



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월30일
(11) 등록번호 10-2016348
(24) 등록일자 2019년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0021845
(22) 출원일자 2013년02월28일
심사청구일자 2018년02월21일
(65) 공개번호 10-2014-0107815
(43) 공개일자 2014년09월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090107882 A
US5589562 A
KR1020120017397 A
KR1020070093089 A

(73) 특허권자
주식회사 동진세미켄
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
송실대학교산학협력단
서울특별시 동작구 상도로 369 (상도동)
(72) 발명자
주한복
경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,
송선식
경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 광학소자 봉지용 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 광학소자 봉지용 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가교결합이 가능하여 수지와의 상용성이 증가된 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS) 및 유기 폴리실라잔 화합물을 포함하는 본 발명의 광학소자 봉지용 수지 조성물은 실록산 수지와의 용해성이 우수하고 아웃 가스 현상이 대폭 개선됨으로써 우수한 기계적 특성 및 향상된 기재에 대한 접착력 및 수분 또는 산소에 대한 배리어 특성을 가지므로, 다양한 광학소자의 봉지공정, 특히 후막의 봉지공정에 적용할 수 있다.

(72) 발명자

권혁용

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

박은주

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

김재현

경기 화성시 양감면 작은돌래길 35,

곽영제

서울시 동작구 상도로 369 (숭실대학교 형남공학관 804호)

은희천

서울시 동작구 상도로 369 (숭실대학교 형남공학관 804호)

임희은

서울시 동작구 상도로 369 (숭실대학교 형남공학관 804호)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415124631

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역전략산업육성

연구과제명 경북 융합형 첨단 유기 겔 신소재 연구개발 클러스터 구축사업

기 여 율 1/1

주관기관 영남대학교

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

명세서

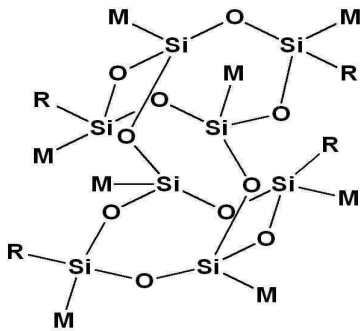
청구범위

청구항 1

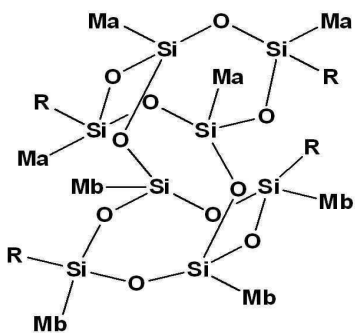
광학소자 봉지용 수지 조성물에 있어서,

- 1) 하기 화학식 1-1 또는 1-2의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS); 및
- 2) 하기 화학식 2의 유기 폴리실라잔을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물.

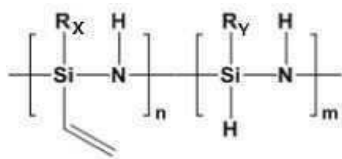
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



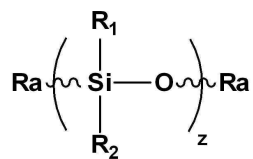
[화학식 2]



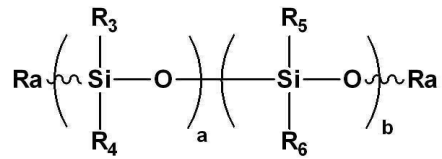
상기 식들에서,

R은 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 또는 3-2의 작용기이고:

[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



상기 식들에서,

R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고;

상기 화학식 3-1 및 화학식 3-2 각각에서, 하나의 Ra는 수소 또는 염소 이고, 다른 하나의 Ra는 상기 화학식 1-1 또는 1-2에서의 Si와 결합하는 단일 결합이며;

z는 3 내지 20의 정수이고;

a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며, 이때 a+b는 3 내지 20의 정수이며,

M, Ma 및 Mb는 각각 독립적으로 methyl 또는 phenyl이며,

R_x 및 R_y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고;

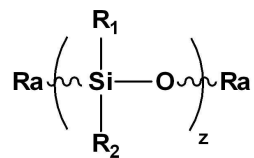
m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이며, 이때 m+n은 2 내지 21이다.

청구항 2

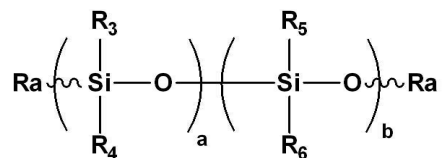
제1항에 있어서,

상기 화학식 1-1 또는 1-2의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산이 하기 화학식 3-1의 화합물을 중심으로, 하기 화학식 3-2의 화합물, 하기 화학식 3-3의 화합물, 또는 하기 화학식 3-4 및 3-5의 화합물들을 반응물로 하여 증류수 상에서 축합반응을 통해 합성되는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물:

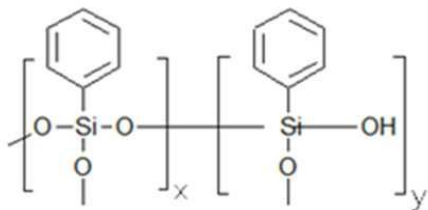
[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



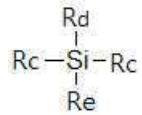
[화학식 3-3]



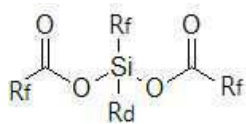
제5항에 있어서,

상기 화학식 4의 변성 폴리실라잔 화합물이 하기 화학식 4-1의 화합물과 하기 화학식 4-3의 화합물, 또는 하기 화학식 4-2의 화합물과 하기 화학식 4-3의 화합물을 중심으로 용액(solution) 중합을 통해 합성되는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물:

[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



[화학식 4-3]



상기 식에서,

R_c는 수소 또는 염소이고;

R_d, R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이다.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 화학식 4의 변성 폴리실라잔 화합물이 전체 조성물에 대하여 0.1 내지 15 중량%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리हे드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산 1 내지 20 중량%,

상기 화학식 2로 표시되는 유기 폴리실라잔 0.1 내지 10 중량%,

실록산 수지 30 내지 85 중량%,

가교수지 5 내지 40 중량%, 및

실란 커플링제 0.05 내지 10 중량%

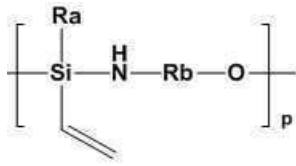
를 포함하는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

하기 화학식 4로 표시되는 변성 폴리실라잔 화합물 0.1 내지 15 중량%를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물.

[화학식 4]



상기 식에서,

Ra는 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고;

Rb는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소이며;

p는 1 내지 15의 정수이다.

청구항 10

제8항 또는 9항에 있어서,

촉매 1 내지 3000 ppm 또는 반응 지연제 1 내지 1000 ppm를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물.

청구항 11

광학소자의 봉지방법에 있어서,

상기 제1항의 광학소자 봉지용 수지 조성물을 이용하는 것을 특징으로 하는 광학소자의 봉지방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광학소자는 LED인 것을 특징으로 하는 광학소자의 봉지방법.

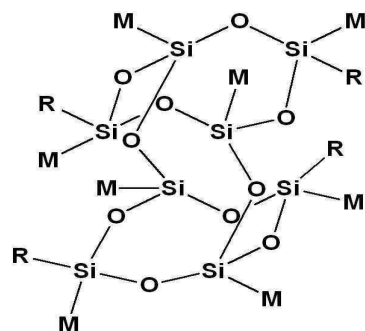
청구항 13

상기 제1항의 광학소자 봉지용 수지 조성물을 이용하여 제조되는 광학소자 봉지막.

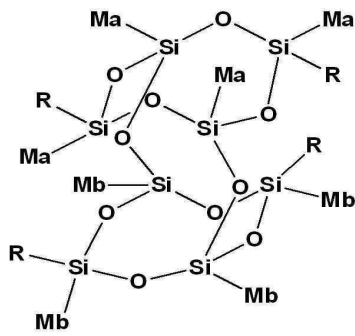
청구항 14

하기 화학식 1-1 또는 1-2의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS):

[화학식 1-1]



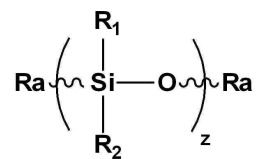
[화학식 1-2]



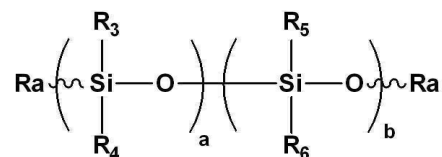
상기 식들에서,

R은 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 또는 3-2의 작용기이고:

[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



상기 식들에서,

R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고;

상기 화학식 3-1 및 화학식 3-2 각각에서, 하나의 Ra는 수소 또는 염소 이고, 다른 하나의 Ra는 상기 화학식 1-1 또는 1-2에서의 Si와 결합하는 단일 결합이며;

z는 3 내지 20의 정수이고;

a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며, 이때 a+b는 3 내지 20의 정수이며,

M, Ma 및 Mb는 각각 독립적으로 methyl 또는 phenyl이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 광학소자 봉지용 열경화형 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가교결합이 가능하여 수지와의 상용성이 증가된 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS) 및 유기 폴리실라잔(polysilazane) 화합물을 포함하여 기계적 특성이 우수하고 기재에 대한 접착력 및 수분 또는 산소에 대한 배리어 특성이 향상된 광학소자 봉지용 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

OLED, LCD 등의 광학소자에 포함되는 유기 물질은 대기 중의 산소 또는 수증기에 매우 취약하므로, 산소 또는 수증기에 노출되는 경우 출력 감소 또는 조기 성능 저하가 발생할 수 있다. 이에, 금속 및 유리를 사용하여 상기 소자들을 보호함으로써 소자의 수명을 연장시키기 위한 방법이 개발되었으나, 금속은 일반적으로 투명도가 부족하고 유리는 휨성(flexibility)이 부족한 단점이 있었다.

- [0003] 이에, 얇고 가볍고 구부러질 수 있는 플렉시블(flexible) OLED를 비롯한 기타 광학소자의 봉지화에 사용되는 휨성(flexibility)이 있는 투명 배리어 필름 또는 봉지제 조성물이 개발되어 왔으며, 특히 내광성 및 투광성이 우수한 실리콘계 고분자 화합물이 광학소자의 봉지제로서 지속적으로 선호 및 개발되어 왔다.
- [0004] 이러한 결과로서, 실세스퀴옥산(silsesquioxane)을 사용하여 물리적인 특성을 향상시킨 조성물이 개시된 바 있으나, 사용된 실세스퀴옥산은 래더 및 케이지 구조가 혼재된 파우더(powder) 타입이므로, 공정상 무용제 타입이 필요한 대부분의 광학소자, 특히 LED용 봉지재료로서는 부적합하였다.
- [0005] 또한 실라잔(silazane)을 사용하여 접착력 및 배리어 특성을 향상시킨 조성물이 개시된 바 있으나, 박막이 아닌 후막(1 mm 이상)에 적용될 경우, 아웃가스(out-gas)가 심하여 고른 막 특성을 구현하기 어렵고, 그로 인해 배리어 특성이 저하되는 문제가 있었다.

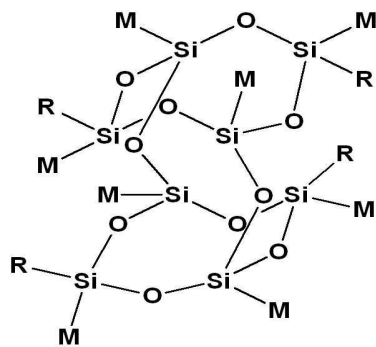
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 변형된 실세스퀴옥산 및 유기 폴리실라잔을 사용하여 수지와의 상용성을 증가시키고 무용제 타입으로 제도가 가능하며 아웃가스를 줄일 수 있는 광학소자 봉지용 수지 조성물 및 이를 이용한 광학소자 봉지방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

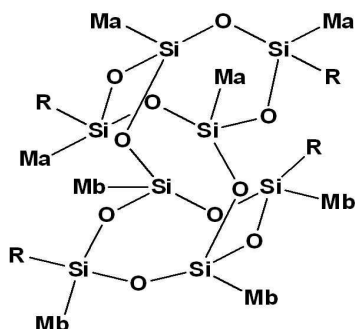
과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은
- [0008] 광학소자 봉지용 수지 조성물에 있어서,
- [0009] 1) 하기 화학식 1-1 또는 1-2의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS); 및
- [0010] 2) 하기 화학식 2의 유기 폴리실라잔을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지용 수지 조성물을 제공한다:
- [0011] [화학식 1-1]



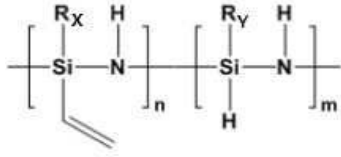
[0012]

[0013] [화학식 1-2]



[0014]

[0015] [화학식 2]

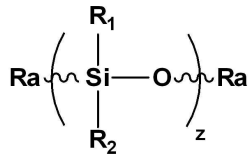


[0016]

[0017] 상기 식들에서,

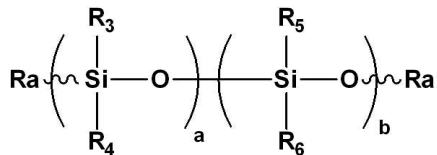
[0018] R은 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 또는 3-2의 작용기이고:

[0019] [화학식 3-1]



[0020]

[0021] [화학식 3-2]



[0022]

[0023] 상기 식들에서,

[0024] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고;

[0025] 상기 화학식 3-1 및 화학식 3-2 각각에서, 하나의 Ra는 수소 또는 염소 이고, 다른 하나의 Ra는 상기 화학식 1-1 또는 1-2에서의 Si와 결합하는 단일 결합이며;

[0026] z는 3 내지 20의 정수, 바람직하게는 5 내지 20의 정수이고;

[0027] a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며, 이때 a+b는 3 내지 20의 정수이며,

[0028] M, Ma 및 Mb는 각각 독립적으로 methyl 또는 phenyl이며,

[0029] R_x 및 R_y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고, 바람직하게는 메틸, 에틸, 비닐 또는 페닐이며, 더욱 바람직하게는 R_x는 메틸, 에틸 또는 페닐이고, R_y는 메틸, 에틸 또는 비닐이고;

[0030] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이며, 이때 m+n은 2 내지 21이다.

[0031] 또한 본 발명은 봉지 조성물을 이용하여 광학소자 봉지하는 방법에 있어서,

[0032] 상기 광학소자 봉지 조성물을 사용하는 것을 특징으로 하는 광학소자 봉지방법을 제공한다.

[0033] 또한 본 발명은 상기 광학소자 봉지 조성물로 제조된 광학소자 봉지막을 제공한다.

[0034]

발명의 효과

[0035] 본 발명의 광학소자 봉지용 수지 조성물은 가교결합이 가능하여 수지와와의 상용성이 증가된 폴리헥드랄 올리고머 실세스퀴옥산(POSS)을 포함함으로써 실록산 수지와와의 용해성이 향상되어 무용제 공정이 가능하므로 봉지공정 특성이 우수하며, 가교밀도 향상 및 기계적 특성이 우수하다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은 유기 폴리실라잔

화합물 및 변성 폴리실라잔 화합물을 포함함으로써 열경화 공정이 가능하며, 이러한 공정을 통해 아웃가스를 유발하는 미반응 단량체 등을 제거함으로써 아웃가스 현상을 대폭 개선할 수 있으므로, 배리어 특성을 현저하게 개선할 수 있다.

[0036] 따라서, 본 발명의 광학소자 봉지용 수지 조성물은 무용제 공정이 가능하므로, 광학소자, 특히 LED 봉지용 조성물로 유용하게 사용될 수 있으며, 아웃가스 현상이 개선되어 고른 막 형성이 가능하므로, 수 μm 내지 수 mm의 후막의 봉지공정에도 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

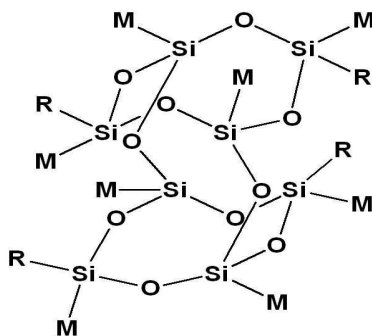
[0037] 본 발명의 광학소자 봉지용 수지 조성물은 가교결합이 가능하여 수지와의 상용성이 증가된 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS) 및 유기 폴리실라잔 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[0039] 당분야에서 통상적으로 사용되는 케이지 타입의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(POSS)은 그 합성품이 파우더 형태이므로, 봉지용 수지 조성물에 사용될 경우, 메인 수지로 사용되는 실록산 수지와의 상용성이 좋지 않아 봉지용 수지 조성물에는 적합하지 않으며, 실록산 수지와의 상용성을 높이기 위해서는 유기용제에 녹이는 과정이 필요하므로, 무용제 타입의 봉지용 수지 조성물을 제조용으로는 적합하지 않다.

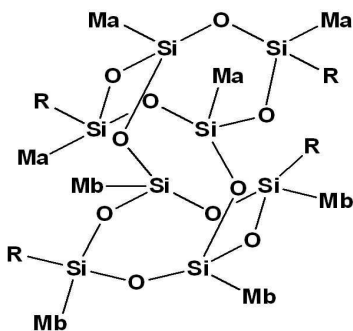
[0040] 이에, 본 발명의 조성물은 상기 실록산 수지와의 상용성을 증가시키기 위하여 하기 화학식 1-1 또는 1-2의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산을 포함한다:

[0041] [화학식 1-1]



[0042]

[0043] [화학식 1-2]

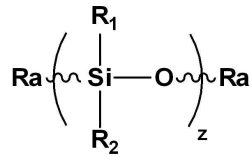


[0044]

[0045] 상기 식들에서,

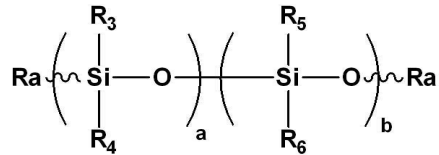
[0046] R은 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 또는 3-2의 작용기이고:

[0047] [화학식 3-1]



[0048]

[0049] [화학식 3-2]



[0050]

[0051] 상기 식들에서,

[0052] R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고, 바람직하게는 수소, 메틸, 에틸, 비닐 또는 페닐이며, 더욱 바람직하게는 R_1 은 수소 또는 메틸, R_2 는 메틸 또는 페닐이고, R_3 는 수소, 메틸 또는 페닐이고, R_4 는 수소, 메틸 또는 비닐이고, R_5 는 메틸, 비닐 또는 페닐이며, R_6 는 메틸, 에틸 또는 메틸이고;

[0053] 상기 화학식 3-1 및 화학식 3-2 각각에서, 하나의 Ra 는 수소 또는 염소 이고, 다른 하나의 Ra 는 상기 화학식 1-1 또는 1-2에서의 Si와 결합하는 단일 결합이며;

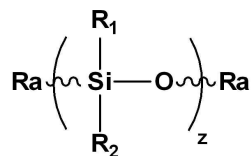
[0054] z 는 3 내지 20의 정수, 바람직하게는 5 내지 20의 정수이고;

[0055] a 및 b 는 각각 독립적으로 0 내지 20의 정수이며, 이때 $a+b$ 는 3 내지 20의 정수이며,

[0056] M , Ma 및 Mb 는 각각 독립적으로 methyl 또는 phenyl이다.

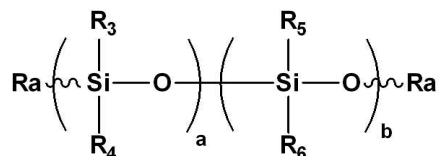
[0057] 상기 화학식 1-1 또는 1-2의 화합물은 하기 화학식 3-1의 화합물을 중심으로, 하기 화학식 3-2의 화합물, 하기 화학식 3-3의 화합물, 또는 하기 화학식 3-4 및 3-5의 화합물들을 반응물로 하여 증류수 상에서 축합반응을 통해 합성될 수 있다:

[0058] [화학식 3-1]



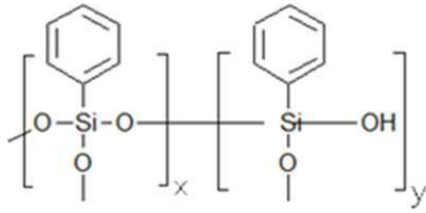
[0059]

[0060] [화학식 3-2]



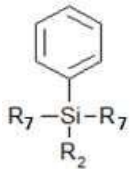
[0061]

[0062] [화학식 3-3]



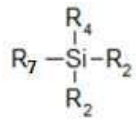
[0063]

[0064] [화학식 3-4]



[0065]

[0066] [화학식 3-5]



[0067]

[0068] 상기 식에서,

[0069] R₁ 내지 R₆, z, a 및 b는 상기에서 정의한 바와 같고;

[0070] R_a와 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 염소이며;

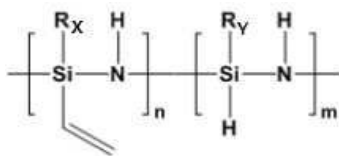
[0071] x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 100의 정수이다.

[0072] 본 발명에서 사용가능한 상기 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산은 유기용제에 녹이는 과정이 없어도 실록산 수지와 충분한 상용성을 가질 뿐 아니라, 가교 가능한 부위를 포함하고 있어서 수지 조성물의 가교밀도 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있으며, 가스 배리어 특성의 향상에도 도움을 준다.

[0073] 본 발명에서는 상기 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산은 전체 조성물에 대하여 1 내지 20 중량%의 양으로 사용할 수 있으며, 상기 함량을 초과하는 경우에는 실록산 수지와 상용성이 저하될 수 있다.

[0074] 본 발명의 조성물은 또한 배리어 특성을 저하시키는 아웃가스 현상을 제거하기 위하여 하기 화학식 2의 유기 폴리실라잔을 포함한다:

[0075] [화학식 2]



[0076]

[0077] 상기 식에서,

[0078] R_x 및 R_y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고, 바람직하게는 메틸, 에틸, 비닐 또는 페닐이며, 더욱 바람직하게는 R_x는 메틸, 에틸 또는 페닐이고, R_y는 메틸, 에틸 또는 비닐이고;

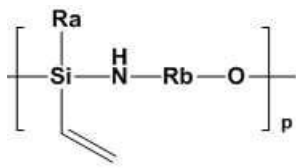
[0079] m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이며, 이때 m+n은 2 내지 21이다.

[0080] 본 발명에서 사용가능한 상기 유기 폴리실라잔 화합물은 열경화가 가능한 화합물로서, 상기 유기 폴리실라잔 화합물을 포함하는 봉지용 수지 조성물에 진공/열 배합 공정을 적용할 경우, 아웃가스를 유발하는 요인인 미반응 단량체를 제거하여 아웃가스 현상을 개선할 수 있다. 따라서 상기 유기 폴리실라잔을 포함하는 본 발명의 조성물을 사용하면 표면특성이 우수한 봉지막을 제조할 수 있으므로, 수 μm 내지 수 mm의 후막의 봉지공정에도 적용할 수 있다.

[0081] 본 발명에서는 상기 유기 폴리실라잔 화합물은 전체 조성물에 대하여 0.1 내지 10 중량%의 양으로 사용할 수 있으며, 상기 함량을 초과하는 경우에는 아웃가스 현상이 심화되어 배리어 특성이 저하될 수 있다.

[0082] 본 발명의 조성물은 아웃가스 현상을 개선함으로써 배리어 특성을 향상시키기 위하여 하기 화학식 4의 변성 폴리실라잔 화합물을 추가로 포함할 수 있다:

[0083] [화학식 4]



[0084]

[0085] 상기 식에서,

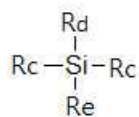
[0086] Ra는 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이고;

[0087] Rb는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 바람직하게는 탄소수 1 내지 5의 탄화수소이며;

[0088] p는 1 내지 15의 정수이다.

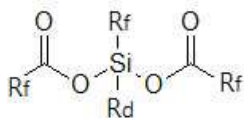
[0089] 상기 화학식 4의 화합물은 하기 화학식 4-1의 화합물과 하기 화학식 4-3의 화합물, 또는 하기 화학식 4-2의 화합물과 하기 화학식 4-3의 화합물을 중심으로 용액(solution) 중합을 통해 합성될 수 있다:

[0090] [화학식 4-1]



[0091]

[0092] [화학식 4-2]



[0093]

[0094] [화학식 4-3]



[0095]

[0096] 상기 식에서,

[0097] Rc는 수소 또는 염소이고;

[0098] Rd, Re 및 Rf는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알케닐 또는 탄소수 6 내지 50의 아릴이다.

[0099] 본 발명에서는 상기 변성 폴리실라잔 화합물은 전체 조성물에 대하여 0.1 내지 15 중량%의 양으로 사용할 수 있으며, 상기 함량을 초과하는 경우에는 아웃가스 현상이 심화되어 배리어 특성이 저하될 수 있다.

- [0100] 본 발명의 광학소자 봉지용 수지 조성물은 상기 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산, 유기 폴리실라잔 이외에도 통상적으로 사용되는 실록산 수지, 가교수지, 실란 커플링제 등을 통상적인 양으로 포함할 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 조성물은 상기 변성 폴리실라잔을 더욱 포함할 수 있다. 또한 상기 조성물은 촉매 또는 반응 지연제를 더욱 포함할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 실시양태로서, 본 발명의 조성물은 전체 조성물에 대하여 상기 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산 1 내지 20 중량%, 상기 유기 폴리실라잔 0.1 내지 10 중량%, 실록산 수지 30 내지 85 중량%, 가교수지 5 내지 40 중량%, 및 실란 커플링제 0.05 내지 10 중량%를 포함할 수 있다. 또한 바람직하게는 상기 조성물은 상기 변성 폴리실라잔 화합물 0.1 내지 15 중량%를 포함할 수 있다, 더욱 바람직하게는 상기 조성물은 촉매 1 내지 3000 ppm 또는 반응 지연제 1 내지 1000 ppm을 더욱 포함할 수 있다.
- [0102] 본 발명에서 사용가능한 실록산 수지로는 폴리메틸비닐 실록산, 폴리(메틸페닐)하이드로실록산, 폴리(메틸페닐)실록산, 폴리(페닐비닐)-코-(메틸비닐)실세스퀴옥산, gelest사의 PDV-1635, PMV-9925, PVV-3522 등을 들 수 있고, 가교수지로는 실세스퀴옥산 공중합체, 페닐하이드로실세스퀴옥산 또는 디메틸실릴페닐에테르 등을 들 수 있고, 실란 커플링제로는 메타크릴레이트계 시클로실록산 등을 들 수 있고, 촉매로는 백금 촉매, 반응 지연제로는 에틸트리메틸실란 또는 에틸트리에틸실란 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 이들을 각각 1 종 이상 포함할 수 있다.
- [0103] 본 발명은 또한 상기 광학소자 봉지 조성물을 이용한 광학소자 봉지방법과 상기 광학소자 봉지 조성물로 제조된 광학소자 봉지막을 제공한다.
- [0104] 본 발명의 광학 소자 봉지방법은 광학소자 봉지 조성물로 광학소자를 봉지하는 방법에 있어서 본 발명에 따른 상기 광학소자 봉지 조성물을 사용하는 것을 특징으로 한다. 상기 광학소자 봉지 조성물의 사용을 제외한 기타 봉지방법에 적용되는 공정은 공지의 공정들이 적용될 수 있음은 물론이다.
- [0105] 또한 본 발명은 상기 광학소자 봉지 조성물로 제조된 광학소자 봉지막을 제공하는 바, 본 발명의 광학소자 봉지막은 광투과율 및 굴절률이 우수할 뿐 아니라, 현저히 향상된 경도, 접착강도 및 수증기 투과율을 가지므로, 각종 광학소자의 봉지 박막으로 사용할 경우 광학소자의 수명을 연장시키는데 효과적이며, 특히 무용제 공정으로 제조되어야 하고 수 μm 내지 수 mm의 후막이 필요한 LED의 봉지막으로 사용될 수 있다.
- [0106] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] **합성예 1: 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산의 합성**
- [0108] Tetrasilanolphenyl POSS, dichloromethylphenylsilane, chlorodimethylvinylsilane을 Reactants로 하고, 이들 혼합물에 상압에서 증류수를 약 30 °C에서 서서히 적가하면서 교반 후, 50 °C에서 약 3시간 정도 추가 교반한 후 용매를 제거함으로써 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산을 합성하였다.
- [0109] **합성예 2: 변성 폴리실라잔의 합성**
- [0110] dichloromethylvinylsilane에 피리딘을 Reaction media로 추가한 후, 2-amonoethanol을 서서히 적가하면서 교반 후, 생성되는 Salt를 dichloromethane과 heptane을 이용하여 정제하고 용매를 제거함으로써 변성 폴리실라잔을 합성하였다.
- [0111] **비교합성예 1 : Cage type의 Oligo-POSS 합성**
- [0112] Octa Vinyl POSS와 Hydrogenated poly(methylphenyl) siloxane Resin을 백금 촉매 하에서 Hydrosilylation 반응을 통해 합성하였다.

[0113] **비교합성예 2 : Cage type의 Oligo-POSS 합성**

[0114] Octa Hydro POSS와 Vinyl terminated poly(methylphenyl) siloxane Resin을 백금 촉매 하에서 Hydrosilylation 반응을 통해 합성하였다.

[0115] **실시예 1-3 및 비교예 1-2**

[0116] 하기 표 1의 구성에 따라 광학소자 봉지용 수지 조성물을 제조하였다. 성분 혼합시에는 공자전 진공탈포기를 사용하였다.

표 1

[0117]

구분	실시예 (단위: 중량부, ppm)			비교예 (단위: 중량부, ppm)			
	1	2	3	1	2	3	4
실록산 수지 1	54	54	54	53	53	54	54
실록산 수지 2	22	27	22	22	22	22	22
실록산 수지 3			2	5		2	2
실록산 수지 4					5		
가교수지 1	3	5	8			8	8
가교수지 2	17	11	9			9	9
가교수지 3				17	20		
M-POSS	2	1	2				
C-POSS 1						2	
C-POSS 2							2
유기 폴리실라잔 1				0.7	1		
유기 폴리실라잔 2	1	1	1.5	0.3		1.5	1.5
변성 폴리실라잔			0.5			0.5	0.5
실란 커플링제	0.005	0.005	0.01	0.005	0.005	0.01	0.01
촉매(ppm)	3	3	3	3	3	3	3
반응지연제 1 (ppm)	50	100	150		100	150	150
반응지연제 2 (ppm)	100	50		150	50		

[0118] 실록산 수지 1 : 폴리(메틸페닐)실록산

[0119] 실록산 수지 2 : 폴리(페닐비닐)-코-(메틸비닐)실세스퀴옥산

[0120] 실록산 수지 3 : PDV-1635(gelest사)

[0121] 실록산 수지 4 : PVV-3522(gelest사)

[0122] 가교수지 1 : 페닐하이드로실세스퀴옥산

[0123] 가교수지 2 : 디메틸실릴페닐에테르

[0124] 가교수지 3 : HPM-502(gelest사)

[0125] M-POSS : 상기 합성예 1에서 제조된 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산

[0126] C-POSS 1 : 상기 비교합성예 1에서 제조된 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산

[0127] C-POSS 2 : 상기 비교합성예 2에서 제조된 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산

[0128] 유기 폴리실라잔 1 : HTT-1500(AZ사)

[0129] 유기 폴리실라잔 2 : 화학식 2로 표시되는 수지로 HTT-1800(AZ사)

- [0130] 변성 폴리실라잔 : 상기 합성에 2에서 제조된 변성 폴리실라잔
- [0131] 실란 커플링제 : 메타크릴레이트계 시클로실록산
- [0132] 촉매 : SIP6830.3(gelest사)
- [0133] 반응 지연제 1 : 에틸닐트리에틸실란(gelest사)
- [0134] 반응 지연제 2 : 에틸닐트리메틸실란(gelest사)

[0135] **시험예**

- [0136] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 4에 따른 광학소자 봉지용 수지 조성물의 물성 및 성능 평가를 하기와 같이 수행하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.
- [0137] 1) 광투과율: 상기 조성물을 상하 유리(glass) 및 테프론 프레임(Teflon frame) 표면에 50 mm× 50 mm× 1 mm의 크기가 되도록 도포한 후, 150℃에서 1시간, 170℃에서 1시간 동안 경화하여 시편을 제조하였다. 자외-가시선 분광광도계(메카시스(Mecasys)사)를 사용하여 400 내지 780 nm의 파장에서 상기 제조된 시편의 5 포인트별 투과율을 측정하였으며, 얻어진 파장범위 내의 평균값으로부터 광투과율을 평가하였다.
- [0138] 2) 경도: 20 mm× 20 mm× 15 mm 몰드 위에 상기 조성물을 도포한 후, 150℃에서 1시간, 170℃에서 1시간 동안 경화하여 시편을 제조한 다음, 경도계를 사용하여 측정하였다.
- [0139] 3) 접착강도: 100 mm× 15 mm의 기재 위에 상기 조성물을 도포한 후, 2개의 기판을 중첩하여 150℃에서 1시간, 170℃에서 1시간 동안 경화하여 시편을 제조한 다음, 만능재료시험기(인스트론사, 제품명 : UTM-5566)를 사용하여 측정하였다.
- [0140] 4) 굴절률: 상기 조성물을 직육면체의 크기(35 mm× 10 mm× 1 mm)의 테프론 프레임 몰드 표면에 도포한 후, 150℃에서 1시간, 170℃에서 1시간 동안 경화하여 시편을 제조하였다. 생성된 경화막을 아베 굴절계(589nm)를 이용하여 측정하였다.
- [0141] 5) 수증기 투과율: 테프론 몰드 표면에 상기 조성물을 50 mm× 50 mm× 1 mm의 크기가 되도록 도포한 후 50℃에서 1시간, 170℃에서 1시간 동안 경화하여 시편을 제조하였다. 투습을 시험기(PERMATRAN-W, MOCON사)를 이용하여 37.8℃, 100% RH 분위기에서 약 24시간 동안 상기 시편의 수증기 투과율을 측정하였으며, 그 평균값을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
광투과율(%)	98.1	97.5	97	98.3	97	93	92
경도 (Shore A)	70	72	75	35	50	74	74
접착강도 (Kgf/cm ²)	20	25	30	15	5	29	30
굴절률	1.53	1.53	1.54	1.53	1.52	1.54	1.54
수증기 투과율 (g/m ²)	14	15	17	30	40	20	20

- [0143] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3은 광투과율 및 굴절률이 우수할 뿐 아니라, 현저히 향상된 경도, 접착강도 및 수증기 투과율을 나타내었다. 특히 비교예 3 및 4와 비교하여 본 발명의 실시예 1 내지 3은 우수한 광투과율 및 높은 신뢰성을 나타내었다.

- [0144] 또한 비교합성예 1, 2의 C-POSS는 Cage type(완전한 바구니형)으로 Products는 옅은 갈색 또는 황색 계열을 나타내므로, 최종 조성물 제조 후, 경화시에도 광투과율이 합성예 1의 M-POSS에 비하여 낮은 결과를 보임으로써, 광학특성이 기본이 되어야 하는 본 발명의 봉지재료로서는 적합하지 않으며, 합성을 위해 사용하는 백금촉매가 조성물 전체의 촉매함량과 더해져 궁극적으로는 신뢰성에도 악영향을 미칠 수 있다.