

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 6월 4일 (04.06.2015)



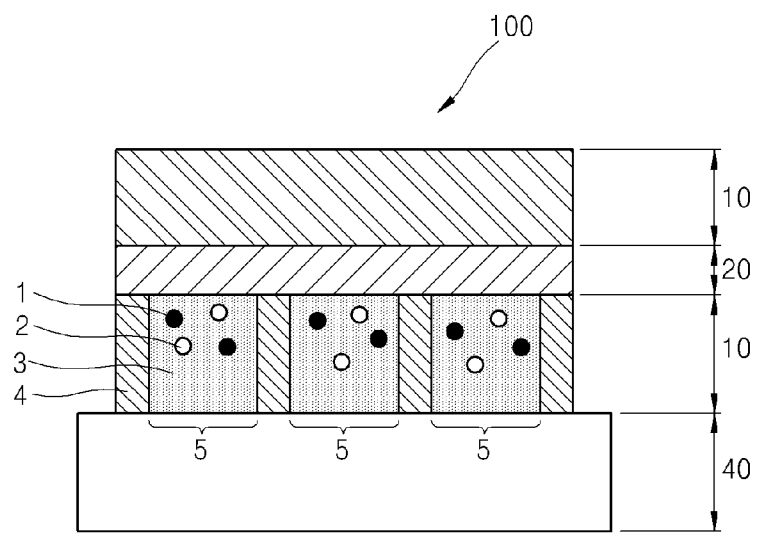
(10) 국제공개번호  
WO 2015/080428 A1

- (51) 국제특허분류: C09J 171/10 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01)  
C09J 163/00 (2006.01) G02F 1/167 (2006.01)
- (74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 135-936 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, 4층, 5층, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011161
- (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, 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, KN, KP, 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.
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 20일 (20.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2013-0147614 2013년 11월 29일 (29.11.2013) KR
- (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, 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).
- (71) 출원인: (주)엘지하우시스 (LG HAUSYS, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 국제금융로 10원 아이에프씨 빌딩, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김상환 (KIM, Sang-Hwan); 435-765 경기도 군포시 산본로 299 206 동 1605 호, Gyeonggi-do (KR). 이 용훈 (LEE, Yong-Hoon); 362-100 충청북도 청주시 서원구 예체로 68 201 동 405 호, Chungcheongbuk-do (KR). 김대현 (KIM, Dai-Hyun); 121-886 서울시 마포구 월드컵로 3길 60 302 호, Seoul (KR). 최원구 (CHOI, Won-Gu); 431-761 경기도 안양시 동안구 임곡로 43 109 동 230 호, Gyeonggi-do (KR). 김장순 (KIM, Jang-Soon); 463-420 경기도 성남시 분당구 판교역로 49 903 동 901 호, Gyeonggi-do (KR).

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ADHESIVE FILM, ADHESIVE FILM FOR PROCESSING PRIOR TO PHOTO-CURING, ADHESIVE FILM, AND ELECTRONIC PAPER DISPLAY DEVICE

(54) 발명의 명칭: 접착 필름 형성용 조성물, 광경화전 가공용 접착 필름, 접착 필름 및 전자종이 표시장치



(57) Abstract: Provided is a composition for forming an adhesive film, comprising: a phenoxy-based thermosetting resin; a cyclic epoxy-based photo-curable compound; an isocyanate-based heat hardening agent; and a cationic photoinitiator.

(57) 요약서: 페녹시계 열경화성 수지; 고리형 에폭시계 광경화성 화합물; 이소시아네이트계 열경화제; 및 양이온 광개시제를 포함하는 접착 필름 형성용 조성물을 제공한다.

WO 2015/080428 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 접착 필름 형성용 조성물, 광경화전 가공용 접착 필름, 접착 필름 및 전자종이 표시장치

#### 기술분야

- [1] 접착 필름 형성용 조성물, 광경화전 가공용 접착 필름, 접착 필름 및 전자종이 표시장치에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 일반적으로, 디지털 페이퍼 디스플레이(digital paper display)는 액정표시장치(liquid crystal display), 플라즈마 디스플레이 패널(plasma display panel), 유기 발광 소자(organic luminescence display)를 뒤이을 차세대 표시소자로 각광받고 있으며, 반사형 디스플레이 소자로서 최적의 이상적인 소자로 평가되고 있다.
- [3] 특히, 전자 종이(electronic paper)는 수 백 만개의 구슬이 기름 구멍 안에 뿌려져 있는 박형의 플라스틱과 같은 유연한 기판을 사용하여 문자나 영상을 표시할 수 있도록 한 디스플레이 소자로서, 수 백 만번을 재생해 쓸 수 있으며 장래에 책, 신문, 잡지 등 기존의 인쇄 매체를 대체할 재료로 기대된다. 또한, 전자종이는 기존의 평면 디스플레이 패널(flat display panel)에 비하여 생산단가가 훨씬 저렴하며 배경 조명이나 지속적인 재충전이 필요하지 않으므로 아주 적은 에너지로도 구동될 수 있어 에너지 효율도 월등히 앞선다. 이와 아울러, 전자종이는 매우 선명하고 시야각이 넓으며 전원이 없더라도 글씨가 완전히 사라지지 않는 메모리 기능도 가지고 있어 공공 게시판, 광고물, 전자북 등에 폭넓게 사용될 가능성이 있다.
- [4] 상기 전자 종이는 용제를 사용한 잉크층을 포함하고, 그 상부에 실링 필름을 적층하여 잉크층을 실링하는 구조로 형성될 수 있다. 이러한 구조로 인하여 상기 실링 필름은 상기 용제와 접하게 되는데, 실링 필름을 형성하는 접착 조성물이 용제에 대한 내화학성이 떨어져 결과적으로 전자종이의 고온 신뢰성 및 내구성이 저하되는 문제점이 있어 왔다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [5] 본 발명의 일 구현예는 용제에 대한 내화학성이 우수한 접착 필름 형성용 조성물을 제공한다.
- [6] 본 발명의 다른 구현예는 용제에 대한 내화학성이 우수한 광경화전 가공용 접착 필름을 제공한다.
- [7] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 접착 필름 형성용 조성물로부터 제조된 접착 필름을 제공한다.
- [8] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 접착 필름을 실링 필름으로 사용하여 제조된

전자종이 표시장치를 제공한다.

### 과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 구현예에서, 폐녹시계 열경화성 수지; 고리형 에폭시계 광경화성 화합물; 이소시아네이트계 열경화제; 및 양이온 광개시제;를 포함하는 접착 필름 형성용 조성물을 제공한다.
- [10] 상기 폐녹시계 열경화성 수지는 유리전이온도가 90 내지 120°C 일 수 있다.
- [11] 상기 폐녹시계 열경화성 수지의 중량평균분자량은 40,000 g/mol 내지 60,000 g/mol 일 수 있다.
- [12] 상기 폐녹시계 열경화성 수지는 비스페놀 A 형 폐녹시 수지, 비스페놀 F 형 폐녹시 수지, 비스페놀 AF 형 폐녹시 수지, 비스페놀 S 형 폐녹시 수지, 브롬화비스페놀 A 형 폐녹시 수지, 브롬화비스페놀 F 형 폐녹시 수지, 인 함유 폐녹시 수지 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [13] 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물의 유리전이온도가 90 내지 120°C 일 수 있다.
- [14] 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 비스페놀 F 형 에폭시 화합물, 비스페놀 S 형 에폭시 화합물, 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 브롬화에폭시 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 폐녹시계 열경화성 수지 및 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물의 함량비가 1 : 1.5 내지 1 : 2.5 일 수 있다.
- [16] 상기 양이온 광개시제는 오늄염계 자외선 개열형 개시제인 일 수 있다.
- [17] 상기 양이온 광개시제는 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물 100 중량부 대비하여 5 중량부 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.
- [18] 상기 이소시아네이트계 열경화제는 상기 폐녹시계 열경화성 수지 100 중량부 대비하여 0.1 중량부 내지 1.0 중량부로 포함될 수 있다.
- [19] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 실란결합제, 무기결합제, 광택제, 젖음성 개선제, 안료, 소취제, 소포제, 산화방지제, 유기난연제, 증점제, 가소제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 접착 필름 형성용 수지 조성물을 열처리에 의해 건조 및 열경화시켜 형성되고, 추가 광경화 가능한 광경화전 가공용 접착 필름을 제공한다.
- [21] 상기 광경화전 가공용 접착 필름은 고상의 상기 폐녹시 열경화성 수지의 경화물과 액상의 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물이 혼재된 것일 수 있다.
- [22] 상기 광경화전 가공용 접착 필름은 경화도가 95 내지 98% 일 수 있다.

- [23] 상기 광경화전 가공용 접착 필름은 고상의 상기 폐녹시계 열경화성 수지가 액상의 상기 주쇄에 시클릭 링을 함유한 에폭시계 광경화성 화합물에 함침된 상태일 수 있다.
- [24] 상기 광경화전 가공용 접착 필름은 60°C에서 루프택(looftack) 측정기에 의해 스테인레스스틸 판 (sus plate)에 대하여 약 100mm/min 속도로 측정된 택(tack) 접착력의 측정 값이 30gf 내지 80gf 일 수 있다.
- [25] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광경화전 가공용 접착 필름에 대하여 광경화를 수행하여 제조된 접착 필름을 제공한다.
- [26] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상부 전극; 상기 상부 전극에 대하여 이격하여 위치한 하부 전극; 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 위치하고, 격벽으로 구분된 마이크로 공간을 형성하고, 상기 마이크로 공간 내부에 잉크를 수용하는 잉크 수용층; 및 상기 상부 전극과 상기 잉크 수용층을 접착하고, 상기 광경화전 가공용 접착 필름을 광경화하여 형성된 실링 필름;을 포함하는 전자종이 표시장치를 제공한다.
- [27] 상기 실링 필름은 두께는 5  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 의 투명한 필름일 수 있다.
- [28] 상기 실링 필름을 90°C에서 할로카본 용제, 도데칸 용제 또는 이들의 혼합 용제에 12시간 동안 침지시키고, 상기 실링 필름이 상기 할로카본 용제 또는 도데칸 용제로 용출되는 용출량이 5 중량% 이하 일 수 있다.
- [29] 상기 실링 필름의 표면은 접촉각이 105° 이하 일 수 있다.

### 발명의 효과

- [30] 상기 접착 필름은 용제에 대한 내화학성이 우수하고, 상기 접착 필름을 실링 필름으로 적용한 전자종이 표시장치는 고온신뢰성이 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 상기 전자종이 표시장치의 단면에 대한 모식도이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[33]

- [34] 본 발명의 일 구현예에서 폐녹시계 열경화성 수지; 고리형 에폭시계 광경화성 화합물; 이소시아네이트계 열경화제; 및 양이온 광개시제;를 포함하는 접착 필름 형성용 조성물을 제공한다.

- [35] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 전자 장치를 구성하는 부품 간 접착을 위해 사용되는 광경화전 가공용 접착 필름으로 형성될 수 있고, 상기 필름은 이후 광경화에 의해 접착 필름으로 형성될 수 있다.

- [36] 상기 접착 필름 형성용 조성물로부터 형성된 접착 필름은 고온 신뢰성 및 유기 용제에 대한 내화학성이 우수하다. 그에 따라, 상기 접착 필름은 전자종이

표시장치용 실링 필름으로 유용하게 적용될 수 있다.

- [37] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 열경화성 수지와 광경화성 화합물을 동시에 포함하고, 특정한 종류의 열경화성 수지와 특정한 종류의 광경화성 화합물이 선택되고, 조합되어, 고온 신뢰성 및 유기 용제에 대한 내화학성을 향상시킬 수 있고, 택(tack) 점착력을 최소화할 수 있다.
- [38] 상기 폐녹시계 열경화성 수지는 화합물의 구조 내에 비스페놀 구조를 함유하는 화합물이라면 특별히 제한이 없고, 구체적으로, 비스페놀 A 형 폐녹시 수지, 비스페놀 F 형 폐녹시 수지, 비스페놀 AF 형 폐녹시 수지, 비스페놀 S 형 폐녹시 수지, 브롬화비스페놀 A 형 폐녹시 수지, 브롬화비스페놀 F 형 폐녹시 수지, 인 함유 폐녹시 수지 등일 수 있으며, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [39] 상기 폐녹시계 열경화성 수지는 열경화되면 폐녹시 구조가 가교되어 필름 (후술되는 광경화전 가공용 접착 필름 또는 B-stage 가공 필름에 해당함)으로 형성될 수 있다. 상기 폐녹시계 열경화성 수지는 우수한 내화학성 성질을 나타내고, 필름으로 성막시 치밀하게 가교되며, 친수성이 있는 필름을 형성하기 때문에 할로카본과 같은 유기 용제에 노출되어도 필름 도막이 무너지지 현상을 방지할 수 있다. 이러한 특성으로 인하여 본 발명의 전자종이 표시장치용 실링 필름을 형성하기 위한 조성물로서 유용하게 적용될 수 있다.
- [40] 상기 폐녹시계 열경화성 수지의 유리전이온도는 약 90 내지 약 120°C일 수 있다. 상기 범위와 같이 높은 유리전이온도를 갖는 폐녹시계 열경화성 수지를 사용함으로써, 상기 접착 필름 형성용 조성물이 열처리 또는 열경화에 의해 성막된 필름에 우수한 내화학성을 부여할 수 있다.
- [41] 상기 폐녹시계 열경화성 수지의 중량평균분자량은 약 40,000 g/mol 내지 약 60,000 g/mol 일 수 있다. 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우에는 점도가 너무 낮게 되어 조성물의 코팅시 균일한 도막의 형성이 매우 어려우며, 전자종이 표시장치 내의 실링 필름 형성시 열경화 후 잔류 휘발분으로 남게 될 경우 잉크와 지속적으로 접촉하게 되면 용해되어 시간이 지나면서 내화학성이 악화될 가능성이 있다. 또한, 상기 범위 초과인 경우에는 열경화시 시간이 많이 걸리거나 경화 후 망상구조 형성시 경화점 사이의 분자량이 크게 되어 내화학성이 낮아질 가능성이 있고, 점도가 매우 높게 되어 박막 코팅시 두께가 불균일해져 외관품질이 나빠지는 문제가 있을 수 있다.
- [42]
- [43] 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 자외선이나 전자선 (electron beam) 등의 조사에 의해 중합할 수 있는 화합물로서, 모노머, 올리고머 또는 폴리머 형태일 수 있고, 주쇄에 시클릭 링을 포함하는 고리형 구조의 에폭시계 광경화성 화합물이 제한없이 사용될 수 있다.
- [44] 구체적으로, 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 비스페놀 A 형 에폭시 화합물, 비스페놀 F 형 에폭시 화합물, 비스페놀 S 형 에폭시 화합물,

디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물, 지환식 에폭시 화합물, 브롬화에폭시 화합물 등일 수 있고, 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [45] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 폐녹시계 열경화성 수지 단독 사용시 얻어지기 어려운 물성을 보완하기 위하여 고리형 에폭시계 광경화성 화합물을 함께 혼합하여 포함한다. 전술한 바와 같이, 폐녹시계 열경화성 수지가 열경화되어 필름을 형성하면 광경화전 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 열경화된 폐녹시계 열경화성 수지 사이에 고르게 분포되어 택(tack) 점착력을 부여한다. 이후, 이러한 필름을 광경화를 하게 되면, 고르게 분포되어 있는 고리형 에폭시계 광경화성 화합물과 일부 폐녹시 구조가 경화되어 내화학적 특성을 구현할 수 있다.
- [46] 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물의 유리전이온도가 약 70 내지 약 120°C 일 수 있다. 상기 범위와 같이 높은 유리전이온도를 갖는 고리형 에폭시계 광경화성 화합물을 사용함으로써, 상기 접착 필름 형성용 조성물로부터 형성된 접착 필름은 고온 신뢰성 및 유기 용제에 대한 내화학성이 우수하고 택(tack) 점착력을 최소화할 수 있다.
- [47] 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 경화되어 투명한 성질을 나타내고, 산화 저항성이 우수하며, 빛에 의하여 황변 현상이 발생하지 않아서 전자종이 표시장치용 실링 필름을 형성하기 위한 조성물로서 유용하게 적용될 수 있고, 또한 택(tack) 점착력이 최소화되어서 전자종이 표시장치에 사용되는 잉크 조성물과 접촉시 잉크 조성물 내의 대전 입자가 부착되는 문제를 최소화 할 수 있다.
- [48] 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 필름 형성시 친수성을 부여하게 됨에 따라 소수성 용제와 접촉시 소수성 용제의 노출을 최소화시키고, 그에 따라 용제에 대한 내화학적성을 개선시킬 수 있다.
- [49]
- [50] 상기 폐녹시계 열경화성 수지 및 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물의 중량비는 약 1 : 1.5 내지 약 1 : 2.5 비율 일 수 있다. 상기 함량비의 폐녹시계 열경화성 수지 및 고리형 에폭시계 광경화성 화합물을 포함하는 상기 접착 필름 형성용 조성물로부터 형성된 접착 필름은 우수한 고온 신뢰성 및 유기 용제에 대한 우수한 내화학적성을 구현하면서, 택(tack) 점착력을 최소화할 수 있다.
- [51]
- [52] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 열경화제로서 이소시아네이트계 열경화제를 포함할 수 있다.
- [53] 상기 이소시아네이트계 열경화제는 이소시아네이트기를 갖는 화합물이라면 제한없이 사용될 수 있고, 상기 이소시아네이트기가 히드록시기와 우레탄 중합 반응할 수 있다.
- [54] 구체적으로는, 상기 이소시아네이트계 열경화제 내의 이소시아네이트기는

상기 접착 필름 형성용 조성물 중 폐녹시계 열경화성 수지 내의 히드록시기와 우레탄 중합반응함으로써, 상기 폐녹시계 열경화성 수지를 가교시켜 광경화전(B-stage)필름을 치밀하게 하여 필름으로의 가공을 용이하게 한다.

[55] 또한, 고리형 에폭시계 광경화성 화합물이 경화되면 히드록시기가 생성되는데, 이러한 히드록시기와도 우레탄 중합반응을 함으로써 필름을 더욱 치밀하게 형성시킬 수 있다.

[56] 구체적으로, 상기 이소시아네이트계 열경화제는 블록 이소시아네이트, 아이소포론디아시아네이트, 알킬디아소시아네이트, 3관능이소시아네이트 (HDI trimer) 등일 수 있고, 이들 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[57] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 상기 폐녹시계 열경화성 수지 100 중량부 대비하여 약 0.1 중량부 내지 약 1.0 중량부의 이소시아네이트계 열경화제를 포함할 수 있다. 상기 함량으로 이소시아네이트계 열경화제를 포함하는 접착 필름 형성용 조성물은 필름으로의 가공이 용이하고, 또한, 이로부터 제조된 접착 필름에 적절한 강도를 부여할 수 있다.

[58]

[59] 상기 양이온 광개시제는 전자선, 가시광선 또는 자외선 에너지 등의 광 에너지를 흡수하여 양이온을 생성함으로써 에폭시를 광중합 반응에 효율적으로 개시한다.

[60] 상기 양이온 광개시제는, 예를 들어, 오늄염계 자외선 개열형 개시제를 사용할 수 있다.

[61] 상기 오늄염계 자외선 개열형 개시제는, 구체적으로, 디아릴요오드늄염, 트리아릴술포늄염, 트리아릴셀레노늄염, 테트라아릴포스포늄염, 아릴디아조늄염 등을 들 수 있으며, 또한, 안티몬 원자를 함유하는 안티몬계 자외선 개열형 개시제, 붕소 원자를 함유하는 붕소계 자외선 개열형 개시제 등을 사용할 수 있다.

[62] 예를 들면, 디아릴요오드늄염은  $Y_2I^+X^-$  (Y는 치환기를 가질 수 아릴기, X는 비구핵성(non-nucleophile) 또는 비염기성의 음이온임)로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 비구핵성 또는 비염기성의 음이온인 X는, 예를 들면,  $SbF_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $[B(C_6H_5)_4]^-$ ,  $[B(C_6F_5)_4]^-$ ,  $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$ ,  $[(C_6F_5)_2BF_2]^-$ ,  $[C_6F_5BF_3]^-$ ,  $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $ClO_4^-$  등을 들 수 있다.

[63] 또한, 트리아릴술포늄염, 트리아릴셀레노늄염, 테트라아릴포스포늄염 및 아릴디아조늄염은 상기 디아릴요오드늄염에 대응한 각각의 화합물일 수 있다. 구체적으로는, 이들은 트리아릴술포늄염, 트리아릴셀레노늄염, 테트라아릴포스포늄염 및 아릴디아조늄염으로서는 각각,  $Y_3S^+X^-$ ,  $Y_3Se^+X^-$ ,  $Y_4P^+X^-$  및  $YN_2^+X^-$  (Y는 치환기를 가질 수 아릴기, X는 비구핵성(non-nucleophile) 또는 비염기성의 음이온임)로 표시되는 화합물일 수 있다.

[64] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 고리형 에폭시계 광경화성 화합물 100 중량부 대비하여 약 5 중량부 내지 약 15 중량부의 양이온계 광개시제를 포함할 수 있다.

상기 광중합 개시제가 상기 범위를 유지함으로써, 결합 길이가 짧은 분자들이 많이 생성되지 아니하여 접착 필름 형성용 조성물로부터 제조된 접착 필름의 내구성을 확보할 수 있다.

[65]

[66] 상기 접착 필름 형성용 조성물은 고유의 특성을 상실하지 않는 범위에서 실란결합제, 무기결합제, 광택제, 젖음성 개선제, 안료, 소취제, 소포제, 산화방지제, 유기난연제, 증점제, 가소제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[67]

[68] 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 접착 필름 형성용 수지 조성물을 열처리에 의해 건조 및 열경화시켜 형성되고, 추가 광경화 가능한 광경화전 가공용 점착 필름을 제공한다.

[69] 상기 접착 필름 형성용 수지 조성물을 이형 필름의 상부에 코팅하여 코팅층을 형성한 후 열처리하여 상기 광경화전 가공용 점착 필름을 제조할 수 있다.

[70] 상기 열처리는, 예를 들어 약 110 내지 약 130°C에서 약 3 내지 5 분 동안 열풍으로 건조하여 수행할 수 있다.

[71] 상기 이형 필름은 상기 광경화전 가공용 점착 필름의 코팅층을 박리할 때, 잔여 물질이 남지 않도록, 박리가 용이한 것이라면 제한이 없다. 상기 이형 필름은, 예를 들면 실리콘 이형제가 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트, 또는 상기 광경화전 가공용 점착 필름의 코팅층의 젖음성에 따라 불소이형제가 코팅된 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용하는 것이 가능하다. 또한 상기 이형 필름 상에 형성된 코팅층을 열처리 수행시 열에 의해 이형필름이 변형되지 않아야 하므로, 건조 온도에 따라 이형제가 코팅된 폴리이미드, 폴리나프탈렌테레프탈레이트 등을 사용하는 것도 가능하다.

[72] 이와 같이, 상기 접착 필름 형성용 수지 조성물을 열처리에 의해 건조 및 열경화시켜 광경화전 가공용 점착 필름 (B-stage 가공 필름)을 형성할 수 있다.

[73] 상기 광경화전 가공용 점착 필름은 적용하고자 하는 전자 부품 내에 점착 필름층으로 형성시키기 전, 가공 단계에서 사용하는 형태이다.

[74] 먼저 상기 접착 필름 형성용 수지 조성물을 열처리하여 필름으로 형성함으로써 가공이 용이한 형태로 사용할 수 있고, 상기 광경화전 가공용 점착 필름은 추가 광경화 가능하고, 추가 광경화를 수행함으로써 접착 성능이 부여하여 예를 들어, 전자 부품과 같이 적용된 물품 내에서 점착 필름을 형성할 수 있다.

[75] 상기 광경화전 가공용 점착 필름은 고상의 상기 폐녹시 열경화성 수지의 경화물과 액상 상태의 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물이 혼재된 상태일 수 있다. 즉, 폐녹시 열경화성 수지와 광경화성 에폭시 비율을 약 1:1.5 내지 약 1:2.5 비율에서 효율적으로 광경화전 가공용 점착필름을 제조할 수 있다. 상기 접착 필름 형성용 수지 조성물을 열처리하면, 상기 폐녹시 열경화성 수지가 열경화되어 고상 필름을 형성하고, 이러한 고상 필름의 폐녹시 열경화성 수지가 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물을 고르게 분포된 상태 (IPN: 구조)로



상기 광경화전 가공용 점착 필름이 형성될 수 있다.

- [76] 상기 광경화전 가공용 점착 필름은 상기 점착 필름 형성용 조성물로부터 제조됨에 따라 폐녹시계 열경화성 수지의 경화도를 최대화할 수 있다.
- [77] 상기 경화도란 경화가 일어난 정도를 나타낸 것으로 하기 식 1에 정의될 수 있다.
- [78] [계산식 1]
- [79] 
$$\text{경화도}(\%) = \{1 - (W_i - W_f) / W_i\} \times 100$$
- [80] 상기 식에서,  $W_i$ 는 경화시킨 샘플을 일정 크기로 잘라 얻은 시편의 용제에 담그기 전 무게를 의미하고,  $W_f$ 는 상기 시편을 용제에 담가 일정 기간 방치하고, 이어서 거름 장치를 이용하여 거른 후 남겨진 시편의 무게를 의미한다. 상기 용제의 종류 및 상기 시편을 용제에 담가 방치하는 기간은 경화도를 측정하고자 하는 경화물에 따라 달라질 수 있다.
- [81] 예를 들어, 상기 용제는 알킬 아세테이트류 용제, 케톤류 용제, 방향족 용제, 할로카본 오일 용제 등일 수 있고, 적합한 기준 용제를 정하여 측정할 수 있다. 상기 시편을 용제에 담가 방치하는 기간은 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 약 1일에서 1주일일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [82] 경화도로서 계산된 값이 증가할수록 경화물의 고분자 구조가 치밀하게 네트워크를 형성된 것을 의미할 수 있다.
- [83] 구체적으로, 상기 광경화전 가공용 점착 필름의 광경화 후의 경화도는 할로카본 오일(Halocarbon Oil)과 도데칸(Dodecane) 오일이 약 3:7 중량비로 혼합된 혼합 용제를 사용하여 24 시간 동안 담가둔 후 상기 계산식 1에 의해 얻은 값이 약 95 내지 약 98% 일 수 있다. 이와 같이, 상기 광경화전 가공용 점착 필름은 높은 경화도를 가지기 때문에 전자 종이용 디스플레이를 구동하기에 유효한 내화학성을 구현할 수 있다.
- [84] 한편, 상기 광경화전 가공용 점착 필름은 전술한 바와 같이, 택(tack) 점착력을 최소화될 수 있고, 구체적으로, 인장시험기 (Instron사 제조, 모델명:4443)을 이용하여 루프택을 측정하였다. 광경화전 가공용 점착필름을 약 3cm x 10cm 크기의 샘플로 준비한 뒤, 이를 약 60°C 챔버에 약 1 시간 이상 방치한 후 스테인레스스틸 판 (sus plate)에 대하여 약 100mm/min 속도로 택(tack) 점착력을 측정한 결과, 약 60°C에서의 측정된 택(tack) 점착력의 측정 값이 약 30gf 내지 80gf 일 수 있다.
- [85]
- [86] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 광경화전 가공용 점착 필름에 대하여 광경화를 수행하여 제조된 점착 필름을 제공한다.
- [87] 상기 점착 필름은 전술한 점착 필름 형성용 조성물로부터 제조됨에 따라 친수성이 매우 높으며, 특정 유기 용제에 대한 내화학성이 우수하다.
- [88] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상부 전극;
- [89] 상기 상부 전극에 대하여 이격하여 위치한 하부 전극;

- [90] 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 위치하고, 격벽으로 구분된 마이크로 공간을 형성하고, 상기 마이크로 공간 내부에 잉크를 수용하는 잉크 수용층; 및
- [91] 상기 상부 전극과 상기 잉크 수용층을 접착하고, 상기 광경화전 가공용 접착 필름을 광경화하여 형성된 실링 필름;
- [92] 을 포함하는 전자종이 표시장치를 제공한다.
- [93] 도 1은 상기 전자종이 표시장치의 단면에 대한 모식도이다.
- [94] 도 1에서, 상기 실링 필름(20)은 상기 전자종이 표시장치(100)에서 잉크 수용층(10)의 잉크 조성물이 수용된 마이크로 공간을 실링하면서 상부 전극(30)과 합착시키기 위한 것으로서, 전술한 접착 필름 형성용 조성물로부터 형성된 광경화전 가공용 접착 필름을 상기 잉크 수용층(10)과 상기 상부 전극(30) 사이에 개재시킨 뒤, 이후 광경화하여 형성될 수 있다.
- [95] 상기 광경화는 예를 들어 UV 조사에 의해 수행할 수 있다.
- [96] 상기 광경화하기 위해 수행하는 UV 조사는 통상적으로 쓰이는 금속 할라이드 램프(Metal halide lamp)로 약 10초 내지 약 15초 동안 수행할 수 있다.
- [97] 상기 UV 조사되는 광량은 약  $0.5\text{ J/cm}^2$  내지 약  $2.0\text{ J/cm}^2$  이 바람직하며 더욱 바람직하게는 약  $1.0\text{ J/cm}^2$  내지 약  $1.5\text{ J/cm}^2$  조사한다.
- [98] 상부 전극(30) 및 하부 전극 (40)은, 예를 들어, ITO 전극을 포함하여 형성될 수 있다.
- [99] 상기 마이크로 공간은 마이크로 캡슐이나 또는 마이크로 컵으로 형성될 수 있다. 도 1에서는 마이크로 컵(5) 구조를 이용한 전자종이 표시장치를 나타낸다. 예를 들어, 상기 마이크로 컵(5)은 높이 약  $15\sim 30\mu\text{m}$ , 길이와 폭이 약  $5\sim 180\mu\text{m}$  으로 형성될 수 있다.
- [100] 상기 잉크 수용층(10)은 상기 마이크로 공간들이 배열되어 있고, 마이크로 공간 내부에 유기 용제(3)에 분산된 잉크 입자(1) 및 대전 입자(2)를 포함하는 잉크 조성물이 수용된다.
- [101] 상기 마이크로 공간의 상, 하부에는 상부 전극(30) 및 하부 전극 (40)이 각각 위치하여, 전압을 인가하면 유기 용제(3)에 분산되어 있는 대전 입자(2)들이 이동, 배열됨으로써 흑백 또는 칼라가 구현된다.
- [102] 마이크로 컵 방식의 전자종이 표시장치에서, 대전 입자(2)가 평행 방향으로 이동되는 것을 저지하기 위하여 격벽(4)이 형성된다.
- [103] 상기 격벽(4)은 화소와 화소를 구분하며, 마이크로 컵(5)의 공간을 일정하게 유지하는 역할을 한다. 또한, 플렉서블 디스플레이 장치에 적용되는 경우, 상기 격벽(4)은 마이크로 컵(5)의 공간을 일정하게 유지시키는 지지대 역할하고, 구부렸을 경우라도 격벽(4)이 상부 전극(30)과 하부 전극(40)과 떨어지지 않고 접착되어 있어야 한다.
- [104] 만약 상기 격벽(4)이 상, 하부의 ITO 전극(30)과 떨어져 들뜨게 되면, 각 마이크로 컵(5)의 화소 공간에 배치되어 있던 대전 입자(2)들이 다른 주변의 마이크로 컵(5)으로 이동하게 되어 화질이 불안정해지고, 화소가 떨어지게 되며,

그 결과 제품 자체의 불량성이 증가하는 문제가 발생하게 된다.

- [105] 이러한 문제가 발생하지 않도록 상기 실링 필름(20)에 의해 상부 전극(30) 과 잘 합착되어야 한다.
- [106] 상기 접착 필름 형성용 조성물로부터 형성된 상기 실링 필름(20)은 격벽과 상부 전극(30)과 잘 합착되도록 접착력이 우수하면서도, 택(tack) 접착력이 최소화되기 때문에 대전 입자(2)가 상기 실링 필름(20)에 고정되는 현상을 최소화시킬 수 있다.
- [107] 또한, 상기 실링 필름(20)은 하부에 위치하는 잉크 수용층(10)에 수용된 잉크 조성물(1, 2)과 직접 접촉하게 되고, 상기 실링 필름(20)은 전술한 접착 필름 형성용 조성물로부터 제조되기 때문에 우수한 고온 신뢰성 및 유기 용제에 대한 우수한 내화학성을 발휘할 수 있다.
- [108] 상기 잉크 조성물은, 예를 들어, 할로카본(halocarbon) 용제 또는 도데칸(dodecane) 유기 용제와 같은 용제(3)를 포함하는 경우가 많고, 상기 실링 필름(20)은 특히, 이러한 할로카본 용제 또는 도데칸 용제에 대하여 내화학성이 매우 우수하다.
- [109] 상기 할로카본 용제를 구체적으로, 메탄에 수소가 아닌 할로겐족으로 치환된 화합물을 총칭하며, Halocarbon사에서 판매되는 Halocarbon Oil0.8, Halocarbon1.8 등일 수 있고, 상기 도데칸 용제는 구체적으로 n-도데칸 일 수 있다.
- [110] 상기 실링 필름(20)은 두께는 약 5 $\mu$ m 내지 약 10 $\mu$ m인 투명한 필름으로 형성될 수 있다. 상기 두께 범위로 형성된 실링 필름(20)은 잉크 수용층(10)을 잘 실링하면서 격벽(4)과의 합착력이 우수하고, 또한, 투명하게 구현될 수 있다.
- [111]
- [112] 상기 실링 필름(20)의 할로카본 또는 도데칸 용액에 대한 용출량을 측정하여, 내화학 성능을 평가할 수 있다. 구체적으로, 하기 계산식 2에 의해 용출량 (X)를 얻을 수 있다.
- [113] [계산식 2]
- [114] 용출량 (X) [%] = [(실링 필름의 초기 무게 - 용제에 일정 시간 침지한 후의 실링 필름의 무게) / 실링 필름의 초기 무게] × 100
- [115]
- [116] 상기 식에서, 용제는 할로카본 및 도데칸 혼합 용제를 사용할 수 있고, 침지 시간은, 예를 들어, 상온에서 약 24 내지 약 48 시간 동안 일 수 있고, 고온 조건, 예를 들어 약 40 내지 약 60°C 조건 하에서 침지시켜 용출시킬 수 있다.
- [117] 상기 용출량(%)은 접착 조성물의 UV경화 후 접착필름이 되어 할로카본 및 도데칸 용매에 대하여 내화학성 정도를 가교 밀도로써 알려주는 지표이고, 상기 용출량 (X)이 낮을수록 내화학성이 우수하고, 상기 용출량 (X)은 전자종이 표시장치 등의 적용된 장치 구동 시의 고온 내구성과 밀접한 관계가 있다.
- [118] 상기 실링 필름(20)에 대하여 초기 무게를 측정한 뒤, 상기 전자종이용 표시장치에 사용되는 잉크 조성물의 용제로 흔히 사용되는 할로카본 용제 또는

도데칸 용제에 약 24 내지 약 48 시간 동안 침지한 뒤, 약 110°C에서 약 3~5시간 정도 건조하여 그 잔여 무게를 측정한 뒤 상기 계산식 2에 의해 용출량 (X)으로 얻은 값은 약 5% 이하일 수 있다. 이와 같이 상기 실링 필름(20)은 계산식 2에 의한 용출량이 약 5% 이하의 우수한 내화학성을 구현할 수 있다.

[119] 또한, 상기 접착 필름 형성용 조성물에 의해 제조된 상기 실링 필름의 표면은 페녹시 구조의 2차 알코올 -OH기와 광경화되면서 에폭시가 개환되어 발생된 히드록시기에 의해 친수성을 띄고, 예를 들어, 물에 대한 접촉각이 약 95° 이하로 구현될 수 있다.

[120]

[121] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[122]

[123] (실시예)

[124] 실시예 1

[125] 중량평균분자량 52,000g/mol, 유리전이온도 약 94°C의 페녹시 열경화성 수지는 Inchem사의 PKHH(상품명)를 메틸셀로솔브 용매에 30wt% 농도 용액으로 녹인 것을 300 메쉬로 필터링하여 페녹시 용액(P1)을 준비하였다. 상기 페녹시 용액(P1) 22.0g (이 중 PKHH 함유량: 6.6g), 고리형 에폭시 화합물인 Synasia사의 S-28 (비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트) 15.4g, 이소시아네이트계 경화제인 아사히카제 MFA-75X 0.06g, 및 양이온 광개시제인 UVI-6974 (Momentive사 제조, 트리알릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트염을 주성분으로 포함) 2.3g을 교반하면서 혼합하여 접착 필름 형성용 조성물을 제조하였다.

[126] 상기 조성물을 PET 이형 필름 상에 10 $\mu$ m 두께의 코팅층으로 형성한 뒤 140°C에서 3분 간 열풍으로 건조하여, 광경화전 가공용 접착 필름을 제조하였다.

[127] 상기 제조된 광경화전 가공용 접착 필름을 200mW 자외선 경화기로 10초 동안 조사하여 접착 필름을 얻었다. 광경화 조사량이 0.5J/cm<sup>2</sup> 이하로 작을 경우 광경화 후 표면에 택(tack)이 잔존할 수 있으므로 동일한 광량에서 측정을 실시하였다.

[128]

[129] 실시예 2

[130] 실시예 2는 페녹시 수지를 유리전이온도를 올려서 변경하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 접착 필름을 형성하였다.

[131] 중량평균분자량 60,000g/mol, 유리전이온도 약 98°C의 페녹시 열경화성 수지는 Inchem사의 PKFE(상품명)를 메틸셀로솔브 용매에 30wt% 용액으로 녹인 것을 300 메쉬로 필터링하여 페녹시 용액(P2)을 준비하였다. 페녹시 용액(P2) 22.0g (이 중 PKFE 함유량: 6.6g), 고리형 에폭시 화합물인 Synasia사의 S-28 (비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트) 15.4g, 이소시아네이트계 경화제인 아사히카제

MFA-75X 0.06g, 및 양이온 개시제인 UVI-6974 (Momentive사 제조, 트리알릴설포늄 헥사플루오로안티모네이트염을 주성분으로 포함) 2.3g을 교반하면서 혼합하여 접착 필름 형성용 조성물을 제조하였다.

[132] 상기 조성물을 PET 이형 필름 상에 10 $\mu$ m 두께의 코팅층으로 형성한 뒤 140°C에서 3분 간 열풍으로 건조하여, 광경화전 가공용 접착 필름을 제조하였다.

[133] 상기 제조된 광경화전 가공용 접착 필름을 200mW 자외선 경화기로 10초 동안 조사하여 접착 필름을 얻었다. 광경화 조사량이 0.5J/cm<sup>2</sup> 이하로 작을 경우 광경화 후 표면에 택(tack)이 잔존할 수 있으므로 동일한 광량에서 측정을 실시하였다.

[134]

[135] 비교예 1

[136] 중량평균분자량 52,000g/mol, 유리전이온도 94°C의 폐녹시 열경화성 수지는 Inchem사의 PKHH(상품명)을 메틸셀로솔브 용매에 30wt% 용액으로 녹인 것을 300 메쉬로 필터링하여 폐녹시 용액(P1)을 준비하였다. 폐녹시 용액(P1) 22.0g (이 중 PKHH 함유량: 6.6g), 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC, Nippon Kasei 제조) 15.4g, 다관능 티올 화합물 (상품명 PEMP, 펜타에리트리톨 테트라(3-머캅토-프로피오네이트)) 2.3g, 라디칼 개시제인 Irgacure184 (BASF사) 2.3g를 혼합하여 접착 필름 형성용 조성물을 제조하여, 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 접착 필름을 형성하였다. 비교예 1에서는 광경화성 화합물로서 PEMP를 사용하였기 때문에 라디칼 개시제를 함께 사용하였다.

[137]

[138] 비교예 2

[139] 열경화성 수지를 사용하지 않았으며, 메틸셀로솔브 15.4g에 에폭시 아크릴레이트 화합물 (미원스페셜티社의 PE-210) 6.6g, 다관능 티올 화합물 (상품명 PEMP, 펜타에리트리톨 테트라(3-머캅토-프로피오네이트)) 2.3g, 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC, Nippon Kasei 제조) 15.4g 중량부, 라디칼 개시제인 Irgacure184(Basf사) 2.3g 중량부를 혼합하여 접착 필름 형성용 조성물을 제조하여, 사용한 점을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 접착 필름을 형성하였다. 비교예 2에서도 광경화성 화합물로서 PEMP를 사용하였기 때문에 라디칼 개시제를 함께 사용하였다.

[140]

[141] 평가

[142] 실험예 1: 용출량 평가

[143] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 접착 필름을 할로카본 오일(Halocarbon사 Halocarbon oil0.8)과 n-도데칸 오일이 3:7 중량비로 혼합된 혼합 용제에 12 시간 동안 담근 후 300 메쉬의 체에 걸러서 110°C에서 3시간 건조시킨 후 무게를 측정하여 하기 계산식 2에 따라 용출량 (X) [%]을 측정하고 하기 표 1에

기재하였다.

[144] [계산식 2]

[145] 용출량 (X) [%] = [(접착 필름의 초기 무게 - 용제에 일정 시간 침지한 후의 접착 필름의 무게) / 접착 필름의 초기 무게] × 100

[146]

[147] **실험예 2: 내화학적 평가**

[148] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 접착 필름 상에 할로카본 오일(Halocarbon사 Halocarbon oil0.8)과 n-도데칸 오일이 3:7 중량비로 혼합된 혼합 용제를 스포이드로 1 방울 떨어뜨린 다음, 60°C 오븐에 12 시간 방치 후 번짐이 있는지 여부를 관찰 및 평가하여 하기 표 2에 기재하였다. 번짐 현상이 발생할 경우는 접착 필름이 할로카본에 대하여 내화학적성이 떨어짐을 의미한다. 즉, 이러한 경우, 할로카본이 경화된 필름에 침투가 되어 할로카본에 의해 쉽게 접착 필름이 습윤 및 팽창된다. 전자종이용 표시장치 내에서 이와 같이 습윤 및 팽창된 필름은 쉽게 분리되고, 메틸에틸케톤(MEK)을 도포 후 크린룸에서 사용하는 폴리에스테르 와이프(Polyester wipes) 및 면으로 러빙했을 때에도 필름이 쉽게 벗겨지게 된다. 쉽게 벗겨지게 될 경우는 할로카본혼합물에 의해 접착필름이 가고 밀도가 습윤 및 팽창되어 필름의 가고 밀도가 현저히 떨어진 것으로 판단되어 특정 용제에 내화학적성이 떨어진 것으로 판단하였다.

[149]

[150] **실험예 3: 물 접촉각 평가**

[151] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 접착 필름 상에 증류수를 스포이드로 1 방울 떨어뜨린 다음, 상온에서 접촉각 분석기 (Contact angle analyzer)를 이용하여 접촉각을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[152]

[153] **실험예 4: 점착력 (tack) 평가**

[154] Texture Analysis 제품의 루프텍 시험기를 이용하여 상기 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 광경화전 가공용 점착 필름을 3cm x 10cm로 크기로 제한한 샘플을 준비한 후, 60°C 챔버에 1시간 방치 후 스테인레스스틸 판 (sus plate)에 대하여 100mm/min 속도로 택(tack) 점착력을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[155]

[156] **실험예 5: 점착력 평가**

[157] 전자종이용 표시장치에 사용되는 마이크로 컵 시트를 준비하여 할로카본혼합물을 도포 후 70°C 조건에서 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 광경화전 가공용 점착 필름과 열라이미네이션으로 적층한 뒤, 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제시한 광경화 조건으로 광경화하여 접착한 뒤, 스프링 게이지 (spring gauge)를 이용하여 점착력을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[158]

[159] **실험예 6: 콘트라스트비 (CR) 측정 평가**

[160] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 광경화전 가공용 점착 필름을 잉크 조성물 (Carbon Black 과 TiO<sub>2</sub> 비드와 할로카본 용제의 혼합물, 제조사 Imige & Material사 제품 사용)이 채워진 마이크로 컵 시트와 열라미네이션으로 적층한 뒤, 광경화 후 60°C에서 24시간 방치 후 Minolta사 CM-3700A를 사용하여 White 반사율 및 Black 반사율을 각각 측정하였다.

[161] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 점착 필름에 대하여 White 반사율 / Black 반사율이 계산하여 콘트라스트비 (CR, contrast ratio) 값을 하기 표 1에 나타내었다.

[162]

[163] **실험예 7: 고온 신뢰성 평가**

[164] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 제조된 광경화전 가공용 점착 필름에 대하여 도 1의 구조를 갖는 전자종이용 표시장치를 제조하였다. 실링 필름의 광경화 조선은 실시예 1에서 기재된 조건과 동일하게 제조하였다. 전자종이용 표시장치를 제작한 후 60°C 240시간 방치한 후 Minolta사 CM-3700A를 사용하여 White/Black 반사율을 측정하여 콘트라스트 비 (contrast ratio)을 표시하였으며, 고온 방치 후에 콘트라스트비가 변화하는지 측정하였다. 하기 판단 기준에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다

[165] < 콘트라스트 변화율 판단 기준 >

[166] 양호: 5% 미만

[167] 불량: 5% 이상

[168]

[169] 표 1

[Table 1]

구분	용출량 (X, %)	내화학적(변짐 여부)	물 접촉각(°)	고온 Tac k (gf/cm <sup>2</sup> )	고온 신뢰성	점착력(g/cm <sup>2</sup> )	CR(White/Black)
실시예1	3.0	없음	85	75	양호	80	11.2
실시예2	1.0	없음	75	50	양호	65	12.4
비교예1	28.0	있음	120	100	불량	120	6.2
비교예2	20.0	있음	110	80	불량	103	6.0

[170]

- [171] 상기 표 1를 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2는 용출량이 5% 미만으로 측정되었고, 광경화 후의 물에 대한 접촉각이 약 90° 이내임을 알 수 있었다. 실시예 1 및 실시예 2의 경우 비교예 1 및 2와 상이하게 에폭시계 광경화성 화합물이 광경화되어 히드록시기를 포함하게 됨으로써 친수성을 띠게 되어 소수성이 강한 용제에 대하여 광경화 후에도 접촉각의 변화가 적음을 알 수 있었다.
- [172] 또한, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 적절한 분자량 및 유리전이온도를 갖는 폐녹시 열경화성 수지를 사용하여 비교예 1 및 2 대비하여 낮은 접촉각 및 용제에 대하여 우수한 내화학성을 보여주는 것으로 이해된다.
- [173] 비교예 2에서 고리형 에폭시계 광경화성 화합물이 아니지만 광경화형 에폭시계 광경화성 화합물을 사용하였음에도, 실시예 1 및 실시예 2와는 달리 물성 평가 결과가 열등하였다. 비교예 1 및 비교예 2에서는 히드록시기 함량이 상대적으로 작아져서 광경화 후 접촉각이 커지게 되어 소수성 용제에 노출이 심하게 되었고, 이로 인해 용제에 대한 내화학성 평가에서 열등함을 보였다.
- [174]
- [175] [부호의 설명]
- [176] 1: 잉크 입자
- [177] 2: 대전 입자
- [178] 3: 유기 용제
- [179] 4: 격벽
- [180] 5: 마이크로 공간
- [181] 10: 잉크 수용층
- [182] 20: 실링 필름
- [183] 30: 상부 전극
- [184] 40: 하부 전극
- [185] 100: 전자종이 표시장치
- [186]
- [187]
- [188]



## 청구범위

- [청구항 1] 페녹시계 열경화성 수지;  
고리형 에폭시계 광경화성 화합물;  
이소시아네이트계 열경화제; 및  
양이온 광개시제;  
를 포함하는 접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 페녹시계 열경화성 수지는 유리전이온도가 90 내지 120°C 인  
접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 페녹시계 열경화성 수지의 중량평균분자량은 40,000 g/mol  
내지 60,000 g/mol 인  
접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 페녹시계 열경화성 수지는 비스페놀 A 형 페녹시 수지,  
비스페놀 F 형 페녹시 수지, 비스페놀 AF 형 페녹시 수지,  
비스페놀 S 형 페녹시 수지, 브롬화비스페놀 A 형 페녹시 수지,  
브롬화비스페놀 F 형 페녹시 수지, 인 함유 페녹시 수지 및 이들의  
조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는  
접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물의 유리전이온도가 90 내지  
120°C 인  
접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물은 비스페놀 A 형 에폭시  
화합물, 비스페놀 F 형 에폭시 화합물, 비스페놀 S 형 에폭시  
화합물, 디시클로펜타디엔형 에폭시 화합물, 지환식 에폭시  
화합물, 브롬화에폭시 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진  
군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는  
접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 페녹시계 열경화성 수지 및 상기 고리형 에폭시계 광경화성  
화합물의 함량비가 1 : 1.5 내지 1 : 2.5인  
접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 양이온 광개시제는 오늄염계 자외선 개열형 개시제인

- 접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 양이온 광개시제는 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물 100 중량부 대비하여 5 중량부 내지 15 중량부로 포함된 접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 이소시아네이트계 열경화제는 상기 페녹시계 열경화성 수지 100 중량부 대비하여 0.1 중량부 내지 1.0 중량부로 포함된 접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
실란결합제, 무기결합제, 광택제, 젖음성 개선제, 안료, 소취제, 소포제, 산화방지제, 유기난연제, 증점제, 가소제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 첨가제를 더 포함하는 접착 필름 형성용 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 접착 필름 형성용 수지 조성물을 열처리에 의해 건조 및 열경화시켜 형성되고, 추가 광경화 가능한 광경화전 가공용 점착 필름.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,  
고상의 상기 페녹시 열경화성 수지의 경화물과 액상의 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물이 혼재된 광경화전 가공용 점착 필름.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,  
경화도가 95 내지 98%인 광경화전 가공용 점착 필름.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,  
고상의 상기 페녹시계 열경화성 수지가 액상의 상기 고리형 에폭시계 광경화성 화합물에 함침된 상태인 광경화전 가공용 점착 필름.
- [청구항 16] 제12항에 있어서,  
60°C에서 루프택(looftack) 측정기에 의해 스테인레스스틸 판 (sus plate)에 대하여 약 100mm/min 속도로 측정된 택(tack) 점착력의 측정 값이 30gf 내지 80gf 인 광경화전 가공용 점착 필름.
- [청구항 17] 제12항에 따른 광경화전 가공용 점착 필름에 대하여 광경화를 수행하여 제조된 점착 필름.
- [청구항 18] 상부 전극;  
상기 상부 전극에 대향하여 이격하여 위치한 하부 전극;

상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 위치하고, 격벽으로 구분된 마이크로 공간을 형성하고, 상기 마이크로 공간 내부에 잉크를 수용하는 잉크 수용층; 및  
상기 상부 전극과 상기 잉크 수용층을 접착하고, 제12항에 따른 광경화전 가공용 점착 필름을 광경화하여 형성된 실링 필름; 을 포함하는 전자종이 표시장치.

[청구항 19]

제18항에 있어서,  
상기 실링 필름은 두께는 5  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 의 투명한 필름인 전자종이 표시장치.

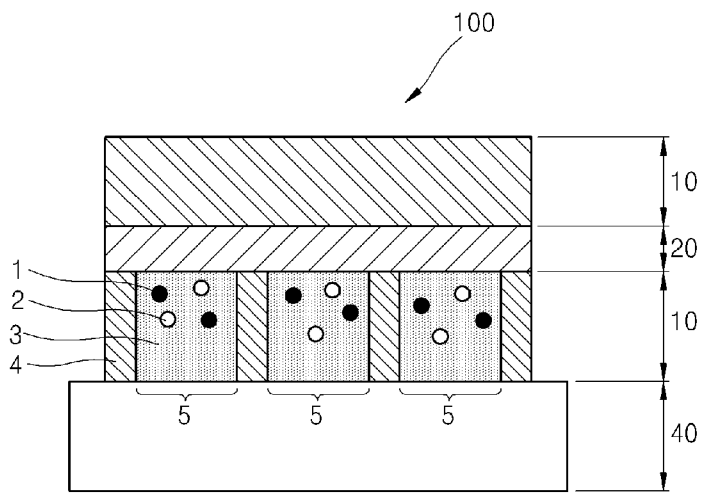
[청구항 20]

제18항에 있어서,  
상기 실링 필름을 90°C에서 할로카본 용제, 도데칸 용제 또는 이들의 혼합 용제에 12시간 동안 침지시키고, 상기 실링 필름이 상기 할로카본 용제 또는 도데칸 용제로 용출되는 용출량이 5 중량% 이하인 전자종이 표시장치.

[청구항 21]

제18항에 있어서,  
상기 실링 필름의 표면은 접촉각이 105° 이하인 전자종이 표시장치.

[Fig. 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011161

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C09J 171/10(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, C09J 7/00(2006.01)i, G02F 1/167(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)

C09J 171/10; C09J 163/00; C09J 201/00; C08L 63/00; C08L 71/12; C08G 65/38; C08G 59/62; C09J 7/02; C09J 4/00; C09J 7/00; G02F 1/167

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) &amp; Keywords: phenoxy, thermosetting resin, bisphenol, photo-curable compound, isocyanate heat curing agent, cationic photoinitiator, adhesive film, weight-average molecular weight, electrode, ink receiving layer, sealing film, electronic paper display device

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-533919 A (ADHESIVES RESEARCH, INC.) 10 November 2005 See abstract; [0025]-[0048]; and claims 1-10.	1-3,5-17
Y		4
A		18-21
Y	KR 10-0907366 B1 (NITTO DENKO CORPORATION) 10 July 2009 See abstract; paragraphs [0005]-[0026]; and claims 1-7.	4
A		1-3,5-21
A	KR 10-2010-0099627 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 13 September 2010 See paragraphs [0030]-[0043]; and claims 1-7.	1-21
A	US 4690957 A (FUJIOKA, HIROFUMI et al.) 01 September 1987 See abstract; column 2, lines 40-60 and column 3, line 40- column 4, line 36.	1-21
A	KR 10-2012-0120643 A (TORAY ADVANCED MATERIALS KOREA INC.) 02 November 2012 See abstract; paragraphs [0057]-[0088]; and claims 1-12.	1-21

 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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 FEBRUARY 2015 (24.02.2015)

Date of mailing of the international search report

24 FEBRUARY 2015 (24.02.2015)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer



Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/011161**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-533919 A	10/11/2005	AU 2003-261188 A1	09/02/2004
		AU 2003-261188 A8	09/02/2004
		CN 1678639 A	05/10/2005
		EP 1539825 A2	15/06/2005
		EP 1539825 A4	02/05/2007
		JP 2005-533919 A	10/11/2005
		KR 10-2005-0037561 A	22/04/2005
		US 2006-0100299 A1	11/05/2006
		WO 2004-009720 A2	29/01/2004
		WO 2004-009720 A3	29/04/2004
		KR 10-0907366 B1	10/07/2009
EP 1714991 B1	09/07/2014		
JP 2006-321984 A	30/11/2006		
US 2006-0234159 A1	19/10/2006		
US 2007-0181248 A1	09/08/2007		
US 7695586 B2	13/04/2010		
KR 10-2010-0099627 A	13/09/2010	CN 102753640 A	24/10/2012
		JP 2012-504698 A	23/02/2012
		JP 2014-043586 A	13/03/2014
		JP 5626548 B2	19/11/2014
		US 2011-0318580 A1	29/12/2011
		WO 2010-101324 A1	10/09/2010
US 4690957 A	01/09/1987	NONE	
KR 10-2012-0120643 A	02/11/2012	EP 2518114 A1	31/10/2012
		JP 2012-229399 A	22/11/2012
		JP 5613691 B2	29/10/2014
		US 2012-0269990 A1	25/10/2012
		US 2014-0107248 A1	17/04/2014

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C09J 171/10(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, C09J 7/00(2006.01)i, G02F 1/167(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09J 171/10; C09J 163/00; C09J 201/00; C08L 63/00; C08L 71/12; C08G 65/38; C08G 59/62; C09J 7/02; C09J 4/00; C09J 7/00; G02F 1/167 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: 폐녹시, 열경화성 수지, 비스페놀, 광경화성 화합물, 이소시아네이트 계 열경화제, 양이온 광개시제, 접착 필름, 중량평균분자량, 전극, 잉크 수용층, 실링 필름, 전자종이 표시장치		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2005-533919 A (Adhesives Research, Inc.) 2005.11.10 요약; [0025]-[0048]; 및 청구항 1-10 참조.	1-3,5-17
Y		4
A		18-21
Y	KR 10-0907366 B1 (닛토덴코 가부시키키가이샤) 2009.07.10 요약; 단락 [0005]-[0026]; 및 청구항 1-7 참조.	4
A		1-3,5-21
A	KR 10-2010-0099627 A (도레이첨단소재 주식회사) 2010.09.13 단락 [0030]-[0043]; 및 청구항 1-7 참조.	1-21
A	US 4690957 A (FUJIOKA, HIROFUMI 외 1명) 1987.09.01 요약; 컬럼 2, 라인 40-60 및 컬럼 3, 라인 40-컬럼 4, 라인 36 참조.	1-21
A	KR 10-2012-0120643 A (도레이첨단소재 주식회사) 2012.11.02 요약; 단락 [0057]-[0088]; 및 청구항 1-12 참조.	1-21
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 02월 24일 (24.02.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 02월 24일 (24.02.2015)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-533919 A	2005/11/10	AU 2003-261188 A1 AU 2003-261188 A8 CN 1678639 A EP 1539825 A2 EP 1539825 A4 JP 2005-533919 A KR 10-2005-0037561 A US 2006-0100299 A1 WO 2004-009720 A2 WO 2004-009720 A3	2004/02/09 2004/02/09 2005/10/05 2005/06/15 2007/05/02 2005/11/10 2005/04/22 2006/05/11 2004/01/29 2004/04/29
KR 10-0907366 B1	2009/07/10	EP 1714991 A1 EP 1714991 B1 JP 2006-321984 A US 2006-0234159 A1 US 2007-0181248 A1 US 7695586 B2	2006/10/25 2014/07/09 2006/11/30 2006/10/19 2007/08/09 2010/04/13
KR 10-2010-0099627 A	2010/09/13	CN 102753640 A JP 2012-504698 A JP 2014-043586 A JP 5626548 B2 US 2011-0318580 A1 WO 2010-101324 A1	2012/10/24 2012/02/23 2014/03/13 2014/11/19 2011/12/29 2010/09/10
US 4690957 A	1987/09/01	없음	
KR 10-2012-0120643 A	2012/11/02	EP 2518114 A1 JP 2012-229399 A JP 5613691 B2 US 2012-0269990 A1 US 2014-0107248 A1	2012/10/31 2012/11/22 2014/10/29 2012/10/25 2014/04/17