

기능성 실세스퀴옥산 코팅소재

Functional Silsesquioxane Coating Materials

이성수 · 조영열 · 최유미 · 김보민 · 백경열 · 황승상

| Albert Sung Soo Lee · Young Yeol Jo · You Mee Choi · Bomin Kim · Kyung-Youl Baek · Seung Sang Hwang

Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
5, Hwarang-ro 14-gil, Seong-Buk Gu, Seoul 02792, Korea
E-mail: sshwang@kist.re.kr

1. 서론

유기 고분자 소재는 경량성, 유연성 및 대량 생산성 등을 강점으로 하여 범용소재로서 커다란 시장을 형성하고 있다. 그러나 기능소재에 대한 시장의 요구가 증대함에 따라 능동기능의 설계 및 기존 고분자의 물성적 한계로서 열적, 광학적, 기계적, 전기적 특성 등을 향상시키는 방향으로 연구개발이 진행되고 있다.¹ 실리카와 같은 무기소재는 내열성과 기계적 물성이 우수하지만 유연성이 없고 성형성이 나빠서 유기 관능기 부재로 인하여 다양한 기능화가 불가능하다.² 이러한 문제를 해결하고자 적절한 구조설계를 통하여 유기물과 무기물이 혼성화된 구조를 갖는 유-무기 하이브리드 재료를 개발하는 것이 신기술로써 주목받고 있다.³ 유-무기 하이브리드 물질의 제조에 있어 가장 중요한 점은 유기, 무기 단량체 또는 고분자들 서로 간의 상용성에 문제가 없어야 하며, 안정성이 확보될 수 있어야 한다는 점이다. 이러한 과학적 요구를 충족시키는 물질로서, 이미 많은 논문과 특허를 통해서 제안된 Si-O-Si 결합으로 이뤄진 실록산 소재들이 각광 받고 있다. 특히, 실록산 물질은 오일, 고무, 수지 등의 형태로 내열성 재료, 내후성 재료, 내충격성 재료, 포장재, 봉입재, 절연성 재료, 윤활제, 박리제, 가스 차단성 코팅제, 그리고 유연 기판 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 산업 전반에 걸쳐 극히 중요한 소재로 인식되고 있다.^{4,5}

Si-O-Si 결합으로 이루어진 실록산의 구조는 표 1에 나타난 것과 같이 4가지 종류의 실란(M,D,T,Q)으로 구별하여 정의한다.² 또한 M, D, T, Q의 Si-O 결합 종류로는 Si-OH 간에 축합으로 형성된 Si-O-Si 결합 개수로 구분하는 데 Q의 예를 들면 Q^4, Q^3, Q^2, Q^1 및 Q^0 로도 분류한다. 이 중에서 $(RSiO_{3/2})_n$ 으로 표시되는 폴리실록산은 4가지의 구조명칭 중 T 단위구조로 표시하며 이것의 학명이 실세스퀴옥산이다.³ 실세스퀴옥산($SiO_{1.5}$)_n의 화학식을 가진 유무기 하이브리드 소재로, Si:O 몰 비율이 단단한 실리카(SiO_2)와 유연한 폴리실록산($SiOR_2$)_n의 중간인 1:1.5 이다. 폴리실세스퀴옥산은 가수분해-축합 중합방법을 이용하여 합성되며, 크게 트리알콕시실란

Author



이성수
2008 UC Berkeley 화학과 (학사)
2009-2014 한국과학기술연구원
물질구조제어연구센터
학생연구원
2014 연립대학원 나노재료공학과 (박사)
2014-현재 한국과학기술연구원
물질구조제어연구센터 (Post-Doc.)



조영열
2014 단국대학교
고분자시스템공학과 (학사)
2014-현재 한국과학기술연구원
물질구조제어연구센터
학생연구원
2014-현재 고려대학교 신소재공학과 (석사과정)



최유미
2004 충남대학교 고분자공학과 (학사)
2007 충남대학교 고분자공학과 (석사)
2007-현재 두산전자 선임연구원
2015-현재 연립대학원 나노재료공학과 (박사과정)
2015-현재 한국과학기술연구원
물질구조제어연구센터
학생연구원



김보민
2014 단국대학교
고분자시스템공학과 (학사)
2015-현재 고려대학교 신소재공학과 (석사과정)
2015-현재 한국과학기술연구원
물질구조제어연구단
학생연구원



백경열
1996 숭실대학교 섬유공학과 (학사)
1999 교토대학교 고분자 합성 (석사)
2002 교토대학교 고분자 합성 (박사)
2002-2004 UC Berkeley Lawrence
Berkeley National Lab
(Post-Doc.)
2006-현재 한국과학기술연구원
물질구조제어연구센터
책임연구원



황승상
1979 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1981 서울대학교 섬유공학과 (석사)
1990 서울대학교 섬유공학과 (박사)
1992-1993 Cornell Univ. MS&E
(Post-Doc.)
1996 IBM Almaden Research Center
Visiting Scientist
1982-현재 한국과학기술연구원
물질구조제어연구센터
책임연구원

(RSi(OR)₃)을 이용하는 방법과 트리클로로실란(RSiCl₃)을 이용한 가수분해 중합법이 있다(그림 1).

1960년대 미국 General Electric사에서 최초로 가수분해 중합법을 통하여 고분자량 소재를 제조하였다고 발표하였으나,⁶ 구조적 규명이 불확실하고, 분자량의 조절, 고분자량의 실현이 어려워 크게 실용화 되지는 못하였다. 그러나 최근에 이르러 다양한 관능기를 갖는 폴리실세스퀴옥산의 많은 연구가 진행되고 있다. 통상적으로 제조되는 폴리실세스퀴옥산 구조는 규칙성의 사다리형 구조(ladder structure) 외에 6, 8, 10, 12량체와 같은 바구니 구조(cage structure)⁷ 및 저분자량의 불규칙적 구조(random, branched structure)의 혼합체로 구성되어 있다(그림 2). 이러한 구조적 요인으로 인하여 용해도, 기계적, 물리적 특성이 분자합성 설계 단계에서 예상하였던 기대 값에 미치지 못하게 된다. 그러나 완전히 무기 소재인 실리카와 달리, 실세스퀴옥산은 한 실리콘 원소 당 한 개의 유기연결기가 있어서 이를 통하여 기능설계가 가능하며 다른 세 개의 실록산 연결기를 통하여 분자량과 가교밀도를 제어함으로써 다양한 유기용매 용해도를 설계하는 등 실리카에 비해 다양한 장점들을 가진다.³ 본 특집에서는 실세스퀴옥산 구조별 특성 및 합성방법과 더불어 실세스퀴옥산 기반 기능성 코팅소재의 다양한 응용분야에 초점을 맞추어 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 기능성 실세스퀴옥산 소재의 구조 설계

2.1.1 랜덤 구조의 실세스퀴옥산(Sol)

랜덤구조의 실세스퀴옥산은 졸-겔 공정(sol-gel processing)에서 졸(sol)을 뜻한다. 알콕시 또는 클로로 실란의 가수분해 축합법을 통하여 3차원 네트워크 구조를 형성하게 되는 데 유기용매에 안정한 분산 또는 용해성을 가지도록 제어하는 것이 매우 중요하며 균일한 코팅막을 형성하기 위해 Si-OH 즉 실란을 함량이 매우 중요하다.^{1,2}

랜덤구조의 졸(sol)은 열경화성 수지이며 150 °C 이상의 온도 조건에서 Si-OH(실란올)의 2차 축합으로 인해 가교가 일어난다.^{4,5} 이 과정에서 잔존하는 실란올 함량에 비례하여 열처리 후의 수축성이 커지기 때문에 과다한 실란올이 존재하게 되면 크랙이 발생하여 bulk-state의 막 가공을 매우 어렵게 한다. 하지만 박막코팅 소재로 적용할 경우에는 크랙의 문제를 어느 정도 극복할 수 있기 때문에 다양한 시도가 이루어지고 있다. 초기 가수분해 및 축합 조건의 최적화를 통하여 실란올 함량을 제어할 수 있으며 이로부터 도출된 백본(back-bone) 구조를 통하여 다양한 전기적, 광학적, 열적 특성을 설계하며 유기관능기를 통하여 유기용매 용해도 및 기능성 설계를 할 수 있다.

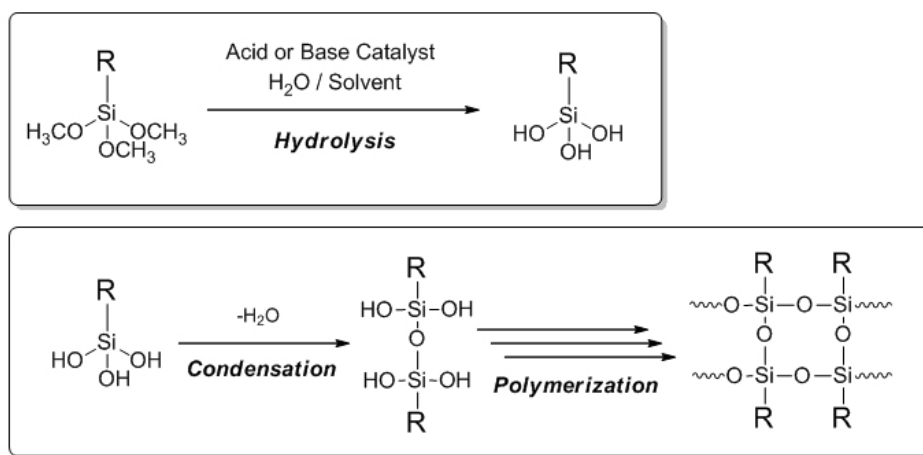


그림 1. 가수분해 및 축합합 모식도.

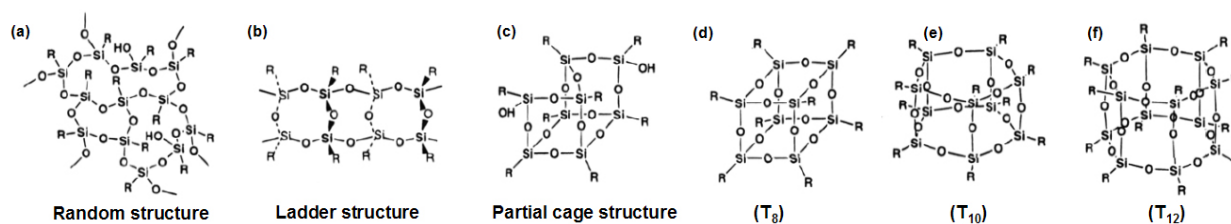


그림 2. 실세스퀴옥산의 다양한 구조.

표 1. 실록산(Si-O-Si) 소재들의 구조단위별 표기형식

Si-O 축합도의 따른 X^n 약자	Si:O 몰비율의 따른 약자, X (R= alkyl, aryl, etc, R' = H, Me, Et, iPr, etc.)			
	Q (SiO ₂) _n	T (RSiO _{1.5}) _n	D (R ₂ SiO) _n	M (R ₃ SiO _{0.5}) _n
X^0	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R'-O-Si-O-R' \\ \\ R' \\ Q^0 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R'-O-Si-O-R' \\ \\ R' \\ T^0 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R'-O-Si-O-R' \\ \\ R \\ D^0 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si-O-R' \\ \\ R \\ M^0 \end{array}$
$+X^1$	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ R'-O-Si-O-R' \\ \\ R' \\ Q^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ \text{---}O-Si-O-R' \\ \\ R' \\ T^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ \text{---}O-Si-O-R' \\ \\ R \\ D^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si-O\text{---} \\ \\ R \\ M^1 \end{array}$
X^2	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---}O-Si-O-R' \\ \\ R' \\ Q^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ \text{---}O-Si-O-R' \\ \\ \text{---} \\ T^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ \text{---}O-Si-O\text{---} \\ \\ R \\ D^2 \end{array}$	-
X^3	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---}O-Si-O\text{---} \\ \\ R' \\ Q^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ \text{---}O-Si-O\text{---} \\ \\ \text{---} \\ T^3 \end{array}$	-	-
X^4	$\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---}O-Si-O\text{---} \\ \\ \text{---} \\ Q^4 \end{array}$	-	-	-

2.1.2 바구니형 실세스퀴옥산(Cage Structure or POSS)

바구니형 실세스퀴옥산은 흔히 polyhedral oligomeric silsesquioxane의 약자인 POSS로 많이 알려져 있고 무기 Si-O-Si 내부 중심 코어 때문에 '가장 작은 단위의 실리카'라 불리기도 한다.^{7,8} 그림 2과 같이 바구니형 실세스퀴옥산은 다양한 종류로 합성되기도 하나 가장 구조적으로 안정하며 많이 알려진 구조는 정육면체인 T₈-POSS이다. 결정성 입자인 POSS는 열가소성 특성을 가짐으로 고분자 복합체 열적 특성 제어용 필러, 가교제 외에 화학적 개질재로서 다양한 차세대 응용 소재로 각광 받고 있다.

바구니형 실세스퀴옥산은 유기관능기에 따라 다양한 방법으로 합성되지만 미국 Hybrid Plastics사에서 채용하는 상용화 공정에서는 superbase를 사용한다.⁹ 또한 최근 Cordes 리뷰논문에서 유기 관능기별 합성 조건들이 종합적으로 정리되어 있으며 그림 3은 그의 요약이다.⁷ T₈-POSS는 8개의 유기관능기가 같은 T₈R₈ mono-substituted POSS와 8개의 유기관능기 중 하나가 다른 T₈(R₁)₇(R₃)₁ mixture substituted POSS가 가장 많이 알려져 있다. T₈R₈POSS는 그림 3a와 같이 hydrido-substituted POSS를 이용해 hydrosilylation reaction으로 유기관능기를 도입하기도 한다.¹⁰ 유사한 방법으로는

T_8R_8 의 개질 가능한 유기관능기(vinyl, allyl, aminopropyl, mercaptopropyl, hydroxyl 등)를 먼저 합성한 후 유기반응을 통하여 직접적인 유기관능기 개질(Direct Organic Modification) 방법으로도 합성이 가능하다.¹¹ 반면, $T_8(R_1)_7(R_3)_1$ mixture substituted POSS는 초기 알콕시실란을 이용해 incompletely condensed POSS를 만든 후 corner capping 반응으로 제조될 수 있고, POSS의 T_8R_8 를 먼저 합성 후 정육면체의 모서리를 강염기성 조건하에 분해시켜 incompletely condensed POSS를 corner capping 반응으로 정육면체를 재형성하는 방법이 가능하다.⁷ 하지만 이 모든 방법은 유기관능기에 따른 용해도 또는 steric bulkiness의 의존성이 크다.

2.1.3 사다리형 구조(Ladder and Ladder-like)

사다리형 폴리실세스퀴옥산은 Si-O-Si 백본이 이중가닥 구조로 1960년도 미국 General Electric사의 Brown 연구원이 최초로 제안했다.⁶ 하지만 이러한 이중가닥 구조에 대한 증거가 부족하여 러시아의 Andrianov는 Brown 연구원이 합성한 소재가 사다리형 구조 아닌 것으로 규명하였고¹² 그 후로부터 화학식을 사다리형 구조로 표기한 논문들은 많았

지만 1990년대까지 사다리형 구조의 구현은 널리 인정되지 않았다. 2000년 중반에 들어오면서 일본 Unno 교수,¹³ 중국 Zhang 교수,¹⁴ 그리고 본 연구팀에서 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 새로운 합성법과 구조분석법들을 개발하였다.¹⁵

사다리형 폴리실세스퀴옥산은 기존의 랜덤구조의 졸(sol)과 달리 실란올기가 말단에만 존재하고 3차원 네트워크 구조를 형성하지 않아 POSS와 같이 열가소성 특성을 나타낸다. 특히 사다리형 구조의 폴리실세스퀴옥산은 선상으로 분자량을 크게 제어할 수 있어서 고분자의 가공성을 가지며 졸(sol) 또는 POSS에서 적용되는 추가적인 가공과정 없이도 free standing 필름의 제조가 가능하다. 또한 유기고분자와 같은 낮은 가공 온도, 유기관능기의 자유로운 도입 및 저장 안정성을 가지며 실리카 구조의 백본에 의해 우수한 내열성 및 기계적 물성, 높은 광투과도 등의 특성을 가진다.¹⁵⁻¹⁸

1990년 후반부터 규칙적인 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성 방법들이 다양하게 연구되어 왔다. 규칙적인 사다리형 구조를 형성하는데 있어서 공통적인 요소는 구조가 명확한 단일구조의 중간물질과 중간물질 간의 높은 축합도를 유도할 수 있는 자기조립과정(self-assembly process) 또는 촉매

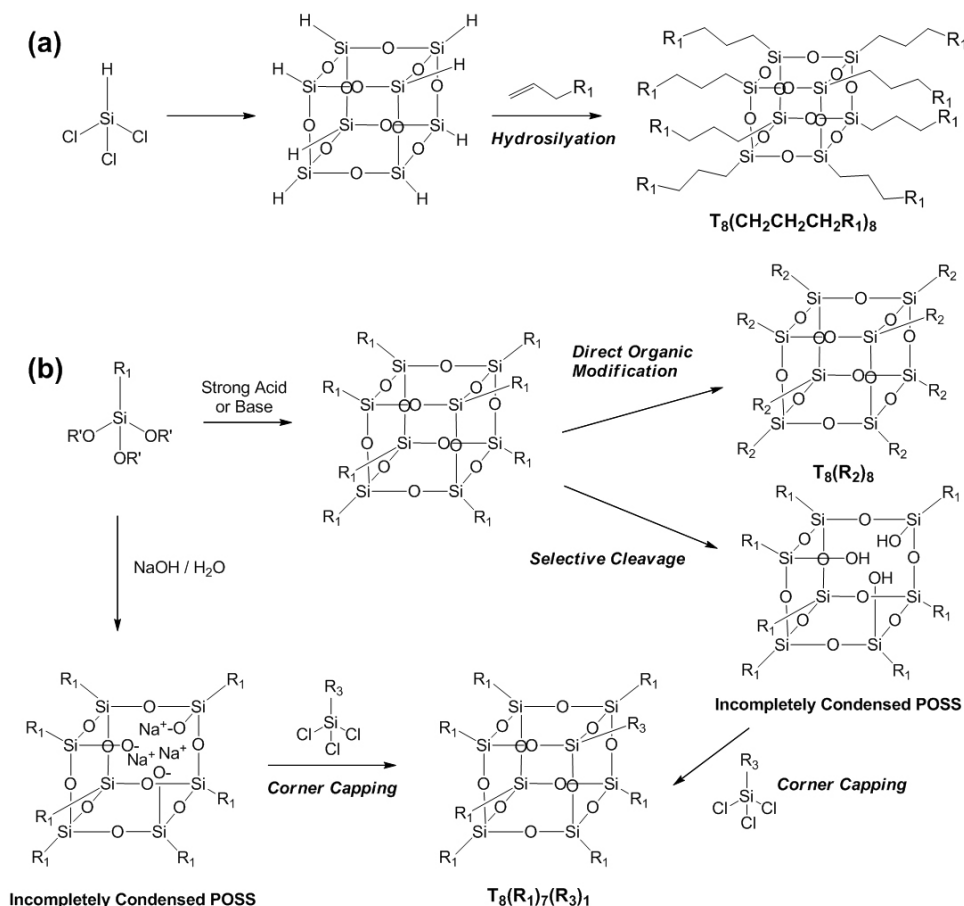


그림 3. POSS 소재들의 합성 모식도 및 합성 개질 방법들 : (a) T_8R_8 의 Hydrosilylation 방법, (b) T_8R_8 의 직접적인 유기관능기 개질(direct Organic Modification) 방법과 $T_8(R_1)_7(R_3)_1$ 의 Corner Capping 합성 방법.

조건이 요구된다. 일본 Unno 교수는 그림 4a와 같이 환형 중간재(cyclic T_4 -OH)를 합성하여, 그의 4가지 이성질체를 분리하여 cis-trans-cis 구조의 환형 중간소재를 출발 물질로 삼았다. 이후, dimeric T^1 를 순차적으로 축합시켜 사다리 구조를 성장시키는 방법을 개발하였다. 하지만 Unno교수 방법으로는 dimeric T^1 를 붙일 때마다 복잡한 이성질체 분리과정이 필요하며 낮은 분자량 및 낮은 수율의 문제점들이 있다. 하지만 이러한 sequential addition 방법이 현재까지 보고된 사다리형 폴리실세스퀴옥산 중 가장 규칙성이 높다. 반면, 그림 4b는 중국 Zhang 교수의 supramolecular templating 합성 방법을 보여준다. 중국 Zhang 교수는 실란 단량체를 aromatic diamine 치환으로 aromatic aryl그룹 간에 π - π stacking 및

amide기들 간에 수소결합을 생성하면서 supramolecular self-assembled template를 사다리형 폴리실세스퀴옥산 합성에 적용하였다. 이 방법 역시 규칙적인 고분자량 사다리형 구조의 폴리실세스퀴옥산을 다양한 유기관능기별로 얻는데 성공하였으나 다단계 반응으로서 template를 제거하는 과정에서 발생할 수 있는 사다리형 구조의 붕괴가 응용적 제한을 가져올 수 있다.

본 연구팀은 앞서 Unno교수의 중간재 합성 및 복잡한 분리과정과 Zhang교수 template 합성 및 제거 방법보다 간단 하면서 산업적인 organotrimethoxysilane의 가수분해 축중합법으로 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성법을 개발하였다(그림 5).¹⁵ 본 연구팀이 개발한 합성방법은 가수분해와 축

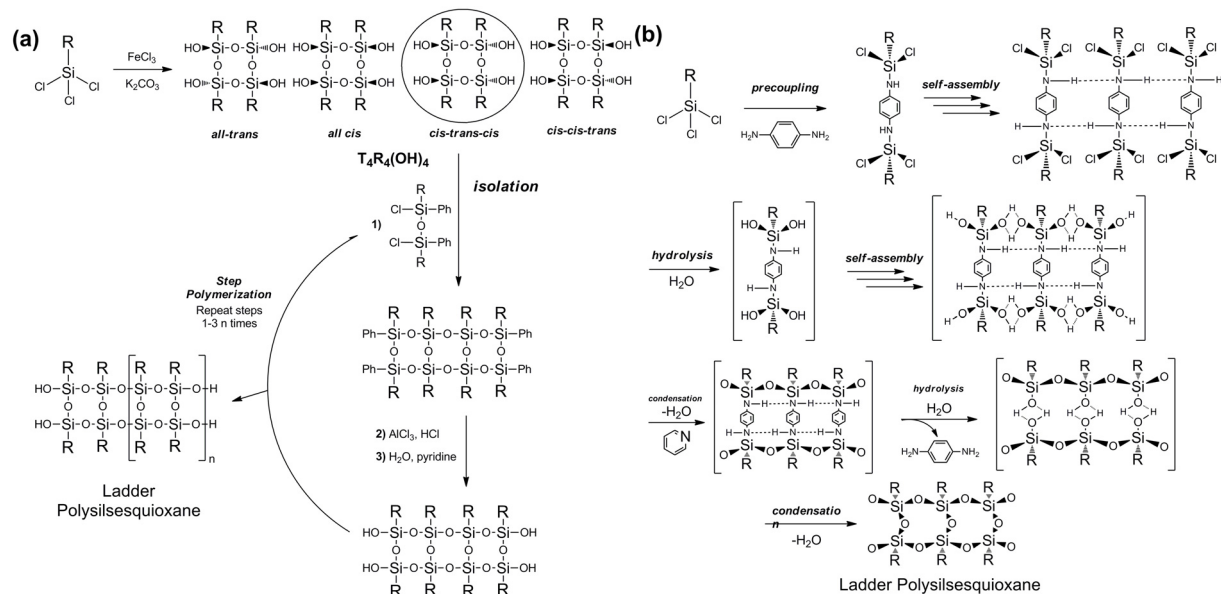


그림 4. 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 다양한 합성 모식도 : (a) 일본 Unno 교수의 Sequential addition 합성법, (b) 중국 Zhang 교수의 supramolecular templating 합성방법.

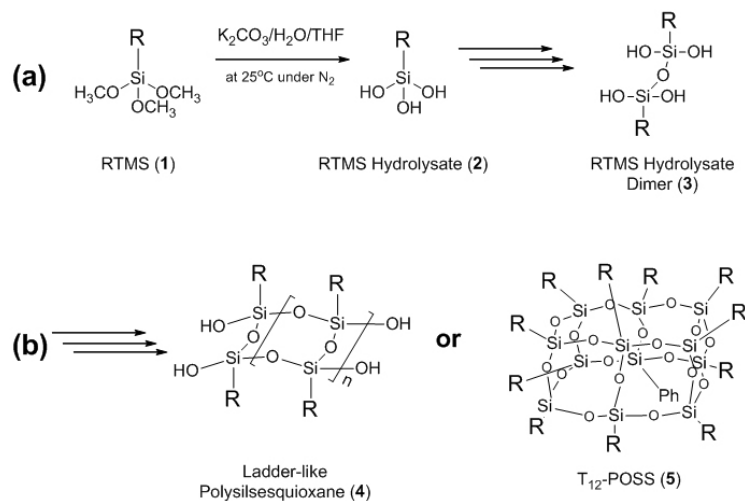


그림 5. 한국과학기술연구원 개발 폴리실세스퀴옥산 구조제어 합성 기술 : (a) 가수분해 및 (b) in-situ 축중합법.

합을 통합한 one-pot reaction 시스템이며, 앞서 Unno 교수가 인용한 T¹ 중간물질이 정량적/자발적으로 형성되며 염기성 촉매를 사용하여 높은 축합도를 유도하였다. 이러한 방법으로 가수분해 반응이 일차반응임을 규명하고 in-situ 축중합중에 T¹ 중간재의 형성 및 분자량 성장 메커니즘을 ²⁹Si NMR 방법으로 분석하였다. 또한 각종 반응조건 물 당량, organotrimethoxysilane 농도 및 반응시간에 따라서 분자량 제어 및 T₁₂-POSS의 높은 수율로¹⁹ 합성이 가능하며 기존 가수분해 축중합법과 달리 organotrimethoxysilane 종류와 무관하게 합성이 가능하다. 또한 우수한 용해도로 인하여 추가적인 유기반응이 가능하기 때문에 합성 고분자 측쇄의 유기반응성을 활용한 고분자 반응 공정(polymer post-modification process)을 통하여 다양한 기능성 설계 및 응용분야를 제공할 수 있다.

2.2 기능성 실세스퀴옥산 코팅 소재의 응용

2.2.1 하드코팅 소재

‘하드코팅’이란 내스크래치 특성이 우수한 소재로 디스플레이, 휴대폰, DVDs, 광학 렌즈 등의 보호용 필름으로 다양하게 연구되어 왔다. 우수한 기계적, 열적, 광학적 특성뿐만 아니라 가공성과 유리 및 유기 고분자 기판소재에 대한 접착성은 하드 코팅 물질로의 응용에 있어서 반드시 필요한 특성들이다.^{20,21} 지금까지 아크릴, 에폭시, 사이올, 비닐 등의 유기 관능기를 가진 유기 가교성 단분자, 올리고머 및 고분자를 이용하여 많은 소재들의 광학 투명성과 가공성에 대한 연구가

진행되어 왔지만, 대부분의 유기 고분자들은 굴절을 제어의 한계 및 낮은 내구 안정성으로 인하여 응용확대에 제한이 있어 왔다. 하드 코팅 필름의 요구특성을 만족하기 위하여 여러 가지 첨가제들과 무기 전구체들이 사용되어 널리 연구되어 왔다. 그러나 다중 성분 하드 코팅 용액에서의 첨가제 사용은 통상적으로 상용성의 문제를 야기한다. 따라서 한 가지 성분의 하드 코팅 물질의 연구가 그 문제점에 대한 해결방안으로서 연구되고 있는바 실세스퀴옥산은 유-무기 하이브리드 물질로서 우수한 광학 투명성, 열적, 기계적 물성을 가진 하드 코팅 소재로서 각광받고 있다.

저분자 실란 원료를 활용한 유무기 하이브리드 하드코팅 소재 개발은 그림 6과 같이 실리카 또는 알루미늄 같은 무기 필러의 우수한 열적, 기계적 물성을 유기기판소재의 표면에 직접 도입하기 위한 목적으로 시도되고 있는데 가교성 실란 단량체를 커플링제로 사용하여 유기기판소재와 복합화하는 개념이다. 이러한 복합체 개발의 대표적 예로 한양대학교에서는 알루미늄을 glycidoxypopyltrimethoxysilane과 methacryloxypropyltrimethoxysilane을 동시 이용해 표면 처리 후 광경화성 유기 methacryl 수지를 복합하여 methacryl 간의 광경화 이후 glycidoxypopyltrimethoxysilane의 에폭시기들의 열경화를 통해 2중 경화 시스템을 구축하였다.²² 이를 통해 연필경도 8H의 고경도 하드코팅 소재를 개발하였고 광투과도가 90% 이상임을 확인하였다.

한편으로 가교성 실란 단량체의 졸-겔 반응으로 졸, 바구니

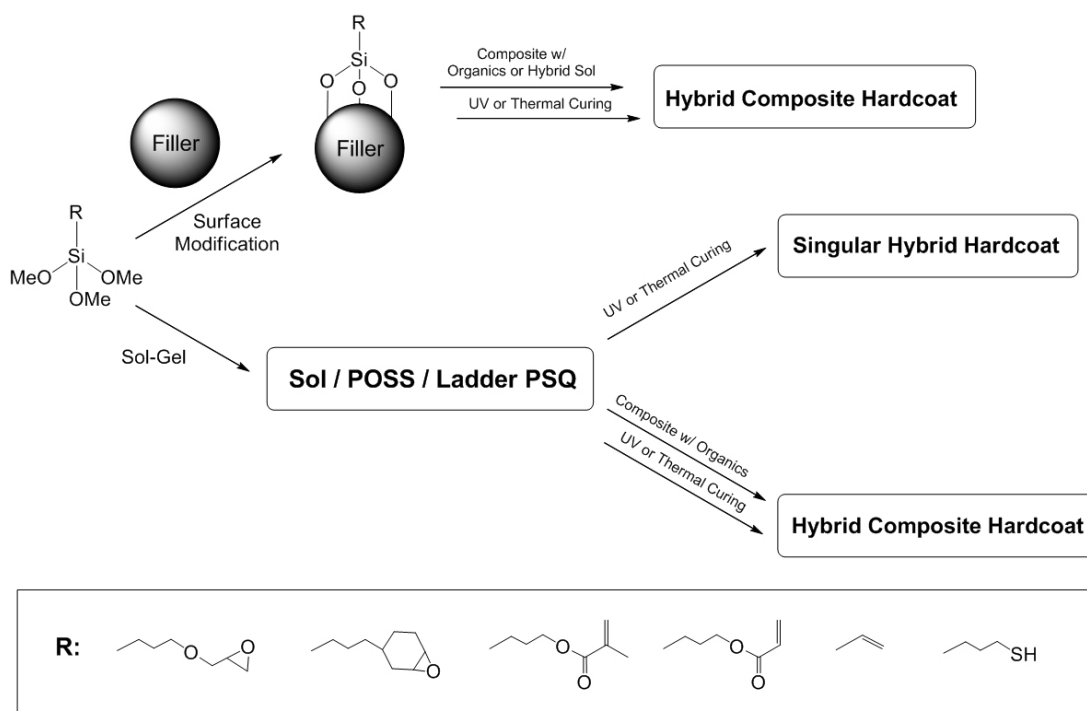


그림 6. 저분자 실란을 사용한 하드코팅 소재의 설계.

형 구조의 POSS, 또는 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 먼저 합성하고 그 자체 또는 유기물과 혼합시켜 열 또는 광경화가 가능한 하드코팅소재의 설계도 가능하다. 이탈리아 Amerio 연구원은 methacrylate 기능화 POSS²³ 또는 그를 포함하는 복합체들의 기계적 물성, T_g , 광투과도를 관찰하여 POSS 함량이 20% 이상 일 때 3H의 연필경도 강도를 갖게 된다는 논문을 발표하였고, 미국 UC Santa Barbara 대학교 Harreld 교수는 methacryloxypropyltrimethoxysilane의 라디칼 중합 후 졸겔 소재의 구조-물성 특성을 관찰하여 6H 이상의 경도를 확보하기 위한 합성 조건들을 확립했다.²⁴ 또한 미국 Virginia Polytechnic Institute and State University의 Wilkes 교수는 가교형 triazine network²⁵ 구조를 만들기 위해 폴리올 또는 에폭시 실란들을 isocyanate에 기능화시켜 졸-겔 반응 후 고온 경화를 통해 접착력이 매우 우수한 코팅 소재를 개발했다.

본 연구팀에서는 기존 하드코팅 소재와 달리 단일 소재인 사다리형 폴리실세스퀴옥산 자체의 하드코팅 응용 가능성을 검토하였다. 특히 기계적 물성과 고굴절 특성을 위해 실란 단량체로 phenyltrimethoxysilane과 다양한 가교성 단량체들의 공중합체를 이용하여 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 합성과 광경화 조건을 확립하였다. 사다리형 폴리실세스퀴옥산은 말단에 극소의 실란을 그룹을 가지고 있기 때문에 열가소성 특성을 가지므로^{20,21} 단일 성분으로의 응용이 가능함을 보여줬고 기존 복합체들과 달리 상용성의 문제, 무기입자 사용으로 인한 광 투과도의 저하, 낮은 분자량과 높은 실란을 함량으로 인한 내열 수축성의 문제를 극복하였다. 경화공정 조건에서도 높은 경화 온도는 물론 경우에 따라서는 열/광개시제 없이도²⁶ 하드코팅 공정의 적용이 가능함을 보여주었다.

향후 과제의 하나로서 플렉시블 디스플레이 응용을 위해서는 플라스틱 기판에서 하드코팅 소재의 물성을 유지함과 동시에 유연성을 갖도록 하는 것이 필요하다. 이를 위하여 유기관능기 개질 및 복합화 기술 개발이 필요하며 접합 등과 같은 가혹한 변형에서도 크랙 현상 없이 기계적 물성 유지하는 소재 및 공정의 개발이 관건이 된다.

2.2.2 저유전 층간 소재

작은 패키지의 기능과 속도를 개선함으로써 전력을 덜 소모하도록 하며, 디바이스의 성능을 증가시키고 비용을 절감하기 위한 집적 회로의 개발이 마이크로 전자산업에서 요구되고 있다. 유전체는 배선간의 낮은 노이즈뿐만 아니라 배선 사이의 정전용량을 감소시켜 전력소모를 최소화하기 때문에, 고성능 집적회로의 제작은 저유전 혹은 초저유전 특성 (low-k: $k \leq 2.5$; ultralow-k: $k \leq 2.0$)을 갖는 재료가 요구된다(그림 7a).²⁷

저유전 물질로 사용되기 위해서는 전기적, 열적, 화학적, 기계적 등의 다양한 특성을 만족해야 한다. 낮은 CTE 특성

및 동박과의 높은 접착력이 필요하며, 칩공정 동안 사용되는 에칭시약 및 화학약품에 대한 내화학성, CMP 공정에 견딜 수 있는 기계적인 특성 등이 우수해야 한다.²⁸ 유기고분자 중 층간 저유전 소재의 전기적 내성 특성을 만족하는 polyimide 또는 polynorbornene은 구리 배선과 접착성이 떨어지며 CMP 공정을 견딜만한 기계적 물성 확보가 문제점으로 미세 패턴 형성이 매우 어려운 한계를 보이고 있다.

실세스퀴옥산은 유-무기 하이브리드 소재로, 무기영역인 Si-O-Si 결합특성으로 인해 열적, 기계적 특성이 우수하며, 유기 관능기로 다양한 요구특성을 만족시킬 수 있다. 그 중 유기관능기가 methyl 기로 되어 있는 메틸실세스퀴옥산은 Si-methyl 기의 낮은 분극률로 인해 저유전 특성(~2.7)을 가지며, 500 °C 이상의 우수한 열안정성을 보인다. 최근에 저유전특성을 위해 benzoxazine, benzocyclobutene 등이 기능화된 실세스퀴옥산 및 cyanate ester composite 등이 발표되었지만, 이들의 열적, 물리적, 기계적 특성에 대해서는 보다 연구가 필요하다.

폴리메틸실세스퀴옥산은 methyl기만으로 치환된 폴리실세스퀴옥산이며 분자적/미세구조적 요인을 바탕으로 미세구조의 성장과 그로부터 만들어진 박막필름 특성에 대한 관련성에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다.²⁹ 폴리메틸실세스퀴옥산은 methyltrialkoxsilane 이나 methyltrichlorosilane 과 같은 삼관능기 실란 단량체를 통해 합성되는데, 6개 혹은 그 이상의 Si 원자를 갖는 closed-cage 구조로부터, Si-OH기를 포함한 partial 혹은 incomplete cage가 high-branched ladder-like 네트워크를 형성하는 구조까지 다양한 미세구조를 가진다. 반응초기에는 저분자량의 ladder 형 분자를 만들어내고, 반응시간이 증가할수록 T7, T8, T9과 같은 incomplete 혹은 partial cage 구조로 된다(그림 7b). 이는 oligomer ladder형의 구조가 분자간 고리화반응에 의해서 반응시간에 따라 두 개 혹은 세개의 실란올기를 갖는 incomplete cage 구조를 형성하기 때문이다. 다양한 미세구조를 갖는 폴리메틸실세스퀴옥산으로 필름을 형성한 결과, 처음의 미세구조에 따라서 최종적으로 형성된 필름의 물리적 특성이 달라짐을 알 수 있다. Oligomer의 실란올 함유량이 많은 경우 분자간 가교결합 밀도가 높아지며 이는 낮은 CTE 특성을 보인다. 반면, T8과 같은 완벽한 cage 구조의 함유량이 많은 경우, 열경화도 중 승화에 의해 사라지며 이는 형성된 필름이 낮은 가교결합 밀도와 높은 기공도를 갖게 한다. 층간 절연막과 같은 많은 응용분야에서는, CTE를 최소화하고, 결합 밀도를 최소화하고, 필름의 기계적 특성을 최대화해야 한다. 이러한 점들은 저분자량의 partial 혹은 complete cage 구조의 형성을 최소화함으로써 가능하며, 초기 단량체로부터 oligomer 상태의 prepolymer를 통해 어떻게 가교된 미세구조로 키우는지에 대한 이해가 중요하다.

Ultra-low k 수준의 초저유전 특성을 부여하기 위해서는 기공 형성제(porogen)를 폴리메틸실세스퀴옥산 매트릭스와 함께 가공하는 방법도 있다. 포항동대 이문호 교수 팀은 폴리메틸실세스퀴옥산과 구형의 ethyl acrylate-terminated polypropylenimine 덴드리머를 혼합하고,³⁰ 덴드리머는 열분해에 의해 2.0 nm 이하의 크기를 갖는 기공을 형성하도록 하였다. 기공은 닫힌 구형의 형태를 나타내며, 매우 균일하게 분포되어 있다. 기공의 k는 1.0 이기 때문에 유전체 안에 기공을 도입하게 되면 2.5 이하의 유전율을 갖는 기공성의 재료를 만들 수 있다. 기공의 크기가 제어되지 못하고, 서로 연결되어 있으면 내전압 특성을 감소시킬 뿐만 아니라 기계적인 물성도 감소시킨다. 그러므로 기공의 크기를 나노크기로 최소화하며, 닫힌 구조를 유지하면서 분산성을 유지하는 게 무엇보다 중요하다. 덴드리머의 함량에 따라 8.6~37.2%의 기공도를 갖는 nanoporous 폴리메틸실세스퀴옥산 필름을 만들었으며, 필름의 유전율은 1.66~1.71의 특성을 갖는 소재

를 개발하였다.

본 연구팀은 기공형제 없이 초저유전 특성을 갖는 고내열 폴리메틸실세스퀴옥산을 개발하기 위해 2차원³¹ 또는 3차원적인³² 폴리메틸실세스퀴옥산 전구체를 먼저 합성하고 이를 졸겔 반응의 단량체로 사용하였다(그림 7c). Si-methyl기의 낮은 분극률을 다차원적으로 졸(sol)의 도입으로 기존 기공형성제를 사용하는 소재보다 높은 내열성과 기계적 물성을 확보하면서도 2.1까지의 초저유전급 유전율을 나타내었다고 보고했다. 또한 이렇게 확보된 초저유전 소재를 소자공정에 적용한 결과 CMP 공정을 거쳐 나노급 패턴 형성이 가능함을 보여줬다.

저유전 중간 소재를 용액공정으로 실현하기 위해서는 낮은 유전율뿐만 아니라 실세스퀴옥산의 고유 내열성, 기계적 물성, 내화학 안정성 등의 확보와 더불어 패터닝 공정 개발이 필요하다.

2.2.3 발광 박막 소재

정보화 사회가 심화됨에 따라 가볍고 얇으며 휴대가 가능하면서도 플렉시블 디스플레이들이 활발히 연구되고 있다. OLED과 같은 차세대 디스플레이들에는 높은 발광 효율을 갖는 발광소재가 가장 중요한 개발 소재 중 하나이다. 이러한 소재를 용액공정화를 위해 고분자화 연구들이 필요하며 많은 연구자들이 흔히 알려진 고분자들- 즉 polystyrene, polymethacrylate, polynorbornene 등의 발광 관능기 기능화 연구를 보고했다. 하지만 유기 고분자들의 낮은 내열성, 기계적 물성, C-C 반복 단위의 짧은 거리로 인한 excimer 형성으로 낮은 발광효율이 문제시 되며, 소자화를 위한 무기 전극과의 접착성이 적용을 위한 극복과제로 대두되고 있다.

Si-O-Si 실록산 구조로 이뤄진 실세스퀴옥산은 발광 소재로도 최근 많은 관심을 모은다. 이는 실세스퀴옥산의 내열성, 기계적 물성뿐만 아니라 유기 용매의 용해성이 우수하며 다층 PLED의 용액공정화(all solution process)를 가능하게 한다. 또한 무기 ITO 산화전극과의 우수한 접착특성이 우수하고, 유무기 하이브리드 성질을 통해 근접한 유기층과의 좋은 상용성을 구현할 수 있다. 또한 강직한 실리카 백본의 영향으로 발광관능기가 분산되어 excimer 형성이 방해되기 때문에 전유기 발광 고분자들의 비해 우수한 밝기, 높은 양자 효율 등의 광학적 특성들이 우수하게 나타난다.³³

미국 Stanford 대학 Sellinger과 윤 교수는 다양한 triarylamine계 유기 발광 관능기를 Heck coupling 반응을 통하여 bis-실란에 기능화를 시켜 TEVS-TPD 단량체를 합성하였다. Heck 반응은 유기마그네슘이나 유기리튬을 쓰는 기존의 방식에 비해 triethoxysilane에 적합한 장점이 있고,³³ 합성한 발광 실란의 졸-겔 반응을 통해 열경화성 박막을 스펀코팅으로 소자 제작이 가능함을 보여줬다(그림 8a). 이렇게 형성된

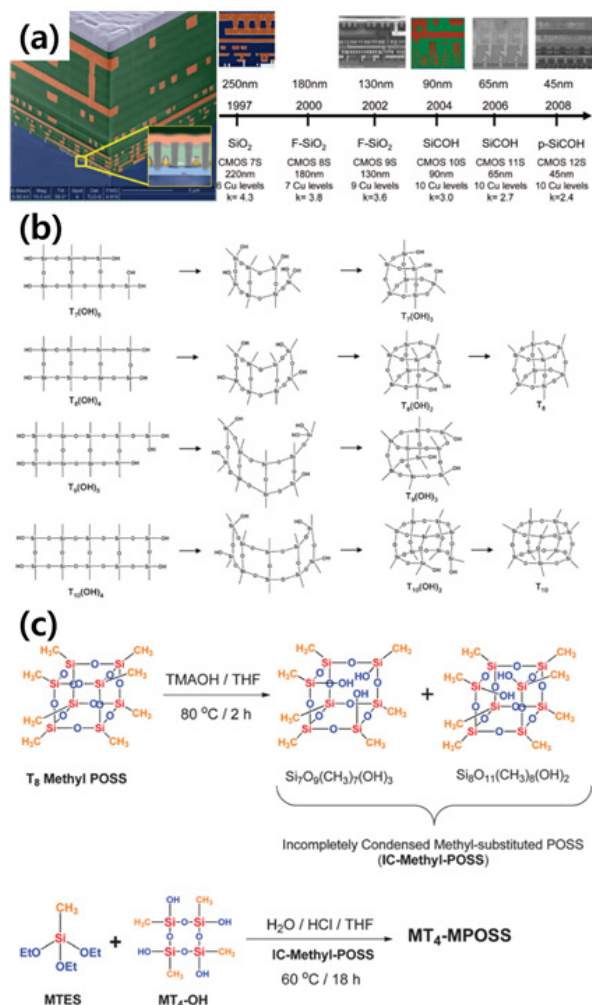


그림 7. (a) Microprocessor 구조 및 저유전 중간 소재의 역사, (b) poly(methyl)silsesquioxane 다양한 구조들, (c) incompletely condensed methyl-POSS를 이용한 저유전 중간 소재의 연구 사례.

활성 유기층과 발광 하이브리드 박막의 계면에서는 부식이 거의 발생하지 않아서 기존에 적용되고 있는 PEDOT:PSS와 비교하면 훨씬 향상된 소자성과 수명을 가진 소자개발에 기여할 것으로 보인다.

구조가 제어진 실세스퀴옥산, 바구니형 실세스퀴옥산 또는 사다리형 폴리실세스퀴옥산을 이용한 발광 하이브리드 소재들의 연구도 활발하게 진행 되어왔다. 앞서 Sellinger교수와 같은 합성 방법으로 바구니형 구조의 stilbenevinylsilsesquioxane의 Heck coupling반응으로 다양한 발광 POSS 소재를 미국 Michigan 대학 Laine교수가 발표하였다(그림 8b).³⁴ POSS 이성질체 또는 stilbene 구조에 따라서 T10 POSS 구조가 가장 양자효율이 높았다는 연구결과를 구조-발광특성의 관계를 고찰하여 발표하였다. 또한 Arizona State 대학의 Jabbour교수는 백색 조명 개발을 위한 POSS구조에 발광 파장을 각각 다른 유기 관능기를 hydrosilylation을 통해 합성해 OLED 소자 제작을 보고했다(그림 8c).³⁵

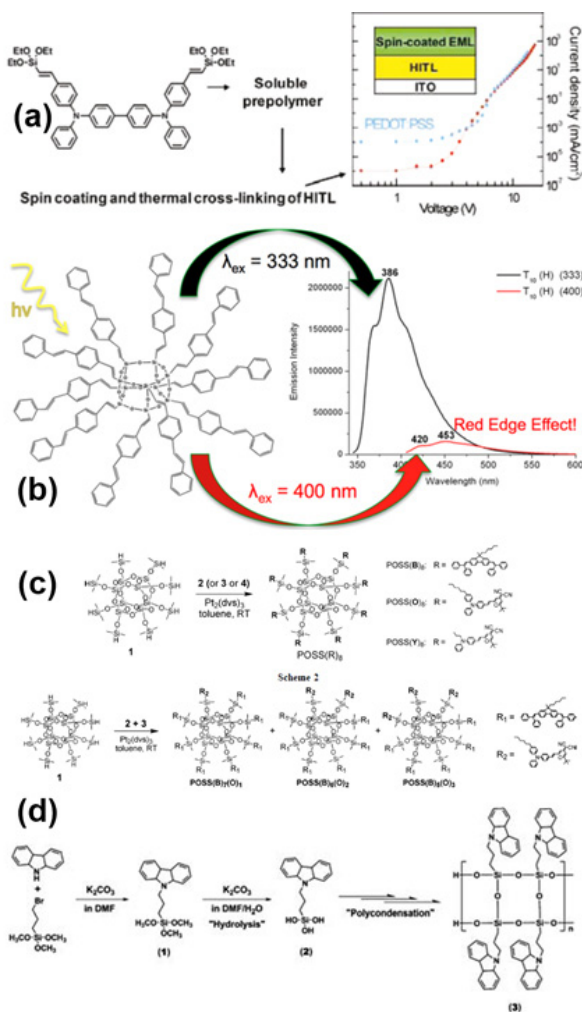


그림 8. 실세스퀴옥산 기반 하이브리드 발광 소재 연구 사례 : (a) 졸-겔 발광 소재 및 OLED 소자 제작 (b), (c) POSS를 이용한 발광 소재, (d) 발광 사다리형 폴리실세스퀴옥산 소재.

본 연구팀은 carbazole group의 도입을 통해 기능성이 부여된 사다리형의 폴리실세스퀴옥산을 합성하고 열적, 코팅, 광학, 물리적 특성들을 OLED의 적용 관점에서 살펴보았다. Carbazole기가 도입된 사다리형 폴리세스퀴옥산은 높은 기존 하이브리드 발광 소재와 달리 높은 분자량을 가짐으로 단순한 코팅으로 박막필름을 얻을 수 있었다. 또한 얻어진 폴리실세스퀴옥산은 용액 및 고체 상태에서 높은 광학적, 전자발광특성을 보임은 물론 고온 열처리를 통해서도 그 성능을 유지할 수 있었다(그림 8d).³⁶

결론적으로 실세스퀴옥산을 이용한 하이브리드 발광 소재는 우수한 내열성, 기계적 물성, 용액 박막 형성 등의 하이브리드 소재의 장점과 더불어 C-C결합으로 이뤄진 유기계 고분자에 비해 우수한 밝기, 높은 양자 효율 등의 광학적 특성들을 나타내었다고 말할 수 있다. 따라서 소자제조 공정의 적용을 위한 열 또는 광경화 기능의 설계와 더불어 용액공정을 통한 OLED 소자화 기술 개발이 이어진다면 미래 flexible OLED 적용이 가능할 것으로 판단된다.³⁷

3. 맺음말

20세기를 거쳐 발전해온 고분자 소재는 우수한 성형성과 유기반응을 통한 기능화를 바탕으로 범용부터 IT 및 에너지 산업과 같은 특수 용도까지 다양한 응용을 위한 많은 연구개발이 이루어져 왔다. 많은 혁신적인 결과에도 불구하고 최근에 이르러서는 기술 발전과 더불어 더욱 가혹한 내구안정성을 요구하기 때문에 유기 고분자의 구조적 한계인 내열성, 기계적 물성, 광학 특성, 전기적 특성 등 다양한 개선요구가 대두되고 있다. 본고에서 소개한 폴리실세스퀴옥산은 다양한 구조설계를 통하여 유기 측쇄의 기능성과 실리카 백본의 내구안정성을 겸비한 소재로서 그 대안을 제시하고 있다. 그 응용의 일부로서 코팅소재-그 중에서도 하드코팅 소재, 저유전층간 소재 및 발광 박막 소재의 응용에 대하여 소개한바 해당소재의 연구 활동이 아직은 제한적이어서 다양한 분야로 코팅소재의 연구동향을 논하기에는 문헌적인 제약이 많았다는 점이 아쉽다.

본 연구팀에서는 사다리형 폴리실세스퀴옥산의 선택적인 합성법에 대한 독자적 기술을 확보하고 있으며 본 총설에서 소개된 분야 이외에 코팅소재로서 다양한 응용에 대하여 연구를 진행하고 있다. 또한 코팅소재를 넘어서 벌크소재 응용 및 유기고분자와의 복합화를 통한 산업적 응용 등 다양한 연구개발을 진행하고 있기 때문에 국내외의 다양한 소자연구 등 소재활용 연구그룹과의 공동연구도 추진하고 있다. 그 일환으로 기존 응용분야를 포함한 새로운 응용분야의 발굴을 위하여 노력하고 있으며 이를 통하여 차후에는 다양한 응용분야를 담아 보다 넓고 깊은 총설을 기대한다.

참고문헌

1. *Functional Hybrid Materials*, 1st ed., P. Gomez-Romero and C. Sanchez, Editors, John Wiley & Sons Inc., Weinhiem, 2003.
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 4th ed., Academic Press, Inc., San Diego, 1990.
3. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
4. L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes Publications, New Jersey, p 12 (1998).
5. R. G. Jones, W. Ando, and J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p 10 (2000).
6. F. Brown Jr., L. H. Vogt Jr., A. Katchman, J.W. Eustance, K.M. Kiser, and K. W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6194 (1960).
7. D. Cordes, P. Lickiss and F. Rataboul, *Chem Rev.*, **110**, 2081 (2010).
8. K. Tanaka and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1733 (2012).
9. J. J. Schwab and Y.-Z. An, U.S. Patent 7,485,692 (2009).
10. M. Seino, T. Hayakawa, Y. Ishida, and M. Kakimoto, *Macromolecules*, **39**, 8892 (2006).
11. M. F. Roll, M. Z. Asunicion, J. Kampf, and R.M. Laine, *ACS Nano*, **2**, 320 (2008).
12. K. A. Andrianov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova, V. N. Yemel'yanov, T. A. Larina, and A. Y. Rabkina, *Polymer Science U.S.S.R.*, **14**, 2628 (1972).
13. M. Unno, T. Matsumoto, and H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 307 (2007).
14. Z. X. Zhang, J. Hao, P. Xie, X. Zhang, C. C. Han, and R. Zhang, *Chem. Mater.*, **20**, 1322 (2008).
15. S.-S. Choi, A. S. Lee, S. S. Hwang, and K.-Y. Baek, *Macromolecules*, **48**, 6063 (2015).
16. S. Park, A. S. Lee, Y. S. Do, S. S. Hwang, Y. M. Lee, J. H. Lee, and J. S. Lee, *Chem. Comm.*, **51**, 15308 (2015).
17. A. S. Lee, Y. Y. Jo, H. Jeon, S. S. Choi, K.-Y. Baek, and S. S. Hwang, *Polymer*, **68**, 140 (2015).
18. W. R. Kang, A. S. Lee, S. Park, S. H. Park, K. Y. Baek, K. B. Lee, S. H. Lee, J. H. Lee, S. S. Hwang, and J. S. Lee, *J. Membr. Sci.*, **475**, 384 (2015).
19. A. S. Lee, S. S. Choi, H. S. Lee, K. Y. Baek, and S. S. Hwang, *Dalton Trans.*, **41**, 10585 (2012).
20. A. S. Lee, Y. Y. Jo, H. Jeon, S. S. Choi, K.-Y. Baek, and S. S. Hwang, *Polymer*, **68**, 140 (2015).
21. A. S. Lee, S. S. Choi, S. J. Song, K.-Y. Baek, and S. S. Hwang, *RSC Adv.*, **4**, 56532 (2014).
22. S. J. Jeon, J. J. Lee, W. Kim, T. S. Chang, and S. M. Koo, *Thin Solid Films.*, **516**, 3904 (2008).
23. E. Amerio, M. Sangermano, G. Colucci, G. Malucelli, M. Messori, R. Taurino, and P. Fabbri, *Macromol. Mat. Engin.*, **293**, 700 (2008).
24. J. H. Harreld, A. Esaki, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **15**, 3481 (2003).
25. C. Li and G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **13**, 3663 (2011).
26. A. S. Lee, S. S. Choi, S.-H. Jang, S. S. Hwang, and K.-Y. Baek, *Macromol. Res.*, **22**, 1109 (2014).
27. R. D. Miller, *Science*, **15**, 421 (1999).
28. W. Volksen, R. D. Miller, and G. Dubois, *Chem. Rev.*, **110**, 56 (2010).
29. H. W. Ro., E. S. Park, C. L. Soles, and D. Y. Yoon, *Chem. Mater.*, **22**, 1330 (2010).
30. D. Lee, Y.-H. Park, Y.-T. Hwang, W. Oh, J. Yoon, and M. Ree, *Nat. Mater.*, **4**, 147 (2005).
31. A. S. Lee, S. Y. Oh, S. S. Choi, H. S. Lee, S. S. Hwang, and K.-Y. Baek, *RSC Adv.*, **5**, 66511 (2015).
32. A. S. Lee, S. S. Choi, S. Y. Oh, H. S. Lee, B. Kim, S. S. Hwang, and K.-Y. Baek, *J. Mater. Chem. C.*, **3**, 11605 (2015).
33. Y. Lim, Y.-S. Park, Y. Kang, D. Y. Jang, J. H. Kim, J.-J. Kim, A. Sellinger, and D.Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1375 (2011).
34. J. D. Froehlich, R. Young, T. Nakamura, Y. Ohmori, S. Li, A. Mochizuki, M. Lauters, and G. E. Jabbour, *Chem. Mater.*, **19**, 4991 (2007).
35. J. C. Furgal, J. H. Jung, T. Goodson, and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12259 (2013).
36. S. S. Choi, H. S. Lee, S. S. Hwang, D. H. Choi, and K.-Y. Baek, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9852 (2010).
37. Q. Zhou, S. Yan, C. C. Hang, P. Xie, and R. Zhang, *Adv. Mater.*, **20**, 2970 (2008).