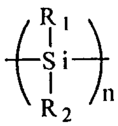
특 집

σ-공액 유기규소 고분자의 합성 및 응용

김 환 규 · 김 기 동

1. 서 론

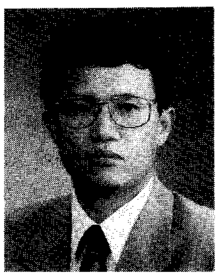
폴리실란(polysilane)은 각 규소마다 두 개의 유기치환체가 옆사슬에 있는 규소원자가 고분자 주사슬에 연속적으로 결합된 화학구조를 가지는 아래와 같이 σ-공액된 유기규소 고분자이다.



(n>1000, R_1 또는 R_2 : 알킬기 또는 아닐기)

폴리실란은 일반적으로 열가소성 물질로서 단일결합으로 이루어져 있지만, 규소의 d-orbital 참여로 σ-전자가 polyenes의 π-전자처럼 주사슬에 비편재화되어 σ-공액 고분자 성질을 나타내며, 300~400 nm의 파장범위에서 강한 UV흡수를 나타내는 독특한 성질이 있다. 전형적인 폴리실란의 흡수 스펙트럼(λ_{max})과 몰흡광계수(ε_r)는 중합도에 의존한다. 이들은 사슬 길이가 증가할수록 증가하지만, 40-50 정도의 사슬 길이 이상에서는 비틀림 구조(kinked)로 인하여, σ-전자의 비편재화 성질이 감소하여 거의 변화가 없다(**그림 1**).[1-3] 이 주사슬 σ-전자의 비편재화 성질로 인하여 전기 전도성, 광전도성 특성과 3차 비선형 광학 특성을 보여주어, 현재에 전자재료 및 광기능 신소재로의 잠재적 응용성을 가지고 있어 많은 관심을 불러일으키고 있다.[4-6] 특이한 성질은 폴리실란에 mid-UV로 조사하게 되면, Si-Si결합이 분쇄(cleavage)하여 분자량의 감소에 의한 광표백(photobleaching)이나 광분해(photodegradation)가 일어난다.[4] 이들 반응 생성물은 저분자량의 고분자와 5각형이나 6각형의 고리 화합물이며, 그 반응기구는 Si-Si결합이 깨지면서 silyl radicals과 silylene 중간체가 생성되며 silylene 중간체는 cyclics의 근원이 된다. 이러한 현상으로부터 폴리실란은 감광성 수지(photoresist)로 널리 알려졌고, 또한 O_2-RIE에 의해서 SiO_x 엷은 층이 생성되어 해상도를 높이는데 사용되고 있다.[7] 특히, 폴리실란은 여러 단계의 열분해 공정을 통하여 β-SiC 세라믹 섬유의 전구체 물질과 세라믹 강화제로 널리 알려져 있다.[8,9]

폴리실란은 2개의 유기치환체를 함유하는 이염화규소 물질과 금속 나트륨을 끓는 톨루엔 용액에서 환원 짝지음 반응(Wurtz-type 환원반응)으로 합성된다. 이들 반응



김환규
1980 울산대 공업화학과(공학사)
1982 KAIST 화학과(이학석사)
1986~1990 Carnegie Mellon Univ. 고분자화학(이학박사)
1991~1993 Cornell Univ. 재료공학과 (post. doc.)
1982~1986 한국화학연구소 공업화학연구실 (연구원)
1993~1994 한국전자통신연구원 광교환 연구실(선임연구원)
1994~현재 한남대학교 고분자학과 조교수

김기동
1992~1996 대전대학교 화학과(이학사)
1996~현재 한남대학교 고분자학과 (석사과정)

Synthesis and Applications of σ-Conjugated Polysilanes

한남대학교 고분자학과(Hwan Kyu Kim and Ki-Dong Kim, Department of Macromolecular Science, Hannam University, Taejon 305-791, Korea)

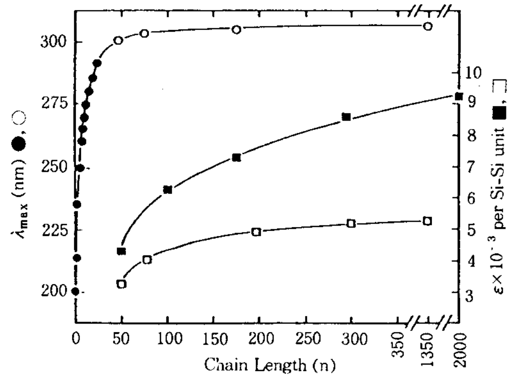


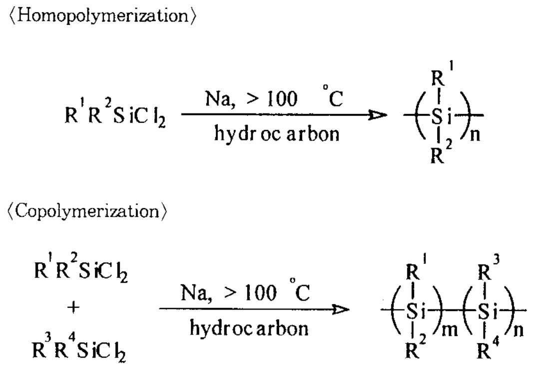
그림 1. Absorption wavelength maxima(λ_{max}(●, ○)) and extinction coefficients(ε_{SiSi}(■, □)) as a function of oligomer/polymer chain length of n units [$(SiR^1R^2)_n$]:(●) $Me(Me_2Si)_nMe$; (○)[(n-dodecyl)(Me)Si]$_n$; (■) $(PhSiMe)_n$; (□) [(n-dodecyl)(Me)- Si]$_n$.

생성물은 저분자량 및 고분자량의 고분자 혼합물로 얻어지는 것이 큰 단점이다. 최근에는 초음파를 이용하여 Wurtz-type 중합방법으로 분자량이 10만 이상인 폴리실란을 합성하였다.[10] 이러한 초음파 방법에 의해 제조된 고분자는 monomodal이고 좋은 재현성을 보이며, 상대적으로 낮은 다분산도(M_w/M_n<1.5)를 갖는다. 이런 재현성은 더욱 체계적 반응속도론과 고폴리머의 형태를 이끄는 dichlorosilane의 환원성 짝지음 반응의 반응기구 연구를 가능하게 하였다. 이 실험 결과로부터 환원 짝지음 중합반응의 반응기구는 여러가지 실험결과로부터 음이온 부가중합으로 진행됨이 증명되었다.

최근에는 Na-K 합금이나 톨루엔 속의 나트륨과 trichlorosilane의 환원 짝지음 반응에 의해 주사슬에 있는 각 규소 원자에 하나의 유기치환체를 가지는 4각, 5각 또는 6각 고리모양이 서로 융합된 "branched polysilane 혹은 폴리실린(polysilyne)"으로 불리는 용해성 유기규소 고분자가 제조되었다.[11,12] 본 고에서는 σ-공액된 폴리실란 및 폴리실린의 합성과 응용에 관해 기술하겠다.

2. Wurtz-Type 중합에 의한 Polysilane의 합성

대부분의 폴리실란은 2개의 유기치환체를 함유하는 이염화규소 물질인 단량체와 금속 나트륨을 100 ℃ 이상의 온도에서 끓는 탄화수소(보통 톨루엔) 용액에서 전형적인 합성방법인 환원 짝지음 반응(Wurtz-type 환원반응)으로 합성되며, 이러한 합성방법을 열중합이라고 한다.[1,2,13] 즉, **Scheme 1**에서 나타낸 것과 같이 2개의 유기치환체를 함유하는 이염화규소 물질이 나트륨 금속에 의한 환원 짝지음 반응에 의해 여러 다양한 폴리실란의 단일중합체



Scheme 1. Typical synthesis of homopolymer and copolymers.

와 공중합체가 제조된다. 이 열중합과정에서는 거대 고분자, 저분자량 고분자 그리고 4~6각형의 고리 화합물(대개 5각형)을 포함하는 분자량 다분포도가 생성된다.[1,13,14]

이 중합 혼합물 용액으로부터 거대 고분자 및 저분자량 고분자는 고리 화합물이 고분자 화합물과는 대조적으로 이소프로판올에 잘 용해되므로 중합용액을 이소프로판올에 침전시켜 쉽게 분리한다. Methylphenyldichlorosilane과 n-hexylmethyldichlorosilane의 환원 짝지음 중합반응으로 얻어진 거대 고분자의 수평균 분자량(M_n)은 100000 이상이고, 저분자량 고분자의 수평균분자량 범위(M_n)는 1000~10000이다.[15]

Wurtz-type 환원 중합반응은 알칼리 금속의 반응성과 용매의 극성 성질에 크게 영향을 받는다.[3,16,17] 거대 고분자는 주로 톨루엔, 자이렌 또는 헵탄과 같은 비극성 용매에서 환원 짝지음 반응에 의해서 생성되어진다. 그러나, THF 또는 diglyme과 같은 극성 용매에서 알칼리 금속과 dichlorosilanes의 환원 짝지음 반응에서는 4~6각형의 고리 화합물(대개 5각형)만이 생성된다. 이러한 이유로 인하여 대부분의 폴리실란은 100 ℃ 이상의 온도에서 끓는 탄화수소(보통 톨루엔) 용액에서 2개의 유기치환체를 함유하는 이염화규소 물질과 금속 나트륨을 전형적으로 Wurtz-type 환원반응으로 합성된다. 일반적으로 나트륨은 비활성 방향족 용매나 높은 끓는점을 가지는 비극성 용매에서 환원제로 주로 사용된다. 최근에 알칼리 금속의 반응성을 높여서 Na-K 합금(1:1)을 환원제로 사용하여 di-n-hexyldichlorosilane 또는 1,3-dibromo-2,2-di-n-hexyltetramethyltrisilane과 같은 dialkyldichlorosilanes의 환원 짝지음 중합반응을 시켜 높은 고분자량을 합성하였다.[18,19] 그 외에 몇몇의 다른 환원제와 전기화학 짝지음 반응에 의한 폴리실란의 합성이 보고되었다. 그러나, 열중합 환원 짝지음 반응(Wurtz-type 환원반응)에서의 알칼리 금속이 미치는 효과에 대해서는 지금까지 거의 이해하지 못하고 있으며, 또한 체계적으로 연구되지 않는 실정이다.[20]

표 1. List of Typical Polysilane Homopolymers[3]

Polymer	Yield^a (%)	$^bM_w \times 10^{-3}$	R^c
(n-PrSiMe)$_n$	32	64.4;13.3	0.4
(PhC_2H_4SiMe)$_n$	35	286;4.4	3.5
(i-PrSiMe)$_n$	12	1.6	-
(n-BuSiMe)$_n$	34	110;5.9	1.5
(n-HexSiMe)$_n$	11	524;20.5	2.4
(n-dodecylSiMe)$_n$	8	1345;9.4	2.7
(n-HexSiMe)$_n$	20	1192;18.8	0.8
(n-Pr_2Si)$_n$	39	1159;26.9	1.3
(n-Bu_2Si)$_n$	34	110;5.9	1.5
(n-pentyl$_2$Si)$_n$	39^b	1129;26.9	1.3
(n-Hex$_2$Si)$_n$	6	1982;1.2	3.1
(n-Hex$_2$Si)$_n$	37^e	1073;31.7	1.42
(n-Hex$_2$Si)$_n$	27^f	1386;1.1	9.61
(n-octyl$_2$Si)$_n$	30^d	3071;27.8	3.2
(n-decyl$_2$Si)$_n$	3	1693;14.1	5.1
(n-tetradecyl$_2$Si)$_n$	20^d	996.8;15.1	1.5
(PhSiMe)$_n$	55	193;5.6	0.7
(p-t-BuC_6H_4SiMe)$_n$	14	153	-
(p-$MeOC_6H_4SiMe$)$_n$	12	13.0	-
(p-n-$C_8H_{17}OC_6H_4SiMe$)$_n$	19	61.7;15.2	0.13
(p-$Me_2NC_6H_4SiMe$)$_n$	13	3.3	-
(3-(OH)$C_6H_4CHMeSiMe$)$_n$	9	110.0	-
(p-(TMS)C_6H_4SiMe)$_n$	30	476.4;8.1	0.2
(β-naphthylSiMe)$_n$	20	30	-
(p-biphenylSiMe)$_n$	40	80.0	-

^{a}Reaction solvent was toluene unless otherwise noted; ^{b}Molecular weights were determined by GPC based on polystyrene standards; ^{c}Ratio of high to low molecular weight products; ^{d}Solvent was 70/30 by volume toluene/diglyme; ^{e}Reaction solvents was toluene and 30% diglyme; ^{f}Reaction solvents was toluene and 16% heptane.

Wurtz-Type의 짝지음 환원반응은 매우 격렬하게 일어나는 발열반응이여서 관능기를 포함하는 단량체가 나트륨 금속과 쉽게 반응해서 부반응이 일어나기 때문에 알킬이나 아릴기가 치환된 단량체만이 부반응 없이 Wurtz-Type의 짝지음 환원반응이 일어난다고 보고되었다. 이러한 이유로 해서 Wurtz-Type의 짝지음 환원반응은 알킬이나 아릴기 치환체를 가지는 폴리실란의 합성에만 제한되었다.

표 1에 단일중합체 폴리실란의 중합결과를 나태내었다.[3] 폴리실란은 대개 bimodal 분자량 분포도가 얻어졌고, 고분자의 수득율 범위는 대략 수%에서 50%이다. **표 1**에서 보는 바와 같이 전형적인 중합 용매인 톨루엔에서 고분자의 수득율과 분자량은 각 규소 원자에 치환된 치환체의 입체적 크기(steric bulk)에 영향을 받는다. 거대 고분자의 수득율은 중합계의 다양한 용매의 첨가에 의해서 증가되는데, 톨루엔과 30% diglyme의 혼합물에서 di-n-hexyldichlorosilane 단량체의 환원 짝지음 반응의 경우 수득율은 6에서 37%까지 증가된다. 또한, 톨루엔과 16% 헵탄의 혼합물에서 거대 고분자의 수득율은 6에서 27%까지 증가된다.

최근에는 히드록시 관능기를 가지는 phenolic 치환체를 포함하는 폴리실란 유도체를, 먼저 3-isopropenylphenol과 methyldichlorosilane을 hydrosilation 반응시켜 trimethylsilyl ether로 보호된 [2-(m-(trimethylsiloxy)phenylmethyl]methyldichlorosilane의 단량체를 합성한 다음에, 다시 나트륨과의 환원 짝지음 반응에 의해서 폴리실란을 제조한 이후에, 다시 trimethylsilyl 보호기를 제거하여 합성하였다.[21]

게다가, 환원 짝지음 반응시에 다양한 단량체를 혼합하여 공중합시켜 폴리실란의 공중합체를 합성하여 주입한 단량체 성분의 특성에 의해서 그의 물리·기계적 그리고 전기적 특성을 변화·조절시켰다. 예를 들어, poly(dimethylsilylene) 또는 poly(diphenylsilyene)의 단일중합체는 고결정성으로 잘 용해되지 않아서 가공하기 어려운 반면에, 이들과 poly(methylphenylsilylene)의 공중합체는 매우 용해성이 있다.[22,23] 그리고 또한 methyl-α-naphthyldichlorosilane 과 ferrocenemethyldichlorosilane과 같은 단량체는 큰 치환체를 가지기 때문에 단일중합체에서 치환체의 입체장애로 거대 단일중합체를 생성하지 못하나, poly(methylphenylsilylene)과 쉽게 공중합체가 합성된다.[24,25] 이러한 이유로 다양한 공중합체가 합성되고 그의 물성들이 다양하게 조절된다.

또 다른 합성방법으로 Sakurai 연구팀은 disilanes을 포함하는 bicyclics의 단량체를 합성하여 음이온 고리열림 중합방법으로 고분자를 생성하였다고 발표했다.[26] 또한 Matyjaszewski 연구팀은 여러 합성단계를 거쳐서 cyclotetrasilane를 합성하여 얻은 단량체를 음이온 고리열림 중합으로 기존의 poly(methylphenylsilane)과의 미세구조가 다른 고분자를 합성하였다.[27] 그러나, 이 두가지 방법은 고리화합물인 단량체의 제조가 매우 어렵다는 것이 단점이다. 최근에는 전이금속 촉매를 이용하여 Si-H를 포함하는 단량체를 중합시켜 저분자량의 폴리실란 (-(SiHR)$_n$-)을 합성하였다.[28]

3. 초음파를 이용한 폴리실란의 합성

2개의 유기치환체를 함유하는 이염화규소 물질과 금속 나트륨을 끓는 톨루엔 용액에서 열중합 방법인 환원 짝지음 반응(Wurtz-type 환원반응)으로 합성한 폴리실란은 저분자량 및 고분자량의 고분자 혼합물로 얻어지는 것이 큰 단점이다. 또한 이 반응은 매우 격렬하게 일어나고 비균일 반응이여서, 나트륨의 표면 및 크기에 상당히 민감하기 때문에 반응속도론이나 반응메카니즘 연구는 실질

적으로 힘들다. 최근에는 초음파를 이용하여 Wurtz-type 중합방법으로 분자량이 10만 이상인 폴리실란을 합성하였다.[10] 이러한 초음파에 의해 나트륨의 표면 및 크기가 어느 정도 일정하여 초음파 방법에 의해 제조된 고분자는 monomodal이고, 중합결과의 좋은 재현성을 보이며, 상대적으로 낮은 다분산도(M_w/M_n<1.5)를 갖는다. 실험의 재현성은 더욱 체계적 반응속도론과 고폴리머의 형태를 이끄는 dichlorosilane의 환원성 짝지음 반응의 반응기구 연구를 가능하게 한다.[29,30]

3.1 초음파를 이용한 폴리실란의 합성

초음파 장비는 침액형태의 probe나 초음파 세정기가 주로 사용된다. 침액형태의 probe는 온도조절과 초음파 세기의 재생이 가능하기 때문에 많이 사용되며, 이와 달리 초음파 세정기에서의 초음파 세기(cavitation)는 세정기 내에서의 플라스크 위치, 액체의 높이에 따라 다르며, 초음파의 작동시간에 따라 온도 및 초음파 세기 등에 영향을 받는다. 이로 인하여 중합반응의 재현성 결여를 야기한다. 초음파 세정기에서 나트륨과 methylphenyldichlorosilane의 환원 짝지음 반응에 의해 제조된 poly(methylphenylsilylene)은 열축합 방법과는 대조적으로 단일분산도를 가지는 거대 고분자만이 생성된다. 이는 상온에서의 환원 짝지음 반응이 일어나서 저분자량의 고분자의 생성에 기인하는 부반응 억제됨과 환원 짝지음 과정 동안 초음파에 의해 나트륨의 표면 및 크기가 어느 정도 일정한 나트륨이 계속적으로 공급되기 때문이라 추정된다.

침액 probe형태의 초음파기를 사용하면 초음파 세기가 크기 때문에 나트륨과 dichlorosilane 단량체와의 환원 짝지음 반응이 나트륨의 표면 및 크기가 어느 정도 일정한 활성화된 나트륨이 계속적으로 공급되기 때문에 보통 빠르게 일어난다. 이는 초음파에 의해서 나트륨 표면에 코팅된 NaCl이 cavitational erosion에 의해 제거되어 분산된 나트륨의 활성적 표면이 증가되기 때문이다. 그리고 또한 나트륨 금속 표면의 계속적인 재생에 의해 나트륨의 국부적인 과잉 농도를 제공하게 된다.[10] 이와 비슷한 결과는 Ni 촉매와 초음파 화학의 수소화 반응에도 보고되었다.[31] 이 중합결과를 **표 2**에 나타내었다. **표 2**에서 알 수 있듯이 methylphenyldichlorosilane이 첨가된 후 25분 이내에 환원 짝지음 반응이 완결되며, 단량체를 첨가하는 동안 반응 초기 단계에 보다 높은 고분자가 생성된다. 이 방법으로는 거대 고분자 폴리실란이 낮은 전환율인 반응 초기단계에 형성된다는 것을 관찰하였는데,[10,30] 이는 연쇄중합(chain-growth polymerization)으로 일어남을 의미한다.[10,30] 이와는 달리 전형적인 축중합(polycondensation)으로 일어난다고 가정하면 나트륨과 단량체의 몰비율에 크게 영향을 받으며, 반응 초기에는 거대 고분자가 생성되지 않는다. 환원 짝지음 반응이 축중합으로는 일어나지 않는다는 것을 알 수 있다. 고분자량 폴리실란

표 2. Time Effect on Poly(methylphenylsilylene) Sonochemical Synthesis in Toluene : $[PhMeSiCl_2]_o$=0.32M, $[Na]_o/[Si\text{-}Cl]_o$=1.2, 60 ℃, Immersion-type Probe

	During Addition of Monomer			After Addition of Monomer			
Time(min.)	5	10	15	30	60	80	120
$M_n\times10^{-3}$	380	224	230	182	148	106	40
$M_w\times10^{-3}$	1710	668	635	373	267	157	59
M_w/M_n	4.5	2.98	2.71	2.05	1.73	1.48	1.17

Number-average molecular weight(M_n) : 2.05×10^5 by membrane osmometry.

이 연쇄중합으로 일어난다는 부가적인 증거는 사슬이 긴 oligosilane이 단량체보다 낮은 환원전위(또는 높은 전자 친화력)을 가지기 때문에, 알칼리 금속이 단량체와는 반응이 느리게 일어난다.[32] 반면에 사슬이 긴 oligosilane과는 반응이 빨리 일어난다. 이러한 이유로 개시반응(initiation)이 느리고, 성장반응(propagation)이 빠르게 일어난다. 그래서 단량체는 개시단계에서 천천이 소비되고, 그런 다음 성장단계에서 빨리 소비된다. 성장반응이 tetramer에서 hexamer의 형성 단계에 이르면 분자내 고리화 반응(intramolecular cyclization)과 경쟁하게 된다.[10,33] 이때 성장반응은 단위체의 농도에 의존하는 이분자 반응이고, 분자내 고리화 반응은 단위체 농도에 무의존하는 일분자 반응이다. 고분자의 수득율을 증가시키기 위해서는 분자내 고리화 반응의 가능성을 감소시키고 성장반응이 잘 일어나게 하던지 단량체의 농도가 증가시켜야 한다. 그러나, 단량체의 농도증가에 따른 고분자 수득율의 증가는 극히 미비하다. 이런 결과는 고분자의 수득율이 단량체의 농도에 약하게 영향을 받는다는 것을 보여준다.

보다 높은 분자량을 가지는 거대 고분자는 초음파에서 끊임없이 분해된다. 폴리실란의 초음파 화학적인 분해는 반응 2시간 이후에 수평균 분자량이 5.9×10^4이고, 다분산도도 1.17로 감소시킨다. 이는 초음파에 의한 기계적 힘이 용매와 고분자간에 서로 달리 작용하여 기계적인 힘인 마찰력이 고분자에 더욱 세게 가해져서 용매보다도 고분자에 큰 비틀림 힘(shear force)이 작용해서 고분자가 분해된다고 보고되어 있다.[10,34] 이때 거대 고분자는 초음파에 의해 계속 분해되나, 비틀림 힘(shear force)이 규소-규소간에 결합 세기보다도 작을 때에는 초음파 분해가 일어나지 않아서 분자량이 $M_w\approx50000$으로 수렴된다. 다분산도가 아주 낮은 것은 초음파에 의해 거대 고분자의 거의 중심 부분에서 분해가 선택적으로 일어나기 때문이다.[34] 이와 비슷한 결과는 polystyrene, poly(methylmethacrylate), dextran 그리고 다른 고분자의 경우에 이미 관찰되었다.[35] 이러한 선택적 초음파 분해는 어느 정도로 분자량을 감소시키고 또한 다분산도를 감소시킨다.

표 3. Effects of Substituents and Solvents on Sonochemical Synthesis : $[M]_o=0.32$ M, Time=60 min, $[Na]_o/[Si\text{-}Cl]_o=1.2$, 60 ℃, and Immersion-type Probe

Monomer	$PhMeSiCl_2$	Hex_2SiCl_2	Hex_2SiCl_2 + $PhMeSiCl_2$ (1 : 1)	$PhMeSiCl_2$	Hex_2SiCl_2
Solvent	toluene	toluene	toluene	toluene +25% diglyme	toluene +25% diglyme^a
%,Polymer	12.0	0.0^b	12^c	35	24
$M_n \cdot 10_n^{-3}$	104	-	175	4.3	45
M_w/M_n	1.50	-	1.66	2.26	1.73

^{a} +3% 12-crown ether-4($[\text{crown ether}]_o/[Na]_o=0.18$):polymer(%)=63.4, $M_n=9.2\times10^3$ and $M_w/M_n=3.6$; ^{b} No reaction after 24 hours; ^{c} Ratio of [PhMeSi]/[Hex_2Si] in a copolymer was 3.0/1.

초음파 화학적인 합성방법에 의한 단량체의 치환체와 용매의 효과에 대한 결과를 **표 3**에 나타내었다.[36,37] 단량체의 치환체 효과에 대한 실험결과로부터 상온에서 톨루엔이나 자이렌과 같은 비극성 용매에서 나트륨과 환원 짝지음 반응에 의해 방향족 치환체의 존재 하에서 단량체만이 중합이 가능하나, 디알킬디클로로실란 단량체는 80 ℃ 이하의 나트륨과는 전혀 반응하지 않았다. 이는 아릴기를 포함하는 단량체 methylphenyldichlorosilane이 디알킬디클로로실란 단량체(dialkyldichlorosilane)보다 낮은 환원전위(또는 높은 전자친화력)를 갖는다는 것으로 설명된다.[38] 반면에 디알킬디클로로실란 단량체의 환원전위가 너무 높기 때문에 나트륨과의 반응이 실제 반응온도 60 ℃에서 전혀 반응하지 못한다. 아릴기를 포함하는 단량체(methylphenyldichlorosilane)가 디알킬디클로로실란보다 나트륨과 더 빨리 반응하는 또 다른 이유는 일차적인 전자전이 반응에서 생성된 라디칼 음이온을 방향족기에 의해 안정화되기 때문이다.

다른 한편으로, 디알킬디클로로실란 단량체(dialkyldichlorosilane)는 methylphenyldichlorosilane과 공중합된다. 디알킬디클로로실란의 첨가 24시간 후에 전혀 반응이 일어나지 않는 상태에서 methylphenyldichlorosilane 단량체를 첨가하여 공중합시킨 결과, 25%의 디알킬디클로로실란 단량체(dialkyldichlorosilane)에 해당하는 dialkylsilylene 단위체를 포함하는 공중합체를 얻었다.

이러한 실험결과는 개시반응에서 먼저 methylphenyldichlorosilane만이 나트륨과 반응하여 silyl anions이 생겨 두 개의 단량체 모두와 반응하여 사슬이 긴 oligosilane이나 중합체 클로로실란(chloro-terminated silane)이 생성된다. 사슬 말단에 클로로 원소를 함유한 실란(chloro-terminated silane)에서 α-나 β- 위치에서 페닐기가 존재하기 때문에 환원 짝지음 반응을 쉽게 일어난다. 이는 사슬이 긴 oligosilane이 단량체보다 낮은 환원전위와 방향족기에 의해 중간체의 안정화 때문이다. 이러한 이유로 dialkyl 단량체가 공중합을 하나, 80 ℃ 이하의 초음파 화학의 조건하에서는 단일중합은 할 수 없다. 이러한 결과는 음이온 중합으로 일어남을 알 수 있다. 이는 사슬말단에 클로로 원소를 함유한 실란이 나트륨과 반응하여 silyl 음이온이 형성되어 두 개의 단량체 모두와 S_N2 형태의 반응으로 공중합체를 만든다.[10,30] 최종반응의 생성물 중에 고리 화합물은 큰 수득율(<80%)을 가지며, tetramer에서 hexamer의 형성단계에서 분자내 고리화 반응(intramolecular cyclization)으로 생성된다. 만일 라디칼 반응으로 중합이 일어난다면, Si-Cl 의 결합세기가 아주 높기 때문에(Si-Cl의 결합세기 : 114 kcal/mol)[39] Cl 원소가 사슬간에 전이반응이 불가능하므로, 이 공중합 조건에서 methylphenyldichlorosilane의 단일중합체와 미반응의 dialkyldichlorosilane만이 존재할 것이다.

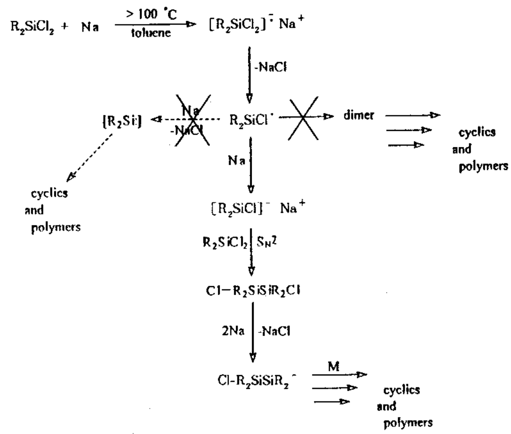
80 ℃ 온도 이하의 초음파 화학의 조건하에서는 디알킬디클로로실란의 단일중합은 단지 극성 용매에서만 가능하다. 예를 들어, toluene/diglyme(3:1)의 혼합용매에서 75000의 수평균 분자량을 갖는 poly(di-n-hexylsilylene)을 제조할 수 있다. 나트륨이나 칼륨 양이온과 효과적으로 용매화하는 것으로 알려진, diglyme 혹은 18-crown ether-6과 같은 더 극성인 용매의 사용은 고분자의 수득율 증가와 분자량의 심한 감소를 나타낸다. 이러한 현상은 두 가지로 설명이 가능하다. 첫 번째로, 극성 용매의 용매화 효과로 반응 중간체를 안정화시키므로 활성화 에너지를 낮추기 때문에 나트륨 금속으로부터 디알킬디클로로실란 단량체에 전자전이 반응을 쉽게 일어나게 하여 디알킬디클로로실란 단량체와 나트륨과의 반응이 가능하고, silyl 음이온의 반응성을 용매화 효과에 의해 증가되어 성장반응을 가속화시켜 고분자의 수득율이 증가된다. 분자량의 감소는 silyl 음이온과 에테르의 부반응으로 설명될 수 있다. 이는 용매화 효과에 의해 증가된 silyl 음이온이 에테르와의 반응으로 알콕시 음이온의 형성에 의해 성장반응이 종결되어서 분자량의 감소가 야기된다. 분자량의 감소의 또 다른 설명은 더 극성인 용매에서 개시반응의 비율이 상대적으로 높으므로, 많은 사슬들은 즉시 반응을 시작하여 성장사슬이 많이 생성되어 성장사슬당 단량체를 성장시킬 수 있는 단량체가 적은 것이다.

80 ℃ 온도 이하의 초음파 화학의 조건하에서는 디알킬디클로로실란 단량체는 톨루엔 용액에서 나트륨 금속과는 중합하지 않지만, 알칼리 금속의 반응성을 나트륨 금속에서 Na-K 합금(1:1)으로 증가시켰을 때는 di-n-hexyldichlorosilane과 Na-K 합금(1:1)과의 짝지음 반응이 일어나서 거대 고분자가 생성된다. 이러한 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다. Na-K 합금의 산화전위는 di-n-hexyldichlorosilane과 반응할 만큼 충분히 높다.

또한 알카리 금속의 반응을 나트륨 금속에서 칼륨으로 증가시켰을 때는 디알킬디클로로실란 단량체는 즉시 반응하여 반응 1시간 후에 거대 고분자($M_n=1.5\times10^5$)가 얻어졌다. 이러한 결과를 다시 정리하면 di-n-hexyldichlorosilane에 대한 알카리 금속의 반응성은 산화전위 순서대로 Na<Na/K 합금<K 증가한다.

3.2 폴리실란 합성의 반응기구

2개의 유기치환체를 함유하는 이염화규소 물질인 단량체와 금속 나트륨의 톨루엔 용액을 초음파를 이용한 환원 짝지음 중합과정은 silyl radical, silylenes, silyl anions, cyclics 그리고 silyl radical과 같은 여러 개의 반응 중간체가 가능하며, 이의 가능한 반응 중간체를 **Scheme 2**에 나타내었다. 첫 번째 반응단계에서는 나트륨에서 단량체로의 전자전이 반응(1st electron-transfer reaction)이 느리게 일어나서 라디칼 음이온형인 단량체가 형성된다. 이런 라디칼 음이온형인 단량체는 이성질체화 반응이 빠르게 일어나서 단량체 라디칼의 반응 중간체과 염화나트륨으로 된다. 두 번째 반응단계에서는 나트륨에서 라디칼 단량체로의 두 번째의 전자전이 반응(2nd electron-transfer reaction)이 일어난 다음에, 이성질체화 반응이 빠르게 일어나서 음이온형인 단량체의 반응 중간체가 형성된다. 또한 라디칼 단량체는 두 번째 전자전이 반응으로 Si-Si 결합간에 쉽게 삽입될 수 있는 NaCl과 silylene의 형성이다. 만약에 라디칼 연쇄중합으로 반응이 진행되면 라디칼 단량체가 서로 반응하여 사슬의 길이가 늘어나고, 이와 같은 단계적으로 전자전이 반응(electron transfer reaction)이 거듭 일어나서 긴 chloro-terminated 고분자가 생성되는 라디칼 연쇄 중합반응이 가능하다. 이때 오직 단량체와 고분자의 라디칼이 서로 결합할 수 있다. Silylene의 중간체가 중합반응에 관여한다면 먼저 거대한 치환체(예를 들면, mesityl)를 가진 화합물처럼 disilene의 형태로 이량체화될 수 있다.[40] 그러나, disilenes는 열화학적으로 매우 불안정하여 그것들은 서로 빨리 반응 고리화 또는 고분자화될 수 있다. 또한 생성된 고리 화합물은 다시 고리열림 중합을 경유한 polysilanes으로 전환 및 변형될 할 수 있다. 변형된 고리 화합물의 고리열림 중합은 THF처럼 극성인 용매를 필요로 하고,[27] 대분분의 고리 화합물은 고리열림 중합이 일어나지 않음이 이미 보고되어 있어 이를 반응 중간체로는 배제된다. Silylene의 중간체를 기본으로 하는 메카니즘은 silylene 중간체의 트랩실험에 주로 사용되는 triethylsilane의 존재하에서도 triethylsilane이 중합에는 전혀 영향을 미치지 않기 때문에, 반응 중간체로는 배제된다.[16] 그리고 또한 라디칼 단량체나 사슬이 긴 라디칼이 두 번째 전자전이 반응이 일어나서 쉽게 단량체나 사슬이 긴 음이온의 반응 중간체가 생성된다. 페닐기를 포함하는 silyl 라디칼은 쉽게 silyl 음이온으로 된다는 것은 다 알려진 사실이다. 페닐기나 폴리실란 사슬은 음이온의 반응 중간체의 생성반응을 촉진시킨다. 결과적으로, 폴리실란 사슬 음이온은 사슬말단에 클로로 원소를 함유한 고분자의 사슬보다 더욱 강한 친전자성인 단량체와 쉽게 이차 친핵체 치환반응(S_N2)을 거쳐서 반응을 한다. 이것은 단량체가 두 개의 전자 끌개원소인 Cl를 가지기 때문이다. 이 반응이 음이온 연쇄중합 경로이다.



Scheme 2. General mechanism of Wurtz-type polymerization.

순수한 라디칼 과정은 몇몇의 관찰로 배제할 수 있다. 예를 들어, 극성용매 효과, crown ether와 cryptand의 부가, 그리고 높은 수득율의 고리 화합물의 생성 등이 순수한 라디칼 과정으로 설명할 수 없기 때문이다.[16,17,41] 또한 고리 화합물의 생성은 라디칼 반응으로 설명할 수 없다. 이것은 양쪽 사슬 끝에 있는 두 개의 라디칼이 동시에 존재하는 것이 필요하므로 cyclic polysilane은 라디칼 과정을 통해서는 형성될 수 없다. 즉, 한 사슬에서 양쪽 말단에 2개의 라디칼이 동시에 생기기가 어렵기 때문이다. 왜냐하면, Si-Cl과 silyl 라디칼과의 반응에서의 Cl-원자 전이의 반응속도상수는 t-butylchloride와 라디칼이 반응할 경우에 일어나는 Cl-원자의 전이 반응속도상수($k=2\times10^6\ M^{-1}s^{-1}$)보다도 아주 작기 때문이다. 이것은 Si-Cl 결합의 해리에너지(114 kcal/mol)는 C-Cl 결합 해리에너지(81 kcal/mol)보다 더 높기 때문이다.[39] 그러나, 사슬말단의 음이온은 tetramer～hexamer 단계에서 사슬말단에 있는 Si-Cl 결합을 매우 효과적으로 "end-bite"하는 분자내의 친핵체 치환반응(S_N2)으로 쉽게 고리 화합물이 생성된다.

또한 공중합에 대한 연구결과도 음이온성 메카니즘을 뒷받침한다.[10] 80 ℃ 온도 이하, 톨루엔 용매에서 methylphenyldichlorosilane의 초음파 화학적 환원 짝지음 반응은 성공적으로 일어난다. 이러한 조건하에서 디알킬디클로로실란은 분산된 나트륨과는 24시간 이후에 전혀 반응이 일어나지 않았다.[10,36] 단지 디알킬디클로로실란은

methylphenyldichlorosilane과 공중합하여 15~30%의 디알킬디클로로실란 단량체(dialkyldichlorosilane)에 해당하는 dialkylsilylene 단위체를 포함하는 공중합체를 얻었다. 이러한 실험결과는 개시반응에서 먼저 methylphenyldichlorosilane만이 나트륨과 반응하여 silyl anions이 생겨 두 개의 단량체 모두와 반응하여 사슬이 긴 oligosilane이나 중합체 클로로실란(chloro-terminated silane)이 생성된다. 사슬말단에 클로로 원소를 함유한 실란(chloro-terminated silane)에서 α-나 β- 위치에서 페닐기가 존재하기 때문에 환원 짝지음 반응을 쉽게 일어난다. 이는 사슬이 긴 oligosilane이 단량체보다 낮은 환원전위와 방향족기에 의해 중간체의 안정화 때문이다. 이러한 이유로 dialkyl 단량체가 공중합을 하나, 80 ℃ 이하의 초음파 화학의 조건하에서는 단일중합은 할 수 없다. 이러한 결과는 음이온 중합으로 일어남을 알 수 있다. 만일 라디칼 반응으로 중합이 일어난다면, 이 중합조건에서 methylphenyldichlorosilane의 단일중합체와 미반응의 디알킬디클로로실란만이 존재할 것이다. 실제로 공중합체를 얻기 때문에 순수한 라디칼 과정은 배제할 수 있다. 또한 음이온 중합으로 일어남은 trimethylchlorosilane과 triphenylchlorosilane의 환원 짝지음 반응으로 1,1,1-triphenyl-2,2,2-trimethyldichlorosilane만이 생성물이라는데 뒷받침이 된다. 이는 phenyl기를 포함하는 단량체가 먼저 환원 짝지음 반응하여 페닐기에 의해 안정화되는 silyl 음이온이 생성한 다음에, 이 음이온이 다시 trimethylchlorosilane과 이차 친핵체 치환반응(S_N2)하여 1,1,1-triphenyl-2,2,2-trimethyl-dichlorosilane의 생성물만이 형성된다. 만약에 라디칼의 경로로는 이 반응에서 두 개의 라디칼이 생성되어 서로 결합하여 hexaphenyldisilane, hexamethyldisilane 그리고, 1,1,1-triphenyl-2,2,2-trimethyldisilane의 혼합 생성물의 형성이 예상된다.[42]

Wurtz-type 환원반응은 다음의 반응경로로 진행된다. 나트륨에서 단량체로의 첫 번째의 전자전이 반응이 라디칼 음이온형인 단량체가 형성되고, 이가 다시 이성질체화 반응이 빠르게 일어나서 단량체 라디칼의 반응 중간체가 생성되고, 두 번째 반응단계에서는 나트륨에서 라디칼 단량체로의 두 번째의 전자전이 반응이 일어난 다음에, 이성질체화 반응이 빠르게 일어나서 음이온형인 단량체의 반응 중간체가 형성된다. 라디칼은 중간체가 두 번째 전자전이에 상응하는 음이온의 생성물과 빠르게 반응하는 것처럼 생각된다. 생성된 음이온이 단량체와 반응하여 폴리실란을 형성하게 된다. 이때 chlorosilanes에서 두 번의 전자전이 단계로 음이온이 생성될 때, 라디칼이 중간체로서의 존재 여부가 흥미로운 사실이다. 라디칼의 중간체로의 존재 확인은 allylmethyldichlorosilane, allylphenyldichlorosilane, 5-hexenylmethyldichlorosilane과 5-hexenylphenyldichlorosilane과 같은 alkenyl dichlorosilane의 단량체를 중합하는 동안 옆사슬에 있는 alkenyl기의 라디칼 trapping에 의해 확인되었다.[43] 이런 실험결과로부터 라디칼 중간체의 존재가 확인되었으며, 이 라디칼은 측쇄가 hexenyl기의 경우에는 단량체 라디칼이 생성시에, 측쇄가 allyl기의 경우에는 이량체나 삼합체 라디칼이 생성시에 서로 반응하여 측쇄의 alkenyl기가 소모하게 된다. 즉, silyl 음이온의 생성은 라디칼이 측쇄의 alkenyl기와의 반응하는 분자내 cyclization와 경쟁 관계에 있으며, 라디칼의 수명이 매우 짧은 것으로 추정된다. 이로 인하여 고분자가 생성됨으로 라디칼의 생성에 곧이어 바로 silyl 음이온의 형성됨을 알 수 있고, 라디칼이 측쇄의 alkenyl기와의 반응하는 분자내 cyclization은 성장반응 속도보다는 느리게 일어남을 알 수 있다.

다시 요약하면, Wurtz-type 환원중합은 라디칼 중간체를 거쳐서 형성된 음이온 중간체가 단량체와 친핵체 치환반응(S_N2)으로 연쇄과정에 의해서 일어나며, 이때 라디칼의 존재는 alkenyldichlorosilane을 가진 trapping 실험에 의해서 증명되었다. 음이온 중간체는 긴 사슬말단에 있는 Si-Cl 결합보다 단량체의 Si-Cl 결합과 더 빠르게 반응하여 성장한다. Tetramer나 hexamer의 단계에서 성장반응(propagation)은 분자내 cyclization(end-biting 반응)과 서로 경쟁하며 일어난다.

4. Branched Polysilanes 또는 Polysilynes의 합성

최근에 세작용기를 가진 알킬실란의 환원 짝지음 반응으로는 불용성 가교화된 고분자가 예상되었지만, 이 반응으로부터 용해성 고분자의 제조가 보고되었다.[11,12] 이는 "폴리실린(polysilynes)" 또는 "branched polysilanes"으로 불리워진다. ^{29}Si NMR에서는 polyalkylsilenes (...RSi=SiR...)의 구조 대신에 세 개의 규소 원자가 서로 결합된 고분자로 형성된 것으로 나타났다. 합성된 (poly(n-hexylsilyne))의 구조는 4~6개 고리가 융합된 판(fused sheet) 또는 새장형(cage) 구조로 제안되었다. Weidman 등은 이들을 포토레지스트와 광도파로에 응용할 수 있다고 보고했다.[44,45]

일치환된 alkyltrichlorosilanes의 단일중합은 초음파 화학적 환원 짝지음 반응에서 dialkyldichlorosilanes의 중합과는 다르게 진행된다. 방향족이나 알킬기를 포함하는 trichlorosilanes은 톨루엔에서 나트륨과의 초음파 화학적 환원 짝지음 반응으로 중합이 가능하지만, 앞에서 언급한 것과 같이 이 조건에서 디알킬디클로로실란의 중합은 일어나지 않는다. 이것은 규소 원자에 전자 끌임기(Cl원자)의 수가 증가됨으로써 halosilanes 단량체의 반

표 4. Sonochemical Copolymerization of Methylphenyldichlorosilane(M_1) with Phenyltrichlorosilane(M_2) with Sodium

M_1/M_2	0/1	1/1	5/1	10/1	1/0
yield, %	37.2[a]	30.6	14.0	11.1	12.0
m1/m2[b]	0/1	1.3/1	4/1	6/1	1/0
$M_n \times 10^{-3}$	3.2	2.0	2.3	2.5	104
M_w/M_n	1.73	1.10	1.18	1.32	1.50
λ_{max}, nm	<266	332	333	336	340
$\varepsilon SiSi \times 10^{-3}$	-	1.3	4.7	5.5	9.0

$[M]_o = 0.35$ mol/L : $[Na]_o/[Si\text{-}Cl]_o = 1.02$; reaction time = 3hrs; in toluene, reaction temperature 60 ℃; immersion-type probe; [a]15 hrs, after 3hrs no polymer was formed, [b]ratio of comonomers in a polymer precipitated from isopropanol.

응성이 증가되기 때문이다.[46]

$SiCl_4 > RSiCl_3 > R_2SiCl_2 > R_3SiCl$

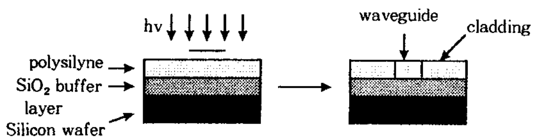
Phenyltrichlorosilane은 methylphenyldichlorosilane 보다는 반응성이 높지만, 실제 반응은 훨씬 느리게 중합이 되었다. 얻어진 단일 중합체의 수득율은 methylphenyldichlorosilane 보다 훨씬 높았다(**표 4**). 60 ℃ 이하에서 3시간 반응시킨 후에는 고분자가 형성되지 않았고, 15시간 반응 후에 homopoly(phenylsilyne)의 수득율은 37%였고, GPC 분석에서 수평균 분자량이 3200이고, 다분산도가 1.73이었다. *n*-Hexyltrichlorosilane은 초음파 존재하 톨루엔에서 di-*n*-hexyldichlorosilane과 대조적으로 중합이 가능하고, 이때 얻어진 용해성 고분자의 수득율은 23.8%이고, GPC 분석에서 수평균 분자량은 3000, 다분산도는 2.40이었다. 또한 *n*-hexyltrichlorosilane은 methylphenyldichlorosilane과의 공중합하여 다른 공중합체보다 훨씬 높은 분자량을 가진다.[47]

폴리실린은 분자량으로부터 30~60개의 규소 원자로 구성되어 있다. ^{29}Si NMR의 화학적 이동도(chemical shift)는 tetramethylsilane(TMS)과 비교해서 poly(*n*-hexylsilyne)의 경우에는 -57 ppm과 poly(phenylsilyne)의 경우에는 -52 ppm에 중심으로 한 매우 넓은 공명 흡수을 보여준다. 폴리실린의 ^{29}Si NMR 화학적 이동도는 disilenes($R_2Si{=}SiR_2$)의 화학적 이동도보다 대략 +60 ppm 낮은 영역에서 흡수된다.[48] 이는 세 개의 규소 원자가 서로 결합된 phenyltris(trimethylsilyl)silane의 화합물과 비교해서 22 ppm 낮은 자기장(downfield)으로 이동한다.[49] 이 낮은 자기장 이동은 고리 화합물로 구성되었기 때문이다. 즉, 4각 고리형 화합물인 octamethylcyclotetrasilane(-27.7 ppm)이 5각 고리형 화합물인 decamethylcyclopentasilane(-42.1 ppm), 6각 고리형 화합물인 dodecamethyl cyclohexasilane (-41.8 ppm)과 비교해서 14 ppm 낮은 자기장 이동하는 것이 관찰되었으며,[50] 이와 유사한 결과가 *n*-hexyltrichlorosilane(-57 ppm)의 환원 짝지음에서 형성된 poly(*n*-hexylsilyne)의 단일중합체와 모델화합물인 *n*-hexyltris(trimethyl-silyl)silane(-74.8 ppm)에서 보여주고 있다.

다시 말하면, 폴리실린은 분자량과 ^{29}Si NMR결과로부터 세 개의 규소 원자가 서로 결합된 30~60개 규소 원자로 구성되어 있다. Phenyl 또는 *n*-hexyl 치환체를 가지며 세 개의 규소 원자가 서로 결합되면서 30~60개의 규소 원자가 무작위로 서로 연결되어 있는 공간상에 위치하는 구조는 실제적으로는 불가능하다. 제안된 구조는 4~6각형 고리로 구성된 사다리 모양의 고분자 구조가 제안되었다. ^{29}Si NMR 피크의 매우 넓은 공명 흡수로 4~6각형 고리로 구성됨을 알 수 있으나, 폴리실린이 주로 사각형 고리 화합물에 의해 이루어진 사다리 모양의 거대분자라는 것을 보여준다. 이것은 bulky 치환체를 가지는 규소 화합물이 사각형 고리 화합물로 쉽게 생성됨이 잘 알려져 있기 때문이다. 예를 들어, diphenyldichlorosilane의 환원 짝지음 반응으로 20% 이상의 사각형 고리 화합물이 형성된다.[51] Dimesityl로 치환되거나 혹은 di(trimethylsilyl)로 치환된 dichlorosilane은 환원 짝지음 반응으로 cyclotrisilane이나 disilene을 형성됨이 잘 알려져 있다.[40] Bicyclic system은 THF내에서 리튬과 함께 1,2-diisopropyltetrachlorosilane과 1,1,2,2-tetrachlorodiisopropyldisilane의 반응에서 형성되며,[52] 또한 octasilacyclocubane은 톨루엔에서 1,1,1-tribromo-2-*t*-butyl-2,2-dimethyldisilane과 나트륨과의 환원 짝지음 반응으로 아주 높은 수득율(72%)로 형성된다.[53]

최근에는 폴리실린에 포함되어 있는 4각형 고리 화합물의 정량분석을 폴리실린과 요오드와의 고리열림 반응으로 행하여 결정했다.[54] 이는 요오드와 cyclopolysilanes의 고리열림 반응속도가 고리 크기에 의해 좌우된다. 예를 들어, 요오드와 octa-*s*-butylcyclotetrasilane의 고리열림 반응속도는 25 ℃에서 0.34 L/mol/s이며, 요오드와 deca-*n*-propylcyclopentasilane의 고리열림 반응속도는 25 ℃에서 0.047 L/mol/s이다.

Phenyltrichlorosilane의 단일중합에 의해 형성된 고분자(poly(phenylsilyne)와 요오드와의 고리열림 반응에서 두 개의 다른 반응속도가 관찰되었다. 첫 번째의 고리 열림반응은 빠르게 일어나고 반응속도상수(k)가 0.036 L/mol/s인 반면에, 두 번째의 반응에서는 느리게 일어나서 반응속도상수(k)가 0.004 L/mol/s이였다. 두 번째의 반응속도상수는 요오드와 poly(methylphenylsilylene)의 반응속도상수와 매우 유사하고, cyclopentasilane의 것(k=0.003 L/mol/s)과 일치한다. 다시 정리하면, 첫 번째의 빠른 고리열림 반응은 고리변형 에너지(ring strain)가 큰 4각형의 고리 화합물에 해당되며, 이 실험 결과에서 대략 Si-Si 결합의 10%를 차지하고 있으며,



Scheme 3. Photolithographic fabrication of optical waveguides in polysilyne.

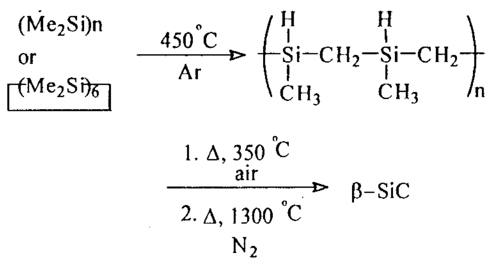
고분자에서 4각형 고리 화합물이 40% 가량 차지하고 있다. 두 번째의 느린 고리열림 반응은 고리변형 에너지가 거의 없는 5~6각형의 고리 화합물으로 고분자 중의 60%에 해당된다.

선형 폴리실란은 300~350 nm 영역에서 σ-σ^* 전이의 강한 흡수 피크를 나타내는 반면, 일치환된 trichlorosilane의 단일중합체인 폴리실린은 Si-Si σ-공액의 삼차원 구조를 가지며 σ-σ^* 전이의 강한 흡수 피크가 가시영역 내에서 넓은 흡수띠를 나타내었다. 이 고분자는 산소 존재 하에서 UV에 노출에 의한 광산화 반응이 쉽게 일어나서 유리와 같은 불용성 폴리실록산 물질을 형성한다. 이는 광산화 표백반응으로 산소가 Si-Si 결합에 주입되기 때문이다. 또한 광산화 반응에서는 대폭적인 굴절율 감소가 함께 일어난다. 광산화 반응에 의한 불용성과 굴절율 감소는 네가형 포토레지스트와 광통신용 도파로의 응용성을 가진다.[44,45] 예를 들어, photomask를 통해 deep-UV에 노출한 후, UV에 노출된 영역은 보다 낮은 굴절율을 나타내며, 이는 cladding 물질로 작용을 하고, UV에 노출되지 않은 영역은 높은 굴절율을 나타내어서, core 물질로 작용을 한다(**Scheme 3**).[45]

5. σ-공액 유기규소 고분자 폴리실란의 응용

5.1 β-실리콘 카바이드 섬유에의 응용

β-실리콘 카바이드 섬유는 Yajima 연구팀에 의해서 poly(dimethylsilane)과 permethylcyclohexasilane의 열분해로 처음 만들어졌다.[8,9,55] 이 과정은 **Equation 1**에서 나타낸 것과 같이 2단계의 열적 전환으로 이루어진다. 첫 번째의 열전환 반응으로 450 ℃에서 poly(dimethylsilane) 또는 dodecamethylcyclohexasilane이 중간 생성물으로 전환되고, 이 중간 생성물을 헥산에 녹여 다시 침전시켜 분류하여 폴리카보실란이 얻어진다. 폴리카보실란의 구조는 **Equation 1**에서 이상적인 구조로 나타내었다. 이러한 변형은 CH_2기가 Si-Si 결합에 주입된다고 제안되어 있으나, 아직까지도 규명되어 있지 않다. 폴리카보실란은 주사슬이 Si-CH_2 결합으로 이루어져 있으며, 각 규소마다 수소와 CH_3기가 포함되어 있는 중간 생성물이며, 그의 분자량이 8000 정도이고, 용해성이 있으며 비휘발성이다. 얻어진 폴리카보실란들은 350 ℃



Equation 1

에서 열에 의해 표면 산화시켜 기계적 강도가 강하게 한 다음, 원하는 섬유의 모양을 유지시킨다. 마지막 단계로, 열처리된 물질을 질소 분위기하에서 1300 ℃에서 메탄과 수소의 감소가 일어나면서 열분해하여 β-실리콘 카바이드 섬유를 만든다. 얻어진 β-실리콘 카바이드 섬유는 "Nicalon"이라는 상품명으로 상업적으로 판매하고 있다.

그 이후에는, West 연구팀이 poly(methylphenylsilane)과 poly(methylphenylsilane)-*co*-poly(dimethylsilane)의 공중합체를 이용해서 β-실리콘 카바이드 섬유나 필름으로 압출 성형될 수 있다고 발표했다.[56] 그리고 이런 고체 고분자는 질소 가스하에서 350 nm의 UV 빛으로 쬐어줄 때 광화학 반응으로 가교결합이 일어나서 치수 안정성이 유지된다.[24] 가교된 섬유는 약 800 ℃ 정도의 온도로 열처리 되어 직접 β-SiC 섬유로 전환된다. 이 방법에서는 polycarbosilane 중간체의 형성, 분류법 그리고 공기 산화 과정은 필요하지 않다. 또한 이 방법을 이용하여 poly(methylphenylsilane)과 poly(methylphenylsilane)-*co*-poly(dimethylsilane)의 공중합체는 실리콘 니트리드 세라믹 구조를 강화하는 세라믹 강화제로도 사용된다.

5.2 폴리실란의 광전자 특성

폴리실란은 규소의 *d*-orbital 참여로 σ-전자가 polyenes의 π-전자처럼 주사슬에 비편재화되어 σ-공액 고분자 성질을 나타내며, 이 주사슬의 σ-전자의 강한 비편재화에 의해 매우 흥미있는 전기적 특성을 가지는 물질이다. 즉, 전기전도체, 광전도체, 그리고 비선형 광학성질을 나타낸다.[4-6] 폴리실란은 polyacetylene과는 대조적으로 매우 용해성이 좋으므로 필름 캐스팅, 사출성형, extrusion 등과 같은 기본적인 기술에 의해 가공이 가능하다. 폴리실란은 본질적으로 절연체이다. West 연구팀은 AsF_5 또는 SbF_5와 같은 산화제를 첨가하였을 때, poly(methylphenylsilane)-*co*-poly(dimethylsilene)의 공중합체가 전기전도체가 된다는 사실을 알아냈다.[57] 전형적인 전도율은 **표 5**에 나타내었다. 이 물질의 전도성 메카니즘은 σ-공액된 고분자이기 때문에 π-공액 전도성 고분자와는 다르다. West 등은 산화제에 의해 산화되어 규소원소의 "정공(hole)"과 유사한 양이온-라디칼을 생성하

표 5. Conductivity of Polysilanes Doped with Oxidant

Polymer	Dopant	P (torr)	σ (ohm cm^{-1})
$[(Me_2Si)_{0.5}(PhSiMe)_{1.0}]_n$ [a]	AsF5	100	5×10^{-5}
$[(Me_2Si)_{0.5}(PhSiMe)]_n$ [a]	SbF5	5	5×10^{-7}
$[(Me_2Si)_{0.5}(PhSiMe)_{1.0}]_n$ [a]	AsF5	10	2×10^{-1}

[a] Photocrosslinked polymer.

고, 이 정공의 양전하가 폴리실란의 사슬에 따라 이동하여 전도성이 나타난다고 제안했다.

폴리실란은 정공이 주사슬을 따라 이동하여 아주 좋은 광전도체 성질을 나타낸다. 정공의 이동성은 상온에서 대략 10^{-4} cm^2/Vs이다.[5] 상온에서 측정된 정공의 이동성은 규소 원자 치환체의 성질에 영향을 받지 않는데, 이것은 정공 이동이 규소 옆사슬 치환체 사이의 뛰어넘기(hopping) 보다는 규소 주사슬에 있는 σ-전자가 비편재화되어 있기 때문이다.

폴리실란은 σ-전자의 강한 비편재화에 의해 큰 편극율로 3차 비선형 광학 특성을 갖는다.[58] Kajzar 연구팀은 처음으로 Maker fringe 방법으로 폴리실란 유도체의 비선형 광학특성을 측정하여 발표하였다. 파장 1.06 ㎛에서 poly(methylphenylsilane)의 3차 비선형 분극률 ($\chi^{(3)}$)은 1.5×10^{-12} esu이다. Baumert와 공동 연구원들에 의해서 1.06과 1.907 ㎛에서 각각 7.2×10^{-12}과 4.2×10^{-12} esu의 다소 큰 $\chi^{(3)}$값들이 얻어졌다.[5] 이 연구팀들은 1.06 ㎛에서 다소 높은 $\chi^{(3)}$값을 3차 조화파에 의한 흡수때문이라고 설명하였다.

Miller와 Kaatz는 열적으로 형태전이를 가지는 poly(di-*n*-hexylsilane)의 비선형 광학특성에 대해 연구했다.[58,59] 옆사슬의 결정화를 이루는 질서-무질서 전이온도(42 ℃) 이하에서 all-trans 형태의 주사슬을 형성하여 σ-전자가 비편재화가 보다 잘 일어난다. 이로 인하여 all-trans 형태의 고분자는 1.06 ㎛에서 1.1×10^{-11} esu의 높은 $\chi^{(3)}$ 값을 가진다.

5.3 폴리실란의 광화학

폴리실란은 mid-UV로 조사하게 되면 Si-Si 결합이 분쇄(cleavage)하여 분자량의 감소에 의한 광표백(photobleaching)이나 광분해(photodegradation)가 일어난다(**그림 2**).[4] 이들 반응 생성물은 저분자량의 고분자와 5각형이나 6각형의 고리 화합물이며, 그 반응 기구는 **Scheme 4**에서 나타내었다. Si-Si 결합이 깨지면서 silyl radicals과 silylene 중간체가 생성되며, silylene 중간체는 cyclics의 근원이 된다. 이들의 중간체들은 트랩핑 시약인 triethylsilane(Et_3SiH)의 존재하에서 광분해를 일어나게 해서 얻어진 주요 생성물을 분석하여 광분해에 의해 생김이 확인되었다. 단일중합체의 주요생성물은 disilane, $R^1R^2HSiSiEt_3$으로 그리고 Si-H 결합을 가지는 긴 사슬 폴리실란 등이며, 이들은 silyl radicals과 silylene 중간체와 triethylsilane과의 반응으로의 얻어진다.

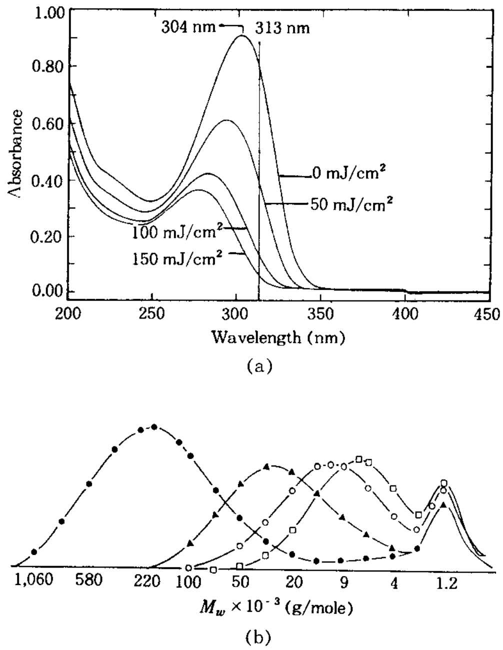
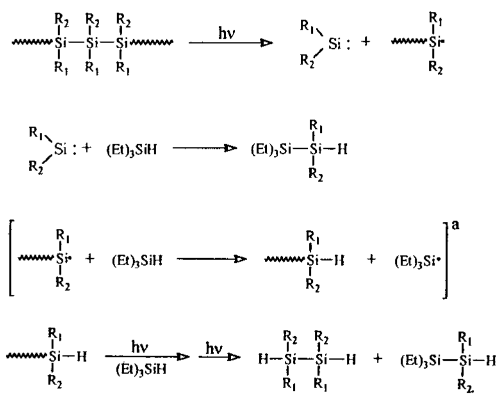


그림 2. (a) Spectral bleaching of a film of poly(*n*-hexylmethylsilane) upon irradiation at 313 nm and (b) Molecular weight change of a 0.006% poly(*n*-dodecylmethylsilane) solution upon irradiation at 313 nm(Key : ●, 0 mJ/cm^2; ○, 4 mJ/cm^2; □, 8 mJ/cm^2).



Scheme 4. Mechanistic scheme for the exhaustive photodegradation of polysilanes at short wavelengths in the presence of triethylsilane as a trapping agent.

5.4 미세 가공기술을 위한 폴리실란

폴리실란은 미세 가공기술 응용에 적합한 성질을 가지고 있다.[60] 이 고분자는 일반적인 유기용매에 잘 녹고 스핀 코팅으로 광학성질이 좋은 필름을 얻을 수 있기 때문에 이 분야에서 많은 장점이 있다. 폴리실란은 산화, 열적으로 안정한 반면, 광화학적으로 넓은 스펙트럼 범위에 불

안정하다. 폴리실란에 mid- 또는 deep-UV로 조사하게 되면 Si-Si 결합이 분쇄(cleavage)하여 분자량의 감소에 의한 광표백(photobleaching)이나 광분해(photodegradation)가 일어난다.[3,4] 이들 반응 생성물은 저분자량의 고분자와 5각형이나 6각형의 고리 화합물이 생성된다. 이들은 진공으로 제거하기 쉽기 때문에, 미세 가공기술 응용에 건식공정을 가능하게 한다. 특히 폴리실란은 높은 규소 함유에 의해서 산소 에칭하는 동안에 고분자 표면에서 SiO_x의 엷은 층이 빠르게 형성한다. 이는 산소 에칭에 쉽게 식각이 되지 않기 때문에, O_2-RIE에 의해서 SiO_x 엷은층이 생성되어 해상도를 높이는데 사용되고 있다. 이러한 현상으로부터 폴리실란은 mid-UV 포지형 감광성 수지(positive photoresist), deep UV self-developing resists, contrast enhancement layer, imageable etch barriers로 널리 알려졌다. 현재에는 이 폴리실란은 산소이온 식각공정(O_2-RIE)을 사용하는 다층 레지스트 공정에 특히 중요하다.

그림 3은 폴리실란을 사용한 2층 레지스트 공정을 나타낸 것이다. 상층의 Si계 레지스트로 패턴을 형성하고 이것을 O_2-RIE로 하층 레지스트에 전사한다. 상층 레지스트의 박막화에 의하여 해상도가 향상하고 두꺼운 하층 레지스트가 기판면의 영향을 감소시킨다. Si계 고분자가 상층 레지스트로서 작동하는 것은 산소 플라즈마와 반응하여 SiO_2의 박막이 표면에 형성되어 O_2-RIE의 속도를 대폭 낮추기 때문이다. 일반적으로 하층 레지스트로 쓰여지는 포지형(positive type) 포토레지스트나 폴리이미드와의 O_2-RIE의 속도비가 20이상 요구되기 때문에 Si 함량이 많은 고분자인 폴리실란이 많이 사용된다.

5.5 폴리실란의 전계 발광 다이오드(LED)에의 응용

폴리실란은 최근에는 EL의 응용에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 유기 EL 다이오드는 다양한 색상과 넓은 영역 평판 디스플레이의 응용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 전도성 고분자를 이용한 EL 다이오드는 스핀코팅과 캐스팅에 의해 얇은 필름을 쉽게 제작할 수 있는 장점이 있다. 그리고 EL 소자의 구조에 대해서 간단하게 살펴보면 다음과 같다.[61] EL 소자는 발광 공액 고분자가 높은 일함수를 가지는 금속 전극과 낮은 일함수를 가지는 금속 전극 사이에 있는 구조이다. 투명한 유리판 위에 높은 일함수를 가지는 금속 산화물을 증착하는데, 이는 정공 주입극으로 ITO (indium-tin oxide)를 많이 사용한다. 그 위에 폴리실란(poly(methylphenylsilane) (PMPS))을[62]스핀코팅하여 박막을 입힌 후에 낮은 일함수를 가지는 금속을 진공증착하여 소자를 만든다. 낮은 일함수를 가지는 금속으로는 Al, Ca, In 등이 있는데, 주로 Al을 많이 사용하고 있다.

PMPS의 흡수 스펙트럼 파장 피크는 273 nm와

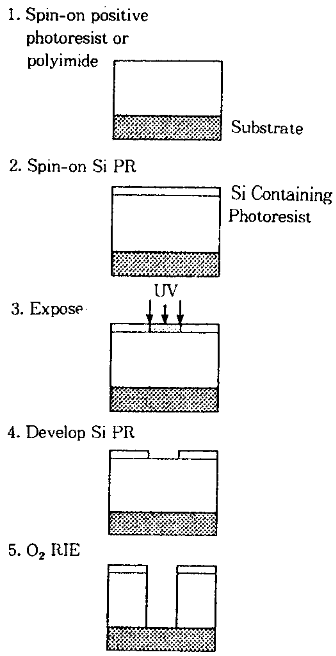


그림 3. Process of a bilayer resist.

332 nm에서 보이고 있다. 또한, PMPS가 280 nm에서 여기되었을 때, PL 스펙트럼은 357 nm에서 크고 좁은 피크가, 471 nm에서는 작고 넓은 피크가 관찰되었다.[63,64]

6. 맺 음 말

폴리실란은 일반적으로 열가소성 물질로서 단일결합으로 이루어져 있지만, 규소의 *d*-orbital 참여로 σ-전자가 polyenes의 π-전자처럼 주사슬에 비편재화되어 σ-공액 고분자 성질을 나타내며, 300~400 nm의 파장범위에서 강한 UV흡수를 나타내는 독특한 성질이 있다. 전형적인 폴리실란의 흡수 스펙트럼(λ_{max})과 몰흡광계수(ε_r)는 중합도에 의존한다. 이들은 사슬길이가 증가할수록 증가한다. 이 주사슬 σ-전자의 비편재화 성질로 인하여 전기 전도성, 광전도성 특성, 3차 비선형 광학특성 및 전계 발광 다이오드 특성(LED)을 나타낸다. 특이한 성질은 폴리실란에 mid-UV로 조사하게 되면 Si-Si 결합이 분쇄(cleavage)되어 분자량의 감소에 의한 광표백(photobleaching)이나 광분해(photodegradation)가 일어난다. 이러한 현상으로부터 폴리실란은 mid-UV 포지형 감광성 수지(positive photoresist), deep UV self-developing resists, contrast enhancement layer, imageable etch barriers로 널리 알려졌다. 현재에는 이 폴리실란은 산소이온 식각공정(O_2-RIE)을 사용하는 다층 레지스트 공정에 특히 중요하다. 특히, 폴리실란은 여러 단계의 열분해 공정을 통하여 β-SiC 세라믹 섬유의

전구체 물질과 세라믹 강화제로 널리 알려져 있다. 얻어진 β-실리콘 카바이드 섬유는 "Nicalon"이라는 상품명으로 상업적으로 판매하고 있다.

최근에는 Na-K 합금이나 톨루엔 속의 나트륨과 trichlorosilane의 환원 짝지음 반응에 의해 주사슬에 있는 각 규소 원자에 하나의 유기치환체를 가지는 4각, 5각 또는 6각 고리모양이 서로 융합된 "branched polysilane 혹은 폴리실린(polysilynes)"으로 불리는 용해성 유기규소 고분자가 제조되었다. 여기에서 살펴본 바와 같이 유기금속 고분자는 σ-공액 유기규소 고분자 전자재료 및 광기능 신소재로의 잠재적 응용성을 가지고 있어 많은 관심을 불러일으키고 있다.

참 고 문 헌

1. R. West, *J. Organomet. Chem.*, **300**, 327 (1986).
2. R. West, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. A. Wilkinson, F. G. A. Stone, and E. W. Abel, Eds., vol. 9, p. 365, Pergamon Press, Oxford, 1983.
3. R. D. Miller and J. Michl, *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989).
4. (a) P. Trefonas III, P. I. Djurovich, X-H Zang, R. West, R. D. Miller, and D. Hofer, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 819 (1983);(b) R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearly, K. S. V. Srinivasan, and H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7352 (1981).
5. (a) R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. B*, **35**, 2818 (1987);(b) M. Abkowitz, M. Stolka, R. J. Weagley, K. N. McGrane, and F. E. Knier, *Adv. Chem. Ser.*, **224**, 467 (1987);(c) M. Stolka, H-J. Yuh, K. McGrane, and D. M. Pai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 823 (1987);(d) M. Abkowitz and M. Stolka, *ACS Polym. Preprints*, **31** (2), 254 (1990).
6. F. Kajzar, J. Messier, and C. Rosilio, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3040 (1986).
7. (a) R. D. Miller, J. F. Rabolt, R. Sooriyakumaran, W. Fleming, G. N. Fickes, B. L. Farmer, and H. Kuzmany, *ACS Symp. Ser.*, **360**, 43 (1988);(b) R. D. Miller, *Adv. Chem. Ser.*, **224**, 431 (1990).
8. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931 (1975).
9. K. S. Mazdyasni, R. West, and L. D. David, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 504 (1978).
10. H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3321 (1988).
11. (a) P. A. Bianconi and T. W. Weidman, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2342 (1988);(b) H. K. Kim, C. R. Hove, and C. K. Ober, *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.*, **A30** (12), 877 (1993).
12. (a) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *Polym. Bull.*, **22**, 253 (1989);(b) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *ACS Polymer Preprints*, **30** (1), 131 (1989).
13. C. A. Walsh, F. C. Schilling, R. B. Macgregor, A. J. Lovinger, D. D. Davis, F. A. Bovey, and J. M. Zeigler, *Synthetic Metals*, **28**, C559 (1989).
14. K. S. Mazdyasni, R. West, and L. D. Davkd, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 504 (1978).
15. S. Gauthier and D. J. Worsfold, *Macromolecules*, **22**, 2213 (1989).
16. J. M. Zeigler, *ACS Polymer Perprints*, **27** (1), 109 (1987).
17. R. D. Miller, D. Hofer, D. R. McGrane, C. G. Willson, R. West, and P. Trefonas, *ACS Symp. Ser.*, **226**, chap. 14 (1984).
18. P. A. Biaconi, F. C. Schilling, and T. W. Weidman, *Macromolecules*, **22**, 1697 (1989).
19. R. West, R. Menescal, T. Asuke, and C. H. Yuan, *ACS Polymer Preprints*, **31** (2), 248 (1990).
20. C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M-P. Leger, and J. Dunogues, *J. Organomet. Chem.*, **382**, C17 (1990).
21. R. Horguchi, Y. Onishi, and S. Hayase, *Macromolecules*, **21**, 304 (1988).
22. X.-H. Zhang and R. West, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 159 (1984).
23. X.-H. Zhang and R. West, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 479 (1985).
24. R. V. Todesco and P. V. Kamat, *Macromolecules*, **19**, 196 (1986).
25. K. H. Pannel, J. M. Rozell, and J. M. Zeigler, *Macromolecules*, **21**, 276 (1988).
26. K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7641 (1989).
27. (a)Y. Gupta, M. Cypryk, and K. Matyjaszewskim, *ACS Polymer Preprints*, **31** (2), 270 (1990);(b) Y. Gupta and K. Matyjaszewski, *ACS Polymer Preprints*, **31** (1), 46 (1990).
28. C. T. Aitken, J. F. Harrod, and E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4059 (1986).
29. K. Matyjaszewski, Y. L. Chen, and H. K. Kim, *ACS Symp. Ser.*, **360**, 78 (1988).
30. H. K. Kim and Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 59 (1995).
31. K. S. Suslick and K. J. Casakonte, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3459 (1987).
32. (a) W. G. Boberski and A. L. Allred, *J. Organomet. Chem.*, **88**, 73 (1975);(b) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, and M. Martimeau, *J. Organomet. Chem.*, **188**, 63 (1980).
33. (a) J. M. Zeigler, *ACS Polymer Preprints*, **27** (1), 109 (1989);(b) J. M. Zeigler, L. A. Harrah, and Johnson, *ACS Polymer Preprints*, **28** (1), 424 (1987).
34. (a) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 299 (1993);(b) J. L. Luche and J. C. Damiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7926 (1980);(c) M. A. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, **188**, 63 (1980).
35. (a) J. L. Luche, C. Petrier, H. Sakurai, S. Sasa, and K. Yoshino, *Synth. Commun.*, **12**, 137 (1982);(b) C. Petrier, J. L. Luche, and C. Durpuy, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3463 (1984).
36. H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *ACS Polymer Preprints*, **31**(2),276 (1990).
37. K. Matyjaszewski, J. Hrkach, H. K. Kim, and K. Ruehl, *Adv. Chem. Ser.*, **224**, 285 (1989).
38. (a) P. Boudjouk, "Ceramic Chemical Processing", eds., L. L. Hench and D. R. Ulrich, chap. 29, John Wiley and Sons, 1985;(b) R. J. P. Corriu, G. Dabosi, and M. Martineau, *J. Organomet. Chem.*, **188**, 63 (1980).

39. C. Chatgilialoglu, K. U. lngold, and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5123 (1982).
40. S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, and J: F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1150 (1982).
41. H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *ACS Polymer Preprints*, **29** (1), 168 (1988).
42. E. Hengge and H. Firgo, *J. Orgamomet. Chem.*, **212**, 155 (1981).
43. (a) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *Polym. Bull.*, **22**, 441 (1989);(b) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *ACS Polymer Preprints*, **30** (2), 119 (1989).
44. (a) L. A. Hornak, E. W. Kwock, and T. W. Weidman, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2235 (1990);(b) E. W. Kwock, T. W. Weidman, W. L. Wilson, and L. A. Hornak, *ACS Polymer Preprints*, **31** (2), 250 (1990).
45. H. K. Kim, *Molecular Crystals & Crystals*, **247**, 149 (1994).
46. I. Fleming, in "Comprehensive Organic Chemistry", S. D. Barton and W. D. Ollis, Eds., vol. 3, p. 539, Pergamon Presee, Oxford, 1979.
47. (a) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *Polym. Bull.*, **22**, 253 (1989);(b) H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *ACS Polymer Preprints*, **30** (1), 131 (1989).
48. (a) C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5123 (1982);(b) C. Chatgilialoglu, K. U. Ingold, and J. C. *Scainl*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3292 (1982).
49. R. West, R. Menescal, T. Asuke, and C. H. Yuan, *ACS Polymer Preprints*, **31** (2), 248 (1990).
50. (a) R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, and R. West, *J. Organomet. Chem.*, **157**, 389 (1978);(b) E. Hengge, H. G. Schuster, and W. Peter, *J. Organomet. Chem.*, **186**, C45 (1980);(c) B. J. Helmer and R. West, *J. Organomet. Chem.*, **236**, 21 (1982).
51. A. W. P. Jarvie, H. J. S. Winkler, D. J. Peterson, and H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1921 (1964).
52. H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, and Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commum.*, 1316 (1987).
53. H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, and Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1083 (1988).
54. H. Watanabc, H. Shimoyama, T. Muraoka, Y. Kougo, K. Motohiko, and Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 769 (1987).
55. (a) Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3633 (1983);(b) Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, **21**, 321 (1983).
56. R. West, in "Ultrastructures Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", eds., L. L. Hensch and D. R. Ulrich, chap. 21, part 3, Wiley, New York, 1984.
58. (a) R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, and J. F. Rabolt, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **32**, 886 (1987);(b) P. G. Kaatz, G. D. Patterson, H. K. Kim, H. Frey, and K. Matyjaszewski, *MRS Symp. Proc.*, **224**, 17 (1991).
59. R. D. Miller, R. Sooriyakumaran, and J. F. Rabolt, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **32**, 886 (1987).
60. R. D. Miller and S. A. MacDonald, *J. Imaging Sci.*, **31**, 43 (1987).
61. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
62. A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1365 (1995).
63. C. T. Aitken, J. F. Harrod, and E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, **279**, C11 (1985).
64. C. T. Aitken, J. F. Harrod, and E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4059 (1986).