



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0112381
(43) 공개일자 2008년12월24일

(51) Int. Cl.

H01L 31/048 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7027941

(22) 출원일자 2008년11월14일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년11월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/009364

국제출원일자 2007년04월18일

(87) 국제공개번호 WO 2007/120905

국제공개일자 2007년10월25일

(30) 우선권주장

60/792,773 2006년04월18일 미국(US)

(71) 출원인

다우 코닝 코포레이션

미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠
버그 로드 2200 피.오.박스 994

(72) 별명자

카트솔리스, 디미트리스, 엘리아스

미국, 미시간 48642, 미들랜드, 와일드플라워 씨
클 5810

조후, 비즈홍

미국, 미시간 48640, 미들랜드, 매리어트 코트
1212

(74) 대리인

박경재

전체 청구항 수 : 총 23 항

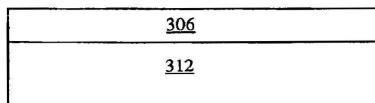
(54) 카드뮴 텔루라이드 기재 광전지 장치 및 그 제조 방법

(57) 요 약

카드뮴 텔루라이드(CdTe) 기재 광전지 장치는 카드뮴과 텔루라이드를 포함하는 CdTe 층을 포함한다. CdTe 기재 광전지 장치는 실리콘 조성물로부터 형성된 실리콘 층을 포함하는 기판을 더 포함한다. 기판은 실리콘 조성물로 형성된 실리콘 층을 포함하기 때문에 유연하며, 장치의 최대 효율을 얻도록 350°C, 빈번히는 500°C를 초과하는 어닐링 온도를 충분히 견딜 수 있다.

대 표 도 - 도4

106 ↗



특허청구의 범위

청구항 1

카드뮴 텔루라이드(cadmium telluride)(CdTe)-기재 광전지 장치(photovoltaic device)(104)로서, 카드뮴과 텔루라이드를 포함하는 CdTe 층과, 실리콘 조성물로부터 형성된 실리콘 층(306)을 포함하는 기판(106)을 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 CdTe 층은, 갈륨, 알루미늄, 봉소, 황 및 그 조합의 그룹으로부터 선택된 금속을 더 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 기판(106)은 금속 호일층(312)을 더 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 금속 호일층(312)은, 스테인레스강, 티탄, 코바(covar), 인바(invar), 탄탈, 황동, 니오븀, 이들의 조합물들의 군으로부터 선택된 금속으로부터 형성된, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 금속 호일층(312)은, $12.5\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 6

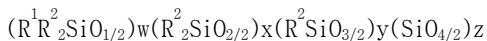
제 1항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은,

- (A) 실리콘-결합 알케닐기 또는 실리콘-결합 수소를 갖는 실리콘 수지와,
- (B) 분자당 평균 적어도 2개의 실리콘-결합 수소 원자 또는 실리콘-결합 알케닐기를 갖고, 상기 실리콘 수지를 경화시키는데 충분한 양으로 존재하는 유기규소 화합물과,
- (C) 촉매량의 하이드로실릴화 촉매를

포함하는 하이드로실릴화-경화성 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 다음 식을 갖고,



여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌기 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌기로서, 모두 지방족 불포화기가 없고, R^2 는 R^1 , 알케닐기, 또는 수소이고, w 는 0 내지 0.9이고, x 는 0 내지 0.9이고, y 는 0 내지 0.99이고, z 는 0 내지 0.85이고, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ 는 0.1 내지 0.99이고, $w+x/(w+x+y+z)$ 는 0.01 내지 0.9이고, 단, 상기 실리콘 수지는 분자당 평균 적어도 2개의 실리콘-결합 알케닐기들을 갖는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 실리콘 수지는,

(A) 식 $(R^1 R^2 SiO_{1/2})w(R^2 SiO_{2/2})x(R^2 SiO_{3/2})y(SiO_{4/2})z$ 을 갖는 상기 실리콘 수지와,

(D)(iii) 식 $R^5 R^1 SiO(R^1 R^5 SiO)cSiR^1 R^5$ 와 $R^1 R^2 SiO(R^2 SiO)dSiR^2 R^1$ 을 갖는 고무로부터 선택된 적어도 하나의 실리콘 고무의

반응 생성물을 포함하는 고무-개질된 실리콘 수지로서 추가로 정의되고, 여기서, c와 d는 하이드로실릴화 촉매 (c) 존재 하에, 선택적으로는, 유기 용매의 존재 하에, 각각 4 내지 1000의 값을 갖고, 단, 실리콘 수지가 (A) 실리콘-결합 알케닐기일 때, (D)(iii)은 실리콘-결합 수소 원자를 갖고, 상기 실리콘 수지가 (A) 실리콘-결합 수소 원자이면, (D)(iii)은 실리콘-결합 알케닐기인, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은,

(A²) 적어도 2개의 실리콘-결합 히드록시기 또는 가수분해성기를 갖는 실리콘 수지와,

선택적으로, (B¹) 실리콘-결합 가수분해성기를 갖는 가교제와,

선택적으로, (C¹) 촉매량의 축합 촉매를

포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 다음 식을 갖고,

$(R^1 R^6 SiO_{1/2})w'(R^6 SiO_{2/2})x'(R^6 SiO_{3/2})y'(SiO_{4/2})z'$

여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌기 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌기로서, 모두 지방족 불포화기가 없고, R^6 은 R^1 , -H, -OH, 또는 가수분해성기이고, w' 는 0 내지 0.8이고, x' 은 0 내지 0.95이고, y' 는 0 내지 1이고, z' 는 0 내지 0.99이고, $w'+x'+y'+z'=1$ 이고, 단 상기 실리콘 수지(A²)는 문자당 평균 적어도 2개의 실리콘-결합 수소 원자, 히드록시기, 또는 가수분해성기를 갖는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 실리콘 수지는 다음 식을 갖고,

$(R^1 R^6 SiO_{1/2})w'(R^6 SiO_{2/2})x'(R^6 SiO_{3/2})y'(SiO_{4/2})z'$

여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌기 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌기로서, 모두 지방족 불포화기가 없고, R^6 은 R^1 , -H, -OH, 또는 가수분해성기이고, w' 는 0 내지 0.8이고, x' 는 0 내지 0.95이고, y' 는 0 내지 1이고, z' 는 0 내지 0.99이고, $w'+x'+y'+z'=1$ 이고, 단, 실리콘 수지(A²)는 $R^1 SiO_{3/2}$ 유닛과 $SiO_{4/2}$ 유닛의 합이 0보다 크다는 조건으로 문자당 평균 적어도 2개의 실리콘-결합 수소 원자, 히드록시기, 또는 가수분해성기를 갖는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은,

(A³) (i) 식 $(R^1 R^6 SiO_{1/2})w'(R^6 SiO_{2/2})x'(R^6 SiO_{3/2})y'(SiO_{4/2})z'$ 를 갖는 실리콘 수지와,

(ii) (i)의 가수분해성 전구체와,

(iii) 식 $R_3^8SiO(RR^1SiO)_mSiR_3^8$ 을 갖는 실리콘 고무로부터 선택된 유기규소 화합물을 물의 존재 하에,

(iv) 축합 촉매 및 (v) 유기 용매와 반응시켜 제조된 고무-개질 실리콘 수지(여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로 카르빌기 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌기로서, 모두 지방족 불포화기가 없고, R^6 은 R^1 , -H, -OH, 또는 가수분해성기이고, R^8 은 R^1 또는 가수분해성기이고, m 은 2 내지 1,000이고, w' 는 0 내지 0.8이고, x' 는 0 내지 0.95이고, y' 는 0 내지 1이고, z' 는 0 내지 0.99이고, $w'+x'+y'+z'=1$ 임)와,

선택적으로, (B¹) 실리콘-결합 가수분해성기를 갖는 가교제와,

선택적으로, (C¹) 촉매량의 축합 촉매를

포함하는 축합-경화성 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 13

제 9항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은 미립자 형태의 무기 충전재를 더 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 무기 충전재는 약 200nm 미만의 적어도 하나의 물리적 치수를 갖는 실리카 나노입자로 추가 정의되는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은, 자유 라디칼-경화성 실리콘 조성물로 추가 정의되는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 자유 라디칼-경화성 실리콘 조성물은 다음 식을 갖는 실리콘 수지를 포함하고,

$(RR^1SiO_{1/2})w''(R^9SiO_{2/2})x''(R^9SiO_{3/2})y''(SiO_{4/2})z''$,

여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐-치환 하이드로카르빌로서, 모두 지방족 불포화기가 없고, R^9 는 R^1 , 알케닐, 또는 알키닐이고, w'' 는 0 내지 0.99이고, x'' 는 0 내지 0.99이고, y'' 는 0 내지 0.99이고, z'' 는 0 내지 0.85이고, $w''+x''+y''+z''=1$ 인, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 17

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은 $H_2SiO_{2/2}$ 유닛을 포함하고 1,500 내지 1,000,000 값 범위의 중량-평균 분자량을 갖고, 실온에서 액체인 시클릭 이수소폴리실록산들을 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 18

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 조성물은 실록산 단위 식 $[H_2SiO_{2/2}]x''[HSiO_{3/2}]y''[SiO_{4/2}]z''$ 을 갖는 수소폴리실록산을 포함하고, 여기서, x'' , y'' 및 z'' 는 몰 분율 $0.12 \leq x'' < 1.0$, $0 \leq y'' \leq 0.88$, $0 \leq z'' \leq 0.30$ 을 나타내고, y'' 및 z'' 는 동시에 0이 아니며, $x'' + y'' + z'' = 1$ 인, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 19

제 1항에 있어서, 상기 실리콘 총(306)은 섬유 강화재를 더 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치

(104).

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 실리콘 층(306)은 나노 층전재를 더 포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 나노 층전재는 적어도 0.003%(w/w)의 양으로 상기 실리콘 층(306) 내에 존재하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104).

청구항 22

제 1항에 기재된 복수개의 상기 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104)를 포함하는 어레이(102).

청구항 23

카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104)의 제조 방법으로서,

실리콘 조성물로부터 형성된 실리콘 층(306)을 포함하는 기판(106)을 제공하는 단계와,

상기 기판(106) 위에 카드뮴과 텔루라이드를 포함하는 CdTe 층(506)을 형성하는 단계를

포함하는, 카드뮴 텔루라이드-기재 광전지 장치(104)의 제조 방법.

명세서

기술 분야

<1> 관련 출원

본 특허 출원은 2006년 4월 18일자로 출원된 미국 가특허 출원 제 60/792,773호에 대한 우선권과, 그 모든 이득을 주장한다.

<3> 발명의 분야

본 발명은 일반적으로 카드뮴 텔루라이드 기재 광전지 장치와, 이 광전지 장치를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 폴리머 기판 또는 폴리머 층을 포함하는 기판을 포함하는 광전지 장치에 관한 것이다.

배경 기술

<5> 태양광 및 기타 광원으로부터 전기를 발생시키기 위한 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 기재 광전지 장치는 널리 알려져 있다. CdTe 기재 광전지 장치는 장치가 광원에 노출되는 임의의 용례를 위해 전기를 제공하는데 유용하다. 결과적으로, CdTe 기재 광전지 장치를 위한 잠재적 용례는 광범위하다.

<6> 오늘날까지, CdTe 기재 광전지 장치는 융통성과 효율 사이의 역비례 상관관계로 인해 이들이 사용되는 용례가 제한되어 왔다. 보다 구체적으로, 비용 효율화를 위해서, 광전지 장치는 배터리 같은 종래의 전원과 동급 또는 더 낮은 단위 전기당 비용을 가능하게 하는 효율로 전기를 발생시켜야만 한다. 적합한 효율을 갖는 CdTe 기재 광전지 장치를 제조하기 위해서, 장치는 350°C를 초과하는 온도, 그리고, 빈번히, 다른 환경에서는 500°C를 초과하는 온도에서의 어닐링을 받는다.

<7> 오늘날까지, 500°C를 초과하는 어닐링 온도에서의 균열 및 기계적 파괴에 대해 충분히 내성적이지 못한 것으로 인해 소수의 재료가 CdTe 기재 광전지 장치 내의 기판을 위해 유용한 것으로 판명되어 왔다. 다양한 유형의 유리가 기판으로서 주로 사용되어 왔지만, 유리는 장치에 중량을 추가하고, 통상적으로 강성적이다. 유리 기판의 강성은 유리 기판을 균열 또는 다른 방식으로 손상시킬 수 있는 블런트 포스(blunt force)를 장치가 받을 수 있는 용례나 유연성을 필요로 하는 용례를 위해서는 장치가 부적합해지게 한다. 더 구체적으로, 적절한 가요성 기판이 발견되면, 장치의 롤-투-롤(roll-to-roll) 준비가 가능해지며, 이는 제조 효율을 현저히 증가시키고, 제조의 준비 비용을 저하시킨다. 기판 중량의 감소도 명백한 이유로 유리하다.

<8> 폴리이미드로 형성된 특정 가요성 기판이 최근 CdTe 기재 광전지 장치에 사용하기 위해 개발되었다. 폴리이미드 기판은 과도한 중량 및 비유연성에 대하여 유리 기판의 결함을 제거하지만, 폴리이미드 기판은 425°C를 초과하는 온도에서 균열 및 기계적 파괴가 발생하기 쉽다. 이 때문에, 폴리이미드 기판을 포함하는 장치는 장치의 효율을 최대화시키도록 적절히 어닐링될 수 없다.

<9> 유리 및 폴리이미드 기판을 포함하는 기존 CdTe 기재 광전지 장치의 결함으로 인해, 장치의 최대 효율을 달성하도록 350°C를 초과하는, 그리고, 빈번히 500°C를 초과하는 어닐링 온도를 충분히 견딜 수 있으면서 유연한 기판을 포함하는 CdTe 기재 광전지 장치를 제공하는 과제가 남아있다.

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명은 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 기재 광전지 장치 및 그 제조 방법을 제공한다. CdTe 기재 장치는 카드뮴과 텔루라이드를 포함하는 CdTe 층을 포함한다. CdTe 기재 광전지 장치는 실리콘 조성물로부터 형성된 실리콘 층을 포함하는 기판을 더 포함한다. 기판은 실리콘 조성물로부터 형성된 실리콘 층을 포함하기 때문에, 유연하고, 350°C를 초과하는, 그리고, 빈번히 500°C를 초과하는 어닐링 온도를 충분히 견딜 수 있어서 장치의 최대 효율을 달성한다.

<11> 첨부 도면과 연계하여 고려할 때, 하기의 상세한 설명을 참조로 더 양호하게 이해되기 때문에, 본 발명의 다른 장점은 쉽게 알 수 있을 것이다.

실시예

<17> 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명은 기판(106)을 포함하는 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 기재 광전지 장치(104)를 제공한다. 기판(106)은 실리콘 조성물로 형성된 실리콘 층(306)을 포함한다. 특히, 도 3에 도시된 일 실시예에서, 기판(106)은 파이버 보강재(302)를 포함하는 실리콘 층(306)을 포함한다. 도 4에 도시된 다른 실시예에서, 기판(106)은 실리콘 조성물로 형성된 실리콘 층(306)과 금속 호일 층(312)을 포함한다. 복수의 CdTe 기재 광전지 장치(104)를 포함하는 어레이(102)가 제공될 수 있다. 어레이(102)는 어레이(102) 상에 떨어지는 광(108)으로부터 전류를 발생시키기 위해 사용될 수 있다. 단자(110)를 거쳐 억제스될 수 있는 어레이(102)에 의해 발생된 전류는 다양한 목적을 위해 사용될 수 있으며, 예로서, 어레이(102)는 우주선 또는 고 고도 항공기에 전력을 제공하기 위해 사용될 수 있다.

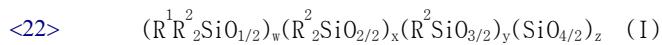
<18> 실리콘 층(306)은 기판(106)에 유연성을 제공하고, 현저한 균열을 나타내기 않고 350°C를 초과하는 온도, 빈번히는, 500°C를 초과하는 온도에서의 어닐링을 견디기에 충분한 능력을 제공한다. 또한, 실리콘 조성물은 경화되고 나면 통상적으로 높은 전기 저항을 갖는다. 결과적으로, 더 상세히 후술될 바와 같이 최대화된 효율을 갖는 CdTe 기재 광전지 장치(104)가 준비될 수 있으며, 또한 기판(106)의 유연성으로 인해 비-평면 용례에 사용될 수 있다.

<19> 본 발명의 일 실시예에서, 실리콘 조성물은 또한 실리콘 수지(A)와, 유기규소 화합물(B)과 하이드로실릴화(hydrosilylation) 촉매(C)를 포함하는 하이드로실릴화-경화가능 실리콘 조성물로서 정의된다. 실리콘 수지(A)는 통상적으로 실리콘-결합 알케닐 그룹 또는 실리콘-결합 수소 원자를 갖는다. 실리콘 수지(A)는 통상적으로 $R^2SiO_{3/2}$ 유닛, 즉, T 유닛, 및/또는 $SiO_{4/2}$ 유닛, 즉, Q 유닛을 $R^1R^2SiO_{1/2}$ 유닛, 즉, M 유닛, 및/또는 $R^2SiO_{2/2}$ 유닛, 즉, D 유닛과 조합하여 포함하는 공중합체이며, 여기서, R^1 은 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌(hydrocarbyl) 그룹 또는 C_1 내지 C_{10} 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹이며, 양자 모두 지방족 불포화기(aliphatic unsaturation)가 없으며, R^2 는 R^1 , 아케닐(alkenyl) 그룹 또는 수소이다. 예로서, 실리콘 수지는 DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지 또는 MDQ 수지일 수 있다. 여기서 사용될 때, 용어 "지방족 불포화체가 없는"은 하이드로카르빌 또는 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹이 지방족 탄소-탄소 이중 결합 또는 탄소-탄소 삼중 결합을 포함하지 않는 것을 의미한다.

<20> R^1 으로 표시되는 C_1 내지 C_{10} 하이드로카르빌 그룹 및 C_1 내지 C_{10} 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹은 통상적으로 1 내지 6 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3 개의 탄소 원자를 포함하는 비환식 하이드로카르빌 및 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹은 브렌치식 또는 비 브렌치식 구조를 가질 수 있다. R^1 으로 표시되는 하이드로카르빌 그룹의 예는, 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 1-메틸에틸(1-methylethyl), 부틸(butyl), 1-메틸프로필

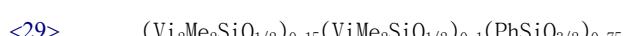
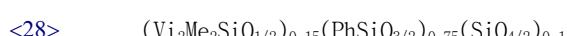
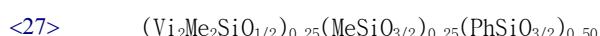
(1-methylpropyl), 2-메틸프로필(2-methylpropyl), 1,1-디메틸에틸(1,1-dimethylethyl), 펜틸(pentyl), 1-메틸부틸(1-methylbutyl), 1-에틸프로필(1-ethylpropyl), 2-메틸부틸(2-methylbutyl), 3-메틸부틸(3-methylbutyl), 1,2-디메틸프로필(1,2-dimethylpropyl), 2,2-디메틸프로필(2,2-dimethylpropyl), 헥실(hexyl), 헵틸(heptyl), 옥틸(octyl), 노닐(nonyl) 및 테실(decyl) 같은 알킬(alkyl) 그룹과; 시클로펜틸(cyclopentyl), 시클로헥실(cyclohexyl) 및 메틸시클로헥실(methylcyclohexyl) 같은 시클로알킬(cycloalkyl) 그룹과; 폐닐(phenyl) 및 나프틸(naphthyl) 같은 아릴(aryl) 그룹과; 토릴(tolyl) 및 자일릴(xylyl) 같은 알카릴(alkaryl) 그룹과; and aralkyl groups, such as 벤질(benzyl) 및 펜에틸(phenethyl) 같은 아랄킬(aralkyl) 그룹을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. R^2 로 표시되는 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹의 예는, 3,3,3-트리플루오로프로필(3,3,3-trifluoropropyl), 3-클로로프로필(3-chloropropyl), 클로로페닐(chlorophenyl), 디클로로페닐(dichlorophenyl), 2,2,2-트리플루오로에틸(2,2,2-trifluoroethyl), 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(2,2,3,3-tetrafluoropropyl), 및 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<21> 실리콘 수지 내에서 동일하거나 다른 수 있는 R^2 로 표시되는 아케닐 그룹은, 통상적으로, 2 내지 10 탄소 원자, 대안적으로, 2 내지 6 탄소 원자를 가지며, 비닐(viny1), 알릴(allyl), 부테닐(butenyl), 헥세닐(hexenyl) 및 옥테닐(octenyl)이 예지만, 이에 한정되지는 않는다. 일 실시예에서, R^2 는 주로 알케닐 그룹이다. 본 실시예에서, 통상적으로, 실리콘 수지 내의 R^2 로 표시되는 그룹의 적어도 50몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 80몰%는 알케닐 그룹이다. 여기서 사용될 때, R^2 내의 알케닐 그룹의 몰%는 100으로 승산된, 수지 내의 R^2 그룹의 총 몰수에 대한 실리콘 수지 내의 실리콘 접합 알케닐 그룹의 몰수의 비율로서 정의된다. 본 실시예에서, 통상적으로, 실리콘 수지 내의 R^2 로 표시되는 그룹의 적어도 50몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 80몰%는 수소이다. R^2 내의 수소의 몰%는 100으로 승산된 수지 내의 R^2 그룹의 총 몰수에 대한 실리콘 수지 내의 실리콘 결합 수소의 몰수의 비율로서 정의된다. 제 1 실시예에 따라, 실리콘 수지(A)는 하기의 식을 갖는다:



<23> 여기서, R^1 및 R^2 는 위에서 설명 및 예시한 바와 같고, w , x , y 및 z 는 몰 분율이다. 통상적으로, 식(I)에 의해 표시되는 실리콘 수지는 분자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 평균을 갖는다. 더 구체적으로, 하첨자 w 는 통상적으로 0 내지 0.9의 값, 대안적으로 0.02 내지 0.75의 값, 대안적으로, 0.05 내지 0.3의 값을 가진다. 하첨자 x 는 통상적으로 0 내지 0.9, 대안적으로 0 내지 0.45, 대안적으로 0 내지 0.25의 값을 갖는다. 하첨자 y 는 통상적으로 0 내지 0.99, 대안적으로 0.25 내지 0.8, 대안적으로 0.5 내지 0.8의 값을 갖는다. 하첨자 z 는 통상적으로 0 내지 0.85, 대안적으로 0 내지 0.25, 대안적으로 0 내지 0.15의 값을 갖는다. 또한, 비율 $y+z/(w+x+y+z)$ 는 통상적으로 0.1 내지 0.99, 대안적으로 0.5 내지 0.95, 대안적으로 0.65 내지 0.9이다. 또한, 비율 $w+x/(w+x+y+z)$ 는 통상적으로 0.01 내지 0.90, 대안적으로 0.05 내지 0.5, 대안적으로 0.1 내지 0.35이다.

<24> R^2 가 주로 알케닐 그룹일 때, 상술한 식(I)으로 표시되는 실리콘 수지의 특정 예는 하기의 식들을 갖는 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.



<30> 여기서, Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 폐닐이고, 괄호 오측의 수치 하첨자는 식(I)을 위해 상술된 바와 같은 w , x , y 또는 z 각각에 대응하는 몰 분율을 나타낸다. 앞의 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.

- <31> R^2 가 주로 수소일 때, 상술한 식(I)에 의해 표시되는 실리콘 수지의 특정 예는 이하의 식을 갖는 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- <32> $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$
- <33> $(HMeSiO_{2/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}$
- <34> $(Me_3SiO_{1/2})_{0.1}(H_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.4}(PhSiO_{3/2})_{0.4}$
- <35> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 괄호 외측의 수치 하첨자는 몰 분율을 나타낸다. 이전 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.
- <36> 식(I)에 의해 표시되는 실리콘 수지는 통상적으로, 500 내지 50,000, 대안적으로 500 내지 10,000, 대안적으로 1,000 내지 3,000의 수-평균 분자량(M_n)을 가지며, 여기서, 분자량은 저 각도 레이저광 산란 검출기 또는 굴절지수 검출기와 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 젤 침투 크로마토그래피에 의해 결정된다.
- <37> 25°C에서 식(I)으로 표시된 실리콘 수지의 점도는 0.01 내지 100,000 Pa · s, 대안적으로, 0.1 내지 10,000 Pa · s, 대안적으로 1 내지 100 Pa · s이다.
- <38> 식(I)으로 표시된 실리콘 수지는 ^{29}Si NMR에 의해 결정될 때 통상적으로 10%(w/w) 미만, 대안적으로 5%(w/w) 미만, 대안적으로 2%(w/w) 미만의 실리콘 결합 하이드록시 그룹을 포함한다.
- <39> 식(I)으로 표시되는 실리콘 수지를 준비하는 방법은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 이를 수지 중 다수는 상업적으로 입수할 수 있다. 식(I)으로 표시되는 실리콘 수지는 통상적으로 틀루엔 같은 유기 용매 내에서 적절한 클로로실란 전구체를 동시가수분해(cohydrolyzing)함으로써 준비된다. 예로서, $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 유닛 및 $R^2_2SiO_{3/2}$ 유닛을 포함하는 실리콘 수지는 틀루엔 내에서 식 $R^1R^2_2SiCl$ 을 갖는 제 1 화합물과 식 R^2SiCl_3 을 갖는 제 2 화합물을 제 1 및 제 2 화합물의 가수분해물인 수성 하이드로클로릭 산과 실리콘 수지를 형성하도록 동시가수분해함으로써 준비되고, 여기서, R^1 및 R^2 는 위에 예시 및 설명된 바와 같다. 수성 하이드로클로릭 산과 실리콘 수지가 분리되고, 실리콘 수지는 잔류 산을 제거하도록 물로 세척되며, 실리콘 수지는 원하는 점도로 실리콘 수지를 "형상화(body)"하도록 중간 농도 촉매의 존재하에 가열된다.
- <40> 필요시, 실리콘 수지는 실리콘 결합 하이드록시 그룹의 함량을 감소시키도록 유기 용매 내에서 농축 촉매로 추가 처리될 수 있다. 대안적으로, -Br, -I, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -N(CH₃)₂, NHCOCH₃ 및 -SCH₃ 같은 클로로 그룹 이외의 가수분해가능한 그룹을 포함하는 제 1 및 제 2 화합물이 실리콘 수지를 형성하도록 동시가수분해될 수 있다. 실리콘 수지의 특성은 제 1 및 제 2 화합물의 유형, 제 1 및 제 2 화합물의 몰 비율, 농축 정도 및 처리 조건에 의존한다.
- <41> 하이드로실릴화-경화가능 실리콘 조성물은 실리콘 수지 내의 실리콘 결합 수소 원자 또는 실리콘 결합 알케닐 그룹과 반응할 수 있는 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 실리콘 결합 수소 원자를 갖는 가교결합제(B)를 더 포함한다. 가교결합제(B)는 평균으로 분자당 적어도 2개의 실리콘 결합 수소 원자, 대안적으로, 분자당 적어도 3개의 실리콘 결합 수소 원자를 갖는다. 일반적으로, 실리콘 수지(A) 내의 분자당 알케닐 그룹의 평균 수와 가교결합제(B) 내의 분자당 실리콘 결합 원자의 평균 수의 합이 4 보다 클때 가교결합이 발생한다는 것을 이해할 것이다. 가교 결합제(B)는 실리콘 수지(A)를 경화하기에 충분한 양으로 존재한다.
- <42> 가교결합제(B)는 통상적으로, 유기 화합물이며, 유기수소실란, 유기수소실록산 또는 그 조합으로서 추가로 정의될 수 있다. 유기규소 화합물의 구조는 선형, 브랜치형, 시클릭 또는 수지성일 수 있다. 비환식 폴리실란 및 폴리실록산에서, 실리콘 결합 수소 원자는 말단(terminal), 현수(pendant) 또는 말단과 현수 위치 양자 모두에 위치될 수 있다. 시클로실란 및 시클로실록산은 통상적으로 3 내지 12 실리콘 원자, 대안적으로, 3 내지 10 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 4 실리콘 원자를 갖는다.
- <43> 유기수소실란은 모노실란, 디실란, 트리실란 또는 폴리실란일 수 있다. R^2 가 주로 알케닐 그룹일 때, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실란의 특정 예는, 디페닐실란(diphenylsilane), 2-클로로에틸실란(2-chloroethylsilane), 비스[(p-디메틸실릴)페닐]에테르(bis[(p-dimethylsilyl)phenyl]ether), 1,4-디메틸디실릴에탄(1,4-dimethyldisilylethane), 1,3,5-트리(디메틸실릴)벤젠 (1,3,5-tris(dimethylsilyl)benzene), 1,3,5-

트리메틸-1,3,4-트리실란(1,3,5-trimethyl-1,3,5-trisilane), 폴리(메틸실릴렌)페닐렌(poly(methylsilylene)phenylene), 및 폴리(메틸실릴렌)메틸렌(poly(methylsilylene)methylene)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. R^2 가 주로 수소일 때, 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실란의 특정 예는 하기의 식을 갖는 실란을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

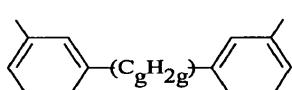
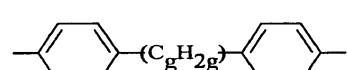
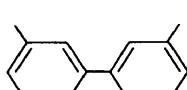
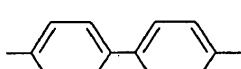
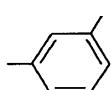
<44> Vi_4Si , $PhSiVi_3$, $MeSiVi_3$, $PhMeSiVi_2$, Ph_2SiVi_2 , 및 $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$

<45> 여기서, Me 는 메틸, Ph 는 페닐이고, Vi 는 비닐이다.

<46> 유기수소실란은 또한 하기의 식을 가질 수 있다.

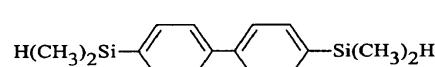
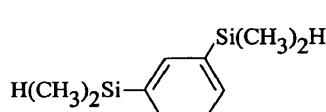
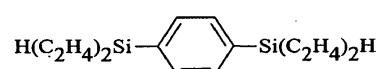
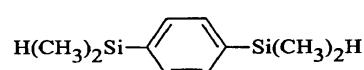
<47> $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ (III)

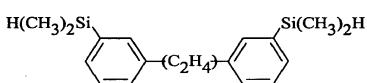
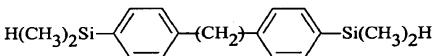
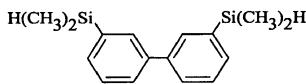
<48> 여기서, R^1 은 위에서 예시 및 설명한 바와 같으며, R^3 은 하기의 구조로부터 선택된 식을 갖는 지방족 불포화체가 없는 하이드로카르빌렌 그룹이다.



<55> 여기서, g 는 1 내지 6이다.

<56> R^1 및 R^3 이 위에서 예시 및 정의된 바와 같을 때, 식(III)을 갖는 유기수소실란의 특정 예는 하기의 구조로부터 선택된 식을 갖는 유기수소실란을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.





<64> 유기수소실란을 준비하는 방법은 본 기술 분야에 알려져 있다. 예로서, 유기수소실란은 알킬 또는 아릴 할라이드와 그리그나드 시약(Grignard reagent)의 반응에 의해 준비될 수 있다. 특히, $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$ 의 식을 갖는 유기수소실란은 대응 그리그나드 시약을 생성하도록 에테르 내에서 마그네슘으로 R^3X_2 의 식을 갖는 아릴 디할라이드를 처리하고, 그후, 그리그나드 시약을 HR^1_2SiCl 의 식을 갖는 클로로실란으로 처리함으로써 준비될 수 있으며, 여기서, R^1 및 R^3 은 위에서 예시 및 정의된 바와 같다.

<65> 유기수소실록산은 디실록산, 트리실록산 또는 폴리실록산일 수 있다. R^2 가 주로 수소일 때 가교결합체(B)로서 사용하기에 적합한 유기실록산의 예는 하기의 식을 갖는 실록산을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

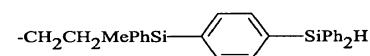
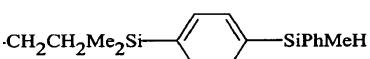
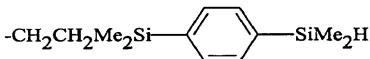
<66> $PhSi(OSiMe_2H)_3$, $Si(OSiMe_2H)_4$, $MeSi(OSiMe_2H)_3$, 및 $Ph_2Si(OSiMe_2H)_2$

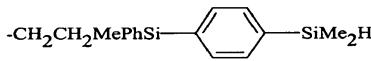
<67> 여기서, Me는 메틸이고 Ph는 폐닐이다.

<68> R^2 가 주로 알케닐 그룹일 때 본 발명의 목적에 적합한 유기수소실록산의 특정한 예는, 1,1,3,3-트리메틸디실록산(1,1,3,3-tetramethyldisiloxane), 1,1,3,3-테트라페닐디실록산(1,1,3,3-tetraphenyldisiloxane), 폐닐트리스(디메틸실록시)실란(phenyltris(dimethylsiloxy)silane), 1,3,5-트리메틸시클로트리실록산(1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane), 트리메틸실록시-말단 폴리(메틸수소실록산)(trimethylsiloxy-terminated poly(methylhydrogensiloxane)), 트리메틸실록시-말단 폴리(디메틸실록산/메틸수소실록산)(trimethylsiloxy-terminated poly(dimethylsiloxy/methylhydrogensiloxane)), 디메틸수소실록시-말단 폴리(메틸수소실록산)(dimethylhydrogensiloxy-terminated poly(methylhydrogensiloxane)) 및 $HMe_2SiO_{1/2}$ 유닛, $Me_3SiO_{1/2}$ 유닛, 및 $SiO_{4/2}$ 유닛을 포함하는 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않으며, 여기서, Me는 메틸이다.

<69> 또한, 유기수소실록산은 유기수소폴리실록산 수지일 수 있다. 유기수소폴리실록산 수지는 통상적으로 $R^4SiO_{3/2}$ 유닛, 즉, T 유닛, 및/또는 $SiO_{4/2}$ 유닛, 즉, Q 유닛을 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 유닛, 즉, M 유닛, 및/또는 $R^4_2SiO_{2/2}$ 유닛, 즉, D 유닛과 조합하여 포함하는 공중합체이며, 여기서, R^1 은 위에서 예시 및 설명한 바와 같다. 예로서, 유기수소폴리실록산 수지는 DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, 또는 MDQ 수지일 수 있다.

<70> R^4 로 표시된 그룹은 적어도 하나의 실리콘 결합 수소 원자를 구비하는 유기실릴알킬 그룹 또는 R^1 이다. R^4 로 표시되는 유기실릴알킬 그룹의 예는 이하의 구조로부터 선택된 식을 갖는 그룹을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.





<74>

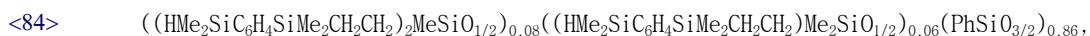
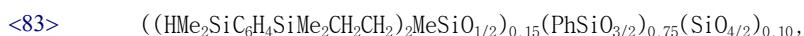
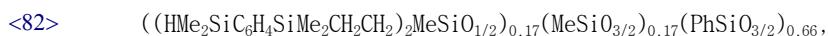
<75> $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Me}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMePhH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiPh}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhC}_n\text{H}_{2n}\text{SiPh}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhC}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiMePhH}$, 및 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiPh(OSiMePhH)}_2$, 여기서, Me는 메틸, Ph는 폐닐이고 하침자 n은 2 내지 10의 값을 갖는다. 통상적으로, 유기수소폴리실록산 수지의 R^4 로 표시된 그룹의 적어도 50몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 80몰%는 적어도 하나의 실리콘 결합 수소 원자를 갖는 유기실릴알킬 그룹이다. 본 명세서에서 사용될 때, R^4 내의 유기실릴알킬 그룹의 몰%는 100으로 승산된 수지 내의 R^4 그룹의 총 몰수에 대한 실리콘 결합 수소 원자를 갖는 유기실릴알킬 그룹의 몰수의 비율로서 정의된다.

<76> 유기수소폴리실록산 수지는 통상적으로 하기의 식을 갖는다.



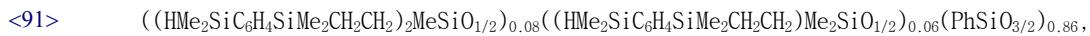
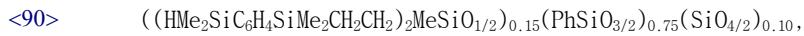
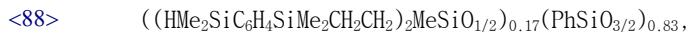
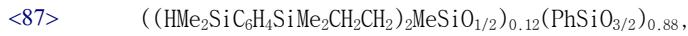
<78> 여기서, R^1 , R^4 , w, x, y, 및 z는 위에서 예시 및 정의된 바와 각각 같다.

<79> 위의 식(IV)으로 표시되는 유기수소폴리실록산 수지의 특정 예는 하기의 식을 갖는 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.



<85> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, C_6H_4 는 파라-페닐렌 그룹(para-phenylene group)을 나타내며, 괄호 외부의 숫자 하침자는 몰 분율을 나타낸다. 이전 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

<86> 유기수소폴리실록산 수지의 특정 예는 이하의 식을 갖는 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.



<92> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, C_6H_4 는 파라-페닐렌 그룹(para-phenylene group)을 나타내며, 괄호 외부의 숫자 하침자는 몰 분율을 나타낸다. 이전 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

<93> 식(IV)을 갖는 유기수소폴리실록산 수지는 (d) 선택적으로 유기 솔벤트와, (c) 하이드로실릴화 촉매의 존재하에 (b) 1,000 미만의 분자량과 분자당 2 내지 4개의 실리콘 결합 수소 원자의 평균치를 갖는 (a) 위에서 식(1)으로 표시된 식 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^2\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ 를 갖는 실리콘 수지와 유기규소 화합물을 포함하며, 여기서, R^1 , R^2 , w, x, y, 및 z는 위에서 예시 및 정의된 바와 각각 같고, 실리콘 수지(a)는 분자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 평균을 가지고, (a) 내의 알케닐 그룹에 대한 (b) 내의 실리콘 결합 수소 원자

의 몰 비율이 1.5 내지 5이다. 실리콘 수지(a)는 하이드로실릴화-경화가능 실리콘 조성물 내의 성분(A)로서 사용되는 특정 실리콘 수지와 같거나 다를 수 있다.

<94> 전술한 바와 같이, 유기규소 화합물(b)은 분자당 2 내지 4개의 실리콘 결합 수소 원자의 평균을 갖는다. 대안적으로, 유기규소 화합물(b)은 분자당 2 내지 3 개의 실리콘 결합 수소 원자의 평균을 갖는다. 또한, 전술한 바와 같이, 유기규소 화합물(b)은 통상적으로, 1,000 미만, 대안적으로, 750 미만, 대안적으로, 500 미만의 분자량을 갖는다. 유기규소 화합물(b)은 R¹을 위해 위에서 예시 및 설명된, 양자 모두 지방족 불포화체가 없는 하이드로카르빌 그룹(hydrocarbyl groups) 및 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹으로부터 선택될 수 있는 실리콘 결합 유기 그룹을 더 포함한다.

<95> 유기규소 화합물(b)은 각각 위에서 상세히 예시 및 정의된, 유기수소실란 또는 유기수소실록산일 수 있다.

<96> 유기규소 화합물(b)은 각각 위에서 설명된 바와 같은, 둘 이상의 다른 유기규소 화합물을 포함하는 혼합물이거나, 단일 유기규소 화합물일 수 있다. 예로서, 유기규소 화합물(B)은 단일 유기수소실란, 두 개의 다른 유기수소실란의 혼합물, 단일 유기수소실록산, 두 개의 다른 유기수소실록산의 혼합물 또는 유기수소실란과 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다. 실리콘 수지(a) 내의 알케닐 그룹에 대한 유기규소 화합물(b) 내의 실리콘 결합 수소 원자의 몰 비율은 통상적으로 1.5 내지 5, 대안적으로, 1.75 내지 3, 대안적으로, 2 내지 2.5이다.

<97> 하이드로실릴화 촉매(c)는 백금 그룹 금속(즉, 백금, 로듐, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴 및 이리듐) 또는 백금 그룹 금속을 포함하는 화합물을 포함하는 잘 알려진 하이드로실릴화 촉매 중 임의의 것일 수 있다. 통상적으로, 백금 그룹 금속은 하이드로실릴화 반응시의 그 높은 활성도에 기초하여 백금이다.

<98> (c)를 위해 적합한 특정 하이드로실릴화 촉매는 하이드로실릴화 촉매를 다루는 부분이 본 명세서에 참조로 통합되어 있는 미국 특허 제 3,419,593호에서 윌링(Willing)에 의해 개시된 클로로플래티닉 산(chloroplatinic acid)과 특정 비닐 함유 유기실록산(vinyl-containing organosiloxanes)의 복합체를 포함한다. 이 유형의 촉매는 클로로플래티닉 산(chloroplatinic acid)과 1,3-디메틸-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(1,3-diethenyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)의 반응 생성물이다.

<99> 하이드로실릴화 촉매는 또한 그 표면 상에 백금 그룹 금속을 갖는 고체 지지부를 포함하는 지지된 하이드로실릴화 촉매일 수 있다. 지지된 촉매는 예로서, 반응 혼합물을 필터링함으로써, 식(IV)으로 표시되는 유기수소폴리실록산으로부터 편리하게 분리될 수 있다. 지지된 촉매의 예는, 탄소 상의 백금(platinum on carbon), 탄소 상의 팔라듐(palladium on carbon), 탄소 상의 루테늄(ruthenium on carbon), 탄소 상의 로듐(rhodium on carbon), 실리카 상의 백금(platinum on silica), 실리카 상의 팔라듐(palladium on silica), 알루미나 상의 백금(platinum on alumina), 알루미나 상의 팔라듐(palladium on alumina), 및 알루미나 상의 루테늄(ruthenium on alumina)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<100> 하이드로실릴화 촉매(c)의 농도는 유기규소 화합물(b)과 실리콘 수지(a)의 부가 반응(addition reaction)을 촉진하기에 충분하다. 통상적으로, 하이드로실릴화 촉매(c)의 농도는 유기규소 화합물(b)과 실리콘 수지(a)의 조합된 중량에 기초하여, 0.1 내지 1000 ppm의 백금 그룹 금속, 대안적으로 1 내지 500 ppm의 백금 그룹 금속, 대안적으로 5 내지 150 ppm의 백금 그룹 금속을 제공하는 것이 충분하다. 반응 속도는 백금 그룹 금속의 0.1 ppm 미만으로 매우 느리다. 1000 ppm을 초과하는 백금 그룹 금속의 사용은 반응 속도의 증가에 어떠한 양호함도 초래하지 않으며, 따라서, 비경제적이다.

<101> 유기 용매(d)는 적어도 하나의 유기 용매를 포함한다. 유기 용매(d)는 본 발명의 방법의 조건하에서 실리콘 수지(a), 유기규소 화합물(b) 또는 결과적인 유기수소폴리실록산 수지와 반응하지 않으며 성분(a), (b) 및 유기수소폴리실록산 수지와 섞일 수 있는 임의의 아프로티크 또는 다이플라 아프로티크 유기 용매일 수 있다.

<102> 본 발명의 목적을 위해 적합한 유기 용매(d)의 예는, 펜탄(n-pentane), 헥산(hexane), n-헵탄(n-heptane), 이소옥탄(isooctane) 및 도데칸(dodecane) 같은 포화 지방족 탄화수소(saturated aliphatic hydrocarbons)과; 시클로펜탄(cyclopentane) 및 시클로헥산(cyclohexane) 같은 시클로알리페틱 탄화수소(cycloaliphatic hydrocarbons)과; 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylenes) 및 메시틸렌(mesitylene) 같은 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbons)과; 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran(THF)) 및 디옥산(dioxane) 같은 사이클릭 에테르(cyclic ethers)와; 메틸 이소부틸 케톤(methyl isobutyl ketone(MIBK)) 같은 케톤(ketones)과; 트리클로로에탄(trichloroethane) 같은 할로겐화 방향족 탄화수소(halogenated aromatics)과; 브로모벤젠(bromobenzene) 및 클로로벤젠(chlorobenzene) 같은 할로겐화 방향족 탄화수소(halogenated aromatic hydrocarbons)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 유기 용매(d)는 각각 상술한 바와 같이 둘 이상의 서로 다른 유기 용매를 포함하는 혼

합물이거나 단일 유기 용매일 수 있다. 유기 용매(d)의 농도는 반응 혼합물의 총 중량에 기초하여, 통상적으로 0 내지 99%(w/w), 대안적으로 30 내지 80%(w/w), 대안적으로 45 내지 60%(w/w)이다.

<103> 식(IV)으로 표시되는 유기수소실록산 수지를 형성하기 위한 반응은 하이드로실릴화 반응을 위해 적합한 임의의 표준 반응기 내에서 수행될 수 있다. 적절한 반응기는 유리 및 테플론-라이닝된 유리 반응기를 포함한다. 통상적으로, 반응기는 휘젓는 것(stirring) 같은 교반 수단을 구비한다. 또한, 통상적으로, 반응은 습기가 없는 질소 또는 아르곤 같은 불활성 분위기에서 수행된다.

<104> 실리콘 수지(a), 유기규소 화합물(b), 하이드로실릴화 촉매(c) 및 선택적으로, 유기 용매(d)는 임의의 순서로 조합될 수 있다. 통상적으로, 유기규소 화합물(b)과 하이드로실릴화 촉매(c)가 실리콘 수지(a) 및 선택적으로 유기 용매(d)의 도입 이전에 조합된다. 반응은 통상적으로, 0 내지 150°C의 온도, 대안적으로, 실온(~23±2°C) 내지 115°C의 온도에서 수행된다. 온도가 0°C 미만일 때, 반응 속도는 통상적으로 매우 느린다. 반응 시간은 실리콘 수지(a) 및 유기규소 화합물(b)의 구조와 온도 같은 몇 가지 인자에 의존한다. 반응 시간은 통상적으로 실온(~23±2°C) 내지 150°C의 온도에서 1 내지 24 시간이다. 최적의 반응 시간은 일상적 실험에 의해 결정될 수 있다.

<105> 식(IV)으로 표시되는 유기수소실록산 수지는 격리나 정화 없이 사용될 수 있거나, 종래의 증발법에 의해 유기 용매(d)의 대부분으로부터 분리될 수 있다. 예로서, 반응 혼합물은 감소된 압력하에서 가열될 수 있다. 또한, 상술한 바와 같이 하이드로실릴화 촉매(c)가 지지된 촉매일 때, 유기수소폴리실록산 수지는 반응 혼합물을 필터링함으로써, 하이드로실릴화 촉매(c)로부터 쉽게 분리될 수 있다. 그러나, 하이드로실릴화 촉매는 유기수소폴리실록산 수지와 함께 혼합된 상태로 남아 있을 수 있으며 하이드로실릴화 촉매(C)로서 사용될 수 있다.

<106> 가교결합제(B)는 단일 유기규소 화합물 또는 각각 상술된 바와 같은 둘 이상의 다른 유기규소 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예로서, 가교결합제(B)는 단일 유기수소실란, 두 개의 다른 유기수소실란, 단일 유기수소실록산, 두 개의 다른 유기수소실록산 또는 유기수소실란과 유기수소실록산의 혼합물일 수 있다. 특히, 가교결합제(B)는 가교결합제(B)의 총 중량에 기초하여, 적어도 0.5%(w/w), 대안적으로, 적어도 50%(w/w), 대안적으로 적어도 75%(w/w)의 양으로 식(IV)을 갖는 유기수소폴리실록산 수지를 포함하는 혼합물일 수 있으며, 가교결합제(B)는 상기 유기수소폴리실록산 수지와는 다른 유기수소폴리실록산 및/또는 유기수소실란을 더 포함한다.

<107> 가교결합제(B)의 농도는 실리콘 수지(A)를 경화(가교결합)시키기에 충분하다. 정확한 가교결합제(B)의 양은 원하는 경화 정도에 의존한다. 가교결합제(B)의 농도는 통상적으로 실리콘 수지(A) 내의 알케닐 그룹의 몰 당 0.4 내지 2 몰의 실리콘 결합 수소 원자, 대안적으로 0.8 내지 1.5 몰의 실리콘 결합 수소 원자, 대안적으로, 0.9 내지 1.1 몰의 실리콘 결합 수소 원자를 제공하기에 충분하다.

<108> 하이드로실릴화 촉매(C)는 실리콘 수지(A)와 가교결합제(B)의 반응을 촉진하는 적어도 하나의 하이드로실릴화 촉매를 포함한다. 일 실시예에서, 하이드로실릴화 촉매(C)는 유기수소폴리실록산 수지를 제조하기 위해 상술된 하이드로실릴화 촉매(c)와 동일할 수 있다. 부가적으로, 하이드로실릴화 촉매(C)는 또한 열가소성 수지 내에 캡슐화된 백금 그룹 금속을 포함하는 마이크로캡슐화된 백금 그룹 금속 함유 촉매일 수 있다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물은 일상적 조건하에서 통상적으로 수개월 기상의 긴 기간 동안 안정하지만, 열가소성 수지(들)의 용융 또는 연화점을 초과한 온도에서 비교적 급속히 경화한다. 마이크로캡슐화된 하이드로실릴화 촉매 및 그 준비 방법은 미국 특허 제 4,766,176호와 거기에 언급된 참조문헌 및 미국 특허 제 5,017,654호에 예시된 바와 같이 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 하이드로실릴화 촉매(C)는 구조, 형태, 백금 그룹 금속, 복합 리간드(complexing ligand) 및 열가소성 수지 같은 적어도 하나의 특성이 다른 둘 이상의 다른 촉매를 포함하는 혼합물 또는 단일 촉매일 수 있다.

<109> 다른 실시예에서, 하이드로실릴화 촉매(C)는 적어도 하나의 광활성화 하이드로실릴화 촉매일 수 있다. 광활성화 하이드로실릴화 촉매는 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 대한 노출시, 가교결합제(B)와 실리콘 수지(A)의 하이드로실릴화를 촉진할 수 있는 임의의 하이드로실릴화 촉매일 수 있다. 광활성화 하이드로실릴화 촉매는 백금 그룹 금속 또는 백금 그룹 금속을 포함하는 잘 알려진 하이드로실릴화 촉매 중 임의의 것일 수 있다. 백금 그룹 금속은 백금, 로듐, 루테늄, 팔라듐, 오스뮴 및 인듐을 포함한다. 통상적으로, 백금 그룹 금속은 하이드로실릴화 반응시의 그 높은 활성도에 기초하여 백금이다. 본 발명의 실리콘 조성물에 사용하기 위한 특정 광활성화 하이드로실릴화 촉매의 적합성은 일상적 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

<110> 본 발명의 목적을 위해 적합한 광활성화 하이드로실릴화 촉매의 특정 예는, 백금(II) 비스(2,4-펜탄디오에이트)(platinum(II) bis(2,4-pentanedioate)), 백금(II) 비스(2,4-헥산디오에이트)(platinum(II) bis(2,4-

hexanedioate)), 백금(II) 비스(2,4-헵탄디오에이트)(platinum(II) bis(2,4-heptanedioate)), 백금(II) 비스(1-페닐-1,3-부탄디오에이트)(platinum(II) bis(1-phenyl-1,3-butanedioate), 백금(II) 비스(1,3-디페닐-1,3-프로판디오에이트)(platinum(II) bis(1,3-diphenyl-1,3-propanedioate)), 백금(II) 비스(1,1,1,5,5,5-헥사플루오로-2,4-펜탄디오에이트)(platinum(II) bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedioate)) 같은 백금(II) β -디케토네이트 복합체(platinum(II) β -diketonate complexes)와; (Cp)트리메틸플래티넘((Cp)trimethylplatinum), (CP)에틸디메틸플래티넘((Cp)ethyltrimethylplatinum), (Cp)트리에틸플래티넘((Cp)triethylplatinum), (클로로-Cp)트리메틸플래티넘((chloro-Cp)trimethylplatinum), 및 (트리메틸실릴-Cp)트리메틸플래티넘((trimethylsilyl-Cp)trimethylplatinum) 같은 (η -시클로펜타디에닐)트리알킬플래티넘 복합체((η -cyclopentadienyl)trialkylplatinum complexes)와(여기서 Cp는 시클로펜타디에닐을 나타냄); Pt[C₆H₅NNNOCH₃]₄, Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-H₃COC₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₄, 1,5-시클로옥타디엔.Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂, 1,5-시클로옥타디엔.Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOCH₃]₂, [(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOCH₃]₂, 및 Pd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₂ 같은 트리아젠 산화물-천이 금속 복합체(triazene oxide-transition metal complexes)와(여기서, x는 1, 3, 5, 11, 또는 17); (η ⁴-1,5-시클로옥타디에닐)디페닐플래티넘((η ⁴-1,5-cyclooctadienyl)diphenylplatinum), (η ⁴-1,3,5,7-시클로옥타테트라에닐)디페닐플래티넘((η ⁴-1,3,5,7-cyclooctatetraenyl)diphenylplatinum), (η ⁴-2,5-노르보라디에닐)디페닐플래티넘((η ⁴-2,5-norboradienyl)diphenylplatinum), (η ⁴-1,5-시클로옥타디에닐)비스-(4-디메틸아미노페닐)플래티넘((η ⁴-1,5-cyclooctadienyl)bis-(4-dimethylaminophenyl)platinum), (η ⁴-1,5-시클로옥타디에닐)-비스-(4-아세틸페닐)플래티넘((η ⁴-1,5-cyclooctadienyl)bis-(4-acetylphenyl)platinum), 및 (η ⁴-1,5-시클로옥타디에닐)-비스-(4-트리플루오로메틸페닐)플래티넘((η ⁴-1,5-cyclooctadienyl)bis-(4-trifluormethylphenyl)platinum) 같은 (η -디올레핀)(σ -아릴)플래티넘 복합체((η -diolefin)(σ -aryl)platinum complexes)를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 통상적으로 광활성화 하이드로실릴화 촉매는 Pt(II) β -디케토네이트 복합체이고, 보다 통상적으로 촉매는 백금(II) 비스(2,4-펜탄디오에이트)이다. 하이드로실릴화 촉매(C)는 단일 광활성화 하이드로실릴화 촉매 또는 둘 이상의 다른 광활성화 하이드로실릴화 촉매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<111>

광활성화 하이드로실릴화 촉매를 준비하는 방법은 본 기술 분야에 잘 알려져 있다. 예로서, 백금(II) β -디케토네이트를 준비하는 방법은 구오(Guo) 등에 의해 보고되어 있다(Chemistry of Materials, 1998, 10, 531-536). (η -시클로펜타디에닐)-트리알킬플래티넘 복합체를 준비하는 방법은 미국 특허 제 4,510,094호에 개시되어 있다. 트라아젠 산화물-천이 금속 복합체를 준비하는 방법은 미국 특허 제 5,496,961호에 개시되어 있다. (η -디올레핀)(σ -아릴)플래티넘 복합체를 준비하는 방법은 미국 특허 제 4,530,879에서 고려되었다.

<112>

하이드로실릴화 촉매(C)의 농도는 실리콘 수지(A) 및 가교결합제(B)의 부가 반응을 촉진하기에 충분하다. 하이드로실릴화 촉매(C)의 농도는 실리콘 수지(A) 및 가교결합제(B)의 조합된 중량에 기초하여 통상적으로 0.1 내지 1000 ppm의 백금 그룹 금속, 대안적으로, 0.5 내지 100 ppm의 백금 그룹 금속, 대안적으로, 1 내지 25 ppm의 백금 그룹 금속을 제공하기에 충분하다.

<113>

선택적으로, 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물은 (D) (i) R¹R²SiO(R²SiO)_aSiR²R¹ 및 (ii) R⁵R¹SiO(R¹R⁵SiO)_bSiR¹R⁵의 그룹으로부터 선택된 식을 가지는 실리콘 고무를 더 포함하며, 여기서, R¹ 및 R²는 위에서 예시 및 설명한 바와 같고, R⁵는 R¹ 또는 -H이고, 하첨자 a 및 b는 각각 1 내지 4, 대안적으로 2 내지 4, 대안적으로 2 내지 3의 값을 가지며, w, x, y, 및 z는 또한 위에서 예시 및 정의된 바와 같으며, 이는 실리콘 수지 및 실리콘 고무(D)(i)가 각각 분자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 평균을 가지고, 실리콘 고무(D)(ii)가 분자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 수소 원자의 평균을 가지며, 실리콘 수지(A) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D) 내의 실리콘 결합 수소 원자 또는 실리콘 결합 알케닐 그룹의 몰 비율이 0.01 내지 0.5일 때의 경우이다.

<114>

성분(D)(i)로서 사용하기에 적합한 실리콘 고무의 특정 예는 하기의 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<115>

ViMe₂SiO(Me₂SiO)_aSiMe₂Vi, ViMe₂SiO(Ph₂SiO)_aSiMe₂Vi, 및 ViMe₂SiO(PhMeSiO)_aSiMe₂Vi,

- <116> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 phenyl이고, Vi는 비닐이며, 하첨자 a는 1 내지 4의 값을 갖는다. 실리콘 고무(D)(i)는 단일 실리콘 고무이거나, (D)(i)를 위한 식을 충족시키는 둘 이상의 다른 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <117> 실리콘 고무(D)(ii)로서 적합한 실리콘 고무의 특정 예는 하기의 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- <118> $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$, $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{PhMeSiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$, 및 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_2\text{H}$,
- <119> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 하첨자 b는 1 내지 4의 값을 갖는다. 성분(D)(ii)는 단일 실리콘 고무이거나, (D)(ii)를 위한 식을 각각 충족시키는 둘 이상의 다른 실리콘 고무를 포함하는 혼합물일 수 있다.
- <120> 실리콘 수지(A) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 실리콘 결합 수소 원자의 몰 비율은 통상적으로 0.01 내지 0.5, 대안적으로, 0.05 내지 0.4, 대안적으로 0.1 내지 0.3이다.
- <121> 실리콘 고무(D)가 (D)(i)일 때, 가교결합제(B)의 농도는 실리콘 수지(A)와 실리콘 고무(D)(i) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 몰 수의 합에 대한 가교결합제(B) 내의 실리콘 결합 수소 원자의 몰 수의 비율이 통상적으로 0.4 내지 2, 대안적으로 0.8 내지 1.5, 대안적으로 0.9 내지 1.1이 되도록 이루어진다. 또한, 실리콘 고무(D)가 (D)(ii)일 때, 가교결합제(B)의 농도는 실리콘 고무(A) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 몰 수에 대한 실리콘 고무(D)(ii)와 가교결합제(B) 내의 실리콘 결합 수소 원자의 몰 수의 합의 비율이 통상적으로 0.4 내지 2, 대안적으로 0.8 내지 1.5, 대안적으로 0.9 내지 1.1이 되도록 이루어진다.
- <122> 실리콘 결합 알케닐 그룹 또는 실리콘 결합 수소 원자를 포함하는 실리콘 고무의 준비 방법은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 이들 화합물 중 다수가 상업적으로 입수할 수 있다.
- <123> 본 발명의 다른 실시예에서, 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물은 (A¹) 실리콘 수지(A)와 하기의 식을 갖는 고무로부터 선택된 적어도 하나의 실리콘 고무(D)(iii)를 반응시킴으로써 준비된 고무 변형 실리콘 수지를 포함한다.
- <124> $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_c\text{SiR}^1_2\text{R}^5$, 및 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}(\text{R}^2\text{SiO})_d\text{SiR}^2_2\text{R}^1$
- <125> 여기서, R¹ 및 R⁵는 위에서 예시 및 정의된 바와 같고, 하이드로실릴화 촉매(c) 및 선택적으로 유기 용매의 존재 시 c 및 d는 각각 4 내지 1000, 대안적으로 10 내지 500, 대안적으로 10 내지 50의 값을 가지며, 이는 실리콘 수지(A)가 몰당 적어도 두 개의 실리콘 결합 알케닐 그룹의 평균을 가지고, 실리콘 고무(D)(iii)가 몰당 적어도 두 개의 실리콘 결합 수소 원자의 평균을 가지며, 실리콘 수지(A) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D)(iii) 내의 실리콘 결합 수소 원자의 몰 비율이 0.01 내지 0.5인 경우이다. "적어도 하나의 실리콘 고무"는 식으로 표시된 고무 중 단 하나만이 (D)(iii)를 위해 필수적이며, 이 식에 의해 표시된 고무의 조합이 사용될 수 있다는 것을 의미한다. 유기 용매가 존재할 때, 고무 변형 실리콘 수지(A¹)는 유기 용매 내에 섞일 수 있으며 침전물 또는 현탁체를 형성하지 않는다.
- <126> 실리콘 수지(A), 실리콘 고무(D)(iii), 하이드로실릴화 촉매(c) 및 유기 용매는 임의의 순서로 조합될 수 있다. 통상적으로 하이드로실릴화 촉매(c)의 도입 이전에 실리콘 수지(A)와 실리콘 고무(D)(iii)와 유기 용매가 조합된다.
- <127> 반응은 통상적으로 실온(~23±2°C) 내지 150°C, 대안적으로 실온 내지 100°C의 온도에서 수행된다. 반응 시간은 실리콘 수지(A) 및 실리콘 고무(D)(iii)의 구조 및 온도를 포함하는 다수의 인자에 의존한다. 성분은 통상적으로 하이드로실릴화 반응을 완료하기 위해 충분한 기간 동안 반응이 허용된다. 이는 성분이 통상적으로 FTIR 분광계에 의하여 결정될 때, 실리콘 고무(D)(iii) 내에 원래 존재하는 실리콘 결합 수소 원자의 적어도 95%, 대안적으로, 적어도 98%, 대안적으로 적어도 99%가 소비될 때까지 반응이 허용된다는 것을 의미한다. 반응 시간은 통상적으로 실온(~23±2°C) 내지 100°C의 온도에서 0.5 내지 24 시간이다. 최적의 반응 시간은 일상적 실험에 의해 결정될 수 있다.
- <128> 실리콘 수지(A) 내의 실리콘 결합 알케닐 그룹에 대한 실리콘 고무(D)(iii) 내의 실리콘 결합 수소 원자의 몰 비율은 통상적으로 0.01 내지 0.5, 대안적으로 0.05 내지 0.4, 대안적으로 0.1 내지 0.3이다.

- <129> 하이드로실릴화 촉매(c)의 농도는 실리콘 고무(D)(iii)와 실리콘 수지(A)의 부가 반응을 촉진하기에 충분하다. 통상적으로, 하이드로실릴화 촉매(c)의 농도는 수지 및 고무의 조합된 중량에 기초하여 0.1 내지 1000 ppm의 백금 그룹 금속을 제공하기에 충분하다.
- <130> 유기 용매의 농도는 반응 혼합물의 총 중량에 기초하여 통상적으로 0 내지 95%(w/w), 대안적으로 10 내지 75%(w/w), 대안적으로 40 내지 60%(w/w)이다.
- <131> 고무 변형 실리콘 수지(A¹)는 격리 또는 정화 없이 사용될 수 있거나, 고무 변형 실리콘 수지(A¹)는 종래의 증발법에 의해 용매의 대부분으로부터 분리될 수 있다. 예로서, 반응 혼합물은 감소된 압력하에 가열될 수 있다. 또한, 하이드로실릴화 촉매(c)가 상술된 바와 같이 지지된 촉매일 때, 고무 변형 실리콘 수지(A¹)는 반응 혼합물을 필터링함으로써 하이드로실릴화 촉매(c)로부터 쉽게 분리될 수 있다. 그러나, 고무 변형 실리콘 수지(A¹)가 고무 변형 실리콘 수지(A¹)를 제조하기 위해 사용된 하이드로실릴화 촉매(c)로부터 분리되지 않을 때, 하이드로실릴화 촉매(c)는 하이드로실릴화 촉매(C)로서 사용될 수 있다.
- <132> 본 발명의 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물은 본 기술 분야에 공지된 바와 같이 부가적인 성분을 포함할 수 있다. 부가적 성분의 예는, 3-메틸-3-펜텐-1-인(3-methyl-3-penten-1-yne), 3,5-디메틸-3-헥센-1-인(3,5-dimethyl-3-hexen-1-yne), 3,5-디메틸-1-헥신-3-올(3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol), 1-에티닐-1-시클로헥사놀(1-ethynyl-1-cyclohexanol), 2-페닐-3-부탄-2-올(2-phenyl-3-butyne), 비닐시클로실록산(vinylcyclosiloxanes), 및 트리페닐포스핀(triphenylphosphine) 같은 하이드로실릴화 촉매 개시제와; 미국 특허 제 4,087,585호 및 제 5,194,649에서 고려된 접착 촉진제 같은 접착 촉진제와; 염료와; 항산화제와; 열 안정화제; UV 안정화제; 발화 지연제(flame retardants)와; 유동 제어 첨가제와; 유기 용매 및 반응 희석제 같은 희석제를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- <133> 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물에 대한 대안으로서, 농축 경화가능 실리콘 조성물도 본 발명의 실리콘 조성물을 위해 적합하다.
- <134> 농축 경화가능 실리콘 조성물은 통상적으로 실리콘 결합 수소 원자, 실리콘 결합 하이드록시 그룹 또는 실리콘 결합 가수분해가능 그룹을 갖는 실리콘 수지(A²), 선택적으로 실리콘 결합 가수분해가능 그룹을 갖는 가교결합제(B¹) 및 선택적으로 농축 촉매(C¹)를 포함한다. 농축 경화가능 실리콘 수지(A²)는 통상적으로 R¹SiO_{3/2} 유닛, 즉, T 유닛, 및/또는 SiO_{4/2} 유닛, 즉, Q 유닛을 R¹R⁶₂SiO_{1/2} 유닛, 즉, M 유닛, 및/또는 R⁶SiO_{2/2} 유닛, 즉, D 유닛과 조합하여 포함하는 공중합체이며, 여기서, R¹은 상술되었고, R⁶는 R¹, -H, -OH 또는 가수분해가능 그룹이다. 예로서, 실리콘 수지는 DT 수지, MT 수지, MDT 수지, DTQ 수지, MDTQ 수지, DQ 수지, MQ 수지, DTQ 수지, MTQ 수지, 또는 MDQ 수지일 수 있다.
- <135> 일 실시예에 따르면, 실리콘 수지(A²)는 하기의 식을 갖는다.
- <136> (R¹R⁶₂SiO_{1/2})_w·(R⁶₂SiO_{2/2})_x·(R⁶SiO_{3/2})_y·(SiO_{4/2})_z (V)
- <137> 여기서, R¹ 및 R⁶는 위에서 설명 및 정의되었고, w'는 0 내지 0.8, 대안적으로, 0.02 내지 0.75, 대안적으로 0.05 내지 0.3이고, x'는 0 내지 0.95, 대안적으로 0.05 내지 0.8, 대안적으로 0.1 내지 0.3이고, y'는 0 내지 1, 대안적으로 0.25 내지 0.8, 대안적으로 0.5 내지 0.8이며, z'는 0 내지 0.99, 대안적으로 0.2 내지 0.8, 대안적으로 0.4 내지 0.6이다. 실리콘 수지(A²)는 분자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹 또는 가수분해가능 그룹의 평균을 갖는다. 여기서 사용될 때, 용어 "가수분해가능 그룹"은 실리콘 결합 그룹이 실라놀(Si-OH) 그룹을 형성하도록 수 분, 예로서, 30분 내에 실온(~23±2°C) 내지 100°C의 임의의 온도에서 촉매의 부재 상태로 물과 반응한다는 것을 의미한다. R⁶로 표시되는 가수분해가능 그룹의 예는 -C1, -Br, -OR⁷, -OCH₂CH₂OR⁷, CH₃C(=O)O-, Et(Me)C=N-O-, CH₃C(=O)N(CH₃)-, 및 -ONH₂를 포함하지만 이에 한정되지는 않으며, 여기서, R⁷은 C₁ 내지 C₈ 하이드로카르빌 또는 C₁ 내지 C₈ 할로겐 치환 하이드로카르빌이다.
- <138> R⁷로 표시된 하이드로카르빌 또는 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹은 통상적으로 1 내지 8 탄소 원자, 대안적으

로 3 내지 6 탄소 원자를 갖는다. 적어도 3 개의 탄소 원자를 포함하는 비환식 하이드로카르빌 및 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹은 브렌치식 또는 비브렌치식 구조를 가질 수 있다. R^7 에 의해 표시되는 하이드로카르빌 그룹의 예는, 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 1-메틸에틸(1-methylethyl), 부틸(butyl), 1-메틸프로필(1-methylpropyl), 2-메틸프로필(2-methylpropyl), 1,1-디메틸에틸(1,1-dimethylethyl), 펜틸(pentyl), 1-메틸부틸(1-methylbutyl), 1-에틸프로필(1-ethylpropyl), 2-메틸부틸(2-methylbutyl), 3-메틸부틸(3-methylbutyl), 1,2-디메틸프로필(1,2-dimethylpropyl), 2,2-디메틸프로필(2,2-dimethylpropyl), 헥실(hexyl), 헵틸/heptyl 및 옥틸(octyl) 같은 비브렌치식 또는 브렌치식 알킬과; 시클로헵틸(cyclopentyl), 시클로헥실(cyclohexyl) 및 메틸시클로헥실(methylcyclohexyl) 같은 시클로알킬(cycloalkyl)과; 페닐(phenyl)과; 톨릴(tolyl) 및 자일릴(xylyl) 같은 알카릴(alkaryl)과; 벤질(benzyl) 및 폐네틸(phenethyl) 같은 아랄킬(aralkyl)과; 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 및 프로페닐(propenyl) 같은 알케닐(alkenyl)과; 스티릴(styryl) 같은 아릴 알케닐(arylalkenyl)과; 에티닐(ethynyl) 및 프로피닐(propynyl) 같은 알키닐(alkynyl)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. R^7 로 표시된 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹의 예는 3,3,3-트리플루오로프로필(3,3,3-trifluoropropyl), 3-클로로프로필(3-chloropropyl), 클로로페닐(chlorophenyl) 및 디클로로페닐(dichlorophenyl)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<139> 실리콘 수지(A^2) 내의 그룹 R^6 의 적어도 1몰%, 대안적으로 적어도 5몰%, 대안적으로 적어도 10몰%는 수소, 하이드록시 또는 가수분해가능 그룹이다. 여기서 사용될 때, R^6 내의 그룹의 몰%는 100으로 승산된 실리콘 수지(A^2) 내의 R^6 그룹의 총 몰 수에 대한 실리콘 수지(A^2) 내의 실리콘 결합 그룹의 몰 수의 비율로서 정의된다.

<140> 실리콘 수지(A^2)로부터 형성된 경화된 실리콘 수지의 특정 예는 하기의 식을 갖는 경화된 실리콘 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<141> $(MeSiO_{3/2})_{0.9}(Me(O)SiO_{2/2})_{0.1}, (PhSiO_{3/2})_{0.7}(Ph(MeO)SiO_{2/2})_{0.3}, (Me_3SiO_{1/2})_{0.8}(SiO_{4/2})_{0.15}(HOSiO_{3/2})_{0.05}, (MeSiO_{3/2})_{0.67}(PhSiO_{3/2})_{0.23}(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.1}, (MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.24}(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.16}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}, (PhSiO_{3/2})_{0.3}(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.4}(Me(O)SiO_{2/2})_{0.05}(PhSiO_{3/2})_{0.1}, (PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 및 $(PhSiO_{3/2})_{0.3}(Ph(MeO)SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.5}.$

<142> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 팔호 외부의 수치 하첨자는 몰 분율을 나타내며, 하첨자 n은 실리콘 수지가 통상적으로 500 내지 50,000의 수-평균 몰 분자량을 갖도록하는 값을 갖는다. 앞의 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

<143> 상술한 바와 같이, 식(V)으로 표시된 실리콘 수지(A^2)는 통상적으로 500 내지 50,000의 수-평균 분자량(M_n)을 갖는다. 대안적으로, 실리콘 수지(A^2)는 적어도 300, 대안적으로, 1,000 내지 3,000의 M_n 을 가질 수 있으며, 여기서, 분자량은 저 각도 레이저광 산란 검출기 또는 굴절 지수 검출기와 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 젤 침투 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<144> 25°C에서의 실리콘 수지(A^2)의 점도는 통상적으로, 0.01 Pa · s 내지 고체, 대안적으로, 0.1 내지 100,000 Pa · s, 대안적으로 1 내지 1,000 Pa · s이다.

<145> 제 2 실시예에서, $R^6SiO_{3/2}$ 유닛 및 $SiO_{4/2}$ 유닛의 합이 0 보다 크다는 조건과, 제 2 실시예의 실리콘 수지(A^2)가 분자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 수소 원자, 적어도 두 개의 실리콘 결합 하이드록시 그룹 또는 적어도 두 개의 실리콘 결합 가수분해가능 그룹을 포함한다는 추가 조건하에서, 실리콘 수지(A^2)는 전술한 바와 동일한 식(V)을 가질 수 있지만, 하첨자 및 z를 위한 다른 값을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 제 2 실시예의 실리콘 수지(A^2)를 위해, w' , y' , R^1 , 및 R^6 는 상술한 바와 동일하게 남아있지만, x' 는 통상적으로 0 내지 0.6, 대안적으로 0 내지 0.45, 대안적으로 0 내지 0.25의 값을 가질 수 있고, z' 는 통상적으로 0 내지 0.35, 대안적으로 0 내지 0.25, 대안적으로 0 내지 0.15의 값을 가질 수 있으며, $y'+z'$ 의 합은 0 보다 크고, 통상적으로 0.2 내지 0.99, 대안적으로 0.5 내지 0.95, 대안적으로 0.65 내지 0.9이다. 또한, $w'+x'$ 는 0일 수 있지만, 통상적으로

0.01 내지 0.80, 대안적으로 0.05 내지 0.5, 대안적으로 0.1 내지 0.35이다. 통상적으로, 제 2 실시예의 실리콘 수지(A^2) 내의 R^6 그룹의 1몰% 내지 30몰%, 대안적으로 1 내지 15몰%는 수소, 하이드록시 또는 가수분해가능 그룹이다.

<146> 제 2 실시예의 농축 경화가능 실리콘 수지(A^2)의 예는 이하의 식을 갖는 실리콘 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<147> $(Me(MeO)Si_{2/2})_x \cdot (MeSiO_{3/2})_y \cdot$, $(Ph(HO)SiO_{2/2})_x \cdot (PhSiO_{3/2})_y \cdot$, $(Me_3SiO_{1/2})_w \cdot (CH_3COOSiO_{3/2})_y \cdot (SiO_{4/2})_z \cdot$,
 $(Ph(MeO)SiO_{2/2})_x \cdot (MeSiO_{3/2})_y \cdot (PhSiO_{3/2})_y \cdot$, $(Ph(MeO)(HO)SiO_{1/2})_w \cdot (MeSiO_{3/2})_y \cdot (PhSiO_{3/2})_y \cdot (Ph_2SiO_{2/2})_x \cdot (PhMeSiO_{2/2})_x \cdot$,
 $(PhMe(MeO)SiO_{1/2})_w \cdot (Ph(HO)SiO_{2/2})_x \cdot (MeSiO_{3/2})_y \cdot (PhSiO_{3/2})_y \cdot (PhMeSiO_{2/2})_x \cdot$, 및
 $(Ph(HO)SiO_{2/2})_x \cdot (PhSiO_{3/2})_y \cdot (MeSiO_{3/2})_y \cdot (PhMeSiO_{2/2})_x \cdot$

<148> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, w', x', y', 및 z'는 위에서 정의된 바와 같고, 하첨자 y'는 실리콘 수지가 500 내지 50,000의 수-평균 분자량을 갖게 하는 값을 갖는다. 앞의 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하는 것으로 이해되지 않아야 한다.

<149> 제 2 실시예의 농축 경화가능 실리콘 수지(A^2)의 특정 예는 하기의 식을 갖는 실리콘 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<150> $(Me(MeO)Si_{2/2})_{0.05} (Me_3SiO_{1/2})_{0.75} (SiO_{4/2})_{0.2} \cdot$, $(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.09} (MeSiO_{3/2})_{0.67} (PhSiO_{3/2})_{0.24} \cdot$,
 $(Ph(MeO)SiO_{2/2})_{0.05} (MeSiO_{3/2})_{0.45} (PhSiO_{3/2})_{0.35} (Ph_2SiO_{2/2})_{0.1} (PhMeSiO_{2/2})_{0.05} \cdot$,
 $(PhMe(MeO)SiO_{1/2})_{0.02} (PhSiO_{3/2})_{0.4} (MeSiO_{3/2})_{0.45} (PhSiO_{3/2})_{0.1} (PhMeSiO_{2/2})_{0.03} \cdot$, 및
 $(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.04} (PhMe(MeO)SiO_{1/2})_{0.03} (PhSiO_{3/2})_{0.36} (MeSiO_{3/2})_{0.1} (PhMeSiO_{2/2})_{0.47} \cdot$

<151> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, 괄호 외부의 수치 하첨자는 몰 분율을 나타낸다. 이전 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

<152> 상술한 바와 같이, 제 2 실시예의 농축 경화가능 실리콘 수지(A^2)는 통상적으로, 500 내지 50,000의 수-평균 분자량(Mn)을 갖는다. 대안적으로, 농축 경화가능 실리콘 수지(A)는 500 내지 10,000, 대안적으로, 800 내지 3,000의 Mn을 가질 수 있으며, 여기서, 분자량은 굴절 지수 검출기 및 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 젤 침투 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<153> 25°C에서, 제 2 실시예의 농축 경화가능 실리콘 수지(A^2)의 점도는 0.01 Pa · s 내지 고체, 대안적으로 0.1 내지 10,000 Pa · s, 대안적으로 1 내지 100Pa · s이다. 식(V)으로 표시된 농축 경화가능 실리콘 수지는 ^{29}Si NMR에 의해 결정될 때 통상적으로 20%(w/w) 미만, 대안적으로 10%(w/w) 미만, 대안적으로 2%(w/w) 미만의 실리콘 결합 하이드록시 그룹을 포함한다.

<154> 식(V)으로 표시된 실리콘 수지(A^2)를 준비하는 방법은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 이들 수지 중 다수가 상업적으로 입수할 수 있다. 식(V)으로 표시된 실리콘 수지(A^2)는 통상적으로 톨루엔 같은 유기 용매 내에서 클로로실란 전구체의 적절한 혼합물을 동시에 가수분해함으로써 준비된다.

<155> 예로서, $R^1R^6_2SiO_{1/2}$ 유닛 및 $R^6SiO_{3/2}$ 유닛을 포함하는 실리콘 수지는 식 $R^1R^6_2SiCl$ 을 갖는 제 1 화합물과 식 R^6SiCl_3 을 갖는 제 2 화합물을 톨루엔 내에서 동시에 가수분해함으로써 준비될 수 있으며, 여기서, R^1 및 R^6 는 위에서 예시 및 정의되었다. 동시에 가수분해 프로세스는 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물에 관하여 상술되었다. 동시에 가수분해된 반응제는 가교결합가능한 그룹의 양 및 점도를 제어하기 위해 원하는 수준으로 추가로 "형상화(bodied)"될 수 있다.

<156> 필요시, 식(V)으로 표시된 실리콘 수지(A^2)는 실리콘 결합 하이드록시 그룹의 함량을 감소시키도록 유기 용매 내에서 농축 촉매로 추가 처리될 수 있다. 대안적으로, -Br, -I, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -N(CH₃)₂, NHCOCH₃, 및 -SCH₃ 같은 클로로 그룹 이외의 가수분해가능 그룹을 포함하는 제 1 또는 제 2 화합물이 실리콘 수지(A^2)를 형성하도록

동시 가수분해될 수 있다. 실리콘 수지(A^2)의 특성은 제 1 및 제 2 화합물의 유형, 제 1 및 제 2 화합물의 몰 비율, 농축 정도 및 처리 조건에 의존한다.

<157> 식(V) 내의 Q 유닛은 실리콘 수지(A^2) 내의 분산 입자의 형태일 수 있다. 입자 크기는 통상적으로 1nm 내지 20 μm 이다. 이들 입자의 예는 직경이 15nm인 실리카($\text{SiO}_{4/2}$) 입자를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

<158> 다른 실시예에서, 농축 경화가능 실리콘 조성물은 물, (iv) 농축 촉매, 및 (v) 유기 용매의 존재 하에 (i) 식 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ 을 갖는 실리콘 수지, (ii) (i)의 가수분해가능 전구체, 및 (iii) 식 $\text{R}^3\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO})_m\text{SiR}^3$ 을 갖는 실리콘 고무로부터 선택된 유기규소를 반응시킴으로써 준비된 고무 변형 실리콘 수지(A^3)를 포함하며, 여기서, R^1 및 R^2 은 위에서 설명 및 예시되었고, R^3 은 R^1 또는 가수분해가능 그룹이며, m 은 2 내지 1,000, 대안적으로, 4 내지 500, 대안적으로, 8 내지 400이고, w , x , y and z 는 위에서 설명 및 정의되었다. 실리콘 수지(i)는 문자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 하이드록시 또는 수화가능 그룹의 평균을 갖는다. 실리콘 고무(iii)는 문자당 적어도 두 개의 실리콘 결합 수화가능 그룹의 평균을 갖는다. 실리콘 수지(i) 내의 실리콘 결합 하이드록시 또는 가수분해가능 그룹에 대한 실리콘 고무(iii) 내의 실리콘 결합 가수분해가능 그룹의 몰 비율은 0.01 내지 1.5, 대안적으로는 0.05 내지 0.8, 대안적으로 0.2 내지 0.5이다.

<159> 제 1 실시예에서, 실리콘 수지(i) 내의 그룹 R^6 의 적어도 1몰%, 대안적으로 적어도 5몰%, 대안적으로 적어도 10 몰%는 하이드록시 또는 가수분해가능 그룹이다. 제 2 실시예에서, 실리콘 수지(i) 내의 그룹 R^6 의 통상적으로 1몰 % 내지 30몰% 또는 대안적으로 1 내지 15몰%는 수소, 하이드록시 또는 가수분해가능 그룹이다.

<160> 제 1 실시예의 실리콘 수지(i)는 적어도 300, 대안적으로, 500 내지 50,000, 대안적으로, 800 내지 3,000의 수-평균 분자량(M_n)을 가지며, 여기서, 분자량은 저 각도 레이저광 산란 검출기 또는 쿨절 지수 검출기와 실리콘 수지(MQ) 표준을 사용하는 겔 침투 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<161> 실리콘 수지(i)로서 적합한 실리콘 수지의 특정 예는 이하의 식을 갖는 수지를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

<162> $(\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}_{2/2})_x(\text{MeSiO}_{3/2})_y$, $(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_x(\text{PhSiO}_{3/2})_y$,
 $(\text{Ph}(\text{MeO})\text{SiO}_{2/2})_x(\text{PhSiO}_{3/2})_y(\text{MeSiO}_{3/2})_y(\text{PhSiO}_{3/2})_y(\text{PhMeSiO}_{2/2})_x$,
 $(\text{CH}_3\text{COOSiO}_{3/2})_y(\text{PhSiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_x$ 및

<163> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 폐닐이고, x , y , 및 z 는 위에서 정의된 바와 같으며, 하첨자 y 는 실리콘 수지가 500 내지 50,000의 수-평균 분자량을 갖게 하는 값을 갖는다. 앞의 식 내의 유닛의 순서는 어떤 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하는 것을 해석되지 않는다.

<164> 실리콘 수지(i)로서 사용하기에 적합한 실리콘 수지의 다른 특정 예는 하기의 식을 갖는 수지를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

<165> $(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_{0.03}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.37}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 및
 $(\text{CH}_3\text{COOSiO}_{3/2})_{0.06}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{SiO}_{4/2})_{0.04}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.2}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}$

<166> 여기서, Me는 메틸이고, Ph는 phenyl이고, 팔호 외부의 수치 과첨자는 몰 분율을 나타낸다. 앞의 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 실리콘 수지(i)는 단일 실리콘 수지 또는 각각 지정된 식을 갖는 둘 이상의 다른 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다. 실리콘 수지(i)는 단일 실리콘 수지 또는 각각 지정된 식을 갖는 둘 이상의 다른 실리콘 수지를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<167> 여기서 사용될 때, 용어 "가수분해가능 전구체"는 실리콘 수지(i)의 준비를 위해 개시 재료(전구체)로서 사용되기에 적합한 가수분해가능 그룹을 갖는 실란을 지칭한다. 가수분해가능 전구체(ii)는 식 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiX}$, R^2SiX_2 , R^3SiX_3 , 및 SiX_4 으로 표시될 수 있으며, 여기서, R^1 , R^2 , 및 X 는 위에서 예시 및 정의되었다.

- <168> 가수분해가능 전구체(ii)의 특정 예는 하기의 식을 갖는 실란을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- <169> Me_2ViSiCl , Me_3SiCl , MeSi(OEt)_3 , PhSiCl_3 , MeSiCl_3 , Me_2SiCl_2 , PhMeSiCl_2 , SiCl_4 , Ph_2SiCl_2 , PhSi(OMe)_3 , MeSi(OMe)_3 , PhMeSi(OMe)_2 , 및 Si(OEt)_4 , 여기서, Me는 메틸이고, Et는 에틸이며, Ph는 폐닐이다.
- <170> 실리콘 고무(iii)의 특정 예는 하기의 식을 갖는 실리콘 고무를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- <171> $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{55}\text{Si(OEt)}_3$, $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{16}\text{Si(OEt)}_3$, $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{386}\text{Si(OEt)}_3$, 및 $(\text{EtO})_2\text{MeSiO}(\text{PhMeSiO})_{10}\text{SiMe(OEt)}_2$
- <172> 여기서, Me는 메틸이고, Et는 에틸이다.
- <173> 반응은 통상적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 180°C 의 온도, 대안적으로, 실온 내지 100°C 의 온도에서 수행된다.
- <174> 반응 시간은 실리콘 수지(i)와 실리콘 고무(iii)의 구조 및 온도를 포함하는 다수의 인자에 의존한다. 성분은 통상적으로 농축 반응을 완료하기에 충분한 기간 동안 반응하도록 허용된다. 이는 성분이 ^{29}Si NMR 분광계에 의해 결정될 때 실리콘 고무(iii) 내에 원래 존재하는 실리콘 결합 가수분해가능 그룹의 적어도 40몰%, 대안적으로 적어도 65몰%, 대안적으로 적어도 90몰%가 소비될 때까지 반응이 허용된다는 것을 의미한다. 반응 시간은 통상적으로 실온($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 100°C 의 온도에서 1 내지 30 시간이다. 최적의 반응 시간은 일상적 실험에 의해 결정될 수 있다.
- <175> 적절한 농축 촉매(iv)가 상세히 후술되어 있으며, 적절한 유기 용매(v)는 위에서 고무 변형 실리콘 수지(A^1)에 관련하여 상술되었다. 농축 촉매(iv)의 농도는 실리콘 고무(iii)와 실리콘 수지(i)의 농축 반응을 촉진하기에 충분하다. 통상적으로, 농축 촉매(iv)의 농도는 실리콘 수지(i)의 중량에 기초하여 0.01 내지 5%(w/w), 대안적으로 0.01 내지 3%(w/w), 대안적으로 0.05 내지 2.5%(w/w)이다. 유기 용매(v)의 농도는 반응 혼합물의 총 중량에 기초하여, 통상적으로 10 내지 95%(w/w), 대안적으로 20 내지 85%(w/w), 대안적으로, 50 내지 80%(w/w)이다.
- <176> 반응 혼합물 내의 물의 농도는 실리콘 고무 내의 실리콘 결합 가수분해가능 그룹의 특성과 유기규소 화합물 내의 그룹 R^8 의 특성에 의존한다. 실리콘 수지(i)가 가수분해가능 그룹을 포함할 때, 물의 농도는 실리콘 고무(iii)와 실리콘 수지(i) 내의 가수분해가능 그룹의 가수분해를 실행하기에 충분하다. 예로서, 물의 농도는 조합된 실리콘 고무(iii)와 실리콘 수지(i) 내의 가수분해가능 그룹의 몰당 통상적으로 0.01 내지 3몰, 대안적으로 0.05 내지 1몰이다. 실리콘 수지(i)가 가수분해가능 그룹을 포함하지 않을 때, 미소한 양, 예로서, 100 ppm의 물이 통상적으로 반응 혼합물 내에 존재한다. 미량의 물은 일반적으로 반응제 및/또는 용매 내에 존재한다.
- <177> 상술한 바와 같이, 농축 경화가능 실리콘 조성물은 가교결합제(B^1)를 더 포함한다. 가교결합제($\text{B}1$)는 식 $\text{R}_q^7\text{SiX}_4-$ 을 가질 수 있으며, 여기서, R^7 은 C_1 내지 C_8 하이드로카르빌 또는 C_1 내지 C_8 할로겐 치환 하이드로카르빌이고, X는 가수분해가능 그룹이며, q는 0 또는 1이다. R^7 으로 표시된 하이드로카르빌 및 할로겐 치환 하이드로카르빌 그룹과 X로 표시된 가수분해가능 그룹은 위에서 예시 및 설명된 바와 같다.
- <178> 가교결합제($\text{B}1$)의 특정 예는, $\text{MeSi(OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si[O(CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi(OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si(OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$, $\text{Si(OCH}_3)_4$, $\text{Si(OCH}_2\text{H}_5)_4$, 및 $\text{Si(OCH}_7)_4$ 같은 알콕시 실란과; $\text{CH}_3\text{Si(OCOCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si(OCOCH}_3)_3$, 및 $\text{CH}_2=\text{CHSi(OCOCH}_3)_3$ 같은 유기아세톡시실란(organoacetoxysilanes)과; $\text{CH}_3\text{Si[O-N=C(CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$, $\text{Si[O-N=C(CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$, 및 $\text{CH}_2=\text{CHSi[O-N=C(CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 같은 유기아미노옥시실란(organoiminoxy silanes)과; $\text{CH}_3\text{Si[NHC(=O)CH}_3)_3$ 및 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si[NHC(=O)CH}_3)_3$ 같은 유기아세트아미도실란(organoacetamidosilanes)과; $\text{CH}_3\text{Si[NH(s-C}_4\text{H}_9)]_3$ 및 $\text{CH}_3\text{Si(NHC}_6\text{H}_{11})_3$ 같은 아미노 실란과; 유기아미노옥시실란(organoaminoxy silanes)을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.
- <179> 가교결합제(B^1)는 단일 실란이거나 각각 상술된 바와 같은 둘 이상의 다른 실란의 혼합물일 수 있다. 또한, 트리

및 테트라 기능기 실란을 제조하는 방법은 본 기술 분야에 잘 알려져 있으며, 이들 실란 중 다수는 상업적으로 입수할 수 있다.

<180> 존재시, 농축 경화가능 실리콘 조성물 내의 가교결합제(B^1)의 농도는 농축 경화가능 실리콘 수지를 경화(가교결합) 시키기에 충분하다. 가교결합제(B^1)의 양은 원하는 경화 정도에 의존하며, 이는 실리콘 수지(A^2) 내의 실리콘 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹 또는 가수분해가능 그룹의 몰 수에 대한 가교결합제(B) 내의 실리콘 결합 가수분해가능 그룹의 몰수의 비율이 증가할 때 일반적으로 증가한다. 통상적으로, 가교결합제(B^1)의 농도는 실리콘 수지(A^2) 내의 실리콘 결합 수소 원자, 하이드록시 그룹 또는 가수분해가능 그룹의 몰 당 0.2 내지 4 몰의 실리콘 결합 가수분해가능 그룹을 제공하기에 충분하다. 가교결합제(B^1)의 최적의 양은 일상적 실험에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

<181> 농축 촉매(C^1)는 Si-O-Si 가교를 형성하기 위해 실리콘 결합 하이드록시(실라놀) 그룹의 농축을 촉진하기 위해 일반적으로 사용되는 임의의 농축 촉매일 수 있다. 농축 촉매의 예는 아민과, 납, 주석, 아연 및 철과 카르복실산의 복합체를 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 특히, 농축 촉매(C^1)는 주석(II) 및 주석 딜라우레이트, 주석 디옥토에이트 및 테트라부틸 주석 같은 주석(IV) 화합물과, 티타늄 테트라부록사이드 같은 티타늄 화합물로부터 선택될 수 있다.

<182> 존재시, 농축 촉매(C^1)의 농도는 실리콘 수지(A^2)의 총 중량에 기초하여, 통상적으로 0.1 내지 10%(w/w), 대안적으로, 0.5 내지 5%(w/w), 대안적으로 1 내지 3%(w/w)이다.

<183> 농축 경화가능 실리콘 조성물이 농축 촉매(C^1)를 포함할 때, 농축 경화가능 실리콘 조성물은 통상적으로 실리콘 수지(A^2)와 농축 촉매(C^1)가 별개의 부분인 2 부분 조성물이다.

<184> 농축 경화가능 실리콘 조성물은 실리카, 알루미나, 칼슘 카보네이트 및 마이카 같은 미립자 형태의 무기 충전재를 추가로 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 예로서, 농축 경화가능 실리콘 조성물은 실리카 나노입자를 더 포함한다. 나노입자는 기판(106)의 열 팽창 계수를 감소시키는 것을 돋는다. 낮은 열팽창 계수는 CdTe 기재 광전지 장치(104)의 제조성을 향상시킬 수 있다. 또한, 나노입자는 기판(106)의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 실리카 나노입자는 200nm 미만인 적어도 하나의 물리적 치수(예를 들어, 입자 직경, 총 두께)를 갖는 임의의 실리카 재료일 수 있다. 실리카 나노입자의 특히 유용한 한가지 형태는 흡드(fumed) 실리카 나노입자이다. 유용한 상업적으로 입수할 수 있는 비변형 실리카 개시 재료의 예는 일리노이주 나퍼빌 소재의 Nalco Chemical Co.로부터의 상표명 NALCO 1040, 1042, 1050, 1060, 2326, 2327, 및 2329 콜로이달 실리카 하에 입수할 수 있는 나노 크기 콜로이달 실리카, Degussa로부터의 Aerosil®, DuPont으로부터의 Ludox®, Nissan Chemical로부터의 Snowtex®, Bayer로부터의 Levasil® 또는 Fuji Silysia Chemical로부터의 Sylysia®를 포함한다. 적절한 흡드 실리카는 예로서, DeGussa AG(독일 하나우)로부터 상표명 "Aerosil series OX 50" 및 제품 번호 -130, -150, 및 -200하에 상업적으로 입수할 수 있는 제품을 포함한다. 또한, 흡드 실리카는 Cabot Corp.(Tuscola, IL)로부터도 베이드 상표(Bade designations) CAB O-SPERSE 2095", "CAB-O-SPERSE A105", 및 "CAB-O-SIL M5"하에 상업적으로 입수할 수 있다. 본 기술의 숙련자들은 용액 기재 반응을 위한 이온 교환 프로세스 및 석출 프로세스나 기상 또는 고상 반응을 위한 플레임-가수분해(Aerosil-Process), 플라즈마-프로세스, 아크-프로세스 및 핫-월 반응기-프로세스 같은 서로 다른 물리적 특성 및 서로 다른 조성물을 갖는 다른 크기의 입자를 억제하기 위해 다양한 잘 알려진 공정을 인지하고 있다.

<185> 실리카 나노입자는 콜로이달 분산의 형태일 수 있다. 따라서, 실리카 나노입자는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올(IPA), 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤, 물, 아세트산, 디올 및 프로필렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판 디올 HOCH₂CH(CH₃)CH₂OH, 1,2-헥손디올 CH₃(CH₂)₃CH(OH)CH₂OH 및 글리세롤과 같은 트라이얼(trial), 글리세릴 트리아세테이트(트리아세틴), 글리세리 트리프로피오네이트(트리프로피오닌), 및 글리세릴 트리부티레이트(트리부티린), 및 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 폴리글리콜, 이를 중에서도 PPG-14 부틸 에테르 C₄H₉(OCH(CH₃)CH₂)₁₄OH와 같은 극성 용매 내에 분산될 수 있다. 대안적으로, 실리카 나노입자는 또한 톨루엔, 벤젠, 자일렌 등과 같은 비극성 용매 내에 분산될 수도 있다.

<186> 실리카 입경은 통상적으로 1 내지 1000nm, 또는 대안적으로 1 내지 100nm, 또는 대안적으로 5 내지 30nm의 범위이다. 실리카 나노입자는 단일 유형의 실리카 나노입자 또는 적어도 2개의 상이한 유형의 실리카 나노입자를 포

함하는 혼합물일 수 있다. 실리카 나노입자는 순수 실리콘 이산화물일 수 있고, 또는 이들은 Al_2O_3 , ZnO 와 같은 특정량의 불순물 및/또는 Na^+ , K^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} 등과 같은 양이온을 포함할 수도 있다.

<187> 실리카 나노입자의 농도는 통상적으로 응축 경화가능 실리콘 조성물의 총 중량에 기초하여, 0.0001 내지 99 wt%, 대안적으로 0.001 내지 75 wt%, 대안적으로 10 내지 65 wt%, 대안적으로 5 내지 50 wt%, 대안적으로 20 내지 40 wt%이다. 응축 경화가능 실리콘 조성물은 응축 경화가능 실리콘 수지(A^2 또는 A^3), 및 임의의 선택적인 성분을 포함하는 1-부분 조성물, 및 단일 부분의 실리카 나노입자 또는 대안적으로 2개 이상의 부분의 이들 성분을 포함하는 다중-부분 조성물일 수 있다.

<188> 1-부분 응축 경화가능 실리콘 조성물은 유기 용매의 도움으로 또는 도움이 없이, 분위기 온도에서 정해진 비율로 응축 경화가능 실리콘 수지(A^2 또는 A^3), 실리카 나노입자, 및 임의의 선택적인 성분을 조합함으로써 준비될 수 있다. 또한, 실리콘 조성물은 각각의 부분에서 성분을 조합함으로써 준비될 수 있다. 실리카 나노입자를 포함하는 응축 경화가능 실리콘 조성물은 또한 제 위치에 준비될 수 있는데, 즉 실리카 나노입자는 전술된 응축 경화가능 실리콘 수지(A^2 또는 A^3)를 제조하기 위해 프로세스 중에 첨가될 수 있다. 혼합은 배치(batch) 또는 연속 프로세스에서 밀링, 블렌딩, 및 교반과 같은 이 기술 분야에 공지된 기술들 중 임의의 기술에 의해 성취될 수 있다.

<189> 본 발명의 응축 경화가능 실리콘 조성물은 하이드로실릴화 경화가능 실리콘 조성물에 대해 전술된 바와 같이 그리고 이 기술 분야에 공지된 바와 같이 부가의 성분을 포함할 수 있다.

<190> 또 다른 실시예에서, 실리콘 조성물은 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물일 수도 있다. 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물의 예는 퍼록사이드 경화가능 실리콘 조성물, 자유 래디칼 광개시제를 함유하는 방사선 경화가능 실리콘 조성물, 및 고에너지 방사선 경화가능 실리콘 조성물을 포함한다. 통상적으로, 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물은 실리콘 수지(A^4) 및, 선택적으로 가교 결합제(B^2) 및/또는 자유 래디칼 개시제(C^2)(예를 들어, 자유 래디칼 광개시제 또는 유기 퍼록사이드)를 포함한다.

<191> 실리콘 수지(A^4)는 (i) 자유 래디칼 광개시제의 존재하에서 150 내지 800nm의 파장을 갖는 방사선에 실리콘 수지를 노출시키는 것과, (ii) 유기 퍼록사이드의 존재하에서 실리콘 수지(A^4)를 가열하고, (iii) 전자 빔에 실리콘 수지(A^4)를 노출시키는 것으로부터 선택된 적어도 하나의 방법에 의해 경화(즉, 가교 결합)될 수 있는 임의의 실리콘 수지일 수 있다. 실리콘 수지(A^4)는 통상적으로 M 및/또는 D 실록산 유닛과 조합하여 T 실록산 유닛 및/또는 Q 실록산 유닛을 함유하는 공중합체이다.

<192> 예를 들면, 실리콘 수지(A^4)는, 식 $(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 을 가질 수 있고, 여기서 R^1 은 위에서 정의 및 예시된 바와 같고, R^2 은 R^1 , 알케닐 또는 알키닐이고, w 는 0 내지 0.99이고, x 는 0 내지 0.99이고, y 는 0 내지 0.99이고, z 는 0 내지 0.85이고, $w+x+y+z=1$ 이다.

<193> 동일하거나 상이할 수 있는, R^9 에 의해 표현되는 알케닐 그룹은 통상적으로 2 내지 약 10 탄소 원자, 대안적으로 2 내지 6 탄소 원자를 갖고, 이들에 한정되는 것은 아니지만 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 헥시닐, 및 옥ти닐에 의해 예시된다.

<194> 실리콘 수지(A^4)는 통상적으로 적어도 300, 대안적으로 500 내지 10,000, 대안적으로 1,000 내지 3,000의 수-평균 분자량(M_n)을 갖고, 여기서 분자량은 굴절률 검출기 및 실리콘 수지 (MQ) 표준을 채용하는 겔 침투 크로마토그래피에 의해 결정된다.

<195> 실리콘 수지(A^4)는 ^{29}Si NMR에 의해 결정되는 바와 같은 10% (w/w) 미만, 대안적으로 5% (w/w) 미만, 대안적으로 2% (w/w) 미만의 실리콘 결합 하이드록시 그룹을 함유할 수 있다.

<196> 본 발명의 목적에 적합한 실리콘 수지(A^4)의 특정예는, 이들에 한정되는 것은 아니지만 이하의 식을 갖는 실리콘 수지를 포함하는데,

- <197> $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$,
- <198> $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$,
- <199> $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(MeSiO_{3/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.50}$,
- <200> $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.1}$, 및
- <201> $(Vi_2MeSiO_{1/2})_{0.15}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$,
- <202> 여기서 Me는 메틸이고, Vi는 비닐이고, Ph는 폐닐이고, 팔호 외측의 수치 하첨자는 몰 분율을 나타낸다. 앞의 식 내의 유닛의 순서는 어떠한 방식으로 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.
- <203> 본 발명의 방법의 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물은 이들에 한정되는 것은 아니지만, 실리콘 고무, 불포화 화합물, 자유 래디칼 개시제, 유기 용매, UV 안정화제, 감광제, 염료, 난연제, 산화방지제, 보강 충전재, 연장 충전재, 및 전도성 충전재와 같은 충전재, 및 접착 촉진제를 포함하는 부가의 성분을 포함할 수 있다.
- <204> 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물은 (i) 분자당 적어도 하나의 실리콘 결합 알케닐 그룹을 갖는 적어도 하나의 유기실리콘 화합물, (ii) 분자당 적어도 하나의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 적어도 하나의 유기 화합물, 및 (iii) (i)과 (ii)를 포함하는 혼합물로부터 선택된 불포화 화합물을 더 포함할 수 있고, 여기서 불포화 화합물은 500 미만의 분자량을 갖는다. 대안적으로, 불포화 화합물은 400 미만 또는 300 미만의 분자량을 갖는다. 또한, 불포화 화합물은 선형, 브렌치식, 또는 시클릭 구조를 가질 수 있다.
- <205> 유기실리콘 화합물은 (i) 유기실란 또는 유기실록산일 수 있다. 유기실란은 모노실란, 디실란, 트리실란, 또는 폴리실란일 수 있다. 유사하게, 유기실록산은 디실록산, 트리실록산, 또는 폴리실록산일 수 있다. 시클로실란 및 시클로실록산은 통상적으로, 3 내지 12 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 10 실리콘 원자, 대안적으로 3 내지 4 실리콘 원자를 갖는다. 비환식 폴리실란 및 폴리실록산에서, 실리콘 결합 알케닐 그룹(들)은 말단 위치, 현수 위치 또는 말단 및 현수 위치의 모두에 위치될 수 있다.
- <206> 유기실란의 특정예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 이하의 식
- <207> Vi_4Si , $PhSiVi_3$, $MeSiVi_3$, $PhMeSiVi_2$, Ph_2SiVi_2 , 및 $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$ 를 갖는 실란을 포함하고, 여기서 Me는 메틸, Ph는 폐닐, Vi는 비닐이다.
- <208> 유기실록산의 특정예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 이하의 식
- <209> $PhSi(OSiMe_2Vi)_3$, $Si(OSiMe_2Vi)_4$, $MeSi(OSiMe_2Vi)_3$, 및 $Ph_2Si(OSiMe_2Vi)_2$ 를 갖는 실록산을 포함하고, 여기서 Me는 메틸, Vi는 비닐, Ph는 폐닐이다.
- <210> 유기 화합물은 화합물이 실리콘 수지(A^4)가 경화되어 실리콘 수지 필름을 형성하는 것을 방지하지 않으면 분자당 적어도 하나의 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 임의의 유기 화합물일 수 있다. 유기 화합물은 알켄, 디엔, 트리엔, 또는 폴리엔일 수 있다. 또한, 비환식 유기 화합물에서, 탄소-탄소 이중 결합(들)은 말단 위치, 현수 위치, 또는 말단 및 현수 위치의 모두에 위치될 수 있다.
- <211> 유기 화합물은 지방족 탄소-탄소 이중 결합 이외의 하나 이상의 작용기를 함유할 수 있다. 적합한 작용기의 예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, $-O-$, $>C=O$, $-CHO$, $-CO_2-$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, $>C=C<$, $-C\equiv C-$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, 및 $-I$ 를 포함한다. 본 발명의 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물에 사용하기 위한 특정 불포화 유기 화합물의 적합성은 일상적인 실험에 의해 즉시 결정될 수 있다.
- <212> 유기 화합물은 실온에서 액상 또는 고상으로 있을 수 있다. 또한, 유기 화합물은 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물에서 가용성, 부분적으로 가용성, 또는 불용성일 수 있다. 분자량, 구조, 및 화합물 내의 작용기의 수 및 특성에 의존하는 표준 비등점은 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있다. 통상적으로, 유기 화합물은 조성물의 경화 온도보다 높은 표준 비등점을 갖는다. 다르게는, 상당한 양의 유기 화합물이 경화 중의 휘발에 의해 제거될 수 있다.
- <213> 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 유기 화합물의 예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 1,4-디비닐벤젠, 1,3-헥사디에닐벤젠, 및 1,2-디에테닐시클로부탄을 포함한다.

- <214> 불포화 화합물은 각각 전술된 바와 같은 단일 불포화 화합물 또는 2개 이상의 상이한 불포화 화합물을 포함하는 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 불포화 화합물은 단일 유기실란, 2개의 상이한 유기실란의 혼합물, 단일 유기실록산, 2개의 상이한 유기실록산의 혼합물, 유기실란 및 유기실록산의 혼합물, 단일 유기 화합물, 2개의 상이한 유기 화합물의 혼합물, 유기실란 및 유기 화합물의 혼합물, 또는 유기실록산 및 유기 화합물의 혼합물일 수 있다.
- <215> 불포화 화합물의 농도는 통상적으로 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물의 총 중량에 기초하여, 0 내지 70% (w/w), 대안적으로 10 내지 50% (w/w), 대안적으로 20 내지 40% (w/w)이다.
- <216> 실리콘 결합 알케닐 그룹을 포함하는 유기실란 및 유기실록산과, 지방족 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 유기 화합물을 준비하는 방법은 이 기술 분야에 공지되어 있고, 이를 화합물들 다수는 상업적으로 입수 가능하다.
- <217> 자유 래디칼 개시제는 통상적으로 자유 래디칼 광개시제 또는 유기 퍼록사이드이다. 또한, 자유 래디칼 광개시제는 200 내지 800nm의 광장을 갖는 방사선에 노출시에 실리콘 수지의 경화(가교 결합)를 개시할 수 있는 임의의 자유 래디칼 광개시제일 수 있다.
- <218> 자유 래디칼 광개시제의 예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 할로겐화 벤조페논, 아세토페논, α -하이드록시아세토페논, 디클로아세토페논 및 트리클로로아세토페논과 같은 클로로 아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논과 같은 디알콕시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로파논 및 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤과 같은 α -하이드록시알킬페논, 2-메틸-4'-(메틸티오)-2-모르포리니오프로페오페논과 같은 α -아미노알킬페논, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르 및 벤조인 이소부틸 에테르와 같은 벤조인 에테르, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논과 같은 벤질 케탈, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스파인 산화물과 같은 아실포스핀산화물, 크산톤 유도체, 티오크산톤 유도체, 플루오레논 유도체, 메틸 페닐 글리옥실레이트, 아세토나프톤, 안트라퀴논 유도체, 방향족 화합물의 서포닐 클로라이드 및 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(O-에톡시카보닐)옥сим과 같은 O-아실 α -옥시미노케톤을 포함한다.
- <219> 자유 래디칼 광개시제는 또한 페닐메틸폴리실란에 관한 것으로서 그 개시 내용이 본 명세서에 참조로 포함되어 있는 웨스트(West)의 미국 특허 제 4,260,780호에 의해 규정된 페닐메틸폴리실란, 아미노화 메틸폴리실란에 관한 것으로서 그 개시 내용이 본 명세서에 참조로 포함되어 있는 바니(Baney) 등의 미국 특허 제 4,314,956호에 의해 규정된 아미노화 메틸폴리실란, 메틸폴리실란에 관한 것으로서 그 개시 내용이 본 명세서에 참조로 포함되어 있는 피터슨(Peterson) 등의 미국 특허 제 4,276,424호에 의해 규정된 메틸폴리실란, 및 폴리실라스티렌에 관한 것으로 그 개시 내용이 본 명세서에 참조로 포함되어 있는 웨스트 등의 미국 특허 제 4,324,901호에 의해 규정된 폴리실라스티렌과 같은 폴리실란일 수 있다.
- <220> 자유 래디칼 광개시제는 단일의 자유 래디칼 광개시제 또는 2개 이상의 상이한 자유 래디칼 광개시제를 포함하는 혼합물일 수 있다. 자유 래디칼 광개시제의 농도는 실리콘 수지(A^4)의 중량에 기초하여 통상적으로 0.1 내지 6% (w/w), 대안적으로 1 내지 3% (w/w)이다.
- <221> 자유 래디칼 개시제는 또한 유기 퍼록사이드일 수 있다. 유기 퍼록사이드의 예는 디벤조일 퍼록사이드, 디-p-클로로벤조일 퍼록사이드 및 비스-2,4-디클로로벤조일 퍼록사이드와 같은 디아로일 퍼록사이드, 디-t-부틸 퍼록사이드 및 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸페록시)헥산과 같은 디알킬 퍼록사이드, 디쿠밀 퍼록사이드와 같은 디아랄킬 퍼록사이드, t-부틸 쿠밀 퍼록사이드 및 1,4-비스(t-부틸페록시이소프로필)벤젠과 같은 알킬 아랄킬 퍼록사이드, 및 t-부틸 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트 및 t-부틸 퍼록토에이트와 같은 알킬 아로일 퍼록사이드를 포함한다.
- <222> 유기 퍼록사이드는 단일의 퍼록사이드 또는 2개 이상의 상이한 유기 퍼록사이드를 포함하는 혼합물일 수 있다. 유기 퍼록사이드의 농도는 실리콘 수지(A^4)의 중량에 기초하여 통상적으로 0.1 내지 5% (w/w), 대안적으로 0.2 내지 2% (w/w)이다.
- <223> 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물은 적어도 하나의 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 유기 용매는 실리콘 수지(A^4) 또는 부가의 성분(들)과 반응하지 않는 비양성자성 또는 쌍극 비양성자성 유기 용매일 수 있고, 실리콘 수지(A^4)와 혼화될 수 있다. 유기 용매의 예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, n-펜탄, 헥산, n-헵탄, 이소옥탄 및 도데칸과 같은 포화 지방족 탄화수소, 시클로펜탄 및 시클로헥산과 같은 시클로 지방족 탄화수소, 벤젠, 툴루엔, 크실렌 및 메시틸렌과 같은 방향족 탄화수소, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 디옥산과 같은 시클릭 에테

르, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)과 같은 케톤, 트리클로로에탄과 같은 할로겐화 알кан, 및 브로모벤젠 및 클로로벤젠과 같은 할로겐화 방향족 탄화수소를 포함한다. 유기 용매는 전술된 바와 같이 단일 유기 용매 또는 2개 이상의 상이한 유기 용매를 포함하는 혼합물일 수 있다.

<224> 유기 용매의 농도는 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물의 총 중량에 기초하여 통상적으로 0 내지 99% (w/w), 대안적으로 30 내지 80% (w/w), 대안적으로 45 내지 60% (w/w)이다.

<225> 전술된 자유 래디칼 경화가능 실리콘 조성물이 하나 이상의 부가의 성분, 예를 들어 자유 래디칼 개시제를 함유할 때, 조성물은 실리콘 수지 및 단일 부분의 선택적 성분(들)을 포함하는 1-부분 조성물, 또는 2개 이상의 부분의 성분을 포함하는 다중-부분 조성물일 수 있다.

<226> 다른 적합한 실리콘 조성물은 1,500 내지 1,000,000의 값의 범위의 중량-평균 분자량을 갖고 실온(약 23±2°C)에서 액체이고 $H_2SiO_{2/2}$ 유닛을 포함하는 시클릭 이수소폴리실록산을 포함한다. 시클릭 이수소폴리실록산은 비극성 유기 용매 및 물의 혼합물 내에서 디클로로실란(H_2SiCl_2)에 가수분해/응축을 실시함으로써 그리고 형성된 시클릭 이수소폴리실록산으로부터 휘발성 시클릭 이수소폴리실록산을 제거함으로써 생성될 수 있다.

<227> 본 명세서에 사용된 비극성 유기 용매는 방향족 탄화수소 유기 용매 및 지방족 탄화수소 유기 용매에 의해 예시되고, 방향족 탄화수소 용매는 툴루엔 및 크실렌에 의해 예시되고, 지방족 탄화수소 유기 용매는 헥산, 헥坦, 옥탄, 및 시클로헥산에 의해 예시된다.

<228> 가수분해/응축 반응은 통상적으로 비극성 유기 용매 및 물을 교반하면서 디클로로실란의 비극성 유기 용액의 저속의 액적식 첨가를 통해 수행된다. 다수소폴리실록산의 휘발을 방지하기 위해 5°C 이하의 온도에서 액적식 첨가를 수행하는 것이 바람직하다.

<229> 가수분해/응축은 통상적으로 비극성 유기 용매 상 및 수용액 상의 혼합물에서 수행되고, 이어서 형성된 시클릭 이수소폴리실록산을 함유하는 비극성 유기 용매를 물로 세척하고, 이를 건조하고, 비극성 유기 용매 및 휘발성 시클릭 이수소폴리실록산을 용리(eluting)한다.

<230> 일단 액적식 첨가가 완료되면, 용액을 멈추게 하는 것은 이를 비극성 유기 용매층과 수용액 층으로 분리하게 하고, 그 후에 비극성 유기 용매층이 제거되어 물로 세척된다. 통상적으로, 비극성 유기 용매층은 중성이 될 때까지 또는 염소 이온이 더 이상 검출되지 않을 때까지 세척된다. 비극성 유기 용매층은 또한 소정 정도로 세척되어 약알칼리, 예를 들어 탄산칼슘, 탄산나트륨, 또는 중탄산나트륨으로 중화되고, 이어서 형성된 염을 물로 세척한다. 세척된 비극성 유기 용매층은 건조될 수 있고 비극성 유기 용매 및 휘발성 시클릭 이수소폴리실록산이 통상적으로 용리된다. 시클릭 이수소실록산을 변경하지 않는 한 세척된 비극성 유기 용매층을 건조하는데 사용된 방법에 관한 특정 제한은 없지만, 분말형 또는 과립형 건조제, 예를 들어 무수 마그네슘 설페이트, 무수 나트륨 설페이트, 또는 분자체(molecular sieve)가 첨가될 수 있다. 최종 혼합물은 교반되고, 건조제가 여과된다. 시클릭 이수소폴리실록산이 변경되지 않는 한 비극성 유기 용매 및 시클릭 이수소폴리실록산의 용리에 관한 특정 제한은 또한 없다. 용리는 감소된 압력하에서의 가열 또는 가열하에서의 건조 질소 가스에서의 취입에 의해 예시될 수 있다. 본 명세서에 언급된 휘발성 시클릭 이수소폴리실록산은 3-mers 내지 15-mers이다. 생성물이 시클릭 이수소폴리실록산이라는 사실은 FT-IR을 사용하여 분석할 때 실란을 그룹 흡수의 결여에 의해 확인된다.

<231> 시클릭 이수소폴리실록산은 또한 비극성 유기 용매, 염화수소산, 및 이온성 표면 활성제의 혼합물 내에서 공동 가수분해/응축을 디클로로실란에 실시하고, 전술된 바와 같이 형성된 이수소실록산으로부터 휘발성 시클릭 디하이드젠폴리실록산을 제거함으로써 생성될 수 있다. 염화수소산은 통상적으로 농축 염화수소산이고, 더 통상적으로는 15 wt% 내지 37 wt%의 염화수소 함량을 갖는 염화수소산이다. 이온성 표면 활성제는 음이온성 표면 활성제, 양이온성 표면 활성제, 양성 표면 활성제를 포함할 수 있고, 음이온성 표면 활성제는 지방족 탄화수소 살폰산의 알칼리 금속염, 예를 들어 6 내지 20 탄소 원자의 알킬살폰산의 알칼리 금속염, 6 내지 20 탄소 원자의 알켄살폰산의 알칼리 금속염, 및 알킬벤젠살폰산의 알칼리 금속염, 지방족 탄화수소 살폰산, 예를 들어 6 내지 20 탄소 원자의 알킬살폰산, 6 내지 20 탄소 원자의 알켄살폰산, 알킬벤젠살폰산, 알킬살폰 에스테르의 알칼리 금속염, 및 고차 지방산의 알칼리 금속염에 의해 예시된다. 나트륨 및 칼륨이 본 명세서에 사용된 알칼리 금속으로서 적합하다. 음이온 표면 활성제는 제 4 암모늄염, 예를 들어 테트라메틸암모늄 클로라이드, 벤질트리부틸암모늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 및 테트라부틸암모늄 클로라이드에 의해, 그리고 알킬아민 하이드로클로라이드, 예를 들어 데실아민 하이드로클로라이드에 의해 예시된다. 이온성 표면 활성제는 염화수소산 내에 함유된 물의 통상적으로 0.01 내지 50 wt%, 더 통상적으로는 0.1 내지 1.0 wt%의 양으로 사용된다.

- <232> 통상적으로, 가수분해/응축 반응은 비극성 유기 용매, 염화수소산, 및 이온성 표면 활성제를 포함하는 혼합물로의 디클로로실란을 함유하는 비극성 유기 용매 용액의 액적식 첨가를 통해 수행된다. 통상적으로, 교반은 액적식 첨가 중에 계속된다. 가수분해/응축 반응은 통상적으로 디클로로실란의 휘발을 방지하기 위해 5°C 이하의 온도에서 발생한다.
- <233> 다른 적합한 실리콘 조성물은 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [HSiO_{3/2}]_{y''} \cdot [SiO_{4/2}]_{z''}$ 의 실록산 유닛 식을 갖는 수소폴리실록산을 포함하고, 여기서 x'' , y'' 및 z'' 는 물 분율을 나타내고, $0.12 \leq x'' \leq 1.0$, $0 \leq y'' \leq 0.88$, $0 \leq z'' \leq 0.30$ 이고, y'' 및 z'' 는 동시에 0은 아니고, $x''+y''+z''=1$ 이다. 수소폴리실록산은 통상적으로 500 내지 1,000,000의 값의 범위의 중량-평균 분자량을 갖고, 120°C 이하의 온도에서 액체이다.
- <234> 실록산 유닛 식 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [HSiO_{3/2}]_{y''} \cdot [SiO_{4/2}]_{z''}$ 에서 $z''=0$ 일 때, 수소폴리실록산은 실록산 유닛 식 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [HSiO_{3/2}]_{y''}$ 에 의해 서술되고, 여기서 x'' 및 y'' 는 전술된 바와 같은 물 분율을 나타내고, $x''+y''=1$ 이다. $z''=0$ 일 때, 통상적으로 $0.15 \leq x'' < 1.0$, $0 \leq y'' \leq 0.85$ 인데, x'' 가 0.15보다 작을 때, 분자의 정도가 증가하고 균열이 경화시에 발생될 가능성이 더 높게 되기 때문이다.
- <235> 실록산 유닛 식 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [HSiO_{3/2}]_{y''} \cdot [SiO_{4/2}]_{z''}$ 에서 $y''=0$ 일 때, 수소폴리실록산은 실록산 유닛 식 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [SiO_{4/2}]_{z''}$ 에 의해 서술되고, x'' 및 z'' 는 전술된 바와 같은 물 분율을 나타내고 $x''+z''=1$ 이다. $y''=0$ 일 때, 통상적으로 $0.15 \leq x'' < 1.0$ 인데 x'' 가 0.15보다 작을 때 분자의 정도가 증가하고 균열이 경화시에 발생될 가능성이 더 높게 되기 때문이다. $0 < z'' \leq 0.15$ 인데, z'' 가 0.15보다 클 때, 분자의 정도가 증가하고 균열이 경화시에 발생될 가능성이 더 높게 되기 때문이다.
- <236> 평균적으로, 수소폴리실록산은 x'' , y'' 및 z'' 의 물 분율의 전술된 실록산 유닛 식을 갖고, 이는 전술된 실록산 유닛의 순서로의 배열을 암시하는 것은 아니다. 실록산 단위가 수소실록산에서 랜덤하게 배열될 때, 몇몇 블록부가 존재하지만 유닛의 나머지는 랜덤 방식으로 배열되는 경우가 있을 수 있다. $[H_2SiO_{2/2}]$ 유닛은 항상 존재하기 때문에, 선형 블록이 존재할 수 있지만, $[HSiO_{3/2}]$ 유닛 및/또는 $[SiO_{4/2}]$ 유닛이 항상 존재하기 때문에, 분자 구조는 적어도 분자되고 마찬가지로 네트워크형 또는 케이지형일 수 있는데, 즉 수지일 수 있다. 수소폴리실록산이 $[SiO_{4/2}]$ 유닛을 가질 때, 분자의 정도가 더욱 더 증가한다.
- <237> 수소폴리실록산은 비극성 유기 용매, 염화수소산 및 이온성 표면 활성제의 혼합물에서 (A') 디클로로실란(H_2SiCl_2), (B') 트리클로로실란($HSiCl_3$) 및 (C') 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)이 $0.12 \leq (A') < 1.0$, $0 \leq (B') \leq 0.88$, $0 \leq (C') \leq 0.30$ 이고, (A') 및 (B')는 동시에 0이 아니고, $(A')+(B')+(C')=1$ 인 공동 가수분해/응축을 받게 되고, 여기서 형성된 수소폴리실록산 함유 비극성 유기 용매총이 물로 세척되고, 건조되고, 비극성 유기 용매가 휘발성 수소폴리실록산으로 함께 용리되는 프로세스에 의해 생성될 수 있다. 이 경우에, R은 알킬 그룹, 통상적으로 에틸을 나타내고, 마찬가지로 메틸 또는 프로필 그룹일 수 있다. 특정 방법 단계는 시클릭 이수소폴리실록산에 대해 전술된 바와 동일한 방식으로 수행된다.
- <238> 게다가, 실록산 유닛 식 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [HSiO_{3/2}]_{y''}$ 의 수소폴리실록산은 (A') 디클로로실란(H_2SiCl_2) 및 (B') 트리클로로실란($HSiCl_3$)의 공동 가수분해를 통해 생성될 수 있고, 실록산 유닛 식 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [SiO_{4/2}]_{z''}$ (여기서, x'' 및 z'' 는 물 분율을 나타내고 $0.12 \leq x'' \leq 1.0$, $0 \leq z'' \leq 0.30$ 이고, $x''+z''=1$)의 수소폴리실록산은 (A') 디클로로실란(H_2SiCl_2) 및 (C') 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)의 공동 가수분해를 통해 생성될 수 있다.
- <239> 염화수소산은 통상적으로 농축 염화수소산이고, 더욱 더 통상적으로는 15 wt% 내지 37 wt%의 염화수소 함량을 갖는 염화수소산이다. 염화수소산 내에 함유된 물은 (A') 디클로로실란(H_2SiCl_2), (B') 트리클로로실란($HSiCl_3$) 및 (C') 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)의 가수분해에 사용되기 때문에, 염화수소산은 통상적으로 (A') 디클로로실란(H_2SiCl_2), (B') 트리클로로실란($HSiCl_3$) 및 (C') 테트라알콕시실란($Si(OR)_4$) 또는 테트라클로로실란($SiCl_4$)의 가수분해에 필요한 등몰양 이상인 양으로 사용된다.
- <240> 이온성 표면 활성제가 전술되었고, 트리클로로실란의 개별적인 응축 및 신속한 가수분해/응축에 기인하여 젤화를 억제하고, 디클로로실란에 의한 그 공동 가수분해/응축을 촉진한다.

- <241> 시클릭 이수소폴리실란, 뿐만 아니라 $[H_2SiO_{2/2}]_{x''} \cdot [HSiO_{3/2}]_{y''} \cdot [SiO_{4/2}]_{z''}$ 의 실록산 유닛 식을 갖는 수소폴리실록산이 120°C 이상의 온도로 가열될 때, 실리콘 결합 수소는 산화 반응을 통해 하이드록실 그룹으로 변환되고, 가교 결합이 실리콘 결합 수소 원자와의 탈수 응축 반응의 결과로서 발생한다. 달리 말하면, 가교 결합 및 경화가 Si-O-Si 결합의 형성의 결과로서 발생한다. 습식 암모니아에서, 실리콘에 직접 결합된 수소 원자가 활성화하게 되어 공기 내의 수분과 즉시 반응함으로써 하이드록실 그룹으로 변환되고, 이에 의해 실리콘 결합 수소 원자와의 탈수 응축 반응 및 가교 결합을 발생시킨다. 그 결과, 실리카(실리콘 산화물)가 형성된다. 그러나, 전술된 시클릭 이수소폴리실록산 및 전술된 수소폴리실록산의 분자 내의 실리콘 원자에 직접 결합된 모든 수소 원자를 제거할 필요는 없고, 수소 원자의 일부, 예를 들어 60 몰% 이하가 그대로 잔류할 수 있다.
- <242> 가열은 산소 분위기에서 발생할 수 있다. 공기가 산소 분위기의 대표적인 예이다. 산소 분위기는 대안적으로 공기의 농도보다 낮은 산소 농도를 갖는 산소 가스 함유 질소 가스 또는 헬륨 가스일 수 있다. 대안적으로, 오존으로의 노출, 질소 산화물 또는 습식 암모니아가 시클릭 이수소폴리실록산 및 수소폴리실록산의 반응을 유도하는데 사용될 수 있다. 오존은 순수 오존, 오존 함유 공기, 증기 함유 오존, 및 오존 함유 질소 가스에 의해 예시되고, 이를 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 반응은 오존에 의해 유도될 때 반응이 분위기 산소에 의해 유도될 때보다 더 효율적인 방식으로 발생한다. 질소 산화물은 순수 질소 산화물 가스, 질소 산화물 함유 공기, 및 질소 산화물 함유 질소 가스에 의해 예시되고, 이를 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 습식 암모니아는 암모니아 함유 공기, 수산화암모늄 가스, 및 질소 가스 함유 암모니아 및 증기에 의해 예시되고, 이를 중 임의의 것이 사용될 수 있다. 오존으로의 노출, 질소 산화물로의 노출, 또는 암모니아로의 노출이 가열하에서 실행될 수 있다.
- <243> 전술된 시클릭 이수소실록산 및 수소폴리실록산은 또한 고에너지 조사(irradiation)에 의해 경화될 수 있다. 전자 범 및 X-선이 이러한 조사의 대표적인 예이다. 전자 범 조사의 양은 통상적으로 3 Gy 이상이다.
- <244> 일 실시예에서, 도 3에 도시된 바와 같이, 기판(106)의 실리콘층(306)은 파이이버 보강재(302)를 더 포함할 수 있다. 이 실시예에서, 기판(106)은 실리콘층(306)에 부가하여 다른 층을 포함할 수 있지만, 대안적으로 실리콘층(306)만을 포함할 수 있다. 실리콘층(306) 내의 파이이버 보강재(302)는 기판(106)의 기계적 강도를 향상시킬 수 있고, 실리콘층(306) 내의 경화된 실리콘 조성물(304)의 열팽창계수를 감소시킬 수 있어, 이에 의해 CdTe-기재 광전지 디바이스(104)의 제조성을 향상시킨다.
- <245> 파이이버 보강재(302)는 섬유를 포함하는 임의의 보강부일 수 있다. 통상적으로, 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 높은 탄성을 및 높은 인장 강도를 갖는다. 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 25°C에서 적어도 3 GPa의 영의 계수를 갖는다. 예를 들어, 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 25°C에서 3 내지 1,000 GPa, 대안적으로 3 내지 200 GPa, 대안적으로 10 내지 100 GPa의 영의 계수를 갖는다. 더욱이, 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 25°C에서 적어도 50 MPa의 인장 강도를 갖는다. 예를 들어, 보강부는 통상적으로 25°C에서 50 내지 10,000 MPa, 대안적으로 50 내지 1,000 MPa, 대안적으로 50 내지 500 MPa의 인장 강도를 갖는다.
- <246> 파이이버 보강재(302)는 직조 직물, 예를 들어 천, 부직포 직물, 예를 들어 매트(mat) 또는 조방사(roving), 또는 눈이 굽은(개별) 섬유(loose fiber)일 수 있다. 비한정적인 예에서, 파이이버 보강재(302)는 100 μm 내지 200 μm 의 폭(310), 20 μm 내지 40 μm 의 두께를 갖는다. 보강부(302) 내의 섬유(308)는 통상적으로 원통형 형상이고, 1 내지 100 μm , 대안적으로 1 내지 20 μm , 대안적으로 1 내지 10 μm 의 직경을 갖는다. 눈이 굽은 섬유는 통상적으로 연속적인데, 섬유(308)가 일반적으로 파단되지 않는 방식으로 실리콘층(306)의 전체에 걸쳐 연장된다는 것을 의미한다. 타원형 단면 형상을 갖는 섬유가 또한 사용될 수 있다.
- <247> 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 유기 오염물을 제거하기 위해 사용 전에 열처리된다. 예를 들면, 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 예를 들어 2 시간과 같은 적합한 시간 기간 동안 예를 들어 575°C의 상승된 온도에서 공기 내에서 가열된다.
- <248> 본 발명의 목적에 적합한 파이이버 보강재(302)의 특정예는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 유리 섬유, 석영 섬유, 흑연 섬유, 나일론 섬유, 폴리에스테르 섬유, 케블라(Kevlar)[®] 및 노멕스(Nomex)[®]와 같은 아라미드 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 및 실리콘 카바이드 섬유를 포함하는 보강부를 포함한다.
- <249> 파이이버 보강재(302)에 부가하여, 기판(106)의 실리콘층(306)은 열 균열을 완화하고 기계적 완전성을 증가시키기 위해 전술된 실리카 나노입자와 같은 하나 이상의 나노 충전재를 더 포함할 수 있다. 파이이버 보강재(302)는 매크로-스케일 연속 섬유를 제공하고, 나노 충전재는 나노-스케일 불연속 보강부를 제공한다. 실리콘층(306)의 파이이버 보강재(302) 및 나노 충전재는 함께 작용하여 기판(106)의 응력에 대한 저항을 최대화한다. 응력

에 대한 저항은 기판(106)이 실질적인 균열을 나타내지 않고 500°C 초과의 어닐링 온도를 견딜 수 있게 한다.

<250> 기판(106)의 실리콘층(306) 내에 포함될 수 있는 적합한 나노 충전재는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 기능화된 탄소 나노섬유, 산화알루미늄 및 3수산화알루미늄과 같은 알루미늄 기재 충전재, 산화붕소 및 봉산과 같은 붕소 기재 충전재, 운모(mica), 콜로이달 실리카, 및 이들의 조합을 포함한다. 전술된 실리카 나노입자는 또한 나노 충전재, 특히 응축 경화가능 실리콘 조성물에 적합하다. 통상적으로, 나노 충전재는 1 μm 미만, 통상적으로 200nm 미만의 직경을 갖는다. 본 발명의 목적을 위한 적합한 나노 충전재의 특정예는 미국 오하이오주 세다빌 소재의 어플라이드 사이언시스 인크(Applied Sciences, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 피로그래프(Pyrograph) III 탄소 나노섬유이다.

<251> 파이이버 보강재(302)는 실리콘 조성물로 함침될 수 있다. 나노 충전재는 통상적으로 실리콘 조성물로 파이이버 보강재(302)를 함침하기 전에 통상의 혼합 방법을 사용하여 실리콘 수지 내에 혼합된다. 파이이버 보강재(302)는 다양한 방법을 사용하여 실리콘 조성물로 함침될 수 있다. 예를 들어, 실리콘 조성물은, 전술된 바와 같이 실리콘 필름을 형성하기 위해 이형 라이너에 도포될 수 있다. 실리콘 조성물은 스핀 코팅, 침지, 분무, 브러싱, 또는 스크린 인쇄와 같은 통상의 코팅 기술을 사용하여 이형 라이너에 도포될 수 있다. 실리콘 조성물은 통상적으로 내부에 파이이버 보강재(302)를 매립하기에 충분한 양으로 도포된다. 이형 라이너는 실리콘 조성물이 경화된 후에 박리(delamination)에 의한 손상 없이 실리콘층(306)이 그로부터 제거될 수 있는 표면을 갖는 임의의 강성 또는 가요성 재료일 수 있다. 이형 라이너의 예는 이들에 한정되는 것은 아니지만 나일론, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리이미드를 포함한다.

<252> 파이이버 보강재(302)는 이어서 실리콘 필름 내에 매립되어, 이에 의해 매립된 파이이버 보강재를 형성한다. 파이이버 보강재(302)는 실리콘 필름 상에 보강부를 간단히 배치하고 실리콘 조성물이 보강부를 포화시키게 함으로써 실리콘 필름 내에 매립될 수 있다. 그러나, 파이이버 보강재(302)는 이형 라이너 상에 먼저 중착될 수 있고, 이어서 파이이버 보강재(302) 상에 실리콘 조성물이 도포된다. 다른 실시예에서, 파이이버 보강재(302)가 직조 또는 부직포 직물일 때, 보강부는 이형 라이너의 사용 없이 파이이버 보강재(302)를 실리콘 조성물을 통해 통과시킴으로써 실리콘 조성물로 함침될 수 있다. 직물은 통상적으로 실온(약 23±2°C)에서 1 내지 1,000 cm/s의 속도로 실리콘 조성물을 통과한다.

<253> 매립된 파이이버 보강재는 이어서 통상적으로 탈가스된다. 매립된 파이이버 보강재는 포집된 공기를 제거하는데 충분한 시간 동안 실온(약 23±2°C) 내지 60°C의 온도에서 진공을 인가함으로써 탈가스될 수 있다. 예를 들어, 매립된 파이이버 보강재는 통상적으로 실온에서 5 내지 60 분 동안 1,000 내지 20,000 Pa의 압력을 매립된 파이이버 보강재에 인가함으로써 탈가스될 수 있다.

<254> 탈가스 후에, 부가의 실리콘 조성물이 매립된 파이이버 보강재에 도포되어 함침된 파이이버 보강재를 형성할 수 있다. 실리콘 조성물은 전술된 바와 같이 통상의 방법을 사용하여 탈가스된 매립된 파이이버 보강재에 도포될 수 있다. 부가의 탈가스 사이클 및 실리콘 조성물의 도포가 또한 발생할 수 있다.

<255> 함침된 파이이버 보강재는 또한 압축되어 과잉의 실리콘 조성물 및/또는 포집된 공기를 제거하고 함침된 파이이버 보강재의 두께를 감소시킬 수 있다. 함침된 파이이버 보강재는 스테인레스강 롤러, 유압 프레스, 고무 롤러, 또는 적층 롤 세트와 같은 통상의 설비를 사용하여 압축될 수 있다. 함침된 파이이버 보강재는 통상적으로 1,000 Pa 내지 10 MPa의 압력에서 그리고 실온(약 23±2°C) 내지 50°C의 온도에서 압축된다.

<256> 통상적으로, 함침된 파이이버 보강재 내의 실리콘 조성물은 이어서 경화되어 기판(106)의 실리콘층(306)을 형성한다. 본 명세서에서 정의된 바와 같이 "경화된"은 성분부, 혼합물, 용액, 또는 블렌드의 형태일 수 있는 실리콘 조성물이 실온에 노출되고, 상승된 온도에서 가열되고, 또는 UV, 전자 빔 또는 마이크로파에 노출되는 것을 의미한다. 가열은 실리콘 조성물 또는 본 경우에는 함침된 파이이버 보강재를 공기 순환 오븐 내에 배치함으로써 같은 임의의 공기로 종래의 수단을 사용하여 실시될 수 있다. 함침된 파이이버 보강재는 대기압, 대기압이하, 또는 대기압 이상에서 가열될 수 있다. 함침된 파이이버 보강재는 통상적으로 대기압에서, 실온(약 23±2°C) 내지 250°C, 대안적으로 실온 내지 200°C 대안적으로 실온 내지 150°C의 온도에서 가열된다. 함침된 파이이버 보강재는 실리콘 조성물을 경화(가교 결합)하는데 충분한 시간 기간 동안 가열된다. 예를 들어, 함침된 파이이버 보강재는 통상적으로 0.1 내지 3 시간의 기간 동안 150 내지 200°C의 온도에서 가열된다.

<257> 대안적으로, 함침된 파이이버 보강재는 100 내지 200°C의 온도 및 1,000 내지 20,000 Pa의 압력에서 0.5 내지 3 시간의 기간 동안 진공에서 가열되어 보강된 실리콘 필름을 형성할 수 있다. 함침된 파이이버 보강재는 통상의 진공 배깅(bagging) 프로세스를 사용하여 진공에서 가열될 수 있다. 통상적인 프로세스에서, 블리더(bleeder)

(예를 들어, 폴리에스테르)가 함침된 파이이버 보강재 상에 도포되고, 브리더(breather)(예를 들어, 나일론, 폴리에스테르)가 블리더 상에 도포되고, 진공 노즐이 장착된 진공 배기 필름(예를 들어 나일론)이 브리더 상에 도포되고, 조립체는 테이프로 밀봉되고, 진공(예를 들어, 1,000 Pa)이 밀봉된 조립체에 인가되고, 진공 배기된 백이 전술된 바와 같이 가열된다.

<258> 기판(106)의 실리콘층(306)은, 파이이버 보강재(302) 및/또는 나노 충전재가 실리콘층(306) 내에 존재할 때, 통상적으로 사전 경화 중량 기초로, 10 내지 99% (w/w), 대안적으로 30 내지 95% (w/w), 대안적으로 60 내지 95% (w/w), 대안적으로 80 내지 95% (w/w)의 실리콘 조성물을 포함한다. 파이이버 보강재(302)는 통상적으로 적어도 5% (w/w)의 양, 더 통상적으로는 20 내지 50% (w/w)의 양으로 실리콘층(306) 내에 존재한다. 나노 충전재는 통상적으로 적어도 0.003% (w/w), 대안적으로 0.003 내지 20% (w/w), 대안적으로 0.003 내지 0.2% (w/w)의 양으로 기판(106) 내에 존재한다.

<259> 기판(106)은, 파이이버 보강재(302) 및/또는 나노 충전재가 실리콘층(306) 내에 존재할 때, 통상적으로 15 내지 500 μm , 대안적으로 15 내지 300 μm , 대안적으로 20 내지 300 μm , 대안적으로 25 내지 200 μm 의 두께를 갖는다.

<260> 다른 실시예에서, 도 4에 도시된 바와 같이, 기판(106)은 실리콘 조성물로 형성된 실리콘층(306) 및 금속 호일층(312)을 포함한다. 통상적으로, 실리콘층(306) 및 금속 호일층(312)은 서로 적층된다. 금속 호일층(312)은 통상적으로 스테인레스강, 티타늄, 코바(covar), 인바(invar), 탄탈, 황동, 니오브, 및 이들의 조합과 같은 금속으로 형성된다.

<261> 실리콘층(306) 및 금속 호일층(312)을 포함하는 기판(106)은 통상적으로 2 내지 1006 μm , 대안적으로 15 내지 500 μm 의 두께를 갖는다. 기판(106) 내에서, 실리콘층(306)은 통상적으로 0.5 내지 6 μm 의 두께를 갖고, 금속 호일층(312)은 통상적으로 12.5 내지 1000 μm 의 두께를 갖는다.

<262> 다른 우수한 물리적 특성 중에서도, 기판(106), 즉 파이이버 보강재(302)를 갖는 실리콘층(306)을 포함하는 기판(106)과 실리콘층(306) 및 금속 호일층(312)을 포함하는 기판(106)의 모두는 통상적으로 가요성을 가져, 기판(106)이 균열 없이 3.2 mm 이하의 직경을 갖는 원통형 강 맨드릴 상에서 만곡될 수 있게 하고, 여기서 가요성은 ASTM 표준 D522-93a, 방법 B에 설명된 바와 같이 결정된다.

<263> 기판(106)은 통상적으로 낮은 선열팽창계수(CTE), 높은 인장 강도 및 높은 탄성율을 갖는다. 예를 들어, 기판(106)은 실온(약 $23 \pm 2^\circ\text{C}$) 내지 200°C 의 온도에서 통상적으로 0 내지 80 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 대안적으로 0 내지 20 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$, 대안적으로 2 내지 10 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 의 CTE를 갖는다. 또한, 기판(106)은 통상적으로 25°C 에서 50 내지 200 MPa, 대안적으로 80 내지 200 MPa, 대안적으로 100 내지 200 MPa의 인장 강도를 갖는다. 또한, 기판(106)은 통상적으로 25°C 에서 2 내지 10 GPa, 대안적으로 2 내지 6 GPa, 대안적으로 3 내지 5 GPa의 영의 계수를 갖는다.

<264> 기판(106)의 투명도는 금속 호일층(312)이 없고 파이이버 보강재 및 나노 충전재가 존재할 때, 경화된 실리콘 조성물의 식, 기판(106)의 두께, 및 파이이버 보강재(302)의 굴절율과 같은 다수의 인자에 따른다. 파이이버 보강재(302) 및/또는 나노 충전재를 갖는 실리콘층(306)을 포함하는 기판(106)은 전자기 스펙트럼의 가시광 영역에서 통상적으로 적어도 15%, 대안적으로 적어도 60%, 대안적으로 적어도 75%, 대안적으로 적어도 85%의 투명도 (% 투과율)를 갖는다.

<265> CdTe-기재 광전지 디바이스(104)는 기판(106) 상에 다양한 재료의 층을 증착함으로써 준비된다. 다양한 층은 개별 챔버에서 증착되거나 개질된다.

<266> CdTe-기재 광전지 디바이스(104)를 준비하기 위해, 기판(106)이 제공된다. 기판(106)은 전술된 바와 같이 기판(106)을 준비함으로써 제공될 수 있다. 대안적으로, 기판(106)은 제 3 접단으로부터 얻어질 수도 있다. 통상적으로, 기판의 베어 스타터 롤(bare starter roll) 또는 스트립이 페이아웃 롤(pay-out roll)로부터 공급될 수 있다. 이 기판(106)은 통상적으로 약 33 cm의 폭, 약 0.005 cm의 두께, 및 최대 약 300 미터의 길이를 갖는다. 폭, 두께 및 길이 치수는 물론 CdTe-기재 광전지 디바이스(104)를 위한 최종 의도된 용례에 따른 선택문제이다.

<267> 2개의 몰리브덴(Mo) 층이 통상적으로 기판(106)의 대향 측면들 또는 면들 상에 형성된다. Mo 층(504)은 각각 포집된 산소를 포함하고, 각각 소정 레벨의 바람직한 내부 압축 응력을 갖는다. 일 Mo 층(504)은 본 발명의 CdTe-기재 광전지 디바이스(104)를 위한 이면 접촉층(504)을 형성한다. Mo 층(504)을 포함하는 기판(106)은 이어서 진공 스퍼터링 환경에 노출되어 CdTe로 형성된 CdTe 층(506)을 생성한다.

<268> 대안적으로, ZnO:Al으로 형성된 층(미도시)이 Mo 층(504) 대신에 형성될 수도 있다. ZnO:Al 층은 기판(106) 상

으로의 RF 스퍼터링을 통해 형성될 수 있다. 카드뮴 설레이트(CdS)로 형성된 층(미도시)이 이어서 ZnO:Al 층의 상부에 형성될 수 있다. ZnO:Al 층 및 CdS 층을 포함하는 기판(106)은 이어서 진공 스퍼터링 환경에 노출되어 CdTe로 형성된 CdTe 층을 형성한다.

<269> CdTe 층(506)은 이어서 이 기술 분야에 공지된 방법을 통해 Mo 층(504) 또는 CdS 층 중 적어도 하나 상에 형성된다. CdTe는 본 명세서에 사용될 때 카드뮴 및 텔루라이드를 칭하고, 갈륨, 알루미늄, 봉소 또는 황과 같은 부가의 금속을 또한 포함할 수 있다. 이들 상이한 조성물은 무엇보다도 CdTe-기재 광전지 디바이스(104)에 요구되는 특정 특성에 따라 흡수층으로서 본질적으로 상호 교환 가능하게 사용될 수 있다.

<270> 일 구성에서, CdTe 층이 Mo 층의 상부에 증착될 때, CdS로 형성된 윈도우 또는 베퍼층(508)이 선택적으로 CdTe 층(506) 상에 도포된다. 윈도우 또는 베퍼층(508)은 바람직하게는 무선 주파수(RF) 스퍼터링에 의해 비습식 방식으로 도포된다.

<271> CdS 층(508)이 CdTe 층(506) 상에 형성된 후에, CdS 층(508)은 CdCl₂로 처리되고, 그 후에 ITO 또는 ZnO:Al 층과 같은 투명한 전도성 산화물 상부층의 형태의 상부 접촉층(510)이 CdS 층(508)의 상부에 형성된다. 도 5는 CdTe-기재 광전지 디바이스(104)의 층의 순서를 도시한다.

<272> 본 발명의 CdTe-기재 광전지 디바이스(104)는 최대 14%의 효율을 가질 수 있고, 14%를 초과할 수도 있다. 최대 14%의 효율이 본 발명의 기판(106)을 사용하여 성취될 수 있지만, 최대화된 효율을 초래하는 프로세스 조건을 얻기 위해 실험이 요구된다.

<273> 이하의 예는 본 발명을 예시하기 위한 것이고 어떠한 방식으로 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되지 않는다.

예 1

<275> 보강된 실리콘 수지 필름 수퍼스트레이트(superstrate) 상의 CdTe 전지

<276> 0-3015 실리콘 수지를 포함하는 실리콘 조성물로 형성되고 대략 75 마이크로미터 두께이고 SDC 코팅 테크놀로지스 인크(SDC Coating Technologies, Inc.)로부터의 1 마이크로미터 두께 크리스탈 코트(Crystal Coat) MP101 수지로 코팅된 유리 파이이버 보강 기판이 3.5"×3.5" 정사각형 형상 개방 프레임 상에 장착되었다. 기판을 갖는 프레임은 증착 챔버 내에 배치되고, 200nm ZnO:Al 층이 250°C에서 10⁻⁵ Torr 아르곤 분위기 내에서 기판 상에 RF 스퍼터 코팅되었다. 코팅된 기판은 일단 냉각된 후에 챔버로부터 취출되었다. ZnO:Al 필름의 전도도가 검사되었고 코팅된 기판은 개별 챔버 내에 배치되었다. 온도는 150°C로 상승되었고, 압력은 아르곤 분위기로 10⁻⁵ Torr로 하강되었다. 20nm 두께의 CdS 층은 CdS 타겟으로부터 ZnO:Al 층 상에 마그네트론 스퍼터링되었다. 다음에, 1 마이크로미터 두께의 CdTe 층이 CdTe 타겟으로부터 CdS의 상부에 유사하게 스퍼터링되었다. 냉각된 적층체는, 일단 챔버로부터 취출된 후 공기 분위기에서 15 분 동안 396°C에서 CdCl₂로 처리되었다. 이 처리 단계 후에, 150nm 두께의 Cu 원형 도트가 CdTe 층의 상부로 스퍼터링되었다. 20nm 두께의 Au 층이 마지막으로 Cu 도트의 상부에 배치되어 광전지 디바이스를 완성하였다. 광전지 디바이스는 기판을 통해 도래하는 입사광으로 AM1.5 조명 조건 하에서 측정되었다. 광전지 디바이스의 최고 효율은 3.55%였고, 개방 회로 전압은 0.718 V이었고, 단락 전류는 17.277 mA/cm²이었고, 형상 인자(form factor)는 28.623%이었다.

예 2

<278> 보강된 실리콘 수지 필름 기판 상의 CdTe 전지

<279> T^{Me}/SiO₂ 실리콘 수지를 포함하는 실리콘 조성물로 형성되고 대략 50 마이크로미터 두께인 유리 파이이버 보강 기판이 3.5"×3.5" 정사각형 형상 개방 프레임 상에 장착되었다. 필름을 갖는 프레임은 증착 챔버 내에 배치되고, 200nm Mo 층이 250°C에서 필름 상에 스퍼터링되었다. 코팅된 필름은 일단 냉각된 후에 챔버로부터 취출되었다. 이는 150°C로 상승된 온도 및 아르곤 분위기로 10⁻⁵ Torr로 하강된 압력을 갖는 개별 챔버 내에 배치되었다. 1 마이크로미터 두께의 CdTe 층이 CdTe 타겟으로부터 Mo 층 상 마그네트론 스퍼터링되었다. 다음에, 20nm 두께의 CdS 층이 CdS 타겟으로부터 CdTe의 상부에 유사하게 스퍼터링되었다. 냉각된 코팅된 기판(106)은, 일단 챔버로부터 취출된 후 공기 분위기에서 15 분 동안 396°C에서 CdCl₂로 처리되었다. 이 처리 단계 후에, 200nm 두께의 ZnO:Al 층이 CdS 층 상에 RF 스퍼터링되었다. 다음에, 150nm 두께의 Cu 원형 도트가 ZnO:Al 층의 상부로 스

퍼터링되었다. 20nm 두께의 Au 층이 마지막으로 Cu 도트의 상부에 배치되어 광전지 디바이스(104)를 완성하였다. 광전지 디바이스(104)는 기판(106)을 통해 도래하는 입사광으로 AM1.5 조명 조건 하에서 측정되었다. 광전지 디바이스(104)의 최고 효율은 4.75%이었고, 개방 회로 전압은 0.599 V이었고, 단락 전류는 17.671 mA/cm²이었고, 형상 인자는 44.649%이었다.

<280> 본 발명이 예시적인 방식으로 설명되었고, 사용되어 있는 용어는 한정보다는 당연히 설명의 용어로 의도된다. 명백하게는, 본 발명의 다수의 수정 및 변경이 상기 교시의 견지에서 가능하다. 따라서, 청구범위의 범주 내에서 본 발명은 구체적으로 설명된 바와 다른 방식으로 실시될 수도 있다는 것이 이해되어야 한다.

산업상 이용 가능성

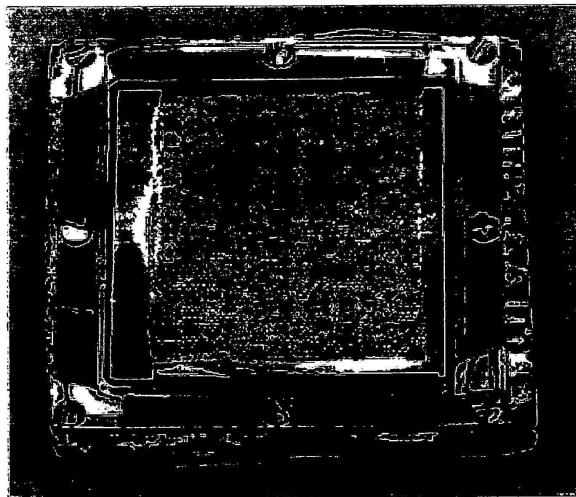
<281> 상술한 바와 같이, 본 발명은, 카드뮴 텔루라이드 기재 광전지 장치와, 이 광전지 장치를 제조하는 방법, 보다 구체적으로는, 폴리머 기판 또는 폴리머 층을 포함하는 기판을 포함하는 광전지 장치를 제공하는데 사용된다.

도면의 간단한 설명

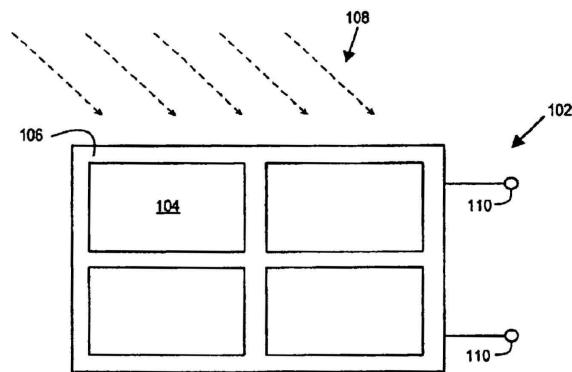
- <12> 도 1은, 본 발명의 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 기재 광전지 장치의 사진.
- <13> 도 2는, 본 발명의 CdTe 기재 광전지 장치의 상면도.
- <14> 도 3은, 본 발명의 CdTe 기재 광전지 장치(104)를 위한, 파이버 보강재를 구비하는 기판의 개략도.
- <15> 도 4는, 기판이 실리콘 층과 금속 호일층을 구비하는, 본 발명의 CdTe 기재 광전지 장치를 위한 기판의 다른 실시예의 개략적 측단면도.
- <16> 도 5는, 장치 내의 층의 순서를 예시하는 본 발명의 CdTe 기재 광전지 장치의 개략적 측단면도.

도면

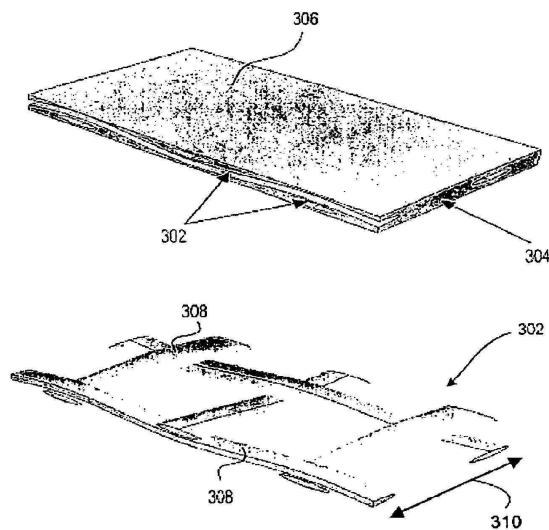
도면1



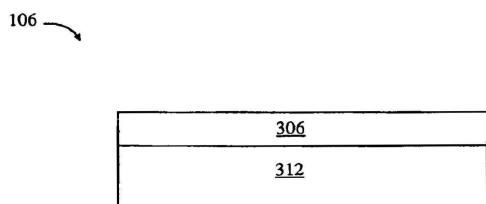
도면2



도면3



도면4



도면5

