



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월14일
(11) 등록번호 10-0969175
(24) 등록일자 2010년07월02일

(51) Int. Cl.

C08L 83/05 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7017264

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월23일

심사청구일자 2008년03월31일

(85) 번역문제출일자 2004년10월26일

(65) 공개번호 10-2005-0007343

(43) 공개일자 2005년01월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/005142

(87) 국제공개번호 WO 2003/091338

국제공개일자 2003년11월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00125947 2002년04월26일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP09316293 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

카네카 코포레이션

일본국 오사카 오사카시 기타구 나카노시마 3쵸메 2-4

(72) 발명자

츠무라마나부

일본 오사카후 셋츠시 도리카이니시 5쵸메 2-23
고젠료 에이 101

이데마사히토

일본 오사카후 셋츠시 도리카이니시 5쵸메 2-23
고젠료 디 202

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 60 항

심사관 : 변종진

(54) 경화성 조성물, 경화물, 그 제조 방법, 및 그 경화물예의해 밀봉된 발광 다이오드

(57) 요약

본 발명은 접착성이 우수하고, 높은 투명성을 갖는 경화물, 또는 인성이 높고, 높은 투명성을 갖는 경화물을 부여하는 경화성 조성물을 제공하는 것.

(A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물, (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 규소 화합물, (C) 히드로실릴화 촉매, (D) 실란 커플링제 및/또는 에폭시기 함유 화합물, 그리고 (E) 실라놀 축합 촉매를 함유하는 경화성 조성물. 당해 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물에 의해 밀봉된 발광 다이오드이다.

(72) 발명자

오우치가츠야

일본 효고켄 니시노미야시 히가시야마다이 4쵸메
15-10

구라모토마사후미

일본 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카 491반지
100 니치아 카가쿠교교 가부시키가이샤 나이

미키도모히데

일본 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카 491반지
100 니치아 카가쿠교교 가부시키가이샤 나이

나이이쿠야

일본 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카 491반지
100 니치아 카가쿠교교 가부시키가이샤 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00133412 2002년05월09일 일본(JP)

JP-P-2002-00135022 2002년05월10일 일본(JP)

JP-P-2002-00225189 2002년08월01일 일본(JP)

JP-P-2003-00026649 2003년02월04일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,
 (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물,
 (C) 히드로실릴화 촉매,
 (D) 실란 커플링제, 에폭시기 함유 화합물, 또는 이들의 전부, 그리고
 (E) 실라놀 축합 촉매를 함유하는 경화성 조성물에 있어서,
 상기 (E) 성분이 봉산에스테르인 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, (D) 성분이, 분자 중에 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기 및 카르바메이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기와 가수분해성 규소기를 갖는 실란 커플링제인 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, (D) 성분이, 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 규소기를 갖는 실란 커플링제인 경화성 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

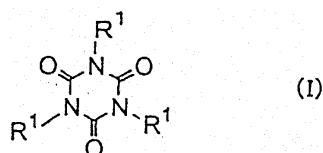
삭제

청구항 7

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, (E) 성분이, 봉산트리노르말옥타데실, 봉산트리노르말옥틸, 봉산트리노르말부틸, 봉산트리아이소프로필, 봉산트리노르말프로필, 봉산트리에틸 및 봉산트리메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인 경화성 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, (A) 성분이 하기 일반식 (I)



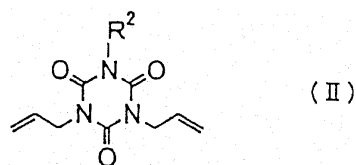
(식 중 R^1 은 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기를 나타내고, 각각의 R^1 은 상이하거나 동일해도 된다.) 로 표현되는 화합물인 경화성 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트이고, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인 경화성 조성물.

청구항 10

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, (A) 성분으로서, 하기 일반식 (II)



(식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물을 함유하는 경화성 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서, (A) 성분으로서, 추가로 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서, R^2 가 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 경화성 조성물.

청구항 13

제 10 항에 있어서, (A) 성분의 20 중량% 이상을, 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는 경화성 조성물.

청구항 14

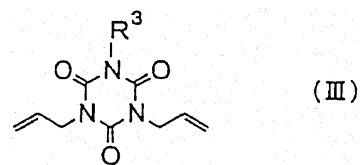
제 11 항에 있어서, 일반식 (II) 로 표현되는 화합물은 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트인 경화성 조성물.

청구항 15

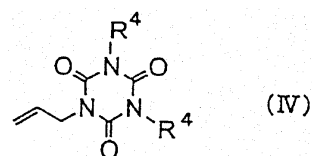
제 14 항에 있어서, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인 경화성 조성물.

청구항 16

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, (B) 성분이, 하기 일반식 (III)



(식 중 R^3 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 으로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 하기 일반식(IV)



(식 중 R^4 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 또는 이들의 전부를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서, R^3 및 R^4 가 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 경화성 조성물.

청구항 18

제 16 항에 있어서, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 또는 이들의 전부를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 19

제 16 항에 있어서, (B) 성분으로서, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 또는 이들의 전부를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 20

제 16 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트인 경화성 조성물.

청구항 21

제 16 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 혼합물인 경화성 조성물.

청구항 22

제 1 항 또는 제 3 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.

청구항 23

제 1 항 또는 제 3 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 것을 특징으로 하는 경화물의 제조 방법.

청구항 24

제 22 항에 기재된 경화물에 의해 밀봉된 발광 다이오드.

청구항 25

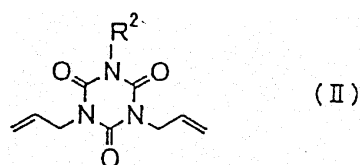
(A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

(B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물, 및

(C) 히드로실릴화 촉매

를 함유하는 경화성 조성물로서,

(A) 성분으로서, 하기 일반식 (II)



(식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 26

제 25 항에 있어서, (A) 성분으로서, 추가로 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 27

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서, R^2 가 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 경화성 조성물.

청구항 28

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서, (A) 성분의 20 중량% 이상을 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는 경화성 조성물.

청구항 29

제 26 항에 있어서, 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트인 경화성 조성물.

청구항 30

제 29 항에 있어서, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인 경화성 조성물.

청구항 31

제 25 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.

청구항 32

제 25 항 또는 제 26 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 것을 특징으로 하는 경화물의 제조 방법.

청구항 33

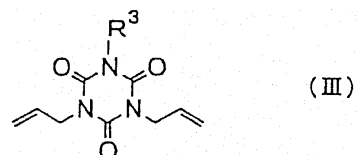
(A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

(B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물, 및

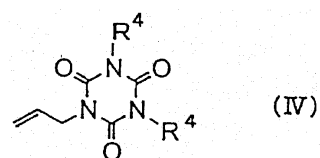
(C) 히드로실릴화 촉매

를 함유하는 경화성 조성물로서,

(B) 성분이, 하기 일반식 (III)



(식 중 R^3 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 으로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 하기 일반식 (IV)



(식 중 R^4 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 또는 이들의 전부를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물.

청구항 34

제 33 항에 있어서, R^3 및 R^4 가 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 경화성 조성물.

청구항 35

제 33 항에 있어서, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이드의 반응물, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이드의 반응물, 또는 이들의 전부를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 36

제 33 항에 있어서, (B) 성분으로서, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이드의 반응물, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이드의 반응물, 또는 이들의 전부를 함유하는 경화성 조성물.

청구항 37

제 33 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이드인 경화성 조성물.

청구항 38

제 33 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이드와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이드의 혼합물인 경화성 조성물.

청구항 39

제 33 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.

청구항 40

제 33 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 것을 특징으로 하는 경화물의 제조 방법.

청구항 41

발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 외부 전극이 상면에 형성된 기판과, 그 기판 상에 접하여 형성되는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서, 상기 기판과 상기 몰드 부재의 접촉면을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 외부 전극과 상기 몰드 부재의 접촉면은 50%~90% 임과 동시에, 상기 몰드 부재는

(A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

(B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물,

(C) 히드로실릴화 촉매,

(D) 실란 커플링제, 에폭시기 함유 화합물, 또는 이들의 전부, 그리고

(E) 실라놀 축합 촉매

를 함유하는 경화성 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 42

제 41 항에 있어서, 기판은 반결정성 폴리머 수지를 함유하는 조성물로 형성된 것인 발광 다이오드.

청구항 43

발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지과, 상기 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서,

상기 패키지는 상기 개구부 저면에 있어서 외부 전극의 일단부가 노출되도록 성형 수지로써 일체 성형되어 이루어지는 것으로,

상기 개구부 저면의 면적을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 개구부 저면에서 노출되는 외부 전극의 점유 면적은 50~90% 임과 동시에,

상기 몰드 부재는

- (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,
- (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물,
- (C) 히드로실릴화 촉매,
- (D) 실란 커플링제, 에폭시기 함유 화합물, 또는 이들의 전부, 그리고
- (E) 실라놀 축합 촉매

를 함유하는 경화성 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 44

제 43 항에 있어서, 패키지는 개구부 저면에 있어서 양의 외부 전극과 음의 외부 전극의 각 단부가 소정의 간격을 사이에 두고 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것으로,

상기 개구부 저면에서 노출되는 각 외부 전극은 패키지의 성형 수지가 노출되어 이루어지는 적어도 한 쌍의 수지 노출부를 갖는 것인 발광 다이오드.

청구항 45

제 43 항 또는 제 44 항에 있어서, 패키지의 성형 수지는 반결정성 폴리머 수지를 함유하는 조성물인 발광 다이오드.

청구항 46

제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, (D) 성분이, 분자 중에 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기 및 카르바메이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기와 가수분해성 규소기를 갖는 실란 커플링제인 발광 다이오드.

청구항 47

제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, (E) 성분이 유기 알루미늄 화합물, 봉산에스테르, 또는 이들의 전부인 발광 다이오드.

청구항 48

제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, (E) 성분이, 알루미늄에틸아세토아세테이트디이소프로필레이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트디이소부틸레이트, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄비스에틸아세토아세테이트모노아세틸아세토네이트 및 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인 발광 다이오드.

청구항 49

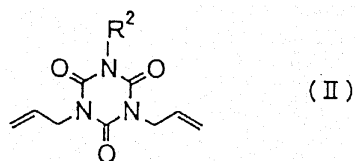
제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, (E) 성분이, 봉산트리노르말옥타데실, 봉산트리노르말옥틸, 봉산트리노르말부틸, 봉산트리이소프로필, 봉산트리노르말프로필, 봉산트리에틸 및 봉산트리메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인 발광 다이오드.

청구항 50

제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트이고, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인 발광 다이오드.

청구항 51

제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, 경화성 조성물이, (A) 성분으로서 하기 일반식 (II)



(식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물을 함유하는 발광 다이오드.

청구항 52

제 51 항에 있어서, 경화성 조성물이, (A) 성분으로서, 추가로 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는 발광 다이오드.

청구항 53

제 51 항에 있어서, (A) 성분의 20 중량% 이상을, 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는 발광 다이오드.

청구항 54

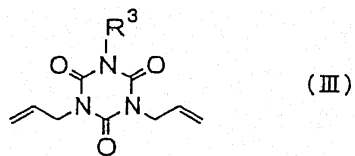
제 51 항에 있어서, 일반식 (II) 로 표현되는 화합물은 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트인 발광 다이오드.

청구항 55

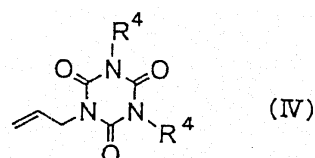
제 54 항에 있어서, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인 발광 다이오드.

청구항 56

제 41 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분이, 하기 일반식 (III)



(식 중 R^3 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 하기 일반식 (IV)



(식 중 R^4 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 또는 이들의 전부를 함유하는 발광 다이오드.

청구항 57

제 56 항에 있어서, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 또는 이들

의 전부를 함유하는 발광 다이오드.

청구항 58

제 56 항에 있어서, 경화성 조성물이, (B) 성분으로서 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 또는 이들의 전부를 함유하는 발광 다이오드.

청구항 59

제 56 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트인 발광 다이오드.

청구항 60

제 56 항에 있어서, (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 혼합물인 발광 다이오드.

청구항 61

발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 그 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서,

상기 패키지는 상기 개구부 저면에서 외부 전극의 일단부가 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것으로,

상기 개구부 저면의 면적을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 개구부 저면에서 노출되는 상기 외부 전극의 점유 면적은 50%~90% 이고,

상기 몰드 부재는 제 31 항 또는 제 39 항에 기재된 경화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 62

제 61 항에 있어서, 패키지는 개구부 저면에서 양의 외부 전극과 음의 외부 전극의 각 단부가 소정의 간격을 사이에 두고 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것으로,

상기 개구부 저면에 있어서 노출되는 각 외부 전극은 패키지의 성형 수지가 노출되어 이루어지는 적어도 한 쌍의 수지 노출부를 갖는 것인 발광 다이오드.

청구항 63

제 61 항에 있어서, 패키지의 성형 수지는 반결정성 폴리머 수지를 함유하는 조성물인 발광 다이오드.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 조성물, 그 경화물, 그 경화물의 제조 방법, 및 그 경화물에 의해 밀봉된 발광 다이오드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드(LED) 밀봉용 재료를 비롯한 광학용 재료로서는 최근 사용환경의 변화에 따라, 광학적 투명성이 높을 뿐만 아니라 높은 접착성을 갖는 재료가 요청되고 있다. 접착성이 낮은 경우, LED 패키지와 밀봉 수지 계면에서 박리가 발생한다. 박리의 발생에 의해 휘도의 저하나, 또한 접착성이 현저히 낮은 경우에는 밀봉 수지가 패키지로부터 떨어질 가능성이 있어 제품의 신뢰성에 관한 문제가 된다. 예를 들어 표면 설치 타입의 LED 에서는 플라스틱, 세라믹스, 은 등의 패키지 구성 재료와의 접착성이 양호한 것도 요망되고 있다.

[0003] 한편, 발광 다이오드(LED) 밀봉용 재료를 비롯한 광학용 재료로서는 최근 사용환경의 변화에 따라, 광학적 투명성이 높을 뿐만 아니라, 높은 인성(韌性)을 갖는 재료도 요청되고 있다. 밀봉 수지의 인성이 낮은 경우, 예를 들어 LED 패키지 설치시의 땀납 리플로에 있어서 크랙이 발생한다는 문제가 발생된다. 또한, 고온에서

저온으로의 변화 등의 사용환경의 변화에 견디내지 못하고 크랙이 발생한다는 문제가 발생된다.

[0004] 종래, 부가형 반응 경화형 (히드로실릴화) 실리콘에 있어서, 에폭시기 및 알콕시기가 규소원자에 결합한 유기 규소 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 함유한 경화성 조성물이 양호한 밀착성을 나타내고, 점착 시트, 가공포 등에 응용하는 기술이 제안되어 있다 (일본 공개 특허 공보 평08-183934호, 일본 공개 특허 공보 평05-140459호). 그러나, 이 기술로 얻어지는 재료는 경도, 점착성, 광학 특성의 관점에서 투명 광학 재료 용도, 특히 발광 다이오드 용도로는 적합하지 않다. 또한, 부가형 반응 경화형 (히드로실릴화) 액상 조성물에 에폭시 수지 및 알루미늄 화합물을 첨가하여 점착성을 향상시키는 기술이 제안되어 있다 (일본 특허 제 3354973호). 그러나, 얻어진 경화물의 투명성에 대해서는 개시되어 있지 않고, 광학 재료 용도, 특히 발광 다이오드 용도에 관해서는 아무런 개시도 없었다.

[0005] 또한, 축합 반응 경화형 실리콘에 있어서, 건조물 줄눈부의 실링재로서 사용하는 경우에, 봉산에스테르를 첨가함으로써 줄눈 깊이가 얇은 경우에도 피착체와의 양호한 점착성을 발현할 수 있는 것이 개시되어 있다 (일본 공개 특허 공보 소59-155483호). 그러나 이 계는 실은 경화이고, 가열 경화에서의 효과 발현이나, 반응 형식이 다른 부가 반응형의 계에 적응한 경우의 효과 발현에 관해서는 조금도 개시되지 않았다.

[0006] 한편, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 갖는 지방족계 유기 화합물, 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물, 히드로실릴화 촉매를 함유하는 경화성 조성물이 알려져 있다 (W001-81475). 이 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물은 광학 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다. 그러나, 광학 재료 용도로서 필름, 예를 들어 렌즈 등의 성형체, 밀봉재료 등의 용도에 있어서는 광학 특성 외에 재료의 장기신뢰성 관점에서 높은 역학 특성이 요청된다. 여기서 경화물의 가교 밀도가 높으면 재료가 물리지게 되어 인장 특성이 저하된다는 문제가 있었다.

[0007] 또한, 트리알릴이소시아누레이트를 성분으로서 함유하는 경화성 조성물도 제안되어 있다 (일본 공개 특허 공보 소50-100호, 일본 공개 특허 공보 평09-291214호). 일본 공개 특허 공보 소50-100호에 기재된 경화성 조성물은 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도가 낮고, 내열성 관점에서 충분하지 못하다. 일본 공개 특허 공보 평09-291214호에는 경화성 조성물로부터 얻어진 경화물의 투명성에 관해서는 개시되어 있지 않고, 또한 경화물의 인성 제어에 관한 대책에 관해서는 조금도 개시되어 있지 않았다.

발명의 상세한 설명

[0008] 발명의 요약

[0009] 따라서, 제 1 본 발명의 목적은 점착성이 우수하고 또한 높은 투명성을 갖는 경화물을 부여하는 경화성 조성물, 및/또는 점착성이 우수하고, 인성이 높고 또한 높은 투명성을 갖는 경화물을 부여하는 경화성 조성물; 그 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물; 그 경화물의 제조 방법; 그리고 그 경화물을 사용한 발광 다이오드를 제공하는 것이다. 제 2 본 발명 및 제 3 본 발명의 목적은 인성이 높고 또한 높은 투명성을 갖는 경화물을 부여하는 경화성 조성물, 그 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물, 및 그 경화물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 제 4 본 발명의 목적은 점착성이 우수하고 또한 높은 투명성을 갖는 경화물을 사용한 발광 다이오드, 및/또는 점착성이 우수하고, 인성이 높고 또한 높은 투명성을 갖는 경화물을 사용한 발광 다이오드를 제공하는 것이다.

[0010] 즉 제 1 본 발명은

[0011] (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

[0012] (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물,

[0013] (C) 히드로실릴화 촉매,

[0014] (D) 실란 커플링제 및/또는 에폭시기 함유 화합물, 그리고

[0015] (E) 실라놀 축합 촉매를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물에 관한 것이다 (청구범위 제 1 항).

[0016] 제 1 본 발명의 바람직한 태양은 다음과 같다.

[0017] (E) 성분이, 유기 알루미늄 화합물 및/또는 봉산에스테르인, 청구범위 제 1 에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 2 항).

[0018] (D) 성분이, 분자 중에 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기 및 카

르바메이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기와 가수분해성 규소기를 갖는 실란 커플링제인, 청구범위 제 1 또는 2 에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 3 항).

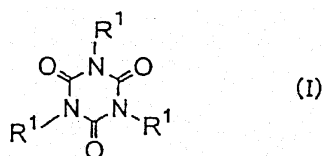
[0019] (D) 성분이, 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 규소기를 갖는 실란 커플링제인, 청구범위 제 1 또는 2 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 4 항).

[0020] (E) 성분이, 알루미늄킬레이트 화합물 및/또는 알루미늄알콜레이트 화합물인, 청구범위 제 1~4 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 5 항).

[0021] (E) 성분인, 알루미늄에틸아세토아세테이트디소프로필레이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트디소부틸레이트, 알루미늄트리스 (에틸아세토아세테이트), 알루미늄비스에틸아세토아세테이트모노아세틸아세토네이트 및 알루미늄트리스 (아세틸아세토네이트) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인, 청구범위 제 1~4 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 6 항).

[0022] (E) 성분이, 붕산트리노르말옥타데실, 붕산트리노르말옥틸, 붕산트리노르말부틸, 붕산트리아소프로필, 붕산트리노르말프로필, 붕산트리에틸 및 붕산트리메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인, 청구범위 제 1~4 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 7 항).

[0023] (A) 성분이, 하기 일반식 (I)

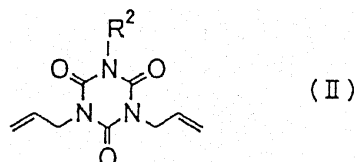


[0024]

[0025] (식 중 R^1 은 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기를 나타내고, 각각의 R^1 은 상이하거나 동일해도 된다.) 로 표현되는 화합물인, 청구범위 제 1~7 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 8 항).

[0026] (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트이고, (B) 성분이 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인, 청구범위 제 1~7 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 9 항).

[0027] (A) 성분으로서, 하기 일반식 (II)



[0028]

[0029] (식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물을 함유하는, 청구범위 제 1~7 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 10 항).

[0030] (A) 성분으로서, 추가로 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는, 청구범위 제 10 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 11 항).

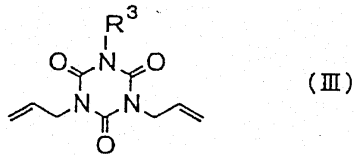
[0031] R^2 가, 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인, 청구범위 제 10 또는 11 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 12 항).

[0032] (A) 성분의 20 중량% 이상을, 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는, 청구범위 제 10~12 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 13 항).

[0033] 일반식 (II) 로 표현되는 화합물은 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트인, 청구범위 제 11~13 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 14 항).

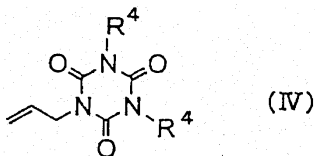
[0034] (B) 성분이, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인, 청구범위 제 14 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 15 항).

[0035] (B) 성분이, 하기 일반식 (III)



[0036]

[0037] (식 중 R^3 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 및/또는 하기 일반식(IV)



[0038]

[0039] (식 중 R^4 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물을 함유하는 청구범위 제 1~15 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 16 항).

[0040] R^3 및 R^4 가, 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인, 청구범위 제 16 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 17 항).

[0041] (B) 성분이, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 및/또는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물을 함유하는 청구범위 제 16 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 18 항).

[0042] (B) 성분으로서, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 및/또는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물만을 함유하는 청구범위 제 16 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 19 항).

[0043] (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트인, 청구범위 제 16~19 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 20 항).

[0044] (A) 성분이, 트리알릴이소시아누레이트와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 혼합물인, 청구범위 제 16~19 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 21 항).

[0045] 또한 제 1 본 발명은 청구범위 제 1~21 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물이기도 하다 (청구범위 제 22 항).

[0046] 또한 제 1 본 발명은 청구범위 제 1~21 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 것을 특징으로 하는, 경화물의 제조 방법이기도 하다 (청구범위 제 23 항).

[0047] 또한 제 1 본 발명은 청구범위 제 22 항에 기재된 경화물에 의해 밀봉된 발광 다이오드이기도 하다 (청구범위 제 24 항).

[0048] 제 2 본 발명은

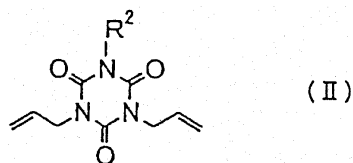
[0049] (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

[0050] (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물, 및

[0051] (C) 히드로실릴화 촉매

[0052] 를 함유하는 경화성 조성물로서,

[0053] (A) 성분으로서, 하기 일반식 (II)



[0054]

[0055] (식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물에 관한 것이다 (청구범위 제 25 항).

[0056] 제 2 본 발명의 바람직한 태양은 다음과 같다.

[0057] (A) 성분으로서, 추가로 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는, 청구범위 제 25 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 26 항).

[0058] R^2 가, 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인, 청구범위 제 25 또는 26 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 27 항).

[0059] (A) 성분의 20 중량% 이상을 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는, 청구범위 제 25~27 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 28 항).

[0060] 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트인, 청구범위 제 26~28 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 29 항).

[0061] (B) 성분이, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인, 청구범위 제 29 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 30 항).

[0062] 또한 제 2 본 발명은 청구범위 제 25~30 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물이기도 하다 (청구범위 제 31 항).

[0063] 또한 제 2 본 발명은 청구범위 제 25~30 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 것을 특징으로 하는, 경화물의 제조 방법이기도 하다 (청구범위 제 32 항).

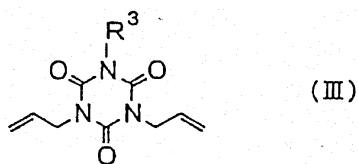
[0064] 제 3 본 발명은

[0065] (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

[0066] (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물, 및

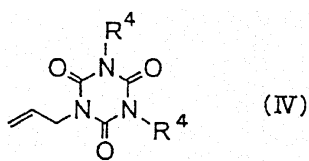
[0067] (C) 히드로실릴화 촉매를 함유하는 경화성 조성물로서,

[0068] (B) 성분이, 하기 일반식 (III)



[0069]

[0070] (식 중 R^3 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 으로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 및/또는 하기 일반식 (IV)



[0071]

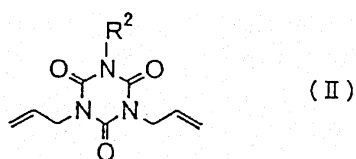
[0072] (식 중 R^4 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R^4 는

동일하거나 상이해도 된다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 조성물에 관한 것이다 (청구범위 제 33 항).

- [0073] 제 3 본 발명의 바람직한 태양은 다음과 같다.
- [0074] R^3 및 R^4 가, 수소 원자, 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인, 청구범위 제 33 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 34 항).
- [0075] (B) 성분이, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 및/또는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트를 함유하는, 청구범위 제 33 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 35 항).
- [0076] (B) 성분으로서, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 및/또는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물만을 함유하는, 청구범위 제 33 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 36 항).
- [0077] (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트인, 청구범위 제 33~36 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 37 항).
- [0078] (A) 성분이, 트리알릴이소시아누레이트와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 혼합물인, 청구범위 제 33~36 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물 (청구범위 제 38 항).
- [0079] 또한 제 3 본 발명은 청구범위 제 33~38 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물이기도 하다 (청구범위 제 39 항).
- [0080] 또한 제 3 본 발명은 청구범위 제 33~38 항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 경화시키는 것을 특징으로 하는, 경화물의 제조 방법 (청구범위 제 40 항).
- [0081] 제 4 본 발명은 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 외부 전극이 상면에 형성된 기판과, 그 기판 상에 접하여 형성되는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서,
- [0082] 상기 기판과 상기 몰드 부재의 접촉면을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 외부 전극과 상기 몰드 부재의 접촉면은 50%~90% 임과 동시에, 상기 몰드 부재는
- [0083] (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,
- [0084] (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물,
- [0085] (C) 히드로실릴화 촉매,
- [0086] (D) 실란 커플링제 및/또는 에폭시기 함유 화합물, 그리고
- [0087] (E) 실라놀 축합 촉매
- [0088] 를 함유하는 경화성 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 발광 다이오드에 관한 것이다 (청구범위 제 41 항).
- [0089] 청구범위 제 41 항에 기재된 발광 다이오드에 있어서, 기판은 반결정성 폴리머 수지를 함유하는 조성물로 형성된 것이 바람직하다 (청구범위 제 42 항).
- [0090] 또한 제 4 본 발명은 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 상기 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서,
- [0091] 상기 패키지는 상기 개구부 저면에 있어서 외부 전극의 일단부가 노출되도록 성형 수지로써 일체 성형되어 이루어지는 것으로,
- [0092] 상기 개구부 저면의 면적을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 개구부 저면에서 노출되는 외부 전극의 점유 면적은 50~90% 임과 동시에,
- [0093] 상기 몰드 부재는
- [0094] (A) SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물,

- [0095] (B) 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물,
- [0096] (C) 히드로실릴화 촉매,
- [0097] (D) 실란 커플링제 및/또는 에폭시기 함유 화합물, 그리고
- [0098] (E) 실라놀 축합 촉매
- [0099] 를 함유하는 경화성 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 발광 다이오드에 관한 것이기도 하다 (청구범위 제 43 항).
- [0100] 청구범위 제 43 항에 기재된 발광 다이오드에 있어서, 패키지는 개구부 저면에 있어서 양의 외부 전극과 음의 외부 전극의 각 단부가 소정의 간격을 사이에 두고 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것으로,
- [0101] 상기 개구부 저면에서 노출되는 각 외부 전극은 패키지의 성형 수지가 노출되어 이루어지는 적어도 한 쌍의 수지 노출부를 갖는 것이 바람직하다 (청구범위 제 44 항).
- [0102] 청구범위 제 43 또는 44 항에 기재된 발광 다이오드에 있어서, 패키지의 성형 수지는 반결정성 폴리머 수지를 함유하는 조성물인 것이 바람직하다 (청구범위 제 45 항).
- [0103] 제 4 본 발명의 바람직한 태양을 이하에 나타낸다.
- [0104] (D) 성분이, 분자 중에 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기 및 카르바메이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기와 가수분해성 규소기를 갖는 실란 커플링제인, 청구범위 제 41~45 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 46 항).
- [0105] (E) 성분이, 유기 알루미늄 화합물 및/또는 봉산에스테르인, 청구범위 제 41~46 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 47 항).
- [0106] (E) 성분이, 알루미늄에틸아세토아세테이트디이소프로필레이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트디이소부틸레이트, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄비스에틸아세토아세테이트모노아세틸아세토네이트 및 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인, 청구범위 제 41~46 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 48 항).
- [0107] (E) 성분이, 봉산트리노르말옥타데실, 봉산트리노르말옥틸, 봉산트리노르말부틸, 봉산트리아이소프로필, 봉산트리노르말프로필, 봉산트리에틸 및 봉산트리메틸로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류인, 청구범위 제 41~46 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 49 항).
- [0108] (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트이고, (B) 성분은 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인, 청구범위 제 41~49 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 50 항).

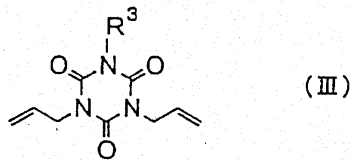
- [0109] 경화성 조성물이, (A) 성분으로서 하기 일반식 (II)



- [0110]
- [0111] (식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물을 함유하는, 청구범위 제 41~49 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 51 항).
- [0112] 경화성 조성물이, (A) 성분으로서, 추가로 트리알릴이소시아누레이트를 함유하는 청구범위 제 51 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 52 항).
- [0113] (A) 성분의 20 중량% 이상을 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는, 청구범위 제 51 또는 52 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 53 항).
- [0114] 일반식 (II) 로 표현되는 화합물은 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트인, 청구범위 제 51~53 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 54 항).

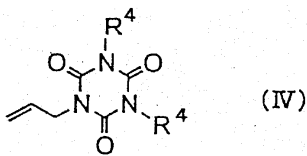
[0115] (B) 성분이, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 트리알릴이소시아누레이트의 반응물인, 청구범위 제 54 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 55 항).

[0116] (B) 성분이, 하기 일반식 (III)



[0117]

[0118] (식 중 R^3 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 및/또는 하기 일반식 (IV)



[0119]

[0120] (식 중 R^4 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R^4 는 동일하거나 상이해도 된다.) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물을 함유하는, 청구범위 제 41~54 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 56 항).

[0121] (B) 성분이, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 및/또는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물을 함유하는, 청구범위 제 56 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 57 항).

[0122] 경화성 조성물이, (B) 성분으로서 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 반응물, 및/또는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산과 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트의 반응물만을 함유하는, 청구범위 제 56 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 58 항).

[0123] (A) 성분이 트리알릴이소시아누레이트인, 청구범위 제 56~58 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 59 항).

[0124] (A) 성분이, 트리알릴이소시아누레이트와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 혼합물인, 청구범위 제 56~58 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 다이오드 (청구범위 제 60 항).

[0125] 또한 제 4 본 발명은 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 그 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서,

[0126] 상기 패키지는 상기 개구부 저면에서 외부 전극의 일단부가 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것으로,

[0127] 상기 개구부 저면의 면적을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 개구부 저면에서 노출되는 상기 외부 전극의 점유 면적은 50%~90% 이고,

[0128] 상기 몰드 부재는 청구범위 제 31 또는 39 항에 기재된 경화물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드 (청구범위 제 61 항) 에 관한 것이다.

[0129] 청구범위 제 61 항에 기재된 발광 다이오드에 있어서, 패키지는 개구부 저면에서 양의 외부 전극과 음의 외부 전극의 각 단부가 소정의 간격을 사이에 두고 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것으로, 상기 개구부 저면에 있어서 노출되는 각 외부 전극은 패키지의 성형 수지가 노출되어 이루어지는 적어도 한 쌍의 수지 노출부를 갖는 것이 바람직하다.

[0130] 청구범위 제 61 또는 62 항에 기재된 발광 다이오드에 있어서, 패키지의 성형 수지는 반결정성 폴리머 수지를 함유하는 조성물인 것이 바람직하다 (청구범위 제 63 항).

[0131] 발명의 상세한 개시

[0132] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0133] <제 1 본 발명>

[0134] 우선 제 1 본 발명의 (A) 성분에 관해서 설명한다.

[0135] (A) 성분은 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 유기 화합물로서는 폴리실록산-유기 블록 코폴리머나 폴리실록산-유기 그래프트 코폴리머 등의, 실록산 단위 (Si-O-Si) 를 포함하는 화합물 이외의 것이 바람직하고, 구성 원소로서 C, H, N, O, S 및 할로젠 이외의 원소를 함유하지 않는 화합물이 보다 바람직하다. 실록산 단위를 함유하는 화합물의 경우에는 가스 투과성이나 씨징 등의 문제가 있다.

[0136] SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 결합 위치는 특별히 한정되지 않고, 분자내 어디에 존재해도 된다.

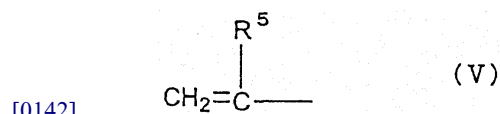
[0137] (A) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 것을 조합하여 사용해도 된다.

[0138] (A) 성분의 화합물은 유기 중합체계의 화합물과 유기 단량체계의 화합물로 분류할 수 있다.

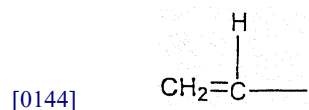
[0139] 유기 중합체계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 폴리에테르계, 폴리에스테르계, 폴리알릴레이트계, 폴리카보네이트계, 포화 탄화수소계, 불포화 탄화수소계, 폴리아크릴산에스테르계, 폴리아미드계, 페놀-포름알데히드계 (페놀 수지계), 폴리아미드계의 화합물 등을 들 수 있다.

[0140] 유기 단량체계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 페놀계, 비스페놀계, 벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계; 사슬형, 고리형 등의 지방족 탄화수소계; 복소환계 화합물; 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0141] (A) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합으로서는 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식 (V)

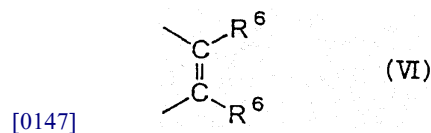


[0143] (식 중 R^5 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.) 로 표현되는 기가 반응성 관점에서 바람직하다. 상기 일반식 (V) 로 표현되는 기 중, 원료의 입수 용이성에서,

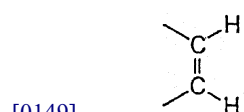


[0145] 으로 표현되는 기가 특히 바람직하다.

[0146] 또한, (A) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합으로서는 하기 일반식 (VI) 으로 표현되는 부분 구조를 고리 내에 갖는 지환식의 기가, 경화물의 내열성이 높다는 점에서 바람직하다.

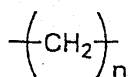
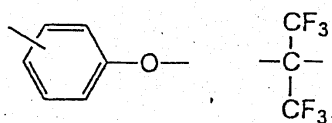
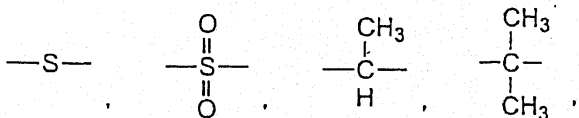
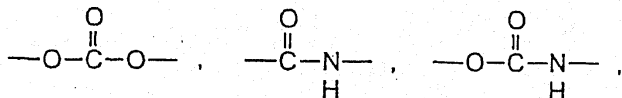
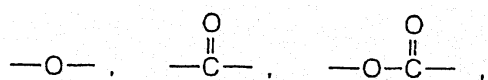


[0148] (식 중 R^6 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 2 개의 R^6 은 동일하거나 상이해도 된다.) 이 중, 원료의 입수 용이성 관점에서, 하기 식으로 표현되는 부분 구조를 고리 내에 갖는 지환식의 기가 바람직하다.

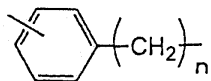


[0150] SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합은 (A) 성분의 골격 부분에 직접 결합해도 되고, 2 가 이상의 치환기를 사이에 두고 공유 결합해도 된다. 상기 2 가 이상의 치환기로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 0

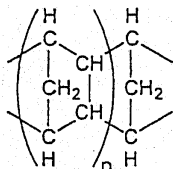
~10 의 치환기가 바람직하고, 구성 원소로서 C, H, N, O, S 및 할로젠 이외의 원소를 함유하지 않는 치환기가 보다 바람직하다. 상기 2 가 이상의 치환기의 예로서는,



(n 은 1~10 의 수를 나타낸다.),



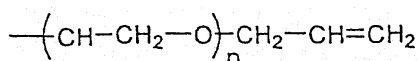
(n 은 0~4 의 수를 나타낸다.).



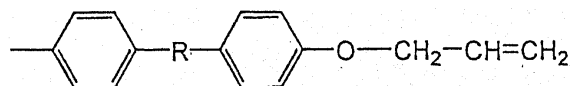
(n 은 0~4 의 수를 나타낸다.)

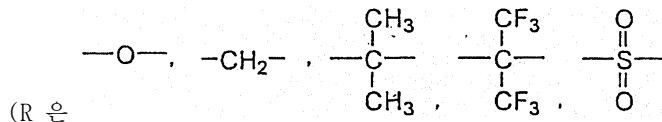
를 들 수 있다. 또한, 예시한 2 개 이상의 치환기의 2 개 이상이 공유 결합에 의해 연결되어 1 개의 2 개 이상의 치환기를 구성하고 있어도 된다.

(A) 성분의 골격 부분에 공유 결합하는 기의 예로서는 비닐기, 알릴기, 메타릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 2-히드록시-3-(알릴옥시)프로필기, 2-알릴페닐기, 3-알릴페닐기, 4-알릴페닐기, 2-(알릴옥시)페닐기, 3-(알릴옥시)페닐기, 4-(알릴옥시)페닐기, 2-(알릴옥시)에틸기, 2,2-비스(알릴옥시메틸)부틸기, 3-알릴옥시-2,2-비스(알릴옥시메틸)프로필기.



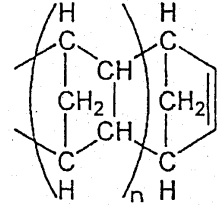
(n 은 $5 \geq n \geq 2$ 를 만족하는 수를 나타낸다.),





(R 은

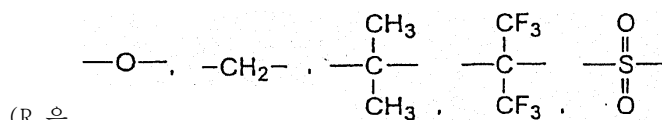
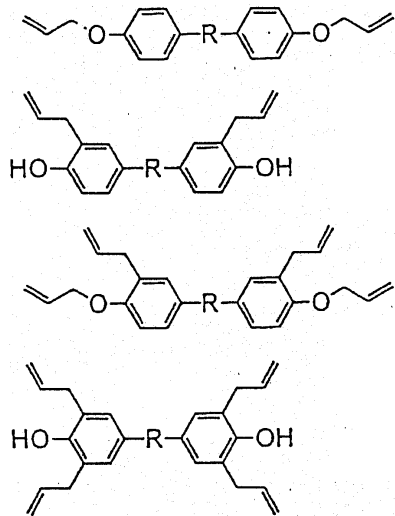
에서 선택되는 2 개의 기를 나타낸다.),



(n 은 0~4 의 수를 나타낸다.)

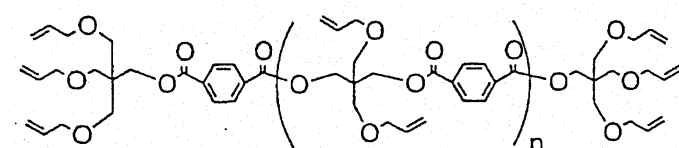
를 들 수 있다.

(A) 성분의 구체적인 예로서는 디알릴프탈레이트, 트리알릴트리멜리테이트, 디에틸렌글리콜비스알릴카보네이트, 트리메틸올프로판디알릴에테르, 펜타에리스리톨트리알릴에테르, 1,1,2,2-테트라알릴옥시에탄, 디알릴리텐펜타에리스리톨, 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판의 디알릴에테르, 1,2,4-트리비닐시클로헥산, 디비닐벤젠류 (순도 50~100% 의 것, 바람직하게는 순도 80~100% 의 것), 디비닐비페닐, 1,3-디이소프로페닐벤젠, 1,4-디이소프로페닐벤젠, 이들의 올리고머, 1,2-폴리부타디엔 (1,2 비율 10~100% 의 것, 바람직하게는 1,2 비율 50~100% 의 것), 노불락페놀의 알릴에테르, 알릴화 폴리페닐렌옥사이드,

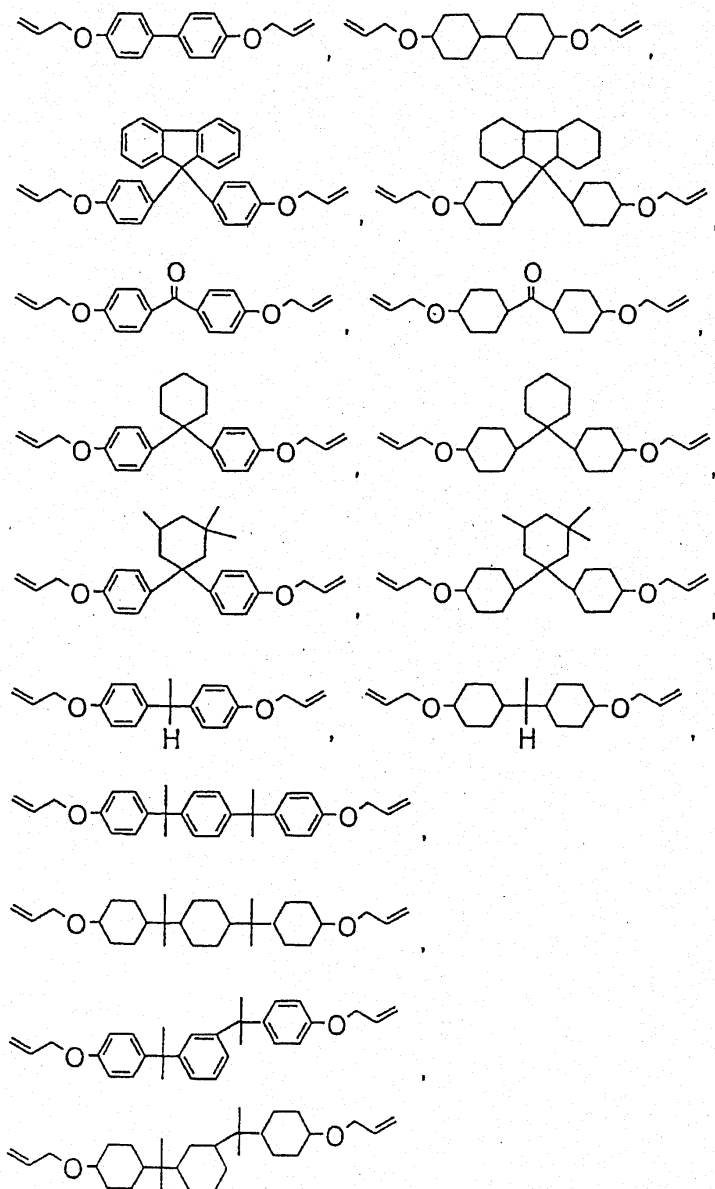


(R 은

에서 선택되는 2 개의 기를 나타낸다.),



[0172] ($n \cong 1$)



[0173]

[0174] , 에폭시 수지의 글리시딜기의 일부 또는 전부를 알릴기로 치환한 것 등을 들 수 있다.

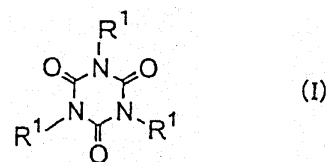
[0175] (A) 성분으로서는 골격 부분과 탄소-탄소 이중 결합으로 나누어 표현하기 어려운 저분자량 화합물도 사용할 수 있다. 상기 저분자량 화합물의 구체예로서는 부타디엔, 이소프렌, 옥타디엔, 데카디엔 등의 지방족 사슬형 폴리엔 화합물계, 시클로헥타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로옥타디엔, 디시클로헥타디엔, 트리시클로헥타디엔, 노르보르나디엔 등의 지방족 고리형 폴리엔 화합물계, 비닐시클로펜텐, 비닐시클로헥센 등의 치환지방족 고리형 올레핀 화합물계 등을 들 수 있다.

[0176] (A) 성분으로서는 내열성을 보다 향상시킬 수 있다는 관점에서는, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 (A) 성분 1g 당 0.001mol 이상 함유하는 것이 바람직하고, 0.005mol 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 0.008mol 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0177] (A) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 개수는 1 분자당 적어도 2 개 있으면 되지만, 역학 강도를 보다 향상시키고자 하는 경우에는 2 개를 초과하는 것이 바람직하고, 3 개 이상인 것이 보다 바람직하다. 단 (A) 성분이 여러 가지의 화합물의 혼합물이고, 각 화합물의 상기 탄소-탄소 이중 결합의 개수를 동정할 수 없는 경우에는 상기 혼합물 전체에 관해서 1 분자당 상기 탄소-탄소 이중 결합의 평균개수를 구하고, 이것을 (A) 성분의 상기 탄소-탄소 이중 결합의 개수로 한다. (A) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 수가 1 분자당 1 개 이하인 경우에는 (B) 성분과 반응하더라도 그래프트 구조로 될 뿐

가교 구조로 되지 않는다.

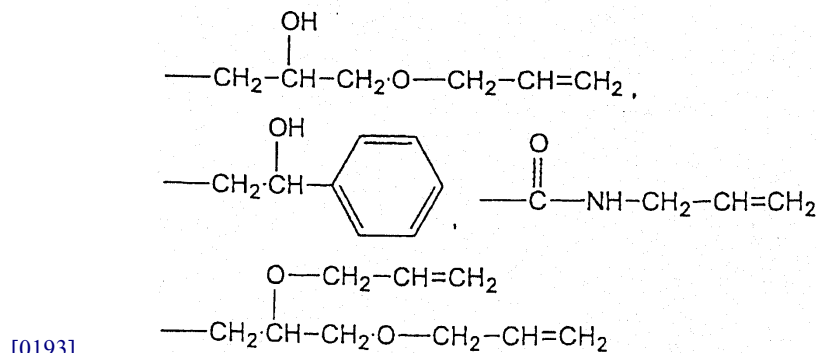
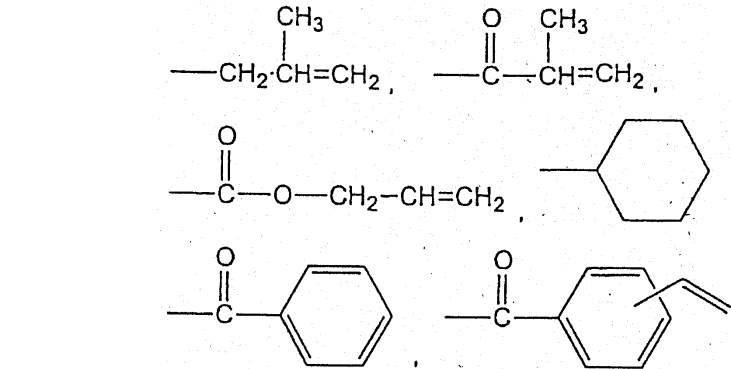
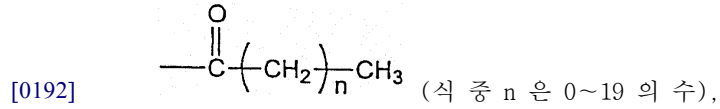
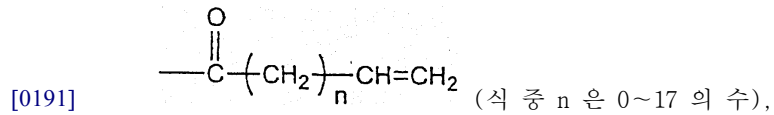
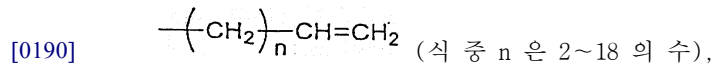
- [0178] (A) 성분으로서는 반응성이 양호하다는 관점에서는 1 분자 중에 비닐기를 1 개 이상 함유하고 있는 것이 바람직하고, 1 분자 중에 비닐기를 2 개 이상 함유하고 있는 것이 보다 바람직하다. 또한 저장 안정성이 양호해지기 쉬운 관점에서는 1 분자 중에 비닐기를 6 개 이하 함유하고 있는 것이 바람직하고, 1 분자 중에 비닐기를 4 개 이하 함유하고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0179] (A) 성분으로서는 역학적 내열성이 높다는 관점, 및 원료액의 예사성이 적고, 성형성 및 취급성이 양호하다는 관점에서는 분자량이 900 미만인 것이 바람직하고, 700 미만인 것이 보다 바람직하고, 500 미만인 것이 더욱 바람직하다.
- [0180] (A) 성분으로서는 다른 성분과의 균일한 혼합, 및 양호한 작업성을 얻기 위해서는 점도가 23℃ 에서 100Pa·s 미만인 것이 바람직하고, 30Pa·s 미만인 것이보다 바람직하고, 3Pa·s 미만인 것이 더욱 바람직하다. 점도는 E 형 점도계에 의해서 측정할 수 있다.
- [0181] (A) 성분으로서는 착색 (특히 황변) 억제에 관점에서는 페놀성 수산기 및 페놀성 수산기의 유도체를 갖는 화합물의 함유량이 적은 것이 바람직하고, 페놀성 수산기 및 페놀성 수산기의 유도체를 갖는 화합물을 함유하지 않는 것이 보다 바람직하다. 본 발명에 있어서의 페놀성 수산기란, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 등의 방향족 탄화수소 핵에 직접 결합된 수산기를 나타내고, 페놀성 수산기의 유도체란, 상기 페놀성 수산기의 수소 원자를 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 아세톡시기 등의 아실기 등에 의해 치환한기를 나타낸다.
- [0182] 복굴절률이 낮고, 광탄성계수가 낮은 등과 같이 광학 특성이 양호함과 동시에 내후성이 양호하다는 관점에서는 (A) 성분은 방향환의 (A) 성분 중의 성분중량비가 50 중량% 이하인 것이 바람직하고, 40 중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가장 바람직한 것은 방향족 탄화수소환을 함유하지 않는 것이다.
- [0183] 얻어지는 경화물의 착색이 적고, 광학적 투명성이 높고, 내광성이 높다는 관점에서는 (A) 성분으로서는 비닐시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 트리알릴이소시아누레이드, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판의 디알릴에테르, 1,2,4-트리비닐시클로헥산이 바람직하고, 트리알릴이소시아누레이드, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판의 디알릴에테르, 1,2,4-트리비닐시클로헥산이 특히 바람직하다.
- [0184] (A) 성분은 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 이외의 반응성기를 갖고 있어도 된다. 상기 반응성기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 에폭시기, 아미노기, 라디칼 중합성 불포화기, 카르복시기, 이소시아네이트기, 히드록실기, 알콕시실릴기 등을 들 수 있다. 상기 반응성기를 갖고 있는 경우에는 얻어지는 경화물 조성물의 접착성이 높아지기 쉽고, 얻어지는 경화물의 강도가 높아지기 쉽다. 접착성이 보다 높아질 수 있다는 점에서는 상기 반응성기 중 폭시기가 바람직하다. 또한, 얻어지는 경화물의 내열성이 높아지기 쉽다는 점에서는 상기 반응성기를 평균하여 1 분자 중에 1 개 이상 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0185] (A) 성분으로서는 내열성 및 투명성이 높다는 관점에서, 하기 일반식 (I) 로 표현되는 화합물이 바람직하다.



- [0186]
- [0187] (식 중 R¹ 은 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기를 나타내고, 각각의 R¹ 은 상이하거나 동일해도 된다.)

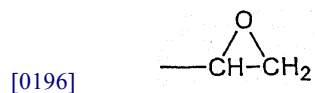
- [0188] 상기 일반식 (I) 의 R¹ 로서는 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 높아질 수 있다는 관점에서는 탄소수 1~20 의 1 개의 유기기가 바람직하고, 탄소수 1~10 의 1 개의 유기기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~4 의 1 개의 유기기가 더욱 바람직하다. 바람직한 R¹ 의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 벤질기, 페네틸기, 비닐기, 알릴기, 글리시딜기,

- [0189] $\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{CH}_3$ (식 중 n 은 4~19 의 수),

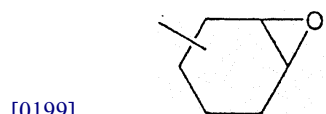
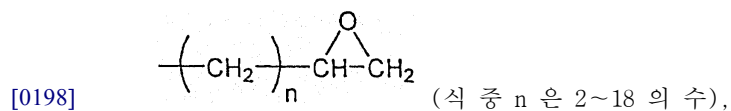


[0194] 등을 들 수 있다.

[0195] 얻어지는 경화물의 각종재료와의 접착성이 양호해질 수 있다는 관점에서는 상기 일반식 (I) 의 3 개의 R¹ 중 적어도 1 개가, 에폭시기를 하나 이상 포함하는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 것이 바람직하고,



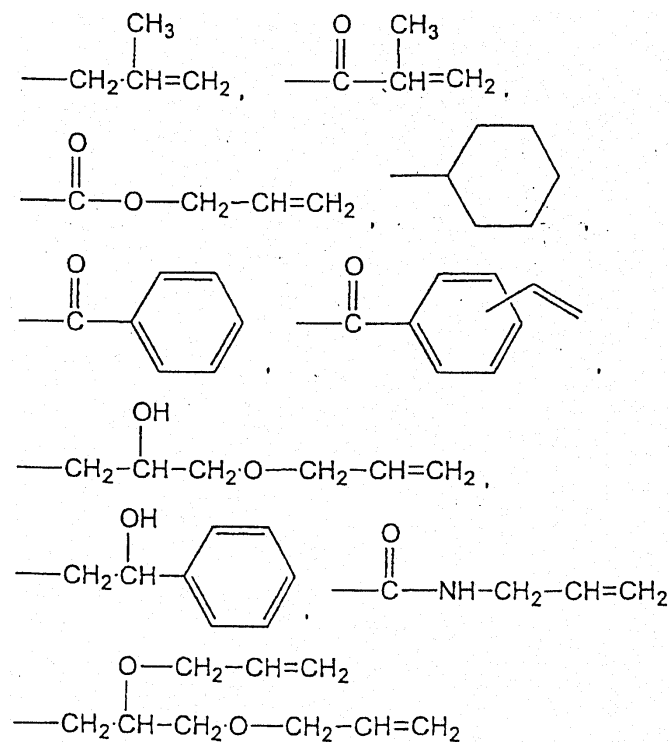
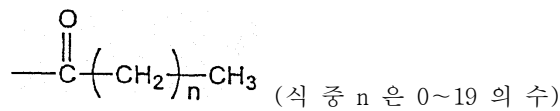
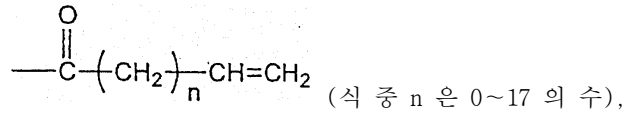
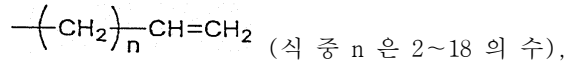
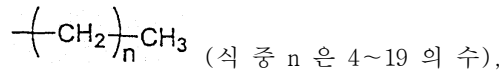
[0197] 로 표현되는 에폭시기를 1 개 이상 함유하는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 것이 보다 바람직하다. 상기 에폭시기를 하나 이상 함유하는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기로서는 글리시딜기,



[0200] 가 바람직하다.

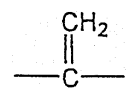
[0201] 상기 일반식 (I) 의 R¹ 로서는 얻어지는 경화물의 화학적인 열안정성이 양호해질 수 있다는 관점에서는 2 개 이하의 산소원자를 함유하고 또한 구성 원소로서 C, H, N 및 O 이외의 원소를 함유하지 않는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기가 바람직하고, 2 개 이하의 산소원자를 함유하고 또한 구성 원소로서 C, H 및 O 이외의 원소를 함

유하지 않는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기가 보다 바람직하고, 탄소수 1~50 의 1 개의 탄화수소기가 더욱 바람직하다. 이들의 바람직한 R¹ 의 예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 벤질기, 페네틸기, 비닐기, 알릴기, 글리시딜기,

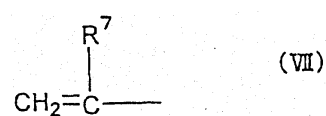


[0207] 등을 들 수 있다.

[0208] 반응성이 양호해진다는 관점에서는 상기 일반식 (I) 의 3 개의 R¹ 중 적어도 1 개가,

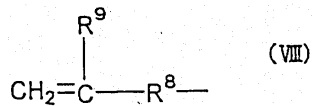


[0210] 로 표현되는 기를 1 개 이상 함유하는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기인 것이 바람직하고, 3 개의 R¹ 중 적어도 1 개가, 하기 일반식 (VII)



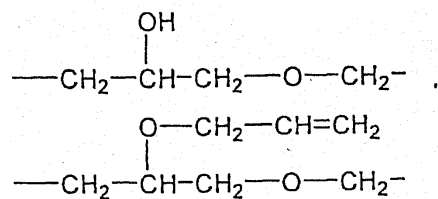
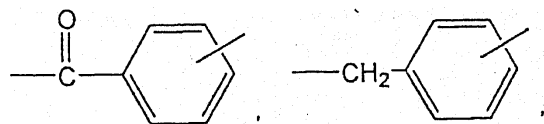
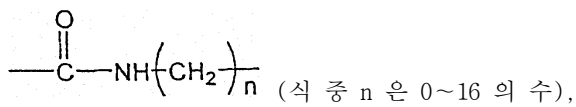
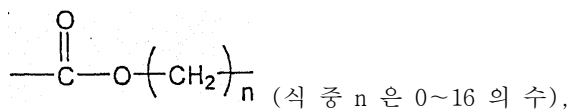
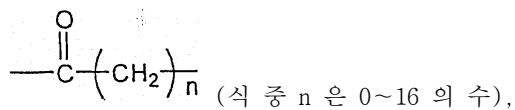
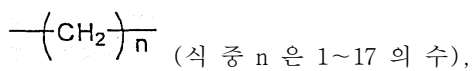
[0212] (식 중 R⁷ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.) 로 표현되는 기를 1 개 이상 함유하는 탄소수 1~50 의 1 개

의 유기기인 것이 보다 바람직하고, 3 개의 R^1 중 적어도 2 개가, 하기 일반식 (VIII)



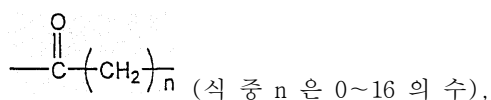
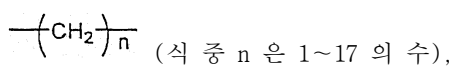
(식 중 R^8 은 직접 결합 또는 탄소수 1~48 의 2 개의 유기기를 나타내고, R^9 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 복수의 R^8 및 R^9 는 각각 상이하거나 동일해도 된다.) 로 표현되는 유기기인 것이 더욱 바람직하다.

상기 일반식 (VIII) 의 R^8 은 직접 결합 또는 탄소수 1~48 의 2 개의 유기기이지만, 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 높아질 수 있다는 관점에서는 직접 결합 또는 탄소수 1~20 의 2 개의 유기기가 바람직하고, 직접 결합 또는 탄소수 1~10 의 2 개의 유기기가 보다 바람직하고, 직접 결합 또는 탄소수 1~4 의 2 개의 유기기가 더욱 바람직하다. 그중에서도 특히 바람직한 R^8 의 예로서는,

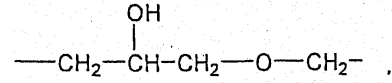
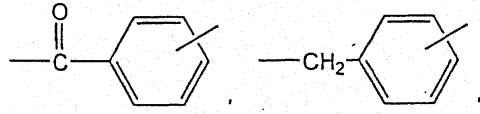
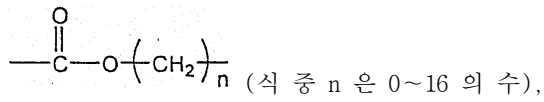


등을 들 수 있다.

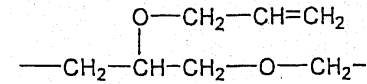
상기 일반식 (VIII) 의 R^8 로서는 얻어지는 경화물의 화학적인 열안정성이 양호해질 수 있다는 관점에서는 직접 결합, 또는 2 개 이하의 산소원자를 함유하고 또한 구성 원소로서 C, H 및 O 이외의 원소를 함유하지 않는 탄소수 1~48 의 2 개의 유기기가 바람직하고, 직접 결합 또는 탄소수 1~48 의 2 개의 탄화수소기가 보다 바람직하다. 그중에서도 바람직한 R^8 의 예로서는,



[0225]



[0226]



[0227]

을 들 수 있다.

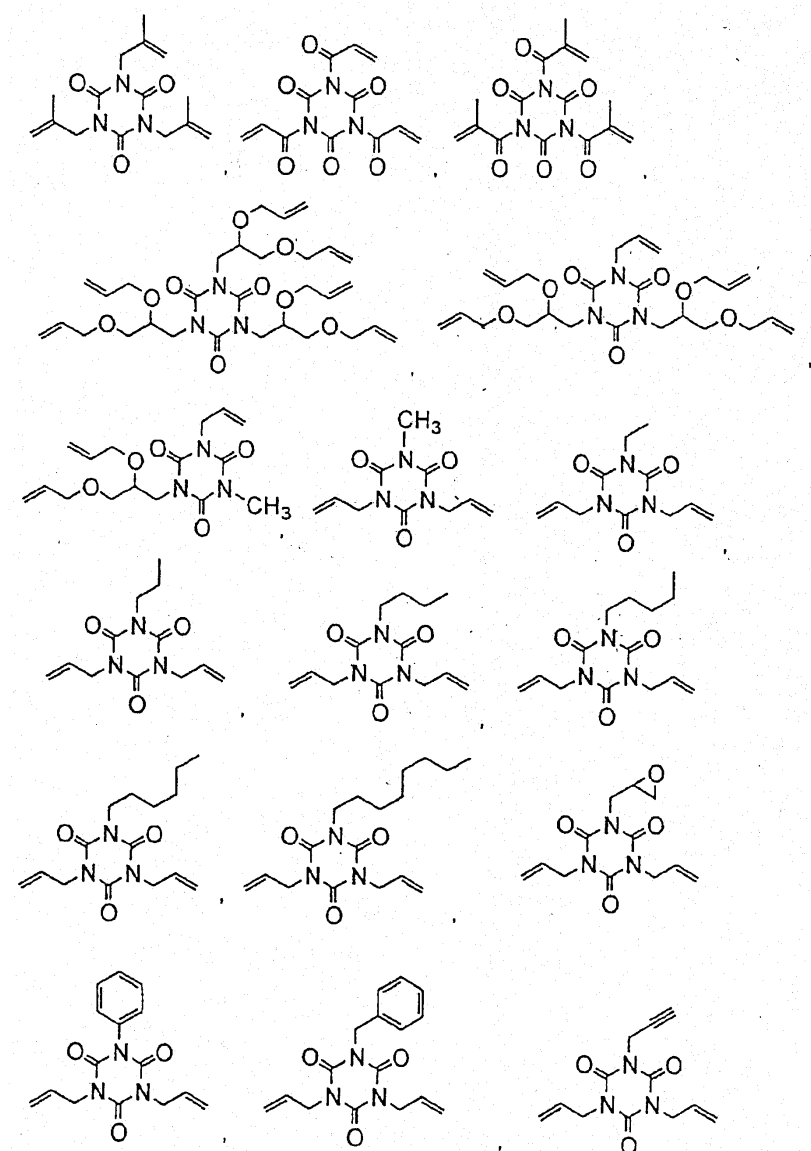
[0228]

상기 일반식 (VIII) 의 R^9 는 수소 원자 또는 메틸기이지만, 반응성이 양호하다는 관점에서는 수소 원자가 바람직하다.

[0229]

단, 상기 일반식 (I) 로 표현되는 유기 화합물에 있어서도, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 것은 필요하다. 내열성을 보다 향상시킬 수 있다는 관점에서는 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 3 개 이상 함유하는 유기 화합물인 것이 보다 바람직하다.

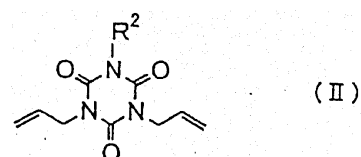
[0230] 상기 일반식 (I) 로 표현되는 유기 화합물이 바람직한 구체예로서는 트리알릴이소시아누레이트,



[0231]

[0232] 등을 들 수 있다. 접착성 향상을 위해서는 (A) 성분으로서는 트리알릴이소시아누레이트가 바람직하다.

[0233] (A) 성분으로서는 역학적 특성의 향상이라는 관점에서, 하기 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 바람직하다.



[0234]

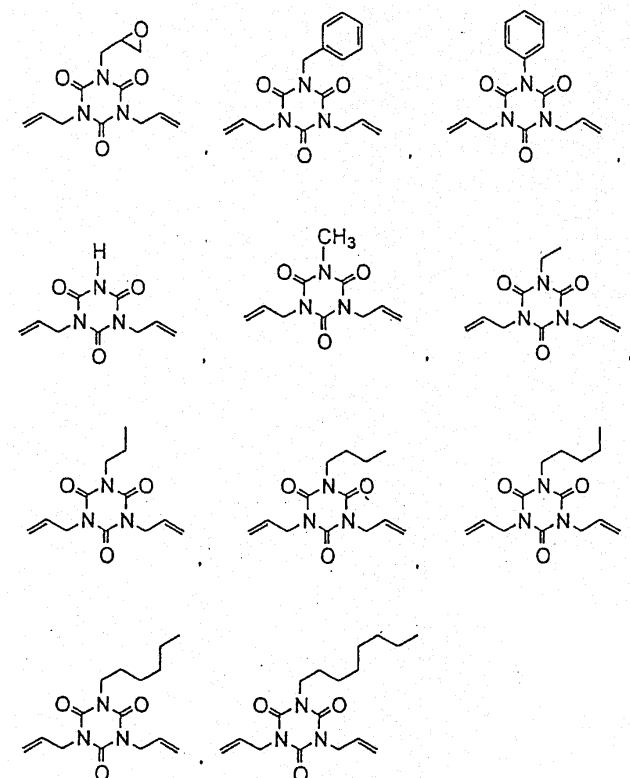
[0235] (식 중 R^2 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.)

[0236] 히드로실릴 화합물 반응 가능한 관능기란, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 불포화 결합이나, SiH 기를 말한다.

[0237] R² 는 수소 원자, 또는 상기 관능기를 갖지 않는 유기기이면 특별히 한정되지 않지만, 수소 원자 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기가 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1~20 의 1 개의 유기기가 보다 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1~10 의 1 개의 유기기가 더욱 바람직하다. 구체적으로는 탄화수소기, 에폭시 구조를 갖

는 유기기 등을 들 수 있다.

[0238] 상기 일반식 (II) 로 표현되는 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 화합물 등을 들 수 있다.



[0239]

[0240] 상기 일반식 (II) 로 표현되는 화합물로서는 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트, 디알릴모노메틸이소시아누레이트, 디알릴모노에틸이소시아누레이트, 디알릴모노프로필이소시아누레이트, 디알릴모노페닐이소시아누레이트, 디알릴모노벤질이소시아누레이트가 바람직하다. 그중에서도 역학 특성과 접착성이 양립 가능한 점에서, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트가 특히 바람직하다.

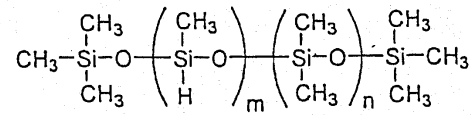
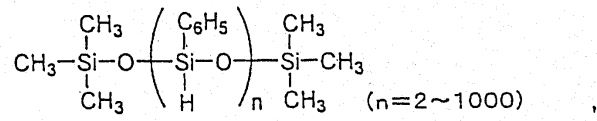
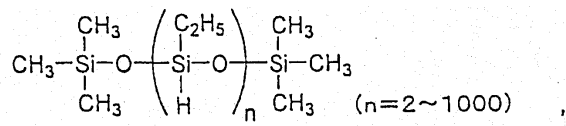
[0241] 역학적 특성과 접착성의 밸런스의 관점에서 일반식 (II) 로 표현되는 화합물은 다른 종류의 (A) 성분과 혼합하여 사용하는 것이 바람직하고, 그 경우 (A) 성분의 20 중량% 이상을 일반식 (II) 로 표현되는 화합물이 차지하는 것이 보다 바람직하다.

[0242] 접착성 향상과 내광성을 양립시키기 위해서는 (A) 성분은 트리알릴이소시아누레이트와 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 혼합물이 바람직하다. 혼합비는 임의로 설정할 수 있지만, 상기 목적 달성을 위해서는 트리알릴이소시아누레이트/알릴모노글리시딜이소시아누레이트 (몰비) = 9/1~1/9 가 바람직하고, 8/2~2/8 이 더욱 바람직하고, 7/3~3/7 이 특히 바람직하다.

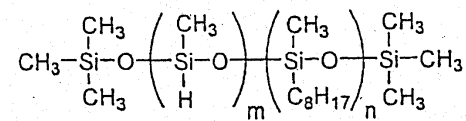
[0243] 다음에 제 1 본 발명의 (B) 성분에 관해서 설명한다.

[0244] (B) 성분은 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 국제공개 W096/15194 에 기재되는 화합물에서, 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 것 등을 사용할 수 있다.

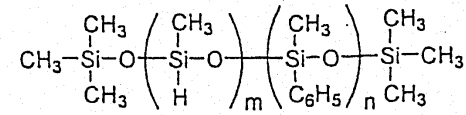
[0245] 입수성 관점에서는 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 사슬형 및/또는 고리형 오르가노폴리실록산이 바람직하다. 구체적으로는



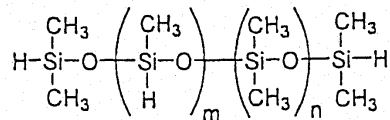
($m=2\sim 1000$, $n=0\sim 1000$) ,



($m=2\sim 1000$, $n=0\sim 1000$) ,

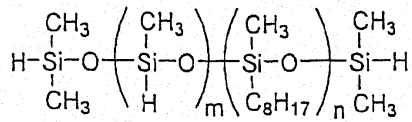


($m=2\sim 1000$, $n=0\sim 1000$) ,

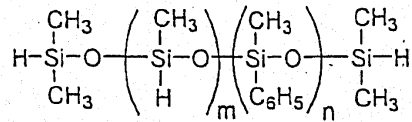


($m=1\sim 1000$, $n=0\sim 1000$) ,

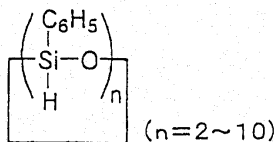
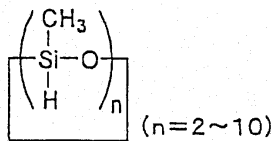
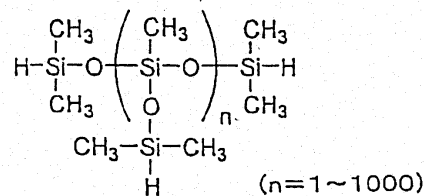
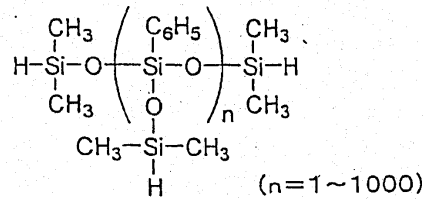
[0246]



(m=1~1000, n=0~1000)

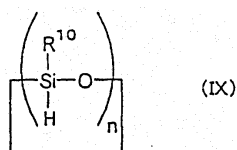


(m=1~1000, n=0~1000)



[0247]

[0248] 을 들 수 있다. 그 중에서도, (A) 성분과의 상용성이 양호하다는 관점에서는 하기 일반식 (IX)



[0249]

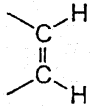
[0250] (식 중, R¹⁰ 은 탄소수 1~6 의 유기기를 나타내고, n 은 3~10 의 수를 나타낸다.) 로 표현되는, 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 고리형 오르가노폴리실록산이 보다 바람직하다.

[0251] 일반식 (IX) 로 표현되는 화합물 중의 치환기 R¹⁰ 은 구성 원소로서 C, H 및 O 이외의 원소를 함유하지 않는 치환기가 바람직하고, 탄화수소기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0252] 일반식 (IX) 로 표현되는 화합물로서는 입수 용이성 관점에서는 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산인 것이 바람직하다.

[0253] (B) 성분의 분자량은 특별한 제약없이 임의의 것을 바람직하게 사용할 수 있지만, 보다 유동성을 발현하기 쉬운 점에서, 저분자량의 것이 바람직하게 사용된다. 이 경우, 바람직한 분자량의 하한은 50 이고, 바람직한 분자량의 상한은 100,000, 보다 바람직하게는 1,000, 더욱 바람직하게는 700 이다.

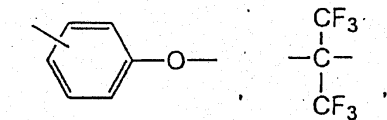
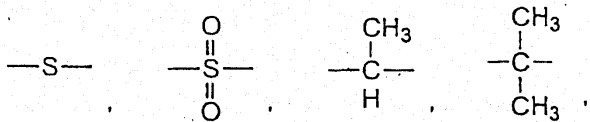
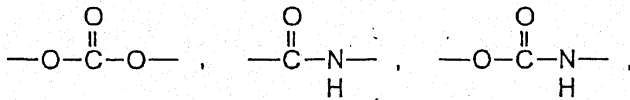
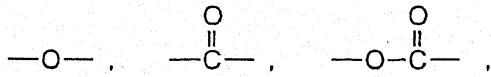
- [0254] (B) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 것을 조합하여 사용해도 된다.
- [0255] (A) 성분과 양호한 상용성을 갖는다는 관점, 및 (B) 성분의 휘발성이 낮아지고, 얻어지는 조성물로부터의 아웃가스의 문제가 생기기 어렵다는 관점에서는, (B) 성분은 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 1 개 이상 함유하는 유기 화합물 (α) 과, 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 사슬형 및/또는 고리형의 폴리오르가노실록산 (β) 을, 히드로실릴화 반응시켜 얻을 수 있는 화합물이 바람직하다.
- [0256] ((α) 성분)
- [0257] (α) 성분으로서는 상기한 (A) 성분인, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물 ($\alpha 1$) 을 사용할 수도 있다. ($\alpha 1$) 성분을 사용하면, 얻어지는 경화물의 가교 밀도가 높아져 역학강도가 높은 경화물이 되기 쉽다.
- [0258] 또한 (α) 성분으로서는 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 1 개 함유하는 화합물 ($\alpha 2$) 을 사용할 수도 있다. ($\alpha 2$) 성분을 사용하면 얻어지는 경화물이 저탄성이 되기 쉽다.
- [0259] ($\alpha 2$) 성분으로서는 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 1 개 함유하는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, (B) 성분이 (A) 성분과 상용성이 좋아진다는 점에서는 유기 화합물이 바람직하고, 폴리실록산-유기 블록 코폴리머나 폴리실록산-유기 그래프트 코폴리머 등의, 실록산 단위 (Si-O-Si) 를 함유하는 화합물 이외의 것이 보다 바람직하고, 구성 원소로서 C, H, N, O, S 및 할로젠 이외의 원소를 함유하지 않는 화합물이 더욱 바람직하다.
- [0260] ($\alpha 2$) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 결합 위치는 특별히 한정되지 않고, 분자내 어디에 존재해도 된다.
- [0261] ($\alpha 2$) 성분의 화합물은 중합체계의 화합물과 단량체계의 화합물로 분류할 수 있다. 중합체계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 폴리실록산계, 폴리에테르계, 폴리에스테르계, 폴리알릴레이트계, 폴리카보네이트계, 포화 탄화수소계, 불포화 탄화수소계, 폴리아크릴산에스테르계, 폴리아미드계, 페놀-포름알데히드계(페놀 수지계), 폴리이미드계의 화합물 등을 들 수 있다.
- [0262] 단량체계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 페놀계, 비스페놀계, 벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계; 사슬형, 고리형 등의 지방족 탄화수소계; 복소환계의 화합물; 실리콘계의 화합물; 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0263] ($\alpha 2$) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합으로서는 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식 (V)
- $$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}- \end{array} \quad (\text{V})$$
- [0264]
- [0265] (식 중 R^5 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.) 로 표현되는 기가 반응성 관점에서 바람직하다. 상기 일반식 (V) 로 표현되는 기 중, 원료의 입수 용이성 관점에서,
- $$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}- \end{array}$$
- [0266]
- [0267] 으로 표현되는 기가 특히 바람직하다.
- [0268] 또한, ($\alpha 2$) 성분의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합으로서는 하기 일반식 (VI) 으로 표현되는 부분 구조를 고리 내에 갖는 지환식의 기가, 경화물의 내열성이 높다는 점에서 바람직하다.
- $$\begin{array}{c} \text{C}-\text{R}^6 \\ // \\ \text{C}-\text{R}^6 \end{array} \quad (\text{VI})$$
- [0269]
- [0270] (식 중 R^6 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 2 개의 R^6 은 동일하거나 상이해도 된다.) 이 중, 원료의 입수 용이성 관점에서는, 하기 식으로 표현되는 부분 구조를 고리 내에 갖는 지환식의 기가 바람직하다.



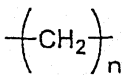
[0271]

[0272]

SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합은 (a2) 성분의 골격 부분에 직접 결합해도 되고, 2 가 이상의 치환기를 사이에 두고 공유 결합해도 된다. 상기 2 가 이상의 치환기로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수 0~10 의 치환기가 바람직하고, (B) 성분이 (A) 성분과 상용성이 좋아지기 쉽다는 점에서는 구성 원소로서 C, H, N, O, S 및 할로겐 이외의 원소를 함유하지 않는 치환기가 보다 바람직하다. 상기 2 가 이상의 치환기의 예로서는,



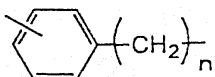
[0273]



[0274]

[0275]

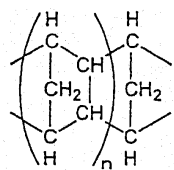
(n 은 1~10 의 수를 나타낸다.),



[0276]

[0277]

(n 은 0~4 의 수를 나타낸다.)



[0278]

[0279]

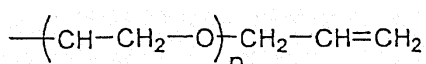
(n 은 0~4 의 수를 나타낸다.)

[0280]

을 들 수 있다. 또한, 예시한 2 가 이상의 치환기의 2 개 이상이 공유 결합에 의해 연결되어 1 개의 2 가 이상의 치환기를 구성하고 있어도 된다.

[0281]

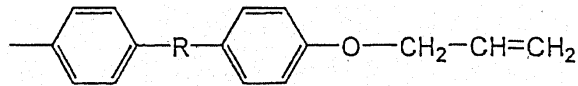
(a2) 성분의 골격 부분에 공유 결합하는 기의 예로서는 비닐기, 알릴기, 메타릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 2-히드록시-3-(알릴옥시)프로필기, 2-알릴페닐기, 3-알릴페닐기, 4-알릴페닐기, 2-(알릴옥시)페닐기, 3-(알릴옥시)페닐기, 4-(알릴옥시)페닐기, 2-(알릴옥시)에틸기, 2,2-비스(알릴옥시메틸)부틸기, 3-알릴옥시-2,2-비스(알릴옥시메틸)프로필기,



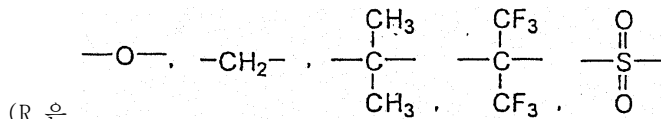
[0282]

[0283] (n 은 $5 \geq n \geq 2$ 를 만족하는 수를 나타낸다.),

[0284]



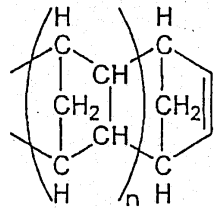
[0285]



[0286]

에서 선택되는 2 개의 기를 나타낸다.),

[0287]



[0288]

(n 은 0~4 의 수를 나타낸다.)

[0289]

를 들 수 있다.

[0290]

($\alpha 2$) 성분의 구체적인 예로는, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-운데센, 이데미즈 석유 화학사 제 리니알렌, 4,4-디메틸-1-펜텐, 2-메틸-1-헥센, 2,3,3-트리메틸-1-부텐, 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 등의 사슬형 지방족 탄화수소계 화합물류, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 메틸렌시클로헥산, 노르보르닐렌, 에틸렌시클로헥산, 비닐시클로헥산, 칸펜, 카펜, α -피넨, β -피넨 등의 고리형 지방족 탄화수소계 화합물류, 스티렌, α -메틸스티렌, 인덴, 알릴벤젠, 4-페닐-1-부텐 등의 방향족 탄화수소계 화합물류, 알킬알릴에테르, 알릴페닐에테르 등의 알릴에테르류, 글리세린모노알릴에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 4-비닐-1,3-디옥소란-2-온 등의 지방족계 화합물류, 1,2-디메톡시-4-알릴벤젠, o -알릴페놀 등의 방향족계 화합물류, 모노알릴디벤질이소시아누레이트, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트 등의 치환이소시아누레이트류, 비닐트리메틸실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리페닐실란 등의 실리콘 화합물 등을 들 수 있다.

[0291]

또한, ($\alpha 2$) 성분으로서, 편말단 알릴화 폴리메틸렌옥사이드, 편말단 알릴화 폴리프로필렌옥사이드 등의 폴리에테르계 수지; 편말단 알릴화 폴리이소부티렌 등의 탄화수소계 수지; 편말단 알릴화 폴리부틸아크릴레이트, 편말단 알릴화 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 수지; 등의 편말단에 비닐기를 갖는 폴리머 또는 올리고머류 등도 들 수 있다.

[0292]

구조는 선형이어도 되고 분지형이어도 되며, 분자량은 특별한 제약없이 여러 가지의 것을 사용할 수 있다. 분자량 분포도 특별히 제한되지 않지만, 혼합물의 점도가 낮아져 성형성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 분자량 분포가 3 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0293]

($\alpha 2$) 성분의 유리 전이 온도가 존재하는 경우에는 이것에 대해서도 특별한 한정없이 여러 가지의 것이 사용되지만, 얻어지는 경화물이 강인해지기 쉽다는 점에서는 유리 전이 온도는 100℃ 이하가 바람직하고, 50℃ 이하가 보다 바람직하고, 0℃ 이하가 더욱 바람직하다. 바람직한 폴리머 또는 올리고머의 예로서는 폴리부틸아크릴레이트 등을 들 수 있다. 반대로 얻어지는 경화물의 내열성이 높아진다는 점에서는 유리 전이 온도는 100℃ 이상이 바람직하고, 120℃ 이상이 보다 바람직하고, 150℃ 이상이 더욱 바람직하고, 170℃ 이상이 가장 바람직하다.

[0294]

유리 전이 온도는 동적 점탄성 측정에 있어서 $\tan \delta$ 가 극대를 나타내는 온도로서 구할 수 있다.

[0295]

($\alpha 2$) 성분으로서 얻어지는 경화물의 내열성이 높아진다는 점에서는 탄화수소 화합물인 것이 바람직하다. 이 경우 바람직한 탄소수의 하한은 7 이고, 바람직한 탄소수의 상한은 10 이다.

[0296]

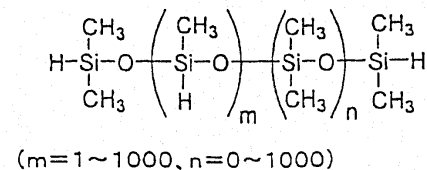
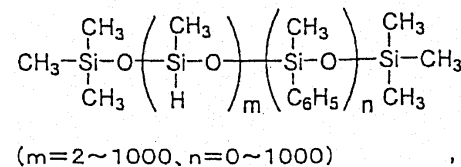
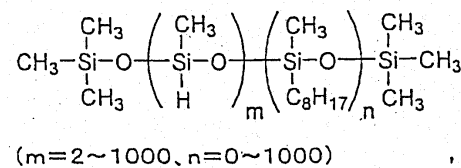
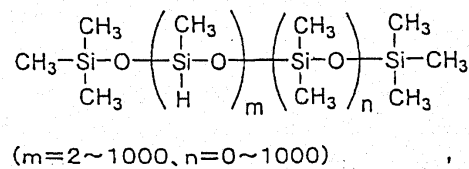
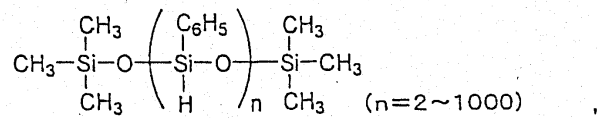
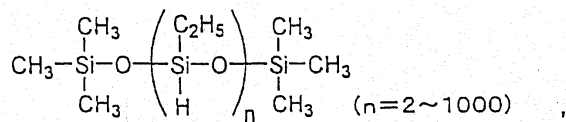
($\alpha 2$) 성분은 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 이외의 반응성기를 갖고 있어도 된다. 상기 반응성기로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 에폭시기, 아미노기, 라디칼 중합성 불포화기, 카르복시기, 이소시아네이트기, 히드록실기, 알콕시실릴기 등을 들 수 있다. 상기 반응성기를 갖고 있는 경우에는 얻어지는 경화성 조성물의 접착성이 높아지기 쉽고, 얻어지는 경화물의 강도가 높아지기 쉽다. 접착성이 보다

높아질 수 있다는 점에서는 상기 반응성기 중 에폭시기가 바람직하다. 또한, 얻어지는 경화물의 내열성이 높아지기 쉽다는 점에서는 상기 반응성기를 평균하여 1 분자 중에 1 개 이상 갖고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트, 알릴글리시딜에테르, 알릴옥시에틸메타크릴레이트, 알릴옥시에틸아크릴레이트, 비닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

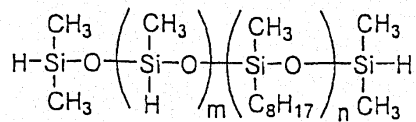
[0297] (α) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 것을 조합하여 사용해도 된다.

[0298] ((β) 성분)

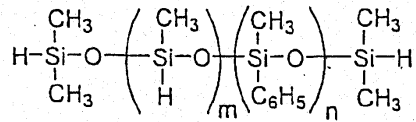
[0299] (β) 성분은 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 사슬형 및/또는 고리형의 폴리오르가노실록산이다. 구체적으로는,



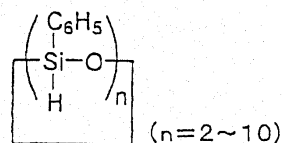
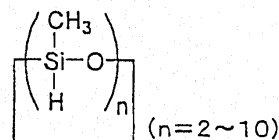
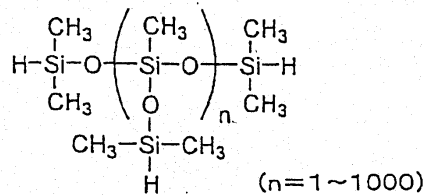
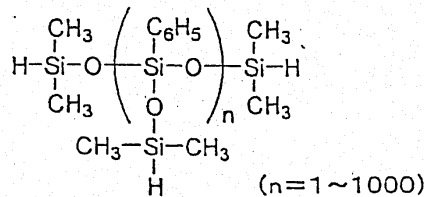
[0300]



($m=1\sim1000$, $n=0\sim1000$) ,



($m=1\sim1000$, $n=0\sim1000$) ,



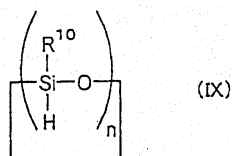
[0301]

[0302]

[0303]

을 들 수 있다.

(α) 성분과의 상용성이 양호해지기 쉽다는 관점에서, 하기 일반식 (IX)



[0304]

[0305]

(식 중, R^{10} 은 탄소수 1~6 의 유기기를 나타내고, n 은 3~10 의 수를 나타낸다.) 로 표현되는, 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 고리형 폴리오르가노실록산이 바람직하다.

[0306]

일반식 (IX) 로 표현되는 화합물 중의 치환기 R^{10} 은 구성 원소로서 C, H 및 O 이외의 원소를 함유하지 않는 치환기가 바람직하고, 탄화수소기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

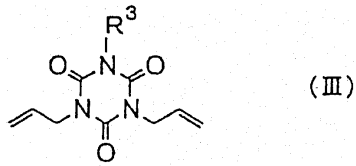
[0307]

일반식 (IX) 로 표현되는 화합물로서는 입수 용이성 등의 관점에서, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산이 바람직하다.

[0308]

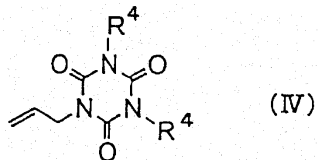
(β) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0309] (B) 성분으로서는 역학적 특성의 향상이라는 관점에서, 하기 일반식 (III)



[0310]

[0311] (식 중 R³ 은 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타낸다.) 와 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 및/또는 하기 일반식 (IV)



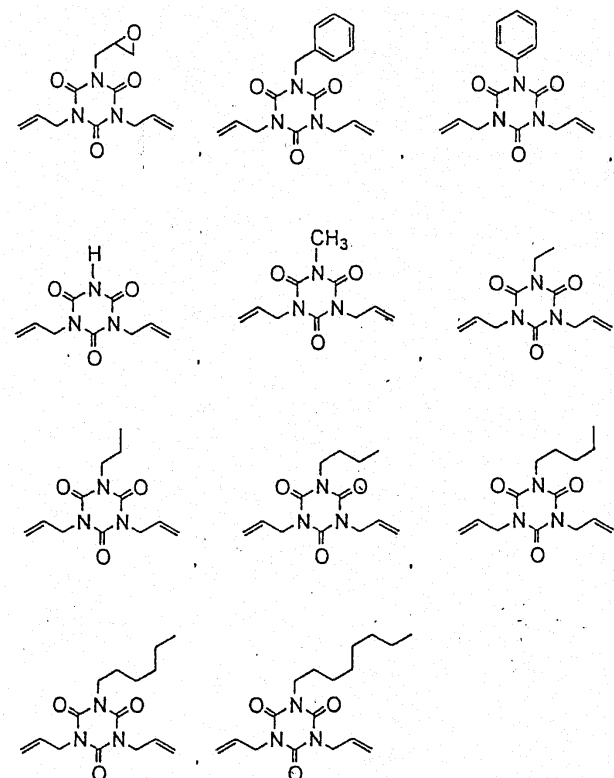
[0312]

[0313] (식 중 R⁴ 는 수소 원자, 또는 히드로실릴화 반응 가능한 관능기를 갖지 않는 유기기를 나타내고, 각각의 R⁴ 는 동일하거나 상이해도 된다.) 와 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물이 바람직하다.

[0314] 히드로실릴 화합물 반응 가능한 관능기란, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 불포화 결합이나, SiH 기를 말한다.

[0315] R³ 및 R⁴ 는 수소 원자, 또는 상기 관능기를 갖지 않는 유기기이면 특별히 한정되지 않지만, 수소 원자 또는 탄소수 1~50 의 1 개의 유기기가 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1~20 의 1 개의 유기기가 보다 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1~10 의 1 개의 유기기가 더욱 바람직하다. 구체적으로는 탄화수소기, 에폭시기 구조를 갖는 유기기 등을 들 수 있다.

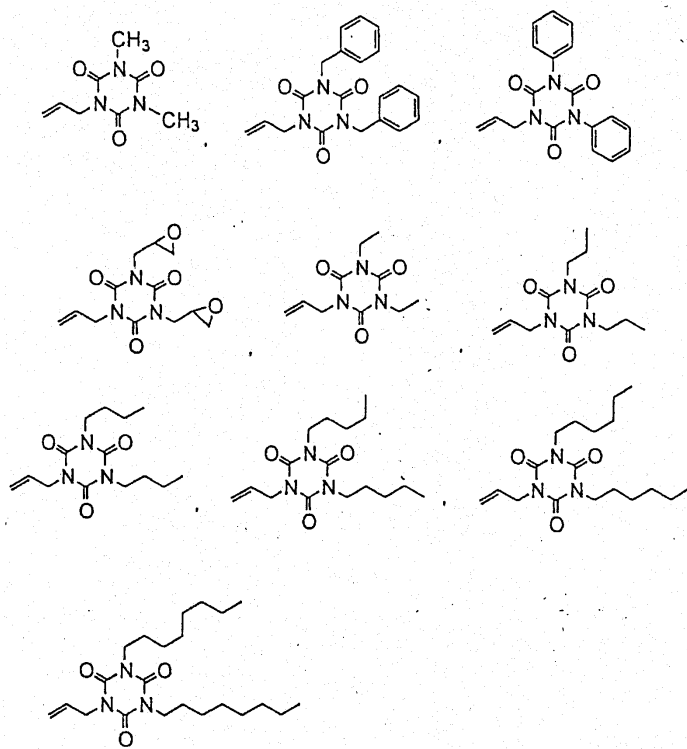
[0316] 상기 일반식 (III) 으로 표현되는 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 화합물 등을 들 수 있다.



[0317]

[0318] 이 중, 역학 특성과 접착성이 양립 가능한 점에서, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트가 특히 바람직하다.

[0319] 상기 일반식 (IV) 로 표현되는 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 하기 화합물 등이 예시된다.

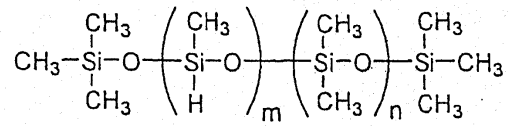
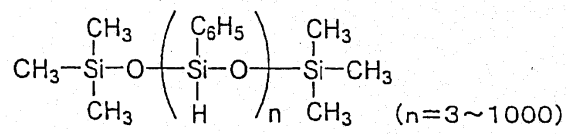
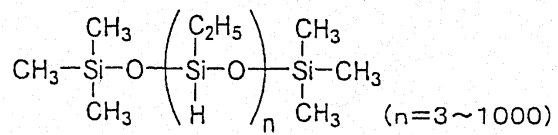


[0320]

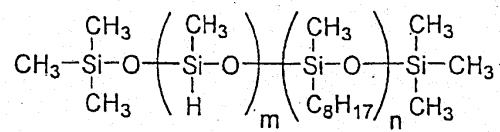
[0321] 이 중, 역학 특성과 접착성이 양립 가능한 점에서, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트가 특히 바람직하다.

[0322] 상기 일반식 (III) 으로 표현되는 화합물과 히드로실릴화 반응시키는, 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물로서는 상기 기술한 것을 들 수 있다.

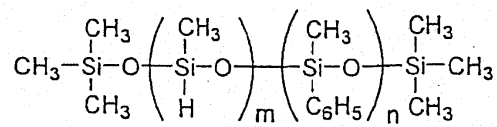
[0323] 상기 일반식 (IV) 로 표현되는 화합물과 히드로실릴화 반응시키는, 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물로서는 사슬형 및/또는 고리형의 폴리오르가노실록산이 바람직하고, 구체적으로는 하기에 나타낸 구조의 화합물을 들 수 있다.



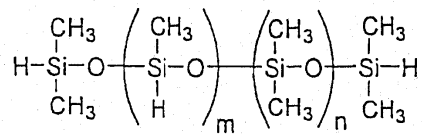
(m=3~1000, n=0~1000) ,



(m=3~1000, n=0~1000) ,

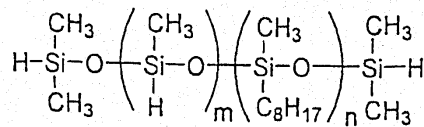


(m=3~1000, n=0~1000) ,

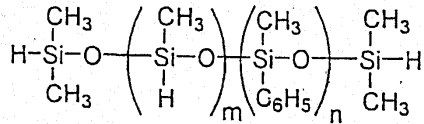


(m=1~1000, n=0~1000) ,

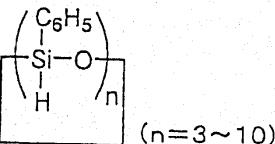
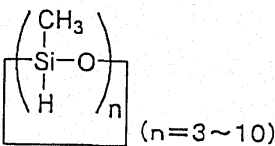
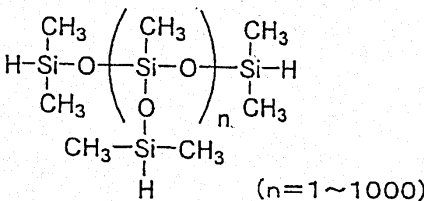
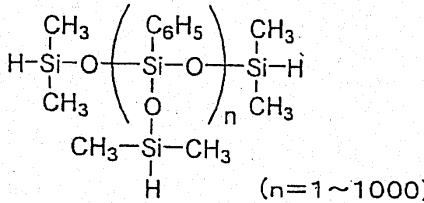
[0324]



(m=1~1000, n=0~1000)



(m=1~1000, n=0~1000)



[0325]

[0326]

상기 일반식 (IV) 로 표현되는 화합물과의 상용성이 양호해지기 쉽다는 관점에서, 상기 일반식 (IX) 로 표현되는 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 고리형 폴리 오르가노실록산이 바람직하다.

[0327]

(α) 성분과 (β) 성분의 반응물인 (B) 성분의 예로서는 비스페놀 A 디알릴에테르와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 비닐시클로헥센과 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디비닐벤젠과 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디시클로펜타디엔과 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 알릴글리시딜에테르와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, α-메틸스티렌과 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 트리알릴이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디알릴모노메틸이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디알릴모노에틸이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디알릴모노프로필이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디알릴모노페닐이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 디알릴모노벤질이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 모노알릴디메틸이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 모노알릴디프로필이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 모노알릴디벤질이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물 등을 들 수 있다. 내열성, 내광성 관점에서, 트리알릴이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물이 바람직하다.

높은 인성, 고무명성 관점에서, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물이 바람직하다. 높은 인성, 접착성 관점에서, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트와 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 반응물이 바람직하다.

[0328] ((α) 성분과 (β) 성분의 반응)

[0329] (B) 성분으로서, (α) 성분과 (β) 성분을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물을 사용하는 경우의, (α) 성분과 (β) 성분의 히드로실릴화 반응에 관해 설명한다.

[0330] 또, (α) 성분과 (β) 성분을 히드로실릴화 반응하면 본 발명의 (B) 성분을 함유하는 복수의 화합물의 혼합물이 얻어지는 경우가 있지만, 거기에서 (B) 성분을 분리하지 않고 혼합물 그대로 사용하여 본 발명의 경화성 조성물을 제조할 수도 있다.

[0331] (α) 성분과 (β) 성분을 히드로실릴화 반응시키는 경우의 (α) 성분과 (β) 성분의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 (B) 성분과 (A) 성분의 히드로실릴화에 의한 경화물의 강도를 고려한 경우, (B) 성분의 SiH 기가 많은 편이 바람직하기 때문에, 혼합하는 (α) 성분 중의 SiH 기와의 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합의 총 수 (X) 와, 혼합하는 (β) 성분 중의 SiH 기의 총 수 (Y) 의 비가, $Y/X \geq 2$ 인 것이 바람직하고, $Y/X \geq 3$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한 (B) 성분의 (A) 성분의 상용성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 $10 \geq Y/X$ 인 것이 바람직고, $5 \geq Y/X$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0332] (α) 성분과 (β) 성분을 히드로실릴화 반응시키는 경우에는 적당한 촉매를 사용해도 된다. 촉매로서는 히드로실릴화 반응의 촉매 활성이 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 백금의 단체, 알루미늄, 실리카, 카본블랙 등의 담체에 고체 백금을 담지시킨 것, 염화백금산, 염화백금산과 알코올, 알데히드, 케톤 등과의 착물, 백금-올레핀 착물 (예를 들어, $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$, $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$), 백금-비닐실록산 착물 (예를 들어, $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$, $Pt[(MeViSiO)_4]_m$), 백금-포스핀 착물 (예를 들어, $Pt(PPh_3)_4$, $Pt(PBu_3)_4$), 백금-포스파이트 착물 (예를 들어, $Pt[P(OPh)_3]_4$, $Pt[P(OBu)_3]_4$) (식 중, Me 는 메틸기, Bu 는 부틸기, Vi 는 비닐기, Ph 는 페닐기를 나타내고, n, m 은 정수를 나타낸다.), 디카르보닐디클로로 백금, 카르슈테트 (Karstedt) 촉매, 아슈비 (Ashby) 의 미국 특허 제3159601호 및 3159662호 명세서 중에 기재된 백금-탄화수소 복합체, 라모로 (Lamoreaux) 의 미국 특허 제3220972호 명세서 중에 기재된 백금 알콜레이트 촉매 등을 들 수 있다. 또한, 모딕 (Modic) 의 미국 특허 제3516946호 명세서 중에 기재된 염화백금-올레핀 복합체도 본 발명에 있어서 유용하다.

[0333] 백금 화합물 이외의 촉매의 예로서는, $RhCl(PPh)_3$, $RhCl_3$, $RhAl_2O_3$, $RuCl_3$, $IrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2$, $TiCl_4$ 등을 들 수 있다.

[0334] 이들 중에서는 촉매 활성 관점에서, 염화백금산, 백금-올레핀 착물, 백금-비닐실록산 착물 등이 바람직하다. 상기 촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0335] 촉매의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 충분한 경화성을 갖고, 또한 경화성 조성물의 비용을 비교적 낮게 억제하기 위해서, 바람직한 첨가량의 하한은 (β) 성분의 SiH 기 1 몰에 대하여 10^{-8} 몰, 보다 바람직하게는 10^{-6} 몰이고, 바람직한 첨가량의 상한은 (β) 성분의 SiH 기 1 몰에 대하여 10^{-1} 몰, 보다 바람직하게는 10^{-2} 몰이다.

[0336] 상기 촉매에는 보조 촉매를 병용하는 것이 가능하고, 예로서 트리페닐포스핀 등의 인계 화합물, 디메틸말레이트 등의 1,2-디에스테르계 화합물, 2-히드록시-2-메틸-1-부틴 등의 아세틸렌 알코올계 화합물, 단체의 황 등의 황계 화합물, 트리에틸아민 등의 아민계 화합물 등을 들 수 있다. 보조 촉매의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 촉매 1 몰에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 10^{-2} 몰, 보다 바람직하게는 10^{-1} 몰이고, 바람직한 첨가량의 상한은 10^2 몰, 보다 바람직하게는 10 몰이다.

[0337] 반응시키는 경우의 (α) 성분, (β) 성분 및 촉매의 혼합 방법으로서의 각종 방법을 들 수 있지만, (α) 성분에 촉매를 혼합한 것을 (β) 성분과 혼합하는 방법이 바람직하다. (α) 성분과 (β) 성분의 혼합물에 촉매를 혼합하는 방법의 경우, 반응의 제어가 곤란하다. (β) 성분과 촉매를 혼합한 것에 (α) 성분을 혼합하는 방

법을 취한 경우, 촉매의 존재 하 (β) 성분이 혼입되어 있는 수분과 반응성을 갖기 때문에 변질되는 경우가 있다.

[0338] 반응 온도로서는 여러 가지 설정할 수 있지만, 바람직한 온도범위의 하한은 30℃, 보다 바람직하게는 50℃ 이고, 바람직한 온도범위의 상한은 200℃, 보다 바람직하게는 150℃ 이다. 반응 온도가 낮으면 충분히 반응시키기 위한 반응 시간이 길어지고, 반응 온도가 높으면 실용적이지 않다. 반응은 일정한 온도에서 실시해도 되지만, 필요에 따라 다단계 또는 연속적으로 온도를 변화시켜도 된다.

[0339] 반응 시간, 반응시의 압력도 필요에 따라 다양하게 설정할 수 있다.

[0340] 히드로실릴화 반응시에 용매를 사용해도 된다. 사용할 수 있는 용제는 히드로실릴화 반응을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않고, 구체적으로 예시하면, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 헵탄 등의 탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 디에틸에테르 등의 에테르계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠계 용매를 바람직하게 사용할 수 있다. 용매는 2 종류 이상의 혼합 용매로서 사용할 수도 있다. 용매로서는 톨루엔, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 클로로포름이 바람직하다. 사용하는 용매량도 적절히 설정할 수 있다.

[0341] 기타, 반응성을 제어할 목적 등을 위해 여러 가지의 첨가제를 사용해도 된다.

[0342] (α) 성분과 (β) 성분을 반응시킨 후에, 용매, 미반응의 (α) 성분 및/또는 (β) 성분을 제거할 수도 있다. 이들의 휘발분을 제거함으로써, 얻어지는 (B) 성분이 휘발분을 갖지 않기 때문에 (A) 성분과의 경화의 경우에 휘발분의 휘발에 의한 보이드, 크랙의 문제가 생기기 어렵다. 제거하는 방법으로서에는 예를 들어, 감압 휘발 제거 외, 활성탄, 규산알루미늄, 실리카 겔 등에 의한 처리 등을 들 수 있다. 감압 휘발 제거하는 경우에는 저온에서 처리하는 것이 바람직하다. 이 경우의 바람직한 온도의 상한은 100℃ 이고, 보다 바람직하게는 60℃ 이다. 고온에서 처리하면 증점 등의 변질을 동반하기 쉽다.

[0343] (A) 성분과 (B) 성분의 혼합 비율은 필요한 강도를 상실하지 않는 한 특별히 한정되지 않지만, (B) 성분 중의 SiH 기의 수 (Y) 의 (A) 성분 중의 탄소-탄소 이중 결합의 수 (X) 에 대한 비가, $3.0 \geq Y/X \geq 0.5$ 인 것이 바람직하고, $2.5 \geq Y/X \geq 0.7$ 인 것이 보다 바람직하고, $2.0 \geq Y/X \geq 0.8$ 인 것이 더욱 바람직하고, $1.80 \geq Y/X \geq 0.9$ 인 것이 특히 바람직하다. $3.0 < Y/X$ 의 경우는 충분한 경화성이 얻어지지 않고 충분한 강도가 얻어지지 않는 경우가 있고, $Y/X < 0.7$ 의 경우는 탄소-탄소 이중 결합이 지나치게 되어 착색의 원인이 될 수 있다.

[0344] 다음에 제 1 본 발명의 (C) 성분에 관해서 설명한다.

[0345] (C) 성분인 히드로실릴화 촉매로서는 히드로실릴화 반응의 촉매 활성이 있으면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 백금의 단체, 알루미늄, 실리카, 카본블랙 등의 담체에 고체 백금을 담지시킨 것, 염화백금산, 염화백금산과 알코올, 알데히드, 케톤 등과의 착물, 백금-올레핀 착물 (예를 들어, $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$, $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$), 백금-비닐실록산 착물 (예를 들어, $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$, $Pt[(MeViSiO)_4]_m$), 백금-포스핀 착물 (예를 들어, $Pt(PPh_3)_4$, $Pt(PBu_3)_4$), 백금-포스파이트 착물 (예를 들어, $Pt[P(OPh)_3]_4$, $Pt[P(OBu)_3]_4$) (식 중, Me 는 메틸기, Bu 는 부틸기, Vi 는 비닐기, Ph 는 페닐기를 나타내고, n, m 은 정수를 나타낸다.), 디카르보닐 디클로로 백금, 카르슈테트 (Karstedt) 촉매, 아슈비 (Ashby) 의 미국 특허 제3159601호 및 3159662호 명세서 중에 기재된 백금-탄화수소 복합체, 라모로 (Lamoreaux) 의 미국 특허 제3220972호 명세서 중에 기재된 백금 알콜레이트 촉매 등을 들 수 있다. 또한, 모딕 (Modic) 의 미국 특허 제3516946호 명세서 중에 기재된 염화백금-올레핀 복합체도 본 발명에 있어서 유용하다.

[0346] 백금 화합물 이외의 촉매의 예로서는, $RhCl(PPh)_3$, $RhCl_3$, $RhAl_2O_3$, $RuCl_3$, $IrCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2$, $TiCl_4$ 등을 들 수 있다.

[0347] 이들 중에서는 촉매 활성 관점에서, 염화백금산, 백금-올레핀 착물, 백금-비닐실록산 착물 등이 바람직하다. 상기 촉매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0348] 히드로실릴화 촉매의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 충분한 경화성을 갖고, 또한 경화성 조성물의 비용을 비교적 낮게 억제하기 위해서, 바람직한 첨가량의 하한은 (B) 성분의 SiH 기 1 몰에 대하여 10^{-8} 몰, 보다 바람직하게는 10^{-6} 몰이고, 바람직한 첨가량의 상한은 (B) 성분의 SiH 기 1 몰에 대하여 10^{-1} 몰, 보다 바람직하게

는 10^{-2} 몰이다.

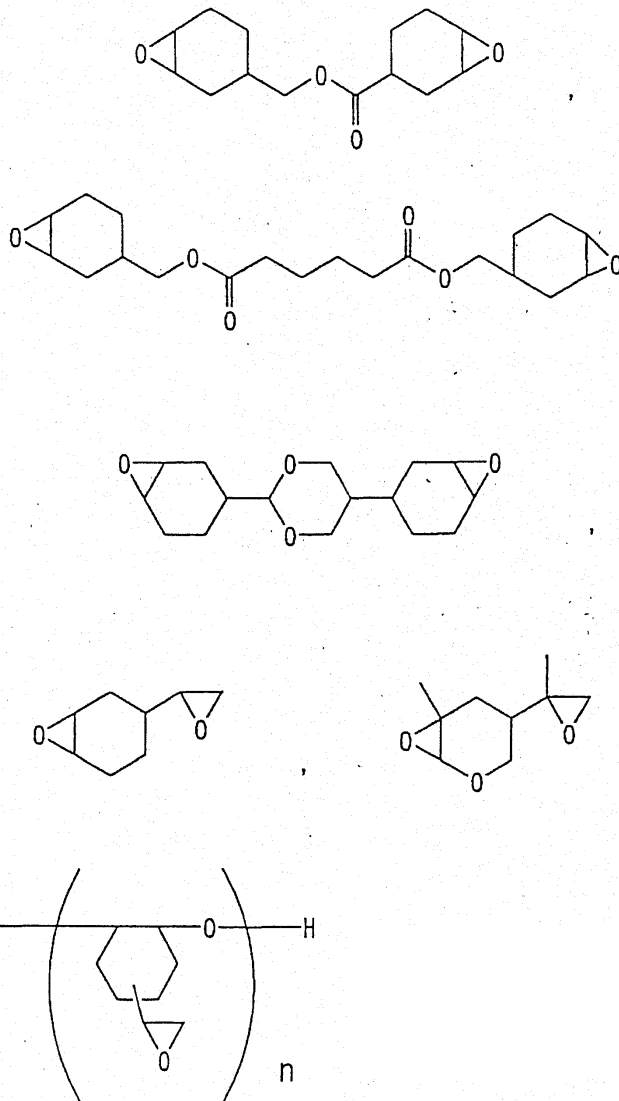
[0349] 다음에 제 1 본 발명의 (D) 성분에서 설명한다.

[0350] (D) 성분은 실란 커플링제 및/또는 에폭시기 함유 화합물이다. 상기 실란 커플링제로서는 분자 중에 유기기와 반응성이 있는 관능기와 가수분해성 규소기를 각각 적어도 1 개 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 유기기와 반응성이 있는 관능기로서는 특별히 한정되지 않지만, 취급성 관점에서, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기 및 카르바메이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기가 바람직하고, 경화성 및 접착성 관점에서, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기가 특히 바람직하다. 가수분해성 규소기로서는 특별히 한정되지 않지만, 취급성 관점에서, 알콕시실릴기가 바람직하고, 반응성 관점에서, 메톡시실릴기, 에톡시실릴기가 특히 바람직하다.

[0351] 바람직한 실란 커플링제로서는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 알콕시실란류; 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리에톡시실란, 메타크릴록시메틸트리메톡시실란, 메타크릴록시메틸트리에톡시실란, 아크릴록시메틸트리메톡시실란, 아크릴록시메틸트리에톡시실란 등의 메타크릴기 또는 아크릴기를 갖는 알콕시실란류를 예시할 수 있다.

[0352] 실란 커플링제의 첨가량으로서 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, [(A) 성분 + (B) 성분] 100 중량부에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 중량부이고, 바람직한 첨가량의 상한은 50 중량부, 보다 바람직하게는 25 중량부이다. 첨가량이 적으면 접착성 개량 효과가 나타나기 어렵고, 첨가량이 많으면 경화물 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0353] 에폭시기 함유 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 노볼락페놀형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 2,2'-비스(4-글리시딜옥시시클로헥실)프로판, 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비닐시클로헥센디옥사이드, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)-5,5-스피로-(3,4-에폭시시클로헥산)-1,3-디옥산, 비스(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트, 1,2-시클로프로판디카르복시산비스글리시딜에스테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트의 에폭시 수지를, 헥사히드로 무수프탈산, 메틸헥사히드로 무수프탈산, 트리알킬테트라히드로 무수프탈산, 수소화 메틸나직산무수물 등의 지방족 산 무수물로 경화시키는 것; 비스페놀 A 형 에폭시 수지; 비스페놀 F 형 에폭시 수지; 테트라브로모비스페놀 A 의 글리시딜에테르 등의 브롬화 에폭시 수지; 노볼락형 에폭시 수지; 비스페놀 A 프로필렌옥시드 부가물의 글리시딜에테르 등의 글리시딜에테르형 에폭시 수지; 방향족 카르복시산과 에피클로르히드린의 반응물, 방향족 카르복시산의 수소 첨가물과 에피클로르히드린의 반응물 등의 글리시딜에스테르형 에폭시 수지; N,N-디글리시딜아닐린, N,N-디글리시딜-o-톨루이딘 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 우레탄 변성 에폭시 수지; 수첨 비스페놀 A 형 에폭시 수지,



[0354]

[0355]

R 은 알킬기 또는 트리메틸올프로판 잔기

[0356]

n 은 1~20 의 정수

[0357]

등의 지환식계 에폭시 수지; 트리글리시딜이소시아누레이트; 폴리알킬렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르 등의 다가알코올의 글리시딜에테르류; 히단토인형 에폭시 수지; 석유 수지 등의 불포화 중합체의 에폭시화물 등을 들 수 있다. 에폭시 화합물 또는 필요에 의해 경화제는 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0358]

에폭시기 함유 화합물의 첨가량으로서는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, [(A) 성분 + (B) 성분] 100 중량부에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 0.5 중량부이고, 바람직한 첨가량의 상한은 50 중량부, 보다 바람직하게는 25 중량부이다. 첨가량이 적으면 접착성 개량 효과가 나타나기 어렵고, 첨가량이 많으면 경화물 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0359]

실란 커플링제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다. 에폭시기 함유 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 조합하여 사용해도 된다. 또, 실란 커플링제와 에폭시기 함유 화합물을 병용해도 된다.

[0360]

다음에 제 1 본 발명의 (E) 성분에 관해서 설명한다.

[0361]

(E) 성분인 실라놀 축합 촉매로서는 가수분해성 규소기의 축합 반응의 촉매 활성이 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 그중에서도 접착성의 향상 및/또는 안정화가 가능한 점에서, 유기 알루미늄 화합물, 붕산에스테르, 티탄계 화합물이 바람직하다. 경화시 및 고온 하에서의 착색성이 낮은 점에서, 유기 알루미늄 화합물, 붕산에스테르가 보다 바람직하고, 붕산에스테르가 특히 바람직하다.

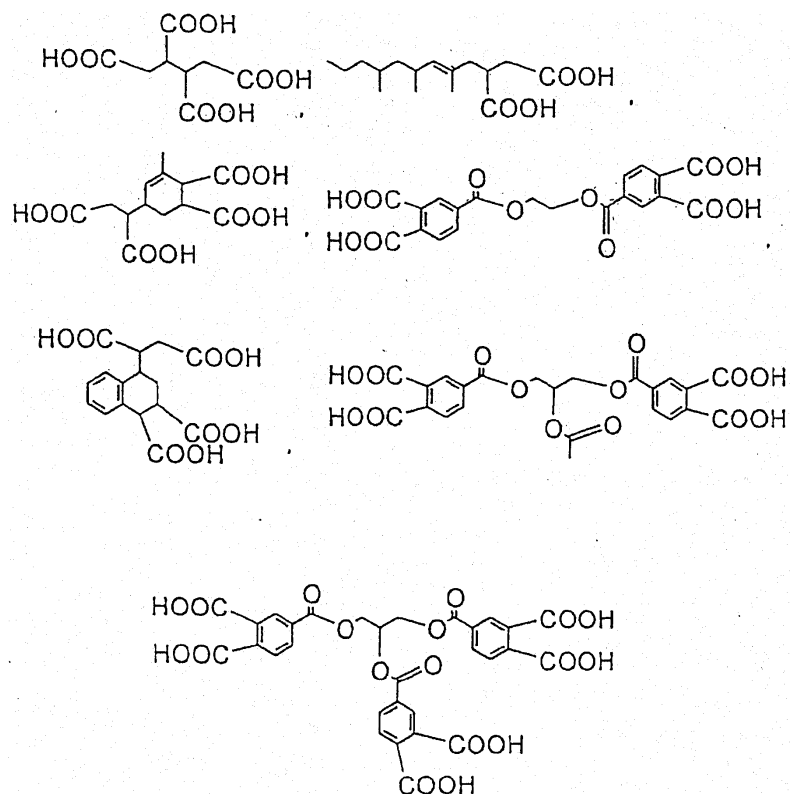
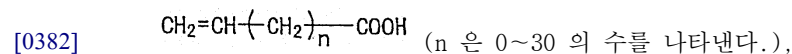
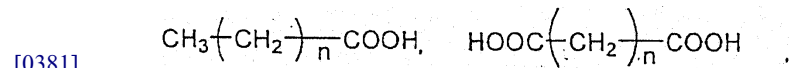
- [0362] 실라놀 축합 축매의 사용량으로서는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, (D) 성분 100 중량부에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 1 중량부이고, 바람직한 첨가량의 상한은 50 중량부, 보다 바람직하게는 30 중량부이다. 첨가량이 적으면 접착성 개량 효과가 나타나기 어렵고, 첨가량이 많으면 경화물 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.
- [0363] 상기 유기 알루미늄 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리아이소프로폭시알루미늄, 트리노르말프로폭시알루미늄, sec-부톡시알루미늄다이소프로폭시드, 알루미늄트리sec-부톡시드 등의 알루미늄알콜레이트 화합물; 나프텐산, 스테아르산, 옥틸산, 벤조산 등의 유기산의 알루미늄염; 알루미늄에틸아세토아세테이트다이소프로필레이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트다이소부틸레이트, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트), 알루미늄비스에틸아세토아세테이트모노아세틸아세토네이트, 알루미늄트리스(아세틸아세토네이트), 알루미늄킬레이트 M (카와켄 파인 케미컬 제, 알킬아세토아세테이트알루미늄다이소프로폭시드) 등의 알루미늄킬레이트 화합물 등을 들 수 있다. 반응성, 기재와의 접착성·밀착성의 관점에서, 알루미늄킬레이트 화합물 및 알루미늄알콜레이트 화합물이 바람직하고, 히드로실릴화 경화 반응과의 상성에서, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트)가 보다 바람직하다.
- [0364] 상기 봉산에스테르로서는 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식 (X) 또는 (XI) 로 표현되는 화합물이 바람직하다.
- [0365] $B(OR^{11})_3$ (X)
- [0366] $B(OCOR^{11})_3$ (XI)
- [0367] (식 중 R^{11} 은 탄소수 1~48 의 유기기 (바람직하게는 구성 원소로서 C, H 및 O 이외의 원소를 함유하지 않는 기, 보다 바람직하게는 탄화수소기) 를 나타내고, 복수의 R^{11} 은 동일하거나 상이해도 된다.)
- [0368] 봉산에스테르의 구체예로서, 봉산트리-2-에틸헥실, 봉산트리노르말옥타데실, 봉산트리노르말옥틸, 봉산트리페닐, 트리메틸렌보레이트, 트리스(트리메틸실릴)보레이트, 봉산트리노르말부틸, 봉산트리-sec-부틸, 봉산트리-tert-부틸, 봉산트리아이소프로필, 봉산트리노르말프로필, 봉산트리아릴, 봉산트리에틸, 봉산트리메틸, 봉소메톡시에톡사이드 등을 들 수 있다.
- [0369] 입수성 관점에서, 봉산트리메틸, 봉산트리에틸, 봉산트리노르말부틸이 바람직하고, 봉산트리메틸이 더욱 바람직하다.
- [0370] 경화시의 휘발성을 억제할 수 있는 점에서, 봉산트리노르말옥타데실, 봉산트리노르말옥틸, 봉산트리페닐, 트리메틸렌보레이트, 트리스(트리메틸실릴)보레이트, 봉산트리노르말부틸, 봉산트리-sec-부틸, 봉산트리-tert-부틸, 봉산트리아이소프로필, 봉산트리노르말프로필, 봉산트리아릴, 봉소메톡시에톡사이드가 바람직하고, 봉산트리노르말옥타데실, 봉산트리-tert-부틸, 봉산트리페닐, 봉산트리노르말부틸이 더욱 바람직하다.
- [0371] 휘발성의 억제, 작업성 관점에서, 봉산트리노르말부틸, 봉산트리아이소프로필, 봉산트리노르말프로필이 바람직하고, 봉산트리노르말부틸이 더욱 바람직하다.
- [0372] 고온 하에서의 착색성이 낮은 점에서, 봉산트리에틸이 바람직하고, 봉산트리메틸이 더욱 바람직하다.
- [0373] 상기 티탄계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 테트라이소프로폭시티탄, 테트라부톡시티탄 등의 테트라알콕시티탄류; 티탄테트라아세틸아세토네이트 등의 티탄킬레이트류; 옥시아세틸산이나 에틸렌글리콜 등의 잔기를 갖는 일반적인 티타네이트 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0374] (E) 성분은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0375] 다음에 제 1 본 발명에 있어서의 임의 성분에 관해서 설명한다.
- [0376] 본 발명의 경화성 조성물은 필요에 따라, 실라놀원 화합물; 카르복시산류 및/또는 산무수물류; 경화 지연제; 열경화성 수지; 열가소성 수지; 충전제; 노화방지제; 라디칼 금지제; 자외선 흡수제; 접착성 개량제 등을 함유해도 된다.
- [0377] 본 발명의 경화성 조성물에 실라놀원 화합물을 배합하여, 접착성 개량 효과를 더욱 높이고, 접착성의 더한층의 향상 및/또는 안정화를 도모할 수 있다. 상기 실라놀원 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어

트리페닐실라놀, 디페닐디히드록시실란 등의 실라놀 화합물, 디페닐디메톡시실란, 테트라메톡시실란, 메틸트리메톡시실란 등의 알콕시실란류 등을 들 수 있다.

[0378] 실라놀원 화합물을 사용하는 경우의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, (D) 성분 100 중량부에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 1 중량부이고, 바람직한 첨가량의 상한은 50 중량부, 보다 바람직하게는 30 중량부이다. 첨가량이 적으면 접착성 개량 효과가 나타나기 어렵고, 첨가량이 많으면 경화물 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0379] 상기 실라놀원 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

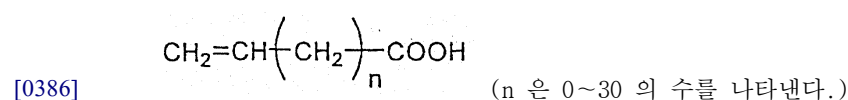
[0380] 본 발명의 경화성 조성물에 카르복시산류 및/또는 산무수물류를 배합하여, (D) 성분에 의한 효과를 높이고, 접착성의 더한층의 향상 및/또는 안정화를 도모할 수 있다. 상기 카르복시산류 및 산무수물류로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어,



[0383]

[0384] 2-에틸헥산산, 시클로헥산카르복시산, 시클로헥산디카르복시산, 메틸시클로헥산디카르복시산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 메틸하이믹산, 노르보르렌디카르복시산, 수소화메틸나직산, 말레산, 아세틸렌디카르복시산, 락트산, 말산, 시트르산, 타르타르산, 벤조산, 히드록시벤조산, 신남산, 프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌카르복시산, 나프탈렌디카르복시산, 이들의 단독 또는 복합 산무수물 등을 들 수 있다.

[0385] 상기 카르복시산류 및 산무수물류 중, 히드로실릴화 반응성을 갖고 경화물로부터 배어 나올 가능성이 적어, 얻어지는 경화물의 물성을 손상시키기 어렵다는 점에서는 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 것이 바람직하다. 바람직한 카르복시산류 및 산무수물류로서는 예를 들어,



[0387] 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 이들의 단독 또는 복합 산무수물 등을 들 수 있다.

- [0388] 상기 카르복시산류 및/또는 산무수물류를 사용하는 경우의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, (D) 성분 100 중량부에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 0.1 중량부, 보다 바람직하게는 1 중량부이고, 바람직한 첨가량의 상한은 50 중량부, 보다 바람직하게는 10 중량부이다. 첨가량이 적으면 접착성 개량 효과가 나타나기 어렵고, 첨가량이 많으면 경화물 물성에 악영향을 미치는 경우가 있다.
- [0389] 상기 카르복시산류 및/또는 산무수물류는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0390] 본 발명의 경화성 조성물에는 보존안정성을 개량할 목적, 또는 제조과정에서의 히드로실릴화 반응의 반응성을 조정할 목적으로, 경화 지연제를 배합할 수 있다. 경화 지연제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 지방족 불포화 결합을 함유하는 화합물, 유기 인화합물, 황함유 화합물, 질소함유 화합물, 주석계 화합물, 유기 과산화물 등을 들 수 있다.
- [0391] 지방족 불포화 결합을 함유하는 화합물로서, 2-히드록시-2-메틸-3-부틴, 2-히드록시-2-페닐-3-부틴, 1-에티닐-1-시클로헥산올 등의 프로파길알코올류, 엔-인 화합물류, 디메틸말레이트 등의 말레산에스테르류 등이 예시된다. 유기 인 화합물로서는 트리페닐포스핀 등의 트리오르가노포스핀류, 디오르가노포스핀류, 트리오르가노포스파이트류 등이 예시된다. 황 함유 화합물로서는 단체 황, 오르가노메르캅탄류, 디오르가노술피드류, 황 화수소, 벤조티아졸, 벤조티아졸디술파이드 등이 예시된다. 질소 함유 화합물로서는 암모니아, 1~3 급 알킬아민류, 아릴아민류, 우레아, 히드라진 등이 예시된다. 주석계 화합물로서는 할로겐화 제 1 주석 2 수화물, 카르복시산 제 1 주석 등이 예시된다. 유기 과산화물로서는 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 과벤조산 t-부틸 등이 예시된다.
- [0392] 상기 경화 지연제 중, 지연 활성이 양호하고 원료 입수성이 양호하다는 관점에서는 벤조티아졸, 티아졸, 디메틸말레이미드, 2-히드록시-2-메틸-3-부틴, 1-에티닐-1-시클로헥산올이 바람직하다.
- [0393] 상기 경화 지연제의 첨가량은 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, 히드로실릴화 촉매 1mol에 대한 바람직한 첨가량의 하한은 10^{-1} 몰, 보다 바람직하게는 1 몰이고, 바람직한 첨가량의 상한은 10^3 몰, 보다 바람직하게는 50 몰이다.
- [0394] 또한, 이들의 경화 지연제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0395] 본 발명의 경화성 조성물에는 특성을 개질하는 등의 목적으로, 열경화성 수지를 배합해도 된다. 상기 열경화성 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 시아네이트에스테르 수지, 페놀 수지, 폴리이미드 수지, 우레탄 수지, 비스말레이미드 수지 등을 들 수 있다.
- [0396] 상기 열경화성 수지의 첨가량으로서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 사용량의 하한은 경화성 조성물 전체의 5 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 이고, 바람직한 사용량의 상한은 경화성 조성물중의 50 중량%, 보다 바람직하게는 30 중량% 이다. 첨가량이 적으면 접착성 등 목적으로 하는 효과가 얻어지기 어렵고, 첨가량이 많으면 물리지게 되기 쉽다.
- [0397] 상기 열경화성 수지는 단독으로 사용해도 되고 복수의 것을 조합하여 사용해도 된다.
- [0398] 상기 열경화성 수지를 본 발명의 경화성 조성물에 배합하는 경우에는 열경화성 수지의 수지원료 및/또는 경화시킨 것을, (A) 성분 및/또는 (B) 성분에 녹여 균일한 상태로 하여 혼합해도 되고, 분쇄하여 입자상태에서 혼합해도 되고, 용매에 녹여 혼합하거나 하여 분산 상태로 해도 된다. 얻어지는 경화물이 보다 투명해지기 쉽다는 점에서는 (A) 성분 및/또는 (B) 성분에 녹여 균일한 상태로 하여 혼합하는 것이 바람직하다. 이 경우도, 열경화성 수지를 (A) 성분 및/또는 (B) 성분에 직접 용해시켜도 되고, 용매 등을 사용하여 균일하게 혼합해도 되고, 그 후 용매를 제거하고 균일한 분산 상태 및/또는 혼합 상태로 해도 된다.
- [0399] 열경화성 수지를 분산시키는 경우, 그 평균 입자 직경은 여러 가지로 설정할 수 있지만, 바람직한 평균 입자 직경의 하한은 10nm 이고, 바람직한 평균 입자 직경의 상한은 10 μ m 이다. 입자계의 분포는 있어도 되고, 단일 분산이더라도 복수의 피크 입경을 갖고 있어도 되지만, 경화성 조성물의 점도가 낮아 성형성이 양호해진다는 관점에서는 입자 직경의 변동 계수가 10% 이하인 것이 바람직하다.
- [0400] 본 발명의 경화성 조성물에는 특성을 개질하는 등의 목적에서, 열가소성 수지를 배합해도 된다. 상기 열가소성 수지로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸메타크릴레이트의 단독중합체, 메틸메타크릴레이트와 다른 모노머의 랜덤, 블록 또는 그래프트 공중합체 등의 폴리메틸메타크릴레이트계 수지 (예를 들어 히타치 카세이사 제 옵토레즈 등), 부틸아크릴레이트의 단독중합체, 부틸아크릴레이트와 다른 모노머의 랜덤, 블록 또는

그래프트 공중합체 등의 폴리부틸아크릴레이트계 수지 등으로 대표되는 아크릴계 수지; 비스페놀 A, 3,3,5-트리메틸시클로헥실렌비스페놀 등을 모노머구조로서 함유하는 폴리카보네이트 수지 등의 폴리카보네이트계 수지 (예를 들어 테ijin사 제 APEC 등); 노르보르넨유도체, 비닐모노머 등을 단독 또는 공중합한 수지, 노르보르넨유도체를 개환 메타세시스 중합시킨 수지, 그 수소 첨가물 등의 시클로올레핀계 수지 (예를 들어, 미즈이 화학사 제 APEL, 일본 제온사 제 ZEONOR, ZEONEX, JSR 사 제 ARTON 등); 에틸렌과 말레이미드의 공중합체 등의 올레핀-말레이미드계 수지 (예를 들어 토소사 제 TI-PAS 등); 비스페놀 A, 비스(4-(2-히드록시에톡시)페닐)플루오렌 등의 비스페놀류 또는 디에틸렌글리콜 등의 디올류와, 테레프탈산, 이소프탈산 등의 프탈산류 또는 지방족 디카르복시산류를 중축합시킨 폴리에스테르 등의 폴리에스테르계 수지 (예를 들어 카네보사 제 O-PET 등); 폴리에테르술폰 수지, 폴리알릴레이트 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리아미드 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등; 천연고무, EPDM 등의 고무상 수지 등을 들 수 있다.

[0401] 상기 열가소성 수지는 분자 중에 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 및/또는 SiH 기를 갖고 있어도 된다. 얻어지는 경화물이 보다 강인해지기 쉽다는 점에서는 분자 중에 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합 및/또는 SiH 기를 평균하여, 1 분자 중에 1 개 이상 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0402] 상기 열가소성 수지는 그 밖의 가교성기를 갖고 있어도 된다. 상기 가교성기로서는 에폭시기, 아미노기, 라디칼 중합성 불포화기, 카르복시기, 이소시아네이트기, 히드록실기, 알콕시실릴기 등을 들 수 있다. 얻어지는 경화물의 내열성이 높아지기 쉽다는 점에서는 가교성기를 평균하여 1 분자 중에 1 개 이상 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0403] 상기 열가소성 수지의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, (A) 성분이나 (B) 성분의 상용성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 수평균 분자량이 10,000 이하인 것이 바람직하고, 5,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 반대로, 얻어지는 경화물이 강인해지기 쉽다는 점에서는 수평균 분자량이 10,000 이상인 것이 바람직하고, 100,000 이상인 것이 보다 바람직하다. 분자량 분포에 관해서도 특별히 한정되지 않지만, 혼합물의 점도가 낮아져 성형성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 분자량 분포가 3 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0404] 상기 열가소성 수지의 배합량으로서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 사용량의 하한은 경화성 조성물 전체의 5 중량%, 보다 바람직하게는 10 중량% 이고, 바람직한 사용량의 상한은 경화성 조성물중의 50 중량%, 보다 바람직하게는 30 중량% 이다. 첨가량이 적으면 얻어지는 경화물이 물러지기 쉽고, 많으면 내열성 (고온에서의 탄성률) 이 낮아지기 쉽다.

[0405] 열가소성 수지는 단독으로 사용해도 되고, 복수의 것을 병용해도 된다.

[0406] 상기 열가소성 수지를 본 발명의 경화성 조성물에 배합하는 경우에는 (A) 성분 및/또는 (B) 성분에 녹여 균일한 상태로 하여 혼합해도 되고, 분쇄하여 입자상태에서 혼합해도 되고, 용매에 녹여 혼합하거나 하여 분산 상태로 해도 된다. 얻어지는 경화물이 보다 투명하게 되기 쉽다는 점에서는 (A) 성분 및/또는 (B) 성분에 녹여 균일한 상태로 하여 혼합하는 것이 바람직하다. 이 경우에도, 열가소성 수지를 (A) 성분 및/또는 (B) 성분에 직접 용해시켜도 되고, 용매 등을 사용하여 균일하게 혼합해도 되고, 그 후 용매를 제거하고 균일한 분산 상태 및/또는 혼합 상태로 해도 된다.

[0407] 열가소성 수지를 분산시키는 경우, 그 평균 입자 직경은 여러 가지로 설정할 수 있지만, 바람직한 평균 입자 직경의 하한은 10nm 이고, 바람직한 평균 입자 직경의 상한은 10 μ m 이다. 입자계의 분포는 있어도 되고, 단일 분산이더라도 복수의 피크 입경을 갖고 있어도 되지만, 경화성 조성물의 점도가 낮아 성형성이 양호해진다는 관점에서는 입자 직경의 변동 계수가 10% 이하인 것이 바람직하다.

[0408] 본 발명의 경화성 조성물에는 충전재를 배합해도 된다.

[0409] 상기 충전재로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 석영, 발연 실리카, 침강성 실리카, 무수 규산, 용융 실리카, 결정성 실리카, 초미분 무정형 실리카 등의 실리카계 충전재, 질화규소, 은가루, 알루미나, 수산화알루미늄, 산화티탄, 유리섬유, 탄소섬유, 운모, 카본블랙, 그래파이트, 규조토, 백토, 클레이, 탭크, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산바륨, 무기 발룬 등의 무기 충전재; 에폭시계 등의 종래의 몰드 부재의 충전재로서 일반적으로 사용 및/또는 제안되어 있는 충전재 등을 들 수 있다.

[0410] 충전재로서는 밀봉하는 반도체나 전자 재료에 충격을 주기 어렵다는 관점에서는 저방사선성의 것이 바람직하다.

- [0411] 충전재는 적절히 표면 처리한 것이어도 된다. 표면 처리로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 알킬화 처리, 트리메틸실릴화 처리, 실리콘 처리, 커플링제에 의한 처리 등을 들 수 있다.
- [0412] 상기 커플링제의 예로서는 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제로서는 분자 중에 유기기와 반응성이 있는 관능기와 가수분해성 규소기를 각각 적어도 1 개 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 유기기와 반응성이 있는 기로서는 특별히 한정되지 않지만, 취급성 관점에서, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기, 이소시아네이트기, 이소시아누레이트기, 비닐기 및 카르바메이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 관능기가 바람직하고, 경화성 및 접착성 관점에서, 에폭시기, 메타크릴기, 아크릴기가 특히 바람직하다. 가수분해성 규소기로서는 특별히 한정되지 않지만, 취급성 관점에서 알콕시실릴기가 바람직하고, 반응성 관점에서 메톡시실릴기, 에톡시실릴기가 특히 바람직하다.
- [0413] 바람직한 실란 커플링제로서는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 알콕시실란류; 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리에톡시실란, 메타크릴록시메틸트리메톡시실란, 메타크릴록시메틸트리에톡시실란, 아크릴록시메틸트리메톡시실란, 아크릴록시메틸트리에톡시실란 등의 메타크릴기 또는 아크릴기를 갖는 알콕시실란류를 예시할 수 있다.
- [0414] 본 발명의 경화성 조성물에 충전재를 배합하는 방법으로서 본 발명의 조성물에 충전재를 혼합하는 방법 이외에, 예를 들어, 알콕시실란, 아실옥시실란, 할로겐화실란 등의 가수분해성 실란모노머 또는 올리고머나, 티탄, 알루미늄 등의 금속의 알콕시드, 아실옥시드, 할로겐화물 등을 본 발명의 조성물에 첨가하여, 조성물중 또는 조성물의 부분 반응물 중에서 반응시켜, 조성물 중에서 충전재를 생성시키는 방법도 들 수 있다.
- [0415] 상기 충전재 중, 경화 반응을 저해하기 어렵고, 선풍창 계수의 저감화 효과가 크다는 관점에서는 실리카계 충전재가 바람직하다.
- [0416] 상기 충전재의 평균 입경으로서의 몰드 부재의 좁은 극간으로의 침투성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 5 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 충전재 중의 입경이 50 μm 이상인 입자의 비율로서는 몰드 부재의 좁은 극간으로의 침투성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 1 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.1 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 충전재의 평균 입자 직경 및 충전재 중의 입경이 50 μm 이상인 입자의 비율은 레이저법 마이크로 트랙 입도 분석계를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0417] 상기 충전재의 입경 분포에 관해서는 에폭시계 등의 종래의 몰드 부재의 충전재로서 사용 및/또는 제안되고 있는 것을 비롯하여 여러가지로 설정할 수 있다. 예를 들어, 24 μm 이상의 입자가 15 중량% 이상 또한 1 μm 이하의 입자가 3 중량% 이상으로 되도록 해도 된다.
- [0418] 상기 충전재의 비표면적에 관해서도, 에폭시계 등의 종래의 몰드 부재의 충전재로서 사용 및/또는 제안되고 있는 것을 비롯하여 여러가지로 설정할 수 있다. 예를 들어, 4m²/g 이상, 4m²/g 이하, 10m²/g 이하 등 임의로 설정할 수 있다. 비표면적은 BET 법 모노소브 비표면적 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.
- [0419] 상기 충전재의 유리화율에 관해서도, 에폭시계 등의 종래의 몰드 부재의 충전재로서 사용 및/또는 제안되고 있는 것을 비롯하여 여러가지로 설정할 수 있다. 예를 들어, 97% 이상 등, 임의로 설정할 수 있다.
- [0420] 상기 충전재의 형상으로서 몰드 부재의 점도가 낮아지기 쉬운 관점에서는 구상의 충전재인 것이 바람직하다.
- [0421] 상기 충전재는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0422] 상기 충전재의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 선풍창 계수의 저감화 효과가 높고, 또한 조성물의 유동성이 양호하다는 관점에서, 바람직한 첨가량의 하한은 전체 조성물 중의 30 중량%, 보다 바람직하게는 50 중량% 이고, 바람직한 첨가량의 상한은 전체 조성물 중의 80 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량% 이다.
- [0423] 상기 충전재의 혼합 방법으로서 각 종 방법을 택할 수 있지만, 조성물의 중간원료의 저장 안정성이 양호해지기 쉽다는 점에서는 (A) 성분 (C) 성분 및 충전재를 혼합한 것에 (B) 성분을 혼합하는 방법이 바람직하다.
- [0424] (B) 성분 (C) 성분 및/또는 충전재를 혼합한 것에 (A) 성분을 혼합하는 방법을 택하는 경우에는 (C) 성분의 존재 하 및/또는 비존재 하에서, (B) 성분이 환경 중의 수분 및/또는 충전재와 반응성을 갖기 때문에, 저장 중 등에 변질되는 경우도 있다.

- [0425] 본 발명의 경화성 조성물에는 노화방지제를 배합해도 된다. 노화방지제로서는 특별히 한정되지 않고 일반적으로 사용되고 있는 노화방지제, 예를 들어 시트르산, 인산, 황계 노화방지제 등을 들 수 있다. 황계 노화방지제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메르캅탈류, 메르캅탈의 염류; 술피드카르복시산에스테르류, 힌다드페놀계 술피드류 등의 술피드류; 폴리술피드류, 디티오카르복시산 염류, 티오우레아류, 티오포스페이트류, 술포늄 화합물, 티오알데히드류, 티오케톤류, 메르캅탈류, 메르캅탈류, 모노티오산류, 폴리티오산류, 티오아미드류, 술폭시드류 등을 들 수 있다. 상기 노화방지제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0426] 본 발명의 경화성 조성물에는 라디칼 금지제를 배합해도 된다. 라디칼 금지제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2,6-디-*t*-부틸-3-메틸페놀 (BHT), 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 테트라키스(메틸렌-3(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트)메탄 등의 페놀계 라디칼 금지제; 페닐-β-나프틸아민, α-나프틸아민, N,N'-제 2 부틸-*p*-페닐렌디아민, 페노티아진, N,N'-디페닐-*p*-페닐렌디아민 등의 아민계 라디칼 금지제 등을 들 수 있다. 상기 라디칼 금지제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상 병용해도 된다.
- [0427] 본 발명의 경화성 조성물에는 자외선 흡수제를 배합해도 된다. 자외선 흡수제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2(2'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)벤조트리아졸, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘)세바케이트 등을 들 수 있다. 상기 자외선 흡수제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0428] 본 발명의 경화성 조성물에는 접착성 개량제를 배합해도 된다. 접착성 개량제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 일반적으로 사용되고 있는 접착제, 커플링제, 페놀 수지, 쿠마론-인덴 수지, 로진에스테르 수지, 테르펜-페놀 수지, α-메틸스티렌-비닐톨루엔 공중합체, 폴리에틸메틸스티렌, 방향족 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0429] (형광체)
- [0430] 본 발명의 경화성 조성물에는 형광체를 배합해도 된다. 이것에 의해, 발광 소자로부터 방출되는 빛을 흡수하고, 파장 변환을 실시하여, 발광 소자의 색조와 다른 색조를 갖는 발광 다이오드를 제공할 수 있기 때문이다.
- [0431] 발광 다이오드에 사용되는 형광체는 주로 청색으로 발광하는 형광체, 녹색으로 발광하는 형광체, 황색으로 발광하는 형광체, 적색으로 발광하는 형광체의 적어도 어느 하나 이상의 형광체를 사용할 수 있다. 이들 형광체는 본 발명에 관한 경화성 조성물 중에 투입하여 거의 균일하게 될 때까지 혼합한다. 이 혼합물을 발광 소자의 주변부에 탑재시킨다. 이 형광체는 발광 소자로부터 방출되는 빛을 흡수하고, 파장 변환을 실시하여 발광 소자의 빛과 다른 파장의 빛을 방출한다. 그럼으로써, 발광 소자로부터 방출되는 빛의 일부와, 형광체로부터 방출되는 빛의 일부가 혼합되어 백색을 포함하는 다색계의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0432] 상기 기술한 바와 같은 청색으로 발광하는 형광체, 녹색으로 발광하는 형광체, 황색으로 발광하는 형광체, 적색으로 발광하는 형광체에는 여러 가지의 형광체가 있다.
- [0433] 녹색으로 발광하는 형광체로서, 예를 들어, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce,Tb}$, $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Ce,Tb}$, $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25} : \text{Eu}$, (Mg, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1 이상) $\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 등이 있다.
- [0434] 청색으로 발광하는 형광체로서, 예를 들어, $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$, $(\text{SrCaBa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$, $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$, (Mg, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1 이상) $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}$, Mn, (Mg, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1 이상) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$, Mn 등이 있다.
- [0435] 녹색으로부터 황색으로 발광하는 형광체로서, 적어도 세륨으로 부활된 이트륨·알루미늄 산화물 형광체, 적어도 세륨으로 부활된 이트륨·가돌리늄·알루미늄 산화물 형광체, 적어도 세륨으로 부활된 이트륨·알루미늄·석류석 산화물 형광체, 및, 적어도 세륨으로 부활된 이트륨·갈륨·알루미늄 산화물 형광체 등이 있다 (소위 YAG 계열 형광체). 구체적으로는 $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12} : \text{R}$ (Ln 은 Y, Gd, La 에서 선택되는 적어도 1 이상이다. M 은 Al, Ca 의 적어도 어느 일방을 포함한다. R 은 란타노이드계이다.), $(\text{Y}_{1-x}\text{Ga}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12} : \text{R}$ (R 은 Ce, Tb, Pr, Sm, Eu, Dy, Ho 에서 선택되는 적어도 1 이상이다. $0 < \text{R} < 0.5$ 이다.) 을 사용할 수 있다.
- [0436] 적색으로 발광하는 형광체로서, 예를 들어, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 등이 있다.
- [0437] 단, 녹색, 청색, 황색, 적색 등으로 발광하는 형광체는 상기 형광체에 한정되지 않고, 여러 가지의 형광체를 사

용할 수 있다.

- [0438] 본 발명의 조성물에는 이상의 성분 이외에, 착색제, 이형제, 난연제, 난연보조제, 계면활성제, 거품제거제, 유화제, 레벨링제, 씨징 방지제, 이온트랩제, 텍소성 부여제, 점착성 부여제, 보존안정개량제, 오존열화방지제, 광안정제, 증점제, 가소제, 반응성 희석제, 산화방지제, 열안정화제, 도전성 부여제, 대전방지제, 방사선 차단제, 핵제, 인계 과산화물 분해제, 활제, 안료, 금속 불활성화제, 열전도성 부여제, 물성 조정제 등을, 본 발명의 목적 및 효과를 손상하지 않은 범위에 있어서 첨가할 수 있다.
- [0439] 본 발명의 경화성 조성물은 용제에 용해하여 사용하는 것도 가능하다. 사용할 수 있는 용제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 헵탄 등의 탄화수소계 용매, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 디에틸에테르 등의 에테르계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용매, 클로로포름, 염화메틸렌, 1,2-디클로로에탄 등의 할로젠계 용매 등을 들 수 있다. 그중에서도, 톨루엔, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 클로로포름이 바람직하다.
- [0440] 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 적절히 설정할 수 있지만, 경화성 조성물 1g 에 대한 바람직한 사용량의 하한은 0.1mL 이고, 바람직한 사용량의 상한은 10mL 이다. 사용량이 적으면 저점도화 등의 용매를 사용하는 효과가 얻어지기 어렵고, 사용량이 많으면 재료에 용제가 잔류하여 열크랙 등의 문제가 되기 쉽고, 또한 비용적으로도 불리하게 되어 공업적 이용가치가 저하된다.
- [0441] 상기 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상의 혼합 용매로 사용할 수도 있다.
- [0442] 본 발명의 경화성 조성물에는 여러 가지의 발광 다이오드 특성 개선을 위한 첨가제를 배합해도 된다. 상기 첨가제로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 발광 소자로부터의 빛을 흡수하여 보다 장파장의 형광을 내는, 세륨으로 부활된 이트륨·알루미늄·석류석계 형광체 등의 형광체; 특정한 파장을 흡수하는 블루잉제 등의 착색제; 빛을 확산시키기 위한 산화티탄, 산화알루미늄, 실리카, 석영유리 등의 산화규소, 텔크, 탄산칼슘, 펠라민 수지, CTU 구아나민 수지, 벤조구아나민 수지 등의 무기 또는 유기 확산재; 유리, 알루미늄노실리케이트 등의 금속산화물, 질화알루미늄, 질화보론 등의 금속질화물 등의 열전도성 필러 등을 들 수 있다.
- [0443] 발광 다이오드 특성 개선을 위한 첨가제는 균일하게 함유시켜도 되고, 함유량에 경사를 지게 함유시켜도 된다. 상기 첨가제 함유 수지부는 발광면 전면의 몰드 부재용 수지를 형에 부은 후, 이어서 상기 첨가제를 함유시킨 수지를 부어 발광면 후방의 몰드 부재로서 형성시킬 수 있다. 또한, 몰드 부재 형성 후, 리드 단자를 표리 양면으로부터 테이프를 붙임으로써 덮고, 이 상태에서 리드프레임 전체를 상기 첨가제 함유 수지를 저장한 탱크내에 발광 다이오드의 몰드 부재의 하반분을 침지한 후, 끌어올려 건조시키고 상기 첨가제 함유 수지부를 형성시켜도 된다.
- [0444] 제 1 본 발명의 경화성 조성물은 각 성분을 미리 혼합하여, 조성물 중의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합과 SiH 기의 일부 또는 전부를 반응시킴으로써 경화시켜 경화물로 할 수 있다.
- [0445] 혼합 방법으로서의 각종 방법을 들 수 있지만, (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 혼합한 것과, (B) 성분 및 (D) 성분을 혼합한 것을 혼합하는 방법이 바람직하다. (A) 성분과 (B) 성분의 혼합물에 (C) 성분을 혼합하는 방법은 반응의 제어가 곤란하다. (B) 성분과 (C) 성분 및/또는 (E) 성분을 혼합한 것은 (C) 성분 및/또는 (E) 성분의 존재 하에서 (B) 성분과 수분의 반응이 촉진되는 점에서, 저장 중 등에 변질되는 경우도 있어 바람직하지 못하다.
- [0446] 조성물을 반응시켜 경화시키는 경우에 있어서, (A), (B), (C), (D), (E) 각 성분 각각의 필요량을 한꺼번에 혼합하여 반응시켜도 되지만, 일부를 혼합하여 반응시킨 후 잔량을 혼합하여 더욱 반응시키는 방법이나, 혼합한 후 반응 조건의 제어나 치환기의 반응성의 차의 이용에 의해 조성물 중의 관능기의 일부만을 반응 (B 스테이지화) 시키고 나서 성형 등의 처리를 하여 더욱 경화시키는 방법을 택할 수도 있다. 이들의 방법에 의하면 성형시의 점도 조절이 용이해진다.
- [0447] 경화시키는 방법으로서의 단순히 혼합하는 것만으로 반응시킬 수도 있고, 가열하여 반응시킬 수도 있다. 반응이 빠르고 일반적으로 내열성이 높은 재료가 얻어지기 쉽다는 관점에서 가열하여 반응시키는 방법이 바람직하다.
- [0448] 반응 온도는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지로 설정할 수 있지만, 바람직한 온도의 하한은 30℃ 이고, 보다 바람직하게는 100℃ 이고, 더욱 바람직하게는 150℃ 이다. 바람직한 온도의 상한은 300℃ 이고, 보다 바람직하게는 250℃ 이고, 더욱 바람직하게는 200℃ 이다. 반응 온도가 낮으면 충분히 반응시키기 위한 반응 시

간이 길어지고, 반응 온도가 높으면 성형 가공이 곤란해지기 쉽다. 반응은 일정한 온도에서 실시해도 되지 만, 필요에 따라 다단계 또는 연속적으로 온도를 변화시켜도 된다.

- [0449] 반응 시간도 여러 가지로 설정할 수 있다.
- [0450] 반응시의 압력도 필요에 따라 여러 가지로 설정할 수 있고, 상압, 고압, 또는 감압상태에서 반응시킬 수도 있다.
- [0451] 경화시켜 얻어지는 광학용 재료의 형상도 용도에 따라 다양하게 취할 수 있으므로 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 필름상, 시트상, 튜브상, 로드상, 도막상, 벌크상 등의 형상으로 할 수 있다.
- [0452] 성형하는 방법도 종래의 열경화성 수지의 성형 방법을 비롯하여 여러 가지 방법을 택할 수 있다. 예를 들어, 캐스트법, 프레스법, 주형법, 트랜스퍼 성형법, 코팅법, RIM 법 등의 성형 방법을 적용할 수 있다. 성형형은 연마 유리, 경질 스테인리스 연마판, 폴리카보네이트판, 폴리에틸렌테레프탈레이트판, 폴리메틸메타크릴레이트판 등을 적용할 수 있다. 또한, 성형형과의 이형성을 향상시키기 위해, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리염화비닐 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리이미드 필름 등을 적용할 수 있다.
- [0453] 성형시에 필요에 따라 각종 처리를 실시할 수도 있다. 예를 들어, 성형시에 발생하는 보이드를 억제하기 위해 조성물 또는 일부 반응시킨 조성물을 원심, 감압 등에 의해 탈포하는 처리, 프레스시에 일단 압력을 개방하는 처리 등을 적용할 수도 있다.
- [0454] 본 발명의 경화성 조성물은 여러 가지의 광학 재료에 적용 가능하다. 본 발명에 있어서의 광학 재료란, 가시광, 적외선, 자외선, X 선, 레이저 등의 빛을 그 재료 중에 통과시키는 용도에 사용하는 재료 일반을 나타낸다. 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 컬러 필터 보호막, TFT 평판화막, 기관 재료 등의 액정 표시 장치에 사용되는 재료; 몰드 부재, 다이본드제 등의 발광 다이오드(LED)에 사용되는 재료를 들 수 있다. 또 본 명세서에 있어서의 몰드 부재는 몰드제, 또는 밀봉제도 포함하는 개념이다.
- [0455] 액정 디스플레이 분야에서의 기관 재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 편광자 보호 필름, 컬러 필터 등; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.
- [0456] LED 표시 장치에 사용되는 LED 소자의 몰드 부재, LED의 몰드 부재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.
- [0457] 컬러 PDP(플라즈마 디스플레이)의 반사 방지 필름, 광학 보정 필름, 하우징재, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료 등; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 플라즈마 어드레스 액정(PALC) 디스플레이에 있어서의 기관재료, 도광판, 프리즘 시트, 편향판, 위상차판, 시야각 보정 필름, 편광자 보호 필름; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 유기 EL(일렉트로루미네선스) 디스플레이에 있어서의 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 필드 에미션 디스플레이(FED)에 있어서의 각종 필름 기관, 전면 유리의 보호 필름, 전면 유리 대체 재료; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.
- [0458] 광기록 분야에서는 VD(비디오디스크), CD/CD-ROM, CD-R/RW, DVD-R/DVD-RAM, MO/MD, PD(상변화 디스크), 광카드용 디스크 기관재료, 픽업 렌즈, 보호필름; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.
- [0459] 광학 기기 분야에서는 스틸 카메라의 렌즈용 재료, 파인더 프리즘, 타깃 프리즘, 파인더 커버, 수광 센서부; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 비디오 카메라의 촬영 렌즈, 파인더; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 프로젝션 TV의 투사 렌즈, 보호 필름; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 광센싱 기기의 렌즈용 재료, 각종 필름; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.
- [0460] 광부품 분야에서는 광통신 시스템에서의 광스위치 주변의 파이버 재료, 렌즈, 도파로, 소자; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 광커넥터 주변의 광파이버 재료, 패들; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 광수동 부품, 광회로 부품에서는 렌즈, 도파로; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 광전자 집적 회로(OEIC) 주변의 기관 재료, 파이버 재료; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들

수 있다.

[0461] 광파이버 분야에서는 장식 디스플레이용 조명·라이트 가이드 등, 산업용도의 센서류, 표시·표지류 등, 통신 인프라용 및 가정내의 디지털 기기 접속용 광파이버; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.

[0462] 반도체 집적 회로 주변 재료에서는 LSI, 초 LSI 재료용 마이크로 리소그래피용 레지스트 재료도 들 수 있다.

[0463] 자동차·수송기 분야에서는 자동차용 헤드 램프·테일 램프·실내 램프 등의 램프 재료, 램프 리플렉터, 램프 렌즈, 외장판·인테리어 패널 등의 각종 내외장품, 유리 대체품; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 철도 차량용 외장부품, 유리 대체품; 이들에 사용되는 각종 코팅제: 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 항공기의 외장 부품, 유리 대체품; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.

[0464] 건축 분야에서는 유리 중간막, 유리 대체품, 태양 전지 주변 재료; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다. 농업용으로는 하우스 피복용 필름도 들 수 있다.

[0465] 차세대 광·전자 기능 유기 재료로서는 유기 EL 소자 주변 재료, 유기 포토리소그래피 소자, 광-광 변환 디바이스인 광증폭 소자: 광연산 소자, 유기 태양 전지 주변의 기관 재료, 파이버 재료, 소자의 몰드 부재; 이들에 사용되는 각종 코팅제, 보호막, 몰드 부재, 접착제 등도 들 수 있다.

[0466] <제 2 본 발명>

[0467] 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 (A) 성분으로서, 상기 일반식 (II) 로 표현되는 화합물을 함유한다. 제 2 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, (A) 성분은 상기 일반식 (II) 로 표현되는 화합물만으로 이루어지는 것이어도 되고, 상기 일반식 (II) 로 표현되는 화합물 이외에, SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합을 1 분자 중에 적어도 2 개 함유하는 유기 화합물을 함유해도 된다. 상기 유기 화합물은 제 1 본 발명의 (A) 성분과 동일하다.

[0468] 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 (B) 성분 및 (C) 성분을 함유한다. 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 (D) 성분을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다. 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 (E) 성분을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다. 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 임의 성분을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다.

[0469] 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 각 성분을 미리 혼합하여, 조성물 중의 SiH 기와 반응성을 갖는 탄소-탄소 이중 결합과 SiH 기의 일부 또는 전부를 반응시킴으로써 경화시켜 경화물로 할 수 있다.

[0470] 혼합 방법으로서의 각종 방법을 택할 수 있지만, (A) 성분 및 (C) 성분을 혼합한 것과 (B) 성분을 혼합하는 방법이 바람직하다. (A) 성분과 (B) 성분의 혼합물에 (C) 성분을 혼합하는 방법이면 반응의 제어가 곤란하다. (B) 성분과 (C) 성분을 혼합한 것은 (B) 성분과 수분의 반응이 촉진되는 점에서, 저장 중 등에 변질되는 경우도 있어 바람직하지 못하다.

[0471] 제 2 본 발명의 경화성 조성물에 관한 경화방법 및 성형 방법은 제 1 본 발명의 경우와 동일하다.

[0472] 제 2 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명의 경화성 조성물과 동일한 용도에 사용할 수 있다.

[0473] <제 3 본 발명>

[0474] 제 3 본 발명의 경화성 조성물은 (B) 성분으로서, 상기 일반식 (III) 으로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물, 및/또는 상기 일반식 (IV) 로 표현되는 화합물과 1 분자 중에 적어도 3 개의 SiH 기를 갖는 화합물을 히드로실릴화 반응하여 얻을 수 있는 화합물을 함유한다. 제 3 본 발명의 경화성 조성물에 있어서, (B) 성분은 상기 화합물만으로 이루어지는 것이어도 되고, 상기 화합물 이외에 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물을 함유해도 된다. 상기 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물은 제 1 본 발명의 (B) 성분과 동일하다.

[0475] 제 3 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 (A) 성분 및 (C) 성분을 함유한다. 제 3 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 (D) 성분을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다. 제 3 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 (E) 성분을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다. 제 3 본 발명의

경화성 조성물은 제 1 본 발명과 동일한 임의 성분을 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다.

- [0476] 제 3 본 발명의 경화성 조성물에 관한 혼합방법은 제 2 본 발명의 경우와 동일하다. 제 3 본 발명의 경화성 조성물에 관한 경화방법 및 성형 방법은 제 1 본 발명의 경우와 동일하다.
- [0477] 제 3 본 발명의 경화성 조성물은 제 1 본 발명의 경화성 조성물과 동일한 용도에 사용할 수 있다.
- [0478] <제 4 본 발명>
- [0479] 제 4 본 발명은 제 1, 제 2 및 제 3 본 발명의 경화성 조성물에 의해 밀봉된 발광 다이오드이다. 구체적인 태양으로서는 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 외부 전극이 상면에 형성된 기판과, 그 기판 상에 접하여 형성되는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서, 상기 기판과 상기 몰드 부재의 접촉면을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 외부 전극과 상기 몰드 부재의 접촉면은 50%~90% 임과 동시에 상기 몰드 부재가 제 1 본 발명의 경화성 조성물인 발광 다이오드이다.
- [0480] 별도의 태양으로서는 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 상기 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드로서, 상기 패키지는 상기 개구부 저면에 있어서 외부 전극의 일단부가 노출되도록 성형 수지로 일체 성형되어 이루어지는 것이고, 상기 개구부 저면의 면적을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 개구부 저면에서 노출되는 외부 전극의 점유 면적은 50~90% 임과 동시에 상기 몰드 부재가 제 1 본 발명의 경화성 조성물인 발광 다이오드이다.
- [0481] 본 발명의 발광 다이오드는 상기한 바와 같은 조성물에 의해 발광 소자를 피복함으로써 제조할 수 있다.
- [0482] 상기 발광 소자로서는 특별히 한정되지 않고, 발광 다이오드에 사용될 수 있는 발광 소자를 사용할 수 있다. 예를 들어, MOCVD 법, HDVPE 법, 액상 성장법 등의 각종 방법에 의해 필요에 따라 GaN, AlN 등의 버퍼층을 형성한 기판 상에 반도체 재료를 적층하여 제작한 것 등을 들 수 있다.
- [0483] 상기 기판으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 사파이어, 스피넬, SiC, Si, ZnO, GaN 단결정 등을 들 수 있다. 이들 중, 결정성이 양호한 GaN 을 용이하게 형성할 수 있고, 공업적 이용 가치가 높다는 관점에서는 사파이어가 바람직하다.
- [0484] 적층되는 상기 반도체 재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 GaAs, GaP, GaAlAs, GaAsP, AlGaInP, GaN, InN, AlN, InGaN, InGaAlN, SiC 등을 들 수 있다. 이들 중, 고휘도가 얻어진다는 관점에서는 질화물계 화합물 반도체 ($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$) 가 바람직하다. 상기 반도체 재료는 부활제 등을 함유해도 된다.
- [0485] 상기 발광 소자의 구조로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, MIS 접합, pn 접합, PIN 접합을 갖는 호모 접합, 헤테로 접합, 더블헤테로 구조 등을 들 수 있다. 또한, 단일 또는 다중 양자 우물 구조로 할 수도 있다.
- [0486] 상기 발광 소자는 패시베이션층을 형성해도 되고, 형성하지 않아도 된다.
- [0487] 상기 발광 소자에는 종래 알려져 있는 방법에 의해서 전극을 형성할 수 있다.
- [0488] 발광 소자 상의 전극은 여러 가지 방법으로 리드 단자 등과 전기접속할 수 있다. 전기 접속 부재로서는 특별히 한정되지 않지만, 발광 소자의 전극과의 오믹성 기계적 접속성 등이 좋은 것이 바람직하고, 예를 들어, 금, 은, 구리, 백금, 알루미늄, 이들 합금 등을 사용한 본딩 와이어 등을 들 수 있다. 은, 카본 등의 도전성 필러를 수지에 충전한 도전성 접착제 등을 사용할 수도 있다. 이들 중, 작업성이 양호하다는 관점에서는 알루미늄선 또는 금선이 바람직하다.
- [0489] 본 발명에 있어서는 수직 방향의 광도가 1cd 이상을 나타내는 발광 소자가 바람직하다. 수직 방향의 광도가 2cd 이상인 발광 소자를 사용한 경우에 본 발명의 효과가 보다 현저하고, 3cd 이상인 발광 소자를 사용한 경우에 본 발명의 효과가 더욱 현저하다.
- [0490] 상기 발광 소자의 발광 출력으로서 특별히 한정되지 않고, 20mA 에서 1mW 이상의 발광 소자를 사용한 경우에 본 발명의 효과가 현저하고, 20mA 에서 4mW 이상의 발광 소자를 사용한 경우에 본 발명의 효과가 보다 현저하고, 20mA 에서 5mW 이상의 발광 소자를 사용한 경우에 본 발명의 효과가 더욱 현저하다.
- [0491] 상기 발광 소자의 발광 파장은 자외역으로부터 적외역까지 특별히 한정되지 않지만, 주 발광 피크 파장이 550nm 이하인 것을 사용한 경우에 본 발명의 효과가 특히 현저하다. 상기 발광 소자는 1 종류를 사용하여 단색 발광시켜도 되고, 복수를 사용하여 단색 또는 다색 발광시켜도 된다.

- [0492] 본 발명의 발광 다이오드에 사용되는 리드 단자로서는 특별히 한정되지 않지만, 본딩 와이어 등의 전기 접속 부재와의 밀착성, 전기 전도성 등이 양호한 것이 바람직하다. 리드 단자의 전기저항으로서는 특별히 한정되지 않지만, $300\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이하이다. 상기 리드 단자의 재료로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 철, 구리, 철 함유 구리, 주석 함유 구리, 이들에 은, 니켈 등을 도금한 것 등을 들 수 있다. 상기 리드 단자는 양호한 광의 확산을 얻기 위해서 적절히 광택도를 조정해도 된다.
- [0493] 본 발명의 발광 다이오드는 제 1 본 발명의 경화성 조성물에 의해서 상기 발광 소자를 피복함으로써 제조할 수 있다. 상기 피복이란 상기 발광 소자를 직접밀봉하는 것에 한정되지 않고, 간접적으로 피복하는 경우도 포함한다. 구체적으로는 상기 발광 소자를 제 1 본 발명의 경화성 조성물로 직접 종래부터 사용되고 있는 여러 가지 방법으로 밀봉해도 되고, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 우레아 수지, 이미드 수지 등의 밀봉 수지나 유리로 발광 소자를 밀봉한 후에, 그 위 또는 주위를 제 1 본 발명의 경화성 조성물로 피복해도 된다. 또, 상기 발광 소자를 제 1 본 발명의 경화성 조성물로 밀봉한 후, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 우레아 수지, 이미드 수지 등으로 몰딩(밀봉이라고도 한다) 해도 된다. 이들의 방법에 의해서, 굴절률이나 비중의 차를 이용하여 렌즈효과 등의 여러 가지의 효과를 갖게 하는 것도 가능하다.
- [0494] 밀봉 방법으로서도 각종 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 저부에 발광 소자를 배치시킨 컵, 캐버티, 패키지 오목부 등에 액상의 조성물을 디스펜서 그 밖의 방법으로 주입하여 가열 등에 의해 경화시켜도 되고, 고체상 또는 고점도 액상의 조성물을 가열하거나 하여 유동시키고 동일하게 패키지 오목부 등에 주입하여 더욱 가열하거나 하여 경화시켜도 된다. 상기 패키지는 여러 가지의 재료를 사용하여 제작할 수 있고, 예를 들어, 폴리카보네이트 수지, 폴리페닐렌술퍼드 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, ABS 수지, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리프탈아미드 수지 등을 들 수 있다. 또한, 몰드 형틀 중에 조성물을 미리 주입하고, 거기에 발광 소자가 고정된 리드프레임 등을 침지한 후 경화시키는 방법도 적용할 수 있고, 발광 소자를 삽입한 형틀 중에 디스펜서에 의한 주입, 트랜스퍼 성형, 사출성형 등에 의해 조성물에 의한 밀봉층을 성형, 경화시켜도 된다. 단순히 액상 또는 유동 상태로 한 조성물을 발광 소자 상에 적하 또는 코팅하여 경화시켜도 된다. 발광 소자 상에 공판 인쇄, 스크린 인쇄, 또는 마스크를 사이에 두고 도포하는 것 등에 의해 경화성 수지를 성형시켜 경화시킬 수도 있다. 미리 판상, 또는 렌즈 형상 등에 부분 경화 또는 경화시킨 조성물을 발광 소자 상에 고정하는 방법을 이용해도 된다. 또한, 발광 소자를 리드 단자나 패키지에 고정하는 다이본드체로서 사용할 수도 있고, 발광 소자 상의 패시베이션막으로 사용할 수도 있다. 또한, 패키지 기판으로 사용할 수도 있다.
- [0495] 피복 부분의 형상도 특별히 한정되지 않고 여러 가지의 형상을 취할 수 있다. 예를 들어, 렌즈 형상, 판상, 박막상, 일본 공개 특허 공보 평6-244458호에 기재된 형상 등을 들 수 있다. 이들 형상은 조성물을 성형 경화시킴으로써 형성해도 되고, 조성물을 경화한 후에 후가공에 의해 형성해도 된다.
- [0496] 본 발명의 발광 다이오드는 여러 가지의 타입으로 할 수 있고, 예를 들어, 램프타입, SMD 타입, 칩타입 등 어느 쪽의 타입이라도 좋다. SMD 타입, 칩타입의 패키지 기판으로서는 여러 가지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어, 에폭시 수지, BT 레진, 세라믹 등을 들 수 있다.
- [0497] 본 발명의 발광 다이오드에는 여러 가지 방식을 적용할 수 있다. 예를 들어, 발광 소자 배면에 빛을 반사 또는 집광하는 층을 형성하는 방식, 밀봉 수지의 환변에 대응하여 보색 착색부를 저부에 형성시키는 방식, 주발광 피크보다 단파장의 빛을 흡수하는 박막을 발광 소자 상에 형성하는 방식, 발광 소자를 연결 또는 액상의 몰드 부재로 밀봉한 후 주위를 경질재료로 몰딩하는 방식, 발광 소자로부터의 빛을 흡수하여 보다 장파장의 형광을 내는 형광체를 함유하는 재료로 발광 소자를 밀봉한 후 주위를 몰딩하는 방식, 형광체를 함유하는 재료를 미리 성형하고 나서 발광 소자와 함께 몰드하는 방식, 일본 공개 특허 공보 평6-244458호에 기재된 바와 같이 몰드 부재를 특수 형상으로 하여 발광 효율을 높이는 방식, 휘도 편차를 저감시키기 위해서 패키지를 2 단상의 오목부로 하는 방식, 발광 다이오드를 관통 구멍에 삽입하여 고정하는 방식, 발광 소자 표면에 주발광 파장보다 짧은 파장의 빛을 흡수하는 박막을 형성하는 방식, 발광 소자를 땀납땜 등을 사용한 플립 칩 접속 등에 의해서 리드 부재 등과 접속하여 기판 방향으로부터 빛을 빼내는 방식 등을 들 수 있다.
- [0498] 본 발명의 발광 다이오드는 종래 공지된 각종 용도에 사용할 수 있다. 구체적으로는 백라이트, 조명, 센서 광원, 차량용 계기 광원, 신호등, 표시등, 표시 장치, 면상 발광체의 광원, 디스플레이, 장식, 각종 라이트 등을 들 수 있다.

실시예

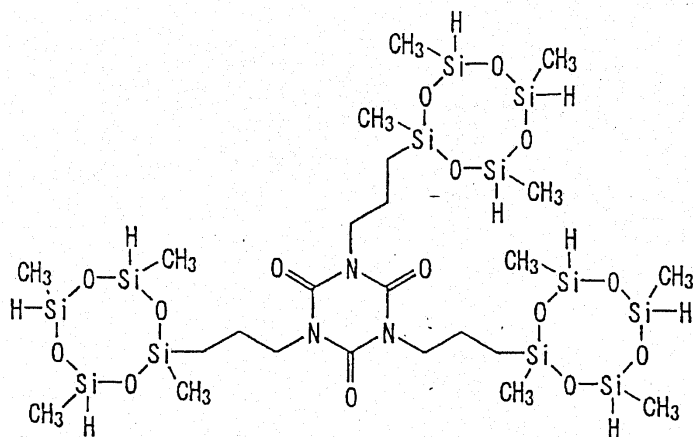
[0499] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0500] 이하에, 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타내겠지만, 본 발명은 이하에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0501] 우선, (B) 성분인 1 분자 중에 적어도 2 개의 SiH 기를 함유하는 화합물의 합성에 관해서 기재한다.

[0502] (합성예 1)

[0503] 5L 의 세퍼러블 플라스크에 톨루엔 1.8kg 및 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 1.44kg 을 첨가하고, 내온이 104℃ 가 되도록 가열하였다. 거기에, 트리알릴이소시아누레이트 200g, 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 1.44mL 및 톨루엔 200g 의 혼합물을 적하하였다. 120℃ 의 오일배스 안에서 7 시간 가열환류하였다. 1-에티닐-1-시클로헥산을 1.7g 을 첨가하였다. 미반응의 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 및 톨루엔을 감압 증류 제거하였다. ¹H-NMR에 의해 이것은 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 SiH 기의 일부가 트리알릴이소시아누레이트와 반응한 것 (부분 반응물 B1 이라고 함, SiH 가: 8.2mmol/g, 알릴가: 0.12mmol/g) 임을 알 수 있었다. 생성물은 혼합물이지만, 본 발명의 (B) 성분인 하기의 것을 주성분으로 함유하고 있다. 또한, 본 발명의 (C) 성분인 백금비닐실록산 착물을 함유하고 있다.



[0504]

[0505] (실시예 1)

[0506] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.75g, (E) 성분으로서 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트) 0.15g (카와켄 파인 케미컬, 상품명: ALCH-TR) 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 열풍 건조기 속에서 가열하여 경화시킴으로써 두께 약 3mm 의 육안으로 봤을 때 균일하고 무색 투명한 경화물을 얻었다.

[0507] (비교예 1)

[0508] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 1.0g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 1.49g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 7.5mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분 및 (C) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 (B) 성분을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 열풍 건조기 속에서 가열하여 경화시킴으로써 두께 약 3mm 의 육안으로 봤을 때 균일하고 무색 투명한 경화물을 얻었다.

[0509] (비교예 2)

[0510] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 1.0g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 1.49g, (C) 성분으로

서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 7.5mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 0.125g 을 사용하였다. 상기 (A) 성분 및 (C) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 상기 (B) 성분 및 (D) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼어넣어 제조된 셀에 붓고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 열풍 건조기 속에서 가열하여 경화시킴으로써 두께 약 3mm 의 육안으로 봤을 때 균일하고 무색 투명한 경화물을 얻었다.

(측정에 1)

실시에 1, 비교예 1 및 2 에서 조제한 1 액 혼합물을 알루미늄판 (A-1050P) 에 약 20 μ m 의 도막을 제작하여 120℃ 에서 1 시간 가열하였다. 광학 재료는 무색 투명하였다. 실온까지 냉각 후, JIS K 5400 바둑판 눈금 테이프법에 근거하여 부착성 시험을 실시하였다 (가로세로 2mm 의 바둑판 눈금을 25 개). 얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

(측정에 2)

실시에 1, 비교예 1 및 2 에서 얻어진 경화물에 대하여, 스가 시험기 M6T 형 미터링 웨더 미터 (블랙 패널 온도 120℃, 조사 강도: 50MJ/m²) 를 사용하여 내열 내광성 시험을 실시하고, 시험 전후의 착색 상태 및 470nm 광선 투과율을 분광 광도계 (U-3300, 히타치) 를 사용하여 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

		실시에 1	비교예 1	비교예 2
알루미늄 기반에서의 바둑판 눈금 시험		○	▲	×
내열 내광성 시험 전	착색 상태	무색 투명	무색 투명	무색 투명
	470nm 광선 투과율	88.49%	89.68%	90.21%
내열 내광성 시험 후	착색 상태	미황색 투명	미황색 투명	미황색 투명
	470nm 광선 투과율	83.90%	84.26%	89.45%
바둑판 눈금 시험의 평가 ○: 박리되지 않음 ▲: 박리 면적 50% 이상 △: 박리 면적 50% 이하 ×: 100% 박리				

표 1 로부터, 본 발명의 경화성 조성물은 접착성이 우수하고, 열·광 열화에 의한 착색이 없어 고내열 내광성을 갖고 있음을 알 수 있다.

(실시에 2)

실시에 1 에서 제조한 시트상 경화물을 적당한 형상으로 절단하여 캔타입용 금속 캡에 형성된 광투과용 창 부분에 고정한다. 한편으로, MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해 사파이어 기판 상에 형성한, Si 와 Zn 이 도핑된 InGaN 활성층을 n 형과 p 형의 AlGaN 클래드층 사이에 끼운 더블헤테로 구조의 발광 소자를 준비한다. 계속해서, 이 발광 소자를 캔타입용 금속의 스템에 탑재시킨 후, p 전극, n 전극을 각각의 리드에 Au 선으로 와이어 본딩한다. 이것을 상기 캔타입용 금속 캡으로 기밀하게 밀봉한다. 이렇게 하여 캔타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

(실시에 3)

세정한 사파이어 기판 상에 MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, Si 도핑의 n 형 전극이 형성되어 n 형 컨택트층이 되는 GaN 층, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, 다음에 발광층을 구성하는 배리어층이 되는 GaN 층, 우물층을 구성하는 InGaN 층, 배리어층이 되는 GaN 층

(양자 우물 구조), 발광층 상에 Mg 가 도핑된 p 형 클래드층으로서 AlGaIn 층, Mg 가 도핑된 p 형 콘택트층인 GaIn 층을 차례로 적층시킨다. 에칭에 의해 사파이어 기판 상의 질화물 반도체에 동일면측에서, pn 각 콘택트층 표면을 노출시킨다. 각 콘택트층 상에, 스퍼터링법을 사용하여 Al 을 증착하여 양음 각 전극을 각각 형성시킨다. 완성된 반도체 웨이퍼를 스크라이브 라인을 그은 후, 외력에 의해 분할시켜 발광 소자인 발광 소자를 형성시킨다.

[0521] 표면에 은으로 도금된 철 함유 구리로 구성되는 마운트 리드의 컵 저면 상에, 다이본드 수지로서 에폭시 수지 조성물을 이용하여 상기 발광 소자를 다이본드한다. 이것을 170℃ 에서 75 분 가열하여 에폭시 수지 조성물을 경화시켜 발광 소자를 고정한다. 다음에, 발광 소자의 양음 각 전극과, 마운트 리드 및 이너 리드를 Au 선에 의해 와이어 본딩시켜 전기적 도통을 얻는다.

[0522] 실시예 1 과 동일하게 하여 조제한 경화성 조성물을 포탄형의 형틀인 캐스팅 케이스 내에 주입시킨다. 상기 발광 소자가 컵 내에 배치된 마운트 리드 및 이너 리드의 일부를 캐스팅 케이스 내에 삽입하고 100℃ 1 시간의 초기 경화를 실시한다. 캐스팅 케이스로부터 발광 다이오드를 발출하고, 질소 분위기 하에서 120℃ 1 시간 경화를 실시한다. 그럼으로써 포탄형 등의 램프 타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0523] (실시예 4)

[0524] 실시예 1 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.

[0525] 에칭에 의해 한 쌍의 동박 패틴을 유리 에폭시 수지 상에 형성시킴으로써 리드 전극을 갖는 기판을 형성한다. 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 유리 에폭시 수지 상에 다이본드한다. 발광 소자의 각 전극과, 각 리드 전극을 각각 Au 선으로 와이어 본딩하여 전기적 도통을 얻는다. 기판 상에 마스크검 측벽으로서 관통 구멍이 뚫려 있는 유리 에폭시 수지를 에폭시 수지에 의해 고정 배치시킨다. 이 상태에서 진공 장치 내에 배치시키는 동시에 발광 소자가 배치된 유리 에폭시 수지 기판 상에 경화성 조성물을 디스펜스하고, 관통 구멍을 이용하여 캐버티 내에 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 각 발광 다이오드칩마다 분할시킴으로써 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0526] (실시예 5)

[0527] 실시예 1 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.

[0528] 인서트 성형에 의해 PPS 수지를 사용하여 칩타입 발광 다이오드의 패키지를 형성시킨다. 패키지 내에는 발광 소자가 배치되는 개구부를 구비하고, 은도금한 구리판을 외부 전극으로서 배치시킨다. 패키지 내부에서 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 다이본드하여 고정한다. 도전성 와이어인 Au 선을 발광 소자의 각 전극과 패키지에 형성된 각 외부 전극에 각각 와이어 본딩하여 전기적으로 접속시킨다. 패키지 개구부 내에 몰드 부재로서 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 이렇게 하여, 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0529] (실시예 6)

[0530] 실시예 1 에 기재된 방법으로 조성물을 제작한다.

[0531] 실시예 6 의 발광 다이오드는 청색계로 발광하는 발광 소자와 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 그 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비한다. 이 몰드 부재에는 실시예 1 에 기재된 방법으로 제작된 조성물과, $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ 의 YAG 계 형광체를 사용한다. 이 실시예 1 의 조성물과, YAG 계 형광체를 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을, 발광 소자를 배치하는 패키지의 개구부 내에 주입한다. 이 혼합물을 주입한 후, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 경화시켰다. 그럼으로써 백색계로 발광하는 발광 다이오드를 제작하였다.

[0532] (비교예 3)

[0533] 실시예 6 의 발광 다이오드와 동일한 방법에 의해, 본 발명의 경화성 조성물 대신에 에폭시 수지를 사용하여 발광 다이오드를 제작하였다. 그 에폭시 수지는 다이셀 화학공업 주식회사 제 (셀룩사이드 2021P) 30g, 저팬 에폭시 레진 주식회사 제 (YX8000) 70g, 산신 화학공업 주식회사 제 (선에이드 SI-100L) 1g 과 배합하여 사용하였다. 이 에폭시 수지와, 상기 조성의 YAG 계 형광체를 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을, 발광 소자를 배치하는 패키지의 개구부 내에 주입한다. 에폭시 수지를 주입한 후, 열풍 건조기 속에서 90℃/3 시간, 150℃/4 시간 가열하여 경화시켰다. 그럼으로써, 비교예 3 의 발광 다이오드를 제작하였다.

[0534] 종래, 발광 소자를 보호하기 위한 몰드 부재에는 에폭시 수지를 사용하여 발광 다이오드를 제작하고 있었다. 그 에폭시 수지는 접착성, 광투과성, 강도, 경도 등의 점에서 우수하다. 그러나, 그 에폭시 수지는 흡습하기 쉽다는 성질을 가진다. 이 때문에, 발광 소자를 보호하고 있는 에폭시 수지의 외부 표면을 통해 수분이 투과되어 들어온다. 후술한 바와 같이, 이 몰드 부재로부터의 투수는 패키지 전극의 부식이나, 통전에 따른 발광 소자의 발열에 의한 발광 소자의 박리 등의 문제를 일으키고 있다. 특히, 발광 다이오드의 리플로 설치시에, 수증기 폭발이 일어나 박리가 일어나기 쉬웠다. 이와 같이, 수지 밀봉형 발광 소자에 있어서의 내습성의 문제는 매우 중요하다.

[0535] (발광 다이오드 구동 시험)

[0536] 실시예 6 및 비교예 3에 있어서 제작된 발광 다이오드를 사용하여 구동 시험을 하였다. 표 2는 실시예 6의 발광 다이오드 및 비교예 3의 발광 다이오드를 소정 조건 하, 구동 시험한 결과를 나타낸다.

표 2

	실온, 10mA (%)	실온, 20mA (%)	60℃, 90%, 10mA (%)	85℃, 10mA (%)	85℃, 85%, 5mA (%)
실시예 6	100	100	101	101	98
비교예 3	89	80	62	108	26

[0538] 표면 설치형의 플라스틱 패키지는 다음과 같은 문제를 갖고 있다. 표면 설치형의 플라스틱 패키지를 흡습시킨 후, 리플로를 실시하는 것에 의해, 그 리플로시에 수증기 폭발이 일어난다. 이 수증기 폭발에 의해, 발광 소자와 패키지의 계면에 박리가 생긴다. 이 박리에 의해, 발광 소자와 패키지의 계면에 극간이 생긴다. 통상, 발광 소자와 패키지의 계면에 극간이 없는 상태에서는 발광 소자를 통전시켰을 때, 발광 소자로부터 발생하는 열이 패키지를 통해 방열된다. 따라서, 발광 소자는 거의 열화되지 않는다. 이에 비해, 박리에 의해 발광 소자와 패키지의 계면에 극간이 생긴 경우에는 발광 소자를 통전시켰을 때, 발광 소자로부터 발생하는 열이 패키지에 충분히 전달되지 않는다. 그래서, 발광 소자로부터 발생한 열이 외부로 방출되기 어려워진다. 그럼으로써, 발광 소자 주변의 수지부의 열열화가 촉진되어 광출력이 저하된다. 또한, 박리에 의해서 생긴 극간에 수분이나 불순물이 침입하여 발광 소자를 부식시킨다. 또한, 패키지·크랙이 패키지 표면까지 도달하거나, 패키지가 부풀어 변형되거나 하면 외관 불량이 되어, 상품가치가 상실된다.

[0539] 고온/다습 지역에서는 패키지를 대기중에 방치하는 것만으로, 크랙을 발생시키기에 충분한 양의 수분을 흡습한다. 30℃/70%에서 168 시간, 발광 다이오드를 방치, 흡습시킨 후, 리플로를 실시하여 설치시켰다. 그 설치 후, 소정 온도 및 습도 하, 발광 다이오드의 구동 시험을 실시하였다.

[0540] 발광 다이오드의 구동 시험을 개략적으로 설명하면, 발광 다이오드를 소정 온도 및 습도에 있어서, 순방향 전류를 어느 일정량 투하하고, 광출력과 경과 시간의 관계를 측정하였다. 리플로 직후의 광출력을 측정하고, 그 측정치를 100%로 하였다. 다음에, 1000 시간 통전하였을 때의 광출력을 측정하여 그 상대치를 나타낸다. 이 상대치가 높을수록 장시간의 보관 및 구동에 견딜 수 있음을 나타낸다.

[0541] 우선, 실시예 6에서 얻어진 발광 다이오드와 비교예 3의 발광 다이오드를, 실온 하에 있어서 순방향 전류를 10mA 투하하고 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 6의 발광 다이오드가 비교예 3의 발광 다이오드보다 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 6의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.

[0542] 다음에, 실시예 6에서 얻어진 발광 다이오드와 비교예 3의 발광 다이오드를, 실온 하에 있어서 순방향 전류를 20mA 투하하고, 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 6의 발광 다이오드가 비교예 3의 발광 다이오드보다 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 6의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.

[0543] 다음에, 실시예 6에서 얻어진 발광 다이오드와 비교예 3의 발광 다이오드를, 온도 60℃, 습도 90%의 고온고습 하에 있어서 순방향 전류를 10mA 투하하고, 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 6의 발광 다이오드가 비교예 3의 발광 다이오드보다 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 6의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.

- [0544] 다음에, 실시예 6 에서 얻어진 발광 다이오드와 비교예 3 의 발광 다이오드를, 온도 85℃ 의 고온 조건 하에서 순방향 전류를 10mA 투하하고, 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 6 의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.
- [0545] 또한, 실시예 6 에서 얻어진 발광 다이오드와 비교예 3 의 발광 다이오드를, 온도 85℃, 습도 85% 의 고온 고습 하에서 순방향 전류를 5mA 투하하고, 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 6 의 발광 다이오드가 비교예 3 의 발광 다이오드보다 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 6 의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.
- [0546] 이상의 시험 결과로부터, 본 발명의 발광 다이오드는 혹독한 보관 조건이나 설치 조건, 및 사용 조건에서도 높은 신뢰성을 유지할 수 있음을 알 수 있다.
- [0547] (실시예 7)
- [0548] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 봉산트리메틸 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.
- [0549] (실시예 8)
- [0550] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 봉산트리노르말부틸 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.
- [0551] (실시예 9)
- [0552] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물(B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필트 리메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 봉산트리아이소프로필 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 이 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.
- [0553] (실시예 10)
- [0554] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 봉산트리노르말프로필 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.
- [0555] (측정예 3)

[0556] 리드 전극을 갖는 폭 2.5mm, 길이 3mm, 깊이 2mm 의 수지제의 패키지에, 실시예 7~10 및 실시예 1 의 경화성 조성물을 충전하여 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하였다. 이들 의 패키지에 관해서 열충격 시험을 실시하였다. 열충격 시험은 패키지를 5 분간 -40℃ 에 노출시킨 후, 100℃ 로 승온하여 5 분간 100℃ 에 노출시키고, 이어서 -40℃ 로 강온하여 5 분간 -40℃ 에 노출시키는 사이클을 100 회 반복하여 실시하였다. 100 사이클 종료 후, 실시예 7~10 의 경화물에 의해 밀봉된 패키지는 패키지 저면, 및 측면과의 접착성이 양호하고, 실시예 1 에서 얻어지는 경화물과 동등한 성능을 나타내었다.

[0557] (측정예 4)

[0558] 실시예 7 및 실시예 1 에서 얻어진 시료에 관해서 인장 탄성률 및 인장 신도를 평가하였다. 시험편은 두께 3mm 의 판상 경화물로부터 6 × 55 × 3mm 의 가는 직사각형 모양으로 잘라내고, r = 1.0mm 깊이 1mm 의 U 노치를 장변 방향의 중앙 부근에 양측으로부터 형성한 것으로 하였다. 측정은 23℃ 50% RH 의 환경 하에 놓인 오토 그래프를 사용하고, 척간 거리를 15mm 로 하여 시험편의 U 노치부가 척간의 중앙 부근이 되도록 그 양단을 척으로 잡고 1mm/분의 속도로 인장 시험을 실시하였다. 얻어진 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

	인장 특성	
	강도 (MPa)	신도 (%)
실시예 7	30	6
실시예 1	21	3

[0560] 표 3 으로부터, (E) 성분 에 봉산에스테르를 사용한 본 발명의 경화물은 높은 인장 강도 · 신도를 가짐을 알 수 있다.

[0561] (측정예 5)

[0562] 실시예 7~10 및 실시예 1 에서 얻어진 시료에 관해서, 초기 및 180℃/24 시간, 190℃/24 시간, 200℃/24 시간 가열 후의 파장 470nm 에서의 광선 투과율을 평가하였다. 측정 장치는 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-3300 을 사용하였다. 얻어진 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

	470nm 에서의 광선 투과율 (%)			
	초기	180℃/24h	190℃/24h	200℃/24h
실시예 7	90	82	79	72
실시예 8	89	82	65	52
실시예 9	90	82	66	52
실시예 10	89	81	61	51
실시예 1	88	34	18	11

[0564] 표 4 로부터, (E) 성분 에 봉산에스테르를 사용한 본 발명의 경화물은 고온 하에서의 광선 투과율의 변화가 작은 것을 알 수 있다.

[0565] (실시예 11)

[0566] 실시예 7 에서 제조한 시드상 경화물을 적당한 형상으로 절단하여 캔타입용 금속캡에 형성된 광투과용 창 부분에 고정한다. 한편으로, MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해 사파이어 기판 상에 형성한, Si 와 Zn 이 도핑된 InGaN 활성층을 n 형과 p 형의 AlGaIn 클래드층 사이에 끼운 더블헤테로 구조의 발광 소자를 준비한다. 계속해서, 이 발광 소자를 캔타입용 금속의 스템에 탑재시킨 후, p 전극, n 전극을 각각의 리드에 Au 선으로 와이어 본딩한다. 이것을 상기 캔타입용 금속캡으로 기밀하게 밀봉한다. 이렇게 하여 캔타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

- [0567] (실시예 12)
- [0568] 세정한 사파이어 기판 상에 MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, Si 도핑의 n 형 전극이 형성되어 n 형 콘택트층이 되는 GaN 층, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, 다음에 발광층을 구성하는 배리어층이 되는 GaN 층, 우물층을 구성하는 InGaN 층, 배리어층이 되는 GaN 층 (양자 우물 구조), 발광층 상에 Mg 가 도핑된 p 형 클래드층인 AlGaIn 층, Mg 가 도핑된 p 형 콘택트층인 GaN 층을 차례로 적층시킨다. 에칭에 의해 사파이어 기판 상의 질화물 반도체에 동일면측에서, pn 각 콘택트층 표면을 노출시킨다. 각 콘택트층 상에, 스퍼터링법을 사용하여 Al 을 증착하여 양음 각 전극을 각각 형성시킨다. 완성된 반도체 웨이퍼를 스크라이브 라인을 그은 후, 외력에 의해 분할시켜 발광 소자인 발광 소자를 형성시킨다.
- [0569] 표면에 은으로 도금된 철 함유 구리로 구성되는 마운트 리드의 컵 저면 상에, 다이본드 수지로서 에폭시 수지 조성물을 이용하여 상기 발광 소자를 다이본드한다. 이것을 170℃ 75 분 가열하여 에폭시 수지 조성물을 경화시켜 발광 소자를 고정한다. 다음에, 발광 소자의 양음 각 전극과, 마운트 리드 및 이너 리드를 Au 선에 의해 와이어 본딩시켜 전기적 도통을 얻는다.
- [0570] 실시예 7 과 동일하게 하여 조제한 경화성 조성물을 포탄형의 형틀인 캐스팅 케이스 내에 주입시킨다. 상기 발광 소자가 컵 내에 배치된 마운트 리드 및 이너 리드의 일부를 캐스팅 케이스 내에 삽입하여 100℃ 1 시간의 초기 경화를 실시한다. 캐스팅 케이스로부터 발광 다이오드를 발출하여 질소 분위기 하에서 120℃ 1 시간으로 경화를 실시한다. 그럼으로써 포탄형 등의 램프타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0571] (실시예 13)
- [0572] 실시예 7 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.
- [0573] 에칭에 의해 한 쌍의 동박 패턴을 유리 에폭시 수지 상에 형성시킴으로써, 리드 전극을 가진 기판을 형성한다. 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 유리 에폭시 수지 상에 다이본드한다. 발광 소자의 각 전극과, 각 리드 전극을 각각 Au 선으로 와이어 본딩하여 전기적 도통을 얻는다. 기판 상에 마스크검 측벽으로서 관통 구멍이 뚫려 있는 유리 에폭시 수지를 에폭시 수지에 의해 고정 배치시킨다. 이 상태에서 진공 장치 내에 배치시키는 동시에 발광 소자가 배치된 유리 에폭시 수지 기판 상에 경화성 조성물을 디스펜스하고, 관통 구멍을 이용하여 캐버티 내에 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 각 발광 다이오드칩마다 분할시킴으로써 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0574] (실시예 14)
- [0575] 실시예 7 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.
- [0576] 인서트 성형에 의해 PPS 수지를 사용하여 칩타입 발광 다이오드의 패키지를 형성시킨다. 패키지 내부에는 발광 소자가 배치되는 개구부를 구비하고, 은도금한 구리판을 외부 전극으로서 배치시킨다. 패키지 내부에서 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 다이본드하여 고정한다. 도전성 와이어인 Au 선을 발광 소자의 각 전극과 패키지에 형성된 각 외부 전극에 각각 와이어 본딩하여 전기적으로 접속시킨다. 패키지 개구부 내에 몰드 부재로서 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 이렇게 하여, 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0577] (실시예 15)
- [0578] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 붕산트리노르말부틸 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.
- [0579] (실시예 16)

[0580] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 봉산트리이소프로필 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0581] (실시에 17)

[0582] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란 750mg, (E) 성분으로서 봉산트리노르말프로필 150mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0583] (비교예 4)

[0584] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.06g, (B) 성분으로서 합성예 1의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 95mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란 0.75g 을 사용하였다. 상기 (A) 성분 및 (C) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 열풍 건조기 속에서 가열하여 경화시킴으로써 투명한 경화물을 얻었다.

[0585] (비교예 5)

[0586] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 30.0g, (B) 성분으로서 합성예 1의 반응물 (B1) 44.7g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 224mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분 및 (C) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 상기 (B) 성분과 1-에티닐-1-시클로헥산을 224mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 열풍 건조기 속에서 가열하여 경화시킴으로써 투명한 경화물을 얻었다.

[0587] (측정예 6)

[0588] 실시예 7 및 실시예 1에서 얻어진 경화물을 추가로 170℃/10 분간 가열한 경화물에 대해, 초기 및 180℃/24 시간, 190℃/24 시간, 200℃/24 시간 가열 후의 파장 470nm 에서의 광선 투과율을 평가하였다. 측정 장치는 히타치 제작소 제 분광 광도계 U-3300 을 사용하였다. 얻어진 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0589]

	470nm 에서의 광선 투과율 (%)			
	초기	180℃/24h	190℃/24h	200℃/24h
실시예 7	90	81	68	57
실시예 1	88	34	18	11

- [0590] 표 5로부터, (E) 성분에 봉산에스테르를 사용한 본 발명의 경화물은 고온 하에서의 광선 투과율의 변화가 작은 것을 알 수 있다.
- [0591] (측정예 7)
- [0592] 패키지의 성형 수지로서 열경화성 부재 중에 고융점 결정이 함유되어 이루어지는 반결정성 폴리머 수지를 주재료로 하는 수지를 사용하여 온도금제의 리드프레임을 인서트 성형한 표면 설치용 수지 패키지에, 실시예 7~10, 실시예 15~17 및 실시예 1의 경화성 조성물을 충전하고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 가열하였다. 이들의 패키지에 대해 열충격 시험을 실시하였다. 열충격 시험은 패키지를 5 분간 -40℃에 노출시킨 후, 100℃로 승온시키고, 5 분간 100℃에 노출시키고, 이어서 -40℃로 강온하여 5 분간 -40℃에 노출시키는 사이클을 1000 회 반복하여 실시하였다. 1000 사이클 종료 후, 실시예 7~10 및 15~17의 경화물에 의해 밀봉된 패키지는 패키지 저면, 및 측면과의 접착성이 양호하고, 실시예 1에서 얻어지는 경화물과 동등한 성능을 나타내었다.
- [0593] (측정예 8)
- [0594] 패키지의 성형 수지로서 열경화성 부재 중에 고융점 결정이 함유되어 이루어지는 반결정성 폴리머 수지를 주재료로 하는 수지를 사용하여 온도금제 리드 프레임에 인서트 성형한 표면 설치용 수지 패키지에, 비교예 4의 경화성 조성물을 충전하고, 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/30 분간 가열하였다. 비교예 4의 경화성 조성물에 의해 충전된 패키지는 경화 종료 후, 수지와 패키지가 전체수의 6 할에 있어서 측면 박리가 관측되었다. 또한, 이들의 패키지에 대해 열충격 시험을 실시하였다. 열충격 시험은 패키지를 5 분간 -40℃에 노출시킨 후, 100℃로 승온하여 5 분간 100℃에 노출시키고, 이어서 -40℃로 강온하여 5 분간 -40℃로 노출시키는 사이클을 1000 회 반복하여 실시하였다. 1000 사이클 종료 후, 비교예 4에서 얻어지는 경화물에 의해 밀봉된 패키지는 패키지의 저면, 및 측면으로부터 경화물이 모두 박리되어 있었다.
- [0595] (측정예 9)
- [0596] 패키지의 성형 수지로서 열경화성 부재 중에 고융점 결정이 함유되어 이루어지는 반결정성 폴리머 수지를 주재료로 하는 수지를 사용하여 온도금제의 리드프레임을 인서트 성형한 표면 설치용 수지 패키지에, 비교예 5의 경화성 조성물을 충전하여 60℃/1 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 170℃/10 분간 가열하였다. 비교예 5의 경화성 조성물에 의해 충전된 패키지는 경화 종료 후, 수지와 패키지가 전체수의 7 할에 있어서 측면 박리가 관측되었다.
- [0597] (E) 성분에 봉산에스테르를 사용한 본 발명의 경화성 조성물은 측정예 4 및 6보다 높은 강도와 신도를 갖고, 또한 고온 하 조건 하에서 착색이 적은 경화물을 제공할 수 있음을 알 수 있다. 또한 측정예 7보다 LED 패키지에 있어서 양호한 접착성도 가짐을 알 수 있다. 한편, 측정예 8 및 측정예 9로부터, 제 1 본 발명의 효과를 발현하기 위해서는 (D) 성분과 (E) 성분 중 어느 일방만 사용하는 것만으로는 불충분한 것, 측정예 7과의 비교에 의해 (D) 성분과 (E) 성분을 조합하여 사용하는 것이 제 1 본 발명의 효과 발현에는 중요함을 알 수 있다.
- [0598] (실시예 18)
- [0599] 본 실시예에서는, 한 쌍의 외부 전극이 상면에 형성된 유리 에폭시 수지 기판과 그 유리 에폭시 수지 기판 상에 형성되는 몰드 부재의 접촉면을 100%로 하고, 외부 전극과 몰드 부재의 접촉면을 75%로 특정하여 이루어지는 발광 다이오드를 형성한다.
- [0600] 본 실시예의 발광 다이오드는 몰드 부재의 접촉면 전체에 있어서 외부 전극과의 접촉면의 비율을 50% 이상 90% 이하로 특정하는 동시에, 상기 몰드 부재에, 흡습률이 낮은 본 발명의 경화성 조성물을 사용함으로써, 상기 몰드 부재 저면과의 계면의 밀착성이 강화되어, 혹독한 사용환경 하에서도 높은 신뢰성을 유지하는 것이 가능한 발광 다이오드가 얻어진다.
- [0601] 최근, 표면 설치형 발광 다이오드의 사용이 확산되고, 전기기기의 소형화, 고밀도화가 실현되어 있다. 이러한 표면 설치형 발광 다이오드는 크립 맵납이 인쇄된 회로 기판 상에 탑재되고, 이들을 일괄해서 적외선 가열로

인 리플로 장치를 통과시킴으로써, 상기 크립 땀납을 용융 고착시킨다. 또한 현재, 환경 문제로부터, 사용하는 땀납에 납이 함유되어 있지 않은 것이 바람직하고, 이러한 납 성분이 없는 땀납의 용점은 매우 높아, 발광 다이오드에 요구되는 내열 온도는 더욱 높아지고 있다.

[0602] 특히, 발광 다이오드의 경우, 외부 전극의 표면에는 탑재되는 발광 소자로부터의 빛을 양호하게 외부로 빼내기 위해, 광반사율이 높은 귀금속막이 형성되어 있다. 이러한 귀금속은 표면에 산화막이 형성되지 않기 때문에, 수지 성분과의 밀착력이 낮다고 생각된다. 외부 전극이 상면에 형성된 수지 기판과 그 수지 기판 상에 형성된 몰드 부재의 접촉면을 100% 로 한 경우에 있어서, 상기 외부 전극과 상기 몰드 부재의 접촉면이 50% 이상인 경우, 패키지 개구부 저면과 몰드 부재 저면의 밀착력이 부족하여 발광 다이오드에 치명적 기능을 부여할 정도의 박리가 발생하는 경향이 있다.

[0603] 그래서, 외부 전극과의 접촉 성능을 향상시키는 것을 목적으로 하여, 분자 내에 다수의 수산기를 갖는 화학 구조 또는 경화 후에 수산기를 생성하는 화학구조를 구비한 에폭시 수지를 사용하는 것이 생각되지만, 에폭시 수지로 이루어지는 몰드 부재를 구비하는 발광 다이오드를, 온도 환경이 혹독한 조건 하에서 리플로 땀납 설치하면 몰드 부재와 외부 전극의 계면 박리가 많이 발생하는 경향이 있다.

[0604] 몰드 부재의 흡습성이 높은 경우, 외기와 접하고 있는 몰드 부재 표면에서 흡습된 수분이 내부의 외부 전극과 접하고 있는 몰드 부재 저면까지 확산되어, 몰드 부재와 외부 전극의 계면에 수분이 개재한다고 생각된다. 이것 때문에, 외부 전극과 몰드 부재의 계면에서의 밀착성이 양호한 발광 다이오드이더라도, 상기 계면에 수분이 개재하는 경우, 고온에 노출됨으로써 상기 계면에 존재하는 수분이 수증기 폭발을 일으켜, 상기 계면에 박리가 생긴다고 생각된다. 이것을 억제하기 위해서는 보관 조건이 엄격해질 수밖에 없다.

[0605] 한편, 몰드 부재와 패키지의 박리 정도는 상기 기술한 바와 같이 몰드 부재와 외부 전극의 접촉면에 의존한다고 할 수 있다. 그래서, 상기 개구부 저면에 있어서 노출되는 외부 전극의 면적을 가능한 한 삭감함으로써, 몰드 부재와 패키지의 밀착성을 높이는 것이 생각되고 있다.

[0606] 그러나, 외부 전극의 면적을 극단적으로 감소시키면, 방열성이 저하되기 때문에, 출력이 높은 발광 소자를 신뢰성 높게 탑재하는 것이 어려워진다. 또한, 몰드 부재와의 접촉면에서, 외부 전극보다 광반사율이 작은 수지 부의 점유 면적이 커지면 몰드 부재 내부에 배치되는 발광 소자의 광 추출 효율이 저하된다. 또한, 외부 전극의 면적이 작아지면 복수의 발광 소자를 탑재시켜 도통을 취하기는 어렵고, 발광 장치의 다기능화가 불가능하게 된다.

[0607] 본 발명에서는 내열성, 접착성 양호, 및 낮은 흡습성을 동시에 만족하는 경화성 조성물의 경화물인 몰드 부재를 사용함으로써, 다기능화를 손상하지 않고 높은 신뢰성을 유지할 수 있는 발광 다이오드를 제공하는 것을 가능하게 한다.

[0608] (실시예 19)

[0609] 본 실시예에서 사용되는 패키지가, 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 구비하고, 상기 저면의 면적을 100% 로 한 경우에 있어서, 저면에서 노출되는 외부 전극의 점유 면적이 75% 인 것 이외에는 실시예 18 과 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성하면 동일한 효과가 얻어진다.

[0610] 본 실시예의 발광 다이오드는 몰드 부재의 접촉면 전체에 있어서 외부 전극과의 접촉면의 비율을 50% 이상 90% 이하로 특정함과 동시에, 상기 몰드 부재에, 흡습률이 낮은 본 발명의 경화성 조성물을 사용함으로써, 수지 패키지와 몰드 부재 저면의 계면의 밀착성이 강화되어, 혹독한 사용환경 하에서도 높은 신뢰성을 유지할 수 있는 가능한 발광 다이오드가 얻어진다.

[0611] (실시예 20)

[0612] 패키지 개구부의 저면에 있어서, 양의 외부 전극과 음의 외부 전극의 각 단부가 소정의 간격을 사이에 두고 노출되어 있고, 또한 각 외부 전극에 있어서 패키지의 성형 수지가 노출되어 이루어지는 적어도 한 쌍의 수지 노출부가 형성되어 있는 것 이외에는 실시예 19 와 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성한다. 이러한 패키지는 상기 수지 노출부를 형성하지 않는 경우와 비교하여, 상기 개구부를 밀봉하는 몰드 부재와 패키지의 접합강도를 강하게 할 수 있다. 또한, 그 한 쌍의 노출부는 각 외부 전극의 대향하는 일단면에 수직인 중심선의 축에 대하여 좌우대칭으로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 그럼으로써 발광 장치의 지향 특성을 좌우대칭으로 할 수 있다. 또한, 이 수지 노출부는 외부 전극에 랜싱 등을 형성하여 그 랜싱 등의 내부에 성형 수지가 형성되어 이루어지는 것으로, 그럼으로써, 외부 전극과 성형 수지를 강고히 고정할 수 있고, 이들의 박리도

방지할 수 있다.

[0613] (실시예 21)

[0614] 본 실시예에서는 열경화성 부재 중에 고융점 결정이 함유되어 이루어지는 반결정성 폴리머 수지 기관 상에 에칭에 의해 한 쌍의 동박 패턴을 형성시킴으로써, 리드 전극을 갖는 기관을 형성하는 것 이외에는 실시예 18 과 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성하면 더욱 신뢰성이 높은 발광 다이오드가 얻어진다. 또, 본 명세서에 있어서, 반결정성 폴리머 수지란 결정화도가 10wt%~60wt% 인 폴리머를 말한다. 본 실시예에서 사용하는 반결정성 폴리머 수지는 용점 280℃, 유리 전이 온도 100℃ 의 결정화도가 25wt% 인 방향족 폴리프탈아미드이다. 이와 같이, 유리 전이 온도가 낮은 수지로 이루어지는 패키지는 등방성 재료임과 동시에 흡습률이 낮기 때문에, 열응력에 의한 몰드 부재와의 박리를 억제할 수 있다. 또한, 반결정성 폴리머 수지 중에, 목적에 따라 여러 가지의 첨가제를 함유할 수 있다. 예를 들어, 반사성 향상 재료가 되는 산화티탄, 기계적 강도의 향상제가 되는 유리 섬유, 이형제가 되는 파라핀 왁스, 난연제가 되는 브롬화제를, 바람직하게 함유시킬 수 있다.

[0615] 또한, 본 실시예에 한정되지 않고, 적어도 몰드 부재가 형성되어 있는 표면을, 종래부터 사용되고 있는 여러 가지의 세정 방법으로 세정한 후에 몰드 부재를 형성하면 보다 각 부재 사이의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0616] 또한, 반결정성 폴리머 수지에 대한 액체의 접촉각은 액정 폴리머에 대한 그것보다 작고 (접촉각 69.3), 반결정성 폴리머 수지의 표면 에너지는 크다. 그럼으로써, 반결정성 폴리머 수지로 이루어지는 고체 표면은 액정 폴리머로 이루어지는 고체 표면보다 본 발명의 경화성 조성물과 습윤성이 양호하다고 할 수 있다. 따라서, 반결정성 폴리머로 이루어지는 패키지와 본 발명의 경화성 조성물로 이루어지는 몰드 부재의 밀착성은 양호해진다. 예를 들어, 몰드 수지를 충전하여 경화 공정에서의 냉각시에 패키지와 몰드 수지의 계면에 박리가 발생하는 경우가 있지만, 반결정성 폴리머인 방향족 폴리아미드에서는 결정성 폴리머와 비교하여 계면박리는 매우 적다.

[0617] 또, 몰드 부재가 접하여 형성되는 수지 기관 또는 패키지가 되는 재료의 접촉각을 측정하기 위해서는 교와 계면화학 (주) 접촉각계 CA-X150 형 (액체 시료는 순수이다) 을 사용할 수 있다.

[0618] (실시예 22)

[0619] 본 실시예에서는 패키지의 성형 수지로서 열경화성 부재 중에 고융점 결정이 함유되어 이루어지는 반결정성 폴리머 수지를 주재료로 하는 조성물을 사용하는 것 이외에는 실시예 19 와 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성한다.

[0620] 본 실시예에서 얻어진 발광 다이오드를, 상온 25℃ 하에서 순방향 전류를 40mA 투하하여 출력과 경과 시간의 관계를 측정하면 1000 시간 경과 후에도 출력의 저하는 생기지 않는다. 또한, 85℃ 85% 의 고온 고습하에서 순방향 전류를 10mA 투하하여 출력과 경과 시간의 관계를 측정하면 700 시간 경과 시점까지 출력은 유지된다. 1000 시간 경과 시점에서도 상대 출력은 90% 이상이다. 또한, 본 실시예의 발광 다이오드를 설치 기관에 Pb 성분이 없는 도전 부재로 설치하여, 260℃ 하에 약 10 초간의 리플로 공정을 실시하면 2 사이클, 나아가서는 3 사이클의 리플로 공정을 실시하더라도 출력의 저하는 생기지 않는다. 이와 같이, 본 실시예의 발광 다이오드는 혹독한 보관 조건이나 설치 조건, 및 사용 조건에 있어서도 높은 신뢰성을 유지할 수 있다.

[0621] 또한, 상기 리플로 공정을 1 사이클 실시한 발광 다이오드의 몰드 부재 표면을 세정액으로 세정한 후, 적색 염색 침투 살상제 잉크 (NEW MICRO-CHECK (주) 코자이) 를 스프레이하고 약 3 시간 방치하면 몰드 부재와 패키지 개구부에 노출된 외부 전극과의 전체 접촉면 100% 중, 적색으로 염색되어 있는 면적은 50% 미만이다. 그럼으로써, 본 실시예의 발광 다이오드는 상기 리플로 공정에 있어서도 치명적 기능을 받을 정도의 박리는 발생하지 않고 높은 신뢰성을 갖고 있다고 할 수 있다.

[0622] (실시예 23)

[0623] 패키지의 개구부 내의 외부 전극 상에, 발광 소자의 반도체층을 그 반도체 적층방향으로 사이에 두고 형성되는 한 쌍의 전극을 구비하는 발광 소자를 도전부재를 통해 탑재시키는 것 이외에는 실시예 19 와 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성하면 실시예 19 와 동일한 효과가 얻어진다.

[0624] 외부 전극과 그 외부 전극 상에 탑재된 상기 발광 소자와의 계면의 박리는 그 소자를 덮는 몰드 부재의 열팽창에 기인한다. 본 실시예와 같이, 외부 전극과 그 외부 전극 상에 탑재되는 발광 소자와의 계면에서 도통이 얻어지고 있는 경우, 상기 계면의 박리는 점등시키지 않는 것으로 이어진다. 그러나 본 실시예에서는 본 발

명의 경화성 조성물과 패키지를 조합함으로써, 몰드 부재의 열팽창을 억제하여 내부에 배치된 발광 소자와 외부 전극의 박리를 방지할 수 있다.

[0625] (실시예 24)

[0626] 상기 패키지의 개구부 내에 노출된 외부 전극 상에, 상기 발광 소자와 함께 보호소자로서 제너 다이오드를 탑재시킨 후 몰드 부재를 형성하는 것 이외에는 실시예 19 와 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성한다. 본 실시예에서 사용되는 패키지는 개구부 저면에 있어서 노출되는 외부 전극의 면적은 75% 이고, 외부 전극 상에 복수개의 소자를 탑재하는 것이 충분히 가능함과 동시에, 본 발명의 경화성 조성물로 상기 개구부 내에 몰드 부재를 형성함으로써, 상기 외부 전극과 각 소자의 계면의 밀착성을 유지할 수 있다. 그럼으로써, 발광 소자와 함께 보호소자를 탑재시킴으로써, 더욱 발광 장치의 신뢰성을 높일 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 발광 다이오드에, 상기 전처리 및 흡습실험을 하면 실시예 18 과 동일한 효과가 얻어진다. 이와 같이, 본 발명의 발광 다이오드는 본 실시예와 같이 복수개의 소자를 탑재시키더라도 각 구성 부재 사이에 박리가 생기는 일없이 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0627] (실시예 25)

[0628] 패키지의 개구부 내에 노출된 외부 전극 상에, 발광 소자로서 상기 발광 소자의 구성을 갖는 청색발광 LED, 녹색발광 LED, 및 GaAs 계 반도체층을 사이에 두고 한 쌍의 전극이 형성되어 이루어지는 적색발광 LED 를 탑재시키는 것 이외에는 실시예 18 과 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성하면 실시예 18 과 동일한 효과가 얻어진다. 이와 같이, 복수개의 발광 소자를 갖는 발광 다이오드에 있어서, 특히 각각의 발광색이 보색관계에 있는 경우, 적어도 1 개의 발광 소자의 도통이 끊어져 버리면 발광 다이오드의 발광면에서 관측되는 발광색이 크게 변화하여 버린다. 그러나, 본 실시예에서는 흡습성이 적고 또한 접착성이 우수한 본 발명의 경화성 조성물로 이루어지는 몰드 부재와, 몰드 부재와의 밀착성을 높일 수 있는 패키지를 조합함으로써, 상기 GaAs 계 발광 소자의 저면측에 형성된 전극과 상기 외부 전극의 도통 접합 계면의 박리를 방지할 수 있어 광학 특성 및 신뢰성이 우수한 발광 다이오드가 얻어진다.

[0629] (비교예 6)

[0630] 에폭시 수지로 이루어지는 몰드 부재를 형성하는 것 이외에는 실시예 22 와 동일하게 하여 발광 다이오드를 형성하고, 실시예 22 와 동일하게 상온 25℃ 하에서 순방향 전류를 40mA 투하하여 출력과 경과 시간의 관계를 측정하면 경과 시간과 함께 출력은 저하되어 1000 시간 경과시의 상대출력은 45% 가 된다. 또한, 85℃ 85% 의 고온고습 하에서 순방향 전류를 10mA 투하하여 출력과 경과 시간의 관계를 측정하면 600 시간 경과시의 상대출력은 60%, 1000 시간 경과시점에는 38% 로까지 저하된다. 또한, 본 비교예 5 의 발광 다이오드를 설치기관에 Pb 성분이 없는 도전부재로 설치하여 260℃ 하에 약 10 초간의 리플로 공정을 실시하면 1 사이클의 리플로 공정에 있어서 상대출력은 88% 로까지 감소한다. 또한, 2 사이클 시점에서는 82% 로까지 감소한다. 요컨대, 설치기관에 있어서 주면측에 비교예 6 의 발광 다이오드를 탑재시켜 제 1 리플로 실시한 후, 배면측에 다른 발광 장치 또는 히트 싱크 등을 장착하여 제 2 리플로를 실시하는, 양면 리플로를 실시하면 비교예 6 의 발광 다이오드의 출력은 크게 저하된다고 할 수 있다. 이러한 출력의 저하는 몰드 부재와 패키지 개구부 저면과의 박리에 기인하는 것으로, 박리부에 발광 소자로부터의 빛이 가두어져 광 추출 효과가 저하되는 동시에 몰드 부재가 국소적으로 열화가 촉진되기 때문인 것으로 생각된다.

[0631] 또한, 실시예 22 와 동일하게 하여 상기 리플로 공정을 1 사이클 실시한 발광 다이오드의 몰드 부재표면을 세정액으로써 세정한 후, 적색 염색 침투 살상제 잉크 (NEW MICRO-CHECK (주) 코자이) 를 스프레이하여 약 3 시간 방치하면 몰드 부재와 패키지 개구부에 노출된 외부 전극과의 전체 접촉면 100% 전부가 적색으로 염색된다. 이것에 의해, 비교예 5 의 발광 다이오드는 몰드 부재와 패키지 개구부 저면이 완전히 박리되어, 리플로 공정의 열처리에 의해 치명적 기능을 부여하기에 충분한 손상을 받았다고 할 수 있다.

[0632] (비교예 7)

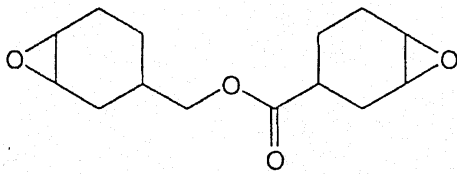
[0633] 액정 폴리머로 이루어지는 몰드 부재를 형성하는 것 이외에는 실시예 22 와 동일하게 발광 다이오드를 형성하면 몰드 부재와 패키지 개구부의 측벽 부분은 양호하게 밀착되지만, 몰드 부재와 패키지의 개구부의 저면부분은 밀착성이 약하다. 이것은 액정폴리머가 이방성 재료인 것에 기인하고 있다고 생각된다. 외부 전극을 인서트 성형하여 이루어지는 수지 패키지는 외부 전극을 성형용 금형에 삽입하고, 성형 수지 주입 게이트를 통해 성형 수지를 부어 넣어 외부 전극과 성형 수지를 일체로 성형하여 얻어진다. 이 성형 수지로서 이방성 재료를 사용하면 성형 수지의 유동방향으로 결정화가 진행되기 때문에, 형성된 패키지의 결정은 패키지의 X 축 방향과

Y 축 방향, 요컨대 개구부의 측벽과 저면에서는 이방성이 된다. 본 실시예에 있어서의 패키지는 회로 기판과 대향하는 저면측에 성형 수지 주입 게이트를 갖고 있기 때문에, 등방성 재료인 몰드 부재와 패키지 개구부의 저면부분은 밀착성이 약하다.

[0634] (실시예 26)

[0635] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 750mg 및 하기에 나타내는 에폭시기 함유 화합물 3.0g, 그리고 (E) 성분으로서 붕산트리메틸 150mg 을 사용하였다.

[0636]

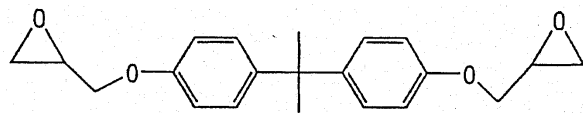


[0637] 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 180℃/30 분간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻는다.

[0638] (실시예 27)

[0639] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 12.04g, (B) 성분으로서 합성예 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 90mg, (D) 성분으로서 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 750mg 및 하기에 나타내는 에폭시기 함유 화합물 3.0g, 및 (E) 성분으로서 붕산트리메틸 150mg 을 사용하였다.

[0640]



[0641] 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 (E) 성분을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, (D) 성분 및 1-에티닐-1-시클로헥산을 90mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간, 180℃/30 분간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0642] (측정예 10)

[0643] 실시예 26, 27, 비교예 1 및 2 에서 조제한 1 액 혼합물을 알루미늄판 (A-1050P) 에 약 20 μ m의 도막을 제작하여 120℃ 에서 1 시간 가열하였다. 광학 재료는 무색 투명하였다. 실온까지 냉각후, JIS K 5400 바둑판 눈금 테이프법에 근거하여 부착성 시험을 실시하였다 (가로세로 2mm 의 바둑판 눈금을 25 개). 얻어진 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0644] (측정예 11)

[0645] 실시예 26, 27 비교예 1 및 2 에서 얻어진 경화물을 스가 시험기 M6T 형 미터링 웨더 미터 (블랙 패널 온도 120℃, 조사 강도: 50MJ/m²) 를 사용하여 내열 내광성 시험을 실시하여, 시험 전후의 착색 상태 및 470nm 광선 투과율을 분광 광도계 (U-3300, 히타치) 를 사용하여 측정하였다. 얻어진 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 6

[0646]

		실시예 26	실시예 27	비교예 1	비교예 2
알루미늄 기반에서의 바둑판 눈금 시험		○	○	▲	×
내열 내광성 시험 전	착색 상태	무색 투명	무색 투명	무색 투명	무색 투명
	470nm 광선 투과율	88.0%	89.0%	89.68%	90.21%
내열 내광성 시험 후	착색 상태	미황색 투명	미황색 투명	미황색 투명	미황색 투명
	470nm 광선 투과율	85.0%	85.0%	84.26%	89.45%
· 바둑판 눈금 시험의 평가 ○: 박리되지 않음 ▲: 박리 면적 50% 이상 △: 박리 면적 50% 이하 ×: 100% 박리					

[0647]

표 6 으로부터, 본 발명의 경화성 조성물은 접착성이 우수하고, 열·광열화에 의한 착색이 없어 고내열 내광성을 갖고 있는 것을 알 수 있다.

[0648]

(실시예 28)

[0649]

(A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 10.3g 및 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트 2.75g ((A) 성분의 21 중량%), (B) 성분으로서 합성에 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 93mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 알루미늄트리스 (에틸아세토아세테이트) (카와켄 파인 케미컬, 상품명: ALCH-TR) 310mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, 1-에티닐-1-시클로hex산을 93mg 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 1.55g 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0650]

(실시예 29)

[0651]

(A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 7.23g 및 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트 7.70g ((A) 성분의 52 중량%), (B) 성분으로서 합성에 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 99mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 알루미늄트리스 (에틸아세토아세테이트) (카와켄 파인 케미컬, 상품명: ALCH-TR) 329mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, 1-에티닐-1-시클로hex산을 99mg 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 1.64g 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하여 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0652]

(실시예 30)

[0653]

(A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 7.23g 및 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트 7.70g ((A) 성분의 52 중량%), (B) 성분으로서 합성에 1 의 반응물 (B1) 17.96g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3 wt% 함유) 99mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 붕산트리메틸 164mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, 1-에티닐-1-시클로hex산을 99mg 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 822mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃

/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0654] (실시예 31)

[0655] (A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 6.06g 및 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트 9.67g ((A) 성분의 61 중량%), (B) 성분으로서 합성에 1 의 반응물 (B1) 18.07g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 103mg 을 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 붕산트리메틸 171mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 또한, 상기 (B) 성분, 1-에티닐-1-시클로헥산을 103mg 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 857mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 연속하여 가열하고, 180℃/30 분 후가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

[0656] (측정에 12)

[0657] 실시예 28~31 에서 얻어진 시료에 대해 인장 탄성률 및 인장 신도를 평가하였다. 시험편은 두께 3mm 의 판상 경화물로부터 6 × 55 × 3mm 의 가는 직사각형 모양으로 잘라내고, r = 1.0mm 깊이 1mm 의 U 노치를 장변 방향의 중앙 부근에 양측으로부터 형성한 것으로 하였다. 측정은 23℃ 50% RH 의 환경 하에 놓인 오토그래프를 사용하고, 척간 거리를 15mm 로 하여 시험편의 U 노치부가 척간의 중앙 부근이 되도록 그 양단을 척으로 잡고 1mm/분의 속도로 인장 시험을 실시하였다. 얻어진 결과를 표 7 에 나타낸다.

표 7

[0658]

	인장 특성	
	강도 (MPa)	신도 (%)
실시예 28	28	4
실시예 29	30	5
실시예 30	31	6
실시예 31	26	6

[0659] 표 7 로부터, 본 발명의 경화물은 높은 인장 강도·신도를 갖고, 인성이 높은 것을 알 수 있다.

[0660] (측정에 13)

[0661] 실시예 28~31 에서 얻어진 시료에 대해, 초기 및 크세논 웨더 미터로 70 시간 조사에 의한 내광성 평가를 실시하였다. 시험 전후의 파장 470nm 에서의 광선 투과율을 평가하였다. 평가 장치는 스가 시험기 제조 수퍼 크세논 웨더 미터 (강우 18 분 + 조사 1 시간 42 분), 조사 조도 180W/m², 블랙 패널 온도 63℃, 습도 50% 의 조건에 있어서 70 시간 실시하였다. 투과율 측정 장치는 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-3300 을 사용하였다. 얻어진 결과를 표 8 에 나타낸다.

표 8

[0662]

	470nm 에서의 광선 투과율 (%)	
	초기	내광성 시험 후
실시예 28	88	89
실시예 29	85	86
실시예 30	89	88
실시예 31	89	88

[0663] 표 8 로부터, 본 발명의 경화물은 우수한 내광성을 갖는 것을 알 수 있다.

[0664] (실시예 32)

[0665] 실시예 31 에서 제조한 시트상 경화물을 적당한 형상으로 절단하여 캔타입용 금속캡에 형성된 광투과용 창 부분

에 고정한다. 한편으로, MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해 사파이어 기판 상에 형성한, Si와 Zn 이 도핑된 InGaN 활성층을 n 형과 p 형의 AlGaIn 클래드층 사이에 끼운 더블헤테로 구조의 발광 소자를 준비한다. 계속해서, 이 발광 소자를 캔타입용 금속의 스템에 탑재시킨 후, p 전극, n 전극을 각각의 리드에 Au 선으로 와이어 본딩한다. 이것을 상기 캔타입용 금속캡으로 기밀하게 밀봉한다. 이렇게 하여 캔타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0666] (실시예 33)

[0667] 세정한 사파이어 기판 상에 MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, Si 도핑의 n 형 전극이 형성되어 n 형 컨택트층이 되는 GaN 층, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, 다음에 발광층을 구성하는 배리어층이 되는 GaN 층, 우물층을 구성하는 InGaIn 층, 배리어층이 되는 GaN 층 (양자 우물 구조), 발광층 상에 Mg 가 도핑된 p 형 클래드층으로서 AlGaIn 층, Mg 가 도핑된 p 형 콘택트층 GaN 층을 차례로 적층시킨다. 에칭에 의해 사파이어 기판 상의 질화물 반도체에 동일면층에서, pn 각 컨택트층 표면을 노출시킨다. 각 컨택트층 상에, 스퍼터링법을 사용하여 Al 을 증착하여 양음 각 전극을 각각 형성시킨다. 완성된 반도체 웨이퍼를 스크라이브 라인을 그은 후, 외력에 의해 분할시켜 발광 소자인 발광 소자를 형성시킨다.

[0668] 표면에 은으로 도금된 철 함유 구리로 구성되는 마운트 리드의 컵 저면 상에, 다이본드 수지로서 에폭시 수지 조성물을 이용하여 상기 발광 소자를 다이본드한다. 이것을 170℃ 에서 75 분 가열하여 에폭시 수지 조성물을 경화시켜 발광 소자를 고정한다. 다음에, 발광 소자의 양음 각 전극과, 마운트 리드 및 이너 리드를 Au 선에 의해 와이어 본딩시켜 전기적 도통을 얻는다.

[0669] 실시예 31 과 동일하게 하여 조정한 경화성 조성물을 포탄형의 형틀인 캐스팅 케이스 내에 주입시킨다. 상기 발광 소자가 컵 내에 배치된 마운트 리드 및 이너 리드의 일부를 캐스팅 케이스 내에 삽입하여 100℃ 1 시간의 초기 경화를 실시한다. 캐스팅 케이스로부터 발광 다이오드를 발출하여 질소 분위기 하에서 120℃ 1 시간으로 경화를 실시한다. 그럼으로써 포탄형 등의 램프타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0670] (실시예 34)

[0671] 실시예 31 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.

[0672] 에칭에 의해 한 쌍의 동박 패턴을 유리 에폭시 수지 상에 형성시킴으로써, 리드 전극을 가진 기판을 형성한다. 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 유리 에폭시 수지 상에 다이본드한다. 발광 소자의 각 전극과, 각 리드 전극을 각각 Au 선으로 와이어 본딩하여 전기적 도통을 얻는다. 기판 상에 마스크겸 측벽으로서 관통 구멍이 뚫려 있는 유리 에폭시 수지를 에폭시 수지에 의해 고정 배치시킨다. 이 상태에서 진공 장치 내에 배치시킴과 동시에 발광 소자가 배치된 유리 에폭시 수지 기판 상에 경화성 조성물을 디스펜스하고, 관통 구멍을 이용하여 캐버티 내에 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 각 발광 다이오드칩마다 분할시킴으로써 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0673] (실시예 35)

[0674] 실시예 31 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.

[0675] 인서트 성형에 의해 PPS 수지를 사용하여 칩타입 발광 다이오드의 패키지를 형성시킨다. 패키지 내는 발광 소자가 배치되는 개구부를 구비하여 은도금한 구리판을 외부 전극으로서 배치시킨다. 패키지 내부에서 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 다이본드하여 고정한다. 도전성 와이어인 Au 선을 발광 소자의 각 전극과 패키지에 형성된 각 외부 전극에 각각 와이어 본딩하여 전기적으로 접속시킨다. 패키지 개구부 내에 몰드 부재로서 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 이렇게 하여, 칩타입 발광다이오드를 제작할 수 있다.

[0676] (실시예 36)

[0677] 실시예 28 에 기재된 방법으로 경질의 성형체를 제작한다.

[0678] 실시예 36 의 발광 다이오드는 청색계로 발광하는 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 그 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비한다. 이 몰드 부재에는 실시예 28 에 기재된 방법으로 제작된 경질의 성형체와, $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ 의 YAG 계 형광체를 사용한다. 이 실시예 28 의 경질의 성형체와, YAG 계 형광체를 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을, 발광 소자를 배치하는 패키지의

개구부 내에 주입한다. 이 혼합물을 주입한 후, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 경화시켰다. 이것에 의해 백색계로 발광하는 발광 다이오드를 제작하였다.

[0679] (비교예 8)

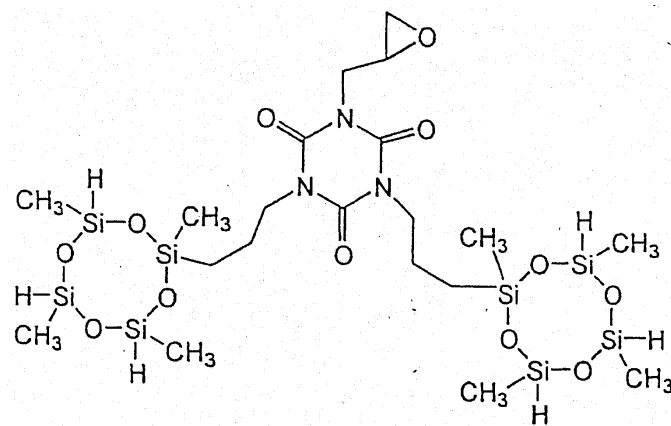
[0680] 실시예 36의 발광 다이오드와 동일한 방법에 의해, 본 발명의 경화성 조성물 대신에 에폭시 수지를 사용하여 발광 다이오드를 제작하였다. 그 에폭시 수지는 다이셀 화학공업 주식회사 제 (셀록사이드 2021P) 30g, 저펜 에폭시 레진 70g, 산신 화학공업 주식회사 제조 (선 SI-100L) 1g를 배합하여 사용하였다. 이 에폭시 수지와, 상기 조성의 YAG계 형광체를 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을, 발광 소자를 배치하는 패키지의 개구부 내에 주입한다. 에폭시 수지를 주입한 후, 열풍 건조기 속에서 90℃/3 시간, 150℃/4 시간 가열하여 경화시켰다. 이것에 의해, 비교예 8의 발광 다이오드를 제작하였다.

[0681] (접착성 시험)

[0682] 실시예 36의 발광 다이오드는 비교예 8의 발광 다이오드보다 높은 접착성을 갖고 있었다. 또한, 실시예 36의 발광 다이오드는 비교예 8의 발광 다이오드보다 높은 열충격성을 갖고 있었다.

[0683] (합성예 2)

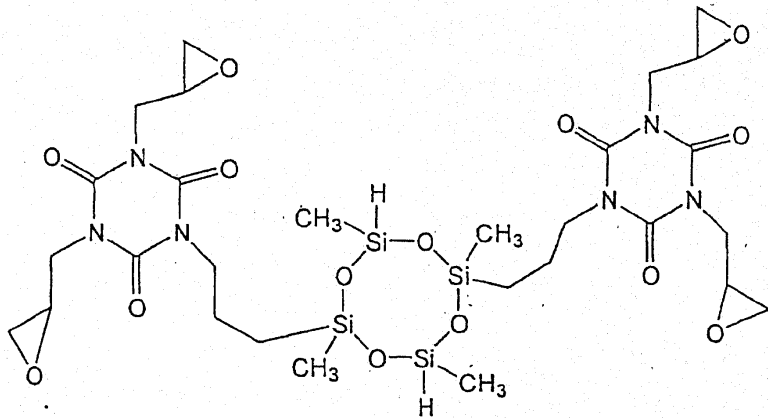
[0684] 5L의 세퍼러블 플라스크에 톨루엔 1.38kg 및 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 1.36kg을 첨가하고 내온이 100℃가 되도록 가열하였다. 거기에, 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트 300g, 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 1.36mL 및 톨루엔 300g의 혼합물을 적하하였다. 30 min으로 적하를 종료하였다. 적하 중, 내온이 109℃까지 상승하였다. 미반응의 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 및 톨루엔을 감압 증류 제거하였다. ¹H-NMR에 의해 이것은 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 SiH기의 일부가 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트와 반응한 것 (부분 반응물 B2라고 함, SiH가 : 8.7mmol/g)임을 알 수 있었다. 생성물은 혼합물이지만, 본 발명의 (B) 성분인 하기의 것을 주성분으로서 함유하고 있다. 또한, 본 발명의 (C) 성분인 백금비닐실록산 착물을 함유하고 있다.



[0685]

[0686] (합성예 3)

[0687] 1L의 세퍼러블 플라스크에 톨루엔 0.2kg 및 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 0.2kg을 첨가하여 내온이 100℃가 되도록 가열하였다. 거기에, 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트 234g, 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 0.50mL 및 톨루엔 234g의 혼합물을 적하하였다. 25 min으로 적하를 종료하였다. 적하 중, 내온이 106℃까지 상승하였다. 미반응의 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산 및 톨루엔을 감압 증류 제거하였다. ¹H-NMR에 의해 이것은 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산의 SiH기의 일부가 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트와 반응한 것 (부분 반응물 B3이라고 함, SiH가 : 3.9mmol/g)임을 알 수 있었다. 생성물은 혼합물이지만, 본 발명의 (B) 성분인 하기의 것을 주성분으로서 함유하고 있다. 또한, 본 발명의 (C) 성분인 백금비닐실록산 착물을 함유하고 있다.



(실시예 37)

(A) 성분으로서 트리알릴이소시아누레이트 6.68g 및 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트 7.11g, (B) 성분으로서 합성에 2 에서 얻어진 부분 반응물 (B2) 18.87g, (C) 성분으로서 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유) 98mg 사용하였다. 상기 (A) 성분, (C) 성분 및 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트) (카와켄 파인 케미컬, 상품명 : ALCH-TR) 327mg 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 A 액을 제작하였다. 상기 (B) 성분, 1-에티닐-1-시클로헥산을 98mg 및 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 1.63g 을 미리 혼합, 교반하여 혼합물 B 액을 제작하였다. 상기 혼합물 A 액과 혼합물 B 액을 혼합하고, 교반·탈포를 실시하여 1 액 혼합물로 하였다. 그 1 액 혼합물을 2 장의 유리판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 시트를 스페이서로 하여 끼워넣어 제조된 셀에 붓고, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

(실시예 38)~(실시예 45)

표 9 의 배합표에 근거하여 배합을 실시하여 실시예 37 과 동일한 조건에서 경화를 실시함으로써 투명한 경질의 성형체를 얻었다.

표 9

	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45
(혼합물 A 액)									
TAIC ¹⁾ (g)	6.68	3.04	6.68	4.45	3.32	2.53	1.33	6.13	1.67
DA-MGIC ²⁾ (g)	7.11	12.93	7.11	4.74	6.56	10.77	12.70	-	7.12
PTVTS ³⁾ (mg)	98	105	98	65	67	87	89	75	83
ALCH-TR ⁴⁾ (mg)	327	348	-	-	-	-	-	-	-
B(OMe) ₃ (g)	-	-	0.16	0.22	0.23	0.15	0.15	0.13	0.14
(혼합물 B 액)									
부분 반응물 (B2) (g)	18.87	18.87	18.87	12.58	12.58	15.72	15.72	-	-
부분 반응물 (B3) (g)	-	-	-	-	-	-	-	18.87	18.87
1-ECH ⁵⁾ (mg)	98	105	98	65	67	87	89	75	83
A-187 ⁶⁾ (g)	1.63	1.74	0.82	1.09	1.12	0.73	0.74	0.63	0.69
1) 트리알릴이소시아누레이트, 닛폰 화성 2) 디알릴모노글리시딜이소시아누레이트, 시코쿠 화성 3) 백금비닐실록산 착물의 자일렌 용액 (백금으로서 3wt% 함유), OMG Precious Metals Japan 4) 카와켄 파인 케미컬 5) 1-에티닐-1-시클로헥산을, Aldrich 6) γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 닛폰 유니카									

[0694] (측정예 14)

[0695] 실시예 37~45 에서 얻어진 시료에 대해 인장 탄성률 및 인장 신도를 평가하였다. 시험편은 두께 3mm 의 판상 경화물로부터 $6 \times 55 \times 3\text{mm}$ 의 가는 직사각형 모양으로 잘라내고, $r = 1.0\text{mm}$ 깊이 1mm 의 U 노치를 장변 방향의 중앙 부근에 양측으로부터 형성한 것으로 하였다. 측정은 23°C 50% RH 의 환경 하에 놓인 오토그래프를 사용하고, 척간 거리를 15mm 로 하여 시험편의 U 노치부가 척간의 중앙 부근이 되도록 그 양단을 척으로 잡고 1mm/분의 속도로 인장 시험을 실시하였다. 얻어진 결과를 표 10 에 나타낸다.

표 10

[0696]

	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45
인장 강도 (MPa)	31.6	35.1	43.1	39.4	42.9	53.3	52.3	56.5	53.4
신도 (%)	5.8	4.9	7.3	10.6	14.7	12.2	9.4	10.3	11.3

[0697] 표 10 으로부터, 본 발명의 경화물은 높은 인장 강도 · 신도를 갖고, 인성이 높은 것을 알 수 있다.

[0698] (측정예 15)

[0699] 실시예 37~45 에서 얻어진 시료에 대해 파장 470nm 에서의 광선 투과율을 측정하였다. 투과율 측정 장치는 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-3300 을 사용하였다. 얻어진 결과를 표 11 에 나타낸다.

표 11

[0700]

	실시예 37	실시예 38	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45
광선 투과율 (%)	87	87	90	90	90	90	90	90	90

[0701] 표 11 로부터, 본 발명의 경화물은 비교예에서 얻어진 경화물과 동등한 높은 광선 투과율을 갖는 것을 알 수 있다.

[0702] (실시예 46)

[0703] 실시예 37 에서 제조한 시트상 경화물을 적당한 형상으로 절단하여 캔타입용 금속캡에 형성된 광투과용 창 부분에 고정한다. 한편으로, MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해 사파이어 기판 상에 형성한, Si 와 Zn 이 도핑된 InGaN 활성층을 n 형과 p 형의 AlGaN 클래드층 사이에 끼운 더블헤테로 구조의 발광 소자를 준비한다. 계속해서, 이 발광 소자를 캔타입용 금속의 스템에 탑재시킨 후, p 전극, n 전극을 각각의 리드에 Au 선으로 와이어 본딩한다. 이것을 상기 캔타입용 금속캡으로 기밀하게 밀봉한다. 이렇게 하여 캔타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.

[0704] (실시예 47)

[0705] 세정한 사파이어 기판 상에 MOCVD (유기 금속 기상 성장) 법에 의해, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, Si 도핑의 n 형 전극이 형성되어 n 형 컨택트층이 되는 GaN 층, 도핑하지 않은 질화물 반도체인 n 형 GaN 층, 다음에 발광층을 구성하는 배리어층이 되는 GaN 층, 우물층을 구성하는 InGaN 층, 배리어층이 되는 GaN 층 (양자 우물 구조), 발광층 상에 Mg 가 도핑된 p 형 클래드층으로서 AlGaN 층, Mg 가 도핑된 p 형 컨택트층인 GaN 층을 차례로 적층시킨다. 예칭에 의해 사파이어 기판 상의 질화물 반도체에 동일 면측에서, pn 각 컨택트층 표면을 노출시킨다. 각 컨택트층 상에, 스퍼터링법을 사용하여 Al 을 증착하여 양음 각 전극을 각각 형성시킨다. 완성된 반도체 웨이퍼를 스크라이브 라인을 그은 후, 외력에 의해 분할시켜 발광 소자인 발광 소자를 형성시킨다.

- [0706] 표면에 은으로 도금된 철 함유 구리로 구성되는 마운트 리드의 컵 저면 상에, 다이본드 수지로서 에폭시 수지 조성물을 이용하여 상기 발광 소자를 다이본드한다. 이것을 170℃ 에서 75 분 가열하여 에폭시 수지 조성물을 경화시켜 발광 소자를 고정한다. 다음에, 발광 소자의 양음 각 전극과 마운트 리드 및 이너 리드를 Au 선에 의해 와이어 본딩시켜 전기적 도통을 얻는다.
- [0707] 실시예 37 과 동일하게 하여 조제한 경화성 조성물을 포탄형의 형틀인 캐스팅 케이스 내에 주입시킨다. 상기 발광 소자가 컵 내에 배치된 마운트 리드 및 이너 리드의 일부를 캐스팅 케이스 내에 삽입하여 100℃ 1 시간의 초기 경화를 실시한다. 캐스팅 케이스로부터 발광 다이오드를 발출하여 질소 분위기 하에서 120℃ 1 시간으로 경화를 실시한다. 그럼으로써 포탄형 등의 램프타입의 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0708] (실시예 48)
- [0709] 실시예 37 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.
- [0710] 예칭에 의해 한 쌍의 동박 패턴을 유리 에폭시 수지 상에 형성시킴으로써, 리드 전극을 가진 기판을 형성한다. 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 유리 에폭시 수지 상에 다이본드한다. 발광 소자의 각 전극과, 각 리드 전극을 각각 Au 선으로 와이어 본딩하여 전기적 도통을 얻는다. 기판 상에 마스크검 측벽으로서 관통 구멍이 뚫려 있는 유리 에폭시 수지를 에폭시 수지에 의해 고정 배치시킨다. 이 상태에서 진공 장치 내에 배치시키는 동시에 발광 소자가 배치된 유리 에폭시 수지 기판 상에 경화성 조성물을 디스펜스하고, 관통 구멍을 이용하여 캐버티 내에 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 각 발광 다이오드칩마다 분할시킴으로써 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0711] (실시예 49)
- [0712] 실시예 37 에 기재된 방법으로 경화성 조성물을 제작한다.
- [0713] 인서트 성형에 의해 PPS 수지를 사용하여 칩타입 발광 다이오드의 패키지를 형성시킨다. 패키지 내부에는 발광 소자가 배치되는 개구부를 구비하고, 은도금한 구리판을 외부 전극으로서 배치시킨다. 패키지 내부에서 발광 소자를 에폭시 수지를 사용하여 다이본드하여 고정한다. 도전성 와이어인 Au 선을 발광 소자의 각 전극과 패키지에 형성된 각 외부 전극에 각각 와이어 본딩하여 전기적으로 접속시킨다. 패키지 개구부 내에 몰드 부재로서 경화성 조성물을 충전한다. 이 상태에서, 100℃ 1 시간, 다시 150℃ 1 시간 경화시킨다. 이렇게 하여, 칩타입 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [0714] (실시예 50)
- [0715] 실시예 39 에 기재된 방법으로 경질의 성형체를 제작한다.
- [0716] 실시예 50 의 발광 다이오드는 청색계로 발광하는 발광 소자와, 그 발광 소자가 배치되는 저면과 측벽으로 이루어지는 개구부를 갖는 패키지와, 그 개구부를 밀봉하는 몰드 부재를 구비한다. 이 몰드 부재에는 실시예 39 에 기재된 방법으로 제작된 경질의 성형체와, $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ 의 YAG 계 형광체를 사용한다. 이 실시예 39 의 경질 성형체와, YAG 계 형광체를 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을, 발광 소자를 배치하는 패키지의 개구부 내에 주입한다. 이 혼합물을 주입한 후, 열풍 건조기 속에서 60℃/6 시간, 70℃/1 시간, 80℃/1 시간, 120℃/1 시간, 150℃/1 시간 가열하여 경화시켰다. 그럼으로써 백색계로 발광하는 발광 다이오드를 제작하였다.
- [0717] (비교예 9)
- [0718] 실시예 50 의 발광 다이오드와 동일한 방법에 의해, 본 발명의 경화성 조성물 대신에 에폭시 수지를 사용하여 발광 다이오드를 제작하였다. 그 에폭시 수지는 다이셀 화학공업 주식회사 제 (셀록사이드 2021P) 30g, 저팬 에폭시 레진 주식회사 제 (YX8000) 70g, 산신 화학공업 주식회사 제 (선에이드 SI-100L) 1g 을 배합하여 사용하였다. 이 에폭시 수지와, 상기 조성의 YAG 계 형광체를 균일하게 혼합한 후, 이 혼합물을, 발광 소자를 배치하는 패키지의 개구부 내에 주입한다. 에폭시 수지를 주입한 후, 열풍 건조기 속에서 90℃/3 시간, 150℃/4 시간 가열하여 경화시켰다. 그럼으로써, 비교예 9 의 발광 다이오드를 제작하였다.
- [0719] (발광 다이오드 구동 시험)
- [0720] 실시예 50 및 비교예 9 에 있어서 제작된 발광 다이오드를 사용하여 구동 시험을 실시하였다. 표 12 는 실시예 50 의 발광 다이오드 및 비교예 9 의 발광 다이오드를 소정의 조건 하, 구동 시험을 실시한 결과를 나타낸

다.

표 12

[0721]

	실온, 20mA 1000 시간 (%)	실온, 40mA 1000 시간 (%)	실온, 60mA 1000 시간 (%)	60℃, 90%, 20mA 1000 시간 (%)
실시예 50	108	107	80	100
비교예 9	90	62	21	60

[0722]

30℃/70% 에서 168 시간, 발광 다이오드를 방치, 흡습시킨 후, 리플로를 실시하여 설치시켰다. 그 설치 후, 소정의 온도 및 습도 하, 발광 다이오드의 구동 시험을 실시하였다.

[0723]

발광 다이오드의 구동 시험을 개략적으로 설명하면 발광 다이오드를 소정의 온도 및 습도에 있어서, 순방향 전류를 어느 일정량 투하하여 광출력과 경과 시간의 관계를 측정하였다. 리플로 직후의 광출력을 측정하여 그 측정치를 100% 로 하였다. 다음에, 1000 시간 통전하였을 때의 광출력을 측정하여 그 상대치를 나타낸다. 이 상대치가 높을수록 장시간의 보관 및 구동에 견딜수 있음을 나타낸다.

[0724]

우선, 실시예 50 의 발광 다이오드와 비교예 9 의 발광 다이오드를, 실온 하에서 순방향 전류를 20mA 투하하고 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 50 의 발광 다이오드가 비교예 9 의 발광 다이오드보다 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 50 의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.

[0725]

다음에, 실시예 50 의 발광 다이오드와 비교예 9 의 발광 다이오드를, 실온 하에서 순방향 전류를 40mA 투하하고 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 50 의 발광 다이오드가 비교예 9 의 발광 다이오드보다 매우 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 50 의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 발생시키지 않았다.

[0726]

다음에, 실시예 50 의 발광 다이오드와 비교예 9 의 발광 다이오드를, 실온 하에서 순방향 전류를 60mA 투하하고 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 50 의 발광 다이오드가 비교예 9 의 발광 다이오드보다 매우 높은 광출력을 나타내었다.

[0727]

또한, 실시예 50 의 발광 다이오드와 비교예 9 의 발광 다이오드를, 온도 60℃, 습도 90% 의 고온고습 하에 순방향 전류를 20mA 투하하고 1000 시간 경과 후의 광출력을 측정하였다. 그 결과, 실시예 50 의 발광 다이오드가 비교예 9 의 발광 다이오드보다 매우 높은 광출력을 나타내었다. 또한, 실시예 50 의 발광 다이오드는 광출력의 저하를 거의 발생시키지 않았다.

[0728]

이상의 시험 결과로부터, 본 발명의 발광 다이오드는 혹독한 보관 조건이나 설치 조건, 및 사용 조건에서도 높은 신뢰성을 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

산업상 이용 가능성

[0729]

본 발명의 발광 다이오드에 사용하는 경화성 조성물은 접착성이 우수하고, 높은 투명성을 갖는다. 또한 인성이 높고, 높은 투명성을 갖기 때문에 발광 다이오드용 몰드 부재로 사용할 수 있다.