

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



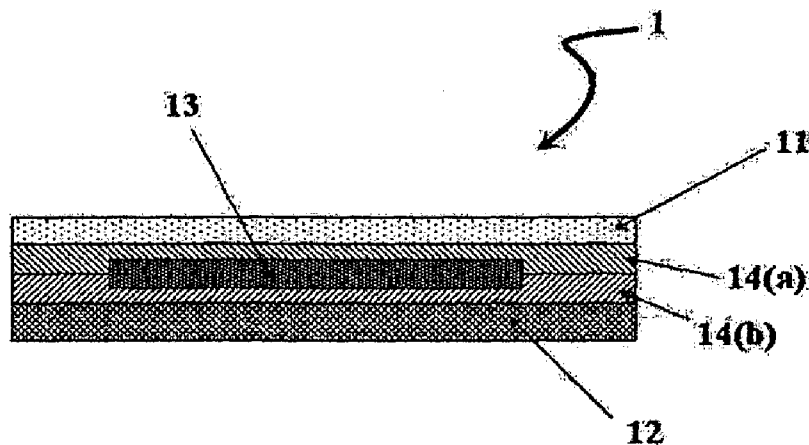
(10) 국제공개번호
WO 2014/104722 A1

- (51) 국제특허분류: *H01L 31/048* (2014.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012126
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 24일 (24.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 - 10-2012-0151830 2012년 12월 24일 (24.12.2012) KR
 - 10-2013-0104464 2013년 8월 30일 (30.08.2013) KR
 - 10-2013-0104466 2013년 8월 30일 (30.08.2013) KR
 - 10-2013-0104467 2013년 8월 30일 (30.08.2013) KR
 - 10-2013-0104465 2013년 8월 30일 (30.08.2013) KR
 - 10-2013-0162536 2013년 12월 24일 (24.12.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최성호 (CHOI, Sung Ho); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이충훈 (LEE, Choong Hoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 우지윤 (WOO, Ji Yoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김효주 (KIM, Hyo Ju); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 공진삼 (GONG, Jin Sam); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 135-936 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, 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, 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, LT, 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, 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).

[다음 쪽 계속]

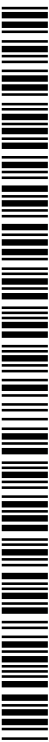
(54) Title: ENCAPSULATION MATERIAL FILM

(54) 발명의 명칭: 봉지재 필름



(57) Abstract: Embodiments of the present invention relates to an encapsulation material film, a method for manufacturing an encapsulation material film, an optoelectronic device, and a method for manufacturing an optoelectronic device, and can provide superior adhesive force with a front substrate and a back sheet, and specifically having long-term adhesive and heat resistance properties. Also, the present invention can provide the encapsulation material which does not have a negative effect on parts, such as optoelectronic elements or wire electrodes encapsulated in the optoelectronic devices, and on a working environment, and which can maintain superior workability and economic feasibility in device manufacturing.

(57) 요약서: 본 출원의 구현예들은 봉지재 필름, 봉지재 필름의 제조 방법, 광전자 장치 및 광전자 장치의 제조 방법에 관한 것으로, 전면 기판 및 이면 시트와 우수한 접착력, 특히 장기 접착 특성 및 내열성이 향상된 봉지재 필름을 제공할 수 있다. 또한, 상기 봉지재에 의하여 캡슐화되는 광전자 소자 또는 배선 전극 등과 같은 부품 및 작업 환경에 악영향을 미치지 않고, 장치 제조의 작업성 및 경제성 등을 우수하게 유지할 수 있는 광전자 장치를 제공할 수 있다.



WO 2014/104722 A1

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 봉지재 필름

기술분야

- [1] 본 출원의 구현예들은 봉지재 필름, 봉지재 필름의 제조 방법, 광전자 장치 및 광전자 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 광전지(Photovoltaic cell), 발광다이오드(LED: Light emitting diode) 또는 유기 발광다이오드(Organic LED) 등과 같은 광전자 장치(Optoelectronic device)는, 장치의 광 방출 또는 광 감지 부위를 캡슐화(Encapsulation)하는 봉지재(Encapsulant)를 포함할 수 있다.
- [3] 예를 들면, 태양전지 모듈은, 통상적으로 수광 기관인 투명 전면 기관, 봉지재, 광기전력 소자, 봉지재 및 이면 시트를 적층한 다음, 적층체를 진공 흡인하면서, 가열 압착하는 라미네이션(lamination)법으로 제조할 수 있다.
- [4] 태양전지 모듈에 사용되는 봉지재로는, 가공성, 시공성 및 비용 등의 관점에서 EVA(ethylene-vinyl acetate) 수지가 가장 많이 사용된다.
- [5] 그러나, EVA 수지는, 전면 기관 또는 이면 시트 등과 같이 광전자 장치에 포함되어 봉지재와 접촉하는 요소와의 접착 강도가 낮다. 따라서, 모듈이 옥외에서 장기간 노출되면, 층간 박리가 쉽게 일어난다는 문제가 있다. 또한, EVA 수지를 포함하는 봉지재를 사용하여 태양전지 모듈을 제조하는 과정에서는, 가열 압착 조건에 따라서는 EVA 수지가 열분해되어, 초산 가스 등이 발생할 수 있다. 이와 같은 초산 가스는, 작업 환경을 악화시킬 뿐만 아니라, 태양전지 모듈에 포함되는 광기전력 소자 또는 전극 등에 나쁜 영향을 미치고, 또한 모듈의 열화 및 발전 효율의 저하 등을 유발하는 문제가 있다.
- [6] 따라서, 장기 접착 특성이 향상된 광전자 장치용 봉지재에 대한 요구는 지속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 출원의 구현예들은 봉지재 필름, 봉지재 필름의 제조 방법, 광전자 장치 및 광전자 장치의 제조 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 출원의 하나의 구현예는, 기관에 대하여 우수한 접착력 및 내구성을 가지는 광전자 장치용 봉지재 필름을 제공한다.
- [9] 본 명세서에서 「변성 올레핀 수지」 및 「변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체」는 불포화 실란 화합물이 그래프팅된 올레핀 수지의 일부 실릴기의 탄화수고기가 히드록시기로 전환된 모이어티를 포함하면서도, 아민 관능기를 가지는 모이어티도 함께 포함하는 공중합체를 의미하며, 후술할 화학식 1로 표시되는

분지를 포함하는 공중합체와 동일한 의미로 사용된다. 또한, 상기와 같은 변성 올레핀 수지 또는 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체와 구분하기 위하여 아미노 실란 화합물의 존재 없이 불포화 실란 화합물만이 그래프팅된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는 「실란 변성 올레핀 수지」 또는 「실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체」로 정의한다.

- [10] 본 출원의 일 구현예에 의한 상기 봉지재 필름은 후술할 공중합체를 포함함으로써, 낮은 라미네이션 온도에서 라미네이트 되더라도 전면 기판에 대하여 우수한 접착력을 지니며, 110°C 이상, 예를 들어, 110°C, 130°C, 140°C, 150°C 또는 160°C의 온도에서 라미네이션 한 후에 측정된 박리력은, 50 N/15mm 이상, 60 N/15mm 이상, 70 N/15mm 이상, 80 N/15mm 이상, 90 N/15mm 이상, 100 N/15mm 이상, 110 N/15mm 이상, 60 N/15mm 이상, 120 N/15mm 이상, 130 N/15mm 이상, 140 N/15mm 이상, 150 N/15mm 이상, 160 N/15mm 이상, 165 N/15mm 이상, 170 N/15mm 이상, 180 N/15mm 이상, 또는 200 N/15mm 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 봉지재 필름의 전면 기판에 대한 박리력은, 160 N/15mm 이상, 보다 바람직하게는 180 N/15mm 이상일 수 있다. 상기 전면 기판에 대한 박리력은, 90°의 박리 각도 및 50 mm/min의 박리 속도에서 측정될 수 있으며, 상기 박리력은, 후술할 아미노 실란 화합물의 함량 범위에 따라 변할 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 전면 기판은 유리일 수 있다.
- [11] 상기 봉지재 필름과 유리 기판 사이의 접착력은, 라미네이션 온도가 상승함에 따라 상승하며, 예를 들어, 상기 봉지재 필름의 박리력 및 유리 기판과의 라미네이션 온도 사이에서는 하기 식 1과 같은 관계식을 만족한다. 즉, 본 출원의 봉지재 필름은, 예를 들어, 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [12] [식 1]
- [13]
$$P = \alpha_1 (T_L - 100) + \beta_1$$
- [14] 상기 식 1에서, P는 90°의 박리 각도 및 50mm/min의 박리 속도에서 측정된 유리 기판에 대한 봉지재 필름의 박리력을 나타내고, T_L 은 봉지재 필름과 유리 기판의 라미네이션 온도를 나타내며, α_1 은, 1 이상이고, β_1 은 40 이상이다.
- [15] 바람직하게는, 상기 식 1에서 α_1 은, 1.5 내지 4이고, β_1 은 50 내지 150이며, 보다 바람직하게는, α_1 은, 2.5 내지 3.3이고, β_1 은 70 내지 130이다.
- [16] 상기 식 1에서, 봉지재 필름과 유리 기판의 라미네이션 온도는, 100°C 이상의 온도, 예를 들어, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 또는 170°C일 수 있으며, 또한, 상기 라미네이션은 15분 30초, 예를 들어, 진공에서 5분, 압력 조건에서 30초 및 잔류 압력 조건에서 10분 동안 수행될 수 있다.
- [17] 본 출원의 봉지재 필름은, 상기 식 1을 만족함에 따라, 100°C 이상의 온도, 특히, 110°C 정도의 낮은 온도에서 라미네이트 한 경우에도 유리 기판에 대하여 우수한 접착력을 가지며, 또한, 라미네이션 온도의 상승에 따른 접착 강도의 증가량이 크므로, 다양한 조건의 라미네이션 공정에 우수하게 적용할 수 있는 장점이 있으며, 생산성이 향상되고, 이에 따라 생산 원가를 절감할 수 있다.

- [18] 또한, 본 출원의 봉지재 필름은 0.5 내지 2.5, 예를 들어, 0.5 내지 1.0, 0.5 내지 1.5, 1.0 내지 1.5, 1.25 내지 1.5 또는 1.25 내지 2.5의 황색 지수(Yellowness Index, 이하, YI) 값을 가질 수 있다. 상기 YI 값이 작을수록, 광전자 장치는 우수한 발전 효율을 가질 수 있다.
- [19] 상기 황색 지수란, 자외선에 노출 될 경우, 상기 봉지재 필름의 황변 현상을 정량화한 값으로서, ASTM D1925에 준거하여, UV/Vis 스펙트로미터를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 상기 UV/Vis 스펙트로미터를 이용하여, 상기 봉지재 필름의 400 nm 내지 700 nm의 파장 영역의 반사율을 측정하고, 이를 이용하여 하기 식 2에 의하여 황색 지수 값을 계산할 수 있다.
- [20] [식 2]
- [21] $YI = [100(1.28X_{CIE} - 1.06Z_{CIE})] / Y_{CIE}$
- [22] 상기 식 2에서, YI는 UV/VIS/NIR 스펙트로미터에서 색차 분석 프로그램을 이용하여 계산된 값으로, X_{CIE} , Y_{CIE} , Z_{CIE} 는 각각 빨강, 초록, 파랑 색 좌표가 나타내는 상대적인 값이다.
- [23] 또한, 본 출원의 봉지재 필름은 우수한 광투과도를 가진다. 예를 들어, 상기 봉지재 필름은 전광선 투과도 값이, 90.0 % 이상, 예를 들어 91.0% 이상, 91.2% 이상, 91.3% 이상, 91.5% 이상, 91.7% 이상, 91.9% 또는 92.1% 이상이며, 광전자 장치의 광전 효율을 고려하여, 전술한 범위의 전광선 투과도를 가지도록 조절될 수 있다.
- [24] 또한, 상기 봉지재 필름은 또한, 낮은 헤이즈 값을 가져, 우수한 투명도를 나타낸다. 예를 들어, 상기 봉지재 필름은, 4.0 % 이하, 예를 들어 3.5% 이하, 3.0% 이하, 2.5% 이하, 2.0% 이하 또는 1.5% 이하이며, 광전자 장치의 광전 효율을 고려하여, 전술한 범위의 헤이즈 값을 가지도록 조절될 수 있다.
- [25] 상기 전광선 투과도 및 헤이즈는 200 nm 이상의 파장의 빛, 예를 들어, 300 nm, 350 nm, 400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm 또는 600 nm의 빛의 파장에 대하여, 헤이즈미터로 측정된 값일 수 있으며, 바람직하게는 550 nm 파장의 빛에 대하여, 헤이즈미터로 측정된 값일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 전광선 투과도 및 헤이즈는 110°C, 130°C 또는 150°C의 온도에서 유리 기판에 라미네이트 된 뒤에 측정된 값일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [26] 또한, 상기 전광선 투과도는 UV/Vis 스펙트로스코피를 사용하여 측정될 수 있다. 이 경우, 상기 전광선 투과도는 200 nm 이상의 파장의 빛, 예를 들어 200 nm 내지 1300 nm, 250 내지 1300 nm, 또는 300 내지 1100 nm의 파장의 빛에 대하여 UV/Vis 스펙트로스코피를 사용하여 측정된 값일 수 있다.
- [27] 하나의 예시에서, 상기 광전자 장치용 봉지재 필름은 올레핀계 단량체로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄에 결합되고 하기 화학식 1로 표시되는 분지를 포함하는 공중합체를 포함한다. 상기 공중합체는 다양한 광전자 장치(optoelectronic device)에서 소자를 캡슐화하는 봉지재(Encapsulant)로 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 승온 라미네이션 공정

등에 적용되는 산업용 소재로도 사용될 수 있다.

- [28] [화학식 1]
- [29] $-\text{SiR}^1\text{R}^2_{(2-1)}\text{R}^3$
- [30] 상기 화학식 1에서,
- [31] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기, $-\text{R}^4\text{R}^5$ 또는 $-\text{R}^5$ 를 나타내고, R^4 는 산소 또는 황 원자이며, R^5 는 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내고, 1은 1 또는 2의 정수이며,
- [32] R^3 는 규소원자에 결합되어 있는 $-\text{OSiR}^6_m\text{R}^7_{(2-m)}\text{R}^8$ 를 나타내고,
- [33] R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기, $-\text{R}^9\text{R}^{10}$ 또는 $-\text{R}^{10}$ 를 나타내며, R^9 는 산소 또는 황 원자이고, R^{10} 는 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내며,
- [34] R^8 는 규소원자에 결합되어 있는 $-(\text{CH}_2)_n\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 를 나타내고, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 질소 원자에 결합되어 있는 수소 또는 R^{13}NH_2 를 나타내며, R^{13} 은 알킬렌을 나타내고,
- [35] 상기 m 은 1 또는 2의 정수이고, n 은 0 이상의 정수이다.
- [36] 상기 공중합체는 예를 들어, 올레핀계 단량체의 중합단위를 포함하는 주쇄에 그래프팅된 상기 화학식 1로 표시되는 분지를 포함하며, 상기 분지는, 일부 실릴기의 탄화수소기가 히드록시기로 전환된 모이어티를 포함하면서도, 아민 관능기를 가지는 모이어티도 함께 포함하는 구조를 가질 수 있다. 상기 공중합체가 히드록시기로 전환된 모이어티 뿐만 아니라, 아민 관능기까지 포함함으로써, 예를 들면, 광전자 장치 내에서 봉지재 하부의 유리기판 표면의 히드록시기와 아민 관능기 간에 수소결합이 형성되어 보다 우수한 접착 강도를 제공할 수 있으며, 봉지재 상부의 불소수지로 구성되는 이면 시트와 더 많은 수소결합을 형성하여 우수한 접착 강도를 제공할 수 있다.
- [37] 하나의 예시에서, 상기 화학식 1에서 알킬기의 탄소수는 1 내지 20, 1 내지 12, 1 내지 8 또는 1 내지 4일 수 있으며, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 부틸기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 또한, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20, 6 내지 18 또는 6 내지 12일 수 있으며, 예를 들어, 페닐기 또는 나프틸기, 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [39] 상기 아랄킬기는 상기 알킬기의 탄화수소기의 수소 원자 중 적어도 하나 이상이 아릴 라디칼에 의해 치환된 알킬기를 의미하며, 상기 아랄킬기의 탄소수는 7 내지 40, 7 내지 19 또는 7 내지 13일 수 있다. 상기 아랄킬기의 탄소수는 알킬기와 아릴 라디칼에 포함된 탄소수를 모두 합친 개수를 의미한다.
- [40] 상기 알킬렌기는 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 6 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬렌기일 수 있으며, 예를 들면, 에틸렌기 또는 프로필렌기일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [41] 또한, 상기 아실기는, $\text{RC}=\text{O}$ 로 표현되는 작용기로서, 상기 R 은 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 예를 들어 포르밀, 아세틸, 프로피오닐 또는 벤조일을

포함하나, 이들에 제한되지 않는다. 상기 아실기에 포함되는 알킬기 및 아릴기의 탄소수는 전술한 바와 동일하다,

- [42] 하나의 예시에서, 상기 R¹ 및 R² 중 적어도 하나 이상은 계에 존재하는 수분의 접근에 의해 가수분해될 수 있는 반응성 관능기일 수 있으며, 상기 R¹ 및/또는 R² 는 예를 들어, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아실옥시기, 할로젠기, 또는 아민기일 수 있다. 이 경우, 알콕시기의 예로는, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기를 들 수 있으며, 아실옥시기의 예로는 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 아실옥시기를 들 수 있고, 알킬티오기의 예로는, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기를 들 수 있다.
- [43] 또한, 하나의 구현예에서는, 상기 화학식 1에서의 R¹ 및/또는 R²는 알콕시기일 수 있으며, 구체적으로는 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 8의 알콕시기일 수 있으며, 다른 구현예들에서는 탄소수 1 내지 4의 알콕시기일 수 있고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기 또는 부톡시기 등을 들 수 있으며, 예를 들어 일부 구현예들에서 메톡시기 또는 에톡시기 등을 사용할 수 있다.
- [44] 또한, 상기 R¹ 또는 R²는 비반응성 관능기일 수 있으며, 예를 들어, 상기 R¹ 또는 R²는, 수소, 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기(aralkyl group)일 수 있다. 상기에서 알킬기는, 예를 들면, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수 있다. 또한, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 18, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 예를 들면 페닐기일 수 있고, 아랄킬기는 탄소수 7 내지 19, 또는 탄소수 7 내지 13의 아랄킬, 예를 들면 벤질기일 수 있다.
- [45] 상기에서 R³는 전술한 히드록시기로 전환된 모이어티와 아민 관능기를 가지는 모이어티를 함께 포함하는 관능기로서, 이를 통하여, 상기 공중합체는, 전술한 바와 같이 광전자 장치 내에서 봉지재 하부의 유리기관 표면의 히드록시기와 아민 관능기 간에 수소결합이 형성되어 보다 우수한 접착 강도를 제공할 수 있으며, 봉지재 상부의 불소수지로 구성되는 이면 시트와 더 많은 수소결합을 형성하여 우수한 접착 강도를 제공할 수 있다.
- [46] 또한, 상기 화학식 3에서 1은 1 내지 3의 정수이고, 일부 구현예에서는 2일 수 있다.
- [47] 하나의 예시에서, 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 히드록시기 또는 -R⁴R⁵를 나타내고, R⁴는 산소이며, R⁵는 알킬기를 나타내며, R³는 규소원자에 결합되어 있는 -OSiR⁶_mR⁷_(2-m)R⁸를 나타내고, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 히드록시기 또는 -R⁹R¹⁰를 나타내며, R⁹는 산소이고, R¹⁰는 알킬기를 나타내며, R⁸은 규소원자에 결합되어 있는 -(CH₂)_nNR¹¹R¹²를 나타내고, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 질소 원자에 결합되어 있는 수소 또는 R¹³NH₂를 나타내며, R¹³은 알킬렌을 나타낼 수 있다.

- [48] 또한, 보다 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 히드록시기를 나타내고, R^3 는 규소원자에 결합되어 있는 $-OSiR^6_mR^7_{(2-m)}R^8$ 를 나타내고, R^6 및 R^7 은 히드록시기를 나타내며, R^8 은 규소원자에 결합되어 있는 $-(CH_2)_nNR^{11}R^{12}$ 를 나타내고, R^{11} 은 수소, R^{12} 는 $R^{13}NH_2$ 를 나타내며, R^{13} 은 알킬렌을 나타낼 수 있다.
- [49] 상기에서 알킬기 및 알킬렌은 전술한 바와 동일하다.
- [50] 또한, 하나의 예시에서, 상기 공중합체는 주쇄에 결합되고 하기 화학식 2로 표시되는 분지를 추가로 포함할 수 있다.
- [51] [화학식 2]
- [52] $-SiR^{14}_oR^{15}_{(3-o)}$
- [53] 상기 화학식 2에서,
- [54] R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기, $-R^{16}R^{17}$ 또는 $-R^{17}$ 을 나타내고, R^{16} 은 산소 또는 황 원자이며, R^{17} 은 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내고, o 는 1 내지 3의 정수이다.
- [55] 바람직하게는, 상기 화학식 2에서, R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 히드록시기 또는 $-R^{16}R^{17}$ 을 나타내고, R^{16} 은 산소이며, R^{17} 은 알킬기를 나타낼 수 있다.
- [56] 상술한 바와 같이, 상기 공중합체는, 히드록시기로 전환된 모이어티 뿐만 아니라, 아민 관능기까지 포함함으로써, 상기 화학식 2로 표시되는 분지만을 포함하는 공중합체, 예를 들어, 올레핀 수지에 비닐기를 가지는 불포화 실란 화합물만이 공중합된 공중합체에 비하여, 실릴기의 일부 탄화수소기가 히드록시기로 전환되는 속도가 매우 빨라질 수 있다. 이에 따라, 상기 공중합체가 본 출원의 광전자 장치의 봉지재 필름에 포함될 경우, 화학식 2로 표시되는 분지만을 포함하는 공중합체에 비하여, 봉지재 하부의 유리기판 표면의 히드록시기와 아민 관능기 간에 수소결합이 더 많이 형성되어 보다 우수한 접착 강도를 제공할 수 있으며, 봉지재 상부의 불소수지로 구성되는 이면 시트와도 더 많은 수소결합을 형성하여 우수한 접착 강도를 제공할 수 있다.
- [57] 상기 봉지재 필름은, 상기 공중합체를 포함함으로써, 전면 기판에 대하여, 우수한 접착력을 지닐 수 있다.
- [58] 하나의 예시에서, 상기 공중합체에 중합된 형태로 포함되는 일부 실릴기의 탄화수소기가 히드록시기로 전환된 모이어티(A) 및 말단 아민 관능기가 도입된 모이어티(B)와, 상기 봉지재 필름의 라미네이션 과정에서, 아미노 실란 화합물에 의해서 가수분해가 촉진되어 메톡시실릴기($Si-O-CH_3$)가 실라놀기($Si-OH$)로 전환된 정도는 FT-IR 분석에 의하여 측정될 수 있다.
- [59] 예를 들어, 상기 공중합체는, ATR법에 의하여 FT-IR로 측정된 파수(wave number)가 705 cm^{-1} 내지 735 cm^{-1} 영역에서의 메틸렌기(CH_2)의 피크 면적(S_m)에 대한 파수가 3100 cm^{-1} 내지 3600 cm^{-1} 영역에서의 실라놀기($Si-OH$) 및 아민기(NH_2)의 피크 면적(S_a)의 비율 S_a/S_m 이, 1.5 이상, 예를 들어, 2.0 이상, 2.5 이상, 2.85 이상, 3.5 이상, 5.0 이상, 5.25 이상, 6.0 이상, 6.5 이상, 또는 7.0 이상일 수 있다.

상기 공중합체의 피크 면적 비율 S_a/S_m 의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 면적 비율 S_a/S_m 는 10.0 이하, 9.0 이하 또는 8.0 이하일 수 있다. 상기 공중합체의 FT-IR로 측정된 실라놀기(Si-OH) 및 아민기(NH₂)의 피크 면적(S_a)은 아미노 실란 화합물의 함량에 따라 증가할 수 있다.

- [60] 또한, 상기 봉지재 필름은, ATR법에 의하여 FT-IR로 측정된 파수가 705 cm⁻¹ 내지 735 cm⁻¹ 영역에서의 메틸렌기(CH₂)의 피크 면적(S_m)에 대한 파수가 3100 cm⁻¹ 내지 3600 cm⁻¹ 영역에서의 실라놀기(Si-OH) 및 아민기(NH₂)의 피크 면적(S_a)의 비율 S_a/S_m 이 0.6 이상, 예를 들어, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상, 1.1 이상, 1.2 이상, 1.25 이상, 1.5 이상 또는 2.0 이상일 수 있다. 상기 봉지재 필름의 피크 면적 비율 S_a/S_m 의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 면적 비율 S_a/S_m 는 10.0 이하, 9.0 이하, 8.0 이하, 6.0 이하, 5.0 이하, 또는 4.0 이하일 수 있다. 상기 공중합체와 마찬가지로, 상기 봉지재 필름의 FT-IR로 측정된 실라놀기(Si-OH) 및 아민기(NH₂)의 피크 면적(S_a)은 아미노 실란 화합물의 함량에 따라 증가할 수 있다.
- [61] 상기 ATR법(감쇠 전 반사 흡수 분광법, Attenuated Total Reflection absorption spectroscopy)은, 석영 등 굴절률이 큰 투명 물질과 시료(고체 또는 액체)를 밀착시켜 투명 물질 측에서 입사광을 조사하면 전반사가 일어나지만, 반사광은 밀착면 근방에서 극히 일부 시료에 의해 흡수되는 현상을 이용하여 분광 측정을 하는 방법을 의미한다. 본 출원의 FT-IR 측정 방법에서, 상기 투명 물질은 다이아몬드/징크세레나이드(diamond/ZnSe), 광의 입사각은 45°일 수 있으며, 피크의 값은 32회 반사하여 측정된 값일 수 있다.
- [62] 하나의 예시에서, 상기 실라놀기(Si-OH) 및 아민기(NH₂)의 피크 면적과 메틸렌기의 피크 면적은 FT-IR 기기로 파수(wave number)가 600 cm⁻¹에서 4000 cm⁻¹ 영역의 적외선의 흡수율을 측정하고, 이를 이용하여 각 피크의 면적을 측정하여 계산될 수 있다. 예를 들어, 실라놀기(Si-OH)와 아미노기(NH₂) 피크의 면적은, 파수가 2400 cm⁻¹에서 3800 cm⁻¹까지 기준선을 잡고, 파수가 3100 cm⁻¹에서 3600 cm⁻¹까지 피크의 면적을 적분하여 계산될 수 있으며, 메틸렌기(CH₂) 피크의 면적은 파수가 690 cm⁻¹에서 760 cm⁻¹까지 기준선을 잡고, 파수가 705 cm⁻¹에서 735 cm⁻¹까지 피크의 면적을 적분하여 계산될 수 있다. 상기에서, 파수(wave number)는 조사되는 적외선 파장의 역수(1/λ)를 의미한다.
- [63]
- [64] 본 출원의 또 다른 구현예는, 봉지재 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [65] 하나의 예시에서, 상기 제조 방법은, 올레핀 수지 조성물을 압출 반응시켜 변성 올레핀 수지를 제조하는 단계를 포함한다. 상기 올레핀 수지 조성물은, 올레핀 수지, 불포화 실란 화합물, 상기 불포화 실란 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 35 중량부의 아미노 실란 화합물 및 라디칼 개시제를 포함한다.
- [66] 또한, 하나의 예시에서, 본 출원의 봉지재 필름의 제조 방법은 상기 변성 올레핀 수지를 제조하는 단계 전에 올레핀 수지 조성물을 준비하는 단계를 추가로

포함할 수 있다.

- [67] 상기 올레핀 수지는 올레핀으로 분류될 수 있는 수지라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 4-페닐-1-부텐, 6-페닐-1-헥센, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센, 5-메틸-1-헥센, 3,3-디메틸-1-펜텐, 3,4-디메틸-1-펜텐, 4,4-디메틸-1-펜텐 또는 비닐시클로헥산 등의 α -올레핀류; 1,3-부타디엔, 1,4-부타디엔, 1,5-헥사디엔 등의 디엔류; 헥사플루오로프로펜, 테트라플루오로에틸렌, 2-플루오로프로펜, 플루오로에틸렌, 1,1-디플루오로에틸렌, 3-플루오로프로펜, 트리플루오로에틸렌 또는 3,4-디클로로-1-부텐 등의 할로젠 치환 α -올레핀류; 시클로펜텐, 시클로헥센, 노르보넨, 5-메틸노르보넨, 5-에틸노르보넨, 5-프로필노르보넨, 5,6-디메틸노르보넨 또는 5-벤질노르보넨 등의 고리상 올레핀류에서 선택되는 1종 이상의 올레핀계 단량체의 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [68] 또한, 상기 올레핀 수지는 동일한 조성의 단량체(들)로부터 제조 되었더라도 배열의 형태가 상이한 중합체를 모두 포함한다. 예를 들면, 본 출원의 구현예들에서는 용도에 따라 수지 조성물의 점도 또는 물성을 적절하게 조절하기 위하여 상기 올레핀 수지에 포함되는 공중합체의 배열을 랜덤형태, 교차형태, 블록형태 또는 상이한 세그먼트 등으로 조절하여 사용할 수 있다.
- [69] 본 출원의 구현예들에서, 상기 올레핀 수지는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체 또는 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체일 수 있고, 하나의 구현예에서는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체일 수 있다.
- [70] 상기 「에틸렌/ α -올레핀 공중합체」는 주성분으로 에틸렌 및 α -올레핀을 중합된 형태로 포함하는 폴리올레핀을 의미하며, 구체적으로 에틸렌의 단일 중합체(homopolymer)는 물론, 적어도 50 mol% 이상의 에틸렌을 중합 단위로 포함하면서 3개 이상의 탄소 원자를 가지는 올레핀 단량체 또는 그 외의 다른 공단량체를 중합 단위로 함께 포함하고 있는 공중합체(copolymer)를 의미할 수 있다.
- [71] 상기 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는 예를 들면, 저밀도 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 중밀도 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 고밀도 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 초저밀도 에틸렌/ α -올레핀 공중합체, 극초저밀도 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 및 직쇄상 저밀도 에틸렌/ α -올레핀 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있다.
- [72] 측쇄가 많은 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는, 일반적으로 밀도가 낮고, 측쇄가 적은 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는, 일반적으로 밀도가 높다. 또한, 측쇄가 많을수록 그래프팅의 효율이 높아진다. 따라서, 본 출원의 일 구현예에서는 불포화 실란 화합물 및 아미노 실란이 그래프팅되는 올레핀 수지로 측쇄가 많은 저밀도의 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용할 수 있고, 이를 통해 그래프팅의 효율을 높여 봉지재의 점착력을 향상시킬 수 있다.

- [73] 이에 따라, 본 출원의 구현예들에서는 구체적으로 밀도가 약 0.85 g/cm³ 내지 0.96 g/cm³, 예를 들어, 밀도가 약 0.85 g/cm³ 내지 0.92 g/cm³, 0.86 g/cm³ 내지 0.91 g/cm³, 0.87 g/cm³ 내지 0.90 g/cm³, 0.88 g/cm³ 내지 0.91 g/cm³ 또는 0.87 g/cm³ 내지 0.905 g/cm³인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [74] 또한, 상기 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는, MFR(Melt Flow Rate)이 190°C에서 2.16kg의 하중 하에서, 약 1.0 g/10분 내지 약 50.0 g/10분, 약 1.0 g/10분 내지 30.0 g/10분, 약 1.0 g/10분 내지 약 10.0 g/10분, 약 1.0 g/10분 내지 8.0 g/10분, 또는 약 3.0 g/10분 내지 7.0 g/10분일 수 있다. 이러한 범위의 MFR을 가질 경우, 예를 들어, 상기 올레핀 수지가 낮은 분자량을 가져 올레핀 수지 조성물이 우수한 성형성 등을 나타낼 수 있다. 이와 같은 MFR (용융 유동 속도)는 예를 들어, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 경우 190°C에서 2.16kg의 하중 하에 측정될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [75] 상기 올레핀 수지 조성물에 포함되는 불포화 실란 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 불포화 실란 화합물로, 상기 올레핀 수지에 라디칼 개시제 등의 존재 하에서 올레핀계 단량체의 중합단위를 포함하는 주쇄에 그래프팅(grafting)되어 변성 올레핀 수지 또는 실란 변성 올레핀 수지에 중합된 형태로 포함될 수 있다. 즉, 상기 올레핀 수지 조성물은, 올레핀 수지에 하기 화학식 3으로 표시되는 불포화 실란 화합물이 그래프팅되는 그래프트 중합체를 제조할 수 있다.
- [76] [화학식 3]
- [77] $\text{DSiR}^{18}\text{R}^{19}_{(3-p)}$
- [78] 상기 화학식 3에서, D는 규소 원자에 결합되어 있는 알케닐을 나타낸다. 상기 알케닐은 적어도 하나 이상의 불포화기, 예를 들면 이중 결합을 가지는 작용기를 의미하며, 상기 알케닐의 탄소수는 2 내지 20, 2 내지 12 또는 2 내지 6일 수 있다. 상기 알케닐은, 예를 들어, 상기 D는 비닐, 알릴, 프로페닐, 이소프로페닐, 부테닐, 헥세닐, 사이클로헥세닐 또는 γ -메타크릴옥시프로필 등일 수 있고, 일레로 비닐일 수 있다.
- [79] R^{18} 은 규소 원자에 결합되어 있는 히드록시기, 할로젠, 아민기 또는 $-\text{R}^{20}\text{R}^{21}$ 을 나타내며, R^{20} 은 산소 또는 황 원자이고, R^{21} 은 알킬기, 아릴기 또는 아실기를 나타내며, R^{19} 은 규소 원자에 결합되어 있는 수소, 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타낼 수 있다.
- [80] 하나의 예시에서, 상기 R^{18} 은 계에 존재하는 수분의 접근에 의해 가수분해될 수 있는 반응성 관능기일 수 있으며, 이에 대한 설명은 전술한 반응성 관능기와 동일한 바 생략한다.
- [81] 또한, 상기 R^{19} 은 비반응성 관능기일 수 있으며, 이에 대한 설명은 전술한 비반응성 관능기와 동일한 바 생략한다.
- [82] 또한, 상기 화학식 3에서 p는 1 내지 3의 정수이고, 일부 구현예에서는 3일 수 있다.

- [83] 상기 화학식 3의 불포화 실란 화합물의 구체적인 예는 비닐 알콕시 실란일 수 있다. 예를 들어, 상기 불포화 실란 화합물은 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리프로폭시 실란, 비닐트리아소프로폭시 실란, 비닐트리부톡시 실란, 비닐트리펜톡시 실란, 비닐트리페녹시 실란, 또는 비닐트리아세톡시 실란 등을 들 수 있고, 일례로는 이 중 비닐트리메톡시 실란 또는 비닐트리에톡시 실란을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [84] 하나의 예시에서 상기 올레핀 수지 조성물은 상기 화학식 3의 불포화 실란 화합물을 전체 올레핀 수지 조성물 중 고형분 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 10.0 중량부, 0.5 중량부 내지 7.0 중량부, 1.0 중량부 내지 5.5 중량부 또는 0.5 내지 5.0 중량부로 포함할 수 있다. 이러한 범위에서, 상기 공중합체의 접착성, 예를 들면, 유리 기판, 이면 시트 등에 대한 접착성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [85] 특별히 달리 규정하지 않는 한, 본 명세서에서 단위 중량부는 중량 비율을 의미한다.
- [86] 하나의 예시에서, 상기 올레핀 수지 조성물은 아미노 실란 화합물을 포함한다. 상기 아미노 실란 화합물은 올레핀 수지, 예를 들어, 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 그래프팅 변성 단계에서 상기 올레핀 수지에 그래프팅된 불포화 실란 화합물의 알콕시기와 같은 반응성 관능기를 히드록시기로 전환하는 가수분해 반응을 촉진시키는 촉매로서 작용함으로써 상 하부의 유리기판 또는 불소 수지로 구성되는 이면 시트와 접착 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 또한 이와 동시에, 상기 아미노 실란 화합물은 직접 공중합 반응에 반응물로서도 관여함으로써, 전술한 상기 공중합체에 아민 관능기를 가지는 모이어티를 제공할 수 있다.
- [87] 상기 아미노 실란 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [88] [화학식 4]
- [89] $\text{SiR}^{22}_q\text{R}^{23}_{(4-q)}$
- [90] 상기 화학식 4에서, R^{22} 는 규소 원자에 결합되어 있는 $-(\text{CH}_2)_r\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$ 를 나타내고, R^{24} 및 R^{25} 는 각각 독립적으로 질소 원자에 결합되어 있는 수소 또는 R^{26}NH_2 를 나타내며, R^{26} 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌을 나타낸다.
- [91] 또한, R^{23} 은 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기 $-\text{R}^{27}\text{R}^{28}$ 또는 $-\text{R}^{28}$ 을 나타내며, R^{27} 은 산소 또는 황 원자이고, R^{28} 은 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타낸다.
- [92] 이 경우, 상기 q 는 1 내지 4의 정수이며, r 은 0 이상의 정수이다.
- [93] 상기에서 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 아실기 및 알킬렌은 상술한 바와 동일한 바, 이에 관한 설명은 생략한다.
- [94] 바람직하게는, 상기 화학식 4에서, R^{23} 은 규소 원자에 결합되어 있는 $-\text{R}^{27}\text{R}^{28}$ 을 나타내며, R^{27} 은 산소 원자이고, R^{28} 은 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타낼 수 있으며, R^{22} 는 규소 원자에 결합되어 있는 $-(\text{CH}_2)_r\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$ 를 나타내고, R^{24} 및 R^{25} 는 수소이거나, 또는 R^{24} 는 수소, R^{25} 는 R^{26}NH_2 를 나타낼 수

있으며, 상기에서 R^{26} 은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌일 수 있다. 또한, 이 경우, r은 2 내지 5의 정수일 수 있다.

- [95] 상기 아미노 실란 화합물은 올레핀 수지의 변성 단계, 즉, 변성 올레핀 수지의 제조단계에서 투입될 수 있다.
- [96] 또한, 상기 아미노 실란 화합물은 조성물에 포함되는 다른 성분, 예를 들면, 후술하는 바와 같은 UV 안정제 등에도 악영향을 미치지 않고, 전체적인 조성물의 물성을 의도한 대로 안정적으로 유지할 수 있다.
- [97] 본 출원의 구현예들에서 사용 가능한 아미노 실란 화합물로는 아민기를 포함하는 실란 화합물로서, 1차 아민, 2차 아민이면, 특별히 제한되지 아니한다. 예를 들어, 아미노 실란 화합물로는 아미노트리알콕시실란, 아미노디알콕시실란 등을 사용할 수 있으며, 예로는 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; APTES), 비스[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민, 비스[(3-트리메톡시실릴)프로필]아민, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 (N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine; DAS), 아미노에틸아미노프로필트리에톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노에틸아미노메틸트리에톡시실란, 아미노에틸아미노메틸메틸디에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리메톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필메틸디메톡시실란, 디에틸렌아미노메틸메틸디에톡시실란, (N-페닐아미노)메틸트리메톡시실란, (N-페닐아미노)메틸트리에톡시실란, (N-페닐아미노)메틸메틸디메톡시실란, (N-페닐아미노)메틸메틸디에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필메틸디메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필메틸디에톡시실란, 및 N-(N-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 상기 아미노 실란 화합물은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [98] 상기 아미노 실란 화합물은 전체 올레핀 수지 조성물 중 고형분 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 2.0 중량부로 포함될 수 있으며, 0.01 내지 0.5 중량부, 0.1 내지 0.25 중량부, 0.2 내지 0.5 중량부, 0.5 내지 1.25 중량부, 0.1 내지 1.5 중량부

또는 0.2 내지 2.0 중량부로 포함될 수도 있다. 이러한 중량 비율에서 수지 조성물의 물성을 효과적으로 조절하고, 전술한 전면 기관 및 이면 시트와의 접착력을 높이며, 수지 조성물에 포함되는 다른 첨가제의 활성도 우수하게 유지할 수 있다. 첨가되는 아미노 실란 화합물의 함량이 과량일 경우, 수지가 조기에 변색이 일어나거나 공정 중에 다량의 겔이 형성되어서 제조되는 시트의 외형에 악영향을 줄 수 있다.

- [99] 상기 아미노 실란 화합물은 전체 올레핀 수지 조성물 중 불포화 실란 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 35 중량부, 예를 들어, 2 내지 6 중량부, 2 내지 6 중량부, 5 내지 5.5 중량부, 2 내지 15 중량부, 5 내지 15 중량부, 10 내지 35 중량부, 5 내지 35 중량부, 15 내지 33.3 중량부 또는 2 내지 33.3 중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 또한, 상기 아미노 실란 화합물은 전체 올레핀 수지 조성물 내의 실란 화합물 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부, 예를 들어, 2 내지 30 중량부, 2 내지 25 중량부, 1 내지 25 중량부, 2 내지 6 중량부, 1 내지 10 중량부, 4 내지 12 중량부, 5 내지 10 중량부, 2 내지 10 중량부 또는 2 내지 5 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 아미노 실란 화합물의 함량 범위로 조절된 올레핀 수지 조성물을 반응 압출 시킬 경우, 제조된 봉지재 필름과 전면 기관 사이의 접착력이 우수하게 나타나며, 상기 아미노 실란 화합물이 지나치게 많이 포함될 경우, 제조된 봉지재 필름의 황색 지수(Yellowness Index)가 높아져, 봉지재 필름의 다른 물성에 영향을 미칠 수 있다.
- [100] 상기 아미노 실란 화합물과 상기 불포화 실란 화합물은 실릴기를 포함하는 측면에서는 유사하나, 각각 아민 관능기를 포함하고, 불포화기를 가지는 점에서 상이한 것으로서, 상기 올레핀 수지 조성물에는 두 물질이 모두 포함되며, 이 경우, 둘 중 한 가지 물질만 포함된 경우에 비하여 우수한 접착성을 제공할 수 있다. 여기서, 아미노 실란 화합물이 첨가됨에 따라 불포화 실란 화합물의 함량과 무관하게 절대적으로 접착 성능이 향상될 수도 있으나, 동일 함량 조건의 불포화 실란 화합물을 사용하는 경우에도, 아미노 실란 화합물이 첨가된 경우, 접착 성능이 보다 향상될 수 있다.
- [101] 나아가 본 출원의 제조방법에 의하면, 단순히 알킬실란, 알킬아민을 사용하여 봉지재를 제조한 경우에 비해서 월등히 우수한 접착 성능을 가지는 봉지재를 제공할 수 있다. 예를 들어, 알킬아민만을 사용한 경우에는, 상기 알킬아민이 비닐 실란 또는 아미노 실란 화합물과 달리, 그래프팅 중합 반응에 참여하지 않고, 계에 잔존하는 물질로 남게 되어, 추후 변성 올레핀 수지의 표면으로 이동하거나, 시트상의 봉지재로 제조 시 시트의 표면으로 이동하게 된다. 따라서, 계에 잔존하는 물질들로 인해 장기 내구성이 저하되는 결과를 가져오게 된다. 나아가, 일부 알킬아민의 경우에는, 녹는점이 약 27 내지 29°C로 그 이하의 온도범위에서는 다른 반응 물질, 예를 들어 액상의 실란 화합물과 혼화성이 떨어지는 문제점도 존재한다.
- [102] 하나의 예시에서, 상기 올레핀 수지 조성물은 라디칼 개시제를 포함한다. 상기

라디칼 개시제는 상기 올레핀 수지에 불포화 실란 화합물이 그래프트되는 반응을 개시하는 역할을 할 수 있다.

- [103] 상기 라디칼 개시제로는 비닐기의 라디칼 중합을 개시할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 유기 과산화물, 히드로과산화물 또는 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 구체적으로는, t-부틸큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디-큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-3-헥신 등의 디알킬 퍼옥사이드류; 큐멘 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 히드로 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(히드로퍼옥시)헥산, t-부틸히드로퍼옥사이드 등의 히드로 퍼옥사이드류; 비스-3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, o-메틸벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드류; t-부틸퍼옥시 아이소 부틸레이트, t-부틸퍼옥시 아세테이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시 피바레이트, t-부틸퍼옥시 옥토에이트, t-부틸퍼옥시아이소프로필 카보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸퍼옥시프탈레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)-3-헥신 등의 퍼옥시 에스터류; 및 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드 등의 케톤 퍼옥사이드류; 라우릴 퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [104] 상기와 같은 라디칼 개시제는 전체 올레핀 수지 조성물 중 고형분 100 중량부를 기준으로 0.001 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [105] 상기 올레핀 수지 조성물은, 필요에 따라서 광안정제, UV 흡수제 및 열안정제 등으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [106] 상기 광안정제는, 상기 조성물이 적용되는 용도에 따라서 올레핀 수지의 광열화 개시의 활성종을 포착하여, 광산화를 방지하는 역할을 할 수 있다. 사용할 수 있는 광안정제의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 힌더드 아민계 화합물 또는 힌더드 피페리딘계 화합물 등과 같은 공지의 화합물을 사용할 수 있다.
- [107] 상기 UV 흡수제는, 조성물의 용도에 따라서, 태양광 등으로부터의 자외선을 흡수하여, 분자 내에서 무해한 열 에너지로 변환시켜, 올레핀 수지 중의 광열화 개시의 활성종이 여기되는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다. 사용할 수 있는 UV 흡수제의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 아크릴니트릴계, 금속 착염계, 힌더드 아민계, 초미립자 산화 티탄 또는 초미립자 산화 아연 등의 무기계 UV 흡수제 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [108] 또한, 상기 열안정제의 예로는, 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스테르 아인산, 테트라키스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포네이트 및 비스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)펜타에리쓰리톨디포스파이트 등의 인계 열안정제; 8-히드록시-5,7-디-*tert*-부틸-푸란-2-온과 *o*-크실렌과의 반응 생성물 등의 락톤계 열안정제를 들 수 있고, 상기 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [109] 상기 올레핀 수지 조성물에서, 상기 광안정제, UV 흡수제 및/또는 열안정제의 함량은 특별히 한정되지 않는다. 즉, 상기 첨가제의 함량은, 수지 조성물의 용도, 첨가제의 형상이나 밀도 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있고, 통상적으로 수지 조성물의 전체 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 5 중량부의 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [110] 또한, 예시적인 상기 올레핀 수지 조성물은, 상기 성분 외에도, 수지 성분이 적용되는 용도에 따라, 해당 분야에서 공지되어 있는 다양한 첨가제를 적절히 추가로 포함할 수 있다.
- [111] 상기 변성 올레핀 수지의 제조방법은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 전술한 올레핀 수지 조성물을 반응기에 첨가하고, 반응기 내에서 혼합한 뒤, 적절한 라디칼 개시제의 존재 하에서 가열 용융을 통해 그래프팅 압출 반응함으로써 제조할 수 있다.
- [112] 상기 올레핀 수지 조성물의 경우, 압출 과정을 거치면서 화학적으로 불안정해진 변성 올레핀 수지의 실란 변성 모이어티의 반응성 실릴기, 예를 들어 메톡시실릴기(Si-O-CH_3)가 상기와 같은 라미네이션 등의 모듈화 과정에서 아미노 실란 화합물에 의해서 가수분해가 촉진되어 실라놀기(Si-OH)로 전환되게 되며, 광전자 장치의 전면 기판 표면의 히드록시기 등의 잔기와 탈수축합에 의한 화학적 공유 결합을 형성하여 높은 접착력을 나타낼 수 있다.
- [113] 뿐만 아니라, 근래 많이 사용되는 불소중합체를 함유하는 표면층을 갖는 이면 시트와의 계면에서도 불소와 실라놀기가 수소 결합을 형성함으로써 종래 봉지재와 달리 높은 계면 접착력을 나타낼 수 있다. 또한, 소량의 아미노 실란 화합물에 의해 도입된 아민 관능기를 가지는 모이어티에 의해 불소와의 비공유 결합 사이트가 증가되어 높은 접착 강도를 제공할 수 있다.
- [114] 상기 변성 올레핀 수지가 제조되는 반응기의 종류는, 가열 용융 또는 액상 상태의 반응물을 반응시켜 목적하는 수지를 제조할 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 반응기는 압출기 또는 호퍼를 구비한 압출기일 수 있다. 이러한 반응기를 사용하는 경우, 예를 들면, 상기 변성 올레핀 수지는, 압출기를 통해 가열 용융된 올레핀 수지에 액상의 불포화 실란 화합물, 아미노 실란 화합물 및 라디칼 개시제를 투입하여 압출 가공하거나, 또는 호퍼에서 올레핀 수지, 라디칼 개시제, 아미노 실란 화합물 및 불포화 실란 화합물을 혼합하여 투입한 후에 압출기 내에서 가열 용융하여 반응시킴으로써 제조할 수도 있다.

- [115] 또한, 전술한 바와 같이 상기 제조된 변성 올레핀 수지에 자외선 흡수제, 열안정제 또는 UV 안정제 등의 다른 첨가제를 첨가할 수 있으며, 상기 첨가제들은 변성 올레핀 수지가 형성되기 전 또는 형성된 후에 상기 반응기 내로 첨가될 수 있다. 일례로, 하나의 반응기 내에서 변성 올레핀 수지의 제조 및 첨가제와의 혼합을 동시에 수행함으로써 공정을 단순화할 수도 있다.
- [116] 상기에서 다른 첨가제는, 반응기 내로 그대로 투입되거나, 또는 마스터 배치(master batch)의 형태로 투입되어 혼합될 수 있다. 상기에서 마스터 배치는 투입하고자 하는 첨가제를 고농도로 농축하여 분산시켜 놓은 펠릿(pellet) 형상의 원료를 의미하고, 통상적으로 압출 또는 사출 등의 방법으로 플라스틱 원료를 가공 성형함에 있어서, 완성 제품에 특정 기능의 첨가제를 도입하고자 할 때 사용된다.
- [117] 상기에서 변성 올레핀 수지가 형성되는 반응기 내에 첨가제를 투입하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 압출기 또는 실린더의 적절한 위치에 측면 공급기(side feeder)를 설치하고, 상기 공급기를 통하여 마스터 배치 형태의 첨가제를 투입하는 방법 또는 호퍼에서 올레핀 수지 등과 혼합하여 투입하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [118] 상기의 방법에서, 반응기의 구체적인 종류 및 설계, 가열 용융, 혼합 또는 반응의 온도 및 시간 등의 조건이나, 마스터 배치의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 사용되는 원료 등을 고려하여 적절하게 선택될 수 있다.
- [119] 본 출원의 봉지재 필름의 제조 방법에서는, 상기 변성 올레핀 수지를 제조하는 단계 후, 비변성 올레핀 수지를 추가로 첨가하고, 필름 또는 시트 형상으로 성형하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [120] 본 출원의 구현예들에서 사용할 수 있는 비변성 올레핀 수지의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 비변성 올레핀 수지로서, 폴리에틸렌을 사용할 수 있고, 구체적으로는, 상기에서 변성 올레핀 수지의 제조 시 사용한 에틸렌/ α -올레핀 공중합체와 동일한 범주에 속하는 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용할 수 있다.
- [121] 상기 비변성 올레핀 수지 및 변성 올레핀 수지의 함량비는 1:1 내지 20:1, 예를 들어, 1:1 내지 10:1, 1:1 내지 5:1 또는 2:1 내지 5:1일 수 있다. 비변성 올레핀 수지가 너무 많으면 변성 올레핀 수지에 의해 발현되는 접착 성능이 떨어지기 쉽고, 비변성 수지가 너무 적으면, 변성 올레핀 수지에서 발현되는 접착 성능이 조기에 발현되어서 가공성이 떨어지고, 겔 등이 발생하여 시트 성형성이 바람직하지 않을 수 있다.
- [122] 상기 비변성 올레핀 수지의 함량은 특별히 제한되지 않고, 목적하는 물성을 고려하여 선택할 수 있다. 예를 들면, 상기 비변성 올레핀 수지는, 상기 변성 올레핀 수지 100 중량부에 대하여, 0.01 중량부 내지 3000 중량부, 100 중량부 내지 2000 중량부 또는 90 중량부 내지 1000 중량부의 범위 내에서 포함될 수 있다.

- [123] 본 출원의 봉지재에는, 각 성분이 그 상태로 균일하게 혼합되어 있는 상태로 포함되어 있을 수도 있고, 가열 용융 압출, T 다이 성형 등의 다양한 성형 방법에 의하여 성형되어 있는 상태로 포함되어 있을 수도 있다.
- [124] 상기 봉지재의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 시트 또는 필름 형상일 수 있다. 이 경우, 상기 봉지재의 두께는, 소자의 지지 효율 및 파손 가능성, 장치의 경량화나 작업성 등을 고려하여, 약 10 μm 내지 2,000 μm , 또는 약 100 μm 내지 1250 μm 으로 조절할 수 있다. 그러나, 봉지재의 두께는, 적용되는 구체적인 용도에 따라서 변경될 수 있다.
- [125] 상기 봉지재는, 전술한 올레핀 수지 조성물을 필름 또는 시트 형상으로 성형함으로써 제조할 수 있다. 이와 같은 성형 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, T 다이 공정 또는 압출 등과 같은 통상적인 공정으로 시트화 또는 필름화하여 봉지재를 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 봉지재의 제조는 전술한 올레핀 수지 조성물을 이용한 변성 올레핀 수지의 제조 및 필름화 또는 시트화 공정이 서로 연결되어 있는 장치를 사용하여 인-시츄(in situ) 공정으로 수행할 수 있다.
- [126]
- [127] 본 출원의 하나의 구현예는, 변성 올레핀 수지를 포함하는 봉지재에 의해 캡슐화되어 있는 광전자 소자를 포함하는 광전자 장치를 제공한다,
- [128] 하나의 예시에서, 상기 광전자 장치는 전면 기판, 이면 시트, 상기 전면 기판과 이면 시트 사이에 적층된 전술한 봉지재 필름 및 상기 봉지재 필름에 의하여 캡슐화된 광전자 소자를 포함한다.
- [129] 캡슐화되는 상기 광전자 소자는, 예를 들면, 광전지, 발광다이오드 또는 유기 발광다이오드 등의 광 방출 또는 광 감지 부위일 수 있다.
- [130] 상기 광전자 장치의 구체적인 구조 또는 후술할 변성 올레핀 수지를 사용하여 광전자 소자를 캡슐화하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 해당 장치에 따라서 목적에 맞도록 적용될 수 있다.
- [131] 예를 들어, 상기 광전자 장치가 광전지일 경우, 상기 광전자 장치는, 도 1 또는 2에 나타난 바와 같이, 전면 기판(11, 21), 이면 시트(12, 22) 및 상기 전면 기판(11, 21)과 이면 시트(12, 22)의 사이에서 봉지재(14(a), 14(b), 24)에 의해 캡슐화되어 있는 광기전력 소자(13, 23)를 포함하는 태양전지 모듈일 수 있고, 이 경우 상기 봉지재는 올레핀 수지 조성물로부터 제조된 것일 수 있으며, 후술할 공중합체, 즉 변성 올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [132] 상기와 같은 태양전지 모듈은, 목적하는 구조에 따라서, 전면 기판, 봉지재, 광기전력 소자 및 이면 시트 등을 적층하고, 이어서 이를 일체로서 진공 흡인하면서 가열 압착하는 라미네이션법 등의 통상의 성형법으로 제조할 수 있다. 이 경우, 상기 라미네이션법의 공정 조건은 특별히 제한되지 않으며, 통상적으로 90°C 내지 230°C, 또는 110°C 내지 200°C의 온도에서 1분 내지 30분, 또는 1분 내지 10분 동안 수행할 수 있다.

[133] 상기에서, 사용될 수 있는 전면 기판, 이면 시트 및 광기전력 소자 등의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 전면 기판은, 통상적인 판유리; 또는 유리, 불소계 수지 시트, 내후성 필름과 배리어 필름을 적층한 투명 복합 시트일 수 있고, 이면 시트는 알루미늄 등과 같은 금속, 불소계 수지 시트, 내후성 필름과 배리어 필름 등을 적층한 복합 시트일 수 있으며, 불소중합체를 함유하는 표면층을 갖는다. 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름의 양면에 불소중합체 층이 형성된 다층 필름일 수 있다. 또한, 상기 광기전력 소자는, 예를 들면, 실리콘 웨이퍼 계열의 활성층 또는 화학증착(CVD) 등에 의해 형성된 박막 활성층일 수 있다.

[134]

[135] 본 출원의 또 다른 구현에는, 상기 광전자 장치를 제조하는 방법을 제공한다.

[136] 상기 광전자 장치는 전면 기판에 전술한 방법에 의하여 제조된 변성 올레핀 수지를 포함하는 광전자 장치용 봉지재 필름, 광전자 소자 및 이면 시트를 순차로 적층한 후, 110 내지 160°C의 온도에서 1분 내지 30분 동안 라미네이션하여 제조될 수 있다.

[137] 상기 광전자 장치에 사용되는 광전자 장치용 봉지재가 아미노 실란을 포함하지 않는 경우에는 110°C 이하의 라미네이션 온도로는 목적하는 접착력을 달성할 수 없으나, 아미노 실란을 포함하는 경우, 비교적 낮은 라미네이션 온도, 예를 들면 110°C의 라미네이션 온도에 의해서도 충분한 접착력을 달성할 수 있다.

발명의 효과

[138] 본 출원의 구현예들에서는, 전면 기판 및 이면 시트와 우수한 접착력, 특히 장기 접착 특성 및 내열성이 향상된 봉지재 필름을 제공할 수 있다. 또한, 상기 봉지재에 의하여 캡슐화되는 광전자 소자 또는 배선 전극 등과 같은 부품 및 작업 환경에 악영향을 미치지 않고, 장치 제조의 작업성 및 경제성 등을 우수하게 유지할 수 있는 광전자 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[139] 도 1 및 2는, 본 출원의 하나의 예시에 따른 광전자 장치인 태양전지 모듈을 예시적으로 나타내는 단면도이다.

[140] 도 3은, 본 출원의 실시예 및 비교예의 봉지재 필름의 유리 기판에 대한 라미네이션 온도에 따른 접착 강도를 나타낸 그래프이다.

[141] 도 4는, 본 출원의 실시예 및 비교예의 봉지재 필름의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[142] 도 5는, 본 출원의 제조예 및 비교 제조예의 변성 올레핀 수지의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[143] 도 6은, 본 출원의 실시예 3에서 제조된 샘플의 UV/Vis 스펙트로스코피를 나타내는 그래프이다.

[144] 도 7은 본 출원의 비교예 1에서 제조된 샘플의 UV/Vis 스펙트로스코피를

나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[145] 이하 본 출원의 실시예 및 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[146]

[147] <변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 제조>

[148] 제조예 1

[149] 밀도가 0.870 g/cm³이고, MFR이 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 5 g/10분인

에틸렌/ α -올레핀 공중합체 95.01 중량부,

비닐트리메톡시실란(vinyltrimethoxysilane; VTMS) 4.79 중량부,

3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS) 0.1

중량부 및

2,5-비스(*t*-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산(2,5-Bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexa

ne, Luperox®101) 0.1 중량부를 이축 압출기를 사용하여 220°C의 온도에서 180

rpm으로 그래프팅 반응 압출(가열 용융 교반)하여, 변성 에틸렌/ α -올레핀

공중합체의 마스터 배치를 제조하였다. (전체 100 중량부를 기준으로, 각각의

중량부는 wt%를 나타냄)

[150]

[151] 제조예 2, 3 및 10

[152] 제조예 1에서 사용한 비닐트리메톡시실란 및

3-아미노프로필트리메톡시실란의 함량을 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한

것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 변성 에틸렌/ α -올레핀

공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[153]

[154] 제조예 4 및 5

[155] 제조예 3에서 사용한 3-아미노프로필트리메톡시실란 대신 각각

3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; APTES) 및

N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민

(N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine; DAS)를 사용한 것을 제외하고는

제조예 3과 동일하게 실시하여 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를

제조하였다.

[156]

[157] 제조예 6 및 7

[158] 각각 제조예 1 및 3에서 사용한 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 대신 밀도가 0.882

g/cm³이고, MFR이 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀

공중합체를 사용한 것을 제외하고는 각각 제조예 1 및 3과 동일하게 실시하여

변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[159]

[160] **제조예 8 및 9**

[161] 각각 제조예 1 및 3에서 사용한 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 대신 밀도가 0.902 g/cm³이고, MFR이 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 각각 제조예 1 및 3과 동일하게 실시하여 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[162]

[163] **비교 제조예 1**

[164] 제조예 1에서 사용한 3-아미노프로필트리메톡시실란을 사용하지 않고, 비닐트리메톡시실란을 4.89 중량부로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[165]

[166] **비교 제조예 2 및 3**

[167] 제조예 3에서 사용한 3-아미노프로필트리메톡시실란 대신 각각 도데실아민(dodecylamine; DA) 및 트리메톡시프로필실란 (Trimethoxypropylsilane; TMS)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일하게 실시하여 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[168]

[169] **비교 제조예 4**

[170] 비교 제조예 1에서 사용한 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 대신 밀도가 0.882 g/cm³이고, MFR이 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 비교 제조예 1과 동일하게 실시하여 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[171]

[172] **비교 제조예 5**

[173] 비교 제조예 1에서 사용한 에틸렌/ α -올레핀 공중합체 대신 밀도가 0.902 g/cm³이고, MFR이 190°C, 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 비교 제조예 1과 동일하게 실시하여 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[174]

[175] **비교 제조예 6 및 7**

[176] 제조예 1에서 사용한 비닐트리메톡시실란을 사용하지 않고, 3-아미노프로필트리메톡시실란을 각각 4.89 중량부 및 0.49 중량부로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.

[177]

[178] **비교 제조예 8**

- [179] 제조예 1에서 사용한 비닐트리메톡시실란 4.79 중량부 및 3-아미노프로필트리메톡시실란 0.1 중량부 대신에 비닐트리메톡시실란 2.44 중량부와 3-아미노프로필트리메톡시실란을 2.45 중량부로 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 실시하여 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 제조하였다.
- [180] 표 1

[Table 1]

	베이스 수지 (함량, 밀도)	VTMS(함량)	Luperox®1 01(함량)	아미노실란 (함량)	아미노실란 함량 (전체 실란 기준)
제조예 1	95.01 wt%(d=0.870)	4.79 wt%	0.1 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%
제조예 2	95.01 wt%(d=0.870)	4.65 wt%	0.1 wt%	APTMS0.24 wt%	5 wt%
제조예 3	95.01 wt%(d=0.870)	4.40 wt%	0.1 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%
제조예 4	95.01 wt%(d=0.870)	4.40 wt%	0.1 wt%	APTES0.49 wt%	10 wt%
제조예 5	95.01 wt%(d=0.870)	4.40 wt%	0.1 wt%	DAS0.49 wt%	10 wt%
제조예 6	95.01 wt% (d=0.882)	4.79 wt%	0.1 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%
제조예 7	95.01 wt% (d=0.882)	4.40 wt%	0.1 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%
제조예 8	95.01 wt% (d=0.902)	4.79 wt%	0.1 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%
제조예 9	95.01 wt% (d=0.902)	4.40 wt%	0.1 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%
제조예 10	95.01 wt%(d=0.870)	3.67 wt%	0.1 wt%	APTMS1.22 wt%	25 wt%
비교 제조예 1	95.01 wt% (d=0.870)	4.89 wt%	0.1 wt%	-	-
비교 제조예 2	95.01 wt% (d=0.870)	4.40 wt%	0.1 wt%	DA0.49 wt%	-

비교 제조예 3	95.01 wt% (d=0.870)	4.40 wt%	0.1 wt%	TMS0.49 wt%	-
비교 제조예 4	95.01 wt% (d=0.882)	4.89 wt%	0.1 wt%	-	-
비교 제조예 5	95.01 wt% (d=0.902)	4.89 wt%	0.1 wt%	-	-
비교 제조예 6	95.01 wt%(d=0.870)	-	0.1 wt%	APTMS4.89 wt%	100 wt%
비교 제조예 7	95.01 wt%(d=0.870)	-	0.1 wt%	APTMS0.49 wt%	100 wt%
비교 제조예 8	95.01 wt%(d=0.870)	2.44 wt%	0.1 wt%	APTMS2.45 wt%	50 wt%
<p>VTMS: 비닐트리메톡시실란 APTMS: 3-아미노프로필트리메톡시실란 APTES: 3-아미노프로필트리에톡시실란 DAS: N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 DA: 도데실아민 TMS: 트리메톡시프로필실란</p>					

[181]

[182] <봉지재 및 광전지 모듈의 제조>

[183] 실시예 1 내지 5

[184] 각각 상기 제조예 1 내지 5에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.870 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg의 하중 하에서 5 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지에, 최종 시트 내에서 광안정제 (Uvinul 5050H) 1000 ppm, UV 흡수제 (TINUVIN UV531) 1000 ppm, 산화 방지제 1 (Irganox1010) 500 ppm 및 산화 방지제 2 (Irgafos168) 500 ppm을 포함하도록 하는 첨가제 마스터 배치 18g를 첨가하여 혼합한 다음, 이를 이축 압출기 ($\phi 19 \text{ mm}$) 및 T 다이스(폭: 200 mm)를 가지는 필름 성형기의 호퍼에 투입하여, 압출 온도 180°C , 취출 속도 3 m/min 으로 가공하여 두께 약 $500 \mu\text{m}$ 의 시트상 봉지재를 제조하였다.

[185] 판유리(두께: 약 3 mm), 상기에서 제조된 두께 $500 \mu\text{m}$ 의 봉지재, 결정계 실리콘 웨이퍼 광기전력 소자, 상기 제조된 두께 $500 \mu\text{m}$ 의 봉지재 및 이면 시트(두께 $20 \mu\text{m}$ 의 폴리불화비닐 수지 시트, 두께 $250 \mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 두께 $20 \mu\text{m}$ 의 폴리불화비닐 수지 시트의 적층 시트; PVDF/PET/PVDF)를 이 순서로 적층하고, 진공 라미네이터에서 150°C 로 15분 30초 동안 압착하여 광전지

모듈을 제작하였다.

[186]

[187] 실시예 6 및 7

[188] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 각각 상기 제조예 6 및 7에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.882 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg 의 하중 하에서 3 g/10분 인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g 을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[189]

[190] 실시예 8 및 9

[191] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 각각 상기 제조예 8 및 9에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.902 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg 의 하중 하에서 3 g/10분 인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g 을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[192]

[193] 실시예 10

[194] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 제조예 3에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.870 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg 의 하중 하에서 5 g/10분 인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 100g 및 500g 을 준비하여 1:5의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[195]

[196] 실시예 11

[197] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 제조예 3에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.870 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg 의 하중 하에서 5 g/10분 인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 54.5g 및 545.5g 을 준비하여 1:10의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[198]

[199] 실시예 12

[200] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와

에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 상기 제조예 10에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.870 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[201]

[202] **비교예 1 내지 3**

[203] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치 대신 각각 상기 비교 제조예 1 내지 비교 제조예 3에서 제조된 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[204]

[205] **비교예 4**

[206] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 상기 비교 제조예 4에서 제조된 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.882 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[207]

[208] **비교예 5**

[209] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 상기 비교 제조예 5에서 제조된 실란 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.902 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg의 하중 하에서 3 g/10분인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[210]

[211] **비교예 6 및 7**

[212] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치 대신 각각 상기 비교 제조예 6 및 비교 제조예 7에서 제조된 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[213]

[214] **비교예 8**

[215] 실시예 1에서 사용한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와

에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 혼합 수지 대신 상기 비교 제조예 8에서 제조된 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 밀도가 0.870 g/cm^3 이고, MFR이 190°C , 2.16kg 의 하중 하에서 $3 \text{ g}/10\text{분}$ 인 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 각각 200g 및 400g 을 준비하여 1:2의 비율로 혼합한 수지를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 시트상 봉지재 및 광전지 모듈을 제작하였다.

[216] 표 2

[Table 2]

	베이스 수지 (함량, 밀도)	베이스 수지 (함량, 밀도)				첨가제 마스터 배치(함 량)
		함량	VTMS(wt%)	아미노실란 (wt%)	아미노실란 함량 (전체 실란 기준)	
실시예 1	400g(d=0.870)	200g	4.79 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%	18g
실시예 2	400g(d=0.870)	200g	4.65 wt%	APTMS0.24 wt%	5 wt%	18g
실시예 3	400g(d=0.870)	200g	4.40 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 4	400g(d=0.870)	200g	4.40 wt%	APTES0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 5	400g(d=0.870)	200g	4.40 wt%	DAS0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 6	400g (d=0.882)	200g	4.79 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%	18g
실시예 7	400g (d=0.882)	200g	4.40 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 8	400g (d=0.902)	200g	4.79 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%	18g
실시예 9	400g (d=0.902)	200g	4.40 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 10	500g(d=0.870)	100g	4.40 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 11	545.5g(d=0.870)	54.5g	4.40 wt%	APTMS0.49 wt%	10 wt%	18g
실시예 12	400g(d=0.870)	200g	3.67 wt%	APTMS1.22 wt%	25 wt%	18g
비교예 1	400g (d=0.870)	200g	4.89 wt%	-	-	18g
비교예 2	400g (d=0.870)	200g	4.40 wt%	DA0.49 wt%	-	18g
비교예 3	400g	200g	4.40	TMS0.49	-	18g

	(d=0.870)		wt%	wt%		
비교예 4	400g (d=0.882)	200g	4.89 wt%	-	-	18g
비교예 5	400g (d=0.902)	200g	4.89 wt%	-	-	18g
비교예 6	400g(d=0.870)	200g	-	APTMS4.89 wt%	100 wt%	18g
비교예 7	400g(d=0.870)	200g	-	APTMS0.49 wt%	100 wt%	18g
비교예 8	400g(d=0.870)	200g	2.44 wt%	APTMS2.45 wt%	50 wt%	18g

[217]

[218] 실험예

[219] **1. 90도 박리 강도의 측정**

[220]

상기 실시예 1 내지 12, 비교예 1 내지 8에서 제조된 봉지재의 박리 강도를 측정하기 위하여, 제조된 광전지 모듈과 유사한 시편을 따로 제조하였다. 시편은 판유리(두께: 약 3 mm), 상기에서 제조된 두께 500 μm 의 봉지재 및 이면 시트(두께 20 μm 의 폴리불화비닐 수지 시트, 두께 250 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 두께 20 μm 의 폴리불화비닐 수지 시트의 적층 시트; PVDF/PET/PVDF)를 순서대로 적층하고, 진공 라미네이터에서 150°C로 15분 30초 동안 라미네이션하여 제조하였다. 제조된 시편의 하부 유리판을 고정된 후, ASTM D1897에 준거하여, 이면 시트에만 접착된 봉지재를 이면 시트와 동시에 15mm 폭 직사각형, 50 mm/min의 인장속도 및 90도의 박리 각도로 박리하면서 측정한 박리강도를 하기 표 3에 나타내었다.

[221]

표 3

[Table 3]

	베이스 수지 (함량, 밀도)	베이스 수지 (함량, 밀도)				90도 박리강도(N/15mm)
		함량	VTMS(wt%)	아미노실란 (wt%)	아미노실란 함량 (전체 실란 기준)	
실시예 1	400g(d=0.870)	200g	4.79 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%	176.1
실시예 2	400g(d=0.870)	200g	4.65 wt%	APTMS0.2 4 wt%	5 wt%	273.3
실시예 3	400g(d=0.870)	200g	4.40 wt%	APTMS0.4 9 wt%	10 wt%	300.0
실시예 4	400g(d=0.870)	200g	4.40 wt%	APTES0.49 wt%	10 wt%	309.3
실시예 5	400g(d=0.870)	200g	4.40 wt%	DAS0.49 wt%	10 wt%	205.3
실시예 6	400g (d=0.882)	200g	4.79 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%	369.7
실시예 7	400g (d=0.882)	200g	4.40 wt%	APTMS0.4 9 wt%	10 wt%	302.7
실시예 8	400g (d=0.902)	200g	4.79 wt%	APTMS0.1 wt%	2 wt%	180.0
실시예 9	400g (d=0.902)	200g	4.40 wt%	APTMS0.4 9 wt%	10 wt%	350.7
실시예 10	500g(d=0.870)	100g	4.40 wt%	APTMS0.4 9 wt%	10 wt%	228.7
실시예 11	545.5g(d=0.870)	54.5g	4.40 wt%	APTMS0.4 9 wt%	10 wt%	170.0
실시예 12	400g(d=0.870)	200g	3.67 wt%	APTMS1.2 2 wt%	25 wt%	208.3
비교예 1	400g (d=0.870)	200g	4.89 wt%	-	-	77.0
비교예 2	400g (d=0.870)	200g	4.40 wt%	DA0.49 wt%	-	132.1
비교예 3	400g	200g	4.40	TMS0.49	-	67.6

	(d=0.870)		wt%	wt%		
비교예 4	400g (d=0.882)	200g	4.89 wt%	-	-	97.5
비교예 5	400g (d=0.902)	200g	4.89 wt%	-	-	78.0
비교예 6	400g(d=0.8 70)	200g	-	APTMS4.8 9 wt%	100 wt%	73.4
비교예 7	400g(d=0.8 70)	200g	-	APTMS0.4 9 wt%	100 wt%	68.0
비교예 8	400g(d=0.8 70)	200g	2.44 wt%	APTMS2.4 5 wt%	50 wt%	162.4

[222]

[223] APS의 함량 범위에 따른 평균 접착강도는 하기 표 4와 같다.

[224] 표 4

[Table 4]

실란 마스터 배치	VTMS 100 wt%	APS 2 wt%	APS 5 wt%	APS 10 wt%	APS 25 wt%	APS 50 wt
평균 접착강도(N/15 mm)	79.9	211.5	264.3	287.0	208.3	162.4
박리경향	EN/BS	EN/GL	EN/GL	EN/GL	EN/GL	EN/GL
EN: 봉지재(Encapsulant)GL: 판유리(Glass)BS: 이면 시트(Back sheet)EN/GL: 봉지재와 판유리 사이에 박리가 일어남 EN/BS: 봉지재와 이면 시트 사이에 박리가 일어남EN/GL+BS: 봉지재와 판유리 및 이면 시트 사이에 박리가 일어남						

[225]

상기 표 3에서와 같이, 비닐트리메톡시실란 및 아미노 실란을 모두 사용하여 제조한 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 사용한 시트상 봉지재의 접착 강도가 비닐트리메톡시실란, 알킬실란, 아미노 실란을 단독으로 사용한 비교예 1, 비교예 3 내지 7의 봉지재 시트에 비하여 우수함을 확인할 수 있다. 또한, 변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치와 비변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 함량이 1:2인 경우에 접착 강도가 가장 우수함을 확인할 수 있다. 알킬아민을 단독으로 사용한 비교예 2의 경우에는, 비록 초기 박리 강도는 일정 수준 이상이 될 수 있으나, 계에 잔존하는 알킬아민으로 인하여 장기 내구성이 저하되어, 가혹 조건에서 방치 후 측정된 박리 강도의 저하가 클 가능성이 있다.

- [226] 또한, 표 4에 나타나듯이, 올레핀 수지 조성물 내에서 아미노 실란 화합물의 함량 범위가 2 내지 25 중량% 범위에서는, 평균 접착 강도가 약 200 N/15mm 이상으로서, 매우 우수한 접착 강도가 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [227] 즉, 상기 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 비교예 8과 그에 대한 실험예들을 통하여, 비닐실란, 알킬아민, 아미노실란 또는 알킬실란을 단독으로 사용한 경우보다 비닐실란 및 아미노 실란을 모두 사용하여 변성시킨 에틸렌/ α -올레핀 공중합체의 마스터 배치를 비변성 에틸렌/ α -올레핀 공중합체와 특정 함량 범위로 사용하는 경우에, 봉지재 상부의 이면시트 및 하부의 유리기관과 접착 강도가 우수함을 확인할 수 있다.
- [228]
- [229] **2. 라미네이션 조건을 변화시키면서 90도 박리 강도의 측정**
- [230] 실험예 1에서 실시예 1 및 실시예 3의 봉지재를 사용하여 제조한 광전지 모듈과 유사한 시편 제작 시 라미네이션 조건을 하기 표 5에 나타낸 바와 같이 변경하여 110°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C에서 각각 6분 30초, 10분 30초, 15분 30초 간 수행한 것을 제외하고는 실험예 1와 동일하게 실시하여 측정한 90도 박리강도를 하기 표 5에 나타내었으며, 라미네이션 온도에 따른 접착 강도를 측정한 그래프를 도 3에 나타내었다.
- [231] 또한, 실험예 1에서 비교예 1의 봉지재를 사용하여 제조한 광전지 모듈과 유사한 시편 제작 시 라미네이션 조건을 하기 표 5에 나타낸 바와 같이 변경하여 110°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C에서 각각 6분 30초, 10분 30초, 15분 30초 간 수행한 것을 제외하고는 실험예 1와 동일하게 실시하여 측정한 90도 박리강도를 하기 표 5에 나타내었으며, 라미네이션 온도에 따른 접착 강도를 측정한 그래프를 도 3에 나타내었다.
- [232] 표 5

[Table 5]

	라미네이션 조건	90° Peel Strengths (N/15mm)		
		2 min vacuum/30 sec press/4 min retain pressure	3 min vacuum/30 sec press/7 min retain pressure	5 min vacuum/30 sec press/10 min retain pressure
비교예 1	110°C	9.0	8.5	22.5
	130°C	17.8	25.6	39.0
	140°C	22.5	38.3	50.4
	150°C	34.2	62.0	79.9
	160°C	67.5	67.9	70.0
실시예 1	110°C	63.0	86.4	96.3
	130°C	64.9	115.8	145.6
	140°C	99.0	153.7	167.8
	150°C	126.8	186.5	211.5
	160°C	184.8	246.9	305.0
실시예 3	110°C	106.3	139.9	159.7
	130°C	176.0	213.7	181.9
	140°C	205.5	294.3	214.0
	150°C	326.7	296.3	287.0
	160°C	324.7	336.0	323.0

[233] 상기 표 5에 나타낸 바와 같이, 비닐트리메톡시실란만 단독으로 사용한 비교예 1에 비하여 아미노 실란을 비닐트리메톡시실란과 동시에 사용한 실시예 1, 3의 경우 다양한 라미네이션 온도 및 시간 조건에서도 우수한 접착강도를 나타내며, 또한, 110°C의 낮은 라미네이션 온도로 라미네이션 한 경우에도, 50 N/15mm 이상의 우수한 접착강도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[234]

[235] **3. 황색 지수의 측정**

[236] 실시예 및 비교예에서 제조된 광전자 장치용 봉지재 필름을, ASTM 1925에 준거하여, Colorflex(Hunter lab)을 이용하여 400 nm 내지 700 nm 영역의 반사율을 측정하고, 이를 이용하여, YI값(황색 지수, Yellowness Index)을 얻었다(하기 식 2 참조).

[237] [식 2]

[238] $YI = [100(1.28X_{CIE} - 1.06Z_{CIE})]/Y_{CIE}$

- [239] 상기 YI는 UV/VIS/NIR 스펙트로미터에서 색차 분석 프로그램을 이용하여 계산된 값으로(ASTM, D1925), X_{CIE} , Y_{CIE} , Z_{CIE} 는 각각 빨강, 초록, 파랑 색 좌표가 나타내는 상대적인 값이다.
- [240] 상기 YI는 UV/VIS/NIR 스펙트로미터에서 색차 분석 프로그램을 이용하여 계산된 값으로(ASTM, D1925), X_{CIE} , Y_{CIE} , Z_{CIE} 는 각각 빨강, 초록, 파랑 색 좌표가 나타내는 상대적인 값이다.
- [241] APS의 함량 범위에 따른 YI 값은 하기 표 6에 나타내었다.
- [242] 표 6

[Table 6]

실란 마스터 배치	VTMS 100 wt%	APS 2 wt%	APS 5 wt%	APS 10 wt%	APS 25 wt%	APS 50 wt
YI 값	0.98	1.23	1.25	1.43	2.49	2.7

- [243] 상기 표 6에서 알 수 있듯이, 아미노 실란 화합물의 함량이 전체 실란 마스터 배치의 실란 화합물 중에 지나치게 많이 포함될 경우, YI 값이 증가하는 것으로 나타났다.

[244]

[245] **4. IR 분석**

- [246] 변성 마스터 배치 내에서 일부 실릴기의 탄화수소기가 히드록시기로 전환된 모이어티를 포함하면서도, 아민 관능기를 가지는 모이어티도 함께 포함하는 분지를 검출하고, 상기 봉지재 필름의 라미네이션 과정에서, 아미노 실란 화합물에 의해서 가수분해가 촉진되어 메톡시실릴기(Si-O-CH_3)가 실라놀기(Si-OH)로 전환된 정도를 측정하기 위하여, 제조예 1 내지 3 및 비교 제조예 1의 변성 마스터 배치와 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 봉지재 필름에 대해서, 상기 변성 마스터 배치 및 봉지재 내의 메틸렌기(CH_2)와 실라놀기(Si-OH) 및 아민기(NH_2)의 각 피크의 면적을 각각 측정하였다. 상기 각 피크의 면적은 다음과 같은 방법 및 하기 조건에서 측정하였다.

- [247] Varian 660-IR을 이용하여 ATR(Attenuated Total Reflection)모드로 다이아몬드/징크세레나이드(diamond/ZnSe)와 제조된 변성 마스터 배치 및 봉지재 시편을 밀착시키고, 상기 다이아몬드/징크세레나이드 측에서 45° 의 입사광을 조사하여, 파수가 600 cm^{-1} 에서 4000 cm^{-1} 영역의 적외선 흡수율을 측정하고, 이를 이용하여 각 피크의 면적을 측정하였다. 이 때, 피크의 값은 32회 반사하여 측정된 값의 평균값을 측정하였다. 실라놀기(Si-OH)와 아미노기(NH_2) 피크의 면적은, 파수가 2400 cm^{-1} 에서 3800 cm^{-1} 까지 기준선을 잡고, 파수가 3100 cm^{-1} 에서 3600 cm^{-1} 까지 피크의 면적을 적분하였으며, 메틸렌기(CH_2) 피크의 면적은, 파수가 690 cm^{-1} 에서 760 cm^{-1} 까지 기준선을 잡고, 파수가 705 cm^{-1} 에서 735 cm^{-1} 까지 피크의 면적을 적분하였다.

- [248] <측정 조건>

[249] 조사 횟수: 32

[250] 분해능: 4

[251]

[252] 봉지재 필름에 대한 측정 결과는 하기 표 7 및 도 4에 나타내었으며, 변성 마스터 배치에 대한 측정 결과는 표 8 및 도 5에 나타내었다.

[253] 표 7

[Table 7]

Sample	APS 함량	Si-OH & NH ₂ peak 면적(S _a)	CH ₂ peak 면적(S _m)	면적비(S _a /S _m)
실시예 1	2 wt%	1.44	1.61	0.90
실시예 2	5 wt%	2.00	1.58	1.26
실시예 3	10 wt%	3.04	1.51	2.00
비교예 1	VTMS 100%	0.93	1.62	0.57

[254] 표 8

[Table 8]

Sample	APS 함량	Si-OH & NH ₂ peak 면적(S _a)	CH ₂ peak 면적(S _m)	면적비(S _a /S _m)
제조예 1	2 wt%	4.55	1.58	2.89
제조예 2	5 wt%	7.80	1.48	5.27
제조예 3	10 wt%	8.85	1.12	7.90
비교 제조예 1	VTMS 100%	1.70	1.64	1.04

[255]

[256] **5. 광투과도의 측정**

[257] 상기 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 봉지재의 광투과도를 측정하기 위하여, 별도의 시편을 따로 제조하였다. 시편은 2개의 광학 현미경용 슬라이드 유리(두께: 약 1 mm) 사이에 상기에서 제조된 두께 500 μm의 봉지재를 2장 겹쳐서 넣고 진공 라미네이터에서 라미네이션 온도를 하기 표 9의 조건과 같이 달리 라미네이션하여 제조하되, 가이드를 사용하여 2장의 겹쳐진 봉지재 시트의 두께의 합이 약 500±50 μm가 되도록 제조하였으며, 헤이즈미터(Hazemeter)를

사용하여 상기 시편의 550 nm의 파장의 빛에 대한 전광선 투과율 및 헤이즈 값을 측정하여 하기 표 9에 나타내었다. 이 경우, 투과율 및 헤이즈 값은 상기 시편을 시편홀더에 넣고 3회 측정한 후 이들의 평균 값을 구하였으며, JIS K 7105의 규격 조건에서 측정되었다. 라미네이션 공정 시간은 5 min vacuum/30 sec press/10 min retain pressure로 고정하였다.

[258] <UV/Vis 스펙트로스코피 장비 측정 조건>

[259] Slit width: 32 nm

[260] Detector unit: External (2D detectors)

[261] Time constant: 0.2 sec

[262] 표 9

[Table 9]

	라미네이션 조건	5 min vacuum/30 sec press/10 min retain pressure		
	온도	Tt (%)	Td (%)	Haze (%)
비교예 1	110 °C	92.1	0.6	0.7
	130 °C	91.5	2.4	2.6
	150 °C	91.4	2.8	3.1
실시예 3	110 °C	92.2	0.6	0.7
	130 °C	91.3	2.8	3.1
	150 °C	91.5	2.9	3.2

[263] 상기 표 9 및 도 6 내지 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, 아미노 실란의 첨가 유무와 관계없이 낮은 온도인 110°C에서 라미네이션한 샘플이 낮은 헤이즈와 높은 전광선 투과도를 나타낸다.

[264] 비닐트리메톡시실란을 단독으로 사용한 비교예 1의 경우에는 110°C 라미네이션 공정 온도에서 낮은 접착 강도로 인해 태양광 봉지재로 사용이 어려우나, 아미노 실란을 첨가한 실시예 3의 경우, 낮은 라미네이션 온도에서도 높은 접착강도를 나타내면서도 높은 광투과도를 나타냄을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 90°의 박리 각도 및 50 mm/min의 박리 속도에서 측정된 유리기관에 대한 박리력이 160 N/15mm 이상인 봉지재 필름.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 90°의 박리 각도 및 50 mm/min의 박리 속도에서 측정된 유리 기관에 대한 박리력이 180 N/15mm 이상인 봉지재 필름.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, ASTM D1925에 준거하여, UV/Vis 스펙트로미터를 이용하여 400 nm 내지 700 nm의 파장 영역의 반사율을 측정하고, 이를 이용하여 하기 식 2에 의하여 계산된 황변 지수(YI) 값이 0.5 내지 2.5인 봉지재 필름:
[식 2]
$$YI = [100(1.28X_{CIE} - 1.06Z_{CIE})] / Y_{CIE}$$
상기 식 2에서, YI는 UV/VIS/NIR 스펙트로미터에서 색차 분석 프로그램을 이용하여 계산된 값으로, X_{CIE} , Y_{CIE} , Z_{CIE} 는 각각 빨강, 초록, 파랑 색 좌표가 나타내는 상대적인 값이다.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 황변 지수(YI) 값이 1.0 내지 1.5인 봉지재 필름
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, ATR법에 의하여 FT-IR로 측정된, 파수가 705 cm^{-1} 내지 735 cm^{-1} 영역에서의 메틸렌기의 피크 면적(S_m)에 대한 파수가 3100 cm^{-1} 내지 3600 cm^{-1} 영역에서의 실라놀기 및 아민기의 피크 면적(S_a)의 비율 S_a/S_m 이 0.6 이상인 봉지재 필름.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 메틸렌기의 피크 면적(S_m)에 대한 실라놀기 및 아민기의 피크 면적(S_a)의 비율 S_a/S_m 이 0.9 이상인 봉지재 필름.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 올레핀계 단량체로부터 유도되는 중합단위를 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄에 결합되고 하기 화학식 1로 표시되는 분지를 포함하는 공중합체를 포함하는 봉지재 필름:
[화학식 1]
$$-SiR^1R^2_{(2-1)}R^3$$
상기 화학식 1에서,
 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기, $-R^4R^5$ 또는 $-R^5$ 를 나타내고,
 R^4 는 산소 또는 황 원자이며,
 R^5 는 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내고,
1은 1 또는 2의 정수이며,
 R^3 는 규소 원자에 결합되어 있는 $-OSiR^6_mR^7_{(2-m)}R^8$ 를 나타내고,
 R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기, $-R^9R^{10}$ 또는 $-R^{10}$ 를 나타내며,
 R^9 는 산소 또는 황 원자이고,

R^{10} 는 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내며,
 R^8 은 규소 원자에 결합되어 있는 $-(CH_2)_nNR^{11}R^{12}$ 를 나타내고,
 R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 질소 원자에 결합되어 있는 수소
또는 $R^{13}NH_2$ 를 나타내며,
 R^{13} 은 알킬렌을 나타내고,
상기 m 은 1 또는 2의 정수이고, n 은 0 이상의 정수이다.

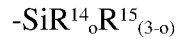
[청구항 8]

제 7 항에 있어서,
 R^1 및 R^2 는 히드록시기를 나타내고,
 R^3 는 규소 원자에 결합되어 있는 $-OSiR^6_mR^7_{(2-m)}R^8$ 를 나타내고,
 R^6 및 R^7 은 히드록시기를 나타내며,
 R^8 은 규소 원자에 결합되어 있는 $-(CH_2)_nNR^{11}R^{12}$ 를 나타내고,
 R^{11} 은 수소, R^{12} 는 $R^{13}NH_2$ 를 나타내며,
 R^{13} 은 알킬렌을 나타내는 봉지재 필름.

[청구항 9]

제 7 항에 있어서, 공중합체는 주쇄에 결합되고 하기 화학식 2로
표시되는 분지를 추가로 포함하는 봉지재 필름:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠,
아민기, $-R^{16}R^{17}$ 또는 $-R^{17}$ 을 나타내고,
 R^{16} 은 산소 또는 황 원자이며,
 R^{17} 은 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내고,
 o 는 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,
 R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 규소 원자에 결합되어 있는
히드록시기 또는 $-R^{16}R^{17}$ 을 나타내고,
 R^{16} 은 산소이며, R^{17} 은 알킬기를 나타내는 봉지재 필름.

[청구항 11]

올레핀 수지, 불포화 실란 화합물, 상기 불포화 실란 화합물 100
중량부에 대하여 1 내지 35 중량부의 아미노 실란 화합물 및
라디칼 개시제를 포함하는 올레핀 수지 조성물을 압출 반응시켜
변성 올레핀 수지를 제조하는 단계를 포함하는 봉지재 필름의
제조방법.

[청구항 12]

제 11 항에 있어서, 상기 불포화 실란 화합물은 하기 화학식 3으로
나타내는 화합물인 봉지재 필름의 제조 방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, D 는 규소 원자에 결합되어 있는 알케닐을
나타내고,

R^{18} 는 규소 원자에 결합되어 있는 히드록시기, 할로젠, 아민기 또는 $-R^{20}R^{21}$ 을 나타내며,

R^{20} 은 산소 또는 황 원자이고,

R^{21} 은 알킬기, 아릴기 또는 아실기를 나타내며,

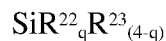
R^{19} 는 규소 원자에 결합되어 있는 수소, 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기를 나타내고,

p 는 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 13] 제 11 항에 있어서, 불포화 실란 화합물이 비닐 알콕시 실란인 봉지재 필름의 제조 방법.

[청구항 14] 제 11 항에 있어서, 아미노 실란 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 봉지재 필름의 제조 방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R^{22} 는 규소 원자에 결합되어 있는 $-(CH_2)_rNR^{24}R^{25}$ 를 나타내고,

R^{24} 및 R^{25} 는 각각 독립적으로 질소 원자에 결합되어 있는 수소 또는 $R^{26}NH_2$ 를 나타내며,

R^{26} 은 알킬렌을 나타내고,

R^{23} 은 규소 원자에 결합되어 있는 할로젠, 아민기 $-R^{27}R^{28}$ 또는 $-R^{28}$ 을 나타내며,

R^{27} 은 산소 또는 황 원자이고,

R^{28} 은 수소, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기 또는 아실기를 나타내며,

q 는 1 내지 4의 정수이며, r 은 0 이상의 정수이다.

[청구항 15] 제 11 항에 있어서, 올레핀 수지가 에틸렌/ α -올레핀 공중합체를 포함하는 봉지재 필름의 제조 방법.

[청구항 16] 제 15 항에 있어서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는 밀도가 0.85 g/cm³ 내지 0.96 g/cm³인 봉지재 필름의 제조 방법.

[청구항 17] 제 15 항에 있어서, 상기 에틸렌/ α -올레핀 공중합체는 MFR이 190°C에서 및 2.16kg의 하중 하에서 1.0 g/10분 내지 50.0 g/10분인 봉지재 필름의 제조 방법.

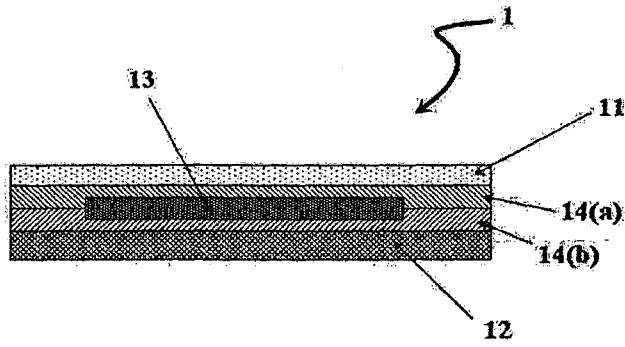
[청구항 18] 제 11 항에 있어서, 상기 라디칼 개시제는 유기 과산화물, 히드로과산화물 및 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 봉지재 필름의 제조 방법.

[청구항 19] 제 11 항에 있어서, 상기 라디칼 개시제는 전체 올레핀 수지 조성물 중 고형분 100 중량부를 기준으로 0.001 내지 5 중량부로 포함되는 봉지재 필름의 제조 방법.

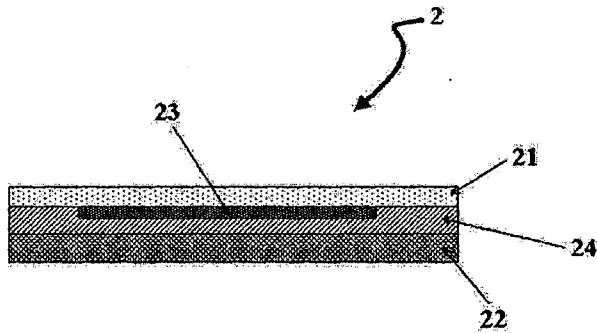
[청구항 20] 제 11 항에 있어서, 광안정제, UV 흡수제 및 열안정제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함하는

- 봉지재 필름의 제조 방법.
- [청구항 21] 제 11 항에 있어서, 변성 올레핀 수지에 비변성 올레핀 수지를 추가로 첨가하고, 필름 또는 시트 형상으로 성형하는 단계를 추가로 포함하는 봉지재 필름의 제조 방법.
- [청구항 22] 제 21 항에 있어서, 상기 비변성 올레핀 수지 및 변성 올레핀 수지의 함량비가 1:1 내지 20:1 인 봉지재 필름의 제조 방법.
- [청구항 23] 제 21 항에 있어서, 변성 올레핀 수지를 제조하는 단계 및 필름 또는 시트 형상으로 성형하는 단계는 인-시츄(in-situ) 공정으로 수행되는 봉지재 필름의 제조 방법.
- [청구항 24] 전면 기판, 이면 시트, 상기 전면 기판과 이면 시트 사이에 적층된 제 1 항의 봉지재 필름 및 상기 봉지재 필름에 의하여 캡슐화된 광전자 소자를 포함하는 광전자 장치.
- [청구항 25] 전면 기판, 제 1 항의 봉지재 필름, 광전자 소자 및 이면 시트를 순차로 적층한 후, 110 내지 160°C의 온도에서 1분 내지 30분 동안 라미네이션하는 단계를 포함하는 광전자 장치의 제조방법.

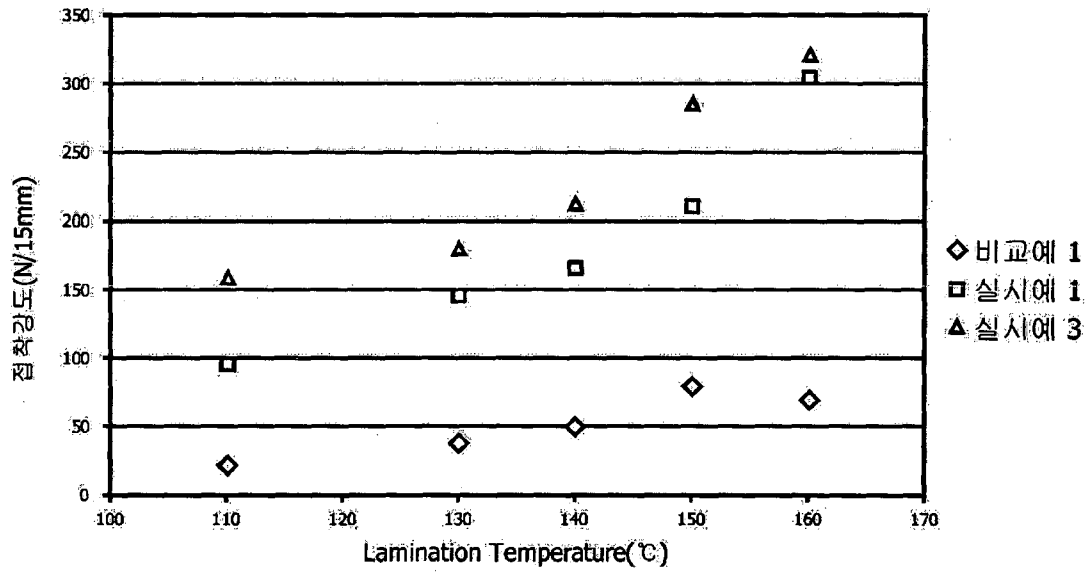
【Fig. 1】



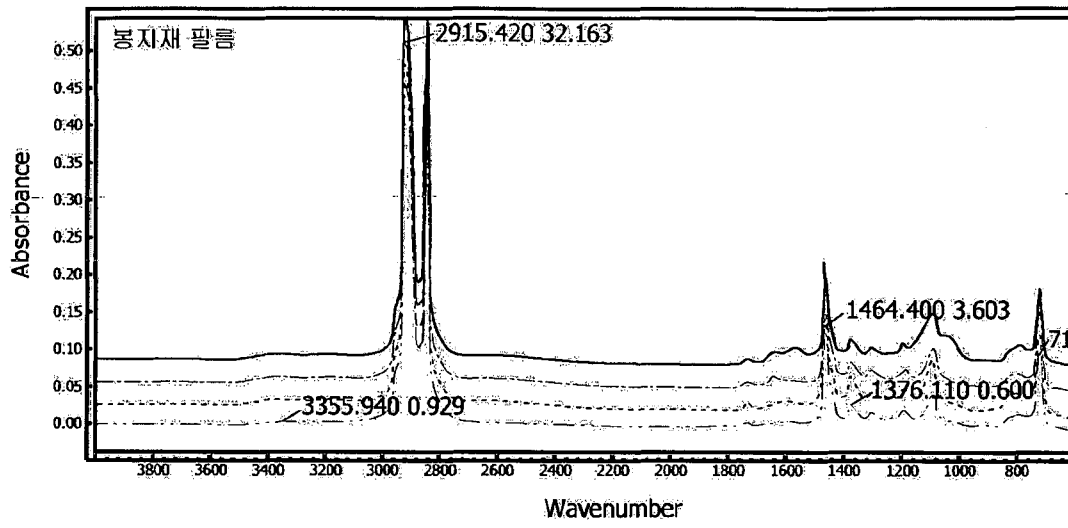
【Fig. 2】



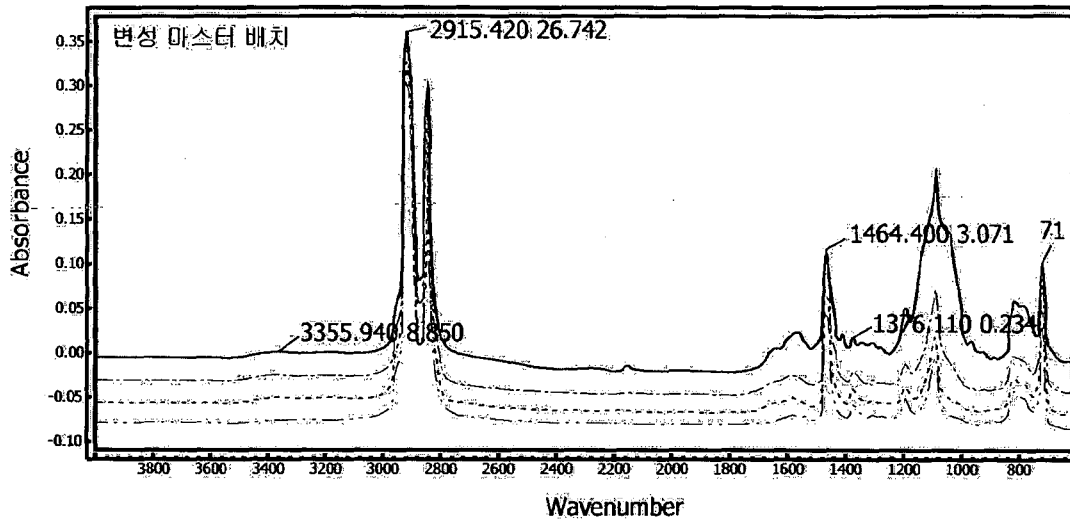
【Fig. 3】



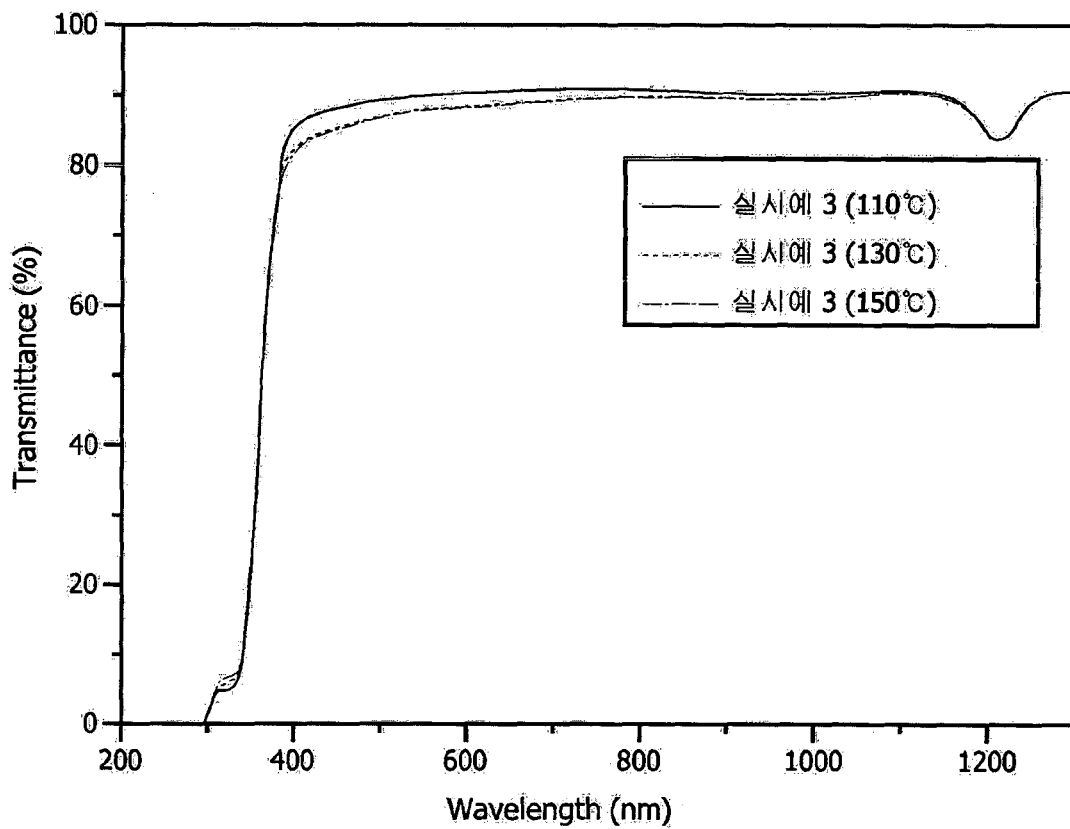
【Fig. 4】



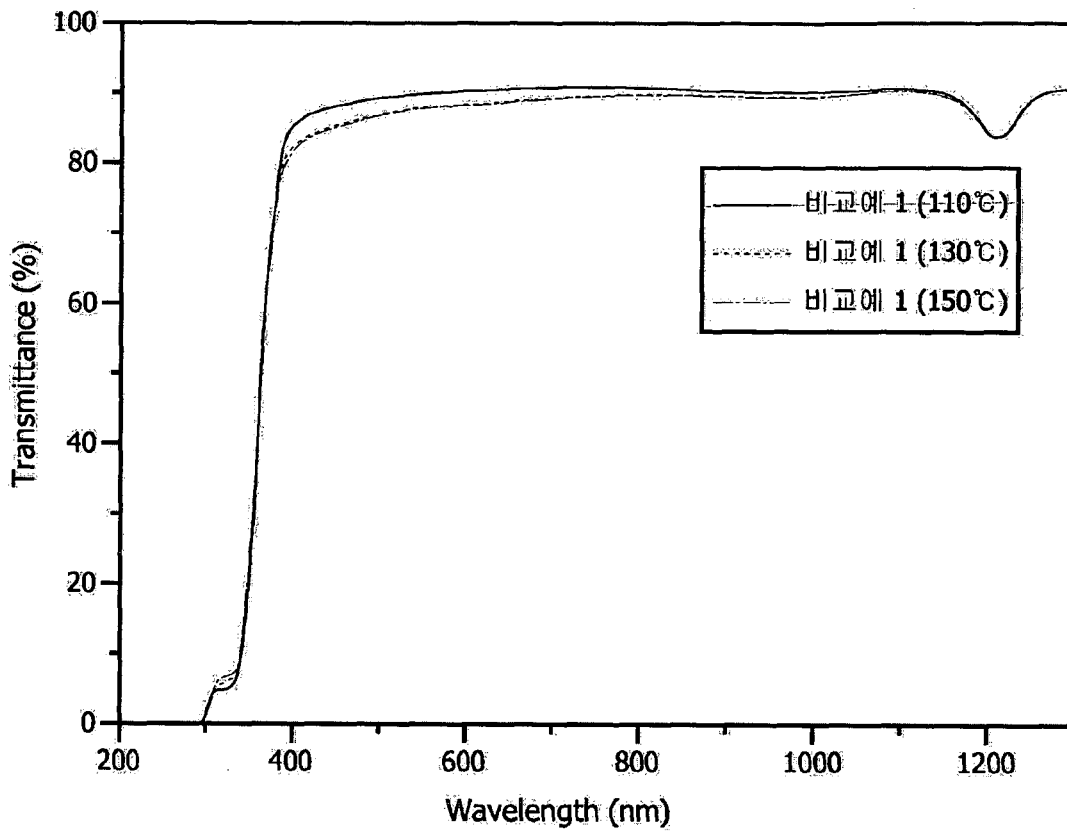
【Fig. 5】



【Fig. 6】



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/012126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/048(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)

H01L 31/048; B32B 17/06; C08L 23/10; C08J 5/18; C08L 33/04; C08L 23/26; C08L 23/08; H01L 31/042

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: packing material, olefin, vinyltrimethoxysilane, aminosilane, peeling force, yellowness index

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0045433 A (LG CHEM. LTD.) 09 May 2012 See the entire document.	1,2,24,25
Y		7-23
A		3-6
Y	KR 10-2012-0023077 A (DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.) 12 March 2012	7-23
A	See claims 1-9, paragraphs [0080]-[0097], [0103], [0114]-[0118], [0155], [0195].	1-6
A	KR 10-2012-0123222 A (LG CHEM. LTD.) 08 November 2012 See abstract, claims 1, 7-20, paragraphs [0081]-[0089], [table 2].	1-25
A	JP 2012-214555 A (MITSUI CHEMICALS INC) 08 November 2012 See claims 1-7, paragraphs [0022], [0023], [0078]-[0101], [0107].	1-25
A	JP 2012-190942 A (INOAC GIJUTSU KENKYUSHO:KK) 04 October 2012 See claims 1, 2, paragraphs [0017]-[0021], [0038]-[0040], [0044]-[0051].	1-25

 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

27 MARCH 2014 (27.03.2014)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2014 (27.03.2014)

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/KR2013/012126

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0045433 A	09/05/2012	CN 103180378 A	26/06/2013
		EP 2634213 A2	04/09/2013
		KR 10-1314371 B1	14/10/2013
		KR 10-1314386 B1	14/10/2013
		KR 10-2012-0045431 A	09/05/2012
		KR 10-2012-0045436 A	09/05/2012
		KR 10-2012-0045994 A	09/05/2012
		US 2012-0139132 A1	07/06/2012
		WO 2012-057586 A2	03/05/2012
		WO 2012-057586 A3	05/07/2012
KR 10-2012-0023077 A	12/03/2012	CN 102422437 A	18/04/2012
		DE 112010001988 T5	29/11/2012
		US 2012-048354 A1	01/03/2012
		WO 2010-131716 A1	18/11/2010
KR 10-2012-0123222 A	08/11/2012	WO 2012-144838 A2	26/10/2012
		WO 2012-144838 A3	10/01/2013
JP 2012-214555 A	08/11/2012	NONE	
JP 2012-190942 A	04/10/2012	NONE	


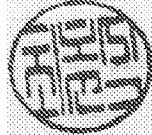
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/048(2006.01)i
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/048; B32B 17/06; C08L 23/10; C08J 5/18; C08L 33/04; C08L 23/26; C08L 23/08; H01L 31/042 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 봉지재, 올레핀, 비닐트리메톡시실란, 아미노실란, 박리력, 황변지수

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0045433 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.09. 인용문헌 전체 참조.	1, 2, 24, 25
Y		7-23
A		3-6
Y	KR 10-2012-0023077 A (듀폰-미츠이 폴리케미칼 가부시키가이샤) 2012.03.12. 청구항 1-9, 식별번호 [0080]-[0097], [0103], [0114]-[0118], [0155], [0195] 참조.	7-23
A		1-6
A	KR 10-2012-0123222 A (주식회사 엘지화학) 2012.11.08. 요약, 청구항 1, 7-20, 식별번호 [0081]-[0089], [표 2] 참조.	1-25
A	JP 2012-214555 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2012.11.08. 청구항 1-7, 식별번호 [0022], [0023], [0078]-[0101], [0107] 참조.	1-25
A	JP 2012-190942 A (INOAC GIJUTSU KENKYUSHO:KK) 2012.10.04. 청구항 1, 2, 식별번호 [0017]-[0021], [0038]-[0040], [0044]-[0051] 참조.	1-25

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:	“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌	“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 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.
“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌	“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌	
“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌	

국제조사의 실제 완료일 2014년 03월 27일 (27.03.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 03월 27일 (27.03.2014)
--------------------------------------------	-------------------------------------------

 ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 최춘식 전화번호 +82-42-481-3483	
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0045433 A	2012/05/09	CN 103180378 A	2013/06/26
		EP 2634213 A2	2013/09/04
		KR 10-1314371 B1	2013/10/14
		KR 10-1314386 B1	2013/10/14
		KR 10-2012-0045431 A	2012/05/09
		KR 10-2012-0045436 A	2012/05/09
		KR 10-2012-0045994 A	2012/05/09
		US 2012-0139132 A1	2012/06/07
		WO 2012-057586 A2	2012/05/03
		WO 2012-057586 A3	2012/07/05
		KR 10-2012-0023077 A	2012/03/12
DE 112010001988 T5	2012/11/29		
US 2012-048354 A1	2012/03/01		
WO 2010-131716 A1	2010/11/18		
KR 10-2012-0123222 A	2012/11/08	WO 2012-144838 A2	2012/10/26
		WO 2012-144838 A3	2013/01/10
JP 2012-214555 A	2012/11/08	없음	
JP 2012-190942 A	2012/10/04	없음	