



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월01일
(11) 등록번호 10-1278456
(24) 등록일자 2013년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C09J 183/05 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7005020
(22) 출원일자(국제) 2005년07월28일
심사청구일자 2010년07월27일
(85) 번역문제출일자 2007년02월28일
(65) 공개번호 10-2007-0039977
(43) 공개일자 2007년04월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/014354
(87) 국제공개번호 WO 2006/011676
국제공개일자 2006년02월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00222072 2004년07월29일 일본(JP)
JP-P-2004-00237719 2004년08월17일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP08291254 A
JP2003147214 A

(73) 특허권자
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드
일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1
(72) 발명자
모리타 요시쓰구
일본 치바켄 이치하라시 치구사가이간 2-2
가토 도모코
일본 치바켄 이치하라시 치구사가이간 2-2
우에키 히로시
일본 치바켄 이치하라시 치구사가이간 2-2
(74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

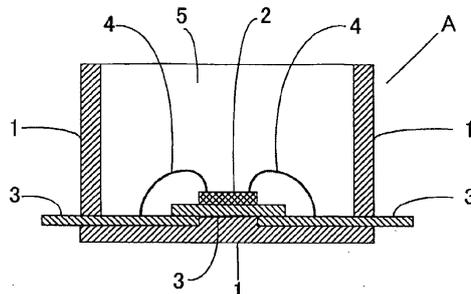
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이의 경화방법, 반도체장치 및 접착 촉진제**

(57) 요약

본 발명은 알케닐 그룹 및 페닐 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산, 오가노하이드로겐폴리실록산, 비닐 단량체와 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐 단량체와의 공중합체 및 백금 촉매를 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물; 두 단계 이상의 열경화로 이루어지는 경화 공정; 위에서 언급한 조성물의 경화체로부터 제조된 광 투과 부분을 갖는 광학 반도체 장치; 및 비닐 단량체와 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐 단량체와의 공중합체로 이루어지는 접착 촉진제에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 하나의 분자내에 두 개 이상의 불포화 지방족 그룹을 포함하는 평균 단위 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 오가노폴리실록산(여기서, R은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "a"는 0.5 내지 2.2의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다) 100중량부,
- (B) 하나의 분자내에 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 포함하는 평균 단위 화학식 $R^1_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$ 의 오가노하이드로겐폴리실록산(여기서, R^1 은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "b"는 1.0 초과 2.2 미만의 양수이며, "c"는 0.002 초과 1 미만의 양수이고, b와 c의 합은 1.0 초과 3.0 미만의 양수이며, 분자내에서 모든 R^1 의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다)[여기서, 상기 성분(B)는 성분(A)의 불포화 지방족 그룹에 대한 성분(B)의 규소 결합된 수소원자의 몰 비 범위가 0.3 내지 5로 되도록 하는 양으로 첨가된다],
- (C) (a) 분자내에 에폭시 그룹, 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 포함하지 않는 비닐형 단량체, (b) 분자내에 에폭시 그룹 및/또는 알콕시실릴 그룹을 포함하지만, 하이드로실릴 그룹은 포함하지 않는 비닐형 단량체 및 (c) 하나의 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐형 단량체의 (d) 연쇄 이동제의 존재하의 라디칼 공중합체 0.1 내지 50중량부, 및
- (D) 하이드로실화 반응 촉매 촉매량을 포함하며, 탄성중합체 상으로 경화되는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분(A)가, (A1) 하나의 분자내에 두 개 이상의 불포화 지방족 그룹을 포함하며 25℃에서의 점도 범위가 10 내지 100,000mPa·s인, 평균 단위 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 액상 오가노폴리실록산(여기서, R은 제1항에서 정의한 바와 같고, "a"는 1.9 내지 2.2의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다) 및 (A2) 평균 단위 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 오가노폴리실록산 수치(여기서, R은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "a"는 0.5 내지 1.7의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다)와의 혼합물(여기서, 성분(A1)은 99 내지 30중량%의 양으로 첨가되고, 성분(A2)는 1 내지 70중량%의 양으로 첨가된다)을 포함하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화체가, JIS K 6253에 규정되는 유형 A 듀로미터에 의해 측정된 경도가 15 내지 80인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 하나의 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 상기 비닐형 단량체(c)가 화학식 $XSi[OSiH(R^3)]_g[OSi(R^3)]_h(R^4)_i$ 의 그룹(여기서, X는 라디칼 중합 가능한 비닐 결합 함유 그룹이고, R^3 은 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, R^4 는 알콕시 그룹, 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, "g"는 1 내지 3의 정수이고, "h" 및 "i"는 2 내지 0의 정수이고, g, h 및 i의 합은 3이다)이고, 상기 연쇄 이동제(d)가 머캅토 함유 유기 규소 화합물인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 성분(a)가 메타크릴산 알킬 에스테르이고, 성분(b)가 메타크릴산의 에폭시 치환된 알킬 에스테르 및/또는 메타크릴산의 알콕시실릴 알킬 에스테르이고, 성분(c)가 메타크릴산 알킬 에스테르의 알킬 그룹 중

의 하나의 수소원자가 화학식 $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ 의 그룹(여기서, R^3 , R^4 , "g", "h" 및 "i"는 제4항에서 정의한 바와 같다)으로 치환된 화합물이고, 상기 머캅토 함유 유기 규소 화합물이 머캅토알킬알콕시실란인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제5항에 있어서, 상기 메타크릴산 알킬 에스테르가 메타크릴산 n-부틸 에스테르이고, 상기 메타크릴산의 에폭시 치환된 알킬 에스테르가 글리시딜 메타크릴레이트이고, 상기 메타크릴산의 알콕시실릴 알킬 에스테르가 γ -메타크릴옥시프로필 트리알콕시실란이고, 상기 메타크릴산 알킬 에스테르의 알킬 그룹 중의 하나의 수소원자가 화학식 $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ 의 그룹(여기서, R^3 , R^4 , "g", "h" 및 "i"는 제4항에서 정의한 바와 같다)으로 치환된 화합물이 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란이며, 상기 머캅토알킬알콕시실란이 γ -머캅토프로필 트리알콕시실란인 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 굴절률이 1.45 이상이고, 상기 조성물의 경화체의 광 투과도 범위가 90 내지 100%인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 8

경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 불완전하게 경화된 겔상 체(gel-like body)를 형성하는 제1 단계 및

수득한 겔상 체를 제1 단계의 온도보다 높은 온도에서 유지시킴으로써 경화 작업을 완결하는 제2 단계를 포함하는, 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에서 청구한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제1 단계에서 가열 조건이 100℃를 초과하지 않는 방법.

청구항 10

반도체 장치로서, 상기 장치의 광 투과 부분이 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 기재된 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 광 투과성 경화체로부터 형성되는, 반도체 장치.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제10항에 있어서, 반도체 장치의 광 투과부가, 조성물의 굴절률이 1.45 이상이고, 조성물의 경화체의 광 투과도 범위가 90 내지 100%인 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 투광성 경화체로서, JIS K 6253에 규정되는 유형 A 듀로미터에 의해 측정된 경도가 15 내지 50인 탄성중합체 상 경화체로 형성되어 있으며, 반도체 소자가 상기 투광성 경화체에 의해 봉지되어 있는, 반도체 장치.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제14항에 있어서, 반도체 장치가 표면 실장형의 발광 다이오드이며, 반도체 소자가 LED 칩인, 반도체 장치.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 표면 실장형의 발광 다이오드가 단면 오목형의 내열성 유기 수지계 케이스를 가지며, LED 칩이 상기 케이스 내에 재치되어 있고, 상기 케이스 내에 제14항에 기재된 투광성 경화체가 충전되어 있으며, 상기 LED 칩이 상기 투광성 경화체에 의해 봉지되어 있는, 반도체 장치.

명세서

[0001] 기술 분야

[0002] 본 발명은 하이드로실화 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 특히 경화시 굴절률이 높고 광 투과도가 높으며 경화도중에 접촉하는 기판에 대한 접착력이 우수한 경화체를 제조하는 위에서 언급한 유형의 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 위에서 언급한 조성물의 경화방법, 및 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 광 투과성 경화체에 의해 형성된 광 투과 부분을 갖는 반도체 장치에 관한 것이다. 본 발명은 또한 접착 촉진제에 관한 것이다.

[0003] 배경 기술

[0004] 최근까지, 주로 금속 및 유기 수지 기판, 특히 열가소성 수지로부터 제조된 기판에 대한 하이드로실화 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 접착력을 향상시키고자 하는 수많은 제안들이 있어 왔다. 종래에는, 경화방법은 접착물의 표면에 실란형 프라이머를 도포하는 단계 및 전처리된 표면에 하이드로실화 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시키는 단계로 이루어진다. 그러나, 표면에 프라이머의 도포에는 몇 가지 어려움이 수반되므로, 접착 촉진제의 도입으로 인해 접착력이 향상된 하이드로실화-경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공하기 위해 수많은 제안들이 있었다. 이러한 접착 개선제의 전형적인 예는 다음과 같다. 하나의 분자내에 에폭시 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 갖는 유기 규소 화합물[참조: 일본 특허공보 제(소)53-13508]; 하나의 분자내에 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 갖는 유기 규소 화합물[참조: 일본 특허공보 제(소)53-21026호 및 일본 특허공보 제(소)58-26376호]; 하나의 분자내에 비닐 그룹 및 알콕시 그룹을 갖는 유기 규소 화합물[참조: 일본 특허공보 제(평)6-41563호]; 하나의 분자내에 비닐 그룹 및 에폭시 그룹을 갖는 유기 규소 화합물[참조: 일본 공개특허공보 제(평)6-145525호]; 3-메타크릴옥시프로필 트리스(디메틸하이드로젠실록시) 실란의 라디칼 중합체; 및 최후에 언급한 중합체와 비닐 단량체(예를 들면, 메틸메타크릴레이트 또는 α -메틸스티렌)의 라디칼 공중합체 [참조: 일본 공개특허공보 제(평)8-291254호]. 하이드로실릴 그룹을 포함하는 적합한 라디칼 중합체 및 공중합체는 알케닐 그룹이 부재하는 경화성 유기 수지용 접착 촉진제로서 공지되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제2001-240750호].

[0005] 다른 한편, 직쇄 알케닐 그룹 및 아릴 그룹을 갖는 오가노폴리실록산, 측쇄 알케닐 그룹 및 아릴 그룹을 갖는 오가노폴리실록산, 아릴 그룹을 갖는 오가노하이드로젠폴리실록산 및 하이드로실화 반응 촉매로 이루어진 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 당해 분야에 공지되어 있다. 이러한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 반도체 장치에서 밀봉재로서 사용될 수 있으며, 광 투과도가 높고 강도가 높은 경화체를 형성하기에 적합하다[참조: 일본 공개특허공보 제2004-143361호]. 또한, 광 투과 부분이 광 투과성 실리콘 수지로부터 제조되는 반도체 장치가 공지되어 있다[참조: 일본 공개특허공보 제(평)7-283441호 및 일본 공개특허공보 제2001-168398호].

[0006] 그러나, 비록 초기 단계에서, 위에서 언급한 일본 특허공보 제(소)53-13508호 내지 일본 공개특허공보 제(평)6-145525호에 기재되어 있는 유형의 자가 접착성 하이드로실화(self-adhesive hydrosilation) 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 금속 및 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 접착력이 우수하지만, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 접착체 물질의 접착력은 접착물이 습윤 또는 무수 열처리되는 경우 악화된다. 일본 공개특허공보 제2004-14336호에는, 일본 특허공보 제(소)53-13508호 내지 일본 공개특허공보 제(평)6-145525호에 기재되어 있는 접착 촉진제의 첨가 가능성에 대해 전혀 암시되어 있지 않다. 일본 공개특허공보 제(평)8-291254호에는, 경화성 오가노폴리실록산이 특히 반도체 장치에서 광 투과 부분으로서 사용하기에 적합한, 광 투과도 특성이 향상된 물질일 수 있음은 전혀 교시되어 있지 않다. 게다가, 3-메타크릴옥

시프로필 트리스(디메틸하이드로젠실록시) 실란의 위에서 언급한 라디칼 중합체 및 위에서 언급한 실란과 비닐 단량체(예를 들면, 메틸메타크릴레이트 또는 α -메틸스티렌)의 라디칼 공중합체의 제조방법이 연쇄 이동제를 사용하지 않고 수행되므로, 중합도를 조절하고 오가노폴리실록산과 혼화성이 우수한 접착 촉진제를 회수하기는 어렵다.

[0007] 일본 공개특허공보 제2001-240750호에는 적합한 하이드로실릴 그룹을 갖는 라디칼 중합체 및 라디칼 공중합체가 하이드로실화 경화성 오가노폴리실록산 조성물용 접착 촉진제로서 사용될 수 있음이 전혀 시사되어 있지 않다. 일본 공개특허공보 제2004-143361호에 기재되어 있는 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 대한 위에서 언급한 라디칼 중합체 또는 공중합체의 첨가가 조성물의 경화 도중에 금속, 무기 반도체 및 세라믹 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 접착력을 향상시킬 수 있음은 교시되어 있지 않다. 일본 공개특허공보 제(평)7-283441호 및 일본 공개특허공보 제2001-168398호는 단지 광 투과성 실리콘 수지만을 언급한다.

[0008] 발명의 요약

[0009] 상기 측면에서, 본 발명 목적은, 경화시, 접착제 결합부에서 경화 도중에 접촉하는 금속, 무기 반도체, 세라믹 등 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 초기 접착력이 우수하고, 접착내구성이 우수하며, 굴절률이 높고 광 투과 특성이 높은 경화체를 제조하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 추가의 목적은, 경화시, 접착제 결합부에서 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 경화 도중에 접촉하는 금속, 무기 반도체, 세라믹 등 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 우수한 초기 접착력 및 접착내구성을 부여할 수 있는 경화 조건을 제공하는 것이다.

[0011] 또 다른 목적은 높은 굴절률 및 광 투과 특성을 특징으로 하며, 경화시, 각종 반도체 소자 및 반도체 재료(예를 들면, 극성 결합을 갖는 수지상, 열가소성 재료)에 강력하게 부착될 수 있는 경화성 오가노폴리실록산의 경화체로부터 제조된 광 투과 부분을 갖는 반도체 장치를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가의 목적은 경화시, 접착제 결합부에서 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 경화 도중에 접촉하는 금속, 무기 반도체, 세라믹 등 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 우수한 초기 접착력 및 우수한 접착내구성을 부여할 수 있는 접착 촉진제를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명은

[0013] [1] (A) 하나의 분자내에 두 개 이상의 불포화 지방족 그룹을 포함하는 평균 단위 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 오가노폴리실록산(여기서, R은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "a"는 0.5 내지 2.2의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다) 100중량부,

[0014] (B) 하나의 분자내에 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 포함하는 평균 단위 화학식 $R^1_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$ 의 오가노하이드로젠폴리실록산(여기서, R^1 은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "b"는 1.0 초과 2.2 미만의 양수이고, "c"는 0.002 초과 1 미만의 양수이며, b와 c의 합은 1.0 초과 3.0 미만의 양수이다)[여기서, 성분(B)는 성분(A)의 불포화 지방족 그룹에 대한 성분(B)의 규소 결합된 수소원자의 몰 비 범위가 0.3 내지 5로 되도록 하는 양으로 첨가된다],

[0015] (C) (a) 분자내에 에폭시 그룹, 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 포함하지 않는 비닐형 단량체, (b) 분자내에 에폭시 그룹 및/또는 알콕시실릴 그룹을 포함하지만, 하이드로실릴 그룹은 포함하지 않는 비닐형 단량체 및 (c) 하나의 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐형 단량체로부터 (d) 연쇄 이동제의 존재하에 공중합되는 라디칼 공중합체 0.1 내지 50중량부 및

[0016] (D) 하이드로실화 촉매 촉매량을 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물,

[0017] [2] 성분(A)가, (A1) 하나의 분자내에 두 개 이상의 불포화 지방족 그룹을 포함하며 25°C에서의 점도 범위가 10 내지 100,000mPa·s인 평균 단위 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 액상 오가노폴리실록산(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같고, "a"는 1.9 내지 2.2의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다) 및 (A2) 평균 단위 화학식 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 의 오가노폴리실록산 수지(여기서, R은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내

지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "a"는 0.5 내지 1.7의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다)와의 혼합물(여기서, 성분(A1)은 99 내지 30중량%의 양으로 첨가되고, 성분(A2)는 1 내지 70중량%의 양으로 첨가된다)을 포함하는 항목[1]의 경화성 오가노폴리실록산 조성물,

- [0018] [3] 성분(B)에서 R¹의 20mole% 이상이 페닐 그룹인, 항목[1]의 경화성 오가노폴리실록산 조성물,
- [0019] [4] 하나의 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐형 단량체(c)가 화학식 $XSi[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ 의 그룹(여기서, X는 라디칼 중합 가능한 비닐 결합 함유 그룹이고, R³은 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, R⁴는 알콕시 그룹, 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, "g"는 1 내지 3의 정수이고, "h" 및 "i"는 2 내지 0의 정수이고, g, h 및 i의 합은 3이다)이고, 연쇄 이동제(d)가 머캅토 함유 유기 규소 화합물인 항목[1]의 경화성 오가노폴리실록산 조성물,
- [0020] [5] 성분(a)가 메타크릴산 알킬 에스테르이고, 성분(b)가 메타크릴산의 에폭시 치환된 알킬 에스테르 및/또는 메타크릴산의 알콕시실릴 알킬 에스테르이고, 성분(c)가 메타크릴산 알킬 에스테르의 알킬 그룹 중의 하나의 수소원자가 화학식 $-Si[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ 의 그룹(여기서, R³, R⁴, "g", "h" 및 "i"는 위에서 정의한 바와 같다)으로 치환된 화합물이고, 머캅토 함유 유기 규소 화합물이 머캅토알킬알콕시실란인 항목[1]의 경화성 오가노폴리실록산 조성물,
- [0021] [6] 메타크릴산 알킬 에스테르가 메타크릴산 n-부틸 에스테르이고, 메타크릴산의 에폭시 치환된 알킬 에스테르가 글리시딜 메타크릴레이트이고, 메타크릴산의 알콕시실릴 알킬 에스테르가 γ-메타크릴옥시프로필 트리알콕시실란이고, 메타크릴산 알킬 에스테르의 알킬 그룹 중의 하나의 수소원자가 화학식 $-Si[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ 의 그룹(여기서, R³, R⁴, "g", "h" 및 "i"는 위에서 정의한 바와 같다)으로 치환된 화합물이 γ-메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란이며, 머캅토알킬알콕시실란이 γ-머캅토프로필 트리알콕시실란인 항목[5]의 경화성 오가노폴리실록산 조성물,
- [0022] [7] 굴절률이 1.45 이상이고, 경화체의 광 투과도 범위가 90 내지 100%인, 항목[1] 내지 항목[6] 중의 어느 하나에 따르는 경화성 오가노폴리실록산 조성물.
- [0023] [8] 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 불완전하게 경화된 겔상 체(gel-like body)를 형성하는 제1 단계 및
- [0024] 수득한 겔상 체를 제1 단계의 온도보다 높은 온도에서 유지시킴으로써 경화 작업을 완결하는 제2 단계를 포함하는, 항목[1] 내지 항목[6] 중의 어느 하나에서 청구한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화방법,
- [0025] [9] 제1 단계에서 가열 조건이 100℃를 초과하지 않는 항목[8]의 방법,
- [0026] [10] 광 투과 부분이 항목[1] 내지 항목[6] 중의 어느 하나에 따르는 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 광 투과성 경화체로부터 형성되는 반도체 장치,
- [0027] [11] (a) 분자내에 에폭시 그룹, 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 갖지 않는 비닐형 단량체,
- [0028] (b1) 분자내에 에폭시 그룹을 갖지만, 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹은 갖지 않는 비닐형 단량체,
- [0029] (b2) 분자내에 알콕시실릴 그룹을 갖지만, 에폭시 그룹 및 하이드로실릴 그룹은 갖지 않는 비닐형 단량체 및
- [0030] (c) 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐형 단량체를 (d) 머캅토 함유 유기 규소 화합물의 존재하에 공중합시켜 수득한 라디칼 공중합체를 포함하는 접착 촉진제,
- [0031] [12] 비닐형 단량체(a)가 메타크릴산 알킬 에스테르이고, 비닐형 단량체(b1)가 메타크릴산의 에폭시-치환된 알킬 에스테르이고, 비닐형 단량체(b2)가 메타크릴산의 알콕시실릴 알킬 에스테르이고, 비닐형 단량체(c)가, 메타크릴산 알킬 에스테르의 알킬 그룹 중의 하나의 수소원자가 화학식 $-Si[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ 의 그룹(여기서, R³, R⁴, "g", "h" 및 "i"는 위에서 정의한 바와 같다)으로 치환된 화합물이고, 머캅토 함유 유기 규소 화합물이 머캅토알킬알콕시실란인 항목[11]의 접착 촉진제 및
- [0032] [13] 메타크릴산 알킬 에스테르가 메타크릴산 n-부틸 에스테르이고, 메타크릴산의 에폭시 치환된 알킬 에스테르

가 글리시딜 메타크릴레이트이고, 메타크릴산의 알콕시실릴 알킬 에스테르가 γ -메타크릴옥시프로필 트리알콕시실란이고, 메타크릴산 알킬 에스테르의 알킬 그룹 중의 하나의 수소원자가 화학식 $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ 의 그룹(여기서, R^3 , R^4 , "g", "h" 및 "i"는 위에서 정의한 바와 같다)으로 치환된 화합물이 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란이고, 머캅토알킬알콕시실란이 γ -머캅토프로필 트리알콕시실란인 항목 [12]의 접착 촉진제에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은, 경화시, 접착제 결합부에서 경화 도중에 접촉하는 금속, 무기 반도체, 세라믹 등 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 초기 접착력이 우수하고 접착내구성이 우수하며 굴절률이 높고 광 투과 특성이 높은 경화체를 제조한다. 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시키기 위한 본 발명의 방법은 접착제 결합부에서 경화 도중에 접촉하는 금속, 무기 반도체, 세라믹 등 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 초기 접착력이 우수하고 접착내구성이 우수한 위에서 언급한 조성물의 경화체를 제공한다.

[0034] 본 발명의 반도체 장치는 굴절률이 높고 광 투과 특성이 높은 것을 특징으로 하며, 각종 반도체 소자 및 반도체 재료(예를 들면, 극성 결합을 갖는 수지상 열가소성 재료)에 강력하게 접착되어 있는, 경화성 오가노폴리실록산의 경화체로부터 제조된 광 투과 부분을 갖는다. 본 발명의 접착 촉진제는 경화시, 접착제 결합부에서 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 경화 도중에 접촉하는 금속, 무기 반도체, 세라믹 등 뿐만 아니라, 유기 수지, 특히 극성 결합을 갖는 열가소성 수지에 대한 우수한 초기 접착력 및 우수한 접착내구성을 부여할 수 있다.

[0035] 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 광학 반도체 장치의 예로서 표면-장착된 유형의 발광 다이오드(LED) A의 단면도이며, A는 표면-장착된 유형의 발광 다이오드(LED)이고, 1은 폴리프탈아미드(PPA) 수지 케이스이고, 2는 LED 칩이고, 3은 내부 리드이고, 4는 결합 와이어이고, 5는 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화체이다.

[0037] 본 발명을 수행하기 위한 최상의 양태

[0038] 먼저, 본 발명은 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 접착 촉진제에 관하여 설명할 것이다. 하나의 분자내에 두 개 이상의 불포화 지방족 그룹을 포함하는 평균 단위 화학식 $\text{R}_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 의 오가노폴리실록산(A)(여기서, R은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "a"는 0.5 내지 2.2의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다)은 하나의 분자내에 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 포함하는 평균 단위 화학식 $\text{R}^1\text{H}_c\text{SiO}_{(4-b-c)/2}$ 의 오가노하이드로젠폴리실록산(B)(여기서, R^1 은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "b"는 1.0 초과 2.2 미만의 양수이며, "c"는 0.002 초과 1 미만의 양수이고, b와 c의 합은 1.0 초과 3.0 미만의 양수이다)과의 하이드로실화 반응에 의해 경화된다. 경화는 하이드로실화 촉매(D)의 촉매적 작용으로 수행된다.

[0039] 성분(A)는 직쇄, 부분적으로 분지된 직쇄, 측쇄 또는 망상 분자 구조를 가질 수 있으나, 경화체에서 수득한 물리적 특성 면에서, (A1) 하나의 분자내에 두 개 이상의 불포화 지방족 그룹을 가지며 25°C에서의 점도 범위가 10 내지 10,000,000mPa·s인 평균 단위 화학식 $\text{R}_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 의 액상 오가노폴리실록산(여기서, R은 위에서 정의한 바와 같고, "a"는 1.9 내지 2.2의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다) 및 (A2) 평균 단위 화학식 $\text{R}_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ 의 오가노폴리실록산 수지(여기서, R은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "a"는 0.5 내지 1.7의 양수이고, 하나의 분자내에서 모든 R의 20몰% 이상은 페닐 그룹이다)로 구성되어 있는 오가노폴리실록산 혼합물로서 성분(A)를 갖는 것이 바람직하다. 위의 혼합물에서, 성분(A1)은 99 내지 30중량%의 양으로 첨가되고, 성분(A2)는 1 내지 70중량%의 양으로 첨가된다. 혼합물에 대한 가장 바람직한 비는 성분(A1)이 90 내지 40중량%의 양으로 존재하고, 성분(A2)가 10 내지 60중량%의 양으로 존재하는 것이다(총 100중량% 중).

[0040] 성분(A1)은 직쇄 내지 부분적으로 분지된 직쇄 구조의 임의의 분자 구조를 가질 수 있다. 실온에서, 이 성분은 25°C에서의 점도 범위가 10 내지 10,000,000mPa·s, 바람직하게는 100 내지 1,000,000mPa·s, 보다 더 바람직하게는 100 내지 100,000mPa·s인, 액상과 겔상 사이의 임의의 상으로 존재할 수 있다. 위의 화학식에서, R은

비닐, 알릴, 프로페닐, 이소프로페닐, 부테닐, 이소부테닐, 헥세닐, 사이클로헥세닐, 또는 탄소수 2 내지 8의 유사한 지방족 불포화 그룹(알케닐 그룹); 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 또는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소수 1 내지 8의 유사한 알킬 그룹; 페닐, 톨릴, 크실릴, 나프틸 또는 유사한 아릴 그룹; 벤질, 페닐에틸 또는 유사한 아르알킬 그룹; 알킬 그룹의 일부분을 할로겐 원자, 예를 들면, 불소, 염소, 브롬 등으로 치환시킴으로써 취득되는, 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 8의 할로겐화 알킬 그룹, 예를 들면, 클로로프로필 그룹, 브로모에틸 그룹, 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹 등일 수 있다. 알킬 그룹(특히, 메틸 그룹)과 알케닐 그룹(특히, 비닐 그룹) 및 페닐 그룹과의 조합이 바람직하다.

[0041] 다음은 위에서 언급한 그룹의 특정 예이다: 분자 양 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 메틸페닐 폴리실록산, 분자 양 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 디메틸실록산과 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 메틸페닐실록산과 메틸비닐실록산의 공중합체, 분자 양 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 디페닐실록산과 메틸비닐실록산의 공중합체, 분자 양 말단이 디메틸비닐실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 디메틸실록산, 메틸비닐실록산 및 메틸페닐실록산의 공중합체, 분자 양 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 메틸페닐실록산과 메틸비닐실록산의 공중합체, 분자 양 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 디페닐실록산과 메틸비닐실록산의 공중합체, 분자 양 말단이 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑되어 있는 디메틸실록산, 메틸비닐실록산 및 메틸페닐실록산의 공중합체.

[0042] 성분(A2)는 측쇄 구조와 망상 구조 사이의 임의의 분자 구조를 가질 수 있다. 실온에서, 이 성분은 액상과 고상 사이의 임의의 상으로 존재할 수 있다. A2의 화학식에서, R의 의미는 위에서 정의한 바와 같다. 소량인 경우, 이 성분은 실란올 그룹 및 알콕시 그룹을 함유할 수 있다. 실록산 구조 단위는 $R_3SiO_{1/2}$, $R_2SiO_{2/2}$, $RSiO_{3/2}$, $SiO_{4/2}$ 로 예시될 수 있다. 그룹 $RSiO_{3/2}$ 는 독립적으로 사용될 수 있거나 1 내지 3개의 다른 실록산 단위와 함께 사용될 수 있다. 그룹 $SiO_{4/2}$ 는 또한 1 내지 3개의 다른 실록산 그룹과 합할 수 있다. 위에서 언급한 실록산 단위 화학식에서, R은 위에서 정의한 바와 같다. 알킬 그룹(특히, 메틸 그룹)과 알케닐 그룹(특히, 비닐 그룹)의 조합 및 페닐 그룹이 바람직하다. 물리적 강도가 높고 굴절률이 높은 조성물의 경화체를 제공하기 위해, 두 개의 성분(A1) 및 성분(A2)의 모든 R의 페닐 그룹의 함량은 20몰%, 바람직하게는 40몰%를 초과해야 한다.

[0043] 하나의 분자내에 두 개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 평균 단위 화학식 $R^1_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$ 의 오가노하이드로젠 폴리실록산(B)(여기서, R^1 은 치환되지 않거나 할로겐으로 치환된 탄소수 1 내지 10의 1가 탄화수소 그룹이고, "b"는 1.0 초과 2.2 미만의 양수이며, "c"는 0.002 초과 1 미만의 양수이고, b와 c의 합은 1.0 초과 3.0 미만의 양수이다)은 성분(A)에 대한 가교결합제이다. 성분(A)의 하나의 분자가 두 개의 알케닐 그룹을 포함하는 경우, 성분(B)의 하나의 분자는 3개 이상의 규소 결합된 수소원자를 포함할 것이 요구된다. 위의 화학식에서, "c"는 0.002 초과 1 미만이다. 성분(A)와의 향상된 반응성 면에서, c는 0.02 초과 1 미만인 것이 바람직하다.

[0044] 직쇄, 측쇄 또는 망상 분자 구조를 가질 수 있는 성분(B)의 분자 구조에 관하여는 특별한 제한이 없다. 성분(A)와의 우수한 혼화성 면에서, 성분(B)는 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 위의 화학식에서, R^1 은 이전에 정의한 R과 동일한 의미를 갖지만, 바람직한 그룹은 단독으로 사용되거나 페닐 그룹과 조합해서 사용되는 알킬 그룹(특히, 메틸 그룹)이다. 분자내에 존재하는 페닐 그룹의 수가 증가하면 굴절률 및 광 투과 특성이 향상되므로, 모든 R^1 에서 페닐 그룹의 함량은 20몰%를 초과하고, 바람직하게는, 25몰%를 초과하는 것이 바람직하다.

[0045] 성분(B)의 규소 결합된 수소원자는 분자 말단, 분자 쇄내 또는 이들 둘 다에 위치할 수 있다. 하나의 분자내에서 규소 원자수의 범위는 3 내지 500, 바람직하게는, 3 내지 10일 수 있다. 25°C에서의 성분(B)의 점도 범위는 1 내지 1,000mPa·s여야 한다. 높은 반응성 면에서, 점도가 1 내지 50mPa·s, 바람직하게는, 1 내지 5mPa·s인 것이 바람직하다.

[0046] 성분(B)가, 성분(A)의 불포화 지방족 그룹에 대한 성분(B)의 규소 결합된 수소원자의 몰 비 범위가 0.3 내지 5, 바람직하게는 0.6 내지 3로 되도록 하는 양으로 첨가되는 경우, 최상의 결과가 취득된다. 성분(B)와 성분(A)의 중량비에 대한 정확한 권장량을 제공하는 것은 어려운데, 이는 이러한 비율이 성분(B)의 분자량 및 이러한 성분 중의 규소 결합된 수소원자의 양 뿐만 아니라, 성분(A)의 분자량 및 성분(A) 중의 불포화 지방족 그룹의 양에 의존하기 때문이다. 그러나, 일반적으로, 성분(A) 100중량부당 0.1 내지 50중량부의 양으로 성분(B)를 가하는 것이 바람직하다. 성분(C)가 규소 결합된 수소원자를 다량 포함하거나, 성분(C) 그 자체가 상당량 첨가되는 경

우, 이러한 성분 중의 규소 결합된 수소원자의 함량이 또한 고려되어야 한다.

[0047] 성분(C)는 분자내에 에폭시 그룹, 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 포함하지 않는 비닐형 단량체(a), 분자내에 에폭시 그룹 또는 알콕시실릴 그룹을 갖지만, 하이드로실릴 그룹은 갖지 않는 비닐형 단량체(b) 및 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐형 단량체(c)로 이루어진 라디칼 공중합체로 구성되는 접착 촉진제이다. 위에서 언급한 라디칼 공중합체는 연쇄 이동제(d)의 존재하에 공중합된다. 성분(C)는 비닐형 올리고머 또는 비닐형 중합체의 측쇄에 직접적으로 결합되거나, 연결 그룹을 통해 결합되는 에폭시 그룹 및/또는 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 갖는다. 연쇄 이동제의 잔류하는 라디칼은 위에서 언급한 비닐형 중합체 또는 올리고머의 분자 말단에 결합될 수 있다. 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물에서 성분(C)의 존재는 당해 조성물이 경화 도중에 접촉하는 각종 기판에 대한 접착 내구성을 향상시킨다.

[0048] 다음은 단량체(a)의 예이다: 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 또는 유사한 저급 알킬아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; n-헥실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트 또는 유사한 고급 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 카프로에이트 또는 유사한 저급 지방산 비닐 에스테르; 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트 또는 유사한 고급 지방산 비닐 에스테르; 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 피롤리돈; 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페녹시에틸 아크릴레이트, 페녹시에틸 메타크릴레이트 또는 유사한 아릴 함유 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-메톡시메틸 아크릴아미드, N-메톡시메틸 메타크릴아미드, 이소부톡시메톡시 아크릴아미드, 이소부톡시메톡시 메타크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N,N-디메틸 메타크릴아미드 또는 유사한 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 이의 유도체; 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시부틸 메타크릴레이트 또는 유사한 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 또는 유사한 불포화 지방족 카복실산; 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 부톡시에틸 아크릴레이트, 부톡시에틸 메타크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜 아크릴레이트, 에톡시디에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노메타크릴레이트 또는 유사한 알콕시화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 하이드록시부틸비닐 에테르, 세틸비닐 에테르, 2-에틸헥실비닐 에테르 또는 유사한 비닐 에테르; 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트 또는 유사한 아미노알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 트리플루오로프로필 아크릴레이트, 트리플루오로프로필 메타크릴레이트, 퍼플루오로부틸에틸 메타크릴레이트, 퍼플루오로부틸에틸 아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸 메타크릴레이트 또는 유사한 불소화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 부타디엔, 이소프렌 또는 유사한 디엔; 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 또는 유사한 염소화 비닐형 단량체; 아크릴로니트릴 또는 유사한 톨릴형 단량체; 하나의 분자 말단에 아크릴산 또는 메타크릴산 그룹, 스티렌 그룹 또는 유사한 라디칼 중합 가능한 작용기를 갖는 디오가노폴리실록산; 디부틸 푸마레이트; 무수 말레산; 도데실 무수 말레산; 도데실 무수 석신산; 스티렌 설포산 또는 유사한 불포화 지방족 설포산; 및 알칼리 금속염, 암모늄염 또는 위에서 언급한 화합물의 유기 아민염; 2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필 트리메틸암모늄 클로라이드 또는 메타크릴산으로부터 유도된 유사한 4급 암모늄염; 3급 알콜의 메타크릴산 에스테르, 예를 들면, 메타크릴산 디에틸아미노에탄올 에스테르, 및 이의 4급 암모늄염.

[0049] 단량체(a)는 또한 다작용성 비닐 단량체, 예를 들면, 알릴 메타크릴레이트, 알릴 메타메타크릴레이트 또는 유사한 알케닐 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 아크릴레이트, 펜타에리트리톨 메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부타디올디아크릴레이트, 1,4-부타디올 디메타크릴레이트, 6-헥사디올 디아크릴레이트, 1,6-헥사디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리옥시에틸아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리옥시에틸 메타크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 디아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 디메타크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀 A와 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 부가

물의 디올의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 수소화 비스페놀 A와 에틸렌옥사이드 또는 메틸렌옥사이드의 부가물, 디올의 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트, 메타크릴옥시프로필 함유 폴리디메틸옥산, 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르 및 스티렌 함유 폴리디메틸 실록산으로 나타낼 수 있다.

[0050] 분자내에 에폭시 그룹 또는 알콕시실릴 그룹을 포함하지만, 하이드로실릴 그룹은 포함하지 않는 비닐형 단량체 (b)는 글리시딜아크릴레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 아크릴레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 메타크릴레이트 또는 유사한 에폭시 함유 알콜 에스테르; 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^7-\text{Si}(\text{OR}^6)_j\text{R}^8_k$ 의 메타크릴옥시알킬 알콕시실란, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR}^6)_a\text{R}^8_b$ 또는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}^7-\text{Si}(\text{OR}^6)_j\text{R}^8_k$ 의 탄소수 2 내지 10의 알케닐알콕시실란, 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Ph}(\text{R}^6)_e-(\text{R}^7)_f$ -의 스티릴 그룹을 갖는 알콕시실란; 및 스티릴 그룹 결합된 알킬 그룹을 갖는 알콕시실란(위에서 언급한 화학식에서, R^5 는 수소원자 또는 메틸 그룹이고, Ph는 페닐렌 그룹이고, R^6 은 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, R^7 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이고, R^8 은 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹, 또는 페닐 그룹이고; "j"는 1 내지 3의 정수이고, "k"는 2 내지 0의 정수이고, j와 k의 합은 3이고, "e"는 0 내지 4의 정수이고, "f"는 0 또는 1이다)으로 예시될 수 있다.

[0051] 다음은 위에서 언급한 화합물의 특정 예이다: 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 디메톡시메틸 실란, 3-메타크릴옥시프로필 디에톡시메틸 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란 또는 유사한 메타크릴옥시 알킬 알콕시실란; 3-메타크릴아미드프로필 트리메톡시실란, 2-아크릴아미드프로필 트리메톡시실란 또는 유사한 메타크릴아미드알킬 알콕시실란; 비닐 트리메톡시실란, 알릴 트리메톡시실란, 비닐 트리메톡시실란, 헥세닐 트리메톡시실란 또는 유사한 알케닐알콕시실란; p-스티릴 트리메톡시실란, 2-(p-스티릴) 에틸 트리메톡시실란, 3-비닐페닐 트리메톡시실란, 4-(2-프로페닐) 페닐 트리메톡시실란, 3-(2-프로페닐) 페닐 트리메톡시실란, 2-(4-비닐페닐) 에틸트리메톡시실란, 2-(3-비닐페닐) 에틸트리메톡시실란 또는 유사한 알케닐페닐 알콕시실란. 에폭시 함유 알콕시실릴 그룹을 가지며 알콕시실릴 및 하이드로실릴 그룹을 갖지 않는 위에서 언급한 단량체와 알콕시실릴 그룹을 갖지만, 에폭시 및 하이드로실릴 그룹을 갖지 않는 단량체의 라디칼 공중합체는 성분(A)와의 우수한 혼화성 면에서 사용하기에 가장 적합하며, 본 발명의 조성물로부터 수득한 경화체의 투명도를 향상시킨다.

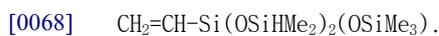
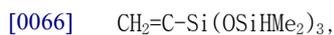
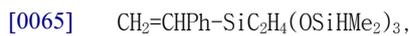
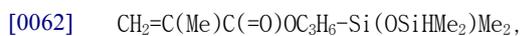
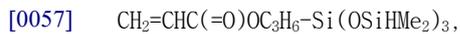
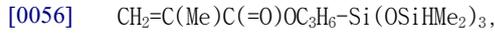
[0052] 연쇄 이동제로서 머캅토 함유 유기 규소 화합물(d)의 존재하에 분자내에 에폭시 그룹, 알콕시실릴 그룹 및 하이드로실릴 그룹을 포함하지 않는 비닐형 단량체(a), 분자내에 에폭시 그룹을 갖지만, 알콕시실릴 및 하이드로실릴 그룹은 갖지 않는 비닐형 단량체(b1), 분자내에 알콕시실릴 그룹을 갖지만, 에폭시 그룹 및 하이드로실릴 그룹은 갖지 않는 비닐형 단량체(b2) 및 분자내에 하이드로실릴 그룹을 갖는 비닐형 단량체(c)로부터의 라디칼 공중합체(C)는 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 유기 수지 조성물, 고무 조성물 등에 대한 접착 촉진제로서 유용하다.

[0053] 분자내에 하이드로실릴 그룹을 포함하는 비닐형 단량체(c)는 화학식 $\text{XSi}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ 의 그룹(여기서, X는 라디칼 중합 가능한 비닐 결합 함유 그룹이고, R^3 은 탄소수 6 내지 10의 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, R^4 는 알콕시 그룹, 탄소수 6 내지 10의 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, "g"는 1 내지 3의 정수이고, "h" 및 "i"는 2 내지 0의 정수이고, g, h 및 i의 합은 3이다)이다. 위의 화학식에서, R^3 은 탄소수 6 내지 10의 아릴 그룹 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이다. 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 이소프로필, 이소부틸, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실 그룹으로 예시될 수 있다. 아릴 그룹은 페닐 및 나프틸 그룹으로 예시될 수 있다. 메틸 그룹이 가장 바람직하고, 그 다음에는 페닐 그룹이 바람직하다. R^4 는 아릴 또는 알콕시, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹일 수 있다. 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 이소프로필, 이소부틸, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실 그룹으로 나타낼 수 있으며, 이 중에서 메틸 그룹이 가장 바람직하다. 아릴 그룹은 페닐 및 나프틸 그룹으로 나타낼 수 있다. 알콕시 그룹은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 펜톡시, 이소프로폭시, 이소부톡시, 사이클로펜틸옥시 및 사이클로헥실옥시 그룹으로 나타낼 수 있으며, 이 중에서 메톡시 그룹이 가장 바람직하다.

[0054] 위의 화학식에서, X는 라디칼 중합 가능한 비닐 결합된 그룹, 예를 들면, 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^7$ -의 메타크릴 옥시 알킬 그룹, 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^7$ -의 아크릴아미도 알킬 그룹; 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)-\text{Ph}(\text{R}^6)_e-(\text{R}^7)_f$ -의 스티

릴 그룹 결합된 알킬 그룹 또는 스티릴 그룹, 탄소수가 3 내지 12인 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}^7$ -의 알케닐 그룹 또는 비닐 그룹(여기서, R^5 는 수소원자 또는 메틸 그룹이고, Ph는 페닐렌 그룹이고, R^6 은 탄소수 1 내지 10의 알킬 그룹이고, R^7 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌 그룹이고, "e"는 0 내지 4의 정수이고, "f"는 0 또는 1이다)이다. 위에서 언급한 라디칼 중합 가능한 비닐 결합된 그룹은 1-아크릴옥시메틸 그룹, 3-아크릴옥시 프로필 그룹, 1-메타크릴 옥시메틸 그룹, 3-메타크릴옥시프로필 그룹, 4-비닐페닐 그룹, 4-(2-프로페닐) 페닐 그룹, 3-(2-프로페닐) 페닐 그룹, 2-(4-비닐페닐) 에틸 그룹, 2-(3-비닐페닐) 에틸 그룹, 비닐 그룹, 알릴 그룹, 메트알릴 그룹, 및 5-헥세닐 그룹으로 예시될 수 있다.

[0055] 위에서 언급한 비닐형 단량체(c)는 다음 화학식의 화학 구조를 갖는 화합물(여기서, Me는 메틸 그룹이고, Ph는 페닐렌 그룹이다)로 예시된다:



[0069] 디메틸폴리실록산은 분자 말단에 메타크릴옥시 그룹, 아크릴옥시 그룹, 스티릴 그룹, 알케닐 그룹 또는 유사한 라디칼 중합성 비닐 결합된 그룹을 가질 수 있고, 말단 또는 측쇄 부분에 규소 결합된 수소원자를 가질 수 있다.

[0070] 연쇄 이동제(d)와 함께 위에서 언급한 비닐형 단량체(a), 단량체(b) 및 단량체(c)의 공중합은 라디칼 공중합체의 재생능을 향상시키고, 예정된 중합도를 갖는 라디칼 공중합체를 수득하게 한다. 우수한 특성을 위해서, 머캅토 함유 유기 규소 화합물 또는 유기 머캅탄을 사용하는 것이 바람직하다. 라디칼 공중합체의 분자 말단에 머캅토 그룹을 결합시키면 위에서 언급한 라디칼 공중합체의 중합도를 조절할 수 있다.

[0071] 머캅토 그룹을 함유하는 유기 규소 화합물은 3-머캅토프로필 트리메톡시실란, 3-머캅토프로필 트리에톡시실란, 3-머캅토프로필 디메톡시메틸실란, 3-머캅토프로필 메톡시디메틸실란 또는 유사한 머캅토알킬 알콕시실란; 머캅토프로필 트리(하이드로디메틸실록시)실란, 3-머캅토프로필(하이드로디메틸실록시)메틸실란 또는 유사한 머캅토알콕시(하이드로디알킬실록시)실란으로 나타낼 수 있다. 유기 머캅탄은 2-머캅토에탄올, 부틸머캅탄, 헥실머캅탄 및 n-도데실머캅탄으로 예시될 수 있다. 메틸 클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소, 부틸 브로마이드, 3-클로로프로필 트리메톡시실란 또는 유사한 할라이드는 또한 연쇄 이동제로서 사용될 수 있다. 머캅토 그룹, 특히, 머캅토알킬 알콕시실란 및 머캅토알킬 (하이드로디알킬실록시)실란을 포함하는 유기 규소 화합물이 향상된 접착력 면에서 가장 바람직하다.

[0072] 성분(C)는 머캅토 그룹을 포함하는 유기 규소 화합물(d)의 존재하에 위에서 언급한 비닐형 단량체(a), 단량체

(b) 및 단량체(c)를 라디칼 공중합함으로써 제조된다. 공중합의 경우, 위에서 언급한 비닐형 단량체(a)는 10.0 내지 70.0몰%, 바람직하게는 15.0 내지 55.0몰%의 비율로 첨가되고, 단량체(b)는 20.0 내지 70.0몰%, 바람직하게는, 30.0 내지 50.0몰%의 비율로 첨가되고, 단량체(c)는 5.0 내지 70.0몰%, 바람직하게는 10.0 내지 55.0몰%의 비율로 첨가된다(총 100몰%).

[0073] 라디칼 중합은 유기 용매의 존재 또는 부재하에 수행될 수 있다. 유기 용매의 경우, 당해 공정은 3 내지 20시간 동안 50 내지 150°C의 온도에서 라디칼 개시제의 존재하에 수행된다. 유기 용매는 헥산, 옥탄, 데칸, 사이클로헥산 또는 유사한 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 또는 유사한 방향족 탄화수소; 디에틸에테르, 디부틸에테르 테트라하이드로푸란, 디옥산 또는 유사한 에테르; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤 또는 유사한 케톤; 메틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트 또는 유사한 에스테르; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 또는 유사한 알콜로 예시될 수 있다. 톨루엔 또는 크실렌이 가장 바람직하다. 라디칼 개시제가 이러한 목적을 위해 통상 사용될 수 있으며, 예를 들면, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 또는 유사한 아조비스 화합물; 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 3급 부틸퍼옥시벤조에이트, 3급 부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 또는 유사한 유기 퍼옥사이드이다. 위에서 언급한 라디칼 개시제는 개별적으로 사용하거나 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이는 위에서 언급한 성분(a), 성분(b) 및 성분(c)의 합계 100중량부당 0.1 내지 5중량부의 양으로 첨가된다.

[0074] 성분(A) 및 성분(B)의 우수한 분산 면에서, 실온에서 액상인 성분(C)을 갖는 것이 바람직하다. 분자량 범위는 500 내지 5,000, 바람직하게는 700 내지 3,000이어야 하며, 점도 범위가 500 내지 1,000,000mPa·s여야 한다.

[0075] 성분(C)은 성분(A) 100중량부당 0.1 내지 50중량부, 바람직하게는 0.5 내지 20중량부의 양으로 가하는 것이 바람직하다. 조성물에 첨가되는 성분(C)의 양은 분자내에서 알콕시실릴 및 하이드로실릴 그룹의 양 및 분자량에 따라 변할 수 있으나, 임의의 경우, 0.1중량부 미만의 양으로 첨가되는 경우, 조성물이 경화 도중에 접촉하는 기관에 대한 우수한 접착력을 제공하기는 어렵다. 다른 한편, 성분(C)의 첨가된 양이 50중량부를 초과하면, 경화체의 물리적 강도 및 내열 특성이 낮아진다.

[0076] 하이드로실화 촉매(D)는 성분(A)의 구조 결합된 불포화 지방족 그룹과 성분(B)의 구조 결합된 수소원자 사이의 하이드로실화 반응을 촉진시키며, 성분(A)와 성분(B)를 가교결합함으로써 당해 조성물을 경화시킨다. 바람직한 하이드로실화 촉매는 백금계 금속 촉매, 예를 들면, 백금 블랙, 클로로백금산, 알콜 변성 클로로백금산, 디올레핀과 클로로백금산의 착체, 백금 비스(아세틸아세토네이트), 클로로백금산과 디비닐테트라메틸디실록산의 착체, 백금과 디비닐테트라메틸디실록산의 착체, 클로로백금산과 아세틸렌 알콜의 착체 등이다. 다른 촉매는 윌킨슨(Wilkinson) 촉매 또는 유사한 로듐 또는 루테튬 화합물로 예시될 수 있으나, 백금계 화합물이 덜 비싸므로 바람직하다. 하이드로실화 촉매는 목적하는 경화율에 따라 선택된 양으로 첨가되지만, 일반적으로 백금 금속계 촉매는 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 총 중량당 1 내지 2,000ppm, 바람직하게는 1 내지 200ppm의 양으로 첨가되어야 한다.

[0077] 하이드로실화 촉매(D)의 존재는 실온에서도 성분(A)와 성분(B)의 가교결합을 촉진시키지만, 경화가 실온에서 수행되는 경우, 시간을 연장시키거나, 경화가 가열에 의해 수행되는 경우, 경화 시간을 단축시키기 위해, 예를 들면, 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산, 트리알릴이소시아누레이트, 알킬말레에이트, 아세틸렌 알콜, 엔인 화합물, 알킬닐알콕시실란, 알킬닐알콕시실록산, 하이드로퍼옥사이드, 테트라메틸에틸렌디아민, 벤조트리아졸 등으로부터 선택될 수 있는 첨가-반응 조절제를 당해 조성물(E)에 첨가하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물은 성분(A), 성분(B) 및 성분(D)의 총 100중량부당 0.001 내지 6중량부의 양으로 첨가되어야 한다.

[0078] 본 발명의 목적과 모순되지 않는 한도내에서, 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 몇몇 임의의 성분, 예를 들면, 실리카 충전제, 석영 분말, 알루미늄 분말 또는 유사한 무기 충전제; 폴리메타크릴레이트 수지 또는 유사한 미세한 유기 분말; 안료, 내열제, 난연제, 용매 등과 합할 수 있다.

[0079] 실온에서, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산은 액상과 검상 사이의 상으로 존재할 수 있다. 실온에서 또는 가열시에 유동성일 수 있다. 가열은 조성물의 경화를 촉진시킨다. JIS K 6253에 따르는 유형 A 듀로미터로 경도를 측정하면 경화체는 경도가 15 내지 80인 탄성체임을 나타낸다. 조성물이 경화 도중에 접촉하는 기관, 예를 들면, 극성 결합을 갖는 열가소성 수지, 열경화성 수지 또는 유사한 유기 수지, 금속, 무기 반도체, 세라믹 및 유리에 대한 우수한 접착내구성을 나타내므로, 당해 조성물은 전기 장치, 전자 부품, 전자 기구, 전기 부품 등과 관련하여 밀봉재, 접착제, 포팅제(potting agent), 보호 피복제, 언더필제(underfill agent) 등으로 사용하기에 적합하다. 경화체의 굴절률이 1.45 이상, 바람직하게는, 1.50 이상이고, 광 투과도가 90 내지 100%인 본

발명의 경화성 오가노폴리실록산은 광학 반도체 소자 및 광학 반도체 부품에서 광 투과성 밀봉재, 접착제, 포팅제, 보호 피복제 및 언더필체로서 유용하다.

[0080] 다음 설명은 본 발명에 따르는 경화방법에 관한 것이다. 당해 방법은 본 발명의 경화성 조성물을 먼저 불안정하게 겔 상태로 경화시킨 다음, 이를 고온에서 유지시킴으로써 완전히 경화된 상태로 경화시키는 것으로 이루어진다. 본 발명의 열경화 공정은 2 이상의 단계로 수행될 수 있다. 제1 단계에서, 경화는 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산의 경화를 개시하는 데 필요한 가장 낮은 가능한 온도에서 수행될 수 있다. 내부 응력을 완화시키기 위해, 경화 온도를 100℃ 이하의 제1 상태에서 유지시키는 것이 바람직하다. 이는 조성물을 비유동성 겔 상태로 경화시킨다. 제2 단계에서, 온도는 제1 단계에서보다 높으며 조성물의 경화를 완료할 때까지 유지시킨다. 제2 단계 온도 범위는 120 내지 180℃이다. 제2 단계 경화는 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산의 경화 도중에 발달될 수 있는 내부 응력을 감소시키고 경화체와 기판, 예를 들면, 유기 수지 기판 사이의 초기 접착제 강도 및 후속적인 접착 내구성을 모두 향상시킨다.

[0081] 다음 설명은 본 발명의 반도체 장치에 관한 것이다. 본 발명의 반도체 장치는 광 투과 부분이 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물로부터 수득한 광 투과성 경화체로부터 형성되는 것을 특징으로 한다. 당해 장치의 반도체 소자는 위에서 언급한 광 투과성 경화체로 밀봉된다. 이러한 광학 반도체 소자는 발광 소자 및 수광 소자를 포함할 수 있다. 전형적인 광학 반도체 소자의 예는 LED 칩이며, 여기서, 발광층은 액상으로부터 성장함으로써 또는 MOCVD 공정에 의해 기판 위에 증착된 InN, AlN, GaN, ZnSe, SiC, GaP, GaAs, GaAlAs, GaAlN, AlInGaP, InGaN, AlInGaN 등과 같은 반도체로서 형성된다. 예를 들면, 본 발명의 반도체 장치는 표면-장착된 유형의 발광 다이오드(LED)를 포함할 수 있다. 광학 반도체 장치는 오목부 횡단면을 갖는 케이싱에 위치하며 열저항 유기 수지, 예를 들면, 폴리프탈아미드, 폴리페닐렌 설페이트 또는 폴리에테르니트릴 수지로부터 제조된다. 이어서, 케이싱을 경화성 오가노폴리실록산으로 충전시키고, 경화시켜 당해 장치의 반도체 소자(LED)를 위에서 언급한 조성물의 광 투과성 경화체로 밀봉시킨다. 이 경우에 사용되는 조성물은, JIS K 6253에 따르는 유형 A 듀로미터로 측정되는 경우, 경도 범위가 15 내지 50인 탄성체로 형성된다. 당해 조성물은 강력하고도 튼튼하게 내열성 유기 수지 기판, 광학 반도체 소자(예를 들면, LED 칩), 내부 전극(내부 리드), 결합 와이어, 및 경화 도중에 접촉되는 다른 소자에 접촉된다. LED는 탄환 유형일 수 있다. 본 발명의 다른 반도체 장치의 예는 포토커플러(photocoupler) 및 CCD를 포함한다.

[0082] 언급한 바와 같이, LED는 탄환 유형 또는 표면-장착된 유형일 수 있으나, 도 1에 도시되고 A로 지칭된 LED는 최후에 언급한 유형에 관한 것이다. 당해 장치는 케이싱 오목부의 하부에 마주하며 케이싱의 측벽을 지나서 외측으로 케이싱의 중심으로부터 연장되는 내부 리드(3)를 갖는 폴리프탈아미드(PPA) 수지로부터 제조된 케이싱(1)을 갖는다. LED 칩(2)은 내부 리드의 중심부에 위치한다. LED 칩(2) 및 내부 리드(3)는 결합 와이어(4)를 통해 전기적으로 접속되어 있다. PPA 수지 케이싱(1)의 내부는 후속적인 실시예에서 사용되는 경화성 오가노폴리실록산 조성물로 충전된다. 당해 조성물은 열로 경화되고 광 투과성 경화체(5)를 형성한다.

[0083] 실시예

[0084] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이의 경화방법 및 당해 조성물을 사용하여 제조된 반도체 장치는 실시예 및 비교예를 참고하여 보다 상세하게 기재된다. 실시예 및 비교예에서 나타난 점도값은 25℃에서 측정된 것이다. 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 경화체의 특징은 이하에서 언급한 방법으로 측정한다. 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 제조한 경화체의 박리능 및 표면-장착된 유형 LED의 제조를 평가하는 방법을 또한 이하에서 설명한다.

[0085] [경화성 오가노폴리실록산의 굴절률]

[0086] 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 굴절률은 가시광선의 광원 589nm에서 아베(Abbe) 굴절계를 사용하여 25℃에서 측정한다.

[0087] [경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화체의 광 투과도]

[0088] 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 두 개의 유리판 사이에서 1시간 동안 유지시키고, 경화시킨다(광 경로 길이: 0.2mm). 광 투과도는 25℃에서 임의의 범위의 가시광선 파장 400 내지 700nm에서 기록 분광 광도계를 사용하여

측정된다. 경화체의 광 투과도는 사이에 경화된 조성물을 갖는 유리판과 유리판 단독의 광 투과도의 차이로서 측정한다. 표 5에 도시된 광 투과도는 광 450nm에서 측정된 것이다.

- [0089] [경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화체의 경도]
- [0090] 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 시트상 경화체는 조성물을 150℃에서 1시간 동안 압축 성형시킴으로써 제조된다. 수득된 생성물의 경도는 JIS K 6253에 따라 유형 A 듀로미터로 측정한다.
- [0091] [경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화체의 인장 강도 및 신도]
- [0092] JIS K 6251에 따르는 덤벨(dumbell) No. 3 시험편 형태의 경화체는 150℃에서 1시간 동안 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 압축 성형하여 제조한다. 수득한 경화체의 인장 강도는 JIS K 6251에 따라 측정한다.
- [0093] [경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화체의 인열 강도]
- [0094] JIS K 6252에 따르는 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 초승달 형상의 경화체는 당해 조성물을 150℃에서 1시간 동안 압축 성형시켜 제조한다. 수득한 시험편의 인열 강도는 JIS K 6252에 따라 측정한다.
- [0095] [폴리프탈아미드(PPA) 판에 대한 경화성 오가노폴리실록산의 경화체의 접착력]
- [0096] (폭 10mm, 길이 20mm 및 두께 1mm) 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 스페이서를 두 개의(폭 25mm, 길이 50mm 및 두께 1mm) 폴리프탈아미드(PPA) 수지판 사이에 샌드위치한다. 나머지 공간을 경화성 오가노폴리실록산으로 충전시키고, 유닛을 클립으로 고정시킨 다음, 당해 조성물을 150℃에서 1시간 동안 열풍 순환 오븐 속에서 경화시킨다. 클립 및 스페이서를 제거하고, 파열시 응력을 위에서 언급한 폴리프탈아미드(PPA) 수지판을 수평 반대 방향으로 당김으로써 인장 강도 시험기로 측정한다.
- [0097] [알루미늄판에 대한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 접착력]
- [0098] (폭 10mm, 길이 20mm 및 두께 1mm) 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 스페이서를 두 개의 (폭 25mm, 길이 75mm 및 두께 1mm) 알루미늄판 사이에 샌드위치한다. 나머지 공간을 경화성 오가노폴리실록산으로 충전시키고, 유닛을 클립으로 고정시킨 다음, 당해 조성물을 150℃에서 1시간 동안 열풍 순환 오븐 속에서 경화시킨다. 유닛을 실온으로 냉각시키고, 클립 및 스페이서를 제거한 다음, 파열시 응력을 위에서 언급한 알루미늄판을 수평 반대 방향으로 당김으로써 인장 강도 시험기로 측정한다.
- [0099] [표면-장착된 유형 LED의 제조]
- [0100] 이하에서 언급한 실시예 및 비교예에서 사용되는 각각 이전에 소포시킨 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 PPA 수지 케이싱(1)에 부어 넣고, 내부 리드(3)를 폴리프탈아미드 수지(PPA)로부터 제조된 밀폐된-하부 원통형 케이싱(1)(내부 직경 2.0mm, 깊이 1.0mm)의 하부의 중심부로 위치시켜 리드 말단이 당해 케이싱의 측벽으로부터 연장된다. LED 칩(2)을 당해 케이싱의 중심부의 내부 리드(3)에 위치시키고, LED 칩(2)을 디스펜서를 갖는 결합 와이어(4)에 의해 내부 리드(3)에 전기적으로 접속시키고, 아래에 제공되는 표 5, 표 6, 표 8, 표 13, 표 14 및 표 16에 기재된 제1 경화 온도 및 제2 경화 온도에서 1시간 동안 경화시킨다. 그 결과, 도 1에 도시되고 기호 A로 지칭된 유형의 표면-장착된 LED 16개의 샘플이 제조된다.
- [0101] [초기 단계에서의 경화체의 박리율]
- [0102] 표면-장착된 LED의 16개의 모든 샘플에 대한 박리율을 광학 현미경으로 당해 조성물의 위에서 언급한 열 경화체와 PPA 수지 케이싱(1)의 하부벽 사이의 박리 조건을 관찰함으로써 측정한다.

- [0103] [일정한 온도 및 일정한 습도 조건에서 샘플을 유지시킨 후의 박리율]
- [0104] 16개의 표면-장착된 유형 LED A를 모두 72시간 동안 공기 중에서 30℃/70% RH에서 유지시킨 다음, 실온 조건(25℃)을 복귀시키고, 표면-장착된 LED A의 16개의 샘플 모두의 박리율을, 광학 현미경으로 당해 조성물의 위에서 언급한 열 경화체와 PPA 수지 케이싱(1)의 하부벽 사이의 박리 조건을 관찰함으로써 측정한다.
- [0105] [280℃에서 30초 동안 LED를 유지시킨 후의 박리율]
- [0106] 16개의 표면-장착된 유형 LED를 모두 위에서 언급한 일정 온도 및 일정 습윤 조건에서 유지시킨 후, LED를 280℃에서 30초 동안 오븐 속에서 유지시키고, 오븐에서 꺼낸 다음, 실온(25℃)에서 유지시키고, 16개의 샘플 모두의 박리율을, 광학 현미경으로 당해 조성물의 위에서 언급한 열 경화체와 PPA 수지 케이싱(1)의 하부벽 사이의 박리 조건을 관찰함으로써 측정한다.
- [0107] [온도 충격 사이클 후의 박리율]
- [0108] 250℃에서 30초 동안 유지시킨 16개의 표면-장착된 유형 LED A를 모두 -40℃에서 30분 및 +100℃에서 30분으로 이루어진 온도 사이클(-40 내지 +100℃)에 5회 유지시킨 다음, 실온(25℃)을 복귀시키고, 표면-장착된 LED A의 16개의 샘플 모두의 박리율을, 광학 현미경으로 당해 조성물의 위에서 언급한 열 경화체와 PPA 수지 케이싱(1)의 하부벽 사이의 박리 조건을 관찰함으로써 측정한다.
- [0109] [참고예 1] (C)(8)의 제조
- [0110] 톨루엔 50중량부를 반응기에 충전시키고, n-부틸아크릴레이트 19.3중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 11.5중량부, γ-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 2.0중량부, γ-메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란 5.0중량부 및 γ-머캅토프로필 트리메톡시실란 2.0중량부를 적하 탱크(1)에 적가하여 충전시킨다. 톨루엔 10중량부와 2,2-아조비스부티로니트릴 0.275중량부의 혼합 용액을 적하 탱크(2)에 충전시킨다. 반응기 온도를 80℃로 승온시킨 다음, 위에서 언급한 액상 단량체 혼합물과 라디칼-중합 개시제 용액을 적하 탱크(1) 및 적하 탱크(2)로부터 각각 1시간 동안 적가한다. 반응기 온도를 6시간 동안 100℃에서 유지시킨 다음, 120℃로 승온시키고, 톨루엔을 10 내지 20Torr의 감압하에 증류시켜 제거한다. 잔류물을 냉각시켜, n-부틸아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, γ-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 및 메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란의 라디칼 공중합체를 수득한다. 수득한 생성물은 다음 특징을 갖는다: 담황색 투명 액체; 점도 180,000mPa·s, 굴절률 1.4723, 규소 결합된 수소원자의 함량 0.08중량%, 규소 결합된 메톡시 그룹의 함량 4.8중량%, 에폭시 당량 470.
- [0111] [참고예 2] (C)(13)의 제조
- [0112] 톨루엔 50중량부를 반응기에 충전시키고, n-부틸아크릴레이트 6.6중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 17.0중량부, γ-머캅토프로필 트리메톡시실란 3.0중량부 및 γ-메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란 4.6중량부를 적하 탱크(1)에 충전시킨다. 톨루엔 10중량부와 2,2-아조비스부티로니트릴 0.275중량부의 혼합 용액을 적하 탱크(2)에 충전시킨다. 반응기 온도를 80℃로 승온시킨 다음, 위에서 언급한 액상 단량체 혼합물과 라디칼-중합 개시제 용액을 적하 탱크(1) 및 적하 탱크(2)로부터 각각 1시간 동안 적가한다. 반응기 온도를 6시간 동안 100℃에서 유지시킨 다음, 120℃로 승온시키고, 톨루엔을 10 내지 20Torr의 감압하에 증류시켜 제거한다. 잔류물을 냉각시켜, n-부틸아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 γ-메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란의 라디칼 공중합체를 수득한다. 수득한 생성물은 다음 특징을 갖는다: 담황색 투명 액체; 점도 10,000mPa·s, 굴절률 1.612, 규소 결합된 수소원자의 함량 0.37중량%, 규소 결합된 메톡시 그룹의 함량 1.7중량%, 에폭시 당량 690.
- [0113] [참고예 3] (C)(14)의 제조

- [0114] 툴루엔 50중량부를 반응기에 충전시키고, n-부틸아크릴레이트 6.56중량부, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 12.8중량부, γ -머캅토프로필 트리메톡시실란 1.2중량부 및 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란 20.0중량부를 적하 탱크(1)에 충전시킨다. 툴루엔 10중량부와 2,2-아조비스부티로니트릴 0.275중량부의 혼합 용액을 적하 탱크(2)에 충전시킨다. 반응기 온도를 80℃로 승온시킨 다음, 위에서 언급한 액상 단량체 혼합물과 라디칼-중합 개시제 용액을 적하 탱크(1) 및 적하 탱크(2)로부터 각각 1시간 동안 적가한다. 반응기 온도를 6시간 동안 100℃에서 유지시킨 다음, 120℃로 승온시키고, 툴루엔을 10 내지 20Torr의 감압하에 증류시켜 제거한다. 잔류물을 냉각시켜, n-부틸아크릴레이트, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 및 메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란의 라디칼 공중합체를 수득한다. 수득한 생성물은 다음 특징을 갖는다: 담황색 투명 액체; 점도 10,000mPa·s, 굴절률 1.4532, 규소 결합된 수소원자의 함량 0.42중량%, 규소 결합된 메톡시 그룹의 함량 13.4중량%.
- [0115] [참고예 4] (C)(15)의 제조
- [0116] 툴루엔 50중량부를 반응기에 충전시키고, n-부틸아크릴레이트 9.5중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 10.5중량부, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 18중량부 및 γ -머캅토프로필 트리메톡시실란 1.8중량부를 적하 탱크(1)에 충전시킨다. 툴루엔 10중량부와 2,2-아조비스부티로니트릴 0.275중량부의 혼합 용액을 적하 탱크(2)에 충전시킨다. 반응기 온도를 80℃로 승온시킨 다음, 위에서 언급한 액상 단량체 혼합물과 라디칼-중합 개시제 용액을 적하 탱크(1) 및 적하 탱크(2)로부터 각각 1시간 동안 적가한다. 반응기 온도를 6시간 동안 100℃에서 유지시킨 다음, 120℃로 승온시키고, 툴루엔을 10 내지 20Torr의 감압하에 증류시켜 제거한다. 잔사를 냉각시켜, n-부틸아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란의 라디칼 공중합체를 수득한다. 수득한 생성물은 다음 특징을 갖는다: 담황색 투명 액체; 점도 10,000mPa·s, 굴절률 1.4756, 규소 결합된 수소원자의 함량 0중량%, 규소 결합된 메톡시 그룹의 함량 19.3중량%, 에폭시 당량 530.
- [0117]
- [0118] [참고예 5] (C)(16)의 제조
- [0119] 툴루엔 50중량부를 반응기에 충전시키고, n-부틸아크릴레이트 10중량부, γ -머캅토프로필 트리메톡시실란 1.5중량부 및 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란 30중량부를 적하 탱크(1)에 충전시킨다. 툴루엔 10중량부와 2,2-아조비스부티로니트릴 0.275중량부의 혼합 용액을 적하 탱크(2)에 충전시킨다. 반응기 온도를 80℃로 승온시킨 다음, 위에서 언급한 액상 단량체 혼합물과 라디칼-중합 개시제 용액을 적하 탱크(1) 및 적하 탱크(2)로부터 각각 1시간 동안 적가한다. 반응기 온도를 6시간 동안 100℃에서 유지시킨 다음, 120℃로 승온시키고, 툴루엔을 10 내지 20Torr의 감압하에 증류시켜 제거한다. 잔류물을 냉각시켜, n-부틸아크릴레이트와 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란의 라디칼 공중합체를 수득한다. 수득한 생성물은 다음 특징을 갖는다: 담황색 투명 액체; 점도 30,000mPa·s, 굴절률 1.4468, 규소 결합된 수소원자의 함량 0.50중량%, 규소 결합된 메톡시 그룹의 함량 1.5중량%.
- [0120] [비교 참고예 1]
- [0121] 툴루엔 50중량부를 반응기에 충전시키고, n-부틸아크릴레이트 20중량부, 글리시딜 메타크릴레이트 12.7중량부, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 2.0중량부 및 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란 5.3중량부를 적하 탱크(1)에 충전시킨다. 툴루엔 10중량부와 2,2-아조비스부티로니트릴 0.275중량부의 혼합 용액을 적하 탱크(2)에 충전시킨다.
- [0122] 반응기 온도를 80℃로 승온시킨 다음, 위에서 언급한 액상 단량체 혼합물과 라디칼-중합 개시제 용액을 적하 탱크(1) 및 적하 탱크(2)로부터 각각 1시간 동안 적가한다. 반응기 온도를 6시간 동안 100℃에서 유지시킨 다음, 120℃로 승온시키고, 툴루엔을 10 내지 20Torr의 감압하에 증류시켜 제거한다. 잔류물을 냉각시켜, n-부틸아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, γ -메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란 및 γ -메타크릴옥시프로필 트리스(하이드로디메틸실록시)실란의 라디칼 공중합체를 수득한다. 수득한 공중합체는 실온에서 고체이며, 실시예에서 사용되는 오가노폴리실록산과 혼화되지 않으며, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물과 배합하기에는 적합하지 않다.

- [0123] [실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 내지 비교예 7]
- [0124] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 7에서, 경화성 오가노폴리실록산을, 조성물에 첨가하는 양을 백금 금속의 중량 단위(ppm)로 나타낸 (D)(11)을 제외하고는, 표 1 및 표 2에서 기재한 다양한 양(중량부)으로 첨가되는, 이하에 제공되는 각종 성분으로부터 제조한다.
- [0125] 이하에 제공되는 화학식에서, Ph는 페닐 그룹이고, Vi는 비닐 그룹이고, Me는 메틸 그룹이다.
- [0126] (A)(1): 분자 양 말단이 비닐디메틸실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산(규소 원자의 평균 수: 30; 점도: 1000mPa·s; 평균 단위 화학식: R_{2.06}SiO_{0.98})
- [0127] (A)(2): 분자 양 말단이 비닐디메틸실록시 그룹으로 캡핑된 메틸페닐폴리실록산(규소 원자의 평균 수: 120; 점도: 15,000mPa·s; 평균 단위 화학식: R_{2.02}SiO_{0.99})
- [0128] (A)(3): 평균 실록산 단위 화학식: (PhSiO_{3/2})_{0.75} (ViMe₂SiO_{1/2})_{0.25} (중량평균 분자량: 2400; 톨루엔 가용성 백색 고체 물질; 평균 단위 화학식: R_{1.5}SiO_{1.25})
- [0129] (A)(4): 평균 실록산 단위 화학식: (PhSiO_{3/2})_{0.75}(ViMe₂SiO_{1/2})_{0.10}(Me₂SiO_{2/2})_{0.15}(중량평균 분자량: 7,700; 점도: 100,000 Pa·s; 평균 단위 화학식: R_{1.25}SiO_{1.38})
- [0130] (B)(5): 분자 화학식 [H-Me₂SiO-]₃ Si-Ph(점도: 1.7mPa·s; 평균 단위 화학식: R¹_{1.75} H_{0.75}SiO_{0.75})
- [0131] (B)(6): 분자 화학식 H-Me₂SiO-Ph₂SiO-SiMe₂H
- [0132] (점도: 1.7mPa·s; 평균 단위 화학식: R¹_{2.0} H_{0.67}SiO_{0.67})
- [0133] (B)(7): 평균 조성물 화학식 (PhSiO_{3/2})_{0.60} (HMe₂SiO_{1/2})_{0.40}
- [0134] (중량평균 분자량: 1,000; 점도: 750mPa·s; 평균 단위 화학식: R¹_{1.40} H_{0.40} SiO_{1.10})
- [0135] (C)(8): 참고예 1에서와 동일함.
- [0136] (C)(9): 평균 분자 화학식

$$\{(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2}\}_a (\text{CH}_3\text{O}_{1/2})_b \{(\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2})_c (\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}\}_d$$
- [0137]
- [0138] (여기서, a는 3이고, b는 5이고, c는 5이고, d는 20이다)
- [0139] (C)(10): 평균 분자 화학식
- [0140] $\{(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2}\}_a (\text{CH}_3\text{O}_{1/2})_b \{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}\}_c \{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}\}_d$
- [0141] (여기서, a는 3이고, b는 5이고, c는 5이고, d는 20이다)
- [0142] (D)(11): 백금 및 1,3-디비닐테트라메틸디실록산의 착체.
- [0143] (E)(12): 3-페닐-1-부틴-3-올

표 1

[0144]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
(A)(1)	11.15	11.15	30.00	11.15	11.15
(A)(2)	41.25	41.25	15.00	41.25	41.25
(A)(3)	33.75	30.75	30.00	33.75	33.75
(A)(4)		3.00			
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

(B)(6)	11.75	11.75	12.00	11.75	11.75
(B)(7)			5.00		
(C)(8)	1.00	1.00	1.00		
(C)(9)				1.00	
(C)(10)					1.00
(D)(11)	4	4	4	4	4
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.10	0.01

표 2

[0145]

	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
(A)(1)	11.15	11.15	15	0.25	8.75
(A)(2)	41.25	41.25	59.72	77.4	50.10
(A)(3)	30.75	30.75	1.98		12.60
(A)(4)	3.00	3.00		2.1	
(B)(5)	1.00	1.00		1.00	
(B)(6)	11.75	11.75			
(B)(7)			18.00	14.25	23.00
(C)(8)					
(C)(9)	1.00		5.00	5.00	5.00
(C)(10)		1.00			
(D)(11)	4	4	2	2	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.03		0.01

[0146]

위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 성분(A)의 세 가지 유형 및 성분(B)의 두 가지 유형으로 구성되므로, 표 3 및 표 4는 모든 성분(A)의 페닐 그룹의 평균몰% 및 평균값 "a" 뿐만 아니라 모든 성분(B)의 페닐 그룹의 평균몰% 및 평균값 "b" 및 "c"를 나타낸다.

표 3

[0147]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
성분(A)의 "a"	1.82	1.81	1.83	1.82	1.82
성분(A)의 페닐 그룹(몰%)	48.8	49.1	47.9	48.8	48.8
성분(B)의 "b"	1.98	1.98	1.82	1.98	1.98
성분(B)의 "c"	0.68	0.68	0.60	0.68	0.68
성분(B)의 페닐 그룹(몰%)	31.8	31.8	34.9	31.8	31.8

표 4

[0148]

	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
성분(A)의 "a"	1.81	1.81	2.01	2.00	1.93
성분(A)의 페닐 그룹(몰%)	49.1	49.1	48.1	49.0	48.5
성분(B)의 "b"	1.98	1.98	1.40	1.42	1.07
성분(B)의 "c"	0.68	0.68	0.40	0.42	0.31
성분(B)의 페닐 그룹(몰%)	31.8	31.8	42.9	40.0	32.9

[0149]

표 5 및 표 6은 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화 조건, 이의 점도, 경화체의 특성 뿐만 아니라, 표면-장

착된 유형 LED A에서 사용되는 경화체의 박리율을 나타낸다.

표 5

[0150]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
조성물	점도(mPa·s)	10000	11000	7000	6500	7000
	굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
경화체	광 투과도(%)	98	98	98	99	97
	경도	25	25	20	40	35
	인장 강도 (kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	8	4.5
	신도(%)	70	70	65	30	40
	인열 강도 (kgf/cm)	3.5	2.5	2.5	1.8	1.8
	경화 조건	제1 경화 단계 온도(℃)	60	60	60	110
	제2 경화 단계 온도(℃)	150	150	150	150	150
박리율	초기 경화 후	0/16	0/16	0/16	3/16	2/16
	일정 온도 및 습도 조건에서 유지시킨 후	0/16	0/16	0/16	4/16	8/16
	습도 조건					
	280℃에서 30초 동안 유지시킨 후	0/16	0/16	0/16	12/16	13/16
	열충격 사이클 후	0/16	0/16	1/16	14/16	14/16

표 6

[0151]

		비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
조성물	점도(mPa·s)	6500	7000	5500	3000	5000
	굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
경화체	광 투과도(%)	99	97	99	98	98
	경도	40	35	35	15	55
	인장 강도 (kgf/cm ²)	8	4.5	2.5	4.5	8.5
	신도(%)	30	40	45	90	25
	인열 강도 (kgf/cm)	1.8	1.8	1.2	1.5	2.5
	경화 조건	제1 경화 단계 온도(℃)	110	80	120	120
	제2 경화 단계 온도(℃)	150	150	150	150	150
박리율	초기 경화 후	2/16	3/16	0/16	0/16	10/16
	일정 온도 및 습도 조건에서 유지시킨 후	5/16	3/16	0/16	0/16	10/16
	280℃에서 30초 동안 유지시킨 후	12/16	4/16	10/16	3/16	15/16
	열충격 사이클 후	16/16	16/16	14/16	9/16	15/16

[0152]

[실시예 4 내지 실시예 6, 비교예 8 내지 비교예 10]

[0153] 조성물에 첨가되는 양이 백금 금속의 중량 단위(ppm)로 표시되는 (D)(11)을 제외하고는, 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 8 내지 비교예 10의 경화성 오가노폴리실록산을 표 7에 기재된 비율(중량부)로 참고예에 기재되어 있는 접착 촉진제와 식별번호 [80] 및 [81]에 기재되어 있는 성분을 혼합하여 제조한다.

표 7

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 8	비교예 9	비교예 10
(A)(1)	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
(A)(2)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
(A)(3)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(B)(6)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
(C)(8)	1.00					
(C)(13)		1.00				
(C)(14)			1.00			
(C)(15)				1.00		
(C)(16)					1.00	
(C)(9)						1.00
(D)(11)	2	2	2	2	2	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0155] 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 8 내지 비교예 10의 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 세 가지 유형의 성분(A) 및 두 가지 유형의 성분(B)를 사용하여 제조되므로, 평균값은 모든 성분(A)에 대해 a가 2.03이고, 페닐 그룹에 대해 평균 48몰%로서 측정되며, 모든 성분(B)에 대해 b가 2.00이고, c가 0.43이며, 페닐 그룹에 대해 평균 32몰%로서 측정된다.

[0156] 실시예 4 내지 실시예 6 및 비교예 8 내지 비교예 10의 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 관하여, 표 8은 접착 촉진제의 제조시 사용되는 단량체의 양, 접착 촉진제에서 작용기의 양, 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 점도, 당해 조성물로부터 수득한 경화체의 특성 및 표면-장착된 유형 LED A에서 사용되는 경화체의 박리율을 나타낸다.

표 8

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 8	비교예 9	비교예 10	
접착 촉진제	(C)(8)	(C)(13)	(C)(14)	(C)(15)	(C)(16)	(C)(9)	
CH ₂ CHCOO(n-C ₄ H ₉)	19.3	6.6	6.5	9.5	10		
CH ₂ =C(Me)COOCH ₂ (에폭시)	11.5	17		10.5			
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	2.0		12.8	18			
HS(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃	2.0	3.0	1.2	1.8	1.5		
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OSiMe ₂ H) ₃	5.0	4.6	20		30		
에폭시 당량	470	690	0	530	0	540	
(Si 결합된)OMe(중량%)	4.8	1.7	13.4	19.3	1.5	5.8	
(Si 결합된)H(중량%)	0.08	0.37	0.42	0	0.50	0	
조성물	점도 (mPa·s)	6000	5000	5000	5500	5000	4500
	굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53

경화체	광 투과도 (%)	98	90	90	95	80	98
	경도	25	28	25	30	28	40
	인장 강도 (kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	3.0	4.0	3.5
	신도	70	70	65	60	70	40
	인열 강도 (kgf/cm)	3.5	3.0	3.5	3.0	3.0	2.0
	PPA에 대한 접촉력(MPa)	0.37	0.58	0.45	0.22	0.35	0.25
	알루미늄에 대한 접촉력(MPa)	0.43	0.67	0.53	0.25	0.41	0.21
경화 조건	제1 경화 단계 온도(℃)	60	60	60	60	60	110
	제2 경화 단계 온도(℃)	150	150	150	150	150	150
박리율	초기 경화 후	0/16	0/16	0/16	3/16	2/16	4/16
	일정한 온도 & 습도 조건에서 유지시킨 후	0/16	0/16	0/16	4/16	8/16	5/16
	280℃/30초 유지시킨 후	0/16	0/16	0/16	12/16	13/16	12/16
	열충격 사이클 후	0/16	0/16	1/16	14/16	13/16	16/16

[0158] [실시예 7 내지 실시예 9, 비교예 11 내지 비교예 17]

[0159] 조성물에 첨가되는 양이 백금 금속의 중량 단위(ppm)로 표시되는 (D)(11)을 제외하고는, 실시예 7 내지 실시예 9 및 비교예 11 내지 비교예 17의 경화성 오가노폴리실록산을 표 9 및 표 10에 기재된 비율(중량부)로 식별번호 [80] 및 [81]에 기재되어 있는 성분을 혼합하여 제조한다.

표 9

[0160]

	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 11	비교예 12
(A)(1)					
(A)(2)	52.00	50.00	55.00	52.00	50.00
(A)(3)	30.00	20.00	10.00	30.00	20.00
(A)(4)		10.00	20.00		10.00
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(B)(6)	4.00	3.00	1.00	4.00	3.00
(B)(7)	10.00	10.00	7.00	10.00	10.00
(C)(8)	1.00	1.00	1.00		
(C)(9)				1.00	1.00
(C)(10)					
(D)(11)	4	4	4	4	4
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10

표 10

[0161]

	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17
(A)(1)					8.75
(A)(2)	55.00	52.00	50.00	55.00	50.10
(A)(3)	10.00	30.00	20.00	10.00	12.60
(A)(4)	20.00		10.00	20.00	23.00
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	

(B)(6)	1.00	4.00	3.00	1.00	
(B)(7)	7.00	10.00	10.00	7.00	23.00
(C)(8)					
(C)(9)	1.00				5.00
(C)(10)		1.00	1.00	1.00	
(D)(11)	4	4	4	4	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0162] 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 둘 또는 세 가지 유형의 성분(A) 및 두 가지 유형의 성분(B)를 사용하여 제조되므로, 표 11 및 표 12는 모든 성분(A)의 평균값 "a"와 페닐 그룹의 평균 함량(몰%) 및 모든 성분(B)의 평균값 "b" 및 "c"와 페닐 그룹의 평균 함량(몰%)를 나타낸다.

표 11

[0163]

	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 11	비교예 12
성분(A)의 "a"	1.83	1.79	1.78	1.83	1.79
성분(A)의 페닐 그룹(몰%)	49.2	50.4	51.5	49.2	50.4
성분(B)의 "b"	1.58	1.55	1.51	1.58	1.55
성분(B)의 "c"	0.50	0.48	0.47	0.50	0.48
성분(B)의 페닐 그룹(몰%)	38.4	38.8	38.7	38.4	38.8

표 12

[0164]

	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17
성분(A)의 "a"	1.78	1.83	1.79	1.78	1.93
성분(A)의 페닐 그룹(몰%)	51.5	49.2	50.4	51.5	48.5
성분(B)의 "b"	1.51	1.58	1.55	1.51	1.40
성분(B)의 "c"	0.47	0.50	0.48	0.47	0.40
성분(B)의 페닐 그룹(몰%)	38.7	38.4	38.8	38.7	42.9

[0165] 표 13 및 표 14는 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 경화 조건, 이의 점도, 경화체의 특성 뿐만 아니라, 표면-장착된 유형 LED A에서 사용되는 경화체의 박리율을 나타낸다.

표 13

[0166]

		실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 11	비교예 12
조성물	점도(mPa · s)	12000	10000	10500	9500	9000
	굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
경화체	광 투과도(%)	98	98	98	99	99
	경도	30	28	25	45	40
	인장 강도(kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	40	40
	신도(%)	65	65	65	30	35
	인열 강도(kgf/cm)	3.5	3.0	3.0	2.5	3.0
경화 조건	제1 경화 단계 온도(℃)	60	60	110	110	110
	제2 경화 단계 온도(℃)	150	150	150	150	150

박리율	초기 경화 후	0/16	0/16	0/16	0/16	3/16
	일정 온도 및 습도 조건에서 유지시킨 후	0/16	0/16	0/16	0/16	4/16
	280℃에서 30초 동안 유지시킨 후	0/16	0/16	2/16	2/16	12/16
	열충격 사이클 후	0/16	0/16	3/16	3/16	14/16

표 14

[0167]

		비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17
조성물	점도(mPa·s)	9000	9500	9000	9000	5000
	굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
경화체	광 투과도(%)	99	99	99	99	98
	경도	35	30	25	25	55
	인장 강도(kgf/cm ²)	4.5	8	4.5	2.5	8.5
	신도(%)	45	30	40	45	25
	인열 강도(kgf/cm)	3.5	2.0	2.5	2.5	3.0
경화 조건	제1 경화 단계 온도(℃)	110	60	60	60	110
	제2 경화 단계 온도(℃)	150	150	150	150	150
박리율	초기 경화 후	2/16	2/16	3/16	0/16	0/16
	일정 온도 및 습도 조건에서 유지시킨 후	8/16	5/16	0/16	0/16	0/16
	280℃에서 30초 동안 유지시킨 후	13/16	12/16	4/16	10/16	3/16
	열충격 사이클 후	14/16	16/16	16/16	14/16	9/16

[0168] [실시예 10 내지 실시예 12, 비교예 18 내지 비교예 20]

[0169] 조성물에 첨가되는 양이 백금 금속의 중량 단위(ppm)로 표시되는 (D)(11)을 제외하고는, 실시예 10 내지 실시예 12 및 비교예 18 내지 비교예 20의 경화성 오가노폴리실록산을 식별번호 [79] 및 [80]에 기재되어 있는 성분 및 참고예에서 사용되는 접착 촉진제를 표 15에 기재된 비율(중량부)로 혼합하여 제조한다.

표 15

[0170]

	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 18	비교예 19	비교예 20
(A)(1)	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30
(A)(2)	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00
(A)(3)	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
(B)(7)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
(C)(8)	1.00					
(C)(13)		1.00				
(C)(14)			1.00			
(C)(15)				1.00		
(C)(16)					1.00	
(C)(9)						1.00
(D)(11)	2	2	2	2	2	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0171] 실시예 10 내지 실시예 12 및 비교예 18 내지 비교예 20의 경화성 오가노폴리실록산 조성물이 세 가지 유형의 성분(A)를 사용하여 제조되므로, 평균값은 모든 성분(A)에 대해 a가 2.02이고, 페닐 그룹에 대해 평균 48몰%로서 측정되며, 모든 성분(B)에 대해 b가 1.40이고, c가 0.40이며, 페닐 그룹에 대해 평균 43몰%로서 측정된다.

[0172] 실시예 10 내지 실시예 12 및 비교예 18 내지 비교예 20의 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 관하여, 표 16은 접착 촉진제의 제조시 사용되는 단량체의 양, 접착 촉진제에서 작용기의 양, 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 점도, 당해 조성물로부터 수득한 경화체의 특성 및 표면-장착된 유형 LED A에서 사용되는 경화체의 박리율을 나타낸다.

표 16

		실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 18	비교예 19	비교예 20
접착 촉진제		(C)(8)	(C)(13)	(C)(14)	(C)(15)	(C)(16)	(C)(9)
CH ₂ CHCOO(n-C ₄ H ₉)		19.3	6.6	6.5	9.5	10	
CH ₂ =C(Me)COOCH ₂ (에폭시)		11.5	17		10.5		
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃		2.0		12.8	18		
HS(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃		2.0	3.0	1.2	1.8	1.5	
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OSiMe ₂ H) ₃		5.0	4.6	20		30	
에폭시 당량		470	690	0	530	0	540
(Si 결합된)OMe(중량%)		4.8	1.7	13.4	19.3	1.5	5.8
(Si 결합된)H(중량%)		0.08	0.37	0.42	0	0.50	0
조성물	점도 (mPa·s)	9500	7000	7000	7000	7500	6500
	굴절률	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
경화체	광 투과도 (%)	95	90	92	85	70	90
	경도	38	32	35	35	32	50
	인장 강도 (kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	3.0	4.0	3.5
	신도	70	70	65	60	70	40
	인열 강도 (kgf/cm)	3.5	3.0	3.5	3.0	3.0	2.0
	PPA에 대한 접착력(MPa)	0.37	0.58	0.45	0.22	0.35	0.25
	알루미늄에 대한 접착력(MPa)	0.41	0.64	0.50	0.24	0.39	0.24
경화 조건	제1 경화 단계 온도(°C)	60	60	60	60	60	110
	제2 경화 단계 온도(°C)	150	150	150	150	150	150
박리율	초기 경화 후	0/16	0/16	0/16	3/16	2/16	4/16
	일정한 온도 & 습도 조건에서 유지시킨 후	0/16	0/16	0/16	4/16	8/16	5/16
	280°C/30초 유지시킨 후	1/16	0/16	0/16	12/16	13/16	12/16
	열충격 사이클 후	1/16	0/16	1/16	14/16	13/16	16/16

[0174]

산업상 이용 가능성

- [0175] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 전기 장치, 전자 부품, 전자 기구, 전기 부품 등과 관련하여 접착제, 포팅제, 보호 피복제, 언더필제 등으로서 사용하기에 적합하며, 특히, 높은 굴절률 및 높은 광 투과 특성 면에서, 광학 반도체 소자 및 부품용 밀봉재, 접착제, 포팅제, 보호 피복제, 언더필제 등으로서 사용하기에 적합하다.
- [0176] 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시키기 위한 본 발명의 방법은, 경화시, 조성물이 경화도중에 접촉하는 극성 결합을 갖는 열가소성 수지, 열경화성 수지 또는 기타 유기 수지, 금속, 무기 반도체, 세라믹, 유리 등과 같은 각종 기판에 대한 우수한 초기 접착력 및 접착내구성을 조성물에 제공하기에 유용하다.
- [0177] 본 발명의 반도체 장치는 발광 장치, LED 디스플레이 등에 유용하다. 본 발명의 접착 촉진제는 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 유기 수지 조성물, 고무 조성물 등의 접착 촉진제로서 유용하다.

도면

도면1

