



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0139042
(43) 공개일자 2015년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 83/06 (2006.01) C08G 77/14 (2006.01)

H01L 33/52 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0066552

(22) 출원일자 2014년05월30일

심사청구일자 2014년05월30일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

다미폴리캠 주식회사

전라북도 익산시 석암로1길 72 (팔봉동)

(72) 발명자

김성용

광주광역시 동구 지호로70번길 9

이성기

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 10 항

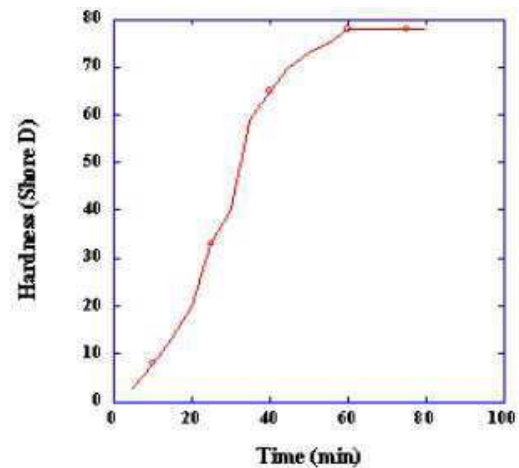
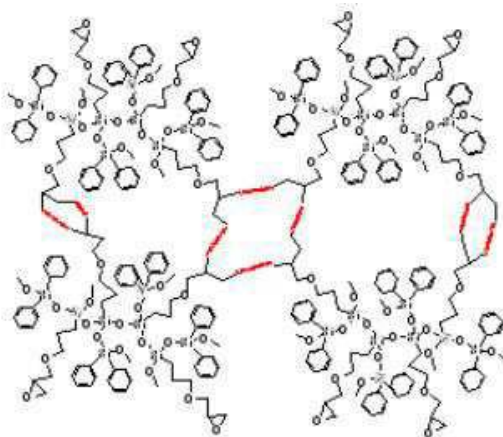
(54) 발명의 명칭 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재 및 그 수지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재 및 그 수지의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 종래 우수한 굴절률과 투명성의 에폭시 수지를 이용하되 높은 온도에서의 내열성이 확보되어 황변현상에 내성이 있고 경화시간이 짧은 방향족 그룹의 무수 경화제를 이용하여 열 경화된, 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공하고, 상기 수지가 높은 온도에서도 고굴절과 고투명성을 유지하고, 특히 내열성이 확보되고 60분 이내의 초고속 경화시간을 제공함으로써, 물성이 개선된 LED 봉지재로 유용하다.

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 봉지재개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 올리고실록산 및

방향족 그룹의 무수 경화제가 열 경화된 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED용 봉지재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 그룹의 무수 경화제가 120~180℃의 경화조건에서 투명성이 유지되면서 60분 이내에 초고속 경화성이 구현되는 것을 특징으로 하는 LED용 봉지재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 방향족 그룹의 무수 경화제가 프탈릭산 무수물 또는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)인 것을 특징으로 하는 LED용 봉지재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지가

- (1) 굴절률 1.50 이상,
- (2) 투과율 90% 이상 및
- (3) 경화시간 60분 이내의 물성을 충족하는 LED용 봉지재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지가 120℃ 온도조건에서 적어도 48 시간 동안의 투과율변화가 15% 이하의 내열성을 가지는 것을 특징으로 하는 LED용 봉지재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에, SiO₂ 나노입자, TiO₂ 나노입자 또는 Si 나노입자가 합입된 것을 특징으로 하는 LED용 봉지재.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에, 굴절률 1.50 이하의 SiO₂ 나노입자가 합입되어,

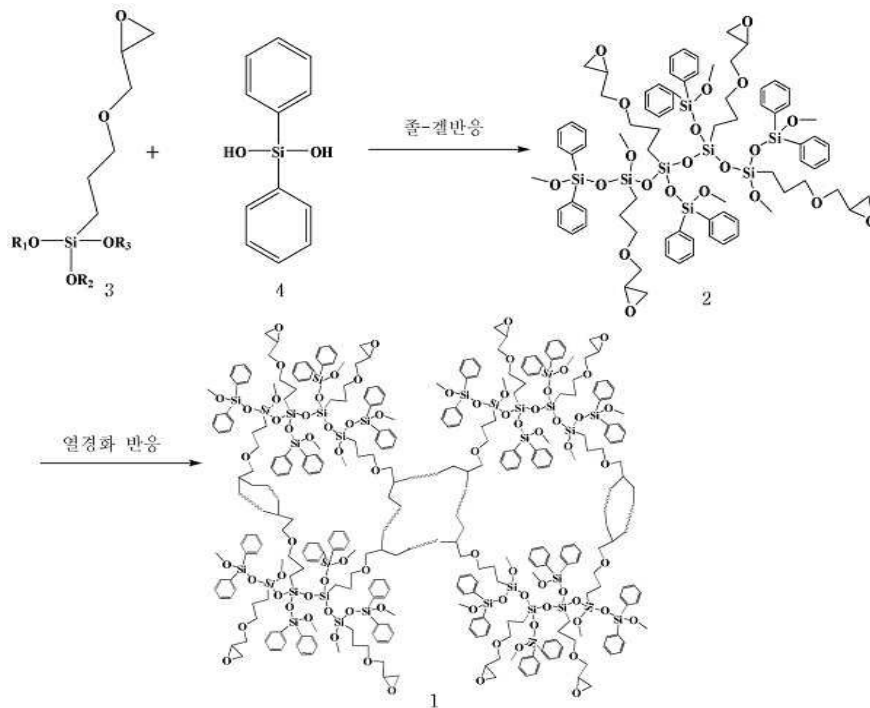
- (1) 굴절률 1.50 이상의 고굴절성 및
- (2) 투과율 90% 이상의 고투명성이 유지되면서 유연성이 제공된 수지로 이루어진 것을 특징으로 하는 LED용 봉지재.

청구항 8

에폭시기를 포함하는 유기알콕시실란(3)과 유기실란디올(4)이 졸-겔반응에 의해 에폭시-올리고머실란(2)를 합성하고,

상기 에폭시-올리고머실란(2)를 방향족 그룹의 무수 경화제로 120~180℃에서 열경화하여 에폭시 기반의 폴리실록산 수지(1)를 수득하는 것으로 이루어진 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법:

반응식 1



상기에서, R_1 내지 R_3 은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1 \sim C_7$ 알킬기이다.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 방향족 그룹의 무수 경화제가 프탈릭산 무수물 또는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)인 것을 특징으로 하는 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 열경화 반응이 SiO_2 나노입자, TiO_2 나노입자 또는 Si 나노입자에서 선택되는 어느 하나가 분산된 용액하에 수행되도록 하여, 나노입자가 함입되도록 한 것을 특징으로 하는 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재 및 그 수지의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래 우수한 굴절률과 투명성의 에폭시 수지를 이용하되, 높은 온도에서의 내열성이 확보되어 황변현상에 내성이 있고, 경화시간이 짧은 방향족 그룹의 무수 경화제와 열 경화시켜 얻어진 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재 및 그 수지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

발광 다이오드(Light Emitting Device, 이하, "LED"라 함)는 에너지 효율성과 내구성으로 인하여, 연구분야뿐 아니라 산업분야에서도 많은 관심을 받고 있다.

[0003]

이에, 봉지된 내부의 전구체와 LED 칩의 결합으로 백색 빛의 발광을 위한 LED는 황색전구체와 청색 LED 칩을 사용하는 유형과 적색, 녹색, 청색 LED 칩을 하나로 결합한 유형 및 적색, 녹색, 청색 전구체와 함께 UV LED 칩을 사용하는 유형이 있다.

- [0004] 일반적으로 봉지재(encapsulant) 수지는 LED 칩을 보호할 뿐 아니라 백색의 빛을 얻기 위해 사용된다. 따라서 봉지재 수지는 가시광선 영역에서 우수한 투명도를 가지며 열, 수분, 용매, 화학적 저항에 안정해야 한다.
- [0005] 특히 LED 칩으로부터의 열복사는 LED 패키징의 온도를 증가시켜 황변 현상을 일으키고 투과율을 저해하여 빛 효율을 감소시키므로, 봉지재 수지는 LED 빛의 방출 정도를 초기상태로 유지하기 위하여 높은 온도를 대비한 우수한 열 안정성을 가져야 한다.
- [0006] 또한 일반적으로 LED 칩의 굴절률이 2.0 이상이기 때문에, 효율적인 빛의 방출을 위하여, 봉지재 수지 역시 그에 가깝거나 높은 굴절률이 요구된다.
- [0007] 최근에는 졸-겔로 만들어진 올리고실록산을 기반으로 한 하이브리드 물질들의 경우, 높은 투명도와 통상의 고분자에 비해 비교적 높은 열 안정성을 보이므로, 이들을 광학적 응용에 적용하고 있다[*Chem. Mater.*, 1995, 7, 2010, *Lightwave. Techol.* 1998, 16, 1049].
- [0008] 일반적으로, 졸-겔 과정에 의해 제조된 유·무기 나노 하이브리드 물질(일명 하이브리머(hybrimer)라 함)은 제조 시 유·무기 구성요소의 크기와 분포의 정확한 제어를 통해 그들의 균일한 무기와 유기 특성을 얻을 수 있다.
- [0009] 이러한 관점에서 무기 구조로서, 유기 실란의 간단한 졸-겔 반응에 의해 합성된 나노크기의 유기 올리고실록산은 하이브리머 제조에 적합하다. 이에, 졸-겔 반응을 이용한 에폭시 기반의 하이브리머는 나노-임프린팅, 보호막과 웨이브가이드와 같은 분야에 폭넓게 연구되고 있다.
- [0010] 에폭시 수지는 우수한 굴절률 및 투과율과 더불어, 신속한 공정시간에 따른 비용 효율성 및 우수한 기계적 성질로 인해 산업계에서 널리 사용되어 왔으며, 이러한 장점으로 인하여 수십 년간 LED 봉지재로서 사용되어 왔다.
- [0011] 그러나 높은 출력의 백색 LED를 실현하기 위해 고강도 청색 빛의 사용은 에폭시 봉지재의 변색(황변현상) 증가를 초래시켰다. 이러한 황변에 대한 낮은 열 안정성 때문에 고출력 백색 LED 봉지재로서, 종래의 에폭시 수지 대신에, 높은 열 저항을 보이는 실리콘 수지가 사용되고 있다.
- [0012] 그러나 통상의 페닐 실리콘 수지는 1.53의 비교적 높은 굴절률을 가지므로 결과적으로 LED의 제한된 빛 방출 효율이 초래되고, 종래 에폭시 기반으로 한 봉지재가 1 시간 이내 경화되는 특성에 따라 신속한 경화시간이 요구된다.
- [0013] 이에, 본 발명자들은 종래 LED 봉지재의 문제점을 개선하고자 노력한 결과, 종래의 LED 봉지재로 사용된 에폭시 수지와 최근 부각된 실리콘 수지 각각의 단점을 보완하되, 높은 온도에서의 내열성이 확보되어 황변 현상에 내성이 있고, 경화시간이 짧은 방향족 그룹의 무수 경화제와 열 경화시켜 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공하고, 상기 수지가 LED 봉지재에 요구되는 물성을 충족함을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 높은 온도에서 고굴절과 고투명이 유지되는 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재를 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적은 LED 봉지재에 요구되는 물성을 충족하는 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 에폭시 올리고실록산 및 방향족 그룹의 무수 경화제가 열 경화에 의해 얻어진 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED용 봉지재를 제공한다.
- [0017] 상기에서 방향족 그룹의 무수 경화제는 120~180℃의 경화조건에서 투명성이 유지되면서 60분 이내에 초고속 경화성이 구현되는 것이며, 방향족 그룹의 무수 경화제의 바람직한 일례로는, 프탈릭산 무수물 또는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)이다.
- [0018] 본 발명의 LED용 봉지재로서의 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 (1) 굴절률 1.50 이상, (2) 투

과율 90% 이상 및 (3) 경화시간 60분 이내의 물성을 충족한다.

[0019] 또한, 본 발명의 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 120℃ 온도조건에서 적어도 48 시간 동안의 투과율변화가 15% 이하의 내열성을 충족한다.

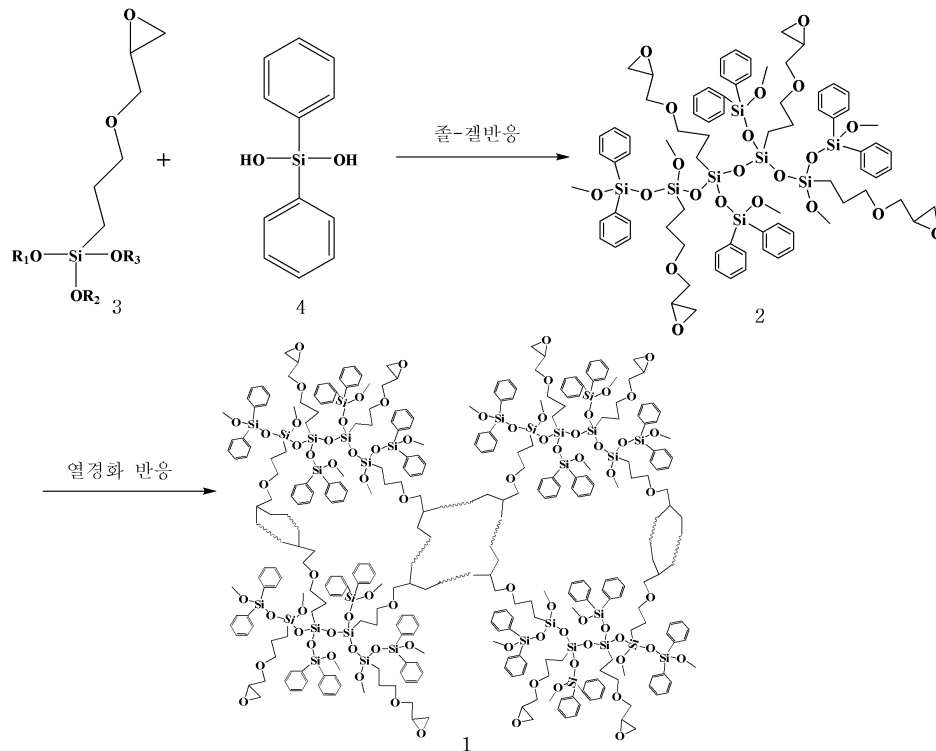
[0020] 나아가, 본 발명은 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에, SiO₂ 나노입자, TiO₂ 나노입자 또는 Si 나노입자가 더 함입될 수 있으며, 상기 나노입자가 함입된 수지의 경우, 나노입자의 굴절률에 따라 수지의 굴절률이 제어될 수 있으나, 초기 수지의 굴절률과 투명성이 유지된다.

[0021] 구체적으로는, 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에, 굴절률 1.50 이하의 SiO₂ 나노입자가 함입된 수지는 (1) 굴절률 1.50 이상의 고굴절성 및 (2) 투과율 90% 이상의 고투명성이 유지되면서 낮아진 정도로 인해 유연한 수지로 제공된다.

[0022] 본 발명은 하기 반응식 1에 의해 수행되는 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법을 제공한다.

[0023] 더욱 구체적으로는, 에폭시기를 포함하는 유기알콕시실란(3)과 유기실란디올(4)이 졸-겔반응에 의해 에폭시-올리고머실란(2)을 합성하고, 상기 에폭시-올리고머실란(2)에 방향족 그룹의 무수 경화제를 120~180℃에서 열경화하여 에폭시 기반의 폴리실록산 수지(1)를 제조한다.

[0024] 반응식 1



[0025] 상기에서, R₁ 내지 R₃은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 C₁~C₇ 알킬기이다.

[0027] 상기 제조방법에서, 열경화 반응에 사용되는 경화제는 방향족 그룹의 무수 경화제가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 프탈릭산 무수물 또는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)을 사용한다.

[0028] 본 발명은 상기의 제조방법에서, 열경화 반응시 SiO₂ 나노입자, TiO₂ 나노입자 또는 Si 나노입자에서 선택되는 어느 하나가 분산된 용액 하에서 수행되도록 하여, 나노입자가 함입된 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명은 종래 우수한 굴절률과 투명성의 에폭시 수지를 이용하되, 방향족 그룹의 무수 경화제를 사용한 경우, 비방향족 그룹의 무수 경화제를 사용한 경우보다 경화시간을 현저히 단축할 수 있으며, 높은 온도에서 고굴절과

고투명이 유지되는 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공할 수 있다.

[0030] 이에, 본 발명의 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재는 종래의 LED 봉지재로서 사용된 에폭시 수지와 실리콘 수지 각각의 단점을 보완하면서, 굴절률과 투명성을 높은 온도에서도 유지할 수 있어 황변현상을 최소화할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기의 물성을 충족할 수 있는 최적의 조건으로 수행된 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 시간별 경도 측정결과이고
 도 2는 도 1의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 투과율 평가 사진과 광투과율 스펙트럼결과이고,
 도 3은 본 발명의 실시예 3에 따른 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 시간별 경도 측정결과이고,
 도 4는 도 3의 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 투과율 평가 사진과 광투과율 스펙트럼결과이고,
 도 5는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과이고,
 도 6은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 파장에 따른 굴절률 변화 결과이고,
 도 7은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 열중량 분석(TGA)의 결과이고,
 도 8은 본 발명의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대하여 나노입자 함유 유무에 따른 내열성 평가결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

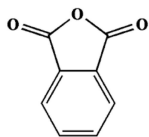
[0033] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0034] 본 발명은 에폭시 올리고실록산 및 방향족 그룹의 무수 경화제가 열 경화에 의해 얻어진 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED용 봉지재를 제공한다.

[0035] 이에, 본 발명은 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지가 고굴절률, 고투과율을 유지하면서도 황변현상에 강하고 특히 경화시간이 60분 이내, 더욱 바람직하게는 30분 미만인 요건을 충족하는 방향족 그룹의 무수 경화제 사용에 특징이 있다.

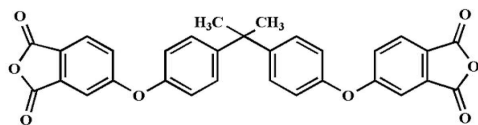
[0036] 본 발명의 실시예에서는 바람직한 일례로서, 하기 화학식 1의 프탈릭산 무수물 또는 화학식 2의 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)를 사용하여 설명하고 있으나, 120~180℃의 경화조건에서 투명성이 유지되면서 60분 이내에 초고속 경화되는 방향족 그룹의 무수 경화제라면 사용할 수 있다.

[0037] 화학식 1



[0038]

[0039] 화학식 1



[0040]

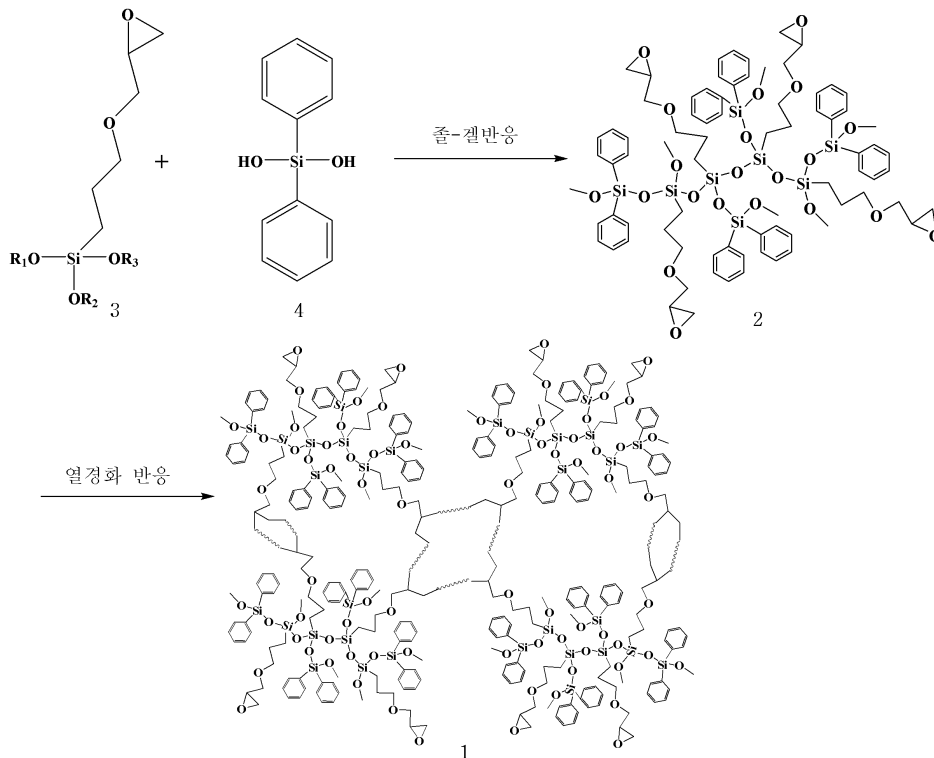
[0041] 상기 화학식 1로 표시되는 프탈릭산 무수물(phthalic anhydride)은 경화온도(150℃) 보다 낮은 녹는점(131℃)을 가지는 방향족 그룹의 무수물로서, 낮은 녹는점은 경화단계에서 투명성을 확보하며 방향족 그룹의 존재는 굴절률의 향상에 영향을 준다. 본 발명의 실시예에서는 120℃의 경화온도와 경화시간 60 분 동안 경화반응을 수행

한 결과, 고투과율과 고굴절률을 가지면서 120℃ 온도조건에서 적어도 48시간 동안의 우수한 내열성을 충족하는 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공한다.

- [0042] 상기 화학식 2로 표시되는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)은 4개의 방향족 그룹이 직쇄 형태로 구성된 무수물로서, 녹는점이 184-187℃이다. 상기 구조에서 에폭시 그룹과 연결될 수 있는 부분을 2 곳을 가지므로 좋은 결합성과 여러 개의 방향족 그룹으로 인하여, 굴절률의 향상에 유리하다. 본 발명의 실시예에서는 상기 녹는점을 고려하여, 180℃의 경화온도로 유지하여 경화한 결과, 30 분 이내의 빠른 경화를 확인할 수 있다.
- [0043] 이상의 방향족 그룹의 무수 경화제로 열 경화되어 얻어진 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 (1) 굴절률 1.50 이상, (2) 투과율 90% 이상 및 (3) 경화시간 60분 이내의 물성을 충족한다.
- [0044] 본 발명은 상기의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 물성이 경화시 나노입자의 함입에 의해 유지여부를 확인하기 위하여, 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에, SiO₂ 나노입자, TiO₂ 나노입자 또는 Si 나노입자가 더 함입된 수지를 제공한다.
- [0045] 이에, 본 발명의 실시예에서는 상기 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에, 굴절률 1.50 이하인 1.46의 SiO₂ 나노입자가 함입된 수지를 제공한다.
- [0046] 상기 수지의 물성평가 결과, 굴절률 1.46의 SiO₂ 나노입자의 함입에 의해 얻어진 수지의 굴절률은 최초 수지의 굴절률보다는 낮아진 수치를 보임으로써, 함입된 나노입자에 따라 최종 수지의 굴절률을 제어할 수 있다.
- [0047] 즉, 본 발명의 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 굴절율이 다른 나노입자를 더 함입함으로써, 초기 수지의 굴절률, 투명성은 유지하면서 나노입자의 굴절률에 따라 최종 수지의 굴절률을 제어할 수 있다.
- [0048] 이에, 본 발명의 실시예에서는 굴절률이 1.46의 SiO₂ 나노입자가 함입된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 굴절률, 투명성은 유지하면서 낮아진 정도에 의해 유연한 수지를 제공할 수 있다.
- [0049] 본 발명은 하기 반응식 1에 의해 수행되는 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조방법을 제공한다.
- [0050] 더욱 구체적으로는, 에폭시기를 포함하는 유기알콕시실란(3)과 유기실란디올(4)이 졸-겔반응에 의해 에폭시-올리고머실란(2)를 합성하고, 상기 에폭시-올리고머실란(2)에 방향족 그룹의 무수 경화제를 120~180℃에서 열경화하여 에폭시 기반의 폴리실록산 수지(1)를 제조한다.

[0051]

반응식 1



[0052]

[0053]

(상기에서, R_1 내지 R_3 은 각각 직쇄 또는 분지쇄의 $C_1 \sim C_7$ 알킬기이다.)

[0054]

상기 제조방법에서, 열경화 반응에 사용되는 경화제는 방향족 그룹의 무수 경화제가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 프탈릭산 무수물 또는 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)을 사용한다.

[0055]

본 발명은 상기의 제조방법에서, 상기 열경화 반응이 SiO_2 나노입자, TiO_2 나노입자 또는 Si 나노입자에서 선택되는 어느 하나가 분산된 용액 하에서 수행되도록 하여, 나노입자가 함유된 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공할 수 있다.

[0056]

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다.

[0057]

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

[0058]

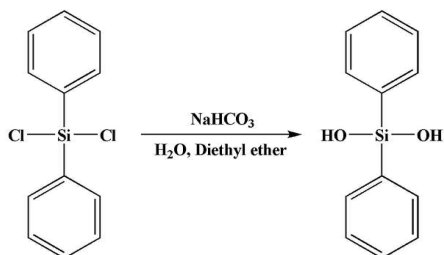
<실시예 1> 에폭시 기반의 폴리실록산 수지 합성 1

[0059]

단계 1: 디페닐 실란디올(DPSD) 합성

[0060]

반응식 1-1



[0061]

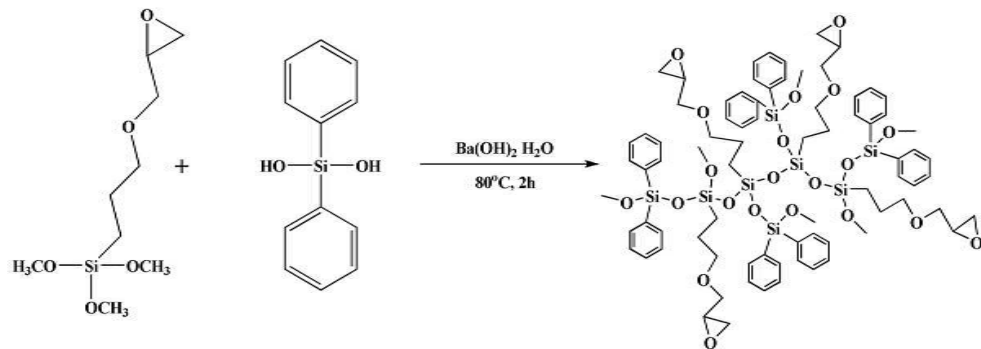
[0062]

2000ml 플라스크에 증류수 800ml와 $NaHCO_3$ 50.4g(0.6 mol)를 넣고 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후 실린지를 사용하여 디클로로디페닐실란 76g(0.3 mol)를 첨가하였다. 첨가 직후 하얀색 앙금이 생성되기 시작하고 1시간

동안 교반하며 충분히 반응시켰다. 이후 디에틸에테르 1000ml 가량 첨가하고 교반하여 하얀색 앙금을 모두 녹였다. 앙금이 모두 녹으면 교반을 멈추고 분별깔때기에 옮겨 수층을 분리하여 제거하여 무수 $MgSO_4$ 를 첨가하여 잔류하는 수분을 제거하였다. 그 다음 여과하여 용액만 얻어내고 감압 증발시켜 용매를 제거하여 백색의 결과물을 얻었다. 결과물의 재결정을 위하여 톨루엔 1L를 넣고 가열하여 모두 녹여준 뒤 저온 냉동고에서 12시간 동안 보관한 후 여과하여 하얀색 결정의 디페닐실란디올(DPSD)을 수득하였다[m.p. 144℃, 86%의 수득율, ^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].

단계 2: 에폭시-올리고실록산(E0) 합성

반응식 1-2



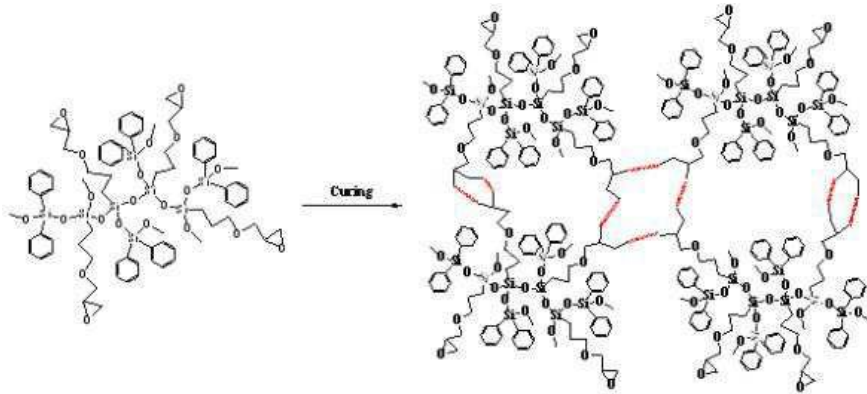
500ml 플라스크에 (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란(GPTMS) 11.82g(0.05 mol)와 수산화바륨 0.04g(0.2 mmol)을 넣고 오일 베스로 80℃를 유지하면서 교반하였다. 온도가 일정하게 유지되는 것을 확인한 후 아르곤 가스 분위기하에서 단계 1에서 제조된 디페닐실란디올(DPSD) 10.8g(0.05 mol)를 2시간 동안 천천히 첨가하며 교반하였다. 디페닐실란디올(DPSD) 첨가 초기에는 불투명한 용액에서 시간이 경과할수록 조금씩 투명해지는데, 첨가 완료 후 2시간 더 반응시키고 이후 감압하여 부산물로 생성된 메탄올을 모두 제거하여 맑고 투명한 생성물인 에폭시-올리고실록산(E0)을 얻었다. 이후 여과하여 촉매를 제거하고 다시 감압하여 수분 및 부산물을 제거하였다[굴절률 1.54, 점도 2659 Cp, ^1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68, 7.67, 7.65, 7.63, 7.62, 7.60, 7.59, 7.57, 7.54, 7.52, 7.47, 7.45, 7.44, 7.43, 7.42, 7.41, 7.39, 7.36, 7.34, 7.32, 7.29, 7.26, 7.23, 7.19, 7.17, 7.14, 7.13, 7.10, 3.64, 3.62, 3.57, 3.54, 3.52, 3.51, 3.50, 3.48, 3.48, 3.47, 3.44, 3.41, 3.40, 3.39, 3.38, 3.37, 3.36, 3.34, 3.31, 3.30, 3.29, 3.28, 3.27, 3.26, 3.25, 3.22, 2.54, 2.53, 1.62, 1.25, 0.65, 0.61].

단계 3: 프탈릭 안하이드라드 경화제를 이용한 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 합성

경화제로서, 프탈릭산 무수물(phthalic anhydride) 1.93g(13 mmol)과 THF 20ml를 250ml 플라스크에 넣어 아르곤 가스 분위기하에서 교반하였다. 완전히 용해된 후 상기 단계 2에서 수득된 에폭시-올리고실록산(E0) 수지 5g(13 mmol)과 *N,N*-디메틸벤질아민 18mg(0.013 mmol)을 첨가하여 3시간 동안 교반하였다. 이후, 감압하여 용매를 모두 날려 백색의 점성이 있는 하기 반응식 1-3의 생성물을 얻을 수 있다. 상기 얻어진 생성물을 제작된 틀에 넣은 후 Ar 가스로 치환된 데시케이터에 넣어 오븐에서 경화하였다.

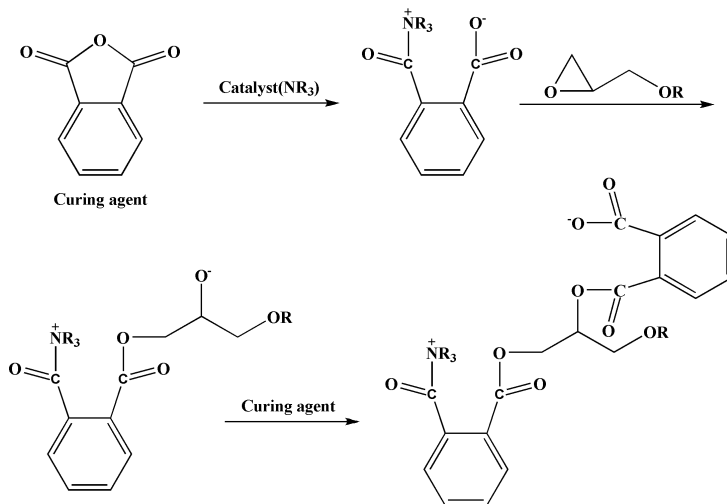
또한, 하기 반응식 1-4는 생성물인 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 제조과정 중 경화공정을 설명한 것으로서, 아민 촉매는 경화 개시제로서 내부 염들을 형성하기 위하여 무수의 고리를 분해한다. 아민 촉매로 일어나 카복실레이트 이온은 알콕사이드 에스테르를 만들기 위해 에폭시-올리고실록산(E0)의 에폭시 그룹과 반응하고, 생성된 알콕사이드 에스테르는 다시 카복실레이트 음이온 기능의 에스테르를 형성하기 위하여 무수물과 더 반응하며, 마지막으로 번갈아 가며 연속반응에 의해 올리고실록산 경화반응을 수행한다.

[0070] 반응식 1-3



[0071]

[0072] 반응식 1-4



[0073]

[0074] <실시예 2> 에폭시 기반의 폴리실록산 수지 합성 2

[0075] 경화제로서, 4,4'-(4,4'-이소프로필렌디페녹시)비스(프탈릭산 무수물)(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)) 3.55g(6.5 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 백색의 점성이 있는 생성물을 얻었다.

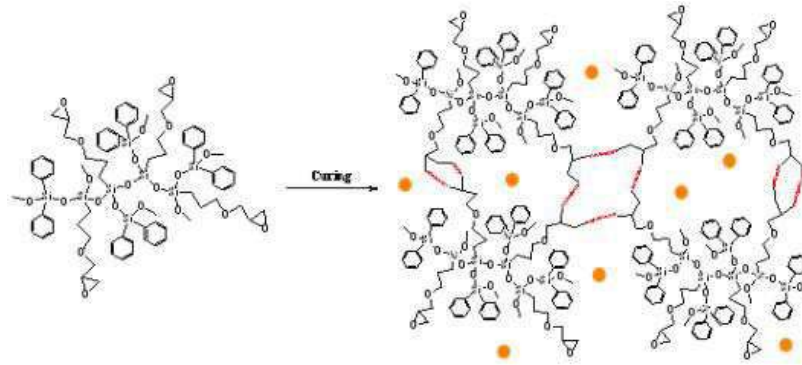
[0076] <비교예 1>

[0077] 경화제로서, 아세트산 무수물 1.31g(13 mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여, 투명한 생성물을 얻었다.

[0078] <실시예 3> SiO₂ 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지 합성

[0079] 30ml 유리병에 분산제로서 에틸렌글리콜 디메틸에테르 20ml와 SiO₂를 첨가하여 1 시간 동안 초음파 분산하였다. 이때, SiO₂는 전체 합성의 1mol% 비율로 계산하여 첨가하였다. 이후 250ml 플라스크에 옮겨 담고 프탈릭산 무수물 1.93g(13 mmol)을 넣어 아르곤 가스분위기에서 교반하였다. 모두 녹은 것을 확인한 후, 실시예 1의 단계 2에서 수득된 에폭시-올리고실록산(E0) 수지 5g(13 mmol)과 N,N-디메틸벤질아민 18mg(0.013 mmol)을 첨가하여 3 시간 동안 교반하였다. 이후, 감압하여 용매를 모두 날려 백색의 점성이 있는 하기 반응식 2의 생성물을 얻을 수 있다. 상기 얻어진 생성물을 제작된 틀에 넣은 후 아르곤 가스로 치환된 데시케이터에 넣어 120℃로 유지된 오븐에서 60 분 동안 경화하였다. 하기 반응식 2에서 는 SiO₂ 나노입자이다.

반응식 2



<실험예 1> 가교제의 물성측정

상기 실시예 1~3 및 비교예 1의 각 단계 3에서 제조된 경화제에 따른 경화온도와 경화시간을 하기 표 1에 기재하였다.

【표 1】

번호	경화제	경화온도/경화시간
실시예 1, 3		120℃ / 60분
실시예 2		180℃ / 30분
비교예 1		150℃ / 12시간 이후에도 경화되지 않음

<실험예 2> 수지의 물성평가

상기 실시예 1~3과 비교예 1에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대하여, 경도계(Durometer, GS-702N) 및 굴절계(NAR-1T SOLID)를 이용하여 경도 및 굴절률을 측정하였다.

또한 시간별로 경도를 측정하여 경화 정도를 측정하였고, 경화는 아르곤 가스로 치환된 데시케이터 내부에서 진행되었으며 120℃로 유지된 오븐을 사용하였다. 이때, 각 샘플의 측정은 5 분 간격으로 측정하였다.

굴절률은 각 수지를 10×40×1mm 크기로 제작하여 굴절계(Reflectometer, NAR-1TSOLID)를 이용하여 측정하였으며, 이때, 굴절계의 기관과 샘플 사이의 틈으로 인한 오차를 제거하기 위하여, 모노브로모나프탈렌을 사용하였다.

또한, 상기 실시예 1~3과 비교예 1에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 투과율은 10×40×1mm 크기로 제작하여 자외선 분광기(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 측정하였다.

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 시간별 경도 측정결과로서, 경도는 60 분 이후부터는 더 이상 증가하지 않았고 최대 경도 78을 확인하였다.

또한, LED 봉지재의 굴절률은 향상된 빛 방출 효율을 통해 백색 및 고출력 LED 에서 높은 발광효율을 실현하는데 중요한 요소이다. 이에, 본 발명의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 굴절률은 많은 페닐 그룹이 존재하기 때문에 그들의 구성요소와 관계없이 1.58 이상의 높은 굴절률이 측정되었다.

[0092] 도 2는 실시예 1에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 투과율 평가 사진과 광투과율 스펙트럼결과로서, 본 발명의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 투과율은 460nm 영역에서 약 94%로 확인되었으며, 컬러문양을 비춘 사진결과, 육안상으로 투명성을 확인하였다.

[0093] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 시간별 경도 측정결과로서, 경도는 60 분 이후부터는 더 이상 증가하지 않았고 최대 경도 70을 확인하였으며, 굴절률은 약 1.57이었다.

[0094] 도 4는 상기 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 투과율 평가 사진과 광투과율 스펙트럼결과로서, SiO₂ 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 육안으로 투명성을 확인가능하고, 스펙트럼결과 460 nm 영역에서 90%의 투과율을 확인하였다.

[0095] 도 5는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 적외선 스펙트럼을 비교분석 결과로서, 출발물질인 에폭시 올리고실록산(E0)와 합성물질인 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 적외선 스펙트럼 비교결과, 반응 후 사이클로디에테르(-C-O-C-) 그룹과 에폭시 그룹의 결합을 비교한 결과, 반응 전후에 각각의 사이클로디에테르(-C-O-C-) 그룹과 에폭시 그룹의 결합이 반응하여 사라지므로 반응 완료를 확인할 수 있었다.

[0096] 도 6은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 파장에 따른 굴절률 변화 결과로서, 굴절률 1.52 이상의 결과를 확인하였다.

[0097] 도 7은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 열중량 분석(TGA)의 결과로서, 가열 중에 재료 안에 일어나는 무게 변화를 측정하고, 온도에 따른 질량 변화를 측정하여, 출발물질인 에폭시 올리고실록산(E0)와 합성물질인 에폭시 기반의 폴리실록산 수지 각각의 열중량 분석(TGA) 결과, 200℃ 이상의 온도에서 열적 안정성을 확인하였다.

【표 2】

수지의 물성평가

구분	경화시간(min)	경도 (Shore D)	굴절률	투과율(at 460 nm (%))
실시예 1	60	78	1.58	94
실시예 2	30	79	1.604	95
비교예 1	720 이상	확인불가	1.48	확인불가
실시예 3	60	70	1.57	90

[0098]

[0099] 상기 결과로부터, 종래 경화제인 비교예 1의 비방향족 그룹의 무수 경화제를 사용한 경우 12시간(720분) 이상에도 경화되지 않으므로, 경화시간 측면에서 실시예 1 및 2의 방향족 그룹의 무수 경화제를 사용한 경우, 12 시간 이상 단축할 수 있고, 보다 높은 투과율과 굴절률을 유지하는 결과를 확인하였다.

[0100] 또한, 실시예 1 대비, SiO₂ 나노입자가 함유된 실시예 3의 경우, 굴절률, 경도 및 투과율은 다소 감소한 결과를 확인하였다.

[0101] 이러한 결과는 SiO₂의 굴절률은 1.46으로서, 나노입자가 함유되면 나노입자의 굴절률에 가깝게 변한다는 결과를 확인하였다. 이에, 굴절률이 높은 TiO₂ 또는 순수한 Si 나노입자를 첨가할 경우, 굴절률 증가 가능성을 제시한다. 또한, SiO₂ 나노입자의 굴절률이 1.5 이하임에도 에폭시 기반의 폴리실록산 수지의 굴절률이 여전히 높게 측정된 것은 페닐 그룹이 많이 포함되었기 때문이다.

[0102] 이상의 결과로부터, 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 굴절률이 제어된 나노입자를 함유함으로써, 수지의 굴절률을 조절할 수 있고, 경도를 낮춰 좀 더 유연한 수지의 개발이 가능함을 제시하였다.

[0103] <실험예 3> 수지의 내열성 평가

[0104] 상기 실시예 1에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지와 실시예 3에서 제조된 SiO₂ 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대하여, 최초 경화 직후를 기준으로 내열성을 관찰하였으며, 24 시간과 48 시간 동안 120℃의 조건에서 열적 에이징 후 변화하는 투과율 측정(UV-vis spectrometer, UV-2401 PC, Shimazu)을 통해 내열성을 평가하였다.

[0105] 도 8은 본 발명의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대하여 나노입자 함유 유무에 따른 내열성 평가결과로서, (a) 스펙트럼은 실시예 1의 에폭시 기반의 폴리실록산 수지이고, (b) 스펙트럼은 실시예 3의 SiO₂ 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지에 대한 결과이다. 각 스펙트럼에서, 초기의 투과율은 적색, 24 시간 경과 후의 투과율은 청색, 48 시간 경과 후의 투과율은 녹색으로 표현하였다.

【표 3】

수지의 내열성 평가

시간 (hour)	0	24	48
실시예 1의 수지에 대한 투과율(%)	94	84	80
실시예 3의 수지에 대한 투과율(%)	90	83	79

[0106]

[0107] 도 8 및 상기 표 3의 결과, 실시예 1 및 3에서 제조된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 120℃에서 24 시간과 48 시간 동안 열적 저항에 대하여, 초기 투과율대비 최대 15% 이내의 변화거동을 보임으로써, 안정적인 내열성을 확인하였다. 이에, 본 발명의 수지를 이용한 LED 봉지재는 황변현상에 내성이 있음을 뒷받침한다.

산업상 이용가능성

[0108] 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 높은 온도에서 굴절률과 고투명이 유지되는 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지를 제공하였다.

[0109] 이에, 본 발명의 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지로 이루어진 LED 봉지재는 종래의 LED 봉지재로 사용된 에폭시 수지와 실리콘 수지 각각의 단점을 보완함으로써, 굴절률과 투명성을 높은 온도에서도 유지할 수 있어 황변현상을 최소화할 수 있다.

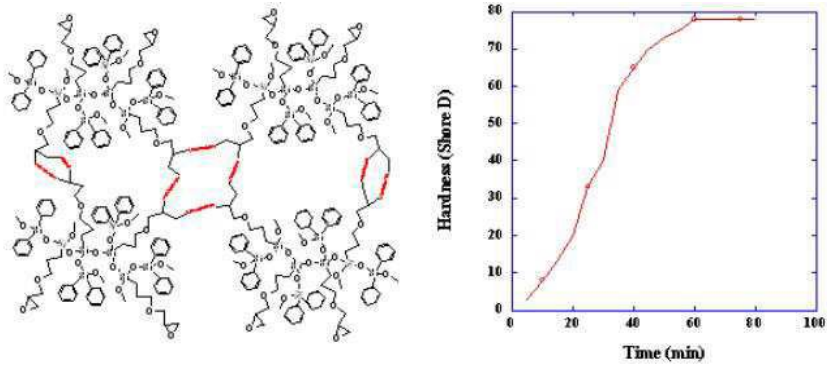
[0110] 또한, 본 발명의 초고속 경화형 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 굴절률이 다른 나노입자를 더 함유함으로써, 초기 수지의 굴절률, 투명성은 유지하면서 나노입자의 굴절률에 따라 최종 수지의 굴절률이 제어될 수 있다.

[0111] 나아가, 본 발명에서는 굴절률이 1.46의 SiO₂ 나노입자가 함유된 에폭시 기반의 폴리실록산 수지는 굴절률, 투명성은 유지하면서 낮아진 경도에 의해 유연한 수지를 제공하였다.

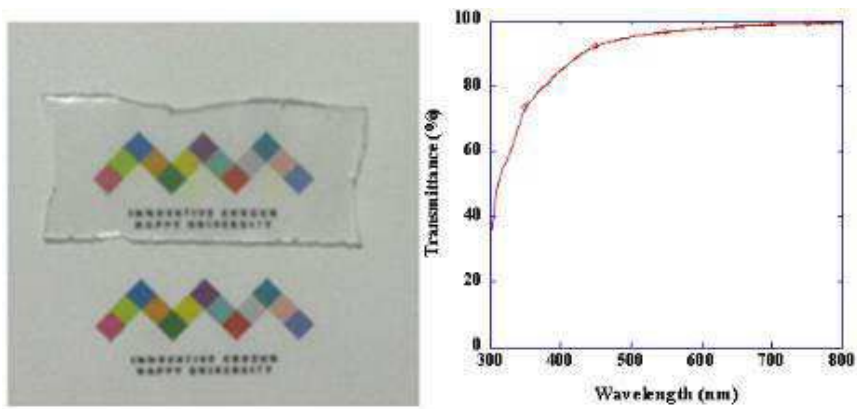
[0112] 이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

도면

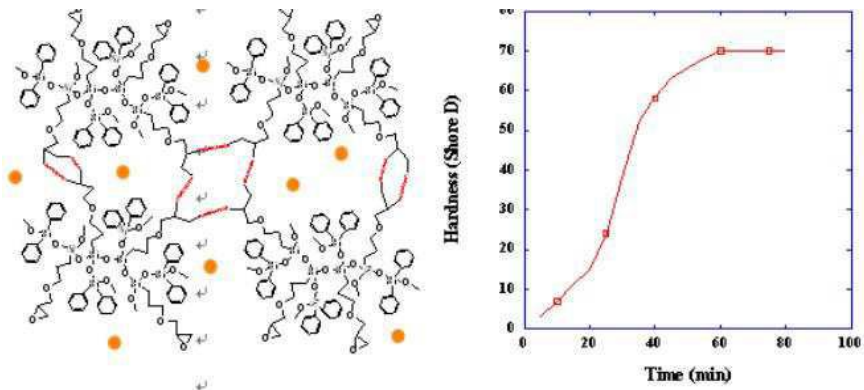
도면1



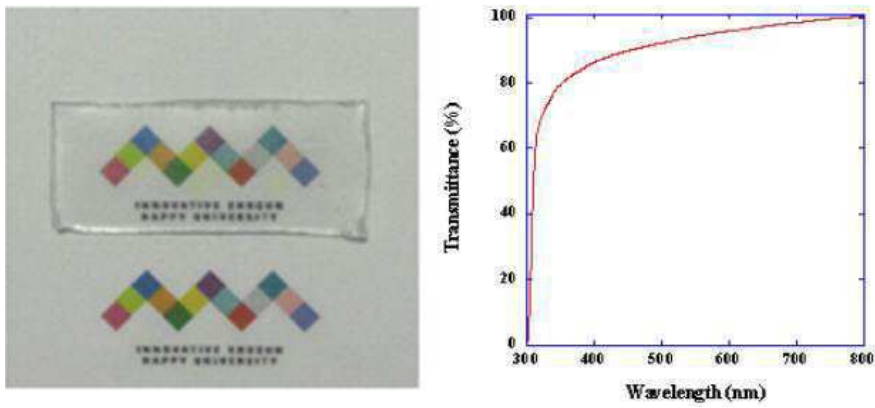
도면2



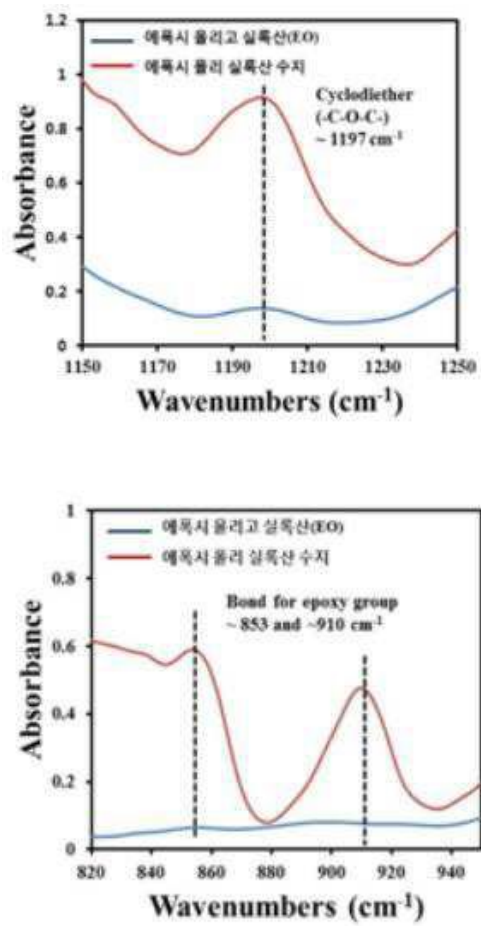
도면3



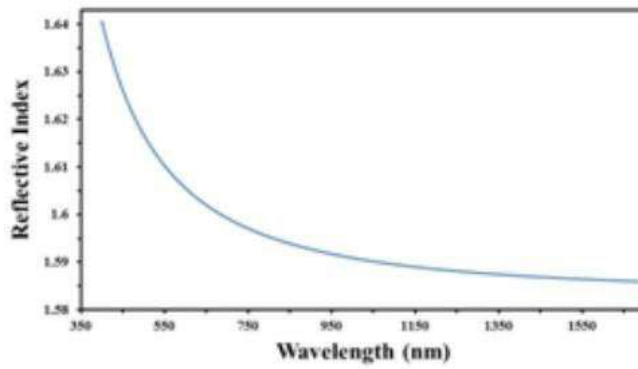
도면4



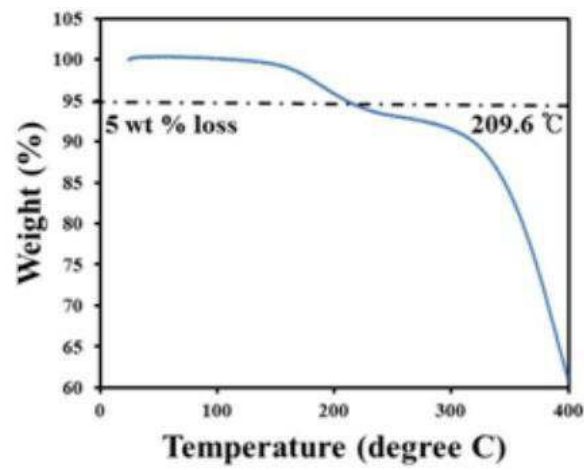
도면5



도면6



도면7



도면8

