

고성능 폴리실세스키옥산

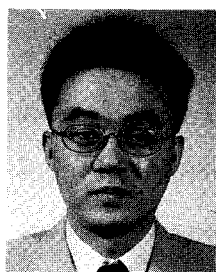
이 응 찬 · 홍 승 표 · 황 승 상 · 홍 순 만

1. 개 요

고도의 선진기술 분야의 발전과 함께 고성능 재료 개발의 요구가 점점 높아짐에 따라, 고기능성을 갖는 새로운 첨단 고분자 신소재 개발의 필요성이 증대되고 있다. 고분자 신소재에 관한 연구는, 유기 고분자에의 고기능화(내열성, T_g 개선 등) 부여와 유기/무기물의 혼합구조를 갖는 나노복합체(nanocomposite)와 같은 유기/무기 복합재료를 얻는 것이 신기술로써

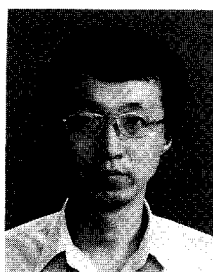
주목받고 있다. 유기/무기 하이브리드 소재로서의 무기 고분자는 매우 다양하지만, 유기 고분자와 무기 고분자간의 열안정성 및 서로간의 상용성이 특히 중요하기 때문에 가장 주목받고 있는 것이 고내열성 고분자인 폴리실세스키옥산이다

폴리실세스키옥산은 GE사의 Brown 등에 의해 처음으로 합성된 이래,¹ Owens Illinois와 Gelest에서 "Glass-Resin", "SST-resin"이란 이름으로 상품화되었으나, 고분자 구조제어 및 분자량 조절, 고



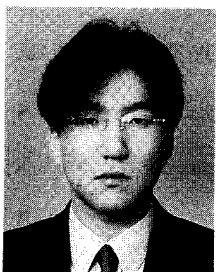
이응찬

1986 숭실대학교 섬유공학과(학사)
1995 교토섬유대학원 고분자기능공학과(석사)
1998 교토섬유대학원 생체고분자기능공학과(박사)
1998 KIST 재료연구부 위촉연구원
1999~ KIST 고분자 하이브리드 센터 초빙전문가
현재 (주)인터실리콘 대표이사
현재



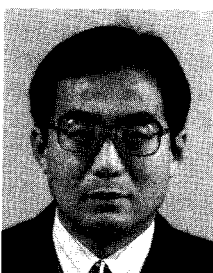
황승상

1979 서울대학교 섬유공학과(학사)
1981 서울대학교 섬유공학과(석사)
1990 서울대학교 섬유공학과(박사)
1992~ Cornell Univ. 재료과
1993 (Post-Doc.)
1996 IBM(Almaden) 연구소 객원연구원
1980~ KIST 고분자 하이브리드 센터
현재 책임연구원



홍승표

1999 한양대학교 섬유고분자공학과(학사)
1999~ 한양대학교 섬유고분자공학과(석사과정)
현재 KIST 고분자 하이브리드 센터
현재 (학연과정)



홍순만

1980 한양대학교 화학공학(학사)
1982 연세대학교 화학공학(석사)
1992 KAIST 화학공학(박사)
1993~ Univ. of Illinois(Urbana-Champaign) 재료과(Post-Doc.)
1994 IBM(Almaden) 연구소 객원연구원
1996 KIST 고분자 하이브리드 센터
현재 책임연구원

High Functional Polyorganosilsesquioxanes

(주)인터실리콘(Eung Chan Lee, Intersilicone Co. Ltd., #11, 19F. Anam tower, 702-10, Yeoksamdong, Kangnamku, Seoul, Korea)

한국과학기술연구원 고분자하이브리드 센터(Seung Pyo Hong, Seung Sang Hwang, and Soon Man Hong, Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST), P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea)

표 1. Siloxane Units of Organooxysilanes and Polyorganooxysiloxanes (silicic acid) as compared with Those of Polyorganosiloxanes

Q	T	D	M	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{SiO}_{4/2}$	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $(\text{RO})\text{SiO}_{3/2}$	Polyorganooxysiloxanes (polysilic acid esters) $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{OR} \end{array}$ $(\text{RO})_2\text{SiO}_{2/2}$	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{OR} \end{array}$ $(\text{RO})_3\text{SiO}_{1/2}$	Organooxysiloxanes $\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$ $(\text{RO})_4\text{SiO}$
	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\text{RSiO}_{3/2}$	Polyorganooxysiloxanes (Silicone) $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$	Organosiloxanes $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$ R_4Si

분자량화하기 어려워 현재까지 산업용 소재에의 직접응용에는 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 최근 종래 고분자에서는 기대할 수 없었던 극한 성능이 요구됨에 따라 전기, 전자, 우주항공 분야를 중심으로 실리콘 래더 폴리머(silicone ladder polymer)의 실용화가 재검토 되어지고 있다. 일례로, 일본의 국중 등은 폴리이미드의 양말단에 실리콘 래더 폴리머를 도입함으로써, 반도체용의 각종기판과의 밀착성 등 성능 개량화를 검토하고 있으며, 주로 폴리페닐실세스키옥산(PPQS)과 폴리메틸실세스키옥산(PMQS)을 중심으로 그 연구가 활발히 진행되어 왔다.²⁻⁸

표 1에 나타난 것 같이 실록산 구조단위(Si-O-Si)는 M,D,T,Q의 4종류가 있고, 일반식(RSiO_{3/2})_n로 표시되는 폴리실록산은 T 단위구조로 표시되며, 학명으로는 폴리실세스키옥산(polysilsesquioxane)이라고 부른다. 일반화되어진 합성방법으로는 트리알콕시실란(RSi(OR)₃) 혹은 트리클로로실란(RSiCl₃)의 가수분해중합법이 알려져 있다. 통상, 고규칙 사다리 구조(perfect ladder structure)로 알려져 있던 폴리실세스키옥산의 구조는 기기분석의 발달에 따라, 6,8,10,12량체와 같은 cage structure 혹은 저분자량의 불규칙적인 가교중합체인 defect structure, random structure, branched structure 등과 같은 복잡 다양한 구조인 것으로 알려지고 있다. 더욱이 이러한 고분자는 일반 유기용매에 용해도가 떨어지며, 특히 잔류하는 저분자량(주로 microgel)이 생성

고분자 내에 존재함으로써 기계적, 물리적 특성을 저하시키는 것으로 생각되고 있다. 이와 같이 용매에 가용이면서 고규칙적인 래더 폴리머의 합성은 매우 어렵기 때문에, 지금까지의 유/무기 하이브리드화는 주로 폴리실세스키옥산의 겔화합물을 이용하고 있다.

2. 본 론

2.1 연구현황 및 역사적 배경

실리콘 래더 폴리머는, 1930년경에는 주로 2관능성 실란(difunctional silane)을 대상으로 하는 연구가 진행되었고, 1945-1970년경에 이르러서 비로소 Andrianov, Brown, Tomborsk, Breitman 등에 의해 3관능성 실란(trifunctional silane)을 이용한 실리콘 래더 폴리머 합성이 본격화되기 시작하였다. 1947년 Andrianov 와 Breitman⁹ 3관능성 실란을 단독 혹은 2관능성 실란과의 혼합물을 가수분해하여 결정성 및 비결정성 물질을 얻는데 성공하였지만, 상세한 분석이 이루어지지 않은 상태였기 때문에 가수분해물 및 가수분해의 반응기구 등을 밝히지는 못했다. 1956년에 이르러 Wiberg와 Simmler¹⁰ polyhalogenosilane, polyalkylsilane의 가수분해 과정에 대하여 고찰함으로써 3관능성 실란류의 가수분해에 의한 최종 저분자량 생성물의 반응기구가 점차적으로 밝혀지기 시작하였다. 하지만 Sprung¹¹

Brown에^{1,12,13} 의해 발표된 논문에서와 같이 3관능성 실란류의 가수분해반응은 가수분해와 동시에 축합반응이 진행되어 기대되어지는 실란트리올(RSi(OH)₃)이 아닌 여러 종류의 구조와 다양한 분자량을 복합적으로 포함한 올리고머가 생성된다. 또한 이와 같은 초기 가수분해물을 이용하여 중합하였을 때는 고분자의 저분자량, 랜덤구조 및 결함구조 등이 생성되기 쉬운 문제점이 지적되고 있다.

최근에 Adachi, Matsui, Oikawa, Feher¹⁴⁻¹⁶ 등은 C₆H₁₁SiCl₃(cyclohexyltrichlorosilane)을 아세트 수용액에서 가수분해하여 얻어진 결정 T₇(OH)₃을 Zr-cyclopentadiene과 core-capping시켜 Silica-Supported Transition-Metal Catalysts(R-T₈)의 모델을 합성하고 화학반응성 및 입체구조에 대하여 ²⁹Si NMR, ¹³C NMR 및 XRD로 구조 해석하여, 화합물내의 모든 Si-O-Si 결합길이 및 결합각을 정확히 측정하였다. 그러나 결정구조인 T₇(OH)₃의 입체구조에 대해서는 아직까지도 밝혀지지 않은 부분이 많이 남아있다.

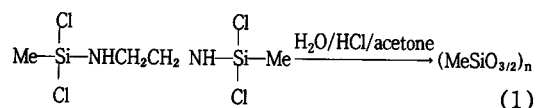
이와 같이 3관능성 실란을 이용한 실리콘 래더 폴리머는 아직까지도 연구 비교 검토하여 할 부분이 많이 존재한다. 필자 등은 페닐트리클로로실란을 직접가수분해법을 이용하여, 가수분해 조건, 다양한 분자량을 갖는 가수분해물의 구조해석, 더욱이 각각의 가수분해물의 구조가 고분자의 분자량 및 구조에 미치는 영향 등을 보다 자세히 재검토하여 고규칙성을 갖는 실리콘 래더 폴리머를 합성하는 데에 성공하기도 하였다.¹⁷⁻¹⁹

2.2 폴리실세스키옥산의 종류 및 물리적 특성

주로 현재까지 개발 연구 대상이었던 실세스키옥산계 고분자는, 치환기 R에 따라 hydrogen, alkyl, alkylene, aryl, arylene, organo-functional derivatives of alkyl, alkylene or arylene 등 그 종류가 다양하나, 그 물리적 성질이나 열적 성질이 우수하여 산업 응용 분야에 재검토되어지고 있는 고분자로는 PMSQ, PPSQ과 폴리하이드로젠실세스키옥산(polyhydrogensilsesquioxane; PHSQ)이 있다.

PhSiX₃를 출발물질(starting material)로 하는 PPSQ와는 달리, MeSiX₃(X=Cl, OR)로부터 합성되는 PMSQ는 올리고머 혹은 겔화합물이었다. 이와 달리, 1978년에는 D 구조를 갖는 출발물질로부터 염기존재하에서 용매로 MIBK(methyl isobutyl ketone) 혹은 THF를 이용하여, 용매에 가용한 축합안정성이 있는 고분자량의 PMSQ가 합성되었다.

또한, 식 (1)과 같은 방법으로 고분자량체의 합성방법도 보고되었다.



하지만, 래더 구조라 주장되어지는 경우도 있지만, PPSQ는 래더 구조를 지지하는 결과가 있는 것에 비해, PMSQ는 래더 구조를 확인한 결과가 거의 없다. PPSQ 또한, 미묘한 합성조건에 차이가 생성 고분자의 분자량 및 구조에 큰 영향을 미치기 때문에 우선 합성법을 확립하고 현재까지 알려진 구조해석 방법으로 구조를 재확인할 필요가 있다고 생각된다. 특히 고규칙성 래더 구조의 PMSQ 합성은 더욱더 어려울 것으로 예상된다.

PMSQ는 PPSQ보다도 분자간의 반발이 그다지 높지 않기 때문에, PPSQ보다 뛰어난 성능의 코팅 재료 및 첨가제로 이용할 수 있을 뿐만 아니라 독립적으로 강도가 있는 막도 조제 가능할 것으로 기대된다. 만일 새로운 합성방법이 개발된다면, 재료로서 넓은 용도에 사용될 수 있을 것이다.

PPSQ는 Brown법으로부터 합성된 것이 시판되고 있고, 그 용도로서는 전자 혹은 소자용 코팅재료, 특히 레지스트 재료로서의 이용이 주목되고 있다. 또한, 반도체소자, 충전절연막, 액정표시소자, 자기기록매체, 광케이블의 보호막 등으로서도 이용할 수 있다.

PMSQ와 PPSQ의 지금까지 알려진 일반적인 물리적 특성은 다음과 같다(표 2 참조).

2.1.1 내열성

PPSQ의 가장 큰 장점은 열적 안정성이 뛰어나

표 2. 글래스 수지의 물리적 특성

Methyl Resin	Phenyl Resin
Hydrophobic	Thermally stable
Small weight loss on pyrolysis	Oxidatively stable
Flexible at low temperature	Softens at high temperature
Chemically resistant	Becomes tack free at room temperature
Arc resistant	Compatible with organic polymers

Copyright 1993 Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.

초기 열분해온도가 458~525 ℃에 이르며, 이는 유기고분자 중 그 열적 안정성이 매우 뛰어난 고분자로 알려진 폴리이미드의 초기 열분해온도보다 약 50 ℃ 이상 높은 것이다. 반면 PMSQ는 구조적으로 공명 안정화된 PPSQ보다는 초기 열분해온도가 떨어지나 pyrolysis시 낮은 중량 감소를 보이는 장점이 있어 반도체 재료로 적합한 고분자로 인식되고 있다. 그러나 일반적으로 실리콘 래더 폴리머의 열적 특성은 주쇄인 사다리 구조에 기인하기 때문에 측쇄의 차이에 따른 내열성의 차이는 명확하지 않다.

2.1.2 용해도

실리콘 고분자의 용해도는 고분자의 종류, 구조 및 분자량에 따라 큰 차이를 보이지만, 일반적으로 분자량이 수만 이상의 고분자는 벤젠, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, THF, 클로로벤젠 등과 같은 용매에 용해하고, 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 알코올, 아세톤에는 불용이다. 그러나 glass-resin은 분자량 수천의 올리고머인 경우 에탄올, 에테르, 톨루엔, 크레졸, 아세톤 등에도 가용이다.

2.1.3 유전상수

실세스키옥산계 고분자의 유전상수는 일반적으로 2.7~3.0으로써 다른 고분자보다 상당히 낮은 유전상수를 지니고 있다. 실세스키옥산계 고분자의 이와 같은 특성을 이용하여 최근에는 차세대 반도체의 중간절연막(ULSI)으로서의 사용 가능성에 관한 연구 또한 활발하게 검토되고 있다. 일례로 IBM에서는 나노템플레이팅 기술(nanotemplating technology)을 이용하여, 유전상수를 1.9까지 낮추는데 성공하기도 하였다.²⁰

2.1.4 광학적 특성

실세스키옥산계 고분자는 투명성이 뛰어나며, 자외선 영역에 이르기까지 높은 투명성을 지니고 있다. PMSQ는 굴절률이 1.42로 실세스키옥산계 고분자중 가장 낮다.

2.1.5 그 밖의 특성

실세스키옥산계 고분자는 흡습율이 약 0.3%로 일반적인 유기 고분자보다 낮기 때문에 전기적 특성에 유리하다. 평탄화 효과 또한 폴리이미드 등에 비해 뛰어나다.

2.2 폴리실세스키옥산의 제조방법

폴리실세스키옥산의 합성법과 합성경로에 대하여 표 3과 그림 1에 나타내었다. 지금까지 알려진 실리콘 래더 폴리머의 합성법은 원료로 트리클로로실란을 사용하는 방법(1), 트리알콕시실란을 사용하

표 3. PMSQ와 PPSQ 수지의 물리적 특성

Polymethylsilsesquioxane	Polyphenylsilsesquioxane
Low weight loss on pyrolysis	High thermal stability- T_d (initial decomposition temp.): 458~525 ℃
Pencil hardness: 9H but very brittle	Tensile strength: 18~800 MPa
Tensile strength: 28 MPa at bridging	Elongation: 0.4~25%
Degree of 78% at max.	Thermal expansion coefficient: $11\sim14\times10^{-5}$ below 220 ℃
Optically transparent between 250 and 600 nm	Residual stress: 2.8×10^8 dyne/cm ²
Refractive index: 1.42	
High volume resistivity	
Low dielectric const.	
Low hygroscopicity	

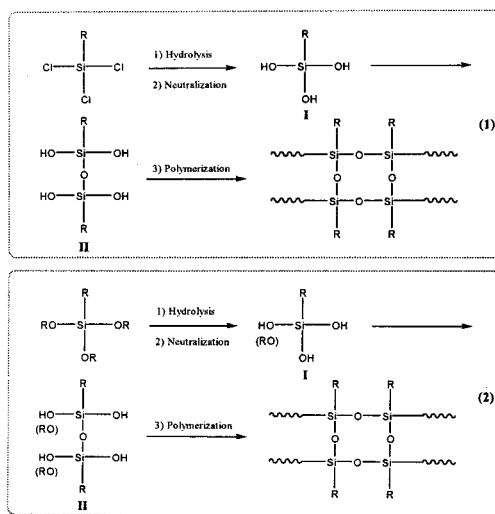


그림 1. 폴리실세스키옥산의 합성경로.

는 방법(2)과 실란트리올[(1)-I]을 사용하는 방법이 알려져 있다. 모든 방법은 공통적으로, 1단계로 가수분해를 하고 2단계로 그 가수분해물을 가열 축합함으로써 쉽게 고분자를 합성할 수 있다. 생성 고분자의 말단기는 트리클로로실란과 실란트리올을 사용하는 경우는 -OH기 이고, 트리알콕시실란을 사용하는 경우는 -OH기와 -OR기가 동시에 존재한다. "Glass-Resin"은 말단이 거의 같은 몰비의 -OH기와 -OR기가 되도록 설계되어 있는 것이 특징이다.

일반적으로 폴리실세스키옥산은 졸-겔법에 의한 방법으로 합성된다. 합성단계는 크게 가수분해 공정, 중화공정, 중합공정, 경화공정의 4단계로 이루어지며 각 단계별 특징을 간략히 설명하면 다음과 같다.

먼저 가수분해 공정의 경우, 일정한 조성을 갖는 유기염화 실란들의 혼합물을 유기용매에 용해한 후 특정 목적에 따라 가수분해 반응 온도를 $-5\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 조절하여 가수분해한다. 가수분해 방법은 다양하지만, 일반적인 방법은 용매를 물층과 실란에 나누어 섞어서 물과 섞이지 않는 유기용매를 사용하여 유기 염화실란이 가수분해되는 동시에 유기층에 녹아 들어가게 하는 방법과 물과 동시에 유기용매를 사용하여 유기층과 물층에 공존하게 하는 방법으로 요약될 수 있다. 그러나 이는 가수분해 속도가 너무 빨라 그 제어가 곤란하여 겔화가 일어나기 쉽기 때문에 알코올을 물에 첨가하여 반응속도를 조절하여 알코시 실란기가 있는 생성물을 얻는 방법이 많이 이용되고 있다.

가수분해시 생성되는 염산을 유기용매 층에서 분리시켜 이를 금속탄산염으로 중화할 수 있다. 그러나 금속의 탄산염은 알칼리성이므로 유기층에 함유된 실란올의 축합을 촉진하여 점도를 약간 증가시킨다. 또한 이를 완전히 제거하지 못하여 고분자 내에 알칼리가 약간 함유되었을 경우에는 고분자가 쉽게 손상을 당하기 때문에 용매, 물, 염산을 모두 증류하여 제거하게 된다. 그러나 고분자 내에 함유된 실란올이 용매가 증류됨에 따라 축합이 촉진되어 경화되면 다시 용매에 녹지 않는 문제점이 있다.

물과 염산이 완전히 제거되면 실록산의 분자량을 증가시켜서 물리적 강도를 높일 필요가 있다. 축합 반응을 촉진하기 위한 촉매로는 값이 싼 염기성 촉매(KOH, NaOH, CsOH 등)가 효과가 있으나 반응을 완결한 후에 이를 완전히 제거하지 않으면 수지의 수명을 짧게 하는 요인이 되므로 널리 쓰이지 않고 있으며 Sn, Pb, Fe, Zn과 같은 금속의 octoate를 주로 사용하고 있다. 유기화합물로는 triethanol-amine이나 triphenyl phosphine 등이 현재 주로 사용되고 있다.

경화공정은 용매를 증발시키면서 계속하여 가교시킴으로써 피막을 형성시키는 공정이다. 너무 빠른 속도로 용매를 증발시키거나 가교반응 속도를 빠르게 하면 거품이 일어나게 되므로 서서히 진행시켜야 한다. 또한 반응속도 조절을 위해 경화공정 온도는 $100\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 행해지며 그 가교정도는 형성될 고분자의 용도에 따라 결정된다. 경화공정시 조건은 다양하게 연구되고 있다.

그러나, 이러한 졸-겔법에 의해 합성된 실세스키옥산계 고분자의 경우, 그 분자량 조절이 불가능하

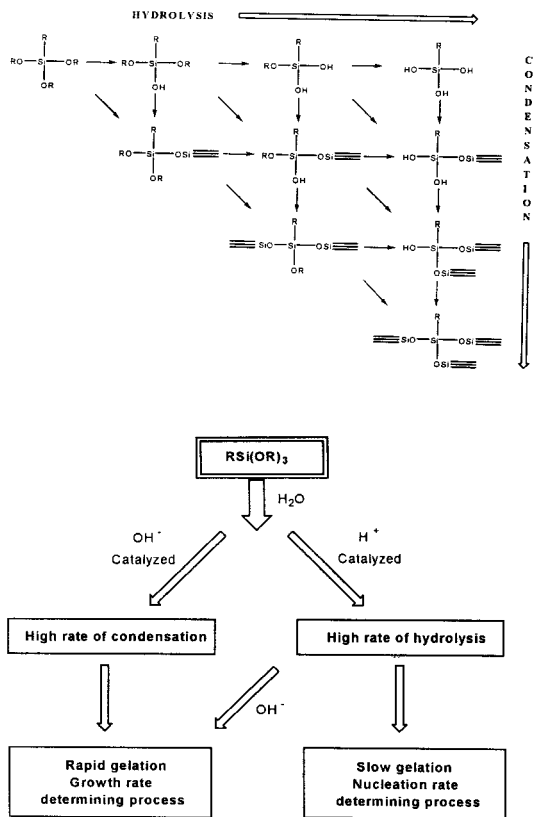


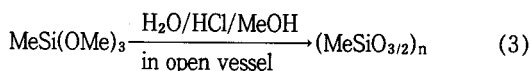
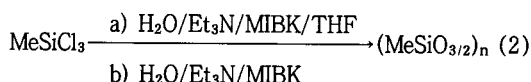
그림 2. 트리 알콕사이드실란을 이용한 폴리실세스키옥산 제조과정 및 그 반응조건.

고 분자구조에 규칙성을 부여하기 어려울 뿐만 아니라, 넓은 분자량 분포를 가지는 고분자가 합성되므로 잔류하는 저분자량 성분(micro gel)의 존재에 의하여 생성 고분자의 내열성, 기계적 특성에 악영향을 미치는 등 많은 문제점이 지적되고 있다. 1997년 필자에 의해 처음으로 완벽한 사다리 구조를 갖는 폴리페닐실세스키옥산의 합성이 보고되었으며,¹⁷⁻¹⁹ 합성된 고분자는 $M_n > 10$ 만 이상 고분자량화가 가능하며 그 분자량분포 또한 매우 좁은 특성을 나타내어 실리콘 래더 폴리머의 구조제어에 대한 가능성을 제시하였다.

트리 알콕사이드실란을 이용한 폴리실세스키옥산 제조과정 및 그 반응조건을 그림 2에 나타내었다. 그림 2에 표시한 것과 같이 규소(Si) 관능성 유기규소화합물(RSiX_3)의 가수축합에 의해, 용매에 용한 고분자 혹은 겔화합물이 얻어지고 있으며 또한 그에 따른 용도개발이 한창 진행 중에 있다. 이하에 소개하는 PMSQ은, 래더 구조가 부분적으로 파괴된

구조(defect structure) 혹은 결가지구조(branching structure)를 갖는 것으로 생각된다.

원료 및 생성 고분자의 우수한 특성으로 인해 현재 PMSQ의 합성법과 용도개발이 활발히 이루어지고 있다. 그 합성법은 MeSiCl_3 의 가수분해이고,²¹⁻²⁴ 식 (2)에 표시한 것 같이 a) MIBK/THF/ H_2O 균일계 혹은 b) MIBK/ H_2O 불균일계 계면중축합,²⁵⁻²⁷ 식 (3)에 표시한 메탄올(에탄올)을 용매로 하는 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 의 균일계에서의 가수분해 방법이 있다.^{28,29} 어느 경우라도 생성 고분자는 용매에 대한 용해성과 축합안정성이 있고, 식 (2)의 고분자는 분자량 M_w $10^5 \sim 10^6$ 로 래더성이 높고, 식 (3)에서는 M_w 10^4 정도의 래더성이 낮은 폴리실록산이 생성된다. 합성법에서는, 전자의 경우에는 유기층의 분리, 세정, 유기용매의 제거 등의 공정이 필요하나, 후자에서는 반응과 유기용매 제거를 동시에 행하기 때문에 공정이 간단하다.



지금까지 합성 검토된 PMSQ로부터 코팅막은 형성되지만, 유연하면서 기계적, 물리적 강도가 있는 폴리실세스키옥산 필름은 지금까지 제조되었던 적이 없다. 하지만 식 (3)의 방법으로 생성하는 고분자는 엘라스토머-PMSQ로서 투명하고 유연하면서 기계적 강도가 있는 필름을 얻을 수 있다.

PMSQ수지는 레지스트(특히 전자선 lithography 용의 화학반응성이 높은 레지스트), 집적회로 및 기판용 절연막, 실리카, 광섬유용 외피복재 등으로 이용되고 있다. PMSQ젤, 분말 혹은 구상입자의 형태로는, 화장품류 혹은 폴리에틸렌 및 메타글리콜 수지의 첨가재료로 이용할 수 있다.

일반적으로 치환기(R)의 탄소 원자수가 Me이상이 되면, $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ 의 가수분해속도 및 축합속도가 늦게 되는 경향이 있고, octyl기와 같이 젤화합물이 형성되지 않는 경우도 있다. R=V-methacryloxypropyl이 하이브리드 합성에 좋은 원료가 되지만, 단독계에서의 가수분해 중축합 및 부가중합에

대한 검토결과는 잘 보고되지 않고 있다. Babonnea 등은 $\text{RSi}(\text{OMe})_3/\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}=1/3/2$, pH=2조건에서 가수분해를 하여, 조성비가 $T^1:T^2:T^3=20:60:20$ 의 환상 혹은 중합도가 낮은 직쇄상 폴리실세스키옥산(줄화합물)을 얻었으며, 이것이 젤화하지 않고, 자외선 조사에 의해 측쇄에 탄소원자를 많이 포함한 겔을 얻을 수 있다고 보고하였다.³⁰

2.3 폴리실세스키옥산의 제조방법에 있어서의 문제점

위에서 언급하였듯이 폴리실세스키옥산의 제조방법은, 트리클로로실란 혹은 트리알콕시실란을 가수분해하여 얻어진 전구체 가수분해물을 알칼리/산 촉매 하에서 탈수 축합시킴으로써 저분자량의 고분자(M_n : 2-3만, PDI: 3-5)를 용이하게 제조하는 것이다.

트리클로로실란을 이용하는 경우에는, 가수분해시 가수분해와 동시에 축합반응이 진행되어 생성 올리고머(M_n : 1,000-2,000, PDI: 2-5)가 단일구조(silanetriol)가 아닌, 복잡하고 다양한 구조를 하고 있고, 이것을 이용하여 고분자량화했을 때는, 올리고머의 구조결합(inter-hydroxyl groups) 및 랜덤한 구조로 인하여, 3차원 망상구조를 형성하기 쉽기 때문에

- 1) 생성고분자의 구조제어가 불가능하며
- 2) 생성고분자의 분자량 조절 및 고분자량의 고분자를 얻기 어렵고, 따라서
- 3) 생성고분자의 고규칙성을 잃게 되어, 용매에 대한 용해성을 저하시키며
- 4) 특히, 잔류하는 저분자량 성분의 존재에 의하여

고분자의 내열성, 기계적 특성에 악영향을 미치는 문제점이 있다.

트리알콕시실란을 이용하는 경우에는, 트리클로로실란보다 가수분해 반응 속도제어 등 취급이 용이하지만 생성 고분자 구조안에 inter-hydroxyl group 및 알콕시기의 존재에 의하여,

- 1) 사다리형 구조가 아닌 가지구조의 고분자가 생성되기 쉽고
- 2) 사용하는 촉매의 선택 및 양, 반응용매의 선택, 반응용액의 엄밀한 pH의 조절이 필요하며
- 3) 어느 정도 3차원구조(3-dimensional network)를 형성하여 "micro gel"을 형성하는 등 고규칙성 실리콘 사다리형 고분자 제조에는 부적합하다고 지적되고 있다.³¹⁻³⁴

이와 같이 폴리실세스키옥산의 연구역사는 오래되고, 과거에 다양한 합성방법(졸-겔법, 개환중합, 평형중합 등) 및 구조연구가 활발히 진행되어 왔지만, 그 축합과정이 복잡 다양하여 고분자의 구조제어가 충분히 이루어지지 못하여, 현재 시판되고 있는 상품명 "Glass-resin", 일명 "T-resin"은 아래의 조건을 충분히 만족시킬 수 없어 산업용 신소재 소자의 실용화에는 미치지 못하였다.

현재 유/무기 하이브리드 재료를 이용한 산업용 신소재 소자로서의 갖추어야 할 조건은, 낮은 유전상수(2-3), 우수한 열안정성(열분해개시온도; 400 °C 이상), 낮은 흡습성, 낮은 열팽창계수, 우수한 GFC (gap filling capability)나 접착성, 내크랙성 등의 특성을 지녀야 한다.

위와 같은 문제점을 개선하기 위해서는

- 1) 취급이 간편하면서
- 2) 중합속도 조절이 용이하고
- 3) 무기물 성분의 intra-connectivity 향상 및
- 4) 고분자의 주쇄에 고규칙적으로 R-SiO_{3/2}의 도입이 가능하며
- 5) 고분자의 가교결합의 구조, 특히 가교결합의 정도, 가교밀도 등을 용이하게 조절할 수 있어
- 6) 고분자의 화학개질반응(chemical modification reaction)을 용이하게 할 수 있으며
- 7) 고분자 골격내에 분산상(domain)의 크기를 나노스케일 또는 분자수준의 공극 형성이 용이하게 되며
- 8) 고분자에 고기능성 및 다양한 특성을 부여할 수 있는 새로운 단량체의 개발 및 중합방법의 개발이 우선적으로 해결이 되어야 할 것이다.

2.4 산업상의 이용 분야

실리콘 수요의 증가는 그 용도가 다양하고(표 4 참조) 실리콘의 특성이 우수하므로 안정성, 무공해 등의 시대적 요구에 적합한 재료이기 때문이라고 생각된다.

실리콘 래더 폴리머는 주쇄안에 실록산 결합(Si-O-Si) 결합 및 강직한 사다리형 구조(R-SiO_{3/2})를 함유한 독특한 분자구조를 하고 있기 때문에 우수한 내열성(열분해개시온도; 500 °C 이상), 내후성, 낮은 표면장력, 광학적 투명성, 낮은 유전상수(3.0이하) 및 낮은 흡습율, 우수한 GFC 등을 나타낸다. 또한, 서로 다른 측쇄도입으로 금속(알루미늄, 구리, 티타늄 등) 및 유리에 대한 접착성, 전기절연성, 배수성, 내약품성, 투명성 등 뛰어난 특성을 갖게 되며 광범위한 산업재료에 있어서 그 특성을 살린 상업적 응용이 가능하다.

2.4.1 하드코팅에의 응용

일본에서는 UV경화수지와 실란 화합물이 널리 이용되고 있으나, 미국, 대만 등에서는 "Glass-resin"이 널리 사용되고 있다. 소재로서는 폴리카보네이트, 아크릴 수지, CR-39(diethylglycolbisallylcarbonate), 용도로서는 플라스틱, 선글라스, 보호안경, 계기판, 자동차용 램프, 항공기의 창유리, 방탄유리 등이 사용 가능하다. 미국에서는 안경렌즈를 "Glass-resin"으로 열처리하는 장치도 시판되고 있다.

2.4.2 전자재료에의 응용

전기절연성, 내열성, 저흡수성, SOG(spin-on glass) 용액의 평탄화 효과 등이 뛰어나 전자재료 용도에 적합하다. 예를 들어, 박막의 보호코팅막, LSI 다층배선의 층간 절연막, 저유전율 절연막 재료(low dielectric material), 다층절연막, 액정 표시 절연막 등이다. 특히, 최근에는 고집적화 반도체소자

표 4. 폴리실세스키옥산의 합성법

원 료	가수분해		중간체 전이반응			고분자량화 반응		
	용 매	촉매(중화제)	용 매	촉 매	생성물	용 매	촉 매	폴리머 분자량
PhSiCl ₃	Benzene	NaHCO ₃	Benzene	PhCH ₂ (CH ₃) ₂ NOH	T-8	o-Dichlorobenzene	KOH	1×10 ⁵
CH ₃ SiCl ₃	MIBK	Et ₃ N	-	-	-	Ether	Et ₃ N	1×10 ⁴
PhSiCl ₃	H ₂ O	KOH	MIBK	(CH ₃ CO) ₂ O	[n]; 0.11	MIBK	KOH	[n]; 0.33
PhSiCl ₃	Toluene	-	-	-	6.9×10 ³	Toluene	?	1.3×10 ⁶
PhSiCl ₃	Ether	-	-	-	-	Toluene	DCC	7.3×10 ⁷
PhSiCl ₃	Toluene	NaHCO ₃	-	-	-	Toluene	KOH	?

← 제1단계
제2단계 →

표 5. 실리콘수지와 일반 유기수지와와의 특성 비교

특 성	실리콘수지	일반 유기수지
내열성	실록산(Si-O) 골격구조로 열에 의한 분해온도가 높다. 400 ℃이상	C-C결합으로 쉽게 열분해가 일어난다. 220 ℃이하
전기적 특성	고온시에도 전기적 특성 저하현상이 적고 고주파 특성의 주파수 의존성이 적다.	고온에서 열분해되고, 온도에 따라 전기적 특성 저하현상이 크다.
내수성	분자구조중 메틸기의 배열로 인해 발수성이 있는 도막을 형성하여 흡수성이 적고 흡수된 수분도 신속하게 방출된다.	수지기능에 따라 흡수성이 있고, 흡수된 수분의 배출능력도 적다.
내후성	자외선에 의한 실록산결합 분해가 어렵고, 상온에서 라디칼반응을 받지 않으므로 내후성이 아주 우수하다.	아크릴계 및 에폭시계 수지는 내후성이 있으나, 그외의 수지는 적다.
기계적 특성	분자간 인력이 적고, 분자간 가교 밀도가 적어 일반 기계적 강도(굴곡, 인장, 충격 강도 등)가 약하다.	분자간 인력이 크고, 분자간 가교 밀도가 높아 기계적 강도가 크나, 200 ℃이상이 되면 급격히 저하한다.
상용성	일반 유기수지와 상용성이 우수하여 그 응용범위가 다양하다.	종류가 다른 수지와 상용성이 있는 경우가 많고, 혼합하여 사용이 가능하다.

는 배선간의 간격이 상당히 좁게 되어 있기 때문에 코팅막 성형의 막두께가 필연적으로 두껍게 되어 crack이 발생하는 문제점이 지적되고 있다.

이와 같은 crack 현상은

- 1) 경화과정(curing)시 발생하는 수축응력과
- 2) 경화막과 알루미늄 배선, silicone wafer간의 열팽창계수의 차이에 의한 열응력에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.

2.4.3 광섬유의 보호코팅 재료

실리콘 래더 폴리머는 다양한 용매에 용해하며, 용이하게 박막을 형성하고, 열경화 후 높은 정도(5H-9H)를 가지며, 투명성이 좋은 박막 형성이 가능하기 때문에, 광기능성 유기 고분자와 상용화시킴으로써 광섬유의 장기 신뢰성을 높일 수 있다.

2.4.4 내열 코팅제

우주왕복선의 외면 코팅 및 내열, 내부식성과 같은 특성을 살려 내열도료에도 현재 이용되고 있다.

3. 결 론

이상 소개한 것과 같이 실세스키옥산계 고분자의 특징은 규칙적인 래더 구조에 기인하고 있어, 내열성, 경도, 광택, 투명성, 저유전성 등 다양한 면에서 다른 고분자에서는 찾아 보기 어려운 특성을 갖고 있고, 광범위한 분야에 있어서 그 특징을 이용한 응용이 진행되고 있다.

1960년 Brown에 의해 처음으로 합성된 PPSQ를 제외시키면 실리콘 래더 폴리머는 지금까지 논문으로 보고된 예가 그다지 많지 않다. 이와 같은 추세는 출발물질이 한정되어 있고, 합성방법 또한 가수분해 후 중축합이라는 상당히 일관화된 방법을 사용하고 있기 때문이라고 추정된다. 더욱이 고규칙 사다리 구조를 갖는 실리콘 래더 폴리머(silicone ladder polymer with highly regulated structure)를 합성하는 데는 측쇄인 R group이 벌키할수록 용이하다고는 하나, 다양한 출발원료를 시판하지도 않으며, 시판되고 있는 시약을 이용한 2차 가공 또한 어려운 실정이다.

이와 같은 문제점의 해결 방안으로서는, 새로운 출발물질의 개발과 더불어 종래방법과 같이 복잡 다양한 합성경로가 아닌 명확한 합성경로, 즉 새로운 중합방법이 개발되어야 한다고 생각된다.

또한 기술혁신과 함께 고기능, 신기능재료에 대한 고분자재료에 있어서 폴리오르가노실세스키옥산은 앞으로의 새로운 분자설계의 허용폭과 새로운 전개를 넓히는데 없어서는 안될 고분자로서 인식될 것이다.

참 고 문 헌

1. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, and K. W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
2. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
3. D. A. Loy and K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
4. O. V. Mukbaniani, V. A. Achelashvili, M. G. Karchkhadze, R. S. Tkeshelashvili, V. Y. Levin, and L. M. Khananashvili, *Int. J. Polym. Mater.*, **18**(3-4), 129 (1992).
5. Z. Li, X. Cao, H. Xu, P. Xie, M. Cao, and R. Zhang, *React. Func. Polym.*, **39**(1), 1 (1999).
6. D. A. Schneider, D. A. Loy, B. M. Baugher, D. R. Wheeler, R. A. Assink, T. M. Alam, and R. Saunderson,

- Polym. Prepr.*, **39**(2), 513 (1998).
7. H. Ni, A. D. Skaja, R. A. Sialer, and M. D. Soucek, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **79**, 21 (1998).
 8. P. Xie and R. Zhang, *Polym. Adv. Technol.*, **8**(11), 649 (1997).
 9. K. A. Andrianov and B. M. Breitman, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **17**, 1522 (1947).
 10. E. Wiberg, W. Simmler, and Z. Anorg, *U. Allgem. Chem.*, **283**, 401 (1956).
 11. M. M. Sprung and F. O. Guenther, *J. Polym. Sci.*, **28**, 17 (1958).
 12. J. F. Brown, Jr., *J. Polym. Sci. Part C.*, **1**, 83 (1963).
 13. J. F. Brown, Jr. and L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4313 (1965).
 14. H. Adachi, E. Adachi, S. Yamamoto, and H. Kanegae, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **227**, 95 (1991).
 15. F. Matsui, *Kobushi Kako*, **39**(6), 299 (1990).
 16. A. Oikawa, S. Fukuyama, Y. Toned, H. Harada, and T. Takada, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(10), 3223 (1990).
 17. E. C. Lee and Y. Kimura, *Polymer Journal*, **29**, 678 (1997).
 18. E. C. Lee and Y. Kimura, *Polymer Journal*, **30**, 234 (1998).
 19. E. C. Lee and Y. Kimura, *Polymer Journal*, **30**, 730 (1998).
 20. C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H. W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsas, and D. Y. Yoon, *Chem. Mater.*, **11**, 3080 (1999).
 21. T. Suminoe, Y. Matsumura, and O. Tomomitsu, *Chem. Abstr.*, **89**, 180824 (1978); *ibid.*, **99**, 159059 (1983).
 22. C. Eaborn, "Organosilicone Chemistry", Academic Press, New York, 1960.
 23. J. F. Hyde, German Patent 848, 706.
 24. D. F. Merrill, U.S. Patent 4, 085, 084.
 25. C. D. Doyle, U. S. Patent 2, 541, 641.
 26. S. Fukuyama, Y. Yoneda, M. Miyagawa, K. Nishi, and A. Matsuura, *ibid.*, **105**, 11551 (1986).
 27. H. Nakashima, *ibid.*, **116**, 60775 (1992).
 28. Y. Abe, K. K. Taguchi, H. Hatano, T. Gunji, Y. Nagao, and T. Misono, *J. Sol-gel Sci. & Tech.*, **2**, 131 (1994).
 29. Y. Abe, H. Hatano, and T. Gunji, *J. Polym. Sci., Part A; Polym Chem.*, **33**, 751 (1995).
 30. L. Delattre, C. Dupuy, and F. Babonneau, *J. Sol-gel Sci. & Tech.*, **2**, 185 (1994).
 31. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
 32. T. Itoh and M. Honma, *Semiconductor World*, **1** (1990).
 33. S. Uchiyama, Y. Yamashita, M. Asano, and F. Matui, *Prospective Application of Organic Polymer*, 216 (1990).
 34. T. Mayuzumi, *Prospective Application of Silicone*, 10 (1998).