



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052479
 (43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/08 (2006.01) B32B 7/02 (2006.01)
 G02B 1/10 (2015.01) G02B 5/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 B32B 27/08 (2013.01)
 B32B 7/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0142886
 (22) 출원일자 2016년10월31일
 심사청구일자 2017년03월31일

(30) 우선권주장
 1020150154591 2015년11월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
변진석
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김현
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
유미특허법인

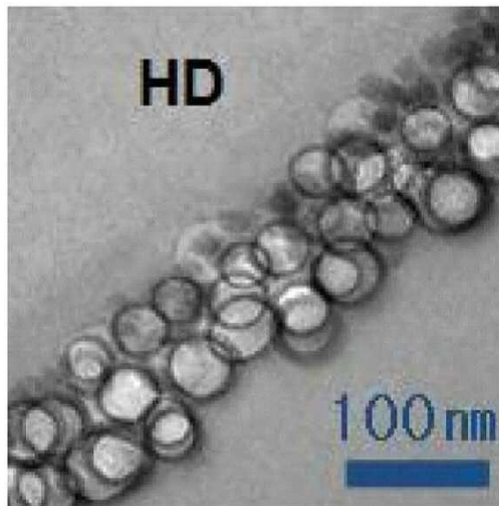
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **반사 방지 필름 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 하드 코팅층; 및 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하며, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자가 중공형 무기 나노 입자 보다 많이 분포하는 반사 방지 필름과, 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 °C 내지 100 °C의 온도에서 건조하고 광경화하는 단계를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G02B 1/10 (2013.01)

G02B 5/30 (2013.01)

B32B 2307/416 (2013.01)

B32B 2307/418 (2013.01)

B32B 2457/20 (2013.01)

(72) 발명자

김부경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장석훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장영래

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

하드 코팅층; 및

상기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하며,

상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 존재하는, 반사 방지 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 솔리드형 무기 나노 입자와 상기 중공형 무기 나노 입자의 밀도의 차이가 0.30 g/cm^3 내지 3.00 g/cm^3 인, 반사 방지 필름.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 30부피% 이상이 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재하는, 반사 방지 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 존재하는, 반사 방지 필름.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 존재하는, 반사 방지 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층과 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제2층을 포함하며,

상기 제1층이 제2층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치하는, 반사 방지 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반사 방지 필름은 380nm 내지 780nm의 가시 광선 파장대 영역에서 0.7%이하의 평균 반사율을 나타내는, 반사 방지 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 상기 중공형 무기 나노 입자 각각은 표면에 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 및 싸이올기(Thiol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 함유하는, 반사 방지 필름.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 솔리드형 무기 나노 입자는 2.00 g/cm³ 내지 5.00 g/cm³의 밀도를 갖고,

상기 중공형 무기 나노 입자는 1.50 g/cm³ 내지 3.50 g/cm³의 밀도를 갖는,

반사 방지 필름.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 저굴절층에 포함되는 바인더 수지는 광중합성 화합물의 (공)중합체 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 간의 가교 (공)중합체를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 저굴절층은 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100중량부 대비 상기 중공형 무기 나노 입자 10 내지 400 중량부 및 상기 솔리드형 무기 나노 입자 10 내지 400중량부를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 광중합성 화합물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 각각 2,000 내지 200,000의 중량평균분자량을 갖는, 반사 방지

필름.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 바인더 수지는 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100중량부에 대하여 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물을 20 내지 300중량부로 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 함불소 화합물에 포함되는 광반응성 작용기는 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 및 싸이올기(Thiol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 반사 방지 필름.

청구항 16

제10항에 있어서,

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; 및 iv) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 폴리에테르 화합물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

반사 방지 필름.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각의 표면에는 반응성 작용기 또는 실란 커플링제가 치환되는, 반사 방지 필름.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 반응성 작용기는 알코올, 아민, 카르복실산, 에폭사이드, 이미드, (메트)아크릴레이트, 니트릴, 노보넨, 올레핀, 폴리에틸렌글리콜, 싸이올, 실란 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하며,

상기 실란 커플링제는 비닐클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 및 3-이소시아네이트프로필

트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
반사 방지 필름.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물을 더 포함하는, 반사 방지 필름.

청구항 20

광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 건조하는 단계; 및

상기 수지 조성물의 건조물을 광경화하는 단계;를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물은 40 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 건조되는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 35 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 건조하는 단계는 10초 내지 5분간 수행되는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 솔리드형 무기 나노 입자와 상기 중공형 무기 나노 입자의 밀도의 차이가 0.30 g/cm³ 내지 3.00 g/cm³인, 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 솔리드형 무기 나노 입자는 2.00 g/cm³ 내지 5.00 g/cm³의 밀도를 갖고,

상기 중공형 무기 나노 입자는 1.50 g/cm³ 내지 3.50 g/cm³의 밀도를 갖는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 25

제20항에 있어서,

광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광개시제 및 대전 방지제를 포함한 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하고 광경화하는 단계를 더 포함하는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함하는, 반사 방지 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반사 방지 필름 및 이의 제조 방법에 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 필름 및 상기 반사 방지 필름을 제공하는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 PDP, LCD 등의 평판 디스플레이 장치에는 외부로부터 입사되는 빛의 반사를 최소화하기 위한 반사 방지 필름이 장착된다.

[0003] 빛의 반사를 최소화하기 위한 방법으로는 수지에 무기 미립자 등의 필러를 분산시켜 기재 필름 상에 코팅하고 요철을 부여하는 방법(anti-glare: AG 코팅); 기재 필름 상에 굴절율이 다른 다수의 층을 형성시켜 빛의 간섭을 이용하는 방법 (anti-reflection: AR 코팅) 또는 이들을 혼용하는 방법 등이 있다.

[0004] 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.

[0005] 상기 AR 코팅을 이용한 필름으로는 기재 필름 상에 하드 코팅층(고굴절율층), 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.

[0006] 또한, 이전에는 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층의 내스크래치성을 향상시키기 위해서는 나노미터 사이즈의 다양한 입자(예를 들어, 실리카, 알루미늄, 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.

[0007] 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

해결하려는 과제

[0008] 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.

[0009] 또한, 본 발명은 상술한 특성을 갖는 반사 방지 필름을 제공하는 제조 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 명세서에서는, 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하며, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체

중 70부피% 이상이 존재하는 반사 방지 필름이 제공된다.

- [0011] 또한, 본 명세서에서는, 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 건조하는 단계; 및 상기 수지 조성물의 건조물을 광경화하는 단계;를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법이 제공된다.
- [0012] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 반사 방지 필름 및 반사 방지 필름의 제조 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0014] 본 명세서에서, 광중합성 화합물은 빛이 조사되면, 예를 들어 가시 광선 또는 자외선의 조사되면 중합 반응을 일으키는 화합물을 통칭한다.
- [0015] 또한, 함불소 화합물은 화합물 중 적어도 1개 이상의 불소 원소가 포함된 화합물을 의미한다.
- [0016] 또한, (메트)아크릴[(Meth)acryl]은 아크릴(acryl) 및 (메트)아크릴레이트(Methacryl) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.
- [0017] 또한, (공)중합체는 공중합체(co-polymer) 및 단독 중합체(homo-polymer) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.
- [0018] 또한, 중공 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.
- [0020] 발명의 일 구현예에 따르면, 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하며, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 존재하는 반사 방지 필름이 제공될 수 있다.
- [0021] 이전에는 반사 방지 필름의 내스크래치성을 높이기 위하여 무기 입자를 과량 첨가하였으나, 반사 방지 필름의 내스크래치성을 높이는데 한계가 있었고 오히려 반사율과 방오성이 저하되는 문제점이 있었다.
- [0022] 이에, 본 발명자들은 반사 방지 필름에 관한 연구를 진행하여, 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층 내에서 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 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.
- [0023] 구체적으로, 후술하는 특정의 제조 방법을 통하여, 상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자를 주로 분포시키는 경우, 이전에 무기 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 실제 반사율에 비하여 보다 낮은 반사율을 달성할 수 있으며, 또한 상기 저굴절층이 크게 향상된 내스크래치성 및 방오성을 함께 구현할 수 있다.
- [0024] 상술한 바와 같이, 상기 저굴절층은 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하며, 상기 하드 코팅층의 일면에 형성될 수 있는데, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상은 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 존재할 수 있다.
- [0025] '상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 특정 영역에 존재한다'는 상기 저굴절층의 단면에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 특정 영역에 대부분 존재한다는 의미로 정의되며, 구체적으로 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체의 부피를 측정하여 확인 가능하다.
- [0026] 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 특정된 영역에 존재하는지 여부는 각각의 중공형 무기 나노 입자 또는 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 특정된 영역 내에 입자 존재하는지 여부로 결정하며, 상기 특정 영역의 경계면에 걸쳐 존재하는 입자는 제외하고 결정한다.
- [0027] 또한, 상술한 바와 같이, 상기 저굴절층에서 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면의 반대면 쪽으로는

중공형 무기 나노 입자가 주로 분포할 수 있는데, 구체적으로 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 30 부피% 이상이 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재할 수 있다.

- [0028] 보다 구체적으로, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다.
- [0029] 상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자를 주로 분포시킴에 따라서, 상기 저굴절층 내에 서로 굴절율이 다른 2개 이상의 부분 또는 2개 이상의 층이 형성될 수 있으며, 이에 따라 상기 반사 방지 필름의 반사율이 낮아질 수 있다.
- [0030] 상기 저굴절층에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자의 특이적 분포는 후술하는 특정의 제조 방법에서, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 간의 밀도 차이를 조절하고 상기 2종의 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 광경화성 수지 조성물을 건조 온도를 조절함으로써 얻어질 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 솔리드형 무기 나노 입자와 상기 중공형 무기 나노 입자의 밀도의 차이가 0.30 g/cm³ 내지 3.00 g/cm³, 또는 0.40 g/cm³ 내지 1.50 g/cm³, 또는 0.50 g/cm³ 내지 0.90 g/cm³일 수 있는데, 후술하는 제조 방법에 따르면 상기 형성되는 저굴절층에서는 상기 솔리드형 무기 나노 입자와 상기 중공형 무기 나노 입자 간의 유동이 보다 원활해지며 분포의 편재가 나타날 수 있다. 이에 따라, 발명의 일 구현예의 반사 방지 필름에서는, 상기 하드 코팅층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 하드 코팅층 쪽에 보다 가까운 쪽에 위치할 수 있다.
- [0032] 상기 솔리드형 무기 나노 입자는 2.00 g/cm³ 내지 5.00 g/cm³의 밀도를 가질 수 있다. 또한, 상기 중공형 무기 나노 입자는 1.50 g/cm³ 내지 3.50 g/cm³의 밀도를 가질 수 있다.
- [0033] 상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자를 주로 분포시키는 경우, 이전에 무기 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 반사율 보다 낮은 반사율을 구현할 수 있다. 구체적으로 상기 반사 방지 필름은 380nm 내지 780nm의 가시 광선 파장대 영역에서 0.7%이하의 평균 반사율을 나타낼 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 구현예의 반사 방지 필름에서, 상기 저굴절층은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층과 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제2층을 포함할 수 있으며, 상기 제1층이 제2층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자가 주로 분포하는데, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 각각이 주로 분포하는 영역이 저굴절층 내에서 가지적으로 확인되는 독립된 층을 형성할 수 있다.
- [0035] 상기 솔리드형 무기 나노 입자는 100 nm미만의 최대 직경을 가지며 그 내부에 빈 공간이 존재하지 않는 형태의 입자를 의미한다.
- [0036] 또한, 상기 중공형 무기 나노 입자는 200 nm미만의 최대 직경을 가지며 그 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미한다.
- [0037] 상기 솔리드형 무기 나노 입자는 0.5 내지 100nm, 또는 1 내지 30nm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0038] 상기 중공형 무기 나노 입자는 1 내지 200nm, 또는 10 내지 100nm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 상기 중공형 무기 나노 입자 각각은 표면에 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 및 싸이올기(Thiol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 함유할 수 있다. 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 상기 중공형 무기 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.
- [0040] 한편, 상술한 저굴절층은 광중합성 화합물, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 중공형 무기 나노 입자,

솔리드형 무기 나노 입자 및 광개시제를 포함한 광경화성 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.

[0041] 이에 따라, 상기 저굴절층에 포함되는 바인더 수지는 광중합성 화합물의 (공)중합체 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 간의 가교 (공)중합체를 포함할 수 있다.

[0042] 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.

[0043] 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, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 헥사에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트 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 분자량은 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하다.

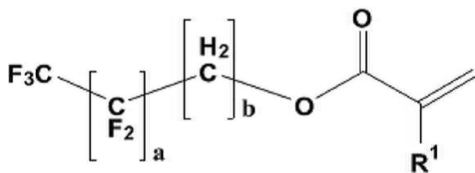
[0044] 상기 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 스티렌 또는 파라메틸스티렌을 들 수 있다.

[0045] 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 80중량%일 수 있다. 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분은 상기 광경화성 코팅 조성물 중 액상의 성분, 예를 들어 후술하는 바와 같이 선택적으로 포함될 수 있는 유기 용매 등의 성분을 제외한 고체의 성분만을 의미한다.

[0046] 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.

[0047] 상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는 하기 화학식 11 내지 15로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.

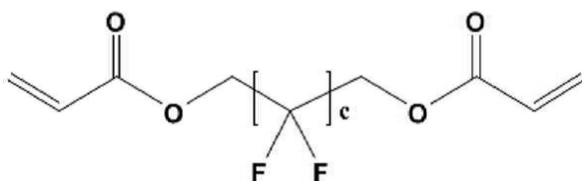
[0048] [화학식 11]



[0049]

[0050] 상기 화학식 11에서, R¹은 수소기 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, a는 0 내지 7의 정수이며, b는 1 내지 3의 정수이다.

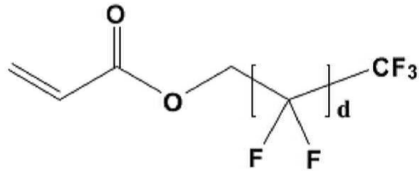
[0051] [화학식 12]



[0052]

[0053] 상기 화학식 12에서, c는 1 내지 10의 정수이다.

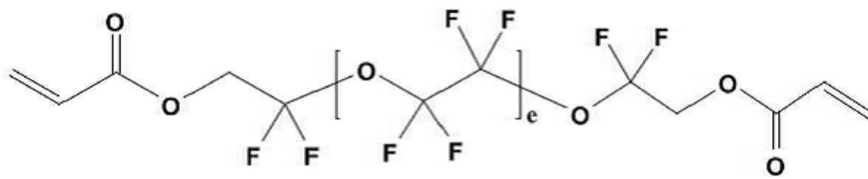
[0054] [화학식 13]



[0055]

[0056] 상기 화학식 13에서, d는 1 내지 11의 정수이다.

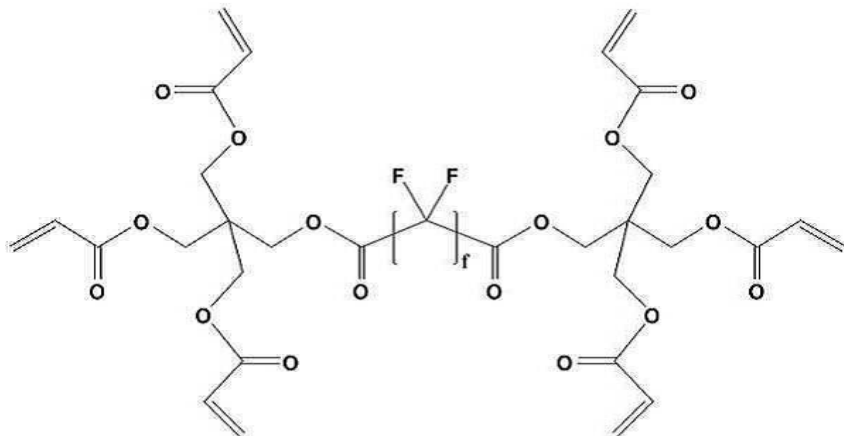
[0057] [화학식 14]



[0058]

[0059] 상기 화학식 14에서, e는 1 내지 5의 정수이다.

[0060] [화학식 15]



[0061]

[0062] 상기 화학식 15에서, f는 4 내지 10의 정수이다.

[0063] 한편, 상기 저굴절층에는 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물로부터 유래한 부분이 포함될 수 있다.

[0064] 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.

[0065] 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 각각은 2,000 내지 200,000, 바람직하게는 5,000 내지 100,000의 중량평균분자량(GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량)을 가질 수 있다.

[0066] 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.

[0067] 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.

- [0068] 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.
- [0069] 상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100중량부에 대하여 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 20 내지 300중량부를 포함할 수 있다.
- [0070] 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.
- [0071] 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.
- [0072] 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.
- [0073] 상기 저굴절층은 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100중량부 대비 상기 중공형 무기 나노 입자 10 내지 400 중량부 및 상기 솔리드형 무기 나노 입자 10 내지 400중량부를 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 저굴절층 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자의 함량이 과다해지는 경우, 상기 저굴절층 제조 과정에서 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 간의 상분리가 충분히 일어나지 않고 혼재되어 반사율이 높아질 수 있으며, 표면 요철이 과다하게 발생하여 방오성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 저굴절층 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자의 함량이 과소한 경우, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 가까운 영역에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 중 다수가 위치하기 어려울 수 있으며, 상기 저굴절층의 반사율은 크게 높아질 수 있다.
- [0075] 상기 저굴절층은 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0076] 한편, 상기 저굴절층에 포함되는 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각의 표면에는 반응성 작용기 또는 실란 커플링제가 치환될 수 있다.
- [0077] 보다 구체적으로, 상기 반응성 작용기는 알코올, 아민, 카르복실산, 에폭사이드, 이미드, (메트)아크릴레이트, 니트릴, 노보넨, 올레핀, 폴리에틸렌글리콜, 싸이올, 실란 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 실란 커플링제는 비닐클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡

시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드 및 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0079] 한편, 한편, 상기 저굴절층은 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물은 반응성 작용기로 인하여 상기 저굴절층의 기계적 물성, 예를 들어 내스크래치성을 높일 수 있다. 아울러, 상기 저굴절층이 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물을 포함함에 따라서, 보다 향상된 내스크래치성을 확보할 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물에 포함되는 실란 작용기 또는 실리콘 원자로 인하여 상기 저굴절층 내부 특성을 향상시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 저굴절층 내부에 실란계 화합물에 포함되는 실란 작용기 또는 실리콘 원자가 균일하게 분포함에 따라서 보다 낮은 평균반사율을 구현할 수 있고, 또한 상기 실란 작용기 또는 실리콘 원자로 인하여 상기 저굴절층 내부에 균일하게 분포된 무기 미세 입자가 상기 광중합성 화합물과 균일하게 결합하게 되어 최종 제조되는 반사 방지 필름의 내스크래치성이 향상될 수 있다.
- [0082] 상술한 바와 같이, 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물이 상기 반응성 작용기와 상기 실리콘 원자를 동시에 포함하는 화학 구조를 가짐에 따라서, 상기 저굴절층 내부 특성을 굴절율을 낮추기에 최적화시킬 수 있으며, 이에 따라 상기 저굴절층은 낮은 반사율 및 높은 투광율을 구현할 수 있고, 아울러 균일한 가교 밀도를 확보하여 보다 우수한 내마모성 또는 내스크래치성을 확보할 수 있다.
- [0083] 구체적으로, 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물은 상기 반응성 작용기를 100 내지 1000 g/mol 당량으로 함유할 수 있다.
- [0084] 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물 중 상기 반응성 작용기의 함량이 너무 작으면, 상기 저굴절층의 내스크래치성이나 기계적 물성을 충분히 높이기 어려울 수 있다.
- [0085] 한편, 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물 중 상기 반응성 작용기의 함량이 너무 높아지면, 상기 저굴절층 내에서 균질성이나 무기 미세 입자의 분산성이 저하되어 상기 저굴절층의 투광도 등이 오히려 저하될 수 있다.
- [0086] 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물은 100 내지 5,000, 또는 200 내지 3,000의 중량평균분자량(GPC법에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량)을 가질 수 있다.
- [0087] 구체적으로, 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물은 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기 1이상, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기가 결합된 트리알콕시실란기 1이상 및 우레탄 작용기를 포함한 유기 작용기를 포함할 수 있다. 상기 트리알콕시실란기는 탄소수 1 내지 3의 알콕시 3개가 실리콘 화합물에 치환된 작용기일 수 있다.
- [0088] 상기 비닐기 및 (메트)아크릴레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를 1이상 포함하는 실란계 화합물의 구체적인 화학 구조가 한정되는 것은 아니나, 비닐클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [0089] 한편, 상기 하드 코팅층으로는 통상적으로 알려진 하드 코팅층을 큰 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 하드 코팅 필름의 일 예로서, 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅 필름을 들 수 있다.
- [0091] 상기 하드코팅층에 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, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 7인 것이, 하드코팅층의 물성 확보 측면에서 유리하다. 보다 바람직하게는, 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.
- [0092] 상기 대전 방지제는 4급 암모늄염 화합물; 피리디늄염; 1 내지 3개의 아미노기를 갖는 양이온성 화합물; 설펜산 염기, 황산 에스테르 염기, 인산 에스테르 염기, 포스포산 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 알콕사이드 화합물 등의 유기 금속 화합물; 상기 유기 금속 화합물의 아세틸아세토네이트 염 등의 금속 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.
- [0093] 또한, 상기 대전 방지제로는 도전성 고분자와 금속 산화물 미립자도 사용할 수 있다. 상기 도전성 고분자로는 방향족 공액계 폴리(파라페닐렌), 헤테로고리식 공액계의 폴리피롤, 폴리티오펜, 지방족 공액계의 폴리아세틸렌, 헤테로 원자를 함유한 공액계의 폴리아닐린, 혼합 형태 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 미립자로는 산화 아연, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 세륨, 인듐 주석 산화물, 산화 인듐, 산화 알루미늄, 안티몬 도핑된 산화 주석, 알루미늄 도핑된 산화 아연 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅 필름은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 알콕시 실란계 화합물은 당업계에서 통상적인 것일 수 있으나, 바람직하게는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, (메트)아크릴록시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필 트리메톡시실란, 및 글리시독시프로필 트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [0096] 또한, 상기 금속 알콕사이드계 올리고머는 금속 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.
- [0097] 다만, 상기 금속 알콕사이드계 화합물은 물과 급격하게 반응할 수 있으므로, 상기 금속 알콕사이드계 화합물을 유기용매에 희석한 후 물을 천천히 드로핑하는 방법으로 상기 졸-겔 반응을 수행할 수 있다. 이때, 반응 효율 등을 감안하여, 물에 대한 금속 알콕사이드 화합물의 몰비(금속이온 기준)는 3 내지 170인 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.
- [0098] 여기서, 상기 금속 알콕사이드계 화합물은 티타늄 테트라-이소프로폭사이드, 지르코늄 이소프로폭사이드, 및 알루미늄 이소프로폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [0099] 한편, 상기 하드 코팅 필름의 또 다른 예로서, 표면에 요철 형상을 갖는 방형 필름이나 표면에 방형 처리 (헤이즈 부여 처리 등)이 된 필름을 들 수 있다.
- [0100] 예를 들어, 상기 하드 코팅 필름의 예로서, 광경화성 수지를 포함하는 바인더 수지 및 상기 바인더 수지에 분산

된 유기 또는 무기 미립자;를 포함하는 하드 코팅 필름을 들 수 있다.

- [0101] 상기 하드코팅층에 포함되는 광경화형 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광경화형 화합물의 중합체로서, 당업계에서 통상적인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 광경화성 수지는 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트 올리고머, 폴리에스터 아크릴레이트, 및 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 반응성 아크릴레이트 올리고머 군; 및 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리메틸프로판 에톡시 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 다관능성 아크릴레이트 단량체 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0102] 상기 유기 또는 무기 미립자는 입경이 1 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0103] 상기 유기 또는 무기 미립자는 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 에폭사이드 수지 및 나일론 수지로 이루어진 유기 미립자이거나 산화규소, 이산화티탄, 산화인듐, 산화주석, 산화지르코늄 및 산화아연으로 이루어진 무기 미립자일 수 있다.
- [0104] 상기 하드 코팅층은 0.1 μm 내지 100 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0105] 상기 하드 코팅층의 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.
- [0107] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 건조하는 단계; 및 상기 수지 조성물의 건조물을 광경화하는 단계;를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0108] 이러한 반사 방지 필름의 제조 방법을 통하여 상술한 일 구현예의 반사 방지 필름이 제공될 수 있다.
- [0109] 구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법에 의하여 제공되는 반사 방지 필름은 저굴절층 내에서 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포시키고 이에 따라 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.
- [0110] 보다 상세하게는, 상기 반사 방지 필름은 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하며, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 존재할 수 있다.
- [0111] 또한, 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 30 부피% 이상이 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재할 수 있다.
- [0112] 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다.
- [0113] 또한, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법에 의하여 제공되는 반사 방지 필름에서, 상기 저굴절층은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70중량% 이상이 포함된 제1층과 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70중량% 이상이 포함된 제2층을 포함할 수 있으며, 상기 제1층이 제2층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다.
- [0114] 상기 저굴절층은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 $^{\circ}\text{C}$ 내지 100 $^{\circ}\text{C}$, 또는 40 $^{\circ}\text{C}$ 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 건조함으로써 형성될 수 있다.

- [0115] 상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 온도가 35℃ 미만이면, 상기 형성되는 저굴절층이 갖는 방오성이 크게 저하될 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 온도가 100℃ 초과이면, 상기 저굴절층 제조 과정에서 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 간의 상분리가 충분히 일어나지 않고 혼재되어 상기 저굴절층의 내스크래치성 및 방오성이 저하될 뿐만 아니라 반사율도 크게 높아질 수 있다.
- [0116] 상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 과정에서 상기 건조 온도와 함께 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 간의 밀도 차이를 조절함으로써 상술한 특성을 갖는 저굴절층을 형성할 수 있다.
- [0117] 구체적으로, 상기 솔리드형 무기 나노 입자와 상기 중공형 무기 나노 입자의 밀도의 차이가 0.30 g/cm³ 내지 3.00 g/cm³, 또는 0.40 g/cm³ 내지 1.50 g/cm³, 또는 0.50 g/cm³ 내지 0.90 g/cm³일 수 있는데, 상기 구현예의 제조 방법에 따르면 상기 형성되는 저굴절층에서는 상기 솔리드형 무기 나노 입자와 상기 중공형 무기 나노 입자 간의 유동이 보다 원활해지며 분포의 편차가 나타날 수 있다. 이에 따라, 상기 구현예의 제조 방법에 의하여 제공되는 반사 방지 필름에서는, 상기 하드 코팅층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 하드 코팅층 쪽에 보다 가까운 쪽에 위치할 수 있다.
- [0118] 상기 솔리드형 무기 나노 입자는 2.00 g/cm³ 내지 5.00 g/cm³의 밀도를 갖고, 상기 중공형 무기 나노 입자는 1.50 g/cm³ 내지 3.50 g/cm³의 밀도를 가질 수 있다.
- [0119] 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.
- [0120] 상기 건조 시간이 너무 짧은 경우, 상술한 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 간의 상분리 현상이 충분히 일어나지 않을 수 있다. 이에 반하여, 상기 건조 시간이 너무 긴 경우, 상기 형성되는 저굴절층이 하드 코팅층을 침식할 수 있다.
- [0121] 한편, 상기 저굴절층은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 중공형 무기 나노 입자, 솔리드형 무기 나노 입자 및 광개시제를 포함한 광경화성 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.
- [0122] 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.
- [0123] 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.
- [0124] 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.
- [0125] 상기 광경화성 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 200~400nm파장의 자외선 또는 가시 광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 100 내지 4,000 mJ/cm² 이 바람직하다. 노광 시간도 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 변화시킬 수 있다.
- [0126] 또한, 상기 광경화성 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.
- [0127] 상기 광경화형 화합물, 중공형 무기 나노 입자, 솔리드형 무기 나노 입자 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에 관한 구체적인 내용은 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 관하여 상술한 내용을 포함한다.
- [0128] 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각은 소정의 분산매에 분산된 콜로이드상으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 각각의 콜로이드상은 분산매로 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0129] 상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각의 함량 범위나 상기 광경화성 코팅 조성물의 점도 등을 고려하여 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각의 콜로이드 상 중 함량이 결정될 수 있으며, 예를 들어 상기 콜로이드상 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔

리드형 무기 나노 입자 각각의 고형분 함량은 5중량% 내지 60중량%일 수 있다.

- [0130] 여기서, 상기 분산매 중 유기 용매로는 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 부탄올 등의 알코올류; 메틸 에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 초산에틸, 초산부틸, 감마부틸로락톤 등의 에스테르류; 테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산 등의 에테르류; 또는 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.
- [0131] 상기 광중합 개시제로는 광경화성 수지 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 화합물이면 크게 제한 없이 사용 가능하며, 구체적으로 벤조 페논계 화합물, 아세토펜계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 옥심계 화합물 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0132] 상기 광중합성 화합물 100중량부에 대하여, 상기 광중합 개시제는 1 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.
- [0133] 한편, 상기 광경화성 코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0134] 상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0135] 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.
- [0136] 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 불량 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 내지 20중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 하드 코팅층은 반사 방지 필름에 사용할 수 있는 것으로 알려진 재질이면 큰 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0138] 구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광개시제 및 대전 방지제를 포함한 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물을 기재 상에 도포하고 광경화하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 단계를 통하여 하드 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0139] 상기 하드 코팅층 형성에 사용되는 성분에 관해서는 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 관하여 상술한 바와 같다.
- [0140] 또한, 상기 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0141] 상기 하드 코팅층 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.
- [0142] 상기 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 200~400nm파장의 자외선 또는 가시광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 100 내지 4,000 mJ/cm² 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 형성용 고분자 수지 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

발명의 효과

[0143] 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 필름 및 상기 반사 방지 필름의 제조 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0144] 도1은 실시예1의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도2은 실시예2의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도3은 실시예3의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도4은 실시예4의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도5은 실시예5의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도6은 실시예6의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도7은 비교예1의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.
 도8은 비교예2의 반사 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0145] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0147] <제조예>

[0148] 제조예: 하드 코팅 필름의 제조

[0149] KYOEISHA사 염타입의 대전 방지 하드 코팅액(고형분 50중량%, 제품명:LJD-1000)을 트리아세틸 셀룰로스 필름에 #10 mayer bar로 코팅하고 90℃에서 1분 건조한 이후, 150 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 약 5 내지 6μm의 두께를 갖는 하드 코팅 필름을 제조하였다.

[0151] <실시예 1 내지 5: 반사 방지 필름의 제조>

[0152] 실시예 1 내지 4

[0153] (1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

[0154] 펜타에리트리트트리아크릴레이트 (PETA) 100중량부에 대하여, 중공형 실리카 나노 입자(직경: 약 50 내지 60 nm, 밀도: 1.96 g/cm³, JSC catalyst and chemicals사 제품) 281 중량부, 솔리드형 실리카 나노 입자(직경: 약 12 nm, 밀도: 2.65 g/cm³) 63 중량부, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 131중량부, 제2함불소 화합물(RS-537,DIC사) 19중량부, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 31중량부를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 3 중량%가 되도록 희석하였다.

[0155] (2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

[0156] 상기 제조예의 하드 코팅 필름 상에, 상기에서 얻어진 광경화성 코팅 조성물을 #4 mayer bar로 두께가 약 110 내지 120nm가 되도록 코팅하고, 하기 표1의 온도 및 시간으로 건조 및 경화하였다. 상기 경화시에는 질소 퍼징 하에서 상기 건조된 코팅물에 252 mJ/cm²의 자외선을 조사하였다.

[0158] 실시예 5

[0159] (1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

[0160] 트리메틸올프로페인 트리아크릴레이트(TMPPTA) 100중량부에 대하여, 중공형 실리카 나노 입자(직경: 약 50 내지 60 nm, 밀도: 1.96 g/cm³, JSC catalyst and chemicals사 제품) 268 중량부, 솔리드형 실리카 나노 입자(직경:

약 12 nm, 밀도: 2.65 g/cm³) 55 중량부, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 144중량부, 제2함불소 화합물 (RS-537, DIC사) 21중량부, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 31중량부를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 3 중량%가 되도록 희석하였다.

[0161] (2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

[0162] 상기 제조예의 하드 코팅 필름 상에, 상기에서 얻어진 광경화성 코팅 조성물을 #4 mayer bar로 두께가 약 110 내지 120nm가 되도록 코팅하고, 하기 표1의 온도 및 시간으로 건조 및 경화하였다. 상기 경화시에는 질소 퍼징 하에서 상기 건조된 코팅물에 252 mJ/cm²의 자외선을 조사하였다.

[0164] 실시예 6

[0165] (1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

[0166] 트리메틸올프로페인 트리아크릴레이트(TMPTA) 100중량부에 대하여, 중공형 실리카 나노 입자(직경: 약 50 내지 60 nm, 밀도: 1.96 g/cm³, JSC catalyst and chemicals사 제품) 268 중량부, 솔리드형 이산화티탄 입자 (직경: 약 15 nm, 밀도: 4.3 g/cm³) 70 중량부, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 149중량부, 제2함불소 화합물 (RS-537, DIC사) 31중량부, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 31중량부를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 3 중량%가 되도록 희석하였다.

[0167] (2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

[0168] 상기 제조예의 하드 코팅 필름 상에, 상기에서 얻어진 광경화성 코팅 조성물을 #4 mayer bar로 두께가 약 110 내지 120nm가 되도록 코팅하고, 하기 표1의 온도 및 시간으로 건조 및 경화하였다. 상기 경화시에는 질소 퍼징 하에서 상기 건조된 코팅물에 252 mJ/cm²의 자외선을 조사하였다.

표 1

| | 건조 온도 | 건조 시간 |
|------|-------|-------|
| 실시예1 | 40 ℃ | 1분 |
| 실시예2 | 60 ℃ | 1분 |
| 실시예3 | 80 ℃ | 1분 |
| 실시예4 | 60 ℃ | 2분 |
| 실시예5 | 60 ℃ | 3분 |
| 실시예6 | 60 ℃ | 1분 |

[0171] <비교예: 반사 방지 필름의 제조>

[0172] 비교예1

[0173] 상기 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물을 도포하고 상온(25℃)에서 건조한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

[0175] 비교예2

[0176] 상기 실시예1에서 사용한 솔리드형 실리카 나노 입자 63 중량부를 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(PETA) 63중량부로 대체한 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물을 제조하고, 실시예1과 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

[0178] <실험예: 반사 방지 필름의 물성 측정>

[0179] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름에 대하여 다음과 같은 항목의 실험을 시행하였다.

[0181] **1. 반사 방지 필름의 평균 반사율 측정**

[0182] 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름이 가시 광선 영역(380 내지 780nm)에서 나타내는 평균 반사율을 Solidspec 3700(SHIMADZU) 장비를 이용하여 측정하였다.

[0184] **2. 방오성 측정**

[0185] 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면에 검은색 네임펜으로 5 cm길이의 직선을 그리고, 무진천을 이용하여 문질렀을 때 지워지는 횟수를 확인하여 방오성을 측정하였다.

[0186] <측정 기준>

[0187] O: 지워지는 시점이 10회 이하

[0188] △: 지워지는 시점이 11회 내지 20회

[0189] X: 지워지는 시점이 20회 초과

[0191] **3. 내스크래치성 측정**

[0192] 상기 스틸울(가로*세로: 2.5cm*2.5cm)에 하중을 걸고 27 rpm의 속도로 10회 왕복하며 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면을 문질렀다. 육안으로 관찰되는 1cm이하의 스크래치 1개 이하가 관찰되는 최대 하중을 측정하였다.

[0194] **4. 상분리 여부 확인**

[0195] 도 1내지 7의 반사 방지 필름의 단면에서, 하드 코팅층으로부터 30nm이내에 사용한 솔리드형 무기 나노 입자(솔리드형 나노 실리카 입자) 전체 중 70부피%가 존재하는 경우 상분리가 일어난 것으로 결정하였다.

표 2

[0197]

| | 평균반사율(%) | 내스크래치성(g) | 방오성 | 상분리여부 |
|------|----------|-----------|-----|-------|
| 실시예1 | 0.63 | 500 | O | O |
| 실시예2 | 0.62 | 500 | O | O |
| 실시예3 | 0.67 | 500 | O | O |
| 실시예4 | 0.64 | 500 | O | O |
| 실시예5 | 0.65 | 500 | O | O |
| 실시예6 | 0.60 | 500 | O | O |
| 비교예1 | 0.78 | 150 | X | X |
| 비교예2 | 0.8 | 200 | △ | X |

[0198] 도 1내지 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1내지 6의 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 상분리가 되어 있으며, 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 반사 방지 필름의 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 쪽으로 대부분 존재하며 몰려 있으며, 상기 중공형 무기 나노 입자는 하드 코팅층으로부터 먼 쪽에 대부분 존재하며 몰려 있다는 점이 확인된다.

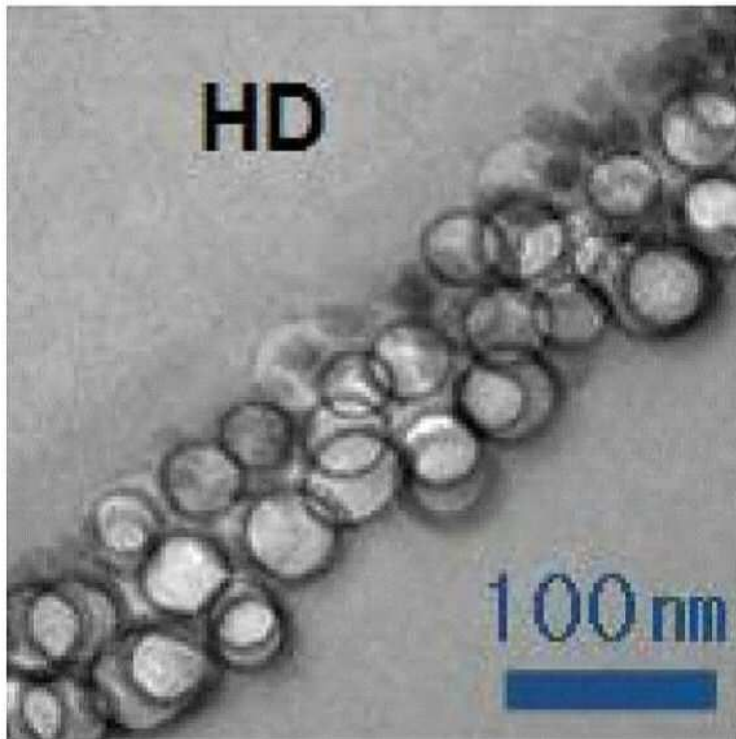
[0199] 이와 같이 실시예 1내지 6의 반사 방지 필름은 상기 표2에 나타난 바와 같이 가시 광선 영역에서 0.70% 이하의 낮은 반사율을 나타내면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

[0200] 이에 반하여, 도 7 및 8에 나타난 바와 같이, 비교예 1 및 2의 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 상분리되지 않고 혼재되어 있는 점이 확인된다.

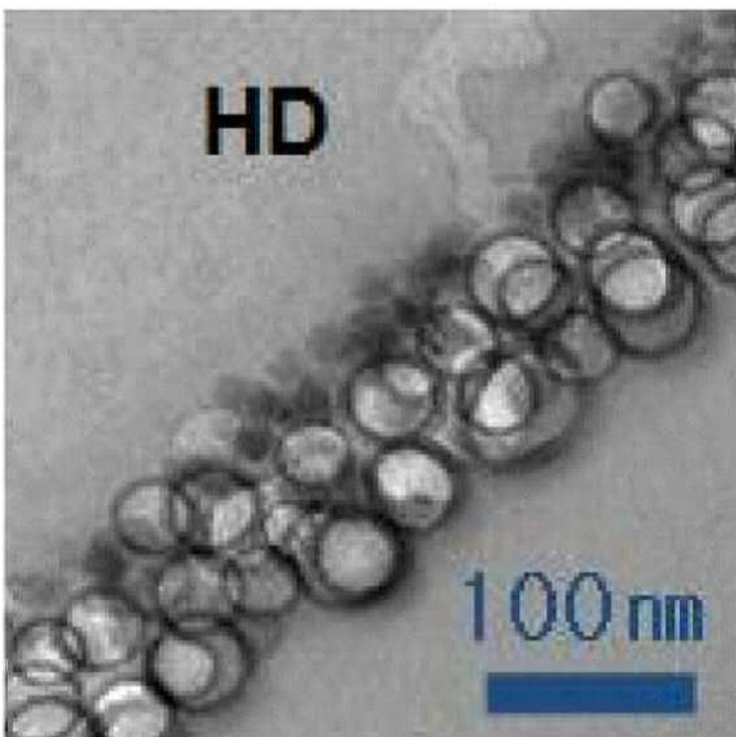
[0201] 또한, 상기 표2에 기재된 바와 같이, 비교예1 및 2의 반사 방지 필름의 저굴절층은 각각 상대적으로 높은 반사율과 함께 낮은 내스크래치성 및 방오성을 나타낸다는 점이 확인되었다.

도면

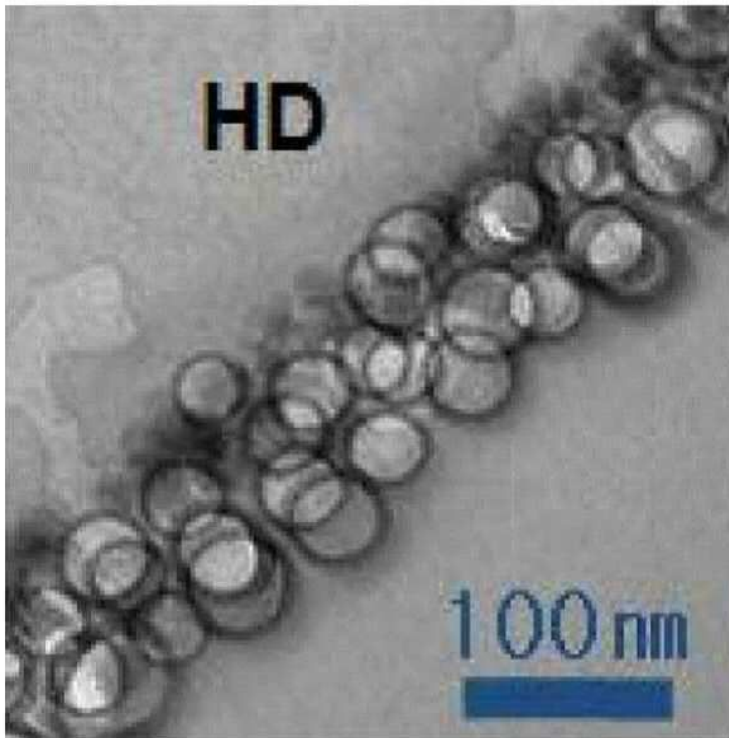
도면1



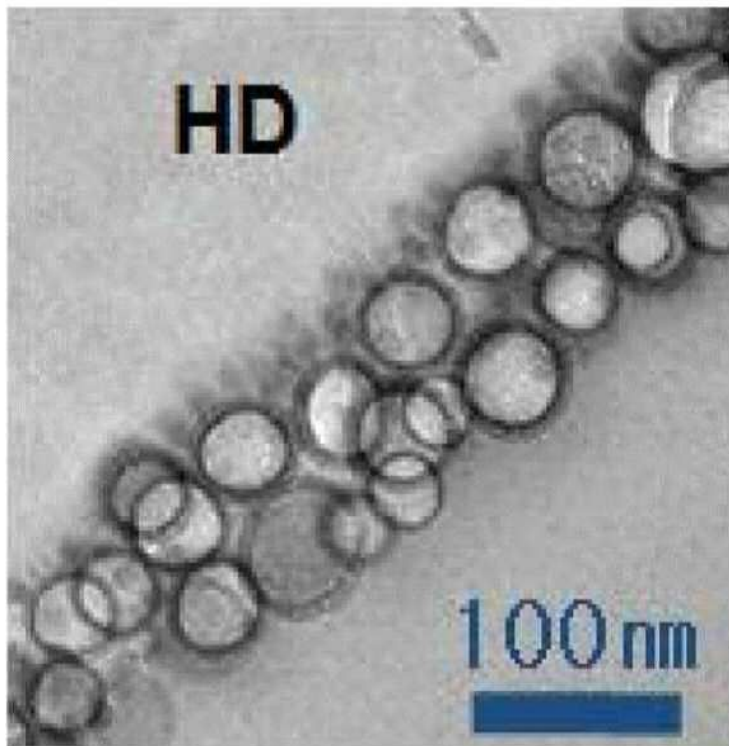
도면2



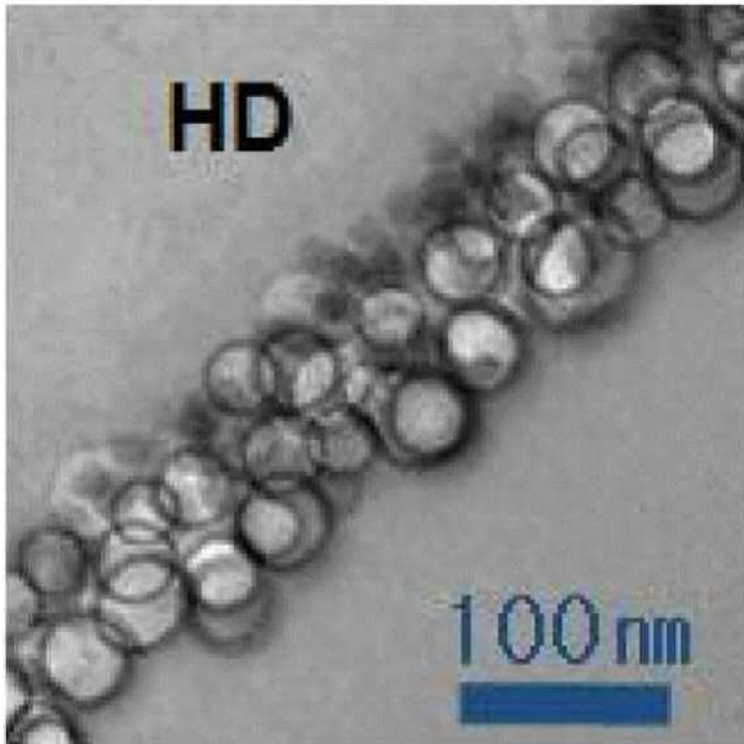
도면3



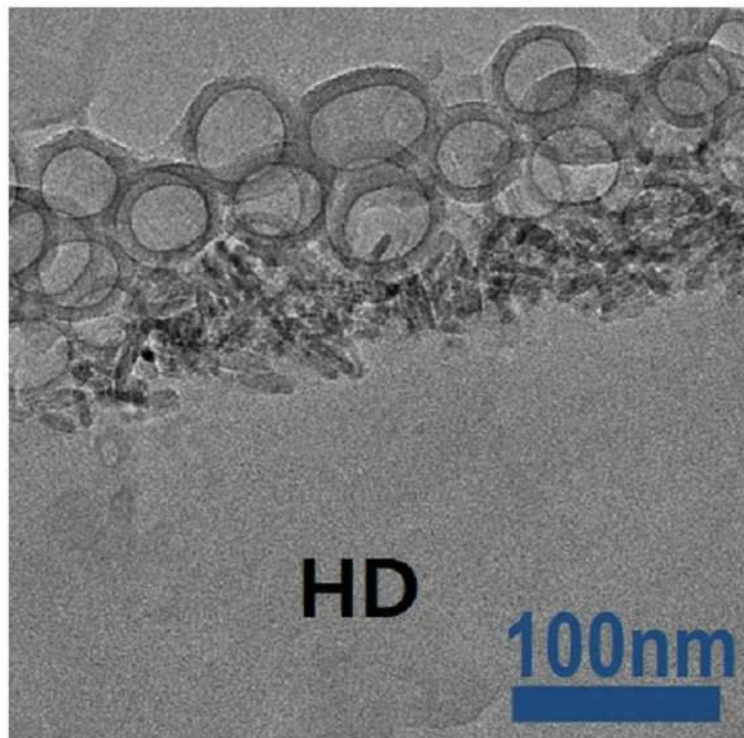
도면4



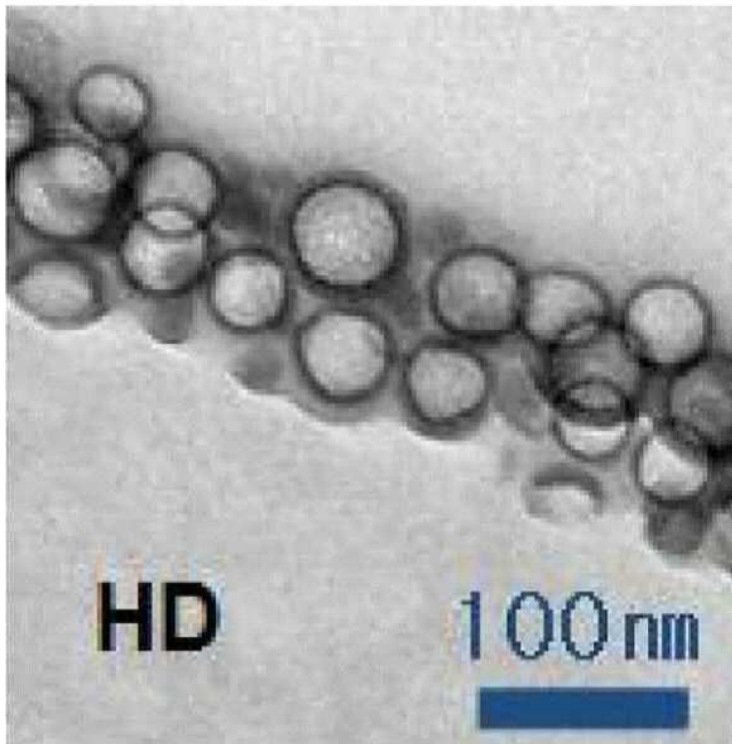
도면5



도면6



도면7



도면8

