



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월23일
 (11) 등록번호 10-1443979
 (24) 등록일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 5/54*
 (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0134555
 (22) 출원일자 2012년11월26일
 심사청구일자 2014년02월03일
 (65) 공개번호 10-2013-0058643
 (43) 공개일자 2013년06월04일
 (30) 우선권주장
 1020110124655 2011년11월25일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110087245 A
 KR101074505 B1
 KR101064584 B1
 JP2006299099 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
고민진
 대전 유성구 가정로 43, 103동 1102호 (신성동, 삼성한울아파트)
문명선
 대전 서구 문예로 174, 105동 804호 (둔산동, 샘머리아파트)
(뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이해인

(54) 발명의 명칭 **경화성 조성물**

(57) 요약

본 출원은, 경화성 조성물 및 그 용도에 관한 것이다. 하나의 예시적인 경화성 조성물은, 우수한 가공성 및 작업성을 나타낼 수 있다. 상기 경화성 조성물은, 경화되면 광추출 효율, 균열 내성, 경도, 내열 충격성 및 접착성 등이 뛰어나다. 상기 경화성 조성물은, 가혹 조건에서도 장시간 동안 안정적인 내구 신뢰성을 나타내고, 백탁 및 표면에서의 끈적임 등이 유발되지 않는 경화물을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

정재호

대전 유성구 전민로 71, 112동 1102호 (전민동, 삼성푸른아파트)

최범규

대전 서구 둔산로 201, 601동 902호 (둔산동, 국화아파트)

강대호

대전 서구 청사로 65, 105동 1405호 (월평동, 황실타운)

김민균

대전 유성구 송강로 15, 104동 1201호 (송강동, 송강한솔아파트)

조병규

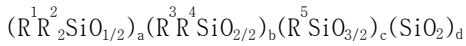
서울 양천구 가로공원로56길 10, 106동 703호 (신월동, 트라내아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 하기 화학식 1의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산; 및
- (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 포함하는 오가노폴리실록산을 포함하는 경화성 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹은, 에폭시기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, R²는 에폭시기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이고, R⁵는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이며, R¹, R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 알케닐기이고, R¹ 내지 R⁵ 중 적어도 하나는 에폭시기이며, a는 양의 수이며, b는 0 또는 양의 수이고, c는 양의 수이고, d는 0 또는 양의 수이며, b/a는 5 이상이고, b/c는 5 이상이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (A) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 알케닐기의 몰비(Ak/Si)가 0.02 내지 0.2인 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (A) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 에폭시기의 몰비(Ep/Si)가 0.4 이하인 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 규소 원자에 대한 상기 (A) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 아릴기의 몰비(Ar/Si)가 0.3 이상인 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 화학식 1의 b/(a+b+c+d)가 0.5 이상인 경화성 조성물.

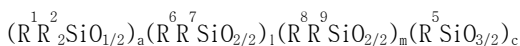
청구항 6

제 1 항에 있어서, 화학식 1의 b/(b+c)가 0.5 이상인 경화성 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산은 하기 화학식 2의 평균 조성식을 가지는 경화성 조성물:

[화학식 2]



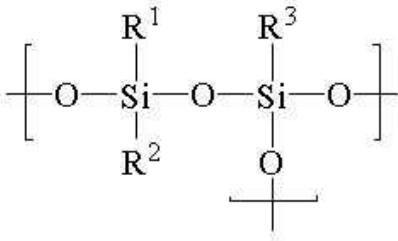
상기 화학식 2에서 R¹은, 에폭시기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, R²는 에폭시기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R⁵는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이고, R⁶는, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이며, R⁷, R⁸ 및 R⁹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이고, R¹, R⁷, R⁸ 및 R⁹ 중 적어도 하나는 알케닐기이며, R¹, R² 및 R⁵ 내지 R⁹ 중 적어도 하나는 에폭시기이고, a+l+m+c을 1로 환산하였을 때에 a는 0.01 내지 0.10이고, l은 0 내지 0.90이며, m은 0 내지 0.90이고, c는 0.01 내지 0.30이며, (l+m)/a는 5

이상이고, (1+m)/c는 5 이상이다.

청구항 8

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산은 하기 화학식 3의 구조를 포함하는 경화성 조성물:

[화학식 3]

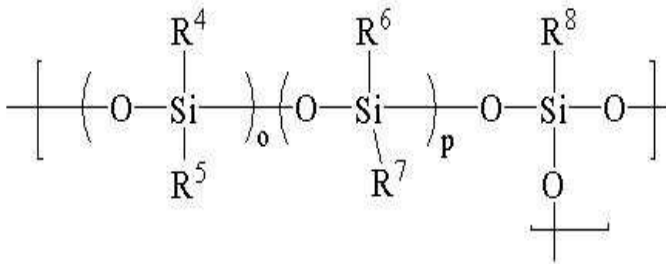


상기 화학식 3에서 R¹ 내지 R³는 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산은 하기 화학식 4의 구조를 포함하는 경화성 조성물:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서 R⁴ 내지 R⁸는 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이고, o는 0 내지 300이며, p는 0 내지 300이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산은 1H NMR 스펙트럼에서 규소 원자에 결합된 알케닐기로부터 유래되는 면적(Ak) 대비 규소 원자에 결합된 알콕시기로부터 유래하는 피크의 면적(OR)의 비율(OR/Ak)이 0.05 이하인 경화성 조성물.

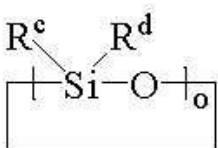
청구항 11

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산은 KOH 적정에 의한 산가가 0.05 mgKOH/g 이하인 경화성 조성물.

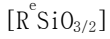
청구항 12

제 1 항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산은 하기 화학식 5의 화합물; 및 하기 화학식 6 또는 7의 평균 조성식으로 표시되는 오가노폴리실록산을 포함하는 혼합물의 반응물인 경화성 조성물:

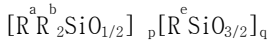
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]

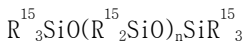


상기 화학식 5 내지 7에서, R^a 는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, R^b 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R^c 내지 R^e 는, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 25의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, o는 3 내지 6이고, p는 1 내지 3이며, q는 1 내지 10이다.

청구항 13

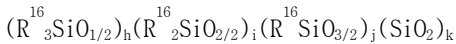
제 1 항에 있어서, (B) 오가노폴리실록산은, 하기 화학식 9의 화합물 또는 하기 화학식 10의 평균 조성식을 가지는 화합물인 경화성 조성물:

[화학식 9]



상기 화학식 9에서 R^{15} 은 각각 독립적으로 수소 또는 1가의 탄화수소기이고, R^{15} 중 하나 또는 두 개 이상은 수소 원자이며, R^{15} 중 적어도 하나는 아릴기이고, n은 1 내지 100이다:

[화학식 10]

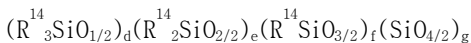


상기 화학식 10에서 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소 또는 1가의 탄화수소기이고, R^{16} 중 하나 또는 두 개 이상은 수소 원자이며, R^{16} 중 적어도 하나는 아릴기이고, h+i+j+k를 1로 환산하였을 때, h는 0.1 내지 0.8이고, i는 0 내지 0.5이며, j는 0.1 내지 0.8이고, k는 0 내지 0.2이되, i 및 k는 동시에 0이 아니다.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 하기 화학식 11의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산을 추가로 포함하는 경화성 조성물:

[화학식 11]



상기 화학식 10에서 R^{14} 은 각각 독립적으로 1가 탄화수소기이되, R^{14} 중 적어도 하나는 알케닐기이고, R^{14} 중 적어도 하나는 아릴기이며, d+e+f+g를 1로 환산하였을 때에 d는 0.05 내지 0.5이고, e는 0 내지 0.3이며, f는 0.6 내지 0.95이고, g는 0 내지 0.2이되, f 및 g는 동시에 0이 아니고, (d+e)/(d+e+f+g)는 0.2 내지 0.7이며, e/(e+f+g)는 0.3 이하이고, f/(f+g)는 0.8 이상이다.

청구항 15

제 1 항의 경화성 조성물의 경화물로 봉지된 반도체 소자.

청구항 16

제 1 항의 경화성 조성물의 경화물로 봉지된 발광 다이오드.

청구항 17

제 16 항의 발광 다이오드를 포함하는 액정 디스플레이.

청구항 18

제 16 항의 발광 다이오드를 포함하는 조명 기구.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은, 경화성 조성물 및 그 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] LED(Light Emitting Diode), 특히 발광 파장이 약 250 nm 내지 550 nm인 청색 또는 자외선 LED로서, GaN, GaAlN, InGaN 및 InAlGaN과 같은 GaN 계열의 화합물 반도체를 이용한 고휘도 제품이 얻어지고 있다. 또한, 적색 및 녹색 LED를 청색 LED와 조합시키는 기법으로 고품질의 풀 컬러 화상의 형성도 가능해지고 있다. 예를 들면, 청색 LED 또는 자외선 LED를 형광체와 조합하여, 백색 LED를 제조하는 기술이 알려져 있다. 이와 같은 LED는 LCD(Liquid Crystal Display)의 백라이트 또는 일반 조명용 등으로 수요가 확대되고 있다.

[0003] LED 봉지재로서, 접착성이 높고 역학적인 내구성이 우수한 에폭시 수지가 폭넓게 이용되고 있다. 그러나, 에폭시 수지는 청색 내지 자외선 영역의 광에 대한 투과율이 낮고, 또한 내광성이 떨어지는 문제점이 있다. 이에 따라, 예를 들면, 특허문헌 1 내지 3 등에서는, 상기와 같은 문제점을 개량하기 위한 기술을 제안하고 있다. 그러나, 상기 문헌에서 개시하는 봉지재는, 내광성이 충분하지 못하다.

[0004] 저파장 영역에 대해 내광성이 우수한 재료로서, 실리콘 수지가 알려져 있다. 그러나, 실리콘 수지는 내열성이 떨어지고, 경화 후에 표면에서 끈적임이 나타나는 단점이 있다. 또한, 실리콘 수지가 LED의 봉지재로 효과적으로 적용되기 위해서는, 고굴절 특성, 균열 내성, 표면 경도, 접착력 및 내열 충격성 등의 특성이 확보될 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 평11-274571호
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 제2001-196151호
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 제2002-226551호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 출원은 경화성 조성물 및 그 용도를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 예시적인 경화성 조성물은, (A) 분자 구조 중에 하나 이상의 알케닐기를 가지는 오가노폴리실록산 및 (B) 규소 원자에 결합된 수소 원자를 가지는 오가노폴리실록산을 포함한다.

[0008] (A) 오가노폴리실록산은, 예를 들면, 하기 화학식 1의 평균 조성식을 가질 수 있다.

[0009] [화학식 1]



[0011] 화학식 1에서 R^1 은, 에폭시기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, R^2 는 에폭시기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 에폭

시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아틸기이고, R⁵는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아틸기이며, R¹, R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 알케닐기이고, R¹ 내지 R⁵ 중 하나 이상의 에폭시기이며, a는 양의 수이며, b는 0 또는 양의 수이고, c는 양의 수이고, d는 0 또는 양의 수이며, b/a는 5 이상이고, b/c는 5 이상이다.

[0012] 본 명세서에서 오가노폴리실록산이 소정의 평균 조성식으로 표시된다는 것은, 그 오가노폴리실록산이 그 소정의 평균 조성식으로 표시되는 단일의 성분이거나, 2개 이상의 성분의 혼합물 또는 반응물이면서 상기 혼합물 또는 반응물 내의 각 성분의 조성의 평균이, 그 소정의 평균 조성식으로 표시되는 경우도 포함한다.

[0013] 본 명세서에서 용어 에폭시기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 3개의 고리 구성 원자를 가지는 고리형 에테르(cyclic ether) 또는 상기 고리형 에테르를 포함하는 화합물로부터 유도된 1가 잔기를 의미할 수 있다. 에폭시기로는 글리시딜기, 에폭시알킬기, 글리시독시알킬기 또는 치환식 에폭시기 등이 예시될 수 있다. 상기 에폭시기 내의 알킬기로는, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 알킬기가 예시될 수 있다. 또한, 상기에서 치환식 에폭시기는, 지방족 탄화수소 고리 구조를 포함하고, 상기 지방족 탄화수소 고리를 형성하고 있는 2개의 탄소 원자가 또한 에폭시기를 형성하고 있는 구조를 포함하는 화합물로부터 유래되는 1가 잔기를 의미할 수 있다. 치환식 에폭시기로는, 6개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 치환식 에폭시기가 예시될 수 있고, 예를 들면, 3,4-에폭시시클로헥실에틸기 등이 예시될 수 있다.

[0014] 본 명세서에서 용어 1가 탄화수소기는 탄소 및 수소로 이루어진 유기 화합물 또는 그 유도체로부터 유도되는 1가 잔기를 의미할 수 있다. 상기 1가 탄화수소기는 1개 또는 2개 이상의 탄소를 포함하고, 예를 들면, 탄소수 1 내지 25 또는 2 내지 25의 1가 탄화수소기일 수 있다. 상기 1가 탄화수소기로는, 예를 들면, 알킬기, 알케닐기 또는 아틸기 등이 예시될 수 있다.

[0015] 본 명세서에서 용어 알킬기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 16, 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 8 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 의미할 수 있다. 상기 알킬기는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 구조를 가질 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해서 치환되어 있을 수 있다.

[0016] 본 명세서에서 용어 알케닐기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 탄소수 2 내지 20, 탄소수 2 내지 16, 탄소수 2 내지 12, 탄소수 2 내지 8 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐기를 의미할 수 있다. 상기 알케닐기는 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형 구조를 가질 수 있으며, 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해서 치환되어 있을 수 있다.

[0017] 본 명세서에서 용어 아틸기는, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 벤젠 고리를 가지거나, 2개 이상의 벤젠 고리가 연결 또는 축합된 구조를 포함하는 화합물 또는 그 유도체로부터 유래하는 1가 잔기를 의미할 수 있다. 즉, 상기 용어 아틸기의 범위에는 통상적으로 아틸기로 호칭되고 있는 아틸기는 물론 소위 아르알킬기(aralkyl group) 또는 아릴알킬기 등도 포함될 수 있다. 상기와 같은 아틸기는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 21, 탄소수 6 내지 18 또는 탄소수 6 내지 13의 아틸기일 수 있으며, 그 예로는, 페닐기, 디클로로페닐, 클로로페닐, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 벤질기, 톨릴기, 크실릴기(xylyl group) 또는 나프틸기 등이 예시될 수 있으며, 예를 들면 페닐기가 예시될 수 있다.

[0018] 상기 알킬기의 정의가 화학식 1의 「2가 탄화수소기」에 적용될 때에는 각 탄소수의 하한은 2일 수 있다.

[0019] 화학식 1의 평균 조성식에서 탄소수 1 내지 4의 알킬기는, 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형의 알킬기일 수 있다. 상기 알킬기는 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있다. 화학식 1의 평균 조성식에서 R²는, 예를 들면 메틸기일 수 있다.

[0020] 본 명세서에서 1가 탄화수소기, 알킬기, 알케닐기 또는 아틸기 등에 임의적으로 치환되어 있을 수 있는 치환기로는, 할로젠, 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기, 티올기 또는 상기한 1가 탄화수소기(탄소수가 1인 경우도 포함) 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 화학식 1에서 R¹, R³ 및 R⁴ 중 적어도 하나는 알케닐기이다. 하나의 예시에서 상기 알케닐기는, 상기 오가노폴리실록산(A)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 알케닐기(Ak)의 몰비(Ak/Si)가 0.02 내지 0.2 또는 0.02 내지 0.15가 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ak/Si)를 0.02 이상으로 조절하여, 성분 (B)와의 반응성을 적절하게 유지하고, 미반응 성분이 경화물의 표면으로 배어나오는 현상을 방지할 수 있다.

또한, 상기 몰비(Ak/Si)를 0.2 이하로 조절하여, 경화물의 균열 내성을 우수하게 유지할 수 있다.

[0022] 화학식 1에서 R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 또한 에폭시기이다. (A) 오가노폴리실록산이 에폭시기를 가져서 경화물의 강도 및 내스크래치성을 적절하게 유지하면서, 기재와의 우수한 접착성을 발휘하도록 할 수 있다. 하나의 예시에서 상기 에폭시기는, 상기 오가노폴리실록산 (A)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 에폭시기(Ep)의 몰비(Ep/Si)가 0.3 이하가 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ep/Si)에서 경화물의 가교 구조를 적절하게 유지하고, 내열성 및 접착성 등의 특성도 우수하게 유지할 수 있다. 상기 비율(Ep/Si)의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 비율(Ep/Si)은 0을 초과할 수 있다.

[0023] 화학식 1의 평균 조성식에서 a, b, c 및 d는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, 그 총합(a+b+c+d)은 1이며, a는 0.01 내지 0.20 또는 0.01 내지 0.21이고, b는 0 내지 0.98 또는 0 내지 2.0이며, c는 0.01 내지 0.30이고, d는 0 내지 0.3일 수 있다.

[0024] 화학식 1의 평균 조성식으로 표시되는 오가노폴리실록산은, 이 분야에서 통상적으로 ($R_3SiO_{1/2}$)으로 표시되는 경우가 있는 소위 일관능성 실록산 단위(이하, 「M 단위」라 칭할 수 있다.), ($R_2SiO_{2/2}$)로 표시되는 경우가 있는 소위 2관능성 실록산 단위(이하, 「D 단위」라 칭할 수 있다.), ($RSiO_{3/2}$)로 표시되는 경우가 있는 소위 3관능성 실록산 단위(이하, 「T 단위」라 칭할 수 있다.) 및/또는 (SiO_2)로 표시되는 경우가 있는 소위 4관능성 실록산 단위(이하, 「Q 단위」라 칭할 수 있다.)를 포함할 수 있고, 예를 들면, M, D 및 T 단위를 포함할 수 있다.

[0025] 하나의 예시에서 오가노폴리실록산(A)은, 구조 중에서 T 단위로부터 유래하는 구조(이하, 「가교 구조」라 칭할 수 있다.)를 가지면서 D 단위로부터 유래하는 선형 구조가 충분히 긴 구조일 수 있다. 예시적인 오가노폴리실록산은 화학식 1의 평균 조성식에서 b/c가 5 이상, 7 이상, 8 이상 또는 10 이상일 수 있다. 또한, 상기 평균 조성식에서 b/a는 5 이상, 8 이상 또는 10 이상일 수 있다. 상기에서 b/c의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 70, 60, 50, 40, 30 또는 25일 수 있다. 또한, b/a의 상한도 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 110, 100, 90, 80, 70, 60, 50 또는 40일 수 있다. 화학식 1에서 b/(a+b+c+d)는 예를 들면, 0.5 이상, 0.6 이상 또는 0.7 이상일 수 있다. 상기 b/(a+b+c+d)의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 상기는 1 미만 또는 0.98 이하일 수 있다. 화학식 1에서 b/(b+c)는 예를 들면, 0.5 이상, 0.6 이상 또는 0.7 이상일 수 있다. 상기 b/(b+c)의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 상기는 1 미만 또는 0.98 이하일 수 있다. 본 명세서에서 상기와 같은 실록산 단위의 비율을 가지는 오가노폴리실록산은 부분 가교 구조의 오가노폴리실록산으로 호칭될 수 있다. 오가노폴리실록산이 상기와 같은 구조를 가지면, 적용 용도에 따라서 적합한 물성을 나타낼 수 있다.

[0026] 화학식 1의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산은, 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기를 1개 이상 포함할 수 있다. 예시적인 오가노폴리실록산에서는, 상기 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.3 이상, 0.5 이상 또는 0.7 이상일 수 있다. 이러한 범위에서 굴절률, 광추출 효율, 균열 내성, 경도 및 점도 특성 등을 우수하게 유지할 수 있다. 한편, 상기 몰비(Ar/Si)의 상한은, 예를 들면, 1.5 또는 1.3일 수 있다.

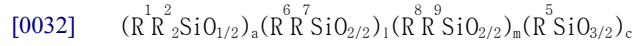
[0027] 하나의 예시에서 화학식 1의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산의 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기의 하나 이상은 D 단위의 규소 원자에 결합되어 있을 수 있다. 예시적인 오가노폴리실록산은, D 단위의 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기를 하나 이상 포함하고, 상기 오가노폴리실록산의 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 D 단위의 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기(Ar-D)의 몰비(Ar-D/Si)가 0.2 이상, 0.4 이상 또는 0.6 이상일 수 있다. 상기 예시에서 상기 몰비(Ar-D/Si)의 상한은, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 1.8 또는 1.5일 수 있다.

[0028] 화학식 1의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산의 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기의 하나 이상은 T 단위의 규소 원자에 결합되어 있을 수 있다.

[0029] 하나의 예시에서 화학식 1의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산의 규소 원자에 결합되어 있는 아릴기는 모두 D 및/또는 T 단위의 규소 원자에 결합되어 있으면서, 상기 기술한 몰비(Ar/Si 및/또는 Ar-D/Si)를 만족할 수 있다. 상기 오가노폴리실록산 또는 그를 포함하는 봉지재의 우수한 굴절률, 광추출 효율, 균열 내성, 경도 및 점도 특성 등을 나타낼 수 있다.

[0030] 하나의 예시에서 상기 오가노폴리실록산 (A)는 하기 화학식 2의 평균 조성식으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0031] [화학식 2]



[0033] 화학식 2에서 R^1 , R^2 및 R^5 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, R^6 는, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이고, R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이며, R^1 , R^7 , R^8 및 R^9 중 적어도 하나는 알케닐기이며, R^1 , R^2 , R^5 내지 R^9 중 적어도 하나는 에폭시기이고, $a+1+m+c$ 을 1로 환산하였을 때에 a 는 0.01 내지 0.10이고, 1 은 0 내지 0.90이며, m 은 0 내지 0.90이고, c 은 0.01 내지 0.30이고, $(1+m)/a$ 는 5 이상이며, $(1+m)/c$ 는 5 이상이다.

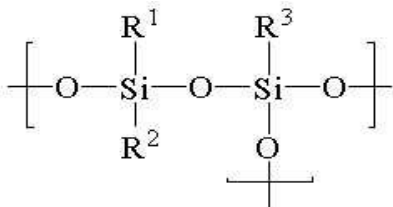
[0034] 화학식 2의 평균 조성식에서 a , 1 , m 및 c 는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, 그 총합($a+1+m+c$)을 1로 환산하는 경우, a 는 0.01 내지 0.10이고, 1 은 0 내지 0.90이며, m 은 0 내지 0.90이고, c 은 0.01 내지 0.30이다. 또한, 상기에서 1 및 m 의 합을 화학식 1의 조성식의 b 로 하였을 경우에, a , 1 , m 및 c 는 화학식 1의 항목에서 언급한 몰 비율을 만족하도록 수치가 조절될 수 있다. 예를 들면, 화학식 2에서 $(1+m)/c$ 가 5 이상, 7 이상, 8 이상 또는 10 이상일 수 있다. 또한, 상기 평균 조성식에서 $(1+m)/a$ 는 5 이상, 8 이상 또는 10 이상일 수 있다. 상기에서 $(1+m)/c$ 의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 70, 60, 50, 40, 30 또는 25일 수 있다. 또한, $(1+m)/a$ 의 상한도 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 110, 100, 90, 80, 70, 60, 50 또는 40일 수 있다. 화학식 2에서 $(1+m)/(a+1+m+c)$ 는 예를 들면, 0.5 이상, 0.6 이상 또는 0.7 이상일 수 있다. 상기 $(1+m)/(a+1+m+c)$ 의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 상기는 1 미만 또는 0.98 이하일 수 있다. 화학식 2에서 $(1+m)/(1+m+c)$ 는 예를 들면, 0.5 이상, 0.6 이상 또는 0.7 이상일 수 있다. 상기 $(1+m)/(1+m+c)$ 의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 상기는 1 미만 또는 0.98 이하일 수 있다.

[0035] 또한, 화학식 2의 평균 조성식에서 1 및 m 은 모두 0이 아닐 수 있다. 1 및 m 이 모두 0이 아닌 경우에 $1/m$ 은 0.4 내지 2.0, 0.4 내지 1.5 또는 0.5 내지 1의 범위 내에 있을 수 있다.

[0036] 또한, 화학식 2에서 알케닐기, 에폭시기 및 아릴기는 필요한 경우 상기 화학식 1에서 언급한 각 비율(Ar/Si , Ar/Si 및/또는 Ep)을 만족할 수 있도록 존재할 수 있다.

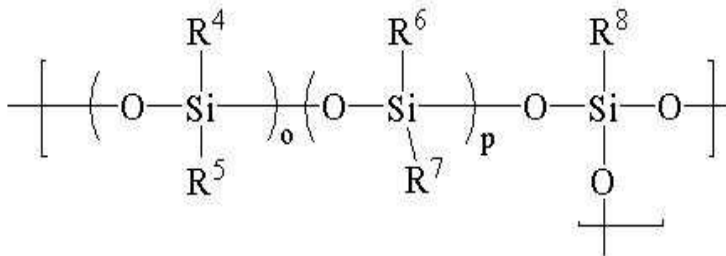
[0037] 하나의 예시에서, 화학식 1 또는 화학식 2의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산은, 하기 화학식 3 또는 4의 단위를 포함할 수 있다.

[0038] [화학식 3]



[0039]

[0040] [화학식 4]



[0041]

[0042] 화학식 3 및 4에서 R^1 내지 R^8 은 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 에폭시기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기이고, o 는 0 내지 300이며, p 는 0 내지 300이다.

[0043] 예시적인 오가노폴리실록산은, 화학식 3 또는 4의 단위를 하나 이상 포함할 수 있다. 화학식 3 또는 4의 단위는, 오가노폴리실록산을 형성하는 실록산 단위 중에서 D 단위의 규소 원자와 T 단위의 규소 원자가 산소 원

자를 매개로 직접 결합되어 있는 형태의 단위이다. 하나의 예시에서 전술한 바와 같이, 상기 오가노폴리실록산이 2개 이상의 성분의 혼합물인 경우 상기 각 성분의 조성의 평균이, 화학식 1 또는 화학식 2의 평균 조성식으로 표시되는 경우에도 상기 오가노폴리실록산은 하기 화학식 3 또는 4의 단위를 가지는 단일의 성분을 적어도 하나 포함할 수 있다. 화학식 3 또는 4의 단위를 포함하는 오가노폴리실록산은, 예를 들면, 후술하는 바와 같이 고리 구조의 실록산 화합물을 케이지(cage) 또는 부분 케이지(partial cage) 구조를 가지거나 T 단위를 포함하는 오가노폴리실록산을 반응시켜서 제조할 수 있다. 특히, 상기 방식을 적용하면, 화학식 3 또는 4의 단위를 포함하면서도, 구조 중에서 알콕시기가 결합된 규소 원자 및 히드록시기가 결합된 규소 원자 등이 최소화된 오가노폴리실록산의 제조가 가능하다.

[0044] 하나의 예시에서 화학식 1 또는 화학식 2의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산은, ^1H NMR 측정에 의해 구해지는 스펙트럼에서 규소 원자에 결합된 알케닐기로부터 유리되는 면적(Ak) 대비 규소 원자에 결합된 알콕시기로부터 유래하는 피크의 면적(OR)의 비율(OR/Ak)이 0.05 이하, 0.03 이하, 0.01 이하, 0.005 이하 또는 0 일 수 있다. 상기 범위에서 적절한 점도 특성을 나타내면서, 다른 물성도 우수하게 유지될 수 있다. 또한, 상기에서 ^1H NMR 측정에 의한 스펙트럼은 구체적으로는 하기 실시예에서 기재하는 방식에 따라 구해진다.

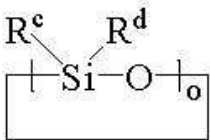
[0045] 또한, 하나의 예시에서 화학식 1 또는 화학식 2의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산은 KOH 적정에 의해 구해지는 산가(acid value)가 0.05 mgKOH/g 이하, 0.03 mgKOH/g 이하, 0.01 mgKOH/g 이하 또는 0 mgKOH/g 일 수 있다. 상기 범위에서 적절한 점도 특성을 나타내면서, 다른 물성도 우수하게 유지될 수 있다. 또한, 상기에서 KOH 적정에 의한 산가는 구체적으로는 하기 실시예에서 기재하는 방식에 따라 구해진다.

[0046] 하나의 예시에서 화학식 1 또는 화학식 2의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산은, 25°C에서의 점도가 2,000 cP 이상, 3,000 cP 이상, 4,000 cP 이상, 5,000 cP 이상, 7,000 cP 이상, 9,000 cP 이상 또는 9,500 cP 이상일 수 있다. 이러한 범위에서 상기 오가노폴리실록산의 가공성 및 경도 특성 등이 적절하게 유지될 수 있다. 한편, 상기 점도의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상기 점도는, 100,000 cP 이하, 90,000 cP 이하, 80,000 cP 이하, 70,000 cP 이하 또는 65,000 cP 이하일 수 있다.

[0047] 하나의 예시에서 화학식 1 또는 화학식 2의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산은, 중량평균분자량(Mw: Weight Average Molecular Weight)이 1,500 이상, 2,000 이상, 3,000 이상, 4,000 이상 또는 5,000 이상일 수 있다. 본 명세서에서 용어 중량평균분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미한다. 또한, 본 명세서에서 특별하게 달리 규정하지 않는 한, 용어 분자량은 중량평균분자량을 의미할 수 있다. 이러한 범위에서 상기 오가노폴리실록산의 성형성, 경도 및 강도 특성 등이 적절하게 유지될 수 있다. 한편, 상기 분자량의 상한은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면, 상기 분자량은, 14,000 이하, 12,000 이하 또는 10,000 이하일 수 있다.

[0048] 상기 오가노폴리실록산은, 예를 들면, 고리 구조의 실록산 화합물을 케이지 구조 또는 부분 케이지 구조를 가지거나, T 단위를 포함하는 오가노폴리실록산과 함께 포함하는 혼합물의 반응물일 수 있다. 상기에서 고리 구조의 실록산 화합물로는, 하기 화학식 5로 표시되는 화합물이 예시될 수 있다. 또한, 케이지 또는 부분 케이지 구조를 가지거나, T 단위를 포함하는 오가노폴리실록산은, 하기 화학식 6 또는 7의 평균 조성식으로 표시될 수 있다.

[0049] [화학식 5]



[0050]

[0051] [화학식 6]

[0052] $[\text{R}^c\text{SiO}_{3/2}]_n$

[0053] [화학식 7]

[0054] $[\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_{1/2}]_p [\text{R}^c\text{SiO}_{3/2}]_q$

- [0055] 화학식 5 내지 7에서, R^a 는 에폭시기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, R^b 는 에폭시기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R^c 내지 R^e 는, 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 25의 아릴기, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 에폭시기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, o는 3 내지 6이고, p는 1 내지 3이며, q는 1 내지 10이다.
- [0056] 화학식 5 내지 7에서, R^a , R^c , R^d 및 R^e 의 구체적인 종류와 o, p 및 q의 구체적인 수치, 그리고 상기 혼합물 내에서의 각 성분의 비율은 목적하는 구조의 오가노폴리실록산에 의하여 정해질 수 있다.
- [0057] 화학식 5의 화합물을 화학식 6 및/또는 7의 평균 조성식을 가지는 오가노폴리실록산과 함께 포함하는 혼합물을 반응시키면, 목적하는 구조, 예를 들면, 전술한 부분 가교 구조를 가지는 오가노폴리실록산을 충분한 분자량으로 합성할 수 있다.
- [0058] 상기와 같은 혼합물을 반응시키면, 합성된 오가노폴리실록산 내에서 규소 원자에 결합하고 있는 알콕시기나 히드록시기와 같은 관능기를 최소화하여, 우수한 물성을 가지는 목적물을 제조할 수 있다.
- [0059] 하나의 예시에서 상기 혼합물은 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0060] [화학식 8]
- [0061] $(R^a R^b Si)_2O$
- [0062] 화학식 8에서, R^a 는 에폭시기 또는 탄소수 2 이상의 1가 탄화수소기이고, R^b 는 에폭시기 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.
- [0063] 화학식 8에서, R^a 및 R^b 의 구체적인 종류와 혼합물로의 배합 비율은 목적하는 오가노폴리실록산의 구조에 따라서 정해질 수 있다.
- [0064] 하나의 예시에서 상기 혼합물 내의 각 성분의 반응은, 적절한 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 따라서, 상기 혼합물은 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 혼합물의 포함될 수 있는 촉매로는, 예를 들면, 염기 촉매를 들 수 있다. 적절한 염기 촉매로는, KOH, NaOH 또는 CsOH 등과 같은 금속 수산화물; 알칼리 금속 화합물과 실록산을 포함하는 금속 실라놀레이트(metal silanolate) 또는 테트라메틸암모늄 히드록시드(tetramethylammonium hydroxide), 테트라에틸암모늄 히드록시드(tetraethylammonium hydroxide) 또는 테트라프로필암모늄 히드록시드(tetrapropylammonium hydroxide) 등과 같은 4급 암모늄 화합물 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 혼합물 내에서 상기 촉매의 비율은 목적하는 반응성 등을 고려하여 적절히 선택될 수 있고, 예를 들면, 혼합물 내의 반응물의 합계 중량 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 30 중량부 또는 0.03 중량부 내지 5 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 본 명세서에서 특별히 달리 규정하지 않는 한, 단위 중량부는 각 성분간의 중량의 비율을 의미한다.
- [0066] 하나의 예시에서, 상기 반응은, 적절한 용매의 존재 하에 수행될 수 있다. 용매로는, 상기 혼합물 내의 반응물, 즉 디실록산 또는 오가노폴리실록산 등과 촉매가 적절히 혼합될 수 있고, 반응성에 큰 지장을 주지 않는 것이라면 어떠한 종류도 사용될 수 있다. 용매로는, n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, 2,2,4-트리메틸펜탄, 시클로헥산 또는 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 트리메틸벤젠, 에틸벤젠 또는 메틸에틸벤젠 등의 방향족계 용매, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤, 메틸 n-프로필케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 또는 아세틸아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라히드로푸란, 2-메틸 테트라히드로푸란, 에틸 에테르, n-프로필 에테르, 이소프로필 에테르, 디글라임, 디옥신, 디메틸 디옥신, 에틸렌글리콜 모노 메틸 에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌글리콜디에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노 메틸 에테르 또는 프로필렌글리콜 디메틸 에테르 등의 에테르계 용매; 디에틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트, 에틸렌글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트 또는 에틸렌글리콜 디아세테이트 등의 에스테르계 용매; N-메틸 피롤리돈, 폼아미드, N-메틸 폼아미드, N-에틸 폼아미드, N,N-디메틸 아세트아미드 또는 N,N-디에틸아세트아미드 등의 아미드계 용매가 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 반응은, 예를 들면, 상기 반응물에 촉매를 첨가하고 반응시켜서 제조될 수 있다. 상기에서 반응 온도는

예를 들면, 0℃ 내지 150℃ 또는 30℃ 내지 130℃의 범위 내에서 조절될 수 있다. 또한, 상기 반응 시간은 예를 들면, 1시간 내지 3일의 범위 내에서 조절될 수 있다.

- [0068] 경화성 조성물은 (B) 규소 원자에 결합하고 있는 수소 원자를 하나 또는 2개 이상 포함하는 오가노폴리실록산을 포함할 수 있다.
- [0069] (B) 화합물은, 경화성 조성물을 가교시키는 가교제로서 작용할 수 있다. (B) 화합물로는, 규소 원자에 결합한 수소 원자(Si-H)를 포함하는 것이라면, 다양한 종류가 사용될 수 있다. (B) 화합물은, 선형, 분지형, 고리형 또는 가교형의 오가노폴리실록산일 수 있고, 규소 원자가 2개 내지 1000개 또는 3내지 300개인 화합물일 수 있다.
- [0070] 하나의 예시에서 (B) 화합물은, 하기 화학식 9의 화합물 또는 하기 화학식 10의 평균 조성식으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0071] [화학식 9]
- [0072] $R_3SiO(R_2SiO)_nSiR_3$
- [0073] 화학식 9에서 R은 각각 독립적으로 수소 또는 1가의 탄화수소기이고, R 중 하나 또는 두 개 이상은 수소 원자이며, R 중 적어도 하나는 아릴기이고, n은 1 내지 100이다.
- [0074] [화학식 10]
- [0075] $(R_3SiO_{1/2})_h(R_2SiO_{2/2})_i(RSiO_{3/2})_j(SiO_2)_k$
- [0076] 화학식 10에서 R은 각각 독립적으로 수소 또는 1가의 탄화수소기이고, R 중 하나 또는 두 개 이상은 수소 원자이며, R 중 적어도 하나는 아릴기이고, h+i+j+k를 1로 환산하였을 때, h는 0.1 내지 0.8이고, i는 0 내지 0.5이며, j는 0.1 내지 0.8이고, k는 0 내지 0.2이다.
- [0077] 화학식 9의 화합물은, 규소 원자에 결합된 수소 원자를 적어도 2개 가지는 선형 오가노폴리실록산이며, 화학식 9에서, n은 1 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 25, 1 내지 10 또는 1 내지 5일 수 있다.
- [0078] 하나의 예시에서 (B) 화합물에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 수소 원자(H)의 몰비(H/Si)는 0.2 내지 0.8 또는 0.3 내지 0.75일 수 있다. 상기 몰비를 0.2 또는 0.3 이상으로 조절하여, 조성물의 경화성을 우수하게 유지하고, 또한, 0.8 또는 0.75 이하로 조절하여, 균열 내성 및 내열충격성 등을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0079] 또한, (B) 화합물은 적어도 하나의 아릴기를 포함할 수 있고, 이에 따라 화학식 9에서 R 중 적어도 하나, 또는 화학식 10에서 R 중 적어도 하나는 아릴기일 수 있다. 이에 따라 경화물의 굴절률 및 경도 특성 등을 효과적으로 제어할 수 있다. 상기 아릴기는, (B) 화합물에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, 상기 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.5 내지 1.5 또는 0.5 내지 1.3이 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ar/Si)를 0.5 이상으로 조절하여, 경화물의 굴절률 및 경도 특성을 극대화할 수 있고, 또한 1.5 또는 1.3 이하로 조절하여, 조성물의 점도 및 내크랙 특성을 적절하게 유지할 수 있다.
- [0080] (B) 화합물은, 25℃에서의 점도가 0.1 cP 내지 100,000 cP, 0.1 cP 내지 10,000 cP, 0.1 cP 내지 1,000 cP 또는 0.1 cP 내지 300 cP일 수 있다. (B) 화합물이 상기와 같은 점도를 가지면, 조성물의 가공성 및 경화물의 경도 특성 등의 우수하게 유지할 수 있다.
- [0081] (B) 화합물은, 예를 들면, 2,000 미만, 1,000 미만 또는 800 미만의 분자량을 가질 수 있다. (B) 화합물의 분자량이 1,000 이상이면, 경화물의 강도가 떨어질 우려가 있다. (B) 화합물의 분자량의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 250일 수 있다. (B) 화합물의 경우, 분자량은 중량평균분자량이거나, 혹은 화합물의 통상적인 분자량을 의미할 수 있다.
- [0082] (B) 화합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 오가노폴리실록산의 제조에 통상적으로 공지된 방식을 적용하거나, 혹은 상기 (A) 오가노폴리실록산에 준하는 방식을 적용하여 제조할 수 있다.
- [0083] 하나의 예시에서 (B) 화합물의 함량은, 경화성 조성물에 포함되는 알케닐기의 양에 따라서 결정될 수 있다. 하나의 예시에서 상기 (B) 화합물은, 경화성 조성물에 포함되는 알케닐기(Ak) 전체에 대한 (B) 화합물에 포함되는 규소 원자에 결합한 수소 원자(H)의 몰비(H/Ak)가 0.5 내지 2.0 또는 0.7 내지 1.5가 되는 범위에서 선

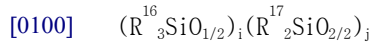
택될 수 있다. 상기 몰비(H/Ak)로 배합함으로써, 경화 전에 우수한 가공성과 작업성을 나타내고, 경화되어 뛰어난 균열 내성, 경도 특성, 내열 충격성 및 접착성을 나타내며, 가혹 조건에서의 백탁이나, 표면의 끈적임 등을 유발하지 않는 조성물을 제공할 수 있다. (B) 화합물의 함량은, 중량 비율로는, 예를 들면, (A) 화합물 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 500 중량부 또는 50 중량부 내지 400 중량부의 범위일 수 있다.

- [0084] 경화성 조성물은, (C) 가교 구조를 가지는 오가노폴리실록산을 추가로 포함할 수 있다.
- [0085] 본 명세서에서 용어 「가교 구조」의 오가노폴리실록산은, 구조 중에 T 단위 또는 통상 (SiO₂)로 표시되는 경우가 있는 소위 4관능성 실록산 단위(이하, 「Q 단위」라 호칭할 수 있다.) 중 적어도 하나의 단위를 포함하는 오가노폴리실록산으로서, 상기 부분 가교 구조의 오가노폴리실록산에는 해당하지 않는 오가노폴리실록산을 의미할 수 있다.
- [0086] 하나의 예시에서 상기 (C) 오가노폴리실록산은 하기 화학식 11의 평균 조성식으로 표시될 수 있다.
- [0087] [화학식 11]
- [0088] $(R_3SiO_{1/2})_d(R_2SiO_{2/2})_e(RSiO_{3/2})_f(SiO_{4/2})_g$
- [0089] 화학식 11에서 R은 각각 독립적으로 1가 탄화수소기이되, R 중 적어도 하나는 알케닐기이고, R 중 적어도 하나는 아릴기이며, d+e+f+g를 1로 환산하였을 때에 d는 0.05 내지 0.5이고, e는 0 내지 0.3이며, f는 0.6 내지 0.95이고, g는 0 내지 0.2이며, (d+e)/(d+e+f+g)는 0.2 내지 0.7이고, e/(e+f+g)는 0.3 이하이며, f/(f+g)는 0.8 이상이다.
- [0090] 화학식 11에서 R 중 하나 또는 2개 이상은 알케닐기일 수 있다. 하나의 예시에서 알케닐기는, 상기 (C) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 알케닐기(Ak)의 몰비(Ak/Si)가 0.05 내지 0.4 또는 0.05 내지 0.35가 되도록 하는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ak/Si)를 0.05 이상으로 조절하여, 반응성을 적절하게 유지하고, 미반응 성분이 경화물의 표면으로 배어나오는 현상을 방지할 수 있다. 또한, 상기 몰비(Ak/Si)를 0.4 또는 0.35 이하로 조절하여, 경화물의 경도 특성, 균열 내성 및 내열충격성 등을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0091] 화학식 11에서 R 중 하나 이상은 아릴기일 수 있다. 이에 따라 경화물의 굴절률 및 경도 특성 등을 효과적으로 제어할 수 있다. 아릴기는, (C) 오가노폴리실록산에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, 상기 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.5 내지 1.5 또는 0.5 내지 1.2가 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ar/Si)를 0.5 이상으로 조절하여, 경화물의 굴절률 및 경도 특성을 극대화할 수 있고, 또한 1.5 또는 1.2 이하로 조절하여, 조성물의 점도 및 내열 충격성 등도 적절하게 유지할 수 있다.
- [0092] 화학식 11의 평균 조성식에서 d, e, f 및 g는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, 그 총합을 1로 환산하면, d는 0.05 내지 0.5이며, e는 0 내지 0.3이고, f는 0.6 내지 0.95이며, g는 0 내지 0.2이다. 단, f 및 g는 동시에 0은 아니다. 경화물의 강도, 균열 내성 및 내열충격성을 극대화하기 위하여, 상기에서 (d+e)/(d+e+f+g)는 0.2 내지 0.7이며, e/(e+f+g)는 0.3 이하이고, f/(f+g)는 0.8 이상의 범위로 조절할 수 있다. 상기에서 e/(e+f+g)의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 e/(e+f+g)는 0을 초과할 수 있다. 또한, 상기에서 f/(f+g)의 상한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상한은, 1.0일 수 있다.
- [0093] (C) 오가노폴리실록산은, 25℃에서의 점도가 5,000 cP 이상 또는 10,000 cP 이상일 수 있고, 이에 따라 경화 전의 가공성과 경화 후의 경도 특성 등의 적절하게 유지할 수 있다.
- [0094] (C) 오가노폴리실록산은, 예를 들면, 800 내지 20,000 또는 800 내지 10,000의 분자량을 가질 수 있다. 분자량을 800 이상으로 조절하여, 경화 전의 성형성이나, 경화 후의 강도를 효과적으로 유지될 수 있고, 분자량을 20,000 또는 10,000 이하로 조절하여, 점도 등을 적절한 수준으로 유지할 수 있다.
- [0095] (C) 오가노폴리실록산을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 당업계에서 통상적으로 공지되어 있는 제조 방법을 적용하거나, 또는 상기 (A) 오가노폴리실록산의 제조와 유사한 방식을 적용할 수 있다.
- [0096] (C) 오가노폴리실록산은, 예를 들면, 상기 (A) 오가노폴리실록산 100 중량부에 대하여, 50 중량부 내지 1,000 중량부 또는 50 중량부 내지 700 중량부로 혼합될 수 있다. (C) 오가노폴리실록산의 중량 비율을 50 중량부 이상으로 조절하여, 경화물의 강도를 우수하게 유지하고, 또한 1000 중량부 또는 700 중량부 이하로 조절하여, 균열 내성 및 내열충격성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0097] 경화성 조성물은, 또한 (D) 선형 오가노폴리실록산을 추가로 포함할 수 있다. 상기에서 선형 오가노폴리실록

산은, 실록산 단위로서 D 단위 및 M 단위만을 포함하는 오가노폴리실록산을 의미할 수 있다.

[0098] 하나의 예시에서 상기 선형 오가노폴리실록산은 하기 화학식 12의 평균 조성식으로 표시될 수 있다.

[0099] [화학식 12]



[0101] 화학식 12에서, R¹⁶ 및 R¹⁷은 각각 독립적으로, 수소, 히드록시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 이소시아네이트기 또는 1가의 탄화수소기를 나타내며, 적어도 2개는 알케닐기이고, 적어도 1개는 아릴기이며, i+j를 1로 환산하였을 때, i는 0 내지 0.5이고, j는 0.5 내지 0.98이다.

[0102] 화학식 12에서 1가 탄화수소기의 구체적인 예는 화학식 1에서 기술한 바와 같다.

[0103] 화학식 12에서 R¹⁶ 및 R¹⁷ 중 2개 이상은 알케닐기이다. 하나의 예시에서 알케닐기는, 상기 화합물 (D)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한 상기 알케닐기(Ak)의 몰비(Ak/Si)가 0.02 내지 0.2 또는 0.02 내지 0.15가 되는 양으로 존재할 수 있다. 몰비(Ak/Si)를 0.02 이상으로 조절하여, 성분 (B)와의 반응성을 적절하게 유지하고, 미반응 성분이 경화물의 표면으로 배어나오는 현상을 방지할 수 있다. 또한, 상기 몰비(Ak/Si)를 0.2 이하로 조절하여, 경화물의 균열 내성을 우수하게 유지할 수 있다.

[0104] 또한, 상기 화학식 12에서 R¹⁶ 및 R¹⁷ 중 적어도 하나는 아릴기일 수 있다. 상기 아릴기는, 화합물 (D)에 포함되는 전체 규소 원자(Si)에 대한, 아릴기(Ar)의 몰비(Ar/Si)가 0.3 내지 1.3 또는 0.4 내지 1.3가 되는 양으로 존재할 수 있고, 예를 들면 0.6 내지 1.3이 되는 양으로 존재할 수 있다. 상기 몰비(Ar/Si)를 0.3 이상으로 조절하여, 경화물의 굴절률 및 경도 특성을 극대화할 수 있고, 또한 1.3 이하로 조절하여, 조성물의 점도 등도 적절하게 유지할 수 있다.

[0105] 화학식 12의 평균 조성식에서 i 및 j는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, 그 총합을 1로 환산하는 경우, i는 0 내지 0.5이고, j는 0.5 내지 0.98이다.

[0106] (D) 화합물은, 25°C에서 점도가 1,000 cP 내지 100,000 cP, 또는 1,000 cP 내지 50,000 cP일 수 있다. 이 범위에서 조성물의 경화 전의 가공성 내지는 작업성과 경화 후의 경도 특성 등을 우수하게 유지할 수 있다.

[0107] 또한, (D) 화합물은, 예를 들면, 1,000 내지 50,000 또는 1,000 내지 30,000의 분자량을 가질 수 있다. (D) 화합물의 분자량을 1,000 이상으로 조절하여, 점도가 적절하게 유지되고, 경화되어 우수한 강도 및 균열 내성을 가지는 조성물을 제공할 수 있다. 또한, (D) 화합물의 분자량을 50,000 이하로 조절하여, 조성물의 점도를 적절하게 유지하여, 작업성 및 가공성을 우수하게 유지할 수 있다.

[0108] (D) 화합물은, 예를 들면, (B) 성분에 대하여 기술한 것과 동일한 방식으로 제조할 수 있다.

[0109] 한편, 경화성 조성물 내에서 상기 (D) 성분의 배합 비율은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 조성물의 점도 등의 물성을 고려하여 적절한 비율로 배합될 수 있다.

[0110] 경화성 조성물은 입자, 예를 들면 무기 입자를 포함할 수 있다. 상기 무기 입자는 상기 조성물 또는 그 경화물의 굴절률과의 차이의 절대값이 0.1 이하가 되는 범위의 굴절률을 가질 수 있다.

[0111] 상기 입자는, 예를 들어, 상기 조성물 중에 형광체가 배합되는 경우, 경화 과정에서 상기 형광체가 침강하는 문제점을 방지할 수 있고, 또한 내열성, 방열성 균열 내성 등도 향상시켜, 전체적인 신뢰성을 개선할 수 있다. 또한, 상기 입자는 상기 범위의 굴절률을 가져서 상기와 같은 작용을 하면서도 조성물 또는 경화물의 투명도도 유지시켜서, 소자에 적용되는 경우 그 휘도를 향상시킬 수 있다.

[0112] 상기 입자로는, 상기 입자를 제외한 조성물 또는 그 경화물과의 굴절률의 차이의 절대값이 0.1 이하인 한 당 업계에서 사용되는 다양한 종류의 입자를 모두 사용할 수 있다. 상기 입자는, 상기 입자를 제외한 조성물 또는 그 경화물과의 굴절률의 차이의 절대값이 0.07 이하 또는 0.05 이하일 수 있다. 예를 들면, 실리카(SiO₂), 오르가노 실리카, 알루미늄, 알루미늄 실리카, 티타나, 지르코니아, 산화 세륨, 산화 하프늄, 오산화 니오브, 오산화 탄탈, 산화 인듐, 산화 주석, 산화 인듐 주석, 산화 아연, 규소, 황아연, 탄산칼슘, 황산 바륨, 알루미늄 실리케이트 또는 산화마그네슘 등이 예시될 수 있으며, 상기 입자는 다공성의 형태이거나, 혹은 중공 입자(hollow particle)의 형태일 수 있다.

- [0113] 상기 입자의 평균 입경은, 예를 들면, 1 nm 내지 50 μm 또는 2 nm 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 평균 입경을 1 nm 이상으로 하여, 입자를 조성물 또는 그 경화물 내에 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한 50 μm 이하로 하여, 입자의 분산을 효과적으로 수행하고, 또한 입자의 침강을 방지할 수 있다.
- [0114] 상기 입자는 상기 (A) 화합물 100 중량부 또는 (A) 화합물 및 (C) 화합물의 합계 중량 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 30 중량부 또는 0.2 중량부 내지 10 중량부로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 입자의 함량이 0.1 중량부 이상이며, 탁월한 형광체의 침강 억제 또는 소자의 신뢰성 향상 효과가 확보될 수 있고, 30 중량부 이하이면, 공정성이 우수하게 유지될 수 있다.
- [0115] 상기 조성물은, 히드로실릴화 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 히드로실릴화 촉매는, 전술한 (A) 화합물 및/또는 (C) 화합물의 알케닐기와 (B) 화합물의 귀소 원자 결합 수소 원자의 반응을 촉진하기 위해 사용될 수 있다. 히드로실릴화 촉매로는, 이 분야에서 공지된 통상의 성분을 모두 사용할 수 있다. 이와 같은 촉매의 예로는, 백금, 팔라듐 또는 로듐계 촉매 등을 들 수 있다. 본 출원에서는, 촉매 효율 등을 고려하여, 백금계 촉매를 사용할 수 있고, 이러한 촉매의 예로는 염화 백금산, 사염화 백금, 백금의 올레핀 착체, 백금의 알케닐 실록산 착체 또는 백금의 카보닐 착체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0116] 상기 히드로실릴화 촉매의 함량은, 소위 촉매량, 즉 촉매로서 작용할 수 있는 양으로 포함되는 한 특별히 제한되지 않는다. 통상적으로, 백금, 팔라듐 또는 로듐의 원자량을 기준으로 0.1 ppm 내지 500 ppm 또는 0.2 ppm 내지 100 ppm의 양으로 사용할 수 있다.
- [0117] 경화성 조성물은, 필요에 따라서, 2-메틸-3-부틴-2-올, 2-펜닐-3-1-부틴-2-올, 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐시클로테트라실록산 또는 에틸닐시클로헥산 등의 반응 억제제; 실리카, 알루미늄, 지르코니아 또는 티타니아 등의 무기 충전제; 폴리에테르 등과 병용될 수 있는 연무상 실리카 등의 요변성 부여제; 은, 구리 또는 알루미늄 등의 금속 분말이나, 각종 카본 소재 등과 같은 도전성 부여제; 안료 또는 염료 등의 색조 조정제 등의 첨가제를 일종 또는 이종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [0118] 하나의 예시에서 상기 경화성 조성물은 형광체를 추가로 포함할 수 있다. 이 경우 사용될 수 있는 형광체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 백색광을 구현하기 위하여 LED 패키지에 적용되는 통상적인 종류의 형광체가 사용될 수 있다.
- [0119] 본 출원은, 또한 반도체 소자에 관한 것이다. 예시적인 반도체 소자는, 상기 경화성 조성물의 경화물을 포함하는 봉지재에 의해 봉지된 것일 수 있다.
- [0120] 상기에서 봉지재로 봉지되는 반도체 소자로는, 다이오드, 트랜지스터, 사이리스터, 포토커플러, CCD, 고체상 화상 픽업 소자, 일체식 IC, 혼성 IC, LSI, VLSI 및 LED(Light Emitting Diode) 등이 예시될 수 있다.
- [0121] 하나의 예시에서 상기 반도체 소자는, 발광 다이오드일 수 있다.
- [0122] 상기 발광 다이오드로는, 예를 들면, 기판 상에 반도체 재료를 적층하여 형성한 발광 다이오드 등이 예시될 수 있다. 상기 반도체 재료로는, GaAs, GaP, GaAlAs, GaAsP, AlGaInP, GaN, InN, AlN, InGaAlN 또는 SiC 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 기판으로는, 사파이어, 스펀넬, SiC, Si, ZnO 또는 GaN 단결정 등이 예시될 수 있다.
- [0123] 또한, 발광 다이오드의 제조 시에는 필요에 따라서, 기판과 반도체 재료의 사이에 버퍼층을 형성할 수도 있다. 버퍼층으로는, GaN 또는 AlN 등이 사용될 수 있다. 기판상에서의 반도체 재료의 적층 방법은, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, MOCVD법, HDVPE법 또는 액상성장법 등을 사용할 수 있다. 또한, 발광 다이오드의 구조는, 예를 들면, MIS 접합, PN 접합, PIN 접합을 가지는 모노접합, 헤테로접합, 이중 헤테로 접합 등일 수 있다. 또한, 단일 또는 다중양자우물구조로 상기 발광 다이오드를 형성할 수 있다.
- [0124] 하나의 예시에서, 상기 발광 다이오드의 발광 파장은, 예를 들면, 250 nm 내지 550 nm, 300 nm 내지 500 nm 또는 330 nm 내지 470 nm일 수 있다. 상기 발광 파장은, 주발광 피크 파장을 의미할 수 있다. 발광 다이오드의 발광파장을 상기 범위로 설정함으로써, 보다 긴 수명으로, 에너지 효율이 높고, 색재현성이 높은 백색 발광 다이오드를 얻을 수 있다.
- [0125] 상기 발광 다이오드는, 상기 조성물을 사용하여 봉지될 수 있다. 또한 발광 다이오드의 봉지는 상기 조성물만으로 수행될 수 있고, 경우에 따라서는 다른 봉지재가 상기 조성물과 병용될 수 있다. 2종의 봉지재를 병용하는 경우, 상기 조성물을 사용한 봉지 후에, 그 주위를 다른 봉지재로 봉지할 수도 있고, 다른 봉지재로

먼저 봉지한 후, 그 주위를 상기 조성물로 봉지할 수도 있다. 다른 봉지재로는, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지, 우레아 수지, 이미드 수지 또는 유리 등을 들 수 있다.

[0126] 상기 조성물로 발광 다이오드를 봉지하는 방법으로는, 예를 들면, 몰드형 거푸집에 상기 조성물을 미리 주입하고, 거기에 발광 다이오드가 고정된 리드프레임 등을 침지시키고, 조성물을 경화시키는 방법, 발광 다이오드를 삽입한 거푸집 중에 조성물을 주입하고, 경화시키는 방법 등을 사용할 수 있다. 조성물을 주입하는 방법으로는, 디스펜서에 의한 주입, 트랜스퍼 성형 또는 사출성형 등이 예시될 수 있다. 또한, 그 외의 봉지 방법으로서, 조성물을 발광 다이오드 상에 적하, 공판인쇄, 스크린 인쇄 또는 마스크를 매개로 도포하고, 경화시키는 방법, 저부에 발광 다이오드를 배치한 컵 등에 조성물을 디스펜서 등에 의해 주입하고, 경화시키는 방법 등이 사용될 수 있다.

[0127] 또한, 상기 조성물은, 필요에 따라서, 발광 다이오드를 리드 단자나 패키지에 고정하는 다이본드재나, 발광 다이오드 상의 부동화(passivation)막 또는 패키지 기판 등으로도 이용될 수 있다.

[0128] 상기 조성물의 경화가 필요한 경우, 경화 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 60℃ 내지 200℃의 온도에서 10분 내지 5시간 동안 상기 조성물을 유지하여 수행하거나, 적정 온도 및 시간에서의 2단계 이상의 과정을 거쳐 단계적인 경화 공정을 진행할 수도 있다.

[0129] 봉지재의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 포탄형의 렌즈 형상, 판상 또는 박막상 등으로 구성할 수 있다.

[0130] 또한, 종래의 공지에 방법에 따라 발광 다이오드의 추가적인 성능 향상을 도모할 수 있다. 성능 향상의 방법으로서, 예를 들면, 발광 다이오드 배면에 광의 반사층 또는 집광층을 설치하는 방법, 보색 착색부를 저부에 형성하는 방법, 주발광 피크보다 단파장의 광을 흡수하는 층을 발광 다이오드 상에 설치하는 방법, 발광 다이오드를 봉지한 후 추가로 경질 재료로 몰딩하는 방법, 발광 다이오드를 관통홀에 삽입하여 고정하는 방법, 발광 다이오드를 플립칩 접속 등에 의해서 리드 부재 등과 접속하여 기판 방향으로부터 광을 취출하는 방법 등을 들 수 있다.

[0131] 상기 발광 다이오드는, 예를 들면, 액정 디스플레이(LCD; Liquid Crystal Display)의 백라이트, 조명 기구, 각종 센서, 프린터, 복사기 등의 광원, 차량용 계기 광원, 신호등, 표시등, 표시장치, 면상발광체의 광원, 디스플레이, 장식 또는 각종 라이트 등에 효과적으로 적용될 수 있다.

발명의 효과

[0132] 예시적인 경화성 조성물은, 우수한 가공성 및 작업성을 나타낸다. 또한, 상기 경화성 조성물은, 경화되면 탁월한 광추출 효율, 균열 내성, 경도, 내열 충격성 및 접착성을 나타낸다. 또한, 상기 조성물은, 가혹 조건에서도 장시간 동안 안정적인 내구 신뢰성을 나타내고, 백택 및 표면에서의 끈적임 등이 유발되지 않는 봉지재 등을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0133] 이하 본 출원에 따르는 실시예 및 본 출원에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명하나, 본 출원의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0134] 이하에서, 부호 Vi는 비닐기를 나타내고, 부호 Ph는 페닐기를 나타내며, 부호 Me는 메틸기를 나타내고, 부호 Ep는 에폭시기를 나타낸다.

[0135] 1. 오가노폴리실록산에 대한 ¹H-NMR 측정

[0136] 오가노폴리실록산에 대한 ¹H-NMR 분석은 다음의 조건에서 수행하였다.

[0137] <¹H-NMR 분석 내용>

[0138] 측정 기기: Varian Unity Inova 500MHz NMR

[0139] 사용 용매: acetone-d6

[0140] 측정 조건:

- [0141] Pulse sequence: s2pul
- [0142] Sweep width: 8012.8hz
- [0143] Acquisition time: 2.045 sec
- [0144] Delay time: 2 sec
- [0145] Pulse width: 45 degree pulse (8.10 usec)
- [0146] Number of scan: 16

[0147] **2. 오가노폴리실록산에 대한 산가 측정**

[0148] 톨루엔 500 mL, 이소프로필알코올(IPA) 495 mL 및 물(distilled water) 5 mL를 배합하여 측정용 용매를 제조하였다. 또한, 베이스 용매(base solution)로서 0.1 N의 농도의 KOH 용액(용매: 이소프로필 알코올(IPA))을 준비하고, 표지자(indicator)로는 알파-나프톨벤제인(alpha-naphtholbenzein)(pH: 0.8 ~ 8.2 yellow, 10.0 blue green)을 준비하였다. 이어서, 시료 약 1 내지 2 g을 채취하여 측정용 용매 6 g에 녹인 후에 표지자를 첨가한 후에 베이스 용매로 적정하였다. 적정 완료 시점에서 사용된 베이스 용매의 양으로 산가(acid value)를 mg KOH/g의 단위로 구하였다.

[0149] **3. 소자 특성 평가**

[0150] 폴리프탈아미드(PPA)로 제조된 3017 LED 패키지를 사용하여 소자 특성을 평가한다. 구체적으로, 폴리프탈아미드 컵 내에 경화성 조성물을 디스펜싱하고, 70℃에서 1 시간 동안 유지한 후, 다시 150℃에서 1 시간 동안 유지하여 경화시켜, 표면 실장형 LED를 제조한다.

[0151] 그 후, 하기 제시된 방법에 따라 열충격 테스트와 장기 신뢰성 테스트를 진행한다.

[0152] **(1) 열충격 테스트**

[0153] 제조된 LED를 -40℃에서 30분 동안 유지하고, 다시 100℃에서 30분 동안 유지하는 것을 1 사이클로 하여, 상기를 50회, 즉 50 사이클 반복한 후에 실온에서 유지하여, 박리 상태를 조사하여 내열충격성을 평가한다. 평가 시에는 동일 경화성 조성물로 제조된 LED 10개에 대하여 각각 상기와 같은 시험을 하고, 박리된 LED의 수를 하기 표 1에 기재하였다.

[0154] **(2) 장기 신뢰성 테스트**

[0155] 제조된 LED를 85℃ 및 85% 상대 습도의 조건에서 유지한 상태로 20 mA의 전류를 흘리면서 300 시간 동안 동작시킨다. 이어서, 동작 전의 초기 휘도 대비 상기 동작 후의 후기 휘도의 감소율을 측정하고, 하기 기준에 따라서 평가한다.

[0156] <평가 기준>

[0157] ○: 초기 휘도 대비 휘도 감소율이 10% 이하

[0158] ×: 초기 휘도 대비 휘도 감소율이 10% 초과

[0159] **합성예 1.**

[0160] 옥타메틸시클로테트라실록산(octamethylcyclotetrasiloxane) 60.00 g, 옥타페닐시클로테트라실록산(octaphenylcyclotetrasiloxane) 106.96 g, 옥타페닐-POSS(octaphenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane) 10.0g 옥타글리시딜-POSS(octaglycidyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane) 21.0g 및 디비닐테트라메틸디실록산(divinyltetramethyldisiloxane) 12.56 g을 혼합하고, 상기 혼합물에 촉매로서 테트라메틸암모늄 히드록시드(TMAH; tetramethylammonium hydroxide) 0.63 mL를 배합하였다. 그 후, 상기 촉매가

배합된 혼합물을 115℃의 온도에서 반응시켜서, 하기 화학식 C로 표시되는 투명한 오일 형태의 폴리실록산을 수득하였다. 상기 폴리실록산의 25℃에서의 점도는 20,000 cP였고, 분자량은 약 5,400이었다. 또한, ¹H-NMR로 측정되는 스펙트럼 상에서 알콕시기로부터 유래되는 피크는 관찰되지 않았으며, 산가는 약 0.006 mg KOH/g으로 측정되었다.

[0161] [화학식 C]

[0162] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{22}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{15}[\text{PhSiO}_{3/2}]_2[\text{EpSiO}_{3/2}]_4$

[0163] **합성예 2.**

[0164] 옥타메틸시클로테트라실록산 및 옥타페닐시클로테트라실록산을 사용하지 않고, 그 대신 테트라메틸테트라페닐시클로테트라실록산(tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxane) 183.71 g을 배합하고, 디비닐테트라메틸디실록산의 배합량을 12.10 g으로 변경한 것을 제외하고는, 합성예 3과 동일한 방식으로 폴리실록산을 합성하였다. 상기 폴리실록산은, 하기 화학식 H로 표시되고, 투명한 오일 형태였다. 상기 폴리실록산의 25℃에서의 점도는 18,800 cP였고, 분자량은 약 4,300이었다. 또한, ¹H-NMR로 측정되는 스펙트럼 상에서 알콕시기로부터 유래되는 피크는 관찰되지 않았으며, 산가는 약 0.008 mg KOH/g으로 측정되었다.

[0165] [화학식 H]

[0166] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{MePhSiO}_{2/2}]_{32}[\text{PhSiO}_{3/2}]_4[\text{EpSiO}_{3/2}]_4$

[0167] **실시예 1.**

[0168] 합성예 1에서 제조된 오가노폴리실록산(A)에 공지의 방식으로 합성한 것으로서, 각각 하기의 화학식 G 내지 H로 표시되는 화합물을 혼합하여, 히드로실릴화 반응에 의해 경화할 수 있는 경화성 조성물을 제조하였다(배합량: 오가노폴리실록산(A): 25 g, 화학식 G의 화합물: 50 g, 화학식 H의 화합물: 18 g). 이어서 상기 조성물에 Pt(0)의 함량이 2 ppm이 되도록 촉매 (Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)를 배합하고, 균일하게 혼합한 후 탈포기로 기포를 제거하여 경화성 조성물을 제조하였다.

[0169] [화학식 G]

[0170] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})(\text{PhSiO}_{3/2})_{3.5}$

[0171] [화학식 H]

[0172] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.2}$

[0173] **실시예 2.**

[0174] 합성예 2에서 제조된 오가노폴리실록산(B)에 공지의 방식으로 합성한 것으로서, 하기 화학식 I 및 J로 표시되는 화합물을 혼합하여, 히드로실릴화 반응에 의해 경화할 수 있는 경화성 조성물을 제조하였다(배합량: 오가노폴리실록산(B): 25 g, 화학식 I의 화합물: 50 g, 화학식 J의 화합물: 18 g). 이어서 상기 조성물에 Pt(0)의 함량이 2 ppm이 되도록 촉매 (Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)를 배합하고, 균일하게 혼합한 후 탈포기로 기포를 제거하여 경화성 조성물을 제조하였다.

[0175] [화학식 I]

[0176] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})(\text{PhSiO}_{3/2})_{3.5}$

[0177] [화학식 J]

[0178] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.2}$

[0179] **비교예 1.**

[0180] 오가노폴리실록산(A)를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 경화성 조성물을 제조하였다.

[0181] **비교예 2.**

[0182] 오가노폴리실록산(A) 대신에 하기 화학식 P의 오가노폴리실록산을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 경화성 조성물을 제조하였다.

[0183] [화학식 P]

[0184] $[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[Me_2SiO_{2/2}]_{22}[Ph_2SiO_{2/2}]_{15}[PhSiO_{3/2}]_2$

[0185] **비교예 3**

[0186] 오가노폴리실록산(B) 대신에 하기 화학식 Q의 오가노폴리실록산을 사용한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 경화성 조성물을 제조 하였다.

[0187] [화학식 P]

[0188] $[ViMe_2SiO_{1/2}]_2[MePhSiO_{2/2}]_{32}$

[0189]
[0190] 상기 각 경화성 조성물에 대하여 측정한 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	열충격 특성	신뢰성
실시예1	0/10	○
실시예2	0/10	○
비교예1	8/10	×
비교예2	9/10	×
비교예3	7/10	×