



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0139041  
(43) 공개일자 2015년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 77/12 (2006.01) C08G 77/38 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01) H01L 33/52 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0066551

(22) 출원일자 2014년05월30일

심사청구일자 2014년05월30일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

다미폴리캠 주식회사

전라북도 익산시 석암로1길 72 (팔봉동)

(72) 발명자

정성은

전라남도 담양군 담양읍 미리산길 2 102동 1603호

이성기

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 7 항

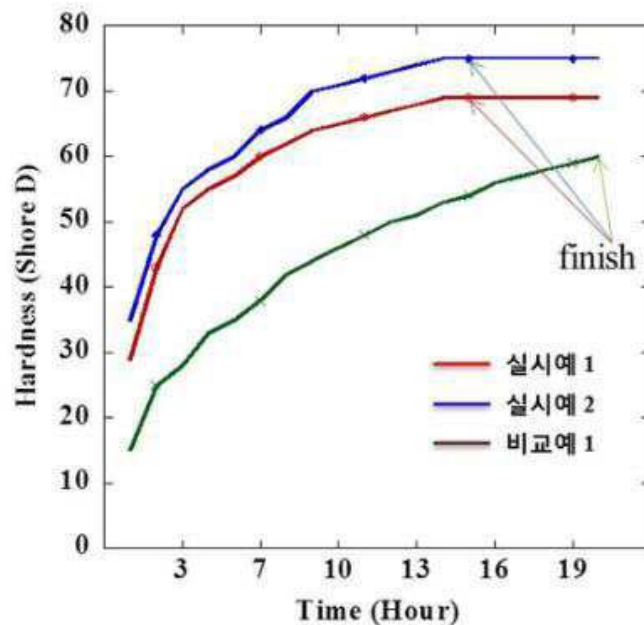
(54) 발명의 명칭 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재 및 상기 엘이디 봉지재 제조용 가교제

(57) 요약

본 발명은 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재 및 상기 엘이디 봉지재 제조용 가교제에 관한 것이다.

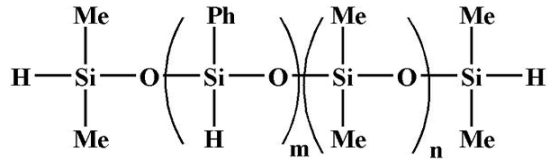
본 발명은 유기 올리고실록산 및 하기 화학식 1로 표시되는 올리고하이드로실록산의 가교제가 금속촉매 존재 하 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



에서 수소규소화반응에 의해 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공하며, 상기 실록산 하이브리드 수지가 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 충족하고, 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 우수한 내열성을 가지도록 설계된 특성의 가교제의 구조를 최적화함으로써, 물성이 개선된 엘이디용 봉지재를 제공할 수 있다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 m 및 n은 명세서에서 정의한 바와 같다.

(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 봉지재개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

## 명세서

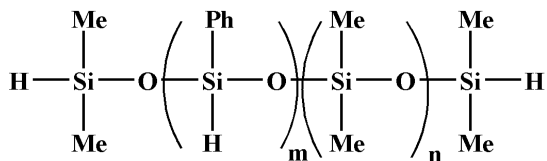
### 청구범위

#### 청구항 1

유기 올리고실록산 및

하기 화학식 1로 표시되는 올리고하이드로실록산의 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재:

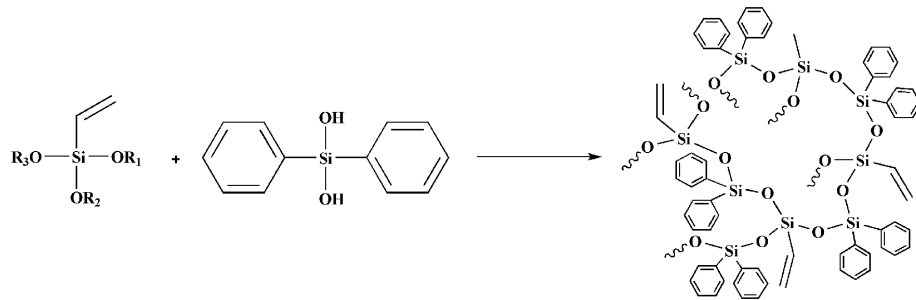
화학식 1



상기 화학식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 유기 올리고실록산이 하기 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의해 수득된 페닐-비닐-올리고실록산 수지인 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재:



상기에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1</sub>~C<sub>7</sub> 알킬기이다.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실록산 하이브리드 수지가

(1) 굴절률 1.52 이상 및

(2) 투과율 95% 이상을 충족하는 고굴절 및 고투명의 수지인 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실록산 하이브리드 수지가 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 투과율변화가 2% 이하의 내열성을 가지는 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재.

#### 청구항 5

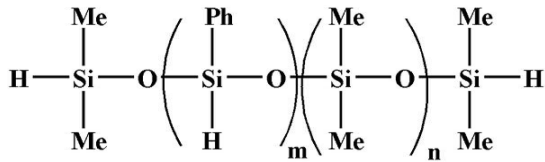
제4항에 있어서, 상기 실록산 하이브리드 수지가 화학식 1에서 m 이 9이고 n이 4인 올리고하이드로실록산의 가교제에 의해 수득된 것을 특징으로 하는 엘이디용 봉지재.

#### 청구항 6

(1) 굴절률 1.52 이상 및

(2) 투과율 95% 이상의 고굴절 및 고투명을 충족하는 엘이디 봉지재로 유용한, 하기 화학식 1로 표시되는 엘이디 봉지재 제조용 가교제:

화학식 1

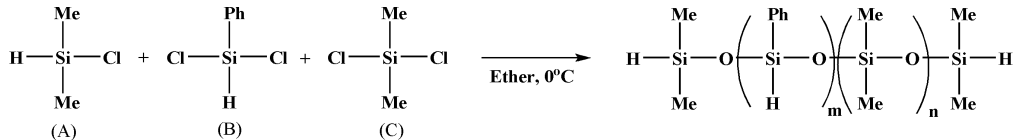


상기 화학식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

## 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 가교제가 하기 반응식 1의 클로로디메틸 실란(A): 디클로로페닐 실란(B): 디클로로디메틸 실란(C)간의 몰비가 1:1:2 내지 2:1:2의 조성비로 이루어진 것을 특징으로 하는 엘이디 봉지재 제조용 가교제:

반응식 1



상기에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재 및 상기 엘이디 봉지재 제조용 가교제에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기 올리고실록산 및 특정한 올리고하이드로실록산의 가교제가 금속촉매 존재 하에서의 수소규소화 반응에 의해 수득된, 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 동시에 충족하는 고굴절 및 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재 및 상기 엘이디 봉지재 제조용 가교제에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

엘이디(Light Emitting Device)는 긴 수명과 낮은 전압의 사용 및 높은 발광효율의 특성으로 인해 빛과 디스플레이 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 에너지 효율성과 내구성 때문에 엘이디는 가까운 미래에 광 영역에서의 가장 강력한 후보가 될 것이라 예상된다.

[0003]

일반적으로 전구체가 혼합된 캡슐화 수지는 엘이디 칩을 보호하는 기능뿐 아니라 백색 빛을 얻기 위해 사용된다. 그 중에서 백색 엘이디의 빛 효율 향상에 대한 연구는 엘이디 빛에 대한 개발에서 주요 장점이다.

[0004]

이때 열, 수분, 용매, 화학적 저항, 투명도와 같은 특성들은 봉지재에 요구되는 물성들로서, 특히 엘이디 칩으로부터 열복사가 엘이디 패키징의 온도를 증가시켜 황변 현상을 일으키고 투과율을 저해하여 빛 효율을 감소시킨다.

[0005]

따라서 엘이디 봉지재는 높은 온도의 저항성을 가져야 하며, 엘이디 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 수지의 높은 굴절률이 효과적인 빛의 방출을 위하여 필요하다.

[0006]

엘이디 소자를 밀봉하기 위하여 사용되는 엘이디 봉지재용 수지로서는 에폭시 수지 조성물이 널리 이용되고 있다. 이러한 에폭시 수지 조성물은 보통 지환식 에폭시 수지, 경화제 및 경화 촉매를 함유하고 있다.

[0007]

그러나, 엘이디의 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 문제

가 있다.

[0008] 일본특허공개 제 2003-2951호는 엘이디용 광반도체를 방향족 에폭시 수지를 이용해 캡슐화하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 고효율을 목표로 하는 자외선이나 청색광을 포함하는 엘이디의 경우 이러한 방향족 에폭시 수지는 자외선 및 열화에 황변이 일어나기 쉽다.

[0009] 대한민국 특허공개 제2008-43381호는 엘이디용 봉지재로서 방향족 에폭시 수지의 황변 현상을 개선하기 위해 산 무수물을 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] 이에, 보고된 실록산 기반의 수지는 에폭시 또는 다른 수지 기반의 봉지재 재료에 비해 높은 온도에서 황변에 우수한 열적 안정성을 보여주며 특히, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 3549-3555 보고에 의하면, 페닐-비닐-올리고실록산 수지 기반의 봉지재를 통해 높은 투명도와 굴절률( $n \sim 1.56$ )을 구현한다.

[0012] 따라서 본 발명자들은 엘이디 봉지재에 요구되는 물성을 구현하는 수지를 제공하기 위하여 꾸준히 노력한 결과, 페닐-비닐-올리고실록산과 반응하는 가교제에 대하여, 수지 내 치환기를 최적화하여 선형의 올리고하이드로실록산 가교제를 사용하고 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 실록산 하이브리드 수지를 수득함으로써, 상기 실록산 하이브리드 수지가 고굴절과 고투명성을 구비하고, 내열성과 경도를 충족하여 엘이디용 봉지재에 요구되는 물성을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공하는 것이다.

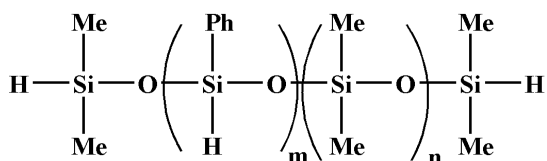
[0014] 본 발명의 다른 목적은 엘이디용 봉지재에 요구되는 물성을 충족하는 실록산 하이브리드 수지를 얻기 위한 특정의 올리고하이드로실록산의 가교제를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 유기 올리고실록산 및

[0016] 하기 화학식 1로 표시되는 올리고하이드로실록산의 가교제가 금속촉매 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공한다.

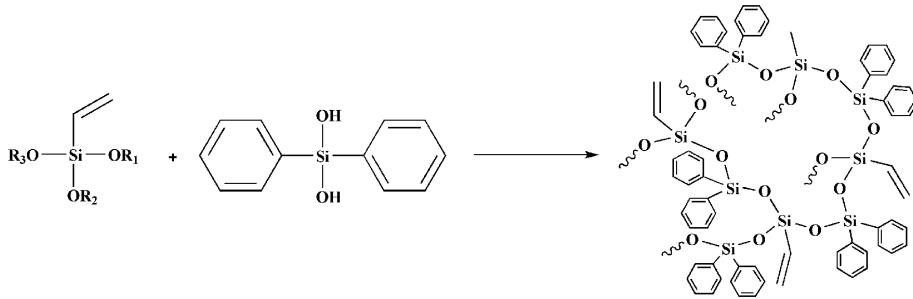
[0017] 화학식 1



[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

[0020] 상기에서, 상기 유기 올리고실록산이 하기 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의해 수득된 페닐-비닐-올리고실록산 수지인 것이다.



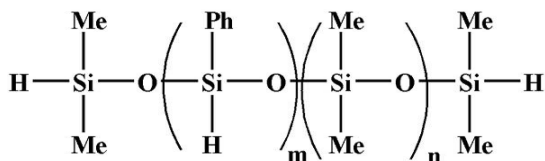
상기에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1</sub>~C<sub>7</sub> 알킬기이다.

이상의 실록산 하이브리드 수지는 (1) 굴절률 1.52 이상 및 (2) 투과율 95% 이상을 충족하는 고굴절 및 고투명의 수지로서, 엘이디용 봉지재에 유용하다.

또한, 실록산 하이브리드 수지는 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 우수한 열적 안정성을 가지며, 더욱 바람직하게는 상기 실록산 하이브리드 수지가 화학식 1에서 m 이 9이고 n이 4인 올리고하이드로실록산의 가교제 사용에 의해 수득된 것이다.

본 발명은 (1) 굴절률 1.52 이상 및 (2) 투과율 95% 이상의 고굴절 및 고투명을 충족하는 엘이디 봉지재로 유용한, 하기 화학식 1로 표시되는 엘이디 봉지재 제조용 가교제를 제공한다.

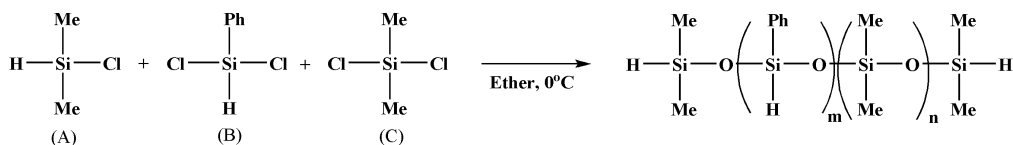
화학식 1



상기 화학식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

이때, 상기 가교제는 하기 반응식 1의 클로로디메틸 실란(A): 디클로로페닐 실란(B): 디클로로디메틸 실란(C)간의 몰비가 1:1:2 내지 2:1:2의 조성비로 이루어진 것을 특징으로 한다.

반응식 1



상기 반응식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

### 발명의 효과

본 발명은 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 충족하는 고굴절과 고투명의 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공할 수 있다.

또한, 본 발명은 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 우수한 내열성을 가지도록 한 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공할 수 있다.

나아가, 본 발명은 엘이디용 봉지재에 요구되는 물성을 충족하는 실록산 하이브리드 수지를 얻기 위한 특정의 올리고하이드로 실록산의 가교제를 제공할 수 있으며, 최적의 반응몰비로 올리고하이드로실록산 가교제 구조를 최적화하여 실록산 하이브리드 수지의 물성을 제어할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 경도측정결과이고,

- 도 2는 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 투과율 측정결과이고,  
 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 200℃ 온도에서의 내열성 평가결과이고,  
 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 200℃ 온도에서의 내열성 평가결과이고,  
 도 5는 본 발명의 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 200℃ 온도에서의 내열성 평가결과이다.  
 도 6은 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이를 출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,  
 도 7은 본 발명의 실시예 2의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이를 출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,  
 도 8은 본 발명의 비교예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이를 출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,  
 도 9은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과이고,  
 도 10은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과이고,  
 도 11은 본 발명의 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과이고,  
 도 12는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,  
 도 13은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,  
 도 14는 본 발명의 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과이고,  
 도 15는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한  $^{29}\text{Si}$  NMR 결과이고,  
 도 16은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한  $^{29}\text{Si}$  NMR 결과이고,  
 도 17는 본 발명의 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한  $^{29}\text{Si}$  NMR 결과이다.

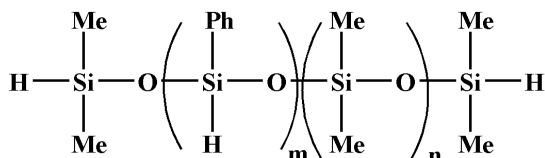
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 유기 올리고실록산 및

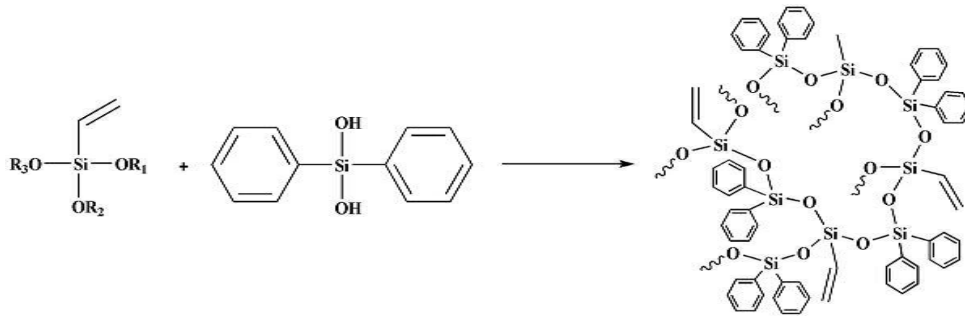
하기 화학식 1로 표시되는 올리고하이드로실록산의 가교제(Crosslinking Agents)가 금속촉매 존재 하에서 수소 규소화반응에 의해 수득된 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

이에, 상기 유기 올리고실록산은 하기 비닐기를 포함하는 유기알콕시실란과 유기실란디올간의 축합반응에 의해 수득된, 페닐-비닐-올리고실록산 수지이다.



상기에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 알킬기이다.

즉, 본 발명의 실록산 하이브리드 수지는 상기의 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 올리고하이드로실록산의 가교제 10 내지 35 중량부가 금속촉매 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수소규소화반응에 의해 수득된 것이다.

본 발명의 실록산 하이브리드 수지에 있어서, 가교제는 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 10 내지 35 중량부가 함유되는 것이며, 이때, 10중량부 미만이면 열 경화시 경화가 잘되지 않아서 쇼어 경도(shore D)가 낮아 바람직하지 않고, 반면에 35중량부를 초과하면, 경화시간이 지연될 수 있고 황변 현상이 일어나는 문제가 발생한다.

또한, 금속촉매는 수소규소화반응(Hydrosilylation reaction)을 수행하는 것이라면 한정없이 적용할 수 있으나, 본 발명의 실시예에서는 바람직한 금속촉매로서 Pt 촉매 하에서 수행한다. 이때 수소규소화반응(Hydrosilylation reaction)을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 비닐기의 이중결합과 결합하도록 하여 실록산 하이브리드 수지를 형성한다. 유기 올리고실록산 100 중량부에 대하여, 금속촉매의 바람직한 함량은 0.01 내지 1 중량부 존재 하에서 수행된다.

이에, 이상의 실록산 하이브리드 수지는 엘이디용 봉지재에 요구되는 고굴절과 고투명 물성을 충족한다.

구체적으로는 도 1은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 경도측정결과로서, 경화 시작 1시간 이내에 경도 30을 넘었으며 경화 12시간까지 증가하다가 경화 14시간 이후 일정한 결과를 보였으며, 이때 평균경도는 본 발명의 실시예를 근거하여 쇼어 경도(D) 69 및 75로 제공될 수 있다.

도 2는 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 투과율 측정결과로서, 460nm의 파장에서 95% 이상의 높은 투과율을 보임으로써, 고투명성을 확인할 수 있다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지, 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지 및 도 5는 본 발명의 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 200℃온도에서의 내열성 평가결과로서, 가교제의 구조에서 페닐기가 많을수록 우수한 내열성을 확인할 수 있다. 특히 실시예 2의 가교제를 사용하여 제조된 실록산 하이브리드 수지는 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 투과율 변화가 2% 이하의 내열성을 가진다.

또한, 본 발명의 실록산 하이브리드 수지는 굴절률 1.52 이상을 구현하며, 바람직하게는 1.555 이상, 더욱 바람직하게는 실시예에 제시된 결과로부터 1.561 또는 1.567까지 구현됨을 확인할 수 있다[표 2]

도 6은 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이를 출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과로서, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 결과를 확인할 수 있다. 또한, 도 7 및 도 8에 실시예 2 및 비교예 1에 대한 동일한 조건의 적외선 스펙트럼의 결과를 도시한 결과, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 결과를 확인할 수 있다.

도 9은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과로서, 1.56이상의 굴절률을 확인할 수 있다.

도 10 및 도 11은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 각각의 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과를 도시한 것으로서, 각각 1.56 이상 및 1.55 이상의 굴절률을 확인할 수 있다.

도 12는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 200℃

이상의 온도에서 열적 안정성을 확인할 수 있다.

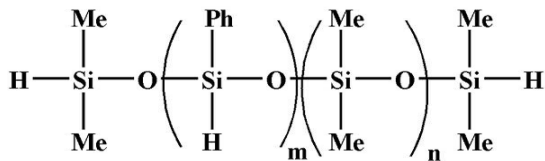
[0058] 도 13 및 도 14는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 각각의 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 200℃ 이상의 온도에서 열적 안정성을 확인할 수 있다.

[0059] 도 15 내지 도 17는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 <sup>29</sup>Si NMR data 의 결과이다.

[0060] 나아가, 본 발명은 엘이디용 봉지재에 요구되는 물성을 충족하는 실록산 하이브리드 수지를 얻기 위한 특성의 올리고하이드로실록산의 가교제를 제공한다.

[0061] 즉, (1) 굴절률 1.52 이상 및 (2) 투과율 95% 이상의 고굴절 및 고투명을 충족하는 엘이디 봉지재로 유용한, 엘이디 봉지재 제조용 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 선형의 올리고하이드로실록산 수지이다.

[0062] 화학식 1



[0063] 상기 화학식 1에서 m은 4 내지 9이고, n은 3 내지 5이다.

[0064] 상기 화학식 1에서 m이 4 미만이면, 페닐 치환기가 적어 원하는 내열성이 달성될 수 없고, m이 9를 초과하면, 쇼어 경도(shore D)가 높아져 바람직하지 않다. 또한, n이 3 미만이면, 수지 내 메틸기가 적어 경도가 높아지고, 5를 초과하면, 쇼어 경도(shore D)가 낮아지는 문제가 있다.

[0065] 이상의 화학식 1로 표시되는 선형의 올리고하이드로실록산 가교제는 하기 반응식 1의 클로로디메틸 실란(A): 디클로로페닐 실란(B): 디클로로디메틸 실란(C)간의 몰비가 1:1:2 내지 2:1:2의 조성비로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0066] 상기 조성비의 조절된 가교제에 따라, 실록산 하이브리드 수지의 물성이 제어된다.

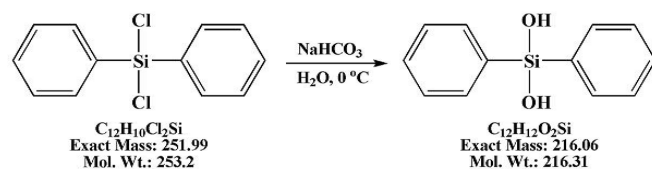
[0067] 구체적으로, 클로로디메틸 실란(A)을 고정하고 수지 내부에 구성되는 디클로로페닐 실란(B): 디클로로디메틸 실란(C)간의 반응 몰비를 조절하여 제조할 수 있는데, 디클로로페닐 실란(B): 디클로로디메틸 실란(C)간의 반응 몰비 1:1 내지 2:1 조성비로 반응하여 얻을 수 있다. 이때, 상기 비율을 벗어나면, 수득된 실록산 하이브리드 수지의 물성 중에서 투과율 및 경도가 현저히 저하되고 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 내열성 평가에서 급격한 변화를 통해 황변현상이 발생된다.

[0068] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0069] 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] <실시예 1> 실록산 하이브리드 수지 합성 1

[0071] 단계 1: 디페닐 실란디올(DPSD) 합성

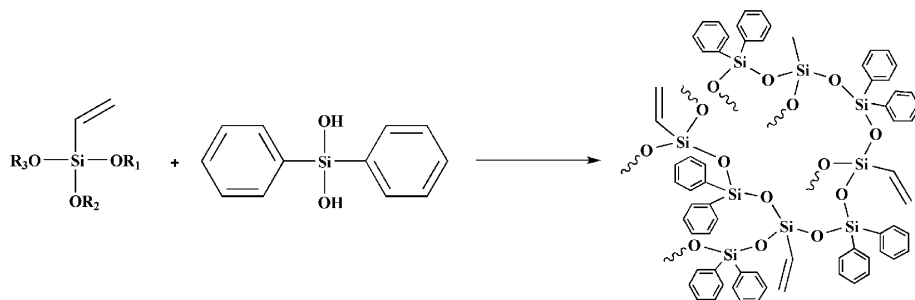


[0072] 플라스크에 증류수 500ml를 투입하고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(sodium bicarbonate) 19g(0.226 mol)을 넣고 교반시켜 완전히 용해시켰다. 용해가 완료되면 디클로로디페닐실란 (Alfa) 30g(0.118 mol)을 적하 깔대기(Dropping funnel)를 이용하여 첨가하였다. 첨가된 순간부터 백색 분말이 석출되었으며, 첨가완료 후 충분히 분말가루가 석출되도록 2 시간 교반한 후, 디에틸에테르 500ml를 첨가하였다. 2 시간 교반 이후, 물층을 제거하고 유기층만 따로 분류하

여 여분의 불순물을 증류수로 씻어준 후 무수  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 수분을 완전히 제거해준 후 감압 여과하여 용액 층만을 분리하였다. 감압 증발하여 용매를 완전히 제거하고 백색 분말을 얻은 후에 여분의 불순물을 제거하기 위해서 톨루엔 1L에 녹여 재결정한 후 감압 여과하여 백색의 결정의 디페닐 실란디올(DPSD)을 수득하였다 [ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.77(*dd*,  $J$  = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.56-7.40 (*m*, 2H), 2.86 (*s*, 1H)].

[0075]

단계 2: 페닐-비닐-올리고실록산(PVO) 합성



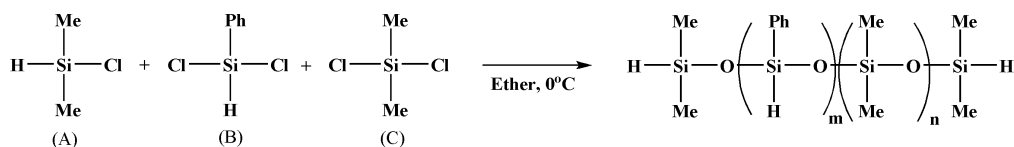
[0076]

[0077]

오일배스를 설치하고 250ml 플라스크에 비닐트리메톡시실란(VTMS) 10.3g(69.4 mmol)과 단계 1에서 수득된 디페닐 실란디올(DPSD) 15g(69.4 mmol)을 첨가하고,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 26mg(0.1 mol %)을 첨가하였다. 슬라이드 스를 이용하여 오일배스의 온도를 80℃로 맞춰준 후 플라스크를 오일배스에 투입하였다. 교반을 실시하면 반응 물질들이 녹으면서 투명해지고 메탄올이 생성되어 증발하는데 환류냉각기를 설치하여 메탄올을 환류시켜 24시간 교반을 실시하였다. 24시간 후에 오일배스에서 플라스크를 빼내어 감압 증발하여 메탄올을 제거해주고 G4 필터를 이용하여 감압 여과하여 투명한 페닐-비닐-올리고실록산(PVO)을 얻는다 [ $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.87-6.82 (*m*, 4H), 6.31-5.39 (*m*, 1H), 3.70-2.91 (*m*, 1H)].

[0078]

단계 3: 올리고하이드로실록산 합성



[0079]

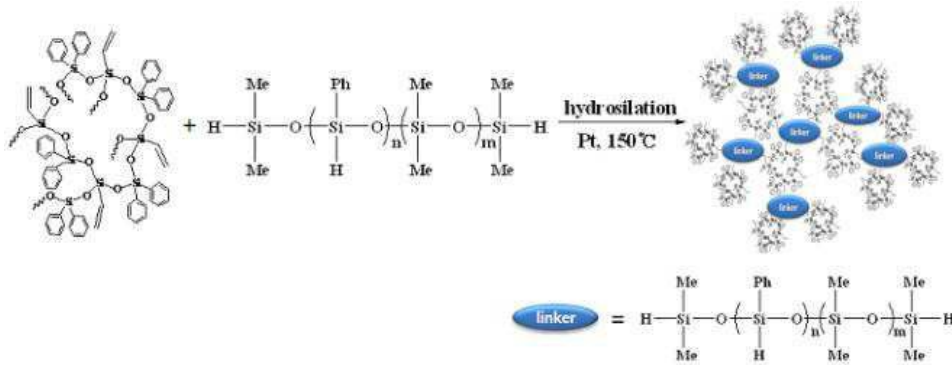
[0080]

0℃의 얼음물 배스를 설치하고 250ml 플라스크를 설치하고 상기 플라스크에  $\text{H}_2\text{O}$  100ml와 에테르 100ml를 투입하고 플라스크 내부를 아르곤으로 치환하고 교반시켰다. 디클로로페닐 실란(B) 6.85g(0.039 mol)과 디클로로디메틸 실란(C) 5g(0.039 mol)을 빠르게 투입한 후 10분 동안 교반한 후 10분 후에 클로로디메틸 실란(A) 7.32g(0.077 mol)을 5분 간격으로 첨가하였다.

[0081]

0℃에서 30분 교반 후, 상온에서 2시간 교반하였다. 2시간 후에 물층(강한 산성)을 제거하고 여분의 산을 물로 씻어주어 산을 완전히 제거하였다. 유기층을 따로 분류하여  $\text{MgSO}_4$ 를 이용하여 수분을 완전히 제거해 준 후 감압 여과하여 투명한 용액층만으로 분리하였다. 진공라인을 이용하여 용매를 제거하여, 투명하지만 약간 탁한 용액을 얻었는데, G4 필터를 이용하여 상압에서 여과시켜, 투명하고 살짝 오일리취한 선형의 올리고 하이드로실록산 [ $m=4$ ,  $n=4$ ]를 합성하였다 [ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.85-7.18 (*m*, 7H), 5.43-4.57 (*m*, 2H), 0.38-0.01 (*m*, 12H)].

[0082] 단계 4: 페닐-비닐에 기반한 폴리실록산 수지의 합성



[0083]

[0084] 단계 2에서 수득된 페닐-비닐-올리고실록산(PVO) 수지 1g(3.3 mmol)과 단계 3에서 수득된 올리고 하이드로실록산[m=4, n=4] 0.5 g (0.5 mmol)을 잘 혼합시킨 후, Pt 촉매(platinum(0)-2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane complex)를 전체 시약의 1 중량%를 첨가하여 공기 중에서 혼합시킨 후 150℃의 오븐에 넣어 경화시켜 페닐-비닐에 기반한 폴리실록산 수지를 합성하였다.

[0085] <실시예 2> 실록산 하이브리드 수지 합성 2

[0086] 상기 실시예 1의 단계 3의 올리고하이드로실록산 합성공정에 있어서, 디클로로페닐 실란(B) 13.5g(0.077 mol)과 디클로로디메틸 실란(C) 5g(0.039 mol)을 투입한 후, 클로로디메틸 실란(A) 7.32g(0.077 mol)을 첨가하여 올리고 하이드로실록산[m=9, n=4]를 합성 [<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ=7.88-7.05 (m, 4H), 5.42-4.60 (m, 1H), 0.39-0.11 (m, 3H)]하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 전 공정과 동일하게 수행하였다.

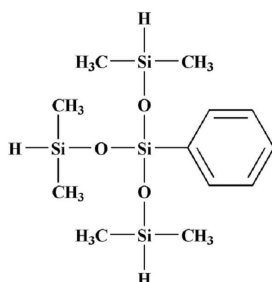
[0087] <비교예 1> 실록산 하이브리드 수지 합성

[0088] 상기 실시예 1의 단계 3의 올리고하이드로실록산 합성공정에 있어서, 디클로로페닐 실란(B) 6.85g(0.039 mol)과 디클로로디메틸 실란(C) 10g(0.077 mol)을 투입한 후, 클로로디메틸 실란(A) 7.32g(0.077 mol)을 첨가하여 올리고 하이드로실록산[m=3, n=6]를 합성 [<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ=7.81-7.19(m, 3H), 5.40-4.61(m, 1H), 0.50-0.01(m, 10H)] 하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 전 공정과 동일하게 수행하였다.

[0089] <비교예 2>

[0090] 상기 실시예 1의 단계 3에서 제조된 올리고하이드로실록산 대신에, 하기 화학식 2 구조의 페닐트리스(디메틸실록시)실란(PTDMSS)를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1의 전 공정과 동일하게 수행하였다.

[0091] 화학식 2



[0092]

[0093] <실험예 1> 가교제의 물성측정

[0094] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1의 각 단계 3에서 제조된 올리고하이드로실록산의 합성결과를 하기 표 1에 기재하였다.

【표 1】

| $\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_m-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{Me} \quad \text{Ph} \quad \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ |           |           |       |            |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-------|------------|--------------|
| 구분                                                                                                                                                                                                                                                            | m<br>(페닐) | n<br>(메틸) | 굴절률   | H<br>(치환기) | Si<br>(사슬길이) |
| 실시예 1                                                                                                                                                                                                                                                         | 4         | 4         | 1.480 | 6          | 10           |
| 실시예 2                                                                                                                                                                                                                                                         | 9         | 4         | 1.515 | 11         | 15           |
| 비교예 1                                                                                                                                                                                                                                                         | 3         | 6         | 1.454 | 5          | 11           |

## <실험예 2> 수지의 물성평가

### 1. 경도

상기 실시예 1~2과 비교예 1~2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대하여 경도계(Durometer, GS-702N)를 이용하여 경도를 측정하였다.

이때, 시간 당 경도를 측정하기 위한 샘플을 총 7개 준비하여 실시하였다.

도 1은 본 발명의 실록산 하이브리드 수지의 경도측정결과로서, 실시예 1~2에서 제조된 수지는 경화 시작 1시간 이내에 경도 30을 넘었으며 경화 12시간까지 증가하다가 경화 14시간 이후 일정한 결과를 보였다. 이때, 평균경도(쇼어 경도 D)는 각각 69 및 75이었다.

### 2. 투과율

상기 실시예 1~2과 비교예 1~2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대하여, 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 투과율을 측정하였다.

도 2는 본 발명의 하이브리드 수지의 투과율 측정결과를 도시한 것으로서, 비교예 1을 제외하고, 실시예 1~2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지는 460nm의 파장에서 95% 이상의 높은 투과율을 보임으로써, 고투명성을 확인하였다.

### 3. 내열성

상기 실시예 1~2과 비교예 1~2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지의 내열성을 평가하기 위하여 총 3개의 샘플을 준비하고 모두 동일 조건에서 반복 수행하였다. 내열성 측정실험은 200℃의 온도로 설정한 오븐 안에서의 초기(initial)시점 대비, 72시간 경과 동안 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 투과율을 측정하였다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 200℃온도에서 대한 내열성 평가결과이고, 도 4는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지 및 도 5는 본 발명의 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 200℃온도에서 대한 내열성 평가결과이다.

그 결과, 실시예 2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지는 200℃온도에서 72시간 내열성 평가에서 피크변화를 전혀 보이지 않는바, 황변현상이 없음을 확인하였다.

반면에, 실시예 1, 특히 비교예 1의 실록산 하이브리드 수지는 피크감소를 확인함으로써, 황변현상을 예상할 수 있다.

### 4. 굴절률

상기 실시예 1~2과 비교예 1~2에서 제조된 실록산 하이브리드 수지를  $1 \times 3 \times 0.1 \text{ cm}^3$  크기로 제작하여 굴절계(Reflectometer, NAR-1TSOLID)를 이용하여 굴절률을 측정하였다. 이때, 굴절계의 기관과 샘플 사이의 틈으로

인한 오차를 제거하기 위하여, 모노브로모나프탈렌을 사용하였다. 그 결과를 표 2에 기재하였다.

【표 2】

실록산 하이브리드 수지의 물성측정

| 구분                 | 실시에 1      | 실시에 2      | 비교예 1      | 비교예 2      |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|
| 굴절률                | 1.561      | 1.567      | 1.552      | 1.554      |
| 투과율(460nm)         | 95%        | 96.5%      | 59%        | 91.05%     |
| 경도(shore D)        | 69(14hour) | 75(14hour) | 60(20hour) | 63         |
| 내열성<br>(200℃, 72h) | 95%→47.83% | 96.5%→95%  | 59%→33.8%  | 91.05%→91% |

[0111]

[0112]

상기 결과로부터, 올리고하이드로실록산의 가교제에 따라, 실록산 하이브리드 수지의 물성이 영향을 미치며, 올리고하이드로실록산의 가교제 구조에서, 페닐 치환기가 많을수록 굴절률, 투과율, 경도 및 내열성 결과의 우수성을 확인하였다.

[0113]

이러한 고굴절 및 고투명성과 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 우수한 내열성의 실록산 하이브리드 수지는 엘이디용 봉지재로 유용하다.

[0114]

반면에, 비교예 1의 경우, 올리고하이드로실록산의 가교제 구조에서 메틸 치환기수를 증가시켜 설계한 경우, 실록산 하이브리드 수지의 투과율, 경도 및 내열성이 저하되며, 비교예 2의 경우, 채용된 가교제에 따라 수득된 실록산 하이브리드 수지의 물성차를 확인하였다.

[0115]

도 6은 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 제조된 디페닐 실란디올(DPSD)과 이를 출발물질로 반응하여 합성된 실록산 하이브리드 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과로서, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 결과를 확인할 수 있다. 또한, 도 7 및 도 8에 실시예 2 및 비교예 1에 대한 동일한 조건의 적외선 스펙트럼의 결과를 도시한 결과, 반응 후 Si-H 그룹과 비닐 그룹이 반응하여 사라지는 결과를 확인할 수 있다.

[0116]

도 9은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과로서, 1.56 이상의 굴절률을 확인할 수 있다. 도 10 및 도 11은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 각각의 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 따른 굴절률 변화 결과를 도시한 것으로서, 각각 1.56 이상 및 1.55 이상의 굴절률을 확인할 수 있다.

[0117]

도 12는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 200℃ 이상의 온도에서 열적 안정성을 확인할 수 있다. 도 13 및 도 14는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 각각의 실록산 하이브리드 수지에 대한 파장에 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 200℃ 이상의 온도에서 열적 안정성을 확인할 수 있다.

[0118]

도 15 내지 도 17는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조된 실록산 하이브리드 수지에 대한 <sup>29</sup>Si NMR 결과이다.

### 산업상 이용가능성

[0119]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 실록산 하이브리드 수지 제조시, 유기 올리고실록산과 반응하는 가교제를 선형의 올리고하이드로실록산 가교제를 사용하여 굴절률 1.52 이상 및 투과율 95% 이상을 충족하고, 200℃ 온도조건에서 적어도 72 시간 동안의 우수한 내열성을 가지는 실록산 하이브리드 수지로 이루어진 엘이디용 봉지재를 제공하였다.

[0120]

또한, 본 발명은 엘이디용 봉지재에 요구되는 물성을 충족하는 실록산 하이브리드 수지를 얻기 위한 올리고하이드

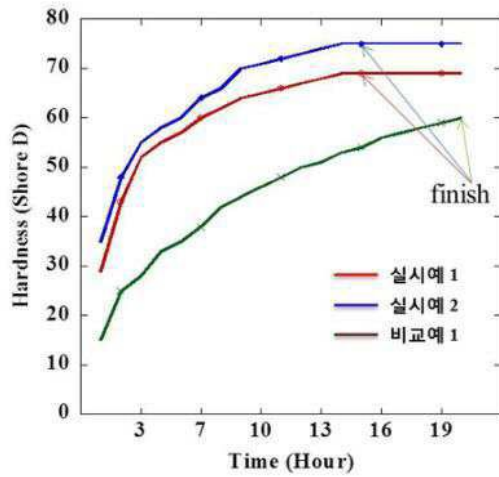
드로실록산 구조를 최적화한 엘이디 봉지재 제조용 가교제를 제공하였다.

[0121]

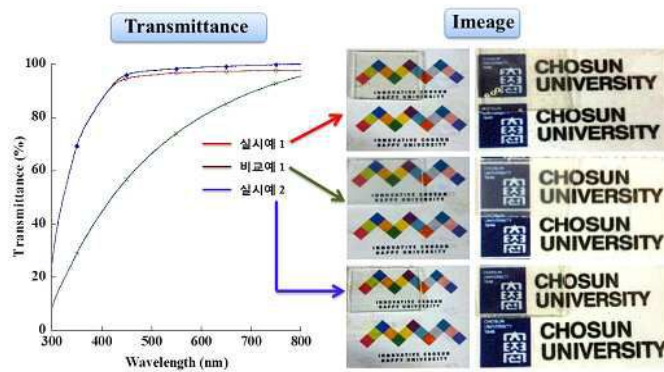
이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

## 도면

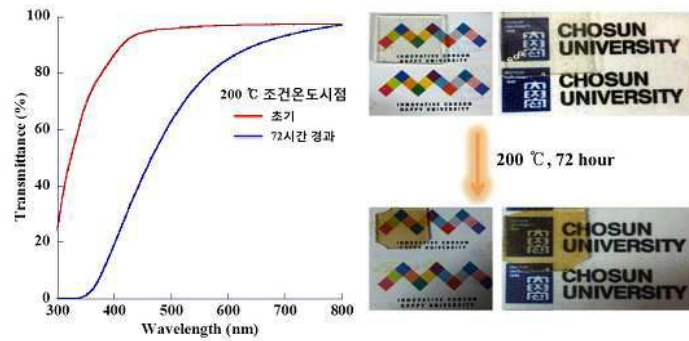
### 도면1



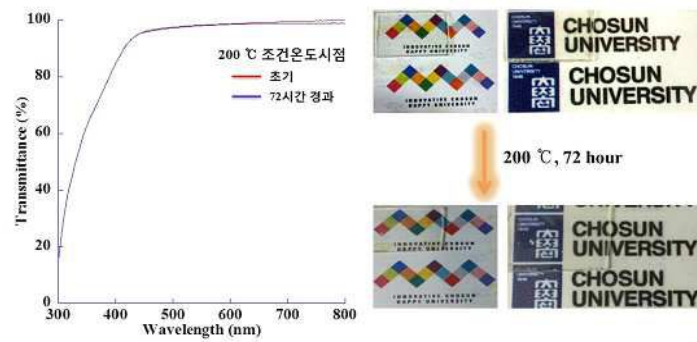
### 도면2



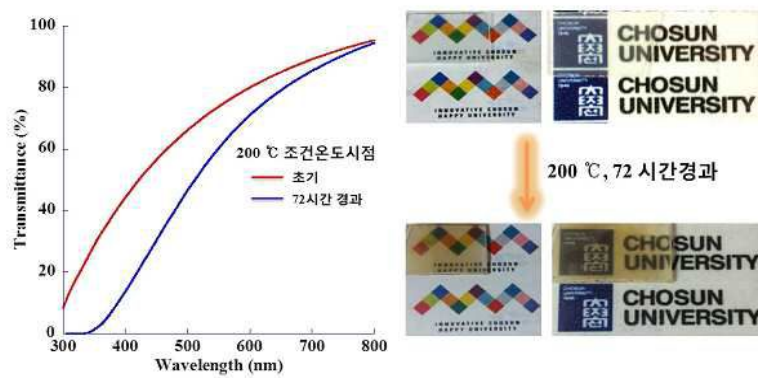
도면3



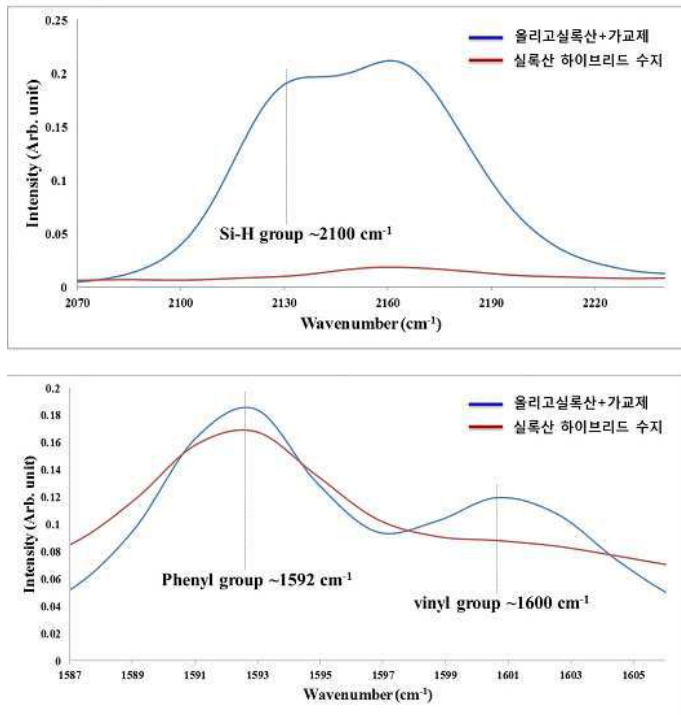
도면4



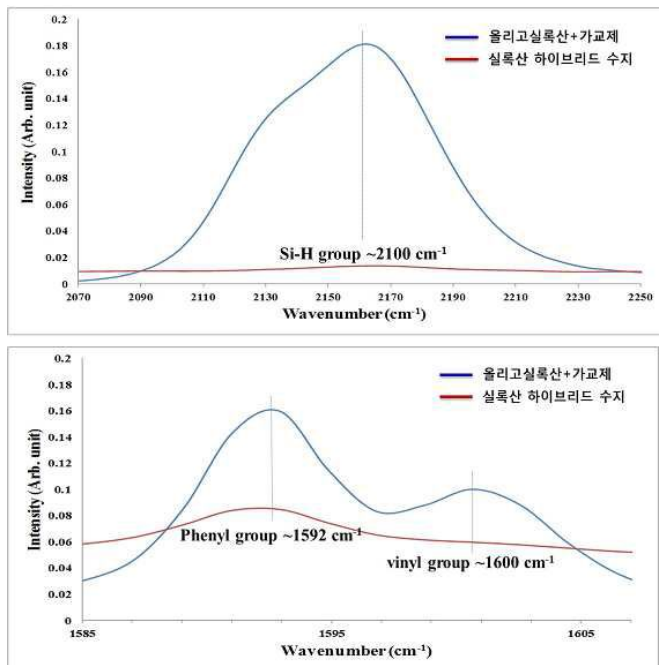
도면5



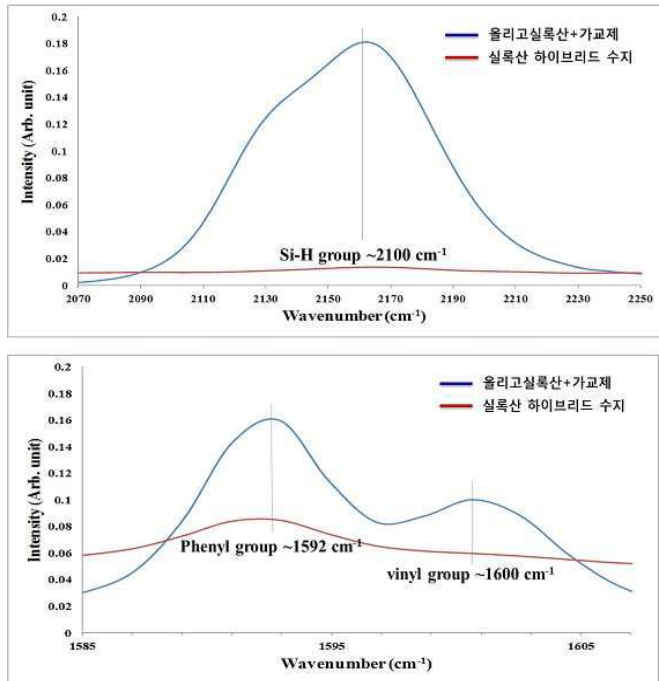
도면6



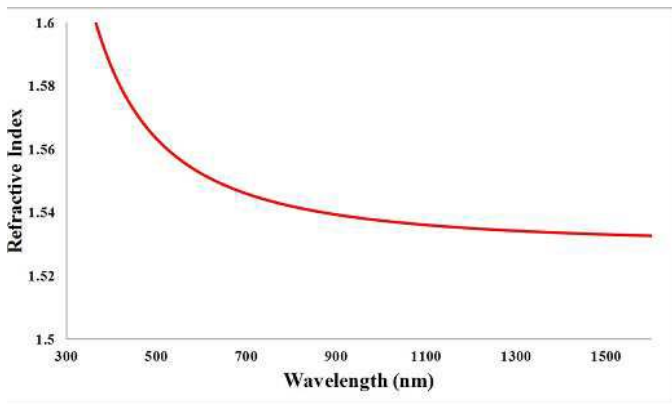
도면7



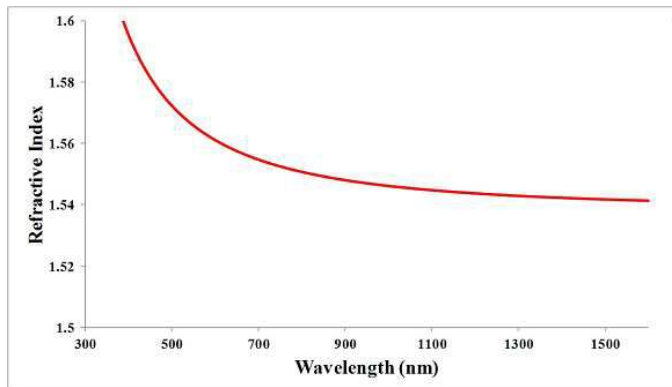
도면8



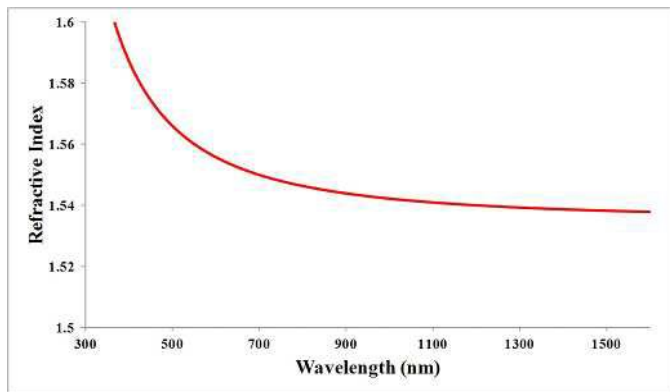
도면9



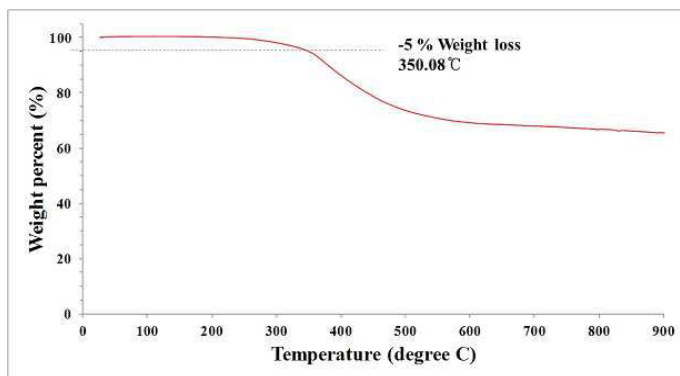
도면10



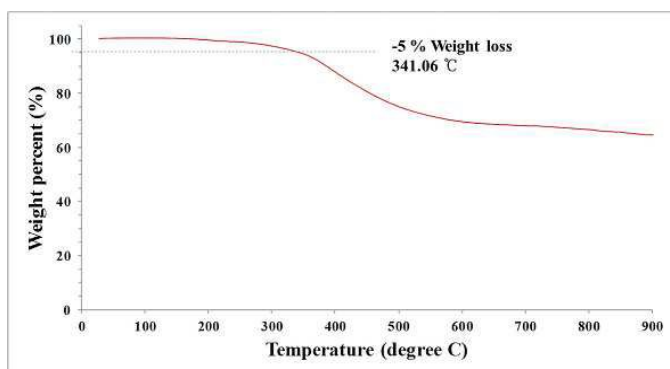
도면11



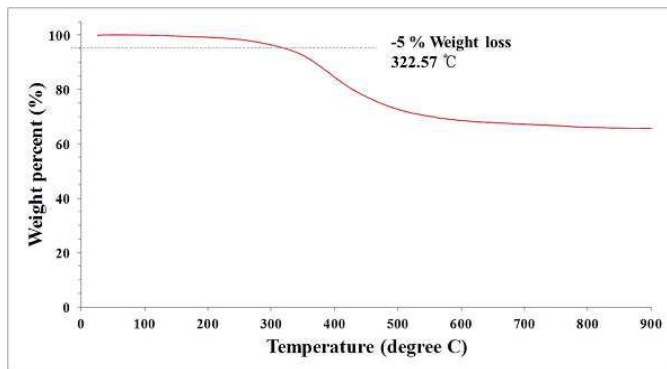
도면12



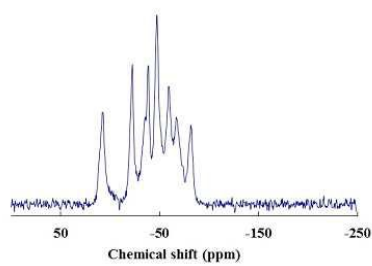
도면13



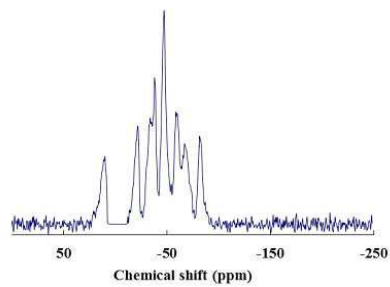
도면14



도면15



도면16



도면17

