

## 표면 알킬기를 갖는 실리콘 나노입자의 One-Pot 용액환원 합성

윤태균\* · 조미경\* · 선양국\*\* · 이정규\*<sup>†</sup>

\*동아대학교 화학공학과  
604-714 부산광역시 사하구 하단 2동 840번지  
\*\*한양대학교 에너지공학과  
133-791 서울특별시 성동구 행당동 17번지  
(2010년 12월 29일 접수, 2011년 2월 8일 채택)

## One-Pot Synthesis of Alkyl-Terminated Silicon Nanoparticles by Solution Reduction

Taegyun Yoon\*, Mikyung Cho\*, Yang-Kook Sun\*\* and Jung Kyoo Lee\*<sup>†</sup>

\*Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840 Hadan 2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea  
\*\*Department of Energy Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea  
(Received 29 December 2010; accepted 8 February 2011)

### 요 약

가시광 영역에서 강한 광루미네선스(photoluminescence, PL) 특성이 있는 실리콘 나노입자는, 생물학적 형광 이미징, RGB(red, green, blue) 디스플레이, 포토닉스, 광전소자 등의 응용소재로 개발될 수 있어 많은 연구가 수행되고 있다. 실리콘 나노입자의 광학적 및 물리화학적 특성을 이용한 실용적인 응용 및 개발을 위해서는 그 특성의 조절이 용이한 제조법 개발이 필수적이다. 본 연구에서는 Na(naphthalide)를 환원제로 사용한 용액환원법을 이용하여 한 단계로 입자 표면이 알킬기로 안정화된 평균 <10 nm 크기의 실리콘 나노입자를 합성할 수 있는 방안을 시도하였다. 이를 위하여 실리콘 전구체로 알킬기를 포함하고 있는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 단독 또는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물을 사용하여 Si-Cl 결합의 환원을 통한 입자의 형성과 동시에 반응물에 포함된 Octyl 기에 의한 표면 안정화를 한번에 달성할 수 있었다. 합성한 실리콘 입자의 TEM/EDS, FTIR 분석결과 입자의 크기는 <10 nm이며, 표면이 알킬기로 덮여있어 소수성 용제인 헥산에 쉽게 용해되었으며 입자표면은 소량의 산화된 Si-O-Si 그룹을 포함하고 있었다. UV-vis 및 PL 분석결과 표면 알킬기를 포함하는 실리콘 나노입자의 전형적인 광 특성을 보여 간단한 반응단계를 통하여 표면이 Octyl기로 덮인 실리콘 나노입자를 합성할 수 있음을 보였다. 본 연구에서 시도한 합성법을 응용할 경우, 향후 실리콘 나노입자의 표면에 다양한 기능기를 one-pot으로 도입할 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract** – Silicon nanoparticles have attracted a great deal of scientific interests due to its intense photoluminescence in the visible spectral region and its potential applications in biological fluorescence maker, RGB (red, green, blue) display, photonics and photovoltaics etc. Practical applications making use of optical and physicochemical properties of Si nanoparticles requires an efficient synthetic method which allows easy modulation of their size, size distribution as well as surface functionalities etc. In this study, a one-pot solution reduction scheme is attempted to prepare alkyl-terminated Si nanoparticles (<10 nm) with Si precursors, (Octyl)SiCl<sub>3</sub> or mixture of (Octyl)SiCl<sub>3</sub> and SiCl<sub>4</sub>, containing alkyl-groups using Na(naphthalide) as reducing agent. The surface capping of Si nanoparticles with octyl-groups as well as Si nanoparticle formation was achieved in one-pot reaction. The hexane soluble Si nanoparticles with octyl-termination were in the range of 2-10 nm by TEM and some oxide groups (Si-O-Si) was present on the surface by EDS/FTIR analyses. The optical properties of Si nanoparticles measured by UV-vis and PL evidenced that photoluminescent Si nanoparticles with alkyl-termination was successfully synthesized by solution reduction of alkyl-containing Si precursors in one-pot reaction.

Key words: Si Nanoparticles, Solution Reduction, Na(naphthalide), Photoluminescence, Tetrachlorosilane, Octyltrichlorosilane

### 1. 서 론

실리콘 나노입자의 강한 PL 특성이 최초로 알려진 후[1], 실리콘 나노입자의 다양한 응용에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 크기

가 매우 작은 양자점 크기의 실리콘 나노입자는 가시광 영역에서 입자크기에 따라 다른 물리화학적 특성 및 발광특성을 보여 photonics, photovoltaics, 바이오 형광마커 및 약물전달 등의 다양한 분야에 응용될 수 있다[2-4]. Belomoin 등[5]은 실리콘 웨이퍼의 전기화학적 식각법으로 2~5 nm의 실리콘 입자를 제조하여 365 nm 단일 UV 광원에 대하여 입자 크기에 따라서 파랑, 녹색, 노랑 및 빨간색 등의 확

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jklee88@dau.ac.kr

연히 다른 색의 발광현상을 관찰하고 생물학적 형광 이미징, RGB (red, green, blue) 디스플레이 및 플래시 메모리 등에 응용 가능성이 높은 것으로 발표하였다. 뿐만 아니라 실리콘 나노입자는 태양광 소자 표면에 코팅하여 광전 효율을 향상시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있으며[6], 지금까지 알려진 소재 중에서 리튬 저장용량이 가장 높아 리튬이차전지용 차세대 고 용량 음극소재로 개발하기 위하여 많은 연구가 수행되고 있다[7-9]. 실리콘 나노입자의 표면은 용액상에서 알려진 다양한 실리콘 화학을 대부분 그대로 응용할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 광학적 및 물리화학적 특성을 이용한 실용적인 응용 및 개발을 위해서는 안정성이 우수하고 용제에 대한 용해도/분산성 및 물리화학적 특성조절이 용이한 제조법 개발이 필수적이다.

지금까지 알려진 실리콘 나노입자의 제조법으로는 자일레인(silanes)의 가스 및 용액상의 열분해[10] 및 CO<sub>2</sub> 레이저 삭마법[11], 실리콘 웨이퍼의 전기화학적 식각법[5], 실리콘 할로젠 화합물의 Zintl 염과의 반응[12], 실리콘 할로젠 화합물의 용액상에서의 환원법[13] 및 전기화학적 환원법[14,15] 등이 있다. 이 중에서 용액 환원법은 알칼리 금속을 환원제로 사용하여 Si-Cl 결합을 환원시켜 저비용으로 실리콘 나노입자를 제조할 수 있는 효과적인 방법으로 평가되고 있다[13,15].

용액 환원법에 의한 실리콘 나노입자의 제조법은 1992년 Heath [16]에 의하여 최초로 알려졌으며, 이때 사용된 환원반응은 아래에 나타낸 식 (1)과 같다. 즉, 비극성 유기용매(톨루엔 및 헥산) 내의 고온(385 °C), 고압(>100 atm) 하에서 SiCl<sub>4</sub>와 RSiCl<sub>3</sub>(R=H 또는 octyl)의 혼합물을 금속 Na로 교반하면서 3~7일간 환원시켜 실리콘 단결정 입자를 제조하였다. 그러나 고온 및 고압의 반응조건이 필요하고 반응시간도 수일이 요구되는 등 합성조건이 까다로운 문제점이 있다.



그 이후, Baldwin 등[13]은 용액상에서 균질상으로 분산되는 Na(naphthalide)를 환원제로 사용하여 상온 및 상압 조건에서 SiCl<sub>4</sub>를 환원시켜 실리콘 입자를 형성하는 제조법을 소개하였다(Fig. 1). 비균질 Na 금속을 환원제로 사용한 초기 방법[16]에 비하여 균질상에서 Si-Cl의 환원이 비교적 쉽게 진행되며, 또한 입자크기도 5 nm 내외로 작으며 입자분포도 비교적 균일하게 형성된다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 SiCl<sub>4</sub>는 Na(naphthalide)에 의하여 거의 양론에 따라서 Cl이 환원되고 Si-Si 결합을 형성시키는 바, SiCl<sub>4</sub>와 Na(naphthalide)의 비, 환원 반응시간 및 환원 후의 표면 termination 효율에 따라서 입자 크기 및 입자 크기분포가 결정된다. 환원이 종료되면, 실리콘 입자의 표면은 Si-Cl 상태이므로 대기 또는 용액상에 표면산화를 방지하여 안정한 콜로이드를 얻기 위해서는 추가적인 *in-situ* capping 과정이 필요하다. 이를 위하여 MgBr-R(Grignard reagent), Li-R 또는 alcohol(HO-R)과 반응시켜 실리콘 입자 표면을 alkyl 또는 alkoxy 기로 안정화시키는 추가적인 후처리 과정이 요구된다. 표면 안정화 과정에서 염 또는 HCl이 부산되어 추가적인 정제과정이 복잡해지며,

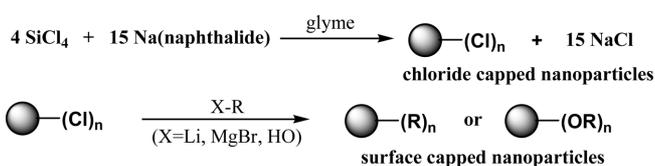


Fig. 1. Reduction scheme with sodium naphthalide followed by termination.

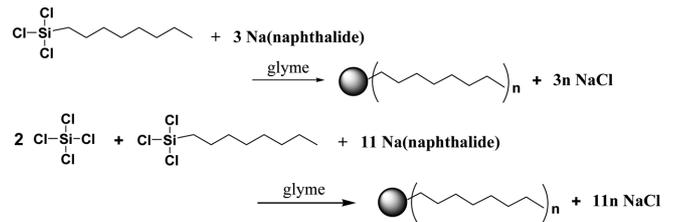


Fig. 2. One-pot reduction scheme with sodium naphthalide without termination step.

알코올과 반응시켜 표면을 alkoxy(Si-OR)로 capping시키면 알콕시 그룹이 산/알칼리 환경에서 쉽게 가수분해되어 입자의 응집을 유발할 수 있는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존에 알려진 용액환원법을 단순화하도록 알킬기를 포함하고 있는 실리콘 전구체를 이용하여 실리콘 입자의 형성과 안정성이 높은 알킬 그룹으로 실리콘 표면의 안정화를 동시에 달성하는 방안을 시도하였다(Fig. 2). 이를 위하여 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 또는 SiCl<sub>4</sub>와 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 혼합물을 실리콘 전구체로 사용하여 그 가능성을 시험한 결과, 표면이 octyl기로 안정화되어 소수성 용제(예: 헥산)에 쉽게 용해되는 <10 nm 크기의 실리콘 입자를 one-pot으로 제조할 수 있었다.

## 2. 실험

아르곤이 채워진 Glove Box 내에서 금속 나트륨과 나프탈렌을 무수 1,2-dimethoxyethane(Sigma-Aldrich, 99.5%, anhydrous)을 포함하고 있는 Shlenk 반응기에 넣고 12시간 교반하여 환원제인 Na(Naphthalide) 용액을 준비하였다. 실리콘 전구체인 Octyltrichlorosilane((Octyl)SiCl<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 97%) 단독 또는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 Tetrachlorosilane(SiCl<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99%)의 1:2(몰 비) 혼합물을 무수 1,2-dimethoxyethane에 첨가하여 교반하면서 용해시킨 후, 이 용액에 미리 준비한 진한 녹색의 Na(Naphthalide) 환원용액을 첨가하였다. 상세한 반응물의 조성을 Table 1에 정리하였다. 환원용액을

Table 1. Detail compositions for solution reduction synthesis of octyl-terminated Si nanoparticles

Chemicals	g	mmol	mL	Yield, % <sup>b)</sup>
1) (Octyl)SiCl <sub>3</sub>				
Na <sup>a)</sup>	0.46	20.17	-	
Naphthalene	2.33	18.17	-	82.6
1,2-Dimethoxyethane	-	-	50	
(Octyl)SiCl <sub>3</sub>	1.50	6.06	-	
1,2-Dimethoxyethane	-	-	180	
2) (Octyl)SiCl <sub>3</sub> + SiCl <sub>4</sub>				
Na <sup>a)</sup>	1.11	48.45	-	
Naphthalene	5.69	44.41	-	70.5
1,2-Dimethoxyethane	-	-	120	
(Octyl)SiCl <sub>3</sub>	1.00	4.04	-	
SiCl <sub>4</sub>	1.37	8.06	-	
1,2-Dimethoxyethane	-	-	120	

Reaction temperature/pressure = RT/1 atm.

<sup>a)</sup>Used slightly excess than stoichiometric amount over Naphthalene due to metal purity.

<sup>b)</sup>Yield, %=(isolated product weight)/(theoretical stoichiometric product weight)×100.

첨가하면 용액의 색이 진한 갈색으로 빠르게 변하여 실리콘 입자가 생성됨을 알 수 있다. 환원용액을 하루정도 추가 교반시킨 후 Shlenk 기술을 이용하여 약 80 °C 진공에서 용제와 나프탈렌을 제거하여 노란색의 잔여물을 얻었다. 여기에 hexan을 첨가하여 녹여낸 후, 분액 깔대기에서 0.5% HCl 수용액(100 mL × 3) 및 증류수(100 mL × 5)로 세척하여 불순물을 제거하였다. 이 과정에서 수용액 층은 무색이며 hexan층은 진한 노란색을 나타내었다. hexan층을 회수하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하고 PTFE(Poly(tetrafluoroethylene), 0.2 μm) 멤브레인으로 거른 후, 진공건조시켜 점성이 높은 옅은 갈색 젤 형태의 생성물을 얻었으며, 실리콘 나노입자의 표면이 *n*-옥틸 그룹으로 capping되어 hexan 등 소수성 용제에 쉽게 재 용해되었다. 합성실험을 통하여 얻어진 실리콘 나노입자의 수율은 환원반응의 양론(Fig. 2)에 기초한 이론적인 양과 실제로 얻어진 생성물의 무게의 비로 계산하였다.

얻어진 실리콘 나노입자의 크기 분포를 측정하기 위하여 hexan에 0.5 wt%로 용해시켜 Cu grid 위에 코팅하고 공기 중에서 건조시킨 후 HRTEM(High Resolution Transmission Electron Microscope)로 관찰하였으며, 입자의 화학 조성은 TEM에 장착된 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)로 확인하였다. FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy) 분석은 실리콘 나노입자의 hexan 분산용액을 NaCl 결정에 직접 코팅하여 수행하였으며 400-4,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 4 cm<sup>-1</sup> 분해 능으로 분석하였다. 합성한 실리콘 나노입자의 광학적 특성을 분석하기 위하여 hexan 분산용액을 준비하여 UV/vis 흡수 스펙트럼을 얻었으며 이때 순수한 hexan을 흡수 기준용액으로 사용하였다. 실리콘 나노입자의 hexan 분산용액을 담은 3 mm 광 길이를 갖는 quartz cuvettes을 이용하여 PL을 측정하였으며, 이때 여기 진동수는 360 nm 였다.

### 3. 결과 및 고찰

(Octyl)SiCl<sub>3</sub>를 실리콘 전구체로 사용하여 용액 환원실험을 통하여 얻어진 실리콘 입자의 크기 분포를 TEM으로 측정하여 그 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었는데 입자의 크기는 약 2~10 nm 범위로 분포하고 있다. 실리콘 전구체로 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub>를 1:2 몰 비로 사용한 경우 얻어진 실리콘 나노입자의 TEM 분석결과를 Fig. 3(b)에 나

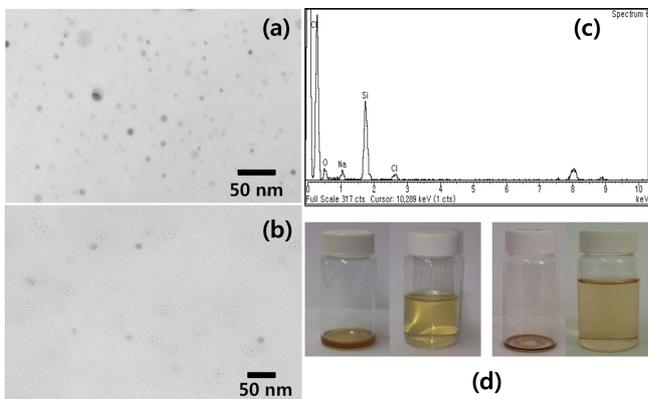


Fig. 3. HRTEM images of SiNPs obtained from reduction of (a) (Octyl)SiCl<sub>3</sub> and (b) mixture of (Octyl)SiCl<sub>3</sub> and SiCl<sub>4</sub>. (c) EDS spectrum of SiNPs from (Octyl)SiCl<sub>3</sub>, and (d) photographs of dried and *n*-hexane re-dissolved octyl-terminated SiNPs obtained from (left set) (Octyl)SiCl<sub>3</sub> and (right set) mixture of (Octyl)SiCl<sub>3</sub> and SiCl<sub>4</sub>, respectively.

타내었다. 입자크기는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>를 단독으로 사용한 경우에 비하여 큰 2~15 nm 범위인데, 이는 SiCl<sub>4</sub>는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>에 비하여 결정 핵 형성속도가 빠르기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 실리콘 나노입자의 크기를 작게 하면서 입자 크기 분포를 균일하게 형성시키기 위해서는 환원반응 시간, (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub>의 몰 비 및 환원제와 반응물의 몰 비 등의 최적화 과정이 필요한 것으로 판단된다. (Octyl)SiCl<sub>3</sub>를 사용하여 얻은 실리콘 나노입자의 EDS 분석결과(Fig. 3c), C, Si 및 O 원소가 관찰되었으며 그 외에 반응 부산물인 Na 및 Cl이 소량 관찰되었다. 그 중에서 Si와 O의 원소함량 비는 각각 70.2% 및 29.8%로 Si 나노입자가 성공적으로 형성되었음을 알 수 있다. 산소는 밀집된 입자의 표면에서 환원제와 반응이 힘든 위치에 존재하는 미 환원된 Si-C 그룹이 정제과정에서 물과 반응하여 입자 표면에서 Si-O-Si 결합을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 SiCl<sub>4</sub>에 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>을 소량 첨가하여 환원시킬 경우 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>가 동시에 환원됨으로써 형성된 실리콘 나노입자의 표면을 capping하는 역할을 함으로써 추가적인 처리과정 없이 한번에 알킬기로 표면이 안정화된 실리콘 나노입자가 생성될 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 나타낸 환원반응의 이론 양론과 hexan층으로 회수되어 얻어진 실리콘 나노입자의 질량으로부터 얻어진 수율은 70~83%로 비교적 높게 나타났다. 실리콘 나노입자의 표면이 Octyl기로 안정화되어 Fig. 3(d)의 사진에서 보듯이 소수성 용제인 hexan에 쉽게 용해되었다. 즉, 기존에 Baldwin 등[13]이 사용한 SiCl<sub>4</sub>를 전구체로 용액 환원시키면 성장한 실리콘 입자의 표면은 화학적으로 불안정한 Si-Cl 그룹으로 덮이게 되어 수분이 있는 분위기에서 쉽게 산화 및 축합과정을 거쳐 실리콘 입자의 응집을 유발한다. 따라서 이를 방지하기 위하여 추가적으로 표면 처리를 거치게 되는데, 주로 그리나이드 또는 리튬 화합물을 사용하여 Si-C 결합을 형성시켜 표면이 Si-alkyl로 안정화 되도록 한다[9,17]. 이러한 추가 안정화 반응을 거치게 되면 비용이 증가하고, 합성과정이 번거로울 뿐만 아니라 MgBrCl 또는 LiCl 등의 염이 부산되어 정제과정이 복잡해진다. 본 연구에서 알킬기를 포함하고 있는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 또는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub> 혼합물을 Si 전구체로 사용하여 한번에 표면이 Octyl기로 안정화된 실리콘 나노입자를 합성할 수 있음을 보여주었다.

얻어진 실리콘 나노입자의 표면 기능을 확인하기 위하여 FTIR 분석을 수행하여 Fig. 4에 나타내었다. (Octyl)SiCl<sub>3</sub>를 단독으로 사용하여 얻어진 실리콘 나노입자의 FTIR 분석결과(Fig. 4a), 진동수

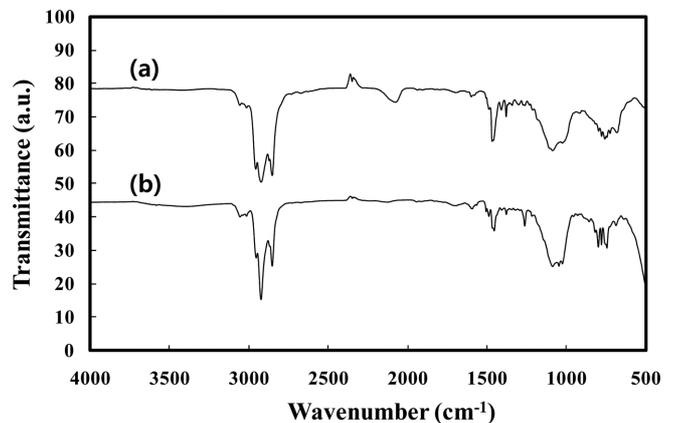


Fig. 4. FTIR spectra of octyl-terminated Si nanoparticles.

2,955  $\text{cm}^{-1}$ , 2,921  $\text{cm}^{-1}$  및 2,852  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 표면 Octyl 그룹의 C-CH<sub>3</sub> 대칭, C-CH<sub>2</sub> 및 C-CH<sub>3</sub> 비대칭 진동에 의한 강한 흡수 밴드가 관찰되었으며 또한 진동수 1,463  $\text{cm}^{-1}$  및 1,298  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 Si-CH<sub>2</sub>-의 vibrational scissoring 및 symmetric bending 흡수 밴드가 관찰되어 합성한 실리콘 나노입자의 표면이 Octyl 그룹으로 덮여 있음을 확인할 수 있다. 진동수 1,000~1,100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 입자표면의 O-Si-O 비대칭 stretch(s)에 의한 흡수 밴드가 관찰되어 EDS에서 확인된 바와 같이 표면에 산화물이 일부 존재함을 알 수 있다. 그러나 1,000~1,100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 O-Si-O 비대칭 stretch는 소량이 존재하여도 강한 흡수밴드를 나타내는데, 2,800~3,000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 알킬기와와 강도 비를 기준으로 동일한 반응물을 사용한 문헌의 전기 화학적 환원 결과[15]와 비교하여 표면의 산화가 상당히 적음을 알 수 있다. (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub> 혼합물을 Si 전구체로 사용하여 얻어진 실리콘 나노입자의 FTIR 분석결과(Fig. 4b)는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 단독으로 사용한 경우와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. Si 전구체에 관계없이 3,500~3,600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 히드록실 기(Si-OH) 흡수 밴드가 관찰되지 않아 표면의 산화물은 대부분 Si-O-Si 결합형태를 가지는 것으로 판단된다.

용액 환원법으로 얻어진 실리콘 나노입자의 광학적 특성을 조사하기 위하여 UV-vis 및 Photoluminescence(PL)을 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. (Octyl)SiCl<sub>3</sub>를 단독으로 사용하여 얻어진 실리콘 나노입자의 UV-vis 스펙트럼은 약 360 nm에서부터 흡수가 시작되어 blue 영역에서 연속적인 흡수가 일어났으며, 표면 알킬기를 갖는 유사 크기의 실리콘 나노입자의 스펙트럼과 유사한 결과를 보였다[15,18]. (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub> 혼합물을 Si 전구체로 사용하여 얻은 실리콘 나노입자의 UV-vis 스펙트럼에서는 280 nm에서 보다 강한 흡수 밴드가 관찰되었으며, 이 위치의 흡수 밴드는 표면이 SiO<sub>2</sub>로 산화된 실리콘 나노입자에서는 관찰되지 않는 것으로[21], 헥산으로 덮인 2 nm 크기의 실리콘 나노입자 또는 표면이 Si-H로 된 실리콘 나노입자의 헥산 분산 용액의 UV-vis 측정에서 주로 관찰된다[20,21]. 얻어진 실리콘 나노입자의 헥산 분산용액의 PL 측정결과를 Fig. 5에 함께 표시 하였는데, 어느 경우어나 600 nm 이상에서는 PL 방출이 관찰되지 않았으며 PL 스펙트럼은 입자의 크기가 작으면서, 표면 알킬기를 포함하는 실리콘 나노입자의 전형적인 광 특성을 보이고 있어[4,15,18-20], 실리콘 나노입자가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다. PL 스펙트럼은 상온에서 여기 진동수 360 nm에서 측정하였는데, 실리콘 전구체에 관계없이 두 시료 모두 최대 방출은 420 nm

에서 나타났다. PL 스펙트럼의 fwhm(full width at half maximum)을 비교하면 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 단독으로 사용한 경우에는 그 값이 73.0 nm 이나 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub> 혼합물을 사용한 경우에는 82.5 nm로 9.5 nm 크게 나타나 입자분포가 더 넓게 분포함을 알 수 있다.

본 연구를 통하여 알킬기를 포함하고 있는 실리콘 전구체를 사용함으로써 추가적인 입자 표면 안정화 단계 없이 용액환원법으로 한번에 표면이 알킬기로 치환된 실리콘 나노입자를 합성할 수 있음을 알 수 있다. 입자의 표면이 알킬기로 치환된 실리콘 나노입자는 소수성 용체에 쉽게 용해되므로 고체 분말입자에 비하여 장기간 보관에 대한 표면 내 산화 안정성이 높을 뿐만 아니라, 향후 용액상에서 고 분산 복합체 제조 및 표면 코팅 등의 공정이 훨씬 용이할 것으로 판단된다. 더불어 본 연구에서 사용한 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물 대신 다양한 기능기를 가지는 X-SiCl<sub>3</sub>(X=hydride, allyl, vinyl, phenyl, amine 등)를 단독 또는 SiCl<sub>4</sub>와 혼합물로 사용하면 다양한 표면 기능을 가지는 실리콘 나노입자의 합성이 가능할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 기존에 알려진 용액 환원법에 의한 다단계 실리콘 나노입자 합성과정을 알킬기를 포함하고 있는 실리콘 전구체를 사용하여 한 단계 반응으로 단순화시킬 수 있음을 보였다. 즉 실리콘 전구체로 (Octyl)SiCl<sub>3</sub> 단독 또는 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물을 사용하고 Na(Naphthalide)를 환원제로 사용하여 입자 표면이 알킬기로 치환된 실리콘 나노입자를 한 단계 반응으로 합성할 수 있음을 보였다. 얻어진 실리콘 나노입자는 표면이 Octyl기로 치환되어 소수성 용체인 헥산에 쉽게 용해되었으며, UV-vis 분석결과 280 nm에서 흡수가 관찰되고 PL 분석결과 최대 PL 방출이 진동수 420 nm에서 관찰되어 표면 알킬기를 포함하고 있는 매우 작은 크기(<10 nm)의 실리콘 나노입자의 전형적인 광 특성을 보임을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 (Octyl)SiCl<sub>3</sub>와 SiCl<sub>4</sub>의 혼합물 대신 다양한 기능기를 가지는 X-SiCl<sub>3</sub>(X=hydride, allyl, vinyl, phenyl, amine 등)를 단독 또는 SiCl<sub>4</sub>와 혼합물로 사용하면 다양한 표면 기능을 가지는 실리콘 나노입자를 합성할 수 있을 것으로 예상되는 바, 향후 다양한 응용을 위하여 실리콘 나노입자의 표면 기능화 연구를 수행하고자 한다.

#### 감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(2010-0009698).

#### 참고문헌

1. Canham, L. T., "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers," *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046(1990).
2. Li, Z. F., Swihart, M. T. and Rechenstein, E., "Luminescent Silicon Nanoparticles Capped by Conductive polyaniline Through The Self-assembly Method," *Langmuir*, **20**, 1963-1971(2004).
3. Veinot, J. G. C., "Synthesis, Surface Functionalization, and Properties of Freestanding Silicon Nanocrystals," *Chem. Commun.*, 4160-4168(2006).
4. Shiohara, A., Hanada, S., Prabakar, S., Fujioka, K., Lim, T. H.,

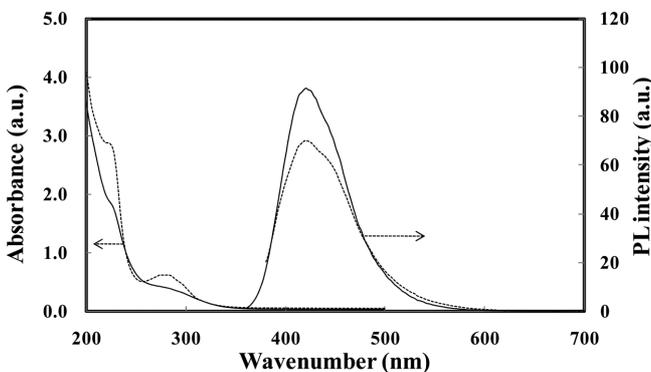


Fig. 5. UV-vis and PL spectra of octyl-terminated Si nanoparticles dissolved in n-hexane (solid line: (Octyl)SiCl<sub>3</sub>, dotted line: (Octyl)SiCl<sub>3</sub> + SiCl<sub>4</sub>).

- Yamamoto, K., Northcote, P. T. and Tilley, R. D., "Chemical Reactions on Surface Molecules Attached to Silicon Quantum Dots," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 248-253(2010).
5. Belomoin, G., Therrien, J., Smith, A., Rao, S., Twesten, R., Chaieb, S., Nayfeh, M. H., Wagner, L. and Mitas, L., "Observation of a Magic Discrete Family of Ultrabright Si Nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* **80**(5), 841-843(2002).
6. Stupca, M., Alsalhi, M., Saud, T. A., Almuhanha, A. and Nayfeh, M. H., "Enhancement of Polycrystalline silicon Solar Cells Using Ultrathin Films of Silicon Nanoparticle," *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063107(2007).
7. Lee, J. K., Kung, M. C., Trahey, L., Missaghi, M. N. and Kung, H. H., "Nanocomposites Derived from Phenol-functionalized Si Nanoparticles for High Performance Lithium Ion Battery Anodes," *Chem. Mater.*, **21**(1), 6-8(2009).
8. Kim, H., Seo, M., Park, M.-H. and Cho, J., "A Critical Size of Silicon Nano-anodes for Lithium Rechargeable batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2146-2149(2010).
9. Kwon, Y., Park, G.-S. and Cho, "Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-electroactive Surface-stabilized Silicon Quantum Dots," *J. Electrochim. Acta*, **52**, 4663-4668(2007).
10. Wiggers, H., Starke, R. and Roth, P., "Silicon Particle Formation by Pyrolysis of Silane in a Hot Wall Gasphase reactor," *Chem. Eng. Tech.*, **24**, 261-264(2001).
11. Li, X., He, Y., Talukdar, S. S. and Swihart, M. T., "Process for Preparing Macroscopic Quantities of Brightly photoluminescent Silicon Nanoparticles with Emission Spanning the Visible Spectrum," *Langmuir*, **19**, 8490-8496(2003).
12. Bley, R. A. and Kauzlarich, S. M., "High Yield Method for Preparing Silicon Nanocrystals with Chemically accessible Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12461-12462(1996).
13. Baldwin, R. K., Pettigrew, K. A., Ratai, E., Augustine, M. P. and Kauzlarich, S. M., "Solution Reduction synthesis of Surface Stabilized Silicon Nanoparticles," *Chem. Commun.*, 1822-1823(2002).
14. Aihara, S., Ishii, R., Fukuhara, M., Kamata, N., Terunuma, D., Hirano, Y., Saito, N., Aramata, M. and Kashimura, S., "Electroreductive Synthesis and Optical Characterization of Silicon Nanoparticles," *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 135-138(2001).
15. Choi, J., Wang, N. S. and Reipa, V., "Electrochemical Reduction Synthesis of Photoluminescent Silicon nanocrystals," *Langmuir*, **25**(12), 7097-7102(2009).
16. Heath, J. R., "A Liquid-solution-phase Synthesis of Crystalline Silicon," *Science*, **258**, 1131-1133(1992).
17. Yang, C.-S., Bley, R. A., Kauzlarich, S. M., Lee, H. W. H. and Delgado, G. R., "Synthesis of Alkylterminated Silicon Nanoclusters by a Solution Route," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5191-5195(1999).
18. Zou, J., Baldwin, R. K., Pettigrew, K. A. and Kauzlarich, S. M., "Solution Synthesis of Ultrastable luminescent Siloxane-coated Silicon Nanoparticles," *Nano Lett.*, **4**(7), 1181-1186(2004).
19. Pettigrew, K. A., Liu, Q., Philip, P. P. and Kauzlarich, S. M., "Solution Synthesis of Alkyl- and Alkyl/alkoxycapped Silicon Nanoparticles Via Oxidation of Mg<sub>2</sub>Si," *Chem. Mater.*, **15**, 4005-4011(2003).
20. Warner, J. H., Rubinsztein-Dunlop, H. and Tilley, R. D., "Water-soluble Photoluminescent Silicon Quantum Dots," *J. Phys. Chem.*, **109**, 19064-19067(2005).
21. Liu, Q. and Kauzlarich, S. M., "A New Synthetic Route for the Synthesis of Hydrogen Terminated Silicon nanoparticles," *Mater. Sci. Eng.*, **B96**, 72-75(2002).