



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0084331
(43) 공개일자 2021년07월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/44 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/44 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0185333
- (22) 출원일자 2020년12월28일
심사청구일자 2020년12월28일
- (30) 우선권주장
1020190176671 2019년12월27일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
한국세라믹기술원
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물 세라믹소재종합지원센터)
- 연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
이명현
경기도 화성시 동탄시범한빛길 10, 236동 2402호 (반송동, 시범한빛마을한화꿈에그린아파트)
- 이윤주
경상남도 진주시 문산읍 월아산로1117번길 5, 104동 1002호 (진주문산코아루아파트)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
오위환, 나성근, 정기택

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 카보실란계 광경화성 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 카보실란계 광경화성 조성물에 관한 것으로, 구체적으로는 액상 또는 용융 상태의 폴리카보실란을 작 용기를 함유하는 모노실란과 혼합하여 광경화 특성을 나타낼 수 있는 카보실란계 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(a)



(b)



(c)

(52) CPC특허분류

C08G 77/50 (2013.01)

(72) 발명자

신동근

경상남도 진주시 문산읍 월아산로1117번길 5, 104동 1002호 (진주문산코아루아파트)

정지혜

경상남도 진주시 예나로228번길 10, 1002동 402호 (충무공동, 혁신도시엔에이치에프10단지)

노지영

광주광역시 북구 설죽로148번길 10, 102동 901호(용봉동, 광주용봉2휴먼시아)

최문근

서울특별시 서대문구 연희로32길 48, 104동 1605호(연희동, 연희동성원아파트)

정민지

서울특별시 서대문구 성산로18길 31, 401호(연희동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	18002
과제번호	KPP18002
부처명	지식경제부
과제관리(전문)기관명	한국세라믹기술원
연구사업명	세라믹기반기술개발사업 / 정책연구사업
연구과제명	3D 프린팅용 비산화물계 세라믹 전구체 소재 · 공정 원천기술개발
기여율	1/2
과제수행기관명	한국세라믹기술원
연구기간	2018.03.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345312477
과제번호	NRF-2019R1I1A2A01062609
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	과기부연구개발사업 / 보호연구지원사업
연구과제명	초내열 세라믹섬유복합재 구현을 위한 액상 세라믹 전구체 합성 및 복합화 공정 적용시 결합특성 제어기술 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	한국세라믹기술원
연구기간	2019.06.01 ~ 2022.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보실란;

비닐기 또는 알릴기를 포함하는 모노실란 화합물; 및

광개시제;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 카보실란계 광경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 모노실란 화합물은 테트라비닐실란(tetravinyl silane), 디메틸디비닐실란(dimethyldivinylsilane), 테트라알릴실란(tetraallylsilane), 디알릴디메틸실란(diallyldimethylsilane), 1,3-디비닐테트라메틸디실록산(1,3-divinyltetramethyldisiloxane), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane) 및 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리비닐시클로트리실라잔(2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazane)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 카보실란계 광경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 광개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜론(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phospine oxide) 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide)로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 카보실란계 광경화성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 광경화성 폴리카보실란은 액상 프리 세라믹 폴리머로서 탄화규소 전구체로 사용되어, UV 경화 과정에서 액상으로 고상으로 상전이되고, 열처리 단계에서 SiC 세라믹으로 전환되는 것을 특징으로 하는, 카보실란계 광경화성 조성물.

청구항 5

(i) 액상 폴리카보실란 및 광경화성 모노실란 화합물을 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계; 및

(ii) 상기 혼합용액에 광개시제를 첨가하여 액상 카보실란계 광경화성 조성물을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 카보실란계 광경화성 조성물의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 광경화성 모노실란 화합물은 비닐기(vinyl) 또는 알릴기(allyl)기 포함하는 것을 특징으로 하는, 카보실란계 광경화성 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 카보실란계 광경화성 조성물을 경화 및 열처리하여 탄화규소로 전환하는 것을 특징으로 하는, 탄화규소.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 경화 과정은 카보실란계 광경화성 조성물이 광경화가 진행되어 성형물을 형성하되 산화반응에 의한 경화 과정을 추가 수행하지 않고, 상기 열처리 과정은 1,000 내지 1,800 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 탄화규소.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카보실란계 광경화성 조성물에 관한 것으로, 구체적으로는 액상 또는 용융 상태의 폴리카보실란을 작용기를 함유하는 모노실란과 혼합하여 광경화 특성을 나타낼 수 있는 카보실란계 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고분자-유래 세라믹(Polymer Derived Ceramics, PDCs)은 무기고분자로부터 열분해에 의해 SiC, SiOC, SiCN, SiBCN, BCN, AlN 또는 다른 조성물로 전환되어 형성되는 다기능성 세라믹의 일종이다. 결정성 세라믹 분말 기반의 고전적 세라믹 성형방법과 비교하여, 세라믹 수지 전구체는 성형이 용이한 액상을 이용함으로써 보다 다용도에 적용이 가능하다는 특징이 있다.

[0003] 그러나, 이와 같은 세라믹 수지 전구체는 열처리 단계를 거쳐 세라믹으로 전환되는데, 고분자 특성을 가지고 있으므로 이 때 경화 단계를 거쳐 열안정성이 확보되지 않으면 용융 또는 끊게 되어 성형상태가 무너지게 된다.

[0004] 또한, 액상의 세라믹 수지 전구체들은 열처리를 통한 세라믹 전환시, 약 1,000 °C 이내 온도 범위에서 끊거나 휘발이 되어 전환율이 급격히 떨어질 뿐만 아니라 크기는 80% 이상의 급격한 중량 감소를 야기하므로 경화 단계가 필수적이다. 특히 SiC 전구체로 알려진 폴리카보실란은, 산화특성을 이용한 열경화가 일반적인데, 이 경우 150 °C 이상의 온도를 요구하므로 액상 실란의 경우 경화 및 성형성을 유지하는 것이 용이하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1812029호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명은 상기와 같은 종래의 제반 문제점을 해소하기 위해 제안된 것으로, 본 발명의 목적은 액상 상태의 폴리카보실란을 광경화성 세라믹 전구체로서 이용하여 광중합 방식의 성형성형을 가능하게 하고 이 성형물을 열분해하여 세라믹으로 전환할 수 있는 카보실란계 광경화성 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 한편으로, 본 발명은

[0008] 폴리카보실란;

[0009] 비닐기 또는 알릴기를 포함하는 모노실란 화합물; 및

[0010] 광개시제;를 포함하는, 카보실란계 광경화성 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 조성물은 광경화 기전이 없는 상용 폴리카보실란을 출발물질로 사용하되 광경화성 모노머인 vinyl- (C=C-) 또는 allyl- (C=C-C-)을 포함하는 모노실란을 함께 혼합함으로써 광경화성을 나타낼 수 있다.

[0012] 또한, 성형과정에서는 액상 상태로 성형이 가능하므로 성형을 위해 고온 용융환경 조성 및 유기용매를 이용한 용액제조를 필요로 하지 않고 액상 그대로 성형이 가능하다는 특징이 있다.

[0013] 뿐만 아니라 세라믹 전구체로 사용되는 광경화성 조성물인 폴리카보실란은 광경화 작용기로 인해 세라믹 성형과 동시에 경화가 가능하여 산화 특성을 이용한 열경화 단계를 필요로 하지 않으므로 산소의 유입을 차단함으로써 산화현상을 최소화하고, 이로 인해 탄화규소(SiC) 전환율을 향상시킬 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 조성물은 3D 프린팅, 코팅, 포토레지스트리 패터닝, 미세전자기계시스템(MEMS), 섬유강화

세라믹기지재 복합체(CMC, ceramic matrix composite) 제조 등에 적용 가능하다.

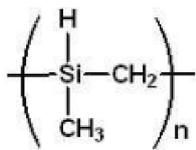
도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 PCS 조성물의 광경화 특성을 확인한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 PCS 조성물의 경화 전/후에 대한 FT-IR 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따라 광경화 조건에서 경화된 PCS 조성물의 열분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따라 광조형 방식에 의해 성형된 PCS 성형체를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시형태에 따른 카보실란계 광경화성 조성물은,
- [0019] 폴리카보실란;
- [0020] 비닐기(vinyl) 또는 알릴기(allyl)를 포함하는 모노실란 화합물; 및
- [0021] 광개시제;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 카보실란(carbosilane)계 고분자의 대표적인 반응부(site)는 Si-H 결합이며, 주로 산화 또는 라디칼 반응에 의해 중합 반응이 가능하므로 광개시제와 같은 촉매제와 가교제(crosslinker)가 요구된다.
- [0024] 일반적으로, 광조형 기술 분야에서 가교제는 아크릴레이트(acrylate), 에폭시(epoxy) 등의 작용기를 가지고 있는 모노머(monomer)를 이용하여 레진 조성물을 설계하고 있으나, 본 발명에 따른 카보실란계 광경화성 조성물은 액상의 폴리카보실란 상용제품을 적용하되 vinyl- (C=C-) 또는 allyl- (C=C-C-)을 포함하는 모노실란 화합물을 모노머로 사용하여 안정적인 라디칼을 형성할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 일반적으로 폴리카보실란은 polycarbosilane, poly(silylenemethylene), PCS 로 지칭하며 아래 화학식 1과 같고, SiC 또는 SiOC 전구체이며, 산화반응에 의해 Si-O-Si 결합을 형성함으로써 경화단계를 둔다.

[0027] [화학식 1]



- [0028]
- [0030] 본 발명에 따른 광경화성 폴리카보실란을 이용하여 세라믹 SiC를 제조하는 경우, 산화반응에 의한 경화가 불필요하다. 산화반응을 이용한 경화는 150 ℃ 이상 조건에서 수행되는 반응이므로 고체상의 폴리카보실란을 이용하여 성형완료 후에야 경화가 가능하지만, 본 발명에 따른 광경화성 폴리카보실란 적용시에는 성형과 동시에 경화가 가능해질 뿐만 아니라 산화현상을 최소화하여 산소의 유입 차단과 SiC로의 전환율을 높일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 액상의 폴리카보실란은 광개시제와 함께 모노실란 화합물과 블렌딩함으로써 제조될 수 있다.
- [0033] 상기 모노실란 화합물은 비닐(vinyl)계 또는 알릴(allyl)계 화합물이면 제한없이 사용할 수 있으나, 구체적으로 테트라비닐실란(tetravinyl silane), 디메틸디비닐실란(dimethyldivinylsilane), 테트라알릴실란(tetraallylsilane), 디알릴디메틸실란(diallyldimethylsilane), 1,3-디비닐테트라메틸디실록산(1,3-

divinyltetramethyldisiloxane), 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane), 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리비닐시클로트리실라잔(2,4,6-trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazane), 액상의 비닐(vinyl)계 폴리카보실란 등을 사용할 수 있다.

[0034] 상기 광개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세트페논(2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone), 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논(2-hydroxy-2-methylpropiophenone), 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide) 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드(diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide)로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 혼합 광개시제일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 상기 vinyl (C=C-) 또는 allyl (C=C-C-) 작용기가 치환된 폴리카보실란은 광개시제와 혼합하여 광경화성 폴리카보실란으로 제조되며, UV 경화가 가능한 원료 및 세라믹 전구체로서 사용될 수 있다.

[0037] 상기 광경화성 폴리카보실란은 액상의 프리 세라믹 폴리머로서, 탄화규소 전구체로 사용되어 UV 경화 과정에서 액상에서 고상으로 상전이가 되고, 열처리 단계에서 SiC 세라믹으로 전환될 수 있다.

[0039] 본 발명은 카보실란계 광경화성 조성물의 제조방법에 관한 것으로,

[0040] (i) 액상 폴리카보실란 및 광경화성 모노실란 화합물을 혼합한 혼합용액을 제조하는 단계; 및

[0041] (ii) 상기 혼합용액에 광개시제를 첨가하여 액상 카보실란계 광경화성 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0043] 또한, 본 발명은 상기 카보실란계 광경화성 조성물을 경화 및 열처리하여 탄화규소로 전환시키는 것을 특징으로 한다.

[0045] 본 발명의 일 실시형태에 따른 카보실란계 광경화성 조성물은 UV 램프에 노출시켜 경화하고, 열처리하여 탄화규소로 제조될 수 있다.

[0046] 상기 열처리는 1,000 내지 1,800 °C에서 수행되는 것이 바람직하다. 일반적으로 300 내지 600 °C에서 열분해가 발생하기 시작하며, 800 내지 1,000 °C에서 열분해가 완료된다. 1,200 °C부터는 결정화(nucleation)가 시작되며, 1,400 °C 이상에서는 결정이 성장하는 구간이므로 일반적으로 1,800 °C까지 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0048] 종래 고분자 유래 세라믹스 기반 SiC 제조공정에서는 성형물의 형상이 고분자의 용융, 끊음 현상으로 인하여 무너질 수 있어 경화 공정을 필수로 수행해야 하는데, 특히 카보실란계 고분자는 150 내지 300 °C에서 산화반응에 의한 경화가 가능하다. 이때, 일부 실리콘 원자가 Si-O 결합을 형성하면서 경화된 카보실란계 고분자는 열분해 단계에서 유리질의 SiOC 구조를 형성하고, 1,200 °C에서는 결정화가 시작되며, 1,400 °C 이상의 고온에서는 경화 단계에서 유입된 산소에 의해 2차 열분해가 진행되어 2차 중량감소를 수반한다. 또한 이 온도에서는 열분해와 동시에 형성된 결정이 성장을 하게 되는데 1,800 °C 이상 온도까지 성장이 지속된다.

[0050] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 경화 과정은 카보실란계 광경화성 조성물이 광경화가 진행되면서 성형물이 형성되므로, 열처리를 통한 성형과 동시에 경화가 가능하여 산화반응에 의한 경화가 불필요하다. 따라서, 2차 열분해를 수반하지 않으므로 세라믹 수율이 높을 뿐만 아니라 성형체의 변형률이 적은 상태에서 SiC로 전환이 가능해진다.

[0052] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0054] **실시예 1 : 카보실란계 광경화성 조성물의 제조**

[0055] 수평균분자량 900 g/mol 이하의 액상 PCS와 테트라 비닐 실란(tetra vinyl silane, TVS)을 7:3의 비율로 혼합한 후, 광개시제 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤(1-Hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, HCPK)을 1 wt% 첨가하여 카보실란계 광경화성 조성물을 제조하였다.

[0057] **실시예 2 : 경화 시험**

[0058] 다음으로 광경화 시험을 위하여, 상기 실시예 1의 카보실란계 광경화성 조성물을 슬라이드 글라스에 도포하고 (a) 405 nm, (b) 자연광, (c) 365 nm 램프 조건에서 각각 노출하여 경화 테스트를 실시하였다(도 1 참조).

[0059] 도 1을 참조로, 경화된 투명막은 사진에 잘 투사되지 않으므로 스크래치를 내어 그 정도를 확인할 수 있었는데, 365 nm 조건의 경우에는 이를 긁어낼 수 있을 정도의 두꺼운 도막이 형성되는 것을 확인하였다.

[0061] **실시예 3 : 성형시험**

[0062] 상기 실시예 1의 카보실란계 광경화성 조성물을 광조형 방식의 3D 프린터를 이용하여 성형 테스트를 실시하였다(도 4 참조).

[0064] 도 2는 상기 실시예 1에 의해 제조된 카보실란계 광경화성 조성물을 경화하기 전, 후를 비교한 FT-IR 스펙트럼 결과이다.

[0065] 상기 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보실란(PCS)은 Si-H ($2,118\text{ cm}^{-1}$) site가 풍부하며, 경화 반응에 의해 vinyl-의 =C-H, C=C vibration에 해당하는 wavenumber $3,080\text{ cm}^{-1}$, $1,630\text{ cm}^{-1}$ 위치의 peak intensity가 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

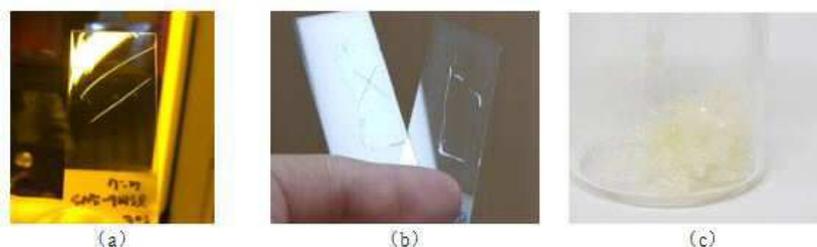
[0067] 도 3을 참조로, 액상의 PCS는 200 °C 미만 조건에서부터 열분되기 시작하여 400 °C까지 큰 폭으로 중량이 감소하여 열분해 수율이 20%가 채 되지 않았음을 확인할 수 있었다. 그러나, 상기 실시예 1에 의해 제조된 카보실란계 광경화성 조성물로부터 경화된 성형물은 열분해 수율이 60% 수준으로 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0069] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

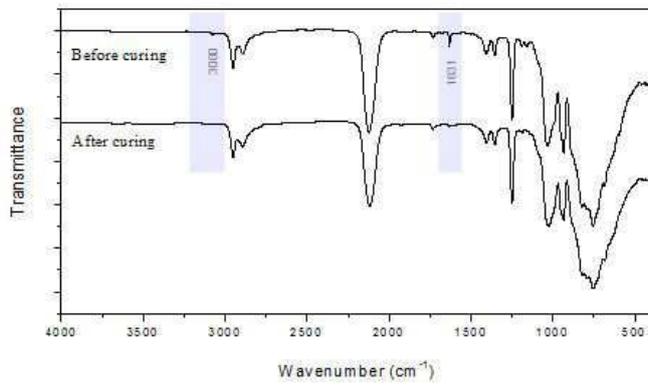
[0070] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

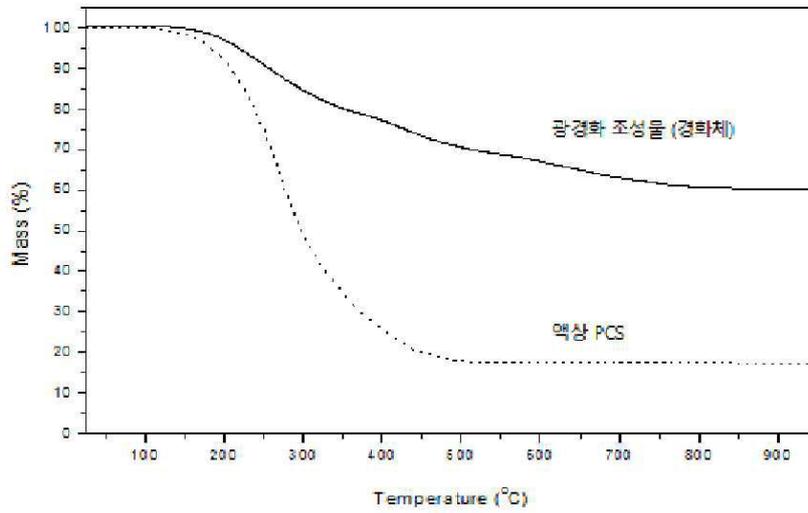
도면1



도면2



도면3



도면4

