

무정형 또는 다결정성 규소를 위한 하이드로폴리실란의 합성과 물성 분석

안선아 · 이성환 · 송영상¹ · 이규환^{*}

한남대학교 화학과, ¹삼성정밀화학 제품개발연구소
(2011. 3. 25. 접수, 2011. 3. 28. 승인)

Synthesis and property analysis of hydropolysilanes for amorphous and polycrystalline silicon

Sun-Ah Ahn, Sung-Hwan Lee, Young Sang Song¹ and Gyu-Hwan Lee^{*}

Department of Chemistry, Hannam University 461-6 Jeonmin-dong,
Yusung-ku, Daejeon 305-811 Korea

¹R&D Center, Samsung Fine Chemicals Co., Ltd. 103-1 Moonji-dong,
Yusung-ku, Daejeon 305-380 Korea

(Received March 25, 2011; Accepted March 28, 2011)

요약: 태양전지용 박막 규소나 차세대 반도체용 박막트랜지스터의 원료로 사용 가능한 하이드로폴리실란의 합성과 물성 분석에 관한 연구이다. 이러한 하이드로폴리실란을 유기 치환기가 없는 사염화규소를 사용하여 합성한 것이 가장 큰 특징이며, 일반적으로 알칼리금속을 사용한 환원법으로 유기용매에 가용성인 하이드로폴리실란을 합성하는 최적 조건을 확립하고자 하였으며 하이드로폴리실란 용액은 그 물성을 여러 가지 분석 방법을 사용하여 조사하였으며 또한 열분해 실험을 통해 무정형 또는 다결정성 규소로 전환시킬 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Syntheses and property analysis of hydropolysilanes were studied. Those hydropolysilanes can be utilized as precursors for amorphous silicon and polycrystalline silicon for the purpose of the solar cell and the thin film transistor for the next generation's semiconductors. Most important characteristics of this study are to find optimized conditions for the synthesis and property analysis of soluble hydropolysilanes. Also the possibility of pyrolytic conversion to amorphous and polycrystalline silicon was investigated.

Key words: chloropolysilanes (CPS), hydropolysilanes (HPS), property analysis of hydropolysilanes, amorphous silicon (*a*-Si), polycrystalline silicon (*p*-Si)

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8816 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : gyuhlee@hnu.kr

1. 서 론

폴리실란은 규소-규소 결합을 기본 골격으로 하고 유기치환기를 갖는 무기고분자 화합물의 하나로서^{1,2} 규소-규소 결합의 골격 사슬을 따라 상당한 σ 전자의 비편재화가 허용되어 있으며 이로 인해 강한 자외선 흡수 스펙트럼이 나타난다. 폴리실란의 이러한 전자적 특성인 σ - σ^* 전자전이 결과 규소-규소 결합의 약화 및 끊어짐이 발생하게 되어 폴리실란이 광반응에 의한 전자재료로 이용되거나³ 광감전도체 또는 비닐 고분자화반응의 반응개시제로서 활용이 기대되며 비선형광학성질, 세라믹 전구체 등의 목적으로도 활용이 가능하고,⁵ 비선형광학성질에 대해서도 많은 연구가 수행되고 있다.⁴ 또한 이외에도 폴리실란은 세라믹 전구체 등의 목적으로도 활용이 가능하다.⁵ 최근에는 폴리실란의 전자적 성질을 이용하여 태양전지용 박막 규소 또는 무정형 규소 (*a*-Si) 또는 차세대 반도체용 박막트랜지스터의 원료용 다결정성 규소 (*p*-Si)로 이용하고자 하는 많은 연구가 수행되고 있다.⁴

폴리실란이 처음으로 알려진 것은 1920년대 Kipping에 의한 폴리디페닐실란의 합성이며 이때의 금속 나트륨을 사용한 Wurtz 탈염소화 반응은 현재까지도 폴리실란의 일반적 제법으로 이용되고 있다.^{6,7} 1949년 선형 폴리실란의 연구가 활발하여 Burkhard가 폴리디메틸실란을 합성하였는데 Kipping의 폴리디페닐실란과 Burkhard의 폴리디메틸실란은 용매에도 녹지 않고 열에도 녹지 않으며 가공이 어려운 높은 결정성의 물질로서 당시에는 충분한 연구가 되지 않았다.⁸ 그 후 저분자량의 올리고실란과 고리형 폴리실란의 연구가 계속되는 동안 폴리실란의 독특한 전자적 성질이 알려지기 시작하였다.¹¹⁻¹² 특히 Kumada에 의해 조사, 연구된 선형 폴리디메틸실란들은 강한 자외선 흡수띠를 가지며 이러한 흡수띠는 사슬에서 규소원자의 수가 증가 할수록 세기가 강해지고 보다 장파장 쪽으로 이동하는 것이 밝혀졌는데 이러한 현상들은 폴리실란의 규소-규소 결합에서 σ 전자들이 비편재화되어 있음을 보여 주고 있다. 이러한 폴리실란의 연구는 그 목적이 전자 산업 및 반도체 분야까지 확대 응용되면서 최근까지도 계속 이어지고 있다.¹³⁻¹⁶

무정형 Si의 모델화합물로 디염화실란 H_2SiCl_2 과 Li 금속과의 반응에 의한 하이드로폴리실란의 합성은 1981년에 이미 보고된 바 있다.¹⁷ 최근에는 사이클로펜타실란(Si_5H_{10}), 사이클로헥사실란(Si_6H_{12})등과 같은

고리형 실란 화합물 또는 삼각기둥 구조의 헥사실라 프리스메인(Si_6H_6)와 같은 화합물을 이용하여 *a*-Si 또는 *p*-Si의 선구물질로 이용하려는 연구가 활발히 진행되었다.¹⁸⁻²⁰

이러한 실란화합물들은 *a*-Si 또는 *p*-Si의 선구물질로 좋은 특성과 가능성을 가지고 있을 것으로 설명하고 있으나 이러한 화합물들의 합성은 많은 어려움을 가지고 있는 것으로 판단된다. 예를 들어 사이클로펜타실란은 끓는점이 낮아 상온에서 기체이며 반응성이 너무 커서 폭발성이 있는 디염화실란(H_2SiCl_2)을 대기 와 차단된 특별한 반응용기 안에서 알칼리 금속과 반응시킨 후 분리하거나, 안정한 디페닐디염화실란(Ph_2SiCl_2)을 알칼리 금속과 반응시킨 후 데카페닐사이클로펜타실란(Si_5Ph_{10})을 분리하고 페닐치환기를 염소치환기로 다시 또 수소 치환기로 전환시키는 다단계 반응을 통해서 얻을 수 있는데 이러한 합성반응의 어려움과 낮은 총 수득률이 사이클로펜타실란의 활용에 대한 중요한 문제점이라고 할 수 있다.

현재까지 유기 치환기를 하나 포함하고 있거나 전혀 포함하고 있지 않은 염화실란의 금속 나트륨을 사용한 Wurtz 탈염소화 반응은 별로 많이 연구되어지지 않았는데 그 주된 이유는 생성물이 대부분 불용성 고체를 주기 때문이었다. 규소-규소 결합의 형성은 규소-염소 결합으로부터 이루어지는데 디유기디염화실란(R_2SiCl_2)같은 경우에는 선형 또는 고리형 구조의 폴리실란 형성이 가능하지만 삼염화실란($RSiCl_3$)같이 규소-염소 결합이 분자 당 3개인 경우에는 3차원 네트워크 구조의 고분자성 규소-규소 결합이 형성되어 유기 치환기가 있다고 해도 이들 규소-규소 결합의 무기적 성질에 의해 고체 생성물이 얻어지는 것으로 설명할 수 있다. 또한 사염화실란($SiCl_4$)은 유기 치환기가 전혀 포함되어 있지 않고 분자 당 4개의 반응성(규소-염소 결합수)을 가짐으로서 금속 나트륨을 사용한 Wurtz 탈염소화 반응의 생성물이 당연히 고체일 것이라고 예상되어 왔다. 하지만 사염화규소는 유기 치환기를 전혀 포함하고 있지 않고 화학적 방법으로 높은 순도로 얻을 수 있다는 점이 태양전지용 혹은 박막 트랜지스터용 규소의 제조과정 중 탄소 불순물의 존재를 원천적으로 방지할 수 있고 사염화실란 원료의 공급이 원활하다는 장점을 가지고 있어 사염화실란으로부터 태양전지용 박막 규소 또는 무정형 규소 또는 차세대 반도체용 박막트랜지스터의 원료로 사용되는 하이드로폴리실란을 얻는 공정이 최적화될 수 있다면 상업적으로 많은 장점이 있다고 할 수 있다.

사염화실란은 반도체 원료용 고순도 규소의 선구물 질인 하이드로염화실란(H_xSiCl_{4-x})을 위한 금속 규소와 염화수소와의 반응으로부터, 혹은 또는 실리콘 고분자 물질의 원료인 메틸염화실란 등을 위한 금속 규소와 염화메틸 등과의 반응으로부터 부산물로 얻어지며, 고순도 실리카 (SiO_2) 물질 등의 제조에 사용되기도 하는 중요한 물질이지만 이의 다양한 활용을 개발하는 것도 또한 중요한 목적이라고 할 수 있다.

반응성이 높은 사염화실란을 이용하여 가용성 하이드로폴리실란을 얻기 위해서는 재래적 방법의 금속 나트륨을 사용한 Wurtz 탈염소화 반응보다는 반응성의 조절이 더 가능한 방법을 찾아야 했는데 강력한 환원제이면서 불균일 반응물이지만 용액 중 실란 반응물과 더 잘 접촉이 일어날 수 있을 것으로 기대되는 KC_8 와 액체 상태인 NaK_2 합금을 사용하고자 하였다. 특히 KC_8 은 규소-할로젠 결합에서 선택적이며 높은 반응성으로 환원 반응을 통해 실릴렌의 합성 등에서 사용되어 왔으며, 상온 근처에서 액체 상태인 NaK_2 합금 등으로 낮은 온도에서 반응을 진행시킬 수 있을 것으로 여겨졌다.²¹

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

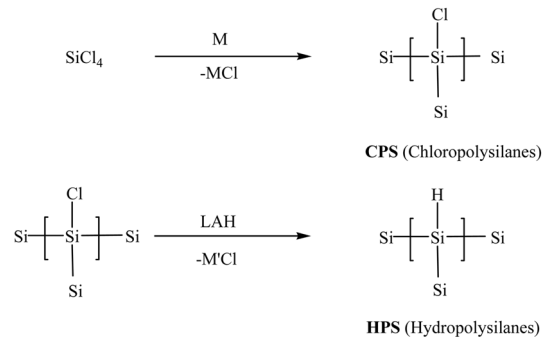
본 실험에서 사용한 사염화실란 화합물을 포함하여, 사용한 시약들은 공기 중의 수분과 반응해서 가수분해 되기 때문에 공기 및 수분을 완전히 차단시키고 건조 질소 대기하의 실험 장치에서 수행하였다. 나트륨, 포타슘, 톨루엔, *n*-헥산, THF 등은 Aldrich Chemical 사와 동양화학 등의 제품을 사용하였고 반응 출발물질인 사염화실란은 미국 Gelest 사의 제품을 증류하여 사용하였다. 반응에 용매로 사용한 톨루엔, THF, *n*-헥산은 사용하기 전 나트륨 하에서 증류 건조시켰으며, 반응 유리 기구들은 불꽃으로 건조하였고 모든 실험은 질소 대기 하에서 수행하였다.

각 반응을 통하여 합성된 폴리실란의 존재유무, 전자적 특성은 Shimadzu UV-3101PC UV-Visible-NIR Scanning Spectrophotometer를 이용해 톨루엔, THF, 등을 용매로 하여 측정하였고 반응 완결 후 합성된 고분자 물질의 주요 특성은 FT-IR (Thermo Scientific 사의 Nicolet iS10), ¹H-NMR (Varian 사의 모델 Gemini, 300MHz), GPC (Waters 사의 모델 590 및 RI detector system과 Styragel column, 500, 10³, 10⁴Å 직렬 연결), TGA (Scinco사의 모델 TGA S-1000), XRD (Rigaku

사의 모델 D/Max 2500)을 사용하여 조사하였다. 또한 열분해 반응에서는 Kendro Lab product 사의 Heraeus 모델 REF 1.1 튜브 전기로(알루미늄 튜브: 직경 5 cm × 100 cm)를 알곤 대기 하에서 사용하였다.

2.2. 실험

부분적으로 염소기를 가지고 있는 염화폴리실란 (Chloropolysilanes, CPS)은 Wurtz 축합반응을 이용하여 사염화실란을 탈염소화 축합 반응시켜 합성하였다. 또한 하이드로폴리실란(Hydropolysilanes, HPS)는 염화폴리실란 CPS를 $LiAlH_4$ 와 반응시켜 생성하였다 (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of HPS from $SiCl_4$. (Estimated structures for CPS and HPS)

이 반응과정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

2.2.1. CPS의 합성

100 mL 2구 등근바닥 플라스크를 불꽃 건조한 후 질소 대기 하로 유지하면서 판상 흑연(graphite flake, Aldrich) 3.17 g (0.264 mol)을 넣고 120-130°C에서 2 시간 동안 진공 건조시킨 다음 K 1.29 g (0.033 mol)을 질소 대기 하에서 첨가하고 다시 가열하면서 30분 동안 저어주어서 판상 흑연 속으로 분산시켜 주므로서 KC_8 를 준비하였다.

질소 대기 하에서 상온으로 냉각된 KC_8 에 건조된 THF 50 mL를 주사기를 사용하여 넣어주고 0°C로 유지한 후 $SiCl_4$ 1.87 g (0.011 mol)을 주사기 펌프를 사용하여 2시간에 걸쳐 첨가하였다. 첨가 초기에 약간의 반응열이 발생하는 것이 관찰되었는데 $SiCl_4$ 의 첨가 끝난 후 약 30분 정도 더 저어주었다가 반응온도를 용매 환류 온도인 66°C로 24시간 유지하면서 저어 주었다. 반응 후 용액을 잠시 상온으로 내리면서 정지시켜 흑연 등의 고체 물질이 가라 낮도록 한 후 더블

팁 바늘 방법으로 고체 물질로부터 액체상의 반응 생성물 용액을 분리시켰다. 여기에서 진공증류로 용매를 제거하여 얻은 노란색의 오일 또는 반고체 형태의 생성물로 CPS를 얻었다(수득률 50-70%).

위에서와 비슷한 방법으로 NaK₂ 합금을 사용하여 같은 반응을 진행하였다. 먼저 50 mL 2구 둥근바닥 플라스크를 질소 대기 하에서 건조 시킨 후 K 1.29 g (0.033 mol)과 Na 0.38 g (0.0165 mol)을 넣어 주고 질소 대기 하에서 천천히 가열하면서 자석 젓개로 저어 주어 합금을 형성하였다. 이와 같은 합금은 상온에서 액체상의 형태를 가지며 가열하지 않아도 유기 용매 하에서 쉽게 작은 입자로 분산시킬 수 있었다.

2.2.2. HPS의 합성

HPS의 합성에서는 앞의 CPS 생성물을 다시 건조된 THF에 용해시키거나 또는 앞 반응 마지막에서 용매를 제거하지 않은 생성물 용액을 바로 사용하기도 하였다.

100 mL 3구 둥근바닥 플라스크를 준비하여 질소 대기 하에서 건조 시킨 후 글로브 박스에서 LiAlH₄ 0.55 g (0.0145 mol)을 첨가하고, 글로브 박스에서 꺼낸 후 질소 대기 하에서 0 °C로 유지하였다. 그리고 CPS 용액을 더블팁 바늘 방법으로 첨가하였는데 첨가 초기에 반응열 및 기체 발생이 관찰되었다. 첨가가 끝난 후 1 시간동안 더 저어주었다가 반응온도를 상온으로 올려 3시간 정도 저어 주었고 다시 용매 환류 온도에서 20시간 저어 주었다. 반응 생성물은 밤새 세워놓아 고체 물질을 가라앉힌 후 더블팁 바늘 방법으로 고체 물질로

부터 반응 생성물 HPS 용액을 분리하였다. 아직 일부 염들이 극성 용매에 용해되어 있었기에 THF와 *n*-헥산의 용매 극성 차이를 사용하여 여러 번 용매를 바꿔 주면서 고체로 제거하였다. 반응 생성물로부터 용매를 제거하여 얻은 노란색의 오일성의 생성물을 거의 정량적인 수율로 얻을 수 있었다.

¹H-NMR (CDCl₃) : 3.50 ppm (Si-H)

FT-IR : 2150 cm⁻¹ (Si-H)

이와 같은 방법으로 CPS와 HPS 합성에 관한 실험을 한 결과를 Table 1에 정리하였다.

2.2.3. 열분해

HPS 시료를 투명 유리판(quartz, 3 cm × 4 cm)에 올려놓은 후 시료 보트(알루미나, 4 cm × 5 cm)에 담아 튜브 전기로(알루미나 튜브 직경 5 cm × 100 cm)를 사용하여 알곤 대기 하에서 열분해 시켰다. 열분해 온도는 300, 500, 700 °C이었으며 각각 목표 온도까지 2시간에 걸쳐 일정하게 오르도록 한 후 목표 온도에서 2시간 동안 유지시켜 주었다. 열분해 생성물은 XRD에 의해 결정성을 조사하였다. Table 2에 열분해 결과를 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CPS의 합성

사염화실란의 축합반응에 의한 규소-규소 결합의

Table 1. Results for the syntheses of CPS and HPS

Exp.	Alkali metal(M)	mol ratio (M:Si-Cl)	Reaction time(hr)	CPS, yield (%)	HPS	Av. Mw.
1	KC ₈	1:2	48	62	Yellow solid	Partially insoluble
2	KC ₈	3:4	48	49	Yellow semi-solid	Main:* ~10 ⁵
3	KC ₈	3:4	72	63	Yellow solid	Partially insoluble
4	KC ₈	3:4	24	70	Yellow oil	Main: ~9000
5	NaK ₂	3:4	48	47	Yellow oil	Main: ~800
6	NaK ₂ /SiO ₂	3:4	48	58	White solid	Partially insoluble

*High molecular weight fraction was decreased when GPC sample was prepared with corresponding HPC sample (see Fig. 3).

Table 2. Pyrolysis of HPS 48 in tube furnace

Exp.	Temp. (°C)	Residue %	Characteristics of residue	XRD
1	300	75	Brown film, Slightly solid	Not-crystalline
2	500	60	Light brown film, hard solid	Not-crystalline (amorphous)
3	700	40	Light brown film, hard solid	Not-crystalline (amorphous)

*Pyrolysis conditions: 2 hrs to desired temperature and then maintained for 2hrs. (Ar)

형성은 규소-규소 결합의 무기적 특성과 사염화실란 한 분자에서 4개의 반응 가능한 규소-염소 결합 수로 인해 필연적으로 불용성 고체의 형성이 예측되었다. 하지만 반응 가능한 규소-염소 결합의 일부만을 축합 반응으로 진행하도록 하고, 알칼리 금속의 상태와 반응성, 그리고 반응온도의 조절로 가용성 생성물의 형성을 시도하였다.

부분적으로 염소기를 가지고 있는 폴리실란은 Scheme 1에서와 같이 Wurtz 축합반응을 이용하여 사염화실란을 탈염소화 축합 반응시켜 합성하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 이때 불용성 고체생성물의 형성을 최소화하고 가용성의 CPS를 얻기 위해 알칼리 금속을 일종의 지지체에 분산시켜 사염화실란과의 반응을 조절하기 위해 판상 흑연에 칼륨을 분산시킨 KC_8 과 나트륨과 칼륨을 1:2의 몰 비로 혼합하여 형성시킨 K-Na 합금(NaK_2)를 사용하였다. KC_8 은 규소-할로겐 결합에서 선택적이며 높은 반응성으로 환원 반응을 통해 실릴렌의 합성 등에서 사용되어 왔으며, 특히 NaK_2 는 상온에서 액체의 상태를 유지하고 있어 낮은 온도에서도 비교적 쉽게 작은 입자 크기의 분산 상태를 이용할 수 있는 특징이 있다. 또한 반응물 및 비교적 느린 반응 특성 상 사염화실란과 알칼리 금속과의 반응속도를 조절하기 위한 목적으로 축합 반응을 용매인 THF의 환류 온도인 $66^\circ C$ 에서 수행하였다.

사염화실란을 알칼리 금속과 반응시키는 과정에서 사염화실란의 규소-염소 결합의 몰수에 대해 0.5 내지 0.75 당량 비 만큼의 알칼리 금속을 사용하여 반응 생성물에 일부 규소-염소 결합이 남아 있는 가용성 염화폴리실란 (CPS)이 생성되도록 반응 과정을 최적화 하였다. 이때 사염화실란의 반응 특성상 반응 생성물은 3차원 네트워크 구조의 고분자성 물질로서 단분자와 같은 정확한 구조를 결정할 수 없었으며, 또한 규소-염소 결합의 가수분해 반응성으로 인해 이 CPS 생성물의 구조는 다음 단계에서 얻어지는 HPS의 구조로부터 일부 유추하였다.

일반적인 반응조건에 따른 결과는 다음과 같다.

생성물중 규소의 반복 단위당 약 2개의 염소기를 잔류시키려고 알칼리금속의 당량 비를 사염화실란의 규소-염소 결합의 몰수에 대해 1:2로 사용하여 반응 완결 후 약 60%의 가용성 생성물을 얻을 수 있었으나 이 생성물은 다음 단계의 HPS 합성을 준비하는 동안 질소 대기 하 용액 속에서조차 천천히 불용성 흰색 고체의 형성이 발생하는 것으로 보아 아마도 높

은 반응성으로 인해 폴리실란 또는 규소-산소 결합을 포함하는 불용성 고체로 변하는 것으로 추정하고, 알칼리금속의 당량 비를 3:4로 사용하여 반응 완결 후의 예상 잔류 염소기를 약 1로 하였다.

알칼리금속의 당량 비 3:4의 경우 THF의 환류 온도인 $66^\circ C$ 에서 24, 48, 72시간을 반응시켰을 때 평균적으로 50-70%의 수득률을 보였는데 일반적인 경향성은 24 시간의 경우 수득률은 조금 높지만 생성물의 크기가 비교적 작은 점도가 낮은 오일 형태인 것으로 생각되며, 48시간 경우에는 생성물의 점도가 증가하여 생성물의 크기와 불용성으로 회수 하지 못한 생성물이 증가한 것으로 보이고, 반면에 72 시간의 경우 48 시간보다 오히려 수득률이 증가하였는데 거의 반고체인 생성물의 성상으로 불용성 고체 생성물로 진행하기 쉬운 경향성을 지니고 있는 것으로 판단되었다. 반복 재현성 실험에서는 각 반응시간에 따른 수득률은 거의 일정한 경향성을 보여 주었다.

3.2. HPS (Hydropolysilanes)의 합성

앞 단계에서 얻어진 CPS를 $LiAlH_4$ 를 이용하여 규소-염소 결합을 규소-수소 결합으로 변환하여 하이드로폴리실란(HPS)을 생성하였다. 일반적으로 $LiAlH_4$ 반응은 비교적 빠른 편이지만 CPS 생성물의 경우 반응 완결을 위해 비교적 긴 반응시간과 용매 환류 온도의 가열이 필요하였다. 아마도 3차원 네트워크 구조의 특성이라고 생각되었다. 또한 반응시간을 단축시키기 위해 초음파 발생장치(Branson 사의 Sonifier Model 450, Ultrasonic energy 20KHz, Max. power 400Watt; microhorn tip)를 사용하기도 하였지만 완결후의 반응 생성물의 수득률은 거의 정량적으로 나타났다. 반응생성물은 특성적인 1H -NMR 과, FT-IR의 측정 결과로 규소-수소의 결합을 확인하였다.

비록 규소-수소 결합은 규소-염소 결합보다 가수분해에 의한 분해 반응성이 낮은 것으로 예상하지만 용매를 완전히 제거한 상태에서는 HPS도 불용성 고체를 형성하는 경향성을 보였기 때문에 부산물과 불순물을 제거한 후 일반적으로 유기 용매 하에서 빛을 차단한 후 저온 냉장고에 보관하고 필요시에 용매를 제거하고 사용하였다. Table 1에 HPS에 관한 결과를 함께 정리하였다.

Fig. 1과 2에서는 CPS와 HPS의 UV-visible 스펙트럼을 보여 주고 있는데 이들 모두 약 280 nm와 350-360 nm 부근에서 각각 강하고 약한 흡수띠를 보여 주므로써 $\sigma-\sigma^*$ 전자전이의 특성을 갖는 규소-규소 결합

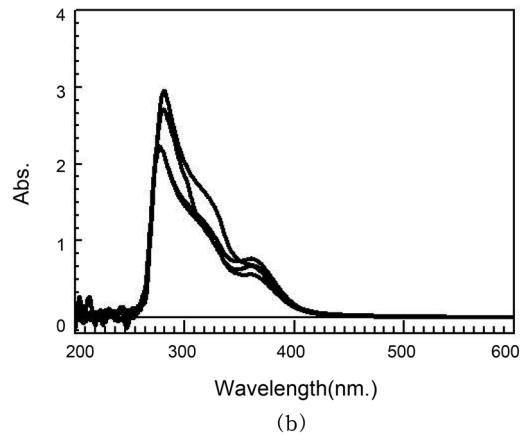
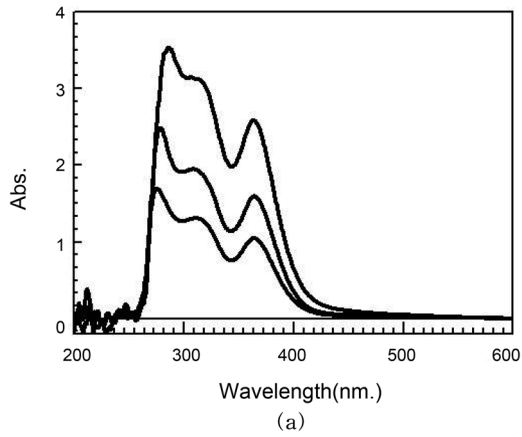


Fig. 1. UV/Visible spectra of CPS (Toluene). (a) CPS 24 (b) CPS 48 (multiple measurements with several samples)

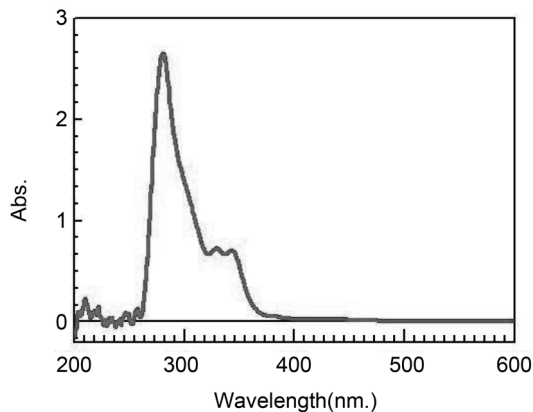


Fig. 2. UV/Visible spectrum of HPS 24 (THF).

의 존재를 확인할 수 있었으며 또한 분자 크기에 따라 이성분계(bi-modal)를 구성하고 있는 것을 볼 수 있었다. 다만 흡수띠의 위치로 보아 규소 골격의 크기

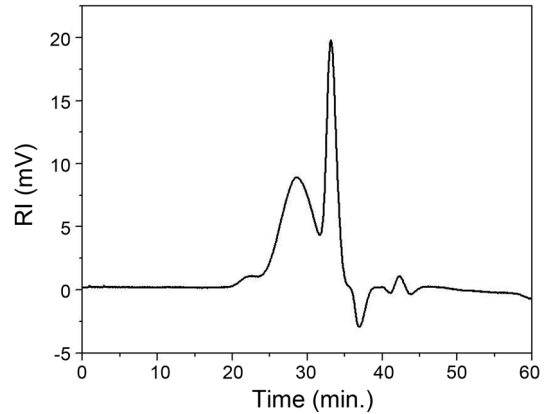


Fig. 3. GPC of HPS 24 (Toluene). (RT 22 min = $M_w 10^5$; 28 min = $M_w 9000$; 32 min = $M_w 800$; measured vs. polystyrene standards)

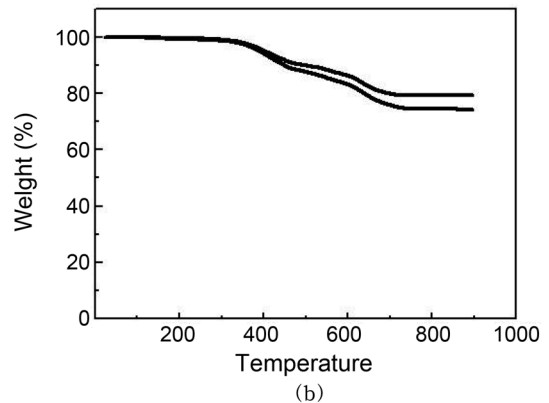
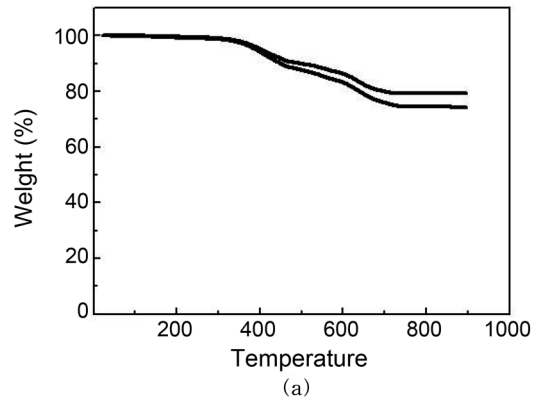


Fig. 4. TGA of HPS (Rate 20°C/min, N₂). (a) HPS 24 (b) HPS 48

가 비교적 크지 않을 것이라고 추정하였다. 이러한 결과는 또한 HPS의 GPC 결과인 Fig. 3에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 4에서 HPC의 TGA 결과를 보면 약 350 °C에서부터 천천히 분해가 시작되어 약 700 °C까지 약 20%의 무게 감소를 보여 주고 있는데 약 400 °C와 650 °C 부근에서 조금 빠른 무게 감소를 보여주고 있다. 이것은 HPS에서 분해되어 나가는 치환기가 단지 수소 하나라는 것과 3차원 네트워크 구조의 특성으로 폴리실란의 분해과정에서 발생할 수도 있는 기체 형태의 작은 규소 화합물의 형성이 많지 않다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 약 700 °C부터는 매우 안정된 무게를 유지하는 것으로 보아 열분해과정은 끝난 것으로 판단되며 약 75-80%의 잔류물%를 보여 주었다.

HPS는 궁극적으로 열처리과정(pyrolysis)을 거쳐 금속 규소의 상태로 변화시켜야 하기 때문에 또한 TGA 결과와는 다른 결과를 줄 수도 있을 것이라는 생각에 HPS를 튜브 전기로에서 알곤 대기 중에서 300, 500, 700 °C로 열분해시키고 그 잔류물의 비율과 XRD에 의한 결정성을 조사하였다. *p*-Si는 XRD 분석 결과 약 2θ = 28°에서 강한 피크와, 47°, 56°에서 약한 피크를 주는 것으로 문헌에 나타나 있으나, 이 실험에서 얻은 HPS를 300 °C에서 열분해시켰을 때는 잔류물이 평균 75% 정도로 TGA에서와는 다르게 더 낮았으며 결정성은 보이지 않았고, 500 °C에서 열분해에서는 잔류물이 60% 정도로 역시 결정성은 보이지 않았으며 이러한 결과는 열분해 장치에서의 열분해 경우 시료의 양과 상태 및 열분해 과정의 차이가 더 많은 열분해 손실을 줄 수 있으며 또한 열분해 온도가 충분하지 않아 분해 잔류물의 결정 형성이 아직 시작되지 않았음을 알 수 있었다. 또한 700 °C에서의 열분해 잔류물은 충분히 분해되어 고체 잔류물만이 박막과 같은 상태로 유리판에 남아 있었지만 그 양이 매우 감소하여 40% 정도만이 남아 있었는데 *p*-Si결정성이 관찰되지 않아 이 연구에서의 열분해 조건에서는 아직 무정형의 금속 규소 박막으로 남아 있음을 확인하였고 이의 *p*-Si로의 결정성 형성에 대해서는 추가적인 실험이 요구되었다

4. 결 론

사염화실란을 Wurtz 축합반응을 이용하여 알칼리 금속과 반응시켜 염화폴리실란(CPS)를 경유하여 하이드로폴리실란(HPS)를 합성하고 이를 열분해 시켜 무정형 규소(*a*-Si) 또는 다결정성 규소(*p*-Si) 박막을 형성하기 위한 연구를 진행하였다. 가용성 HPS의 합성은 여러 가지 어려운 점이 있음에도 불구하고 선구물

질로서의 가능성을 확인하였고 또한 HPS의 열분해 결과로부터 규소 박막의 형성 가능성을 얻을 수 있었으나 상업적 이용 등을 위해 조금 더 큰 규모의 실험 조건 확립과 특히 결정성의 형성을 위한 열분해 실험 조건의 확립에 대해 연구를 진행 중이다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 한남대학교 학술연구비 지원으로 수행하였으며 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, H. K. and Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3321(1988).
2. Matyjaszewski, K., Greszta, D., Jeffrey, S. H. and Kim, H. K. *Macromolecules*, **28**, 59(1995).
3. Kani, R., Nakano, Y., Yoshida, H., Mikoshiba, S. and Hayase, S. *J. Polymer Sci. Part A. Polym. Chem.*, **35**, 2355(1997).
4. Miller, R. D., Thomson, D., Sooriyakumaran, R. and Fickes, G. N. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **29**, 813(1991).
5. Suzanne, M., Bushnell, W., Michael, J. M., John and H. S. *Polymer*, **37**, 2067(1996).
6. Kipping, F. S. *J. Chem. Soc.*, **125**, 2291(1924).
7. Robert, E. B., Cragg, R. H., Richard, G. J. and Anthony, C. S. *Nature*, **353**, 26 (1991).
8. Ajima, S., Hayashi, J. and Omori, M. *Chem. Lett.*, 931 (1975).
9. Mazdiyasi, K. S., West, R. and David, L. D. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 504(1978).
10. Trujillo, R. E. *J. Organomet. Chem.*, **198**, C27(1980).
11. Jung, I. N., Lee, G.-H., Suk, M. Y. and Yeon, S. H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **12**, 706(1991).
12. Jang, S. H., Park, C. K., Song, Y. S. and Lee, G.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 443(1996).
13. West, R. Organopolysilanes, in “*Comprehensive Organometallic Chemistry*”, Vol. 2, 365, ed. by Wilkinson, G., Stone, F. G. A., Abel, E. W., Pergamon, Oxford, 1982.
14. West, R. Organopolysilanes, in “*Comprehensive Organometallic Chemistry II*”, vol. 2, 77, ed. by Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Pergamon, Oxford, 1995.

15. Koe, J. R. Organopolysilanes, in “*Comprehensive Organometallic Chemistry III*”, vol. 3, 549, ed. by Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Elsevier Science, Oxford, 2007.
16. Koe, J. R. *Polymer int.*, **58**, 255(2009).
17. John., P., Odeh, I. M., Thomas, M. J. K. and Wilson, J. I. B. *J. de Physique*, pC4-651(1981).
18. Shimoda, T., Miyashita, S., Seki, S., Furusawa, M., Yudasaka, I., Takeuchi, Y. and Matsuki, Y. *U. S. Patent* 6541354 B1 (2003).
19. Shimoda, T., Matsuki, Y., Furusawa, M., Aoki, T., M., Yudasaka, Tanaka, H., Iwasawa, H., Wang, D., Miyasaka, M. and Takeuchi, Y., *Nature*, **440**, 783(2006).
20. Shiho, H. and Kato, H., *U. S. Patent* 0185712 A1(2006).
21. Lee, G.-H., West, R. and Muller, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8114(2003).