



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0055833  
(43) 공개일자 2024년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 283/12 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01) C08F 290/14 (2006.01)  
C09J 7/30 (2018.01)

(52) CPC특허분류  
C08F 283/12 (2013.01)  
B32B 27/00 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2024-7011798  
(22) 출원일자(국제) 2022년09월08일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년04월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033707  
(87) 국제공개번호 WO 2023/042743  
국제공개일자 2023년03월23일

(30) 우선권주장  
JP-P-2021-149269 2021년09월14일 일본(JP)

(71) 출원인  
다우 도레이 캄파니 리미티드  
일본 1408617 도쿄 시나가와-구 히가시-시나가와  
2-초메 2-24

(72) 발명자  
요코우치 유키  
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,  
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드  
이무라 토모히로  
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간,  
2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드

(74) 대리인  
남호현

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 당해 조성물의 경화 생성물 및 당해 조성물로 이루어진 필름 등의 제조방법**

**(57) 요약**

[과제] 다양한 온도에서 경화시키는 것이 가능하며, 얻어지는 경화 생성물의 기재에 대한 점착력을 넓은 범위에서 설계 가능하고, 투명성 및 내황변성이 우수하고, 취급 작업성이 우수한 핫멜트형의 실리콘 조성물 및 그의 사용을 제공한다. [해결 수단] (A) 분자 내에 2 이상의 알케닐기를 갖는쇄상 오가노폴리실록산 1~50 질량부, (B) Q 단위 1몰에 대한 M 단위의 물질량비가 0.5~2.0의 범위에 있는 MQ형 오가노폴리실록산 수치 50~99 질량부, 및 (C) 라디칼 중합 개시제 0.1~10 질량부를 함유하며, 임의로, (D) 그 외 라디칼 반응성 성분 0~50 질량부를 함유하고, 조성물의 고형분의 전체 질량에 대하여 (B) 성분의 함유량이 50 질량% 이상인, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 그의 사용.

(52) CPC특허분류

*B32B 27/283* (2013.01)

*B32B 7/06* (2019.01)

*C08F 2/44* (2013.01)

*C08F 2/50* (2013.01)

*C08F 290/148* (2013.01)

*C09J 183/04* (2013.01)

*C09J 4/00* (2013.01)

*C09J 7/30* (2018.01)

*H01L 23/296* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (A) 분자 내에 2 이상의 알케닐기를 갖는 쇄상 오가노폴리실록산 1~50 질량부,  
 (B) 분자 내에  $R_3SiO_{1/2}$ (식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및  $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 함유하여 이루어지고, Q 단위 1몰에 대한 M 단위의 물질량비가 0.5~2.0의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수치 50~99 질량부, 및  
 (C) 라디칼 중합 개시제 0.1~10 질량부,  
 (D) 이하의 (D1) 성분 및 (D2) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 라디칼 반응성 성분 0~50 질량부,  
 (D1) 단관능 또는 다관능의 비닐계 단량체, 및  
 (D2) 분자 내에 적어도 1개의 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 유기기를 갖는 오가노폴리실록산 화합물을 함유하며, 조성물의 고형분의 전체 질량에 대하여 (B) 성분의 함유량이 50 질량% 이상이며, 또한 (A) 성분 및 (D2) 성분의 질량의 합에 대한 (B2) 성분의 질량의 비가 1.0보다 큰, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

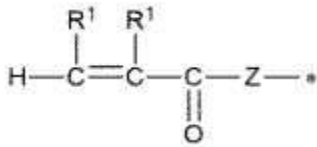
#### 청구항 2

제1항에 있어서, (D) 성분의 적어도 일부가 (D1-1) 탄소 원자수 8~30의 단관능 또는 다관능의 비닐계 단량체인, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, (D) 성분의 적어도 일부가 (D2-1) 분자쇄의 말단 또는 측쇄에 일반식 (1):

[화 1]



(식 중,  $R^1$ 은 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 페닐기이고, Z는 \*인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는, 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 2가의 유기기이다)

로 표시되는 규소 원자 결합 관능기  $R^A$ 를 적어도 1개 이상 갖는 쇄상 오가노폴리실록산인, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 성분의 적어도 일부가 (C1) 광라디칼 중합 개시제이며, 고에너지선의 조사에 의한 광경화성을 갖는 것을 특징으로 하는, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 성분의 적어도 일부가 (C2) 열라디칼 중합 개시제이며, 가열 경화성을 갖는 것을 특징으로 하는, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 80°C에서의 경화 전 조성물의 복소 점도가 500,000 Pa·s 이하인,

핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화 또는 반경화시켜 이루어지는, 경화 생성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 시트상 또는 필름상으로 성형된, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

**청구항 9**

제8항에 기재한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 시트 또는 필름과, 상기 조성물의 시트 또는 필름의 편면 또는 양면에 부착된, 당해 조성물의 시트 또는 필름에 대항하는 박리면을 구비한 시트 또는 필름상 기재를 가지며, 상기 조성물의 시트 또는 필름이 박리면을 구비한 시트 또는 필름상 기재로부터 박리 가능한, 박리성 적층체.

**청구항 10**

제7항에 기재된 경화 생성물을 갖는 반도체 장치 또는 광반도체 장치.

**청구항 11**

공정 (I): 임의로 유기 용매에 분산한 형태로, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 기재 위에 도포하는 공정,

공정 (II): 공정 (I)에서 도포한 조성물을 가열 건조시켜, 시트 또는 필름상으로 성형된 조성물을 얻는 공정을 갖는, 제8항에 기재된 경화성 핫멜트 실리콘 조성물의 시트 또는 필름의 제조방법.

**청구항 12**

공정 (E-1): 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물과, 반도체 장치, 광반도체 장치 또는 이들의 전구체인 기재의 일부 또는 전부와 밀착시키는 공정,

공정 (E-2): (i) 가열 경화 반응 및 (ii) 고에너지선의 조사에 의한 광경화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 경화 반응에 의해 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시키는 공정을 포함하는, 반도체 장치 또는 광반도체 장치의 봉지 방법 또는 접착 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 당해 조성물을 사용한 반도체 등의 봉지(封止) 및 접착 기술에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 경화성 실리콘 조성물은 경화하여 우수한 내열성, 내한성, 전기 절연성, 내후성, 발수성, 투명성을 갖는 경화물을 형성하기 때문에, 폭넓은 산업 분야에서 이용되고 있다. 이러한 경화성 실리콘 조성물의 경화물은 다른 유기 재료와 비교해 변색되기 어렵고, 또한 물리적 물성의 저하가 작기 때문에, 광학 재료 및 반도체 장치의 봉지 재료로서도 적합하다.

[0003] 본건 특허 출원인들은 예를 들어, 특허문헌 1에서 가열 경화형 핫멜트 실리콘 조성물을 개시하고 있다. 구체적으로는, 특허문헌 1에는 페닐기의 함유량이 높은 알케닐기 함유 오가노폴리실록산을 주제(主劑)로 하고, 하이드로실릴화 반응에 의해 경화하는 경화성 핫멜트 조성물이 개시되어 있다. 여기서, 특허문헌 1에 개시된 경화제는 150℃를 초과하는 고온을 필요로 하는 가열 경화 반응에 관한 하이드로실릴화 반응 촉매이다.

[0004] 한편, 최근에는 경량화 및 기능상의 요구로 인해, 내열성이 낮은 수지 부재를 사용한 광학 장치, 광반도체 장치

의 수요가 확대되고 있다. 덧붙여, 최근의 제조 프로세스에서는 저에너지화 지향이 강해지고 있으며, 고온화를 필요로 하지 않는 자외선 등의 고에너지선 조사에 의해 경화하는 광경화성 재료가 프로세스상 요구되는 상황이 증가하고 있다. 그러나, 상기와 같이 종래의 핫멜트 실리콘 조성물은 봉지 프로세스 등에서 실용 가능한 경화 온도가 높아, 내열성이 낮은 유기 수지의 변형이나 열화를 야기하는 경우가 있고, 또한 실온을 포함하는 저온하에서는 충분한 경화 반응 속도 및 경화물을 실현하는 것이 곤란하다.

[0005] 한편, 저온 경화의 요구에 대응하기 위해, 출원인들은 특허문헌 2에서, 티올-엔 반응을 사용하는 활성 에너지선 경화형 핫멜트 실리콘 조성물을 제안하고 있다. 상기 조성물은 실온(저온)이더라도 신속히 경화 가능한 점에서 우수하지만, 경화물의 내황변성이 낮아, 투명성이 요구되는 용도에서 적용이 곤란하며, 기재에 대한 점착력에도 개선의 여지를 남기고 있다.

[0006] 아울러, 상기 과제를 해결하기 위해, 본건 출원인들은 특허문헌 3에서 (메타)아크릴 관능기를 갖는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머 및 라디칼 중합 개시제를 함유하는 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 제안하고 있지만, 상기 문헌 중에는, 알케닐기를 갖는 쇄상 오가노폴리실록산을 주제로 하는 조성물은 개시되어 있지 않다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개(WO) 팜플렛 제2015/194158호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개(WO) 팜플렛 제2017/068762호
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허출원 2021-131772(출원 시 미공개)

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 봉지 및 접착 프로세스나 수지 부재의 내열성에 따라 저온~고온에서의 폭넓은 온도 범위에서 경화시키는 것이 가능하고, 특히 실온 등의 저온하에서도 양호한 경화성을 실현할 수 있으며, 얻어지는 경화 생성물의 기재에 대한 밀착성과 점착력을 넓은 범위에서 설계 가능하고, 내구성 등의 물리적 강도, 투명성이 우수하며, 또한 오버 몰드 성형 등의 취급 작업성이 우수한 핫멜트형의 실리콘 조성물 및 그의 사용에 대하여 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 예의 검토한 결과, (A) 분자 내에 2 이상의 알케닐기를 갖는 쇄상 오가노폴리실록산 1~50 질량부, (B) 분자 내에  $R_3SiO_{1/2}$ (식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 M 단위, 및  $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 함유하여 이루어지고, Q 단위 1몰에 대한 M 단위의 물질량비가 0.5~2.0의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지 50~99 질량부, 및 (C) 라디칼 중합 개시제 0.1~10 질량부를 함유하며, 임의로 (D) (D1) 단관능 또는 다관능의 비닐계 단량체, 및 (D2) 분자 내에 적어도 1개의 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 유기기를 갖는 오가노폴리실록산 화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 라디칼 반응성 성분 0~50 질량부를 함유하며, 조성물의 고형분의 전체 질량에 대하여 (B) 성분의 함유량이 50 질량% 이상인, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 것을 밝혀내고, 본 발명을 완성했다.

[0010] 특히, (C) 성분의 적어도 일부가 (C1) 광라디칼 중합 개시제인 경우, 고에너지선의 조사에 의한 광경화성을 갖기 때문에, 실온에서 양호한 경화성을 갖는 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 실현할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 과제는 시트 또는 필름상으로 성형된 상기 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이를 포함하는 박리성 적층체 및 이들의 제조방법에 의해 적절하게 해결될 수 있다. 마찬가지로, 상기 과제는 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 이루어진 경화 생성물, 당해 경화 생성물을 갖는 반도체 장치 또는 광반도체 장치, 및 이들의 봉지 또는 접착 방법에 의해 적합하게 해결된다.

**발명의 효과**

[0012] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 양호한 핫멜트성을 가지며, 봉지 프로세스나 수지 부재의 내열성에 따라, 고온에 의한 가열 경화 및/또는 자외선 등의 고에너지선 조사에 의해 실온 등의 저온~고온에서의 폭넓은 온도 범위에서 경화시키는 것이 가능하고, 특히 실온 등의 저온하에서도 양호한 경화성을 실현할 수 있으며, 얻어지는 경화 생성물은 기재에 대한 밀착성과 점착력을 넓은 범위에서 설계 가능하고, 내구성 등의 물리적 강도와 투명성이 우수하며, 또한 오버 몰드 성형 등의 취급 작업성이 우수하기 때문에, 경화계의 선택에 의해 다양한 봉지/접착 프로세스나 기관 재료, 특히 내열성이 낮은 수지 기관을 보호하는 봉지제 또는 기관 등의 점착 부재로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 의해, 이러한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 보이드 등을 포함하지 않는 두께가 10~1000 μm인 시트 또는 필름상의 형태로, 혹은 당해 경화성 실리콘 조성물 시트 또는 필름과 박리 시트 또는 필름을 포함하는 박리성 적층체의 형태로 제공할 수 있다. 덧붙여, 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 이루어진 시트 또는 필름, 혹은 이를 포함하는 박리성 적층체는 전자 부품, 예를 들어 반도체 장치의 제조 공정 등에서 필요에 따라 소망의 크기로 재단하여 사용할 수 있어, 대면적 기재에의 일괄 봉지나 일괄 접착 등의 공업적 생산 공정에 적용할 수 있으며, 특히 경화제 및 경화계의 선택에 의해, 고에너지선 조사에 의해 실온 등의 저온에서 양호한 봉지 프로세스를 실현 가능하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명이 이하의 실시형태로 한정되는 것은 아니며, 그 의 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

[0015] 본 명세서에 있어서 실온이란, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 취급하는 사람이 있는 환경의 온도를 말한다. 실온은 일반적으로는 0℃~40℃, 특히 15~30℃, 특히 18℃~25℃를 말한다.

[0016] 본 발명에 있어서 특별히 별도의 기재가 없는 한, 「핫멜트성을 갖는다」란, 조성물의 연화점이 50~200℃의 사이에 있고, 조성물이 고온에서 유동 가능한 성질을 갖는 것을 말한다. 특히, 본 발명에서의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 25℃에서의 경화 전 조성물의 복소 점도가 500 Pa·s를 초과하고 있거나, 고형이며 유동성을 갖지 않는 한편, 80℃에서의 경화 전 조성물의 복소 점도가 25℃에서의 복소 점도의 20% 이하(환언하면, 25℃부터 80℃에서의 복소 점도의 변화율이 80% 이상)인 것이 바람직하며, 실용상, 80℃에서의 경화 전 조성물의 복소 점도가 500,000 Pa·s 이하, 적합하게는 10~300,000 Pa·s의 범위 내의 용융 점도를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 80℃에서의 경화 전 조성물의 복소 점도가 상기 범위에 있는 경우, 저온 유동성이 우수하기 때문에, 내열성이 낮은 기재에 대해서도 비교적 저온에서 본 조성물에 의해 봉지 부위에 조성물을 충전 내지 성형할 수 있는 이점이 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 어떤 온도에서의 복소 점도란, 안톤 파사(Anton Paar GmbH) 제품 MCR302 등의 복소 점도계를 사용하여 2℃/min의 승온 속도로 25℃~100℃의 범위의 복소 점도를 측정하고, 특정 온도에서 기록한 복소 점도를 말한다.

[0018] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 상기 (A)~(C) 성분을 함유하여 이루어지며, 임의로 (D) 라디칼 반응성 성분을 함유할 수도 있다. 취급 작업성의 견지에서, 추가로 (F) 유기 용매를 임의로 함유할 수도 있으며, 본 발명의 목적에 반하지 않는 범위에서, 광증감제 그 외 첨가제를 포함하는 것일 수 있다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.

[0019] [(A) 성분]

[0020] (A) 성분은 분자 내에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 쇄상의 폴리실록산 분자이며, 이 조성물의 주체(베이스 폴리머)이다. (A) 성분의 오가노폴리실록산의 알케닐기로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기 등의 탄소수 2~10의 알케닐기를 들 수 있으며, 특히 비닐기 또는 헥세닐기인 것이 바람직하다. (A) 성분의 알케닐기의 결합 위치로서는, 예를 들어 분자쇄 말단 및/또는 분자쇄 측쇄를 들 수 있다. 본 발명의 기술적 효과의 견지에서, (A) 성분의 적어도 일부 또는 전부가 분자쇄 말단 이외의 부위의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 갖는 것이 바람직하며, 분자쇄 측쇄에 알케닐기를 갖는 쇄상 오가노폴리실록산의 사용은 본 발명의 적합한 실시형태 중 하나이다. 아울러, (A) 성분은 단일 성분만을 포함하고 있을 수도 있으며, 2종 이상의 상이한 성분의 혼합물일 수도 있다.

- [0021] (A) 성분의 오가노폴리실록산에 있어서, 알케닐기 이외의 규소 원자에 결합한 유기기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기; 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플로로프로필기 등의 할로젠화 알킬기 등을 들 수 있으며, 특히 메틸기, 페닐기인 것이 바람직하다.
- [0022] (A) 성분은 (B) 성분과 달리, 쇄상의 폴리실록산 분자 구조를 갖는다. 예를 들어, (A) 성분은 직쇄상, 일부 분지를 갖는 직쇄상(분지쇄상)인 것이 바람직하고, 일부에 환상, 삼차원 망상을 포함하고 있을 수도 있다. 적합하게는, 주쇄가 디오가노실록산 단위의 반복으로 이루어지고, 분자쇄 양말단이 트리오가노실록시기로 봉쇄된 직쇄상 또는 분지쇄상의 디오가노폴리실록산인 것이 바람직하다. 아울러, 분지쇄상의 오가노폴리실록산을 부여하는 실록산 단위는 후술하는 T 단위 또는 Q 단위이다.
- [0023] (A) 성분의 실온에서의 성상(性狀)은 오일상 또는 썩고무상일 수 있으나, 특히 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 무용제형 또는 저용제형의 조성물로 하는 경우, 도공성의 견지에서 (A) 성분의 실온에서의 성상은 오일상인 것이 바람직하며, (A) 성분의 점도는 25℃에서 1 mPa·s 이상, 100,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 후술하는 비닐 함유량과의 관계상, 점도가 10 mPa·s 이상, 50,000 mPa·s 이하, 10,000 mPa·s 이하인 것이 특히 바람직하다. 아울러, 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 용제형인 경우에는, (A) 성분의 적어도 일부가, 25℃에서 100,000 mPa·s를 초과하는 점도를 갖거나, JIS K6249에 규정되는 방법에 준거하여 측정된 가스도(25℃, 4.2 g의 구상(球狀) 시료에 1 kgf의 하중을 3분간 걸었을 때의 두께를 1/100 mm까지 읽고, 이 수치를 100배한 것)가 50~200의 범위에 있는, 더욱 바람직하게는 80~180의 범위에 있는 썩고무상의 알케닐기 함유 오가노폴리실록산일 수 있다.
- [0024] (A) 성분 중의 알케닐기의 함유량은 (A) 성분의 질량에 대하여 0.001~10 질량%의 범위가 바람직하며, 0.005~5.0 질량%의 범위가 바람직하고, 0.01~3.0 질량%의 범위가 보다 바람직하다. 특히, 지방족 불포화 탄소-탄소 결합 함유기 중의 비닐( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) 부분의 함유량(이하, 「비닐 함유량」이라고 한다)이 0.005~10.0 질량%의 범위가 바람직하고, 0.005~5.0 질량%의 범위에 있는 오가노실록산을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0025] (A) 성분은 지방족 불포화 탄소-탄소 결합 함유기 이외의 유기기로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기; 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플로로프로필기 등의 할로젠화 알킬기 등을 포함할 수도 있다. 공업적 견지에서, 특히 메틸기를 포함하는 것이 바람직하다. 한편, 특히 고온하에서의 경화물의 신율 및 기재에 대한 밀착성과 투명성, 특히 헤이즈값을 저감하는 견지에서, (A) 성분 중의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합 함유기 이외의 유기기로서 메틸기가 적합하며, 또한 아릴기 또는 아르알킬기의 함유량이 규소 원자에 결합한 기 전체에 대하여 0.1 몰% 미만, 특히는 0.0 몰%이며, 실질적으로 아릴기 또는 아르알킬기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0026] 이러한 (A) 성분은 단독일 수도 복수의 혼합물일 수도 있으나, 본 발명의 기술적 효과, 특히 경화물의 신율 및 기재에 대한 밀착성의 견지에서,
- [0027] (A1) 분자쇄 양말단에만 적어도 2개의 알케닐기를 가지며, 직쇄상 또는 분지쇄상 오가노폴리실록산, 및
- [0028] (A2) 분자쇄 말단 이외의 부위에 적어도 1개 이상의 알케닐기를 갖는 동시에, 분자 내에 적어도 3개 이상의 알케닐기를 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상 오가노폴리실록산
- [0029] 으로부터 선택되는 1종류일 수 있으며, 양자를 임의의 질량비로 포함하는 혼합물일 수 있다. 또한, 이들 (A1) 성분 및 (A2) 성분은 또한, 점도, 실록산 중합도 또는 알케닐기의 함유량이 상이한 2종류 이상의 성분의 혼합물일 수도 있고 또한 바람직하다.
- [0030] 아울러, (A) 성분은 점점 장해 방지 등의 견지에서, 휘발성 또는 저분자량의 실록산 올리고머(옥타메틸테트라실록산(D4), 데카메틸펜타실록산(D5) 등)이 저감 내지 제거되어 있는 것이 바람직하다. 그의 정도는 소망에 따라 설계 가능한데, (A) 성분 전체의 1 질량% 미만, 각 실록산 올리고머에 대해 0.1 질량% 미만으로 할 수도 있으며, 필요에 따라 검출 한계 부근까지 저감할 수도 있다.
- [0031] [(B) 성분]
- [0032] (B) 성분은 오가노폴리실록산 수지이며, 조성물의 고형분의 전체 질량에서 차지하는 (B) 성분의 함유량이 50 질량% 이상인으로써, 조성물 전체로서 핫멜트성을 실현하는 동시에, 본 발명에 관한 조성물을 경화시켜 이루어진 경화 생성물에 대해 접착력, 즉 기재에 대한 밀착력을 조정하는 성분이다. 즉, 당해 (B) 성분의 사용량에

따라, 본 조성물의 경화물의 경도 및 기재에 대한 밀착성을 조정하는 것이 가능하다. 구체적으로는, (B) 성분의 함유량이 소량이면, 경화 생성물은 유연하면서도 기재 표면에 대한 밀착성은 낮아, 기재간의 박리 시에 계면 박리에 의해 용이하게 기재 표면으로부터 제거 가능하게 되는 경향이 있다. 한편, (B) 성분의 함유량이 많아지면, 경화 생성물의 기재 표면에 대한 밀착성이 상승하는 경향이 있으며, 특히 본 발명과 같이 (A) 성분 100 질량부에 대하여 100 질량부를 초과하는 (B) 성분을 사용하면, 접착제층이 기재 표면과 견고한 접합체를 형성하여, 박리 시에 접착제층의 응집 파괴를 수반하는 영구 접착 모드가 되는 경향이 확인된다.

[0033] (B) 성분은 분자 내에  $R_3SiO_{1/2}$ (식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및  $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는 오가노폴리실록산 수지이다. M 단위 대 Q 단위의 몰비는 0.5~2.0인 것이 바람직하다. 이 몰비가 0.5 미만인 경우에는 경화물의 기재에 대한 밀착성이 저하되는 경우가 있으며, 2.0보다 큰 경우에는 밀착층을 구성하는 물질의 응집력이 저하되기 때문이다.

[0034] 특히, M 단위와 Q 단위의 몰비는 M 단위:Q 단위=0.50:1.00~1.50:1.00의 범위에 있는 것이 바람직하며, 0.55:1.00~1.20:1.00의 범위가 보다 바람직하고, 0.60:1.00~1.10:1.00이 더욱더 바람직하다. 상기 몰비는 <sup>29</sup>Si 핵자기 공명에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

[0035] (B) 성분은 일반 단위식:  $(R_3SiO_{1/2})_a(SiO_{4/2})_b$ (식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기이고, a 및 b는 각각 양의 수이며, a+b=1, a/b=0.5~1.5이다)로 표시되는 오가노폴리실록산 수지인 것이 바람직하다.

[0036] (B) 성분은 M 단위와 Q 단위만으로 구성될 수도 있으나,  $R_2SiO_{2/2}$  단위(D 단위) 및/또는  $RSiO_{3/2}$  단위(T 단위)를 포함할 수도 있다. 아울러, 식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다. (B) 성분 중의 M 단위와 Q 단위의 합계 함유량은 바람직하게는 50 중량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80 중량% 이상이고, 특히 바람직하게는 100 중량%이다.

[0037] R의 1가 유기기는 바람직하게는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이며, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 6~10의 사이클로알킬기, 벤질기, 페닐에틸기 및 페닐프로필기가 예시된다. 특히, R의 90 몰% 이상이 탄소수 1~6의 알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하고, R의 95~100 몰%가 메틸기 또는 페닐기인 것이 특히 바람직하다. 또한, 경화물의 헤이즈값을 저감하는 견지에서, (B) 성분 중의 1가 유기기로써 메틸기가 적합하며, 또한 아릴기 또는 아르알킬기의 함유량이 규소 원자에 결합한 기 전체에 대하여 0.1 몰% 미만, 특히는 0.0 몰%이며, 실질적으로 아릴기 또는 아르알킬기를 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0038] (B) 성분인 오가노폴리실록산 수지는 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)이 2500 이상인 것이 바람직하며, 3000 이상이 바람직하고, 3500 이상이 특히 바람직하다. 실용상, (B) 성분은 중량 평균 분자량(Mw)이 2000~50000의 범위에 있는, 상술한  $R_3SiO_{1/2}$  단위(M 단위) 및  $SiO_{4/2}$  단위(Q 단위)로 이루어진 레진이 특히 적합하다. 특히, 상기 비닐 함유량을 구비한 쇄상 오가노폴리실록산과, 고분자량의 오가노폴리실록산 레진의 선택적인 조합을 채용함으로써, 실온에서의 전단 저장 탄성률과 500% 변형 시의 인장 응력이 비교적 높은 경화 생성물을 실현할 수 있는 경우가 있다.

[0039] 한편, (B) 성분으로서, 저분자량인면서, 고분자량의 성분(겔상으로 응집하기 쉽고, 헤이즈값을 상승시키는 경향이 있으며, 저온 경화성을 저하시키는 성분)이 미리 제거된 오가노폴리실록산 수지를 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 중량 평균 분자량(Mw) 1,000~10,000의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지로서, 분자량 100,000 이상의 오가노폴리실록산 수지의 함유량이 전체의 1 질량% 이하, 보다 적합하게는 0.5 질량% 이하, 특히 적합하게는 실질적으로 0 질량%인 오가노폴리실록산 수지를 사용함으로써, 경화물의 헤이즈값이 낮은 오가노폴리실록산 접착제층을 실현할 수 있는 경우가 있다.

[0040] [수산기 또는 가수 분해성기의 저감]

[0041] (B) 성분 중의 수산기 또는 알콕시기 등의 가수 분해성기는 레진 구조 중의 실록산 단위 중, T 단위 또는 Q 단위 등의 규소에 직접 결합해 있으며, 원료가 되는 실란 유래 또는 실란이 가수 분해한 결과 생긴 기이기 때문에, 합성한 오가노폴리실록산 레진을 트리메틸실란 등의 실릴화제로 가수 분해 처리함으로써 수산기 또는 가수 분해성기의 함유량을 저감할 수 있다. 이로써, 경화물 중에서 분자량이 큰 오가노폴리실록산 레진 구조가 형성되는 것을 억제하고, 당해 조성물의 저온에서의 경화성 및 얻어지는 경화물층의 저장 탄성률을 더욱 개선할 수 있으며, 기재에 대한 양호한 밀착성과 고온에 노출한 후의 기재 표면으로부터의 제거성을 개선할 수 있는 경우가 있다.

- [0042] 본 발명에 있어서, (B) 성분은 일반 단위식:  $(R_3SiO_{1/2})_a(SiO_{4/2})_b$ (식 중, R은 서로 독립적으로 1가 포화 유기기이고, a 및 b는 각각 양의 수이며,  $a+b=1$ ,  $a/b=0.5\sim 1.5$ 이다)로 표시되는 오가노폴리실록산 수지이며, R의 90 몰% 이상이 탄소수 1~6의 알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하며, R의 95~100 몰%가 메틸기 또는 페닐기인 것이 특히 바람직하고, (B) 성분 중의 수산기 또는 가수 분해성기의 함유량이 전체 규소에 대해 0~7 몰%(수산기로서 0.0~1.50 질량%)의 범위인 레진(MQ 레진이라고도 불린다)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0043] 이러한 (B) 성분으로서, 예를 들어
- [0044]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.45}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$
- [0045]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(SiO_{4/2})_{0.60}(HO_{1/2})_{0.10}$
- [0046]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.52}(SiO_{4/2})_{0.48}(HO_{1/2})_{0.01}$
- [0047]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$
- [0048]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.45}(SiO_{4/2})_{0.55}(MeO_{1/2})_{0.10}$
- [0049]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.25}(Me_2PhSiO_{1/2})_{0.20}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$
- [0050]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(Me_2SiO_{2/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$
- [0051]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$
- [0052]  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(Me_2SiO_{2/2})_{0.05}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.50}(HO_{1/2})_{0.05}$
- [0053] (Me: 메틸기, Ph: 페닐기, MeO: 메톡시기, HO: 규소 원자 결합 수산기. 아울러, 규소 원자에 대한 수산기의 상대량을 나타내기 위해, 규소 원자 함유 단위의 첨자의 합계량을 1로 하고 있으며,  $(HO)_{1/2}$  단위의 첨자가 당해 상대량을 나타낸다)
- [0054] 를 들 수 있다. 아울러, 점점 장해 방지 등의 견지에서, (B) 성분 중의 저분자량의 실록산 올리고머가 저감 내지 제거되어 있을 수도 있다.
- [0055] [(B) 성분의 함유량 및 고형분에서 차지하는 질량%]
- [0056] (B) 성분은 본 발명에 관한 조성물의 핫멜트성을 실현하며, 또한 경화 생성물의 저장 탄성률을 조정하고, 소망의 기재에 대한 밀착성을 부여하는 성분이기 때문에, 배합량은 조성물의 (A) 성분의 질량 1~50 질량부로 한 경우, 50~99 질량부의 범위이며, 배합량이 적은 경우에는 점착제층은 비교적 약한 기재에 대한 밀착력을 갖고, 배합량이 많으면 점착제층의 기재에 대한 밀착력이 강해, 강한 점착성을 나타낸다. 이로써, 본 발명에 관한 경화 생성물은 기재에 대한 밀착성과 점착력을 넓은 범위에서 설계 가능하다는 이점을 갖는다.
- [0057] 또한, 조성물의 핫멜트성 및 취급 작업성의 견지에서, 조성물의 고형분(유기 용매를 제외한, 경화 생성물을 형성하는 성분) 전체 질량에서 차지하는 상기 (B) 성분의 함유량이 50 질량% 이상인 것이 필요하며, 55~95 질량%의 범위인 것이 바람직하다. 한편, (B) 성분의 함유량이 상기 하한 미만이면, 실링 (D) 성분 등을 대신 병용했더라도, 얻어지는 조성물의 핫멜트성이 저하되거나, 핫멜트성 조성물을 시트상/필름상 등으로 성형한 경우에 조성물 표면의 끈적임이나 이형성 저하 등으로 인해, 취급 작업성이 크게 손상되는 경우가 있다. 덧붙여, 본 조성물의 고형분 전체 질량에서 차지하는 (A) 성분, (B) 성분 및 (D2) 성분의 질량의 합의 비율을 「조성물의 실록산 질량%」로 정의할 수 있으며, 당해 실록산 질량%가 55~99.5 질량%에 있는 것이 바람직하고, 60~99.5 질량%의 범위 내에 있는 경우, 본 발명에 관한 오가노폴리실록산 점착제층은 투명한 외관을 가지며, 또한 실리콘 특유의 유연성을 구비하고, 기재에 대한 충분한 점착력을 갖도록 설계 가능하다.
- [0058] [(A) 성분 및 (D2) 성분에 대한 (B) 성분의 질량비]
- [0059] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 핫멜트성 및 기재에 대한 밀착성과 점착력을 넓은 범위로 설계 가능한 경화 생성물을 부여하기 위해, 쇄상의 반응성 실록산 성분인 (A) 성분 및 후술하는 (D2) 성분의 합에 대한, 오가노폴리실록산 수지인 (B) 성분의 질량비(=[(B) 성분의 질량]/[(A) 성분+(D2) 성분의 질량 합])가 1.0보다 큰 것이 필요하며, 1.1~5.0의 범위에 있는 것이 바람직하다. (B) 성분으로서 상기 오가노폴리실록산 수지를 선택하고, 또한 쇄상의 실록산 폴리머 성분에 대해 상기 레진 성분이 상기 범위가 되도록 배합되어 있으면,

조성물은 전체적으로 양호한 핫멜트성을 나타내며, 또한 그의 경화에 의해 얻어지는 경화 생성물에서 실온에서의 높은 저장 탄성률 및 응력 등의 점탄 특성이 적합하게 실현되는 경향이 있다.

- [0060] [(C) 성분]
- [0061] (C) 성분은 라디칼 중합 개시제이며, (C1) 광라디칼 중합 개시제, (C2) 열라디칼 중합 개시제 및 이들의 조합일 수 있으며, 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화 및 접착 프로세스, 기재의 내열성이나 저에너지화의 요구 등에 따라, (C) 성분의 종류 및 경화 방법, 경화 온도를 적절히 선택할 수 있다. 본 발명에 관한 조성물은 주제인 (A) 성분 중에 알케닐기를 갖기 때문에, (C) 성분의 존재하에 고에너지선의 조사 및/또는 가열에 의해 양호한 경화성을 실현할 수 있다.
- [0062] (C) 성분의 사용량은 (A) 성분의 질량 1~50 질량부로 한 경우, 0.1~10 질량부가 되는 양이며, 0.2~5 질량부가 되는 양이 특히 바람직하다. 아울러, (C) 성분의 사용량은 본 조성물을 적용하는 점착제층의 형성 프로세스 및 경화 시간, (A) 성분에서 유래하는 알케닐기의 함유량, 고에너지선의 조사량 및/또는 가열 조건에 따라, 상기 범위 내에서 적절히 설계 가능하다.
- [0063] (C1) 성분은 광라디칼 중합 개시제이며, 자외선 등의 고에너지선 조사에 의해, (A) 성분 중의 알케닐기 및 임의로 (E) 티올 화합물의 광경화 반응을 촉진시키는 성분이다.
- [0064] 광라디칼 중합 개시제는 크게 나누어 광개열형과 수소 인발형(hydrogen abstraction)의 것이 알려져 있는데, 본 발명의 조성물에 사하는 광라디칼 중합 개시제는 당기술 분야에서 공지된 것으로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있으며, 특별히 특정한 것으로 한정되지 않는다. 아울러, 일부 광라디칼 중합 개시제는 자외선 등의 고에너지선의 조사뿐만 아니라, 가시광 영역의 광 조사에서도 경화 반응을 촉진할 수 있다.
- [0065] 구체적인 광라디칼 중합 개시제의 예로서는, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐(2-하이드록시-2-프로필)케톤,  $\alpha$ -하이드록시- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -디메틸아세토페논, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 등의  $\alpha$ -케톤계 화합물; 메톡시 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 아니소인 메틸 에테르 등의 벤조인 에테르계 화합물; 벤질 디메틸 케탈 등의 케탈계 화합물; 2-나프탈렌설퍼닐 클로라이드 등의 방향족 설퍼닐 클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(*o*-에톡시카보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 벤조페논, 벤조일 안식향산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄페 퀴논; 할로겐화 케톤 등을 들 수 있다.
- [0066] 마찬가지로, 본 발명에서의 (C1) 성분으로서 적합한 광라디칼 중합 개시제로서, 비스-(2,6-디클로로벤조일)페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-디클로로벤조일)-4-프로필페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸헨틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6 디클로르벤조일)-4-프로필페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6 디클로르벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀 옥사이드, 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드 등의 비스아실포스핀 옥사이드류; 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀산 메틸 에스테르, 2-메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드, 피발로일페닐포스핀산 이소프로필 에스테르, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 등의 모노아실포스핀 옥사이드류; 안트라퀴논, 클로로안트라퀴논, 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-(디메틸아미노)에틸벤조에이트, p-디메틸안식향산 에틸 에스테르 등의 안식향산 에스테르류; 비스( $n$ 5-2,4-사이클로펜타디엔-1-일)-비스(2, 6-디플루오로-3-(1H-피롤-1-일)페닐)티타늄, 비스(사이클로펜타디엔-1-일)-비스[2,6-디플루오로-3-(2-(1-필-1-일)에틸)페닐]티타늄 등의 티타노센류; 페닐디설파이드 2-니트로플루오렌, 부티로인, 아니소인에틸 에테르, 아조비스이소부티로니트릴, 테트라메틸티우람 디설파이드 등을 들 수 있다.
- [0067] 본 발명에서의 (C1) 성분으로서 적합한 아세토페논계 광중합 개시제의 시판품으로서는, IGM Resins사 제품 Omnirad 907, 369, 369E, 379 등을 들 수 있다. 또한, 아실포스핀 옥사이드계 광중합 개시제의 시판품으로서는, IGM Resins사 제품 Omnirad TPO, TPO-L, 819 등을 들 수 있다. 옥심 에스테르계 광중합 개시제의 시판품으로서는, BASF 재팬 가부시키가이샤 제품 Irgacure OXE01, OXE02, 가부시키가이샤 ADEKA 제품 N-

1919, 아데카 아클즈(ADEKA ARKLS) NCI-831, NCI-831E, 창저우 강력 전자 신재료사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.) 제품 TR-PBG-304 등을 들 수 있다.

[0068] (C2) 성분은 열라디칼 중합 개시제이며, 가열에 의해 라디칼종을 생성하고, (A) 및 (D) 성분 중의 알케닐기 및 임의로 (E) 티올 화합물의 광경화 반응을 촉진시키는 성분이다. 이러한 열라디칼 중합 개시제로서 아조 화합물 및 유기 과산화물 등을 들 수 있다.

[0069] 아조 화합물로서, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스-1-사이클로헥산카보니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 디메틸-1,1'-아조비스(1-사이클로헥산카복실레이트), 4,4'-아조비스(4-시아노길초산), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 이염산염, 2-tert-부틸아조-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 이수화물, 및 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄) 등을 들 수 있다.

[0070] 유기 과산화물로서는, 과산화 알킬류, 과산화 디알킬류, 과산화 에스테르류 및 과산화 카보네이트류가 예시된다. 구체적으로, 과산화 알킬류로서는, 디큐밀 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, 디-tert-부틸큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸 퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸 퍼옥시)헥산-3, tert-부틸큐밀, 1,3-비스(tert-부틸 퍼옥시)이소프로필벤젠, 3,6,9-트리에틸-3,6,9-트리메틸-1,4,7-트리퍼옥소난이 예시된다.

[0071] 과산화 디알킬류로서는, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 테카노일 퍼옥사이드가 예시된다. 과산화 에스테르류로서는, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시네오데카노에이트, α-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸 퍼옥시네오헵타노에이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트, tert-헥실 퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-아밀 퍼옥실-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, 디-tert-부틸 퍼옥시헥사하이드로 테레프탈레이트, tert-아밀 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼옥시아세테이트, tert-부틸 퍼옥시벤조에이트, 디-부틸 퍼옥시트리메틸아디페이트가 예시된다. 과산화 카보네이트류로서는, 디-3-메톡시부틸 퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실) 퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필 퍼옥시카보네이트, tert-부틸 퍼옥시이소프로필카보네이트, 디(4-tert-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디세틸 퍼옥시디카보네이트, 디미리스틸 퍼옥시디카보네이트가 예시된다.

[0072] [(C') 성분: 광증감제]

[0073] 본 조성물은 임의 선택에 의해, (C1) 광라디칼 중합 개시제와 조합하여 (C') 광증감제를 사용할 수도 있다. 증감제의 사용은 중합 반응의 광양자 효율을 높일 수 있으며, 광개시제만을 사용한 경우와 비교해 보다 장파장의 광을 중합 반응에 이용할 수 있게 되기 때문에, 조성물의 코팅 두께가 비교적 두꺼운 경우, 또는 비교적 장파장의 LED 광원을 사용하는 경우에 특히 유효하다는 것이 알려져 있다. 증감제로서는, 안트라센계 화합물, 페노티아진계 화합물, 페틸렌계 화합물, 시아닌계 화합물, 메로시아닌계 화합물, 쿠마린계 화합물, 벤질리덴 케톤계 화합물, (티오)크산텐 혹은 (티오)크산톤계 화합물, 예를 들어 이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 스쿠아릴리움계 화합물, (티아)피릴륨계 화합물, 포르피린계 화합물 등이 알려져 있으며, 이들로 한정되지 않고 임의의 광증감제를 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 점착제 조성물에 사용할 수 있다. 그의 사용량은 임의이지만, (C1) 성분에 대한 (C')의 성분의 질량비가 0~10이 되는 범위이며, 사용하는 경우에는 0.01~5가 되는 범위에서 선택하는 것이 일반적이다.

[0074] [(C) 성분의 선택 및 경화 방법]

[0075] 본 조성물은 상기 (A) 성분 및 임의로 후술하는 (E) 성분을 포함하기 때문에, 라디칼 중합 반응에 의해 경화 생성물을 형성한다. 여기서, (C) 성분의 적어도 일부가 (C1) 광라디칼 중합 개시제인 경우, 본 조성물은 자외선 등의 고에너지선을 조사함으로써 경화시킬 수 있다. 마찬가지로, (C) 성분의 적어도 일부가 (C2) 열라디칼 중합 개시제인 경우, 본 조성물은 가열에 의해 경화시킬 수 있다. 또한, 양자를 조합함으로써, 가열 및 고에너지선 조사를 선택 또는 조합하여 경화시키는 것이 가능하며, 소망하는 경화 방법 및 봉지/접착 프로세스에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0076] 특히, 본 발명에 관한 조성물에 대하여 (C) 성분의 적어도 일부가 (C1) 광라디칼 중합 개시제이고, 임의로 추가로 (C') 광증감제를 포함함으로써, 환경 부하가 작고, 내열성이 부족한 기재나 부재에 대해서도 실온을 포함하는 저온하에서도 신속한 경화 반응이 가능하며, 반도체 등의 분야에서의 저에너지화에 대응한 공업적 생산 프로세스에도 적합하게 이용할 수 있는 이점이 있다. 한편, (C) 성분의 적어도 일부가 (C2) 열라디칼 중합 개시제

인 경우, 고온하에서 단시간에 급속한 경화가 가능하다는 이점이 있다.

[0077]

[(D) 성분]

[0078]

본 발명에 관한 조성물은 또한 임의로, (D1) 단관능 또는 다관능의 비닐계 단량체, 및 (D2) 분자 내에 적어도 1개의 아크릴기 또는 메타아크릴기를 포함하는 유기기를 갖는 오가노폴리실록산 화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 라디칼 반응성 성분을 포함할 수도 있다. 아울러, 이하, 「(메타)아크릴산」이란, 아크릴산 및 메타아크릴산의 쌍방을 포함하는 것을 나타낸다. 마찬가지로, 「(메타)아크릴레이트」, 「(메타)아크릴옥시」, 「(메타)아크릴아미드」도 각각 아크릴레이트 및 메타아크릴레이트, 아크릴옥시 및 메타아크릴옥시, 아크릴아미드 및 메타아크릴아미드의 쌍방을 포함하는 것을 나타낸다.

[0079]

(A) 성분과 마찬가지로, (D) 성분은 분자 내에 주로 아크릴기 또는 메타아크릴기에서 유래하는 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 포함하기 때문에 라디칼 반응성 성분이며, (A) 성분과 마찬가지로 라디칼 중합에 의한 경화 반응에 관여한다. 이 때문에, 임의로 (D) 성분을 사용함으로써, 용융 점도, 기재에 대한 밀착력, 경화물의 가교 밀도 등을 조정할 수 있으며, 당해 성분의 사용량에 따라, 본 조성물을 경화 내지 반경화시켜 이루어진 경화 생성물의 경도 및 기재에 대한 밀착성을 조정하는 것이 가능하고, 특히 가교 밀도의 조정 및 기재에 대한 점착력의 조정에 유용한 경우가 있다.

[0080]

(D) 성분인 라디칼 반응성 성분의 사용은 임의이며, 그의 사용량은 특별히 제한되지 않으나, (A) 성분 1~50 질량부에 대해 0.1~50 질량부의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.1~25 질량부의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0081]

(D1) 성분은 일반적으로 비닐계 수지로 호칭되고 있는 유기 수지의 출발 원료인 비닐계 단량체이며, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트 등의 저급 알킬 (메타)아크릴레이트; 글리시딜 (메타)아크릴레이트; n-부틸 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, tert-부틸 (메타)아크릴레이트, n-헥실 (메타)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 이소아밀 (메타)아크릴레이트, 옥틸 (메타)아크릴레이트, 도데실 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 스테아릴 (메타)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐 (메타)아크릴레이트, 디사이클로펜텐일 (메타)아크릴레이트, 3,3,5-트리사이클로헥실 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트 등의 고급 (메타)아크릴레이트; 아세트산 비닐, 프로피온산 비닐 등의 저급 지방산 비닐 에스테르; 부티르산 비닐, 카프로산 비닐 2-에틸헥산산 비닐, 라우르산 비닐, 스테아르산 비닐 등의 고급 지방산 에스테르; 스티렌, 비닐톨루엔, 벤질 (메타)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메타)아크릴레이트, 비닐피롤리돈 등의 방향족 비닐형 단량체; (메타)아크릴아미드, N-메틸올 (메타)아크릴아미드, N-메톡시메틸 (메타)아크릴아미드, 이소부톡시 메톡시 (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸 (메타)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 비닐형 단량체; 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 비닐형 단량체; 트리플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 퍼플루오로부틸에틸 (메타)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸 (메타)아크릴레이트 등의 불소 함유 비닐형 단량체; 글리시딜 (메타)아크릴레이트, 3,4 에폭시사이클로헥실메틸 (메타)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 비닐형 단량체; (메타)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 등의 카복실산 함유 비닐형 단량체, 테트라하이드로푸르푸릴 (메타)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메타)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 하이드록시부틸 비닐 에테르, 세틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 (메타)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 (메타)아크릴레이트 등의 에테르 결합 함유 비닐형 단량체; (메타)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 편말단에 스티릴기를 함유하는 폴리디메틸실록산 등의 불포화기 함유 실리콘 화합물; 부타디엔; 염화비닐; 염화비닐리덴; (메타)아크릴로니트릴; 푸마르산 디부틸; 무수 말레산; 도데실 무수 숙신산; (메타)아크릴 글리시딜 에테르: (메타)아크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 등의 라디칼 중합성 불포화 카복실산의 알칼리 금속염, 암모늄염, 유기 아민염; 스티렌 설펡산과 같은 설펡산기를 갖는 라디칼 중합성 불포화 단량체, 및 이들의 알칼리 금속염, 암모늄염, 유기 아민염; 2-하이드록시-3-메타아크릴옥시프로필트리메틸암모늄 클로라이드와 같은 (메타)아크릴산으로부터 유도되는 4급 암모늄염, 메타아크릴산 디에틸아민 에스테르와 같은 3급 아민기를 갖는 알코올의 메타아크릴산 에스테르 및 이들의 4급 암모늄염이 예시된다.

[0082]

마찬가지로, 다관능 비닐계 단량체도 사용 가능하며, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-비스((메타)아크릴로일옥시)부탄, 1,6-비스((메타)아

크릴로일옥시)핵산, 1,9-비스((메타)아크릴로일옥시)노난, 1,10-비스((메타)아크릴로일옥시)데칸, 1,12-비스((메타)아크릴로일옥시)도데칸, 트리스(2-아크릴로일옥시)에틸 이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시에틸 (메타)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 디(메타)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드의 부가체의 디올의 디(메타)아크릴레이트, 수첨 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드의 부가체의 디올의 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 등의 (메타)아크릴로일기 함유 단량체, 양말단 스티릴기 봉쇄 폴리디메틸실록산 등의 불포화기 함유 실리콘 화합물 등이 예시된다.

[0083] 본 발명에 있어서, 적합한 (D1) 성분은 탄소 원자수 8 이상, 바람직하게는 탄소 원자수 8~30, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 13~30의 단관능 또는 다관능의 비닐계 단량체이며, 이러한 비닐계 단량체는 휘발성이 낮고, 비교적 저점도이기 때문에, 미경화 조성물의 작업성 및 성형성이 우수한 동시에, 얻어지는 경화 생성물에 있어서 높은 유리 전이 온도를 실현할 수 있는 경향이 있다.

[0084] 보다 구체적으로는, 적합한 (D1) 성분은 탄소 원자수 8 이상, 바람직하게는 탄소 원자수 8~30, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 13~30이고, 아크릴옥시기를 1개 갖는 아크릴레이트계의 비닐 단량체이며, 화합물의 점도, 경화성, 경화 후의 경도 및 유리 전이 온도를 감안하여, 단독 사용 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 그 중에서도, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 디사이클로펜타닐 아크릴레이트로부터 선택되는 비닐계 단량체인 것이 바람직하다.

[0085] 마찬가지로, 적합한 (D1) 성분은 탄소 원자수 8 이상, 바람직하게는 탄소 원자수 8~30, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 13~30이고, 아크릴옥시기를 2개 이상 갖는 아크릴레이트계의 비닐 단량체이며, 화합물의 점도, 경화성, 상기 아크릴옥시기를 1개 갖는 화합물과의 상용성, 및 경화 후의 경도 및 유리 전이 온도를 감안하여, 단독 사용 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-비스((메타)아크릴로일옥시)핵산, 1,12-비스((메타)아크릴로일옥시)도데칸, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 양말단 아크릴옥시 관능성 폴리디메틸실록산을 바람직하게 사용할 수 있으나, 규소 원자를 갖지 않는 화합물, 즉 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-비스((메타)아크릴로일옥시)핵산, 1,12-비스((메타)아크릴로일옥시)도데칸, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(평균 중합도 4~30의 범위 내)를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0086] 또한, 상기 물성을 고려하여, 이들 아크릴옥시기를 2개 이상 갖는 화합물과 아크릴옥시기를 1개 갖는 화합물과 조합하여 사용하는 것도 가능하다. 이 경우, 양자는 임의의 비율로 조합할 수 있다.

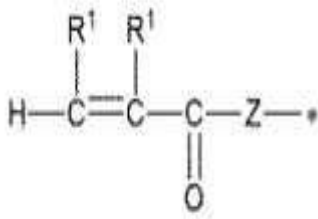
[0087] 또한, 상기 기재의 (메타)아크릴레이트 중, 분자 중에 에테르 결합(-C-O-C-)을 1개 이상 함유하는 (메타)아크릴레이트 화합물(예를 들어, 디에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트로부터 선택되는 1종류 이상)을 단독 또는 병용함으로써, 얻어지는 경화 생성물의 내(耐)헤이즈 특성을 향상시킬 수 있다. 분자 중에 에테르 결합(-C-O-C-)을 1개 이상 함유하는 (메타)아크릴레이트 화합물의 조성물 중에서의 바람직한 사용량은 0.001~5 질량%이며, 보다 적합하게는 0.05~2 질량%이다. 여기에서의 내헤이즈 특성이란, 고습도 환경에 폭로 후에도 재료의 헤이즈값이 1 이하이거나, 또는 헤이즈값이 1 이상이라도 건조 조건으로 헤이즈값이 1 이하로 내려가는 특성을 가리킨다.

[0088] (D2) 성분은 분자 내에 적어도 1개의 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 유기기를 갖는 오가노폴리실록산 화합물이며, 수지상, 쇄상(직쇄상 및 분지쇄상을 포함한다), 환상 및 수지상 블록과 쇄상 블록으로 구성되는 레진-리니어형의 블록 코폴리머의 어느 것이라도 사용할 수 있다.

[0089] 적합하게는, (D2) 성분은 분자쇄의 말단 또는 측쇄에

[0090] 일반식 (1):

[0091] [화 1]



[0092]

[0093] 으로 표시되는 규소 원자 결합 관능기  $\text{R}^A$ 를 적어도 1개 이상 갖는 쇠상 오가노폴리실록산이며, 식 중,  $\text{R}^1$ 은 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 페닐기이고, 아크릴기 또는 메타크릴기 부분을 형성하기 위해, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.  $\text{Z}$ 는 \*인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는, 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 2가의 유기기이며, 규소 원자, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 포함할 수도 있는 2가의 유기기일 수 있다.

[0094] 여기서,  $\text{Z}$ 는 탄소 원자수 2~22의 알킬렌기,

[0095]  $-\text{R}^3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^4-$ 로 표시되는 2가의 유기기{식 중,  $\text{R}^3$ 은 탄소 원자수 2~22의 알킬렌기이고,  $\text{R}^4$ 는 에틸렌기, 프로필렌기, 메틸에틸렌기 또는 헥실렌기로부터 선택되는 기이다},

[0096]  $-\text{Z}^1-\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{Z}^2-$ 로 표시되는 2가의 유기기{식 중,  $\text{Z}^1$ 은  $-\text{O}(\text{CH}_2)_k-$ ( $k$ 는 0~3의 범위의 수)를 나타내고,  $\text{X}$ 는 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.  $\text{Z}^2$ 는 \*인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는  $-(\text{CH}_2)_2\text{O}]_m(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ ( $m$ 은 0~3의 범위의 수,  $n$ 은 2~10의 범위의 수)로 표시되는 2가의 유기기이다}, 및

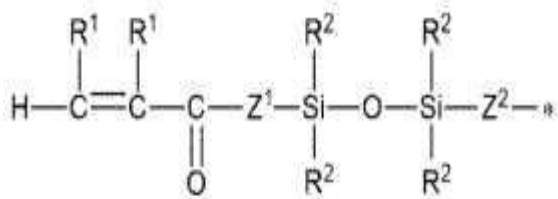
[0097] 후술하는  $-\text{Z}^1-\text{R}_2^2\text{Si}-\text{O}-\text{R}_2^2\text{Si}-\text{Z}^2-$

[0098] 로 표시되는 2가의 연결기

[0099] 로부터 선택되는 어느 1종류의 기인 것이 바람직하다.

[0100] 특히 적합하게는, 규소 원자 결합 관능기( $\text{R}^A$ )는 일반식 (1):

[0101] [화 2]



[0102]

[0103] 로 표시된다. 식 중,  $\text{R}^1$ 은 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 페닐기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다.  $\text{R}^2$ 는 서로 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 공업상, 탄소 원자수 1~20의 알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하고, 특히 적합하게는 메틸기이다.  $\text{Z}^1$ 은  $-\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ ( $m$ 은 0~3의 범위의 수)를 나타내며,  $m$ 은 1 또는 2인 것이 바람직하다.  $\text{Z}^2$ 는 \*인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ ( $n$ 은 2~10의 범위의 수)로 표시되는 2가의 유기기이며,  $n$ 이 2~6인 것이 실용상 바람직하다. 아울러, 일반식 (1)로 표시되는 규소 원자 결합 관능기( $\text{R}^A$ )는 알케닐기를 적어도 1개 함유하는 규소 원자 결합 관능기( $\text{R}^{\text{Alk}}$ )와, 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자 및 (메타)아크릴 관능기를 갖는 하이드로실란 화합물(예를 들어, 3-(1,1,3,3-테트라메틸디실록사닐)프로필 메타크릴레이트 등)을 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하, 반응시킴으로써 분자 내

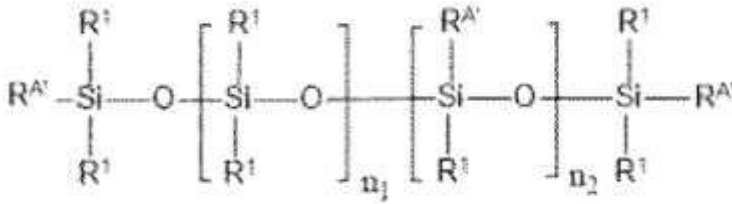
에 도입할 수 있다. 또한, 동반응은 디부틸하이드록시톨루엔(BHT) 등의 중합 금지제의 존재하에서 수행할 수 있는 동시에, 바람직하다.

[0104] 보다 구체적으로는, (D2) 성분은 하기 이하의 (D2-1-1) 성분 및 (D2-1-2) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 쇄상 오가노폴리실록산을 포함할 수도 있다.

[0105] (D2-1-1) 성분은 하기 구조식으로 표시되는, 관능기(R<sup>A</sup>)를 분자 내에 적어도 하나 이상 갖는 직쇄상의 오가노폴리실록산이다.

[0106] 구조식:

[0107] [화 3]



[0108]

[0109] 식 중, R<sup>1</sup>은 서로 독립적으로 C1~C6 알킬기, C2~C20 알케닐기, C6~C12 아릴기이고, R<sup>A</sup>는 서로 독립적으로 C1~C6 알킬기, C2~C20 알케닐기, C6~C12 아릴기 및 상기 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기(R<sup>A</sup>)로부터 선택되는 기이고, n1은 양의 수이고, n2는 0 또는 양의 수이다. 단, n2가 0인 경우, R<sup>A</sup>의 적어도 하나는 상기 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기(R<sup>A</sup>)이다. n1+n2는 0 이상의 양의 수이며 한정은 되지 않으나, 바람직하게는 10~5000의 범위 내, 보다 바람직하게는 10~2000, 더욱 바람직하게는 10~1000이다. 아울러, n1+n2의 값은 (C'1) 성분의 25℃에서의 점도가 1~100,000 mPa·s의 범위 내, 보다 바람직하게는 10~50,000 mPa·s, 더욱 바람직하게는 500~50,000 mPa·s의 점도 범위를 만족하는 수일 수 있는 동시에, 바람직하다.

[0110] (D2-1-2) 성분은 하기 평균 단위식으로 표시되는, 분자 내에 관능기(R<sup>A</sup>)를 분자 내에 적어도 하나 이상 가지며, 분지 실록산 단위를 포함하는 분지쇄상 오가노폴리실록산이다.

[0111] 평균 단위식:

[0112]  $(R^A R^1_2 SiO_{1/2})_x (R^1_2 SiO_{2/2})_{y1} (R^A R^1 SiO_{2/2})_{y2} (R^1 SiO_{3/2})_{z1} (R^A SiO_{3/2})_{z2}$  (I-2)

[0113] 상기 식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>A</sup>는 상기와 동일한 기이며, x, y1, y2, z1 및 z2는 각 실록산 단위의 합을 1로 한 경우의 물질량비를 나타낸다. 구체적으로는, 다음 조건을 모두 만족한다: x+y1+y2+z1+z2=1, 0<x≤0.2, 0.3≤y1+y2<1, 0<z1+z2≤0.2, y2+z2=0인 경우, R<sup>A</sup>의 적어도 하나는 상기 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기(R<sup>A</sup>)이다. 아울러, y2 및 z2는 어느 하나 또는 둘다가 0일 수도 있다.

[0114] (D2-1-2) 성분은 보다 구체적으로는, 하기 실록산 단위식으로 표시되는 분지쇄상의 오가노폴리실록산이다.

[0115]  $(R^A R^1_2 SiO_{1/2})_a (R^1_2 SiO_{2/2})_{b1} (R^A R^1 SiO_{2/2})_{b2} (R^1 SiO_{3/2})_{c1} (R^A SiO_{3/2})_{c2}$

[0116] (식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>A</sup>는 상기와 동일한 기)

[0117] 로 표시한 경우, 0<a≤10, 15≤b1+b2<2000, 0<c1+c2≤10이며, b2+c2=0인 경우, R<sup>A</sup>의 적어도 하나는 상기 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기(R<sup>A</sup>)이다.

[0118] 일 예로서, (D2-1-2) 성분은 하기 실록산 단위식으로 표시되는 말단의 M 단위 위에만 메타크릴로일기 함유 유기기를 갖는 분지쇄상의 오가노폴리실록산일 수 있다.

- [0119]  $(R^A R^1_2 SiO_{1/2})_a (R^1_2 SiO_{2/2})_{b1} (R^1 SiO_{3/2})_{c1}$
- [0120] 식 중,  $R^1$ ,  $R^{A'}$ 는 상기와 동일한 기이며,  $0 < a \leq 10$ ,  $15 \leq b1 < 2000$ ,  $0 < c1 \leq 10$ 이고,  $R^{A'}$ 의 적어도 하나는 상기 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기( $R^A$ )이다.
- [0121] (D2-1-2) 성분의 25℃에서의 점도는 바람직하게는 10~50,000 mPa·s, 더욱 바람직하게는 100~2,000 mPa·s이다.
- [0122] 시장에서 널리 입수할 수 있는 (D2) 성분으로서, 편말단에 (메타)아크릴기를 함유한 (분지상 혹은 직쇄상) 폴리디메틸실록산; 양말단 메타크릴옥시프로필 봉쇄 폴리디메틸실록산 등이 예시된다.
- [0123] [(B-2) 성분]
- [0124] 본 발명에 관한 조성물은 상기 (B) 성분으로서 오가노폴리실록산 수지를 포함하는 것이지만, (B) 성분의 일부로서 (B-2) 분자 내에  $R^B_3 SiO_{1/2}$  및  $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ 로 표시되는 M 단위, 및 Q 단위를 Q 단위에 대한 M 단위의 물질량의 비가 0.5~2.0인 범위로 포함하는 오가노폴리실록산 수지를 포함할 수 있다. 식 중, a는 1~3의 정수를 나타내고,  $R^A$ 는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고,  $R^B$ 는  $R^A$ 를 제외한 1가 유기기이며, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기; 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플로로프로필기 등의 할로젠화 알킬기; 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 등의 알케닐기를 포함할 수도 있다. 공업적 견지에서, 특히 메틸기, 페닐기, 비닐기, 헥세닐기의 어느 1종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 또한,  $R^B$ 의 적어도 일부는 탄소 원자수 2~12의 알케닐기일 수 있는 동시에, 바람직하다. 또한, (B-2) 성분을 구성하는 M 단위 중 적어도 1개는  $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ 로 표시되는, 관능기  $R^A$ 를 포함하는 트리오가노실록시 단위이다.
- [0125] (B-2) 성분은 분자 내에 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 MQ형의 오가노폴리실록산 수지이며, 분자 내에 적어도 1개의  $R^A$ 로 표시되는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기를 갖기 때문에, (A) 성분 및 (D) 성분과 동일한 경화 반응에 관여한다. (B-2) 성분은 임의로 기재에 대한 밀착력, 경화물의 가교 밀도, 용융 점도를 조정하는 성분이며, 당해 성분의 사용량에 따라, 본 조성물의 경화 생성물의 경도 및 기재에 대한 밀착성을 조정하는 것이 가능하다.
- [0126] (B-2) 성분은 소량의  $R SiO_{3/2}$ (R은 상기  $R^A$ 를 포함할 수도 있는 1가 유기기)로 표시되는 실록산 단위(T 단위) 또는  $R_2 SiO_{2/2}$ (R은 상기와 동일한 1가 유기기)로 표시되는 실록산 단위(D 단위)를 포함할 수도 있으나, 실질적으로 상기  $R^B_3 SiO_{1/2}$  및  $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ 로 표시되는 M 단위와 Q 단위만으로 이루어진 것이 바람직하고, (C) 성분 중의 Q 단위 1몰에 대한 T 단위 및 D 단위의 물질량의 합은 0.1몰 미만인 것이 바람직하다.
- [0127] (B-2) 성분 중의 Q 단위에 대한 M 단위의 물질량의 비(몰비)는 0.5~2.0의 범위이며, 0.5~1.5의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.55~1.20의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 0.60~1.10의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0128] (B-2) 성분의 사용량은 임의이며, 상기 (B) 성분의 일부를 치환하는 형태로 배합할 수 있다. 예를 들어, (B-2) 성분은 (B) 성분 전체의 0~50 질량%의 범위로 사용할 수 있으며, 0~25 질량%의 범위로 사용할 수도 있다.
- [0129] [(E) 티올 화합물]
- [0130] 본 발명에 관한 조성물은 또한, (E) 분자 내에 적어도 2개 이상의 티올기(-SH)를 갖는 다관능 티올 화합물을 포함할 수도 있다. 다관능의 티올 화합물은 연쇄 이동제로서 라디칼 중합 반응을 촉진하기 때문에, 특히 본 발명에 관한 (C) 성분의 일부가 광라디칼 중합 개시제이고, 본 조성물을 자외선 등의 고에너지 조사에 의해 경화시키는 경우, 고에너지선의 조사량이 적은 경우에도 경화 속도 및 경화물의 심부 경화성을 개선할 수 있는 외에, 본 조성물에서의 가교점으로서도 기능한다.
- [0131] 이러한 다관능 티올 화합물의 예로서는, 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토부티레이트), 1,4-비스(3-메르캅

토부티릴옥시)부탄, 1,3,5-트리스(2-(3 설페닐부타노일옥시)에틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온, 트리메틸올 프로판 트리스(3-메르캅토부티레이트) 등을 들 수 있다.

[0132] 또한, (E) 성분은 분자 내에 적어도 2개의 티올기를 포함하는 유기기를 갖는 오가노폴리실록산 화합물일 수 있으며, 수지상, 쇄상(직쇄상 및 분지쇄상을 포함한다), 환상 및 수지상 블록과 쇄상 블록으로 구성되는 레진-리 니어형의 블록 코폴리머의 어느 것이라도 사용할 수 있다. (E) 성분인 티올기 함유 오가노폴리실록산 화합물에 있어서, 티올 변성기의 결합 부위는 특별히 제한되지 않으며, 분자쇄 말단 및 측쇄의 어느 것이라도 된다. 일 예로서, 분자쇄 말단이 트리메틸실록시기로 봉쇄된 디메틸실록산·2-티올프로필메틸실록산 공중합체 등의 측쇄 부위에 티올 변성기를 갖는 직쇄상의 오가노폴리실록산이 예시된다. 특히, (E) 성분이 티올기 함유 오가노폴리 실록산 화합물인 경우, 다른 구성 성분과의 상용성 및 조성물 전체의 균일성 및 점도를 개선할 수 있으며, 또한 분자 내의 가교 밀도 등을 조절할 수 있는 경우가 있다.

[0133] (E) 성분의 사용은 임의이지만, 그의 사용량은 상기 (A) 성분 1~50 질량부에 대해 0~20 질량부가 되는 양이며, 0~10 질량부가 되는 양이 바람직하고, 0~5 질량부가 되는 양이 특히 바람직하다.

[0134] [(F) 접착 부여제]

[0135] 본 조성물은 또한, (F) 성분으로서 공지의 접착 부여제를 포함할 수도 있다. (G) 성분은 본 조성물을 경화시켜 이루어진 경화물의 기재에 대한 접착 강도를 향상시키는 것이며, 공지의 접착 부여제로부터 1종류 또는 2종류 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 특히 (F) 성분의 적어도 일부로서, 분자 내에 2개 이상의 알콕시실릴기를 갖 는 화합물을 사용함으로써, 접착력이 일정 시간 경과 후에 크게 개선되는 경우가 있다.

[0136] (F) 성분의 사용량은 본 발명에 관한 조성물 전체를 100 질량부로 한 경우, 0.01~5 질량부가 되는 양이며, 0.02~2 질량부가 되는 양이 특히 바람직하다. (F) 성분의 사용량이 상기 하한 미만인 경우, 기재에 대한 접착 력을 충분히 개선할 수 없는 경우가 있으며, 상기 상한을 초과하면, 다른 성분과의 상용성이 나빠지거나, 경시 적으로 경화물의 외관에 영향을 미치는 경우가 있다.

[0137] 바람직하게는, (F) 성분은 분자쇄 말단에 2개 또는 3개의 알콕시실릴기를 갖는 유기 화합물을 포함한다. 또한, 여기서 말하는 유기 화합물은 알칸 화합물 등에 더하여, 유기 규소 화합물을 포함한다.

[0138] 분자쇄 말단에 2개의 알콕시실릴기를 갖는 유기 화합물로서 구체적으로는, 1,2-비스(트리메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄, 1,2-비스(메틸디메톡시실릴)에탄, 1,2-비스(메틸디에톡시실릴)에탄, 1,3-비스(트리 메톡시실릴)프로판, 1,4-비스(트리메톡시실릴)부탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)부탄, 1-메틸디메톡시실릴-4-트리 메톡시실릴부탄, 1-메틸디에톡시실릴-4-트리에톡시실릴부탄, 1,4-비스(메틸디메톡시실릴)부탄, 1,4-비스(메틸디 에톡시실릴)부탄, 1,5-비스(트리메톡시실릴)펜탄, 1,5-비스(트리에톡시실릴)펜탄, 1,4-비스(트리메톡시실릴)펜 탄, 1,4-비스(트리에톡시실릴)펜탄, 1-메틸디메톡시실릴-5-트리메톡시실릴펜탄, 1-메틸디에톡시실릴-5-트리에톡 시실릴펜탄, 1,5-비스(메틸디메톡시실릴)펜탄, 1,5-비스(메틸디에톡시실릴)펜탄, 1,6-비스(트리메톡시실릴)헥산, 1,6-비스(트리에톡시실릴)헥산, 1,4-비스(트리메톡시실릴)헥산, 1,5-비스(트리 메톡시실릴)헥산, 2,5-비스(트리메톡시실릴)헥산, 1-메틸디메톡시실릴-6-트리메톡시실릴헥산, 1-메틸디에톡시실 릴-6-트리에톡시실릴헥산, 1,6-비스(메틸디메톡시실릴)헥산, 1,7-비스(트리메톡시실릴)헥탄, 2,5-비스(트리메톡 시실릴)헥탄, 2,6-비스(트리메톡시실릴)헥탄, 1,8-비스(트리메톡시실릴)옥탄, 1,8-비스(메틸디메톡시실릴)옥탄, 2,5-비스(트리메톡시실릴)옥탄, 2,7-비스(트리메톡시실릴)옥탄, 1,9-비스(트리메톡시실릴)노난, 2,7-비스(트리 메톡시실릴)노난, 1,10-비스(트리메톡시실릴)데칸 및 3,8-비스(트리메톡시실릴)데칸 등의 2개의 알콕시실릴기를 갖는 알칸 화합물, 1,3-비스{2-(트리메톡시실릴)에틸}-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스{2-(메틸디메톡시 실릴)에틸}-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스{2-(트리에톡시실릴)에틸}-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스{2-(메틸디에톡시실릴)에틸}-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-비스{6-(트리메톡시실릴)헥실}-1,1,3,3-테트 라메틸디실록산, 1,3-비스{6-(트리에톡시실릴)헥실}-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 등의 2개의 알콕시실릴기를 갖 는 디실록산 화합물을 들 수 있다.

[0139] 마찬가지로, 3개의 알콕시실릴기를 갖는 유기 화합물로서는, 1,3,5-트리스{2-(트리메톡시실릴)에틸}-1,1,3,5,5- 펜타메틸트리실록산, 1,3,5-트리스{2-(메틸디메톡시실릴)에틸}-1,1,3,5,5-테트라메틸디실록산, 1,3,5-트리스{2- (트리에톡시실릴)에틸}-1,1,3,5,5-테트라메틸디실록산, 1,3,5-트리스{2-(메틸디에톡시실릴)에틸}-1,1,3,5,5-테 트라메틸디실록산, 1,3,5-트리스{6-(트리메톡시실릴)헥실}-1,1,3,5,5-테트라메틸디실록산 등의 3개의 알콕시실 릴기를 갖는 트리실록산 화합물을 들 수 있다. 그 구조의 일 예는

- [0140]  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
- [0141] 이다(상기 식 중, Me는 메틸기이다).
- [0142] 또한, 본 발명에서의 (F) 성분으로서, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란 등의 실란 화합물, 오가노실록산 올리고머, 알킬실리케이트 외, 일본 공개특허공보 제(소)52-8854호나 일본 공개특허공보 제(평)10-195085호에 개시된 아미노기 함유 오가노알콕시실란과 에폭시기 함유 오가노알콕시실란의 반응 혼합물, 특히 1분자 중에 규소 원자 결합 알콕시기 또는 규소 원자 결합 알케닐기를 갖는 카바실라트란 유도체, 알콕시실릴기 함유 유기기를 갖는 실라트란 유도체 등을 사용할 수 있고 또한 바람직하다. 아울러, 이들은 상기 특허문헌 1~4에도 개시되어 있으며, 이들로부터 적당한 접착 부여제를 선택하여 사용할 수 있다.
- [0143] [(A') 분자 내에 탄소-탄소 이중 결합 함유 반응성기를 포함하지 않는 쇠상 오가노폴리실록산]
- [0144] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물에는, 알케닐기, 아크릴기, 메타크릴기 등의 탄소-탄소 이중 결합 함유 반응성기를 포함하지 않는 폴리디메틸실록산 또는 폴리디메틸디페닐실록산 등의 비반응성 오가노폴리실록산을 배합할 수 있으며, 이로써, 경화 생성물의 손실 계수( $\tan \delta$ ), 저장 탄성률(G') 및 손실 탄성률(G'')을 개선할 수 있는 경우가 있다. 예를 들어, 수산기 말단을 갖는 폴리디메틸실록산 또는 폴리디메틸디페닐실록산의 사용에 의해, 경화 생성물의 손실 계수를 증가시킬 수 있으며, 그러한 조성물은 본 발명의 범위에 포함된다.
- [0145] [유기 용제]
- [0146] 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 25℃에서 고형 또는 유동성이 부족한 성질을 갖기 때문에, 본질적으로 저용제형 내지 무용제형의 조성물이다. 한편, 본 조성물의 기재에 대한 젖음성 개량이나, (B) 성분에 부수하는 용매로서 불가피적으로 포함되는 경우, 유기 용제를 소량 포함하는 것은 허용된다. 또한, 각 성분을 균일 혼합하거나, 후술하는 시트상 내지 필름상의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 얻기 위해 본 조성물을 도공할 필요가 있는 경우에는, 일시적으로 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 1종류 이상의 유기 용매를 희석제 또는 분산매로 하여 분산시켜 혼합할 수 있으며, 또한, 분산액의 형태로 필름상 또는 시트상으로 도공할 수도 있다. 이 경우, 최종적인 혼합 조성물, 필름상 또는 시트상으로 성형된 조성물로부터 가열 건조 등의 수단에 의해 유기 용매는 제거되어, 건조한 형태가 되는 것이 바람직하다.
- [0147] 상기 희석제 또는 분산매로서 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 유기 용매 중에 분산시키는 경우, 경화 생성물로서 고형분을 형성하는 (A)~(D) 성분, 임의로 그 외 불휘발성 성분의 함계량(=합)을 100 질량부로 한 경우, 희석제인 유기 용매의 함계량은 0~100 질량부의 범위이며, 0~25 질량부의 범위인 것이 바람직하다.
- [0148] 도공/균일 혼합 시의 희석제 또는 분산매로서 유기 용매를 이용하는 경우, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용제, 헵탄, 헥산, 옥탄, 이소파라핀 등의 지방족 탄화수소계 용제, 아세트산 에틸, 아세트산 이소부틸 등의 에스테르계 용제, 디이소프로필 에테르, 1,4-디옥산 등의 에테르계 용제, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 염화메틸렌 등의 염소화 지방족 탄화수소계 용제, 용제 휘발유 등을 들 수 있으며, 시트상 기재에 대한 젖음성 등에 따라 2종 이상을 조합할 수도 있다.
- [0149] 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 본 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서, 임의로 상기 성분 이외의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 접착 촉진제; 페놀계, 퀴논계, 아민계, 인계, 포스파이트계, 황계 또는 티오에테르계 등의 산화방지제; 트리아졸계 또는 벤조페논계 등의 광안정제; 인산 에스테르계, 할로젠계, 인계 또는 안티몬계 등의 난연제; 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제 또는 비이온계 계면활성제 등으로 이루어진 1종류 이상의 대전 방지제, 중합 금지제, 자외선 흡수제 등을 포함할 수 있다. 아울러, 이들 성분 외, 안료, 염료, 임의로 표면 처리되어 있을 수도 있는 무기 미립자(보강성 필러, 유전성 필러, 도전성 필러, 열전도성 필러) 등을 임의로 배합할 수도 있다.
- [0150] 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 조제 방법은 특별히 한정되지 않으며, 각각의 성분을 균질하게 혼합함으로써 수행된다. 필요에 따라 유기 용제를 가할 수도 있으며, 공지의 교반기 또는 혼련기를 이용하여 혼합하여 조제할 수도 있다. 아울러, (C) 성분의 종류에 따라 본 조성물은 가열에 의해 라디칼 중합성을 갖는 경우가 있기 때문에, 그러한 경우에는 200℃ 미만, 바람직하게는 150℃ 미만의 온도 조건으로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0151] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 입상, 펠렛상 또는 시트 혹은 필름상 등의 형태로 하여 사용할 수 있다.

- [0152] 본 조성물을 시트 또는 필름상으로 성형하는 경우, 평균 두께가 10~1000  $\mu\text{m}$ 인 본 발명의 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름은 핫멜트성을 갖는 동시에, (B) 성분의 종류에 따라, 고에너지선의 조사나 가열을 트리거로 하는 라디칼 중합 반응에 의해 경화성을 갖기 때문에, 취급 작업성 및 용융 특성이 우수하며, 특히 오버 몰드 성형 및 기재간의 필름 접착제 등에 사용하는데 유리하다.
- [0153] [핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함하는 적층체 및 필름 접착제/봉지체로서의 그의 사용]
- [0154] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 시트 또는 필름상으로 하여 사용할 수 있으며, 특히 박리층을 구비하는 2매의 필름상 기재 사이에 상기 조성물로 이루어진 시트상 재료가 개장(介裝)된 구조를 갖는 적층체로서 사용 가능하다. 이 박리층을 구비한 필름상 기재(일반적으로 박리 필름이라고 한다)는 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 이루어진 시트상 재료를 접착제 혹은 봉지체 등으로서 사용할 때, 시트상 재료로부터 박리할 수 있다. 이하에서는, 이 적층체를 박리성 적층체라고도 한다.
- [0155] 상술한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 시트 또는 필름은
- [0156] 공정 (I): 상기 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 기재 위에 도포하는 공정,
- [0157] 공정 (II): 공정 (I)에서 도포한 조성물을 가열 건조시켜, 시트 또는 필름상으로 성형된 조성물을 얻는 공정
- [0158] 에 의해 얻을 수 있다. 여기서, 공정 (I)에서의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 도포할 때에는, 그 자체를 가열 용융시켜 유동성이 있는 상태로 기재 위에 도포할 수도 있고, 유기 용매를 사용하여 분산 용액의 형태로 기재 위에 도포하고, 공정 (II)에서 유기 용매를 제거할 수도 있다. 아울러, 기재 위에 박리층이 존재하는 경우, 경화성 핫멜트 실리콘 조성물의 시트 또는 필름은 다음에 설명하는 박리성 적층체의 일부로서 얻을 수 있다. 아울러, (C) 성분의 종류에 따라, 본 조성물은 가열에 의해 라디칼 중합성을 갖는 경우가 있기 때문에, 그러한 경우에는 적합하게는 150 $^{\circ}\text{C}$  미만의 온도 조건으로 가열 건조를 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- [0159] 상술한 박리성 적층체의 제조방법은 특별히 제한되지 않으나, 일 예로서, 이하의
- [0160] 공정 1: 상기 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 구성 성분을 혼합하는 공정,
- [0161] 공정 2: 공정 1에서 얻은 혼합물을 가열 용융하면서 혼련하는 공정,
- [0162] 공정 3: 공정 2에서 얻은 가열 용융 후의 혼합물을 적어도 1의 박리면을 구비한 2개의 박리 필름 사이에, 상기 혼합물이 박리면과 접하도록 적층하여 적층체를 형성하는 공정,
- [0163] 공정 4: 공정 3에서 얻은 적층체를 롤 사이에서 가압하여, 2개의 박리 필름의 사이에 개장된 상기 혼합물을 압연하여, 특정 막 두께를 갖는 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물 시트 또는 필름을 형성하는 공정
- [0164] 을 포함하는 방법을 들 수 있다. 또한, 임의의 선택에 따라 공정 4에서, 냉각 또는 온도 조절 기능을 갖는 롤을 사용할 수도 있다. 또한, 공정 4 후에, 얻어진 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 시트 또는 필름을 포함하는 적층체를 재단하는 공정을 더할 수도 있다. 또한, 공정 2 대신, 공정 1에서 얻은 혼합물을 유기 용매에 분산시킨 형태로 박리 필름 위에 도포하고, 공정 3 전에 유기 용매를 가열 등으로 제거할 수도 있다.
- [0165] 아울러 이 박리 필름의 두께는 특별히 제한이 없으며, 따라서, 일반적으로 필름으로 불리는 것에 더하여 시트로 불리는 것도 포함된다. 그러나, 본 명세서에서는 그의 두께에 관계없이 박리 필름이라고 한다.
- [0166] 상기 공정 1의 혼합 공정의 온도는 특별히 한정되지 않으나, 각 성분이 충분히 혼합되도록 필요에 따라 가열할 수도 있으며, 가열 온도는 예를 들어 50 $^{\circ}\text{C}$  이상일 수 있다.
- [0167] 본 발명의 박리성 적층체로부터 박리 필름을 박리함으로써, 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 이루어진 시트 또는 필름이 얻어진다. 따라서, 본 발명은 이러한 시트 또는 필름도 제공한다. 본 발명의 시트 또는 필름은 그 두께가 10~1000  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 시트 또는 필름이 평탄한 것이 바람직하다. 평탄이란, 얻어진 시트 또는 필름의 두께가  $\pm 100 \mu\text{m}$  이하의 범위 내, 바람직하게는  $\pm 50 \mu\text{m}$  이하의 범위 내, 더욱 바람직하게는  $\pm 30 \mu\text{m}$  이하의 범위 내인 것을 의미한다.
- [0168] 박리성 적층체를 구성하는 박리 필름의 기재의 재료의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 폴리에스테르 필름, 폴리올레핀 필름, 폴리카보네이트 필름 또는 아크릴 필름 등을 적절히 사용할 수 있다. 시트상 기재는 비다공성인 것이 바람직하다. 박리 필름은 그러한 재료로 이루어진 필름의 편면 또는 양면에 박리성을 부여하는 처리를 함으로써 형성되는 박리층을 갖는 필름이며, 그러한 처리는 당분야에서 공지이다.

- [0169] 박리 필름 표면에 부여된 박리성을 갖는 층을 박리층이라고 하는데, 박리층은 경화성 실리콘 조성물로 이루어진 시트 또는 필름을 필름상 기재로부터 용이하게 박리할 수 있도록 하기 위한 구성이며, 박리 라이너, 세퍼레이터, 이형층 혹은 박리 코팅층으로 불리는 경우도 있다. 적합하게는, 박리층은 실리콘계 박리제, 불소계 박리제, 알키드계 박리제, 또는 플루오로실리콘계 박리제 등의 박리 코팅능을 갖는 박리층으로서 형성할 수 있다. 혹은 필름상 기재 표면에 물리적으로 미세한 요철을 형성시켜 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물과의 밀착력을 저하시킬 수도 있으며, 또는 본 발명의 조성물 또는 그의 경화물로 이루어진 층과 부착하기 어려운 재료로 이루어진 기재일 수도 있다. 특히 본 발명의 적층체에서는, 박리층으로서 불소계 박리제 또는 플루오로실리콘계 박리제를 경화시켜 이루어진 박리층의 사용이 바람직하다.
- [0170] 상기 적층체는 예를 들어 적층체를 구성하는 2매의 박리 필름의 한쪽을 박리한 후, 박리 필름과 접하지 않은 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 이루어진 미경화의 시트 또는 필름상 부재를 피착체에 적용한 후, 당해 미경화 상태의 시트 또는 필름상 부재를 다른 하나의 필름상 기재, 즉 박리 필름으로부터 박리하도록 하여 사용할 수 있다.
- [0171] 본 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 실온에서 입상, 펠렛상 또는 시트상의 형태로 취급할 수 있으며, 25℃에서 저유동성 또는 비유동성의 고체이다. 여기서, 비유동성이란, 외력이 없는 상태에서 변형 및/또는 유동하지 않는 것을 의미하며, 적합하게는 본 경화 실리콘 조성물은 펠렛 또는 타블렛 등으로 성형한 경우에, 25℃ 및 외력이 없는 상태에서 변형 및/또는 유동하지 않는 것이다. 이러한 비유동성은, 예를 들어 25℃의 핫 플레이트 위에 성형한 본 조성물을 두고, 조성물에 대해 외력이 없는 상태 또는 일정한 가중을 걸어도 실질적으로 조성물이 변형 및/또는 유동하지 않는 것에 의해 평가 가능하다. 25℃에서 비유동성이면, 당해 온도에서의 조성물의 형상 유지성이 양호하고, 그의 표면 점착성이 낮기 때문에, 조성물이 미경화 상태이더라도 용이하게 취급할 수 있다.
- [0172] 또한, 본 조성물의 연화점은 100℃ 이하인 것이 바람직하다. 이러한 연화점은 핫 플레이트 위에서 높이 22 mm의 조성물을 100그램중(gram weight)의 하중으로 위에서 10초간 계속해서 누르고, 하중을 제거한 후, 조성물의 변형량을 측정했을 때, 높이 방향의 변형량이 1 mm 이상이 되는 온도를 의미한다.
- [0173] [핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물 시트]
- [0174] 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 시트는 상술한 각 성분을 포함하는 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물이며, 또한 핫멜트성을 갖는다. 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트는 가열 용융성을 갖는 점착제, 봉지제 및/또는 점착제 등으로서 사용할 수 있다. 특히, 당해 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트는 성형성, 갭필(gap-fill)성 및 점착력이 우수하여, 다이 어태치 필름이나 필름 점착제로서 사용할 수 있다. 또한, 오버 몰드 성형용, 컴프레션 성형용 또는 프레스 성형용 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물 시트로서도 적합하게 사용할 수 있으며, 반도체 등의 기재간의 탄성 점착 부재로서 적합하게 사용할 수도 있다.
- [0175] 구체적으로는, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물 시트를 박리 필름으로부터 벗긴 후, 반도체 등의 소망의 부위에 배치하고, 가온에 의해 용융시켜, 기재 위의 요철이나 간극에 대한 갭필성을 살린 필름 점착층을 피착체 위 및 피착체 사이에 형성하여, 피착체간의 가고정, 배치 및 붙임을 수행하고, 또한 당해 미경화의 조성물층을 (i) 가열 경화 반응 및 (ii) 고에너지선의 조사에 의한 광경화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 라디칼 중합 반응에 의해 경화시켜, 피착체 사이에 당해 경화성 실리콘 시트의 경화물을 형성함으로써 피착체를 점착시킬 수 있다. 아울러, 박리 필름은 경화성 핫멜트 실리콘 조성물 시트를 가열하여 경화물을 형성시키고 나서 박리할 수도 있으며, 당해 경화성 실리콘 조성물 시트의 용도 및 사용 방법에 따라, 박리 필름을 경화성 실리콘 조성물 또는 이로부터 얻어지는 경화물로부터 박리하는 타이밍을 선택할 수 있다.
- [0176] 당해 경화성 오가노폴리실록산 조성물 시트는 핫멜트성을 갖기 때문에, 최종 경화 전에 당해 시트를 가열함으로써 유연화 내지 유동화하여, 예를 들어 피착체의 피착면에 요철이나 간극이 있더라도 틈 없이 그 요철이나 간극을 충전하여 피착체와의 점착면을 형성할 수 있다. 당해 시트의 가열 수단으로서는, 예를 들어 각종 향온조나, 핫 플레이트, 전자기 가열 장치, 가열 롤 등을 이용할 수 있다. 보다 효율적으로 피착체와 경화성 실리콘 조성물 시트의 붙임과 경화성 실리콘 조성물의 가열을 수행하기 위해서는, 예를 들어 전열 프레스기나 다이어프램 방식의 라미네이터, 롤 라미네이터 등이 바람직하게 사용된다.
- [0177] [경화 생성물의 형성 방법]
- [0178] 이미 설명한 바와 같이, 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 (C) 성분의 선택에 의해,

고에너지선의 조사에 의한 광경화성 조성물로서 설계할 수 있는 한편, 가열에 의한 열경화성 조성물로서 설계할 수도 있다.

- [0179] (C) 성분의 적어도 일부가 (C1) 광라디칼 중합 개시제인 경우, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 본 발명의 조성물(또는 그 반경화물)에 자외선 등의 고에너지선을 조사함으로써, 라디칼 중합 반응이 진행되어 경화 생성물을 형성할 수 있다.
- [0180] 이용 가능한 고에너지선으로서, 자외선, 감마선, X선,  $\alpha$  선, 전자선 등을 들 수 있다. 특히, 자외선, X선, 및 시판의 전자선 조사 장치로부터 조사되는 전자선을 들 수 있으며, 실용성의 점에서 자외선이 바람직하다. 자외선 발생원으로서의 고압 수은 램프, 중압 수은 램프, Xe-Hg 램프, 딥 UV 램프 등이 적합하며, 특히 파장 280~400 nm, 적합하게는 파장 300~400 nm의 자외선 조사가 바람직하고, 복수의 발광대를 갖는 광원을 사용할 수도 있다.
- [0181] 고에너지선의 조사량은 (C1) 광라디칼 중합 개시제의 종류, 양 및 경화 반응의 정도에 따라 상이하지만, 자외선의 경우에는 파장 365 nm에서의 적산 조사량이  $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 의 범위 내인 것이 바람직하다. 아울러, 고에너지선의 조사는 본 발명에 관한 점착제층을 담지하는 기재가 상기 파장 영역의 전자파를 흡수하지 않는 한에서는, 당해 기재를 사이에 두고 조사될 수도 있다. 즉, 일정량의 조사량이 실현 가능하다면, 기재 또는 보호 필름 등의 커버 재료 너머로 고에너지선의 조사를 수행할 수도 있다.
- [0182] 당해 경화 반응은 가열을 필요로 하지 않기 때문에, 실온(25℃)을 포함하는 저온 영역(15~100℃)에서 경화시킬 수 있다. 아울러, 본 발명의 실시형태에 있어서, 「저온」이란, 예를 들어 100℃ 이하, 구체적으로는 15℃~100℃의 온도 범위를 말하며, 80℃ 이하의 온도이더라도 선택 가능하다. 15~100℃의 온도 범위에서 본 발명의 조성물(반경화물을 포함한다)의 반응을 진행시키는 경우, 적합하게는 실온 부근(가열 또는 냉각을 수행하지 않고 도달할 수 있는 온도 범위이며, 20~25℃의 온도 영역을 특히 포함한다)에서 당해 조성물을 방치할 수도 있고, 실온 이하 15℃ 이상으로 냉각할 수도 있고, 실온 이상 100℃ 이하가 되도록 가온할 수도 있다. 아울러, 경화 반응에 필요한 시간은 자외선 등의 고에너지선의 조사량 및 온도에 따라 적절히 설계할 수 있다. 또한, 소정의 적산 조사량이 되기 전에 조사를 중단함으로써, 광경화 반응성을 남긴 반경화물 형태의 경화 생성물을 얻을 수도 있다. 또한, 공정에서의 허용성 및 필요에 따라, 100℃를 초과하는 가열을 일시적으로 수행할 수도 있으며, 가열과 압착을 동시에 수행하는 가열 압착에 의해 압착과 동시에 경화 반응을 진행시킬 수도 있다.
- [0183] (C) 성분의 적어도 일부가 (C2) 열라디칼 중합 개시제를 포함하는 경우, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 100℃ 이상으로 가열함으로써, 라디칼 중합 반응이 진행되어 경화 생성물을 형성할 수 있다. 가열 온도는 기재의 내열성이나 봉지 프로세스 등에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 내열성이 높은 기재이면, 150℃ 이상의 고온에서 가열하는 것도 가능하다.
- [0184] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화 생성물은 고온, 다습, 또는 자외선 폭로 조건에서 실용적인 내황변성을 가지며, 투명성이 우수하다. 즉, 본 조성물을 사용함으로써, 100℃의 고온 폭로 시험 또는 ASTM G 154 Cycle1에 준거한 촉진 내후 시험(이하, QUV 시험)에서, 경화 생성물의 두께를 200  $\mu\text{m}$ 로 했을 때의 500시간 후의  $b^*$ 값이 2.0 이하, 바람직하게는 1.0 이하가 되는 경화 생성물을 얻을 수 있다. 특히, 종래 공지의 저온 경화가 가능한 활성 에너지선 경화형 핫멜트 실리콘 조성물(예를 들어, 상기 특허문헌 2 등)에서는, 경화물의 내황변성이 낮아, 투명성이 요구되는 용도에서 적용이 곤란했지만, 본 발명에 관한 경화 생성물은 필요에 따라 저온하에서의 신속한 경화가 가능하면서, 실용적인 내황변성이 있어, 높은 투명성을 갖기 때문에, 광반도체의 봉지제를 포함하는 광학 재료 용도에도 적합하게 적용할 수 있는 이점이 있다. 또한, 본 발명에 관한 조성물은 내열성이 부족한 기재를 투명한 경화 생성물로 봉지하는 용도로도 적합하게 이용 가능하다.
- [0185] [조성물의 용도]
- [0186] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 핫멜트성을 가지며, 용융(핫멜트) 시의 취급 작업성 및 경화성이 우수하고, 또한 본 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화물의 투명성이 우수하고, 또한 기재에 대한 점착력이 강하기 때문에, 발광/광학 디바이스용 봉지재, 점착 부재, 광반사재 등의 반도체용 부재 및 당해 경화물을 갖는 광반도체에 유용하게 이용된다. 또한, 당해 경화물은 기계적 특성이 우수하기 때문에, 반도체용 봉지재; SiC, GaN 등의 파워 반도체용 봉지재; 전기·전자용 접착제, 포팅제(potting agent), 보호제, 코팅제로서 적합하다. 또한, 시트 형상으로 한 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물은 프레스 성형, 컴프레션 성형 혹은 진공 라미네이터 등을 이용하여 대면적 기판의 봉지나 접착하기 위한 재료로서 적합하다. 특히, 성형 시에 오버몰드 성형법을 이용하는 반도체용 봉지제로서 이용하는 것이 적합하다. 또한, 본 조성물을 시트상으로 한 것은

경화성의 필름 접착제나 선풍창 계수가 상이한 2종류의 기재 사이의 응력의 완충층으로서 사용할 수 있다.

[0187] 또한, 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 특히 시트상인 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 반도체 기관(웨이퍼를 포함한다)의 대면적 봉지에 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화성 핫멜트 실리콘 조성물을 시트상으로 성형하여 이루어진 시트는 다이 어태치 필름, 플렉시블 디바이스의 봉지, 두 개의 상이한 기재를 접착하는 응력 완화층 등에 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 편면 봉지를 목적으로 하는 봉지제일 수도 있고, 두 개의 기재간의 접착을 수반하는 양면 봉지를 목적으로 하는 봉지제일 수도 있고, 또한 이들 용도에 적합한 바람직한 특성을 구비한다.

[0188] [경화 생성물의 용도]

[0189] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화 생성물의 용도는 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 조성물은 핫멜트성을 가지며, 경화성이 우수하고, 성형성, 기계적 물성이 우수한 동시에, 그의 경화 생성물은 실용적인 내환경변성을 가져, 투명성을 높게 유지하는 것이 가능하다. 이 때문에, 본 조성물을 경화하여 이루어진 경화물은 반도체 장치용 부재로서 적합하게 사용할 수 있으며, 반도체 소자나 IC 칩 등의 봉지재, 도체 장치의 점착제, 접착제, 결합 부재 등의 접착 부재로서 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 당해 경화 생성물은 그 표면 및 기재에 대한 밀착력을 매우 넓은 범위에서 설계 가능하여, 다양한 용도로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명에 관한 경화 생성물은 그의 표면이 낮은 택(tack)이 되어 경화층의 이형성이 우수하기 때문에, 봉지재 용도로 적합한 것; 경화 시에 접촉한 기재에 대한 박리 모드가 계면 박리가 되는 것; 경화 시에 접촉한 기재에 대한 박리 모드에서, 경화 생성물의 응집 파괴를 수반하는 영구 접착/접합체를 형성하는 것까지, 폭넓은 범위의 밀착성 및 접착능을 갖는 경화 생성물을 설계 가능하다. 여기서, 피착체와 당해 경화 생성물의 밀착성을 향상시키기 위해, 경화 생성물 또는 기재의 표면에 대해 프라이머 처리, 코로나 처리, 에칭 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 수행할 수도 있다. 또한, 상기의 경우, 기재와 접하지 않은 경화 생성물 표면은 다른 기재에 대한 밀착성을 갖도록 설계할 수도 있기 때문에, 당해 경화 생성물 표면을 감압 접착면, 점착면 또는 접착면으로서 사용할 수도 있고 또한 바람직하다.

[0190] 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화하여 얻어지는 경화 생성물로 이루어진 부재를 구비한 반도체 장치는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 특히 본 발명의 조성물은 광학적으로 투명한 경화물을 형성하기 때문에 광을 투과시킬 필요가 있는 용도로 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 발광/광학 디바이스인 발광 반도체 장치, 디스플레이용 광학 부재, 솔라 패널용 부재, 특히 이들 장치 등에 사용하는 봉지재 또는 접착 부재인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 경화물은 투명성 및 내광·내열성이 중요한 전자 재료에 사용되는 봉지재 또는 접착 부재로서 보다 적합하게 이용할 수 있다.

[0191] [반도체 장치 등의 봉지 방법 또는 접착 방법]

[0192] 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은

[0193] 공정 (E-1): 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물과, 반도체 장치, 광반도체 장치 또는 이들의 전구체인 기재의 일부 또는 전부와 밀착시키는 공정,

[0194] 공정 (E-2): (i) 가열 경화 반응 및 (ii) 고에너지선의 조사에 의한 광경화 반응으로부터 선택되는 1종류 이상의 경화 반응에 의해 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시키는 공정

[0195] 을 포함하는, 반도체 장치 또는 광반도체 장치의 봉지 방법 또는 접착 방법에 적합하게 이용 가능하다.

[0196] 공정 (E-1)의 전공정으로서, 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 가온에 의해 유동시켜, 반도체 장치, 광반도체 장치 또는 이들의 전구체인 기재의 요철이나 공극을 충전함으로써, 기재 사이의 갭필성이 우수한 경화 생성물에 의해 반도체 장치 또는 광반도체 장치의 봉지 또는 접착이 가능하다.

[0197] **실시예**

[0198] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 보다 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0199] (오가노폴리실록산 성분의 분자량 측정)

[0200] Waters사 제품 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하고, 테트라하이드로푸란(톨루엔)을 용매로 하여, 표준 폴리스티렌 환산으로 오가노폴리실록산 레진 등의 오가노폴리실록산 성분의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn)을 구했다.

- [0201] (경화성 실리콘 조성물의 조제)
- [0202] 하기에 나타내는 각 성분을 사용하여, 표 1의 각 실시예, 비교예에 나타내는 경화 반응성의 오가노폴리실록산 조성물을 고형분 농도 70%의 크실렌 용액으로서 조제했다. 아울러, 동표에서의 %는 모두 질량%이다. 또한, 각 성분의 점도 및 가소도는 25℃에서의 측정값이다.
- [0203] (A1) 가소도가 125인 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·(5-헥세닐)메틸실록산 공중합물 생고무(비닐기 함유량: 0.79 질량%)
- [0204] (A2) 가소도가 120인 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸비닐실록산 공중합물 생고무(비닐기 함유량: 0.84 질량%)
- [0205] (A3) 점도 37 Pa·s의 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산 중합물(비닐기 함유량: 0.10 질량%)
- [0206] (B1) 분자 내에  $Me_3SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및  $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 1.0:1.0의 몰비로 포함하는 오가노폴리실록산 수지(톨루엔을 용매로서 이용한 GPC에 의해 측정되는 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 7,000)
- [0207] (B2) 분자 내에  $Me_2RSiO_{1/2}$ (R은 메틸기 또는 비닐기)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및  $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 1.0:1.0의 몰비로 포함하는 오가노폴리실록산 수지(비닐기 함유량: 1.90 질량%, 톨루엔을 용매로서 사용한 GPC에 의해 측정되는 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 8,000)
- [0208] (C1-1) 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐포스핀 옥사이드(제품명 Omnirad TPO, IGM Resins사 제품)
- [0209] (D1-1) 아크릴산 도데실(=도데실 아크릴레이트)(도쿄카세이코교 가부시기가이샤(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 제품)
- [0210] (D1-2) 이메타크릴산 1,3-부탄디올(=1,3-부탄디올 디메타크릴레이트)(와코순야쿠코교 가부시기가이샤(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 제품)
- [0211] (D1-3) 1,12-비스(메타크릴로일옥시)도데칸(도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제품)
- [0212] (D1-4) 트리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제품)
- [0213] (D1-5) 폴리에틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(평균 중합도 9)(도쿄카세이코교 가부시기가이샤 제품)
- [0214] (D2-1) 양말단 디메틸(아크릴로일옥시옥틸)실록시기 봉쇄 디메틸실록산 중합물( $C_8H_{16}O_2$ 기 함유량: 8.43 질량%)
- [0215] (D2-2) 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸{6-[3-(3-메타크릴로일옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록시]헥세닐}실록산 중합물( $C_4H_8O_2$ 기 함유량: 2.49 질량%)
- [0216] (조성물 중의 (B) 성분의 함유량: 레진양)
- [0217] 각 조성물의 고형분(유기 용매를 제외한, 경화물을 형성하는 성분) 전체 질량에 대한 B성분의 합성 질량%를 (B) 성분의 함유량으로 하여, 표 1에 「레진양」(단위: 질량%)으로서 기재했다.
- [0218] (조성물의 레진/폴리머비)
- [0219] 각 조성물의 고형분(유기 용매를 제외한, 경화물을 형성하는 성분) 전체 질량에 대하여, A 성분의 합계 질량%를 a, B 성분의 합성 질량%를 b, D2 성분의 합계 질량%를 d2로 했을 때, 당해 조성물의 레진/폴리머비는  $b/(a+d2)$ 에 의해 정의되는 질량비이며, 표 1 중에 나타냈다.
- [0220] (경화성 조성물의 복소 점도)
- [0221] 두께가 200미크론인 필름상 경화 전 조성물을 전단 회전 지그-시료대 사이에 밀착시키고, 안톤 파사 제품 MCR302를 이용하여, 시료의 온도를 25℃에서 100℃까지 2℃/min의 속도로 승온하면서 시료에 전단 응력을 걸어(전단 변형 0.05%, 주파수 1 Hz) 복소 점도를 측정했다. 표 1 중의 복소 점도의 단위는  $10^3 Pa \cdot s$ 이며, 점도 변화율은 25℃의 복소 점도에 대한 80℃의 복소 점도의 비를 백분율 표기한 값이다.
- [0222] (자외선 경화성 조성물의 필름 제작)
- [0223] 각 조성물을 PET 필름(가부시기가이샤 도레이(Toray Industries, Inc.) 제품, 루미러(Lumirror, 등록 상표)

S10, 두께 50 μm)에 경화 후의 두께가 55 μm가 되도록 도공하고, 100℃의 오븐 중에서 10분간 건조시키고, 실온 냉각 후, 이형 필름(닛과 가부시키가이샤(NIPPA Co., Ltd.) 제품, FSC-6, 두께 50 μm)을 조성물면에 씌워 이형 필름 적층체를 제작했다. UV-LED 자외선 조사 장치(JATEC 제품)를 이용하여 PET 필름층에서, 자외선 조사량(조도)이 적산 광량으로 4,000 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 파장 405 nm의 자외선을 조사하여, 조성물을 경화시켰다. 동시료를 폭 25 mm로 절단 후, 이형 필름을 벗기고, 경화 조성물면을 SUS판(팔텍크(PALTEK CORPORATION) 제품)에 롤러를 이용하여 붙여 시험편으로 했다. 동시험편에 대해, JIS Z 0237에 따른 180° 박리 시험 방법을 이용하여 인장 속도 300 mm/min으로 측정된 점착력(gf/25 mm)을 표 1에 나타냈다. 박리 측정에서의 파단 모드는 조성물과 SUS의 계면에서 박리된 경우를 「AF」, 조성물 자체가 파괴된 경우를 「CF」로 분류했다. 또한, 후술하는 이형 필름 적층체의 작업성이 낮았던 시험편에 대해서는 박리 시험을 실시하지 않고 「NG」로 했다.

[0224] (이형 필름 적층체의 작업성 평가)

[0225] 전단의 (자외선 경화성 조성물의 필름 제작)과 동일하게 하여, 실시예 1~10, 비교예 1~2에 대하여 미경화의 자외선 경화성 조성물의 필름을 포함하는 이형 필름 적층체를 제작했다. 자외선 조사를 수행하지 않고 자외선 경화성 조성물의 필름을 이형 필름으로부터 벗겨냈더니, 실시예 1~10에 대해서는 자외선 경화성 조성물의 필름을 파손 등을 발생시키지 않고 이형층으로부터 계면 박리할 수 있어, 양호한 작업성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 1~2에 대해서는, 자외선 경화성 조성물의 필름을 이형 필름으로부터 벗겨냈을 때, 이형층에서 자외선 경화성 조성물의 필름의 떨어짐 및 파손을 발생시켜, 계면 박리를 수행할 수 없었다.

[0226] (경화물의 외관 측정)

[0227] 각 조성물을 이형 필름(닛과 가부시키가이샤 제품, FSC-6, 두께 50 μm)에 경화 후의 두께가 200 μm가 되도록 도공하고, 100℃의 오븐 중에서 10분간 건조시켰다. 2매의 무알칼리 유리판(코닝 제품)을 당해 필름상 조성물로 붙이고, 자외선 조사량(조도)이 적산 광량으로 4,000 mJ/cm<sup>2</sup>가 되도록 파장 405 nm의 자외선을 조사하여, 조성물을 경화시킨 시험편을 제작했다. 2시간 후, 당해 시험편의 헤이즈값을 분광 측정계 CM-5(코니카미놀타 가부시키가이샤(KONICA MINOLTA, INC.) 제품)로 측정했다. 헤이즈값이 1 미만을 「○」, 1 이상을 「×」로 분류했다.

표 1

실험번호 /성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	비교예 1	비교예 2
A1	12.9	30.7		23.8	27.8	27.7		28.2	24.8	25.6		44.6
A2			23.8								39.6	
A3							5.9					
B1	70.3	58.4	69.3	69.3	69.7	69.3	61.4	70.8	71.7	71.8	49.5	44.6
B2							16.8					
C1-1	1	1	1	1	0.5	1	1	1	0.5	0.5	1	1
D1-1				5.9								
D1-2			5.9									
D1-3					2	2			2	2		
D1-4									1			
D1-5										0.1		
D2-1	15.8	9.9									9.9	9.9
D2-2							14.9					
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
경화성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
레진/폴리머비	2.4	1.4	2.9	2.9	2.5	2.5	3.8	2.5	2.9	2.8	1	0.8
25℃의 경화 전 복소 점도	49.4	0.5	1450	451	151	141	178	339	263	451	1	0.2
80℃의 경화 전 복소 점도	0.9	0.1	228	17.1	4.2	2.5	16.6	41	6.7	18	0.4	0.1
점도 변화율	98.2%	80.0%	84.3%	96.2%	97.2%	98.2%	90.7%	87.9%	97.5%	96.0%	60.0%	50.0%
레진양 질량%	70%	58%	69%	69%	70%	69%	78%	71%	72%	72%	50%	45%
점착력 g/25 mm	5	950	2417	1167	3108	3658	1883	1700	1900	3300	NG	NG
파단 모드	AF	AF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	NG	NG
경화물 외관	○	○	○	○	○	○	○	○	○*	○*	○	○

\*고습도 및 건조 조건하더라도, 헤이즈값이 1 이상을 유지하고 있었다.

[0228]

[0229]

표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~10에 관한 본 발명의 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 실온(25℃)에서 고체로 실질적으로 비유동성이지만, 80℃에서 80% 초과 점도 변화에 의해, 봉지 및 접착에 적절한 용융 점도를 실현 가능하며, 또한 광라디칼 중합 반응에 의해 얻어지는 경화 생성물은 투명성이 우수하고, 기재에 대해 실용상 충분하면서도 넓은 점착력 범위를 갖는 것이었다. 예를 들어, 실시예 1 등의 조성물은 핫멜트 후의 경화 생성물이 낮은택이면서도 이형성(계면 박리성)이 우수하기 때문에, 갭필성이 우수하며, 또한 표면의 끈적임이 없는 투명 봉지층의 형성에 적합하게 사용할 수 있는 것을 기대할 수 있다. 한편, 실시예 3 등의 조성물은 핫멜트 후의 경화 생성물은 강한 점착력에 더하여 파단 시의 응집 파괴를 일으키기 때문에, 기재간의 영구 접착 및 접합층으로서 유용할 뿐만 아니라, 예를 들어 기재의 편면에 본 조성물로 이루어진 경화 생성물을 형성시킴으로써, 당해 경화 생성물을 기재와 견고하게 결합한 접착면으로서 이용하는 등의 사용이 가능하다. 또한, 실시예 9 및 10에 관한 경화 생성물은 고습도 및 건조 조건하더라도 헤이즈값이 1 이상을 유지하고 있어, 양호한 내헤이즈 특성을 구비하고 있었다.

[0230]

이들 특성으로 인해, 본 발명에 관한 핫멜트형 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 고온에서 안정성이 낮은 기재를 포함하는 표시 장치 또는 전자 디바이스 등의 제조 공정에서 사용한 경우, 80℃에서 우수한 봉지 성능 및 접착성을 가지며, 고에너지선의 조사에 의해 실온에서 경화 가능하며, 또한 외관의 안정성 및 투명성이 우수한 경화 생성물이 얻어지는 것이 기대된다.

[0231]

한편, 비교예 1 및 2와 같이, (B) 성분의 함유량이 적고, 또한 조성물 중의 레진/폴리머비가 1 이하인 경우, 당해 조성물은 작업성이 부족하고, 또한 실용적인 핫멜트성을 실현할 수 없는 것이었다.