



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202306757 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：111111610

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl.：

B32B7/023 (2019.01)**B32B9/00 (2006.01)****G02B1/115 (2015.01)****G02B1/14 (2015.01)****G09F9/00 (2006.01)**

(30)優先權：2021/03/31 日本

2021-060798

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司(日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：高見佳史 TAKAMI, YOSHIHITO (JP)；上田惠梨 UEDA, ERI (JP)；遠藤寬也
ENDO, TOMOYA (JP)；橫井遼太郎 YOKOI, RYOTARO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 42 頁

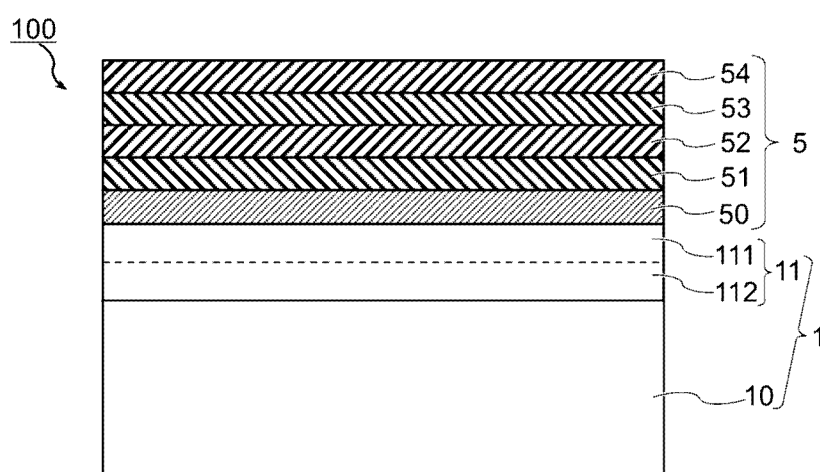
(54)名稱

光學積層體及圖像顯示裝置

(57)摘要

本發明之光學積層體(100)包括：於膜基材(10)上具備硬塗層(11)之硬塗膜(1)、及與硬塗層(11)相接之無機薄膜(5)。硬塗層(11)含有無機微粒子，於與無機薄膜(5)之界面附近，與硬塗層整體相比無機微粒子之粒徑相對較大，或與硬塗層整體相比無機微粒子之含量相對較大。光學積層體之硬度高，無機薄膜之密接性優異，且具有良好之處理性。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:硬塗膜

5:無機薄膜(抗反射層)

10:膜基材

11:硬塗層

50:無機底塗層

51,53:低折射率層

52,54:高折射率層

100:光學積層體(抗反
射膜)

111:第一硬塗層

112:第二硬塗層



【發明摘要】

【中文發明名稱】

光學積層體及圖像顯示裝置

【中文】

本發明之光學積層體(100)包括：於膜基材(10)上具備硬塗層(11)之硬塗膜(1)、及與硬塗層(11)相接之無機薄膜(5)。硬塗層(11)含有無機微粒子，於與無機薄膜(5)之界面附近，與硬塗層整體相比無機微粒子之粒徑相對較大，或與硬塗層整體相比無機微粒子之含量相對較大。光學積層體之硬度高，無機薄膜之密接性優異，且具有良好之處理性。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:硬塗膜

5:無機薄膜(抗反射層)

10:膜基材

11:硬塗層

50:無機底塗層

51,53:低折射率層

52,54:高折射率層

100:光學積層體(抗反射膜)

111:第一硬塗層

112:第二硬塗層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

光學積層體及圖像顯示裝置

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種於硬塗膜上具備無機薄膜之光學積層體及具備該光學積層體之圖像顯示裝置。

【先前技術】

【0002】

於液晶顯示器或有機EL(electroluminescent，電激發光)顯示器等圖像顯示裝置之表面，存在以提昇顯示圖像之視認性為目的，而設置有抗反射膜等光學膜之情形。抗反射膜於膜基材上具備包含折射率不同之複數個薄膜之抗反射層。作為形成抗反射層之薄膜，由於使用了無機氧化物等無機薄膜之抗反射膜之折射率或膜厚易調整，故可實現高抗反射特性。

【0003】

抗反射膜等光學膜由於配置於圖像顯示裝置之最表面，故存在以防止來自外部之接觸所導致之損傷等為目的，而於膜基材之薄膜形成面設置硬塗層之情形。於專利文獻1中記載有藉由於含有微粒子之硬塗層上介隔底塗層而形成抗反射層，可提昇硬塗層與抗反射層之密接性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利特開2017-161893號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

一般而言，於圖像顯示裝置之表面，以保護顯示面板免受外部衝擊等為目的，而設置有包含玻璃或剛性塑膠基板之透明覆蓋層，但就圖像顯示裝置之薄型化之觀點而言，亦採用有未設置剛性覆蓋層之構成。於未設置覆蓋層之構成中，對設置於最表面之抗反射膜要求更高之硬度。又，近年來，以筆記型電腦為中心，筆觸方式之觸控面板之搭載正在發展，對抗反射膜要求更高水準之耐滑動性。

【0006】

若增大設置於抗反射層之正下方之硬塗層之厚度，則可提昇抗反射膜之硬度及耐滑動性。然而，若增大含有微粒子之硬塗層之厚度，則存在硬塗層之耐撓曲性降低，而於輾搬送時或與其他構件貼合等操作時硬塗層易產生裂紋或裂痕，從而處理性降低的傾向。

【0007】

於硬塗層不含有微粒子之情形時，雖存在硬塗層之裂紋或裂痕得到抑制之傾向，但存在與設置於硬塗層上之抗反射層等無機薄膜之密接性降低之傾向，於先前技術中，不易兼顧無機薄膜之密接性與處理性。

【0008】

鑒於上述，本發明之目的在於提供一種光學積層體，其硬度高，與硬塗層及抗反射層等無機薄膜之密接性優異，且不易產生裂紋或裂痕而具有良好之處理性。

[解決問題之技術手段]

【0009】

本發明係關於一種光學積層體，其於膜基材之一個主面上具備正面硬塗層及與其上相接之無機薄膜。亦可於膜基材之另一個主面上設置有背面硬塗層。

【0010】

作為光學積層體之一例，可例舉於硬塗層上具備包含折射率不同之複數個無機薄膜之抗反射層之抗反射膜。抗反射層之與正面硬塗層相接之面亦可具備無機底塗層。此種光學積層體例如配置於圖像顯示裝置之視認側表面。

【0011】

正面硬塗層含有黏合劑樹脂及無機微粒子。正面硬塗層之厚度較佳為 $7\sim 50\ \mu\text{m}$ 。正面硬塗層與無機薄膜相接之面之算術平均高度Sa較佳為 $1.0\ \text{nm}$ 以上。

【0012】

正面硬塗層之與無機薄膜之界面附近，與硬塗層整體相比無機微粒子之粒徑相對較大，或與硬塗層整體相比無機微粒子之含量相對較大。

【0013】

於一實施方式中，正面硬塗層之距與無機薄膜之界面於厚度方向為 $1\ \mu\text{m}$ 之範圍中之無機微粒子的平均一次粒徑Da為 $30\sim 70\ \text{nm}$ ，正面硬塗層整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D小於Da。

【0014】

於一實施方式中，正面硬塗層之距與無機薄膜之界面於厚度方向為 $1\ \mu\text{m}$ 之範圍中之無機微粒子的平均一次粒徑Da為 $30\sim 70\ \text{nm}$ ，正面硬塗層

之距與無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的重量濃度大於正面硬塗層整體之無機微粒子之重量濃度。

【0015】

正面硬塗層之距與無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的平均一次粒徑Da大於正面硬塗層整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D，且正面硬塗層之距與無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的重量濃度亦可大於正面硬塗層整體之無機微粒子之重量濃度。正面硬塗層之距與上述無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的重量濃度亦可為20重量%以上。

【0016】

於一實施方式中，正面硬塗層係2層以上之積層構成，其包括與無機薄膜相接之第一硬塗層及配置於較上述硬塗層更靠近上述膜基材之側之第二硬塗層，且至少第一硬塗層含有無機微粒子。正面硬塗層可為第一硬塗層與第二硬塗層之雙層構成，亦可為3層以上之積層構成。

【0017】

第一硬塗層之無機微粒子之平均一次粒徑D1較佳為30~70 nm。於第二硬塗層含有無機微粒子之情形時，較佳為第二硬塗層之無機微粒子之平均一次粒徑D2小於D1。D2亦可為5 nm以上且未達30 nm。

【0018】

第一硬塗層之無機微粒子之重量濃度亦可大於正面硬塗層整體之無機微粒子之重量濃度。第一硬塗層之無機微粒子之重量濃度亦可為20~80重量%。第二硬塗層之無機微粒子之重量濃度亦可小於第一硬塗層之無機微粒子之重量濃度。第二硬塗層亦可不含有微粒子。

【0019】

第一硬塗層之厚度亦可為1~15 μm 。第二硬塗層之厚度亦可為5~30 μm 。第一硬塗層之厚度亦可為正面硬塗層整體之厚度之50%以下。第一硬塗層之厚度亦可小於第二硬塗層之厚度。

[發明之效果]

【0020】

正面硬塗層之厚度為7 μm 以上，於與無機薄膜之界面附近，由於具有上述粒徑之無機微粒子，故光學積層體顯示高表面硬度，且硬塗層與無機薄膜之密接性優異。又，由於以整體來看硬塗層全體時，與無機薄膜之界面附近相比，無機微粒子之平均粒徑小，或/及無機微粒子之含有比率小，故硬塗層之耐撓曲性優異，可抑制裂紋或裂痕所致之處理性之降低。

【圖式簡單說明】**【0021】**

圖1係表示一實施方式之光學積層體之積層形態之剖視圖。

圖2係表示一實施方式之光學積層體之積層形態之剖視圖。

【實施方式】**【0022】**

本發明之光學積層體與硬塗膜之硬塗層相接而具備無機薄膜。作為此種光學積層體，可例舉：抗反射膜及透明電極膜等圖像顯示裝置用膜、太陽光調整膜、隔熱絕熱膜、調光膜及電磁波屏蔽膜等設置於窗玻璃或櫥窗等之膜、阻氣膜等。

【0023】

圖1係表示光學積層體之一實施方式之抗反射膜之積層構成例的剖視

圖。抗反射膜100係於硬塗膜1之硬塗層11上具備抗反射層5。抗反射層5係折射率不同之2層以上之無機薄膜之積層體。於圖1所示之抗反射膜100中，抗反射層5之與硬塗層11相接之面具備無機底塗層50，於該無機底塗層50上交替地積層高折射率層51、53與低折射率層52、54。

【0024】

以下，按照圖1所示之抗反射膜之較佳之形態，依次對各層之材料或特性等進行說明。

【0025】

[硬塗膜]

硬塗膜1係於膜基材10之至少一個面上具備硬塗層11，藉由在硬塗層11上設置無機薄膜5而形成光學積層體。如圖2所示，硬塗膜亦可於膜基材10之兩個主面上具備硬塗層11、12。於硬塗膜之兩面具備硬塗層之情形時，於其中之一個硬塗層11(正面硬塗層)上設置無機薄膜5。光學積層體亦可於硬塗膜之兩面具備無機薄膜。

【0026】

<膜基材>

作為硬塗膜1之膜基材10，較佳為使用透明膜。透明膜之可見光透過率較佳為80%以上，更佳為90%以上。作為構成透明膜之樹脂材料，較佳為透明性、機械強度及熱穩定性優異之樹脂材料。作為樹脂材料之具體例，可例舉：三乙醯纖維素等纖維素系樹脂、聚酯系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚砜系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚烯烴系樹脂、(甲基)丙烯酸系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂(降萆烯系樹脂)、聚芳酯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚乙烯醇系樹脂及該等之混合物。

【0027】

膜基材10不一定需要透明。又，作為膜基材10，亦可使用複數個膜之積層體。例如，如下所述，亦可將於偏光元件之表面設置有保護膜之偏光板用作膜基材10。

【0028】

膜基材之厚度並無特別限定，就強度或操作性等作業性、薄層性等觀點而言，較佳為5～300 μm 左右，更佳為10～250 μm ，進而較佳為20～200 μm 。

【0029】**<正面硬塗層>**

藉由於膜基材10之主面上設置硬塗層11而形成硬塗膜1。就提昇硬度之觀點而言，硬塗層11之厚度(積層構成之情形時為合計厚度)較佳為7 μm 以上，更佳為10 μm 以上，進而較佳為12 μm 以上，亦可為15 μm 以上、18 μm 以上或20 μm 以上。就硬度之觀點而言，硬塗層11之厚度之上限並無特別限制，但就硬塗層之形成性或透明性之觀點而言，較佳為50 μm 以下，更佳為45 μm 以下，進而較佳為40 μm 以下，亦可為35 μm 以下或30 μm 以下。

【0030】

於一實施方式中，硬塗層11係2層以上之硬塗層之積層構成，包括最外表面(無機薄膜5形成面)之第一硬塗層111、及配置於較第一硬塗層111更靠近膜基材10之側之第二硬塗層112。例如，藉由於膜基材10上形成第二硬塗層112，並於該第二硬塗層112上形成第一硬塗層111，而獲得具有2層之積層構成之硬塗層。硬塗層11亦可包含3層以上。藉由成為2層以上

之積層構成，可容易地形成厚度大之硬塗層。

【0031】

(第一硬塗層)

最表面之第一硬塗層111含有無機微粒子。藉由使第一硬塗層111含有無機微粒子，可提高硬塗層11之表面硬度，且於表面形成凹凸，從而提昇與設置於硬塗層11上之無機薄膜5之密接性。

【0032】

作為無機微粒子之材料，可例舉：二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鋮、氧化鋅、氧化錫、氧化銻、氧化鎂、碳酸鈣、硫酸鈣、硫酸鋇、滑石、高嶺土等。於該等之中，就折射率低，能減小與黏合劑樹脂之折射率差之方面而言，較佳為二氧化矽粒子。作為無機微粒子，亦可使用多孔質粒子或中空粒子。於無機微粒子之表面，以提高與樹脂之密接性或親和性為目的，亦可導入丙烯醯基、環氧基等官能基。

【0033】

無機微粒子之形狀並無特別限定，較佳為縱橫比為1.5以下之(大致)球形狀。無機微粒子之縱橫比更佳為1.2以下，進而較佳為1.1以下。藉由使用球形狀之無機微粒子，易於在硬塗層11之表面形成與無機薄膜之密接性優異之凹凸形狀。

【0034】

就形成適於提昇與無機薄膜5之密接性之表面凹凸之觀點而言，第一硬塗層111中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D1較佳為30～70 nm，亦可為35～65 nm或40～60 nm。微粒子之一次粒徑係藉由庫爾特法而求出，將粒度分佈中之中央值D50設為平均一次粒徑。

【0035】

就抑制微粒子中之光散射等所致之反射光及透過光之著色的觀點而言，較佳為第一硬塗層111中粗大粒子之含量少。第一硬塗層111中所含之無機微粒子之90%粒徑(D90)較佳為100 nm以下，更佳為80 nm以下，進而較佳為70 nm以下。就防止凝集之觀點而言，無機微粒子之10%粒徑(D10)較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為15 nm以上。於利用庫爾特計數法所得之累積粒度分佈(重量基準)中，粒徑自較小側累積至10%之粒徑為D10，粒徑自較小側累積至90%之粒徑為D90。例如於D90為100 nm以下之情形時，粒徑為100 nm以上之粒子之量以重量為基準，為10%以下。

【0036】

第一硬塗層111亦可除無機微粒子外還含有有機微粒子，於含有有機微粒子之情形時，亦較佳為第一硬塗層111中所含之微粒子全體之D90及D10為上述範圍內。就提昇與無機薄膜5之密接性之觀點而言，較佳為第一硬塗層111不含有有機微粒子，即便於含有有機微粒子之情形時，亦較佳為其含量少於無機微粒子之含量。第一硬塗層中之有機微粒子之含量(重量濃度)較佳為無機微粒子之含量之50%以下，更佳為30%以下，進而較佳為10%以下，亦可為5%以下、3%以下、1%以下或0。

【0037】

第一硬塗層111中之無機微粒子之含量相對於固形物成分總量(黏合劑與微粒子之合計)，較佳為20～80重量%。若無機微粒子之含量為上述範圍內，則微粒子向黏合劑樹脂中之分散性優異，易形成凸部於面內均勻分佈之凹凸形狀。尤其是為了增大硬塗層之表面粗糙度而提高硬塗層與無

機薄膜之密接性，第一硬塗層中之無機微粒子之含量較佳為25～75重量%，亦可為30～70重量%、35～65重量%或40～60重量%。

【0038】

第一硬塗層111可於厚度方向具有微粒子含量之分佈，表面(與無機薄膜之界面)附近之微粒子含量亦可較大。例如藉由於形成第一硬塗層時使微粒子偏集存在於表面，可獲得表面附近之微粒子含量相對較大之硬塗層。又，藉由於形成硬塗層後(使黏合劑硬化後)利用電漿處理等乾式蝕刻或濕式蝕刻對表面附近之黏合劑進行選擇性蝕刻，可獲得表面附近之微粒子含量相對較大之硬塗層。

【0039】

硬塗層11之距表面(與無機薄膜之界面)於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子之含量較佳為20重量%以上，更佳為30重量%以上，進而較佳為40重量%以上，亦可為50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、75重量%以上或80重量%以上。藉由提高與無機薄膜5之界面附近之無機微粒子之豐度比，於硬塗層11之表面，存在微粒子露出於表面之面積之比率變高，從而與無機薄膜之密接性提昇的傾向。

【0040】

於硬塗層之表面附近之微粒子之含量過大之情形時，存在粒子易脫落，硬塗層11之表面之凹凸形狀變得不均勻的情況。因此，自硬塗層11之表面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的含量較佳為97重量%以下，更佳為95重量%以下，亦可為93重量%以下或90重量%以下。

【0041】

就確保與無機薄膜之密接性，抑制微粒子之脫落等觀點而言，於硬

塗層11之剖面中，距表面(與無機薄膜之界面)於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子所占之面積比率較佳為20～97%，更佳為30～95%，可為40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、75%以上或80%以上，亦可為93%以下或90%以下。

【0042】

於硬塗層之剖面中無機微粒子所占之面積比率係藉由將利用電子顯微鏡觀察剖面所獲得之觀察影像(剖面影像)進行二值化處理，特定出微粒子所占之區域，算出其面積比率而求出。

【0043】

就提昇與無機薄膜之密接性之觀點而言，硬塗層11之表面(無機薄膜形成面)之算術平均高度Sa較佳為1.0 nm以上，更佳為1.5 nm以上，進而較佳為2.0 nm以上，亦可為2.5 nm以上、3.0 nm以上、3.5 nm以上、4.0 nm以上或4.5 nm以上。另一方面，若硬塗層之表面凹凸變得粗大，則存在無法實現充分之密接性之情況。因此，硬塗層11之表面之算術平均高度Sa較佳為8 nm以下，更佳為7.5 nm以下，進而較佳為7 nm以下，亦可為6 nm以下或5.5 nm以下。算術平均高度Sa係根據使用原子力顯微鏡(AFM)所得之1 μm 見方之觀察影像按照ISO 25178而算出。

【0044】

如上所述，藉由使第一硬塗層111含有無機微粒子而形成表面凹凸，藉由調整無機微粒子之粒徑及含量，可獲得具有上述Sa之硬塗層11。又，藉由對含有微粒子之硬塗層進行乾式蝕刻或濕式蝕刻，使微粒子於表面露出，亦可增大硬塗層11之算術平均高度Sa。

【0045】

(第二硬塗層)

硬塗層11具備配置於較第一硬塗層111更靠近膜基材10之側之第二硬塗層112。

【0046】

如上所述，藉由使硬塗層11之最表面之第一硬塗層含有平均一次粒徑D1為30～70 nm之無機微粒子，可提高與形成於硬塗層11上之無機薄膜5之密接性。另一方面，若以提昇硬塗層之硬度等為目的，而增大含有平均一次粒徑為30 nm以上之微粒子之硬塗層之厚度，則存在硬塗層之耐撓曲性降低，而於輥搬送時或與其他構件貼合等操作時硬塗層易產生裂紋或裂痕，從而處理性降低的傾向。

【0047】

藉由於較第一硬塗層111更靠近膜基材10之側，設置含有粒徑小於第一硬塗層之微粒子之無機粒子或無機微粒子之含量少於第一硬塗層(或不含有無機微粒子)的第二硬塗層112，使硬塗層11成為多層構成，而存在維持第一硬塗層111與無機薄膜之密接性，同時增大硬塗層整體之厚度而提高硬度，且硬塗層11之耐撓曲性提昇的傾向。

【0048】

(第二硬塗層之第1形態)

於一實施方式中，第二硬塗層112含有無機微粒子，其平均一次粒徑D2小於第一硬塗層111之無機微粒子之平均一次粒徑D1。由於D2小於D1，故硬塗層11整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D小於D1，因此存在硬塗層11之耐撓曲性提昇之傾向。換言之，藉由使第一硬塗層111之無機微粒子之平均一次粒徑D1大於硬塗層整體中所含之無機微粒子之

平均一次粒徑D，可於不使硬塗層11之耐撓曲性降低之情況下，提昇與無機薄膜5之密接性。

【0049】

就提昇硬塗層之耐撓曲性而抑制裂紋或裂痕之產生之觀點而言，第二硬塗層112中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D2較佳為未達30 nm，更佳為28 nm以下，亦可為25 nm以下或20 nm以下。就確保無機微粒子之分散性之觀點而言，D2較佳為5 nm以上，亦可為10 nm以上。硬塗層11整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D較佳為10～70 nm，更佳為15～60 nm，亦可為20～55 nm、或23～50 nm。

【0050】

就防止硬塗層之裂紋或裂痕之觀點而言，較佳為第二硬塗層112中粗大粒子之含量少。第二硬塗層112中所含之無機微粒子之90%粒徑(D90)較佳為60 nm以下，更佳為40 nm以下，進而較佳為30 nm以下。就防止凝集之觀點而言，無機微粒子之10%粒徑(D10)較佳為3 nm以上，更佳為5 nm以上。

【0051】

第二硬塗層112亦可除無機微粒子外還含有有機微粒子，於含有有機微粒子之情形時，亦較佳為第二硬塗層112中所含之微粒子全體之D90及D10為上述範圍內。就提昇與無機薄膜5之密接性之觀點而言，較佳為第二硬塗層112不含有有機微粒子，即便於含有有機微粒子之情形時，亦較佳為其含量少於無機微粒子之含量。第二硬塗層中之有機微粒子之含量(重量濃度)較佳為無機微粒子之含量之50%以下，更佳為30%以下，進而較佳為10%以下，亦可為5%以下、3%以下、1%以下或0。

【0052】

第二硬塗層中所含之無機微粒子之材料及形狀之較佳之形態係與上文中關於第一硬塗層之無機微粒子之敘述相同。

【0053】

就提昇硬塗層之耐撓曲性之觀點而言，第二硬塗層112中之無機微粒子之含量相對於固形物成分總量(黏合劑與微粒子之合計)，較佳為80重量%以下，更佳為70重量%以下，進而較佳為60重量%以下，亦可為50重量%以下或40重量%以下。

【0054】

如下所述，第二硬塗層112亦可為不含有無機微粒子者。就提高硬塗層11之硬度之觀點而言，較佳為第二硬塗層112含有無機微粒子，第二硬塗層112中之無機微粒子之含量相對於固形物成分總量，較佳為5重量%以上，更佳為10重量%以上，亦可為15重量%以上、20重量%以上或25重量%以上。

【0055】

第二硬塗層112之無機微粒子之重量濃度可與第一硬塗層111之無機微粒子之重量濃度相同，可大於第一硬塗層111之無機微粒子之重量濃度，亦可小於第一硬塗層111之無機微粒子之重量濃度。

【0056】

(第二硬塗層之第2形態)

於一實施方式中亦可為，第二硬塗層112之無機微粒子之重量濃度小於第一硬塗層111之無機微粒子之重量濃度，第二硬塗層112不含有微粒子者。由於第二硬塗層之微粒子濃度小，故存在硬塗層全體(整體)之微粒子

濃度小於第一硬塗層之微粒子之濃度，硬塗層之耐撓曲性提昇的情況。換言之，藉由使第一硬塗層111之無機微粒子之重量濃度大於硬塗層11整體之無機微粒子之重量濃度，可於不使硬塗層11之耐撓曲性降低之情況下，提昇與無機薄膜5之密接性。第二硬塗層112之無機微粒子之重量濃度可為第一硬塗層111之無機微粒子之重量濃度之0.9倍以下、0.8倍以下、0.7倍以下、0.6倍以下、0.5倍以下、0.4倍以下、0.3倍以下或0.2倍以下，第二硬塗層112亦可為不含有無機微粒子者。

【0057】

於第二硬塗層含有無機微粒子之情形時，其平均一次粒徑D2可與第一硬塗層111之無機微粒子之平均一次粒徑D1相同，可大於D1，亦可小於D1。就抑制硬塗層之裂紋或裂痕之產生之觀點而言，與上述第1形態同樣地，D2較佳為小於D1，較佳為未達30 nm，更佳為28 nm以下，亦可為25 nm以下或20 nm以下。就確保無機微粒子之分散性之觀點而言，D2較佳為5 nm以上，亦可為10 nm以上。

【0058】

於第2形態中，第二硬塗層112之無機微粒子之種類、粒徑之分佈及含量(重量濃度)之較佳之範圍係與上文關於第1形態之敘述相同。

【0059】

(硬塗層之形成)

藉由將含有黏合劑樹脂成分(用以形成黏合劑樹脂之硬化性樹脂成分)及無機微粒子之硬塗層形成用組合物塗佈於膜基材上，並將黏合劑樹脂成分硬化，而形成硬塗層11。藉由於膜基材10上形成第二硬塗層112後，於第二硬塗層112上形成第一硬塗層111，可獲得於膜基材10上依序具備第

二硬塗層112及第一硬塗層111之硬塗膜1。

【0060】

亦可使用多層模嘴等而同時形成2層以上之硬塗層。亦可於第二硬塗層形成前、及/或形成第二硬塗層後且第一硬塗層形成前，形成其他硬塗層，而形成具有3層以上之積層構成之硬塗層。

【0061】

作為硬塗層之黏合劑樹脂，較佳為使用熱固性樹脂、光硬化性樹脂、電子束硬化性樹脂等硬化性樹脂。作為硬化性樹脂之種類，可例舉：聚酯系、丙烯酸系、胺基甲酸酯系、丙烯酸胺基甲酸酯系、醯胺系、矽酮系、矽酸鹽系、環氧系、三聚氰胺系、氧雜環丁烷系、丙烯酸胺基甲酸酯系等。於該等之中，就硬度高、可光硬化之方面而言，較佳為丙烯酸系樹脂、丙烯酸胺基甲酸酯系樹脂及環氧系樹脂。

【0062】

光硬化性之黏合劑樹脂成分含有具有2個以上之光聚合性(較佳為紫外線聚合性)官能基之多官能化合物。多官能化合物可為單體，亦可為低聚物。作為光聚合性之多官能化合物，較佳為使用於1分子中含有2個以上之(甲基)丙烯醯基之化合物。

【0063】

第一硬塗層之黏合劑樹脂之組成與第二硬塗層之黏合劑樹脂之組成可相同，亦可不同。

【0064】

硬塗層形成用組合物含有上述黏合劑樹脂成分及無機微粒子，且視需要含有能夠溶解黏合劑樹脂成分之溶劑。於第二硬塗層不含有無機微粒

子之情形時，第二硬塗層形成用之組合物中無需含有無機微粒子。

【0065】

於黏合劑樹脂成分為硬化性樹脂之情形時，較佳為於組合物中含有適當之聚合起始劑。例如於黏合劑樹脂成分為光硬化型樹脂之情形時，較佳為於組合物中含有光聚合起始劑。硬塗層形成用組合物除上述以外，亦可含有調平劑、觸變劑、抗靜電劑、抗結塊劑、分散劑、分散穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、消泡劑、增黏劑、界面活性劑、滑劑等添加劑。

【0066】

藉由於膜基材上塗佈硬塗層形成用組合物，並視需要進行溶劑之去除及樹脂之硬化，而形成硬塗層。作為硬塗層形成用組合物之塗佈方法，可採用棒式塗佈法、輥塗法、凹版塗佈法、桿式塗佈法、孔縫式塗佈法、淋幕式塗佈法、噴注式塗佈法、缺角輪塗佈法等任意適當之方法。如上所述，亦可使用多層模嘴等而於膜基材上同時塗佈2層以上。

【0067】

塗佈後之加熱溫度可根據硬塗層形成用組合物之組成等而設定為適當之溫度，例如為 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右。於黏合劑樹脂成分為光硬化性樹脂之情形時，藉由照射紫外線等活性能量線而進行光硬化。照射光之累計光量較佳為 $100 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 左右。

【0068】

於依序形成第二硬塗層及第一硬塗層之情形時，可於第二硬塗層硬化前塗佈第一硬塗層，亦可於第二硬塗層硬化後塗佈第一硬塗層。亦可於塗佈第二硬塗層並去除溶劑後進行第一硬塗層之塗佈及溶劑之去除，且同時實施第二硬塗層之硬化及第一硬塗層之硬化。

【0069】

亦可於硬塗層11上形成無機薄膜5之前，進行硬塗層11之表面(第一硬塗層111之表面)之表面處理。作為表面處理，可例舉：電暈處理、電漿處理、火焰處理、臭氧處理、底塗處理、輝光處理、鹼處理、酸處理、利用偶合劑進行之處理等表面改質處理。作為表面處理亦可進行真空電漿處理。

【0070】

亦可藉由表面處理蝕刻硬塗層，調整硬塗層11之表面粗糙度。例如若以高放電電力進行真空電漿處理，則硬塗層表面之樹脂成分易被選擇性蝕刻，無機微粒子幾乎不被蝕刻而殘存，因此存在硬塗層表面及其附近之無機微粒子之豐度比率變高，硬塗層表面之算術平均高度Sa變大的傾向。

【0071】

作為真空電漿處理中之氛圍氣體，較佳為氮、氖、氬、氦、氫、氘等惰性氣體，其中較佳為氬。真空電漿處理中之放電電力例如為0.08～4 kW左右。若放電電力過高，則存在黏合劑樹脂被過度蝕刻，易產生硬塗層表面之凹凸之粗大化或無機微粒子之脫落，導致密接性降低的情況。若放電電力過低，則存在放電變得不穩定而導致處理面之均勻性降低之情形。因此，真空電漿處理中之放電電力較佳為1 kW以下，更佳為0.5 kW以下。處理時間較佳為0.05～1.0秒左右，更佳為0.1～0.6秒。放電時之能量密度較佳為0.1～5.0 kW/m²左右，更佳為0.15～2.0 kW/m²。

【0072】

(硬塗層之厚度)

如上所述，硬塗層11之厚度較佳為7～50 μm。於硬塗層11為第一硬

塗層111與第二硬塗層112之雙層構成之情形時，第一硬塗層111之厚度與第二硬塗層112之厚度之合計較佳為上述範圍。

【0073】

於硬塗層11上具備無機薄膜5之光學積層體之硬度受作為硬塗層11之最表面層、無機薄膜5之基底的第一硬塗層111之影響較大。存在含有平均一次粒徑D1為30～70 nm之無機微粒子之第一硬塗層111之厚度越大，硬度越高的傾向。因此，第一硬塗層111之厚度較佳為1 μm以上，更佳為2 μm以上，亦可為2.5 μm以上、3 μm以上、4 μm以上或5 μm以上。另一方面，若第一硬塗層111之厚度過大，則存在導致硬塗層之耐撓曲性降低，或伴隨表面形狀之平滑化(Sa之減少)而使無機薄膜之密接性降低的情況。因此，第一硬塗層111之厚度較佳為15 μm以下，更佳為12 μm以下，亦可為10 μm以下或8 μm以下。

【0074】

為了提高硬塗層之耐撓曲性，較佳為於能夠確保與無機薄膜之密接性及表面硬度之範圍內，第一硬塗層111之厚度儘可能小。第一硬塗層111之厚度較佳為硬塗層11之整體厚度之50%以下，亦可為40%以下、30%以下或25%以下。就提昇硬度之觀點而言，第一硬塗層111之厚度較佳為硬塗層11之整體厚度之5%以上，更佳為10%以上，亦可為15%以上或20%以上。

【0075】

就提昇硬塗層11之耐撓曲性且提高硬度之觀點而言，第二硬塗層112之厚度較佳為5 μm以上，更佳為8 μm以上，亦可為10 μm以上、12 μm以上或14 μm以上。就硬塗層之厚度之均勻化及提昇耐撓曲性之觀點而言，

第二硬塗層112之厚度較佳為30 μm 以下，更佳為25 μm 以下，亦可為22 μm 以下或20 μm 以下。

【0076】

為了提高硬塗層之耐撓曲性，較佳為第一硬塗層111之厚度小於第二硬塗層112之厚度。第一硬塗層111之厚度亦可為第二硬塗層112之厚度之0.9倍以下、0.8倍以下、0.7倍以下、0.6倍以下、0.5倍以下、0.4倍以下或0.3倍以下。就提昇硬度之觀點而言，第一硬塗層111之厚度較佳為第二硬塗層112之厚度之0.1倍以上，亦可為0.15倍以上、0.2倍以上或0.25倍以上。

【0077】

(硬塗層之微粒子之分佈)

於上述例中對硬塗層11為2層以上之積層構成之情形進行了說明，但硬塗層11中多層之層間之交界無需一定要明確，只要與將硬塗層11之全體看作整體之情形相比，於與無機薄膜5之界面附近之無機微粒子之平均粒徑相對較大，或無機微粒子之含量(含有比)相對較大即可。即，藉由使硬塗層11之與無機薄膜5之界面附近之粒徑為30~70 nm左右之無機微粒子相對較多地存在，可維持硬塗層11之耐撓曲性，且提昇表面硬度及與無機薄膜之密接性。

【0078】

硬塗層11之距表面(與無機薄膜5之界面)於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子之平均一次粒徑Da較佳為30~70 nm，亦可為35~65 nm或40~60 nm。硬塗層11整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D較佳為小於Da。

【0079】

如上所述，硬塗層11之距表面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子之含量(重量濃度)較佳為20重量%以上，更佳為30～97重量%，進而較佳為40重量～96重量%，可為50重量%以上、60重量%以上、70重量%以上、75重量%以上或80重量%以上，亦可為95重量%以下、93重量%以下或90重量%以下。硬塗層11之距表面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子之重量濃度亦可大於硬塗層11整體之無機微粒子之重量濃度。於硬塗層11中，無機微粒子亦可偏集存在於表面(與無機薄膜5之界面)附近。

【0080】

於硬塗層11之剖面中，距表面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子所占之面積比率較佳為20～97%，更佳為30～95%，可為40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、75%以上或80%以上，亦可為93%以下或90%以下。

【0081】**<背面硬塗層>**

如上所述，硬塗膜亦可於膜基材10之一個主面(無機薄膜5形成面)具備正面硬塗層11，於膜基材10之另一個面具備背面硬塗層12。藉由設置背面硬塗層12，而存在提高光學積層體整體之硬度，無機薄膜5側之表面硬度提昇的情況。

【0082】

背面硬塗層12之組成並無特別限定，可含有微粒子，亦可不含有微粒子。背面硬塗層12可為單層，亦可為2層以上之積層構成。就提昇硬度

之觀點而言，背面硬塗層12之厚度較佳為1 μm 以上，更佳為2 μm 以上，亦可為3 μm 以上、4 μm 以上或5 μm 以上。

【0083】

背面硬塗層12之厚度亦可為40 μm 以下、30 μm 以下或20 μm 以下。背面硬塗層12之厚度亦可小於正面硬塗層11之厚度。背面硬塗層之厚度亦可為正面硬塗層11之厚度之0.9倍以下、0.8倍以下、0.7倍以下、0.6倍以下、0.5倍以下、0.4倍以下或0.3倍以下。就提昇表面硬度之觀點而言，於設置背面硬塗層12之情形時，其厚度較佳為正面硬塗層11之厚度之0.1倍以上，亦可為0.2倍以上或0.25倍以上。

【0084】

[無機薄膜]

藉由於硬塗膜1之硬塗層11上形成無機薄膜5，可獲得光學積層體。作為無機薄膜之材料，可例舉金屬或金屬化合物(金屬或半金屬之氧化物、氮化物、碳化物、硫化物、氟化物等)等。無機薄膜可為導電性，可為絕緣性，亦可為半導體。藉由於硬塗層上設置無機薄膜，可賦予各種功能。例如，如圖1所示，藉由將折射率不同之複數個薄膜積層作無機薄膜，可形成抗反射層，獲得附硬塗層之抗反射膜。無機薄膜5之膜厚(包含複數個薄膜之情形時為合計膜厚)例如為1 nm~1 μm 左右，根據薄膜之種類或光學積層體之功能等進行適當調整即可。

【0085】

<抗反射層>

以下，對作為無機薄膜，形成包含折射率不同之複數個薄膜之抗反射層之實施方式進行說明。

【0086】

一般而言，以入射光與反射光反轉後之相位相互抵消之方式調整抗反射層之薄膜之光學膜厚(折射率與厚度之乘積)。藉由折射率不同之複數個薄膜之多層積層體，可於可見光之寬頻帶之波長範圍中減小反射率。作為構成抗反射層5之薄膜之材料，可例舉金屬之氧化物、氮化物、氟化物等無機材料。抗反射層5較佳為高折射率層與低折射率層之交替積層體。為了減少空氣界面上之反射，設置為抗反射層5之最外層(距硬塗膜1最遠之層)之薄膜54較佳為低折射率層。

【0087】

高折射率層51、53例如折射率為1.9以上，較佳為2.0以上。作為高折射率材料，可例舉：氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁、氧化鋇、氧化鋅、氧化銦、氧化銦錫(ITO)、摻銻氧化錫(ATO)等。其中較佳為氧化鈦或氧化鋯。低折射率層52、54例如折射率為1.6以下，較佳為1.5以下。作為低折射率材料，可例舉：氧化矽、氮化鈦、氟化鎂、氟化鋇、氟化鈣、氟化鉛、氟化鋇等。其中較佳為氧化矽。尤其較佳為將作為高折射率層之氧化鋯(Nb_2O_5)薄膜51、53與作為低折射率層之氧化矽(SiO_2)薄膜52、54交替地積層。除低折射率層及高折射率層以外，亦可設置折射率1.6~1.9左右之中折射率層。

【0088】

高折射率層及低折射率層之膜厚分別為5~200 nm左右，較佳為15~150 nm左右。根據折射率或積層構成等，以可見光之反射率變小之方式設計各層之膜厚即可。例如，作為高折射率層與低折射率層之積層構成，可例舉自硬塗膜1側起為光學膜厚25 nm~55 nm左右之高折射率層51、光

學膜厚35 nm～55 nm左右之低折射率層52、光學膜厚80 nm～240 nm左右之高折射率層53、及光學膜厚120 nm～150 nm左右之低折射率層54之4層構成。

【0089】

抗反射層5較佳為於與硬塗膜1之硬塗層11相接之面具備無機底塗層50，且於該無機底塗層50上具備高折射率層及低折射率層。藉由與形成有無機微粒子所引起之表面凹凸之硬塗層11相接而設置無機底塗層50，與無機底塗層50上相接而設置高折射率層或低折射率層等無機薄膜，所獲得之光學積層體(抗反射膜)之層間密接性優異，即便於長時間暴露於紫外線等光中之情形時，亦不易產生無機薄膜之剝離。

【0090】

作為構成底塗層50之無機材料，例如可例舉：矽、鎳、鉻、錫、銮、金、銀、鉑、鋅、鈦、鎢、鋁、銦、鈮等金屬，該等金屬之合金，該等金屬之氧化物、氟化物、硫化物或氮化物等無機材料。其中，底塗層之無機材料較佳為氧化物，其中較佳為含有Si、In、Sn、Zn、Ti等金屬者。底塗層50亦可為氧量少於化學計量組成之無機氧化物層。

【0091】

無機底塗層50之厚度例如為1～20 nm左右，較佳為2～15 nm，更佳為3～10 nm。若無機底塗層之膜厚為上述範圍，則可兼顧與硬塗層11之密接性及高透光性。

【0092】

構成抗反射層5之薄膜之成膜方法並無特別限定，可為濕式塗佈法、乾式塗佈法中之任一種。就可形成膜厚均勻之薄膜之方面而言，較佳為真

空蒸鍍、CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)、濺鍍、電子束蒸鍍等乾式塗佈法。其中，就膜厚之均勻性優異，且易形成緻密之膜之方面而言，較佳為濺鍍法。

【0093】

於濺鍍法中，藉由卷對卷方式，可將長條之硬塗膜於單向(長度方向)進行搬送，並連續形成薄膜。因此，可提昇於硬塗膜上具備無機薄膜之光學積層體無機薄膜之生產性。尤其是於硬塗層上形成抗反射層等複數個薄膜之情形時，藉由沿著膜搬送方向配置複數個靶，可連續形成複數個薄膜，因此較佳為利用卷對卷式濺鍍形成無機薄膜。為了提昇抗反射膜之生產性，較佳為利用濺鍍法形成構成抗反射層5之全部薄膜。

【0094】

於濺鍍法中，將氬等惰性氣體及視需要將氧等反應性氣體導入腔室內進行成膜。利用濺鍍法所進行之氧化物層之成膜可實施使用氧化物靶之方法及使用金屬靶之反應性濺鍍中之任一種。為了以高速率使金屬氧化物成膜，較佳為使用金屬靶之反應性濺鍍。

【0095】

無機薄膜5之表面(與硬塗層11相反側之面)之算術平均高度Sa較佳為1.0 nm以上，更佳為1.5 nm以上，進而較佳為2.0 nm以上，亦可為2.5 nm以上、3.0 nm以上、3.5 nm以上、4.0 nm以上或4.5 nm以上。若藉由濺鍍法等乾式製程形成無機薄膜5，則於無機薄膜5之表面易形成反映出成為基底之硬塗層11之表面形狀之凹凸形狀。如上所述，由於硬塗層11(第一硬塗層111)含有無機微粒子，於表面形成有凹凸，故無機薄膜5亦易形成反映出由硬塗層11之無機微粒子所引起之凹凸形狀之表面形狀。無機薄膜5

之表面之算術平均高度Sa較佳為8 nm以下，更佳為7.5 nm以下，進而較佳為7 nm以下，亦可為6 nm以下或5.5 nm以下。

【0096】

[針對無機薄膜之附加層]

光學積層體亦可於無機薄膜5上具備附加之功能層。例如，配置於圖像顯示裝置之最表面之抗反射膜或貼合於窗玻璃或櫥窗之太陽光調整膜等易受外部環境之污染(指紋、手垢、灰塵等)之影響。尤其是於抗反射膜100之最表面配置有氧化矽層來作為低折射率層54之情形時，氧化矽之濡濕性高，指紋或手垢等污染物質易附著。因此，以容易防止來自外部環境之污染或容易去除附著之污染物質等為目的，亦可於抗反射層5上設置防污層(未圖示)。

【0097】

於抗反射膜之表面設置防污層之情形時，就減少界面上之反射之觀點而言，較佳為抗反射層5之最表面之低折射率層54與防污層之折射率差小。防污層之折射率較佳為1.6以下，更佳為1.55以下。作為防污層之材料，較佳為含有氟基之矽烷系化合物或含有氟基之有機化合物等。防污層可藉由反向塗佈法、模嘴塗佈法、凹版塗佈法等濕式法或CVD法等乾式法等而形成。防污層之厚度通常為1~100 nm左右，較佳為2~50 nm，更佳為3~30 nm。

【0098】

[抗反射膜之使用形態]

光學積層體之一形態之抗反射膜例如用於配置於液晶顯示器或有機EL顯示器等圖像顯示裝置之表面。例如藉由於包含液晶單元或有機EL單

元等圖像顯示媒體之面板之視認側表面配置抗反射膜，能減少外界光之反射，提昇圖像顯示裝置之視認性。

【0099】

於上述硬塗層上形成有無機薄膜之抗反射膜等光學積層體由於硬塗層之厚度大，故表面硬度高，由於硬塗層之與無機薄膜之界面中含有特定之粒徑之無機微粒子，故無機薄膜之密接性優異。因此，光學積層體之耐衝擊性及耐滑動性高，亦適用於未設置玻璃等剛性覆蓋層之圖像顯示裝置或具備筆觸方式之位置檢測機構之圖像顯示裝置。

【0100】

如上所述，亦可將複數個膜之積層體作為膜基材10，並於該膜基材10上形成硬塗層11及抗反射層5。又，亦可於膜基材10上形成硬塗層11及抗反射層5後，於膜基材10之硬塗層非形成面貼合其他膜。例如藉由於膜基材10之硬塗層非形成面貼合偏光元件，可形成附抗反射層之偏光板。

【0101】

作為偏光元件，可例舉：使聚乙烯醇系膜、部分縮甲醛化聚乙烯醇系膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系部分皂化膜等親水性高分子膜吸附碘或二色性染料等二色性物質並進行單軸延伸者，聚乙烯醇之脫水處理物或聚氯乙烯之脫氯化氫處理物等多烯系配向膜等。

【0102】

其中，就具有高偏光度之方面而言，較佳為使聚乙烯醇或部分縮甲醛化聚乙烯醇等聚乙烯醇系膜吸附碘或二色性染料等二色性物質並於特定方向配向所得之聚乙烯醇(PVA)系偏光元件。例如藉由對聚乙烯醇系膜實施碘染色及延伸，可獲得PVA系偏光元件。作為PVA系偏光元件，亦可使

用厚度為10 μm 以下之薄型偏光元件。作為薄型偏光元件，例如可例舉日本專利特開昭51-069644號公報、日本專利特開2000-338329號公報、WO2010/100917號說明書、日本專利第4691205號說明書、日本專利第4751481號說明書等記載之薄型偏光膜。此種薄型偏光元件例如可藉由包括將PVA系樹脂層及延伸用樹脂基材以積層體之狀態進行延伸之步驟以及碘染色之步驟的製法而獲得。

【0103】

亦可於偏光元件之表面以保護偏光元件等目的而設置透明保護膜。透明保護膜可僅貼合於偏光元件之一面，亦可貼合於兩面。一般而言，於偏光元件之與抗反射膜附設面相反側之面設置有透明保護膜。於偏光元件之抗反射膜附設面中，由於抗反射膜兼具作為透明保護膜之功能，故無需設置透明保護膜，但亦可於偏光元件與抗反射膜之間設置透明保護膜。

【0104】

作為透明保護膜之材料，較佳為使用與上文作為透明膜基材之材料所述者相同之材料。於偏光元件與透明膜之貼合中，較佳為使用接著劑。作為接著劑，可適當選擇使用將丙烯酸系聚合物、矽酮系聚合物、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚乙烯醇、聚乙烯醚、乙酸乙烯酯/氯乙烯共聚物、改性聚烯烴、環氧系聚合物、氟系聚合物、橡膠系聚合物等作為基礎聚合物者。於PVA系偏光元件之接著中，較佳為使用聚乙烯醇系之接著劑。

[實施例]

【0105】

以下例舉實施例來更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於以下

實施例。

【0106】

<硬塗膜之製作>

於厚度80 μm 之三乙醯纖維素(TAC)膜(富士軟片股份有限公司製造之「Fujitac」)之單面，以乾燥後之厚度成為10 μm 之方式塗佈含有相對於全固形物成分為40重量%之平均一次粒徑15 nm之奈米二氧化矽粒子的硬塗樹脂組合物(荒川化學工業製造之「Opstar Z7540」)，並於80℃下乾燥3分鐘。其後，使用高壓水銀燈照射紫外線，使塗佈層硬化而形成硬塗層(第二硬塗層)。

【0107】

於上述硬塗層上，以乾燥後之厚度成為5 μm 之方式塗佈含有相對於全固形物成分為60重量%之平均一次粒徑45 nm之奈米二氧化矽粒子的硬塗樹脂組合物(荒川化學工業製造之「NC035」)，並於80℃下3分鐘乾燥。其後，使用高壓水銀燈照射紫外線，使塗佈層硬化，形成硬塗層(第一硬塗層)，從而獲得於TAC膜基材上具備2層構成之硬塗層(合計厚度15 μm)之硬塗膜。

【0108】

<抗反射層之形成>

(硬塗層之表面處理)

於0.5 Pa之真空氛圍下搬送硬塗膜，並利用放電電力0.2 kW於硬塗層之表面進行氬電漿處理。

【0109】

(無機底塗層及抗反射層之形成)

將電漿處理後之硬塗膜導入卷對卷方式之濺鍍成膜裝置，將槽內減壓至 1×10^{-4} Pa後使膜移行，並以98：2之體積比導入氬氣與氧氣以使壓力成為0.4 Pa，於基板溫度20℃下藉由DC(Direct Current，直流)濺鍍法形成厚度3 nm之ITO底塗層。於ITO底塗層之形成中，使用以90：10之重量比含有氧化銮與氧化錫之燒結靶作為靶材料。

【0110】

接下來，於ITO底塗層上，作為抗反射層，依次成膜為16 nm之 Nb_2O_5 層、19 nm之 SiO_2 層、102 nm之 Nb_2O_5 層及71 nm之 SiO_2 層，而製作抗反射膜。於 Nb_2O_5 層之成膜中，使用Nb靶，於 SiO_2 層之成膜中，使用Si靶。於 Nb_2O_5 層及 SiO_2 層之成膜中，使用氬及氧作為濺鍍氣體，藉由電漿發射監測(PEM)控制，以成膜模式維持過渡區域之方式調整導入之氧量。

【0111】

[實施例2～4]

除如表1所示般變更硬塗層之厚度以外，以與實施例1同樣之方式進行硬塗層之形成、表面處理以及ITO底塗層及抗反射層之形成。

【0112】

[實施例5]

與實施例3同樣地，於TAC膜之一個面形成2層構成之硬塗層後，於TAC膜之另一個面使用硬塗樹脂組合物(荒川化學工業製造之「Opstar Z7540」)，而形成厚度為10 μm 之硬塗層。其後，以與實施例1同樣之方式進行2層構成之硬塗層之表面處理，於該硬塗層上形成ITO底塗層及抗反射層。

【0113】**[實施例6]**

除如表1所示般變更硬塗層之厚度以外，以與實施例5同樣之方式，於兩面具備硬塗層之硬塗膜上形成ITO底塗層及抗反射層。

【0114】**[比較例1]**

於厚度80 μm 之三乙醯纖維素(TAC)膜(富士軟片股份有限公司製造之「Fujitac」)之單面，以乾燥後之厚度成為4 μm 之方式塗佈含有相對於全固形物成分為50重量%之平均一次粒徑45 nm之奈米二氧化矽粒子的硬塗樹脂組合物，於80℃下乾燥3分鐘。其後，使用高壓水銀燈照射紫外線，使塗佈層硬化而形成硬塗層。

【0115】

使用具備上述包含1層之硬塗層之硬塗膜，以與實施例1同樣之方式進行硬塗層之表面處理以及ITO底塗層及抗反射層之形成。

【0116】**[比較例2、3]**

於比較例2中，作為硬塗組合物，使用含有相對於全固形物成分為40重量%之平均一次粒徑15 nm之奈米二氧化矽粒子之硬塗樹脂組合物(荒川化學工業製造之「Opstar Z7540」)。於比較例3中，作為硬塗組合物，使用含有相對全固形物成分為60重量%之平均一次粒徑45 nm之奈米二氧化矽粒子之硬塗樹脂組合物(荒川化學工業製造之「NC035」)。使用該等硬塗組合物，除如表1所示般變更硬塗層之厚度以外，以與比較例1同樣之方式進行硬塗層之形成、表面處理以及ITO底塗層及抗反射層之形成。

【0117】

[評估]

<硬塗層之粒徑>

第一硬塗層之微粒子之平均一次粒徑D1及第二硬塗層之微粒子之平均一次粒徑D2係將用於形成各個硬塗層之組合物中所含之微粒子之平均一次粒徑直接設為硬塗層之微粒子之粒徑。於任一例中，由於第一硬塗層(最表面之硬塗層)之厚度為1 μm 以上，故硬塗層之距表面於厚度方向為1 μm 之範圍中之微粒子之平均一次粒徑Da與第一硬塗層之微粒子之平均一次粒徑D1相同。實施例1~6之硬塗層整體之微粒子之平均一次粒徑D係基於第一硬塗層及第二硬塗層之微粒子之平均一次粒徑D1、D2、各層中之微粒子之含量及厚度之比率而計算。

【0118】

<鉛筆硬度>

依照JISK 5600-5-4之鉛筆硬度試驗，於負載500 g之條件下測定抗反射層表面之鉛筆硬度。

【0119】

<耐撓曲性>

將抗反射膜切出100 mm×100 mm之正方形，將TAC膜側之面(抗反射層非形成面)作為內側而捲繞於直徑35 mm之圓柱形狀之棒上，利用目視觀察抗反射膜(硬塗層)之裂痕之有無。將確認無裂痕者設為OK，將產生裂痕者設為NG。

【0120】

<密接性試驗(加速耐光試驗)>

於抗反射膜之膜基材側之面(抗反射層非形成面)，經由透明丙烯酸黏著劑貼合玻璃板，使用 Suga Test Instruments 製造之「紫外線褪色儀 U48(UV Fade Meter U48)」，於溫度40℃、濕度20%、輻射強度(300～700 nm累計照度)500±50 W/m²之條件下，實施500小時及750小時之加速耐光試驗。

【0121】

於加速耐久試驗後之試樣之抗反射層表面以1 mm間隔切出切口，而形成100格之柵格。其次，為使抗反射層之表面不乾燥，而連續滴加異丙醇2 mL，使20 mm見方之固定於SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)製造之夾具之聚酯擦拭紙(SANPLATEC製造之「ANTICON GOLD」)於柵格上滑動(負載：1.5 kg，往返1000次)。對抗反射層於格面積之1/4以上之區域剝離之柵格的個數進行計數，按照以下之基準來評估密接性。

- A：剝離柵格數為10個以內
- B：剝離柵格數為11～30個
- C：剝離柵格數為31個以上

【0122】

[評估結果]

將上述實施例及比較例之抗反射膜中之硬塗層之構成(各層之微粒子含量、微粒子之平均一次粒徑及厚度)及抗反射膜之評估結果示於表1。

【0123】

[表1]

	硬塗層									抗反射膜		
	第一硬塗層			第二硬塗層			整體			鉛筆 硬度	耐撓曲 性	密接 性
	微粒子 含量 (wt%)	D1 (nm)	厚度 (μm)	微粒子 含量 (wt%)	D2 (nm)	厚度 (μm)	D (nm)	Da (nm)	厚度 (μm)			

實施例1	60	45	5	40	15	10	30	45	15	5H	OK	A
實施例2	60	45	10	40	15	10	35	45	20	6H	OK	B
實施例3	60	45	5	40	15	20	25	45	25	5H	OK	A
實施例4	60	45	2	40	15	10	25	45	12	5H	OK	A
實施例5	60	45	5	40	15	20	25	45	25	5H	OK	A
實施例6	60	45	5	40	15	10	30	45	15	5H	OK	A
比較例1	50	45	4	-			45	45	4	3H	OK	A
比較例2	40	15	20	-			15	15	20	5H	OK	C
比較例3	60	45	15	-			45	45	15	4H	NG	A

【0124】

於硬塗層之厚度為4 μm之比較例1中，鉛筆硬度為3H，表面硬度不充分。於硬塗層為厚度20 μm之單層且平均一次粒徑為15 nm之比較例2中，與比較例1相比鉛筆硬度提昇，但由於微粒子之粒徑小，故抗反射層之密接性降低。於硬塗層為厚度15 μm之單層且平均一次粒徑為45 nm之比較例3中，抗反射層之密接性與比較例1相同，鉛筆硬度提昇，但耐撓曲性降低。

【0125】

於實施例1～5中，顯示5H以上之高鉛筆硬度，且耐撓曲性及密接性均良好。於第一硬塗層之厚度大之實施例2中，較其他實施例，表面硬度進一步提昇，但抗反射層之密接性降低。於實施例2中，認為表面凹凸隨著第一硬塗層之厚度之增大而變小者係與密接性相關。

【0126】

根據以上結果可知，藉由於粒徑相對較小之第二硬塗層上設置粒徑相對較大之第一硬塗層而增大硬塗層之厚度，可獲得硬度高，硬塗層與無機薄膜之密接性優異，且耐撓曲性優異之積層體。

【符號說明】

【0127】

1,2:硬塗膜

5:無機薄膜(抗反射層)

10:膜基材

11,12:硬塗層

50:無機底塗層

51,53:低折射率層

52,54:高折射率層

100,101:光學積層體(抗反射膜)

111:第一硬塗層

112:第二硬塗層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種光學積層體，

其係於具有第一主面及第二主面之膜基材之第一主面上，依序具備正面硬塗層及與正面硬塗層相接而設置之無機薄膜者，且

上述正面硬塗層係2層以上之積層構成，其包括：與上述無機薄膜相接之第一硬塗層、及配置於較上述第一硬塗層更靠近上述膜基材之側之第二硬塗層，

上述第一硬塗層含有無機微粒子，

上述第一硬塗層之無機微粒子之平均一次粒徑D1為30～70 nm，

上述正面硬塗層整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D小於D1。

【請求項2】

如請求項1之光學積層體，其中

上述第二硬塗層含有無機微粒子，

上述第二硬塗層之無機微粒子之平均一次粒徑D2小於D1。

【請求項3】

如請求項2之光學積層體，其中D2為5 nm以上且未達30 nm。

【請求項4】

一種光學積層體，其係於具有第一主面及第二主面之膜基材之第一主面上，依序具備正面硬塗層及與正面硬塗層相接而設置之無機薄膜者，且

上述正面硬塗層係2層以上之積層構成，其包括：與上述無機薄膜相

接之第一硬塗層、及配置於較上述第一硬塗層更靠近上述膜基材之側之第二硬塗層，

上述第一硬塗層含有無機微粒子，

上述第一硬塗層之無機微粒子之平均一次粒徑D1為30～70 nm，

上述第一硬塗層之無機微粒子之重量濃度大於上述正面硬塗層整體之無機微粒子之重量濃度。

【請求項5】

如請求項4之光學積層體，其中上述第二硬塗層不含有微粒子。

【請求項6】

如請求項4之光學積層體，其中

上述第二硬塗層含有無機微粒子，

上述第二硬塗層之無機微粒子之平均一次粒徑D2小於D1。

【請求項7】

如請求項6之光學積層體，其中D2為5 nm以上且未達30 nm。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之光學積層體，其中上述第一硬塗層之無機微粒子之重量濃度為20～80重量%。

【請求項9】

如請求項1至7中任一項之光學積層體，其中上述第一硬塗層之厚度為1～15 μm 。

【請求項10】

如請求項1至7中任一項之光學積層體，其中上述第二硬塗層之厚度為5～30 μm 。

【請求項11】

如請求項1至7中任一項之光學積層體，其中上述第一硬塗層之厚度為正面硬塗層整體之厚度之50%以下。

【請求項12】

如請求項1至7中任一項之光學積層體，其中上述第一硬塗層之厚度小於上述第二硬塗層之厚度。

【請求項13】

如請求項1至7中任一項之光學積層體，其中上述正面硬塗層包括上述第一硬塗層及上述第二硬塗層該2層。

【請求項14】

一種光學積層體，其係於具有第一主面及第二主面之膜基材之第一主面上，依序具備正面硬塗層及與正面硬塗層相接而設置之無機薄膜者，且

上述正面硬塗層含有無機微粒子，

上述正面硬塗層之距與上述無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的平均一次粒徑Da為30～70 nm，

上述正面硬塗層整體中所含之無機微粒子之平均一次粒徑D小於Da。

【請求項15】

一種光學積層體，其係於具有第一主面及第二主面之膜基材之第一主面上，依序具備正面硬塗層及與正面硬塗層相接而設置之無機薄膜者，且

上述正面硬塗層含有無機微粒子，

上述正面硬塗層之距與上述無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的平均一次粒徑Da為30~70 nm，

上述正面硬塗層之距與上述無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的重量濃度大於上述正面硬塗層整體之無機微粒子之重量濃度。

【請求項16】

如請求項14或15之光學積層體，其中上述正面硬塗層之距與上述無機薄膜之界面於厚度方向為1 μm 之範圍中之無機微粒子的重量濃度為20重量%以上。

【請求項17】

如請求項1至7、14及15中任一項之光學積層體，其中上述正面硬塗層整體之厚度為7~50 μm 。

【請求項18】

如請求項1至7、14及15中任一項之光學積層體，其中上述正面硬塗層與上述無機薄膜相接之面之算術平均高度Sa為1.0 nm以上。

【請求項19】

如請求項1至7、14及15中任一項之光學積層體，其中上述正面硬塗層中所含之無機微粒子係二氧化矽粒子。

【請求項20】

如請求項1至7、14及15中任一項之光學積層體，其中於上述膜基材之第二主面上具備背面硬塗層。

【請求項21】

如請求項1至7、14及15中任一項之光學積層體，其中上述無機薄膜

係包含折射率不同之複數個無機薄膜之抗反射層。

【請求項22】

如請求項21之光學積層體，其中上述抗反射層之與上述正面硬塗層相接之面具備無機底塗層。

【請求項23】

如請求項22之光學積層體，其中上述無機底塗層包含選自由Si、In、Sn、Zn及Ti所組成之群中之1種以上之元素的氧化物。

【請求項24】

如請求項1至7、14及15中任一項之光學積層體，其中於上述無機薄膜上進而具備防污層。

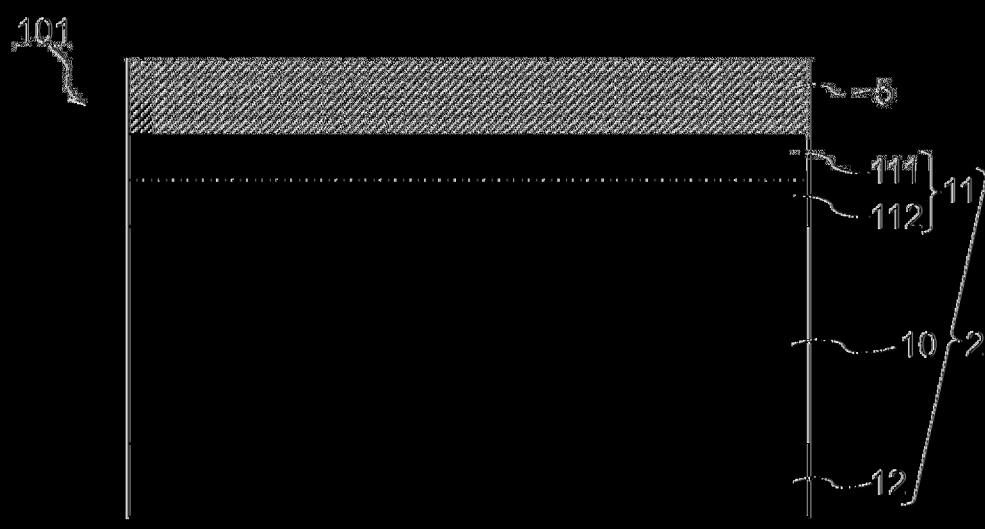
【請求項25】

一種圖像顯示裝置，其於圖像顯示媒體之視認側表面配置有如請求項1至24中任一項之光學積層體。

|(發明圖式)|



(圖1)



(圖2)