(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월09일
(11) 등록번호 10-0775722
(24) 등록일자 2007년11월05일

(51) Int. Cl.
G02B 1/11 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-0046198
(22) 출원일자 2001년07월31일
심사청구일자 2006년04월06일
(65) 공개번호 10-2002-0010877
공개일자 2002년02월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2000-00230493 2000년07월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP09249410 A
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
가부시키가이샤 도모에가와 세이시쇼
일본국 도쿄도 츄오구 교바시 1쵸메 5반 15고
(72) 발명자
다루이시도모히로
일본국시즈오카켄시즈오카시모치무네토모에쵸3-1 가부시키가이샤도모에가와세이시쇼기쥬츠겐큐쇼내
(74) 대리인
한양특허법인

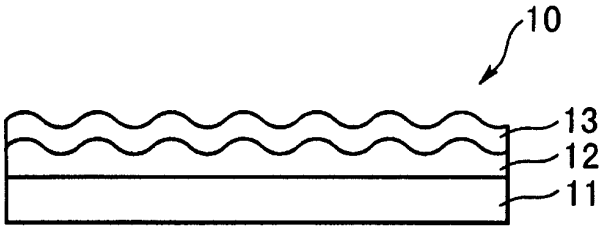
심사관 : 경천수

(54) 대전 방지성 반사 방지 필름

(57) 요 약

뛰어난 광학 특성 및 물리적 특성을 나타내는 동시에, 뛰어난 대전 방지성도 발휘하는, 특히 디스플레이용으로서 적합한 대전 방지성 반사 방지 필름을 제공한다. 적어도 양이온 변성 규소 화합물을 함유한 규소 화합물을, 투명 기체의 한쪽 면에 직접 또는 다른 층을 통해 도포하고, 이것을 경화하여 저반사층을 형성함으로서, 대전 방지성 반사 방지 필름을 제조한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

투명 기체의 한쪽 면에, 적어도 규소 화합물을 경화시켜 이루어진 저반사층을 직접 설치하거나, 또는 다른 층을 설치하고 그 위에 상기 저반사층을 설치한 반사 방지 필름에 있어서, 상기 규소 화합물이 4급 암모늄기를 가지는 양이온 변성 규소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 대전 방지성 반사 방지 필름.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 저반사층은, 질소 함유율이 0.5~2.0 중량%인 것을 특징으로 하는 대전 방지성 반사 방지 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 규소 화합물은 불소를 함유하고, 그 불소와 규소의 원자수비(F/Si)는 1.0~7.5인 것을 특징으로 하는 대전 방지성 반사 방지 필름.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<16> 본 발명은, 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), CRT, EL 등의 화상 표시체 등에 적합하게 이용되고, 특히, 반사 방지성, 내마모성, 대전 방지성 이 뛰어난 대전 방지성 반사 방지 필름에 관한 것이다.

<17> 상기 LCD, PDP, CRT, EL 등으로 대표되는 화상표시장치(이하, 이것을 「디스플레이」라 부른다)는, 텔레비젼이나 컴퓨터를 비롯하여 다양한 분야에서 빈번히 사용되고 있어, 눈부신 발전을 이루고 있다. 특히, LCD는 얇고, 경량이고 또 범용성이 풍부한 디스플레이로서, 노트형의 퍼스널 컴퓨터나 워드 프로세서, 휴대 전화, PHS, 그 외 각종 휴대 단말용으로서의 보급이 현저하다.

<18> 종래, 이와 같은 디스플레이에서는, 표면의 반사를 저감하기 위해 저굴절률의 반사 방지층이 형성되어 있는데, 이 반사 방지층 및 디스플레이를 구성하는 그 외의 부재에는 일반적으로 절연성의 수지가 사용되고 있으므로, 디스플레이 표면에 발생하는 정전기에 의해 먼지 등의 오염이 부착해 버리는 문제를 가지고 있었다. 이 디스플레이 표면에서의 정전기를 방지하는 방법으로서, 구체적으로는, 알루미늄, 주석 등의 금속, ITO 등의 금속 산화막의 증착, 스퍼터 등으로 매우 얇게 형성하는 방법, 알루미늄, 주석 등의 금속 미립자나 위스커(whisker), 산화물 등의 금속 산화물에 안티몬 등을 도핑한 미립자나 위스커, 7, 7, 8, 8-테트라시아노퀴노디메탄과 금속 이온이나 유기 양이온(cation) 등의 전자 공여체(도너)의 사이에서 발생한 전하 이동 착체를 필러화한 것 등을 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지 등에 분산하여, 용매 코팅 등에 의해 형성하는 방법, 폴리피롤, 폴리아닐린 등에 캄파술폰산 등을 도프한 것을 용매 코팅 등에 의해 형성하는 방법 등에 의해 대전 방지층을 형성하거나, 또는 상기와 같은 대전 방지제를 반사 방지층이나 그 외의 층에 함유시킴으로써 대전 방지성을 부여시킬 수 있는 것이 일반적이었다.

<19> 그러나, 상기 대전 방지성의 미립자나 대전 방지제는 매우 굴절률이 높은 물질이기 때문에, 대전 방지층 또는 대전 방지제를 함유하는 층의 반사율이 높아져 버려, 반사 방지성이 손상되는 문제가 있었다. 또, 이와 같은 대전 방지성 미립자나 대전 방지제를 함유함으로써, 층의 내마모성의 저하를 초래해 버리는 문제도 가지고 있었다.

<20> 따라서, 본 발명은 종래 기술에서의 상기한 실정에 감안하여 이루어진 것으로, 뛰어난 광학 특성 및 물리적 특

성을 나타내는 동시에, 뛰어난 대전 방지성도 발휘하는 대전 방지성 반사 방지 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<21> 본 발명자는, 디스플레이 등의 표면에 발생하는 정전기를 방지하기 위해 반사 방지 필름의 가장 표면의 대전 방지성에 대해서 예의 검토를 거듭한 결과, 양이온 변성 규소 화합물을 저반사층에 함유시킴으로써, 종래 뛰어난 반사 방지성 및 내구성을 유지하면서, 뛰어난 대전 방지성도 부여할 수 있다는 것을 알아냈다.

<22> 따라서, 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름은, 투명 기체의 한쪽 면에 직접 또는 다른 층을 통해, 적어도 규소 화합물을 경화시켜 이루어진 저반사층을 설치한 반사 방지 필름에 있어서, 상기 규소 화합물이 양이온 변성 규소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하고 있다.

<23> 이하, 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름의 적절한 실시형태에 대해서 상세히 설명한다.

<24> A. 투명 기체

<25> 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름에 사용하는 투명 기체로서는, 공지의 투명한 필름, 글래스 등을 사용할 수 있다. 그 구체예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 트리아세틸셀룰로스(TAC), 폴리아크릴레이트, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 셀로판, 방향족 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐알콜 등의 각종 수지 필름 및 석영 글래스, 소다 글래스 등의 글래스 기재 등을 적당히 사용할 수 있다. PDP, LCD에 이용하는 경우는, PET, TAC가 바람직하다.

<26> 이들 투명 기체의 투명성은 높은 것일수록 양호하지만, 광선 투과율(JIS C-6714)로는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상이 좋다. 또, 그 투명 기체를 소형이고 경량의 액정 디스플레이에 이용하는 경우에는, 투명 기체는 필름인 것이 보다 바람직하다. 투명 기체의 두께는 경량화의 관점에서 얇은 것이 바람직하지만, 그 생산성을 고려하면, 10~500㎛의 범위인 것을 사용하는 것이 적합하다.

<27> 또, 투명 기체에 알칼리 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 불소 처리, 스퍼터 처리 등의 표면 처리나, 계면활성제, 실란 커플링제 등의 도포, 또는 Si 증착 등의 표면 개질 처리를 행함으로써, 저반사층 또는 그 사이에 개재하는 다른 층과 투명 기체와의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

<28> B. 저반사층

<29> 본 발명의 저반사층은 적어도 규소 화합물을 경화시켜 형성하는 것으로, 보다 바람직하게는 실리카 졸을 경화시켜 형성하는 것이다. 이 실리카 졸은, 실리카 초미립자를 물 또는 유기 용제에 분산한 것으로, 규산 알칼리염 중의 알칼리 금속 이온을 이온 교환 등으로 탈알칼리하고, 또는 규산 알칼리염을 무기산으로 중화한 활성 규산을 축합하는 방법, 또는 알콕시실란을 유기 용매 중에서 염기성 촉매의 존재하에 가수 분해로 축합하는 방법에 의해 제조된다. 또, 상기 수성 실리카 졸 중의 물을 증류법 등에 의해 유기 용제로 치환함으로써 얻어지는 유기 용제계 오르가노실리카 졸로서도 이용할 수 있다. 이들의 실리카 졸은 수계 및 유기 용제계 어디에나 사용할 수 있다. 유기 용제계 실리카 졸의 제조시에, 완전히 물을 유기 용제로 치환할 필요는 없다. 상기 실리카 졸은 SiO_2로서 0.5~50중량% 농도의 고형분을 함유한다. 실리카 졸 중의 실리카 초미립자의 구조는, 구 형상, 침 형상, 판 형상 등 여러가지의 것을 사용할 수 있다.

<30> 실리카 졸은 일반적으로 유기 용매에 분산시켜 사용하기 때문에, 용매로의 분산성 등을 고려하여, pH가 중성 부근인 것이 바람직하다. 또, 실리카 졸의 입경은 5~500nm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~300nm이 적합하다. 실리카 졸의 입경이 5nm 미만인 경우에는, 반사율의 저감에 충분한 효과를 부여할 수 없다. 한편, 실리카 졸의 입경이 500nm를 넘으면, 헤이즈값이 상승하여, 필름 표면이 뿌옇게 흐려져 버리고, 또 대전 방지성에 있어서도 악영향을 미쳐 버린다.

<31> 또, 본 발명의 규소 화합물에는 피막 형성제 및 대전 방지제로서 작용하는 양이온 변성 규소 화합물이 함유되지 않으면 안된다. 또, 이 양이온 변성 규소 화합물은, 질소를 함유하는 화합물이 적당히 이용되고, 그 중에서도 질소 원자가 4급 암모늄염인 것이 바람직하다. 양이온 변성 규소 화합물의 구체예로서는, 옥타데실디메틸[3-(트리메톡시시릴)프로필]암모늄클로라이드, 3-(N-스틸메틸-2-아미노에틸아미노)-프로필트리메톡시실란염산염,N(3-트리메톡시시릴프로필)-N-메틸-N, N-디아릴암모늄클로라이드, N,N-디데실-N-메틸-N-(3-트리메톡시시릴프로필)암모늄클로라이드, 옥타데실디메틸(3-트리메톡시시릴프로필)암모늄클로라이드, 테트라데실디메틸(3-트리메톡시시릴프로필)암모늄클로라이드,N-트리메톡시시릴프로필-N,N,N-트리-n-부틸암모늄클로라이드,N-트리메톡시시릴프로

필-N,N,N-트리메틸암모늄클로라이드, 트리메톡시시릴프로필(폴리에틸렌이민), 디메톡시메틸시릴프로필 변성(폴리에틸렌이민) 등을 들 수 있다.

<32> 본 발명의 양이온 변성 규소 화합물에서, 질소 원자가 4급 암모늄염으로서 함유되어 있는 화합물은, 안정되고 취급하기 쉬운 것이 바람직하다. 그러나, 질소 원자의 함유는 굴절률을 증가시켜 버려, 반사 방지성의 저하를 발생할 우려가 있기 때문에, 본 발명에서의 양이온 변성 규소 화합물은 저반사층의 질소 함유율이 0.5~2.0중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8~1.8중량%가 좋다. 질소 함유율이 0.5 중량%보다 낮은 경우에는 4급 암모늄염의 함유율이 작아 대전 방지성이 충분히 발휘되지 않는다. 한편, 질소 함유율이 2.0 중량%를 넘는 경우에는, 반사 방지성이 손상되거나 내마모성 및 내수성이 저하하는 문제를 발생할 우려가 있다.

<33> 또, 본 발명의 규소 화합물에는, 반사 방지성 및 내마모성이 향상하므로, 피막 형성제로서 불소 변성 규소 화합물이 함유되어 있는 것이 바람직하다. 불소 변성 규소 화합물로서는, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리에톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 조합하여 이용할 수 있다.또, 불소 변성 규소 화합물의 함유율로는, 저반사층을 형성하는 규소 화합물에서의 불소와 규소의 원자수비(F/Si)가 1.0~7.5가 되도록 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.5~6.5가 좋다.

<34> 본 발명의 저반사층은, 상기에서 언급한 규소 화합물을 예컨대 용제로 희석하고, 스핀 코터, 롤 코터, 인쇄 등의 방법으로 기체상에 직접 또는 그 외 층을 통해 도포하여, 50~80℃에서 건조 후, 100~500℃에서 가열 경화시켜 형성한다. 또, 열에 의한 손상을 받기 쉬운 PET, TAC 등의 플라스틱 필름을 투명 기체에 사용하는 경우에는, 가열 경화의 온도를 플라스틱 필름에 악영향을 주지 않는 범위에서 낮게 설정하는 것이 바람직하다.

<35> 또, 저반사층이 양호나 반사 방지 기능을 발휘하기 위한 두께에 대해서는, 공지의 계산식으로 산출할 수 있다. 공지의 문헌(사이언스 라이브러리, 물리학 9「광학」70~72페이지)에 의하면, 입사광이 저반사층에 수직으로 입사하는 경우에, 저반사층이 광을 반사시키지 않고, 또 100% 투과하기 위한 조건은 다음의 관계식을 만족하면 된다고 되어 있다. 또, 식 중 N_0는 저반사층의 굴절률, N_S는 기체 또는 기체측의 하층의 굴절률, h는 저반사층의 두께, λ_0는 광의 파장을 나타낸다.

<36> (수식 1)

<37> $$N_0 = N_S^{1/2} \qquad (1)$$

<38> $$N_0 h = \lambda_0/4 \qquad (2)$$

<39> 상기 (1)식에 의하면, 광의 반사를 100% 방지하기 위해서는, 저반사층의 굴절률이 기체 또는 하층의 굴절률의 제곱근이 되는 재료를 선택하면 된다는 것을 알수 있다. 단, 실제는 이 식을 완전히 만족하는 재료를 찾기 어려우므로, 가능한 한 근접한 재료를 선택하게 된다. 상기 (2)식에서는 (1)식에서 선택한 저반사층의 굴절률과, 광의 파장으로부터 저반사층의 반사 방지막으로서 최적인 두께가 계산된다. 예컨대, 기체 또는 하층, 저반사층의 굴절률을 각각 1.50, 1.38, 광의 파장을 550㎚(시감도(視感度)의 기준)으로 하여, 이들의 값을 상기 (2)식에 대입하면, 저반사층의 두께는 0.1㎛ 전후의 광학 막 두께, 바람직하게는 0.1±0.01㎛의 범위가 최적인 것으로 계산된다.

<40> C. 그 외 층

<41> 본 발명에서는, 상기 기체 및 저반사층을 기체 구성으로 하는 것이지만, 필요에 따라 또 하드 코트층, 방현층(放眩層) 등을 기체와 저반사층의 사이에 적층하여 설치할 수 있다. 이하, 이들에 대해서 설명한다.

<42> ① 하드 코트층

<43> 하드 코트층을 구성하는 수지로는, 하드 코트용 수지를 적당히 사용할 수 있다. 또, 본 발명에서 말하는 하드 코트란, 후술하는 연필 경도가 H 이상의 것을 말한다. 이와 같은 수지로는, 방사선, 열 중 어느 하나 또는 조합에 의해 경화하는 수지를 이용할 수 있다. 방사선 경화형 수지로서는, 아크릴로일기, 메타아크릴로일기, 아크릴로일옥시기, 메타아크릴로일옥시기 등 중합성 불포화 결합을 가지는 모노머, 올리고머, 프리폴리머를 적당히 혼합한 조성물이 이용된다. 모노머의 예로서는, 스티렌, 메틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, 에톡시디에틸렌

글리콜아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2-히드록시-3-페녹시아크릴레이트 등의 단(單)작용 아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 트리메틸올프로판아크릴산 벤조산에스테르, 트리메틸올프로판벤조산에스테르 등의 다(多)작용 아크릴레이트 등의 아크릴산유도체, 메틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-스테아릴메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 페녹시에틸메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시부틸메타크릴레이트 등의 단작용 메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 글리세린디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 다작용 메타크릴레이트 등의 메타아크릴산 유도체, 글리세린디메타크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 우레탄아크릴레이트 등을 들 수 있다. 올리고머, 프리폴리머로서는, 폴리에스테르아크릴레이트, 폴리우레탄아크릴레이트, 에폭시아크릴레이트, 폴리에테르아크릴레이트, 알키드아크릴레이트, 멜라민아크릴레이트, 실리콘아크릴레이트 등의 아크릴레이트, 불포화 폴리에스테르, 에폭시계 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독, 또는 다수 혼합하여 사용해도 좋다. 모노머는 경화막의 가요성이 요구되는 경우는, 작은 눈금으로 하고, 또 가교 밀도를 작게 하기 위해서는, 1작용, 2작용의 아크릴레이트계 모노머를 사용하는 것이 바람직하고, 반대로 경화막에 내열성, 내마모성, 내용제성 등 과혹한 내구성이 요구되는 경우는, 모노머의 양을 증가하여, 3작용 이상의 아크릴레이트계 모노머를 사용하는 것이 바람직하다.

<44> 상기와 같은 방사선 경화형 수지를 경화하는 데는, 예컨대, 자외선, 전자선, X선 등의 방사선을 조사하면 되는데, 필요에 따라 적당히 중합 개시제를 첨가할 수 있다. 또, 자외선에 의해 경화시키는 경우는, 광중합 개시제를 첨가할 필요가 있다. 광중합 개시제로서는, 디에톡시아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 1-히드록시시클로헥실-페닐케톤, 2-메틸-2-모르폴린(4-티오메틸페닐)프로판-1-온 등의 아세토페논류, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인에테류, 벤조페논, o-벤조인벤조산메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐옥시)에틸]벤젠메타나미늄브로마이드, (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄클로라이드 등의 벤조페논류, 2, 4-디에틸티옥산톤, 1-클로로-4-디클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류, 2, 4, 6-트리메틸벤조일디페닐벤조일옥사이드 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 다수, 혼합하여 사용할 수 있다. 또, 촉진제(증감제)로서, N-N-디메틸파라톨루이딘, 4,4'-디에틸아미노벤조페논 등 아민계 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 광중합 개시제의 함유량으로서는, 방사선 경화형 수지에 대해, 0.1~10 중량%의 범위가 좋다. 이 범위보다 많아도 적어도 효과가 악화된다.

<45> 상기 방사선 경화형 수지를 사용한 하드 코트층의 경화에 따른 체적 수축율(하기 방법으로 산출)은 20% 이하가 바람직하다. 체적 수축율이 20%보다 커지면, 투명 기체가 필름인 경우는 컬이 현저해지고, 또 기재가 글래스 등의 강성인 재료계인 경우는 하드 코트층의 밀착성이 저하한다.

<46> (수식 2)

<47> 체적 수축율 : D = (S-S')/S×100

<48> S : 경화 전의 비중

<49> S' : 경화 후의 비중

<50> (비중은 JIS K-7112의 B법 피크노메타법에 의해 측정)

<51> 또, 본 발명에서의 하드 코트층에는 방사선 경화형 수지에 대해, 하이드로퀴논, p-벤조퀴논, t-부틸하이드로퀴논 등의 안정화제(열중합 금지제)를 첨가해도 좋다. 첨가량은 방사선 경화형 수지에 대해, 0.1~0.50 중량%의 범위가 바람직하다.

<52> 또, 하드 코트층에 사용할 수 있는 열경화형 수지로서는, 페놀 수지, 퓨란 수지, 크실렌·포름알데히드 수지, 케톤·포름알데히드 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 아닐린 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 다수 혼합하여 사용해도 좋다. 투명 기체가 플라스틱 필름인 경우는, 열경화 온도를 높게 설정할 수 없다. 특히, PET, TAC를 사용하는 경우에는, 사용하는 열경화 수지는 100℃ 이하에서 경화할 수 있는 것이 바람직하다.

<53> 하드 코트층에 이용되는 경화형 수지의 투명성은 높을수록 좋고, 광선 투과율(JIS C-6714)로서는, 투명 기체와

마찬가지로, 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상이 바람직하다. 또, 본 구성의 대전 방지성 반사 방지 필름의 반사 방지성은, 하드 코트층의 굴절률이 1.45~1.70의 범위, 특히 1.5~1.65의 범위가 바람직하다. 이 하드 코트층의 굴절률은, 고굴절 재료를 첨가함으로써도 조정할 수 있다.

<54> 고굴절 재료로서는, 폴리스티렌 등의 스티롤 수지, PET, 비스페놀A의 폴리카보네이트, 폴리염화비닐, 폴리테트라브로모비스페놀A글리시딜에스테르등의 방향환나 Br, I, Cl 등의 할로겐화 원호를 포함하는 수지나, 폴리비닐피리딘, 폴리비스페놀S글리시딜에스테르 등의 S, N, P등을 포함하는 수지를 들 수 있다. 또, 다른 고굴절 재료로서는, TiO_2(굴절률 : n=2.3~2.7), CeO_2(n=1.95), ZnO(n=1.9), Sb_2O_5(n=1.71), SnO_2(n=1.95), ITO(n=1.95), Y_2O_3(n=1.87), La_2O_3(n=1.95), ZrO_2(n=2.05), Al_2O_3(n=1.63), HfO_2(n=2.00), Ta_2O_5 등의 무기 화합물 미립자를 들 수 있고, 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

<55> 본 발명에서, 투명 기체의 한쪽 면에 직접 또는 다른 층을 통해 하드 코트층을 설치하는 방법으로서는, 상기 하드 코트층 형성 수지 중에, 필요에 따라 가교 아크릴 비즈 등의 필러나 물 또는 유기 용제를 혼합하여, 이것을 페인트 쉐이커, 샌드 밀, 펄밀, 볼밀, 애트리터(attritor), 롤밀, 고속 임펠러 분산기, 제트밀, 고속충격 밀, 초음파 분산기 등에 의해 분산하여 도료 또는 잉크로 하고, 이것을 에어독터 코팅, 블레이드 코팅, 나이프 코팅, 리버스 코팅, 트랜스퍼 롤 코팅, 그라비야 롤 코팅, 키스 코팅, 캐스트 코팅, 스프레이 코팅, 슬롯오리피스 코팅, 캘린더 코팅, 전착 코팅, 딥 코팅, 다이 코팅 등의 코팅이나 플랙소 인쇄 등의 볼록판 인쇄, 다이렉트 그라비야 인쇄, 오프셋 그라비야 인쇄 등의 오목판 인쇄, 오프셋 인쇄 등의 평판 인쇄, 스크린 인쇄 등의 구멍판 인쇄 등의 인쇄 수법에 의해 투명 기체의 한쪽 면 상에 일층 설치하고, 용매를 포함하고 있는 경우는, 열 건조 공정을 거쳐, 방사선(자외선의 경우, 광중합 개시제가 필요) 조사 등에 의해 도공층 또는 인쇄층을 경화시킴으로써 얻는 방법을 들 수 있다. 또, 방사선이 전자선에 의한 경우는, 콕크로프트 월턴(cockroft-walton)형, 반데그라프(van de Graff)형, 공진 변압형, 절연 코어 변압기형, 직선형, 다이나미트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기로부터 방출되는 50~1000KeV의 에너지를 가지는 전자선 등이 사용되고, 자외선의 경우는, 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 크세논 아크, 금속 할로겐화물 램프 등의 광선으로부터 발하는 자외선 등을 이용할 수 있다.

<56> 도료, 잉크의 도공 적성, 또는 인쇄 적성을 향상시키기 위해, 필요에 따라, 실리콘 오일 등의 레벨링제, 폴리에틸렌왁스, 카나우바왁스, 고급 알콜, 비스아미드, 고급 지방산 등의 유지, 이소시아네이트 등의 경화제, 탄산칼슘, 합성 운모 등 0.1㎛ 이하의 초미립자 등의 첨가제를 적당히 사용할 수 있다.

<57> 하드 코트층의 두께는 0.5~10㎛의 범위, 바람직하게는 1~5㎛의 범위가 좋다. 하드 코트층이 0.5㎛보다 얇은 경우는, 하드 코트층의 내마모성이 열화하거나, 자외선 경화형 수지를 사용한 경우 등에 산소 저해에 의한 경화 불량을 일으키거나 한다. 10㎛보다 두꺼운 경우는, 수지의 경화 수축에 의해 컬이 발생하거나, 하드 코트층에 미세 균열이 발생하거나, 또 투명 기체와의 밀착성이 저하하기도 한다.

<58> ② 방현층

<59> 본 발명의 다른 형태로서는, 기체와 저반사층의 사이에 방현층을 더 설치해도 좋다. 방현층은, 통상 결착제로서 사용되는 수지, 바람직하게는 상기 하드 코트층을 구성하는 수지에, 필러를 함유시켜 형성되는 것(이 경우는, 하드 코트 방형층이 된다)으로, 층 표면을 조면화함으로써 광을 산란 또는 확산시켜 방현층을 부여한 것이다. 필러로서는, 실리카, 탄산 칼슘, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 클레이, 탈크, 이산화 티탄 등의 무기계 백색 안료, 아크릴 수지, 폴리스틸렌 수지, 폴리에틸렌 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 비즈 등 유기계의 투명 또는 백색 안료 등을 들 수 있다. 특히, 구형상으로 흡유성을 나타내지 않는 유기 필러가 바람직하고, 구형상의 필러를 이용함으로써, 방현층의 표면으로부터 돌출되는 부분이 완만하게 되어, 유분 등의 오염물이 부착하기 어려운 동시에 부착한 오염물을 쉽게 제거할 수 있게 된다.

<60> 필러의 배합량에 대해서는, 방현층의 전 고형분비로, 0.5~30%의 범위가 좋다. 특히, 1~15%의 범위가 바람직하다. 배합량이 0.5% 이하에서는, 반사 방지 효과가 불충분하게 되고, 30% 이상에서는 투명성, 화상의 콘트라스트가 열화할 뿐 아니라, 내마모성이나 내환경성 등의 내구성이 악화된다. 또, 필러의 굴절률(JIS K-7142에 의한 B법)은 경화형 수지와 동등한 것이 바람직하다. 필러의 굴절률이 경화형 수지의 굴절률과 다른 경우에는, 필러와 수지 계면에서 광이 확산하여, 투명성이 손상된다. 경화형 수지와 같은 굴절률을 가지는 필러의 예로서는, 유기계의 필러, 특히 가교 아크릴 비즈가 적합하다.

<61> 가교 아크릴 비즈로서는, 아크릴산 및 그 에스테르, 메타크릴산 및 그 에스테르, 아크릴아미드, 아크릴니트릴 등의 아크릴계 모노머와 과황산 등의 중합 개시제, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 가교제를 이용하여, 현

탁 중합법 등에 의해 중합하여 얻어지는 중합체 및 공중합체로 이루어진 가교 아크릴계 비즈를 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 아크릴계 모노머로서는, 메틸메타크릴레이트를 사용한 구성이 바람직하다. 이와 같이 얻어진 가교 아크릴 비즈는 구형상이고 흡유성을 나타내지 않기 때문에, 방현층에 사용한 경우, 뛰어난 내오염성을 발현할 수 있다. 또, 가교 아크릴 비즈에는, 도료의 분산성을 향상시키기 위해 유지류, 실란 커플링제, 금속 산화물 등의 유기·무기 재료에 의한 표면 개질을 행해도 좋다.

<62> 본 발명에서의 방현층은, 상기 하드 코트층의 적층 방법과 같은 방법으로 하여 형성할 수 있다.

<63> 이와 같은 방법으로 하여 제작한 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름의 JIS K7105에 의한 HAZE값은 3~30의 범위, 특히 바람직하게는 5~15의 범위인 것이 좋다. 이 경우, 이 값이 3미만에서는 광 확산의 효과가 작아, 그만큼 큰 반사 방지 효과를 얻을 수 없다. 한편, HAZE값이 30을 넘으면, 화상 콘트라스트가 악화되어 시인성 불량이 되고, 디스플레이로서의 기능 저하를 초래하므로 바람직하지 않다. 또, HAZE값이란, 흐림값을 의미하는 것으로, 적분구식(積分球式) 광선 투과율 측정 장치를 이용하여, 확산 투과율(Hd%)과 전체 광선 투과율(Ht%)를 측정하여, 하기식으로 산출한다.

<64> (수식 3)

<65> HAZE값 = Hd / Ht ×100

발명의 구성 및 작용

<66> 이하, 도면을 이용하여 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름을 더 상세히 설명한다.

<67> 도 1은, 본 발명의 반사 방지 재료의 구성을 도시한 개략 단면도로, 반사 방지 필름(10)은, 투명 기체(11)의 한쪽 면상에 하드 코트층(12)이 형성되고, 또 이 하드 코트층(12)의 표면에 저반사층(13)이 형성되어 있다.

<68> 도 2는, 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름을 편광 필름에 적용한 구성을 도시한 개략 단면도로, 편광 필름(20)은 투명 기체(24)상에 방현층(25) 및 저반사층(26)을 가지는 제1 보호재(23), 즉 반사 방지 필름이 편광 기체(22)의 한쪽 면에, 또 다른 면에 제2 보호재(21)가 형성되어 있다.

<69> 도 3은 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름에 의해 대전 방지성을 개선한 액정 표시 패널(30)의 구성을 도시한 것이다. 이 액정 표시 패널(30)은 뒷면(도 3에서 아랫면)에 백 라이트(40)가 배치되고, TFT 글래스 기판(31)의 표면측(도3에서 상측)에 액정 셀(32), 반사 방지층이 부착된 편광 필름(33)이 순차 적층되고, TFT 글래스 기판(31)의 뒷면측에 저반사층이 없는 편광 필름(34)이 적층된 구성으로 이루어진다.

<70> 액정 셀(32)에는, 예컨대 트위스티드 마그네틱(TN) 액정 셀 등이 사용가능하다. TN 액정 셀은, 원하는 패턴으로 이루어진 투명 전극이 부착된 두 장의 글래스 기반의 투명 전극면 상에 폴리이미드의 용액을 도포하여 배향막을 형성하고, 이것을 러빙 조작에 의해 배향시키고, 그 후 이 기판 사이에 마그네틱 액정을 주입하여, 글래스 기반 주변부를 에폭시 수지 등으로 밀봉하여 장착함으로써 형성된다. 이 마그네틱 액정은 배향막의 작용에 의해 90° 꼬여서 배향한다.

<71> 각 편광 필름(33, 34)은, 편광재(35)의 표면 및 뒷면에 투명 기재(36) 및 보호층(37)이 각각 적층된 적층체가 기본 구성으로 되어 있고, 저반사층이 부착된 편광 필름(33)은 이 적층체의 표면에 방현층(38), 저반사층(39)이 순차 적층되어 있다. 이 편광 필름(33, 34)은 편광 각도가 서로 90° 꼬여지도록, TFT 글래스 기판(31) 및 액정 셀(32)을 끼우는 구성으로 되어 있다.

<72> 상기 TN 액정 표시 패널(30)의 투명 전극에 구동 신호를 인가하면 신호가 인가된 전극간에는 전계가 발생한다. 이 때, 액정 분자가 가지는 전자적 이방성에 의해, 액정 분자의 장축이 전계 방향과 평행하게 되기 때문에, 액정 분자에 의한 광의 선광성(旋光性)이 손실되게 되고, 그 결과 액정 패널에는 광이 투과하지 않는 상태가 된다. 화상의 표시는 이 때의 광투과의 차에 기인한 콘트라스트에 의해 시각 정보로서 인식된다. 상기 액정 표시체에서는, 백 라이트(40)의 광을 액정 패널(30)에 투과시켜, 광이 투과하는 부분과 투과하지 않는 부분에 콘트라스트를 가지게 함으로써, 화상 표시를 가능하게 하는 것이다. 또, 도 2 및 도 3에서는 편광 필름에 적용한 구성에 대해서 설명하고 있지만, 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름은, 이와 같은 화상 표시체에 한정되지 않고, 예컨대 창 등에 적용되는 단순한 반사 방지 필름으로서도 사용할 수 있는 것으로, 그 용도는 아무런 한정을 받지 않는다.

<73> (실시예)

<74> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더 구체적으로 설명한다.

<75> <실시예 1>

<76> 개열형 광개시제(상품명:다로큐어1173, 치바 · 스페셜리티 · 케미컬스제)를 5% 함유한 6작용 아크릴레이트 : 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(상품명 : DPE-6A, 新中村化學社제)를, 막 두께 80㎛의 트리아세틸셀룰로스 필름(상품명 : 當士택 UVD-80, 當士 사진 필름사제)의 한쪽 면 상에 막 두께 3㎛가 되도록 도포하고, 출력 120W/㎝의 집광형 고압 수은등(1)을 이용하여, 조사 거리 10㎝, 처리 속도 5m/분으로 자외선 조사를 행하여, 도공막을 중합, 경화시켜, 고굴절률 하드웨어층을 형성했다.

<77> 다음에, 100ml의 삼각 플라스크 중에서, 2.40g의 옥살산 · 이수화물을 14.16g의 에탄올에 용해하여, 오일 배스 중에서 환류시켰다. 이어서, 여기에 테트라에톡시실란:2.20g(10.7mmol), 1H, 1H, 2H, 2H-테트라히드로퍼플루오로옥틸트릴에톡시실란:0.62g(1.4mmol),N-트리메톡시시릴프로필-N,N,N-트리메틸암모늄크롤리드:0.62g(2.4mmol), 메탄올:0.62g의 혼합물을 30분에 걸쳐 적하하고, 다시 5시간 환류하여 완전히 가수 분해했다. 이 가수 분해물을 이소프로필알콜로 8.26배로 희석하여 저반사층용 도료로 하고, 이것을 마이크로 그라비야 코팅 방식에 의해 상기 고굴절률층상에 도공하고, 송풍 건조기에 의해 100℃에서 1시간 가열 경화했다. 이와 같이 하여, 저반사층을 형성하여, 실시예 1의 대전 방지성 반사 방지 필름을 제작했다.

<78> <실시예 2>

<79> 실시예 1의 1H, 1H, 2H, 2H-테트라히드로퍼플루오로옥틸트리에톡시실란을1,1,1-테트라히드로퍼플루오로프로필트리에톡시실란 0.62g(2.84mmol)로 변경한 이외는, 실시예 1과 같은 방법으로 하여, 실시예 2의 대전 방지성 반사 방지 필름을 제작했다.

<80> <실시예 3>

<81> 실시예 1의 테트라에톡시실란을 3.00g(14.4mmol)로, 1H, 1H, 2H, 2H-테트라히드로퍼플루오로옥틸트리에톡시실란을 0.24g(0.4mmol)로, N-트리메톡시시릴프로필-N,N,N-트리메틸암모늄크롤리드를 옥타데실디메틸[3-(트리메톡시시릴)프로필]암모늄크롤리드 : 0.62(1.2mmol)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 같은 방법으로 하여, 실시예 3의 대전 방지성 반사 방지 필름을 제작했다.

<82> <실시예 4>

<83> 실시예 1의 N-트리메톡시시릴프로필-N,N,N-트리메틸암모늄크롤리드를 N-(트리메톡시프로필)이소티오로늄크롤리드 : 0.62g(2.3mmol)로 변경한 이외는, 실시예 1과 같은 방법으로 하여, 실시예 4의 대전 방지성 반사 방지 필름을 제작했다.

<84> <비교예 1>

<85> 100ml의 삼각 플라스크 중에서, 2.40g의 옥살산을 14.16g의 에탄올에 용해하여, 오일 배스 중에서 환류시켰다. 이어서, 여기에 테트라에톡시실란 2.20g(10.7mmol)와, 1H, 1H, 2H, 2H-테트라히드로퍼플루오로옥틸트리에톡시실란 1.24g(2.7mmol)의 혼합물을 30분에 걸쳐 적하하고, 다시 5시간 환류하여 완전히 가수 분해했다. 이 가수 분해물을 이소프로필알콜로 8.26배로 희석하여 저반사층용 도료를 조제했다. 이 도료를 이용한 것 이외는, 실시예 1과 같은 방법으로 하여, 비교예 1의 반사 방지 필름을 제작했다.

<86> 상기와 같은 방법으로 제작된 실시예 1~4 및 비교예 1의 대전 방지성 반사 방지 필름을 이용하여, 불소/규소 원자수비, 질소 함유율, 반사율, 내찰상성, 감쇠 반감기 및 대전 방지성에 대해 하기 방법에 의해 측정, 평가했다.

<87> 평가 방법

<88> (1) 불소/ 규소 원자수비(F/Si)

<89> 각 실시예 및 비교예의 저반사층용의 도료를 PET 필름상에 도포, 건조하고, 이 층 위에 카본 증착하여, 측정용의 시료를 조제했다. 이어서, 전자선 마이크로애널라이저(상품명 : EMAX-7000, 일본전자사제)를 이용하여 이 측정용 시료의 원자수 농도를 측정했다. 측정 조건은, 가속 전압 : 20kV, 입사각 : 90° , 취출각(take off angle) : 35° 로 했다. 이와 같은 방법으로 하여 얻어진 원자수 농도로부터 F/Si를 산출했다.

<90> (2) 질소 함유율

<91> 각 실시예 및 비교예의 저반사층용의 도료를 시험관 중에서 건조(탈용매)시켜, 측정용 시료를 조제하고, 원소 분석기(상품명 : EA-1108, CARLOERBA사 제)를 이용하여, 각 측정용 시료의 질소 함유율을 측정했다. 측정 조건은, 아세트아닐리드를 표준 샘플로 하고, 연소관 : 1020℃, 환원관 : 650℃으로 하여, TCD 검출기로 측정했다.

<92> (3) 분광 반사율

<93> 각 실시예 및 비교예의 대전 방지성 반사 방지 필름의 저반사층측을 측정면으로 하고, 안쪽 면은 반사를 차단하기 위해 스틸울로 거칠게 하고, 흑색 매직으로 착색하여, 측정용 시료를 조제했다. 이 측정 시료의 550nm에서의 반사율을 5° 정반사 측정 장치에 부착한 분광 광도계(상품명 : UV-3100, 島津製作所社製)를 이용하여 측정했다.

<94> (4) 내찰상성

<95> 각 실시예 및 비교예의 대전 방지성 반사 방지 필름의 저반사층측을 측정면으로 하고, 안쪽 면 반사를 차단하기 위해 스틸울로 거칠게 하고, 흑색 매직으로 착색하여, 측정용 시료를 조제했다. 이 측정 시료의 측정면을 손가락으로 20회 정도 힘있게 문질러 표면에 부착된 지문 흔적을 티슈 페이퍼로 제거하여, 문지른 부분과 그 주위의 색상의 차이를 눈으로 보아 확인했다. 색의 차이를 확인할 수 있으면 ×, 확인할 수 없으면 ○로 했다.

<96> (5) 감쇠 반감기

<97> 각 실시예 및 비교예의 대전 방지성 반사 방지 필름의 감쇠 반감기를 스타틱 · 오네스터미터(시시드 정전기사 제)를 사용하여, JIS L1094를 따라 측정했다.

<98> (6) 대전 방지성 1

<99> 각 실시예 및 비교예의 대전 방지성 반사 방지 필름의 가장 표면을 폴리에스테르제 천으로 문질러 대전시켰다. 5분 후, 이 대전시킨 면을 담뱃재를 넣은 재떨이에 근접시키고, 재의 부착을 관찰하여, 대전 방지성의 평가를 행했다. 재의 부착이 없는 경우를 ○, 부착이 있는 경우를 ×로 했다.

<100> (7) 대전 방지성 2

<101> 각 실시예 및 비교예의 대전 방지성 반사 방지 필름의 표면상에 인쇄 용지를 놓고, 이 인쇄 용지의 단부를 가지고, 용지의 중량으로 필름면과 20회 마찰시켰다. 이어서, 필름을 바닥에 대해 수직으로 떨어뜨렸을 때의 용지의 낙하를 관찰하여, 대전성의 평가를 행했다. 용지가 낙하한 경우를 ○(마찰 대전 없음), 낙하하지 않은 경우를 ×(마찰 대전 있음)로 했다.

<102> 이하의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<103> (표 1)

	F/Si	질소함유량 (중량%)	반사율(%)	내찰상성	감쇠반감기 (초)	대전 방지성 1	대전 방지성 2
실시예 1	7.16	1.77	2.03	○	20	○	○
실시예 2	1.03	1.77	1.86	○	40	○	○
실시예 3	2.02	0.92	1.78	○	60	○	○
실시예 4	8.30	3.40	1.98	△	20	○	○
비교예 1	6.30	0.20	1.72	○	700	×	×

<104>

<105> 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 종래의 반사 방지 필름인 비교예 1에서는 대전 방지성이 실용상 문제를 가지는 것이었던 데에 반해, 본 발명의 대전 방지성 반사 방지 필름에 의하면, 뛰어난 반사율 및 내찰상성을 나타내는 동시에, 뛰어난 대전 방지성도 발휘한다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

<106> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 적어도 양이온 변성 규소 화합물을 함유한 규소 화합물을, 투명 기체의 한 면에 직접 또는 다른 층을 통해 도포하고, 이것을 경화하여 저반사층을 형성함으로써, 종래 뛰어난 광학 특성 및 물리적 특성을 나타내는 동시에, 뛰어난 대전 방지성도 발휘할 수 있어, 먼지 등의 부착을 방지할 수 있으므

로, 특히 각종의 디스플레이 등의 표면에 부여함으로써 적합하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 반사 방지 재료의 구성을 나타낸 개략 단면도,

<2> 도 2는 본 발명의 반사 방지 재료를 사용한 편광 필름의 구성을 도시한 개략 단면도,

<3> 도 3은 반사 방지 재료를 사용한 편광 필름을 구비하는 액정 표시체의 구성을 도시한 개략 단면도이다.

<4> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

<5> 10 : 대전 방지성 반사 방지 필름 11 : 투명 기체(基體)

<6> 12 : 하드 코트층 13 : 저반사층

<7> 20 : 편광 필름 21 : 제2 보호재

<8> 22 : 편광 기체 23 : 제1 보호재

<9> 24 : 투명 기체 25 : 방현층

<10> 26 : 저반사층 30 : 액정 패널

<11> 31 : TFT 유리 기판 32 : 액정 셀

<12> 33, 34 : 편광 필름 35 : 편광재

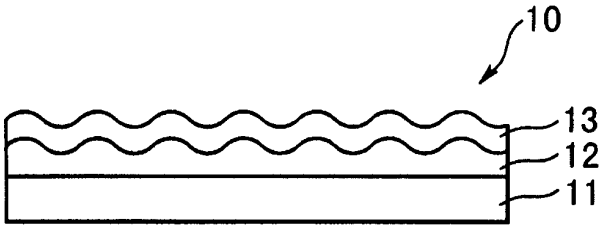
<13> 36 : 투명 기재 37 : 보호층

<14> 38 : 방현층 39 : 저반사층

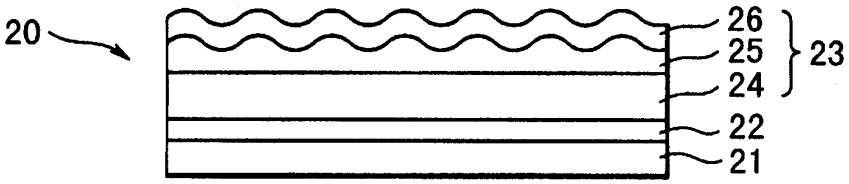
<15> 40 : 백 라이트

도면

도면1



도면2



도면3

