

Benzophenone과 알킬 그룹으로 Capping된 실리콘 나노입자의 안정성에 대한 산화 연구

장승현[†]

Investigation of Oxidation of Silicon Nanoparticles Capped with Butyl and Benzophenone against Its Stabilization

Seunghyun Jang[†]

Abstract

New synthetic route and characterization of alkyl-capped nanocrystalline silicon (R-n-Si) were achieved from the reaction of silicon tetrachloride with sodium/benzophenone ketal reducing agent followed by n-butyllithium. Surface of silicon nanoparticles was derivatized with butyl group. Effect of oxidation of silicon nanoparticle with benzophenone was investigated for their stabilization. Optical characteristics of silicon nanoparticles were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), and photoluminescence (PL) spectroscopy. Butyl-capped silicon nanoparticles exhibited an emission band at 410 nm with excitation wavelength of 360 nm. Average size of n-butyl-capped silicon nanoparticles was obtained by particle size analyzer (PSA) and transmission electron microscopy (TEM). Average size of n-butyl-capped Si nanoparticles was about 6.5 nm.

Key words : Oxidation, Benzophenone, Silicon Nanoparticles, Stabilization

1. 서 론

반도체 나노입자는 그들의 양자 가리움 효과 때문에 전자, 광, 다이오드레이저 센서와 같은 그들의 응용가 능한 분야에서 많은 관심을 받아 오고 있다.^[1] 이러한 독특한 특징은 규모가 큰 반도체 재료가 여기자의 반 경보다 작아지면 일어나는 양자 가리움효과에 기인한 다. 특히 cadmium selenide와 같은 II-VI반도체의 나노 입자는 광범위한 연구가 진행되고 있다.^[2] InP와 InAs 같은 III-V 나노입자의 좋은 질의 나노결정 또한 이미 합성되어졌다.^[3] 최근의 진전은 양자점 배열의 제조분 야,^[4] 광발광 다이오드^[5] 그리고 생체 분자의 탐지를 위한 형광 탐색기의 분야^[6]에서 비교적으로 양자점을 대량으로 합성하는 결과를 이루었다는 것이다.^[7] 이러 한 콜로이드 화학 기술은 높은 질의 나노크기의 양자

점을 합성하기 위해 사용되었지만 제한된 몇몇 종류만 이 이러한 방법으로 합성될 수 있다. 주로 파랑과 빨강 의 스펙트럼 영역대에서 발광하는 실리콘 나노결정의 형태는 효과적인 실리콘 발광체에 관련된 광전자 분야 에 응용을 할 수 있다.^[8]

실리콘 양자점의 합성은 여러 그룹에 의해 조사되어 왔다. 그러나 실리콘 나노구조에 대한 많은 관심에도 불구하고 실리콘 나노입자에 대한 합성방법의 몇 종류 만이 존재한다. 첫번째로 전기화학적으로 식각된 실리 콘 웨이퍼에 초음파 분산을 이용하여 실리콘 나노입자 의 콜로이드 액을 합성할 수 있다.^[9] silanes 의 기체상 이나 액체상의 분쇄법을 이용하여 실리콘 나노입자를 합성하는 몇몇 방법도 존재한다.^[10] -70°C의 toluene 용 매하에서 콜로이드 나트륨과 초음파를 이용하는 음향 화학적인 절차를 통하여 실리콘 나노입자를 생성하는 방법도 존재한다.^[11] 더 최근에는 실리콘 반도체 나노 입자의 효율적인 합성법을 위해 기존의 silicon halides 에 lithium naphthalenide를 환원제로 사용하는 방법 뿐 만 아니라 ethylene glycol하에서 Mg:M 또는 Na:M (M

Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, 1101 University Ave., Madison, WI 53706 (USA)

[†]Corresponding author: shjang@chem.wisc.edu
(Received : September 2, 2010, Revised : September 17, 2010, Accepted : September 27, 2010)

= Si,^[12] Ge,^[13] or Sn^[14])와 같은 Zintl salt에 SiCl₄를 첨가하는 방법도 존재한다.^[15]

본 연구에서는 새로운 용액 환원방법의 형태를 이용하여 실리콘 나노입자를 합성하고 실리콘 나노입자 표면의 산화에 대하여 benzophenone의 영향을 조사하고 그들의 광학적 특성 및 안정성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 일반

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. Sodium (Aldrich, 99%), benzophenone (Aldrich, 99%), silicon tetrachloride (SiCl₄, Aldrich, 99,999%), 그리고 n-butyllithium (Aldrich, 1.6 M in hexane)은 추가로 정제하지 않고 사용하였다. Ethylene glycol dimethyl ether (glyme)은 argon 기체 하에서 sodium-potassium (Na-K) alloy를 이용하여 정제한 것을 사용했다. Na-K alloy는 sodium과 potassium (Aldrich, 98%)을 hexane 용액 하에서 조각으로 만들어 혼합하여 새로이 준비했다. HPLC-grade water (Aldrich)와 HPLC-grade hexane (Aldrich)는 spectroscopy 용도로 사용하였다.

2.2. Sodium benzophenone의 합성

금속 sodium (523.9 mg, 22.8 mmol)은 glovebox 안에서 250 mL round bottomed Schlenk flask에 argon 기체 하에서 넣고 Schlenk line으로 옮긴다. 그 후에 벤조페논 (4.154 g, 22.8 mmol)은 argon 기체 하에서 넣는다. 증류한 glyme은 약 100 mL 취하여 주입하고, 하루동안 교반시켜준다. 교반이 진행될수록 나트륨 금속이 폴리머처럼 투명한 색에서 암청색으로 바뀐다.

2.3. Chloro-terminated 실리콘 나노입자의 합성

상온에서 교반 되고 있는 glyme 100 mL에 silicon tetrachloride 2.23 g (13 mmol)이 함유되어 있는 250 mL Schlenk flask에 60 mL의 sodium/benzophenone 용액을 cannular를 이용하여 빠르게 옮긴다. 섞어진 용액의 색은 투명한 색에서 점차 암갈색의 현탁액으로 변한다. 이 상태에서 약 2시간 더 교반시킨다. 약 10분 정도 교반을 중지하면 플라스크 아래쪽에는 암갈색의 고체가 침전이 되고 상부는 밝은 노란색 용액이 나타난다. 상층의 밝은 노란색 용액을 cannular로 다른 Schlenk flask에 옮긴 후 감압상태에서 액체를 증발시켜 제거한다.

2.4. Alkyl-terminated 실리콘 나노입자의 합성

반응 후 benzophenone이 남아 있는 실리콘 나노입자 고체를 250 mL round bottomed Schlenk flask에 argon 기체 하에서 넣고 증류된 glyme 100 mL를 추가한 다음 n-butyllithium 8.2 mL를 dropping funnel을 이용하여 떨어트린다. 이 혼합물을 하루정도 교반시킨다. 하루가 지나면 용매를 제거하고 hexane으로 추출한 다음 증류수로 헹궈준다. hexane을 감압 증류하여 제거하면 끈적이는 benzophenone과 butyl 그룹이 capping 그룹으로 붙어 있는 실리콘 나노입자가 함유된 갈색의 오일 500 mg을 얻을 수 있다.

2.5. 특성분석

실리콘 나노입자의 광학적 특성은 FT-IR (Nicolet 5700), UV-vis absorption (Shimadzu, UV-2401 spectrophotometer)와 photoluminescence spectroscopy (Perkin-Elmer, LS 55 luminescence spectrophotometer)으로 분석했다. Particle size analyzer (PSA, Microtrac, UPA-150)를 이용하여 n-butyl-capped 실리콘 나노입자의 크기를 측정했다. n-butyl-capped 실리콘 나노입자의 TEM 이미지는 Tecnai F20 transmission electron microscope를 이용하였다. TEM 샘플은 formvar/carbon-film Cu 그리드 (20 mesh, 3 mm)위에 dip-coating 하여 준비하였다. 평균 크기와 분포는 최소 100개의 입자로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

콜로이드 화학 기술은 제한된 몇몇 종만 가능한 방법을 통하여 나노크기의 영역에서 높은 질의II-VI 나노입자를 합성할 수 있었다. 비록 II-VI의 반도체의 크기와 모양을 제어하는데 상당한 진전이 있었지만 실리콘 나노입자의 합성법 개발이나 광전기 화학적 특성 및 물리적 특성에 대한 연구는 아직 많이 보고된 바가 없다. 금속 silicides를 이용하여 유기리간드로 표면에 보호막을 씌운 실리콘 나노입자의 합성에 전구체로 이용되고 있다. 또한 silicon tetrachloride를 이용하여 알킬 그룹으로 종결된 실리콘 나노입자의 합성법은 보고된 바 있다. 그러나 magnesium silicide는 어떠한 용매에도 녹지 않는 단점이 있으며, 이것으로 인하여 불균일한 부포를 갖는 반응으로 진행되어 나노입자의 크기와 형태의 통제가 불가능하다. 이런 단점을 극복하기 위해 최근에 silicon tetrachloride를 직접 환원하기 위한 환원제로서 sodium naphthalenide를 사용하여 실리콘 나노입자를 합성하는 방법이 개발 되고 있고 이를 이용

하면 실리콘 나노입자의 크기가 3에서 9 nm 반경을 갖는 다양한 비정질의 실리콘 나노입자를 합성할 수 있는 방법이 보고되었다. 카드뮴-셀레나이드 나노입자의 표면에 capping 소재로 tri-n-octylphosphineoxide (TOPO)를 사용하여 얻은 나노입자는 비극성 용매에서 용해될 수 있다. 여기서 capping agent로 사용된 TOPO는 나노입자를 일정한 크기로 형성하도록 통제하는 역할을 한다.

여기에서 우리는 실리콘 나노입자 결정의 대량합성을 상온 용액법을 통하여 합성하는데 성공하였으며, 실리콘 나노입자는 sodium/benzophenone 환원제를 이용하여 silicon tetrachloride를 환원시킴으로써 얻었다. 여기에서 benzophenone은 capping agent로 작용하여 입자의 뭉침을 방지하여 나노입자의 크기를 통제하는 역할을 한다. n-butyl 그룹은 실리콘 나노입자의 표면이 산화되는 것을 방지하는 역할을 하도록 설계되어 있으며 이런 기능을 갖는 실리콘 나노입자의 합성 절차는 그림 1에 도시하였다.

Silicon tetrachloride은 argon 기체 상태 하에서 1,2-dimethoxyethane (glyme) 용매와 sodium/ benzophenone 과 함께 반응을 시키면 sodium/ benzophenone이 silicon tetrachloride를 환원시켜 실리콘 나노입자를 형성할 수 있는 실리콘 핵을 만든다. 생성된 실리콘 핵은 1 nm 이하의 크기로서 그 표면에 chloride로 종결된 표면을 가지고 있고 또한 capping agent로 benzophenone이 감싸고 있는 구조를 하고 있다. 생성된 실리콘 핵을 계속해서 환원제와 반응하여 결정으로 성장하게 된다.

성장한 실리콘 나노입자는 그 표면이 chloride로 종결되어있기 때문에 산소 기체나 수분에 매우 민감하게 반응하여 산화 된다. 따라서 이와같은 산화반응을 방지

하기 위하여 Si-Cl을 n-butyl lithium과 반응을 시키면 실리콘 나노입자의 표면이 chloride 대신 butyl 그룹으로 치환된 실리콘 나노입자를 얻을 수 있다. butyl 그룹으로 coating 된 실리콘 나노입자는 용액에 남아있는 benzophenone과도 상호작용을 하여 benzophenone이 capping agent로 작용한다. 이는 benzophenone을 제거하기 위해 감압 하에서 오래 동안 승화를 시켜도 제거되지 않고 남아있음을 FT-IR로 확인하였으며 이는 benzophenone이 capping agent로 작용한다는 것을 증명한다. 얻어진 실리콘 나노입자는 TEM, high resolution TEM, 그리고 selected area electron diffraction (SAED)를 이용하여 실리콘 나노입자임을 확인하였다. 그림 2는 합성된 실리콘 나노입자의 TEM micrograph로 n-butyl 그룹으로 인해 서로 응집된 상태로 관찰된 것을 나타내는 사진이다. 실리콘 나노입자의 크기는 4 to 9 nm의 반경에 걸쳐있다. 나노입자는 불규칙한 상태로 나타났지만 대부분의 나노입자가 뭉치는 현상을 보여 주었지만 selected lattice fringes와 area electron diffraction에서 실리콘 단순 결정과 일치하는 분산 패턴을 확인하였다.

n-Butyl로 치환된 실리콘 나노입자는 PSA 측정에 의해 그 크기를 측정하였으며 n-butyl로 치환된 실리콘 나노입자의 크기는 약 6.5 nm 정도의 크기를 가지고 있었다. FT-IR spectroscopy는 실리콘 나노입자의 표면의 유기 그룹과 동일한 형태의 특징을 확인하기 위해 사용되었다. n-Butyl로 치환된 실리콘 나노입자의 FT-IR 스펙트럼에서 C-H의 특징적인 진동주파수를 볼 수 있었다. 알킬 C-H와 관련된 강한 피크들은 n-

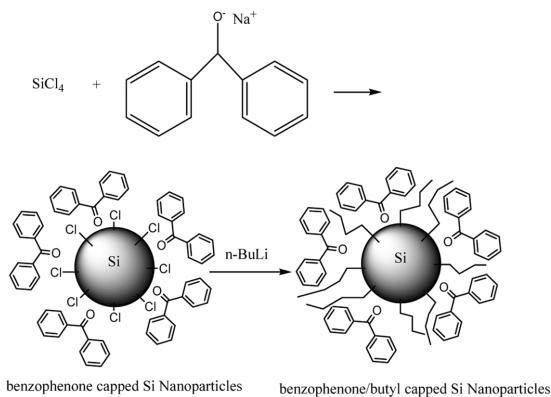


그림 1. 실리콘 나노입자의 합성 화학식.

Fig. 1. Chemical equation for the synthesis of silicon nanoparticles.

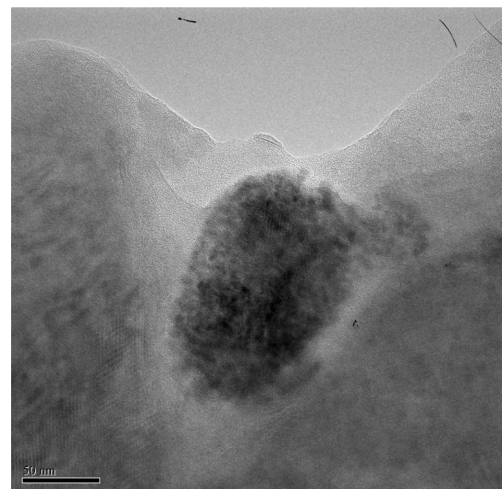


그림 2. 실리콘 나노입자의 투과전자현미경 사진.

Fig. 2. TEM Image of silicon nanoparticles.

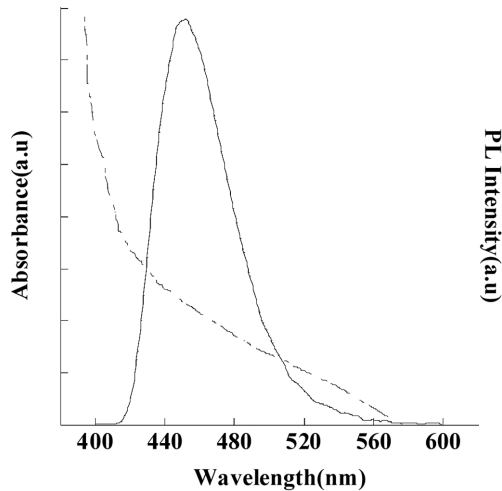


그림 3. 합성된 실리콘 나노입자의 UV-Vis 스펙트럼과 형광 스펙트럼.

Fig. 3. UV-Vis spectrum and fluorescence spectrum of silicon nanoparticle capped with butyl group.

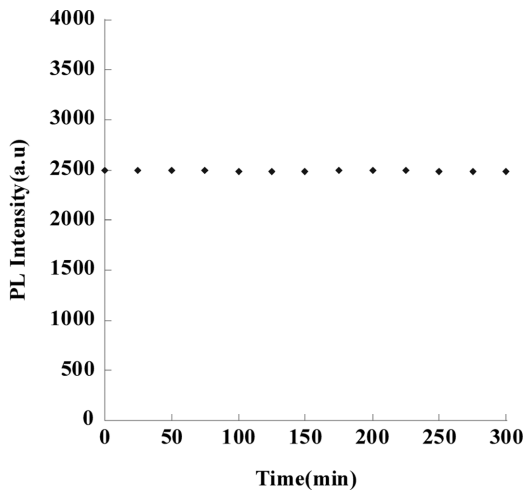


그림 4. 360 nm 광원 하에서 합성된 실리콘 나노입자의 형광세기의 변화.

Fig. 4. Change of fluorescence intensity of photoluminescent silicon nanoparticles capped with butyl group under the irradiation of 360 nm light source.

butyllithium으로 처리한 후에 2960, 2937, 2871, 1494, 그리고 1460 cm^{-1} 에서 볼 수 있었다. 확인된 진동모드는 기존에 이미 알려진 수치와 일치하였다.

그림 3은 실리콘 나노입자의 광학적 특징을 조사하기 위해 electron absorption과 photoluminescence 특성을 UV-Vis 및 fluorescence spectroscopy를 이용하여 조사한 결과를 나타내준 스펙트럼이다.

UV-Vis spectroscopy에서 n-Butyl 로 치환된 실리콘 나노입자의 전자 흡수파장은 560 nm의 파장까지 흡수하였다. Fluorescence spectroscopy에서 n-Butyl로 치환된 실리콘 나노입자의 발광은 상온에서 380 nm 파장을 여기파장으로 주었을 때 455 nm에서 발광하는 것을 관찰할 수 있었다. 발광 스펙트럼은 약 40 nm의 반치폭(FWHM)을 갖고 있음을 알 수 있었다.

실리콘 나노입자의 응용하는데 있어 가장 중요한 요인은 실리콘 나노입자의 표면이 photobleaching 및 산화에 대하여 안정성을 갖는 것이다. 이를 이루기 위해 실리콘 나노입자의 표면을 butyl 그룹으로 유도화 시킨 후 용액 상에서 benzophenone이 존재하여도 안정하다는 것을 증명하기 위해 광 노출에 따른 형광세기의 변화를 측정하였다. 기존에 실리콘 나노입자가 박막상에서 benzophenone과 함께 존재할 경우 공기 중에서 박막필름이 계속해서 산화하여 실리콘 나노입자의 결정의 크기가 감소한다는 결과는 보고된 바 있다. 실리콘 나노입자는 용액 상에서 n-butyl로 치환되었을 경우 그림 4에서 보여준 바와 같이 360 nm 파장의 광원에서 약 300분 동안 노출 시켰을 때 300분 후에도 발광 파장의 세기가 변하지 않고 안정하다는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

실리콘 나노입자는 sodium/benzophenone 환원제를 이용하여 silicon tetrachloride를 환원시킴으로서 얻었다. benzophenone은 capping agent로 n-butyl그룹은 실리콘 나노입자의 표면이 산화되는 것을 방지하는 역할을 하였다. 실리콘 나노입자는 그 표면이 chloride로 종결되어있어 n-butyl lithium과 반응을 시키면 실리콘 나노입자의 표면이 butyl 그룹으로 치환된 실리콘 나노입자를 얻었다. 실리콘 나노입자는 TEM을 이용하여 실리콘 나노입자임을 확인하였다. 입자 분석기(PSA)는 실리콘 나노입자의 크기는 4 to 9 nm의 반경에 걸쳐있다는 것을 알려 주었다. FT-IR spectroscopy로 실리콘 나노입자의 표면이 butyl 그룹으로 치환된 사실을 확인하였으며 UV-Vis spectroscopy에서 실리콘 나노입자의 전자 흡수파장이 560 nm이며 fluorescence spectroscopy에서 실리콘 나노입자가 455 nm에서 발광하는 것을 알 수 있었다. 실리콘 나노입자는 용액 상에서 n-butyl로 치환되었을 경우 360 nm 파장의 광원에서 약 300분 동안 노출 시켰을 때 300분 후에도 발광파장의 세기가 변하지 않고 안정하다는 것을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

이 연구가 진행되는 동안 많은 과학적 지식과 경험을 공유하고 지도해 주신 조선대학교 손홍래 교수님과 University of Wisconsin-Madison 화학과 Robert West 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots", *Science* Vol. 271, p. 933, 1996.
- [2] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 115, p. 8706, 1993.
- [3] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface", *J. Phys. Chem.* Vol. 98, p. 4109, 1994.
- [4] O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, B. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, and N. Peyghambarian, "Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP₂ quantum dots", *J. Phys. Chem.* Vol. 99, p. 7754, 1995.
- [5] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals", *Nature* Vol. 383, p. 802, 1996.
- [6] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin, "Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters", *Science* Vol. 273, p. 1690, 1996.
- [7] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature* Vol. 370, p. 354, 1994.
- [8] L. Brus, "Luminescence of Silicon Materials: Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon", *J. Phys. Chem.* Vol. 98, p. 3575, 1994.
- [9] J. L. Heinrich, C. L. Curtis, G. M. Credo, K. L. Kavanagh, and M. J. Sailor, "Luminescent Colloidal Silicon Suspensions from Porous Silicon", *Science* Vol. 255, p. 66, 1992.
- [10] K. A. Littau, P. J. Szajowski, A. J. Muller, A. R. Kortan, and L. E. Brus, "K. A. Littau, P. J. Szajowski, A. J. Muller, A. R. Kortan", *J. Phys. Chem.* Vol. 97, p. 1224, 1993.
- [11] C. S. Yang, R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, and G. R. Delgado, "Synthesis of Alkyl-Terminated Silicon Nanoclusters by a Solution Route", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, p. 5191, 1999.
- [12] B. R. Tayler, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee, and G. R. Delgado, "B. R. Tayler, S. M. Kauzlarich, H. W. H. Lee", *Chem. Mater.* Vol. 10, p. 22, 1998.
- [13] C. S. Yang, Q. Liu, S. M. Kauzlarich, and B. Phillips, "Synthesis and Characterization of Sn/R, Sn/Si-R, and n/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles", *Chem. Mater.* Vol. 12, p. 983, 2000.
- [14] J. R. Heath, "A Liquid-Solution-Phase Synthesis of Crystalline Silicon", *Science* Vol. 258, p. 1131, 1992.
- [15] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science* Vol. 271, p. 933, 1996.