

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 12월 9일 (09.12.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/140804 A2

- (51) 국제특허분류: *C08F 232/00* (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
C08F 212/02 (2006.01) *H01L 23/10* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003473
- (22) 국제출원일: 2010년 5월 31일 (31.05.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0047962 2009년 6월 1일 (01.06.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-205 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 손정현 (SON, Jung-Hyun) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 주한복 (JOO, Han-Bok) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 이상규 (LEE, Sang-Kyu) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 박종대 (PARK, Jong-Dai) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-931 Gyeonggi-Do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young-ho); 서울 강남구 역삼동 642-6 성지하이츠 3차빌딩 407호, 135-717 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, 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: NORBORNENE RESINS FOR ENCAPSULATING OPTICAL DEVICE

(54) 발명의 명칭 : 광소자 봉지용 노보넨계 수지

(57) Abstract: The present invention relates to norbornene resins for encapsulating an optical device. A resin composition containing the norbornene resins of the present invention can be cured without transition metal catalysts and solvent and has an improved refractive index with an excellent light transmission characteristic and thermal resistance. Thus, the resin composition can be usefully used in encapsulating an optical device.

(57) 요약서: 본 발명은 광소자 봉지용 노보넨계 수지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 노보넨계 수지를 포함하는 수지 조성물은 전이금속 촉매 및 용매가 없이도 경화가 가능하며, 우수한 광투과특성 및 내열성과 함께 향상된 굴절율을 나타낼 수 있으므로, 광소자의 봉지에 유용하게 사용될 수 있다.



WO 2010/140804 A2

명세서

발명의 명칭: 광소자 봉지용 노보넨계 수지

기술분야

- [1] 본 발명은 광소자의 봉지에 유용한 노보넨계 수지에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 노보넨계 수지를 포함하는 수지 조성물은 전이금속 촉매 및 용매가 없이도 경화가 가능하며, 우수한 광투과특성 및 내열성과 함께 향상된 굴절율을 나타낼 수 있다.

배경기술

- [2] 종래 광소자용 수지로는 메타아크릴수지, 폴리카보네이트, 폴리이미드 등이 일반적으로 널리 사용되어 왔다. 그러나 이들 수지들은 낮은 열안정성, 높은 복굴절율, 착색 등으로 인해 고기능의 광소자에 사용되기에는 적합하지 않았다.
- [3] 이 때문에, 투명성, 내열성, 내약품성, 저흡수성 및 광학 특성을 만족시키는 수지로서 환상 올레핀 부가 중합체가 제안되었으며, 그 중에서도 특히, 폴리노보넨은 유리 전이 온도가 250 °C 이상으로 높아 고온 가공 시의 내열변형성이 우수하고, 흡습성이 매우 낮아 사용 환경에서의 습도 변화에 대한 치수안정성이 우수하며, 또한 선폭창율이 55 ppm/°C 정도로 낮아 열 변동에 대한 치수 안정성이 우수하다는 이유로 활발히 연구되고 있다.
- [4] 노보넨계 중합체는 노보넨을 포함하는 환상형 모노머를 다양한 중합 방법으로 중합함으로써 제조될 수 있다.
- [5] 그 중 가장 일반적인 중합법인 개환메타세시스 중합(ring opening metathesis polymerization: ROMP)의 경우, 제조된 중합체가 주쇄의 불포화기로 인해 낮은 유리전이온도(glass transition temperature; Tg)를 가지며, 열적 안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지는 문제가 있었다. 이에 대해 ROMP 중합체를 Pd 또는 레이니 촉매(Raney-Ni)과 같은 촉매에 의해 수첨반응시켜 안정한 주쇄를 만들려는 수소첨가반응형 개환메타세시스 중합(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation: HROMP)이 시도되었다. 상기 방법은 ROMP의 단점인 Tg를 약 50 °C 정도 향상시켜 낮은 Tg의 문제는 해결하였으나, 기계적 특성 및 열적 안정성이 감소되는 문제가 있었다. 이외에도 바나듐(V) 촉매를 이용하여 에틸렌과의 공중합체를 제조하는 방법이 제안되었으나, 공중합체의 제조과장에서 올리고머가 다량으로 발생한다는 문제가 있었다.
- [6] 상기와 같은 문제를 해결하고자, 최근에는 Pd 계열의 전이금속 촉매를 이용하여 극성기를 포함하는 노보넨과 아크릴레이트의 공중합체를 제조하는 방법이 보고되었으나, 중합수율이 낮고, 재현성 있는 중합 결과를 얻기 어려운 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

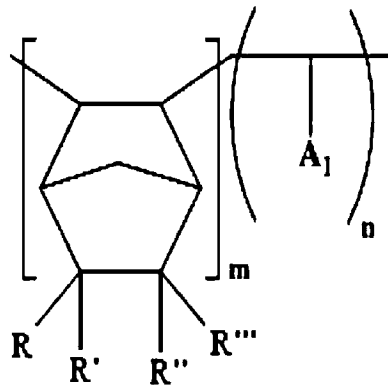
기술적 과제

- [7] 따라서 본 발명의 목적은, 우수한 광투과특성 및 내열성과 함께, 향상된 굴절율을 나타내어 광소자 봉지에 유용한 광소자 봉지용 노보넨계 수지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 목적은 또한 특정의 전이금속 촉매와 용매를 사용하지 않고도 경화가 가능한 광소자 봉지용 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은,
 [10] 하기 화학식 1의 구조로 표시되는, 광소자 봉지용 노보넨계 수지를 제공한다:
 [11] [화학식 1]

[12]



- [13] 상기 식에서,
 [14] A_1 은 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기; 또는 C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 N 또는 O의 헤테로원자를 포함하는 헤테로사이클기이고,
 [15] R, R', R'', 및 R'''는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 히드록시기; 알데히드기; 에스테르기; C_{1-20} 의 알킬에스테르기, 페닐에스테르기, C_{1-20} 의 알킬실릴기; C_{1-20} 의 할로젠화 탄화수소기; C_{1-20} 의 알킬기; C_{3-20} 의 사이클로알킬기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; 또는 C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기 또는 헤테로사이클기이거나, 또는 R, R', R'', 및 R''' 중 인접한 두 기가 서로 연결되어 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 4원 내지 10원의 포화 또는 불포화 사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리를 형성하며, 이때 고리는 C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는

아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 치환되지 않고,

- [16] m 및 n 은 교호 공중합체(alternative copolymer) 또는 그라프트 공중합체(graft copolymer) 형태를 형성하기 위한 반복구조의 수를 의미하며, m 은 1 내지 100의 정수이고, n 은 0 내지 100의 정수이며, 바람직하게는 m 은 1 내지 10의 정수이고, n 은 0 내지 10의 정수이며, 단, n 이 0인 경우 R, R', R'' , 및 R''' 중 적어도 하나는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기 또는 헤테로사이클기이다.

- [17] 본 발명은 또한 노보넨계 모노머, 및 티올기 및 올레핀계 이중결합을 갖는 모노머를 개시제 존재하에 라디칼 중합시키는 것을 포함하는, 상기 광소자 봉지용 노보넨계 수지의 제조방법을 제공한다.

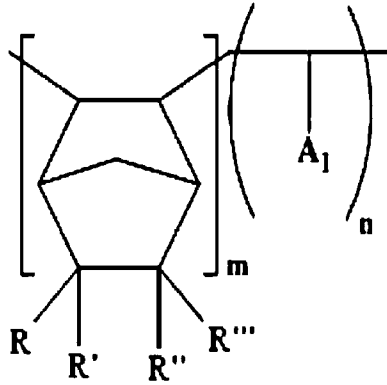
- [18] 본 발명은 또한 상기 노보넨계 수지를 포함하는 광소자 봉지용 수지 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명의 광소자 봉지용 노보넨계 수지는, 노보넨계 모노머와, 티올기 및 올레핀계 이중결합을 갖는 모노머를 라디칼 중합시켜 제조되는 것으로, 광투과특성 및 내열성이 우수하고, 향상된 굴절율을 나타내어, 광소자의 봉지에 유용하게 사용될 수 있다. 또한 상기 노보넨계 수지를 포함하는 광소자 봉지용 수지 조성물은, 특정의 전이금속 촉매와 용매를 사용하지 않고도 경화가 가능하기 때문에 광소자의 제작에 있어서 공정시간을 단축시킬 수 있고, 광소자에 대하여 우수한 봉지 효과를 나타낼 수 있다.

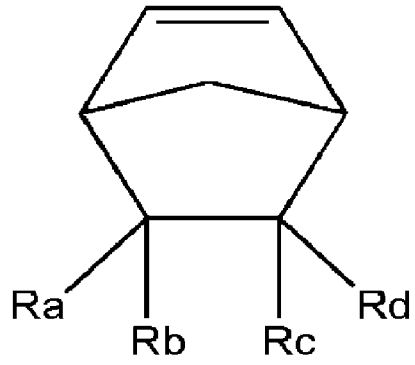
발명의 실시를 위한 형태

- [20] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [21] 본 발명은, 우수한 광투과특성 및 내열성과 함께 향상된 굴절율을 나타내어, 광소자의 봉지에 유용한 노보넨계 수지 및 이를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [22] 본 발명에서 봉지의 대상이 되는 상기 광소자는 광학소자 및 광전기소자를 모두 포함하며, 구체적인 일례로 광 반도체 소자, 발광소자, 광디스플레이 소자, 태양전지, 기타 광학 디바이스를 포함하며, 광 반도체 또는 광디스플레이 소자의 게이트 전극를 포함한다.
- [23] 본 발명에서 상기 노보넨계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [24] [화학식 1]
- [25]



- [26] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, A_1 은 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기, C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 치환된 사이클로알킬기, 또는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 치환된 헤테로 사이클기이고,
- [27] $R, R', R'',$ 및 R''' 는 각각 독립적으로, C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기이거나, 또는 $R, R', R'',$ 및 R''' 중 인접한 두 기가 서로 연결되어 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 4원 내지 10원의 포화 또는 불포화 사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리를 형성하며, 이때 고리는 C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 치환되지 않고,
- [28] m 은 1 내지 10의 정수이고, n 은 0 내지 10의 정수이며, 단 n 이 0인 경우 $R, R', R'',$ 및 R''' 중 적어도 하나는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; C_{1-20} 의 지방족 티올기, C_{6-20} 의 방향족 티올기, 및 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기 또는 헤테로사이클기이다.
- [29] 본 발명은 또한, 상기 노보넨계 수지의 제조방법을 제공한다.
- [30] 즉, 상기 본 발명에 따른 노보넨계 수지의 제조방법은 (a1) 노보넨계 모노머와, (a2) 티올기 및 올레핀계 이중결합을 갖는 모노머를 (a3) 개시제의 존재하에 라디칼 중합시키는 단계를 포함한다. 이때 상기 라디칼 중합 반응은 메틸피롤리돈 등의 용매 중에서 실시될 수도 있고, 무용매중에서 실시될 수도 있다.
- [31] (a1) 노보넨계 모노머
- [32] 본 발명의 노보넨계 수지의 제조시 사용 가능한 노보넨계 모노머로는, 고리 구조내에 가교 결합이 가능한 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 노보넨 구조를 갖는 화합물이라면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 1a 내지 1f의 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다:
- [33] [화학식 1a]

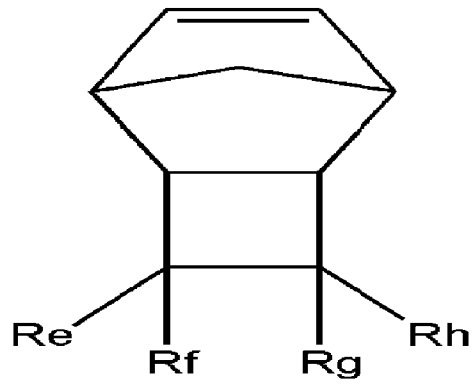
[34]



[35]

[화학식 1b]

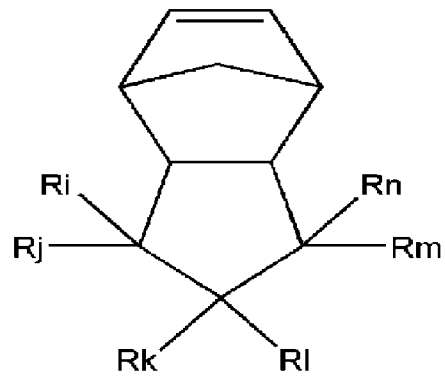
[36]



[37]

[화학식 1c]

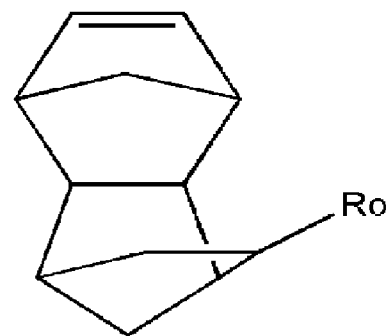
[38]



[39]

[화학식 1d]

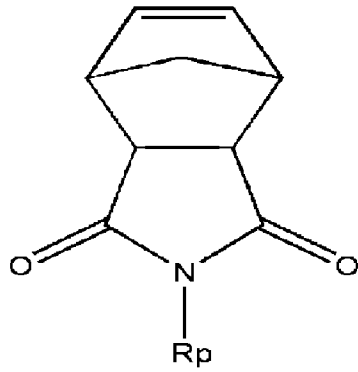
[40]



[41]

[화학식 1e]

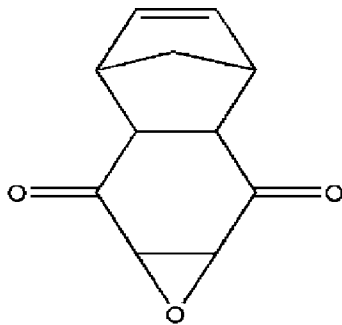
[42]



[43]

[화학식 1f]

[44]



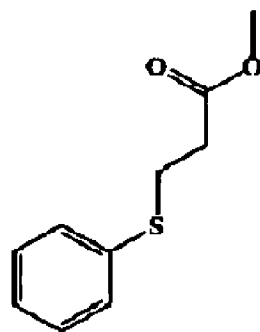
[45]

상기 식에서, Ra 내지 Rp는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 히드록시기; 알데히드기; 에스테르기; C₁₋₂₀의 알킬에스테르기; 페닐에스테르기; C₁₋₂₀의 알킬실릴기; C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기; 할로젠, 아미노 또는 티올기로 치환 또는 비치환된 C₂₋₁₀의 지방족 탄화수소기; 할로젠, 아미노 또는 티올기로 치환 또는 비치환된 C₃₋₁₀의 방향족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 옥세타닐기 등의 경화성 기능기를 포함하는 C₂₋₁₀의 지방족 또는 C₃₋₁₀의 방향족 탄화수소기; 산기; 지방족산기; 방향족산기; 시아노기; 카보닐기; C₂₋₁₀의 알킬에폭시기; 페닐에폭시기; 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다. 바람직하게는 티올기로 치환 또는 비치환된 C₂₋₁₀의 지방족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 옥세타닐기 등의 경화성 기능기를 포함하는 C₂₋₁₀의 지방족 또는 C₃₋₁₀의 방향족 탄화수소기 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[46]

보다 바람직하게는 상기 Ra 내지 Rd 중 적어도 하나, Re 내지 Rh 중 적어도 하나, Ri 내지 Rn 중 적어도 하나, Ro 및 Rp가

또는

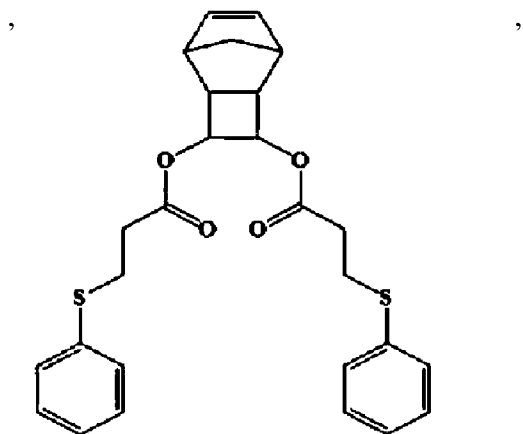
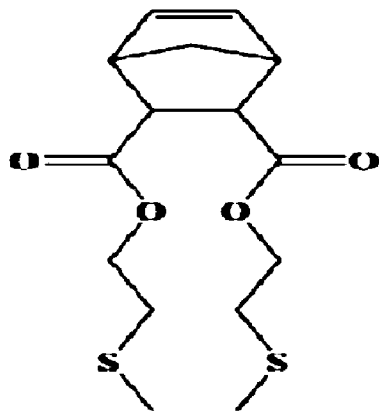


이다.

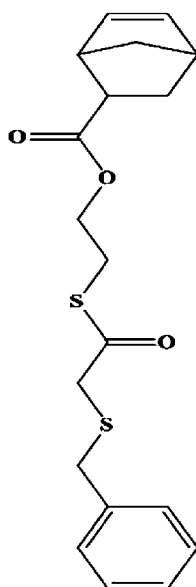
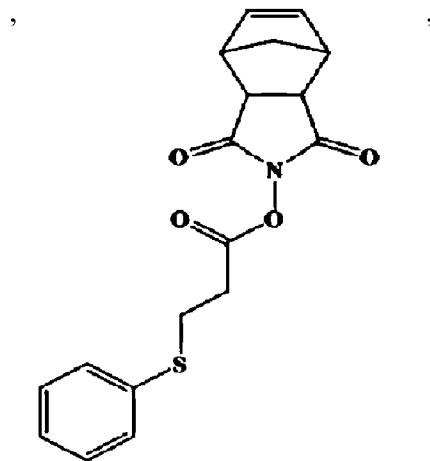
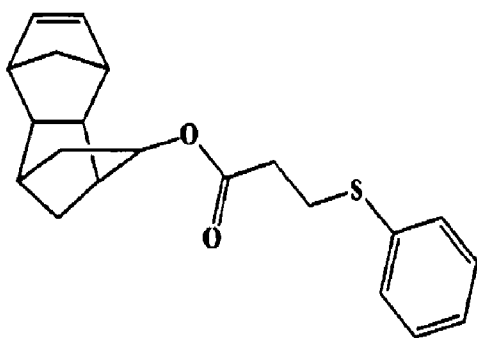


[47] 구체적인 예로는 하기 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 사용할 수 있다:

[48]



[49]



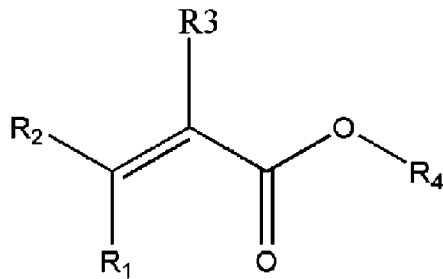
[50] (a2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머

[51] 본 발명의 노보넨계 수지의 제조시 사용 가능한 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머로는, 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 것이라면 특별한 한정 없이 사용할 수 있다.

[52] 구체적으로는 티올기를 포함하는 비닐계 모노머, 티올기를 포함하는 아크릴계 모노머, 티올기를 포함하는 무수물계 모노머, 티올기를 포함하는 사이클로알켄계 모노머 및 티올기를 포함하는 말레이미드계 모노머로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 2a 내지 2g의 구조를 갖는 화합물을 사용할 수 있다:

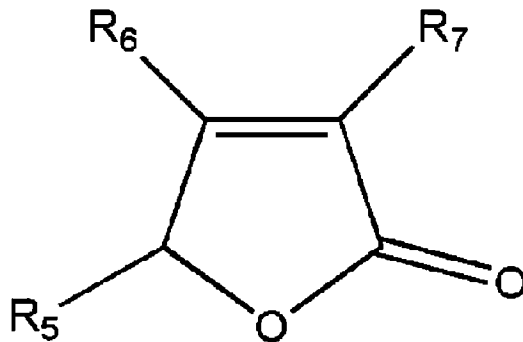
[53] [화학식 2a]

[54]



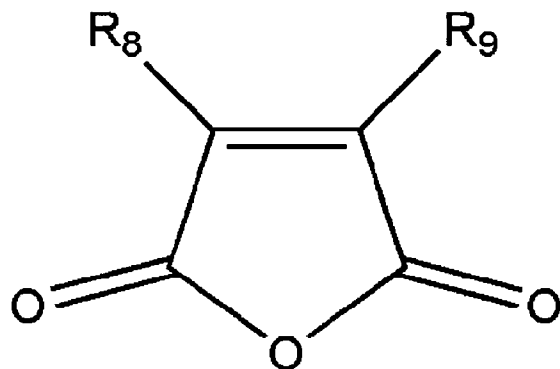
[55] [화학식 2b]

[56]



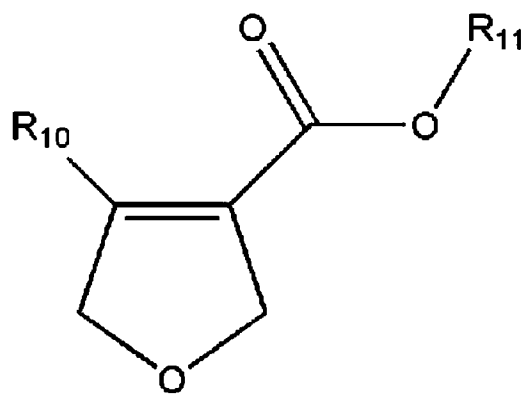
[57] [화학식 2c]

[58]



[59] [화학식 2d]

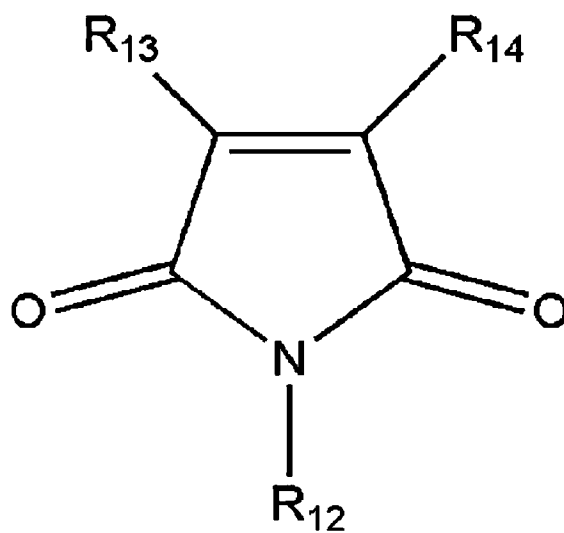
[60]



[61]

[화학식 2e]

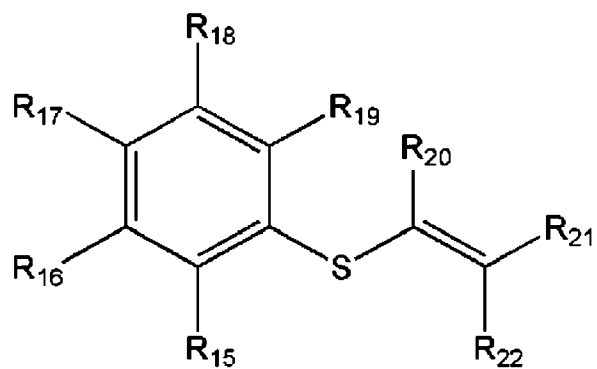
[62]



[63]

[화학식 2f]

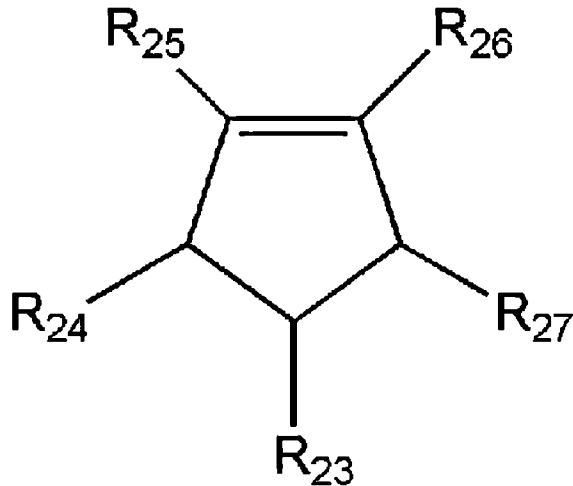
[64]



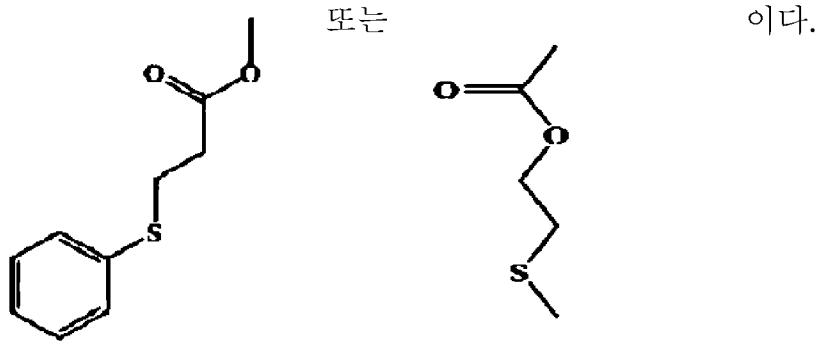
[65]

[화학식 2g]

[66]



- [67] 상기 식에서, R_1 내지 R_{27} 은 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 히드록시기; 알데히드기; 에스테르기; C_{1-20} 의 알킬에스테르기; 페닐에스테르기; C_{1-20} 의 알킬실릴기; 할로젠 또는 아미노기로 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 의 지방족 탄화수소기; 할로젠 또는 아미노기로 치환 또는 비치환된 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 옥세타닐기 등의 경화성 기능기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 산기; 지방족산기; 방향족산기; 시아노기; 카보닐기; C_{2-10} 의 알킬에폭시기; 페닐에폭시기 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되며, 단, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나, R_5 내지 R_7 중 적어도 하나, R_8 또는 R_9 , R_{10} 또는 R_{11} , R_{12} 내지 R_{14} 중 적어도 하나, R_{15} 내지 R_{22} 중 적어도 하나, 및 R_{23} 내지 R_{27} 중 적어도 하나는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기로 치환되어 있다.
- [68] 바람직하게는 상기 R_1 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로 C_{2-10} 의 지방족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 옥세타닐기 등의 경화성 기능기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되는 것이며, 단, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나, R_5 내지 R_7 중 적어도 하나, R_8 또는 R_9 , R_{10} 또는 R_{11} , R_{12} 내지 R_{14} 중 적어도 하나, R_{15} 내지 R_{22} 중 적어도 하나, 및 R_{23} 내지 R_{27} 중 적어도 하나는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기로 치환되어 있다.
- [69] 보다 바람직하게는 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나, R_5 내지 R_7 중 적어도 하나, R_8 또는 R_9 , R_{10} 또는 R_{11} , R_{12} 내지 R_{14} 중 적어도 하나, R_{15} 내지 R_{22} 중 적어도 하나 및 R_{23}



[70] (a3) 개시제

[71] 본 발명의 노보넨계 수지의 제조시 사용 가능한 개시제로는 통상 상기 모노머를 중합 또는 경화시키는데 사용할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 이중에서도 라디칼 개시제가 바람직하며, 구체적으로는 아조계 화합물, 과산화물계 화합물, 산화환원제, 유기금속시약 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 아조 화합물계 또는 과산화물계 화합물을 사용할 수 있으며, 특히 바람직하게는 아조 화합물계 또는 유기 과산화물계 화합물을 사용할 수 있다.

[72] 본 발명은 또한, 상기 노보넨계 수지를 포함하는 광소자 봉지용 수지 조성물을 제공한다.

[73] 상세하게는 (b1) 노보넨계 모노머, (b2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머, 및 (b3) 개시제를 포함하는, 광소자 봉지용 수지 조성물을 제공한다.

[74] 본 발명에 사용되는 광소자 봉지용 수지 조성물은 (b1) 노보넨계 모노머 20-80 중량부, (b2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머 20-80 중량부, (b3) 개시제 0.1-3 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 선택적으로 (b4) 커플링제 0.01-0.5 중량부, (b5) 무기충진제 0.001-20 중량부 및 (b6) 산화방지제 0.001-1 중량부로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 더 함유할 수 있다. 이때 본 발명의 봉지용 수지 조성물은 통상적으로 봉지용 수지 조성물에 사용되는 촉매 및 용매를 포함하지 않을 수 있다.

[75] (b1) 노보넨계 모노머

[76] 본 발명의 광소자 봉지용 수지 조성물에 적용 가능한 노보넨계 모노머로는 앞서 제조방법에서 설명한 것과 동일하다.

[77] (b2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머

[78] 본 발명의 광소자 봉지용 수지 조성물에 적용 가능한 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머로는 앞서 제조방법에서 설명한 것과 동일하다.

[79] (b3) 개시제

[80] 본 발명의 광소자 봉지용 수지 조성물에 적용 가능한 개시제 역시 앞서 제조방법에서 설명한 것과 동일하다.

[81] (b4) 커플링제

[82] 본 발명의 봉지용 수지 조성물에 적용 가능한 커플링제로는 실란계, 티타네이트계, 알루미늄에이트계 또는 실리콘계 화합물을 단독 또는 혼합하여

사용할 수 있다. 바람직하게는, 한 분자 내에 알콕시실란과 디글리시딜에테르를 함유하고 있는 실란 커플링제가 좋다. 수지 조성물에 포함되는 커플링제는 수지 조성물의 접착성 향상 및 점도를 감소시키는 효과가 있다.

[83] (b5) 무기충진제

[84] 본 발명의 봉지용 수지 조성물에 적용 가능한 무기충진제로는 활석(talc), 실리카, 산화마그네슘, 마이카(mica), 몬모릴로나이트, 알루미늄, 그라파이트, 베릴리라(beryllium oxide), 질화알루미늄, 탄화규소, 멀라이트(mullite), 실리콘 등의 판상 또는 구형의 무기충진제, 또는 상기 무기충진제에 치환기를 도입한 지름 또는 장축이 0.1 내지 20 μm 인 무기충진제를 사용할 수 있다. 수지 조성물에 첨가되는 무기충진제는 경화 후 조성물의 내부에 고르게 분산되어, 조성물에 작용하는 응력을 분산시킴으로써 접착력을 강화시켜 줄 뿐만 아니라, 조성물 내부로 침투하여 확산되는 수분을 효과적으로 막아주어 수분투과특성을 향상시켜주는 효과가 있다.

[85] (b6) 산화방지제

[86] 본 발명의 봉지용 수지 조성물에 적용 가능한 산화방지제로는 디부틸 히드록시톨루엔, 2,6-디-테트라-부틸-p-크레졸(이하 BHT라고 함) 등의 페놀계 산화방지제; 메르캅토 프로피온산 유도체 등의 유황계 산화방지제; 또는 트리페닐 포스파이트, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난쓰렌-10-옥사이드(이하, HCA) 등의 인계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이들 산화방화방지제는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 수지 조성물중에서 상기 산화방지제는 열경화시의 산화 열화를 방지함으로써, 경화물의 내열 안정성을 더욱 향상시키는 효과가 있다.

[87] 상기와 같은 조성을 갖는 본 발명에 따른 수지 조성물은, 전이금속 촉매 및 용매가 없이도 경화가 가능하며, 우수한 광투과특성 및 내열성과 함께 향상된 굴절율을 나타낼 수 있다. 특히, UV(자외선) 영역의 여기 광원을 사용할 경우에 현저히 향상된 굴절율을 나타낸다. 구체적으로는 광원으로서의 UV 영역이 170-300 nm 파장 영역일 때, 바람직하게는 190-250 nm의 파장 영역일 때 1.6 이상의 고굴절율을 나타내며, 보다 바람직하게는 1.6-1.8의 고굴절율을 나타낸다.

[88] 상술한 바와 같은 본 발명의 광소자 봉지용 수지 조성물을 사용하여 통상적인 방법으로 광소자, 특히 발광용 반도체 소자, 발광소자, 광디스플레이소자, 광반도체 또는 광디스플레이의 게이트 전극 및 기타 광학 디바이스의 봉지를 수행할 수 있으며, 본 발명의 수지 조성물로 봉지된 광소자는 우수한 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[89] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

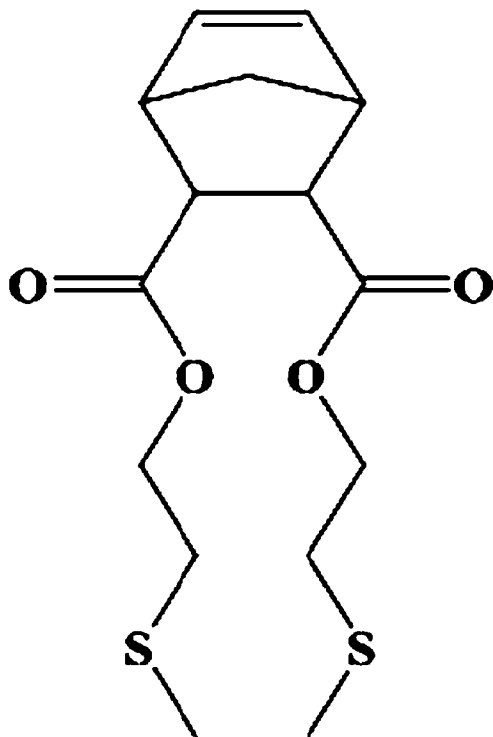
[90] [실시예]

[91] 합성에 1: 티올기를 포함하는 노보넨 모노머의 합성

[92] 2L의 둥근 플라스크에 5-노보넨-2,3-디카복실산 182.17 g과 2-(메틸티오)에탄올 184.32g 을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보이미드 495.2 g과 4-메틸아미노 피리딘 122.18 g을 첨가하였다. 상온에서 6시간동안 반응시킨 후 감압필터를 통해 반응 생성물을 제거하고, 소량의 메틸렌 클로라이드에 용해시켜 반응생성물을 제거하는 정제과정을 수차례 거쳐 티올기를 포함하는 하기의 화학식 3의 노보넨 모노머를 얻었다:

[93] [화학식 3]

[94]



[95] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 6.12(2H, d), 3.73(4H, q), 3.19(2H, d), 3.06(2H, d), 2.7(4H, t), 2.11(6H, s), 1.31(2H, d)

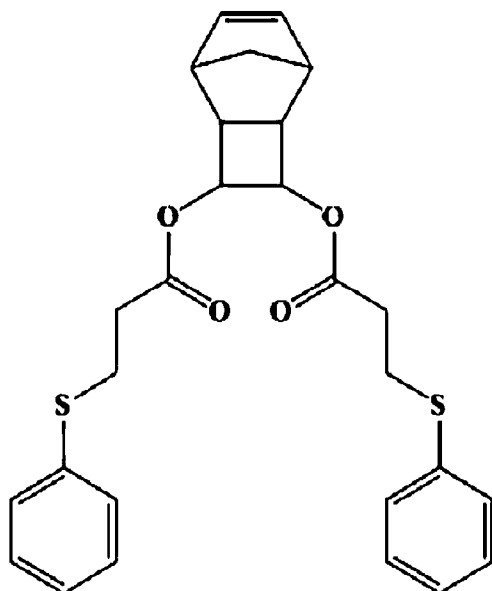
[96] FT-IR : 3050cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃), 1370cm^{-1} (CH₃)

[97] 합성에 2: 티올기를 포함하는 노보넨 모노머의 합성

[98] 2L의 둥근 플라스크에 트리사이클로(4.2.1.0(2,5))논-7-엔-3,4-디올 152.19 g과 3-(페닐술폰닐)프로판산 364.48 g을 메틸렌클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보이미드 495.2 g과 4-메틸아미노 피리딘 122.17 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 4의 노보넨 모노머를 얻었다:

[99] [화학식 4]

[100]



[101] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 7.4(2H, t), 7.24(8H, m), 6.12(2H, d), 3.63(4H, t), 3.19(2H, d), 3.06(2H, d), 2.52(4H, t), 2.45(2H, d), 1.31(2H, d)

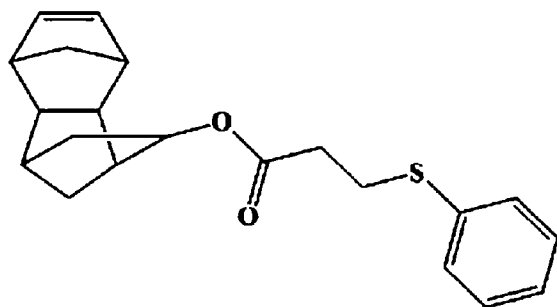
[102] FT-IR : $3023\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C})$, $2920\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{C})$, $1705\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$, 1492cm^{-1} , 1603cm^{-1} (aromatic $\text{C}=\text{C}$), $1440\text{cm}^{-1}(\text{CH}_3-\text{CH}_3)$

[103] 합성에 3 : 티올기를 포함하는 노보넨 모노머의 합성

[104] 2L의 둥근 플라스크에 1,2,3,4,4A,5,8,8A-옥타히드로-1,4,5,8-디메타노-2-나프톨 176.25 g과 3-(페닐술폴라닐)프로판산 182.24g을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후, 디사이클로헥실 카보디이미드 247.6 g과 4-메틸아미노 피리딘 61.09 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기의 화학식 5의 노보넨 모노머를 얻었다:

[105] [화학식 5]

[106]



[107] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 7.4(1H, t), 7.24(4H, m), 6.12(2H, d), 3.63(2H, t), 3.34(1H, q), 3.19(2H, d), 3.06(2H, d), 2.52(2H, t), 2.45(1H, d), 2.43(2H, t), 1.31(2H, d), 1.13(1H, t)

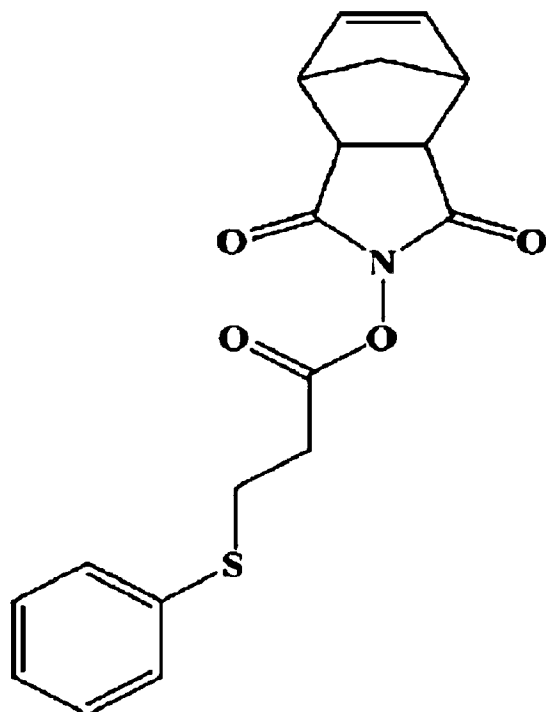
[108] FT-IR : $3023\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C})$, $2920\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{C})$, $1705\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$, 1492cm^{-1} , 1603cm^{-1} (aromatic $\text{C}=\text{C}$), $1440\text{cm}^{-1}(\text{CH}_3-\text{CH}_3)$

[109] 합성에 4 : 티올기를 포함하는 노보넨 모노머의 합성

[110] 2L의 둥근 플라스크에 N-히드록시-5-노보넨-2,3-디카복실산 이미드 179.17 g과 3-(페닐술폰닐)프로판산 182.24 g을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후, 디사이클로헥실 카보다이미드 247.6 g과 4-메틸아미노 피리딘 61.09 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 1과 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 6의 노보넨 모노머를 얻었다:

[111] [화학식 6]

[112]



[113] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 7.4(1H, t), 7.24(4H, m), 6.07(2H, d), 3.63(2H, t), 3.34(2H, q), 3.21(2H, d), 2.52(2H, t), 1.68(1H, d), 1.54(1H, d)

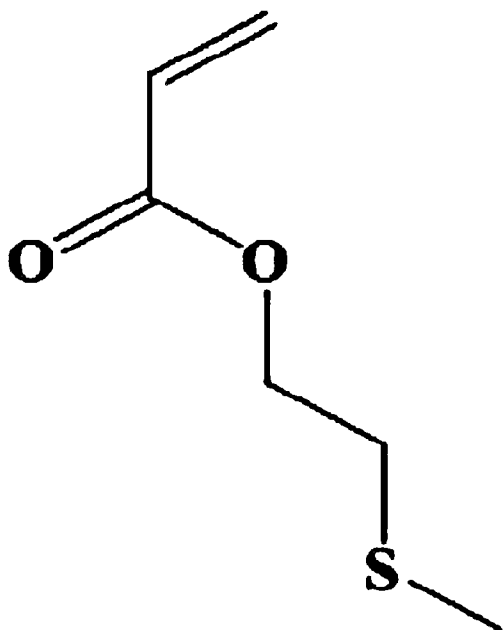
[114] FT-IR : 3023cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1492cm^{-1} , 1603cm^{-1} (aromatic C=C), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃)

[115] 합성에 5 : 티올기를 포함하는 아크릴 모노머의 합성

[116] 1L의 둥근 플라스크에 아크릴산 72.06 g과 2-(메틸티오)에탄올 92.16 g을 메틸렌 클로라이드 500 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보다이미드 247.6 g과 4-메틸아미노 피리딘 61.09 g을 첨가하였다. 상온에서 6시간동안 반응시킨 후 감압필터를 통해 반응 생성물을 제거하고, 소량의 메틸렌 클로라이드에 용해시켜 반응생성물을 5회 제거하여, 티올기를 포함하는 하기 화학식 7의 아크릴 모노머를 얻었다:

[117] [화학식 7]

[118]



[119] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 6.42(2H, d), 6.01(1H, t), 3.72(2H, t), 2.7(2H, t), 2.11(3H, s),

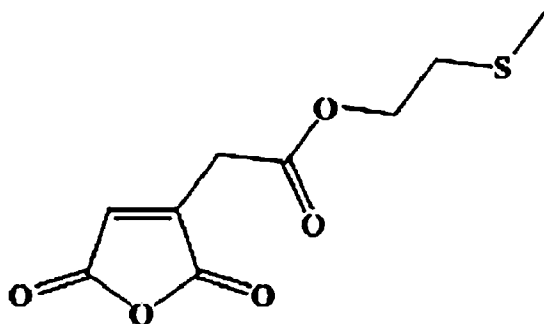
[120] FT-IR : 3023cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃), 1370cm^{-1} (CH₃)

[121] 합성에 6 : 티올기를 포함하는 무수물 모노머의 합성

[122] 1L의 둥근 플라스크에 시스-아코니틱 무수물(cis-aconitic anhydride) 156.09 g과 2-(메틸티오)에탄올 92.16 g을 메틸렌 클로라이드 500 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보다이미드 247.6 g과 4-메틸아미노 피리딘 61.09 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 5와 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 8의 무수물 모노머를 얻었다:

[123] [화학식 8]

[124]



[125] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 6.09(1H, s), 3.47(2H, s), 3.72(2H, t), 2.7(2H, t), 2.11(3H, s),

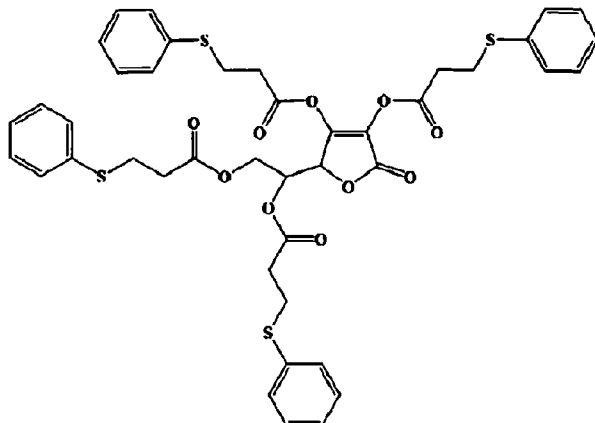
[126] FT-IR : 3023cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃), 1370cm^{-1} (CH₃)

[127] 합성에 7 : 티올기를 포함하는 무수물 모노머의 합성

[128] 2L의 둥근 플라스크에 이소아스코르브산(isoascorbic acid) 176.12 g과 3-(페닐술폴닐)프로판산 728.96 g을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보디이미드 990.384 g과 4-메틸아미노 피리딘 244.34 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 5와 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 9의 무수물 모노머를 얻었다:

[129] [화학식 9]

[130]

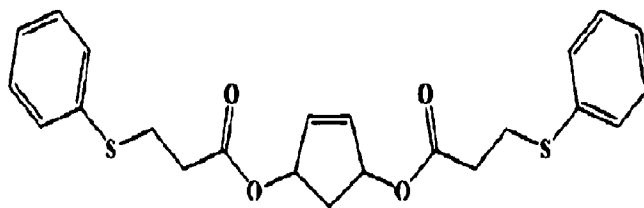


[131] 합성에 8 : 티올기를 포함하는 사이클로알켄 모노머의 합성

[132] 2L의 둥근 플라스크에 4-사이클로펜텐-1,3-디올 100.12 g과 3-(페닐술폴닐)프로판산 364.48 g을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보디이미드 495.2 g과 4-메틸아미노 피리딘 122.17 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 5와 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 10의 사이클로알켄 모노머를 얻었다:

[133] [화학식 10]

[134]



[135] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 7.4(2H, t), 7.24(8H, m), 6.07(2H, t), 3.63(4H, t), 3.34(2H, q), 2.52(4H, t), 2.21(2H, d)

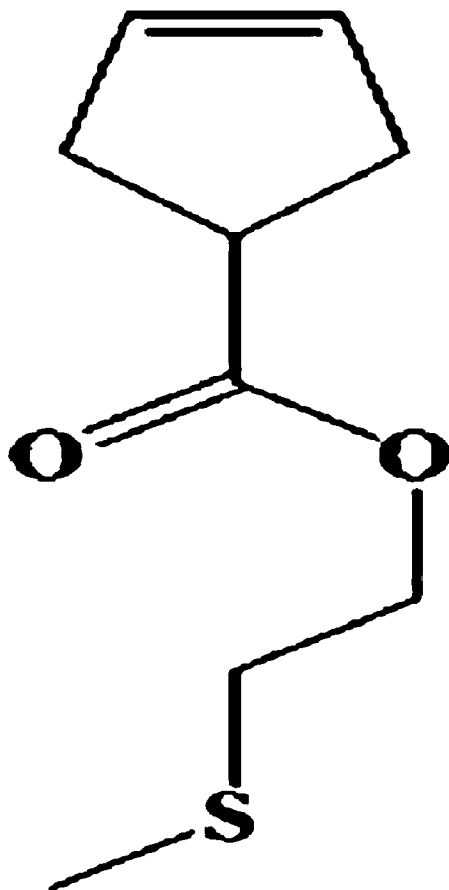
[136] FT-IR : 3023cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1492cm^{-1} , 1603cm^{-1} (aromatic C=C), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃)

[137] 합성에 9 : 티올기를 포함하는 사이클로알켄 모노머의 합성

[138] 2L의 둥근 플라스크에 3-사이클로펜텐-1-카복실산 112.13 g과 2-(메틸티오)에탄올 92.16 g을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보디이미드 247.6 g과 4-메틸아미노 피리딘 61.09 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 5와 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 11의 사이클로알켄 모노머를 얻었다:

[139] [화학식 11]

[140]



[141] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 6.09(1H, s), 3.47(2H, s), 3.72(2H, t), 2.7(2H, t), 2.11(3H, s),

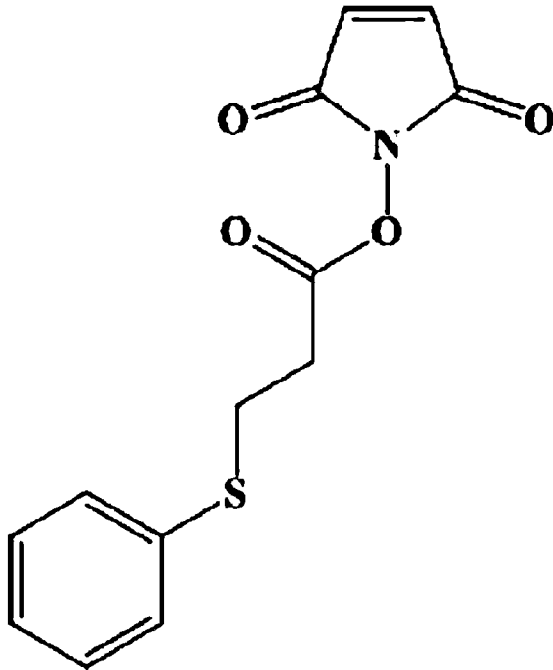
[142] FT-IR : 3023cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃), 1370cm^{-1} (CH₃)

[143] 합성에 10 : 티올기를 포함하는 말레이미드 모노머의 합성

[144] 2L의 둥근 플라스크에 N-히드록시 말레이미드 113.07 g과 3-(페닐술폰닐)프로판산 182.24 g을 메틸렌 클로라이드 1000 ml에 용해시킨 후 디사이클로헥실 카보디이미드 247.6 g과 4-메틸아미노 피리딘 61.09 g을 첨가하는 것 외에는 상기 합성에 5와 동일한 방법으로 실시하여 티올기를 포함하는 하기 화학식 12의 말레이미드 모노머를 얻었다:

[145] [화학식 12]

[146]



[147] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 7.4(1H, t), 7.24(4H, m), 6.17(2H, d), 3.63(2H, t), 2.52(2H, t)

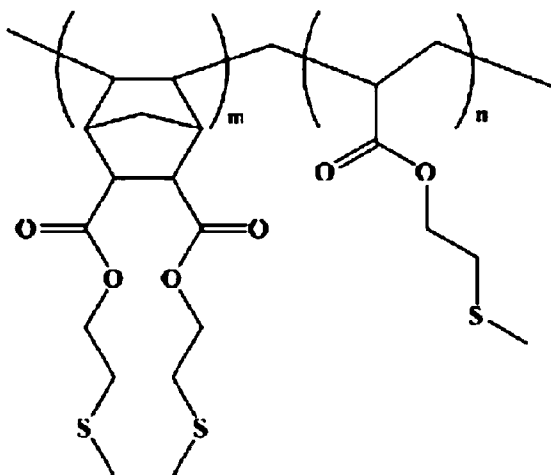
[148] FT-IR : 3023cm^{-1} (C=C), 2920cm^{-1} (C-C), 1705cm^{-1} (C=O), 1492cm^{-1} , 1603cm^{-1} (aromatic C=C), 1440cm^{-1} (CH₃-CH₃)

[149] 실시예 1: 측쇄에 티올기를 포함하는 노보넨-아크릴 공중합체의 합성

[150] 1L의 둥근 바닥 플라스크에 상기 합성에 1에서 제조된 화학식 3의 노보넨 모노머 165.23 g과 상기 합성에 5에서 제조된 화학식 7의 아크릴 모노머 73.105 g, 및 AIBN(2,2'-azo-bis(isobutyronitrile)) 1.92 g을 700 ml의 NMP(N-methyl pyrrolidone)에 용해시킨 후, 질소치환과 진공치환을 5회 실시하였다. 반응기의 개구부를 밀봉한 후 반응용기를 오일 배쓰(oil bath)에 위치시키고 70 °C까지 30분에 거쳐 승온시킨 후 3시간 동안 교반시켰다. 교반하는 동안 점성이 있는 액상으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각하고 에탄올 및 메탄올에 수회 침전시켜 미반응 모노머를 제거하여 하기 화학식 13의 구조를 갖는 순수한 노보넨-아크릴 공중합체를 얻었다:

[151] [화학식 13]

[152]



[153] (상기 식에서, $m/n=0.95$)

[154] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz, ppm) : 3.72(4H, t), 3.19(2H, d), 3.06(2H, d), 2.7(4H, t), 2.57(2H, d), 2.11(6H, s), 1.94(2H, d), 1.31(2H, d), 1.01(1H, t),

[155] FT-IR : $3023\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{C})$, $2920\text{cm}^{-1}(\text{C}-\text{C})$, $1705\text{cm}^{-1}(\text{C}=\text{O})$, 1440cm^{-1} , (CH_3-CH_3), $1370\text{cm}^{-1}(\text{CH}_3)$

[156] 실시예 2-32: 측쇄에 티올기를 포함하는 노보넨계 수지의 합성

[157] 하기 표 1에 나타난 바와 같은 함량 및 조성으로, 상기 합성에 1-4에서 제조된 화학식 3-6의 노보넨 모노머와, 합성에 5-10에서 제조된 화학식 7-12의 모노머 및 화학식 2f의 모노머(단, R15-R22는 모두 수소임), 용매 및 개시제를 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 다양한 구조의 노보넨계 수지를 얻었다. 하기 표 1에서 각 성분의 함량 기준은 중량부이다.

[158] 표 1

실시 예 No.	(a1) 노보넨계 모노머				(a2) 티올기 및올레핀계 이중결합을 갖는 모노머							(a3) 용 매	(a4) 개시 제
					비닐 모노 머	아크 릴 모노 머	무수물 모노머		사이클로알 켄 모노머		말레 이미 드모 노머		
	화 학 식 3	화 학 식4	화 학 식 5	화 학 식 6	화학 식 2f	화학 식 7	화학 식 8	화학 식 9	화학 식 10	화학 식 11	화학 식 12		
2	50				48							200	2
3	50						48					200	2
4	50							48				200	2
5	50								48			200	2
6	50									48		200	2
7	50										48	200	2
8		50				48						200	2
9		50					48					200	2
10		50						48				200	2
11		50							48			200	2
12		50								48		200	2
13		50									48	200	2
14			50			48						200	2
15			50				48					200	2
16			50					48				200	2
17			50						48			200	2
18			50							48		200	2
19			50								48	200	2
20				50		48						200	2
21				50			48					200	2
22				50				48				200	2
23				50					48			200	2

24				50						48		200	2
25				50							48	200	2
26	50					10	18		10		10	200	2
27	50					10		18		10	10	200	2
28		50				15	18		15			200	2
29			50			15		18		15		200	2
30				50			15		18		15	200	2
31		50					30			18		200	2
32			50						30		18	200	2

[159]

[160] 실시예 33: 광소자 봉지용 광경화성 수지 조성물의 제조

[161] 상기 합성에 1에서 제조된 화학식 3의 노보넨 모노머 48.9 중량%, 상기 합성에 8에서 제조된 화학식 10의 사이클로알켄 모노머 48.9 중량%, 실란커플링제 (KBM503, 신에츠사, 일본) 0.2 중량%, 및 라디칼 개시제 (Chemex-TMPO, 호성케멕스사, 한국) 2 중량%를 혼합한 후, 진공 믹서를 통해 균일하게 혼합하여 광소자 봉지용 수지 조성물을 제조하였다.

[162] 실시예 34-76: 광소자 봉지용 광경화성 수지 조성물의 제조

[163] 하기 표 2에 나타난 바와 같은 함량 및 조성으로, 상기 합성에 1-4에서 제조된 화학식 3-6의 노보넨 모노머와, 합성에 5-10에서 제조된 화학식 7-12의 모노머 또는 화학식 2f의 모노머(단, R15-R22는 모두 수소임), 개시제 및 실란커플링제를 각각 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 33과 동일한 방법으로 실시하여 다양한 광소자 봉지용 조성물을 얻었다. 하기 표 2에서 각 성분의 함량 기준은 중량부이다.

[164] 표 2

실시 예 No.	(b1) 노보넨모노머				(b2) 티올기 및 올레핀계 이중결합을 갖는 모노머							(b3) 개시제		(b4) 실 란 커 플 링 제
					비닐 모노 머	아크 릴 모노 머	무수물 모노머		사이클로 알켄 모노머		말레 이미 드모 노머			
	화 학 식 3	화 학 식 4	화 학 식 5	화 학 식 6	화학 식 2f	화학 식 7	화학 식 8	화학 식 9	화학 식 10	화학 식 11	화학 식 12	che mex -BO	che mex- TMP O	KB M 503
34	50				48								2	
35	50						48						2	
36	50							48					2	
37	50								48				2	
38	50									48			2	
39	50										48		2	
40	50					48						2		
41	50						48					2		
42	50							48				2		
43	50								48			2		
44	50									48		2		
45	50										48	2		
46	50					47.8							2	0.2
47	50						47.8						2	0.2
48	50							47.8					2	0.2
49	50								47.8				2	0.2
50	50									47.8			2	0.2
51	50										47.8		2	0.2
52		50				48							2	
53		50					48						2	
54		50						48					2	

55		50						48				2	
56		50							48			2	
57		50								48		2	
58			50			48						2	
59			50				48					2	
60			50					48				2	
61			50						48			2	
62			50							48		2	
63			50								48	2	
64				50		48						2	
65				50			48					2	
66				50				48				2	
67				50					48			2	
68				50						48		2	
69				50							48	2	
70	50					10	18		10		10	2	
71	50					10		18		10	10	2	
72		50				15	18		15			2	
73			50			15		18		15		2	
74				50			15		18		15	2	
75		50				30			18			2	
76			50					30		18		2	

KBM503: 실란커플링제, 신에츠사, 일본 Chemex-TMPO: 개시제, 호성케멕스사, 한국 Chemex-BO: 개시제, 호성케멕스사, 한국

[165] 수지 조성물의 특성 평가

[166] 상기 실시예에서의 수지 조성물에 대하여 하기와 같은 방법으로 광투과율, 내열성 및 굴절율을 평가하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[167] 1) 광투과율의 측정

[168] 상기 실시예에서의 수지 조성물을 50 mm × 50 mm 형에 약 0.1 mm의 두께가 되도록, 디스펜서(dispenser) 또는 스크린 프린터를 이용하여 도포하고, 열풍건조기에서 2단계의 경화과정으로 가열하여 시편을 제조하였다. 이때 경화과정으로서 예비경화는 100 °C에서 1시간 동안 실시되고, 본경화는 150

℃에서 1시간동안 실시되었다. UV-Vis spectroscopy (메카시스(Mecasys)사)를 사용하여 400-780 nm의 파장에서상기 제조된 시편의 6 포인트별 투과율을 측정하여 얻어진 파장범위 내의 평균값으로부터 광투과율을 평가하였다.

[169] 2) 내열성 측정(유리전이온도(Tg))

[170] 이형처리가 되어있는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate) 필름의 표면에 광수지 조성물을 50 mm × 50 mm × 0.1 mm 크기가 되도록 코팅한 뒤 100 ℃에서 1시간 경화시키고, 150 ℃에서 1시간동안 가열과정을 실시하여 얻어진 코팅필름 중 일부분만을 잘라, 시차주사 열량측정기(DSC, TA사)용 팬(pan)에 약 5.0 mg 가량 정량하여 샘플을 준비하고, 시차주사 열량측정기(DSC 2910, TA사)를 이용하여 수지 조성물의 유리전이 온도(Tg)를 측정하였다.

[171] 3) 굴절률

[172] 상기 실시예에서의 수지 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅법을 이용하여 도포하고, 100 ℃에서 1시간 경화시킨 후, 150 ℃에서 1시간동안 가열과정을 더하여 경화시킨 후, 생성된 경화막의 굴절률 (D선: 190 nm)을 엘립소미터를 이용하여 측정하였다.

[173] 표 3

	실시예 37	실시예 43	실시예 49	실시예 55	실시예 67
광투과율(%)	95.1	95.5	96	95.3	97
내열성(Tg)	150	151	152	150	152
굴절률(190 nm)	1.71	1.65	1.62	1.75	1.73

[174] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 광소자 봉지용 조성물은 우수한 광투과율, 내열성 및 굴절률을 나타내었다.

[175]

산업상 이용가능성

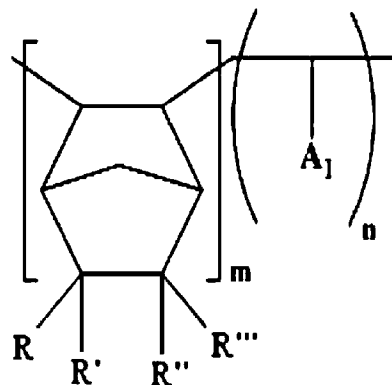
[176]

[177] 본 발명의 광소자 봉지용 노보넨계 수지는, 노보넨계 모노머와, 티올기 및 올레핀계 이중결합을 갖는 모노머를 라디칼 중합시켜 제조되는 것으로, 광투과특성 및 내열성이 우수하고, 향상된 굴절율을 나타내어, 광소자의 봉지에 유용하게 사용될 수 있다. 또한 상기 노보넨계 수지를 포함하는 광소자 봉지용 수지 조성물은, 특정의 전이금속 촉매와 용매를 사용하지 않고도 경화가 가능하기 때문에 광소자의 제작에 있어서 공정시간을 단축시킬 수 있고, 광소자에 대하여 우수한 봉지 효과를 나타낼 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 구조로 표시되는 광소자 봉지용 노보넨계 수지:
[화학식 1]



상기 식에서,

A₁은 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기; C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; C₁₋₂₀의 지방족 티올기, C₆₋₂₀의 방향족 티올기, 및 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기; 또는 C₁₋₂₀의 지방족 티올기, C₆₋₂₀의 방향족 티올기, 및 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 N 또는 O의 헤테로원자를 포함하는 헤테로사이클기이고,

R, R', R'', 및 R'''는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 히드록시기; 알데히드기; 에스테르기; C₁₋₂₀의 알킬에스테르기, 페닐에스테르기, C₁₋₂₀의 알킬실릴기; C₁₋₂₀의 할로젠화 탄화수소기; C₁₋₂₀의 알킬기; C₃₋₂₀의 사이클로알킬기; C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기; C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; 또는 C₁₋₂₀의 지방족 티올기, C₆₋₂₀의 방향족 티올기, 및 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기 또는 헤테로사이클기이거나, 또는 R, R', R'', 및 R''' 중 인접한 두 기가 서로 연결되어 이들이 결합된 탄소 원자와 함께 4원 내지 10원의 포화 또는 불포화 사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리를 형성하며, 이때 고리는 C₁₋₂₀의 지방족 티올기, C₆₋₂₀의 방향족 티올기, 및 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 치환되지 않고,

m은 1 내지 100의 정수이고, n은 0 내지 100의 정수이며, 단, n이 0인 경우 R, R', R'', 및 R'''중 적어도 하나는 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기; C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기; C₁₋₂₀의 지방족 티올기, C₆₋₂₀의 방향족 티올기, 및 C₁₋₂₀의 지방족 또는 C₆₋₂₀의 방향족 티올기를 포함하는 아크릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 사이클로알킬기 또는 헤테로사이클기이다.

[청구항 2]

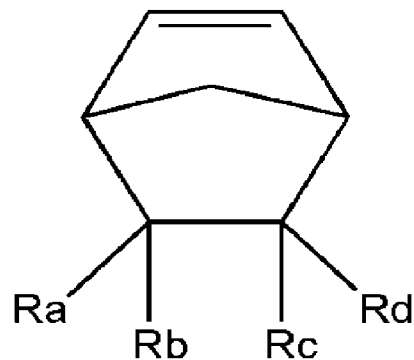
(a1) 노보넨계 모노머, 및 (a2) 티올기 및 올레핀계 이중결합을 갖는 모노머를 (a3) 개시제의 존재하에 라디칼 중합시키는 것을 포함하는, 제1항에 따른 광소자 봉지용 노보넨계 수지의 제조방법.

[청구항 3]

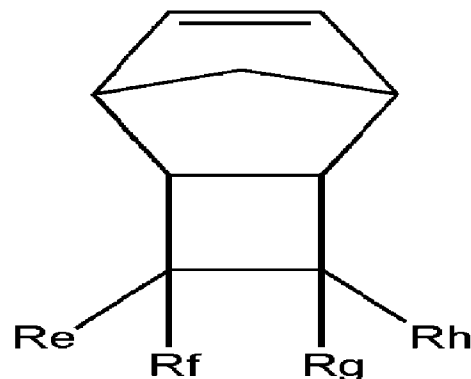
제2항에 있어서,

상기 (a1) 노보넨계 모노머가, 하기 화학식 1a 내지 1f의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 노보넨계 수지의 제조방법:

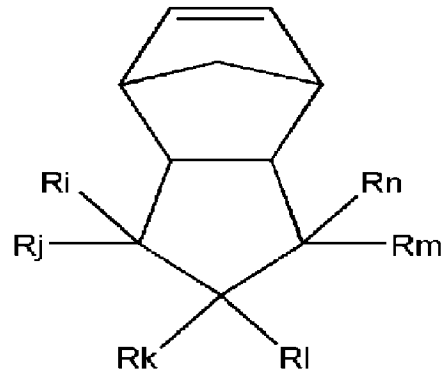
[화학식 1a]



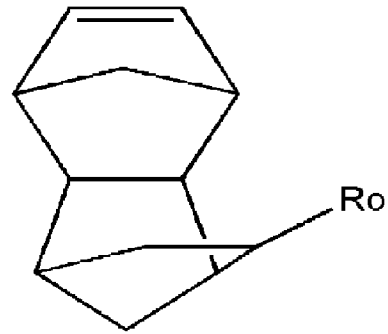
[화학식 1b]



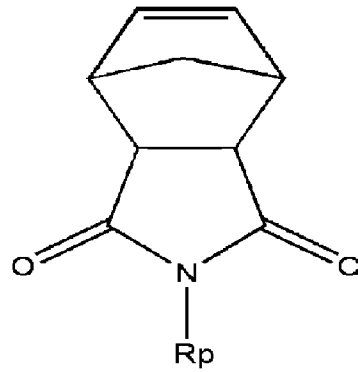
[화학식 1c]



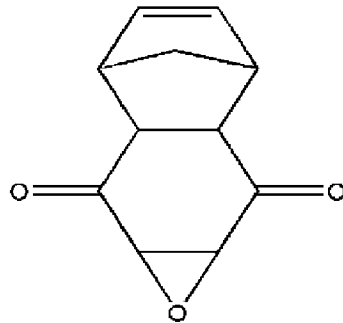
[화학식 1d]



[화학식 1e]



[화학식 1f]



상기 식에서,

Ra 내지 Rp는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 히드록시기;
알데히드기; 에스테르기; C₁₋₂₀의 알킬에스테르기;

페닐에스테르기; C_{1-20} 의 알킬실릴기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기; 할로젠, 아미노 또는 티올기로 치환 또는 비치환된 C_{2-10} 의 지방족 탄화수소기; 할로젠, 아미노 또는 티올기로 치환 또는 비치환된 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 또는 옥세타닐기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 산기; 지방족산기; 방향족산기; 시아노기; 카보닐기; C_{2-10} 의 알킬에폭시기; 페닐에폭시기; 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[청구항 4]

제3항에 있어서,

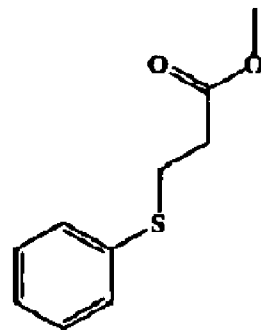
상기 Ra 내지 Rp는 각각 독립적으로, 티올기로 치환 또는 비치환된 C_{2-10} 의 지방족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 또는 옥세타닐기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 노보넨계 수지의 제조방법.

[청구항 5]

제3항에 있어서,

상기 Ra 내지 Rd 중 적어도 하나, Re 내지 Rh 중 적어도 하나, Ri 내지 Rn 중 적어도 하나, Ro 및 Rp가

또는



인것을 특징으로 하는 광소자 봉지용



노보넨계 수지의 제조방법.

[청구항 6]

제2항에 있어서,

상기 (a2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머가, 티올기를 포함하는 비닐계 모노머, 티올기를 포함하는 아크릴계 모노머, 티올기를 포함하는 무수물계 모노머, 티올기를 포함하는 사이클로알켄계 모노머 및 티올기를 포함하는 말레이미드계

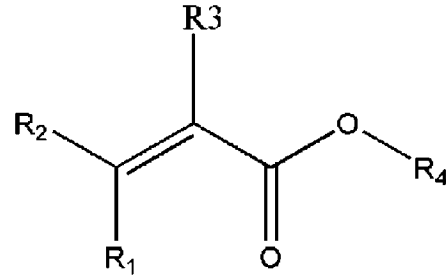
모노머로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는
광소자 봉지용 노보넨계 수지의 제조방법.

[청구항 7]

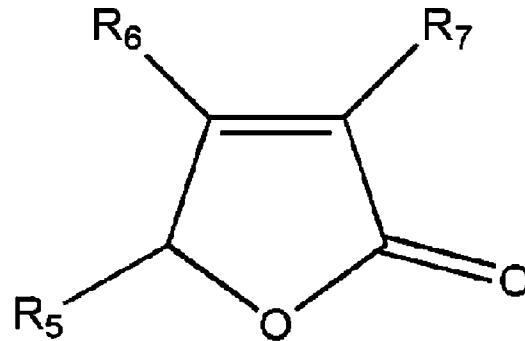
제6항에 있어서,

상기 (a2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머가, 하기
화학식 2a 내지 2g의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터
1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 노보넨계
수지의 제조방법:

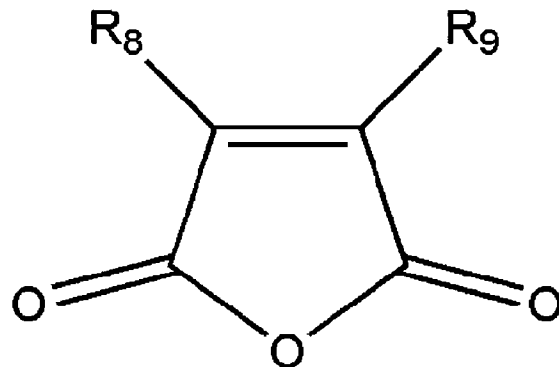
[화학식 2a]



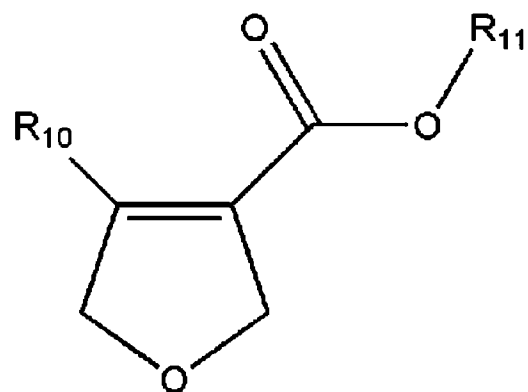
[화학식 2b]



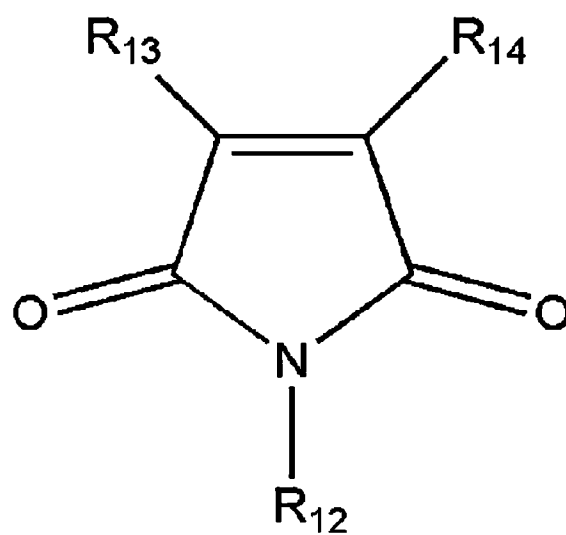
[화학식 2c]



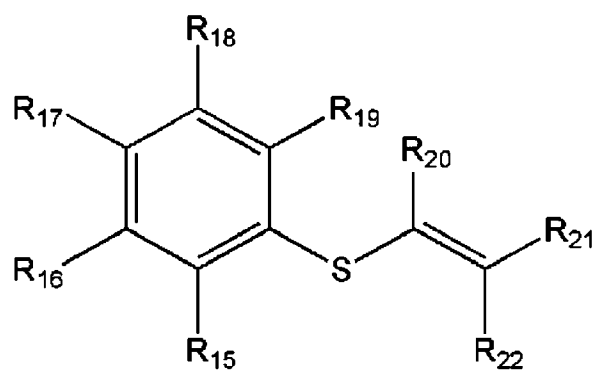
[화학식 2d]



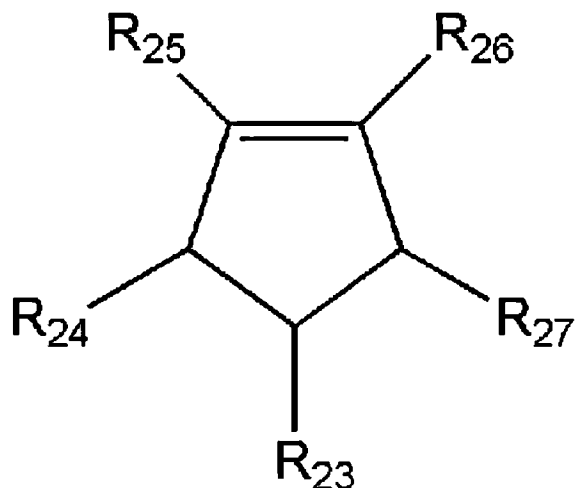
[화학식 2e]



[화학식 2f]



[화학식 2g]



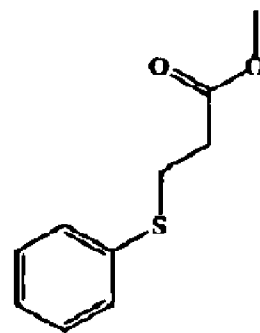
상기 식에서,

R_1 내지 R_{27} 은 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 히드록시기; 알데히드기; 에스테르기; C_{1-20} 의 알킬에스테르기; 페닐에스테르기; C_{1-20} 의 알킬실릴기; 할로젠 또는 아미노기로 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 의 지방족 탄화수소기; 할로젠 또는 아미노기로 치환 또는 비치환된 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 또는 옥세타닐기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 산기; 지방족산기; 방향족산기; 시아노기; 카보닐기; C_{2-10} 의 알킬에폭시기; 페닐에폭시기 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되며, 단, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나, R_5 내지 R_7 중 적어도 하나, R_8 또는 R_9 , R_{10} 또는 R_{11} , R_{12} 내지 R_{14} 중 적어도 하나, R_{15} 내지 R_{22} 중 적어도 하나, 및 R_{23} 내지 R_{27} 중 적어도 하나는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기로 치환되어 있다.

[청구항 8]

제7항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나, R_5 내지 R_7 중 적어도 하나, R_8 또는 R_9 , R_{10} 또는 R_{11} , R_{12} 내지 R_{14} 중 적어도 하나, R_{15} 내지 R_{22} 중 적어도 하나, 및 R_{23} 내지 R_{27} 중 적어도 하나가



인 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용



노보넨계 수지의 제조방법.

[청구항 9]

(b1) 노보넨계 모노머,

(b2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머, 및

(b3) 개시제

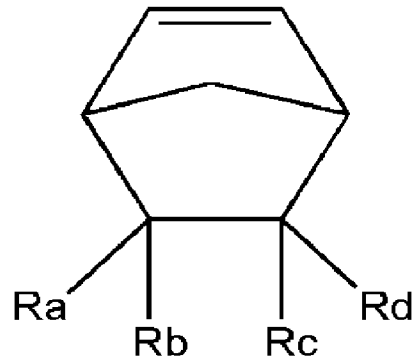
를 포함하는 광소자 봉지용 수지 조성물.

[청구항 10]

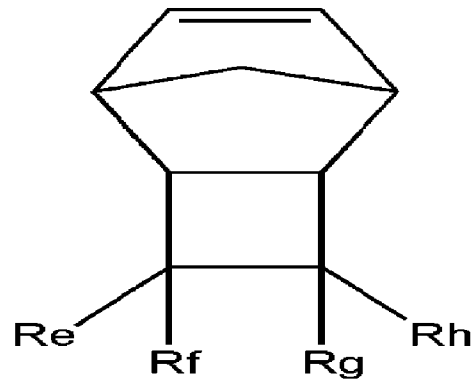
제9항에 있어서,

상기 (b1) 노보넨계 모노머가, 하기 화학식 1a 내지 1f의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물:

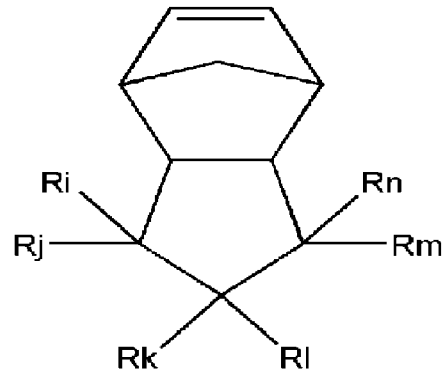
[화학식 1a]



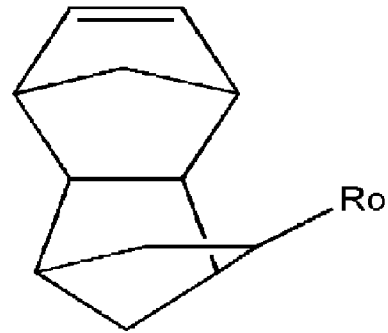
[화학식 1b]



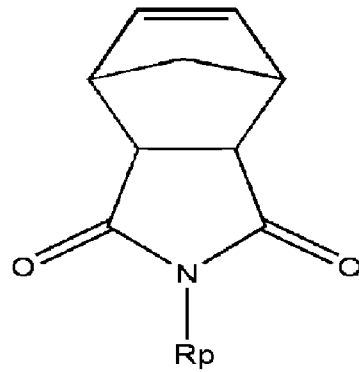
[화학식 1c]



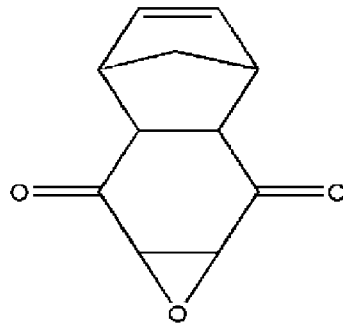
[화학식 1d]



[화학식 1e]



[화학식 1f]



상기 식에서,

Ra 내지 Rp는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 히드록시기;
알데히드기; 에스테르기; C₁₋₂₀의 알킬에스테르기;

페닐에스테르기; C_{1-20} 의 알킬실릴기; C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기; 할로젠, 아미노 또는 티올기로 치환 또는 비치환된 C_{2-10} 의 지방족 탄화수소기; 할로젠, 아미노 또는 티올기로 치환 또는 비치환된 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 또는 옥세타닐기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 산기; 지방족산기; 방향족산기; 시아노기; 카보닐기; C_{2-10} 의 알킬에폭시기; 페닐에폭시기; 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[청구항 11]

제9항에 있어서,

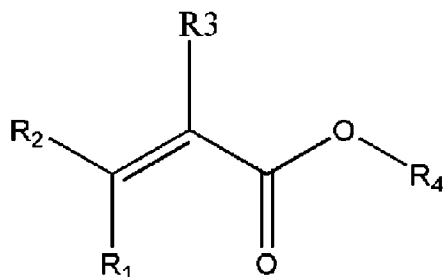
상기 (b2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머가, 티올기를 포함하는 비닐계 모노머, 티올기를 포함하는 아크릴계 모노머, 티올기를 포함하는 무수물계 모노머, 티올기를 포함하는 사이클로알켄계 모노머 및 티올기를 포함하는 말레이미드계 모노머로 이루어진 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.

[청구항 12]

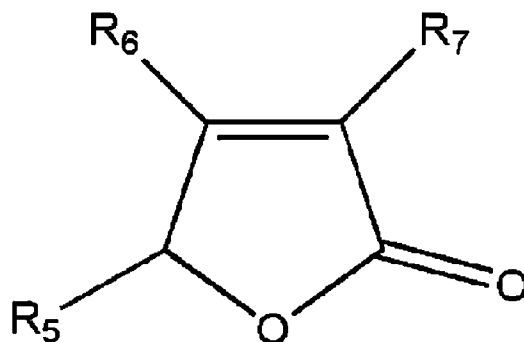
제11항에 있어서,

상기 (b2) 티올기 및 올레핀계 이중 결합을 갖는 모노머가, 하기 화학식 2a 내지 2g의 구조를 갖는 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물:

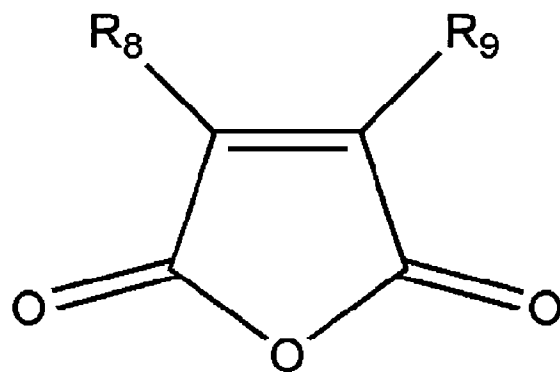
[화학식 2a]



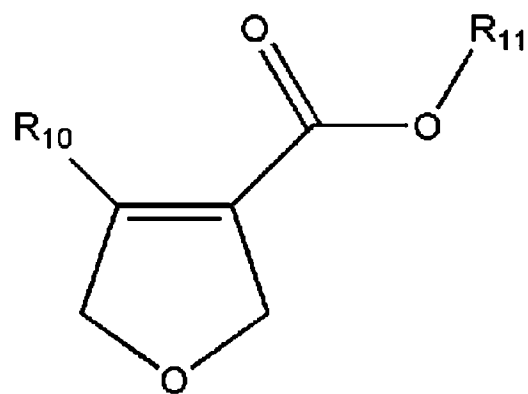
[화학식 2b]



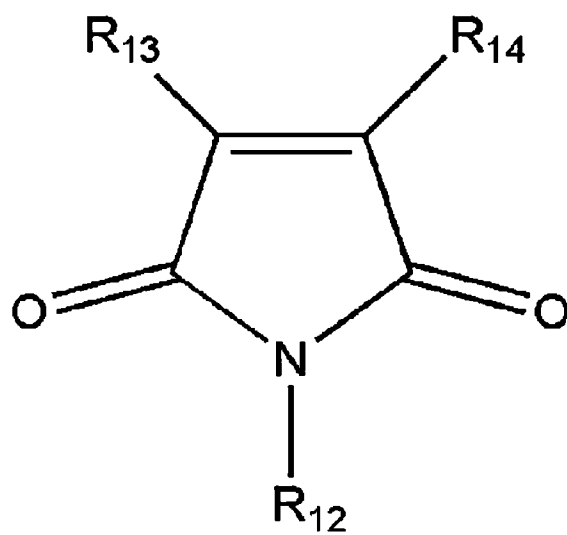
[화학식 2c]



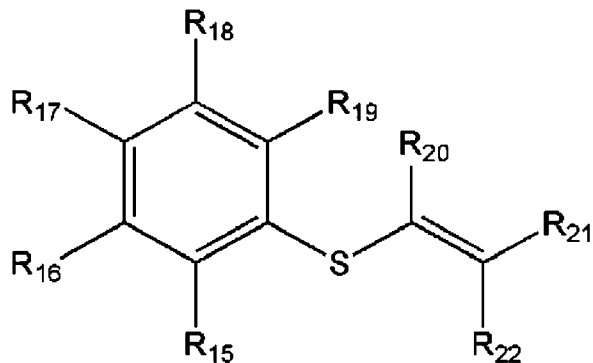
[화학식 2d]



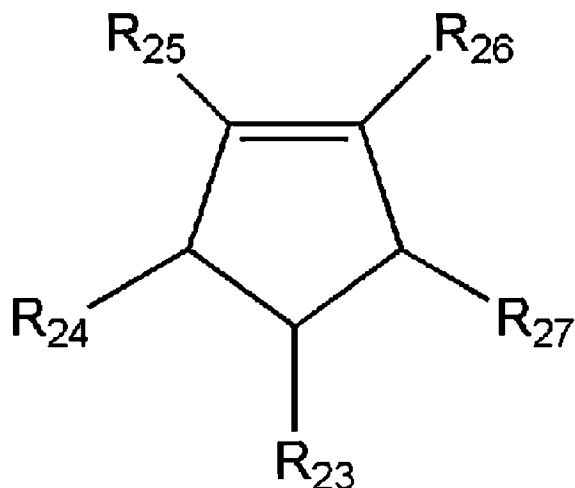
[화학식 2e]



[화학식 2f]



[화학식 2g]



상기 식에서,

R_1 내지 R_{27} 은 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 히드록시기; 알데히드기; 에스테르기; C_{1-20} 의 알킬에스테르기; 페닐에스테르기; C_{1-20} 의 알킬실릴기; 할로젠 또는 아미노기로 치환 또는 비치환된 C_{1-10} 의 지방족 탄화수소기; 할로젠 또는 아미노기로 치환 또는 비치환된 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 아크릴옥시기, 에폭시기, 또는 옥세타닐기를 포함하는 C_{2-10} 의 지방족 또는 C_{3-10} 의 방향족 탄화수소기; 산기; 지방족산기; 방향족산기; 시아노기; 카보닐기; C_{2-10} 의 알킬에폭시기; 페닐에폭시기 및 이들의 연결구조기로 이루어진 군에서 선택되며, 단, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나, R_5 내지 R_7 중 적어도 하나, R_8 또는 R_9 , R_{10} 또는 R_{11} , R_{12} 내지 R_{14} 중 적어도 하나, R_{15} 내지 R_{22} 중 적어도 하나, 및 R_{23} 내지 R_{27} 중 적어도 하나는 C_{1-20} 의 지방족 또는 C_{6-20} 의 방향족 티올기로 치환되어 있다.

[청구항 13]

제9항에 있어서,

상기 (b3) 개시제가 아조계 화합물, 과산화물계 화합물, 산화환원제 및 유기금속시약으로 이루어진 군으로부터 1종 이상

- 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.
- [청구항 14] 제9항에 있어서,
상기 수지 조성물이 커플링제, 무기충진제 및 산화방지제로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 커플링제가 실란계, 티타네이트계, 알루미늄네이트계 및 실리콘계 화합물로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.
- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 무기충진제가 활석(talc), 실리카, 산화마그네슘, 마이카(mica), 몬모릴로나이트, 알루미늄, 그라파이트, 베릴리라(beryllium oxide), 질화알루미늄, 탄화규소, 멀라이트(mullite) 및 실리콘으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.
- [청구항 17] 제14항에 있어서,
상기 산화방지제가 페놀계 산화 방지제, 유황계 산화방지제, 및 인계 산화 방지제로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.
- [청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 광소자 봉지용 수지 조성물이 170-300 nm 파장 영역에서 1.6 이상의 굴절율을 갖는 것을 특징으로 하는 광소자 봉지용 수지 조성물.
- [청구항 19] 제9항의 수지 조성물로 봉지된 광소자.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 광소자는 광 반도체 소자, 발광소자, 광디스플레이 소자, 태양전지, 또는 광 반도체 또는 광디스플레이 소자의 게이트 전극인 것을 특징으로 하는 광소자.