



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0107978

(43) 공개일자 2015년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 77/04 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0030299

(22) 출원일자 2014년03월14일

심사청구일자 2014년03월14일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

다미폴리캠 주식회사

전라북도 익산시 석암로1길 72 (팔봉동)

(72) 발명자

김종준

광주광역시 서구 동천로 25 동천마을주공1단지
106동 705호

이성기

전남 여수시 선소로 72-28, 1동 1502호 (신기동,
신화아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 5 항

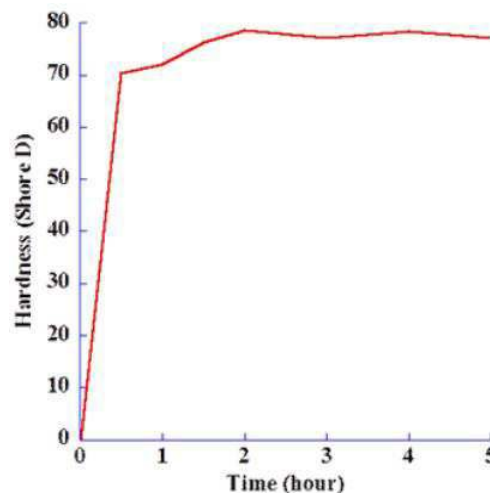
(54) 발명의 명칭 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재

(57) 요약

본 발명은 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재에 관한 것이다.

본 발명은 유기 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재에 있어서, 실록산 하이브리드 수지가 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 충족하고, 신속히 경화되어 평균경도가 쇼어 경도(D) 78을 구현하고, 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 황변 지수가 10 미만으로 우수한 열적 안정성을 가짐으로써, 엘이디용 봉지재로서 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

손홍래

광주 서구 풍암순환로 112, 301동 1902호 (풍암동,
중흥3차아파트)

김병희

전북 익산시 석암로1길 72

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012H1B8A2026282

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단 학술기반지원팀

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 고굴절 고투명 유/무기-실록산 하이브리머 LED 봉지재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

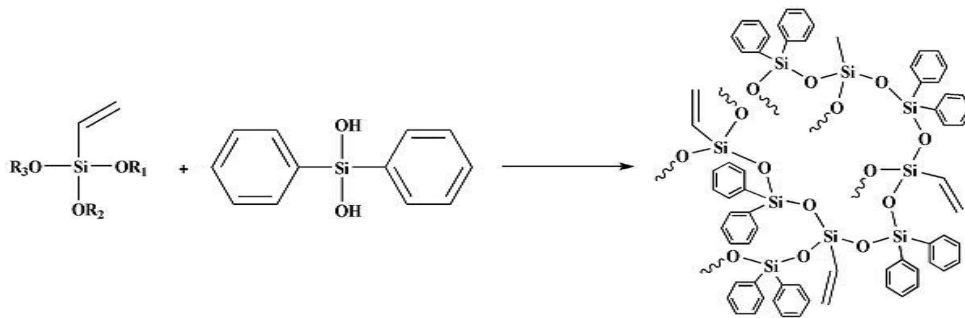
유기 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재에 있어서,

- (1) 굴절률 1.52 이상 및
- (2) 투과율 95% 이상을 충족하는 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 하기 반응식 1로 수행되는 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의한 페닐-비닐-올리고실록산 수지인 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재:

반응식 1

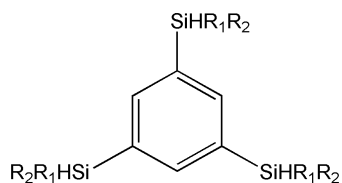


상기에서, R_1 내지 R_3 은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1 \sim C_7$ 알킬기이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제가 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재:

화학식 1



상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 각각 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1 \sim C_7$ 알킬기, 페닐기 중에서 선택되며, 동일하거나 동일하지 않을 수 있다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실록산 하이브리드 수지가 $200^\circ C$ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 황변 지수가 10 미만인 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 실록산 하이브리드 수지가 30분 이내의 고속 경화가 구현되는 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기 올리고 실록산 및 특정한 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지체가 금속촉매 존재 하에서의 수소규소화 반응에 의해 수득된, 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 동시에 충족하는 고굴절 및 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 엘이디(Light Emitting Device)는 긴 수명과 낮은 전압의 사용 및 높은 발광효율의 특성으로 인해 빛과 디스플레이 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 에너지 효율성과 내구성 때문에 엘이디는 가까운 미래에 광 영역에서의 가장 강력한 후보가 될 것이라 예상된다.
- [0003] 일반적으로 전구체가 혼합된 캡슐화 수지는 엘이디 칩을 보호하는 기능뿐 아니라 백색 빛을 얻기 위해 사용된다. 그 중에서 백색 엘이디의 빛 효율 향상에 대한 연구는 엘이디 빛에 대한 개발에서 주요 쟁점이다.
- [0004] 이때 열, 수분, 용매, 화학적 저항, 투명도와 같은 특성들은 봉지재에 요구되는 물성들로서, 특히 엘이디 칩으로부터 열복사가 엘이디 패키징의 온도를 증가시켜 황변 현상을 일으키고 투과율을 저해하여 빛 효율을 감소시킨다.
- [0005] 따라서 엘이디 봉지재는 높은 온도의 저항성을 가져야 하며, 엘이디 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 수지의 높은 굴절률이 효과적인 빛의 방출을 위하여 필요하다.
- [0006] 엘이디 소자를 밀봉하기 위하여 사용되는 엘이디 봉지재용 수지로서는 에폭시 수지 조성물이 널리 이용되고 있다. 이러한 에폭시 수지 조성물은 보통 지환식 에폭시 수지, 경화제 및 경화 촉매를 함유하고 있다.
- [0007] 그러나, 엘이디의 휘도 및 파워의 상승에 따라, 작동 온도가 증가하여 에폭시 수지 조성물에서 노랑게 변성되는 황변 현상의 문제가 발생되고 청색광이나 자외선에 의해 발생하는 황변 현상으로 소자의 수명이 단축되는 문제가 있다.
- [0008] 일본특허공개 제 2003-2951호는 엘이디등 광반도체를 방향족 에폭시 수지를 이용해 캡슐화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 고효율을 목표로 하는 자외선이나 청색광을 포함하는 엘이디의 경우 이러한 방향족 에폭시 수지는 자외선 및 열화에 황변이 일어나기 쉽다.
- [0009] 대한민국 특허공개 제2008-43381호는 엘이디용 봉지재로서 방향족 에폭시 수지의 황변 현상을 개선하기 위해 산 무수물을 경화제로 사용하는 무황변 에폭시 수지 및 변색을 줄이고 투명한 에폭시 수지를 얻기 위해 지환식 에폭시 수지를 혼합하는 방법을 제시하고 있다.
- [0010] 그러나 방향족 에폭시 수지들은 UV 노출 또는 열분해에 의한 황변에 민감하기 때문에, 최근에는 빛 저항뿐만 아니라 우수한 투과율을 가지는 실록산을 기반으로 한 캡슐화 수지가 제안되고 있다.
- [0011] 이에, 보고된 실록산 기반의 수지는 에폭시 또는 다른 수지 기반의 봉지재 재료에 비해 높은 온도에서 황변에 우수한 열적 안정성을 보여주며 특히, *Chemistry of Materials*, **2010**, *22*, 3549-3555 보고에 의하면, 페닐-비닐-올리고실록산 수지 기반의 봉지재는 높은 투명도와 굴절률($n \sim 1.56$) 뿐만 아니라 향상된 열 안정성을 보인다. 그러나 보다 높은 광추출 효율을 얻기 위해서는 높은 광 투과율이 절실하며 상업적 생산 효율성을 극대화하기 위해서는 보다 짧은 경화시간이 절실하다.
- [0012] 본 발명자들은 엘이디 봉지재에 요구되는 물성을 구현하는 수지를 제공하기 위하여 꾸준히 노력한 결과, 페닐-비닐-올리고실록산과 특정한 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지체가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화 반응에 의해, 엘이디용 봉지재로서 요구되는 굴절률 및 투과율을 동시에 충족하고, 더불어, 고온에서의 열적 안정성과 초고속 경화를 구현하는 실록산 하이브리드 수지를 제공함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 엘이디용 봉지재에 요구되는 실록산 하이브리드 수지를 얻기 위한 특정의 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

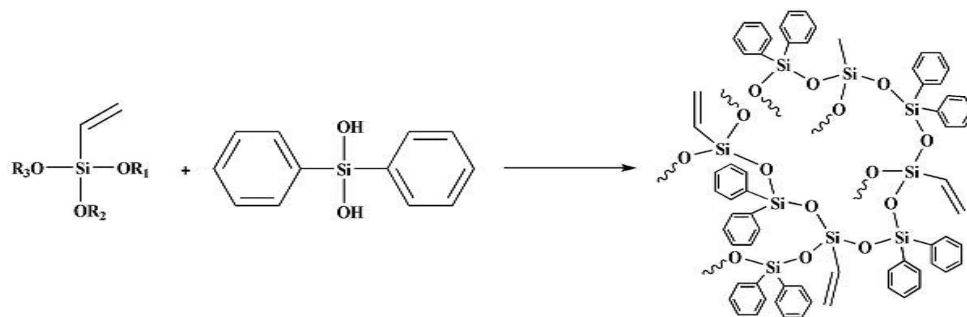
[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 유기 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제가 금속 촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재에 있어서,

[0016] (1) 굴절률 1.52 이상 및

[0017] (2) 투과율 95% 이상을 충족하는 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공한다.

[0018] 상기에서, 유기 올리고실록산은 하기 반응식 1로 수행되는 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의한 페닐-비닐-올리고실록산 수지이다.

[0019] 반응식 1

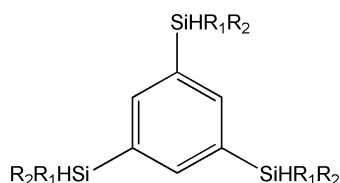


[0020]

[0021] (상기에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기이다.)

[0022] 또한, 상기에서 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[0023] 화학식 1



[0024]

[0025] 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기, 페닐기 중에서 선택되며, 동일하거나 동일하지 않을 수 있다.

[0026] 이상의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재는 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 황변 지수가 10 미만을 충족한다.

[0027] 또한, 상기 실록산 하이브리드 수지가 30분 이내의 고속 경화가 구현된다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 엘이디용 봉지재로서 요구되는 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 동시에 충족하고, 더불어, 고온에서의 열적 안정성과 초고속 경화를 구현하는 실록산 하이브리드 수지를 제공할 수 있다.

[0029] 본 발명은 실록산 하이브리드 수지 제조시, 유기 올리고실록산과 반응하는 특정의 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제를 사용하여, 고굴절 및 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 경도측정결과이고,

도 2는 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 투과율 측정결과이고,

도 3은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지에 대한 내열성 평가에 대한 제품사진이고,

도 4는 도 3의 내열성 평가시 투과율 변화에 대한 분광학적 결과이고,

도 5는 도 3의 내열성 평가시 투과율 및 그의 황변 지수를 나타낸 것이고,

도 6은 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이를출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고,

도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032]

본 발명은 유기 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제(Curing Crosslinking Agents)가 금속 촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를,

[0033]

(1) 굴절률 1.52 이상 및

[0034]

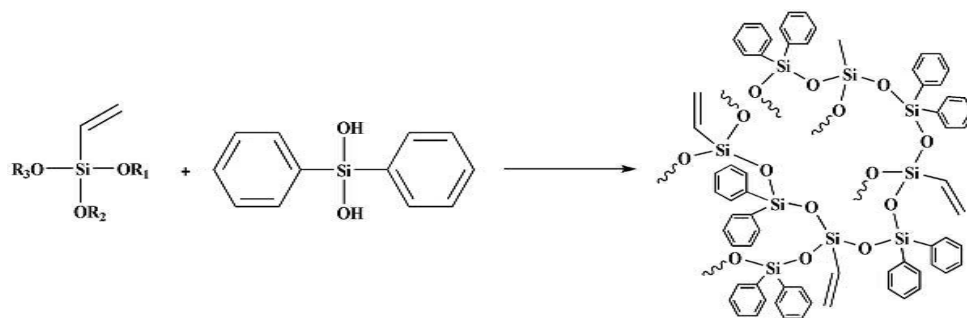
(2) 투과율 95% 이상을 충족하는 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공한다.

[0035]

이에, 상기 유기 올리고실록산은 하기 반응식 1로 수행되는 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올 간의 축합반응에 의한 페닐-비닐-올리고실록산 수지이다.

[0036]

반응식 1



[0037]

상기에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기이다.

[0038]

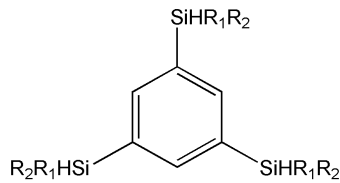
[0039]

즉, 본 발명의 실록산 하이브리드 수지는 상기의 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제(curing crosslinking agent) 10 내지 35 중량부가 금속촉매 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 것이다.

[0040]

이때, 본 발명에서 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제(curing crosslinking agent)는 사일라릴(silaryl) 종류의 사일페닐렌(silphenylene)을 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0041] 화학식 1



[0042]

[0043] 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 각각 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1 \sim C_7$ 알킬기, 페닐기 중에서 선택되며, 동일하거나 동일하지 않을 수 있다.

[0044]

상기 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지체로서 바람직하게는 1,3,5-트리스(디메틸하이드로실릴)벤젠 또는 1,3,5-트리스(디페닐하이드로실릴)벤젠을 사용할 수 있으며, 본 발명의 실시예에서는 1,3,5-트리스(디메틸하이드로실릴)벤젠을 사용하여 설명하고 있으나, 이에 한정되지는 아니할 것이다.

[0045]

본 발명의 실록산 하이브리드 수지에 있어서, 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 이상의 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지체의 바람직한 함량은 10 내지 35 중량부이며 이때, 10중량부 미만이면 열 경화시 경화가 잘되지 않아서 쇼어 경도(shore D)가 낮아 바람직하지 않고, 반면에 35중량부를 초과하면, 경화시간이 지연될 수 있고 황변 현상이 일어나는 문제가 발생한다.

[0046]

또한, 금속촉매는 수소규소화반응(Hydrosilylation reaction)을 수행하는 것이라면 한정없이 적용할 수 있으나, 본 발명의 실시예에서는 바람직한 금속촉매로서 Pt 촉매 하에서 수행한다. 이때 수소규소화반응(Hydrosilylation reaction)을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 비닐기의 이중결합과 결합하도록 하여 실록산 하이브리드 수지를 형성한다.

[0047]

유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 금속촉매의 바람직한 함량은 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수행된다.

[0048]

이에, 이상의 실록산 하이브리드 수지는 엘이디용 봉지재에 요구되는 고굴절과 고투명 물성을 충족한다.

[0049]

구체적으로는 (1) 굴절률 1.52 이상, 바람직하게는 1.555이상, 더욱 바람직하게는 1.570 구현되는 동시에 (2) 투과율 95% 이상, 더욱 바람직하게는 97~98%를 충족한다.

[0050]

도 1은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 경도측정결과로서, 경화시간인 30분 이내에 신속히 경화되어 고속 경화가 구현되며 이때 평균경도가 쇼어 경도(D) 78임을 확인할 수 있다.

[0051]

도 2는 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 투과율 측정결과로서, 460nm의 파장에서 97~98%의 투과율을 보이고, 가시 영역인 760~460nm에서 평균적으로 99%의 높은 투과율을 확인할 수 있다.

[0052]

도 3은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지에 대한 내열성 평가결과에 대한 제품사진이고, **도 4**는 내열성 평가시 투과율 변화에 대한 분광학적 결과로서, 200℃ 온도에서 (A) 24 시간경과, (B) 48 시간 경과 및 (C) 72시간 경과에 따른 투과율 변화가 없어, 우수한 열적 안정성을 확인할 수 있다.

[0053]

도 5는 상기의 내열성 평가시 투과율로부터 산출된 황변 지수를 나타낸 결과로서, 시간이 경과할수록 투과율 감소와 황변 지수 증가의 경향을 확인할 수 있으나, 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 황변 지수가 10 미만을 가지므로, 황변없이 유지되는 열적 안정성을 확인할 수 있다.

[0054]

도 6은 본 발명의 실시 예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이플출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과로서, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 결과를 확인할 수 있다.

[0055]

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과로서, 1.52 이상의 굴절률을 확인할 수 있다.

[0056]

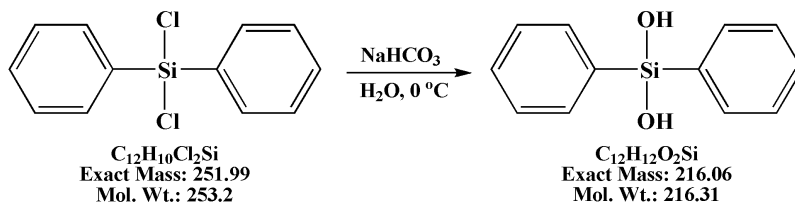
도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 200℃ 이상의 온도에서 열적 안정성을 확인할 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1> 하이브리드 수지 제조

단계 1: 디페닐 실란디올(DPSD) 합성



2L의 2구 플라스크에 증류수 800mL와 다음 Na_2CO_3 (sodium bicarbonate) 50 g (78.7 mmol)을 넣고 교반시켜 완전히 용해시켰다. 이후 얼음물을 이용하여 저온(0°C)으로 냉각시키고, 디클로로디페닐실란 75g(39.5 mmol)을 적하 깔대기(Dropping funnel)에 취해 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료되면 약 1시간 동안 교반하여 반응이 완료하였다. 반응이 완료되면 디에틸에테르 1L를 첨가하여 생성물을 추출하고 분별 깔때기를 사용하여 유기층만을 취하였다. 얻어진 유기층은 MgSO_4 사용하여 여분의 수분을 제거하고 뷰흐너 깔때기를 사용하여 여과하였다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매를 완전히 제거하고 톨루엔을 사용하여 재결정하여, 바늘 같은 백색의 결정상의 디페닐 실란디올(DPSD)을 수득하였다[수율 80%, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.78-7.75 (m, 4H), 7.49-7.43 (m, 4H) 2.86 (s, 2H) $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 134.18, 130.41, 127.86, 77.21, 76.78, 76.36.

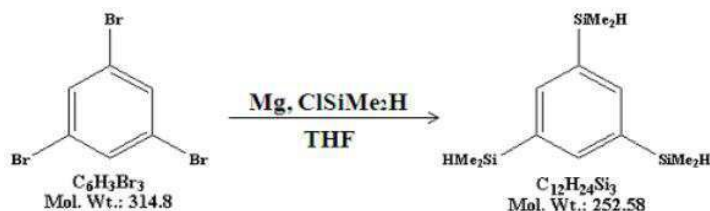
단계 2: 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS) 합성



250mL의 가지 달린 플라스크에 단계 1에서 수득된 디페닐 실란디올(DPSD)와 비닐트리메톡시실란(VTMS) 및 수산화바륨(Barium hydroxide monohydrate, BH) 각각을 20g(0.10 mol), 14.8g(0.10 mol) 및 0.04g(0.0002 mol)을 첨가하였다. 이후 오일배쓰를 이용하여 80°C 로 온도를 고정하고 24시간 동안 환류 교반 시켜 반응시키고, 반응 완료 후, 아세톤 50mL를 사용하여 필터 페이퍼로 여과하고 여과액은 감압하에 가열하여 부산물인 메탄올을 완전히 제거하였다. 얻어진 수지는 실리카겔을 사용한 컬럼 크로마토그래피로 수행하였으며 전개용매는 아세톤을 사용하였다. 최종적으로 얻어진 유기용매를 감압 하에 가열하여 제거하고 G4(기공 크기: 30 μm) 테플론 필터로 여과시켜 정제된 투명한 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS) 수지를 얻었다[$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.70, 7.70, 7.68, 7.67, 7.65, 7.65, 7.64, 7.64, 7.63, 7.61, 7.61, 7.61, 7.60, 7.59, 7.58, 7.58, 7.57, 7.57, 7.56, 7.55, 7.54, 7.53, 7.52, 7.52, 7.50, 7.50, 7.48, 7.42, 7.39, 7.36, 7.35, 7.34, 7.33, 7.33, 7.31, 7.31, 7.30, 7.29, 7.27, 7.25, 7.25, 7.23, 7.20, 7.20, 7.18, 7.16, 7.14, 7.12, 6.09, 6.06, 6.05, 6.04, 6.03, 6.02, 6.01, 6.00, 5.99, 5.99, 5.98, 5.97, 5.95, 5.95, 5.94, 5.93, 5.92, 5.91, 5.90, 5.89, 5.88, 5.88, 5.87, 5.86, 5.84, 5.83, 5.82, 5.81, 5.78, 5.77, 5.76, 5.74, 5.73, 3.62, 3.62, 3.59, 3.57, 3.56, 3.55, 3.54, 3.52, 3.51, 3.49, 3.48, 3.48, 3.46, 3.45, 3.44, 3.43, 3.42, 3.41, 3.41, 3.40, 3.39, 3.39, 3.38, 3.37, 3.36, 3.36, 3.35, 3.34, 3.33, 3.32, 3.32, 3.31, 3.30, 3.29, 3.28, 3.27, 3.27, 3.26, 3.25, 3.25, 3.24, 3.23, 3.23, 3.20, 3.16, 3.14, 3.12, 3.10, 3.02, 2.99, $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 86.50, 85.93,

84.83, 84.81, 84.80, 84.80, 84.78, 84.64, 84.61, 84.57, 84.55, 84.50, 84.47, 84.36, 84.33, 84.31, 84.28, 84.25, 83.46, 83.43, 83.39, 83.35, 82.22, 80.38, 80.31, 80.27, 80.16, 79.99, 79.45, 77.91, 77.89, 77.88, 77.83, 77.79, 77.77, 77.74, 77.70, 77.68, 77.64, 0.77, 0.74, 0.70, 0.66, 0.61].

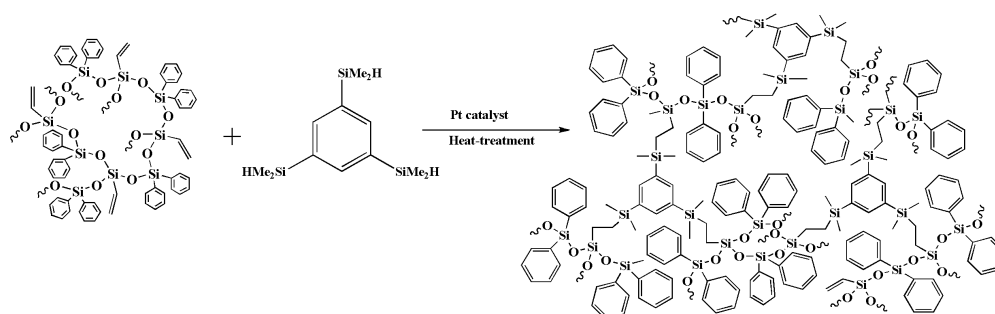
[0066] 단계 3: 1,3,5-트리스(디메틸하이드로실릴)벤젠(TDMSB) 합성



[0067]

[0068] 250mL의 가지달린 플라스크를 아르곤으로 치환한 다음에 마그네슘 분말 4.7g(0.2 mol, 6 eq) 과 무수 THF 20mL를 첨가하고 약 1시간 동안 교반하였다. 다른 플라스크에 아르곤 하에 1,3,5-트리브로모벤젠 10g (0.03 mol)을 무수 THF 50mL를 첨가하여 완전히 용해시킨 후, 클로로디메틸실란 12g(0.12 mol, 4 eq)을 첨가하여 혼합시켰다. 상기 혼합액을 마그네슘이 있는 반응기에 약 3시간 정도 천천히 첨가시키고 첨가가 완료되면 2일 동안 교반을 유지하였다. 반응이 완료된 후, 감압 하에 용매를 완전히 제거하고 n-헥산 50 mL를 첨가하여 약 30분 동안 교반하였다. 이후 뷰흐너 깔대기와 필터 페이퍼를 이용하여 여과시킨 다음 여과액을 감압 하에 가열하여 농축시켰다. 상기 농축액은 실리카겔을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 수행하였으며, 전개용매는 n-헥산을 사용하여 정제하였다. 최종적으로 정제된 투명한 액상의 1,3,5-트리스(디메틸하이드로실릴)벤젠(TDMSB)을 합성하였다 {수율 48-55%, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.73(s,3H), 4.44-4.42(m,3H) 0.37-0.32(m, 18H), $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 140.07, 139.89, 136.16, 135.09, 127.52}.

[0069] 단계 4: 실록산 하리브리드 수지의 합성



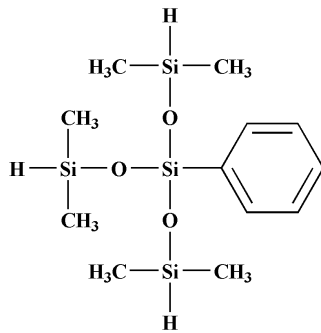
[0070]

[0071] 단계 2에서 수득된 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS) 수지 2g과 단계 3에서 수득된 1,3,5-트리스(디메틸하이드로실릴)벤젠(TDMSB) 0.56g을 잘 혼합시킨 후, Pt 촉매(Platinum cyclovinyldimethyl-siloxane complex, $\text{Pt}^0 \cdot [\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})\text{SiO}]_4$)를 첨가하여 다시 한 번 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN_2 감압 하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180°C 에서 2 시간 동안 열경화시켰다.

[0072] <비교예 1>

[0073] 상기 실시예 1의 단계 4에서 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제로 사용된 1,3,5-트리스(디메틸하이드로실릴)벤젠(TDMSB) 대신에, 하기 화학식 2 구조의 페닐트리스(디메틸실록시)실란(PTDMSS)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 단계 4와 동일하게 수행하였다.

[0074] 화학식 2



[0075]

[0076] <실험예 1> 수지의 물성측정

[0077] 1. 경도

[0078] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 하이브리드 수지에 대하여 경도계(Durometer, GS-702N)를 이용하여 경도를 측정하였다.

[0079] 이때, 시간 당 경도를 측정하기 위한 샘플을 총 7개 준비하여 실시하였다.

[0080] 도 1은 본 발명의 하이브리드 수지의 최종 형상사진과 그 경도측정결과를 나타낸것으로서, 투명한 수지 형상을 확인할 수 있으며, 실시예 1에서 제조된 수지는 경화 시작 30분에 이미 경도가 70을 넘었으며 경화 2시간까지 증가하다가 경화 2시간 이후 일정한 결과를 보였다. 이때, 평균경도(쇼어 경도 D)는 78이었다.

[0081] 2. 굴절률

[0082] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 하이브리드 수지를 $1 \times 3 \times 0.1 \text{ cm}^3$ 크기로 제작하여 굴절계(Reflectometer, NAR-1TSOLID)를 이용하여 굴절률을 측정하였다. 이때, 굴절계의 기관과 샘플 사이의 틈으로 인한 오차를 제거하기 위하여, 모노브로모나프탈렌을 사용하였다. 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0083] 3. 투과율

[0084] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 하이브리드 수지에 대하여, 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 투과율을 측정하였다.

[0085] 도 2는 본 발명의 하이브리드 수지의 투과율 측정결과를 도시한 것으로서, 460nm의 파장에서 97~98%의 높은 투과율을 보였으며, 또한 가시 영역인 760~460nm 범위에 걸쳐 평균적으로 99%의 매우 높은 투과율을 보였다.

[0086] 4. 내열성

[0087] 상기 실시예 1에서 제조된 하이브리드 수지의 내열성을 평가하기 위하여 총 3개의 샘플을 준비하고 모두 동일조건에서 반복 수행하였다. 내열성 측정실험은 200℃의 온도로 설정한 오븐 안에서의 초기(initial)시점 대비, (A) 24 시간경과, (B) 48 시간 경과 및 (C) 72시간 경과 동안 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 투과율을 측정하였다.

[0088] 도 3은 본 발명의 하이브리드 수지에 대한 내열성 평가결과로서, 200℃의 온도에서 경과시간에 따른 외관 변화결과, 황변이 관찰되지 않았다.

[0089] 도 4는 도 3의 내열성 평가시 투과율 변화를 나타낸 것으로서, 구체적으로는 200℃의 온도 조건에서 (A) 24 시간경과, (B) 48 시간 경과 및 (C) 72 시간 경과에 따른 투과율 변화를 도시한 것으로서, 적색라인은 200℃에서의 방치 초기상태의 투과율을 나타낸 것이고, 청색라인은 각각의 시간별 투과율을 나타낸 것이다.

[0090] 그 결과, 200℃에서 방치 후 투과율 변화는 방치 시점 대비, 각각 1.76%, 2.46% 및 2.22%씩 감소하였다. 그러나, 각 시간별 샘플은 200℃에서 방치 이후 모두 투과율이 감소하였으나, 모두 95% 이상의 높은 투과율을 보였다. 이에, 200℃ 온도에서 72시간 이상 방치조건에서 2.5% 이내의 낮은 투과율 감소율을 확인하였다.

[0091] 도 6은 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이플출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과로서, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹의 차이를

비교한 결과 반응 전후에 각각의 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 결과를 확인함으로써,
반응 완료를 확인할 수 있었다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과로서, 굴절률 1.52 이상의 결과를 확인하였다.

도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 가열 중에 재료 안에 일어나는 무게 변화를 측정하고, 온도에 따른 질량 변화를 측정하여 얻었으며, 그 결과 200℃ 이상의 온도에서 열적 안정성을 확인하였다.

5. 황변 지수

상기 내열성 실험결과로부터, 실시예 1에서 제조된 하이브리드 수지의 황변 지수를 하기 수학적 식 1에 의해 산출하였다.

수학적 식 1

$$\text{황변 지수(YI)} = (T_{680} - T_{420})/T_{560} \times 100$$

상기에서 T_{680} , T_{420} 및 T_{560} 은 각각 680nm, 420nm 및 560nm에서의 샘플 투과율이다.

도 5는 내열성 평가시 투과율 및 그의 황변 지수를 나타낸 것으로서, 시간이 경과할수록 투과율이 감소하고, 황변 지수가 증가하는 경향을 확인하였으나, 최대 황변 지수가 10 미만의 값으로, 200℃ 온도에서 72 시간이상의 방치에도 황변없이 유지되는 열적 안정성을 확인하였다.

【표 1】

하이브리드 수지의 물성측정

구 분	실시예 1	비교예 1
경화 시간	30분	2 시간
경도(shore D)	78	63
굴절률	1.570	1.554
투과율(460nm)	97~98%	91.0%

산업상 이용가능성

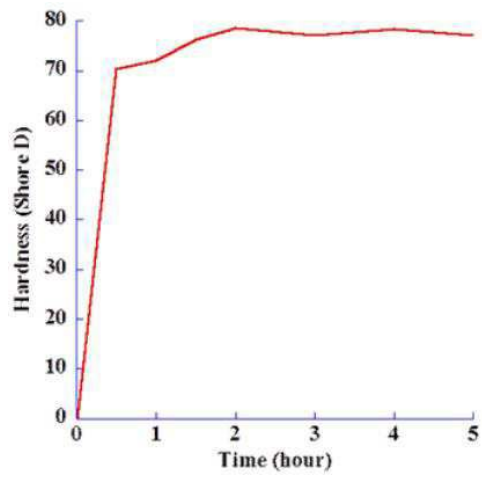
상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 실록산 하이브리드 수지 제조시, 유기 올리고실록산과 반응하는 특정의 유기수소규소 화합물로 이루어진 가지제를 사용함으로써, 종래 가지제 사용 대비, 향상된 경화시간, 경도, 굴절률 및 투과율을 가지는 실록산 하이브리드 수지를 제공하였다.

이에, 본 발명은 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 동시에 충족하고, 더불어, 고온에서의 열적 안정성과 초고속 경화를 구현하는 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공하였다.

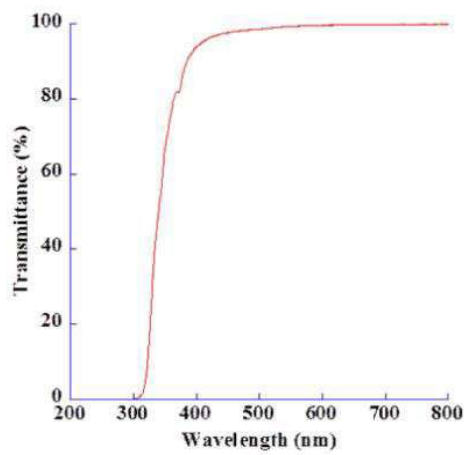
이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

구분 200℃에서 경과시간에 따른 외관변화

초기



(A) 24시간

경과



(B) 48시간

경과

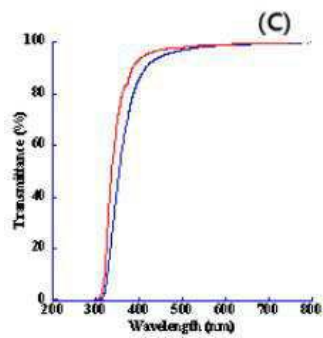
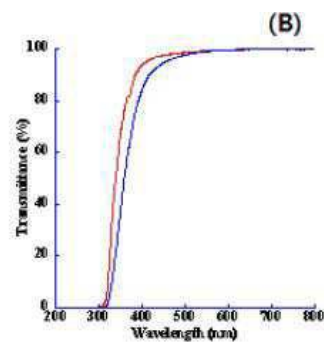
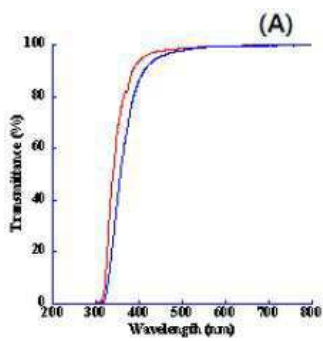


(C) 72시간

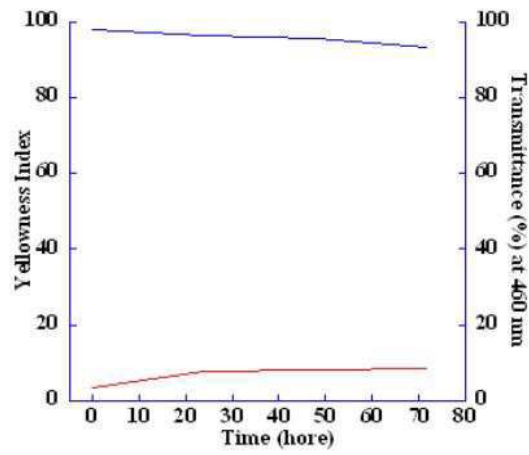
경과



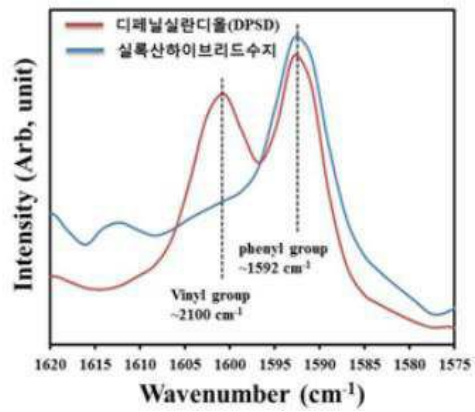
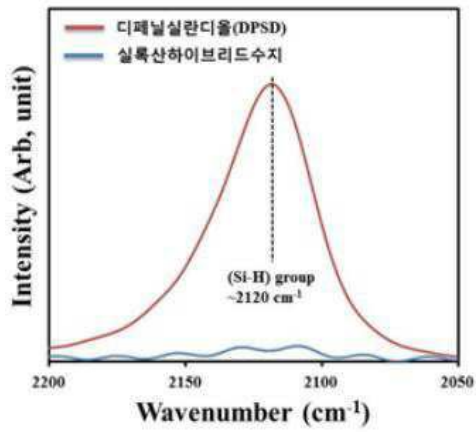
도면4



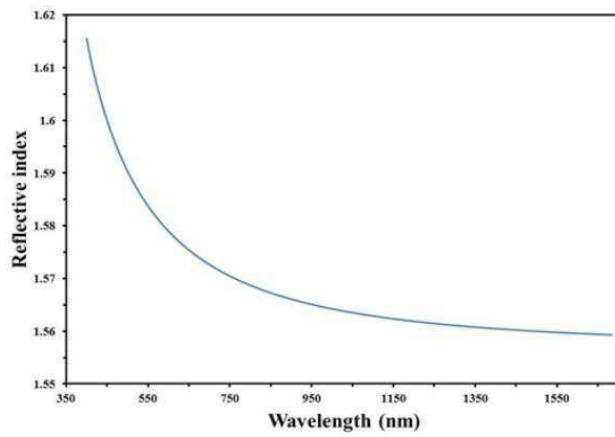
도면5



도면6



도면7



도면8

