



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월25일
 (11) 등록번호 10-1911690
 (24) 등록일자 2018년10월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/04 (2006.01) *C08G 77/12* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) *C08K 9/02* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/04 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7017751
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월03일
 심사청구일자 2016년07월15일
- (85) 번역문제출일자 2015년07월02일
- (65) 공개번호 10-2015-0092260
- (43) 공개일자 2015년08월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/082906
- (87) 국제공개번호 WO 2014/088115
 국제공개일자 2014년06월12일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-268740 2012년12월07일 일본(JP)
 JP-P-2013-088755 2013년04월19일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2010202731 A*
 JP2006056986 A*
 JP2008297397 A*
 US04025485 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 다투 코닝 도레이 캄파니 리미티드
 일본국 도쿄도 100-0004 치요다쿠 오테마치 1-5-1
- (72) 발명자
 미야모토 유스케
 일본 도쿄도 1830006 후추시 미도리마치 1초메 22-7
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

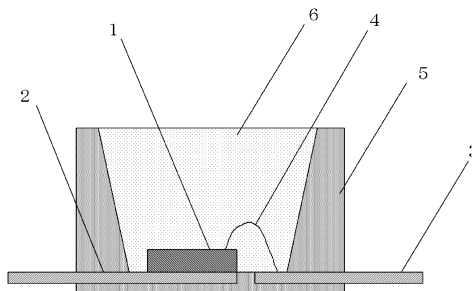
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **경화성 실리콘 조성물 및 광반도체 디바이스**

(57) 요약

본 발명은 경화성 실리콘 조성물에 관한 것으로, 이는 적어도 (A) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 알케닐기를 갖는 유기폴리실록산; (B) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기폴리실록산; Al, Ag, Cu, Fe, Sb, Si, Sn, Ti, Zr 및 희토류 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물 및/또는 수산화 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말, 알케닐 기를 갖지 않는 유기규소 화합물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말, 및 탄산아연 수화물 미세 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유형의 미세 분말; 및 (D) 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함한다. 본 경화성 실리콘 조성물은 탁월한 보관 안정성을 갖고, 경화된 때, 열 에이징으로 인한 최소 황변을 겪고 공기 중 황-함유 가스로 인한 광반도체 디바이스에 있어서의 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색을 충분히 억제하는 경화물을 형성한다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/20 (2013.01)

C08K 9/02 (2013.01)

C08K 9/06 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

H01L 23/293 (2013.01)

H01L 33/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 실리콘 조성물로서,

(A) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 알케닐 기를 갖는 유기폴리실록산;

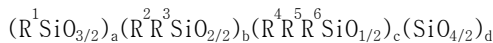
(B) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기폴리실록산으로서, 성분 (B) 중 상기 규소-결합된 수소 원자의 함량이 성분 (A) 중 상기 알케닐 기 1 몰당 0.1 내지 10 몰이 되게 하는 양의, 유기폴리실록산;

(C) 질량 단위 면에서 상기 조성물의 1 ppm 내지 10%의 양의 미세 분말로서, 질량-평균 입자 직경이 0.1 nm 내지 5 μm이며, Al, Ag, Cu, Fe, Sb, Si, Sn, Ti, Zr 및 희토류 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물 및/또는 수산화물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는, 미세 분말; 및

(D) 유효량의 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (A)는 하기 평균 단위식으로 표현되는 유기폴리실록산인, 경화성 실리콘 조성물:



(여기서, R¹ 내지 R⁶은 동일하거나 또는 상이한 유형의 1가 탄화수소 기이며; 모든 상기 1가 탄화수소 기 중 0.01 내지 50 몰%는 알케닐 기이고; a, b, c 및 d는 0 ≤ a ≤ 1.0, 0 ≤ b ≤ 1.0, 0 ≤ c < 0.9, 0 ≤ d < 0.5, 및 a + b + c + d = 1.0을 충족시키는 수임).

청구항 3

제1항에 있어서, (E) 성분 (A) 내지 성분 (D)의 합계 100 질량부당 0.0001 내지 5 질량부의 양의 하이드로실릴화 반응 억제제를 추가로 포함하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, (F) 성분 (A) 내지 성분 (D)의 합계 100 질량부당 0.000001 내지 3 질량부의 양의 트리아졸 화합물을 추가로 포함하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 질소 분위기에서 200℃에서 250시간 동안 가열하기 전 및 후에 JIS Z 8730에 따른 CIE Lab 표준 표색계에 있어서의 b 값의 변화가 10 이하인 경화물(cured product)을 형성하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 광반도체 디바이스(device)에 있어서 광반도체 소자를 밀봉, 피복 또는 접착시키기 위한, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 상기 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 광반도체 디바이스에 있어서 광반도체 소자를 밀봉, 피복 또는 접착시킴으로써 수득된, 광반도체 디바이스.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 광반도체 소자는 발광 다이오드인, 광반도체 디바이스.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 실리콘 조성물 및 이 조성물을 사용하여 제조되는 광반도체 디바이스(optical semiconductor device)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 하이드로실릴화 반응에 의해 경화되는 경화성 실리콘 조성물은 광반도체 디바이스에 있어서 광반도체 소자를 밀봉, 피복 또는 접착시키는 데 사용된다. 이러한 조성물에서, 이의 경화물(cured product)은 열 에이징으로 인하여 현저히 변색되지 않는 것이 요구되며, 최근에는 공기 중 황화수소와 같은 황-함유 가스로 인하여 광반도체 디바이스에 있어서 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색을 억제하는 것이 필요해지게 되었다.

[0003] 이러한 이유로, 특허 문헌 1에는 2개 이상의 알케닐기를 갖는 유기폴리실록산, 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기폴리실록산, 아연 화합물, 예를 들어 탄산아연 또는 산화아연, 및 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함하는 경화성 실리콘 조성물이 제안되어 있으며; 특허 문헌 2에는 2개 이상의 알케닐기를 갖는 유기폴리실록산, 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기폴리실록산, 산화아연, 탄산아연, 수산화아연, 염화아연, 황산아연 및 질산아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유형 1 몰에 대하여 1.5 몰 이상, 그리고 2 몰 미만의 산을 반응시킴으로써 수득되는 아연 화합물을 포함하는 경화성 실리콘 조성물이 제안되어 있다.

[0004] 그러나, 전술한 조성물에 있어서, 보관 동안 유기폴리실록산 중 산화아연과 상기 규소-결합된 수소 원자가 반응하며, 이의 경화성은 시간이 지남에 따라 감소한다는 문제가 있으며, 이의 경화물은 열 에이징으로 인하여 황변된다는 문제가 또한 있다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 전술한 조성물에서, 공기 중 황-함유 가스에 의한 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색이 충분히 억제될 수 없다는 문제가 있음이 밝혀졌다.

선행기술문헌

- [0005] 특허문헌
- [0006] 특허 문헌 1: 일본 특허 출원 공개 제2011-178983A호
- [0007] 특허 문헌 2: 국제특허 공개 W02012/067153호 팜플렛

발명의 내용

[0008] 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 경화 전에 탁월한 보관 안정성을 갖고, 경화된 때, 열 에이징으로 인한 최소의 황변을 겪고, 공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색을 충분히 억제하는 경화물을 형성하는 경화성 실리콘 조성물, 및 공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색이 충분히 억제된 광반도체 디바이스를 제공하는 것이다.

[0010] 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 적어도
- [0012] (A) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 알케닐기를 갖는 유기폴리실록산;
- [0013] (B) 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기폴리실록산으로서, 성분 (B) 중 상기 규소-결합된 수소 원자의 수가 성분 (A) 중 상기 알케닐기 1 몰당 0.1 내지 10 몰이 되게 하는 양의, 상기 유기폴리실록산;
- [0014] (C) 질량 단위 면에서 상기 조성물의 1 ppm 내지 10%의 양의 하나 이상의 유형의 미세 분말로서, 질량-평균 입

자 직경이 0.1 nm 내지 5 μm이며, Al, Ag, Cu, Fe, Sb, Si, Sn, Ti, Zr 및 희토류 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물 및/또는 수산화물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말, 알케닐 기를 갖지 않는 유기규소 화합물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말, 및 탄산아연 수화물 미세 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는, 상기 하나 이상의 유형의 미세 분말; 및

[0015] (D) 유효량의 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함한다.

[0016] 더욱이, 본 발명의 광반도체 디바이스는 전술한 경화성 실리콘 조성물을 사용하여 상기 디바이스에 있어서 광반도체 소자를 밀봉, 피복 또는 접착시킴으로써 수득된다.

[0017] 발명의 효과

[0018] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 경화 전에 탁월한 보관 안정성을 갖고, 경화된 때, 열 에이징으로 인한 최소 황변을 겪고 공기 중 황-함유 가스로 인한 광반도체 디바이스에 있어서의 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색을 충분히 억제하는 경화물을 형성하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 광반도체 디바이스는 추가로, 공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색의 충분한 억제를 특징으로 한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 광반도체 디바이스의 일례인 LED의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

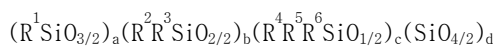
[0020] [경화성 실리콘 조성물]

[0021] 먼저, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 상세하게 설명할 것이다.

[0022] 성분 (A)는 분자당 2개 이상의 규소-결합된 알케닐 기를 갖는 유기폴리실록산이며, 본 조성물의 주 성분이다. 성분 (A) 중 알케닐 기의 예에는 2 내지 12개의 탄소를 갖는 알케닐 기, 예를 들어 비닐 기, 알릴 기, 부테닐 기, 펜테닐 기, 헥세닐 기, 헵테닐 기, 옥테닐 기, 노네닐 기, 데세닐 기, 운데세닐 기, 및 도데세닐 기가 포함되며, 비닐 기가 바람직하다. 성분 (A) 중 알케닐 기 이외의, 규소 원자에 결합하는 기의 예에는 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 기, 예를 들어 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 아이소프로필 기, 부틸 기, 아이소부틸 기, tert-부틸 기, 펜틸 기, 네오펜틸 기, 헥실 기, 사이클로헥실 기, 헵틸 기, 옥틸 기, 노닐 기, 데실 기, 운데실 기, 및 도데실 기; 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 기, 예를 들어 페닐 기, 톨릴 기, 자일릴 기, 및 나프틸 기; 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 기, 예를 들어 벤질 기, 페네틸 기, 및 페닐프로필 기; 및 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 상기 수소 원자 전부가 할로젠 원자, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자로 치환된 기가 포함된다. 성분 (A) 중 규소 원자는 또한, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서 소량의 하이드록실 기 또는 알콕시 기, 예를 들어 메톡시 기 및 에톡시 기를 가질 수 있다.

[0023] 성분 (A)의 분자 구조에 대하여 특별한 제한은 두어지지 않으며, 이 구조는 예를 들어 직쇄, 부분 분지형 직쇄, 분지형, 환형, 또는 3차원 망상(net-like)일 수 있다. 성분 (A)는 이러한 분자 구조를 갖는 단일 유기폴리실록산 또는 이러한 분자 구조를 갖는 2가지 이상의 유형의 유기폴리실록산의 혼합물일 수 있다.

[0024] 그러한 성분 (A)는 바람직하게는 하기 평균 단위식으로 표현되는 유기폴리실록산이다:



[0026] 상기 식에서, R¹ 내지 R⁶은 동일하거나 또는 상이한 유형의 1가 탄화수소 기이다. R¹ 내지 R⁶의 1가 탄화수소 기의 예에는 상기와 유사하게, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 및 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 상기 수소 원자 전부가 할로젠 원자, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자로 치환된 기가 포함된다. 더욱이, 성분 (A) 중 알케닐 기의 함량은 바람직하게는 R¹ 내지 R⁶의 전체 1가 탄화수소 기의 0.01 내지 50 몰%, 더 바람직하게는 0.05 내지 40 몰%, 그리고 특히 바람직하게는 0.09 내지 32 몰%이다. 이는, 성분 (A) 중 알케닐 기의 함량이 너무 낮을 때에는 경화물이 수득되지 않을 수 있고, 성분 (A) 중 알케닐 기의 함량이 너무 높을 때에는 수득된 경화물의 기계적 특성이 열화될 수 있기 때문이다. 게다가, 성분 (A) 중 알케닐 기는 바람직하게는 유기폴리실록산 분자의 양 말단에 있다. 성분 (A) 중 전체 1가 탄화수소 기 중 알케닐 기의 몰랄 함량 (몰%)은 푸리에 변환 적외선 분광 광도계(Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR), 핵 자기 공명(nuclear magnetic resonance; NMR), 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography; GPC) 등으

로 예시되는 분석 방법에 의해 측정될 수 있다.

- [0027] 게다가, a, b, c 및 d는 각각의 실록산 단위의 몰비를 나타내며, $a + b + c + d = 1.0$ 이고, $0 \leq a \leq 1.0$ 이며, $0 \leq b \leq 1.0$ 이며, $0 \leq c < 0.9$ 이고, $0 \leq d < 0.5$ 이다.
- [0028] 성분 (A)는 25℃에서 액체 또는 고체인 유기폴리실록산이다. 성분 (A)가 25℃에서 액체일 경우, 25℃에서의 그의 점도는 바람직하게는 1 내지 1,000,000 mPa·s의 범위, 그리고 더 바람직하게는 10 내지 1,000,000 mPa·s의 범위이다. 유기폴리실록산의 25℃에서의 점도는 예를 들어 B 타입 점도계를 사용하여 JIS K 7117-1에 기초하여 측정될 수 있다.
- [0029] 성분 (B)는 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유기폴리실록산이며, 본 조성물의 가교결합제이다. 성분 (B) 중 수소 원자 이외의, 규소 원자에 결합하는 기의 예에는 1 내지 12개의 탄소를 갖는 알킬 기, 예를 들어 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 아이소프로필 기, 부틸 기, 아이소부틸 기, tert-부틸 기, 헥실 기, 네오헥실 기, 헥실 기, 사이클로헥실 기, 헵틸 기, 옥틸 기, 노닐 기, 데실 기, 운데실 기, 및 도데실 기; 6 내지 20개의 탄소를 갖는 아릴 기, 예를 들어 페닐 기, 톨릴 기, 자일릴 기, 및 나프틸 기; 7 내지 20개의 탄소를 갖는 아르알킬 기, 예를 들어 벤질 기, 페넬릴 기, 및 페닐 프로필 기; 및 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 상기 수소 원자 전부가 할로젠 원자, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자로 치환된 기가 포함된다. 성분 (B) 중 규소 원자는 또한, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위 내에서 소량의 하이드록실 기 또는 알콕시 기, 예를 들어 메톡시 기 및 에톡시 기를 가질 수 있다.
- [0030] 성분 (B)의 분자 구조에 대하여 특별한 제한은 두어지지 않으며, 이 구조는 직쇄, 부분 분지형 직쇄, 분지형, 환형 또는 3차원 망상일 수 있다. 성분 (B)의 분자 구조는 바람직하게는 부분 분지형 직쇄, 분지형 또는 3차원 망상이다.
- [0031] 그러한 성분 (B)는 바람직하게는 예를 들어 하기 평균 조성식으로 표현되는 유기폴리실록산이다:
- [0032] $R^7_e H_f SiO_{[(4-e-f)/2]}$
- [0033] 상기 식에서, R^7 은 지방족 불포화 탄화수소 기를 제외한 선택적으로 치환된 1가 탄화수소 기이며, 이의 예에는 상기와 유사하게 알킬 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 및 이들 기의 수소 원자 중 일부 또는 상기 수소 원자 전부가 할로젠 원자, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자로 치환된 기가 포함된다.
- [0034] 게다가, 상기 식에서, e 및 f는 하기 식을 만족시키는 값을 갖는다: $1.0 < e \leq 2.0$, $0.1 < f < 1.0$, 및 $1.5 \leq e + f < 2.7$.
- [0035] 성분 (B)는 25℃에서 액체 또는 고체이다. 성분 (B)가 25℃에서 액체일 경우, 25℃에서의 상기 액체의 점도는 바람직하게는 10,000 mPa·s 이하, 더 바람직하게는 0.1 내지 5,000 mPa·s의 범위이며, 특히 바람직하게는 0.5 내지 1,000 mPa·s의 범위이다. 유기폴리실록산의 25℃에서의 점도는 예를 들어 B 타입 점도계를 사용하여 JIS K 7117-1에 기초하여 측정될 수 있다.
- [0036] 성분 (B)는 본 발명의 목적이 성취될 수 있지만 하다면 특정 유기폴리실록산에 특별히 한정되는 것은 아니다. 성분 (B)의 예에는 1,1,3,3-테트라메틸다이실록산, 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 트리스(다이메틸하이드로젠실록시)메틸실란, 트리스(다이메틸하이드로젠실록시)페닐실란, 1-글리시독시프로필-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 1,5-글리시독시프로필-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 1-글리시독시프로필-5-트라이메톡시실릴에틸-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시 기로 캡핑된(capped) 메틸하이드로젠폴리실록산, 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시 기로 캡핑된 다이메틸실록산과 메틸하이드로젠실록산의 공중합체, 둘 모두의 분자 말단이 다이메틸하이드로젠실록시 기로 캡핑된 다이메틸폴리실록산, 둘 모두의 분자 말단이 다이메틸하이드로젠실록시 기로 캡핑된 다이메틸실록산과 메틸하이드로젠실록산의 공중합체, 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시 기로 캡핑된 메틸하이드로젠실록산과 다이페닐실록산의 공중합체, 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시 기로 캡핑된 메틸하이드로젠실록산, 다이페닐실록산, 및 다이메틸실록산의 공중합체, $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 포함하는 공중합체, 및 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위 및 $(C_6H_5)_SiO_{3/2}$ 단위를 포함하는 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유형이 포함된다.
- [0037] 성분 (B)의 함량은 성분 (A) 중 알케닐 기 1 몰당 성분 (B) 중 규소-결합된 수소 원자의 함량이 0.1 내지 10 몰, 그리고 바람직하게는 0.5 내지 5 몰인 양으로 있다. 이는, 성분 (B)의 함량이 상기에 기재된 범위의 상한

치 이하일 때에는 수득된 경화물의 기계적 특성의 감소가 억제될 수 있고, 반면에, 성분 (B)의 함량이 상기에 기재된 범위의 하한치 이상일 때에는 수득된 조성물이 충분히 경화될 수 있기 때문이다. 성분 (B) 중 규소-결합된 수소 원자의 양은 푸리에 변환 적외선 분광 광도계(FT-IR), 핵 자기 공명(NMR), 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 등으로 예시되는 분석 방법에 의해 측정될 수 있다.

[0038] 성분 (C)는 공기 중 황-함유 가스로 인한 광반도체 디바이스에 있어서의 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색을 충분히 억제하기 위한 특징적인 성분이다. 그러한 성분 (C)는 질량-평균 입자 직경이 0.1 nm 내지 5 μm이며, Al, Ag, Cu, Fe, Sb, Si, Sn, Ti, Zr 및 희토류 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 산화물 및/또는 수산화물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말, 알케닐기를 갖지 않는 유기규소 화합물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말, 및 탄산아연 수화물 미세 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유형의 미세 분말이다. 질량-평균 입자 직경은 레이저 회절/산란 등에 의해 측정될 수 있다. 본 발명에 관련된 "질량-평균 입자 직경"은 입자 직경 분포의 측정에 의해 수득되는, 누적 질량이 50%일 때의 입자 직경 (D50)을 말한다.

[0039] 산화물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말 중 희토류 원소의 예에는 이트륨, 세륨 및 유로퓸이 포함된다. 산화아연 미세 분말의 표면 상의 산화물의 예에는 Al₂O₃, AgO, Ag₂O, Ag₂O₃, CuO, Cu₂O, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Sb₂O₃, SiO₂, SnO₂, Ti₂O₃, TiO₂, Ti₃O₅, ZrO₂, Y₂O₃, CeO₂, Eu₂O₃, 및 이들 산화물 중 2가지 이상의 혼합물과, 산화물의 수화물, 예를 들어 Al₂O₃·nH₂O, Fe₂O₃·nH₂O, Fe₃O₄·nH₂O, Sb₂O₃·nH₂O, SiO₂·nH₂O, TiO₂·nH₂O, ZrO₂·nH₂O, CeO₂·nH₂O 등이 포함된다. 이들 중, Al₂O₃, SiO₂, 및 이들의 수화물이 바람직하다. n은 보통 양의 정수이지만, 탈수의 정도에 따라 반드시 정수에 한정될 필요는 없음을 주지하라.

[0040] 수산화물로 표면-코팅된 산화아연 미세 분말 중 희토류 원소의 예에는 이트륨, 세륨 및 유로퓸이 포함된다. 산화아연 미세 분말의 표면 상의 수산화물의 예에는 Al(OH)₃, Cu(OH)₂, Fe(OH)₃, Ti(OH)₄, Zr(OH)₃, Y(OH)₃, Ce(OH)₃, Ce(OH)₄, 및 이들 산화물 중 2가지 이상의 혼합물과, 산화물의 수화물, 예를 들어 Ce(OH)₃·nH₂O가 포함된다. 이들 중, Al(OH)₃이 바람직하다. n은 보통 양의 정수이지만, 탈수의 정도에 따라 반드시 정수에 한정될 필요는 없음을 주지하라.

[0041] 더욱이, 산화물로 표면-코팅된 상기 산화아연은 상기 수산화물로 추가로 표면-코팅될 수 있으며, 또한, 상기에 언급된 것 이외의 산화물로 표면-코팅될 수 있다. 더욱이, 수산화물로 표면-코팅된 상기 산화아연은 상기 산화물로 추가로 표면-코팅될 수 있으며, 또한, 상기에 언급된 것 이외의 수산화물로 표면-코팅될 수 있다. 성분 (C)는 또한 상기 산화물 및 상기 수산화물로 표면-코팅된 산화아연일 수 있다. 산화물과 수산화물의 배합물의 예에는 Al₂O₃과 Al(OH)₃의 배합물 및 SiO₂와 Al(OH)₃의 배합물이 포함된다.

[0042] 유기규소 화합물로 표면-처리된 산화아연 미세 분말에서, 유기규소 화합물은 알케닐기를 갖지 않으며, 예에는 유기실란, 유기실라잔, 폴리메틸실록산, 유기하이드로젠폴리실록산, 및 유기실록산 올리고머가 포함된다. 구체적인 예에는 유기클로로실란, 예를 들어 트라이메틸클로로실란, 다이메틸클로로실란, 및 메틸트라이클로로실란; 유기트라이알콕시실란, 예를 들어 메틸트라이메톡시실란, 메틸트라이에톡시실란, 페닐트라이메톡시실란, 에틸트라이메톡시실란, 및 n-프로필트라이메톡시실란; 다이오르가노다이알콕시실란, 예를 들어 다이메틸다이메톡시실란, 다이메틸다이에톡시실란, 및 다이페닐다이메톡시실란; 트라이오르가노알콕시실란, 예를 들어 트라이메틸메톡시실란 및 트라이메틸에톡시실란; 이들 유기알콕시실란의 부분 축합물; 유기실라잔, 예를 들어 헥사메틸다이실라잔; 폴리메틸실록산, 유기하이드로젠폴리실록산, 실라놀기 또는 알콕시기를 갖는 유기실록산 올리고머, 및 R⁸SiO_{3/2} 단위 (여기서, R⁸은 알케닐기를 제외한 1가 탄화수소 기이며, 이의 예에는 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 및 프로필기; 및 아릴기, 예를 들어 페닐기가 포함됨) 또는 SiO_{4/2} 단위로 이루어지며 실라놀기 또는 알콕시기를 갖는 수지-유사 유기폴리실록산이 포함된다.

[0043] 상기 산화아연 미세 분말은 상기에 언급된 것 이외의 처리제로 추가로 표면-처리될 수 있다. 이들 처리제의 예에는 고급 지방산, 예를 들어 스테아르산 또는 이의 금속 비누, 고급 지방산 에스테르, 예를 들어 옥틸 팔미테이트; 다가 알코올, 예를 들어 트라이메틸올에탄, 트라이메틸올프로판 및 펜타에리트리톨; 및 아민 화합물, 예를 들어 다이에탄올아민 및 트라이에탄올아민이 포함된다. 더욱이, 이들 처리제로서, 커플링제, 예를 들어 알킬 티타네이트, 알킬 알루미늄에이트 및 알킬 지르코네이트; 및 불소계 유기 화합물, 예를 들어 퍼플루오로알킬 실란 및 퍼플루오로알킬 인산 에스테르가 사용될 수 있다.

- [0044] 탄산아연 수화물 미세 분말은 물이 탄산아연에 결합된 화합물이며, 바람직하게는 질량 감소율이 105℃, 3시간의 가열 조건 하에서 0.1 질량% 이상인 화합물이다.
- [0045] 성분 (C)의 함량은 질량 단위 면에서 조성물의 1 ppm 내지 10%의 범위의 양, 그리고 바람직하게는 1 ppm 내지 5%의 범위의 양이다. 이는, 성분 (C)의 함량이 상기에 기재된 범위의 하한치 이상일 때에는 황-함유 가스로 인한 광반도체 디바이스에 있어서의 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색이 충분히 억제되고, 상기 함량이 상기에 기재된 범위의 상한치 이하일 때에는 생성된 조성물의 유동성이 감소되지 않기 때문이다.
- [0046] 성분 (D)는 본 발명의 조성물의 하이드로실릴화 반응을 가속화하는 데 사용되는 하이드로실릴화 반응 촉매이다. 그러한 성분 (D)는 바람직하게는 백금 원소 촉매 또는 백금 원소 화합물 촉매이며, 이의 예에는 백금계 촉매, 로듐계 촉매, 및 팔라듐계 촉매가 포함된다. 그러한 하이드로실릴화 반응 촉매 중에는 성분 (A)와 성분 (B) 사이의 하이드로실릴화 반응을 현저하게 촉진시키는 능력으로 인하여 백금계 촉매가 바람직하다. 그러한 백금계 촉매의 예에는 백금 미세 분말, 백금 블랙, 염화백금산, 염화백금산의 알코올-개질된 생성물, 염화백금산과 다이올레핀의 착물, 백금-올레핀 착물, 백금-카르보닐 착물, 예를 들어 백금 비스-(아세토아세테이트) 및 백금 비스-(아세틸아세토네이트), 염화백금산-알케닐실록산 착물, 예를 들어 염화백금산-다이비닐테트라메틸다이실록산 착물 및 염화백금산-테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 착물, 백금-알케닐실록산 착물, 예를 들어 백금-다이비닐테트라메틸다이실록산 착물 및 백금-테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 착물, 및 염화백금산과 아세틸렌 알코올의 착물이 포함된다. 백금-알케닐실록산 착물이 하이드로실릴화 반응을 가속화하는 그의 탁월한 효과로 인하여 특히 바람직하다. 이들 하이드로실릴화 반응 촉매의 하나의 유형이 단독으로 사용될 수 있거나, 또는 둘 이상의 유형이 배합되어 사용될 수 있다.
- [0047] 백금-알케닐실록산 착물에서 사용되는 알케닐실록산은 특별히 한정되지 않으며, 이의 예에는 1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산, 알케닐실록산 올리고머로서, 이들 알케닐실록산의 메틸 기 중 일부가 에틸 기, 페닐 기 등으로 치환된 것, 및 알케닐실록산 올리고머로서, 이들 알케닐실록산의 비닐 기가 알릴 기, 헥세닐 기 등으로 치환된 것이 포함된다. 특히, 1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산이, 생성되는 백금-알케닐실록산 착물의 양호한 안정성으로 인하여 바람직하다.
- [0048] 백금-알케닐실록산 착물의 안정성을 향상시키기 위하여, 이들 백금-알케닐실록산 착물을 알케닐실록산 올리고머, 예를 들어 1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산, 1,3-다이알릴-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산, 1,3-다이비닐-1,3-다이메틸-1,3-다이페닐다이실록산, 1,3-다이비닐-1,1,3,3-테트라페닐다이실록산, 또는 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 또는 유기실록산 올리고머, 예를 들어 다이메틸실록산 올리고머에 용해시키는 것이 바람직하며, 상기 착물을 알케닐실록산 올리고머에 용해시키는 것이 특히 바람직하다.
- [0049] 성분 (D)의 함량은 조성물의 경화의 촉진에 효과적인 양이다. 구체적으로, 상기 함량은 바람직하게는 성분 (D) 중 촉매 금속 원자가 조성물의 질량 단위 면에서 0.01 내지 500 ppm의 범위 내, 더 바람직하게는 0.01 내지 100 ppm의 범위 내, 그리고 특히 바람직하게는 0.1 내지 50 ppm의 범위 내이도록 하는 양이다. 이는, 성분 (D)의 함량이 상기에 기재된 범위의 하한치 이상일 때에는 수득된 조성물이 충분히 경화될 수 있고, 반면에, 성분 (D)의 함량이 상기에 기재된 범위의 상한치 이하일 때에는 수득된 경화물의 착색이 억제될 수 있기 때문이다.
- [0050] 본 조성물은 또한 실온에서 내용 연수(working life)를 연장시키고 보관 안정성을 향상시키기 위한 선택 성분으로서 (E) 하이드로실릴화 반응 억제제를 함유할 수 있다. 성분 (E)의 예에는 알킨 알코올, 예를 들어, 1-에티닐사이클로헥산-1-올, 2-메틸-3-부틴-2-올, 3,5-다이메틸-1-헥신-3-올, 및 2-페닐-3-부틴-2-올; 엔인 화합물, 예컨대 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-다이메틸-3-헥센-1-인; 메틸알케닐실록산 올리고머, 예를 들어 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐사이클로테트라실록산 및 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐사이클로테트라실록산; 알킨옥시실란, 예를 들어 다이메틸 비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란 및 메틸비닐 비스(3-메틸-1-부틴-3-옥시)실란, 및 트라이알릴아이스시아누레이드 화합물이 포함된다.
- [0051] 성분 (E)의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 성분 (A) 내지 성분 (D)의 혼합시에 겔화를 억제하거나 경화를 억제하기에 충분한 양이며, 장시간 보관을 가능하게 하기에 충분한 양이다. 구체적으로, 성분 (E)의 함량은 성분 (A) 내지 성분 (D) 총 100 질량부당 바람직하게는 0.0001 내지 5 질량부의 범위, 그리고 더 바람직하게는 0.01 내지 3 질량부의 범위이다.
- [0052] 게다가, 본 조성물은 공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색의 추가의 억제를 가능하

게 하기 위한 선택 성분으로서 (F) 트리아아졸계 화합물을 또한 함유할 수 있다. 그러한 성분 (F)의 예에는 1H-1,2,3-트리아아졸, 2H-1,2,3-트리아아졸, 1H-1,2,4-트리아아졸, 4H-1,2,4-트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아아졸, 1H-1,2,3-트리아아졸, 2H-1,2,3-트리아아졸, 1H-1,2,4-트리아아졸, 4H-1,2,4-트리아아졸, 벤조트리아아졸, 톨릴트리아아졸, 카르복시벤조트리아아졸, 1H-벤조트리아아졸-5-메틸카르복실레이트, 3-아미노-1,2,4-트리아아졸, 4-아미노-1,2,4-트리아아졸, 5-아미노-1,2,4-트리아아졸, 3-메르캅토-1,2,4-트리아아졸, 클로로벤조트리아아졸, 니트로벤조트리아아졸, 아미노벤조트리아아졸, 사이클로헥사노[1,2-d]트리아아졸, 4,5,6,7-테트라하이드록시톨릴트리아아졸, 1-하이드록시벤조트리아아졸, 에틸벤조트리아아졸, 나프토티드트리아아졸, 1-N,N-비스(2-에틸헥실)-[(1,2,4-트리아아졸-1-일)메틸]아민, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]벤조트리아아졸, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]톨릴트리아아졸, 1-[N,N-비스(2-에틸헥실)아미노메틸]카르복시벤조트리아아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노메틸]벤조트리아아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노메틸]톨릴트리아아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시에틸)-아미노메틸]카르복시벤조트리아아졸, 1-[N,N-비스(2-하이드록시프로필)아미노메틸]카르복시벤조트리아아졸, 1-[N,N-비스(1-부틸)아미노메틸]카르복시벤조트리아아졸, 1-[N,N-비스(1-옥틸)아미노메틸]카르복시벤조트리아아졸, 1-(2',3'-다이-하이드록시프로필)벤조트리아아졸, 1-(2',3'-다이-카르복시에틸)벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-다이-tert-부틸페닐)벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-3',5'-아밀페닐)벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥톡시페닐)벤조트리아아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-tert-부틸페닐)벤조트리아아졸, 1-하이드록시벤조트리아아졸-6-카르복실산, 1-올레오일벤조트리아아졸, 1,2,4-트리아아졸-3-올, 5-아미노-3-메르캅토-1,2,4-트리아아졸, 5-아미노-1,2,4-트리아아졸-3-카르복실산, 1,2,4-트리아아졸-3-카르복시아미드, 4-아미노우라졸, 및 1,2,4-트리아아졸-5온이 포함된다.

[0053] 성분 (F)의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 성분 (A) 내지 성분 (D) 100 질량부당 0.000001 내지 3 질량부의 범위, 그리고 바람직하게는 0.00001 내지 1 질량부의 범위이다.

[0054] 본 발명의 조성물은 경화 동안 조성물이 접촉하는 기재에의 접착성을 추가로 향상시키기 위하여 접착 촉진제를 또한 함유할 수 있다. 그러한 접착 촉진제는 바람직하게는 분자당 하나 이상의 규소-결합된 알콕시 기를 갖는 유기규소 화합물이다. 알콕시 기의 예에는 메톡시 기, 에톡시 기, 프로폭시 기, 부톡시 기, 및 메톡시에톡시 기가 포함되며, 메톡시 기 또는 에톡시 기가 특히 바람직하다. 이러한 유기규소 화합물의 규소 원자에 결합하는 알콕시 기 이외의 기의 예에는 치환 또는 비치환 1가 탄화수소 기, 예를 들어 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 아르알킬 기, 및 할로젠화 알킬 기; 에폭시 기-함유 1가 유기 기, 예를 들어 3-글리시디옥시프로필 기, 4-글리시디옥시부틸 기, 또는 유사한 글리시디옥시알킬 기; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 기, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필 기, 또는 유사 에폭시사이클로헥실알킬 기; 및 4-옥시라닐부틸 기, 8-옥시라닐옥틸 기, 또는 유사한 옥시라닐알킬 기; 아크릴 기-함유 1가 유기 기, 예를 들어 3-메타크릴옥시프로필 기; 아이소시아네이트 기; 아이소시아누레이트 기; 및 수소 원자가 포함된다. 바람직하게는 유기규소 화합물은 본 발명의 조성물 중의 지방족 불포화 탄화수소 기 또는 규소-결합된 수소 원자와 반응할 수 있는 기를 갖는다. 구체적으로, 유기규소 화합물은 바람직하게는 규소-결합된 지방족 불포화 탄화수소 기 또는 규소-결합된 수소 원자를 갖는다.

[0055] 접착 촉진제의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 성분 (A) 내지 성분 (D) 총 100 질량부당, 0.01 내지 10 질량부의 범위, 더 바람직하게는 0.1 내지 3 질량부의 범위이다.

[0056] 이 조성물은 선택 성분으로서 형광 물질을 또한 함유할 수 있다. 이 형광 물질은 발광 다이오드 (LED)에서 널리 사용되는 물질, 예를 들어 황색광, 적색광, 녹색광 및 청색광-방출 형광 물질, 예를 들어 산화물계 형광 물질, 옥시질화물계 형광 물질, 질화물계 형광 물질, 황화물계 형광 물질, 옥시황화물계 형광 물질 등으로 예시된다. 산화물계 형광 물질의 예에는 세륨 이온을 함유하는 이트륨, 알루미늄 및 가넷계의 YAG계 녹색광 내지 황색광-방출 형광 물질; 세륨 이온을 함유하는 테르븀, 알루미늄 및 가넷계의 TAG계 황색광-방출 형광 물질; 및 세륨 또는 유로퓸 이온을 함유하는 규산염계 녹색광 내지 황색광-방출 형광 물질이 포함된다. 옥시질화물계 형광 물질의 예에는 유로퓸 이온을 함유하는 규소, 알루미늄, 산소, 및 질소계의 SiAlON계 적색 내지 녹색 광-방출 형광 물질이 포함된다. 질화물계 형광 물질의 예에는 유로퓸 이온을 함유하는 칼슘, 스트론튬, 알루미늄, 규소 및 질소계의 CASN계 적색광-방출 형광 물질이 포함된다. 황화물계 형광 물질의 예에는 구리 이온 또는 알루미늄 이온을 함유하는 ZnS계 녹색 광-방출 형광 물질이 포함된다. 옥시황화물계 형광 물질의 예에는 유로퓸 이온을 함유하는 Y₂O₃S계 적색광-방출 형광 물질이 포함된다. 이들 형광 물질은 하나의 유형으로서 또는 2가지 이상의 유형의 혼합물로서 사용될 수 있다.

- [0057] 형광 물질의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 본 발명의 조성물의 0.1 내지 70 질량%의 범위, 그리고 더 바람직하게는 1 내지 20 질량%의 범위이다.
- [0058] 본 발명의 목적이 손상되지 않는 한, 본 발명의 조성물은 실리카, 유리, 알루미늄 등; 실리콘 고무 분말; 수지 분말, 예를 들어 실리콘 수지 및 폴리메타크릴레이트 수지로부터 선택되는 하나 이상의 유형의 무기 충전제; 및 내열제(heat resistant agent), 염료, 안료, 난연제, 계면활성제, 용매 등으로부터 선택되는 하나 이상의 유형의 성분을 기타 선택 성분으로서 또한 함유할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 조성물의 경화는 실온에서 정치될 때 또는 가열될 때 진행되지만, 상기 조성물을 빠르게 경화시키기 위하여 조성물을 가열하는 것이 바람직하다. 가열 온도는 바람직하게는 50 내지 200℃의 범위이다.
- [0060] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 경화된 때에 JIS K 6253에서 규정되는 바와 같이 타입 A 경도계 경도가 30 내지 99인, 그리고 특히 바람직하게는 35 내지 95인 경화물을 형성한다. 이는, 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 경도가 상기에 기재된 범위의 하한치 이상일 때에는 조성물이 충분한 강도를 갖고 충분히 보호성이며, 상기 경도가 상기에 기재된 범위의 상한치 이하일 때에는 경화물이 가요성이고 충분히 내구성이기 때문이다.
- [0061] 바람직하게는 본 발명의 조성물은 질소 통기 하에 200℃에서 250시간 동안 가열하기 전 및 후에 JIS Z 8730에 따른 CIE Lab 표준 표색계에 있어서의 b 값의 변화가 10 이하, 그리고 특히 바람직하게는 5 이하인 경화물을 형성한다. JIS Z 8730에 따른 CIE Lab 표준 표색계에 있어서의 본 발명의 조성물의 경화물의 b 값은 예를 들어 색차계를 사용하여 측정될 수 있다.
- [0062] [광반도체 디바이스]
- [0063] 이제 본 발명의 광반도체 디바이스를 상세하게 설명할 것이다.
- [0064] 본 발명의 광반도체 디바이스는 광반도체 소자가 상기에 기재된 조성물에 의해 밀봉되거나, 피복되거나 또는 접착되는 것을 특징으로 한다. 광반도체 소자의 구체예에는 발광 다이오드(LED), 반도체 레이저, 포토다이오드(photodiode), 포토트랜지스터(phototransistor), 고체 촬상 소자, 및 포토커플러용의 발광체 및 수광체가 포함되며, 광반도체 소자는 바람직하게는 발광 다이오드(LED)이다.
- [0065] 광 방출은 발광 다이오드(LED)에서 반도체의 상측, 하측, 좌측, 및 우측으로부터 일어나기 때문에, 발광 다이오드(LED)를 구성하는 부품이 광을 흡수하는 것은 바람직하지 않으며, 높은 광투과율 또는 높은 반사율을 갖는 재료가 바람직하다. 따라서, 광반도체 소자가 그 상에 실장되는 기체는 높은 광투과율 또는 높은 반사율을 갖는 재료인 것이 또한 바람직하다. 이러한 광반도체 소자가 그 상에 실장되는 기판(board)은 은, 금, 구리 등과 같은 전기 전도성 금속; 알루미늄, 니켈 등과 같은 비-전기 전도성 금속; 백색 안료와 혼합된 PPA, LCP 등과 같은 열가소성 수지; 백색 안료를 포함하는 에폭시 수지, BT 수지, 폴리이미드 수지, 실리콘 수지 등과 같은 열가소성 수지; 알루미늄, 질화알루미늄 등과 같은 세라믹 등으로 예시된다. 본 경화성 실리콘 조성물은 광반도체 소자 및 기체에 대해 양호한 내열충격성을 가지며, 생성된 광반도체 디바이스는 우수한 신뢰성을 보여줄 수 있다.
- [0066] 도 1은 본 발명의 광반도체 디바이스의 일례인 표면 실장형 LED의 단면도를 도시한다. 도 1에 도시된 LED에서는, 광반도체 소자(1)가 리드 프레임(lead frame; 2) 상에 다이-본딩(die-bond)되며, 광반도체 소자(1) 및 리드 프레임(3)은 본딩 와이어(4)에 의해 와이어-본딩된다. 광 반사 재료(5)는 이러한 광반도체 소자(1)의 주변부 상에 형성되며, 광 반사 재료(5) 내부의 광반도체 소자(1)는 상기에 기재된 경화성 실리콘 조성물의 경화물(6)에 의해 밀봉된다.
- [0067] 도 1에 도시된 표면-실장형 LED의 제조 방법의 일례로는 광반도체 소자(1)를 리드 프레임(2)에 다이-본딩시키고, 광반도체 소자(1) 및 리드 프레임(3)을 금으로 만들어진 본딩 와이어(4)에 의해 와이어-본딩시키고, 경화성 실리콘 조성물을 전사 성형 또는 압축 성형에 의해 성형하고, 그 후 광 반사 재료(5)를 광반도체 소자(1)의 주변부 상에 형성하는 방법이 있다. 다른 예로는 먼저 광 반사 재료(5)를 형성하고, 그 후 광반도체 소자(1)를 상기에 기재된 경화성 실리콘 조성물을 이용하여 광 반사 재료(5)의 내부에 수지-밀봉하는 방법이 있다.
- [0068] 실시예
- [0069] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물 및 광반도체 디바이스를 실시예 및 비교예를 이용하여 이하에서 상세하게 설명할 것이다. 더욱이, 본 경화성 실리콘 조성물의 경화물의 경도, 경화성 실리콘 조성물의 보관 안정성, 및 경화물의 색 변화를 하기와 같이 측정하였다.

- [0070] [경도]
- [0071] 경화성 실리콘 조성물을 5 MPa의 압력에서 150℃에서 1시간 동안 프레스-성형하여 시트상 경화물을 생성하였다. 시트상 경화물의 경도를 JIS K 6253에 규정된 바와 같이 타입 A 경도계에 의해 측정하였다.
- [0072] [보관 안정성]
- [0073] 경화성 실리콘 조성물에 있어서, 조성물을 하이드로실릴화 반응 촉매의 첨가 없이 제조하였으며, 50℃ 오븐에서 100시간 동안 보관한 후, 하이드로실릴화 반응 촉매를 첨가함으로써 경화성 실리콘 조성물을 제조하였다. 이러한 열 에이징 후, 경화성 실리콘 조성물을 150℃에서 1시간 동안 가열함으로써 취득된 경화물의 타입 A 경도계 경도를 측정하였다. 열 에이징 후 경도가 열 에이징 전의 경화성 실리콘 조성물의 경화에 의해 취득된 경화물의 경도보다 더 작을 경우, 이것은 "경화 불량"인 것으로 간주하였다. 더욱이, 100시간 동안 보관한 후 경화성 실리콘 조성물의 외관을 거시적으로 관찰하였다.
- [0074] [변색]
- [0075] 경화성 실리콘 조성물을 5 MPa의 압력에서 150℃에서 1시간 동안 프레스-성형하여 시트상 경화물을 생성하였다. 상기 시트상 경화물을 질소 통기 하에 200℃에서 250시간 동안 가열하였다. 가열 후, JIS Z 8730에 따른 CIE Lab 표준 표색계에서의 경화물의 b 값을 색차계를 이용하여 측정하고, 에이징 후의 b 값을 에이징 전의 b 값으로부터 차감한 것을 b 값의 변화로서 취하였다.
- [0076] 더욱이, 도 1에 도시된 광반도체 디바이스는 경화성 실리콘 조성물을 이용하여 150℃에서 1시간 동안 가열함으로써 제조하였다. 이 광반도체 디바이스의 황 내성(sulfur resistance)을 방사속의 측정에 의해 하기와 같이 측정하였다.
- [0077] [황 내성]
- [0078] 광반도체 디바이스의 초기 방사속을 적분구를 사용하여 전체 방사속 측정 장치에 의해 측정하였다. 그 후, 광반도체 디바이스를 황화나트륨 6수화물을 포함하는 오토클레이브 내에 넣고, 50℃로 가열하고, 100시간 동안 정치시켰다. 그 후, 광반도체 디바이스의 방사속을 적분구를 사용하여 전체 방사속 측정 장치에 의해 측정하였다.
- [0079] [실시에 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 8]
- [0080] 표 1 및 표 2에 나타낸 조성 (질량부)에 따라 하기 성분들을 균일하게 혼합하여 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 8의 경화성 실리콘 조성물을 제조하였다. 식에서, Vi는 비닐 기를 나타내며, Me는 메틸 기를 나타내며, Ph는 페닐 기를 나타낸다. 표 1 및 표 2에서, SiH/Vi는 경화성 실리콘 조성물에 있어서 성분 (A) 중 총 비닐 기 1 몰에 대한 성분 (B) 중 규소-결합된 수소 원자의 총 몰수를 나타낸다.
- [0081] 하기 성분들을 성분 (A)로서 사용하였다. 점도는 25℃에서의 값이며, JIS K7117-1에 따라 타입 B 점도계를 이용하여 측정하였다.
- [0082] 성분 (a-1): 점도가 1,000 mPa · s이고, 하기 평균식을 갖는 메틸페닐폴리실록산 (비닐 기 함량 = 1.27 질량%, 3.03 몰%):
- [0083] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{30}SiMe_2Vi$
- [0084] 성분 (a-2): 점도가 15,000 mPa · s이고, 하기 평균식을 갖는 메틸페닐폴리실록산 (비닐 기 함량 = 0.33 질량%, 0.81 몰%):
- [0085] $Me_2ViSiO(MePhSiO)_{120}SiMe_2Vi$
- [0086] 성분 (a-3): 둘 모두의 분자 말단이 다이메틸비닐실록시 기로 캡핑되고, 점도가 300 mPa · s이며, 하기 평균식을 갖는 다이메틸폴리실록산 (비닐 기 함량 = 0.48 질량%, 0.65 몰%):
- [0087] $Me_2ViSiO(Me_2SiO)_{150}SiMe_2Vi$
- [0088] 성분 (a-4): 둘 모두의 분자 말단이 다이메틸비닐실록시 기로 캡핑되고, 점도가 10,000 mPa · s이며, 하기 평균식을 갖는 다이메틸폴리실록산 (비닐 기 함량 = 0.15 질량%, 0.20 몰%):

- [0089] $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{500}\text{SiMe}_2\text{Vi}$
- [0090] 성분 (a-5): 분자당 2개 이상의 비닐기를 갖고, 25°C에서 백색 고체이며, 톨루엔에 용해성이고, 하기 평균 단위식을 갖는 유기폴리실록산 (비닐기 함량 = 5.6 질량%, 16.7 몰%):
- [0091] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.25}$
- [0092] 성분 (a-6): 분자당 2개 이상의 비닐기를 갖고, 25°C에서 백색 고체이며, 톨루엔에 용해성이고, 하기 평균 단위식을 갖는 유기폴리실록산 (비닐기 함량 = 4.6 질량%, 15.7 몰%):
- [0093] $(\text{MePhViSiO}_{1/2})_{0.23}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.77}$
- [0094] 성분 (a-7): 분자당 2개 이상의 비닐기를 갖고, 25°C에서 백색 고체이며, 톨루엔에 용해성이고, 하기 평균 단위식을 갖는 유기폴리실록산 (비닐기 함량 = 5.6 질량%, 9.43 몰%):
- [0095] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.15}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.38}(\text{SiO}_{4/2})_{0.47}$
- [0096] 성분 (a-8): 분자당 2개 이상의 비닐기를 갖고, 25°C에서 백색 고체이며, 톨루엔에 용해성이고, 하기 평균 단위식을 갖는 유기폴리실록산 수지 (비닐기 함량 = 4.7 질량%, 7.60 몰%):
- [0097] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.13}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.45}(\text{SiO}_{4/2})_{0.42}$
- [0098] 하기 성분들을 성분 (B)로서 사용하였다. 점도는 25°C에서의 값이며, JIS K7117-1에 따라 타입 B 점도계를 이용하여 측정하였다.
- [0099] 성분 (b-1): 둘 모두의 분자 말단이 다이메틸하이드로젠실록시기로 캡핑되고 (규소-결합된 수소 원자의 함량 = 0.6 질량%), 5 mPa·s의 점도를 가지며, 하기 평균 단위식을 갖는 다이페닐폴리실록산:
- [0100] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$
- [0101] 성분 (b-2): 분자당 2개 이상의 규소-결합된 수소 원자를 함유하며 (규소-결합된 수소 원자의 함량 = 0.65 질량%), 25 mPa·s의 점도를 갖고, 하기 평균 단위식을 갖는 분지쇄 유기폴리실록산:
- [0102] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.6}$
- [0103] 성분 (b-3): 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시기로 캡핑되며 (규소-결합된 수소 원자의 함량 = 1.6 질량%), 점도가 20 mPa·s이고, 하기 평균 단위식을 갖는 폴리메틸하이드로젠실록산:
- [0104] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{55}\text{SiMe}_3$
- [0105] 성분 (b-4): 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시기로 캡핑되고 (규소-결합된 수소 원자의 함량 = 1.42 질량%), 점도가 5 mPa·s이며, 하기 평균 단위식을 갖는 메틸하이드로젠실록산과 다이메틸실록산의 공중합체:
- [0106] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{15}\text{SiMe}_3$
- [0107] 하기 성분들을 성분 (C)로서 사용하였다.
- [0108] 성분 (c-1): $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 SiO_2 수화물로 표면-코팅되고, 질량-평균 입자 직경이 1.0 μm인 산화아연 미세 분말
- [0109] 성분 (c-2): 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시기로 캡핑되고 점도가 20 mPa·s인 메틸하이드로젠실록산과 다이메틸실록산의 공중합체로 표면-처리된, 질량-평균 입자 직경이 30 nm인 산화아연 미세 분말
- [0110] 성분 (c-3): 질량-평균 입자 직경이 0.5 μm이고 SiO_2 로 표면-처리된 산화아연 미세 분말로서, 둘 모두의 분자 말단이 트라이메틸실록시기로 캡핑되고 점도가 20 mPa·s인 메틸하이드로젠실록산과 다이메틸실록산의 공중합체로 표면-처리된 산화아연 미세 분말로 추가로 코팅된, 산화아연 미세 분말
- [0111] 성분 (c-4): 질량-평균 입자 직경이 0.5 μm이고, 105°C, 3시간의 가열 조건 하에서 질량 감소율이 0.4 질량%인 탄산아연 수화물 미세 분말
- [0112] 성분 (c-5): 질량-평균 입자 직경이 10 nm이고, 산으로 표면-처리된 산화아연 미세 분말

- [0113] 성분 (c-6): 질량-평균 입자 직경이 0.5 μm인 산화아연 미세 분말
- [0114] 성분 (c-7): Al(OH)₃ 및 SiO₂ 수화물로 표면-코팅되고, 질량-평균 입자 직경이 10 μm인 산화아연 미세 분말
- [0115] 성분 (c-8): 비스(2-에틸헥사노일옥시)아연
- [0116] 성분 (D)로서, 1,3-다이비닐테트라메틸다이실록산의 백금 촉물의 1,3-다이비닐테트라메틸다이실록산 용액 (성분 중 백금 금속 함량 = 질량 단위 면에서 대략 4,000 ppm)을 사용하였다.
- [0117] 성분 (E)로서, 1-에티닐사이클로헥산-1-올을 사용하였다.
- [0118] 성분 (F)로서, 벤조트리아아졸을 사용하였다.
- [0119] [표 1]

항목		카테고리							
		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
성분 (A)	성분 (a-1)	35	—	35	—	35	—	35	—
	성분 (a-2)	10	—	10	—	10	—	10	—
	성분 (a-5)	40	—	40	—	40	—	40	—
	성분 (a-6)	—	78	—	78	—	78	—	78
성분 (B)	성분 (b-1)	10	22	10	22	10	22	10	22
	성분 (b-2)	5	—	5	—	5	—	5	—
성분 (C)	성분 (c-1)	0.1	—	3	—	—	—	—	—
	성분 (c-2)	—	0.1	—	3	—	—	—	—
	성분 (c-5)	—	—	—	—	—	—	3	—
	성분 (c-6)	—	—	—	—	—	—	—	10
성분 (D)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
성분 (E)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH/Vi		0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0
경화물의 경도		50	90	50	90	50	90	70	90
보관 안정성	100 시간 동안 보관 후 경화 불량의 존재	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	경화 불량	경화 불량
	100 시간의 보관 후 외관	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	침강
변색	CIE Lab 표준 표색계에 있어서 b 값의 변화	4	4	4	4	4	4	11	12
황화 내성	초기 방사속 (mW)	50	50	50	50	50	50	40	40
	100 시간 후 방사속	46	48	48	49	37	39	35	38

[0120]

[표 2]

항목		카테고리								
		실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
성분 (A)	성분 (a-3)	30	—	30	—	—	30	—	30	—
	성분 (a-4)	28	29	28	29	40	28	29	28	29
	성분 (a-7)	35	—	35	—	—	35	—	35	—
	성분 (a-8)	—	60	—	60	55	—	60	—	60
성분 (B)	성분 (b-3)	7	—	7	—	—	7	—	7	—
	성분 (b-4)	—	11	—	11	6	—	11	—	11
성분 (C)	성분 (c-3)	0.1	—	3	—	—	—	—	—	—
	성분 (c-4)	—	0.1	—	3	3	—	—	—	—
	성분 (c-7)	—	—	—	—	—	—	—	3	—
	성분 (c-8)	—	—	—	—	—	—	—	—	3
성분 (D)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
성분 (E)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
성분 (F)		—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
SiH/Vi		1.4	1.5	1.4	1.5	0.9	1.4	1.5	1.4	1.5
경화물의 경도		70	94	70	94	75	70	94	70	94
보관 안정성	100 시간 동안 보관 후 경화 불량의 존재	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음
	100 시간의 보관 후 외관	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	변화 없음	침강	변화 없음
변색	CIE Lab 표준 표색계에 있어서 b 값의 변화	1	1	1	1	1	1	1	1	6
황 내성	초기 방사속 (mW)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	100 시간 후 방사속	33	34	34	35	36	26	26	34	26

[0122]

[0123] 표 1 및 표 2로부터, 실시예 1 내지 실시예 9의 경화성 실리콘 조성물은 우수한 보관 안정성을 가지며, 이의 경화물은 변색 내성을 갖고, 이 조성물을 이용하여 제조된 광반도체 디바이스는 황 내성을 가짐이 확인되었다.

[0124] 산업상 이용가능성

[0125] 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 탁월한 보관 안정성을 갖고, 경화될 때, 열 에이징으로 인한 최소 황변을 겪고 공기 중 황-함유 가스로 인한 은 전극 및 기재의 은 도금의 변색을 충분히 억제하는 경화물을 형성한다. 그

결과, 이것은 광반도체 소자의 밀봉제, 코팅제 또는 접착제로서, 또는 광반도체 디바이스에 있어서 액정 단부의 은 전극 및 기재의 은 도금의 보호제로서 유리하다.

부호의 설명

[0126]

- 1 광반도체 소자
- 2 리드 프레임
- 3 리드 프레임
- 4 본딩 와이어
- 5 반사 부재
- 6 경화성 실리콘 조성물의 경화물

도면

도면1

