



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0016019
(43) 공개일자 2009년02월12일

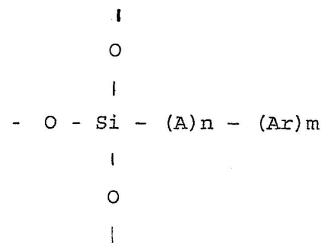
(51) Int. Cl.
C08G 77/14 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7001646(분할)
(22) 출원일자 2009년01월23일
심사청구일자 2009년01월23일
(62) 원출원 특허 10-2004-7001259
원출원일자 2004년01월28일
심사청구일자 2007년04월25일
번역문제출일자 2009년01월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/008545
국제출원일자 2002년07월18일
(87) 국제공개번호 WO 2003/011944
국제공개일자 2003년02월13일
(30) 우선권주장
0118473.8 2001년07월28일 영국(GB)

(71) 출원인
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 미들랜드
(72) 발명자
슈발리에 피에르
영국 페나쓰 씨에프64 3디에이 플라이마우스 로드 5
어우 도안 리
영국 배리 씨에프62 3알비 로밀리 애비뉴 8
(74) 대리인
이병호

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 고 굴절률 폴리실록산 및 이의 제조방법

(57) 요약



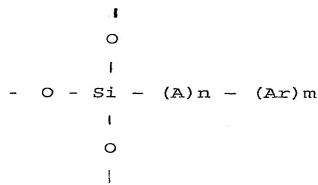
본 발명의 고굴절률 폴리실록산은 화학식 (I)의 실록산 T 단위(여기서, A는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 그룹이고, n은 0 또는 1이고, m은 1 이상의 수이고, Ar은 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 아릴 그룹이거나 다핵성 방향족 그룹이다)를 포함한다. 본 발명은 고굴절률 폴리실록산을 형성시키는 데 유용한 화학식 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 의 클로로실란을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

실록산 T 단위 및 실록산 Q 단위로 이루어지고, 실록산 T 단위가 화학식 I의 T 단위를 포함함을 특징으로 하는, 파장 633nm의 광에서 측정한 굴절률이 1.56을 초과하는, 폴리실록산.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

A는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 그룹이고,

n은 0 또는 1이고,

m은 1 이상의 수이고,

Ar은 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 다핵성 방향족 그룹이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리실록산의 실록산 단위의 20mol% 이상이 화학식 I의 T 단위임을 특징으로 하는, 폴리실록산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리실록산의 실록산 단위의 10mol% 이상이 실록산 Q 단위($\text{SiO}_{4/2}$)임을 특징으로 하는, 폴리실록산.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, Ar이 하나 이상의 요오드원자에 의해 치환된 다핵성 방향족 그룹임을 특징으로 하는, 폴리실록산.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 알케닐 그룹, Si-H 그룹, 에폭시알킬, 아미노알킬 및 Si-OH 그룹으로부터 선택된 경화 가능한 그룹을 추가로 함유함을 특징으로 하는, 폴리실록산.

청구항 6

화학식 $\text{Ar}'\text{SiO}_{3/2}$ 의 단위(여기서, Ar' 는 다핵성 방향족 그룹이다)를 함유하는 다핵성 방향족 폴리실록산을 염소, 브롬 또는 요오드와 반응시킴을 특징으로 하는,

제1항에 따르는 파장 633nm의 광에서 측정한 굴절률이 1.56을 초과하는 폴리실록산의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 다핵성 방향족 폴리실록산이 아릴 요오도늄염의 존재하에 요오드와 반응함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 화학식 $\text{Ar}'\text{SiO}_{3/2}$ 단위의 20mol% 이상이 $\text{ArSiO}_{3/2}$ 단위(여기서, Ar은 하나 이상의 요

오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 다핵성 방향족 그룹이다)로 전환되고, $\text{Ar}'\text{SiO}_{3/2}$ 단위의 10mol% 이상이 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 전환됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

$(\text{Ar})_m(\text{A})_n\text{SiO}_{3/2}$ 단위(여기서, Ar, A, m 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다) 및 $\text{HSiO}_{3/2}$ 단위를 함유하는 다핵성 방향족 하이드로실록산 수지를 염기로 처리하여 $\text{HSiO}_{3/2}$ 단위 중 일부 또는 전체를 축합시켜 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위를 형성 시킴을 특징으로 하는,

제1항에 따르는 파장 633nm의 광에서 측정된 굴절률이 1.56을 초과하는 폴리실록산의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 다핵성 방향족 하이드로실록산 수지가 물 및 쌍극성 비양성자성 용매의 존재하에 클로로실란인 $(\text{Ar})_m(\text{A})_n\text{SiCl}_3$ 과 HSiCl_3 를 반응시킴으로써 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 염기가, 물과 혼화성인 쌍극성 비양성자성 용매와 물과의 용매 혼합물 중의 약산의 알칼리 금속 염의 용액임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

하나 이상의 화학식 $(\text{Ar})_m(\text{A})_n\text{SiCl}_3$ 의 클로로실란, 또는 화학식 $(\text{Ar})_m(\text{A})_n\text{Cl}$ 의 유기 염화물을 3급 아민의 존재하에 화학식 HSiCl_3 의 클로로실란과 반응시켜 수득한 하나 이상의 화학식 $(\text{Ar})_m(\text{A})_n\text{SiCl}_3$ 의 클로로실란(여기서, Ar, A, m 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같다)을 가수분해하고,

이를 물 및 쌍극성 비양성자성 용매의 존재하에 축합시키거나, 이를 또 다른 클로로실란과 함께 축합시킴을 특징으로 하는,

제1항에 따르는 파장 633nm의 광에서 측정된 굴절률이 1.56을 초과하는 폴리실록산의 제조방법.

청구항 13

제6항, 제7항, 제9항 또는 제10항 중의 어느 한 항의 방법으로 제조된, 제1항에 따르는 파장 633nm의 광에서 측정된 굴절률이 1.56을 초과하는 폴리실록산.

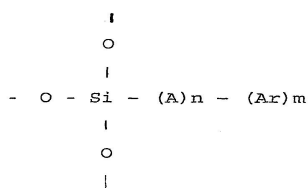
청구항 14

기판을, 파장 633nm의 광에서 측정된 굴절률이 1.56을 초과하는 고굴절률 폴리실록산으로 피복시키고, 생성된 피막을 경화시킴을 포함하고, 여기서,

당해 폴리실록산이 실록산 T 단위 및 실록산 Q 단위로 이루어지고, 실록산 T 단위가 화학식 I의 T 단위를 포함하고, 실록산 단위의 20mol% 이상이 화학식 I의 T 단위이고, 실록산 단위의 5mol% 이상이 실록산 Q 단위($\text{SiO}_{4/2}$)임을 특징으로 하는,

파장 633nm의 광에서 측정된 굴절률이 1.56을 초과하는 층을 기판 위에 형성시키는 방법.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

A는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 그룹이고,

n은 0 또는 1이고,

m은 1 이상의 수이고,

Ar은 (i) 요오드원자, 브롬원자 및 염소원자로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 할로겐에 의해 치환된 아릴 및 (ii) 다핵성 방향족 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

청구항 15

제1항 또는 제2항에서 청구한 고굴절률 폴리실록산을 제품으로 성형하고,

성형된 제품을 경화시킴을 특징으로 하는,

파장 633nm의 광에서 측정한 굴절률이 1.56을 초과하는 제품의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

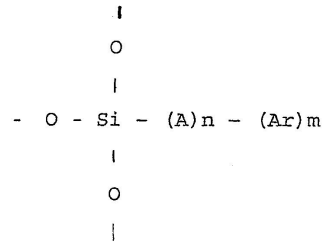
- <1> 본 발명은 고굴절률 실리콘 중합체(폴리실록산) 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 광학용으로 굴절률이 보다 높은 중합체 및 수지가 점차 요구되고 있다.

배경 기술

- <2> 실리콘 중합체 및 유리의 굴절률을 향상시키기 위해 두 가지 주요 방법이 공지되어 왔다. 제1 방법은 실리카 또는 오가노폴리실록산을 굴절률 상승제, 예를 들면, TiO_2 또는 ZrO_2 와 블렌딩하거나, 실리카 또는 실리콘/실리케이트 전구체를 국제 공개공보 제WO 99/19266호에 기재된 바와 같은 티탄 알콕사이드 또는 일본 공개특허공보 제11-310755호에 기재된 바와 같은 TiO_2 - ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 복합 졸과 반응시키는 방법이다. 그러나, 비균질성(산화물 입자의 산란 효과) 때문에 최종 무기 물질의 굴절률이 예상보다 낮을 수 있다. 게다가, 취성 유리 또는 공-무기 물질(co-inorganic material)은 가공하기가 힘들고, 특정 광학 용도를 위한 기계적 요구사항을 항상 충족시키는 것은 아니다.
- <3> 제2 방법은 페닐 함유 실리콘을 제조하는 방법이다. 예를 들면, 미국 특허공보 제5,233,007호, 국제 공개공보 제WO 93/19074호, 국제 공개공보 제WO 94/08557호 및 미국 특허공보 제5,384,383호에 굴절률을 1.43 내지 1.55의 범위로 조정할 수 있는 페닐알킬실록산이 기재되어 있다. 특히 파장 633nm의 광에서 측정한 굴절률이 1.56을 초과하는 고굴절률 폴리실록산이 요구되고 있다.
- <4> 일본 공개특허공보 제2000-235103호에는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 아르알킬 그룹을 함유하는 실리콘 수지로 이루어지고 굴절률이 1.55 이상인 광학 부재가 기재되어 있다. 여기에 기재된 아릴 그룹의 예는 펜타클로로페닐, 피레닐 및 트리브로모페닐이다. 아릴 그룹은 일반적으로 화학식 $Z_2SiO_{2/2}$ 의 디오가노폴리실록산(D) 단위(여기서, Z는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다)로서 도입된다.
- <5> 미국 특허공보 제6,084,050호에는 중성자화 페닐 그룹 또는 할로겐화 페닐 그룹을 함유하고 저 손실을 저 복굴절률의 열 저항성 실리콘 물질로 구성된 열-광학 장치가 기재되어 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제



- <6> 본 발명의 한 양태에 따라서, 고굴절률 폴리실록산은 화학식 (I)의 실록산 T 단위 (여기서, A는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌 그룹이고, n은 0 또는 1이고, m은 1 이상의 수이고, Ar은 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 아릴 그룹이거나 다핵성 방향족 그룹이다)를 포함한다.

과제 해결수단

- <7> 본 발명자들은 당해 실록산 T 단위를 기본으로 하는 폴리실록산은 굴절률이 높고 용이하게 가공할 수 있으며, 예를 들면, 이들을 유기 용매에 용해시킨 후, 기판 위에 캐스팅하고 경화시켜 기판 위에 고굴절률 층을 형성시킬 수 있다는 사실을 밝혀냈다. 일반적으로, T 단위를 기본으로 하는 폴리실록산은 D 단위를 기본으로 하는 폴리실록산보다 굴절률이 높다. 이론적으로 D 단위를 기본으로 하는 폴리실록산 중에 보다 높은 비율의 굴절률 개질 그룹을 함유시키는 것이 가능하지만, 이러한 폴리실록산은 기판 위에 고굴절률 층을 형성하도록 용이하게 가공할 수는 없다.

효과

- <8> 고굴절률 폴리실록산은 다양한 용도, 예를 들면, 광학적 용도, 예를 들면, 디스플레이 장치용 반사방지 피막, 안내 및 광학 렌즈, 광학 증폭 섬유, 특히 광통신을 위한 도파관, 고굴절률 접착제 또는 미용 용도, 예를 들면, 광택을 향상시킨 모발 보호 조성물에 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <9> 본 발명의 또 다른 양태에 따라서, 고굴절률 폴리실록산의 제조방법은 $Ar'(R)_xSiO_{(3-x/2)}$ 단위(여기서, Ar'은 아릴 그룹이고, R은 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 할로알킬, 알콕시 또는 수소 그룹이고, x는 0, 1 또는 2이다)를 함유하는 아릴 폴리실록산을 염소, 브롬 또는 요오드와 반응시킴을 특징으로 한다.
- <10> 본 발명의 추가의 양태에 따라서, 고굴절률 폴리실록산의 추가의 제조방법은 $(Ar)_m-(A)_n(R)_xSiO_{(3-x/2)}$ 단위 및 $HSiO_{3/2}$ 단위[여기서, Ar, A, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같고, R은 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 할로알킬, 알콕시 또는 수소 그룹이거나 화학식 $(Ar)_m-(A)_n$ 의 그룹이고, x는 0, 1 또는 2이다]를 함유하는 아릴 하이드로 실록산 수지를 염기로 처리하여 $HSiO_{3/2}$ 단위 중 적어도 일부를 축합시켜 $SiO_{4/2}$ 단위를 형성시킴을 특징으로 한다.
- <11> 본 발명은 화학식 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 의 신규한 클로로실란(여기서, Ar, A, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같다)을 제공한다.
- <12> 또한, 본 발명은 3급 아민의 존재하에 화학식 $(Ar)_m-(A)_nCl$ 의 유기 염화물을 화학식 $H(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란과 반응시킴을 특징으로 하는, 화학식 $(Ar)_m-(A)_n(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란(여기서, Ar, A, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같고, R'는 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 할로알킬 그룹이고, x는 0, 1 또는 2이다)의 제조방법을 제공한다. 추가로, 본 발명은 하나 이상의 화학식 $(Ar)_m-(A)_n(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란 또는 위에 기재된 바와 같이 제조된 화학식 $(Ar)_m-(A)_n(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란 하나 이상을 가수분해하고 물 및 쌍극성 비양성자성 용매의 존재하에, 임의로 또 다른 클로로실란과 함께, 축합시킴을 특징으로 하는, 고굴절률 폴리실록산의 제조방법을 제공한다.
- <13> $(Ar)_m-(A)_n$ 그룹에서, Ar 라디칼은 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 아릴 그룹, 예를 들면, 치환된 페닐 그룹일 수 있거나, 다핵성 방향족 그룹이다. 치환된 아릴 그룹 Ar의 예는 요오도페닐, 디요오도페닐, 브로모페닐, 디브로모페닐, 클로로페닐, 디클로로페닐 및 트리클로로페닐을 포함한다. 일반적으로, 아릴 그룹이 요오드로 치환되는 경우, 이를 함유하는 폴리실록산의 굴절률을 증가시키는 데 있어서, 브롬은

로 치환되는 경우보다 훨씬 더 큰 영향을 미치며, 또한 브롬으로 치환되는 경우는 염소로 치환되는 경우보다 실질적으로 더 큰 영향을 미친다. 따라서, Ar이 하나 이상의 요오드원자로 치환된 페닐 그룹인 폴리실록산이 특히 바람직하다. 임의로, Ar의 아릴 그룹은 추가의 치환체, 예를 들면, 하나 이상의 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸 또는 에틸을 함유할 수 있다.

<14> 다핵성 방향족 그룹인 Ar은 융합 환 아릴 그룹, 예를 들면, 임의로 치환된 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐 또는 피레닐 그룹이거나, 비-융합 방향족 환을 갖는 다핵성 그룹, 예를 들면, 임의로 치환된 바이페닐 그룹일 수 있다. Ar 그룹은 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 다핵성 방향족 그룹, 예를 들면, 요오도나프틸, 클로로나프틸, 브로모나프틸 또는 (요오도페닐)페닐 그룹일 수 있다.

<15> 알케닐렌 연결부(linkage)(A)는 존재하거나 부재할 수 있다. 즉, n의 값이 0 또는 1일 수 있다. A 그룹은 폴리실록산의 굴절률에 거의 영향을 미치지 않으며 알케닐렌 연결부의 존재 또는 부재는 상응하는 폴리실록산의 제조의 용이성에 따라 선택할 수 있다. A가 존재하는 경우, A는 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 에틸렌 연결부이다. A가 존재하는 경우, 특히 A가 1개 초과인 탄소원자를 포함하는 경우, 이는 2개 이상의 Ar 그룹에 의해 치환될 수 있지만, m의 값은 일반적으로 1이다.

<16> 적합한 $(Ar)_m-(A)_n$ 그룹의 예는 2-요오도페닐, 4-요오도페닐, 2-요오도페닐메틸, 9-안트라세닐메틸, 3,4-디요오도페닐, 5-요오도나프틸-1-일 및 4-(3-요오도페닐)페닐을 포함한다.

<17> 본 발명의 폴리실록산은 화학식(I)의 실록산 단위를 바람직하게는 20% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상 함유한다. 당해 단위는 폴리실록산의 90% 이상 또는 심지어 100%를 형성할 수 있다. 그러나, 본 발명자들은 폴리실록산 내의 $SiO_{4/2}$ 단위(Q 단위)의 존재가 추가의 이점을 제공함을 밝혀냈다. Q 그룹이 존재하는 경우, 일반적으로 가공이 더 용이해져서 폴리실록산이 유기 용매에 가용성이고 기관 위에 스펀 피복될 수 있다. 아릴 함량이 높은 폴리실록산이 Q 그룹을 함유하지 않는 경우 이를 가공하여 양호한 피막을 형성하는 것은 어려울 수 있다. 또한, Q 그룹이 존재하는 경우, 폴리실록산의 열기계적 특성이 개선되며, 예를 들면, 특히 승온에서 강성이 증가된다. 폴리실록산 중의 Q 그룹의 비율은 바람직하게는 5% 이상, 가장 바람직하게는 10% 이상, 예를 들면, 30% 또는 40% 이하이다.

<18> 본 발명의 폴리실록산은 디오가노폴리실록산 단위(D 단위) 및/또는 트리오가노폴리실록산 단위(M 단위)를 추가로 함유할 수 있다. 일반적으로 이러한 D 단위 또는 M 단위는 화학식 $(R)_xSiO_{(4-x/2)}$ 의 단위(여기서, R은 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 할로알킬, 알콕시 또는 수소 그룹이고, x는 2 또는 3이다)일 수 있다. 아릴 그룹 R은 치환되지 않은 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐 그룹이거나, 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 아릴 그룹, 또는 위에서 Ar에 대해 정의한 바와 같은 다핵성 방향족 그룹일 수 있다. 폴리실록산은 화학식 $RSiO_{3/2}$ 의 모노오가노폴리실록산 단위(T 단위)(여기서, R은 알킬, 치환되지 않은 아릴, 할로알킬, 알콕시 또는 수소 그룹이다)를 임의로 함유할 수 있다.

<19> 본 발명에 따르는 바람직한 고굴절률 폴리실록산의 제조방법에서는, $Ar'(R)_xSiO_{(3-x/2)}$ 단위(여기서, Ar'은 아릴 그룹이고, R은 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 할로알킬, 알콕시 또는 수소 그룹이고, x는 0, 1 또는 2이다)를 함유하는 아릴 폴리실록산을 염소, 브롬 또는 요오드와 반응시킨다. Ar' 그룹은, 예를 들면, 페닐 그룹일 수 있고, 예를 들면, 아릴 폴리실록산은 페닐 T 수지, 또는 나프틸, 톨릴 또는 크실릴 그룹일 수 있다. 아릴 폴리실록산이 T 수지인 경우, 이는 페닐 T 수지에서와 같이 실질적으로 모든 $Ar'SiO_{3/2}$ 단위를 포함하거나, 바람직하게는 50% 이상의 $Ar'SiO_{3/2}$ 단위 및 50% 이하의 $RSiO_{3/2}$ 단위(여기서, R은 알킬이다)를 함유하는 페닐 알킬 T 수지, 예를 들면, 페닐 프로필 T 수지일 수 있다. 굴절률을 최대로 증가시키기 위해서는 요오드와 반응시키는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 반응에서, 아릴 폴리실록산을 아릴 요오도늄염, 예를 들면, (비스(트리플루오로아세톡시)요오도)벤젠[PhI(OOCCF₃)₂] 또는 디아세톡시페닐요오드[PhI(OOCCCH₃)₂]의 존재하에 요오드와 반응시킨다. 반응은 바람직하게는 할로젠화 용매, 예를 들면, CH₂Cl₂ 중에서 수행한다.

<20> 본 발명자들은 $Ar'SiO_{3/2}$ 단위를 함유하는 아릴 T 수지를 염소, 브롬 또는 요오드와 반응시키는 경우, 특히 당해 아릴 T 수지를 아릴 요오도늄염의 존재하에 요오드와 반응시키는 경우, $Ar'SiO_{3/2}$ 단위 이외에 일부 $SiO_{4/2}$ 단위가 형성됨을 밝혀냈다. 이는, $SiO_{4/2}$ 단위가 위에 기재한 바와 같이 폴리실록산의 가공성 및 열기계적 특성을 개선시키기 때문에 일반적으로 유리하다. 특히 바람직한 방법에서, 20% 이상, 가장 바람직하게는 50% 이상의

$Ar'SiO_{3/2}$ 단위가 $ArSiO_{3/2}$ 단위(여기서, Ar은 하나 이상의 요오드원자, 브롬원자 또는 염소원자에 의해 치환된 아릴 그룹이다)로 전환되고 10% 이상, 가장 바람직하게는 20% 이상의 $Ar'SiO_{3/2}$ 단위가 $SiO_{4/2}$ 단위로 전환된다. 이러한 전환도는 0 내지 100℃, 바람직하게는 약 15 내지 30℃의 주위 온도에서 아릴 T 수지를 요오드 30 내지 300중량% 및 아릴 요오도늄염 50 내지 500중량%와 반응시킴으로써 달성될 수 있다.

<21> 고굴절률 폴리실록산은, 화학식 $(Ar)_m-(A)_n(R)_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란(여기서, Ar, A, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같고, R은 각각 독립적으로 알킬, 아릴, 알케닐, 치환된 알킬, 알콕시 또는 수소 그룹이고, x는 0, 1 또는 2이다) 하나 이상을 가수분해하고 물 및 또한 바람직하게는 쌍극성 비양성자성 용매, 예를 들면, 테트라하이드로푸란 또는 탄소수 4 내지 7의 케톤, 예를 들면, 메틸 이소부틸 케톤의 존재하에, 임의로 또 다른 클로로실란과 함께, 축합시키는 방법으로 제조할 수 있다. 바람직하게는, 클로로실란은 $(Ar)_m-(A)_nSiO_{3/2}$ 단위를 포함하는 폴리실록산을 유도하는 트리클로로실란 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 이지만, 디클로로실란, 모노클로로실란 및/또는 $SiCl_4$ 가 추가로 존재하여 D, M 및/또는 Q 단위를 도입할 수 있다. 치환된 알킬 그룹이 존재하는 경우, 이들은 할로알킬, 특히 클로로알킬, 브로모알킬 또는 요오도알킬 그룹이거나, 예를 들면, 반응성 관능성 그룹(예를 들면, 에폭사이드 또는 아미노 그룹)에 의해 치환된 알킬 그룹일 수 있다.

<22> 본 발명에 따르는 화학식 $(Ar)_m-(A)_n(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란(여기서, Ar, A, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같고, R'은 각각 독립적으로 알킬, 아릴 또는 할로알킬 그룹이고, x는 0, 1 또는 2이다)의 제조방법은 3급 아민, 예를 들면, 트리알킬아민, 예를 들면, 트리에틸아민 또는 트리프로필아민의 존재하에 화학식 $(Ar)_m-(A)_nCl$ 의 유기 염화물을 화학식 $H(R')_xSiCl_{(3-x)}$ 의 클로로실란과 반응시킴을 포함한다. 바람직하게는 유기 염화물 및 클로로실란은 적합하게는 등몰량으로 사용하거나, 클로로실란을 과량으로 사용, 예를 들면, 유기 염화물 대 트리클로로실란의 몰 비를 1:0.8 내지 3.0으로 하여 사용한다. 3급 아민은 바람직하게는 유기 염화물에 대하여 적어도 적합한 등몰량으로 사용한다. 당해 반응에서 3급 아민은 하이드로클로라이드 염으로 전환된다. 반응은 바람직하게는 100 내지 200℃의 온도 범위에서 수행한다. 예를 들면, 본 발명에 따르는 고굴절률 T 수지를 제조하는 데 유용한 화학식 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 의 클로로실란은 트리알킬아민의 존재하에 $(Ar)_m-(A)_nCl$ 을 $HSiCl_3$ 과 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 이러한 화학식 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 의 클로로실란은 신규한 화합물이다.

<23> $(Ar)_m-(A)_nSiO_{3/2}$ 단위 및 $SiO_{4/2}$ 단위를 함유하는 고굴절률 폴리실록산은 $(Ar)_m-(A)_nSiCl_3$ 과 $SiCl_4$ 를 공축합시켜 제조할 수 있는 반면, 본 발명에 따르는 바람직한 방법은 $HSiO_{3/2}$ 단위를 Q 그룹으로 전환시킴을 포함한다. 고굴절률 폴리실록산의 이러한 제조방법에서, $(Ar)_m-(A)_n(R)_xSiO_{(3-x/2)}$ 단위 및 $HSiO_{3/2}$ 단위를 함유하는 아릴 하이드로실록산 수지를 염기로 처리하여 $HSiO_{3/2}$ 단위 중 적어도 일부를 축합시켜 $SiO_{4/2}$ 단위를 형성시킨다. $(Ar)_m-(A)_nSiO_{3/2}$ 단위 및 $HSiO_{3/2}$ 단위를 함유하는 아릴 하이드로실록산 수지는 물 및 쌍극성 비양성자성 용매의 존재하에 클로로실란인 $(Ar)_m-(A)_n-SiCl_3$ 과 $HSiCl_3$ 을 반응시켜 제조할 수 있다.

<24> 바람직한 염기는 약산(예를 들면, 카복실산)의 알칼리 금속 염(예를 들면, 나트륨 아세테이트, 인산수소나트륨 또는 사붕산나트륨)의 용액이다. 수용액 및/또는 유기 용매 용액을 사용할 수 있다. 바람직한 용매 혼합물은 물과 적어도 부분적으로 혼화성인 쌍극성 비양성자성 용매 및 물을 포함한다. 쌍극성 비양성자성 용매는, 예를 들면, 탄소수 4 내지 7의 케톤, 예를 들면, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 이소아밀 케톤이거나, 환형 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산일 수 있다. 또한, 염기는 아민, 바람직하게는 3급 아민, 특히 트리알킬아민, 예를 들면, 트리에틸아민 또는 트리프로필아민, 또는 피리딘 또는 디메틸아미노프로판올을 포함할 수 있다. 염기는, 예를 들면, 트리에틸아민 수용액일 수 있다. 3급 아민은 염기 및 쌍극성 비양성자성 용매 둘 다로서 작용할 수 있으므로, 하나의 염기 시약이 물과 3급 아민과의 용매 혼합물 중의 약산의 알칼리 금속 염의 용액을 포함할 수 있다.

<25> $HSiO_{3/2}$ 단위의 $SiO_{4/2}$ 단위로의 전환도는 수지를 처리하는 데 사용되는 염기의 강도 및 농도, 수지와 염기 간의 접촉 시간 및 반응 온도를 조절함으로써 조절할 수 있다. 염기 강도 및 농도와 처리 온도 및 시간은 $HSiO_{3/2}$ 단위의 30% 이상을 $SiO_{4/2}$ 단위로 축합시키는 데 충분한 것이 바람직하다. 특정 경우, 100%의 전환율이 바람직하다. 다른 경우에는 더 낮은 수준, 예를 들면, 40 내지 80%의 전환율이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 수성 MIBK 중의 0.5M 나트륨 아세테이트 용액을 사용하면, 약 1시간 후에 100 내지 110℃에서의 $HSiO_{3/2}$ 단위의 $SiO_{4/2}$

단위로의 전환율이 50%가 된다. 수성 트리에틸아민 중의 0.5M 나트륨 아세테이트 용액을 사용하면, 약 30 내지 40분 후에 25℃에서의 전환율이 50%가 된다. 100%의 전환율은 수 시간 동안 70℃에서 후자의 용액을 사용함으로써 달성될 수 있다.

<26> 기판을 본 발명에 따르는 고굴절률 폴리실록산으로 피복시키고, 생성된 피막을 경화시킴으로써, 기판 위에 고굴절률 층을 형성시킬 수 있다. 각종 경화방법을 사용할 수 있다. 고굴절률 폴리실록산이 Si-H 그룹을 함유하는 경우, 이는 하이드로실화 반응 촉매, 예를 들면, 백금 함유 촉매의 존재하에 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐 또는 헥세닐 그룹을 함유하는 경화제와 반응시켜 경화시킬 수 있다. 유사하게, 고굴절률 폴리실록산이 알케닐 그룹을 함유하는 경우, 이는 Si-H 그룹을 함유하는 경화제를 사용하여 경화시키거나, Si-H 그룹을 함유하는 고굴절률 폴리실록산과 알케닐 그룹을 함유하는 고굴절률 폴리실록산을 함께 경화시킬 수 있다. 고굴절률 폴리실록산이 반응성 유기 그룹, 예를 들면, 에폭사이드 또는 아미노 그룹을 함유하는 경우, 이들을 사용하여 경화시킬 수 있다. 예를 들면, 에폭사이드 그룹은, 임의로 열 또는 UV선을 사용하여, 경화를 촉진시킴으로써 폴리아미드에 의해 가교결합될 수 있고, 아미노 그룹은 폴리에폭사이드 또는 폴리이소시아네이트에 의해 가교결합될 수 있다. 위에 기재된 바와 같은 방법으로 제조된 고굴절률 폴리실록산은, 바람직하게는 아연 촉매의 존재 하 및/또는 승온, 예를 들면, 100 내지 300℃에서 축합 경화되는 데 충분한 Si-OH 그룹을 함유하는 경우가 빈번하다.

<27> 본 발명에 따르는 고굴절률 폴리실록산을 제품으로 성형하고, 성형된 제품을 경화시킴으로써 고굴절률 제품을 제조할 수 있다.

<28> 아래의 실시예로 본 발명을 설명한다.

<29> 실시예 1

<30> 1상(one-phase) 디옥산 시스템에서 PhSiCl_3 을 가수분해-축합시켜 제조한 T^{Ph} 수지 9.0g, 비스(트리플루오로아세톡시)요오도벤젠 18.94g 및 CH_2Cl_2 100ml로 이루어진 혼합물에 I_2 10.2g을 첨가한다. 당해 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 계속 교반하여 요오드의 자주색이 연한 적색이 되게 한다. CH_2Cl_2 용매를 1/3 스트리핑(stripping)하고 MIBK 100ml를 첨가한 후, 추가로 1/3을 다시 스트리핑하고 MIBK를 50ml 더 첨가함으로써 MIBK 용매로 바꾼다. MIBK 용액을 중황산나트륨으로 세척하고 물로 4회 세척한다. 잔류수를 딥-스타크(Dean-Stark) 장치로 제거하여, 용매 스트리핑 후 백색 가용성 고체 23.5g을 수득한다.

<31> 요오드화 페닐 및 부분적인 Si-C_{ar} 개열(cleavage)을 ^{29}Si 및 ^{13}C NMR로 관찰한다. NMR 분광분석법으로 측정된 수지의 화학식은 $\text{T}^{\text{Ph(I)}}_{0.75}\text{Q}_{0.25}$ 이다.

<32> 매우 가용성인 $\text{T}^{\text{Ph(I)}}_{0.75}\text{Q}_{0.25}$ 수지를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI(굴절률)을 분광 엘립소메트리(spectrometric ellipsometry)[울람(Woollam), 633nm; 당해 방법은 아래의 실시예 2 내지 5에서도 사용됨]로 평가한다. 5개의 시편에 대해 RI가 평균 1.661로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

<33> 실시예 2

<34> 상품명 '다우 코닝(Dow Corning) Z-6018'로 시판중인 $\text{T}^{\text{Ph}}_{0.7}\text{T}^{\text{Pr}}_{0.3}$ 페닐 프로필 T 수지 3.21g, 비스(트리플루오로아세톡시)요오도벤젠 4.74g, CCl_4 20ml 및 CH_2Cl_2 50ml로 이루어진 혼합물에 I_2 2.55g을 첨가한다. 실온에서 3 시간 동안 계속 교반하면서 반응시켜 요오드의 자주색이 완전히 사라지게 한다. 용매를 1/3 스트리핑하고 MIBK 50ml를 첨가한 후, 추가로 1/3을 스트리핑한 다음 MIBK를 50ml 더 첨가함으로써 MIBK 용매로 바꾼다. 당해 유기 용액을 물로 4회 세척한 후, 잔류수를 딥-스타크 장치로 제거한다. 이어서, MIBK 용매를 진공하에 스트리핑하여 백색 가용성 고체 5.4g을 수득한다.

<35> ^{13}C NMR에 의하면, 평균 1.0 내지 1.3개의 방향족 탄소가 요오드화된다. 또한 ^{29}Si NMR에 의하면, 부분적인 Si-C_{ar} 개열이 Q 서브-단위 형성을 유도한다. NMR 분광분석법으로 측정된 수지의 화학식은 $\text{T}^{\text{Ph(I)}}_{0.34}\text{T}^{\text{Pr}}_{0.31}\text{Q}_{0.35}$ 이다.

<36> 가용성 $\text{T}^{\text{Ph(I)}}_{0.34}\text{T}^{\text{Pr}}_{0.31}\text{Q}_{0.35}$ 수지를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 평가한다. 4 개의 시편에 대해 RI가 평균 1.691로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

실시예 3

(i) 트리클로로실리메틸안트라센의 제조

클로로메틸안트라센 5g(0.022mol) 및 트리클로로실란 4.48g(0.033mol)으로 이루어진 혼합물에 트리-n-프로필아민 3.16g(0.022mol)을 첨가한다. 당해 혼합물을 150℃에서 72시간 동안 환류시킨다. 디에틸 에테르 100ml를 사용하여 가용성 분획을 추출한다. 불용성 염을 여과하고 용매를 증발시킨 후, 담황색 고체 6.8g을 수득한다(수율 85%). ^{29}Si 및 ^{13}C NMR 및 MS(질량 분석법)로 특정화하여, 아래의 반응식에 따라 트리클로로실리메틸안트라센(AnSiCl_3)이 형성되었음을 확인하였다.



(ii) 안트라센메틸 실세스퀴옥산 수지의 제조

실온에서 H_2O 5ml 및 MIBK 10ml로 이루어진 혼합물에, MIBK 10ml에 용해시킨 AnSiCl_3 3g을 적가한다(반응 혼합물의 온도를 50 내지 60℃로 승온시킴). 혼합물을 계속 교반하면서 추가로 2시간 동안 120℃에서 환류시킨다. 유기 층을 분리하고 물로 4회 세척하여 pH를 중성으로 한다. 무수 NaSO_4 로 잔류수를 제거하고 용매를 스트리핑하여, 통상적인 유기 용매, 예를 들면, 톨루엔 및 MIBK에 매우 가용성인 담황색 왁스상(waxy) 물질 3.8g을 수득한다.

^{29}Si NMR에 의하면, T 영역 내에 -53.6, -62.4 및 -72.7ppm에서 단지 3개의 피크만이 관찰되며, 이들은 각각 T_1 , T_2 및 T_3 종(species)에 상응하고 이로써 ^{29}Si NMR에 의해 밝혀진 바와 같이 수지 형성 동안 어떠한 Si-C 결합 개열도 일어나지 않았으며 당해 수지는 필수적으로 $\text{AnSiO}_{3/2}$ 단위로 이루어져 있음이 확인된다.

당해 수지를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 평가한다. 4개의 시편에 대해 RI가 평균 1.724로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

실시예 4

(i) 2-요오도페닐메틸트리클로로실란의 제조

1-클로로메틸-2-요오도-벤젠 10.00g(0.04mol) 및 트리클로로실란 8.05g(0.060mol)으로 이루어진 혼합물에 트리-n-프로필아민 5.67g(0.040mol)을 첨가한다. 당해 혼합물을 140℃에서 72시간 동안 환류시킨다. 디에틸 에테르 100ml를 사용하여 가용성 분획을 추출한다. 불용성 염을 여과하고 용매를 증발시킨 후, 연한 크림색 고체 13g을 수득한다(수율 92.5%). ^{29}Si , ^{13}C 및 ^1H NMR로 특정화하여, 아래의 반응식에 따라 2-요오도페닐메틸트리클로로실란(BzISiCl_3)이 형성되었음을 확인하였다.



(ii) 2-요오도페닐메틸 실세스퀴옥산 수지의 제조

실온에서 H_2O 10ml 및 MIBK 20ml로 이루어진 혼합물에, MIBK 20ml에 용해시킨 BzISiCl_3 6g을 적가한다. 반응 혼합물의 온도를 50 내지 60℃로 승온시킨다. 혼합물을 계속 교반하면서 추가로 1시간 동안 100℃에서 환류시킨다. 유기 층을 분리하고 물로 4회 세척하여 pH를 중성으로 한다. 무수 NaSO_4 로 잔류수를 제거하고 용매를 스트리핑하여, 통상적인 유기 용매, 예를 들면, 톨루엔 및 MIBK에 매우 가용성인 담황색 고체 7.2g을 수득한다.

^{29}Si NMR에 의하면, T 영역 내에 -62.0 및 -71.7ppm에서 주로 2개의 피크가 관찰되고, 이들은 각각 T_2 및 T_3 종에 상응한다. ^{29}Si NMR에 의해 밝혀진 바와 같이 수지 제조 동안 Si-C 결합 개열이 일어나 Q 종이 형성되었다.

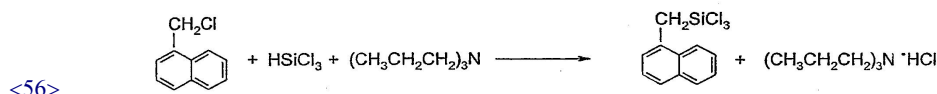
NMR 분광분석법으로 측정된 수지의 화학식은 $T^{BzI}_{0.87}Q_{0.13}$ 이다.

<52> 당해 수지를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 평가한다. 4개의 시편에 대해 RI가 평균 1.644로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

<53> 실시예 5

<54> (i) 나프탈렌메틸트리클로로실란의 제조

<55> 1-클로로메틸나프탈렌 50.0g(0.282mol) 및 트리클로로실란 57.3g(0.423mol)으로 이루어진 혼합물에 트리-n-프로필아민 40.4g(0.282mol)을 첨가한다. 당해 혼합물을 140℃에서 48시간 동안 환류시킨다. 디에틸 에테르 200ml를 사용하여 가용성 분획을 추출한다. 불용성 염을 여과하고 용매를 증발시킨 후, 갈색 고체 75g을 수득한다. ^{29}Si , ^{13}C 및 ^1H NMR로 특정화하여, 아래의 반응식에 따라 나프탈렌메틸트리클로로실란(NapSiCl₃)이 형성되었음을 확인하였다.



<57> (ii) 나프탈렌메틸 실세스퀴옥산 수지의 제조

<58> 실온에서 H₂O 10ml 및 MIBK 30ml로 이루어진 혼합물에, MIBK 30ml에 용해시킨 NapSiCl₃ 10g을 적가한다(반응 혼합물의 온도를 50 내지 60℃로 승온시킴). 혼합물을 계속 교반하면서 추가로 3시간 동안 110℃에서 환류시킨다. 유기 층을 분리하고 물로 4회 세척하여 pH를 중성으로 한다. 무수 NaSO₄로 잔류수를 제거하고 용매를 스트리핑하여, 톨루엔 및 MIBK에 매우 가용성인 담황색 왁스 6.2g을 수득한다.

<59> ^{29}Si NMR에 의하면, T 영역 내에 -61.3 및 -70.7ppm에서 주로 2개의 피크가 관찰되고, 이들은 각각 T₂ 및 T₃ 종에 상응한다. ^{29}Si NMR에 의해 밝혀진 바와 같이 수지 제조 동안 Si-C 결합 개열이 일어나 Q 종이 형성되었다. NMR 분광분석법으로 측정된 수지의 화학식은 $T^{\text{Nap}}_{0.77}Q_{0.23}$ 이다.

<60> 당해 수지를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 평가한다. 4개의 시편에 대해 RI가 평균 1.643으로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

<61> 실시예 6 내지 9

<62> AnSiCl₃ 18g(0.055mol) 및 HSiCl₃ 7.49g(0.055mol)을 MIBK 60ml에 혼합하고, 실온에서 30분에 걸쳐 H₂O 60ml, MIBK 60ml 및 톨루엔 40ml의 혼합물에 적가한다. 첨가시 반응 혼합물의 온도를 60℃로 승온시킨다. 반응 혼합물을 110℃에서 추가로 2시간 동안 환류시킨다. 유기 층을 분리하고 증류수로 4회 세척하여 중성이 되게 한다. 수득된 T^{An}T^H 수지(이는 또한 몇몇 Q 그룹을 함유한다)의 제1 분획(40ml)을 용액으로부터 샘플링한다. 잔류수를 제거하고 용매를 스트리핑하여 담갈색 고체 5.0g을 수득한다(실시예 6).

<63> 나머지 T^{An}T^H 용액을 40℃에서 0.5M 나트륨 아세테이트(NaAc) 수용액 100ml와 혼합한다. 이어서, 아래의 표 1에 나타낸 바와 같이, 상이한 조성의 T^{An}T^HQ를 상이한 시점에서 용액 시스템으로부터의 유기 층으로부터 샘플링한다(각각 40ml). 샘플을 4회 세척한 후, 잔류수 및 용매를 스트리핑하여 이들 분획 각각으로부터 담갈색 고체 약 4 내지 5g을 수득한다(실시예 7 내지 9).

표 1

	반응 시간	T ^H 의 전환율(%)	화학식 (²⁹ Si NMR 로 측정)
실시에 6	0 시간	27.3	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.40} Q _{0.15}
실시에 7	1 일	50.0	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.28} Q _{0.28}
실시에 8	3 일	61.8	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.21} Q _{0.34}
실시에 9	6 일	70.7	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.16} Q _{0.39}

<64>

<65>

이들 T^{An}T^HQ 수지를 각각 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 2개의 시편의 분광 엘립소메트리[루돌프(Rudolph), 633nm]로 평가한다. 각각의 실시예의 경우, 표 2에 나타난 바와 같이, RI가 1.647 내지 1.704로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

표 2

	조성	RI
실시에 6	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.40} Q _{0.15}	1.647
실시에 7	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.28} Q _{0.28}	1.692
실시에 8	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.21} Q _{0.34}	1.702
실시에 9	T ^{An} _{0.45} T ^H _{0.16} Q _{0.39}	1.704

<66>

<67>

실시에 10 내지 13

<68>

BzISiCl₃ 20.00g(0.057mol) 및 HSiCl₃ 7.71g(0.057mol)을 MIBK 40ml에 혼합하고, 실온에서 30분에 걸쳐 H₂O 60 ml, MIBK 80ml 및 톨루엔 40ml의 혼합물에 적가한다. 첨가시 반응 혼합물의 온도를 60℃로 승온시킨다. 반응 혼합물을 100℃에서 추가로 2시간 동안 환류시킨다. 유기 층을 분리하고 증류수로 4회 세척하여 중성이 되게 한다. 수득된 T^{Bzl}T^H 수지(이는 또한 몇몇 Q 그룹을 함유한다)의 제1 분획(40ml)을 용액으로부터 샘플링한다. 잔류수를 제거하고 용매를 스트리핑하여 부서지기 쉬운 백색 고체 5.0g을 수득한다(실시에 10).

<69>

나머지 T^{Bzl}T^H 용액을 40℃에서 0.5M 나트륨 아세테이트(NaAc) 수용액 100ml와 혼합한다. 이어서, 아래의 표 3에 나타난 바와 같이, 상이한 조성의 T^{Bzl}T^HQ를 상이한 시점에서 용액 시스템으로부터의 유기 층으로부터 샘플링한다(각각 40ml). 샘플을 4회 세척한 후, 잔류수 및 용매를 스트리핑하여 이들 분획 각각으로부터 부서지기 쉬운 백색 고체 약 4 내지 5g을 수득한다(실시에 11 내지 13).

표 3

	반응 시간	T ^H 의 전환율(%)	화학식 (²⁹ Si NMR 로 측정)
실시에 10	0 시간	26.0	T ^{Bzl} _{0.50} T ^H _{0.37} Q _{0.13}
실시에 11	6 시간	40.8	T ^{Bzl} _{0.51} T ^H _{0.29} Q _{0.20}
실시에 12	1 일	54.0	T ^{Bzl} _{0.51} T ^H _{0.23} Q _{0.27}
실시에 13	6 일	80.0	T ^{Bzl} _{0.50} T ^H _{0.10} Q _{0.40}

<70>

<71>

실시에 10 내지 12의 T^{Bzl}T^H 수지를 각각 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 분광 엘립소메트리[루돌프, 633nm; 시편 2개의 평균]로 평가한다. 각각의 실시예의 경우, 표 4에 나타난 바와 같이, RI가 1.612 내지 1.625로 높게 나타나며 RI 편차는 1% 미만이다.

표 4

실시예 번호	조성	RI
실시예 10	$T^{Bzl}_{0.50}T^H_{0.37}Q_{0.13}$	1.625
실시예 11	$T^{Bzl}_{0.51}T^H_{0.29}Q_{0.20}$	1.612
실시예 12	$T^{Bzl}_{0.51}T^H_{0.23}Q_{0.27}$	1.622

<72>

<73>

실시예 14 내지 16

<74>

NapSiCl₃ 30.00g(0.109mol) 및 HSiCl₃ 14.72g(0.109mol)을 MIBK 60ml에 혼합하고, 실온에서 40분에 걸쳐 H₂O 90 ml, MIBK 120ml 및 톨루엔 60ml의 혼합물에 적가한다. 첨가시 반응 혼합물의 온도를 60℃로 승온시킨다. 반응 혼합물을 100℃에서 추가로 2시간 동안 환류시킨다. 유기 층을 분리하고 증류수로 4회 세척하여 중성이 되게 한다. 수득된 T^{Nap,H} 수지(이는 또한 몇몇 Q 그룹을 함유한다)의 제1 분획(100ml)을 용액으로부터 샘플링한다. 잔류수를 제거하고 용매를 스트리핑하여 담황색 고체 10.1g을 수득한다(실시예 14).

<75>

나머지 T^{Nap,H} 용액을 25℃에서 0.5M 나트륨 아세테이트(NaAc) 수용액 100ml와 혼합한다. 이어서, 아래의 표 5에 나타난 바와 같이, 상이한 조성의 T^{Nap,H}Q를 상이한 2개의 시점에서 용액 시스템으로부터의 유기 층으로부터 샘플링한다(각각 70ml). 샘플을 4회 세척한 후, 잔류수 및 용매를 스트리핑하여 이들 분획 각각으로부터 담황색 고체 약 7.5g 및 8.0g을 수득한다(실시예 15 및 16).

표 5

	반응 시간	T ^H 의 전환율(%)	화학식 (²⁹ Si NMR로 측정)
실시예 14	0 시간	40.0	$T^{Nap}_{0.49}T^H_{0.30}Q_{0.20}$
실시예 15	1 일	44.0	$T^{Nap}_{0.50}T^H_{0.28}Q_{0.22}$
실시예 16	7 일	56.9	$T^{Nap}_{0.49}T^H_{0.22}Q_{0.29}$

<76>

<77>

이들 T^{Nap,H}Q 수지를 각각 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI를 분광 엘립소메트리 [루돌프, 633nm; 시편 2개의 평균]로 평가한다. 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6

실시예 번호	조성	RI
실시예 14	$T^{Nap}_{0.49}T^H_{0.30}Q_{0.20}$	1.608
실시예 15	$T^{Nap}_{0.50}T^H_{0.28}Q_{0.22}$	1.586
실시예 16	$T^{Nap}_{0.49}T^H_{0.22}Q_{0.29}$	1.581

<78>

<79>

실시예 17-요오드화 메틸안트라센 수지의 제조

<80>

T^{An} 수지 1.5g, 비스(트리플루오로아세톡시)요오도벤젠 3.97g 및 CH₂Cl₂ 50ml로 이루어진 혼합물에 I₂ 2.34g을 첨가한다. 혼합물을 실온에서 계속 교반시켜 요오드의 자주색이 암녹색으로 변하게 한다. CH₂Cl₂ 용매를 1/3 스트리핑하고 MIBK 100ml를 첨가한 후, 추가로 1/3을 다시 스트리핑하고 MIBK를 50ml 더 첨가함으로써 MIBK 용매로 바꾼다. MIBK 용액을 중황산나트륨으로 세척하고 물로 4회 세척한다. 잔류수를 딥-스타크 장치로 제거하여, 용매 스트리핑 후 가용성 암갈색 분말 2.0g을 수득한다.

<81>

요오드화 메틸안트라센 및 부분적인 Si-C_{ar} 개열을 ²⁹Si 및 ¹³C NMR로 관찰한다. NMR 분광분석법으로 측정된 수지의 화학식은 T^{An(1)n}_{0.38}Q_{0.62}이다(1<n<3).

<82> 요오드화 $T^{An(1)n}_{0.38Q_{0.62}}$ 수지를 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 피복하고, 150℃에서 경화시킨 후, RI을 분광 엘립소메트리(울람, 633nm)로 평가한다. RI가 1.770으로 높게 나타난다.