

Perchlorocyclopentasilane에 대한 합성방법의 개발과 그의 광학적 특성 조사

한정민†

Development of Synthetic Route for Perchlorocyclopentasilane and Its Optical Characterization

Joungmin Han†

Abstract

Perchlorosilanes are useful precursors for the synthesis of hydrosilanes for the fabrication of electronic devices such as silicon thin-film transistors and silicon nanoparticles. For this solution process, requirements of precursors applicable to solution process are relatively low volatile and soluble in common organic solvents. In this work, the decaphenylcyclopentasilane has been obtained from the reaction of the lithium wire and dichlorodiphenylsilane. The reaction of decaphenylcyclopentasilane with lewis acid catalyst, HCl/AlCl₃, gives the perchlorocyclopentasilane. Decaphenylcyclopentasilane exhibits an unusual optical property. Its optical property was characterized by UV-vis and fluorescence spectroscopy. Absorption wavelength maxima for the decaphenylcyclopentasilane was 272 nm. Decaphenylcyclopentasilane displayed an emission band at 741 nm with excitation wavelength of 272 nm.

Key words : Perchlorosilane, Si-Si coupling, Aluminum chloride

1. 서 론

포화할로고리실리콘은 기판 위에 진공증착 등의 방법으로 박막을 형성시켜 만들어진 박막트랜지스터(TFT, thin film transistor), 전계효과 트랜지스터(FET, field effect transistor), 단결정 전기장 효과 트랜지스터(MOSFET, metal-oxide semiconductor field effect transistor), optical waveguide, silicon nanoparticles 등의 응용분야에 매우 유용한 소재이다.^[1]

지금까지의 TFT는 절연 게이트형의 전기장효과 트랜지스터가 대부분이었다. 반도체 막의 재료로는 저온에서 형성되는 CdSe나 Te 혹은 ZnO 와 같은 산화금속 등을 사용하였다.^[2,3] 그러나 이들은 고온이나 진공 상태에서의 불안정성 때문에 실용화되지는 못하였으며, 1970년 대 말 수소화 비결정성 실리콘과 다결정 실리콘을 이용한 TFT가 발표되면서 연구가 활발하게 진행

되었다. 특히, 수소화 실란 (hydrosilane)은 얇은 필름 실리콘 트랜지스터 (siliconthin-film transistor)와 같은 전자 장치들을 제작하는데 있어서 전구체 (precursor)로써 매우 유용하게 사용되고 있다.^[4-8] 실란 단량체 (silane monomer)는 다양한 전자 산업에서 매우 좋은 전구체로 이용되고 있지만, 고분자를 위한 열적 증착 과정에서 높은 온도와 진공 상태로 인해 많은 어려움을 겪고 있다. 최근에 진공 상태의 조건이 필요 없이 제작이 가능한 spin coating, inkjet printing과 같은 대체 용액 공정 (solution process)에 많은 관심을 가지게 되었다. 이러한 용액 공정을 위해서는 공통적인 유기 용매에 용해되기 쉬워야하며, 상대적으로 낮은 휘발성을 갖추어야한다.

본 연구에서 합성된 수소화된 실리콘 화합물인 cyclopentasilane은 다양한 유기 용매에 용해성이 뛰어나고, 용액 층 (liquid phase)으로써의 분리 분자로서의 역할을 수행할 수 있어 전구체 (precursor)로써 액정디스플레이, 레이저프린터 헤드 등의 주변 소자, 그리고 스캐너 등에 매우 유용하게 응용될 수 있을 것이다.

한국화학연구원 (Biorefinery Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Jang-dong, Daejeon, 100)

†Corresponding author: eglantier@nate.com

(Received : November 16, 2009, Accepted : November 24, 2009)

2. 실험

2.1. 일반

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 이용하여 수행하였으며, 화합물을 합성하기 위해 아르곤 (Ar) 기체 상태에서 수행하였다. 합성하기 위해 dichlorodiphenylsilane (ACS reagent, Aldrich Chemicals) 과 lithium wire (ACS reagent, Aldrich Chemicals)를 이용하였다. 용매로 사용될 tetrahydrofuran (THF), benzene, hexane은 아르곤 분위기에서 수분을 제거하기 위해 sodium과 benzophenone과 함께 24시간 이상 환류교반 시킨 후 무수의 상태로 사용하였다. 합성물질의 광학 측정을 위해 사용되는 용매는 THF (HPLC grade, Fisher)를 정제없이 사용하였다. 합성물질의 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimadzu)를 이용하여 얻었다. 그리고 합성물질의 구조 분석은 Bruker AC-200 MHz NMR spectrometer (¹H-NMR, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 완전히 제거 시킨 후 사용하였다.

2.2. Decaphenylcyclasilane의 합성

250 mL 가지달린 Schlenk 플라스크에 THF 60 mL를 첨가한 후, 아르곤 상태에서 dichlorodiphenylsilane (38 mL, 0.18 mol)을 첨가 하여 희석하였다. 아르곤 상태에서 30분정도 교반한 후, lithium wire (1.4391 g, 0.36 mol)을 hexane을 이용하여 오일을 제거 하고 잘게 자르면서 첨가하였다. 잘게 자른 lithium wire를 첨가한 후, 12 시간 동안 교반하여 주었다. 반응이 종결된 후, fritted filter를 이용하여 감압 여과한 후, 여과하여 얻은 용액을 감압 증발하여 얻었다. 그리고 hexane을 이용하여 세척하게 되면 흰색고체의 decaphenylcyclasilane을 얻을 수 있다. (yield = 40%); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (TMS, ppm): 7.46-7.20 (m, 50H)

2.3. Decachlorocyclasilane의 합성

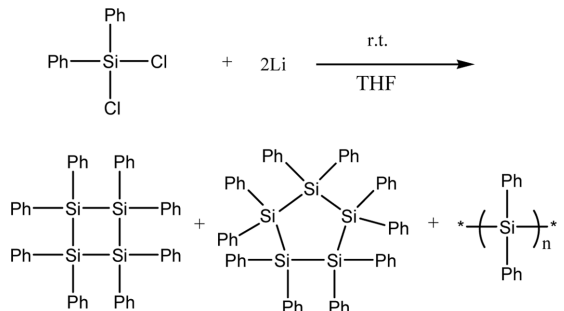
250 mL 가지달린 Schlenk 플라스크에 decaphenylcyclasilane을 benzene 120 mL에 완전히 용해하였다. 용해가 끝나면 AlCl₃ 0.1 g을 첨가 하고 아르곤 상태로 완전히 치환한 후, 2구 플라스크에 NaCl을 넣고 H₂SO₄를 천천히 첨가하여 주면 HCl 가스가 발생하는데 이 가스를 decaphenylcyclasilane이 완전히 용해된 플라스크에 불어 넣어주었다. 이렇게 12시간 교반하여 준다. 반응이 종결된 후, fritted filter를 이용하

여 감압 여과하여 AlCl₃를 완전히 제거 하고 감압 증발하여 주면 암갈색고체의 decachlorocyclasilane을 얻을 수 있었다.

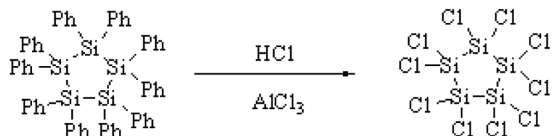
3. 결과 및 고찰

도식 1에 나타낸바와 같이, dichlorodiphenylsilane과 lithium 금속을 반응시켜 Wurtz coupling 반응을 통하여 Cl을 제거하고 Si-Si 결합을 형성하는 decaphenylcyclasilane을 합성할 수 있다.

Decaphenylcyclasilane을 합성하기 위한 화학반응식은 도식 1에 나타내었다. Dichlorodiphenylsilane의 환원 반응물은 사각고리실란 (octaphenylcyclotetrasilane), 오각고리실란 (decaphenylcyclopentasilane), 및 선형 고분자실란 (linear perphenylpolysilane)이 생성물로 얻어지며 생성물의 약 50%는 선형 고분자실란이다. 선형 고분자 실란은 일반적으로 유기용매에 녹지 않기 때문에 hexane으로 녹는 부분을 추출하면 사각고리실란과 오각고리실란의 혼합물을 얻을 수 있으며, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 decaphenylcyclopentasilane을 분리하였다. 합성된 decaphenylcyclopentasilane의 수득율은 40%로 나타났다. 합성된 decaphenylcyclopentasilane은 ¹H-NMR spectroscopy를 통하여 7.46-7.20 ppm에서 발견되는 phenyl기를 통하여 확인하였다. 작용기인 phenyl 그룹을 chloro그룹으로 치환하기 위하여 HCl를



도식 1. Decaphenylcyclopentasilane의 합성.
Scheme 1. Synthetic route for decaphenylcyclopentasilane.

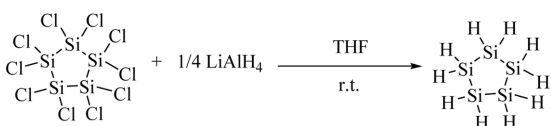


도식 2. Decachlorocyclopentasilane의 합성.
Scheme 2. Synthetic route for decachlorocyclopentasilane.

기체를 사용하였고 이때 강한 Lewis acid 촉매인 $AlCl_3$ 를 이용하여 실험을 수행하였다.⁹ 이때 나타나는 화학반응식은 도식 2에 나타내었다.

Decachlorocyclopentasilane의 합성을 확인하기 위하여 ^1H-NMR spectroscopy로 30분 간격으로 실시간 모니터링하였으며, decaphenylcyclopentasilane에서 확인할 수 있었던 7.46-7.20 ppm phenyl 그룹의 피크들이 완전히 사라질 때 까지 반응을 시켰다. 반응이 종결된 후, decaphenylcyclopentasilane은 공기 중에 매우 민감하므로 항상 알곤 상태에서 보관을 하여야 한다. 그리고 현재 $LiAlH_4$ 를 이용하여 chloro그룹의 작용기를 hydride 그룹의 작용기로 변환 시킨 5각 고리의 decahydrocyclopentasilane을 합성하였다. 이 화학 반응식을 도식 3에 나타내었다. 이렇게 hydride로 치환된 decahydrocyclopentasilane은 향후 박막 특성 및 실리콘 나노입자에 응용이 가능 할 것이라 사료된다.

합성된 decachlorocyclopentasilane의 경우, 공기에 민감한 관계로 광학적 특성의 조사는 조사하지 못하였



도식 3. Decahydrocyclopentasilane의 합성.
Scheme 2. Synthetic route for decahydrocyclopentasilane.

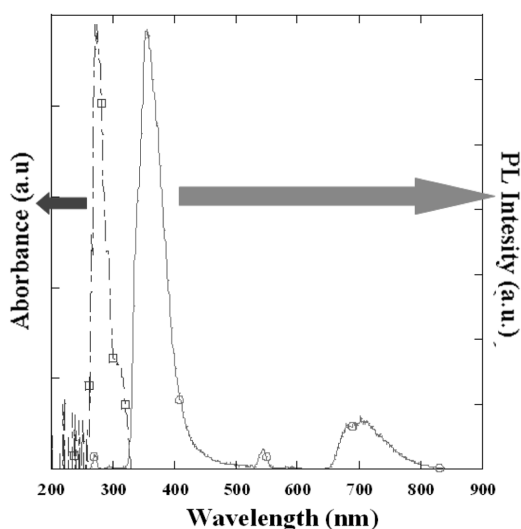


그림 1. Decaphenylcyclopentasilane의 형광 및 흡수 스펙트럼.
Fig. 1. Photoluminescence and absorption spectrum of decaphenylcyclopentasilane.

지만, decaphenylcyclopentasilane의 광학적 특성을 조사하여 보았다. 그림 1은 decaphenylcyclopentasilane의 UV-vis 전자흡수 스펙트럼과 photoluminescence 스펙트럼을 조사한 결과이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 청색 그래프는 UV-vis 전자흡수 스펙트럼으로 decaphenylcyclopentasilane은 272 nm에서 최대 흡수 파장을 갖는 결과를 얻었다. 적색 그래프는 decaphenylcyclopentasilane의 형광스펙트럼을 측정된 결과이다. Decaphenylcyclopentasilane 272 nm의 여기 파장을 입사하였을 경우 $\lambda_{max} = 360$ nm에서 발광파장을 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과는 일반적인 실란 고분자인 polymethylphenylsilane의 발광 파장과 일치하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 박막소재의 전구체 (precursor)로 응용이 가능한 decaphenylcyclopentasilane의 손쉬운 합성방법에 대하여 연구하였으며 이들의 광학적 특성을 조사하였다. Dichlorodiphenylsilane과 lithium 금속을 이용하여 실리콘 5각고리 화합물인 decaphenylcyclopentasilane을 합성하였으며, Lewis acid 촉매와 HCl 기체를 이용하여 decaphenylcyclopentasilane의 phenyl 그룹을 chloro 그룹으로 변환하는데 성공하였다. 또한 decaphenylcyclopentasilane은 272 nm에서 최대 흡수파장을 갖는 것을 확인 할 수 있었고 이를 여기 파장으로 하여 입사 하였을 때 최대 발광 파장은 360 nm에서 발광한다는 것을 알 수 있었다. 현재 이런 5각 고리 실리콘 화합물의 작용기를 다양하게 변환하여 센서 및 박막 특성을 알아보는 연구를 진행 중 이다.

참고문헌

- [1] S. Nishizaki, K. Ohdaira, and H. Matsumura, "Study on stability of amorphous silicon thin-film transistors prepared by catalytic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 47, p. 8700, 2008.
- [2] J. H. Jun, B. Park, K. Cho, and S. Kim, "Flexible TFTs based on solution-processed ZnO nanoparticles", *Nanotechnology* vol. 20, p. 505201, 2009.
- [3] S. T. Meyers, J. T. Anderson, C. M. Hung, J. Thompson, J. F. Wager, and D. A. Keszler, "Aqueous inorganic inks for low-temperature fabrication of ZnO TFTs", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 130, p. 17603, 2008.
- [4] D. Hrunski, W. Graehlert, H. Beese, T. Kilper, A. Gordijn, and W. Appenzeller, "Control of plasma

- process instabilities during thin silicon film deposition”, *Thin Solid Films* vol. 517 p. 4188, 2009.
- [5] J. Melskens, G. van Elzaker, Y. Li, and M. Zeman, “Analys,” of hydrogenated amorphous silicon thin films and solar cells by means of “Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy”, *Thin Solid Films* vol. 516 p. 6877, 2008.
- [6] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, and Y. Takeuchi, “Solution processed silicon films and transistors” *Nature* vol. 440, p. 783, 2006.
- [7] S.-B. Choi, B.-K. Kim, P. Boudjouk, and D. G. Grier, “Amine-promoted disproportionation and redistribution of trichlorosilane: formation of tetradecachlorocyclohexasilane dianion” *J. Am. Chem. Soc.* vol. 123, p. 8117, 2001.
- [8] B.-K. Shin, Y.-S. Kim, J.-H. Kwon, S.-W. Son, S.-H. Yoo, Y.-W. Lee, J.-H. Park, and S.-K. Joo, “Crystallization of amorphous-silicon by seed layer and its polycrystalline-silicon thin film transistors”, *Electron. Mater. Lett.* Vol. 4, p. 51, 2008.
- [9] E. Hengge and D. Kovar “Aminochlorodisilanes: precursors to multifunctionalized disilane derivatives” *J. Organomet. Chem.* vol 125, C12, 1997.