



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월22일
 (11) 등록번호 10-1421757
 (24) 등록일자 2014년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G02B 5/02 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
 G02B 5/30 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7005473
 (22) 출원일자(국제) 2007년08월16일
 심사청구일자 2012년08월16일
 (85) 번역문제출일자 2009년03월17일
 (65) 공개번호 10-2009-0071555
 (43) 공개일자 2009년07월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/065958
 (87) 국제공개번호 WO 2008/020610
 국제공개일자 2008년02월21일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-223524 2006년08월18일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2006030983 A*
 JP2006145587 A*
 KR1020020066386 A*
 US20060153979 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이니폰 인사츠 가부시카가이사
 일본 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고
 (72) 발명자
후루이 겐
 일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카가이사 내
이와따 유키미즈
 일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카가이사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
성재동, 장수길

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 조현

(54) 발명의 명칭 **광학 적층체, 편광판 및 화상 표시 장치**

(57) 요약

방현성, 번쩍임의 방지, 광택 블랙감(glossy black feeling) 등의 흑색 재현성 등의 성질을 동시에 얻을 수 있는 광학 적층체를 제공한다.

광 투과성 기재 및 상기 광 투과성 기재 상에 설치된 방현층을 갖는 광학 적층체이며,

상기 방현층은 가장 바깥쪽 표면이 요철 형상을 갖는 것이고,

상기 광학 적층체는 표면의 요철 형상의 거칠기 곡선을 측정하여, 상기 거칠기 곡선에 평균선을 그어 상기 평균 선으로부터 기준 길이를 취하고,

상기 기준 길이 내에 있어서의 상기 평균선의 상부에 존재하는 국부 산정(apex of local ridge)의 전체 개수(m)를 계측하고,

m번의 국부 산정과 m-1번의 국부 산정의 정점 사이의 길이의 값을 나타내는 S_i 와, S_i 의 개수를 나타내는 n을 하기 수학적 식 1:

<수학적 식 1>

$$S' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m S_i$$

에 도입하여 S'을 산출하고,

그리고, 다음 동일한 기준 길이 내에 있어서의 S'의 값을 N회 반복하여 산출하고,

상기 수학적 식 1에서 구한 S'의 값을 나타내는 S'j와, S'j의 개수를 나타내는 N을 하기 수학적 식 2:

<수학적 식 2>

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S'_j$$

에 도입하여 산출된 국부 산정의 평균 간격(S)이 0.045mm 이상 0.10mm 이하이며,

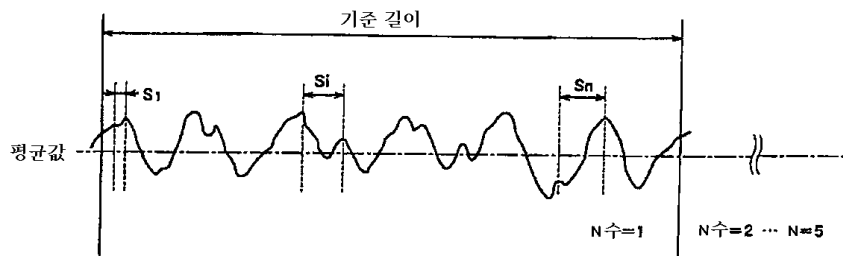
광학 적층체 표면의 요철의 평균 간격을 S_m 으로 하고 요철부의 평균 경사각을 θ_a 로 하고 요철의 평균 거칠기를 R_z 로 한 경우에,

S_m 이 50 μ m 이상 100 μ m 미만이며,

θ_a 가 0.1도 이상 1.0도 이하이며,

R_z 가 0.2 μ m 초과 1.0 μ m 이하인 광학 적층체.

대표도 - 도1



(72) 발명자

고다마 다카시

일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카가이샤 내

니시무라 요시히로

일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카가이샤 내

미카미 고타이찌

일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

광 투과성 기재 및 상기 광 투과성 기재 상에 설치된 방현층을 갖는 광학 적층체이며,

상기 방현층은 가장 바깥쪽 표면이 요철 형상을 갖는 것이며,

상기 광학 적층체는 표면의 요철 형상의 거칠기 곡선을 측정하여, 상기 거칠기 곡선에 평균선을 그어 상기 평균 선으로부터 기준 길이를 취하고,

상기 기준 길이 내에서의 상기 평균선의 상부에 존재하는 국부 산정(tops of local peak)의 전체 개수(m)를 계 측하고,

m번의 국부 산정과 m-1번의 국부 산정의 정점 사이의 길이의 값을 나타내는 Si와, Si의 개수를 나타내는 n을 하 기 수학식 1

<수학식 1>

$$S' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i$$

에 도입하여 S'을 산출하고,

그리고 다음 동일한 기준 길이에서의 S'의 값을 N회 반복하여 산출하고,

상기 수학식 1에서 구한 S'의 값을 나타내는 S'j와, S'j의 개수를 나타내는 N을 하기 수학식 2:

<수학식 2>

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S'_j$$

에 도입하여 산출된 국부 산정의 평균 간격(S)이 0.045mm 이상 0.10mm 이하이며,

광학 적층체 표면의 요철의 평균 간격을 Sm으로 하고 요철부의 평균 경사각을 θa로 하고 요철의 평균 거칠기를 Rz로 한 경우에,

Sm이 50μm 이상 100μm 미만이며,

θa가 0.1도 이상 1.0도 이하이며,

Rz가 0.2μm 초과 1.0μm 이하인 것을 특징으로 하는, 광학 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방현층은 요철층 단층을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 방현층은 하지 요철층 및 상기 하지 요철층 위에 형성된 표면 조정층을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 방현층은 저굴절률층을 더 갖고,

상기 저굴절률층은, 상기 하지 요철층 또는 상기 표면 조정층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 것인, 광학 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반사 방지 적층체인, 광학 적층체.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 광학 적층체의 제조 방법이며,

방현층 형성용 조성물을 광 투과성 기재 상에 도포하여 방현층을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 광학 적층체의 제조 방법.

청구항 7

편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판이며,

상기 편광 소자의 표면에, 제1항에 기재된 광학 적층체가 존재하며, 상기 광학 적층체에서 방현층이 존재하는 면의 반대면이 상기 편광 소자의 표면으로 향하는 것을 특징으로 하는, 편광판.

청구항 8

투과성 표시체와, 상기 투과성 표시체를 배면으로부터 조사하는 광원 장치를 구비하여 이루어지는 화상 표시 장치이며,

상기 투과성 표시체의 표면에 제1항에 기재된 광학 적층체 또는 제7항에 기재된 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는, 화상 표시 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광학 적층체, 편광판 및 화상 표시 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 음극선관 표시 장치(CRT), 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 일렉트로 루미네센스 디스플레이(ELD) 등의 화상 표시 장치에 있어서는, 일반적으로 가장 바깥쪽 표면에는 반사 방지를 위한 광학 적층체가 설치되어 있다. 이러한 반사 방지용 광학 적층체는 광의 산란이나 간섭에 의해 상의 투영을 억제하거나 반사율을 저감시키거나 하는 것이다.

[0003] 이러한 반사 방지용 광학 적층체의 하나로써, 투명성 기재의 표면에 요철 형상을 갖는 방현층을 형성한 방현성 적층체가 알려져 있다. 이러한 방현성 적층체는 표면의 요철 형상에 의해 외광을 산란시켜 외광의 반사나 상의 투영에 의한 시인성의 저하를 방지할 수 있다. 방현성 적층체로서는, 입자에 의해 요철을 형성한 것이나(특허 문헌1), 엠보스 부형(shaping) 처리를 실시함으로써 요철 형상으로 한 것이 알려져 있다(특허 문헌 2, 3).

[0004] 최근, 패널 해상도의 고정밀화에 따라 이러한 광학 적층체에 요구되는 성능도 높아져 왔다. 이러한 고정밀화된 패널에 사용하는 방현성 적층체는 미세한 요철 형상이 필요하다고 생각되고 있다. 즉, 요철을 미세한 것으로 함으로써 고정밀한 패널에 대응하고자 하는 것이다. 이러한 미세한 요철 형상을 갖는 방현성 적층체는 패널 해상도의 고정밀화의 요구에 대응할 수는 있으나, 화상 표시면이 하얗게 보이거나(백화), 콘트라스트가 저하되거나 하는 등의 문제점이 지적되었다.

[0005] 또한, 이와 같은 방현성 적층체를 노트북 등의 화상 표시 장치 표면에 사용한 경우, 방현성 적층체의 요철 형상이 미세한 렌즈의 역할을 하기 때문에 디스플레이 내부에 있어서의 백 라이트 배면으로부터의 투과광이 패널 가장 바깥쪽 표면에 형성된 방현성 적층체의 요철 형상면을 투과할 때, 표시되는 화상 등을 흐트러 버리는 상태 「번쩍임」이 생기기 쉽다는 문제도 있다.

[0006] 이 「번쩍임」을 해소하는 방법으로서, 선명도를 높이는 목적으로 표면 요철을 치밀하게 하거나, 또는 방현층을 형성하는 수지와 굴절률차가 있는 산란 입자를 첨가함으로써 방현성 적층체에 내부 산란 효과를 부여하는 등의 방법이 알려져 있다.

[0007] 그러나, 이와 같은 「번쩍임」 해소 방법은 치밀한 요철에 의한 표면의 백색화 또는 내부 산란 효과에 의한 백탁 등을 발생시키는 방법이다. 특히, 표면 요철을 치밀하게 하는 방법으로는 외광 반사에 의한 산란이 강해져 백색화가 증가한다. 이 때문에, 방현성은 양호하나, 콘트라스트를 저하시키는 요인으로 되어 버린다. 즉, 중

래의 방현성 적층체에서는 「방현성」과 「콘트라스트 향상」과 「번쩍임 방지」의 모든 성질을 만족시키는 것은 곤란했다. 이 때문에, 이들 방현성 적층체는 화면 표시에 있어서의 광택 블랙감(젖은 듯한 광택이 있는 흑색)을 포함하는 흑색 재현성, 콘트라스트 등에 있어서 뒤떨어지는 경우가 있었다. 즉, 밝은 방에 있어서의 흑색의 계조 표현, 특히 저계조에 있어서 흑색의 그라데이션(gradation)의 차가 인식되기 어려워, 감도가 낮은 경우가 있었다. 구체적으로는, 흑색과 회색의 색 인식에 있어서 색 흐림 및 동일한 색조의 흑색으로밖에 인식되지 않는 경우가 있었다. 특히, 양호한 방현성=외광의 산란의 성능을 갖는 방현성 적층체일수록 이들 시인성은 현저하게 저하되었다.

[0008] 한편, 광 간섭에 의한 반사 방지 방법에 있어서는, 클리어하고 평활한 가장 바깥쪽 표면을 갖는 하드 코트층을 고굴절률화하고, 그 위에 저굴절률 박막을 설치하는 등, 각 층의 굴절률이나 층 두께를 제어함으로써 기능을 부여하는 방법이 알려져 있다. 이 방법이면, 상기한 콘트라스트는 양호하며, 반사율을 한없이 낮게(예를 들어 반사율 0.1 내지 0.8% 등) 함으로써 표시 화면 표면으로의 외부의 상의 투영은 방지할 수 있다. 그러나, 이 방법은 도포막의 층 두께 제어가 어렵다는 등 생산면에서의 과제가 많으며, 재료도 비싼 것이 많다. 또한, 광 간섭으로 반사율을 낮게 하면 간섭 색을 발생시키기 때문에 반사율이 낮음에도 불구하고, 그 간섭 색이 화면의 백색이나 흑색을, 붉은 빛이나 푸른 빛이 도는 색으로 변색시켜 버리는 문제가 있었다. 또한, 반사율이 그다지 낮지 않은 경우에는 표면이 평활하기 때문에 상의 투영을 방지하는 것이 어려운 경우도 있었다. 또한 비록 반사율이 매우 낮은 것이어도 디스플레이를 보는 환경에 따라 상의 투영은 방지할 수 없는 것도 알 수 있게 되었다. 예를 들어, 흰 벽의 실내의 경우에는 그 흰 벽은 표면이 평활한 한, 희게 비친다.

[0009] 따라서, 현재 화상 표면의 번쩍임을 유효하게 방지할 수 있고, 흑색 재현성, 특히 광택 블랙감을 달성할 수 있는 광학 적층체의 개발이 요망되고 있으며, 특히 액정 디스플레이(LCD)뿐만 아니라, 음극선관 표시 장치(CRT), 플라즈마 디스플레이(PDP), 형광 표시관, 전계 방사형 디스플레이의 타용도에 있어서도 사용할 수 있는 광학 적층체가 갈망되고 있다.

[0010] <특허 문헌1> 일본 특허 공개평 6-18706호 공보

[0011] <특허 문헌2> 일본 특허 공개평 6-16851호 공보

[0012] <특허 문헌3> 일본 특허 출원 공개 2004-341070호 공보

발명의 상세한 설명

[0013] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 방현성, 번쩍임의 방지, 광택 블랙감 등의 흑색 재현성 등의 성질을 동시에 얻을 수 있는 광학 적층체를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

[0014] 본 발명은 광 투과성 기재 및 상기 광 투과성 기재 상에 설치된 방현층을 갖는 광학 적층체이며, 상기 방현층은 가장 바깥쪽 표면이 요철 형상을 갖는 것으로, 상기 광학 적층체는 표면의 요철 형상의 거칠기 곡선을 측정하여, 상기 거칠기 곡선에 평균선을 그어 상기 평균선으로부터 기준 길이를 취하여, 상기 기준 길이 내에 있어서의 상기 평균선의 상부에 존재하는 국부 산정(tops of local peak)의 전체 개수(m)를 계측하고, m번의 국부 산정과 m-1번의 국부 산정의 정점 사이의 길이의 값을 나타내는 Si와, Si의 개수를 나타내는 n을 하기 수학적 식 1

수학적 식 1

$$S' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i$$

[0015] 에 도입하여 S'을 산출하고,
 [0016] 그리고, 다음 동일한 기준 길이에 있어서의 S'의 값을 N회 반복하여 산출하고,

[0017] 상기 수학적 식 1에서 구한 S'의 값을 나타내는 S'j와, S'j의 개수를 나타내는 N을 하기 수학적 식 2:
 [0018]

수학식 2

$$S = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j$$

- [0019]
- [0020] 에 도입하여 산출된 국부 산정의 평균 간격(S)이 0.045mm 이상 0.10mm 이하이며,
- [0021] 광학 적층체 표면의 요철의 평균 간격을 Sm으로 하고 요철부의 평균 경사각을 Θ a로 하고 요철의 평균 거칠기 Rz로 한 경우에,
- [0022] Sm이 50 μ m 이상 100 μ m 미만이며,
- [0023] Θ a가 0.1도 이상 1.0도 이하이며,
- [0024] Rz가 0.2 μ m 초과 1.0 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 광학 적층체이다.
- [0025] 상기 방현층은 요철층 단층으로 이루어지는 것이면 된다.
- [0026] 상기 방현층은 하지 요철층 및 상기 하지 요철층 상에 설치된 표면 조정층으로 이루어지는 것이어도 된다.
- [0027] 상기 방현층은 저굴절률층을 더 갖고, 상기 저굴절률층은 상기 하지 요철층 또는 상기 표면 조정층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 것인 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 광학 적층체는 반사 방지 적층체이어도 된다.
- [0029] 본 발명은 또한 상술한 광학 적층체의 제조 방법으로서, 방현층 형성용 조성물을 광 투과성 기재 상에 도포하여 방현층을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 광학 적층체의 제조 방법이기도 하다.
- [0030] 본 발명은, 편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판으로서, 상기 편광 소자의 표면에 상기 광학 적층체를 상기 광학 적층체에 있어서의 방현층이 존재하는 면과 반대인 면에 구비하는 것을 특징으로 하는 편광판이기도 하다.
- [0031] 본 발명은 투과성 표시체와, 상기 투과성 표시체를 배면으로부터 조사하는 광원 장치를 구비하여 이루어지는 화상 표시 장치로서, 상기 투과성 표시체의 표면에 상술한 광학 적층체 또는 상술한 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치이기도 하다.
- [0032] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0033] 본 발명은 표면의 요철 형상을 목적에 따른 범위의 것으로 함으로써 광학적 성질을 컨트롤하고, 이에 의해 방현성, 번쩍임의 방지, 광택 블랙감 등의 흑색 재현성 등의 성질을 동시에 얻을 수 있는 것이다.
- [0034] 특히, 이하 상세하게 설명하는 S를 소정의 범위 내의 값으로 하고, 또한 Sm, Θ a 및 Rz를 소정의 범위 내의 값으로 함으로써 상기 목적을 달성하는 것이다.
- [0035] 화상 표시 장치의 광택 블랙감은 밝은 방 환경 하에서 화상 표시 장치를 흑색 표시했을 때의 흑색의 재현성이며, 육안 관측에 의해 평가할 수 있다. 외부로부터 광학 적층체에 입사된 광이 반사할 때의 광의 반사각도가 광범위하게 걸쳐진 경우, 광이 광학 적층체 표면의 요철 각도에 따라 모든 방향으로 반사되어(확산 반사되어) 관측자의 눈에 닿기 때문에 본래의 흑색이 재현되지 않는다(즉, 확산된 광의 일부밖에 관측자의 눈에 닿지 않는다). 한편, 입사된 광이 정반사각 근방에 집중되어 반사될 경우(매끄러운 요철 형상을 갖는 방현층의 경우)에는 광원으로부터의 광은 거의 확산 반사되지 않고, 정반사광 이외에는 관측자의 눈에 닿지 않으므로 본래의 짙은 듯한 흑색이 재현된다. 본 명세서에 있어서는 이 본래의 흑색을 광택 블랙감으로 표기하고 있다.
- [0036] 이 광택 블랙감을 달성하기 위해서는 상기한 이유에 의해 매끄러운 요철 형상이 중요하게 된다. 그러나, 단지 매끄럽기만 하면 되는 것이 아니라, 방현성도 겸비해야 한다.
- [0037] 따라서, 광택 블랙감과 방현성 양쪽을 달성할 수 있는 범위를 검토한 결과, 이러한 목적에 적합한 요철 형상을 갖고 있는 광학 적층체는 어떤 특정 범위의 S값을 갖고 있는 것을 확인했다. 이 S값은 Sm, Θ a, Rz에 상관없이 독립적으로 정해지는 수치이다. 본 건에서는, 이에 의해 수치화가 어려운 매끄럽고 완만한 요철 형상을 나타낼

수 있다고 판단하고 있다.

- [0038] 방현층 표면이 이러한 S를 갖는 형상을 얻기 위해서는, 단층 방현층의 경우와 하지 요철층에 표면 조정층을 적층하여 방현층으로 한 경우에 컨트롤의 방법이 상이하다.
- [0039] 단층으로 방현층을 제조하기 위해서는, 종래 AG의 경우, 사용하는 미립자가 막 내에 밀하게 존재하도록 하여, 미립자의 형상 그 자체를 방현층의 요철에 직접 이용할 수 있게 하고 있었다. 즉, 3 μ m의 평균 입경을 갖는 미립자를 사용한 경우에는 가공하는 막 두께를 3 μ m 내지 4 μ m로 하고 미립자의 외표면을 매트릭스막(수지 바인더)으로 얇게 피복한 듯한 상태에서 미립자가 갖는 형상이 그대로 방현층의 볼록부로 되고 있었다. 이러한 경우에는 매끄러운 요철은 되지 않아, 광택 블랙감에 있어서는 노이즈가 되는 작은 요철이 출현한다. 본 발명의 경우에는, 이 노이즈와 같은 요철을 상쇄시키는 것이 중요하며, 노이즈를 상쇄하도록 두껍게 도공하는 방법을 취하는 것이 좋다. 매끄러운 요철을 얻기 위해 미립자가 막 내에, 전자와 비교하여 작게 존재하도록 하고, 막 내의 어딘가에 응집되거나, 막 상방에 미립자가 존재함으로써 드디어 요철 형상이 만들어지도록 층 두께를 조정하는 것이 바람직하다. 즉, 상기한 3 μ m의 미립자를 사용한다고 하면 막 두께를 10 μ m 이상으로 하거나, 혹은 매트릭스에 대한 미립자의 첨가량을 상당히 적게 함으로써 형성하는 것이 가능하게 된다. 단, 층 두께가 너무 두꺼워지면 방현성을 잃게 되어, 광학 적층체의 물성에 악영향을 끼치게 되기 때문에 방현층의 층 두께는 5 μ m 이상 25 μ m 이내로 하는 것이 좋다. 얇은 층 두께의 방현층을 제조할 때에는 미립자를 사용하지 않는 방법으로 요철 형상을 설치하는 것이 바람직하다. 미립자를 사용할 경우에는, 후술하는 다양한 미립자 중에서도 볼 형상이며, 거의 균일한 입경을 갖는 단분산 타입의 유기 수지 미립자를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0040] 방현층이 하지 요철층과 표면 조정층으로 이루어지는 복층일 경우, 하지 요철층의 형상보다도 오히려 표면 조정층의 층 두께의 영향이 크다. 본 발명에 있어서는, 이하에 설명한 바와 같이 표면 조정층의 층 두께는 0.6 μ m 이상 15 μ m 이하가 바람직하다. 하지 요철층이 어떤 형상을 갖고 있어도 하지 요철층 상에 표면 조정층을 설치함으로써 S를 컨트롤할 수 있다. 그 경우, 표면 조정층을 0.6 μ m 이상 적층하지 않는 한 바람직한 S는 얻을 수 없는 경우가 있다. 또한, 15 μ m 이상 적층해 버리면 형상은 매우 매끄럽고 완만하나, 적절한 S의 범위를 초과해 버려 방현성이 없어져 버릴 우려가 있다.
- [0041] 본 발명에 있어서는, 이하 상세하게 설명하는 방법에 의해 얻어진 S를 특정한 수치 범위 내의 것으로 하는 것이 중요하다. 평균 간격(S)의 산정 방법에 대해 도 1을 이용하여 설명한다. 도 1은 광학 적층체 표면의 요철 형상의 거칠기 곡선을 도시한다. 도 1에 의한 거칠기 곡선은 구체적으로는 광학 적층체 표면의 요철 형상면에 대하여 수직 방향으로 면 절단하여, 나타난 요철 형상의 단면 곡선을 소정의 파장(요철 형상의 거칠기 곡선을 실현할 수 있는 파장)보다도 긴 표면 굴곡 성분(곡선)을 위상 보상형 필름에 의해 제거한 곡선이다. 도 1 중의 「평균선」이란, 나타난 요철 형상의 단면 곡선으로부터 소정의 파장(요철 형상의 거칠기 곡선을 실현할 수 있는 파장)보다도 짧은 표면 거칠기 성분(곡선)을 위상 보상형 저감 필름으로 제거한 곡선을 직선으로 치환한 선을 말한다.
- [0042] 이 거칠기 곡선에 있어서, 평균선으로부터 기준 길이(예를 들어 0.8mm)를 취하여, 이 기준 길이 중에 있어서의 평균선 상부에 존재하는 볼록부의 개수(m)를 측정하고, m번의 볼록부와 m-1번의 볼록부(서로 인접하는 볼록부)의 정점 사이의 길이(S_i)를 측정하여, 이 S_i값(길이)과, S_i의 개수를 나타내는 n을 상기 수학적 식 1에 도입하여 n개의 길이(S_i)를 합산하여 평균값화된 S'를 산출한다.
- [0043] 또한, 다음 동일한 기준 길이를 취하여, 상기 수학적 식 1에서 구한 S'를 산출하고, 이것을 복수회(N) 반복하여 N회마다 상기 수학적 식 1에서 구한 S'의 값을 나타내는 S'_j와, S'의 개수를 나타내는 N을 상기 수학적 식 2에 도입하여 N회의 평균값 S'를 합산하여 평균화된 평균 간격(S)을 산출한다.
- [0044] 본 발명에 있어서는, N회 측정한 경우의 평균선의 방향의 길이를 평가 길이(L)로 한다. 예를 들어, N이 5(회)인 경우에는 평가 길이(L)는 L=N(5)×0.8mm=4.0mm가 된다.
- [0045] 본 발명에 있어서의 광학 적층체에 있어서, 평균 간격(S)은 기준 길이를 0.8mm로 측정한 경우, 0.045mm 이상 0.10mm 이하이다. 평균 간격(S)을 상기 범위 내의 것으로 함으로써 광택 블랙감이 양호하고, 또한 방현성을 갖는 형상으로 할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서의 광학 적층체는 또한 광학 적층체 표면의 요철의 평균 간격을 S_m로 하고 요철부의 평균 경사각을 θ 로 하고 요철의 평균 거칠기를 R_z로 한 경우에
- [0047] S_m이 50 μ m 이상 100 μ m 미만이며,

- [0048] θ_a 가 0.1도 이상 1.0도 이하이며,
- [0049] Rz가 0.2 μ m 초과 1.0 μ m 이하이다.
- [0050] 화상 표시 장치의 광택 블랙감은 밝은 방 환경 하에서 화상 표시 장치를 흑색 표시했을 때의 흑색의 재현성이며, 육안 관측에 의해 평가되는 것이다. 외부로부터 광학 적층체에 입사된 광이 반사될 때의 광의 반사 각도가 광범위하게 걸쳐진 경우, 광이 광학 적층체 표면의 요철 각도에 따라 모든 방향으로 반사되어(확산 반사되어) 관측자의 눈에 닿기 때문에 본래의 흑색이 재현되지 않는다(즉, 확산된 광의 일부밖에 관측자의 눈에 닿지 않는다). 종래의 광학 적층체에 있어서, 요철 형상을 형성함으로써 광택 블랙감이 저하되는 것은 이러한 원인에 의한 것이었다. 본 발명자들은, 이러한 작용에 착안한 검토를 행하여, 입사된 광이 정반사각 근방에 집중되어 반사되는 형상으로 컨트롤함으로써 광원으로부터의 광은 거의 확산 반사되지 않고, 정반사광에 가까워지는 것으로 했다. 이에 의해, 정반사광 이외에는 관측자의 눈에 닿지 않으므로 본래의 짙은 듯한 흑색이 재현된다. 여기서 입사된 광이 정반사각 근방에 집중되어 반사되는 형상이란, 본원 발명에 있어서 특정한 범위 내의 S_m , θ_a , Rz에 의해 규정된 완만한 요철 형상이다. 상기 완만한 요철 형상이란, 볼록부는 완만한 산 형상이고, 오목부는 완만한 골 형상이라기보다는 산과 비교하여 매우 완만한 골이기 때문에 거의 평탄에 가까운 형상을 말한다.
- [0051] 한편, 표면이 이러한 요철 형상을 갖는 화상 표시 장치는 광이 반사되지 않는 것이 아니라, 평활한 클리어층과 같은 반사나 투영을 억제할 수 있는 산란은 발생하는 것이기 때문에 방현성에 있어서도 충분한 성능을 얻을 수 있다.
- [0052] 본 발명은 이들 디스플레이에 있어서, 반사 방지용 광학 적층체의 표면의 요철 형상을 컨트롤하여 반사 산란광이 일정한 산란각의 범위 내에서의 산란에 그치도록 제어함으로써 방현성과 흑색 재현성의 양쪽을 얻을 수 있는 것을 발견함으로써 완성된 것이다.
- [0053] 상술한 바와 같은 작용에 의해 광택 블랙감과 방현성을 양립하기 위해서는, 광학 적층체 표면의 요철의 평균 간격을 S_m 으로 하고 요철부의 평균 경사각을 θ_a 로 하고 요철의 10점 평균 거칠기를 Rz로 한 경우에, S_m 이 50 μ m 이상 100 μ m 이하, θ_a 가 0.1도 이상 1.0도 이하, Rz가 0.2 μ m 초과 1.0 μ m 이하로 한 것이며, 이러한 범위 내의 것으로 함으로써, 상술한 바와 같은 작은 반사각을 얻을 수 있다.
- [0054] 상기 파라미터를 만족시키는 요철 형상은 종래의 광학 적층체에 있어서의 요철 형상보다도 완만한 요철 형상이며, 이 때문에 종래의 방현층보다도 반사광 확산성을 좁힐 수 있다. 또한, 이러한 완만한 형상을 갖기 때문에 방현층이 없는, 평활한 표면보다도 광의 확산 반사가 억제되어 제어된 광의 산란이 정반사각 근방의 범위 내에 있어서 발생하는 것으로 추측된다.
- [0055] 종래의 방현층 표면의 단면의 모식도를 도 3a에 본 발명에 있어서의 방현층 표면의 단면의 모식도를 도 3b에 도시한다.
- [0056] 도 3a에 도시된 바와 같이 종래의 방현층의 표면은 평탄부가 거의 존재하지 않고, 요철 형상이 매끄럽게 연속되어 있다. 이러한 형상에서는, 방현성은 매우 우수하나, 표면에 평탄부가 없으며, 모두 커브를 그리고 있기 때문에 모든 부분에서 광이 확산되어 충분한 광택 블랙감을 얻을 수 없다. 그것은, 평균 경사각(θ_a)이 크기 때문이다.
- [0057] 한편, 상기 S_m , θ_a , Rz를 만족하는 본 발명의 광학 적층체에 있어서의 방현층의 표면은 도 3b와 같이 볼록부가 밀하지 않고, 평탄부가 존재하기 때문에 방현성과 함께 광택 블랙감도 얻을 수 있는 것이다.
- [0058] 또한, 도 4a에 종래의 방현층의 표면의 광학 현미경 사진(반사 촬영 200배)을 도시하고, 도 4b에 본 발명에 있어서의 방현층의 표면의 광학 현미경 사진을 도시한다.
- [0059] 즉, 상기한 모든 파라미터를 만족함으로써 본 발명의 광학 적층체의 표면은 표면의 요철 형상으로 하여 종래의 방현층에는 없는 완만한 평탄 부분이 있으며, 또한 존재하는 오목부의 저부(평탄부)와 볼록부의 산의 접선이 이루는 각도가 매우 작은 것으로 되는 것이다. 이 때문에 광택 블랙감과 방현성의 양쪽을 적절하게 유지하는 광학 적층체를 얻을 수 있는 것이다.
- [0060] 본 명세서에 있어서의 S_m , θ_a 및 Rz는 이하의 방법에 의해 얻어진 값이다.
- [0061] 본 발명에 의한 광학 적층체를 구성하는 방현층은 요철 형상을 갖는다. $S_m(\mu$ m)이란, 이 방현층의 요철의 평균 간격을 나타내고, $\theta_a(\text{도})$ 는 요철부의 평균 경사각을 나타내는 것이며, (Rz)는 10점 평균 거칠기를 나타내는 것

이며, 그 정의는 JIS B 0601-1994에 따라, 표면 거칠기 측정기:SE-3400/(주) 고사카 연구소 제품 취급 설명서 (1995.07.20 개정)에도 기재되어 있다.

[0062] θ_a 는 각도 단위이며, 경사를 종횡 비율로 나타낸 것이 Δa 일 경우,

[0063] $\Delta a = \tan \theta_a = [\text{각 요철의 극소부와 극대부의 차(각 볼록부의 높이에 상당)의 총 합/기준 길이}]$

[0064] 로 구해진다. 기준 길이는 측정 조건에 기재한 바와 같다.

[0065] 본 발명에 의한 광학 적층체의 표면 거칠기를 나타내는 파라미터(S_m , θ_a , R_z)를 측정할 경우, 예를 들어 표면 거칠기 측정기[코드 번호:SE-3400/(주) 고사카 연구소 제품]를 사용하여 하기의 측정 조건에 의해 측정을 행할 수 있고, 이 측정은 본 발명에 있어서는 바람직한 것이다.

[0066] 표면 거칠기 측정기의 측정 조건 JIS B0601 1994에 준거한다.

[0067] 1) 표면 거칠기 검출부의 축침:

[0068] 코드 번호/SE2555N(2μ 표준)(주) 고사카 연구소 제품

[0069] (선단부 곡률 반경 $2\mu\text{m}$ /꼭지각:90도/재질: 다이아몬드)

[0070] 2) 표면 거칠기 측정기의 측정 조건:

[0071] 기준 길이(거칠기 곡선의 컷오프값 λ_c):

[0072] 1, 0.25 또는 2, 0.8 또는 3, 1.25 또는 4, 2.5mm

[0073] 평가 길이[기준 길이(컷오프 값 λ_c) $\times 5$]:

[0074] 1, 1.25 또는 2, 4.0 또는 3, 6.25 또는 4, 12.5mm

[0075] 축침의 이송 속도:0.1 내지 0.5mm/s

[0076] (기준 길이 1, 2, 3, 4일 때, 평가 길이는 대응하여 1, 2, 3, 4가 된다)

[0077] R_z , S_m 의 기준 길이나 평가 길이의 선택에 대해서는 R_z 및 S_m 의 범위마다 JIS B0601 1994에 의해 정해진 방법으로 결정했다. R_z 를 구하는 경우의, R_z 범위에 대응하는 기준 길이 및 평가 길이의 표준값의 구분을 표1에, S_m 을 구하는 경우의, S_m 범위에 대응하는 기준 길이 및 평가 길이의 표준값의 구분을 표2에 나타냈다. () 안은 참고값이다.

표 1

Rz의 범위 (μm)		기준 길이(mm)	평가 길이(mm)
를 초과	이하		
(0.025)	0.10	0.08	0.4
0.10	0.50	0.25	1.25
0.50	10.0	0.8	4
10.0	50.0	2.5	12.5
50.0	200.0	8	40

[0078]

표 2

Sm의 범위(mm)		기준 길이(mm)	평가 길이(mm)
를 초과	이하		
0.013	0.04	0.08	0.4
0.04	0.13	0.25	1.25
0.13	0.4	0.8	4
0.4	1.3	2.5	12.5
1.3	4.0	8	40

[0079]

[0080] 한편, 종래 기술에 있어서, R_a (산술 평균 거칠기)를 사용하여 광학 적층체의 표면 형상을 나타내는 방법이 있다.

- [0081] 상기 Ra(산술 평균 거칠기)는 JIS B0601(1994)에 준거한 것이다. 즉 도 5에 도시한 바와 같이, Ra란, 거칠기 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이만을 빼내고, 이 빼낸 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배율의 방향으로 Y축을 취하고, 거칠기 곡선을 $y=f(x)$ 로 나타냈을 때에 기준 길이 범위의 $f(x)$ 를 합하여, 기준 길이로 나눈 값이다.
- [0082] 즉, $y=f(x)$ 란, 거칠기 곡선의 면적에 상당하고, 기준 길이 범위에 존재하는 거칠기 곡선의 면적을 더하여 기준 길이로 나눈 값이 Ra가 된다.
- [0083] 따라서, 이 Ra란, 요철 형상의 세로 방향의 높이를 평균화한 값을 나타내는 것이 아니다. 또한, 실제의 요철 형상이 도 6에 도시한 바와 같이 상이한 것이어도, Ra는 동일해진다. 이 Ra에, 상술한 S_m 이나 θ_a 와 함께 요철 형상을 규정해도 결국은 도 6에 도시한 바와 같이 형상이 불분명하여, 본 발명에 있어서 바람직한 요철 형상을 나타낼 수 없다. 이 때문에, 본 발명에서는 Ra를 파라미터로서 선택하지 않는 것이다.
- [0084] 상술한 바와 같이 본 발명의 광학 적층체는 표면의 형상을 특정한 수치 범위를 갖는 형상으로 컨트롤함으로써 광학 특성을 컨트롤하는 것이다. 여기서, 상기 「광학 적층체의 표면」은 방현층이 단층일 경우, 방현층이 하지 요철층과 표면 조정층으로 이루어지는 경우, 또한 상기 저굴절률층 및 임의의 층 중 적어도 하나를 갖는 경우 중 어느 경우든 공기와 접하는 가장 바깥쪽 표면을 의미하는 것으로서, 이러한 가장 바깥쪽 표면의 요철 형상이 본 발명에 있어서의 광학 적층체의 표면 요철 형상의 광학 특성값과 일치하는 것이다.
- [0085] 또한, 이들 수치는 방현층의 형성에 사용하는 수치종이나 요철 형성에 사용되는 입자의 입자경이나 배합량, 또한 표면 조정층의 조성이나 막 두께 등을 조정함으로써 적절하게 원하는 범위의 것으로 할 수 있다.
- [0086] 상기 방현층의 층 두께(H)는 잉크 조성물 내나 방현층 내에서의 미립자의 분산, 생산 안정성을 고려하면 $5\mu m$ 이상 $25\mu m$ 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 $6\mu m$ 이상 $20\mu m$ 이하이다. 한편, 생산 시에 비교적 고레벨의 막 두께 컨트롤이 필요해지는 하나, 방현층으로서는 $1\mu m$ 이상 $5\mu m$ 미만인 것도 바람직하고, 더 바람직하게는 $1.5\mu m$ 이상 $3.5\mu m$ 이하이다.
- [0087] 방현층의 층 두께(H)는 기재의 표시면측 계면부터 공기와 접하는 방현성 요철 가장 바깥쪽 표면까지 말한다. 기재 계면부터 가장 바깥쪽 표면까지는 방현층이 요철층 단층인 경우와, 하지 요철층과 표면 조정층으로 이루어지는 복층일 경우, 기타 임의의 층이 적층되어, 다층으로 되어 있는 경우가 있으나, 이 경우에는 모든 층의 합계 두께이다. 즉, 기재의 표시면측 계면부터 공기와 접하는 방현성 요철 가장 바깥쪽 표면까지의 두께를 의미한다.
- [0088] 층 두께는 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다. 다초점 레이저 현미경(Leica TCS-NT:라이카사 제품: 배율 「300 내지 1000배」)으로 광학 적층체의 단면을 투과 관찰하여 계면의 유무를 판단하여 하기의 평가 기준에 의해 판단했다. 구체적으로는, 할레이션이 없는 선명한 화상을 얻기 위해 다초점 레이저 현미경에, 습식의 대물 렌즈를 사용하고, 또한 광학 적층체 위에 굴절률 1.518의 오일을 약 $2m\ell$ 떨어뜨려 관찰하여 판단했다. 오일의 사용은 대물 렌즈와 광학 적층체 사이의 공기층을 소실시키기 위하여 사용했다.
- [0089] 측정 순서
- [0090] 1: 레이저 현미경 관찰에 의해 평균 층 두께를 측정했다.
- [0091] 2: 측정 조건은, 상기한 바와 같다.
- [0092] 3: 1화면당 요철의 최대 블록부, 최소 오목부의 기재로부터의 층 두께를 1점씩 총 2점 측정하고, 그것을 5화면 분, 총 10점 측정하여 평균값을 산출했다.
- [0093] 상기 레이저 현미경은 각 층에 굴절률차가 있음으로써 비파괴 단면 관찰할 수 있다. 따라서, 가령 굴절률차가 불명료하거나, 차가 0에 가까운 경우에는 이 방현층이나 표면 조정층의 두께는 각 층의 조성의 차이로 관찰할 수 있는 SEM 및 TEM 단면 사진 관찰에 의해서도 마찬가지로 구할 수 있다.
- [0094] 본 발명에 있어서, 상기 방현층은 요철층 단층이어도 되나 복층이어도 된다. 상기 방현층이 복층인 경우, 하지 요철층 및 상기 하지 요철층 위에 설치된 표면 조정층으로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 하지 요철층은 가장 바깥쪽 표면이 요철 형상을 갖는 것으로서, 요철층 단층인 경우의 방현층과 실질적으로 동일한 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0095] 이하에, 상기 방현층이 요철층 단층인 경우(이하 단층 방현층이라고 함)의 형성 방법에 대하여 설명한다.

- [0096] 상기 단층 방현층의 형성 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 수지 및 미립자를 함유하는 방현층 형성용 조성물을 사용하여 요철 형상을 갖는 단층 방현층을 형성하는 방법(방법1); 미립자를 첨가하지 않고, 수지 등만을 포함한 방현층 형성용 조성물을 사용하여 요철 형상을 갖는 단층 방현층을 형성하는 방법(방법2); 요철 형상을 부여하는 처리를 사용하여 단층 방현층을 형성하는 방법(방법3)등을 들 수 있다. 이하, 이들 방법 1 내지 3을 각각 구체적으로 설명한다.
- [0097] (방법1) 수지 및 미립자를 함유하는 방현층 형성용 조성물을 사용하여 요철 형상을 갖는 단층 방현층을 형성하는 방법
- [0098] 상기 방법 1에 의해 사용되는 미립자는 종류, 크기가 상이한 것을 몇종류 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 이들 각 미립자는 볼 형상, 예를 들어 완전한 볼 형상, 타원 형상 등의 것이어도 되고, 완전한 볼 형상인 것이 보다 바람직하다. 상기 각 미립자의 평균 입자경($R(\mu\text{m})$)은 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 상한이 $15.0\mu\text{m}$ 이며, 하한이 $1.3\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 미립자의 평균 입자경(R)은 평균 입자경(μm)은, 콜타카운터법(coulter counter)(전기 저항법) 등에 의해 측정할 수 있다. 또한, 레이저 회절법이나 SEM 관찰 등에 의해서도 측정할 수 있다. 또한, 상기 미립자는 응집 입자이어도 되고, 응집 입자인 경우에는 2차 입자경이 상기 범위 내인 것이 바람직하다. 평균 입자경[$R(\mu\text{m})$]이란, 단분산형의 입자(형상이 단일의 입자)이면, 그 평균 입자경을 나타내고, 브로드한 입도 분포를 갖는 부정형의 입자이면 입도 분포 측정에 의해 가장 많이 존재하는 입자의 입경을 평균 입자경으로서 나타내고 있다.
- [0099] 상기 각 미립자는 미립자 전체의 80% 이상(바람직하게는 90% 이상)이 $R\pm 1.0$ (바람직하게는 0.3) μm 의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 이에 의해, 방현성 적층체의 요철 형상의 균일성을 양호한 것으로 하고, 또한 번쩍임 등을 유효하게 방지할 수 있다. 또한, 상기 각 미립자는 평균 입자경(R)이 상이한 것, 입도 분포가 상이한 것, 형상이 상이한 것, 소제가 상이한 것으로부터 적절하게 선택할 수 있는데, 예를 들어 미립자의 평균 입자경(R)이 $3.5\mu\text{m}$ 이하 정도의 소입자경에 대해서는 단분산 미립자가 아니라, 브로드한 입자 범위를 가지면서, 평균 입자경이 $3.5\mu\text{m}$ 의 입도 분포를 갖는 미립자로 효율적으로 요철층을 형성시킬 수도 있다.
- [0100] 또한, 사용하는 미립자로서 다종류의 것을 사용할 경우, 입자경이나 소제가 상이한 2종류 또는 3종류의 입자를 혼합하여 사용하는 것이어도 된다. 이렇게 2, 3종류의 입자를 혼합하여 사용하는 경우에는 동일 종류의 소재로 이루어지고, 입자경 및 입자 분포만이 상이한 2, 3종류의 입자를 혼합하는 것이어도 되고, 서로 다른 소재로 이루어지는 2, 3종류의 입자를 혼합하여 사용하는 것이어도 된다.
- [0101] 2종 이상의 미립자를 혼합하여 사용할 경우, 미립자는 입자 전체적인 분포에 있어서, 2개 이상의 피크를 갖는 분포 형상을 갖는 것이 바람직하다. 즉, 주로 요철 형상을 형성하는 성질을 갖는 큰 입자경을 갖는 입자 외에, 작은 입자경을 갖는 입자를 병용함으로써 큰 입자경을 갖는 입자를 전체에 균일하게 분산시킬 수 있어, 목적으로 하는 형상을 얻을 수 있다.
- [0102] 즉, 평균 입자경이 $1.0\mu\text{m}$ 이상 $20\mu\text{m}$ 이하(바람직하게는 하한 $3.5\mu\text{m}$, 상한 $15.0\mu\text{m}$)이며, 미립자 전체의 80% 이상(질량비; 바람직하게는 90% 이상)이 평균 입자경 ± 1.0 (바람직하게는 0.3) μm 의 범위 내에 있는 입자를 제1 미립자로 하고, 이것에 또한 입자경이 작은 제2, 제3 미립자를 배합하고, 이들을 혼합한 미립자 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 미립자 등을 사용하여 복수의 미립자를 병용한 경우, 본 발명에 있어서의 수지 및 미립자의 굴절률의 차(n)는 미립자 중에서 가장 높은 굴절률을 갖는 것으로부터 수지의 굴절률을 뺀 값이다.
- [0103] 본 발명에 있어서는, 제1 미립자의 평균 입자경을 $R1(\mu\text{m})$ 로 하고, 제2 미립자의 평균 입자경을 $R2(\mu\text{m})$ 로 한 경우에, 하기 식1을 만족하는 것이 바람직하다.
- [0104] <식 1>
- [0105] $0.25R1$ (바람직하게는 0.50) $\leq R2 \leq 1.0R1$ (바람직하게는 0.75)
- [0106] 또한, 그 밖의 미립자를 복수 더 포함하는 것이어도 된다. 이 관계는 제2 미립자에 대한 제3 미립자에도 성립된다. 제3 미립자의 입자경을 $R3$ 으로 하면, 하기 식2를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0107] <식 2>
- [0108] $0.25 \times R2$ (바람직하게는 0.50) $\leq R3 \leq 1.0 \times R2$ (바람직하게는 0.75)
- [0109] 서로 다른 소재로 이루어지는 2종류 이상의 미립자를 혼합하여 사용할 경우에는 당해 2종류 이상의 미립자는 상

기와 같이 평균 입자경이 상이한 것도 바람직하나, 동일한 평균 입자경인 것도 바람직하게 사용된다. 단, 제1, 제2, 제3 미립자 모두 동일한 성분으로 이루어지는 경우에는 입자경은 반드시 상이한 것이 바람직하다.

- [0110] R2가 0.25R1 이상, R3이 0.25R2 이상인 것에 의해, 도포액의 분산이 용이해져, 입자가 응집되는 일이 없다. 또한, 도포 후의 건조 공정에 있어서 플로팅 시의 바람의 영향을 받는 일 없이, 균일한 요철 형상을 형성할 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명의 다른 형태에 따르면 수지와, 제1 미립자와, 제2 미립자의 단위 면적당의 총 질량비가, 제1 미립자의 단위 면적당의 총 질량을 M_1 , 제2 미립자의 단위 면적당의 총 질량을 M_2 , 수지의 단위 면적당의 총 질량을 M 으로 한 경우에 하기의 식3 및 식4를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0112] <식 3>

$$0.08 \leq (M_1 + M_2) / M \leq 0.36$$
- [0113]
- [0114] <식 4>

$$0 \leq M_2 \leq 4.0M_1$$
- [0115]
- [0116] 상기 제2 미립자의 함유량은, 상기 제1 미립자의 함유량에 대하여 5 내지 100질량%인 것이 바람직하다. 또한, 제3 미립자가 있는 경우에는 제2 미립자와 동일한 함유량이면 된다.
- [0117] 본 발명에 있어서는 2종류의 미립자나, 3종류의 미립자를 사용하여 요철 형상을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0118] 이 경우에는 각 미립자에는 주로 이하와 같은 역할이 있으며, 그 역할에 따라 미립자의 소재와 입경을 적절하게 선택할 수 있다. 단, 이 역할은 일레이며, 제1 미립자, 제2 미립자, 제3 미립자 각각의 역할은 적절하게 선택할 수 있다.
- [0119] 우선, 미립자로서 2종류 사용할 경우, 보다 큰 입자경을 갖는 미립자(즉, 상술한 제1 미립자)가 주로 요철 형상을 형성하는 기능을 갖는다. 이러한 목적으로 사용하는 미립자로서는, 후술하는 내부 확산성이 없는 미립자(즉, 수지 바인더와의 굴절률차가 작은 미립자)를 주로 선택한다. 상기 단층 방현층을 형성할 때, 이 제1 미립자의 입자경은 매트릭스 수지의 막 두께보다 큰 경우도 있다. 이 경우, 제1 미립자는 방현층의 피막으로부터 머리를 내밀고 있는 상태이며, 이에 의해 요철 형상이 형성되어 있다.
- [0120] 이러한 제1 미립자는, 특히 응집되기 쉬운 소재로 이루어지는 미립자인 경우에 층중에서 응집되어 버림으로써 바람직한 요철 형상을 얻을 수 없게 될 경우가 있다. 이러한 경우에는 상기 제1 미립자의 방현층 막 내에서의 횡방향에서의 분산성을 양호하게 하기 위해 상기 제1 미립자의 입자경의 75% 이하라는 작은 입자경을 갖는 미립자(즉, 상술한 제2 미립자)를 병용하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 요철 형상이 양호하게 컨트롤되어 피막 전체에서 균일하게 형성할 수 있다. 상기 제2 미립자는 내부 확산성을 갖는 미립자이어도 되고, 또는 부정형의 응집성의 미립자이어도 된다.
- [0121] 상기 제1 미립자, 제2 미립자 외에, 또한 작은 입자경을 갖는 제3 미립자를 병용할 수도 있다. 이 경우, 제3 미립자로서는 내부 확산성을 발생시키는 미립자(즉, 수지 바인더와의 굴절률차가 큰 입자)를 선택하는 것이 바람직하다. 상기 제2 미립자의 입경은 제1 미립자의 입자경의 75% 이하의 작은 것이 바람직하다. 제3 미립자는, 제2 미립자보다도 더 미세한 것으로, 상기 제1 미립자, 제2 미립자의, 방현층 막 내에서의 횡방향의 분산성을 양호하게 하여, 바람직한 요철을 형성하기 위한 스페이서가 된다. 이에 의해 요철 형상이 양호하게 컨트롤되어 피막 전체에서 균일하게 요철 형상을 형성할 수 있다. 상기 제3 미립자의 입경은 제2 미립자의 75% 이하의 작은 것이 바람직하다.
- [0122] 상기 각 미립자는, 특별히 한정되지 않고, 무기계, 유기계의 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 투명성의 것이 좋다. 또한, 투명성을 갖는 유기계의 것이 더 바람직하다. 유기계 재료에 의해 형성되어 이루어지는 미립자의 구체예로서는, 플라스틱 비즈를 들 수 있다. 플라스틱 비즈로서는 스티렌 비즈(굴절률 1.59 내지 1.60), 멜라민 비즈(굴절률 1.57), 아크릴 비즈(굴절률 1.49 내지 1.53), 아크릴-스티렌 비즈(굴절률 1.54 내지 1.58), 벤조구아나민-포름알데히드 비즈, 폴리카보네이트 비즈, 폴리에틸렌 비즈 등을 들 수 있다. 상기 플라스틱 비즈는 그 표면에 소수성기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 스티렌 비즈를 들 수 있다. 무기계 미립자로서는, 부정형 실리카 등을 들 수 있다.

- [0123] 상기 부정형 실리카는, 분산성이 양호한 입경 0.5 내지 5 μ m의 실리카 비즈를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부정형 실리카의 함유량은 바인더 수지에 대하여 1 내지 30질량부인 것이 바람직하다. 이하에서 상세하게 서술하는 방현층 형성용 조성물의 점도 상승을 발생시키는 일 없이 상기 부정형 실리카의 분산성을 양호한 것으로 하기 위해 평균 입경이나, 첨가량을 변경시키는 동시에 입자 표면으로의 유기물 처리의 유무도 변경하여 사용할 수 있다. 입자 표면에 유기물 처리를 실시할 경우에는 소수화 처리가 바람직하다.
- [0124] 상기 유기물 처리에는 비즈 표면에 화합물을 화학적으로 결합시키는 방법이나, 비즈 표면과는 화학적인 결합없이 비즈를 형성하는 조성물에 있는 보이드 등에 침투시키는 물리적인 방법이 있으며, 어느 쪽을 사용해도 상관없다. 일반적으로는 수산기 또는 실라놀기 등의 실리카 표면의 활성기를 이용하는 화학적 처리법이 처리 효율의 관점에서 바람직하게 사용된다. 처리에 사용하는 화합물로서는 상술한 활성기와 반응성이 높은 실란계, 실록산계, 실라잔계 재료 등이 사용된다. 예를 들어, 메틸트리클로로실란 등의 직쇄 알킬단기 치환 실리콘 재료, 분기 알킬단 치환 실리콘 재료, 혹은 디-n-부틸디클로로실란, 에틸디메틸클로로실란 등의 다치환 직쇄 알킬실리콘 화합물이나, 다치환 분기쇄 알킬실리콘 화합물을 들 수 있다. 마찬가지로, 직쇄 알킬기 혹은 분기 알킬기의 단치환, 다치환 실록산 재료, 실라잔 재료도 유효하게 사용할 수 있다.
- [0125] 필요 기능에 따라, 알킬쇄의 말단으로부터 중간 부위에 헤테로 원자, 불포화 결합기, 고리 형성 결합기, 방향족 관능기 등을 갖는 것을 사용해도 상관없다. 이들 화합물은 포함되는 알킬기가 소수성을 나타내기 때문에, 피처리 재료 표면을 친수성으로부터 소수성으로 용이하게 변환하는 것이 가능해져 미처리에서는 친화성이 부족한 고분자 재료와도 높은 친화성을 얻을 수 있다.
- [0126] 상기 미립자에 있어서, 2종류 이상의 상이한 굴절률을 갖는 투광성 미립자를 사용하여, 그들 미립자의 혼합을 행할 경우에는 투광성 미립자의 굴절률은 각각의 미립자의 굴절률과 사용 비율에 따른 평균값으로서 간주할 수 있고, 미립자의 혼합 비율 조절에 의해 미세한 굴절률 설정이 가능해져 1종류의 경우보다도 제어가 용이해져 다양한 설계가 가능해진다.
- [0127] 따라서, 본 발명에 있어서는 상기 미립자로서 2종류 이상의 상이한 굴절률을 갖는 미립자를 사용해도 된다. 이 경우에는 제1 미립자와 제2 미립자의 굴절률의 차를 0.03 이상, 0.10 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 미립자 중 제1 미립자와 제2 미립자의 굴절률의 차를 0.03 이상, 0.10 이하가 바람직하게 한 것은 굴절률차가 0.03 미만인 경우에는 양자의 굴절률의 차가 너무 작아 양자를 혼합해도 굴절률의 제어의 자유도가 작고, 또한 굴절률차가 0.10보다도 큰 경우에는 매트릭스와의 굴절률차가 큰 미립자에 의해 광확산성이 결정되어 버리기 때문이다. 또한, 상기 굴절률차는 0.04 이상, 0.09 이하가 보다 바람직하고, 0.05 이상, 0.08 이하가 특히 바람직하다.
- [0128] 상기 방현층에 함유시키는 제1 미립자로서는, 특히 투명도가 높고, 바인더와의 굴절률차가 전술한 바와 같은 수치가 되는 것이 바람직하다. 제1 미립자에 사용되는 유기 미립자로서는, 구체적으로는 아크릴 비즈(굴절률 1.49 내지 1.533), 아크릴-스틸렌 공중합체 비즈(굴절률 1.55), 멜라민 비즈(굴절률 1.57), 폴리카보네이트 비즈(굴절률 1.57) 등을 들 수 있다. 무기 미립자로서는 부정형 실리카 비즈(굴절률 1.45 내지 1.50)를 들 수 있다.
- [0129] 제2 미립자로서는 유기 미립자가 적합하고, 특히 투명도가 높고, 수지와 굴절률차가 전술한 바와 같은 수치가 되는 것을 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0130] 제2 미립자에 사용되는 유기 미립자로서는, 구체적으로는 스틸렌 비즈(굴절률 1.59 내지 1.60), 폴리염화비닐 비즈(굴절률 1.60), 벤조구아나민 포름알데히드 축합 비즈(1.66) 등을 들 수 있다.
- [0131] 또한, 상기 미립자로서 2종류의 상이한 굴절률을 갖는 미립자를 사용할 경우에는 전술한 바와 같이 제1 미립자의 입경>제2 미립자의 입경으로 하는 것도 바람직하나, 일부를 2종류의 미립자의 입경을 일치시킴으로써 제1 미립자와 제2 미립자의 비율을 자유롭게 선택하여 사용할 수도 있고, 이와 같이 함으로써 광확산성의 설계가 용이해진다. 제1 미립자와 제2 미립자의 입경을 일치시키기 위해서는 단분산 입자가 얻기 쉬운 유기 미립자가 이 점에서 바람직하다. 입경에 편차가 없을수록 방현성이나 내부 산란 특성에 편차가 적어져 방현층의 광학 성능 설계가 용이해지므로 바람직하다. 단분산성을 더 상승시키는 수단으로서 풍력 분급, 여과 필터에 의한 습식 여과 분급을 들 수 있다.
- [0132] 상기 단층 방현층은 상기 미립자 및 경화형 수지를 함유하는 방현층 형성용 조성물에 의해 형성할 수 있다. 상기 경화형 수지로서는 투명성의 것이 바람직하고, 예를 들어 자외선 또는 전자선에 의해 경화되는 수지인 전리 방사선 경화형 수지, 전리 방사선 경화형 수지와 용제 건조형 수지(열가소성 수지 등, 도공 시에 고형분을 조정

하기 위하여 첨가한 용제를 건조시키는 것만으로 피막이 되는 수지)와의 혼합물 또는 열경화형 수지를 들 수 있다. 더 바람직하게는 전리 방사선 경화형 수지이다. 또한, 본 명세서에 있어서 「수지」는 모노머, 올리고머 등의 수지 성분도 포함하는 개념이다.

[0133] 상기 전리 방사선 경화형 수지로서는, 예를 들어 아크릴레이트계의 관능기를 갖는 화합물 등의 1 또는 2 이상의 불포화 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다. 1의 불포화 결합을 갖는 화합물로서는, 예를 들어 에틸(메타)아크릴레이트, 에틸헥실(메타)아크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다. 2 이상의 불포화 결합을 갖는 화합물로서는, 예를 들어 폴리메티롤프로판트리(메타)아크릴레이트, 헥산디올(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 다관능 화합물과 (메타)아크릴레이트 등의 반응 생성물[예를 들어 다가 알코올의 폴리(메타)아크릴레이트에스테르] 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「(메타)아크릴레이트」는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 가리키는 것이다.

[0134] 상기 화합물 외에 불포화 이중 결합을 갖는 비교적 저분자량의 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 아크릴 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 알키드 수지, 스피로아세탈 수지, 폴리부타디엔 수지, 폴리티올폴리엔 수지 등도 상기 전리 방사선 경화형 수지로서 사용할 수 있다.

[0135] 전리 방사선 경화형 수지를 자외선 경화형 수지로서 사용할 경우에는 광중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제의 구체예로서는, 아세트페논류, 벤조페논류, 미클러(Michler's)벤조일벤조에이트, α-아미록심에스테르, 티옥산톤류, 프로피오페논류, 벤질류, 벤조인류, 아실포스핀옥시드류를 들 수 있다. 또한, 광중합제를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하고, 그 구체예로서는 n-부틸아민, 트리에틸아민, 폴리-n-부틸포스핀 등을 들 수 있다.

[0136] 광중합 개시제로서는, 래디칼 중합성 불포화기를 갖는 수지계의 경우에는 아세트페논류, 벤조페논류, 티옥산톤류, 벤조인, 벤조인메틸에테르 등을 단독 또는 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 양이온 중합성 관능기를 갖는 수지계의 경우에는 광중합 개시제로서 방향족 디아조늄염, 방향족 술폰늄염, 방향족 요도늄염, 메탈로센 화합물, 벤조인술폰산 에스테르 등을 단독 또는 혼합물로서 사용하는 것이 바람직하다. 광중합 개시제의 첨가량은 전리 방사선 경화성 조성물 100질량부에 대하여 0.1 내지 10질량부인 것이 바람직하다.

[0137] 상기 전리 방사선 경화형 수지는 용제 건조형 수지와 병용하여 사용할 수도 있다. 상기 전리 방사선 경화형 수지와 병용하여 사용할 수 있는 용제 건조형 수지로서는 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 열가소성 수지를 사용할 수 있다. 용제 건조형 수지를 병용함으로써 도포면의 피막 결합을 유효하게 방지할 수 있어, 이에 의해 보다 우수한 광택 블랙감을 얻을 수 있다. 상기 열가소성 수지로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 스티렌계 수지, (메타)아크릴계 수지, 아세트산 비닐계 수지, 비닐에테르계 수지, 할로겐 함유 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 셀룰로스 유도체, 실리콘계 수지 및 고무 또는 엘라스토머 등을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지는 비결정성이며, 또한 유기 용매(특히 복수의 폴리머나 경화성 화합물을 용해 가능한 공통 용매)에 가용(可溶)인 것이 바람직하다. 특히, 제막성, 투명성이나 내후성이라는 관점에서 스티렌계 수지, (메타)아크릴계 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 셀룰로스 유도체(셀룰로스에스테르류 등) 등이 바람직하다.

[0138] 상기 광 투과성 기재의 재료가 TAC 등의 셀룰로스계 수지의 경우, 열가소성 수지로서는 셀룰로스계 수지, 예를 들어 니트로셀룰로스, 아세틸셀룰로스, 셀룰로스아세테이트프로피오네이트, 에틸히드록시에틸셀룰로스 등이 바람직하다.

[0139] 상기 열경화성 수지로서는 페놀 수지, 요소 수지, 디아릴프탈레이트 수지, 멜라닌 수지, 구아나민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 아미노알키드 수지, 멜라민-요소 공중합 수지, 규소 수지, 폴리실록산 수지 등을 들 수 있다. 열경화성 수지를 사용할 경우, 필요에 따라 가교제, 중합 개시제 등의 경화제, 중합 촉진제, 용제, 점도 조정제 등을 병용하여 사용할 수도 있다.

[0140] 상기 단층 방현층은 미립자와 수지를 적절한 용제에 혼합하여 얻은 단층 방현층 형성용 조성물을 상기 광 투과성 기재에 도포함으로써 형성할 수 있다. 상기 용제로서는, 수지의 종류 및 용해성에 따라 선택하여 사용할 수 있고, 적어도 고형분(복수의 폴리머 및 경화성 수지 전구체, 중합 개시제, 기타 첨가제)을 균일하게 용해할 수 있는 용제이면 된다. 그러한 용제로서는 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등), 에테르류(디옥산, 테트라히드로푸란 등), 지방족 탄화수소류(헥산 등), 지환식 탄화수소류(시클로헥산 등), 방

향족 탄화수소류(톨루엔, 크실렌 등), 할로젠화 탄소류(디클로로메탄, 디클로로에탄 등), 에스테르류(아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등), 물, 알코올류(에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 시클로헥산올 등), 셀로솔브류(메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등), 셀로솔브 아세테이트류, 술폰시드류(디메틸술폰시드 등), 아미드류(디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME) 등을 예시할 수 있고, 이들 혼합 용제이어도 된다.

[0141] 상기 단층 방현층 형성용 조성물로서는, 불소계 또는 실리콘계 등의 레벨링제를 첨가한 것이 바람직하다. 레벨링제를 첨가한 상기 단층 방현층 형성용 조성물은 도포 또는 건조 시에 도막 표면에 대하여 미끄럼성이나 오염 방지성을 부여할 수 있으며, 또한 내마찰 손상성의 효과를 부여하는 것을 가능하게 한다. 상기 레벨링제는 광 투과성 기체가 내열성이 요구되는 필름 형상의 것(예를 들어 트리아세틸셀룰로스)의 경우에 적절하게 이용된다.

[0142] 상기 단층 방현층 형성용 조성물을 상기 광 투과성 기체에 도포하는 방법으로서는 롤 코트법, 메이어 바(Mayer bar) 코트법, 그라비아 코트법 등의 도포 방법을 들 수 있다. 상기 단층 방현층 형성용 조성물의 도포 후에 필요에 따라 건조나 자외선 경화, 전자선 경화 등을 행함으로써 상기 단층 방현층 형성용 조성물 중의 상기 수지가 경화되어 상기 단층 방현층이 형성되는 동시에 상기 미립자가 고정되어 상기 단층 방현층의 표면에 원하는 요철 형상이 형성된다.

[0143] 상기 자외선 경화를 행할 때의 자외선의 광원으로서는 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크등, 블랙 라이트 형광등, 메탈 헬라이드 램프등의 광원을 들 수 있다. 자외선의 파장으로서는 190 내지 380nm의 파장 영역을 사용할 수 있다. 상기 전자선 경화를 행할 때의 전자선원으로서는 콕크로프트윌튼형, 반데그라프트형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 직선형, 다이내미트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 들 수 있다.

[0144] (방법2) 미립자를 첨가하지 않고, 수지 등만을 포함한 단층 방현층 형성용 조성물을 사용하여 요철 형상을 갖는 단층 방현층을 형성하는 방법

[0145] 상기 방법은 폴리머 및 경화성 수지 전구체로 이루어지는 군으로부터 2종 이상의 성분을 조합, 적절한 용매를 사용하여 혼합한 방현층 형성용 조성물을 광 투과성 기재 상에 부여하여 형성하는 방법이다.

[0146] 방법 2에 의한 요철 형상은, 예를 들어 폴리머 및 경화성 수지 전구체로 이루어지는 군으로부터 2종 이상의 성분을 포함하는 단층 방현층 형성용 조성물(이하 이것을 「상 분리형 방현층용 조성물」이라고 기재한다)을 사용하여 형성할 수 있다. 이러한 방법에 있어서는, 폴리머 및 경화성 수지 전구체로 이루어지는 군으로부터 2종 이상의 성분을 적절한 용매와 함께 혼합한 상 분리형 방현층용 조성물을 사용함으로써 액상으로부터의 스피노달 분해에 의해 상 분리 구조를 갖는 피막을 형성할 수 있다.

[0147] 상기 상 분리형 방현층용 조성물은 광 투과성 기재 상에 도포한 후, 용매를 건조 등에 의해 증발 또는 제거하는 과정에서 폴리머 및 경화성 수지 전구체로 이루어지는 군으로부터 2종 이상의 성분 사이에서 스피노달 분해에 의한 상 분리가 발생하여, 상간 거리가 비교적 규칙적인 상 분리 구조를 형성시킬 수 있다.

[0148] 상기 스피노달 분해는 용매의 제거에 따라 발생하는 상 분리의 진행에 수반하여 공연속상(co-continuous phase) 구조를 형성하고, 더욱 상 분리가 진행되면 연속상이 스스로의 표면 장력에 의해 비연속화되어, 액적상 구조[볼 형상, 완전한 볼 형상, 원반 형상이나 타원체 형상 등의 독립상인 해도(sea-isband) 구조]가 된다. 따라서, 상 분리의 정도에 따라, 공연속상 구조와 액적 상 구조의 중간적 구조(상기 공연속상으로부터 액적 상으로 이행되는 과정의 상 구조)도 형성할 수 있다. 상기 방법 2에 있어서는 이러한 스피노달 분해에 의한 해도 구조(액적 상 구조 또는 한쪽의 상이 독립 또는 고립된 상 구조), 공연속상 구조(또는 그물코 구조), 또는 공연속상 구조와 액적 상 구조가 혼재된 중간적 구조에 의해 용매 건조 후에는 단층 방현층의 표면에 미세한 요철이 형성되는 것이다.

[0149] 이러한 용매의 증발을 수반하는 스피노달 분해는 상 분리 구조의 도메인 사이의 평균 거리가 규칙성 또는 주기성을 갖는 것이 되기 때문에 최종적으로 형성되는 요철 형상도 규칙성 또는 주기성을 갖는 것으로 할 수 있는 점에서 바람직한 것이다. 스피노달 분해에 의해 형성된 상 분리 구조는 폴리머 중의 경화성 관능기 또는 경화성 수지 전구체를 경화시킴으로써 고정화할 수 있다. 경화성 관능기 또는 경화성 수지 전구체의 경화는 경화성 수지 전구체의 종류에 따라 가열, 광조사 등, 혹은 이들 방법의 조합에 의해 행할 수 있다. 가열 온도는 상기 스피노달 분해에 의해 형성된 상 분리 구조를 유지할 수 있는 조건인 한, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 50 내지 150도인 것이 바람직하다. 광조사에 의한 경화는, 자외선 경화 등의 상술한 방법으로 행할 수 있다. 광경화성을 갖는 상 분리형 방현층용 조성물에 있어서는 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 경화

성을 갖는 성분은 경화성 관능기를 갖는 폴리머이어도 되고, 경화성 수지 전구체이어도 된다.

- [0150] 상기 폴리머 및 경화성 수지 전구체로 이루어지는 군으로부터 2종 이상의 성분은 액상에서의 스피노달 분해에 의해 상 분리하는 조합을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 상 분리하는 조합으로서는, 예를 들어 (a) 복수의 폴리머끼리 서로 비상용으로 상 분리되는 조합, (b) 폴리머와 경화성 수지 전구체가 비상용으로 상 분리되는 조합, (c) 복수의 경화성 수지 전구체끼리가 서로 비상용으로 상 분리되는 조합 등을 들 수 있다. 이들 조합 중 (a) 복수의 폴리머끼리의 조합이나, (b) 폴리머와 경화성 수지 전구체의 조합이 바람직하고, 특히 (a) 복수의 폴리머끼리의 조합이 바람직하다.
- [0151] 상 분리 구조에 있어서, 단층 방편층의 표면에 요철 형상이 형성되고, 또한 표면 경도를 높이는 점에서는 적어도 섬(island) 형상 도메인을 갖는 액적 상 구조인 것이 유리하다. 또한, 폴리머와 상기 전구체(또는 경화 수지)로 구성된 상 분리 구조가 해도 구조인 경우, 폴리머 성분이 해상(sea phase)을 형성해도 되나, 표면 경도의 관점에서 폴리머 성분이 섬 형상 도메인을 형성하는 것이 바람직하다. 섬 형상 도메인의 형성에 의해 건조 후에는 단층 방편층의 표면에 원하는 광학 특성을 발휘하는 요철 형상이 형성된다.
- [0152] 상기 상 분리 구조의 도메인 사이의 평균 거리는, 통상 실질적으로 규칙성 또는 주기성을 갖고 있으며, 표면 거칠기의 S_m 에 상당한다. 도메인의 평균 상간 거리는, 예를 들어 50 내지 100 μm 정도이어도 된다. 상기 상 분리 구조의 도메인 사이의 평균 거리는 수지의 조합의 선택(특히 용해성 파라미터에 기초하는 수지의 선택) 등에 의해 조정할 수 있다. 이렇게 도메인 사이의 평균 거리를 조정함으로써 최종적으로 얻어지는 필름 표면의 요철 사이의 거리를 원하는 값으로 할 수 있다.
- [0153] 상기 폴리머로서는 셀룰로스 유도체(예를 들어, 셀룰로스에스테르류, 셀룰로스카바메이트류, 셀룰로스에테르류), 스티렌계 수지, (메타)아크릴계 수지, 유기산 비닐에스테르계 수지, 비닐에테르계 수지, 할로젠 함유 수지, 올레핀계 수지(지환식 올레핀계 수지를 포함한다), 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 열가소성 폴리우레탄 수지, 폴리술폰계 수지(예를 들어, 폴리에테르술폰, 폴리술폰), 폴리페닐렌에테르계 수지(예를 들어, 2,6-키실레놀의 중합체), 실리콘 수지(예를 들어, 폴리디메틸실록산, 폴리메틸페닐실록산), 고무 또는 엘라스토머(예를 들어, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등의 디엔계 고무, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무) 등을 들 수 있고, 이들의 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 복수의 폴리머 중 1개 이상의 폴리머가 경화성 수지 전구체의 경화 반응에 관여하는 관능기, 예를 들어 (메타)아크릴로일기 등의 중합성기를 갖고 있어도 된다. 폴리머 성분으로서는 열경화성이어도 열가소성이어도 되나, 열가소성 수지인 것이 보다 바람직하다.
- [0154] 상기 폴리머는 비결정성이며 유기 용매(특히 복수의 폴리머나 경화성 화합물을 용해 가능한 공통 용매)에 가용한 것인 것이 바람직하다. 특히, 성형성 또는 제막성, 투명성이나 내후성이 높은 수지, 예를 들어 스티렌계 수지, (메타)아크릴계 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 셀룰로스 유도체(셀룰로스에스테르류 등) 등이 바람직하다.
- [0155] 상기 셀룰로스 유도체 중 셀룰로스에스테르류의 구체예로서는, 예를 들어 지방족 유기산 에스테르, 예를 들어 셀룰로스티아세테이트, 셀룰로스트리아세테이트 등의 셀룰로스티아세테이트류; 셀룰로스프로피오네이트, 셀룰로스부틸레이트, 셀룰로스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로스아세테이트부틸레이트 등의 C_{1-6} 유기산 에스테르; 셀룰로스프탈레이트, 셀룰로스벤조에이트 등의 C_{7-12} 방향족 카르복산 에스테르 등의 방향족 유기산 에스테르; 인산 셀룰로스, 황산 셀룰로스 등의 무기산 에스테르; 아세트산·질산셀룰로스에스테르 등의 혼합산 에스테르; 셀룰로스페닐카바메이트 등의 셀룰로스카바메이트류; 시아노에틸셀룰로스 등의 셀룰로스에테르류; 히드록시에틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스 등의 히드록시 C_{2-4} 알킬셀룰로스; 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스 등의 C_{1-6} 알킬셀룰로스; 카르복시메틸셀룰로스 또는 그 염, 벤질셀룰로스, 아세틸알킬셀룰로스 등을 들 수 있다.
- [0156] 상기 스티렌계 수지로서는, 스티렌계 단량체의 단독 또는 공중합체(예를 들어, 폴리스틸렌, 스티렌- α -메틸스티렌 공중합체, 스티렌-비닐 톨루엔 공중합체), 스티렌계 단량체와 다른 중합성 단량체[예를 들어, (메타)아크릴계 단량체, 무수 말레인산, 말레이미드계 단량체, 디엔류]의 공중합체 등이 포함된다. 스티렌계 공중합체로서는, 예를 들어 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(AS 수지), 스티렌과 (메타)아크릴계 단량체의 공중합체[예를 들어, 스티렌-메타크릴산 메틸 공중합체, 스티렌-메타크릴산 메틸-(메타)아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-메타크릴산 메틸-(메타)아크릴산 공중합체 등], 스티렌-무수 말레인산 공중합체 등을 들 수 있다. 바람직한 스티렌계 수지로서는 폴리스틸렌, 스티렌과 (메타)아크릴계 단량체의 공중합체[예를 들어, 스티렌-메타크릴산 메틸 공중합체 등의 스티렌과 메타크릴산 메틸을 주성분으로 하는 공중합체], AS 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체 등이

포함된다.

- [0157] 상기 (메타)아크릴계 수지로서는 (메타)아크릴계 단량체의 단독 또는 공중합체, (메타)아크릴계 단량체와 공중합성 단량체의 공중합체 등을 사용할 수 있다. (메타)아크릴계 단량체의 구체예로서는 (메타)아크릴산; (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 헥실, (메타)아크릴산 옥틸, (메타)아크릴산 2-에틸헥실 등의 (메타)아크릴산 C₁₋₁₀ 알킬; (메타)아크릴산 페닐 등의 (메타)아크릴산 아릴; 히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 히드록시 알킬(메타)아크릴레이트; 글리시딜(메타)아크릴레이트; N, N-디알킬아미노알킬(메타)아크릴레이트; (메타)아크릴로니트릴; 트리시클로데칸 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 공중합성 단량체의 구체예로서는 상기 스티렌계 단량체, 비닐 에스테르계 단량체, 무수 말레인산, 말레인산, 푸말산 등을 예시할 수 있고, 이들 단량체는 단독 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0158] 상기 (메타)아크릴계 수지로서는 폴리메타크릴산 메틸 등의 폴리(메타)아크릴산 에스테르, 메타크릴산 메틸-(메타)아크릴산 공중합체, 메타크릴산 메틸-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체, 메타크릴산 메틸-아크릴산 에스테르-(메타)아크릴산 공중합체, (메타)아크릴산 에스테르-스티렌 공중합체(MS 수지 등) 등을 들 수 있다. 바람직한 (메타)아크릴계 수지의 구체예로서는, 폴리(메타)아크릴산 메틸 등의 폴리(메타)아크릴산 C₁₋₆ 알킬, 특히 메타크릴산 메틸을 주성분(50 내지 100질량%, 바람직하게는 70 내지 100질량% 정도)으로 하는 메타크릴산 메틸계 수지를 들 수 있다.
- [0159] 상기 유기산 비닐 에스테르계 수지의 구체예로서는, 비닐에스테르계 단량체의 단독 또는 공중합체(폴리아세트산 비닐, 폴리프로피온산 비닐 등), 비닐 에스테르계 단량체와 공중합성 단량체의 공중합체(에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 아세트산 비닐-염화비닐 공중합체, 아세트산 비닐-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체 등) 또는 그러한 유도체를 들 수 있다. 비닐 에스테르계 수지의 유도체의 구체예로서는 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리비닐아세탈 수지 등이 포함된다.
- [0160] 상기 비닐에테르계 수지의 구체예로서는 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르, 비닐프로필에테르, 비닐 t-부틸에테르 등의 비닐C₁₋₁₀ 알킬에테르의 단독 또는 공중합체; 비닐C₁₋₁₀ 알킬에테르와 공중합성 단량체의 공중합체(비닐알킬에테르-무수 말레인산 공중합체 등) 등을 들 수 있다.
- [0161] 상기 할로겐 함유 수지의 구체예로서는 폴리염화비닐, 폴리불화 비닐리덴, 염화비닐-아세트산 비닐 공중합체, 염화비닐-(메타)아크릴산에스테르 공중합체, 염화비닐리덴-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 올레핀계 수지로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀의 단독 중합체, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 등의 공중합체를 들 수 있다. 지환식 올레핀계 수지의 구체예로서는, 고리 형상 올레핀(예를 들어, 노보넨, 디시클로펜타디엔)의 단독 또는 공중합체(예를 들어, 입체적으로 강직한 트리시클로데칸 등의 지환식 탄화수소기를 갖는 중합체), 상기 고리 형상 올레핀과 공중합성 단량체의 공중합체(예를 들어, 에틸렌-노보넨 공중합체, 프로필렌-노보넨 공중합체) 등을 예시할 수 있다. 지환식 올레핀계 수지의 구체예로서는, 상품명 「아톤(ARTON)」, 상품명 「제오넥스(ZEONEX)」 등으로서 입수할 수 있다.
- [0163] 상기 폴리에스테르계 수지로서는 텔레프탈산 등의 방향족 디카르본산을 사용한 방향족 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌텔레프탈레이트, 폴리부틸렌텔레프탈레이트 등의 폴리 C₂₋₄ 알킬렌텔레프탈레이트나 폴리 C₂₋₄ 알킬렌나프탈레이트 등의 호모폴리에스테르, C₂₋₄ 알킬렌아릴레이트 단위(C₂₋₄ 알킬렌텔레프탈레이트 및 C₂₋₄ 알킬렌나프탈레이트 중 적어도 하나의 단위)를 주성분(예를 들어, 50질량% 이상)으로서 포함하는 코폴리에스테르 등을 들 수 있다. 코폴리에스테르의 구체예로서는, 폴리 C₂₋₄ 알킬렌아릴레이트의 구성 단위 중 C₂₋₄ 알킬렌글리콜의 일부를 폴리옥시 C₂₋₄ 알킬렌글리콜, C₆₋₁₀ 알킬렌글리콜, 지환식 디올(시클로헥산디메탄올, 물 첨가 비스페놀A 등), 방향족 환을 갖는 디올(플루오레논 측쇄를 갖는 9, 9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌, 비스페놀A, 비스페놀A-알킬렌옥사이드 부가체 등) 등으로 치환한 코폴리에스테르, 방향족 디카르본산의 일부를 프탈산, 이소프탈산 등의 비대칭 방향족 디카르본산, 아디핀산 등의 지방족 C₆₋₁₂ 디카르본산 등으로 치환한 코폴리에스테르가 포함된다. 폴리에스테르계 수지의 구체예로서는, 폴리아릴레이트계 수지, 아디핀산 등의 지방족 디카르본산을 사용한 지방족 폴리에스테르, ε-카프로락톤 등의 락톤의 단독 또는 공중합체도 포함된다. 바람직한 폴리에스테르계 수지는, 통상 비결정성 코폴리에스테르(예를 들어, C₂₋₄ 알킬렌아릴레이트계 코폴리에스테르 등) 등과 같

이 비결정성이다.

- [0164] 상기 폴리아미드계 수지로서는 나일론46, 나일론6, 나일론66, 나일론610, 나일론612, 나일론11, 나일론12 등의 지방족 폴리아미드, 디카르본산(예를 들어 텔레프탈산, 이소프탈산, 아디핀산 등)과 디아민(예를 들어, 헥사메틸렌디아민, 메탁시틸렌디아민)으로부터 얻어지는 폴리아미드 등을 들 수 있다. 폴리아미드계 수지의 구체예로서는 ε-카프로락탐 등의 락탐의 단독 또는 공중합체이어도 되고, 호모폴리아미드에 한하지 않고 코폴리아미드이어도 된다.
- [0165] 상기 폴리카보네이트계 수지로서는 비스페놀류(비스페놀A 등)를 베이스로 하는 방향족 폴리카보네이트, 디에틸렌글리콜비스아릴카보네이트 등의 지방족 폴리카보네이트 등이 포함된다.
- [0166] 상기 폴리머로서는 경화성 관능기를 갖는 폴리머를 사용할 수도 있다. 상기 경화성 관능기는 폴리머 주쇄 중에 존재하는 것이어도 되고, 측쇄에 존재하는 것이어도 되나, 측쇄에 존재하는 것이 보다 바람직하다. 상기 경화성 관능기로서는 축합성기나 반응성기(예를 들어, 히드록실기, 산무수물기, 카르복실기, 아미노기 또는 이미노기, 에폭시기, 글리시딜기, 이소시아네이트기), 중합성기(예를 들어, 비닐, 프로페닐, 이소프로페닐기, 부테닐, 아릴 등의 C₂₋₆ 알케닐기, 에틸닐, 프로피닐, 부티닐 등의 C₂₋₆ 알킬닐기, 비닐리덴 등의 C₂₋₆ 알케닐리덴기, 또는 이들의 중합성기를 갖는 기[예를 들어, (메타)아크릴로일기] 등을 들 수 있다. 이들의 관능기 중 중합성기가 바람직하다.
- [0167] 상기 경화성 관능기를 측쇄에 도입하는 방법으로서, 예를 들어 반응성기나 축합성기 등의 관능기를 갖는 열가소성 수지와, 상기 관능기의 반응성기를 갖는 중합성 화합물을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0168] 상기 반응성기나 축합성기 등의 관능기를 갖는 열가소성 수지로서는, 카르복실기 또는 그 산무수물기를 갖는 열가소성 수지[예를 들어, (메타)아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지], 히드록실기를 갖는 열가소성 수지[예를 들어, 히드록실기를 갖는 (메타)아크릴계 수지, 폴리우레탄계 수지, 셀룰로스 유도체, 폴리아미드계 수지], 아미노기를 갖는 열가소성 수지(예를 들어, 폴리아미드계 수지), 에폭시기를 갖는 열가소성 수지[예를 들어, 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴계 수지나 폴리에스테르계 수지] 등을 예시할 수 있다. 또한, 스티렌계 수지나 올레핀계 수지, 지환식 올레핀계 수지 등의 열가소성 수지에 상기 관능기를 공중합이나 그래프트 중합으로 도입한 수지이어도 된다.
- [0169] 상기 중합성 화합물은 카르복실기 또는 그 산무수물기를 갖는 열가소성 수지와 반응시키는 경우에는 에폭시기나 히드록실기, 아미노기, 이소시아네이트기 등을 갖는 중합성 화합물 등을 사용할 수 있다. 히드록실기를 갖는 열가소성 수지와 반응시키는 경우에는 카르복실기 또는 그 산무수물기나 이소시아네이트기 등을 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다. 아미노기를 갖는 열가소성 수지와 반응시키는 경우에는 카르복실 또는 그 산무수물기나 에폭시기, 이소시아네이트기 등을 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다. 에폭시기를 갖는 열가소성 수지와 반응시키는 경우에는 카르복실기 또는 그 산무수물기나 아미노기 등을 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0170] 상기 중합성 화합물 중 에폭시기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들어 에폭시시클로헥세닐(메타)아크릴레이트 등의 에폭시시클로C₅₋₈ 알케닐(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 아릴글리시딜에테르 등을 예시할 수 있다. 히드록실기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 히드록시프로필(메타)아크릴레이트 등의 히드록시 C₁₋₄ 알킬(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등의 C₂₋₆ 알킬렌글리콜(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 아미노기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들어 아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 아미노C₁₋₄ 알킬(메타)아크릴레이트, 아릴아민 등의 C₃₋₆ 알케닐아민, 4-아미노스티렌, 디아미노스티렌 등의 아미노스티렌류 등을 예시할 수 있다. 이소시아네이트기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들어 (폴리)우레탄(메타)아크릴레이트나 비닐이소시아네이트 등을 예시할 수 있다. 카르복실기 또는 그 산무수물기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들어 (메타)아크릴산이나 무수 말레인산 등의 불포화 카르복실산 또는 그 무수물 등을 예시할 수 있다.
- [0171] 대표적인 예로서는, 카르복실기 또는 그 산무수물기를 갖는 열가소성 수지와 에폭시기 함유 화합물, 특히 (메타)아크릴계 수지[(메타)아크릴산-(메타)아크릴산에스테르 공중합체 등]와 에폭시기 함유(메타)아크릴레이트 [에폭시시클로알케닐(메타)아크릴레이트나 글리시딜(메타)아크릴레이트 등]의 조합을 들 수 있다. 구체적으로는, (메타)아크릴계 수지의 카르복실기의 일부에 중합성 불포화기를 도입한 폴리머, 예를 들어 (메타)아크릴산-(메타)아크릴산 에스테르 공중합체의 카르복실기의 일부에 3,4-에폭시시클로헥세닐메틸아크릴레이트의 에폭시기를 반응시켜 측쇄에 광중합성 불포화기를 도입한 (메타)아크릴계 폴리머[사이클로머P, 다이셀 화학 공업(주) 제

품] 등을 사용할 수 있다.

- [0172] 열가소성 수지에 대한 경화 반응에 관여하는 관능기(특히 중합성기)의 도입량은 열가소성 수지 1kg에 대하여 0.001 내지 10몰인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.01 내지 5몰, 더 바람직하게는 0.02 내지 3몰 정도이다.
- [0173] 상기 경화성 수지 전구체는 열이나 활성 에너지선(자외선이나 전자선 등) 등에 의해 반응하는 관능기를 갖는 화합물이며, 열이나 활성 에너지선 등에 의해 경화 또는 가교하여 수지(특히 경화 또는 가교 수지)를 형성 가능한 화합물이다. 상기 수지 전구체로서는, 예를 들어 열경화성 화합물 또는 수지[에폭시계, 중합성기, 이소시아네이트기, 알콕시실릴기, 실라놀기 등을 갖는 저분자량 화합물(예를 들어, 에폭시계 수지, 불포화 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 실리콘계 수지)], 활성 광선(자외선 등)에 의해 경화 가능한 광 경화성 화합물(예를 들어, 광 경화성 모노머, 올리고머의 자외선 경화성 화합물) 등을 예시할 수 있고, 광 경화성 화합물은 EB(전자선) 경화성 화합물 등이어도 된다. 또한, 광 경화성 모노머, 올리고머나 저분자량이어도 되는 광 경화성 수지 등의 광 경화성 화합물을 단순히 「광 경화성 수지」라고 하는 경우가 있다.
- [0174] 상기 광 경화성 화합물은, 예를 들어 단량체, 올리고머(또는 수지, 특히 저분자량 수지)이어도 되고, 단량체로서는, 예를 들어 단관능성 단량체[(메타)아크릴산 에스테르 등의 (메타)아크릴계 단량체, 비닐피롤리돈 등의 비닐계 단량체, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트 등의 가교 환식 탄화수소기를 갖는 (메타)아크릴레이트 등], 2개 이상의 중합성 불포화 결합을 갖는 다관능성 단량체[에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 헥산디올디(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트; 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리옥시테트라메틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트 등의 (폴리)옥시알킬렌글리콜디(메타)아크릴레이트; 트리스클로데칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 아다만탄디(메타)아크릴레이트 등의 가교 환식 탄화수소기를 갖는 디(메타)아크릴레이트; 트리메티올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메티올에탄트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트 등의 3 내지 6 정도의 중합성 불포화 결합을 갖는 다관능성 단량체]을 예시할 수 있다.
- [0175] 올리고머 또는 수지로서는, 비스페놀A-알킬렌옥사이드 부가체의 (메타)아크릴레이트, 에폭시(메타)아크릴레이트 [비스페놀A형 에폭시(메타)아크릴레이트, 노보락형 에폭시(메타)아크릴레이트 등], 폴리에스테르(메타)아크릴레이트[예를 들어, 지방족 폴리에스테르형(메타)아크릴레이트, 방향족 폴리에스테르형(메타)아크릴레이트 등], (폴리)우레탄(메타)아크릴레이트[예를 들어, 폴리에스테르형 우레탄(메타)아크릴레이트, 폴리에테르형 우레탄(메타)아크릴레이트], 실리콘(메타)아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 이들 광 경화성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0176] 상기 경화성 수지 전구체는 단시간에 경화할 수 있는 광 경화성 화합물이 바람직하고, 예를 들어 자외선 경화성 화합물(모노머, 올리고머나 저분자량이어도 되는 수지 등), EB 경화성 화합물이다. 특히, 실용적으로 유리한 수지 전구체는 자외선 경화성 수지이다. 또한, 내마찰 손상성 등의 내성을 향상시키기 위해, 광 경화성 수지는 분자 중에 2이상(바람직하게는 2 내지 6, 더 바람직하게는 2 내지 4 정도)의 중합성 불포화 결합을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 경화성 수지 전구체의 분자량으로서는 폴리머와의 상용성을 고려하여 5000 이하, 바람직하게는 2000 이하, 더 바람직하게는 1000 이하 정도이다.
- [0177] 상기 폴리머 및 상기 경화성 수지 전구체는 글래스 전이 온도가, 예를 들어 -100℃ 내지 250℃ 바람직하게는 -50℃ 내지 230℃, 더 바람직하게는 0 내지 200℃ 정도(예를 들어, 50 내지 180℃ 정도)인 것이 바람직하다. 또한, 표면 경도의 관점에서 글래스 전이 온도는 50℃ 이상(예를 들어, 70 내지 200℃ 정도), 바람직하게는 100℃ 이상(예를 들어, 100 내지 170℃ 정도)인 것이 유리하다. 폴리머의 질량 평균 분자량은, 예를 들어 1,000,000 이하, 바람직하게는 1,000 내지 500,000 정도의 범위로부터 선택할 수 있다.
- [0178] 상기 경화성 수지 전구체는 필요에 따라 경화제와 병용하여 사용해도 된다. 예를 들어, 열경화성 수지 전구체에서는 아민류, 다가 카르복실산류 등의 경화제를 병용해도 된다. 경화제의 함유량은 경화성 수지 전구체 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부, 바람직하게는 0.5 내지 10질량부, 더 바람직하게는 1 내지 8질량부(특히 1 내지 5질량부) 정도이며, 3 내지 8질량부 정도이어도 된다. 상기 광 경화성 수지 전구체는 광중합 개시제를 병용하여 사용해도 된다. 상기 광중합 개시제로서는 상술한 화합물을 사용할 수 있다.
- [0179] 상기 경화성 수지 전구체는 경화 촉진제와 병용하여 사용해도 된다. 예를 들어, 광 경화성 수지는 광경화 촉진

제, 예를 들어 제3급 아민류(예를 들어, 디알킬 아미노 안식향산 에스테르), 포스핀계 광중합 촉진제 등을 포함하고 있어도 된다.

- [0180] 상기 방법 2에 있어서는 상술한 바와 같은 폴리머 및 경화성 수지 전구체로 이루어지는 군으로부터 2종 이상의 성분을 선택하여 사용하는 것이다. 상기 (a) 복수의 폴리머끼리가 서로 비상용으로 상 분리되는 조합의 경우, 상술한 폴리머를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 제1 폴리머가 스티렌계 수지(폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등)일 경우, 제2 폴리머는 셀룰로스 유도체(예를 들어, 셀룰로스아세테이트프로피오네이트 등의 셀룰로스에스테르류), (메타)아크릴계 수지(폴리메타크릴산 메틸 등), 지환식 올레핀계 수지(노보넨을 단량체로 하는 중합체 등), 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지(상기 폴리C₂₋₄ 알킬렌아틸레이트계 코폴리에스테르 등) 등을 사용할 수 있다. 또한, 예를 들어 제1 폴리머가 셀룰로스 유도체(예를 들어, 셀룰로스아세테이트프로피오네이트 등의 셀룰로스에스테르류)일 경우, 제2 폴리머는 스티렌계 수지(폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등), (메타)아크릴계 수지, 지환식 올레핀계 수지(노보넨을 단량체로 하는 중합체 등), 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지(상기 폴리C₂₋₄ 알킬렌아틸레이트계 코폴리에스테르 등) 등을 사용할 수 있다. 복수의 수지의 조합에 있어서, 적어도 셀룰로스에스테르류(예를 들어, 셀룰로스티아세테이트, 셀룰로스트리아세테이트, 셀룰로스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로스아세테이트 부틸레이트 등의 셀룰로스C₂₋₄ 알킬카르본산 에스테르류)를 사용해도 된다.
- [0181] 제1 폴리머와 제2 폴리머의 비율(질량비)은, 예를 들어 제1 폴리머/제2 폴리머가 1/99 내지 99/1, 바람직하게는 5/95 내지 95/5, 더 바람직하게는 10/90 내지 90/10의 범위로부터 선택할 수 있고, 통상 20/80 내지 80/20, 특히 30/70 내지 70/30이다.
- [0182] 스피노달 분해에 의해 생성된 상 분리 구조는 활성 광선(자외선, 전자선 등)이나 열 등에 의해 최종적으로 경화되어, 경화 수지를 형성한다. 그 때문에, 단층 방현층에 내마찰 손상성을 부여할 수 있어, 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0183] 경화 후의 내마찰 손상성의 관점에서 복수의 폴리머 중 하나 이상의 폴리머, 예를 들어 서로 비상용의 폴리머 중 한 쪽의 폴리머(제1 폴리머와 제2 폴리머를 조합할 경우, 특히 양쪽의 폴리머)가 경화성 수지 전구체와 반응 가능한 관능기를 측쇄에 갖는 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0184] 상 분리 구조를 형성하기 위한 폴리머로서는 상기 비상용의 2개의 폴리머 이외에도 상기 열가소성 수지나 다른 폴리머가 포함되어 있어도 된다.
- [0185] 상기 복수의 폴리머끼리의 조합에, 또한 상기 경화성 수지 전구체(특히 복수의 경화성 관능기를 갖는 모노머 또는 올리고머)를 병용하여 사용할 수도 있다. 이 경우, 경화 후의 내마찰 손상성의 관점에서 상기 복수의 폴리머 중 한 쪽의 폴리머(특히 양쪽의 폴리머)가 경화 반응에 관여하는 관능기(상기 경화성 수지 전구체의 경화에 관여하는 관능기)를 갖는 열가소성 수지이어도 된다. 열가소성 수지와 경화성 수지 전구체는 서로 비상용인 것이 바람직하다. 이 경우, 1개 이상의 폴리머가 수지 전구체에 대하여 비상용이면 되고, 기타 폴리머는 상기 수지 전구체와 상용이어도 된다.
- [0186] 폴리머와 경화성 수지 전구체의 비율(질량비)은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 폴리머/경화성 수지 전구체가 5/95 내지 95/5 정도의 범위로부터 선택할 수 있고, 표면 경도의 관점에서 바람직하게는 5/95 내지 60/40 정도이며, 더 바람직하게는 10/90 내지 50/50, 특히 10/90 내지 40/60이다.
- [0187] 폴리머를 서로 비상용인 복수의 폴리머로 구성하여 상 분리할 경우, 경화성 수지 전구체는 비상용인 복수의 폴리머 중 1개 이상의 폴리머와 가공 온도 부근에서 서로 상용인 조합으로 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 서로 비상용인 복수의 폴리머를, 예를 들어 제1 폴리머와 제2 폴리머로 구성할 경우, 경화성 수지 전구체는 적어도 제1 폴리머 또는 제2 폴리머의 어느 한 쪽과 상용이면 되고, 바람직하게는 양쪽의 폴리머 성분과 상용이어도 된다. 양쪽의 폴리머 성분에 상용일 경우, 제1 폴리머 및 경화성 수지 전구체를 주성분으로 한 혼합물과, 제2 폴리머 및 경화성 수지 전구체를 주성분으로 한 혼합물 중 2상 이상으로 상 분리한다.
- [0188] 선택한 복수의 폴리머의 상용성이 낮은 경우, 용매를 증발시키기 위한 건조 과정에서 폴리머끼리 유효하게 상 분리되어, 단층 방현층으로서의 기능이 향상된다. 복수의 폴리머 상 분리성은 양쪽의 성분에 대한 양 용매를 사용하여 균일 용액을 조제하고, 용매를 서서히 증발시키는 과정에서 잔존 고형분이 백탁될지의 여부를 육안으로 확인함으로써 간편하게 판정할 수 있다.
- [0189] 통상, 상 분리된 2상의 성분은 서로 굴절률이 상이하다. 상기 층 분리된 2상의 성분의 굴절률의 차는, 예를 들

어 0.001 내지 0.2인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.15이다.

- [0190] 상기 상 분리형 방현층용 조성물에 있어서, 용매는 상기 폴리머 및 경화성 수지 전구체의 종류 및 용해성에 따라 선택해 사용할 수 있어, 적어도 고흡분(복수의 폴리머 및 경화성 수지 전구체, 반응 개시제, 기타 첨가제)을 균일하게 용해할 수 있는 용매이면 되고, 습식 스피노달 분해에 있어서 사용할 수 있다. 그러한 용매로서는, 예를 들어 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등), 에테르류(디옥산, 테트라히드로푸란 등), 지방족 탄화수소류(헥산 등), 지환식 탄화수소류(시클로헥산 등), 방향족 탄화수소류(톨루엔, 크실렌 등), 할로겐화 탄소류(디클로로메탄, 디클로로에탄 등), 에스테르류(아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등), 물, 알코올류(에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 시클로헥산올 등), 셀로솔브류(메틸셀로솔브, 에틸세로솔브 등), 셀로솔브아세테이트류, 술폰시드류(디메틸술폰시드 등), 아미드류(디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등) 등을 예시할 수 있고, 이들 혼합 용매이어도 된다.
- [0191] 상기 상 분리형 방현층용 조성물 중의 용질(폴리머 및 경화성 수지 전구체, 반응 개시제, 기타 첨가제)의 농도는 상 분리가 발생하는 범위 및 유연성이나 코팅성 등을 손상시키지 않는 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들어 1 내지 80질량%, 바람직하게는 5 내지 60질량%, 더 바람직하게는 15 내지 40질량%(특히 20 내지 40질량%) 정도이다.
- [0192] (방법3) 요철 형상을 부여하는 처리를 이용하여 단층 방현층을 형성하는 방법
- [0193] 방법 3은 수지로 이루어지는 피막층을 형성하고, 피막층 표면에 대하여 요철 형상을 부여하는 부형(shaping) 처리를 행하여 요철 형상을 갖는 단층 방현층을 형성하는 방법이다. 이러한 방법은 단층 방현층이 갖는 요철 형상과 반대의 요철 형상을 갖는 틀을 사용한 부형 처리에 의해 적절하게 행할 수 있다. 반대의 요철 형상을 갖는 틀은 엠보스판, 엠보스 롤 등을 들 수 있다.
- [0194] 방법 3에 있어서는, 단층 방현층 형성용 조성물을 부여하고나서 요철형으로 부형해도 되고, 단층 방현층 형성용 조성물을 광 투과성 기재와 요철형의 계면에 공급하여, 단층 방현층 형성용 조성물을 요철형과 광 투과성 기재 사이에 개재시켜 요철 형상의 형성과 단층 방현층의 형성을 동시에 행해도 된다. 본 발명에 있어서는 엠보스 롤러를 대신하여, 평판 형상의 엠보스판을 사용할 수도 있다.
- [0195] 엠보스 롤러 또는 평판 형상의 엠보스판 등에 형성되어 있는 요철형면은, 샌드 블라스트법 또는 비즈 샷법 등의 공지의 다양한 방법에 의해 형성할 수 있다. 샌드 블라스트법에 의한 엠보스판(엠보스 롤러)을 사용하여 형성한 단층 방현층은, 그 요철 형상을 단면에서 본 경우, 오목 형상이 다수 분포된 형상으로 된다. 비즈 샷법에 의한 엠보스판(엠보스 롤러)을 사용하여 형성한 단층 방현층은 요철 형상을 단면에서 본 경우, 상측에 볼록 형상이 다수 분포된 형상으로 된다.
- [0196] 단층 방현층의 표면에 형성된 요철 형상의 평균 거칠기가 동일한 경우에 상측에 볼록부가 다수 분포된 형상을 갖고 있는 단층 방현층은 상측에 오목부가 다수 분포된 형상을 갖고 있는 것과 비교하여 실내의 조명 장치 등의 투영이 적다고 알려져 있다. 이것으로부터, 본 발명의 바람직한 형태에 따르면 비즈 샷법에 의해 단층 방현층의 요철 형상과 동일 형상으로 형성된 요철형을 이용하여 단층 방현층의 요철 형상을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0197] 요철형면을 형성하기 위한 형재로서는 플라스틱, 금속, 나무 등을 사용할 수 있고, 이들의 복합체이어도 된다. 상기 요철형면을 형성하기 위한 형재로서는 강도, 반복 사용에 의한 내마모성의 관점에서 금속 크롬이 바람직하고, 경제성 등의 관점에서 철제 엠보스판(엠보스 롤러)의 표면에 크롬을 도금한 것이 바람직하다.
- [0198] 샌드 블라스트법 또는 비즈 샷법에 의해 요철형을 형성할 때에 분사되는 입자(비즈)의 구체예로서는 금속 입자, 실리카, 알루미늄, 또는 글래스 등의 무기질 입자를 들 수 있다. 이들 입자의 입자경(직경)으로서는 30 μ m 내지 200 μ m 정도인 것이 바람직하다. 이들 입자를 형체에 분사할 때는 이들 입자를 고속의 기체와 함께 분사하는 방법을 들 수 있다. 이때, 적절한 액체, 예를 들어 물 등을 병용해도 된다. 또한, 본 발명에 있어서는 요철 형상을 형성한 요철형에는 사용 시의 내구성을 향상시키는 목적으로 크롬 도금 등을 실시하고나서 사용하는 것이 바람직하고, 경막화 및 부식 방지에 있어서 바람직하다.
- [0199] 방법 3에 있어서의 단층 방현층 형성용 조성물은 수지로 이루어지는 것이어도 되고, 방법 1과 마찬가지로 미립자를 포함한 수지로 이루어지는 것이어도 된다. 상기 수지나 미립자로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 방법 1에 있어서 예시한 것을 들 수 있다.
- [0200] 상술한 단층 방현층 형성용 조성물은, 그 밖의 첨가제를 더 함유해도 된다. 상기 첨가제로서는, 후술하는 표면

조정층 형성용 조성물에 있어서 서술한 첨가제를 들 수 있다.

- [0201] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 방현층은 상술한 바와 같이 단층이어도 되나, 복층이어도 된다. 복층일 경우, 하지 요철층 상에 표면 조정층을 형성하여 이루어지는 것이 바람직하다. 본 발명의 광학 적층체가 상기 표면 조정층을 갖는 것이면, 광학 적층체 표면의 요철 형상은 매끄러워지고, 또한 상기 범위의 표면 거칠기 파라미터를 갖게 함으로써 충분한 방현성을 부여하면서 광택 블랙감이 매우 높은 방현성 적층체를 제작할 수 있다. 따라서, 본 발명의 광학 적층체가 상기 표면 조정층을 갖는 경우, 상기 표면 조정층 표면에 나타나는 요철 형상에 관한 S, Sm, Θ_a , Rz 등의 광학 특성값은 본 발명의 광학 적층체 표면의 각 광학 특성값과 동일한 범위 내에 있다. 부연하면, 방현층이 하지 요철층과 표면 조정층으로 이루어지는 경우, 표면 조정층의 표면 요철 형상이 본 발명에 있어서의 광학 적층체의 표면 요철 형상의 광학 특성값과 당연히 일치한다. 이상은, 표면 조정층의 하기 내용 및 실시예로부터도 이해된다.
- [0202] 상기 하지 요철층은 가장 바깥쪽 표면이 요철 형상을 갖는 것이다. 이러한 하지 요철층으로서는 상기 단층 방현층과 동일한 것을 들 수 있다. 예를 들어, 하지 요철층 형성용 조성물을 사용하여 상술한 단층 방현층의 형성 방법과 마찬가지로의 방법에 의해 형성할 수 있다. 상기 하지 요철층 형성용 조성물로서는 특별히 한정되지 않으나, 상기 단층 방현층 형성용 조성물과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0203] 표면 조정층은 하지 요철층의 요철 형상을 형성하고 있는 표면 거칠기에 있어서 요철 스케일(요철의 마루 높이와 마루 간격)의 1/10 이하의 스케일로 요철 형상을 따라 존재하고 있는 미세한 요철을 메워서 다듬질(smoothing)하여 평탄하게 하여 매끄러운 요철을 형성시키는 것, 또는 요철의 마루 간격이나 마루 높이, 마루의 빈도(개수)의 조정을 하는 것이 가능해진다. 또한, 표면 조정층은 대전 방지, 굴절률 조정, 고경도화, 오염 방지성 등을 부여하는 것을 목적으로 하여 형성되는 것이어도 된다.
- [0204] 상기 표면 조정층은 수지 바인더를 함유하는 것이다. 상기 수지 바인더로서는 특별히 한정되지 않으나, 투명성의 것이 바람직하고, 예를 들어 자외선 또는 전자선에 의해 경화되는 수지인 전리 방사선 경화형 수지, 전리 방사선 경화형 수지와 용제 건조형 수지의 혼합물, 열경화형 수지 등을 경화하여 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 더 바람직하게는 전리 방사선 경화형 수지이다. 전리 방사선 경화형 수지, 전리 방사선 경화형 수지와 용제 건조형 수지의 혼합물, 열경화형 수지로서는 특별히 한정되지 않고, 상기 단층 방현층의 형성에 사용할 수 있는 것으로서 예시한 수지를 사용할 수 있다.
- [0205] 상기 표면 조정층은 유동성을 조정하는 유기 미립자나 무기 미립자를 함유하는 것이어도 된다. 상기 유동성 조정제로서 사용할 수 있는 유기 미립자 또는 무기 미립자의 형상은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 불형상, 판 형상, 섬유 형상, 부정형, 중공 등의 어느 것이어도 된다. 특히, 바람직한 유동성 조정제는 콜로이드 실리카이다. 종래, 표면 조정층의 형성에 의해 미세한 요철을 메워서 평탄하게(smoothing) 하고자 할때, 너무 평탄하게 해 버림으로써 방현성이 현저하게 저하되어 버렸다. 그러나, 상기 콜로이드 실리카를 함유하는 조성물에 의해 피막의 형성을 행하면 방현성과 흑색 재현성의 양립을 도모할 수 있다. 이러한 효과가 얻어지는 작용은 명확하지는 않으나, 콜로이드 실리카를 함유하는 조성물은 그 유동성이 제어됨으로써 표면의 요철 형상으로의 추종성이 양호하기 때문에, 평탄하게 할 때 종래의 표면 조정층에서는 완전히 뭉게져 버리는 하지 요철층에 있는 미세한 요철 형상에 적절한 매끄러움을 부여시키면서 완전히 뭉게지지 않고 남길 수 있는 것이라고 추측된다.
- [0206] 본 발명에 있어서 「콜로이드 실리카」란 콜로이드 상태의 실리카 입자를 물 또는 유기 용매에 분산시킨 콜로이드 용액을 의미한다. 상기 콜로이드 실리카의 입자경(직경)은 1 내지 50nm 정도의 초미립자의 것인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 콜로이드 실리카의 입자경은 BET법에 의한 평균 입자경(BET법에 의해 표면적을 측정하여 입자가 완전한 불이라고 간주하여 환산하여 평균 입자경을 산출한다)이다.
- [0207] 상기 콜로이드 실리카는 공지의 것이고, 시판하는 것으로서는, 예를 들어 「메탄올실리카졸」, 「MA-ST-M」, 「IPA-ST」, 「EG-ST」, 「EG-ST-ZL」, 「NPC-ST」, 「DMAC-ST」, 「MEK」, 「XBA-ST」, 「MIBK-ST」 [이상, 닛산 화학 공업(주) 제품, 모두 상품명], 「OSCAL1132」, 「OSCAL1232」, 「OSCAL1332」, 「OSCAL1432」, 「OSCAL1532」, 「OSCAL1632」, 「OSCAL1132」, [이상, 쇼쿠바이 화학 공업(주) 제품, 모두 상품명]으로 시판되고 있는 것을 들 수 있다.
- [0208] 상기 유기 미립자 또는 무기 미립자는 표면 조정층의 바인더 수지 질량 100에 대하여, 미립자 질량이 5 내지 300으로 포함되어 있는 것이 바람직하다(미립자 질량/바인더 수지 질량=P/V비=5 내지 300/100). 5 미만이면, 요철 형상으로의 추종성이 불충분해지기 때문에 광택 블랙감 등의 흑색 재현성과 방현성을 양립하는 것이 곤란

해지는 경우가 있다. 300을 초과하면 밀착성이나 내마찰 손상성 등 물성면에서 불량률이 일어나기 때문에 이 범위 이내가 좋다. 첨가량은 첨가하는 미립자에 따라 변화되나, 콜로이드 실리카의 경우에는 첨가량은 5 내지 80이 바람직하다. 80을 초과하면 그 이상 첨가해도 방현성이 변화되지 않는 영역이 되기 때문에 첨가하는 의미가 없어지는 것과, 이것을 초과하면 하층과의 밀착성 불량률이 일어나기 때문에 이 범위 이하로 하는 것이 좋다.

- [0209] 또한, 표면 조정층은, 상술한 바와 같은 요철층의 형상의 조정 외에 대전 방지, 굴절률 조정, 고경도화, 오염 방지성 등을 부여하는 기능을 갖는 것이어도 된다. 이 경우, 상기 표면 조정층은 필요에 따라 대전 방지제, 고굴절률제, 중굴절률제, 저굴절률제 등의 굴절률 조정제, 오염 방지제 등의 그 밖의 첨가제를 함유하는 표면 조정층 형성용 조성물에 의해 형성할 수 있다.
- [0210] 상기 표면 조정층 형성용 조성물에 대전 방지제를 첨가함으로써 본 발명의 광학 적층체의 표면에 있어서의 진애 부착을 유효하게 방지할 수 있다.
- [0211] 상기 대전 방지제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 제4급 암모늄염, 피리디늄염, 제1 내지 제3 아미노기 등의 양이온성 화합물; 술폰산염기, 황산 에스테르염기, 인산 에스테르염기, 포스폰산 염기 등의 음이온성 화합물; 아미노산계, 아미노황산 에스테르계 등의 양성 화합물; 아미노알콜계, 글리세린계, 폴리에틸렌글리콜계 등의 비이온성 화합물; 주석 및 티탄의 알콕시드와 같은 유기 금속 화합물; 상기 유기 금속 화합물의 아세틸아세트나이트염과 같은 금속 킬레이트 화합물 등을 들 수 있다. 상기에 열기한 화합물을 고분자량화한 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 제3급 아미노기, 제4급 암모늄기 또는 금속 킬레이트부를 갖고, 또한 전리 방사선에 의해 중합 가능한 모노머 또는 올리고머 또는 관능기를 갖는 커플링제와 같은 유기 금속 화합물 등의 중합성 화합물도 또 대전 방지제로서 사용할 수 있다.
- [0212] 상기 대전 방지제로서는 또한 도전성 폴리머를 들 수 있다. 상기 도전성 폴리머를 사용하면 우수한 대전 방지 성능을 발휘하는 동시에 광학 적층체의 전체 광선 투과율을 높여 헤이즈값을 내리는 것도 가능해진다. 또한, 도전성 향상이나, 대전 방지 성능 향상을 목적으로 한 유기 술폰산이나 염화철 등의 음이온을 도우펀트(전자 공여제)로서 첨가할 수도 있다.
- [0213] 상기 도전성 폴리머로서는, 예를 들어 지방족 공역계의 폴리아세틸렌, 폴리아센, 폴리아즈렌, 방향족 공역계의 폴리페닐렌, 복소환식 공역계의 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리이소티아나프텐, 헤테로 원자 함유 공역계의 폴리아닐린, 폴리티에닐렌비닐렌, 혼합형 공역계의 폴리(페닐렌비닐렌), 분자 중에 복수의 공역쇄를 갖는 공역계인 복쇄형 공역계, 이들 도전성 폴리머의 유도체 및 이들 공역 고분자쇄를 포화 고분자에 그라프트 또는 블록 공중합 고분자인 도전성 복합체 등을 들 수 있다.
- [0214] 그 중에서도, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0215] 또한, 투명성, 대전 방지성이 높아, 상술한 도우펀트 첨가 효과에도 우수하다는 점에서 폴리티오펜이 특히 바람직하다. 상기 폴리티오펜으로서, 올리고티오펜도 적절하게 사용할 수 있다.
- [0216] 또한, 상기 유도체로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 폴리페닐아세틸렌, 폴리디아세틸렌의 알킬기 치환체 등을 들 수 있다.
- [0217] 상기 대전 방지제는 도전성 금속 산화물 미립자이어도 된다. 상기 도전성 금속 산화물 미립자로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 ZnO(굴절률 1.90, 이하 괄호 안의 값은 전부 굴절률을 나타내는 것이다.), Sb₂O₃(1.71), SnO₂(1.997), CeO₂(1.95), 산화 인듐 주석(약칭 ITO; 1.95), In₂O₃(2.00), Al₂O₃(1.63), 안티몬 도핑 산화주석(약칭 ATO; 2.0), 알루미늄 도핑 산화아연(약칭 AZO; 2.0) 등을 들 수 있다. 미립자란, 평균 입자경이 1마이크론 이하의, 소위 서브마이크론의 크기의 것을 말하며, 평균 입자경이 0.1nm 내지 0.1 μ m의 것이 초미립자를 바인더에 분산시킬 때, 헤이즈가 거의 없어 전체 광선 투과율이 양호한 고투명한 막을 형성할 수 있는 조성물을 제작할 수 있다는 관점에서 보아 바람직하다. 상기 도전성 금속 산화물 미립자의 평균 입자경은 동적 광산란법 등에 의해 측정할 수 있다.
- [0218] 상기 대전 방지제는 바인더 수지량(용제를 제외한다)에 대한 첨가가 5 내지 250질량%인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 상기 첨가량의 상한이 100질량% 이하이며, 하한이 7질량% 이상이다. 첨가량을 상기 수치 범위로 조정함으로써 광학 적층체로서의 투명성을 유지하며, 또한 광택 블랙감이나 방현성 등의 성질에 악영향을 끼치는 일 없이, 대전 방지 성능을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0219] 상기 표면 조정층 형성용 조성물은 오염 방지제를 포함하는 것이어도 된다. 상기 오염 방지제는 광학 적층체의 가장 바깥쪽 표면의 오염 방지를 주목적으로 하고 또한 광학 적층체의 내마찰 손상성을 부여하는 것이 가능해진

다. 오염 방지제로서는 발수성, 발유성, 지문 닦아내기 성질을 발현하는 첨가제가 유효한데, 예를 들어 불소계 화합물, 규소계 화합물 또는 이들의 혼합 화합물을 들 수 있다. 상기 규소계 화합물로서는 2-퍼플로로옥틸에틸 트리아미노실란 등의 플로로알킬기를 갖는 실란 커플링제 등을 들 수 있고, 특히 아미노기를 갖는 것이 바람직하다.

[0220] 고굴절률제 및 중굴절률제는 반사 방지성을 더욱 향상시키기 위하여 표면 조정층에 첨가되어 있어도 된다. 고굴절률제, 중굴절률제의 굴절률은 1.46 내지 2.00의 범위 내에서 설정되어도 되고, 중굴절률제는 그 굴절률이 1.46 내지 1.80의 범위 내의 것을 의미하고, 고굴절률제는 그 굴절률이 1.65 내지 2.00의 범위 내의 것을 의미한다.

[0221] 이들 굴절률제는 미립자를 들 수 있고, 그 구체예(괄호 안은 굴절률을 나타낸다)로서는 산화아연(1.90), 티타니아(2.3 내지 2.7), 세리아(1.95), 안티몬 도핑 산화주석(1.80), 주석 도핑 산화인듐(1.95), 지르코니아(2.0), 이트리아(1.87) 등을 들 수 있다.

[0222] 상기 표면 조정층 형성용 조성물은 불소계 또는 실리콘계 등의 레벨링제를 더 함유하는 것이어도 된다. 레벨링제를 첨가한 표면 조정층 형성용 조성물은 도공면을 양호하게 하고, 또한 내마찰 손상성의 효과를 부여할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0223] 상기 표면 조정층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 상기한 콜로이드 실리카, 바인더 수지(모노머, 올리고머 등의 수지 성분을 포함한다), 용제 및 필요에 따라 사용하는 임의의 성분을 혼합하여 얻은 표면 조정층 형성용 조성물을 하지 요철층 상에 도포함으로써 형성할 수 있다. 상기 용제로서는 이소프로필알코올, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르류; 할로겐화 탄화수소; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있고, 바람직하게는 케톤류, 에스테르류를 들 수 있다.

[0224] 상기 표면 조정층 형성용 조성물은 메이어 바 코트법, 롤 코트법, 그라비아 코트법 등의 공지의 도포 방법에 의해 도장할 수 있다. 표면 조정층 형성용 조성물의 도포 후에 필요에 따라 건조와 경화를 행한다. 상기 표면 조정층의 형성에 있어서는 상기 수지 바인더로서 자외선 경화형 수지를 사용하여, 자외선에 의해 경화를 행하는 것이 바람직하다. 자외선에 의해 경화를 행할 경우, 190 내지 380nm의 파장 영역의 자외선을 사용하는 것이 바람직하다. 자외선에 의한 경화는, 예를 들어 메탈헬라이드 램프등, 고압 수은등, 저압 수은등, 초고압 수은등, 카본 아크등, 블랙 라이트 형광등 등에 의해 행할 수 있다. 전자선원의 구체예로서는, 콕크로프트윌튼형, 반데그라프트형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 직선형, 다이내미트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 들 수 있다.

[0225] 표면 조정층의 막 두께(경화 시)는 0.6 μm 이상 15 μm 이하(12 μm 이하가 바람직하다)인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 하한이 1.5 μm 이상이며, 더 바람직하게는 3 μm 이상이며, 상한은 더 바람직하게는 8 μm 이하이며, 더 바람직하게는 5 μm 이하이다. 또한, 상기 표면 조정층의 두께는 전술한 층 두께의 측정 방법으로 하지 요철층의 두께 A를 측정한 뒤, 표면 조정층을 적층한 하지 요철층+표면 조정층의 두께 B를 측정하고, 이 B로부터 A의 값을 빼서 산출한 값이다(하지 요철층과, 표면 조정층의 바인더 수지에 굴절률차가 있는 경우에는 완성된 제품의, 상기 B를 측정된 후에 A를 측정하여 산출도 가능하다. 양자에 굴절률차가 없는 경우에는 전술한 SEM이나 TEM에 의한 방법으로 산출할 수 있다). 상기 막 두께가 0.6 μm 미만이면 방현성은 양호하나, 광택 블랙감이 개선되지 않는 경우가 있다. 막 두께가 15 μm 를 초과한 경우에는 광택 블랙감은 매우 우수하나, 방현성이 개선되지 않는다는 문제를 발생시키는 경우가 있다.

[0226] 상기 방현층은 임의의 층으로서 대전 방지층, 저굴절률층, 오염 방지층 등을 더 구비하여 이루어지는 것이어도 되고, 저굴절률층을 구비하여 이루어지는 것이 바람직하다. 저굴절률층은 상기 단층 방현층 또는 상기 표면 조정층의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 대전 방지층, 저굴절률층, 오염 방지층은, 예를 들어 상술한 대전 방지제, 저굴절률제, 오염 방지제 등에 수지 등을 첨가한 조성물을 조정하여 각각의 층을 형성하면 된다. 따라서, 대전 방지제, 저굴절률제, 오염 방지제, 수지 등도 마찬가지로 이루어진다.

[0227] 상기 저굴절률층은 단층 방현층 상 또는 표면 조정층 상에 형성할 수 있다. 단층 방현층 상에 저굴절률층을 갖는 것은 실질적으로는 상기 요철 하지층 상에 저굴절률성을 부여한 상기 표면 조정층을 형성한 것과 마찬가지로의 것이어도 된다. 또한, 상기 표면 조정층과는 별개로 저굴절률층을 설치하는 것이어도 된다. 상기저굴절률층은 굴절률 조정제로서 저굴절률제 등을 함유하는 것이다.

- [0228] 상기 저굴절률계는 그 굴절률이 방현층보다 낮은 것이다. 본 발명의 바람직한 형태에 따르면 방현층의 굴절률이 1.5 이상이며, 저굴절률계의 굴절률이 1.5 미만이며, 바람직하게는 1.45 이하로 구성되어 이루어지는 것이 바람직하다. 저굴절률계로서는 후술하는 저굴절률층과 동일한 소재를 사용할 수 있다.
- [0229] 저굴절률층은 외부로부터의 광(예를 들어 형광등, 자연광 등)이 광학 적층체의 표면에서 반사될 때 그 반사율을 낮춘다는 역할을 하는 층이다. 저굴절률층으로서의 바람직하게는 1) 실리카 또는 불화 마그네슘을 함유하는 수지, 2) 저굴절률 수지인 불소계 수지, 3) 실리카 또는 불화 마그네슘을 함유하는 불소계 수지, 4) 실리카 또는 불화 마그네슘의 박막 등의 어느 하나가 구성된다. 불소 수지 이외의 수지에 대해서는 상기 단층 방현층 및 표면 조정층을 구성하는 수지와 마찬가지로의 수지를 사용할 수 있다.
- [0230] 이들 저굴절률층은 그 굴절률이 1.45 이하, 특히 1.42 이하인 것이 바람직하다.
- [0231] 또한, 저굴절률층의 두께는 한정되지 않으나, 통상은 30nm 내지 1 μ m 정도의 범위 내로부터 적절하게 설정하면 된다.
- [0232] 상기 불소계 수지로서는, 적어도 분자 중에 불소 원자를 포함하는 중합성 화합물 또는 그 중합체를 사용할 수 있다. 중합성 화합물은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 전리 방사선에 의해 경화되는 관능기, 열경화되는 극성기 등의 경화 반응성의 기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 이들 반응성의 기를 동시에 더불어 갖는 화합물이어도 된다. 이 중합성 화합물에 대하여 중합체란, 상기한 바와 같은 반응성기 등을 일체 갖지 않는 것이다.
- [0233] 전리 방사선 경화성기를 갖는 중합성 화합물로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 불소 함유 모노머를 널리 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 플루오로올레핀류(예를 들어 플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로부타디엔, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 등)를 예시할 수 있다. (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 것으로서, 2,2,2-트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸(메타)아크릴레이트, α -트리플루오로메타크릴산 메틸, α -트리플루오로메타크릴산 에틸과 같은, 분자 중에 불소 원자를 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물; 분자 중에 불소 원자를 3개 이상 갖는 탄소수 1 내지 14의 플루오로알킬기, 플루오로시클로알킬기 또는 플루오로알킬렌기와, 2개 이상의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 불소 함유 다관능 (메타)아크릴산 에스테르 화합물 등도 있다.
- [0234] 열경화성 극성기로서 바람직한 것은, 예를 들어 수산기, 카르복실기, 아미노기, 에폭시기 등의 수소 결합 형성기이다. 이들은, 도포막과의 밀착성뿐만 아니라, 실리카 등의 무기 초미립자와의 친화성도 우수하다. 열경화성 극성기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들어 4-플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체; 플루오로에틸렌-탄화수소계 비닐에테르 공중합체; 에폭시, 폴리우레탄, 셀룰로스, 페놀, 폴리이미드 등의 각 수지의 불소 변성품 등을 들 수 있다.
- [0235] 전리 방사선 경화성기와 열경화성 극성기를 더불어 갖는 중합성 화합물로서는 아크릴 또는 메타크릴산의 부분 및 완전 불소화 알킬, 알케닐, 아릴에스테르류, 완전 또는 부분 불소화 비닐에테르류, 완전 또는 부분 불소화 비닐에스테르류, 완전 또는 부분 불소화 비닐케톤류 등을 예시할 수 있다.
- [0236] 또한, 불소계 수지로서는, 예를 들어 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- [0237] 상기 전리 방사선 경화성기를 갖는 중합성 화합물의 불소 함유(메타)아크릴레이트 화합물을 1종류 이상 포함하는 모노머 또는 모노머 혼합물의 중합체; 상기 불소 함유(메타)아크릴레이트 화합물의 1종류 이상과, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트와 같이 분자 중에 불소 원자를 포함하지 않는 (메타)아크릴레이트 화합물과의 공중합체; 플루오로에틸렌, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로프로필렌, 1,1,2-트리클로로-3,3,3-트리플루오로프로필렌, 헥사플루오로프로필렌과 같은 불소 함유 모노머의 단독 중합체 또는 공중합체 등. 이들 공중합체에 실리콘 성분을 함유시킨 실리콘 함유 불화비닐리덴 공중합체도 사용할 수 있다. 이 경우의 실리콘 성분으로서 (폴리)디메틸실록산, (폴리)디에틸실록산, (폴리)디페닐실록산, (폴리)메틸페닐실록산, 알킬 변성(폴리)디메틸실록산, 아조기 함유(폴리)디메틸실록산, 디메틸실리콘, 페닐메틸실리콘, 알킬·아랄킬 변성 실리콘, 플루오로실리콘, 폴리에테르 변성 실리콘, 지방산 에스테르 변성 실리콘, 메틸수소실리콘, 실라놀기 함유 실리콘, 알콕시기 함유 실리콘, 페놀기 함유 실리콘, 메타크릴 변성 실리콘, 아크릴 변성 실리콘, 아미노 변성 실리콘, 카르복산 변성 실리콘, 카르비놀 변성 실리콘, 에폭시 변성 실리콘, 멜캅토 변성 실리콘, 불소 변성 실리콘, 폴리에테르 변성 실리콘 등이 예시된다. 그 중에서도 디메틸실록산 구조를 갖는

것이 바람직하다.

- [0238] 또한, 이하와 같은 화합물로 이루어지는 비중합체 또는 중합체도 불소계 수지로서 사용할 수 있다. 즉, 분자 중에 1개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 불소 함유 화합물과, 아미노기, 히드록실기, 카르복실기와 같은 이소시아네이트기와 반응하는 관능기를 분자 중에 1개 이상 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물; 불소 함유 폴리에테르폴리올, 불소 함유 알킬폴리올, 불소 함유 폴리에스테르폴리올, 불소 함유 ϵ -카프로락톤 변성 폴리올과 같은 불소 함유 폴리올과, 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0239] 또한, 상기한 불소 원자를 갖는 중합성 화합물이나 중합체와 함께, 상기 단층 방현층에 기재한 각 수지 성분을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 반응성기 등을 경화시키기 위한 경화제, 도공성을 향상시키거나, 오염 방지성을 부여시키거나 하기 위해 각종 첨가제, 용제를 적절하게 사용할 수 있다.
- [0240] 상기 저굴절률층에 있어서는 저굴절률체로서, 「공극을 갖는 미립자」를 이용하는 것이 바람직하다. 「공극을 갖는 미립자」는 저굴절률층의 층 강도를 유지하면서 그 굴절률을 내릴 수 있다. 본 발명에 있어서, 「공극을 갖는 미립자」란, 미립자의 내부에 기체가 충전된 구조 및 기체를 포함하는 다공질 구조체 중 적어도 하나를 형성하고, 미립자 본래의 굴절률에 비해 미립자 중의 기체의 점유율에 반비례하여 굴절률이 저하되는 미립자를 의미한다. 또한, 본 발명에 있어서는 미립자의 형태, 구조, 응집 상태, 피막 내부에서의 미립자의 분산 상태에 의해 내부 또는 표면, 또는 이들 모두의 적어도 일부에 나노플라스 구조의 형성이 가능한 미립자도 포함된다. 이 미립자를 사용한 저굴절률층은 굴절률을 1.30 내지 1.45로 조절하는 것이 가능하다.
- [0241] 공극을 갖는 무기계의 미립자로서는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 2001-233611호 공보에 기재된 방법에 의해 조제된 실리카 미립자를 들 수 있다. 또한, 일본 특허 공개 7-133105, 일본 특허 출원 공개 2002-79616호 공보, 일본 특허 출원 공개 2006-106714호 공보 등에 기재된 제법에 의해 얻어지는 실리카 미립자이어도 된다. 공극을 갖는 실리카 미립자는 제조가 용이하고 그 자신의 경도가 높기 때문에 바인더와 혼합하여 저굴절률층을 형성했을 때 그 층 강도가 향상되고, 또한 굴절률을 1.20 내지 1.45 정도의 범위 내로 조제하는 것을 가능하게 한다. 특히, 공극을 갖는 유기계의 미립자의 구체예로서는, 일본 특허 출원 공개 2002-80503호 공보에 개시되어 있는 기술을 사용하여 조제한 중공 폴리머 미립자를 바람직하게 들 수 있다.
- [0242] 피막의 내부 또는 표면, 또는 이들 모두의 적어도 일부에 나노플라스 구조의 형성이 가능한 미립자로서는 상기한 실리카 미립자 외에 비표면적을 크게 하는 것을 목적으로 하여 제조되며, 충전용의 칼럼 및 표면의 다공질부에 각종 화학 물질을 흡착시키는 제방재(除放材), 촉매 고정용으로 사용되는 다공질 미립자, 또는 단열재나 저유전체에 내장하는 것을 목적으로 하는 중공 미립자의 분산체나 응집체를 들 수 있다. 구체적으로는, 시판품으로서 일본 실리카 공업 주식회사 제품의 상품명 Nipsil이나 Nipgel 중에서 다공질 실리카 미립자의 집합체, 닛산 화학 공업(주) 제품의 실리카 미립자가 사슬 형상으로 연결된 구조를 갖는 콜로이드 실리카 UP 시리즈(상품명)로부터 본 발명의 바람직한 입자경의 범위 내의 것을 이용하는 것이 가능하다.
- [0243] 「공극을 갖는 미립자」의 평균 입자경은 5nm 이상 300nm 이하이며, 바람직하게는 하한이 8nm 이상이며 상한이 100nm 이하이며, 더 바람직하게는 하한이 10nm 이상이며 상한이 80nm 이하이다. 미립자의 평균 입자경이 이 범위 내에 있는 것에 의해, 저굴절률층에 우수한 투명성을 부여하는 것이 가능해진다. 또한, 상기 평균 입자경은 동적 광 산란법 등에 의해 측정된 값이다. 「공극을 갖는 미립자」는, 상기 저굴절률층 중에 매트릭스 수지 100질량부에 대하여 통상 0.1 내지 500질량부 정도, 바람직하게는 10 내지 200질량부 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0244] 상기 저굴절률층의 형성에 있어서는, 상기 저굴절률층 형성용 조성물의 점도를 바람직한 도포성이 얻어지는 0.5 내지 5cps(25도), 바람직하게는 0.7 내지 3cps(25도)의 범위의 것으로 하는 것이 바람직하다. 가시광선이 우수한 반사 방지막을 실현할 수 있으며, 또한 균일하고 도포 얼룩이 없는 박막을 형성할 수 있고, 또한 기재에 대한 밀착성이 특히 우수한 저굴절률층을 형성할 수 있다.
- [0245] 수지의 경화 수단은 단층 방현층의 항에서 설명한 것과 마찬가지로이어도 된다. 경화 처리를 위해 가열 수단이 이용되는 경우에는 가열에 의해, 예를 들어 래디컬을 발생시켜 중합성 화합물의 중합을 개시시키는 열중합 개시제가 불소계 수지 조성물에 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0246] 저굴절률층의 층 두께(nm)_{d₁}는, 하기 수식 5를 만족하는 것이 바람직하다.

[0247] <수식 5>

$$d_A = m \lambda / (4n_A)$$

[0248]

[0249] (상기 식에서,

[0250] n_A 는 저굴절률층의 굴절률을 나타내며,

[0251] m 은 플러스의 홀수를 나타내고, 바람직하게는 1을 나타내고,

[0252] λ 은 파장이며, 바람직하게는 480 내지 580nm의 범위의 값이다)

[0253] 또한, 본 발명에 있어서는, 저굴절률층은 하기 수식 6을 만족하는 것이 저반사율 화면에서 바람직하다.

[0254] <수식 6>

$$120 < n_A d_A < 145$$

[0255]

[0256] 본 발명의 다른 형태에 따르면 상기 방현층은 임의의 층으로서, 대전 방지층(도전층)을 구비하여도 된다.

[0257] 상기 대전 방지층의 형성 방법으로서, 광학 적층체의 각 층의 상면에 도전성 금속 혹은 도전성 금속 산화물 등을 증착 또는 스퍼터링함으로써 증착막을 형성하는 방법 또는 수지 중에 도전성 미립자를 분산한 수지 조성물을 도포함으로써 도포막을 형성하는 방법을 들 수 있다.

[0258] 상기 대전 방지층의 형성 방법으로서, 또한 도전성 미립자와 경화형 수지를 포함하는 도포액을 물 코트법, 메이어 바 코트법, 그라비아 코트법 등의 도포 방법에 의해 도포하고, 도포 후에 건조와 자외선 경화를 행하는 방법을 들 수 있다.

[0259] 상기 대전 방지층을 증착막으로 형성하는 경우, 도전성 금속 또는 도전성 금속 산화물을 대전 방지제로서 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 안티몬 도핑의 인듐·주석산화물(이하, 「ATO」라고 한다), 인듐·주석산화물(이하, 「ITO」라고 한다) 등을 들 수 있다. 대전 방지층으로서의 증착막의 두께는 10nm 이상 200nm 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이상 50nm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0260] 상기 대전 방지층은 상기 대전 방지제를 포함하는 도포액에 의해 형성되어도 된다. 대전 방지제는 상술한 표면 조정층에 있어서 설명한 것과 마찬가지로 되어도 된다.

[0261] 상기 대전 방지층의 형성에 있어서, 도전성 미립자를 사용하여 도막할 경우, 바람직하게는 경화형 수지를 사용한다. 경화형 수지로서는 상기 단층 방현층을 형성하는 것과 마찬가지로 되어도 된다.

[0262] 전리 방사선 경화형 수지 조성물의 경화 방법으로서, 전자선 또는 자외선의 조사에 의해 경화한다. 전자선 경화의 경우에는 100KeV 내지 300KeV의 에너지를 갖는 전자선 등을 사용한다. 자외선 경화의 경우에는 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크, 크세논 아크, 메탈 헬라이드 램프 등의 광선으로부터 발하는 자외선 등을 사용한다.

[0263] 광 투과성 기재는 평활성, 내열성을 구비하고, 기계적 강도가 우수한 것이 바람직하다. 광 투과성 기재를 형성하는 재료의 구체예로서는 폴리에스테르(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트), 셀룰로스트리아세테이트, 셀룰로소디아세테이트, 셀룰로소아세테이트부틸레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리비닐아세탈, 폴리에테르케톤, 폴리메타크릴산메틸, 폴리카보네이트, 또는 폴리우레탄 등의 열가소성 수지를 들 수 있고, 바람직하게는 폴리에스테르(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트), 셀룰로스트리아세테이트를 들 수 있다.

[0264] 상기 광 투과성 기재로서는, 또한 지환 구조를 갖는 비정질 올레핀 폴리머(Cyclo-Olefin-Polymer:COP) 필름도 사용할 수 있다. 이것은, 노보넨계 중합체, 단환의 고리 형상 올레핀계 중합체, 고리 형상 공역 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소계 중합체 수지 등이 사용되고 있는 기재이며, 예를 들어 니혼제온(주) 제품의 제오넥스나 제오노아(노보넨계 수지), 스미토모 베이클라이트(주) 제품 스미라이트FS-1700, JSR(주) 제품 아톤(변성 노보넨계 수지), 미쓰이 화학(주) 제품 아켄(고리 형상 올레핀 공중합체), Ticona사 제품의 Topas(고리 형상 올레핀 공중합체), 히타치가세이(주) 제품 옵트 랫츠 OZ-1000 시리즈(지환식 아크릴 수지) 등을 들 수 있다.

또한, 트리아세틸셀룰로스의 대체 기재로서 아사히카세이 케미컬(주) 제품의 FV 시리즈(저복굴절율, 저광탄성을 필름)도 바람직하다.

- [0265] 상기 광 투과성 기재는, 상기 열가소성 수지 유연성이 풍부한 필름 형상체로서 사용하는 것이 바람직하나, 경화성이 요구되는 사용 형태에 따라 이들 열가소성 수지의 판을 사용하는 것도 가능하며, 또는 글래스판의 판 형상체의 것을 사용해도 된다.
- [0266] 광 투과성 기재의 두께는 20 μ m 이상 300 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 상한이 200 μ m이며 하한이 30 μ m이다. 광 투과성 기재가 판 형상체인 경우에는 이들 두께를 초과하는 두께(300 μ m 이상 10mm 정도)이어도 된다. 기재는 그 위에 방현층을 형성하는데 있어서, 접착성 향상을 위해 코로나 방전 처리, 산화 처리 등의 물리적인 처리 외에 앵커제 혹은 프라이머라고 불리는 도료의 도포를 미리 행해도 된다.
- [0267] 이와 같이 하여 얻어진 광학 적층체의 표면의 요철 형상은, 요철의 평균 간격을 Sm으로 하고 요철부의 평균 경사각을 θ_a 로 하고 요철의 평균 거칠기를 Rz로 한 경우에,
- [0268] Sm이 50 μ m 이상 100 μ m 미만이며,
- [0269] θ_a 가 0.1도 이상 1.0도 이하이며,
- [0270] Rz가 0.2 μ m 초과 1.0 μ m 이하
- [0271] 인 것이다. 이러한 수치를 만족하는 것으로 함으로써 특히 적절하게 효과를 얻을 수 있다.
- [0272] 즉, 본 발명의 광학 적층체의 표면의 형상을 컨트롤함으로써 광학 특성을 컨트롤하는 것이다. 여기서, 상기 「광학 적층체의 표면」은, 방현층이 단층일 경우 방현층이 하지 요철층과 표면 조정층으로 이루어질 경우, 또한 상기 저굴절률층 및 임의의 층 중 적어도 하나를 갖는 경우 중 어떤 경우든 공기와 접하는 가장 바깥쪽 표면을 의미하는 것으로서, 이러한 가장 바깥쪽 표면의 요철 형상의 광학 특성값이 본 발명에 있어서의 광학 적층체의 표면 요철 형상의 광학 특성값과 일치하는 것이다.
- [0273] 본 발명에 있어서 필요로 하는 각종 파라미터의 정의 및 측정 방법을 이하에 설명한다.
- [0274] 굴절률의 측정
- [0275] 표면 조정층 등, 경화 후의 도막의 굴절률은 아베식 굴절계에 의해 JIS K7142에 따라 측정했다.
- [0276] 굴절률·층 두께의 측정
- [0277] 굴절률 및 층 두께는 상기 기재 방법 이외에도 이하와 같이 구할 수 있다. 측정하려는 막을 적층한 필름의 분광 반사율을 시마즈 제작소 제품 MPC3100분광 광도계에 의해 5° 정반사율 스펙트럼을 380 내지 780nm 까지의 파장 범위에서 측정하고, [또한, 5° 정반사율을 측정할 경우에는 광학 적층체인 필름의 이면 반사를 방지하기 위해 측정막면과는 반대측에 흑 테이프(테라오카 제품)를 붙여 측정] 상기 스펙트럼의 $\lambda/4$ 값으로부터 광학층 두께를 산출하고, 그것에 기초하여 굴절률을 산출했다. 또한, 반사 스펙트럼의 결과로부터 층 두께를 산출했다. 여기에서는 550nm의 굴절률을 대표값으로서 채용했다.
- [0278] 본 발명의 광학 적층체의 제조 방법은 방현층 형성용 조성물을 광 투과성 기재 상에 도포하여 방현층을 형성하는 공정을 포함하는 것이다.
- [0279] 상기 방현층 형성용 조성물로서는, 상술한 수지 및 미립자를 함유하는 방현층 형성용 조성물이나 단층 방현층 형성용 조성물 등의 방현층 형성용 조성물을 들 수 있다.
- [0280] 상기 도포하는 방법 및 상기 방현층을 형성하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 상기 단층 방현층의 형성에 있어서 기재한 도포 방법 및 형성 방법과 마찬가지로의 방법을 들 수 있다. 이러한 광학 적층체의 제조 방법도 본 발명의 하나이다.
- [0281] 편광 소자의 표면에, 본 발명에 의한 광학 적층체를 상기 광학 적층체에 있어서의 방현층이 존재하는 면과 반대면에 설치함으로써 편광판으로 할 수 있다. 이러한 편광판도 본 발명의 하나이다.
- [0282] 상기 편광 소자로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 옥소 등에 의해 염색되어, 연신된 폴리비닐알코올 필름, 폴리비닐포르말 필름, 폴리비닐아세탈 필름, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체계 비누화 필름 등을 사용할 수 있다. 상기 편광 소자와 본 발명의 광학 적층체의 라미네이트 처리에 있어서의 광 투과성 기재(바람직하게는, 트리아세틸셀룰로스 필름)에 비누화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 비누화 처리에 의해, 접착성이 양호

해져 대전 방지 효과도 얻을 수 있다.

- [0283] 투과성 표시체와, 상기 투과성 표시체를 배면으로부터 조사하는 광원 장치를 구비하여 이루어지는 화상 표시 장치로서, 상기 투과성 표시체의 표면에 본 발명의 광학 적층체 또는 본 발명의 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치도 본 발명의 하나이다.
- [0284] 본 발명에 의한 화상 표시 장치는 기본적으로는 광원 장치와 표시 소자와 본 발명에 의한 광학 적층체로 구성되어 된다. 화상 표시 장치는 투과형 표시 장치에 이용되며, 특히 텔레비전, 컴퓨터, 워드프로세서 등의 디스플레이 표시에 사용된다. 특히, CRT, PDP, 액정 패널 등의 고정밀 화상용 디스플레이의 표면에 사용된다.
- [0285] 본 발명에 의한 화상 표시 장치가 액정 표시 장치인 경우, 광원 장치의 광원은 본 발명에 의한 광학 적층체의 하측으로부터 조사된다. 또한, STN형의 액정 표시 장치에는 액정 표시 소자와 편광판 사이에 위상차판이 삽입되어도 된다. 이 액정 표시 장치의 각 층간에는 필요에 따라 접착층이 설치되어도 된다.
- [0286] 본 발명의 광학 적층체에 의해, 방현성, 번쩍임의 방지, 광택 블랙감 등의 흑색 재현성 등의 성질을 동시에 얻을 수 있다.

실시예

- [0295] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더 상세하게 설명한다.
- [0296] 본 발명의 내용을 하기의 실시 형태에 의해 설명하나, 본 발명의 내용은 이들 실시 형태에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 특별한 언급이 없는 한, 「부」 및 「%」는 질량 기준이다.
- [0297] 단층 방현층용 조성물
- [0298] 단층 방현층용 조성물 1
- [0299] (자외선 경화형 수지)
- [0300] 펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(니혼카야쿠 제품, 굴절률 1.51)
- [0301] 65질량부
- [0302] 이소시아누르산 변성 디아크릴레이트M215[동아 합성(주) 제품] 35질량부
- [0303] 폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000) 10질량부
- [0304] (광 경화 개시제)
- [0305] 일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품] 6질량부
- [0306] 일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품] 1질량부
- [0307] (투광성 제1 미립자)
- [0308] 단분산 아크릴 비즈(입경 9.0 μ m, 굴절률 1.535) 10질량부
- [0309] (투광성 제2 미립자)
- [0310] 스틸렌 비즈[소켄 화학(주) 제품, 입경 3.5 μ m, 굴절률 1.60] 14질량부
- [0311] (레벨링제)
- [0312] 실리콘계 레벨링제 다이니치세이카(주) 제품 0.045질량부
- [0313] (용제)
- [0314] 톨루엔 64질량부
- [0315] 시클로헥사논 16질량부
- [0316] 상기 재료를 충분히 혼합하여 조성물로서 조정했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 60질량%의 단층 방현층용 조성물 1을 조제했다.
- [0317] 단층 방현층용 조성물 2

[0318]	(자외선 경화형 수지)	
[0319]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(굴절률 1.51)	20질량부
[0320]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000)	1질량부
[0321]	(광 경화 개시제)	
[0322]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1.2질량부
[0323]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.2질량부
[0324]	(미립자)	
[0325]	단분산 스틸렌 비즈(입경 3.5 μ m, 굴절률 1.60)	1.2질량부
[0326]	(레벨링제)	
[0327]	실리콘계 레벨링제 10-28[다이니치세이카(주) 제품]	0.012질량부
[0328]	(용제)	
[0329]	톨루엔	37.2질량부
[0330]	메틸이소부틸케톤	6.6질량부
[0331]	상기 재료를 충분히 혼합하여 조성물로서 조정했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 35질량%의 단층 방현층용 조성물 2를 조제했다.	
[0332]	<u>단층 방현층용 조성물 3</u>	
[0333]	(자외선 경화형 수지)	
[0334]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(굴절률 1.51)	12.0질량부
[0335]	이소시아누르산 변성 디아크릴레이트M215[동아 합성(주) 제품]	8.0질량부
[0336]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000)	2질량부
[0337]	(광 경화 개시제)	
[0338]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1.32질량부
[0339]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.22질량부
[0340]	(투광성 제1 미립자)	
[0341]	단분산 스틸렌-아크릴 공중합 비즈(입경 3.5 μ m, 굴절률 1.555)	4.84질량부
[0342]	(투광성 제2 미립자)	
[0343]	단분산 스틸렌 비즈(입경 3.5 μ m, 굴절률 1.60)	0.55질량부
[0344]	(레벨링제)	
[0345]	실리콘계 레벨링제 다이니치세이카(주) 제품	0.0077질량부
[0346]	상기 재료와, 톨루엔:시클로헥사논이 6:4의 용제를 전체 고형분이 38질량%가 되도록 첨가하여 충분히 혼합하여 조성물로서 조정했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 단층 방현층용 조성물 3을 조제했다.	
[0347]	<u>단층 방현층용 조성물 4</u>	
[0348]	(자외선 경화형 수지)	
[0349]	다관능 우레탄 아크릴레이트UV1700B[니혼 합성 화학 공업(주) 제품]	굴절률 1.51] 16질량부
[0350]	이소시아누르산 변성 디아크릴레이트M215[동아 합성(주) 제품] 2질량부	

[0351]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000)	2질량부
[0352]	(광 경화 개시제)	
[0353]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1.2질량부
[0354]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.2질량부
[0355]	(미립자)	
[0356]	단분산 스틸렌 비즈(입경 3.5 μ m, 굴절률 1.60)	0.6질량부
[0357]	(레벨링제)	
[0358]	실리콘계 레벨링제 10-28[다이니치세이카(주) 제품]	0.0132질량부
[0359]	상기 재료와, 툴루엔:시클로헥사논이 6:4의 용제를 전체 고형분이 40질량%가 되도록 첨가하여 충분히 혼합하여 조성물로서 조정했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 단층 방현층용 조성물 4를 조제했다.	
[0360]	<u>단층 방현층용 조성물 5</u>	
[0361]	(투광성 제1 미립자)	
[0362]	단분산 아크릴 비즈(입경 2.0 μ m, 굴절률 1.535)	10질량부
[0363]	(투광성 제2 미립자)	
[0364]	단분산 스틸렌 비즈(입경 2.0 μ m, 굴절률 1.60)	7질량부
[0365]	(투광성 제3 미립자)	
[0366]	부정형 실리카: 평균 입자경 1.0 μ m	2질량부
[0367]	(자외선 경화형 수지)	
[0368]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(굴절률 1.51)	100질량부
[0369]	(광 경화 개시제)	
[0370]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	6질량부
[0371]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1질량부
[0372]	(폴리머)	
[0373]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000)	10질량부
[0374]	(레벨링제)	
[0375]	실리콘계 레벨링제	0.045질량부
[0376]	(용제)	
[0377]	톨루엔	164.8질량부
[0378]	시클로헥사논	41.2질량부
[0379]	상기 재료를 적절하게 첨가하여 충분히 혼합했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 40.5질량%의 단층 방현층용 조성물 5로 했다.	
[0380]	<u>하지 요철층용 조성물</u>	
[0381]	<u>하지 요철층용 조성물 1</u>	
[0382]	(자외선 경화형 수지)	
[0383]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(굴절률 1.51)	2.18질량부

[0384]	디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트(DPHA)(굴절률 1.51)	0.98질량부
[0385]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000)	0.31질량부
[0386]	(광 경화 개시제)	
[0387]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.20질량부
[0388]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.03질량부
[0389]	(투광성 제1 미립자)	
[0390]	단분산 아크릴 비즈(입자경 9.5 μ m, 굴절률 1.535)	0.74질량부
[0391]	(투광성 제2 미립자)	
[0392]	부정형 실리카 잉크(평균 입자경 1.5 μ m, 고형분 60%, 실리카 성분은 전체 고형분의 15%)	1.46질량부
[0393]	(레벨링제)	
[0394]	실리콘계 레벨링제 다이니치세이카(주) 제품	0.02질량부
[0395]	(용제)	
[0396]	톨루엔	5.53질량부
[0397]	아논	1.55질량부
[0398]	상기 재료를 충분히 혼합하여 고형분 40.5질량%의 조성물로서 조제했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 하지 요철층용 조성물 1을 조제했다.	
[0399]	<u>하지 요철층용 조성물 2</u>	
[0400]	(자외선 경화형 수지)	
[0401]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(굴절률 1.51)	2.20질량부
[0402]	이소시아누르산 변성 디아크릴레이트 M215[니혼카야쿠(주) 제품, 굴절률 1.51]	1.21질량부
[0403]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75,000)	0.34질량부
[0404]	(광 경화 개시제)	
[0405]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.22질량부
[0406]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.04질량부
[0407]	(투광성 제1 미립자)	
[0408]	단분산 아크릴 비즈(입자경 9.5 μ m, 굴절률 1.535)	0.82질량부
[0409]	(투광성 제2 미립자)	
[0410]	부정형 실리카 잉크(평균 입자경 1.5 μ m, 고형분 60%, 실리카 성분은 전체 고형분의 15%)	1.73질량부
[0411]	(레벨링제)	
[0412]	실리콘계 레벨링제 다이니치세이카(주) 제품	0.02질량부
[0413]	(용제)	
[0414]	톨루엔	5.88질량부
[0415]	아논	1.55질량부
[0416]	상기 재료를 충분히 혼합하여 고형분 40.5질량%의 조성물로서 조제했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리	

프로필렌제 필터로 여과하여 하지 요철층용 조성물 2를 조제했다.

[0417]	하지 요철층용 조성물 3			
[0418]	(투광성 제1 미립자)			
[0419]	단분산 아크릴 비즈(입경 7.0 μ m, 굴절률 1.535)	20	질량부	
[0420]	(투광성 제2 미립자)			
[0421]	단분산 스티렌 비즈(입경 3.5 μ m, 굴절률 1.60)	16.5	질량부	
[0422]	(투광성 제3 미립자)			
[0423]	부정형 실리카: 평균 입자경 2.5 μ m	2	질량부	
[0424]	(자외선 경화형 수지)			
[0425]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)(굴절률 1.51)	100	질량부	
[0426]	(광 경화 개시제)			
[0427]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	6	질량부	
[0428]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1	질량부	
[0429]	(폴리머)			
[0430]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75000)	10	질량부	
[0431]	(레벨링제)			
[0432]	실리콘계 레벨링제	0.045	질량부	
[0433]	(용제)			
[0434]	톨루엔	174.4	질량부	
[0435]	시클로헥사논	43.6	질량부	
[0436]	상기 재료를 적절하게 첨가하여 충분히 혼합했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 40.5질량%의 하지 요철층용 조성물 3으로 했다.			
[0437]	<u>하지 요철층용 조성물 4</u>			
[0438]	(투광성 제1 미립자)			
[0439]	단분산 아크릴 비즈(입경 7.0 μ m, 굴절률 1.535)	20	질량부	
[0440]	(투광성 제2 미립자)			
[0441]	단분산 스티렌 비즈(입경 3.5 μ m, 굴절률 1.60)	2.5	질량부	
[0442]	(투광성 제3 미립자)			
[0443]	부정형 실리카: 평균 입자경 2.5 μ m	2	질량부	
[0444]	(자외선 경화형 수지)			
[0445]	펜타에리스리톨트리아크릴레이트(PETA)[니혼카야쿠(주)	제품,	굴절률	1.51]
	100	질량부		
[0446]	(광 경화 개시제)			
[0447]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	6	질량부	
[0448]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1	질량부	
[0449]	(폴리머)			

[0450]	폴리메틸메타크릴레이트(분자량 75000)	10질량부
[0451]	(레벨링제)	
[0452]	실리콘계 레벨링제	0.045질량부
[0453]	(용제)	
[0454]	톨루엔	158질량부
[0455]	시클로헥사논	39.5질량부
[0456]	상기 재료를 적절하게 첨가하여 충분히 혼합했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 40.5질량%의 하지 요철층용 조성물 4로 했다.	
[0457]	<u>광확산층용 조성물</u>	
[0458]	<u>광확산층용 조성물 1</u>	
[0459]	수지[도요보(주) 제품 바이런200폴리에스테르]	100질량부
[0460]	광 확산제[세키사이 화성품 공업(주) 제품 MBX-8: 평균 입자경10 μ m]	
[0461]		240질량부
[0462]	희석 용제:톨루엔	130질량부
[0463]	:메틸에틸케톤	100질량부
[0464]		(고형분50%)
[0465]	상기 재료를 충분히 혼합하여 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 50질량%의 광확산층용 조성물 1로 했다.	
[0466]	<u>광확산 필름</u>	
[0467]	<u>광확산 필름1</u>	
[0468]	광확산층으로서, 120 μ m 두께의 (주)쓰지덴 제품 광확산 필름 「상품명:D122」를 사용했다. 이 광확산 필름의 광 투과성 기제는 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이었다.	
[0469]	<u>표면 조정층용 조성물 1</u>	
[0470]	(자외선 경화형 수지)	
[0471]	UV1700B[니혼 합성 화학 공업(주) 굴절률 1.51]	31.1질량부
[0472]	알로닉스 M315[상품명, 동아 합성(주) 제품 이소시아누르산의 에틸렌옥사이드3몰 부가물의 트리아크릴레이트] 10.4질량부	
[0473]	(광 경화 개시제)	
[0474]	일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	1.49질량부
[0475]	일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품]	0.41질량부
[0476]	(오염 방지제)	
[0477]	UT-3971[니혼 합성 화학 공업(주) 제품]	2.07질량부
[0478]	(용제)	
[0479]	톨루엔	48.76질량부
[0480]	시클로헥사논	5.59질량부
[0481]	상기 성분을 충분히 혼합하여 조성물로서 조정했다.	
[0482]	이 조성물을 구멍 직경 10 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 45질량%의 표면 조정층용 조성물 1을	

조제했다.

- [0483] 표면 조정층용 조성물 2
- [0484] (자외선 경화형 수지)
- [0485] UV1700B[니혼 합성 화학 공업(주) 제품 굴절률 1.51] 31.1질량부
- [0486] 알로닉스 M315[상품명, 동아 합성(주) 제품 이소시아누르산의 에틸렌옥사이드3몰 부가물의 트리아크릴레이트] 10.4질량부
- [0487] (광 경화 개시제)
- [0488] 일가큐어184[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품] 1.49질량부
- [0489] 일가큐어907[치바 스페셜티 케미컬즈(주) 제품] 0.41질량부
- [0490] (오염 방지제)
- [0491] UT-3971[니혼 합성 화학 공업(주) 제품] 2.07질량부
- [0492] (용제)
- [0493] 툴루엔 525.18질량부
- [0494] 시클로헥사논 60.28질량부
- [0495] 상기 성분을 충분히 혼합하여 조성물로서 조제했다.
- [0496] 이 조성물을 구멍 직경 10 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 40.5질량%의 표면 조정층용 조성물 2를 조제했다.
- [0497] 표면 조정층용 조성물 3(P/V=30/100)
- [0498] 콜로이드실리카슬러리(MIBK 분산);고형분 40%, 평균 입경 20nm
- [0499] 2.91질량부
- [0500] (자외선 경화형 수지)
- [0501] UV-1700B(자외선 경화형 수지;니혼 합성 화학 공업 제품 고형분 60% MIBK)
- [0502] 6.10질량부
- [0503] 알로닉스 M215(자외선 경화형 수지;동아 합성제 이소시아누르산의 에틸렌옥사이드2몰 부가물의 디아크릴레이트 고형분 60% MIBK) 1.52질량부
- [0504] (광 경화 개시제)
- [0505] 일가큐어184(광 경화 개시제;치바 스페셜티 케미컬즈사 제품) 0.018질량부
- [0506] 일가큐어907(광 경화 개시제;치바 스페셜티 케미컬즈사 제품) 0.003질량부
- [0507] (레벨링제)
- [0508] 실리콘계 레벨링제 10-28(다이니치세이카 제품) 0.0085질량부
- [0509] (용제)
- [0510] MIBK: 메틸이소부틸케톤 2.06질량부
- [0511] 시클로헥사논 0.41질량부
- [0512] 상기 성분을 충분히 혼합하여 조성물로서 조제했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고형분 약 45질량%의 표면 조정층용 조성물 3을 조제했다.
- [0513] 표면 조정층용 조성물 4(P/V=10/100)
- [0514] 콜로이드실리카슬러리(MIBK 분산);고형분 40%, 평균 입경 20nm

- [0515] 0.25질량부
- [0516] (자외선 경화형 수지)
- [0517] UV-1700B(자외선 경화형 수지;니혼 합성 화학 공업 제품 고휘분 60% MIBK)
- [0518] 1.58질량부
- [0519] 알로닉스 M315(자외선 경화형 수지;동아 합성 제품 고휘분 60% MIBK)
- [0520] 0.40질량부
- [0521] (광 경화 개시제)
- [0522] 일가큐어184(광 경화 개시제;치바 스페셜티 케미컬즈사 제품) 0.118질량부
- [0523] 일가큐어907(광 경화 개시제;치바 스페셜티 케미컬즈사 제품) 0.019질량부
- [0524] (오염 방지제)
- [0525] UT-3971(고형분 30% MIBK 용액;니혼 합성 화학 공업 제품) 0.002질량부
- [0526] (용제)
- [0527] 톨루엔 8.89질량부
- [0528] 시클로헥사논 1.88질량부
- [0529] 상기 성분을 충분히 혼합하여 조성물로서 조정했다. 이 조성물을 구멍 직경 30 μ m의 폴리프로필렌제 필터로 여과하여 고휘분 10질량%의 표면 조정층용 조성물 4를 조제했다.
- [0530] 제1 실시예
- [0531] 하지 요철층의 형성
- [0532] 두께 80 μ m의 트리아세테이트셀룰로스 필름[TD80U 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하여 하지 요철층용 조성물 1을 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#14를 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 자외선을 조사선량이 30mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 하지 요철층을 형성했다.
- [0533] 표면 조정층의 형성
- [0534] 또한 하지 요철층 상에 표면 조정층용 조성물 1을 코팅용 권선 로드(메이어 바)#12를 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시키고, 표면 조정층을 적층하여 방현성 광학 적층체를 얻었다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 16.5 μ m).
- [0535] 제2 실시예
- [0536] 하지 요철층의 형성
- [0537] 두께 80 μ m의 트리아세테이트셀룰로스 필름[TD80U 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 하지 요철층용 조성물 4를 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#14를 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 자외선을 조사선량이 30mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 하지 요철층을 형성했다. 하지 요철층에서, 바인더 수지와외의 굴절률차가 최대 0.09인 미립자를 사용함으로써 내부 확산 효과를 내어 번짐임을 더 효과적으로 방지할 수 있게 했다.
- [0538] 표면 조정층의 형성
- [0539] 또한 하지 요철층 상에 표면 조정층용 조성물 3을 코팅용 권선 로드(메이어 바)#10을 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시키고, 표면 조정층을 적층하여 방현성 광학 적층체를 얻었다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 12.5 μ m).
- [0540] 제3 실시예

- [0541] 하지 요철층의 형성
- [0542] 두께 80 μm 의 트리아세테이트셀룰로스 필름[TD80U 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 하지 요철층용 조성물 3을 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#14를 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 자외선을 조사선량이 30mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 하지 요철층을 형성했다. 하지 요철층에서, 바인더 수지와의 굴절률차가 최대 0.09인 미립자를 사용함으로써 내부 확산 효과를 내어 번짐을 더 효과적으로 방지할 수 있게 했다.
- [0543] 표면 조정층의 형성
- [0544] 또한 하지 요철층 상에 표면 조정층용 조성물 3을 코팅용 권선 로드(메이어 바)#8을 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시키고, 표면 조정층을 적층하여 방현성 광학 적층체를 얻었다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 10.5 μm).
- [0545] 제4 실시예
- [0546] 하지 요철층의 형성
- [0547] 두께 100 μm 의 2축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(도요 방적사 제품, 상품명 「A4300」)을 투명 기재로서 사용하고, 하지 요철층용 조성물 2를 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#14를 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 자외선을 조사선량이 30mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 하지 요철층을 형성했다.
- [0548] 표면 조정층의 형성
- [0549] 또한 하지 요철층 상에 표면 조정층용 조성물 2를 코팅용 권선 로드(메이어 바)#10을 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시키고, 표면 조정층을 적층하여 방현성 광학 적층체를 얻었다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 15.0 μm).
- [0550] 제5 실시예
- [0551] 방현층의 형성
- [0552] 80 μm 의 두께의 트리아세틸셀룰로스 필름[TD80U, 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 단층 방현층용 조성물 5를 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#5를 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 방현성 광학 적층체를 형성했다. 기초 방현층에서, 바인더 수지와의 굴절률차가 최대 0.09인 미립자를 사용함으로써 내부 확산 효과를 내어 번짐을 더 효과적으로 방지할 수 있게 했다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 3.2 μm).
- [0553] 제6 실시예
- [0554] 방현층의 형성
- [0555] 80 μm 의 두께의 트리아세틸셀룰로스 필름[TD80U, 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 단층 방현층용 조성물 1을 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#24를 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 방현성 광학 적층체를 형성했다. 기초 방현층에서, 바인더 수지와의 굴절률차가 최대 0.09인 미립자를 사용함으로써 내부 확산 효과를 내어 번짐을 더 효과적으로 방지할 수 있게 했다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 20 μm).
- [0556] 제1 비교예
- [0557] 하지 요철층의 형성
- [0558] 80 μm 의 두께의 트리아세틸셀룰로스 필름[TD80U, 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 단층 방현층용 조성물 2를 하지 요철층용 조성물로 하여, 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#8을 사용하여 도포하여, 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 자외선을 조사선량이 30mJ이 되도록 조사

하여 도포막을 경화시켜 하지 요철층을 형성했다. 하지 요철층에서, 바인더 수지와외의 굴절률차가 최대 0.09인 미립자를 사용함으로써 내부 확산 효과를 내어 번쩍임을 더 효과적으로 방지할 수 있게 했다.

[0559] 표면 조정층의 형성

[0560] 또한 하지 요철층 상에 표면 조정층용 조성물 2를 코팅용 권선 로드(메이어 바)#2를 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시키고, 표면 조정층을 적층하여 방현성 광학 적층체를 얻었다(기재 상의 방현층의 총 두께:7.6 μ m).

[0561] 제2 비교예

[0562] 방현층의 형성

[0563] 80 μ m의 두께의 트리아세틸셀룰로스 필름[TD80U, 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 하지 요철층용 조성물 3을 방현층용 조성물로서 사용하고, 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#12를 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 방현성 광학 적층체를 형성했다. 방현층에서, 바인더 수지와외의 굴절률차가 최대 0.09인 미립자를 사용함으로써 내부 확산 효과를 내어 번쩍임을 방지할 수 있게 했다. 이 방현층은, 바인더로부터 미립자가 머리를 내밀고 있는 외관을 갖는다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 4.5 μ m).

[0564] 제3 비교예

[0565] 방현층의 형성

[0566] 80 μ m의 두께의 트리아세틸셀룰로스 필름[TD80U, 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 단층 방현층용 조성물 3을 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#8를 사용하여 도포하여, 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사하여 도포막을 경화시켜 방현성 광학 적층체를 형성했다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 4.0 μ m).

[0567] 제4 비교예

[0568] 방현층의 형성

[0569] 80 μ m의 두께의 트리아세틸셀룰로스 필름[TD80U, 후지 사진 필름(주) 제품]을 투명 기재로서 사용하고, 단층 방현층용 조성물 4를 필름 위에 코팅용 권선 로드(메이어 바)#34를 사용하여 도포하여 70℃의 오븐 내에서 1분간 가열 건조하여 용제분을 증발시킨 후, 질소 퍼지 하(산소 농도 200ppm 이하)에서 자외선을 조사선량이 100mJ이 되도록 조사를 하여 도포막을 경화시켜 방현성 광학 적층체를 형성했다(기재 상의 방현층의 총 두께 : 약 23 μ m).

[0570] 얻어진 실시예 및 비교예의 광학 적층체를 이하의 평가 방법에 기초하여 평가를 행하여 그 결과를 표4에 기재했다.

[0571] 헤이즈, 층 두께, 국부 산정 평균 간격, 표면 거칠기

[0572] 헤이즈값(%), H층 두께(μ m), 국부 산정 평균 간격(S)(mm), 표면 거칠기(Sm, θ a, Rz)을 측정했다. 층 두께, 국부 산정 평균 간격(S), 표면 거칠기(Sm, θ a, Rz)는 본 명세서의 정의에 따라 측정했다.

[0573] 상기 헤이즈값은 JIS K-7136에 따라 측정할 수 있다. 측정에 사용하는 기기로서는 반사·투과율계 HR-150(무라카미 색채 기술 연구소)을 들 수 있다. 헤이즈는 도공면을 광원을 향하여 측정한다.

[0574] 표면 헤이즈는 이하와 같이 구해진다. 광학 적층체 가장 바깥쪽 표면의 요철 위에 펜타에리스리톨트리아크릴레이트 등의 수지(모노머 또는 올리고머 등의 수지 성분을 포함한다)를 톨루엔 등으로 희석하여 고형분 60%로 한 것을 와이어 바로 건조층 두께가 8 μ m가 되도록 도포한다. 이에 의해, 방현층의 표면 요철이 멩게져 평탄한 층으로 된다. 단, 광학 적층체를 형성하는 조성물 중에 레벨링제 등이 들어 있음으로써 리코팅제가 튀기기 쉬워 져기 어려운 경우에는 미리 방현 필름을 비누화 처리[2mol/l의 NaOH(또는 KOH) 용액 55도 3분 침지한 뒤, 수세하고, 킴와이프로 물방울을 완전히 제거한 후, 50도 오븐에서 1분 건조]에 의해 친수 처리를 실시하면 된다. 이 표면을 평탄하게 한 필름은 표면 요철에 의한 헤이즈를 갖지 않는 내부 헤이즈만을 갖는 상태로 되어 있다. 이 헤이즈를 내부 헤이즈로서 구할 수 있다. 그리고, 내부 헤이즈를 원래의 필름의 헤이즈(전체 헤이즈)로부터

백 값이 표면 요철에만 기인하는 헤이즈(표면 헤이즈)로서 구해진다.

[0575] 산술 평균 거칠기(Ra)의 측정

[0576] 표면 거칠기 측정기 「SE-3400」(고사카 연구소사 제품)을 사용하여 JIS B 0601-1994에 준한 방법으로 산술 평균 거칠기(Ra)를 측정했다. 또한, 컷오프값과 측정 길이는 표3에 나타내는 표준값 표에 따랐다.

표 3

Ra의 범위(μm)		컷오프값	평가 길이
를 초과	이하	λc (mm)	ln (mm)
0.006	0.02	0.08	0.4
0.02	0.1	0.25	1.25
0.1	2	0.8	4
2	10	2.5	12.5
10	80	8	40

[0577]

[0578] 광택 블랙감 시험

[0579] 실시예와 비교예의 광학 적층체의 필름면과 반대측에 크로스 니콜의 편광판에 접합시킨 후, 30W의 3과장 형광 하(샘플면에 45도의 각도로 조사)에서 관능 평가(샘플로부터 50cm 정도 상부, 45도 정도의 방향으로부터 육안으로 관찰)를 행하여 광택 블랙감을 하기 기준에 의해 상세하게 평가했다.

[0580] 평가 기준

[0581] 평가 ○:윤기가 있는 흑색을 재현할 수 있었다.

[0582] 평가 ×:윤기가 있는 흑색을 재현할 수 없었다.

[0583] 방현성의 관능 시험 방법

[0584] 표면 처리한 필름의 이면을 점착 처리하여 흑색 아크릴판에 부착한 것을 평가용 샘플로 한다. 폭 20mm의 흑백 스트라이프판을 준비하여 상기 샘플에 이 스트라이프를 법선으로부터 20도의 각도로 투영시켜 관찰한다. 이때 샘플면의 조도는 2501x 이고, 스트라이프의 휘도(백)는 65cd/m²로 했다. 또한 스트라이프판과 샘플의 거리는 1.5m이고, 샘플과 관찰자의 거리는 1m로 했다. 이것을 관찰자가 보았을 때의 스트라이프의 보이는 모습에 따라 다음과 같이 정의한다.(도 2 참조)

[0585] ○ : 스트라이프를 인식할 수 없다

[0586] × : 스트라이프를 인식할 수 있다

표 4

	평가 1			국부 산정 평균 간격 S(mm)	표면 거칠기				평가 2 광택블랙감	평가 3 방현성
	전체 Haze(%) Ha	내부 Haze(%) Hi	표면 Haze(%) Hi		Sm	θa	Rz	Ra		
제1 실시예	1.0	0	1	0.0676	89.0	0.429	0.3721	0.0868	○	○
제2 실시예	5.0	1	4	0.0869	81.1	0.59	0.322	0.128	○	○
제3 실시예	29.6	28.0	1.6	0.0519	52.5	0.89	0.412	0.135	○	○
제4 실시예	1.1	0	1.1	0.0793	99.0	0.414	0.312	0.0927	○	○
제5 실시예	17.1	15.7	1.4	0.0552	65	0.49	0.56	0.0906	○	○
제6 실시예	30.0	26	4.0	0.0462	98.3	0.998	1	0.202	○	○
제1 비교예	15.1	9.7	5.4	0.0346	87.1	0.905	0.965	0.131	×	○
제2 비교예	37.8	26.5	11.3	0.0388	40.7	9.097	4.317	0.984	×	○
제3 비교예	28.0	15	13	0.0420	70.54	1.2	1.512	0.249	×	○
제4 비교예	15.4	14.2	1.2	0.1291	332.7	1.037	1.131	0.14	○	×

[0587]

[0588] 표4에 나타난 결과로부터, 본 발명의 광학 적층체는 우수한 방현성과 광택 블랙감을 동시에 갖는 것을 나타내었다. 또한, Ra가 서로 가까운 것이라 할지라도 광택 블랙감과 방현성 양쪽이 양호한 것(예를 들어, 제3 실시예)과, 한 쪽밖에 양호하지 않은 것(제1 비교예, 제4 비교예)이 있기 때문에 본 발명의 효과는 Ra로부터 Sm, θa 및 Rz로 규정함으로써 얻어지는 것이 시사되었다.

산업상 이용 가능성

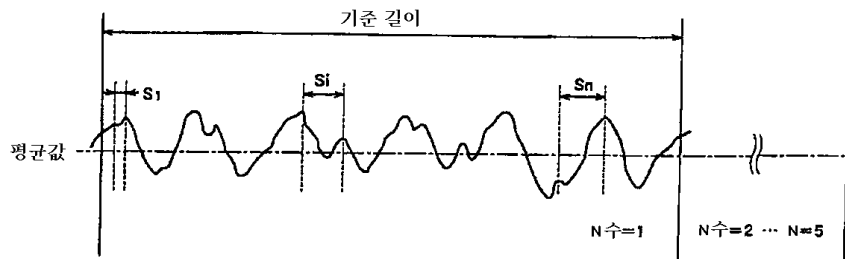
[0589] 본 발명의 광학 적층체는 음극선관 표시 장치(CRT), 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 일렉트로 루미네센스 디스플레이(ELD) 등의 반사 방지용 필름으로서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

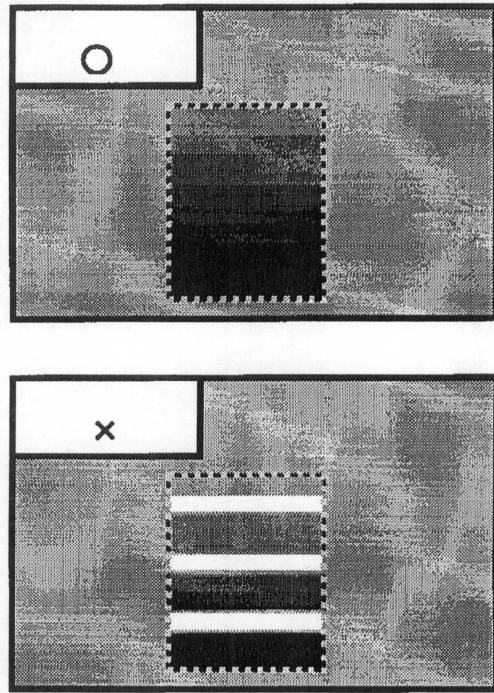
- [0287] 도 1은 S의 산정 방법을 도시하기 위한 모식도.
- [0288] 도 2는 방현성 측정 방법을 도시하는 모식도.
- [0289] 도 3a는 종래의 방현층 표면의 단면의 모식도.
- [0290] 도 3b는 본 발명의 방현층 표면의 단면의 모식도.
- [0291] 도 4a는 종래의 방현층 표면의 광학 현미경 사진.
- [0292] 도 4b는 본 발명의 방현층 표면의 광학 현미경 사진.
- [0293] 도 5는 Ra의 산정 방법을 도시하기 위한 모식도.
- [0294] 도 6은 방현층 표면의 요철 형상의 모식도.

도면

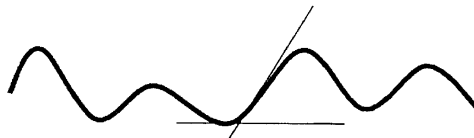
도면1



도면2



도면3a



도면3b



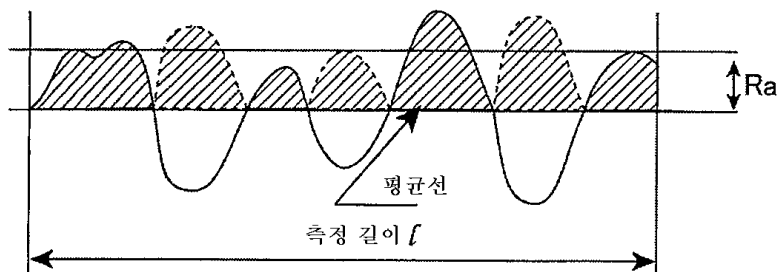
도면4a



도면4b



도면5



$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

l = 컷 오프값 3 배 이상(원칙)

도면6

