(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 4 월 5 일 (05.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/062858 A1

(51) 국제특허분류:
*G02B 1/11* (2006.01) *G01N 21/21* (2006.01)
*G02B 1/14* (2014.01) *G01J 4/02* (2006.01)
*G02B 1/04* (2006.01) *G02B 1/113* (2014.01)
*G01N 23/207* (2006.01) *G02B 5/02* (2006.01)
*G01N 23/20* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010735

(22) 국제출원일: 2017 년 9 월 27 일 (27.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0124106 2016 년 9 월 27 일 (27.09.2016) KR
10-2016-0136734 2016 년 10 월 20 일 (20.10.2016) KR
10-2017-0009886 2017 년 1 월 20 일 (20.01.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 변진석 (BYUN, Jin Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김재영 (KIM, Jae-Yeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

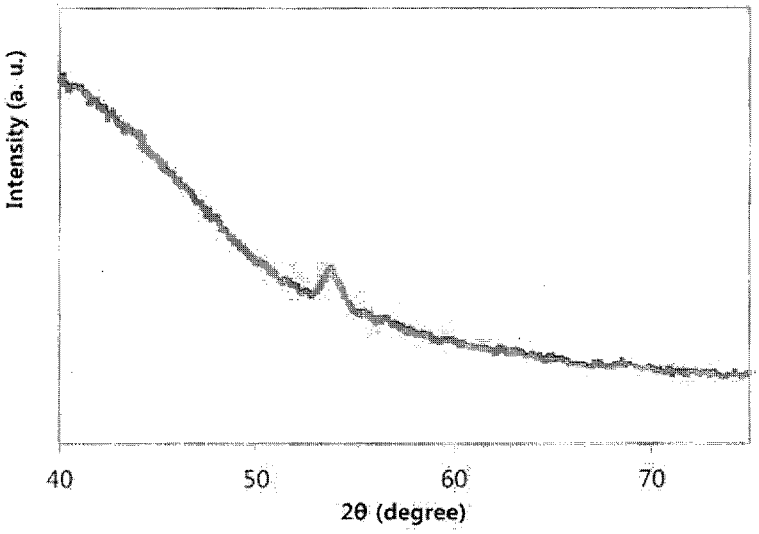
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) **Title:** ANTI-REFLECTION FILM

(54) **발명의 명칭:** 반사 방지 필름

【도 1】




(57) **Abstract:** The present invention relates to an anti-reflection film having low reflectance and high light transmittance and capable of implementing high scratch resistance and antifouling properties at the same time and increasing the definition of a screen of a display device.

(57) **요약서:** 본 발명은, 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사 방지 필름에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/062858 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

반사 방지 필름

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 9월 27일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0124106호, 2016년 10월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0136734호 및 2017년 1월 20일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0009886호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 반사 방지 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사 방지 필름에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

일반적으로 PDP, LCD 등의 평판 디스플레이 장치에는 외부로부터 입사되는 빛의 반사를 최소화하기 위한 반사 방지 필름이 장착된다.

빛의 반사를 최소화하기 위한 방법으로는 수지에 세라믹 미립자 등의 필러를 분산시켜 기재 필름 상에 코팅하고 요철을 부여하는 방법(anti-glare: AG 코팅); 기재 필름 상에 굴절률이 다른 다수의 층을 형성시켜 빛의 간섭을 이용하는 방법 (anti-reflection: AR 코팅) 또는 이들을 혼용하는 방법 등이 있다.

그 중, 상기 AG 코팅의 경우 반사되는 빛의 절대량은 일반적인 하드 코팅과 동등한 수준이지만, 요철을 통한 빛의 산란을 이용해 눈에 들어오는 빛의 양을 줄임으로써 저반사 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 상기 AG 코팅은 표면 요철로 인해 화면의 선명도가 떨어지기 때문에, 최근에는 AR 코팅에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

상기 AR 코팅을 이용한 필름으로는 기재 필름 상에 하드 코팅층(고굴절률층), 저반사 코팅층 등이 적층된 다층 구조인 것이 상용화되고 있다. 그러나, 상기와 같이 다수의 층을 형성시키는 방법은 각 층을 형성하는

공정을 별도로 수행함에 따라 층간 밀착력(계면 접착력)이 약해 내스크래치성이 떨어지는 단점이 있다.

또한, 이전에는 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층의 내스크래치성을 향상시키기 위해서는 나노미터 사이즈의 다양한 입자(예를 들어, 실리카, 알루미나, 제올라이트 등의 입자)를 첨가하는 방법이 주로 시도되었다. 그러나, 상기와 같이 나노미터 사이즈의 입자를 사용하는 경우 저굴절층의 반사율을 낮추면서 내스크래치성을 동시에 높이기 어려운 한계가 있었으며, 나노미터의 사이즈의 입자로 인하여 저굴절층 표면이 갖는 방오성이 크게 저하되었다.

이에 따라, 외부로부터 입사되는 빛의 절대 반사량을 줄이고 표면의 내스크래치성과 함께 방오성을 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 이에 따른 물성 개선의 정도가 미흡한 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사 방지 필름을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 하드 코팅층 또는 방현층; 및 상기 하드 코팅층 또는 방현층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하고, 상기 저굴절층 중에는 상기 저굴절층 중에는 중공형 실리카 나노 입자가 포함된 제1영역, 상기 금속 산화물 나노 입자가 포함된 제2영역, 및 상기 무기 나노 입자가 포함된 제3영역이 존재하며, 상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° 인 범위에서 적어도 하나의 회절 피크를 갖는, 반사 방지 필름이 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 반사 방지 필름에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 명세서에서, 광중합성 화합물은 빛이 조사되면, 예를 들어 가시

광선 또는 자외선이 조사되면 중합 반응을 일으키는 화합물을 통칭한다.

또한, 함불소 화합물은 화합물 중 적어도 1개 이상의 불소 원소가 포함된 화합물을 의미한다.

또한, (메트)아크릴[(Meth)acryl]은 아크릴(acryl) 및 메타크릴레이트(Methacryl) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

또한, (공)중합체는 공중합체(co-polymer) 및 단독 중합체(homo-polymer) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

또한, 중공형 실리카 입자(silica hollow particles)라 함은 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 실리카 입자로서, 상기 실리카 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 하드 코팅층 또는 방현층; 및 상기 하드 코팅층 또는 방현층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하고, 상기 저굴절층 중에는 중공형 실리카 나노 입자가 포함된 제1영역, 상기 금속 산화물 나노 입자가 포함된 제2영역, 및 상기 무기 나노 입자가 포함된 제3영역이 존재하며, 상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° 인 범위에서 적어도 하나의 회절 피크를 갖는, 반사 방지 필름이 제공될 수 있다.

이전에는 반사 방지 필름의 굴절률을 낮추기 위해 굴절률이 낮은 무기 입자를 과량 첨가하여 반사율 특성을 구현하였으나, 굴절률이 낮은 무기 입자를 많이 사용할수록 반사 방지 필름의 내스크래치성과 같은 기계적 물성이 감소하는 등의 한계가 있었다.

이에, 본 발명자들은 반사 방지 필름에 관한 연구를 진행하여, 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층 내에서 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포시키는 경우 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

구체적으로, 상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence

X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° , 또는 52° 내지 57° 인 범위에서 적어도 하나의 회절 피크를 가질 수 있다.

상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° , 또는 52° 내지 57° 인 범위에서 적어도 하나의 회절 피크를 갖는 경우, 내부에 최적화된 굴절율 분포를 유지할 수 있으며, 이에 따라 보다 낮은 반사율을 구현하고, 스크래치 또는 방오성 향상도 함께 구현할 수 있다.

구체적으로, 상기 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼은 하기 도1 내지 도7에 나타난 바와 같이, 가로축이 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이고, 세로축이 회절 강도(Intensity)인 그래프로 나타날 수 있다.

상기 입사각(Θ)이란 X선이 특정 결정면에 조사될 때, 결정면과 X선이 이루는 각도를 의미하며, 상기 회절 피크란, x-y 평면에서의 가로축(x축)이 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이고, x-y 평면에서의 세로축(y축)이 회절 강도인 그래프 상에서, 가로축(x축)인 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 양의 방향으로 증가함에 따라, 세로축(y축)인 회절 강도에 대한 가로축(x축)인 X선의 입사각의 2배(2Θ)값의 1차 미분값(접선의 기울기, dy/dx)이 양의 값에서 음의 값으로 변하는, 1차 미분값(접선의 기울기, dy/dx)이 0인 지점을 의미한다.

상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° , 또는 52° 내지 57° 인 범위에서 적어도 하나, 즉 하나 또는 2이상의 회절 피크를 가질 수 있다.

상기 저굴절층의 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼상, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° , 또는 52° 내지 57° 인 범위에서 측정되는 회절 피크는 저굴절층 내에 포함된 금속 산화물 나노 입자의 결정 구조에 의해 나타나는 것이며, 상기 금속 산화물 나노 입자가 저굴절층내에 함유되지 않는다면 상술한 범위내에서 회절 피크가 전혀 나타나지 않게 된다.

한편, 상기 금속 산화물 나노 입자가 포함되더라도, 상기 일 구현예의 저굴절층과 같이 특정 영역에 주로 상분리되지 못한채 저굴절층 내에 혼재되는 경우에는, 제1영역, 제2영역, 제3영역으로의 굴절률 분포가 이루어지지 않아, 반사 반지 필름이 380nm 내지 780nm의 가시 광선 파장대 영역에서 0.5% 초과로 높은 반사율을 갖게 되는 한계가 있으며, 충분한 내스크래치성 및 방오성을 구현하기 어렵다.

이처럼, 상기 저굴절층내에서 금속 산화물 나노 입자가 특정 영역에 주로 상분리되지 못한채 저굴절층 내에 혼재되는 경우에는 입사되는 X선의 입사각의 2배(2θ)값이 50° 내지 60° , 또는 52° 내지 57° 인 범위에서 나타나는 회절 피크의 회절 강도가 감소하여 뚜렷한 피크로서 명확히 분리되기 어려운 것으로 보인다.

즉, 상기 일 구현예의 저굴절층은 금속 산화물 나노 입자가 저굴절층 내에 혼재되지 않고, 특정 영역에 주로 상분리됨에 따라, 하기 도1 내지 도5에 나타난 바와 같이, 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2θ)값이 50° 내지 60° , 또는 52° 내지 57° 인 범위에서 뚜렷한 피크로 검출될 정도로 강한 회절 강도를 가질 수 있다.

상기 저굴절층의 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼을 측정하는 구체적인 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, X선 회절장치(X-ray Diffractometer)를 사용할 수 있다. X선 회절장치는 X선을 발생시키는 X선 발생장치(X-ray Generator), 입사각도를 측정하는 고니오메터(Goniometer), X선 세기를 측정하는 검출기(Detector), 제어 및 연산을 진행하는 제어연산장치(control.data processing unit) 등을 포함할 수 있다.

특히, 상기 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 분석은, X선 입사빔의 입사각을 표면에 대해 매우 작게 하여, X선이 수 ㎛ 이상의 깊이까지 침투하여 회절되는 것을 방지하여, 표면으로부터 수nm 내지 수백nm의 깊이를 갖는 필름층의 표면 또는 박막 내의 구조 정보를 선명하게 얻을 수 있다. 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 분석의 구체적인 방법에 대해서는 종전 알려진

방법을 제한없이 적용할 수 있으며, 예를 들면, 100 Å 내지 2000Å 두께의 박막에 대해, 입사하는 X선의 각도를 0.01° 내지 3° 로 시료에 입사하고, 입사각은 고정시킨 상태에서 검출기를 회전하면서 스펙트럼을 확보하는 방법 등을 사용할 수 있다.

상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 실리카 나노 입자를 주로 분포시키고, 상기 무기 나노 입자와 중공형 실리카 나노 입자 사이에 금속 산화물 입자를 주로 분포시키는 경우, 상기 저굴절층 내에 서로 다른 3개 이상의 영역, 또는 3개 이상의 층이 형성될 수 있으며, 이를 통해 보다 낮은 반사율을 달성할 수 있으며, 또한 상기 저굴절층이 크게 향상된 내스크래치성 및 방오성을 함께 구현할 수 있다.

상기 저굴절층에서 상기 무기 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 중공형 실리카 나노 입자의 특이적 분포는 평균직경 범위가 상이한 무기 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 중공형 실리카 나노 입자, 이렇게 3종의 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 광경화성 수지 조성물의 건조 온도를 제어함으로 얻어질 수 있는 것으로 보인다.

또한, 상기 일 구현예의 반사 방지 필름은 상술한 3종의 나노 입자 중 2종 이상의 입자와 바인더 수지를 포함한 코팅용 조성물로부터 제조되어, 코팅 조성물의 건조 이후 얻어진 최종 반사 방지 필름 상에서, 단일 저굴절층 내에 제1영역 내지 제3영역이 존재할 수 있다. 이에 따라, 각각의 입자 별로 바인더 수지의 분산시킨 코팅용 조성물을 제조하고, 이를 순차적으로 코팅시켜 저굴절층 내에 다수의 굴절률층이 존재하던 종전 반사 방지 필름에 비해 빠르고 간편하게 필름을 제조할 수 있어 공정의 효율성이 향상되며, 층간의 박리를 방지할 수 있다.

이하에서는 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 대하여, 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 상기 일 구현예의 반사 방지 필름은 상기 하드 코팅층 또는 방현층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층을 포함할 수 있다.

특히, 상기 저굴절층 중에는 중공형 실리카 나노 입자가 포함된 제1영역, 상기 금속 산화물 나노 입자가 포함된 제2영역, 및 상기 무기 나노 입자가 포함된 제3영역이 존재할 수 있다.

본 명세서에서 사용되는 "영역"이란, 시각적으로 층이나 소정의 경계로 구분되는 도메인(domain) 등 상기 저굴절층 중의 일부분일 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 제1영역은 중공형 실리카 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함되며, 상기 제2영역은 금속 산화물 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함되며, 상기 제3영역은 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함될 수 있다. '상기 중공형 실리카 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 특정 제1영역에 존재한다'는 것은 상기 저굴절층의 단면에서 상기 중공형 실리카 나노 입자가 상기 제1영역에 대부분 주로 분포 또는 존재한다는 의미로 사용되었으며, 이에 따라 상기 제1영역은 상기 중공형 실리카 나노 입자의 광학적 특성과 유사한 경향을 나타낼 수 있다.

'상기 금속 산화물 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 특정 제2영역에 존재한다'는 상기 저굴절층의 단면에서 상기 금속 산화물 나노 입자가 상기 제2영역에 대부분 주로 분포 또는 존재한다는 의미로 정의되며, 이에 따라 상기 제2영역은 상기 금속 산화물 나노 입자의 광학적 특성과 유사한 경향을 나타낼 수 있다.

'상기 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 특정 제3영역에 존재한다'는 상기 저굴절층의 단면에서 상기 무기 나노 입자가 상기 제3영역에 대부분 주로 분포 또는 존재한다는 의미로 정의되며, 이에 따라 상기 제3영역은 상기 무기 나노 입자의 광학적 특성과 유사한 경향을 나타낼 수 있다.

구체적으로, 각 영역에 주로 분포된 입자의 종류를 확인하는 방법의 예로는, 각 영역에 대한 광학적 특성(예를 들어, 타원편광법)을 측정 및 비교하는 방법을 사용할 수 있다. 상술한 바와 같이, 각 영역에 주로 분포된 입자의 광학적 특성에 따라, 유사범위의 광학적 특성이 해당 영역에서 구현된다는 점에서, 각 영역의 광학적 특성 측정 및 비교를 통해 각 영역에 포함된 입자의 정보를 확인할 수 있다.

즉, 상기 일 구현예의 반사 방지 필름은 하드 코팅층 또는 방현층 상에

형성된 저굴절층 내에 3종의 입자가 분산되어, 각각의 입자별로 저굴절층 내에 주로 위치 또는 분포하는 특정의 영역을 형성할 수 있다. 이러한 영역은 단일의 저굴절층 내에서 3종의 입자간 자발적 분리에 의해 형성될 수 있다.

한편, 상기 저굴절층에 포함된 제1영역, 제2영역 및 제3영역은 서로 상이한 굴절률을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 제1영역, 제2영역 및 제3영역 각각의 굴절률은 하기 일반식2를 만족할 수 있다.

[일반식2]

제1영역의 굴절률(n1) < 제3영역의 굴절률(n3) < 제2영역의 굴절률(n2)

보다 구체적으로는, 상기 제1영역의 굴절률이 1.4 미만이고, 제2영역의 굴절률이 1.55 초과이며, 제3영역의 굴절률이 1.4 초과 내지 1.55 미만일 수 있다. 즉, 제 2영역, 제3영역, 그리고 제1영역의 순서대로 굴절률이 감소하게 되며, 제3영역의 굴절률이 제1영역의 굴절률보다 크고, 제2영역의 굴절률보다 작은 특징을 가질 수 있다. 이와 같은 특징적인 굴절률 분포를 가짐에 따라, 기존에 비해 보다 낮은 반사율을 갖는 반사 방지 필름을 구현할 수 있다.

또한, 상기 저굴절층은 상기 제3영역이 제2영역에 비하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치하고, 상기 제2영역이 제1영역에 비하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다. 즉, 상기 저굴절층에 포함된 제1영역, 제2영역 및 제3영역은 제3영역, 제2영역, 그리고 제1영역의 순서로 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면에 더 가까이 위치할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 제3영역, 제3영역 상에 제2영역, 제2영역 상에 제1영역이 위치할 수 있다.

이와 같은 저굴절층 내에 영역별 배치 순서는 각 영역에 주로 포함된 입자의 직경에 따른 것으로 보이며, 구체적으로, 각 영역에 주로 포함된 입자의 직경이 클수록 하드 코팅층 또는 방현층으로부터 멀리 위치하며, 각 영역에 주로 포함된 입자의 직경이 작을수록 하드 코팅층 또는 방현층으로부터 가까이 위치하게 된다.

상기 저굴절층 내에 영역별 배치 순서를 확인할 수 있는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 상기 저굴절층에 대한 영역별 타원편광법(ellipsometry) 측정결과를 통해 얻어지는 영역별 굴절률과,

저굴절층에 포함된 3종의 입자 각각의 굴절률을 비교하는 방법을 사용할 수 있다. 후술하는 바와 같이, 상기 저굴절층 내에서 영역의 위치는 영역에 주로 함유된 입자의 평균 직경에 의해 결정될 수 있으며, 저굴절층에 분산된 3종의 입자의 평균 직경과 굴절률 정보를 통해 상기 영역별 배치 순서를 확인할 수 있다.

이에 따라, 상기 반사 방지 필름은 이전에 무기 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 반사율 보다 낮은 반사율을 구현할 수 있다. 구체적으로 상기 반사 반지 필름은 380㎚ 내지 780㎚의 가시 광선 파장대 영역에서 0.3%이하, 또는 0.1% 내지 0.3%, 또는 0.2% 내지 0.3%의 매우 낮은 수준의 초저반사율을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 저굴절층 중 상기 제1영역, 제2영역 및 제3영역은 하나의 바인더 수지에 의하여 연속상으로 존재할 수 있다. 연속상으로 존재한다고 함은 바인더 수지가 계면 또는 층과 같은 분리상을 형성함이 없이 분포하고 있음을 의미하며, 보다 구체적으로는 상기 저굴절층이 바인더 수지, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함한 수지 조성물에 의한 한번의 코팅을 통해 제조되었음을 의미할 수 있다.

반대로, 각층을 형성하기 위한 코팅용 조성물을 층의 개수만큼 준비하고, 순차적으로 코팅 및 건조함으로써 다층구조를 형성하는 기존의 방법에서는 하부층의 코팅 및 건조 이후, 하부층 상에 상부층을 코팅 및 건조하는 방법을 사용함에 따라, 하부층과 상부층 간에 계면이 형성되는 등 분리상을 이루게 되며, 상부층과 하부층에 포함된 바인더 수지는 연속상이 아닌 분리상을 이루게 된다.

상기 제1영역, 제2영역, 및 제3영역의 두께는 각각 독립적으로 10 ㎚ 내지 200 ㎚일 수 있다. 상기 두께를 측정하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 타원편광법(ellipsometry)에 의해 측정된 두께 데이터를 사용할 수 있다.

상기 무기 나노 입자는 솔리드형 실리카 나노 입자 또는 안티몬 도프 산화주석 나노 입자를 포함하며, 상기 솔리드형 실리카 나노 입자는 실리카 재료로 이루어지고, 그 내부에 빈 공간이 존재하지 않는 형태의 입자를 의미한다. 상기 무기 나노 입자의 굴절률은 1.45 내지 1.85 또는 1.45 내지

1.6일 수 있다.

또한, 상기 금속산화물 나노 입자는 3 내지 60㎚의 평균 직경을 가지며, 금속의 산화물로 이루어진 입자를 의미한다. 상기 금속산화물의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 티타늄 산화물(이산화 티타늄 등), 주석 산화물(이산화 주석 등), 아연 산화물(산화아연 등) 등을 사용할 수 있다. 상기 금속 산화물 나노 입자의 굴절률은 1.7 이상일 수 있다.

또한, 상기 중공형 실리카 나노 입자는 10 내지 200㎚의 평균 직경을 가지며, 실리카 재료로 이루어지고, 그 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미한다. 상기 중공형 실리카 나노 입자의 굴절률은 1.2 내지 1.45일 수 있다.

상기 저굴절층은 전체 고형분 함량 대비 상기 중공형 실리카 나노 입자 15 내지 70 중량%, 상기 금속 산화물 나노 입자 10 내지 50 중량% 및 상기 무기 나노 입자 3 내지 40중량%를 포함할 수 있다. 상기 고형분은 상기 저굴절층 중 액상의 성분, 예들 들어 후술하는 바와 같이 선택적으로 포함될 수 있는 유기 용매 등의 성분을 제외한 고체의 성분만을 의미한다.

보다 구체적으로, 상기 중공형 실리카 나노 입자 100 중량부에 대하여 상기 금속 산화물 나노 입자는 20 중량부 내지 60 중량부, 상기 무기 나노 입자는 10 중량부 내지 40 중량부로 포함될 수 있다.

상기 저굴절층 중 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자의 함량이 과다해지는 경우, 상기 저굴절층 제조 과정에서 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자 간의 상분리가 충분히 일어나지 않고 혼재되어 저굴절층 내에 굴절률이 다른 영역이 형성되지 않아 반사율이 높아질 수 있으며, 표면 요철이 과다하게 발생하여 방오성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 저굴절층 중 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자의 함량이 과소한 경우, 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 가까운 영역에서부터 상기 무기 나노 입자와 금속 산화물 나노 입자 중 다수가 위치하기 어려울 수 있으며, 상기 저굴절층의 반사율은 크게 높아질 수 있다.

한편, 상기 무기 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 상기 중공형 실리카 나노 입자 각각은 표면에 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기,

비닐기(Vinyl) 및 싸이올기(Thiol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 함유할 수 있다. 상기 무기 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 상기 중공형 실리카 나노 입자 각각이 표면에 상술한 반응성 작용기를 함유함에 따라서, 상기 저굴절층은 보다 높은 가교도를 가질 수 있으며, 이에 따라 보다 향상된 내스크래치성 및 방오성을 확보할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 저굴절층에서 상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경 대비 상기 무기 나노 입자의 평균 직경의 비율이 0.01 내지 0.5일 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층 내에서 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 서로 다른 편재 및 분포 양상을 나타낼 수 있으며, 예를 들어 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자 각각이 주로 분포하는 위치가 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면을 기준으로 서로 다른 거리일 수 있다.

상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경 및 상기 무기 나노 입자의 평균 직경은 각각 상기 반사 방지 필름의 TEM사진(예를 들어, 25,000배의 배율)에서 확인되는 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자의 직경을 측정하고 계산하여 얻어진 평균값일 수 있다.

이와 같이 상기 저굴절층에서 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 주로 분포하는 영역이 달라짐에 따라서, 상기 저굴절층이 고유한 내부 구조 및 성분들의 배열 양상을 가지게 되어 보다 낮은 반사율을 가질 수 있다. 또한, 상기 저굴절층에서 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 주로 분포하는 영역이 달라짐에 따라서, 상기 저굴절층의 표면 특성 또한 함께 달라지게 되어 보다 향상된 내스크래치성과 방오성을 구현할 수 있다.

이에 반하여, 상기 저굴절층에 포함되는 중공형 실리카 나노 입자의 직경과 무기 나노 입자의 직경 간의 차이가 그리 크지 않은 경우, 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 서로 뭉치거나 입자 종류에 따른 편재나 분포가 일어나지 않아서, 상기 반사 방지 필름의 반사율을 크게 낮추기 어려울 뿐만 아니라, 요구되는 내스크래치성과 방오성을 달성하기 어려울 수 있다.

이와 같이, 상기 구현예의 반사 방지 필름이 갖는 고유의 효과, 예를

들어 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 특성은 상술한 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자 간의 평균 직경 비율에 따른 것이다.

상술한 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경 대비 무기 나노 입자의 평균 직경의 비율이 상술한 조건을 만족함에 따라, 상기 반사 방지 필름이 보다 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있는데, 이와 같은 반사 방지 필름의 특성을 보다 용이하게 조절하고 적용 분야에서 요구되는 특성을 맞추기 위해서 소정의 평균 직경을 갖는 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자를 사용할 수 있다.

예를 들어, 상기 반사 방지 필름이 보다 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 보다 향상되고 높은 내스크래치성 및 방오성을 구현하기 위해서, 상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경이 20 ㎚ 내지 100 ㎚의 범위 이내일 수 있으며, 또한 상기 무기 나노 입자의 평균 직경이 1 ㎚ 내지 30 ㎚의 범위 이내일 수 있다.

또한, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균직경에 대한 무기 나노 입자의 평균직경 비율이 0.5 내지 0.9일 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층에서 상기 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자가 주로 분포하는 영역이 달라짐에 따라서, 상기 저굴절층이 고유한 내부 구조 및 성분들의 배열 양상을 가지게 되어 보다 낮은 반사율을 가질 수 있다.

구체적으로, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균직경에 대한 무기 나노 입자의 평균직경 비율이 상술한 범위를 만족함에 따라, 저굴절층 내에서 상기 금속 산화물 나노 입자는 무기 나노 입자 보다 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 먼곳에 분산될 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균 직경은 상기 무기 나노 입자의 평균 직경보다 크고, 상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경보다 작을 수 있다. 즉, 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자의 평균 직경이 하기 일반식3을 만족할 수 있다.

[일반식3]

무기 나노 입자의 평균직경 < 금속 산화물 나노 입자의 평균직경 <

중공형 실리카 나노 입자의 평균직경

보다 구체적으로, 상기 금속 산화물 나노 입자가 상기 금속 나노 입자에 비하여 1 ㎚ 이상, 또는 5nm 내지 20nm만큼 긴 직경을 가질 수 있으며, 이러한 직경 차이로 인하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 무기 나노 입자가 금속 산화물 나노 입자에 비해 하드 코팅층 또는 방현층 쪽에 보다 가까운 쪽에 주로 분산될 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층이 초저반사율을 구현함과 동시에 내스크래치 등의 기계적 특성이 향상될 수 있다.

또한, 상기 중공형 실리카 나노 입자가 상기 금속 산화물 나노 입자에 비하여 15 ㎚ 이상, 또는 15nm 내지 60nm만큼, 또는 30nm 내지 55nm 만큼 긴 직경을 가질 수 있으며, 이러한 직경 차이로 인하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 금속 산화물 나노 입자가 중공형 실리카 나노 입자에 비해 하드 코팅층 또는 방현층 쪽에 보다 가까운 쪽에 분산될 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층의 표면에서 향상된 내스크래치성과 방오성을 구현할 수 있다.

한편, 상술한 저굴절층은 광중합성 화합물, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자, 무기 나노 입자 및 광개시제를 포함한 광경화성 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.

이에 따라, 상기 저굴절층에 포함되는 바인더 수지는 광중합성 화합물의 (공)중합체 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 간의 가교 (공)중합체를 포함할 수 있다.

상기 구현예의 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 광중합성 화합물은 제조되는 저굴절층의 바인더 수지의 기재를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 1이상, 또는 2이상, 또는 3이상 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다.

상기 (메트)아크릴레이트를 포함한 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트,

디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판트리메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 헥사에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이나, 또는 우레탄 변성 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트 올리고머, 에테르아크릴레이트 올리고머, 덴드리틱 아크릴레이트 올리고머, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이때 상기 올리고머의 분자량(GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량)은 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하다.

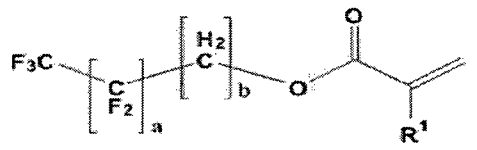
상기 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 스티렌 또는 파라메틸스티렌을 들 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물의 함량이 크게 한정되는 것은 아니나, 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름의 기계적 물성 등을 고려하여 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분 중 상기 광중합성 화합물의 함량은 5중량% 내지 60중량%일 수 있다. 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분은 상기 광경화성 코팅 조성물 중 액상의 성분, 예들 들어 후술하는 바와 같이 선택적으로 포함될 수 있는 유기 용매 등의 성분을 제외한 고체의 성분만을 의미한다.

한편, 상기 광중합성 화합물은 상술한 단량체 또는 올리고머 이외로 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머를 더 포함할 수 있다. 상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머를 더 포함하는 경우, 상기 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머에 대한 상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머의 중량비는 0.1% 내지 10%일 수 있다.

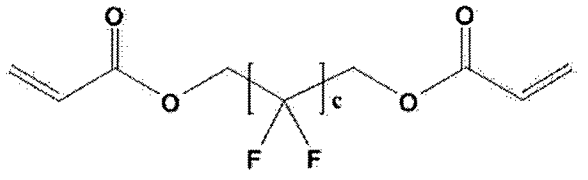
상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는 하기 화학식 11 내지 15로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.

[화학식 11]



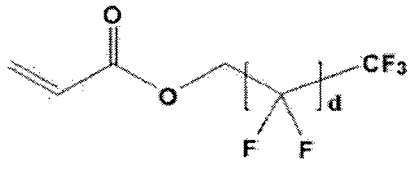
상기 화학식 11에서, $R^1$은 수소기 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, a는 0 내지 7의 정수이며, b는 1 내지 3의 정수이다.

[화학식 12]



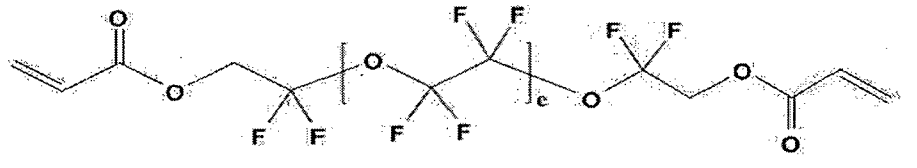
상기 화학식 12에서, c는 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 13]



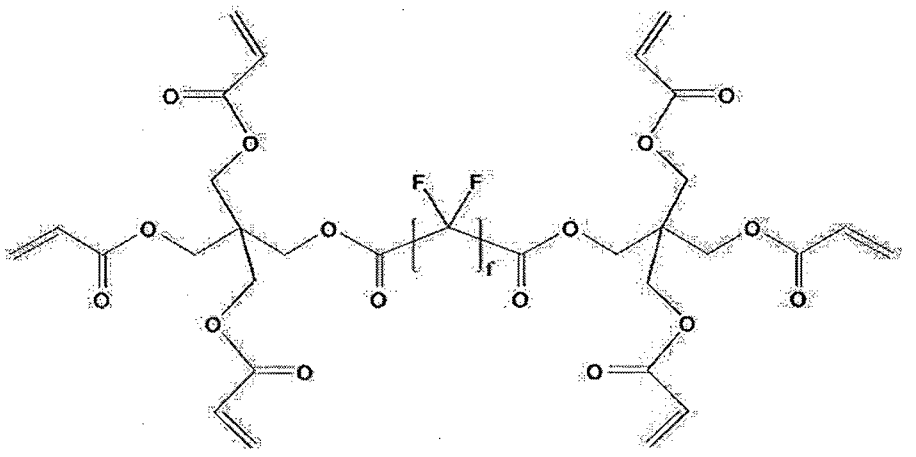
상기 화학식 13에서, d는 1 내지 11의 정수이다.

[화학식 14]



상기 화학식 14에서, e는 1 내지 5의 정수이다.

[화학식 15]



상기 화학식 15에서, f는 4 내지 10의 정수이다.

한편, 상기 저굴절층에는 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물로부터 유래한 부분이 포함될 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에는 1이상의 광반응성 작용기가 포함 또는 치환될 수 있으며, 상기 광반응성 작용기는 빛의 조사에 의하여, 예를 들어 가시 광선 또는 자외선의 조사에 의하여 중합 반응에 참여할 수 있는 작용기를 의미한다. 상기 광반응성 작용기는 빛의 조사에 의하여 중합 반응에 참여할 수 있는 것으로 알려진 다양한 작용기를 포함할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 또는 싸이올기(Thiol)를 들 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 각각은 2,000 내지 200,000 g/mol, 바람직하게는 5,000 내지 100,000의 중량평균분자량(GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량)을 가질 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물에서 함불소 화합물들이 표면에 균일하고 효과적으로 배열하지 못하고 최종 제조되는 저굴절층의 내부에 위치하게 되는데, 이에 따라 상기 저굴절층의 표면이 갖는 방오성이 저하되고 상기 저굴절층의 가교 밀도가 낮아져서 전체적인 강도나 내크스래치성 등의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

또한, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 중량평균분자량이 너무 높으면, 상기 광경화성 코팅 조성물에서 다른 성분들과의 상용성이 낮아질 수 있고, 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층의

헤이즈가 높아지거나 광투과도가 낮아질 수 있으며, 상기 저굴절층의 강도 또한 저하될 수 있다.

구체적으로, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 i) 하나 이상의 광반응성 작용기가 치환되고, 적어도 하나의 탄소에 1이상의 불소가 치환된 지방족 화합물 또는 지방족 고리 화합물; ii) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환되고, 하나 이상의 탄소가 규소로 치환된 헤테로(hetero) 지방족 화합물 또는 헤테로(hetero)지방족 고리 화합물; iii) 하나 이상의 광반응성 작용기가 치환되고, 적어도 하나의 실리콘에 1이상의 불소가 치환된 폴리디알킬실록산계 고분자(예를 들어, 폴리디메틸실록산계 고분자); iv) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 폴리에테르 화합물, 또는 상기 i) 내지 iv) 중 2이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100중량부에 대하여 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 20 내지 300중량부를 포함할 수 있다. 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름의 기계적 물성 등을 고려하여 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분 중 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 함량은 1중량% 내지 30중량%일 수 있다.

상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물이 과량으로 첨가되는 경우 상기 구현예의 광경화성 코팅 조성물의 코팅성이 저하되거나 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내구성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다. 또한, 상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 양이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 방오성이나 내스크래치성 등의 기계적 물성을 갖지 못할 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 규소 또는 규소 화합물을 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 선택적으로 내부에 규소 또는 규소 화합물을 함유할 수 있고, 구체적으로 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 중 규소의 함량은 0.1 중량% 내지 20중량%일 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에 포함되는 규소는 상기

구현예의 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 다른 성분과의 상용성을 높일 수 있으며 이에 따라 최종 제조되는 굴절층에 헤이즈(haze)가 발생하는 것을 방지하여 투명도를 높이는 역할을 할 수 있다. 한편, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 중 규소의 함량이 너무 커지면, 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함된 다른 성분과 상기 함불소 화합물 간의 상용성이 오히려 저하될 수 있으며, 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름이 충분한 투광도나 반사 방지 성능을 갖지 못하여 표면의 방오성 또한 저하될 수 있다.

상기 저굴절층은 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅층 또는 방현층으로는 통상적으로 알려진 하드 코팅층 또는 방현층을 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 하드 코팅 필름의 일 예로서, 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅 필름 또는 방현층을 들 수 있다.

상기 하드코팅층 또는 방현층에 포함되는 광경화형 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광경화형 화합물의 중합체로서, 당업계에서 통상적인 것일 수 있다. 다만, 바람직하게는, 상기 광경화형 화합물은 다관능성 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머일 수 있고, 이때 (메트)아크릴레이트계 관능기의 수는 2 내지 10, 또는 2 내지 8, 또는 2 내지 7인 것이, 하드코팅층의 물성 확보 측면에서 유리하다. 또는, 상기 광경화형 화합물은 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

상기 대전 방지제는 4급 암모늄염 화합물; 피리디늄염; 1 내지 3개의 아미노기를 갖는 양이온성 화합물; 설폰산 염기, 황산 에스테르 염기, 인산

에스테르 염기, 포스폰산 염기 등의 음이온성 화합물; 아미노산계 또는 아미노 황산 에스테르계 화합물 등의 양성 화합물; 이미노 알코올계 화합물, 글리세린계 화합물, 폴리에틸렌 글리콜계 화합물 등의 비이온성 화합물; 주석 또는 티타늄 등을 포함한 금속 산화물 알콕사이드 화합물 등의 유기 금속 산화물 화합물; 상기 유기 금속 산화물 화합물의 아세틸아세토네이트 염 등의 금속 산화물 킬레이트 화합물; 이러한 화합물들의 2종 이상의 반응물 또는 고분자화물; 이러한 화합물들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 여기서, 상기 4급 암모늄염 화합물은 분자 내에 1개 이상의 4급 암모늄염기를 가지는 화합물일 수 있으며, 저분자형 또는 고분자형을 제한 없이 사용할 수 있다.

또한, 상기 대전 방지제로는 도전성 고분자와 금속 산화물 산화물 미립자도 사용할 수 있다. 상기 도전성 고분자로는 방향족 공액계 폴리(파라페닐렌), 헤테로고리식 공액계의 폴리피롤, 폴리티오펜, 지방족 공액계의 폴리아세틸렌, 헤테로 원자를 함유한 공액예의 폴리아닐린, 혼합형태 공액계의 폴리(페닐렌 비닐렌), 분자중에 복수의 공액 사슬을 갖는 공액계인 복쇄형 공액계 화합물, 공액 고분자 사슬을 포화 고분자에 그래프트 또는 블록 공중합시킨 도전성 복합체 등이 있다. 또한, 상기 금속 산화물 산화물 미립자로는 산화 아연; 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 세륨, 인듐 주석 산화물, 산화 인듐, 산화 알루니뮴, 안티몬 도핑된 산화 주석, 알루미늄 도핑된 산화 아연 등을 들 수 있다.

상기 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅 필름 또는 방현층은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 산화물 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

상기 알콕시 실란계 화합물은 당업계에서 통상적인 것일 수 있으나, 바람직하게는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필 트리메톡시실란, 및 글리시독시프로필 트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

또한, 상기 금속 산화물 알콕사이드계 올리고머는 금속 산화물 알콕사이드계 화합물 및 물을 포함하는 조성물의 졸-겔 반응을 통해 제조할 수

있다. 상기 졸-겔 반응은 전술한 알콕시 실란계 올리고머의 제조 방법에 준하는 방법으로 수행할 수 있다.

다만, 상기 금속 산화물 알콕사이드계 화합물은 물과 급격하게 반응할 수 있으므로, 상기 금속 산화물 알콕사이드계 화합물을 유기용매에 희석한 후 물을 천천히 드로핑하는 방법으로 상기 졸-겔 반응을 수행할 수 있다. 이때, 반응 효율 등을 감안하여, 물에 대한 금속 산화물 알콕사이드 화합물의 몰비(금속 산화물이온 기준)는 3 내지 170인 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.

여기서, 상기 금속 산화물 알콕사이드계 화합물은 티타늄 테트라-이소프로폭사이드, 지르코늄 이소프로폭사이드, 및 알루미늄 이소프로폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층은 0.1㎛ 내지 100㎛의 두께를 가질 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층의 다른 일면에 결합된 기재를 더 포함할 수 있다. 상기 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 저굴절층 또는 반사 방지 필름의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재를 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

한편, 상기 일 구현예의 반사 방지 필름은, 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 또는 방현층 상에 도포하고 35 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 건조하는 단계; 및 상기 수지 조성물의 건조물을 광경화하는 단계;를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법을 통하여 제공될 수 있다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법에 의하여 제공되는 반사 방지 필름은 저굴절층 내에서 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포시키고 이에 따라 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

상기 저굴절층은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 ℃ 내지 100 ℃, 또는 50 ℃ 내지 95 ℃, 또는 60 ℃ 내지 90 ℃의 온도에서 건조함으로서 형성될 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 온도가 35 ℃ 미만이면, 상기 형성되는 저굴절층이 갖는 방오성이 크게 저하될 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 온도가 100 ℃ 초과이면, 상기 저굴절층 제조 과정에서 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자 간의 상분리가 충분히 일어나지 않고 혼재되어 상기 저굴절층의 내스크래치성 및 방오성이 저하될 뿐만 아니라 반사율도 크게 높아질 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 과정에서 상기 건조 온도와 함께 상기 무기 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 중공형 실리카 나노 입자 간의 직경 차이를 조절함으로서 상술한 특징적인 영역으로 상분리 되는 특성을 갖는 저굴절층을 형성할 수 있다.

구체적으로, 상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경 대비 상기 무기 나노 입자의 평균 직경의 비율이 0.01 내지 0.5 임에 따라서, 상기 저굴절층 내에서 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 서로 다른 편재 및 분포 양상을 나타낼 수 있으며, 예를 들어 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자 각각이 주로 분포하는 위치가 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면을 기준으로 서로 다른 거리일 수 있다.

상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경 및 상기 무기 나노 입자의 평균 직경은 각각 상기 반사 방지 필름의 TEM사진(예를 들어, 25,000배의 배율)에서 확인되는 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자의 직경을 측정하고 계산하여 얻어진 평균값일 수 있다.

이와 같이 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 주로 분포하는 영역이 달라짐에 따라서, 상기 저굴절층이 고유한 내부 구조 및

성분들의 배열 양상을 가지게 되어 보다 낮은 반사율을 가질 수 있다. 또한, 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 주로 분포하는 영역이 달라짐에 따라서, 상기 저굴절층의 표면 특성 또한 함께 달라지게 되어 보다 향상된 내스크래치성과 방오성을 구현할 수 있다.

이에 반하여, 상기 중공형 실리카 나노 입자의 직경과 무기 나노 입자의 직경 간의 차이가 그리 크지 않은 경우, 상기 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자가 서로 뭉치거나 입자 종류에 따른 편재나 분포가 일어나지 않아서, 상기 반사 방지 필름의 반사율을 크게 낮추기 어려울 뿐만 아니라, 요구되는 내스크래치성과 방오성을 달성하기 어려울 수 있다.

이와 같이, 상기 구현예의 반사 방지 필름이 갖는 고유의 효과, 예를 들어 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 특성은 상술한 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자 간의 평균 직경 비율에 따른 것이다.

상술한 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경 대비 무기 나노 입자의 평균 직경의 비율이 상술한 조건을 만족함에 따라, 상기 반사 방지 필름이 보다 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있는데, 이와 같은 반사 방지 필름의 특성을 보다 용이하게 조절하고 적용 분야에서 요구되는 특성을 맞추기 위해서 소정의 평균 직경을 갖는 중공형 실리카 나노 입자 및 무기 나노 입자를 사용할 수 있다.

예를 들어, 상기 반사 방지 필름이 보다 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 보다 향상되고 높은 내스크래치성 및 방오성을 구현하기 위해서, 상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경이 20 ㎚ 내지 100 ㎚의 범위 이내일 수 있으며, 또한 상기 무기 나노 입자의 평균 직경이 1 ㎚ 내지 30 ㎚의 범위 이내일 수 있다.

또한, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균직경에 대한 무기 나노 입자의 평균직경 비율이 0.5 내지 0.9일 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층에서 상기 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자가 주로 분포하는 영역이 달라짐에 따라서, 상기 저굴절층이 고유한 내부 구조 및 성분들의 배열 양상을 가지게 되어 보다 낮은 반사율을 가질 수 있다.

구체적으로, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균직경에 대한 무기 나노 입자의 평균직경 비율이 상술한 범위를 만족함에 따라, 저굴절층 내에서 상기 금속 산화물 나노 입자는 무기 나노 입자 보다 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 먼곳에 분산될 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 금속 산화물 나노 입자의 평균 직경은 상기 무기 나노 입자의 평균 직경보다 크고, 상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균 직경보다 작을 수 있다. 즉, 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자의 평균 직경이 하기 일반식3를 만족할 수 있다.

[일반식3]

무기 나노 입자의 평균직경 < 금속 산화물 나노 입자의 평균직경 < 중공형 실리카 나노 입자의 평균직경

보다 구체적으로, 상기 금속 산화물 나노 입자가 상기 금속 나노 입자에 비하여 1 ㎚ 이상, 또는 5nm 내지 20nm만큼 긴 직경을 가질 수 있으며, 이러한 직경 차이로 인하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 무기 나노 입자가 금속 산화물 나노 입자에 비해 하드 코팅층 또는 방현층 쪽에 보다 가까운 쪽에 주로 분산될 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층이 초저반사율을 구현함과 동시에 내스크래치 등의 기계적 특성이 향상될 수 있다.

또한, 상기 중공형 실리카 나노 입자가 상기 금속 산화물 나노 입자에 비하여 15 ㎚ 이상, 또는 15nm 내지 60nm만큼, 또는 30nm 내지 55nm 만큼 긴 직경을 가질 수 있으며, 이러한 직경 차이로 인하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 금속 산화물 나노 입자가 중공형 실리카 나노 입자에 비해 하드 코팅층 또는 방현층 쪽에 보다 가까운 쪽에 분산될 수 있다. 이에 따라, 상기 저굴절층의 표면에서 향상된 내스크래치성과 방오성을 구현할 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 35 ℃ 내지 100 ℃ 의 온도에서 건조하는 단계는 10초 내지 5분간, 또는 30초 내지 4분간 수행될 수 있다.

상기 건조 시간이 너무 짧은 경우, 상술한 상기 무기 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 중공형 실리카 나노 입자 간의 상분리 현상이 충분히

일어나지 않을 수 있다. 이에 반하여, 상기 건조 시간이 너무 긴 경우, 상기 형성되는 저굴절층이 하드 코팅층 또는 방현층을 침식할 수 있다.

한편, 상기 저굴절층은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 무기 나노 입자 및 광개시제를 포함한 광경화성 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.

상기 저굴절층은 상기 광경화성 코팅 조성물을 소정의 기재 상에 도포하고 도포된 결과물을 광경화함으로써 얻어질 수 있다. 상기 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 저굴절층 또는 반사 방지 필름의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재를 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물을 도포하는데 통상적으로 사용되는 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법, 2 roll 코팅법 등을 사용할 수 있다.

상기 저굴절층은 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 소정의 기재 상에 도포되는 상기 광경화성 코팅 조성물의 두께는 약 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm일 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 200nm 내지 400nm파장의 자외선 또는 가시 광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 100 mJ/㎠ 내지 4,000 mJ/㎠ 이 바람직하다. 노광 시간도 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용 되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 변화시킬 수 있다.

또한, 상기 광경화성 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

상기 광경화형 화합물, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자, 무기 나노 입자 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에 관한 구체적인 내용은 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 관하여 상술한 내용을 포함할 수 있다.

상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자 각각은 소정의 분산매에 분산된 콜로이드상으로 조성물에 포함될 수 있다.

상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함하는 각각의 콜로이드상은 분산매로 유기 용매를 포함할 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자 각각의 함량 범위나 상기 광경화성 코팅 조성물의 점도 등을 고려하여 상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자 각각의 콜로이드 상 중 함량이 결정될 수 있으며, 예를 들어 상기 콜로이드상 중 상기 중공형 실리카 나노 입자 15 중량% 내지 70 중량%, 상기 금속 산화물 나노 입자 5 중량% 내지 60 중량% 및 상기 무기 나노 입자 3 중량% 내지 40중량%일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중공형 실리카 나노 입자 100 중량부에 대하여 상기 금속 산화물 나노 입자는 20 중량부 내지 60 중량부, 상기 무기 나노 입자는 10 중량부 내지 40 중량부로 포함될 수 있다.

여기서, 상기 분산매 중 유기 용매로는 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 부탄올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드. 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 초산에틸, 초산부틸, 감마부틸로락톤 등의 에스테르류; 테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산 등의 에테르류; 또는 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

상기 광중합 개시제로는 광경화성 수지 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 화합물이면 크게 제한 없이 사용 가능하며, 구체적으로 벤조페논계 화합물, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 광중합성 화합물 100중량부에 대하여, 상기 광중합 개시제는 1 중량부 내지 100중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 광중합 개시제의 양이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화 단계에서 미경화되어 잔류하는 물질이 발행할 수 있다. 상기 광중합 개시제의 양이 너무 많으면, 미반응 개시제가 불순물로 잔류하거나 가교 밀도가 낮아져서 제조되는 필름의 기계적 물성이 저하되거나 반사율이 크게 높아질 수 있다.

한편, 상기 광경화성 코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류,

아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케논, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, 디아세톤알코올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류; 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류; 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 유기 용매는 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 각 성분들을 혼합하는 시기에 첨가되거나 각 성분들이 유기 용매에 분산 또는 혼합된 상태로 첨가되면서 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 상기 광경화성 코팅 조성물 중 유기 용매의 함량이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 흐름성이 저하되어 최종 제조되는 필름에 줄무늬가 생기는 등 불량이 발생할 수 있다. 또한, 상기 유기 용매의 과량 첨가시 고형분 함량이 낮아져, 코팅 및 성막이 충분히 되지 않아서 필름의 물성이나 표면 특성이 저하될 수 있고, 건조 및 경화 과정에서 불량이 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 광경화성 코팅 조성물은 포함되는 성분들의 전체 고형분의 농도가 1중량% 내지 50중량%, 또는 2 중량% 내지 20중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층은 반사 방지 필름에 사용할 수 있는 것으로 알려진 재질이면 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광개시제 및 대전 방지제를 포함한 하드 코팅층 또는 방현층 형성용 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하고 광경화하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 단계를 통하여 하드 코팅층 또는 방현층을 형성할 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층 형성에 사용되는 성분에 관해서는 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 관하여 상술한 바와 같다.

또한, 상기 하드 코팅층 또는 방현층 형성용 고분자 수지 조성물은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 산화물 알콕사이드계 올리고머로 이루어진

군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층 형성용 고분자 수지 조성물을 도포하는데 통상적으로 사용되는 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법, 2 roll 코팅법 등을 사용할 수 있다.

상기 하드 코팅층 또는 방현층 형성용 고분자 수지 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 200nm 내지 400nm파장의 자외선 또는 가시 광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 100 mJ/㎠ 내지 4,000 mJ/㎠ 이 바람직하다. 노광 시간도 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용 되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 변화시킬 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층 또는 방현층 형성용 고분자 수지 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사 방지 필름이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예1에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2은 실시예2에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예3에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4은 실시예4에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5은 실시예5에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 비교예1에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 비교예2에서 얻어진 반사방지필름의 스침각 XRD 측정 결과를

나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

**<제조예>**

**제조예: 하드 코팅 필름의 제조**

KYOEISHA사 염타입의 대전 방지 하드 코팅액(고형분 50중량%, 제품명:LJD-1000)을 트리아세틸 셀루로스(TAC) 필름에 #10 meyer bar로 코팅하고 90 ℃에서 1분 건조한 이후, 150 mJ/㎠의 자외선을 조사하여 약 5 내지 6㎛의 두께를 갖는 하드 코팅 필름을 제조하였다.

**<실시예 1 내지 5: 반사 방지 필름의 제조>**

**실시예 1 내지 3**

(1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

중공형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 50 내지 60 nm) 40중량%, $TiO_2$ 나노 입자(평균직경: 약 17 nm, 평균길이: 약 30 nm) 18중량%, 솔리드형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 12 nm) 12중량%, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 3 중량%, 제2함불소 화합물 (RS-537,DIC사) 7중량%, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETA) 15 중량%, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 5중량%를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 4 중량%가 되도록 희석하였다.

(2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

상기 제조예의 하드 코팅 필름 상에, 상기에서 얻어진 광경화성 코팅 조성물을 #4 meyer bar로 두께가 약 180 내지 200nm가 되도록 코팅하고, 하기 표1의 압력, 온도 및 시간으로 각각 건조 및 경화하였다. 상기 경화시에는 질소 퍼징하에서 상기 건조된 코팅물에 252 mJ/㎠의 자외선을 조사하였다.

**실시예 4 내지 5**

(1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

중공형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 60 내지 70 nm) 40중량%, $TiO_2$ 나노 입자(평균직경: 약 17 nm, 평균길이: 약 30 nm) 15중량%, 솔리드형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 12 nm) 10중량%, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 3중량%, 제2함불소 화합물 (RS-537,DIC사) 7중량%, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETA) 20 중량%, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 5중량%를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 4 중량%가 되도록 희석하였다.

(2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

상기 제조예의 하드 코팅 필름 상에, 상기에서 얻어진 광경화성 코팅 조성물을 #4 meyer bar로 두께가 약 180 내지 200nm가 되도록 코팅하고, 하기 표1의 압력, 온도 및 시간으로 각각 건조 및 경화하였다. 상기 경화시에는 질소 퍼징하에서 상기 건조된 코팅물에 252 mJ/㎠의 자외선을 조사하였다.

【표 1】

실시예의 반사방지 필름 제조조건

| 구분 | 건조 온도(℃) | 건조 시간 |
|---|---|---|
| 실시예1 | 60 | 1분 |
| 실시예2 | 90 | 1분 |
| 실시예3 | 60 | 2분 |
| 실시예4 | 60 | 1분 |
| 실시예5 | 90 | 1분 |

**<비교예1 내지 2: 반사 방지 필름의 제조>**

**비교예1**

저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물로 중공형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 60 내지 70 nm) 65중량%, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 5 중량%, 제2함불소 화합물 (RS-537, DIC사) 5 중량%, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETA) 20 중량%, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 5중량%를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 3 중량%가 되도록 희석한 조성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

**비교예2**

저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물로 중공형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 50 내지 60 ㎚) 55중량%, 솔리드형 실리카 나노 입자(평균직경: 약 12 ㎚) 10중량%, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 3 중량%, 제2함불소 화합물 (RS-537,DIC사) 10 중량%, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETA) 17 중량%, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 5중량%를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 3 중량%가 되도록 희석한 조성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예1과 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

**<실험예: 반사 방지 필름의 물성 측정>**

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름에 대하여 다음과 같은 항목의 실험을 시행하였다.

**1. 반사 방지 필름의 평균 반사율 측정**

실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름이 가시 광선 영역(380 내지 780㎚)에서 나타내는 평균 반사율을 Solidspec 3700(SHIMADZU) 장비를 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 기재하였다.

**2. 내스크래치성 측정**

스틸울(면적 2㎠)에 하중을 걸고 27 rpm의 속도로 10회 왕복하며 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면을 문질렀다. 육안으로 관찰되는 1㎝이하의 스크래치 1개 이하가 관찰되는 최대 하중을 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 기재하였다.

**3. 방오성 측정**

실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면에 검은색 네임펜으로 5 ㎝길이의 직선을 그리고, 무진천을 이용하여 문질렀을 때 지워지는 횟수를 확인하여 방오성을 측정하고, 그 결과를 하기 표2에

기재하였다.

<측정 기준>

0: 지워지는 시점이 10회 이하

△: 지워지는 시점이 11회 내지 20회

X: 지워지는 시점이 20회 초과

【표 2】

실시예 및 비교예의 실험예 결과

| 구분 | 평균반사율(%) | 내스크래치성(g) | 방오성 |
|---|---|---|---|
| 실시예1 | 0.27 | 300 | 0 |
| 실시예2 | 0.25 | 300 | 0 |
| 실시예3 | 0.26 | 300 | 0 |
| 실시예4 | 0.21 | 300 | 0 |
| 실시예5 | 0.23 | 300 | 0 |
| 비교예1 | 0.28 | 100 | X |
| 비교예2 | 0.65 | 500 | 0 |
| 비교예3 | 0.62 | 500 | 0 |

상기 표2에 나타난 바와 같이, 저굴절층 내에 3종의 입자(중공형 실리카 나노 입자, $TiO_2$ 나노 입자, 솔리드형 실리카 나노 입자)가 포함된 실시예 1내지 5의 반사 방지 필름은 가시 광선 영역에서 0.30% 이하의 낮은 반사율을 나타내면서도 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

이에 반하여, 비교예 1 의 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 중공형 실리카 나노 입자만이 포함되어, 실시예에 비해 낮은 내스크래치성을 나타내었고, 방오성도 감소한다는 점이 확인된다.

그리고, 비교예2의 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 중공형 실리카 나노입자와 솔리드형 실리카 나노 입자가 포함되어 내스크래치성과 방오성은 높게 나타났지만, 평균반사율이 0.6% 초과로 높게 측정되어 초저반사율의 구현이 어렵다는 점을 확인하였다.

즉, 상기 실시예의 경우, 저굴절층 내에서 3종의 입자를 분산시킴에 따라, 0.30% 이하의 초저반사율을 구현함과 동시에, 내스크래치성과 방오성도

적정 수준을 유지할 수 있음을 확인하였다.

**4. 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 분석**

상기 실시예 및 비교예 각각에서 얻어진 저굴절률층에 대하여, PANalytical X'Pert Pro MRD XRD 장비[45kV 전압, 40 mA 전류, Cu K-α radiation(파장: 1.5148Å), 입사각(Θ) 0.01° 내지 3° ]를 이용하여 스침각 입사 X선 회절 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 하기 도1 내지 도7에 각각 나타내었다.

상기 도1 내지 도5에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1 내지 5에서 얻어진 반사방지 필름의 경우, 저굴절층에 대하여 스침각 입사 X선 회절 측정 결과, 2Θ= 52° ~ 57° 범위에서 뚜렷한 회절피크가 발견되는 것을 확인할 수 있었다.

상술한 2Θ= 52° ~ 57° 범위에서 발견되는 회절피크는 상기 저굴절층 내에 포함된 결정성을 갖는 $TiO_2$ 나노 입자에 의한 것으로서, 상술한 실시예의 스침각 입사 X선 회절 측정시에는 $TiO_2$ 나노 입자에 의한 회절 피크가 강한 회절 강도를 통해 뚜렷하게 측정되어, 이로부터 상기 실시예의 저굴절층내에 $TiO_2$ 나노 입자가 중공형 실리카 나노입자 및 솔리드형 실리카 나노 입자에 비해 주로 상분리된 영역이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

반면, 하기 도6 및 도7에 나타난 바와 같이, 비교예 1(도6) 및 비교예2(도7)의 반사 방지 필름은, 저굴절층내에 $TiO_2$ 나노 입자가 함유되지 않아, 저굴절층에 대한 스침각 입사 X선 회절 측정 결과, 2Θ= 52° ~ 57° 범위에서 회절피크가 전혀 발견되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

【청구범위】

【청구항 1】

하드 코팅층 또는 방현층; 및

상기 하드 코팅층 또는 방현층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층을 포함하고,

상기 저굴절층 중에는 중공형 실리카 나노 입자가 포함된 제1영역, 상기 금속 산화물 나노 입자가 포함된 제2영역, 및 상기 무기 나노 입자가 포함된 제3영역이 존재하며,

상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 50° 내지 60° 인 범위에서 적어도 하나의 회절 피크를 갖는, 반사 방지 필름.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼에서, 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이 52° 내지 57° 인 범위에서 회절 피크를 갖는, 반사 방지 필름.

【청구항 3】

제1항 내지 제2항 중 어느 한항에 있어서

상기 스침각 입사 X선 회절(Grazing-incidence X-Ray Diffraction, GID) 스펙트럼은 가로축이 입사되는 X선의 입사각의 2배(2Θ)값이고, 세로축이 회절 강도인 그래프로 나타나는, 반사 방지 필름.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 제1영역, 제2영역 및 제3영역이 하기 일반식2를 만족하는 반사 방지 필름:

[일반식2]

제1영역의 굴절률(n1) < 제3영역의 굴절률(n3) < 제2영역의 굴절률(n2)

상기 n1, n2 및 n3는 70° 의 입사각을 적용하여 380 ㎚ 내지 1000 ㎚의 파장 범위에서 선편광을 측정하여 얻어진 굴절률이다.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 제1영역은 중공형 실리카 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함되며, 상기 제2영역은 금속 산화물 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함되며, 상기 제3영역은 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된, 반사 방지 필름.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 상기 제3영역이 제2영역에 비하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치하고, 상기 제2영역이 제1영역에 비하여 상기 하드 코팅층 또는 방현층과 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치하는 반사 방지 필름.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 저굴절층 중 상기 제1영역, 제2영역 및 제3영역은 하나의 바인더 수지에 의하여 연속상으로 존재하는, 반사 방지 필름.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 바인더 수지, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자를 포함한 수지 조성물의 코팅으로 얻어지는, 반사 방지 필름.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자 및 무기 나노 입자의 평균 직경이 하기 일반식3을 만족하는, 반사 방지 필름:

[일반식3]

무기 나노 입자의 평균직경 < 금속 산화물 나노 입자의 평균직경 < 중공형 실리카 나노 입자의 평균직경.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 중공형 실리카 나노 입자의 평균직경에 대한 상기 무기 나노 입자의 평균직경 비율이 0.01 내지 0.5인, 반사 방지 필름.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 제1영역의 굴절률이 1.4 미만이고, 제2영역의 굴절률이 1.55 초과이며, 제3영역의 굴절률이 1.4 초과 내지 1.55 미만인, 반사 방지 필름.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 반사 반지 필름은 380㎚ 내지 780㎚의 가시 광선 파장대 영역에서 0.3%이하의 평균 반사율을 나타내는, 반사 방지 필름.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 저굴절층에 포함된 바인더 수지는 광중합성 화합물의 (공)중합체 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물을 포함하고, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 2,000 내지 200,000의 중량평균분자량을 갖는 반사 방지 필름.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층 또는 방현층은 광경화성 수지를 포함한 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는, 반사 방지 필름.

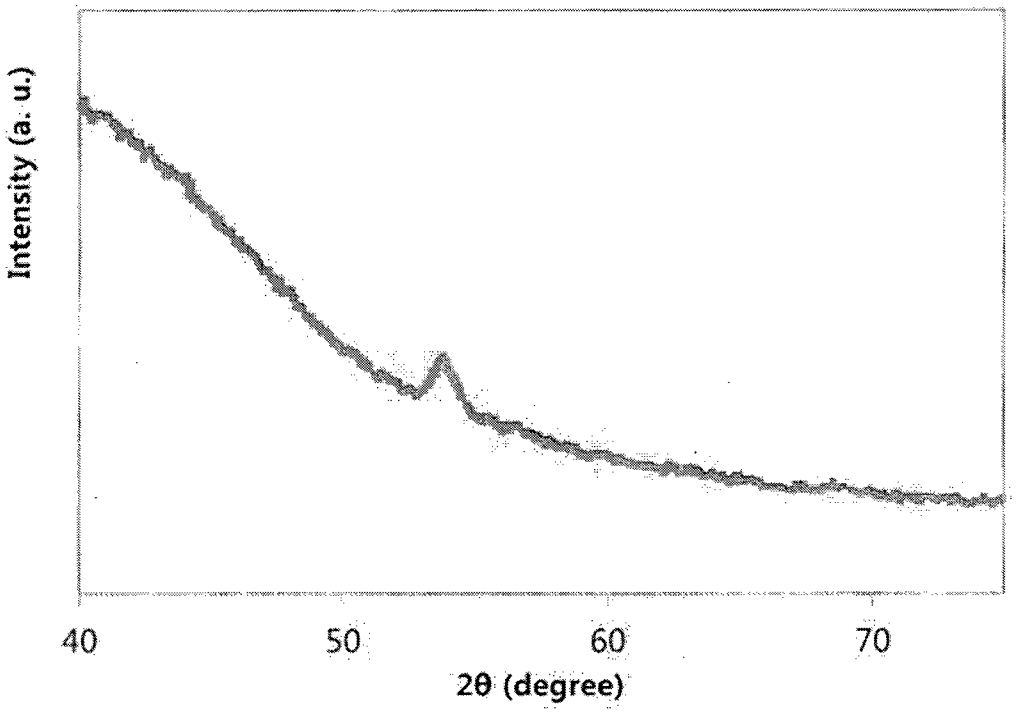
【청구항 15】

제14항에 있어서,

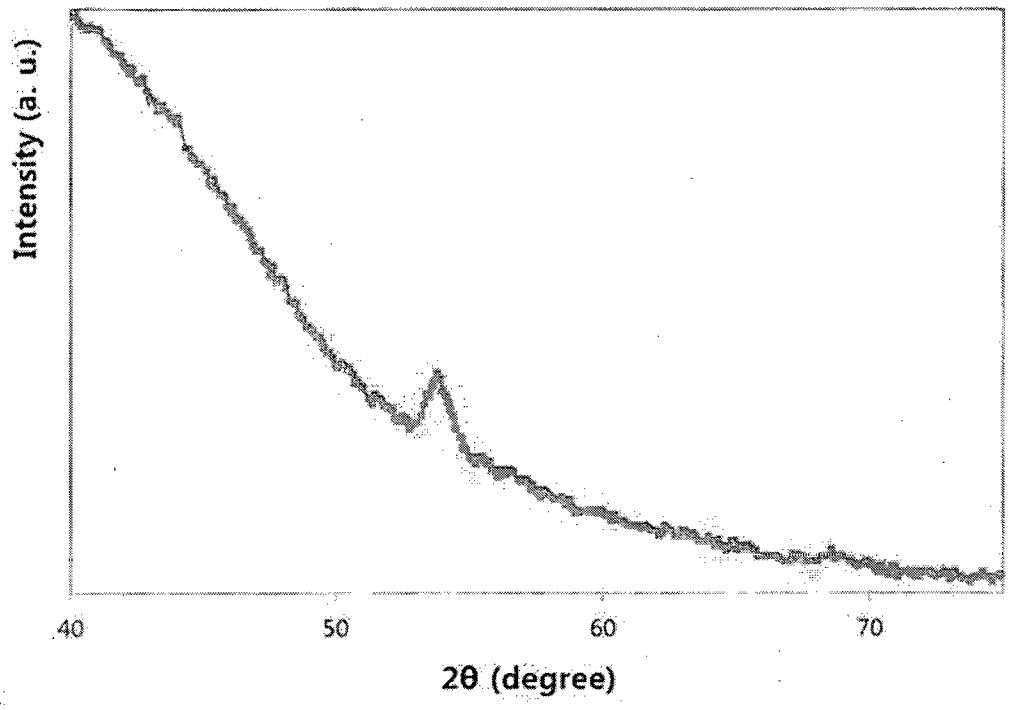
상기 하드 코팅층 또는 방현층은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 산화물 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함하는, 반사 방지 필름.

【도면】

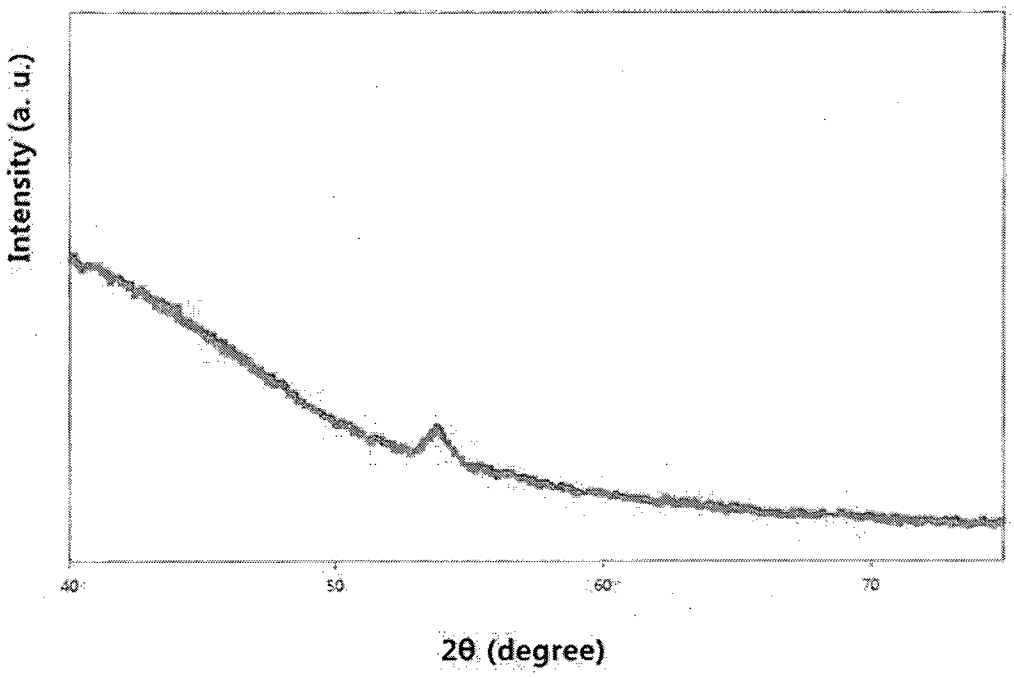
【도 1】



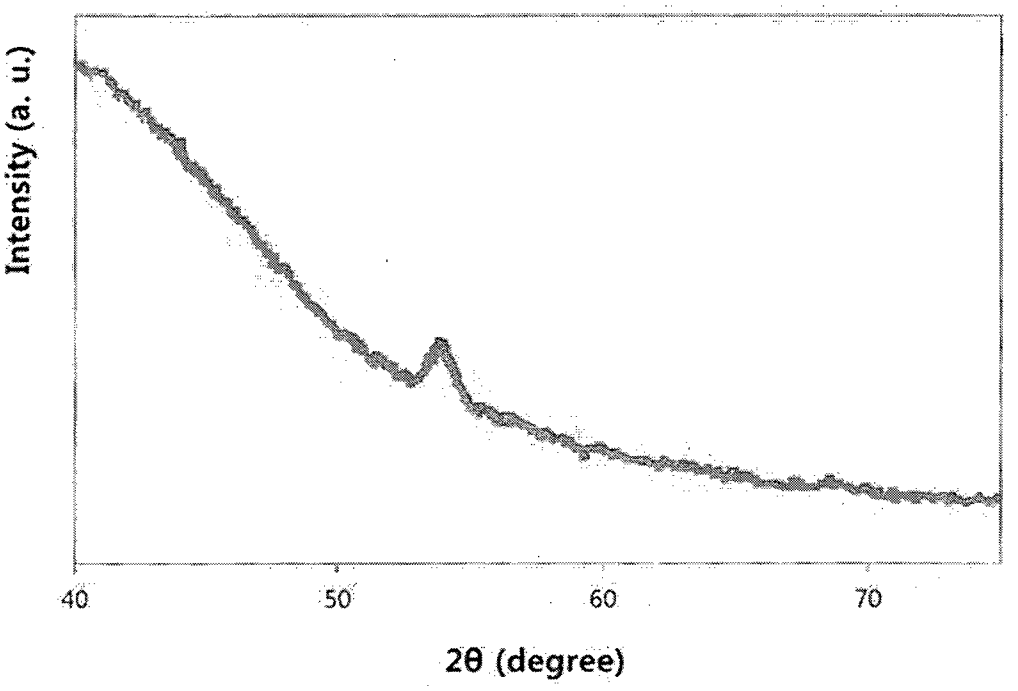
【도 2】



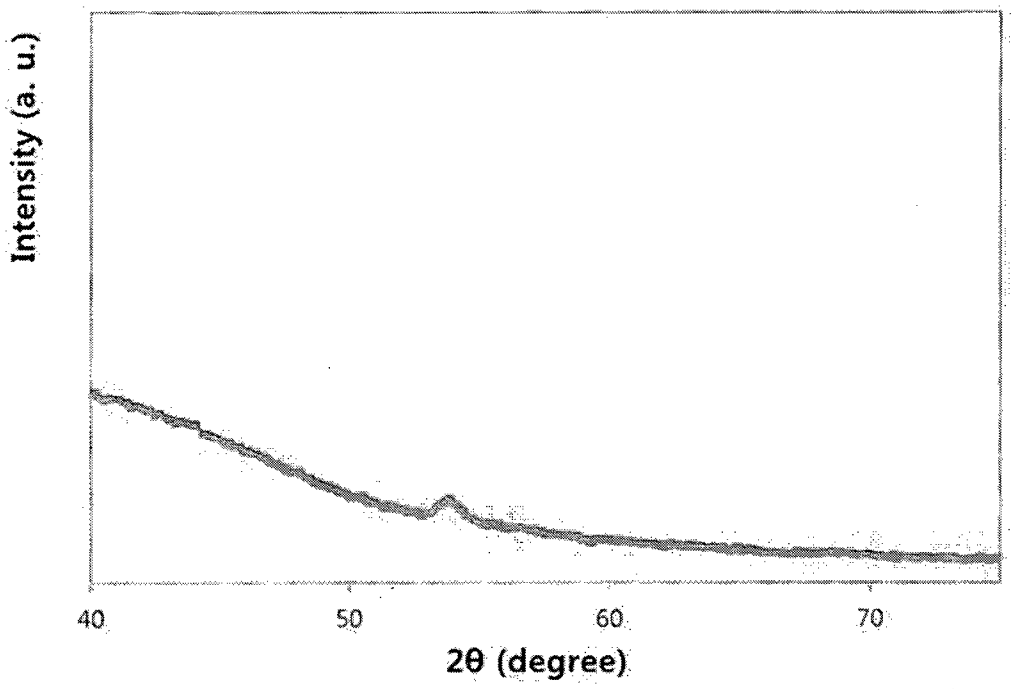
【도 3】



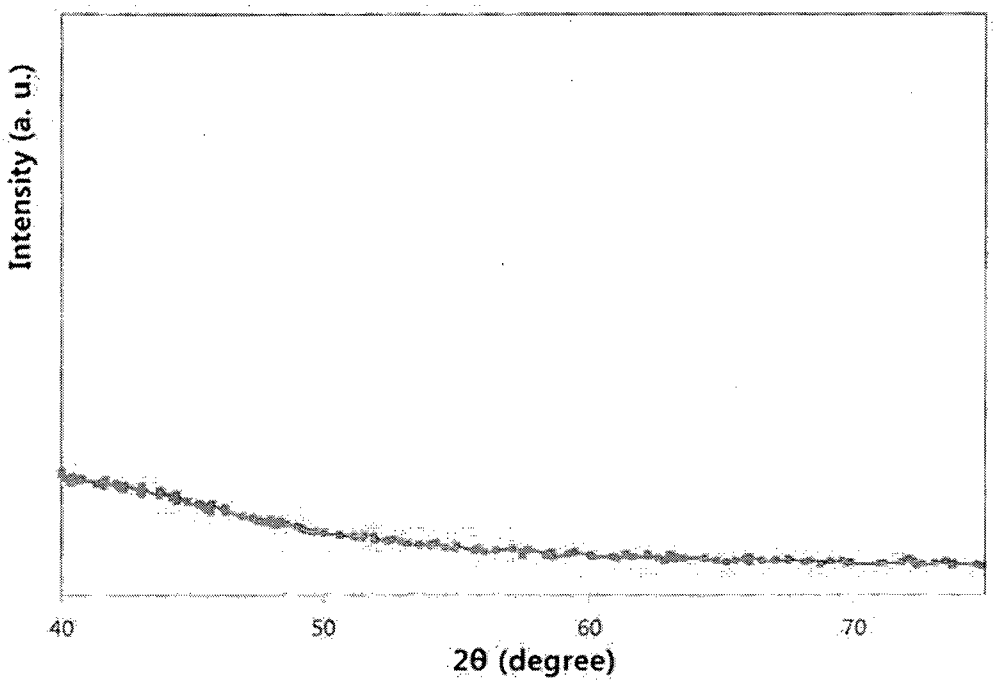
【도 4】



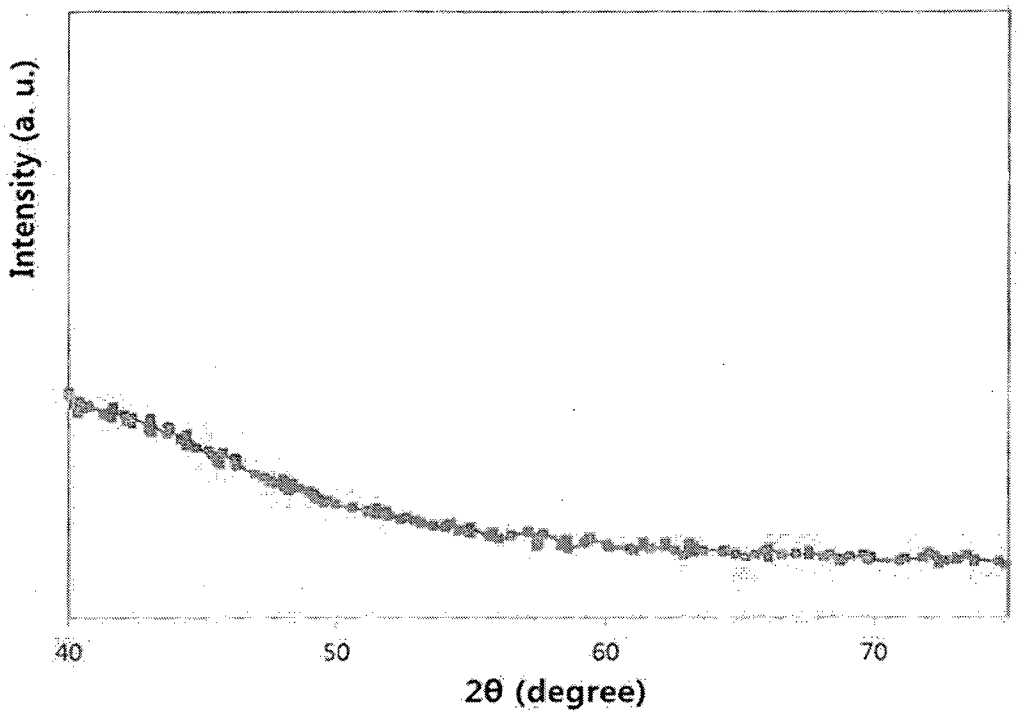
【도 5】



【도 6】



【도 7】



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/010735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*G02B 1/11(2006.01)i, G02B 1/14(2014.01)i, G02B 1/04(2006.01)i, G01N 23/207(2006.01)i, G01N 23/20(2006.01)i, G01N 21/21(2006.01)i, G01J 4/02(2006.01)i, G02B 1/113(2014.01)i, G02B 5/02(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B 1/11; B32B 7/02; H01B 5/00; G02B 5/30; B32B 3/10; G02F 1/1335; B82Y 30/00; B05D 5/06; G02B 1/14; G02B 1/04; G01N 23/207; G01N 21/21; G01J 4/02; G02B 1/113; G02B 5/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anti-reflection film, low refractive layer, silica hollow nano particle, metal oxide nano particle, inorganic nano particle, x-ray diffraction, diffraction peak

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | KR 10-2012-0093212 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 August 2012<br>See paragraphs [0047]-[0126], [0164]-[0196], [0320]-[0328] and figures 1, 2. | 1-15 |
| A | JP 2009-217258 A (FUJIFILM CORP.) 24 September 2009<br>See paragraphs [0017], [0051]-[0076] and figure 1. | 1-15 |
| A | US 2013-0196140 A1 (LEWIS et al.) 01 August 2013<br>See paragraphs [0053]-[0056], claim 1 and figures 5, 6. | 1-15 |
| A | KR 10-2004-0073627 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 August 2004<br>See claims 1-6 and figures 1-3. | 1-15 |
| A | JP 2006-049296 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 16 February 2006<br>See claims 1-8. | 1-15 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 10 JANUARY 2018 (10.01.2018) | **11 JANUARY 2018 (11.01.2018)** |

| Name and mailing address of the ISA/KR | Authorized officer |
|---|---|
| Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578 | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
**PCT/KR2017/010735**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-2012-0093212 A | 22/08/2012 | CN 102576095 A | 11/07/2012 |
| | | CN 102576095 B | 23/07/2014 |
| | | JP 2011-102977 A | 26/05/2011 |
| | | JP 5789951 B2 | 07/10/2015 |
| | | TW 201128215 A | 16/08/2011 |
| | | TW I522642B | 21/02/2016 |
| | | US 2012-0200933 A1 | 09/08/2012 |
| | | US 9158044 B2 | 13/10/2015 |
| | | WO 2011-046149 A1 | 21/04/2011 |
| JP 2009-217258 A | 24/09/2009 | JP 5114438 B2 | 09/01/2013 |
| | | US 2009-0202819 A1 | 13/08/2009 |
| | | US 2013-0143028 A1 | 06/06/2013 |
| | | US 8389049 B2 | 05/03/2013 |
| US 2013-0196140 A1 | 01/08/2013 | EP 2752386 A1 | 09/07/2014 |
| | | EP 2752387 A1 | 09/07/2014 |
| | | EP 2752388 A1 | 09/07/2014 |
| | | US 2013-0194668 A1 | 01/08/2013 |
| | | US 2013-0194670 A1 | 01/08/2013 |
| | | US 2013-0196139 A1 | 01/08/2013 |
| | | US 2013-0215513 A1 | 22/08/2013 |
| | | WO 2013-115974 A2 | 08/08/2013 |
| | | WO 2013-115974 A3 | 30/05/2014 |
| | | WO 2013-116000 A2 | 08/08/2013 |
| | | WO 2013-116000 A3 | 19/09/2013 |
| KR 10-2004-0073627 A | 21/08/2004 | KR 10-0516097 B1 | 23/09/2005 |
| JP 2006-049296 A | 16/02/2006 | JP 4691406 B2 | 01/06/2011 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2017/010735**

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**G02B 1/11(2006.01)i, G02B 1/14(2014.01)i, G02B 1/04(2006.01)i, G01N 23/207(2006.01)i, G01N 23/20(2006.01)i, G01N 21/21(2006.01)i, G01J 4/02(2006.01)i, G02B 1/113(2014.01)i, G02B 5/02(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
G02B 1/11; B32B 7/02; H01B 5/00; G02B 5/30; B32B 3/10; G02F 1/1335; B82Y 30/00; B05D 5/06; G02B 1/14; G02B 1/04; G01N 23/207; G01N 21/21; G01J 4/02; G02B 1/113; G02B 5/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 반사 방지 필름, 저굴절층, 중공형 실리카 나노 입자, 금속 산화물 나노 입자, 무기 나노 입자, X선 회절, 회절 피크

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| A | KR 10-2012-0093212 A (다이니폰 인사츠 가부시키가이샤) 2012.08.22<br>단락 [0047]-[0126], [0164]-[0196], [0320]-[0328] 및 도면 1, 2 참조. | 1-15 |
| A | JP 2009-217258 A (FUJIFILM CORP.) 2009.09.24<br>단락 [0017], [0051]-[0076] 및 도면 1 참조. | 1-15 |
| A | US 2013-0196140 A1 (LEWIS 등) 2013.08.01<br>단락 [0053]-[0056], 청구항 1 및 도면 5, 6 참조. | 1-15 |
| A | KR 10-2004-0073627 A (한국과학기술연구원) 2004.08.21<br>청구항 1-6 및 도면 1-3 참조. | 1-15 |
| A | JP 2006-049296 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2006.02.16<br>청구항 1-8 참조. | 1-15 |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

| 국제조사의 실제 완료일 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| 2018년 01월 10일 (10.01.2018) | 2018년 01월 11일 (11.01.2018) |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이종경
전화번호 +82-42-481-3360

# 국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2017/010735**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2012-0093212 A | 2012/08/22 | CN 102576095 A | 2012/07/11 |
| | | CN 102576095 B | 2014/07/23 |
| | | JP 2011-102977 A | 2011/05/26 |
| | | JP 5789951 B2 | 2015/10/07 |
| | | TW 201128215 A | 2011/08/16 |
| | | TW I522642B | 2016/02/21 |
| | | US 2012-0200933 A1 | 2012/08/09 |
| | | US 9158044 B2 | 2015/10/13 |
| | | WO 2011-046149 A1 | 2011/04/21 |
| JP 2009-217258 A | 2009/09/24 | JP 5114438 B2 | 2013/01/09 |
| | | US 2009-0202819 A1 | 2009/08/13 |
| | | US 2013-0143028 A1 | 2013/06/06 |
| | | US 8389049 B2 | 2013/03/05 |
| US 2013-0196140 A1 | 2013/08/01 | EP 2752386 A1 | 2014/07/09 |
| | | EP 2752387 A1 | 2014/07/09 |
| | | EP 2752388 A1 | 2014/07/09 |
| | | US 2013-0194668 A1 | 2013/08/01 |
| | | US 2013-0194670 A1 | 2013/08/01 |
| | | US 2013-0196139 A1 | 2013/08/01 |
| | | US 2013-0215513 A1 | 2013/08/22 |
| | | WO 2013-115974 A2 | 2013/08/08 |
| | | WO 2013-115974 A3 | 2014/05/30 |
| | | WO 2013-116000 A2 | 2013/08/08 |
| | | WO 2013-116000 A3 | 2013/09/19 |
| KR 10-2004-0073627 A | 2004/08/21 | KR 10-0516097 B1 | 2005/09/23 |
| JP 2006-049296 A | 2006/02/16 | JP 4691406 B2 | 2011/06/01 |