creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000276291

2014년 8월

석사학위 논문

새로운 덴드리머 타입의 가지재 개발 : Polysiloxane 기반의 hybrimer의 합성 및 광학 특성분석

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 종 준

새로운 덴드리머 타입의 가지재 개발 : Polysiloxane 기반의 hybrimer의 합성 및 광학 특성분석

Development of New Dendrimer Type of Crosslinking Agent:Synthesis and Optical Characterization of Polysiloxane-Based Hybrimer

2014년 8월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 종 준

dCollection @ chosun

새로운 덴드리머 타입의 가지재 개발 : Polysiloxane 기반의 hybrimer의 합성 및 광학 특성분석

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 4월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 종 준

dCollection @ chosun

김종준의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

2014년 5월

조 선 대 학 교 대 학 원

dCollection @ chosun

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS ii
LIST OF TABLE iii
LIST OF SCHEMES iv
LIST OF FIGURES v
ABSTRACT vii

1. Introduction 1
2. Experiment 3
2.1. Generals 3
2.2 Synthesis 3
2.2.1. Preparation of Phenyl-vinyl-oligosiloxane 3
2.2.1.1 Synthesis of diphenylsilanediol 3
2.2.1.2 Synthesis of Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin 4
2.2.2 Synthesis of 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene 5
2.2.3. Fabrication of hybrimer resins using TDMSB as crosslinking agent 6
2.2.4. Fabrication of hybrimer Thin film using TDMSB as crosslinking agent . 7
3. Results and Discussion 8
3.1. measurements 8
3.2. Synthesis and Characterization of Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resins 8
3.3. Synthesis and Characterization of 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene (TDMSB) 9
3.4. Synthesis and Characterization of hybrimer resin using TDMSB 10
3.4.1 Thermal aging of hybrimer resin via hydrosilylation reaction 10
3.5. Optical properties of hybrimer resin 14
3.5.1. Transmittance 14
3.5.2. Reflective index 14
3.6. Physical and Thermal properties of hybrimer resin 15
3.6.1. Hardness 15
3.6.2. TGA 15
3.6.3. Yellowness and Transmittance of aging for 24,48,72 h at 180, 200℃ ... 16
4. Conclusion 20
5. Reference 21
6. Appendix 22

dCollection @ chosun

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

DCDP	Dichlorodiphenylsilane
BH	batium hydroxide monohydrate
DPSD	diphenylsilanediol
PVO	Phenyl-vinyl-oligosiloxane
TBB	1,3,5-Tribromobenzene
TDMSB	1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene
VTMS	vinyltrimethoxysilane

dCollection @ chosun

LIST OF TABLES

Table 1 Transmittance and Yellowness interaction of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72h at 180℃ and 200℃

dCollection @ chosun

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 Synthesis of compound 1

Scheme 2 Synthesis of compound 2

Scheme 3 Synthesis of compound 3

Scheme 4 Synthesis of compound 4

Collection @ chosun

LIST OF FIGURES

Figure 1 Procedure of Polysiloxane-Based hybrimer using TDMSB

Figure 2 FT-IR data of Polysiloxane-Based Hybrimer after(blue) and before(red) thermal curing.(A) Si-H group, (B) vinyl group

Figure 3 (top) Transmittance of Polysiloxane-Based Hybrimer after curing at 180℃ and 200℃. (below) Hardness of Polysiloxane-Based Hybrimer after curing at 150℃ and 180℃

Figure 4 Transmittance of Polysiloxane-Based Hybrimer after curing at 180℃.

Figure 5 Ellipsometric data of Polysiloxane-Based hybrimer thin film.(inset: SEM image of hybimer thin film on silicon wafer)

Figure 6 TGA curve of Polysiloxane-Based hybrimer

Figure 7 Transmittance of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72 h at 180℃

Figure 8 Transmittance of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72 h at 200℃.

Figure 9 Transmittance and Yellowness interaction of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72h at (A) 180℃ and (B) 200℃

Figure 10 ^{1}H-NMR spectra of Compound 1.

Figure 11 ^{13}C-NMR spectra of Compound 1.

dCollection @ chosun

Figure 12 ^{1}H-NMR spectra of Compound 2

Figure 13 ^{13}C-NMR spectra of Compound 2

Figure 14 ^{1}H-NMR spectra of Compound 3.

Figure 15 ^{13}C-NMR spectra of Compound 3.

dCollection @ chosun

ABSTRACT

Development of New Dendrimer Type of Crosslinking Agent: Synthesis and Optical Characterization of Polysiloxane-Based Hybrimer

Kim Jong Jun
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resins have been was synthesized by nonhydrolytic sol-gel condensation process from the reaction of vinyltrimethoxysilane (VTMS) and diphenylsilanediol (DPSD). Barium hydroxide monohydrate was used as a catalyst and promotes the direct condensation reaction between the methoxy radical of VTMS and diol radical of DPSD from siloxane bonds. The 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene (TDMSB) as crosslinking agent was synthesized through the *in situ* Grignard reactions of 1,3,5-tribromobenzene with chlorodimethylsilane. The synthesized PVO were thermal cured with a cross-linker, TDMSB, through a hydrosilylation reaction under a Pt catalyst, Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex (Pt^0·$[CH_2{=}Ch(Me)SiO]_4$). The resulting polysiloxane-based hybrimer has a high refractive index of 1.57 and good transmittance of 97 ~ 98 % at 460 nm, after thermal curing at 180℃ for 2 h, which is the most important optical properties for the photo-extraction efficiency of LED encapsulant

dCollection @ chosun

1. Introduction

발광 다이오드(LED)는 긴 수명과 낮은 전압의 사용 그리고 높은 발광효율의 특성을 가짐으로써 빛과 디스플레이 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그들의 에너지 효율성과 내구성 때문에 LED는 가까운 미래에서 광 영역의 가장 강력한 후보가 될 것이라 예상된다. 백색 LED의 빛 효율 향상에 대한 연구는 LED 빛에 대한 개발에서 주요 쟁점이다.[1-4]

일반적으로 전구체가 혼합된 캡슐화 수지는 LED 칩을 보호하는 것 뿐 아니라 백색 빛을 얻기 위해 사용된다. 또한 열, 수분, 용매, 화학적 저항 그리고 투명도와 같은 특성들이 봉지재에 꼭 필요한 요소이다. 특히 LED 칩으로부터 열복사가 LED 패키징의 온도를 증가시켜 황변 현상을 일으키고 투과율을 저해해 빛 효율을 감소시킨다. 따라서 봉지재는 높은 온도의 저항성을 가져야한다.[5] 그리고 LED 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 수지의 높은 굴절률은 효과적인 빛의 방출을 위해 필요하다.[6,7]

일반적으로 봉지재 전구체로 bisphenyl-A(DGEBA)와 cycloaliphatic epoxy resins와 같은 에폭시 수지들이 전반적인 특성들과 가격 때문에 많이 사용되나 이러한 수지들은 UV 노출 또는 열분해에 의한 황변에 민감하다. 따라서 우수한 투과율과 내열성을 높이기 위해 우수한 열적 안정성을 가지는 silarylene을 포함하는 고분자들을 이용해 여러 수지에 응용되고 있다.[8-10] 다른 한편으로는 실론산 기반의 수지들이 보고되고 있는데 [11-13] 실론산 기반의 수지는 에폭시 또는 다른 수지 기반의 봉지재 재료에 비해 높은 온도에서 황변에 우수한 열적 안전성을 보여주며 특히 Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin 기반의 phenyl hybrimers (PH)는 1.56의 높은 굴절률과 약 90%의 투과율을 보여준다.[11]

따라서 본 연구에서는 Pt 촉매(Pt^0·$[CH_2=Ch(Me)SiO]_4$) 하에 열적 안정성이 뛰어나며 dendrimer 타입의 가교제로써 silaryl 종류의 silphenylene을 포함하는 덴드리머 타입의 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene(TDMSB)과 실론산 기반인 Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resin 사이의 수소규소화 반응(hydrosilation

dCollection @ chosun

reaction)을 통해 제조하였다. 그리고 LED 봉지재에 응용하기위해 제조된 hybrimer resin의 굴절률과 투과율 그리고 경도 및 내열성과 같은 특성을 조사하고 논의하였다.

dCollection @ chosun

2. Experiment

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 화합물의 합성은 아르곤 하에서 실행하였다. Dichlorodiphenylsilane (97%)과 1,3,5-Tribromobenzene (98%), Chlorodimetylsilane (97%) 그리고 hexaphenylcyclotrisiloxane (98%)은 **Alfa asear**에서 구입하였으며 추가적인 정제 없이 사용하였다. Magnesium (Powder, Mg, 99%)는 **WAKO PURE CHEMICAL INDUCTRIES Lid**에서 구입하여 사용하였으며 실험에 사용한 Magnesium sulfate anhydride ($MgSO_4$, 99%), Sodium bicarbonate($NaHCO_3$, 99.5%) Tetrahydrofuran (THF), Toluene, Diethyl Ether, n-hexane, xylene은 **OCI**에서 구입하여 사용하였다. 용매들은 아르곤 하에 sodium/benzophenone을 사용하여 24시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다. 그리고 barium hydroxide monohydrate($Ba(OH)_2{\cdot}H_2O$, BH, 98%)는 **Aldrich**에서 구입하였다. Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex ($Pt^0{\cdot}[CH_2{=}Ch(Me)SiO]_4$, Pt catalyst)와 Vinyltrimethoxysilane (VTMS)은 **㈜다미폴리켐**에서 구입하여 사용하였다.

2.2. Synthesis

2.2.1. Preparation of Phenyl-vinyl-oligosiloxane

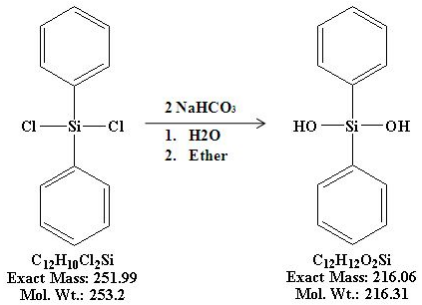
2.2.1.1. Synthesis of diphenylsilanediol (Compound 1)

반응 조건은 scheme 1에 보여주었다. 2구 플라스크 (2L)에 증류수 800 mL와 Sodium bicarbonate 50 g ($NaHCO_3$, 78.7 mmol)을 넣고 교반시켜 완전히 용해시킨다. 그런 다음 얼음물을 이용해 저온(0℃)으로 냉각 시킨 후, Dichlorodiphenylsilane (DCDP) 75 g ($Cl_2Si(C_6H_5)_2$, 39.5 mmol)을 Dropping funnel에 취해 천천히 첨가시킨다. 첨가가 완료되면 반응이 완전히 완료시키기 위해 약 1시간 정도 교반을 유지한다. 반응이 완료되면 Diethyl Ether 1 L를 첨가하여 생성물을 추출하고 분별 깔때기를 사용해 유기층만 취한다. 얻어진 유기 층은

dCollection @ chosun

Magnesium sulfate anhydride ($MgSO_4$)를 이용해 여분의 수분을 제거하고 뷰흐너 깔때기를 사용해 여과시킨다. 여과액은 감압 하에 가열하여 용매(Diethyl Ether)를 완전히 제거하고 Toluene을 사용해 재결정을 실시한다. 최종적으로 얻어진 Diphenylsilanediol (DPSD, Compound 1)은 바늘 같은 백색의 결정으로 얻어졌으며 수율은 80 %이다. 얻어진 DPSD의 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 데이터는 다음과 같다. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.74-7.68 (m, 4H), 7.48-7.36 (m, 6H) 2.78(m, 2H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 134.5, 130.8, 128.2.

<Compound 1>



Scheme 1. Reaction scheme of Compound 1.

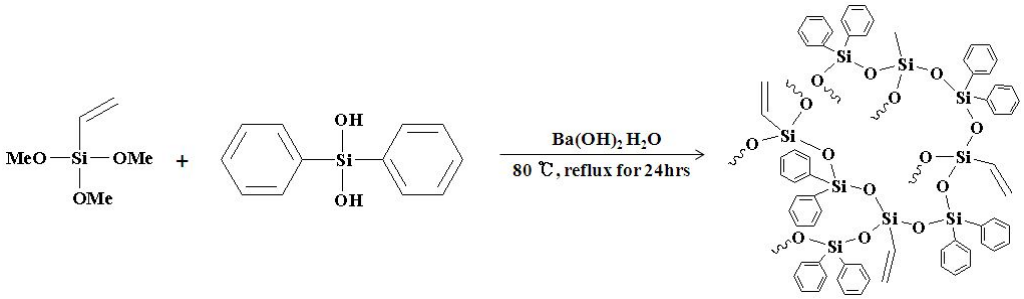
2.2.1.2. Synthesis of Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin (Compound 2)

반응 조건은 scheme 2에 보여주었다. 100 mL 가지달린 플라스크에 DPSD와 VTMS 그리고 BH를 각각 15 g (0.07 mol), 10.28 g (0.07 mol) 그리고 0.026 g(0.0001 mol)을 첨가한다. 그런 다음 oil bath를 80℃의 온도로 고정하고 24시간동안 환류 교반 시켰다. 반응 완료 후, 아세톤 50 mL를 사용해 필터 페이퍼로 여과를 실시하고 여과액은 감압 하에 가열하여 부산물인 메탄올을 완전히 제거한다. 얻어진 수지는 silica gel을 사용한 컬럼 크로마토그래피를 수행하였으며 전개 용매는 Acetone을 사용하였다. 마지막으로 얻어진 유기 용매를 감압 하에 가열하여 제거

dCollection @ chosun

한 다음 G4 (기공 크기 : 30 μm) 테플론 필터로 여과시켜 깨끗하고 투명한 PVO 수지가 얻어졌다.

<Compound 2>



Scheme 2. Reaction scheme of Compound 2

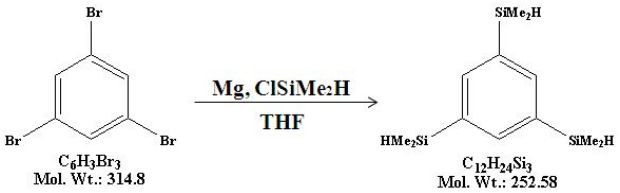
2.2.2. Preparation of 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene (Compound 3)

1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene (TDMSB)는 이전에 보고된 참고문헌을 통해 준비되었다.[14] 반응 조건은 scheme 3에 보여주었다. 250 mL 가지달린 플라스크를 아르곤으로 치환한 다음에 Magnesium powder 4.7g (0.2 mol, 6 eq)과 무수 THF 20 mL를 첨가하고 약 1시간 동안 교반 시킨다. 그런 다음 Chlorodimethylsilane 12 g (0.12 mol, 4 eq)과 무수 THF 10 mL로 희석한 혼합물을 천천히 첨가시켰다. 첨가가 완료되면 30분 동안 교반을 유지하고 1,3,5-tribromobenzene 10 g (0.03 mol)를 무수 THF 30 mL 완전히 용해시킨 다음 magnesium이 있는 반응기에 천천히 첨가시킨다. 첨가가 완료되면 2일 동안 교반을 유지시킨다. 반응이 완료 된 후 감압 하에 용매를 완전히 제거하고 n-Hexane 50 mL를 첨가하여 약 30분 동안 교반 시킨다. 그리고 뷰흐너 깔대기와 필터 페이퍼를 이용하여 여과시킨 다음 여과액을 감압 하에 가열하여 용매를 제거한다. 용매 제거 후 oil 형태의 결과물을 silica gel과 전개용매로 n-hexane을 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 수행하였으며, 최종적으로 깨끗하고 투명한 액체형태의 결과물

dCollection @ chosun

을 얻었다. 수율은 40~50%이며, 얻어진 생성물에 대한 ^{1}H-NMR와 ^{13}C-NMR은 다음과 같다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.73 (m, 3H), 4.46 (m, 3H), 0.36 (m, 18H), ^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 144.5, 143.5, 140.7, 139.9, 139.8, 131.2.

<Compound 3>



Scheme 3. Reaction scheme of Compound 3

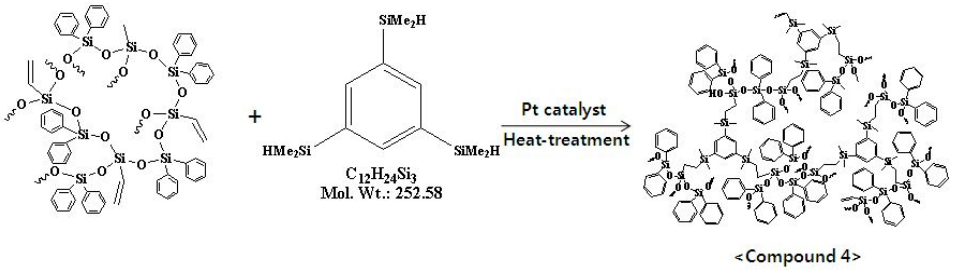
2.2.3. Fabrication of hybrimer resins using TDMSB as crosslinking agent (Compound 4)

앞에서 합성된 PVO 수지와 TDMSB는 Pt 촉매하에 수소규소화 반응을 통해 제작되었다. 최종적으로 얻어지는 polysiloxane 기반의 hybrimer의 합성 절차는 scheme 4에 나타내었다.

PVO 수지 2 g과 TDMSB 0.56 g을 잘 혼합시킨 다음 Pt 촉매(Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex, $Pt^{0}\cdot[CH_2{=}CH(Me)SiO]_4$)를 첨가하여 다시 한 번 혼합시켜 감압하여 공기를 완전히 제거한다. 그리고 hybrimer 샘플의 모양을 성형하기 위해 유리 틀을 준비하고, 유리로부터 수지를 잘 분리시키기 위해 hexaphenylcyclotrisiloxane (HPTS)으로 표면을 코팅하였다. 이렇게 만들어진 유리 틀에 혼합액을 부은 후, 180℃에서 2시간동안 열 경화시켰다.

dCollection @ chosun

<Compound 4>



Scheme 4. Reaction scheme of Compound 4

2.2.4. Fabrication of hybrimer Thin film using TDMSB as crosslinking agent

hybrimer 박막을 제조하기위해 PVO 수지, TDMSB, Pt catalyst를 혼합시킨 혼합액을 hybrimer resin의 방법과 같은 방법으로 준비하고 xylene과 혼합액을 무게비 10:1로 묽혔다. 그리고 실리콘 웨이퍼 위에 3000 rpm으로 30초 동안 스핀코팅(spin coating)하였다. 같은 방법으로 spin coating한 샘플을 공기 하에 180℃에서 2시간 동안 열 경화시켰다.

dCollection @ chosun

3. Results and Discussion

3.1. measurements

샘플의 투과율은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻어졌으며 굴절률은 Spectroscopic Ellipsometer(M2000D, Woollam)로 파장에 따른 굴절률을 측정하였다. 경도 측정은 스프링 식 경도 시험기의 일종인 Durometer (GS-702N)을 사용하여 측정하였다. 또한 ^{1}H-NMR과 ^{13}C- NMR데이터는 Bruker AC-300 MHz spectrometer를 통해 얻어졌다. FT-IR 스펙트럼은 diffuse reflectance(Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용한 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다. 열 무게 분석(TGA, thermal gravimetric analysis)은 hybrimer의 내열성을 측정하기위해 사용되었다. SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-840A)은 Polysiloxane 기반의 hybrimer 박막을 확인하기위해 사용되었다.

3.2. Synthesis and Characterization of Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resins

PVO 수지의 화학적인 합성 경로는 Scheme 1과 2에 나타내었다. 먼저 PVO 수지를 합성하는데 필요한 전구체인 Diphenylsilanediol(DPSD)은 출발물질인 Dichlorodiphenylsilane의 chloro가 물과 반응하여 hydroxylation이 일어나고 하이드록시기로 치환된다. 이때 반응 중 생성되는 HCl은 sodium bicarbonate를 사용하여 중화시켰다. 반응 후, 얻어진 생성물은 ^{1}H NMR과 ^{13}C-NMR을 통하여 반응 여부를 확인하였다. Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) resins (Compound 2)은 두 전구체인 Vinyltrimethoxysilane (VTMS)과 Diphenylsilanediol (DPSD)을 Barium hydroxide monohydrate (BH)하에 1:1 몰 비율을 사용하여 비 가수분해 졸-겔 축합반응으로 합성되었다. 이 BH는 VTMS와 DPSD 사이의 비 가수분해 졸-겔 축합반응을 촉진시키는 역할을 하며 총 silane의 0.1 mol%로 사용하였다. 비가수 졸-겔 축합

dCollection @ chosun

반응은 DPSD와 VTMS에 있는 하이드록시기 (-OH)와 메톡시기 (-OMe) 사이의 축합 반응을 통해 부산물인 methanol이 생성되면서 siloxane bond가 형성된다. 실라놀기의 산소 원자에 있는 partial negative charge가 VTMS의 Si를 친핵성 공격을 하고 H 원자가 이동하면서 부산물인 Methaol이 생성된다.[11]

이렇게 얻어진 PVO 수지는 점성이 높은 투명하고 깨끗한 oil 형태로 얻어졌으며 1H NMR과 13C NMR을 통해 합성여부를 확인하였다. PVO 수지의 굴절율은 1.54로 측정되었다.

3.3. Synthesis and Characterization of 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene (TDMSB)

1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene(TDMSB, Compound 3)은 Chlorodimethylsilane을 사용한 *in situ* Grignard 반응을 통해 합성되었으며 Chlorodimethylsilane은 PVO 수지에 있는 vinyl 그룹과 수소규소화 반응(hydrosilylation reaction)을 위해 도입되었다. 이 반응의 mechanism은 다음과 같다. 먼저 Mg이 Chlorodimethylsilane에서 전기음성도가 큰 Cl에 의해 부분적으로 양전하를 띄는 Si 원자에 전자를 주고 $Mg^{0}\rightarrow Mg^{1+}$이 된다. 그로 인해 Si 원자가 1개의 전자를 가지는 radical 형태로 존재하게 되고 Si radical ion와 Cl^{-} 가 Mg^{1+}이 반응하면서 R-Mg-X 형태인 Grignard agent가 된다. 이후 첨가되는 TBB에 있는 Br을 Grignard agent가 공격하면서 최종 생성물인 TDMSB가 얻어지게 된다. TDMSB의 반응 여부는 ^{1}H-NMR 데이터에서 쉽게 확인할 수 있다. 1,3,5-tribromobenzene (TBB)의 benzene ring에 있는 3H가 7.61 ppm에서 나타나지만 반응 후에는 7.73 ppm으로 이동하고 4.46 ppm에서의 Si-H 그룹 그리고 0.36에서 Methyl 그룹이 나타나 확실히 알 수 있다. 또한 IR 데이터에서도 2100 cm^{-1}에서 Si-H group을 확인할 수 있다. 얻어진 TMDSB는 깨끗하고 투명한 액체 형태이며 TDMSB의 굴절률은 1.5702이였다.

dCollection @ chosun

3.4. Synthesis and Characterization of hybrimer resin using TDMSB

3.4.1 thermal curing of hybrimer via hydrosilylation reaction

그림 1은 Polysiloxnae 기반의 hybrimer의 전반적인 합성절차 간략하게 보여준다. hybrimer 수지는 앞에서 합성한 PVO 수지와 TDMSB를 Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex (Pt^0·$[CH_2=CH(Me)SiO]_4$, Pt catalyst) 촉매 하에서 열 경화시켰다. hybrimer 수지는 촉매 하에 PVO의 vinyl 그룹과 TDMSB의 Si-H 그룹 사이의 수소규소화 반응(hydrosilation reaction)을 통해 서로 결합한다. 촉매의 양은 반응물 총 무게의 1 wt.%로 사용하였다. 또한 온도를 150, 180℃에서 각각 경화한 후, hardness, Transmittance, IR 등을 통해 반응 여부를 확인

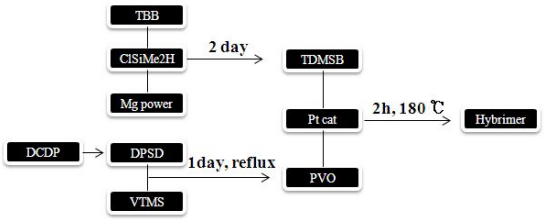


그림 1. Procedure of polysiloxane-based hybrimer using TDMSB

할 수 있었다. 그림 2 (A)에서 볼 수 있듯이 경화 전에는 가지재인 TDMSB의 Si-H 그룹을 2100 cm^{-1}에서 볼 수 있으나 반응 후 사라진 것을 확인할 수 있으며 또한 그림 2 (B)에서도 반응 전 PVO 수지에 있는 vinyl 그룹이 1600 cm^{-1}에서 나타나지만 반응 후 사라진 것을 볼 수 있다. 따라서 반응을 통해 우리가 원하는 PVO와 TDMSB 사이의 수소규소화 반응이 성공적으로 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 3 (below) 은 각각 150, 180℃의 온도에서 시간에 따라 경화한

dCollection @ chosun

hybrimer의 hardness 그래프를 보여주는데 150℃보다는 180℃에서 경화한 것이 짧은 시간에 경화가 이루어짐을 알 수 있으며 또한 2시간 후에는 비슷한 경도를 가짐을 알 수 있어 경화가 완료됨을 알 수 있었다. 마지막으로 그림 3 (top) 에서도 150℃보다 180℃의 온도에서 경화했을 때 투과율이 높게 나타나는데 이는 경화가 완료됨에 따라 투과율이 높아짐을 보여준다.

따라서 본 실험에서는 이후 실험결과들을 위와 같은 실험 결과들을 바탕으로 180℃에서 2시간 동안 경화시킨 hybrimer의 특성 결과들을 논한다.

dCollection @ chosun

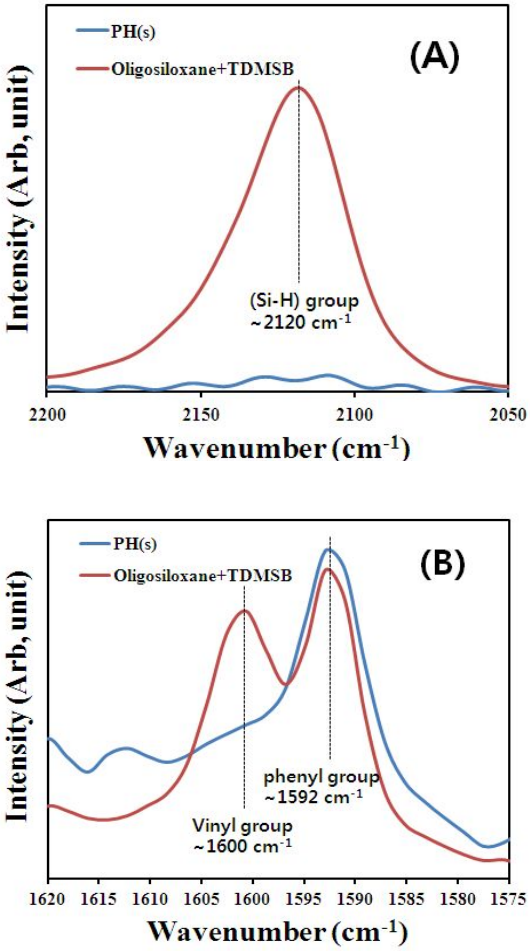
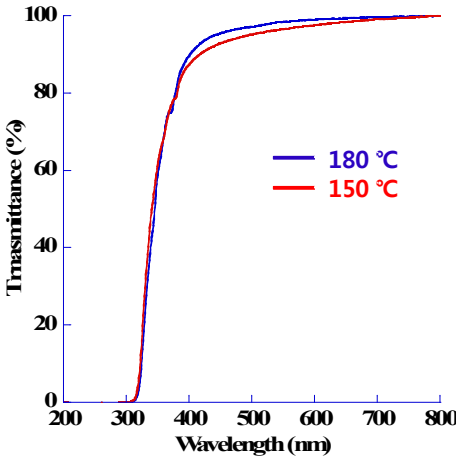


그림 2. FT-IR data of Polysiloxane-Based Hybrimer after(blue) and before(red) thermal curing.(A) Si-H group, (B) vinyl group.

dCollection @ chosun



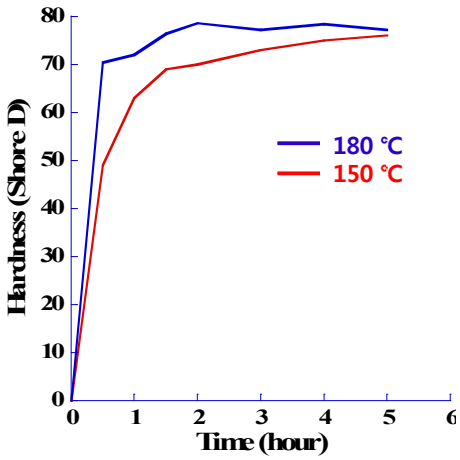


그림 3. (top) Transmittance of Polysiloxane-Based Hybrimer after curing at 180℃ and 200℃. (below) Hardness of Polysiloxane-Based Hybrimer after curing at 150℃ and 180℃

dCollection @ chosun

3.5. Optical properties of hybrimer

3.5.1. Transmittance

hybrimer resin을 1 mm 두께로 제작하였으며 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 투과율을 측정하였다. 투과율은 800~200 nm 빛의 파장에서 얻어졌으며, 그 결과 180℃에서 경화된 hybrimer의 투과율은 450 nm에서 97~98%의 높은 투과율을 보여주었다.

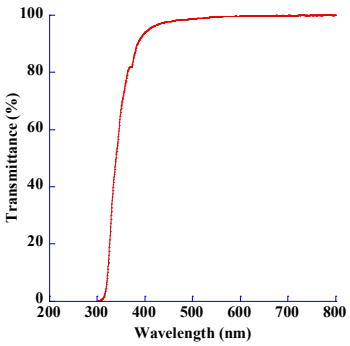


Figure 4. Transmittance of Polysiloxane-Based Hybrimer after curing at 180℃.

3.5.2. Reflective index

Hybrimer의 굴절률은 Spectroscopic Ellipsometer(M2000D, Woollam)를 사용하여 측정하였다. Ellipsometric data를 측정하기위해 반응물을 xylene을 사용해 반응물 무게의 10배로 묽히고 실리콘웨이퍼 위에 3000 rpm으로 30 초 간 스핀 코팅(spin coating)한 후 180℃에서 2시간 동안 경화시켜 준비하였으며 측정된 파장 범위는 193~1684 nm였다. 측정한 굴절률은 그림 5에 나타내었다. 코팅된 hybrimer의 두께는 그림 5 (inset) 처럼 약 300 nm로 관찰했으며, 586 nm의 파장에서의 굴절률은 1.58이였다.

dCollection @ chosun

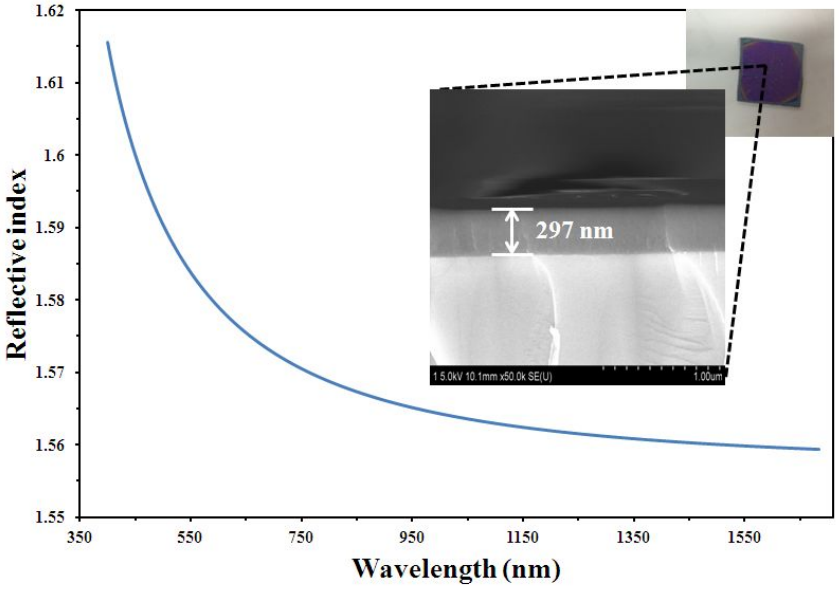


Figure 5. Ellipsometric data of Polysiloxane-Based hybrimer thin film. (inset: SEM image of hybimer thin film on silicon wafer)

3.6. Physical and Thermal properties of hybrimer resin

3.6.1 hardness

경도(Shore D)는 그림 물체의 단단함을 말한다. 측정은 스프링 식 경도 시험기의 일종인 Durometer (GS-702N)을 사용하여 측정하였으며, 1×1×0.5 cm^3의 크기로 제작하고, 일정한 경도를 얻기 위해 5번 측정 후 평균값을 사용하였다. 이렇게 측정된 hybrimer의 경도는 그림 3 (below)에 나타난 것처럼 2시간 이후 일정해지며 2시간 경화 후 경도는 약 78 Shore D로 이였다.

3.6.2 TGA

hybrimer의 내열성을 측정하기위해 열 무게 분석(TGA, thermal gravimetric analysis)를 측정하였으며 그림 6에 나타내었다. 측정은 10℃/min의 가열속도로

dCollection @ chosun

30~1000℃의 온도범위에서 측정하였다. 그 결과 질소 대기 하에 샘플의 5 wt% 질량 감소는 351℃로 나타났다. 따라서 200℃의 높은 온도 조건에서도 hybrimer의 내열성이 좋다는 것을 알 수 있다.

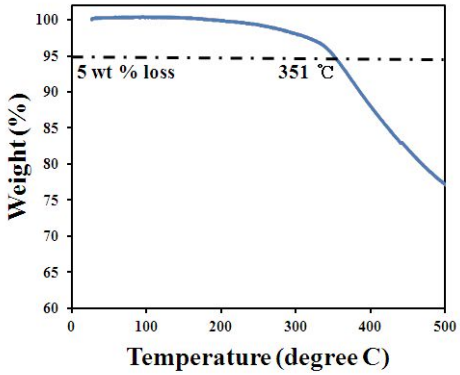


Figure 6. TGA curve of Polysiloxane-Based hybrimer

3.6.3 Yellowness and Transmittance of aging for 24,48,72 h at 180, 200℃

황변지수(Yellowness)는 열로 인한 색변화 수치를 말하며 봉지재의 중요한 특성 중 하나이다. 황변지수가 높으면 투과율은 반비례하여 반대로 떨어지게 된다. 먼저 같은 조건 하에 1mm 두께의 샘플들을 준비하고 180, 200℃에서 각각 24, 48, 72시간 동안 방치 후 투과율을 측정하였으며 그림 7과 8에 각각 나타내었다. 황변지수는 측정된 투과율을 사용하여 다음과 같은 방정식을 이용하여 계산되었다.[15]

$$YI = 100 \times (T_{680} - T_{420})/T_{560}$$

여기서 T_{680}, T_{420} 그리고 T_{560}은 각각 680 nm, 420 nm 그리고 560 nm에서의 샘플 투과율이다. 이렇게 계산된 황변지수와 함께 투과율을 그림 9에 나타내었다.

dCollection @ chosun

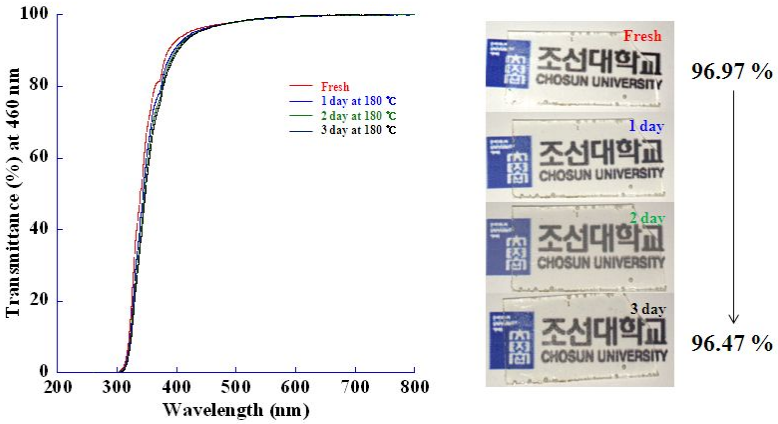


Figure 7. Transmittance of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72 h at 180℃

dCollection @ chosun

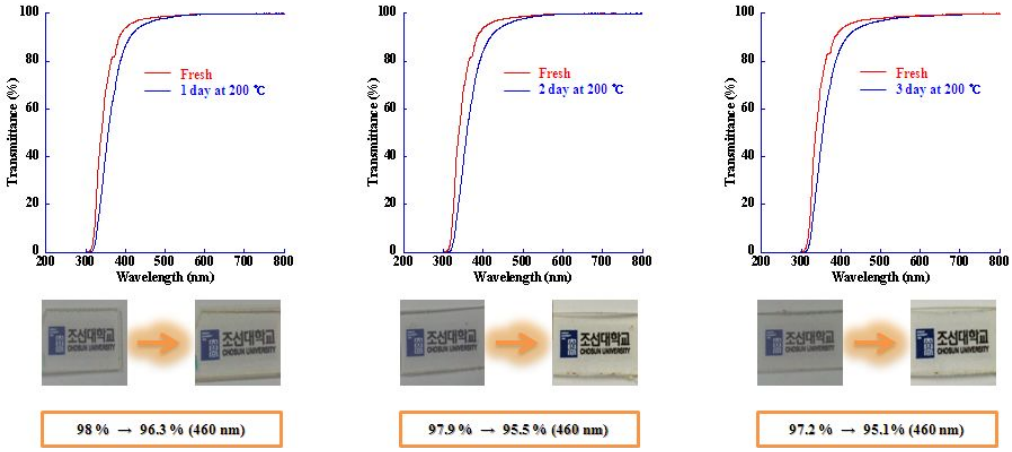


Figure 8. Transmittance of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72 h at 200℃.

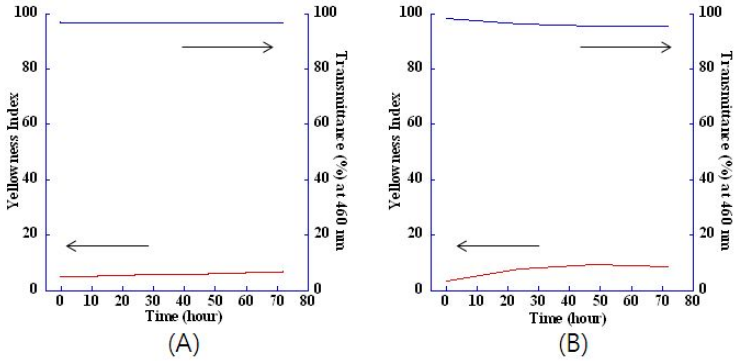


Figure 9. Transmittance and Yellowness interaction of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72h at (A) 180℃ and (B) 200℃

dCollection @ chosun

그림 7에서 볼 수 있듯이 180℃에서 방치하였을 때 시간이 지날수록 점점 투과율이 감소함을 볼 수 있다. 그러나 그 차이는 3일간 0.5%의 감소만 보였으며 더 높은 200℃(그림 8)에서는 72h 후, 2.1%의 작은 차이를 보여주었다. 그림 9에서 보여주듯이 두 조건 모두 투과율이 감소할수록 계산된 황변지수가 증가함을 알 수 있다. 그러나 황변지수의 변화는 매우 작으며 200℃의 고온에서 최소 투과율이 95% 이상, 최대 황변지수는 9.52로 나타났다. 이 데이터들을 표 1에 정리하였다.

Table 1. Transmittance and Yellowness interaction of Polysiloxane-Based hybrimer after aging for 24, 48, 72h at 180℃ and 200℃

Aging time (hour)		0	24	48	72	0	24	48	72
Yellowness	Initial	4.83	4.83	4.83	4.83	3.52	3.52	3.93	3.91
	Aging	4.83	5.66	6.08	6.85	3.52	7.8	9.52	8.53
Transmittance (460 nm)		96.97	96.62	96.46	96.47	98.04	96.31	95.51	95.12
Temperature (℃)		180				200			

dCollection @ chosun

4. Conclusion

1. Dichlorodiphenylsilane(DCDP)을 물과 반응시킴으로써 Diphenylsilanediol (DPSD)을 합성하였으며, 합성한 DPSD와 VTMS를 batium hydroxide monohydrate (BH) 하에 성공적으로 Phenyl-vinyl-oligosiloxane resin을 합성하였다.

2. 1,3,5-tris(dimethylhydrosilyl)benzene (TDMSB)는 1,3,5-tribromobenzene과 Chlorodimentylsilane 사이의 *in situ* Grignard 반응을 통해 합성되었으며, NMR, IR 로 분석하였다.

3. Polysiloxane 기반의 hybrimer는 Pt 촉매(Platinum cyclovinylmethyl-siloxane complex, $Pt^0 \cdot [CH_2=CH(Me)SiO]_4$) 하에 합성한 PVO 수지와 TDMSB 사이의 수소규소화 반응을 통해 제조되었다.

4. Polysiloxane 기반의 hybrimer는 180℃에서 2시간 동안 열 경화가 완료되며, 반응여부는 FT-IR과 경도를 측정함으로써 확인할 수 있었다.

5. 또한 제조된 hybrimer의 광학 특성을 확인하기위해 굴절률과 투과율을 측정하였다. 측정된 굴절률은 586 nm에서 1.58이며 투과율은 450 nm의 파장에서 97~98 %를 보여주었다.

6. 열적 특성을 확인하기위해 TGA, 180 또는 200℃에서 방치 후 투과율 및 Yellowness 측정하였다. TGA data에 나타나듯이 5 wt% 질량 감소가 351℃에서 나타나며 이는 180℃ 또는 200℃에서 방치 후 투과율 변화에서 최소 95%의 높은 투과율이 측정됨에 따라 제조된 polysiloxane 기반의 hybrimer가 높은 내열성을 가짐을 나타낸다.

dCollection @ chosun

5. References

[1] J. C. Huang, Y. P. Chu, M. Wei, R. D. Deanin *Adv. Polym. Technol.* 23, 298 (2004).

[2] A. K. Mohammad Electrical-optical devices and systems. *PWS-KENT* Publishing, Boston Chap.4 (1990).

[3] M. I. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn *US Patent* 6, 916, 889 (2005).

[4] M. I. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn *US Patent* 7, 144, 763 (2006).

[5] N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier, H. Yu, L. Deng *J Cryst Growth* 268, 449 (2004).

[6] D. Lester Steven, et al. *US Patent* 577433 (1998).

[7] R. Taskar Nikhil, et al. *W.O. Patent* 027576 (2005).

[8] Yang et al., *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 48, 692-700 (2011)

[9] Z. Yang et al. *Polymer Degradation and Stability* 96, 2145-2151 (2011)

[10] Sugo et al. *U.S Patent*, 0156753 (2009)

[11] Joon-Soo Kim, SeungCheol Yang, and Byeong-Soo Bae. *Chem. Mater.* 22, 3549-3555 (2010).

[12] Joon-Soo Kim, SeungCheol Yang, and Byeong-Soo Bae, *J Sol-Gel Sci Technol* 53, 434-440 (2010)

[13] Jungho Jin, SeungCheol Yang, Byeong-soo Bae, *J Sol-Gel Sci Technol* 61, 321-327 (2012)

[14] Naka, A., Matsumoto, Y., Itano, T., Hasegawa, K., Shimamura, T., Ohshita, J., Kunai, A., Takeuchi, T., and Ishikawa, M. *J. Organomet. Chem.*, 694, 346-352 (2009)

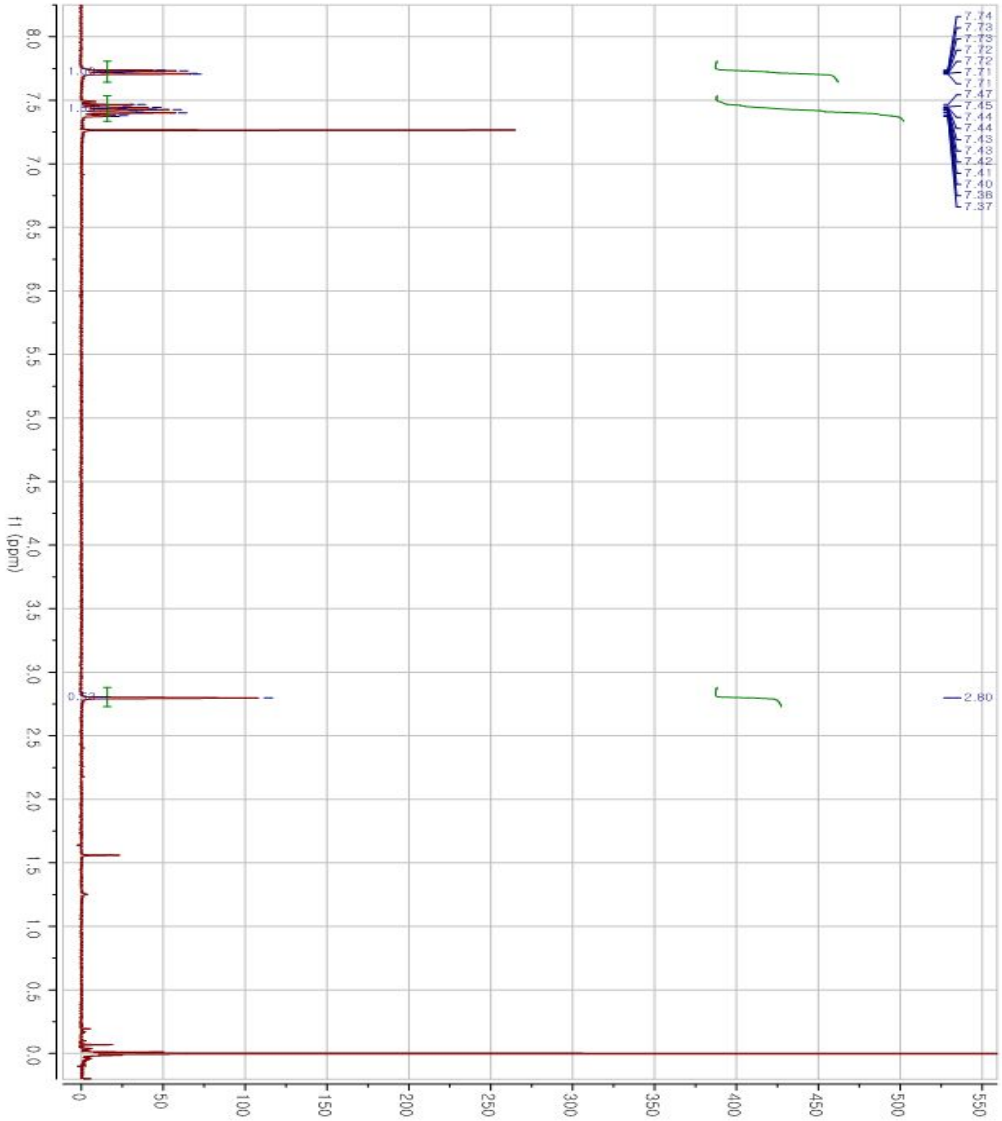
[15] Billmeye, F.W. *Materials Research and Standards*, 6, 295-301 (1966)

dCollection @ chosun

6. Appendix

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra

Figure 10. ^{1}H-NMR spectra of Compound 1.

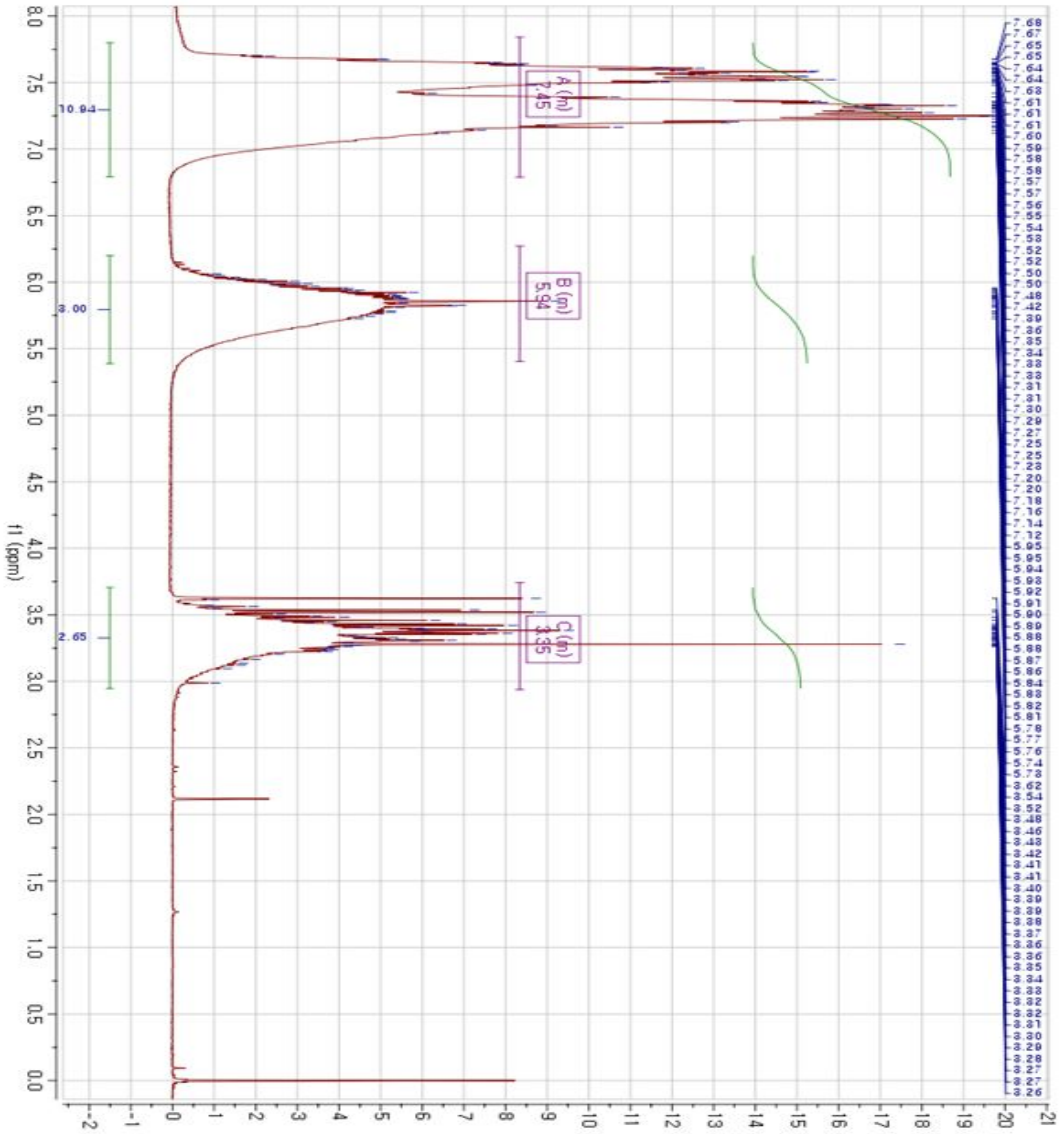


dCollection @ chosun

Figure 11. ^{13}C-NMR spectra of Compound 1.

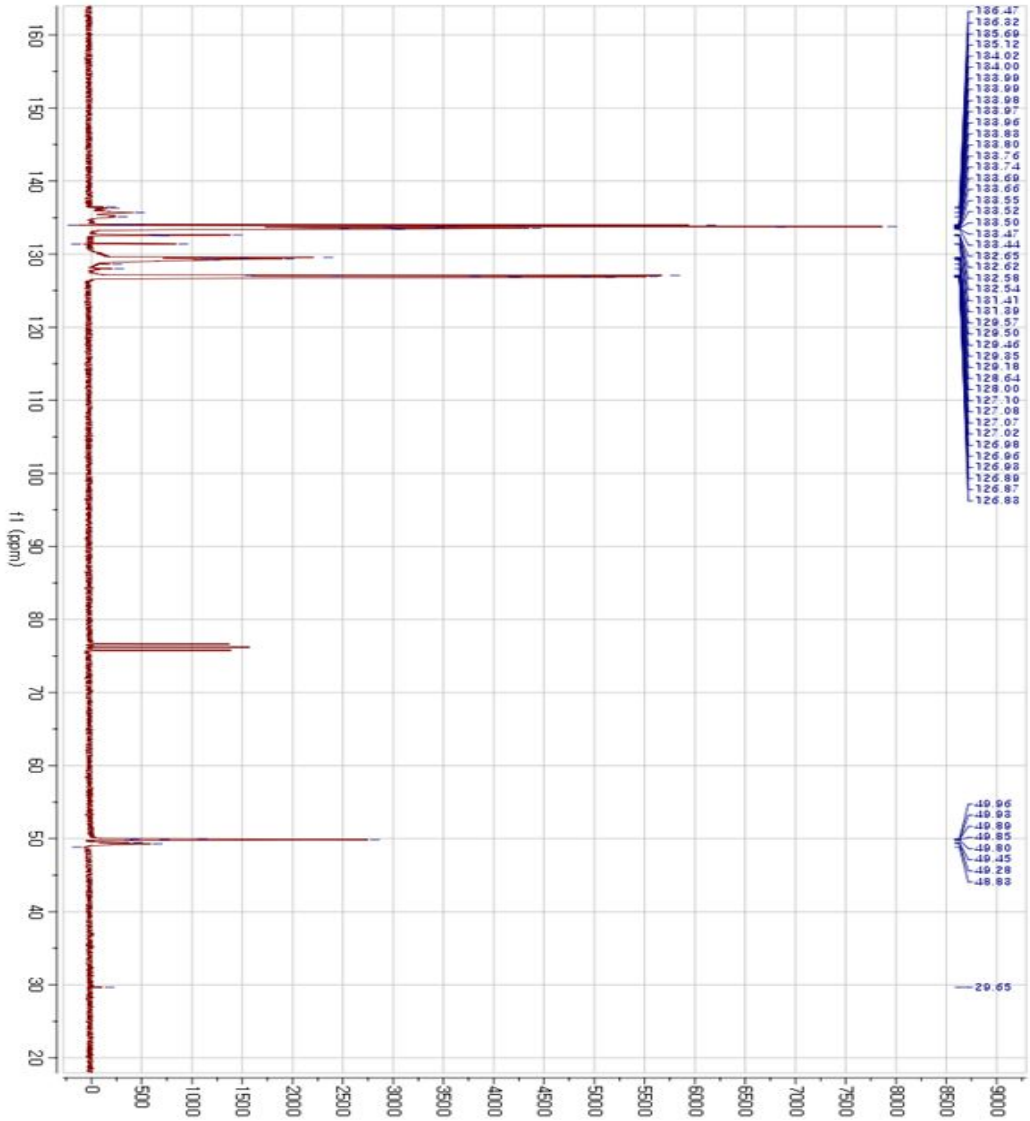
dCollection @ chosun

Figure 12. ^{1}H-NMR spectra of Compound 2.



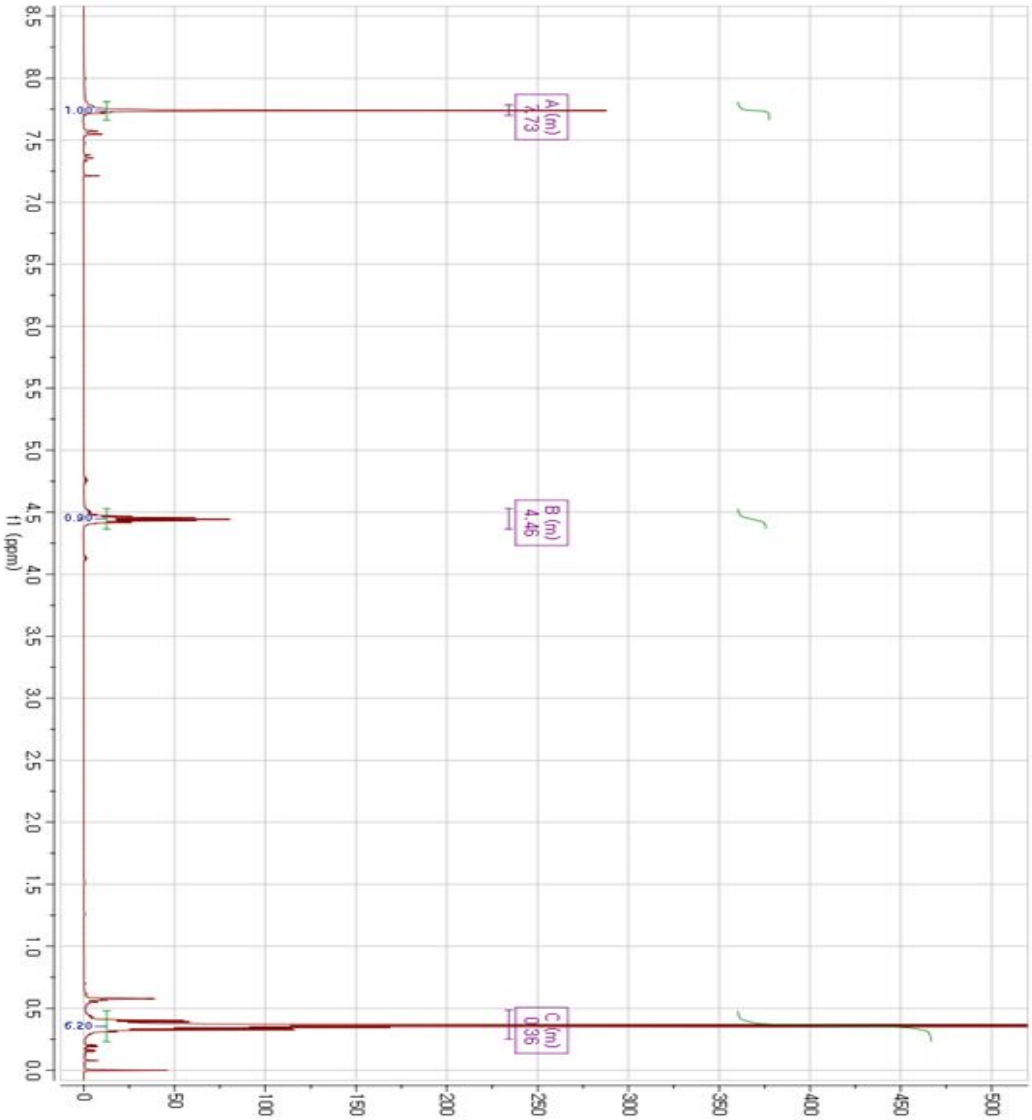
Collection @ chosun

Figure 13. ^{13}C-NMR spectra of Compound 2.



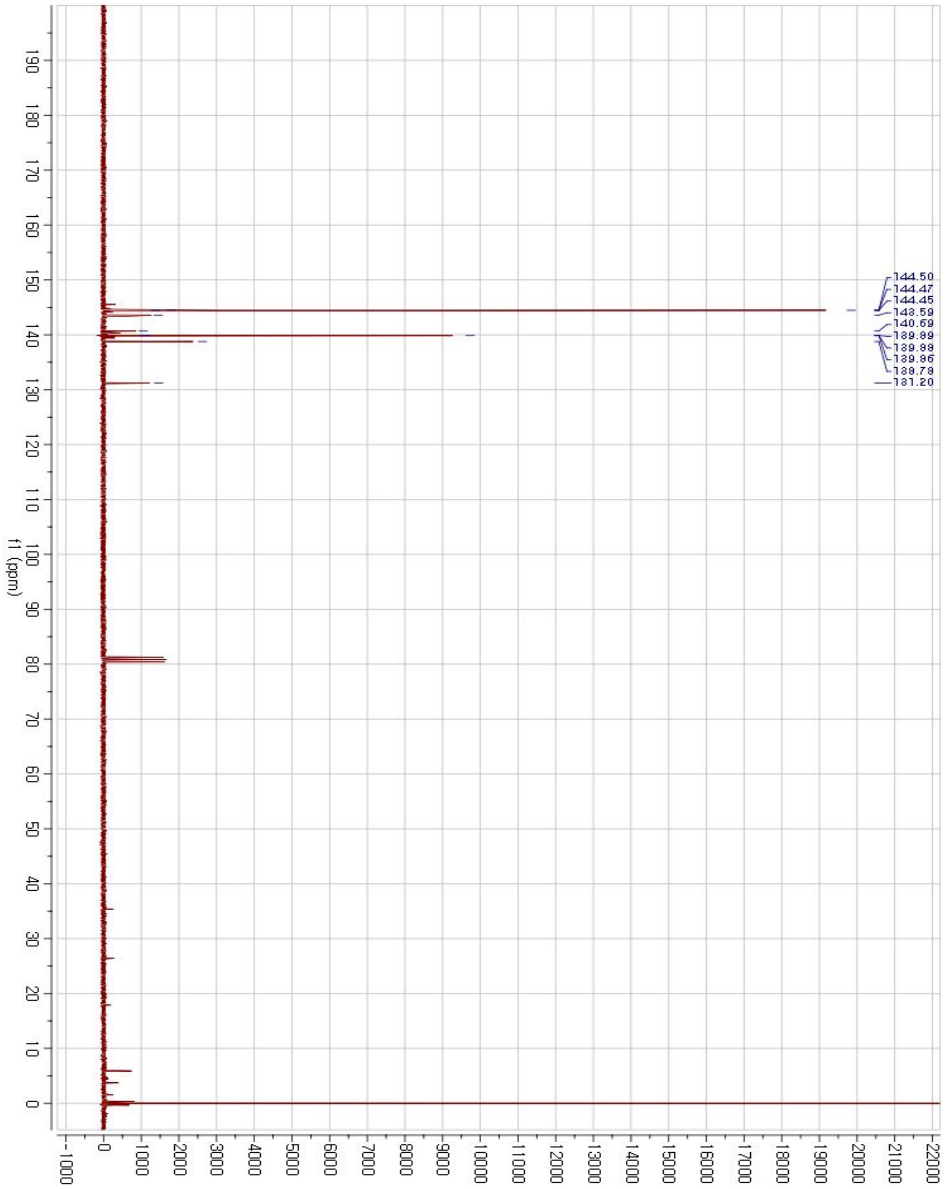
dCollection @ chosun

Figure 14. ^{1}H-NMR spectra of Compound 3.



dCollection @ chosun

Figure 15. ^{13}C-NMR spectra of Compound 3.



dCollection @ chosun

감사의 글

석사과정을 시작한지 1년 4개월이 지나 벌써 논문을 발표하는 시간이 되었습니다. 먼저 지금까지 부족한 저를 가르쳐주시고 이끌어주시는 저의 지도교수님이신 손홍래 교수님께 너무 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 또한 학부 및 석사과정 때 저를 가르쳐주신 고문주 교수님, 이범규 교수님, 류설 교수님, 이종대 교수님, 임종국 교수님 그리고 김호중 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 실험을 하면서 많은 조언을 해주셨던 성기형, 보민이형, 성용이형 감사합니다. 또한 같이 석사과정을 함께 한 성룡이형, 성웅이형, 성은이형, 상수형, 동희, 기루, 지훈, 강빈이 그리고 이제 석사과정을 시작하는 보미나, 대윤이 그리고 미애에게 감사하고 고맙다는 말을 전합니다. 많이 부족하지만 앞으로도 노력하는 모습 보여드리겠습니다. 감사합니다.

dCollection @ chosun