

아세틸렌기가 치환된 플루오렌 증착박막의 열 및 자외선 경화

정상현 · 김정수* · 강영구 · 이창진†

한국화학연구소 화학소재 1팀, *충남대학교 고분자공학과
(2001년 1월 30일 접수)

Thermal and UV Curing of Vacuum Deposited Film of Acetylene Substituted Fluorenes

Sang Hyun Jung, Jeong-Soo Kim*, Yongku Kang, and Changjin Lee†

Advanced Mater. Div., KRICT, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Poly. Sci. & Eng., Chungnam Nat'l. Univ., Yusung, Taejeon 305-764, Korea

†e-mail : cjlee@kRICT.re.kr

(Received January 30, 2001)

요약: 아세틸렌기가 치환된 fluorene 유도체 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene을 합성하였고 이를 진공 증착하여 박막을 제조하였다. 삼중결합이 치환된 fluorene 유도체들은 자외선 및 열에 의해 경화가 가능하였다. DSC 측정 결과 2-ethynylfluorene은 231 °C에서 그리고 2,7-diethynylfluorene은 198 °C에서 경화가 일어나는 것이 관측되었다. 경화된 poly(2-ethynylfluorene) 및 poly(2,7-diethynylfluorene)의 분해는 280 및 385 °C에서 일어나기 시작하였으며 T_g 는 관측되지 않았다. 경화된 박막의 광발광 특성은 단량체와 매우 유사하나, 발광 효율은 3에서 10배정도 감소하였다.

ABSTRACT: Acetylene substituted fluorenes such as 2-ethynylfluorene and 2,7-diethynylfluorene were synthesized and thin films were prepared by the vacuum deposition. Curing of these fluorene derivatives could be achieved by heat treatment and UV irradiation. The curing temperature of 2-ethynylfluorene and 2,7-diethynylfluorene were found to be 231 and 198 °C, respectively. The cured poly(2-ethynylfluorene) and poly(2,7-diethynylfluorene) started to decompose at 280 and 385 °C, respectively. Fluorescent characteristics of the cured films were similar to those of monomers, but fluorescent efficiency of the film was decreased about 3 to 10 fold.

Keywords: vacuum deposition polymerization, acetylene, fluorene, UV curing.

서론

단량체를 진공에서 증착하여 박막을 제조하고 이와 동시에 중합을 시켜 고분자 박막을 제조하는 증착 중합법(vacuum deposition polymerization)은 기존의 습식 공정인 스핀 코팅이나 딥 코팅에 비해 여러 가지 유리한 점이 있다. 용매나 촉매를 사용하지 않으므로 용매에 존재하는 미량의 불순물에 의한 오염이 없으며, 또한 진공에서 증착하므로 먼지 등의 불

순물에 의한 오염을 최소화할 수 있다. 또한 증착방법에 적합한 다양한 단량체의 합성이 고분자 합성보다 용이하며, 증착된 박막은 단량체의 분자 구조를 조절함으로써 고내열성을 갖는 고분자 박막으로 쉽게 제조할 수 있다. 증착 방법은 매우 얇은 박막을 균일하게 제조할 수 있으므로 특히, 100 nm이하의 아주 얇은 균일한 박막을 제조할 시에 스핀 코팅보다 유리하다. 용매를 사용한 스핀코팅은 건조시 간혹 발생하는 막의 갈라짐 현상이나 기포 발생으로 인한 불량이

발생하나 증착중합에서는 이를 최소화할 수 있으며, 전공정이나 후공정에서 용매를 사용하는 습식 공정이 곤란한 경우에 유리하다. 이러한 진공증착 박막은 전기발광 소자,¹ 압전 센서와^{2,3} 반도체 소자의 층간 절연막^{4,5} 등에 응용하고자 연구되고 있다.

현재 알려진 증착중합 방법은 축합계나 라디칼 중합을 이용하는 방법이 알려져 있다. 폴리이미드,⁶ 폴리우레아,⁷ 폴리아미이드⁸ 등은 축합반응을 이용하여 증착중합 반응으로 박막을 제조할 수 있으며, 폴리나프탈렌이나⁵ 폴리자일릴렌⁴ 등은 라디칼계 증착중합 반응으로 박막을 제조할 수 있다. 그러나 상기 축합 반응에서는 물이나 HCl 등이 부산물로 발생하며 라디칼계 중합은 고온에서 전구체를 분해하여야 한다는 문제점이 있다.

본 논문에서는 열 또는 자외선으로 경화가 가능한 새로운 진공 증착중합 시스템으로 아세틸렌이 치환된 fluorene 유도체에 대하여 연구하였다. 방향족 아세틸렌은 열에 의해서 쉽게 중합이⁹ 가능하며, 이미 이를 이용한 열경화성 수지도 보고된 바 있다.¹⁰⁻¹² 또한 반도체용 저유전물질로 가능성이 높은 ortho-diacetylene이 치환된 벤젠기를 갖는 화합물을 이용한 열경화 수지에 대해서도 최근 발표된 적이 있다.¹³ 본 연구에서는 fluorene에 아세틸렌기가 치환된 화합물을 합성하고 이를 진공하에서 증착하여 박막을 제조하고, 이 박막의 열 및 자외선 경화거동을 조사하였으며, 경화 전후 박막의 광학적 특성을 비교 조사하였다. 2,4-Hexadiyn-1,6-diol의 증착중합으로 polyacene계 화합물이 얻어진다는 보고는 되어 있으나,¹⁴ 본 연구에서와 같이 아세틸렌기가 치환된 fluorene계 화합물의 열경화와 UV경화 반응과 유사한 반응에 대해서는 아직 문헌에 발표된 바가 없는 것으로 알고 있다.

실 험

시약 및 용매. 모든 시약과 용매는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 프로필렌 카보네이트, 디이소프로필아민, 트리에틸아민은 일반적인 정제 방법에 의해 정제하여 사용하였다.

Fluorene 유도체 합성.

2-Iodofluorene (1)¹⁵: 삼구 플라스크에 fluorene

(10 g, 0.06 mol), 요오드 (15.23 g, 0.06 mol)과 300 mL 아세트산을 넣고 질소 분위기 하에서 교반하면서 질산 1.2 mL와 황산 12 mL의 혼합물을 천천히 적하한다. 반응 혼합물을 35 °C에서 2시간 동안 반응시킨 후, 2 L의 증류수에 부어 침전물을 얻으며, 미반응 fluorene을 제거하기 위해서 50 mL의 차가운 아세트산으로 씻는다. 남은 침전물을 5% 100 mL의 요오드화칼륨 용액, 5% sodium thiosulfate 100 mL 그리고 증류수로 순차적으로 세척한다. 침전물을 petroleum ether로 속슬렛을 이용하여 추출한 후, petroleum ether에서 얻어진 침전물을 같은 용매로 재결정하면 노란색 바늘 모양의 2-iodofluorene (7.89 g, 수율 : 45%)을 얻는다.

2,7-Dibromofluorene (4)¹⁶: 삼구 플라스크에 fluorene (10 g, 0.06 mol), NBS (*N*-bromosuccinimide) (22.43 g, 0.126 mol)과 프로필렌 카보네이트 100 mL를 넣고 질소 분위기 하에 75 °C 온도에서 6시간 반응시킨 후, 500 mL 증류수를 첨가한다. 침전물을 에틸 아세테이트로 두 번 이상 재결정하여 2,7-dibromofluorene (10.89 g, 수율 : 56%)을 얻는다.

2-(Trimethylsilylethynyl)fluorene (2): 삼구 플라스크에 2-iodofluorene (7.89 g, 27 mmol), dichlorobis[triphenylphosphine]palladium (II) (379 mg, 0.54 mmol), 요오드화 구리 (I) (51 mg, 0.27 mmol)와 트리에틸아민 150 mL를 넣고 질소 분위기 하에 교반한다. 반응 혼합물에 trimethylsilylacetylene (4.2 mL, 29.7 mmol)을 천천히 적하한다. 상온에서 8시간 교반한 후, 용매를 감압 하에서 제거한다. 나머지를 물과 벤젠으로 추출하고 벤젠 층을 MgSO₄로 건조시킨 후, 용매를 제거하면 2-(trimethylsilylethynyl)fluorene (6.02 g, 수율 : 85%)을 얻었다. 이를 더 이상 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다. ¹H-NMR δ (ppm) : 0.27 (s, 9H), 3.84 (s, 2H), 7.27-7.75 (m, 7H).

2,7-Di (trimethylsilylethynyl)fluorene (5): 삼구 플라스크에 2,7-dibromo fluorene (10.89 g, 33.6 mmol), dichlorobis[triphenylphosphine]palladium (II) (941 mg, 1.34 mmol), 요오드화 구리 (I) (128 mg, 0.67 mmol)와 디이소프로필아민 150 mL를 넣고 질소 분위기 하에 상온에서 두 시간 동안 교반한다. 반응 혼합물에 trimethylsilylacetylene (10.45 mL, 73.9 mmol)

을 천천히 적하한다. 반응 온도를 환류 온도까지 올린 후, 8시간 동안 반응시킨 후, 냉각시켜 2-(trimethylsilylethynyl)fluorene과 같은 방법으로 처리하여 2,7-di(trimethylsilylethynyl)fluorene (3.71 g, 수율 : 87%)을 얻었으며 이를 더 이상 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다. ¹H-NMR δ (ppm) : 0.20 (s, 9H), 3.86 (s, 2H), 7.48-7.66 (m, 6H).

2-Ethynylfluorene (3)¹⁷: 삼구 플라스크에 2-(trimethylsilylethynyl)fluorene (3.02 g, 22.9 mmol)과 메탄올 100 mL를 넣고 질소 분위기 하에 교반한다. 수산화 칼륨 수용액 25 mL (1 N)을 천천히 적하한다. 반응 혼합물을 상온에서 3시간 반응한 후, 용매를 감압하에서 제거한다. 잔류물을 물과 디에틸 에테르로 추출한다. 전개용매로 헥산/에틸아세테이트 (부피 비 : 15/1)를 사용하여 실리카 겔 컬럼으로 정제하여 2-ethynylfluorene (3.71 g, 수율 : 87%)을 얻었다. ¹H-NMR δ (ppm): 3.11 (s, H), 3.89 (s, 2H), 7.19-7.66 (m, 7H); ¹³C-NMR δ (ppm): 37.1, 77.5, 84.9, 120.2, 125.5, 127.7, 129.1, 131.4, 140.0, 141.3, 142.8, 143.5.

2,7-Diethynylfluorene (6)¹⁸: 삼구 플라스크에 2,7-di(trimethylsilylethynyl)fluorene (10.12 g, 28.2 mmol)과 메탄올 100 mL를 넣고 질소 분위기 하에 교반한다. 수산화 칼륨 수용액 60 mL (1 N)를 천천히 적하한다. 반응 혼합물을 상온에서 3시간 반응시킨다. 2-Ethynylfluorene과 같은 방법으로 처리하여 2,7-diethynylfluorene (4.35 g, 수율 : 72%)을 얻었다. ¹H-NMR δ (ppm) : 3.12 (s, 2H), 3.83 (s, 2H), 7.49-7.69 (m, 6H); ¹³C-NMR δ (ppm): 39.0, 80.1, 86.8, 122.7, 123.2, 131.3, 133.7, 144.1, 146.0.

진공 증착: 유리판 또는 실리콘 웨이퍼를 아세톤과 메탄올에 넣은 후 초음파 세척기를 이용하여 세척한다. 시료와 유리판 또는 실리콘 웨이퍼를 진공 증착기에 설치한 후, 증착기의 압력이 2×10^{-5} torr 이하에 도달하면, 0.2 nm/sec의 증착 속도로 증착하였다. 증착 두께는 FT-IR 측정 시 150 nm, UV 흡수와 fluorescence 측정 시는 30 nm로 하였다.

중합: 유리판 또는 실리콘 웨이퍼에 진공 증착된 fluorene 유도체 박막에 TLC용 UV 광원 (254 nm)을 1시간 동안 조사하거나 질소 분위기 하에서 hot

plate를 이용하여 각각의 중합 온도에서 30분 가열하여 fluorene 유도체의 중합을 실시하였다.

열분석: PERKIN ELMER사 DSC7을 이용하여 10 °C/분의 승온속도로 상온에서 300 °C까지 측정하였다. 경화되기 전과 후의 열적 거동을 알아보기 위해서 300 °C까지 승온하면서 측정하고, 상온으로 냉각 후, 다시 300 °C까지 승온하면서 측정을 하였다. TA Instruments사 Model 2950을 이용하여 각 fluorene 유도체의 중합 온도에서 질소 분위기 하에 30분간 가열하고 상온으로 식힌 후, TGA를 측정하였다. 분당 승온 속도는 10 °C이고 측정 범위는 상온에서 600 °C까지 측정하였다.

FT-IR, UV 흡수 및 Fluorescence 스펙트럼 측정: 실리콘 웨이퍼에 증착된 박막에 자외선을 조사하면서 FT-IR 변화를 관측하였다. 열경화 경우에는 실리콘 웨이퍼 상에서 측정하거나 유리에 경화시킨 후 필름을 끊어낸 뒤, KBr 펠렛을 만들어 측정하였다. 유리 혹은 fused silica 판에 증착된 박막의 UV 흡수 스펙트럼 변화를 경화를 진행하면서 GUIDED WAVE MODEL 260 UV-Vis spectrophotometer로 측정하였으며, fluorescence 스펙트럼은 각 시료의 최대 흡수피크를 excitation wavelength로 사용하여 FluoroMax-2 spectrofluorometer로 측정하였다.

결과 및 고찰

아세틸렌이 치환된 fluorene 유도체는 trimethylsilylacetylene과 bromo 혹은 iodofluorene을 팔라듐 촉매와 CuI 존재 하에서 반응시킨 후 desilylation 반응으로 쉽게 얻을 수 있다.¹⁹ Iodofluorene의 경우 상온에서 반응시켜도 반응이 잘 진행되었으나 (Scheme 1) dibromofluorene의 경우에는 환류 조건에서만 반응이 진행되는 것으로 관측되어 (Scheme 2) 상기 커플링 반응에서 bromo 치환기가 iodo보다 활성화 에너지가 높다는 것을 알 수 있다. 합성된 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene은 ¹H-NMR 스펙트럼에서 말단 아세틸렌에 치환된 수소가 약 3.1 ppm 근방에서 그리고 fluorene고리의 CH₂ 수소피크가 약 3.8 ppm 근처에서 나타나므로 이 두 피크의 면적 비교로 합성된 물질을 쉽게 확인할 수 있었다.

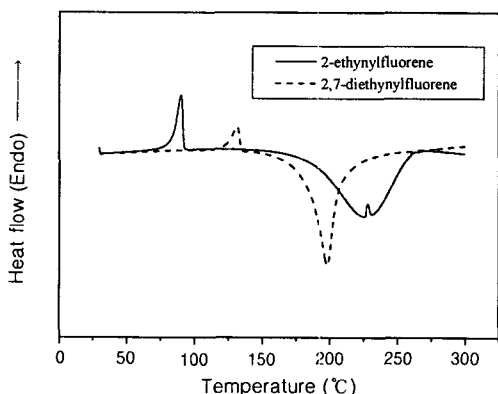
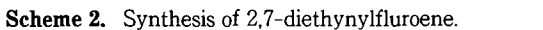
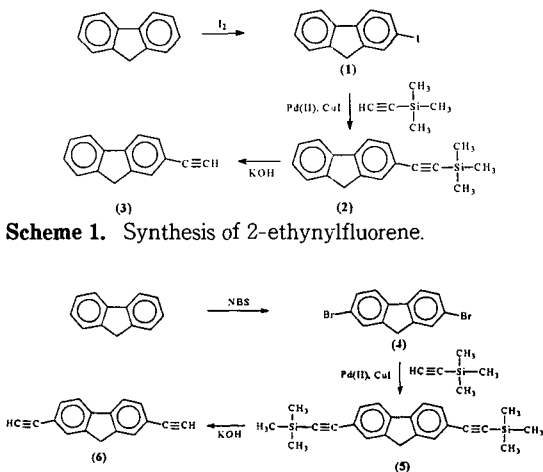


Figure 1. DSC thermograms of 2-ethynylfluorene and 2,7-diethynylfluorene.

2-Ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene의 열적 특성을 DSC로 조사하였다. Figure 1의 DSC thermogram에서 각각 하나의 흡열피크와 하나의 발열피크를 가지는 것을 알 수 있는데, 2-ethynylfluorene은 85 °C에서 흡열피크, 231 °C에서 발열피크가 관측되며, 2,7-diethynylfluorene은 125 °C에서 흡열피크, 198 °C에서 발열피크가 관측된다. 여기서 85와 125 °C의 흡열피크는 각 fluorene 유도체의 녹는 점이고 198과 231 °C의 발열피크는 중합이 일어나는 온도로 생각된다. 녹는점은 2-ethynylfluorene이 2,7-diethynylfluorene보다 낮음을 알 수 있고, 중합 온도는 2,7-diethynylfluorene이 낮음을 알 수 있다.

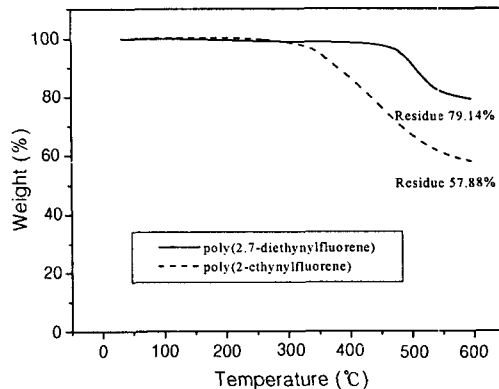


Figure 2. TGA thermograms of poly(2-ethynylfluorene) and poly(2,7-diethynylfluorene).

첫 번째 승온 실험 후 시료를 상온으로 냉각하여 두 번째 실험 시에는 흡열피크와 발열피크 모두가 관측되지 않는 것으로 보아 열 경화가 진행되었다는 것을 알 수 있었다.

각각의 시료를 질소 분위기 하에서 30분간 DSC에서 관측된 중합온도에 두어 열처리한 후, TGA를 이용하여 경화 후의 열적 안정성을 조사하였다. 열경화 후의 poly(2-ethynylfluorene)은 280 °C에서 그리고 poly(2,7-diethynylfluorene)은 385 °C에서 분해가 시작되며 5%의 무게감소가 일어나는 온도는 각각 350과 481 °C였다 (Figure 2). 600 °C까지 열처리 후의 잔류량에서도 poly(2,7-diethynylfluorene)가 poly(2-ethynylfluorene)보다 더 많은 잔류량을 남김을 관측할 수 있다. 즉, 중합이 된 후 fluorene 유도체는 모두 열적 안정성이 증가하며 가교가 일어나는 poly(2,7-diethynylfluorene)의 열적 안정성이 가교가 일어나지 않는 poly(2-ethynylfluorene)보다 높다는 것을 알 수 있다.

FT-IR를 이용하여 자외선 조사에 따른 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene의 구조변화를 관측하였다 (Figure 3, 4). 자외선 조사 전에는 3283 cm^{-1} 에서 $\equiv\text{C-H}$ 의 stretching vibration에 해당하는 강한 피크가 나타나고, 2099 cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{C}$ 의 stretching vibration에 해당하는 약한 피크가 나타난다. 자외선을 조사하는 동안 중합이 진행되면서, 3283과 2099 cm^{-1} 의 삼중결합에 상응하는 피크가 줄어들며, 1600-1700 cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{C}$ stretching

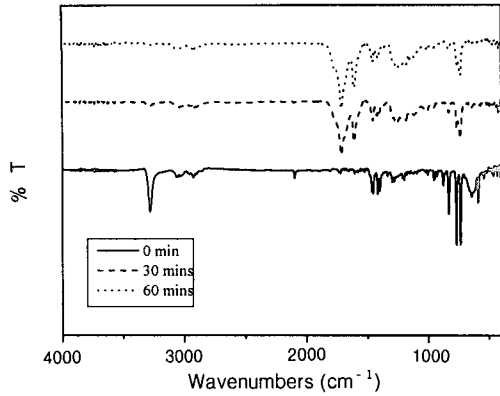


Figure 3. Changes of FT-IR spectrum of 2-ethynylfluorene during UV irradiation.

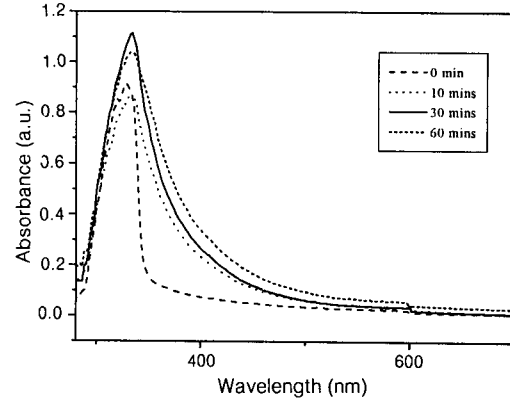


Figure 5. Changes of UV absorbance spectrum of 2,7-diethynylfluorene during UV irradiation.

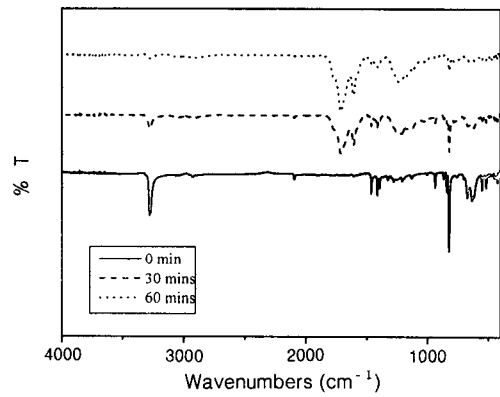
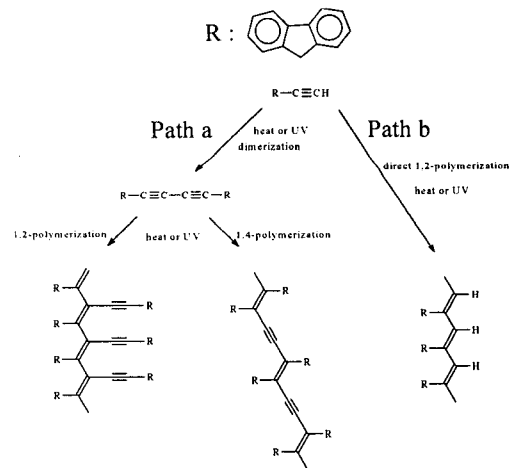


Figure 4. Changes of FT-IR spectrum of 2,7-diethynylfluorene during UV irradiation.



Scheme 3. The proposed polymerization mechanisms of acetylene substituted fluorene.

vibration에 상응하는 피크가 나타난다. 이것으로 삼중결합을 포함하는 fluorene 유도체는 UV 조사에 의해 삼중결합이 이중결합으로 변환되면서 중합이 되는 것을 알 수 있다. 1시간 동안 UV 조사된 2,7-diethynylfluorene 박막에서 3283과 2099 cm^{-1} 의 삼중결합 피크가 일부 남아있는 것은 UV 조사에 의해 두 삼중결합이 다 반응하지 않고 일부가 남아있기 때문으로 생각된다. UV 조사 후의 FT-IR 스펙트럼은 열경화시킨 시료의 FT-IR과 거의 동일하게 관측되어 열경화와 UV경화 반응이 거의 비슷한 반응 메카니즘으로 일어남을 짐작하게 한다.

삼중결합을 포함하는 방향족 화합물은 열에 의해 먼저 디아세틸렌이 형성된 후, 1,4 부가반응이나, 1,2

부가반응에 의해 중합이 되어 폴리디아세틸렌을 형성하거나,⁹ 아니면 아세틸렌이 직접 1,2 부가반응에 의하여 중합되어 폴리아세틸렌을 형성하는 두 가지 메카니즘이 문헌에 보고되어 있다 (Scheme 3).^{20,21} FT-IR 연구에서 보여주는 것과 같이 경화 후 삼중결합이 현저하게 줄어들고 특히 2099 cm^{-1} 근처의 $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching vibration에 해당하는 피크가 없어지며 이중결합이 생성되는 것으로 보아 dimer인 디아세틸렌이 생성된 후 폴리디아세틸렌을 형성하는 반응 (path a)보다는 직접 1,2 부가반응에 의한 폴리아세틸렌 형태의 반응 (path b)이 일어나는 것으로

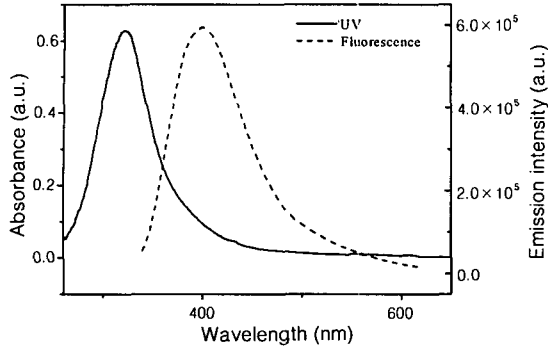


Figure 6. UV absorbance and fluorescence spectrum of 2-ethynylfluorene.

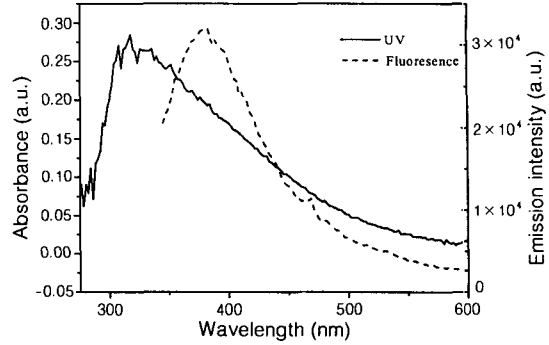


Figure 8. UV absorbance and fluorescence spectrum of poly(2-ethynylfluorene).

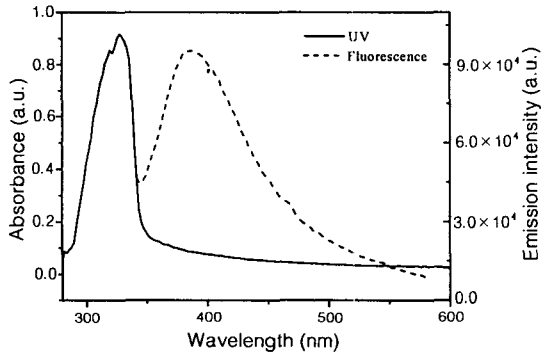


Figure 7. UV absorbance and fluorescence spectrum of 2,7-diethynylfluorene.

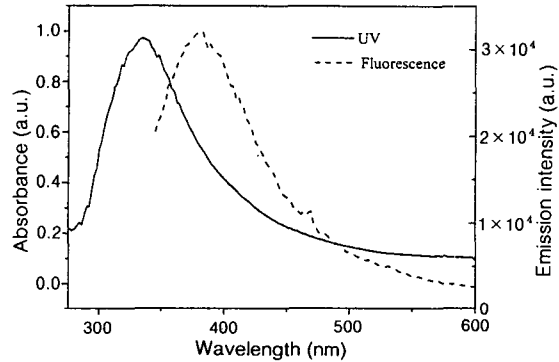


Figure 9. UV absorbance and fluorescence spectrum of poly(2,7-diethynylfluorene).

추정되나 더 자세한 반응 메커니즘에 대해서는 추후 중간체 분석 등의 연구가 필요하다고 본다.

2,7-Diethynylfluorene의 UV 조사 시간에 따른 UV 흡수 스펙트럼의 변화를 Figure 5에 보이는데, UV를 조사함에 따라 최대 흡수피크는 크게 변화가 없고 피크의 폭이 넓어지는 경향이 나타나고 있다. 이러한 모양의 피크가 관찰되는 것은 fluorene 유도체가 중합이 일어남에 따라 공액 사슬의 길이가 길어져 UV를 흡수하는 영역이 증가하기 때문으로 사료된다.

UV경화 전 fluorene 유도체의 UV 흡수 스펙트럼과 fluorescence 스펙트럼은 Figure 6과 7에 보이는데, 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene의 UV 흡수피크는 각각 322와 328 nm이었고, 발광피크는 각각 400과 386 nm를 보였다.

Figure 8과 9는 UV중합 후 fluorene 유도체의 UV 흡수 스펙트럼과 fluorescence 스펙트럼을 나타낸 것이다. 중합이 된 후, UV 흡수의 최대 피크는 변화가 없이 흡수 영역이 넓어지므로 공액이중 결합의 길이가 길어짐을 짐작하게 하며, 최대 발광피크의 변화는 없지만 발광세기가 UV 조사전에 비해 약 0.1 내지 0.3 정도의 세기로 감소하는 것이 관측되었다. 중합이 일어나면서 quenching이 일어나는 부분들이 생성된 것으로 추정된다.

결론

삼중결합을 포함하는 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene을 합성하고 이들의 중합중합 박막을 제조하였다. DSC로부터 삼중결합을 포함하는

fluorene 유도체는 열에 의해 중합이 일어남을 알 수 있었으며, 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene의 중합 온도는 각각 231과 198 °C이었다. 각각의 중합 온도에서 열처리하여 생성된 poly(2-ethynylfluorene)과 poly(2,7-diethynylfluorene)의 분해 온도는 280과 385 °C이었고, poly(2,7-diethynylfluorene)의 열적 안정성이 poly(2-ethynylfluorene)보다 더 높고, 600 °C까지 가열 후, 잔류량도 많음을 알 수 있다. UV 조사에 따른 FT-IR과 UV 흡수피크의 변화로부터 삼중결합을 포함하는 fluorene 유도체가 박막 상태에서 열뿐 아니라, UV 조사에 의해서도 중합이 일어남을 알 수 있다. UV 조사에 의해 중합이 일어남에 따라 UV 흡수피크는 최대 흡수피크는 변하지 않지만, UV 흡수 영역이 넓어지는 경향이 나타났다. 중합이 되기 전 2-ethynylfluorene과 2,7-diethynylfluorene은 400과 386 nm에서 최대 발광피크가 나타나고, UV 조사에 의해 중합이 된 후에는 최대 발광피크는 변하지 않지만, 광 발광피크의 크기가 약 0.1내지 0.3배정도 감소하는 것이 관측되었다.

감사의 글: 본 연구는 과기부 차세대 정밀화학 기술개발사업 (과제번호 : 00-J02-02-01-A-02)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. G. Lee, S. Kim, D.-K. Choi, Y. Kim, S. C. Kim, M. H. Lee, and K. Jeong, *J. Kor. Phys. Soc.*, **35**, S604 (1999).
2. E. Fukuda, *Key Eng. Materials*, **92/93**, 143 (1994).
3. Y. Takahashi, S. Ukishima, M. Iijima, and E. Fukuda, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6983 (1991).
4. a) S. Iwatsuki, M. Kubo, and Y. Hori, *Macromolecules*, **26**, 1407 (1993). b) A. Greiner, *Trends in Poly. Sci.*, **5**, 12 (1997). c) W. F. Gorham, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 3207 (1966).
5. S. Rogojevic, J. A. Moore, and W. N. Gill, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**, 266 (1999).
6. Y. Y. Maruo, Y. Andoh, and S. Sasaki, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **11**, 2590 (1993).
7. Y. Takahashi, S. Ukishima, M. Iijima, and E. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2245 (1989).
8. a) E. M. Macchi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 45 (1972). b) R. M. Ikeda, R. J. Angero, F. P. Boettcher, and R. N. Blomberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1391 (1980).
9. H. M. Barentsen, M. Dijk, P. Kimkes, H. Zuilhof, and E. J. R. Sundholter, *Macromolecules*, **32**, 1753 (1999).
10. M. Ree, T. J. Shin, S. I. Kim, S. H. Woo, and D. Y. Yoon, *Polymer*, **39**, 2521 (1999).
11. V. Percec and B. C. Auman, *Makromol. Chem.*, **185**, 1867 (1984).
12. G. W. Meyer, T. E. Glass, H. J. Grubbs, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2142 (1995).
13. D. W. Smith, Jr., D. A. Babb, R. V. Snelgrove, P. H. Townsend, III, and S. J. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9078 (1998).
14. H. J. Lee, D. S. Kim, M. C. Suh, and S. C. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3255 (1996).
15. M. D. Barnett, G. H. Daub, F. N. Hayes, and D. G. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4583 (1959).
16. M. Ranger, D. Rondeau, and M. Leclerc, *Macromolecules*, **30**, 7686 (1997).
17. G. T. Crisp and Y.-L. Jiang, *Synth. Commun.*, **28**, 2571 (1998).
18. J. Lewis, P. R. Raithby, and W.-Y. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **556**, 219 (1998).
19. a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, and N. Hagihara, *Synthesis*, 627 (1980). b) C. Beggan, J. V. Grazulevicius, and P. Strohmriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2353 (1994). c) J. Y. Chang, H. J. Ji, and M. J. Han, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **16**, 675 (1995).
20. H. J. Kim, Z. Brunovska, and H. Ishida, *Polymer*, **40**, 1815 (1999).
21. F. Cataldo, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **99**, 75 (1996).