

폴리실라잔 가교제를 이용한 LED 에폭시 봉지재의 경화와 열 안정성 연구

박용해 · 김진권[†]

국립공주대학교 화학과

(2015년 2월 9일 접수, 2015년 4월 23일 수정, 2015년 5월 15일 채택)

Curing and Heat Stability of Epoxy Encapsulants with Polysilazane Cross-linking Agent

Longhai Piao and Jin Kwon Kim[†]

Department of Chemistry, Kongju National University, 182 Shinkwan-dong, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received February 9, 2015; Revised April 23, 2015; Accepted May 15, 2015)

초록: 본 연구에서는 에폭시 그룹과 가교반응하는 폴리실라잔 가교제를 이용하여 LED용 비스페놀 A 에폭시 봉지재와 실리콘-에폭시 봉지재를 경화시키고 열 안정성을 연구하였다. 비스페놀 A 에폭시 봉지재는 열 안정성이 높은 실리콘 기반의 반응성 폴리실라잔 가교제를 사용함으로써 기존의 저분자 유기 가교제를 사용할 때에 비해 월등히 높은 열 안정성을 보였고, 실리콘-에폭시 봉지재는 실리콘 함량의 저하 없이 경화시킴으로써 높은 열 안정성을 유지하는데 도움이 되었다. 또한 실리콘 봉지재의 굴절률이 낮은 단점을 보완하기 위해 굴절률이 높은 TiO₂ 나노입자와 실리콘-에폭시, 폴리실라잔 복합체를 형성하여 입자함량이 굴절률에 미치는 영향을 연구하였다.

Abstract: Bisphenol A epoxy and silicone-epoxy LED encapsulants were cured by using polysilazane cross-linking agents, which could be used to initiate the ring-opening polymerization of epoxy group, and the heat stabilities of the encapsulants were examined. Bisphenol A epoxy encapsulants cured by polysilazane showed better heat stability than that with conventional organic cross-linking agents due to the superior heat stability of silicon-based polysilazane cross-linking agent. Silicone-epoxy encapsulants also presented excellent heat stability owing to the high silicon content of polysilazane cross-linking agent. In order to increase the refractive index of the silicone-epoxy encapsulants, TiO₂ nanoparticles were dispersed in the silicone-epoxy and cured by polysilazane. The relationship between the refractive index and the TiO₂ content was investigated.

Keywords: polysilazane, encapsulation, light-emitting diode, epoxy resin.

서론

LED(light-emitting diode)는 기존 광원대비 높은 에너지효율과 긴 수명, 짧은 응답시간, 친환경 등의 우수한 특성을 가지고 있어 차세대 광원으로 주목받고 있다. LED용 봉지재는 LED 칩을 외부환경으로부터 보호하고 전기적으로 절연시켜 주며 발생된 빛을 효율적으로 방출시키는 기능을 수행한다.¹⁻⁵

LED용 봉지재는 크게 에폭시수지 계열과 실리콘수지 계열 두 가지로 나눈다. 에폭시 봉지재는 저렴한 가격과 월등히 높은 생산성으로 인해 널리 이용되어 왔다. 특히 비스페놀 A형 방향족 에폭시 봉지재는 우수한 접착성, 전기적, 기계적 성질

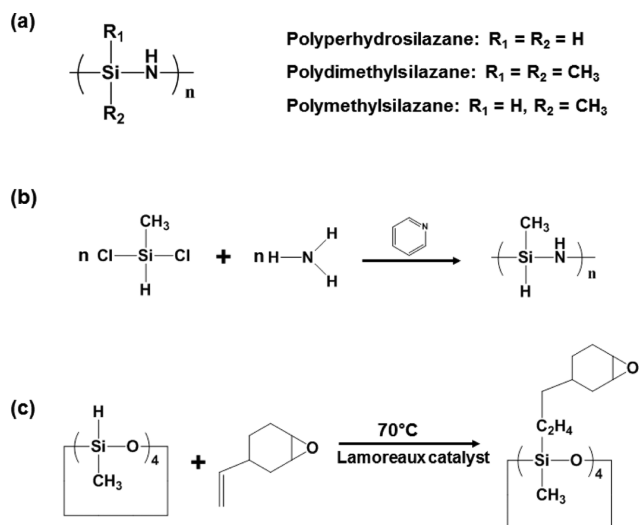
및 상대적으로 높은 굴절률로 인해 현재까지 폭넓게 사용되고 있다.² 그러나 비스페놀 A형 방향족 에폭시 봉지재는 열과 자외선에 약하여 고출력 백색 LED에서 변색 열화되는 문제를 갖고 있다.³

반면, 실리콘 봉지재는 열 안정성이 좋고 자외선에 강하며 내습성과 난연성이 우수하여 장시간 사용에도 황변과 투과율 저하 등의 물성변화가 일어나지 않는다.⁴ 그러나 실리콘 봉지재는 열안정성과 내광성이 뛰어난 반면 비스페놀 A형 방향족 에폭시 봉지재에 비해 굴절률이 낮은 단점을 가지고 있다.⁵ 특히 메틸치환기 실리콘 봉지재는 1.41 정도의 낮은 굴절률을 가져 칩과 봉지재 계면의 반사율이 높아 광추출 효율이 낮다. 페닐계 실리콘은 1.55 정도의 높은 굴절률을 가지지만 내열 변색성이라는 점에서는 메틸계 실리콘보다 성능이 떨어진다. 때문에 10 nm 미만의 투명하고 굴절률이 높은 ZrO₂, Y₂O₃, La₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂ 등 나노입자를 첨가하여 실리콘 봉

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jkim@kongju.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



Scheme 1. (a) Structures of polysilazanes; (b) polymerization scheme for polymethylsilazane; (c) synthesis of silicone-epoxy precursor.

지재의 굴절률을 높이는 방법이 가장 보편적으로 쓰이고 있다.⁶

LED에 적용되는 실리콘 봉지재는 일반적으로 액상의 지방족 불포화기와 수소화 규소 작용기를 가진 실리콘 고분자 전구체를 백금 촉매를 이용한 히드로시릴화 가교반응을 통해 경화시킨다. 최근 이러한 히드로시릴화 가교반응을 이용하지 않고 에폭시 그룹의 개환반응을 통해 경화되는 실리콘-에폭시 LED 용 봉지재가 개발되어 각광을 받고 있다.⁷⁻⁹ 실리콘-에폭시 봉지재는 고리형 실리콘 화합물에 에폭시 반응기를 화학반응을 통해 부착한 것으로 기존의 비스페놀 A 에폭시 봉지재와 동일한 방법으로 경화시킬 수 있어 고가의 백금 촉매를 사용하지 않아도 되고, 또 일부 환경에서 백금촉매가 비활성화되는 문제를 해결할 수 있다. 하지만, 저분자량 에폭시 용 가교제를 사용하다 보니 실리콘 함량의 저하로 인한 열안정성이 감소하는 현상이 보고된 바 있다.¹⁰

폴리실라잔은 실리콘 화합물의 일종으로 Si-N 결합 골격을 갖는 고분자로 Scheme 1(a)와 같은 구조를 가지고 있으며, Si 원자 사이의 -NH- 작용기는 에폭시 작용기를 개환 중합시킨다. 또한 폴리실라잔은 에폭시-실리콘 봉지재와 구조적으로 닮아서 상용성이 좋고 경화반응 시 실리콘 함량의 저하가 없으므로 우수한 성능의 봉지재 합성이 가능하다.

본 연구에서는 폴리실라잔을 가교제로 사용하여 비스페놀 A 에폭시 봉지재와 실리콘-에폭시 봉지재를 경화시킴으로써 열안정성이 우수한 비스페놀 A 에폭시 봉지재와 실리콘-에폭시 봉지재를 개발하려 한다. 나아가 실리콘 봉지재의 굴절률이 낮은 문제를 해결하기 위해 굴절률이 높은 TiO₂ 나노입자를 첨가하여 유-무기 복합체를 형성하고 나노입자 함량이 굴절률에 미치는 영향도 연구하였다.

실 험

재료와 측정방법. 무수 피리딘, dichloromethylsilane, 무수 자이렌, 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane, 4-vinyl-1-cyclohexane-1,2-epoxide, lamoreaux 촉매, 2-mercaptobenzothiazole, bisphenol A diglycidyl ether(epoxy), 1-(2-aminoethyl)piperazine(AEP)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 3 nm TiO₂ 메탄올 용액(3.3±0.4 nm, 25 wt%)은 Ditto technology, Korea에서 구입하였다. 화합물의 적외선 분석은 Nicolet(USA) 5700 FTIR 분광광도계를 사용하여 수행하였고, 봉지재의 투광도는 X-ma 2000 UV-vis 분광광도계(Human Corp., Korea)를 이용하여 550 nm 파장에서 측정하였으며 굴절률은 아베굴절계를 이용하여 측정하였다. 표면경도는 shore 경도계를 이용하여 측정하였다. 입도분석은 Microtrac사의 Nanotrac 150기를 이용하여 측정하였다.

폴리실라잔 합성. 2 L 3구 둥근플라스크에 무수 피리딘 1 L를 주사기를 이용하여 주입하고 기계식 교반기를 이용하여 400 rpm으로 교반한다. 플라스크의 온도를 -10~ 0 °C로 유지하면서 dichloromethylsilane 100 mL를 천천히 주입하고 흰색 고체가 더 생기지 않을 때까지 4시간 정도 교반한다. 냉각상태에서 암모니아 가스를 20 g 정도 주입한 후 실온에서 16시간 반응시킨다. 반응이 끝난 후 필터로 흰색 고체를 걸러내고 pyridine을 증류를 통해 제거하고 무수 자이렌으로 희석시킨다.

실리콘-에폭시 합성. 3구 둥근플라스크를 질소 분위기로 만든 후 무수 톨루엔 20 mL, 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane 24.4 mL, 4-vinyl-1-cyclohexane-1,2-epoxide 54.79 mL, lamoreaux 촉매 한 방울을 넣고 600 rpm으로 교반하며 70 °C에서 2시간 반응시킨다. 반응이 끝나면 0.005 g의 2-mercaptobenzothiazole을 첨가하여 lamoreaux 촉매를 비활성화시키고 회전 중발기를 이용하여 톨루엔을 제거한다.

봉지재 경화와 열안정성 측정. 슬라이드 글라스를 헥산, 아세톤, 아이소프로필 알코올로 깨끗하게 세척한 후 trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane이 소량 담긴 vial을 desiccator에 넣고 진공 펌프를 이용하여 감압한다. 감압상태에서 15분 반응시키면 trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane이 기화되면서 trichlorosilane 작용기가 slide glass 표면의 -OH 그룹과 반응한다.

에폭시 전구체, 폴리실라잔을 일정한 질량비로 섞고 진공 펌프를 이용하여 기포와 용매를 제거하고 핫 플레이트를 이용하여 표면개질한 커버 글라스 위에서 120 °C에서 3시간 가열하여 경화시킨다. 비교를 위해 AEP를 이용하여 bisphenol A diglycidyl ether 봉지재를 90 °C에서 1시간 가열하여 경화시켰다. 경화된 봉지재는 커버 글라스에서 분리한 후 열안정성 분석을 위해 190 °C 혹은 150 °C에서 1시간 열화시키고 전, 후의 투광도의 변화를 비교한다.

TiO₂ 나노입자 표면개질. TiO₂/MeOH(25 wt%)용액 4 g에 무수 MeOH 50 mL를 주입하고 1000 rpm으로 교반하면서 촉매로 작용할 HCl 1~2 방울을 첨가한다. Trimethoxyoctylsilane 0.6 mL 혹은 trimethoxyoctylsilane 0.3 mL와 (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane 0.3 mL 혼합물을 anhydrous toluene 50 mL에 희석시켜 주사기를 통해 상기 반응액에 주입한다. 40 °C에서 16시간 반응 후 진공펌프를 이용하여 과량의 MeOH와 톨루엔을 제거하여 TiO₂ 함량을 높인다.

TiO₂/실리콘 에폭시 복합체 형성. Vial에 실리콘-에폭시와 폴리실라잔, 표면개질된 TiO₂를 일정 질량비로 섞는다. 진공펌프를 이용하여 기포와 용매를 제거하고 핫 플레이트를 이용하여 표면개질한 커버 글라스 위에서 120 °C에서 3시간 가열하여 경화시킨다.

결과 및 토론

폴리실라잔은 Si 원자의 치환기 종류에 따라 폴리퍼하이드로실라잔과 폴리메틸실라잔, 폴리디메틸실라잔으로 나눈다(Scheme 1(a)). 본 연구에서는 폴리메틸실라잔을 사용하였고 이는 dichloromethylsilane과 암모니아의 축합중합반응을 통해 합성하였다(Scheme 1(b)). 초기 생성물은 대부분 고리형 올리고머 형태를 이루는 것으로 알려져 있으며 염기를 첨가하면 고리들이 연결된 고분자를 형성한다.¹¹

Figure 1(a)은 합성한 폴리메틸실라잔의 IR 스펙트럼으로 3406과 2959 cm⁻¹에서 N-H 신축진동 피크가 나타나고, 특징적인 Si-H 신축진동 피크가 2100 cm⁻¹에서 나타나며, 1250 cm⁻¹의 피크는 Si-C의 신축진동에 의한 것으로 폴리메틸실라잔이 합성되었음을 확인할 수 있다.

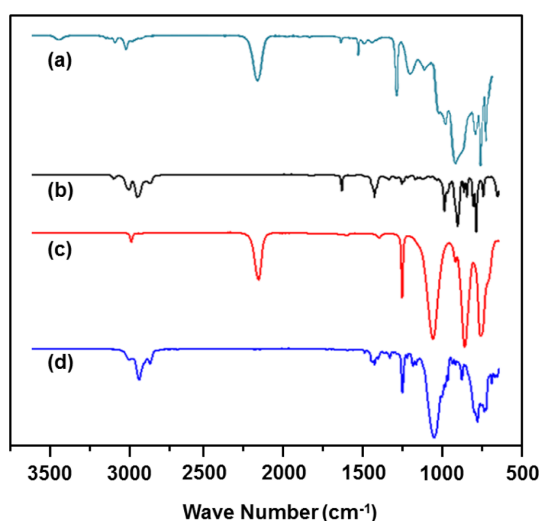


Figure 1. IR spectra for (a) polymethylsilazane; (b) 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane; (c) 4-vinyl-1-cyclohexane-1,2-epoxide; (d) silicone-epoxy.

실리콘-에폭시 전구체는 고리형 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane의 Si-H 작용기와 4-vinyl-1-cyclohexane 1,2-epoxide 이중결합의 히드로시틸화 반응을 통해 합성하였다.¹² (Scheme 1(c)). Figure 1(b), (c), (d)는 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane과 4-vinyl-1-cyclohexane-1,2-epoxide 및 합성한 실리콘-에폭시 전구체의 IR 스펙트럼을 비교한 것으로, 합성된 실리콘-에폭시의 스펙트럼에서 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane의 특징적인 Si-H 피크(2100 cm⁻¹)와 4-vinyl-1-cyclohexane-1,2-epoxide의 이중결합 피크(1680 cm⁻¹)가 반응 후 사라짐을 확인하였고, 또 2850 cm⁻¹ 위치에서 새로운 메틸렌 피크가 나타나 실리콘-에폭시 전구체가 합성되었음을 확인하였다.

실리콘-에폭시 전구체와 비스페놀 A 에폭시를 폴리실라잔 가교제를 이용하여 경화시키면 Figure 2와 같은 투명한 봉지재가 형성된다. 폴리실라잔은 산소가 포함된 화합물을 만나면 Si-N 결합이 끊어지면서 Si-O-R 또는 Si-O-Si 결합을 쉽게 생성한다. 이는 비공유전자쌍을 더 많이 가진 산소가 친핵성 치환반응을 더 잘 일으켜 Si-N 결합이 끊어지고 새로운 Si-O 결합이 쉽게 생기기 때문이다.¹³

Figure 3은 폴리실라잔 경화제로 에폭시-실리콘을 경화시킨 후의 IR 스펙트럼(Figure 3(a))과 비스페놀 A 에폭시 경화 전(Figure 3(b)), 후(Figure 3(c))의 IR 스펙트럼을 비교한 것이다. 경화 후 실리콘-에폭시 봉지재와 비스페놀 A 에폭시의 IR 스펙트럼에서 보듯이 폴리실라잔의 특징적인 Si-H의 2100 cm⁻¹ 피크가 나타남을 확인하였고, 이는 폴리실라잔의 반응성을 이용하여 에폭시 작용기를 개환 중합하여 비스페놀 A 에폭시 혹은 실리콘-에폭시를 경화시킴을 확인하였다.

폴리실라잔 가교제가 실리콘-에폭시 봉지재와 비스페놀 A 에폭시 봉지재의 광학적 특성과 열안정성에 미치는 영향을 연구하기 위해 Table 1과 같은 비율로 실리콘-에폭시 전구체와 비스페놀 A 에폭시를 폴리실라잔을 이용하여 경화시키고 광학적 특성과 열 안정성을 측정하였다. 비교를 위해 비스페놀 A 에폭시를 저분자량 AEP 가교제로 경화시킨 시료의 광학적 특성과 열 안정성을 측정하였다.

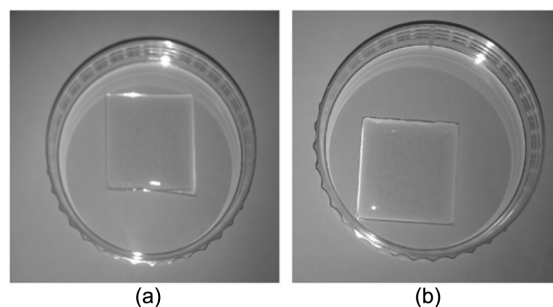


Figure 2. Images for (a) cured epoxy; (b) silicone-epoxy with polysilazane cross-linker.

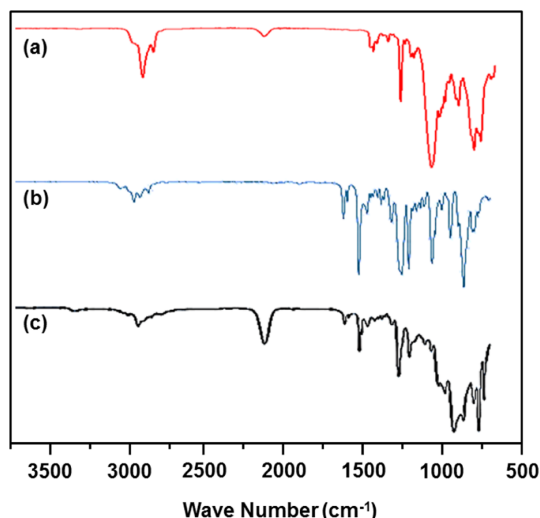


Figure 3. IR spectra for (a) cured silicone-epoxy; (b) bisphenol A epoxy; (c) cured bisphenol A epoxy encapsulant.

Table 1과 Figure 4로부터 폴리실라잔으로 경화시킨 실리콘-에폭시와 비스페놀 A 봉지재는 높은 투과도를 가짐을 알았다. 굴절률은 비스페놀 A 봉지재를 폴리실라잔으로 가교시킨 샘플이 1.51로 AEP 가교제를 사용했을 때의 굴절률 1.54에 비해 약간 감소한다. 실리콘-에폭시 봉지재의 경우 굴절률은 1.43, 1.45로 낮은 편이나 폴리실라잔 함량이 증가함에 따라 굴절률도 소폭 증가하였다. 이는 폴리실라잔이 반응 중 일부가 SiO_2 나노입자로 바뀌어 굴절률이 증가한 것으로 예측된다.

봉지재의 열 안정성을 측정하기 위해 샘플을 190°C (비스페놀 A 에폭의 경우 190°C 에서 황변현상이 너무 심하므로 150°C 에서도 측정)에서 1시간 동안 열화시키고 전, 후의 UV-vis 흡광 스펙트럼을 비교하였다(Figure 4). 실리콘-에폭시를 폴리실라잔 가교제로 경화시킨 샘플 1(Figure 4(a))과 2(Figure 4(b))는 190°C 로 열처리 전, 후에 흡광도에 큰 변화가 없었고 우수한 열 안정성을 보였다. 비스페놀 A 에폭시를 폴리실라잔으로 경화시킨 샘플 3은 150°C 로 열화시키면 투과율이 90.6%에서 82.6%로 감소하고 190°C 로 열처리하면 51.2%로 큰 폭으로 낮아진다. 하지만, 이는 AEP 경화제를 사

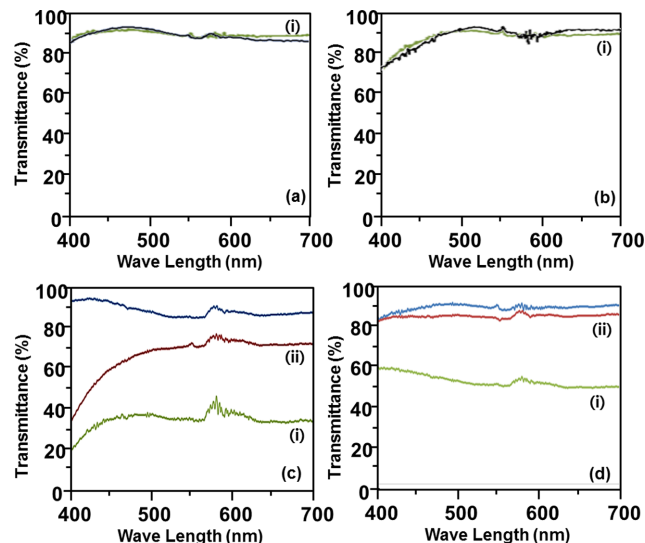


Figure 4. UV-vis spectra for (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4 and after heat treatment at 190°C (green(i)) and 150°C (red(ii)) for 1 h.

용한 샘플 4가 150°C 에서 87.2%에서 70.5%로, 190°C 에서 33.5%로 감소한 것에 비해서 훨씬 향상된 열 안정성을 보였다. 이상 실험을 통해 폴리실라잔은 에폭시계 봉지재의 경화제로 사용 가능하고, 일반 저분자량 유기 경화제를 사용한 샘플에 비해 열 안정성이 훨씬 뛰어났다.

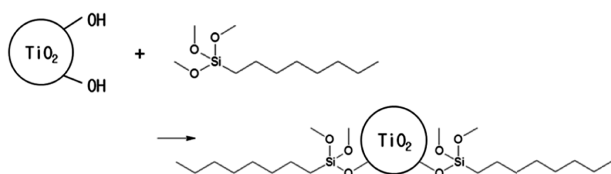
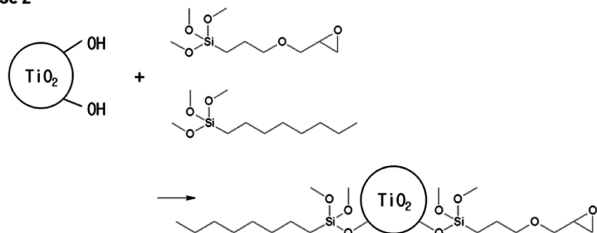
실리콘 봉지재의 경우 에폭시 기반 봉지재에 비해 열 안정성이 훨씬 뛰어나지만 굴절률이 낮은 단점을 갖고 있다. 본 논문에서는 이 문제를 해결하기 위해 투명하고 2.5~2.7 정도로 높은 굴절률을 갖는 TiO_2 나노입자와 실리콘-에폭시, 폴리실라잔을 이용하여 유기 복합체를 형성하고 TiO_2 나노입자가 봉지재의 기계적 물성과 굴절률에 미치는 영향을 연구하였다.

TiO_2 나노입자의 경우 표면이 친수성이기 때문에 소수성의 실리콘 기반 봉지재에 분산되지 않는다. 때문에 TiO_2 나노입자의 표면개질을 통하여 실리콘 기반 봉지재에 잘 분산되도록 하였다. TiO_2 나노입자 표면의 -OH group과 R-Si(OR)_3 의 구조를 갖는 실록산 커플링제와의 반응으로 표면에 특정한 작용기를 추가하는 표면개질 연구가 널리 행해지고 있다.¹⁴⁻¹⁶

Table 1. Optical Properties and Heat Stability of Silicone-epoxy and Bisphenol A Epoxy with Polysilazane Cross-linker

No.	Silicone-epoxy (wt%)	Bisphenol A epoxy (wt%)	Polysilazane (wt%)	AEP (wt%)	Refractive index	Refractive index ^b	Transmittance (%)	Transmittance (%) ^b
1	75		25		1.45	1.45	90.6	90.4
2	95		5		1.43	1.43	92.2	92.0
3		50	50		1.51	1.51 ^a	90.6	51.2 (82.6) ^a
4		99		1	1.54	-	87.2	33.5 (70.5) ^a

^aafter heat treatment at 150°C for 1 h. ^bafter heat treatment at 190°C for 1 h.

Case 1

Case 2

Scheme 2. Surface modification of TiO_2 nanoparticle.

또한 유기 복합체를 형성할 때 표면개질을 통해 고분자 기질 중에 잘 분산되게 하는 것도 중요하지만, 무기물 표면에 고분자와 반응하는 작용기를 부착하여 복합체를 형성하면 훨씬 뛰어난 기계적 물성을 가진 복합체를 형성한다는 연구도 많이 알려져 있다.

그러므로 본 연구에서는 장쇄 알킬기를 가진 trimethoxyoctylsilane으로 표면개질한 TiO_2 나노입자(Case 1)와 개환 중합이 가능한 에폭시 그룹을 가진 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane와 trimethoxyoctylsilane으로 표면개질한 TiO_2 나노입자(Case 2)를 이용하여 실리콘-에폭시, 폴리실라잔과 복합체를 형성하고 물성을 비교하였다(Scheme 2와 Table 2).

TiO_2 나노입자의 크기는 표면개질 전의 3.3 ± 0.4 nm에서 8.1 ± 2.2 nm로 커졌고 이는 표면개질 과정에 일부 aggregation이 일어났음을 의미한다.

Table 2에서 보듯이 TiO_2 나노입자를 첨가하지 않은 샘플의 표면경도는 TiO_2 나노입자와 복합체를 형성한 샘플보다 훨씬 낮다. 투과도는 TiO_2 나노입자를 첨가하여도 크게 저하되지 않았는데 이는 표면개질을 통해 나노입자가 봉지재 내부에 잘 분산되었기 때문이다. 또한 표면을 에폭시그룹으로 코팅한 TiO_2 나노입자를 이용하여 형성한 복합체의 표면경도는 73으로 측정되었는데 이는 장쇄 알킬기로만 표면개질된 TiO_2 를 이용한 복합체의 표면경도는 56보다 크게 향상된 값이다. 투과도와 굴절률 역시 trimethoxyoctylsilane과 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane으로 표면개질한 시료의 성능이 미세하나마 더 우수한 것으로 관찰되었다. 이는 나노입자 표면에 반응성을 가진 작용기가 나노입자와 고분자 기질 사이의 결합력을 증가시켜 기계적 물성이 더 우수한 복합체를 형성하기 때문이다.

Table 3은 trimethoxyoctylsilane과 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane으로 표면개질한 TiO_2 나노입자와 실리콘-에폭시, 폴리실라잔 복합체의 굴절률이 TiO_2 나노입자 함량에 따른 변화를 보였다. 복합체의 굴절률은 TiO_2 나노입자의 함량이 0%에서 1%로 증가 시 1.44에서 1.60으로 큰 폭으로 증가한다. 투과도는 TiO_2 나노입자 함량에 따라 큰 변화가 없고 높은 투명성을 유지한다. 열적 안정성도 우수해서 190 °C에서 1시간 열처리 후 투과도나 굴절률 변화가 미미하다.

위 결과로부터 표면개질한 TiO_2 를 이용하여 복합체를 형성하면 표면경도와 굴절률을 크게 향상시켜 고성능 LED용 봉지재로서의 응용성을 높일 수 있다.

Table 2. Hardness and Optical Properties TiO_2 Nanoparticle/Silicone-epoxy/Polysilazane Composites

	Hardness			Transmittance (%)	Refractive index
	1 h	2 h	3 h		
No TiO_2	27	35	39	92.1	1.44
Case 1 ^a	35	40	56	91.3	1.59
Case 2 ^a	45	65	73	91.6	1.60

^aThe wt% of TiO_2 nanoparticle, silicone-epoxy and polysilazane was 1%, 10% and 89%, respectively.

Table 3. Optical Properties of TiO_2 , Silicone-epoxy, Polysilazane Composites

Silicone-epoxy (g)	Polysilazane (g)	TiO_2 (g)	Refractive index	Refractive index ^a	Transmittance (%)	Transmittance (%) ^a
1	0.1	0	1.44	1.44	92.1	91.5
1	0.1	0.005	1.50	1.50	91.0	90.8
1	0.1	0.075	1.56	1.56	90.6	90.5
1	0.1	0.01	1.60	1.60	91.6	91.1

^aAfter heat treatment at 190 °C for 1 h.

결 론

본 연구에서는 폴리실라잔이 에폭시 그룹과 가교반응을 통해 LED용 비스페놀 A 봉지재와 실리콘-에폭시 봉지재를 경화시켰으며, 이를 통해 이들 봉지재의 물성을 향상시키는 것을 확인하였다. 비스페놀 A 에폭시 봉지재는 열 안정성이 높은 실리콘 기반의 반응성 폴리실라잔 가교제로 경화됨으로써 기존의 저분자 유기 가교제를 사용할 때에 비해 월등히 높은 열 안정성을 보였고 실리콘-에폭시 봉지재는 실리콘 함량의 저하 없이 경화시킴으로써 높은 열 안정성을 유지하는데 도움이 되었다. 또한 실리콘 봉지재의 굴절률이 낮은 단점을 보완하기 위해 굴절률이 높은 TiO_2 나노입자, 실리콘-에폭시, 폴리실라잔 복합체를 형성하여 최고 1.60의 굴절률을 달성하였다. 에폭시 작용기를 가진 실록산으로 TiO_2 나노입자를 표면개질하여 나노입자와 고분자 기질 사이의 결합력을 증가시키고 기계적 물성이 좋은 복합체를 형성하였다.

감사의 글: 이 논문은 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(2010-M2-20100028702)과 대학중점연구소(2013-055999)의 재정지원을 받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

1. J. Choi, S. G. Kim, and R. M. Laune, *Macromolecules*, **37**, 99 (2004).
2. S. Muth, F. J. P. Schuurmans, and M. D. Pashley, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **8**, 333 (2002).
3. L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Lecercq, P. H. Mutin, and A. Vioux, *J. Non-Cryst. Solids*, **242**, 81 (1998).
4. S. Katayama, N. Yamada, Y. Shibata, and K. Nosa, *J. Cer. Soc. Japan*, **111**, 391 (2003).
5. E. F. Schubert, *Light Emitting Diodes*, Cambridge University Press, UK, Cambridge, 2003.
6. F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, and R. W. Siegel, *J. Appl. Phys.*, **103**, 083120 (2008).
7. T. H. Ho and C. S. Wang, *Eur. Polym. J.*, **37**, 267 (2001).
8. M. I. Rubinsztajn and S. Rubinsztajn, U. S. Patent 6,916,889 (2005).
9. T. B. Gorczyca, U. S. Patent 6,800,373 (2004).
10. W. Huang, Y. Yuan, and Y. Yu, *J. Adhes. Inter.*, **7**, 39 (2006).
11. M. Peuckert, T. Vaahs, and M. Bruck, *Adv. Mater.*, **2**, 398 (1990).
12. J. V. Crivello and J. L. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 479 (1990).
13. T. Kubo, E. Tataoka, and H. Kozuka, *J. Mater. Res.*, **19**, 635 (2004).
14. M. Iijima, M. Kobayakawa, and H. Kamiya, *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, 61 (2009).
15. Y. Y. Song, H. Hildebrand, and P. Schmuki, *Surf. Sci.*, **604**, 346 (2010).
16. M. Sabzi, S. M. Mirabedini, M. J. Zohuriaan, and M. Atai, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 222 (2009).