似物的製程不相容的限制。

### 【發明內容】

[所欲解決的技術問題]

[0007] 本發明的目的是提出能夠展現極佳的光學性質和機械性質之低折射層。

[0008] 本發明的另一目的是提出包含該低折射層之抗反射膜。

[解決問題之技術手段]

[0009] 下文中，將根據本發明之特定具體實施例，更詳細地描述低折射層及包含彼之抗反射膜。

[0010] 根據本發明之具體實施例，提出一種低折射

層，其滿足以下式 1：

[式 1]

$$30\% \geq \Delta S = [(S_0 - S_1)/S_0] \times 100$$

式 1 中，

$S_0$  是當一負載施加於 #0000 級鋼絨並以 24 rpm 的速率往復 10 次以摩擦該低折射層表面時，未生成刮痕的最大負載量；及

$S_1$  是藉由將低折射層浸於加熱至 30°C 的 10 重量%氫氧化鈉水溶液 2 分鐘，以水清洗該經浸泡的層，拭除濕氣，之後將該經擦拭的層浸泡在加熱至 55°C 的 10 重量%氫氧化鈉水溶液 30 秒鐘，及之後以水清洗並拭除濕氣而製得的膜，以與測定  $S_0$  之方法相同的方式測得之未生成刮痕的最大負載量。

[0011] 文中所謂“低折射層”是指具有低折射指數的層。例如，可為折射指數約 1.2 至 1.6 的層。此外，式 1 中的負載量的單位是  $g/(2*2 \text{ cm}^2)$ ，其意謂具有 2 cm 寬度和 2 cm 長度之單位面積 ( $2*2 \text{ cm}^2$ ) 的平均重量 (g)。

[0012] 根據本發明之具體實施例之低折射層具有極佳的性質，包括光學性質(如反射性和在可見光範圍的顏色)和機械性質(如耐刮性)。因此，該低折射層應用於顯示裝置並可顯著防止由裝置外部入射的光引發的眩光現象且不損及影像。該裝置表面可經有效保護以免受到外在衝擊或刺激等。

[0013] 此外，該低折射層具有即使曝於鹼時上述物

理性質的變化仍極小的性質。因為此高耐鹼性，所以該低折射層可省略在製造顯示裝置之程序的期間內基本上進行用以保護低折射層之接合和脫離保護膜的程序。藉此，顯示裝置的製造程序經簡化且可降低產製成本。特別地，預期該低折射層於高溫的耐鹼性極佳，並因此而可將顯示裝置的製程條件調整成更嚴格的條件，藉此大幅改良產製速率和產能，且未降低裝置之品質。

[0014] 更特定言之，該低折射層滿足上述式 1。式 1 中， $S_0$  是評估低折射層之初始耐刮性的值，而  $S_1$  是評估經鹼處理的低折射層之耐刮性的值。此情況中，低折射層以鹼處理兩次。特別地，第二次鹼處理係於高溫藉氫氧化鈉水溶液進行。因此，可經由根據式 1 之低折射層在鹼處理之前和之後的耐刮性變化程度而評估低折射層的高溫耐鹼性。鹼處理條件如式 1 中所述，關於鹼處理的更多細節請參考以下描述的實驗例。此外，低折射層於鹼處理之前和之後的耐刮性可依式 1 中所述者評估，關於耐刮性的評估方法的更多細節請參考以下描述的實驗例。

[0015] 因為根據本發明的一個具體實施例之低折射層如上述地展現極佳的耐鹼性，所以根據式 1 之鹼處理之前和之後的耐刮性的變化率( $\Delta S$ )可為 30%或更低，25%或更低，20%或更低，或 15%或更低。該低折射層亦展現即使於高溫鹼處理之後仍未改變的耐刮性，因此式 1 中的  $\Delta S$  可為 0%。

[0016] 另一方面，該低折射層具有極佳的機械性

質，如前述的耐刮性。例如，該低折射層在鹼處理之前的耐刮性(式 1 中的  $S_0$  值)可為約 250 至 800 g/(2\*2 cm<sup>2</sup>)或約 300 至 800 g/(2\*2 cm<sup>2</sup>)。此外，因為該低折射層具有極佳的耐鹼性，所以該低折射層即使於鹼處理之後仍展現極佳的耐刮性。例如，該低折射層在鹼處理之後的耐刮性(式 1 中的  $S_1$  值)可為約 200 至 800 g/(2\*2 cm<sup>2</sup>)或約 230 至 800 g/(2\*2 cm<sup>2</sup>)。

[0017] 慣用的折射層中，添加無機填料以在可見光範圍內展現低折射指數或改良耐刮性。但是，這些填料大幅降低該低折射層的耐鹼性，且此造成難以將該低折射層施用至基本上伴隨鹼處理程序的顯示器製程中。存在有因該低折射層的變色而對顯示裝置的影像品質造成負面影響之問題。

[0018] 但是，就低折射層中所含的聚合物樹脂而言，根據本發明的一個具體實施例之低折射層展現性質(如極佳的耐刮性和耐鹼性)，顏色未改變，或同時顏色變化最小化。例如，根據本發明的一個具體實施例之低折射層在依國際照明委員會(International Commission on Illumination)界定之  $L^*a^*b^*$ 色座標系統中，該低折射層的  $b^*$ 值是由 1 至 -8 或由 1 至 -5。

[0019] 若在  $L^*a^*b^*$ 色座標系統中的  $b^*$ 值是正數，則代表顏色偏向黃色。若  $b^*$ 值是負數，則代表顏色偏向藍色。因此，根據本發明的一個具體實施例之低折射層表現出上述座標值，並因此而可有效地防止眩光現象，同時確

實傳送影像，不會改變顯示裝置的影像品質。

[0020] 此外，根據本發明的一個具體實施例之低折射層展現極佳的耐鹼性，並因此具有即使在高溫下曝於鹼時顏色仍未改變的特徵。

[0021] 更特定言之，根據本發明之具體實施例之低折射層因為其極佳的耐鹼性，所以可滿足以下式 2：

[式 2]

$$0.5 \geq \Delta b^* = |b^*_1 - b^*_0|$$

式 2 中，

$b^*_0$  是在依國際照明委員會界定之  $L^*a^*b^*$  色座標系統中該低折射層的  $b^*$  值；及

$b^*_1$  是藉由將低折射率層浸於加熱至  $30^\circ\text{C}$  的 10 重量 % 氫氧化鈉水溶液 2 分鐘，以水清洗該經浸泡的層，拭除濕氣，之後將該經擦拭的層浸泡在加熱至  $55^\circ\text{C}$  的 10 重量 % 氫氧化鈉水溶液 30 秒鐘，及之後以水清洗並拭除濕氣而製得的膜，以與測定  $b^*_0$  之方法相同的方式測得之在  $L^*a^*b^*$  色座標中的  $b^*$  值。

[0022] 式 2 中， $b^*_0$  是評估該低折射層之初始顏色的值， $b^*_1$  是評估經鹼處理的低折射層之顏色的值。鹼處理條件如式 1 中所述者，關於  $L^*a^*b^*$  顏色座標系統中之  $b^*$  值的評估方法的更多細節請參照下文描述的實驗例。

[0023] 根據本發明的一個具體實施例之低折射層具有極佳的耐鹼性，藉此，在鹼處理之前和之後，根據式 2 的顏色變化程度 ( $\Delta b^*$ ) 可為 0.5 或更低，0.45 或更低，或

0.4 或更低。該低折射層即使於高溫鹼處理之後顏色仍未改變，因此式 2 中的  $\Delta b^*$  可為 0。

[0024] 如前述者，該低折射層在鹼處理之前的  $b^*$  值(式 2 中的  $b^*_0$  值)係由 1 至 -8 或由 1 至 -5。因此，該低折射層在鹼處理之後的  $b^*$  值(式 2 中的  $b^*_1$  值)係由 1.5 至 -8.5，由 1 至 -8，由 0 至 -8，或由 1.5 至 -5.5。

[0025] 根據本發明之具體實施例之低折射層展現在可見光範圍內的最小反射率及前述之極佳的光學和機械性質。更特定言之，該低折射層展現在約 480 至 680 nm 的波長範圍內或在約 500 至 580 nm 的波長範圍內之最小反射率，藉此有效地防止顯示裝置的眩光現象。

[0026] 此外，根據本發明之具體實施例之低折射層展現在可見光範圍內的極低反射率。更特定言之，就該低折射層，在 380 至 780 nm 的波長範圍內的光之平均反射率可由 0.9 至 2.5%，由 0.9 至 2.2%，由 0.9% 至 2.0%，由 0.9 至 1.5%，或由 1 至 1.3%。據此，當應用於顯示裝置時，該低折射層可防止自外部入射的光所引發的眩光現象。

[0027] 可使用光譜儀測定該低折射層的平均反射率和顏色座標值。特定言之，可藉由設定以下條件於室溫測定反射率和顏色座標值：取樣間隔 1 nm (較佳為 2 nm 或更低，但亦可調整至 5 nm)，時間固定為 0.1 秒，間隙寬度 20 nm，和中等掃描速率；使得該低折射層的兩個表面中之照光表面的反面暗化，以防止光透射；及之後以在

380 nm 至 780 nm 的波長範圍內的光照射。此時，若該低折射層形成於基板膜上；或在如以下所述之形成於基板膜上的硬塗層上，則非由低折射層或基板膜的硬塗層形成的表面可被暗化以防止光透射。例如，此暗化可藉由將黑膠帶接合至膜表面的方式進行。

[0028] 此外，若該低折射層具有平坦表面而無不規則性，光以  $5^\circ$  的人射角度照射以測定於  $5^\circ$  的反射角度反射的光。因此，基於標準樣品物質 ( $\text{BaSO}_4$  和 95% Al 鏡，得自 Shimadzu) 測得的值，測得該低折射層之根據波長的反射率 (測定模式)。之後，經由 UV-2401PC 顏色分析程式，可自該反射率衍生得到平均反射率和顏色座標值。

[0029] 另一方面，若該低折射層具有不規則性的表面，則以垂直於該低折射層的光入射以藉此測定在所有方向散射和反射的光。因此，基於標準樣品物質 ( $\text{BaSO}_4$ ，得自 Shimadzu) 的測定值，測得該低折射層之根據波長的反射率 (100% T 模式)。之後，經由 UV-2401PC 顏色分析程式，可自該反射率推衍得到平均反射率和顏色座標值。

[0030] 前述可展現極佳的光學和機械性質之本發明的一個具體實施例之低折射層可包括使光可固化的塗覆組成物光固化所得的光固化產物，該光可固化的塗覆組成物包含光可聚合化合物、經至少一個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷、含有  $\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$  之以氟為底的化合物、無機粒子和光聚合反應引發劑。

[0031] 文中所用光可聚合化合物統指當以光照射

時，例如當以可見光或紫外光照射時，會引發聚合反應之化合物。

[0032] 光可固化的塗覆組成物可包括含有(甲基)丙烯醯基或乙烯基的單體或寡聚物作為光可聚合化合物。此單體或寡聚物可包括一或更多、二或更多、或三或更多個(甲基)丙烯醯基或乙烯基。文中所用(甲基)丙烯酸基包括丙烯酸基和甲基丙烯酸基。

[0033] 含有(甲基)丙烯醯基之單體或寡聚物的明確例子可包括季戊四醇三(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、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸丁酯、或其中的二或更多者之混合物，或經胺甲酸酯改質的丙烯酸酯寡聚物、環氧化物丙烯酸酯寡聚物、醚丙烯酸酯寡聚物、樹枝狀丙烯酸酯寡聚物或其中的二或更多者之混合物。

[0034] 含有乙烯基之單體或寡聚物的明確例子包括藉由聚合二乙烯基苯、苯乙烯、對-甲基苯乙烯或其中的一或多者而得的寡聚物或類似物。此處所用寡聚物的分子量可被調整至 1,000 至 10,000 g/mol。

[0035] 考慮最終欲製得之低折射層的機械性質，以光可固化的塗覆組成物中之固體含量計，光可固化的塗覆

組成物中之光可聚合化合物含量可調整至 20 至 80 重量%，30 至 70 重量%，或 30 至 65 重量%。

[0036] 光可固化的塗覆組成物中之固體含量僅指光可固化的塗覆組成物中之固體組份，排除液體組份，例如，以下描述之可任意含括的組份(如有機溶劑)。

[0037] 光可固化的塗覆組成物可包括經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷，藉此達成低反射率和高透光率，及提供可改良耐鹼性並同時確保耐刮性的低折射層。

[0038] 基於 100 重量份光可聚合化合物，經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷的含量可為 0.5 至 25 重量份，1 至 20 重量份，1.5 至 19 重量份，或 2 至 15 重量份。此外，基於光可固化的塗覆組成物中之固體含量，光可固化的塗覆組成物中之經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷的含量可調整為 1 至 25 重量%，1 至 20 重量%，1 至 15 重量%，或 1 至 10 重量%。

[0039] 若經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷的含量低於上述範圍，則難以充分確保在光可固化的塗覆組成物之光固化程序期間內形成的塗膜或聚合物樹脂的耐鹼性或耐刮性。同時，若經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷的含量超過上述範圍，則自該光可固化的塗覆組成物製得的低折射層的透光率會降低且耐刮性會有點降低。

[0040] 可在聚倍半矽氧烷中取代之反應性官能基可

包括選自由以下所組成之群組的一或多個官能基：醇、胺、羧酸、環氧化物、醯亞胺、(甲基)丙烯酸、腈、蒽烯、烯烴(烯丙基、環烯基或乙烯基二甲基矽基等)、聚乙二醇、硫醇和乙烯基。較佳地，其可包括環氧基或(甲基)丙烯酸基。

[0041] 更特定言之，當該反應性官能基是環氧基時，可以引入 2-[3,4-環氧基環己基]乙基或 3-環氧丙氧基丙基或類似物作為反應性官能基。當該反應性官能基是(甲基)丙烯酸基時，可以引入(甲基)丙烯酸醯氧基烷基(其中烷基可具 1 至 6 個碳原子)或類似物作為反應性官能基。

[0042] 即使聚倍半矽氧烷包括與光可聚合化合物相同的官能基作為反應性官能基，具矽氧烷鍵(-Si-O-)作為主鏈的聚倍半矽氧烷被界定為不包括於光可聚合化合物中。

[0043] 另一方面，除了上述反應性官能基以外，經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷可經一或多個選自由以下所組成之群組的非反應性基團進一步取代：具 1 至 30 個碳原子的直鏈或支鏈烷基、具 6 至 30 個碳原子的環烷基、和具 6 至 30 個碳原子的芳基。以此方式，當聚倍半矽氧烷的表面經反應性官能基和非反應性官能基取代，在經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷中的矽氧烷鍵(-Si-O-)位於分子內並因此而未曝於外部，藉此進一步改良在光可固化的塗覆組成物之光固化程序期間內形成的塗膜或聚合物樹脂的耐鹼性。特別地，當非反應性

官能基(與聚倍半矽氧烷中的反應性官能基一起引入)是具 6 或更多個碳原子的直鏈或支鏈烷基；具 6 至 30 個碳原子的直鏈或支鏈烷基；或具 6 至 30 個碳原子的環烷基時，可進一步改良該低折射層的耐鹼性。

[0044] 該聚倍半矽氧烷可以  $(RSiO_{1.5})_n$  表示(其中  $n$  是 4 至 30 或 8 至 20，各個  $R$  獨立地為反應性官能基；或非反應性官能基，其選自由具 1 至 30 個碳原子的直鏈或支鏈烷基、具 6 至 30 個碳原子的環烷基和具 6 至 30 個碳原子的芳基所組成之群組)，且可具有各種結構，如無規型、遞變型、籠型和部分籠型。

[0045] 其中，欲進一步改良上述特性，可以使用經一或多個反應性官能基取代並具有籠型結構的多面體形寡聚的聚倍半矽氧烷作為經一或多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷。

[0046] 更特定言之，該多面體形寡聚的聚倍半矽氧烷的分子中可包括 8 至 20 個矽。

[0047] 該經一或多個反應性官能基取代並具有籠型結構的多面體形寡聚的聚倍半矽氧烷(POSS)可包括經一或多個醇取代的 POSS，如 TMP 二異丁基 POSS、環己二醇異丁基 POSS、1,2-丙二醇異丁基 POSS、八(3-羥基-3-甲基丁基二甲基矽氧基)POSS；經一或多個胺取代的 POSS，如胺基丙基異丁基 POSS、胺基丙基異辛基 POSS、胺基乙基胺基丙基異丁基 POSS、N-苯基胺基丙基 POSS、N-甲基胺基丙基異丁基 POSS、八鈹 POSS、胺基

苯基環己基 POSS、胺基苯基異丁基 POSS；經一或多個羧酸取代的 POSS，如順丁烯二酸-環己基 POSS、順丁烯二酸-異丁基 POSS、八順丁烯二酸 POSS；經一或多個環氧基取代的 POSS，如環氧基環己基異丁基 POSS、環氧基環己基 POSS、環氧丙基 POSS、環氧丙基乙基 POSS、環氧丙基異丁基 POSS、環氧丙基異辛基 POSS；經一或多個醯胺取代的 POSS，如 POSS 順丁烯二醯亞胺環己基、POSS 順丁烯二醯亞胺異丁基；經一或多個(甲基)丙烯酸酯取代的 POSS，如丙烯醯基異丁基 POSS、(甲基)丙烯醯基異丁基 POSS、(甲基)丙烯酸基環己基 POSS、(甲基)丙烯酸基異丁基 POSS、(甲基)丙烯酸基乙基 POSS、(甲基)丙烯醯基乙基 POSS、(甲基)丙烯酸基異辛基 POSS、(甲基)丙烯醯基異辛基 POSS、(甲基)丙烯醯基苯基 POSS、(甲基)丙烯醯基 POSS、丙烯醯基 POSS；經一或多個腈基取代的 POSS，如氰基丙基異丁基 POSS；經一或多個苄烯基取代的 POSS，如苄烯基乙基乙基 POSS、苄烯基乙基異丁基 POSS、苄烯基乙基二矽醇異丁基 POSS、參苄烯基異丁基 POSS；經一或多個乙烯基取代的 POSS，如烯丙基異丁基 POSS、單乙烯基異丁基 POSS、八環己烯基二甲基矽基 POSS、八乙烯基二甲基矽基 POSS、八乙烯基 POSS；經一或多個烯烴取代的 POSS，如烯丙基異丁基 POSS、單乙烯基異丁基 POSS、八環己烯基二甲基矽基 POSS、八乙烯基二甲基矽基 POSS、八乙烯基 POSS；經具 5 至 30 個碳原子的 PEG 基取代的 POSS；經一或多個巯基取代的

POSS，如巯基丙基異丁基 POSS 或巯基丙基異辛基 POSS；或類似物。

[0048] 此外，反應性官能基可被引入至多面體形寡聚的聚倍半矽氧烷的至少一或更多個聚矽氧中，且未被引入反應性官能基之聚矽氧可經上述非反應性官能基取代。

[0049] 當反應性官能基引入至該多面體形寡聚的聚倍半矽氧烷的至少一或更多個聚矽氧中時，可大幅改良在光可固化的塗覆組成物之光固化程序期間內形成的塗膜或聚合物樹脂的機械性質。而且，當非反應性官能基引至剩餘的聚矽氧時，發生分子結構的立體阻礙，並因此大幅降低矽氧烷鍵(-Si-O-)曝於外部的可能性。因此，可大幅改良在光可固化的塗覆組成物之光固化程序期間內形成的塗膜或聚合物樹脂的耐鹼性。

[0050] 更特定言之，當聚倍半矽氧烷經反應性官能基和非反應性官能基二者取代時，在聚倍半矽氧烷中取代之反應性官能基對非反應性官能基的莫耳比(反應性官能基的莫耳數/非反應性官能基的莫耳數)可為 0.20 或更高，或 0.30 或更高，且可為由 0.20 至 6.00，由 0.30 至 4.00，或由 0.40 至 3.00。

[0051] 當聚倍半矽氧烷中取代之反應性官能基對非反應性官能基之間的莫耳比在上述範圍內時，聚倍半矽氧烷分子中的立體阻礙被最大化，藉此，矽氧烷鍵(-Si-O-)曝於外部的可能性顯著降低，藉此大幅改良在光可固化的塗覆組成物之光固化程序期間內形成的塗膜或聚合物樹脂

的機械性質或耐鹼性。

[0052] 該光可固化的塗覆組成物包含含有  $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$  之以氟為底的化合物。

[0053] 文中所用之以氟為底的化合物是指具有至少 2,000 g/mol 的重量平均分子量且經氟取代之化合物。此化合物界定為不包括在上述光可聚合化合物的定義之化合物。

[0054] 特別地，該以氟為底的化合物含有  $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$ ，並因此自該光可固化的塗覆組成物製得的低折射層可具有較低反射率和改良的透光性，且其亦具有更改良的耐鹼性和耐刮性。

[0055] 該以氟為底的化合物含有  $-O-(CF_2)_n-O-$  (其中  $n$  是 1 至 3 的整數) 和  $-O-CF_2CF_2CF_3$  及  $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$ ，藉此進一步改良上述物理性質。

[0056] 該以氟為底的化合物引入一或多個光反應性官能基，該光反應性官能基是指能夠藉由照光(例如，照射可見光或紫外光)而參與聚合反應之官能基。該光反應性官能基可包括各種已知能夠藉由照光而參與聚合反應的官能基，其特定例子可包括(甲基)丙烯醯基、環氧基、乙烯基或巰基等。

[0057] 該以氟為底的化合物可具有 1% 至 25 重量% 的氟含量。若該以氟為底的化合物的氟含量低於上述範圍，則氟組份不足以排列於自光可固化的塗覆組成物得到的最終產物的表面上，因此而難以充分確保物理性質，如耐鹼

性。若該以氟為底的化合物的氟含量超過上述範圍，則自該光可固化的塗覆組成物得到的最終產物的表面性質降低，或在得到最終產物之後續程序的期間內之缺陷產物的發生率會提高。

[0058] 該以氟為底的化合物可以另包括聚矽氧；或自聚矽氧化合物衍生的側鏈或重複單元。當該以氟為底的化合物包括聚矽氧或自聚矽氧衍生的側鏈或重複單元時，相對於該以氟為底的化合物，聚矽氧含量可由 0.1%至 20 重量%。該以氟為底的化合物中所含的聚矽氧用以防止自本發明之具體實施例之光可固化的塗覆組成物得到的低折射層發生混濁，因此提高透光率。另一方面，當該以氟為底的化合物中的聚矽氧含量超過上述範圍時，自該光可固化的塗覆組成物得到的低折射層的耐鹼性會降低。

[0059] 該以氟為底的化合物可具有 2,000 至 200,000 g/mol 的重量平均分子量。若該以氟為底的化合物的重量平均分子量過低，則自該光可固化的塗覆組成物得到的低折射層無法具有足夠的耐鹼性。此外，當該以氟為底的化合物的重量平均分子量過高時，自該光可固化的塗覆組成物得到的低折射層無法具有足夠的耐久性和耐刮性。此處所用的重量平均分子量係藉 GPC(凝膠穿透層析法)測定之相對於聚苯乙烯標準品的轉換值。

[0060] 特定言之，該以氟為底的化合物可包括：i)經一或多個光反應性官能基取代的脂族化合物或脂環狀化合物，其中至少一個氫以氟代替；ii)以矽為底的化合物，其

中脂族化合物或脂環狀化合物中的一或多個碳經矽取代；  
iii)以矽氧烷為底的化合物，其中脂族化合物或脂環狀化合物中的一或多個碳經矽取代且一或多個-CH<sub>2</sub>-經氧取代；iv)氟聚醚，其中脂族化合物或脂環狀化合物中的一或多個-CH<sub>2</sub>-經氧取代；或這些化合物中之二或更多者之混合物或共聚物。

[0061] 為使該低折射層於高溫展現的耐鹼性符合上述式 1，應使足量的氟分佈於該低折射層表面上，以使得鹼性溶液不會穿透該低折射層或被該低折射層所吸收。即使鹼性溶液穿透該低折射層或被吸入至該低折射層中，交聯密度應足夠高以耐受此鹼性溶液。

[0062] 該以氟為底的化合物之固化產物分佈於本發明之低折射層的表面，因此，即使經鹼處理，能夠防止鹼性溶液滲透或被吸收於該低折射層中。但是，相較於前述該光可聚合化合物，該以氟為底的化合物具有較高的分子量，並且相對於相同體積或重量，亦具有較低量的光反應性官能基。因此，當該光可聚合化合物含量降低且該以氟為底的化合物含量提高時，有著該低折射層之交聯密度降低的趨勢。因此，當該以氟為底的化合物的固化產物過量存在於該低折射層的表面至內部時，該低折射層之交聯密度降低並因此而難以展現極佳的耐鹼性。

[0063] 為使該低折射層於高溫展現的耐鹼性符合上述式 1，該以氟為底的化合物之固化產物應大多存在於該低折射層的表面。為使該以氟為底的化合物之固化產物大

多存在於該低折射層的表面，調整該以氟為底的化合物在該光可固化的塗覆組成物中之含量是重要的。

[0064] 特定言之，以 100 重量份的光可聚合化合物計，該光可固化的塗覆組成物可包括 1 至 75 重量份，1 至 50 重量份，1 至 30 重量份，1 至 20 重量份，或 1 至 15 重量份之該以氟為底之化合物。此外，相對於該光可固化的塗覆組成物的固體含量，該以氟為底的化合物在該光可固化的塗覆組成物中之含量可調整為 0.5%至 50 重量%，0.5%至 30 重量%，0.5%至 20 重量%，或 1%至 15 重量%。

[0065] 當該以氟為底之化合物相對於該光可聚合化合物為過量時，該光可固化的塗覆組成物的塗覆性質降低，或自該光可固化的塗覆組成物得到的該低折射層之交聯密度降低，且因此無法展現足夠的耐鹼性、耐久性、耐刮性等。此外，當該以氟為底的化合物的量相對於該光可聚合化合物為過少時，沒有足夠量的氟分佈於自該光可固化的塗覆組成物得到的低折射層的表面，因此使得該低折射層可能不具有足夠的耐鹼性。

[0066] 另一方面，該光可固化的塗覆組成物包括具有奈米或微米單位的直徑之無機粒子。

[0067] 特定言之，該無機粒子可為具有 10 至 100 nm 數量平均粒徑的中空氧化矽粒子。該中空氧化矽粒子係自矽化合物或有機矽化合物衍生的氧化矽粒子，且意指於粒子的表面和/或內部存在有自由空間的氧化矽粒子。相較

於非中空粒子，該中空氧化矽粒子具有較低的折射指數，因此展現極佳的抗反射性。

[0068] 該無機粒子可具有 10 至 100 nm，20 至 70 nm，或 30 至 70 nm 的數量平均粒徑，且該粒子的形狀較佳地為球狀，但可為非晶狀。

[0069] 此外，作為該無機粒子，經以氟為底的化合物進行過表面塗覆的粒子可以單獨使用，或其可與未經以氟為底的化合物進行過表面塗覆的無機粒子併用。當無機粒子的表面經以氟為底的化合物塗覆時，其可進一步降低表面能量，因此該無機粒子能夠更均勻地分佈於光可固化的塗覆組成物中。據此，自包含此無機粒子之該光可固化的塗覆組成物得到的膜展現更進一步改良的耐久性和耐刮性。

[0070] 關於將以氟為底的化合物塗覆於無機粒子的表面之方法，可以無任何特別限制地使用一般已知的粒子塗覆方法或聚合法等。作為非限制例，可以使用使該無機粒子和與該以氟為底的化合物在水和觸媒存在下經由溶膠程序反應及經由水解和縮合反應而使得該以氟為底的化合物接合至該無機粒子表面之方法等。

[0071] 此外，該無機粒子可以分散於預定分散介質中之膠體相含括於該組成物中。含有該無機粒子的膠體相可包括有機溶劑作為分散介質。

[0072] 在該無機粒子的膠體相中，可以考慮該無機粒子在光可固化的塗覆組成物中的含量範圍或光可固化的

塗覆組成物的黏度等，決定該無機粒子的固體含量。例如，在膠體相中之該無機粒子的固體含量可為 5%至 60 重量%。

[0073] 此處，作為分散介質中之有機溶劑，可使用醇，如甲醇、異丙醇、乙二醇、丁醇；酮，如丁酮、甲基異丁基酮；芳族烴，如甲苯、二甲苯；醯胺，如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮；酯，如乙酸乙酯、乙酸丁酯、 $\gamma$ -丁內酯；醚，如四氫呋喃、1,4-二噁烷；或彼等之混合物。

[0074] 以 100 重量份的該光可固化的塗覆組成物計，該光可固化的塗覆組成物之該無機粒子的含量可為 10 至 320 重量份，20 至 200 重量份，或 30 至 200 重量份。此外，相對於該光可固化的塗覆組成物的固體含量，該無機粒子在該光可固化的塗覆組成物中之含量可調整為 10 至 80 重量%，20 至 70 重量%，或 20 至 60 重量%。

[0075] 若該無機粒子過量添加，則該塗膜的耐刮性或耐磨性會因為該聚合物樹脂含量的降低而降低。

[0076] 可以無特別限制地使用任何化合物作為該光聚合反應引發劑，只要已經知道該化合物通常用於光可固化的塗覆組成物中即可。特定言之，可以使用以二苯基酮為底的化合物、以苯乙酮為底的化合物、以非咪唑為底的化合物、以三吡為底的化合物、以肟為底的化合物、或這些化合物中之二或更多者之混合物。

[0077] 以 100 重量份的該光可聚合化合物計，該光

聚合反應引發劑的用量可為 1 至 100 重量份，1 至 50 重量份，或 1 至 20 重量份。此外，相對於在該光可固化的塗覆組成物中之固體含量，該光聚合反應引發劑在該光可固化的塗覆組成物中的含量可調整為 0.1 至 15 重量%，1 至 10 重量%，或 3 至 7 重量%。

[0078] 該光聚合反應引發劑的量過少時，會在該光可固化的塗覆組成物的光固化步驟期間內造成未固化的塗層，因而發生殘留的材料。該光聚合反應引發劑的量過大時，未反應的引發劑以雜質形式殘留或交聯密度降低，並因此而使得製得的膜的機械性質降低或反射率大幅提高。

[0079] 另一方面，該光可固化的塗覆組成物可進一步包含有機溶劑。該有機溶劑的非限制例可包括酮、醇、乙酸酯和醚，或其中的二或更多者之混合物。此有機溶劑的特定例子可包括酮，如丁酮、甲基異丁基酮、乙醯基丙酮或異丁酮；醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、或三級丁醇；乙酸酯，如乙酸乙酯、乙酸異丙酯、或聚乙二醇單甲醚乙酸酯；醚，如四氫呋喃或丙二醇單甲醚；或其中的二或更多者之混合物。

[0080] 混合該光可固化的塗覆組成物中所含的各組份時為添加該有機溶劑的時間點，或者當各組份以分散或混合狀態添加時，使該有機溶劑包含於該光可固化的塗覆組成物中。該光可固化的塗覆組成物中之該有機溶劑含量過低時，該光可固化的塗覆組成物的流動性降低並因此而產生缺陷，例如，在最終製得的膜中生成條紋圖案。此

外，該有機溶劑過量添加時，固體含量降低且無法充份形成塗層和膜。因此，該膜的物理性質或表面性質會降低，且會在乾燥和固化程序中產生缺陷。據此，該光可固化的塗覆組成物包括有機溶劑，使得所含組份的整體固體含量濃度為 1 至 50 重量%或 2 至 20 重量%。

[0081] 光可固化的塗覆組成物經根據與本發明相關之技術領域中已知的方法塗覆和光固化，藉此提供上述低折射層。

[0082] 首先，光可固化的塗覆組成物可塗覆於預定基板上。此時，未特別限定特定類型或厚度的基板，可以無任何特別限制地使用已知可用於製備低折射層的基板。

[0083] 光可固化的塗覆組成物可使用本發明相關技術領域中已知的方法和設備塗覆。例如，光可固化的塗覆組成物可經由棒塗覆法(如 Meyer 棒)、凹版塗覆法、雙輥反轉塗覆法、真空縫隙模具塗覆法或雙輥塗覆法塗覆。

[0084] 該低折射層可具有 1 nm 至 300 nm 或 50 nm 至 200 nm 的厚度。據此，待塗覆於預定基板上之該光可固化的塗覆組成物的厚度可調整至約 1 nm 至 300 nm，或 50 nm 至 200 nm。

[0085] 如前述地塗覆光可固化的塗覆組成物之後，該光可固化的塗覆組成物可藉由以 200 至 400 nm 的波長範圍的紫外光或可見光照射而光固化。此時，照射光的曝光量可調整在 100 至 4,000 mJ/cm<sup>2</sup> 的範圍內，可以取決於曝光設備、所用照射光的波長或曝光量而適當地調整曝光

時間。

[0086] 光固化步驟可以在氮氣氛下進行。據此，可以在光固化步驟之前或在光固化步驟的期間內進一步進行氮滌氣。

[0087] 自前述光可固化的塗覆組成物製得的低折射層可包括含有交聯聚合物介於光可聚合化合物之間的聚合物樹脂、經至少一或更多個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷、含有  $\text{O-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_3$  之以氟為底的化合物、和分散於該聚合物樹脂中的無機粒子。

[0088] 但是，本發明之低折射層並不僅限於由上述組份和組成物所形成者，且若符合上述式 1，則該低折射層可由各種組份和具有上述含量之組成物所形成。

[0089] 另一方面，根據本發明的另一具體實施例，提出包含低折射層之抗反射膜；和形成於該低折射層的一表面上之硬塗層。前文已詳細描述該低折射層，因此將省略其詳細描述以便簡化。

[0090] 可以無特別限制地施用一般已知的硬塗層作為上述硬塗層。

[0091] 例如，硬塗層可包括黏合劑樹脂，其含有光可固化樹脂和重量平均分子量為 10,000 g/mol 或更高的(共)聚合物(下文中稱為高分子量(共)聚合物)；和分散於黏合劑樹脂中的有機或無機細粒。文中，(共)聚合物是指包括共聚物和均聚物二者。

[0092] 高分子量(共)聚合物可包含一或多種選自由以

下所組成之群組的聚合物：纖維質聚合物、丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、以環氧化物為底的聚合物、以尼龍為底的聚合物、以聚胺甲酸酯為底的聚合物、和以烯烴為底的聚合物。

[0093] 該硬塗層中所含之光可固化的樹脂係光可聚合化合物之聚合物，該光可聚合化合物以光(如紫外光)照射時會引發聚合反應，且為本發明所屬技術中慣用者。特定言之，該光可聚合化合物可包括選自由下列組成的群組中之一或多者：由胺甲酸乙酯丙烯酸酯寡聚物、環氧化物丙烯酸酯寡聚物、聚酯丙烯酸酯、和聚醚丙烯酸酯所組成的反應性丙烯酸酯寡聚物群組；和由二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙三醇丙氧基化三丙烯酸酯、三甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、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。

[0094] 該有機或無機細粒可具有 1 至 10  $\mu\text{m}$  的粒徑。

[0095] 該有機或無機細粒係選自由丙烯酸系樹脂、以苯乙烯為底的樹脂、以環氧基為底的樹脂、和以尼龍為底的樹脂所組成之群組的有機細粒、或選自由氧化矽、二氧化鈦、氧化鋮、氧化錫、氧化鋯和氧化鋅所組成之群組的無機細粒。

[0096] 硬塗層可由包含有機或無機細粒、光可聚合

化合物、光引發劑和高分子量(共)聚合物之塗覆組成物所形成。包含此硬塗層之抗反射膜具有極佳的抗眩光效果。

[0097] 另一方面，作為硬塗層的另一例子，硬塗層可包含含有光可固化的樹脂之黏合劑樹脂；和分散於該黏合劑樹脂中之抗靜電劑。

[0098] 硬塗層中所含之光可固化的樹脂係光可聚合化合物的聚合物，該光可聚合化合物以光(如紫外光)照射時會引發聚合反應，且為本發明所屬技術中慣用者。特定言之，此處可用之該光可聚合化合物包括以多官能性(甲基)丙烯酸酯為底的單體或寡聚物，其中以(甲基)丙烯酸酯為底的官能基的數目可調整為 2 至 10，2 至 8，或 2 至 7，藉此確保硬塗層具有所欲的物理性質。更特定言之，該光可聚合化合物可包括選自由以下所組成之群組中之一或多者：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、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、伸己基二異氰酸酯、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。

[0099] 抗靜電劑可為四級銨鹽化合物、導電性聚合物、或彼等之混合物。此處，四級銨鹽化合物可為分子中具有至少一個四級銨鹽的化合物，且可以無限制地使用低分子量類型或聚合物類型。因此，可以無限制地使用低分子量類型或聚合物類型作為導電性聚合物，且其類型可為

本發明所屬技術範圍中慣用者，並因此而無特別的限制。

[0100] 包含光可固化的樹脂之黏合劑樹脂；及分散於黏合劑樹脂中的抗氧化劑之硬塗層可進一步包括一或多種選自由以烷氧基矽烷為底的寡聚物和以金屬烷氧化物為底的寡聚物所組成之群組的化合物。

[0101] 以烷氧基矽烷為底的寡聚物可為此技術中慣用者，但較佳地，可為一或多種選自由以下所組成之群組的化合物：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、甲基丙稀醯氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、和環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷。

[0102] 此外，以金屬烷氧化物為底的寡聚物可經由含有以金屬環氧化物為底的化合物和水之組成物的溶膠反應製得。此溶膠反應可藉由與前述製備以烷氧基矽烷為底的寡聚物之方法類似的方法進行。

[0103] 但是，以金屬烷氧化物為底的寡聚物可以迅速地與水反應，因此，溶膠反應可藉由將以金屬烷氧化物為底的化合物稀釋於有機溶劑中及之後緩慢地將水逐滴添加至其中的方式進行。此時，就反應效率等觀之，金屬烷氧化物化合物對水的莫耳比(以金屬離子計)較佳地調整為3至170的範圍內。

[0104] 此處，以金屬烷氧化物為底的化合物可為一或多種選自由鈦四異丙氧化物、鋯異丙氧化物和鋁異丙氧化物所組成之群組的化合物。

[0105] 另一方面，抗反射膜可以進一步包括結合至硬塗層的其他表面之基板。該基板可為透光率為 90%或更高且濁度值為 1%或更低的透明膜。此外，基板材料可為三乙醯基纖維素、環烯烴聚合物、聚丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚伸乙基對酞酸酯或類似物。此外，考慮產能等因素，基板膜的厚度可為 10 至 500  $\mu\text{m}$ 。但是，不欲將本發明限於此。

#### [發明對照先前技術之功效]

[0106] 根據本發明之具體實施例之低折射層同時展現極佳的光學性質(如低反射率和高透光率)和極佳的機械性質(如高耐磨性和耐刮性)。特別地，由於極佳的耐鹼性，該低折射層即使在鹼處理之後仍可維持極佳的物理性質。因此，當將低折射層導入至顯示裝置時，預期製程可被簡化且可明顯地進一步提高產製速率和產能。

#### 【圖式簡單說明】

[0107] 圖 1 係出示實例 1 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

[0108] 圖 2 係出示實例 2 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

[0109] 圖 3 係出示實例 3 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

[0110] 圖 4 係出示比較例 1 中製得的抗反射膜之根

據波長之反射率的圖。

[0111] 圖 5 係出示比較例 2 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

[0112] 圖 6 係出示比較例 3 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

[0113] 圖 7 係出示比較例 4 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

[0114] 圖 8 係出示比較例 5 中製得的抗反射膜之根據波長之反射率的圖。

#### 【實施方式】

[0115] 下文中，將經由本發明的特定例子，詳細描述本發明的作用和效果。但是，實例僅用於解釋本發明，本發明之範圍不限於此。

[0116] <製備例>

[0117] 製備例 1：硬塗膜 1 (HD1)之製備

[0118] 鹽形態之抗靜電硬塗層溶液 (KYOEISHA Chemical Co., Ltd.製造，固體含量：50 重量%，產品名稱：LJD-1000)以 #10 mayer 棒塗覆於三乙醯基纖維素膜上及於 90°C 乾燥 1 分鐘，之後以 150 mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外光照射以製造具有 5 μm 厚度的硬塗膜(HD1)。

[0119] 製備例 2：硬塗膜 2 (HD2)之製備

[0120] 30 g 的季戊四醇三丙烯酸酯、2.5 g 的高分子量共聚物(BEAMSET 371, Arakawa Corporation, 環氧基丙烯酸酯, 分子量: 40,000)、20 g 的丁酮和 0.5 g 的均化劑 (Tego wet 270) 均勻混合。之後, 將 2 g 的丙烯酸-苯乙基共聚物(體積平均粒徑: 2  $\mu\text{m}$ , Sekisui Plastic 製造, 折射指數為 1.525) 以細粒形式加至混合物以製造硬塗層組成物。藉此得到的硬塗層組成物以 #10 mayer 棒塗覆於三乙醯基纖維素膜上及於 90°C 乾燥 1 分鐘。經乾燥的產物以 150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  的紫外光照射以製造具有 5  $\mu\text{m}$  厚度的硬塗膜(HD2)。

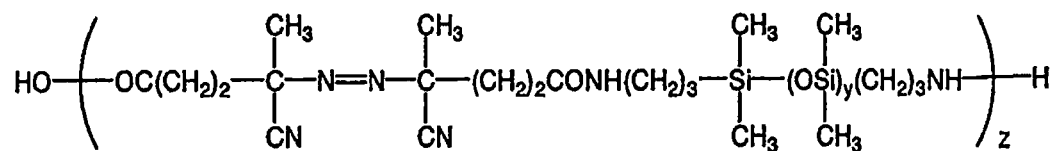
#### [0121] 製備例 3: 聚倍半矽氧烷 1 之製備

[0122] 36.57 g(0.156 mol) 的異辛基三甲氧基矽烷、23.34 g(0.094 mol) 的 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷和 500 mL 的甲烷加至配備氮氣輸入管、凝結器和攪拌器的 1 L 反應器中, 並於室溫攪拌 10 分鐘。之後, 於其中添加四甲基氫氧化銨(280 g, 0.77 mol, 在甲醇中, 25 重量%), 藉由在氮氣氛下將反應器溫度提高至 60°C 並進行 8 小時的反應。反應完全之後, 經由管柱層析術和再結晶處理得到 15 g 之經異辛基和甲基丙烯醯氧基丙基取代的多面體形寡聚倍半矽氧烷(POSS)。GP 層析術的驗證結果顯示取代在聚倍半矽氧烷的矽上之甲基丙烯醯氧基丙基對異辛基的莫耳比(甲基丙烯醯氧基丙基的莫耳數/對異辛基的莫耳數)是約 0.6 至 1.67。

## [0123] 製備例 4：以氟為底的化合物 2 之製備

[0124] 以氮氣充分代替之後，在配備電子攪拌器的 2.0 L 不銹鋼高壓釜中引入 400 g 的乙酸乙酯、53.2g 的全氟(丙基乙烯醚)、36.1g 的乙基乙烯醚、44.0g 的羥乙基乙烯醚、1.00 g 的月桂醯過氧化物、6.0 g 之藉以下式 1 表示之含偶氮基的聚二甲基矽氧烷(VPS1001(註冊名稱)，Wako Pure Chemical industries, Ltd.)和 20.0 g 的非離子性反應性乳化劑(NE-30(註冊名稱)，Asahi Denka Co., Ltd.製造)並在甲醇乾冰浴中冷卻至  $-50^{\circ}\text{C}$ ，之後以氮氣再度移除在此系統中的氧。

[式 1]



[0125] 之後，將 120.0 g 的六氟丙烯加至其中並提高溫度。高壓釜中的溫度到達  $60^{\circ}\text{C}$  時的壓力為  $5.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。之後，於  $70^{\circ}\text{C}$  攪拌的同時持續反應 20 小時，當壓力降至  $1.7 \times 10^5 \text{ Pa}$  時，冷卻高壓釜以中止反應。到達室溫之後，釋出未反應的單體，開啟高壓釜以得到固體含量濃度為 26.4% 的聚合物溶液。將所得聚合物溶液加至甲醇中使得得聚合物沉澱，之後以甲醇清洗並在真空中於  $50^{\circ}\text{C}$  乾燥，得到 220 g 含羥基的氟聚合物。

[0126] 將上述製得之 50.0 g 之含羥基的氟聚合物、0.01 g 的 2,6-二-三級丁基甲基酚(作為聚合反應抑制劑)和

370 g 的甲基異丁基酮(MIBK)加至配備電子攪拌器、玻璃製的冷卻管和溫度計的 1 L 燒瓶內，之後攪拌直到含羥基的氟聚合物於 20°C 溶於 MIBK 及溶液變得透明為止。

[0127] 之後，將 13.7 g 的 2-丙烯醯氧基異氰酸酯加至系統中並攪拌直到溶液均勻。之後，將 0.1 g 的三丁基二月桂酸錫加至其中，及之後在系統中的溫度維持於 55 至 65°C 的同時攪拌 5 小時，藉此得到含有乙烯系不飽和基的氟聚合物之 MIBK 溶液(經丙烯酸系改質的氟聚合物)。稱得 2 g 的此溶液並滴入鋁盤中，在熱盤上於 150°C 乾燥 5 分鐘並再稱重以計算固體含量的量。結果，固體含量的量是 15.0 重量%。

[0128] <實例和比較例，抗反射膜之製備>

[0129] (1)用於製造低折射層之光可固化的塗覆組成物之製備

[0130] 示於表 1 之成分經混合和稀釋，使得在 MIBK (甲異丁基酮)溶劑中的固體含量為 3 重量%。

【表 1】

	LR1	LR2	LR3	LR4	LR5	LR6
中空氧化矽分散液 <sup>1)</sup>	220 (44)	130 (26)	220 (44)	130 (26)	220 (44)	40 (8)
三羥甲基丙烷 三丙烯酸酯	41 (41)	62 (62)	47 (47)	67 (67)	41 (41)	0 (0)
聚倍半矽氧烷 1 <sup>2)</sup>	6 (6)	5 (5)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
聚倍半矽氧烷 2 <sup>3)</sup>	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	6 (6)	30 (30)
以氟為底的化合物 1 <sup>4)</sup>	13.333 (4)	6.667 (2)	13.333 (4)	6.667 (2)	0 (0)	0 (0)
以氟為底的化合物 2 <sup>5)</sup>	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	26.667 (4)	400 (60)
光引發劑 (Irgacure-127, Ciba Specialty Chemicals Inc.)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	5 (5)	2 (2)

(單位：g；括弧中的數字代表固體含量的量)

- 1) 中空氧化矽分散液：THRULYA 4320，其中具有 50 nm 的數值平均直徑之中空氧化矽粒子以 20 重量%分散於 MIBK (Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd.製造)。
- 2) 聚倍半矽氧烷 1：根據製備例 3 製得的聚倍半矽氧烷 1。
- 3) 聚倍半矽氧烷 2：MAC-SQ-F(TOAGOSEI CO., Ltd.製造)。
- 4) 以氟為底的化合物 1：含有光反應性官能基之以氟為底的化合物， $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$ ， $-O-(CF_2)_3-$

O- 和 -O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ; RS907(DIC Corporation 製造)以 30 重量%稀釋於 MIBK 中。

- 5) 以氟為底的化合物 2 : 以氟為底的化合物 2 , 其中 15 重量%的固體分散於 MIBK 中 , 根據製備例 4 製得。

[0131] (2)低折射層和抗反射膜之製備(實例 1 至 3 及比較例 1 至 5)

[0132] 藉 #3 mayer 棒將表 1 中得到的各個光可固化的塗覆組成物塗覆於下表 2 中所述的硬塗膜的硬塗層上並於 60°C 乾燥 1 分鐘。之後，經乾燥的產物於以氬氣滌氣的同時以 180 mJ/cm<sup>2</sup> 的紫外光照射以形成具有 110 nm 厚度的低折射層，藉此製得所欲的抗反射層。

[0133] <實驗例：抗反射層的物理性質之測定>

[0134] 對實例和比較例中得到的抗反射膜進行以下項目中所列實驗。

[0135] 1. 鹼前處理

[0136] 實例 1 至 3 和比較例 1 至 5 中得到的各個抗反射膜浸在 30°C 的 NaOH 水溶液(10 重量%的 NaOH 在蒸餾水中稀釋之溶液)中 2 分鐘並以流動的水清洗，之後拭除濕氣。濕氣經拭除的抗反射膜再度浸於 55°C 的 NaOH 水溶液(10 重量%的 NaOH 在蒸餾水中稀釋之溶液)中 30

秒鐘並以流動的水清洗，之後拭除濕氣。

## [0137] 2. 反射率和顏色座標值( $b^*$ )之測定

[0138] 使用 SolidSpec 3700(SHIMADZU)，在鹼前處理之前和之後測定實例和比較例中製得的抗反射膜的平均反射率和顏色座標值。

[0139] 特定言之，在基板膜之未形成硬塗層的表面接合黑膠帶以防止光穿透，測定條件設定如下：取樣間隔 1 nm，時間固定 0.1 秒，間隙寬度 20 nm，中等掃描速率。之後，抗反射膜的低折射層以 380 nm 至 780 nm 的波長範圍內的光於室溫照射。

[0140] 使用 HD2 作為硬塗層時，施用 100% T 模式。使用 HD1 作為硬塗層時，施用測定模式。之後，測定在 380 nm 至 780 nm 的波長範圍內的反射率。實例和比較例中製得的抗反射膜在 380 nm 至 780 nm 的波長範圍內的反射率的測定結果示於圖 1 至 8。圖 1 至 8 中，虛線(--)為鹼處理之前，抗反射膜之根據波長(x-軸)之反射率(y-軸)的圖，而實線(——)為鹼處理之後，抗反射膜之根據波長(x-軸)之反射率(y-軸)的圖。

[0141] 經由 UV-2401PC 顏色分析程式自上述反射率推衍出實例和比較例中製得的抗反射膜在 380 nm 至 780 nm 的波長範圍內的平均反射率和顏色座標值( $b^*$ )並示於下表 2。

[0142] 3. 耐刮性之測定

[0143] 將一負載施加於#0000 級鋼絨並以 24 rpm 的速率往復 10 次以摩擦實例和比較例中得到的低折射層表面。測定在 LED 50W 上方照明下，以肉眼觀察時，未生成刮痕的最大負載量。此負載以具有 2 cm 寬度和 2 cm 長度之單位面積 ( $2*2 \text{ cm}^2$ ) 的重量(g)表示。

【表 2】

		實例 1	比較 例 1	實例 2	比較 例 2	比較 例 3	實例 3	比較 例 4	比較 例 5
硬塗層		HD2	HD2	HD1	HD1	HD1	HD2	HD2	HD2
低折射層		LR1	LR3	LR1	LR3	LR5	LR2	LR4	LR6
出現最小反射率的 波長範圍[nm]		540~ 550	480~ 530	510~ 540	510~ 530	550~ 610	510~ 520	540~ 590	560~ 610
平均 反射 率	前處理 之前	1.23%	1.32%	1.07%	1.20%	1.19%	2.09%	2.00%	2.28%
	前處理 之後	1.24%	1.33%	1.01%	1.18%	1.24%	2.15%	2.02%	2.25%
顏色 座標 值 (b*)	前處理 之前 (b* <sub>0</sub> )	-3.48	-1.05	-2.27	-2.78	-6.92	-1.04	-2.62	-2.30
	前處理 之後 (b* <sub>1</sub> )	-3.04	-0.15	-1.84	-1.93	-5.87	-0.74	-1.54	-0.86
	$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0$	0.44	0.9	0.43	0.85	1.05	0.3	1.08	1.44
耐刮 性	前處理 之前 [單位: g/(2*2cm <sup>2</sup> )]	350	200	400	150	200	600	500	450
	前處理 之後 [單位: g/(2*2cm <sup>2</sup> )]	250	50	350	50	100	600	300	250
	$\Delta S = [(S_0 - S_1) / S_0] \times 100$	28.57%	75.00%	12.50%	66.67%	50.00%	0.00%	40.00%	44.44%

[0144] 對照表 2 和圖 1 至 8，證實實例 1 和 2 的抗反射膜在可見光範圍(480 至 680 nm)展現顯著低的反射率和

高耐刮性，且即使在鹼處理之後仍維持這些特性。反之，比較例 1 至 3 的抗反射膜展現欠佳的耐刮性，特別地，在鹼處理之後的耐刮性顯著退化。

[0145] 另一方面，證實實例 3 及比較例 4 和 5 的抗反射膜藉由降低低折射層中所含之中空氧化矽的含量而達到高耐刮性，但類似地，比較例 4 和 5 的抗反射層即使在鹼處理之後仍展現顯著退化的耐刮性。

[0146] 據此，證實只有在使用滿足本發明之特定條件的低折射層時，低折射層才會展現極佳的耐鹼性，因此所提供的抗反射膜在鹼處理之前和之後的物理性質改變極微。特別地，雖然此低折射層根據偏光板之製程而曝於鹼，但光學性質(如反射率和透光率)或機械性質(如耐磨性或耐刮性)之降低較小。因此，能夠省卻用於外表面保護的額外保護膜之施用，並因此而可簡化製程及降低製造成本。此外，由於該低折射層即使在高溫的鹼處理中仍維持極佳的光學和機械性質，所以預期其能夠大幅改良產能和生產速率。

**公告本****發明摘要****※申請案號：**105126385**※申請日：**105年08月18日**※IPC 分類：** C09D 183/07 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01)  
C09D 4/02 (2006.01)  
G02B 1/111 (2015.01)  
G02B 1/14 (2015.01)**【發明名稱】** (中文/英文)

低折射層及含彼的抗反射膜

Low refractive layer and anti-reflective film comprising the same

**【中文】**

本發明係關於低折射層及含彼的抗反射膜。該低折射層同時展現極佳的光學性質(如低反射率和高透光率)和極佳的機械性質(如高耐磨性和耐刮性)。特別地，由於極佳的耐鹼性，該低折射層即使在鹼處理之後仍可維持極佳的物理性質。因此，當將低折射層引至顯示裝置時，預期製程可被簡化且可進一步顯著地提高產製速率和產能。

## 【英文】

The present invention relates to a low refractive layer and an anti-reflective film comprising the same. The low refractive layer can exhibit excellent optical properties such as a low reflectance and a high light transmittance, and excellent mechanical properties such as high wear resistance and scratch resistance at the same time. In particular, due to the excellent alkali resistance, the low refractive layer can maintain excellent physical properties even after alkali treatment. Therefore, when introducing a low refractive layer to the display device, it is expected that the production process can be simplified and further the production rate and the productivity can significantly increase.

# 圖式

圖 1

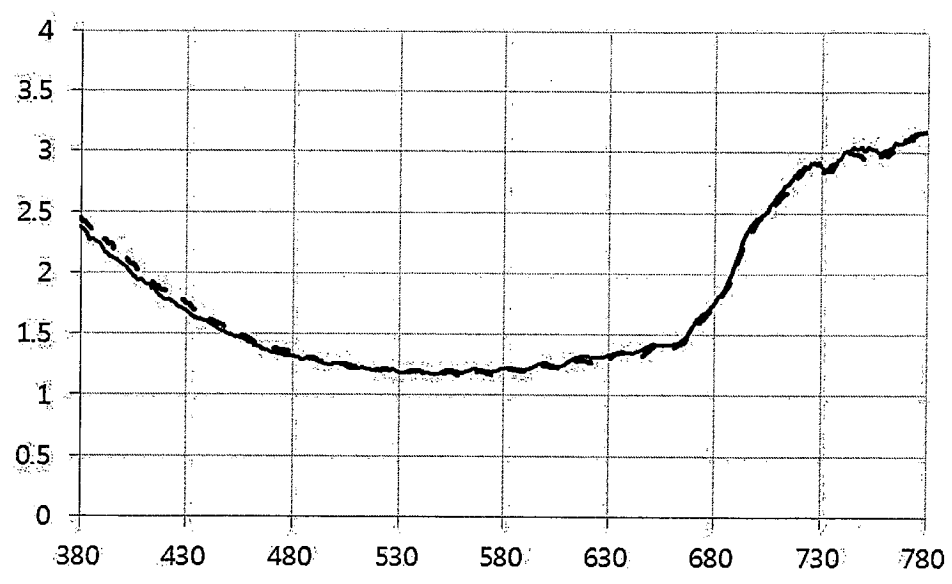


圖 2

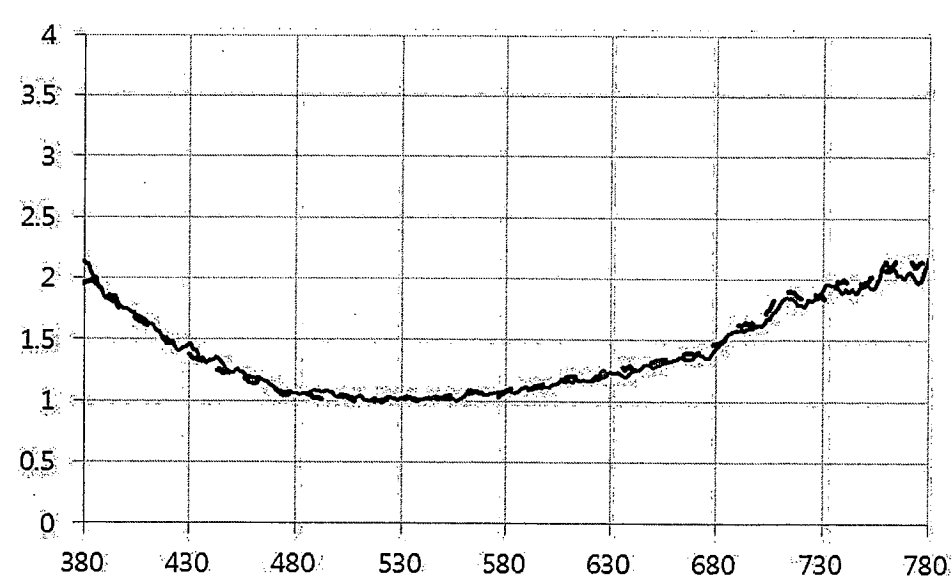


圖 3

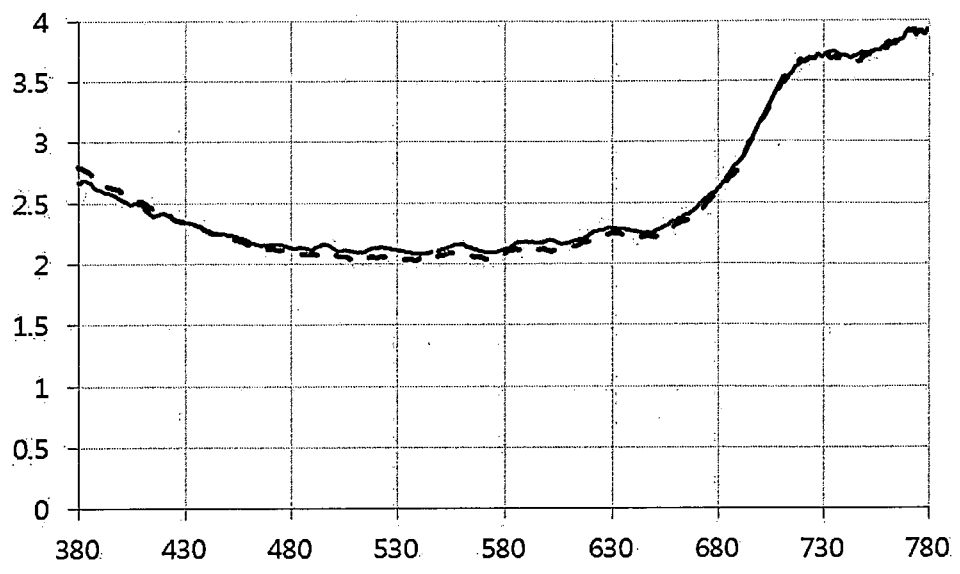


圖 4

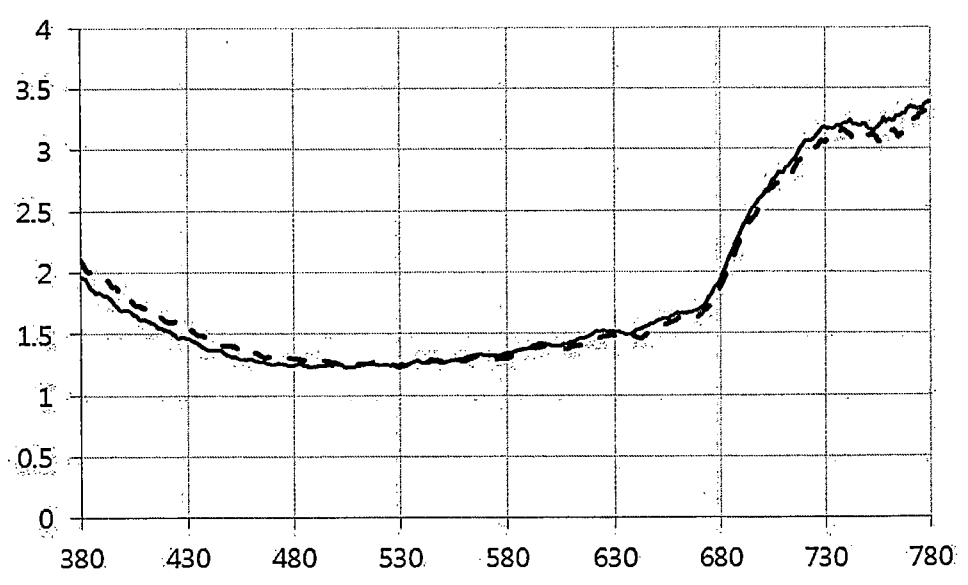


圖 5

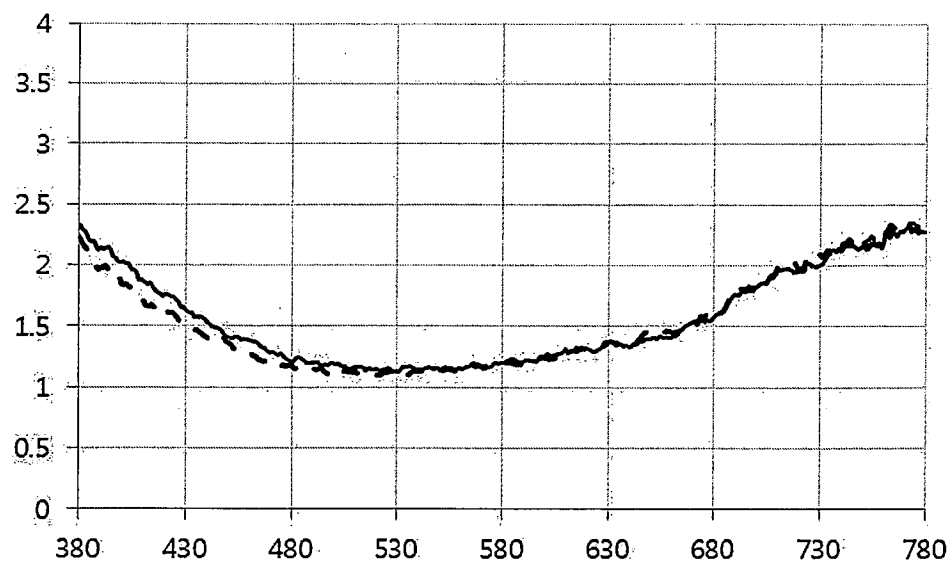


圖 6

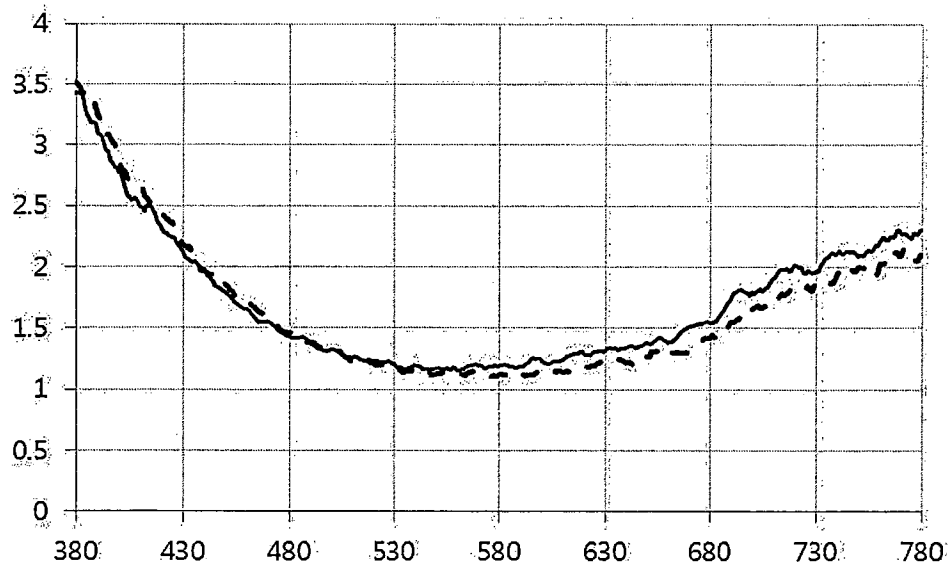


圖 7

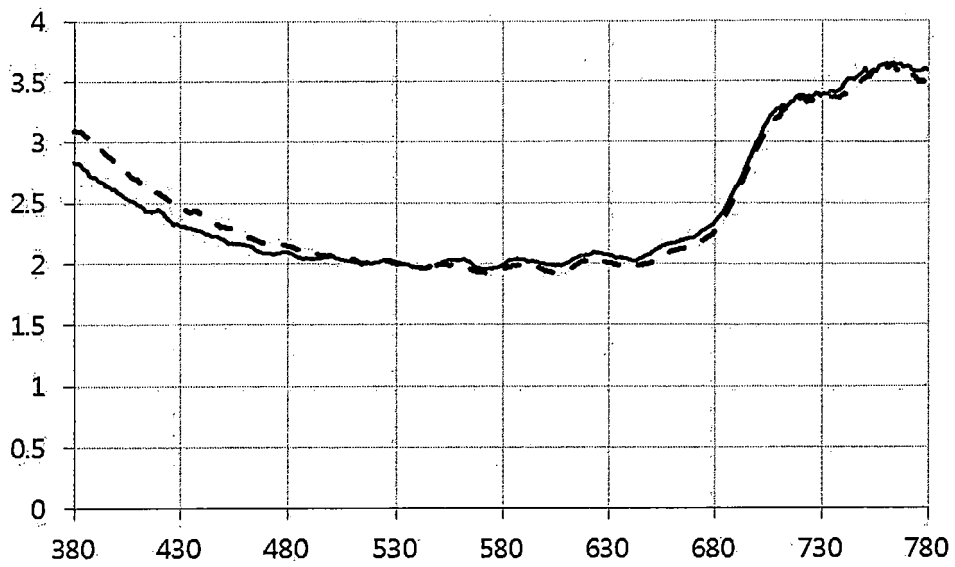
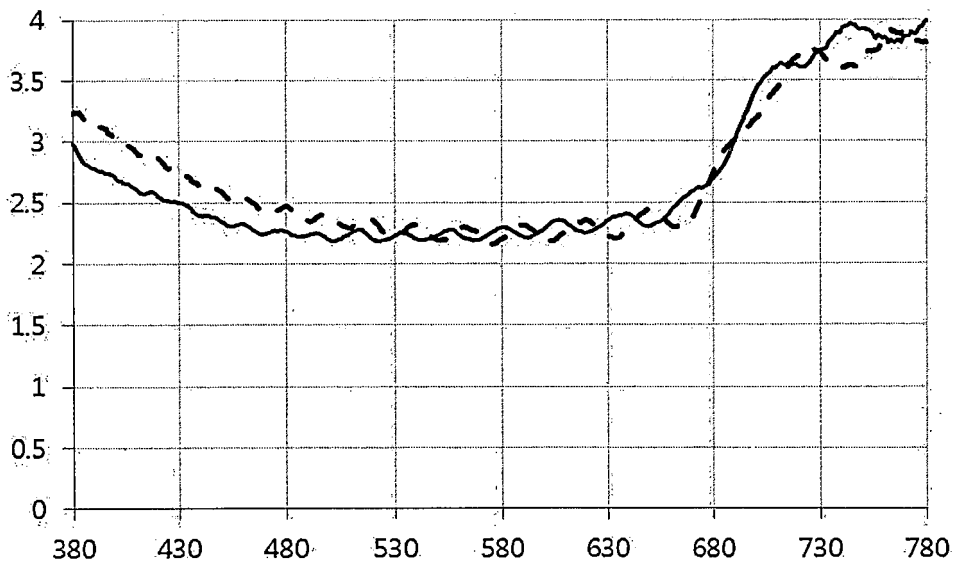


圖 8



**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

## 申請專利範圍

1. 一種抗反射膜，其包括滿足以下式 1 的低折射層；及形成於該低折射層的一表面上之硬塗層，

其中該硬塗層包含黏合劑樹脂；及分散於該黏合劑樹脂中之有機或無機細粒；

[式 1]

$$30\% \geq \Delta S = [(S_0 - S_1)/S_0] \times 100$$

在式 1 中，

$S_0$  是當一負載施加於 #0000 級鋼絨並以 24 rpm 的速率往復 10 次以摩擦該低折射層表面時，未生成刮痕的最大負載量，其中式 1 中的該  $S_0$  值係在 250 至 800 g/(2\*2 cm<sup>2</sup>) 的範圍內；及

$S_1$  是藉由將該低折射層浸於加熱至 30°C 的 10 重量% 氫氧化鈉水溶液 2 分鐘，以水清洗該經浸泡的層，拭除濕氣，之後將該經擦拭的層浸泡在加熱至 55°C 的 10 重量% 氫氧化鈉水溶液 30 秒鐘，及接著以水清洗並拭除濕氣而製得的膜，以與測定  $S_0$  之方法相同的方式測得之未生成刮痕的最大負載量，

其中該低折射層包括藉由使光可固化的塗覆組成物光固化所得的光固化產物，其中該光可固化的塗覆組成物包含光可聚合化合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之低折射層，其中式 1 中的該  $S_1$  值係在 200 至 800 g/(2\*2 cm<sup>2</sup>) 的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，其中該低折

射層在 480 至 680 nm 的波長範圍內展現最小的反射率。

4. 如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，其中該低折射層對於 380 至 780 nm 的波長範圍內的光展現由 0.9% 至 2.5% 的平均反射率。

5. 如申請專利範圍第 1 項之抗反射膜，其中該光可固化的塗覆組成物另外包含經至少一個反應性官能基取代的聚倍半矽氧烷、含有  $-O-CF_2CF_2-O-CF_3$  之以氟為底的化合物、無機粒子和光聚合反應引發劑。