



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0107979
(43) 공개일자 2015년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 77/12 (2006.01) C08G 77/06 (2006.01)
C08G 77/44 (2006.01) C08L 83/05 (2006.01)
G02B 1/00 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0030300

(22) 출원일자 2014년03월14일

심사청구일자 2014년03월14일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

다미폴리캠 주식회사

전라북도 익산시 석암로1길 72 (팔봉동)

(72) 발명자

김성룡

광주광역시 광산구 수동로76번길 74 수완1단지중
흥S클래스아파트 102동 1005호

이성기

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 6 항

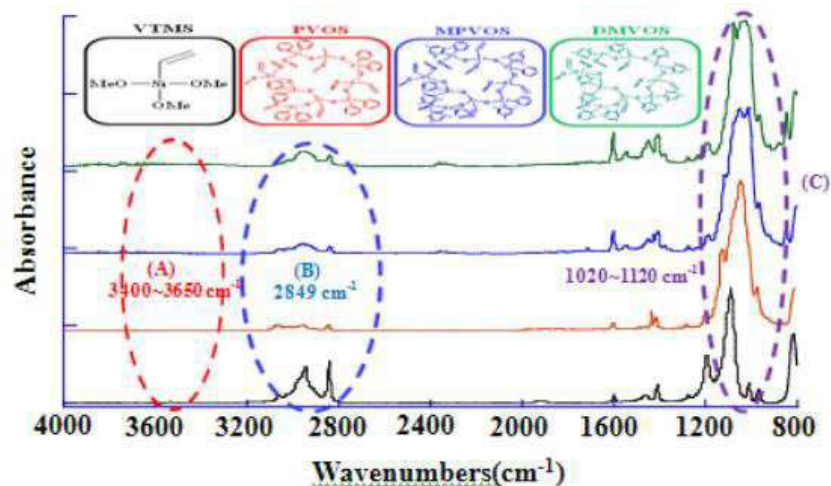
(54) 발명의 명칭 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리머 수지 및 그를 이용한 LED 봉지재

(57) 요약

본 발명은 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리머 수지 및 그를 이용한 LED 봉지재에 관한 것이다.

본 발명은 유기 올리고실록산과 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리머 수지에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반하고, 상기 가교제가 분자량이 큰 선형의 유기수소규소 화합물로 반응되어 제조됨으로써, LED 봉지재 또는 광학산 렌즈재료를 포함하는 광학재료로 유용한 고굴절과 고투명성을 충족하는 실록산 하이브리머 수지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

손홍래

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

김병희

전북 익산시 석암로1길 72

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012H1B8A2026282

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단 학술기반지원팀

연구사업명 지역혁신인력양성사업

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

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

유기 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리머 수지에서,

상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산인 것을 특징으로 하는 실록산 하이브리머 수지.

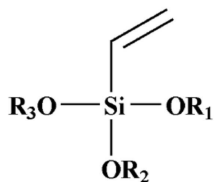
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산이

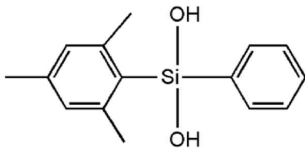
하기 화학식 1로 표시되는 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과

하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 유기실란디올이 축합제조된 것을 포함하는 실록산 하이브리머 수지:

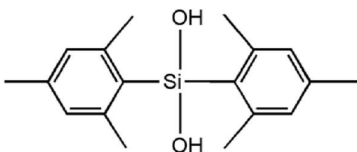
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실록산 하이브리머 수지가

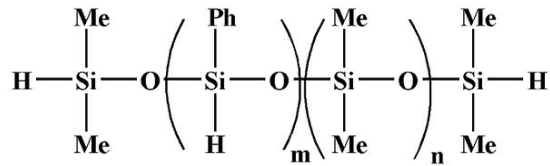
유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여,

유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제 10 내지 35 중량부가 금속촉매 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 것을 특징으로 실록산 하이브리머 수지.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 가교제가 하기 화학식 3으로 표시되는 선형의 유기수소규소 화합물인 것을 특징으로 하는 실록산 하이브리머 수지:

화학식 3



상기 화학식 3에서 m은 5 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 실록산 하이브리머 수지로 이루어지되,

- (1) 굴절률이 1.555 이상이고,
- (2) 투과율이 95.0% 이상이고
- (3) 쇼어 경도(Shore D) 75 미만을 충족하는 LED 봉지재.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 실록산 하이브리머 수지로 이루어지되,

- (1) 굴절률이 1.555 이상이고,
- (2) 투과율이 95.0% 이상이고,
- (3) 쇼어 경도(Shore D) 75 미만을 충족하는 광확산 렌즈재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리머 수지 및 그를 이용한 LED 봉지재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 올리고실록산과 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리머 수지에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반하고, 상기 가교제가 분자량이 큰 선형의 유기수소규소 화합물로 설계되어, 원하는 고굴절과 고투명성을 충족하도록 한 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리머 수지 및 그를 이용한 LED 봉지재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드(LED)는 기존 발광원에 비해 높은 에너지 효율, 장수명, 고속응답 등의 장점을 가져 그들의 에너지 효율성과 내구성 때문에 휴대전화기, LCD 백라이트를 넘어 일반조명에까지 상용화되어 오늘날 전자산업을 이끌고 있다.

[0003] LED의 패키지에는 하우징, 칩, 봉지재(Encapsulant), 방열성 부품 등이 있고 상기 봉지재가 LED 칩을 덮고 있다.

[0004] 상기 봉지재를 구체적으로 설명하면, 일반적으로 진구체가 혼합된 캡슐화 수지는 LED 칩을 보호하는 것뿐 아니라 백색 빛을 얻기 위해 사용된다. 그것은 열, 수분, 용매, 화학적 저항 및 가시 영역에서 우수한 투명도를 가져야 하며, 특히 LED 칩으로부터의 열복사로 인해 LED 패키지의 온도가 증가하기 때문에 봉지재는 높은 온도에 저항성을 가져야 한다.

[0005] 즉, 작동 중 열은 빛 효율을 감소하고 봉지재의 변색을 초래하게 됨에 따라, 캡슐화 수지의 필수적인 특성은 LED 빛의 높은 휘도를 유지하기 위해 고온에 대비한 열 안정성이 요구되며, 또한 LED 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 효율적인 빛의 방출을 위해 캡슐화 수지의 높은 굴절률이 필요하다.

[0006] LED 소자를 밀봉하기 위하여 사용되는 LED 봉지재용 수지로서는 에폭시 수지 조성물이 널리 이용되고 있다. 이

러한 에폭시 수지 조성물은 보통 지환식 에폭시 수지, 경화제 및 경화 촉매를 함유하고 있다.

- [0007] 그러나, LED의 휘도 및 파워의 상승에 따라, 작동 온도가 증가하여 에폭시 수지 조성물에서 노랗게 변성되는 황변 현상의 문제가 발생되고 청색광이나 자외선에 의해 발생하는 황변 현상으로 소자의 수명이 단축되는 문제가 있다.
- [0008] 일본특허공개 제 2003-2951호는 LED등 광반도체를 방향족 에폭시 수지를 이용해 캡슐화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 고효율을 목표로 하는 자외선이나 청색광을 포함하는 LED의 경우 이러한 방향족 에폭시 수지는 자외선 및 열화에 황변이 일어나기 쉽다.
- [0009] 대한민국 특허공개 제2008-43381호는 LED 봉지제로서 방향족 에폭시 수지의 황변 현상을 개선하기 위해 산무수물을 경화제로 사용하는 무황변 에폭시 수지 및 변색을 줄이고 투명한 에폭시 수지를 얻기 위해 지환식 에폭시 수지를 혼합하는 방법을 제시하고 있다.
- [0010] 그러나 방향족 에폭시 수지들은 UV 노출 또는 열분해에 의한 황변에 민감하기 때문에, 최근에는 빛 저항뿐만 아니라 우수한 투과율을 가지는 실록산을 기반으로 한 캡슐화 수지가 제안되고 있다.
- [0011] 예를 들면 일본특허공개 제2004-359756호에서는 경화되면 하나 이상의 폴리유기실록산을 포함하고 유기 작용기, 히드록실기 및 수소로 이루어진 군에서 작용기가 선택되며 하나 이상의 다중결합을 가진 탄화수소기 및 수소를 가지는 LED 캡슐화 조성물을 개시하고 있다.
- [0012] 또한 일본특허공개 제2004-186168호는 1분자 중 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 가지는 실리콘 수지 및 1 분자 중 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 가지는 유기 수소실란 또는 유기 수소 폴리실록산, 부가반응 촉매를 필수 성분으로 하는 LED용 실리콘 수지 조성물에 대해 제시하고 있다. 이와 같이 내열성 및 내광성이 우수한 실리콘 계열의 LED 봉지재용 재료가 주목받고 있다.
- [0013] 실리콘 계열의 LED 봉지재용 수지는 크게 저굴절률($n \sim 1.41$)과 고굴절률($n \sim 1.52$)로 분류될 수 있다. 저굴절률 수지는 높은 열안정성을 갖는 반면, 굴절률이 낮아 광추출 효율이 낮은 단점이 있다.
- [0014] 반면에, 고굴절률 수지는 이와 반대로, 굴절률이 높아 광추출 효율은 높일 수 있으나, 열안정성이 낮아 황변 현상의 문제가 발생한다. 이러한 문제점들의 해결책으로 고굴절률이면서, 열안정성도 높은 LED 봉지재용 재료를 위한 무기/유기 하이브리드를 제조하여 응용하려는 연구가 제시되어 왔다.
- [0015] 이에, *Chemistry of Materials*, **2010**, *22*, 3549-3555 보고에 의하면, 하기 반응식의 줄-켈로 만들어진 올리고실록산(Oligosiloxane) 기반의 하이브리드 물질들이 높은 투명도와 굴절률($n \sim 1.56$) 뿐만 아니라 향상된 열 안정성을 보이므로, LED 캡슐화 수지로서 사용 가능한 재료(Hybrimer)로 제안되고 있다.
- [0016] 이에, 본 발명자들은 LED 봉지재에 요구되는 물성을 구현하는 수지를 제공하기 위하여 노력한 결과, 유기 올리고실록산과 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재하에서 수소규소화반응에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반하고, 상기 가교제의 분자량을 조절하여 원하는 고굴절과 고투명성을 충족하고, 그 외 LED 봉지재에 적합한 열적 안정성과 경도를 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

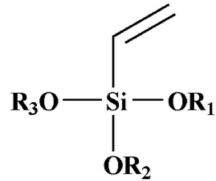
- [0017] 본 발명의 목적은 고굴절과 고투명성을 충족하도록 설계된 실록산 하이브리머 수지를 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 실록산 하이브리머 수지의 고굴절과 고투명성을 이용한 LED 봉지재를 제공한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 실록산 하이브리머 수지의 고굴절과 고투명성을 이용한 광학산 렌즈재료에 유용한 광학재료로서의 용도를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 유기 올리고실록산으로서, 적어도 하나의 메틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산 및 가교제로서 유기수소규소 화합물이 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 실록산 하이브리머 수지를 제공한다.

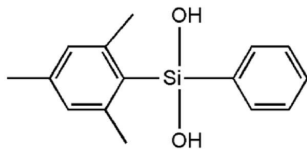
[0021] 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 상기 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산이 하기 화학식 1로 표시되는 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 유기실란디올 이과 1 대 1.5 당량비로 축합반응되어 제조된 것을 포함한다.

[0022] 화학식 1



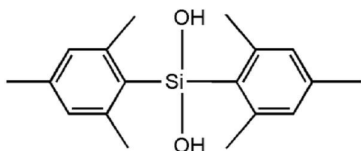
[0023]

[0024] 화학식 2



[0025]

[0026] 화학식 3



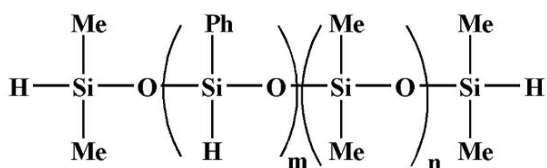
[0027]

[0028] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기이다.

[0029] 또한, 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제 10 내지 35 중량부가 금속촉매 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 것이다.

[0030] 본 발명의 실록산 하이브리머 수지에서, 가교제가 하기 화학식 3으로 표시되는 선형의 유기수소규소 화합물을 사용하여 원하는 고굴절 및 고투명성 등의 물성을 제어한다.

[0031] 화학식 3



[0032]

[0033] 상기 화학식 3에서 m은 5 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

[0034] 본 발명은 이상의 실록산 하이브리머 수지로 이루어지되, 굴절률이 1.555 이상이고, 투과율이 95.0% 이상이고 쇼어 경도(Shore D) 75 미만을 충족하는 LED 봉지재를 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명은 이상의 실록산 하이브리머 수지로 이루어지되, 굴절률이 1.555 이상이고, 투과율이 95.0% 이상이고, 쇼어 경도(Shore D) 75 미만을 충족하는 광학산 렌즈재료로서의 용도를 제공한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명은 유기 올리고실록산과 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수득된 실록산 하이브리머 수지에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반한 유기 올리고실록산을 사용함으로써, 높은 굴절률과 가시 영역에서 우수한 투과율을 가지는 안정한 실록산 하이브리머 수지를 제조할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 종래의 가교제 PH4(Phenyltris(dimethylsiloxy)silane) 대비 선형 형태의 유기수소규소 화합물로 대체 사용함으로써, 고굴절과 고투명의 물성을 충족한 실록산 하이브리머 수지를 제조할 수 있다.

[0038] 이에, 본 발명은 고굴절과 고투명성을 충족하는 실록산 하이브리머 수지로 이루어진 LED 봉지재를 제공하며, 상기 물성과 더불어 쇼어 경도 75 미만을 충족하므로 광확산 렌즈재료로 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 실록산 하이브리머 수지 제조공정에서 전구체인 유기 폴리실록산 합성여부에 관한 적외선 스펙트럼 결과이고,

도 2는 본 발명의 실록산 하이브리머 수지의 투과율을 관찰한 결과로서, (1)은 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH) 수지, (2)는 실시예 2에서 제조된 디메시틸-하이브리머(DMH) 수지의 결과이고,

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고,

도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고,

도 5는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고,

도 6은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고,

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,

도 8은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,

도 9는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,

도 10은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,

도 11은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,

도 12는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,

도 13은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,

도 14는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,

도 15는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH) 수지의 온도별 열적 안정성에 관한 사진결과이다.

도 16 은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH) 수지의 온도별 열적 안정성에 관한 결과이고,

도 17은 본 발명의 실시예 5에서 제조된 페닐-하이브리머(PH) 수지의 온도별 열적 안정성에 관한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

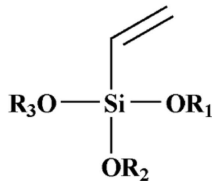
[0041] 본 발명은 유기 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조된 실록산 하이브리머 수지에서, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반하여, 고굴절 및 고투명성이 달성된 실록산 하이브리머 수지를 제공한다.

[0042] 본 명세서에서 하이브리머(hybrimer)는 졸-겔 반응에 의한 유기/무기 하이브리드 재료로서, 구체적으로는 졸-겔 반응으로 유래된 유기-올리고실록산 기반의 하이브리드 재료이다.

[0043] 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제 10 내지 35 중량부가 금속촉매 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 것이다.

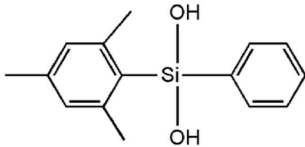
[0044] 이때, 본 발명의 유기 올리고실록산은 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산을 특징으로 하며, 상기 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 유기실란디올이 1 대 1.5 당량비로 축합반응되어 제조된 것을 포함하는 것이다.

[0045] 화학식 1



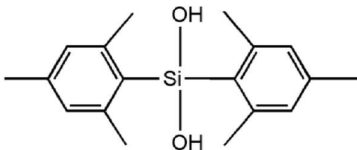
[0046]

[0047] 화학식 2



[0048]

[0049] 화학식 3



[0050]

[0051] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기이다.

[0052] 본 발명의 실시예에서는 유기 올리고실록산으로서, 메시틸페닐-비닐-올리고실록산(MPVOS) 또는 디메시틸-비닐-올리고실록산(DMVOS)을 이용하여 제조된 실록산 하이브리머 수지를 설명하고 있으나, 이에 한정되지 아니할 것이며, **도 1**은 상기 유기 올리고실록산의 합성여부에 관한 적외선 스펙트럼 결과로서, 출발물질인 실란디올(Silandilos)의 잔여없이 모두 반응하여 졸-겔 축합반응이 진행되어 폴리실록산 결합이 형성되었음을 뒷받침한다.

[0053] 이상의 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반함으로써, 메시틸기 대신에 페닐기인 경우보다 작용기가 증가하여 경화시간이 단축되고 굴절률과 투명도가 향상된 실록산 하이브리머 수지의 물성을 제공한다.

[0054] 즉, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산을 이용하여 제조된 실록산 하이브리머 수지는 굴절률 1.555 이상이고, 더욱 바람직하게는 1.559 및 1.571까지 구현되며, 투과율은 95.0% 이상, 더욱 바람직하게는 95.9% 및 96.1%로 달성된다.

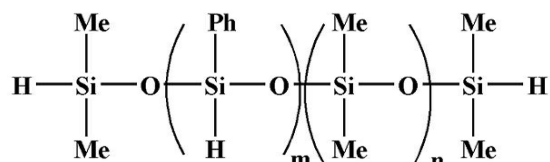
[0055] 또한, 경화시간은 1시간 이내로 단축되면서 쇼어 경도(Shore D) 65이하를 충족한다[[**표 1**]].

[0056] 이에, 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산 및 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 제조되며, 바람직하게는 이상의 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제는 10 내지 35 중량부가 함유된다.

[0057] 이때, 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제 함량이 10 중량부 미만이면 열 경화시 경화가 잘되지 않아서 쇼어 경도(shore D)가 낮아 바람직하지 않고, 반면에 35 중량부를 초과하면, 경화시간이 지연될 수 있고 황변 현상이 일어나는 문제가 발생한다.

- [0058] 상기에서 금속촉매는 이 기술분야에서 사용되는 종류라면 제한없이 적용할 수 있으나, 본 발명의 실시예에서는 바람직한 금속촉매로서 Pt 촉매 하에서 수행하며 수소규소화반응(Hydrosilylation reaction)을 통해 Si-H 결합이 끊어지면서 비닐기의 이중결합과 결합하도록 하여 실록산 하이브리머(Hybrimer) 수지를 형성한다.
- [0059] 도 2는 본 발명의 실록산 하이브리머 수지의 투과도를 관찰한 결과로서, (1)은 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH) 수지, (2)는 실시예 2에서 제조된 디메시틸-하이브리머(DMH) 수지의 결과로서, 메시틸기가 증가한 디메시틸-하이브리머(DMH) 수지가 상대적으로 높은 투명도를 제시하고 있다.
- [0060] 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고, 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고, 도 5는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이고, 도 6은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 파장에 따른 굴절률 변화에 관한 결과이다.
- [0061] 이상의 도 3 내지 도 6의 결과로서, 물질마다 각각의 굴절률의 차이를 확인할 수 있으며, 각각 1.555 이상의 굴절률을 확인할 수 있다.
- [0062] 도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고, 도 8은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이다.
- [0063] 또한, 도 9는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고, 도 10은 본 발명의 실시예 4에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지의 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이다.
- [0064] 상기 적외선 스펙트럼 결과로부터, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹의 차이를 비교한 결과로서 반응 전 후에 각각의 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 걸 확인함으로써, 반응 완료를 관찰할 수 있다.
- [0065] 또한, 도 11은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고, 도 12는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고, 도 13은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고, 도 14는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 디메시틸 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이다.
- [0066] 상기 도 11 내지 도 14의 열중량 분석(TGA)의 결과는 가열 중에 재료 안에 일어나는 무게 변화를 측정하여, 온도에 따른 질량 변화를 측정한 결과로서, 100, 150, 180, 200℃에서의 온도별 열적 안정성을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 15는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH) 수지에 대한 온도별 열적 안정성에 관한 사진결과이고, 도 16은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH)에 대하여 100, 150, 180, 200℃에서의 온도별 열적 안정성에 관한 결과로서, 100, 150℃에서는 열적 안정성을 보임으로써, 비교적 낮은 온도를 요구하는 LED 키패드 제품에 응용할 수 있다.
- [0068] 또한, 도 17은 본 발명의 실시예 5에서 제조된 페닐-하이브리머(PH)의 온도별 열적 안정성에 관한 결과로서, 100, 150, 180, 200℃의 전 측정온도에서 황변 없이 우수한 열적 안정성을 보였다.
- [0069] 또한, 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 가교제 성분으로서 하기 화학식 3으로 표시되는 선형의 유기수소규소 화합물을 사용하여 원하는 고굴절 및 고투명성 등의 물성을 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0070] 화학식 3

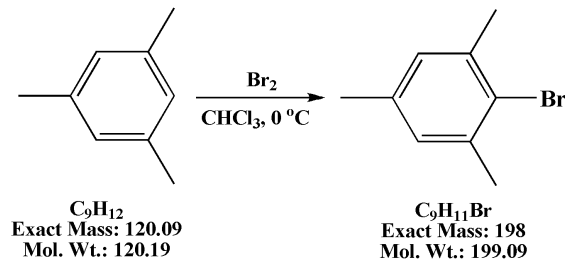


- [0071]
- [0072] 상기 화학식 1에서 m은 5 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

[0073] 상기 화학식 1에서 m이 5 미만이면, 페닐 치환기가 적어 원하는 내열성이 달성될 수 없고, m이 9를 초과하면, 쇼어 경도(shore D)가 높아져서 바람직하지 않다. 또한, n이 3 미만이면, 수지 내 메틸기가 적어 경도가 높아

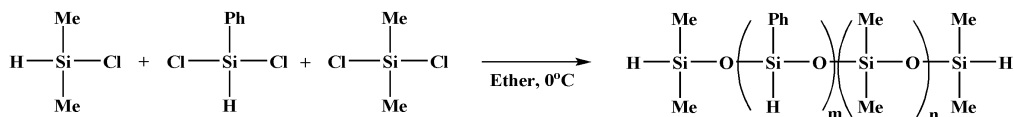
수한 백색의 고체 화합물인 디페닐 실란디올(diphenyl silanediol, DPSD)을 수득하였다 [^1H NMR(300 MHz, CDCl_3) δ 7.78, 7.78, 7.76, 7.75, 7.51, 7.49, 7.49, 7.47, 7.45, 7.43, 2.86, 2.23, 2.22, 2.22, 2.22, 0.27, 0.26. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 134.18, 130.41, 127.86, 77.21, 76.78, 76.36, 녹는점 144°C, 수득률 50~60%].

[0089] <제조예 2> 2-브로모메시틸렌(2- bromomesitylene) 합성



[0091] 2L 반응기를 준비하고 메시틸렌(mesitylene) 500g(4.16 mol)과 클로로포름 300 ml를 첨가하여 교반하면서 완전히 용해시킨 후 반응기의 내부온도를 얼음물을 사용하여 0°C로 낮추었다. 이후, 1 당량의 브로민(bromine)을 적하 깔대기(dropping funnel)에 첨가한 후 2시간 동안 천천히 투입하며 교반하였다. 브로민을 투입한 후 온도를 상온으로 승온시키면서 12시간 동안 교반하였다. 반응종료 후 20% NaOH 수용액 1,000ml를 사용하여 반응물을 중화시켰다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 반복하여 실시하였다. 중화 완료 후 분별 깔대기를 이용하여 유기층과 수층을 분리하고 유기층은 남아있는 수분을 제거하기 위해 MgSO_4 를 사용하여 수분제거 후 여과하고, 유기층은 감압증류하여 완전히 건조시켰다. 감압증류 후 오일 형태의 반응물을 얻었으며, 순수한 반응물을 얻기 위하여 230°C 온도에서 증류하여 불순물 제거하여 순수한 무색 오일 형태의 2-브로모메시틸렌을 수득하였다 [^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.90, 6.89, 2.37, 2.24, ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 117.57, 115.95, 108.71, 103.87, 57.06, 56.64, 56.22, 3.24, 3.23, 3.22, 끓는점 225~230°C, 수득률 80%].

[0092] <제조예 3> 올리고하이드로실록산(Oligohydrosiloxane, OHS) 합성

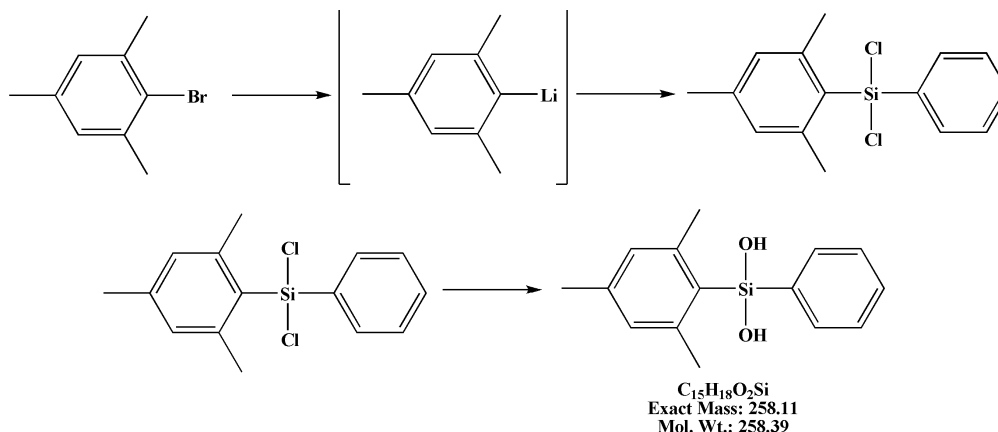


[0094] 250ml 반응기에 아르곤으로 치환한 후 얼음물을 이용하여 0°C로 온도를 낮추고, 반응기에 H_2O 50ml 와 무수에테르 50ml 를 첨가하고 교반하였다. 이후, 실린지를 이용하여 디클로로 페닐 실란(B) 6.85g(0.039 mol)과 디클로로 디메틸 실란(C) 2.5g(0.016 mol)을 빠르게 투입하였다. 동일온도에서 10분 정도 교반시킨 다음 다시 실린지를 이용하여 클로로디메틸 실란(A) 3.66g(0.039 mol) 을 5분 간격으로 첨가하였다. 첨가가 완료되면 동일온도에서 30분 동안 교반하고 상온으로 높여준다. 그 다음 상온에서 2시간 동안 교반시키고 H_2O 60 ml를 첨가하여 세척하였다. 정제 후 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층 분리하고 유기층에 MgSO_4 를 사용하여 남아있는 수분을 제거 후 여과하였다. 여과된 유기층을 감압증류하면 액체 상태의 올리고하이드로실록산 (Oligohydrosiloxane, OHS)을 수득하였다 [^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.88 -.05 (m, 4H), 5.42 -.60 (m, 1H), 0.39 -0.11 (m, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 135.48 (s), 135.04 -34.00 (m), 133.75 -33.14 (m), 131.25 -30.25 (m), 128.47 -27.68 (m), 1.35 -.27 (m)]. 상기에서, m은 9, n은 4이며, 수득률은 65%이었다.

[0095] <실시예 1> 메시틸페닐-하이드리머(MPH)의 제조 1

[0096]

단계 1: 메시틸페닐 실란디올(MPSD) 합성



[0097]

[0098]

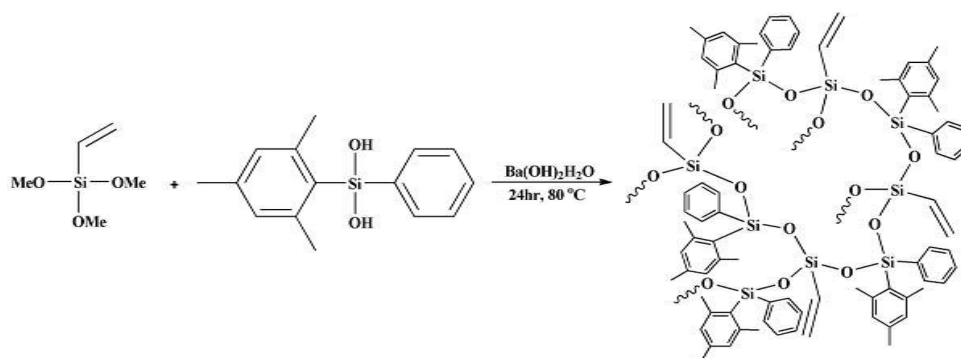
1L 반응기 내부를 아르곤 가스로 치환한 후, 제조예 2에서 합성된 2-브로모메시틸렌 40g(0.2 mol)과 무수에테르 200mℓ를 첨가하여 2-브로모메시틸렌을 교반하여 완전히 용해시켰다. 실린지를 이용하여 n-BuLi 160mℓ(0.4 mol)를 취하여 적하 깔대기에 넣고 천천히 투입시키고, 반응용액의 색깔이 미색에서 백색 고체(LiCl)와 함께 옅은 노란색으로 변화를 관찰하였다. n-BuLi이 모두 첨가된 후 12시간 정도 더 반응시켜 반응을 유지하였으며, 이후에는 실린지를 이용하여 제조예 1의 트리클로로(페닐)실란 32mℓ(0.2 mol)을 취한 다음 적하 깔대기에 넣고 천천히 투입하고, 투입완료 후, 동일 온도조건에서 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 프릿필터를 사용하여 백색 고체(LiCl)를 제거하고 여과된 반응용액을 LN_2 감압 하에서 건조시켰다. 건조 후 반응기에 무수헥산 60mℓ를 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이때, 용해되지 않은 불순물은 프릿필터를 사용하여 제거하였다. 여과 후 얻어진 노란색의 용액을 LN_2 감압 하에서 증발 제거시킨 후, 얻어진 용액(mesitylphenyl dichlorosilane)을 다시 무수에테르 100mℓ에 용해시켰다.

[0099]

새로운 2 L 반응기를 준비하여 아르곤 가스로 치환한 후 얼음물을 이용하여 0℃로 온도를 낮춘 후 Na_2CO_3 50g(0.6 mol)과 H_2O 800mℓ에서 교반하여 Na_2CO_3 를 완전히 녹여 준 후 메시틸페닐 디클로로실란(mesitylphenyl dichlorosilane) 용액을 실린지를 이용하여 적하 깔대기에 첨가하고 천천히 투입하였다. 투입 완료 후 얼음물을 제거하고 반응기 내부 온도가 상온으로 승온될 때까지 교반하였다. 반응 완료 후 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층분리하고 유기층에 $MgSO_4$ 를 첨가하여 남아있는 수분을 제거 후 여과하였다. 여과된 용액을 감압증류시켜 얻어진 고체 생성물을 톨루엔을 사용하여 결정화시켜 순수한 백색의 고체 생성물인 메시틸페닐 실란디올(mesitylphenyl silanediol)을 수득하였다 [1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.62, 7.62, 7.61, 7.60, 7.59, 7.59, 7.40, 7.39, 7.38, 7.37, 7.35, 7.33, 7.33, 7.31, 7.30, 7.26, 3.05, 2.42, 2.28, ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 145.42, 140.39, 137.01, 133.81, 133.80, 133.79, 133.78, 130.30, 129.27, 128.14, 24.28, 21.10, 녹는점 130℃, 수득률 50~60%].

[0100]

단계 2: 메시틸페닐-비닐-올리고실록산(MPVOS) 합성



[0101]

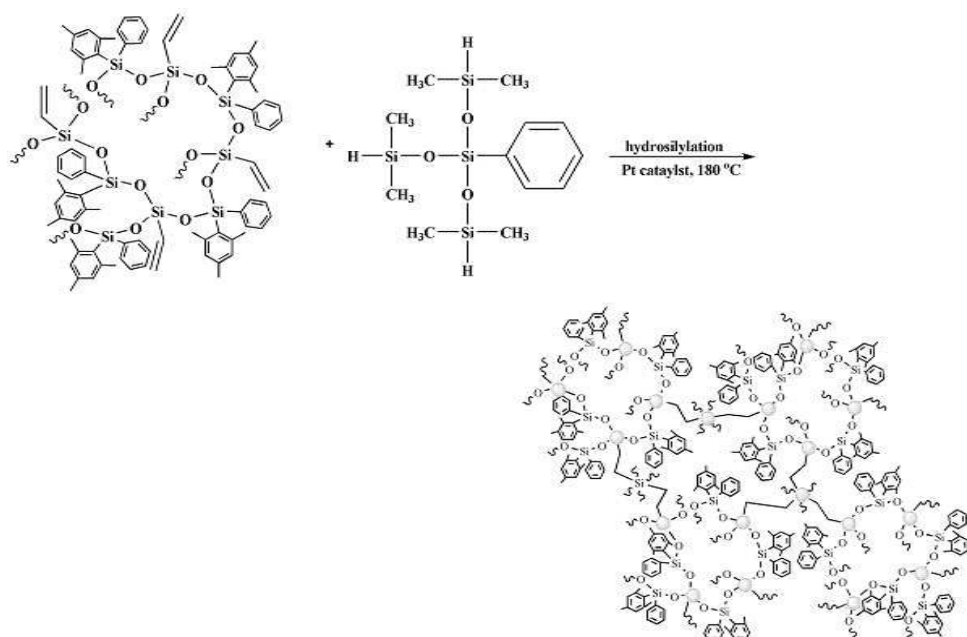
[0102]

250mℓ 반응기를 준비하고 실시예 1의 단계 1에서 수득된 메시틸페닐 실란디올(MPSD) 20g(0.08 mol)과 비닐트리

메톡시실란(VTMS) 11.9g(0.08 mol), 수산화바륨(BH) 0.03g(0.00016 mol) 촉매를 반응기에 동시에 첨가하였다. 오일 배스를 이용하여 반응 용기온도를 80℃로 높여준 후 24시간 동안 환류 반응시켰다. 반응 완료 후 감압하여 메탄올을 완전히 제거하고 아세톤으로 녹인 후 전개용매로 아세톤을 사용하고 고정상으로 실리카겔을 사용하여 컬럼 분리하고, 휘발성 유기용매인 아세톤을 제거하여 투명한 수지인 메시틸페닐-비닐-올리고실록산(MPVOS)을 합성하였다 [$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.16, 7.84, 7.63, 7.62, 7.60, 7.45, 7.44, 7.25, 7.24, 7.23, 7.22, 6.97, 5.71, 3.74, 3.71, 3.68, 3.68, 3.67, 3.65, 3.49, 3.46, 2.61, 2.53, 2.46, 2.44, 2.36, 0.32, 0.25, 0.19, 0.18, 0.17, 0.14, $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 125.28, 125.27, 124.86, 124.60, 124.54, 124.48, 124.37, 124.30, 119.22, 119.19, 119.11, 119.07, 116.87, 116.24, 115.63, 115.49, 115.36, 113.81, 113.44, 113.15, 113.09, 112.96, 112.93, 112.82, 112.75, 112.73, 109.89, 109.48, 109.29, 109.18, 109.05, 108.38, 108.34, 108.31, 107.11, 107.02, 106.98, 106.92, 106.17, 29.47, 29.38, 29.36, 29.26, 29.21, 29.11, 9.81, 3.50, 3.40, 3.29, 3.17, 3.13, 2.84].

[0103]

단계 3: 메시틸페닐-하이드리머(MPH) 합성



[0104]

[0105]

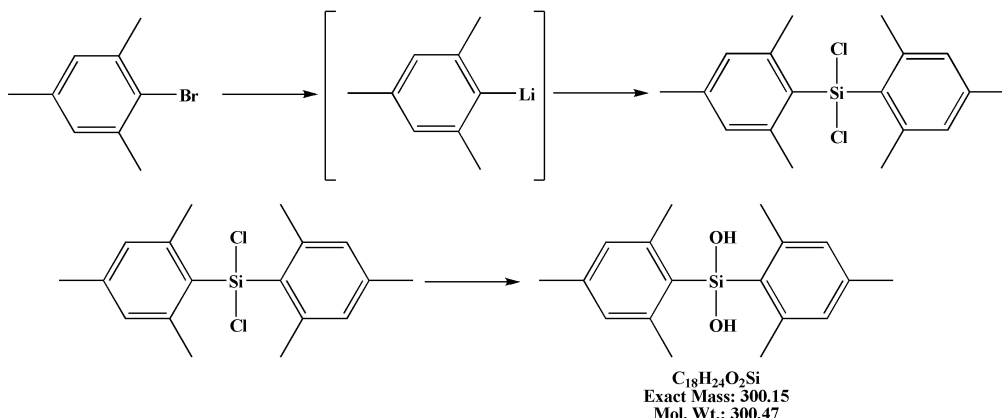
100 ml 비이커를 준비하고 상기 실시예 1의 단계 2에서 얻어진 메시틸페닐-비닐-올리고실록산(MPVOS) 5g(0.02 mol)과 가교제 PH4 2.3g(0.007 mol)를 비이커에 동시에 첨가한 후 교반하여 혼합시켰다. 상기 혼합이 완료되면 Pt 촉매 0.07g(1 중량%)를 첨가하여 다시 교반하여 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN_2 감압 하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180℃에서 2 시간 동안 열경화를 실시하였다. 상기에서 ●는 가교제 PH4를 나타낸다.

[0106]

<실시예 2> 디메시틸-하이드리머(DMH)의 제조 1

[0107]

단계 1: 디메시틸 실란디올(DMSD) 합성



[0108]

[0109]

1L 반응기 내부를 아르곤 가스로 치환한 후, 제조예 2에서 합성된 2-브로모메시티렌 40g(0.2 mol)과 무수에테르 200mℓ를 첨가한 후, 2-브로모메시티렌을 교반하여 완전히 녹였다. 이후, 실린지를 이용하여 n-BuLi 160mℓ(0.4 mol)를 적하 깔대기에 첨가하고 반응기에 천천히 투입하였다.

[0110]

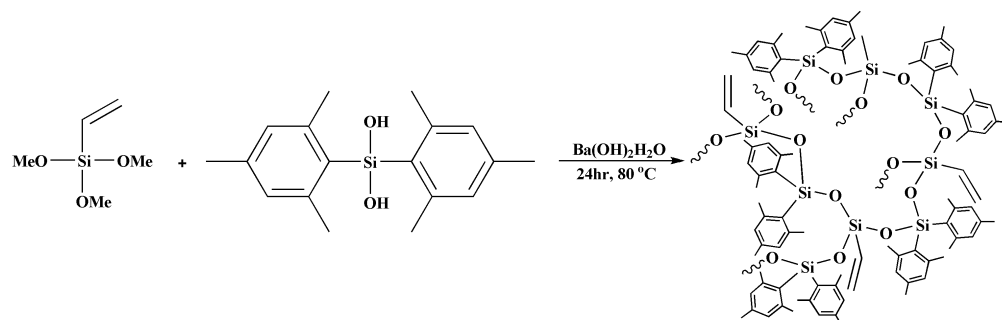
반응용액의 색깔이 미색에서 백색 고체(LiCl)와 함께 옅은 노란색으로 변하는 것을 관찰하였다. 반응 시간은 n-BuLi이 다 첨가된 후 12시간 정도 더 반응 시켰으며, 그 다음 실린지를 이용하여 실리콘 테트라클로로실란 24 mℓ(0.2 mol)을 취하여 적하 깔대기에 첨가하고 천천히 투입시켰다. 투입 완료 후 동일 온도조건에서 12시간동안 교반하고, 반응종료 후 프리트필터를 통하여 백색 고체(LiCl)를 제거하고 여과된 휘발성 액체를 감압하에서 증발 제거하였다. 이후, 무수핵산 60mℓ를 첨가하여 완전히 녹이고, 녹지 않는 불순물은 프리트필터를 통해 여과시켜 노란색 용액을 얻었다. 이때, 상기 여과된 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 얻어진 백색 고체(dimethylsilyl dichlorosilane)를 무수에테르 100mℓ에 녹였다.

[0111]

2L 반응기에 아르곤 가스로 치환한 후 얼음물을 이용하여 0℃로 온도를 낮춘 후, Na₂CO₃ 50g(0.6 mol)과 H₂O 800 mℓ에서 교반하여 Na₂CO₃를 완전히 녹인 후, 디메시틸 디클로로실란 용액을 실린지를 이용하여 적하 깔대기에 넣고 천천히 투입하였다. 투입이 완료되면, 얼음물을 제거하고 온도가 상온이 될 때까지 교반하였다. 반응 완료 후 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층분리하고 유기 층에 MgSO₄를 첨가하여 남아있는 수분을 제거한 후 감압하여, 백색 고체 생성물을 얻고, 톨루엔을 첨가하여 재결정시켜 디메시틸 실란디올을 수득하였다 [¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.79, 2.84, 2.38, 2.25, ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 144.30, 144.29, 144.28, 139.85, 139.84, 139.83, 131.73, 129.46, 129.45, 129.44, 129.43, 129.41, 129.40, 129.39, 23.58, 23.56, 23.55, 21.12, 13C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 135.48 (s), 135.04 -34.00 (m), 133.75 -33.14 (m), 131.25 -30.25 (m), 128.47 -27.68 (m), 1.35 -0.27 (m), 녹는점 115℃, 수득률 50~60%].

[0112]

단계 2: 디메시틸-비닐-올리고실록산(DMVOS) 합성



[0113]

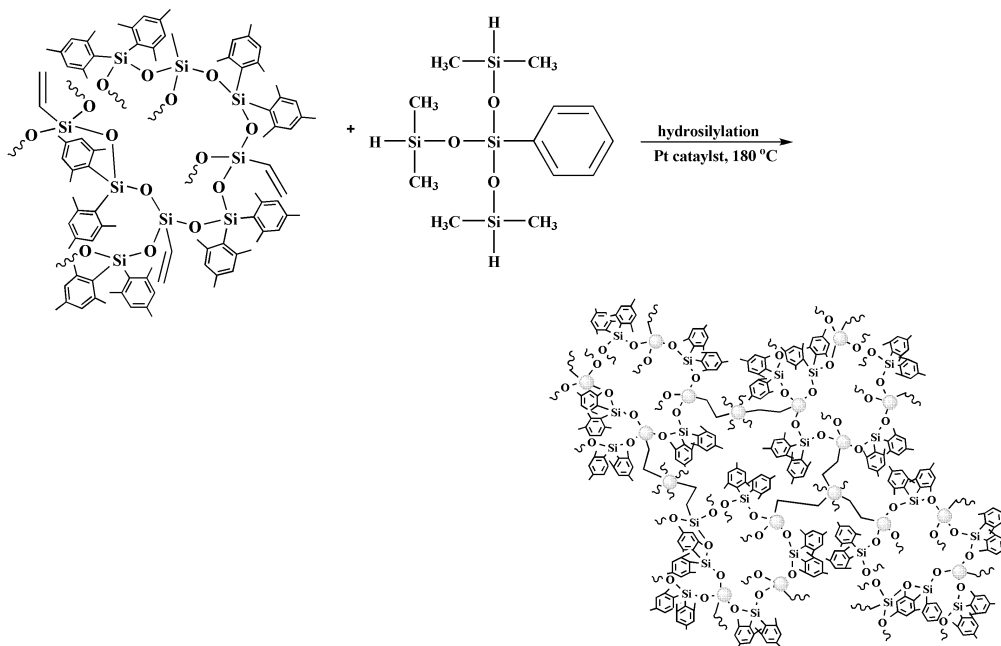
[0114]

250 mℓ 반응기를 준비하고 실시예 2의 단계 1에서 얻어진 디메시틸 실란디올(DMSD) 20g(0.08 mol)과 비닐트리메톡시실란(VTMS) 11.9g(0.08 mol), 수산화바륨(Barium hydroxide monohydrate, BH) 0.03g(0.00016 mol) 촉매를 반응기에 동시에 첨가하였다. 오일 배스를 이용하여 반응 용기온도를 80℃로 높여준 후 24시간 동안 환류 반응

시켰다. 반응 완료 후 감압하여 메탄올을 완전히 제거하고 아세톤으로 녹인 후 전개용매로 아세톤을 사용하고 고정상으로 실리카겔을 사용하여 컬럼 분리하고, 휘발성 유기용매인 아세톤을 제거하여 투명한 수지인 디메시틸-비닐-올리고실록산(DMVOS)을 합성하였다 [$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.28, 6.27, 6.25, 6.24, 6.23, 6.23, 6.22, 6.20, 6.19, 6.19, 6.16, 6.13, 6.12, 6.11, 6.09, 6.08, 6.07, 6.06, 6.05, 6.02, 5.97, 5.92, 5.92, 5.90, 5.87, 5.86, 5.83, 5.82, 5.70, 3.64, 3.60, 3.54, 3.50, 3.47, 3.35, 3.32, 2.67, 2.60, 2.56, 2.56, 2.54, 2.52, 2.51, 2.47, 2.45, 2.44, 2.39, 1.77, 0.33, 0.28, 0.27, 0.26, 0.22, 0.21, 0.21, 0.20, 0.18, 0.17, $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 123.49, 123.24, 123.20, 123.15, 123.13, 122.92, 122.88, 122.87, 122.86, 122.84, 118.50, 118.40, 118.23, 117.97, 115.71, 114.99, 114.63, 111.09, 110.84, 110.77, 110.56, 109.80, 108.45, 108.26, 108.22, 108.07, 29.29, 29.19, 29.10, 2.67, 2.59, 2.57, 2.52, 2.50, 2.48, 2.45, 2.38, 2.36, 2.26].

[0115]

단계 3: 디메시틸-하이드리머(DMH) 합성



[0116]

[0117]

100 mL 비이커를 준비하고 상기 실시예 2의 단계 2에서 얻어진 디메시틸-비닐-올리고실록산(DMVOS) 5g(0.01 mol)과 가교제 PH4 1g(0.003 mol)를 비이커에 동시에 첨가한 후 교반하여 혼합시켰다. 상기 혼합이 완료되면 Pt 촉매 0.06g(1 중량%)를 첨가하여 다시 교반하여 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN_2 감압 하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180°C에서 2 시간 동안 열경화를 실시하였다. 상기에서 는 가교제 PH4를 나타낸다.

[0118]

<비교예 1> 페닐-하이드리머(Hybrimer) 수지 제조

[0119]

단계 1: 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS) 합성



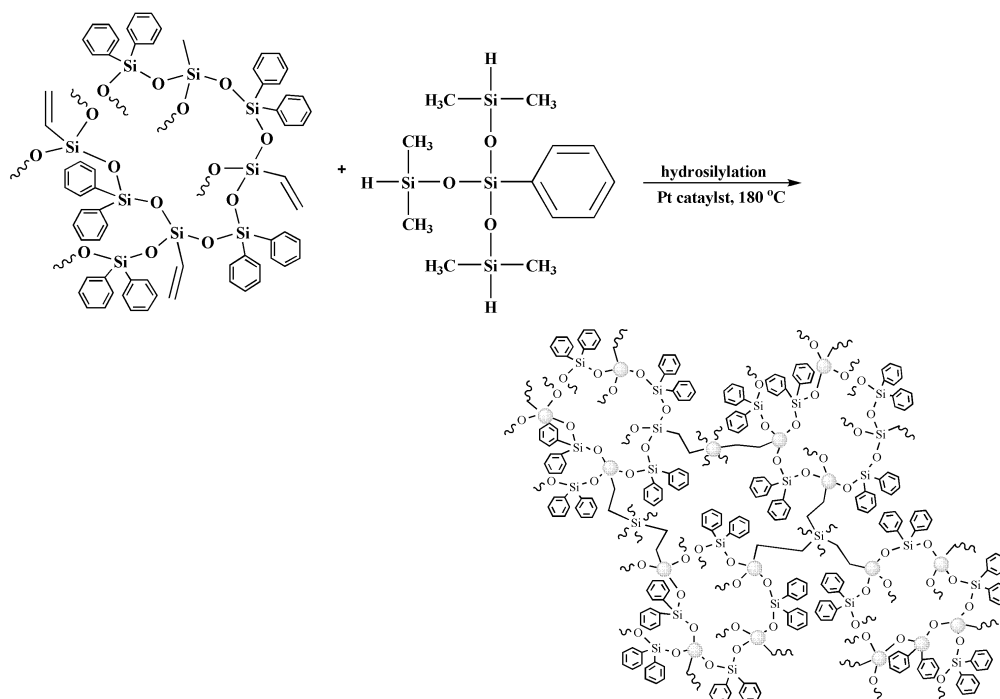
[0120]

[0121]

250 ml 반응기를 준비하고 제조예 1에서 합성된 디페닐 실란디올(DPSD) 20g(0.10 mol)과 비닐트리메톡시실란(VTMS) 14.8g(0.10 mol), 수산화바륨(BH) 0.04g(0.0002 mol) 촉매를 반응기에 동시에 첨가하였다. 오일 배스를 이용하여 반응 용기온도를 80℃로 높여준 후 24시간 동안 환류 반응시켰다. 반응 완료 후 감압하여 메탄올을 완전히 제거하고 아세톤으로 녹인 후 전개용매로 아세톤을 사용하고 고정상으로 실리카겔을 사용하여 컬럼 분리하고, 휘발성 유기용매인 아세톤을 제거하여 투명한 수지인 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS)를 합성하였다 [^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.70, 7.70, 7.68, 7.67, 7.65, 7.65, 7.64, 7.64, 7.63, 7.61, 7.61, 7.61, 7.60, 7.59, 7.58, 7.58, 7.57, 7.57, 7.56, 7.55, 7.54, 7.53, 7.52, 7.52, 7.50, 7.50, 7.48, 7.42, 7.39, 7.36, 7.35, 7.34, 7.33, 7.33, 7.31, 7.31, 7.30, 7.29, 7.27, 7.25, 7.25, 7.23, 7.20, 7.20, 7.18, 7.16, 7.14, 7.12, 6.09, 6.06, 6.05, 6.04, 6.03, 6.02, 6.01, 6.00, 5.99, 5.99, 5.98, 5.97, 5.95, 5.95, 5.94, 5.93, 5.92, 5.91, 5.90, 5.89, 5.88, 5.88, 5.87, 5.86, 5.84, 5.83, 5.82, 5.81, 5.78, 5.77, 5.76, 5.74, 5.73, 3.62, 3.62, 3.59, 3.57, 3.56, 3.55, 3.54, 3.52, 3.51, 3.49, 3.48, 3.48, 3.46, 3.45, 3.44, 3.43, 3.42, 3.41, 3.41, 3.40, 3.39, 3.39, 3.38, 3.37, 3.36, 3.36, 3.35, 3.34, 3.33, 3.32, 3.32, 3.31, 3.30, 3.29, 3.28, 3.27, 3.27, 3.26, 3.25, 3.25, 3.24, 3.23, 3.23, 3.20, 3.16, 3.14, 3.12, 3.10, 3.02, 2.99, ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 86.50, 85.93, 84.83, 84.81, 84.80, 84.80, 84.78, 84.64, 84.61, 84.57, 84.55, 84.50, 84.47, 84.36, 84.33, 84.31, 84.28, 84.25, 83.46, 83.43, 83.39, 83.35, 82.22, 80.38, 80.31, 80.27, 80.16, 79.99, 79.45, 77.91, 77.89, 77.88, 77.83, 77.79, 77.77, 77.74, 77.70, 77.68, 77.64, 0.77, 0.74, 0.70, 0.66, 0.61].

[0122]

단계 2: 페닐-하이드리머(PH) 합성



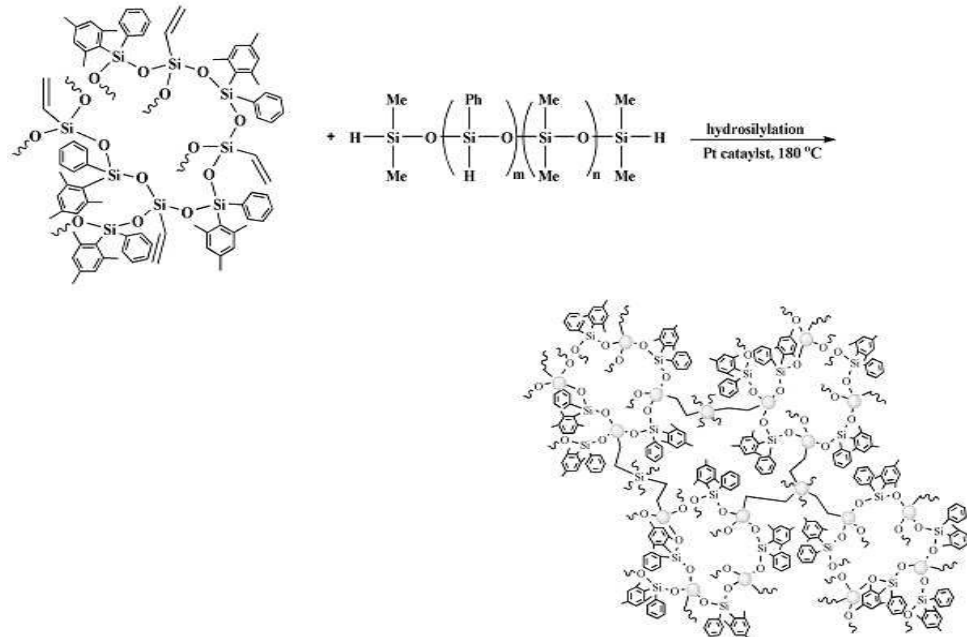
[0123]

[0124]

100 ml 비이커를 준비하고 상기 비교예 1의 단계 1에서 얻어진 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS) 5g(0.02 mol)과 가교제 PH4 2.3g(0.007 mol)를 비이커에 동시에 첨가한 후 교반하여 혼합시켰다. 상기 혼합이 완료되면 Pt 촉매 0.07g(1 중량%)를 첨가하여 다시 교반하여 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN_2 감압 하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180℃에서 2 시간 동안 열경화를 실시하였다. 상기에서 ●는 가교제 PH4를 나타낸다.

[0125]

<실시예 3> 메시틸페닐-하이브리머(MPH)의 제조 2



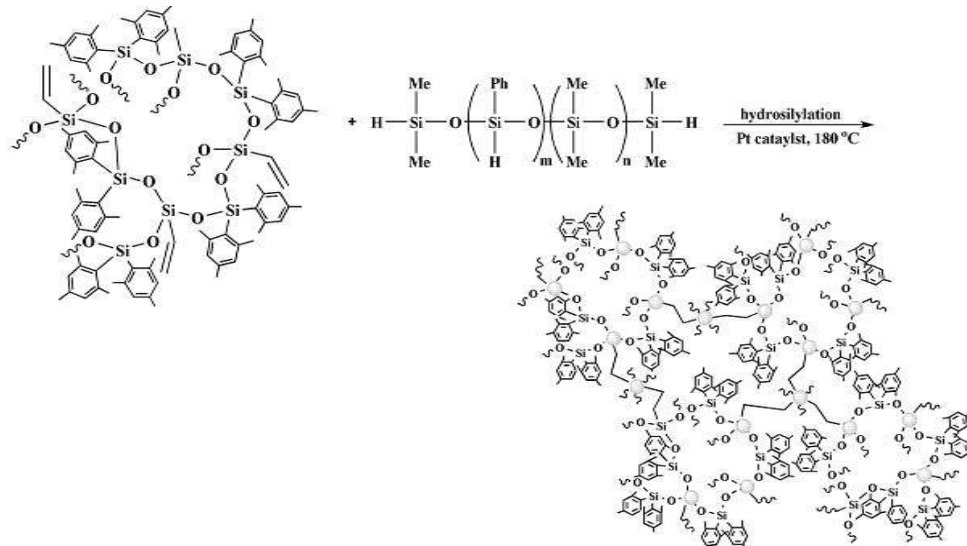
[0126]

[0127]

100mℓ 비이커를 준비하고 실시예 1의 단계 2에서 합성된 메시틸페닐-비닐-올리고실록산(MPVOS) 5g(0.02 mol)과 제조예 3에서 합성된 선형의 올리고하이드로실록산 가교제(OHS) 3g(0.002 mol)을 비이커에 동시에 첨가 후 교반하여 혼합시켰다. 상기 혼합이 완료되면 Pt 촉매 0.07g(1 중량%)를 첨가하여 다시 교반하여 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN₂ 감압하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180℃에서 2 시간 동안 열경화를 실시하였다. 상기에서 ●는 올리고하이드로실록산(OHS)을 나타낸다.

[0128]

<실시예 4> 디메시틸-하이브리머(DMH)의 제조 2

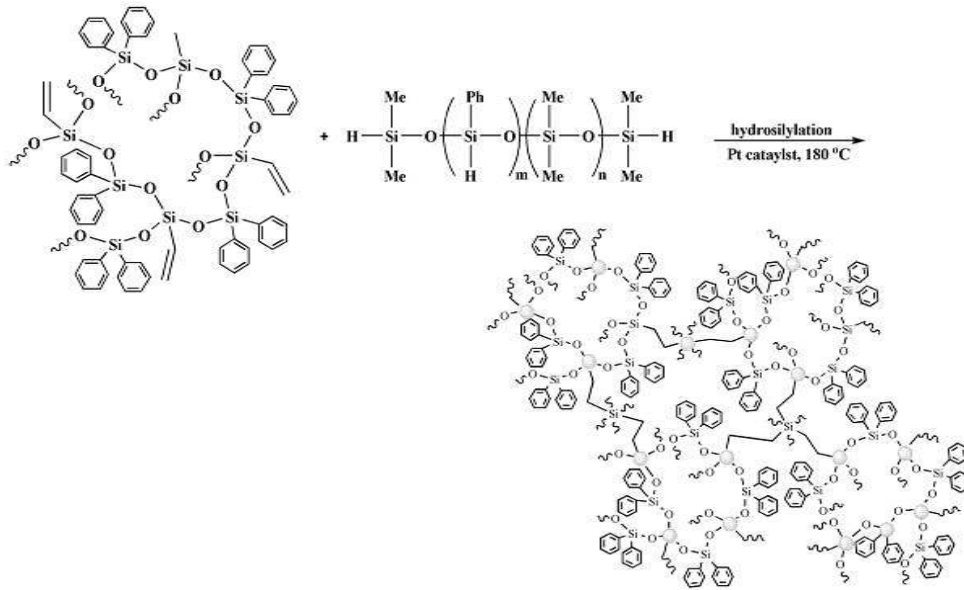


[0129]

100mℓ 비이커를 준비하고 실시예 2의 단계 2에서 합성된 디메시틸-비닐-올리고실록산(Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane, DMVOS) 5g(0.01 mol)과 제조예 3에서 합성된 선형의 올리고하이드로실록산 가교제(OHS) 2g(0.001 mol)을 비이커에 동시에 첨가 후 교반하여 혼합시켰다. 상기 혼합이 완료되면 Pt 촉매 0.07g(1 중량%)를 첨가하여 다시 교반하여 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN₂ 감압하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180℃에서 2 시간 동안 열경화를 실시하였다. 상기에서 ●는 올리고하이드로실록산(OHS)을 나타낸다.

[0130]

<실시예 5> 페닐-하이브리머(PH)의 제조



[0131]

[0132]

100ml 비이커를 준비하고 비교예 1의 단계 1에서 합성된 페닐-비닐-올리고실록산(PVOS) 5g(0.02 mol)와 제조예 3에서 합성된 선형의 올리고하이드로실록산 가교제(OHS) 3g(0.002 mol)을 비이커에 동시에 첨가 후 교반하여 혼합시켰다. 상기 혼합이 완료되면 Pt 촉매 0.07g(1 중량%)를 첨가하여 다시 교반하여 혼합시켰다. 혼합이 완료되면, LN₂ 감압 하에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거한 후, 두께 1mm, 너비 1cm 틀에 정확하게 넣은 후 180℃에서 2 시간 동안 열경화를 실시하였다. 상기에서 ●는 올리고하이드로실록산(OHS)을 나타낸다.

[0133]

<실험예 1> 분광학적 합성결과

[0134]

상기 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리머 수지의 제조과정 중 전구체인 폴리실록산에 대한 합성여부를 적외선분광기를 이용하여 측정하여, 도 1에 기재하였다.

[0135]

그 결과, 도 1의 (A)에서 본 바와 같이 실란디올(Silandilos)의 실란올(SilanoIs)과 VTMS의 메톡시 그룹간의 반응 이후, 실란올(SilanoIs)는 잔여 없이 100% 반응하였음을 보였다. 도 1의 (B)에서도 마찬가지로 VTMS의 메톡시 그룹이 모두 반응하였음을 확인하였으며, (C)를 통해 VTMS와 실란디올의 졸-겔 반응 후, 폴리실록산 결합이 형성되었음을 확인하였다. 이상의 FT-IR 스펙트럼을 통해 축합반응이 완벽하게 진행되었음을 확인하였다.

[0136]

<실험예 2> 실록산 하이브리머 수지의 물성측정

[0137]

상기 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리머 수지에 대하여, 경도계(Durometer, GS-702N), 굴절계(Reflectometer, NAR-1TSOLID)와 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 물성을 분석하였다.

【표 1】

가교제 PH4 사용에 따른 실록산 하이브리머 수지의 물성측정

구 분	비교예 1	실시에 1	실시에 2
폴리실록산 전구체	PVOS	MPVOS	DMVOS
가교제	PH4	PH4	PH4
경화 시간	2 시간	1 시간	40 분
경도 (shore D)	63	65	50
굴절률	1.554	1.559	1.571
투과율(460nm)	91.0%	95.9%	96.1%

기 표 1의 결과로부터, 비교예 1의 페닐 유도체 대신에, 메시틸기가 치환된 실시에 1 및 실시에 2의 경우, 치환기가 증가함에 따라 경화시간이 단축되었다.

또한, 치환기가 증가함에 따라, 비교예 1 대비, 굴절율과 투과도가 더욱 향상되었다.

도 2는 본 발명의 하이브리머의 투과도를 관찰한 결과로서, (1)은 실시에 1에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH), (2)는 실시에 2에서 제조된 디메시틸-하이브리머(DMH)의 결과이며, 실시에 2의 경우 높은 투명도를 확인할 수 있었다.

<실험예 3> 하이브리머 수지의 물성측정

상기 실시에 3~5에서 제조된 하이브리머에 대하여, 경도계(Durometer, GS-702N), 굴절계(Reflectometer, NAR-ITSOLID)와 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 물성을 분석하였다.

【표 2】

가교제 선형의 올리고하이드로실록산(OHS) 사용에 따른 하이브리머 수지의 물성측정

구 분	실시에 3	실시에 4	실시에 5
폴리실록산 전구체	MPVOS	DMVOS	PVOS
가교제	OHS	OHS	OHS
경화 시간	7 시간	5 분	10 시간
경도 (shore D)	70	54	75
굴절률	1.565	1.55	1.561
투과율(460nm)	95.9%	96.5%	96.2%

상기 표 2에서 확인된 바와 같이, 선형의 올리고하이드로실록산 가교제 사용함에 따라, 가교제 PH4 대비, 분자량이 크므로 하이브리머 수지 제조시 분자간의 결합 및 압축 시간에 대한 긴 시간이 소요되었다. 반면에, 가교제 PH4 대비, 우수한 경도, 굴절율 및 투과율의 하이브리머 수지 제조를 확인하였다.

도 3 내지 도 6은 본 발명의 실시에 1 내지 실시에 4에서 제조된 각각의 하이브리머 수지에 대한 파장별 굴절률 변화에 관한 결과로서, 물질마다 각각의 굴절률의 차이를 확인할 수 있으며, 각각 1.555 이상의 굴절률을 확인하였다.

[0147] 도 7 내지 도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 각각의 하이브리머 수지에 대한 제조단계별 적외선 스펙트럼을 비교분석한 결과로서, 상기 적외선 스펙트럼 결과로부터, 반응 전 후에 각각의 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 걸 확인하고, 이로써 반응 완료시점을 확인할 수 있다.

[0148] 또한, 도 11 내지 도 14는 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 각각의 하이브리머 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이다. 상기 결과는 가열 중에 재료 안에 일어나는 무게 변화를 측정하여, 온도에 따른 질량 변화를 측정한 결과로서, 100, 150, 180, 200℃에서의 온도별 열적 안정성을 확인할 수 있다.

[0149] 도 15 및 도 16은 본 발명의 실시예 1 및 실시예 3에서 제조된 메시틸페닐-하이브리머(MPH) 수지에 대한 온도별 열적 안정성에 관한 사진결과로서, 100, 150℃에서 매우 안정한 상태를 확인하였다.

[0150] 또한, 도 17은 본 발명의 실시예 5에서 제조된 페닐-하이브리머(PH)의 온도별 열적 안정성에 관한 결과로서, 100, 150, 180, 200℃의 전 측정온도에서 황변 없이 우수한 열적 안정성을 보였다.

산업상 이용가능성

[0151] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 유기 올리고실록산과 유기수소규소 화합물로 이루어진 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수득된 실록산 하이브리머 수지에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 적어도 하나의 메시틸기를 함유하는 비닐 올리고실록산에 기반한 유기 올리고실록산을 사용함으로써, 높은 굴절률과 가시 영역에서 우수한 투과율을 가지는 안정한 실록산 하이브리머 수지를 제공하였다.

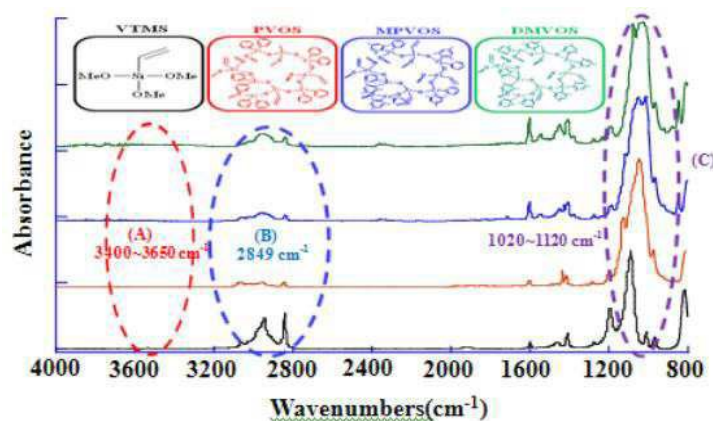
[0152] 또한, 본 발명의 실록산 하이브리머 수지는 종래의 가교제 PH4(Phenyltris(dimethylsiloxy)silane) 대비 선형 형태의 유기수소규소 화합물로 대체 사용함으로써, LED 봉지재로 적합한 고굴절과 고투명의 물성을 충족한 실록산 하이브리머 수지를 제조할 수 있다.

[0153] 이에, 본 발명은 고굴절과 고투명성을 충족하는 실록산 하이브리머 수지로 이루어진 LED 봉지재를 제공하며, 상기 물성과 더불어 쇼어 경도 75 미만을 충족하므로 광확산 렌즈재료로도 유용하게 적용될 수 있다.

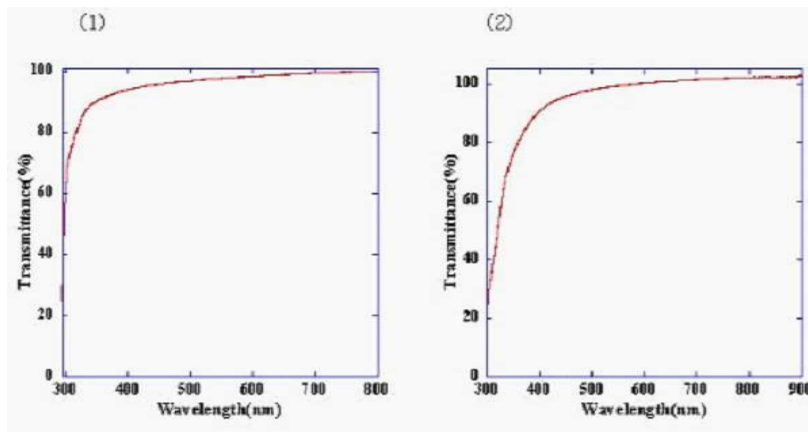
[0154] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

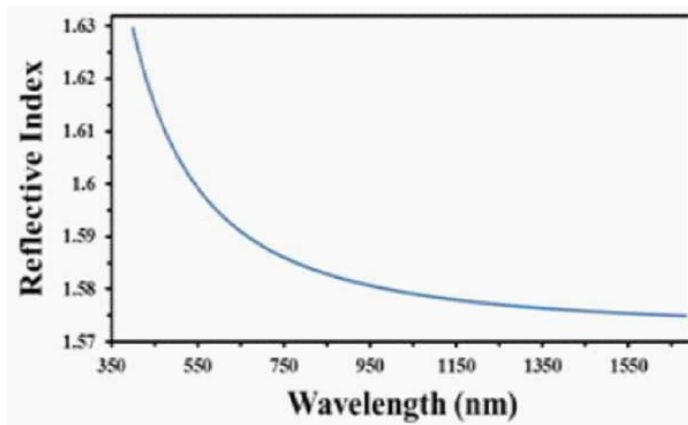
도면1



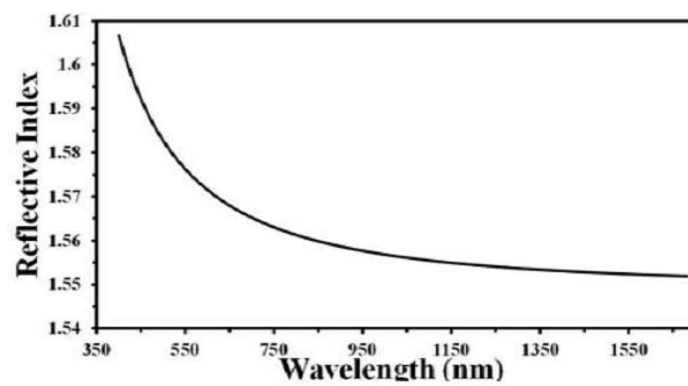
도면2



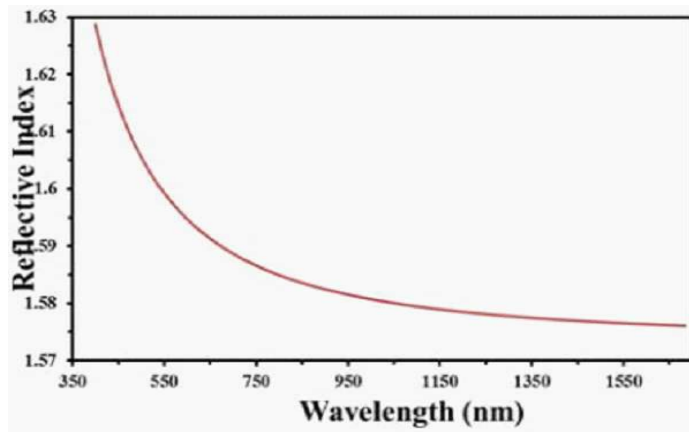
도면3



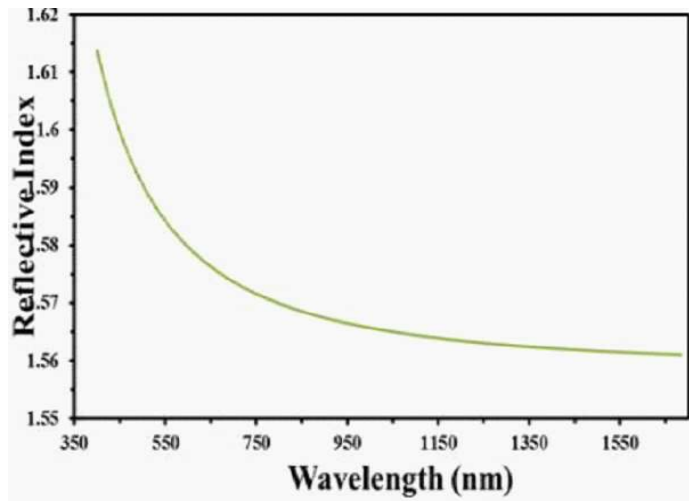
도면4



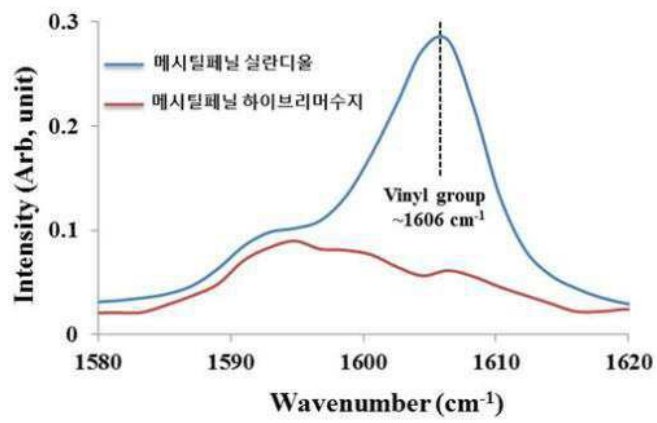
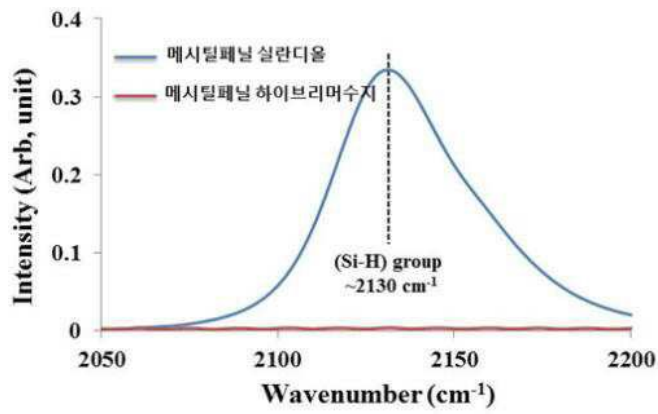
도면5



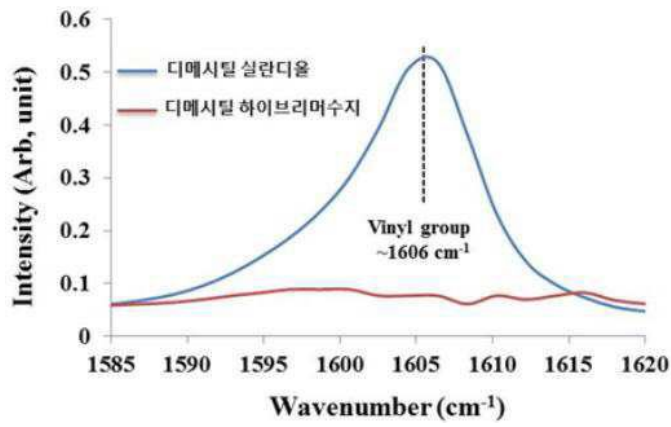
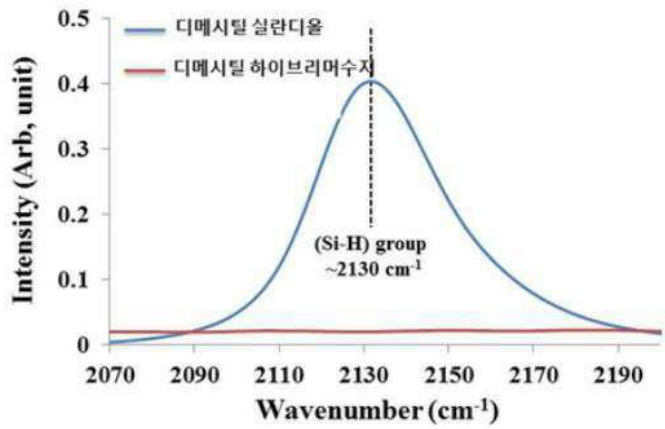
도면6



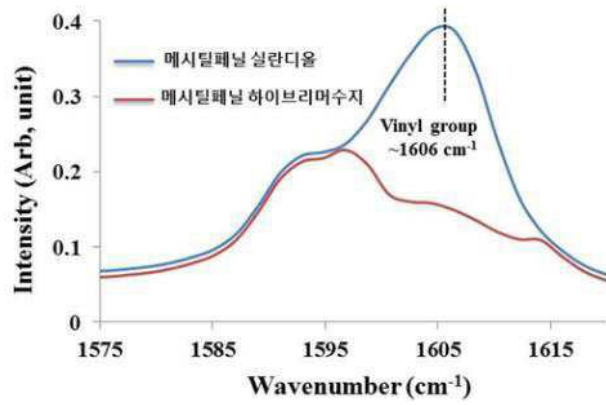
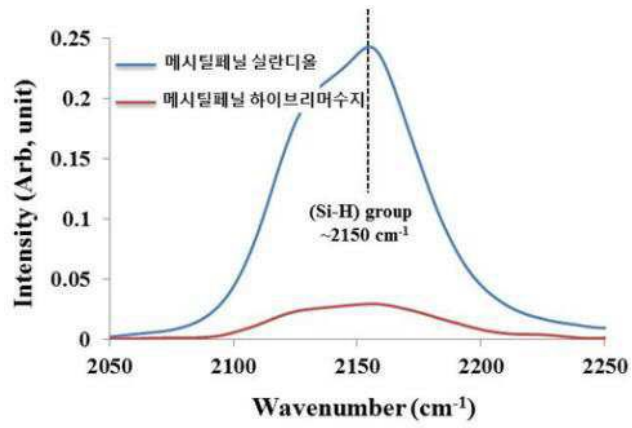
도면7



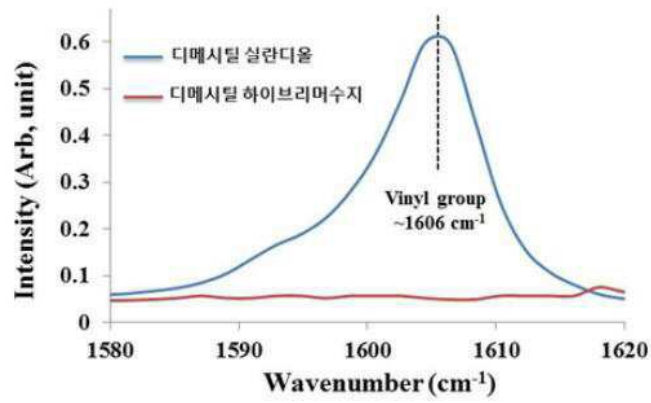
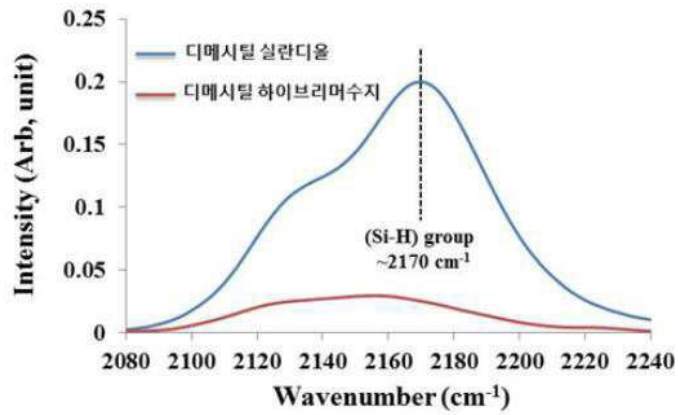
도면8



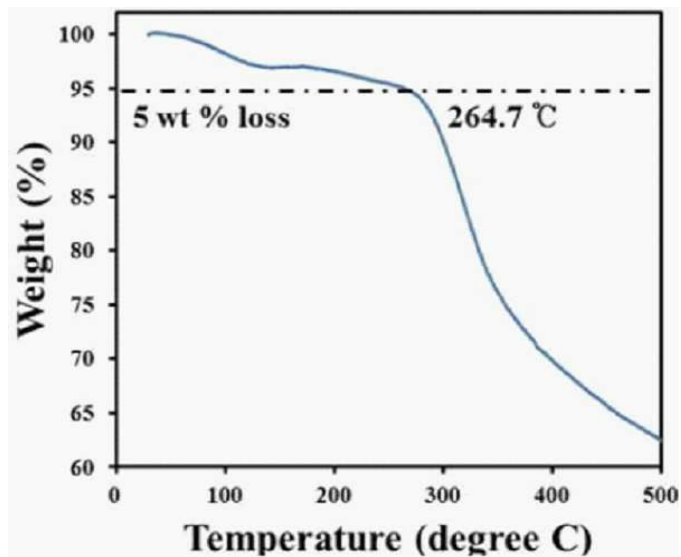
도면9



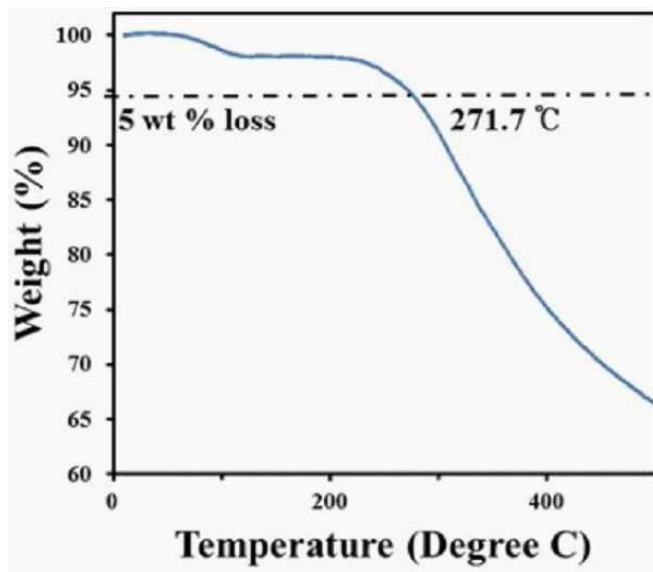
도면10



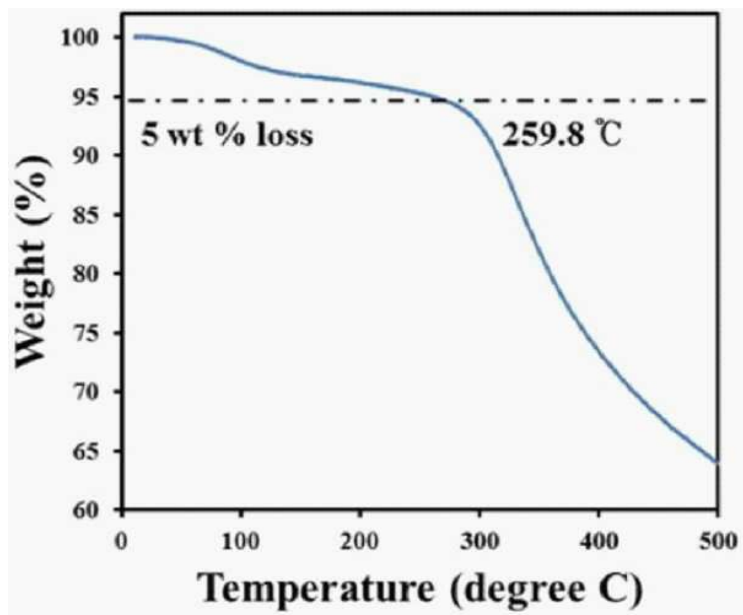
도면11



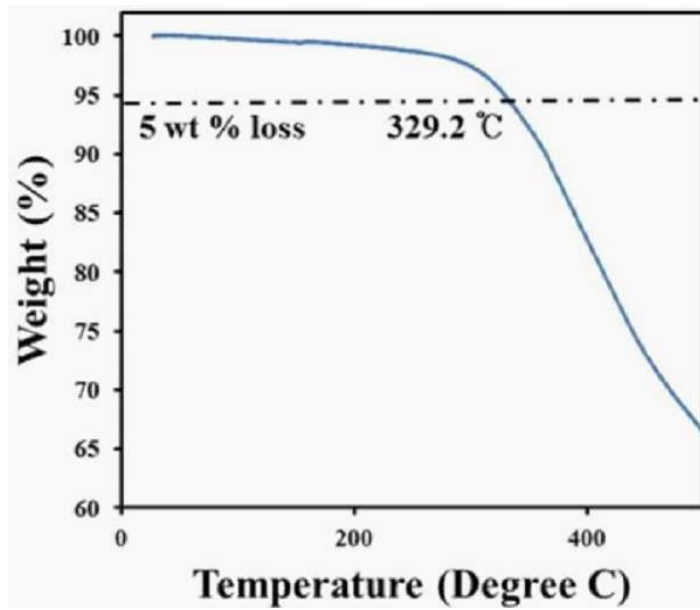
도면12



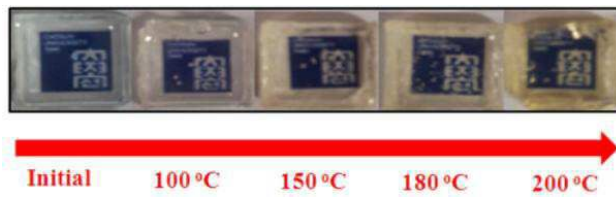
도면13



도면14



도면15



도면16



도면17

