



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월12일
 (11) 등록번호 10-1092249
 (24) 등록일자 2011년12월05일

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)*C08L 83/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7019042

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년04월07일

심사청구일자 2009년04월06일

(85) 번역문제출일자 2005년10월06일

(65) 공개번호 10-2006-0030465

(43) 공개일자 2006년04월10일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/005014

(87) 국제공개번호 WO 2004/090041

국제공개일자 2004년10월21일

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00103252 2003년04월07일 일본(JP)

JP-P-2003-00160302 2003년06월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

EP00682271 A1*

US03948848 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 15 항

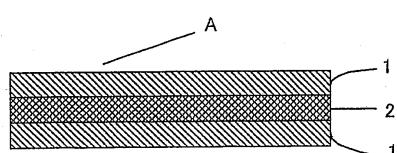
심사관 : 이상우

(54) 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물, 광 도파관 및 이들의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹과 방향족 탄화수소 그룹을 갖는 오가노폴리실록산 수지(A), 2개 이상의 규소 결합된 수소원자와 방향족 탄화수소 그룹을 갖는 유기 규소 화합물(B), 하이드로실화 촉매(C) 및 임의로 용매(d1) 또는 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 희석제(D2)(D)를 포함하는, 광 도파관, 특히 광 통신 부재로서 작용하는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 위에서 언급한 오가노폴리실록산 수지와 유기 규소 화합물의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는, 광 도파관으로 대표되는 광 도파관 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

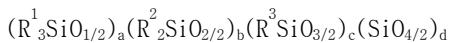


특허청구의 범위

청구항 1

분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다) 및 하이드로실화 촉매(C)를 포함하는, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 6의 1가 지방족 탄화수소 그룹 및 탄소수 6 내지 10의 1가 방향족 탄화수소 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 1가 탄화수소 그룹이고,

a는 0 초과 0.5 이하이고,

b는 0 이상 0.2 미만이고,

c는 0.3 이상 1 미만이고,

d는 0 이상 0.4 이하이고,

$(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이고,

$a+b+c+d$ 는 1이다.

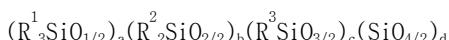
청구항 2

제1항에 있어서, 점도가 $25^{\circ}C$ 에서 $1 \times 10^7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물.

청구항 3

분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 하이드로실화 촉매(C) 및 용매(d1) 또는 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 희석제(d2)(D)를 포함하는, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물.

화학식 1



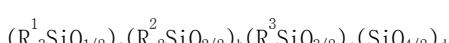
위의 화학식 1에서,

R^1 , R^2 , R^3 , a, b, c, d, $(b+d)/(a+c)$ 및 $a+b+c+d$ 는 제1항에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 4

분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다)와 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 광 도파관.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 6의 1가 지방족 탄화수소 그룹 및 탄소수 6 내지 10의 1가 방향족 탄화수소 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 1가 탄화수소 그룹이고,

a는 0 초과 0.5 이하이고,

b는 0 이상 0.2 미만이고,

c는 0.3 이상 1 미만이고,

d는 0 이상 0.4 이하이고,

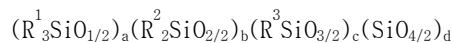
$(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이고,

$a+b+c+d$ 는 1이다.

청구항 5

분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다) 및 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 희석제(d2)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 광 도파관.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R^1 , R^2 , R^3 , a, b, c, d, $(b+d)/(a+c)$ 및 $a+b+c+d$ 는 제4항에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제4항에 있어서, 광 도파관의 클래딩과 코어 둘 다가 성분(A)과 성분(B)의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어지고, 코어의 굴절률이 클래딩의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관.

청구항 9

제5항에 있어서, 광 도파관의 클래딩과 코어 둘 다가 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2)의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어지고, 코어의 굴절률이 클래딩의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관.

청구항 10

제8항에 있어서, 굴절률 차이가 코어용 성분(A)과 성분(B) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량을 클래딩 용 성분(A)과 성분(B) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량보다 높도록 함으로써 조절되는 광 도파관.

청구항 11

제9항에 있어서, 굴절률 차이가 코어용 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량을 클래딩용 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량보다 높도록 함으로써 조절되는 광 도파관.

청구항 12

제4항, 제5항 및 제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 필름 형태인 광 도파관.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 가열하여 경화시킴을 포함하는, 광 도파관의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 기판에 도포하고 가열하여 경화시킴을 포함하는, 광 도파관의 제조방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(1)을 기판에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계,

경화 생성물의 굴절률이 조성물(1)의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(2)을 조성물(1)의 경화 생성물 위에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계 및

조성물(1)을 조성물(2)의 경화 생성물 위에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계를 포함하는, 슬랩 광 도파관의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 목적하는 내부 표면 형상을 갖는 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시킴을 포함하는, 광 도파관의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(3)을 코어에 상응하는 돌출부를 내부 표면에 갖는 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 단계①,

성형물을 금형으로부터 제거하는 단계②,

경화 생성물의 굴절률이 조성물(3)의 굴절률보다 0.1% 이상 높은, 제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(4)을 금형으로부터 제거한 경화 생성물의 중공 부분에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 단계③ 및

조성물(3)을 조성물(4)의 경화 생성물과 조성물(3)의 경화 생성물 위에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계④를 포함하는, 광 도파관의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광 도파관, 특히 광 통신 부재 역할을 하는 광 도파관용 경화성 오가노실록산 수지 조성물에 관한 것으로, 또한 오가노폴리실록산 수지의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 광 도파관 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 석영 및 유리는 광 섬유 재료로서 사용될 뿐만 아니라 광 통신 부재용 재료로서 신뢰성이 높은 재료이기도 하다. 그러나, 이를 무기 재료는 고온에서 처리해야 하고 생산성이 낮아 충분한 가공성과 내구성을 지닌 광 통신 부재용 유기 재료가 요구된다. 가장 신뢰성 있는 재료는 전자 부품용 재료로서 널리 사용되고 있는 폴리이미드이다.

[0003] 한편, 오가노폴리실록산계 재료가 또한 광학 투명성, 전기 절연성, 광안정성, 열 안정성 등으로 인해 광전자공학 분야에서 상당히 주목받고 있다. 광 통신 부재 재료에 요구되는 물리적 특성들 중에서 전기통신 파장 1300

내지 1660nm에서 흡수 부재, 중합체 쇄 부재로 인한 복굴절의 부재 및 높은 내수분성, 낮은 흡수성 및 장치 조립 동안의 내열성과 같은 광학 특성이 특히 중요하게 강조된다. 위에서 기재한 특성들의 개선은 폴리이미드 및 오가노폴리실록산계 재료에 주로 집중되어 진행되고 있다.

[0004] 일본 공개특허공보 제(소)63-217306호에는 실리콘 고무가 광 도파관에서 사용하기 위한 오가노폴리실록산의 경화 생성물로서 제공되어 있고, 일본 공개특허공보 제(평)1-131505호에는 쉽게 변형 가능한 오가노폴리실록산 엘라스토머가 광 도파관에서 사용하기 위한 오가노폴리실록산의 경화 생성물로서 제공되어 있다. 일본 공개특허공보 제(평)11-43605호에는 실리카 충전제를 함유하는 액체 첨가 경화성 실리콘 고무가 오가노폴리실록산의 경화 생성물로서 제공되어 있다. 그러나, 실리콘 고무 및 오가노폴리실록산 엘라스토머는 이들의 분자 구조면에서 주위 온도의 변화에 따라 굴절률 및 기타 광학 특성의 상당한 변화를 보인다. 즉, 이들은 온도 변화 안정성 및 내열성 면에서 문제점들을 갖고 있다.

[0005] 일본 공개특허공보 제(평)3-43423호에서는 중수소화 알킬 또는 할로겐화 알킬 그룹을 갖는 디오가노디클로로실란 및 오가노트리클로로실란의 가수분해 동시 축합에 의해 얻어진 오가노폴리실록산 수지(모노오가노실록산 단위 및 디오가노실록산 단위를 포함하는 오가노폴리실록산 수지) 및 중수소화 알킬 또는 할로겐화 알킬 그룹을 갖는 오가노트리클로로실란의 가수분해 축합에 의해 얻어진 오가노폴리실세스퀴옥산이 제공되어 있다. 오가노 폴리실록산의 높은 광 투과율을 고려하여 일본 공개특허공보 제(평)4-157402호에서는 중수소 치환 또는 할로겐 치환없이 탄화수소 그룹을 갖는 오가노폴리실록산 수지를 제공하고 있다. 일본 공개특허공보 제(평)9-124793호에서는 에폭시 함유 알콜의 존재하에 페닐트리클로로실란 및 디페닐디클로로실란의 가수분해 동시 축합에 의해 얻어진 에폭시 함유 페닐폴리실록산 수지가 제공되어 있다.

[0006] 그러나, 이러한 오가노실록산 수지는 보통 온도에서는 광학 특성이 우수하지만 실란을 그룹의 탈수 축합에 의해 경화하는 유형의 경우에는 오랜 시간 동안 승온에서 가열없이 충분히 경화되지 못하고 광 도파관과 같은 광 도파관이 광 통신 장치 등의 제조 동안 승온(예: 약 260°C)에 노출되는 경우, 추가로 탈수 축합이 일어나 광학 특성이 변하게 된다.

[0007] 일본 공개특허공보 제(평)9-124793호에는 에폭시 함유 페닐폴리실록산 수지에 광경화 촉매를 가함으로써 UV 경화가 구현되지만, 이러한 참가는 통신광의 흡수율 및 산란 경향을 증가시키는 문제점을 야기한다.

[0008] 또한, 광 도파관은 코어(core) 및 클래딩(cladding)이라고 하는 굴절률이 상이한 2종의 재료로 구성된다. 굴절률의 차이는 광 도파관의 구성에 좌우되지만 광이 코어를 통해 전파되기 위해서 코어의 굴절률이 클래딩의 굴절률보다 약 0.1 내지 5% 높아야 한다. 탈수 축합 경화성 오가노폴리실록산 수지의 경우, 굴절률 차이는 굴절률 감소에 기여하는 불소화 탄화수소 그룹의 도입량에 의해 조절된다. 예를 들면, 일본 특허원 제2000-230052호에는 불소화 탄화수소 그룹을 갖는 오가노폴리실세스퀴옥산이 제공되어 있지만, 이러한 접근법은 불소화 탄화수소 그룹의 도입으로 인한 재료비 증가의 문제점이 있다.

[0009] 본 발명의 목적은 중수소화 알킬 그룹 및 불소화 탄화수소 그룹의 도입 없이도 전자통신 파장 범위에서 굴절률의 온도 의존성이 낮고 내열성이 높으며 투명도가 높고 변형시키기 어렵게 하는 탄성 및 경도를 갖고 코어 재료 및 클래딩 재료의 제조 동안 굴절률 차이를 쉽게 조절하도록 하는, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 목적은 중수소화 알킬 그룹 및 불소화 탄화수소 그룹의 도입 없이도 전자통신 파장 범위에서 굴절률의 온도 의존성이 낮고 내열성이 높으며 투명도가 높고 변형시키기 어렵게 하는 탄성 및 경도를 갖고 코어 재료 및 클래딩 재료의 제조 동안 굴절률 차이를 쉽게 조절하도록 하는 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물을 포함하는 광 도파관을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 중수소화 알킬 그룹 및 불소화 탄화수소 그룹의 도입 없이도 전자통신 파장 범위에서 굴절률의 온도 의존성이 낮고 내열성이 높으며 투명도가 높고 변형시키기 어렵게 하는 탄성 및 경도를 갖고 코어 재료 및 클래딩 재료의 제조 동안 굴절률 차이를 쉽게 조절하도록 하는 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물을 포함하는 광 도파관의 간단하고 경제적인 제조방법을 제공하는 것이다.

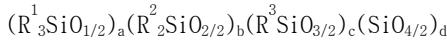
발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명자들은 위에서 언급한 문제점을 해결하기 위해 예의 검토한 결과 본 발명에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은 다음에 관한 것이다:

[0014] [1] 분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다) 및 하이드로실화 촉매(C)를 포함하는, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물.

화학식 1



[0016] 위의 화학식 1에서,

[0017] R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 6의 1가 지방족 탄화수소 그룹 및 탄소수 6 내지 10의 1가 방향족 탄화수소 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 1가 탄화수소 그룹이고,

[0018] a는 0 초과 0.5 이하이고,

[0019] b는 0 이상 0.2 미만이고,

[0020] c는 0.3 이상 1 미만이고,

[0021] d는 0 이상 0.4 이하이고,

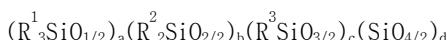
[0022] $(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이고,

[0023] $a+b+c+d$ 는 1이다.

[0024] [2] [1]에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물에 있어서, 조성물의 점도는 25°C에서 $1 \times 10^7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다.

[0025] [3] 분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 하이드로실화 촉매(C) 및 용매(d1) 또는 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 희석제(d2)(D)를 포함하는, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물.

화학식 1

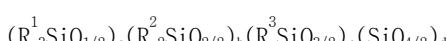


[0028] 위의 화학식 1에서,

[0029] R^1 , R^2 , R^3 , a, b, c, d, $(b+d)/(a+c)$ 및 $a+b+c+d$ 는 위에서 정의한 바와 동일하다.

[0030] [4] 분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다)와 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 광 도파관.

화학식 1



[0033] 위의 화학식 1에서,

[0034] R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 6의 1가 지방족 탄화수소 그룹 및 탄소수 6 내지 10의 1가 방향족 탄화수소 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 1가 탄화수소 그룹이고,

[0035] a는 0 초과 0.5 이하이고,

[0036] b는 0 이상 0.2 미만이고,

- [0037] c는 0.3 이상 1 미만이고,
- [0038] d는 0 이상 0.4 이하이고,
- [0039] $(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이고,
- [0040] $a+b+c+d$ 는 1이다.
- [0041] [5] 분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다), 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다) 및 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 희석제(d2)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 광 도파관.
- [0042] 화학식 1
- [0043] $(R_3^1SiO_{1/2})_a(R_2^2SiO_{2/2})_b(R_3^3SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$
- [0044] 위의 화학식 1에서,
- [0045] $R^1, R^2, R^3, a, b, c, d, (b+d)/(a+c)$ 및 $a+b+c+d$ 는 위에서 정의한 바와 동일하다.
- [0048] [8] 성분(A)과 성분(B)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 [4]에 따르는 광 도파관에 있어서, 광 도파관의 클래딩과 코어 둘 다가 성분(A)과 성분(B)의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어지고, 코어의 굴절률이 클래딩의 굴절률보다 0.1% 이상 높다.
- [0049] [9] 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 [5]에 따르는 광 도파관에 있어서, 광 도파관의 클래딩과 코어 둘 다가 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2)의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어지고, 코어의 굴절률이 클래딩의 굴절률보다 0.1% 이상 높다.
- [0050] [10] 성분(A)과 성분(B)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 [8]에 따르는 광 도파관에 있어서, 굴절률 차이가 코어용 성분(A)과 성분(B) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량을 클래딩용 성분(A)과 성분(B) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량보다 높도록 함으로써 조절된다.
- [0051] [11] 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함하는 [9]에 따르는 광 도파관에 있어서, 굴절률 차이가 코어용 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량을 클래딩용 성분(A), 성분(B) 및 성분(d2) 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 총 함량보다 높도록 함으로써 조절된다.
- [0052] [12] [4], [5], [8] 내지 [11] 중의 어느 하나에 따르는 광 도파관은 필름 형태이다.
- [0053] [13] [1] 내지 [3] 중의 어느 하나에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 가열하여 경화시킴을 포함하는, 광 도파관의 제조방법.
- [0054] [14] [1] 내지 [3] 중의 어느 하나에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 기판에 도포하고 가열하여 경화시킴을 포함하는, 광 도파관의 제조방법.
- [0055] [15] [1] 내지 [3] 중의 어느 하나에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(1)을 기판에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계,
- [0056] 경화 생성물의 굴절률이 조성물(1)의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(2)을 조성물(1)의 경화 생성물 위에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계 및
- [0057] 조성물(1)을 조성물(2)의 경화 생성물 위에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계를 포함하는, 슬랩 광 도파관의 제조방법.
- [0058] [16] [1] 내지 [3] 중의 어느 하나에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 목적하는 내부 표면 형태를 갖는 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시킴을 포함하는, 광 도파관의 제조방법.
- [0059] [17] [1] 내지 [3] 중의 어느 하나에 따르는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(3)을 코어에 상응하는 돌출부를 내부 표면에 갖는 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 단계①,
- [0060] 성형물을 금형으로부터 제거하는 단계②,

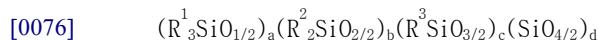
- [0061] 경화 생성물의 굴절률이 조성물(3)의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(4)을 금형으로부터 제거한 경화 생성물의 중공 부분에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 단계③ 및
- [0062] 조성물(3)을 조성물(4)의 경화 생성물과 조성물(3)의 경화 생성물 위에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계④를 포함하는, 광 도파관의 제조방법.

실시예

[0073] 본 발명의 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물에 있어서, 성분(A)의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹과 성분(B)의 규소 결합된 수소원자 또는 성분(A)의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹, 성분(d2) 및 성분(B)의 규소 결합된 수소원자는 가교결합되고 성분(C)의 작용하에 하이드로실화 반응에 의해 경화된다.

[0074] 성분(A)는 화학식 1의 화합물이다.

[0075] 화학식 1



[0077] 위의 화학식 1에서,

[0078] R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 6의 1가 지방족 탄화수소 그룹 및 탄소수 6 내지 10의 1가 방향족 탄화수소 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 1가 탄화수소 그룹이고,

[0079] a는 0 초과 0.5 이하이고,

[0080] b는 0 이상 0.2 미만이고,

[0081] c는 0.3 이상 1 미만이고,

[0082] d는 0 이상 0.4 이하이고,

[0083] $(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이고,

[0084] a+b+c+d는 1이고,

[0085] a와 c는 0이 아니지만 b와 d는 0일 수 있는데, 이는 단위($R^1_3SiO_{1/2}$)와 단위($R^3_3SiO_{3/2}$)는 필수 단위들이지만 단위($R^2_2SiO_{2/2}$)와 단위($SiO_{4/2}$)는 임의 단위이기 때문이다.

[0086] 그러므로, 다음과 같은 단위들을 포함하는 오가노폴리실록산 수지가 있을 수 있다: $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^3_3SiO_{3/2})_c$, $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^2_2SiO_{2/2})_b(R^3_3SiO_{3/2})_c$, $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^3_3SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$ 및 $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^2_2SiO_{2/2})_b(R^3_3SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$. 그러나, 단위($R^1_3SiO_{1/2}$)가 너무 많으면 분자량이 감소되기 때문에 a는 0 초과 0.5 이하, 바람직하게는 0 초과 0.3 이하이다. 단위($R^3_3SiO_{3/2}$)가 너무 적으면 측쇄도(degree of branching)가 감소되므로 c는 0.3 이상 1 미만, 바람직하게는 0.5 이상 1 미만이다. 오가노폴리실록산 수지에 단위($R^2_2SiO_{2/2}$)를 도입시킴으로써 일반적으로 수지의 탄성을 증가시킬 수 있지만 이는 열 변형 온도의 변화를 초래할 수 있고 형태 변화에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 이러한 이유로 인해 b는 0 이상 0.2 미만, 바람직하게는 0 이상 0.1 미만이다. 한편, 단위($SiO_{4/2}$)를 도입시키는 경우, 수지의 경도는 상당히 증가되고 수지는 취성으로 되기 쉽다. 따라서, d는 0 이상 0.4 이하이고 $(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이다.

[0087] 규소 결합된 탄소수가 1 내지 6인 1가 지방족 탄화수소 그룹으로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실 및 기타 1가 포화 지방족 탄화수소 그룹뿐만 아니라 비닐, 알릴, 헥세닐 및 기타 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹이 있다. 규소 결합된 1가 방향족 탄화수소 그룹의 예로는 페닐, 툴릴, 크실릴 및 나프탈이 있다. 1가 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 메틸이고 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 비닐이며 1가 방향족 탄화수소 그룹은 페닐이다. 오가노폴리실록산 수지에서, 이의 규소 결합된 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이어야 한다. 10mol% 미만이면 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 통신 파장 범

위에서의 투과율의 감소를 초래한다.

[0088] 오가노실록산 수지가 광 도파관과 같은 코어와 클래딩으로 이루어진 광 투과 부품에서 코어 부분용으로 사용되는 경우, 1가 방향족 탄화수소 그룹은 바람직하게는 20mol% 이상을 차지한다. 중요한 광학 특성인 굴절률은 1가 탄화수소 그룹의 유형을 변화시켜 조절한다. 주로 메틸과 기타 1가 지방족 탄화수소 그룹으로 이루어진 치환체 그룹을 사용하면 1.5 미만의 굴절률을 얻을 수 있고 주로 페닐 및 기타 1가 방향족 탄화수소 그룹으로 이루어진 치환체 그룹을 사용하면 1.5를 초과하는 굴절률을 얻을 수 있다.

[0089] 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{MeSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$) 및 단위($\text{SiO}_{4/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$) 및 단위($\text{SiO}_{4/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{MeSiO}_{3/2}$), 단위($\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{MePhViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지 및 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{MePhViSiO}_{1/2}$) 및 단위($\text{SiO}_{4/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지(여기서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이며, Vi는 비닐이다; 이하 동일)가 오가노폴리실록산 수지의 구체적인 예로서 제안된다. 이러한 오가노실록산 수지는 둘 이상 함께 사용될 수 있다. 이들 오가노실록산 수지는 통상적으로 망상 또는 3차원 구조를 갖는다.

[0090] 이러한 오가노실록산 수지의 제조에 사용되는 방법은 잘 알려져 있다[참조: Kunio Itoh's "Silicone Handbook", (published by Nikkan Kogyo Shinbunsha, 1990), pp.468-470, 또는 M. Wada, "Newest Silicone Technology: Research and Applications" (published by CMC, 1986), pp.80-81]. 예를 들면, 이들은 상응하는 오가노클로로실란 또는 오가노알콕시실란을 유기 용매 속에서 가수분해 동시에 축합하거나 상응하는 오가노실록산 올리고머와 오가노알콕시실란을 강산 축매 존재하에 유기 용매 속에서 가수분해 동시에 축합함으로써 쉽게 제조할 수 있다.

[0091] 이렇게 제조된 오가노폴리실록산 수지는 일반적으로 실란을 그룹과 규소 결합된 알콕시 그룹의 함량이 높다. 실란을 그룹과 규소 결합된 알콕시 그룹이 존재함으로써 오가노폴리실록산 수지의 저장 안정성 및 내열성이 감소될 수 있기 때문에 실란을 그룹과 규소 결합된 알콕시 그룹의 함량은 바람직하게는 수지를 소량의 수산화칼륨의 존재하에 가열함으로써 탈수 축합 또는 탈알콜 축합을 통해 미량으로 감소시켜야 한다. 바람직하게는, 모든 규소 결합된 치환체 그룹에 대해 이러한 그룹은 2mol% 이하, 보다 바람직하게는 1mol% 이하이어야 한다.

[0092] 오가노폴리실록산 수지(A)의 분자량은 특별히 제한되지 않지만, 수지가 적어도 200°C 이하에서 액체로 되도록 해야 한다. 이는 경화 및 성형 작업이 가열하에 촉진되지만 200°C를 초과하는 승온으로 수지를 가열하면 수지가 분해되기 때문이다. 한편, 경화 후 강도를 유지시키기 위해서 오가노폴리실록산 수지는 바람직하게는 고분자량이어야 하고 분자량 분포가 넓어야 한다. 또한, 화학식 1에서 단위($\text{R}_3^1\text{SiO}_{1/2}$)에 대한 단위($\text{R}^3\text{SiO}_{3/2}$)의 비, 즉 c/a 는 0.6 이상 9.0 이하이고 25°C에서의 비점은 1000mPa · s 이상이 권장된다. 물론, 성분(d2)이 첨가되는 경우, 비점은 더 높아질 것이다.

[0093] 오가노폴리실록산 수지는 분자당 3개 이상의 규소 결합된 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 가져야 한다. 하이드로실화 반응성 및 경화 후 내열성 면에서, 비닐 그룹이 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹으로서 바람직하다. 이러한 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹이 분자당 2개가 존재하더라도 가교결합은 일어나지만, 유기 규소 화합물(B) 속에 3개 이상의 규소 결합된 수소원자가 존재하는 경우에는 광 도파관에 사용하기에 충분한 경도 및 탄성을 지닌 경화 생성물을 제조하기가 어렵다.

[0094] 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)은 오가노실란, 오가노실록산 올리고머 또는 오가노폴리실록산일 수 있다. 이의 분자 구조는 특별히 제한되지 않지만, 투명도가 높은 경화 생성물을 제조하기 위해서, 분자 구조면에서 성분(A)과 유사한 것이 바람직하다. 즉, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹이 5mol% 이상이 1가 방향족 탄화수소 그룹이어야 하고 이러한 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이어야 한다. 함량이 5mol% 미만인 경우, 경화 생성물의 투명도는 감소하고 통신 파장 범위에서의 투명도 강하가 있다.

- [0095] 1가 방향족 탄화수소 그룹의 예로는 페닐, 톨릴, 크실릴 및 나프틸이 있고, 페닐이 바람직하다. 1가 방향족 탄화수소 그룹 이외의 유기 그룹은 바람직하게는 위에서 언급한 1가 포화 지방족 탄화수소 그룹이고, 메틸이 바람직하다. 또한, 광 도파관과 같은 광 도파관은 성분(A)과 당해 성분을 하이드로실화 반응을 통해 경화시킴으로써 제조하는 경우, 고휘발성으로 인해 경화가 불충분하게 되므로, 저 휘발성 화합물이 보다 바람직하다. 구체적으로, 상압하에 비점이 200°C 미만인 화합물은 바람직하지 않다.
- [0096] 디페닐실란, 1,2-비스(디메틸실릴)벤젠, 1,4-비스(디메틸실릴)벤젠 및 기타 규소 결합된 수소원자수가 2인 오가노실란; 페닐트리스(디메틸실록시)실란, 트리스(메틸페닐실록시)실란, 테트라(메틸페닐실록시)실란 및 기타 규소 결합된 수소원자수가 3 또는 4인 오가노실록산 올리고머; 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$), 단위($\text{MeSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{MeHSiO}_{1/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지 또는 측쇄 오가노실록산 올리고머, 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{MeHSiO}_{2/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지 또는 측쇄 오가노실록산 올리고머, 단위($\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$), 단위($\text{MePh}_2\text{SiO}_{1/2}$) 및 단위($\text{SiO}_{4/2}$)로 이루어진 오가노폴리실록산 수지 또는 측쇄 오가노실록산 올리고머; 단위($\text{MePhSiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{MeHSiO}_{2/2}$)로 이루어진 선형 오가노폴리실록산 또는 오가노실록산 올리고머, 단위($\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$), 단위($\text{MePhSiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}$)로 이루어진 선형 오가노폴리실록산 또는 오가노실록산 올리고머, 단위($\text{MePhSiO}_{2/2}$), 단위($\text{MeHSiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$)로 이루어진 선형 오가노폴리실록산 또는 오가노실록산 올리고머, 단위($\text{MePhSiO}_{2/2}$), 단위($\text{MeHSiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$)로 이루어진 선형 오가노폴리실록산 또는 오가노실록산 올리고머, 단위($\text{MeHSiO}_{2/2}$) 및 단위($\text{MePh}_2\text{SiO}_{1/2}$)로 이루어진 선형 오가노폴리실록산 또는 오가노실록산 올리고머 및 단위($\text{PhHSiO}_{2/2}$)로만 이루어진 사이클릭 오가노폴리실록산 또는 오가노실록산 올리고머가 구체적인 예로서 제안된다.
- [0097] 이들 유기 규소 화합물들은 둘 이상 함께 사용될 수 있다. 이들 유기 규소 화합물의 제조에 사용되는 방법은 공지되어 있거나 잘 알려져 있고, 예를 들면, 이러한 화합물은 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노클로로실란만을 이용한 가수분해 축합 반응 또는 규소 결합된 수소원자를 갖는 오가노클로로실란과 규소 결합된 수소원자를 갖지 않는 오가노클로로실란간의 가수분해 동시 축합 반응을 통해 제조될 수 있다.
- [0098] 하이드로실화 촉매(C)는 주기율표 VIII족 금속 또는 이의 화합물이고, 백금 및 백금 화합물이 바람직하다. 이의 예로는 마이크로입상 백금, 클로로백금산, 백금-디올레핀 착체, 백금-디케톤 착체, 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체 및 백금-포스핀 착체가 있다. 이의 첨가량은 성분(A)과 성분(B)의 총 중량에 대한 금속의 중량으로서 0.05 내지 300ppm, 바람직하게는 0.1 내지 50ppm이다. 상기 범위 미만에서는 가교결합반응이 충분한 정도로 일어날 수 없고 상기 범위를 초과하는 경우에는 잔류 금속으로 인해 광학 특성이 악화될 수 있다.
- [0099] 본 발명의 광 도파관용 오가노폴리실록산 수지 조성물은 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)를 균일하게 혼합하여 얻는다. 이들 세 가지 성분을 혼합할 때 가교결합반응이 상온에서도 일어나 점도를 증가시키고 결국에는 경화를 일으키므로, 성분(A)과 성분(B)의 혼합물을 제조하고 성형시 성분(C)을 합하거나 성분(A)과 성분(C)의 혼합물을 제조하고 성형시 성분(B)을 합하는 것이 바람직하다.
- [0100] 성분(A)과 성분(B)의 혼합 비는 성분(A) 속의 불포화 지방족 그룹에 대한 성분(B) 속의 규소 결합된 수소원자의 몫 비가 바람직하게는 0.2 내지 5.0, 보다 바람직하게는 0.7 내지 1.5로 되도록 하는 것이다. 성분(A)과 성분(B)의 혼합 비는 바람직하게는 생성된 경화 생성물의 의도하는 용도에 따라 달라진다.
- [0101] 경화 생성물이 근자외선 파장 범위에서 사용되는 경우, 규소 결합된 수소원자의 양을 모든 불포화 지방족 탄화수소 그룹의 양을 약간 초과하도록 조절함으로써 불포화 지방족 탄화수소 그룹이 경화 후 잔류하지 않도록 하는 것이 바람직하다. 잔류 규소 결합된 수소원자는 당해 영역에서 흡수띠를 갖지 않으며 광학 특성을 손상시키지 않는다.
- [0102] 한편, 경화 생성물이 근적외선 파장 범위에서 사용되는 경우, 불포화 지방족 탄화수소 그룹의 양을 모든 규소 결합된 수소원자의 양을 약간 초과하도록 조절함으로써 규소 결합된 수소원자가 경화 후 잔류하지 않도록 하는 것이 바람직하다. 이는 경화 생성물이 사용될 때 규소 결합된 수소원자가 산화를 일으켜 당해 파장 범위에서 흡수를 보이는 규소 결합된 하이드록실 그룹으로 변환될 수 있기 때문이며, 당해 하이드록실 그룹은 주위 수분

의 흡착 부위로서 작용한다.

[0103] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물의 점도는 사용되는 성형법에 따라서 달라지지만, 25°C에서 바람직하게는 $1 \times 10^7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하이다. 상온에서 기관에 스핀 피복시키는 경우, 바람직하게는 25°C에서 $1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하이다. 보다 높은 점도에서는 조성물을 기관에 스핀 피복하는 경우 균일한 두께의 필름을 얻기 어렵다. 점도의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 성분(A)의 점도에 의해 영향을 받고 원래 성분(d2)보다 높기 때문에 통상적으로 25°C에서 500mPa · s를 초과한다. 성분(A)과 성분(B)의 점도, 특히 성분(A)의 점도가 너무 높고 스핀 피복에 적합하지 않은 경우, 당해 조성물은 바람직하게는 용매(d1)로 회석된다. 성분(A)과 성분(B), 특히 성분(A)의 점도가 너무 높고 조성물이 금형으로 캐스팅하기에 적합하지 않게 하는 경우, 조성물을 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 회석제(d2)로 회석시키는 것이 바람직하다.

[0104] 비점이 80 내지 200°C인 용매가 용매(d1)로서 권장된다. 이의 구체적인 예로는 이소프로필 알콜, t-부틸 알콜, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 툴루엔, 크실렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에톡시-2-프로판올 아세테이트, 메톡시-2-프로판올 아세테이트, 옥타메틸사이클로테트라실록산 및 핵사메틸디실록산이 있다. 용매(d1)는 단독으로 사용되거나 둘 이상 함께 사용될 수 있다.

[0105] 용매로 회석된 조성물 속의 용질의 농도는 형성될 피막의 두께 및 성분(A)과 성분(B)의 점도 및 분자량, 특히 성분(A)의 점도 및 분자량에 좌우되지만, 20중량% 이상이 바람직하다. 또한, 범용 스핀 피복기를 사용하여 우수한 품질의 박막을 형성하기에 적합한 용매(d1)로 회석된 조성물의 점도는 바람직하게는 25°C에서 10 내지 $1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다.

[0106] 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 회석제(d2)는 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 물리기계적 특성을 심하게 손상시키지 않으면서 조성물을 점도를 낮추는 데 효과적이다. 분자당 둘 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 오가노실록산 올리고머의 사용이 권장되며, 분자 속의 모든 1가 탄화수소 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이고 규소원자의 수는 15 이하이다.

[0107] 이의 25°C에서의 점도는 바람직하게는 500mPa · s 이하, 보다 바람직하게는 300mPa · s 이하이다. 이러한 오가노 실록산 올리고머는 1가 방향족 탄화수소 그룹을 갖는 성분(A)과 성분(B)에 대한 상용성이 우수하고 가교결합반응에 참여하며 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 통신 과장 범위에서 투명도가 높다.

[0108] 당해 성분의 예로는 1,3-디비닐디메틸디페닐디실록산, 1,5-디비닐테트라메틸디페닐트리실록산, 페닐트리스(디메틸비닐실록시)실란 및 단위($\text{PhSiO}_{3/2}$) 및 단위($\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$)로 이루어진 메틸비닐페닐실록산 올리고머가 있다.

[0109] 성분(d2)는, 이의 분자가 실란을 그룹 및 규소 결합된 알콕시 그룹을 함유하는 경우, 조성물의 저장 안정성에 대해 부정적인 효과를 갖고 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 내열성 및 온도 변화 안정성을 감소시키므로, 실란을 그룹 및 규소 결합된 알콕시 그룹을 미량으로만 함유하거나 전혀 함유하지 않는 것이 바람직하다. 조성물에 첨가되는 성분(d2)의 양이 증가될수록 오가노실록산 수지의 경화 생성물의 기계적 강도는 이의 분자 구조에 따라 어느 정도 감소한다.

[0110] 이러한 이유로 인해, 성분(d2)의 첨가량은 물리적 특성들간의 균형을 이루도록 정해져야 한다. 권장 첨가량은 [반응성 회석제]/[성분(A)+성분(B)]의 중량비의 범위가 5/95 내지 80/20, 바람직하게는 5/95 내지 40/60이다. 성분(d2)로 회석된 조성물의 점도는 25°C에서 20 내지 $1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 가 바람직하다.

[0111] 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 용매(d1)를 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물은 상온에서 액체이고 유동성이 우수하므로, 스핀 피복에 특히 적합하다. 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 하이드로실화 반응성 오가노 실록산계 회석제(d2)를 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물은 상온에서 액체이고 유동성이 우수하므로, 캐스트 성형에 특히 적합하다.

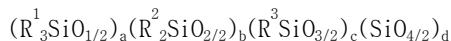
[0112] 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)를 혼합하는 경우, 상온에서도 가교결합반응이 일어나 점도를 증가시키고 결국에는 경화를 일으키는데, 필요한 경우, 상온에서의 점도 증가 및 경화를 방지하고 가열하여 경화를 촉진시키기 위해서 경화 지연제를 조성물에 가한다. 경화 지연제로는 하이드로실화 경화성 조성물에 통상적으로 사용되는 화합물, 예를 들면, 3-메틸-1부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 페닐부티놀 및 기타 알킨 알콜; 3-메틸-3-펜텐-1-일, 3,5-디메틸-1-헥신-3-인 및 기타 엔-인 화합물; 알키닐 함유 케톤; 메틸트리스(1,1-디메틸프로판옥시)실란, 디메틸디(1,1-디메틸프로판옥시)실란 및 기타 알키닐 함유 오가노실란; 벤조트리아졸; 말레산 에스테르 및 푸마

르산 에스테르가 있다.

[0113] 경화 지연제의 권장 첨가량은 [경화 지연제]/[하이드로실화 촉매 속의 금속]의 중량비가 10 내지 10,000으로 되는 것이다. 위에서 언급한 경화 지연제가 대량으로 첨가되는 경우, 조성물은 모든 성분을 포함하는 1-페키지 오가노폴리실록산 수지 조성물일 수 있다. 또한, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한, 실란 커플링제로 대표되는 접착 촉진제 및 기타 첨가제와 협해질 수 있다.

[0114] 본 발명의 광 도파관은 분자당 3개 이상의 1가 불포화 지방족 탄화수소 그룹을 갖는 화학식 1의 오가노폴리실록산 수지(A)(여기서, 1가 탄화수소 그룹의 10mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다)와 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 갖는 유기 규소 화합물(B)(여기서, 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다)의 하이드로실화 경화 생성물을 포함한다.

[0115] 화학식 1



[0117] 위의 화학식 1에서,

[0118] R^1 , R^2 및 R^3 은 탄소수 1 내지 6의 1가 지방족 탄화수소 그룹 및 탄소수 6 내지 10의 1가 방향족 탄화수소 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 1가 탄화수소 그룹이고,

[0119] a는 0 초과 0.5 이하이고,

[0120] b는 0 이상 0.2 미만이고,

[0121] c는 0.3 이상 1 미만이고,

[0122] d는 0 이상 0.4 이하이고,

[0123] $(b+d)/(a+c)$ 는 0 이상 0.25 이하이고,

[0124] a+b+c+d는 1이다.

[0125] 광 도파관과 같은 광 도파관은 일반적으로 굴절률이 높은 코어와 굴절률이 낮은 클래딩으로 이루어진다. 오가노폴리실록산 수지(A)가 코어와 클래딩 둘 다에 사용되는 경우, 이의 규소 결합된 1가 탄화수소 그룹의 10 mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이어야 한다. 유기 규소 화합물(B)에서는 모든 규소 결합된 1가 치환체 그룹의 5mol% 이상은 1가 방향족 탄화수소 그룹이다. 이러한 함량 요건이 충족되지 않는 경우, 통신 파장 범위에서의 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 투명도 감소로 인해 유해할 수 있다.

[0126] 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 굴절률은 1가 방향족 탄화수소 그룹(통상적으로 페닐)에 대한 규소 결합된 1가 지방족 탄화수소 그룹(통상적으로 메틸)의 비를 사용하여 조절될 수 있다. 1가 방향족 탄화수소 그룹의 비율이 증가하면 굴절률이 증가하는 한편, 1가 지방족 탄화수소 그룹의 비율이 증가하면 굴절률이 감소된다. 코어용 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 굴절률을 클래딩용오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 굴절률보다 0.1% 이상 높도록 하는 것이 바람직하므로, 코어용 오가노폴리실록산 수지 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 함량이 클래딩용 오가노폴리실록산 수지 속의 1가 방향족 탄화수소 그룹의 함량보다 높게 하는 것이 바람직하다.

[0127] 따라서, [1가 지방족 탄화수소 그룹]/[1가 방향족 탄화수소 그룹]의 몰 비가 상이한 2종의 오가노폴리실록산 수지를 코어용과 클래딩용으로 따로 사용하는 방법 및/또는 [1가 지방족 탄화수소 그룹]/[1가 방향족 탄화수소 그룹]의 몰 비가 상이한 2종의 성분(B)을 코어용과 클래딩용으로 따로 사용하는 방법을 통해 코어용 경화 생성물이 굴절률을 클래딩용 경화 생성물의 굴절률보다 높게 할 수 있다. 성분(A)과 성분(B)에 대한 상세한 사항은 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물의 성분들에 대한 단락에서 설명한 바와 같다.

[0128] 본 발명의 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물을 포함하는 광 도파관은 가시광선 범위에서의 반사가 제거되는 경우 광학 투명도가 거의 100%이다. 또한, 편광기를 사용하여 편광을 측정하는 한, 편광이 관찰될 수 없고 복굴절률은 무시할 수 있을 정도로 작다. 또한, 경화 생성물은 260°C로 가열하는 경우에도 이의 초기 형태를 유지하고 감지할 수 있을 정도의 중량 변화가 없기 때문에 광학 재료로서 사용되는 열가소성 수지, 예를 들면, 불소화 폴리메틸메타크릴레이트 수지의 내열성보다 높은 내열성을 갖는다고 할 수 있다. 더구나, 경화 생성물은 쉽게 굽곡되지 않고 충분한 자기 유지 강도를 갖는 정도의 탄성 및 경도를 지닌다.

- [0129] 본 발명의 광 도파관은 수동 광 도파관 및 능동 광 도파관 둘 다로서 사용될 수 있다. 이의 가능한 용도의 예로는 비분기 도파관(non-branching waveguide), 분기 도파관, 광 분할기, 광 결합기, 광 접착제 및 기타 수동 광 도파관; 도파관형 광 스위치, 도파관형 광 모듈레이터, 광 감쇠기, 광 증폭기 및 기타 능동 광 도파관이 있다. 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물을 포함하는 본 발명의 광 도파관은 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물로만 이루어질 수 있거나 다른 재료 또는 부품으로 덮여질 수 있거나 다른 부품들 또는 부재들 사이에 위치하거나 다른 부품들 또는 장치들에 삽입될 수 있다.
- [0130] 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물을 포함하는 본 발명의 광 도파관은 광 도파관용으로 위에서 언급한 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 가열하고 경화시킴으로써 제조된다. 제조방법은 대략 다음 2개의 범주로 나뉘어질 수 있다. 즉, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 기판에 피복시키고 가열하여 경화시키는 광 도파관의 제조방법과 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 목적하는 형상의 내부 표면을 갖는 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 광 도파관의 제조방법이 있다. 사출 성형, 압출 성형 및 기타 제조방법이 또한 사용될 수 있다.
- [0131] 전자 제조방법에서 사용되는 기판은 바람직하게는 편평한 표면을 갖고 경화 동안에 사용되는 용매 및 온도에 안정하다. 이의 예로는 규소 웨이퍼, 유리, 세라믹 및 내열성 플라스틱이 있다.
- [0132] 지정된 과장 범위에서 투과율이 높은 광 도파관은 위에서 언급한 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 기판 위에 피복시키고 가열하여 경화시킴으로써 제조되지만, 필요한 경우, 경화 생성물을 기판으로부터 박리시켜 필름형 광 도파관을 얻는다. 또한, 슬랩 광 도파관은 위에서 언급한 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(1)을 기판에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계, 경화 생성물의 굴절률이 조성물(1)의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(2)을 조성물(1)의 경화 생성물에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계, 조성물(1)을 조성물(2)의 경화 생성물에 도포하고 가열하여 경화시키는 단계 및 경화 생성물을 기판으로부터 박리시키는 단계에 의해 제조될 수 있다.
- [0133] 이러한 경우, 조성물(1)의 경화 생성물은 하단 클래딩 층 및 상단 클래딩 층으로 사용되고 조성물(2)의 경화 생성물은 코어 층으로서 작용한다. 필름형 채널 광 도파관은 조성물(2)의 경화 생성물에 목적하는 형상을 부여하고, 조성물(1)을 조성물(1)의 경화 생성물과 조성물(2)이 경화 생성물 위에 피복시키고 경화시킨 후, 필요한 경우, 기판으로부터 박리함으로써 얻는다.
- [0134] 조성물(2)의 경화 생성물에 목적하는 형상을 부여하는 경우, 목적하는 패턴을 사용하여 에칭하는 것이 가장 바람직하다. 이 때, 사진석판술로 조성물(2)의 경화 생성물(코어 층)에 레지스트 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴으로 보호되지 않은 코어 층을 에칭으로 제거한 후, 레지스트를 제거함으로써 코어 패턴을 형성한다. 또한, 필름형 채널 광 도파관은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 기판 위에 피복시키고 가열하여 경화시킨 후, 경화 생성물(하단 클래딩 층)을 기판으로부터 박리시키고, 코어 패턴과 상단 클래딩 층을 위에서 기재한 바에 따라서 경화 생성물 위에 형성시킴으로써 얻어진다.
- [0135] 위에서 기재한 방법에서 사용된 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물은 바람직하게는 상온에서 액체이고 특히 25°C 에서의 점도가 20 내지 $1 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이다.
- [0136] 바람직한 조성물은 성분(D), 특히 성분(d1)을 함유한다. 경화시 사용되는 경화 온도는 조성물을 구성하는 성분들, 특히 성분(C)의 유형 및 첨가량 및 경화 지연제의 유형 및 첨가량에 좌우되지만, 통상적으로 80 내지 200°C 이다. 위에서 언급한 제조방법에 사용되는 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물의 피복 방법은 스픬 피복이 신속하게 균일한 필름을 형성시키기 때문에 바람직하다. 필름형 광 도파관의 제조하는 동안, 용매 캐스팅이 스픬 피복 대신에 사용될 수 있다.
- [0137] 후자 제조방법에 사용되는 금형은 바람직하게는 열 팽창 계수가 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물의 열 팽창 계수보다 작은 기판으로 이루어진 금형이다. 물론, 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물은 금형으로부터 제거하기가 쉬워야 한다. 이형 특성이 불충분한 경우, 금형의 내부 표면을 이형제로 피복한 후에 성형을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0138] 통신 과장 범위에서 투과율이 높은 광 도파관은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(3)을 코어에 상응하는 돌출부를 내부 표면에 갖는 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 단계①, 성형물을 금형으로부터 제거하는 단계②, 경화 생성물의 굴절률이 조성물(3)의 굴절률보다 0.1% 이상 높은 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(4)을 금형으로부터 제거한 경화 생성물의 중공 부분에 캐스팅하고 가열하여 경화시키는 단계③ 및 조성물(3)을 조성물(4)의 경화 생성물과 조성물(3)의 경화 생성물 위에 피복시키고 가열하여 경화시

키는 단계④에 의해 제조될 수 있다.

[0139] 이 때, 금형으로부터 제거된 경화 생성물은 다른 금형에 끼운 후, 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물(4)을 당해 금형에 캐스팅하고 가열하여 경화시키고, 조성물(3)을 조성물(4)의 경화 생성물과 조성물(3)의 경화 생성물 위에 피복시키고 가열하여 경화시킨다.

[0140] 후자 제조방법에서 사용된 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물은 바람직하게는 성분(D), 특히 성분(d2)을 함유한다. 이의 점도는 25°C에서 20 내지 1×10^4 mPa · s가 바람직하다.

[0141] 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물이 캐스팅되는 중공 부분의 폭은 통상적으로 수십 μm 이하이므로, 코어용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물의 점도는 캐스팅을 용이하게 하기에 충분히 낮아야 한다. 위의 조성물의 점도는 온도가 상승함에 따라 감소하기 때문에, 25°C에서의 점도가 1×10^7 mPa · s 이하인 경우에 캐스팅이 가능하지만 실온에 가까운 온도 범위에서의 캐스팅은 훨씬 작은 점도를 요구한다.

[0142] 경화시 경화 온도는 조성물을 구성하는 성분들, 특히 성분(C)의 유형 및 첨가량 및 경화 지연제의 유형 및 첨가량에 좌우되지만, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)로 이루어진 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물의 경우에는 80 내지 180°C가 바람직하고 성분(A), 성분(B), 성분(C) 및 하이드로실화 반응성 오가노실록산계 반응성 희석제(2)로 이루어진 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물의 경우에는 20 내지 180°C가 바람직하다.

[0143] 열팽창계수가 작은 금속 또는 세라믹으로 이루어진 금형의 치수는 가열하에 사실상 변하지 않는 한편, 열팽창계수가 큰 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물은 열팽창되어 가압된다. 따라서, 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물은 금형의 표면에 접촉하게 되고 금형 표면으로부터의 패턴이 정확히 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물로 이동된다. 경화 종결시, 금형을 냉각시켜 오가노실록산 수지의 경화 생성물을 수축시킨다. 국소 냉각으로 인한 수축 응력의 발생을 최소화하기 위해서 느리게 냉각시키는 것이 바람직하다.

[0144] 본 발명의 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물은 중수소화 알킬 그룹 및 불소화 탄화수소 그룹의 도입 없이도 전자통신 과장 범위에서 굴절률의 온도 의존성이 낮고 내열성이 높으며 투명도가 높고 변형시키기 어렵게 하는 탄성 및 경도를 갖고 광 도파관과 같은 광 도파관을 제조하는 동안 코어 재료 및 클래딩 재료간의 굴절률 차이를 쉽게 조절하도록 한다.

[0145] 본 발명의 오가노폴리실록산 수지 조성물의 경화 생성물을 포함하는 광 도파관은 중수소화 알킬 그룹 및 불소화 탄화수소 그룹의 도입 없이도 전자통신 과장 범위에서 굴절률의 온도 의존성이 낮고 내열성이 높으며 투명도가 높고, 변형시키기 어렵게 하는 탄성 및 경도를 갖고, 광 도파관을 제조하는 동안 코어 재료 및 클래딩 재료간의 굴절률 차이를 쉽게 조절하도록 한다. 또한, 본 발명의 오가노폴리실록산 수지 조성물의 경화 생성물을 포함하는 광 도파관은 전자통신 과장 띠에서 투광도 손실을 거의 나타내지 않아서 근적외선 범위의 광 전자통신 및 광 접속부 및 근적외선 범위의 광 접속 회로용 재료로서 사용하기에 적합하다.

[0146] 본 발명의 광 도파관의 제조방법은 중수소화 알킬 그룹 및 불소화 탄화수소 그룹의 도입 없이도 전자통신 과장 범위에서 굴절률의 온도 의존성이 낮고 내열성이 높으며 투명도가 높고, 변형시키기 어렵게 하는 탄성 및 경도를 갖고, 광 도파관을 제조하는 동안 코어 및 클래딩간의 혼합을 제거하는, 오가노폴리실록산 수지의 경화 생성물을 포함하는 광 도파관을 쉽고 경제적으로 제조할 수 있도록 한다.

[0147] 실시예

[0148] 본 발명의 구체적으로 설명하기 위해서 실시예 및 비교예를 아래에 제공하지만, 본 발명은 이들로 제한되지 않는다. 반응성 희석제, 유기 규소 화합물 및 오가노폴리실록산 수지의 분자량을 측정하기 위해서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)가 사용되었고, 이들의 수평균 분자량은 폴리스티렌을 표준으로 비교하여 계산된다. 점도는 25°C에서 회전형 점도계를 사용하여 측정한다.

[0149] 실란올 그룹 및 메톡시 또는 에톡시 그룹의 함량은 ^{29}Si NMR 분석으로 측정한다. 경화 생성물의 굴절률은 프리즘 커플러 방법(prism coupler method)을 사용하여 1550nm의 과장에서 측정하고 막 두께는 텐코 알파-스텝 200(Tencor Alpha-Step 200)을 사용하여 측정한다. 경화 생성물의 탄성 모듈러스는 2mm 두께 판 위에서 동적 점탄성 측정 장치를 사용하여 1Hz의 주파수 및 0 내지 50°C에서의 변형율 0.5%에서 측정한다. 또한, 경화 생성물의 투명도는 3mm 두께의 판을 이용하여 1550nm의 과장에서 분광 광도계로 측정한다. 경화 생성물의 1550nm에서의 광 손실치는 축소법(cutback method)으로 측정한다. 경화 생성물의 편광 의존성을 편광기를 사용하여 광

학 현미경하에 측정한다. 경화 생성물이 내열성은 열중량 분석으로 평가한다.

[0150] 실시예에서 사용되는 오가노폴리실록산 수지(A) 및 유기 규소 화합물(B)에 대한 개요(화학식에서, Me는 메틸이고 Ph는 폐닐이다)

[0151] 폐닐비닐페닐폴리실록산 수지(A-1):

[0152] 화학식: $[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.75}$, 폐닐 그룹 함량: 50mol%, 수평균 분자량: 1900, 점도: > 1,000,000mPa · s, 실란을 그룹 및 메톡시 그룹 함량: 0.8mol%, 제조방법: 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 폐닐트리메톡시실란 및 촉매량의 트리플루오로메탄설폰산 함유 물을 가열하에 환류 교반하여 가수분해 축합을 일으키고, 산 촉매를 염기로 중화시킨 후, 물과 메탄올을 용출시키고, 소량의 수산화칼륨을 툴루엔에 용해된 잔류물에 가하고, 가열 및 교반하에 탈수시켜 수산화칼륨을 산으로 중화시킨 후, 염을 여과하고 툴루엔을 용출시킨다.

[0153] 메틸비닐페닐폴리실록산 수지(A-2)

[0154] 화학식: $[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}]_{0.25}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.65}$, 폐닐 그룹 함량: 46mol%, 수평균 분자량: 2300, 점도: > 1,000,000mPa · s, 실란을 그룹 및 에톡시 그룹 함량: 1mol%, 제조방법: 비닐디메틸클로로실란, 폐닐트리클로로실란, 테트라에틸오르토실리케이트 및 물을 가열하에 환류 교반하여 가수분해 축합을 일으키고, 생성된 염산을 염기로 중화시킨 후, 물과 에탄올을 용출시키고, 소량의 수산화칼륨을 툴루엔에 용해된 잔류물에 가하고, 가열 및 교반하에 탈수시켜 수산화칼륨을 산으로 중화시킨 후, 염을 여과하고 툴루엔을 용출시킨다.

[0155] 메틸비닐페닐폴리실록산 수지(A-3)

[0156] 화학식: $[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}]_{0.25}[\text{MeSiO}_{3/2}]_{0.40}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.35}$, 폐닐 그룹 함량: 23mol%, 수평균 분자량: 4600, 점도: > 1,000,000mPa · s, 실란을 그룹 및 메톡시 그룹 함량: 1mol%, 제조방법: 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 메틸트리메톡시실란, 폐닐트리메톡시실란 및 촉매량의 트리플루오로메탄설폰산 함유 물을 가열하에 환류 교반하여 가수분해 축합을 일으키고, 산 촉매를 염기로 중화시킨 후, 물과 메탄올을 용출시키고, 소량의 수산화칼륨을 툴루엔에 용해된 잔류물에 가하고, 가열 및 교반하에 탈수시켜 수산화칼륨을 산으로 중화시킨 후, 염을 여과하고 툴루엔을 용출시킨다.

[0157] 메틸페닐하이드로젠플리실록산(B-1)

[0158] 화학식: $[\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}]_{0.6}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.4}$, 폐닐 그룹 함량: 18mol%, 수평균 분자량: 900, 점도: 30mPa · s, 실란을 및 메톡시 그룹 함량: 0.2mol%, 제조방법: 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 폐닐트리메톡시실란 및 촉매량의 트리플루오로메탄설폰산 함유 물을 냉각하에 교반하여 가수분해 축합을 일으키고, 산 촉매를 염기로 중화시킨 후, 염을 여과하고 물을 용출시킨다.

[0159] 메틸페닐하이드로젠플리실록산(B-2)

[0160] 화학식: $[\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}]_{0.2}[\text{MeHSiO}]_{0.4}[\text{MePhSiO}]_{0.4}$, 폐닐 그룹 함량: 18mol%, 수평균 분자량: 900, 점도: 25mPa · s, 실란을 및 메톡시 그룹 함량: 0.1mol%, 제조방법: 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 메틸디클로로실란 및 메틸페닐디클로로실란을 냉각하에 교반하여 가수분해 축합을 일으키고, 생성된 염산을 염기로 중화시킨 후, 염을 여과하고 물을 용출시킨다.

[0161] 메틸비닐페닐실록산 올리고머(d2)

[0162] 화학식: $[\text{Me}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}]_{0.67}[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.33}$, 폐닐 그룹 함량: 14mol%, 수평균 분자량: 650, 점도: 50mPa · s, 실란을 및 메톡시 그룹 함량: 0.2mol%, 제조방법: 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 폐닐트리메톡시실란 및 촉매량의 트리플루오로메탄설폰산 함유 물을 가열하에 환류 교반하여 가수분해 축합을 일으키고, 산 촉매를

염기로 중화시킨 후, 물과 메탄올을 용출시키고, 소량의 수산화칼륨을 툴루엔에 용해된 잔류물에 가하고, 가열 및 교반하에 탈수시켜 수산화칼륨을 산으로 중화시킨 후, 염을 여과하고 툴루엔을 용출시킨다.

[0163] 실시예 1

본 실시예는 광 도파관용 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 경화 생성물의 형성을 예시한다. 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물을 포함하는 피복 용액을 성분(A)으로서 위에서 언급한 메틸비닐페닐폴리실록산 수지(A-1), (A-2) 및 (A-3), 성분(B)으로서 위에서 언급한 메틸페닐하이드로젠플리실록산(B-1) 및 (B-2), 성분(C)으로서 위에서 언급한 백금/1,3-디베닐테트라메틸디실록산(백금 함량: 2중량%), 경화 지연제로서 메틸(트리스(1,1-디메틸-2-프로피닐옥시))실란(E) 및 성분(d1)으로서 툴루엔을 표 1에 제시된 비율(단위: g)로 혼합하여 제조한다.

챔버 개방형 시스템을 사용하여 피복 용액을 2000rpm으로 규소 기판 위에 스판 피복시키고 실온에서 10분 동안 방치한다. 그 다음, 메틸페닐하이드로젠플리실록산과 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 하이드로실화 경화 생성물을 180°C에서 90분 동안 가열함으로써 7 내지 8μm의 균일한 두께로 얻는다. 피복 용액의 점도 및 피복 용액의 경화 생성물의 투명도 및 굴절률을 표 1에 기재한다.

표 1

	조성물 1	조성물 2	조성물 3	조성물 4	조성물 5
(A-1)	20.0	20.0			
(A-2)			20.0		17.0
(A-3)				20.0	3.0
(B-1)	6.4		6.9	8.1	7.1
(B-2)		6.4			
(C)	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
(E)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
(d-1)	11.3	11.3	11.5	12.0	11.6
점도-1	100,000	94,000	170,000	250,000	195,000
점도-2	30	28	35	45	38
굴절률	1.530	1.526	1.525	1.500	1.519
투과율	96.0	95.8	95.2	94.0	94.0

주: "점도-1"은 성분(d1)을 함유하지 않는 조성물의 점도($\text{mPa} \cdot \text{s}$)이고, "점도-2"는 성분(d1)을 함유하는 조성물의 점도($\text{mPa} \cdot \text{s}$)이다. "굴절률"과 "투과율" 둘 다는 경화 생성물을 측정하여 얻은 값이다.

모든 경화 생성물은 무색 투명하고, 탄성 모듈러스는 0.8 내지 1.0GPa로서, 쉽게 굽곡되지 않고 충분한 자기 유지 강도를 갖는 탄성 및 경도를 지니고 용해, 팽윤 등으로 인한 변화가 밤새 툴루엔 속에 침지시킨 후에도 관찰되지 않는다. 또한, 전자통신 과장 범위에서의 경화 생성물의 투광도는 94% 이상이고 광 손실치는 0.5dB/cm로서 광 도파관으로 사용하기에 충분하다.

[0169] 실시예 2

본 실시예는 피복법으로 제조된 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 경화 생성물로 이루어진 채널형 광 도파관의 형성을 예시한다. 챔버 개방형 시스템을 사용하여 표 1의 조성물 5를 2000rpm으로 규소 기판 위에 스판 피복시키고 실온에서 10분 동안 방치한다. 그 다음, 메틸페닐하이드로젠플리실록산과 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어진 막을 180°C에서 90분 동안 가열함으로써 7μm의 균일한 두께로 얻는다. 이의 굴절률은 1.519이다. 그 다음, 경화 생성물로 이루어진 막을 하단 클래딩 층으로 사용하고 표 1의 조성물 3을 2000rpm으로 그 위에 스판 피복하여 실온에서 10분 동안 방치한다. 이어서, 메틸페닐하이드로젠플리실록산과 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어진 막을 180°C에서 90분 동안 가열함으로써 7μm의 균일한 두께로 얻는다.

두께가 2.0μm인 포토레지스트(photonresist)를 코어 층으로서 사용되는 경화 생성물로 이루어진 막 위에 피복시키고 패터닝한다. 레지스트를 포토마스크로서 사용하여 CF₄ 함유 혼합 가스를 사용하여 반응성 이온 에칭시켜

길이 50mm, 폭 7.0 μm 및 높이 7.0 μm 의 코어 층의 직사각형 패턴을 생성시킨다. 이어서, 레지스트를 제거한다. 마지막으로, 코어 패턴과 하단 클래딩 층 위에 표 1의 조성물 5를 2000rpm으로 스핀 피복시키고 180°C에서 가열하여 채널형 광 도파관을 얻는다. 당해 광 도파관에서는 코어와 클래딩간의 상호혼합이 없는 한편, 광 손실치는 0.4dB/cm이다. 또한, 광 도파관을 공기 스트림 속에서 가열하는 경우, 280°C 이하에서는 광 손실이 관찰되지 않아 우수한 내열성을 확인할 수 있었다.

[0172] 실시예 3

본 실시예는 피복법으로 제조된 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 경화 생성물로 이루어진 슬랩형 광 도파관의 형성을 예시한다. 표 1의 피복 조성물 5를 유리 기판 위에 피복하고 실온에서 약 30분 동안 방치한 후, 조성물을 100°C에서 1시간 동안 가열하고 180°C에서 1시간 동안 가열하여 경화시킴으로써 두께가 50 μm 인 메틸페닐하이드로겐폴리실록산 및 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어진 막을 제조하고, 막을 실온에서 유리 기판으로부터 박리시킨다. 이의 굴절률은 1.519이다. 경화 생성물로 이루어진 막은 편광 의존성을 나타내지 않고 이의 복굴절률은 무시할 정도로 작은 것으로 확인되었다.

경화 생성물로 이루어진 막을 하단 클래딩 층으로 사용하고 표 1의 조성물 3을 그 위에 피복시켜 동일한 방식으로 가열 경화시킴으로써 두께가 50 μm 인 메틸페닐하이드로겐폴리실록산 및 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 하이드로실화 경화 생성물로 이루어진 막으로 이루어지고 굴절률이 1.525인 코어 층을 형성시킨다. 또한, 두께가 50 μm 이고 굴절률이 1.519인 상단 클래딩 층을 표 1의 조성물 5를 피복시키고 동일한 방식으로 가열 경화시킴으로써 경화된 생성물로 이루어진 막 위에 형성시켜 클래딩 층-코어 층-클래딩 층으로 이루어지고 총 두께가 150 μm 인 3층 구조물로 슬랩형 광 도파관을 생성시킨다(도 1 참조). 광 도파관은 코어와 클래딩 간에 상호 혼합을 보이지 않고 반복 굴곡 후에도 균열 또는 박리가 없으며 편광 의존성이 관찰되지 않는다. 또한, 광 도파관을 공기 스트림 속에서 가열하는 경우, 280°C까지는 중량 손실이 관찰되지 않아 내열성이 우수한 것으로 확인되었다.

[0175] 실시예 4

본 실시예 캐스팅법으로 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 경화 생성물로 이루어진 채널형 광 도파관의 형성을 예시한다. 표 1의 조성물 4(톨루엔 비함유)를 80°C로 가열하여 돌출부(4)(높이: 50 μm , 폭: 50 μm , 길이: 50mm)를 내부 표면에 갖는 제1 금형(3)(도 2)에 캐스팅하고 80°C로 가열하고 100°C에서 1시간 이어서 180°C에서 추가로 1시간 동안 가열하여 경화시킨다(도 3). 조성물 4(톨루엔 비함유)의 경화 생성물(7)을 이 온도에서 제1 금형(3)으로부터 제거하고 80°C로 가열된 제2 금형(6)에 위치시키고(도 4), 표 1의 조성물 3(톨루엔 비함유)을 경화 생성물(7)(높이: 50 μm , 폭: 50 μm , 길이: 50mm) 위의 중공 부분(8)에 캐스팅하고 100°C에서 1시간 이어서 180°C에서 추가로 1시간 동안 가열하여 경화시킨다(도 5).

조성물 4(톨루엔 비함유)의 경화 생성물(7)을 제2 금형(6)으로부터 제거하고 제3 금형(10)에 위치시켜 조성물 4(톨루엔 비함유)를 캐스팅하고 100°C에서 1시간 이어서 180°C에서 추가로 1시간 동안 가열하여 경화시킨다(도 7). 경화 생성물을 제3 금형(10)으로부터 제거하여 높이가 50 μm 이고 폭이 50 μm 이고 길이가 50mm이고 코어 부분의 굴절률이 1.525이고 클래딩 부분의 굴절률이 1.500인 코드(cord) 형상의 채널형 광 도파관(도 8)을 얻는다. 당해 광 도파관은 코어와 클래딩 간에 상호혼합을 보이지 않고 반복 굴곡 후에도 균열 또는 박리가 없으며 편광 의존성이 관찰되지 않는다. 또한, 광 도파관을 공기 스트림 속에서 가열하는 경우, 280°C까지는 중량 손실이 관찰되지 않아 내열성이 우수한 것으로 확인되었다.

[0178] 실시예 5

본 실시예는 캐스팅법으로 제조된 메틸비닐페닐폴리실록산 수지의 경화 생성물로 이루어진 채널형 광 도파관의 형성을 예시한다. 성분(A)으로서 메틸비닐페닐폴리실록산 수지(A-2) 10g과 성분(d2)으로서 메틸비닐페닐실록산 올리고머(d2) 10g을 균일하게 혼합하고 성분(B)으로서 메틸페닐하이드로겐폴리실록산(B-1) 13g, 성분(C)으로서 백금/1,3-디비닐테트라메틸디실록산 학체[백금 함량: 2중량%] 5mg 및 경화 지연제로서 메틸(트리스(1,1-디메틸-2-프로필옥시))실란(E) 10mg을 가하고 균일하게 혼합하여 무색 투명한 메틸비닐페닐폴리실록산 수지 조성물 6을 제조한다. 당해 조성물의 점도는 200mPa · s이다.

[0180] 성분(A)으로서 메틸비닐페닐폴리실록산 수지(A-3) 10g과 성분(d2)으로서 메틸비닐페닐실록산 올리고머(d2) 10g을 균일하게 혼합하고 성분(B)으로서 메틸페닐하이드로젠플리실록산(B-1) 13.9g, 성분(C)로서 백금/1,3-디비닐테트라메틸디실록산 착체[백금 함량: 2중량%] 5mg 및 경화 지연제로서 메틸(트리스(1,1-디메틸-3-프로핀옥시))실란(E) 10mg을 가하고 균일하게 혼합하여 무색 투명한 메틸비닐페닐폴리실록산 수지 조성물 7을 제조한다. 당해 조성물의 점도는 240mPa · s이다.

[0181] 조성물 7을 클래딩용으로 사용하고 조성물 6을 코어용으로 사용하여 캐스팅하고 25°C에서 금형으로부터 제거하는 것을 제외하고는 실시예 4에서와 동일한 방식으로 코드 형상의 채널형 광 도파관을 제조한다. 클래딩 부분의 굴절률은 1.482이고 코어 부분의 굴절률은 1.505이다. 당해 광 도파관은 코어와 클래딩 간에 상호 혼합을 보이지 않고 반복 굴곡 후에도 균열 또는 박리가 없으며 편광 의존성이 관찰되지 않는다. 광 도파관을 공기 스트림 속에서 가열하는 경우, 280°C까지는 중량 손실이 관찰되지 않아 내열성이 우수한 것으로 확인되었다.

[0182] 비교예 1

[0183] 본 실시예는 일본 공개특허공보 제(소)63-217306호의 적용예에 근거한 연성 광 도파관의 형성을 예시한다. 점도가 5000mPa · s인 선형 트리메틸실록시 말단 디메틸실록산메틸페닐실록산 공중합체(페닐 그룹 25mol%, 굴절률: 1.50) 100중량부와 점도가 5mPa · s인 트리메틸실록시 말단 디메틸실록산-메틸하이드로젠플리실록산 공중합체 5중량부를 클로로백금산의 클로로포름 용액에 가하여 백금 함량이 5중량ppm인 하이드로실화 경화성 액체 실리콘 조성물을 얹는다. 당해 조성물을 열풍 속에서 압출시켜 직경이 1mm인 스트랜드형 실리콘 고무 코어를 형성시킨다.

[0184] 이어서, 점도가 3000mPa · s인 하이드로실화 경화성 액체 실리콘 고무 조성물(주성분: 선형 디메틸비닐실록시 말단 디메틸폴리실록산, 트리메틸실록시 말단 디메틸실록산-메틸하이드로젠플리실록산 공중합체 및 클로로백금산, 굴절률: 1.41)을 코어 위에 피복시킨 후, 조성물을 5분 동안 150°C에서 가열하여 경화시킴으로써 직경이 1.4mm인 스트랜드형 연성 광 도파관을 제조한다. 당해 광 도파관은 쉽게 변형될 수 있고 자기 유지 강도가 없다. 또한, 공기 중에서 가열되는 경우, 분해로 인한 중량 손실이 200°C로부터 시작하여 관찰되고 이는 내열성이 불량한 것을 나타낸다.

[0185] 비교예 2

[0186] 본 실시예는 일본 공개특허공보 제(평)4-157402호의 실시예 2에 근거한 폴리실세스퀴옥산 광 도파관의 형성을 예시한다. 클래딩용으로 폴리메틸실세스퀴옥산(분자량 Mw=2000, 굴절률: 1.423)을 사용하고 코어용으로 폴리페닐실세스퀴옥산(분자량 Mw=15000, 굴절률: 1.555)을 사용하여, 폴리페닐실세스퀴옥산으로 이루어진 코어의 폭이 8μm, 높이가 8μm, 길이가 50mm이고, 폴리메틸실세스퀴옥산으로 이루어진 상단 클래딩 층 및 폴리메틸실세스퀴옥산으로 이루어진 하단 클래딩 층의 두께가 둘 다 20μm인 채널형 광 도파관을 스핀 피복, 사진석판인쇄술, 건식 에칭 및 마지막 단계로서 다시 스핀 피복을 사용하여 제조한다. 광 도파관의 광 손실치는 0.5dB/cm 이하이다. 광 도파관을 260°C에서 2분 동안 가열 처리하는 경우, 코어의 굴절률이 0.3% 감소하고 클래딩 층 둘 다의 굴절률이 0.8% 감소하여 열처리 전의 굴절률 차이와 비교할 때 둘 간의 굴절률 차이가 변했다. 이는 당해 광 도파관의 내열성이 불량함을 의미한다.

산업상 이용 가능성

[0187] 본 발명의 광 도파관용 경화성 오가노폴리실록산 수지 조성물은 각종 광 도파관을 제조하는 데 유용하고 균적외선 범위의 광 통신 및 광 접적 회로용 재료로서 사용하는 데 적합하다. 본 발명의 광 도파관은 비분기 도파관, 분기 도파관, 광 분할기, 광 결합기, 광 접착제와 같은 수동 광 도파관 및 도파관형 광 스위치, 도파관형 광 모듈레이터, 광 감쇠기 및 광 증폭기와 같은 능동 광 도파관으로서 유용하다. 또한, 본 발명의 광 도파관의 제조방법은 저렴한 공정 비용으로 각종 광 도파관을 제조하는 데 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0063] 도 1은 실시예 3의 슬랩형 광 도파관의 단면도이다.

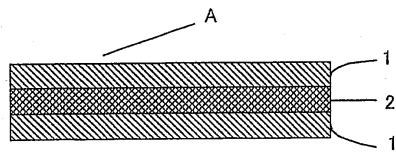
[0064] 도 2는 실시예 4의 채널형 광 도파관의 제조공정에 사용되는 금형의 단면도이다.

[0065] 도 3은 실시예 4의 채널형 광 도파관의 제조공정에 사용되는 금형의 단면도이다.

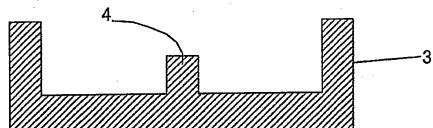
- [0066] 도 4는 실시예 4의 채널형 광 도파관의 제조공정에 사용되는 금형의 단면도이다.
- [0067] 도 5는 실시예 4의 채널형 광 도파관의 제조공정에 사용되는 금형의 단면도이다.
- [0068] 도 6은 실시예 4의 채널형 광 도파관의 제조공정에 사용되는 금형의 단면도이다.
- [0069] 도 7은 실시예 4의 채널형 광 도파관의 제조공정에 사용되는 금형의 단면도이다.
- [0070] 도 8은 실시예 4의 채널형 광 도파관의 단면도이다.
- [0071] 도면에서 참조번호는 다음과 같다.
- [0072] A는 슬랩형 광 도파관이고, B는 채널형 광 도파관이고, 1은 조성물 5의 경화 생성물이고, 2는 조성물 3의 경화 생성물이고, 3은 제1 금형이고, 4는 돌출부이고, 5는 조성물 4(톨루엔 비함유)이고, 6은 제2 금형이고, 7은 조성물 4(톨루엔 비함유)의 경화 생성물이고, 8은 중공 부분이고, 9는 조성물 3(톨루엔 비함유)의 경화 생성물이고, 10은 제3 금형이다.

도면

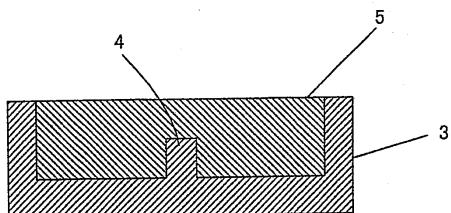
도면1



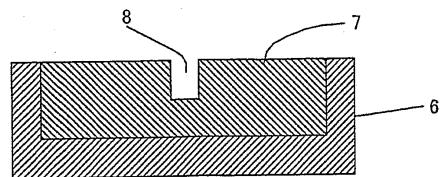
도면2



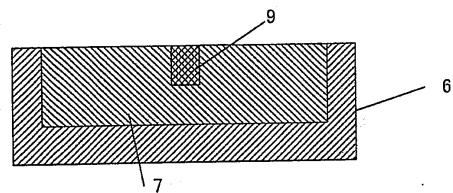
도면3



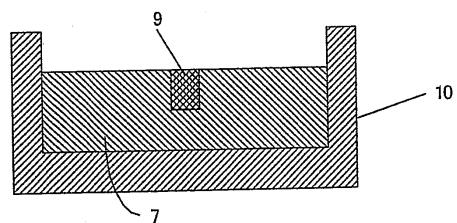
도면4



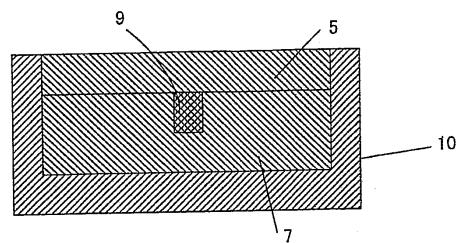
도면5



도면6



도면7



도면8

