



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월19일
(11) 등록번호 10-1256552
(24) 등록일자 2013년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 4/02 (2006.01) C09D 5/32 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0067953
(22) 출원일자 2011년07월08일
심사청구일자 2011년09월29일
(65) 공개번호 10-2012-0005413
(43) 공개일자 2012년01월16일
(30) 우선권주장
1020100065981 2010년07월08일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008241775 A
JP2007272132 A
KR1020100058495 A
KR1020090049516 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김현
대전광역시 유성구 은구비남로 55, 707동 403호
(지족동, 열매마을7단지)
장영래
대전광역시 서구 둔산남로 127, 102동 1307호 (둔
산동, 목련아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **반사 방지 필름 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명에 따르면, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 제1 바인더와, 상기 제1 바인더에 분산된 나노 실리카 입자를 포함하는 고굴절율층; 및 상기 고굴절율층 상에 적층되고, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 공중합체를 포함하는 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하는 저굴절율층을 포함하는 반사 방지 필름이 제공된다. 또한, 본 발명에 따르면, 단층 코팅 후에 상분리를 통해 적어도 두 개의 층으로 나누어지는 조성물을 사용하여 보다 단순화된 방법으로 상기 반사 방지 필름을 제조하는 방법이 제공된다.

(72) 발명자

정순화

대전광역시 유성구 어은로 57, 117동 1401호 (어은
동, 한빛아파트)

박진영

대전광역시 서구 청사로 148, 2220호 (둔산동, 매
그놀리아)

김부경

대전광역시 서구 둔산북로 121, 아너스빌 1103호
(둔산동)

특허청구의 범위

청구항 1

다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 제1 바인더와, 상기 제1 바인더에 분산된 나노 실리카 입자를 포함하는 고굴절율층; 및

상기 고굴절율층 상에 적층되고, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 공중합체를 포함하는 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하는 저굴절율층

을 포함하는 반사 방지 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 저굴절율층의 불소계 화합물로 표면이 코팅된 중공 실리카 입자는 고굴절율층으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 증가하는 반사 방지 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고굴절율층의 굴절율은 1.5 내지 1.58이고,

상기 저굴절율층의 굴절율은 1.1 내지 1.45인 반사 방지 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 중공 실리카 입자의 표면에 코팅된 불소계 화합물은 굴절율이 1.3~1.4이고 표면장력이 10~25 mN/m인 반사 방지 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 중공 실리카 입자의 표면에 코팅된 불소계 화합물은 불소를 포함하는 알콕시실란 화합물인 반사 방지 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

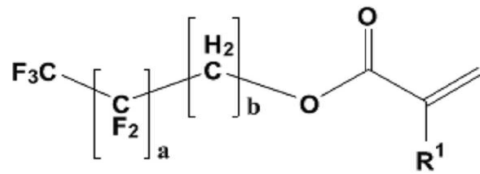
상기 중공 실리카 입자의 표면에 코팅된 불소계 화합물은 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란 및 헵타데카플루오로데실트라이소프로폭시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 반사 방지 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

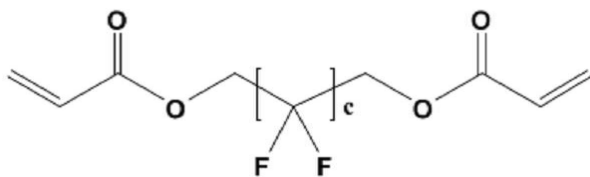
상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 반사 방지 필름:

[화학식 1]



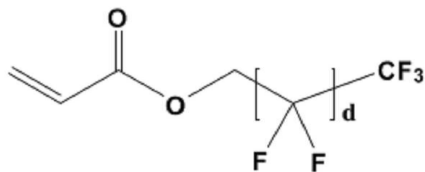
상기 화학식 1에서 R¹은 수소기 또는 탄소수 1~6의 알킬기이고, a는 0 내지 7의 정수이며, b는 1 내지 3의 정수이고;

[화학식 2]



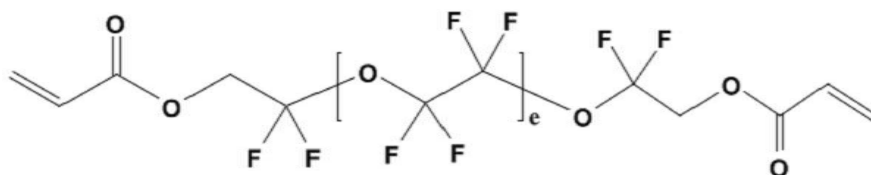
상기 화학식 2에서, c는 1 내지 10의 정수이고;

[화학식 3]



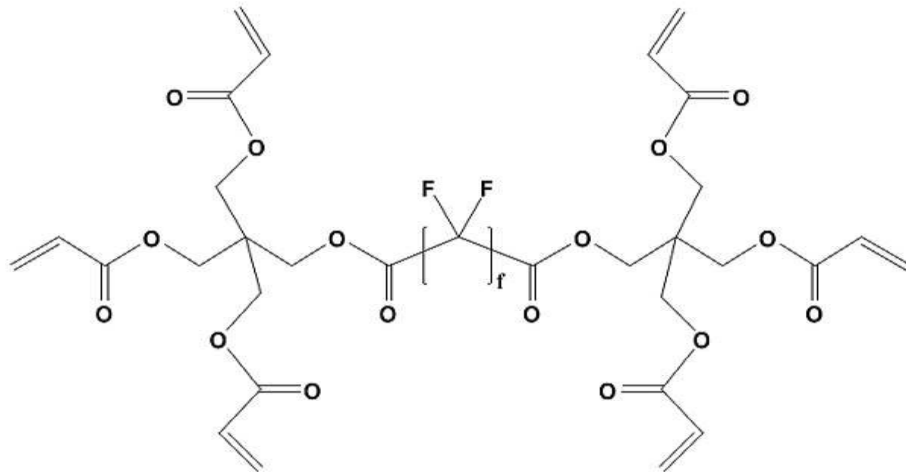
상기 화학식 3에서, d는 1 내지 11의 정수이고;

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, e는 1 내지 5의 정수이고;

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, f는 4 내지 10의 정수이다.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 고굴절율층의 나노 실리카 입자는 수평균 입경이 100 nm이하인 반사 방지 필름.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 저굴절율층의 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 각각 수평균 입경이 1 내지 200 nm인 반사 방지 필름.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 저굴절율층의 중공 실리카 입자에 대한 불소계 화합물로 표면이 코팅된 중공 실리카 입자의 중량비는 1:0.1~20인 반사 방지 필름.

청구항 11

다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물, 나노 실리카 입자, 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자, 용매 및 개시제를 포함하는 조성물을 준비하는 단계;

상기 조성물을 기재 필름의 적어도 일 면에 도포하는 단계;

상기 도포된 조성물을 건조하는 단계; 및

상기 건조된 조성물을 경화하는 단계

를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 조성물은, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여;

상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물 1 내지 30 중량부;

상기 나노 실리카 입자 1 내지 30 중량부;

상기 중공 실리카 입자 1 내지 20 중량부;

상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 1 내지 60 중량부;

상기 용매 100 내지 500 중량부; 및

상기 개시제 1 내지 20 중량부

를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 건조 단계는 5 내지 150 °C의 온도에서 0.1 내지 60 분 동안 수행되는 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 경화 단계는, 상기 기재 필름 상에 도포된 조성물이 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 분포 구배에 따라 적어도 하나 이상의 층으로 상분리된 상태에서 수행되는 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 경화 단계는 20 내지 150 °C의 온도에서 1 내지 100 분 동안의 열처리에 의한 열경화하는 방법, 또는 자외선 조사량 0.1 내지 2 J/cm² 로 1 내지 600 초 동안의 자외선 조사에 의한 자외선 경화 방법으로 수행되는 반사 방지 필름의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 반사 방지 필름 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 PDP, CRT, LCD등의 디스플레이 장치에는 외부로부터 화면에 입사되는 광의 반사를 최소화하기 위한 반사 방지 필름(또는 방현 필름)이 장착된다.

[0003] 이전의 반사 방지 필름은 주로 투광성 기재 상에 반사 방지층이 배치되는데, 상기 반사 방지층은 투광성 기재 측에서부터 하드코팅층, 두께 1 μm 이하의 고굴절율층 및 저굴절율층이 순차적으로 적층된 3층 구조의 것이 가장 널리 사용되고 있다(예를 들면, 일본 공개특허공보 제2002-200690호).

[0004] 최근에는 제조 공정을 단순화하기 위하여, 상기 반사 방지층에서 고굴절율층을 생략하고, 하드코팅층과 저굴절율층이 적층된 2층 구조의 것도 상용화되고 있다(예를 들면, 일본 공개특허공보 제2000-233467호).

- [0005] 또한, 방현성과 내스크래치성을 겸비하기 위해서 방현성 하드코팅층이 구비된 반사 방지 필름도 사용되고 있다. 이와 관련하여, 방현성 하드코팅층의 두께를 매트 형성을 투광성 입자의 평균 입경의 50~90%로 함으로써 방현성과 투광성을 양립시키는 기술이 제안되어 있다(예를 들면, 일본 공개특허공보 제1996-309910호).
- [0006] 한편, 일반적으로 반사 방지 필름은 건식법 또는 습식법으로 제조된다.
- [0007] 그 중 상기 건식법은 증착(蒸着)이나 스퍼터링 등의 방법으로 기재 필름 상에 낮은 굴절율을 갖는 물질(예를 들면, MgF_2 , SiO_2 등)을 박막으로 적층하거나, 높은 굴절율을 갖는 물질(예를 들면, ITO(주석 도프 산화인듐), ATO(주석 도프 산화안티몬), ZnO , TiO_2 등)와 상기 낮은 굴절율을 갖는 물질을 교호로 적층하는 등의 방법이다. 이러한 건식법은 각 층간 계면 접착력이 강한 반사 방지 필름을 제조할 수 있는 장점이 있으나, 제조 비용이 높아 상업적으로는 널리 이용되지 않는다.
- [0008] 한편, 상기 습식법은 고분자 수지, 유기 용매 등을 포함하는 코팅 조성물을 기재 필름 상에 도포하고, 이를 건조 및 경화시키는 방법으로서, 상기 건식법에 비하여 제조 비용이 낮아 상업적으로 널리 이용되고 있다.
- [0009] 그러나, 상기 습식법은 반사 방지 필름에 포함되는 하드코팅층, 고굴절율층 및 저굴절율층 등의 각 층을 형성하는 공정을 별도로 수행해야 하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 각 층간 계면 접착력이 약한 단점이 있다.
- [0010] 이에, 한 번의 습식 코팅으로 2 층 이상의 구조를 형성시킬 수 있는 반사 방지 코팅용 조성물에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0011] 그러나, 제조 과정에서 조성물의 도포시 상 분리가 원활하게 이루어지지 않아 각 층으로서의 기능이 떨어지는 등 여러 문제점들이 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 이에 본 발명은 한 번의 코팅 공정만으로도 적어도 2 개 이상의 층으로 상 분리가 원활하게 일어날 수 있는 반사 방지 코팅용 조성물을 사용하여 제조한 반사 방지 필름을 제공하기 위한 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 사용하여 보다 단순화된 방법으로 반사 방지 필름을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

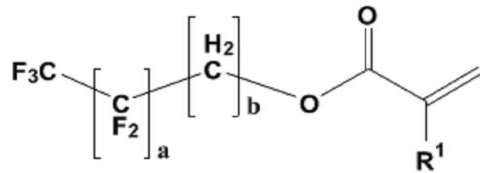
과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명에 따르면,
- [0015] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 제1 바인더와, 상기 제1 바인더에 분산된 나노 실리카 입자를 포함하는 고굴절율층; 및
- [0016] 상기 고굴절율층 상에 적층되고, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 공중합체를 포함하는 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하는 저굴절율층
- [0017] 을 포함하는 반사 방지 필름이 제공된다.
- [0018] 여기서, 상기 저굴절율층의 불소계 화합물로 표면이 코팅된 중공 실리카 입자는 고굴절율층으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 증가할 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 고굴절율층의 굴절율은 1.5 내지 1.58이고, 상기 저굴절율층의 굴절율은 1.1 내지 1.45일 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 중공 실리카 입자의 표면에 코팅된 불소계 화합물은 굴절율이 1.3~1.4이고 표면장력이 10~25 mN/m인 것일 수 있다.
- [0021] 바람직하게는, 상기 중공 실리카 입자의 표면에 코팅된 불소계 화합물은 불소를 포함하는 알콕시실란 화합물일 수 있다.
- [0022] 보다 바람직하게는, 상기 불소계 화합물은 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란 및 헵타데카플루오로데실트라이소프로폭시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수

있다.

[0023] 또한, 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다:

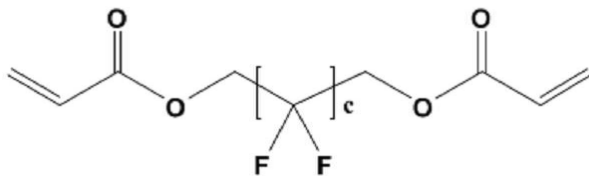
[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 상기 화학식 1에서 R¹은 수소기 또는 탄소수 1~6의 알킬기이고, a는 0 내지 7의 정수이며, b는 1 내지 3의 정수이고;

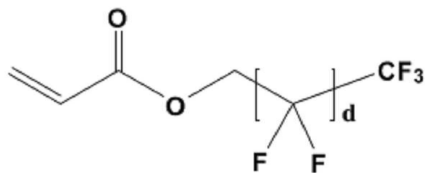
[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 상기 화학식 2에서, c는 1 내지 10의 정수이고;

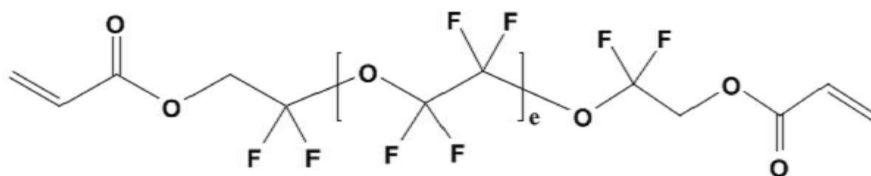
[0030] [화학식 3]



[0031]

[0032] 상기 화학식 3에서, d는 1 내지 11의 정수이고;

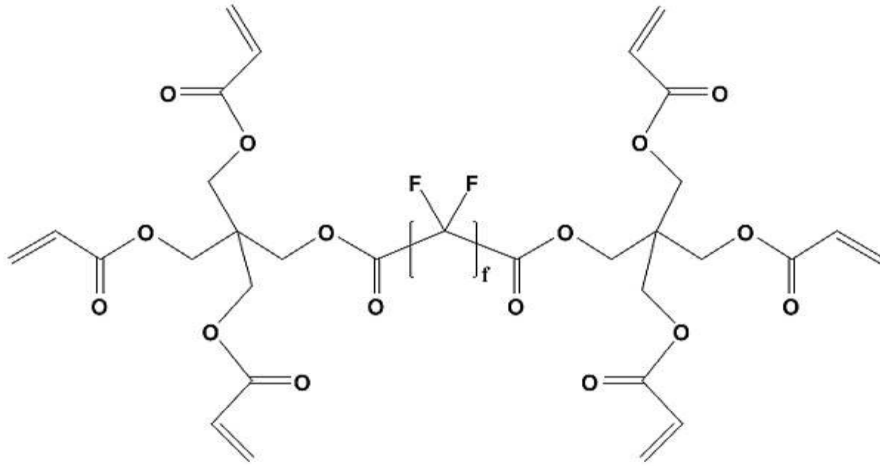
[0033] [화학식 4]



[0034]

[0035] 상기 화학식 4에서, e는 1 내지 5의 정수이고;

[0036] [화학식 5]



[0037]

[0038] 상기 화학식 5에서, f는 4 내지 10의 정수이다.

[0039] 또한, 상기 고굴절율층의 나노 실리카 입자는 수평균 입경이 100 nm이하인 것일 수 있다.

[0040] 또한, 상기 저굴절율층의 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 각각 수평균 입경이 1 내지 200 nm인 것일 수 있다.

[0041] 또한, 상기 저굴절율층의 중공 실리카 입자에 대한 불소계 화합물로 표면이 코팅된 중공 실리카 입자의 중량비는 1:0.1~20일 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명에 따르면,

[0043] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물, 나노 실리카 입자, 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자, 용매 및 개시제를 포함하는 조성물을 준비하는 단계;

[0044] 상기 조성물을 기재 필름의 적어도 일 면에 도포하는 단계;

[0045] 상기 도포된 조성물을 건조하는 단계; 및

[0046] 상기 건조된 조성물을 경화하는 단계

[0047] 를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법이 제공된다.

[0048] 여기서, 상기 조성물은, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여; 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물 1 내지 30 중량부; 상기 나노 실리카 입자 1 내지 30 중량부; 상기 중공 실리카 입자 1 내지 20 중량부; 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 1 내지 60 중량부; 상기 용매 100 내지 500 중량부; 및 상기 개시제 1 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.

[0049] 이때, 상기 건조 단계는 5 내지 150 °C의 온도에서 0.1 내지 60 분 동안 수행될 수 있다.

[0050] 그리고, 상기 경화 단계는 상기 기재 필름 상에 도포된 조성물이 중공 실리카 입자의 분포 구배에 따라 적어도 하나 이상의 층으로 상분리된 상태에서 수행될 수 있다.

[0051] 또한, 상기 경화 단계는 20 내지 150 °C의 온도에서 1 내지 100 분 동안의 열처리에 의한 열경화하는 방법, 또는 자외선 조사량 0.1 내지 2 J/cm² 로 1 내지 600 초 동안의 자외선 조사에 의한 자외선 경화 방법으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0052] 본 발명에 따른 반사 방지 필름의 제조 방법은 한 번의 코팅만으로도 적어도 두 개의 층이 자발적으로 형성될 수 있는 조성물을 사용함에 따라, 보다 단순화된 방법으로 반사 방지 필름을 제조할 수 있다. 이를 통해 제조된 반사 방지 필름은 상분리에 의해 형성된 각 층의 계면이 실질적으로 화학적 결합 또는 가교 결합되어 있기 때문

에 각 층의 박리를 최소화될 수 있으며, 내찰상성 및 반사 방지 효과가 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, 본 발명의 구현예들에 따른 반사 방지 필름 및 이의 제조 방법에 대하여 설명하기로 한다.
- [0054] 그에 앞서, 본 명세서 전체에서 명시적인 언급이 없는 한, 본 명세서에 사용되는 몇 가지 용어들은 다음과 같이 정의된다.
- [0055] 먼저, '나노 실리카 입자'라 함은 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 입자로서, 나노미터 스케일의 수평균 입경, 바람직하게는 100 nm 이하의 수평균 입경을 나타내는 입자를 총칭하는 것으로 정의하며, 입자 내부에 실질적으로 빈 공간이 없는 무정형의 입자를 의미한다.
- [0056] 한편, '중공 실리카 입자'(hollow silica particles)라 함은 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 실리카 입자로서, 상기 실리카 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미하는 것으로 정의한다. 여기서, 상기 중공 실리카 입자의 표면이 불소계 화합물로 처리된 것을 '불소계 화합물로 표면이 코팅된 중공 실리카 입자'라 하며, 이 경우 앞서 정의한 상기 '중공 실리카 입자'는 상대적으로 표면 코팅되지 않은 상태의 것을 의미한다.
- [0057] 또한, 자유표면적을 최소화하려는 잠재적 에너지를 '표면에너지'라 하고, 감소된 단위표면적당 표면에너지를 '표면장력'으로 정의한다. 즉, 표면장력과 표면에너지는 표면을 최소화하려는 정도를 나타내는 것으로, 동일 또는 동등한 물리적 성질을 나타내는 지표 단위이다.
- [0058] 또한, '(메트)아크릴레이트'라 함은 아크릴레이트(acrylate) 또는 메타크릴레이트(methacrylate)를 통칭하는 것으로 정의한다.
- [0059] 또한, '코팅층'이라 함은 본 발명에 따른 반사 방지 코팅용 조성물을 소정의 기재 필름상에 도포(코팅)함에 따라 형성되는 조성물층을 의미한다.
- [0060] 또한, '상분리'라 함은 구성 성분의 밀도, 표면장력 또는 기타 물성의 차이에 의해 조성물에 포함되는 특정 성분의 분포에 구배가 형성되는 것을 의미한다. 여기서, 상기 코팅층이 상분리될 경우 특정 성분의 분포 여부, 예를 들어 중공 실리카 입자 또는 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 중 어느 하나의 분포 여부를 기준으로 적어도 두 개의 층으로 구분할 수 있다.
- [0061] 또한, '불소계 알콕시실란 화합물' 또는 '불소를 포함하는 알콕시실란 화합물'은 알콕시실란 내에 불소 원자가 결합 또는 치환된 화합물을 의미한다. 이와 대조적으로, '알콕시실란 화합물'이라 함은 상기 불소계 알콕시실란 화합물을 제외한 알콕시실란 화합물(즉, 불소 원자가 결합 또는 치환되지 않은 알콕시실란 화합물)을 의미한다.
- [0062] 또한, '불소계 (메트)아크릴레이트'는 (메트)아크릴레이트 내에 불소 원자가 결합 또는 치환된 화합물을 의미한다. 이와 대조적으로, '(메트)아크릴레이트'라 함은 상기 불소계 (메트)아크릴레이트를 제외한 (메트)아크릴레이트(즉, 불소 원자가 결합 또는 치환되지 않은 (메트)아크릴레이트)를 의미한다.
- [0063] 또한, '고굴절율층'이라 함은 후술할 저굴절율층과의 관계에서 상대적으로 굴절율이 높고 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 실질적으로 분포하지 않는 층으로서, 기재 필름과의 거리를 기준으로 저굴절율층 보다 하부에 위치하는 층(코팅층 하부)을 의미한다. 여기서, 상기 중공 실리카 입자 등이 실질적으로 분포하지 않는다는 의미는 조성물에 포함되는 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 전체 함량을 기준으로 1 중량% 미만으로 포함되는 것으로 정의한다.
- [0064] 또한, '저굴절율층'이라 함은 전술한 고굴절율층과의 관계에서 상대적으로 굴절율이 낮고 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 분포하는 층으로서, 기재 필름과의 거리를 기준으로 고굴절율층 보다 상부에 위치하는 층(코팅층 상부)을 의미한다.
- [0065] 한편, 본 발명자들은 반사 방지 필름에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 무기 입자로서 나노 실리카 입자, 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하고, 바인더로서 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물을 동시에 포함하는 조성물을 사용할 경우, 한 번의 코팅만으로도 조성물 코팅층 내부의 상분리가 보다 원활하게 일어날 수 있어, 단순화된 방법으로 반사 방지 코팅 필름을 제조할 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.

- [0066] 즉, 이전에는 반사 방지 필름을 형성하기 위하여, 하드코팅층, 고굴절율층 및 저굴절율층 등의 각 층을 형성하기 위한 조성물을 각각 제조하고, 이를 기재 필름 상에 도포하여 건조 및 경화하는 공정을 반복하는 방식이 일반적으로 이용되었다. 그러나, 상기와 같은 방법은 반사 방지 필름의 제조 공정이 복잡하여 생산성이 떨어질 뿐만 아니라, 각 층간의 계면 접착력이 약하여 사용 과정에서 각 층이 쉽게 박리되는 문제점이 있었다.
- [0067] 또한, 이전에는 산화 지르코늄, 안티몬 함유 산화 주석 등 금속 산화물 입자를 고굴절율층에 분산시키고, 중공 실리카 입자를 저굴절율층에 분산시켜 굴절율을 조절하는 방법이 이용되었는데, 이 경우 상기 금속 산화물 입자 등에 의해 헤이즈 값이 높아지는 등 충분한 반사 방지 효과를 얻는데 한계가 있었다. 또한, 상기 금속 산화물 입자를 고굴절율층에 분산시킬 경우 내스크래치성 향상을 위한 또 다른 아크릴계 수지층(예를 들면, 통상적으로 하드코팅층이라고 일컫는 층)을 더 포함시켜야 한다. 그에 따라, 상기 방법은 제조 공정상의 번거로움 등이 문제점으로 지적되고 있으며, 하드코팅층 등의 별도 형성 없이 단일 코팅만으로도 형성 가능한 일 구현예의 반사 방지 필름과는 차이가 있다.
- [0068] 이러한 관점에서, 본 발명의 반사 방지 필름은, 무기 입자로서 나노 실리카 입자, 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하고, 바인더로서 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물을 동시에 포함하는 조성물을 사용하여 제조함에 따라, 한 번의 코팅만으로도 조성물 코팅층 내부의 상분리가 보다 원활하게 일어날 수 있어, 단순화된 방법으로 반사 방지 코팅 필름을 제조할 수 있다.
- [0069] 또한, 본 발명에 따른 반사 방지 필름은, 상기 조성물을 사용하여 제조함에 따라 고굴절율층에는 상대적으로 밀도가 큰 나노 실리카 입자가 분산될 수 있고; 그와 동시에, 저굴절율층에는 상대적으로 밀도가 작은 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 동시에 분산될 수 있으며, 특히 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 고굴절율층으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 증가하도록 분산될 수 있다. 그에 따라, 본 발명에 따른 반사 방지 필름은 각 층의 계면이 실질적으로 화학적 결합 또는 가교 결합된 상태로 존재하여 층간 박리를 최소화할 수 있고, 각 층의 굴절율을 보다 더 낮은 범위로 조절할 수 있어, 보다 향상된 반사 방지 효과 및 내찰상성을 나타낼 수 있다.
- [0070] 이와 같은 본 발명은, 일 구현예에 따라,
- [0071] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 제1 바인더와, 상기 제1 바인더에 분산된 나노 실리카 입자를 포함하는 고굴절율층; 및
- [0072] 상기 고굴절율층 상에 적층되고, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하는 저굴절율층
- [0073] 을 포함하는 반사 방지 필름을 제공한다.
- [0074] 먼저, 상기 고굴절율층에는 상기 저굴절율층과의 관계에서 상대적으로 굴절율이 높고, 중공 실리카 입자와 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 실질적으로 분포하지 않는 층을 의미한다. 여기서, 상기 중공 실리카 입자 등이 실질적으로 분포하지 않는다는 의미는 조성물에 포함되는 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 전체 함량을 기준으로 1 중량% 미만으로 포함되는 것을 의미한다.
- [0075] 이와 같은 상기 고굴절율층은 상기 제1 바인더와, 상기 제1 바인더에 분산된 나노 실리카 입자를 포함함에 따라, 그 굴절율이 1.5 내지 1.58일 수 있다.
- [0076] 여기서, 상기 나노 실리카 입자는 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 입자로서, 나노미터 스케일의 수평균 입경을 갖는 입자이다.
- [0077] 본 발명에 따르면, 상기 나노 실리카 입자의 수평균 입경은 100 nm 이하, 바람직하게는 1 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 45 nm일 수 있다. 즉, 상기 고굴절율층의 투명도 및 굴절율 조절을 위해, 상기 나노 실리카 입자의 입경은 상기 범위가 되도록 조절하는 것이 유리하다.
- [0078] 한편, 상기 제1 바인더는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 것일 수 있다.

- [0079] 본 발명에 따르면, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 (메트)아크릴레이트계 모노머, (메트)아크릴레이트계 올리고머 또는 이들의 혼합물일 수 있으며; 보다 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 모노머, 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머, 에폭시 (메트)아크릴레이트 올리고머, 에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0080] 또한, 보다 굴절율이 높은 고굴절율층을 형성시키기 위하여, 황, 염소, 금속 등의 치환기 또는 방향족을 포함하는 (메트)아크릴레이트계 화합물이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기과 같은 치환기 또는 방향족을 포함하는 (메트)아크릴레이트계 화합물은 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리/테트라 (메트)아크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 9,9-비스(4-(2-아크릴록시에톡시페닐)플루오렌(굴절률 1.62), 비스(4-메타크릴록시디오페닐)설파이드(굴절률 1.689), 비스(4-비닐디오페닐)설파이드(굴절률 1.695) 등일 수 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0081] 한편, 본 발명에 따른 반사 방지 필름은, 전술한 고굴절율층 상에 적층되고, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 공중합체를 포함하는 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하는 저굴절율층을 포함한다.
- [0082] 상기 저굴절율층은 전술한 고굴절율층과의 관계에서 상대적으로 굴절율이 낮고 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 분포하는 층으로서, 기재 필름과의 거리를 기준으로 고굴절율층 보다 상부에 위치하는 층(코팅층 상부)을 의미한다.
- [0083] 이와 같은 상기 저굴절율층은 상기 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함함에 따라, 그 굴절율이 1.1 내지 1.45일 수 있다.
- [0084] 한편, 상기 저굴절율층에는 중공 실리카 입자가 포함되는데, 상기 중공 실리카 입자는 불소계 화합물로 표면 코팅되지 않은 것과 불소계 화합물로 표면 코팅된 것이 동시에 포함된다.
- [0085] 여기서, 상기 중공 실리카 입자는 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 실리카 입자로서, 특히 상기 실리카 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미한다.
- [0086] 한편, 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 상기 중공 실리카 입자의 표면이 불소계 화합물로 처리된 것을 의미한다.
- [0087] 이때, 상기 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 입경은 필름의 투명성을 유지할 수 있으면서도 반사 방지 효과를 나타낼 수 있는 범위 내에서 결정할 수 있다. 다만, 본 발명에 따르면, 상기 중공 실리카 입자는 수평균 입경이 1 내지 200 nm, 바람직하게는 5 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 80 nm인 것일 수 있다.
- [0088] 특히, 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 표면이 불소계 화합물로 처리(코팅)되어 있어 표면이 균일하여 충분한 반사방지 효과를 발현시킬 수 있다. 또한, 상기 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 특정 물성을 만족하는 불소계 화합물로 표면 처리됨에 따라 통상적인 중공 실리카 입자(즉, 표면 코팅되지 않은 중공 실리카 입자)에 비하여 표면에너지가 더욱 낮아져, 코팅층 형성용 조성물 내의 다른 성분들과의 표면에너지 차이가 더욱 크게 나타난다. 이를 통해 조성물 내에서 상기 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 보다 원활하게 상분리(예를 들면, 분포 구배가 형성)될 수 있는 효과를 얻을 수 있다. 특히, 상기 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 상분리에 의해 기재필름(또는 고굴절율층)으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 형성됨에 따라, 기재필름 상에 조성물을 한 번 코팅만하더라도 굴절율이 상이한 적어도 두 개의 층이 형성될 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따르면, 상기 중공 실리카 입자의 표면 코팅에 사용되는 불소계 화합물은 굴절율이 1.3~1.4, 바람직하게는 1.31~1.4, 보다 바람직하게는 1.31~1.39인 것일 수 있다. 즉, 본 발명에서 요구되는 최소한의 반사 방지 효과가 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 불소계 화합물의 굴절율은 상기 범위에 속하도록 하는 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 상기 불소계 화합물은 표면장력이 10~25 mN/m, 바람직하게는 12~25 mN/m, 보다 바람직하게는 12~23 mN/m인 것일 수 있다.
- [0091] 즉, 상기 중공 실리카 입자가 본 발명에 따른 조성물 내에서 충분한 상용성을 발휘할 수 있도록 하기 위하여,

상기 불소계 화합물의 표면장력은 10 mN/m 이상인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에서 요구되는 최소한도의 상 분리 효과가 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 불소계 화합물은 표면장력이 25 mN/m 이하인 것이 바람직하다.

[0092] 본 발명에 있어서, 상기 불소계 화합물은 전술한 물성 범위를 만족하는 화합물이라면 제한없이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 불소를 포함하는 알콕시실란 화합물일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 불소계 화합물은 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란 및 헵타데카플루오로데실트리이소프로폭시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다. 다만, 본 발명을 이들 예로만 한정하는 것은 아니다.

[0093] 또한, 상기 중공 실리카 입자의 표면 코팅이 효율적으로 이루어질 수 있도록 하기 위하여, 상기 불소계 화합물 이외에, 테트라에톡시실란 등의 비불소계 실란 화합물이 함께 혼합 사용될 수 있다. 다만, 상기와 같이 비불소계 실란 화합물이 혼합 사용될 경우, 상기 불소계 실란 화합물의 함량은 전체 실란 화합물 중량의 20 중량% 이상, 바람직하게는 25 중량% 이상, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상이 되도록 할 수 있다. 이를 통해 본 발명에 따른 중공 실리카 입자의 충분한 상분리 효과를 발현시킬 수 있다.

[0094] 한편, 상기 중공 실리카 입자의 표면에 불소계 화합물을 코팅하는 방법은 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물을 물 및 촉매 존재 하에서 졸-젤 반응에 의해 가수분해 및 축합 반응시키는 방법을 이용할 수 있으나, 본 발명을 이로 한정하는 것은 아니다.

[0095] 여기서, 상기 불소계 화합물로 표면코팅된 중공 실리카 입자를 제조하기 위한 졸-젤 반응은 당업계에서 통상적인 방법으로 수행될 수 있다. 다만, 본 발명에 있어서, 상기 졸-젤 반응은 반응온도 0 내지 150 ℃에서 1 내지 72 시간 동안, 바람직하게는 0 내지 100 ℃에서 1 내지 60 시간 동안, 보다 바람직하게는 25 내지 70 ℃에서 1 내지 48 시간 동안 수행할 수 있다.

[0096] 상기 졸-젤 반응에 사용되는 촉매는 졸-젤 반응의 반응 시간을 제어하기 위한 것으로서, 바람직하게는 질산, 염산, 초산 및 옥살리산과 같은 산을 사용할 수 있으며; 지르코늄 및 인듐과 같은 염과 함께, 염산염, 질산염, 황산염 및 초산염의 형태인 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0097] 이때, 상기 촉매의 함량은 상기 불소계 화합물 100 중량부를 기준으로(단, 상기 불소계 화합물과 비불소계 실란 화합물이 혼합 사용될 경우에는 그 혼합물 함량을 기준으로 함) 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 9 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 8 중량부로 사용될 수 있다.

[0098] 또한, 상기 졸-젤 반응에 사용되는 물은 가수분해 반응과 축합 반응을 위한 것으로서, 상기 불소계 화합물 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 100 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 80 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 60 중량부로 사용될 수 있다.

[0099] 또한, 상기 졸-젤 반응에는 가수 축합물의 분자량 조절을 위한 유기 용매가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 알코올류, 셀로솔브류, 케톤류 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 이때, 상기 유기 용매의 함량은 상기 불소계 화합물 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 300 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 250 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 200 중량부로 사용될 수 있다.

[0100] 또한, 상기 졸-젤 반응에서, 상기 불소계 화합물, 촉매, 물 및 유기 용매를 포함하는 조성물의 함량은 상기 중공 실리카 100 중량부에 대하여 5 내지 400 중량부, 바람직하게는 10 내지 350 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 300 중량부가 되도록 할 수 있다. 이를 통해 상기 중공 실리카 입자의 표면 코팅이 충분히 이루어지도록 할 수 있다.

[0101] 한편, 상기 저굴절율층에 포함되는 제2 바인더는 전술한 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0102] 여기서, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은 전술한 내용으로 같음한다.

[0103] 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 기본적으로 자외선 등의 에너지선에 의해 중합 반응이 일어날 수 있는 화합물로서, 특히 불소를 포함함에 따라, 불소를 포함하지 않는 (메트)아크릴레이트 화합물에 비하여 굴절율이 낮으면서도 전술한 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자와의 상용성이 우수하다. 그에 따라, 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물을 통상적인 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 함께 사용할 경우, 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자와의 시너지 효과에 의해 보다 원활한 상분리를 유도할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물에 의해 필름 표면(즉, 저굴절율층)의 강도가 우수하면서

도 표면의 굴절율이 낮은 필름을 얻을 수 있다.

[0104] 이때, 상기 제2 바인더에 포함되는 가교 공중합체는 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물이 1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량부로 공중합된 것일 수 있다. 즉, 상기와 같은 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물을 함께 사용할 경우의 시너지 효과와, 내스크래치성 및 내마모성 등의 기계적 물성에 미치는 영향 등을 감안하여, 공중합 비율은 상기 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.

[0105] 한편, 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 기본 구조인 (메트)아크릴레이트 내에 불소 원자가 결합 또는 치환된 화합물이라면 제한없이 사용 가능하다.

[0106] 다만, 본 발명에 따르면, 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것이 바람직하다:

[0107] [화학식 1]

[0108]

[0109] 상기 화학식 1에서 R^1 은 수소기 또는 탄소수 1~6의 알킬기이고, a는 0 내지 7의 정수이며, b는 1 내지 3의 정수이고;

[0110] [화학식 2]

[0111]

[0112] 상기 화학식 2에서, c는 1 내지 10의 정수이고;

[0113] [화학식 3]

[0114]

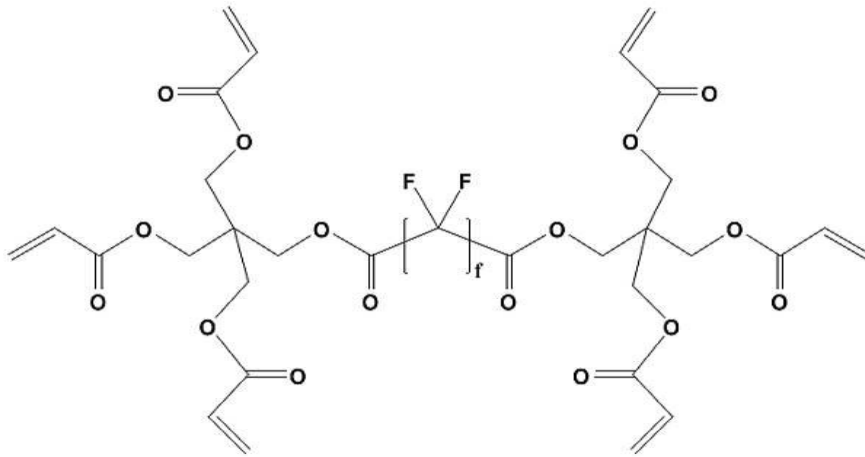
[0115] 상기 화학식 3에서, d는 1 내지 11의 정수이고;

[0116] [화학식 4]

[0117]

[0118] 상기 화학식 4에서, e는 1 내지 5의 정수이고;

[0119] [화학식 5]



[0120]

[0121] 상기 화학식 5에서, f는 4 내지 10의 정수이다.

[0122] 한편, 이러한 불소계 (메트)아크릴레이트로는 상기 조건을 만족하는 상용품을 사용할 수 있으며, 그 예로는 OPTOOL AR110(제조사: DAIKIN), LINC-3A 및 LINC-102A(제조사: KYOEISHA), PFOA(제조사: Exfluor), OP-38Z(제조사: DIC) 등을 들 수 있다. 다만, 본 발명을 상기 예로 한정하는 것은 아니다.

[0123] 한편 본 발명은, 다른 구현예에 따라, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법으로서,

[0124] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물, 나노 실리카 입자, 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자, 용매 및 개시제를 포함하는 조성물을 준비하는 단계;

[0125] 상기 조성물을 기재 필름의 적어도 일 면에 도포하는 단계;

[0126] 상기 도포된 조성물을 건조하는 단계; 및

[0127] 상기 건조된 조성물층을 경화하는 단계

[0128] 를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0129] 본 발명에 따른 반사 방지 필름의 제조 방법은 상기 조성물을 사용함에 따라, 한 번의 코팅만으로도 코팅층 내부의 상분리가 보다 원활하게 일어날 수 있어, 단순화된 방법으로 내스크래치성이 우수한 반사 방지 코팅 필름을 제조할 수 있다.

[0130] 특히, 상기 조성물을 소정의 기재 필름 상에 도포할 경우, 상기 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 및 불소계 (메트)아크릴레이트는 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과의 표면에너지 차이에 의해 분포 구배가 형성되며, 보다 구체적으로 기재 필름으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 증가하게 된다.

[0131] 즉, 본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 상기 조성물을 기재 필름 상에 도포하여 코팅층을 형성시킬 경우, 상기 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 및 불소계 (메트)아크릴레이트는 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과의 표면에너지 차이에 의해 코팅층의 상부로 서서히 상분리된다. 그에 따라 코팅층의 하부는 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 나노 실리카 입자가 포함되고 중공 실리카 입자들은 실질적으로 분포하지 않는 층(고굴절율층)이 형성되고; 상대적으로 코팅층의 상부는 상기 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 및 불소계 (메트)아크릴레이트 및 다관능 (메트)아크릴레이트를 포함하고, 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 고굴절율층으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 형성된 층(저굴절율층)이 형성된다. 이와 같은 원리로 상기 조성물은 코팅층 내에서 상분리가 원활하게 일어날 수 있어 한 번의 코팅만으로도 적어도 두 개의 층이 자발적으로 형성될 수 있다.

[0132] 이하, 본 발명에 따른 반사 방지 필름의 제조 방법에 포함될 수 있는 각 단계에 대하여 설명한다.

[0133] 먼저, 본 발명에 따른 반사 방지 필름의 제조 방법은 상기 조성물을 준비하는 단계를 수행할 수 있다.

- [0134] 상기 조성물은 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물, 나노 실리카 입자, 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자, 용매 및 개시제를 포함할 수 있다.
- [0135] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 조성물은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여; 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물 1 내지 30 중량부; 상기 나노 실리카 입자 1 내지 30 중량부; 상기 중공 실리카 입자 1 내지 20 중량부; 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 1 내지 60 중량부; 상기 용매 100 내지 500 중량부; 및 상기 개시제 1 내지 20 중량부를 포함할 수 있다.
- [0136] 이때, 상기 조성물에 포함되는 각 성분에 대한 자세한 내용은 전술한 내용으로 갈음한다.
- [0137] 다만, 상기 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 즉, 전술한 바와 같은 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물을 함께 사용할 경우의 시너지 효과와, 내스크래치성 및 내마모성 등의 기계적 물성에 미치는 영향 등을 감안하여, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 함량은 상기 범위가 되도록 조절하는 것이 바람직하다.
- [0138] 또한, 상기 나노 실리카 입자는 소정의 분산매에 분산된 형태로서, 고형분 함량이 5 내지 40 중량%인 졸(sol)의 형태로 사용될 수 있다. 이때 상기 분산매로는 메틸에틸케톤(MEK), 메틸이소부틸케톤(MIBK), 이소프로판올(IPA), 메탄올, 에틸렌 글리콜, 디메틸 아세트아마이드 등이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 무기 입자로는 상용화된 실리카졸을 사용할 수 있는데, 예를 들면 Nissan chemical사의 MEK-ST, MIBK-ST, MIBK-SD, MIBK-SD-L, MEK-AC, DMAC-ST, EG-ST; Gaematech사의 Purisol 등을 사용할 수 있다.
- [0139] 또한, 상기 나노 실리카 입자의 함량은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 내지 25 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 20 중량부일 수 있다. 즉, 본 발명의 조성물에 요구되는 최소한도의 반사 방지 효과를 나타낼 수 있으면서도 과량 첨가시 반사율이 상승하여 반사 방지 효과가 저감되는 것을 방지하기 위하여, 상기 나노 실리카 입자는 상기 범위로 포함될 수 있다. 다만, 상기 나노 실리카 입자가 졸의 형태로 사용될 경우 고형분 함량 등을 고려하여 무기 입자의 함량이 전술한 범위에 해당되도록 조절하는 것이 바람직하다.
- [0140] 한편, 상기 중공 실리카 입자(불소계 화합물로 표면 코팅되지 않은 중공 실리카 입자)의 함량은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량부일 수 있다.
- [0141] 또한, 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 함량은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 60 중량부, 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 40 중량부일 수 있다.
- [0142] 즉, 본 발명의 조성물에 요구되는 최소한도의 반사 방지 효과를 나타낼 수 있으면서도 과량 첨가시 반사율이 상승하여 반사 방지 효과가 저감되는 것을 방지하기 위하여, 상기 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 상기 범위로 각각 포함될 수 있다.
- [0143] 또한, 상기 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 각각 분산매(물 또는 유기용매)에 분산된 형태로서 고형분 함량이 5 내지 40 중량%인 콜로이드상으로 포함될 수 있다. 여기서, 상기 분산매로 사용 가능한 유기용매로는 메탄올(methanol), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 부탄올(butanol) 등의 알콜류; 메틸 에틸 케톤(methyl ethyl ketone), 메틸 이소 부틸 케톤(methyl iso butyl ketone, MIBK) 등의 케톤류; 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene) 등의 방향족 탄소수소류; 디메틸 포름 아마이드(dimethyl formamide), 디메틸 아세트아마이드(dimethyl acetamide), N-메틸 피롤리돈(methyl pyrrolidone) 등의 아마이드류; 초산에틸, 초산부틸, γ -부티로락톤 등의 에스터(ester)류; 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 1,4-디옥산 등의 에터(ether)류; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 다만, 상기와 같이 분산매에 분산된 콜로이드 용액의 형태로 사용될 경우 고형분 함량 등을 고려하여 중공 실리카 입자의 함량이 전술한 범위에 해당되도록 조절하는 것이 바람직하다.
- [0144] 특히, 상기 중공 실리카 입자는 불소계 화합물에 의한 표면 코팅 여부에 따라 표면에너지 차이가 달라지고, 그에 따라 조성물 내에서의 상분리 효과가 달라지게 된다. 이를 감안하여, 상기 중공 실리카 입자에 대한 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 중량비는 1:0.1~20, 바람직하게는 1:0.5~15, 보다 바람직하게는 1:1~10의 범위에서 조절할 수 있다. 즉, 상기 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자는 조성물에 포함

되는 중공 실리카 입자의 전체 중량에 대하여 50 중량% 이상으로 포함되는 것이 원활한 상분리와 반사 방지 효과의 구현에 있어서 보다 바람직하다.

[0145] 한편, 상기 광중합 개시제는 자외선 등의 에너지선에 의해 활성화되어 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 불소계 (메트)아크릴레이트의 중합 반응을 유도할 수 있는 화합물일 수 있으며; 바람직하게는 1-히드록시 시클로헥실페닐 케톤, 벤질 디메틸 케탈, 히드록시디메틸아세트 페논, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 부틸 에테르 등일 수 있다.

[0146] 이때, 상기 광중합 개시제의 함량은 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부, 바람직하게는 1 내지 15 중량부, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량부일 수 있다. 즉, 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 중합반응이 충분히 이루어질 수 있도록 하기 위하여, 상기 광중합 개시제의 함량은 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상인 것이 바람직하다. 또한, 광중합 개시제를 과량으로 첨가할 경우 방사 방지 코팅층의 내스크래치성, 내마모성 등의 기계적 물성이 저하될 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 상기 광중합 개시제의 함량은 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 20 중량부 이하인 것이 바람직하다.

[0147] 한편, 상기 조성물에는 용매가 포함될 수 있다.

[0148] 특히, 상기 용매로는 본 발명에 따른 조성물 또는 상기 조성물에 의해 형성된 필름의 물성에 영향을 미치지 않는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며; 바람직하게는 유전상수(25℃)가 20 ~ 30 이고, 쌍극자 모멘트가 1.7 ~ 2.8인 용매를 사용하는 것이 조성물의 원활한 상분리 측면에서 유리하다.

[0149] 상기와 같은 물성 범위를 만족하는 용매로는 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 아세틸 아세톤 등을 예로 들 수 있으며, 다만 본 발명을 이로 한정하는 것은 아니다.

[0150] 또한, 상기 물성 범위를 만족하는 용매 이외에 당업계의 통상적인 용매로서, 이소부틸케톤, 메탄올, 에탄올, n-부탄올, i-부탄올 및 t-부탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 더욱 포함될 수 있다. 다만, 상기 유전상수 및 쌍극자 모멘트 범위를 만족하는 용매는 용매의 전체 중량을 기준으로 60 중량% 이상 포함되는 것이 중공 실리카 입자의 원활한 상 분리 측면에서 보다 유리하다.

[0151] 이러한 용매는 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여, 100 내지 500 중량부, 바람직하게는 100 내지 450 중량부, 보다 바람직하게는 100 내지 400 중량부로 포함될 수 있다. 즉, 조성물의 코팅시 흐름성이 좋지 않을 경우 필름에 줄무늬가 생기는 등 불량이가 발생할 수 있는데, 이와 같이 조성물에 요구되는 최소한의 흐름성을 부여하기 위해, 상기 용매는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 100 중량부에 대하여 100 중량부 이상 포함되는 것이 바람직하다. 또한, 용매를 과량으로 첨가할 경우 고형분 함량이 지나치게 낮아져 건조 및 경화시 불량이 발생할 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 500 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

[0152] 이와 같은 상기 조성물에는 진술한 성분들 외에도, 당업계에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물에는 필름에 추가로 부여하고자 하는 물성에 따라 대전방지제, 산화방지제, 자외선 안정제, 계면활성제 등의 첨가제가 더욱 포함될 수 있다. 이때, 상기 첨가제의 함량은 본 발명에 따른 조성물의 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 다양하게 결정할 수 있으므로, 특별히 제한하지 않는다.

[0153] 한편, 본 발명에 따른 반사 방지 필름의 제조 방법에 따르면, 상기 조성물을 기재 필름의 적어도 일 면에 도포하는 단계를 수행할 수 있다.

[0154] 이때, 상기 기재 필름으로는 트리아세테이트 셀룰로오즈 등 당업계에서 통상적인 투명 기재 필름을 사용할 수 있으므로, 특별히 한정하지 않는다. 또한, 상기 기재 필름 상에 상기 조성물을 도포하는 방법은 와이어 바 등 당업계의 통상적인 코팅 장치 및 방법을 이용할 수 있다.

[0155] 이어서, 상기 도포된 조성물을 건조하고, 상기 건조된 조성물을 경화하는 단계를 수행할 수 있다.

[0156] 상기 건조 단계에서 조성물은 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 및 불소계 (메트)아크릴레이트의 포함여부에 따라, 상기 기재 필름으로부터 고굴절율층 및 저굴절율층으로 상분리된다.

[0157] 즉, 상기 저굴절율층은 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 층으로서,

- [0158] 즉, 기재 필름에 도포된 조성물의 코팅층 하부에는 상기 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 및 나노 실리카 입자를 포함하고, 상기 중공 실리카 입자들 및 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물은 실질적으로 분포하지 않는 층 (고굴절율층)이 형성되고; 상대적으로 코팅층의 상부는 상기 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자, 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물 및 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하고, 상기 중공 실리카 입자들이 기재 필름으로부터 멀어지는 방향으로 분포 구배가 형성된 층(저굴절율층)이 형성된다.
- [0159] 상기와 같은 조성물의 상분리 과정은 인위적인 것이 아니라, 구성 성분들의 표면에너지 차이에 의해 자연스럽게 이루어지는 것이다. 따라서, 상기 조성물의 도포 후 일정 조건 하에서 방치하여 건조시키는 방법으로 수행할 수 있다. 즉, 상기 건조 단계에서 조성물의 상분리를 촉진하고, 충분한 상분리가 이루어지도록 하기 위하여, 5 내지 150 °C의 온도에서 0.1 내지 60 분 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0160] 또한, 상기 경화 단계는 건조된 조성물층에 광을 조사하여 중합 반응을 개시하고, 이를 통해 조성물층을 경화시키는 단계로서, 당업계에서 통상적인 광 경화 반응 조건 하에서 수행할 수 있다. 다만, 충분한 경화 반응을 유도하기 위하여, 상기 경화 단계는 자외선 조사량 0.1 내지 2 J/cm²로 1 내지 600 초 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0161] 상기와 같은 경화 단계를 거치면, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 중합체를 포함하는 제1 바인더와, 상기 제1 바인더에 분산된 나노 실리카 입자를 포함하는 고굴절율층; 및 상기 고굴절율층 상에 적층되고, 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물과 불소계 (메트)아크릴레이트 화합물의 가교 공중합체를 포함하는 제2 바인더와, 상기 제2 바인더에 분산된 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 포함하는 저굴절율층을 포함하는 반사 방지 필름이 형성된다.
- [0162] 한편, 본 발명에 따른 반사 방지 필름의 제조 방법은 전술한 단계들 이외에도, 상기 각 단계의 이전 또는 이후에 당업계에서 통상적으로 수행될 수 있는 단계를 더욱 포함하여 수행될 수 있으며, 상술한 단계들에 의해 본 발명의 회수 방법이 한정되는 것은 아니다.
- [0163] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- [0164] **제조예 1**
- [0165] (불소계 알콕시실란으로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 제조)
- [0166] 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란(굴절율 1.331; 표면장력 20.7 mN/m, 물과 디요오드메탄(CH₂I₂)을 기준으로 측정함, 측정장비: KRUSS사, Drop shape analysis DSA100) 약 30 중량% 및 테트라에톡시실란 약 70 중량%를 포함하는 실란 화합물을 준비하였다.
- [0167] 상기 실란 화합물 100 중량부에 대하여, 물 약 0.0006 중량부, 촉매로 옥살릭산 약 3.26 중량부, 유기 용매로 에탄올 약 116.28 중량부를 첨가하여 실란 조성물을 제조하였다.
- [0168] 이어서, 중공 실리카가 분산된 콜로이드 용액(제품명: MIBK-sol, 제조사: 촉매화성공업, 분산매: 메틸이소부틸 케톤, 고형분 함량 20 중량%, 중공 실리카의 수평균 입경: 50 nm) 100 중량부에 대하여, 상기 실란 조성물 약 14.69 중량부를 혼합한 후, 상기 혼합물을 반응온도 30 °C에서 24 시간 동안 졸-겔 반응시켜 불소계 알콕시실란이 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 제조하였다.
- [0169] **제조예 2**
- [0170] (불소계 알콕시실란으로 표면 코팅된 중공 실리카 입자의 제조)
- [0171] 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란(굴절율 1.331; 표면장력 20.7 mN/m, 물과 디요오드메탄(CH₂I₂)을 기준으로 측정함, 측정장비: KRUSS사, Drop shape analysis DSA100) 약 30 중량% 및 테트라에톡시실란 약 70 중량%를 포함하는 실란 화합물을 준비하였다.
- [0172] 상기 실란 화합물 100 중량부에 대하여, 물 약 26.97 중량부, 촉매로 옥살릭산 약 3.28 중량부, 유기 용매로 에탄올 약 164.20 중량부를 첨가하여 실란 조성물을 제조하였다.
- [0173] 이어서, 중공 실리카가 분산된 콜로이드 용액(제품명: IPA-sol, 제조사: 촉매화성공업, 분산매: 이소프로필알코

을, 고형분 함량 20 중량%, 중공 실리카의 수평균 입경: 50 nm) 100 중량부에 대하여, 상기 실란 조성물 약 249.93 중량부를 혼합한 후, 상기 혼합물을 반응온도 30 °C에서 24 시간 동안 졸-겔 반응시켜 불소계 알콕시실란이 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 제조하였다.

[0174] 실시예 1

[0175] (반사 방지 코팅용 조성물의 제조)

[0176] 다관능 아크릴레이트로서 펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(PETA) 100 중량부에 대하여;

[0177] 광중합 개시제 약 10.85 중량부(구체적으로, Darocur-1173 약 1.11 중량부, Irgacure-184 약 6.48 중량부, Irgacure-819 약 2.15 중량부 및 Irgacure-907 약 1.11 중량부);

[0178] 용매 약 251.85 중량부(구체적으로, 메틸에틸케톤(MEK) 약 179.63 중량부, 에탄올 약 24.07 중량부, n-부틸알코올 약 24.07 중량부 및 아세틸아세톤 약 24.07 중량부);

[0179] 중공 실리카가 분산된 콜로이드 용액(분산매: 메틸이소부틸케톤, 고형분 함량 20 중량%, 중공 실리카의 수평균 입경: 50 nm, 제조사: 촉매화학공업, 제품명: MIBK-sol) 약 11.33 중량부;

[0180] 상기 제조예 1에 따른 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 약 11.33 중량부;

[0181] 불소계 아크릴레이트(제품명: OPTOOL AR110, 제조사: DAIKIN, 고형분 함량 15 중량%(메틸이소부틸케톤 용매), 상기 화학식 5의 화합물에 해당함) 11.33 중량부;

[0182] 나노 실리카 입자가 분산된 실리카졸(분산매: 메틸이소부틸케톤 및 메틸알코올, 고형분 함량 40 중량%, 수평균 입경: 10 nm, 제조사: Gaematech, 제품명: Purisol) 15.87 중량부

[0183] 를 혼합하여 반사 방지 코팅용 조성물을 제조하였다.

[0184] (반사 방지 필름의 제조)

[0185] 상기 반사 방지 코팅용 조성물을 트리아세테이트 셀룰로즈 필름(두께 80 μm)에 와이어 바(9호)를 이용하여 코팅하였다. 이를 90 °C 오븐에서 1 분 동안 건조한 후, 200 mJ/cm²의 UV에너지를 5 초 동안 조사하여 조성물을 경화시켰다.

[0186] 이를 통해 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm (그 중 중공 실리카 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카가 포함되어 있는 저굴절율층의 두께: 약 0.12 μm)인 필름을 수득하였다.

[0187] 실시예 2

[0188] (반사 방지 코팅용 조성물의 제조)

[0189] 상기 제조예 2에 따른 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅용 조성물을 제조하였다.

[0190] (반사 방지 필름의 제조)

[0191] 앞서 제조한 반사 방지 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm (그 중 중공 실리카 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카가 포함되어 있는 저굴절율층의 두께: 약 0.12 μm)인 필름을 수득하였다.

[0192] 실시예 3

[0193] (반사 방지 코팅용 조성물의 제조)

[0194] 다관능 아크릴레이트로서 펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(PETA) 100 중량부에 대하여;

[0195] 광중합 개시제 약 10.85 중량부(구체적으로, Darocur-1173 약 1.11 중량부, Irgacure-184 약 6.48 중량부, Irgacure-819 약 2.15 중량부 및 Irgacure-907 약 1.11 중량부);

[0196] 용매 약 251.85 중량부(구체적으로, 메틸에틸케톤(MEK) 약 179.63 중량부, 에탄올 약 24.07 중량부, n-부틸알코올 약 24.07 중량부 및 아세틸아세톤 약 24.07 중량부);

[0197] 중공 실리카가 분산된 콜로이드 용액(분산매: 메틸이소부틸케톤, 고형분 함량 20 중량%, 중공 실리카의 수평균

입경: 50 nm, 제조사: 촉매화성공업, 제품명: MIBK-sol) 약 24.61 중량부;

[0198] 상기 제조예 1에 따른 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 약 12.30 중량부; 및

[0199] 불소계 아크릴레이트(제품명: OPTOOL AR110, 제조사: DAIKIN, 고형분 함량 15 중량%(메틸이소부틸케톤 용매), 상기 화학식 5의 화합물에 해당함) 11.33 중량부를 혼합하여 반사 방지 코팅용 조성물을 제조하였다.

[0200] (반사방지 필름의 제조)

[0201] 앞서 제조한 반사 방지 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm (그 중 중공 실리카 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카가 포함되어 있는 저굴절율층의 두께: 약 0.12 μm)인 필름을 수득하였다.

[0202] 실시예 4

[0203] (반사 방지 코팅용 조성물의 제조)

[0204] 다관능 아크릴레이트로서 펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(PETA) 100 중량부에 대하여;

[0205] 광중합 개시제 약 10.85 중량부(구체적으로, Darocur-1173 약 1.11 중량부, Irgacure-184 약 6.48 중량부, Irgacure-819 약 2.15 중량부 및 Irgacure-907 약 1.11 중량부);

[0206] 용매 약 251.85 중량부(구체적으로, 메틸에틸케톤(MEK) 약 179.63 중량부, 에탄올 약 24.07 중량부, n-부틸알코올 약 24.07 중량부 및 아세틸아세톤 약 24.07 중량부);

[0207] 중공 실리카가 분산된 콜로이드 용액(분산매: 메틸이소부틸케톤, 고형분 함량 20 중량%, 중공 실리카의 수평균 입경: 50 nm, 제조사: 촉매화성공업, 제품명: MIBK-sol) 약 18.45 중량부;

[0208] 상기 제조예 1에 따른 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 약 18.45 중량부; 및

[0209] 불소계 아크릴레이트(제품명: OPTOOL AR110, 제조사: DAIKIN, 고형분 함량 15 중량%(메틸이소부틸케톤 용매), 상기 화학식 5의 화합물에 해당함) 11.33 중량부를 혼합하여 반사 방지 코팅용 조성물을 제조하였다.

[0210] (반사방지 필름의 제조)

[0211] 앞서 제조한 반사 방지 코팅용 조성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm (그 중 중공 실리카 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카가 포함되어 있는 저굴절율층의 두께: 약 0.12 μm)인 필름을 수득하였다.

[0212] 비교예 1

[0213] 실시예 1에서, 불소계 아크릴레이트를 첨가하지 않고, 상기 제조예 1에 따른 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자를 약 22.67 중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조성의 조성물을 제조하였다.

[0214] 그리고, 상기 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm 인 필름을 수득하였다.

[0215] 비교예 2

[0216] 실시예 1에서, 다관능 아크릴레이트를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조성의 조성물을 제조하였다. 다만, 각 성분은 상기 불소계 아크릴레이트 100 중량부를 기준으로 첨가하였다.

[0217] 그리고, 상기 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm 인 필름을 수득하였다.

[0218] 비교예 3

[0219] 실시예 1에서, 나노 실리카 입자가 분산된 실리카졸을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조성의 조성물을 제조하였다.

[0220] 그리고, 상기 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm 인 필름을 수득하였다.

[0221] 비교예 4

[0222] 실시예 1에서, 나노 실리카 입자가 분산된 실리카졸을 첨가하지 않고, 안티몬 함유 산화 주석(ATO)이 분산된 이소프로필알코올 용액(고형분 함량 40 중량%)을 15.87 중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조성의 조성물을 제조하였다.

[0223] 그리고, 상기 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm 인 필름을 수득하였다.

[0224] **비교예 5**

[0225] 실시예 1에서, 중공 실리카가 분산된 콜로이드 용액 및 나노 실리카 입자가 분산된 실리카졸을 첨가하지 않고, 안티몬 함유 산화 주석(ATO)이 분산된 이소프로필알코올 용액(고형분 함량 40 중량%)을 15.87 중량부로 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 조성의 조성물을 제조하였다.

[0226] 그리고, 상기 조성물을 사용하여 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 반사 방지 코팅층의 두께가 약 3 μm 인 필름을 수득하였다.

[0227] **실험예**

[0228] 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조한 반사 방지 필름에 대하여 다음과 같은 항목을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0229] 1) 반사율 평가: 반사 방지 필름의 뒷면을 흑색 처리한 후, 최소 반사율 값으로 저반사 특성을 평가하였다. 이때, 측정 장비로는 Shimadzu사의 Solid Spec. 3700 spectrophotometer를 이용하였다.

[0230] 2) 투과율 및 헤이즈(Haze) 평가: 일본 무라카미사의 HR-100을 이용하여 투과율과 Haze를 평가하였다.

[0231] 3) 내스크래치성 평가: 반사 방지 필름에 500 g/cm²의 하중이 되는 강철솜(steel wool)을 24 m/min의 속도로 10회 왕복한 후, 표면에 길이 1 cm 이상의 상처 개수를 조사하였다. 이때, 필름 표면에 상처가 없는 경우 매우 우수(◎), 길이 1 cm 이상의 상처 개수가 1개 이상 5개 미만이면 우수(○), 5개 이상 15개 미만이면 보통(△), 15개 이상이면 불량(X)으로 평가하였다.

표 1

	반사율 (%)	투과율 (%)	Haze (%)	내스크래치성
실시예 1	1.11	96.2	0.4	○
실시예 2	1.13	96.0	0.5	◎
실시예 3	1.20	95.7	0.4	○
실시예 4	1.16	96.0	0.4	○
비교예 1	1.39	96.6	0.4	△
비교예 2	2.50	93.9	1.20	X
비교예 3	1.40	95.0	0.7	△
비교예 4	2.80	93.8	3.2	X
비교예 5	4.20	93.0	3.7	X

[0233] 상기 표 1을 통해 알 수 있는 바와 같이, 비교예 1~5에 따른 필름에 비하여, 실시예 1~4에 따른 반사 방지 필름은 반사율은 더 낮으면서도, 투과율은 더 높았으며, 내스크래치성이 우수하였다.

[0234] 이러한 실험 결과는 실시예 1~4에 따른 반사 방지 필름은 저굴절율층에 중공 실리카 입자, 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자 및 불소계 (메트)아크릴레이트를 포함함과 동시에, 상기 중공 실리카 입자들이 기재 필름에서 멀어지는 방향으로 분포율이 증가함에 따른 것으로 판단된다. 즉, 기재 필름에서 멀어지는 방향으로 갈수록 중공 실리카 입자 및 불소계 화합물로 표면 코팅된 중공 실리카 입자가 더 많이 분포함에 따라, 표면의 반사율이 낮아짐과 동시에 내스크래치성은 더욱 향상된 것으로 판단된다.

[0235] 나아가, 비교예 2는 바인더로서 다관능 (메트)아크릴레이트를 포함하지 않고 불소계 아크릴레이트만을 포함함에 따라 실시예 1에 비하여 내스크래치성이 매우 떨어졌으며 반사율이 높고 Haze도 매우 심해진 것으로 나타났다. 또한, 비교예 3은 고굴절율층에 나노 실리카 입자가 포함되지 않음에 따라 실시예 1에 비하여 내스크래치성이 떨어지는 것으로 나타났다. 그리고, 비교예 4는 고굴절율층에 나노 실리카 입자 대신 ATO와 같은 금속 산화물이 분산되었으나 Haze가 매우 심해졌으며, 따라서 실시예 1에 비하여 반사율도 높아지고 스크래치성도 매우 나빠지

는 것으로 나타났다.