

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 7월 28일 (28.07.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/090364 A2

(51) 국제특허분류:

C08L 83/04 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2011/000523

(22) 국제출원일: 2011년 1월 25일 (25.01.2011)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2010-0006700 2010년 1월 25일 (25.01.2010) KR
10-2011-0007455 2011년 1월 25일 (25.01.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여):
(주)LG 화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).

(72) 발명자: 곽

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 고민진 (KO, Min Jin) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 101동 605호, 305-721 Daejeon (KR). 문명선 (MOON, Myung Sun) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 2동 샘머리 아파트 105동 804호, 302-777 Daejeon (KR). 정재호 (JUNG, Jae Ho) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 삼성푸른아파트 112동 1102호, 305-727 Daejeon (KR). 최범규 (CHOI, Bum Gyu) [KR/KR]; 대전광역시 서구 삼천동 국화아파트 한신 601동 902호, 302-782 Daejeon (KR). 강대호 (KANG, Dae Ho) [KR/KR]; 대전광역시 서구 월평 3동 황실타운아파트 105동 1405호, 302-792 Daejeon (KR). 김민준 (KIM, Min Kyoun)

[KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 209-19 204호, 305-805 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 5층, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 경화성 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a curable composition. With the present invention, a curing substance can be provided which exhibits superior processability and workability, and which when cured shows outstanding light-extraction efficiency, cracking resistance, hardness, thermal shock resistance and adhesive properties, and does not give rise to whitening or the like and also prevents surface stickiness.

(57) 요약서: 본 발명은 경화성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은, 우수한 가공성 및 작업성을 나타내면서, 경화되어 뛰어난 광추출 효율, 균열 내성, 경도, 내열 충격성 및 접착성을 보이고, 백탁 등을 유발하지 않으며, 표면에서의 끈적임도 방지되는 경화물을 제공할 수 있다.



WO 2011/090364 A2

명세서

발명의 명칭: 경화성 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 경화성 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] ED(Light Emitting Diode), 특히 발광 파장이 약 250 nm 내지 550 nm인 청색 또는 자외선 LED로서, GaN, GaAlN, InGaN 및 InAlGaN과 같은 GaN 계열의 화합물 반도체를 이용한 고휘도 제품이 얻어지고 있다. 또한, 적색 및 녹색 LED를 청색 LED와 조합시키는 기법으로 고화질의 풀 컬러 화상의 형성도 가능해지고 있다. 예를 들면, 청색 LED 또는 자외선 LED를 형광체와 조합하여, 백색 LED를 제조하는 기술이 알려져 있다. 이와 같은 LED는 LCD(Liquid Crystal Display)의 백라이트 또는 일반 조명용 등으로 수요가 확대되고 있다.
- [3] LED용 봉지재로, 접착성이 높고 역학적인 내구성이 우수한 에폭시 수지가 폭넓게 이용되고 있다. 그러나, 에폭시 수지는 청색 내지 자외선 영역의 광에 대한 투과율이 낮고, 또한 내광성이 떨어지는 문제점이 있다. 이에 따라, 예를 들면, 특허문헌 1 내지 3 등에서는, 상기와 같은 문제점의 개량하기 위한 기술을 제안하고 있다. 그러나, 상기 문헌에서 개시하는 봉지재는, 내광성이 충분하지 못하다.
- [4] 저과장 영역에 대해 내광성이 우수한 재료로서, 실리콘 수지가 알려져 있다. 그러나, 실리콘 수지는 내열성이 떨어지고, 경화 후에 표면에서 끈적임이 나타나는 단점이 있다. 또한, 실리콘 수지가 LED의 봉지재로 효과적으로 적용되기 위해서는, 고굴절 특성, 균열 내성, 표면 경도, 접착력 및 내열 충격성 등의 특성이 확보될 필요가 있다.
- [5] (선행기술문헌)
- [6] (특허문헌)
- [7] 특허문헌 1: 일본특허공개 평11-274571호
- [8] 특허문헌 2: 일본특허공개 제2001-196151호
- [9] 특허문헌 3: 일본특허공개 제2002-226551호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은, (A) 하기 화학식 1의 평균 조성식으로 표시되는 선형 오르가노실록산 화합물; (B) 하기 화학식 2의 평균 조성식으로 표시되는 가교형 오르가노실록산 화합물; 및 (C) 하기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물을 포함하고, 하기 일반식 1 및 2의 조건을 만족하는 경화성 조성물에 관한 것이다.

[12] [화학식 1]

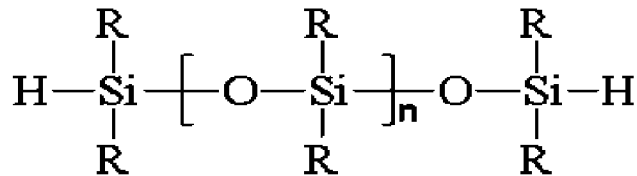
[13] $(R^1R^2R^3SiO_{1/2})_a(R^4R^5SiO_{2/2})_b(R^6SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

[14] [화학식 2]

[15] $(R^7R^8R^9SiO_{1/2})_e(R^{10}R^{11}SiO)_f(R^{12}SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$

[16] [화학식 3]

[17]



[18]

[19] [일반식 1]

[20] $|X_{(A)} - X_{(B)}| < 0.4$

[21] [일반식 2]

[22] $|X_{(B)} - X_{(C)}| < 0.4$

[23] 상기 화학식 1 내지 3에서, R^1 내지 R^{12} 는 각각 독립적으로, 알콕시, 히드록시기, 에폭시기 또는 1가의 탄화수소기를 나타내고, R^1 내지 R^6 중 하나 이상은 알케닐기이며, R^1 내지 R^6 중 하나 이상은 아릴기이고, R^7 내지 R^{12} 중 하나 이상은 알케닐기이며, R^7 내지 R^{12} 중 하나 이상은 아릴기이고, R은, 각각 독립적으로 수소, 에폭시기 또는 1가 탄화수소기를 나타내며, R 중 적어도 하나는 아릴기이고, a는 0 내지 0.5이며, b는 0.5 내지 0.98이고, c는 0 내지 0.2이며, d는 0 내지 0.1이고, e는 0 내지 0.5이며, f는 0 내지 0.3이고, g는 0.3 내지 0.85이며, h는 0 내지 0.2이고, n은 1 내지 10이며, $a+b+c+d$ 는 1이고, $e+f+g+h$ 는 1이며, $(a+b)/(a+b+c+d)$ 는 0.9를 초과하고, $(g+4h/3)/(e+2f)$ 는 2 내지 5이며, $g/(g+h)$ 는 0.85를 초과하고, 상기 일반식 1 및 2에서 $X_{(A)}$ 는 상기 (A) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (A) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타내고, $X_{(B)}$ 는 상기 (B) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (B) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타내며, $X_{(C)}$ 는 상기 (C) 수소 실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (C) 수소 실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타낸다.

[24]

[25] 이하, 본 발명의 경화성 조성물을 상세히 설명한다.

[26] 본 발명의 조성물은, (A) 실록산 화합물 및 (B) 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합된 알케닐기; 및 (C) 실록산 화합물에 포함되는 규소에 결합된 수소 원자의 반응에 의해 경화하는 조성물이다. 본 발명은 우수한 가공성과 작업성을 나타내고, 경화되어 뛰어난 균열 내성, 경도 특성, 내열 충격성 및 접착성을 나타내며, 고온 및/또는 고습 조건과 같은 가혹 조건에서도 백탁이나, 표면의

끈적임 등을 유발하지 않고, 가혹 조건 하에서도 장기 신뢰성이 우수한 경화성 조성물 또는 그 경화물을 제공할 수 있다.

- [27] 본 발명의 조성물은 상기 화학식 1의 평균 조성식으로 표시되는 (A) 선형 오르가노 실록산 화합물을 포함한다. 본 명세서에서 오르가노 실록산 화합물이 소정의 평균 조성식으로 표시된다는 것은, 상기 화합물이 소정의 평균 조성식으로 표시되는 단일의 실록산 화합물 성분을 포함하는 경우는 물론 2개 이상의 성분의 혼합물인 경우에 상기 각 성분의 조성의 평균이, 그 소정의 평균 조성식으로 표시되는 경우도 포함한다.
- [28] 상기 화학식 1의 평균 조성식에서 R^1 내지 R^6 는, 규소 원자에 직접 결합되어 있는 치환기이고, 각각 독립적으로 알콕시, 히드록시기, 에폭시기 또는 1가 탄화수소기를 나타내되, 적어도 하나 이상은 알케닐기이고, 또한 적어도 하나 이상은 아릴기를 나타낸다. 상기에서 1가 탄화수소기의 예로는, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알케닐기, 아릴기 또는 아릴알킬기를 들 수 있다. 상기에서 알콕시기 또는 1가 탄화수소기 등은 필요에 따라서 적절한 치환기에 의해 치환되어 있을 수도 있다.
- [29] 상기에서 알콕시기는 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 고리상 알콕시기일 수 있고, 바람직하게는 메톡시기, 에톡시기 또는 프로폭시기 등일 수 있다.
- [30] 상기에서 알킬기 또는 할로젠화 알킬기는 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8, 보다 바람직하게는 1 내지 4의 직쇄상, 분지상 또는 고리상 알킬기 또는 할로젠화 알킬기일 수 있고, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 클로로메틸기, 3-클로로프로필기 또는 3,3,3-트리플루오로프로필기일 수 있으며, 보다 바람직하게는 메틸기일 수 있다.
- [31] 또한, 상기에서 알케닐기는 탄소수 2 내지 12, 바람직하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 4의 알케닐기일 수 있고, 바람직하게는 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기 또는 헥세닐기일 수 있고, 보다 바람직하게는 비닐기일 수 있다.
- [32] 또한, 상기에서 아릴기는 탄소수 6 내지 18, 바람직하게는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있으며, 바람직하게는 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 및 나프틸기일 수 있고, 더욱 바람직하게는 페닐기일 수 있다.
- [33] 또한, 상기에서 아릴알킬기는, 탄소수 6 내지 19, 바람직하게는 탄소수 6 내지 13의 아릴알킬기이고, 바람직하게는, 벤질기 또는 페네틸기일 수 있다.
- [34] 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나는 알케닐기이고, 구체적으로는 상기 알케닐기는, 상기 실록산 화합물 (A)에 포함되어 있는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 규소 원자에 결합한 알케닐기(Ak)의 몰비(Ak/Si)가 0.02 내지 0.2, 바람직하게는 0.02 내지 0.15가 되도록 하는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ak/Si)를 0.02 이상으로 하여, 성분 (C)와의 반응성을 적절하게 유지하고, 미반응 성분이 경화물 표면으로 배어나오는 현상을 방지할 수 있다. 또한,

- 몰비(Ak/Si)를 0.2 이하로 조절하여, 경화물의 균열 내성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [35] 또한, 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁶ 중 적어도 하나는 아릴기, 바람직하게는 페닐기일 수 있다. 이에 따라 경화물의 굴절률 및 경도 특성 등을 효과적으로 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 아릴기, 바람직하게는 페닐기는, 실록산 화합물 (A)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, 상기 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.3 내지 1.3, 바람직하게는 0.4 내지 1.3가 되는 양으로 존재할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 1.3으로 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ar/Si)를 0.3 이상으로 조절하여, 경화물의 굴절률 및 경도 특성을 극대화할 수 있고, 또한 1.3 이하로 조절하여, 조성물의 점도 등도 적절하게 유지할 수 있다.
- [36] 본 발명에서 상기 화학식 1의 평균 조성식에서 a, b, c 및 d는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, 그 총합은 1이며, a는 0 내지 0.5이고, b는 0.5 내지 0.98이며, c는 0 내지 0.2이고, d는 0 내지 0.1이다. 본 발명에서는 경화물의 균열 내성을 극대화하기 위하여, 상기에서 (a+b)/(a+b+c+d)를 0.9 초과, 바람직하게는 0.95 초과, 범위로 조절할 수 있다. 또한, (a+b)/(a+b+c+d)의 상한은 예를 들면, 1일 수 있다.
- [37] 본 발명에서 상기 (A) 선형 실록산 화합물은, 25°C에서 점도가 1,000 mPa · s 내지 100,000 mPa · s, 바람직하게는 1,000 mPa · s 내지 50,000 mPa · s일 수 있다. 이 범위에서 조성물의 경화 전의 가공성 내지는 작업성과 경화 후의 경도 특성 등을 우수하게 유지할 수 있다.
- [38] 또한, 본 발명에서 상기 (A) 선형 실록산 화합물은, 예를 들면, 1,000 내지 50,000, 바람직하게는 1,000 내지 30,000의 중량평균분자량(M_w: Weight Average Molecular Weight)을 가질 수 있다. (A) 실록산 화합물의 중량평균분자량을 1,000 이상으로 조절하여, 점도가 적절하게 유지되고, 경화되어 우수한 강도 및 균열 내성을 가지는 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 중량평균분자량을 50,000 이하로 조절하여, 조성물의 점도를 적절하게 유지하여, 작업성 및 가공성을 우수하게 유지할 수 있다. 본 명세서에서 「중량평균분자량」은 GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정한 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미한다. 또한, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 이하 용어 분자량은 중량평균분자량을 의미한다.
- [39] 본 발명에서 상기과 같은 (A) 실록산 화합물로는, 하기 화학식으로 표시되는 실록산 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [40] (ViMe₂SiO_{1/2})₂(MePhSiO_{2/2})₃₀;
- [41] (ViMe₂SiO_{1/2})₂(Ph₂SiO_{2/2})₁₀(Me₂SiO_{2/2})₁₀;
- [42] (ViMe₂SiO_{1/2})₂(MePhSiO_{2/2})₂₀(Ph₂SiO_{2/2})₁₀(Me₂SiO_{2/2})₂₀;
- [43] (ViMe₂SiO_{1/2})₂(MePhSiO_{2/2})₅₀(Me₂SiO_{2/2})₁₀;
- [44] (ViMe₂SiO_{1/2})₂(Me₂SiO_{2/2})₅₀(Ph₂SiO_{2/2})₃₀(PhSiO_{3/2})₅;
- [45] (ViMe₂SiO_{1/2})₂(ViMeSiO_{2/2})₂(Me₂SiO_{2/2})₃₀(Ph₂SiO_{2/2})₃₀.

- [46] 상기에서 Vi는 비닐기를 나타내고, Me는 메틸기를 나타내며, Ph는 페닐기를 나타낸다.
- [47] 본 발명에서 상기와 같은 (A) 선형 실록산 화합물은, 이 분야에서 공지되어 있는 일반적인 방식으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 (A) 선형 실록산 화합물은, 할로겐 원자 또는 알콕시기 등과 같은 가수분해성기를 가지는 오르가노실란의 일종 또는 이종 이상을 가수분해 및 축합시켜 제조할 수 있다. 상기 가수분해 및 축합 반응은, 예를 들면, 일반적인 산성 촉매 또는 염기 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 또한, 상기 가수분해 및 축합에 이용되는 오르가노실란의 예로는, $R_nSiX_{(4-n)}$ 로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 상기에서 X는 가수분해성기로서, 염소 등의 할로겐 원자 또는 알콕시기일 수 있으며, n은 0 내지 3의 정수일 수 있다. 또한, 상기에서 R은 규소 원자에 결합된 치환기로서, 목적하는 실록산 화합물의 치환기를 고려하여 적절하게 선택될 수 있다. 또한, 선형 실록산 화합물은 고리형 실록산(cyclic siloxane)을 염기성 촉매 하에서 개환 반응시켜서 제조할 수도 있다. 이 분야에서는, 상기의 방식을 포함하여, 실록산 화합물을 제조할 수 있는 다양한 방법이 알려져 있으며, 평균적인 기술자는 이러한 방식을 적절하게 채용하여 목적하는 실록산 화합물을 제조할 수 있다.
- [48] 본 발명의 조성물은 (B) 상기 화학식 2의 평균 조성식으로 표시되는 가교형 오르가노실록산 화합물을 포함한다. 용어 「가교형 실록산 화합물」은, $(RSiO_{1.5})$ 또는 (SiO_2) 로 표시되는 실록산 단위를 반드시 포함하는 실록산 화합물을 의미하고, 상기에서 R은, 히드록시기, 에폭시기 또는 1가 탄화수소기이다.
- [49] 상기 (B) 가교형 오르가노 실록산 화합물은 상기 화학식 2의 평균 조성식으로 표시된다. 상기에서 R^1 내지 R^{12} 는 규소 원자에 직접 결합한 치환기로서, 각각 독립적으로 알콕시, 히드록시, 에폭시 또는 1가 탄화수소기를 나타내며, 적어도 하나 이상은 알케닐기를 나타내고, 또한 적어도 하나 이상은 아릴기를 나타낸다. 상기 각 치환기의 구체적인 종류는, 상기 화학식 1의 경우와 동일하다.
- [50] 상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^{12} 중 적어도 하나는 알케닐기이고, 구체적으로는 상기 알케닐기는, 상기 실록산 화합물 (B)에 포함되어 있는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 규소 원자에 결합한 알케닐기(Ak)의 몰비(Ak/Si)가 0.15 내지 0.35, 바람직하게는 0.15 내지 0.3이 되도록 하는 양으로 존재한다. 상기 몰비(Ak/Si)를 0.15 이상으로 조절하여, 성분 (C)와의 반응성을 적절하게 유지하고, 미반응 성분이 경화물의 표면으로 배어나오는 현상을 방지할 수 있다. 또한, 상기 몰비(Ak/Si)를 0.35 이하로 조절하여, 경화물의 경도 특성, 균열 내성 및 내열충격성 등을 우수하게 유지할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^{12} 중 적어도 하나는 아릴기, 바람직하게는 페닐기일 수 있다. 이에 따라 경화물의 굴절률 및 경도 특성 등을 효과적으로 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 아릴기, 바람직하게는 페닐기는, 오르가노 실록산 화합물 (B)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, 상기 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.35 내지 1.2, 바람직하게는 0.35 내지 1.1이 되는 양으로 존재할 수

있다. 상기 몰비(Ar/Si)를 0.35 이상으로 조절하여, 경화물의 굴절률 및 경도 특성을 극대화할 수 있고, 또한 1.2 이하로 조절하여, 조성물의 점도 및 내열 충격성 등도 적절하게 유지할 수 있다.

[52] 본 발명에서 상기 화학식 2의 평균 조성식에서 e, f, g 및 h는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, 그 총합은 1이며, e는 0 내지 0.5이고, f는 0 내지 0.3이며, g는 0.3 내지 0.85이고, h는 0 내지 0.2이다. 본 발명에서는 경화물의 강도, 균열 내성 및 내열충격성을 극대화하기 위하여, 상기에서 $(g+(4/3)h)/(e+2f)$ 를 2 내지 5, 바람직하게는 2 내지 4로 조절하고, $g/(g+h)$ 를 0.85 초과, 바람직하게는 0.9 초과로 범위로 조절할 수 있다. 또한, $g/(g+h)$ 의 상한은 예를 들면, 1일 수 있다.

[53] 본 발명에서 상기 (B) 가교형 오르가노 실록산 화합물은, 25°C에서의 점도가 5,000 mPa · s 이상, 바람직하게는 10,000 mPa · s 이상일 수 있고, 이에 따라 경화 전의 가공성과 경화 후의 경도 특성 등의 적절하게 유지할 수 있다.

[54] 또한, 상기 (B) 가교형 오르가노 실록산은, 예를 들면, 1,000 내지 5,000, 바람직하게는 1,000 내지 4,000의 분자량을 가질 수 있다. (B) 실록산 화합물의 분자량을 1,000 이상으로 조절하여, 경화 전의 성형성이나, 경화 후의 강도를 효과적으로 유지될 수 있고, 분자량을 5,000 이하로 조절하여, 점도 등의 특성을 적절하게 유지할 수 있다.

[55] 본 발명에서 상기와 같은 (B) 실록산 화합물로는, 하기 화학식으로 표시되는 실록산 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[56] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{PhSiO}_{3/2})_{10}$;

[57] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{MePhSiO}_{2/2})_2(\text{PhSiO}_{3/2})_{15}$;

[58] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})(\text{PhSiO}_{3/2})_8$;

[59] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{PhSiO}_{3/2})_9(\text{SiO}_{4/2})$;

[60] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{MePhSiO}_{2/2})(\text{PhSiO}_{3/2})_9(\text{SiO}_{4/2})$;

[61] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})(\text{MePhSiO}_{2/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})(\text{PhSiO}_{3/2})_{19}(\text{SiO}_{4/2})$.

[62] 상기에서 Vi는 비닐기를 나타내고, Me는 메틸기를 나타내며, Ph는 페닐기를 나타낸다.

[63] 본 발명에서 상기 (B) 가교형 오르가노 실록산 화합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 (A) 실록산 화합물의 경우와 동일한 방식을 적용할 수 있다.

[64] 본 발명에서, 상기 (B) 가교형 오르가노 실록산 화합물은, 예를 들면, (A) 선형 실록산 화합물 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 700 중량부, 바람직하게는 50 중량부 내지 500 중량부로 포함될 수 있다. 본 명세서에서 단위 중량부는 중량 비율을 의미한다. 상기 (B) 실록산 화합물의 중량 비율을 50 중량부 이상으로 조절하여, 경화물의 강도를 우수하게 유지하고, 또한 700 중량부 이하로 조절하여, 균열 내성 및 내열충격성을 우수하게 유지할 수 있다.

[65] 본 발명의 조성물은 (C) 상기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물을 포함한다. 상기 (C) 실록산 화합물은, 규소 원자와 직접 결합하고 있는 수소

원자를 포함하는 화합물로서, 상기 수소 원자는 (A) 및 (B)의 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합한 알케닐기와 반응할 수 있다.

- [66] 상기 화학식 3의 실록산 화합물에서 R은, 수소, 에폭시기 또는 1가 탄화수소기를 나타내며, 상기에서 1가 탄화수소기의 구체적인 종류는 전술한 바와 같다.
- [67] 상기 (C) 실록산 화합물은 분자쇄의 양 말단이 규소 원자에 결합된 수소 원자에 의해 봉쇄되어 있고, 필요에 따라서는 분자의 측쇄에 존재하는 R 중 하나 이상도 수소 원자일 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서는 상기 (C) 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 규소 원자 결합 수소 원자(H)의 몰비(H/Si)가 0.2 내지 0.8, 바람직하게는 0.3 내지 0.75일 수 있다. 상기 몰비를 0.2 이상으로 조절하여, 조성물의 경화성을 우수하게 유지하고, 또한, 0.8 이하로 조절하여, 균열 내성 및 내열충격성 등을 우수하게 유지할 수 있다.
- [68] 또한, 상기 화학식 3의 R 중 적어도 하나는 아릴기, 바람직하게는 페닐기일 수 있다. 이에 따라 경화물의 굴절률 및 경도 특성 등을 효과적으로 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 아릴기, 바람직하게는 페닐기는, 오르기노 실록산 화합물 (C)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, 상기 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.3 내지 1, 바람직하게는 0.4 내지 0.8이 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ar/Si)를 0.3 이상으로 조절하여, 경화물의 굴절률 및 경도 특성을 극대화할 수 있고, 또한 1 이하로 조절하여, 조성물의 점도 및 내크랙특성도 적절하게 유지할 수 있다.
- [69] 상기 화학식 3에서, n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5일 수 있고, 이에 따라 경화물의 강도를 우수하게 유지할 수 있다.
- [70] 본 발명에서 상기 (C) 실록산 화합물은, 25°C에서의 점도가 500 mPa · s 이하, 바람직하게는 300 mPa · s 이하일 수 있다. (C) 실록산 화합물의 점도를 상기와 같이 제어함으로써, 조성물의 가공성 및 경화물의 경도 특성 등의 우수하게 유지할 수 있다.
- [71] 또한, 본 발명에서 상기 (C) 실록산 화합물은, 예를 들면, 1,000 미만, 바람직하게는 800 미만의 분자량을 가질 수 있다. 상기 (C) 실록산 화합물의 분자량이 1,000 이상이면, 경화물의 강도가 떨어질 우려가 있다. 상기 (C) 실록산 화합물의 분자량의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 250일 수 있다.
- [72] 본 발명에서 상기와 같은 (C) 실록산 화합물로는, 하기 화학식으로 표시되는 실록산 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{MePhSiO}_{2/2})_2$;
- [74] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$;
- [75] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{MePhSiO}_{2/2})_{1.5}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$;
- [76] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{2.5}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{2.5}$;
- [77] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{2.5}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{2.5}$;
- [78] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{HMeSiO}_{1/2})(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_2$;

- [79] 상기에서 Vi는 비닐기를 나타내고, Me는 메틸기를 나타내며, Ph는 페닐기를 나타낸다.
- [80] 본 발명에서 상기 (C) 실록산 화합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 (A) 및 (B) 실록산 화합물과 동일한 방식을 적용할 수 있다.
- [81] 본 발명에서, (C) 실록산 화합물의 함량은, 전술한 (A) 및 (B)의 실록산 화합물에 포함되어 있는 규소 원자에 결합한 알케닐기 전체에 대하여 특정한 몰비를 만족하도록 선택될 수 있다. 구체적으로, 본 발명에서 상기 (A) 및 (B) 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합한 알케닐기(Ak) 전체에 대한 상기 (C) 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합한 수소 원자(H)의 몰비(H/Ak)가 0.8 내지 1.2, 바람직하게는 0.85 내지 1.15, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1이다. 상기 몰비(H/Ak)의 제어를 통하여, 경화 전에 우수한 가공성과 작업성을 나타내고, 경화되어 뛰어난 균열 내성, 경도 특성, 내열 충격성 및 접착성을 나타내며, 가혹 조건에서의 백탁이나, 표면의 끈적임 등을 유발하지 않는 조성물을 제공할 수 있다.
- [82] 상기 (C) 실록산 화합물의 함량은, 중량 비율로는, (A) 선형 실록산 화합물 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 500 중량부, 바람직하게는 50 중량부 내지 400 중량부의 범위일 수 있다.
- [83] 본 발명의 조성물은, 경화물의 굴절률 및 경도 특성 등의 관점에서, 상기 (A), (B) 및 (C)의 실록산 화합물이 모두 규소 원자에 결합한 아릴기를 포함하고, 상기 아릴기의 바람직한 예로는 페닐기를 들 수 있다. 또한, (A), (B) 및 (C)의 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, (A), (B) 및 (C)의 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합한 아릴기(Ar) 전체의 몰비(Ar/Si)가, 0.3을 초과하고, 또한 1.2 미만일 수 있고, 보다 바람직하게는, 0.4 내지 1.2이다. 상기 몰비를 0.3을 초과하도록 하여, 경화물의 경도 및 굴절률 특성을 우수하게 유지할 수 있고, 또한 1.2 미만으로 하여, 조성물의 점도 특성 등을 효과적으로 제어하기 어려워질 우려가 있다.
- [84] 또한, 본 발명에서 상기와 같이 (A), (B) 및 (C)의 실록산 화합물은, 하기 일반식 1 및 2의 조건을 만족한다.
- [85] [일반식 1]
- [86] $|X_{(A)} - X_{(B)}| < 0.4$
- [87] [일반식 2]
- [88] $|X_{(B)} - X_{(C)}| < 0.4$
- [89] 상기 일반식 1 및 2에서 $X_{(A)}$ 는 상기 (A) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (A) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타내고, $X_{(B)}$ 는 상기 (B) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (B) 오르가노 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타내며, $X_{(C)}$ 는 상기 (C) 수소 실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (C) 수소 실록산에

포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타낸다.

- [90] 상기 일반식 1 및 2에서, $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 는, 각각 $X_{(A)}$ 및 $X_{(B)}$ 의 차의 절대값 및 $X_{(B)}$ 및 $X_{(C)}$ 의 차의 절대값을 의미하고, 각각은 보다 바람직하게는 0.35 미만일 수 있으며, 또한 상기 각각의 하한은 특별히 제한되지 않는다.
- [91] 본 발명에서는 상기 일반식 1 및 2의 조건을 만족하도록 아릴기의 비율을 제어함으로써, 경화 전의 조성물을 구성하는 성분의 상용성이 우수하게 유지되고, 가공성 내지는 작업성도 우수하며, 경화 후에, 우수한 굴절률 특성이나 광투과율 특성, 및 경도 특성 등을 나타낼 수 있는 조성물을 제공할 수 있다.
- [92] 본 발명의 조성물은, 히드로실릴화 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 히드로실릴화 촉매는, 전술한 (A) 또는 (B)의 실록산 화합물에 포함된 알케닐기; 및 (C)의 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합된 수소 원자의 반응을 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 사용할 수 있는 히드로실릴화 촉매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 이 분야에서 공지되어 있는 일반적인 성분을 모두 사용할 수 있다. 이와 같은 촉매의 예로는, 백금, 팔라듐 또는 로듐계 촉매 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 촉매 효율 등을 고려하여, 백금계 촉매를 사용할 수 있고, 이러한 촉매의 예로는 염화 백금산, 사염화 백금, 백금의 올레핀 착체, 백금의 알케닐 실록산 착체 또는 백금의 카보닐 착체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [93] 본 발명에서 상기 히드로실릴화 촉매의 함량은, 소위 촉매량, 즉 촉매로서 작용할 수 있는 양으로 포함되는 한 특별히 제한되지 않는다. 통상적으로, 백금, 팔라듐 또는 로듐의 원자량을 기준으로 0.1 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는 0.2 ppm 내지 100 ppm의 양으로 사용할 수 있다.
- [94] 본 발명의 조성물은 또한, 각종 기재에 대한 접착성의 추가적인 향상의 관점에서, 접착성 부여제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 접착성 부여제는 조성물 또는 경화물에 자기 접착성을 개선할 수 있는 성분으로서, 특히 금속 및 유기 수지에 대한 자기 접착성을 개선할 수 있다.
- [95] 본 발명에서 사용할 수 있는 접착성 부여제의 예로는, 비닐기 등의 알케닐기, (메타)아크릴로일옥시기, 히드로실릴기(SiH기), 에폭시기, 알콕시기, 알콕시실릴기, 카르보닐기 및 페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 2종 이상의 관능기를 가지는 실란; 또는 2 내지 30, 바람직하게는 4 내지 20개의 규소 원자를 가지는 환상 또는 직쇄상 실록산 등의 유기 규소 화합물을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에서는 상기와 같은 접착성 부여제의 일종 또는 이종 이상의 혼합을 사용할 수 있다.
- [96] 상기와 같은 접착성 부여제가 본 발명의 조성물에 포함될 경우, 그 함량은 (A) 실록산 화합물 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 20 중량부일 수 있으나, 상기 함량은 목적하는 접착성 개선 효과 등을 고려하여 적절히 변경될 수 있다.
- [97] 본 발명의 조성물은 전술한 성분에 추가로, 필요에 따라서, 2-메틸-3-부틴-2-올,

2-페닐-3-1-부틴-2올, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐시클로테트라실록산 또는 에티닐시클로헥산 등의 반응 억제제; 실리카, 알루미나, 지르코니아 또는 티타니아 등의 무기 충전제; 에폭시기 및/또는 알콕시실릴기를 가지는 탄소 관능성 실란, 그의 부분 가수분해 축합물 또는 실록산 화합물; 폴리에테르 등과 병용될 수 있는 연무상 실리카 등의 요변성 부여제; 은, 구리 또는 알루미늄 등의 금속 분말이나, 각종 카본 소재 등과 같은 도전성 부여제; 안료 또는 염료 등의 색조 조정제 등의 첨가제를 일종 또는 이종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[98] 본 발명은 또한, 전술한 경화성 조성물을 경화된 상태로 포함하는 봉지재에 의해 봉지된 반도체 소자를 가지는 반도체 장치에 관한 것이다.

[99] 본 발명의 조성물로 봉지될 수 있는 반도체 소자의 종류로는, 다이오드, 트랜지스터, 사이리스터, 고체상 화상 픽업 소자, 일체식 IC 및 혼성 IC에 사용된 반도체 소자 등이 예시될 수 있다. 추가로 반도체 장치로는, 다이오드, 트랜지스터, 사이리스터, 포토커플러, CCD, 일체식 IC, 혼성 IC, LSI, VLSI 및 발광 다이오드(LED; Light Emitting Diode) 등이 예시될 수 있다.

[100] 본 발명의 하나의 예시에서 상기 반도체 장치는, 본 발명의 조성물을 경화된 상태로 포함하는 봉지재로 봉지된 발광 소자를 포함하는 발광 다이오드일 수 있다.

[101] 본 발명에서 사용할 수 있는 발광소자의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 기판 상에 반도체 재료를 적층하여 형성한 발광소자를 사용할 수 있다. 이 경우, 반도체 재료로서는, 예를 들면, GaAs, GaP, GaAlAs, GaAsP, AlGaInP, GaN, InN, AlN, InGaAlN 또는 SiC 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 기판의 예로는, 사파이어, 스핀넬, SiC, Si, ZnO 또는 GaN 단결정 등이 사용될 수 있다.

[102] 본 발명에서는 또한, 필요에 따라서, 기판과 반도체 재료의 사이에 버퍼층을 형성할 수도 있다. 이 때, 버퍼층으로서, GaN 또는 AlN 등이 사용될 수 있다. 기판상으로의 반도체 재료의 적층 방법은, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, MOCVD법, HDVPE법 또는 액상성장법 등을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에서 발광소자의 구조는, 예를 들면, MIS 접합, PN 접합, PIN 접합을 가지는 모노접합, 헤테로접합, 이중 헤테로 접합 등일 수 있다. 또한, 단일 또는 다중양자우물구조로 상기 발광소자를 형성할 수 있다.

[103] 본 발명의 일 태양에서, 상기 발광소자의 발광파장은, 예를 들면, 250 nm 내지 550 nm, 바람직하게는 300 nm 내지 500 nm, 보다 바람직하게는 330 nm 내지 470 nm일 수 있다. 상기에서 발광파장은, 주발광 피크 파장을 나타낸다. 발광소자의 발광파장을 상기 범위로 설정함으로써, 보다 긴 수명으로, 에너지 효율이 높고, 색재현성이 높은 백색 발광다이오드를 얻을 수 있다.

[104] 본 발명의 발광다이오드는, 발광소자, 특히 발광파장이 250 nm 내지 550 nm의 발광소자를 본 발명에 따른 열경화성 조성물로 봉지하는 것으로 제조할 수 있다.

이 경우 발광소자의 봉지는 본 발명에 따른 조성물만으로 수행될 수 있고, 경우에 따라서는 다른 봉지재와 병용하여 수행될 수 있다. 2종의 봉지재를 병용하는 경우, 본 발명의 조성물을 사용한 봉지 후에, 그 주위를 다른 봉지재로 봉지할 수도 있고, 다른 봉지재로 먼저 봉지한 후, 그 주위를 본 발명의 조성물로 봉지할 수도 있다. 이 때 사용될 수 있는 다른 봉지재로는, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 우레아 수지, 이미드 수지 또는 유리 등을 들 수 있다.

- [105] 본 발명의 조성물로 발광소자를 봉지하는 방법으로는, 예를 들면, 몰드형 거푸집에 열경화성 조성물을 미리 주입하고, 거기에 발광소자가 고정된 리드프레임 등을 침지한 후 경화시키는 방법, 발광소자를 삽입한 거푸집 중에 열경화성 조성물을 주입하고 경화하는 방법 등을 사용할 수 있다. 이 때 열경화성 조성물을 주입하는 방법의 예로서는, 디스펜서에 의한 주입, 트랜스퍼 성형, 사출성형 등을 들 수 있다. 또한, 그 외의 봉지 방법으로서, 열경화성 조성물을 발광소자 상에 적하, 공판인쇄, 스크린 인쇄 또는 마스크를 매개로 도포하여 경화시키는 방법, 저부에 발광소자를 배치한 컵 등에 열경화성 조성물을 디스펜서 등에 의해 주입하고, 경화시키는 방법 등이 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 열경화성 조성물을, 발광소자를 리드 단자나 패키지에 고정하는 다이본드재, 발광소자 상에 부동화(passivation)막, 패키지 기판 등으로서 이용할 수도 있다.
- [106] 상기에서 본 발명의 조성물을 경화시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 60°C 내지 200°C의 온도에서 10분 내지 5시간 동안 가열하여 수행할 수도 있고, 필요에 따라서는 적정 온도 및 시간에서의 2단계 이상의 과정을 거쳐 단계적인 경화 공정을 진행할 수도 있다.
- [107] 봉지 부분의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 포탄형의 렌즈 형상, 판상 또는 박막상 등으로 구성할 수 있다.
- [108] 본 발명에서는 또한, 종래의 공지에 방법에 따라 발광다이오드의 추가적인 성능 향상을 도모할 수 있다. 성능 향상의 방법으로서, 예를 들면, 발광소자 배면에 광의 반사층 또는 집광층을 설치하는 방법, 보색 착색부를 저부에 형성하는 방법, 주발광 피크보다 단파장의 광을 흡수하는 층을 발광소자 상에 설치하는 방법, 발광소자를 봉지한 후 추가로 경질 재료로 몰딩하는 방법, 발광다이오드를 관통홀에 삽입하여 고정하는 방법, 발광소자를 플립칩 접속 등에 의해서 리드 부재 등과 접속하여 기판 방향으로부터 광을 취출하는 방법 등을 들 수 있다.
- [109] 본 발명의 발광다이오드는, 예를 들면, 액정표시장치(LCD; Liquid Crystal Display)의 백라이트, 조명, 각종 센서, 프린터, 복사기 등의 광원, 차량용 계기 광원, 신호등, 표시등, 표시장치, 면상발광체의 광원, 디스플레이, 장식 또는 각종 라이트 등에 효과적으로 적용될 수 있다.
- [110]

발명의 효과

- [111] 본 발명의 경화성 조성물은, 우수한 가공성 및 작업성을 나타낸다. 또한, 본 발명의 조성물은, 우수한 균열 내성, 내열 충격성 및 접착성을 나타내고, 또한, 고온 및/또는 고습 조건 하에서의 신뢰성 및 장기 신뢰성이 우수하다. 추가로, 본 발명의 조성물은, 백택이 유발되지 않고, 표면에서의 접착성이 적절하게 조절되어 표면에서의 끈적임이 방지될 수 있는 경화물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [112] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [113] 이하, 본 실시예에서 Vi는 비닐기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타내며, Me는 메틸기를 나타내고, Ep는 에폭시기를 나타낸다.

[114]

[115] 1. 광투과도 측정

- [116] 실시예 및 비교예에서의 경화물의 광투과도는 하기의 방식으로 평가하였다. 우선, 제조된 조성물을 약 1 mm 간격으로 떨어져 있는 두 장의 유리판 사이에 주입하고, 150°C에서 1 시간 동안 유지하여 경화시키고, 두께가 1 mm인 시편을 제조한다. 그 후, 상온에서 UV-VIS 스펙트로미터(spectrometer)를 사용하여 450 nm 파장에 대한 상기 시편의 두께 방향의 광투과율을 측정하여 하기 기준에 따라 평가한다

[117] <광 투과도 평가 기준>

[118] ○: 광투과도가 98.5% 이상인 경우

[119] x: 광 투과도가 98.5% 이하인 경우

[120]

[121] 2. 표면 끈적임 평가

- [122] 경화성 조성물을 몰드에 주입하고, 150°C에서 1 시간 동안 유지하여 경화시킨다. 이어서, 제조된 경화물의 표면을 손으로 접촉하여, 하기 기준에 따라서 표면 끈적임 특성을 평가한다.

[123] <표면 끈적임 평가 기준>

[124] ○: 표면 끈적임이 느껴지지 않는 경우

[125] △: 표면 끈적임이 약간 느껴지는 경우

[126] x: 표면 끈적임이 심하게 느껴지는 경우

[127]

[128] 3. 소자 특성 평가

- [129] 폴리프탈아미드(PPA)로 제조된 5630 LED 패키지를 사용하여 소자 특성을 평가한다. 구체적으로, 폴리프탈아미드 컵 내에 경화성 수지 조성물을 디스펜싱하고, 60°C에서 30분 동안 유지한 후, 다시 150°C에서 1 시간 동안

유지하여 경화시키고, 표면 실장형 LED를 제조한다. 그 후, 하기 조건으로 열 충격 및 고온, 고습 조건에서의 장기 신뢰성을 평가한다.

[130] <열 충격 평가 조건>

[131] 제조된 표면 실장형 LED를 -40°C에서 30분 동안 유지하고, 이어서 100°C에서 30분 동안 유지하는 것을 1 사이클로 하여, 상기를 10 사이클 반복한다. 그 후, 표면 실장형 LED를 실온에서 냉각시킨 후에 LED의 박리 상태를 평가하여 내열 충격성을 평가한다(실시에 및 비교예 당 총 10개의 표면 실장형 LED를 제조하고, 상기 10개의 LED의 박리 상태를 조사함).

[132] <고온/고습 조건에서의 장기 신뢰성>

[133] 제조된 표면 실장형 LED를 85°C의 온도 및 85%의 상대 습도의 조건하에 유지한 상태로 LED에 60 mA의 전류를 인가하면서 100 시간 동안 동작시킨다. 이어서, 동작 후의 LED의 휘도를 측정하여 초기 휘도 대비 감소율을 계산하고, 하기의 기준에 따라 신뢰성을 평가한다.

[134] <평가 기준>

[135] ○: 초기 휘도 대비 휘도가 10% 이하로 감소한 경우

[136] ×: 초기 휘도 대비 휘도가 10% 이상으로 감소한 경우

[137]

[138] 실시 예 1.

[139] 공지의 방식으로 제조된 것으로 각각 하기 화학식으로 표시되는 선형 오르가노 실록산 화합물(화학식 1, $(a+b)/(a+b+c+d) = 1$) 100 g, 가교형 오르가노 실록산 화합물(화학식 2, $(g+4h/3)/(e+2f) = 2$, $g/(g+h) = 1$) 300 g 및 수소 실록산 화합물(하기 화학식 3) 98.0 g을 혼합하고, 또한 하기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.4 g을 배합하였다. 이어서 상기 혼합물에 Pt(0)의 함량이 20 ppm이 되는 양으로 촉매(Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)를 배합하고, 균일하게 혼합 및 탈포하여 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1 및 2의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 가 각각 0.4 미만).

[140] [화학식 1]

[141] $[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_9[Ph_2SiO_{2/2}]_{10}[PhMeSiO_{2/2}]_4$

[142] [화학식 2]

[143] $[ViMeSiO_{2/2}][PhMeSiO_{2/2}][PhSiO_{3/2}]_{14}[ViMe_2SiO_{1/2}]_3$

[144] [화학식 3]

[145] $[HMe_2SiO_{1/2}]_2[Ph_2SiO_{2/2}]$

[146] [화학식 4]

[147] $[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[EpSiO_{3/2}]_2[PhMeSiO_{2/2}]_{10}$

[148]

[149] 실시 예 2.

[150] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 가교형 실록산 화합물로서, 하기 화학식 5로 표시되는 실록산 화합물($(g+4h/3)/(e+2f) = 3$, $g/(g+h)$)

= 1) 300 g, 상기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.0 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물 115.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1 및 2의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 가 각각 0.4 미만).

[151] [화학식 5]

[152] $[PhSiO_{3/2}]_{12}[ViMe_2SiO_{1/2}]_4$

[153]

[154] 실시예 3.

[155] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 가교형 실록산 화합물로서, 하기 화학식 6으로 표시되는 실록산 화합물($((g+4h/3)/(e+2f) = 4, g/(g+h) = 1)$) 300 g, 상기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.0 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물 94.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1 및 2의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 가 각각 0.4 미만).

[156] [화학식 6]

[157] $[PhSiO_{3/2}]_{16}[ViMe_2SiO_{1/2}]_4$

[158]

[159] 실시예 4.

[160] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 가교형 실록산 화합물로서, 하기 화학식 7로 표시되는 실록산 화합물($((g+4h/3)/(e+2f) = 5, g/(g+h) = 1)$) 300 g, 상기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.0 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물 79.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1 및 2의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 가 각각 0.4 미만).

[161] [화학식 7]

[162] $[PhSiO_{3/2}]_{15}[ViMe_2SiO_{1/2}]_3$

[163]

[164] 비교예 1.

[165] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 가교형 실록산 화합물로서, 하기 화학식 8로 표시되는 실록산 화합물($((g+4h/3)/(e+2f) = 1, g/(g+h) = 1)$) 300 g, 상기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.0 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물 115.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1 및 2의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 가 각각 0.4 미만).

[166] [화학식 8]

[167] $[ViMeSiO_{2/2}]_2[PhMeSiO_{2/2}]_2[PhSiO_{3/2}]_{10}[ViMe_2SiO_{1/2}]_2$

[168]

[169] 비교예 2.

- [170] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 가교형 실록산 화합물로서, 하기 화학식 9로 표시되는 실록산 화합물($((g+4h/3)/(e+2f) = \text{약 } 5.3, g/(g+h) = 0.8)$) 300 g, 상기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.0 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 실록산 화합물 88.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1 및 2의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 및 $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 가 각각 0.4 미만).
- [171] [화학식 9]
- [172] $[\text{SiO}_{4/2}]_2[\text{MeSiO}_{3/2}][\text{PhSiO}_{3/2}]_7[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2$
- [173]
- [174] **비교예 3.**
- [175] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 가교형 실록산 화합물로서, 하기 화학식 10으로 표시되는 실록산 화합물($((g+4h/3)/(e+2f) = 2, g/(g+h) = 1)$) 300 g, 상기 화학식 4로 표시되는 접착성 부여제 10.0 g, 상기 화학식 3으로 표시되는 실록산 화합물 118.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 가 0.4이고, $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 는 0.4 미만).
- [176] [화학식 10]
- [177] $[\text{ViMeSiO}_{2/2}][\text{PhMeSiO}_{2/2}][\text{MeSiO}_{3/2}]_7[\text{PhSiO}_{3/2}]_7[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_3$
- [178]
- [179] **비교예 4.**
- [180] 상기 화학식 1의 선형 오르가노 실록산 화합물 100 g, 상기 화학식 2의 가교형 오르가노 실록산 화합물 300 g, 상기 화학식 4의 접착성 부여제 10.0 g 및 하기 화학식 11로 표시되는 수소 실록산 화합물 80.0 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방식으로 경화성 조성물을 제조하였다(상기 일반식 1의 $|X_{(A)} - X_{(B)}|$ 가 0.4 미만이고, $|X_{(B)} - X_{(C)}|$ 는 0.4).
- [181] [화학식 11]
- [182] $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{PhMeSiO}_{2/2}]$
- [183]
- [184] 상기 제조된 경화성 조성물에 대한 평가 결과를 하기 표 1에 정리하여 기재하였다.
- [185] 표 1

		광투과도	표면 끈적임성	열충격특성	고온/고습 신뢰성
실시예	1	○	○	0/10	○
	2	○	○	1/10	○
	3	○	○	0/10	○
	4	○	○	1/10	○
비교예	1	○	○	7/10	×
	2	○	○	9/10	×
	3	×	○	7/10	×
	4	×	○	7/10	×

[186]

[187] 상기 표 1로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 실시예의 경화성 조성물은, 경화 후에 우수한 광투과율을 나타내면서, 표면에서의 끈적임도 유발되지 않았다. 또한, 실시예의 조성물은, 내열 충격성 및 고온/고습 조건 하의 장기 신뢰성 시험에서도 우수한 결과를 나타내었다.

[188] 특히, 본 발명의 일반식 1 및 2의 조건을 동시에 만족하지 못하는 비교예 3 및 4의 경우, 열충격 특성 및 신뢰성은 물론 광투과도 특성도 크게 떨어지는 것을 확인하였다.

[189]

[190]

청구범위

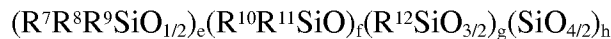
[청구항 1]

(A) 하기 화학식 1의 평균 조성식으로 표시되는 선형 오르가노실록산 화합물; (B) 하기 화학식 2의 평균 조성식으로 표시되는 가교형 오르가노실록산 화합물; 및 (C) 하기 화학식 3으로 표시되는 수소 실록산 화합물을 포함하고, 하기 일반식 1 및 2의 조건을 만족하는 경화성 조성물:

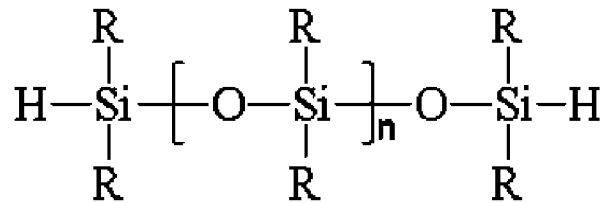
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[일반식 1]

$$|X_{(A)} - X_{(B)}| < 0.4$$

[일반식 2]

$$|X_{(B)} - X_{(C)}| < 0.4$$

상기 화학식 1 내지 3에서, R^1 내지 R^{12} 는 각각 독립적으로, 알콕시, 히드록시기, 에폭시기 또는 1가의 탄화수소기를 나타내고, R^1 내지 R^6 중 하나 이상은 알케닐기이며, R^1 내지 R^6 중 하나 이상은 아릴기이고, R^7 내지 R^{12} 중 하나 이상은 알케닐기이며, R^7 내지 R^{12} 중 하나 이상은 아릴기이고, R 은, 각각 독립적으로 수소, 에폭시기 또는 1가 탄화수소기를 나타내며, R 중 적어도 하나는 아릴기이고, a 는 0 내지 0.5이며, b 는 0.5 내지 0.98이고, c 는 0 내지 0.2이며, d 는 0 내지 0.1이고, e 는 0 내지 0.5이며, f 는 0 내지 0.3이고, g 는 0.3 내지 0.85이며, h 는 0 내지 0.2이고, n 은 1 내지 10이며, $a+b+c+d$ 는 1이고, $e+f+g+h$ 는 1이며, $(a+b)/(a+b+c+d)$ 는 0.9를 초과하고, $(g+4h/3)/(e+2f)$ 는 2 내지 5이며, $g/(g+h)$ 는 0.85를 초과하고, 상기 일반식 1 및 2에서 $X_{(A)}$ 는 상기 (A) 오르가노실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (A) 오르가노실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타내고, $X_{(B)}$ 는 상기 (B) 오르가노실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (B) 오르가노실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타내며, $X_{(C)}$

- 는 상기 (C) 수소 실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (C) 수소 실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비를 나타낸다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, (A) 오르가노 실록산 화합물은, 상기 (A) 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 규소 원자에 결합된 알케닐기의 몰비가 0.02 내지 0.2인 경화성 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, $(a+b)/(a+b+c+d)$ 는 0.95를 초과하는 경화성 조성물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, (A) 오르가노 실록산 화합물은, 중량평균분자량이 1,000 내지 50,000인 경화성 조성물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, (B) 오르가노 실록산 화합물은, 상기 (B) 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 규소 원자에 결합된 알케닐기의 몰비가 0.15 내지 0.35인 경화성 조성물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, $(g+4h/3)/(e+2f)$ 는 2 내지 4인 경화성 조성물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, $g/(g+h)$ 는 0.9를 초과하는 경화성 조성물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, (B) 오르가노 실록산 화합물은, 중량평균분자량이 1,000 내지 5,000인 경화성 조성물.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, (B) 오르가노 실록산 화합물은, (A) 오르가노 실록산 화합물 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 700 중량부로 포함되는 경화성 조성물.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, (C) 수소 실록산 화합물은, 상기 (C) 수소 실록산 화합물에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 규소 원자에 결합된 수소 원자의 몰비가 0.2 내지 0.8인 경화성 조성물.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, (C) 수소 실록산 화합물은, 중량평균분자량이 1,000 미만인 경화성 조성물.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, (C) 수소 실록산 화합물은 (A) 선형 실록산 화합물 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 500 중량부로 포함되는 경화성 조성물.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서, (A), (B) 및 (C)의 실록산 화합물에 포함되는 모든 규소 원자에 대한 (A), (B) 및 (C)의 실록산 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합된 아릴기의 몰비가 0.3을 초과하고, 또한 1.2 미만인 경화성 조성물.
- [청구항 14] 제 1 항에 따른 조성물을 경화된 상태로 포함하는 봉지재에 의해 봉지된 발광 소자를 포함하는 발광 다이오드.
- [청구항 15] 제 14 항에 따른 발광 다이오드를 백라이트 유니트에 포함하는 액정표시장치.