

Polysilane 유도체의 합성과 그 응용

강 두 환

단국대학교 고분자공학과
(1990년 8월 31일 접수)

Preparation and Application of Polysilane Derivatives

Doo-Whan Kang

Dept. of Polymer Science and Engineering, DanKook University
Seoul 140-714, Korea

(Received August 31, 1990)

요 약

용매에 가용성이고 또한 성형이 가능한 각종 polysilane 유도체가 합성되면서 1980년대 이래 새로운 소재로서 많은 관심을 끌게 되었다. 저분자량 oligomer, 고리화합물, 고분자량의 polysilane 유도체를 합성하는 방법을 소개하고 Si-Si 결합과 또한 Si 원자에 치환된 치환기의 종류에 따른 광화학반응 특성을 알아본다. 또한 polysilane은 탄화규소섬유의 precursor로, microelectronics에 있어서 photoresist로, photoconductor로, 그리고 free radical 중합반응에서 photoinitiator로 이용될 수 있는데 이들의 이용에 대한 최근의 연구결과들을 요약하여 소개한다.

Abstract: Polysilane derivatives are attracting considerable attention as a new class of material since 1980. The preparation methods of low molecular weight, cyclic, and high molecular weight polysilane derivatives are described, and also photochemistry characteristics for silicon-silicon single bond and for the nature of the substituent on silicon backbone are discussed. Polysilanes may be used as a precursors to silicon carbide fiber, as photoresist in microelectronics, as photoconductor, and as photoinitiator for free radical polymerization.

1. 서 론

규소원자는 주기율표에서 탄소와 같은 족에 속하는 원자로서 탄소와 유사한 성질을 가지고 있어 규소-규소 결합을 골격으로 하는 화합물을 쉽게 얻을 수가 있다. 다만 탄소-탄소의 결합 길이가 1.5Å 인데 비하여 여기에 규소 원자를 치환하면 $Si^{\delta+}-C^{\delta-}$ 은 1.90 Å, Si-Si는 2.34Å으로 결합 길이가 약간 증가된다.

탄소-탄소와 규소-규소의 결합 특성을 Fig. 1에 나타낸다.

일반적으로 포화 탄화수소에서 탄소원자를 규소 원자로 치환하면 산소에 매우 민감한 **hydropolysilane**이 되고 **hydropolysilane**의 수소원자를 유기기로 치환하면 안정한 **organopolysilane**이 되는데 이 때 치환기의 종류에 따라 화학적 및 물리적 성질이 다르다.

Polysilane이 처음으로 합성된 것은 1924년 Kipping에

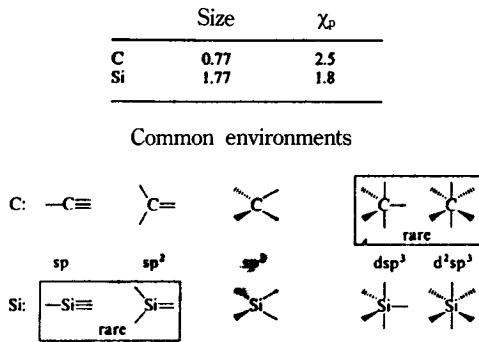


Fig. 1. Comparison of carbon and silicon.

의하여 poly(diphenylsilane)이 제조된 때부터이며 그 후 1949년 Burkhard[1]는 dimethyldichlorosilane과 Na 금속을 coupling 반응시켜 선형의 Polydimethylsilane (Me_2Si) $_n$ 을 합성하였으나 이는 유기 용매에 녹지 않는 백색의 분말이고 또한 가열하면 녹지않고 분해되기 때문에 성형은 물론 섬유나 필름으로 가공할 수 없는 화합물로서 최근에 이르기까지 관심을 끌지 못하였다. Polysilane polymer가 관심의 대상이 된것은 1975년 Yajima와 Hayashi 등이 불용, 불용의 Polydimethylsilane을 그당시까지 가장 강한 섬유로 알려진 탄화규소섬유의 precursor로 이용하기 시작하면서부터이다. 더욱이 낮은 녹는점 뿐만 아니라 일반 유기용매에 용해하는 polysilane이 1979년 West에 의하여 발견되면서 일반 고분자물과 마찬가지로 성형, 방사, 필름 형태로 가공할 수 있게 되었다. 이는 (Me_2Si)에서 methyl기를 phenyl기로 바꾸어 줌으로써 결정형 polysilane을 무정형으로 변화시켜 가용성이 된다는것을 밝혔다. 이와 같은 유기용매에 녹을 수 있는 polysilane은 탄화규소섬유 제조에 있어서 precursor 이용될 뿐만 아니라 microelectronics에 있어서 photoresist, electrophotography에 있어서 전도성 필름, radical 중합에서 광개시제등으로 이용되고 있어 그 응용이 각종 여러분야에서 날로확대되어가고 있다.

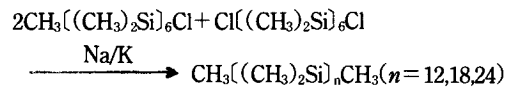
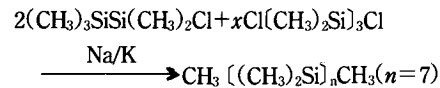
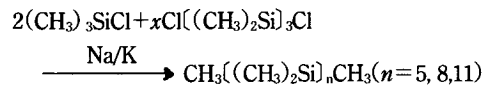
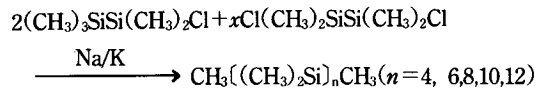
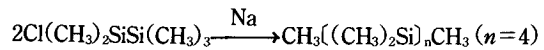
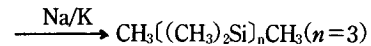
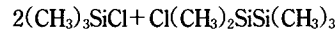
따라서 본 고에서는 organopolysilane의 합성방법과 그 응용에 대하여 최근에 연구 발표된 내용을 요약하여 기술하고자 한다.

2. Organopolysilane의 제조

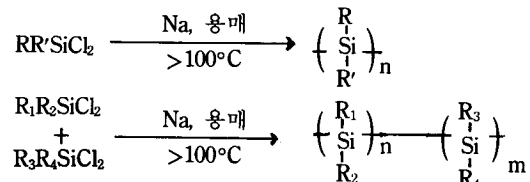
2. 1. 고분자량의 가용성 Polysilane

저분자량의 선형 methylpolysilane $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n\text{CH}_3$ 는 적당한 chlorosilane을 Na 또는 Na/K 합금과 불활성 용매 중에서 축합시켜 제조하며 이들 금속의 분산을 균일하게 해 주기 위해 심하게 교반해 주면서 반응시킨다 [4].

이와 같이 합성된 methylpolysilane은 200°C 이상에서 유기용매에 녹는다.



유기용매에 용해하는 고분자량의 polysilane 중합체는 최근에 이르러서야 알려지게 되었다. 반응물인 dimethyldichlorosilane에서 규소원자상에 있는 methyl기를 탄소수가 많은 alkyl기나 phenyl기로 치환시킨 dialkyl, diaryl, 또는 alkylaryl dichlorosilane을 출발원료로 하여 toluene 중에서 축합반응시키면 용매에 잘 용해하는 고분자량의 polysilane이 얻어진다. 또한 두 종류의 dichlorosilane을 동일한 방법으로 공중합시키면 고분자량의 polysilane 공중합체가 얻어진다 [5,6].



이들 반응에서 저분자량의 oligomer와 불용성분의 화합물들이 생성되지만 이들을 제거하면 실제로 수득율은 50% 이하로 낮아진다. Polysilane의 물리적

성질은 규소원자에 결합된 유기기의 특성에 따라 다르지만 일반적으로 선형의 organopolysilane은 열가소성을 나타내며 toluene, ether, 할로겐화 탄산수소들에는 잘 녹고 알코올류에는 녹지 않는다. 또한 이들 고분자화합물을 GPC로 분자량을 측정하면 대부분의 경우 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 두 개의 fraction으로 분리되어 나타난다[7]. 그러나 methylphenyldichlorosilane을 금속 Na과 toluene 용매하, 저온, 초음파중에서 반응시키면 한 개의 fraction을 갖는 분표를 얻을 수 있다.

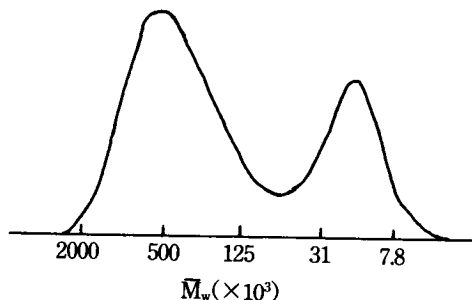


Fig. 2. $[(CH_3)(n-C_6H_{13})Si]_n$ (GPC)의 gel permeation chromatography.

Silane monomer를 중합시킬 때 silane의 규소원자에 결합된 치환기의 종류에 따라 얻어진 polysilane의 단독 및 공중합체의 특성을 요약하여 다음 Table 1과 2에 나타낸다[8].

고분자량을 갖는 중합체의 수득율을 높이기 위하여 용매와 촉매 등에 대한 연구도 많이 이루어졌다. 이를테면 입체적으로 장애를 받는 대표적인 단량체로서 dichloro-di-n-hexylsilane을 중합시키는데 있어 용매의 효과를 표3에 나타낸다[9]. 표에서 보면 toluene만을 사용하여 중합시키는 경우 수득율이 9% 정도인데 비하여 diglyme을 5체적 %정도 사용하여 중합시키면 6~7배정도 증가 된다는 것을 알 수 있다. 특히 toluene에 비극성 용매인 heptane을 16체적 %정도 혼합하여 중합시켜도 수득율이 크게 향상된다. 또한 강등은[10] dimethyldichlorosilane과 methylphenyldichlorosilane을 공중합시켜 고분자량의 공중합체를 합성하는 데 있어서 naphthalene 촉매와 co-catalyst로서 2-N, N-dimethylaminonaphthalene을 가하면 수득율을 60% 이상을 올릴 수 있다는 것을 보고한 바도 있다.

Table 1. Yield and Mol. Wt. of Polysilane Homopolymers, $(R_1R_2Si)_n$

R ¹	R ²	(%)	$\bar{M}_w(\times 10^{-3})^a$	λ_{max}
CH ₃	n-C ₃ H ₇	32	640	306
CH ₃	n-C ₄ H ₉	34	110	304
CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	11	520	306
CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	9	480	309
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	35	290	303
CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	25	800	326
CH ₃	C ₆ H ₅	55	190	335
CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	25	75	337
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	12	1800	314
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	9	2500	316

Table 2. Mol. Wt and n/m of Polysilane Copolymers, $(R_1R_2Si)_n(R_3R_4Si)_m$

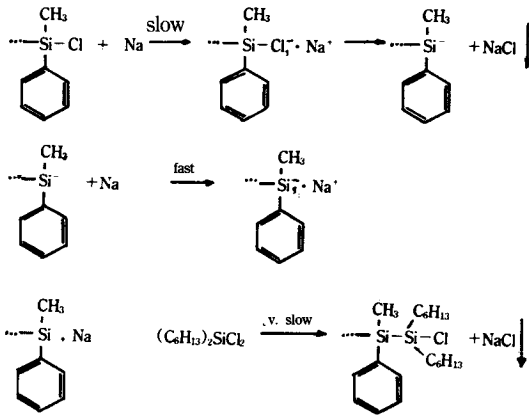
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n/m	$\bar{M}_w(\times 10^{-3})^b$	λ_{max}
CH ₃	CH ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	1.52	170	303
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	1.51	900	330
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1.13	350	351
CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	1.49	150	310
CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	1.78	92	338
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	1.77	400	326

Mol. Wt. a) and B) given are relative to Polystyrene Standard.

Table 3. Solvent Effects on the Polymerization of Dichloro-di-n-Hexylsilane

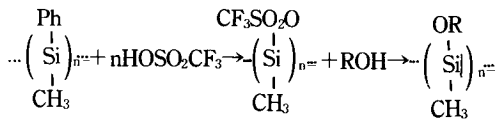
Additive in Toluene	Yield(%)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w(\times 10^{-3})$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Toluene only	9	1420	2500	1.77
30% Diglyme	37	561	1073	1.9
10% Diglyme	36	712	1358	1.9
5% Diglyme	34	539	1008	1.87 1.79
25% Diglyme 75% Xylene (Ultrasound)	22	14.0	37.6	2.7
15-Crown-5 0.5 mmol/mmol Na	18	4.5	6.5	1.42
15-Crown-5 1.1 mmol/mmol Na	13	4.6	6.4	1.38
16% Heptane	27	679	1386	2.04

공중합 반응에서 phenylmethyldichlorosilane을 dialkyldichlorosilane과 공중합시키는 경우 phenylmethyldichlorosilane과 Na 사이에서 electron transfer가 일어나서 silicon centered radical로 된 다음 다시 electron transfer가 일어나서 silyl anion으로 되고 여기에 dialkyldichlorosilane이 결합되는 것으로 알려져 있다[11]. 이에 대한 것을 Scheme 1에 나타낸다.



Scheme 1. Copolymerization by Reductive Coupling

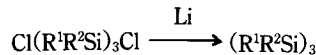
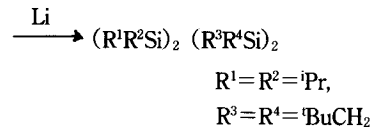
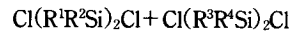
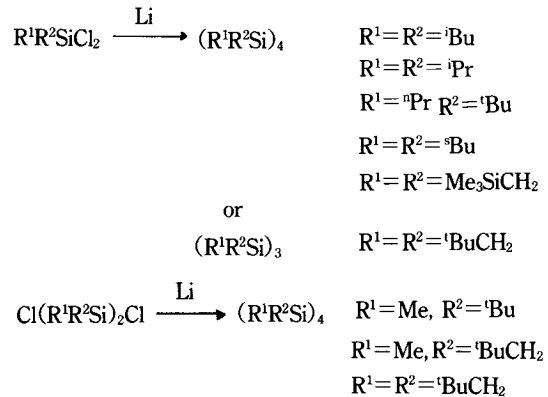
또한 최근에는 polysilane의 규소원자에 alkoxy기나 amino기 또는 hydroxyl기와 같은 각종 기능기를 도입하여 각종 용도에 응용할 수 있다. 이를테면 측쇄에 alkoxy기를 갖는 alkoxypolysilane은 종래의 polysilane보다 광에 더욱 민감한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 alkoxypolysilane을 합성하는 방법은 methylphenylpolysilane을 trifluoromethane sulfonic acid와 반응시킨 다음 염기 존재하에서 alcohol을 반응시켜 얻는다[11](Scheme 2).



Scheme 2. Preparation of Alkoxy Polysilane

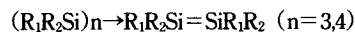
2. 2. Cyclopolysilane의 합성과 개환 중합

Cyclopolysilane은 dichlorosilane과 알칼리금속을 축합반응시키면 얻어지는데 고리의 크기는 규소원자에 결합된 치환체, 환원제, 용매, 반응온도 및 할라이드의 종류에 따라 다르다. Cyclotetrasilane인 octaphenylcyclotetrasilane을 처음으로 합성한 것은 1921년 Kipping에 의하였으며[12], 그 후 1982년 Masamune 등은[13] cyclotrisiloxane인 hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotrisilane을 처음으로 합성하였다. 일반적으로 cyclotetra 및 cyclotrisilane은 무색결정으로서 상당히 bulky한 치환기를 갖는 dialkyldichlorosilane을 THF용매 중에서 Li와 반응시켜 얻는다(Scheme 3).



Scheme 3. Preparation of Cyclosilanes

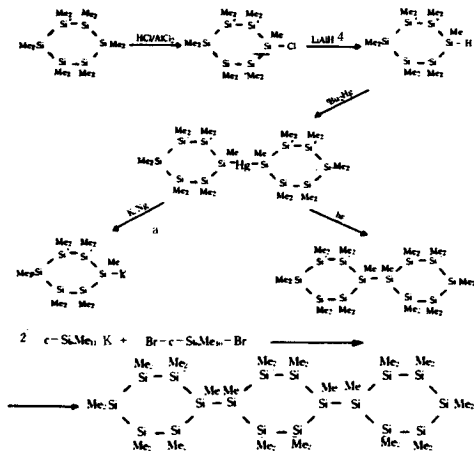
Masamune 등이 합성한 hexakis(2,6-dimethylphenyl)cyclotetrasilane을 광분해시키면 안정한 결정성의 tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilene이 생성되고 또한 Watanabe 등은[14] hexaneopentylcyclotrisilane을 광분해시키면 다소 불안정한 tetraopentyliddisilene이 생성된다는 것을 밝힌 바 있다.



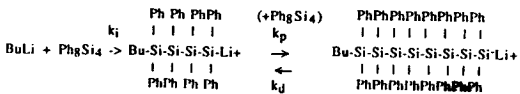
Polycyclic polysilane은 거의 알려져 있지 않으나 dialkyldichlorosilane의 탈염소화 반응에서 부산물로 얻어진 극소수의 화합물이 알려져 있다. Ishikawa 등은[15] Me_2Si_6 고리 화합물을 HCl/AlCl_3 와 반응시켜 $\text{Si}_6\text{Me}_{11}\text{Cl}$ 의 monofunctional cyclopolysilane을 합성한 다음 이를 계속반응시켜 polycyclic polysilane을 얻고 또한 Mitter 등은 1,4-dibromo decamethylcyclohexasilane과 K화합물을 반응시켜 tricyclic polysilane을 합성하였다. 이들을 다음 Scheme 4에 나타낸다.

일반적으로 4원환이나 8원환의 polysilane 화합물은 정량적으로 쉽게 개환 중합시킬 수 있으나 생성된 중합체보다 고리화합물이 열역학적으로 안정한 경우 중합체가 거의 생성되지 않는 경우가 있다. 4원환의 polysilane인 octaphenylcyclotetrasilane을 양이온이나 음

이온 개환 중합시키는 경우 개시제와 단량체가 반응한 다음 성장반응에서의 평형속도 상수 $K=kp/kd$ 가 매우 낮아 성장단계가 계속적으로 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 이는 cyclictetramer가 선형 polymer chain보다 더 안정하다는 것을 의미한다.



Scheme 4. Preparation of Polycyclic Polysilane



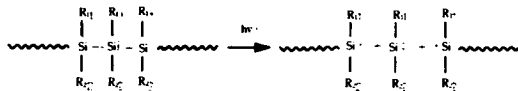
실제로 Kipping이 diphenyldichlorosilane을 coupling 시켜 얻은 선형 고분자의 수득율은 매우 낮았으며 cyclic tetramer의 수득율이 40% 이상이었고 그 나머지는 대부분이 cyclic pentamer, hexamer 였다. 고리화합물의 중합반응성은 규소원자에 치환된 치환체의 크기가 작으면 다소 증가하는 경향을 나타낸다. 예로서 alkyl기나 aryl기대신에 염소원자가 치환된 octachlorocyclotetrasilane을 methyl lithium으로 개환 중합시키면 octaphenylcyclotetrasilane 보다는 다소 쉽게 개환되면서 중합이 일어나는 것으로 알려져 있다.

3. 광화학반응

Polysilane은 alkane과는 다른 특이한 성질이 있다. 이를테면 alkyl기 치환 polysilane은 안정한 다중결합을

갖지는 않지만 σ 전자가 비편재화되어 있으므로 결합 전자의 transition energy는 UV 영역내에서 관측할 수 있다. 일련의 permethylpolysilane 화합물, $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n \text{Me}$ 에서 n 이 2, 3, 4, 5, 6인 경우 UV흡수 극대점은 194, 216, 235, 250, 260nm에서 나타나고[16], 고분자량의 polymer에서도 polymer chain을 형성하는 규소원자의 수가 증가함에 따라 흡수 극대점이 장파장 영역으로 이동되는 경향을 나타낸다. 이를테면 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{Si})_n (\text{R}_3\text{R}_4\text{Si})_m$ 에서 $(\text{R}_1\text{R}_2 = \text{methyl}, \text{R}_3\text{R}_4 = \text{phenyl})$ 분자량이 1000 이면 흡수 극대점은 324nm, 4000이면 330nm, 7000인 경우 351nm가 된다. 이는 Si-Si 마다의 흡광 계수도는 규소사슬이 길어지면 크게 되어 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 천이가 쉽게 일어나기 때문이다.

Polysilane은 광조사에 의해 분해되는데 그 속도는 규소원자에 결합된 치환기의 종류에 따라 다소 다르다. 일반적으로 고분자량의 polysilane 용액은 광조사를 받으면 두 개의 반응성 중간체인 silylene과 silyl radical로 분해된다 (Scheme 5).

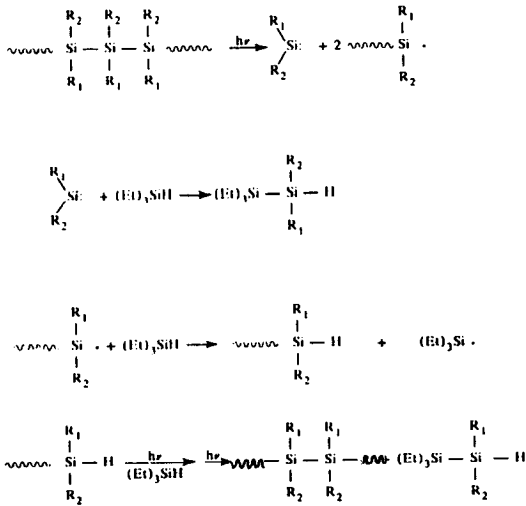


Scheme 5. Photochemical Decomposition of High Molecular Weight Polysilanes

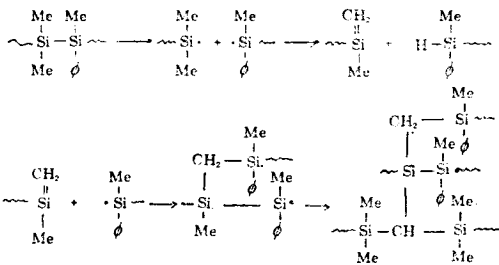
알킬치환 polysilane을 trapping agent인 triethylsilane 존재하에서 광분해시키면 반응성 중간체인 silylene 이 triethylsilane과 반응하여 (triethylSi R₁R₂Si) disilane이 생성되고 고분자량의 polysilane은 oligomer로 분해된다(Scheme 6). 여기서 R₁R₂ 치환체 중에서도 bulky 한기일수록 더욱 빨리 분해된다.

반면에 polymethylphenylsilane과 같은 방향족기치환 polysilane 유도체는 광조사에 의해 분자량이 감소하는 대신에 오히려 증가하여 경화가 일어나는 것으로 알려져 있으며[17] 강 등은[18] poly(dimethyl-co-methylphenylsilane) copolymer를 합성하고 광조사에 의해 경화되는 mechanism을 추정하여 발표한 바 있다(Scheme 7).

Polymer 사슬의 절단과 경화가 동시에 일어나는 화학물에 대해서 어느 반응이 상대적으로 더 잘 일어나는가 하는 것은 흡수된 광량에 대하여 중합체의 분자량 변화를 관측해 봄으로써 알 수 있는데 양자 수득율과 분자량 사이의 관계는 일반적으로 다음과



Scheme 6. Photodecomposition of Alkylsubstitute Polysilanes with Triethylsilane



Scheme 7. Possible Photocrosslinking Mechanism of PDMPs Copolymer

같다.[19].

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{1}{\bar{M}_n^0} + \left[\Phi(s) - \Phi(x) \right] \frac{D}{N_A}$$

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \frac{1}{\bar{M}_w^0} + \left[\frac{\Phi(s) - 4\Phi(x)}{2} \right] \frac{D}{N_A}$$

여기서 \bar{M}_n^0 와 \bar{M}_w^0 는 초기 고분자의 분자량이고 $\Phi(s)$ 와 $\Phi(x)$ 는 사슬의 절단과 경화 반응에서의 양수득율이며 D 는 흡수 광자량, 그리고 N_A 는 Avogadro수이다. 흡수된 광자량 D 에 대한 $1/\bar{M}_n$ 와 $1/\bar{M}_w$ 관계 사이의 기울기를 구하면 $\Phi(s)$ 와 $\Phi(x)$ 의 값을

구할 수 있다. 몇 종류의 polysilane 유도체를 용액 상태에서 광분해시켰을 때 분자량의 변화를 GPC로 측정하여 얻은 결과를 요약하여 Table 4에 나타내었다 [20].

Table 4. Quantum Yields for Photodecomposition of Substituted Polysilane Derivatives

R^1	R_2	Solvent	$\bar{M}_n^0 \times 10^3$	λ_{ex} (nm)	Solution		Solid	Film
					$\Phi(s)$	$\Phi(x)$	$\Phi(s)$	$\Phi(x)$
	-CH ₃	Toluene	41.4	355	1.2	0.06	0.022	0
C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	Toluene	44.6	353	0.6	0	- ^b	- ^b
	-CH ₃	Toluene	208.9	347	0.97	0.08	- ^b	- ^b
C ₁₂ H ₂₅ -	-CH ₃	Toluene	185.1	347	0.54	0	- ^b	- ^b
C ₈ H ₇ -	-CH ₃	- ^c	3900	- ^c	- ^c	- ^c	0.011	0.013 ^d
C ₃ H ₇ -	-CH ₃	- ^c	190	- ^c	- ^c	- ^c	0.015	0.0013
	-CH ₃	THF	245	313	0.97	0.12	0.015	0.002
	-CH ₃	Toluene	633.6	367	1.00	0.18	- ^b	- ^b

^aMolecular weights were determined by GPC and are relative to polystyrene calibration standards.

^bThe samples were studied only in solution.

^cThe samples were studied only as solid films.

4. Polysilane의 응용

4. 1. 탄화규소 섬유

탄화규소 섬유는 dimethyldichlorosilane을 중합시켜 얻은 polysilane을 열분해시켜 precursor로 polycarbosilane을 합성한 다음 비산화성 분위기하 1300°C 이상의 고온에서 열처리하여 제조한다. 이에 대한 간략한 공정을 Fig. 3에 나타낸다.

탄화규소 섬유 제조의 precursor인 polycarbosilane은 중합도 30정도의 polydimethylsilane에 촉매로 polyborodiphenyl siloxane을 가하고 혼합하여 비산화성 분위기하 350°C에서 10시간 정도 반응시켜 제조한다[21].

이 밖에도 tetramethylsilane을 열분해시켜 제조하는

방법[22], hexamethylsilane을 열분해시켜 제조하는 방법[23], silacyclobutane 및 1,3-disilacyclobutane을, 때 존재하에서 개환반응시켜 제조하는 방법[24] 등 알려져 있으나 일반적으로는 polydimethylsilane을 열분해시켜 제조하고 있다. 방사 원료인 polycarbosilane-평균 분자량은 1000~2000 정도로 이를 방사하여 섬유로 얻은 다음 산화반응에 의해 경화시킨다. 이를 1200~1300°C에서 열분해시키면 결정성의 탄화규소 섬유를 얻게 되는데 소성 온도에 따른 결정성의 X-ray 회절 pattern을 그림4에 나타낸다[25]. 한편 dimethyldichlorosilane과 methylphenyldichlorosilane을 공중합시켜 고분자량의 poly(dimethyl-co-methylphenylsilane) copolymer를 합성한 다음 이를 직접 spinning, 안정화시키고 1300°C에서 열분해시켜 탄화규소 섬유를 제조한 보고도 있다[26].

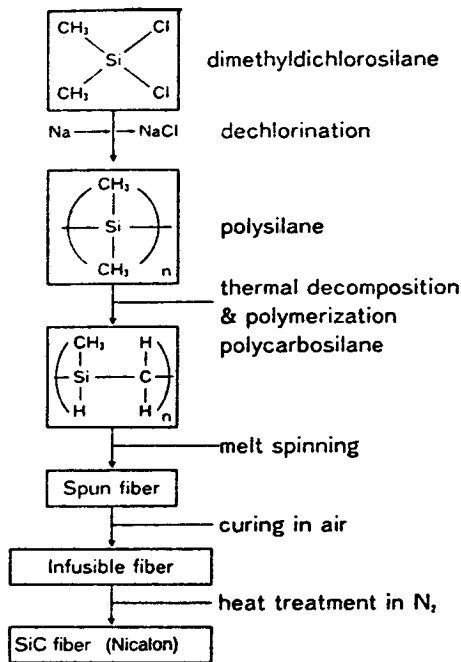


Fig. 3. Preparation process for polycarbosilane and SiC fiber.

탄화규소 섬유는 인장강도, 탄성율이 높고 내열, 내산화성이 우수한 섬유로서 현재 일본 carbon사에서 제조하여 상품명 Nicalon으로 시판되고 있는 제품의 특성을 표 5에 나타낸다.

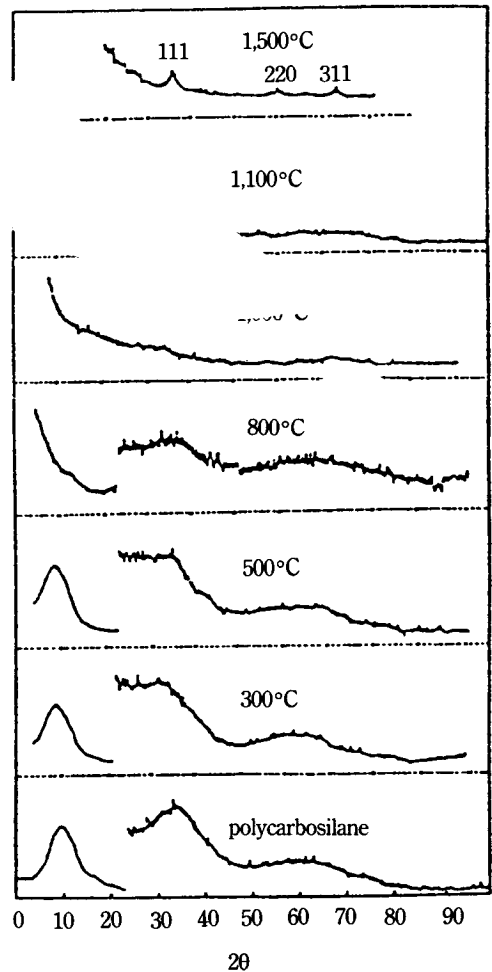


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of polycarbosilane fiber heat treated at temperature indicated.

4. 2. 제판용 Photoresist

일반적으로 organosilicon 고분자는 산소 plasma에 대해서 etching 저항이 크므로 이층 resist system의 상층 화상층으로 사용된다. 이를 이용한 제판형성의 과정을 Fig. 5에 나타낸다.

어떤 화합물이 산소 plasma에 대해 안정성을 갖는 것은 O₂-RIE(reactive ion etching)을 이용한 다층 photoresist system에서 매우 중요하다. O₂-RIE공정은 chip 상에 고해상력을 갖도록 하기 위해 제안된 것으로 화상을 형성하는 고분자 물질이 산소 plasma에 대하여 안정하여야 한다. Silicon 함량이 높은 polysilane은 산소 plasma에 대해 안정하고 저항성이 큰 silicon

Table 5. Properties of SiC Fiber*

Tensile strength	250~300kg/mm ²
Tensile modulus	18~20×10 ³ kg/mm ²
Elongation	1.5×2.0%
Density	2.55g/cm ³
Filament diameter	13~15μm
Cross section	round
Filament/year	500
Thermal expansion coefficient (axial direction)	3.1×10 ⁻⁶ /°C
Highest application temperature	1250°C
Electrical resistance	1~50×10 ³ Ω·cm

* Nicalon

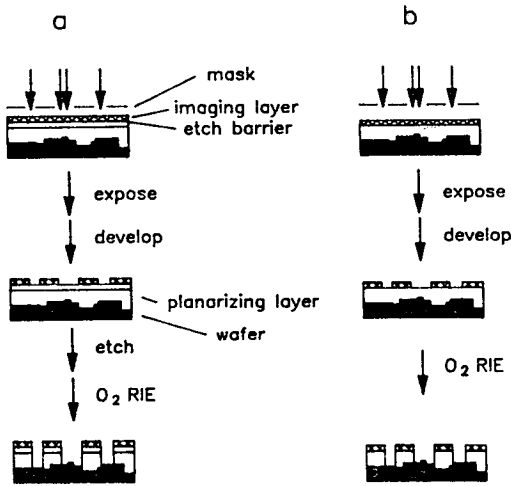


Fig. 5. Three-layer (a) and two-layer (b) resist schemes for microlithography.

oxide의 얇은 막이 생성되어 이것이 보호막의 역할을 하므로 매우 적합하다. Polysilane 이외에도 positive electron resist로 poly(alkenylsilane sulfone)[27], negative photoresist로 poly(triallyl phenyl silane)[28] 등이 알려져 있다. 예로서 poly(disilanylene phenylene)과 polyimide 고체를 각각 도포 한막에 plasma 처리한 경우 etching 시간에 대해 막의 두께가 감소하는 정도를 비교하여 Fig. 6에 나타낸다[29].

그림에서 알 수 있듯이 polysilane 화합물은 polyimide에 비해 매우 높은 산소 plasma에 대한 저항성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

4. 3. 전도성 Polymer

Poyasilane 의 주 사슬을 이루는 Si-Si 결합에서 전자가

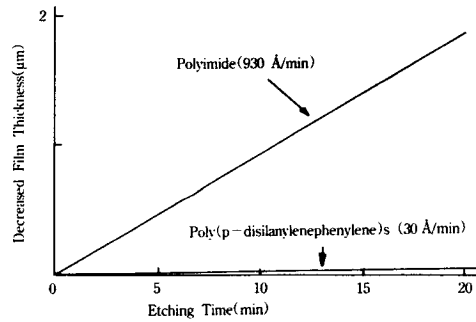


Fig. 6. Etching rate of poly(p-disilanylene phenylene)s and polyamide.

비편재화 되므로 이를 전기 전도성 물질로 이용할 수 있다. 일반적인 polysilane은 절연체이지만 전자 수용체인 AsF₅나 SbF₅의 증기를 doping하면 전도성을 나타내며 전도율은 대략 10⁻⁷Ω⁻¹cm⁻¹ 정도이다. 또한 polysilane이 광의 조사를 받아 경화가 일어나는 경우 전도율은 상당히 증가하는 경향을 나타내는데 이를테면 [(Me₂Si)_{0.5}(MePhSi)_{0.5}]_n의 구조를 갖는 polysilastylene에 광을 조사하면 가교반응이 일어나 경화되며 여기에 dopant인 AsF₅ 증기를 접촉시키면 전도율이 10⁻⁵Ω⁻¹cm⁻¹정도까지 증가된다[30]. 가교반응이 일어나는 polysilane과 일어나지 않는 화합물에 대하여 AsF₅의 접촉시간에 따른 전도율을 Fig. 7에 나타낸다.

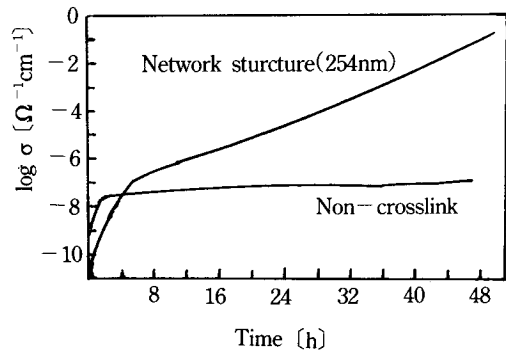


Fig. 7. Conductivity according to the contact time of AsF₅ dopant vapor[30].

4. 4. Photoinitiator

Polysilane은 광분해하여 silyl 라디칼이 생성하므로 라디칼 중합에서 이를 photoinitiator로 사용할 수 있다.

라디칼 중합에서 사용되는 몇 종류의 polysilane화합물을 Table 6에 나타낸다.

Table 6. Photopolymerization Using Polysilanes as Initiators

Polysilanes used	Monomers polymerized
(PhC ₂ H ₄ SiMe) _n	Styrene
[(PhC ₂ H ₄ SiMe) _{0.8} (Me ₂ Si) _{1.0}] _n	Ethyl acrylate
(PhMeSi) _n	Methylmethacrylate
[(PhMeSi)(Me ₂ Si) _m]	"Isoctyl" acrylate
[(CyHexSiMe) _u]	Acrylic acid
[(CyHexSiMe) _{0.7} (Me ₂ Si) _{1.0}] _n	Phenoxyethyl acrylate
	1,6-hexanediol diacrylate
	Tripropylene glycol diacrylate

Polysilane을 광개시제로 사용하였을 때의 효율은 10³정도로 매우 낮지만 흡광계수가 매우 높아서 이에 큰 어려움은 없다. 그러나 실제로 polysilane을 종래의 benzoin methyl ether와 같은 광개시제와 비교하였을 때 중합속도가 10배 정도 떨어지는 경향을 나타낸다. Polysilane이 광개시제로서의 특이한 성질을 갖는 것은 중합이 산소에 의해 지연되거나 종결되는 반응을 방지해 줄 수 있다는 것이다. 일반적으로 반응계를 산소와의 접촉을 막는다는 것은 매우 비용이 많이 드는 공정이므로 polysilane을 이용하면 자동적으로 산소의 영향을 없앨 수 있어 매우 효과적이라 할 수 있다. Polysilane이 산소의 영향을 없애 주는 자세한 이론은 아직 밝혀져 있지 않지만 polysilane이 광분해된 다음 다시 더 분해되어 제2의 화학종이 생성되고 이것이 산소를 없애 주기 때문인 것으로 설명되고 있다. 참고로 poly(methylphenylsilane)을 photoinitiator로 하여 polystyrene을 중합시킬 때 광조사 시간에 따른 수득율과 분자량 변화를 Fig. 7에 나타낸다.[31].

4. 결 론

Polysilane 화합물을 공업적으로 많은 응용범위를 가지고 있는 종래의 polysiloxane과는 완전히 다른 성질을 가지고 있어 그 특이한 성질을 이용하여 silicone 화합물과는 완전히 다른 분야에 응용되고 있다. 그러나 이들 화합물은 1980년에 이르기까지 관심의 대상이 되지 못하였으나 그 이후 그 특이한 성질이

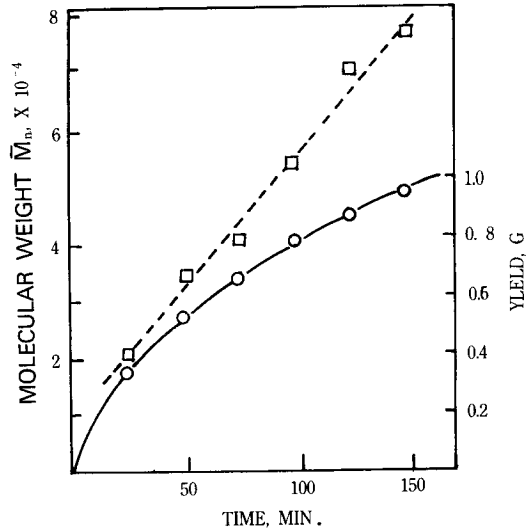


Fig. 8. Molecular weight(---) and yield(—) of polystyrene photoinitiated with poly(methylphenylsilane) according to irradiation time.

밝혀지면서 그 응용범위는 날로 확대되어 가고 있다. 이들 화합물의 제조방법과 응용범위에 대해서 앞에서 개략적으로 소개하였으나 Si-Si 결합특성을 최대한으로 이용한 각종 특수 용도의 재료로 응용하기 위해서는 아직도 더 많은 연구가 진행되어야 할 줄 안다.

특히 보다 새로운 소재가 요구되어 가고 있는 오늘날의 산업사회에서 이들 polysilane 화합물들을 응용하여 polycarbosilane, polysilazane 화합물에 대한 특성을 개발함으로써 특수용도의 무기섬유 재료로, 금속이나 ceramics과의 coupling제로, 그리고 반도체 공업에서 내열성 photoresist로서 그 응용범위가 더욱 확대 될 수 있는 재료가 될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. C. A. Burkhard, J. Ame. Chem. Soc., 71,963(1949).
2. S. Yajima, J. Hayashi, and K. Okamura, *Nature*, 260,683(1976).
3. S. Yajima, J. Hayashi, and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931(1975).
4. M. Kumada and K. Tamao, *Adv. Organomet. Chem.*, 6, 19(1968).

5. J. P. Wesson and T. C. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **18**, 959(1980).
6. R. West and L. D. David, *Chem. Eng. News*, June 9, P. 20(1980).
7. R. West, *J. Organomet. Chem.*, **300**, 329(1986).
8. R. West and J. Maxka, ACS Symposium series 360, Inorganic and Organometallic Polymers P. 8, Ame. Chem. Soc. (1987).
9. J. L. Luche and C. P. Dupuy, *Tet. Lett. Ed.*, **21**, 819(1983).
10. D. W. Kang, Y. Shim, J. K. Yang, and J. K. Han, *J. Kore. Text. Engr. and Chem.* **25**(2), 28(1988).
11. K. S. Suslick, *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, 73 (1986).
12. F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, 830(1921).
13. S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, and J. F. Blont, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 1150 (1982).
14. H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato and Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 781(1983).
15. M. Ishikawa and M. Kumada, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.*, **1**, 191(1971).
16. B. G. Ransey, *Electronic Transitions in Organometalloids*, Academic Press, New York (1969).
17. P. Trefonas, R. West, R. Miller, and D. Hofer, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21**, 823 (1983).
18. D. W. Kang, G. S. Yeom, J. W. Whang, J. K. Yang, and J. R. Han, *J. Kore. Soc. Text. Engr. and Chem.*, **26**(6), 199(1989).
19. C. G. Bowden, ACS Symp. Series 219, Ame. Chem. Soc., Chapter 3(1983).
20. R. D. Miller, J. E. Guillet, and J. Moore, *J. Polym. Prep.*, **29**, 552(1988).
21. S. Yajima, *Phil. Trans. Ref. Soc. Land*, A294, 419 (1980).
22. G. Friz, *Pure. Appl. Chem. Soc.*, **13**, 281(1966).
23. H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc.*, **39**, 2050(1966).
24. R. R. Weyenberg, and L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **30**, 2816(1965).
25. H. Hasegawa and K. Okamura, *J. Mat. Sci.*, **18**, 3633(1983).
26. D. W. Kang, J. R. Han, and J. K. Yang, *Prep. High Tech. Fibers(KOESF. 86-0516-04)*(1989).
27. A. S. Gozda, H. G. Craighead, and M. J. Bowden, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(16) 1123(1986)
28. K. Saigo, Y. Ohnishi, and M. Suzuki, *J. Vac. Sci. Technol.*, **3**(1), 331(1985).
29. M. Ishikawa and K. Nate, ACS Symp. Series 360, Inorg. and Organomet. Polymer P. 222(1987).
30. R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, and H. Yu, *J. Ame. Chem. Soc.*, **103**, 7352(1981).
31. A. R. Wolff and R. West, *Applied Organomet. Chem.*, **1**, 7(1987).