



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월22일

(11) 등록번호 10-1632593

(24) 등록일자 2016년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

H01L 23/29 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7012197

(22) 출원일자(국제) 2009년10월30일

심사청구일자 2014년10월30일

(85) 번역문제출일자 2011년05월27일

(65) 공개번호 10-2011-0089164

(43) 공개일자 2011년08월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/069014

(87) 국제공개번호 WO 2010/050625

국제공개일자 2010년05월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2008-281243 2008년10월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

JP2007327019 A\*

KR1020060096429 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

다우 코닝 도레이 컴파니 리미티드

일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1

(72) 발명자

요시타케 마코토

일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사 가이간  
2-2 다우 코닝 도레이 컴파니 리미티드 내

사가와 다카시

일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사 가이간

2-2 다우 코닝 도레이 컴파니 리미티드 내

데라다 마사요시

일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사 가이간

2-2 다우 코닝 도레이 컴파니 리미티드 내

(74) 대리인

장훈

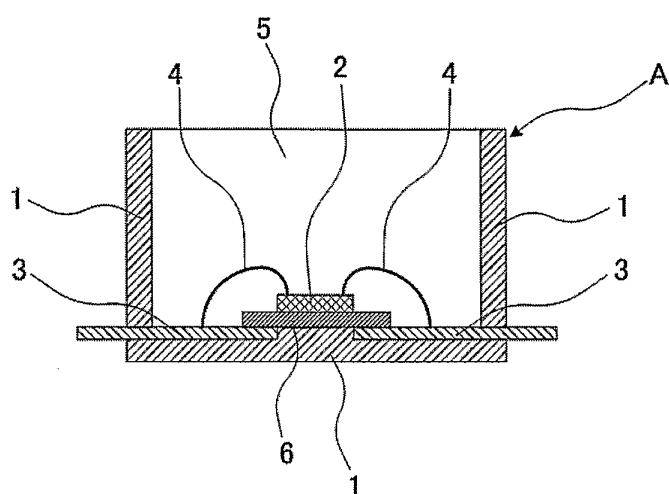
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광 반도체 소자 밀봉제 및 광 반도체 장치

**(57) 요 약**

(A) 디페닐실록산 단위가 5mole% 이하이고, 20mole% 이상이 페닐 그룹으로 이루어진, 2개 이상의 알케닐 그룹을 갖는 메틸페닐알케닐폴리실록산, (B) 디페닐실록산 단위가 5mole% 이하이고, 20mole% 이상이 페닐 그룹으로 이루어진, 2개 이상의 Si-결합 수소원자를 갖는 메틸페닐하이드로겐폴리실록산 및 (C) 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함하는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물. 상기 조성물을 포함하는 광 반도체 소자 밀봉제. 상기 광 반도체 소자 밀봉제로 밀봉된 광 반도체 장치.

**대 표 도 - 도1**

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물로서,

상기 조성물은

(A) 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 폐닐 그룹인, 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖는 메틸페닐알케닐폴리실록산,

(B) 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 폐닐 그룹인, 분자당 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖는 메틸페닐하이드로젠폴리실록산 및

(C) 하이드로실릴화 반응 촉매

를 포함하고,

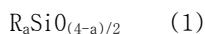
상기 조성물 중의 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 5중량% 이하인, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

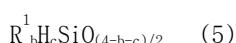
제1항에 있어서,

성분(A)가 평균 단위식:



(여기서, R은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐, 메틸 또는 폐닐이고, 이의 20mole% 이상은 폐닐 그룹으로 이루어지며, a는 0.5 내지 2.2의 양수이다)로 나타내어지고;

성분(B)가 평균 단위식:



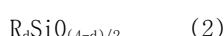
(여기서, R<sup>1</sup>은 메틸 또는 폐닐이고, 이의 20mole% 이상은 폐닐 그룹으로 이루어지며, b는 1.0 내지 2.2의 양수이고, c는 0.002 내지 1.0의 양수이다)로 나타내어짐을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

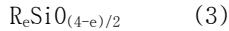
제2항에 있어서, 성분(A)가

(A1) 평균 단위식:



(여기서, R은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐, 메틸 또는 폐닐이고, 이의 20mole% 이상은 폐닐 그룹으로 이루어지며, d는 1.9 내지 2.2의 양수이다)로 나타내어지고, 분자당 2개 이상의 규소-결합 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐 그룹을 가지며, 주위 온도에서 액상이고, 25°C에서의 절도가 10 내지 100,000mPa · s이며, 단, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인 메틸페닐알케닐폴리실록산 및

(A2) 평균 단위식:



(여기서, R은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐, 메틸 또는 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, e는 0.5 내지 1.7의 양수이다)로 나타내어지고, 주위 온도에서 고체상이며, 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖고, 단, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인 오가노폴리실록산 수지와의 혼합물이고, 여기서 혼합물 중 성분(A1)이 99 내지 30중량%이고, 혼합물 중 성분(A2)가 1 내지 70중량%이며, 이들의 합계가 100중량%임을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(A)와 성분(B) 중 어느 것도 디페닐실록산 단위를 함유하지 않음을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항에 있어서, 성분(A1), 성분(A2) 및 성분(B) 중 어느 것도 디페닐실록산 단위를 함유하지 않음을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물이 석영 셀 중 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이(optical path length)에서 광 투과율이 99% 이상이고 589nm의 가시광에 대해 25℃에서의 굴절률이 1.5 이상인 경화물을 형성함을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제3항 또는 제5항에 있어서, 상기 조성물이 석영 셀 중 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 광 투과율이 99% 이상이고 589nm의 가시광에 대해 25℃에서의 굴절률이 1.5 이상인 경화물을 형성함을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 경화물을 150℃의 열풍순환식 오븐(convective oven)에서 1000시간 동안 유지시킨 후, 상기 경화물이 0.2cm의 광로 길이 및 450nm의 파장에서 25℃에서의 광 투과율이 98% 이상임을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

#### 청구항 9

제6항에 따르는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함하는 광 반도체 소자 밀봉제(sealant).

#### 청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제7항에 따르는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함하는 광 반도체 소자 밀봉제.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 상기 밀봉제가 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 25℃에서의 광 투과율이 99% 이상인 경화물을 형성하고, 상기 경화물을 150℃의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시킨 후, 상기 경화물이 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 25℃에서의 광 투과율이 98% 이상임을 특징으로 하는, 광 반도체 소자

밀봉제.

### 청구항 12

하우징(housing) 내에 광 반도체 소자를 포함하는 광 반도체 장치의 상기 광 반도체 소자가, 제9항에 따르는 광 반도체 소자 밀봉제를 상기 하우징에 충전하고 경화시킴으로써, 상기 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 투명 경화물로 밀봉됨을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

### 청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제12항에 있어서, 상기 광 반도체 소자가 발광 다이오드 소자이고, 상기 광 반도체 장치가 발광 다이오드 장치임을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

### 청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제12항에 있어서, 상기 하우징이 극성 그룹-함유 플라스틱으로 이루어짐을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

### 청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제14항에 있어서, 상기 극성 그룹-함유 플라스틱이 폴리프탈아미드 수지임을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

### 청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

하우징 내에 광 반도체 소자를 포함하는 광 반도체 장치의 발광 반도체 소자가, 제9항에 따르는 광 반도체 소자 밀봉제를 상기 하우징에 충전하고 경화시킴으로써, 상기 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 투명 경화물로 밀봉됨을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

### 청구항 17

삭제

### 청구항 18

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을, 상기 조성물을 포함하는 광 반도체 소자 밀봉제(sealant), 특히 봉지제, 및 광 반도체 소자가 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제로 밀봉, 특히 봉지되어 있는 광 반도체 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 하이드로실릴화 반응에 의해 경화되는 경화성 오가노폴리실록산 조성물은, 예를 들면, 포토커플러(photocoupler), 발광 다이오드 장치, 고체 활상(摄像) 장치 등과 같은 광 반도체 장치에서 광 반도체 소자를 위한 밀봉제 - 보호 피막 포함 -로서 사용된다. 이러한 광 반도체 소자는 발광하거나 수광하기 때문에, 이들 광 반도체 소자 밀봉제 - 보호 피막 포함 - 는 광을 흡수하거나 산란시키지 않아야 한다.

[0003] 이에 따라, 특히 참고문헌 1 내지 5는 폐널 함량이 높은 오가노폴리실록산의 사용을 통해 높은 굴절률과 높은 광 투과성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공한

다.

[0004] 그러나, 본 발명자들은 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 다음의 문제점을 가짐을 주지하였다: 이들의 경화물이 항상 높은 광 투과율을 나타내지는 않으며; 이들은 경화 동안 조성물과 접촉하는 반도체 소자, 리드 프레임(lead frame) 또는 패키지에 대해 불량한 접착 내구성을 나타내어 쉽게 박리되고; 이들의 경화물은 고온에서 장시간 체류시 황변하여 광 투과율이 저하된다. 본 발명자들은 또한 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 피복되거나 밀봉된 반도체 소자를 구비한 반도체 장치 및 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 피복되거나 밀봉된 광 반도체 소자를 구비한 광 반도체 장치의 경우에 불량한 접착 내구성과 불만족스러운 신뢰성의 문제를 주지하였다.

[0005] 접착 내구성 저하의 문제를 해결하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 특히 참고문헌 6에 기재되어 있다. 그러나, 본 발명자들은 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 다음의 문제를 가짐을 주지하였다: 당해 조성물의 필수 성분이 라디칼 공중합체계 접착 촉진제이기 때문에, 이러한 조성물로부터의 경화물로 피복되거나 밀봉된 광 반도체 소자를 고온에서 장시간 사용하는 경우, 이러한 경화물이 황변하여 광 투과성이 저하된다.

[0006] [특허 참고문헌 1] 일본 특허공개공보 제JP 2003-128922 A호

[0007] [특허 참고문헌 2] 일본 특허공개공보 제JP 2004-292807 A호

[0008] [특허 참고문헌 3] 일본 특허공개공보 제JP 2005-105217 A호

[0009] [특허 참고문헌 4] 일본 특허공개공보 제JP 2007-103494 A호

[0010] [특허 참고문헌 5] 일본 특허공개공보 제JP 2008-001828 A호

[0011] [특허 참고문헌 6] 일본 특허공개공보 제JP 2006-063092 A호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내는 경화물을 형성하는 경화성 오가노 폴리실록산 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 추가의 목적은 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내는 경화물을 형성하는 광 반도체 소자 밀봉제를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 추가의 목적은, 예를 들면, 광 반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등이 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내는 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 경화물로 밀봉되어 있는 매우 신뢰성있는 광 반도체 장치를 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 굴절률, 높은 광 투과율, 높은 내변색성 및 경화 동안 조성물과 접촉하는 각종 기재, 예를 들면, 반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등에 대해 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 추가의 목적은 높은 굴절률, 높은 광 투과율, 높은 내변색성 및 밀봉제의 경화 동안 밀봉제와 접촉하는, 예를 들면, 광 반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등에 대해 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성하는 광 반도체 소자 밀봉제를 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 추가의 목적은, 예를 들면, 광 반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등에 대해 높은 접착 내구성을 나타내고 또한 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내는 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 경화물로 밀봉되어 있는 매우 신뢰성있는 광 반도체 장치를 제공하는 것이다.

## 과제의 해결 수단

[0018] 상기한 목적은

"[1] 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물로서,

- [0020] 상기 조성물은
- [0021] (A) 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 페닐 그룹인, 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖는 메틸페닐알케닐폴리실록산,
- [0022] (B) 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 페닐 그룹인, 분자당 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖는 메틸페닐하이드로겐폴리실록산 및
- [0023] (C) 하이드로실릴화 반응 촉매
- [0024] 를 포함하고,
- [0025] 상기 조성물 중의 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.
- [0026] [2] [1]에 있어서,
- [0027] 성분(A)가 평균 단위식:
- [0028]  $R_aSiO_{(4-a)/2}$  (1)
- [0029] (여기서, R은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, a는 0.5 내지 2.2의 양수이다)로 나타내어지고;
- [0030] 성분(B)가 평균 단위식:
- [0031]  $R^1_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$  (5)
- [0032] (여기서, R<sup>1</sup>은 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, b는 1.0 내지 2.2의 양수이고, c는 0.002 내지 1.0의 양수이다)로 나타내어짐을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.
- [0033] [3] [2]에 있어서, 성분(A)가
- [0034] (A1) 평균 단위식:
- [0035]  $R_dSiO_{(4-d)/2}$  (2)
- [0036] (여기서, R은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, d는 1.9 내지 2.2의 양수이다)로 나타내어지고, 분자당 2개 이상의 규소-결합 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐 그룹을 가지며, 주위 온도에서 액상이고, 25°C에서의 점도가 10 내지 100,000mPa · s이며, 단, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인 메틸페닐알케닐폴리실록산 및
- [0037] (A2) 평균 단위식:
- [0038]  $R_eSiO_{(4-e)/2}$  (3)
- [0039] (여기서, R은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, e는 0.5 내지 1.7의 양수이다)로 나타내어지고, 주위 온도에서 고체상이며, 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖고, 단, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인 오가노폴리실록산 수지와의 혼합물[여기서, 혼합물 중 성분(A1)이 99 내지 30중량%이고, 혼합물 중 성분(A2)가 1 내지 70중량%이며, 이들의 합계가 100중량%이다]임을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.
- [0040] [4] [1] 또는 [2]에 있어서, 성분(A)와 성분(B) 중 어느 것도 디페닐실록산 단위를 함유하지 않음을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.
- [0041] [5] [3]에 있어서, 성분(A1), 성분(A2) 및 성분(B) 중 어느 것도 디페닐실록산 단위를 함유하지 않음을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.
- [0042] [6] [1], [2] 또는 [4]에 있어서, 석영 셀 중 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이(optical path length)에서

광 투과율이 90% 이상이고 589nm의 가시광에 대해 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상인 경화물을 형성함을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0043] [7] [3] 또는 [5]에 있어서, 석영 셀 중 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 광 투과율이 90% 이상이고 589nm의 가시광에 대해 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상인 경화물을 형성함을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0044] [8] [6] 또는 [7]에 있어서, 상기 경화물을 150°C의 열풍순환식 오븐(convective oven)에서 1000시간 동안 유지시킨 후, 상기 경화물이 0.2cm의 광로 길이 및 450nm의 파장에서 25°C에서의 광 투과율이 98% 이상임을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물."에 의해 달성된다.

[0045] 상기한 목적은 또한

[0046] "[9] [6]에 따르는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함하는 광 반도체 소자 밀봉제.

[0047] [10] [7]에 따르는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함하는 광 반도체 소자 밀봉제.

[0048] [11] [9] 또는 [10]에 있어서, 상기 밀봉제가 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 25°C에서의 광 투과율이 99% 이상인 경화물을 형성하고, 상기 경화물을 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시킨 후, 상기 경화물이 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 25°C에서의 광 투과율이 98% 이상임을 특징으로 하는, 광 반도체 소자 밀봉제."에 의해 달성된다.

[0049] 상기한 목적은 또한

[0050] "[12] 하우징(housing) 내에 광 반도체 소자를 포함하는 광 반도체 장치의 상기 광 반도체 소자가, [9], [10] 또는 [11]에 따르는 광 반도체 소자 밀봉제를 상기 하우징에 충전하고 경화시킴으로써, 상기 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 투명 경화물로 밀봉됨을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

[0051] [13] [12]에 있어서, 광 반도체 소자가 발광 다이오드 소자이고, 상기 광 반도체 장치가 발광 다이오드 장치임을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

[0052] [14] [12] 또는 [13]에 있어서, 상기 하우징이 극성 그룹-함유 플라스틱으로 이루어짐을 특징으로 하는, 광 반도체 장치.

[0053] [15] [14]에 있어서, 상기 극성 그룹-함유 플라스틱이 폴리프탈아미드 수지임을 특징으로 하는, 광 반도체 장치."에 의해 달성된다.

[0054] 상기 목적은 또한

[0055] "[16] [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 5중량% 이하임을 특징으로 하는, 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물.

[0056] [17] [9], [10] 또는 [11]에 있어서, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 5중량% 이하임을 특징으로 하는, 광 반도체 소자 밀봉제.

[0057] [18] 하우징 내에 광 반도체 소자를 포함하는 광 반도체 장치의 발광 반도체 소자가, [17]에 따르는 광 반도체 소자 밀봉제를 상기 하우징에 충전하고 경화시킴으로써, 상기 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 투명 경화물로 밀봉됨을 특징으로 하는, 광 반도체 장치."에 의해 달성된다.

### 발명의 효과

[0058] 본 발명의 제1항 내지 제8항에 따르는 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내는 경화물을 형성한다.

[0059] 본 발명의 제9항 내지 제11항에 따르는 광 반도체 소자 밀봉제는 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내는 경화물을 형성한다.

[0060] 본 발명의 제12항 내지 제15항에 따르는 광 반도체 장치는 - 광 반도체 소자 등이 상기한 광 반도체 소자 밀봉

제로부터의 경화물로 밀봉되어 있기 때문에 - 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성 및 탁월한 신뢰성을 나타낸다.

[0061] 본 발명의 제16항에 따르는 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 높은 굴절률, 높은 광 투과율, 높은 내변색성, 및 이의 경화 동안 조성물과 접촉하는 각종 기재, 예를 들면, 반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등에 대한 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성한다.

[0062] 본 발명의 제17항에 따르는 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제는 높은 굴절률, 높은 광 투과율, 높은 내변색성, 및 이의 경화 동안 밀봉제, 특히 봉지제와 접촉하는, 예를 들면, 광 반도체 소자, 리드 프레임, 패키지 등에 대한 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성한다.

[0063] 본 발명의 제18항에 따르는 광 반도체 장치는 - 예를 들면, 광 반도체 소자 등이 상기한 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제로부터의 경화물로 밀봉, 특히 봉지되기 때문에 - 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성 및 탁월한 신뢰성을 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 본 발명의 광 반도체 장치의 대표예인 표면 실장형(surface mount-type) 발광 다이오드(LED) 장치 A의 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 먼저, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제를 상세하게 설명할 것이다.

[0066] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 (A) 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 폐닐 그룹인, 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖는 메틸페닐알케닐폴리실록산, (B) 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 폐닐 그룹인, 분자당 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖는 메틸페닐하이드로젠폴리실록산 및 (C) 하이드로실릴화 반응 측매를 포함한다.

[0067] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물은 성분(A) 중의 규소-결합 알케닐 그룹과 성분(B) 중의 규소-결합 수소원자 간의 성분(C)의 측매 작용 하에서의 하이드로실릴화 반응을 통해 경화된다. 이러한 성분(A)를 구성하는 메틸페닐알케닐폴리실록산은 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 가지며; 또한, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 분자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 폐닐 그룹이다.

[0068] 성분(A) 중의 규소-결합 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐은 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐로 예시되며, 성분(A)의 제조 용이성 및 하이드로실릴화 반응성의 측면에서 비닐이 바람직하다.

[0069] 성분(A)와 성분(B)의 하이드로실릴화 반응을 통해 경화가 일어나기 때문에, 규소-결합 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐 그룹이 한 분자내에 2개 이상 존재해야 한다. 성분(A)가 직쇄 분자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐은 양 말단에만, 측쇄 위치와 양 말단 둘 다에 또는 측쇄 위치에만 존재한다. 성분(A)가 측쇄 분자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐은, 예를 들면, 말단 위치에만, 측쇄 위치와 말단 위치 둘 다에, 측쇄 위치에만 또는 분지점에 존재한다. 통상적으로 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>8</sub> 알케닐 그룹이 단일 규소원자에 단지 하나 결합되지만, 2개 또는 3개가 단일 규소원자에 결합될 수 있다.

[0070] 성분(A) 중의 규소-결합 폐닐 그룹은 성분(A)와 성분(B) 간의 하이드로실릴화 반응에 의해 생성된, 광의 굴절, 반사, 산란 등으로 인한 낮은 감쇠를 갖는 경화물을 제공하며, 이러한 이유로, 성분(A) 중의 총 규소-결합 유기 그룹에 대해 고려되는 성분(A) 중의 규소-결합 폐닐 그룹의 함량은 20mole% 이상, 바람직하게는 30mole% 이상, 보다 바람직하게는 40mole% 이상이다. 지나치게 많은 폐닐 함량은 조성물의 혼탁도로 인한 투명성의 저하를 초래하므로, 폐닐 함량이 80mole% 이하인 것이 바람직하다.

[0071] 성분(A) 중의 규소-결합 폐닐 그룹은 디페닐실록산 단위의 형태로 존재할 수 있다; 그러나, 고려중인 조성물은 성분(A)와 성분(B) 간의 하이드로실릴화 반응에 의해 생성된 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 갖는 경화물을

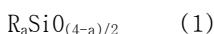
제공하기 때문에 조성물 중의 디페닐실록산 단위는 총 실록산 단위의 5mole% 이하여야 한다. 그 결과, 성분(A) 중의 총 실록산 단위의 디페닐실록산 단위 함량은 상기한 요건을 만족시켜야 하며, 이에 따라, 성분(A) 중의 총 실록산 단위의 디페닐실록산 단위 함량은 5mole% 이하이고, 바람직하게는 3mole% 이하이며, 디페닐실록산 단위가 존재하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0072] 성분(A)가 직쇄 분자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 페닐 그룹은 양 말단에만 또는 측쇄 위치와 양 말단 둘 다에 또는 측쇄 위치에만 존재한다. 성분(A)가 측쇄 분자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 페닐 그룹은, 예를 들면, 말단 위치에만 또는 측쇄 위치와 양 말단 둘 다에 또는 측쇄 위치에 또는 분지점에 존재한다. 통상적으로 단지 하나의 페닐 그룹이 단일 규소원자에 결합된다.

[0073] 성분(A)의 분자 구조는 직쇄상, 측쇄상, 사이클릭상 및 상기 구조를 조합한 구조로 예시될 수 있다. 측쇄상은 순수 측쇄 형태 뿐만 아니라 측쇄상 직쇄 형태, 망상 형태, 케이지(cage) 형태 및 3차원 형태를 나타낸다. 성분(A)는 또한 복수의 이러한 구조를 함유하는 오가노폴리실록산 혼합물일 수 있다.

[0074] 성분(A)는 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 성형 작업성(molding processability)의 고려를 기초로 하여, 주위 온도에서, 전형적으로 25°C에서 바람직하게는 액상이다. 성분(A)의 점도에 대한 한정은 없지만, 성분(A)는 바람직하게는 25°C에서 10 내지 1,000,000mPa · s, 보다 바람직하게는 100 내지 50,000mPa · s의 점도를 갖는다. 그 이유는 다음과 같다: 성분(A)의 점도가 상기 범위의 하한 미만인 경우에는 생성되는 경화물의 기계적 강도가 저하되는 반면, 상기 범위의 상한을 초과하는 경우에는 생성되는 조성물의 취급 특성이 저하된다.

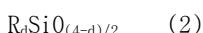
[0075] 성분(A)는 바람직하게는 평균 단위식:



[0077] ( $R$ 은  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며,  $a$ 는 0.5 내지 2.2의 양수이다)로 나타내어진다.  $R$ 에 포함되는  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐 그룹은 비닐, 알릴, 부테닐, 웬테닐 및 헥세닐로 예시되며, 성분(A) 제조 용이성 및 하이드로실릴화 반응성의 측면에서 비닐이 바람직하다.

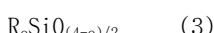
[0078] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제의 경화성 및 이로부터의 경화물의 특성의 고려를 기초로 하여, 성분(A)는 바람직하게는

[0079] (A1) 평균 단위식:



[0081] (여기서,  $R$ 은  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며,  $d$ 는 1.9 내지 2.2의 양수이다)로 나타내어지고, 분자당 2개 이상의 규소-결합  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐 그룹을 가지며, 주위 온도에서 액상이고, 25°C에서의 점도가 10 내지 100,000mPa · s이며, 단, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인 메틸페닐알케닐폴리실록산 및

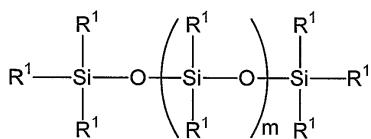
[0082] (A2) 평균 단위식:



[0084] (여기서,  $R$ 은  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며,  $e$ 는 0.5 내지 1.7의 양수이다)로 나타내어지고, 주위 온도에서 고체상이며, 분자당 2개 이상의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖고, 단, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하인 오가노폴리실록산 수지와의 혼합물이며,

[0085] 여기서, 성분(A1)이 혼합물의 99 내지 30중량%이고, 성분(A2)가 혼합물의 1 내지 70중량%이며, 이들의 합계는 100중량%이다.

[0086] 성분(A1)은 주위 온도에서, 전형적으로 25°C에서 액상이다. 평균 단위식 (2)에서  $d$ 의 평균 값이 1.9 내지 2.2이기 때문에, 성분(A1)은 직쇄 분자 구조 또는 적당히 분지된 직쇄 분자 구조를 가지며, 특히 바람직하게는 평균 구조식 (4):



[0087]

[0088] (여기서,  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_2$  내지  $\text{C}_8$  알케닐, 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며,  $m$ 은  $25^\circ\text{C}$ 에서 10 내지 100,000mPa · s의 점도를 제공하는 수이다)를 갖는 직쇄 메틸페닐알케닐폴리실록산이다.

[0089]

상기 평균 구조식에서  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_2$  내지  $\text{C}_8$  알케닐, 메틸 및 페닐이다. 이것은 광의 굴절, 반사, 산란 등으로 인한 낮은 감쇠를 갖는 본 발명의 조성물로부터의 경화물을 제공하기 때문에, 분자 중의  $\text{R}^1$  그룹의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, 바람직하게는 분자 중의  $\text{R}^1$  그룹의 30mole% 이상, 특히 바람직하게는 40mole% 이상이 페닐 그룹으로 이루어진다. 그러나, 지나치게 많은 페닐 함량은 조성물의 혼탁도로 인한 투명성의 저하를 초래하므로, 페닐 함량은 80mole% 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 경화물에 의한 내변색성의 고려를 기초로 하여 당해 성분 중의 디페닐실록산 단위는 총 실록산 단위의 5mole% 이하이며, 바람직하게는 3mole% 이하, 가장 바람직하게는 0mole%이다.

[0090]

상기한 평균 구조식을 갖는 직쇄 메틸페닐알케닐폴리실록산은 다음에 의해 예시될 수 있다:

[0091]

디메틸비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산,

[0092]

메틸페닐비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산,

[0093]

메틸디비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산,

[0094]

디메틸비닐실록시-말단차단된 디메틸실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체,

[0095]

트리메틸실록시-말단차단된 메틸비닐실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체,

[0096]

트리메틸실록시-말단차단된 디메틸실록산 · 메틸비닐실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체,

[0097]

디메틸페닐실록시-말단차단된 메틸비닐실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체,

[0098]

디메틸헥세닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 및

[0099]

트리메틸실록시-말단차단된 메틸헥세닐실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체.

[0100]

평균 단위식 (3) 중의 e의 평균 값이 0.5 내지 1.7이기 때문에, 성분(A2)는 측쇄상, 망상, 케이지상 또는 3차원 분자 구조를 갖거나, 상기한 구조의 일부 조합인 분자 구조를 갖는다. 성분(A2)는 주위 온도에서, 전형적으로  $25^\circ\text{C}$ 에서 고체상이다.

[0101]

평균 단위식 (3)을 갖는 오가노폴리실록산 수지를 구성할 수 있는 실록산 단위는 트리오가노실록산 단위(M 단위로서 약칭함), 디오가노실록산 단위(D 단위로서 약칭함), 모노오가노실록산 단위(T 단위로서 약칭함) 및  $\text{SiO}_{4/2}$  단위(Q 단위로서 약칭함)이다.

[0102]

T 단위, Q 단위, 또는 T 단위와 Q 단위가 평균 단위식 (3)을 갖는 오가노폴리실록산 수지에 필수적인 반면, 이러한 오가노폴리실록산 수지의 연화점을 낮추기 위해서는 D 단위가 존재하는 것이 바람직하다.

[0103]

다음은 바람직한 실록산 단위 조성이다: T 단위와 D 단위; T 단위와 M 단위; T 단위와 D 단위와 M 단위; T 단위와 D 단위와 Q 단위; T 단위와 D 단위와 Q 단위와 M 단위; 및 D 단위와 Q 단위와 M 단위.

[0104]

모노오가노실록산 단위는  $\text{RSiO}_{3/2}$  단위로 나타낼 수 있고,  $\text{MeSiO}_{3/2}$  단위,  $\text{PhSiO}_{3/2}$  단위 및  $\text{ViSiO}_{3/2}$  단위로 예시될 수 있다.

[0105]

디오가노실록산 단위는  $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$  단위로 나타낼 수 있고,  $\text{MePhSiO}_{2/2}$  단위,  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$  단위,  $\text{MeViSiO}_{2/2}$  단위 및  $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$  단위로 예시될 수 있다.

[0106]

트리오가노실록산 단위는  $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  단위로 나타낼 수 있고,  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  단위,  $\text{Me}_2\text{PhSiO}_{1/2}$  단위,  $\text{MeViPhSiO}_{1/2}$  단위 및  $\text{MeVi}_2\text{SiO}_{1/2}$  단위로 예시될 수 있다. 여기서, Me는 메틸 그룹을 나타내고; Vi는 비닐 그룹을 나타내고; Ph는

페닐 그룹을 나타낸다.

[0107] 상기 실록산 단위는 R 그룹 중의 일부를 OH 그룹으로 치환시켜 생성된 실록산 단위, 예를 들면,  $R(OH)SiO_{2/2}$  단위,  $R_2(HO)SiO_{1/2}$  단위 및  $(HO)SiO_{3/2}$  단위를 포함할 수 있다.

[0108] 페닐 그룹은 상기한 실록산 단위를 포함하는 메틸페닐알케닐폴리실록산 중의 규소-결합  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐, 메틸 및 페닐의 20mole% 이상, 바람직하게는 30mole% 이상, 특히 바람직하게는 40mole% 이상이다. 그러나, 지나치게 많은 페닐 함량은 조성물의 혼탁도로 인한 투명성의 저하를 초래하므로, 페닐 함량이 80mole% 이하인 것이 바람직하다.

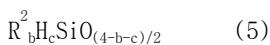
[0109] 디페닐실록산 단위는 경화물이 나타내는 내변색성의 고려를 기초로 하여 총 실록산 단위의 5mole% 이하이지만, 3mole% 이하가 바람직하고, 0mole%가 가장 바람직하다. 본 발명에서, 디페닐실록산 단위는  $XPh_2SiO_{1/2}$  단위(여기서, X는  $C_2$  내지  $C_8$  알케닐 또는 메틸이고, Ph는 페닐 그룹을 나타낸다), 예를 들면, 메틸디페닐실록산 단위, 비닐디페닐실록산 단위 등을 포함한다.

[0110] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제 중의 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량은 바람직하게는 5중량% 이하이다. 이러한 사이클릭물(cyclics)은 부생물로서 성분(A) 중에 종종 존재하며, 이에 따라, 성분(A) 중의 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량은 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 3중량% 이하이지만, 이러한 사이클릭 물질이 부재하는 것이 가장 바람직하다.

[0111] 이러한 사이클릭물의 함량은 내부 표준으로서 n-운데칸을 사용하는 헤드스페이스 가스 크로마토그래피(headspace gas chromatography)에 의한 정량 분석으로 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-테트라페닐사이클로테트라실록산의 상대 강도를 기준 샘플을 사용하여 미리 측정하며, 가스 크로마토그램에서의 피크 강도 및 샘플로의 n-운데칸의 첨가량으로부터 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산을 정량한다(이것은 아래에서도 적용됨).

[0112] 성분(A)는 통상의 평형화 중합 반응 또는 공가수분해 및 축합 반응 및 휘발 분획의 제거에 의한 합성에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 제조는 사이클릭 메틸페닐실록산 올리고머를 분자 쇄 말단 봉쇄제(molecular chain endblocking agent), 예를 들면, 1,3-디비닐테트라메틸디실록산 또는 1,3-디비닐-1,3-디페닐디메틸디실록산 및 중합 촉매, 예를 들면, 수산화칼륨, 칼륨 디메틸실록사놀레이트, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 테트라메틸암모늄 디메틸실록사놀레이트의 존재하에 가열하여 평형화 중합시키고; 중합 촉매를 중화 또는 열 분해시킨 다음; 가열 감압하에 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-사이클로테트라페닐사이클로테트라실록산을 제거함으로써 수행할 수 있다.

[0113] 성분(B)는 문자당 2개 이상의 규소-결합 수소원자를 갖는 메틸페닐하이드로젠폴리실록산이며, 여기서, 디페닐실록산 단위가 총 실록산 단위의 5mole% 이하이고, 문자 중의 총 규소-결합 유기 그룹의 20mole% 이상이 페닐 그룹이며, 바람직하게는 평균 단위식:



[0115] (여기서,  $R^2$ 는 메틸 및 페닐이고, 이의 20mole% 이상은 페닐 그룹으로 이루어지며, b는 1.0 내지 2.2의 양수이고, c는 0.002 내지 1.0의 양수이다)를 갖는다.

[0116] 성분(B)과 성분(A) 간의 하이드로실릴화 반응 하에서 경화가 진행되기 때문에, 규소-결합 수소원자가 각 문자에 2개 이상 존재해야 하지만, 3개 이상이 존재하는 것이 바람직하다. 성분(B)가 직쇄 문자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 수소원자는 양 말단에만 또는 측쇄 위치와 양 말단 둘다에 또는 측쇄 위치에만 존재한다. 성분(B)가 사이클릭 문자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 수소원자는 측쇄 위치에만 존재한다. 성분(B)가 측쇄 문자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 수소원자는, 예를 들면, 말단 위치에만 또는 측쇄 위치에만 또는 분지점에 또는 양 말단과 측쇄 위치에 존재한다. 통상적으로 단지 하나의 수소원자가 단일 규소원자에 결합되지만, 두 개의 수소원자가 단일 규소원자에 결합될 수 있다.

[0117] 성분(B) 중의 규소-결합 페닐 그룹은 성분(A)와 성분(B) 간의 하이드로실릴화 반응에 의해 생성된, 광의 굴절,

반사, 산란 등으로 인한 낮은 감쇠를 갖는 경화물을 제공하며, 이러한 이유로, 성분(B) 중의 총 규소-결합 유기 그룹에 대해 고려되는 성분(B) 중의 규소-결합 페닐 그룹의 함량은 20mole% 이상, 바람직하게는 30mole% 이상, 특히 바람직하게는 40mole% 이상이다. 그러나, 지나치게 많은 페닐 함량은 조성물의 혼탁도로 인한 투명성의 저하를 초래하므로, 페닐 함량이 80mole% 이하인 것이 바람직하다.

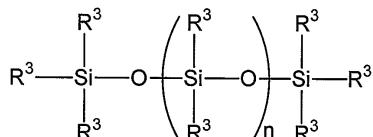
[0118] 성분(B) 중의 규소-결합 페닐 그룹은 디페닐실록산 단위의 형태로 존재할 수 있다; 그러나, 본 발명에 따르는 조성물은 성분(A)와 성분(B) 간의 하이드로실릴화 반응에 의해 생성된 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 갖는 경화물을 제공하기 때문에 본 발명에 따르는 조성물 중의 디페닐실록산 단위는 총 실록산 단위의 5mole% 이하여야 하고, 성분(B) 중의 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량 또한 이러한 요건을 만족시켜야 한다. 그 결과, 성분(B) 중의 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량은 5mole% 이하이고, 바람직하게는 3mole% 이하이며, 디페닐실록산 단위가 존재하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0119] 성분(B)가 직쇄 분자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 페닐 그룹은 양 말단에만 또는 측쇄 위치와 양 말단 둘 다에 또는 측쇄 위치에만 존재한다. 성분(B)가 측쇄 분자 구조를 갖는 경우, 규소-결합 페닐 그룹은, 예를 들면, 말단 위치에만 또는 측쇄 위치와 양 말단 둘 다에 또는 측쇄 위치에만 또는 분지점에 존재한다. 통상적으로 단지 하나의 페닐 그룹이 단일 규소원자에 결합된다.

[0120] 성분(B)의 분자 구조는 직쇄상, 측쇄상, 사이클릭상 및 상기 구조를 조합한 구조로 예시될 수 있다. 측쇄상은 순수 측쇄 형태 뿐만 아니라 측쇄상 직쇄 형태, 망상 형태, 케이지 형태 및 3차원 형태를 나타낸다.

[0121] 성분(B)는 바람직하게는 주위 온도에서, 전형적으로 25°C에서 액상이며, 이의 점도에 한정은 없지만, 25°C에서 1 내지 10,000mPa · s의 범위가 바람직하고, 25°C에서 2 내지 5,000mPa · s의 범위가 특히 바람직하다. 그 이유는 다음과 같다: 성분(B)가 상기 범위의 하한 미만의 점도를 갖는 경우, 다른 성분과의 혼합 동안 또는 저장 동안 쉽게 휘발하며, 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 조성이 불안정해질 위험이 발생하고; 다른 한편으로, 상기 범위의 상한을 초과하는 오가노하이드로젠폴리실록산은 제조가 곤란하다.

[0122] 성분(B)가 직쇄인 경우의 대표예는 평균 구조식 (2):



[0123]

[0124] (여기서,  $R^3$ 은 메틸, 페닐 및 수소원자이고, 페닐 그룹이 메틸 + 페닐 그룹의 총 수의 20mole% 이상이며, 분자 중의 총  $R^3$  그룹의 2개 이상은 수소원자이고, n은 25°C에서 1 내지 10,000mPa · s 범위의 점도를 제공하는 수이다)를 갖는 직쇄 메틸페닐하이드로젠폴리실록산이다.

[0125] 이것은 광의 굴절, 반사, 산란 등으로 인한 낮은 감쇠를 갖는 본 발명의 조성물로부터의 경화물을 제공하기 때문에, 페닐 그룹은 바람직하게는 메틸 + 페닐 그룹의 총 수의 30mole% 이상, 보다 바람직하게는 40mole% 이상이다.

[0126] 그러나, 너무 높은 페닐 그룹 함량은 조성물의 혼탁도로 인해 투명성을 저하시키므로, 페닐 함량은 80mole% 이하인 것이 바람직하다.

[0127] 성분(A)가 분자당 2개의 알케닐 그룹을 갖는 경우, 분자 중의 총  $R^3$  그룹의 3개 이상이 바람직하게는 수소원자이다. 성분(B)는 25°C에서 1 내지 10,000mPa · s, 바람직하게는 2 내지 5,000mPa · s의 점도를 갖는다. 평균 구조식 (2) 중의 n은 0 이상의 수이고, 바람직하게는 1 이상의 수이다.

[0128] 평균 구조식 (2)를 갖는 직쇄 오가노하이드로젠폴리실록산의 바람직한 구체적인 예는 주쇄가 직쇄 메틸페닐폴리실록산, 직쇄 메틸하이드로젠폴리실록산 · 메틸페닐실록산 공중합체 또는 직쇄 메틸하이드로젠폴리실록산 · 디페닐실록산 공중합체이고, 양 말단이 디메틸하이드로젠폴리실록산 그룹, 메틸페닐하이드로젠폴리실록산 그룹, 트리메틸실록산 그룹 또는 디메틸페닐실록산 그룹인 직쇄 메틸페닐하이드로젠폴리실록산이다. 여기서, 폴리실록산은 올리고머성 실록산을 포함한다.

[0129] 다음은 성분(B)의 측쇄 형태의 대표예이다: 평균 실록산 단위식:

[0130]  $(C_6H_5SiO_{3/2})_x(HMe_2SiO_{1/2})_y$  (4)

[0131] (여기서,  $C_6H_5$ 는 페닐 그룹이고, Me은 메틸 그룹이고, x는 0.3 내지 0.75이고, y는 0.25 내지 0.7이고,  $x + y = 1.0$ 이다)를 갖는 측쇄 메틸페닐하이드로젠플리실록산; 및 평균 실록산 단위식:  $(C_6H_5SiO_{3/2})_x(MeSiO_{3/2})_y(HMe_2SiO_{1/2})_z$ (여기서,  $C_6H_5$ 는 페닐 그룹이고, Me은 메틸 그룹이고, x는 0.3 내지 0.7이고, y는 0 내지 0.3이고, z는 0.25 내지 0.7이고,  $x + y + z = 1.0$ 이다)를 갖는 측쇄 메틸페닐하이드로젠플리실록산. 여기서, 폴리실록산은 올리고머성 실록산을 포함한다.

[0132] 다음은 성분(B)의 구체적인 예이다:  $(HMePhSi)_2O$ ,  $(HMe_2SiO)_2SiMePh$ ,  $(HMe_2SiO)_3SiPh$  및  $(HMePhSiO)_3SiPh$ 로 나타내어지는 메틸페닐하이드로젠플리실록산 올리고머;  $(PhSiO_{3/2})$  단위와  $(Me_2HSiO_{1/2})$  단위를 포함하는 측쇄 메틸페닐하이드로젠플리실록산;  $(PhSiO_{3/2})$  단위,  $(Me_2SiO_{2/2})$  단위 및  $(Me_2HSiO_{1/2})$  단위를 포함하는 측쇄 메틸페닐하이드로젠플리실록산;  $(PhSiO_{3/2})$  단위,  $(MePhSiO_{2/2})$  단위 및  $(Me_2HSiO_{1/2})$  단위를 포함하는 측쇄 메틸페닐하이드로젠플리실록산; 및  $(PhSiO_{3/2})$  단위 및  $(MeHSiO_{2/2})$  단위를 포함하는 측쇄 메틸페닐하이드로젠플리실록산. 상기 식에서, Ph는 페닐을 나타내고, Me는 메틸을 나타낸다.

[0133] 여기서, 측쇄 형태는 망상 형태, 케이지 형태 및 3차원 형태를 포함한다. 이들 모두는 바람직하게는 주위 온도에서, 전형적으로 25°C에서 액상이다.

[0134] 성분(B)는 통상의 공가수분해 및 축합 반응이나 평형화 중합 반응에 의해 제조된다. 예를 들면, 치환기, 구성 실록산 단위, 중합도, 점도 등에 있어서 상이한 2종 이상의 성분(B)를 병용할 수 있다.

[0135] 성분(B)는 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 바람직하게는 5중량% 이하, 보다 바람직하게는 3중량% 이하, 가장 바람직하게는 0이다.

[0136] 성분(B)는 성분(A) 중의 알케닐 그룹의 총 몰수에 대한 성분(B) 중의 규소-결합 수소원자의 총 몰수에 대해 10 내지 500%를 제공하는 양으로 혼입된다, 즉, [성분(B) 중의 규소-결합 수소원자의 총 몰수]/[성분(A) 중의 알케닐 그룹의 총 몰수] = 0.1 내지 5.0. 성분(B)의 혼입량은 성분(A) 중의 알케닐 그룹의 총 몰수에 대한 성분(B) 중의 규소-결합 수소원자의 총 몰수에 대해 바람직하게는 50 내지 200%, 보다 바람직하게는 70 내지 150%를 제공한다. 그 이유는 다음과 같다: 성분(B)의 혼입량이 상기 범위의 하한 미만인 경우, 생성되는 조성물의 경화가 불충분한 경향이 있고; 다른 한편으로, 상기 범위의 상한을 초과하는 경우, 생성되는 경화물이 높은 모듈러스를 갖고 이의 내열성이 저하되는 경향이 있다.

[0137] 성분(C)인 하이드로실릴화 반응 촉매는 성분(A) 중의 알케닐 그룹과 성분(B) 중의 규소-결합 수소원자 간의 하이드로실릴화 반응을 촉진시키는 촉매이다. 이러한 성분(C)은 바람직하게는 백금족 원소 또는 백금족 원소의 화합물 형태의 촉매이며, 백금계 촉매, 로듐계 촉매 및 팔라듐계 촉매로 예시될 수 있다. 백금계 촉매가 성분(A)과 성분(B) 간의 하이드로실릴화 반응을 상당히 촉진시키고 이에 따라 고려 중인 조성물의 경화를 촉진시키기 때문에 바람직하다.

[0138] 이러한 백금계 촉매는 백금 미분말, 백금 블랙, 염화백금산, 염화백금산의 알콜 변성물, 염화백금산/디올레핀 착체, 백금/올레핀 착체, 백금-카보닐 착체, 예를 들면, 백금 비스(아세토아세테이트) 및 백금 비스(아세틸아세토네이트), 염화백금산/알케닐실록산 착체, 예를 들면, 염화백금산/디비닐테트라메틸디실록산 착체 및 염화백금산/테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 착체, 백금/알케닐실록산 착체, 예를 들면, 백금/디비닐테트라메틸디실록산 착체 및 백금/테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 착체 및 염화백금산과 아세틸렌 알콜간의 착체로 예시될 수 있다. 하이드로실릴화 반응 성능 측면에서 백금/알케닐실록산 착체가 특히 바람직하다.

[0139] 백금/알케닐실록산 착체를 위한 알케닐실록산은 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 상기 알케닐실록산 중의 메틸의 일부를, 예를 들면, 에틸, 페닐 등으로 대체하여 수득된 알케닐실록산 및 상기 알케닐실록산 중의 비닐을, 예를 들면, 알릴 또는 헥실로 대체하여 수득된 알케닐실록산으로 예시될 수 있다. 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산이 탁월한 안정성을 갖는 백금/알케닐실록산 착체를 제조하기 때문에 특히 바람직하다.

[0140] 또한, 이러한 백금/알케닐실록산 착체의 안정성을 향상시키기 위해, 이들 착체를 바람직하게는 오가노실록산 올

리고며, 예를 들면, 디메틸실록산 올리고머 또는 알케닐실록산 올리고머, 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 등과 블렌딩하며, 알케닐실록산 올리고머와 블렌딩하는 것이 특히 바람직하다.

[0141] 성분(C)는 본 발명의 조성물을 경화시킬 수 있는 양으로 혼입되지만, 이의 혼입량이 달리 제한되지는 않는다. 구체적으로, 성분(C)는 본 발명의 조성물에 대하여 당해 성분 중에 바람직하게는 0.01 내지 500중량-ppm, 보다 바람직하게는 0.01 내지 100중량-ppm, 특히 바람직하게는 0.1 내지 50중량-ppm의 금속 원자를 제공하는 양으로 혼입된다. 그 이유는 다음과 같다: 성분(C)의 혼입량이 상기 범위의 하한 미만인 경우, 본 발명의 조성물의 경화가 불충분한 경향이 있고; 다른 한편으로, 상기 범위의 상한을 초과하면 생성된 경화물의 변색과 같은 문제를 일으킬 위험이 있다.

[0142] 디페닐실록산 단위는 성분(A) 내지 성분(C)를 포함하는 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제 중에 총 실록산 단위의 5mole% 이하 - 바람직하게는 3mole% 이하 - 이어야 하는데, 이것이 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제로부터의 경화물에 대해 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 제공하기 때문이다. 그 이유는 다음과 같다: 다른 페닐-치환된 실록산 단위와는 달리, 디페닐실록산 단위는 300 내지 400nm에서 광 흡수를 나타내며, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 또는 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제가 5mole% 초과의 디페닐실록산 단위를 함유하는 경우, 이로부터의 경화물이 300 내지 400nm에서 감소된 광 투과율을 나타내고 쉽게 변색을 일으킨다.

[0143] 저장 안정성을 향상시키고 주위 온도에서의 가사 시간(pot life)을 연장하기 위해, 하이드로실릴화 반응 억제제(D)가 바람직하게는 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제에 혼입된다. 이러한 하이드로실릴화 반응 억제제는 알킨 알콜, 예를 들면, 2-메틸-3-부틴-2-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 2-페닐-3-부틴-2-올 등; 엔-인 화합물, 예를 들면, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인 등; 메틸알케닐실록산 올리고머, 예를 들면, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐사이클로테트라실록산 등; 알킬옥시실란, 예를 들면, 디메틸비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란, 메틸비닐비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란 등; 및 벤조트리아졸로 예시될 수 있다.

[0144] 이러한 하이드로실릴화 반응 억제제(D)는 성분(C)를 성분(A) 및 성분(B)와 혼합하는 경우 겔화 또는 경화를 억제하기에 충분한 양으로 및 장시간 저장성을 제공하기에 충분한 양으로 혼입된다. 이것은 각각의 경우 성분(A)와 성분(B)를 합한 100중량부당 바람직하게는 0.0001 내지 5중량부, 보다 바람직하게는 0.01 내지 3중량부로 혼입된다.

[0145] 조성물 또는 밀봉제의 경화 동안 조성물 또는 밀봉제와 접촉하는 기재에 대한 접착성에 있어서 추가의 개선을 제공하기 위해, 접착성을 부여하거나 접착성을 촉진시키는 제제(E)(이하, 접착 촉진제라고 함)를 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제에 혼입할 수 있다. 이러한 목적을 위한 접착 촉진제(E)는 바람직하게는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물에서 사용되는 것으로 공지된 유기규소 화합물계 접착 촉진제로부터 선택된 고도의 내변색성 접착 촉진제이다.

[0146] 전형적인 예는 오가노실란 및 대략 4 내지 20개의 규소원자를 갖는 직쇄, 측쇄 또는 사이클릭 오가노실록산 올리고머이며, 각각의 경우 트리알콕시실록시 그룹(예를 들면, 트리메톡시실록시, 트리에톡시실록시) 또는 트리알콕시실릴알킬 그룹(예를 들면, 트리메톡시실릴에틸, 트리에톡시실릴에틸), 및 "하이드로실릴 그룹, 규소-결합 알케닐(예를 들면, 비닐, 알릴), 규소-결합 메타크릴옥시알킬(예를 들면, 3-메타크릴옥시프로필) 및 규소-결합 에폭시-관능성 알킬(예를 들면, 3-글리시드옥시프로필, 4-글리시드옥시부틸, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필)"로 이루어진 그룹으로부터 선택된 관능 그룹을 갖는다. 기타의 전형적인 예는 에폭시-관능성 에틸폴리실리케이트 및 아미노알킬트리알콕시실란과 에폭시-관능성 알킬트리알콕시실란과의 반응 생성물이다.

[0147] 구체적인 예는 다음과 같다: 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 하이드로겐트리에톡시실란, 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시드옥시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시드옥시프로필트리에톡시실란과 3-아미노프로필트리에톡시실란과의 반응 생성물, 실란을-말단차단된 메틸비닐실록산 올리고머와 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란과의 축합 반응 생성물, 실란을-말단차단된 메틸비닐실록산 올리고머와 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란과의 축합 반응 생성물 및

트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트.

- [0148] 이러한 접착 촉진제는, 경화물이 가열하에 장시간 사용되는 경우 내황변성을 유지하고 광 투과성 저하 방지의 측면에서, 활성 질소원자, 예를 들면, 아미노 그룹을 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0149] 이러한 접착 촉진제는 바람직하게는 주위 온도에서 저점도 액상이며, 이의 점도는 바람직하게는 25°C에서 1 내지 500mPa · s의 범위이다.
- [0150] 이러한 접착 촉진제는 경화 특성 또는 경화물의 특성을 손상시키지 않는 양으로 고려중인 조성물에 혼입되지만, 이의 혼입량은 달리 한정되지 않는다. 그러나, 각각의 경우 성분(A)와 성분(B)를 합한 100중량부당 바람직하게는 0.01 내지 10중량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5중량부로 혼입된다.
- [0151] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물은, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한, 추가의 임의 성분으로서 다음을 함유할 수 있다: 실리카, 유리, 알루미나, 산화아연 등과 같은 무기 총전제; 실리콘 고무 분말; 실리콘 수지 분말; 폴리메타크릴레이트 수지 등과 같은 유기 수지 미분말; 열 안정제(heat stabilizer); 염료; 안료; 난연제; 용제 등.
- [0152] 그러나, 필수 성분 및 임의 성분은 디페닐실록산 단위가 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 광 반도체 소자 밀봉제 중에 총 실록산 단위의 5mole% 이하, 바람직하게는 3mole% 이하로 되고, 보다 바람직하게는 존재하지 않도록 선택 및 혼입되어야 한다.
- [0153] 또한, 필수 성분 및 임의 성분은 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 5중량%를 초과하지 않고, 바람직하게는 3중량%를 초과하지 않으며, 보다 바람직하게는 0으로 되도록 선택 및 혼입되어야 한다.
- [0154] 성형성의 고려를 기초로 하여, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 바람직하게는 주위 온도에서, 전형적으로 25°C에서 액상이고, 25°C에서 10 내지 1,000,000mPa · s 범위, 특히 바람직하게는 100 내지 50,000mPa · s 범위의 점도를 갖는다.
- [0155] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 성분(A) 내지 성분(C)를, 또는 성분(A) 내지 성분(C) + 임의 성분을 균일해지도록 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물은, 상기한 성분(A)와 성분(B)를 기본으로 하기 때문에, 필연적으로 589nm의 가시광에 대한 25°C에서의 큰 굴절률 뿐만 아니라 초기에 및 가열하에 장시간 유지시킨 후 높은 광 투과율을 갖는 경화물을 제공한다. 이러한 경화물은 바람직하게는 589nm의 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상이고, 바람직하게는 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 25°C에서의 광 투과율이 99% 이상이다. 이러한 경화물은 바람직하게는, 경화물을 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시킨 후, 0.2cm의 광로 길이 및 450nm의 파장에서 25°C에서의 광 투과율이 98% 이상이다.
- [0157] 상기의 이유는 광 반도체 소자를 굴절률이 1.5 미만이고/이거나 초기 광 투과율이 99% 미만이고/이거나 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시킨 후 25°C에서 측정한 광 투과율이 98% 미만인 경화물로 밀봉하는 경우 만족스러운 신뢰성이 광 반도체 장치에 부여될 수 없는 위험이 있기 때문이다.
- [0158] 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제는 청구항 제6항에 따르는, 바람직하게는 청구항 제7항에 따르는 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함한다. 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물에 대한 상기한 제형, 성분, 특성, 제조방법 등을 원칙적으로 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제에 적용 가능하다.
- [0159] 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제는 석영 셀 중 450nm의 파장 및 0.2cm의 광로 길이에서 광 투과율이 99% 이상이고 589nm의 가시광에 대해 25°C에서의 굴절률이 1.5 이상인 경화물을 형성한다.
- [0160] 이의 경화물은 바람직하게는, 경화물을 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시킨 후, 0.2cm의 광로 길이 및 450nm의 파장에서 25°C에서의 광 투과율이 98% 이상이다.
- [0161] 상기의 이유는 광 반도체 소자를 굴절률이 1.5 미만이고/이거나 초기 광 투과율이 99% 미만이고/이거나 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시킨 후 25°C에서 측정한 광 투과율이 98% 미만인 경화물로 밀봉하는 경우 만족스러운 신뢰성이 광 반도체 장치에 부여될 수 없는 위험이 있기 때문이다.
- [0162] 이러한 굴절률은, 예를 들면, Abbe 굴절계를 사용하여 측정할 수 있다. 이 경우, Abbe 굴절계에서 광원의 파장

을 변화시킴으로써 목적하는 과장에서 굴절률을 측정할 수 있다. 고려중인 광 투과율은, 예를 들면, 분광광도계를 사용하여 450nm의 광과 및 0.2cm의 광로 길이에서 경화물의 25°C에서의 광 투과율을 측정함으로써 결정할 수 있다.

- [0163] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제는 실온에서 방지함으로써 또는 열을 적용함으로써 경화시킬 수 있지만, 신속하게 경화시키기 위해서는 가열하는 것이 바람직하다. 여기서, 가열 온도는 바람직하게는 50 내지 200°C의 범위이다.
- [0164] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제는, 이들이 높은 굴절률, 높은 광 투과율, 높은 내변색성 및 기재에 대한 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성하기 때문에, 전기 및 전자용 접착제, 포팅제(potting agent), 봉지제, 보호 피복제 및 언더필제(underfill)로서 유용하다. 특히, 높은 굴절률 및 높은 광 투과율은 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제가 광 반도체 소자 및 광 반도체 장치를 위한 밀봉제 - 포팅제, 봉지제, 보호 피복제 및 언더필제 포함 - 로서 및 광 반도체 소자 및 광 반도체 장치를 위한 접착제 - 다이 결합제 포함 - 로서 매우 적합하도록 만든다.
- [0165] 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-사이클로테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 5중량% 이하인 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-사이클로테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 5중량% 이하인 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제는, 접착 촉진제의 부재하에서도, 금속, 예를 들면, 강, 스테인리스 강, 알루미늄, 구리, 은, 티탄, 티탄 합금 등; 반도체 소자, 예를 들면, 실리콘 반도체, 갈륨-인 반도체, 갈륨-비소 반도체, 갈륨 니트라이드 반도체 등; 세라믹; 유리; 열경화성 수지; 및 극성 그룹-함유 열가소성 수지에 대해 탁월한 초기 접착성 및 탁월한 접착 내구성 - 및 특히 열/냉 사이클링에 대해 탁월한 접착 내구성을 나타내며, 이에 따라, 전기 및 전자용 접착제, 포팅제, 봉지제, 보호 피복제, 언더필제 등으로서 유용하다.
- [0166] 특히, 이들의 높은 굴절률 및 높은 광 투과율은 이들이 광 반도체 소자 및 광 반도체 장치를 위한 밀봉제 - 포팅제, 봉지제, 보호 피복제 및 언더필제 포함 - 로서 및 광 반도체 소자 및 광 반도체 장치를 위한 접착제 - 다이 결합제 포함 - 로서 매우 적합하도록 만든다.
- [0167] 이하에는 본 발명의 광 반도체 장치를 상세하게 설명할 것이다. 본 발명의 광 반도체 장치는 그 안의 광 반도체 소자-특히, 하우징 내의 광 반도체 소자-가 상기한 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제로부터의 경화물로 밀봉, 구체적으로 봉지되어 있음을 특징으로 한다. 이러한 광 반도체 소자는 구체적으로 발광 다이오드(LED) 소자, 반도체 레이저 소자, 유기 EL, 포토다이오드 소자, 포토트랜지스터 소자, 고체 활상 소자, 및 포토커플러용 발광 소자 및 수광 소자로 예시될 수 있다.
- [0168] 상기한 경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물의 높은 굴절률 및 높은 광 투과율 측면에서, 광 반도체 소자는 바람직하게는 발광 다이오드(LED) 소자이다.
- [0169] 여기서 하우징은 바람직하게는 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제가 용이하게 접착하는 재료, 예를 들면, 금속, 세라믹, 열경화성 수지 또는 극성 그룹-함유 열가소성 수지로 이루어지며, 이의 형태 및 구조에 한정은 없다.
- [0170] 금속은 스테인리스 강, 알루미늄 및 두랄루민으로 예시될 수 있고; 열경화성 수지는 예폭시 수지, 폐놀 수지 및 불포화 폴리에스테르 수지로 예시될 수 있으며; 극성 그룹-함유 열가소성 수지는 폴리프탈아미드 수지, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지, ABS 수지 및 액정 중합체로 예시될 수 있다.
- [0171] 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제는 바람직하게는 하우징 내의 광 반도체 소자 및 전기 절연성 하우징 내벽 둘 다에 접촉하면서 경화된다.
- [0172] 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제로부터의 경화물의 589nm에서의 가시광에 대한 25°C에서의 굴절률 및 25°C에서의 광 투과율은 상기한 바와 동일하다.
- [0173] 본 발명의 광 반도체 장치는 발광 다이오드(LED) 장치, 포토커플러, CCD 장치, 반도체 레이저 장치, 광 검출기, 광 도파관(optical waveguide), 광 도파형 변조기 및 광학 접적회로로 예시될 수 있다.
- [0174] 특히, 본 발명의 광 반도체 장치는 높은 광 투과율 측면에서 바람직하게는 발광 다이오드(LED) 장치이다.

- [0175] 도 1은 본 발명의 광 반도체 장치의 대표예인 단독형의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치의 단면도이다. 도 1에 도시된 발광 다이오드(LED) 장치에서, 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징(1) 내의 다이 패드(die pad)(6) 상에 다이 결합되고, 이러한 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 결합 와이어(4)에 의해 내부 리드(3)에 와이어 결합된다. 이러한 발광 다이오드(LED) 칩(2)은 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제로부터의 경화물(5)에 의해 하우징(1)의 내벽을 따라 밀봉, 구체적으로는 봉지된다.
- [0176] 도 1에 도시된 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치를 제조하기 위해, 발광 다이오드(LED) 칩(2)을 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징(1) 내의 다이 패드(6) 상에 다이 결합시키고, 발광 다이오드(LED) 칩(2)을 금 결합 와이어(4)에 의해 내부 리드(3)에 와이어-결합시킨다. 이어서, 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제를 하우징(1)에 도입하고; 그후 바람직하게는 탈기를 수행하며; 이어서, 50 내지 200°C에서 가열하여 경화시킨다.
- [0177] 실시예
- [0178] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제, 및 광 반도체 장치를 실시예 및 비교 실시예를 통해 상세하게 설명할 것이다. 실시예 및 비교 실시예에서의 점도는 25°C에서 측정한 값이다. 실시예 및 비교 실시예에서, Me는 메틸 그룹을 나타내고; Ph는 페닐 그룹을 나타내며; Vi는 비닐 그룹을 나타낸다.
- [0179] 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물, 광 반도체 소자 밀봉제, 및 이로부터의 경화물의 특성은 아래에 보고된 바와 같이 측정하였으며, 결과가 표 1에 제공되어 있다.
- [0180] 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치를 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제를 사용하여 제조하고, 경화물의 박리율(detachment rate)을 아래에 보고된 바와 같이 측정하였으며, 표 2에 제공되어 있다. 실시예 및 비교 실시예에서 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제를 의미하기도 하지만, 전자는 간단히 "경화성 오가노폴리실록산 조성물"로 나타내어진다.
- [0181] [1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 함량]
- [0182] 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 중의 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 함량은 내부 표준으로서 n-운데칸을 사용하는 헤드스페이스 가스 크로마토그래피에 의한 정량 분석으로 측정하였다. 따라서, n-운데칸에 대한 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 상대 강도를 기준 샘플을 사용하여 미리 측정하였으며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산은 가스 크로마토그램에서의 피크 강도 및 샘플로의 n-운데칸의 첨가량으로부터 측정하였다.
- [0183] 측정은 다음과 같이 수행하였다: 전용 20-mL 바이알에 대략 2g의 샘플을 청량하고; 바이알을 밀봉하며; G1888 헤드스페이스 샘플러(제조원; Agilent Technologies, Inc.)를 사용하여 3시간 x 150°C에서 가열하고; 30m의 컬럼 길이, 0.25mm의 컬럼 내부 직경 및 0.25μm의 액상 두께에서 DB-5 컬럼(제조원; J & W Scientific)을 사용하여 모세관 가스 크로마토그래프(제조원; Agilent Technologies, Inc.)로 측정하였다. 40°C에서 5분 동안 유지시킨 후, 컬럼 온도를 10°C/분에서 250°C로 상승시키고, 그 온도에서 5분간 유지시켰다. 검출기로서 수소 화염 이온화 검출기(FID)를 사용하였다.
- [0184] [경화성 오가노폴리실록산 조성물의 굴절률]
- [0185] 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물의 굴절률을 Abbe 굴절계를 사용하여 25°C에서 측정하였다. 589nm의 가시광을 광원으로서 사용하였다.
- [0186] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물의 광 투과율]
- [0187] 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 2장의 유리 시트 사이에 도입하고, 150°C에서 1시간 동안 유지시킴으로써 경화시켜 0.2cm의 광로 길이를 제공하였다. 경화물의 광 투과율은 가시광 범위내의 어떠한

파장(파장 400nm 내지 700nm)이라도 측정할 수 있는 기록형 분광광도계(recording spectrophotometer)를 사용하여 25°C에서 측정하였다. 광 투과율은 유리 시트 샌드위치에서 및 유리 시트 단독에서 측정하고, 차이를 경화물의 광 투과율로서 사용하였다. 표 1은 450nm의 파장에서의 광 투과율을 기재한다.

[0188] [150°C에서 1000시간 동안 유지시킨 후의 경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물의 광 투과율]

[0189] 광 투과율을 측정한 후, 상기한 샘플을 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1000시간 동안 유지시키고, 그후 상기한 바와 같이 광 투과율을 측정하였다. 표 1은 450nm의 파장에서의 광 투과율을 기재한다.

[0190] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물의 경도]

[0191] 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 150°C에서 1시간 동안 프레스-성형하여 경화물의 시트를 제작하였다. 이러한 경화물 시트의 경도를 JIS K-6253에 규정된 타입 A 또는 타입 D 경도계를 사용하여 측정하였다.

[0192] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물에 의한 폴리프탈아미드(PPA) 수지 플레이트에 대한 접착력]

[0193] 2장의 폴리프탈아미드(PPA) 수지 시트(폭 = 25mm, 길이 = 50mm, 두께 = 1mm) 사이에, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 스페이서(폭 = 10mm, 길이 = 20mm, 두께 = 1mm)를 샌드위칭시키고; 극간에 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 충전하고; 이를 클립으로 고정하고; 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1시간 동안 유지시켜 경화를 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 클립 및 스페이서를 제거하고; 폴리프탈아미드(PPA) 수지 플레이트를 인장 시험기를 사용하여 수평을 따라 반대 방향으로 인장시키고; 경화물의 파괴시 응력을 측정하였다.

[0194] [경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터의 경화물에 의한 알루미늄 플레이트에 대한 접착력]

[0195] 2장의 알루미늄 플레이트(폭 = 25mm, 길이 = 75mm, 두께 = 1mm) 사이에, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 스페이서(폭 = 10mm, 길이 = 20mm, 두께 = 1mm)를 샌드위칭시키고; 극간에 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 충전하고; 이를 클립으로 고정하고; 150°C의 열풍순환식 오븐에서 1시간 동안 유지시켜 경화를 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 클립 및 스페이서를 제거하고; 알루미늄 플레이트를 인장 시험기를 사용하여 수평을 따라 반대 방향으로 인장시키고; 경화물의 파괴시 응력을 측정하였다.

[0196] [표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치의 제조]

[0197] 폴리프탈아미드(PPA) 하우징(1)의 내부 기저부의 중심을 향해 내부 리드(3)가 측벽으로부터 연장되어 있고, 내부 리드(3)의 중앙부 상에 발광 다이오드(LED) 칩(2)이 설치되어 있으며, 발광 다이오드(LED) 칩(2)과 내부 리드(3)가 결합 와이어(4)에 의해 전기적으로 접속되어 있는 밀폐-바닥 원통형 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징(1)(내부 직경 = 2.0mm, 깊이 = 1.0mm)에, 각 실시예 또는 각 비교 실시예의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 탈기시키고, 디스펜서를 사용하여 주입하였다. 열풍순환식 오븐에서 100°C에서 30분 동안에 이어 150°C에서 1시간 동안 유지시킴으로써 경화를 수행하여 도 1에 도시된 바와 같은 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 제조하였다. 각 경우에 16개의 장치를 제조하였다.

[0198] [초기 박리율]

[0199] 조성물로부터의 가열-경화물과 폴리프탈아미드(PPA) 하우징(1)의 내벽 간의 박리의 존재/부재 여부를 상기한 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. [박리가 발생한 개수]/16을 박리율로서 사용하였다.

[0200] [항온과 항습 유지 후의 박리율]

[0201] 상기한 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 30°C/70 RH% 대기에서 72시간 동안 유지시킨 다음 실온(25°C)으로 되돌렸다. 조성물로부터의 가열-경화물과 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징(1)의 내벽 간의 박리의 존재/부재 여부를 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. [박리가 발생한 개수]/16을 박리율로서 사용하였다.

[0202] [280°C에서 30초 동안 유지한 후의 박리율]

[0203] 상기 항온 및 항습 유지 후, 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A를 280°C 열풍순환식 오븐에서 30초 동안 유지시킨 다음 실온(25°C)으로 되돌렸다. 조성물로부터의 가열-경화물과 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징(1)의 내벽 간의 박리의 존재/부재 여부를 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. [박리가 발생한 개수]/16을 박리율로서 사용하였다.

[0204] [열 충격 사이클링 후의 박리율]

[0205] 상기 280°C에서 30초 동안 유지한 후 16개의 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치 A에 대해 다음의 온도 사이클(-40°C 내지 +100°C)을 총 5회 수행하였다: -40°C에서 30분 동안 유지한 다음 +100°C에서 30분 동안 유지. 실온(25°C)으로 되돌린 후, 조성물로부터의 가열-경화물과 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징(1)의 내벽 간의 박리의 존재/부재 여부를 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. [박리가 발생한 개수]/16을 박리율로서 사용하였다.

[0206] 실시예 1

[0207] 다음의 성분들을 균일해지도록 혼합하여, 점도가 1,250mPa · s이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0%이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 2.5중량%인 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제조하였다:

[0208] 점도가 3,500mPa · s이고, 규소-결합 비닐 함량이 1.5중량%이며, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 49mole%이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 직쇄 디메틸비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 84중량부;

[0209] 평균 실록산 단위식  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}$ 을 갖고, 점도가 700mPa · s이며, 규소-결합 수소원자 함량이 0.65 중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 25mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 3중량부;

[0210] 평균 구조식  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_4\text{SiMe}_2\text{H}$ 를 갖고, 점도가 350mPa · s이며, 규소-결합 수소원자 함량이 0.22중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 33.3mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 디메틸하이드로겐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 13중량부;

[0211] 2.5중량-ppm 백금 금속을 조성물에 제공하는 양의 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체; 및

[0212] 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부.

[0213] 이러한 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정하였다. 결과가 표 1에 기재되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조한 표면 실장형 발광 다이오드(LED)에 대해 신뢰성 평가를 수행하였다. 이러한 결과가 표 2에 기재되어 있다.

[0214] 실시예 2

[0215] 다음의 성분들을 균일해지도록 혼합하여, 점도가 2,300mPa · s이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0%이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 1.8중량%인 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제조하였다:

[0216] 점도가 3,500mPa · s이고, 규소-결합 비닐 함량이 0.20중량%이며, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 49mole%이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 직쇄 디메틸비닐실록시-말

단차단된 메틸페닐폴리실록산 66중량부;

[0217] 평균 실록산 단위식  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 을 갖고, 25°C에서 고체상이며, 규소-결합 비닐 그룹 함량이 5.62중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 50mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 20중량부;

[0218] 평균 실록산 단위식  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}$ 을 갖고, 점도가 700mPa · s이며, 규소-결합 수소원자 함량이 0.65중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 25mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 13중량부;

[0219] 2.5중량-ppm 백금 금속을 조성물에 제공하는 양의 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체; 및

[0220] 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부.

[0221] 이러한 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정하였다. 결과가 표 1에 기재되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조한 표면 실장형 발광 다이오드(LED)에 대해 신뢰성 평가를 수행하였다. 이러한 결과가 표 2에 기재되어 있다.

[0222] 실시예 3

[0223] 다음의 성분들을 균일해지도록 혼합하여, 점도가 2,800mPa · s이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0%이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 0.4중량%인 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제조하였다:

[0224] 점도가 3,500mPa · s이고, 규소-결합 비닐 함량이 0.20중량%이며, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 49mole%이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 직쇄 디메틸비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 16중량부;

[0225] 평균 실록산 단위식  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 을 갖고, 25°C에서 고체상이며, 규소-결합 비닐 함량이 5.62중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 50mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 40중량부;

[0226] 평균 구조식  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_4\text{SiMe}_2\text{H}$ 를 갖고, 점도가 350mPa · s이며, 규소-결합 수소원자 함량이 0.22중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 함량이 33.3mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 디메틸하이드로겐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 44중량부;

[0227] 2.5중량-ppm 백금 금속을 조성물에 제공하는 양의 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체; 및

[0228] 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부.

[0229] 이러한 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정하였다. 결과가 표 1에 기재되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조한 표면 실장형 발광 다이오드(LED)에 대해 신뢰성 평가를 수행하였다. 이러한 결과가 표 2에 기재되어 있다.

[0230] 비교 실시예 1

[0231] 다음의 성분들을 균일해지도록 혼합하여, 점도가 1,350mPa · s이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 5.3mole%이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 2.3중량%인 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제조하였다:

[0232] 점도가 3,500mPa · s이고, 규소-결합 비닐 그룹 함량이 1.5중량%이며, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 49mole%이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 직쇄 디메틸비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 87중량부;

[0233] 평균 실록산 단위식  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}$ 을 갖고, 점도가 700mPa · s이며, 규소-결합 수소원자 함량이 0.65

중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 25mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 3중량부;

[0234] 평균 구조식  $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2SiMe_2H$ 를 갖고, 점도가 150mPa · s이고, 규소-결합 수소원자 함량이 0.32중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 50mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 50mole%인 디메틸하이드로겐실록시-말단차단된 디페닐폴리실록산 10중량부;

[0235] 2.5중량-ppm 백금 금속을 조성물에 제공하는 양의 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체; 및

[0236] 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부.

[0237] 이러한 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정하였다. 결과가 표 1에 기재되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조한 표면 실장형 발광 다이오드(LED)에 대해 신뢰성 평가를 수행하였다. 이러한 결과가 표 2에 기재되어 있다.

#### [0238] 비교 실시예 2

[0239] 다음의 성분들을 균일해지도록 혼합하여, 점도가 2,350mPa · s이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 28.5mole%이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 1.8중량%인 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제조하였다:

[0240] 점도가 3,700mPa · s이고, 규소-결합 비닐 그룹 함량이 1.48중량%이며, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 49mole%이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 49mole%인 직쇄 디메틸비닐실록시-말단차단된 디메틸실록산-디페닐실록산 공중합체 66중량부;

[0241] 평균 실록산 단위식  $(PhSiO_{3/2})_{0.75}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}$ 를 갖고, 25°C에서 고체상이며, 규소-결합 비닐 그룹 함량이 5.62중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 50mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 20중량부;

[0242] 평균 실록산 단위식  $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}$ 을 갖고, 점도가 700mPa · s이고, 규소-결합 수소원자 함량이 0.65중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 25mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 13중량부;

[0243] 2.5중량-ppm 백금 금속을 조성물에 제공하는 양의 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체; 및

[0244] 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부.

[0245] 이러한 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정하였다. 결과가 표 1에 기재되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조한 표면 실장형 발광 다이오드(LED)에 대해 신뢰성 평가를 수행하였다. 이러한 결과가 표 2에 기재되어 있다.

#### [0246] 비교 실시예 3

[0247] 다음의 성분들을 균일해지도록 혼합하여, 점도가 3,000mPa · s이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 17.0mole%이며, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리페닐사이클로트리실록산과 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라페닐사이클로테트라실록산의 총 함량이 0.7중량%인 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제조하였다:

[0248] 점도가 3,500mPa · s이고, 규소-결합 비닐 그룹 함량이 0.20중량%이며, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 49mole%이고, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 직쇄 디메틸비닐실록시-말단차단된 메틸페닐폴리실록산 27중량부;

[0249] 평균 실록산 단위식  $(PhSiO_{3/2})_{0.75}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}$ 를 갖고, 25°C에서 고체상이며, 규소-결합 비닐 그룹 함량이 5.62중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 50mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 0mole%인 측쇄 오가노폴리실록산 40중량부;

- [0250] 평균 구조식  $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2SiMe_2H$ 를 갖고, 점도가  $150\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이며, 규소-결합 수소원자 함량이 0.32중량%이고, 총 규소-결합 유기 그룹 중의 규소-결합 페닐 그룹 함량이 50mole%이며, 총 실록산 단위 중의 디페닐실록산 단위 함량이 50mole%인 디메틸하이드로겐실록시-말단차단된 디페닐폴리실록산 33중량부;
- [0251] 2.5중량-ppm 백금 금속을 조성물에 제공하는 양의 백금/1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 학체; 및
- [0252] 2-페닐-3-부틴-2-올 0.05중량부.
- [0253] 이러한 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이로부터의 경화물의 특성을 측정하였다. 결과가 표 1에 기재되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 사용하여 제조한 표면 실장형 발광 다이오드(LED)에 대해 신뢰성 평가를 수행하였다. 이러한 결과가 표 2에 기재되어 있다.

**표 1**

	설시 예 1	설시 예 2	설시 예 3	비교 설시 예 1	비교 설시 예 2	비교 설시 예 3
조성물의 굴절률	1.542	1.538	1.535	1.545	1.538	1.543
경화물의 초기 광 투과율	99.8%	99.5%	99.3%	99.9%	99.6%	99.5%
경화물의 초기 광 투과율( $150^\circ\text{C}$ 에서 1000시간 유지 후)	99.2%	99.4%	99.0%	92.5%	84.0%	90.5%
경화물의 경도	A10	A46	D45	A12	A47	D43
경화물의 폴리프탈아미드 수지 시트에 대한 접착력 (MPa)	3	5	9	3	5	8
경화물의 알루미늄 시트에 대한 접착력 (MPa)	4	7	10	3	6	9

[0254]

- [0255] 주의: 경도에 대해 보고된 결과에서, A는 타입 A 경도계를 사용한 측정을 나타내고, D는 타입 D 경도계를 사용한 측정을 나타낸다.

**표 2**

	설시 예 1	설시 예 2	설시 예 3	비교 설시 예 1	비교 설시 예 2	비교 설시 예 3
경화물의 초기 박리율	0%	0%	0%	0%	0%	0%
항온 항습 유지 후의 박리율	0%	0%	0%	0%	0%	6.3%
280°C에서 30초 동안 유지한 후의 박리율	0%	0%	0%	0%	12.5%	12.5%
열충격 사이클링 후의 박리율	0%	6.3%	0%	25%	75%	25%

[0256]

- [0257] 산업상의 이용가능성
- [0258] 본 발명의 하이드로실릴화 반응-경화성 오가노폴리실록산 조성물은 - 이것이 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내고 추가로 기재에 대한 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성하기 때문에 - 전기 및 전자용 접착제, 포팅제, 봉지제, 보호 피복제 및 언더필제로서 유용하다.
- [0259] 본 발명의 광 반도체 소자 밀봉제는 - 이것이 높은 굴절률, 높은 광 투과율 및 높은 내변색성을 나타내고 추가로 기재에 대한 높은 접착 내구성을 나타내는 경화물을 형성하기 때문에 - 광 반도체 소자 및 광 반도체 장치를 위한 포팅제, 봉지제, 보호 피복제 및 언더필제를 포함한 밀봉제로서 및 광 반도체 소자 및 광 반도체 장치를

위한 다이 결합체를 포함한 접착제로서 유용하다. 본 발명의 광 반도체 장치는 - 그 안의 광 반도체 소자가 상기한 광 반도체 소자 밀봉제, 특히 봉지제로부터의 경화물로 밀봉, 구체적으로 봉지되기 때문에 - 광학 장치, 광학 기기 또는 기구, 조명 기기, 조명 장치 등과 같은 광 반도체 장치로서 유용하다.

### 부호의 설명

[0260]

- A 표면 실장형 발광 다이오드(LED) 장치
- 1 폴리프탈아미드(PPA) 수지 하우징
- 2 발광 다이오드(LED) 칩
- 3 내부 리드
- 4 결합 와이어
- 5 광 반도체 소자 봉지제로부터의 경화물
- 6 다이 패드

### 도면

#### 도면1

