



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월14일
 (11) 등록번호 10-1758384
 (24) 등록일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/00* (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0088264
 (22) 출원일자 2011년09월01일
 심사청구일자 2016년03월17일
 (65) 공개번호 10-2012-0024479
 (43) 공개일자 2012년03월14일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-196667 2010년09월02일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009173789 A
 JP2009527622 A

(73) 특허권자
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2조메 6방 1고
 (72) 발명자
 하마모토, 요시히라
 일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히또미 1반지
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
 시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
 가시와기, 츠또무
 일본 군마켄 안나카시 마쯔이다마찌 히또미 1반지
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
 시 자이료 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
 (74) 대리인
 장수길, 김성완, 박보현

전체 청구항 수 : 총 10 항

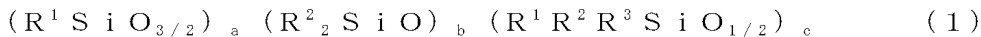
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **저가스투과성 실리콘 수지 조성물 및 광 반도체 장치**

(57) 요약

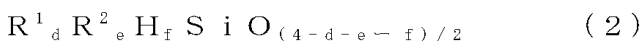
본 발명은 말단에 규소 원자 결합 아릴기와 알케닐기를 갖는 저가스투과성을 나타내는 광 반도체 밀봉용 실리콘 수지 조성물을 제공하고, 신뢰성이 높은 광 반도체 장치를 제공한다.

본 발명은 (A) 평균 조성식 (1)로 표시되고, 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산,



(R¹은 아릴기, R²는 1가 탄화수소기, R³은 알케닐기, a는 0.3 내지 0.9, b는 0 내지 0.5, c는 0.05 내지 0.7의 양수, a+b+c=1.0)

(B) 평균 조성식 (2)로 표시되고, 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산,



(R¹, R²는 상기와 동일, d는 0.6 내지 1.5, e는 0 내지 0.5, f는 0.4 내지 1.0의 양수, d+e+f=1.0 내지 2.5)

(C) 부가 반응용 촉매

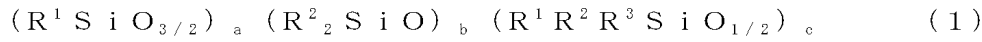
를 함유하여 이루어지는 저가스투과성 실리콘 수지 조성물에 관한 것이다.

명세서

청구범위

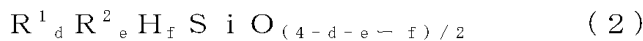
청구항 1

(A) 하기 평균 조성식 (1)로 표시되고, 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산 20 내지 95 질량부,



(식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R²는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R³은 탄소수 2 내지 8의 알케닐기이고, a는 0.3 내지 0.9, b는 0 내지 0.5, c는 0.05 내지 0.7의 양수이되, 단 a+b+c=1.0임)

(B) 하기 평균 조성식 (2)로 표시되고, 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산 0.01 내지 40 질량부,



(식 중, R¹, R²는 상기와 동일하고, d는 0.6 내지 1.5, e는 0 내지 0.5, f는 0.4 내지 1.0의 양수이되, 단 d+e+f=1.0 내지 2.5임)

(C) 부가 반응용 촉매 촉매량

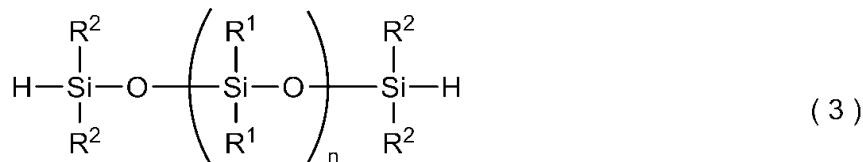
을 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 저가스투과성 실리콘 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (A) 성분 중의 알케닐기 1몰당 (B) 성분 중의 SiH기가 0.4 내지 4.0몰이 되는 양의 (B) 성분을 함유하는 실리콘 수지 조성물.

청구항 3

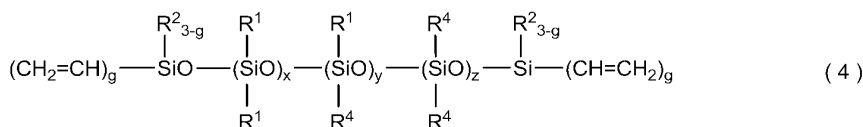
제1항에 있어서, (B) 성분의 50 내지 100 질량%가 하기 화학식 (3)으로 표시되는 것인 실리콘 수지 조성물.



(식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R²는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, n은 1 이상의 정수임)

청구항 4

제1항에 있어서, (A') 하기 화학식 (4)로 표시되는 오르가노폴리실록산을 (A) 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 0.01 내지 50 질량부 더 포함하는 실리콘 수지 조성물.



(식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R²는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R⁴는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, g는 1, 2 또는 3의 정수이고, x, y 및 z는 0 또는 양의 정수이되, 단 1 ≤ x+y+z ≤ 1,000을 만족하는 수이고, x 또

는 y 중 적어도 하나는 1 이상임)

청구항 5

제1항에 있어서, (D) 접착 부여제를 더 포함하는 실리콘 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, (E) 촉합 촉매를 더 포함하는 실리콘 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, (F) 무기질 충전제를 더 포함하는 실리콘 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 두께 1 mm의 경화물의 수증기 투과율이 $15 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 이하인 실리콘 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 광 반도체 소자의 밀봉용인 실리콘 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물의 경화물로 광 반도체 소자가 밀봉된 광 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광 반도체 소자의 밀봉재로서 유용한 저가스투과성 실리콘 수지 조성물 및 해당 조성물을 사용한 광 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 광의 강도가 강하고 발열이 큰 고휘도 LED가 상품화되어, 액정 텔레비전이나 휴대 전화의 BLU(Back Light Unit) 이외에도, 일반 조명 등에도 폭넓게 사용되어 왔다. 일본 특허 공개 제2010-1335호 공보(특허문헌 1)에는, 페닐계 실리콘 수지에 에폭시계 실리콘을 가하여, 접착성을 향상시킴으로써 내열성, 내광 안정성, 내후성이 우수한 밀봉재를 제공할 수 있다는 취지의 기재가 있다. 또한, 일본 특허 공표 2009-527622호 공보(특허문헌 2)는 LED의 수명을 길게 하기 위해서 유용한 페닐계 레진과 직쇄상 페닐계 하이드로젠올리고오르가노실록산으로부터 구성되는 실리콘 수지 조성물을 기재하고 있다.

[0003] LED의 패키지에는 리드 프레임이라고 불리는 동판 상에 은 도금된 것을 이용한다. 그러나, 황분이 발생하는 사용 조건 하에서, 실리콘 수지에 의해 밀봉된 LED를 방치하면 실리콘 수지의 가스 투과성이 높기 때문에 은 표면이 황화은이 되어 흑색으로 변색하는 것이 알려져 있다. 리드 프레임이 흑색화함으로써 LED의 휘도가 저하하는 것도 알고 있기 때문에, 밀봉 수지의 저가스투과성이 요구되고 있다. 그러나, 상기 실리콘 수지는 내광성, 내열변색성, 내충격성이 우수한 한편, 페닐계 실리콘 수지에 에폭시기 등을 첨가하여 접착성을 향상시키더라도, 또한 페닐계 레진과 직쇄상 페닐계 하이드로젠올리고오르가노실록산을 조합하여 어느 정도의 신뢰성을 갖는 수지를 이용하더라도, 황화 시험에서는 실리콘 수지 중에서도 가스 투과성이 낮다는 페닐계 실리콘 수지이어도, 또한 변색하여 버린다는 것을 알 수 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-1335호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2009-527622호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 종래의 페닐계 실리콘 수지를 이용한 조성물보다도 낮은 가스 투과성을 나타내는 광 반도체 밀봉용의 실리콘 수지 조성물 및 해당 조성물을 사용한 신뢰성이 높은 광 반도체 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

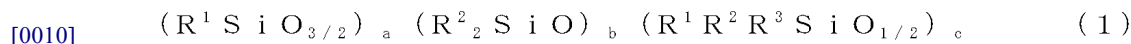
과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 다양한 검토를 행한 결과, 말단 규소 원자에 알케닐기와 함께 아릴기를 갖는 삼차원 메쉬상 구조의 오르가노폴리실록산을 이용한 부가 반응 경화형 실리콘 수지 조성물의 경화물은 부가 반응 말단의 실에틸렌 결합의 옆에 아릴기가 존재하기 때문에, 일반적인 말단 단위가 (Me₂ViSiO_{1/2}) 단위 중인 페닐 실리콘 수지보다도 중합체 구조가 매우 뻣뻣한 상태가 되어, 가스 투과성이 낮은 값을 나타내는 것을 지견하였다. 또한, 상기 실리콘 수지 조성물은 종래의 실리콘 수지 조성물의 특징을 손상시키지 않고, 열이나 광에 의해 매우 부하가 걸리는 LED 패키지의 LED칩의 끝이나, 리드 프레임의 근원 등에서의 균열의 발생을 방지하는 것이 가능하게 되어, 높은 신뢰성을 나타내고, 얻어지는 경화물의 변색을 억제할 수 있는 것을 발견하였다. 또한, 상기 실리콘 수지 조성물의 경화물로 광 반도체 소자(고휘도 LED 등)를 밀봉함으로써, 내변색성, 내충격성 등의 내구성이 우수한 광 반도체 장치를 제공할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0007] 따라서, 본 발명은 하기에 나타내는 저가스투과성 실리콘 수지 조성물 및 광 반도체 장치를 제공한다.

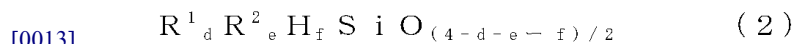
[0008] 청구항 1:

[0009] (A) 하기 평균 조성식 (1)로 표시되고, 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산 20 내지 95 질량부,



[0011] (식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R²는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R³은 탄소수 2 내지 8의 알케닐기이고, a는 0.3 내지 0.9, b는 0 내지 0.5, c는 0.05 내지 0.7의 양수이되, 단 a+b+c=1.0임)

[0012] (B) 하기 평균 조성식 (2)로 표시되고, 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산 0.01 내지 40 질량부,



[0014] (식 중, R¹, R²는 상기와 동일하고, d는 0.6 내지 1.5, e는 0 내지 0.5, f는 0.4 내지 1.0의 양수이되, 단 d+e+f=1.0 내지 2.5임)

[0015] (C) 부가 반응용 촉매 촉매량

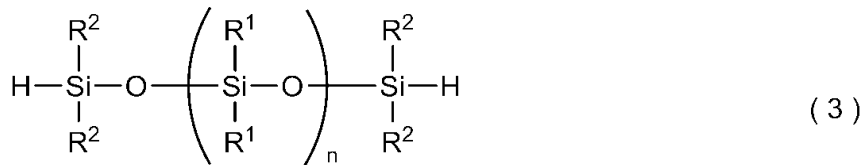
[0016] 을 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 저가스투과성 실리콘 수지 조성물.

[0017] 청구항 2:

[0018] (A) 성분 중의 알케닐기 1몰당 (B) 성분 중의 SiH기가 0.4 내지 4.0몰이 되는 양의 (B) 성분을 함유하는, 청구항 1에 기재된 실리콘 수지 조성물.

[0019] 청구항 3:

[0020] (B) 성분의 50 내지 100 질량%가 하기 화학식 (3)으로 표시되는 것인, 청구항 1 또는 2에 기재된 실리콘 수지 조성물.

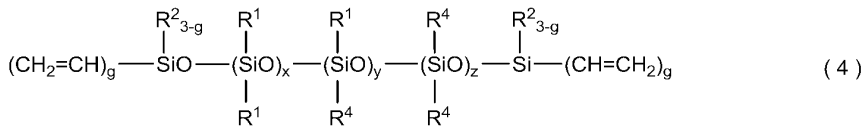


[0021]

[0022] (식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R²는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, n은 1 이상의 정수임)

[0023] 청구항 4:

[0024] (A') 하기 화학식 (4)로 표시되는 오르가노폴리실록산을 (A) 및 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 0.01 내지 50 질량부 더 포함하는, 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물.



[0025]

[0026] (식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R²는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R⁴는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, g는 1, 2 또는 3의 정수이고, x, y 및 z는 0 또는 양의 정수이되, 단 1≤x+y+z≤1,000을 만족하는 수이고, x 또는 y 중 적어도 하나는 1 이상임)

[0027] 청구항 5:

[0028] (D) 접착 부여제를 더 포함하는, 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물.

[0029] 청구항 6:

[0030] (E) 촉합 촉매를 더 포함하는, 청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물.

[0031] 청구항 7:

[0032] (F) 무기질 충전제를 더 포함하는, 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물.

[0033] 청구항 8:

[0034] 두께 1 mm의 경화물의 수증기 투과율이 15 g/m²·day 이하인, 청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물.

[0035] 청구항 9:

[0036] 광 반도체 소자의 밀봉용인, 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물.

[0037] 청구항 10:

[0038] 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 수지 조성물의 경화물로 광 반도체 소자가 밀봉된 광 반도체 장치.

발명의 효과

[0039] 본 발명에 따르면, (A) 성분 중의 말단에 존재하는 아릴기가, 입체 장애가 되어 가스 투과성을 낮게 한다는 이 점에 의해 저가스투과성 실리콘 수지 조성물을 제공할 수 있다.

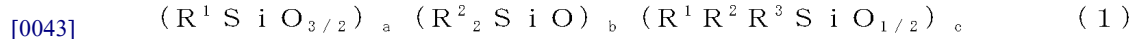
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명한다.

(A) 알케닐 함유 오르가노폴리실록산

[0042] 본 발명의 (A) 성분은, 하기 평균 조성식 (1)로 표시되고, 1 분자 중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 실리콘

수지이다.



[0044] (식 중, R^1 은 독립적으로 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, R^2 는 독립적으로 R^1 과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R^3 은 탄소수 2 내지 8의 알케닐기이고, a는 0.3 내지 0.9, b는 0 내지 0.5, c는 0.05 내지 0.7의 양수이되, 단 $a+b+c=1.0$ 임)

[0045] 상기 평균 조성식 (1)에 있어서, R^1 은 탄소수 6 내지 14의 아릴기이고, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기 등을 들 수 있으며, 특히 페닐기인 것이 바람직하다.

[0046] R^2 는 R^1 과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는 지방족 불포화 결합을 제외하는 탄소수 1 내지 10, 특히 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이다. 이러한 R^2 로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; R^1 과 같이 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아르알킬기, 및 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기 등의 할로겐 치환 알킬기, 및 시아노에틸기 등의 시아노기 치환 알킬기 등을 들 수 있다.

[0047] 상기 평균 조성식 (1)에 있어서, R^3 은 탄소수 2 내지 8, 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이다. 이러한 R^3 로서는, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 옥테닐기 등을 들 수 있으며, 비닐기 또는 알릴기가 바람직하다.

[0048] 또한, 상기 평균 조성식 (1)로 표시되는 오르가노폴리실록산의 1 분자 중에 함유하는 알케닐기는 2개 이상이고, 상기 오르가노폴리실록산에 포함되는 알케닐기 함유량은 0.001 내지 0.2 mol/100 g, 특히 0.005 내지 0.1 mol/100 g로 하는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, a는 0.3 내지 0.9, 바람직하게는 0.5 내지 0.8, b는 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.2, c는 0.05 내지 0.7, 바람직하게는 0.05 내지 0.4의 양수이되, 단 $a+b+c=1.0$ 이다.

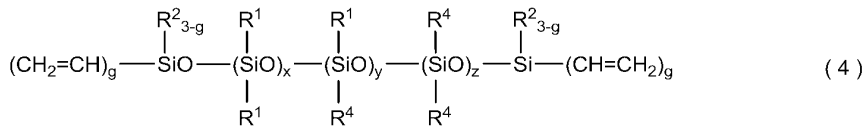
[0050] 본 발명에서는, 상기 (A) 성분과 함께 하기 (A') 성분을 사용할 수 있다.

[0051] (A') 알케닐기 함유 직쇄상 오르가노폴리실록산

[0052] (A') 성분의 오르가노폴리실록산은, 주쇄가 디오르가노실록산 단위($(R')_2SiO_{2/2}$ 단위)의 반복을 포함하고, 분자쇄 양쪽 말단이 트리오르가노실록시기($(R')_3SiO_{1/2}$ 단위)로 봉쇄된 직쇄상 구조를 갖는 오르가노폴리실록산인 것이 일반적이다.

[0053] 또한, 상기 식에 있어서, R'는 독립적으로 비치환 또는 치환된 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 1가 탄화수소기이고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기 등의 알킬기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아르알킬기 등이나, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환된 것, 예를 들면 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 시아노에틸기 등을 들 수 있다.

[0054] 그 중에서도 하기 화학식 (4)로 표시되는 분자쇄 양쪽 말단의 규소 원자 상에 각 1개 이상의 비닐기를 갖는 직쇄상 오르가노폴리실록산으로서, 25℃에서의 점도가 10 내지 1,000,000 mPa·s, 바람직하게는 1,000 내지 50,000 mPa·s인 것이 작업성, 경화성 등의 관점에서 바람직하다. 점도는, 예를 들면 회전 점도계에 의해 측정할 수 있다(이하, 동일). 또한, 이 오르가노폴리실록산은 소량의 분지상 구조(삼관능성 실록산 단위)를 분자쇄 중에 함유할 수도 있다.



[0055]

[0056]

(식 중, R¹, R²는 상술한 바와 같고, R⁴는 독립적으로 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, g는 1, 2 또는 3의 정수이고, x, y 및 z는 0 또는 양의 정수이되, 단 1 ≤ x+y+z ≤ 1,000을 만족하는 수이고, x 또는 y 중 적어도 하나는 1 이상임)

[0057]

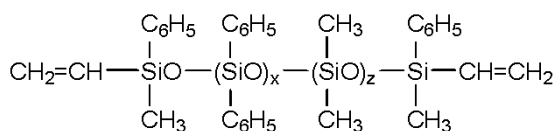
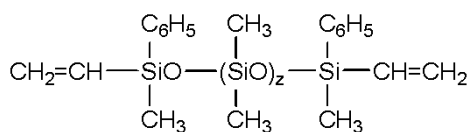
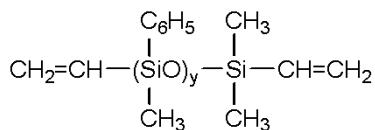
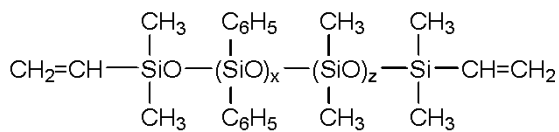
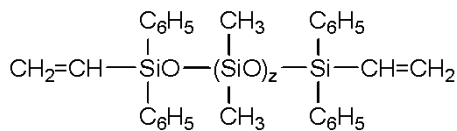
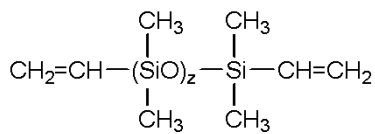
상기 화학식 (4)에 있어서, R⁴는 R¹과 동일 또는 상이한, 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, R²와 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0058]

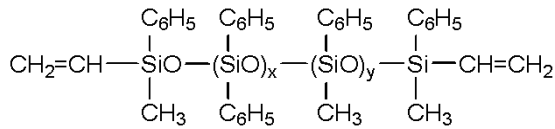
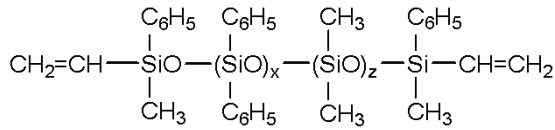
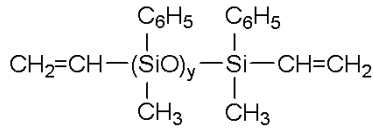
x, y 및 z는 1 ≤ x+y+z ≤ 1,000을 만족하는 0 또는 양의 정수이고, 바람직하게는 5 ≤ x+y+z ≤ 500, 보다 바람직하게는 30 ≤ x+y+z ≤ 500이되, 단 0.5 < (x+y)/(x+y+z) ≤ 1.0을 만족하는 정수이다.

[0059]

이러한 상기 화학식 (4)로 표시되는 오르가노폴리실록산으로서, 구체적으로 하기의 것을 들 수 있다.



[0060]



[0061]

[0062]

(상기 식에 있어서, x, y, z는 상술한 바와 같음)

[0063]

(A') 성분을 이용하는 경우의 배합량은, (A) 성분 100 질량부에 대하여 0.01 내지 50 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 30 질량부이다. (A') 성분의 배합량이 너무 많으면, 수지 표면에 끈적임(태크성)이 생기거나, 가스 투과성이 높아져 버리는 경우가 있다.

[0064]

본 발명의 (A) 성분은, 레진 구조(즉, 삼차원 메쉬상 구조)의 오르가노폴리실록산이고, (A') 성분은 직쇄상의 오르가노폴리실록산이고, 이들 오르가노폴리실록산은 $R^5\text{SiO}_{1.5}$ 단위, $R^5_kR^6_p\text{SiO}$ 단위 및 $R^5_qR^6_r\text{SiO}_{0.5}$ 단위(상기 식에 있어서, R^5 는 독립적으로 비닐기 또는 알릴기이고, R^6 는 독립적으로 비치환 또는 치환된 지방족 불포화 결합을 포함하지 않는 1가 탄화수소기이고, k는 0 또는 1, p는 1 또는 2의 정수이되, 단 $k+p=2$ 이고, q는 1, r은 2의 정수임)의 1종 또는 2종 이상의 오르가노폴리실록산으로부터 형성할 수 있다. 또한, R^6 으로서는 상기 R^2 에서 예시한 것과 동일한 기를 들 수 있고, 그 중에서도 페닐기인 것이 바람직하다.

[0065]

레진 구조의 오르가노폴리실록산은, $R^5\text{SiO}_{1.5}$ 단위를 a' 단위, $R^5_kR^6_p\text{SiO}$ 단위를 b' 단위, $R^5_qR^6_r\text{SiO}_{0.5}$ 단위를 c' 단위로 한 경우, 몰비로 $(b'+c')/a'=0.01$ 내지 2, 바람직하게는 0.1 내지 1.2, $c'/a'=0.05$ 내지 2, 바람직하게는 0.1 내지 1.0이 되는 양으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 상기 오르가노폴리실록산은, GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 500 내지 10,000, 특히 1,000 내지 4,000의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0066]

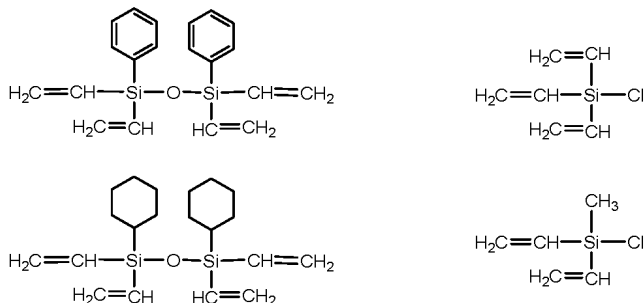
레진 구조의 오르가노폴리실록산은, 상기 a' 단위, b' 단위, c' 단위의 단위원이 되는 화합물을 상기 몰비가 되도록 조합하고, 예를 들면 산의 존재 하에서 공기수분해 반응을 행함으로써 용이하게 합성할 수 있다. 또한, 직쇄상의 오르가노폴리실록산도 b' 및 c' 단위원을 이용하여 마찬가지로 합성할 수 있다.

[0067]

a' 단위원으로서, 페닐트리클로로실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리클로로실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 시클로펜틸트리클로로실란, n-프로필트리클로로실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 등을 사용할 수 있다.

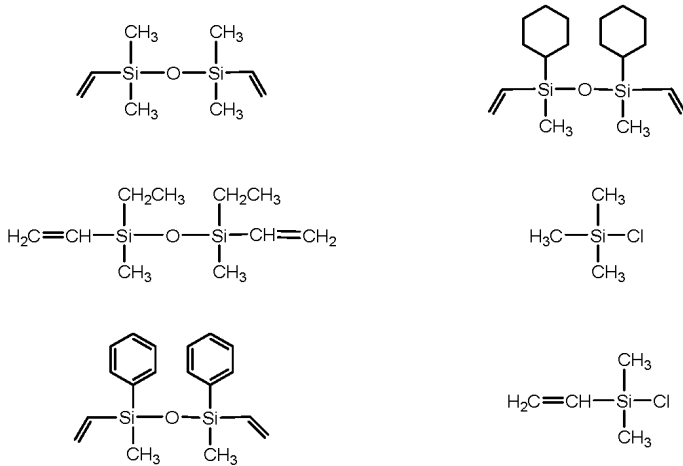
[0068]

b' 단위원으로서, 하기의 것을 사용할 수 있다.



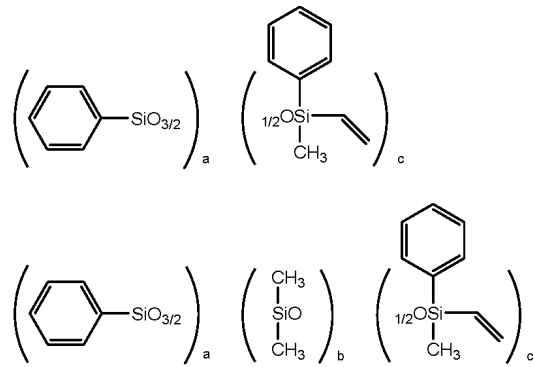
[0069]

[0070] c' 단위원으로서는 하기의 것을 사용할 수 있다.



[0071]

[0072] 상기 평균 조성식 (1)로 표시되는 오르가노폴리실록산으로서, 구체적으로는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다. 하기 식 중, a, b, c는 상기와 동일하다.



[0073]

[0074] (B) 오르가노하이드로젠폴리실록산

[0075] 본 발명의 (B) 성분인 오르가노하이드로젠폴리실록산은 가교제로서 작용하는 것이고, 상기 성분 중의 규소 원자에 결합한 수소 원자(이하, SiH기)와 (A) 성분 중의 알케닐기가 부가 반응함으로써 경화물을 형성한다. 상기 오르가노하이드로젠폴리실록산은 하기 평균 조성식 (2)로 표시되고, 1 분자 중에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 함유하는 것이다.

[0076]
$$R^1_d R^2_e H_f Si O_{(4-d-e-f)/2} \quad (2)$$

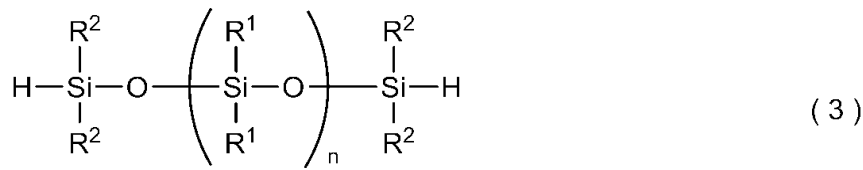
[0077] (식 중, R¹, R²는 상기와 동일하고, d는 0.6 내지 1.5, e는 0 내지 0.5, f는 0.4 내지 1.0의 양수이되, 단 d+e+f=1.0 내지 2.5임)

[0078] 상기 평균 조성식 (2)에 있어서, R¹, R²는 상술한 R¹, R²에서 예시한 것을 들 수 있는데, 탄소수 1 내지 7의 1가 탄화수소기인 것이 바람직하고, 예를 들면 메틸기 등의 탄소수 1 내지 3의 저급 알킬기, 페닐기 등의 아릴기 등을 들 수 있고, 특히 R¹, R² 중 페닐기를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, d는 0.6 내지 1.5, 바람직하게는 0.6 내지 1.4, e는 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.4, f는 0.4 내지 1.0, 바람직하게는 0.4 내지 0.8의 양수이되, 단 d+e+f=1.0 내지 2.5, 바람직하게는 1.5 내지 2.4를 만족시킨다. 분자 중 SiH기의 위치는 특별히 제한되지 않고, 분자쇄의 말단이거나 도중일 수도 있다.

[0079] (B1) 직쇄상 오르가노하이드로젠폴리실록산

[0080] 본 발명에서는, (B) 성분인 오르가노하이드로젠폴리실록산 중 50 질량% 이상, 특히 50 내지 100 질량%, 특히 60 내지 90 질량%가 말단에 SiH기를 2개 갖고, 일부 분자를 가질 수도 있는 직쇄상의 오르가노하이드로젠폴리

실록산인 것이 바람직하다. 이 직쇄상 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서는, 하기 화학식 (3)으로 표시되는 것이다.



[0081]

[0082] (식 중, R¹, R²는 상기와 동일하고, n은 1 이상, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 10의 정수임)

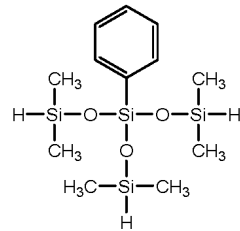
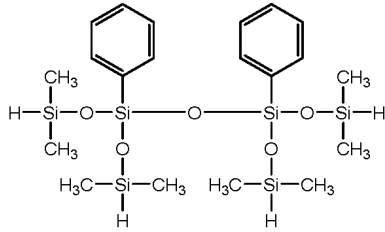
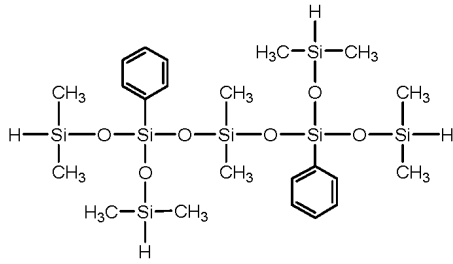
[0083] 상기 화학식 (3) 중, R¹, R²는 상기한 바와 같고, 상술한 R¹, R²에서 예시한 것을 들 수 있다.

[0084] (B2) (B1) 성분 이외의 오르가노하이드로젠폴리실록산

[0085] 상기 (B1) 성분 이외의 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서는, 1 분자 중에 SiH기를 적어도 3개, 바람직하게는 3 내지 10개, 보다 바람직하게는 3 내지 6개 갖는, 바람직하게는 분자상의 오르가노하이드로젠폴리실록산이 바람직하게 이용된다. 분자 중의 SiH기의 위치는 특별히 제한되지 않고, 분자쇄의 말단이거나 도중일 수도 있다. 이 오르가노하이드로젠폴리실록산은 임의 성분이고, (B) 성분인 오르가노하이드로젠폴리실록산 중, 50 질량% 미만, 특히 0 내지 30 질량% 배합할 수 있고, 필요에 따라서는 가하지 않을 수도 있다.

[0086] 이상과 같은 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서는, 트리스(디메틸하이드로젠실록시)메틸실란, 트리스(디메틸하이드로젠실록시)페닐실란, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠폴리실록산, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸하이드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠실록산·디메틸실록산 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 SiO_{4/2} 단위를 포함하는 공중합체, (CH₃)₂HSiO_{1/2} 단위와 SiO_{4/2} 단위와 (C₆H₅)SiO_{3/2} 단위를 포함하는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0087] 또한, 하기 식으로 표시되는 오르가노하이드로젠폴리실록산도 사용할 수 있다.



[0088]

[0089] 이 오르가노하이드로젠폴리실록산의 분자 구조는, 직쇄상, 환상, 분지상, 삼차원 메쉬상 구조 중의 어느 것이어도 되지만, 1 분자 중의 규소 원자의 수(또는 중합도)가 3 내지 100, 바람직하게는 3 내지 10인 것을 사용하는 것이 좋다.

[0090] 이러한 오르가노하이드로젠폴리실록산은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 통상 R⁷SiHCl₂, (R⁷)₃SiCl, (R⁷)₂SiCl₂, (R⁷)₂SiHCl(R⁷은, 비치환 또는 치환된 지방족 불포화 결합을 포함하지 않는 1가 탄화수소기이고, 상기 R⁶과 동일한 것을 예시할 수 있음)과 같은 클로로실란을 가수분해축합하거나, 가수분해축합하여 얻어진 실록산을, 강산 촉매를 이용하여 평형화함으로써 얻을 수 있다.

[0091] 또한, 이와 같이 하여 얻어지는 오르가노하이드로젠폴리실록산은, 말단 규소 원자에 수소 원자만이 아니라, 수산기나 알콕시기(원료의 알콕시실란을 이용한 경우)가 잔존, 함유하고 있는 경우가 있고, 본 발명은 이것을 그대로 사용할 수 있는데, 이 경우 상기 수산기 및 알콕시기 치환량은 규소 원자 결합 수소 원자와 규소 원자 결합 수산기와 규소 원자 결합 알콕시기의 합계량의 0.1 내지 8 몰%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 7 몰%이다. 상기 치환기량이 상기 수치보다 많으면, 말단이 알콕시기나 수산기의 실록산이 많이 존재하게 되어, 신뢰성 시험 등을 행했을 때, 열이나 광이 강한 조건이나 수분이 많이 존재하는 조건 등에서는, 접착 보조제로서의 기능보다는, 실록산 결합을 절단하거나 함으로써, 밀봉재 내에 균열이 발생하거나 패키지의 은과의 계면에서 박리가 발생하는 등 신뢰성의 저하를 야기하는 경우가 있다.

[0092] 또한, (B) 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산은, 수소 가스 발생량이 70 내지 200 ml/g인 것이 바람직하다.

[0093] 이 오르가노하이드로젠폴리실록산(B)의 배합량은 상기 (A) 및 (A') 성분의 경화 유효량으로서, 특히 그의 SiH기가 (A) 및 (A') 성분 중의 알케닐기(예를 들면 비닐기)의 합계량당 0.5 내지 4.0, 특히 바람직하게는 0.8 내지 2.0, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.5의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 하한치 미만이면, 경화 반응이 진행하지 않아 경화물을 얻는 것이 곤란하고, 상기 상한치 초과이면 미반응된 SiH기가 경화물 중에 다량으로 잔존하기 때문에, 고무 물성이 경시적으로 변화하는 원인이 되는 경우가 생긴다.

[0094] 또한, 후술하는 임의 성분인 (D) 성분의 접착 부여제로서, 알케닐기를 함유하는 화합물을 이용하는 경우, (B) 성분 중의 SiH기가 (A), (A') 및 (D) 성분 중의 알케닐기의 합계량당 0.5 내지 4.0, 특히 바람직하게는 0.8 내

지 2.0, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.5의 몰비로 사용되는 것이 바람직하다.

[0095] (A), (A') 및 (B) 성분 중의 페닐기 함유량은, (A), (A') 및 (B) 성분의 합계 질량에 대하여 20 질량% 이상 50 질량% 이하, 바람직하게는 30 질량% 이상 45 질량% 이하인 것이 좋다. 20 질량% 미만이면 가스 투과성이 증대하여, LED 패키지 내의 은면을 부식하여 LED의 휘도 저하로 이어지는 경우가 있다. 또한 페닐기 함유량이 너무 많으면 내열성이나 내광성이 부족하게 되는 경우가 있다. 또한, 후술하는 임의 성분인 (D) 성분의 접착 부여제로서, 페닐기를 함유하는 화합물을 이용하는 경우, 상기 (A), (A') 및 (B) 성분과 (D) 성분 중의 페닐기 함유량이 (A), (A'), (B) 및 (D) 성분의 합계 질량에 대하여 20 내지 50 질량%, 바람직하게는 30 내지 45 질량%인 것이 바람직하다.

[0096] (C) 부가 반응용 촉매

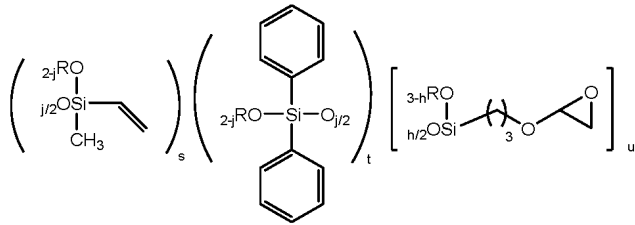
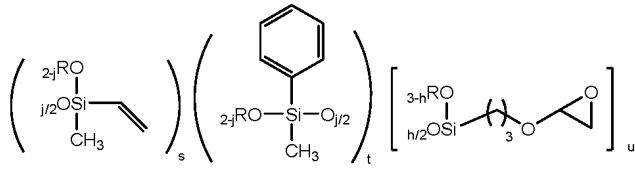
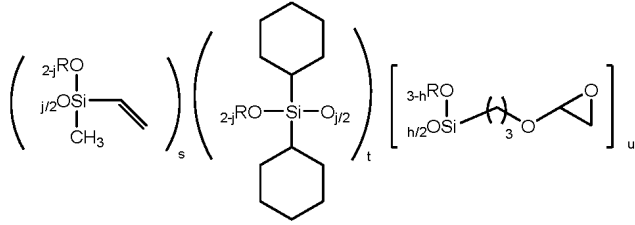
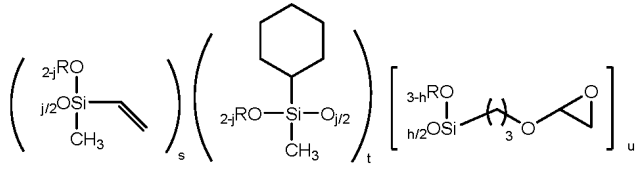
[0097] (C) 성분의 부가 반응용 촉매는, (A) 성분 중의 알케닐기와 (B) 성분 중의 SiH기와의 부가 반응을 촉진하기 위해서 배합되고, 백금계, 팔라듐계, 로듐계의 촉매를 사용할 수 있는데, 비용 등의 견지로부터 백금족 금속계 촉매인 것이 좋다. 백금족 금속계 촉매로서는, 예를 들면 $H_2PtCl_6 \cdot mH_2O$, K_2PtCl_6 , $KHPtCl_6 \cdot mH_2O$, K_2PtCl_4 , $K_2PtCl_4 \cdot mH_2O$, $PtO_2 \cdot mH_2O$ (m은 양의 정수) 등을 들 수 있다. 또한, 상기 백금족 금속계 촉매와 올레핀 등의 탄화수소, 알코올 또는 비닐기 함유 오르가노폴리실록산과의 착체 등을 사용할 수 있다. 상기 촉매는 1종 단독이거나 2종 이상의 조합이어도 된다.

[0098] 부가 반응용 촉매는, 이른바 촉매량으로 배합하면 되고, 통상 상기 (A) 및 (B) 성분의 합계량 100 질량부에 대하여 백금족 금속 환산(질량)으로, 바람직하게는 0.0001 내지 2 질량부, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 0.05 질량부가 되는 양으로 사용된다.

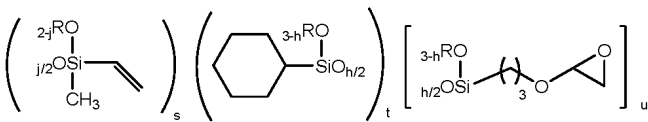
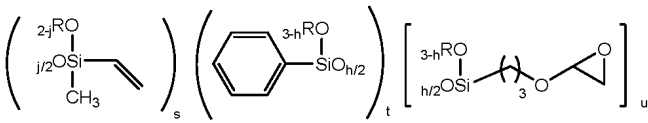
[0099] (D) 접착 부여제

[0100] 본 발명의 실리콘 수지 조성물은, 상술한 (A) 내지 (C) 성분 이외에, 추가로 접착 부여제 (D)를 배합할 수도 있다. 접착 부여제로서는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제나, 트리메톡시실란, 테트라메톡시실란 및 그의 올리고머 등을 들 수 있다.

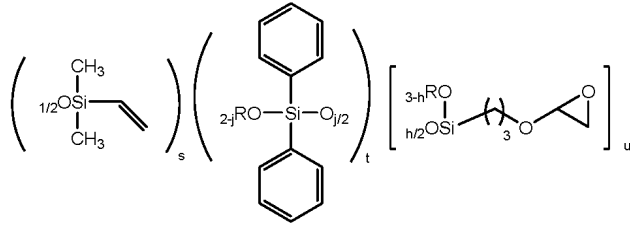
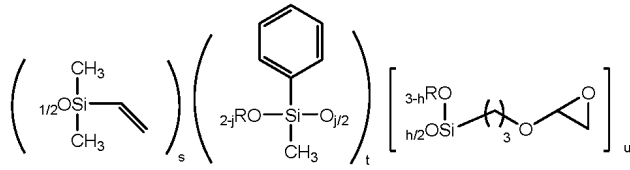
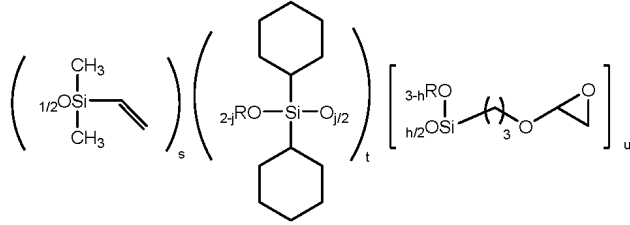
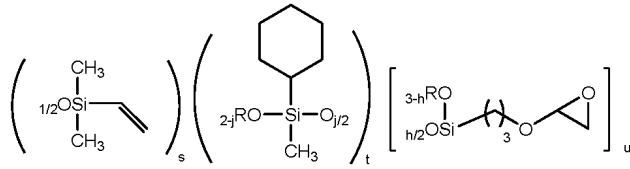
[0101] 또한, 하기 식으로 표시되는 1 분자 중에 비닐기, 에폭시기, 규소 원자에 결합한 알콕시기, 규소 원자에 결합한 수산기로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기를 갖는 유기 규소 화합물을 들 수 있다.



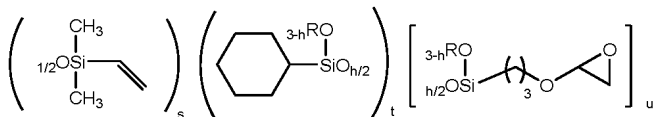
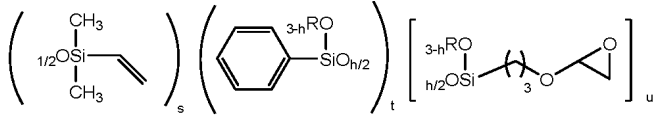
[0102]



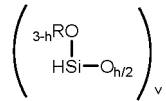
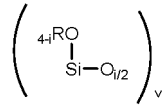
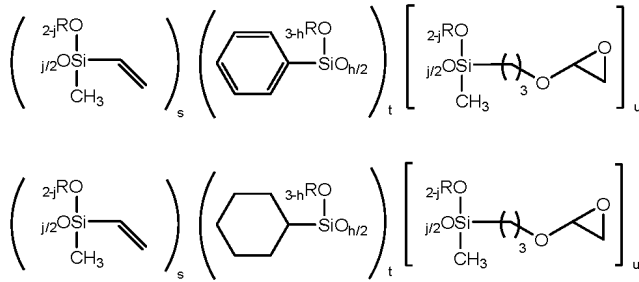
[0103]



[0104]



[0105]



[0109]

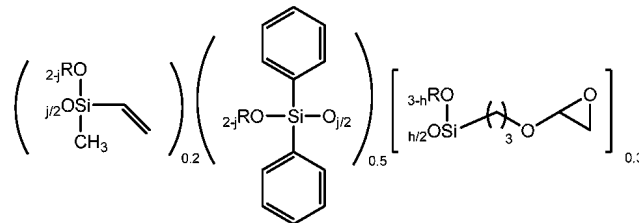
[0110]

[0111]

(식 중, R은 비치환 또는 치환된 1가 탄화수소기이고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 1가 탄화수소기이고, 이러한 R로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기를 들 수 있고, i, j, h는 자연수로서 i=1, 2, 3 또는 4, h=1, 2 또는 3, j=1 또는 2이다. s, t, u는 0 이상의 양수로서, 0 ≤ s ≤ 1, 0 ≤ t ≤ 1, 0 ≤ u ≤ 1이고, s+t+u=1을 만족시키는 수이다. v는 자연수로서 1 ≤ v ≤ 100을 만족시키는 수이다. 분자량은 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로 1,000 내지 20,000, 바람직하게는 1,000 내지 10,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 6,000을 만족시키는 수임)

[0112]

이들 중에서도, 하기 식으로 표시되는 접착 부여제를 이용하는 것이 바람직하다.



[0113]

[0114]

(식 중, R, j, h는 상기와 동일함)

[0115]

이들 접착 부여제는, 1종 단독으로나 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0116]

접착 부여제는 (A) 내지 (C) 성분의 합계 질량에 대하여 0 내지 10 질량%, 특히 0 내지 5 질량%가 되는 양으로 배합하는 것이 바람직하고, 배합하는 경우에는 1 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 접착 부여제의 배합량이 너무 많으면 균열이 발생하거나, 밀봉재로서의 신뢰성이 저하되는 경우가 있다.

[0117]

(E) 축합 촉매

[0118]

축합 촉매는 (B) 성분의 분자 사이에서의 가수분해축합 반응 및 (B) 성분과 기관 표면에 존재하는 수산기와의 축합 반응을 촉진하기 위해서 배합한다. 축합 촉매로서는, 디라우르산주석, 디라우르산디n-부틸주석, 디옥토에이트주석비스(2-에틸헥사노에이트)주석, 비스(네오데카노에이트)주석, 디n-부틸디아세톡시주석 및 테트라부틸주석 등의 주석(II) 및 주석(IV) 화합물, 및 티탄테트라이소프로폭시드, 티탄테트라옥톡시드, 티탄테트라n-부톡시드, 티탄부톡시드 이량체, 티탄테트라-2-에틸헥속시드, 티탄디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트), 티탄디옥틸옥시비스(옥틸렌글리콜레이트), 티탄디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트) 등의 티탄 화합물, 알루미늄트리스아세틸아세토네이트, 알루미늄트리스아세트리아세테이트, 트리스(sec-부톡시)알루미늄 등의 알루미늄 화합물, 니켈비스아세틸아세토네이트 등의 니켈 화합물, 코발트트리스아세틸아세토네이트 등의 코발트 화합물, 아연비스아세틸아세토네이트 등의 아연 화합물, 지르코늄테트라노르말프로폭시드, 지르코늄테트라노르말부톡시드, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄트리부톡시모노아세틸아세토네이트,

지르코늄모노부톡시아세틸아세토네이트, 지르코늄디부톡시비스(에틸아세토아세테이트), 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄트리부톡시모노스테아레이트 등의 지르코늄 화합물을 들 수 있다. 상기 촉합 촉매는 1종 단독이거나 2종 이상의 조합이어도 된다. 특히 내변색성이 높고, 반응성이 풍부한 지르코늄계 촉매의 오르가닉스 ZA 시리즈((주)마츠모토 코쇼 제조)를 이용하는 것이 바람직하다.

[0119] (E) 성분을 사용하는 경우의 배합량은, (A), (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 0.0001 내지 1 질량부, 바람직하게는 0.0001 내지 0.1 질량부가 되는 양으로 사용된다. 상기 상한치 초과이면 경화물의 변색의 원인이 되는 경우가 있고, 상기 하한치 미만이면 접착 촉진 효과가 낮아지는 경우가 있다.

[0120] 본 발명의 실리콘 수지 조성물은, 상술한 (A) 내지 (E) 성분 이외에, 필요에 따라서 공지된 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 각종 첨가제로서는, 폼드 실리카, 폼드 이산화티탄 등의 보강성 무기질 충전제, 탄산칼슘, 규산칼슘, 이산화티탄, 산화제2철, 카본블랙, 산화아연 등의 비보강성 무기질 충전제 등의 무기질 충전제 (F), 힌더드 아민 등의 광 열화 방지제, 비닐에테르류, 비닐아미드류, 에폭시 수지, 옥세탄류, 알릴프탈레이트류, 아디프산 비닐 등의 반응성 희석제 등을 들 수 있다. 이들 각종 첨가제는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 적절하게 배합할 수 있다.

[0121] 또한, 페닐계 실리콘은 디메틸 실리콘에 비하여 내열성이 나쁘기 때문에, 산화 방지제를 적절하게 배합할 수 있다.

[0122] 이러한 산화 방지제로서는, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-프로판-1,3-디일비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드], 티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 6,6'-디-*tert*-부틸-2,2'-티오디-*p*-크레졸, N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오나미드], 벤젠프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시, C7-C9 측쇄 알킬에스테르, 디에틸[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]포스포네이트, 2,2'-에틸리덴비스[4,6-디-*tert*-부틸페놀], 3,3',3'',5,5',5"-헥사-*tert*-부틸-a,a',a"-메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-*p*-크레졸, 칼슘디에틸비스[[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐]메틸]포스포네이트], 4,6-비스(옥틸티오메틸)-*o*-크레졸, 4,6-비스(도데실티오메틸)-*o*-크레졸, 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-*tert*-부틸-4-히드록시-*m*-톨릴)프로피오네이트], 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,3,5-트리스(3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온, 1,3,5-트리스[(4-*tert*-부틸-3-히드록시-2,6-크실릴)메틸]-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, 6,6'-디-*tert*-부틸-4,4'-티오디-*m*-크레졸, 디페닐아민, N-페닐벤젠아민과 2,4,4-트리메틸펜텐의 반응 생성물, 2,6-디-*tert*-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, 3,4-디히드로-2,5,7,8-테트라메틸-2-(4,8,12-트리메틸트리데실)-2H-1-벤조피란-6-올, 2',3-비스[[3-[3,5-디-*tert*-부틸-4-히드록시페닐]프로피오닐]]프로피오노히드라이드, 디도데실3,3'-티오디프로피오네이트, 디옥타데실3,3'-티오디프로피오네이트 등이 예시된다. 또한, 바람직하게는 이르가녹스(Irganox) 245, 259, 295, 565, 1010, 1035, 1076, 1098, 1135, 1130, 1425WL, 1520L, 1726, 3114, 5057(바스프(BASF) 제켄(주)) 등을 들 수 있다. 이들의 산화 방지제는 1종 단독으로나 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0123] 실리콘 수지 조성물의 제조 방법

[0124] 실리콘 수지 조성물은, 상술한 각 성분을 동시에 또는 따로따로, 필요에 따라 가열 처리를 가하면서 교반, 용해, 혼합 및 분산시킴으로써 제조되는데, 통상은 사용 전에 경화 반응이 진행하지 않도록, (A), (B) 및 (C) 성분과, (B) 및 (D) 성분을 2액으로 나눠 보존하고, 사용 시에 상기 2액을 혼합하여 경화를 행한다. 예를 들면, (C) 성분과 (D) 성분을 1액으로 보존하면 탈수소 반응을 일으킬 위험성이 있기 때문에, (C) 성분과 (D) 성분을 나눠 보존하는 것이 좋다. 또한, 아세틸렌 알코올 등의 경화 억제제를 소량 첨가하여 1액으로 하여 이용할 수도 있다.

[0125] 교반 등의 조작에 이용하는 장치는 특별히 한정되지 않지만, 교반, 가열 장치를 구비한 분쇄기, 3축 롤, 볼밀, 플라네타리 믹서 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들 장치를 적절하게 조합하여도 된다.

[0126] 또한, 얻어진 실리콘 수지 조성물의 회전 점도계에 의해 측정된 25℃에서의 점도는, 100 내지 10,000,000 mPa·s, 특히 300 내지 500,000 mPa·s 정도인 것이 바람직하다.

[0127] 이와 같이 하여 얻어지는 실리콘 수지 조성물은, 필요에 따라서 가열함으로써 즉시 경화하고, 높은 투명성을 갖고, 또한 LCP 등의 패키지 재료나 금속 기판에 매우 잘 접착되기 때문에, 광 반도체 소자의 밀봉재로서 유효하고, 광 반도체 소자로서는, 예를 들면 LED, 포토다이오드, CCD, CMOS, 포토 커플러 등을 들 수 있고, 특히 LED

의 밀봉재로서 유효하다.

[0128] 본 발명의 실리콘 수지 조성물의 경화물에 의한 광 반도체 장치의 밀봉 방법은 광 반도체 소자의 종류에 따라 공지된 방법을 채용할 수 있다. 여기서, 본 발명의 실리콘 수지 조성물의 경화 조건은 특별히 제한되는 것이 아니지만, 통상 40 내지 250℃, 바람직하게는 60 내지 200℃에서, 5분 내지 10시간, 바람직하게는 30분 내지 6시간 정도로 경화시킬 수 있다.

[0129] 은 도금한 리드 프레임에 밀봉하는 경우, 은 도금한 리드 프레임은 상기 실리콘 수지 조성물의 습윤성을 높이기 위해서 미리 표면 처리를 하여 두는 것이 바람직하다. 이러한 표면 처리는 작업성이나 설비의 보전 등의 관점에서, 자외선 처리, 오존 처리, 플라즈마 처리 등의 건식법이 바람직하고, 특히 플라즈마 처리가 바람직하다.

[0130] 또한, 프리몰드 패키지의 재질은 실리콘 수지 조성물의 상용성을 높이기 위해서 프리몰드 패키지 중의 실리콘 성분의 함유량이 전체 유기 성분의 15 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 여기에 말하는 실리콘 성분이란 Si 단위를 갖는 화합물 및 그 중합체로 정의되는 것으로서, 실리콘 성분이 전체 유기 성분의 15 질량% 미만이면, 실리콘 수지 조성물과의 상용성이 저하되기 때문에, 수지 밀봉할 때 실리콘 수지 조성물과 프리몰드 패키지 내벽 사이에 간극(공포; 空隙)이 생겨 버려, 균열의 생기기 쉬운 광 반도체 장치로 되어 버리기 때문에 바람직하지 않다.

[0131] 본 발명의 실리콘 수지 조성물은, 두께 1 mm의 경화물로 한 경우의 수증기 투과율이 15 g/m²·day 이하, 특히 1 내지 15 g/m²·day, 특히 5 내지 15 g/m²·day인 것이 바람직하다. 여기서, 본 발명의 실리콘 수지 조성물의 수증기 투과율을 상기 값으로 하기 위해서는, 상기 비닐레진 (A)의 말단 아릴비닐기 함유 실록산 단위의 양을 20 mol% 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 수증기 투과율은 JIS K 7129에 준거하여 리시(Lyssy)법(장치명 리시(Lyssy)사 L80-5000)에 의해 측정할 수 있다.

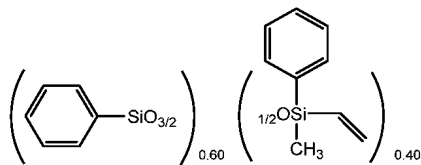
[0132] 본 발명의 실리콘 수지 조성물의 경화물은 가스 투과성이 낮고, 상기 경화물에 의해 밀봉하여 얻어지는 광 반도체 장치는 경화물의 변색이 억제되어, 반사 효율의 내구성이 우수한 광 반도체 장치가 된다.

[0133] [실시예]

[0134] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내고, 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기의 실시예로 제한되는 것이 아니다.

[0135] [합성예 1]

[0136] 플라스크에 크실렌 718 g, 물 2,571 g을 가하고, 페닐트리클로로실란 1,269.6 g(6.00 mol), 비스(메틸페닐비닐 실록산) 621.08 g(2.00 mol), 크실렌 1,078 g을 혼합한 것을 적하하였다. 적하 종료 후 3시간 교반하고, 폐산 분리하고 수세하였다. 공비 탈수 후에 50 질량% KOH 수용액 19.26 g(0.172 mol)을 가하고, 내온 150℃에서 철야 가열 환류를 행하였다. 트리메틸클로로실란 31.7 g(0.293 mol), 아세트산칼륨 28.7 g(0.293 mol)으로 중화하고, 여과 후 용제를 감압증류 제거하고, 메탄올로 세정하고 다시 증류 제거하여, 하기 평균 조성식으로 표시되는 실록산 수지(수지 1)를 합성하였다. 얻어진 실록산 수지의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 1,400이고, 비닐 당량은 0.233 mol/100 g이었다.

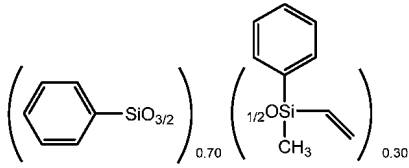


[0137]

[0138] [합성예 2]

[0139] 플라스크에 크실렌 1,142 g, 물 4,629 g을 가하고, 페닐트리클로로실란 2,285 g(10.8 mol), 비스(메틸페닐비닐 실록산) 718.7 g(2.31 mol), 크실렌 1,712 g을 혼합한 것을 적하하였다. 적하 종료 후 3시간 교반하고, 폐산 분리하고 수세하였다. 공비 탈수 후에 50 질량% KOH 수용액 20.64 g(0.184 mol)을 가하고, 내온 150℃에서 철야 가열 환류를 행하였다. 트리메틸클로로실란 34.0 g(0.313 mol), 아세트산칼륨 30.7 g(0.313 mol)으로 중화하고, 여과 후 용제를 감압증류 제거하고, 메탄올로 세정하고 다시 감압증류 제거하여, 하기 평균 조성식으로 표시되는 실록산 수지(수지 2)를 합성하였다. 얻어진 실록산 수지의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평

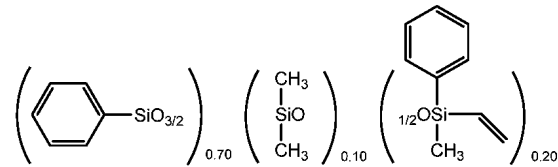
균 분자량은 1,770이고, 비닐 당량은 0.186 mol/100 g이었다.



[0140]

[0141] [합성예 3]

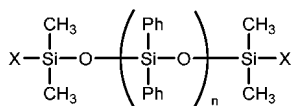
[0142] 플라스크에 크실렌 1,050 g, 물 5,096 g을 가하고, 페닐트리클로로실란 2,285 g(10.8 mol), 디메틸디클로로실란 199 g(1.54 mol), 비스(메틸페닐비닐실록산) 479 g(1.54 mol), 크실렌 1,576 g을 혼합한 것을 적하하였다. 적하 종료 후 3시간 교반하고, 폐산분리하고 수세하였다. 공비 탈수 후에 50 질량% KOH 수용액 21.82 g(0.194 mol)을 가하고, 150℃에서 철야가열 환류를 행하였다. 트리메틸클로로실란 35.8 g(0.330 mol), 아세트산칼륨 32.4 g(0.330 mol)으로 중화하고, 여과 후 용제를 감압증류 제거하여, 하기 평균 조성식으로 표시되는 실록산 수지(수지 3)를 합성하였다. 얻어진 실록산 수지의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 1,850이고, 비닐 당량은 0.161 mol/100 g이었다.



[0143]

[0144] [합성예 4]

[0145] 플라스크에 디페닐디메톡시실란 5,376 g(22.0 mol), 아세토니트릴 151.8 g을 투입하고, 10℃ 이하까지 냉각하고, 이하의 적하 반응을 내온 10℃ 이하에서 행하였다. 농황산 303.69 g을 적하하고, 물 940.36 g을 1시간에 적하하고, (HSiMe₂)₂O 2,216 g(16.5 mol)을 적하하고, 철야교반하였다. 폐산분리를 행하고, 수세하고, 감압증류 제거를 행하고, 하기 식으로 표시되는 오르가노하이드로젠폴리실록산 1을 합성하였다. 수소 가스 발생량은 90.32 ml/g(0.403 mol/100 g)이었다.

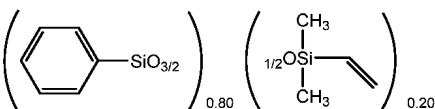


[0146]

[0147] (식 중, n=2.0(평균), X는 수소 원자가 95.0 몰%, 알콕시기와 수산기의 합계가 5.0 몰%임)

[0148] [합성예 5]

[0149] 플라스크에 크실렌 1,000 g, 물 5,014 g을 가하고, 페닐트리클로로실란 2,285 g(10.8 mol), 비닐디메틸클로로실란 326 g(2.70 mol), 크실렌 1,478 g을 혼합한 것을 적하하였다. 적하 종료 후 3시간 교반하고, 폐산분리하고 수세하였다. 공비 탈수 후에 KOH 6 g(0.15 mol)을 가하고, 150℃에서 철야가열 환류를 행하였다. 트리메틸클로로실란 27 g(0.25 mol), 아세트산칼륨 24.5 g(0.25 mol)으로 중화하고, 여과 후 용제를 감압증류 제거하여, 하기 평균 조성식으로 표시되는 실록산 수지(수지 4)를 합성하였다. 얻어진 실록산 수지의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 1,820이고, 비닐 당량은 0.131 mol/100 g이었다.

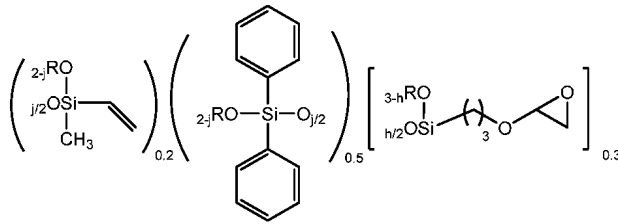


[0150]

[0151] [합성예 6]

[0152] 비닐메틸디메톡시실란 264.46 g(2.00 mol), 디페닐디메톡시실란 733.08 g(3.00 mol), 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란 1,181.5 g(5.00 mol), IPA 2,700 ml를 투입하고, 25 질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 82.00 g, 물 740 g을 가하여 혼합하고, 3시간 교반하였다. 톨루엔을 가하고, 인산이수소나트륨 수용액으로 중

화하고, 수세를 행하고, 감압증류 제거를 행하여, 하기 평균 조성식으로 표시되는 접착 부여제를 합성하였다.



[0153]

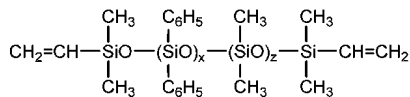
[0154] (식 중, h=1, 2 또는 3, j=1 또는 2, R=수소 원자, 메틸기 또는 이소프로필기인 화합물의 혼합물.)

[0155] [실시예 1 내지 5]

[0156] 합성예 1 내지 4, 6으로 제조한 각 성분 및 이하의 성분을 표 1에 나타내는 조성으로 혼합하여 실리콘 수지 조성물을 제조하였다.

[0157] (A') 하기 화학식으로 표시되는 분자쇄 양쪽 말단 비닐디메틸실록시기 함유 페닐메틸폴리실록산

[0158] 페닐기 함유율: 30 질량%, 비닐 당량: 0.0185 mol/100 g

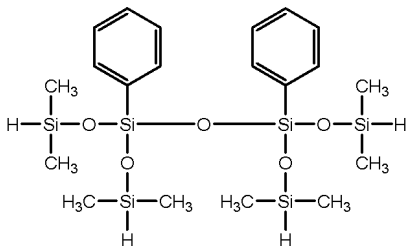


[0159]

[0160] (식 중, x는 30, z는 68임)

[0161] (B) 하기 화학식으로 표시되는 페닐기 함유 분지형 메틸하이드로젠폴리실록산 2

[0162] 수소 가스 발생량: 170.24 ml/g(0.760 mol/100 g)



[0163]

[0164] (C) 백금 촉매: 염화백금산의 옥틸 알코올 변성 용액(백금 농도 2 질량%)

[0165] [비교예 1, 2]

[0166] 합성예 5 및 상기 성분을 표 1에 나타내는 비율로 혼합하여 실리콘 수지 조성물을 제조하였다.

[0167] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1, 2의 실리콘 수지 조성물을, 150℃/4시간으로 가열 성형(세로×가로×두께=110 mm×120 mm×2 mm)하여 경화물을 형성하고, 외관을 육안으로 관찰하였다. 또한, JIS K 6301에 준거하여 인장 강도, 경도(A형 및 D형 스프링 시험기를 이용하여 측정) 및 신장율을 측정하였다. 또한, JIS K 7129에 준거하여 리시법(장치명 리시사 L80-5000)에 의해 투습도를 측정하였다.

[0168] 또한, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1, 2의 실리콘 수지 조성물의 경화물로 밀봉한 광 반도체 장치를 제작하였다.

[0169] LED 장치의 제작

[0170] 저면에 두께 2 μm의 은 도금을 실시한 구리제 리드 프레임을 배치한 컵상의 LED용 프리몰드 패키지(3 mm×3 mm×1 mm, 개구부의 직경 2.6 mm)에 대하여, 감압 하에서 Ar 플라즈마(출력 100 W, 조사 시간 10초) 처리를 행하여, 상기 저면의 상기 리드 프레임에 InGaN계 청색 발광 소자의 전극을 은 페이스트(도전성 접착제)를 이용하여 접속함과 함께, 상기 발광 소자의 카운터 전극을 금 와이어로 카운터 리드 프레임에 접속하고, 각종 부가 경화형 실리콘 수지 조성물을 패키지 개구부에 충전하여, 60℃에서 1시간, 추가로 150℃에서 4시간 경화시켜 밀봉하

였다.

[0171] 이와 같이 하여 얻어진 LED 장치를 25 mA의 전류를 흘려 점등시키면서 10 ppm의 농도로 황화수소를 발생시키고, 100℃ 황화수소 분위기 하에서 100시간 방치한 후, 패키지 내의 은 도금 표면 근방의 변색 정도를 육안으로 조사하였다.

[0172] 또한, 제작한 LED 장치 5개를 이용하여, 온도 사이클 시험(-40℃×10분간↔ 100℃×10분간을 200 사이클)과, 60℃/90% RH 하에서 500시간 LED 점등 시험을 행하여, 패키지 계면의 접착 불량, 균열의 유무 및 변색의 유무를 육안으로 관찰하였다.

[0173] 이들의 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

배합량		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
Si-H/Si-Vi	몰비	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
수지 1	질량부	61.2						
수지 2	질량부		66.4			59.3		
수지 3	질량부			69.5	64.0			
수지 4	질량부						69.4	77
말단 비닐디메틸 실록시기 페닐 메틸폴리실록산	질량부				10.0	10.0	10	
하이드로젠 폴리실록산 1	질량부	38.8	33.6	30.5	23.0	30.7	15.4	18
하이드로젠 폴리실록산 2	질량부				3		5.2	5
백금 촉매	질량부	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
접착 부여제	질량부	4	4	4	4	4	4	4
평가 결과								
경화 후 외관		무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명
경도	Type A	-	-	88	92	89	87	-
	Type D	48	56	22	43	22	22	47
인장 강도	MPa	3.6	3.1	3.5	1.7	2.6	1.9	0.9
신장률	%	115	80	100	120	185	65	15
투습도	g/m ² ·day	9	9	10	12	12	19	17
황화 시험	변색의 유무	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	갈변	약간 갈변
온도 사이클 시험	불량 개수/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5 (균열)	5/5 (균열)
	변색의 유무	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명
고온 고습 점등 시험	불량 개수/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5 (균열)	3/5 (균열)
	변색의 유무	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명

주: Si-Vi 는, (A) 성분, (A') 성분, 접착 부여제의 합계이다.

[0174]

[0175] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실리콘 수지 조성물의 경화물은 투습성이 낮아, 황화 시험에서도 변색이 발생하지 않았다. 또한, 신뢰성 시험을 행하더라도, 균열, 박리의 발생은 보이지 않았다.

산업상 이용가능성

[0176]

본 발명의 실리콘 수지 조성물은 일반적인 페닐계 실리콘을 이용한 조성물에 비하여 가스 투과성이 낮은 경화물을 제공하여, 내가스투과성이 우수한 광 반도체 장치를 제공할 수 있어, 광 반도체 소자 밀봉용으로서 바람직하게 사용된다.