

## Property analysis of polysilane precursors and applications for polysilicon

Gyu-Hwan Lee<sup>★</sup>

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

(Received November 30, 2012; Revised December 6, 2012; Accepted December 6, 2012)

### 폴리실란으로부터 생성한 폴리실리콘의 물성 분석과 응용

이 규 환<sup>★</sup>

한남대학교 화학과

(2012. 11. 30. 접수, 2012. 12. 6. 수정, 2012. 12. 6. 승인)

**Abstract:** Polysilane black powders were synthesized by sonochemical methods from silicon tetrachloride with sodium metal with 37.0% yield. Those black powder materials were found to have fibrous or irregular shapes with round surface. It was found that thermal behaviors of those polysilane black powders were similar to that of hydropolysilanes which was reported earlier. After thermal treatment, black polysilicon was obtained with 57.1% residue yield, and those fibrous or irregular shapes with round surface were intact but lots of small cavities were formed indicating porous structure, and found to be an amorphous state from XRD analysis.

**Key words:** polysilane black powder, sonochemical synthesis

### 1. 서 론

폴리실란은 규소-규소 결합을 기본 골격으로 하는 무기고분자 화합물의 하나로서<sup>1,4</sup> 규소-규소 결합의 골격 사슬을 따라 상당한  $\sigma$  전자의 비편재화 및  $\sigma$ - $\sigma^*$  전자전이 결과 규소-규소 결합의 약화 및 끊어짐이 발생하게 되어 폴리실란이 광반응에 의한 전자재료 광감전도체 또는 반응개시제로서 활용이 기대되며 비선형광학성질 등의 목적으로 많은 연구가 수행되고 있다.<sup>5-7</sup> 또한 폴리실란은 세라믹 전구체로서의 활용이 가능하여 최근에는 올리고실란의 고분자화를 통한 폴리실란의 형성과 이를 이용한 태양전지용 박막 규소

또는 무정형 규소 (*a*-Si) 또는 차세대 반도체용 박막 트랜지스터의 원료용 다결정성 규소 (*p*-Si)로 이용하고자 하는 많은 연구가 수행되고 있으며,<sup>6</sup> 또한 탄소 등 잔류물을 주지 않는 사이클로펜타실란 ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ), 사이클로헥사실란( $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ )등과 같은 고리형 실란 화합물 또는 삼각기둥 구조의 헥사실라프리스메인 ( $\text{Si}_6\text{H}_6$ )와 같은 화합물을 이용하여 열분해를 통한 *a*-Si 또는 *p*-Si의 선구물질로 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>8-10</sup> 하지만 많은 실란화합물들이 *a*-Si 또는 *p*-Si의 선구물질로 좋은 특성과 가능성을 가지고 있다고 하지만 이러한 화합물들의 합성에는 많은 어려움과 제한이 있다.

<sup>★</sup> Corresponding author

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

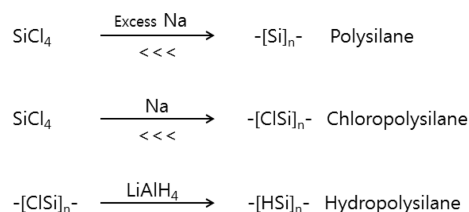
E-mail : gyuhlee@gmail.com

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. 탈염소축합반응에 의한 규소-규소 결합의 형성은 유기염화실란의 규소-염소 결합으로부터 이루어지는데 디염화실란( $R_2SiCl_2$ ) 경우에는 선형 또는 고리형 구조의 폴리실란 형성이 가능하지만 트리염화실란( $RSiCl_3$ ) 경우에는 3차원 네트워크 구조의 규소-규소 결합이 형성되어 고체 생성물이 얻어진다. 또한 사염화실란( $SiCl_4$ )은 유기 치환기가 전혀 포함되어 있지 않고 분자 당 4 개의 반응성(규소-염소 결합수)을 가짐으로서 탈염소축합 반응의 생성물이 당연히 고체일 것이라고 예상되어 왔다. 하지만 사염화실란은 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 이로부터 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.

강한 세기의 초음파는 특히 금속이 반응에 참여하는 불균일계 화학반응에 대해 반응효과가 큰 것으로 알려져 있고 근래에 폴리실란의 새로운 합성방법으로 초음파를 이용한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>11</sup>

아래 반응(Scheme 1)에서와 같이, 하이드로폴리실란을 합성하는 과정에서 초음파반응 방법을 이용하고 사염화실란을 출발물질로 사용하여 과량의 나트륨과 반응시켜 폴리실란을 합성하는 과정과 적절한 양의 나트륨을 사용하여 부분적으로 염소기를 가지고 있는 폴리염화실란(chloropolysilane)을 합성하고 이를 다시  $LiAlH_4$ 와 반응시켜 하이드로폴리실란(hydropolysilane)을 합성하는 과정을 이미 보고한 바 있는데 불안정하였지만 가용성이며 반투명 반고체인 생성물(Fig. 1)을 얻고 이를 열분해하여 무정형 규소의 형성을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 이 결과와 비교할 수 있는 폴리실란의 형성과 응용을 조사하였다.

이와 같이 얻어진 폴리실리콘은 열분해 실험을 통해 태양전지용 박막 규소나 차세대 반도체용 박막트랜지스터의 선구물질로 사용 가능한 물질인 무정형 또는 다결정성 규소로 전환시킬 수 있음을 확인하고자 하였다.



Scheme 1. Syntheses of polysilanes.

## 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 Chemical사와 동양화학 등의 제품을 사용하였고 반응 출발물질인 사염화실란은 미국 Gelest사의 제품을 증류하여 사용하였다. 반응 용매로 사용한 톨루엔, THF, *n*-헥산 등은 사용하기 전 나트륨 하에서 증류 건조시켰으며, 반응 유리 기구들은 불꽃으로 건조하였고 모든 실험은 질소 대기 하에서 수행하였다.

합성에 쓰인 초음파 발생장치인 Sonifier는 Branson Co.의 Model 450 (Ultrasonic energy 20 KHz, Max. power 400Watt; 1/2" Flat horn tip)을 사용하였고, 모든 반응물의 첨가는 건아 기전(주)의 Syringe Pump, Hamilton gas tight syringe와 Teflon needle (30 cm)을 사용하였다. TGA (Scinco사의 모델 TGA S-1000), SEM (SEC사의 mini-SEM SNE 4500M), XRD (Bruker AXS사의 D8 ADVANCE, 충남대학교 공동실습실험관) 등을 사용하여 조사하였다.

### 2.2. 폴리실란의 합성과 물성 조사

초음파 반응 장치를 사용하여 출발물질 사염화실란을 과량의 나트륨과 반응시켜 폴리실란을 합성하는 과정은 다음과 같다. 이미 보고된 바와 같이 초음파 반응 장치와 응축기가 장착된 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크를 질소 대기 하로 유지하면서 불꽃 건조한 후 나트륨 10.0 g (0.435 mol)을 넣고 증류 건조한 톨루엔 50 mL를 넣은 다음 초음파 장치를 이용하여 분산시켰다.

사염화실란의 끓는 점 57.6 °C를 고려하여 나트륨 분산 용액을 톨루엔의 끓는 온도에서 일정 온도 이하



Fig. 1. Unstable semisolid of hydropolysilane.



Fig. 2. Black powder of polysilane.

로 냉각시킨 후 사염화실란( $\text{SiCl}_4$ ) 16.7 g (0.098 mol)을 Gas-Tight Syringe와 Syringe pump를 이용하여 약 30분에 걸쳐 넣어 주고 첨가 후 약 한 시간 동안 초음파 반응을 더 진행시켰다. 초음파 발생 장치의 과열을 피하기 위해 초음파 반응이 끝난 후 1 시간 동안은 전기 맨틀을 사용하여 가열하면서 제어 주었다. 초음파 반응장치 가동과 전기 맨틀 가열을 각각 1 시간씩 모두 3 회 시켜 준 후 남은 과량의 나트륨을 *i*-프로필알코올, 에탄올과 증류수로 처리하고 생성된 고체를 거르고 세척한 후 건조시켜 검은 색의 고체 섬유 및 분말 1.02 g (0.036 mol, 수득률 36.7%)을 얻었으며, 회수된 고체 시료는 SEM 이미지를 확인하고, TGA로 열적 성질을 조사하고 열분해 잔류물을 XRD로 고체 물성을 조사하였다.

Vol. 25, No. 6, 2012

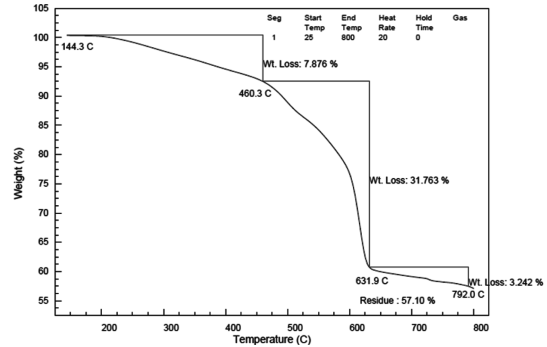


Fig. 3. TGA of polysilane under  $\text{N}_2$  gas.

### 3. 결과 및 고찰

사염화실란의 Wurtz 탈염소축합반응에 의한 규소-규소 결합의 형성은 규소-규소 결합의 무기적 특성과 사염화실란 한 분자에서 4 개의 반응 가능한 규소-염소 결합의 수로 인해 필연적으로 3차원 네트워크 구조의 불용성 고체 형성이 예측되었다. 하지만 이미 보고한 바와 같이 사염화실란을 적정량의 나트륨과 함께 초음파 반응으로 진행시켜 폴리염화실란과 반고체 상태의 하이드로폴리실란을 얻을 수 있었다(Fig. 1). 비록 하이드로폴리실란은 불안정해서 불활성대기 하에서도 점점 불용성 고체를 형성하지만 이를 열분해하여 무정형 규소 (*a*-Si) 또는 다결정성 규소 (*p*-Si)를 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

이와 같은 이전의 결과를 가지고 사염화실란과 과량의 나트륨을 사용한 초음파 반응으로 직접 폴리실란 합성의 가능성을 조사하고 얻어지는 시료에 대해 열적 성질을 조사하였다. 사염화실란의 탈염소축합반응의 결과 얻은 검은 색의 불용성 고체 분말은 수득률이 20.40% 정도였는데 낮은 수득률의 첫 번째 이유는 비록 불활성 기체 분위기의 닫힌 장치에서 반응을 수행하였지만 긴 반응 시간과 사염화실란의 낮은 끓는 점(57.6 °C) 그리고 반응물의 첨가 전 나트륨 분산의 유지를 위해 비교적 높은 상태로 유지해야 하는 반응온도로 인한 증발 손실이 있었을 것으로 생각되었다.

검은 색의 고체 분말을 SEM으로 조사하였을 때 Fig. 4(a)처럼 섬유상으로 보이는 부분도 있고, Fig. 4(b)처럼 둥근 표면의 불규칙적 모양을 가지는 것을 볼 때 용액 안에서의 고체 생성물 형성에 따른 결과라고 여겨졌다. 이러한 검은 색의 고체 분말을 질소 대기 하에서 TGA로 열적 성질을 조사하였을 때 약

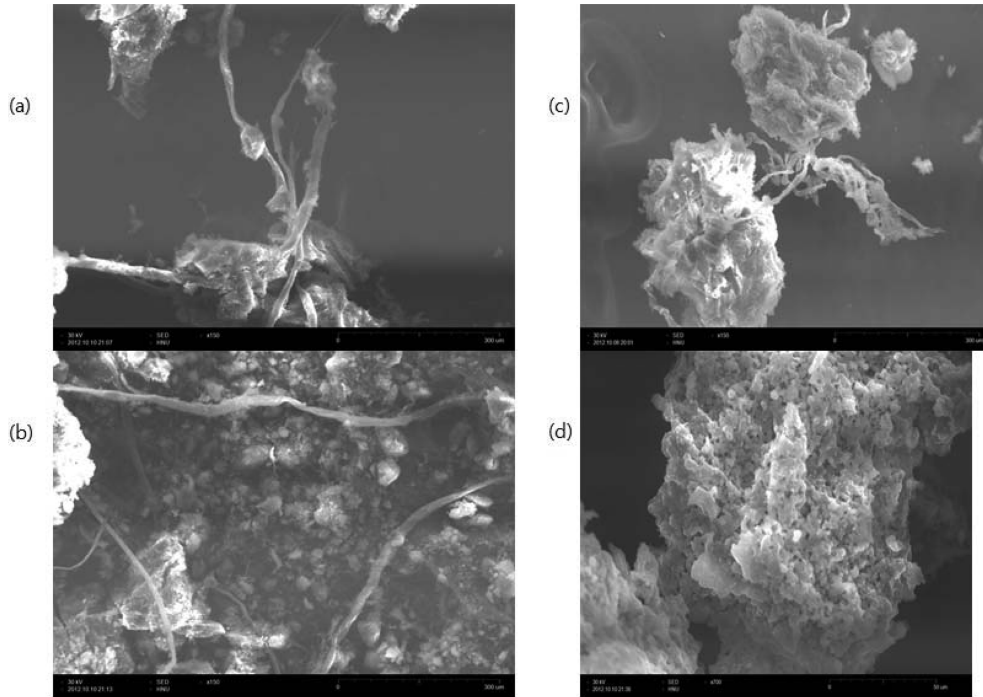


Fig. 4. SEM images of polysilane black powder, (a) (b) before TGA, (c) (d) TGA residues.

200 °C에서 시작되어 420 °C까지의 느린 열 중량 감소와 이후 630 °C까지 약 32%의 빠른 감소는 생성물 입자 사이의 약한 응집력의 영향인 것으로 여겨졌으며 그 이후 열 중량 감소는 안정되어 약 800 °C까지의 총 잔류물 비율은 약 57%이었는데 앞서도 언급한 것처럼 용액 중에서의 고체 생성물 형성이 그 이유일 것으로 생각되었다.

TGA 열분해 잔류물의 SEM 이미지를 Fig. 4(c, d)에 정리하였는데 열처리 전과 비슷하게 섬유상의 구조와 둥글고 불규칙적인 표면에 많은 작은 빈 공간들이 있는 다공성 물질처럼 보이는 것을 확인할 수 있었다. 역시 응집력이 약한 부분이 떨어져 나간 부분이라고 추정할 수 있었다. TGA 잔류물의 XRD 분석 결과는 거의 무정형으로 나타났으며 약  $2\theta=28^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ 에서 아주 약한 피크가 인식되어 소량의 다결정성 규소 (*p*-Si)가 존재하는 것으로 생각되었고 아마도 800 °C까지의 열처리로는 결정성을 갖도록 하는 소결 (sintering) 과정이 진행하기 어려운 것으로 생각되었다. 이전의 연구에서 하이드로폴리실란(HPS)를 열분해 장치에서 700 °C까지 처리하였을 때에도 고체 잔류물이 박막과 같은 상태로 유리판에 40% 정도만이 남아 있었고 또한 *p*-Si 결정성이 관찰되지 않은 것과 유사한

결과임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

사염화실란을 원료물질로 사용하고 초음파 반응 방법을 이용한 Wurtz 탈염소 축합반응으로 과량의 알칼리 금속과 반응시켜 폴리실란 검은 색 고체 분말을 생성하고 그 물성 등을 SEM으로부터 섬유 상 및 불규칙적 둥근 표면의 구조임을 알았고 TGA로부터 분말 입자들이 약하게 응집되어 있을 것이라는 결과를 얻었으며 열처리한 잔류물의 XRD로부터 대부분 무정형의 규소임을 확인 할 수 있었다. 또한 이전 하이드로폴리실란의 열분해 결과와 유사한 결과를 확인할 수 있었는데 이 두 물질 모두 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 2011년도 한남대학교 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. S.-A. Ahn, S.-H. Lee, Y. S. Song and G.-H. Lee, *Anal. Sci. Tech.* **24**, 105 (2011).
2. E.-O. Yang, J.-K. Lee, S.-H. Lee, Y. S. Song and G.-H. Lee, *Anal. Sci. Tech.* **19**, 504 (2006).
3. H. K. Kim and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3321 (1988).
4. K. Matyjaszewski, D. Greszta, S. H. Jeffrey and H. K. Kim, *Macromolecules*, **28**, 59. (1995).
5. R. Kani, Y. Nakano, H. Yoshida, S. Mikoshiba and S. Hayase, *J. Polymer Sci.: Part A. Polym. Chem.*, **35**, 2355 (1997).
6. R. D. Miller, D. Thomson, R. Sooriyakumaran and G. N. Fickes, *J. Polym. Sci.; Part A, Polym. Chem.*, **29**, 813 (1991).
7. M. Suzanne, W. Bushnell, J. M. Michael and H. S. John, *Polymer*, **37**, 2067 (1996).
8. T. Shimoda, S. Miyashita, S. Seki, M. Furusawa, I. Yudasaka, Y. Takeuchi and Y. Matsuki, *U. S. Patent* 6541354 B1 (2003).
9. T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, M. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka and Y. Takeuchi, *Nature*, **440**, 783 (2006).
10. H. Shiho and H. Kato, *U. S. Patent* 0185712 A1 (2006).
11. S. H. Jang, C. K. Park, Y. S. Song and G.-H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 443 (1996).