



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0100930
(43) 공개일자 2015년09월02일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/14 (2006.01) C08L 83/06 (2006.01)
H01L 33/56 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08G 77/14 (2013.01)
C08L 83/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7020575</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년12월24일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년07월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/085315</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/104390
국제공개일자 2014년07월03일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2012-288120 2012년12월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드
일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1</p> <p>(72) 발명자
이이무라 도모히로
일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사카이간
2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내
니시지마 가즈히로
일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사카이간
2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장훈</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 실리콘 조성물, 이의 경화물 및 광반도체 장치**

(57) 요약

본 발명은, (A) 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 갖는 오가노폴리실록산 수지; (B) 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 가지며 어떠한 규소-결합 수소 원자도 갖지 않는 직쇄 오가노폴리실록산; (C) 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹, 또는 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함하는 그룹을 갖는 오가노폴리실록산; 및 (D) 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함하는, 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 실리콘 조성물은, 탁월한 취급성 및 작업성을 가지며, 높은 굴절률 및 낮은 가스 투과성을 갖는 경화물을 형성할 수 있다.

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

H01L 33/56 (2013.01)

(72) 발명자

스토 미치타카

일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-2

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

후루카와 하루히코

일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-2

다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

모리타 요시쓰구

일본 2990108 치바켄 이치하라시 치구사카이간 2-2

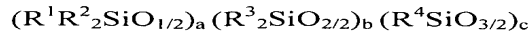
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내

특허청구의 범위

청구항 1

경화성 실리콘 조성물로서,

(A) 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 가지며, 평균 단위식:

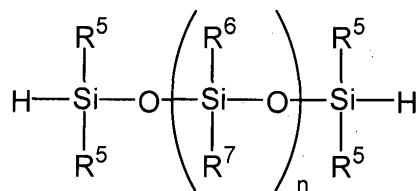


(여기서, R^1 은 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹이고; R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이고; R^3 은 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹, 또는 페닐 그룹이고; R^4 는 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이고; a, b 및 c는 $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.7$, $0.1 \leq c < 0.9$, 및 $a + b + c = 1$ 이 되게 충족시키는 수이다)

으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지;

(B) 당해 조성물에 0 내지 70질량%의 양으로 존재하는, 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 가지며 어떠한 규소-결합 수소 원자도 갖지 않는 직쇄 오가노폴리실록산;

(C) 화학식:



(여기서, R^5 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이고; R^6 은 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹, 또는 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹 함유 그룹이고; R^7 은 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 또는 페닐 그룹이고; n은 1 내지 100의 정수이다)

으로 표시되고, 당해 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 수가, 성분(A) 및 성분(B) 중의 전체 알케닐 그룹 1mol 당 0.1 내지 5mol이 되게 하는 양으로 존재하는 오가노폴리실록산; 및

(D) 유효량의 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A) 중의 R^4 가 페닐 그룹 또는 나프틸 그룹인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(C) 중의 R^6 이 나프틸 그룹인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 실리콘 조성물을 경화시킴으로써 제조되는, 경화물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 실리콘 조성물의 경화물에 의해 밀봉된 광반도체 소자를 포함하는, 광반도체 장치.

명세서

기술분야

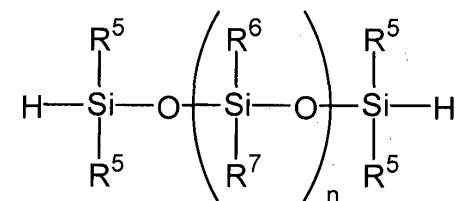
- [0001] 본 발명은, 경화성 실리콘 조성물, 상기 조성물을 경화시킴으로써 형성된 경화물(cured product), 및 상기 조성물을 사용하여 제조된 광반도체 장치에 관한 것이다.
- [0002] 2012년 12월 28일에 출원된 일본 특허 출원 제2012-288120호에 대해 우선권을 주장하며, 상기 특허 출원의 내용이 본원에 참고로 포함된다.

배경기술

- [0003] 경화성 실리콘 조성물은, 발광 다이오드(LED)와 같은 광반도체 장치에서 광반도체 소자용 밀봉재 또는 보호 코팅재로서 사용된다. 그러나, 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 가스 투과성이 높기 때문에, 부식성 가스로 인한 밀봉재의 변색 및 LED 기판 상에 도금된 은의 부식으로 인한 휘도의 감소와 같은 문제점들이, 광 강도가 높으며 다량의 열을 발생시키는 고휘도 LED에서 발생한다.
- [0004] 따라서, 낮은 가스 투과성을 갖는 경화물을 형성하는 경화성 실리콘 조성물이 일본 미심사 특허 출원 공보 제 2012-052045 A호에 제안되어 있으나, 상기 경화성 실리콘 조성물은 점도가 높고 취급성 및 작업성(processability)이 불량하며 이의 경화물의 가스 투과성이 충분히 낮지 않다는 문제가 있다.
- [0005] 본 발명의 목적은, 탁월한 취급성 및 작업성을 가지며, 높은 굴절률 및 낮은 가스 투과성을 갖는 경화물을 형성하는 경화성 실리콘 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 또 다른 목적은, 높은 굴절률 및 낮은 가스 투과성을 갖는 경화물을 제공하고, 탁월한 신뢰성을 갖는 광반도체 장치를 제공하는 것이다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은,
- [0007] (A) 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 가지며, 평균 단위식:
- [0008] $(R^1R^2SiO_{1/2})_a(R^3_2SiO_{2/2})_b(R^4SiO_{3/2})_c$
- [0009] (여기서, R^1 은 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹이고; R^2 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이고; R^3 은 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹, 또는 페닐 그룹이고; R^4 는 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이고; a, b 및 c는 $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.7$, $0.1 \leq c < 0.9$, 및 $a + b + c = 1$ 이 되게 충족시키는 수이다)
- [0010] 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지;
- [0011] (B) 당해 조성물에 0 내지 70질량%의 양으로 존재하는, 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 가지며 어떠한 규소-결합 수소 원자도 갖지 않는 직쇄 오가노폴리실록산;
- [0012] (C) 화학식:



- [0013]
- [0014] (여기서, R^5 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이고; R^6 은 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹, 또는 축

합 폴리사이클릭 방향족 그룹 함유 그룹이고; R^7 은 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 또는 페닐 그룹이고; n은 1 내지 100의 정수이다)

[0015] 으로 표시되고, 당해 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 수가, 성분(A) 및 성분(B) 중의 전체 알케닐 그룹 1mol 당 0.1 내지 5mol이 되게 하는 양으로 존재하는 오가노폴리실록산; 및

[0016] (D) 유효량의 하이드로실릴화 반응 촉매

[0017] 를 포함한다.

[0018] 본 발명의 경화물은, 상기 언급된 경화성 실리콘 조성물을 경화시킴으로써 형성된다.

[0019] 본 발명의 광반도체 장치는, 광반도체 소자를 상기 기재된 경화성 실리콘 조성물의 경화물로 밀봉시킴으로써 제조된다.

[0020] [발명의 효과]

[0021] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은, 탁월한 취급성 및 작업성을 가지며, 높은 굴절률 및 낮은 가스 투과성을 갖는 경화물을 형성한다. 또한, 본 발명의 경화물은 높은 굴절률 및 낮은 가스 투과성을 갖는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 광반도체 장치는 탁월한 신뢰성을 나타내는 것을 특징으로 한다.

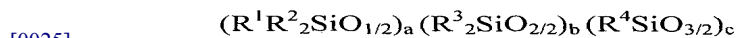
도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 본 발명의 광반도체 장치의 일례인 LED의 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 먼저, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 상세하게 설명할 것이다.

[0024] 성분(A)은 본 조성물의 베이스(base) 화합물이며, 평균 단위식:



[0026] 으로 표시되며 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 갖는, 오가노폴리실록산 수지이다.

[0027] 상기 식에서, R^1 은 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹이며, 이의 예는 비닐 그룹, 알릴 그룹, 부테닐 그룹, 펜테닐 그룹, 헥세닐 그룹, 헵테닐 그룹, 옥테닐 그룹, 노네닐 그룹, 데세닐 그룹, 운데세닐 그룹 및 도데세닐 그룹을 포함하며, 비닐 그룹이 바람직하다.

[0028] 상기 식에서, R^2 는 동일하거나 또는 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이다. R^2 의 알킬 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹 및 도데실 그룹을 포함하고, 메틸 그룹이 바람직하다. R^2 의 알케닐 그룹의 예는 R^1 에 대해 기재된 것과 동일한 그룹을 포함한다. 이들 중, 비닐 그룹이 바람직하다. R^2 의 아릴 그룹의 예는 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 크실릴 그룹, 나프틸 그룹, 안트라세닐 그룹, 페난트릴 그룹, 피레닐 그룹, 및 이들 아릴 그룹의 수소 원자를 메틸 그룹 및 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹; 메톡시 그룹 및 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹; 또는 염소 원자 및 브롬 원자와 같은 할로겐 원자로 치환시킨 그룹을 포함한다. 이들 중, 페닐 그룹 및 나프틸 그룹이 바람직하다. R^2 의 아르알킬 그룹의 예는 벤질 그룹, 펜에틸 그룹, 나프틸 에틸 그룹, 나프틸 프로필 그룹, 안트라세닐 에틸 그룹, 페난트릴 에틸 그룹, 피레닐 에틸 그룹, 및 이들 아르알킬 그룹의 수소 원자를 메틸 그룹 및 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹; 메톡시 그룹 및 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹; 또는 염소 원자 및 브롬 원자와 같은 할로겐 원자로 치환시킨 그룹을 포함한다.

[0029] 상기 식에서, R^3 은 동일하거나 또는 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹, 또는 페닐 그룹이다. R^3 의 알킬 그룹의 예는, 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 알킬 그룹을 포함하며, 상기 알킬 그룹은 바람직하게는 메틸 그룹이다. R^3 의 알케닐 그룹의 예는 R^1 에 대해 기재된 것과 동일한 그룹을 포함한다. 이들 중, 비닐 그룹이 바람직하다.

[0030] 상기 식에서, R^4 는 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이다. R^4 의 아릴 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 아릴 그룹을 포함하며, 상기 아릴 그룹은 바람직하게는 페닐 그룹 또는 나프틸 그룹이다. R^4 의 아르알킬 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 아르알킬 그룹을 포함한다.

[0031] 상기 식에서, a, b 및 c는 각각 $0.01 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.7$, $0.1 \leq c < 0.9$, 및 $a + b + c = 1$ 을 충족시키는 수이며, 바람직하게는 $0.05 \leq a \leq 0.45$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0.4 \leq c < 0.85$, 및 $a + b + c = 1$ 을 충족시키는 수이고, 더욱 더 바람직하게는 $0.05 \leq a \leq 0.4$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0.45 \leq c < 0.8$, 및 $a + b + c = 1$ 을 충족시키는 수이다. 이것은, a가 상기 언급된 범위의 하한 이상인 경우, 경화물의 가스 투과성이 감소되기 때문이고, a가 상기 언급된 범위의 상한 이하인 경우, 경화물에서 점착성이 거의 발생하지 않기 때문이다. 이것은 또한, b가 상기 기재된 범위의 상한 이하인 경우, 경화물의 경도가 양호하고 신뢰성이 향상되기 때문이다. 이것은 또한, c가 상기 기재된 범위의 하한 이상인 경우, 경화물의 굴절률이 양호하기 때문이고, c가 상기 기재된 범위의 상한 이하인 경우, 경화물의 기계적 특성이 향상되기 때문이다.

[0032] 성분(A)은 상기 기재된 평균 단위식으로 표시되지만, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서, 화학식: $R^8_3SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위, 화학식: $R^9SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위, 또는 화학식: $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위를 가질 수도 있다. 상기 화학식에서, R^8 은 동일하거나 또는 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹, 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이다. R^8 의 알킬 그룹의 예는 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 알킬 그룹을 포함한다. R^8 의 아릴 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 아릴 그룹을 포함한다. R^8 의 아르알킬 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 아르알킬 그룹을 포함한다. 상기 화학식에서, R^9 는 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹 또는 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹이다. R^9 의 알킬 그룹의 예는 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 알킬 그룹을 포함한다. R^9 의 알케닐 그룹의 예는 R^1 에 대해 기재된 것과 동일한 그룹을 포함한다. 또한, 성분(A)의 오가노폴리실록산은, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한, 메톡시 그룹, 에톡시 그룹 또는 프로폭시 그룹과 같은 규소-결합 알콕시 그룹 또는 규소-결합 하이드록실 그룹을 함유할 수 있다.

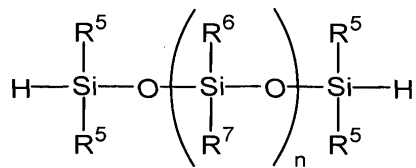
[0033] 본 조성물의 경화물에 유연성(softness), 신장성 및 가요성을 부여하기 위한 임의의 성분인 성분(B)은, 하나의 분자 중에 적어도 2개의 알케닐 그룹을 가지며 어떠한 규소-결합 수소 원자도 갖지 않는 직쇄 오가노폴리실록산이다. 성분(B) 중의 알케닐 그룹의 예는, 비닐 그룹, 알릴 그룹, 부테닐 그룹, 펜테닐 그룹, 헥세닐 그룹, 헵테닐 그룹, 옥테닐 그룹, 노네닐 그룹, 데세닐 그룹, 운데세닐 그룹 및 도데세닐 그룹과 같은 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 그룹을 포함한다. 이들 중, 비닐 그룹이 바람직하다. 또한, 성분(B) 중의 알케닐 그룹 이외에 규소 원자에 결합하는 그룹은, 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹 및 도데실 그룹과 같은 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹; 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 크실릴 그룹, 나프틸 그룹, 안트라세닐 그룹, 페난트릴 그룹, 피레닐 그룹과 같은 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹, 및 이들 아릴 그룹의 수소 원자를 메틸 그룹 또는 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹, 메톡시 그룹 및 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹, 및 염소 원자 및 브롬 원자와 같은 할로젠 원자로 치환시켜 수득한 그룹; 벤질 그룹, 펜에틸 그룹, 나프틸 에틸 그룹, 나프틸 프로필 그룹, 안트라세닐 에틸 그룹, 페난트릴 에틸 그룹, 피레닐 에틸 그룹과 같은 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹, 및 이들 아르알킬 그룹의 수소 원자를 메틸 그룹 또는 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹, 메톡시 그룹 및 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹, 및 염소 원자 및 브롬 원자와 같은 할로젠 원자로 치환시켜 수득한 그룹; 및 클로로메틸 그룹 및 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹과 같은 1 내지 12개의 탄소를 갖는 할로겐화 알킬 그룹을 포함하며, 메틸 그룹 또는 페닐 그룹이 바람직하다.

[0034] 이러한 성분(B)의 예는, 분자 양쪽 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된(capped) 디메틸실록산과 메틸비닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된 메틸비닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된, 디메틸실록산, 메틸비닐실록산 및 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸실록산과 메틸비닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 디메틸비

닐실록시 그룹으로 캡핑된, 디메틸실록산, 메틸비닐실록산 및 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 메틸페닐비닐실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 디페닐비닐실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 메틸페닐비닐실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐실록산과 디페닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 디페닐비닐실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐실록산과 디페닐실록산의 공중합체, 및 이들 오가노폴리실록산 중 2가지 이상의 유형의 혼합물을 포함한다.

[0035] 본 조성물에서, 성분(B)의 함유량은 경우에 따라 결정할 수 있지만, 바람직하게는 본 조성물의 0 내지 70질량%의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 0 내지 50질량%의 범위 내이고, 특히 바람직하게는 0 내지 40질량%의 범위 내이다. 이는, 성분(B)의 함유량이 상기 언급된 범위의 상한 이하인 경우, 경화물의 가스 투과성을 증가시키지 않고서 경화물에 유연성, 신장성 및 가요성을 부여하는 것이 가능하고, 본 조성물을 사용하여 제조된 광반도체 장치의 신뢰성을 향상시키는 것도 가능하기 때문이다.

[0036] 성분(C)은, 본 조성물의 가교결합제이며, 화학식:



[0037]

[0038] 으로 표시되는 오가노폴리실록산이다.

[0039] 상기 화학식에서, R^5 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이다. R^5 의 알킬 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 알킬 그룹을 포함하고, 상기 알킬 그룹은 바람직하게는 메틸 그룹이다. R^5 의 아릴 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 아릴 그룹을 포함하고, 상기 아릴 그룹은 바람직하게는 페닐 그룹 또는 나프틸 그룹이다. R^5 의 아르알킬 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 아르알킬 그룹을 포함한다.

[0040] 상기 화학식에서, R^6 은 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹, 또는 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함하는 그룹이다. R^6 의 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹의 예는 나프틸 그룹, 안트라세닐 그룹, 페난트릴 그룹, 피레닐 그룹, 및 수소 원자를 메틸 그룹, 에틸 그룹 등과 같은 알킬 그룹; 메톡시 그룹, 에톡시 그룹 등과 같은 알콕시 그룹; 또는 염소 원자, 브롬 원자 등과 같은 할로겐 원자로 치환시킨 이러한 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함한다. 이들 중, 나프틸 그룹이 바람직하다. R^6 의 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함하는 그룹의 예는 나프틸 에틸 그룹, 나프틸 프로필 그룹, 안트라세닐 에틸 그룹, 페난트릴 에틸 그룹, 피레닐 에틸 그룹, 및 수소 원자를 메틸 그룹 또는 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹; 메톡시 그룹 또는 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹, 또는 염소 원자 또는 브롬 원자와 같은 할로겐 원자로 치환시킨 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함하는 이러한 그룹을 포함한다.

[0041] 상기 화학식에서, R^7 은 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 또는 페닐 그룹이다. R^7 의 알킬 그룹의 예는 상기 언급된 R^2 에 대해 기재된 것과 동일한 알킬 그룹을 포함한다. 이들 중, 메틸 그룹이 바람직하다.

[0042] 상기 화학식에서, n 은 1 내지 100의 범위 내의 정수, 바람직하게는, 1 내지 50의 범위 내의 정수, 특히 바람직하게는, 1 내지 20의 범위 내의 정수이다. 이것은, n 이 상기 언급된 범위의 상한 이하인 경우, 수득한 조성물의 취급성 및 작업성이 향상되기 때문이다.

[0043] 이러한 성분(C)의 오가노폴리실록산의 제조방법은 특별히 한정되지 않지만, 예로는, 화학식: $\text{R}^6\text{R}^7\text{SiX}_2$ 로 표시되는 실란 화합물(I-1), 화학식: $(\text{R}^6\text{R}^7\text{SiO})_p$ 로 표시되는 사이클릭 실록산 화합물(I-2), 또는 화학식: $\text{HO}(\text{R}^6\text{R}^7\text{SiO})_p\text{H}$ 로 표시되는 직쇄 오가노실록산(I-3), 화학식: $\text{HR}^5_2\text{SiOSiR}^5_2\text{H}$ 로 표시되는 디실록산(II-1)

및/또는 화학식: HR^5_2SiX 로 표시되는 실란 화합물(II-2)을, 산 또는 알칼리의 존재하에, 가수분해/축합 반응시키는 방법이 있다.

[0044] 상기 화학식에서, R^5 는 동일하거나 상이하며, 각각 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹 또는 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹이며, 이의 예는 상기 기재된 것과 동일한 그룹들이다. 상기 화학식에서, R^6 은 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹, 또는 축합 폴리사이클릭 방향족 그룹을 포함하는 그룹이며, 이의 예는 상기 기재된 것과 동일한 그룹들이다. 상기 화학식에서, R^7 은 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 또는 페닐 그룹이며, 이의 예는 상기 기재된 것과 동일한 그룹들이다. 상기 화학식에서, p는 3 이상의 정수이고, r은 2 이상의 정수이다. 상기 화학식에서, X는 메톡시 그룹, 에톡시 그룹 또는 프로폭시 그룹과 같은 알콕시 그룹; 아세톡시 그룹과 같은 아실옥시 그룹; 염소 원자 또는 브롬 원자와 같은 할로겐 원자; 또는 하이드록실 그룹이다.

[0045] 이러한 실란 화합물(I-1)의 예는 나프틸메틸디메톡시실란, 안트라세닐메틸디메톡시실란, 페난트릴메틸디메톡시실란, 피레닐메틸디메톡시실란, 나프틸에틸디메톡시실란, 안트라세닐에틸디메톡시실란, 페난트릴에틸디메톡시실란, 피레닐에틸디메톡시실란, 나프틸페닐디메톡시실란, 안트라세닐페닐디메톡시실란, 페난트릴페닐디메톡시실란, 피레닐페닐디메톡시실란, 나프틸페닐디메톡시실란, 안트라세닐페닐디메톡시실란, 페난트릴페닐디메톡시실란 및 피레닐페닐디메톡시실란과 같은 알콕시실란; 나프틸메틸디클로로실란, 안트라세닐메틸디클로로실란, 페난트릴메틸디클로로실란, 피레닐메틸디클로로실란, 나프틸에틸디클로로실란, 안트라세닐에틸디클로로실란, 페난트릴에틸디클로로실란, 피레닐에틸디클로로실란, 나프틸페닐디클로로실란, 안트라세닐페닐디클로로실란, 페난트릴페닐디클로로실란 및 피레닐페닐디클로로실란과 같은 할로실란; 및 나프틸메틸다이하이드록시실란, 안트라세닐메틸다이하이드록시실란, 페난트릴메틸다이하이드록시실란, 피레닐메틸다이하이드록시실란, 나프틸페닐다이하이드록시실란, 안트라세닐페닐다이하이드록시실란, 페난트릴페닐다이하이드록시실란 및 피레닐페닐다이하이드록시실란과 같은 하이드록시실란을 포함한다.

[0046] 또한, 사이클릭 실록산 화합물(I-2)의 예는 사이클릭 나프틸메틸실록산, 사이클릭 나프틸페닐실록산, 사이클릭 안트라세닐메틸실록산, 사이클릭 안트라세닐페닐실록산, 사이클릭 페난트릴메틸실록산 및 사이클릭 페난트릴페닐실록산을 포함한다.

[0047] 또한, 직쇄 오가노실록산(I-3)의 예는, 분자 양쪽 말단이 실란을 그룹으로 캡핑된 나프틸메틸폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 실란을 그룹으로 캡핑된 나프틸페닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 실란을 그룹으로 캡핑된 안트라세닐메틸폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 실란을 그룹으로 캡핑된 안트라세닐페닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 실란을 그룹으로 캡핑된 페난트릴메틸폴리실록산 및 분자 양쪽 말단이 실란을 그룹으로 캡핑된 페난트릴페닐폴리실록산을 포함한다.

[0048] 디실록산(II-1)의 예는 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3-디페닐-1,3-디메틸디실록산, 1,3-디나프틸-1,3-디메틸디실록산 및 1,3-디안트라세닐-1,3-디메틸디실록산을 포함한다.

[0049] 실란 화합물(II-2)의 예는 디메틸메톡시실란, 메틸페닐메톡시실란, 메틸나프틸메톡시실란, 안트라세닐메틸메톡시실란, 디메틸에톡시실란, 메틸페닐에톡시실란, 메틸나프틸에톡시실란 및 안트라세닐메틸에톡시실란과 같은 알콕시실란; 디메틸아세톡시실란, 메틸페닐아세톡시실란, 메틸나프틸아세톡시실란 및 안트라세닐메틸아세톡시실란과 같은 아세톡시실란; 디메틸클로로실란, 메틸페닐클로로실란, 메틸나프틸클로로실란 및 안트라세닐메틸클로로실란과 같은 클로로실란; 및 디메틸하이드록시실란, 메틸페닐하이드록시실란, 메틸나프틸하이드록시실란 및 안트라세닐메틸하이드록시실란과 같은 하이드록시실란을 포함한다.

[0050] 사용될 수 있는 산의 예는 염산, 아세트산, 포름산, 질산, 옥살산, 황산, 인산, 폴리인산, 다카복실산, 트리플루오로메탄설폰산, 및 이온 교환 수지를 포함한다.

[0051] 사용될 수 있는 알칼리의 예는 수산화나트륨 및 수산화칼륨과 같은 수산화물; 산화마그네슘 및 산화칼슘과 같은 산화물; 및 트리에틸아민, 디에틸아민, 암모니아, 피콜린, 피리딘 및 1,8-비스(디메틸아미노)나프탈렌과 같은 할로겐화수소 스캐빈저(scavenger)를 포함한다.

[0052] 상기 기재된 제조 방법에서, 유기 용매가 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 유기 용매의 예는 방향족 탄화수소,

지방족 탄화수소, 및 이의 2가지 이상의 유형의 혼합물을 포함한다. 바람직한 유기 용매의 예는 톨루엔 및 크실렌을 포함한다.

[0053]

이러한 유형의 성분(C)의 예는 하기 언급된 것들과 같은 오가노폴리실록산을 포함한다. 화학식에서, Me, Ph, Naph 및 Anth는 각각 메틸 그룹, 페닐 그룹, 나프틸 그룹 및 안트라세닐 그룹을 나타내며, n'는 1 내지 100의 정수이다.



[0054]



[0055]



[0056]

본 조성물 중의 성분(C)의 함유량은, 성분(A) 및 성분(B) 중의 전체 알케닐 그룹 1mol당 성분(C) 중의 규소-결합 수소 원자가 0.1 내지 5mol의 범위 내가 되도록 하는 범위 내이고, 바람직하게는 0.5 내지 2mol의 범위 내가 되도록 하는 범위 내이다. 이것은, 성분(C)의 함유량이 상기 기재된 범위의 하한 이상인 경우, 조성물이 만족스럽게 경화되고, 성분(C)의 함유량이 상기 기재된 범위의 상한 이하인 경우, 경화물의 내열성이 향상되고, 따라서 본 조성물을 사용하여 제조된 광반도체 장치의 신뢰성이 향상되도록 할 수 있기 때문이다.

[0057]

성분(D)은 본 조성물의 경화를 촉진시키기 위한 하이드로실릴화 반응 촉매이며, 이의 예는 백금계 촉매, 로듐계 촉매 및 팔라듐계 촉매를 포함한다. 특히, 성분(D)은 바람직하게는, 본 조성물의 경화를 극적으로 촉진시킬 수 있도록 하는 백금계 촉매이다. 백금계 촉매의 예는 백금 미세 분말, 염화백금산, 염화백금산의 알코올 용액, 백금-알케닐실록산 착체, 백금-올레핀 착체 및 백금-카보닐 착체를 포함하며, 백금-알케닐실록산 착체가 바람직하다.

[0058]

본 조성물에서, 성분(D)의 함유량은 본 조성물의 경화를 촉진시키는 데 유효한 양이지만 하다면 특별히 한정되지 않지만, 성분(D)의 함유량은, 성분(D) 중의 촉매 금속이 질량 단위로, 본 조성물에 대해, 바람직하게는 0.01 내지 500ppm의 범위 내가 되도록 하는 양이고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 100ppm의 범위 내가 되도록 하는 양이고, 특히 바람직하게는 0.01 내지 50ppm의 범위 내가 되도록 하는 양이다. 이것은, 성분(D)의 함유량이 상기 언급된 범위 내에 존재하는 경우, 수득한 조성물의 경화 반응이 촉진되기 때문이다.

[0059]

본 조성물은 또한, 수득한 경화물의 접착성을 향상시키기 위하여, 접착 부여제를 함유할 수 있다. 바람직한 접착 부여제는 하나의 분자 중에 규소 원자에 결합된 적어도 하나의 알콕시 그룹을 갖는 유기규소 화합물이다. 이러한 알콕시 그룹은 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로폭시 그룹, 부톡시 그룹 및 메톡시에톡시 그룹으로 예시되며; 메톡시 그룹이 특히 바람직하다. 또한, 이러한 유기규소 화합물의 규소 원자에 결합된 비-알콕시 그룹은 알킬 그룹, 알케닐 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹, 할로젠화 알킬 그룹 등과 같은 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 그룹; 글리시독시알킬 그룹(예를 들면, 3-글리시독시프로필 그룹, 4-글리시독시부틸 그룹 등), 에폭시사이클로헥실알킬 그룹(예를 들면, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 그룹, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필 그룹 등) 및 옥시라닐알킬 그룹(예를 들면, 4-옥시라닐부틸 그룹, 8-옥시라닐옥틸 그룹 등)과 같은 에폭시 그룹-함유 1가 유기 그룹; 3-메타크릴옥시프로필 그룹 등과 같은 아크릴 그룹-함유 1가 유기 그룹; 및 수소 원자로 예시된다. 이러한 유기규소 화합물은 바람직하게는 규소-결합 알케닐 그룹 또는 규소-결합 수소 원자를 갖는다. 또한, 다양한 유형의 기재에 대해 우수한 접착성을 부여하는 능력으로 인하여, 이러한 유기규소 화합물은 바람직하게는 하나의 분자 중에 적어도 하나의 에폭시 그룹-함유 1가 유기 그룹을 갖는다. 이러한 유형의 유기규소 화합물은 오가노실란 화합물, 오가노실록산 올리고머 및 알킬 실리케이트로 예시된다. 오가노실록산 올리고머 또는 알킬 실리케이트의 분자 구조는 선형 구조, 일부 분지형 선형 구조, 분지쇄 구조, 사이클릭 구조 및 망상(reticulated) 구조로 예시된다. 직쇄 구조, 분지쇄 구조 및 망상 구조가 특히 바람직하다. 이러한 유형의 유

기규소 화합물은 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시 프로필트리메톡시실란 등과 같은 실란 화합물; 하나의 분자 중에 적어도 하나의 규소-결합 알케닐 그룹 및 규소-결합 수소 원자, 및 적어도 하나의 규소-결합 알콕시 그룹을 갖는 실록산 화합물; 하나의 분자 중에 적어도 하나의 규소-결합 알콕시 그룹을 갖는 실란 화합물 또는 실록산 화합물과 하나의 분자 중에 적어도 하나의 규소-결합 하이드록실 그룹 및 적어도 하나의 규소-결합 알케닐 그룹을 갖는 실록산 화합물의 혼합물; 및 메틸 폴리실리케이트, 에틸 폴리실리케이트 및 에폭시 그룹-함유 에틸 폴리실리케이트로 예시된다. 이러한 접착 부여제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 수득한 조성물의 접착성 향상을 보장하기 위하여, 상기 기재된 성분(A) 내지 성분(D)의 총 100질량부에 대해, 0.01 내지 10질량부의 범위 내에 있다.

[0060]

또한, 본 조성물은 또한, 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한, 추가의 임의의 성분으로서 상기 기재된 성분(C) 이외에 오가노하이드로젠폴리실록산을 함유할 수 있다. 이러한 오가노하이드로젠폴리실록산의 예는 분자 양쪽 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된 메틸하이드로젠폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸실록산과 메틸하이드로젠실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된, 디메틸실록산, 메틸하이드로젠실록산 및 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 디메틸하이드로젠실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 메틸페닐하이드로젠실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 디메틸하이드로젠실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸실록산과 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 메틸페닐하이드로젠실록시 그룹으로 캡핑된 디메틸실록산과 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양쪽 말단이 디메틸하이드로젠실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산, 분자 양쪽 말단이 메틸페닐하이드로젠실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산, 화학식 $R'_3SiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위, 화학식 $R'_2HSiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위 및 화학식 $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위를 포함하는 오가노폴리실록산 공중합체, 화학식 $R'_2HSiO_{1/2}$ 로 표시되는 실록산 단위 및 화학식 $SiO_{4/2}$ 로 표시되는 실록산 단위를 포함하는 오가노폴리실록산 공중합체, 화학식 $R'_2HSiO_{2/2}$ 로 표시되는 실록산 단위, 화학식 $R'SiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위 또는 화학식 $HSiO_{3/2}$ 로 표시되는 실록산 단위를 포함하는 오가노폴리실록산 공중합체, 및 2가지 이상의 이러한 오가노폴리실록산의 혼합물을 포함한다. 또한, R' 는 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 그룹, 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 그룹, 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 그룹 또는 1 내지 12개의 탄소를 갖는 할로겐화 알킬 그룹이다. R' 의 알킬 그룹의 예는 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹, 헵틸 그룹, 옥틸 그룹, 노닐 그룹, 데실 그룹, 운데실 그룹, 및 도데실 그룹을 포함한다. 또한, R' 의 아릴 그룹의 예는 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 크실릴 그룹, 나프틸 그룹, 안트라세닐 그룹, 페난트릴 그룹, 피레닐 그룹, 및 이들 아릴 그룹의 수소 원자를 메틸 그룹 또는 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹; 메톡시 그룹 또는 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹; 및 염소 원자 또는 브롬 원자와 같은 할로젠 원자로 치환시켜 수득한 그룹을 포함한다. 또한, R' 의 아르알킬 그룹의 예는 벤질 그룹, 페닐에틸 그룹, 나프틸 에틸 그룹, 나프틸 프로필 그룹, 안트라세닐 에틸 그룹, 페난트릴 에틸 그룹, 피레닐 에틸 그룹, 및 이들 아르알킬 그룹의 수소 원자를 메틸 그룹 또는 에틸 그룹과 같은 알킬 그룹; 메톡시 그룹 또는 에톡시 그룹과 같은 알콕시 그룹; 및 염소 원자 또는 브롬 원자와 같은 할로젠 원자로 치환시켜 수득한 그룹을 포함한다. 또한, R' 의 할로겐화 알킬 그룹의 예는 클로로메틸 그룹 및 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹을 포함한다.

[0061]

반응 억제제, 예를 들면, 2-메틸-3-부틴-2-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 2-페닐-3-부틴-2-올과 같은 알킨 알코올; 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-디메틸-3-헥센-1-인과 같은 엔-인 화합물; 또는 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐사이클로테트라실록산 또는 벤조트리아졸이 본 조성물 중에 임의의 성분으로서 혼합될 수 있다. 본 조성물 중의 반응 억제제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 상기 기재된 성분(A) 내지 성분(D)의 총 100질량부에 대해, 0.0001 내지 5질량부의 범위 내이다.

[0062]

본 조성물은 또한, 임의의 성분으로서 형광 물질을 함유할 수 있다. 이러한 형광 물질은, 예를 들면, 산화물계 형광 물질, 옥시질화물계 형광 물질, 질화물계 형광 물질, 황화물계 형광 물질, 옥시황화물계 형광 물질 등의 황색, 적색, 녹색 및 청색 발광 형광 물질과 같은 발광 다이오드(LED)에서 널리 사용되는 물질로 예시된다. 산화물계 형광 물질의 예는 세륨 이온을 함유하는 이트륨, 알루미늄 및 석류석 유형의 YAG계 녹색 내지 황색 발광 형광 물질; 세륨 이온을 함유하는 테르븀, 알루미늄 및 석류석 유형의 TAG계 황색 발광 형광 물질; 및 세륨 또는 유로퓸 이온을 함유하는 규산염계 녹색 내지 황색 발광 형광 물질을 포함한다. 옥시질화물계 형광 물질의 예는 유로퓸 이온을 함유하는 규소, 알루미늄, 산소, 및 질소 유형의 SiAlON계 적색 내지 녹색 발광 형광 물질을 포함한다. 질화물계 형광 물질의 예는 유로퓸 이온을 함유하는 칼슘, 스트론튬, 알루미늄, 규소 및 질소 유

형의 CASN계 적색 발광 형광 물질을 포함한다. 황화물계 형광 물질의 예는 구리 이온 또는 알루미늄 이온을 함유하는 ZnS계 녹색 발광 형광 물질을 포함한다. 옥시황화물계 형광 물질의 예는 유로퓸 이온을 함유하는 Y_2O_3S 계 적색 발광 형광 물질을 포함한다. 이들 형광 물질은 한가지 유형으로서 또는 두가지 이상의 유형의 혼합물로서 사용될 수 있다. 본 조성물 중의 형광 물질의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 본 조성물 중 바람직하게는 0.1 내지 70질량%의 범위 내이고, 더욱 바람직하게는 1 내지 20질량%의 범위 내이다.

[0063] 또한, 실리카, 유리, 알루미늄, 또는 산화아연과 같은 무기 충전제; 폴리메타크릴레이트 수지 등의 유기 수지 미세 분말; 내열제, 염료, 안료, 난연제, 용매 등은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 수준으로 본 조성물 내에 임의의 성분으로서 혼입될 수 있다.

[0064] 임의의 성분으로서 첨가되는 성분들 중에서, 공기 중 황-함유 가스로 인한 광반도체 장치에서 은 전극 또는 기관의 은 도금의 변색을 충분히 억제하기 위해, Al, Ag, Cu, Fe, Sb, Si, Sn, Ti, Zr 및 희토류 원소들을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 한가지 유형의 원소의 산화물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말, 알케닐 그룹을 갖지 않는 유기규소 화합물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말, 및 탄산아연의 수화물 미세 분말을 포함하는 그룹으로부터 선택되는, 0.1nm 내지 5 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 적어도 한가지 유형의 미세 분말을 첨가할 수 있다.

[0065] 산화물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말에서, 희토류 원소들의 예는 이트륨, 세륨 및 유로퓸을 포함한다. 상기 산화아연 분말의 표면 상의 산화물의 예는 Al_2O_3 , AgO, Ag_2O , Ag_2O_3 , CuO, Cu_2O , FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Sb_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , Ti_2O_3 , TiO_2 , Ti_3O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , 및 이들 산화물 중 2가지 이상의 유형의 혼합물을 포함한다.

[0066] 유기규소 화합물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말에서, 상기 유기규소 화합물은 알케닐 그룹을 갖지 않으며, 예로는 오가노실란, 오가노실라잔, 폴리메틸실록산, 오가노하이드로겐폴리실록산 및 오가노실록산 올리고머를 포함한다. 구체적인 예는 트리메틸클로로실란, 디메틸클로로실란 및 메틸트리클로로실란과 같은 오가노클로로실란; 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, n-프로필트리메톡시실란 및 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란과 같은 오가노트리알콕시실란; 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란 및 디페닐디메톡시실란과 같은 디오가노디알콕시실란; 트리메틸메톡시실란 및 트리메틸에톡시실란과 같은 트리오가노알콕시실란; 이들 오가노알콕시실란의 부분 축합물; 헥사메틸디실라잔과 같은 오가노실라잔; 폴리메틸실록산, 오가노하이드로겐폴리실록산, 실란올 그룹 또는 알콕시 그룹을 갖는 오가노실록산 올리고머, 및 $R^{10}SiO_{3/2}$ 단위(여기서, R^{10} 은, 메틸 그룹, 에틸 그룹 또는 프로필 그룹과 같은 알킬 그룹; 및 페닐 그룹과 같은 아릴 그룹을 예로서 포함하는, 알케닐 그룹을 제외한 1가 탄화수소 그룹이다) 또는 $SiO_{4/2}$ 단위로 이루어지고, 실란올 그룹 또는 알콕시 그룹을 갖는 수지형 오가노폴리실록산을 포함한다.

[0067] 탄산아연의 수화물 미세 분말은, 탄산아연에 물이 결합된 화합물이고, 바람직한 화합물은 105°C에서 3시간 동안의 가열 조건하에 질량 감소율이 적어도 0.1wt%인 화합물이다.

[0068] 산화아연의 함유량은, 질량 단위로, 조성물의 1ppm 내지 10%의 범위 내의 양, 바람직하게는 1ppm 내지 5%의 범위 내의 양이다. 이것은, 상기 성분의 함유량이 상기 기재된 범위의 하한 이상인 경우, 황-함유 가스로 인한 광반도체 장치에서 은 전극 또는 기관의 은 도금의 변색을 충분히 억제하고, 상기 함유량이 상기 기재된 범위의 상한 이하인 경우, 수득한 조성물의 유동성이 감소되지 않기 때문이다.

[0069] 또한, 본 조성물은 공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 또는 기관의 은 도금의 변색을 추가로 억제할 수 있는 임의의 성분으로서 트리아졸계 화합물을 함유할 수도 있다. 이러한 성분의 예는 1H-1,2,3-트리아졸, 2H-1,2,3-트리아졸, 1H-1,2,4-트리아졸, 4H-1,2,4-트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 1H-1,2,3-트리아졸, 2H-1,2,3-트리아졸, 1H-1,2,4-트리아졸, 4H-1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 톨릴트리아졸, 카복시벤조트리아졸, 1H-벤조트리아졸-5-메틸카복실레이트, 3-아미노-1,2,4-트리아졸, 4-아미노-1,2,4-트리아졸, 5-아미노-1,2,4-트리아졸, 3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 클로로벤조트리아졸, 니트로벤조트리아졸, 아미노벤조트리아졸, 사이클로헥사노[1,2-d]트리아졸, 4,5,6,7-테트라하이드록시톨릴트리아졸, 1-하이드록시벤조트리아졸, 에틸벤조트리아졸, 나프토티리아졸, 1-N,N-비스(2-에틸헥실)-[(1,2,4-트리아졸-1-일)메틸]아민, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]벤조트리아졸, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]톨릴트리아졸, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]카복시벤조트리아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노메틸]벤조트리아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노메틸]톨릴트리아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노메틸]카복시벤조트리아졸, 1-[N,N-비스(2-

하이드록시프로필)아미노메틸]카복시벤조트리아졸, 1-[N,N-비스(1-부틸)아미노메틸]카복시벤조트리아졸, 1-[N,N-비스(1-옥틸)아미노메틸]카복시벤조트리아졸, 1-(2',3'-디-하이드록시프로필)벤조트리아졸, 1-(2',3'-디-카복시에틸)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-디-3급-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-아밀페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-3급-부틸페닐)벤조트리아졸, 1-하이드록시벤조트리아졸-6-카복실산, 1-올레오일벤조트리아졸, 1,2,4-트리아졸-3-올, 5-아미노-3-머캅토-1,2,4-트리아졸, 5-아미노-1,2,4-트리아졸-3-카복실산, 1,2,4-트리아졸-3-카복시아미드, 4-아미노우라졸 및 1,2,4-트리아졸-5-온을 포함한다. 이러한 벤조트리아졸 화합물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 질량 단위로, 조성물의 0.01ppm 내지 3%의 범위 내의 양이고, 바람직하게는 0.1ppm 내지 1%의 범위 내의 양이다.

[0070] 본 조성물은 경화가 실온에서 또는 가열 하에서 발생하는 것이지만, 급속 경화를 달성하기 위해 조성물을 가열하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 바람직하게는 50 내지 200℃이다.

[0071] 이제, 본 발명의 경화물을 상세하게 설명할 것이다.

[0072] 본 발명의 경화물은 상기 언급된 경화성 실리콘 조성물을 경화시킴에 의해 형성된다. 경화물의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 시트 형상 또는 필름 형상을 포함한다. 경화물은 단순 물질로 취급될 수 있거나, 또는 경화물이 광반도체 소자 등을 덮거나 또는 밀봉하는 상태로도 취급될 수도 있다.

[0073] 이제, 본 발명의 광반도체 장치를 상세하게 설명할 것이다.

[0074] 본 발명의 광반도체 장치는, 광반도체 소자를 상기 기재된 경화성 실리콘 조성물의 경화물로 밀봉시켜 제조된다. 본 발명의 이러한 광반도체 장치의 예는 발광 다이오드(LED), 포토커플러(photocoupler) 및 CCD를 포함한다. 광반도체 소자의 예는 발광 다이오드(LED) 칩 및 고체 촬상 장치(solid-state image sensing device)를 포함한다.

[0075] 도 1은 본 발명의 광반도체 장치의 일례인 단일 표면 실장형 LED의 단면도를 도시한 것이다. 도 1에 도시된 LED에서, LED 칩 1을 리드 프레임(lead frame) 2에 다이-본딩(die-bond)하고, 상기 LED 칩 1 및 리드 프레임 3을 본딩 와이어 4에 의해 와이어-본딩(wire-bond)한다. 케이싱 재료(casing material) 5가 상기 LED 칩 1 주위에 제공되며, 상기 케이싱 재료 5 내의 상기 LED 칩 1은 본 발명의 경화성 실리콘 조성물의 경화물 6에 의해 밀봉된다.

[0076] 도 1에 도시한 표면 실장형 LED를 제조하는 방법의 일례는, LED 칩 1을 리드 프레임 2에 다이-본딩하고, 상기 LED 칩 1과 리드 프레임 3을 금 본딩 와이어 4에 의해 와이어-본딩하고, LED 칩 1 주위에 제공된 케이싱 재료 5의 내부를 본 발명의 경화성 실리콘 조성물로 충전시킨 다음, 상기 조성물을 50 내지 200℃로 가열함으로써 경화시키는 방법이다.

[0077] 실시예

[0078] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물, 이의 경화물 및 광반도체 장치를 실시예 및 비교예를 사용하여 이후에 상세히 설명할 것이다. 점도는 25℃에서의 값이고, 실시예 및 비교예에서, Me, Vi, Ph 및 Naph는 각각 메틸 그룹, 비닐 그룹, 페닐 그룹 및 나프틸 그룹을 나타낸다. 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 특성을 하기와 같이 측정하였다.

[0079] [경화물의 굴절률]

[0080] 경화성 실리콘 조성물을 열풍 순환식 오븐에서 150℃에서 2시간 동안 가열함으로써 경화물을 생성한다. 25℃ 및 633nm의 파장에서의 상기 경화물의 굴절률을 굴절률계를 사용하여 측정하였다.

[0081] [경화물의 수증기 투과성]

[0082] 경화성 실리콘 조성물을 프레스(press)를 사용하여 150℃에서 2시간 동안 경화시켜서 두께 1mm의 경화 필름을 생성하였다. 상기 경화 필름의 수증기 투과성은 JIS Z0208의 컵 방법(cup method)에 따라 40℃의 온도 및 90%의 상대 습도의 조건하에 측정하였다.

[0083] [참고예 1]

[0084] 먼저, 400g(2.02mol)의 페닐트리메톡시실란 및 93.5g(0.30mol)의 1,3-디비닐-1,3-디페닐디메틸디실록산을 반응 용기에 투입하고, 미리 혼합하였다. 그 다음, 1.74g(11.6mmol)의 트리플루오로메탄 설펡산을 첨가하고, 110g(6.1mol)의 물을 첨가하고, 교반하면서 2시간 동안 가열 환류하였다. 이후, 상압에서 혼합물이 85℃에 도

달할 때까지 가열함으로써 혼합물을 증류시켰다. 그 다음, 89g의 톨루엔 및 1.18g(21.1mmol)의 수산화칼륨을 첨가하고, 상압에서 반응 온도가 120℃에 도달할 때까지 가열함으로써 혼합물을 증류시킨 후에, 상기 혼합물이 이 온도에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 0.68g(11.4mmol)의 아세트산을 첨가함으로써 중화 반응을 수행하였다. 생성된 염을 여과하고, 저비점물을 수득한 투명 액체로부터 감압하에 가열함으로써 제거하여, 평균 단위식: $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$ 로 표시되는 347g(수율: 98%)의 오가노폴리실록산 수지를 생성하였다.

[0085] [참고예 2]

[0086] 먼저, 148.8g(0.6mol)의 1-나프틸트리메톡시실란 및 37.2g(0.2mol)의 1,3-디비닐테트라메틸 디실록산을 반응 용기에 투입하고, 미리 혼합하였다. 그 다음, 0.136g(0.9mmol)의 트리플루오로메탄 설펜산을 첨가하고, 35.6g(1.98mol)의 물을 첨가하고, 교반하면서 2시간 동안 가열 환류하였다. 이후, 상압에서 혼합물이 85℃에 도달할 때까지 가열함으로써 혼합물을 증류시켰다. 그 다음, 62.0g의 톨루엔 및 0.194g(3.5 mmol)의 수산화칼륨을 첨가하고, 상압에서 반응 온도가 120℃에 도달할 때까지 가열함으로써 혼합물을 증류시킨 후에, 상기 혼합물을 이 온도에서 6시간 동안 반응시켰다. 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 0.21g(3.5 mmol)의 아세트산을 첨가함으로써 중화 반응을 수행하였다. 생성된 염을 여과한 후에, 저비점물을 수득한 투명 액체로부터 감압하에 가열함으로써 증류시켜, 130.0g(수율: 89.9%)의 투명 무색의 고무상 점성 액체를 생성하였다. NMR 분석의 결과로서, 상기 액체가 평균 단위식: $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$ 으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지임이 밝혀졌다. 상기 오가노폴리실록산 수지의 질량 평균 분자량(Mw)은 1,000이고, 분산도(Mw/Mn)는 1.03이며, 굴절률은 1.603이었다.

[0087] [참고예 3]

[0088] 먼저, 892.8g(3.6mol)의 1-나프틸트리메톡시실란 및 372.0g(1.2mol)의 1,3-디비닐-1,3-디페닐디메틸디실록산을 반응 용기에 투입하고, 미리 혼합하였다. 그 다음, 6.15g(41mmol)의 트리플루오로메탄 설펜산을 첨가하고, 213.84g(11.88mol)의 물을 첨가하고, 교반하면서 2시간 동안 가열 환류하였다. 이후, 상압에서 혼합물이 85℃에 도달할 때까지 가열함으로써 혼합물을 증류시켰다. 그 다음, 435.6g의 톨루엔 및 3.28g(58.6mmol)의 수산화칼륨을 첨가하고, 상압에서 반응 온도가 120℃에 도달할 때까지 가열함으로써 혼합물을 증류시킨 후에, 상기 혼합물을 이 온도에서 6시간 동안 반응시켰다. 이후, 상기 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 3.524g(58.7mmol)의 아세트산을 첨가함으로써 중화 반응을 수행하였다. 생성된 염을 여과하고, 저비점물을 수득한 투명 용액으로부터 감압하에 가열함으로써 제거하여, 평균 단위식: $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.40}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.60}$ 으로 표시되는 957.4g(수율: 94.2%)의 오가노폴리실록산 수지를 생성하였다.

[0089] [참고예 4]

[0090] 52.0g(0.39mol)의 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 31.1g(0.52mol)의 아세트산 및 0.15g(0.98mmol)의 트리플루오로메탄 설펜산을 반응 용기에 투입하고, 혼합물을 가열하면서 교반한 후에, 60.0g(0.26mol)의 나프틸메틸디메톡시실란을 45 내지 50℃에서 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 30분 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음, 26.4g(0.26mol)의 아세트산 무수물을 상기 혼합물에 적가하고, 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 30분 동안 가열하면서 교반하였다. 이후, 상기 혼합물을 냉각시키고, 톨루엔과 물을 첨가하고, 교반한 후에, 상기 혼합물을 정치시켰다. 하층의 수층을 추출하고, 상층의 톨루엔 층을 반복해서 물로 세척하였다. 수층을 추출한 후에, 저비점물을 톨루엔 층으로부터 감압하에 가열함으로써 증류시켜, 75.2g(수율: 90.1%)의 투명한 액체를 생성하였다. 상기 액체는, 1.515의 굴절률 및 8.3mPa·s의 점도를 갖고 화학식: $\text{HMe}_2\text{SiOMeNaphSiOSiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 오가노트리실록산임이 밝혀졌다.

[0091] [참고예 5]

[0092] 50.0g(0.22mol)의 나프틸메틸디메톡시실란 및 0.101g(0.67mmol)의 트리플루오로메탄 설펜산을 반응 용기에 투입하고, 혼합물을 가열하면서 교반한 후에, 7.77g(0.13mol)의 아세트산을 45 내지 50℃에서 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 30분 동안 가열 및 교반하였다. 이후, 저비점물을 감압하에 가열함으로써 증류시켰다. 상기 혼합물을 냉각시킨 후에, 17.3g(0.13mol)의 1,1,3,3-테트라메틸디실록산을 상기 혼합물에 적가하고, 반응 온도가 45℃에 도달할 때까지 상기 혼합물을 가열하였다. 그 다음, 10.4g(0.17mol)의 아세트산을 45 내지 50℃에서 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물

을 50℃에서 60분 동안 가열 및 교반하였다. 상기 혼합물을 공냉(air-cooled) 또는 수냉(water-cooled)시키고, 상기 시스템을 60℃ 이하의 온도에서 유지하면서 8.82g(0.086mol)의 아세트산 무수물을 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 60분 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음, 톨루엔과 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 교반한 후에, 상기 혼합물을 정치시켰다. 하층의 수층을 추출하고, 상층의 톨루엔 층을 반복해서 물로 세척하였다. 수층을 추출한 후에, 저비점물을 톨루엔 층으로부터 감압하에 가열함으로써 증류시켜, 45.4g(수율: 87.9%)의 투명한 액체를 생성하였다. 상기 액체는, 1.552의 굴절률 및 118.3mPa·s의 점도를 갖고 평균식: $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{MeNaphSiO})_2.5\text{SiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 오가노트리실록산임이 밝혀졌다.

[0093] [참고예 6]

[0094] 20.1g(0.15mol)의 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 12.1g(0.20mol)의 아세트산 및 0.06g(0.40mmol)의 트리플루오로메탄 설펜산을 반응 용기에 투입하고, 혼합물을 가열하면서 교반한 후에, 29.4g(0.100mol)의 나프틸페닐디메톡시실란 및 29.4g의 톨루엔을 45 내지 50℃에서 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 30분 동안 가열 및 교반하였다. 상기 혼합물을 공냉 또는 수냉시키고, 상기 시스템을 60℃ 이하의 온도에서 유지하면서 10.2g(0.100mol)의 아세트산 무수물을 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 30분 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음, 톨루엔과 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 교반한 후에, 상기 혼합물을 정치시켰다. 하층의 수층을 추출하고, 상층의 톨루엔 층을 반복해서 물로 세척하였다. 하층의 수층을 추출한 후에, 저비점물을 톨루엔 층으로부터 감압하에 가열함으로써 증류시켜, 35.52g(수율: 93.0%)의 투명한 액체를 생성하였다. 상기 액체는, 1.544의 굴절률 및 29.2mPa·s의 점도를 갖고 화학식: $\text{HMe}_2\text{SiOPhNaphSiOSiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 오가노트리실록산임이 밝혀졌다.

[0095] [참고예 7]

[0096] 11.0g(0.043mol)의 1,3-디메틸-1,3-디페닐디실록산, 4.80g(0.08mol)의 아세트산 및 0.111g(0.74mmol)의 트리플루오로메탄 설펜산을 반응 용기에 투입하고, 혼합물을 가열하면서 교반한 후에, 9.28g(0.04mol)의 나프틸메틸디메톡시실란을 45 내지 50℃로 가열하면서 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃로 가열하면서 60분 동안 가열 및 교반하였다. 상기 혼합물을 공냉 또는 수냉시키고, 상기 시스템을 60℃ 이하의 온도에서 유지하면서 4.084g(0.04mol)의 아세트산 무수물을 상기 혼합물에 적가하였다. 적가를 완료한 후에, 상기 혼합물을 50℃에서 60분 동안 가열 및 교반하였다. 그 다음, 톨루엔과 물을 첨가하고, 상기 혼합물을 교반한 후에, 상기 혼합물을 정치시켰다. 하층의 수층을 추출하고, 상층의 톨루엔 층을 반복해서 물로 세척하였다. 하층의 수층을 추출한 후에, 저비점물을 톨루엔 층으로부터 감압하에 가열함으로써 증류시켜, 14.7g(수율: 82.5%)의 투명한 액체를 생성하였다. 상기 액체는, 1.555의 굴절률 및 19.8mPa·s의 점도를 갖고 화학식: $\text{HMePhSiOMeNaphSiOSiMePhH}$ 로 표시되는 오가노트리실록산임이 밝혀졌다.

[0097] [실시예 1]

[0098] 참고예 2에서 제조된 70.5질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 4에 제조된 29.5질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 27.5Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0099] [실시예 2]

[0100] 참고예 3에서 제조된 71.5질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 4에 제조된 28.5질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 7.72Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0101] [비교예 1]

[0102] 참고예 2에서 제조된 68.5질량부의 오가노폴리실록산 수지, 화학식: $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는

31.5질량부의 오가노폴리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 9.3Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

구분 항목	본 발명		비교예
	실시예 1	실시예 2	비교예 1
굴절률	1.592	1.603	1.589
수증기 투과성 (g/m ² ·24h)	2.4	2.2	2.9

[실시예 3]

평균 단위식: $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 74.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 4에서 제조된 26.0질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 3.44Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[실시예 4]

참고예 1에서 제조된 77.5질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 4에서 제조된 22.5질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 7.23Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[실시예 5]

평균 단위식: $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 72.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 6에서 제조된 28.0질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 12.5Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[실시예 6]

평균 단위식: $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 67.5질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 7에서 제조된 32.5질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 2.10Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[비교예 2]

[0113] 평균 단위식 $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 73.4질량부의 오가노폴리실록산 수지, 화학식 $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 26.6질량부의 오가노트리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 2.30Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0114] [비교예 3]

[0115] 참고예 1에서 제조된 76.6질량부의 오가노폴리실록산 수지, 화학식 $\text{HMe}_2\text{SiOPh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 23.4질량부의 오가노폴리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지 중의 비닐 그룹 1mol에 대해, 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 4.60Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

구분 항목	본 발명				비교예	
	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 2	비교예 3
굴절률	1.551	1.567	1.559	1.563	1.540	1.564
수증기 투과성 (g/m ² ·24h)	7.11	4.86	6.47	6.78	11.4	6.7

[0116]

[0117] [실시예 7]

[0118] 평균 단위식 $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 53.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 3,000mPa·s의 점도를 가지며 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 15.0질량부의 메틸페닐폴리실록산, 참고예 5에서 제조된 27.0질량부의 오가노폴리실록산, 평균 단위식 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$ 으로 표시되는 5.0질량부의 오가노폴리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지와 상기 메틸페닐폴리실록산 중의 비닐 그룹의 총 1mol에 대해, 참고예 5에서 제조된 오가노폴리실록산과 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 총량이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 6.06Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0119] [실시예 8]

[0120] 참고예 2에서 제조된 50.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 3,000mPa·s의 점도를 가지며 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 15.0질량부의 메틸페닐폴리실록산, 참고예 5에서 제조된 30.0질량부의 오가노폴리실록산, 평균 단위식 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$ 으로 표시되는 5.0질량부의 오가노폴리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지와 상기 메틸페닐폴리실록산 중의 비닐 그룹의 총 1mol에 대해, 참고예 5에서 제조된 오가노폴리실록산과 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 총량이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 28.0Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0121] [실시예 9]

[0122] 평균 단위식 $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 26.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 참고예 2에서 제조된 25.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 3,000mPa·s의 점도를 가지며 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 15.0질량부의 메틸페닐폴리실록산, 참고예 5에서 제조된 29.0질량부의 오가노폴리실록산, 평균 단위식 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$ 으로 표시되는 5.0질량부의 오가노폴리실록산(상기 두 가지 유형의 오가노폴리실록산 수지와 메틸페닐폴리실록산 중의 비닐 그룹의 총 1mol에 대해, 참고예 5에서 제조된 오가노폴리실록산과 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 양이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 12.1Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0123] [비교예 4]

[0124] 평균 단위식 $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 로 표시되는 52.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 3,000mPa·s의 점도를 가지며 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 15.0질량부의 메틸페닐폴리실록산, 평균식 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 28.0질량부의 오가노폴리실록산, 평균 단위식 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$ 으로 표시되는 5.0질량부의 오가노폴리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지와 상기 메틸페닐폴리실록산 중의 비닐 그룹의 총 1mol에 대해, 상기 언급된 평균식으로 표시되는 오가노폴리실록산과 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 총량이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 10.6Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0125] [비교예 5]

[0126] 참고예 2에서 제조된 47.0질량부의 오가노폴리실록산 수지, 3,000mPa·s의 점도를 가지며 분자 양쪽 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑된 15.0질량부의 메틸페닐폴리실록산, 평균식 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$ 로 표시되는 33.0질량부의 오가노폴리실록산, 평균 단위식 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}$ 으로 표시되는 5.0질량부의 오가노폴리실록산(상기 오가노폴리실록산 수지와 상기 메틸페닐폴리실록산 중의 비닐 그룹의 총 1mol에 대해, 상기 언급된 평균식으로 표시되는 오가노폴리실록산과 본 성분 중의 규소-결합 수소 원자의 총량이 1mol인 양) 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 중의 0.25질량부의 백금-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 용액(0.1질량%의 백금을 함유하는 용액)을 혼합하여, 16.5Pa·s의 점도를 갖는 경화성 실리콘 조성물을 생성하였다. 상기 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률 및 수증기 투과성을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

구분 항목	본 발명			비교예	
	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 4	비교예 5
굴절률	1.553	1.583	1.567	1.553	1.581
수증기 투과성 (g/m ² ·24h)	9.09	2.86	4.70	10.59	4.749

[0127]

[0128] 산업상 이용가능성

[0129] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은, 탁월한 취급성 및 작업성을 가지며, 열 에이징으로 인해 최소 황변을 겪고

공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 또는 기관의 은 도금의 변색을 충분히 억제하는 경화물을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 경화성 실리콘 조성물은, 광반도체 장치의 광반도체 소자용 밀봉제, 코팅제 또는 접착제로서, 또는 액정 단부의 은 전극과 기관의 은 도금용 보호제로서 적합하다.

부호의 설명

- 1 광반도체 소자
- 2 리드 프레임
- 3 리드 프레임
- 4 본딩 와이어
- 5 케이싱 재료
- 6 경화성 실리콘 조성물의 경화물

도면

도면1

