



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월05일
(11) 등록번호 10-0763933
(24) 등록일자 2007년09월28일

(51) Int. Cl.

C08G 77/18(2006.01) C08K 3/00(2006.01)

C08J 3/02(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0064834

(22) 출원일자 2006년07월11일

심사청구일자 2006년07월11일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050099849 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

권용구

서울시 동작구 대방동 508 대림e편한세상아파트
104-2002

한재국

서울 양천구 신정3동 1213-5호 태현아트빌 202호

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 3 항

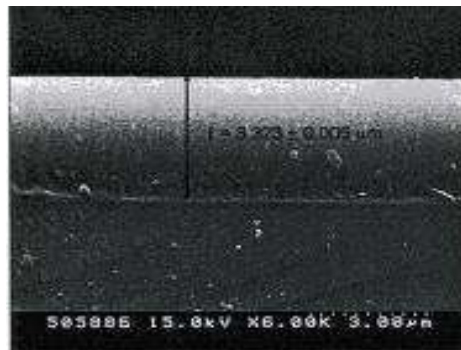
심사관 : 신귀임

(54) 유기-무기 하이브리드 재료의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 광도파로 소자용 유기-무기 하이브리드 재료의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 알콕시실란 및 다이올을 반응시켜 유기-무기 하이브리드를 제조하는 방법에 있어서, (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란과 비스페놀 에이를 졸-겔 반응 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 하이브리드의 전구체를 제조하는 단계; 유기-무기 하이브리드의 전구체에 UV 개시제를 첨가하여 스핀 코팅하고 그리고 UV를 조사하여 가교시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1a



(56) 선행기술조사문헌
US20020061407 A1
US20050095422 A1

특허청구의 범위

청구항 1

알콕시실란 및 다이올을 반응시켜 유기-무기 하이브리드를 제조하는 방법에 있어서,

(3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란과 비스페놀 에이를 졸-겔 반응 촉매인 바륨 하이드록시 모노하이드레이트 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 하이브리드의 전구체를 제조하는 단계;

유기-무기 하이브리드의 전구체에 UV 개시제로서 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논을 첨가하여 스핀 코팅하고 그리고 UV를 조사하여 가교시키는 단계를 포함하는 유기-무기 하이브리드의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 비스페놀 에이의 양이 (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란의 양에 대하여 30mol% 내지 60mol% 인 것을 특징으로 하는 유기-무기 하이브리드의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 따라 제조된 광도파로 소자용 유기-무기 하이브리드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 낮은 가격으로 대량 생산이 가능한 광도파로 소자용 유기-무기 하이브리드 재료의 제조방법에 관한 것으로, 새로운 광 특성을 지닌 광도파로 소자용 유기-무기 하이브리드 재료를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- <8> 현재 광도파로 소자는 통상적으로 반도체 제작 기술이나 또는 MEMS(Micro Electro-Mechanical System)기술을 활용하여 제작되어지며, 평면 기판 상에 광도파로 소자를 제작하는 경우에는 평면 도파로 기술이 이용되고 있다. 또한 이와 같이 제작된 광도파로 소자의 기능을 더욱 집적화하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.
- <9> 일반적으로 광도파로 소자의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다. 우선, 기판 위에 하부 클래드층을 형성한 다음, 이 하부 클래드층 상부에 코어층을 형성한다. 이어서, 상기 코어층 상부에 포토레지스트층을 형성한 다음, 이를 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성한다. 얻어진 포토레지스트 패턴을 이용하여 코어층을 식각하여 패터닝한다. 그 후, 패터닝된 코어층 상부에 상부 클래드층을 형성함으로써 광도파로가 완성된다.
- <10> 상기 클래드층이나 코어층은 통상적으로 스핀 코팅법에 의해 형성되며, 그 형성재료로는 굴절률이 상이한 실리카나 또는 폴리머가 이용되고 있다. 그러나 코어와 클래드층 형성재료로서 실리카가 이용되는 경우 코어와의 굴절율의 차이는 최대 75%까지 얻어진다. 따라서 이러한 재료를 이용하는 경우에는 광도파로의 규모가 제한되어 초소형 광통신용 수동 소자를 제작하기 어렵다는 문제점이 있다.
- <11> 본 발명과 관련된 종래기술로서 미국특허 제 6,054,253호에서는 졸-겔 방법을 이용한 광 감응성 유기-무기 혼성 재료를 이용하여 광도파로를 제작하는데, 광을 조사한 부분과 조사하지 않은 부분의 용매에 대한 용해도의 차이를 이용해서 용매를 이용하여 필요 없는 부분을 식각하여 광도파로를 형성한다. 그리고 미국 특허 제6,144,795에서는 무기-유기 혼성재료를 몰드에 사용하여 광도파로를 형성하는 방법을 개시하고 있다.

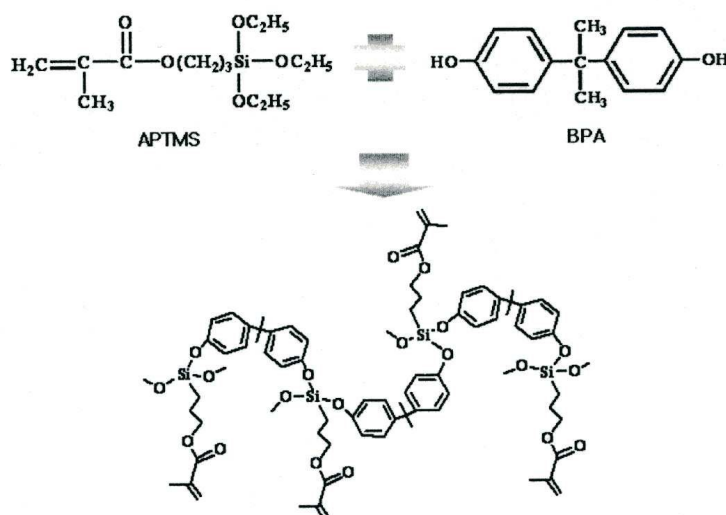
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 본 발명의 목적은 새로운 광도파로 소자용 유기-무기 하이브리드 재료의 제조방법에 관한 것으로서 상세하게는 다이올과 알콕시실란의 졸-겔 반응을 이용하여 열적·화학적 안정성이 좋으며 광 손실이 낮은 새로운 광도파로

소자용 유기-무기 하이브리드 재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <13> 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 알콕시실란 및 다이올을 반응시켜 유기-무기 하이브리드를 제조하는 방법에 있어서, (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란과비스페놀 에이를 졸-겔 반응 촉매 존재 하에 졸-겔 반응시켜 유기-무기 하이브리드의 전구체를 제조하는 단계; 유기-무기 하이브리드의 전구체에 UV 개시제를 첨가하여 스핀 코팅하고 그리고 UV를 조사하여 가교시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 비스페놀 에이의 양은 (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란의 양에 대하여 30mol% 내지 60mol%이고, 졸-겔 반응 시 촉매는 바륨 하이드록사이드 모노하이드레이트이다.
- <14> 이하 본 발명을 더 상세히 설명한다.
- <15> 본 발명에 따른 광도파로 소자용 유기-무기 하이브리드 재료는 다이올과 알콕시실란(alkoxysilane)을 출발물질로 하여 촉매 존재 하에서 물을 사용하지 않는 졸-겔 반응을 이용하여 합성된다.
- <16> 알콕시실란은 3-(트리메톡시실릴)프로필메타크릴레이트(3-[trimethoxysilyl] propylmethacrylate) 또는 (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란 ([3-acryloxypropyl]trimethoxysilane) 을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 (3-아크릴록시프로필)트리메톡시실란(이하 “APTMS”라 한다.)을 사용할 수 있다.
- <17> 다이올은 비스페놀 에이(bisphenol A) 또는 4,4-(헥사플루오로이소프로필리딘)디페놀(4,4-[hexafluoroisopropylidene]diphenol)을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 비스페놀 에이를 사용할 수 있다.
- <18> 졸-겔 반응 시 사용되는 촉매는 스트론튬하이드록사이드 모노하이드레이트(strontium hydroxide monohydrate), 칼슘하이드록사이드 모노하이드레이트(calcium hydroxide monohydrate) 또는 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트(barium hydroxide monohydrate, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트를 사용할 수 있다.
- <19> 졸-겔 반응은 실리콘이나 금속 알콕사이드 단위 전구체(monomer precursor)로부터 다양한 종류의 무기질 망상조직(network)을 만드는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 졸-겔 반응 과정은 가수분해(hydrolysis), 물축합, 알코올축합의 과정으로 나타나며 많은 양의 물을 필요로 한다. 그러나 본 발명에 따른 졸-겔 반응은 가수분해가 필요하지 않은 다이올을 반응물로 사용함으로 물을 사용하지 않는 졸-겔법을 이용하였다.
- <20> 반응식 1은 본 발명에 따른 졸-겔 반응에 의한 유기-무기 하이브리드 재료의 합성 반응식이다.
- <21> [반응식 1]

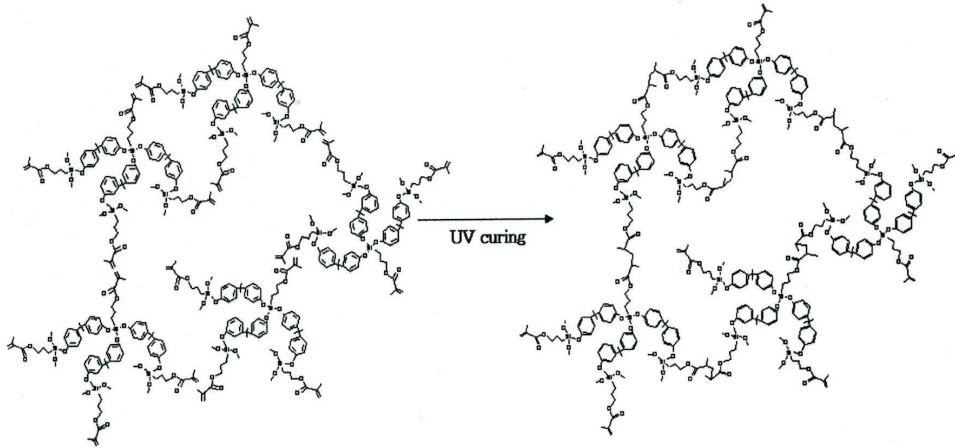


- <22>
- <23> 졸-겔 반응 후 생성물에 대해 진공 가열(vacuum heating)과 필터링(filtering)을 하여 반응 후 부산물인 알코올과 촉매를 제거한다.
- <24> 생성된 투명한 용액 물질에 UV 개시제를 넣고 스핀코팅한 후 UV를 조사하여 가교시킨다. UV 개시제는 2-벤질-2-(디메틸아미노)-4'-모르폴리노부티로페논(2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone) 또는

2,2-디메톡시-2-페닐-아세토펜(2,2-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenone)을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토펜을 사용할 수 있다. 이때 UV개시제의 양은 알콕시실란 물질의 0.5 내지 3mol/% 이고 바람직하게는 1mol%이다.

<25> 스핀 코팅 후 UV를 조사하여 가교시킨 생성물을 이용하여 전체적으로 일정한 두께와 고른 표면을 갖는 필름을 제조할 수 있다. 반응식 2는 UV 조사에 의한 가교 반응식이다.

<26> [반응식 2]



<27> 또한 다이올의 양을 변화시켜서 축합 반응도를 조절할 수 있는데 다이올의 양에 따라 생성물의 점도가 변화되기 때문에 코팅되는 필름의 두께를 자유로이 조절할 수 있다.

<29> 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 재료를 사용하여 코팅된 단면을 주사 전자 현미경으로 검사하였고 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1a는 BPA의 양이 APTMS 양의 30몰%인 경우이고, 도 1b는 BPA의 양이 40몰%인 경우, 도 1c는 BPA의 양이 50몰%인 경우이다. 도 1a 내지 도 1c에 따르면, 사용한 BPA의 몰비에 따라 유기-무기 하이브리드 재료를 코팅한 단면의 두께가 달라지는데, BPA의 몰비가 증가할수록 코팅 단면이 두꺼워진다는 사실을 알 수 있다. 따라서 사용하는 다이올의 몰비를 조절하여 제조하려는 필름의 코팅 단면의 두께를 조절할 수 있다.

<30> 가교된 유기-무기 하이브리드 재료를 이용하여 광도파로 소자를 만드는 방법은 다음과 같다.

<31> 졸 상태의 생성물을 원하는 기판 위에 떨어뜨린 다음, 원하는 모양을 가진 PDMS 몰드로 덮은 후 UV를 조사하여 경화시키므로 다양한 패턴을 가진 광학 필름을 제조할 수 있다.

<32> 본 발명에 따른 포토 패터닝(photo patterning) 과정을 도 2에 나타내었다.

<33> 또한 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 재료는 다이올의 벤젠기의 양에 따라 굴절율이 변화하는데, 다이올의 양이 증가할수록 벤젠기의 양이 증가하므로 굴절율이 증가한다. 즉 다이올인 비스페놀 에이의 양이 알콕시실란 즉 3-아크릴록시프로필 트리메톡시실란 양에 대하여 30mol%인 경우에는 굴절율이 1.508인데 반하여, 60mol%인 경우에는 1.573까지 증가하였다. 다이올의 양에 따른 굴절율의 변화를 표 1 및 도 4로 나타내었다.

<34> 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 물질의 굴절율 및 두께는 프리즘 커플러를 이용하여 측정하였다. 유기-무기 하이브리드 물질을 실리콘 기판위에 코팅하여 가교시킨 필름을 1550nm의 파장에서 측정하였다. 프리즘 커플러는 막(Film) 내부에서의 광도파 이론을 응용한 것으로 유전체나 고분자의 굴절률과 두께를 빠르고 정확하게 측정하는 장비이다.

<35> 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 물질의 열광학계수는 코팅필름의 온도에 따른 굴절율을 알아보는 것이므로 이 역시 프리즘커플러를 이용하여 측정한다. 프리즘 커플러에 설치되어 있는 자동 온도조절장치를 이용하여 코팅필름의 온도를 변화시켜가면서 굴절율을 측정하였다. 이 역시 1550nm의 파장에서 측정되었다.

<36> 아래에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

<37> 실시예

- <38> 실시예 1
- <39> APTMS 3g과 졸-겔 반응의 촉매인 바륨하이드록사이드 모노하이드레이트 0.024g을 반응기에 넣고 80℃에서 10분간 먼저 교반한다. 교반 후 상분리와 자체 축합 반응을 막기 위해 비스페놀 에이 0.87g을 2시간 동안 연속하여 넣어 준 후 80℃에서 2시간 더 반응시켰다. 반응 후 부산물인 알코올과 촉매는 vacuum heating과 filtering을 하여 제거하였다.
- <40> 최종 용액에 UV 개시제로서 2,2-디메톡시-2-페닐-아세토페논을 APTMS 양의 1mol% 즉 0.0328g 넣고 스핀 코팅기를 이용하여 실리콘 기판 위에 코팅한 후 상온에서 UV를 15분간 조사하여 광가교시킨 후 150℃에서 3시간동안 열처리하였다. 가교된 물질의 굴절율은 프리즘 커플러를 이용하여 측정한 후 그 결과를 표1 및 도4에 나타내었다. 또한 코팅된 단면의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 도1a에 나타내었다.
- <41> 가교된 유기-무기 하이브리드 재료의 열적 안정성을 측정하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric analysis)를 사용하여 온도변화에 따른 질량 손실을 측정하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 따르면 약400℃까지 질량 감소가 거의 나타나지 않았으며 약400℃에서 10%의 질량 감소가 나타났다. 즉 본 발명에 따라 제조된 유기-무기 하이브리드 재료가 고온에서도 높은 열적 안정성을 나타냄을 알 수 있다.
- <42> 가교된 유기-무기 하이브리드 재료의 온도변화에 따른 열광학계수를 측정하여 도 6에 나타내었다.
- <43> 실시예 2
- <44> 비스페놀 에이를 1.17g 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 굴절율을 측정하여 표 1 및 도 4에 나타내었고, 열광학계수를 측정하여 도 6에 나타내었다.
- <45> 실시예 3
- <46> 비스페놀 에이를 1.46g 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 굴절율을 측정하여 표 1 및 도 4에 나타내었고, 열광학계수를 측정하여 도 6에 나타내었다.
- <47> 실시예4
- <48> 비스페놀 에이를 1.75g 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 굴절율을 측정하여 표 1 및 도 4에 나타내었고, 열광학계수를 측정하여 도 6에 나타내었다.
- <49> [표 1]

	실시예 1(B3)	실시예 2(B4)	실시예 3(B5)	실시예 4(B6)
APTMS(g)	3	3	3	3
BPA(g)	0.87	1.17	1.46	1.75
BPA/APTMS(mol%)	30	40	50	60
촉매(g)	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
굴절율	1.508	1.538	1.561	1.573

- <51> ※mol%는 비교물질의 몰비를 %로 나타낸 것이다.
- <52> 본 발명은 구체적인 예에 대해서만 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능한 것은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백한 것이고, 본 발명은 이러한 수정 및 변형 발명에 의하여 제한되지 않는다.

발명의 효과

- <53> 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 재료는 열적·화학적 안정성이 좋으며 안정적인 열광학 계수를 가진다. 또한 다이올의 양에 따라 굴절률을 자유로이 조절할 수 있으므로 광도파로 제작시 코어와 클래드 재료로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

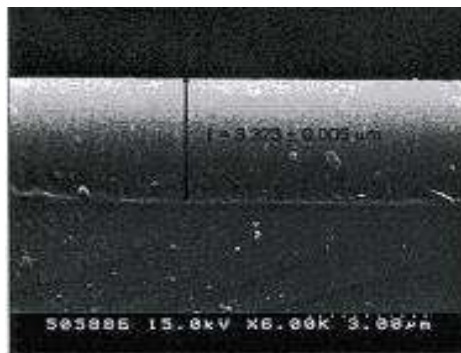
- <1> 도 1a 내지 도 1c 은 본 발명에 따라 제조된 유기-무기 하이브리드 재료를 도포한 코팅 단면의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. 도 1a는 실시예 1, 도 1b는 실시예 2, 도 1c는 실시예 3에 의해 제조된 유기-무기

하이브리드 재료를 도포한 코팅 단면의 주사전자현미경 사진이다.

- <2> 도 2는 본 발명에 따라 제조된 유기-무기 하이브리드 재료를 포토 패터닝(photo patterning)하는 과정을 나타낸 것이다.
- <3> 도 3a 및 도 3b는 본 발명에 따라 제조된 유기-무기 하이브리드 재료를 포토 패터닝 한 이미지를 각각 주사전자현미경(SEM) 사진으로 나타낸 것이다.
- <4> 도 4는 비스페놀A의 몰비율(%)에 대한 무기-유기 하이브리드 재료의 굴절률의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.
- <5> 도 5는 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 재료의 온도변화에 따른 질량 손실을 나타낸 그래프이다.
- <6> 도 6은 본 발명에 따른 유기-무기 하이브리드 재료의 온도변화에 따른 열광학계수를 나타낸 그래프이다.

도면

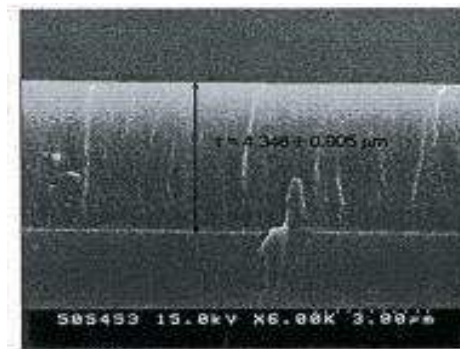
도면1a



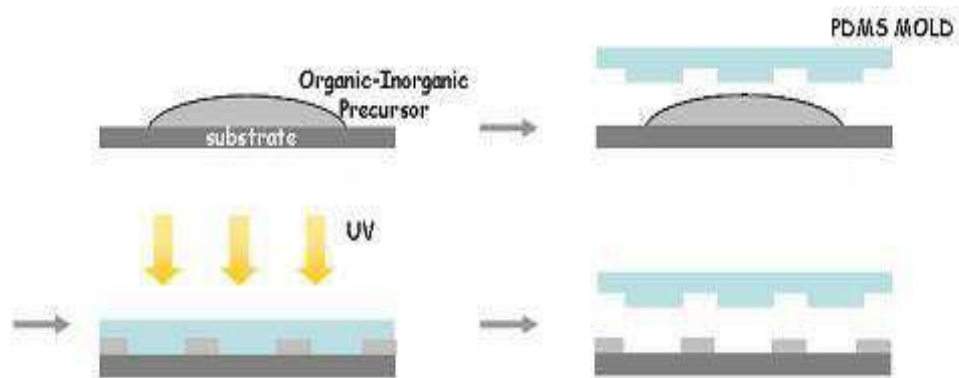
도면1b



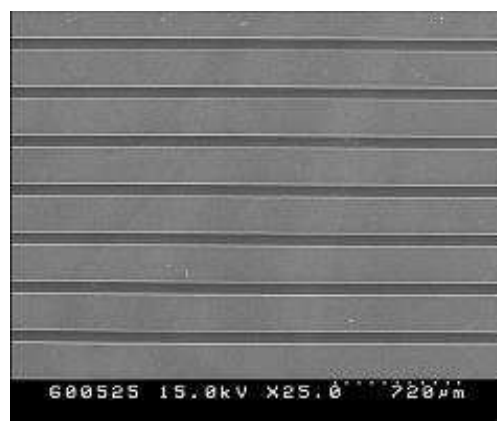
도면1c



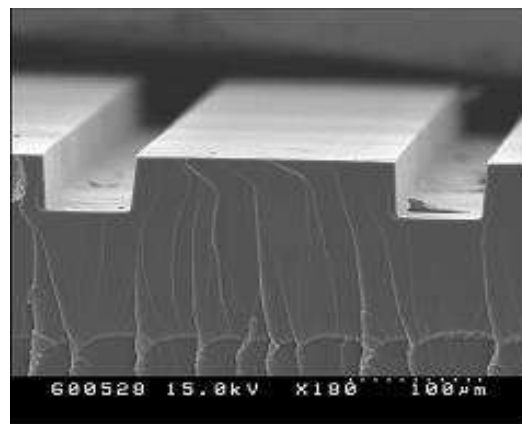
도면2



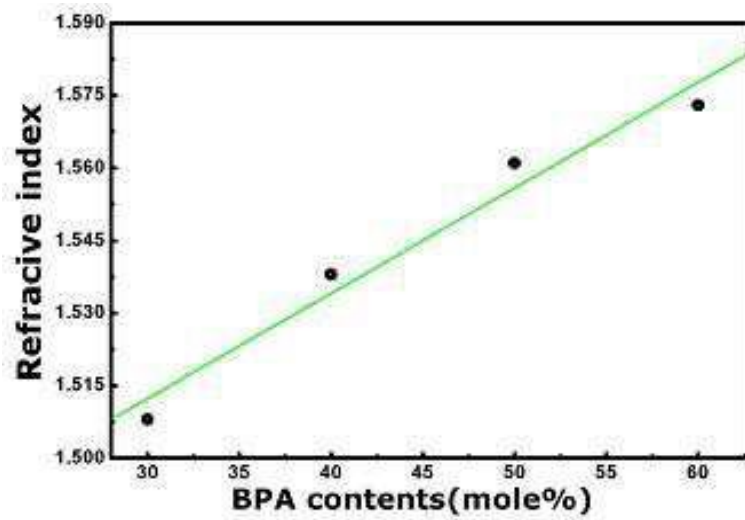
도면3a



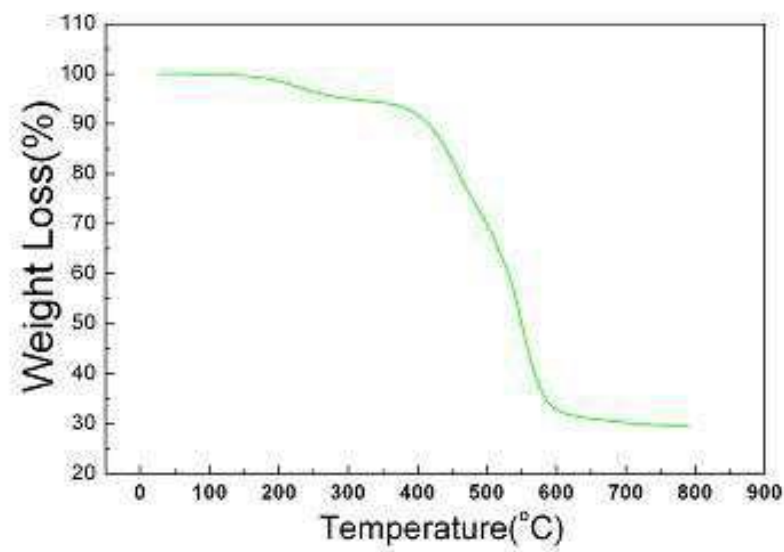
도면3b



도면4



도면5



도면6

