(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 9 월 21 일 (21.09.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/159991 A1

(51) 국제특허분류:
G02B 1/115 (2014.01) *C09D 201/00* (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) *G02B 5/02* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *G02B 1/11* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001454

(22) 국제출원일: 2017 년 2 월 10 일 (10.02.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0030396 2016 년 3 월 14 일 (14.03.2016) KR
10-2016-0037212 2016 년 3 월 28 일 (28.03.2016) KR

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

(72) 발명자: 서정현 (SEO, Jung Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 심재훈 (SHIM, Jae Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박진영 (PARK, Jin Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 구재필 (KOO, Jae Pil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김부경 (KIM, Boo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (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, 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.

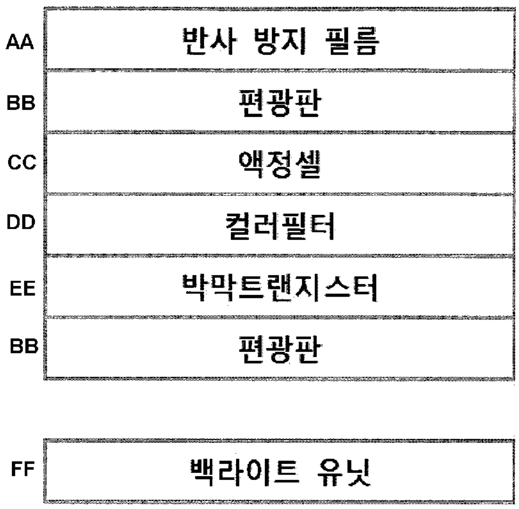
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANTI-REFLECTIVE FILM AND DISPLAY APPARATUS

(54) 발명의 명칭 : 반사 방지 필름 및 디스플레이 장치

【도 2b】



AA ... Anti-reflective film
BB ... Polarizing plate
CC ... Liquid crystal cell
DD ... Color filter
EE ... Thin film transistor
FF ... Back-light unit

(57) Abstract: The present invention relates to an anti-reflective film and a display apparatus comprising same, the anti-reflective film comprising a hard coating layer and a low refractive layer thereon, and having skewness of the roughness profile (R_{sk}) of 0.5-5 and a slope angle of 0.01-0.2.

(57) 요약서: 본 발명은 하드 코팅층 및 상기 하드 코팅층에 형성된 저굴절층을 포함하고, 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도 (Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.01 도 초과 0.2 도 미만인 반사 방지 필름과 상기 반사 방지 필름을 포함하는 디스플레이 장치에 관한 것이다.

WO 2017/159991 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

반사 방지 필름 및 디스플레이 장치

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 3월 14일자 한국 특허 출원 제10-2016-0030396호, 및 2016년 3월 28일자 한국 특허 출원 제10-2016-0037212호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 반사 방지 필름 및 디스플레이 장치에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고해상도 디스플레이에 적용시 스파클링 현상이 적고 시인성이 우수하며 디스플레이 제작시 작업성이 우수한 반사 방지 필름과 우수한 외부 블랙시감 및 명암비 등의 광특성 및 높은 화면의 선명도를 제공하는 디스플레이 장치에 관한 것이다.

【배경기술】

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

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.

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 코팅의 많은 연구가 이루어지고 있다.

상기 AR 코팅을 이용한 필름으로는 기재 필름 상에 하드 코팅층(고굴절율층), 저반사 코팅층 등이 적층된 다층 구조인 것이

상용화되고 있다. 그러나, 표면의 요철이 없는 클리어(clear) 코팅일 경우 눈부심 방지의 효과가 충분하지 않고 디스플레이 내부 불량점이 쉽게 보이는 단점이 있다.

이에 따라, 이미지의 선명성을 유지하면서 외부로부터 입사되는 빛의 반사를 최소화하는 많은 연구가 이루어지고 있으나 디스플레이의 해상도가 올라갈수록 이에 따른 물성 개선의 정도가 미흡한 실정이다. 최근 액정디스플레이 장치의 액정 패널로서 COT(color filter on TFT) 구조를 사용하는 경우가 있다.

이러한 COT 구조의 액정 패널을 사용하는 경우, 전극 등에 포함되는 금속에 의하여 패널 내부의 반사도가 높아지면서, 외부 블랙시감 및 명암비 등의 디스플레이의 광특성이 저하되는 문제점이 있으며, 이에 따라 디스플레이 패널의 수율이 높으면서 우수한 반사 방지 기능을 갖는 표면 코팅 필름의 개발이 필요한 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

본 발명은 고해상도 디스플레이에 적용시 스파클링 현상이 적고 시인성이 우수하며 디스플레이 제작시 작업성이 우수한 반사 방지 필름을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 우수한 외부 블랙시감 및 명암비 등의 광특성 및 높은 화면의 선명도를 제공하는 디스플레이 장치를 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,

하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층에 형성된 저굴절층;을 포함하고, 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.01 도 초과 0.2 도 미만인, 반사 방지 필름이 제공된다.

또한, 본 명세서에서는, 상술한 반사 방지 필름을 포함하는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 반사 방지 필름 및 디스플레이 장치에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

본 명세서에서, 광중합성 화합물은 빛이 조사되면, 예를 들어 가시 광선 또는 자외선이 조사되면 중합 반응을 일으키는 화합물을 통칭한다.

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

또한, (메타)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, 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.

발명의 일 구현예에 따르면, 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층에 형성된 저굴절층;을 포함하는 반사 방지 필름으로서, 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.01 도 초과 0.2 도 미만인, 반사 방지 필름이 제공될 수 있다.

상기 하드 코팅층은 그 일면에 미세 요철을 가진, 통상적으로 AG 코팅층으로 언급되는 코팅층으로 구성될 수 있다. 구체적으로 요철 구조가 형성된 필름은 외부에서 빛이 들어왔을 때 난반사를 유도할 수 있기 때문에 반사방지 효과가 우수하지만 내부에서 나오는 이미지도 표면에서 왜곡되기 때문에 이미지의 선명성이나 해상도가 저하되는 문제를 초래한다. 또한 UHD(ultrahigh definition)이상의 고해상도 디스플레이에서는 이러한 이미지 왜곡이 심하기 때문에 요철 구조의 제어가 필요하다.

이에 본 발명자들은 반사 방지 효과와 시인성을 동시에 구현할 수 있는 최적의 표면 요철 구조를 도출하기 위하여, 반사 방지 필름의 표면 요철 구조에 대해 효과적으로 분석할 수 있는 파라미터에 관하여 연구를

진행한 결과, 표면 요철 형상의 거칠기 왜도(Roughness skewness; Rsk) 및 경사각(Slope angle)의 조합을 통해 표면 요철 구조의 파악이 용이함을 실험을 통하여 확인하고 본 발명을 완성하였다. 특히, 표면 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각의 조합은, 기준 길이에서의 피크(peak)와 밸리(valley)의 최대 높이의 합을 나타내는 평균 거칠기(Rz) 및 기준 길이에서의 피크와 밸리의 절대값의 산술 평균을 나타내는 표면 거칠기(Ra)에 비해, 표면 요철의 높이가 낮은 경우 표면 요철 구조를 도출하는 데에 유용하다.

또한, 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상이 특정 범위의 거칠기 왜도 및 경사각을 가질 때 저굴절률층에 의한 투과율을 높이고 외부 반사를 낮춰 우수한 방사 방지 효과와 시인성을 나타내는 반사 방지 필름의 구현이 가능함을 확인하였다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)는 0.5 초과 5 미만, 또는 0.51 내지 4.0, 또는 0.51 내지 2.0일 수 있다. 또한, 상기 표면의 요철 형상의 경사각은 0.01 도 초과 0.2 도 미만, 또는 0.03 도 내지 0.18 도, 또는 0.05 도 내지 0.18 도일 수 있다.

표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)는 피크와 밸리의 대칭 정도를 나타내는 파라미터로서, 피크와 계곡의 평균선을 중심으로 왜곡된 정도를 의미한다. 예를 들어, Rsk 가 0 인 경우 평균선을 기준으로 피크와 밸리가 대칭임을 의미하고, Rsk 가 0 보다 큰 경우 평균선을 기준으로 피크에 비해 밸리가 완만한 형태를 가짐을 의미하고, Rsk 가 0 보다 작은 경우 평균선을 기준으로 밸리에 비해 피크가 완만한 형태를 가짐을 의미한다.

구체적으로, 상기 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)는 하기 일반식 1에 의해 계산될 수 있다:

[일반식 1]

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3}\left[\frac{1}{l_r}\int_0^{l_r} Z^3(x)dx\right]$$

상기 일반식 1에서,

l 은 기준 길이(sampling length)이고, Z(x)는 기준 길이에서의 피크 혹은 밸리의 높이이고, Rq 는 기준 길이에서의 Z(x)의 제곱 평균 제곱근을 의미하고 하기 일반식 2에 의해 계산될 수 있다:

[일반식 2]

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l_r}\int_0^{l_r} Z^2(x)dx}$$

이때, 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만임에 따라서, 표면의 외부 요철을 최소화하면서도 외부 반사를 낮출 수 있다. 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 이하이면 밸리가 피크에 비해 완만하지 않고, 밸리의 깊이 차이가 다양하게 나타나, 눈부심 방지와 반사 방지 기능이 불균일하게 발현될 수 있다. 또한, 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 5 이상이면 밸리에 비해 피크가 훨씬 불균일하게 존재하여 눈부심 방지 기능이 불균일하게 되거나, 큰 피크에 의한 반짝임 불량이 생길 수 있다. 반짝임 불량은 주변부보다 큰 요철에 의해 반사된 빛이 산란되어 퍼지지 않고 한 곳으로 모여 증폭됨으로써 나타나는 면 불량으로 화소 불량과 시감 저하의 문제를 일으킬 수 있다. 이때, 거칠기 왜도(Rsk)의 값이 0 내지 0.5 사이에 존재할 때에는 육안으로 구별하기 어려울 정도의 대칭성이 존재하기 때문에, 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)의 값은 0.5 를 초과하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 반사 방지 필름 표면의 요철 형상의 경사각(slope angle; θ)에 대하여 도 1 을 참조하여 설명하면, 표면의 요철 형상의 위치(10)에서의 경사각(θ)은, 위치(10)에서 요철 표면에 수직(α=90 도)인 법선(20)과 동일한 위치(10)에서 기재까지의 접선(30) 사이의 각도를

의미한다.

이때, 상기 반사 방지 필름 표면의 요철 형상의 경사각이 0.01 초과 0.2 도 미만임에 따라서, 표면 요철의 돌기 불량이 개선될 수 있다. 상기 반사 방지 필름 표면의 요철 형상의 경사각이 0.01 이하이면 요철의 높이가 낮아 눈부심 방지 기능이 적절히 발현되지 못할 수 있고, 표면의 요철 형상의 경사각이 0.2 도 이상이면 요철의 경사각이 높아 빛의 산란이 증가하여 명암비가 저하되는 문제점이 있을 수 있다.

따라서, 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만인 동시에, 경사각이 0.01 초과 0.2 도 미만인 반사 방지 필름은, 우수한 반사 방지 기능과 시인성을 동시에 나타낼 수 있다.

이러한, 상기 반사 방지 필름 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각은 비접촉 표면형상측정기(3D Optical Profiler)를 이용하여 측정할 수 있다.

한편, 상술한 구현예의 반사 방지 필름은 상기 하드 코팅층에 형성된 저굴절층을 포함하므로, 상기 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각의 값은 저굴절층 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각의 값을 측정하여 구할 수 있다.

더욱이, 상기 반사 방지 필름은, 우수한 내마모성, 내찰상성, 또는 내스크래치성 등의 기계적 물성을 나타내는 데, 이는 하드 코팅층 및 저굴절층 코팅에 따른 외부 요철 특성과 상기 저굴절층을 형성하는 조성의 특성에 의해 구현될 수 있다. 상기 저굴절층의 조성에 대한 구체적인 내용은 후술하기로 한다.

또한 이와 함께 상기 반사 방지 필름의 시인성을 유지하면서 패널 불량의 은폐력을 개선하기 위해서는 상기 반사 방지 필름에 헤이즈를 부여할 수 있다. 상기 반사 방지 필름의 전체 헤이즈는 내부 헤이즈와 외부 헤이즈의 합으로 정의되며, 상기 전체 헤이즈는 상기 반사 방지 필름 자체에 대하여 헤이즈를 측정하여 얻을 수 있으며, 상기 내부 헤이즈는 헤이즈가 0 인 점착제를 표면에 붙여 평탄화층을 만들어주거나, 혹은 알카리 처리를 한 표면에 평탄화층을 코팅하여 측정할 수 있고, 상기 전체 헤이즈

및 내부헤이즈 값이 정의됨에 따라 외부 헤이즈 값이 정의될 수 있다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 내부 헤이즈가 0 초과 10% 미만일 때 선명성을 유지하면서 패널 불량의 은폐력을 개선할 수 있다. 상기 반사 방지 필름의 내부 헤이즈가 0%일 경우 패널 은폐력이 저하될 수 있으며, 상기 반사 방지 필름의 내부 헤이즈가 10% 이상인 경우에는 명암비의 저하 등 시인성의 저하를 초래할 수 있다.

또한, 상기 반사 방지 필름의 외부 헤이즈가 0 초과 0.5% 미만, 또는 0 초과 0.2% 이하일 때 스파클링 현상이 적고 해상도가 높은 반사 방지 필름을 제조할 수 있다. 상기 반사 방지 필름 의 외부 헤이즈가 0%일 경우 눈부심 방지 효과를 기대할 수 없으며, 상기 반사 방지 필름의 외부 헤이즈가 0.5% 이상일 경우 해상도의 저하를 초래할 수 있다. 상술한 범위의 외부 헤이즈는 0.5 초과 5 미만인 거칠기 왜도(Rsk) 및 0.1 도 초과 0.2 도 미만인 경사각을 갖는 표면 요철에 의해 구현될 수 있다.

상술한 바와 같이, 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.1 도 초과 0.2 도 미만이며, 내부 헤이즈가 0 초과 10% 미만이고, 외부 헤이즈가 0 초과 0.5% 미만인 반사 방지 필름은 380nm 내지 780nm 파장 영역에서 4% 미만의 평균 반사율을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 평균 반사율은 380 nm 내지 780 nm 파장 영역에서 3.5% 이하, 또는 2.0% 이하, 또는 1.5% 이하일 수 있다. 이에 따라, 상기 반사 방지 필름은 반사방지 기능을 극대화하고, COT 패널 등에서 외부 빛에 의한 시인성 저하를 억제할 수 있다.

상기 반사 방지 필름 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk), 경사각, 반사율, 내부 헤이즈 및 외부 헤이즈는 반사 방지 필름의 하드 코팅층을 형성하는 조성물의 조성 및 이의 형성 방법에 의해서 조절 가능하며, 반사 방지 필름의 표면에 해당하는 저굴절층을 형성하는 조성물의 조성 및 이의 형성 방법에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 반사 방지 필름 표면의 요철의 대부분은 하드 코팅층의 요철 형상이 반영되어 나타나지만, 저굴절층에 의해서도 반사 방지 필름 표면의 요철의 높이와 형상이 달라질 수 있으므로, 저굴절층에 의한 요철 변화를 고려하여 하드 코팅층의 요철의 높이 및

형상을 적절하게 조절하는 것이 바람직하다.

구체적으로, 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.1도 초과 0.2 도 미만인 반사 방지 필름은, 하드 코팅층을 형성하는 조성물 내 유기 입자 및 무기 입자 각각의 크기 및 투입량, 및 유기 입자와 무기 입자간의 비율, 유기 입자와 바인더간의 비율 등을 변경하여, 입자들의 응집을 원하는 수준으로 조절함으로써 구현될 수 있다. 예컨대, 상기 조성물 내의 유기 입자 또는 무기 입자의 함량을 줄임으로써, 입자들의 응집을 감소시켜 요철의 높이를 낮출 수 있다. 다르게는, 입자들의 응집보다는 분산성이 우수한 유기 입자를 사용하여, 입자들의 응집이 이루어지지 않도록 하여, 요철 형상의 높이를 낮출 수 있다. 이때, 적절한 함량의 무기 입자를 함께 첨가하는 경우, 무기 입자의 표면 처리제와 유기 입자의 표면 처리제간의 극성 차이로 인하여, 유기 입자의 분산성이 조절될 수 있고, 이에 따라 입자들의 응집의 정도가 달라져서, 표면 요철의 크기 및 형상이 제어될 수 있다.

또한, 상기 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.1도 초과 0.2 도 미만인 반사 방지 필름은, 동일한 조성의 조성물을 사용하더라도, 하드 코팅층 및/또는 저굴절층의 두께를 조절함으로써 구현될 수 있다. 구체적으로, 상기 하드 코팅층 및/또는 저굴절층의 두께가 두꺼워질수록, 입자에 의한 표면 요철이 코팅층에 묻히게 되어 표면 요철의 높이가 낮아질 수 있다. 상기 하드 코팅층 및/또는 저굴절층의 두께가 두꺼워지면, 유기 입자 혹은 무기 입자의 크기에 비하여 이들 층의 두께가 두꺼워지기 때문에, 입자들이 많이 응집된 돌기가 생기더라도 표면에 요철로서 두드러지지 않아, 낮은 높이를 갖는 요철로 나타날 수 있다.

이와 같이, 하드 코팅층 및/또는 저굴절층을 형성하는 조성물의 조성 및 이들을 형성하기 위한 공정 조건을 조절하여, 반사 방지 필름의 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk), 경사각, 반사율, 내부 헤이즈 및 외부 헤이즈를 특정 범위 이내로 조절할 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅층은 광중합성 화합물, 광개시제 및 유기

미립자 또는 무기 미립자를 포함하는 하드 코팅 조성물로부터 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 하드 코팅층은 광중합성 화합물의 (공)중합체를 포함하는 바인더 수지 및 상기 바인더 수지에 분산된 유기 또는 무기 미립자;를 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅층을 형성하는 하드 코팅 조성물에 포함되는 광중합성 화합물 는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광중합형/광경화형화합물로서, 당업계에서 통상적인 것일 수 있다.

구체적으로, 상기 하드 코팅층에 포함되는 광중합성 화합물의 (공)중합체는 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 이상으로부터 형성되는 (공)중합체일 수 있다.

또한, 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체는 중량평균분자량 10,000 이상의 고분자량 (공)중합체를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 고분자량 (공)중합체는 셀룰로스계 폴리머, 아크릴계 폴리머, 스티렌계 폴리머, 에폭사이드계 폴리머, 나일론계 폴리머, 우레탄계 폴리머, 및 폴리올레핀계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

상기 하드 코팅층은 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체와 함께 유기 또는 무기 미립자를 포함하여 표면 요철과 내부 헤이즈를 부여한다. 상기 유기 또는 무기 미립자는 입경이 0.5 내지 10 ㎛, 또는 0.5 내지 5 ㎛, 바람직하게는 1 내지 5 ㎛인 구형 입자일 수 있다.

상기 유기 또는 무기 미립자의 입경은 표면 요철과 내부 헤이즈를 발현하기 위해서는 0.5 ㎛ 이상이 될 수 있고, 헤이즈 또는 코팅 두께

측면에서 10 ㎛ 이하가 될 수 있다. 예컨대, 미립자 입경이 10 ㎛를 초과하여 과도하게 커지는 경우에 미세 표면 요철을 맞추기 위해 코팅 두께를 올려야 하고 그렇게 되면 필름의 내크랙성이 저하되고 필름이 휘는 문제가 발생할 수 있다.

상기 유기 또는 무기 미립자의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 상기 유기 또는 무기 미립자는 (메타)아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 에폭사이드 수지 및 나일론 수지로 이루어진 유기 미립자이거나 산화규소, 이산화티타늄, 산화인듐, 산화주석, 산화지르코늄 및 산화아연으로 이루어진 무기 미립자일 수 있다.

상기 하드 코팅층은 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100 중량부 대비 상기 유기 또는 무기 미립자 0.1 내지 20 중량부, 또는 1 내지 15 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다.

상기 유기 또는 무기 미립자가 광중합성 화합물의 (공)중합체 100 중량부에 대해, 0.1 중량부 미만으로 포함되는 경우, 내부 산란에 의한 헤이즈 값이 충분히 구현되지 않을 수 있다. 또한, 상기 유기 또는 무기 미립자가 광중합성 화합물의 (공)중합체 100 중량부에 대해 20 중량부를 초과하는 경우, 코팅층의 헤이즈가 높아 명암비가 저하될 수 있고, 코팅 조성물의 점도가 높아져 코팅성이 불량해지는 문제가 생길 수 있다.

또한, 상기 유기 또는 무기 미립자의 굴절률은 매트릭스를 형성하는 광경화형 수지의 굴절률과 차이를 가진다. 입자의 함량에 따라 적정 굴절률 차이가 결정되며 굴절률 차이가 0.01 내지 0.5를 가지는 것이 바람직하다. 상기 미립자와 광경화성 수지의 굴절률 차이가 0.01 미만이면 적정한 헤이즈 값을 얻기 어려울 수 있다. 또한, 상기 미립자와 광경화성 수지의 굴절율 차이가 0.5 를 초과하면 내부 헤이즈에 의한 영상의 왜곡이 심화되어 명암비가 나빠지거나, 극소량의 입자 함량을 사용할 경우가 생겨 원하는 수준의 표면 요철 형상을 얻을 수 없다.

구체적으로 상기 유기 또는 무기 미립자는 (메타)아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 에폭시 수지, 나일론 수지, 및 그의 공중합체 수지로 이루어진 유기 미립자 군; 및 산화규소, 이산화티타늄, 산화인듐, 산화주석, 산화지르코늄, 및 산화아연으로 이루어진 무기 미립자 군에서 선택되는 1

종 이상이 될 수 있다.

보다 구체적으로 상기 유기 미립자는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설폰산, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 에테르, 알릴 부틸 에트르, 알릴 글리시틸에트르, (메타)아크릴산, 말레산, 불포화 카르복시산, 알킬(메타)아크릴아마이드, (메타)아크릴로니트릴 및 (메타)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

또한, 상기 유기물 미립자는 폴리스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴레이트-co-스티렌, 폴리메틸아크릴레이트-co-스티렌, 폴리메틸메타크릴레이트-co-스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아마이드계, 폴리이미드계, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리아세탈, 에폭시레진, 페놀레진, 실리콘 수지, 멜라민수지, 벤조구아민, 폴리디비닐벤젠, 폴리디비닐벤젠-co-스티렌, 폴리디비닐벤젠-co-아크릴레이트, 폴리디알릴프탈레이트 및 트리알릴이소시아눌레이트폴리머 중에서 선택된 하나의 단일물 또는 이들의 2 이상의 코폴리머(copolymer)인 것을 사용할 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

한편, 상기 하드 코팅층은 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자를 더 포함할 수 있다. 상기 무기 나노 입자의 표면에는 소정의

작용기나 화합물이 결합될 수 있다. 상기 무기 나노 입자는 유기 또는 무기 미립자의 표면에 존재하거나 혹은 단독으로 존재할 수 있으며, 하드 코팅층의 표면 요철의 형상을 부드럽게 조절할 수 있고 코팅층의 기계적인 특성도 향상 시킬 수 있다. 상기 무기 나노 입자의 구체적인 종류로는 산화 규소(실리카), 알루미나, 티타니아 등을 사용할 수 있다.

이때, 상기 하드 코팅층은 50 nm 초과 120 nm 이하의 직경을 갖는 무기 나노 입자를 더 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 하드 코팅층은 무기 나노 입자로서, 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자만을 포함하거나, 혹은 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자 및 50 nm 초과 120 nm 이하의 직경을 갖는 무기 나노 입자 모두를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 무기 나노 입자는 상기 하드 코팅층에 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100 중량부 당 10 중량부 이하로 포함될 수 있다.

또한, 상기 하드 코팅층은 상기 유기 또는 무기 미립자 및 무기 나노 입자의 총중량을 기준으로, 상기 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자 3 내지 10 중량%, 또는 4 내지 10 중량%, 또는 5 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅층 내에 상기 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자를 상기 범위로 조절하는 경우, 내부 산란에 의한 충분한 헤이즈 값이 구현되면서 동시에 입자들의 응집 정도가 조절되어 원하는 높이 및 형상을 갖는 요철을 구현할 수 있고, 이에 따라 반사 방지 필름의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각을 조절할 수 있다.

예를 들어, 상기 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자의 함량이 3 중량%보다 낮을 경우, 응집체의 크기가 제어되지 않아 디스플레이 적용 시 불량 화소가 생기거나 흑색 명암비가 저하될 수 있다. 또한, 상기 1 nm 내지 50 nm의 직경을 갖는 무기 나노 입자의 함량이 10 중량%보다 높을 경우, 내부 산란 효과가 불균일하게 발현될 수 있고, 입자의 응집의 크기가 고르지 않아 디스플레이 적용 시 불량 화소가 생성될 수 있다.

상기 하드 코팅층을 형성하는 하드 코팅 조성물은 광개시제를 포함할 수 있으며, 상기 광개시제로는 통상적으로 알려진 광개시제를 큰 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 광개시제의 예로는 1-히드록시시클로헥실페닐케톤,

벤질 디메틸케탈, 히드록시디메틸아세토페논, 벤조인, 벤조인메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인이소프로필 에테르, 및 벤조인 부틸 에테르 중 선택된 하나의 단일물 또는 둘 이상의 혼합물이 이용될 수 있으나, 상술한 예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

이때, 상기 광개시제는 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부로 첨가될 수 있다. 상기 광개시제가 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대해 0.1 중량부 미만으로 포함되는 경우, 자외선 조사에 의한 충분한 광경화가 일어나지 않을 수 있으며, 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대해 10 중량부를 초과하여 포함되는 경우, 최종 형성되는 반사 방지 필름의 막강도가 저하될 수 있고, 상기 하드 코팅층 위의 저굴절층과의 밀착이 저하될 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅층을 형성하는 하드 코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 이와 같은 유기 용매가 첨가되는 경우, 그 구성의 한정은 없으나, 코팅 조성물의 적절한 점도 확보 및 최종 형성되는 필름의 막강도 등을 고려하여, 상기 광경화성 수지 100 중량부에 대해, 바람직하게는 50 내지 700 중량부, 더욱 바람직하게는 100 내지 500 중량부, 가장 바람직하게는 150 내지 450 중량부를 사용할 수 있다.

이때, 사용 가능한 유기 용매의 종류는 그 구성의 한정은 없으나, 탄소수 1 내지 6의 저급 알코올류, 아세테이트류, 케톤류, 셀로솔브류, 디메틸포름아마이드, 테트라하이드로퓨란, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 톨루엔 및 자이렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 1 종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

이때, 상기 저급 알코올류는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 또는 디아세톤 알코올 등을 예로 들 수 있으나, 상술한 예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 그리고, 상기 아세테이트류는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 부틸아세테이트, 또는 셀로솔브아세테이트가 이용될 수 있으며, 상기 케톤류는 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤, 또는 아세톤이 이용될 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

한편, 상기 하드 코팅층을 형성하는 하드 코팅 조성물은 레벨링제,

웨팅제, 소포제로 이루어진 첨가제 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 첨가제는 각각 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대해 0.01 내지 10 중량부의 범위 내에서 첨가될 수 있다.

상기 레벨링제는 하드 코팅 조성물을 사용하여, 코팅한 코팅막의 표면을 균일하게 해주는 역할을 한다. 또한, 상기 웨팅제는 하드 코팅 조성물의 표면 에너지를 낮추는 역할을 함에 따라, 하드 코팅 조성물을 투명 기재층에 코팅할 때, 균일한 도포가 이루어지도록 도와준다.

이때, 상기 소포제는 하드 코팅 조성물 내의 기포를 제거해 주기 위해 첨가될 수 있다.

부가적으로, 상기 레벨링제, 웨팅제, 소포제가 하드 코팅 조성물의 미립자 혹은 나노 입자의 분산성과 요철 형성에 영향을 줄 수 있다.

한편, 상기 저굴절층은 광중합성 화합물; 무기 미세 입자; 및 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane); 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물; 및 광중합 개시제;를 포함하는, 저굴절층 제조를 위한 광경화성 코팅 조성물로부터 형성될 수 있다. 구체적으로, 상기 저굴절층은 광중합성 화합물; 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물; 및 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane); 간의 가교 중합체를 포함하는 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 무기 미세 입자를 포함할 수 있다.

이때, 상기 저굴절층은 상기 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane) 0.5 내지 25 중량부 포함할 수 있다.

상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산을 특정 함량으로 포함한 광경화성 코팅 조성물을 사용하면, 낮은 반사율 및 높은 투광율을 구현할 수 있고 내알카리성을 향상시킴과 동시에 우수한 내마모성 또는 내스크래치성을 확보할 수 있는 저굴절층 및 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있으면서도 우수한 기계적 물성을 나타내는 반사 방지 필름을 제공할 수 있다.

이전에는 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층의 내스크래치성을 향상시키기 위해서는 나노미터 사이즈의 다양한 입자(예를 들어, 실리카, 알루미나, 제올라이트 등의 입자)를 첨가하는 방법이 주로 시도되었으나, 이러한 방법에 따르면 내스크래치성을 어느 정도 확보할 수는 있으나 상기 나노미터 사이즈의 입자들이 낮은 표면 처리율을 보일 뿐만 아니라 작은 사이즈로 인하여 전처리액에 노출되는 비표면적이 증가하여 내알카리성이 크게 저하되는 한계가 있었다.

이에 반하여, 상기 일 구현예의 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100중량부 대비 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산 0.5 내지 25중량부, 또는 1.5 내지 19 중량부를 포함하여, 낮은 반사율 및 높은 투광율과 함께 가지면서 높은 내알칼리성 및 내스크래치성을 동시에 구현할 수 있는 저굴절층을 제공할 수 있고, 아울러 최종 제조되는 반사 방지 필름이나 이러한 반사 방지 필름이 적용되는 디스플레이 장치의 성능이나 품질을 높일 수 있다.

구체적으로, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 표면에 반응성 작용기가 존재하여 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 기계적 물성, 예를 들어 내스크래치성을 높일 수 있다. 또한, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 실록산 결합(-Si-O-)이 분자 내부에 위치하여 이전에 알려진 실리카, 알루미나, 제올라이트 등의 미세 입자를 사용하는 경우와 달리 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 내알카리성을 향상시킬 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100중량부 대비 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산 0.5 내지 25중량부, 또는 1.5 내지 19 중량부를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 바인더 수지 중 광중합성 화합물로부터 유래한 부분 대비 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane)으로부터 유래한 부분의 중량 비율이 0.005 내지 0.25, 또는 0.015 내지 0.19일 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물 대비 상기

반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 함량이 너무 작은 경우, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 내알카리성이나 내스크래치성을 충분히 확보하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물 대비 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 함량이 너무 큰 경우, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름의 투명도가 저하될 수 있으며, 스크래치성이 오히려 저하될 수 있다.

상기 폴리실세스퀴옥산에 치환되는 반응성 작용기는 알코올, 아민, 카르복실산, 에폭사이드, 이미드, (메타)아크릴레이트, 니트릴, 노보넨, 올레핀[알릴(ally), 사이클로알케닐(cycloalkenyl) 또는 비닐디메틸실릴 등], 폴리에틸렌글리콜, 싸이올 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 에폭사이드 또는 (메타)아크릴레이트일 수 있다.

상기 반응성 작용기의 보다 구체적인 예로는 (메타)아크릴레이트, 탄소수 1 내지 20의 알킬 (메타)아크릴레이트, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬(cycloalkyl) 에폭사이드, 탄소수 1 내지 10의 알킬 사이클로알케인(cycloalkane) 에폭사이드를 들 수 있다. 상기 알킬 (메타)아크릴레이트는 (메타)아크릴레이트와 결합하지 않은 '알킬'의 다른 한 부분이 결합 위치라는 의미이며, 상기 사이클로알킬 에폭사이드는 에폭사이드와 결합하지 않은 '사이클로알킬'의 다른 부분이 결합 위치라는 의미이며, 알킬 사이클로알케인(cycloalkane) 에폭사이드는 사이클로알케인(cycloalkane) 에폭사이드와 결합하지 않은 '알킬'의 다른 부분이 결합 위치라는 의미이다.

한편, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 상술한 반응성 작용기 이외로 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 사이클로헥실기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 미반응성 작용기가 1이상 더 포함할 수 있다. 이와 같이 상기 폴리실세스퀴옥산에 반응성 작용기와 미반응성 작용기가 표면에 치환됨에 따라서, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산에서 실록산 결합(-Si-O-)이 분자 내부에

위치하면서 외부로 노출되지 않게 되어 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 내알카리성을 보다 높일 수 있다. 특히, 상기 폴리실세스퀴옥산에 반응성 작용기와 함께 도입되는 비반응성 작용기가 탄소수 6이상, 또는 탄소수 6 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 사이클로헥실기인 경우, 도막이나 바인더 수지의 내알카리성을 향상시키는 효과가 보다 높다.

한편, 상기 폴리실세스퀴옥산은$(RSiO_{1.5})_n$로 표기될 수 있으며(이때, n은 4 내지 30 또는 8 내지 20), 랜덤, 사다리형, cage 및 부분적인 cage 등의 다양한 구조를 가질 수 있다.

다만, 상기 일 구현예의 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 제조되는 저굴절층 및 반사 방지 필름의 물성 및 품질을 높히기 위하여, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산으로 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)을 사용할 수 있다.

또한, 보다 바람직하게는, 상기 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산은 분자 중 실리콘 8 내지 20개를 포함할 수 있다.

상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개 이상 또는 전체가 상술한 반응성 작용기가 치환될 수 있으며, 또한 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개 이상에는 반응성 작용기가 치환될 수 있으며, 반응성 작용기가 치환되지 않은 실리콘들에는 상술한 비반응성 작용기가 치환될 수도 있다.

상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개에 반응성 작용기가 치환됨에 따라서 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 아울러 나머지 실리콘들에 비반응성 작용기가 치환됨에 따라서 분자 구조적으로 입체적인 장애(Steric hinderance)가 나타나서 실록산 결합(-Si-O-)이 외부로 노출되는 빈도나 확률을 크게 낮추어서 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 내알카리성을 향상시킬 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 폴리실세스퀴옥산에 반응성 작용기 및 비반응성 작용기가 함께 치환되는 경우, 상기 폴리실세스퀴옥산에 치환된 비작용성 반응기 대비 반응성 작용기의 몰비(molar ratio)가 0.20 이상, 또는 0.3 이상일 수 있고, 또한 0.20 내지 6, 또는 0.3 내지 4, 또는 0.4 내지 3 일 수 있다. 상기 폴리실세스퀴옥산에 치환되는 반응성 작용기 및 비반응성 작용기 간의 비율이 상기 범위인 경우, 상기 폴리실세스퀴옥산 분자에서 입체적인 장애가 극대화 될 수 있고, 이에 따라 실록산 결합(-Si-O-)이 외부로 노출되는 빈도나 확률을 보다 크게 낮아질 수 있으며, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화시 형성되는 도막이나 바인더 수지의 기계적 물성이나 내알카리성이 보다 향상될 수 있다.

그리고, 상기 폴리실세스퀴옥산에 반응성 작용기 및 비반응성 작용기가 함께 치환되는 경우, 상기 폴리실세스퀴옥산에 치환된 비작용성 반응기 대비 반응성 작용기의 몰비(molar ratio)를 만족한 상태에서, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산의 실리콘의 100 mol%가 반응성 작용기 및 비작용성 반응기로 치환될 수 있다.

한편, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)의 예로는, TMP DiolIsobutyl POSS, Cyclohexanediol Isobutyl POSS, 1,2-PropanediolIsobutyl POSS, Octa(3-hydroxy-3 methylbutyldimethylsiloxy) POSS 등 알코올이 1이상 치환된 POSS; AminopropylIsobutyl POSS, AminopropylIsooctyl POSS, Aminoethylaminopropyl Isobutyl POSS, N-Phenylaminopropyl POSS, N-Methylaminopropyl Isobutyl POSS, OctaAmmonium POSS, AminophenylCyclohexyl POSS, AminophenylIsobutyl POSS 등 아민이 1이상 치환된 POSS; Maleamic Acid-Cyclohexyl POSS, Maleamic Acid-Isobutyl POSS, Octa Maleamic Acid POSS 등 카르복실산이 1이상 치환된 POSS; EpoxyCyclohexylIsobutyl POSS, Epoxycyclohexyl POSS, Glycidyl POSS, GlycidylEthyl POSS, GlycidylIsobutyl POSS, GlycidylIsooctyl POSS 등 에폭사이드가 1이상 치환된 POSS; POSS Maleimide Cyclohexyl, POSS Maleimide Isobutyl 등 이미드가 1이상 치환된 POSS; AcryloIsobutyl POSS, (Meth)acrylIsobutyl POSS, (Meth)acrylate Cyclohexyl POSS, (Meth)acrylate Isobutyl POSS, (Meth)acrylate Ethyl POSS, (Meth)acrylEthyl POSS, (Meth)acrylate Isooctyl POSS, (Meth)acrylIsooctyl POSS, (Meth)acrylPhenyl POSS, (Meth)acryl POSS, Acrylo POSS 등 (메타)아크릴레이트가 1이상 치환된 POSS; CyanopropylIsobutyl POSS 등의 니트릴기가 1이상 치환된 POSS; NorbornenylethylEthyl POSS, NorbornenylethylIsobutyl POSS, Norbornenylethyl DiSilanoIsobutyl POSS, Trisnorbornenyl Isobutyl POSS 등 노보넨기가 1이상 치환된 POSS; AllylIsobutyl POSS, MonoVinylIsobutyl POSS, OctaCyclohexenyldimethylsilyl POSS, OctaVinyldimethylsilyl POSS, OctaVinyl POSS 등 비닐기 1이상 치환된 POSS; AllylIsobutyl POSS, MonoVinylIsobutyl POSS, OctaCyclohexenyldimethylsilyl POSS, OctaVinyldimethylsilyl POSS, OctaVinyl POSS 등의 올레핀이 1이상 치환된 POSS; 탄소수 5 내지 30의 PEG가 치환된 POSS; 또는 MercaptopropylIsobutyl POSS 또는 MercaptopropylIsooctyl POSS 등의 싸이올기가 1이상 치환된 POSS; 등을 들 수 있다.

한편, 상기 일 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물은 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물을 포함할 수 있다. 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물이 포함됨에 따라서, 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 제조되는 저굴절층 및 반사 방지 필름은 보다 낮은 반사율 및 향상된 투광율을 가질 수 있고 아울러 내알칼리성 및 내스크래치성을 보다 높일 수 있다.

상기 불소계 화합물에는 1 이상의 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 (메타)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 또는 싸이올기(Thiol)를 들 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물은 1 내지 25 중량%의

불소 함량을 가질 수 있다. 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물에서 불소의 함량이 너무 작으면, 상기 일 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어지는 최종 결과물의 표면으로 불소 성분이 충분히 배열하지 못하여 내알칼리성 등의 물성을 충분히 확보하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물에서 불소의 함량이 너무 크면, 상기 일 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어지는 최종 결과물의 표면 특성이 저하되거나 최종 결과물을 얻기 위한 후단 공정 중에 불량품 발생률이 높아질 수 있다. 한편, 반사 방지 필름이 적용된 최종 제품(예를 들어, TV 나 모니터 등)을 생산하기 위한 후단 공정 중에서 발생할 수 있는 박리 대전압으로 인한 문제점을 최소화하기 위하여, 상기 저굴절층은 1 중량% 내지 25 중량%의 불소 함량을 갖는 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물을 포함할 수 있다.

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

상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물에 포함되는 규소는 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층에 헤이즈(haze)가 발생하는 것을 방지하여 투명도를 높이는 역할을 할 수 있다. 한편, 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물 중 규소의 함량이 너무 커지면, 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 갖는 내알칼리성이 저하될 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물은 2,000 내지 200,000 의 중량평균분자량(GPC 법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량)을 가질 수 있다. 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내알카리 특성을 갖지 못할 수 있다. 또한, 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물의 중량평균분자량이 너무 크면, 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅

조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내구성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다.

구체적으로, 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물은 i) 하나 이상의 광반응성 작용기가 치환되고, 적어도 하나의 탄소에 1 이상의 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 1 이상의 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 2 이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다.

상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물 1 내지 75 중량부를 포함할 수 있다. 상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물이 과량으로 첨가되는 경우 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물의 코팅성이 저하되거나 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내구성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다. 또한, 상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물의 양이 너무 작으면, 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내알카리 특성을 갖지 못할 수 있다.

한편, 상기 광중합성 화합물은 (메타)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 (메타)아크릴레이트 또는 비닐기를 1 이상, 또는 2 이상, 또는 3 이상 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다.

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

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

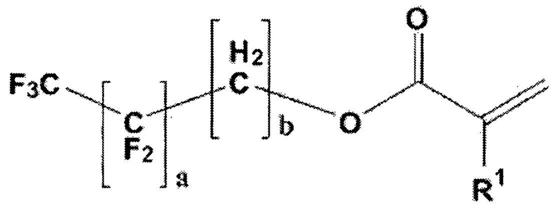
상기 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 디비닐벤젠, 스티렌 또는 파라메틸스티렌을 들 수 있다.

상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물의 함량이 크게 한정되는 것은 아니나, 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름의 기계적 물성 등을 고려하여 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물의 고형분 중 상기 광중합성 화합물의 함량은 20 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물의 고형분은 상기 광경화성을 갖는 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 (메타)아크릴레이트계 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 불소계 (메타)아크릴레이트계 화합물을 더 포함하는 경우, 상기 (메타)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머에 대한 상기 불소계 (메타)아크릴레이트계 화합물의 중량비는 0.1% 내지 10%일 수 있다.

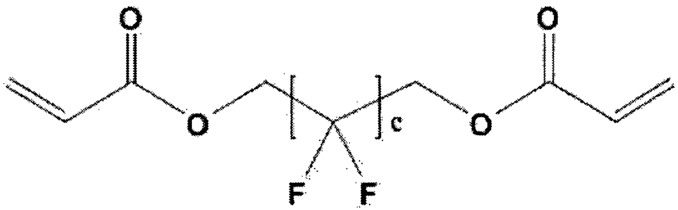
상기 불소계 (메타)아크릴레이트계 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 11 내지 15 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 들 수 있다.

[화학식 11]



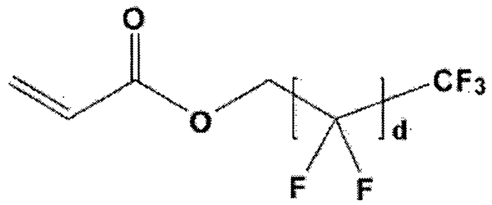
상기 화학식 11 에서, R^1 은 수소기 또는 탄소수 1 내지 6 의 알킬기이고, a 는 0 내지 7 의 정수이며, b 는 1 내지 3 의 정수이다.

[화학식 12]



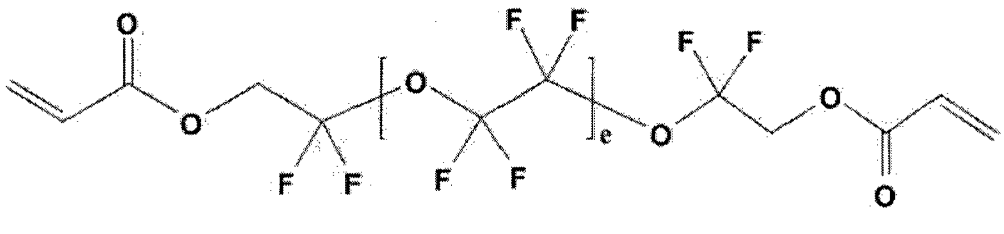
상기 화학식 12 에서, c 는 1 내지 10 의 정수이다.

[화학식 13]



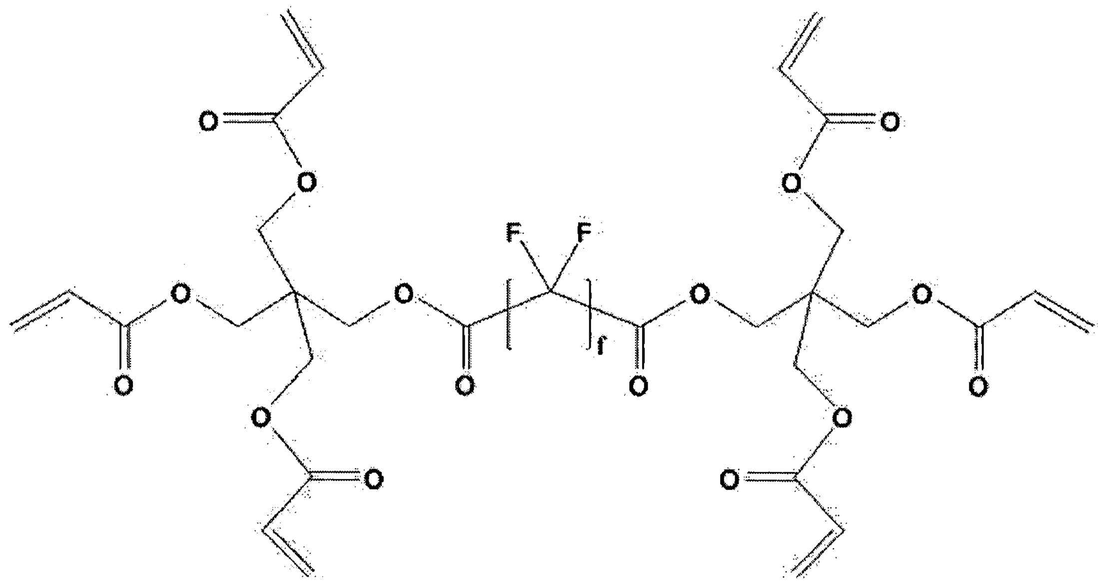
상기 화학식 13 에서, d 는 1 내지 11 의 정수이다.

[화학식 14]



상기 화학식 14 에서, e 는 1 내지 5 의 정수이다.

[화학식 15]



상기 화학식 15 에서, f 는 4 내지 10 의 정수이다.

상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물은 무기 미세 입자를 포함할 수 있으며, 저굴절층 또는 반사 방지 필름의 특성 등을 고려하여 통상적으로 알려진 무기 미세 입자를 포함할 수 있다. 이때 무기 미세 입자는 나노 미터 또는 마이크로 미터 단위의 직경을 갖는 무기 입자를 의미한다.

구체적으로, 상기 무기 미세 입자는 10 내지 100 nm 의 수평균 입경을 갖는 중공 실리카 입자일 수 있다. 상기 중공 실리카 입자는 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 실리카 입자를 의미한다. 상기 중공 실리카 입자는 속이 찬 입자에 비하여 낮은 굴절율을 가져 우수한 반사 방지 특성을 나타낼 수 있다.

상기 중공 실리카 입자는 수평균 입경이 10 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 70 nm, 보다 바람직하게는 30 내지 70 nm 인 것일 수 있으며; 입자의 형상은 구상인 것이 바람직하지만, 부정형이라도 무방하다.

또한, 상기 중공형 무기 나노 입자로는 그 표면이 불소계 화합물로 코팅된 것을 단독으로 사용하거나, 불소계 화합물로 표면이 코팅되지 않는 중공형 무기 나노 입자와 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 중공형 무기 나노 입자의 표면을 불소계 화합물로 코팅하면 표면 에너지를 보다 낮출 수 있으며, 이에 따라 상기 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물 내에서 상기 중공형 무기 나노 입자가 보다 균일하게 분포할 수 있고, 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물로부터 얻어지는 필름의 내구성이나

내스크래치성을 보다 높일 수 있다.

상기 중공형 무기 나노 입자의 표면에 불소계 화합물을 코팅하는 방법으로 통상적으로 알려진 입자 코팅 방법이나 중합 방법 등을 큰 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 중공형 무기 나노 입자 및 불소계 화합물을 물과 촉매의 존재 하에서 졸-겔 반응 시켜서 가수 분해 및 축합 반응을 통하여 상기 중공형 무기 나노 입자의 표면에 불소계 화합물을 결합시킬 수 있다.

그리고, 상기 중공 실리카 입자는 소정의 분산매에 분산된 콜로이드상으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 중공 실리카 입자를 포함하는 콜로이드상은 분산매로 유기 용매를 포함할 수 있다.

이때, 상기 중공 실리카는 상기 유기 용매에 보다 용이하게 분산되기 위해서 표면에 치환된 소정의 작용기를 포함할 수 있다. 상기 중공 실리카 입자 표면에 치환 가능한 유기 작용기의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 (메타)아크릴레이트기, 비닐기, 히드록시기, 아민기, 알릴기(allyl), 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기, 아민기, 또는 불소 등이 상기 중공 실리카 표면에 치환될 수 있다.

상기 중공 실리카 입자의 콜로이드상에서 중공 실리카 입자의 고형분 함량은 상기 일 구현예의 광경화성을 갖는 코팅 조성물 중 중공 실리카의 함량 범위나 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물의 점도 등을 고려하여 결정될 수 있으며, 예를 들어 상기 콜로이드상 중 상기 중공 실리카 입자의 고형분 함량은 5 중량% 내지 60 중량%일 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 저굴절층 제조를 위한 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 상기 중공 실리카 입자 10 내지 320 중량부, 또는 50 내지 200 중량부를 포함할 수 있다. 상기 중공 입자가 과량으로

첨가될 경우 바인더의 함량 저하로 인하여 코팅막의 내스크래치성이나 내마모성이 저하될 수 있다.

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

상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여, 상기 광중합 개시제는 0.1 내지 100 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 광중합 개시제의 양이 너무 작으면, 상기 광경화성을 갖는 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 광경화성을 갖는 코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

상기 유기 용매의 비제한적인 예를 들면 케톤류, 알코올류, 아세테이트류 및 에테르류, 또는 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케논, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, 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 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 유기 용매는 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물에 포함되는 각 성분들을 혼합하는 시기에 첨가되거나 각 성분들이 유기 용매에 분산 또는 혼합된 상태로 첨가되면서 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물 중 유기 용매의 함량이 너무 작으면, 상기 광경화성을 갖는 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 광경화성을 갖는 코팅 조성물은 포함되는 성분들의 전체 고형분의 농도가 1 중량% 내지 50 중량%, 또는 2 내지 20 중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

한편, 상기 반사방지 필름은 상기 하드 코팅 조성물을 기재의 일면에 도포하고 건조, 광경화를 거친 후 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물을 상기 형성된 하드 코팅층 위에 도포하고 도포된 결과물을 광경화함으로서 얻어질 수 있다. 이때 상기 하드 코팅층은 반경화가 될 수 있으며 저굴절층을 경화시 최종 경화되는 방법이 가장 바람직하다.

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. 예를 들어, 상기 기재로 트리아세틸셀룰로오스(TAC) 필름, 디아세틸셀룰로오스 필름, 아세틸프로필셀룰로오스 필름, 아세틸부틸셀룰로오스 필름과 같은 셀룰로오스 필름; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌 나프탈레이트 필름과 같은 폴리에스테르 필름; 폴리비닐아세테이트 필름; 폴리카보네이트 필름; 폴리술폰 필름; 폴리아크릴 필름; 폴리아미드 필름; 폴리스티렌 필름; 또는 위상차 필름 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

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

또한, 상기 광경화성을 갖는 코팅 조성물을 광경화시키는 단계에서는 개시제가 산소에 의해 분해되는 것을 방지하기 위해 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

한편, 최종 건조된 상기 하드 코팅층은 5 ㎛ 초과 10 ㎛ 미만의 두께를 가질 수 있다. 상기 하드 코팅층의 두께가 5 ㎛ 이하이면 유기 입자 혹은 무기 입자가 응집되어 반사 방지 필름 표면 상에 높이가 높으면서 불규칙적으로 분포하는 피크들이 존재할 수 있고, 상기 하드 코팅층의 두께가 10 ㎛ 이상이면 코팅층이 두꺼워 코팅 필름 취급시 크랙이 발생하기 쉬운 단점이 있다. 이때, 저굴절층은 1 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다. 상술한 범위로 하드 코팅층 및 저굴절층의 두께를 조절함으로써, 특정 범위의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각의 구현이 가능하여 반사 방지 필름의 눈부심 방지 기능을 유지하면서도 이미지의 선명도를 높일 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 반사 방지 필름을 포함하는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

상기 디스플레이 장치는 서로 대향하는 1 쌍의 편광판; 상기 1 쌍의 편광판 사이에 순차적으로 적층된 박막트랜지스터, 컬러필터 및 액정셀; 및 백라이트 유닛을 포함하는 액정디스플레이 장치일 수 있다.

도 2a 및 2b에 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 반사 방지 필름이 구비된 일반 TFT 디스플레이 장치 및 COT 패널 디스플레이 장치의 개략적인 구조를 나타내었다. 또한, 도 2a 및 2b에 나타낸 구조 대신, 편광판 및 백라이트 유닛 사이에 상기 반사 방지 필름이 구비된 구조 또한 가능하다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 고해상도 디스플레이에 적용시 스파클링 현상이 적고 시인성이 우수하며 디스플레이 제작시 작업성이 우수한 반사 방지 필름과 우수한 외부 블랙시감 및 명암비 등의 광특성 및 높은 화면의 선명도를 제공하는 디스플레이 장치가 제공될 수 있다.

상기 반사 방지 필름은 고해상도 디스플레이에 적용되어 패널 불량 은폐력이 높고 반사방지 성능과 시인성이 우수한 특성을 제공할 수 있다.

특히, 패널 내부 반사율이 높은 COT 패널에 적용하여 반사방지 성능을 발현할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 반사 방지 필름 표면의 요철 형상의 경사각 측정을 위한 요철의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2a는 실시예1의 반사 방지 필름이 설치된 일반 TFT 디스플레이 장치의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2b는 실시예1의 반사 방지 필름이 설치된 COT 패널 디스플레이 장치의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 4에서 제조된 반사 방지 필름 표면의 광학현미경 사진(반사모드, 배율: 20 배)이다.

도 4는 비교예 2에서 제조된 반사 방지 필름 표면의 광학현미경 사진(반사모드, 배율: 10 배)이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명의 구체적인 구현예를 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명의 구체적인 구현예를 예시하는 것일 뿐, 발명의 구체적인 구현예의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<제조예: 하드 코팅 조성물 및 저굴절률층 형성용 광경화성 코팅 조성물의 제조>

(1) 하드 코팅 조성물의 제조

하기 표 1의 성분을 균일하게 혼합하여 하드 코팅 조성물을 제조하였다. 표 1에서 사용된 모든 성분의 함량은 g 단위로 나타내었다. 또한, 하기 표 1에서 입자 총합은 유기 미립자 및 무기 나노 입자의 합을 의미한다.

[표 1]

		제조예 1	제조 예	제조 예	제조 예	비교 제조	비교 제조	비교 제조

			2	3	4	예 1	예 2	예 3
바인더	UA-306T	4.260	4.803	5.103	4.247	4.827	4.403	4.429
	8BR-500	7.999	8.937	6.241	7.964	9.007	8.176	8.226
	TMPTA		22.129	14.180	19.720	22.302		
	PETA	19.806		6.241			20.126	20.248
개시제	I184	2.045	2.536	2.696	2.036	2.302	2.264	2.278
레벨링제	BYK-300	0.215	0.270	0.280	0.214	0.242	0.252	0.253
용매	IPA	32.689	39.994	42.550	32.547	30.296	62.893	63.275
	EtOH	32.286	20.002	21.280	32.146	30.296		
유기 미립자	미립자 1	0.538	0.799	0.849	0.375	0.485	0.943	1.266
무기 나노 입자	실리카 1		0.330	0.359	0.536			
	실리카 2 분산액	0.161	0.200	0.220	0.214	0.242	0.943	0.025
총합		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
고형분(wt%)		35.024	40.004	36.169	35.306	39.407	37.107	36.725
바인더 총합 (wt%)		32.065	35.869	31.765	31.931	36.136	32.705	32.903
분산액 내 실리카 2 함량 (g)		0.048	0.060	0.066	0.064	0.073	0.283	0.008

입자 총합 (wt%)	0.586	1.189	1.274	0.975	0.558	1.226	1.274
입자 총중량 대비 실리카 2의 중량 (wt%)	8.238	5.046	5.181	6.583	13.020	23.077	0.589

1) PETA: Pentaerythritol triacrylate (분자량 298 g/mol)

2) TMPTA: Trimethylolpropane triacrylate (분자량 296 g/mol)

3) 8BR-500: 우레탄계 아크릴 올리고머, 분자량 250,000 g/mol, Taisei Fine Chemical사 제품.

4) UA-306T: 우레탄계 아크릴 올리고머, 분자량 1,000 g/mol, kyoeisha사 제품.

5) I184(Irgacure 184): 광개시제, Ciba사 제품.

6) BYK-300: 레벨링제, Tego 사 제품.

7) IPA(Isopropyl alcohol)

8) EtOH(Ethyl alcohol)

9) 미립자 1: 부피 평균입경 2 ㎛이고, 굴절율이 1.555 인 구형의 유기 미립자인 아크릴-스티렌공중합 수지, Techpolymer, Sekisui Plastic사 제품.

10) 실리카 1: 부피 평균 입경 100 nm인 실리카 입자, X24-9600A, Shinetsu 사 제품.

11) 실리카 2 분산액: 메탄올에 30 wt%의 비율로 분산된 부피 평균 입경 12 nm인 나노 실리카의 분산액, MA-ST, Nissan Chemical 사 제품.

(2) 저굴절률층 형성용 광경화성 코팅 조성물의 제조

상기 표 2의 성분을 혼합하고, MIBK(methyl isobutyl ketone) 및 디아세톤알콜(DAA)의 1:1 혼합 용액(중량비)에 고형분이 5 wt%가 되도록 희석하여, 저굴절층 형성용 광경화성 코팅 조성물을 제조하였다. 표 2에서 사용된 모든 성분의 함량은 g 단위로 나타내었다.

[표 2]

	제조예 5	참고제조예 1
디펜타에리스리톨	39	42

펜타아크릴레이트		
THRULYA 4320	220	220
RS907	26.7	0
EP0408	3	3
Irgacure-184	6	6

1) 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 분자량 524.51 g/mol, Kyoeisha사 제품.

2) THRULYA 4320: 중공 실리카 분산액, MIBK 용매 중 고형분 20 wt%, 촉매화성 사 제품.

3) RS907: 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물, MIBK 용매 중 고형분 30중량%으로 희석됨, DIC사 제품.

4) EP0408: 폴리실세스퀴옥산, Hybrid Plastics 사 제품

<실시예 및 비교예: 반사 방지 필름의 제조>

하기 표 3에 나타난 바와 같이, 트리아세틸 셀룰로우스(TAC) 필름에 Meyer Bar로 상기 제조예에서 각각 제조된 하드 코팅 조성물을 도포하고 90℃에서 1분 건조한 이후, 150 mJ/㎠의 자외선을 조사하여 하드 코팅층을 제조하였다.

이 후 상기 제조예에서 각각 제조된 저굴절층 제조용 수지 조성물을 Meyer Bar #3으로 하드 코팅층 위에 도포 하고, 90℃에서 1분 건조하였다. 그리고, 질소 퍼징하에서 상기 건조물에 180 mJ/㎠의 자외선을 조사하여 110nm의 두께를 갖는 저굴절층을 형성함으로서 눈부심/반사 방지 필름을 제조하였다.

[표 3]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	참고예 1
TAC 필름 두께	60	60	60	60	60	60	60	60	60

(㎛)									
하드 코팅층 조성물	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	비교제조예 1	비교제조예 2	비교제조예 3	제조예 2	제조예 2
하드 코팅층 두께 (㎛)	6	6	7	6.5	6	6	6	4	6
저굴절층 조성물	제조예 5	제조예 5	제조예 5	제조예 5	제조예 5	제조예 5	제조예 5	제조예 5	참고제조예 1

<실험예: 하드 코팅층 및 반사 방지 필름의 물성 측정>

상기 제조된 하드 코팅층의 물성 및 이를 포함하는 반사 방지 필름의 물성을 하기의 방법에 따라 측정하고, 이를 표 4에 나타내었다.

1. 반사 방지 필름의 내부 헤이즈 및 외부 헤이즈 측정

반사 방지 필름의 전체 헤이즈는 내부 헤이즈와 외부 헤이즈의 합이며, 다음의 방법으로 전체 헤이즈 및 내부 헤이즈를 측정한 후, 외부 헤이즈는 전체 헤이즈와 내부 헤이즈의 차이로 구할 수 있다. 구체적으로, 헤이즈 측정기(HM-150, A광원, 무라카미 사 제조)를 사용하여, JIS K 7361 규격에 의해 투과율을 3회 측정하고, JIS K 7105 규격에 의해 헤이즈를 3회 측정한 후, 각각의 평균값을 계산하여 전체 헤이즈를 구하였다. 또한, 제조된 코팅층의 표면을 편평하게 만들어 주기 위해 헤이즈가 0인 접착제를 표면에 붙여 외부 요철이 접착제에 묻히도록 한 후 상기 헤이즈 측정기로 헤이즈를 3회 측정한 후 평균값을 계산하여 내부 헤이즈를 구하였다. 이후,

구해진 전체 헤이즈 값에서 내부 헤이즈 값을 빼서 외부 헤이즈를 구하였다.

2. 하드 코팅층의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각 측정

표면 요철의 거칠기 왜도와 경사각은 백색광 삼차원 광학간섭 프로파일(3D optical profiler, 모델명: NewView 7300, Zygo사 제조) 장비를 이용하여 측정한다. 이때 사용하는 렌즈 배율은 10배, 0.5배 줌 측정 조건으로 하여 1.40 × 1.05 mm^2 영역을 측정하였다.

제조된 반사 방지 필름을 샘플 스테이지에 편평한 상태로 올린 후 optical profiler 이미지를 얻은 후 분석을 진행하였다. 분석 이후 상기 일반식 1에 따른 거칠기 왜도 및 경사각을 계산하였다.

3. 반사 방지 필름의 평균 반사율 측정

SHIMADZU사의 SolidSpec 3700를 이용하여 평균 반사율을 측정하였다.

구체적으로, 반사 방지 필름의 하드 코팅층이 형성되지 않은 면에 빛이 투과하지 못하도록 블랙 테이프(Vinyl tape 472 Black, 3M 사 제조)를 붙이고, sampling interval 1 nm, time constant 0.1 sec, slit width 20 nm, medium scanning speed로 측정 조건을 고정한 후, 100T 모드를 적용하여 상온에서 상기 반사 방지 필름에380 nm 내지 780 nm 파장 영역의 광을 조사하여 측정하였다.

4. 내스크래치성 측정

스틸울(#0000)에 하중을 걸고 27 rpm의 속도로 10회 왕복하며 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면을 문질렀다. 육안으로 관찰되는 1 cm이하의 스크래치가 1개 이하가 되는 최대 하중을 확인하여 내스크래치성을 평가하였다.

5. 반사 방지 필름의 불량 요철 평가

실시예 및 비교예에서 제조된 반사 방지 필름의 불량 요철 유무를 확인하기 위하여, 반사 방지 필름의 하드 코팅층이 형성되지 않은 면에 빛이 투과하지 못하도록 블랙 테이프(Vinyl tape 472 Black, 3M 사 제조)를

붙인 후, 광학 현미경(BX-51, Olympus사 제조)을 사용하여 반사 이미지를 촬영하였다. 촬영한 이미지의 크기는 640 ×480 pixel이며, 배율은 10 배 혹은 20배 중 선택할 수 있다. 광량은 광학 현미경 상부에서 나오는 최대 광량의 50% 내지 100% 범위 내에서 조절되었다.

사용된 이미지에서 반사 방지 필름 표면에 존재하는 레인보우 얼룩 유무를 관찰하여, 하기 기준에 따라 평가하였다. 이러한 레인보우 얼룩이 반사 방지 필름에 존재하는 경우 후속 공정에서 불량 화소를 유발할 수 있는 원인이 될 수 있어, 존재하지 않는 것이 바람직하다. 평가 결과 중 실시예 4 및 비교예 2의 반사 방지 필름에 대한 광학 현미경 사진을 각각 도 3 및 4에 나타내었다.

<측정 기준>

×: 레인보우 얼룩이 존재하지 않음.

△: 레인보우 얼룩이 1 내지 3 개 이하로 존재함(배율 20배 기준).

○: 레인보우 얼룩이 3 개 초과로 존재함(배율 20배 기준).

[표 4]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	참고예 1
하드코팅층 조성물	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	비교제조예 1	비교제조예 2	비교제조예 3	제조예 2	제조예 2
하드코팅층 두께(㎛)	6	6	7	6.5	6	6	6	4	6
저굴	제조	제조	제조	제조	제조	제조	제조	제조	참고

절층 조성물	예 5	예 5	예 5	예 5	예 5	예 5	예 5	예 5	제조예 1
전체 헤이즈 (%)	2.3	2.3	2.5	2.4	2.1	2.4	2.9	2.1	2.3
내부 헤이즈 (%)	2.2	2.1	2.4	2.3	1.6	1.7	2.1	1.6	2.1
외부 헤이즈 (%)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.5	0.7	0.8	0.5	0.2
평균 반사율 (%)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5
Rsk	0.62	0.91	0.84	0.75	0.44	0.45	0.71	0.61	0.68
경사각(°)	0.16	0.17	0.15	0.15	0.23	0.34	0.33	0.34	0.16
레인보우 존재 여부	×	×	×	×	○	○	○	○	×
내스크래치성	350	350	350	350	350	350	350	350	150

(g)									

상기 표 4에서 확인되는 바와 같이, 하드 코팅층 조성물 내 12 nm 직경을 갖는 나노 실리카(무기 나노 입자)의 함량이 너무 높거나 혹은 낮은 반사 방지 필름(비교예 1내지 3) 및 동일한 하드 코팅층 조성물을 사용하더라도 하드 코팅층의 두께가 4 ㎛인 반사 방지 필름(비교예 4)의 경우, 본 발명의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각의 범위를 동시에 만족하지 못함을 알 수 있다.

반면, 실시예의 반사 방지 필름은 0.5 초과 5 미만의 거칠기 왜도(Rsk) 및 0.01도 초과 0.2 도 미만의 경사각을 동시에 만족하면서, 낮은 외부 헤이즈를 나타냄과 동시에 향상된 내스크래치성을 확보할 수 있다는 점이 확인된다.

또한, 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물 및 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산을 동시에 포함하지 않는 저굴절층 조성을 갖는 참고예 1의 경우, 본 발명의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각의 범위는 만족하나 실시예에 비하여 내스크래치성은 저하됨을 알 수 있다.

더욱이, 도 3 및 4를 참조하면, 상기와 같은 물성을 갖는 실시예의 반사 방지 필름은, 비교적 균일한 표면 요철 형상을 나타내면서 비교예의 반사 방지 필름과 달리 레인 보우 얼룩이 존재하지 않아, 불량 화소가 존재하지 않는 액정 디스플레이 장치를 구현할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층에 형성된 저굴절층;을 포함하고,

표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk)가 0.5 초과 5 미만이고, 경사각(Slope angle)이 0.01도 초과 0.2 도 미만인, 반사 방지 필름.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층 표면의 요철 형상의 거칠기 왜도(Rsk) 및 경사각(Slope)은 비접촉 표면형상측정기(3D Optical Profiler)를 이용하여 측정한 결과인, 반사 방지 필름.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 반사 방지 필름의 380nm 내지 780nm 파장 영역에서 평균 반사율이 4% 미만인, 반사 방지 필름.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 반사 방지 필름의 내부 헤이즈가 0 초과 10% 미만인, 반사 방지 필름.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 반사 방지 필름의 외부 헤이즈가 0 초과 0.5% 미만인, 반사 방지 필름.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층은 광중합성 화합물의 (공)중합체를 포함하는

바인더 수지 및 상기 바인더 수지에 분산된 유기 또는 무기 미립자;를 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 하드 코팅층은 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100 중량부 대비 상기 유기 또는 무기 미립자 1 내지 20 중량부를 포함하는, 반사 방지 필름

【청구항 8】

제6항에 있어서,

상기 하드 코팅층은 상기 유기 또는 무기 미립자 및 무기 나노 입자의 총중량을 기준으로 1 nm 내지 50 nm 의 직경을 갖는 무기 나노 입자3 내지 10 중량%를 더 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 하드 코팅층은 50 nm 초과 120 nm 이하의 직경을 갖는 무기 나노 입자를 더 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 저굴절층은 광중합성 화합물; 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물; 및 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane); 간의 가교 중합체를 포함하는 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 무기 미세 입자를 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 폴리실세스퀴옥산에 치환되는 반응성 작용기는 알코올, 아민, 카르복실산, 에폭사이드, 이미드, (메타)아크릴레이트, 니트릴, 노보넨, 올레핀, 폴리에틸렌글리콜, 싸이올 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 사이클로헥실기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 미반응성 작용기가 1이상 더 치환되는, 반사 방지 필름.

【청구항 13】

제10항에 있어서,

상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산은 반응성 작용기가 1이상 치환되고 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)을 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 케이지(cage)구조를 갖는 다면체 올리고머 실세스퀴옥산의 실리콘들 중 적어도 1개 이상에는 반응성 작용기가 치환되고 상기 반응성 작용기가 치환되지 않은 나머지 실리콘들에는 비반응성 작용기가 치환되는, 반사 방지 필름.

【청구항 15】

제14항에 있어서,

상기 폴리실세스퀴옥산에 치환된 비작용성 반응기 대비 반응성 작용기의 몰비(molar ratio)가 0.20 이상인, 반사 방지 필름.

【청구항 16】

제10항에 있어서,

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

【청구항 17】

제10항에 있어서,

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

【청구항 18】

제10항에 있어서,

상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물은 1 중량% 내지 25 중량%의 불소 함량을 갖고,

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 19】

제10항에 있어서,

상기 무기 미세 입자는 10 내지 100 nm 의 수평균 입경을 갖는 중공 실리카 입자인, 반사 방지 필름.

【청구항 20】

제10항에 있어서,

상기 저굴절층은 상기 광중합성 화합물 100 중량부에 대하여 상기 광반응성 작용기를 포함한 불소계 화합물 1 내지 75 중량부, 상기 반응성 작용기가 1이상 치환된 폴리실세스퀴옥산(polysilsesquioxane) 0.5 내지 25 중량부 및 상기 무기 미세 입자 10 내지 320 중량부를 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 21】

제1항에 있어서,

상기 하드 코팅층은 5 ㎛ 초과 10 ㎛ 미만의 두께를 가지며,

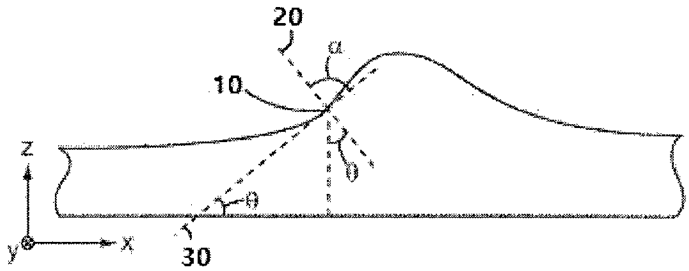
상기 저굴절층은 1㎚ 내지 300 ㎚의 두께를 갖는, 반사 방지 필름.

【청구항 22】

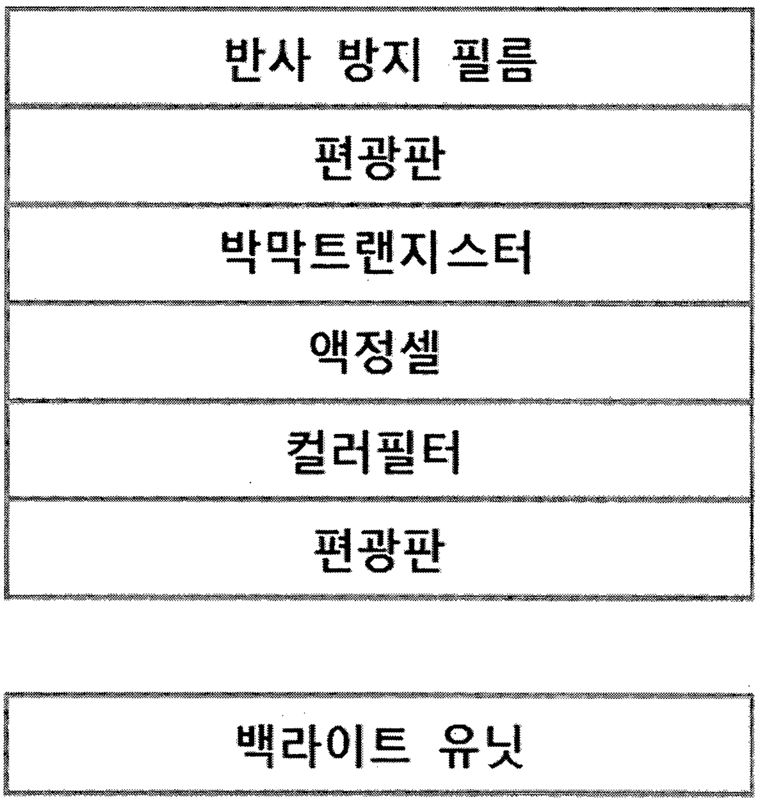
제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 반사 방지 필름을 포함하는 디스플레이 장치.

【도면】

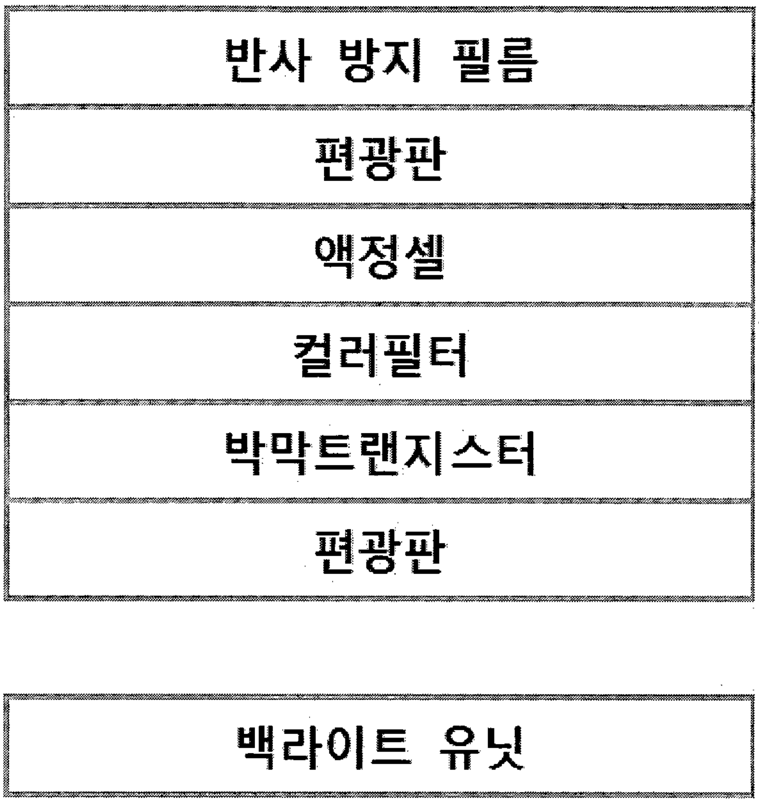
【도 1】



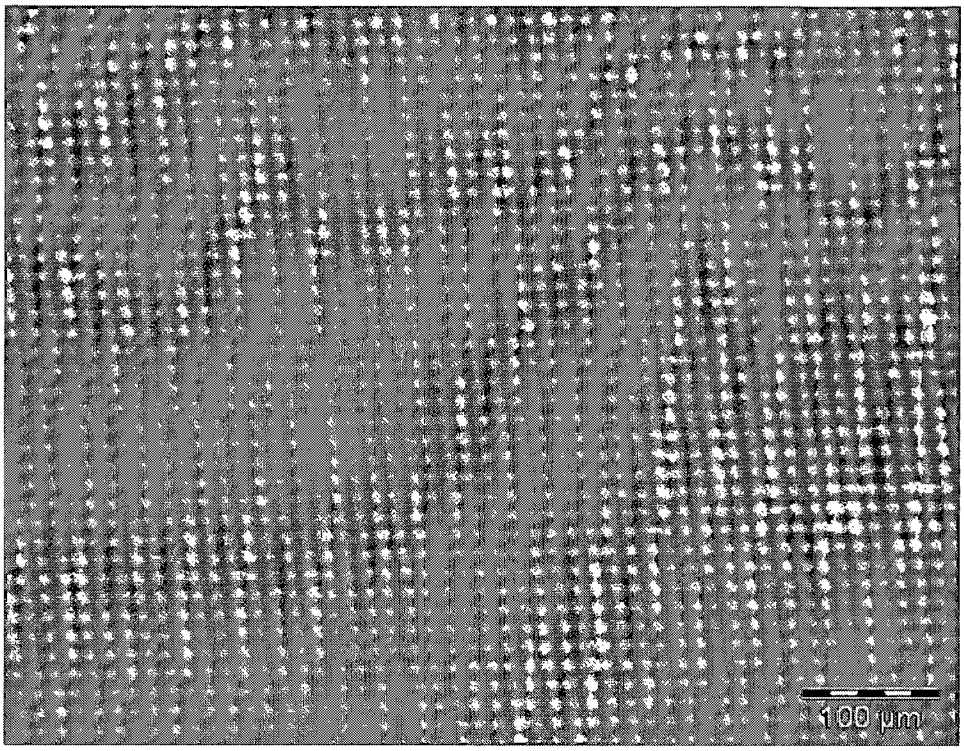
【도 2a】



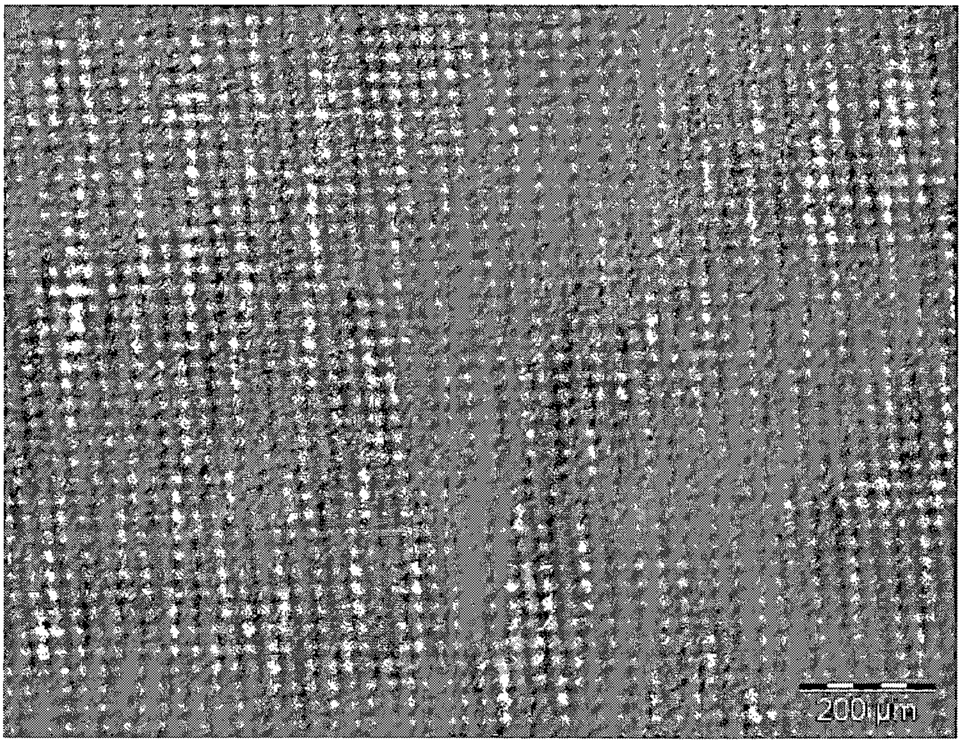
【도 2b】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/001454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B 1/115(2014.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i, C09D 201/00(2006.01)i, G02B 5/02(2006.01)i, G02B 1/11(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 1/115; G02B 1/11; G02B 1/10; C08J 7/04; G02B 5/02; B32B 27/36; G02F 1/1335; C09D 5/00; C09D 7/12; C09D 201/00

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: reflection prevention, hard, skewness, angle of inclination

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-085759 A (FUJIFILM CORP.) 15 April 2010 See paragraphs [0022]-[0039], [0105]-[0170] and claims 1-16.	1-22
Y	KR 10-2013-0113484 A (KONICA MINOLTA, INC.) 15 October 2013 See paragraph [0092] and figure 1.	1-22
A	JP 2009-288650 A (NITTO DENKO CORP.) 10 December 2009 See claims 1-6 and figures 1-4.	1-22
A	JP 2011-081219 A (NITTO DENKO CORP.) 21 April 2011 See claims 1-3 and figures 2-4.	1-22
A	KR 10-2009-0077767 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 15 July 2009 See claims 1-10 and figures 1-3.	1-22

☐ 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
20 APRIL 2017 (20.04.2017)	**20 APRIL 2017 (20.04.2017)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-085759 A	15/04/2010	US 2010-0079869 A1	01/04/2010
		US 8256908 B2	04/09/2012
KR 10-2013-0113484 A	15/10/2013	KR 10-1563794 B1	27/10/2015
		WO 2012-066743 A1	24/05/2012
JP 2009-288650 A	10/12/2009	NONE	
JP 2011-081219 A	21/04/2011	CN 102033252 A	27/04/2011
		KR 10-2011-0037841 A	13/04/2011
		TW 201124747 A	16/07/2011
		US 2011-0080643 A1	07/04/2011
KR 10-2009-0077767 A	15/07/2009	CN 101522767 A	02/09/2009
		CN 101522767 B	22/08/2012
		JP 5211696 B2	12/06/2013
		KR 10-1425242 B1	01/08/2014
		TW 200831574 A	01/08/2008
		US 2010-0028600 A1	04/02/2010
		US 8309202 B2	13/11/2012
		WO 2008-044398 A1	17/04/2008

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/001454

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G02B 1/115(2014.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i, C09D 201/00(2006.01)i, G02B 5/02(2006.01)i, G02B 1/11(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G02B 1/115; G02B 1/11; G02B 1/10; C08J 7/04; G02B 5/02; B32B 27/36; G02F 1/1335; C09D 5/00; C09D 7/12; C09D 201/00

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, 하드, 왜도, 경사각

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2010-085759 A (FUJIFILM CORP.) 2010.04.15 단락 [0022]-[0039], [0105]-[0170] 및 청구항 1-16 참조.	1-22
Y	KR 10-2013-0113484 A (코니카 미놀타 가부시키가이샤) 2013.10.15 단락 [0092] 및 도면 1 참조.	1-22
A	JP 2009-288650 A (NITTO DENKO CORP.) 2009.12.10 청구항 1-6 및 도면 1-4 참조.	1-22
A	JP 2011-081219 A (NITTO DENKO CORP.) 2011.04.21 청구항 1-3 및 도면 2-4 참조.	1-22
A	KR 10-2009-0077767 A (도레이 카부시키가이샤) 2009.07.15 청구항 1-10 및 도면 1-3 참조.	1-22

☐ 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
2017년 04월 20일 (20.04.2017)	2017년 04월 20일 (20.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	강성철 전화번호 +82-42-481-8405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/001454

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-085759 A	2010/04/15	US 2010-0079869 A1	2010/04/01
		US 8256908 B2	2012/09/04
KR 10-2013-0113484 A	2013/10/15	KR 10-1563794 B1	2015/10/27
		WO 2012-066743 A1	2012/05/24
JP 2009-288650 A	2009/12/10	없음	
JP 2011-081219 A	2011/04/21	CN 102033252 A	2011/04/27
		KR 10-2011-0037841 A	2011/04/13
		TW 201124747 A	2011/07/16
		US 2011-0080643 A1	2011/04/07
KR 10-2009-0077767 A	2009/07/15	CN 101522767 A	2009/09/02
		CN 101522767 B	2012/08/22
		JP 5211696 B2	2013/06/12
		KR 10-1425242 B1	2014/08/01
		TW 200831574 A	2008/08/01
		US 2010-0028600 A1	2010/02/04
		US 8309202 B2	2012/11/13
		WO 2008-044398 A1	2008/04/17