



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월29일

(11) 등록번호 10-2800946

(24) 등록일자 2025년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/11 (2015.01) **G02B 5/30** (2022.01)
G02F 1/1335 (2019.01) **H10K 59/00** (2023.01)
- (52) CPC특허분류
G02B 1/11 (2013.01)
G02B 5/3033 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7022169
- (22) 출원일자(국제) 2019년01월11일
 심사청구일자 2021년10월06일
- (85) 번역문제출일자 2020년07월30일
- (65) 공개번호 10-2020-0103803
- (43) 공개일자 2020년09월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/000793
- (87) 국제공개번호 WO 2019/139150
 국제공개일자 2019년07월18일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2018-003481 2018년01월12일 일본(JP)
 JP-P-2018-003482 2018년01월12일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2004354828 A*
 JP2017519232 A*
 KR1020060134100 A*
 JP2014126662 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 다이니폰 인사츠 가부시카이가샤
 일본 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메1반 1고
- (72) 발명자
 에구치 준야
 일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카이가샤 내
 니시무라 마사토시
 일본 1628001 도쿄도 신주쿠구 이치가야 가가쵸 1쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시카이가샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장수길, 최인호, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 6 항

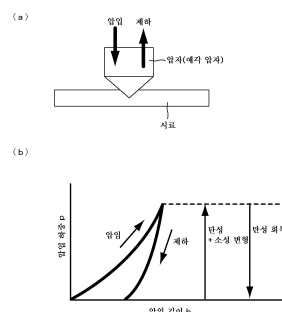
심사관 : 하정균

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

(57) 요약

본 발명은, 반사 방지 성능을 갖추면서, 우수한 내찰상성을 갖는 광학 적층체를 제공한다. 본 발명은, 광투과성 기재의 한쪽의 면 위에, 적어도 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 적층된 광학 적층체이며, 상기 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 $5\mu\text{m}$ 영역에 있어서의 요철의 산술 평균 조도 Ra와 요철의 10점 평균 조도 Rz를 측정했을 때, 상기 Ra가 4nm 이하이고, 상기 Rz가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 광학 적층체에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

G02F 1/133502 (2013.01)

H10K 59/50 (2023.02)

(72) 발명자

고오사카 요오스케

일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤 내

도베 노부유키

일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤 내

도리모토 마사히로

일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤 내

후쿠다 다카유키

일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤 내

구즈하라 미츠히로

일본 1628001 도쿄도 신쥬쿠구 이치가야 가가쵸 1
쵸메 1반 1고 다이니폰 인사츠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

광투과성 기재의 한쪽의 면 위에 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 적층된 광학 적층체이며,

상기 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 $5\mu\text{m}$ 영역에 있어서의 요철의 산술 평균 조도 Ra와 요철의 10점 평균 조도 Rz를 측정했을 때,

상기 Ra가 1.5nm 이하이고,

상기 Rz가 35nm 이하이며,

나노인덴테이션법에 의해, 압자의 압입 깊이 30nm 의 조건에서 측정한 저굴절률층 표면의 경도가 440MPa 이상 1600MPa 이하인 것을 특징으로 하는, 광학 적층체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

저굴절률층의 표면의 물에 대한 접촉각이 102° 이하인, 광학 적층체.

청구항 5

제1항에 있어서,

저굴절률층은, 중공형 실리카 미립자를 함유하는, 광학 적층체.

청구항 6

편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판이며,

상기 편광 소자의 표면에 제1항에 기재된 광학 적층체를 구비하는 것을 특징으로 하는, 편광판.

청구항 7

제1항에 기재된 광학 적층체, 또는

편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판이며, 상기 편광 소자의 표면에 상기 광학 적층체를 구비하는 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는, 디스플레이 패널.

청구항 8

제1항에 기재된 광학 적층체, 또는

편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판이며, 상기 편광 소자의 표면에 상기 광학 적층체를 구비하는 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는, 화상 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 액정 디스플레이(LCD), 음극선관 표시 장치(CRT), 플라스마 디스플레이(PDP), 전기루미네선스 디스플레이(ELD), 필드 에미션 디스플레이(FED) 등의 화상 표시 장치에 있어서의 화상 표시면에는, 통상, 관찰자 및 관찰자의 배경 등의 투영을 억제하기 위해서, 표면에 요철을 갖는 방현 필름이나 표면에 반사 방지층을 갖는 반사 방지용 광학 적층체가 마련되어 있다.

[0003] 이와 같은 반사 방지용 광학 적층체는, 광의 산란이나 간섭에 의해, 상(像)의 투영을 억제하거나 반사율을 저감시키거나 하는 것이다.

[0004] 반사 방지용 광학 적층체의 하나로서, 투명성 기재의 표면에 요철 형상을 갖는 방현층을 형성하고, 그 위에 굴절률이 낮은 저굴절률층을 마련한 것이 알려져 있다.

[0005] 이와 같은 광학 적층체는, 포장재에 포장되어 운반이나 반송이 되지만, 방현층의 요철 형상의 주로 볼록부가 저굴절률층의 표면에 존재하기 때문에, 광학 적층체와 포장재가 접촉한 경우 점접촉으로 되어, 저굴절률층의 표면은 흠집이 생기기 어렵다고 생각되고 있었다.

[0006] 그러나, 실제로는 광학 적층체와 포장재의 마찰에 의해, 찰상이 생긴다고 하는 과제가 발생하고 있었다.

[0007] 그 때문에, 광학 적층체의 내찰상성을 향상시키기를 바라는 요망이 강해지고 있다.

[0008] 종래의 광학 적층체에서는, 예를 들어 방현층에 중합성 불포화기를 갖는 화합물을 사용하여 방현층에 경도를 부여하거나, 저굴절률층에 무기 미립자를 함유시켜 저굴절률층에 경도를 부여하거나 함으로써, 광학 적층체의 내찰상성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0009] 그러나, 종래의 광학 적층체에서는, 내찰상성이 충분하다고는 말하기 어려워, 보다 내찰상성을 향상시킨 광학 적층체가 요구되고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2015-004979호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은, 상기 현 상황을 감안하여, 반사 방지 성능을 갖추면서, 우수한 내찰상성을 갖는 광학 적층체를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은, 광투과성 기재의 한쪽의 면 위에, 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 적층된 광학 적층체로서, 상기 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 요철의 산술 평균 조도 Ra와 요철의 10점 평균 조도 Rz를 측정했을 때, 상기 Ra가 4nm 이하이고, 상기 Rz가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 광학 적층체이다(이하, '제1 본 발명'이라고도 함).

[0013] 또한, 본 발명은, 광투과성 기재의 한쪽의 면 위에, 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 적층된 광학 적층체로서, 상기 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 요철의 산술 평균 조도 Ra와 요철의 10점 평균 조도 Rz를 측정했을 때, 상기 Ra가 1.5nm 이하이고, 상기 Rz가 30nm 이하이며, 나노인텐테이션법에 의해 측정된 압자를 300nm 압입했을 때의 경도가, 상기 나노인텐테이션법에 의해 측정된 압자를 30nm 압입했을 때의 경도보다도 높은 것을 특징으로 하는 광학 적층체이기도 하다(이하, '제2 본 발명'이라고도 함).

[0014] 또한, 이하의 설명에 있어서, 제1 본 발명의 광학 적층체와 제2 본 발명의 광학 적층체를 구별하지 않을 때는, 「본 발명의 광학 적층체」라고 칭하여 설명한다.

- [0015] 제1 본 발명의 광학 적층체는, 나노인텐테이션법에 의해, 압입 깊이 30nm의 조건에서 측정된 저굴절률층 표면의 경도가, 440MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0016] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 저굴절률층은, 중공형 실리카 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 본 발명은, 편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판으로서, 상기 편광 소자의 표면에 본 발명의 광학 적층체를 구비하는 것을 특징으로 하는 편광판이기도 하다.
- [0018] 또한, 본 발명은, 본 발명의 광학 적층체, 또는 본 발명의 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 패널이기도 하다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 본 발명의 광학 적층체, 또는 본 발명의 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치이기도 하다.
- [0020] 이하에, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0021] 본 발명자들은, 광투과성 기재의 한쪽의 면 위에 방현층 및 저굴절률층을 갖는 광학 적층체에 내찰상성을 부여하는 방법에 대하여 예의 검토한 결과, 표면에 위치하는 저굴절률층에 경도를 부여하는 방법, 상기 저굴절률층에 평탄성을 부여하는 방법, 상기 저굴절률층 표면에 미끄럼성을 부여하는 방법, 및 상기 저굴절률층과 상기 방현층의 층간 밀착성을 부여하는 방법에 의해, 광학 적층체의 내찰상성을 향상시킬 수 있다는 사실을 알아내었다.
- [0022] 그리고, 본 발명자들은, 종래의 방현층과 저굴절률층을 구비한 광학 적층체의 표면에 발생하는 흠집에 대하여 상세히 관찰한바, 요철 형상에 관계없이 흠집이 발생하고 있다는 사실을 알아내었다. 즉, 흠집 모드는 2개가 있어, 하나는 저굴절률층이 깎여 막 두께가 감소함으로써, 해당 저굴절률층을 갖는 광학 적층체의 각 층으로부터 반사광이 간섭하여 발생하는 간섭색이 변화되는 것, 또 하나는, 저굴절률층이 모두 깎여 흠집으로 된 것이었다. 즉, 방현층을 하층에 갖는 저굴절률층의 표면의 요철 형상과 다른 표면과의 접촉은, 점접촉이 아니라 의외로 면 전체에서 받고 있었다는 사실이 판명되었다.
- [0023] 이와 같은 방현층과 저굴절률층을 구비한 광학 적층체의 내찰상성이라는 과제는, 특히 대화면 디스플레이용 광학 적층체의 경우에는 선명한 화상이 요구되므로, 고투명성이 필수적인 경우이며, 또한, 우수한 방현성이 요구되는 경우에 현저한 과제이다.
- [0024] 또한, 상기 과제가 일으키는 메커니즘에 대하여 상세히 검토를 한 결과, 상기 저굴절률층의 표면이 포장재 등에 접촉했을 때, 저굴절률층 중의 미립자 등이 영향을 미치는 매우 미크로한 저굴절률층 표면의 결(표면에 있는 다양한 형태의 것)이 발단이 되어, 포장재 등의 다른 물품 표면과의 마찰로 외력이 저굴절률층에 가해지면, 해당 저굴절률층의 절삭이나 층 전체의 박리가 발생한다고 추측하였다.
- [0025] 이와 같은 검토의 결과, 방현층과 저굴절률층을 구비한 광학 적층체의 내찰상성을 향상시키기 위해서는, 상술한 면에서 접하는 저굴절률층의 표면 부분에 박리의 발단으로 되는 것이 없는 상태, 즉, 결이 가늘고, 평탄한 쪽이 흠집이 생기기 어려울 것이라고 생각하였다. 그리고, 요철이 있는 표면에 있어서, 그 저굴절률층의 표면의 결 상태, 즉, 평탄성을 제어하기 위해서는, 저굴절률층 표면의 요철 특히 볼록부의 영향이 작은 미시적인 시야에서, 평탄성을 검토할 필요가 있다는 사실에 상도하였다.
- [0026] 이와 같이, 본 발명자들은 미시적인 시야에서 본 경우의 상기 저굴절률층의 표면에 착안하여, 해당 표면을 크게 평탄화함으로써, 우수한 내찰상성을 부여할 수 있다는 사실을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0027] 본 발명의 광학 적층체는, 광투과성 기재의 위에, 적어도 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 형성되어 있다.
- [0028] 상기 저굴절률층이란, 본 발명의 광학 적층체를 구성하는 광투과성 기재, 방현층 등의, 저굴절률층 이외의 구성물의 굴절률보다도 낮은 굴절률을 갖는 층임을 의미한다.
- [0029] 또한, 후술하는 저굴절률층의 표면의 산술 평균 조도 Ra, 요철의 10점 평균 조도 Rz, 및 나노인텐테이션법에 의해 측정된 경도는, 광투과성 기재의 한쪽의 면 위에, 적어도 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 적층된 광학 적층체에 대하여 측정된 것이다.
- [0030] 또한, 상기 광학 적층체의 층 구성은, STEM을 사용함으로써, 배율 1000 내지 2만배로 적절하게 단면 관찰할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 저굴절률층의 표면의 요철 높이가 낮으면 낮을수록, 해당 저굴절률층의 표면이 평탄화되어 있다고

할 수 있지만, 상기 요철의 산술 평균 조도 R_a 나 10점 평균 조도 R_z 는, 상기 저굴절률층의 표면의 요철 높이의 지표로 된다.

[0032] 이와 같이, 본 발명에서는, 저굴절률층 표면의 결, 평탄성의 판단에는, R_a 와 R_z 를 사용하지만, R_a 는, 실제의 형상은 불분명한 파라미터이지만, 대상의 저굴절률 층면 위에 존재하는 미크로한 다양한 형태의 결 전체의 평균 높이를 알 수 있는 것이며, 결 전체의 높이를 제어할 수 있다.

[0033] 또한, R_z 는, 저굴절률층 표면의 결 중에서도 가장 높은 부분과 낮은 부분의 평균값이다. R_a 만이면, 저굴절률층 표면의 결이 평균화된 결과에 불과하므로, 돌발적으로 높은 볼록부나, 낮은 오목부가 존재해도 판별이 어려울 가능성도 있으며, 이와 같은 요철은 흠집이 생기는 원인이 되기 때문에, 저굴절률층 표면의 결의 제어에 부족함이 있게 된다. 그래서, 본 발명에서는, 상기 R_a 에 더하여 R_z 로 최대 허용 높이 및 최대 허용 깊이를 제어하도록 하고, 그 결과, 상기과 같은 돌발적인 볼록부나 오목부의 제어가 가능해진다.

[0034] 제1 본 발명의 광학 적층체에서는, 상기 저굴절률층은, 매우 평탄성이 우수한 것이며, 구체적으로는, 상기 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 $5\mu m$ 영역에 있어서의 JIS B0601(2001)에 규정되는 요철의 산술 평균 조도 R_a 와 요철의 10점 평균 조도 R_z 를 측정했을 때, 상기 R_a 가 $4nm$ 이하이고, 상기 R_z 가 $60nm$ 이하이다. 제1 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 R_a 가 $4nm$ 를 초과하거나, 상기 R_z 가 $60nm$ 를 초과하거나 하면, 본 발명의 광학 적층체의 평탄성이 부족해서 내찰상성이 불충분해진다.

[0035] 즉, 제1 본 발명의 광학 적층체에서는, 광투과성 기재의 위에, 적어도 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 형성된 구성이므로, 상기 저굴절률층의 표면에 상기 방현층 유래의 요철 형상이 형성되고, 방현 성능이 담보되어 있지만, 상기 저굴절률층의 표면을 미시적인 시야(사방 $5\mu m$ 영역)에서 보면, 크게 평탄화된 것이다. 이 때문에, 제1 본 발명의 광학 적층체는, 우수한 내찰상성을 갖는다.

[0036] 상기 저굴절률층의 미시적인 시야에서의 표면의 산술 평균 조도(R_a)는, $3nm$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $2nm$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0037] 또한, 상기 저굴절률층의 미시적인 시야에서의 표면의 10점 평균 조도(R_z)는, $45nm$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $35nm$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0038] 또한, 상기 우수한 내찰상성이란, 예를 들어 본스타 한바이(주) 제조, 본스타 #0000번의 스틸 울을 사용한 마찰하중 $700g/cm^2$, 10 왕복 마찰하는 내찰상 시험에서 흠집이 발생하지 않는 것을 의미한다.

[0039] 여기서, 상기 저굴절률층의 표면의 요철 형상, 특히 볼록부 이외의 면에 있어서, 특정 영역 내의 평탄성을 제어하는 방법으로서, 후술하는 저굴절률층용 조성물의 용제에 있어서의 선택, 후술하는 저굴절률층용 조성물을 도포하여 도막을 형성할 때의 건조 조건이나 경화 조건, 후술하는 방현층용 조성물에 함유되는 레벨링제의 선택 등에 의해, 적절하게 형성할 수 있다.

[0040] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 저굴절률층의 표면의 산술 평균 조도(R_a) 및 10점 평균 조도(R_z)는, AFM: SPM-9600(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)에 의해, 이하의 조건에서 측정하고, 산출하였다.

[0041] AFM으로 얻어지는 표면 조도 파라미터의 정의는, JIS B0031(1994)에 규정되는 것이지만, AFM의 경우는, 주사 범위(시야 면적) 내의 면 평균값으로서 SPM-9600 부속 소프트웨어로 산출할 수 있다.

[0042] 캔틸레버: NCH-W(나노 월드)

[0043] 주사 범위: $5\mu m$ (시야 면적 $5\mu m \times 5\mu m$)

[0044] 주사 속도: 1Hz

[0045] 단, 상기 AFM 측정은, 특이적인 탈락이나 요철 등의 결점이 관찰되는 장소를 제외하고 측정한 것이다.

[0046] 상기 주사 범위를 $5\mu m$ (시야 면적 $5\mu m \times 5\mu m$)로 한 것은, 원래 어떠한 요철이 있는 방현층 표면에 적층되는 저굴절률층 표면의 결 상태, 평탄성의 판단, 제어를 하기 위해서는, 그 방현층의 요철의 영향을 작게 하기 위해서, 되도록 측정하는 시야 면적을 좁게 한 것이다. 상기 시야 면적이 상기 범위보다도 넓으면, 측정 샘플의 휨이나 방현층의 요철, 환경 이물 등의 결점을 포함해 AFM에서의 측정 자체가 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 상기 시야 면적이 상기 범위보다도 좁으면, 저굴절률층의 표면 조도를 적절하게 평가할 수 없는 경우가 있다. 또한, 상기 R_a 및 R_z 의 해석 조건은 이와와 같으며, 측정에 사용한 장치는 SPM-9600(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)이다.

[0047] <측정 샘플의 제작>

- [0048] 이하의 (1) 내지 (4)의 순으로 측정 샘플을 제작한다.
- [0049] (1) 시료대에 카본 테이프를 붙이고, 박리지를 핀셋으로 벗겨낸다.
- [0050] (2) 샘플의 끝을 핀셋으로 잡고 가위로 커트한다. 카본 테이프보다 작은 8mm×8mm 사이즈로 커트하여 샘플을 제작한다.
- [0051] (3) 샘플의 앞면과 뒷면을 블로워로 불어서 이물을 제거한다.
- [0052] (4) 샘플표(측정면)를 위로 하여, 샘플 이면에 카본 테이프를 첨부하여 측정 샘플을 제작한다.

[0053] <산술 평균 조도 Ra>

[0054] 산술 평균 조도 Ra는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배율의 방향으로 Y축을 취하여, 조도 곡선을 $y=f(x)$ 로 나타냈을 때, 다음 식에 의해 구해지는 값을 마이크로미터(μm)로 나타낸 것을 말한다.

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

[0055]

[0056] <10점 평균 조도 Rz>

[0057] 10점 평균 조도 Rz는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선으로부터 세로 배율의 방향으로 측정된, 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고(Y_p)의 절댓값의 평균값과, 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고(Y_v)의 절댓값의 평균값과의 합을, 이하의 식과 같이 구하고, 이 값을 마이크로미터(μm)로 나타낸 것을 말한다.

$$Rz = \frac{|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|}{5}$$

[0058]

[0059] 또한, 상기 Y_{p1} , Y_{p2} , Y_{p3} , Y_{p4} , Y_{p5} 는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고.

[0060] 상기 Y_{v1} , Y_{v2} , Y_{v3} , Y_{v4} , Y_{v5} 는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고.

[0061] 제1 본 발명의 광학 적층체에 있어서의 상기 저굴절률층은, 나노인텐테이션법에 의해, 압입 깊이 30nm의 조건에서 측정된 저굴절률층 표면의 경도가, 440MPa 이상인 것이 바람직하다.

[0062] 이와 같은 경도의 범위임으로써, 제1 본 발명의 광학 적층체에 더 우수한 내찰상성을 적절하게 부여할 수 있다.

[0063] 또한, 나노인텐테이션법이란, 직접 측정할 수 있는 물리량인, 하중, 압자가 샘플 표면과 접촉한 장소로부터의 압자의 변위량, 및 시간을 이용하여 경도나 탄성률을 구할 수 있는 방법이다. 즉, 도 1의 (a)에 도시한 바와 같이, 압자(예각 압자)를 시료에 압입했을 때의 압입 하중 p , 및 제하 시의 압입 깊이(압입 깊이 h)를 연속적으로 그자리에서 관찰함으로써 얻어진 도 1의 (b)에 도시된 바와 같은 압입 하중-압입 깊이 곡선으로부터, 압흔을 직접 관찰하지 않고 경도나 탄성률을 구하는 방법이다. 단, 이 방법의 기본이 되는 원리는, 탄성 변형 영역이라는 가정하에서 유도되었기 때문에, 경도를 구하는 경우, 이 가정에 맞춰서 탄성 변형 조건하에서 산출한다.

[0064] 압자의 압입 과정에서는 탄성 변형과 소성 변형의 혼재를 피하는 것은 곤란하므로, 탄성 변형의 기여만을 분리하기 위해서, 해석의 출발점으로서 소성 변형한 시점의 표면을 다룬다. 즉, 도 1의 (b)에 도시한 바와 같이, 압입 하중-압입 깊이 곡선에 있어서, 단순 탄성 회복인 제하 곡선에 주목하여 경도를 구해 간다. 따라서, 이 나노인텐테이션법의 경도란, 본 발명과 같은 고분자 재료로 이루어지는 경화 수지층의 주로 탄성 변형의 성질이 드러나는 경도이다.

[0065] 본 발명의 목적인 내찰상성을 향상시키기 위해서는, 흠집을 입은 표면의 층 자신이 어떠한 문지르는 힘을 받은

직후에 그 힘을 밀어내는 힘이 영향을 미친다고 생각된다. 그 메커니즘은, 정확히 상기한 나노인덴테이션법에 의한 경도의 메커니즘(소성 변형 후에 탄성 회복하는 힘)과 합치한다는 점에서, 각종의 어떤 압입 정도 시험법 중에서도, 나노인덴테이션법에 의한 정도로 평가하는 것이 본 발명에는 최적인 것으로서 선택하였다.

[0066] 그런데, 상술한 바와 같이, 평탄성을 향상시켜, 저굴절률층 표면의 결을 양호한 것으로 하는 것은 찰상성 향상에는 불가결하다고 생각하고 있다. 결이 양호한 경우에는, 하중 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 내지 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 정도의 내찰상성이 얻어지고, 가정 사양의 고정된 TV 모니터 디스플레이에 바람직하게 사용된다. 한편, 근년의 디스플레이는, 역이나 공항 등에서 디지털 사이니지 등에 다용되고 있어, 먼지 등의 이물, 사람이나 가방, 그 밖의 물품이 닿고, 스치는 장면이 증가되고 있기 때문에, 보다 고레벨의 내찰상성, 예를 들어 하중 $600\text{g}/\text{cm}^2$ 이상의 내찰상성이 요구되는 경우가 있다. 그 경우에는, 평탄성과 함께 마찰력을 받는 표면층인 저굴절률층 자신의 탄성 변형, 탄성 회복력에 관여하는 경도를 향상시키는 것이 유효하다는 사실을 알게 되었다.

[0067] 압입 깊이가 30nm 인 이유는, 저굴절률층 자신의 탄성 변형력이 관여하는 경도를 구하기 위해서이다. 또한, 이 깊이이면 안정된 측정이 가능하여, 하지인 층, 예를 들어 방현층의 영향은 거의 없다.

[0068] 상기 나노인덴테이션법에 의해, 압입 깊이가 30nm 의 조건에서 측정된 저굴절률층 표면의 경도가, 500MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 600MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 압입 깊이가 30nm 의 조건에서 측정된 저굴절률층 표면의 경도의 바람직한 상한은 4000MPa , 보다 바람직한 상한은 2000MPa , 더욱 바람직한 상한은 1600MPa 이다. 4000MPa 를 초과하면, 하지인 방현층 등과의 경도차에 의해 마이크로 크랙이 발생하기 쉽고, 그 때문에 저굴절률층과 방현층 등과의 밀착성이 저하되어 박리가 발생하는 경우가 있다.

[0069] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 나노인덴테이션법에 의한 경도는, 하이저트론(HYSITRON)사 제조의 「TI950 TriboIndenter」를 사용하여, 변위량 제어 모드에서 측정된 것이다.

[0070] 구체적으로는, 상기 저굴절률층에 있어서, 상기 압자로서 도 2에 도시한 바와 같은 버코비치(Berkovich) 압자(삼각추, 다이아몬드제, 능각 115°)를 LoadingRate $10\text{nm}/\text{s}$ 로 30nm 압입하고, 일정 시간 유지하여 잔류 응력의 완화를 행한 후 제하시킴으로써, 하중-변위 곡선을 취득할 수 있으며, 그 후, 인덴테이션 경도는 장치에 의해 자동적으로 산출된다. 산출의 개요: 제하 곡선을 사용하여, 샘플이 압자에 접촉하고 있는 깊이: 접촉 깊이가 산출되고, 그 접촉 깊이로부터 접촉 투영 면적($A(\text{nm}^2)$)이 구해지고, 이 면적과 완화 후의 최대 하중($P_{\text{max}}(\mu\text{N})$)을 사용하여, P_{max}/A 에 의해, 인덴테이션 경도가 자동적으로 산출된다. 또한, 자동 계산에는, Oliver-Pharr 등의 해석 방법 등이 이용되고 있다.

[0071] 또한, 안정된 측정 결과를 얻기 위해서, 현미경을 사용하여, 배율 50 내지 500배의 조건에서 시료면을 관찰하고, 극단적인 요철 구조가 있는 부분을 피해, 특이한 결점 등이 없는 가능한 한 평탄성이 있는 부분을 선택하여 측정을 행하였다. 또한, 압자의 압입 깊이는, 나노인덴테이션법에 의한 경도를 안정적으로 측정할 수 있는 30nm 를 선택하고, 나노인덴테이션법에 의한 경도의 측정은, $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 상대 습도 30% 이상 70% 이하의 환경하에서 행하기로 한다.

[0072] 상기 나노인덴테이션법의 측정 샘플 제작 방법은, 예를 들어 이하의 방법을 이용할 수 있다.

[0073] $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 의 크기로 잘라낸 광학 적층체를, 저굴절률층측이 상면이 되도록시판 중인 슬라이드 글라스에, 접착수지(제품명 「아론알파(등록상표) 일반용」, 도아 고세사 제조)를 개재하여 고정시킨다. 구체적으로는, 슬라이드 글라스 1(제품명 「슬라이드 글라스(절제 타입) 1-9645-11」, 애즈원사 제조)의 중앙부에 상기 접착수지를 적하한다. 이때, 접착수지를 퍼바르지 않고, 또한 후술하는 바와 같이 확장시켰을 때 접착수지가 광학 적층체로부터 비어져 나오지 않도록 적하는 한 방울로 한다.

[0074] 그 후, 상기 크기로 잘라낸 광학 적층체를 저굴절률층측이 상면이 되고, 또한, 광학 적층체의 중앙부에 접착수지가 위치하도록 슬라이드 글라스에 접촉시켜, 슬라이드 글라스 1과 광학 적층체 사이에 접착수지를 확장시켜, 가접착한다.

[0075] 그리고, 다른 새로운 슬라이드 글라스 2를 광학 적층체의 위에 얹고, 슬라이드 글라스 1/접착수지/광학 적층체/슬라이드 글라스 2의 적층체를 얻는다.

[0076] 이어서, 슬라이드 글라스 2의 위에 30g 이상 50g 이하의 추를 놓고, 그 상태에서, 12시간 실온에서 방치한다. 그 후, 추와 슬라이드 글라스 2를 분리하여, 이것을 측정용 샘플로 한다.

[0077] 또한, 접착수지로 고정시킨 광학 적층체의 네 코너를, 테이프(제품명 「셀로판 테이프(등록상표)」, 니치반사

제조)로 더 고정시켜도 된다.

- [0078] 구체적인 상기 측정 샘플을 사용한 나노인덴테이션법에 의한 경도(인덴테이션 경도)의 측정 방법으로서, 예를 들어, 이하의 방법을 이용할 수 있다.
- [0079] 상기 측정 샘플은, 제진대에 평행하게 설치한 측정 기기의 측정 스테이지에 고정시킨다.
- [0080] 이 고정, 슬라이드 글라스 1의 네 변을 테이프(제품명 「셀로판 테이프(등록상표), 니치반사 제조」) 등으로 고정시키는 방법은 임의이며, 측정용 샘플이 움직이지 않으면 된다.
- [0081] 또한, 상기 측정 기기가, 공기 흡인 시스템을 갖고 있으면, 공기 흡인 시스템에 의해 고정시켜도 된다.
- [0082] 측정용 샘플을 측정 스테이지에 고정시킨 후, 이하의 측정 조건에서 저굴절률층의 표면의 압입량 30nm 위치의 인덴테이션 경도를 측정한다.
- [0083] 인덴테이션 경도는, 측정용 샘플의 저굴절률층의 표면 중앙 부근(접착 수지가 존재하는 영역)의 임의의 5점을 측정하고, 얻어진 5점의 경도의 산술 평균값으로 한다.
- [0084] 단, 측정하는 임의의 5점은, 현미경을 사용하여 배율 50배 내지 500배로 저굴절률층을 관찰하고, 극단적인 볼록 구조로 되어 있는 부분, 및 극단적인 오목부 구조로 되어 있는 부분은 피해, 가능한 한 평탄성이 있는 부분에서 선택하기로 한다.
- [0085] 상기 압자를 30nm 압입했을 때의 경도의 구체적인 측정 조건은, 예를 들어 이하의 조건이 바람직하게 사용된다.
- [0086] 사용 압자: 버코비치 압자(삼각추)
- [0087] 측정 조건: 변위 제어 방식
- [0088] 변위량 제어 모드 최대 변위량: 30nm
- [0089] 최대 변위량에 대한 도달 시간: 3초
- [0090] 최대 변위량에서의 유지 시간: 5초
- [0091] 최대 변위량으로부터의 제하 시간: 3초
- [0092] 시험 점수: 5점(이 산술 평균값을 측정 결과로 함)
- [0093] 측정 시의 온도: 25℃
- [0094] 측정 시의 상대 습도: 50%
- [0095] 또한, 제2 본 발명의 광학 적층체에서는, 상기 저굴절률층은, 매우 평탄성이 우수한 것이며, 구체적으로는, 상기 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 JIS B0601(1992)에 규정되는 요철의 산술 평균 조도 Ra와 요철의 10점 평균 조도 Rz를 측정했을 때, 상기 Ra가 1.5nm 이하이고, 상기 Rz가 30nm 이하이다.
- [0096] 즉, 제2 본 발명의 광학 적층체에서는, 광투과성 기재의 위에, 적어도 방현층 및 저굴절률층이 이 순서로 형성된 구성이므로, 상기 저굴절률층의 표면에 상기 방현층 유래의 요철 형상이 형성되고, 방현 성능이 담보되어 있지만, 상기 저굴절률층의 표면을 미시적인 시야(사방 5 μ m 영역)에서 보면, 크게 평탄화된 것이다.
- [0097] 제2 본 발명의 광학 적층체에서는, 이와 같은 산술 평균 조도(Ra) 및 10점 평균 조도(Rz)의 범위를 충족하고, 또한 저굴절률층 표면의 나노인덴테이션법에 의해 측정한 경도가 특정한 관계를 충족시킴으로써, 광학 적층체에 바람직한 평탄성이 얻어져서 우수한 내찰상성을 부여할 수 있다.
- [0098] 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층의 표면의 산술 평균 조도(Ra)는, 1.2nm 이하인 것이 바람직하고, 1.0nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0099] 또한, 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층의 표면의 10점 평균 조도(Rz)는, 25nm 이하인 것이 바람직하고, 20nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0100] 또한, 상기 우수한 내찰상성이란, 예를 들어 본스타 한바이(주) 제조, 본스타 #0000번의 스틸 울을 사용한 마찰 하중 700g/cm², 10 왕복 마찰하는 내찰상 시험에서 흠집이 발생하지 않았음을 의미한다.
- [0101] 여기서, 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서의 상기 저굴절률층의 표면의 요철 형상은, 제어하는 방법으로서, 후술하는 저굴절률층용 조성물의 용제에 있어서의 선택, 후술하는 저굴절률층용 조성물을 도포하

여 도막을 형성할 때의 건조 조건이나 경화 조건, 후술하는 방현층용 조성물에 함유되는 레벨링제의 선택 등에 의해, 적절하게 형성할 수 있다.

[0102] 또한, 본 명세서에 있어서, 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서의 상기 저굴절률층의 표면의 산술 평균 조도(Ra) 및 10점 평균 조도(Rz)는, AFM: SPM-9600(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)에 의해, 이하의 조건에서 측정하고, 산출하였다.

[0103] AFM으로 얻어지는 표면 조도 파라미터의 정의는, JIS B0031(1994)에 규정되는 것이지만, AFM의 경우에는, 주사 범위(시야 면적) 내의 면 평균값으로서 SPM-9600 부속 소프트웨어로 산출할 수 있다.

[0104] 캔틸레버: NCH-W(나노 월드)

[0105] 주사 범위: 5 μ m(시야 면적 5 μ m $\times$ 5 μ m)

[0106] 주사 속도: 1Hz

[0107] 단, 상기 AFM 측정은, 특이적인 탈락이나 요철 등의 결점이 관찰되는 장소를 제외하고 측정한 것이다.

[0108] 상기 주사 범위를 5 μ m(시야 면적 5 μ m $\times$ 5 μ m)로 한 것은, 원래 어떠한 요철이 있는 방현층 표면에 적층되는 저굴절률층 표면의 결 상태, 평탄성의 판단, 제어를 하기 위해서는, 그 방현층의 요철의 영향을 작게 하기 위해서, 되도록 측정하는 시야 면적을 좁게 한 것이다. 상기 시야 면적이 상기 범위보다도 넓으면, 측정 샘플의 휨이나 방현층의 요철, 환경 이물 등의 결점을 포함해 AFM에서의 측정 자체가 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 상기 시야 면적이 상기 범위보다도 좁으면, 저굴절률층의 표면 조도를 적절하게 평가할 수 없는 경우가 있다. 또한, 상기 Ra 및 Rz의 해석 조건은 이하와 같으며, 측정에 사용한 장치는 SPM-9600(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)이다.

[0109] <측정 샘플의 제작>

[0110] 이하의 (1) 내지 (4)의 순으로 측정 샘플을 제작한다.

[0111] (1) 시료대에 카본 테이프를 붙이고, 박리지를 핀셋으로 벗겨낸다.

[0112] (2) 샘플의 끝을 핀셋으로 잡고 가위로 커트한다. 카본 테이프보다 작은 8mm $\times$ 8mm 사이즈로 커트하여 샘플을 제작한다.

[0113] (3) 샘플의 앞면과 뒷면을 블로워로 불어서 이물을 제거한다.

[0114] (4) 샘플표(측정면)를 위로 하여, 샘플 이면에 카본 테이프를 첨부하여 측정 샘플을 제작한다.

[0115] <산술 평균 조도 Ra>

[0116] 산술 평균 조도 Ra는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배율의 방향으로 Y축을 취하여, 조도 곡선을 y=f(x)로 나타냈을 때, 다음의 식에 의해 구해지는 값을 마이크로미터(μ m)로 나타낸 것을 말한다.

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

[0117]

[0118] <10점 평균 조도 Rz>

[0119] 10점 평균 조도 Rz는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선으로부터 세로 배율의 방향으로 측정한, 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고(Yp)의 절댓값의 평균값과, 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고(Yv)의 절댓값의 평균값과의 합을, 이하의 식과 같이 구하고, 이 값을 마이크로미터(μ m)로 나타낸 것을 말한다.

$$Rz = \frac{|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|}{5}$$

[0120]

- [0121] 또한, 상기 Y_{p1} , Y_{p2} , Y_{p3} , Y_{p4} , Y_{p5} 는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고.
- [0122] 상기 Y_{v1} , Y_{v2} , Y_{v3} , Y_{v4} , Y_{v5} 는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고.
- [0123] 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층은, 나노인텐테이션법에 의해 측정된 압자를 300nm 압입했을 때의 경도가, 상기 나노인텐테이션법에 의해 측정된 압자를 30nm 압입했을 때의 경도보다도 높은 것을 특징으로 하는 광학 적층체이다.
- [0124] 이와 같은 경도의 범위임으로써, 제2 본 발명의 광학 적층체에 우수한 내찰상성을 적절하게 부여할 수 있다.
- [0125] 또한, 나노인텐테이션법은, 직접 측정할 수 있는 물리량인, 하중, 압자가 샘플 표면과 접촉한 장소로부터의 압자의 변위량, 및 시간을 사용하여 경도나 탄성률을 구할 수 있는 방법이다. 즉, 도 1의 (a)에 도시한 바와 같이, 압자(예각 압자)를 시료에 압입했을 때의 압입 하중 p , 및 제하 시의 압입 깊이(압입 깊이 h)를 연속적으로 그자리에서 관찰함으로써 얻어진 도 1의 (b)에 도시된 바와 같은 압입 하중-압입 깊이 곡선으로부터, 압흔을 직접 관찰하지 않고 경도나 탄성률을 구하는 방법이다. 단, 이 방법의 기본이 되는 원리는, 탄성 변형 영역이라는 가정하에서 유도되었기 때문에, 경도를 구하는 경우, 이 가정에 맞춰서 탄성 변형 조건하에서 산출한다.
- [0126] 압자의 압입 과정에서는 탄성 변형과 소성 변형의 혼재를 피하는 것은 곤란하므로, 탄성 변형의 기여만을 분리하기 위해서, 해석의 출발점으로서 소성 변형한 시점의 표면을 다룬다. 즉, 도 1의 (b)에 도시한 바와 같이, 압입 하중-압입 깊이 곡선에 있어서, 단순 탄성 회복인 제하 곡선에 주목하여 경도를 구해 간다. 따라서, 이 나노인텐테이션법의 경도란, 본 발명과 같은 고분자 재료로 이루어지는 경화 수지층의 주로 탄성 변형의 성질이 드러나는 경도이다.
- [0127] 본 발명의 목적인 내찰상성을 향상시키기 위해서는, 흠집을 입은 표면의 층 자신이 어떠한 문지르는 힘을 받은 직후에 그 힘을 밀어내는 힘이 영향을 미친다고 생각된다. 그 메커니즘은, 정확히 상기한 나노인텐테이션법에 의한 경도의 메커니즘(소성 변형 후에 탄성 회복하는 힘)과 합치한다는 점에서, 각종 어떤 압입 정도 시험법 중에서도, 나노인텐테이션법에 의한 경도로 평가하는 것이 본 발명에는 최적인 것으로서 선택하였다.
- [0128] 그런데, 상술한 바와 같이, 평탄성을 향상시켜, 저굴절률층 표면의 결을 양호한 것으로 하는 것은 찰상성 향상에는 불가결하다고 생각하고 있다. 매우 평탄하고, 결을 양호하게 하여, 상기한 밸런스의 경도(나노인텐테이션 경도)로 함으로써, 하중 700g/cm² 이상의 우수한 찰상성을 더 부여할 수 있다.
- [0129] 압자를 30nm 압입했을 때의 경도란, 저굴절률층만의 탄성 변형, 탄성 회복력과 같은 물성이 관여하는 경도이다. 한편, 압자를 300nm 압입했을 때의 경도란, 두께가 약 100nm의 저굴절률층보다 200nm 더 플러스한 깊이로, 예를 들어 저굴절률층의 하지가 방현층이면, 방현층과 저굴절률층 양쪽의 물성이 관여하는 경도이다.
- [0130] 원래, 찰상성이란 저굴절률층이 강하게 관계하는 장소이지만, 하중이 커지게 되면 그 하지층인 방현층 등도 관계성이 강해지게 된다. 또한, 이 경우의 하지층은, 직접 저굴절률층의 하지인 단층에 한하지 않고, 저굴절률층보다도 아래에 있는 복수층 전체어도 된다.
- [0131] 상기한 바와 같은 평탄성과 경도(나노인텐테이션 경도) 밸런스의 조합이, 높은 찰상성에 유효한 것은, 이하의 이유라고 생각된다.
- [0132] 방현층/저굴절률층등의 하지층/저굴절률층의 경도가, 저굴절률층의 경도보다도 큰 경우에 달성되는 적층체의 탄성 물성의 상태가, 문질렀을 때의 힘을 밀어내는 물성, 탄성 회복력을 발휘할 수 있는 상태로 되어 있고, 거기에 매우 평탄한 표면성이 있으면, 더욱 양호하게 마찰의 힘을 밀어내고, 또한 계속해서 미끄러지게 할 수 있어, 결과적으로 흠집이 생기지 않는 원래의 상태를 유지할 수 있게 되기 때문이라고 생각된다. 한편, 저굴절률층의 경도가, 하지층/저굴절률층의 경도보다도 큰 경우에는, 마찰의 힘을 밀어내는 힘이 약해져서, 상기한 상태로 하기 어렵고, 또한, 저굴절률층의 경도가 과잉으로 크기 때문에 크랙이 생기기 쉬워 하지층과의 밀착성이 약해지는 경우가 있다.
- [0133] 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 나노인텐테이션법에 의해 측정된 압자를 300nm 압입했을 때의 경도는, 바람직한 하한이 490MPa, 바람직한 상한이 580MPa이며, 보다 바람직한 하한이 510MPa, 보다 바람직한 상한이 560MPa이다.
- [0134] 또한, 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 나노인텐테이션법에 의해 측정된 압자를 30nm 압입했을 때의

경도의 바람직한 하한이 470MPa, 바람직한 상한이 560MPa이며, 보다 바람직한 하한이 490MPa, 보다 바람직한 상한이 540MPa이다.

- [0135] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 나노인덴테이션법에 의한 경도는, 하이저트론사 제조의 「TI950 TriboIndenter」를 사용하여, 변위량 제어 모드에서 측정된 것이다.
- [0136] 구체적으로는, 상기 저굴절률층에 있어서, 상기 압자로서 도 2에 도시한 바와 같은 버코비치 압자(삼각추, 다이아몬드제, 능각 115°)를 LoadingRate10nm/s로 30nm 또는 300nm 압입하고, 일정 시간 유지하여 잔류 응력의 완화를 행한 후, 제하시킴으로써, 하중-변위 곡선을 취득할 수 있고, 그 후, 인덴테이션 경도는 장치에 의해 자동적으로 산출된다. 산출의 개요: 제하 곡선을 사용하여, 샘플이 압자에 접촉하고 있는 깊이: 접촉 깊이가 산출되고, 그 접촉 깊이로부터 접촉 투영 면적($A(\text{nm}^2)$)이 구해지고, 이 면적과 완화 후의 최대 하중($P_{\text{max}}(\mu\text{N})$)을 사용하여, P_{max}/A 에 의해, 인덴테이션 경도가 자동적으로 산출된다. 또한, 자동 계산에는, Oliver-Pharr들의 해석 방법 등이 이용되고 있다.
- [0137] 또한, 안정된 측정 결과를 얻기 위해서, 현미경을 사용하여, 배율 50 내지 500배의 조건에서 시료면을 관찰하고, 극단적인 요철 구조가 있는 부분을 피하여, 특이한 결점 등이 없는 가능한 한 평탄성이 있는 부분을 선택하여 측정을 행하였다. 또한, 압자의 압입 깊이는, 나노인덴테이션법에 의한 경도를 안정적으로 측정할 수 있는 30nm 또는 300nm를 선택하고, 나노인덴테이션법에 의한 경도의 측정은, $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 상대 습도 30% 이상 70% 이하의 환경하에서 행하기로 한다.
- [0138] 상기 나노인덴테이션법의 측정 샘플 제작 방법은, 예를 들어 이하의 방법을 이용할 수 있다.
- [0139] 20mm×20mm의 크기로 잘라낸 광학 적층체를, 저굴절률층측이 상면이 되도록 시판 중인 슬라이드 글라스에, 접착수지(제품명 「아론알파(등록상표) 일반용」, 도아 고세사 제조)를 개재하여 고정시킨다. 구체적으로는, 슬라이드 글라스 1(제품명 「슬라이드 글라스(절제 타입) 1-9645-11」, 애즈원사 제조)의 중앙부에 상기 접착수지를 적하한다. 이때, 접착수지를 퍼바르지 않고, 또한 후술하는 바와 같이 확장시켰을 때 접착수지가 광학 적층체로부터 비어져 나오지 않도록 적하는 한 방법으로 한다.
- [0140] 그 후, 상기 크기로 잘라낸 광학 적층체를 저굴절률층측이 상면이 되고, 또한, 광학 적층체의 중앙부에 접착수지가 위치하도록 슬라이드 글라스에 접촉시켜, 슬라이드 글라스 1과 광학 적층체 사이에 접착수지를 확장시켜, 가접착한다.
- [0141] 그리고, 다른 새로운 슬라이드 글라스 2를 광학 적층체의 위에 얹고, 슬라이드 글라스 1/접착수지/광학 적층체/슬라이드 글라스 2의 적층체를 얻는다.
- [0142] 다음으로, 슬라이드 글라스 2의 위에 30g 이상 50g 이하의 추를 놓고, 그 상태에서, 12시간 실온에서 방치한다. 그 후, 추와 슬라이드 글라스 2를 분리하고, 이것을 측정용 샘플로 한다.
- [0143] 또한, 접착수지로 고정시킨 광학 적층체의 네 코너를, 또한 테이프(제품명 「셀로판테이프(등록상표)」, 니치반사 제조)로 고정시켜도 된다.
- [0144] 구체적인 상기 측정 샘플을 사용한 나노인덴테이션법에 의한 경도(인덴테이션 경도)의 측정 방법으로서, 예를 들어, 이하의 방법을 이용할 수 있다.
- [0145] 상기 측정 샘플은, 제진대에 평행하게 설치한 측정 기기의 측정 스테이지에 고정시킨다.
- [0146] 이 고정은, 슬라이드 글라스 1의 네 변을 테이프(제품명 「셀로판테이프(등록상표)」, 니치반사 제조) 등으로 고정시키는 방법은 임의이며, 측정용 샘플이 움직이지 않으면 된다.
- [0147] 또한, 상기 측정 기기가, 공기 흡인 시스템을 갖고 있으면, 공기 흡인 시스템에 의해 고정시켜도 된다.
- [0148] 측정용 샘플을 측정 스테이지에 고정시킨 후, 이하의 측정 조건에서 저굴절률층의 표면의 압입량 30nm 또는 300nm 위치의 인덴테이션 경도를 측정한다.
- [0149] 인덴테이션 경도는, 측정용 샘플의 저굴절률층의 표면 중앙 부근(접착수지가 존재하는 영역)의 임의의 5점을 측정하고, 얻어진 5점의 경도의 산술 평균값으로 한다.
- [0150] 단, 측정하는 임의의 5점은, 현미경을 사용하여 배율 50배 내지 500배로 저굴절률층을 관찰하고, 극단적인 볼록 구조로 되어 있는 부분, 및 극단적인 오목부 구조로 되어 있는 부분은 피하여, 가능한 한 평탄성이 있는 부분에

서 선택하기로 한다.

- [0151] 상기 압자를 30nm 압입했을 때의 경도의 구체적인 측정 조건은, 예를 들어 이하의 조건이 바람직하게 사용된다.
- [0152] 사용 압자: 버코비치 압자(삼각추, 다이아몬드제, 능각 115°)
- [0153] 측정 조건: 변위 제어 방식
- [0154] 변위량 제어 모드 최대 변위량: 30nm
- [0155] 최대 변위량에 대한 도달 시간: 3초
- [0156] 최대 변위량에서의 유지 시간: 5초
- [0157] 최대 변위량으로부터의 제하 시간: 3초
- [0158] 시험 점수: 5점(이 산술 평균값을 측정 결과로 함)
- [0159] 측정 시의 온도: 25℃
- [0160] 측정 시의 상대 습도: 50%
- [0161] 상기 압자를 300nm 압입했을 때의 경도의 구체적인 측정 조건은, 예를 들어 이하의 조건이 바람직하게 사용된다.
- [0162] 사용 압자: 버코비치 압자(삼각추)
- [0163] 측정 조건: 변위 제어 방식
- [0164] 변위량 제어 모드 최대 변위량: 300nm
- [0165] 최대 변위량에 대한 도달 시간: 30초
- [0166] 최대 변위량에서의 유지 시간: 5초
- [0167] 최대 변위량으로부터의 제하 시간: 30초
- [0168] 시험 점수: 5점(이 산술 평균값을 측정 결과로 함)
- [0169] 측정 시의 온도: 25℃
- [0170] 측정 시의 상대 습도: 50%
- [0171] 제2 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층의 표면의 물에 대한 접촉각이 102° 이하인 것이 바람직하다. 상기 저굴절률층의 표면의 물에 대한 접촉각이, 102° 이하이면, 상기 저굴절률층과 다른 층과의 층간 밀착성을 충분히 부여할 수 있어, 내찰상성을 향상시킬 수 있다.
- [0172] 상기 저굴절률층의 표면의 물에 대한 접촉각은, 100° 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0173] 상기 저굴절률층은, 중공형 실리카 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0174] 상기 중공형 실리카 미립자는, 상기 저굴절률층의 층 강도를 유지하면서, 그 굴절률을 낮추는 역할을 하는 것이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「중공형 실리카 미립자」란, 내부에 기체가 충전된 구조이며, 실리카 미립자 본래의 굴절률에 비하여 기체의 점유율에 반비례하여 굴절률이 저하되는 실리카 미립자를 의미한다.
- [0175] 상기 중공형 실리카 미립자의 구체예로서는 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 일본 특허 공개 제2001-233611호 공보에 개시되어 있는 기술을 이용하여 조제한 실리카 미립자를 바람직하게 들 수 있다. 중공형 실리카 미립자는, 제조가 용이하고 그 자신의 경도가 높기 때문에, 후술하는 바인더 성분 등과 혼합하여 저굴절률층을 형성했을 때, 그 층 강도가 향상되며, 또한, 굴절률이 낮아지도록 조정하는 것이 가능해진다.
- [0176] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 중공형 실리카 미립자는, 평균 입자경이 45 내지 65nm이다. 45nm 미만이면, 상기 저굴절률층을 충분히 저굴절률화할 수 없고, 한편, 65nm를 초과하면, 상기 저굴절률층의 표면으로부터 돌출되는 양이 증대되어, 상술한 매우 높은 평활성의 저굴절률층을 얻을 수 없게 된다. 상기 중공형 실리카 미립자의 평균 입자경의 바람직한 하한은 47nm, 바람직한 상한은 60nm이며, 이 범위 내이면, 저굴절률층의 평활성이 유지되어, 양호한 외관을 얻을 수 있다.

- [0177] 또한, 상기 중공형 실리카 미립자의 평균 입자경이란, 상기 저굴절률층 중의 중공형 실리카 미립자의 평균 입자경을 의미하고 있으며, 상기 저굴절률층의 두께 방향의 단면을 SEM, TEM 및 STEM 등으로 관찰하고, 임의의 단(單) 입자형의 중공형 실리카 미립자 30개를 선택하여 그 단면의 입자경을 측정하고, 그 평균값으로서 산출되는 값이다.
- [0178] 예를 들어, 주사 투과형 전자 현미경(STEM)(제품명 「S-4800(TYPE2)」, 히타치 하이테크놀로지스사 제조)에 의해, 신호 선택을 「TE」, 가속 전압을 「30kV」, 에미션 전류를 「10 μ A」, 프로브 전류를 「Norm」, 초점 모드를 「UHR」, 콘덴서 렌즈 1을 「5.0」, W.D.를 「8mm」, Tilt를 「0°」로 하고, 상기 저굴절률층의 두께 방향의 단면의 임의의 개소를 1만배 내지 20만배로 20장 촬상 관찰한 후, STEM 부속의 소프트웨어에 의해 촬상 화면 상에서, 30개의 중공형 실리카 미립자의 최대 직경을 실측하고, 그 산술 평균값으로서 구해진다.
- [0179] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 중공형 실리카 미립자는, 평균 입자경이 상기 저굴절률층의 두께에 대해서, 50% 이상, 100% 미만인 것이 바람직하다. 50% 미만이면, 저굴절률층의 굴절률을 충분히 낮게 할 수 없어, 본 발명의 광학 적층체의 반사 방지 성능이 떨어지는 경우가 있다. 한편, 100% 이상이면 중공형 실리카 미립자에 기인한 미세한 요철 형상이 저굴절률층의 표면에 형성되어버려 결의 제어가 부족하고, 어떤 특정 영역 내에서 충분한 평탄성을 구비한 저굴절률층으로 할 수 없는 경우가 있으며, 또한, 본 발명의 광학 적층체의 헤이즈가 악화되어버리는 경우가 있다. 상기 중공형 실리카 미립자의 평균 입자경은, 상기 저굴절률층의 두께에 대해서, 바람직한 하한은 70%이며, 바람직한 상한은 80%이다. 상기 중공형 실리카 미립자의 평균 입자경이 이 범위에 있음으로써, 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 것이 가능해진다.
- [0180] 또한, 상기 중공형 실리카 미립자는, 셀의 두께가 5 내지 12nm인 것이 바람직하다. 5nm 미만이면, 중공형 실리카 미립자의 강도가 불충분해지는 경우가 있고, 12nm를 초과하면, 저굴절률층을 충분히 저굴절률화할 수 없는 경우가 있다. 셀의 두께의 보다 바람직한 하한은 6nm, 보다 바람직한 상한은 10nm이다. 또한, 상기 셀이란, 상기 중공형 실리카 미립자의 중심 부분에 존재하는 기체를 제외한 실리카에 의해 구성되는 외각을 의미하고, 해당 셀의 두께는, 상기 저굴절률층의 단면 현미경 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0181] 상기 저굴절률층에 있어서의 상기 중공형 실리카 미립자의 함유량으로서는, 후술하는 저굴절률층에 있어서의 중공형 실리카 미립자의 함유 상태에 따라 적절히 조정되지만, 후술하는 바인더 수지(고형분) 100질량부에 대해서, 50 내지 200질량부인 것이 바람직하다. 50질량부 미만이면, 중공형 실리카 미립자의 함유량이 적기 때문에, 저굴절률층의 굴절률이 충분히 낮아지지 않아, 본 발명의 광학 적층체의 반사 방지 성능이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 200질량부를 초과하면, 중공형 실리카 미립자를 첨가한 것만의 효과를 볼 수 없고, 또한, 저굴절률층의 강도가 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 60질량부, 보다 바람직한 상한은 180질량부이다.
- [0182] 상기 저굴절률층은, 중실 실리카 미립자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0183] 또한, 본 명세서에 있어서, 「중실 실리카 미립자」란, 상술한 중공형 실리카 미립자와는 달리, 내부에 기체가 충전되어 있지 않은 구조이며, 실리카 미립자 본래의 굴절률을 구비한 실리카 미립자를 의미한다. 상기 중실 실리카 미립자는, 액체 중에서 합성되는 비정질의 습식 실리카나, 주로 사염화규소의 연소에 의해 제조되는 건식 실리카 등 어느 것이어도 된다.
- [0184] 상기 중실 실리카 미립자는, 평균 입자경이 8 내지 50nm인 것이 바람직하다. 8nm 미만이면, 저굴절률층 표면의 경도가 올라가지 않는 경우가 있고, 50nm를 초과하면, 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서 측정된 산술 평균 조도 Ra 및 Rz가 높아지는 경우가 있다.
- [0185] 상기 중실 실리카 미립자의 평균 입자경의 보다 바람직한 하한은 10nm, 보다 바람직한 상한은 20nm이다.
- [0186] 여기서, 상기 중실 실리카 미립자의 평균 입자경이란, 상술한 중공형 실리카 미립자와 마찬가지로 하여 측정된 값을 의미한다.
- [0187] 상기 저굴절률층에 있어서의 상기 중실 실리카 미립자의 함유량으로서는, 후술하는 바인더 수지의 고형분 100질량부에 대해서, 10 내지 100질량부인 것이 바람직하다.
- [0188] 상기 저굴절률층에 있어서의 상기 중실 실리카 미립자의 함유량이 10질량부 미만이면, 상기 저굴절률층 표면의 경도를 올리는 효과가 부족하여, 충분한 내찰상성을 부여할 수 없는 경우가 있고, 100질량부를 초과하면, 저반사율의 조정이 곤란해지는 경우가 있으며, 또한, 충분한 평탄성을 구비한 저굴절률층으로 할 수 없는 경우가 있다.

- [0189] 상기 저굴절률층에 있어서의 상기 중실 실리카 미립자의 함유량의 보다 바람직한 하한은 20질량부이고, 보다 바람직한 상한은 90질량부이며, 더욱 바람직한 상한은 80질량부, 특히 바람직한 상한은 60질량부이다.
- [0190] 또한, 상기 중실 실리카 미립자는, 표면에 후술하는 바인더 수지에 대한 반응성을 갖는 관능기, 예를 들어 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 관능기 등을 갖는 것이 바람직하다. 상기 반응성 관능기를 표면에 가짐으로써, 저굴절률층의 경도가 우수하게 된다.
- [0191] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층에는 상술한 경도를 저해하지 않는 범위에서 첨가제를 갖고 있어도 된다.
- [0192] 상기 첨가제로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 불소계 화합물, 실리콘계 화합물 및 실리콘·불소 원자 함유계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 단독으로 사용되어도 되며, 2종 이상이 병용되어도 된다. 예를 들어, 저굴절률층을 적층하는 하지의 층에 포함되는 첨가제와 상용성이 좋은 재료를 적절히 상기 화합물로부터 선택, 조합하면 된다.
- [0193] 상기 불소계 화합물, 실리콘계 화합물 및 실리콘·불소 원자 함유계 화합물을 저굴절률층에 함유함으로써, 상술한 바와 같은 불록부 이외의 면의 특정 범위 영역에서, 매우 평활성이 우수한 저굴절률층을 표면에 구비하였다고 해도, 본 발명의 광학 적층체는, 우수한 방현성, 요철 형상(특히 불록부)을 구비하고 있기 때문에, 내블로킹성이 우수하게 된다. 본 발명의 광학 적층체에서는, 저굴절률층의 표면, 공기 계면층에 상술한 화합물이 고농도로 존재하고 있는 것으로 추측된다. 그 때문에, 상기 첨가제는, 방오제로서의 기능도 발휘한다. 이 때문에, 본 발명의 광학 적층체는, 우수한 방오 성능도 갖추게 된다.
- [0194] 상기 실리콘계 화합물로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 유기 실리콘을 들 수 있다. 유기 실리콘으로서 특별히 한정되지 않지만, 분자 중에 반응성 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 상기 반응성 관능기를 가짐으로써, 상기 유기 실리콘이 후술하는 바인더 성분과 반응하여, 저굴절률층 중으로부터의 탈락을 적절하게 방지할 수 있다.
- [0195] 상기 반응성 관능기를 갖는 유기 실리콘으로서, 예를 들어 (폴리)디메틸실록산, (폴리)디에틸실록산, (폴리)디페닐실록산, (폴리)메틸페닐실록산, 알킬 변성 (폴리)디메틸실록산, 아조기 함유 (폴리)디메틸실록산, 디메틸실리콘, 페닐메틸 실리콘, 알킬·아르알킬 변성 실리콘, 플루오로 실리콘, 폴리에테르 변성 실리콘, 지방산 에스테르 변성 실리콘, 메틸수소 실리콘, 실라놀기 함유 실리콘, 알콕시기 함유 실리콘, 페놀기 함유 실리콘, (메트)아크릴 변성 실리콘, 아미노 변성 실리콘, 카르복실산 변성 실리콘, 카르비놀 변성 실리콘, 에폭시 변성 실리콘, 머캅토 변성 실리콘, 불소 변성 실리콘, 폴리에테르 변성 실리콘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 디메틸실록산 구조를 갖는 것은, 저굴절률층으로부터의 블리드 아웃의 문제가 발생하기 어렵다는 점에서 바람직하다.
- [0196] 상기 유기 실리콘의 함유량으로서, 목적으로 하는 저굴절률층의 내블로킹 성능 및 방오 성능에 의해 적절히 결정되지만, 상술한 중공형 실리카 미립자와 후술하는 바인더 성분과의 합계 100질량부에 대해서, 1 내지 10질량부인 것이 바람직하다. 1질량부 미만이면, 형성하는 저굴절률층에 충분한 내블로킹 성능 및 방오 성능을 부여할 수 없는 경우가 있고, 10질량부를 초과하면, 첨가한 유기 실리콘이 저굴절률층으로부터 블리드 아웃하는 경우가 있다. 또한, 유기 실리콘을 첨가한 것만의 효과를 볼 수 없어, 제조 비용이 높아지고, 얻어지는 저굴절률층의 정도, 외관이 저하되어, 나아가 반사율 상승의 원인이 되는 경우도 있다. 상기 유기 실리콘의 함유량의 보다 바람직한 하한은 2질량부, 보다 바람직한 상한은 8질량부이다.
- [0197] 상기 방오제로서도 기능하는 상기 불소계 화합물로서는, 예를 들어 반응성 관능기와 불소 원자를 함유하는 화합물 등을 들 수 있으며, 상기 실리콘·불소 원자 함유계 화합물로서는, 예를 들어 반응성 관능기와 불소 원자 및 규소 원자를 함유하는 화합물 등을 들 수 있다. 이와 같은 방오제를 함유함으로써, 형성하는 저굴절률층의 방오 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0198] 상기 반응성 관능기와 불소 원자를 함유하는 화합물로서는, 예를 들어 반응성 불소화합물, 특히 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 불소 함유 모노머를 널리 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 예를 들어 플루오로올레핀류(예를 들어, 플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로부타디엔, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 등)를 들 수 있다.
- [0199] 또한, 예를 들어 2,2,2-트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸(메트)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸(메트)아크

릴레이트, α -트리플루오로(메트)아크릴산 메틸 등의 분자 중에 불소 원자를 갖는(메트)아크릴레이트 화합물; 분자 중에 불소 원자를 적어도 3개 갖는 탄소수 1 내지 14의, 플루오로알킬기, 플루오로시클로알킬기 또는 플루오로알킬렌기와, 적어도 2개의 (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 불소 함유 다관능 (메트)아크릴산 에스테르 화합물 등도 들 수 있다.

- [0200] 또한, 주쇄에 불소화 알킬렌기를 더 갖는 불소 폴리머, 올리고머나, 주쇄 및 측쇄에 불소화 알킬렌기, 불소화 알킬기를 갖는 불소화 폴리머, 올리고머 등도 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히, 주쇄 및 측쇄에 불소화 알킬렌기, 불소화 알킬기를 갖는 불소화 폴리머는, 저굴절률층으로부터의 블리드 아웃의 문제가 발생하기 어렵다는 점에서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0201] 상기 반응성 관능기와, 불소 원자 및 규소 원자를 함유하는 화합물로서는, 예를 들어 상기 반응성 불소화합물에 상기 반응성 관능기를 분자 중에 갖는 유기 실리콘을 반응시킨 실리콘 함유 불화비닐리덴 공중합체, 혹은 불소 변형시킨 유기 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.
- [0202] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층은, 상술한 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위라면, 상기 불소계 화합물, 실리콘계 화합물 및 실리콘·불소 원자 함유계 화합물 이외에 방오제를 포함하고 있어도 된다.
- [0203] 상기 저굴절률층이 방오제를 더 함유함으로써, 본 발명의 광학 적층체는, 보다 우수한 방오 성능을 갖게 된다.
- [0204] 또한, 상기 저굴절률층은, 바인더 성분을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0205] 상기 바인더 성분으로서, 전리 방사선 경화형 수지를 들 수 있으며, 본 발명에서는, 특히 (메트)아크릴 수지가 적절히 사용된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.
- [0206] 상기 (메트)아크릴 수지로서는, (메트)아크릴 모노머의 중합체 또는 공중합체를 들 수 있으며, 상기 (메트)아크릴 모노머로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨(메트)테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산 EO 변형 트리(메트)아크릴레이트 등의 다관능 아크릴레이트를 적절하게 들 수 있다.
- [0207] 또한, 이들 (메트)아크릴레이트 모노머는, 분자 골격의 일부를 변형하고 있는 것이어도 되며, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 카프로락톤, 이소시아누르산, 알킬, 환상 알킬, 방향족, 비스페놀 등에 의한 변형이 이루어진 것도 사용할 수 있다.
- [0208] 이들 (메트)아크릴 모노머는, 단독으로 사용되어도 되며, 2종 이상이 병용되어도 된다. 이들 (메트)아크릴 모노머는, 후술하는 바와 같은 굴절률의 범위를 충족함과 함께 경화 반응성이 우수하여, 얻어지는 저굴절률층의 경도를 향상시킬 수 있다.
- [0209] 상기 (메트)아크릴 모노머는, 굴절률이 1.47 내지 1.53인 것이 바람직하다. 굴절률을 1.47 미만으로 하는 것은 사실상 불가능하고, 1.53을 초과하면, 충분히 낮은 굴절률의 저굴절률층을 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0210] 또한, 상기 (메트)아크릴 모노머는, 중량 평균 분자량이 250 내지 1000인 것이 바람직하다. 250 미만이면, 관능기 수가 적어지기 때문에, 얻어지는 저굴절률층의 경도가 저하될 우려가 있다. 1000을 초과하면, 일반적으로는, 관능기 당량(관능기 수/분자량)이 작아지기 때문에, 가교 밀도가 낮아져서 충분한 경도의 저굴절률층을 얻지 못하게 되는 경우가 있다.
- [0211] 또한, 상기 (메트)아크릴 모노머의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산에 의해 구할 수 있다. GPC 이동상의 용제에는, 테트라히드로푸란이나 클로로포름을 사용할 수 있다. 측정용 칼럼은, 테트라히드로푸란용 또는 클로로포름용 칼럼의 시판품 칼럼을 조합하여 사용하면 된다. 상기 시판품 칼럼으로서, 예를 들어 Shodex GPC KF-801, GPC-KF800D(모두, 상품명, 쇼와 덴코사 제조) 등을 들 수 있다. 검출기에는, RI(시차 굴절률) 검출기 및 UV 검출기를 사용하면 된다. 이와 같은 용제, 칼럼, 검출기를 사용하여, 예를 들어 Shodex GPC-101(쇼와 덴코사 제조) 등의 GPC 시스템에 의해, 상기 중량 평균 분자량을 적절히 측정할 수 있다.
- [0212] 본 발명의 광학 적층체는, 비누화 처리의 전후에 있어서의 상기 저굴절률층의 표면의 물 접촉각의 변화율이 15% 이하인 것이 바람직하다. 15%를 초과하면, 저굴절률층의 표면의 유기 실리콘이 탈락해버려, 본 발명의 광학 적층체의 내블로킹성이나 내오염성이 불충분해지는 경우가 있다. 상기 저굴절률층의 표면의 물 접촉각의 변

화율의 보다 바람직한 상한은 10%이며, 더욱 바람직한 상한은 5%이다.

[0213] 또한, 상기 비누화 처리 전후에 있어서의 저굴절률층의 표면의 물 접촉각의 변화율은, 저굴절률층의 비누화 처리 전후에 접촉각계로 측정하고 $\{(전\ 측정값 - 후\ 측정값) / 전\ 측정값\} \times 100$ 으로 산출할 수 있다.

[0214] 본 발명의 광학 적층체에 있어서, 상기 저굴절률층은, 굴절률이 1.45 미만인 것이 바람직하다. 1.45 이상이면 본 발명의 광학 적층체의 반사 방지 성능이 불충분해지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1.15이며, 물리적 강도를 양호하게 하기 위해서 바람직한 하한은 1.20이다. 양호한 표시 품질을 위해서 상기 저굴절률층의 굴절률의 바람직한 상한은 1.40이며, 근년의 화상 표시 장치의 고레벨의 표시 품질에 대응하기 위해서 특히 바람직한 상한은 1.36이다.

[0215] 상기 저굴절률층의 막 두께(nm) d_A 는, 하기 식 (I):

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

[0216] (상기 식 중,

[0218] n_A 는 저굴절률층의 굴절률을 나타내고,

[0219] m은 정의 홀수를 나타내고, 바람직하게는 1을 나타내며,

[0220] λ 는 파장이며, 바람직하게는 480 내지 580nm의 범위의 값임)

[0221] 을 충족하는 것이 바람직하다.

[0222] 또한, 본 발명에 있어서는, 저굴절률층은 하기 수식 (II):

$$1.20 < n_A d_A < 1.45 \quad (II)$$

[0224] 를 충족하는 것이 저반사율화의 점에서 바람직하다.

[0225] 상기 저굴절률층은, 상술한 중공형 실리카 미립자, 중실 실리카 미립자, 바인더 성분의 모노머 성분, 및 불소계 화합물, 실리콘계 화합물 및 실리콘·불소 원자 함유계 화합물 그리고 필요에 따라서 기타 방오제 등을 함유하는 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용하여 형성할 수 있다.

[0226] 상기 저굴절률층용 조성물은, 용제를 더 함유하고 있어도 된다.

[0227] 상기 용제로서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, n-부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 벤질알코올, PGME 등의 알코올; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 헵타논, 디이소부틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산부틸, PGMEA 등의 에스테르; 헥산, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소; 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, n-메틸피롤리돈 등의 아미드; 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르; 1-메톡시-2-프로판올 등의 에테르알코올 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸이소부틸케톤, 메틸에틸케톤, 이소프로필알코올(IPA), n-부탄올, s-부탄올, t-부탄올, PGME, PGMEA가 바람직하다.

[0228] 또한, 상기 저굴절률층용 조성물은, 필요에 따라서, 기타 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0229] 상기 기타 성분으로서는, 예를 들어 광중합 개시제, 레벨링제, 가교제, 경화제, 중합 촉진제, 점도 조정제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 광흡수 파장 조정제, 안료, 염료, 상술한 이외의 수지 등을 들 수 있다.

[0230] 상기 광중합 개시제로서는, 상기 저굴절률층용 조성물이 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 수지계를 함유하는 경우, 아세토페논류(예를 들어, 상품명 이르가큐어 184(바스프(BASF)사 제조)로서 시판 중인 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤), 벤조페논류, 티오크산톤류, 벤조인, 벤조인메틸에테르 등을 들 수 있으며, 이들은, 단독으로 사용되어도 되며, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0231] 또한, 상기 저굴절률층용 조성물이 양이온 중합성 관능기를 갖는 수지계를 함유하는 경우, 상기 광중합 개시제로서는, 예를 들어 방향족 디아조늄염, 방향족 술포늄염, 방향족 요오도늄염, 메탈로센 화합물, 벤조인술포산에스테르 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용되어도 되며, 2종 이상이 병용되어도 된다.

- [0232] 본 발명에서 사용할 수 있는 구체적인 광중합 개시제로서는, 예를 들어 치바 스페셜리티 케미컬즈사 제조의 이르가큐어 184, 이르가큐어 907, 이르가큐어 369, 이르가큐어 379, 이르가큐어 819, 이르가큐어 127, 이르가큐어 500, 이르가큐어 754, 이르가큐어 250, 이르가큐어 1800, 이르가큐어 1870, 이르가큐어 OXE01, 이르가큐어 OXE02, DAROCUR TPO, DAROCUR 1173; 니혼 시버헤그너사 제조의 SpeedcureMBB, SpeedcurePBZ, SpeedcureITX, SpeedcureCTX, SpeedcureEDB, Esacure ONE, Esacure KIP150, Esacure KT046; 닛본 가야쿠사 제조의 KAYACURE DETX-S, KAYACURE CTX, KAYACURE BMS, KAYACURE DMBI 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 이르가큐어 369, 이르가큐어 127, 이르가큐어 907, Esacure ONE, SpeedcureMBB, SpeedcurePBZ, KAYACURE DETX-S가 바람직하다.
- [0233] 상기 광중합 개시제의 첨가량은, 상기 바인더 수지의 고형분 100질량부에 대해서, 0.1 내지 10질량부인 것이 바람직하다.
- [0234] 상기 레벨링제, 가교제, 경화제, 중합 촉진제, 점도 조정제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 광흡수 파장 조정제, 안료, 염료, 기타 수지는, 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0235] 또한, 상기 저굴절률층용 조성물의 점도를 바람직한 도포성이 얻어지는 0.5 내지 5cps(25℃), 바람직하게는 0.7 내지 3cps(25℃)의 범위의 것으로 하는 것이 바람직하다. 가시광선의 우수한 반사 방지막을 실현할 수 있고, 또한, 균일하고 도포 불균일이 없는 박막을 형성할 수 있으며, 나아가 피도포물에 대한 밀착성이 특히 우수한 저굴절률층을 형성할 수 있다.
- [0236] 상기 저굴절률층용 조성물의 조제 방법으로서 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 상술한 중공형 실리카 미립자, 바인더 성분의 모노머 성분, 유기 실리콘, 및 필요에 따라 첨가되는 방오제, 용제, 광중합 개시제 등의 성분을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합에는, 페인트 셰이커 또는 비즈 밀, 니더, 믹서 등의 공지된 장치를 사용하여 행할 수 있는 등의 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0237] 상기 저굴절률층은, 후술하는 방현층 위에 상기 저굴절률층용 조성물을 도포하여 형성한 도막을 필요에 따라서 건조하고, 전리 방사선의 조사 및/또는 가열에 의해 도막을 경화시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0238] 상기 저굴절률층용 조성물을 도포하는 방법으로서 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 스핀 코트법, 침지법, 스프레이법, 다이코트법, 바 코트법, 롤 코터법, 메니스커스 코터법, 플렉소 인쇄법, 스크린 인쇄법, 비드 코터법 등의 각종 방법을 들 수 있다.
- [0239] 상기 광투과성 기재는, 평활성, 내열성을 구비하고, 기계적 강도가 우수한 것이 바람직하다. 광투과성 기재를 형성하는 재료의 구체예로서는, 예를 들어 폴리에스테르(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트), 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스디아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리비닐아세탈, 폴리에테르케톤, 폴리메타크릴산메틸(PMMA) 등의 아크릴 수지, 폴리카르보네이트, 또는, 폴리우레탄 등의 열가소성 수지를 들 수 있다. 바람직하게는, 폴리에스테르(폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트), 셀룰로오스트리아세테이트, 폴리메타크릴산메틸(PMMA)을 들 수 있다. 상기 광투과성 기재를 구성하는 수지 재료는, 단독으로 사용되어도 되고 복수가 병용되어도 된다.
- [0240] 상기 광투과성 기재는, 상기 열가소성 수지를 유연성이 풍부한 필름형태로서 사용하는 것이 바람직하지만, 경화성이 요구되는 사용 양태에 따라서, 이들 열가소성 수지의 판을 사용하는 것도 가능하며, 또는 유리판 등의 판 형태의 것을 사용해도 된다.
- [0241] 그 밖에, 상기 광투과성 기재로서는, 지환 구조를 갖는 비정질 올레핀 폴리머(Cyclo-Olefin-Polymer: COP) 필름을 들 수 있다. 이것은, 노르보르넨계 중합체, 단환의 환상 올레핀계 중합체, 환상 공액 디엔계 중합체, 비닐 지환식 탄화수소계 중합체 등이 사용되는 기재로, 예를 들어 닛본 제온(주) 제조의 제오넥스나 제오노아(COP), 스미토모 베이크라이트(주) 제조의 스미라이트 FS-1700, JSR(주) 제조의 아톤(변성 노르보르넨계 수지), 미즈이 가가쿠(주) 제조의 아펠(환상 올레핀 공중합체), 티코나(Ticona)사 제조의 토파스(Topas)(환상 올레핀 공중합체), 히타치 가세이(주) 제조의 옴토레즈 OZ-1000 시리즈(지환식 아크릴 수지) 등을 들 수 있다.
- [0242] 또한, 트리아세틸셀룰로오스의 대체 기재로서 아사히 가세이 케미컬즈(주) 제조의 FV 시리즈(저굴절률, 저광탄성을 필름)도 바람직하다.
- [0243] 상기 광투과성 기재의 두께로서는, 필름형태의 경우, 5 내지 300 μ m인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 하한이 10 μ m, 더욱 바람직하게는 하한이 15 μ m이며, 보다 바람직하게는 상한이 200 μ m이다. 박막화가 요망되는 경우에는, 더욱 바람직하게는 상한이 90 μ m, 특히 바람직하게는 상한이 70 μ m, 가장 바람직하게는 상한이 50 μ m이다.

상기 광투과성 기재가 판형체인 경우에는, 이들 두께를 초과하는 두께여도 된다.

- [0244] 상기 광투과성 기재는, 그 위에 상기 방현층 등을 형성하는 데 있어서, 접착성 향상을 위해 코로나 방전 처리, 산화 처리 등의 물리적 또는 화학적인 처리의 이외, 앵커제 또는 프라이머라 불리는 도료의 도포가 미리 행해져 있어도 된다.
- [0245] 또한, LCD용 광투과성 기재로서, 주로 사용되는 경우가 많은 트리아세틸셀룰로오스 또는 폴리메틸메타크릴레이트나 폴리에스테르, 노르보르넨계 수지, 환상 올레핀계 수지를 재료로 하고, 또한, OLED용 광투과성 기재로서는, 상기 LCD용 광투과성 기재에 더하여, 폴리이미드 필름(폴리이미드 단체가 아니라, 폴리이미드가 혼합되어도 됨)도 재료로 하며, 또한, 디스플레이 박막화를 목표로 하는 경우에는, 상기 광투과성 기재의 두께로서는 7 내지 45 μm 인 것이 바람직하다. 더 한층의 디스플레이 박막화를 목표로 하는 경우, 상기 광투과성 기재 두께의 보다 바람직한 상한은 30 μm 이고, 수지계에 의해 박막화가 더 가능한 것(COP, 폴리이미드 필름 등)의 바람직한 상한은 20 μm 이다.
- [0246] 상기 방현층은, 상기 광투과성 기재의 한쪽의 면 위에 형성되어 있으며, 표면에 요철 형상을 갖는 것이다.
- [0247] 상기 방현층의 요철 형상을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 방현제를 포함하는 조성물에 의해 형성한 것, 바인더 수지의 상분리에 의해 형성한 것, 엠보스 가공에 의해 형성한 것이어도 된다.
- [0248] 그 중에서도, 상기 방현층의 요철 형상은, 방현제, 및 바인더 수지를 포함하는 방현층용 조성물에 의해 형성한 것이면 바람직하다.
- [0249] 상기 방현제는 미립자이며, 형상은 진구형, 타원형, 부정형 등 특별히 한정되지 않는다. 또한, 상기 방현제로서는, 유기 미립자, 무기 미립자·무기 성분을 사용할 수 있고, 바람직하게는 투명성의 미립자가 좋다.
- [0250] 상기 유기 미립자의 재료로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리스티렌 수지, 멜라민 수지, 아크릴 수지, 스티렌-아크릴 공중합체, 벤조구아나민-포름알데히드 축합물, 멜라민-포름알데히드 축합물, 폴리카르보네이트 수지, 폴리에틸렌 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리불화비닐리덴 수지, 및 폴리불화에틸렌 수지 등을 들 수 있다. 유기 미립자는, 요철의 특히 볼록 형상의 비교적 큰 볼록 형상 토대를 만드는 기본 재료로서 바람직한 것이다.
- [0251] 상기 무기 미립자의 재료로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토류 산화물, 티타늄 산화물, 아연 산화물, 알루미늄 산화물, 붕소 산화물, 주석 산화물, 인산화물, 인듐주석 산화물, 지르코늄 산화물, 기타의 금속 산화물, 금속, 금속 질화물, 탄소동위체, 미분규산, 규산칼슘, 규산 알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 미분탈크, 산화티타늄, 규조토, 스펙타이트, 카올린 클레이 등을 들 수 있다.
- [0252] 상기 무기 성분의 재료로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카졸, 지르코니아졸 등의 금속 산화물졸, 아에로젤, 팽윤성 점토 등의 점토계 성분 등을 들 수 있다.
- [0253] 상기 무기 미립자·무기 성분은, 단독으로 응집됨으로써 요철의 특히 볼록 형상의 토대로서 사용할 수 있다. 또한, 유기 미립자에 의해 요철 토대를 만든 경우, 그 유기 미립자의 주위에 무기 미립자·무기 성분을 존재시키거나, 유기 미립자와 유기 미립자 사이(유기 미립자가 응집되지 않고, 유기 미립자의 평균 입경의 3배 이상 거리가 있는 사이)에 무기 미립자·무기 성분의 응집체로서 존재시키는 것은, 내찰상성을 향상시키기 위한, 특정 영역 내에서의 평탄한 형상을 형성하는 재료로서 바람직하다.
- [0254] 상기 방현제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 동시에 사용해도 된다.
- [0255] 본 발명의 응집이란, 미립자끼리가, 어떤 입자 주위 360°의 어딘가에서 밀착되어 있는 미립자의 집합뿐만 아니라, 미립자끼리가, 어떤 입자 주위 360°의 어딘가에서, 미립자의 평균 입경의 3배 미만의 거리에서 모여 있는 바와 같은 미립자의 집합도 포함된다. 특히, 방현층 중에서는 미립자의 주위에는 바인더 수지가 존재하므로, 미립자끼리가 완전히 밀착되어 있는 응집체보다, 미립자 간에 바인더를 포함해 응집체를 형성하는 경우가 많다고 생각된다.
- [0256] 상기 무기 미립자는, 도전성 금속 산화물 미립자여도 된다. 상기 도전성 금속 산화물 미립자로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, ZnO, Sb₂O₃, SnO₂, CeO₂, 산화인듐주석, In₂O₃, Al₂O₃, 안티몬 도프 산화주석, 알루미늄 도프 산화아연 등을 들 수 있다.
- [0257] 또한, 상기 유기 미립자와 상기 무기 미립자와 상기 무기 성분의 재료를 동시에 사용해도 되고, 각각 복수 사용

해도 된다.

- [0258] 상기 유기 미립자 또는 무기 미립자·무기 성분은, 코어/셸 구조를 갖는 것이어도 된다. 이 경우, 셸부는 표면에 중합성 관능기가 도입된 것이어도 된다. 상기 셸부는, 중합성 관능기가 직접 또는 중합성 관능기를 구비하는 모노머, 올리고머, 폴리머가 그래프트 형태로 되어 화학 반응에 의해 코어에 결합한 구조; 입자 부분(코어)의 표면에 중합성 관능기를 갖는 모노머, 올리고머, 폴리머가 피막 형태로 되어 화학 반응에 의해 결합한 구조 등을 들 수 있다.
- [0259] 상기 방현층의 위에, 상기 저굴절률층을 적층한 경우의 특정 영역 내에서의 형상을 적절하게 제어하기 위해서는, 상기 방현층의 표면의 요철 제어를 적절하게 행하는 것이 중요해진다. 바람직한 예로서는, 예를 들어 상기 방현층은, 상기 유기 미립자, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 방현 재료를 각각 단독 또는 복수종류 함유하고, 바인더 수지를 더 함유하는 것이 있다. 상기 방현층의 상에 상기 저굴절률층을 적층하고, 저굴절률층의 표면의 결이 양호해지기 위해서는, 상기 방현층의 표면의 요철 형상의 토대로 되는 비교적 큰 볼록부를 제어하고, 또한, 볼록부와 볼록부 사이의 면 표면에는 가능한 한, 입자 기인의 요철이 적은 쪽이 바람직하다.
- [0260] 그와 같은 방현층의 표면 형상을 형성하는 경우, 각 방현 재료를 단독으로 사용하는 경우에는, 방현층의 두께를 평균 입자경보다도 1.5배 이상 큰 것으로 하는 것이 바람직하다. 각 방현 재료가 응집 입자인 경우에는, 그 응집체의 평균 입자경보다도 1.5배 이상 큰 것으로 하는 것이 바람직하다. 방현층의 볼록부란, 예를 들어 상기 유기 미립자인 경우, 미립자가 단독으로 존재하는 경우도 있지만, 대체로는, 수개의 미립자가 입자 간격이 좁은 상태에서 존재하는 경우가 많다. 즉, 최저한, 방현층의 표면을 관찰한 경우, 미립자가 2개 이상 밀하게 모여 있는 부분이 볼록부를 형성하기 쉽다. 이것은, 막 두께를 평균 입자경보다도 큰 것으로 함으로써, 이러한 비교적 큰 볼록부를 형성하는 미립자의 집합과는 다른, 1개로 존재하는 미립자(또는, 비교적 큰 볼록부를 형성하는 큰 미립자 집합체보다도 작은 미립자 집합체)의 위에, 충분히 바인더 수지가 존재할 수 있기 때문에, 상기한 바와 같은 볼록부와 볼록부 사이의 면 형상이 제어되기 쉽기 때문이다. 또한, 그 때 사용하는 바인더 수지의 점도는 높은 쪽이 바람직하다. 상기 바인더 수지의 점도는, 바인더 수지 자신의 점도 또는 용매와 용질 사이의 고형분, 나아가서는 제조 시의 건조 조건 등에 의해 조정 가능하다. 바인더 수지나 용매는, 후술하는 것으로부터 적절히 선택, 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0261] 또한, 각 방현 재료를 단독으로 사용한다라고 함은, 상기 유기 미립자와 상기 무기 미립자·무기 성분의 2종류를 혼합하여 사용하지 않음을 의미하고 있다. 한편, 예를 들어 상기 유기 미립자라면, 수지 재료 차이의 아크릴 수지 미립자와 스티렌-아크릴 공중합체 미립자를 혼합하거나, 입경 차이의 미립자를 혼합하여 사용하는 것은 단독으로서 고려된다.
- [0262] 상기 무기 미립자·상기 무기 성분과, 유기 미립자와 같은 복수종의 방현제, 및 바인더 수지를 함유하는 경우에는, 표면의 요철 형상은, 후술하는 무기 미립자·무기 성분의 응집체와 유기 미립자에 의해 형성되어 있어도 된다. 이와 같은 방법에 의해 형성된 방현층에서는, 상기 방현층의 표면에 형성된 요철 형상이, 주된 볼록부와 볼록부 사이의 면 표면에, 입자 기인의 요철이 적게 제어된 형상으로 할 수 있다.
- [0263] 이것은, 후술하는 바와 같이, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분과 유기 미립자가 방현층 중에서 특정한 상태에서 분포되어 있기 때문이라고 추측된다.
- [0264] 이 경우의 유기 미립자와 무기 미립자·무기 성분의 입자경은, 유기 미립자의 쪽이 큰 것이 바람직하다.
- [0265] 무기 미립자·무기 성분은, 유기 미립자의 평균 입경의, 10% 이하의 평균 입자경인 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기 미립자나 무기 성분의 형상이 구형 혹은 부정형이며 긴 직경/짧은 직경이 5 미만인 경우로서, 형상이 부정형이고 긴 직경/짧은 직경이 5 이상, 층형상의 박편 상태인 경우에는 이에 한정되지 않고, 유기 미립자보다도 커도 작아도 된다.
- [0266] 상기 무기 미립자·상기 무기 성분은, 응집체를 형성하여 상기 방현층 중에 조밀하게 함유된 것을 갖는 것이 바람직하다. 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 방현층 중에서 조밀하게 분포되어 있음으로써, 해당 방현층의 표면에 요철 형상의 볼록부 이외의 면 상태가 적절하게 형성되기 때문에 바람직하다. 이와 같은 면 상태임으로써, 상기 저굴절률층을 적층한 경우, 내찰상성을 향상시키기 위해서, 저굴절률층 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 평탄성을 양호하게 하기 쉽기 때문이다.
- [0267] 상기 「방현층 중에서 조밀하게 분포되어 있다」라고 함은, 상기 방현층에는, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 밀하게 분포되어 있는 영역과, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 조하게 분포되어

있는 영역이 복수 존재하고 있음을 의미한다. 즉, 상기 방현층 중에, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체는, 불균일하게 분산되어 있다.

[0268] 또한, 본 명세서에 있어서, 전자 현미경(TEM, STEM 등의 투과형이 바람직하고, 예를 들어 상술한 관찰 조건이 사용됨)으로 배율 1만배의 조건에서 방현층의 두께 방향의 임의의 단면을 관찰했을 때 1 화면 내에 있어서, 사방 2 μ m의 관찰 영역에 차지하는 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체의 면적 비율이 5% 이상인 영역을 「무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 밀하게 분포되어 있는 영역」이라고 정의하고, 사방 2 μ m의 관찰 영역에 차지하는 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체의 면적 비율이 1% 미만인 영역을 「무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 조하게 분포되어 있는 영역」이라고 정의한다.

[0269] 또한, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 밀하게 분포되어 있는 영역, 혹은 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체가 조하게 분포되어 있는 영역, 즉, 상기 전자 현미경으로 배율 1만배의 조건에서 관찰하는 영역은, 예를 들어 3000배 정도의 배율이 낮은 조건에서, 방현층의 두께 방향의 단면의 무기 미립자의 분포 상태를 전자 현미경으로 관찰함으로써, 골라낼 수 있다.

[0270] 또한, 이와 같은 무기 미립자·무기 성분의 응집체의 분포는, 상기 방현층의 두께 방향의 단면 전자 현미경 관찰로 용이하게 판별할 수 있다. 또한, 상기 무기 미립자·상기 무기 성분의 응집체의 면적 비율은, 예를 들어 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 산출할 수 있다.

[0271] 화상 해석 소프트웨어로서는, 예를 들어 미타니 쇼지(주) 제조의 상품명: WinRoof를 들 수 있다. 배율 1만배의 조건에서 관찰하는 사방 2 μ m의 영역 화상을 이 소프트웨어로 2치화하여 산출할 수 있다.

[0272] 상기 무기 미립자는, 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다. 상기 무기 미립자가 표면 처리되어 있음으로써, 해당 무기 미립자의 응집체의 상기 방현층 중에서의 조밀하게 분포되는 정도를 적절하게 제어할 수 있고, 또한, 유기 미립자의 주위에 밀하게 분포되는 효과를 적당한 범위로 제어할 수 있다. 또한, 무기 미립자 자체의 내약품성 및 내비누화성의 향상을 도모할 수도 있다.

[0273] 상기 표면 처리로서는, 소수화 처리인 것이 바람직하고, 예를 들어 상기 무기 미립자를, 알킬기를 갖는 실란 화합물 등의 소수화제로 처리하는 방법 등을 들 수 있다.

[0274] 상기 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있으며, 상기 알킬기를 갖는 실란 화합물로서는, 예를 들어 메틸트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸실란올, 헥사메틸디실라잔, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0275] 여기서, 상기 무기 미립자가 바람직한 재료로서는, 예를 들어 실리카, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토류 산화물, 티타늄 산화물, 아연 산화물, 알루미늄 산화물, 붕소 산화물, 주석 산화물, 인산화물, 인듐주석 산화물, 지르코늄 산화물 등을 들 수 있으며, 특히 상기 무기 미립자로서 실리카 미립자는 범용성이 있다.

[0276] 통상, 실리카 미립자의 표면에는 수산기(실라놀기)가 존재하고 있지만, 상기 표면 처리가 됨으로써 상기 실리카 미립자 표면의 수산기가 적어져서, 상기 실리카 미립자가 과도하게 응집되는 것을 방지할 수 있어, 상술한 효과가 발휘된다.

[0277] 또한, 상기 소수화제의 종류에 의해 상기 실리카 미립자 표면의 소수화도를 조정하여, 상기 실리카 미립자의 응집을 제어하는 것도 바람직하고, 예를 들어 알킬기를 갖는 실란 화합물의 알킬쇄를 길게 함으로써, 해당 알킬기를 갖는 실란 화합물에 의한 입체 장애의 영향이 커지게 되어, 그 결과, 상기 실리카 미립자 표면의 소수화도를 내릴 수 있다.

[0278] 또한, 상기 실리카 미립자는, 비정질 실리카로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 실리카 미립자가 결정성 실리카로 이루어지는 경우, 그 결정 구조 중에 포함되는 격자 결함에 의해, 실리카 미립자의 루이스 산성이 강해져, 상술한 실리카 미립자의 과도한 응집을 제어할 수 없게 되는 경우가 있다.

[0279] 이와 같은 실리카 미립자로서는, 그 자신이 응집되기 쉬워 후술하는 응집체를 형성하기 쉬운 점에서, 예를 들어 폼드 실리카가 적절히 사용된다. 여기서, 상기 폼드 실리카란, 건식법으로 제작된 200nm 이하의 입경을 갖는 비정질의 실리카를 말하고, 규소를 포함하는 휘발성 화합물을 기상에서 반응시킴으로써 얻어진다. 구체적으로는, 예를 들어 규소 화합물, 예를 들어 SiCl₄를 산소와 수소의 불꽃 중에서 가수분해하여 생성된 것 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 아에로질(AEROSIL) R805(닛본 아에로질사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0280] 상기 실리카 미립자의 함유량으로서는 특별히 한정되지 않지만, 상기 방현층 중 0.1 내지 5.0질량%인 것이 바람직하다. 0.1질량% 미만이면, 상술한 유기 미립자의 주위에 밀한 분포를 충분히 형성할 수 없는 경우가 있고, 내찰상성의 향상에 바람직한 방현층의 표면 상태를 형성하기 어려운 경우가 있으며, 5.0질량%를 초과하면, 응집체가 과도하게 발생하여 내부 확산이 발생하기 때문에, 투명성이 저하되어, 백탁감의 문제가 발생하는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 0.5질량%, 보다 바람직한 상한은 3.0질량%이다.
- [0281] 상기 실리카 미립자는, 평균 입자경이 1 내지 100nm인 것이 바람직하다. 1nm 미만이면, 유기 미립자의 주위에 밀한 분포를 충분히 형성할 수 없는 경우가 있고, 100nm를 초과하면, 상기 유기 미립자의 주위에 밀한 분포를 충분히 형성할 수 없는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 5nm, 보다 바람직한 상한은 50nm이다.
- [0282] 또한, 상기 실리카 미립자의 평균 입자경은, 단면 전자 현미경(TEM, STEM 등의 투과형이고 배율은 1 내지 10만 배 이상이 바람직함)의 화상으로부터, 눈으로 관찰함으로써 랜덤하게 50개의 미립자의 입경을 측정하고, 그 평균값으로부터 구할 수 있다. 또한, 상기 화상으로부터, 화상 처리 소프트웨어(예를 들어, 미타니 쇼지(주) 제조의 상품명 WinRoof 등)를 사용해도 측정할 수 있는 평균값이다. 어느 쪽의 방법이어도, 단면 관찰 화상을 사용하고 있기 때문에, 거의 동일한 측정 결과가 얻어진다.
- [0283] 또한, 상기 실리카 미립자의 응집체는, 상기 방현층 중에서 상술한 실리카 미립자가 염주 형상(진주 목걸이 형상)으로 이어진 구조를 형성하고 있어도 된다.
- [0284] 상기 방현층 중에서 상기 실리카 미립자가 염주 형상으로 이어진 응집체를 형성하고 있음으로써, 후술하는 바와 같이 적절하게 상기 방현층의 표면 요철 형상의 볼록부 이외의 면 상태를 적절하게 형성할 수 있다.
- [0285] 또한, 상기 실리카 미립자가 염주 형상으로 이어진 구조는, 예를 들어 상기 실리카 미립자가 직선 형상으로 연속해서 이어진 구조(직쇄 구조), 해당 직쇄 구조가 복수 서로 엮힌 구조, 상기 직쇄 구조에 실리카 미립자가 복수 연속해서 형성된 측쇄를 1 또는 2 이상 갖는 분지 구조 등, 임의의 구조를 들 수 있다.
- [0286] 또한, 상기 실리카 미립자의 응집체는, 평균 입자경이 100nm 내지 2 μ m인 것이 바람직하다. 100nm 미만이면, 후술하는 경화 수축에 의한 응집체의 요철 형성의 완충 작용을 충분히 발휘할 수 없는 경우가 있고, 2 μ m를 초과하면, 상기 유기 미립자의 주위에 밀한 분포를 충분히 형성할 수 없는 경우가 있는 것 외에, 실리카 미립자의 응집체에 의해 광이 확산되거나, 응집체에 의해 발생하는 표면 요철이 과도하게 커짐으로써, 화상 표시 장치의 명실 및 암실 콘트라스트가 떨어지거나 하는 경우가 있다. 상기 응집체의 평균 입자경의 보다 바람직한 하한은 200nm, 보다 바람직한 상한은 1 μ m이다. 응집체는, 형이 정해지지 않기 때문에, 2 μ m, 1 μ m는, 그 응집체의 긴 직경인 경우가 많다.
- [0287] 또한, 상기 실리카 미립자의 응집체의 평균 입자경은, 단면 전자 현미경에 의한 관찰(1만 내지 2만배 정도)로부터 실리카 미립자의 응집체가 많이 포함되는 사방 5 μ m의 영역을 선택하고, 그 영역 중의 실리카 미립자의 응집체의 입자경을 측정하여, 최대의 것을 제외한 상위 5개의 실리카 미립자의 응집체의 입자경을 평균한 것이다. 또한, 상기 「실리카 미립자의 응집체의 입자경」은, 실리카 미립자의 응집체의 단면을 임의의 평행한 2개의 직선 사이에 끼웠을 때, 해당 2개의 직선간 거리가 최대가 되는 2개의 직선의 조합에 있어서의 직선간 거리로서 측정된다. 또한, 상기 실리카 미립자의 응집체의 입자경은, 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 산출해도 된다.
- [0288] 또한, 상기 실리카 미립자는, 상기 방현층 중에 함유되는 유기 미립자의 주위에 응집체를 형성하여 밀하게 분포되어 있는 것이 바람직하다.
- [0289] 또한, 상기 실리카 미립자의 응집체는, 상술한 바와 같이, 상기 방현층 중에서 조밀하게 함유되어 있는 것이 바람직하고, 상기 방현층에는, 상기 유기 미립자의 주위에 다수의 실리카 미립자의 응집체가 존재하고 있는 영역과, 상기 실리카 미립자의 응집체만이 밀하게 분포되어 있는 영역이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 예를 들어, 유기 미립자의 주위에 실리카 미립자의 응집체가 밀하게 분포되어 있는 상태는, 상기 방현층의 단면의 전자 현미경 관찰에 의해 용이하게 확인할 수 있다.
- [0290] 여기서, 상기 방현층의 단면을 전자 현미경으로 관찰한 경우, 상기 유기 미립자의 주위에 밀하게 분포한 실리카 미립자의 응집체는, 유기 미립자의 중심을 통과하는 단면뿐만 아니라, 해당 유기 미립자의 중심으로부터 어긋난 단면에 있어도 밀하게 분포되어 있는 상태가 관찰된다.
- [0291] 또한, 상기 「유기 미립자의 주위에 상기 실리카 미립자의 응집체가 밀하게 분포되어 있다」라고 함은, 전자 현미경(TEM, STEM 등의 투과형이 바람직함)으로 배율 2만배의 조건에서 방현층의 두께 방향의 상기 유기 미립자가 관찰되는 단면을 현미경 관찰했을 때, 상기 유기 미립자로부터 200nm 외측의 원주 내이며 또한 상기 유기 미립

자를 제외한 영역에 차지하는 실리카 미립자의 응집체의 면적 비율이 10% 이상인 상태를 의미한다.

- [0292] 실리카 미립자의 응집체와 유기 미립자가 방현층에 함유되어 있음으로써, 방현층의 위에 상기 저굴절률층을 적층한 경우, 저굴절률층 표면의 결이 양호하고, 특정 영역 범위의 Ra와 Rz를 제어할 수 있는 형상으로 할 수 있어, 내찰상성을 향상시키기 때문에 바람직하다. 이와 같은 형상으로 할 수 있는 것은, 이하에 예를 드는 이유에 의한 것이라고 추측된다.
- [0293] 즉, 방현층용 조성물을 도포 후, 건조하여 용제가 증발할 때, 바인더 수지의 점도가 낮은 경우에는 바인더 수지가 유기 미립자의 형상에 추종한 상태로 되기 쉽다. 또한, 바인더 수지가 다관능 모노머만인 경우에는 경화할 때 체적이 수축되는 경우가 있지만, 폴리머 상태인 유기 미립자는 수축되는 경우가 없기 때문에, 바인더 수지만이 수축함으로써, 예를 들어 유기 미립자가 2개 이상 응집한 장소에 대응하는 위치의 표면에 형성되는 비교적 큰 볼록부가 급한 경사가 되고, 또한, 그와 같은 요철 형상의 토대로 비교적 큰 볼록부와 볼록부 사이에, 단독으로 존재하는 유기 미립자 등을 발단으로 하는 작은 볼록부도 발생하기 쉬운 경우가 있다.
- [0294] 그러나, 유기 미립자의 주위에 실리카 미립자의 응집체가 밀하게 분포함으로써, 상기 방현층용 조성물의 유기 미립자 주위의 점도가 상승하고, 용제가 증발할 때, 바인더 수지가 유기 미립자의 형상에 추종하기 어렵고, 또한, 그 부분의 바인더(바인더 수지와 실리카 미립자로부터 됨)는 경화 수축되기 어려워져, 나아가, 실리카 미립자는 응집체가 될 때는, 바인더 수지를 포함해서 성기게 응집하고 있기 때문에, 경화 수축에 대한 완충 작용도 갖고 있으므로, 결과적으로, 수개 이상 집합한 유기 미립자의 응집체에 대응하는 위치의 표면에 형성되는 비교적 큰 볼록부의 급한 경사는 억제됨과 함께, 단독(또는 비교적 큰 볼록을 형성하는 미립자의 응집체보다도 작은 응집체)으로 존재하는 유기 입자의 주위에는 상기 완충 작용을 갖는 것이 존재하기 때문에, 비교적 큰 볼록부와 볼록부 사이, 즉 볼록부 이외의 면이 평탄성이 높은 면 상태가 된다.
- [0295] 이 때문에, 상기 유기 미립자에 의해 방현층의 표면에 형성되는 요철 형상의 볼록부 이외의 면의 상태가, 적절하게 제어하기 쉽다고 추측된다. 실리카 미립자를 예로 들어 상기 이유를 기재하였지만, 실리카 미립자만으로 한정되지 않고, 그 밖의 상기 무기 미립자·상기 무기 성분을 상기 유기 미립자와 병용한 경우에도, 무기 미립자·무기 성분의 응집체가 형성되어, 마찬가지로의 메커니즘으로 양호한 방현층의 표면 형상을 형성할 수 있다고 생각되고 있다.
- [0296] 또한, 상술한 바와 같이, 유기 미립자만을 포함하는 방현층 조성물이어도, 바인더 수지의 점도나 막 두께 제어 등에 의해, 적합한 표면 상태를 갖는 방현층을 형성할 수 있다.
- [0297] 유기 미립자만을 포함하는 방현층 조성물과, 유기 미립자 이외에 무기 미립자·무기 성분을 포함하는 방현성 조성물을 비교한 경우, 후자 재료계의 쪽이, 바인더 수지 자신의 고유 물리 물성에 구애되지 않고, 조성물 점도 등을 자유롭게 어레인지할 수 있기 때문에, 다양한 표면 형상 설계가 가능한 점에서는 보다 좋다고 할 수 있다.
- [0298] 또한, 상기 방현층에 있어서, 상기 유기 미립자 및 실리카 미립자는, 단립자 상태에서의 형상이 구형인 것이 바람직하다. 상기 유기 미립자 및 실리카 미립자의 단립자가 이러한 구형임으로써, 화상 표시 장치에 적용한 경우, 고콘트라스트의 표시 화상을 얻을 수 있다.
- [0299] 또한, 상기 「구형」이란, 예를 들어 진구형, 타원구형 등을 들 수 있으며, 소위 부정형을 제외한 의미이다.
- [0300] 상기 유기 미립자는, 주로 방현층의 표면 요철 형상을 형성하는 미립자이며, 굴절률이나 입경의 제어가 용이한 미립자이다. 이와 같은 유기 미립자를 포함함으로써, 방현층에 형성되는 요철 형상의 크기 제어가 용이해진다. 또한, 상기 유기 미립자와 바인더 수지의 굴절률 차의 제어가 용이하기 때문에, 방현성의 제어 및 투명성을 유지하여, 백탁감의 발생을 억제할 수 있다.
- [0301] 상기 유기 미립자의 함유량으로서는, 상기 방현층 중 0.5 내지 10.0질량%인 것이 바람직하다. 0.5질량% 미만이면, 방현 성능이 불충분해지는 경우가 있고, 10.0질량%를 초과하면, 내찰상성을 향상시킬 수 있는 방현층의 표면 상태가 얻어지기 어려운 경우가 있으며, 또한, 투명성이 저하되어, 백탁감의 문제가 발생하는 경우가 있고, 또한, 화상 표시 장치에 사용한 경우에 표시 화상의 콘트라스트가 떨어지는 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1.0질량%, 보다 바람직한 상한은 8.0질량%이다.
- [0302] 또한, 상기 유기 미립자의 크기는, 방현층의 두께 등에 맞춰서 적절히 결정되지만, 예를 들어 평균 입자경이 0.3 내지 5.0 μm 인 것이 바람직하다. 0.3 μm 미만이면, 유기 미립자의 분산성을 제어할 수 없게 될 우려가 있어, 5.0 μm 를 초과하면, 방현층 표면의 볼록 형상이 커지고, 내찰상성을 향상시킬 수 있는 방현층의 표면 상태가 얻어지기 어려운 경우가 있다. 보다 바람직한 하한은 1.0 μm , 보다 바람직한 상한은 3.0 μm 이다.

- [0303] 또한, 상기 유기 미립자의 평균 입자경은, 방현층의 두께에 대해서 20 내지 60%인 것이 바람직하다. 60%를 초과하면, 유기 미립자는 도막층 표면으로 돌출되고, 또한 유기 미립자에 의해 발생하는 볼록부가 과도하게 크게 될 우려가 있다. 20% 미만이면, 충분한 볼록 형상을 방현층 표면에 형성할 수 없게 되어, 방현 성능이 불충분해지는 경우가 있다.
- [0304] 또한, 상기 방현층 중의 유기 미립자의 평균 입경은, 방현층의 투과 광학 현미경 관찰에 있어서, 입자의 최대 직경을 평균한 값으로서 구해진다. 이 경우는, 사방 2cm 정도의 광학 적층체를 슬라이드 글라스에 테이프 등으로 고정시키고, 이물, 흠집 등이 없는 균질면이라고 생각되는 부위 3군데를 200 내지 500배로 관찰하고, 그 시야 내에서 보이는 15개의 입자의 최대 직경을 측정, 산술 평균한 값으로서 구해진다.
- [0305] 또는 그것이 부적합한 경우에는, 입자 중심 근방을 통과하는 단면의 전자 현미경(TEM, STEM 등의 투과형이 바람직함) 관찰에 있어서, 임의의 동일한 종류로, 거의 동일한 정도의 입경으로서 관찰되는 확산 입자 30개를 선택하여(입자의 어느 부위의 단면인지 불분명하기 때문에 n 수를 증가시키고 있음) 그 단면의 최대 입경을 측정하고, 그 평균값으로서 산출되는 값이다. 모두 화상으로부터 판단되기 때문에, 화상 해석 소프트웨어로 산출해도 된다.
- [0306] 또한, 방현층에 사용되는 입자의 입경의 경우에는, 상기 중량 평균 직경과 현미경 등으로 관찰한 직경은, 크게 바뀌지 않는다.
- [0307] 예를 들어, 주사형 전자 현미경(SEM)(제품명 「S-4800(TYPE2)」, 히타치 하이테크놀로지스사 제조)의 SEM 기능을 사용하여, 1000 내지 20000배로 10장 촬상하고, 부속의 소프트웨어에 의해 촬상 화면상에서, 촬상한 입자 중 임의의 30개를 선택하여 최대 입경을 측정하고, 그 산술 평균값으로서 구해진다. 측정 조건으로서, 예를 들어 신호 선택을 「SE」, 가속 전압을 「5kV」, 에미션 전류를 「10 μ A 내지 20 μ A」, SE 검출기를 「혼합」, 프로브 전류를 「Norm」, 초점 모드를 「UHR」, 콘덴서 렌즈 1을 「5.0」, W.D.을 「8mm」, Tilt를 「30°」 등으로 할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다. 또한, SEM 관찰 시에는, TE 검출기는 사용하지 않으므로, SEM 관찰 전에 TE 검출기는 반드시 빼 둔다.
- [0308] 또한, 상기 방현층에는, 무기 성분 중에서, 특히 팽윤성 점토와 같은 점토계 무기 성분을 함유시킴으로써, 볼록 형상, 볼록부 이외의 방현층의 표면 상태를 조정할 용이하게 할 수 있다.
- [0309] 상기 팽윤성 점토는, 양이온 교환능을 갖고, 해당 팽윤성 점토의 층간에 물을 도입해서 팽윤하는 것이면 되며, 천연물이어도 합성물(치환체, 유도체를 포함함)이어도 된다. 또한, 천연물과 합성물과의 혼합물이어도 된다.
- [0310] 상기 팽윤성 점토로서는, 예를 들어 운모, 합성 운모, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 철 몬모릴로나이트, 바이델라이트, 사포나이트, 핵토타이트, 스티븐사이트, 논트로나이트, 마가디아이트, 일라이트, 카네마이트, 층상 티타늄산, 스멕타이트, 합성 스멕타이트, 미분규산, 규산칼슘, 규산알루미늄, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 미분탈크, 산화티타늄, 규조토, 스멕타이트, 카올린클레이 등을 들 수 있다. 이들 팽윤성 점토는, 1종을 사용해도 되고, 복수를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0311] 상기 팽윤성 점토의 함유량은, 상기 바인더 수지의 고형분 100질량%에 대해서, 0.1 내지 10질량% 함유되는 것이 바람직하고, 0.2 내지 5질량% 함유되는 것이 보다 바람직하다. 상기 팽윤성 점토의 함유량이 0.1질량%에서는, 미첨가의 경우와 점토의 변화가 적기 때문에, 볼록부 이외의 방현층의 표면 상태를 제어하는 효과가 충분하지 않은 경우가 있다. 상기 팽윤성 점토의 함유량이 10질량%를 초과하면, 점도가 너무 높기 때문에 코팅 적정이 부족한 경우가 있다.
- [0312] 상기 방현층은, 상기 팽윤성 점토 무기 성분을 사용한 경우에 있어서도, 유기 미립자나, 무기 미립자, 기타 무기 성분을 각각 혼합시켜 함유할 수 있다.
- [0313] 상기 유기 미립자, 무기 미립자·기타 무기 성분을 상기 팽윤성 점토 무기 성분과 함께 함유함으로써, 방현층 표면에 형성되는 비교적 큰 볼록부 이외의 방현층의 표면 상태를 적절하고 다양하게 제어할 수 있다.
- [0314] 상기 유기 미립자, 무기 미립자·기타 무기 성분으로서, 상술한 방현제에서 예시된 것과 마찬가지로 사용할 수 있다.
- [0315] 상기 바인더 수지로서는, 투명성의 것이 바람직하고, 예를 들어 전리 방사선 경화형 수지가 바람직하다.
- [0316] 또한, 본 명세서에 있어서, 「수지」란, 특별히 언급하지 않는 한, 모노머, 올리고머, 폴리머 등도 포함하는 개념이다.

- [0317] 상기 전리 방사선 경화형 수지로서는, 예를 들어 아크릴레이트계 등의 관능기를 갖는 화합물 등의 1 또는 2 이상의 불포화 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다. 1의 불포화 결합을 갖는 화합물로서는, 예를 들어 에틸(메트)아크릴레이트, 에틸헥실(메트)아크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다. 2이상의 불포화 결합을 갖는 화합물로서는, 예를 들어 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨옥타(메트)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨데카(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산 트리(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르트리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르디(메트)아크릴레이트, 비스페놀디(메트)아크릴레이트, 디글리세린테트라(메트)아크릴레이트, 아다만틸디(메트)아크릴레이트, 이소보로닐디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜탄디(메트)아크릴레이트, 트리스클로데칸디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트 및 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트 등의 다관능 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「(메트)아크릴레이트」는, 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 가리키는 것이다. 또한, 본 발명에서는, 상기 전리 방사선 경화형 수지로서, 상술한 화합물을 PO, EO 등으로 변성한 것도 사용할 수 있다.
- [0318] 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.
- [0319] 상기 전리 방사선 경화형 수지는, 용제 건조형 수지(열가소성 수지 등, 도포 시공 시에 고형분을 조정하기 위해서 첨가한 용제를 건조시키는 것만으로, 피막이 되는 수지)와 병용하여 사용할 수도 있다. 용제 건조형 수지를 병용함으로써, 방현층을 형성할 때, 도액의 도포면의 피막 결합을 유효하게 방지할 수 있다.
- [0320] 상기 전리 방사선 경화형 수지와 병용하여 사용할 수 있는 용제 건조형 수지로서는 특별히 한정되지 않고 일반적으로, 열가소성 수지를 사용할 수 있다.
- [0321] 상기 열가소성 수지로서는 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 스티렌계 수지, (메트)아크릴계 수지, 아세트산 비닐계 수지, 비닐에테르계 수지, 할로젠 함유 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리카르보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 셀룰로오스 유도체, 페놀 수지, 요소 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 멜라민 수지, 구아나민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 아미노 알키드 수지, 멜라민-요소 공축합 수지, 규소 수지, 실리콘계 수지 및 고무 또는 엘라스토머 등을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지는, 비결정성에서, 또한 유기 용매(특히 복수의 폴리머나 경화성 화합물을 용해 가능한 공통 용매)에 가용인 것이 바람직하다. 특히, 제막성, 투명성이나 내후성이라는 관점에서, 스티렌계 수지, (메트)아크릴계 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스 유도체(셀룰로오스에스테르류 등) 등이 바람직하다.
- [0322] 상기 방현제 및 바인더 수지를 함유하는 방현층은, 예를 들어 방현제, 바인더 수지의 모노머 성분 및 용제를 함유하는 방현층용 조성물을, 광투과성 기재 위에 도포하고, 건조시켜 형성한 도막을 전리 방사선 조사 등에 의해 경화시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0323] 상기 방현제의 입자경 및 함유량, 상기 바인더 수지의 함유량으로서는, 특별히 한정되지 않고, 후술하는 방현층의 표면의 형상을, 저굴절률층을 적층할 때 내찰상성이 향상되는 면 상태를 충족하도록, 적절히 조정하면 된다.
- [0324] 상기 방현층용 조성물에 포함되는 용제로서는, 예를 들어 알코올류(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 시클로헥산올, 이소프로필알코올 등), 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등), 에테르류(디옥산, 테트라히드로푸란 등), 지방족 탄화수소류(헥산 등), 지환식 탄화수소류(시클로헥산 등), 방향족 탄화수소류(톨루엔, 크실렌 등), 할로젠화 탄소류(디클로로메탄, 디클로로에탄 등), 에스테르류(아세트산 메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등), 셀로솔브류(메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등), 셀로솔브아세테이트류, 술폰시드류(디메틸술폰시드 등), 아미드류(디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등) 등을 예시할 수 있으며, 이들의 혼합물이어도 된다.
- [0325] 상기 방현층용 조성물은, 광중합 개시제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0326] 상기 광중합 개시제로서는 특별히 한정되지 않고 상기 저굴절률층용 조성물에 있어서 설명한 광중합 개시제와 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 상기 광중합 개시제는, 단독으로 사용되어도 되며, 2종 이상이 병용되어도 된다.

- [0327] 또한, 상기 방현층용 조성물은, 광증감제를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하고, 그 구체예로서는, 예를 들어 n-부틸아민, 트리에틸아민, 폴리-n-부틸포스핀 등을 들 수 있다.
- [0328] 상기 방현층용 조성물에 있어서의 상기 광증합 개시제의 함유량은, 상기 바인더 수지 100질량부에 대해서, 0.5 내지 10.0질량부인 것이 바람직하다. 0.5질량부 미만이면, 형성하는 방현층의 하드 코트 성능이 불충분해지는 경우가 있고, 10.0질량부를 초과하면, 반대로 경화를 저해하는 가능성도 나오기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0329] 상기 방현층용 조성물 중에 있어서의 원료의 함유 비율(고형분)로서는 특별히 한정되지 않지만, 통상은 5 내지 70질량%, 특히 25 내지 60질량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0330] 상기 방현층용 조성물은, 레벨링제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0331] 상기 레벨링제로서는, 불소계 레벨링제, 실리콘계 레벨링제, 실리콘·불소 원자 함유계 레벨링제 등을 들 수 있으며, 단독으로 사용해도, 병용해도 된다. 바람직하게는 불소계 레벨링제, 실리콘·불소 원자 함유계 레벨링제를 들 수 있다.
- [0332] 상기 방현층용 조성물은, 상기 레벨링제로서 불소계 또는 실리콘계 등의 레벨링제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0333] 상기 방현층용 조성물이 레벨링제를 함유함으로써, 방현층이 버나드 셀 구조로 되는 것을 적절하게 회피할 수 있다. 용제를 포함하는 수지 조성물을 도포 시공하고, 건조하는 경우, 도막 내에 있어서 도막 표면과 내면에 표면 장력차 등을 발생시키고, 그것에 의해 도막 내에 다수의 대류가 야기된다. 이 대류에 의해 발생하는 구조는 버나드 셀 구조라 불리며, 형성하는 방현층에 오돌 도돌한 표면이나 도포 시공 결함과 같은 문제의 원인이 된다.
- [0334] 또한, 상기 버나드 셀 구조는, 방현층의 표면의 요철이 너무 커져서 투명성이 저하되어 백타감이 생기거나, 표시 장치 내부로부터의 투과광이 방현층의 요철을 발단으로 하여 변형되어, 화상의 여기저기에서 깜박깜박 보이는 신틸레이션을 발생시키는 등의 악영향을 미친다. 전술한 바와 같은 레벨링제를 사용하면, 이 대류를 방지할 수 있기 때문에, 결함이나 불균일이 없는 요철막이 얻어질뿐만 아니라, 요철 형상의 조정도 용이해진다.
- [0335] 또한, 상기 방현층용 조성물에 함유되는 레벨링제는, 상기 저굴절률층용 조성물을 도포할 때, 해당 저굴절률 조성물로 이동해버려, 상기 저굴절률층용 조성물과의 상용성이나, 상기 저굴절률층용 조성물에 함유되는 레벨링제나 방오제 등의 성분의 상성에 문제가 있는 경우에는, 후술하는 저굴절률층에 함유되는 중공형 실리카 등의 배열이 흐트러져서, 저굴절률층 표면에 형성되는 요철 형상이 커져버리는 경우가 있다.
- [0336] 그와 같은 경우에는, 상기 방현층용 조성물에, 비반응성의 레벨링제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0337] 상기 비반응성의 레벨링제는, 후술하는 저굴절률층용 조성물과의 상용성이나, 상기 저굴절률층용 조성물에 함유되는 레벨링제나 방오제 등의 성분과의 상성에 있어서 문제가 되기 어려우므로, 저굴절률층 표면에 적절한 요철 형상을 형성할 수 있다.
- [0338] 상기 비반응성의 레벨링제로서는, 친유성기 함유 올리고머의 것이 적절하게 사용된다.
- [0339] 상기 비반응성의 레벨링제의 함유량으로서는, 상기 방현층 중의 바인더 수지 100질량부에 대해서 0.025 내지 0.50질량부인 것이 바람직하다.
- [0340] 상기 비반응성의 레벨링제의 함유량이, 0.025질량부 미만이면, 레벨링 역부족으로 외관 불균일이 발생하는 경우가 있고, 상기 비반응성의 레벨링제의 함유량이 0.50질량부를 초과하면, 도액이 기포가 생기기 쉬워져 결점의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0341] 상기 비반응성의 레벨링제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.050질량부이며, 보다 바람직한 상한은 0.20질량부이다.
- [0342] 상기 방현층용 조성물은, 레벨링제로서, 상기 비반응성의 레벨링제만을 함유하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 그 밖의 레벨링제를 포함하고 있어도 된다.
- [0343] 상기 방현층용 조성물에는, 방현층의 경도를 높게 하는, 경화 수축을 억제하는, 굴절률을 제어하는 등의 목적에 따라서, 종래 공지된 분산제, 계면 활성제, 대전 방지제, 실란 커플링제, 증점제, 착색 방지제, 착색제(안료, 염료), 소포제, 난연제, 자외선 흡수제, 접착 부여제, 중합 금지제, 산화 방지제, 표면 개질제, 이활제 등을 첨가하고 있어도 된다.

- [0344] 또한, 상기 방현층용 조성물은, 광증감제를 혼합하여 사용해도 되며, 그 구체예로서는, 예를 들어 n-부틸아민, 트리에틸아민, 폴리-n-부틸포스핀 등을 들 수 있다.
- [0345] 상기 방현층용 조성물의 조제 방법으로서는 각 성분을 균일하게 혼합할 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 페인트 셰이커, 비즈 밀, 니더, 믹서 등의 공지된 장치를 사용하여 행할 수 있다.
- [0346] 상기 방현층용 조성물을 광투과성 기재 위에 도포하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스핀 코트법, 침지법, 스프레이법, 다이 코트법, 바 코트법, 롤 코터법, 메니스커스 코터법, 플렉소 인쇄법, 스크린 인쇄법, 비드 코터법 등의 공지된 방법을 들 수 있다.
- [0347] 상기 방법 중 어느 것으로 방현층용 조성물을 도포한 후, 형성한 도막을 건조시키기 위해 가열된 영역으로 반송되어 각종 공지된 방법으로 도막을 건조시켜 용제를 증발시킨다. 여기서 용제 상대 증발 속도, 고형분 농도, 도포액 온도, 건조 온도, 건조풍의 풍속, 건조 시간, 건조 영역의 용제 분위기 농도 등을 선정함으로써, 유기 미립자 및 실리카 미립자의 응집체의 분포 상태를 조정할 수 있다.
- [0348] 특히, 건조 조건의 선정에 의해 유기 미립자 및 실리카 미립자의 응집체의 분포 상태를 조정하는 방법이 간편하여 바람직하다. 구체적인 건조 온도로서는, 30 내지 120℃, 건조 풍속으로는 0.2 내지 50m/s인 것이 바람직하고, 이 범위 내에서 적절히 조정한 건조 처리를, 1회 또는 복수회 행함으로써 유기 미립자 및 실리카 미립자의 응집체의 분포 상태를 원하는 상태로 조정할 수 있다.
- [0349] 또한, 상기 건조 후의 도막을 경화시킬 때의 전리 방사선의 조사 방법으로서, 예를 들어, 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, 카본 아크등, 블랙 라이트 형광등, 메탈 할라이드 램프등 등의 광원을 이용하는 방법을 들 수 있다.
- [0350] 또한, 자외선의 파장으로서, 190 내지 380nm의 파장 영역을 사용할 수 있다. 전자선원의 구체예로서는, 코크로프트 윌턴형, 밴더그래프트형, 공진 변압기형, 절연 코어 변압기형, 또는 직선형, 다이내믹트론형, 고주파형 등의 각종 전자선 가속기를 들 수 있다.
- [0351] 상기 방현층의 두께로서는, 2.0 내지 15.0 μ m인 것이 바람직하다. 2.0 μ m 미만이면, 방현층 표면이 흠집이 생기기 쉬워지는 경우가 있고, 15.0 μ m를 초과하면, 방현층이 갈라지기 쉬워지는 경우가 있다. 상기 방현층의 두께의 보다 바람직한 범위는 2.0 내지 7.0 μ m, 더욱 바람직하게는 상한이 5.0 μ m이다. 또한, 상기 방현층의 두께는, SEM이나 광학 현미경 등의 단면 현미경 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0352] 관찰에 의해, 이물, 흠집 등의 없는 임의의 5점을 측정한 산술 평균값으로서 산출할 수 있다.
- [0353] 본 발명의 광학 적층체는, 또한 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 방현층 및 저굴절률층이 적층되지 않은 광투과성 기재 위의 면, 상기 저굴절률층의 상면, 또는 광투과성 기재와 방현층 사이에, 기능성층(대전 방지층, 방오층, 접착제층, 반사 방지층, 다른 하드 코트층 등)의 1층 또는 2층 이상을 적절히 형성할 수 있다. 그 중에서도, 대전 방지층 및 방오층 중 적어도 1층을 갖는 것이 바람직하다. 이들 층은, 공지된 반사 방지용 적층체와 마찬가지로의 것을 채용할 수도 있다.
- [0354] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 상술한 바와 같이 저굴절률층의 위에 방오층 등의 기능층이 적층되어 있어도 되지만, 해당 기능층은, 내찰상성이나 반사 방지성 등의 광학 특성을 손상시키지 않을 정도의 극박막이다. 또한, 상기 극박막은, 예를 들어 막 두께가 35nm 이하이며 얇을수록 좋은 박막이다.
- [0355] 즉, 본 발명의 광학 적층체는, 상술한 저굴절률층을 필수적인 구성으로 하지만, 이와 같은 저굴절률층을 갖는 본 발명의 광학 적층체에 의해 얻어지는 모든 물성은, 상기 극박막의 기능층이 적층되어 있어도 동일한 성능을 나타내는 것이다.
- [0356] 따라서, 본 발명의 광학 적층체의 실질적인 공기 계면은, 저굴절률층이 아닌 경우도 있다.
- [0357] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 전체 광선 투과율이 85% 이상인 것이 바람직하다. 85% 미만이면, 투명성이 부족하고, 본 발명의 광학 적층체를 화상 표시 장치의 표면에 장착한 경우에 있어서, 색 재현성이나 시인성을 손상시킬 우려가 있다. 상기 전체 광선 투과율은, 90% 이상인 것이 보다 바람직하고, 91% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0358] 또한, 상기 전체 광선 투과율은, JIS K7361에 따라서, 무라카미 시키사이 기류즈 겐큐조사 제조 「HM-150」 등으로 측정할 수 있다.

- [0359] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 방현층 위에 저굴절률층을 갖는 반사 방지 필름이다. 방현층이 있는 것만이 어도, 주위의 물품이 투영되는 것을 양호하게 방지할 수 있어, 그 위에 저굴절률층이 있음으로써, 투명성이 향상되어, 화상이나 문자가 선명하게 보이는 효과를 갖는다. 또한, 단순한 5° 정반사율(%)이 아니라, 인간이 눈으로 느끼는 명도로서 산출되는 시감 반사율(%)로서 제어함으로써, 보다 바람직한 광학 적층체로 할 수 있다. 본 발명에 있어서 바람직한 시감 반사율(%)은, 3.0% 이하이며, 낮으면 낮을수록 바람직하고, 2.0% 이하, 나아가 1.0% 이하인 것이 바람직하다. 물리적 강도를 유지하는 경우에는, 약 0.1%와 같은 대부분 무반사로 하는 것은 곤란성이 있기 때문에, 본 발명의 광학 적층체의 바람직한 범위로서는, 0.3% 내지 1.8% 이하, 1.5% 이하, 가장 바람직한 것은 1.0% 이하이다.
- [0360] 상기 시감 반사율(%)은, 예를 들어 분광 반사율 측정기(시마즈 세이사쿠쇼사 제조, 상품명: UV-2450) 등을 사용하여, 5° 정반사율을 380 내지 780nm까지의 파장 범위에서 측정하고, 그 후, 인간이 눈으로 느끼는 명도로서 환산하는 소프트웨어(장치 내장)로 산출하여 구할 수 있다.
- [0361] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 헤이즈가 15% 미만인 것이 바람직하다. 상기 방현층은, 함유하는 미립자에 의한 내부 확산에 의한 내부 헤이즈 및 표면의 요철 형상에 의한 외부 헤이즈로 이루어져도 되며, 내부 확산에 의한 내부 헤이즈는, 0% 이상 10% 미만의 범위인 것이 바람직하고, 0% 이상 7% 미만의 범위인 것이 보다 바람직하며, 0% 이상 5% 미만의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 표면의 외부 헤이즈는, 0% 이상 5% 미만의 범위인 것이 바람직하고, 0% 이상 3% 미만의 범위인 것이 보다 바람직하며, 0% 이상 1% 미만의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0362] 또한, 상기 내부 헤이즈는, 이하와 같이 구해진다.
- [0363] 광학 적층체의 저굴절률층의 표면에 있는 요철 위에, 표면 요철을 형성하는 수지와 굴절률이 동등하거나 굴절률차가 0.02 이하인 수지를 와이어 바로 건조 막 두께가 8 μ m(완전히 표면의 요철 형상이 없어져서, 표면이 평탄하게 되는 막 두께로 함)가 되도록 도포하고, 70℃에서 1분간 건조 후, 100mJ/cm²의 자외선을 조사하여 경화한다. 이에 의해, 표면에 있는 요철이 찌부러져서, 평탄한 표면으로 된 필름이 얻어진다. 단, 이 요철 형상을 갖는 방현층을 형성하는 조성물 중에 레벨링제 등이 들어 있음으로써, 상기 방현층의 표면에 도포하는 수지가 튕겨지기 쉬워 습윤되기 어려운 경우에는, 미리 방현층의 표면을 비누화 처리(2mol/L의 NaOH(또는 KOH) 용액에서 55℃, 3분 침지한 후, 수세하고, 김와이프스(등록상표) 등으로 물방울을 완전히 제거한 후, 50℃ 오븐에서 1분 건조)에 의해, 친수 처리를 실시하면 된다.
- [0364] 이 표면을 평탄하게 한 필름은, 표면 요철을 갖지 않으므로, 내부 헤이즈만을 갖는 상태로 되어 있다. 이 필름의 헤이즈를, JIS K-7136에 따라서 헤이즈와 마찬가지로의 방법으로 측정함으로써, 내부 헤이즈를 구할 수 있다.
- [0365] 또한, 상기 외부 헤이즈는, (헤이즈-내부 헤이즈)로서 구할 수 있다.
- [0366] 간이적으로는, 표면 요철을 형성하는 수지보다도 저굴절률의 점착층을 갖는 광학용 투명 점착 필름을 상기 수지층 대신에 산출할 수도 있다. 그 때에는, 미리 해당 광학용 투명 점착 필름의 헤이즈를 측정해 두고, 내부 헤이즈로부터 차감하면 된다.
- [0367] 본 발명의 광학 적층체는, 콘트라스트비가 80% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90% 이상이다. 80% 미만이면, 본 발명의 광학 적층체를 디스플레이 표면에 장착한 경우에 있어서, 암실 콘트라스트가 떨어져 시인성을 손상시킬 우려가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의, 상기 콘트라스트비는, 이하의 방법에 의해 측정된 값이다. 즉 백라이트 유닛으로서 냉음극관 광원에 확산판을 설치한 것을 사용하고, 2장의 편광판(삼성전자(주) 제조 AMN-3244TP)을 사용하여, 해당 편광판을 패럴렐 니콜로 설치했을 때 통과하는 광의 휘도 $L_{\max}$ 를, 크로스니콜로 설치했을 때 통과하는 광의 휘도 $L_{\min}$ 으로 나눈 값($L_{\max}/L_{\min}$)을 콘트라스트로 하고, 광학 적층체(광투과성 기재+방현층 등)의 콘트라스트(L_1)를, 광투과성 기재의 콘트라스트(L_2)로 나눈 값(L_1/L_2) $\times 100(\%)$ 를 콘트라스트비로 한다.
- [0368] 또한, 상기 휘도의 측정은 암실 하에서 행한다. 상기 휘도의 측정에는, 색채 휘도계(답콘사 제조 BM-5A)를 사용하고, 색채 휘도계의 측정각은, 1°로 설정하고, 샘플 위의 시야 $\phi 5\text{mm}$ 에서 측정한다. 또한, 백라이트의 광량은, 샘플을 설치하지 않은 상태에서, 2장의 편광판을 패럴렐 니콜로 설치했을 때의 휘도가 3600cd/m²가 되도록 설치한다.
- [0369] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 60° 글로스값의 바람직한 하한이 100, 보다 바람직한 하한이 105, 더욱 바람직한 하한이 110이며, 바람직한 상한이 160, 보다 바람직한 상한이 150이다. 상기 60° 글로스는, 정밀 광택도계

GM-26PRO((주)무라카미 시키사이 기류즈 겐큐쇼) 등에 의해, JIS Z 8741에 준거하여 글로스(%)를 구하였다. 샘플의 크기는 5cm×10cm이고, 샘플의 이면(방현층이 없는 면)을 공기 흡인법에 의해 흑판에 밀착시켜 측정한다.

[0370] 도 3은, JIS Z 8741에 준거한 글로스의 측정 방법(각도)을 설명하는 도면이다.

[0371] 도 3에 도시한 바와 같이, 60°는, 기울기 각도로부터 시인한 경우의 방현성을 확인하는 이미지이다. 즉, 60° 글로스에 의해, 대화면이 된 경우에도 시야각에 구애되지 않고, 바람직한 방현성을 제어할 수 있다.

[0372] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 20° 글로스의 바람직한 하한이 70, 보다 바람직한 하한이 75, 더욱 바람직한 하한이 80이며, 바람직한 상한이 150, 보다 바람직한 상한이 120, 더욱 바람직한 상한이 100이다.

[0373] 도 3에 도시한 바와 같이, 20°는, 화면을 정면(즉, 화면에 대해서 수직이 되는 각도로부터 20°)으로부터 시인한 경우의 방현성을 확인하는 이미지이며, TV나 모니터가 대화면이어도 소화면이어도 특히 신경을 쓰는 각도로, 여기에서는 바람직한 방현성인 것이 중요하다. 따라서 이 글로스를 제어함으로써, 표준으로서 구비하고 있는 것이 바람직한 방현성을 제어할 수 있다. 이 화면 정면 방향이란, 시인하는 인물 자신이 투영될 가능성이 높은 각도 범위이기 때문에, 상기 경사 방향으로부터 시인한 60° 글로스값보다도 정면 방향으로 20° 글로스값이 작아지는 표면 형상이 바람직하다. 글로스값이 낮은 쪽이, 방현성이 높아 투영되기 어렵다는 사실을 의미한다. 단, 우수한 반사 방지 성능과 고투명성이 있는 광학 적층체로 하기 위해서는, 경사 방향의 60° 글로스에 대한, 정면 방향의 20° 글로스의 방현성 비율(%)은, 65% 내지 95%가 바람직하다. 65%보다도 작은 경우에는 정면 방현성이 너무 강한 경향이 있어, 투명성이 저하되고, 95%보다도 큰, 결국은 20°와 60° 글로스가 거의 동일한 경우에는, 정면 방현성이 너무 낮은 경향이 있어, 관찰하는 인물 자신의 투영이 신경 쓰일 가능성이 있다.

[0374] 상기한 20° 글로스의 바람직한 범위와, 60° 글로스의 바람직한 범위를 동시에 충족함으로써, 본 발명의 광학 적층체는, 우수한 방현 성능을 갖게 된다.

[0375] 또한, 상기한 반사율(시감 반사율)과, 전체 광선 투과율과, 20° 글로스, 60° 글로스를 동시에 바람직한 범위로 함으로써, 특히, 50인치 이상의 대화면이나 동화상을 보는 모니터 등의 디스플레이의 시인성이 시야각에 좌우되지 않고 매우 양호하기 때문에, 본 발명의 광학 적층체의 방현층/저굴절률층의 방현성으로서 바람직하다. 본 발명의 광학 적층체는, 이와 같은 어느 각도에서 보아도 시인하기 쉬운 광학 특성과 함께, 우수한 내찰상성을 갖기 때문에, 근년 다용되는 대화면 디지털 사이니지 등에 매우 적합하다고 할 수 있다.

[0376] 본 발명에 있어서는, 글로스의 단위(%) 기재는 생략하고 있다.

[0377] 본 발명의 광학 적층체의, 저굴절률층이 적층되어 있는 측과는 반대측의 광투과성 기재면에, 점착제층 등을 개재하여, 커버 유리, 필름, 혹은 편광 소자, 표시 소자 등의 다른 부재가 더 적층되어 있는 경우에는, 광학 적층체의 글로스, 반사율(시감 반사율), 전체 광선 투과율, 헤이즈, 콘트라스트비 등의 광학 특성은, 해당 점착제층 및 부재를 박리하여 제거하거나, 점착제층 등의 막 두께를 가능한 한 얇게 하는 전처리를 하거나 한 후에 측정해도 된다.

[0378] 한편, 광학 적층체의 저굴절률층 표면측의 나노인텐테이션 경도 등의 기계 특성, 그리고 방현층 중의 미립자의 입경 등에 대해서는, 해당 저굴절률층의 다른 부재의 표면에 적층되어 있으면, 상기 전처리를 행하지 않고 직접 측정할 수 있다.

[0379] <크기, 형상 등>

[0380] 본 발명의 광학 적층체는, 소정의 크기로 커트한 매엽형의 형태여도 되고, 긴 시트를 롤형으로 권취한 롤형의 형태여도 된다.

[0381] 또한, 상기 매엽의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 최대 직경이 2 내지 500인치 정도이다. 「최대 직경」이란, 광학 적층체의 임의의 2점을 연결했을 때의 최대 길이를 말하기로 한다. 예를 들어, 광학 적층체가 직사각형인 경우에는, 해당 영역의 대각선이 최대 직경으로 된다. 또한, 광학 적층체가 원형인 경우에는, 직경이 최대 직경으로 된다.

[0382] 또한, 본 발명의 광학 적층체가 롤형의 형태인 경우, 롤 형으로 권취되는 긴 시트의 폭 및 길이는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는, 폭은 300 내지 3000mm, 길이는 50 내지 5000m 정도이다. 롤형의 형태의 본 발명의 광학 적층체는, 표시 장치 등의 크기에 맞춰, 매엽형으로 커트하여 사용할 수 있다. 커트할 때, 물성이 안정되지 않은 롤 단부 등은 제외하는 것이 바람직하다.

- [0383] 또한, 매엽의 형상도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 다각형(삼각형, 사각형, 오각형 등)이나 원형이어도 되고, 랜덤한 부정형이어도 된다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 광학 적층체가 사각 형상인 경우에는, 종횡비는 표시 화면으로서 문제가 없으면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 세로:가로=1:1, 3:4, 10:16, 9:16, 1:2 등을 들 수 있지만, 디자인성이 풍부한 차량 탑재 용도나 디지털 사이니지에 있어서는, 이러한 종횡비에 한정되지는 않는다.
- [0384] 또한, 본 발명의 광학 적층체는, 편광 소자나 위상차 필름 등의 다른 광학 부재를 더 갖고 있어도 된다. 예를 들어, 본 발명의 광학 적층체로서, 광투과성 기재의 적어도 한쪽의 면에 상술한 방현층 등을 갖고, 편광 소자를 더 갖는 것을 들 수 있다. 상기 편광 소자는, 적어도 한쪽 면에 편광 소자 보호 필름을 갖고 있어도 된다.
- [0385] 본 발명의 광학 적층체가 편광 소자를 갖는 경우, 그 층 구성으로서는, 편광 소자의 적어도 한쪽 면에 광투과성 기재 및 방현층 등이 순서대로 적층된 구성을 들 수 있다. 구체적으로는, 편광 소자의 한쪽의 면에 광투과성 기재 및 방현층 등이 순서대로 적층되고, 다른 쪽의 면에 편광 소자 보호 필름이 적층되어 있는 구성이나, 편광 소자의 양면에 편광 소자 보호 필름이 적층되고, 한쪽의 편광 소자 보호 필름 위에 광투과성 기재 및 방현층 등이 순서대로 적층된 구성 등을 들 수 있다. 이들 광학 적층체는, 통상적으로 방현층 등층의 면이 출광면이 된다.
- [0386] 상기 편광 소자를 갖는 광학 적층체는, 편광판으로서 사용할 수도 있다. 이러한 편광판도 또한 본 발명의 하나이다.
- [0387] 즉, 본 발명은, 편광 소자를 구비하여 이루어지는 편광판으로서, 상기 편광 소자의 표면에 본 발명의 광학 적층체를 구비하는 것을 특징으로 하는 편광판이기도 하다.
- [0388] 상기 편광 소자로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 요오드 등에 의해 염색하여 연신한 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 있어서는, 광투과성 기재(트리아세틸셀룰로오스 필름)에 비누화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 비누화 처리에 의해, 접착성이 양호해져 대전 방지 효과도 얻을 수 있다.
- [0389] 본 발명의 광학 적층체 또는 편광판은, 디스플레이 패널, 그리고 화상 표시 장치로서 적절히 사용할 수 있다.
- [0390] 본 발명은, 본 발명의 광학 적층체, 또는 본 발명의 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 패널이기도 하다.
- [0391] 또한, 본 발명은, 본 발명의 광학 적층체, 또는 본 발명의 편광판을 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치이기도 하다.
- [0392] 상기 디스플레이 패널은, 디스플레이의 시청자측 부재이다. 액정 디스플레이를 예로 설명하면 디스플레이 패널은, 액정체를 끼워 둔 2장의 유리판(예를 들어, 컬러 필터 기관과 어레이 기관), 편광 소자 등(편광 소자와 편광 소자 보호 필름 등), 및 본 발명의 광학 적층체 등으로 이루어지는 부재이다.
- [0393] 본 발명의 광학 적층체는, 액정 표시 장치 등의 화상 표시 장치의 구성 부재로서 사용하고, 또한, 광학 적층체의 방현층 등의 상면이 관찰자측(화상 표시 장치의 출광면측)을 향하도록 배치하여 사용하는 것이 바람직하다. 나아가, 화상 표시 장치의 표면에 본 발명의 광학 적층체를 설치하고, 또한, 본 발명의 광학 적층체의 방현층 등의 상면이 관찰자측(표시 장치의 출광면측)을 향하도록 배치하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0394] 본 발명의 광학 적층체와, 편광 소자를 각각 표시 장치의 크기에 맞춰서 커트한 매엽의 상태로 하고 나서 접합해도 되며, 롤형의 부재끼리를 접합해도 된다. 롤형의 부재끼리를 접합한 경우에는, 그 후에 표시 장치의 크기에 맞춰서 커트해도 된다.
- [0395] 또한, 본 발명의 광학 적층체를 액정 표시 장치 등의 표시 장치에 적용하는 경우에는, 매엽형 또는 롤형의 형태의 광학 적층체를 후술하는 표시 소자 등과 접합한 후에, 표시 장치의 크기에 맞춰서 커트해도 된다. 커트할 때, 물성이 안정되지 않은 롤 단부 등은 제외하는 것이 바람직하다.
- [0396] [화상 표시 장치]
- [0397] 본 발명의 광학 적층체를 설치한 화상 표시 장치는, 진술한 본 발명의 광학 적층체 또는 본 발명의 편광판을 구비한 것임을 특징으로 한다. 본 발명의 효과를 보다 유효하게 얻는다는 관점에서, 화상 표시 장치는, 액정 표시 소자, 플라스마 표시 소자, 유기 EL 표시 소자 등의 표시 소자의 관찰자측(화상 표시 장치의 출광면측)에 전

술한 본 발명의 광학 적층체 또는 편광판을 구비한 것이면 바람직하다. 보다 상세하게는, 표시 소자의 관찰자측의 표면에 전술한 본 발명의 광학 적층체 또는 편광판을 구비하고, 또한, 해당 광학 적층체 또는 편광판의 방현층 등의 상면(요철 형상을 갖는 면)이 관찰자측이 되도록 배치된 화상 표시 장치인 것이 바람직하다.

- [0398] 상기 화상 표시 장치의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 최대 직경이 2 내지 500인치 정도이다. 「최대 직경」은, 표시 장치의 임의의 2점을 연결했을 때의 최대 길이를 말하기로 한다. 예를 들어, 표시 장치가 직사각형인 경우에는, 해당 영역의 대각선이 최대 직경이 되고, 원형인 경우에는, 직경이 최대 직경이 된다.
- [0399] 상기 화상 표시 장치는, LCD, PDP, FED, ELD(유기 EL, 무기 EL), 마이크로 LED 디스플레이, CRT, 태블릿 PC, 터치 패널, 전자 페이퍼 등의 화상 표시 장치여도 된다.
- [0400] 상기 대표적인 예인 LCD는, 투과성 표시체와, 상기 투과성 표시체를 배면으로부터 조사하는 광원 장치를 구비하여 이루어지는 것이다. 본 발명의 화상 표시 장치가 LCD인 경우, 이 투과성 표시체의 표면에, 본 발명의 광학 적층체 또는 본 발명의 편광판이 형성되어 이루어지는 것이다.
- [0401] 본 발명이 상기 광학 적층체를 갖는 액정 표시 장치의 경우, 광원 장치의 광원은 광학 적층체의 하측으로부터 조사된다. 또한, 액정 표시 소자와 편광판 사이에, 위상차판이 삽입되어도 된다. 이 액정 표시 장치의 각 층 간에는 필요에 따라서 접착제층이 마련되어도 된다.
- [0402] 상기 화상 표시 장치인 PDP는, 표면 유리 기판(표면에 전극을 형성)과 당해 표면 유리 기판에 대향하여 사이에 방전 가스가 봉입되어 배치된 배면 유리 기판(전극, 및 미소한 홈을 표면에 형성하고, 홈 내에 적색, 녹색, 청색의 형광체층을 형성)을 구비하여 이루어지는 것이다. 본 발명의 화상 표시 장치가 PDP인 경우, 상기 표면 유리 기판의 표면, 또는 그 전방면판(유리 기판 또는 필름 기판)에 상술한 광학 적층체를 구비하는 것이기도 하다.
- [0403] 상기 화상 표시 장치는, 전압을 걸면 발광하는 황화아연, 디아민류 물질: 발광체를 유리 기판에 증착하고, 기판에 거는 전압을 제어하여 표시를 행하는 ELD 장치, 또는 전기 신호를 광으로 변환하고, 인간의 눈에 보이는 상을 발생시키는 CRT 등의 화상 표시 장치여도 된다. 이 경우, 상기와 같은 각 표시 장치의 표면 또는 그 전방면판의 표면에 상술한 광학 적층체를 구비하는 것이다.
- [0404] 본 발명의 화상 표시 장치는 어느 경우도, 텔레비전, 컴퓨터, 전자 페이퍼, 터치 패널, 태블릿 PC 등의 디스플레이 표시에 사용할 수 있다. 특히, CRT, 액정 패널, PDP, ELD, FED, 터치 패널 등의 고정밀 화상용 디스플레이의 표면에 적절히 사용할 수 있다. 또한, 폴더블, 벤더블, 또는 롤러블의 화상 표시 장치나 터치 패널에 있어서의 화상 표시면에도 적절히 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [0405] 본 발명의 광학 적층체는, 상술한 구성으로 이루어지는 것이기 때문에, 우수한 내찰상성을 갖는 광학 적층체로 할 수 있다. 또한, 적합한 방현성과 우수한 투명성을 갖고 있다.
- [0406] 이 때문에, 본 발명의 광학 적층체는, 음극선관 표시 장치(CRT), 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 발광 소자 디스플레이(유기 또는 무기 ELD), 마이크로 LED 디스플레이, 필드 에미션 디스플레이(FED), 터치 패널, 전자 페이퍼 등의 고정밀 화상용 디스플레이 표면에 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 폴더블, 벤더블, 또는 롤러블의 화상 표시 장치나 터치 패널에 있어서의 화상 표시면에도 적절히 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0407] 도 1은 나노인텐테이션법을 설명하는 도면으로서, (a)는, 압자를 시료에 압입 또는 제하하는 모습을 나타내는 모식도이며, (b)는, 압입 중하-압입 깊이 곡선의 일례를 나타내는 그래프이다.
- 도 2는 버코비치 압자의 일례를 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 JIS Z 8741에 준거한 글로스의 측정 방법(각도)을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0408] 본 발명의 내용을 하기의 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명의 내용은 이들 실시 양태에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 특별히 정함이 없는 한, 「부」 및 「%」는 질량 기준이다.
- [0409] 이하와 같이, 실시예 및 비교예에 따른 광학 적층체를 제조하고, 각각의 물성 측정 및 평가를 행하였다. 결과

를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 모든 측정이나 평가에서는, 샘플의 주름이나 오염이 없는 부분을 사용하고, 또한, 제조 샘플의 단부가 아니라, 비교적 안정된 도막이라고 생각되는 중앙부 부근으로부터 측정 샘플로 하고 있다.

[0410] <제1 본 발명의 광학 적층체>

[0411] (실시예 1)

[0412] 광투과성 기재(두께 40 μ m, 트리아세틸셀룰로오스 수지 필름, 제품명: TD40UC, 후지필름사 제조)를 준비하고, 해당 광투과성 기재의 편면에, 하기에 나타낸 조성의 방현층용 조성물을 도포하고, 도막을 형성하였다.

[0413] 이어서, 형성한 도막에 대해서, 0.2m/s의 유속으로 70℃의 건조 공기를 15초간 유통시킨 후, 추가로 10m/s의 유속으로 70℃의 건조 공기를 30초간 유통시켜 건조시킴으로써 도막 중의 용제를 증발시키고, 자외선을 적산 광량이 30mJ/cm²가 되도록 조사하여 도막을 경화시킴으로써, 5 μ m 두께(경화 시)의 방현층을 형성하였다.

[0414] (방현층용 조성물)

[0415] 4관능 아크릴레이트 모노머(제품명: SR295, 사토머사 제조) 50질량부

[0416] 우레탄 아크릴레이트올리고머(제품명: UV1700B, 닛폰 고세이 가가쿠사 제조) 50질량부

[0417] 이르기큐어 184(바스프 재팬사 제조) 3질량부

[0418] 비반응성 불소계 레벨링제(제품명: F554, DIC사 제조) 0.1질량부

[0419] 유기 미립자(평균 입자경: 2.0 μ m, 구형 폴리아크릴-스티렌 공중합체, 세키스이 가세이힌사 제조) 3질량부

[0420] 폼드 실옥틸리카(실란 처리; 평균 입자경 12nm, 닛본 아에로질사 제조) 1질량부

[0421] 메틸이소부틸케톤 160질량부

[0422] 이소프로필알코올 40질량부

[0423] 이어서, 형성한 방현층의 표면에, 하기 조성의 저굴절률층용 조성물을, 건조 후(40℃×1분)의 막 두께가 0.11 μ m가 되도록 도포하고, 자외선 조사 장치(푸전 UV시스템 재팬사 제조, 광원 H 벌브)를 사용하여, 질소 분위기(산소 농도 200ppm 이하) 하에서, 적산 광량 100mJ/cm²로 자외선 조사를 행하여 경화시켜 저굴절률층을 형성하고, 실시예 1에 따른 광학 적층체를 제작하였다.

[0424] (저굴절률층용 조성물)

[0425] 3관능 아크릴레이트 모노머(제품명: SR444, 사토머사 제조) 100질량부

[0426] 중공형 실리카 미립자(평균 입자경: 50nm, 닛키 쇼쿠바이 가세이사 제조) 180질량부

[0427] 중실 실리카 미립자(평균 입자경: 12nm, 닛산 가가쿠사 제조) 60질량부

[0428] 이르기큐어 184(바스프 재팬사 제조) 10질량부

[0429] 반응성 불소계 레벨링제(RS-78, DIC사 제조) 8질량부

[0430] 메틸이소부틸케톤 10000질량부

[0431] (실시예 2)

[0432] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자의 배합량을 20질량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 2에 따른 광학 적층체를 제작하였다.

[0433] (실시예 3)

[0434] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자의 배합량을 100질량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 3에 따른 광학 적층체를 제작하였다.

[0435] (실시예 4)

- [0436] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 4에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0437] (실시예 5)
- [0438] 방현층용 조성물에 있어서, 비반응성 불소계 레벨링제(제품명: F554, DIC사 제조) 대신에, 비반응성 불소계 레벨링제(F551, DIC사 제조)를 0.1질량부 사용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여 방현층용 조성물을 조제하고, 해당 방현층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 실시예 5에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0439] (실시예 6)
- [0440] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자의 배합량을 110질량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 6에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0441] (실시예 7)
- [0442] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자의 배합량을 80질량부로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 7에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0443] (실시예 8)
- [0444] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 3관능 아크릴레이트 모노머를, 2관능 아크릴레이트 모노머(제품명: M240, 도아고세사 제조)로 한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 8에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0445] (실시예 9)
- [0446] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 3관능 아크릴레이트 모노머를, 6관능 아크릴레이트 모노머(제품명: DPHA, 사토머사 제조)로 한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 9에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0447] (실시예 10)
- [0448] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 반응성 불소계 레벨링제(RS-78, DIC사 제조) 대신에, 실리콘·불소 원자 함유 첨가제(KY-1203, 신에츠 가가쿠 고교사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 10에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0449] (실시예 11)
- [0450] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 반응성 불소계 레벨링제(RS-78, DIC사 제조) 대신에, 실리콘계 레벨링제(KP-611, 신에츠 가가쿠 고교사 제조)를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 11에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0451] (비교예 1)
- [0452] 방현층용 조성물에 있어서, 비반응성 불소계 레벨링제(제품명: F554, DIC사 제조) 대신에, 실리콘계 레벨링제(TSF4460, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사 제조)를 0.1질량부 사용한 것 이외에는 실시예 4와 마찬가지로 하여 방현층용 조성물을 조제하고, 해당 방현층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 4와 마찬가지로 하여 비교예 1에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0453] (비교예 2)
- [0454] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 3관능 아크릴레이트 모노머(제품명: SR444, 사토머사 제조) 대신에, 2관능 아크릴레이트 모노머(제품명: SR238F, 사토머사 제조)를 100질량부 사용한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여

여 비교예 2에 따른 광학 적층체를 제작하였다.

[0455] (저굴절률층 표면의 산술 평균 조도(Ra) 및 10점 평균 조도(Rz)의 측정)

[0456] AFM: SPM-9600(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)을 사용하여, 이하의 조건에서 측정하고, 산출하였다.

[0457] AFM으로 얻어지는 표면 조도 파라미터의 정의는, JIS B0031(1994)에 규정되는 것이지만, AFM의 경우에는, 주사 범위(시야 면적) 내의 면 평균값으로서 SPM-9600 부속 소프트웨어로 산출할 수 있다.

[0458] 단, 상기 AFM 측정은, 특이적인 탈락이나 요철 등의 결점이 관찰되는 장소를 제외하고 측정하였다.

[0459] 캔틸레버: NCH-W(나노 월드)

[0460] 주사 범위: 5 μ m(시야 면적 5 μ m $\times$ 5 μ m)

[0461] 주사 속도: 1Hz

[0462] 해석 소프트웨어: SPM 매니저 Version 4.36.10

[0463] <측정 샘플의 제작>

[0464] 이하의 (1) 내지 (4)의 순으로 측정 샘플을 제작하였다.

[0465] (1) 시료대에 카본 테이프를 붙이고, 박리지를 핀셋으로 벗겨낸다.

[0466] (2) 샘플의 끝을 핀셋으로 잡고 가위로 커트한다. 카본 테이프보다 작은 8mm $\times$ 8mm 사이즈로 커트하여 샘플을 제작한다.

[0467] (3) 샘플의 앞면과 뒷면을 블로워로 불어서 이물을 제거한다.

[0468] (4) 샘플표(측정면)를 위로 하여, 샘플 이면에 카본 테이프를 첩부하여 측정 샘플을 제작하였다.

[0469] <산술 평균 조도 Ra>

[0470] 산술 평균 조도 Ra는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배열의 방향으로 Y축을 취하고, 조도 곡선을 y=f(x)로 나타냈을 때, 다음 식에 의해 구해지는 값을 마이크로미터(μ m)로 나타내고 Ra를 얻었다.

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

[0471]

[0472] <10점 평균 조도 Rz>

[0473] 10점 평균 조도 Rz는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선으로부터 세로 배열의 방향으로 측정한, 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고(Yp)의 절댓값의 평균값과, 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고(Yv)의 절댓값의 평균값의 합을, 이하의 식과 같이 구하고, 이 값을 마이크로미터(μ m)로 나타낸 것을 말한다.

$$Rz = \frac{|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|}{5}$$

[0474]

[0475] 또한, 상기 Y_{p1}, Y_{p2}, Y_{p3}, Y_{p4}, Y_{p5}는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고.

[0476] 상기 Y_{v1}, Y_{v2}, Y_{v3}, Y_{v4}, Y_{v5}는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고.

[0477] (저굴절률층 표면의 경도: 나노인덴테이션 경도(MPa)의 측정)

- [0478] 하이저트론사 제조의 「TI950 TriboIndenter」를 사용하여, 변위량 제어 모드에서 이하의 조건에서 측정하였다. 상기 저굴절률층에 있어서, 상기 압자로서 버코비치 압자(삼각추, 다이아몬드제, 능각 115°)를 LoadingRate 10 nm/s로 30nm 압입하고, 일정 시간 유지하여 잔류 응력의 완화를 행한 후, 제하시킴으로써, 하중-변위 곡선을 취득하고, 그 후, 인텐테이션 경도를 장치에 의해 자동적으로 산출하였다.
- [0479] 산출의 개요: 제하 곡선을 사용하여, 샘플이 압자에 접촉하고 있는 깊이: 접촉 깊이가 산출되어, 그 접촉 깊이로부터 접촉 투영 면적($A(\text{nm}^2)$)이 구해지고, 이 면적과 완화 후의 최대 하중($P_{\text{max}}(\mu\text{N})$)을 사용하여, P_{max}/A 에 의해, 인텐테이션 경도가 장치에 의해 자동적으로 산출된다. 또한, 안정된 측정 결과를 얻기 위해서, 현미경을 사용하고, 배율 50 내지 500배의 조건에서 샘플면을 관찰하고, 극단적인 요철 구조가 있는 부분을 피하여, 특이한 결점 등이 없는 가능한 한 평탄성이 있는 부분을 선택하여 측정을 행하였다.
- [0480] <측정 샘플의 제작>
- [0481] 20mm×20mm의 크기로 잘라낸 광학 적층체를 저굴절률층측이 상면이 되도록 시판 중인 슬라이드 글라스에, 접착수지(제품명 「아론알파(등록상표) 일반용」, 도아 고세사 제조)를 개재하여 고정시켰다. 구체적으로는, 슬라이드 글라스 1(제품명 「슬라이드 글라스(절제 타입) 1-9645-11」, 애즈원사 제조)의 중앙부에 상기 접착수지를 적하한다. 이때, 접착수지를 퍼바르지 않고, 또한 후술하는 바와 같이 확장시켰을 때 접착수지가 광학 적층체로부터 비어져 나오지 않도록 적하는 한 방법으로 하였다.
- [0482] 그 후, 상기 크기로 잘라낸 광학 적층체를 저굴절률층측이 상면이 되고, 또한, 광학 적층체의 중앙부에 접착수지가 위치하도록 슬라이드 글라스에 접촉시켜, 슬라이드 글라스 1과 광학 적층체 사이에 접착수지를 확장시켜, 가접착하였다.
- [0483] 그리고, 다른 새로운 슬라이드 글라스 2를 광학 적층체의 위에 얹고, 슬라이드 글라스 1/접착수지/광학 적층체/슬라이드 글라스 2의 적층체를 얻었다.
- [0484] 다음으로, 슬라이드 글라스 2의 위에 30g이상 50g 이하의 추를 놓고, 그 상태에서, 12시간 실온에서 방치한다. 그 후, 추와 슬라이드 글라스 2를 분리하고, 이것을 측정용 샘플로 하였다.
- [0485] 그리고, 얻어진 측정용 샘플을 제진대에 평행하게 설치한 하이저트론사 제조의 「TI950 TriboIndenter」의 측정스테이지에 고정시켰다.
- [0486] 인텐테이션 경도는, 측정용 샘플의 저굴절률층의 표면 중앙 부근(접착수지가 존재하는 영역)의 임의의 5점을 측정하고, 얻어진 5점의 경도의 산술 평균값으로 한다.
- [0487] 단, 측정하는 임의의 5점은, 현미경을 사용하여 배율 50배 내지 500배로 저굴절률층을 관찰하고, 극단적인 볼록 구조로 되어 있는 부분 및 극단적인 오목부 구조로 되어 있는 부분은 피하여, 가능한 한 평탄성이 있는 부분에서 선택하였다.
- [0488] 사용 압자: 버코비치 압자(삼각추, 다이아몬드제, 능각 115°)
- [0489] 측정 조건: 변위 제어 방식
- [0490] 변위량 제어 모드 최대 변위량: 30nm
- [0491] 최대 변위량에 대한 도달 시간: 3초
- [0492] 최대 변위량에서의 유지 시간: 5초
- [0493] 최대 변위량에서의 제하 시간: 3초
- [0494] 시험 점수: 5점
- [0495] 측정 시의 온도: 25℃
- [0496] 측정 시의 습도: 50%
- [0497] (내찰상성 시험)
- [0498] 이하의 조건에서 스틸 울 시험기: SAM JEE TECH사 제조, 형식 번호 SJTR-053을 사용한 내찰상성 시험을 행하였다.

- [0499] [스틸 울의 준비]
- [0500] 스틸 울을 정사각형의 크기(7cm×7cm)가 되도록 커트한다.
- [0501] 스틸 울의 시험 헤드의 2개 있는 오목부 중, 아래의 오목부에 맞도록, 결속 밴드를 사용하여 스틸 울을 고정시킨다. 스틸 울은 주름이나 느슨해짐이 없도록 설치한다. 스틸 울의 시험 방향과, 스틸 울의 섬유 방향이 직교가 되도록 세트한다.
- [0502] [수평의 확인]
- [0503] 스토퍼를 느슨하게 하여, 헤드가 자유롭게 상하 이동하는 상태로 한다. 추가 없는 상태에서 「실린더(CYLINDER)」를 DOWN으로 하여 헤드를 내리고, 수평이 취해져 있는지 확인한다.
- [0504] [스틸 울의 평균]
- [0505] 스틸 울은 표면이 보풀이 일고 있기 때문에, 「다듬질」을 행하여 표면을 매끄럽게 하였다.
- [0506] <다듬질 조건>
- [0507] 추 500g, 시험 속도(100mm/s), 200 왕복
- [0508] [시험편의 설치]
- [0509] 샘플 사이즈: 짧은 변 3cm, 긴 변 25cm
- [0510] 커트한 시험편이나 받침대에 먼지가 있는 경우에는 걸레 등으로 부드럽게 닦아낸다.
- [0511] 시험편을 도포 시공면을 위로 하여, 느슨해짐이 없도록 받침대에 세트한다.
- [0512] [시험]
- [0513] 지정의 하중 700g/cm², 시험 속도(100mm/s)
- [0514] 시험 시의 온도: 25℃, 시험 시의 습도: 50%
- [0515] [평가]
- [0516] 시험 후, 흑색 비닐 테이프(야마토 비닐 테이프 No200-38-21 38mm 폭)를 붙여, 3과장 형광등(1300-1700lux) 아래서 흠집·변색의 유무를 확인한다.
- [0517] 광원-시험편, 시험편-검사원의 각도는 45°를 목표로 하고, 흠집·변색이 특으로 보이기 쉬운 각도에서 판정한다. 꺾음 부분(양단으로부터 3cm)은 흠집이 들어가기 쉽기 때문에 불문으로 한다.
- [0518] 그 후의 저굴절률층 표면에 흠집의 유무를 눈으로 보아 하기의 기준으로 평가하였다.
- [0519] ◎: 흠집, 변색 없음
- [0520] ○: 변색이 희미하게 보임
- [0521] △: 흠집 및 변색이 희미하게 보임
- [0522] ×: 흠집, 변색이 보임
- [0523] (5° 정반사율 측정)
- [0524] 측정측인, 각 광학 적층체의 저굴절률층을 마련한 측과는 반대측에, 흑색 비닐 테이프(야마토 비닐 테이프 No200-38-21 38mm 폭)를 붙인 후, 자외 가시 분광 광도계(UV-2450 시마즈 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여, 광학 적층체의 표면에 대한 5° 정반사율(%)을 380 내지 780nm까지의 파장 범위에서 측정하였다.
- [0525] (반사율: 시감 반사율 측정)
- [0526] 상기 측정한 5° 정반사율(%) 데이터를 사용하여, 인간이 눈으로 느끼는 명도로서 환산하는 소프트웨어(장치 내장)로 산출되는, 시감 반사율을 나타내는 값을 반사율(%)로서 구하였다.
- [0527] 각 샘플에 대하여 5군데의 반사율의 평균값을 각 샘플의 반사율(%): 시감 반사율 측정 결과(표 1)로 하였다.

표 1

	방현충용 조성물에 함유되는 레벨링제	중심 실리카 미립자 (질량부)	Ra (nm)	Rz (nm)	인텐테이션 정도 (Mpa)	내찰상성	반사율
실시예 1	불소계	60	2.0	25.4	560	◎	1.31
실시예 2	불소계	20	1.2	13.2	525	◎	1.28
실시예 3	불소계	100	3.4	44.2	600	△	1.33
실시예 4	불소계	없음	1.1	11.1	470	○	1.31
실시예 5	불소계	없음	1.5	20.5	497	○	1.30
실시예 6	불소계	170	4.0	59.7	610	△	1.34
실시예 7	불소계	80	2.3	41.6	581	○	1.33
실시예 8	불소계	80	2.4	43.1	450	△	1.33
실시예 9	불소계	80	2.2	39.0	605	◎	1.33
실시예 10	실리카·불소계	60	2.2	28.2	570	○	1.32
실시예 11	실리카계	60	2.8	35.5	562	○	1.31
비교예 1	실리카계	없음	4.9	64.0	450	×	1.31
비교예 2	실리카계	없음	4.7	68.0	410	×	1.30

[0528]

[0529] 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 요철의 Ra가 4nm 이하이고, Rz가 60nm 이하인 실시예에 따른 광학 적층체에서는, 내찰상성 및 반사 방지 성능의 양쪽 모두 우수하였다.

[0530] 그 중에서도, 미시적인 시야에 있어서의 Ra가 2.0nm 이하, Rz가 25nm 이하이며, 또한, 인텐테이션 정도가 440MPa 이상인 실시예 4 및 5, 그리고 미시적인 시야에 있어서의 Ra가 3.0nm 이하, Rz가 45nm 이하이며, 또한, 인텐테이션 정도가 500MPa 이상인 실시예 7에서는, 내찰상성이 우수하였다.

[0531] 특히, 미시적인 시야에 있어서의 Ra가 2.0nm 이하, Rz가 35nm 이하이며, 또한, 인텐테이션 정도가 500MPa 이상인 실시예 1 및 2, 그리고 미시적인 시야에 있어서의 Ra가 3.0nm 이하, Rz가 45nm 이하이며, 또한, 인텐테이션 정도가 600MPa 이상인 실시예 9에서는, 매우 내찰상성이 우수하였다.

[0532] 한편, 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 요철의 Ra 및 Rz가 특정한 범위로부터 벗어나 있는 비교예에 따른 광학 적층체에서는, 내찰상성 및 반사 방지 성능의 양쪽이 우수한 것은 얻지 못했다.

[0533] 또한, 제1 본 발명의 실시예에 따른 광학 적층체는, JIS K7361에 따라서, 무라카미 시키사이 기류즈 겐큐쇼사 제조 「HM-150」을 사용하여 측정된 전체 광선 투과율이, 모두 90% 이상이며, 정밀 광택도계 GM-26PRO((주)무라카미 시키사이 기류즈 겐큐쇼)를 사용하여 JIS Z 8741에 준거하고, 측정된 20° 글로스값이 80 내지 140 또한 60° 글로스값이 110 내지 160의 범위에 포함되어 있었다. 또한, 20° 글로스값/60° 글로스값 $\times$ 100(%)는, 70 내지 90(%)였다.

- [0534] 또한, 글로스 측정 시의 샘플의 크기는 $5\text{cm} \times 10\text{cm}$ 이고, 측정은 샘플의 이면을 공기 흡인법에 의해 흑판에 밀착시켜 3회 측정한 평균값을 측정값으로 하였다.
- [0535] <제2 본 발명의 광학 적층체>
- [0536] (실시예 12)
- [0537] 광투과성 기재(두께 $40\mu\text{m}$, 트리아세틸셀룰로오스 수지 필름, 제품: TD40UC, 후지필름사 제조)를 준비하고, 해당 광투과성 기재의 편면에, 하기에 나타낸 조성의 방현층용 조성물을 도포하고, 도막을 형성하였다.
- [0538] 이어서, 형성한 도막에 대해서, 0.2m/s 의 유속으로 70°C 의 건조 공기를 15초간 유통시킨 후, 또한 10m/s 의 유속으로 70°C 의 건조 공기를 30초간 유통시켜 건조시킴으로써 도막 중의 용제를 증발시켜, 자외선을 적산 광량이 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조사하여 도막을 경화시킴으로써, $5\mu\text{m}$ 두께(경화 시)의 방현층을 형성하였다.
- [0539] (방현층용 조성물)
- [0540] 4관능 아크릴레이트 모노머(제품명: SR295, 사토머사 제조) 50질량부
- [0541] 우레탄 아크릴레이트올리고머(제품명: UV1700B, 닛폰 고세이 가가쿠사 제조) 50질량부
- [0542] 이르기큐어 184(바스프 재팬사 제조) 3질량부
- [0543] 비반응성 불소계 레벨링제(제품명: F554, DIC사 제조) 0.1질량부
- [0544] 유기 미립자(평균 입자경: $2.0\mu\text{m}$, 구형 폴리아크릴-스티렌 공중합체, 세키스이 가세힌사 제조) 3질량부
- [0545] 폼드 실리카(옥틸실란 처리; 평균 1차 입자경 12nm , 닛본 아에로질사 제조) 1질량부
- [0546] 메틸이소부틸케톤 160질량부
- [0547] 이소프로필알코올 40질량부
- [0548] 이어서, 형성한 방현층의 표면에, 하기 조성의 저굴절률층용 조성물을, 건조 후($40^\circ\text{C} \times 1\text{분}$)의 막 두께가 $0.11\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 자외선 조사 장치(퓨전 UV 시스템 재팬사 제조, 광원 H 벌브)를 사용하여, 질소 분위기(산소 농도 200ppm 이하) 하에서, 적산 광량 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 자외선 조사를 행하여 경화시켜 저굴절률층을 형성하고, 실시예 10에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0549] (저굴절률층용 조성물)
- [0550] 3관능 아크릴레이트 모노머(제품명: SR444, 사토머사 제조) 100질량부
- [0551] 중공형 실리카 미립자(평균 1차 입자경: 50nm , 제품명: 스룰리아(THRULYA) DAS, 닛키 쇼쿠바이 가세이사 제조) 180질량부
- [0552] 중실 실리카 미립자(평균 1차 입자경: 12nm , 제품명: MIBK-AC-2140Z, 닛산 가가쿠사 제조) 10질량부
- [0553] 이르기큐어 184(바스프 재팬사 제조) 10질량부
- [0554] 반응성 실리콘계 레벨링제(RS-57, DIC사 제조) 3질량부
- [0555] 메틸이소부틸케톤 10000질량부
- [0556] (실시예 13)
- [0557] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 10과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 12와 마찬가지로 하여 실시예 13에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0558] (실시예 14)
- [0559] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 반응성 실리콘계 레벨링제(RS-57, DIC사 제조)를 반응성 불소계 레벨링제(RS-71, DIC사 제조)로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 12와 마찬가지로 하여 실시예 14에 따른 광학 적층체를 제작하였다.

- [0560] (실시예 15)
- [0561] 방현층용 조성물에 있어서, 우레탄 아크릴레이트올리고머의 배합량을 100질량부로 한 것 이외에는 실시예 12와 마찬가지로 하여 방현층용 조성물을 조제하고, 해당 방현층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 15와 마찬가지로 하여 실시예 13에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0562] (실시예 16)
- [0563] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 3관능 아크릴레이트 모노머를, 6관능 아크릴레이트 모노머(제품명: DPHA, 사토 머사 제조)로 한 것 이외에는 실시예 12와 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 12와 마찬가지로 하여 실시예 16에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0564] (비교예 3)
- [0565] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 메틸이소부틸케톤 10000질량부 대신에, 용제로서 메틸이소부틸케톤/메틸에틸케톤(5000질량부/5000질량부)을 배합한 것 이외에는, 실시예 12와 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 12와 마찬가지로 하여 비교예 3에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0566] (비교예 4)
- [0567] 저굴절률층용 조성물에 있어서, 중실 실리카 미립자의 배합량을 60질량부로 한 것 이외에는 실시예 12와 마찬가지로 하여 저굴절률층용 조성물을 조제하고, 해당 저굴절률층용 조성물을 사용한 것 이외에는, 실시예 12와 마찬가지로 하여 비교예 4에 따른 광학 적층체를 제작하였다.
- [0568] (저굴절률층 표면의 산술 평균 조도(Ra) 및 10점 평균 조도(Rz)의 측정)
- [0569] AFM: SPM-9600(시마즈 세이사쿠쇼사 제조)을 사용하여, 이하의 조건에서 측정하고, 산출하였다.
- [0570] AFM으로 얻어지는 표면 조도 파라미터의 정의는, JIS B0031(1994)에 규정되는 것이지만, AFM의 경우는, 주사 범위(시야 면적) 내의 면 평균값으로서 SPM-9600 부속 소프트웨어로 산출할 수 있다.
- [0571] 단, 상기 AFM 측정은, 특이적인 탈락이나 요철 등의 결점이 관찰되는 장소를 제외하고 측정하였다.
- [0572] 캔틸레버: NCH-W(나노 월드)
- [0573] 주사 범위: $5\mu\text{m}$ (시야 면적 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)
- [0574] 주사 속도: 1Hz
- [0575] 해석 소프트웨어: SPM 매니저 Version 4.36.10
- [0576] <측정 샘플의 제작>
- [0577] 이하의 (1) 내지 (4)의 순으로 측정 샘플을 제작하였다.
- [0578] (1) 시료대에 카본 테이프를 붙이고, 박리지를 핀셋으로 벗겨낸다.
- [0579] (2) 샘플의 끝을 핀셋으로 잡고 가위로 컷한다. 카본 테이프보다 작은 $8\text{mm} \times 8\text{mm}$ 사이즈로 컷하여 샘플을 제작한다.
- [0580] (3) 샘플의 앞면과 뒷면을 블로워로 불어서 이물을 제거한다.
- [0581] (4) 샘플표(측정면)를 위로 하여, 샘플 이면에 카본 테이프를 첨부하여 측정 샘플을 제작하였다.
- [0582] <평균 조도 Ra>
- [0583] 산술 평균 조도 Ra는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배율의 방향으로 Y축을 취하고, 조도 곡선을 $y=f(x)$ 로 나타낼 때, 다음 식에 의해 구해지는 값을 마이크로미터(μm)로 나타내 Ra를 얻었다.

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

[0584]

[0585] <10점 평균 조도 Rz>

[0586] 10점 평균 조도 Rz는, JIS B0031(1994)에 따라서, 얻어진 측정 샘플의 표면의 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이(1)만을 추출하고, 이 추출 부분의 평균선으로부터 세로 배율의 방향으로 측정한, 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고(Y_p)의 절댓값의 평균값과, 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고(Y_v)의 절댓값의 평균값의 합을, 이하의 식과 같이 구하고, 이 값을 마이크로미터(μm)로 나타낸 것을 말한다.

$$Rz = \frac{|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|}{5}$$

[0587]

[0588] 또한, 상기 Y_{p1} , Y_{p2} , Y_{p3} , Y_{p4} , Y_{p5} 는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 높은 꼭대기로부터 5번째까지의 꼭대기의 표고.

[0589] 상기 Y_{v1} , Y_{v2} , Y_{v3} , Y_{v4} , Y_{v5} 는, 기준 길이 1에 대한 추출 부분의 가장 낮은 골짜기의 바닥으로부터 5번째까지의 골짜기의 바닥의 표고.

[0590] (저굴절률층 표면의 경도: 인텐테이션 경도(MPa)의 측정)

[0591] 하이저트론사 제조의 「TI950 TriboIndenter」를 사용하여, 변위량 제어 모드에서 이하의 조건에서 측정하였다. 상기 저굴절률층에 있어서, 상기 압자로서 버코비치 압자(삼각추, 다이아몬드제, 능각 115°)를 LoadingRate 10 nm/s로, 30nm 또는 300nm 압입하고, 일정 시간 유지하여 잔류 응력의 완화를 행한 후, 제하시킴으로써, 하중-변위 곡선을 취득하고, 그 후, 인텐테이션 경도를 장치에 의해 자동적으로 산출하였다.

[0592] 산출의 개요: 제하 곡선을 사용하여, 샘플이 압자에 접촉하고 있는 깊이: 접촉 깊이가 산출되어, 그 접촉 깊이로부터 접촉 투영 면적($A(nm^2)$)이 구해지고, 이 면적과 완화 후의 최대 하중($P_{max}(\mu N)$)을 사용하여, P_{max}/A 에 의해, 인텐테이션 경도가 장치에 의해 자동적으로 산출된다. 또한, 안정된 측정 결과를 얻기 위해서, 현미경을 사용하여, 배율 50 내지 500배의 조건에서 샘플면을 관찰하고, 극단적인 요철 구조가 있는 부분을 피하여, 특이한 결점 등이 없는 가능한 한 평탄성이 있는 부분을 선택하여 측정을 행하였다.

[0593] <측정 샘플의 제작>

[0594] 20mm×20mm의 크기로 잘라낸 광학 적층체를 저굴절률층측이 상면이 되도록 시판 중인 슬라이드 글라스에, 접착수지(제품명 「아론알파(등록상표) 일반용」, 도아 고세사 제조)를 개재하여 고정시켰다. 구체적으로는, 슬라이드 글라스 1(제품명 「슬라이드 글라스(절제 타입) 1-9645-11」, 애즈원사 제조)의 중앙부에 상기 접착수지를 적하한다. 이때, 접착수지를 퍼바르지 않고, 또한 후술하는 바와 같이 확장시켰을 때 접착수지가 광학 적층체로부터 비어져 나오지 않도록 적하는 한 방법으로 하였다.

[0595] 그 후, 상기 크기로 잘라낸 광학 적층체를 저굴절률층측이 상면이 되고, 또한, 광학 적층체의 중앙부에 접착수지가 위치하도록 슬라이드 글라스에 접촉시켜, 슬라이드 글라스 1과 광학 적층체의 사이에 접착수지를 확장시켜, 가접착하였다.

[0596] 그리고, 다른 새로운 슬라이드 글라스 2를 광학 적층체의 위에 얹고, 슬라이드 글라스 1/접착수지/광학 적층체/슬라이드 글라스 2의 적층체를 얻었다.

[0597] 다음으로, 슬라이드 글라스 2 위에 30g 이상 50g 이하의 추를 놓고, 그 상태에서, 12시간 실온에서 방치한다. 그 후, 추와 슬라이드 글라스 2를 분리하여, 이것을 측정용 샘플로 하였다.

[0598] 그리고, 얻어진 측정용 샘플을 제진대에 평행하게 설치한 하이저트론사 제조의 「TI950 TriboIndenter」의 측정스테이지에 고정시켰다.

[0599] 인텐테이션 경도는, 측정용 샘플의 저굴절률층의 표면 중앙 부근(접착수지가 존재하는 영역)의 임의의 5점을

측정하여, 얻어진 5점의 경도의 산술 평균값으로 한다.

- [0600] 단, 측정하는 임의의 5점은, 현미경을 사용하여 배율 50배 내지 500배로 저굴절률층을 관찰하고, 극단적인 불록 구조로 되어 있는 부분, 및 극단적인 오목부 구조로 되어 있는 부분은 피하여, 가능한 한 평탄성이 있는 부분에서 선택하였다.
- [0601] <30nm 압입에서의 인텐테이션 경도 측정>
- [0602] 압자를 30nm 압입했을 때의 경도 측정 조건은 이하와 같다.
- [0603] 사용 압자: 버코비치 압자(삼각추)
- [0604] 측정 조건: 변위 제어 방식
- [0605] 변위량 제어 모드 최대 변위량: 30nm
- [0606] 최대 변위량에 대한 도달 시간: 3초
- [0607] 최대 변위량에서의 유지 시간: 5초
- [0608] 최대 변위량에서의 제하 시간: 3초
- [0609] 시험 점수: 5점
- [0610] 측정 시의 온도: 25℃
- [0611] 측정 시의 상대 습도: 50%
- [0612] <300nm 압입에서의 인텐테이션 경도 측정>
- [0613] 압자를 300nm 압입했을 때의 경도 측정 조건은 이하와 같다.
- [0614] 사용 압자: 버코비치 압자(삼각추)
- [0615] 측정 조건: 변위 제어 방식
- [0616] 변위량 제어 모드 최대 변위량: 300nm
- [0617] 최대 변위량에 대한 도달 시간: 30초
- [0618] 최대 변위량에서의 유지 시간: 5초
- [0619] 최대 변위량에서의 제하 시간: 30초
- [0620] 시험 점수: 5점
- [0621] 측정 시의 온도: 25℃
- [0622] 측정 시의 상대 습도: 50%
- [0623] (물의 접촉각의 측정)
- [0624] 교와 가이덴 가가쿠사 제조의 고액 계면 해석 장치 「Drop Master 300」을 사용하여, 순수의 접촉각을 측정하였다.
- [0625] 광학 적층체의 저굴절률층 표면에 1.0 μ L의 순수를 적하하고, 착적 1초 후에, $\Theta/2$ 법에 따라서, 적하한 액적의 좌우 단부점과 정점을 연결하는 직선의, 고체 표면에 대한 각도로부터 접촉각을 산출하였다. 5회 측정한 평균값을, 접촉각의 값으로 하였다.
- [0626] (내찰상성 시험)
- [0627] 광학 적층체의 저굴절률층의 표면을, 본스타 #0000번의 스틸 울(상품명: BON STAR, 본스타 한바이(주) 제조)을 사용하여, 700g/cm²의 하중을 가하면서, 10회 왕복 마찰하고, 그 후의 저굴절률층 표면에 흠집의 유무를 눈으로 봄으로써 하기의 기준으로 평가하였다.
- [0628] ◎: 흠집, 변색 없음
- [0629] ○: 변색이 희미하게 보임

[0630] ×: 흠집, 변색이 보임

[0631] (5° 정반사율 측정)

[0632] 측정측인, 각 광학 적층체의 저굴절률층을 마련한 측과는 반대측에, 흑색 비닐 테이프(야마토 비닐 테이프 No200-38-21 38mm 폭)를 붙인 후, 자외 가시 분광 광도계(UV-2450 시마즈 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여, 광학 적층체의 표면에 대한 5° 정반사율(%)을 380 내지 780nm까지의 파장 범위에서 측정하였다.

[0633] (반사율: 시감 반사율 측정)

[0634] 상기 측정한 5° 정반사율(%) 데이터를 사용하여, 인간이 눈으로 느끼는 명도로서 환산하는 소프트웨어(장치 내장)로 산출되는, 시감 반사율을 나타내는 값을 반사율(%)로서 구하였다.

[0635] 각 샘플에 대하여 5군데의 반사율의 평균값을 각 샘플의 반사율(%): 시감 반사율 측정 결과(표 2)로 하였다.

표 2

	중질 실리콘 미립자 (질량부)	Ra (nm)	Rz (nm)	인텐테이션 경도(Mpa) 300nm압입	인텐테이션 경도(Mpa) 30nm압입	접촉각(°)	내관상성	반사율(%)
실시에12	10	1.2	13.2	533	497	101	◎	1.29
실시에13	없음	0.7	9.5	527	491	100	◎	1.31
실시에14	10	1.5	29.8	526	522	103	○	1.31
실시에15	10	1.3	23.5	493	472	101	○	1.33
실시에16	10	1.4	25.4	572	555	101	○	1.32
비교예 3	10	2.2	40.5	522	485	101	×	1.30
비교예 4	60	2.3	31.5	551	567	103	×	1.33

[0636]

[0637] 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 요철의 Ra가 1.5nm 이하이고, Rz가 30nm 이하이며, 나노 인텐테이션법에 의해 측정한 압자를 300nm 압입했을 때의 경도가, 나노인텐테이션법에 의해 측정한 압자를 30nm

압입했을 때의 정도보다도 높은 실시예에 따른 광학 적층체에서는, 내찰상성 및 반사 방지 성능의 양쪽 모두 우수하였다.

[0638] 그 중에서도, 미시적인 시야에 있어서의 Ra가 1.2nm 이하, Rz가 25nm 이하이며, 또한, 압자의 압입 깊이가 30nm 일 때의 인텐테이션 정도와 압자의 압입 깊이가 300nm일 때의 인텐테이션 정도의 차가 30MPa 이상인 실시예 1 및 2에서는, 내찰상성이 매우 우수하였다.

[0639] 한편, 저굴절률층의 표면의 임의의 사방 5 μ m 영역에 있어서의 요철의 Ra 및 Rz가 특정한 범위로부터 벗어나 있는 비교예에 따른 광학 적층체에서는, 내찰상성이 우수한 것은 얻지 못했다.

[0640] 또한, 제2 본 발명의 실시예에 따른 광학 적층체는, JIS K7361에 따라서, 무라카미 시키사이 기류즈 겐큐조사 제조 「HM-150」을 사용하여 측정된 전체 광선 투과율이, 모두 90% 이상이며, 정밀 광택도계 GM-26PRO((주)무라카미 시키사이 기류즈 겐큐조)를 사용하여 JIS Z 8741에 준거하여, 측정된 20° 글로스값이 70 내지 140 또한 60° 글로스값이 100 내지 160의 범위에 포함되어 있었다. 또한, 20° 글로스값/60° 글로스값 $\times$ 100(%)는, 65 내지 85(%)였다.

[0641] 또한, 글로스 측정 시의 샘플의 크기는 5cm $\times$ 10cm이고, 측정은 샘플의 이면을 공기 흡인법에 의해 흑판에 밀착시켜 3회 측정된 평균값을 측정값으로 하였다.

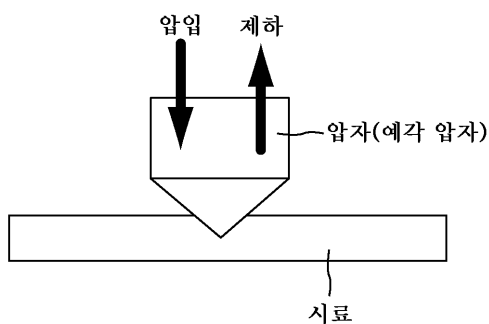
산업상 이용가능성

[0642] 본 발명의 광학 적층체는, 액정 디스플레이(LCD), 음극선관 표시 장치(CRT), 플라즈마 디스플레이(PDP), 전기루미네선스 디스플레이(유기 또는 무기 ELD), 마이크로 LED 디스플레이, 필드 에미션 디스플레이(FED), 터치패널, 전자 페이퍼, 태블릿 PC 등에 적절하게 적용할 수 있다. 또한, 폴더블, 벤더블, 또는, 롤러블의 화상 표시 장치나 터치 패널에 있어서의 화상 표시면에도 적절하게 사용할 수 있다.

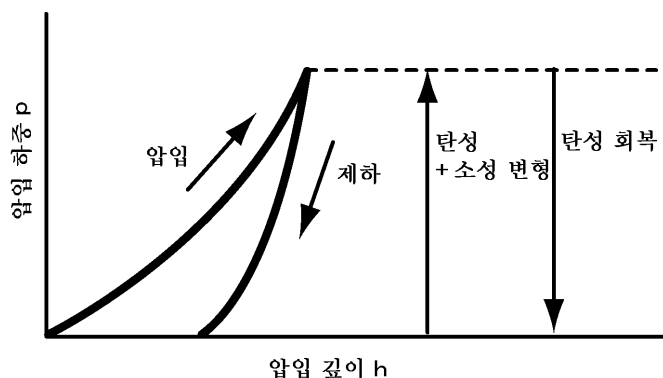
도면

도면1

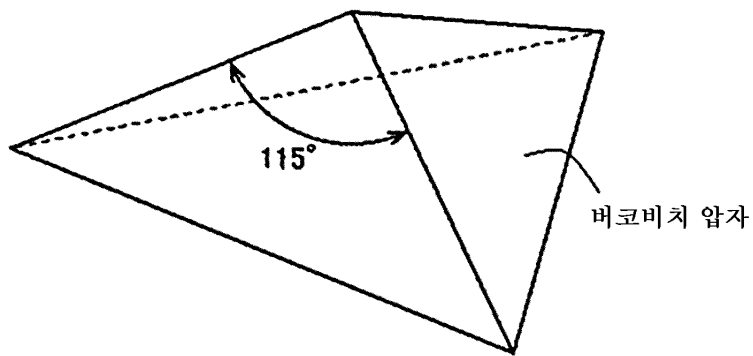
(a)



(b)



도면2



도면3

