

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 14일 (14.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/155338 A1

- (51) 국제특허분류:
G02B 1/11 (2006.01) *C08L 33/10* (2006.01)
G01N 23/207 (2006.01) *C08L 27/12* (2006.01)
C08C 19/40 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
G02B 5/18 (2006.01) *B32B 7/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/002583
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 9일 (09.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2016-0028468 2016년 3월 9일 (09.03.2016) KR
 10-2016-0029336 2016년 3월 11일 (11.03.2016) KR
 10-2016-0030395 2016년 3월 14일 (14.03.2016) KR
 10-2017-0029959 2017년 3월 9일 (09.03.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD)
 [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 변진석 (BYUN, Jin Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이 정규 (LEE, Jeong Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김부경 (KIM,

Boo Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장석훈 (JANG, Seok Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영래 (CHANG, Yeong Rae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

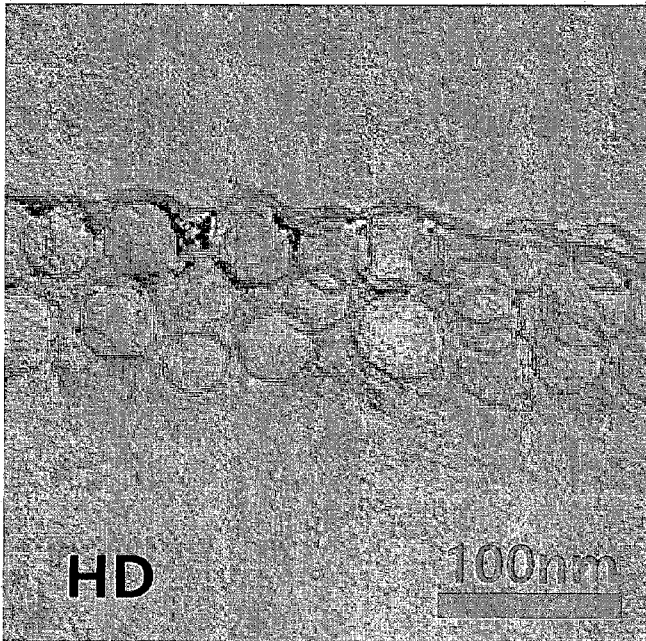
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANTI-REFLECTIVE FILM

(54) 발명의 명칭 : 반사 방지 필름

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to an anti-reflective film which has at least one peak appearing at a 0.0758 to 0.1256 nm^{-1} scattering vector (q_{max}) on a graph showing the log value of scattering strength for the scattering vector defined with respect to small-angle scattering of x-ray radiation.

(57) 요약서: 본 발명은, X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log 값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm^{-1} 의 산란 벡터 (q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는, 반사 방지 필름에 관한 것이다.

WO 2017/155338 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

반사 방지 필름

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 3월 9일자 한국특허출원 제 10-2016-0028468호, 2016년 3월 11일자 한국특허출원 제 10-2016-0029336 호, 2016년 3월 14일자 한국특허출원 제 10-2016-0030395호, 및 2017년 3월 9일자 한국특허출원 제10-2017-0029959 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며,
10 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 반사 방지 필름에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사
15 방지 필름에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

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

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

그 중, 상기 AG 코팅의 경우 반사되는 빛의 절대량은 일반적인 하드
25 코팅과 동등한 수준이지만, 요철을 통한 빛의 산란을 이용해 눈에 들어오는 빛의 양을 줄임으로써 저반사 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 상기 AG 코팅은 표면 요철로 인해 화면의 선명도가 떨어지기 때문에, 최근에는 AR 코팅에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

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

상용화되고 있다. 그러나, 상기와 같이 다수의 층을 형성시키는 방법은 각 층을 형성하는 공정을 별도로 수행함에 따라 층간 밀착력(계면 접착력)이 약해 내스크래치성이 떨어지는 단점이 있다.

또한, 이전에는 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층의 내스크래치성을 향상시키기 위해서는 나노미터 사이즈의 다양한 입자(예를 들어, 실리카, 알루미늄, 제올라이트 등의 입자)를 첨가하는 방법이 주로 시도되었다. 그러나, 상기와 같이 나노미터 사이즈의 입자를 사용하는 경우 저굴절층의 반사율을 낮추면서 내스크래치성을 동시에 높이기 어려운 한계가 있었으며, 나노미터의 사이즈의 입자로 인하여 저굴절층 표면이 갖는 방오성이 크게 저하되었다.

이에 따라, 외부로부터 입사되는 빛의 절대 반사량을 줄이고 표면의 내스크래치성과 함께 방오성을 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 이에 따른 물성 개선의 정도가 미흡한 실정이다.

【발명의 내용】

15 **【해결하고자 하는 과제】**

본 발명은 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사 방지 필름을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

20 본 명세서에서는, X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는, 반사 방지 필름이 제공된다.

25 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 반사 방지 필름에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

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

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

또한, (메트)아크릴[(Meth)acryl]은 아크릴(acryl) 및 메타크릴레이트(Methacryl) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

또한, (공)중합체는 공중합체(co-polymer) 및 단독 중합체(homopolymer) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

5 또한, 중공 실리카 입자(silica hollow particles)라 함은 규소 화합물 또는 유기 규소 화합물로부터 도출되는 실리카 입자로서, 상기 실리카 입자의 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를 의미한다.

10 발명의 일 구현예에 따르면, X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는, 반사 방지 필름이 제공될 수 있다.

이에, 본 발명자들은 반사 방지 필름에 관한 연구를 진행하여, X선
15 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는 조건을 만족하는 반사 방지 필름은 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

20 구체적으로, 반사 방지 필름이 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 산란 강도의 log값 피크를 나타낼 수 있는지 여부는 상기 반사 방지 필름의 내부 구조, 예를 들어 반사 방지 필름에 포함되는 유기 또는 무기 입자들간의 평균적 거리에
25 관계될 수 있다.

X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는 조건을 만족하는 반사 방지 필름은 최적화된 굴절률 값을 유지할 수 있으며, 이에 따라 상기 반사 방지 필름은 낮은
30 반사율을 구현할 수 있다.

예를 들어, 상기 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서 0.0758 nm⁻¹ 미만의 산란 벡터에서 피크를 나타내는 경우, 상기 반사 방지 필름에 포함되는 유기 또는 무기 입자들 간의 거리가 너무 멀어지는 등의 이유로 상기 반사 방지 필름의 굴절율이 높아지고 이에 따라 반사율 또한 크게 높아질 수 있다.

한편, 상기 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서 0.1256 nm⁻¹초과의 산란 벡터에서 피크가 최초로 나타내는 경우, 상기 반사 방지 필름에 포함되는 유기 또는 무기 입자들 간의 거리가 너무 작게 되어, 상기 반사 방지 필름의 조도가 높아지고 내스크래치성과 방오성이 저하될 수 있다.

상기 피크 (peak)는 'X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프'에서 상기 산란 강도의 log값이 위로 볼록하게 나타나는 극값이다. 이러한 극값 또는 변곡점은 상기 반사 방지 필름에 포함되는 유기 또는 무기 입자들의 배열에 의하여 산란이 극대화되는 지점일 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 구현예의 반사 방지 필름은 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 구현예의 반사 방지 필름에 대한 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서 상기 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})의 범위는 상기 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 피크가 최초로 나타나는 지점일 수 있다.

상기 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터는 하기 일반식1로 정의된다.

[일반식1]

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

상기 일반식1에서, q는 산란 벡터이고, θ는 산란 각도의 1/2값이며, λ는 조사된 X선의 파장이다.

구체적으로, 상기 X선 조사에 의한 소각 산란은 투과 모드 또는 스침각 X-선 소각 산란을 의미하며, 예를 들어 1cm*1cm (가로*세로)의 크기의 반사 방지 필름에 대하여 0.63 Å 내지 1.54 Å 의 파장의 X선을 4m의 거리에서 조사하여 측정할 수 있다.

5 예를 들어, X선 소각 산란분석(SAXS, Small Angle X-ray Scattering)은 포항가속기 4C 빔라인에서 시료에 X선을 투과시켜 산란벡터(q)에 따른 산란 강도를 측정하여 이루어질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 소각 산란 측정은 검출기(Detector)와 약 4m 떨어진 위치에 시료를 놓고 X선을 입사하여 측정할 수 있으며, 수직 크기가 0.023
10 mm이고 수평 크기가 0.3 mm인 X선을 이용하고, 검출기로는 2D mar CCD를 이용할 수 있다. 또한 산란되어 나오는 2D 회절 패턴을 이미지로 얻고, 이를 Standard 시료를 통해 얻어진 sample-to-detector 거리를 이용하여 calibration하고, circular average를 통하여 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도를 환산할 수 있다.

15 한편, 상기 반사 방지 필름에 대한 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는 조건은 상기 방사 방지 필름의 특성인 반사 방지 필름에 포함되는 성분, 광학 특성, 표면 특성 및 내부 특성 등을 조절하여 달성할 수 있다.

20 예를 들어, 상기 반사 방지 필름은 하드 코팅층; 및 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함할 수 있다.

 구체적으로, 상기 반사 방지 필름에서, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자가 중공형 무기 나노
25 입자 보다 많이 분포할 수 있다.

 이전에는 반사 방지 필름의 내스크래치성을 높이기 위하여 무기 입자를 과량 첨가하였으나, 반사 방지 필름의 내스크래치성을 높이는데 한계가 있었고 오히려 반사율과 방오성이 저하되는 문제점이 있었다.

 이에 반하여, 상기 반사 방지 필름에 포함되는 저굴절층 내에서

중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포시키는 경우, 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자를 주로 분포시키는 경우, 이전에 무기 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 실제 반사율에 비하여 보다 낮은 반사율을 달성할 수 있으며, 또한 상기 저굴절층이 크게 향상된 내스크래치성 및 방오성을 함께 구현할 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 반사 방지 필름에 대한 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 \log 값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm^{-1} 의 산란 벡터(q_{\max})에서 1개 이상의 피크를 나타내는 조건을 만족함에 따라서, 필름은 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 저굴절층은 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하며, 상기 하드 코팅층의 일면에 형성될 수 있는데, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상은 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 존재할 수 있다.

'상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 특정 영역에 존재한다'는 상기 저굴절층의 단면에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 특정 영역에 대부분 존재한다는 의미로 정의되며, 구체적으로 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체의 부피를 측정하여 확인 가능하다.

상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 특정된 영역에 존재하는지 여부는 각각의 중공형 무기 나노 입자 또는 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 특정된 영역 내에 입자 존재하는지 여부로 결정하며, 상기 특정 영역의 경계면에 걸쳐 존재하는 입자는 제외하고 결정한다.

또한, 상술한 바와 같이, 상기 저굴절층에서 상기 하드 코팅층 및

상기 저굴절층 간의 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자가 주로 분포할 수 있는데, 구체적으로 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 30 부피% 이상, 50부피% 이상, 또는 70부피% 이상이 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터

5 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기

10 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다.

상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 중공형 무기 나노 입자를 주로 분포시킴에 따라서, 상기 저굴절층 내에 서로 굴절율이 다른 2개 이상의 부분 또는 2개

15 이상의 층이 형성될 수 있으며, 이에 따라 상기 반사 방지 필름의 반사율이 낮아질 수 있다.

상기 저굴절층에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자의 특이적 분포는 후술하는 특징의 제조 방법에서, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 간의 밀도 차이를 조절하고 상기

20 2종의 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 광경화성 수지 조성물을 건조 온도를 조절함으로써 얻어질 수 있다.

구체적으로, 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 중공형 무기 나노 입자에 비하여 0.50 g/cm^3 이상 높은 밀도를 가질 수 있으며, 또한 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 상기 중공형 무기 나노 입자 간의 밀도의

25 차이는 0.50 g/cm^3 내지 1.50 g/cm^3 , 또는 0.60 g/cm^3 내지 1.00 g/cm^3 일 수 있다. 이러한 밀도 차이로 인하여 상기 하드 코팅층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 하드 코팅층 쪽에 보다 가까운 쪽에 위치할 수 있다. 다만, 후술하는 제조 방법이나 실시예 등에서 확인되는 바와 같이, 상기 2종의 입자 간의 밀도의 차이에도 불구하고

30 소정의 건조 온도 및 시간을 작용하여야 상술한 저굴절층 내에서의 입자의

분포 양상을 구현할 수 있다.

상기 반사 방지 필름의 저굴절층 중 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자를 주로 분포시키고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 증공형 무기 나노 입자를 주로 분포시키는 경우, 이전에 무기 입자를 사용하여 얻어질 수 있었던 반사율 보다 낮은 반사율을 구현할 수 있다. 구체적으로 상기 반사 방지 필름은 380nm 내지 780nm의 가시 광선 파장대 영역에서 0.7%이하, 또는 0.50 내지 0.7%, 또는 0.60% 내지 0.70%, 또는 0.62% 내지 0.67%의 평균 반사율을 나타낼 수 있다.

한편, 상기 구현예의 반사 방지 필름에서, 상기 저굴절층은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층과 상기 증공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제2층을 포함할 수 있으며, 상기 제1층이 제2층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하고 상기 계면의 반대면 쪽으로는 증공형 무기 나노 입자가 주로 분포하는데, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 증공형 무기 나노 입자 각각이 주로 분포하는 영역이 저굴절층 내에서 가시적으로 확인되는 독립된 층을 형성할 수 있다.

또한, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층은 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 위치할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층이 존재할 수 있다.

또한, 상술한 바와 같이, 상기 저굴절층에서 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면의 반대면 쪽으로는 증공형 무기 나노 입자가 주로 분포할 수 있는데, 구체적으로 상기 증공형 무기 나노 입자 전체 중 30 부피% 이상, 또는 50부피% 이상, 또는 70부피% 이상이 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 보다 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의

계면으로부터 상기 저굴절층의 두께 방향으로 보다 먼 거리에 존재할 수 있다. 이에 따라 상술한 바와 같이, 상기 제1층이 제2층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다.

또한, 상술한 바와 같이, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 각각이 주로 분포하는 영역인 제1층 및 제2층 각각이 저굴절층 내에 존재한다는 점을 가시적으로 확인될 수 있다. 예를 들어 투과 전자현미경 [Transmission Electron Microscope] 또는 주사전자현미경 [Scanning Electron Microscope] 등을 이용하여 제1층 및 제2층 각각이 저굴절층 내에 존재한다는 점을 가시적으로 확인할 수 있으며, 또한 저굴절층 내에서 제1층 및 제2층 각각에 분포하는 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자의 비율 또한 확인할 수 있다.

한편, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층 및 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 포함된 제2층 각각은 하나의 층 안에서 공통된 광학 특성을 공유할 수 있으며, 이에 따라 하나의 층으로 정의될 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 제 1 층 및 제 2 층 각각은 타원편광법(ellipsometry)으로 측정된 편극의 타원율을 상기 일반식 1의 코쉬 모델 (Cauchy model)로 최적화 (fitting)하였을 때, 특정한 코쉬 파라미터 A, B 및 C 를 갖게 되며, 이에 따라 제 1 층 및 제 2 층은 서로 구분될 수 있다. 또한 상기 타원편광법(ellipsometry)으로 측정된 편극의 타원율을 상기 일반식 1의 코쉬 모델 (Cauchy model)로 최적화 (fitting)를 통하여 상기 제 1 층 및 제 2 층의 두께도 도출될 수 있기 때문에, 상기 저굴절층 내에서 제 1 층 및 제 2 층의 정의가 가능해진다.

[일반식 1]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

25

상기 일반식1에서, $n(\lambda)$ 는 λ 파장에서의 굴절율(refractive

index)이고, λ 는 300 nm 내지 1800nm의 범위이고, A, B 및 C는 코쉬 파라미터이다.

한편, 상기 타원편광법(ellipsometry)으로 측정한 편극의 타원율을 상기 일반식1의 코쉬 모델 (Cauchy model)로 최적화 (fitting)하였을 때
 5 도출되는 코쉬 파라미터 A, B 및 C는 하나의 층 내에서의 평균값일 수 있다. 이에 따라, 상기 제1층 및 제2층 사이에 계면이 존재하는 경우, 상기 제1층 및 제2층이 갖는 코쉬 파라미터 A, B 및 C가 중첩되는 영역이 존재할 수 있다. 다만, 이러한 경우에도, 상기 제1층 및 제2층 각각이 갖는 코쉬 파라미터 A, B 및 C의 평균값을 만족하는 영역의 따라서, 상기 제1층 및
 10 제2층이 두께 및 위치가 특정될 수 있다.

예를 들어, 상기 저굴절층에 포함된 제1층에 대하여 타원편광법(ellipsometry)으로 측정한 편극의 타원율을 하기 일반식1의 코쉬 모델 (Cauchy model)로 최적화(fitting)하였을 때, 하기 A는 1.0 내지 1.65이고 B는 0.0010 내지 0.0350이고 C는 0 내지 1×10^{-3} 의 조건을 만족할
 15 수 있으며, 또한 상기 저굴절층에 포함된 제1층에 대하여, 상기 A는 1.30 내지 1.55, 또는 1.40 내지 1.52, 또는 1.491 내지 1.511이면서, 상기 B는 0 내지 0.005, 또는 0 내지 0.00580, 또는 0 내지 0.00573이면서, 상기 C는 0 내지 1×10^{-3} , 또는 0 내지 5.0×10^{-4} , 또는 0 내지 4.1352×10^{-4} 인 조건을 만족할 수 있다.

또한, 상기 저굴절층에 포함된 제2층에 대하여 타원편광법(ellipsometry)으로 측정한 편극의 타원율을 하기 일반식1의 코쉬 모델 (Cauchy model)로 최적화 (fitting)하였을 때, 상기 A는 1.0 내지 1.50이고 B는 0 내지 0.007이고 C는 0 내지 1×10^{-3} 의 조건을 만족할 수
 20 있으며, 또한 상기 저굴절층에 포함된 제2층에 대하여, 상기 A는 1.10 내지 1.40, 또는 1.20 내지 1.35, 또는 1.211 내지 1.349이면서, 상기 B는 0 내지 0.007, 또는 0 내지 0.00550, 또는 0 내지 0.00513이면서, 상기 C는 0 내지 1×10^{-3} , 또는 0 내지 5.0×10^{-4} , 또는 0 내지 4.8685×10^{-4} 인 조건을 만족할 수 있다.

한편, 상술한 구현예(들)의 반사 방지 필름에서, 상기 저굴절층에

포함되는 제1층과 제2층은 상이한 범위의 굴절율을 가질 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 저굴절층에 포함되는 제1층은 550 nm에서 1.420 내지 1.600, 또는 1.450 내지 1.550, 또는 1.480 내지 1.520, 또는 1.491 내지 1.511의 굴절율을 가질 수 있다. 또한, 상기 저굴절층에
5 포함되는 제2층은 550 nm에서 1.200 내지 1.410, 또는 1.210 내지 1.400, 또는 1.211 내지 1.375의 굴절율을 가질 수 있다.

상술한 굴절율의 측정은 통상적으로 알려진 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 저굴절층에 포함되는 제 1 층과 제 2 층 각각에 대하여 380 nm 내지 1,000 nm 의 파장에서 측정된 타원 편광과 Cauchy 모델을 이용하여
10 550nm 에서의 굴절율을 계산하여 결정할 수 있다.

상기 솔리드형 무기 나노 입자는 100 nm이하의 최대 직경을 가지며 그 내부에 빈 공간이 존재하지 않는 형태의 입자를 의미한다.

또한, 상기 중공형 무기 나노 입자는 200 nm이하의 최대 직경을 가지며 그 표면 및/또는 내부에 빈 공간이 존재하는 형태의 입자를
15 의미한다.

상기 솔리드형 무기 나노 입자는 0.5 내지 100nm, 또는 1 내지 30nm 의 직경을 가질 수 있다.

상기 중공형 무기 나노 입자는 1 내지 200nm, 또는 10 내지 100nm 의 직경을 가질 수 있다.

상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자의 직경을 입자 단면에서 확인되는 최장 직경을 의미할 수 있다.

한편, 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 상기 중공형 무기 나노 입자 각각은 표면에 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 및 싸이올기(Thiol)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 반응성 작용기를
25 함유할 수 있다. 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 상기 중공형 무기 나노 입자 각각이 표면에 상술한 반응성 작용기를 함유함에 따라서, 상기 저굴절층은 보다 높은 가교도를 가질 수 있으며, 이에 따라 보다 향상된 내스크래치성 및 방오성을 확보할 수 있다.

한편, 상술한 저굴절층은 광중합성 화합물, 광반응성 작용기를

포함한 함불소 화합물, 중공형 무기 나노 입자, 솔리드형 무기 나노 입자 및 광개시제를 포함한 광경화성 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.

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

상기 구현예의 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 광중합성 화합물은 제조되는 저굴절층의 바인더 수지의 기재를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 광중합성 화합물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 광중합성
10 화합물은 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 1이상, 또는 2이상, 또는 3이상 포함하는 단량체 또는 올리고머를 포함할 수 있다.

상기 (메트)아크릴레이트를 포함한 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트,
15 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트,
20 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 헥사에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 또는 이들의 2종 이상의 혼합물이나, 또는 우레탄 변성 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트 올리고머, 에테르아크릴레이트 올리고머, 덴드리틱 아크릴레이트 올리고머, 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다. 이때 상기 올리고머의
25 분자량은 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하다.

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

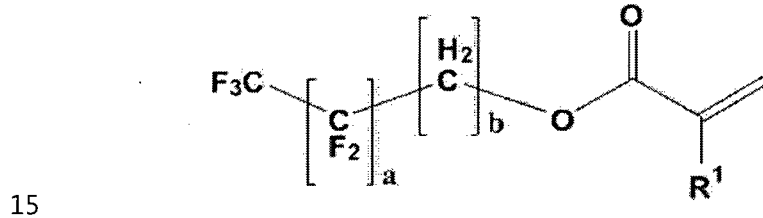
상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 광중합성 화합물의 함량이 크게 한정되는 것은 아니나, 최종 제조되는 저굴절층이나 반사 방지 필름의
30 기계적 물성 등을 고려하여 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분 중 상기

광중합성 화합물의 함량은 5중량% 내지 80중량%일 수 있다. 상기 광경화성 코팅 조성물의 고형분은 상기 광경화성 코팅 조성물 중 액상의 성분, 예들 들어 후술하는 바와 같이 선택적으로 포함될 수 있는 유기 용매 등의 성분을 제외한 고체의 성분만을 의미한다.

- 5 한편, 상기 광중합성 화합물은 상술한 단량체 또는 올리고머 이외로 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머를 더 포함할 수 있다. 상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머를 더 포함하는 경우, 상기 (메트)아크릴레이트 또는 비닐기를 포함하는 단량체 또는 올리고머에 대한 상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는
- 10 올리고머의 중량비는 0.1% 내지 10%일 수 있다.

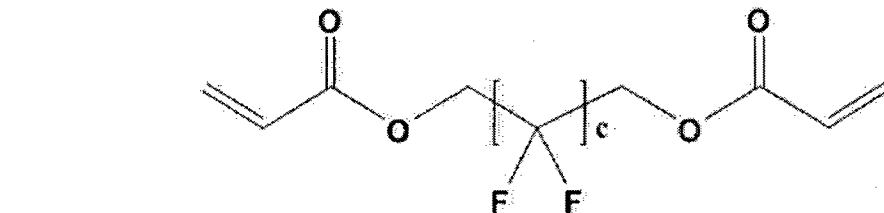
상기 불소계 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머의 구체적인 예로는 하기 화학식 1 내지 5로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.

[화학식 1]



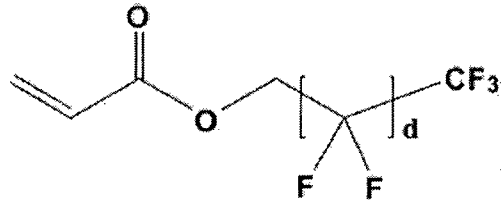
상기 화학식 1에서, R¹은 수소기 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, a는 0 내지 7의 정수이며, b는 1 내지 3의 정수이다.

[화학식 2]



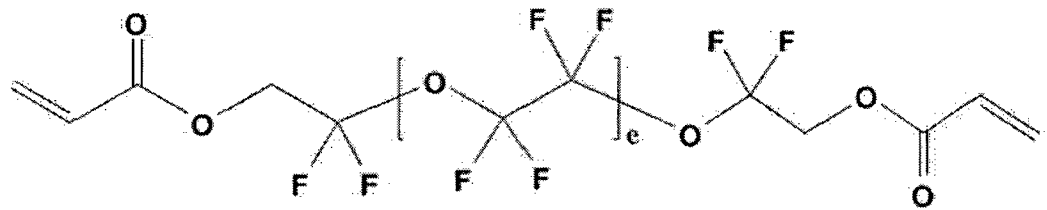
상기 화학식 2에서, c는 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 3]



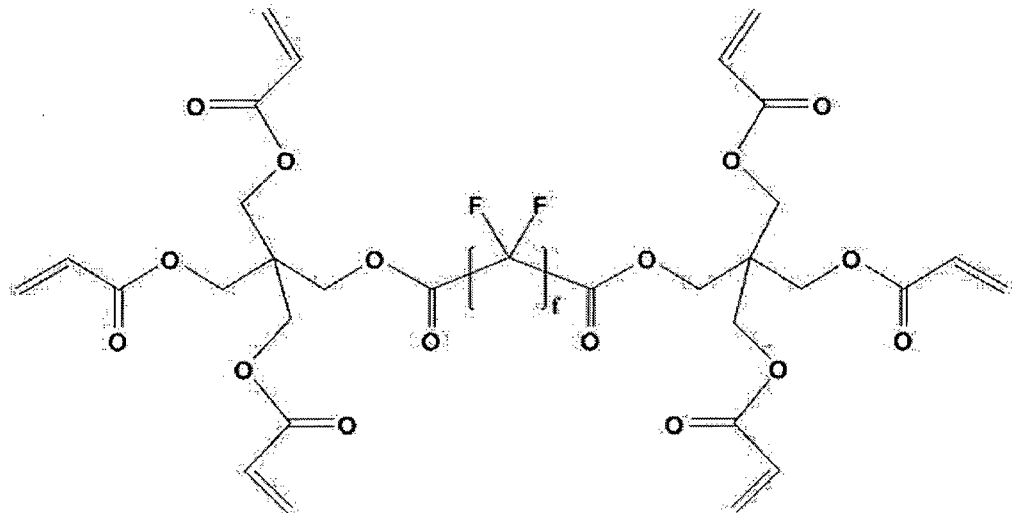
상기 화학식 3에서, d는 1 내지 11의 정수이다.

[화학식 4]



5 상기 화학식 4에서, e는 1 내지 5의 정수이다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, f는 4 내지 10의 정수이다.

10 한편, 상기 저굴절층에는 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물로부터 유래한 부분이 포함될 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에는 1이상의 광반응성 작용기가 포함 또는 치환될 수 있으며, 상기 광반응성 작용기는 빛의 조사에 의하여, 예를 들어 가시 광선 또는 자외선의 조사에 의하여 중합 반응에 참여할 수 있는 작용기를 의미한다. 상기 광반응성 작용기는 빛의
15 조사에 의하여 중합 반응에 참여할 수 있는 것으로 알려진 다양한 작용기를

포함할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 (메트)아크릴레이트기, 에폭사이드기, 비닐기(Vinyl) 또는 싸이올기(Thiol)를 들 수 있다.

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

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물에서 함불소 화합물들이 표면에 균일하고 효과적으로 배열하지 못하고 최종 제조되는 저굴절층의 내부에 위치하게 되는데, 이에 따라 상기 저굴절층의 표면이 갖는 방오성이 저하되고 상기 저굴절층의 가교 밀도가 낮아져서 전체적인 강도나 내크스래치성 등의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

또한, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 중량평균분자량이 너무 높으면, 상기 광경화성 코팅 조성물에서 다른 성분들과의 상용성이 낮아질 수 있고, 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층의 헤이즈가 높아지거나 광투과도가 낮아질 수 있으며, 상기 저굴절층의 강도 또한 저하될 수 있다.

구체적으로, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 i) 하나 이상의 광반응성 작용기가 치환되고, 적어도 하나의 탄소에 1이상의 불소가 치환된 지방족 화합물 또는 지방족 고리 화합물; ii) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고, 적어도 하나의 수소가 불소로 치환되고, 하나 이상의 탄소가 규소로 치환된 헤테로(hetero) 지방족 화합물 또는 헤테로(hetero)지방족 고리 화합물; iii) 하나 이상의 광반응성 작용기가 치환되고, 적어도 하나의 실리콘에 1이상의 불소가 치환된 폴리디알킬실록산계 고분자(예를 들어, 폴리디메틸실록산계 고분자); iv) 1 이상의 광반응성 작용기로 치환되고 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 폴리에테르 화합물, 또는 상기 i) 내지 iv) 중 2이상의 혼합물 또는 이들의 공중합체를 들 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물은 상기 광중합성 화합물 100중량부에 대하여 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 20 내지 300중량부를 포함할 수 있다.

상기 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물이 과량으로 첨가되는 경우 상기 구현예의 광경화성 코팅 조성물의 코팅성이 저하되거나 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 내구성이나 내스크래치성을 갖지 못할 수 있다. 또한, 상기

5 광중합성 화합물 대비 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물의 양이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물로부터 얻어진 저굴절층이 충분한 방오성이나 내스크래치성 등의 기계적 물성을 갖지 못할 수 있다.

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물은 규소 또는 규소 화합물을 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소

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

상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에 포함되는 규소는 상기 구현예의 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 다른 성분과의 상용성을

15 높일 수 있으며 이에 따라 최종 제조되는 굴절층에 헤이즈(haze)가 발생하는 것을 방지하여 투명도를 높이는 역할을 할 수 있다. 한편, 상기 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물 중 규소의 함량이 너무 커지면, 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함된 다른 성분과 상기 함불소 화합물 간의 상용성이 오히려 저하될 수 있으며, 이에 따라 최종 제조되는 저굴절층이나

20 반사 방지 필름이 충분한 투광도나 반사 방지 성능을 갖지 못하여 표면의 방오성 또한 저하될 수 있다.

상기 저굴절층은 상기 광중합성 화합물의 (공)중합체 100중량부 대비 상기 중공형 무기 나노 입자 10 내지 400 중량부 및 상기 솔리드형 무기 나노 입자 10 내지 400중량부를 포함할 수 있다.

상기 저굴절층 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자의 함량이 과다해지는 경우, 상기 저굴절층 제조 과정에서 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 간의 상분리가 충분히 일어나지 않고 혼재되어 반사율이 높아질 수 있으며, 표면 요철이 과다하게 발생하여 방오성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 저굴절층 중 상기 중공형

30 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자의 함량이 과소한 경우, 상기

하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 가까운 영역에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 중 다수가 위치하기 어려울 수 있으며, 상기 저굴절층의 반사율은 크게 높아질 수 있다.

상기 저굴절층은 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm의 두께를
5 가질 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅층으로는 통상적으로 알려진 하드 코팅층을 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 하드 코팅층의 일 예로서, 광경화성 수지를 포함하는 바인더 수지 및 상기 바인더 수지에 분산된 유기 또는 무기 미립자;를 포함하는
10 하드 코팅층을 들 수 있다.

상기 하드코팅층에 포함되는 광경화형 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광경화형 화합물의 중합체로서, 당업계에서 통상적인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 광경화성 수지는
15 우레탄 아크릴레이트 올리고머, 에폭사이드 아크릴레이트 올리고머, 폴리에스터 아크릴레이트, 및 폴리에테르 아크릴레이트로 이루어진 반응성 아크릴레이트 올리고머 군; 및 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 하이드록시 펜타아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸렌 프로필 트리아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세롤 트리아크릴레이트,
20 트리메틸프로판 에톡시 트리아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 프로폭시레이티드 글리세로 트리아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 다관능성 아크릴레이트 단량체 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있다.

상기 유기 또는 무기 미립자는 입경의 구체적으로 한정되는 것은
25 아니나, 예를 들어 유기 미립자는 1 내지 10 μm 의 입경을 가질 수 있으며, 상기 무기 입자는 1 nm 내지 500 nm, 또는 1nm 내지 300nm의 입경을 가질 수 있다. 상기 유기 또는 무기 미립자는 입경은 부피 평균 입경으로 정의될 수 있다.

또한, 상기 하드 코팅 필름에 포함되는 유기 또는 무기 미립자의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 상기 유기 또는 무기 미립자는 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 에폭사이드 수지 및 나일론 수지로 이루어진 유기 미립자이거나 산화규소, 이산화티탄, 산화인듐, 산화주석, 산화지르코늄 및 산화아연으로 이루어진 무기 미립자일 수 있다.

상기 하드 코팅층의 바인더 수지는 중량평균분자량 10,000 이상의 고분자량 (공)중합체를 더 포함할 수 있다.

상기 고분자량 (공)중합체는 셀룰로스계 폴리머, 아크릴계 폴리머, 스티렌계 폴리머, 에폭사이드계 폴리머, 나일론계 폴리머, 우레탄계 폴리머, 및 폴리올레핀계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅 필름의 또 다른 일 예로서, 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅 필름을 들 수 있다.

상기 하드코팅층에 포함되는 광경화형 수지는 자외선 등의 광이 조사되면 중합 반응을 일으킬 수 있는 광경화형 화합물의 중합체로서, 당업계에서 통상적인 것일 수 있다. 다만, 바람직하게는, 상기 광경화형 화합물은 다관능성 (메트)아크릴레이트계 단량체 또는 올리고머일 수 있고, 이때 (메트)아크릴레이트계 관능기의 수는 2 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 7인 것이, 하드코팅층의 물성 확보 측면에서 유리하다. 보다 바람직하게는, 상기 광경화형 화합물은 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메트)아크릴레이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판 폴리에톡시 트리(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

상기 대전 방지제는 4급 암모늄염 화합물; 피리디늄염; 1 내지 3개의 아미노기를 갖는 양이온성 화합물; 설폰산 염기, 황산 에스테르 염기, 인산

- 에스테르 염기, 포스폰산 염기 등의 음이온성 화합물; 아미노산계 또는 아미노 황산 에스테르계 화합물 등의 양성 화합물; 이미노 알코올계 화합물, 글리세린계 화합물, 폴리에틸렌 글리콜계 화합물 등의 비이온성 화합물; 주석 또는 티타늄 등을 포함한 금속 알콕사이드 화합물 등의 유기 금속 화합물; 상기 유기 금속 화합물의 아세틸아세토네이트 염 등의 금속 킬레이트 화합물; 이러한 화합물들의 2종 이상의 반응물 또는 고분자화물; 이러한 화합물들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 여기서, 상기 4급 암모늄염 화합물은 분자 내에 1개 이상의 4급 암모늄염기를 가지는 화합물일 수 있으며, 저분자형 또는 고분자형을 제한 없이 사용할 수 있다.
- 10 또한, 상기 대전 방지제로는 도전성 고분자와 금속 산화물 미립자도 사용할 수 있다. 상기 도전성 고분자로는 방향족 공액계 폴리(파라페닐렌), 헤테로고리식 공액계의 폴리피롤, 폴리티오펜, 지방족 공액계의 폴리아세틸렌, 헤테로 원자를 함유한 공액계의 폴리아닐린, 혼합 형태 공액계의 폴리(페닐렌 비닐렌), 분자중에 복수의 공액 사슬을 갖는
- 15 공액계인 복쇄형 공액계 화합물, 공액 고분자 사슬을 포화 고분자에 그래프트 또는 블록 공중합시킨 도전성 복합체 등이 있다. 또한, 상기 금속 산화물 미립자로는 산화 아연, 산화 안티몬, 산화 주석, 산화 세륨, 인듐 주석 산화물, 산화 인듐, 산화 알루미늄, 안티몬 도핑된 산화 주석, 알루미늄 도핑된 산화 아연 등을 들 수 있다.
- 20 상기 광경화성 수지의 바인더 수지; 및 상기 바인더 수지에 분산된 대전 방지제를 포함하는 하드 코팅 필름은 알콕시 실란계 올리고머 및 금속 알콕사이드계 올리고머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- 상기 알콕시 실란계 화합물은 당업계에서 통상적인 것일 수 있으나,
- 25 바람직하게는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메타크릴톡시프로필트리메톡시실란, 글리시독시프로필 트리메톡시실란, 및 글리시독시프로필 트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- 30 또한, 상기 금속 알콕사이드계 올리고머는 금속 알콕사이드계 화합물

및 물을 포함하는 조성물의 졸-겔 반응을 통해 제조할 수 있다. 상기 졸-겔 반응은 전술한 알콕시 실란계 올리고머의 제조 방법에 준하는 방법으로 수행할 수 있다.

5 다만, 상기 금속 알콕사이드계 화합물은 물과 급격하게 반응할 수 있으므로, 상기 금속 알콕사이드계 화합물을 유기용매에 희석한 후 물을 천천히 드로핑하는 방법으로 상기 졸-겔 반응을 수행할 수 있다. 이때, 반응 효율 등을 감안하여, 물에 대한 금속 알콕사이드 화합물의 몰비(금속이온 기준)는 3 내지 170인 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.

10 여기서, 상기 금속 알콕사이드계 화합물은 티타늄 테트라-이소프로폭사이드, 지르코늄 이소프로폭사이드, 및 알루미늄 이소프로폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

상기 하드 코팅층은 0.1 μ m 내지 100 μ m의 두께를 가질 수 있다.

15 상기 하드 코팅층의 다른 일면에 결합된 기재를 더 포함할 수 있다. 상기 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 저굴절층 또는 반사 방지 필름의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재를 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

20 한편, 상기 구현예의 반사 방지 필름은, 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 °C 내지 100 °C, 또는 40 °C 내지 80 °C의 온도에서 건조하는 단계; 및 상기 수지 조성물의 건조물을
25 광경화하는 단계;를 포함하는 반사 방지 필름의 제조 방법을 통하여 제공될 수 있다.

구체적으로, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법에 의하여 제공되는 반사 방지 필름은 저굴절층 내에서 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 서로 구분될 수 있도록 분포시키고 이에 따라 낮은

반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다.

5 보다 상세하게는, 상기 반사 방지 필름은 하드 코팅층; 및 상기 하드 코팅층의 일면에 형성되며, 바인더 수지와 상기 바인더 수지에 분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하며, 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 존재할 수 있다.

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

15 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 이내에 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층과 상기 저굴절층의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 30% 초과 영역에 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70 부피% 이상이 존재할 수 있다.

20 또한, 상기 반사 방지 필름의 제조 방법에 의하여 제공되는 반사 방지 필름에서, 상기 저굴절층은 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70중량% 이상이 포함된 제1층과 상기 중공형 무기 나노 입자 전체 중 70중량% 이상이 포함된 제2층을 포함할 수 있으며, 상기 제1층이 제2층에 비하여 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면에 보다 가까이 위치할 수 있다.

25 상기 저굴절층은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 광개시제, 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함한 저굴절층 형성용 수지 조성물을 하드 코팅층 상에 도포하고 35 °C 내지 100 °C, 또는 40 °C 내지 80 °C의 온도에서 건조함으로써 형성될 수 있다.

상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을

건조하는 온도가 35°C 미만이면, 상기 형성되는 저굴절층이 갖는 방오성이 크게 저하될 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 온도가 100°C 초과이면, 상기 저굴절층 제조 과정에서 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 간의 상분리가 충분히 일어나지 않고 혼재되어 상기 저굴절층의 내스크래치성 및 방오성이 저하될 뿐만 아니라 반사율도 크게 높아질 수 있다.

상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 건조하는 과정에서 상기 건조 온도와 함께 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 간의 밀도 차이를 조절함으로써 상술한 특성을 갖는 저굴절층을 형성할 수 있다. 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 중공형 무기 나노 입자에 비하여 0.50 g/cm³ 이상 높은 밀도를 가질 수 있으며, 이러한 밀도 차이로 인하여 상기 하드 코팅층 상에 형성되는 저굴절층에서 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 하드 코팅층 쪽에 보다 가까운 쪽에 위치할 수 있다.

구체적으로, 상기 솔리드형 무기 나노 입자는 2.00 g/cm³ 내지 4.00 g/cm³의 밀도를 갖고, 상기 중공형 무기 나노 입자는 1.50 g/cm³ 내지 3.50 g/cm³의 밀도를 가질 수 있다.

한편, 상기 하드 코팅층 상에 도포된 저굴절층 형성용 수지 조성물을 35 °C 내지 100 °C의 온도에서 건조하는 단계는 10초 내지 5분간, 또는 30초 내지 4분간 수행될 수 있다.

상기 건조 시간이 너무 짧은 경우, 상술한 상기 솔리드형 무기 나노 입자 및 중공형 무기 나노 입자 간의 상분리 현상이 충분히 일어나지 않을 수 있다. 이에 반하여, 상기 건조 시간이 너무 긴 경우, 상기 형성되는 저굴절층이 하드 코팅층을 침식할 수 있다.

한편, 상기 저굴절층은 광경화형 화합물 또는 이의 (공)중합체, 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물, 중공형 무기 나노 입자, 솔리드형 무기 나노 입자 및 광개시제를 포함한 광경화성 코팅 조성물로부터 제조될 수 있다.

상기 저굴절층은 상기 광경화성 코팅 조성물을 소정의 기재 상에 도포하고 도포된 결과물을 광경화함으로써 얻어질 수 있다. 상기 기재의 구체적인 종류나 두께는 크게 한정되는 것은 아니며, 저굴절층 또는 반사 방지 필름의 제조에 사용되는 것으로 알려진 기재를 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물을 도포하는데 통상적으로 사용되는 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법, 2 roll 코팅법 등을 사용할 수 있다.

상기 저굴절층은 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm의 두께를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 소정의 기재 상에 도포되는 상기 광경화성 코팅 조성물의 두께는 약 1nm 내지 300 nm, 또는 50nm 내지 200 nm일 수 있다.

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

또한, 상기 광경화성 코팅 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

상기 광경화형 화합물, 중공형 무기 나노 입자, 솔리드형 무기 나노 입자 및 광반응성 작용기를 포함한 함불소 화합물에 관한 구체적인 내용은 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 관하여 상술한 내용을 포함한다.

상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각은 소정의 분산매에 분산된 콜로이드상으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 각각의 콜로이드상은 분산매로 유기 용매를 포함할 수 있다.

상기 광경화성 코팅 조성물 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각의 함량 범위나 상기 광경화성 코팅 조성물의 점도 등을 고려하여 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노

입자 각각의 콜로이드 상 중 함량이 결정될 수 있으며, 예를 들어 상기 콜로이드상 중 상기 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자 각각의 고형분 함량은 5중량% 내지 60중량%일 수 있다.

여기서, 상기 분산매 중 유기 용매로는 메탄올, 이소프로필알코올, 에틸렌글리콜, 부탄올 등의 알코올류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; 초산에틸, 초산부틸, 감마부틸로락톤 등의 에스테르류; 테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산 등의 에테르류; 또는 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

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

상기 광중합성 화합물 100중량부에 대하여, 상기 광중합 개시제는 1 내지 100중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 광중합 개시제의 양이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 광경화 단계에서 미경화되어 잔류하는 물질이 발행할 수 있다. 상기 광중합 개시제의 양이 너무 많으면, 미반응 개시제가 불순물로 잔류하거나 가교 밀도가 낮아져서 제조되는 필름의 기계적 물성이 저하되거나 반사율이 크게 높아질 수 있다.

한편, 상기 광경화성 코팅 조성물은 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

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

이러한 유기 용매의 구체적인 예로는, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세틸아세톤 또는 이소부틸케톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, 디아세톤알코올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, 또는 t-부탄올 등의 알코올류; 에틸아세테이트, i-프로필아세테이트, 또는 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 아세테이트류; 테트라하이드로퓨란 또는 프로필렌글라이콜 모노메틸에테르 등의 에테르류; 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

상기 유기 용매는 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함되는 각

성분들을 혼합하는 시기에 첨가되거나 각 성분들이 유기 용매에 분산 또는 혼합된 상태로 첨가되면서 상기 광경화성 코팅 조성물에 포함될 수 있다. 상기 광경화성 코팅 조성물 중 유기 용매의 함량이 너무 작으면, 상기 광경화성 코팅 조성물의 흐름성이 저하되어 최종 제조되는 필름에 줄무늬가
 5 생기는 등 불량 발생할 수 있다. 또한, 상기 유기 용매의 과량 첨가시 고형분 함량이 낮아져, 코팅 및 성막이 충분히 되지 않아서 필름의 물성이나 표면 특성이 저하될 수 있고, 건조 및 경화 과정에서 불량이 발생할 수 있다. 이에 따라, 상기 광경화성 코팅 조성물은 포함되는 성분들의 전체 고형분의 농도가 1중량% 내지 50중량%, 또는 2 내지
 10 20중량%가 되도록 유기 용매를 포함할 수 있다.

상기 하드 코팅층은 반사 방지 필름에 사용할 수 있는 것으로 알려진 재질이면 큰 제한 없이 사용할 수 있다.

상기 하드 코팅층 형성에 사용되는 성분에 관해서는 상기 일 구현예의 반사 방지 필름에 관하여 상술한 바와 같다.

15 상기 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물을 도포하는데 통상적으로 사용되는 방법 및 장치를 별 다른 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, Meyer bar 등의 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 2 roll reverse 코팅법, vacuum slot die 코팅법, 2 roll 코팅법 등을 사용할 수 있다.

상기 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물을 광경화 시키는
 20 단계에서는 200~400nm파장의 자외선 또는 가시 광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 100 내지 4,000 mJ/cm² 이 바람직하다. 노광 시간도 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용 되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 변화시킬 수 있다. 또한, 상기 하드 코팅층 형성용 고분자 수지 조성물을 광경화 시키는 단계에서는 질소 대기 조건을
 25 적용하기 위하여 질소 퍼징 등을 할 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 낮은 반사율 및 높은 투광율을 가지면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있고 디스플레이 장치의 화면의 선명도를 높일 수 있는 반사 방지 필름 및 상기 반사 방지 필름의
 30 제조 방법이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도1은 실시예1의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

5 도2은 실시예2의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도3은 실시예3의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도4은 실시예4의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

10 도5은 실시예5의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도6은 실시예6의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

15 도7은 비교예1의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도8은 비교예2의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

도9은 비교예3의 반사 방지 방지 필름의 단면 TEM 사진을 나타낸 것이다.

20 도10은 실시예1의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를 나타낸 것이다.

25 도11은 실시예2의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를 나타낸 것이다.

도12은 실시예3의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를 나타낸 것이다.

30 도13은 실시예4의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를

나타낸 것이다.

도14은 실시예5의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를 나타낸 것이다.

- 5 도15은 실시예6의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를 나타낸 것이다.

- 도16은 비교예1의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를
10 나타낸 것이다.

 도17은 비교예2의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를 나타낸 것이다.

- 도18은 비교예3의 반사 방지 필름에 대하여 X선을 조사하여 얻어진 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프를
15 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

<제조예>

제조예: 하드 코팅 필름의 제조

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

<실시예 1 내지 5: 반사 방지 필름의 제조>

실시예 1 내지 4

(1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

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

10 (2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

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

15

실시예 5

(1) 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조

트리메틸올프로페인 트리아크릴레이트(TMPTA) 100중량부에 대하여, 중공형 실리카 나노 입자(직경: 약 50 내지 60 nm, 밀도: 1.96 g/cm³, JSC catalyst and chemicals사 제품) 268 중량부, 솔리드형 실리카 나노 입자(직경: 약 12 nm, 밀도: 2.65 g/cm³) 55 중량부, 제1함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu사) 144중량부, 제2함불소 화합물 (RS-537, DIC사) 21중량부, 개시제 (Irgacure 127, Ciba사) 31중량부를, MIBK(methyl isobutyl ketone)용매에 고형분 농도 3 중량%가 되도록 희석하였다.

25 (2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

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

30

【표 1】

	건조 온도	건조 시간
실시예1	40 °C	1분
실시예2	60 °C	1분
실시예3	80 °C	1분
실시예4	60 °C	2분
실시예5	60 °C	3분

실시예 6

(1) 하드 코팅층(HD2)의 제조

- 5 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트 30g, 고분자량 공중합체(BEAMSET 371, Arakawa 사, Epoxy Acrylate, 분자량 40,000) 2.5g, 메틸에틸케톤 20g 및 레벨링제(Tego wet 270) 0.5g 을 균일하게 혼합한 이후에 굴절률이 1.525 인 미립자로서 아크릴-스티렌 공중합체(부피평균입경: 2 μm, 제조사: Sekisui Plastic) 2g 을 첨가하여 하드 코팅 조성물을 제조하였다.
- 10 이와 같이 얻어진 하드 코팅 조성 물을 트리아세틸셀룰로오스 필름에 #10 mayer bar 로 코팅하고 90°C에서 1 분간 건조하였다. 상기 건조물에 150 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 5 μm의 두께를 갖는 하드 코팅층을 제조하였다.

(2) 저굴절층 및 반사 방지 필름의 제조

- 15 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETA) 100 중량부에 대하여, 중공형 실리카 나노 입자(직경: 약 50 내지 60 nm, 밀도: 1.96 g/cm³, JGC catalyst and chemicals 사 제품) 135 중량부, 솔리드형 실리카 나노 입자(직경: 약 12 nm, 밀도: 2.65 g/cm³) 88 중량부, 제 1 함불소 화합물(X-71-1203M, ShinEtsu 사) 38 중량부, 제 2 함불소 화합물 (RS-537,DI 사) 11 중량부, 개시제 (Irgacure 127, Ciba 사) 7 중량부를, 메틸이소부틸케톤
- 20 (MIBK): 디아세톤알콜(DAA): 이소프로필알코올을 3:3:4 의 중량비로 혼합한 용매에 고형분 농도 3 중량% 가 되도록 희석하여 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물의 제조하였다.

상기 제조된 하드 코팅층(HD2) 상에, 상기에서 얻어진 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물을 #4 mayer bar 로 두께가 약 110 내지 120 nm가 되도록 코팅하고, 60 °C의 온도에서 1 분 간 건조 및 경화하였다. 상기 경화시에는 질소 퍼징하에서 상기 건조된 코팅물에 252 mJ/cm²의 자외선을 조사하였다.

<비교예: 반사 방지 필름의 제조>

비교예1

상기 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물을 도포하고 상온(25°C)에서 건조한 점을 제외하고 실시예1과 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

비교예2

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

비교예3

상기 저굴절층 제조용 광경화성 코팅 조성물을 도포하고 140°C에서 건조한 점을 제외하고 실시예5와 동일한 방법으로 반사 방지 필름을 제조하였다.

<실험예: 반사 방지 필름의 물성 측정>

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

1. 반사 방지 필름의 평균 반사율 측정

실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름이 가시 광선 영역(380

내지 780nm)에서 나타내는 평균 반사율을 Solidspec 3700(SHIMADZU) 장비를 이용하여 측정하였다.

2. 방오성 측정

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

<측정 기준>

- 0: 지워지는 시점이 10회 이하
 10 Δ : 지워지는 시점이 11회 내지 20회
 X: 지워지는 시점이 20회 초과

3. 내스크래치성 측정

- 15 상기 스틸울에 하중을 걸고 27 rpm의 속도로 10회 왕복하며 실시예 및 비교예에서 얻어진 반사 방지 필름의 표면을 문질렀다. 육안으로 관찰되는 1cm이하의 스크래치 1개 이하가 관찰되는 최대 하중을 측정하였다.

4. 굴절률의 측정

- 20 상기 실시예들에서 얻어진 저굴절층 중 상분리된 영역에 대하여 대하여 380 nm 내지 1,000 nm 의 파장에서 측정된 타원 편광과 Cauchy 모델을 이용하여 550nm에서의 굴절율을 계산하였다.

- 구체적으로, 상기 실시예 각각에서 얻어진 저굴절층에 대하여 J. A. Woollam Co. M-2000 의 장치를 이용하여, 70°의 입사각을 적용하고 380 nm 내지 1000 nm의 파장 범위에서 선편광을 측정하였다. 상기 측정된 선편광
 25 측정 데이터(Ellipsometry data(Ψ, Δ))를 Complete EASE software 를 이용하여 상기 저굴절층의 제 1,2 층(Layer 1, Layer 2)에 대하여 하기 일반식 1 의 코쉬 모델 (Cauchy model)로 MSE 가 3 이하가 되도록 최적화 (fitting)하였다.

[일반식 1]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

상기 일반식1에서, $n(\lambda)$ 는 λ 파장에서의 굴절율(refractive index)이고, λ 는 300 nm 내지 1800nm의 범위이고, A, B 및 C는 코쉬 파라미터이다.

5. X선 조사에 의한 소각 산란에서 산란 벡터에 따른 산란 강도 측정 실시예 및 비교예 각각의 반사 방지 필름으로부터 얻어진 1cm*1cm (가로*세로)의 시편에 대하여 1.54 Å 의 파장의 X선을 4m의 거리에서 조사하여 산란 벡터 및 산란 강도를 측정할 수 있다.

구체적으로, 상기 산란 각도는 포항가속기 4C 빔라인에서 시료에 X선을 투과시켜 산란벡터(q)에 따른 산란 강도를 측정하였다. 보다 구체적으로, 상기 소각 산란 측정은 검출기(Detector)와 약 4m 떨어진 위치에 시료를 놓고 X선을 입사하여 측정하였고, 수직 크기가 0.023 mm이고 수평 크기가 0.3 mm인 X선을 이용하고, 검출기로는 2D mar CCD를 이용하였다. 그리고, 산란되어 나오는 2D 회절 패턴을 이미지로 얻고, 이를 Standard 시료를 통해 얻어진 sample-to-detector 거리를 이용하여 calibration하고, circular average를 통하여 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도를 환산하였다.

[일반식1]

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

상기 일반식1에서, q는 산란 벡터이고, θ 는 산란 각도의 1/2값이며, λ 는 조사된 X선의 파장이다.

그리고, 상기 측정 결과를 바탕으로 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서 최초의 피크가

나오는 산란 벡터의 값(q_{max})을 구하였다.

【표 2】

	평균반사율 (%)	내스크래치성 (g)	방오성	상분리여부	q_{max} (nm^{-1})
실시예1	0.63	500	0	0	0.12
실시예2	0.62	500	0	0	0.121
실시예3	0.67	500	0	0	0.119
실시예4	0.64	500	0	0	0.12
실시예5	0.65	500	0	0	0.12
실시예6	0.67	500	0	0	0.106
비교예1	0.78	150	X	X	0.0739
비교예2	0.8	200	△	X	0.0127
비교예3	0.75	200	X	X	0.0722

5

【표 3】

굴절률	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
제 1 영역	1.502	1.505	1.498	1.491	1.511	1.505
제 2 영역	1.35	1.349	1.321	1.346	1.211	1.375

10 상기 표2 및 도 10 내지 15에서 확인되는 바와 같이, 실시예 1내지 6의 반사 방지 필름은 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서 0.0758 내지 0.1256 nm^{-1} 의 산란 벡터에서 1개 이상의 피크를 나타내며, 또한 상기 표2에 나타난 바와 같이 가시 광선 영역에서 0.70% 이하의 낮은 반사율을 나타내면서 높은 내스크래치성 및 방오성을 동시에 구현할 수 있다는 점이 확인되었다.

15 또한, 도 1내지 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1내지 6의 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 상분리가 되어 있으며, 상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 반사

방지 필름의 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 쪽으로 대부분 존재하며 몰려 있으며, 상기 중공형 무기 나노 입자는 하드 코팅층으로부터 먼 쪽에 대부분 존재하며 몰려 있다는 점이 확인된다.

5 또한, 상기 표3에 나타난 바와 같이, 실시예의 저굴절층에서 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 상분리되어 구분되는 제1영역 및 제2영역은 상이한 범위의 굴절율을 나타내며, 구체적으로 솔리드형 무기 나노 입자가 주로 분포하는 제1영역은 1.420 이상의 굴절율을 나타내고 중공형 무기 나노 입자가 주로 분포하는 제2영역은 1.400이하의 굴절율을 나타낸다는 점이 확인되었다.

10 이에 반하여, 상기 표2 및 도 16 내지 18에서 확인되는 바와 같이, 비교예 1 내지 3의 반사 방지 필름에 대한 X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서는 0.0758 내지 0.1256 nm^{-1} 의 산란 벡터 범위에서 피크가 나타나지 않으며, 이러한 비교예 1 내지 3의 반사 방지 필름은 각각 상대적으로 높은 반사율과 함께 낮은 내스크래치성 및 방오성을 나타낸다는 점이 확인되었다.

15 또한, 도7 및 9에 나타난 바와 같이, 비교예 1 내지 3의 반사 방지 필름의 저굴절층에서는 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자가 상분리되지 않고 혼재되어 있는 점이 확인된다.

20

【청구범위】

【청구항 1】

X선 조사에 의한 소각 산란에서 정의되는 산란 벡터에 대한 산란 강도의 log값의 그래프에서, 0.0758 내지 0.1256 nm⁻¹의 산란 벡터(q_{max})에서
5 1개 이상의 피크를 나타내는, 반사 방지 필름.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
상기 X선 조사에 의한 소각 산란은 1cm*1cm (가로*세로)의 크기의 반사
10 방지 필름에 대하여 0.63 Å 내지 1.54 Å 의 파장의 X선을 4m의 거리에서 조사하여 측정하는, 반사 방지 필름.

【청구항 3】

제1항에 있어서,
15 상기 산란 벡터는 하기 일반식1로 정의되는, 반사 방지 필름:
[일반식1]
$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

상기 일반식1에서, q 는 산란 벡터이고, θ 는 산란 각도의 1/2값이며,
20 λ 는 조사된 X선의 파장이다.

【청구항 4】

제1항에 있어서,
상기 반사 방지 필름은 380nm 내지 780nm의 가시 광선 파장대
영역에서 0.7%이하의 평균 반사율을 나타내는, 반사 방지 필름.
25

【청구항 5】

제1항에 있어서,
상기 반사 방지 필름은 하드 코팅층; 및 바인더 수지와 상기 바인더 수지에

분산된 중공형 무기 나노 입자 및 솔리드형 무기 나노 입자를 포함하는 저굴절층;을 포함하는, 반사 방지 필름.

【청구항 6】

5 제5항에 있어서,

상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면 가까이에 솔리드형 무기 나노 입자가 중공형 무기 나노 입자 보다 많이 분포하는, 반사 방지 필름

10 **【청구항 7】**

제6항에 있어서,

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

15

【청구항 8】

제6항에 있어서,

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

20

【청구항 9】

제6항에 있어서,

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

25

【청구항 10】

30 제9항에 있어서,

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

5 **【청구항 11】**

제6항에 있어서,

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

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

【청구항 12】

제11항에 있어서,

15 상기 솔리드형 무기 나노 입자 전체 중 70부피% 이상이 포함된 제1층은 상기 하드 코팅층 및 상기 저굴절층 간의 계면으로부터 상기 저굴절층 전체 두께 50% 이내에 위치하는, 반사 방지 필름.

【청구항 13】

20 제5항에 있어서,

상기 솔리드형 무기 나노 입자가 상기 중공형 무기 나노 입자에 비하여 0.50 g/cm³ 이상 높은 밀도를 갖는, 반사 방지 필름.

【청구항 14】

25 제5항에 있어서,

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

【청구항 15】

제5항에 있어서,

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

【청구항 16】

제5항에 있어서,

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

【청구항 17】

- 15 제15항에 있어서,

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

【청구항 18】

- 20 제15항에 있어서,

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

- 25 【청구항 19】

제5항에 있어서,

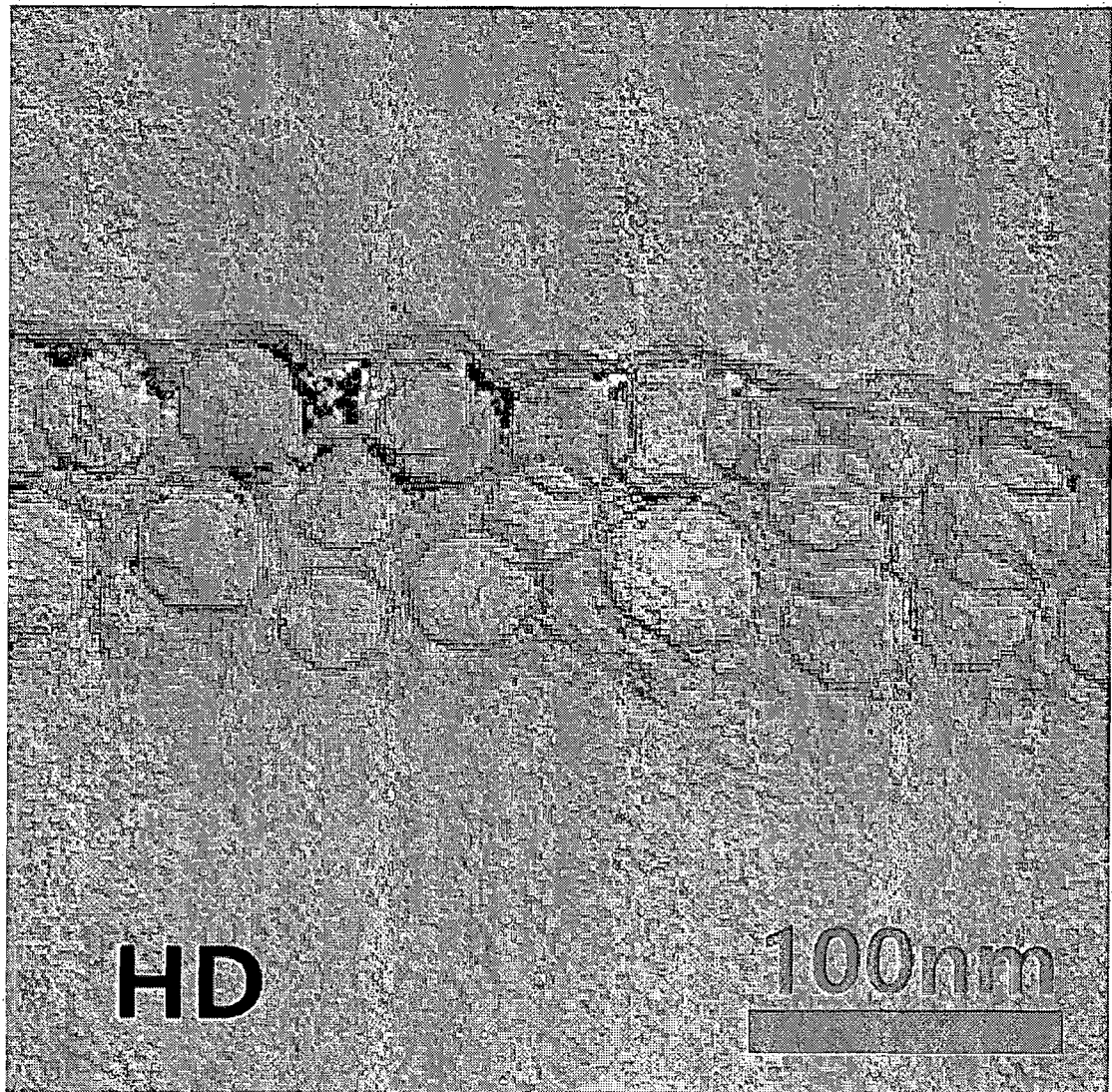
상기 하드 코팅층은 광경화성 수지를 포함하는 바인더 수지 및 상기 바인더 수지에 분산된 유기 또는 무기 미립자;를 포함하는, 반사 방지 필름.

- 30 【청구항 20】

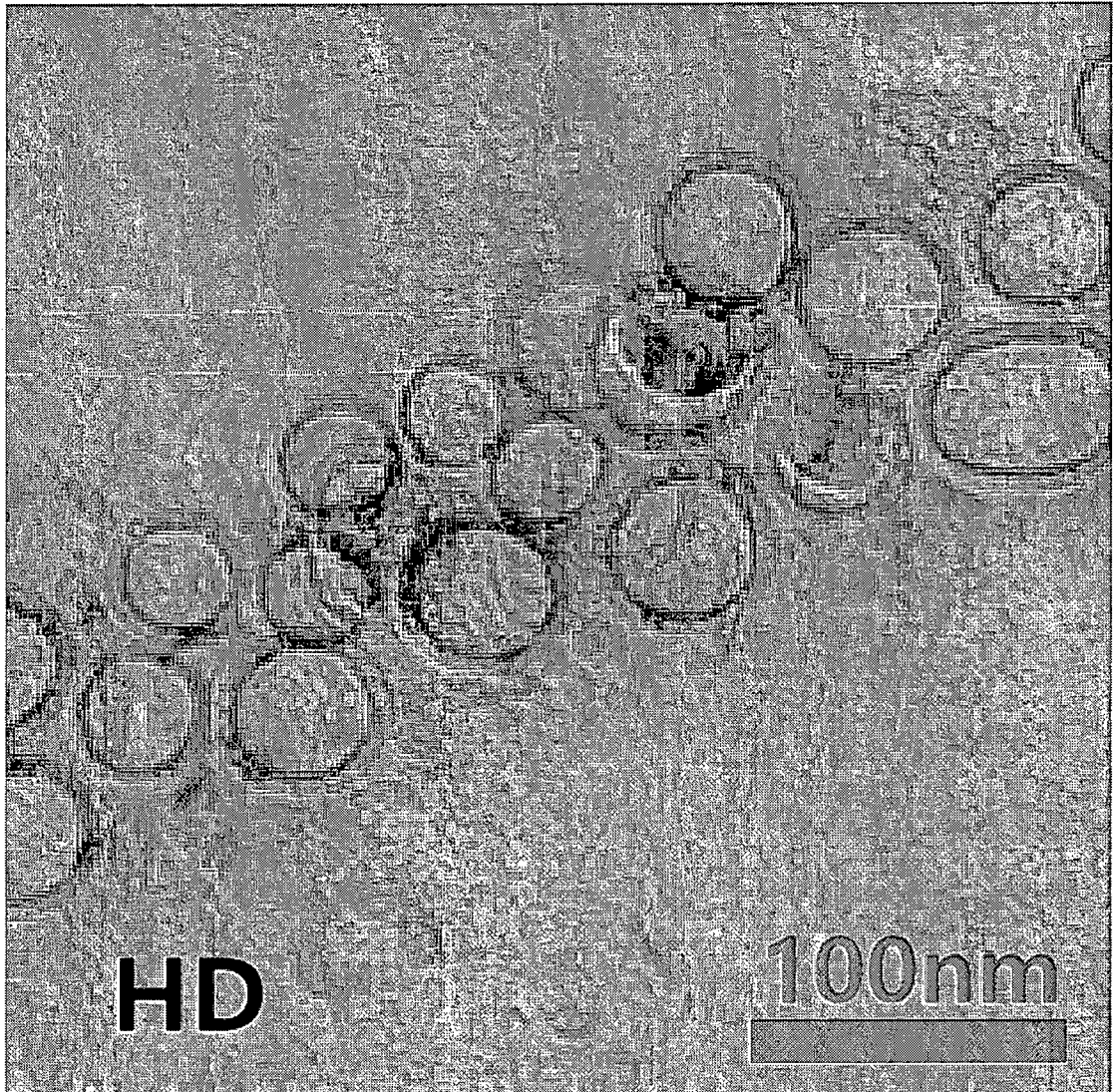
제19항에 있어서,
상기 유기 미립자는 1 내지 10 μm 의 입경을 가지며,
상기 무기 입자는 1 nm 내지 500 nm의 입경을 갖는, 반사 방지 필름.

【도면】

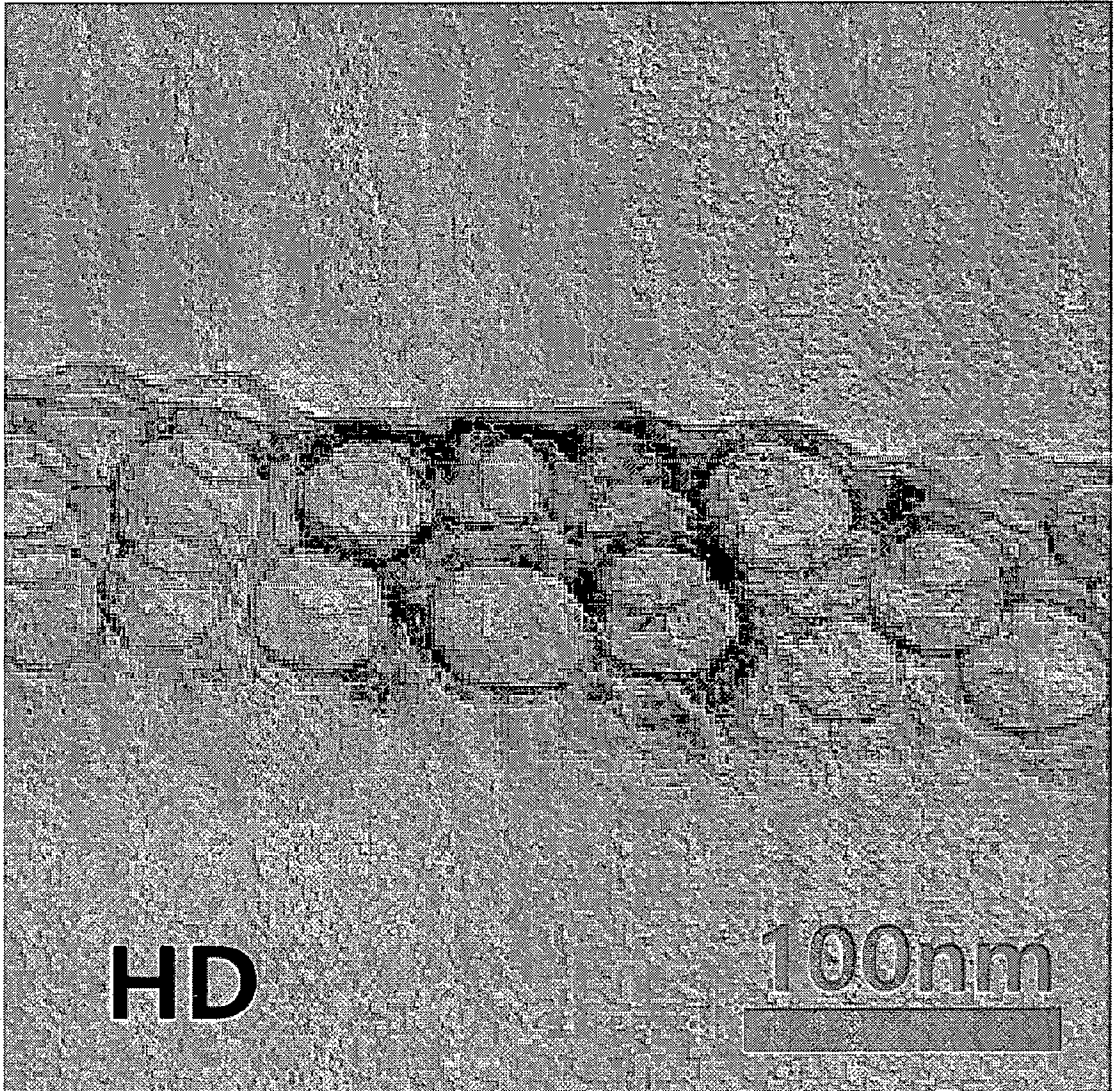
【도 1】



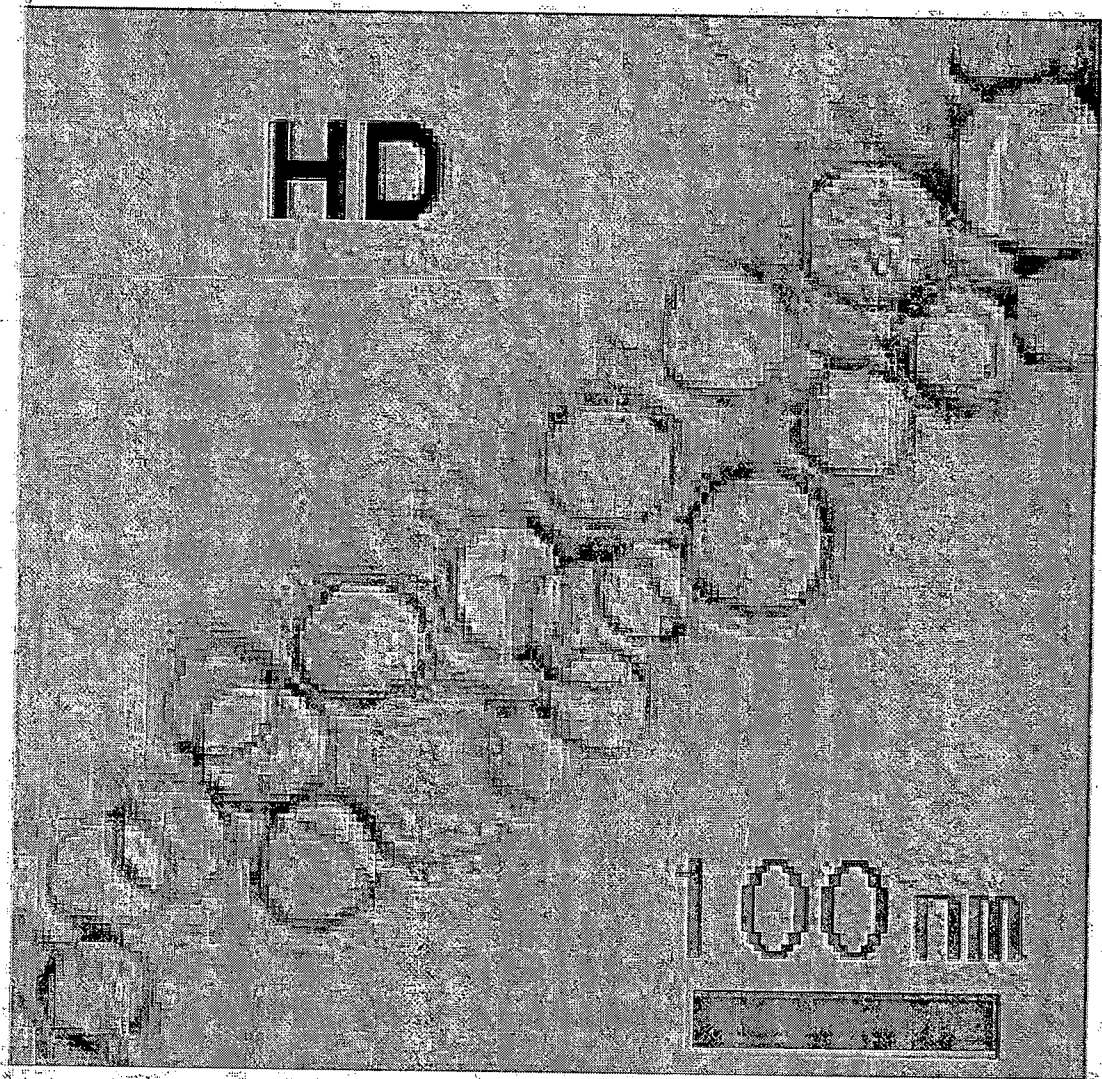
【도 2】



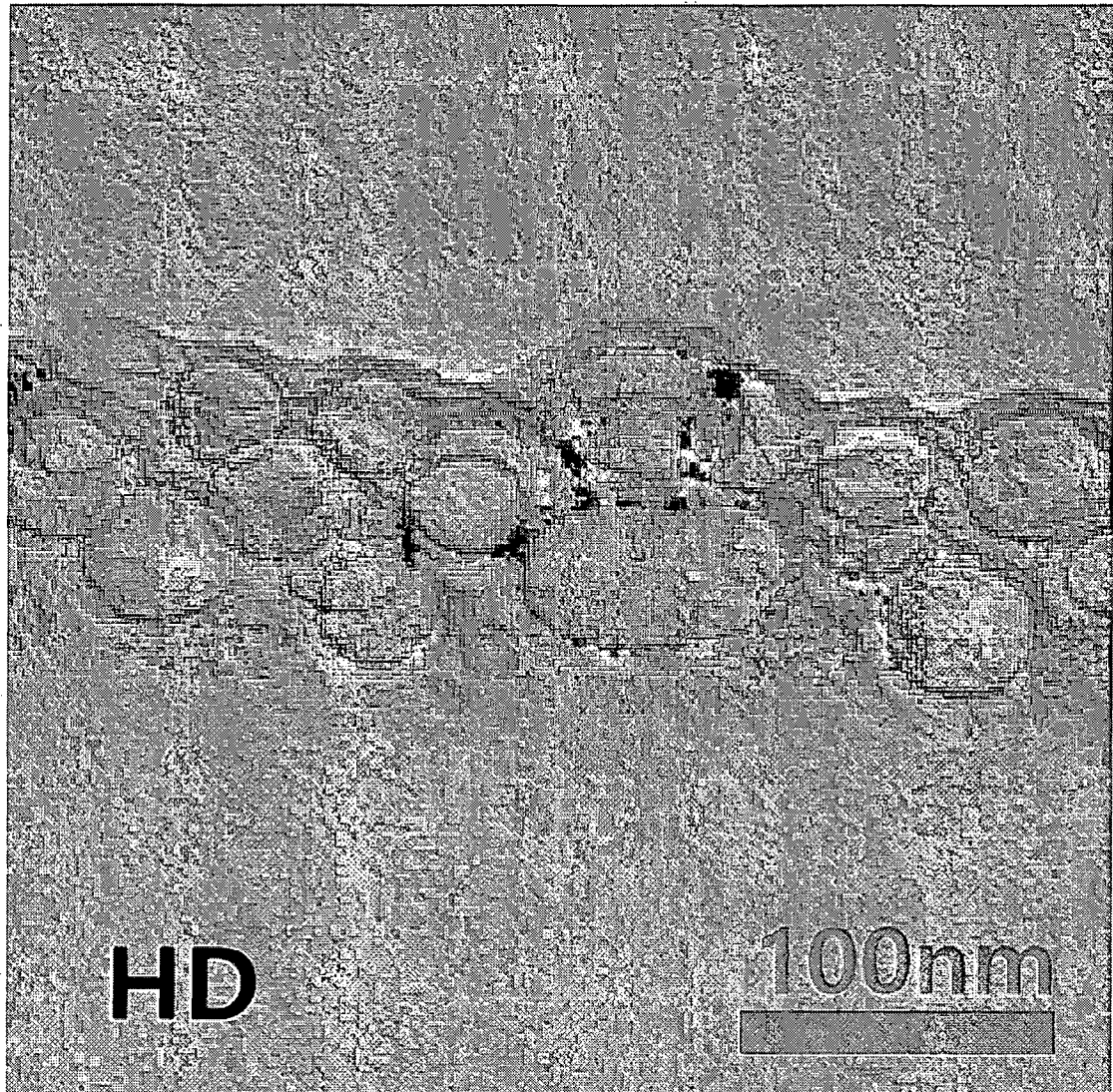
【도 3】



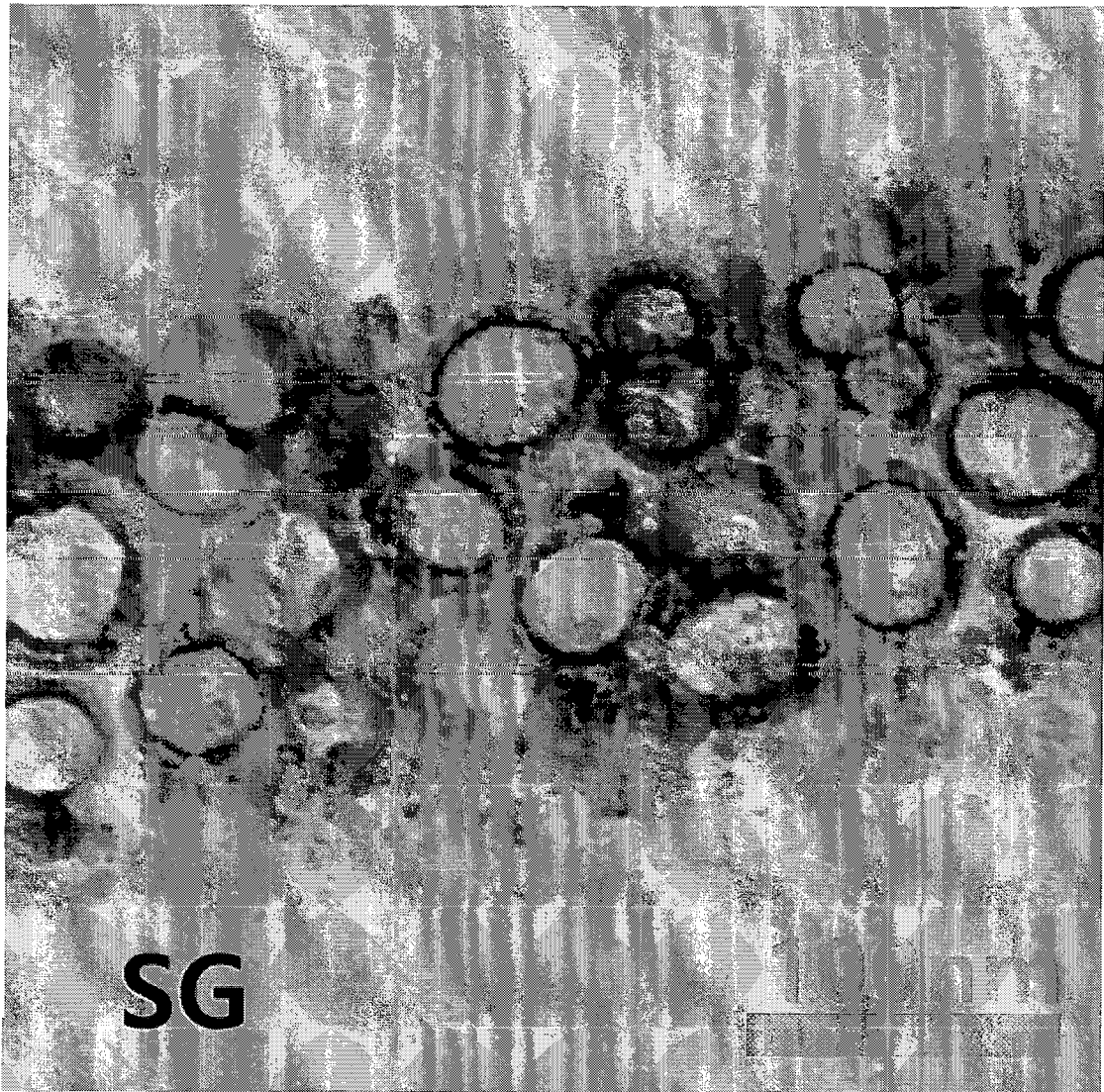
[도 4]



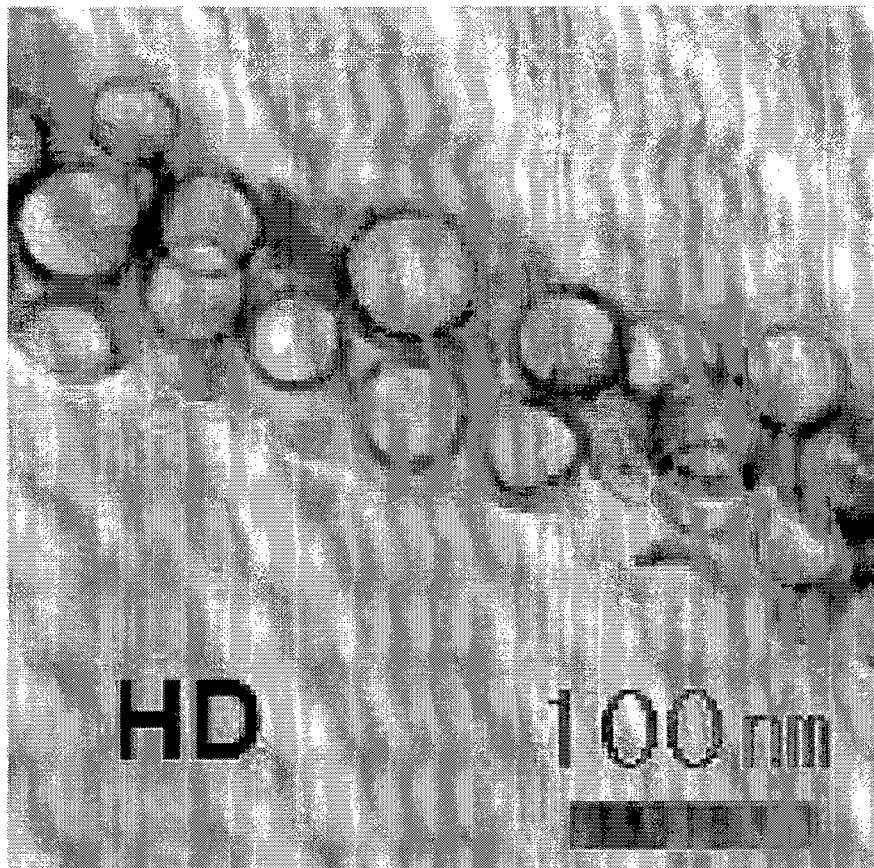
【도 5】



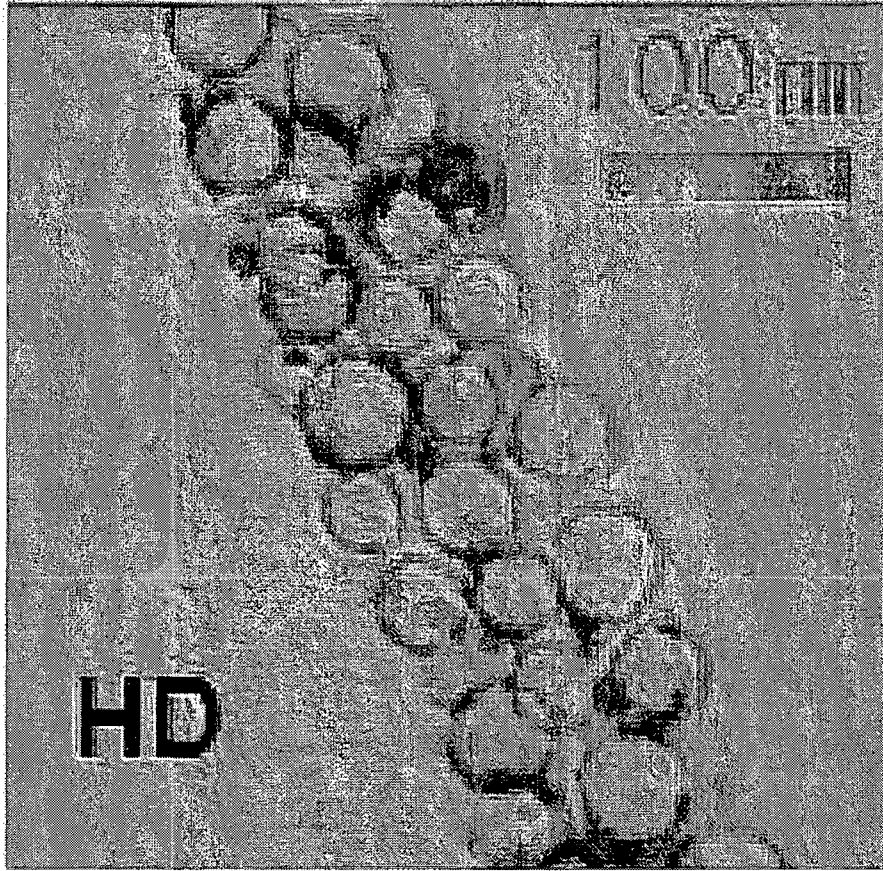
【도 6】



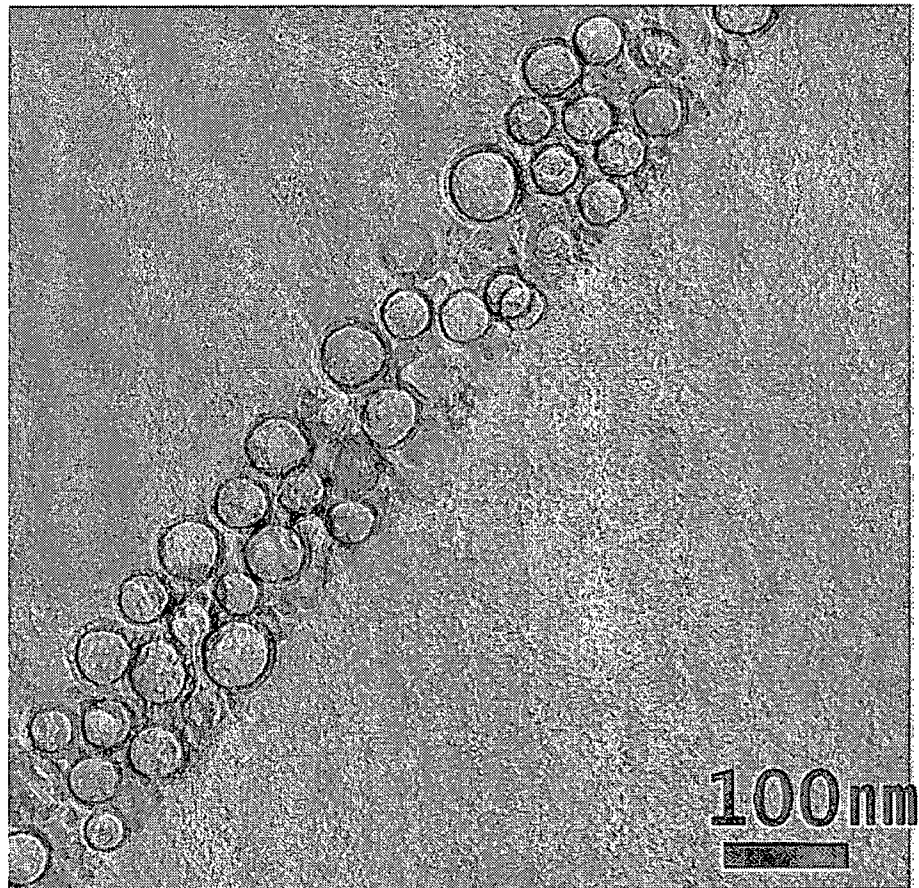
【도 7】



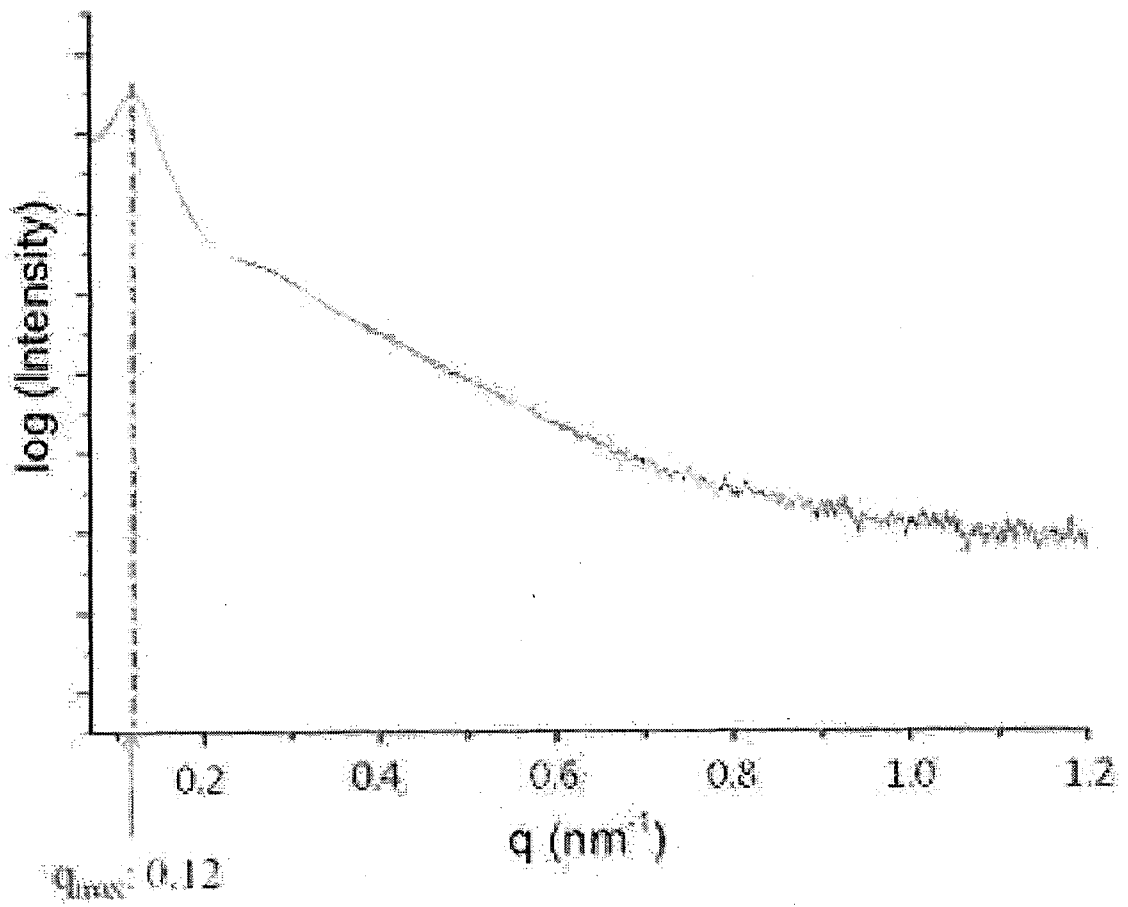
【도 8】



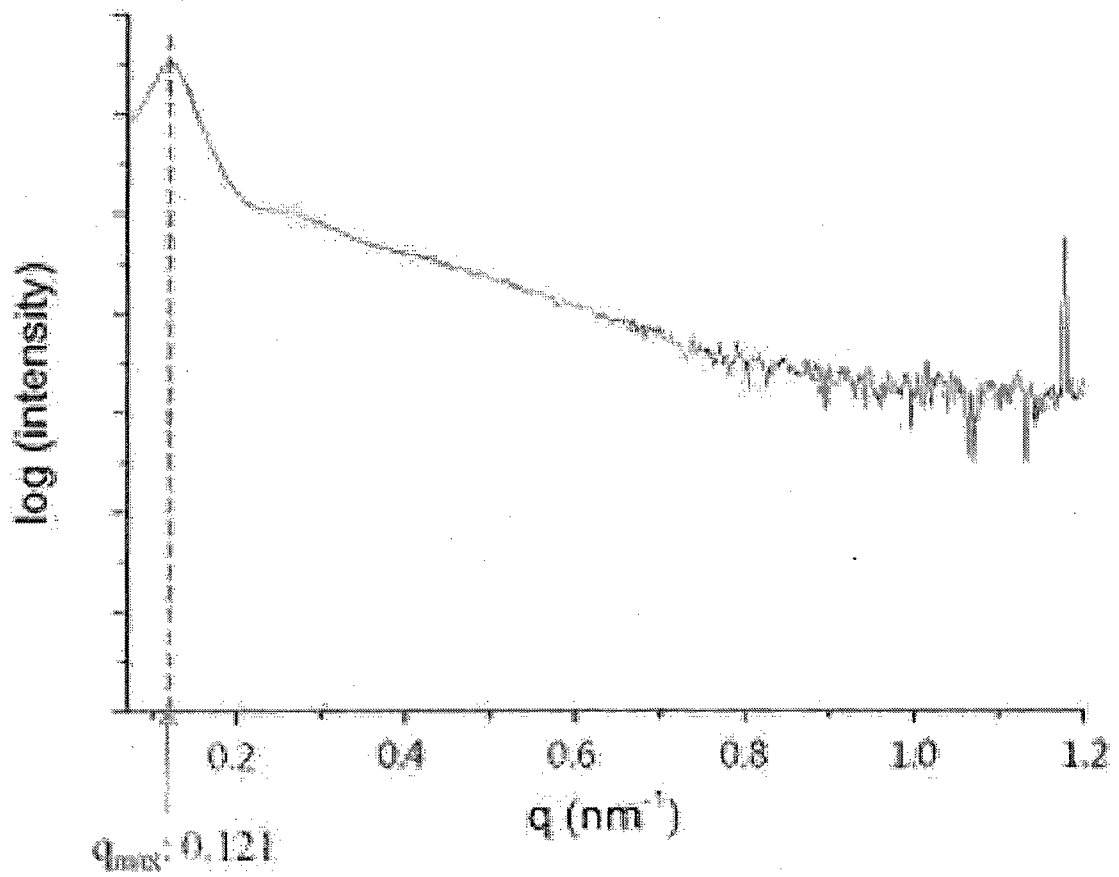
【도 9】



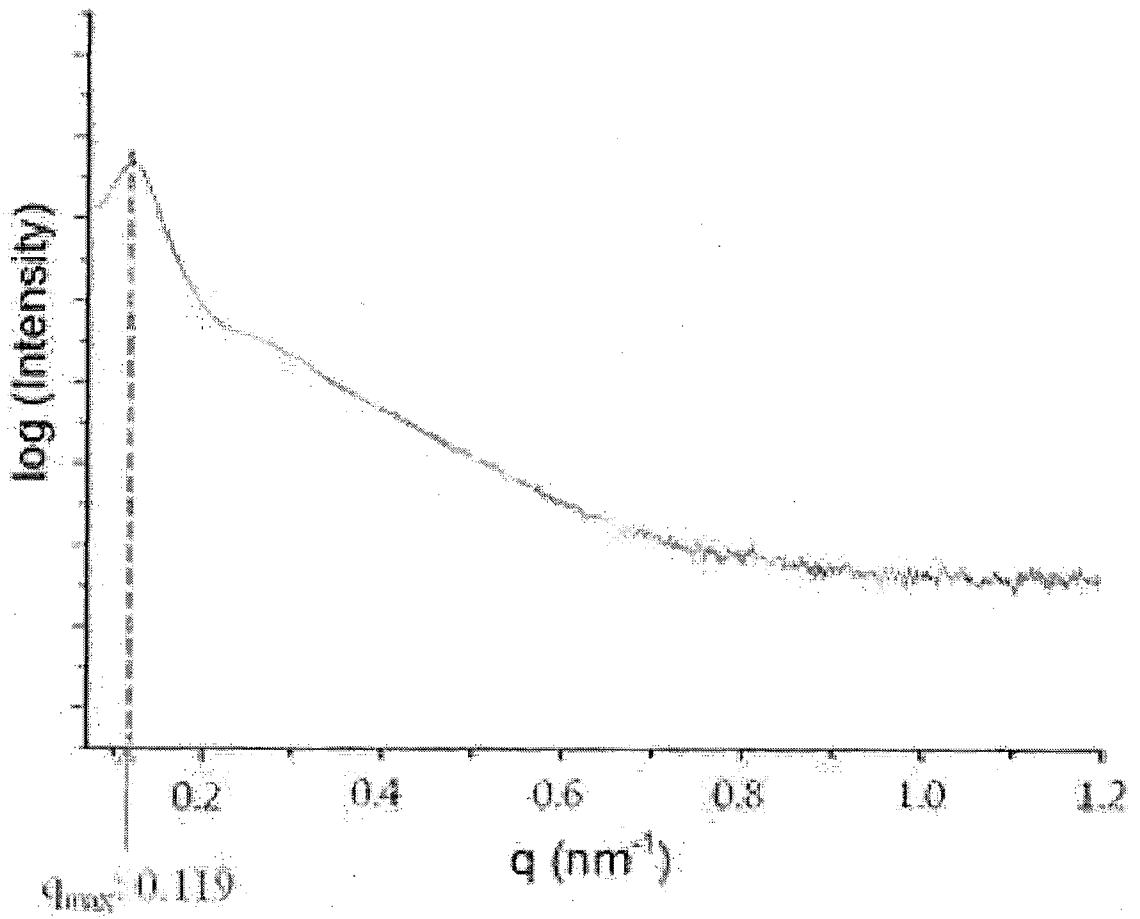
【도 10】



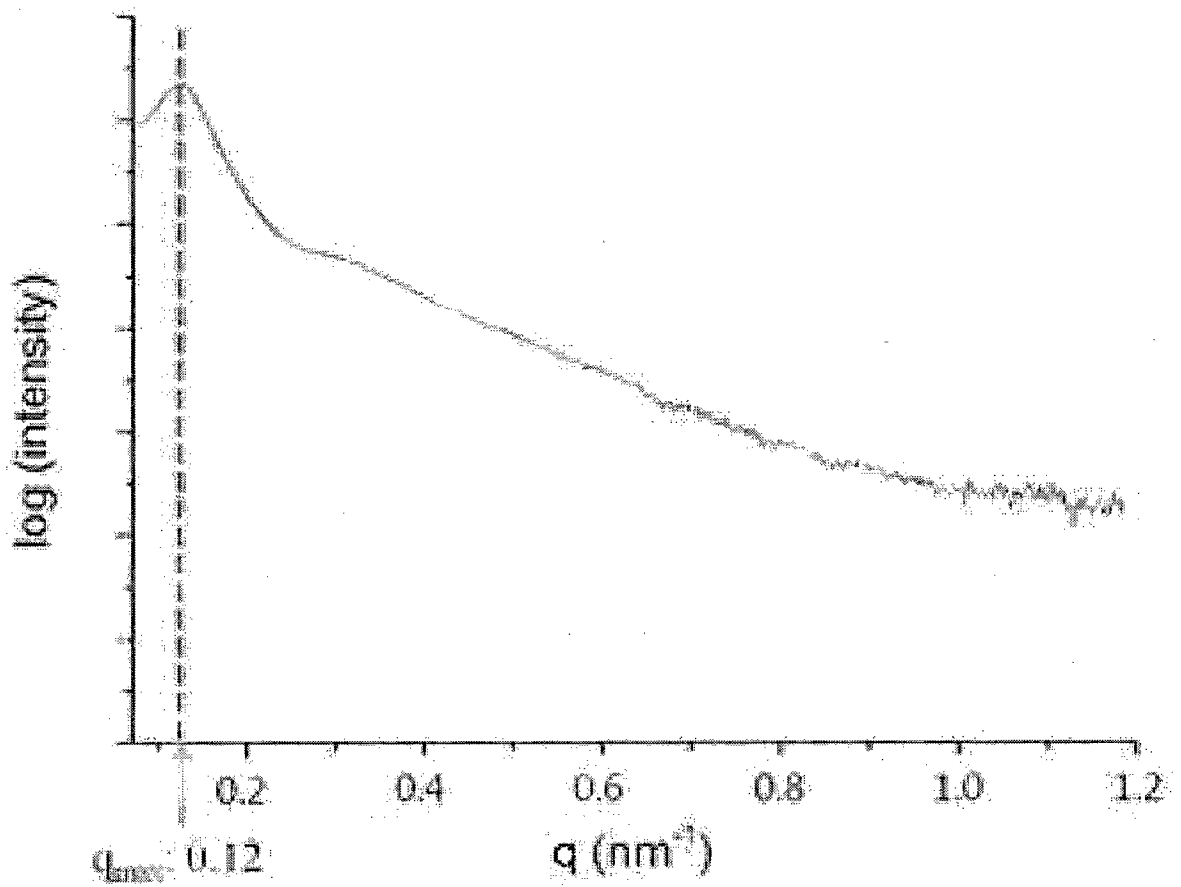
【도 11】



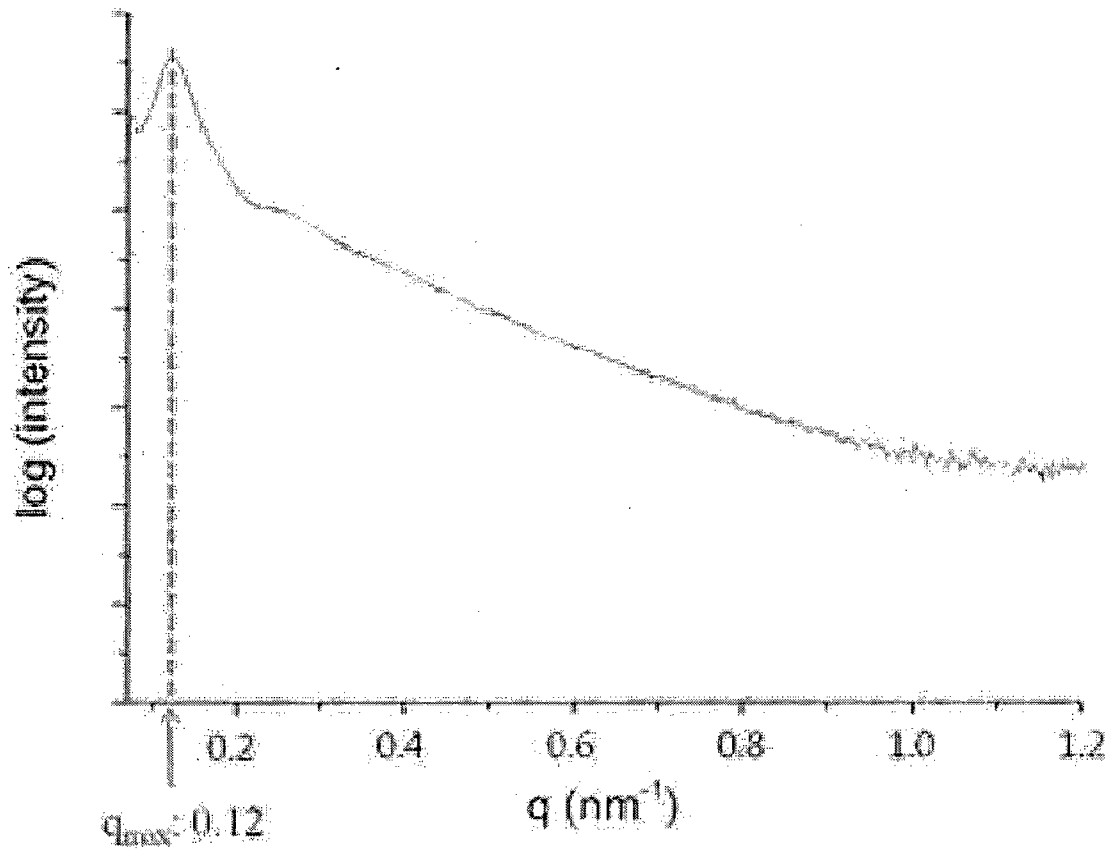
【도 12】



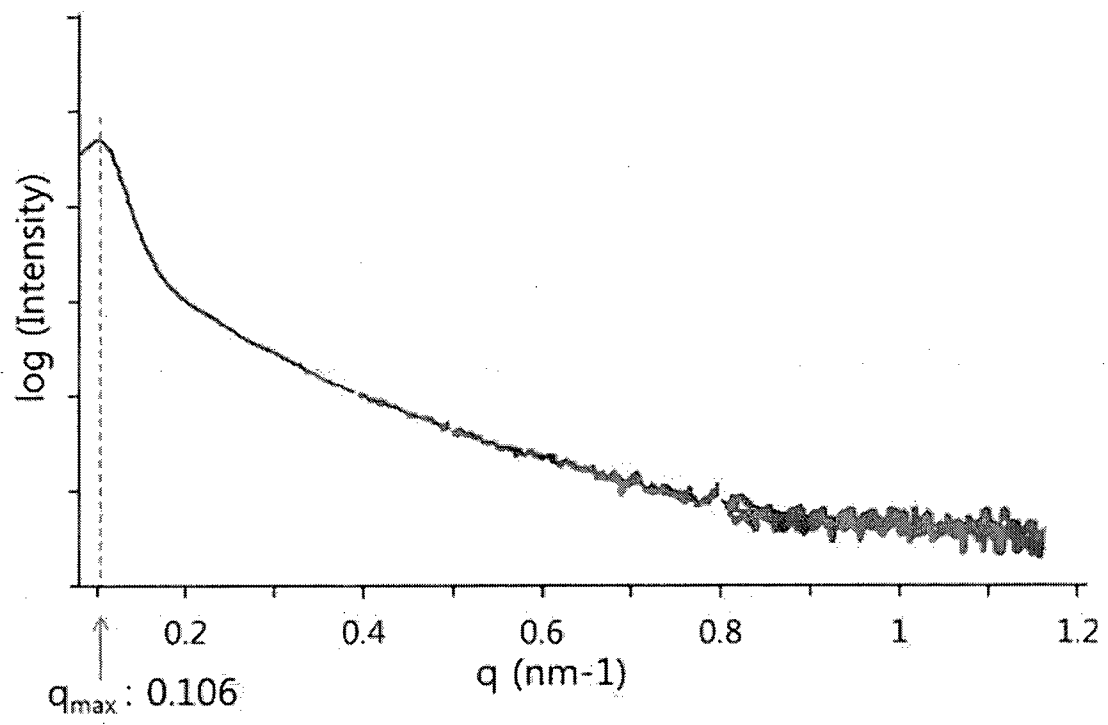
【도 13】



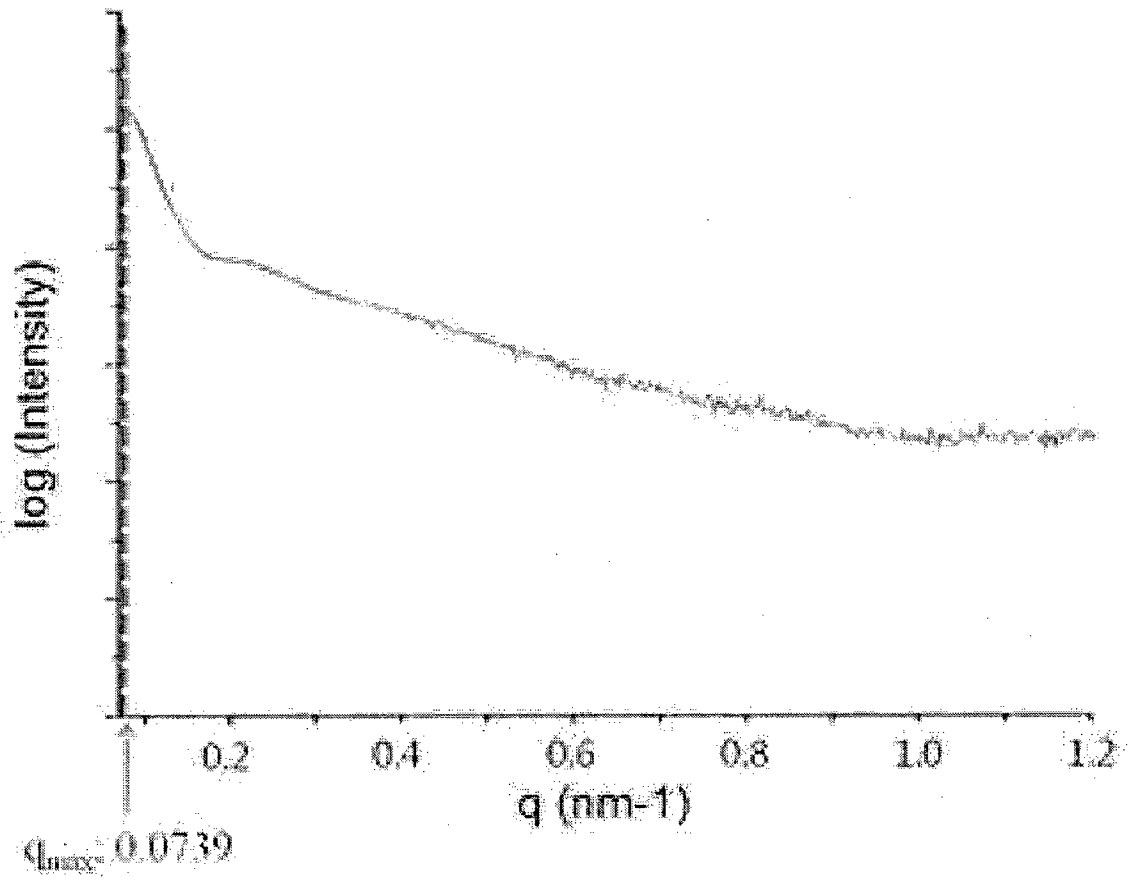
【도 14】



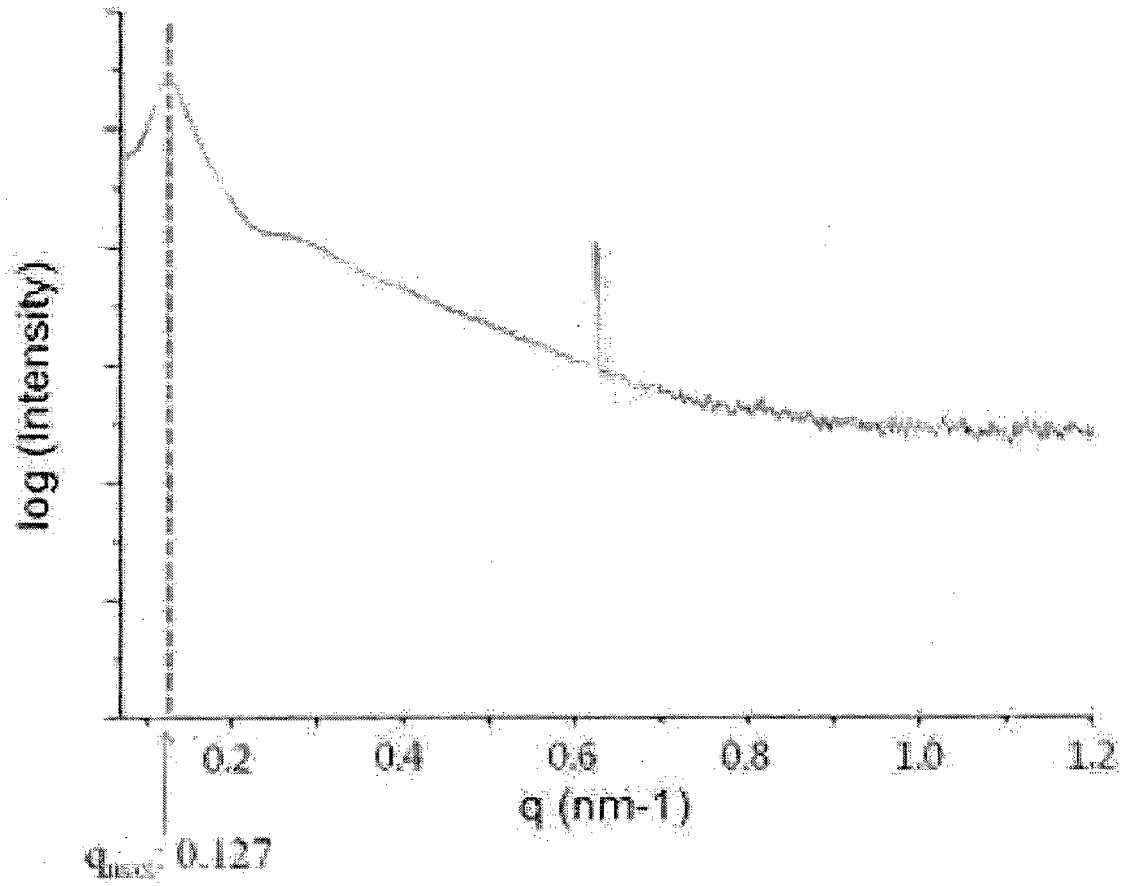
【E 15】



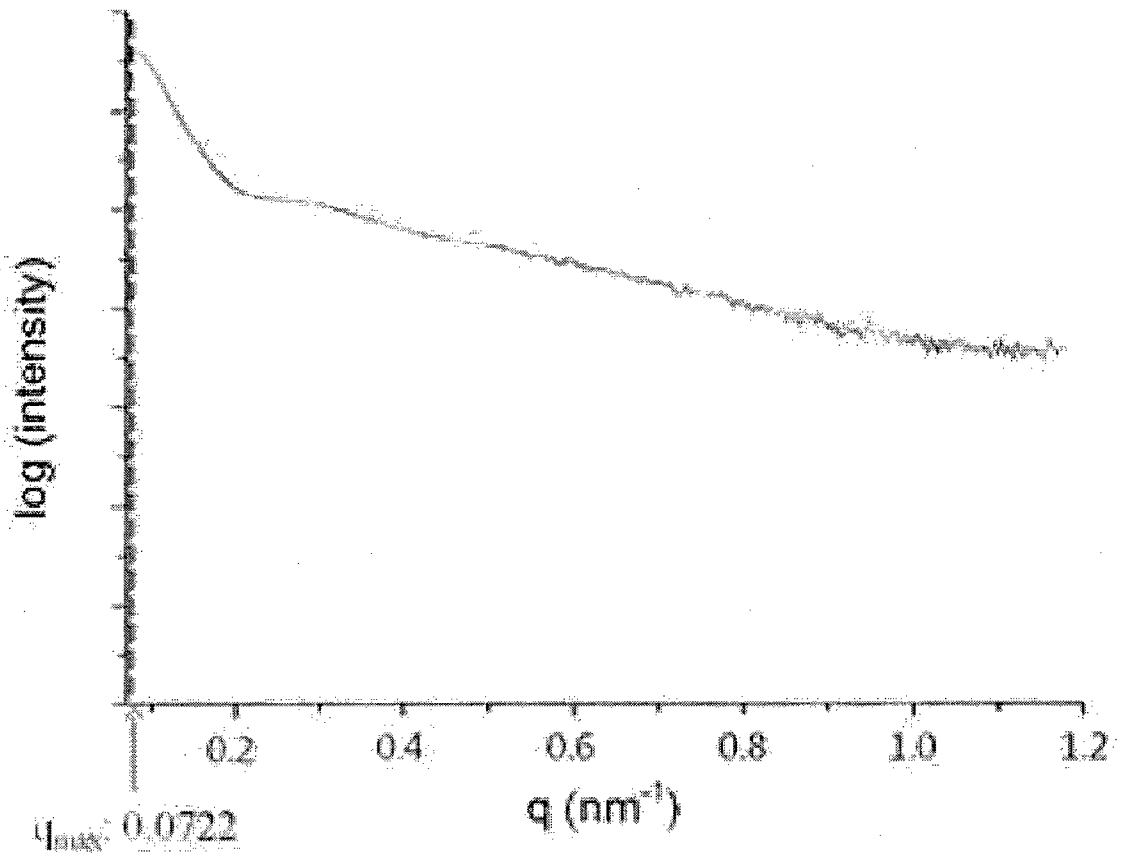
【도 16】



【도 17】



【도 18】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/002583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 1/11(2006.01)i, G01N 23/207(2006.01)i, C08C 19/40(2006.01)i, G02B 5/18(2006.01)i, C08L 33/10(2006.01)i, C08L 27/12(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, B32B 7/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B 1/11; B32B 7/02; C09D 5/00; C08K 7/26; G02F 1/1335; B32B 27/18; C08L 27/12; H01L 31/042; G01N 23/207; C08C 19/40; G02B 5/18; C08L 33/10; C08L 83/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anti-reflective film, hollow inorganic nanoparticle, solid inorganic nanoparticle, X-ray irradiation and scattering vector

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0093212 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 22 August 2012 See abstract, paragraphs [0074]-[0123], [0166], [0330] and figures 1, 2.	1-5,14-20
Y		6-13
Y	JP 2009-217258 A (FUJIFILM CORP.) 24 September 2009 See paragraphs [0017], [0051]-[0076], [0119], [0137], [0145] and figures 1, 4.	6-13
A	KR 10-2010-0039869 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 16 April 2010 See claims 1-16.	1-20
A	KR 10-2009-0046873 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 May 2009 See claims 1-15.	1-20
A	WO 2009-120983 A2 (RENSSLAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 01 October 2009 See claims 1-17.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

12 JUNE 2017 (12.06.2017)

Date of mailing of the international search report

13 JUNE 2017 (13.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/002583

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0093212 A	22/08/2012	CN 102576095 A	11/07/2012
		CN 102576095 B	23/07/2014
		JP 2011-102977 A	26/05/2011
		JP 5789951 B2	07/10/2015
		KR 10-1378603 B1	25/03/2014
		US 2012-0200933 A1	09/08/2012
		US 9158044 B2	13/10/2015
		WO 2011-046149 A1	21/04/2011
JP 2009-217258 A	24/09/2009	JP 5114438 B2	09/01/2013
		US 2009-0202819 A1	13/08/2009
		US 2013-0143028 A1	06/06/2013
		US 8389049 B2	05/03/2013
KR 10-2010-0039869 A	16/04/2010	CN 101765791 A	30/06/2010
		CN 101765791 B	22/08/2012
		JP 2008-107792 A	08/05/2008
		JP 5526468 B2	18/06/2014
		KR 10-1194180 B1	25/10/2012
		US 2010-0189971 A1	29/07/2010
		US 2010-0196687 A1	05/08/2010
		US 8617693 B2	31/12/2013
WO 2009-016859 A1	05/02/2009		
KR 10-2009-0046873 A	11/05/2009	CN 101501130 A	05/08/2009
		JP 2009-545651 A	24/12/2009
		TW 200833763 A	16/08/2008
		US 2008-0032053 A1	07/02/2008
		WO 2008-019077 A1	14/02/2008
WO 2009-120983 A2	01/10/2009	US 2011-0120554 A1	26/05/2011
		WO 2009-120983 A3	22/04/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G02B 1/11(2006.01)i, G01N 23/207(2006.01)i, C08C 19/40(2006.01)i, G02B 5/18(2006.01)i, C08L 33/10(2006.01)i, C08L 27/12(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, B32B 7/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G02B 1/11; B32B 7/02; C09D 5/00; C08K 7/26; G02F 1/1335; B32B 27/18; C08L 27/12; H01L 31/042; G01N 23/207; C08C 19/40; G02B 5/18; C08L 33/10; C08L 83/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 반사 방지 필름, 중공형 무기 나노 입자, 솔리드형 무기 나노 입자, X선 조사 및 산란 백터

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0093212 A (다이니폰 인샤츠 가부시카가이샤) 2012.08.22 요약, 단락 [0074]-[0123], [0166], [0330] 및 도 1, 2 참조.	1-5, 14-20
Y		6-13
Y	JP 2009-217258 A (FUJIFILM CORP.) 2009.09.24 단락 [0017], [0051]-[0076], [0119], [0137], [0145] 및 도 1, 4 참조.	6-13
A	KR 10-2010-0039869 A (다이니폰 인샤츠 가부시카가이샤) 2010.04.16 청구항 1-16 참조.	1-20
A	KR 10-2009-0046873 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2009.05.11 청구항 1-15 참조.	1-20
A	WO 2009-120983 A2 (RENSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE) 2009.10.01 청구항 1-17 참조.	1-20

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 06월 12일 (12.06.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 06월 13일 (13.06.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



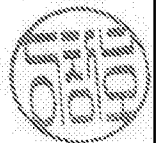
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이창호

전화번호 +82-42-481-8288



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0093212 A	2012/08/22	CN 102576095 A	2012/07/11
		CN 102576095 B	2014/07/23
		JP 2011-102977 A	2011/05/26
		JP 5789951 B2	2015/10/07
		KR 10-1378603 B1	2014/03/25
		US 2012-0200933 A1	2012/08/09
		US 9158044 B2	2015/10/13
		WO 2011-046149 A1	2011/04/21
JP 2009-217258 A	2009/09/24	JP 5114438 B2	2013/01/09
		US 2009-0202819 A1	2009/08/13
		US 2013-0143028 A1	2013/06/06
		US 8389049 B2	2013/03/05
KR 10-2010-0039869 A	2010/04/16	CN 101765791 A	2010/06/30
		CN 101765791 B	2012/08/22
		JP 2008-107792 A	2008/05/08
		JP 5526468 B2	2014/06/18
		KR 10-1194180 B1	2012/10/25
		US 2010-0189971 A1	2010/07/29
		US 2010-0196687 A1	2010/08/05
		US 8617693 B2	2013/12/31
KR 10-2009-0046873 A	2009/05/11	CN 101501130 A	2009/08/05
		JP 2009-545651 A	2009/12/24
		TW 200833763 A	2008/08/16
		US 2008-0032053 A1	2008/02/07
		WO 2008-019077 A1	2008/02/14
WO 2009-120983 A2	2009/10/01	US 2011-0120554 A1	2011/05/26
		WO 2009-120983 A3	2010/04/22