



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월06일

(11) 등록번호 10-1723387

(24) 등록일자 2017년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7007834

(22) 출원일자(국제) 2009년09월04일

심사청구일자 2014년09월03일

(85) 번역문제출일자 2011년04월04일

(65) 공개번호 10-2011-0053470

(43) 공개일자 2011년05월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/065885

(87) 국제공개번호 WO 2010/027105

국제공개일자 2010년03월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-228980 2008년09월05일 일본(JP)

JP-P-2009-025254 2009년02월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080007152 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광반도체 소자 봉지제 및 광반도체 장치

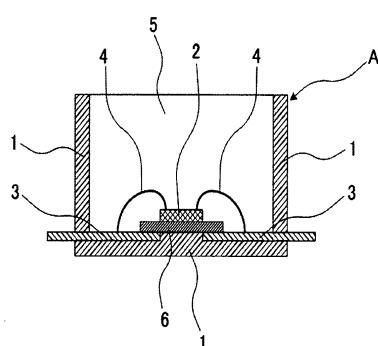
(57) 요약

(A) 디오가노폴리실록산으로서, 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖고, 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산 단위이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 5중량% 이하인 디오가노폴리실록산,

(B) 오가노폴리실록산으로서, 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 규소-결합 유기 그룹의 15mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 및

(C) 하이드로실릴화 반응용 촉매

를 각각 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 광반도체 소자 봉지제. 하우징(housing) 내의 광반도체 소자가 상기 언급한 조성물로부터의 경화물에 의해 봉지된 광반도체 장치.

대표도

(72) 발명자

가토 도모코

일본 치바켄 2990108 이치하라시 치구사 카이간
2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

페라다 마사요시

일본 치바켄 2990108 이치하라시 치구사 카이간
2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 오가노폴리실록산 조성물로서,

(A) 디오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖고, 디오가노폴리실록산 중의 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산 단위이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 5중량% 이하인 디오가노폴리실록산,

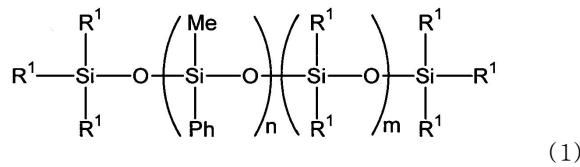
(B) 성분 (A) 중의 총 알케닐 그룹의 mole수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole수가 10 내지 500%로 제공되는 양의 오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 오가노폴리실록산 중의 규소-결합 유기 그룹의 25mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 및

(C) 상기 조성물중의 백금족 금속원자 0.01 내지 500중량ppm을 제공하는 양의 하이드로실릴화 반응용 촉매를 포함하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

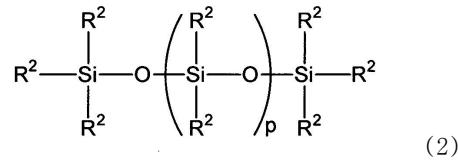
성분 (A)가 평균 구조식(1):



(여기서, Me는 메틸이고; Ph는 페닐이며; R^1 은 알케닐, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R^1 그룹들의 2개 이상은 알케닐 그룹이며; n과 m의 합은 평균 5 내지 1,000의 수이고; m/n은 0.2 이하이다)

로 나타내어지는 디오가노폴리실록산이고,

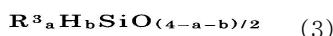
성분 (B)가 평균 구조식(2):



(여기서, R^2 는 수소, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R^2 그룹들의 2개 이상은 수소원자이며; 수소 이외의 R^2 그룹들의 25mole% 이상은 페닐 그룹이고; p는 평균 0 내지 1,000의 수이다)

로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로젠플리실록산 및

평균 실록산 단위식(3):



으로 나타내어지는 분지상 오가노하이드로젠플리실록산(여기서, R^3 그룹들은 메틸 또는 페닐이고, 상기 R^3 그룹들의 25mole% 이상은 페닐 그룹이며; a는 평균 $0.5 \leq a < 2.0$ 의 수이고; b는 평균 $0.5 \leq b < 2.0$ 의 수이며; a+b는 평균 $1.0 \leq a+b < 2.0$ 의 수이다)으로부터 선택되는 오가노하이드로젠플리실록산임을 특징으로 하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):

$$R^4_cSiO_{(4-c)/2} \quad (4)$$

로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산을 추가로 포함하고, 이때, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 또는 페닐이며, 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c 는 평균 0.5 내지 1.7의 양수인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):

$$R^4_cSiO_{(4-c)/2} \quad (4)$$

로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산을 추가로 포함하고, 이때, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 또는 페닐이며, 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c 는 평균 0.5 내지 1.7의 양수인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이며, 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율이 80% 이상인 경화물(cured product)을 형성하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항 또는 제4항에 있어서, 파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이며, 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율이 80% 이상인 경화물을 형성하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 7

광반도체 소자 봉지제(optical semiconductor element sealant)로서,

(A) 디오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖고, 디오가노폴리실록산 중의 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산 단위이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 5중량% 이하인 디오가노폴리실록산,

(B) 성분 (A) 중의 총 알케닐 그룹의 mole수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole수가 10 내지 500%로 제공되는 양의 오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 오가노폴리실록산의 규소-결합 유기 그룹의 25mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 및

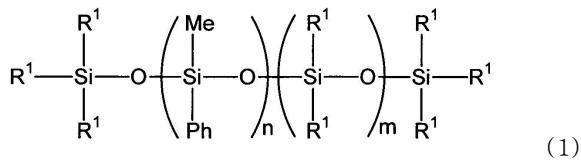
(C) 조성물중의 백금족 금속원자 0.01 내지 500중량ppm을 제공하는 양의 하이드로실릴화 반응용 촉매를 포함하고,

파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이며, 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율이 80% 이상인 경화물을 형성하는, 광반도체 소자 봉지제.

청구항 8

제7항에 있어서,

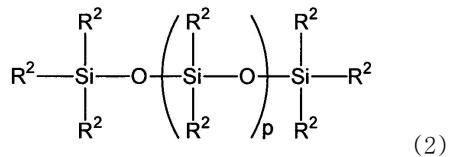
성분 (A)가 평균 구조식(1):



(여기서, Me는 메틸이고; Ph는 페닐이며; R^1 은 알케닐, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R^1 그룹들의 2개 이상은 알케닐 그룹이며; n과 m의 합은 평균 5 내지 1,000의 수이고; m/n은 0.2 이하이다)

로 나타내어지는 디오가노폴리실록산이고,

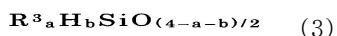
성분 (B)가 평균 구조식(2):



(여기서, R^2 는 수소, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R^2 그룹들의 2개 이상은 수소원자이며; 수소 이외의 R^2 그룹들의 25mole% 이상은 페닐 그룹이고; p는 평균 0 내지 1,000의 수이다)

로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로겐폴리실록산 및

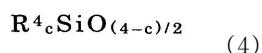
평균 단위식(3):



으로 나타내어지는 분지상 오가노하이드로겐폴리실록산(여기서, R^3 그룹들은 메틸 또는 페닐이고, 상기 R^3 그룹들의 25mole% 이상은 페닐 그룹이며; a는 평균 $0.5 \leq a < 2.0$ 의 수이고; b는 평균 $0.5 \leq b < 2.0$ 의 수이며; a+b는 평균 $1.0 \leq a+b < 2.0$ 의 수이다)으로부터 선택되는 오가노하이드로겐폴리실록산임을 특징으로 하는, 광반도체 소자 봉지제.

청구항 9

제7항에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):

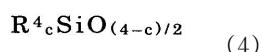


로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산을 추가로 포함하고, 이때, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 또는 페닐이며, 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수인, 광반도체 소자 봉지제.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제8항에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):



로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산을 추가로 포함하고, 이때, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 또는 페닐이며, 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수인, 광반도체 소자 봉지제.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 광반도체 소자가 발광 반도체 소자임을 특징으로 하는, 광반도체 소자 봉지제.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제11항에 있어서, 상기 발광 반도체 소자가 발광 다이오드 소자임을 특징으로 하는, 광반도체 소자 봉지제.

청구항 13

광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치로서, 상기 광반도체 소자가 제7항 또는 제8항에 기재된 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치.

청구항 14

광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치로서, 상기 광반도체 소자가 제9항 또는 제10항에 기재된 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치.

청구항 15

하우징(housing) 내에 광반도체 소자를 구비하며, 상기 광반도체 소자가 상기 하우징의 내벽을 따라 제7항 또는 제8항에 기재된 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 장치.

청구항 16

하우징 내에 광반도체 소자를 구비하며, 상기 광반도체 소자가 상기 하우징의 내벽을 따라 제9항 또는 제10항에 기재된 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 장치.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광반도체 소자 봉지제(sealant), 특히 봉합재(encapsulant), 즉 광반도체 소자용 봉지제, 특히 봉합재, 및 광반도체 장치에 관한 것이다. 본 발명은 보다 특히 하이드로실릴화 반응 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재, 즉 굴절률(refractive index), 광투과율(optical transmittance)이 높고, 기재에 대한 접착내구성이 높은 경화물(cured product)을 각각 형성하는 광반도체 소자용 봉지제, 특히 봉합재에 관한 것이다. 본 발명은 또한 광반도체 소자가 상기 언급한 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재, 즉 광반도체 소자용 봉지제, 특히 봉합재로부터의 경화물에 의해 봉지, 특히 봉합되는 광반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

하이드로실릴화 반응에 의해 경화되는 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 포토커플러(photocoupler), 발광 다이오드 및 고체 활상 소자(solid-state imaging element) 등의 광반도체 장치에서, 예를 들면, 광반도체 소자용 보호 코팅 및 봉지제로서 사용된다. 광반도체 소자는 발광 또는 수광(receive light)하므로, 이를 광반도체 소자용 보호 코팅 및 봉지제는 광을 흡수하거나 산란시켜서는 안된다.

[0003]

그 결과, 특히 문헌 1 내지 5는 페닐 함유량이 높은 오가노폴리실록산의 사용을 통해, 높은 굴절률 및 높은 광투과율을 나타내는 경화물을 형성할 수 있는 하이드로실릴화 반응 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다.

[0004]

그러나, 본 발명자들은 이를 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 다음의 문제점을 가짐을 주목하였다: 이들 경화물은 항상 높은 광투과율을 나타내지 않으며; 이들은 이의 경화 동안 조성물과 접촉하는 반도체 소자 또는 광반도체 소자, 리드 프레임(lead frame) 및 패키지에 대해 불량한 접착내구성을 나타내어 용이한 분리를 유발한다. 이들 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 피복되거나 봉지된 반도체 소자가 제공된 반도체 장치 또는 이들 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 피복되거나 봉지된 광반도체 소자가 제공된 광반도체 장치에 있어서, 본 발명자들은 또한 불량한 접착내구성 및 불만족스러운 신뢰성의 문제점을 주목하였다.

[0005]

이들 문제점을 해결한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 특허문헌 6에 기술되어 있다. 그러나, 본 발명자들은

이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 의한 하기의 문제점을 주목하였다: 이 조성물의 필수 성분이 라디칼 공중합체계 접착촉진제이므로, 이 조성물로부터의 경화물에 의해 피복되거나 봉지된 광반도체 소자가 고온에서 장시간 사용되는 경우에, 이 경화물은 황변되고, 광투과율은 저하된다.

[0006] 선행기술 문헌

[0007] 특허문헌

[0008] (특허문헌 1) JP 2003-128922A

[0009] (특허문헌 2) JP 2004-292807A

[0010] (특허문헌 3) JP 2005-105217A

[0011] (특허문헌 4) JP 2007-103494A

[0012] (특허문헌 5) JP 2008-001828A

[0013] (특허문헌 6) JP 2006-063092A

발명의 내용

해결하려는 과제

본 발명의 목적은 경화성 오가노폴리실록산 조성물로서, 굴절률, 광투과율이 높고, 상기 조성물의 경화 동안 조성물과 접촉하는 반도체 소자, 리드 프레임 및 패키지 등과 같은 기재에 대한 접착내구성이 높은 경화물을 형성하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재로서, 굴절률, 광투과율이 높고, 상기 봉지재, 특히 봉합재의 경화 동안 상기 봉지제, 특히 봉합재와 접촉하는, 예를 들면, 광반도체 소자, 리드 프레임 및 패키지 등에 대한 접착내구성이 높은 경화물을 형성하는 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 예를 들면, 광반도체 소자, 리드 프레임 및 패키지 등에 대한 접착내구성이 높은 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재에 의해 봉지, 특히 봉합되는 신뢰성이 높은 광반도체 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 언급한 목적들은 다음에 의해 성취된다:

[1] 경화성 오가노폴리실록산 조성물로서,

[0016] (A) 디오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖고, 디오가노폴리실록산 중의 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산 단위이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 5중량% 이하인 디오가노폴리실록산,

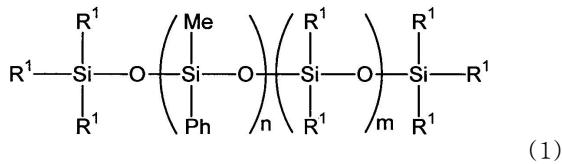
[0017] (B) 성분 (A) 중의 총 알케닐 그룹의 mole수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole수가 10 내지 500%로 제공되는 양의 오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 오가노폴리실록산 중의 규소-결합 유기 그룹의 15mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 및

[0018] (C) 상기 조성물을 경화시키기에 충분한 양의 하이드로실릴화 반응용 촉매

[0019] 를 포함하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0020] [2] [1]에 있어서,

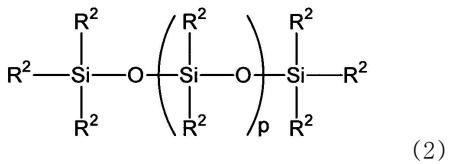
[0021] 성분 (A)가 평균 구조식(1):



[0024] (여기서, Me는 메틸이고; Ph는 페닐이며; R¹은 알케닐, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R¹ 그룹들의 2개 이상은 알케닐 그룹이며; n과 m의 합은 평균 5 내지 1,000의 수이고; m/n은 0.2 이하이다)

[0025]로 나타내어지는 디오가노폴리실록산이고,

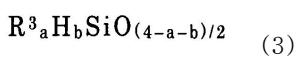
[0026] 성분 (B)가 평균 구조식(2):



[0028] (여기서, R²는 수소, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R² 그룹들의 2개 이상은 수소원자이며; 수소 이외의 R² 그룹들의 15mole% 이상은 페닐 그룹이고; p는 평균 0 내지 1,000의 수이다)

[0029]로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로젠플리실록산 및

[0030] 평균 실록산 단위식(3):

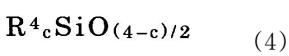


[0032]으로 나타내어지는 분지상 오가노하이드로젠플리실록산(상기 분지상 오가노하이드로젠플리실록산에서, R³ 그룹들은 메틸 및 페닐이고, 상기 R³ 그룹들의 15mole% 이상은 페닐 그룹이며; a는 평균 0.5≤a<2.0의 수이고; b는 평균 0.5≤b<2.0의 수이며; a+b는 평균 1.0≤a+b<2.0의 수이다)

[0033]으로부터 선택되는 오가노하이드로젠플리실록산임을 특징으로 하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0034] [3] [1]에 있어서,

[0035] 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):

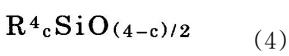


[0037]로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산(상기 메틸페닐알케닐폴리실록산에서, R⁴ 그룹들은 알케닐, 메틸 및 페닐이며, 이때 상기 R⁴ 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수이다)

[0038]을 추가로 포함하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0039] [4] [2]에 있어서,

[0040] 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):



[0042]로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산(상기 메틸페닐알케닐폴리실록산에서, R⁴ 그룹들은 알케닐, 메틸 및 페닐이며, 이때 상기 R⁴ 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수이다)

[0043]을 추가로 포함하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0044] [5] [1] 또는 [2]에 있어서, 파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이며, 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율이 80% 이상인 경화물을 형성하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0045] [6] [3] 또는 [4]에 있어서, 광장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서 굴절률이 1.5 이상이며, 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율이 80% 이상인 경화물을 형성하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0046] 상기 언급한 목적들은 또한 다음에 의해 성취된다:

[0047] [7] 광반도체 소자 봉지제(optical semiconductor element sealant)로서,

[0048] 상기 광반도체 소자 봉지제는,

[0049] (A) 디오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖고, 디오가노폴리실록산 중의 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산 단위이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 5중량% 이하인 디오가노폴리실록산,

[0050] (B) 성분 (A) 중의 총 알케닐 그룹의 mole수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole수가 10 내지 500%로 제공되는 양의 오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 오가노폴리실록산의 규소-결합 유기 그룹의 15mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 및

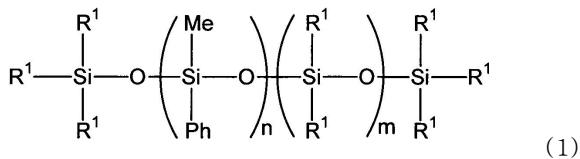
[0051] (C) 조성물을 경화시키기에 충분한 양의 하이드로실릴화 반응용 촉매를 포함하고,

[0052] 상기 광반도체 소자 봉지제는,

[0053] 광장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이며, 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율이 80% 이상인 경화물을 형성하는, 광반도체 소자 봉지제.

[0054] [8] [7]에 있어서,

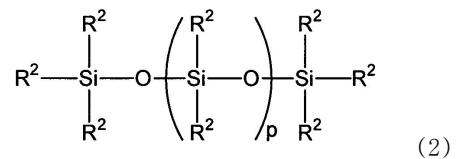
[0055] 성분 (A)가 평균 구조식(1):



[0056] [0057] (여기서, Me는 메틸이고; Ph는 페닐이며; R¹은 알케닐, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R¹ 그룹들의 2개 이상은 알케닐 그룹이며; n과 m의 합은 평균 5 내지 1,000의 수이고; m/n은 0.2 이하이다)

[0058]로 나타내어지는 디오가노폴리실록산이고,

[0059] 성분 (B)가 평균 구조식(2):



[0060] [0061] (여기서, R²는 수소, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R² 그룹들의 2개 이상은 수소원자이며; 수소 이외의 R² 그룹들의 15mole% 이상은 페닐 그룹이고; p는 평균 0 내지 1,000의 수이다)

[0062]로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로젠폴리실록산 및

[0063] 평균 단위식(3):

[0064] $\mathbf{R}^3_a \mathbf{H}_b \mathbf{SiO}_{(4-a-b)/2}$ (3)

[0065] 으로 나타내어지는 분지상 오가노하이드로젠폴리실록산(상기 분지상 오가노하이드로젠폴리실록산에서, R³ 그룹들은 메틸 및 페닐이고, 상기 R³ 그룹들의 15mole% 이상은 페닐 그룹이며; a는 평균 $0.5 \leq a < 2.0$ 의 수이고; b는 평균 $0.5 \leq b < 2.0$ 의 수이며; a+b는 평균 $1.0 \leq a+b < 2.0$ 의 수이다)

- [0066] 으로부터 선택되는 오가노하이드로젤플리실록산임을 특징으로 하는, 광반도체 소자 봉지제.
- [0067] [9] [7]에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):
- $$R^4_cSiO_{(4-c)/2} \quad (4)$$
- [0069] 로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산(상기 메틸페닐알케닐폴리실록산에서, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 및 페닐이며, 이때 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수이다)
- [0070] 을 추가로 포함하는, 광반도체 소자 봉지제.
- [0071] [10] [8]에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 합계량에 대해 50중량% 이하로, 평균 단위식(4):
- $$R^4_cSiO_{(4-c)/2} \quad (4)$$
- [0073] 로 나타내어지는 메틸페닐알케닐폴리실록산(상기 메틸페닐알케닐폴리실록산에서, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 및 페닐이며, 이때 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수이다)
- [0074] 을 추가로 포함하는, 광반도체 소자 봉지제.
- [0075] [11] [7] 또는 [8]에 있어서, 상기 광반도체 소자가 발광 반도체 소자임을 특징으로 하는, 광반도체 소자 봉지제.
- [0076] [12] [11]에 있어서, 상기 발광 반도체 소자가 발광 다이오드 소자임을 특징으로 하는, 광반도체 소자 봉지제.
- [0077] 상기 언급한 목적들은 또한 다음에 의해 성취된다:
- [0078] [13] 광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치로서, 상기 광반도체 소자가 [7] 또는 [8]에 따르는 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치.
- [0079] [14] 광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치로서, 상기 광반도체 소자가 [9] 또는 [10]에 따르는 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 소자를 구비한 광반도체 장치.
- [0080] [15] [13]에 있어서, 상기 광반도체 장치가 하우징(housing) 내에 광반도체 소자를 구비하며, 상기 광반도체 소자는 상기 하우징의 내벽을 따라 [7] 또는 [8]에 따르는 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 장치.
- [0081] [16] [14]에 있어서, 상기 광반도체 장치가 하우징 내에 광반도체 소자를 구비하며, 상기 광반도체 소자는 상기 하우징의 내벽을 따라 [9] 또는 [10]에 따르는 광반도체 소자 봉지제로부터의 경화물에 의해 봉지됨을 특징으로 하는, 광반도체 장치.

발명의 효과

- [0082] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 굴절률, 광투과율이 높고, 상기 조성물의 경화 동안 조성물과 접촉하는 다양한 기재 중 어느 것에 대해서도 접착내구성이 높은 경화물을 특징적으로 형성한다.
- [0083] 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재는 굴절률, 광투과율이 높고, 이의 경화 동안 상기 봉지제, 특히 봉합재와 접촉하는, 예를 들면, 광반도체 소자, 리드 프레임 및 패키지 등에 대한 접착내구성이 높은 경화물을 특징적으로 형성한다. 특히, 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재는 봉지된, 특히 봉합된 반도체 소자, 리드 프레임 및 패키지 등을 냉/열 사이클링(hot/cold cycling)에 적용시키는 경우에 접착내구성이 높은 경화물을 형성한다.
- [0084] 본 발명의 광반도체 장치는 - 예를 들면, 광반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등이 그 안에서 상기 언급한 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재로부터의 경화물에 의해 봉지, 특히 봉합되기 때문에 - 높은 접착내구성 및 우수한 신뢰성을 특징으로 한다. 특히, 본 발명의 광반도체 장치는 봉지된, 특히 봉합된 광반도체 장치를 냉/열 사이클링에 적용시키는 경우에 높은 접착내구성을 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

[0085] 도 1은 본 발명의 광반도체 장치의 한 실시예인 표면 실장형(surface mount-type) 발광 다이오드(LED) 장치의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0086] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재는 둘 다,

[0087] (A) 디오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖고, 디오가노폴리실록산 중의 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산 단위이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 5중량% 이하인 디오가노폴리실록산,

[0088] (B) 성분 (A) 중의 총 알케닐 그룹의 mole수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole수가 10 내지 500%로 제공되는 양의 오가노폴리실록산으로서, 한 분자 중에 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 오가노폴리실록산 중의 규소-결합 유기 그룹의 15mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 및

[0089] (C) 상기 조성물을 경화시키기에 충분한 양의 하이드로실릴화 반응용 촉매

[0090] 를 포함한다.

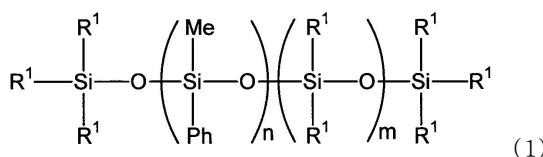
[0091] 상기 조성물 및 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재는 둘 다 성분 (A) 중의 알케닐 그룹과 성분 (B) 중의 규소-결합 수소원자 사이에 성분 (C)의 촉매 작용하에 하이드로실릴화 반응-매개된 가교결합에 의해 경화된다. 따라서, 2개 이상의 알케닐 그룹이 성분 (A)의 한 분자에 필요하다. 알케닐 그룹은 분자 쇄 말단 위치에, 분자 쇄를 따라, 또는 분자쇄 말단 위치에 모두 및 분자 쇄를 따라 존재할 수 있다.

[0092] 성분 (A) 중의 알케닐 그룹은 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐을 예로 들 수 있으며, 이때 비닐이 성분 (A)의 합성 용이성 및 하이드로실릴화 반응성의 측면에서 바람직하다. 또한, 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 성분 (A)에서 메틸페닐실록산 단위이므로, 알케닐, 메틸 및 페닐이 성분 (A)의 규소-결합 유기 그룹에 요구된다. 이들 그룹들 외에, 예를 들면, 메틸 그룹을 제외한 알킬 그룹이 또한 존재할 수 있다. 이 알킬 그룹은 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 및 헵틸로 예시될 수 있다. 성분 (A)의 분자 구조는 직쇄상 또는 환상체이지만, 이러한 디오가노폴리실록산의 특성이 손실되지 않는 범위 내에서 부분적으로 분지화될 수 있다.

[0093] 성분 (A)에서 전체 실록산 단위의 70mole% 이상이 메틸페닐실록산인데, 이는 광의 굴절, 반사 및 산란 등으로 인한 감쇠(attenuation)가 적은 성분 (A) 및 (B)로부터의 가교경화물을 제공하기 때문이다. 메틸페닐실록산 단위가 아닌 다른 실록산 단위는 디메틸실록산 단위, 메틸비닐실록산 단위, 디페닐실록산 단위, 페닐비닐실록산 단위, 메틸알킬(메틸 배제)실록산 단위, 디메틸비닐실록산 단위, 트리메틸실록산 단위 및 메틸페닐비닐실록산 단위로 예시될 수 있다. 상기와 동일한 이유로 인하여, 규소-결합 페닐 그룹은 바람직하게는 성분 (A) 중의 모든 규소-결합 유기 그룹의 35mole% 이상이다.

[0094] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재의 취급작업성(handling characteristics) 및 성형작업성(moldability)을 고려할 때, 성분 (A)는 상온에서 액상인 것이 바람직하다. 25°C에서 성분 (A)의 점도는 바람직하게는 10 내지 1,000,000mPa · s의 범위이며, 특히 바람직하게는 100 내지 50,000mPa · s의 범위이다. 이러한 이유는 다음과 같다: 성분 (A)의 점도가 상기 언급한 범위에 대해 하한 미만인 경우, 생성된 경화물의 기계적 강도가 저하되며, 한편, 상기 언급한 범위에 대해 상한을 초과하면, 생성된 조성물의 취급작업성이 저하된다.

[0095] 성분 (A)의 대표적인 예는 평균 구조식(1):



[0097] (여기서, Me는 메틸이고; Ph는 페닐이며; R¹은 알케닐, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R¹ 그룹들의 2개

이상은 알케닐 그룹이며; m과 n의 합은 평균 5 내지 1,000의 수이고, 바람직하게는 25°C에서 점도가 10 내지 1,000,000mPa · s 및 특히 100 내지 50,000mPa · s의 범위인 디오가노폴리실록산을 제공하는 수이며; m/n은 0.2 이하이다)

[0098] 로 나타내어지는 직쇄상 디오가노폴리실록산이다.

[0099] 상기 언급한 평균 구조식에서 R^1 에 포함되는 알케닐은 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐로 예시될 수 있으며, 이때 비닐이 성분 (A)의 합성 용이성 및 하이드로실릴화 반응성의 측면에서 바람직하다. 2개의 R^1 그룹을 갖는 실록산 단위는 디메틸실록산 단위, 메틸비닐실록산 단위, 디페닐실록산 단위 및 페닐비닐실록산 단위로부터 선택되는 메틸페닐실록산 단위가 아닌 단위이다. 3개의 R^1 그룹을 갖는 실록산 단위는 트리메틸실록산 단위, 디메틸비닐실록산 단위, 디메틸페닐실록산 단위 및 메틸페닐비닐실록산 단위로부터 선택된다.

[0100] 성분 (A)에서 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산의 총 함유량은, 조성물 또는 봉지체, 특히 봉합재의 경화 동안 성분 (A) 함유 조성물 또는 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재와 접촉하는 기재에 대한 접착내구성을 고려하고, 특히 냉/열 사이클링 도중 접착내구성을 고려할 때, 5중량% 이하이다. 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산의 총 함유량은 바람직하게는 3중량% 이하이며, 보다 바람직하게는 0이다.

[0101] 이들 환상물의 함유량은 헤드스페이스 기체 크로마토그래피(headspace gas chromatography)에 의한 내부표준으로서 n-운데칸을 사용하는 정량 분석에 의해 결정할 수 있다. 따라서, n-운데칸에 대한 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산의 상대강도는 표준 샘플을 사용하여 미리 측정하고, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산은 기체 크로마토그래피에 대한 피크 강도 및 샘플에 대한 n-운데칸 부가량으로부터 정량한다. 이 방법은 특히 청구범위에서 이들 환상물의 함유량을 정량하는데에도 적용될 수 있다.

[0102] 이 성분 (A)는 환상 메틸페닐실록산 올리고머를 문자쇄 말단봉쇄제(endblocking agent)(예: 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 또는 1,3-디비닐-1,3-디페닐디메틸디실록산) 및 수산화칼륨, 칼륨 디메틸실록산올레이트, 테트라메틸암모늄 하이드록시드 및 테트라메틸암모늄 디메틸실록산올레이트로 예시되는 중합 촉매의 존재하에 가열함으로써 평형화 중합반응시키고; 중합 촉매를 중화 또는 열분해시킨 다음, 가열 감압하에 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산을 제거하여 제조할 수 있다.

[0103] 한 문자 중에 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖고, 오가노폴리실록산 중의 규소-결합 유기 그룹의 15mole% 이상이 페닐 그룹인 오가노폴리실록산 (B)는 성분 (A)에 대한 가교제이다. 성분 (A)는 성분 (C)의 촉매 작용하에 성분 (A) 중의 알케닐 그룹에 대한 성분 (B) 중의 규소-결합 수소원자의 부가 반응, 즉 하이드로실릴화 반응에 의해 가교결합되고, 경화된다.

[0104] 성분 (B)와 성분 (A) 사이의 하이드로실릴화 반응에 의해 경화가 진행되므로 한 문자에 2개 이상의 규소-결합 수소원자가 존재해야 하나, 3개 이상의 규소-결합 수소원자의 존재가 바람직하다. 성분 (B)가 직쇄상 문자 구조를 갖는 경우에, 규소-결합 수소원자는 단지 양 말단에, 측쇄 및 양 말단의 둘 다에, 또는 단지 측쇄 위치에만 존재한다. 성분 (B)가 환상 문자 구조를 갖는 경우에, 규소-결합 수소원자는 단지 측쇄 위치에만 존재한다. 성분 (B)가 분지상 문자 구조를 갖는 경우에, 규소-결합 수소원자는, 예를 들면, 단지 말단 위치에, 단지 측쇄 위치에, 분지점에, 말단 및 측쇄의 둘 다 등에 존재한다. 통상 단지 1개의 수소원자가 단일 규소 원자에 결합되지만, 2개의 수소원자가 단일 규소 원자에 결합될 수 있다.

[0105] 모든 규소-결합 유기 그룹의 15mole% 이상이 성분 (B)에서 규소-결합 페닐 그룹인데, 이는 광의 굴절, 반사 및 산란 등으로 인해 감쇠가 적어지는 성분 (A) 및 (B)로부터의 가교경화물을 제공하기 때문이다. 모든 규소-결합 유기 그룹의 바람직하게는 25mole% 이상 및 특히 바람직하게는 40mole% 이상이 규소-결합 페닐 그룹이다.

[0106] 그러나, 페닐 그룹 함유량이 너무 높으면 조성물의 혼탁도로 인하여 투명성이 저하되므로, 페닐 그룹 함유량은 80mole% 이하가 바람직하다.

[0107] 규소-결합 페닐 그룹 이외의 규소-결합 유기 그룹은 알킬, 아르알킬 및 플루오로알킬로 예시될 수 있지만, 알킬 그룹이 성분 (A)와의 상용성의 측면에서 바람직하다. 이 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 및 헵틸로 예시될 수 있지만, 메틸 그룹이 성분 (B)의 합성 용이성 및 성분 (A)와의 상용성의 측면에서 특히 바

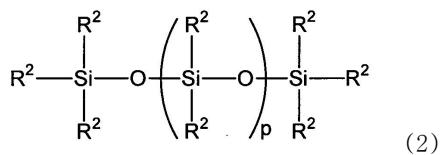
람직하다.

[0108] 성분 (B)는 소량의 규소-결합 하이드록실 그룹 또는 알콕시 그룹을 함유할 수 있다.

[0109] 이 성분 (B)의 분자 구조는 직쇄상, 분지 직쇄상, 분지상, 환상 및 케이지(cage)상과, 이들의 조합인 구조로 예시될 수 있다.

[0110] 성분 (B)는 성분 (A)와의 상용성 측면에서 상온에서 액상이 바람직하다. 성분 (B)의 점도는 한정되지 않지만, 25°C에서 1 내지 10,000mPa · s가 바람직하고, 25°C에서 2 내지 5,000mPa · s가 특히 바람직하다. 이러한 이유는 다음과 같다: 성분 (B)의 점도가 상기 언급한 범위에 대해 하한 미만인 경우, 이는 생성된 조성물의 불안정성의 위험을 유발하는 휘발이 용이해지며, 한편, 상기 언급한 범위에 대해 상한을 초과하면, 오가노폴리실록산의 합성이 용이하지 않다. 계

[0111] 성분 (B)의 대표적인 예는 평균 구조식(2):



[0113] (여기서, R^2 는 수소, 메틸 또는 페닐이고; 한 분자 중의 상기 R^2 그룹들의 2개 이상은 수소원자이며; 수소 이외의 R^2 그룹들의 15mole% 이상은 페닐 그룹이고; p는 평균 0 내지 1,000의 수이다)

[0114]로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로젠플리실록산 및

[0115] 평균 실록산 단위식(3):

[0116] $R^{3a}H_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (3)

[0117]으로 나타내어지는 분지상 오가노하이드로젠플리실록산(상기 분지상 오가노하이드로젠플리실록산에서, R^3 그룹들은 메틸 및 페닐이고, 상기 R^3 그룹들의 15mole% 이상은 페닐 그룹이며; a는 평균 $0.5 \leq a < 2.0$ 의 수이고; b는 평균 $0.5 \leq b < 2.0$ 의 수이며; a+b는 평균 $1.0 \leq a+b < 2.0$ 의 수이다)이다.

[0118] 삭제

[0119] 여기서, a+b가 2.0에서 1.0으로 이동하면 분지도(degree of branching)가 증가되며, 분자는 1.7 부근에서 아주 현저하다.

[0120] 평균 구조식(2)로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로젠플리실록산에서 분자 중의 R^2 그룹들의 50mole% 이상이 메틸 그룹 및 페닐 그룹인 것이 바람직하며, 이때 이 메틸 그룹 및 페닐 그룹의 15mole% 이상은 페닐 그룹이다. 분자 중의 R^2 그룹들의 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상이 규소-결합 수소원자이므로, 분자 중의 R^2 그룹들의 100mole%가 메틸 그룹 및 페닐 그룹일 수 없다. 이 메틸 그룹 및 페닐 그룹의 15mole% 이상이 페닐 그룹이지만, 페닐 그룹이 성분 (A)와의 상용성 측면에서 80mole% 이하인 것이 바람직하다. p가 0 내지 1,000의 수이기 때문에, 직쇄상 오가노하이드로젠플리실록산은 올리고머를 포함할 수 있다.

[0121] 다음은 평균 구조식(2)로 나타내어지는 직쇄상 오가노하이드로젠플리실록산의 바람직한 예이다: 2 또는 3개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖는 메틸페닐디실록산, 및 2 또는 3개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖는 직쇄상 메틸페닐하이드로젠플리실록산으로, 이때, 주체는 직쇄상 메틸페닐폴리실록산, 직쇄상 디페닐폴리실록산, 직쇄상 메틸하이드로젠플리실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체, 또는 직쇄상 메틸하이드로젠플리실록산 · 디페닐실록산 공중합체이고, 양 말단은 디메틸하이드로젠플리실록산 · 메틸페닐하이드로젠플리실록산 · 트리메틸실록산 또는 디메틸페닐실록산이다.

[0122] 평균 실록산 단위식: $(C_6H_5SiO_{3/2})_x(MeSiO_{3/2})_y(HMe_2SiO_{1/2})_z$ (여기서, C_6H_5 는 페닐이고; Me는 메틸이며; x는 0.3 내지 0.7이고; y는 0 내지 0.3이며; z는 0.25 내지 0.7이고; $x+y+z = 1.0$)으로 나타내어지는 분지상 메틸페닐하이드로젠플리실록산은 평균 단위식(3)으로 나타내어지는 분지상 오가노하이드로젠플리실록산의 가장 바람직한

예이다.

[0123] 다음은 성분 (B)의 구체예이다:

[0124] $(HMePhSi)_2O$, $(HMe_2SiO)_2SiPh_2$, $(HMePhSiO)_2SiPh_2$, $(HMe_2SiO)_2SiMePh$, $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2SiMe_2H$, $HMe_2SiO(MePhSiO)_2SiMe_2H$, $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_4SiMe_2H$, $HMe_2SiO(MePhSiO)_4SiMe_2H$, $HMe_2SiO(MePhSiO)_20SiMe_2H$, $HMe_2SiO(MePhSiO)_20SiMePhH$, $HMe_2SiO(MePhSiO)_{17}(MeHSiO)_3SiMePhH$, $Me_2PhSiO(MePhSiO)_{17}(MeHSiO)_3SiMe_2Ph$, $(HMe_2SiO)_3SiPh$, $(HMePhSiO)_3SiPh$ 및 $(HMePhSiO)_3SiMe$ 로 나타내어지는 메틸페닐하이드로겐실록산 올리고머 및 직쇄상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산; 또한 $(PhSiO_{3/2})$ 단위 및 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 단위를 포함하는 분지상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산, $(PhSiO_{3/2})$ 단위, $(Me_2SiO_{2/2})$ 단위 및 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 단위를 포함하는 분지상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산, $(PhSiO_{3/2})$ 단위, $(MePhSiO_{2/2})$ 단위 및 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 단위를 포함하는 분지상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산, $(PhSiO_{3/2})$ 단위, $(MeSiO_{3/2})$ 단위 및 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 단위를 포함하는 분지상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산, $(PhSiO_{3/2})$ 단위 및 $(MeHSiO_{2/2})$ 단위를 포함하는 분지상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산 및 $(Me_2HSiO_{1/2})$ 단위, $(MePh_2SiO_{1/2})$ 단위 및 $(SiO_{4/2})$ 단위를 포함하는 분지상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산. 또한, 분지상은 망상(network configuration), 케이지상(cage configuration) 및 3차원상을 포함하고, 이들 분지상은 모두 바람직하게는 상온에서 액상이다.

[0125] 예를 들면, 이들의 치환기, 구성 실록산 단위, 중합도 및 점도 등이 상이한 2종 이상의 성분 (B)가 병용될 수 있다.

[0126] 성분 (B)는 성립된 방법에 따라 공가수분해 축합반응 또는 평형화 중합반응에 의해 제조할 수 있다. 성분 (B)는 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량이 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 3중량% 이하이고, 가장 바람직하게는 0이다.

[0127] 성분 (B)의 배합량은 성분 (A) 중의 총 알케닐 그룹의 mole 수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole 수가 10 내지 500%, 바람직하게는 50 내지 200%로 제공되는 양이다. 본 발명의 조성물이 성분 (D)를 함유한다면, 성분 (B)의 배합량은 성분 (A) 중의 알케닐 그룹 및 성분 (D)의 알케닐 그룹의 총 mole 수에 비해 성분 (B)의 규소-결합 수소원자의 mole 수가 10 내지 500%, 바람직하게는 50 내지 300%, 보다 바람직하게는 80 내지 200%로 제공되는 양이다. 이러한 이유는 다음과 같다: 성분 (B)의 배합량이 상기 언급한 범위에 대한 하한 미만이면, 생성된 조성물의 경화는 만족스럽지 못해지고, 한편 생성된 경화물의 내열성은 상기 언급한 범위의 상한을 초과하면 저하된다.

[0128] 성분 (C)인 하이드로실릴화 반응용 촉매는 성분 (A) 중의 알케닐 그룹과 성분 (B) 중의 규소-결합 수소원자 사이에 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 촉매이다. 이 성분 (C)는 바람직하게는 백금족 원소 또는 백금족 원소 화합물 형태인 촉매이며, 백금계 촉매, 로듐계 촉매 및 팔라듐계 촉매로 예시될 수 있다. 백금계 촉매는 이들이 성분 (A)와 (B) 사이의 하이드로실릴화 반응을 상당히 촉진함으로써, 본 발명의 조성물의 경화를 상당히 촉진하므로 바람직하다.

[0129] 이들 백금계 촉매는 백금 미분말, 백금흑(platinum black), 염화백금산, 염화백금산의 알콜 변성물, 염화백금산/디올레핀 착체, 백금/올레핀 착체, 백금-카보닐 착체[예: 백금 비스(아세토아세테이트) 및 백금 비스(아세틸아세토네이트)], 염화백금산/알케닐실록산 착체(예: 염화백금산/디비닐테트라메틸디실록산 착체 및 염화백금산/테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 착체), 백금/알케닐실록산 착체(예: 백금/디비닐테트라메틸디실록산 착체 및 백금/테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 착체) 및 염화백금산과 아세틸렌 알콜의 착체로 예시될 수 있다. 백금/알케닐실록산 착체가 하이드로실릴화 반응 성능의 측면에서 특히 바람직하다.

[0130] 상기 착체를 위한 알케닐실록산은 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 앞의 알케닐실록산의 메틸 부분을, 예를 들면, 에틸, 페닐 등으로 치환함으로써 수득한 알케닐실록산 올리고머 및 앞의 알케닐실록산의 비닐을, 예를 들면, 알릴 또는 헥세닐로 치환함으로써 수득한 알케닐실록산 올리고머로 예시될 수 있다. 우수한 안정성을 갖는 백금/알케닐실록산 착체를 생성하기 때문에 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 특히 바람직하다.

[0131] 또한, 이들 백금/알케닐실록산 착체의 안정성을 개선하기 위하여, 이들 백금/알케닐실록산 착체는 바람직하게는

오가노실록산 올리고며, 예를 들면, 디메틸실록산 올리고며 또는 알케닐실록산 올리고며, 예를 들면, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디알릴-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디비닐-1,3-디메틸-1,3-디페닐디실록산, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라페닐디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 등에 용해시키며, 이때 알케닐실록산 올리고며에서 용해가 특히 바람직하다.

[0132] 성분 (C)는 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재의 경화를 촉진하는 양으로 배합되지만, 이의 배합량은 달리 한정되지 않는다. 구체적으로, 성분 (C)는 본 발명의 조성물에 대해 이 성분의 백금족 금속원자, 특히 백금 원자를 바람직하게는 0.01 내지 500중량ppm, 보다 바람직하게는 0.01 내지 100중량ppm, 특히 바람직하게는 0.1 내지 50중량ppm으로 제공하는 양으로 배합된다. 이러한 이유는 다음과 같다: 성분 (C) 함유량이 상기 언급한 범위의 하한 미만이면, 본 발명의 조성물의 경화는 만족스럽지 못해지고, 한편 상기 언급한 범위의 상한을 초과하면, 생성된 경화물의 착색과 같은 문제를 야기할 위험성을 갖게 된다.

[0133] 알케닐-함유 분지상 메틸페닐폴리실록산(D)은 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재로부터의 경화물의 강도 및 탄성률을 개선하기 위하여 배합될 수 있다. 이 알케닐 함유 분지상 메틸페닐폴리실록산은 평균 단위식(4):



[0135] 로 나타낼 수 있고, 상기 분지상 메틸페닐알케닐폴리실록산에서, R^4 그룹들은 알케닐, 메틸 및 페닐이며, 이때 상기 R^4 그룹들의 20mole% 이상은 페닐 그룹이고, c는 평균 0.5 내지 1.7의 양수이다.

[0136] 삭제

[0137] 상기 평균 단위식(4) 중의 c는 평균 0.5 내지 1.7이므로, 이의 문자 구조는 분지상, 망상, 케이지상 또는 3차원 상이거나, 이들이 혼합되어 존재하는 문자 구조이다. 평균 단위식(4)의 분지상 메틸페닐폴리실록산을 구성하는 실록산 단위는 트리오가노실록산 단위(M 단위), 디오가노실록산 단위(D 단위), 모노오가노실록산 단위(T 단위) 및 $SiO_{4/2}$ 단위(Q 단위)이다.

[0138] 모노오가노실록산 단위는 $R^4SiO_{3/2}$ 단위로 나타내며, $MeSiO_{3/2}$ 단위, $PhSiO_{3/2}$ 단위 및 $ViSiO_{3/2}$ 단위로 예시될 수 있다. 디오가노실록산 단위는 $R^4_2SiO_{2/2}$ 단위로 나타내며, $MePhSiO_{2/2}$ 단위, $Me_2SiO_{2/2}$ 단위, $MeViSiO_{2/2}$ 단위 및 $Ph_2SiO_{2/2}$ 단위로 예시될 수 있다. 트리오가노실록산 단위는 $R^4_3SiO_{1/2}$ 단위로 나타내며, $Me_3SiO_{1/2}$ 단위, $Me_2PhSiO_{1/2}$ 단위, $MeViPhSiO_{1/2}$ 단위 및 $MeVi_2SiO_{1/2}$ 단위로 예시될 수 있다. 이때, Me는 메틸을 나타내고; Vi는 비닐을 나타내며; Ph는 페닐을 나타낸다. 또한, 이들 실록산 단위는 R^4 그룹의 일부가 OH 그룹으로 치환된 실록산 단위, 예를 들면, $R^4(OH)SiO_{2/2}$ 단위, $R^4_2(OH)SiO_{1/2}$ 단위 및 $(HO)SiO_{3/2}$ 단위를 포함할 수 있다.

[0139] 다음은 성분 (D)의 바람직한 예이다: 평균 실록산 단위식: $(C_6H_5SiO_{3/2})_x(MeSiO_{3/2})_y(ViMe_2SiO_{1/2})_z$ 의 분지상 메틸페닐비닐폴리실록산(여기서, C_6H_5 는 페닐이고; Vi는 비닐이며; Me는 메틸이고; x는 0.3 내지 0.7이며; y는 0 내지 0.3이고; z는 0.25 내지 0.7이며; $x+y+z = 1.0$ 이다) 및 평균 실록산 단위식: $(ViMeC_6H_5SiO_{1/2})_x(SiO_{4/2})_y$ 의 분지상 메틸페닐비닐폴리실록산(여기서, C_6H_5 는 페닐이고; Vi는 비닐이며; Me는 메틸이고; x/y는 0.75 내지 4이다).

[0140] 성분 (D)가 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재에 배합되는 경우에, 성분 (D)의 배합량은 성분 (A) 및 성분 (B)의 총량에 대해 바람직하게는 50중량% 이하, 보다 바람직하게는 40중량% 이하인 양이다. 이러한 이유는 다음과 같다: 성분 (D)의 배합량이 제시된 범위의 상한을 초과하는 경우에, 생성된 조성물의 경화성을 저하되고, 경화에 의해 수득되는 경화물의 기재에 대한 접착성을 저하된다.

[0141] 상온에서 보존 안정성(storage stability)을 개선하고, 가사시간(pot life)을 연장하기 위하여, 하이드로실릴화 반응 억제제가 바람직하게는 본 발명의 조성물 및 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재에 배합된다. 이 하이드로실릴화 반응 억제제는 알킨 알콜(예: 2-메틸-3-부틴-2-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2-페닐-3-부틴-2-올 등); 엔-인(ene-yne) 화합물(예: 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인 등); 메틸알케닐실록산 올

리고머(예: 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐사이클로테트라실록산 등); 알킨옥시실란(예: 디메틸비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란, 메틸비닐비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란 등) 및 벤조트리아졸 등으로 예시될 수 있다.

[0142] 이 하이드로실릴화 반응 억제제는 성분 (C)가 성분 (A) 및 (B)와 혼합시에 겔화 또는 경화를 억제하기에 충분한 양 및 장기간 보존성을 제공하기에 충분한 양으로 배합된다. 성분 (A)와 성분 (B)의 합 100중량부에 대해 각 경우에 바람직하게는 0.0001 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 3중량부로 배합된다.

[0143] 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재에, 조성물 또는 봉지제, 특히 봉합재의 경화 동안 조성물 또는 봉지제, 특히 봉합재와 접촉하는 기재에 대한 접착력의 부가적 개선을 제공하기 위하여, 접착성 부여제 또는 접착촉진제(이후에는 접착촉진제로서 언급함)가 배합될 수 있다. 이 접착촉진제는 바람직하게는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물용으로 공지된 것과 같은 유기규소 화합물계 접착촉진제이다.

[0144] 통상적인 예로, 각 경우에 트리알콕시실옥시 그룹(예: 트리메톡시실옥시, 트리에톡시실옥시) 또는 트리알콕시실릴알킬 그룹(예: 트리메톡시실릴에틸, 트리에톡시실릴에틸)과, 하이드로실릴 그룹, 규소-결합 알케닐 그룹(예: 비닐, 알릴), 규소-결합 메타크릴옥시알킬 그룹(예: 3-메타크릴옥시프로필) 및 규소-결합 에폭시-관능성 알킬 그룹(예: 3-글리시독시프로필, 4-글리시독시부틸, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 및 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 관능기를 갖는, 오가노실란 및 대략 4 내지 20개의 규소 원자를 갖는 직쇄상, 분지상 및 환상 구조의 오가노실록산 올리고머가 있다. 다른 통상적인 예로 에폭시-관능성 에틸폴리실리케이트 및 아미노알킬트리알콕시실란과 에폭시-관능성 알킬트리알콕시실란의 반응물이 있다.

[0145] 구체적인 예는 다음과 같다: 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 하이드로겐트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에톡시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란과 3-아미노프로필트리에톡시실란의 반응물, 실란올-말단봉쇄된 메틸비닐실록산 올리고머와 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 축합 반응물, 실란올-말단봉쇄된 메틸비닐실록산 올리고머와 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란의 축합 반응물 및 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트.

[0146] 이 접착촉진제는 바람직하게는 경화물이 가열하에 장시간 사용되는 경우에 발생될 수 있는 광투과성 및 내황변성 저하 방지의 측면에서, 활성 질소 원자(예: 아미노 그룹)를 함유하지 않는다. 이 접착촉진제는 바람직하게는 저점도 액상이며, 바람직하게는 25°C에서 1 내지 500mPa · s의 범위이다.

[0147] 이 접착촉진제는 경화 특성 또는 경화물의 특성에 손상을 주지 않는 양을 고려하여 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재에 배합되지만, 이의 배합량은 달리 한정되지 않는다. 그러나, 이는 각 경우에 성분 (A) 및 성분 (B)의 합 100중량부에 대해 바람직하게는 0.01 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5중량부로 배합된다.

[0148] 본 발명의 조성물 및 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재는 본 발명의 목적에 손상을 주지 않는 한, 하기 물질을 부가의 임의 성분으로서 배합할 수 있다: 무기질 충전제(예: 실리카, 유리, 알루미나, 산화아연 등); 실리콘 고무 분말; 수지 분말(예: 실리콘 수지, 폴리메타크릴레이트 수지 등); 내열제; 염료; 안료; 난연성 부가제 및 용제 등.

[0149] 본 발명의 조성물 및 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재는 성형성을 고려할 때 바람직하게는 상온에서 액상이며, 25°C에서 바람직하게는 10 내지 1,000,000mPa · s의 범위, 특히 바람직하게는 100 내지 50,000mPa · s의 범위인 점도를 갖는다.

[0150] 본 발명의 조성물은 앞서 기술한 성분 (A) 및 (B)를 기본으로 하기 때문에, 필연적으로 파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 크고, 가시광에 대한 광투과율이 높은 경화물을 제공한다. 이의 경화물은 바람직하게는 파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이다. 본 발명의 조성물로부터의 경화물의 25°C에서의 광투과율은 특히 파장이 가시광 범위인, 즉 파장이 400 내지 700nm의 범위인 가시광에 대해 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상이다.

[0151] 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재로부터의 경화물은 파장이 589nm인 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이고, 25°C에서의 광투과율은 특히 파장이 가시광 범위인, 즉 파장이 400 내지 700nm의 범위인 가시광에 대해 80% 이상, 보다 바람직하게는 95% 이상이다.

[0152] 이러한 이유는 굴절률이 1.5 미만이고/하거나, 광투과율이 80% 미만인 경화물로 봉지, 특히 봉합된 광반도체 소

자를 갖는 광반도체 장치에 - 특히 광반도체 장치가 발광 다이오드 소자를 갖는 발광 다이오드 장치인 경우에 만족스러운 신뢰성이 부여될 수 없는 위험이 존재하는 것이다.

[0153] 이러한 굴절률은, 예를 들면, Abbe식 굴절률계를 사용하여 측정할 수 있다. 이 경우에, 굴절률은 Abbe식 굴절률계에서 광원의 광장을 변화시킴으로써 원하는 광장에서 측정할 수 있다. 고려하에 광투과율은, 예를 들면, 경화물에 대해 분광광도계를 사용하여 450nm의 광장 및 0.2cm의 광로 길이에서 25°C에서 광투과율을 측정함으로써 결정할 수 있다.

[0154] 본 발명의 조성물 및 본 발명의 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재는 실온 방치에 의해 또는 가열에 의해 경화시킬 수 있지만, 가열이 신속한 경화를 일으키기 위하여 바람직하다. 가열 온도는 바람직하게는 50 내지 200°C의 범위이다.

[0155] 심지어 이들이 접착촉진제를 함유하지 않더라도, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재는 금속(예: 강철, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 은, 티탄 및 티탄 합금 등); 반도체 소자(예: 실리콘 반도체, 갈륨-인계 반도체, 갈륨-비소계 반도체, 갈륨 나이트리드계 반도체 등); 세라믹; 유리; 열경화성 수지; 및 극성 그룹-함유 열가소성 수지에 대해 우수한 초기 접착성 및 우수한 접착내구성과 - 특히 냉/열 사이클링에 대한 우수한 접착내구성을 나타낸다. 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은, 예를 들면, 전기 및 전자용 접착제, 포팅제(potting agent), 봉합재, 보호 코팅제 및 언더필제(underfill)로서 유용하다. 특히, 이의 높은 굴절률 및 높은 광투과율은 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물이, 예를 들면, 광반도체 소자 및 광반도체 장치용 포팅제, 봉합재, 보호 코팅제 및 언더필제를 포함한 봉지체로서 및 광반도체 소자 및 광반도체 장치용 다이 본딩제를 포함한 접착제로서 아주 적합하도록 만든다.

[0156] 본 발명의 광반도체 장치를 이제 상세히 기술할 것이다.

[0157] 본 발명의 광반도체 장치는 그 안에 광반도체 소자 - 특히 하우징내에 광반도체 소자 -가 앞서 기술한 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재로부터의 경화물에 의해 봉지, 특히 봉합됨을 특징으로 한다. 이러한 광반도체 소자는 구체적으로 발광 다이오드(LED) 소자, 반도체 레이저 소자, 유기 EL, 포토다이오드(photodiode) 소자, 포토트랜지스터 소자, 고체 활상 소자 및 포토커플러용 수광 및 발광 소자로 예시될 수 있다.

[0158] 광반도체 소자는 앞서 기술한 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재로부터의 경화물의 높은 굴절률 및 높은 광투과율의 측면에서 발광 다이오드(LED) 소자가 바람직하다.

[0159] 여기서 하우징은 바람직하게는 본 발명의 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재가 용이하게 접착되는 재료, 예를 들면, 금속, 세라믹, 열경화성 수지 또는 극성 그룹-함유 열가소성 수지로부터 제조되며, 이의 형상 및 구조에 대한 한정이 없는 물질로부터 제조된다.

[0160] 금속은 스테인레스 스틸, 알루미늄 및 듀랄루민(duralumin)으로 예시될 수 있으며; 열경화성 수지는 애폭시 수지, 폐놀 수지 및 불포화 폴리에스테르 수지로 예시될 수 있고; 극성 그룹-함유 열가소성 수지는 폴리프탈아미드 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지, ABS 수지 및 액정 중합체로 예시될 수 있다.

[0161] 본 발명의 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재는 바람직하게는 하우징 내의 광반도체 소자 및 하우징의 내벽과 둘 다 접촉되면서 경화된다.

[0162] 당해 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재로부터의 경화물의 광장 589nm의 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률 및 가시광에 대한 25°C에서의 광투과율은 앞서 기술한 것과 동일하다.

[0163] 본 발명의 광반도체 장치는 발광 다이오드(LED) 장치, 포토커플러, CCD, 반도체 레이저 장치, 광검파기(optical detector), 광도파관(optical waveguide), 광도파형 변조기(optical waveguide modulator) 및 광 접적회로(optical integrated circuit)로 예시될 수 있다.

[0164] 특히, 본 발명의 광반도체 장치는 높은 굴절률 및 높은 광투과율의 측면에서 발광 다이오드(LED) 장치가 바람직하다.

[0165] 도 1은 본 발명의 광반도체 장치의 대표 예인 단체(單體)의 표면 실장형(standalone surface mount-type) 발광 다이오드(LED) 장치 A의 단면도이다. 도 1에 제시된 발광 다이오드(LED) 장치 A에서, 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 폴리프탈아미드(PPA) 수지체 하우징(1) 내의 다이 패드(6) 위에 다이 결합되고, 이 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 하우징 와이어(4)에 의해 내부 리드(3)에 와이어 결합된다. 이 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 본 발명의 광반도체 소자 봉지체, 특히 봉합재로부터의 경화물(5)에 의해 하우징 내벽을 따라 봉지, 특히 봉합된다.

- [0166] 도 1에 제시된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 제조하기 위하여, 발광 다이오드(LED) 칩(2)을 폴리프 탈아미드(PPA) 수지제 하우징(1) 내의 다이 패드(6) 위에 다이 결합시키고, 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 골드 분당 와이어(4)에 의해 내부 리드(3)에 와이어 결합시킨다. 그 다음에, 본 발명의 광반도체 소자 봉지제, 특히 봉합재를 하우징(1)로 도입시키고, 그 후에 바람직하게는 탈기시킨 다음, 50 내지 200°C로 가열함으로써 경화시킨다.
- [0167] 실시예
- [0168] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광반도체 소자 봉합재, 즉 본 발명의 광반도체 소자용 봉합재, 및 광반도체 장치는 실시예 및 비교 실시예를 통해 상세히 기술할 것이다. 실시예 및 비교 실시예 중의 점도는 25 °C에서 측정한 값이다. 실시예 및 비교 실시예 중의 Me는 메틸이고; Ph는 페닐이며; Vi는 비닐이다. 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광반도체 소자 봉합재 및 이로부터의 경화물의 특성은 하기 보고되는 바와 같이 측정 하며, 결과는 표 1에 제시되어 있다. 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치는 광반도체 소자 봉합재를 사용하여 제조하며, 경화물의 박리율(detachment rate)은 하기 보고되는 바와 같이 평가하여, 표 2에 제시하였다. 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 또한 광반도체 소자 봉합재를 나타내지만, 전자는 "경화성 오가노폴리실록산 조성물"로 간단히 제시하였다.
- [0169] [1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산의 함유량]
- [0170] 경화성 오가노폴리실록산 조성물 중의 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산의 함유량은 내부 표준으로서 n-운데칸을 사용하여 헤드스페이스 기체 크로마토그래피에 의해 정량분석함으로써 측정한다. 따라서, n-운데칸에 대한 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산의 상대강도는 표준 샘플을 사용하여 미리 측정하고, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로트리실록산은 기체크로마토그램에 대한 피크 강도 및 샘플에 대한 n-운데칸의 부가량으로부터 측정한다.
- [0171] 정량은 다음과 같이 수행한다: 대략 2g의 샘플을 특별한 20ml 바이알에 청량하고; 바이알을 밀봉한 다음; G1888 헤드스페이스 샘플러(제조원: Agilent Technologies, Inc.)에 의해 3 x 150°C로 가열하고; 모세관 기체크로마토그래피(제조원: Agilent Technologies, Inc.)[이때 사용된 칼럼: DB-5(제조원: J & W Scientific), 칼럼 길이: 30m, 칼럼 내경: 0.25mm, 액상 두께: 0.25μm]에 의해 정량을 수행한다. 40°C에서 5분 동안 유지한 후에, 칼럼 온도는 10°C/min으로 250°C로 상승시키고, 거기서 5분 동안 유지한다. 수소 불꽃 이온화식 검출기(FID: flame ionization detector)가 검출기로서 사용된다.
- [0172] [경화성 오가노폴리실록산 조성물의 굴절률]
- [0173] 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 굴절률은 Abbe식 굴절률계를 사용하여 25°C에서 측정한다. 파장 589nm의 가시광이 광원으로서 사용된다.
- [0174] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물의 광투과율]
- [0175] 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 두 개의 유리 시트 사이에 도입시키고, 150°C에서 1시간 동안 유지함으로써 경화시킨다. 광로 길이가 0.2cm인 경화물의 광투과율은 가시광의 파장, 즉 400 내지 700nm의 파장에서 측정할 수 있는 리코딩 분광광도계를 사용하여 25°C에서 측정한다. 광투과율은 유리 시트 어셈블리 및 유리 시트 자체 상에서 측정하며, 차는 경화물의 광투과율로서 사용한다. 표 1은 450nm 파장에서의 광투과율을 보고하고 있다.
- [0176] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물의 경도]
- [0177] 시트상 경화물은 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 150°C에서 1시간 동안 압축-성형하여 제조한다. 이 시트상

경화물의 경도는 JIS K-6253에 규정된 A 형 경도계를 사용하여 측정한다.

[0178] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물에 의한 폴리프탈아미드(PPA) 수지판의 접착력]

너비 10mm, 길이 20mm 및 두께 1mm인 폴리테트라플루오로에틸렌 수지제 스페이서(spacer)를, 너비 25mm, 길이 50mm 및 두께 1mm인 2개의 폴리프탈아미드(PPA) 수지판 사이에 샌드위치시키고, 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 캡으로 충전시킨 다음, 이를 클립으로 고정하고, 150°C 열풍순환식 오븐에서 1시간 동안 유지하여 경화를 수행한다. 실온으로 냉각시킨 후, 클립과 스페이서를 제거하고, 폴리프탈아미드(PPA) 수지 시트를 인장시험기를 사용하여 수평을 따라 반대 방향으로 인장하고, 경화물의 파쇄시 응력을 측정한다.

[0180] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물에 의한 알루미늄 판의 접착력]

너비 10mm, 길이 20mm 및 두께 1mm인 폴리테트라플루오로에틸렌 수지제 스페이서를, 너비 25mm, 길이 50mm 및 두께 1mm인 2개의 알루미늄 판 사이에 샌드위치시키고, 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 캡으로 충전시킨 다음, 이를 클립으로 고정하고, 150°C 열풍순환식 오븐에서 1시간 동안 유지하여 경화를 수행한다. 실온으로 냉각시킨 후, 클립과 스페이서를 제거하고, 알루미늄 판은 인장시험기를 사용하여 수평을 따라 반대 방향으로 인장하여, 경화물의 파쇄시 응력을 측정한다.

[0182] [표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치의 제조]

저부가 밀폐된 원통형 폴리프탈아미드(PPA) 수지제 하우징(1)(내경 2.0mm 및 깊이 1.0mm)의 내저부의 중심쪽으로 측벽으로부터 내부 리드(3)가 연장되고, 발광 다이오드(LED) 칩(2)이 다이 패드(6)에 다이 결합되며, 발광 다이오드(LED) 칩(2) 및 내부 리드(3)가 본딩 와이어(4)에 의해 전기 접속된 발광 다이오드(LED) 장치 전구체를 사용하여, 각 실시예 또는 비교 실시예에서, 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 탈기시키고, 디스펜서(dispenser)를 사용하여 하우징(1)로 도입시킨 다음, 100°C에서 30분 동안, 이어서 150°C에서 1시간 동안 오븐에서 가열함으로써 조성물을 경화시켜, 도 1에 제시된 바와 같은 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 제조한다. 각 경우에 16개의 도 1에 제시된 이를 장치가 제조된다.

[0184] [초기 박리율]

조성물로부터의 경화물과 하우징(1)의 내벽 사이에 박리의 존재/부재는 상기 언급한 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 광학 현미경을 사용하여 관찰한다. 박리가 일어난 개수/16을 박리율로서 사용한다.

[0186] [항온 항습 유지 후의 박리율]

상기 언급한 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 30°C/70RH% 대기에서 72시간 동안 유지시킨 다음, 실온(25°C)으로 되돌린다. 하우징(1)의 내벽, 발광 다이오드(LED) 칩(2)의 표면, 내부 리드(3)의 표면 및 본딩 와이어(4)의 표면과 조성물로부터의 경화물 사이에 박리의 존재/부재를 광학 현미경을 사용하여 관찰한다. 박리가 일어난 개수/16을 박리율로서 사용한다.

[0188] [280°C에서 30초 동안 유지 후의 박리율]

상기 언급한 항온 항습 유지 후, 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 280°C 오븐에서 30초 동안 유지한 다음, 실온, 즉 25°C로 되돌린다. 하우징(1)의 내벽, 발광 다이오드(LED) 칩(2)의 표면, 내부 리드(3)의 표면 및 본딩 와이어(4)의 표면과 조성물로부터의 열경화물 사이에 박리의 존재/부재를 광학 현미경을 사용하여 관찰한다. 박리가 일어난 개수/16을 박리율로서 사용한다.

[0190] [열 충격 사이클링 후의 박리율]

[0191] 상기 언급한 280°C에서 30초 동안 유지 후 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 -40°C에서 30분 동안 유지시킨 다음, +100°C에서 30분 동안 유지하고, 다음의 온도 사이클(-40°C 내지 +100°C)을 총 5회 수행한다. 그 다음에 실온으로 되돌린 후, 하우징(1)의 내벽, 발광 다이오드(LED) 칩(2)의 표면, 내부 리드(3)의 표면 및 본딩 와이어(4)의 표면과 조성물로부터의 경화물 사이에 박리의 존재/부재를 광학 현미경을 사용하여 관찰한다. 박리가 일어난 개수/16을 박리율로서 사용한다.

[0192] 실시예 1

[0193] 하기의 성분들을 균일하게 혼합하여 점도가 1,500mPa · s인 무색 투명한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다:

[0194] 분자쇄 양 말단에서 디메틸비닐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 직쇄상 메틸페닐폴리실록산(점도 = 3,500mPa · s, 규소-결합 비닐 함유량 = 1.48중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 44.7mole%, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량 = 2.7중량%) 86.7중량부,

[0195] 평균 실록산 단위식: $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}$ 으로 나타내어지는 분지상 메틸페닐하이드로젠플리실록산(점도 = 700mPa · s, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.65중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 25mole%) 3.0중량부,

[0196] 분자쇄 양 말단에서 디메틸하이드로젠플리실록산(점도 = 115mPa · s, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.32중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 55.6mole%) 10.3중량부,

[0197] 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체: 상기 조성물에 당해 착체로부터 백금 금속 2.5중량ppm 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부를 제공하는 양.

[0198] 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정한다. 결과는 표 1에 보고되어 있다. 신뢰성 평가는 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 수행한다. 이들 결과는 표 2에 보고되어 있다.

[0199] 실시예 2

[0200] 하기의 성분들을 균일하게 혼합하여 점도가 2,130mPa · s인 무색 투명한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다:

[0201] 분자쇄 양 말단에서 디메틸비닐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 직쇄상 메틸페닐폴리실록산(점도 = 3,500mPa · s, 규소-결합 비닐 함유량 = 1.48중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 44.7mole%, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량 = 2.7중량%) 85.9중량부,

[0202] 평균 실록산 단위식: $(PhSiO_{3/2})_{0.6}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.4}$ 로 나타내어지는 분지상 메틸페닐하이드로젠플리실록산(점도 = 2,400mPa · s, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.38중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 42.9mole%) 14.1중량부,

[0203] 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체: 상기 조성물에 당해 착체로부터 백금 금속 2.5중량ppm 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부를 제공하는 양.

[0204] 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정한다. 결과는 표 1에 보고되어 있다. 신뢰성 평가는 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 수행한다. 이들 결과는 표 2에 보고되어 있다.

[0205] 실시예 3

하기의 성분들을 균일하게 혼합하여 점도가 $2.160 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 인 무색 투명한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다:

분자쇄 양 말단에서 디메틸비닐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 직쇄상 메틸페닐폴리실록산(점도 = $3,500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 규소-결합 비닐 함유량 = 1.48중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 44.7mole%, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량 = 2.7중량%) 55.8중량부,

평균 실록산 단위식: $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 로 나타내어지는 분자상 메틸비닐페닐폴리실록산(상태 = 고체 (25°C), 규소-결합 비닐 함유량 = 5.62중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 50mole%) 20.0중량부,

분자쇄 양 말단에서 디메틸하이드로겐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 디페닐폴리실록산(점도 = $115 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.32중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 55.6mole%) 24.2중량부,

백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체: 상기 조성물에 당해 착체로부터 백금 금속 2.5중량ppm 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부를 제공하는 양.

상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정한다. 결과는 표 1에 보고되어 있다. 신뢰성 평가는 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 수행한다. 이들 결과는 표 2에 보고되어 있다.

[0212] 비교 실시예 1

하기의 성분들을 균일하게 혼합하여 점도가 $1,280 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 인 무색 투명한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다:

분자쇄 양 말단에서 디메틸비닐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 직쇄상 메틸페닐폴리실록산(점도 = $3,200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 규소-결합 비닐 함유량 = 1.37중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 44.9mole%, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량 = 10.0중량%) 88.1중량부,

평균 실록산 단위식: $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}$ 의 분자상 메틸페닐하이드로겐폴리실록산(점도 = $700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.65중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 25mole%) 3.6중량부,

분자쇄 양 말단에서 디메틸하이드로겐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 디페닐폴리실록산(점도 = $115 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.32중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 55.6mole%) 8.3중량부,

백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체: 상기 조성물에 당해 착체로부터 백금 금속 2.5중량ppm 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부를 제공하는 양.

상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정한다. 결과는 표 1에 보고되어 있다. 신뢰성 평가는 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 수행한다. 이들 결과는 표 2에 보고되어 있다.

[0219] 비교 실시예 2

하기의 성분들을 균일하게 혼합하여 점도가 $1,650 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 인 무색 투명한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다:

분자쇄 양 말단에서 디메틸비닐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 직쇄상 메틸페닐폴리실록산(점도 = $3,050 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 규소-결합 비닐 함유량 = 1.23중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 45.3mole%,

1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량 = 19.4중량% 86.0중량부,

[0222] 평균 실록산 단위식: $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.4}$ 로 나타내어지는 분자상 메틸페닐하이드로젠폴리실록산(점도 = 2,400mPa · s, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.38중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 42.9mole%) 14.0중량부,

[0223] 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체: 상기 조성물에 당해 착체로부터 백금 금속 2.5중량ppm 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부를 제공하는 양.

[0224] 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정한다. 결과는 표 1에 보고되어 있다. 신뢰성 평가는 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 수행한다. 이를 결과는 표 2에 보고되어 있다.

[0225] 비교 실시예 3

[0226] 하기의 성분들을 균일하게 혼합하여 점도가 1,770mPa · s인 무색 투명한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한다:

[0227] 분자쇄 양 말단에서 디메틸비닐실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 직쇄상 메틸페닐폴리실록산(점도 = 3,170mPa · s, 규소-결합 비닐 함유량 = 0.20중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 49mole%, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함유량 = 6중량%) 56.8중량부,

[0228] 평균 실록산 단위식: $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 로 나타내어지는 분자상 메틸비닐페닐폴리실록산(상태 = 고체 (25°C), 규소-결합 비닐 함유량 = 5.62중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 50mole%) 20.0중량부,

[0229] 분자쇄 양 말단에서 디메틸하이드로젠험실옥시 그룹에 의해 말단봉쇄된 디페닐폴리실록산(점도 = 115mPa · s, 규소-결합 수소원자 함유량 = 0.32중량%, 전체 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함유량 = 55.6mole%) 23.2중량부,

[0230] 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체: 상기 조성물에 당해 착체로부터 백금 금속 2.5중량ppm 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부를 제공하는 양.

[0231] 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정한다. 결과는 표 1에 보고되어 있다. 신뢰성 평가는 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 수행한다. 이를 결과는 표 2에 보고되어 있다.

표 1

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시 예 3
조성물의 굴절률	1.543	1.541	1.547	1.542	1.541	1.547
경화물의 광투과율	99.8%	99.7%	99.7%	99.7%	99.8%	99.6%
경화물의 경도	10	30	4	14	30	3
경화물의 PMA 수지판에 대한 접착력(MPa)	4	6	3	4	5	2
경화물의 Al 판에 대한 접착력(MPa)	5	5	3	3	5	2

[0232]

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3
경화물의 초기 박리율	0%	0%	0%	0%	0%	0%
황은 학습 유지 후 박리율	0%	0%	0%	18.8%	50%	25%
280℃에서 30초간 유지 후 박리율	0%	0%	0%	68.8%	100%	75%
열 충격 사이클링 후 박리율	0%	0%	0%	50%	100%	68.8%

[0233]

산업상 이용가능성

[0235]

본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은, 예를 들면, 전기 및 전자용 접착제, 포팅제, 봉합제, 보호 코팅제 및 언더필제로서 유용하다. 특히, 이의 높은 광투과율은 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물이, 예를 들면, 광반도체 소자 및 광반도체 장치용 봉지제(포팅제, 봉합제, 보호 코팅제 및 언더필제 포함)로서 및 광반도체 소자 및 광반도체 장치용 접착제(다이 본딩제 포함)로서 유용하도록 만든다. 본 발명의 광반도체 소자 봉지제는 광반도체 소자용 봉지제(포팅제, 봉합제, 보호 코팅제 및 언더필제 포함)로서 유용하다. 본 발명의 광반도체 장치는, 예를 들면, 광학 장치, 광학 기기, 조명 기기 및 조명 장치 등과 같은 광반도체 장치로서 유용하다.

부호의 설명

[0236]

A 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치

- 1 폴리프탈아미드(PPA) 수지제 하우징(housing)
- 2 발광 다이오드(LED) 칩
- 3 내부 리드(inner lead)
- 4 본딩 와이어(bonding wire)
- 5 광반도체 소자 봉합제로부터의 경화물
- 6 다이 패드(die pad)

도면

도면1

