



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0070349  
(43) 공개일자 2010년06월25일

(51) Int. Cl.

*C08J 5/18* (2006.01) *C08J 5/06* (2006.01)  
*C08K 7/08* (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7007842

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월03일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년04월09일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/075093

(87) 국제공개번호 WO 2009/048694  
국제공개일자 2009년04월16일

(30) 우선권주장

60/979,446 2007년10월12일 미국(US)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 피오박스 994  
웨스트 살즈버그 로드 2200

(72) 발명자

주, 비종

미국 미시건주 48640 미들랜드 매리어트 코트  
1212

(74) 대리인

특허법인 아주양현

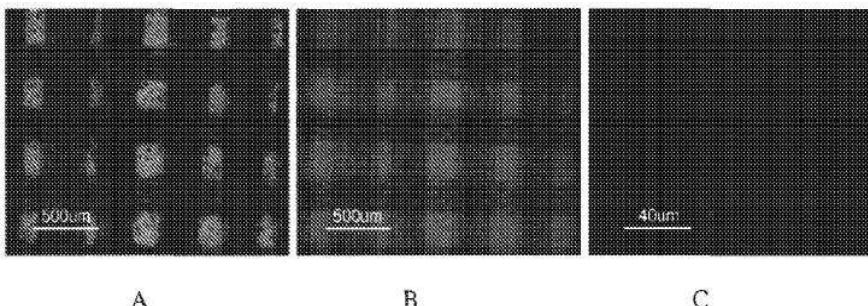
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 강화 실리콘 수지 필름 및 나노섬유-충전된 실리콘 조성물

### (57) 요 약

본 발명은 하나 이상의 폴리머층을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것으로, 상기 하나 이상의 폴리머층은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하며, 상기 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하고, 상기 나노섬유는  $\gamma$ -Al(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 나노섬유-충전된 실리콘 조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하나 이상의 폴리머층을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름으로서, 상기 하나 이상의 폴리머층은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하며, 상기 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하고, 상기 나노섬유들은  $\gamma$ -AlO(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함하는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리머층들 각각은 0.01 내지 1000  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 필름은 1 내지 10개의 폴리머층을 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 필름은 1개의 폴리머층을 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 처리되지 않은 나노섬유들인 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 처리된 나노섬유들인 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 0 내지 100%(w/w)의  $\gamma$ -AlO(OH) 및 100 내지 0%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 산화 알루미늄 나노섬유들은 30 내지 99%(w/w)의  $\gamma$ -AlO(OH) 및 70 내지 1%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리머층 내의 산화알루미늄 나노섬유들의 농도는 폴리머층 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 50%(w/w)인 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 폴리머층들 중 적어도 하나는 섬유 강화재를 포함하는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 섬유 강화재는 직포, 부직포 및 개별 섬유들로부터 선택되는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 섬유 강화재는 유리 섬유들을 포함하는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 화학식  $(R^1 R^2 SiO_{1/2})_w (R^2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ 을 가지며, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 둘다 지방족 불포화가 없으며, 각  $R^2$ 는 독립적으로  $R^1$  또는 알케닐이고,  $w$ 는 0 내지 0.95이며,  $x$ 는 0 내지 0.95이고,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $z$ 는 0 내지 0.9이고,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이며,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기를 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 화학식  $(R^1 R^3 SiO_{1/2})_w (R^3 SiO_{2/2})_x (R^3 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (II)$ 을 가지며, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 둘다 지방족 불포화가 없으며, 각  $R^3$ 는 독립적으로  $R^1$  또는  $-H$ 이고,  $w$ 는 0 내지 0.95이며,  $x$ 는 0 내지 0.95이고,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $z$ 는 0 내지 0.9이고,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이며,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자들을 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 화학식  $(R^4 R^5 SiO_{1/2})_w (R^5 SiO_{2/2})_x (R^5 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (III)$ 을 가지며, 상기 식에서, 각  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 각  $R^5$ 는 독립적으로  $R^4$ ,  $-H$ ,  $-OH$  또는 가수분해성 기가며,  $w$ 는 0 내지 0.95이고,  $x$ 는 0 내지 0.95이며,  $y$ 는 0 내지 1이고,  $z$ 는 0 내지 0.9이며,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이고,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해성 기를 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 화학식  $(R^7 R^8 SiO_{1/2})_w (R^8 SiO_{2/2})_x (R^8 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (IV)$ 을 가지며, 상기 식에서, 각  $R^7$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌,  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌 또는  $-OR^6$ 이며, 상기  $R^6$ 은  $C_1$  내지  $C_8$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_8$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 각  $R^8$ 은 독립적으로  $R^1$ ,  $-H$  또는 방사선-민감기가며,  $w$ 는 0 내지 0.95이고,  $x$ 는 0 내지 0.95이며,  $y$ 는 0 내지 1이고,  $z$ 는 0 내지 0.9이며,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이고,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 방사선-민감기를 갖는 것인 강화 실리콘 수지 필름.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 화학식  $(R^1 R^{11} SiO_{1/2})_w (R^{11} SiO_{2/2})_x (R^{11} SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (V)$ 을 가지며, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이며, 둘다 지방족 불포화는 없고, 각  $R^{11}$ 은 독립적으로  $R^1$ , 알케닐, 알키닐, 아크릴옥시알킬 또는 치환된 아크릴옥시알킬이며,  $w$ 는 0 내지 0.95이고,  $x$ 는 0 내지 0.95이며,  $y$ 는 0 내지 1이고,  $z$ 는 0 내지 0.9이며,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이고,  $w+x+y+z=1$ 인 것인 강화 실리콘 수지 필름.

#### 청구항 18

(A) 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물; 및

(B) 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하되,

상기 나노섬유들은  $\gamma-Al(OH)$  및  $\gamma-Al_2O_3$ 로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함하는 것인 나노섬유-충전된 실리콘 조성물

**청구항 19**

제18항에 있어서, 용매를 추가로 포함하는 나노섬유-충전된 실리콘 조성물로서, 단, 상기 경화성 실리콘 조성물이 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 용매는 비양성자성 용매인 것인 나노섬유-충전된 실리콘 조성물.

**청구항 20**

제18항에 있어서, 상기 경화성 실리콘 조성물은 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물, 축합-경화성 실리콘 조성물, 방사선-경화성 실리콘 조성물 및 페옥사이드-경화성 실리콘 조성물로부터 선택되는 것인 나노섬유-충전된 실리콘 조성물.

**청구항 21**

제18항에 있어서, 상기 산화알루미늄 나노섬유들의 농도는 상기 나노섬유-충전된 실리콘 조성물 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 50%(w/w)인 것인 나노섬유-충전된 실리콘 조성물.

**명세서****기술분야**

[0001]

관련 출원에 대한 상호참조

[0002]

본 출원은 2007년 10월 12일에 출원된, 미국특허법 제119조 e항 하의 특허가출원 제60/979446호의 이익을 주장한다. 미국 특허가출원 제60/979446호는 본원에 참고로 포함된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 발명은 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이며, 보다 구체적으로 하나 이상의 폴리머층을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것으로서, 상기 하나 이상의 폴리머층은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하며, 상기 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유를 포함하는데, 상기 나노섬유는  $\gamma$ -AlO(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함한다. 또한, 본 발명은 실리콘 수지 및 산화알루미늄 나노섬유를 포함하는 경화성 실리콘 조성물을 포함하는 나노섬유-충전된 실리콘 조성물에 관한 것이다.

**배경기술**

[0005]

실리콘 수지는 높은 열 안정성, 양호한 내습성, 탁월한 가요성, 높은 내산소성, 낮은 유전율 및 높은 투명성을 포함하는 특성의 독특한 조합으로 인해 각종 용도에서 유용하다. 예를 들면, 실리콘 수지는 자동차, 전자, 건설, 설비 및 항공우주 산업에서 보호 피막 또는 유전 피막으로서 광범위하게 사용된다.

[0006]

실리콘 수지 피막이 각종 기판을 보호하거나 절연하거나 결합하는데 사용될 수 있지만, 프리스탠딩(free standing) 실리콘 수지 필름은 낮은 인열 강도, 높은 취성, 낮은 유리 전이 온도 및 높은 열팽창 계수로 인해 효용이 제한된다. 따라서, 기계적 특성과 열 특성이 개선된 프리스탠딩 실리콘 수지 필름이 요구된다.

**발명의 내용****해결하려는 과제**

[0007]

본 발명은 높은 열 안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명도를 갖는 강화 실리콘 수지 필름의 개발을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008]

본 발명은 하나 이상의 폴리머층을 포함하는 강화 실리콘 수지 필름에 관한 것이며, 상기 하나 이상의 폴리머층은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하고, 상기 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는데, 상기 나노섬유는  $\gamma$ -AlO(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함한다.

[0009]

또한, 본 발명은 하기를 포함하는 나노섬유-충전된 실리콘 조성물에 관한 것이다:

- [0010] (A) 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물; 및
- [0011] (B) 산화알루미늄 나노섬유들로서, 상기 나노섬유는  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  및  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함하는 산화알루미늄 나노섬유들.
- [0012] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 낮은 열팽창계수를 가지므로, 열로 인한 크래킹에 대하여 높은 내성을 보인다.

### 발명의 효과

- [0013] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 높은 열 안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명도를 갖는 필름이 요구되는 분야에 유용하다. 예를 들어, 상기 실리콘 수지 필름은 휘어지는 디스플레이, 태양 전지, 휘어지는 전자 게시판, 터치 스크린, 내화성 벽지 및 내충격성 창문의 필수 요소로 사용될 수 있다. 또한, 상기 필름은 투명하거나 또는 불투명한 전극들을 위한 적절한 기판이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1A, 1B 및 1C는 열처리한 후의 실시예 3의 강화 실리콘 수지 필름의 평면도(즉, 상부에서 바라본 도면) 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본원에서 사용되는 경우, "보에마이트(boehmite)"는 화학식  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ 를 갖는  $\gamma\text{-산화알루미늄}$  수산화물을 의미하며, 역으로도 동일하다.
- [0016] 본 발명에 따른 강화 실리콘 수지 필름은 하나 이상의 폴리머층을 포함하는 것으로서, 상기 하나 이상의 폴리머층은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하며, 상기 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는데, 상기 나노섬유는  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  및  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함한다.
- [0017] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 각 폴리머층은 일반적으로 0.01 내지  $1000\mu\text{m}$ 의 두께, 또는 5 내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께, 또는 10 내지  $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다.
- [0018] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 각 폴리머층은 열가소성 폴리머 또는 열경화성 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 열가소성 또는 열경화성 폴리머는 단일중합체이거나 공중합체일 수 있다. 본원 및 하기에 사용되는 경우, "열가소성 폴리머(thermoplastic polymer)"란 용어는 가열되는 경우에 유액(유동성) 상태로 전환되며, 냉각되는 경우에 경화(비유동성) 상태가 되는 특성을 갖는 폴리머를 의미한다. 또한, "열경화성 폴리머(thermoset polymer)"란 용어는 가열시에도 유액 상태로 전환되지 않는 경화된(즉, 가교결합된) 폴리머를 의미한다.
- [0019] 열가소성 폴리머의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 폴리(다이페닐실록산-코-페닐메틸실록산)과 같은 열가소성 실리콘 폴리머; 및 폴리올레핀, 폴리솔론, 폴리아크릴레이트 및 폴리에터가미드와 같은 열가소성 유기 폴리머를 들 수 있다.
- [0020] 열경화성 폴리머의 예로는 이에 제한되지는 않지만, 경화된 실리콘 엘라스토머, 실리콘 젤 및 경화된 실리콘 수지와 같은 열경화성 실리콘 폴리머들; 및 에폭시 수지, 경화된 아미노 수지, 경화된 폴리우레탄, 경화된 폴리이미드, 경화된 폐놀 수지, 경화된 시아네이트 에스터 수지, 경화된 비스말레이미드 수지, 경화된 폴리에스터 및 경화된 아크릴 수지와 같은 열경화성 유기 폴리머를 들 수 있다.
- [0021] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 인접한 폴리머층들은 두께, 폴리머 조성, 가교결합 밀도 및 탄소나노물질이나 다른 강화물질의 농도를 포함하는 다양한 물리적 및 화학적 특성을 중 적어도 하나 이상이 다르다.
- [0022] 상기 강화 실리콘 수지 필름은 일반적으로 1 내지 100개의 폴리머층, 또는 1 내지 10개의 폴리머층, 또는 2 내지 5개의 폴리머층을 포함한다.
- [0023] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 폴리머층들 중 적어도 하나 이상은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함한다. 본원에 사용되는 경우, "하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물(cured product of at least one silicone resin)"이란 용어는 하나 이상의 실리콘 수지의 가교결합된 산물 가운데, 상기 산물이 3차원 망상 구조를 갖는 산물을 의미한다. 상기 실리콘 수지, 상기 수지의 제조방법들, 상기 실리콘 수지의 경화된 산물의 제

조방법들은 하기의 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에 기술된다.

- [0024] 상기 강화 실리콘 수지 필름 중 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함한다. 본원에 사용되는 경우, "산화알루미늄 나노섬유들(aluminum oxide nanofibers)"란 용어는 하기 실시예 부분에서 기술되는 방법들을 사용하여 투과전자현미경(TEM)에 의해 측정되는 경우, 약 400nm 미만의 평균 폭을 갖는 산화알루미늄 피브릴 및 피브릴의 집합체를 의미한다. 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 TEM에 의해 측정되는 경우, 피브릴 또는 피브릴 및 집합체들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 "피브릴(fibril)"이란 용어는 단일로 보이는, 즉, TEM으로 관찰하는 경우에 하부구조를 갖지 않는 것처럼 보이는 섬유들을 의미한다. 또한, 상기 집합체 내의 피브릴들은 일반적으로 서로에 대하여 실질적으로 평행하게 배열되어 있다.
- [0025] 상기 피브릴의 평균 폭은 일반적으로 1 내지 20nm, 또는 1 내지 10nm, 또는 2 내지 6nm이며, 상기 피브릴의 폭은 상기 피브릴의 최대 직경이다.
- [0026] 상기 집합체의 평균 폭은 일반적으로 4 내지 400nm, 또는 10 내지 300nm, 또는 50 내지 200nm이며, 상기 집합체의 폭은 상기 피브릴의 길이방향 축에 대하여 수직으로 측정된 집합체의 최대 길이이다.
- [0027] 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 X-선 회절에 의해 측정되는 경우, 상기 나노섬유들의 전체 (건조) 중량에 대하여 일반적으로 0 내지 100%(w/w)의  $\gamma$ -Al(OH) 및 100 내지 0%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하며, 또는 30 내지 99%(w/w)의  $\gamma$ -Al(OH) 및 70 내지 1%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하고, 또는 40 내지 60%(w/w)의  $\gamma$ -Al(OH) 및 60 내지 40%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한다. 또한,  $\gamma$ -Al(OH)의 중량 비율 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 중량 비율의 합은 100%(w/w)이다. 상기 산화알루미늄 나노섬유들의 건조 중량은 용매를 제거하기 위하여 대기압 하 150°C의 온도에서 1시간 동안 상기 분산액 샘플을 가열함으로써 측정될 수 있다.
- [0028] 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 상술한 바와 같은 처리되지 않은 나노섬유들이거나 산화알루미늄 나노섬유들 및 용매를 포함하는 분산액을 오가노실리콘 화합물로 처리하여 제조된 처리된 나노섬유들일 수 있다. 상기 오가노실리콘 화합물은 실리카 충전제를 처리하는데 일반적으로 사용되는 오가노실리콘 화합물이라면 될 수 있는데, 단, 물과 반응하여 강산을 생성하는 할로실레인과 같은 화합물들은 예외이다. 바람직한 오가노실리콘 화합물들 및 상기 분산액을 처리하는 방법들은 하기의 본 발명의 산화알루미늄 분산액의 제조방법에서 기술되는 바와 같다.
- [0029] 산화알루미늄 나노섬유의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 100%(w/w)의  $\gamma$ -Al(OH) 및 0%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 나노섬유, 99%(w/w)의  $\gamma$ -Al(OH) 및 1%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 나노섬유, 90%(w/w)의  $\gamma$ -Al(OH) 및 10%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 나노섬유 및 상술한 산화알루미늄 나노섬유를 오가노실리콘 화합물로 처리하여 제조된 처리된 나노섬유를 포함한다.
- [0030] 상기 산화알루미늄 나노섬유들은 단일 형태의 나노섬유 또는 하기 특성들 중 적어도 하나가 다른 나노섬유들을 포함하는 혼합물이 될 수 있다: 크기, 형태,  $\gamma$ -Al(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 중량비 또는 처리형태나 처리범위.
- [0031] 상기 폴리머층 내의 산화알루미늄 나노섬유의 농도는 일반적으로 상기 폴리머층의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 50%(w/w), 또는 0.1 내지 10%(w/w) 또는 0.5 내지 5%(w/w)이다.
- [0032] 상기 산화알루미늄 나노섬유는 하기의 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0033] 열가소성 또는 열경화성 폴리며 이외에, 상기 강화 실리콘 수지 필름의 하나 이상의 폴리머층은 섬유 강화재를 추가로 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 섬유 강화재는 당해 강화재가 높은 모듈러스와 높은 인장 강도를 갖는 한, 섬유들을 포함하는 어떠한 강화재라도 가능하다. 상기 섬유 강화재의 25°C에서의 영률(Young's modulus)은 일반적으로 3GPa 이상이다. 예를 들어, 상기 강화재의 25°C에서의 영률은 일반적으로 3 내지 1,000GPa, 또는 3 내지 200GPa, 또는 10 내지 100GPa이다. 또한, 상기 강화재의 25°C에서의 인장 강도는 일반적으로 50MPa 이상이다. 예를 들어, 상기 강화재의 25°C에서의 인장 강도는 일반적으로 50 내지 10,000MPa, 또는 50 내지 1,000MPa, 또는 50 내지 500MPa이다.
- [0035] 상기 섬유 강화재는 직포(예: 직물); 부직포(예: 매트 또는 로빙); 또는 루스 섬유(loose fiber, 개별 섬유)일 수 있다. 상기 강화재 중의 섬유는 일반적으로 원통형이고 직경이 1 내지 100 $\mu$ m 또는 1 내지 20 $\mu$ m 또는 1 내지 10 $\mu$ m이다. 루스 섬유는 연속(이것은 섬유가 일반적으로 파단되지 않는 방식으로 강화 실리콘 수지 필름 전반에

걸쳐 연장되어 있음을 의미함)되어 있을 수 있거나 또는 초평(chopping)되어 있을 수 있다.

[0036] 상기 섬유 강화재는 일반적으로, 유기 오염물을 제거하기 위하여 사용 전에 열처리된다. 예를 들면, 상기 섬유 강화재는 일반적으로 승온, 예를 들어 575°C에서 적절한 시간 동안, 예를 들어 2시간 동안 공기 중에서 가열된다.

[0037] 섬유 강화재의 예는 유리 섬유; 석영 섬유; 흑연 섬유; 나일론 섬유; 폴리에스테르 섬유; 아라미드 섬유(예: Kevlar® 및 Nomex®); 폴리에틸렌 섬유; 폴리프로필렌 섬유; 및 실리콘 카바이드 섬유를 포함하는 강화재를 함유하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0038] 상기 폴리머층 내의 섬유 강화재의 농도는 폴리머층 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 95%(w/w), 또는 5 내지 75%(w/w), 또는 10 내지 40%(w/w)이다.

[0039] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 하나 이상의 폴리머층이 산화알루미늄 나노섬유들 및 섬유 강화재의 혼합물을 포함하는 경우, 상기 혼합물의 농도는 상기 폴리머층의 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 96%(w/w), 또는 5 내지 75%(w/w), 또는 10 내지 40%(w/w)이다.

[0040] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 폴리머층(들)은 하기 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에서 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0041] 상기 강화 실리콘 수지 필름은 하나 이상의 폴리머층을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있는데, 상기 하나 이상의 폴리머층은 하나 이상의 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하며, 상기 하나 이상의 폴리머층은 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 것으로서, 상기 나노섬유들은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함한다. 제1 폴리머층 및 부가의 폴리머층(들)은 강화 실리콘 수지 필름에 대하여 상술되고 예시된 바와 같다.

[0042] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법에서, 하나 이상의 폴리머층이 형성된다. 제1 폴리머층은 폴리머층의 조성에 따라 코팅, 압출성형, 중공성형(blow molding), 공유 압출성형 및 쌍축 인장(biaxial stretching)을 포함하는 다양한 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 폴리머층이 열가소성 폴리머를 포함하는 경우(즉, 강화 실리콘 수지 필름이 둘 이상의 폴리머층을 포함하는 경우), 상기 층은 (i) 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물로 박리 라이너(release liner)를 코팅하는 단계 및 (ii) 상기 코팅된 박리 라이너의 열가소성 폴리머를 고체 상태로 전환하는 단계에 의하여 형성될 수 있다.

[0043] 상기 제1 폴리머층을 형성하는 방법의 단계 (i)에서, 박리 라이너는 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물로 코팅된다.

[0044] 상기 박리 라이너는 제1 폴리머층이 손상없이 제거될 수 있는 표면을 갖는 어떤 견고하거나 휘어질 수 있는 물질이 될 수 있다. 박리 라이너의 예로는 이에 제한되지는 않지만, 실리콘, 석영; 용융 석영; 산화알루미늄; 세라믹; 유리; 금속 호일; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 및 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 폴리올레핀들; 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐플루오라이드와 같은 플루오르화 탄소 폴리머들; 나일론과 같은 폴리아마이드들; 폴리(메틸메타크릴레이트)와 같은 폴리에스터들; 에폭시 수지들; 폴리에터들; 폴리카보네이트들; 폴리설폰들; 및 폴리에터설폰들을 들 수 있다. 또한, 상기 박리 라이너는 상기 예시된 바와 같이, 실리콘 이형제와 같은 이형제(release agent)로 처리된 표면을 갖는 물질일 수 있다.

[0045] 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물은 유체(즉, 액체) 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 어떤 조성물이 될 수 있다. 본원에 사용되는 경우, "유체 상태의 열가소성 폴리머(thermoplastic polymer in a fluid state)"란 용어는 폴리머가 용융 상태에 있거나 또는 유기용매 내에서 용해되어 있음을 의미한다. 예를 들어, 상기 조성물은 폴리머의 용융점( $T_m$ ) 또는 유리 전이 온도( $T_g$ ) 이상에서 용융된 상태로 있는 열가소성 폴리머를 포함할 수 있거나 또는 상기 조성물은 열가소성 폴리머 및 유기용매를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 조성물의 열가소성 폴리머는 강화 실리콘 수지 필름에 대하여 상술하고 예시한 바와 같다. 상기 열가소성 폴리머는 단일 열가소성 폴리머거나 또는 둘 이상의 다른 열가소성 폴리머를 포함하는 혼합물(즉, 블렌드)일 수 있다. 예를 들어, 상기 열가소성 폴리머는 폴리올레핀 블렌드일 수 있다.

[0047] 상기 유기용매는 상기 열가소성 폴리머와 반응하지 않으며 상기 폴리머와 혼화되는 양성자성, 비양성자성 또는 이극성 비양성자성 유기용매일 수 있다. 유기용매의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, n-펜테인, 헥세인, n-헵테인, 아이소옥테인 및 도데케인과 같은 포화된 지방족 탄화수소들; 사이클로펜테인 및 사이클로헥세인과 같은

고리형 지방족 탄화수소들; 벤젠, 툴루엔, 자일렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소들; 테트라하이드로퓨란(THF) 및 다이옥세인과 같은 고리형 에터들; 메틸아이소부틸케톤(MIBK)과 같은 케톤들; 트라이클로로에테인과 같은 할로겐화 알케인들; 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소들; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1,1-다이메틸-1-에탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 헵탄올 및 옥탄올과 같은 알콜들을 포함한다.

- [0048] 상기 유기용매는 단일 유기용매이거나, 또는 상술되고 예시된 바와 같은 둘 이상의 서로 다른 용매 각각을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0049] 상기 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물은 상술되고 예시된 바와 같은 산화알루미늄 나노섬유들을 추가로 포함할 수 있다.
- [0050] 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물이 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 경우, 상기 조성물은 30 내지 99.9%(w/w)의 용매 및 0.1 내지 70%(w/w)의, 상기 용매에 혼탁된 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 산화알루미늄 분산액과 유체 상태의 상기 열가소성 폴리머를 혼합하는 단계에 의하여 제조될 수 있는데, 상기 나노섬유들은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함한다. 상기 열가소성 폴리머는 일반적으로 유기용매에 용해된다.
- [0051] 상기 산화알루미늄 분산액은 하나 이상의 용매를 포함한다. 상기 용매는 물, 유기용매, 또는 물과 유기용매의 혼합물일 수 있다. 상기 유기용매는 상기 산화알루미늄 나노섬유들과 반응하지 않거나 상기 분산액의 안정성에 불리한 영향을 주는 비극성 또는 극성(양성자성, 비양성자성, 또는 이극성 비양성자성) 용매가 될 수 있다. 또한, 상기 유기용매는 물과 완전히 혼화되거나 부분적으로 혼화되거나 또는 전혀 혼화되지 않을 수 있다.
- [0052] 용매의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, n-펜테인, 헥세인, n-헵테인, 아이소옥테인 및 도데케인과 같은 포화된 지방족 탄화수소들; 사이클로펜테인 및 사이클로헥세인과 같은 고리형 지방족 탄화수소들; 벤젠, 툴루엔, 자일렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소들; 테트라하이드로퓨란(THF) 및 다이옥세인과 같은 고리형 에터들; 메틸아이소부틸케톤(MIBK)과 같은 케톤들; 트라이클로로에테인과 같은 할로겐화 알케인들; 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소들; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1,1-다이메틸-1-에탄올, 펜탄올, 헥산올, 사이클로헥산올, 헵탄올 및 옥탄올과 같은 알콜들; 및 물을 포함한다. 또한, 상기 용매는 단일 용매이거나, 또는 상기 기술되고 예시된 것들과 같은 둘 이상의 서로 다른 용매 각각을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0053] 상기 용매의 농도는 상기 산화알루미늄 분산액의 전체 중량에 대하여 일반적으로 30 내지 99.9%(w/w), 또는 50 내지 99%(w/w), 또는 80 내지 98%(w/w)이다.
- [0054] 상기 산화알루미늄 분산액은 상기 용매에 혼탁된 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는데, 상기 나노섬유는 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름에 대하여 상기 기술되고 예시된 바와 같다. 본원에 사용되는 경우, "혼탁된(suspended)"이란 용어는 나노섬유가 실온에서 교반없이 상기 용매 전체에 분포되어 있음을 의미한다.
- [0055] 상기 산화알루미늄 분산액 내의 산화알루미늄 나노섬유의 농도는, 상기 분산액 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 70%(w/w), 또는 0.5 내지 50%(w/w), 또는 1 내지 20%(w/w)이다. 상기 나노섬유의 중량은 용매를 제거하기 위하여 대기압 하 150°C의 온도에서 1시간 동안 상기 분산액 샘플을 가열함으로써 측정될 수 있다.
- [0056] 상기 분산액의 산화알루미늄 나노섬유들은 하기의 본 발명의 산화알루미늄 분산액의 제조방법에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.
- [0057] 상기 산화알루미늄 분산액은 추가의 성분들을 포함할 수 있는데, 단, 상기 성분이 분산액의 안정성에 불리한 영향을 미치지 않아야 한다. 추가의 성분들의 예는 이에 제한되지는 않지만, 분산제 및 카복시산을 포함한다.
- [0058] 상기 산화알루미늄 분산액은 하기에 기술되는 바와 같이 분산액의 형성을 촉진하고/하거나 분산액을 안정화시키는 분산제를 최소 하나이상 추가로 포함할 수 있다. 분산제들의 예는 이에 제한되지는 않지만, 계면활성제들을 포함한다. 상기 계면활성제는 에멀션(emulsion)을 제조하고/하거나 안정화하는데 일반적으로 사용되는 음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽이온성의 계면활성제일 수 있다. 음이온성 계면활성제들의 예로는 이에 제한되지는 않지만, 스테아르산 나트륨 및 칼륨 및 미리스트산 나트륨과 같은 알킬 카복실레이트; 올레산 나트륨과 같은 불포화 카복실레이트; 에톡시 카복실레이트; 소듐도데실 설페이트와 같은 알킬 설페이트; 소듐도데실 3-몰 에터 설페이트와 같은 알콜 에터 설페이트; 소듐알킬벤젠 설포네이트와 같은 알킬아릴 설포네이트; 나프탈렌 및 알킬나프탈렌 설포네이트; 소듐노닐페놀 2-몰 에톡실레이트 에테인 설포네이트와 같은 에톡시

설포네이트;  $\alpha$ -올레핀 설포네이트; 소듐 다이(2-에틸헥실)설포숙시네이트와 같은 설포숙시네이트; 알킬 포스페이트; 및 알킬에터 포스페이트를 포함한다.

[0059] 양이온성 계면활성제의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 알킬트라이메틸 암모늄클로라이드, 다이알킬다이메틸 암모늄클로라이드, 알킬다이메틸벤질 암모늄클로라이드; 및 도데실메틸폴리에틸렌옥사이드 암모늄클로라이드와 같은 폴리에틸렌옥사이드에서 변형된 양이온성 계면활성제들을 포함한다.

[0060] 비이온성 계면활성제의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 헥사옥시에틸렌글리콜 모노에터, 폴리옥시에틸렌세틸 에터, 폴리옥시에틸렌로릴 에터 및 폴리옥시에틸렌스테아릴 에터와 같은 알콜 에톡실레이트; 알킬페놀에톡실레이트; 글리세린 모노스테아레이트 및 폴리옥시에틸렌 스테아레이트와 같은 지방산 에톡실레이트; 모노알칸올아마이드 에톡실레이트; 솔비탄 모노팔미테이트 및 Span<sup>®</sup>(ICI) 이름으로 판매되는 계면활성제들과 같은 솔비탄 에스터; 폴리옥시에틸렌 솔비탄 모노라우레이트 및 Tween<sup>®</sup>(ICI) 이름으로 판매되는 계면활성제들과 같은 솔비탄 에스터 에톡실레이트; 아민 에톡실레이트; Pluronics(Wyandotte) 및 Syneronic PE(ICI) 이름들로 판매되는 계면활성제들과 같은 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 코폴리머들; 글라이콜 에스터; 글라이세롤 및 폴리글라이세롤 에스터; 글루코시드 및 폴리글루코시드; 슈크로즈 에스터, 및 폴리옥시에틸렌기들을 함유하는 개변된 실리콘 오일들을 포함한다.

[0061] 양쪽이온성 계면활성제의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 아미노카복시산; 로럴아마이도프로필다이메틸 베테인과 같은 N-알킬 베테인; N-알킬아미노프로페오네이트; 설포베테인; 및 N-알킬아미노다이프로페오네이트를 포함한다.

[0062] 상기 계면활성제의 농도는 산화알루미늄 분산액의 전체 중량에 대하여, 일반적으로 0.1 내지 20%(w/w), 또는 0.5 내지 15%(w/w), 또는 1 내지 5%(w/w)이다.

[0063] 상술한 바와 같이, 상기 산화알루미늄 분산액은 하나 이상의 카복시산을 추가로 포함할 수 있다. 상기 카복시산은 하기의 산화알루미늄 분산액의 제조방법에서 기술되고 예시되는 바와 같다. 상기 카복시산은 단일의 카복시산이거나 또는 둘 이상의 다른 카복시산들을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0064] 상기 카복시산의 농도는 상기 산화알루미늄 분산액의 총 중량에 대하여, 일반적으로 0.1 내지 40%(w/w), 또는 0.5 내지 15%(w/w), 또는 2 내지 10%(w/w)이다.

[0065] 상기 산화알루미늄 분산액의 제조방법은 하기 단계들을 포함한다: (i)  $\gamma$ -AlO(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함하는 산화알루미늄 섬유들, 물 및 카복시산을 포함하는 혼합물을 가열하여 분산액 및 잔류물을 생성하는 단계로서, 상기 분산액은 상기 물에 혼탁된 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 단계; 및 (ii) 상기 분산액과 상기 잔류물을 분리하는 단계.

[0066] 상기 산화알루미늄 분산액의 제조방법의 단계 (i)에서,  $\gamma$ -AlO(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함하는 산화알루미늄 섬유, 물 및 카복시산을 포함하는 혼합물이 가열되어 분산액 및 잔류물이 생성되는데, 상기 분산액은 상기 물에 혼탁된 산화알루미늄 나노섬유들을 포함한다.

[0067] 상기 혼합물은 섬유들의 전체 중량에 대하여, 0 내지 100%(w/w)의  $\gamma$ -AlO(OH) 및 100 내지 0%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하며, 또는 30 내지 99%(w/w)의  $\gamma$ -AlO(OH) 및 70 내지 1%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하고, 또는 40 내지 60%(w/w)의  $\gamma$ -AlO(OH) 및 60 내지 40%(w/w)의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한다. 상기 산화알루미늄 섬유들의 조성은 X-선 회절을 사용하여 측정될 수 있다. 또한,  $\gamma$ -AlO(OH)의 중량 비율 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 중량 비율의 합은 100%(w/w)이다.

[0068] 본원에 사용되는 경우, "산화알루미늄 섬유들(aluminum oxide fibers)"이란 섬유들을 포함하는 산화알루미늄 입자들을 의미한다. 상기 입자들은 일반적으로 0.1 내지 400 $\mu$ m, 또는 10 내지 150 $\mu$ m의 입자크기 중앙값을 갖는다. 상술한 바와 같은 분산액의 산화알루미늄 나노섬유들과는 다르게, 상기 산화알루미늄 섬유들은 계속적으로 교반하지 않으면 용매 내에서 혼탁 상태가 되질 않는다.

[0069] 본 방법의 산화알루미늄 섬유는, 보에마이트( $\gamma$ -AlO(OH)), 보에마이트 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하는 혼합물, 또는 보에마이트 및 알루미늄 삼수산화물, Al(OH)<sub>3</sub>의 혼합물을 최소 450°C의 온도에서 가열함으로써 제조될 수 있다. 본원에 사용되는 경우, "산화알루미늄 섬유들"이란 섬유들을 포함하는 산화알루미늄 입자들을 의미한다. 상기

입자들은 일반적으로 0.1 내지  $400\mu\text{m}$ , 또는 10 내지  $150\mu\text{m}$ 의 입자크기 중앙값을 갖는다.

[0070] 상기 수산화알루미늄 섬유는 일반적으로 450 내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도 및 대기압 하에서  $\text{Al(OH)}_3$ 를 보에마이트로 전환하고, 선택적으로 최소 일부의 보에마이트를  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전환하기에 충분한 시간 동안 가열된다. 또는, 상기 수산화알루미늄 섬유는 400 내지  $600^\circ\text{C}$ , 또는 450 내지  $550^\circ\text{C}$ 의 온도에서 가열될 수 있다.

[0071] 가열 온도가 주어진 시간에서 450 내지  $800^\circ\text{C}$ 의 범위 내에서 증가됨에 따라, 산화알루미늄 섬유들 내의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 농도가 증가된다. 가열 시간은 수산화알루미늄 섬유의 조성 및 온도에 좌우된다. 일반적으로, 수산화알루미늄 섬유는 450 내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10 내지 240분간 가열되어 0.01 내지 95%(w/w)의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 산화알루미늄 섬유를 생성한다. 보에마이트 및  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 산화알루미늄 섬유는 또한 Argonide Corporation(Sanford, FL)에 의해 NanoCeram® 감마 알루미나 섬유란 이름으로 시판된다.

[0072] 상기 수산화알루미늄 섬유들은 당해 분야에 공지된 다양한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 수산화알루미늄 섬유들은, 미국특허 제6,838,005 B2호에 기술된 바와 같이, 공기 또는 질소하에서 알루미늄 와이어를 전자폭발하여 제조될 수 있거나; 미국특허 제3,031,417호에 기술된 바와 같이, 탄산화되고 수화된 알루미나 젤을 아세트산 또는 포름산과 함께 자생압력하에서 가열함으로써 제조될 수 있으며; 또는 미국특허 제2,915,475호에 기술된 바와 같이, 강산의 존재하에서 알루미나의 수용성 분산액을 가열함으로써 제조될 수 있다. 보에마이트 및  $\text{Al(OH)}_3$ 를 포함하는 수산화알루미늄 섬유는 또한 Argonide Corporation(Sanford, FL)에 의해 NanoCeram® 보에마이트 섬유라는 이름으로 시판된다.

[0073] 상기 혼합물은 최소 하나 이상의 카복시산을 포함한다. 상기 카복시산은 일반적으로 물 또는 물과 수용성 알콜의 혼합물에서 가용성이다. 상기 카복시산은 일반적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 상기 카복시산은 모노카복시산 또는 다이카복시산일 수 있다.

[0074] 카복시산의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 포름산, 아세트산, 트라이플루오로아세트산, 프로피온산과 같은 모노카복시산; 및 부티르산, 옥살산, 말론산 및 숙신산과 같은 다이카복시산을 포함한다. 상기 카복시산은 단일의 카복시산 또는 상술한 바와 같은 각각의 서로 다른 둘 이상의 카복시산을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0075] 상기 혼합물은 또한, 메탄올, 에탄올 및 프로판올과 같은 최소 하나 이상의 수용성 알콜을 포함할 수 있다.

[0076] 상기 혼합물은 환류 조건하에서 가수분해 반응들을 수행하는데 적절한 표준 반응기 내에서 가열될 수 있다. 적절한 반응기로는 유리 및 테플론-처리된 유리 반응기를 포함한다. 바람직하게는, 상기 반응기는 교반과 같은 혼합을 용이하게 하는 수단이 장착된다. 상기 혼합물은 질소 또는 아르곤과 같은 공기 또는 불활성 대기에서 가열될 수 있다.

[0077] 상기 산화알루미늄 섬유들, 물 및 카복시산은 어떤 순서로도 조합될 수 있다. 일반적으로, 상기 산화알루미늄 섬유들을 물에 교반하면서 첨가시키고, 그 후, 아세트산을 첨가한다.

[0078] 상기 혼합물 내에서의 물의 농도는 상기 산화알루미늄 섬유들의 중량에 대한 물의 중량비가 일반적으로 0.5 내지 1,000, 또는 5 내지 500, 또는 20 내지 100이 되도록 한다.

[0079] 상기 혼합물 내에서의 산화알루미늄 섬유들의 농도는 상기 혼합물의 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 70%(w/w), 또는 1 내지 50%(w/w), 또는 2 내지 20%(w/w)이다. 상기 섬유의 중량은 용매를 제거하기 위하여 대기압 하  $150^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 상기 혼합물 샘플을 가열함으로써 측정될 수 있다.

[0080] 상기 혼합물 내에서의 카복시산의 농도는 산화알루미늄 섬유들의 몰 수에 대한 산에서의 카복시기( $-\text{CO}_2\text{H}$ )의 몰수의 비가 일반적으로 0.1 내지 20, 또는 0.5 내지 10, 또는 1 내지 5가 되도록 한다. 상술한 바와 같이, 상기 산화알루미늄 섬유는  $\gamma\text{-Al(OH)}$  및  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함한다. 그러나, 본원에 사용되는 경우, "산화알루미늄 섬유들의 몰(moles of aluminum oxide fibers)"이란 단순화된 화학식  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 기초한 산화알루미늄 섬유들의 몰 수를 의미한다.

[0081] 상기 반응은 대기압 하의 환류 조건들 하에서 상기 혼합물의 끓는점에서 수행되는 것이 일반적이다. 온도가 상기 혼합물의 끓는점 미만인 경우, 산화알루미늄 분산액의 형성 속도는 일반적으로 매우 느린다.

[0082] 가열시간은 산화알루미늄 섬유들에 대한 카복시산의 몰비, 산화알루미늄 섬유들에 대한 물의 중량비 및 온도와

같은 다수의 변수들에 따라 좌우된다. 반응시간은 대기압 하에서 혼합물의 끓는점과 동일한 온도에서 일반적으로 1 내지 164시간, 또는 10 내지 48시간이다. 최적 반응시간은 하기의 실시예에서 기술된 방법들을 사용하는 일반적인 실험에 의해 결정될 수 있다.

[0083] 산화알루미늄 분산액의 제조방법 중 단계 (ii)에서, 상기 분산액은 잔류물과 분리된다. 적절한 방법의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 디캔팅(decanting), 필터링 및 원심분리를 포함한다. 예를 들어, 상기 분산액은 상기 혼합물을 2000rpm(반경=6in.)에서 30분간 원심분리함으로써 잔류물과 분리될 수 있다.

[0084] 상기 산화알루미늄 분산액의 제조방법은 단계 (ii) 이후에, 분리된 분산액을 유기용매로 희석하거나 분리된 분산액 내의 적어도 일부의 물을 유기용매(수용성 또는 수불용성)로 치환하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 후자는 상기 분리된 분산액에 유기용매를 첨가하여 제2의 혼합물을 형성시키고 수득된 제2의 혼합물을 증류하여 적어도 일부의 물을 제거함으로써 수행될 수 있다. 또는, 상기 물은 하기에 기술되는 바와 같이, 상기 분리된 분산액으로부터 카복시산을 제거한 이후에 치환될 수 있다.

[0085] 상기 유기용매는 물과 완전히 혼화되거나, 일부 혼화되거나 또는 혼화되지 않으며, 본 방법의 조건하에서 산화알루미늄 분산액과 반응하지 않는 비양성자성 또는 이극성 비양성자성 유기용매일 수 있다. 상기 유기용매는 물과 최소한의 끓는 공비흔합물(azeotrope)을 형성하는 것이 바람직하다. 만일, 상기 유기용매가 물과 공비흔합물을 형성하지 않는다면, 상기 유기용매는 물의 끓는점보다 더 큰 끓는점을 갖는 것이 바람직하다. 그렇지 않다면, 상기 유기용매는 종류과정동안 완전히 제거될 것이다. 상기 유기용매는 본 발명의 분산액에 대하여 상기에서 기술되고 예시된 바와 같다. 상기 유기용매는 단일의 유기용매이거나 또는 상술한 바와 같은 각각의 서로 다른 둘 이상의 유기용매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0086] 상기 산화알루미늄 분산액의 제조방법은 단계 (ii) 이후에, 분리된 분산액으로부터 카복시산을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 카복시산은 음이온 교환수지 및 종류로 상기 분산액을 처리하는 것과 같은 통상적인 방법을 사용하여 상기 분산액으로부터 제거될 수 있다. 예를 들어, 상기 카복시산은 상기 분산액을 증류하고 주기적으로 상기 분산액에 물을 첨가하여 원래의 부피대로 맞춤으로써 상기 분산액으로부터 제거될 수 있다. 또는, 상기 카복시산은 적어도 일부의 물이 유기용매로 치환된 후에 상기 분산액으로부터 제거될 수 있다.

[0087] 상기 산화알루미늄 분산액의 제조방법은 상기 분리된 분산액을 오가노실리콘 화합물로 처리하여 처리된 산화알루미늄 나노섬유들을 제조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 오가노실리콘 화합물은 실리카 충전제를 처리하는데 통상적으로 사용되는 오가노실리콘 화합물이 될 수 있는데, 단, 할로실레인은 예외이다. 오가노실리콘 화합물의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 하이드록시-엔드블록된 다이메틸실록산 올리고머, 헥사메틸다이실록산 및 테트라메틸다이비닐다이실록산과 같은 오가노실록산; 헥사메틸다이실러제인, 헥사메틸사이클로트라이실러제인과 같은 오가노실러제인; 및 메틸트라이메톡시실레인, 비닐트라이메톡시실레인, 비닐트라이에톡시실레인, 3-글라이시드옥시프로필트라이메톡시실레인 및 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인과 같은 오가노알콕시실레인을 포함한다. 상기 오가노실리콘 화합물은 단일의 오가노실리콘 화합물이거나 상술한 바와 같은 각각 서로 다른 둘 이상의 오가노실리콘 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0088] 상기 오가노실리콘 화합물의 농도는 산화알루미늄 나노섬유들의 중량에 대한 오가노실리콘 화합물의 중량비가 일반적으로 0.01 내지 10, 또는 0.1 내지 5, 또는 0.5 내지 2가 되도록 한다. 상기 산화알루미늄 나노섬유들의 중량은 상기 분산액의 샘플을 대기압 하 150°C에서 1시간 동안 가열한 후 수득된 나노섬유들의 건조중량을 의미한다.

[0089] 산화알루미늄 나노섬유들을 함유하는 분리된 분산액은 상기 분산액 및 오가노실리콘 화합물을 적당한 온도에서 혼합함으로써 상기 오가노실리콘 화합물로 처리될 수 있다. 예를 들어, 상술한 성분들은 일반적으로 0 내지 90 °C의 온도에서 0.5 내지 24시간의 주기 동안 혼합된다.

[0090] 대안적으로, 상기 산화알루미늄 나노섬유들을 함유하는 분리된 분산액은, 산화알루미늄 분산액, 오가노실리콘 화합물 및 물과 혼화되는 유기용매를 혼합하여 나노섬유들을 포함하는 유기층 및 수성층을 만들고; 상기 유기층을 수성층과 분리함으로써 오가노실리콘 화합물로 처리될 수 있다. 상기 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 유기층은 하기에 의해 수성층으로부터 분리될 수 있는데, 상기 혼합물의 교반을 중지하여 상기 혼합물이 2개의 층으로 분리되도록 한 후 물층이나 유기층을 제거하도록 한다. 또는, 상기 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 유기층은, 상기 혼합물을 증류하여 물이나 유기용매를 제거함으로써 수성층과 분리될 수 있다.

[0091] 산화알루미늄 분산액의 제조방법은 또한 상기 분리된 분산액을 분산제로 처리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 분산제는 본 발명의 분산액에 대하여 상술하고 예시된 바와 같다. 또는, 상기 분산액은 상술한 바와

같이 적어도 일부의 물을 치환하고/하거나 카복시산을 제거한 후에 상기 분산제로 처리될 수 있다.

[0092] 상기 박리 라이너는 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물로 코팅될 수 있는데, 하기와 같은 통상적인 방법, 예를 들어, 스판 코팅, 침지, 분무, 브러싱, 압출성형 또는 스크린 인쇄와 같은 방법을 사용하여 코팅될 수 있다. 상기 조성물의 양은 제1 폴리머층의 두께가 0.01 내지 1000 $\mu\text{m}$ 를 형성하기에 충분하다.

[0093] 상술한 방법의 단계 (ii)에서, 코팅된 박리 라이너의 열가소성 폴리머는 고체 상태로 전환된다. 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용된 조성물이 용융 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 경우, 상기 열가소성 폴리머는 액체-고체 전이온도( $T_g$  또는  $T_m$ ) 아래로, 예를 들어 실온으로 상기 폴리머를 냉각하게 함으로써 고체 상태로 전환될 수 있다. 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용된 조성물이 열가소성 폴리머 및 유기용매를 포함하는 경우, 상기 열가소성 폴리머는 적어도 일부의 용매를 제거함으로써 고체 상태로 전환될 수 있다. 상기 유기용매는 주위 온도에서 증발하도록 하거나, 상기 코팅을 적절한 온도, 가령, 폴리머의 고체-액체 전이온도 아래로 가열함으로써 제거될 수 있다.

[0094] 층이 열가소성 폴리머를 포함하는 제1 폴리머층의 형성방법은 단계 (i)과 단계 (ii) 사이에 상기 제1 단계의 코팅된 박리 라이너에 제2 박리 라이너를 도포하여 적층물을 형성하는 단계 및 상기 적층물을 압착하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 적층물은 여분의 조성물 및/또는 포획된 공기를 제거하고, 상기 코팅의 두께를 줄이기 위하여 압착될 수 있다. 상기 적층물은 스테인레스 스틸 롤러, 수압 프레스, 고무 롤러 또는 라미네이팅 롤 세트와 같은 통상적인 장치를 사용하여 압착될 수 있다. 상기 적층물은 일반적으로 1,000Pa 내지 10MPa의 압력 및 실온(~23±2°C) 내지 200°C의 온도에서 압착된다.

[0095] 층이 열가소성 폴리머를 포함하는 제1 폴리머층의 형성방법은 상기 폴리머층의 두께를 증가시키기 위하여 단계 (i) 및 (ii)를 반복하는 단계를 추가로 포함할 수 있는데, 단, 각 코팅 단계에서 동일한 조성물이 사용되는 경우에 한한다.

[0096] 상기 제1 폴리머층이 열경화성(즉, 가교결합된) 폴리머를 포함하는 경우, 상기 층은 (i) 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물로 박리 라이너를 코팅하는 단계 및 (ii) 상기 코팅된 박리 라이너의 열경화성 폴리머를 경화하는 단계에 의하여 형성될 수 있다.

[0097] 제1 폴리머층의 바로 위 상기 방법 중 단계 (i)에서, 상술한 박리 라이너는 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물로 코팅된다.

[0098] 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물은 열경화성 폴리머를 함유하는 어떤 경화성 조성물이라도 될 수 있다. 이곳 및 하기에 사용되는 경우, "열경화성 폴리머(thermosetting polymer)"라는 용어는 경화(즉, 가교결합)되는 경우 영구적으로 견고해지는(비유동성) 특성을 갖는 폴리머를 의미한다. 상기 경화성 조성물은 일반적으로 열경화성 폴리머 및 추가 성분들, 예를 들어 유기용매, 가교결합제 및/또는 촉매를 포함한다.

[0099] 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물의 예로는 이에 제한되지는 않지만, 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물, 축합-경화성 실리콘 조성물 및 퍼옥사이드-경화성 실리콘 조성물과 같은 경화성 실리콘 조성물; 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 조성물과 같은 경화성 폴리올레핀 조성물; 경화성 폴리아마이드 조성물; 경화성 에폭시 수지 조성물; 경화성 아미노 수지 조성물; 경화성 폴리우레탄 조성물; 경화성 폴리이미드 조성물; 경화성 폴리에스터 조성물; 및 경화성 아크릴 수지 조성물을 포함한다.

[0100] 상기 경화성 실리콘 조성물은 하나 이상의 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물일 수 있다. 경화성 실리콘 조성물 및 이들의 제조방법은 당해 분야에 공지이다. 경화성 실리콘 조성물의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물, 축합-경화성 실리콘 조성물, 방사선-경화성 실리콘 조성물 및 퍼옥사이드-경화성 실리콘 조성물을 포함한다.

[0101] 상기 경화성 실리콘 조성물의 실리콘 수지는 T 실록산 단위, T 및 Q 실록산 단위를 함유하거나, 또는 T 및/또는 Q 실록산 단위를 M 및/또는 D 실록산 단위와 함께 함유할 수 있다. 예를 들어, 실리콘 수지는 T 수지, TQ 수지, MT 수지, DT 수지, MDT 수지, MQ 수지, DQ 수지, MDQ 수지, MTQ 수지, DTQ 수지 또는 MDTQ 수지일 수 있다.

[0102] 상기 실리콘 수지는 일반적으로 촉매가 존재하거나 부재하는 경우에서 반응하여 실리콘 수지의 경화된 산물을 형성할 수 있는 실리콘-결합된 반응성 기를 함유한다. 실리콘-결합된 반응성 기의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, -H, 알케닐, 알키닐, -OH, 가수분해성 기, 알케닐 에터, 아크릴로일옥시알킬, 치환된 아크릴로일옥시알킬 및 에폭시-치환된 유기 기를 포함한다.

- [0103] 상기 실리콘 수지는 일반적으로 500 내지 1,000,000, 또는 1,000 내지 100,000, 또는 1,000 내지 50,000, 또는 1,000 내지 20,000, 또는 1,000 내지 10,000의 중량-평균 분자량( $M_w$ )을 갖는데, 상기 분자량은 굴절률 검출기 및 폴리스티렌 표준품을 이용하는 젤 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.
- [0104] 상기 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물은 일반적으로, 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기 또는 실리콘-결합된 수소 원자를 갖는 실리콘 수지; 상기 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양의 오가노실리콘 화합물(여기서, 오가노실리콘 화합물은 실리콘 수지 내의 실리콘-결합된 알케닐기 또는 실리콘-결합된 수소 원자와 반응할 수 있는, 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자 또는 실리콘-결합된 알케닐기를 갖는다); 및 촉매량의 하이드로실릴화 촉매를 포함한다.
- [0105] 제1 구현예에 따라, 상기 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물은 (A) 화학식  $(R^1 R^2 SiO_{1/2})_w (R^2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ 의 실리콘 수지; (B) 상기 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자를 갖는 오가노실리콘 화합물; 및 (C) 촉매량의 하이드로실릴화 촉매를 포함하는데, 상기 화학식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 둘다 지방족 불포화가 없으며, 각  $R^2$ 는 독립적으로  $R^1$  또는 알케닐이고,  $w$ 는 0 내지 0.95이며,  $x$ 는 0 내지 0.95이고,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $z$ 는 0 내지 0.9이고,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이며,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기를 갖는다.
- [0106] 성분(A)는 화학식  $(R^1 R^2 SiO_{1/2})_w (R^2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ 을 갖는 하나 이상의 실리콘 수지인데, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 둘다 지방족 불포화가 없으며, 각  $R^2$ 는 독립적으로  $R^1$  또는 알케닐이고,  $w$ 는 0 내지 0.95이며,  $x$ 는 0 내지 0.95이고,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $z$ 는 0 내지 0.9이고,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이며,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기를 갖는다.
- [0107]  $R^1$ 으로 나타낸 하이드로카빌 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 지방족 불포화가 없으며, 일반적으로 1 내지 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 비고리형 하이드로카빌 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 분지되거나 분지되지 않은 구조를 가질 수 있다.  $R^1$ 으로 나타낸 하이드로카빌기의 예는 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 펜틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 햄틸, 옥틸, 노닐 및 테실); 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실); 아릴(예: 폐닐 및 나프탈); 알카릴(예: 톨릴 및 크릴릴); 및 아랄킬(예: 벤질 및 펜에틸)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.  $R^1$ 으로 나타낸 할로겐-치환된 하이드로카빌기의 예는 3,3,3-트라이플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 다이클로로페닐, 2,2,2-트라이플루오로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0108] 동일하거나 상이할 수 있는,  $R^2$ 로 나타낸 알케닐기는 일반적으로 2 내지 약 10개의 탄소 원자, 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐 및 옥테닐로 예시되지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0109] 상기 실리콘 수지의 화학식 (I)에 있어서, 첨자  $w$ ,  $x$ ,  $y$  및  $z$ 는 물분율이다. 첨자  $w$ 는 일반적으로 0 내지 0.95의 값, 또는 0 내지 0.8, 또는 0 내지 0.2의 값을 갖고; 첨자  $x$ 는 일반적으로 0 내지 0.95의 값, 또는 0 내지 0.8, 또는 0 내지 0.5의 값을 가지며; 첨자  $y$ 는 일반적으로 0 내지 1의 값, 또는 0.3 내지 1, 또는 0.5 내지 1의 값을 갖고; 첨자  $z$ 는 일반적으로 0 내지 0.9의 값, 또는 0 내지 0.5, 또는 0 내지 0.1의 값을 가지며;  $y+z$ 의 합은 일반적으로 0.1 내지 1, 또는 0.2 내지 1, 또는 0.5 내지 1, 또는 0.8 내지 1이다.
- [0110] 일반적으로, 실리콘 수지 중의  $R^2$ 기의 50몰% 이상, 또는 65몰% 이상, 또는 80몰% 이상은 알케닐이다. "실리콘 수지 중의  $R^2$ 기의 몰%"라는 말은, 수지 내의  $R^2$ 기의 총 몰 수에 대한 실리콘 수지 내의 실리콘-결합된 알케닐기의 몰 수의 비율에 100을 곱한 값으로 정의된다.
- [0111] 실리콘 수지는 일반적으로,  $^{29}Si$  NMR에 의해 측정되는 경우, 10%(w/w) 미만, 또는 5%(w/w) 미만, 또는 2%(w/w)

미만의 실리콘-결합된 하이드록시기를 함유한다.

[0112] 성분(A)로 사용되기에 적절한 실리콘 수지의 예로는 하기 화학식의 수지:  $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$ , 및  $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다(상기에서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이며, Ph는 페닐이고, 팔호 밖의 숫자 첨자는 몰분율을 나타낸다. 또한, 상기 화학식에서, 단위의 순서는 특정되지 않는다).

[0113] 성분(A)은 각각 위에 기술된 바와 같이, 단일 실리콘 수지 또는 둘 이상의 서로 다른 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0114] 실리콘-결합된 알케닐기들을 함유하는 실리콘 수지의 제조방법은 당해 분야에 공지이며, 이를 수지 중의 많은 것이 시판된다. 이들 수지는 일반적으로 유기 용매(예: 툴루엔) 중의 클로로실레인 전구체들의 적합한 혼합물을 동시에 가수분해시켜 제조한다. 예를 들어, 필수적으로  $R^1R^2_2SiO_{1/2}$  단위 및  $R^2SiO_{3/2}$  단위로 이루어진 실리콘 수지는 화학식  $R^1R^2_2SiCl$ 의 화합물 및 화학식  $R^2SiCl_3$ 의 화합물을 툴루엔 내에서 동시에 가수분해시켜 제조할 수 있으며, 여기서  $R^1$  및  $R^2$ 는 위에서 정의되고 예시된 바와 같다. 수성 염산 및 실리콘 가수분해물을 분리시키고, 가수분해 물은 물로 세척하여 잔류 산을 제거하고, 마일드한 축합 촉매의 존재하에 가열하여 수지를 필요한 점도로 "체현 (body)"한다. 필요한 경우, 상기 수지는 추가로 유기용매 내의 축합 촉매로 처리하여 실리콘-결합된 하이드록시기의 함량을 감소시킬 수 있다. 또는, 클로로 이외의 가수분해성 기, 예를 들어, -Br, -I, -OCH<sub>3</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCOCH<sub>3</sub> 및 -SCH<sub>3</sub>을 함유하는 실레인은 동시에 가수분해 반응에서 출발 물질로서 사용할 수 있다. 수지 생성물의 특성은 실레인의 유형, 실레인의 몰 비, 축합의 정도 및 가공 조건에 따라 좌우된다.

[0115] 성분(B)은 성분(A)의 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자를 갖는 하나 이상의 오가노실리콘 화합물이다.

[0116] 상기 오가노실리콘 화합물은 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자, 또는 분자당 3개 이상의 실리콘-결합된 수소 원자를 갖는다. 일반적으로, 성분(A)에서 분자당 알케닐기의 평균 수 및 성분(B)에서 분자당 실리콘-결합된 수소 원자의 평균 수의 합이 4보다 큰 경우, 가교결합이 일어남을 이해한다.

[0117] 상기 오가노실리콘 화합물은 오가노하이드로겐실레인 또는 오가노하이드로겐실록산일 수 있다. 상기 오가노하이드로겐실레인은 모노실레인, 다이실레인, 트라이실레인 또는 폴리실레인일 수 있다. 유사하게, 상기 오가노하이드로겐실록산은 다이실록산, 트라이실록산 또는 폴리실록산일 수 있다. 상기 오가노실리콘 화합물의 구조는 선형, 측쇄, 고리형 또는 수지상일 수 있다. 사이클로실레인 및 사이클로실록산은 일반적으로 3 내지 12개의 실리콘 원자, 또는 3 내지 10개의 실리콘 원자, 또는 3 내지 4개의 실리콘 원자를 갖는다. 비고리형 폴리실레인 및 폴리실록산에서, 실리콘-결합된 수소 원자는 말단 위치, 웨던트(pendant) 위치, 또는 말단 및 웨던트 위치 둘 다에 위치할 수 있다.

[0118] 상기 오가노하이드로겐실레인의 예는 다이페닐실레인, 2-클로로에틸실레인, 비스[(p-다이메틸실릴)페닐]에터, 1,4-다이메틸다이실릴에테인, 1,4-비스(다이메틸실릴)벤젠, 1,3,5-트리스(다이메틸실릴)벤젠, 1,3,5-트라이메틸-1,3,5-트라이실레인, 폴리(메틸실릴렌)페닐렌 및 폴리(메틸실릴렌)메틸렌을 포함하며, 이에 제한되지는 않는다.

[0119] 상기 오가노하이드로겐실록산의 예로는 1,1,3,3-테트라메틸다이실록산, 1,1,3,3-테트라페닐다이실록산, 페닐트리스(다이메틸실록시)실레인, 1,3,5-트라이메틸사이클로트라이실록산, 트라이메틸실록시-말단화 폴리(메틸하이드로겐실록산), 트라이메틸실록시-말단화 폴리(다이메틸실록산/메틸하이드로겐실록산), 다이메틸하이드로겐실록시-말단화 폴리(메틸하이드로겐실록산), 및 필수적으로  $HMe_2SiO_{1/2}$  단위,  $Me_3SiO_{1/2}$  단위 및  $SiO_{4/2}$  단위(여기서, Me는 메틸이다)를 포함하는 수지를 들 수 있지만, 이들에 제한되지는 않는다.

[0120] 상기 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물의 성분(C)는 성분(A)와 성분(B)의 부가 반응을 촉진하는 하나 이상의 하이드로실릴화 촉매이다. 상기 하이드로실릴화 촉매는 백금족 금속, 백금족 금속을 함유하는 화합물 또는 마이크로캡슐화된 백금족 금속-함유의 촉매를 포함하는 공지의 하이드로실릴화 촉매일 수 있다. 백금족 금속은 백금, 로듐, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐을 포함한다. 바람직하게, 상기 백금족 금속은 하이드로실릴화

반응에서의 높은 활성에 기초한 백금이다.

[0121] 바람직한 하이드로실릴화 촉매는 본원에 참조로 인용된 미국특허 제3,419,593호에서 윌링(Willing)에 의해 기술된 특정 비닐-함유 오가노실록산과 클로로백금산의 합체를 포함한다. 이러한 유형의 바람직한 촉매는 클로로백금산과 1,3-다이에테닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록산의 반응 생성물이다.

[0122] 상기 하이드로실릴화 촉매는 또한, 열가소성 수지 내에 캡슐화된 백금족 금속을 포함하는, 마이크로캡슐화된 백금족 금속-함유 촉매일 수 있다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매를 함유하는 조성물은 장기간, 일반적으로 수개월 이상 대기 조건 하에서 안정적이지만, 열가소성 수지(들)의 용융점 또는 연화점 이상의 온도에서 상대적으로 급격하게 경화한다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매 및 이의 제조방법은 미국 특허 제4,766,176호 및 상기 문헌에 인용된 참조; 및 미국 특허 제5,017,654호에 예시된 바와 같이 당해 분야에 공지이다.

[0123] 성분(C)는 단일 하이드로실릴화 촉매이거나 또는 구조, 형태, 백금족 금속, 합체 리간드 및 열가소성 수지와 같은 특성이 적어도 하나 이상 다른 둘 이상의 상이한 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

[0124] 성분(C)의 농도는 성분(A)와 성분(B)의 부가 반응을 촉매화하기에 충분하다. 일반적으로, 성분(C)의 농도는, 성분(A) 및 성분(B)의 합친 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 1000ppm의 백금족 금속, 바람직하게는 1 내지 500ppm의 백금족 금속, 및 보다 바람직하게는 5 내지 150ppm의 백금족 금속을 제공하기에 충분하다. 경화 속도는 백금족 금속 0.1ppm 미만에서는 매우 느린다. 1000ppm 이상의 백금족 금속을 사용하면 경화 속도에 두드러진 증가가 초래되지 않으므로 비경제적이다.

[0125] 제2 구현예에 따라서, 상기 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물은 (A') 화학식  $(R^1 R^3 SiO_{1/2})_w (R^3 SiO_{2/2})_x (R^3 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$  (II)의 실리콘 수지; (B') 상기 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기를 갖는 오가노실리콘 화합물; 및 (C) 촉매량의 하이드로실릴화 촉매를 포함하는데, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 둘다 지방족 불포화가 없으며, 각  $R^3$ 은 독립적으로  $R^1$  또는 -H이고,  $w$ 는 0 내지 0.95이며,  $x$ 는 0 내지 0.95이고,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $z$ 는 0 내지 0.9이고,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이며,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자를 갖는다.

[0126] 성분(A')은 화학식  $(R^1 R^3 SiO_{1/2})_w (R^3 SiO_{2/2})_x (R^3 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$  (II)를 갖는 하나 이상의 실리콘 수지로서, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 둘다 지방족 불포화가 없으며, 각  $R^3$ 은 독립적으로  $R^1$  또는 -H이고,  $w$ 는 0 내지 0.95이며,  $x$ 는 0 내지 0.95이고,  $y$ 는 0 내지 1이며,  $z$ 는 0 내지 0.9이고,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이며,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자를 갖는다. 상기 화학식 (II)에서  $R^1$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  및  $y+z$ 는 상기 화학식 (I)을 갖는 실리콘 수지에 대해 상술하고 예시한 바와 같다.

[0127] 일반적으로 상기 실리콘 수지 중의  $R^3$ 기의 50몰% 이상, 또는 65몰% 이상, 또는 80몰% 이상이 수소이다. "실리콘 수지 중의  $R^3$ 기의 몰%"라는 말은, 수지 내의  $R^3$ 기의 총 몰 수에 대한 실리콘 수지 내의 실리콘-결합된 수소 원자들의 몰 수의 비율에 100을 곱한 값으로 정의된다.

[0128] 상기 실리콘 수지는 일반적으로,  $^{29}Si$  NMR에 의해 측정되는 경우, 10%(w/w) 미만, 또는 5%(w/w) 미만, 또는 2%(w/w) 미만의 실리콘-결합된 하이드록시기를 함유한다.

[0129] 성분(A')으로 사용하기에 적합한 실리콘 수지의 예로는 하기 화학식의 수지:  $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,  $(HMeSiO_{2/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}$  및,  $(Me_3SiO_{1/2})_{0.1}(H_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.4}(PhSiO_{3/2})_{0.4}$ (여기서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이며, 괄호 밖의 숫자는 몰분율을 나타낸다)가 있지만 이들에 제한되지 않는다. 또한, 상기 화학식에서, 단위의 순서는 특정되지 않는다.

[0130] 성분(A')은 각각 위에 기술된 바와 같이, 단일 실리콘 수지 또는 둘 이상의 상이한 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.

- [0131] 실리콘-결합된 수소 원자들을 함유하는 실리콘 수지의 제조방법은 당해 분야에 공지이며; 이들 수지 중의 많은 것이 시판된다. 실리콘 수지는 일반적으로 유기 용매(예: 툴루엔) 중의 클로로실레인 전구체들의 적절한 혼합물을 동시에 가수분해시켜 제조한다. 예를 들어, 필수적으로  $R^1R^2SiO_{1/2}$  단위 및  $R^3SiO_{3/2}$  단위로 이루어진 실리콘 수지는 화학식  $R^1R^2SiCl$ 의 화합물 및 화학식  $R^3SiCl_3$ 의 화합물을 툴루엔 중에서 동시에 가수분해시켜 제조할 수 있으며, 여기서  $R^1$  및  $R^3$ 는 위에서 정의되고 예시된 바와 같다. 수성 염산 및 실리콘 가수분해물을 분리시키고, 가수분해물을 물로 세척하여 잔류 산을 제거하고, 마일드한 비염기성 축합 촉매의 존재하에 가열하여 수지를 필요한 점도로 "체현(body)"한다. 필요한 경우, 상기 수지는 추가로 유기 용매 중의 비염기성 축합 촉매로 처리하여 실리콘-결합된 하이드록시기의 함량을 감소시킬 수 있다. 또는, 클로로 이외의 가수분해성 기, 예를 들어, -Br, -I, -OCH<sub>3</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHCOCH<sub>3</sub> 및 -SCH<sub>3</sub>을 함유하는 실레인은 동시에 가수분해 반응에서 출발 물질로서 사용할 수 있다. 수지 생성물의 특성은 실레인의 유형, 실레인의 몰 비, 축합의 정도 및 가공 조건에 따라 좌우된다.
- [0132] 성분(B')은 성분(A')의 실리콘 수지를 경화시키기에 충분한 양의, 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기를 갖는 하나 이상의 오가노실리콘 화합물이다.
- [0133] 상기 오가노실리콘 화합물은 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 알케닐기, 또는 분자당 3개 이상의 실리콘-결합된 알케닐기를 함유한다. 일반적으로, 성분(A')에서 분자당 실리콘-결합된 수소 원자의 평균 수 및 성분(B')에서 분자당 실리콘-결합된 알케닐기의 평균 수의 합이 4보다 큰 경우, 가교결합이 일어남을 이해한다.
- [0134] 상기 오가노실리콘 화합물은 오가노실레인 또는 오가노실록산일 수 있다. 상기 오가노실레인은 모노실레인, 다이실레인, 트라이실레인 또는 폴리실레인일 수 있다. 유사하게, 상기 오가노실록산은 다이실록산, 트라이실록산 또는 폴리실록산일 수 있다. 상기 오가노실리콘 화합물의 구조는 선형, 측쇄, 고리형 또는 수지상일 수 있다. 사이클로실레인 및 사이클로실록산은 일반적으로 3 내지 12개의 실리콘 원자, 또는 3 내지 10개의 실리콘 원자, 또는 3 내지 5개의 실리콘 원자를 갖는다. 비고리형 폴리실레인 및 폴리실록산에서, 실리콘-결합된 알케닐기는 말단 위치, 웬던트 위치, 또는 말단 및 웬던트 위치 둘 다에 배치될 수 있다.
- [0135] 성분(B')으로서 사용하기에 적합한 오가노실레인의 예로는 하기 화학식의 실레인이 있지만, 이들에 제한되지 않는다: Vi<sub>4</sub>Si, PhSiVi<sub>3</sub>, MeSiVi<sub>3</sub>, PhMeSiVi<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>SiVi<sub>2</sub> 및 PhSi(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이며, Vi는 비닐이다).
- [0136] 성분(B')으로서 사용하기에 적합한 오가노실록산의 예로는 하기 화학식의 실록산이 있지만, 이들에 제한되지 않는다: PhSi(OSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>3</sub>, Si(OSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>4</sub>, MeSi(OSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>3</sub> 및 Ph<sub>2</sub>Si(OSiMe<sub>2</sub>Vi)<sub>2</sub>(여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이며, Vi는 비닐이다).
- [0137] 성분(B')은 각각 위에 기술된 바와 같이, 단일 오가노실리콘 화합물 또는 둘 이상의 상이한 오가노실리콘 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 성분(B')은 단일 오가노실레인, 두 가지 상이한 오가노실레인의 혼합물, 단일 오가노실록산, 두 가지 상이한 오가노실록산의 혼합물, 또는 오가노실레인과 오가노실록산의 혼합물일 수 있다.
- [0138] 성분(B')의 농도는 성분(A')의 실리콘 수지를 경화(가교결합)시키기에 충분하다. 성분(B')의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 따라 다르며, 이는 일반적으로 성분(A') 중의 실리콘-결합된 수소 원자의 몰 수에 대한 성분(B') 중의 실리콘-결합된 알케닐기의 몰 수의 비가 증가함에 따라 증가한다. 성분(B')의 농도는 일반적으로, 성분(A') 중의 실리콘-결합된 수소 원자 1몰에 대하여, 0.4 내지 2몰의 실리콘-결합된 알케닐기, 또는 0.8 내지 1.5몰의 실리콘-결합된 알케닐기, 또는 0.9 내지 1.1몰의 실리콘-결합된 알케닐기를 제공하기에 충분하다.
- [0139] 실리콘-결합된 알케닐기를 함유하는 오가노실레인 및 오가노실록산의 제조방법은 당해 분야에 공지이며; 이들 화합물 중의 많은 것이 시판된다.
- [0140] 상기 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물의 제2 구현예의 성분(C)는 상기 제1 구현예의 성분(C)에 대하여 상술하고 예시한 바와 같다.
- [0141] 본 방법의 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물은 추가 성분을 포함할 수 있으며, 단, 상기 성분들은 상기 실리콘 조성물이 경화되어 상기 기술된 바와 같이, 전자 패키지의 제1 접촉면의 코팅을 형성하는 것을 방해하지 않아야 한다. 추가 성분들의 예로는 하이드로실릴화 촉매 억제제(예: 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-다이메틸-3-헥센

-1-인, 3,5-다이메틸-1-헥신-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 비닐사이클로실록산 및 트라이페닐포스핀); 접착 촉진제(예: 미국 특허 제4,087,585호 및 제5,194,649호에 교시된 접착 촉진제); 염료; 안료; 산화방지제; 열 안정화제; UV 안정화제; 난연제; 유동 조절 첨가제; 및 희석제(예: 유기 용매 및 반응성 희석제)가 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0142] 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 일반적으로 분자 당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소원자, 하이드록시기 또는 가수분해성 기를 갖는 실리콘 수지를 포함하며, 선택적으로 실리콘-결합된 가수분해성 기를 갖는 가교결합제 및/또는 축합 촉매를 포함한다.

[0143] 일 구현예에 따르면, 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 화학식  $(R^4R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (II I)를 갖는 실리콘 수지를 포함하는데, 상기 식에서, 각  $R^4$ 는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이고, 각  $R^5$ 는 독립적으로  $R^4$ , -H, -OH 또는 가수분해성 기이며,  $w$ 는 0 내지 0.95이고,  $x$ 는 0 내지 0.95이며,  $y$ 는 0 내지 1이고,  $z$ 는 0 내지 0.9이며,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이고,  $w+x+y+z=1$ 로서, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 수소 원자들, 하이드록시기들 또는 가수분해성 기들을 갖는다. 상기 화학식 (III)에서,  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  및  $y+z$ 는 상기 화학식 (I)을 갖는 실리콘 수지에 대하여 기술되고 예시된 바와 같다.

[0144]  $R^4$ 로 나타낸 하이드로카빌기 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소 원자, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 3개 이상의 탄소 원자들을 함유하는 비고리형 하이드로카빌 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 분지되거나 분지되지 않은 구조를 가질 수 있다. 하이드로카빌기의 예는 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 웬틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실); 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실); 아릴(예: 페닐 및 나프틸); 알카릴(예: 톨릴 및 크실릴); 아랄킬(예: 벤질 및 웬에틸); 알케닐(예: 비닐, 알릴 및 프로페닐); 아릴알케닐(예: 스티릴 및 시나밀); 및 알키닐(예: 에티닐 및 프로피닐)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 할로겐-치환된 하이드로카빌기의 예는 3,3,3-트라이플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐, 다이클로로페닐, 2,2,2-트라이플루오로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0145] 본원에 사용되는 경우, "가수분해성 기(hydrolysable group)"란 용어는 촉매가 있거나 없는 경우에 실온(~23±2 °C) 내지 100°C의 특정 온도에서 수분간, 예를 들어 30분간 물과 반응하여 실라놀(Si-OH)기를 형성하는 실리콘-결합된 기를 의미한다.  $R^5$ 로 나타낸 가수분해성 기의 예로는 이에 제한되지는 않지만, -Cl, -Br, -OR<sup>6</sup>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>6</sup>, CH<sub>3</sub>C(=O)O-, Et(Me)C=N-O-, CH<sub>3</sub>C(=O)N(CH<sub>3</sub>)- 및 -ONH<sub>2</sub>를 포함하며, 상기에서 R<sup>6</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub>의 하이드로카빌 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub>의 할로겐-치환된 하이드로카빌이다.

[0146] R<sup>6</sup>로 나타낸 하이드로카빌기 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 일반적으로 1 내지 8개의 탄소 원자, 또는 3 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 3개 이상의 탄소 원자를 함유하는 비고리형 하이드로카빌 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 분지되거나 분지되지 않은 구조를 가질 수 있다. 하이드로카빌의 예는 분지되거나 분지되지 않은 알킬(예: 메틸, 에틸, 프로필, 1-메틸에틸, 부틸, 1-메틸프로필, 2-메틸프로필, 1,1-다이메틸에틸, 웬틸, 1-메틸부틸, 1-에틸프로필, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-다이메틸프로필, 2,2-다이메틸프로필, 헥실, 헵틸 및 옥틸); 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 메틸사이클로헥실); 페닐; 알카릴(예: 톨릴 및 크실릴); 아랄킬(예: 벤질 및 웬에틸); 알케닐(예: 비닐, 알릴 및 프로페닐); 아릴알케닐(예: 스티릴); 및 알키닐(예: 에티닐 및 프로피닐)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 할로겐-치환된 하이드로카빌기의 예는 3,3,3-트라이플루오로프로필, 3-클로로프로필, 클로로페닐 및 다이클로로페닐을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0147] 일반적으로 상기 실리콘 수지 중의 R<sup>5</sup>기의 2몰% 이상, 또는 10몰% 이상, 또는 30몰% 이상은 수소, 하이드록시 또는 가수분해성 기이다. "실리콘 수지 중의 R<sup>5</sup>기의 몰%"는 수소, 하이드록시 또는 가수분해성 기"라는 말은, 수지 내의 R<sup>5</sup>기의 총 몰 수에 대한 실리콘 수지 내의 실리콘-결합된 수소, 하이드록시 또는 가수분해성 기들의 몰

수의 비율에 100을 곱한 값으로 정의된다.

- [0148] 상기 화학식 (III)를 갖는 실리콘 수지의 예로는 하기 화학식의 수지:  $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ ,  $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ ,  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.8}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$ ,  $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.33}$ ,  $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ ,  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ , 및  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.5}$ 를 포함하며, 이에 제한되지는 않는다(여기서, Me는 메틸이고, Ph는 페닐이며, 괄호 밖의 숫자는 몰분율을 나타내고, 첨자 n은 상기 실리콘 수지가 500 내지 1,000,000의 중량-평균분자량을 갖도록 하는 값을 취한다). 또한, 상기 화학식에서, 단위들의 순서는 특정되지 않는다.
- [0149] 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 단일 실리콘 수지 또는 상술한 바와 같이, 둘 이상의 서로 다른 실리콘 수지를 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0150] 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해성 기를 갖는 실리콘 수지의 제조방법은 당해 분야에 공지이며; 이들 수지 중의 많은 것이 시판된다. 실리콘 수지는 일반적으로 유기 용매(예: 톨루엔) 중의 실레인 전구체의 적절한 혼합물을 동시 가수분해시켜 제조한다. 예를 들어, 실리콘 수지는 화학식  $\text{R}^4\text{R}^5_2\text{SiX}$ 를 갖는 실레인 및 화학식  $\text{R}^5\text{SiX}_3$ 를 갖는 실레인을 톨루엔 중에서 동시 가수분해시켜 제조할 수 있으며, 여기서  $\text{R}^4$ 는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$ 의 하이드로카빌이거나  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$ 의 할로겐-치환된 하이드로카빌이며,  $\text{R}^5$ 는  $\text{R}^4$ , -H 또는 가수분해성 기이고, X는 가수분해성 기인데, 단,  $\text{R}^5$ 가 가수분해성 기인 경우, X는  $\text{R}^5$ 보다 가수분해 반응에서 반응성이 더 크다. 수성 염산 및 실리콘 가수분해물을 분리시키고, 가수분해물을 물로 세척하여 잔류 산을 제거하고, 마일드한 축합 촉매의 존재하에 가열하여 수지를 필요한 점도로 "체현(body)"(즉, 축합)한다. 필요한 경우, 상기 수지는 추가로 유기 용매 중에서 축합 촉매로 처리하여 실리콘-결합된 하이드록시기의 함량을 감소시킬 수 있다.
- [0151] 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 추가 성분들을 포함할 수 있으며, 단, 상기 성분들은 상기 실리콘 수지가 경화되어 상기 기술된 바와 같이, 전자 패키지의 제1 접촉면의 코팅을 형성하는 것을 방해하지 않아야 한다. 추가 성분들의 예로는 접착 촉진제; 염료; 안료; 산화방지제; 열 안정화제; UV 안정화제; 난연제; 유동 조절 첨가제; 유기용매, 가교결합제 및 축합 촉매들을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는다.
- [0152] 예를 들어, 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 가교결합제 및/또는 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 가교결합제는 화학식  $\text{R}^6_q\text{SiX}_{4-q}$ 를 가질 수 있는데, 상기에서  $\text{R}^6$ 는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_8$ 의 하이드로카빌 또는  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_8$ 의 할로겐-치환된 하이드로카빌이며, X는 가수분해성 기이고, q는 0 또는 1이다.  $\text{R}^6$ 로 나타낸 하이드로카빌 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는 상기 기술하고 예시한 바와 같다. 또한, X로 나타낸 가수분해성 기는  $\text{R}^5$ 에 대하여 상기 기술하고 예시한 바와 같다.
- [0153] 가교결합제의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 알콕시 실레인(예:  $\text{MeSi(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}[O(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Si(OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$  및  $\text{Si(OC}_3\text{H}_7)_4$ ; 오가노아세톡시실레인(예:  $\text{CH}_3\text{Si(OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si(OCOCH}_3)_3$  및  $\text{CH}_2=\text{CHSi(OCOCH}_3)_3$ ; 오가노아미노옥시실레인(예:  $\text{CH}_3\text{Si}[O-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ,  $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$  및  $\text{CH}_2=\text{CHSi}[O-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ); 오가노아세트아마이도실레인(예:  $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$  및  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ ; 아미노실레인(예:  $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s-C}_4\text{H}_9)]_3$  및  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ ); 및 오가노아미노옥시실레인을 포함한다.
- [0154] 상기 가교결합제는 단일의 실레인 또는 상기 기술한 바와 같은 둘 이상의 다른 실레인의 혼합물이 될 수 있다. 또한, 트라이- 및 테트라-작용기의 실레인의 제조방법은 당해 분야의 공지이며; 이들 중 많은 것이 시판되고 있다.
- [0155] 가교결합제가 존재하는 경우, 실리콘 조성물 내의 가교결합제의 농도는 실리콘 수지를 경화(가교결합)시키기에 충분하다. 상기 가교결합제의 정확한 양은 목적하는 경화 정도에 따라 다르며, 이는 일반적으로 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해성 기의 몰 수에 대한 가교결합제 중의 실리콘-결합된

가수분해성 기의 몰 수의 비가 증가함에 따라 증가한다. 가교결합제의 농도는 일반적으로, 실리콘 수지 중의 실리콘-결합된 수소 원자, 하이드록시기 또는 가수분해성 기 1몰에 대하여, 0.2 내지 4몰의 실리콘-결합된 가수분해성 기를 제공하기에 충분하다. 상기 가교결합제의 최적량은 기본 실험에 의하여 용이하게 결정될 수 있다.

[0156] 상술한 바와 같이, 상기 축합-경화성 실리콘 조성물은 하나 이상의 축합 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 상기 축합 촉매는 실리콘-결합된 하이드록시(실라놀)기들이 축합되어 Si-O-Si 결합을 형성하도록 촉진하는데 일반적으로 사용되는 어떤 축합 촉매가 될 수 있다. 축합 촉매의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 아민; 납, 주석, 아연 및 철과 카복시산의 착체를 포함한다. 특히, 상기 축합 촉매는 예를 들어 주석 다이라우레이트, 주석 다이옥토에이트 및 테트라부틸 주석과 같은 주석(II) 및 주석(IV) 화합물; 및 티타늄 테트라부톡사이드와 같은 티타늄 화합물로부터 선택될 수 있다.

[0157] 축합 촉매가 존재하는 경우, 축합 촉매의 농도는 실리콘 수지의 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 10%(w/w), 또는 0.5 내지 5%(w/w), 또는 1 내지 3%(w/w)이다.

[0158] 상기 방사선-경화성 실리콘 조성물은 일반적으로 문자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 방사선-민감기를 갖는 실리콘 수지를 포함하며, 선택적으로 광개시제를 포함한다.

[0159] 일 구현예에 따르면, 상기 방사선-경화성 실리콘 조성물은 화학식  $(R^7_2SiO_{1/2})_w(R^8_2SiO_{2/2})_x(R^8SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (IV)를 갖는 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함하며, 상기 식에서, 각  $R^7$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌,  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌 또는  $-OR^6$ (여기에서,  $R^6$ 은  $C_1$  내지  $C_8$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_8$  할로겐-치환된 하이드로카빌이다)이며, 각  $R^8$ 은 독립적으로  $R^1$ , -H 또는 방사선-민감기이며,  $w$ 는 0 내지 0.95이고,  $x$ 는 0 내지 0.95이며,  $y$ 는 0 내지 1이고,  $z$ 는 0 내지 0.9이며,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이고,  $w+x+y+z=1$ 인데, 단, 상기 실리콘 수지는 문자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 방사선-민감기를 갖는다. 상기 화학식 (IV)에서,  $R^7$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  및  $y+z$ 는 상기 기술되고 예시된 바와 같다. 또한,  $R^7$ 으로 나타낸 하이드로카빌 및 할로겐-치환된 하이드로카빌기는  $R^4$ 에 대하여 상기 기술되고 예시된 바와 같다.

[0160]  $R^8$ 로 나타낸 방사선-민감기의 예로는, 이에 제한되지는 않지만, 아크릴로일옥시알킬, 치환된 아크릴로일옥시알킬, 알케닐 에터기, 알케닐 및 에폭시-치환된 유기기를 포함한다. 본원에 사용되는 경우, "방사선-민감기(radiation-sensitive group)"란 말은 반응종을 형성하는 기를 의미하는데, 예를 들어, 자유 라디칼 또는 양이온성 광개시제의 존재하에서 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출되는 경우 자유 라디칼 또는 양이온을 형성하는 기를 의미한다.

[0161]  $R^8$ 로 나타낸 아크릴로일옥시알킬기의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 아크릴로일옥시메틸, 2-아크릴로일옥시에틸, 3-아크릴로일옥시프로필 및 4-아크릴로일옥시부틸을 포함한다.

[0162]  $R^8$ 로 나타낸 치환된 아크릴옥시알킬기의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 메타크릴로일옥시메틸, 2-메타크릴로일옥시에틸 및 3-메타크릴로일옥시프로필을 포함한다.

[0163]  $R^8$ 로 나타낸 알케닐 에터기의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 화학식  $-O-R^9-O-CH=CH_2$ 를 갖는 비닐 에터기를 포함하는데, 상기  $R^9$ 은  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌렌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌렌을 포함한다.

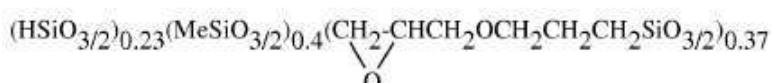
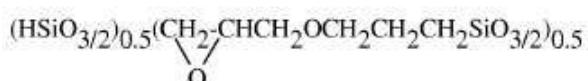
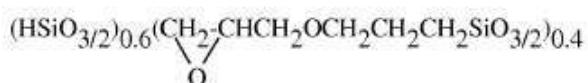
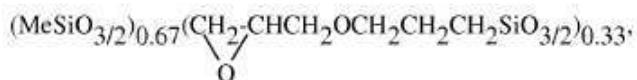
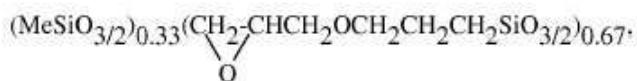
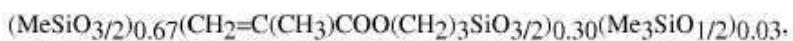
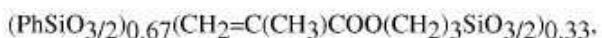
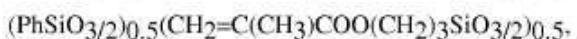
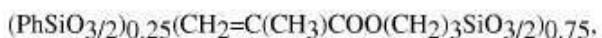
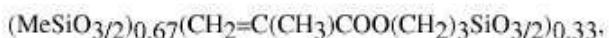
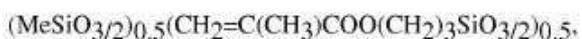
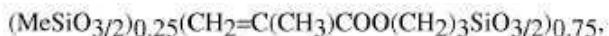
[0164]  $R^9$ 으로 나타낸 하이드로카빌렌기는 일반적으로 1 내지 10개의 탄소원자, 또는 1 내지 6개의 탄소원자, 또는 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는다. 하이드로카빌렌기의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 알킬렌(예: 메틸렌, 에틸렌, 프로페인-1,3-다이일, 2-메틸프로페인-1,3-다이일, 부테인-1,4-다이일, 부테인-1,3-다이일, 펜테인-1,5-다이일, 펜테인-1,4-다이일, 헥세인-1,6-다이일, 옥테인-1,8-다이일 및 테케인-1,10-다이일); 사이클로알킬렌(예: 사이클로헥세인-1,4-다이일); 아릴렌(예: 페닐렌)을 포함한다. 할로겐-치환된 하이드로카빌렌기의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 2가의 탄화수소기를 포함하는데,  $-CH_2CH_2CF_2CF_2CH_2CH_2-$ 와 같이 하나 이상의 수소원자가 불소, 염소 및 브롬과 같은 할로겐으로 치환되어 있다.

[0165]  $R^9$ 으로 나타낸 알케닐기의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 비닐, 알릴, 프로페닐, 부테닐 및 헥세닐을 포함한다.

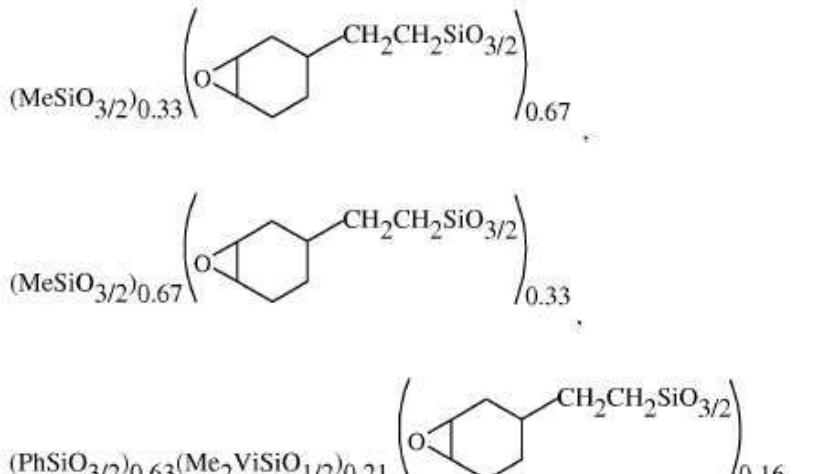
[0166] 본원에 사용되는 경우, "에폭시-치환된 유기기(epoxy-substituted organic group)"란 말은 에폭시 치환체인 산소원자가 탄소 사슬 또는 고리 시스템의 인접하는 두 탄소원자에 직접 결합되는 1가의 유기기를 의미한다.  $R^8$ 으로 나타낸 에폭시-치환된 유기기의 예로는 이에 제한되지 않지만, 2,3-에폭시프로필, 3,4-에폭시부틸, 4,5-에폭시펜틸, 2-글라이시드옥시에틸, 3-글라이시드옥시프로필, 4-글라이시드옥시부틸, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필, 2-(3,4-에폭시-3-메틸사이클로헥실)-2-메틸에틸, 2-(2,3-에폭시사이클로펜틸)에틸 및 3-(2,3-에폭시사이클로펜틸)프로필을 포함한다.

[0167] 상기 실리콘 수지는 일반적으로 분자당 평균 둘 이상의 실리콘-결합된 방사선-민감기를 포함한다. 일반적으로 상기 실리콘 수지 중의  $R^8$ 기의 50몰% 이상, 또는 65몰% 이상, 또는 80몰% 이상이 방사선-민감기이다. "실리콘 수지 중의  $R^8$ 기의 몰%"는 방사선-민감기이다"라는 말은, 수지 내의  $R^8$ 기의 총 몰 수에 대한 실리콘 수지 내의 실리콘-결합된 방사선-민감기의 몰 수의 비율에 100을 곱한 값으로 정의된다.

[0168] 상기 화학식 (IV)를 갖는 실리콘 수지의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 하기 화학식을 갖는 수지를 포함한다:



[0169]



(MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.485</sub>(HSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.485</sub>(ViSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.3</sub>,

[0170]

[0171] 상기에서, Me는 메틸, Ph는 페닐, Vi는 비닐이며, 팔호밖의 숫자 첨자들은 몰분율을 나타낸다. 또한, 상기 화학식에서, 단위들의 순서는 상관없다.

[0172]

실리콘-결합된 방사선-민감기를 갖는 실리콘 수지의 제조방법들은 당해 분야에 공지이다. 예를 들어, 실리콘-결합된 아크릴로일옥시알킬 또는 치환된 아크릴로일옥시알킬기를 갖는 실리콘 수지는 미국특허 제5,738,976호 및 미국특허 제5,959,038호에 예시된 바와 같이, 산 또는 염기 촉매하에서 아크릴로일옥시알킬- 또는 치환된-아크릴로일옥시알킬알콕시실레인 및 알콕시실레인을 동시-가수분해함으로써 제조될 수 있다. 또는, 이를 수지는 미국특허 제4,568,566호에 예시된 바와 같이, 아크릴로일옥시알킬- 또는 치환된-아크릴로일옥시알킬클로로실레인을 동시-가수분해함으로써 제조될 수 있다.

[0173]

실리콘-결합된 알케닐 에터기를 포함하는 실리콘 수지는 미국특허 제5,861,467호에 기술된 바와 같이, 산성의 축합 촉매하에서 알콕시실레인과 물을 반응시키고, 이어서 상기 반응 혼합물을 하이드록시-치환된 비닐 에터 및 트랜스에스터화 촉매로 처리함으로써 제조될 수 있다. 요약하면 상기 방법은 하기 단계들: (I) (a) 화학식 R<sub>x</sub>Si(OR<sup>1</sup>)<sub>4-x</sub>를 갖는 실레인, (b) 물 및 (c) 산성의 축합 촉매를 반응시키는 단계; (II) 단계 (I)의 혼합물로부터 알콜을 제거하는 단계; (III) 단계 (II)의 혼합물을 중화하는 단계; (IV) 화학식 HO-R<sup>2</sup>-O-CH=CH<sub>2</sub>를 갖는 비닐 에터 화합물을 첨가하는 단계; (V) 단계 (IV)의 혼합물에 트랜스에스터화 촉매를 첨가하는 단계; 및 (VI) 단계 (V)의 혼합물로부터 휘발성 물질들을 제거하는 단계를 포함하는데, 상기 R은 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 1가의 탄화수소 또는 할로탄화수소 라디칼이며, R<sup>1</sup>은 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 1가의 알킬 라디칼이고, R<sup>2</sup>는 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 2가의 탄화수소 또는 할로탄화수소 라디칼이며, x는 0 내지 3의 값을 갖고, 단, 알콕시 라디칼에 대한 물의 몰비는 0.5 미만이다.

[0174]

대안적으로, 알케닐 에터기를 포함하는 실리콘 수지는 미국특허 제5,824,761호에 기술된 바와 같이, 비-산성의 축합 촉매하에서 알콕시실레인, 물 및 하이드록시-치환된 비닐 에터 화합물을 반응시키고, 이어서 상기 반응 혼합물을 트랜스에스터화 촉매로 처리함으로써 제조될 수 있다. 요약하면 상기 방법은 하기 단계들: (I) (a) 화학식 R<sub>x</sub>Si(OR<sup>1</sup>)<sub>4-x</sub>를 갖는 실레인, (b) 물 및 (c) 아민 카복실레이트, 중금속 카복실레이트, 아이소시아네이트, 실라노레이트, 페녹사이드, 머캡타이드, CaO, BaO, LiOH, BuLi, 아민 및 암모늄 하이드록사이드로부터 선택된 비-산성의 축합 촉매; 및 (d) 화학식 HO-R<sup>2</sup>-O-CH=CH<sub>2</sub>를 갖는 비닐 에터 화합물을 반응시키는 단계; (II) 단계 (I)의 혼합물로부터 알콜을 제거하는 단계; (III) 단계 (II)의 혼합물을 중화하는 단계; (IV) 단계 (III)의 혼합물에 트랜스에스터화 촉매를 첨가하는 단계; 및 (V) 단계 (IV)의 혼합물로부터 휘발성 물질들을 제거하는 단계를 포함하는데, 상기 R은 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 1가의 탄화수소 또는 할로탄화수소 라디칼이며, R<sup>1</sup>은 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 1가의 알킬 라디칼이고, R<sup>2</sup>는 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 2가의 탄화수소 또는

할로탄화수소 라디칼이며, x는 0 내지 3의 값을 갖고, 단, 알록시 라디칼에 대한 물의 몰비는 0.5 미만이다.

[0175] 실리콘-결합된 알케닐기를 함유하는 실리콘 수지는 화학식 (I)을 갖는 실리콘 수지에 대하여 상기 기술한 바와 같이 제조될 수 있다.

[0176] 실리콘-결합된 에폭시-치환된 유기기를 함유하는 실리콘 수지는 미국특허 제5,468,826호에 기술된 바와 같이, 에폭시-작용기의 알콕시실레인 및 알콕시실레인을 유기 티탄산염 촉매의 존재하에서 동시-가수분해하여 제조될 수 있다. 대안적으로, 실리콘-결합된 에폭시-치환된 유기기를 함유하는 실리콘 수지는 미국특허 제6,831,145호; 제5,310,843호; 제5,530,075호; 제5,283,309호; 제5,468,827호; 제5,486,588호; 및 제5,358,983호에 기술된 바와 같이, 하이드로실릴화 촉매의 존재하에서 실리콘-결합된 수소원자를 함유하는 실리콘 수지를 에폭시-작용기의 알켄과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0177] 상기 방사선-경화성 실리콘 조성물은 추가 성분들을 포함할 수 있으며, 단, 상기 성분들은 상기 실리콘 수지가 경화되어 상기 기술된 바와 같이, 전자 패키지의 제1 접촉면의 코팅을 형성하는 것을 방해하지 않아야 한다. 추가 성분들의 예로는 접착 촉진제; 염료; 안료; 산화방지제; 열 안정화제; 난연제; 유동 조절 첨가제; 확장 및 강화 충전제를 포함하는 충전제; 유기용매, 가교결합제 및 광개시제들을 포함하지만, 이들에 제한되지 않는다.

[0178] 예를 들어, 상기 방사선-경화성 실리콘 조성물은 하나 이상의 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 광개시제는 실리콘 수지 내의 방사선-민감기들의 속성에 따라 양이온성 또는 자유 라디칼 광개시제가 될 수 있다. 예를 들어, 상기 수지가 알케닐 에터 또는 에폭시-치환된 유기기를 함유하는 경우, 실리콘 조성물은 하나 이상의 양이온성 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 양이온성 광개시제는 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출되는 경우, 상기 실리콘 수지의 경화(가교결합)를 개시할 수 있는 양이온성 광개시제가 될 수 있다. 양이온성 광개시제의 예로는 이에 제한되지 않지만, 오늄염(onium salt), 세론산의 다이아릴요도늄염, 세론산의 트라이아릴설포늄염, 보론산의 다이아릴요도늄염, 보론산의 트라이아릴설포늄염을 포함한다.

[0179] 적절한 오늄염은  $R_{\text{2}}^{10}\text{I}^{\text{+}}\text{MX}_z^-$ ,  $R_{\text{3}}^{10}\text{S}^{\text{+}}\text{MX}_z^-$ ,  $R_{\text{3}}^{10}\text{Se}^{\text{+}}\text{MX}_z^-$ ,  $R_{\text{4}}^{10}\text{P}^{\text{+}}\text{MX}_z^-$ , 및  $R_{\text{4}}^{10}\text{N}^{\text{+}}\text{MX}_z^-$ 로부터 선택되는 화학식을 갖는 염들을 포함하는데, 각  $R^{10}$ 은 독립적으로 1 내지 30개의 탄소원자를 갖는 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌이며; M은 전이금속, 희토류금속, 란탄계 금속, 메탈로이드, 인 및 황으로부터 선택되는 원소이고; X는 할로(예: 클로로, 브로모, 요도)이며, z는 z(X상의 전하 + M의 산화수)의 곱이 -1이 되도록하는 값을 갖는다. 상기 하이드로카빌기 상의 치환체의 예로는 이에 제한되지 않지만,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_8$  알록시,  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{16}$  알킬, 나이트로, 클로로, 브로모, 시아노, 카복실, 머캅토 및 헤테로사이클릭 방향족 기(예: 펴리딜, 싸이오페닐 및 펴라닐)를 포함한다. M으로 나타낸 금속의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 전이금속(예: Fe, Ti, Zr, Sc, V, Cr 및 Mn); 란탄계 금속(예: Pr 및 Nd); 기타 금속들(예: Cs, Sb, Sn, Bi, Al, Ga 및 In); 메탈로이드(예: B 및 As); 및 P를 포함한다. 화학식  $\text{MX}_z^-$ 는 비-염기성, 비-친핵성 음이온을 나타낸다. 화학식  $\text{MX}_z^-$ 를 갖는 음이온의 예로는 이에 제한되지 않지만,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$  및  $\text{SnCl}_6^-$ 를 포함한다.

[0180] 오늄염의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 비스(도데실페닐)요도늄 혼사플루오로비산염, 비스(도데실페닐)요도늄 혼사플루오로안티몬산염, 및 다이알킬페닐요도늄 혼사플루오로안티몬산염과 같은 비스-다이아릴요도늄염을 포함한다.

[0181] 세론산의 다이아릴요도늄염의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 펴플루오로알킬세론산의 다이아릴요도늄염(예: 펴플루오로부테인세론산의 다이아릴요도늄염, 펴플루오로에테인세론산의 다이아릴요도늄염, 펴플루오로옥테인세론산의 다이아릴요도늄염 및 트라이플루오로메테인세론산의 다이아릴요도늄염); 및 아릴세론산의 다이아릴요도늄 염(예: 펴라-톨루엔세론산의 다이아릴요도늄염, 도데실벤젠세론산의 다이아릴요도늄염 및 3-나이트로벤젠세론산의 다이아릴요도늄염)을 포함한다.

[0182] 세론산의 트라이아릴설포늄염의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 펴플루오로알킬세론산의 트라이아릴설포늄염(예: 펴플루오로부테인세론산의 트라이아릴설포늄염, 펴플루오로에테인세론산의 트라이아릴설포늄염, 펴플루오로옥테인세론산의 트라이아릴설포늄염 및 트라이플루오로메테인세론산의 트라이아릴설포늄염); 및 아릴세론산의 트라이아릴설포늄염(예: 펴라-톨루엔세론산의 트라이아릴설포늄염, 도데실벤젠세론산의 트라이아릴설포늄염, 벤젠세론산의 트라이아릴설포늄염 및 3-나이트로벤젠세론산의 트라이아릴설포늄염)을 포함한다.

[0183] 보론산의 다이아릴요도늄염의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 펴할로아릴보론산의 다이아릴요도늄염을

포함한다. 보론산의 트라이아릴설포늄염의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 퍼할로아릴보론산의 트라이아릴설포늄염을 포함한다. 보론산의 다이아릴요도늄염 및 보론산의 트라이아릴설포늄염은 유럽특허출원 제EP0562922호에서 예시된 바와 같이 당해 분야에 공지이다.

[0184] 양이온성 광개시체는 단일의 양이온성 광개시체이거나 또는 상술된 바와 같이 각각 서로 다른 둘 이상의 양이온성 광개시체를 포함하는 혼합물일 수 있다. 상기 양이온성 광개시체의 농도는 실리콘 수지의 중량에 대하여 일반적으로 0.01 내지 20%(w/w), 또는 0.1 내지 20%(w/w), 또는 0.1 내지 5%(w/w)이다.

[0185] 상기 실리콘 수지가 아크릴로일옥시알킬, 치환된 아크릴로일옥시알킬 또는 알케닐기를 함유하는 경우, 상기 실리콘 조성물은 하나 이상의 자유 라디칼 광개시체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 자유 라디칼 광개시체는 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 노출되는 경우, 상기 실리콘 수지의 경화(가교결합)를 개시할 수 있는 어떠한 자유 라디칼 광개시체도 될 수 있다.

[0186] 자유 라디칼 광개시체의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 벤조페논; 4,4'-비스(다이메틸아미노)벤조페논; 할로겐화 벤조페논; 아세토페논; α-하이드록시아세토페논; 클로로아세토페논(예: 디이클로로아세토페논 및 트라이클로로아세토페논); 디아일콕시아세토페논(예: 2,2-다이에톡시아세토페논); α-하이드록시일킬페논(예: 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논 및 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤); α-아미노알킬페논(예: 2-메틸-4'-(메틸싸이오)-2-몰폴리니오프로페오페논; 벤조인 아이소부틸 에터; 벤질 케탈(예: 2,2-다이에톡시-2-페닐아세토페논); 아실포스피녹사이드(예: 디아페닐(2,4,6-트라이메틸벤조일)포스핀 옥사이드); 잔톤 유도체; 싸이오잔톤 유도체들; 플루오레논 유도체; 메틸페닐 글라이옥실레이트; 아세토나프تون; 안쓰라퀴논 유도체; 방향족 화합물의 설포닐클로라이드; 및 0-아실 α-옥시미노케톤(예: 1-페닐-1,2-프로페인디온-2-(0-에톡시카보닐)옥심을 포함한다.

[0187] 상기 자유 라디칼 광개시체는 또한 본원에 참고로 포함되어 있는 미국특허 제4,260,780호의 West에 의해 규정된 페닐메틸폴리실레인과 같은 폴리실레인; 본원에 참고로 포함되어 있는 미국특허 제4,314,956호의 Baney 등에 의해 규정된 아민화 메틸폴리실레인; 본원에 참고로 포함되어 있는 미국특허 제4,276,424호의 Peterson 등에 의해 규정된 메틸폴리실레인; 및 본원에 참고로 포함되어 있는 미국특허 제4,324,901호의 West 등에 의해 규정된 폴리실리스티렌이 될 수 있다.

[0188] 상기 자유 라디칼 광개시체는 단일의 자유 라디칼 광개시체가 되거나 또는 서로 다른 둘 이상의 자유 라디칼 광개시체를 포함하는 혼합물이 될 수 있다. 상기 자유 라디칼 광개시체의 농도는 실리콘 수지 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 20%(w/w), 또는 1 내지 10%(w/w)이다.

[0189] 퍼옥사이드-경화성 실리콘 조성물은 일반적으로 실리콘-결합된 불포화 기 및 유기 퍼옥사이드를 갖는 실리콘 수지를 포함한다. 일 구현예에 따르면, 상기 퍼옥사이드-경화성 조성물은 화학식  $(R^1 R^{11} SiO_{1/2})_w (R^{11} SiO_{2/2})_x (R^{11} SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (V)$ 를 갖는 실리콘 수지 및 유기 퍼옥사이드를 포함하는데, 상기 식에서, 각  $R^1$ 은 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{10}$  하이드로카빌 또는  $C_1$  내지  $C_{10}$  할로겐-치환된 하이드로카빌이며 둘 모두 지방족 불포화는 없고, 각  $R^{11}$ 은 독립적으로  $R^1$ , 알케닐, 알키닐, 아크릴옥시알킬 또는 치환된 아크릴옥시알킬이며,  $w$ 는 0 내지 0.95이고,  $x$ 는 0 내지 0.95이며,  $y$ 는 0 내지 1이고,  $z$ 는 0 내지 0.9이며,  $y+z$ 는 0.1 내지 1이고,  $w+x+y+z=1$ 이다. 상기 화학식 (V)에서,  $R^1$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  및  $y+z$ 는 상기 화학식 (I)을 갖는 실리콘 수지에 대하여 상기 기술되고 예시된 바와 같다.

[0190]  $R^{11}$ 로 나타낸 알케닐기들은 동일하거나 상이할 수 있는데, 일반적으로 2 내지 약 10개의 탄소원자, 또는 2 내지 6개의 탄소원자를 가지며, 예를 들어 이에 제한되지 않지만 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐 및 옥테닐을 들 수 있다.

[0191]  $R^{11}$ 로 나타낸 알키닐기들은 동일하거나 상이할 수 있는데, 일반적으로 2 내지 약 10개의 탄소원자, 또는 2 내지 6개의 탄소원자를 가지며, 예를 들어 이에 제한되지 않지만 에티닐, 프로파닐, 부티닐, 헥시닐 및 옥티닐을 들 수 있다.

[0192] 실리콘 수지의 일 구현예에서, 상기 수지는 문자당 평균 하나 이상의 알케닐기 또는 알키닐기를 함유한다.

[0193] 상기 실리콘 수지는  $^{29}Si$  NMR에 의해 측정되는 경우, 10%(w/w) 미만, 또는 5%(w/w) 미만, 또는 2%(w/w) 미만의

실리콘-결합된 하이드록시기를 함유한다.

- [0194] 상기 화학식 (V)를 갖는 실리콘 수지의 예로는 하기 화학식의 수지:  $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$ ,  $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$ , 및  $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$ 를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다(상기에서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이며, Ph는 페닐이고, 괄호 밖의 숫자 첨자는 몫분율을 나타낸다. 또한, 상기 화학식에서, 단위의 순서는 특정되지 않는다).
- [0195] 상기 실리콘 수지는 각각 위에 기술된 바와 같이, 단일 실리콘 수지 또는 둘 이상의 서로 다른 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0196] 실리콘-결합된 알케닐기 또는 실리콘-결합된 알키닐기를 함유하는 실리콘 수지의 제조방법은 당해 분야에 공지이며; 이들 수지 중의 많은 것이 시판된다. 이들 수지는 일반적으로 유기 용매(예: 툴루엔) 중의 클로로실레인 전구체들의 적합한 혼합물을 동시에 가수분해시켜 제조한다. 예를 들어, 필수적으로  $R^1R^2SiO_{1/2}$  단위 및  $R^{11}SiO_{3/2}$  단위로 이루어진 실리콘 수지는 화학식  $R^1R^2SiCl$ 의 화합물 및 화학식  $R^{11}SiCl_3$ 의 화합물을 툴루엔 내에서 동시에 가수분해시켜 제조할 수 있으며, 여기서  $R^1$  및  $R^{11}$ 은 위에서 정의되고 예시된 바와 같다. 수성 염산 및 실리콘 가수분해물을 분리시키고, 가수분해물은 물로 세척하여 잔류 산을 제거하고, 마일드한 축합 촉매의 존재하에 가열하여 수지를 필요한 정도로 "체현(body)"한다. 필요한 경우, 상기 수지는 추가로 유기용매 내의 축합 촉매로 처리하여 실리콘-결합된 하이드록시기의 함량을 감소시킬 수 있다. 또는, 클로로 이외의 가수분해성 기, 예를 들어, -Br, -I, -OCH<sub>3</sub>, -OC(O)CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHCOCH<sub>3</sub> 및 -SCH<sub>3</sub>을 함유하는 실레인은 동시에 가수분해 반응에서 출발 물질로서 사용할 수 있다. 수지 생성물의 특성은 실레인의 유형, 실레인의 몰 비, 축합의 정도 및 가공 조건에 따라 좌우된다.
- [0197] 유기 페옥사이드의 예로는 다이아로일 페옥사이드(예: 다이벤조일 페옥사이드, 다이-p-클로로벤조일 페옥사이드 및 비스-2,4-다이클로로벤조일 페옥사이드); 다이알킬 페옥사이드(예: 다이-t-부틸 페옥사이드 및 2,5-다이메틸-2,5-다이-(t-부틸페록시)헥세인; 다이아랄킬 페옥사이드(예: 다이쿠밀 페옥사이드); 알킬 아랄킬 페옥사이드(예: t-부틸 쿠밀 페옥사이드 및 1,4-비스(t-부틸페록시아이소프로필)벤젠; 및 알킬 아로일 페옥사이드(예: t-부틸 페벤조에이트, t-부틸 페아세테이트 및 t-부틸 페옥토에이트)를 포함한다.
- [0198] 상기 유기 페옥사이드는 단일의 페옥사이드 또는 둘 이상의 다른 유기 페옥사이드를 포함하는 혼합물이 될 수 있다. 상기 유기 페옥사이드의 농도는 실리콘 수지의 중량에 대하여 일반적으로 0.1 내지 5%(w/w), 또는 0.2 내지 2%(w/w)이다.
- [0199] 본 발명의 상기 페옥사이드-경화성 실리콘 조성물은 추가 성분들을 포함할 수 있으며, 단, 상기 성분들은 상기 실리콘 조성물의 실리콘 수지가 경화되어 상기 기술된 바와 같이, 전자 패키지의 제1 접촉면의 코팅을 형성하는 것을 방해하지 않아야 한다. 추가 성분들의 예로는, 이에 제한되지 않지만, 실리콘 고무; 폴리불포화된 화합물; 자유 라디칼 개시제; 유기용매; UV 안정화제; 감광제; 염료; 난연제; 산화방지제; 강화 충전제, 확장 충전제 및 전도 충전제와 같은 충전제; 및 접착 촉진제를 포함한다.
- [0200] 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물은 상술하고 예시한 바와 같은 산화알루미늄 나노섬유를 추가로 포함할 수 있다. 이들이 존재하는 경우, 상기 나노섬유는 열경화성 조성물의 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.0001 내지 99%(w/w), 또는 0.001 내지 50%(w/w), 또는 0.01 내지 25%(w/w), 또는 0.1 내지 10%(w/w), 또는 1 내지 5%(w/w)의 농도를 갖는다.
- [0201] 일 구현예에서, 상기 경화성 조성물은 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물; 및 산화알루미늄 나노섬유를 포함하는 나노섬유-충전된 실리콘 조성물인데, 상기 나노섬유는  $\gamma$ -Al(OH) 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로부터 선택되는 하나 이상의 산화알루미늄을 포함한다. 상기 경화성 실리콘 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있는데, 단, 상기 경화성 실리콘 조성물이 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 용매는 비양성자성이다(즉, 질소 또는 산소와 결합된 수소를 함유하지 않는다).
- [0202] 상기 경화성 실리콘 조성물 및 산화알루미늄 나노섬유는 상술하고 예시한 바와 같다. 상기 나노섬유-충전된 실리콘 조성물 내의 산화알루미늄 나노섬유들의 농도는 상기 조성물 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.001 내지 50%(w/w), 또는 0.1 내지 10%(w/w), 또는 0.5 내지 5%(w/w)이다.

- [0203] 열경화성 폴리머 및 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 경화성 조성물은 상술한 바와 같이, 산화알루미늄 분산액과 경화성 조성물을 결합함으로써 제조될 수 있다. 필요한 경우, 상기 조성물은 용매를 제거하기 위하여 간접하에서 증류될 수 있다.
- [0204] 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물이 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물 및 산화알루미늄 나노섬유들을 포함하는 나노섬유-충전된 실리콘 조성물인 경우, 상기 조성물은, 산화알루미늄 나노섬유들의 존재하에서 상술한 방법들을 사용하여 실리콘 수지를 제조하고, 이어서 상기 혼합물을 경화성 실리콘 조성물의 다른 성분들과 결합하게 함으로써 제조될 수 있다.
- [0205] 상기 박리 라이너는 통상적인 코팅 방법, 예를 들어, 스펀 코팅, 침지, 분무, 브러싱, 압출성형 또는 스크린 인쇄와 같은 방법을 사용하여 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물로 코팅될 수 있다. 상기 조성물의 양은 하기에 기술되는 방법의 (ii) 단계에서 폴리머가 경화된 후, 제1 폴리머층의 두께가 0.01 내지 1000 $\mu\text{m}$ 를 형성하기에 충분하다.
- [0206] 제1 폴리머층을 형성하는 직전 상술한 방법의 단계 (ii)에서, 코팅된 박리 라이너의 열경화성 폴리머는 경화된다. 상기 열경화성 조성물은 다양한 방법을 사용하여 경화될 수 있는데, 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 경화성 조성물의 종류에 따라, 상기 폴리머를 주변 온도, 상승된 온도, 수분 또는 방사선에 노출시키는 방법들을 포함한다.
- [0207] 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 경화성 조성물이 실리콘 수지를 포함하는 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물인 경우, 코팅된 박리 라이너의 실리콘 수지는 대기압하에서 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지 250°C, 또는 실온 내지 200°C, 또는 실온 내지 150°C의 온도로 상기 코팅물을 가열함으로써 경화될 수 있다. 상기 코팅물은 상기 실리콘 수지를 경화(가교결합)하는데 충분한 시간 동안 가열된다. 예를 들어, 상기 코팅물은 일반적으로 0.1 내지 3시간 동안 150 내지 200°C의 온도로 가열된다.
- [0208] 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 경화성 조성물이 실리콘-결합된 하이드록시기들을 갖는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 실리콘 수지는 코팅물을 가열함으로써 경화(즉, 가교결합)될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅물은 일반적으로 1 내지 50시간의 주기동안 50 내지 250°C의 온도로 가열된다. 상기 축합-경화성 실리콘 조성물이 축합 촉매를 포함하는 경우, 상기 실리콘 수지는 일반적으로 더 낮은 온도, 예를 들어, 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지 200°C의 온도에서 경화될 수 있다.
- [0209] 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 경화성 조성물이 실리콘-결합된 수소원자들을 갖는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 실리콘 수지는 상기 코팅물을 100 내지 450°C의 온도에서 0.1 내지 20시간의 주기동안 수분이나 산소에 노출함으로써 경화될 수 있다. 상기 축합-경화성 실리콘 조성물이 축합 촉매를 포함하는 경우, 상기 실리콘 수지는 일반적으로 더 낮은 온도, 예를 들어 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지 400°C의 온도에서 경화될 수 있다.
- [0210] 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 경화성 조성물이 실리콘-결합된 가수분해성 기들을 갖는 실리콘 수지를 포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 실리콘 수지는 코팅물을 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지 250°C, 또는 100 내지 200°C의 온도로 1 내지 100시간 동안 수분에 노출시킴으로써 경화(즉, 가교결합)될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 수지는 일반적으로 상기 코팅물을 약 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지 150°C의 온도로 0.5 내지 72시간 동안 30%의 상대습도로 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 경화는 열, 높은 습도로의 노출, 및/또는 상기 조성물에 대한 축합 촉매의 첨가를 적용함으로써 가속화될 수 있다.
- [0211] 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 경화성 조성물이 실리콘-결합된 방사선-민감기를 갖는 실리콘 수지를 포함하는 방사선-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 실리콘 수지는 코팅물을 전자빔에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 일반적으로, 가속 전압은 약 0.1 내지 100keV이며, 전공은 약 10 내지 10<sup>-3</sup>Pa이고, 전류는 약 0.0001 내지 1 암페어이며, 전력은 약 0.1와트 내지 1킬로와트로 가변적이다. 조사량은 일반적으로 약 100마이크로콜롱/cm<sup>2</sup> 내지 100콜롱/cm<sup>2</sup>, 또는 약 1 내지 10콜롱/cm<sup>2</sup>이다. 전압에 따라, 노출시간은 약 10초 내지 1시간이다.
- [0212] 또한, 상기 방사선-경화성 실리콘 조성물이 상술한 바와 같이, 양이온성 또는 자유 라디칼 광개시제를 추가로 포함하는 경우, 실리콘 수지는 상기 실리콘 수지를 경화(가교결합)하기에 충분한 조사량으로 코팅물을 150 내지 800nm, 또는 200 내지 400nm의 파장을 갖는 방사선에 노출시킴으로써 경화될 수 있다. 광원은 일반적으로 중간 압력의 수온-아크 램프이다. 방사선 조사량은 일반적으로 30 내지 1,000mJ/cm<sup>2</sup>, 또는 50 내지 500mJ/cm<sup>2</sup>이다. 또한, 상기 코팅물은 경화 속도 및/또는 범위를 증가시키기 위하여 방사선에 노출되는 동안 또는 그 후에 외부

적으로 가열될 수 있다.

[0213] 상기 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 실리콘 조성물이 페옥사이드-경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 실리콘 수지는 코팅물을 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지  $180^\circ\text{C}$ 의 온도로 0.05 내지 1시간의 주기동안 가열함으로써 경화될 수 있다.

[0214] 층이 열경화성 폴리머를 포함하는 제1 폴리머층의 형성방법은 단계 (i)과 단계 (ii) 사이에 상기 제1 단계의 코팅된 박리 라이너에 제2 박리 라이너를 도포하여 적층물을 형성하는 단계 및 상기 적층물을 압착하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 적층물은 여분의 조성물 및/또는 포획된 공기를 제거하고, 상기 코팅의 두께를 줄이기 위하여 압착될 수 있다. 상기 적층물은 스테인레스 스틸 롤러, 수압 프레스, 고무 롤러 또는 라미네이팅 롤 세트와 같은 통상적인 장치를 사용하여 압착될 수 있다. 상기 적층물은 일반적으로  $1,000\text{Pa}$  내지  $10\text{MPa}$ 의 압력 및 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지  $50^\circ\text{C}$ 의 온도에서 압착된다.

[0215] 층이 열경화성 폴리머를 포함하는 제1 폴리머층의 형성방법은 상기 폴리머층의 두께를 증가시키기 위하여 단계 (i) 및 (ii)를 반복하는 단계를 추가로 포함할 수 있는데, 단, 각 코팅 단계에서 동일한 경화성 조성물이 사용되는 경우에 한한다.

[0216] 상기 제1 폴리머층이 열가소성 폴리머 및 섬유 강화재를 포함하는 경우, 상기 폴리머층은 하기 단계들: (a) 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물에 섬유 강화재를 함침시키는 단계; 및 (b) 함침된 섬유 강화재의 열가소성 폴리머를 고체 상태로 전환하는 단계에 의해 형성될 수 있다.

[0217] 상기 제1 폴리머층의 형성방법의 단계 (a)에서, 섬유 강화재는 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물에 함침된다.

[0218] 상기 섬유 강화재는 다양한 방법을 사용하여 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물에 함침될 수 있다. 예를 들어, 제1 방법에 따르면, 상기 섬유 강화재는 (i) 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물을 박리 라이너에 도포하여 필름을 형성하는 단계; (ii) 섬유 강화재를 상기 필름에 매봉(embedding)시키는 단계; 및 (iii) 상기 매봉된 섬유 강화재에 상기 조성물을 도포하여 함침된 섬유 강화재를 형성하는 단계에 의하여 함침될 수 있다.

[0219] 섬유 강화재의 함침 방법의 상기 단계(i)에서, 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물을 박리 라이너에 도포하여 필름을 형성한다. 상기 박리 라이너 및 상기 조성물은 상술하고 예시한 바와 같다. 상기 조성물은 스판 코팅, 침지, 분무, 브러싱, 압출성형 또는 스크린 인쇄와 같은 통상의 코팅 기술을 사용하여 박리 라이너에 도포될 수 있다. 상기 조성물은 하기 단계 (ii)에서 섬유 강화재를 매봉시키기에 충분한 양으로 도포된다.

[0220] 단계 (ii)에서, 섬유 강화재가 필름에 매봉된다. 상기 섬유 강화재는 상술하고 예시한 바와 같다. 상기 섬유 강화재는 단순히 강화재를 필름 상에 배치하여 필름의 조성물이 강화재를 포화시키도록 하게 함으로써 필름에 매봉될 수 있다.

[0221] 단계 (iii)에서, 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 상기 조성물은 매봉된 섬유 강화재에 도포되어 함침된 섬유 강화재를 형성한다. 상기 조성물은 상기 단계 (i)에 기술된 바와 같은 통상의 방법을 사용하여 매봉된 섬유 강화재에 도포될 수 있다.

[0222] 섬유 강화재를 함침하는 상기 제1 방법은 (iv) 제2 박리 라이너를 상기 함침된 섬유 강화재에 도포하여 적층물을 형성하는 단계; 및 (v) 상기 적층물을 압착하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 상기 제1 방법은 단계 (ii)와 단계 (iii) 사이에 상기 매봉된 섬유 강화재를 탈기하는 단계를 추가로 포함하고/하거나 단계 (iii)과 단계 (iv) 사이에 상기 함침된 섬유 강화재를 탈기하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0223] 상기 적층물은 여분의 조성물 및/또는 포획된 공기를 제거하고, 함침된 섬유 강화재의 두께를 줄이기 위하여 압착될 수 있다. 상기 적층물은 스테인레스 스틸 롤러, 수압 프레스, 고무 롤러 또는 라미네이팅 롤 세트와 같은 통상적인 장치를 사용하여 압착될 수 있다. 상기 적층물은 일반적으로  $1,000\text{Pa}$  내지  $10\text{MPa}$ 의 압력 및 실온 내지  $200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 압착된다.

[0224] 상기 매봉된 섬유 강화재 또는 함침된 섬유 강화재는 상기 열가소성 폴리머의 유체 상태를 유지시키기에 충분한 온도에서, 이를 진공에 걸리게 함으로써 탈기될 수 있다.

[0225] 대안적으로, 제2 방법에 따르면, 상기 섬유 강화재는 (i) 섬유 강화재를 박리 라이너상에 중착하는 단계; (ii) 상기 섬유 강화재를 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물에 매봉하는 단계; 및 (iii) 상기 매봉된

섬유 강화재에 상기 조성물을 도포하여 함침된 섬유 강화재를 형성하는 단계에 의하여 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물 내에 함침될 수 있다. 상기 제2 방법은 (iv) 제2 박리 라이너를 상기 함침된 섬유 강화재에 도포하여 적층물을 형성하는 단계; 및 (v) 상기 적층물을 압착하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 상기 제2 방법에서, 단계 (iii) 내지 (v)는 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물 내에 섬유 강화재를 함침시키는 제1 방법에 대하여 상술한 바와 같다. 또한, 상기 제2 방법은 단계 (ii)와 단계 (iii) 사이에 상기 매봉된 섬유 강화재를 탈기하는 단계를 추가로 포함하고/하거나 단계 (iii)과 단계 (iv) 사이에 상기 함침된 섬유 강화재를 탈기하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0226] 섬유 강화재를 함침시키는 상기 방법의 단계(ii)에서, 섬유 강화재는 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물 내에 매봉된다. 상기 섬유 강화재는 단순히 강화재를 조성물로 피복시키고 조성물로 하여금 강화재를 포화시키도록 함으로써 상기 조성물 내에 매봉될 수 있다.

[0227] 또한, 상기 섬유 강화재가 직포 또는 부직포인 경우, 상기 강화재는 이를 조성물에 통과시킴으로써 유체 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물에 함침될 수 있다. 상기 직물은 일반적으로 1 내지 1,000cm/min의 속도로 상기 조성물에 통과된다.

[0228] 상기 제1 폴리머를 형성하는 전술한 방법의 단계 (b)에서, 상기 함침된 섬유 강화재의 열가소성 폴리머는 고체 상태로 전환된다. 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 조성물이 용융 상태의 열가소성 폴리머를 포함하는 경우, 상기 열가소성 폴리머는 상기 폴리머를 액체-고체 전이온도( $T_g$  또는  $T_m$ ) 아래의 온도, 가령 실온으로 냉각함으로써 고체 상태로 전환될 수 있다. 박리 라이너를 코팅하는데 사용되는 조성물이 열가소성 폴리머 및 유기용매를 포함하는 경우, 상기 열가소성 폴리머는 적어도 일부의 용매를 제거함으로써 고체 상태로 전환될 수 있다. 상기 유기용매는 상기 용매를 대기 온도에서 증발되도록 두거나 상기 코팅물을 적절한 온도, 가령 폴리머의 고체-액체 전이온도 아래로 가열함으로써 제거될 수 있다.

[0229] 층이 유체 상태의 열가소성 수지 및 섬유 강화재를 포함하는 조성물을 함유하는 상기 제1 폴리머층의 형성방법은 폴리머층의 두께를 증가시키기 위하여 상기 단계 (a) 및 (b)를 반복하는 단계를 추가로 포함할 수 있는데, 단, 각 함침에 있어서 동일한 조성물이 사용된다.

[0230] 상기 제1 폴리머층이 열경화성 폴리머 및 섬유 강화재를 포함하는 경우, 상기 폴리머층은 하기 단계들: (a') 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물에 섬유 강화재를 함침시키는 단계; 및 (b') 함침된 섬유 강화재의 열경화성 폴리머를 경화시키는 단계에 의해 형성될 수 있다.

[0231] 상기 제1 폴리머층의 전술한 형성방법의 단계 (a')에서, 섬유 강화재는 열경화성 폴리머를 포함하는 경화성 조성물에 함침된다. 상기 섬유 강화재 및 조성물은 상술하고 예시한 바와 같다. 상기 섬유 강화재는 열가소성 폴리머를 포함하는 조성물 내에 섬유 강화재를 함침시키는 상술한 방법을 사용하여 상기 경화성 조성물 내에 함침될 수 있다.

[0232] 상기 제1 폴리머를 형성하는 전술한 방법의 단계 (b')에서, 상기 함침된 섬유 강화재의 열경화성 폴리머는 경화된다. 상기 열경화성 폴리머는 다양한 방법을 사용하여 경화될 수 있는데, 상기 섬유 강화재를 함침하는데 사용되는 경화성 조성물의 종류에 따라, 상기 함침된 섬유 강화재를 대기 또는 상승된 온도, 수분 또는 방사선에 노출하는 방법들을 포함한다.

[0233] 상기 섬유 강화재를 함침하는데 사용되는 경화성 실리콘 조성물이 실리콘 수지를 포함하는 경화성 실리콘 조성물인 경우, 상기 수지는 상기 함침된 섬유 강화재를 상기 제1 폴리머층의 형성방법에서 기술된 조건들에 노출시킴으로써 경화될 수 있는데, 상기 층은 실리콘 수지의 경화된 산물을 포함한다.

[0234] 층이 열경화성 폴리머 및 섬유 강화재를 포함하는 상기 제1 폴리머층의 제조방법은 폴리머층의 두께를 증가시키기 위하여 상기 단계 (a') 및 (b')을 반복하는 단계를 추가로 포함할 수 있는데, 단, 각 함침에 있어서 동일한 경화성 조성물이 사용된다.

[0235] 강화 실리콘 수지 필름을 제조하는 방법은 상기 제1 폴리머층 위에 하나 이상의 부가적인 폴리머층을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 각 부가적인 폴리머층은 상기 제1 폴리머층의 형성방법에서 상술한 바와 같이 형성될 수 있는데, 단, 각 부가적인 폴리머층은 박리 라이너가 아닌 기존의 폴리머층 위에 직접 형성된다.

[0236] 상기 제1 폴리머층이 박리 라이너 위에 형성되는 경우, 상기 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법은 상기 박리 라이너로부터 제1 폴리머층을 분리하는 단계를 추가로 포함한다. 상기 제1 폴리머층은 하나 이상의 부가적인 폴리머층이 형성되기 전 또는 후에 상기 박리 라이너로부터 분리될 수 있다. 또한, 상기 제1 폴리머층은 상기 박리

라이너로부터 상기 층을 물리적으로 박리시킴으로써 박리 라이너로부터 분리될 수 있다. 상기 제1 폴리머층이 2 개의 박리 라이너 사이에 형성되는 경우, 상기 강화 실리콘 수지 필름의 제조방법은, 상기 제1 폴리머층 위에 하나 이상의 부가적인 폴리머층이 형성되기 전에 상기 박리 라이너들 중 적어도 하나로부터 상기 제1 폴리머층을 분리하는 단계를 추가로 포함한다.

[0237] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 경화된 실리콘 수지를 일반적으로 1 내지 99%(w/w), 또는 10 내지 95%(w/w), 또는 30 내지 95%(w/w), 또는 50 내지 95%(w/w) 포함한다. 또한, 상기 강화 실리콘 수지 필름의 두께는 일반적으로 1 내지  $3000\mu\text{m}$ , 또는 15 내지  $500\mu\text{m}$ , 또는 15 내지  $300\mu\text{m}$ , 또는 20 내지  $150\mu\text{m}$ , 또는 30 내지  $125\mu\text{m}$ 이다.

[0238] 상기 강화 실리콘 수지 필름은 일반적으로 필름이 크래킹없이 직경이 3.2mm 이하인 원통형 스틸 맨드렐 위에서 굴곡될 수 있도록 하는 가요성을 가지며, 상기 가요성은 ASTM 표준 D522-93a, 방법 B에 기재된 바와 같이 측정된다.

[0239] 상기 강화 실리콘 수지 필름은 낮은 선형 열팽창 계수(CTE), 높은 인장 강도, 높은 모듈러스, 및 열로 인한 크래킹에 대한 높은 저항성을 갖는다. 예를 들어, 상기 필름의 CTE는 실온( $\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) 내지  $200^\circ\text{C}$ 의 온도에서 일반적으로 0 내지  $80\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , 또는 0 내지  $20\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ , 또는 2 내지  $10\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이다. 또한, 상기 필름의  $25^\circ\text{C}$ 에서의 인장 강도는 일반적으로 5 내지 200MPa, 또는 20 내지 200MPa, 또는 50 내지 200MPa이다. 추가로, 상기 강화 실리콘 수지 필름의  $25^\circ\text{C}$ 에서의 영률은 일반적으로 0.5 내지 10GPa, 또는 1 내지 6GPa, 또는 3 내지 5GPa이다.

[0240] 상기 강화 실리콘 수지 필름의 투명성은 경화된 실리콘 수지의 조성, 필름의 두께 및 강화재의 종류 및 농도와 같은 다수의 요인에 따라 좌우된다. 상기 강화 실리콘 수지 필름의 투명도(% 투과율)는 전자기 스펙트럼의 가시 광선 영역에서 일반적으로 5% 이상, 또는 10% 이상, 또는 15% 이상, 또는 20% 이상이다.

[0241] 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름은 높은 열 안정성, 가요성, 기계적 강도 및 투명성을 갖는 필름을 필요로 하는 용도에 유용하다. 예를 들어, 상기 실리콘 수지 필름은 가요성 디스플레이의 접착 소자, 태양 전지, 가요성 전자판, 터치 스크린, 내화성 벽지 및 내충격성 창으로서 사용될 수 있다. 또한, 상기 필름은 투명 또는 불투명 전극에 적합한 기판이기도 하다.

#### 실시예

[0242] 하기 실시예는 본 발명의 강화 실리콘 수지 필름을 보다 잘 예시하기 위한 것이지 본 발명을 첨부된 청구항에 기재되어 있는 바로 제한하는 것으로 간주해서는 안된다. 달리 언급되지 않는 한, 실시예에 기록된 모든 부(part) 및 %는 중량을 기준으로 한 것이다.

[0243] 산화알루미늄 섬유들에 대한 아세트산의 몰비는 산화알루미늄 섬유들이 화학식  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 갖는다는 가정하에서 계산되었다.

[0244] 산화알루미늄 섬유는 Argonide Corporation(Sanford, F)에 의해 판매되는 NanoCeram® 감마 알루미나 섬유 나노파우더를 공기 중 약  $500^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 가열함으로써 준비되었다. 상기 열처리된 섬유들은 X-선 회절에 의해 측정한 바, 96%(w/w)의  $\gamma\text{-Al(OH)}$  및 4%(w/w)의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하였다.

[0245] Nisan Chemical사(Houston, Texas)로부터 입수한 ORGANOSILICASOL™ IPA-ST는 아이소프로필 알콜 내의 콜로이드 실리카의 분산액이며, 상기 콜로이드 실리카의 입자 크기는 10-15nm이다. 상기 분산액은 30%(w/w)의  $\text{SiO}_2$ 를 함유하며, pH는 2-4이고, 비중은 0.96-1.02이다.

[0246] 유리 섬유는 평직(plain weave)의  $37.5\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 스타일 106 전기유리 섬유를  $575^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 가열하여 제조된 열-처리된 유리 섬유이다. 처리되지 않은 유리 섬유는 JPS Glass사(Slater, SC)로부터 입수되었다.

#### 실시예 1:

[0247] 산화알루미늄 섬유(2.0g), 4.4g의 아세트산 및 35.6g의 탈이온화수를 콘덴서, 교반기 및 헤팅맨틀이 장착된 100mL의 등근바닥 플라스크에 넣고 혼합하였다. 알루미나 섬유에 대한 아세트산의 몰비는 3.74였다. 상기 혼합물을 교반하면서 가열하여 환류시켰다. 상기 혼합물을 환류상태로 120시간 동안 가열한 후 실온으로 냉각하였다. 그 후, 상기 혼합물을 2000rpm에서 30분간 원심분리하였다. 상등액의 분산액을 잔류물과 분리하였다. 대략 최초 고형분의 약 20%(w/w)가 수용매에서 각각의 나노섬유들로 분산되었다. 산화알루미늄 섬유들의 주

사전자현미경 사진이 도 1에 도시되어 있다. 산화알루미늄 나노섬유들의 투과전자현미경 사진은 도 2에 도시되어 있다.

[0250] 실시예 2:

[0251] ORGANOSILICASOL™ IPA-ST(200g) 및 28g의 탈이온화수를 기계적 교반기 및 운도계가 장착된 500mL의 삼구 등근 바닥 플라스크에 넣고 혼합하였다. 상기 혼합물을 교반하고 빙수조를 사용하여 2°C로 냉각하였다. 상기 혼합물에 메틸트라이메톡시실레인(70.72g) 및 3.48g의 아세트산을 첨가하였다. 상기 혼합물을 3.5시간 동안 교반한 후, 빙수조를 제거하고 상기 혼합물을 실온까지 가온되도록 하였다. 상기 혼합물을 추가로 14시간 실온에서 교반하였다. 상기 수지 용액은 반투명하였으며 1.0g의 샘플을 150°C에서 1시간 가열하여 측정한 결과 24.5%(w/w)의 고형분을 함유하였다. 상기 수지 용액(8.2g)을 상기 실시예 1의 분산액 50g과 혼합하여 실리콘 조성물을 제조하였다.

[0252] 실시예 3:

[0253] 유리 섬유(38.1cm×8.9cm)를 상기 실시예 2의 실리콘 조성물을 통하여 약 5cm/s의 속도로 통과되도록 하여 함침시켰다. 그 후, 상기 함침된 섬유는 실온에서 흠후드(fume hood) 내에 수직으로 매달려 건조되었으며, 그 후, 하기의 사이클에 따라 공기-순환 오븐에서 경화되었다: 1°C/min의 속도로 실온에서 75°C까지 가열; 75°C에서 1시간 가열; 1°C/min의 속도로 75°C에서 100°C까지 가열; 100°C에서 1시간 가열; 1°C/min의 속도로 100°C에서 125°C까지 가열; 및 125°C에서 1시간 가열. 상기 오븐의 전원을 끄고, 상기 실리콘 수지 필름을 실온으로 냉각되도록 하였다.

[0254] 그 후, 상기 강화 실리콘 수지 필름은 하기 조건에 따라 질소 대기의 오븐 내에서 열처리되었다: 5°C/min의 속도로 실온에서 575°C까지 가열; 575°C에서 1시간 가열. 상기 오븐의 전원을 끄고, 상기 강화 실리콘 수지 필름을 실온으로 냉각되도록 하였다. 열처리한 후의 상기 필름의 현미경 사진을 도 1A, 1B, 1C에 도시하였다. 열처리된 상기 필름은 크랙이 없었다.

## 도면

### 도면1

