creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264556
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2015년 2월

석사학위 논문

DBR 다공성 실리콘을 이용한 나프타 센서 개발과 Silole과 실리콘 양자점 사이의 형광 공명에 대한 연구

조선대학교 대학원

화 학 과

김 강 빈

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

DBR 다공성 실리콘을 이용한 나프타 센서 개발과 Silole과 실리콘 양자점 사이의 형광 공명에 대한 연구

Development of Naphtha Sensor Based on DBR Porous Silicon and Fluorescence Resonance Study between Silole and Silicon Quantum Dots

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

화 학 과

김 강 빈

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

DBR 다공성 실리콘을 이용한 나프타 센서 개발과 Silole과 실리콘 양자점 사이의 형광 공명에 대한 연구

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조선대학교 대학원

화 학 과

김 강 빈

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

김강빈의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 재 관 (인)

2014년 11월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS iv
LIST OF TABLES v
LIST OF SCHEMES vi
LIST OF FIGURES vii
ABSTRACT viii

Development of Naphtha Sensor Based on DBR Porous Silicon and Fluorescence Resonance Study between Silole and Silicon Quantum Dots

Chapter One. Development of Naphtha Sensor Based on DBR Porous Silicon

1. Introduction..... 2

2. Experimental Section..... 4

2.1. Materials & Instrument..... 4

2.1.1. Materials..... 4

2.1.2. Instrument..... 4

2.2. Experiments..... 5

2.2.1. Preparation of DBR porous silicon sample..... 5

2.2.2. Bench setup and detection of naphtha by vapor pressure under white light..... 6

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.2.3. Wavelength shifts of DBR porous silicon for naphtha vapor 7

2.2.4. Reproducibility as sensor under laser 7

3. Results and Discussion..... 8

3.1. Result of DBR porous silicon fabrication..... 8

3.1.1. Measurement of reflectivity spectra..... 8

3.1.2. Measurement of SEM image..... 8

3.2. Detection of naphtha vapor..... 9

3.2.1. Detection of naphtha by vapor pressure..... 9

3.2.2. Relationship between vapor pressure and wavelength shift... 10

3.3. Reproducibility as sensor..... 11

3.3.1. Reproducibility as sensor under Laser..... 11

4. Conclusion..... 12

5. References..... 13

Chapter Two. Fluorescence Resonance Study between Silole and Silicon Quantum Dots

1. Introduction..... 16

2. Experimental..... 17

2.1. Generals..... 17

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesis of silole compounds..... 17

2.2.1. Synthesis of 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 17

2.2.2. Synthesis of 1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 18

2.2.3 Synthesis of 1-methyl-1-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silol-1-yl)oxy-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 18

2.3. Synthesis of silicon quantum dots 19

2.3.1. Synthesis of silicon quantum dots (solvent DMF) 19

2.3.2. One-Pot synthesis of silicon quantum dots / silole 19

3. Results and Discussion..... 21

3.1. Preparation of silole compound 21

3.1.1. Synthesis of 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 21

3.1.2 Synthesis of 1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 22

3.1.3 Synthesis of 1-methyl-1-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silol-1-yl)oxy-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 23

3.2. PL spectrum data 24

3.2.1. Silicon quantum dots PL data 24

3.2.2. Silole PL data 25

4. Conclusion..... 26

5. References..... 27

6. Appendix..... 28

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

PSi	Porous Silicon
DBR	Distibuted Bragg Reflector
VOCs	Volatile Organic Compounds
HF	Hydrofluoric acid
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
PL	Photoluminescence
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
LED	Light Emitting Diode
A.U.	Arbitrary Units

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 Vapor pressure of Naphtha (25℃ ,1 atm)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 Synthesis of SiQDs

Scheme 2 Synthesis of SiQDs / silole

Scheme 3 Synthesis of Compound 1.

Scheme 4 Synthesis of Compound 2.

Scheme 5 Synthesis of Compound 3.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 Type of naphtha through the decomposition of crude oil

Figure 2 Proposed mechanism in HF solution associated with porous silicon formation

Figure 3 Schematic diagram of the etch cell with the counter electrode(cathode) arranged asymmetrically, used to generate the porous silicon.

Figure 4 Optical bench setup for sensing using DBR PSi

Figure 5. Detection principle mimetic diagram of naphtha vapor

Figure 6. Reflectivity spectrum of DBR PSi

Figure 7. Surface and cross-section of SEM image of DBR PSi

Figure 8. Wavelength shift of naphtha by vapor pressure

Figure 9. Relationship between vapor pressure and wavelength shift

Figure 10. Reproducibility as sensor under Laser

Figure 11. PL spectrum of SiQDs

Figure 12. PL spectrum of Silole

Figure 13. ^{1}H-NMR spectra of Compound 1.

Figure 14. ^{1}H-NMR spectra of Compound 2.

Figure 15. ^{1}H-NMR spectra of Compound 3.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Abstract

Development of Naphtha Sensor Based on DBR Porous Silicon and Fluorescence Resonance Study between Silole and Silicon Quantum Dots

Kim, Kang Bin
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Chapter. 1. Development of Naphtha Sensor using DBR Porous Silicon
The key characteristics of porous silicon (PSi) is highly controllable properties, bioactive, non-toxic waste product, superhydrophobicity, optical properties. The porosity of the PSi is nano size. If the pores are filled by other substances, the effective refractive index of the mixture is increased, resulting in a redshift of the reflectance spectrum. Volatile Organic Compounds(VOCs) Was detected by using optical properties of the porous silicon as sensor. In the present work, the optical behavior of DBR PSi is studied for the future development of VOCs sensors.

Chapter 2. Silicon Quantum Dots (SiQDs) derivatized with organic fluorophore such as siloles were successfully synthesized from the reaction of ammonium chloride, magnesium silicide, and 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole in DMF. Optical characterizations of SiQDs were achieved by using

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

ultraviolet-visible (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. Silole-derivatized SiQDs were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR). SiQDs synthesized without silole were emitted the light at 460 nm with an excitation wavelength of 400 nm. The emission wavelength of 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole is 500 nm with an excitation wavelength of 360 nm. After the synthesis of Si QD/silole nanoparticles, Si QD/silole nanoparticles were subjected to measure the PL. Detailed information about the photoluminescence will be discussed.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter One.

Development of Naphtha Sensor Based on DBR Porous Silicon

dCollection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

다공성 실리콘(porous silicon, PSi)은 나노과학의 분야 중 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 식각[1-5]을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노 크기의 기공과 나노 입자를 갖게 한다. 이렇게 식각된 다공성 실리콘은 독특한 광학적 성질을 띄는 수나노 크기에서부터 수 마이크로 크기에 이르는 기공을 생성하고 광 반사(Optical reflectivity)와 광 발광(Photoluminescence)같은 광학적 특성이 나타난다. 사용하는 목적에 따라 다양한 조건을 통해 기공의 크기와 실리콘 웨이퍼에 첨가된 불순물인 Phosphorus 와 Boron 의 종류와 dopping 된 양, 식각용매를 제조할 때 Hydrofluoric acid 와 Ethanol 의 비율조절을 통한 농도, 그리고 전기화학적 전류의 세기와 시간에 따라 달라진다.[6,7]. 다공성 실리콘의 제작 원리는 실리콘 웨이퍼가 HF (Hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 플루오린 이온과 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 H_2SiF_6와 H_2(g)를 생성하므로 이에 실리콘이 부식되어 떨어져나감에 따라 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공(pore)을 형성하게 된다[8].

다공성 실리콘은 현재 화학[9]과 생물학 센서[10], 그리고 약물 전달 시스템[11]과 같은 다양한 방면으로 응용하기 위해 집중적으로 연구되고 있다. 특히 PSi 는 매우 큰 표면적 (수백m^2/cm^3) 을 가지고 있어 가스 또는 액체를 감지하는 센서에 응용함에 있어 매우 이상적이며, 이러한 센서의 원활한 탐지와 신호의 전달을 얻기 위해 다루어지는 주요기술은 커패시턴스[12], 저항[13], 발광[14], 그리고 반사율[15] 등이 있다.

일반적으로, p형 실리콘 웨이퍼를 사용하여 전기화학적 식각하여 제작된 다공성 실리콘은 수많은 기공이 형성하고, 다공성 실리콘에 입사된 빛이 일부는 표면에서 반사되어지고 다른 빛의 일부는 다공성 실리콘의 기공 사이를 통과한 후 반사되어 나오게 되는데, 반사되어 나오는 서로 다른 파장의 빛이 보강 및 상쇄간섭을 일으킨다. 이렇게 제작된 다공성 실리콘의 기공 속에 나프타 증기가 채워지면 다공성 실리콘 기공 내부의 굴절률에 변화를 야기하고, 이는 파장의 이동으로 이어지게 된다[16]. 이러한 특성은 독성 가스[17,18], 용액[19], DNA[20], 그리고 단백질[10,21,22]의 탐지를 위한 PSi 센서의 개발을 위해 현재까지 연구되고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

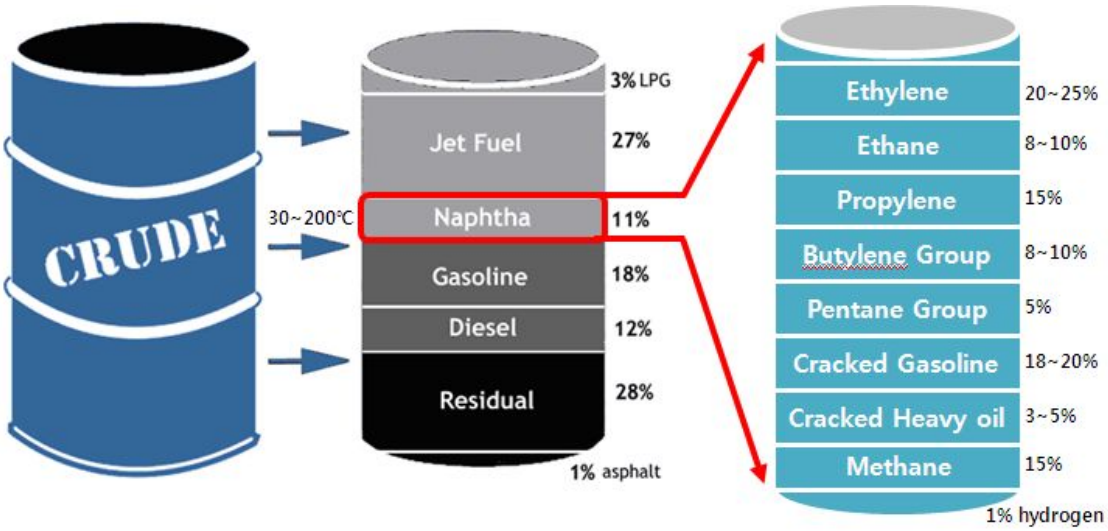


Figure 1. Type of naphtha through the decomposition of crude oil

나프타(naphtha)는 보통 특정 탄화수소를 포함하고 특정 범위에서 끓는 석유나 콜타르(coal tar)에서 얻는 증류물과 같은 다양한 가연성 액체 탄화수소 혼합물을 가리킨다. 이는 석유의 액체 탄화수소 중에 가장 가볍고 가장 휘발성 강한 성분들을 가리키는 광범위한 용어이다. 나프타는 무색에서 적갈색을 띄는 휘발성, 방향성 액체로서 가솔린과 매우 비슷하다. 석유 공학에서 풀 레인지 나프타(full range naphtha)는 30° C에서 200° C 사이에서 끓는 탄화수소 성분으로 정의된다.[23]

본 연구에서는 발암물질인 Naphtha 를 감지할 때 toluene, benzene, n-hexane의 순수 증기압(vapor pressure) 을 사용하였고, p^{+}-type 실리콘 웨이퍼를 이용하여 다층인 DBR (Distributed Bragg Reflectors) 구조의 다공성 실리콘(porous silicon, PSi) 을 제작했다. 다공성 실리콘 기공에 나프타 증기가 흡 · 탈착 시 광 반사성을 조사하여 센서로서의 개발에 적합한지 연구를 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Materials & Instrument

2.1.1. Materials

순수한 실리콘 단결정 웨이퍼에 나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(㎛) 크기의 두께를 가지는 다공성 실리콘 (porous silicon, PSi)을 제작하기 위하여 0.008 - 0.012 Ω cm 의 저항 값을 갖는 p^+-type(boron doped, polished on the <100>) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 식각용매는 hydrofluoric acid (HF) (ACS reagent, Aldrich) 와 순수 ethanol (ACS reagent, Aldrich) 1:1 혼합용액을 사용하였다. 식각을 위한 Etching cell은 Teflon으로 제작한 cell을 사용하였고, (+)전극에는 그물형의 platinum wire 를 연결하였고, (-)전극에는 aluminum foil 을 연결하였다.

2.1.2. Instrument

다공성 실리콘을 제작하기 위한 전기화학적 식각(Electrochemical Etching)은 Galvanostat(soucemeter2420) 을 이용하였다. 제작된 p^+-type 다공성 실리콘은 Ocean Optics USB-2000 spectrometer 을 사용하여 광 반사성을 측정하였다. 또한 다공성 실리콘의 표면과 단면의 기공을 측정하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM)을 사용하였다.

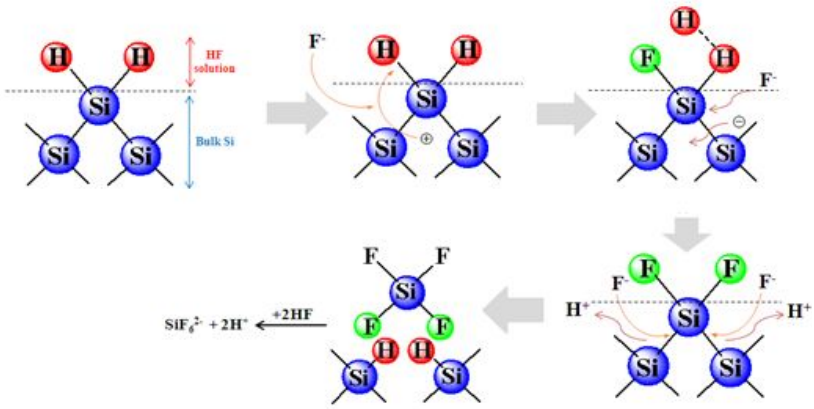


Figure 2. Proposed mechanism in HF solution associated with porous silicon formation.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Experiments

2.2.1. Preparation of DBR porous silicon sample

다공성 실리콘의 제작을 위해서 p^+-type (boron doped, <100>, 0.008 - 0.012 Ωcm)을 준비하고 전기화학적 식각을 통해 제작하였다. 전기화학적 식각 방법은 teflon 재질로 만든 etching cell 사이에 aluminum foil 을 얹고 그 위에 1.5 x 1.5 ㎠의 넓이로 준비한 실리콘 웨이퍼를 정위치 시킨 뒤 O-ring 을 웨이퍼 위에 얹고 식각 용액이 새어나오지 않도록 etching cell을 결합한다. (+)전극은 그물형의 platinum wire을 연결하고 실리콘 웨이퍼 중앙에 위치시켜 높이를 조절하고, (-)전극은 aluminum foil에 연결한 뒤 식각 용액을 부어 실시하였다. 전류의 조건은 galvanostat(soucemeter2420)을 이용하여 80 mA/㎠ 에 1.2 초, 15 mA/㎠ 에 8.6 초, 50회 식각했다. 다공성 실리콘을 제작한 후 에탄올로 세척하고 아르곤 가스를 이용하여 건조하였다.

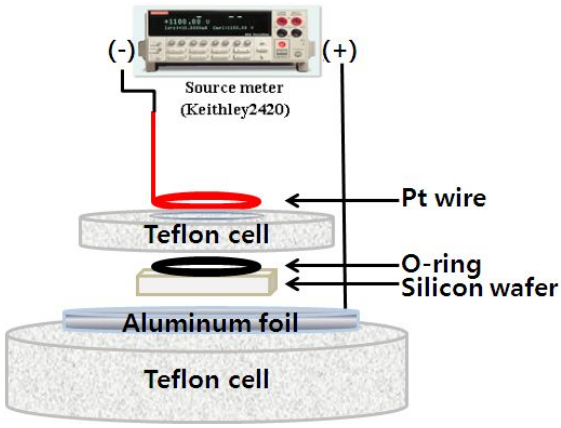


Figure 3. Schematic diagram of the etch cell with the counter electrode(cathode) arranged asymmetrically, used to generate the porous silicon.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2. Bench setup and detection of naphtha by vapor pressure under white light

p^+-type 다공성 실리콘을 제작한 뒤 백색광에서의 다양한 종류의 나프타 증기에 의한 반사스펙트럼을 확인하였다. 나프타의 종류로는 toluene, benzene, n-hexane 을 사용하였다. 준비된 다공성 실리콘 웨이퍼를 특수 제작된 셀 안에 넣고 텅스텐 램프와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 사용하여 백색광을 수직으로 투사광선과 반사광선이 동일 축에 오게 하였다. toluene, benzene, n-hexane 의 증기를 각각 3회씩 불어 확인하였다. U자 유리관에 각각의 용매들을 담았고 아르곤 가스를 flow meter에 연결하여 U자관의 용매에 불어주었다. 이때 1 L/min 의 일정한 양의 증기가 도달할 수 있도록 조절하여 준비된 다공성 실리콘 웨이퍼에 불어주었다. 나프타 증기와 반응이 끝난 다공성 실리콘의 표면에서 유기용매를 완전히 제거하기 위해서 아르곤 기체를 충분히 불어주어 유기 용매들의 증기를 완전히 제거 하였다.

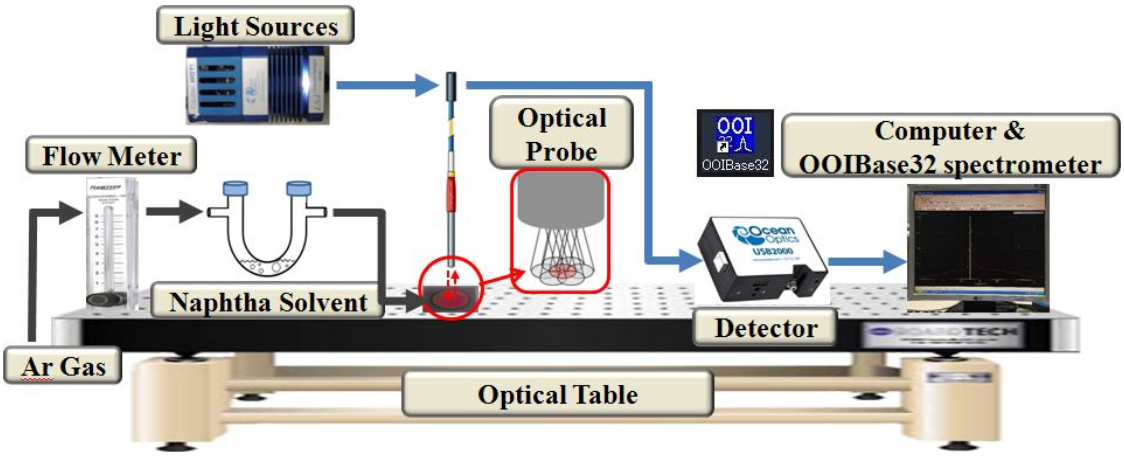


Figure 4. Optical bench setup for sensing using DBR PSi

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.3. Wavelength shifts of DBR porous silicon for naphtha vapor

다공성 실리콘에 백색광을 입사하면서 다양한 종류의 나프타 증기를 아르곤 가스를 이용하여 일정한 비율로 점점 낮추면서 파장의 변화를 확인하였다. Y자관을 이용하여 한 곳에선 1 L/min 의 일정한 양의 나프타 증기 toluene, benzene, n-hexane 을 U자관에 담은 뒤 각각 아르곤가스에 의해 불어주었고, 다른 한 곳에선 flow meter를 사용하여 0 L/min, 1 L/min, 2 L/min 씩 아르곤 가스를 불어주었다. 이 두 기체들이 Y자관을 통해 만나게 되고 아르곤 가스가 더 많이 유입될수록 더 낮은 나프타의 증기압이 다공성 실리콘에 도달하게 된다. 실험은 각각 3번씩 실시하였고, 나프타 증기와 반응이 끝난 다공성 실리콘의 표면에서 증기를 완전히 제거하기 위해서 아르곤 기체를 충분히 불어주어 유기 용매들의 증기를 완전히 제거 하였다.

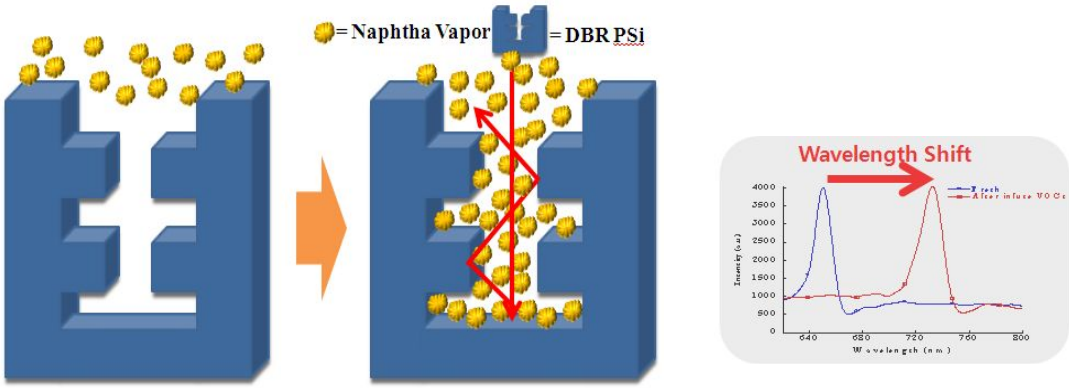


Figure 5. Detection principle mimetic diagram of naphtha vapor

2.2.4. Reproducibility as sensor under laser

동일한 다공성 실리콘에 400-1000 nm까지 발산하는 백색광원(Tungsten-halogen lamp) 대신 LASER light source (λem = 653nm)를 이용하여 반사 피크를 증폭시켜 더욱 민감한 센싱을 하였다. 이 상태에서 나프타 증기를 불어면 피크가 소광하게 되고 멈추게 되면 소광했던 피크가 다시 원상태로 돌아오는지 확인하였다. 이를 통해 센서로써 활용 시에 재현성을 확인하였다.

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Result of DBR porous silicon fabrication

3.1.1. Measurement of reflectivity spectra

DBR 구조의 다공성 실리콘은 네모파 형태의 직류전류를 이용한 식각조건을 걸어주어 전기화학적 식각을 통하여 제작하였다. 붉은색으로 식각된 다공성 실리콘을 백색광을 이용한 광 반사성을 측정하였을 때, 653nm 에서 반사 스펙트럼을 얻을 수 있었고 그 반치폭(FWHM)은 24nm 였다.

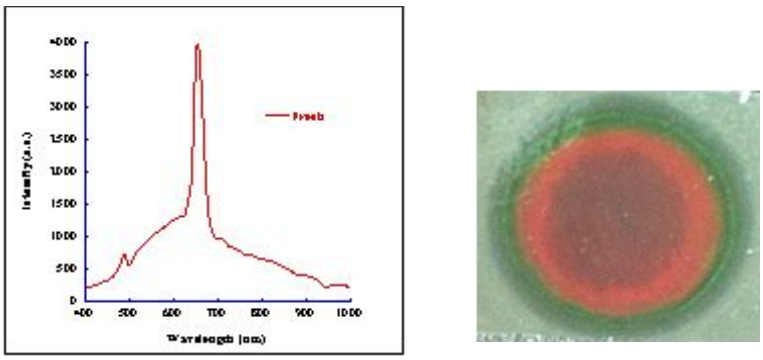
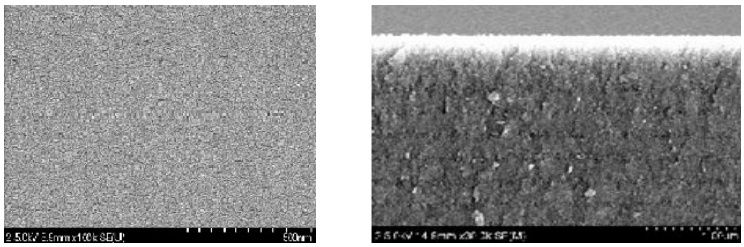


Figure 6. Reflectivity spectrum of DBR PSi

3.1.2. Measurement of SEM image

준비된 PSi의 단면과 측면을 전자 주사현미경(FE-SEM)을 사용하여 사진을 찍어본 결과 표면과 측면에 나노단위의 기공이 생겼음을 확인하였다.



surface cross-section

Figure 7. Surface and cross-section of SEM image of DBR PSi

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. Detection of naphtha vapor

3.2.1. Detection of naphtha by vapor pressure

제작된 DBR 다공성 실리콘에 다양한 종류의 나프타 증기가 어떤 영향을 미치는지 실험하였다. Table 1은 실험에 사용된 각각의 유기 용매들의 25℃, 1atm상태에서 순수 증기 압력을 표로 나타내었다.

	Vapor Pressure (25℃)
Toluene	26 mmHg
Benzene	80.85 mmHg
n-hexane	126.26 mmHg

Table 1. Vapor pressure of Naphtha (25℃ ,1 atm)

figure 8. 에서 보이다시피 fresh 상태에서 toluene, benzene, n-hexane의 증기를 불어주면 각각 13nm, 23nm, 31nm 씩 단파장에서 장파장으로 이동하는 것을 확인했다. 이때, 증기압력이 높을수록 더 많은 파장의 이동이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

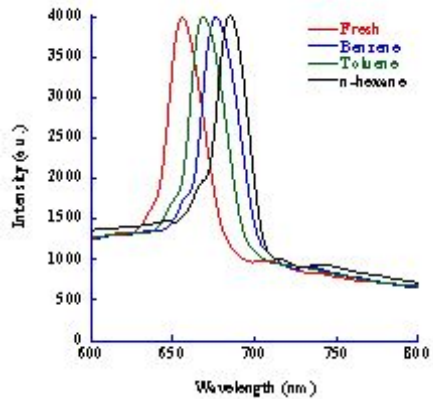


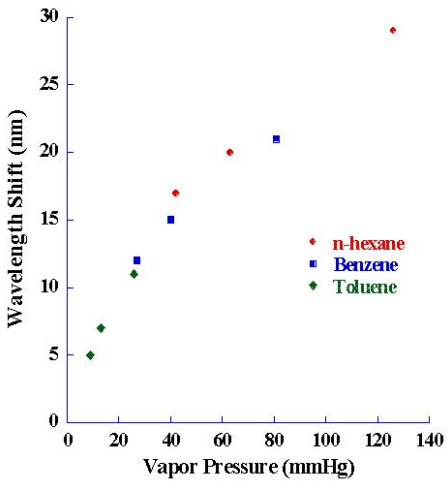
Figure 8. Wavelength shift of naphtha by vapor pressure

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2.2.Relationship between vapor pressure and wavelength shift

아르곤 가스를 이용하여 다공성 실리콘에 유입하는 나프타 증기의 양을 조절하여 나프타의 증기압에 따른 파장의 이동이 일어남을 확인하고자 했다. figure 5. 의 표에서 n-hexane 의 경우 각각 126.26mmHg, 63mmHg, 42mmHg 의 증기압에서 파장이 장파장 쪽으로 29nm, 20nm, 17nm 씩 이동함을 확인할 수 있었다. Benzene 의 경우 각각 80.85mmHg, 40mmHg, 27mmHg 의 증기압에서 파장이 장파장 쪽으로 21nm, 15nm, 12nm 씩 이동하였다. Toluene 의 경우도 26mmHg, 13mmHg, 9mmHg 의 증기압에서 파장이 장파장 쪽으로 11nm, 7nm, 5nm 씩 이동함을 보여 증기압에 의해 파장이 이동하며 그 세기에 따라 이동하는 폭도 달라짐을 확인 할 수 있었다.



Naphtha Vapor	Naphtha Vapor : Ar gas	Vapor Pressure (mmHg)	Wavelength Shift (nm)
n-hexane	1 L/min : 0 L/min	126.26	29
	1 L/min : 1 L/min	63	20
	1 L/min : 2 L/min	42	17
Benzene	1 L/min : 0 L/min	80.85	21
	1 L/min : 1 L/min	40	15
	1 L/min : 2 L/min	27	12
Toluene	1 L/min : 0 L/min	26	11
	1 L/min : 1 L/min	13	7
	1 L/min : 2 L/min	9	5

Figure 9. Relationship between vapor pressure and wavelength shift

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.3. Reproducibility as sensor

3.3.1. Reproducibility as sensor under laser

레이저를 이용해 제작된 다공성 실리콘에 빛을 입사하게 되면 653nm의 영역에서 반사된 피크와 653nm의 레이저에 의해 피크가 더욱 샤프해지고 증폭하게 된다. 이로써 더욱 민감한 반응을 감지 할 수 있다. 증기는 1 L/min 유속으로 흘려주었으며 역시나 증기압에 따라 소광하는 세기도 다름을 볼 수 있다. 이 실험에서 보고자 했던 것은 증기를 불어주면 소강하는 피크가 증기의 유입을 차단하면 다시 원상태로 돌아와 센서로써 사용할 시 재사용 여부를 확인하고자 한 실험이었고 Figure 10. 에서 보다시피 빠르게 원상태로 돌아오는 것을 확인 할 수 있었다.

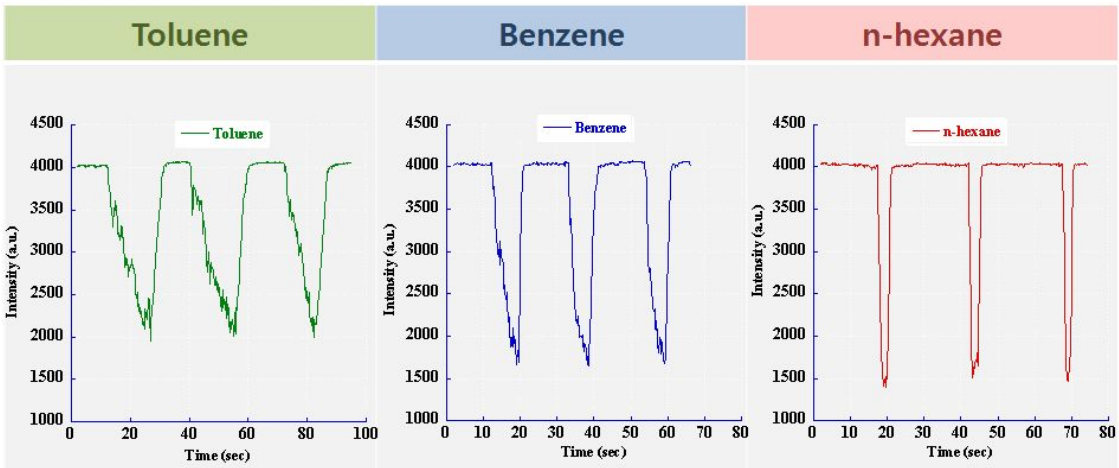


Figure 10. Reproducibility as sensor under Laser

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

이 연구에서 특정한 조건에서 전기·화학적 식각을 하게 되면 다층인 DBR 구조의 다공성 실리콘을 합성할 수 있었다. 휘발성유기물질 (VOCs) 인 나프타를 감지하기 위한 센싱 실험은 p 형 실리콘 웨이퍼의 반사적 특성을 이용하였다. p+ 형 실리콘 웨이퍼를 이용하여 다공성 실리콘을 제작하였고, p+ 형 다공성 실리콘에서 백색광을 입사하였을 때 653nm의 영역에서 빛을 반사하는 스펙트럼의 조건을 최초로 얻을 수 있었다. 전자주사현미경(FE-SEM)을 통하여 나노 사이즈의 기공을 확인 하였다.

다공성 실리콘의 반사피크는 나프타 증기에 의해 굴절률의 변화를 일으켜 단파장에서 장파장으로 이동하는 것을 확인하였다. 이때, 증기압력은 toluene, benzene, n-hexane 순으로 높아지는데 증기압력이 높을수록 더 장파장으로 반사 피크가 이동하였고, 이를 통해 증기압력이 높을수록 반사 피크가 더 장파장으로 이동이 하는 것을 확인 할 수 있었다.

나프타 증기를 불어주면서 동시에 일정한 비율로 아르곤을 불어주는 방법을 통해 나프타 증기압을 낮춘 후 파장의 이동결과를 확인한 결과, 증기압에 비례하여 증기압이 높을수록 파장이 더 많은 이동함을 확인하여 증기압에 따른 파장의 이동관계를 증명할 수 있었다.

653nm에서 빛을 내는 레이저를 이용하여 제작한 다공성 실리콘에 빛을 주게 되면 같은 영역의 빛이 증폭하여 더욱 민감하게 되고, 나프타 증기를 불어주면 빛이 소광하게 된다. 그리고 센서로써 이용 시에 증기가 차 들어갔다가 빠져나오고, 다시 사용할 있음을 확인하고자하는 재현성 실험에서 모두 나프타 증기를 불어주다가 멈추게 되면 바로 원 상태로 돌아오게 됨을 확인하였고 재현성이 있음을 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, J. *Am. Chem. Soc.*, 122, 5399, (2000).

[2] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M, Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, *Surf. Sci.*, 254, 195-200, (1991).

[3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046-1048, (1990).

[4] A. G. Cullis, and L. T. Canham, *Nature*, 353, 335-338, (1991).

[5] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, *Electrochem. Soc.*, 136, 3043-3046, (1989).

[6] Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* , 353, 335-33, (1991)

[7] Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herino, R. *J. Electrochem. Soc.* 136, 3043-3046, (1989).

[8] Schmeltzer, J.; Porter, M.; Stewart, M, P.; Buriak, J, M. 2002, 18(8); 2971-2974.

[9] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, W. C. Trogler. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5399-5400 (2000).

[10] V.S. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri. *Science.* 278, 840-843 (1997).

[11] E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, M. J. Sailor. *Adv. Drug Deliver Rev.* 60, 1266-1277 (2008).

[12] R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias. *Sensor Actuat A-Phys.* A21-A23, 835-839 (1990).

[13] M. Ben-Chorin, A. Kux, I. Schechter. *Appl Phys Lett.* 64, 481-483 (1994).

[14] J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor. *Science.* 261, 1567-1568 (1993).

[15] J. Gao, T Gao, M. J. Sailor. *Appl Phys Lett*, 77, 901-903 (2000).

[16] B. H. King, T. Wong, M. J. Sailor. *Langmuir.* 27, 8576-8585 (2011).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

[17] S. Jang, J. Kim, Y. Koh, Y. C. Ko, H. G. Woo, H. Sohn. *J. Nanosci Nanotechnol.* 7, 4049-4052 (2007).

[18] S. Jang, Y. Koh, J. Kim, J. Park, C. Park, S. J. Kim, S. Cho, Y. C. Ko, H. Sohn. *Mater. Lett.* 62, 552-555 (2008).

[19] M. Archer, M. Christophersen. *Sensor Actuat. B-Chemical.* 106, 347-357 (2005)

[20] G. D. Francia, V. L. Ferrara, S. Manzo, S. Chiavarini. *Biosens Bioelectron.* 21, 661-665 (2005)

[21] C. Pacholski, C. Yu, G. M. Miskelly, D. Godin, M. J. Sailor. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 4250-4252 (2006).

[22] S. Jang, J. Kim, Y. Koh, J. Park, H. G. Woo, S. Kim, H. Sohn. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 5166-5171 (2008).

[23]Prestvic, Rune; Kjell Moljord, Knut Grande, Anders Holmen (2004)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter Two.

Fluorescence Resonance Study between Silole and Silicon Quantum Dots

dCollection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

양자점은 양자 역학 특성을 보일 정도로 작은 반도체 재로로 제조 된 나노 결정이다. 특히 그 여기자는 세 가지 차원 공간에 국한되어 있다. 이러한 물질의 전기적 성질은 벌크 반도체와 개별 분자의 사이의 중간에 있다.[1,2,3] 양자점은 1981년에 Alexey Ekimov에 의해 유리 매트릭스에서, 1985년에 Louis E. Brus에 의해 콜로이드 용액에서 발견되었다.[4]양자점이란 용어는 Mark Reed에 의해 만들어졌다.[5]

연구원들은 트랜지스터, 태양전지, LED 및 다이오드 레이저에 응용할 양자점에 대해 연구했다. 또한 그들은 의료 영상을 위한 에어전트로써, 퀀텀 컴퓨팅에서 가능한 qubits로써도 조사하였다. 양자점을 이용하여 최초의 상용화한 제품은 2013년에 출시된 SONY 사의 플랫 패널 TV의 XBR X900A 시리즈이다.

양자점을 이용한 특징 중에 Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) 이 있다[6-8]. 두 형광체 사이에서 가까울 때 공명에 의해 에너지가 전달되는 현상으로, 물리, 화학, 생물학 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.[9] 특히 생물학 분야에서 생체 내 단백질간 또는 DNA, RNA 같은 유전자간의 상호작용 규명에 널리 사용되는 현상이다. 두 형광체 중 에너지를 전달하는 형광체를 donor, 에너지를 받는 형광체를 acceptor 라 하는데, donor의 흡수, 방출 파장 값은 acceptor의 파장 값보다 작다. FRET 이 일어나기 위해서는 몇 가지 전제조건이 있는데 크게 두 가지로 정리 할 수 있다. 첫째, donor의 방출 스펙트럼과 acceptor의 흡수 스펙트럼의 파장이 비슷해 중첩되어야 하고, 둘째, donor와 acceptor의 거리가 10A에서 100A 정도로 가까워야 한다.[10] 두 형광체의 사이가 먼 경우 donor의 흡수 파장 빛을 쬐여주면, donor는 자신의 흡수 파장이기 때문에 강한 형광을 내지만 acceptor는 자신의 흡수 파장과 차이가 크므로 약한 형광을 내게 된다. 하지만 두 형광체 사이가 가까운 경우 들뜬 상태가 도니 donor가 방출할 에너지를 acceptor로 전달하여, donor는 약한 형광을, acceptor는 강한 형광을 내게 된다.[11]

이 실험에서는 이런 특징을 이용하여 서로 다른 발광영역을 가지는 물질들 중 파란색 영역에서 발광하는 실리콘 양자점과 녹색영역에서 발광하는 silole 이라는 발광 물질을 이용하여 일어나는 형광 공명에 대한 광학적 특성을 보기 위한 실험을 하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experimental Section

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, Diphenylacetylene, Lithium wire, Methyltrichlorosilane, Magnesium silicide, 그 외 시약들은 Aldrich와 Alfa Aesar에서 구입하여 사용 하였다. 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium / benzophenone 와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 Tetrahydrofuran 와 Diethylether, n-Hexane 등을 사용하였다. 광학 측정 시 사용되는 용매인 THF 는 Fisher 사의 HPLC grade를 구입하여 정제 없이 사용하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(1H NMR, 300.1 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d 는 하루 동안 CaH2 로 교반시켜 수분을 제거하여 사용하였다.

2.2. Synthesis of silole compounds

2.2.1. Synthesis of 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole

Diphenylacetylene (17.8 g, 0.1 mol)을 dried diethylether (120 mL)에 교반을 하며 녹이고 Lithium wire (1.39 g, 0.2 mol)을 최대한 얇게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 2시간정도 교반하면 무색의 용액이 점차 암갈색으로 변한다. 용액 표면의 테두리에 노란색 salt 띠가 생기면 액체 질소를 이용하여 -197℃ 온도에서 30분정도 얼린다. 이때 외부 공기를 차단하기 위해 아르곤 가스를 불어주면서 고체화 시킨다. 용액을 고체화 한 후 methyltrichlorosilane (12 mL, 0.2 mol)을 실린지로 취하여 첨가하고 상온으로 올리면서 교반한다. 반응물이 상온으로 돌아오면 연두색 용액을 얻을 수 있고, 이 연두색 용액 상태에서 12시간 교반한다. 반응 후 유기 용매는 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 dried diethylether (150 mL)를 첨가하고 30분 교반한다. 캐뉼러를 이용하여 Lithium wire 를 제외한 반응물을 다른 플라스크로 옮긴 후 침전되도록 가만히 가라앉힌다. 침전물이 가라앉으면 위의 반응물을 캐뉼러를 이용하여 다른 플라스크로 침전물을 제외한 위층 용액만을 옮긴 뒤 재결정 하여 결정화된 반응물을 얻는다. 결정

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

은 n-hexane 으로 수차례 세척 후 감압 하에 잔여 n-hexane 을 증발 시키고 건조 시키면 녹색의 결정형으로 된 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 를 얻을 수 있다. 합성된 생성물은 1H-NMR spectroscopy 를 이용하여 확인하였다.

2.2.2. Synthesis of 1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole

반응기에 dropping funnel 을 설치하고 sodium bicarbonate (2 g, 4.6 mmol) 를 10 분가량 감압 하에 건조시킨다. 아르곤 가스 치환 후 증류수 (10 mL) 를 주입하고 sodium bicarbonate 를 완전히 녹인다. 반응기에 ice bath 를 설치한 후 dried diethylether (40 mL) 주입한다.

다른 반응기에는 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole (2 g) 을 넣고 10 분가량 감압 하에 건조시킨다. 아르곤 가스 치환 후 반응기에 dried tetrahydrofuran (30 mL) 를 주입하고 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 를 완전히 녹인 후, cannula 를 이용하여 공기에 노출되지 않은 채 미리 설치해둔 dropping funnel 로 옮긴다. 이 옮겨진 물질을 sodium bicarbonate 가 용해 되있는 dreid diethylether 와 증류수 혼합물 로 천천히 30분 가량 투입한다. 투입 완료 후 ice bath 를 제거하고 상온으로 만든다. 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층 분리하고 유기층에 MgSO4 를 첨가해 잔여 수분을 제거 후 Filter 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압 하에 건조 시키면 고체 생성물 1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 을 얻을수 있다. 합성된 생성물은 1H-NMR spectroscopy 를 이용하여 확인하였다.

2.2.3. Synthesis of 1-methyl-1-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silol-1-yl)oxy-2,3,4,5-tetraphenyl-silole

1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole (0.25 g) 을 반응기에 넣고 Evaportation 시킨다. tetrahydrofuran (15 mL) 에 넣고 교반시킨다.

다른 반응기에 tetrahydrofuran (15 mL) 에 Water (0.01 g), triethylamine (0.12 g) 을 넣고 교반한 뒤 실린지를 이용하여 silole 이 담겨있는 반응기에 천천히 주입한다. 그리고 overnight 반응한다.

Collection @ chosun

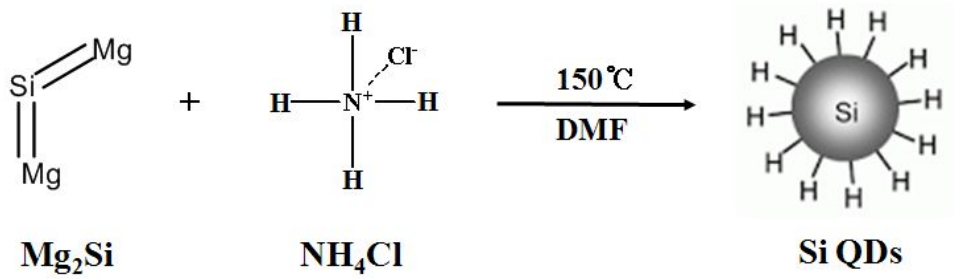
조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다음 날 반응물을 evaporation 한 뒤 dried diethylether (1000 mL) 에 반응물을 녹인다. Water (300 mL)로 Work up 을 실시하고 MgS04 를 이용하여 수분을 제거한다. 다시 Evaporation 을 한 뒤 n-hexane으로 반응물을 풀어준다. 수득률은 0.65 g 이고 연두색의 powder 를 얻을 수 있다.

2.3. Synthesis of silicon quantum dots

2.3.1. synthesis of silicon quantum dots (solvent DMF)

3-neck round flask 에 reflux condencor 를 연결하고 heating mantle 을 설치한다. 반응기에 magnesium silicide (1.38 g, 0.018 mmol) 와 ammonium chloride (0.58 g, 0.011 mmol) 를 넣고 10분가량 감압 하에 건조시킨다. 용매인 dimethylformamide (DMF) 에 존재하는 산소를 제거하기 위하여 아르곤 가스 하에서 건조 및 염화칼슘 (Aldrich, anhydrous)에서 증류하였고 다음으로 5 차례 반복하여 degassing 을 실시한 뒤 Pyrex 용기에 넣어서 진공으로 만든 후 아르곤 가스로 치환하여 준비했다. 반응기를 아르곤 가스로 치환한 후 아주 천천히 아르곤이 주입되게 조절하였다. 준비된 DMF (40 mL) 을 실린지로 주입한다. 환류하면서 heating mantle 의 온도를 153℃ 로 고정한 뒤 3일 동안 반응을 지속했다. 반응이 종결되면 heating mantle을 제거하고 water bath를 이용하여 재빨리 상온으로 냉각시켜준다. 반응물이 상온이 되면 표층용액의 나노입자를 채취하여 얻을 수 있다.



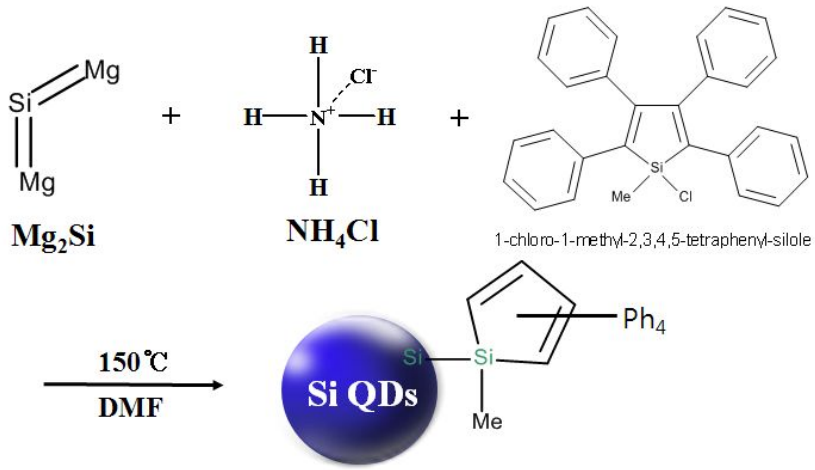
Scheme 1. Synthesis of SiQDs

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.3.2. One-Pot synthesis of silicon quantum dots / silole

3-neck round flask 에 환류냉각기를 연결하고 heating mantle 을 설치한다. 반응기에 magnesium silicide (1.38 g, 18 mmol) 와 ammonium chloride (0.39 g, 7 mmol) 과 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole (1.58 g, 4 mmol) 를 넣고 10분가량 감압 하에 건조시킨다. 용매인 dimethylformaminde 은 존재하는 산소를 제거하기 위하여 아르곤 가스 하에서 건조 및 염화칼슘 (Aldrich, anhydrous)에서 증류하였고 다음으로 5 차례 반복하여 degassing 을 실시한 뒤 플라스크에 넣어서 진공으로 만든 후 아르곤 가스로 치환하여 준비했다. 반응기를 아르곤 가스로 치환한 후 아주 천천히 아르곤이 주입되게 조절하였다. 준비된 dimethylformaminde (40 mL) 을 실린지로 주입한다. 환류하면서 heating mantle 의 온도를 153℃ 로 고정한 뒤 3일 동안 반응을 지속했다. 반응이 종결되면 heating mantle을 제거하고 water bath를 이용하여 재빨리 상온으로 냉각시켜준다. 반응물이 상온이 되면 표층용액의 나노입자를 채취하여 얻을 수 있다.



Scheme 2. Synthesis of SiQDs / silole

dCollection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

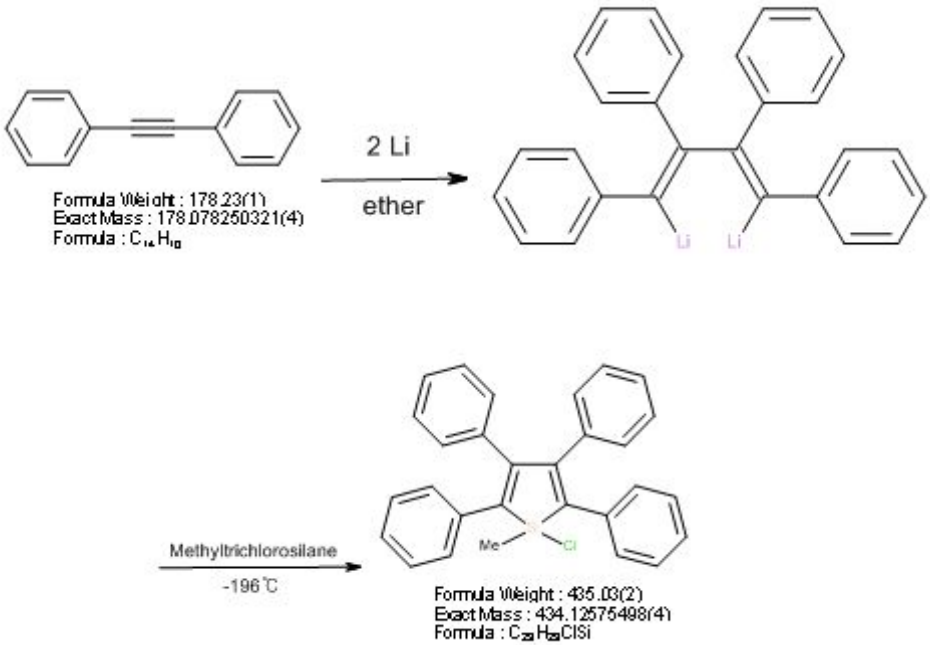
3. Results and Discussion

3.1. Preparation of silole compound

3.1.1. Synthesis of 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole

<Compound 1>

:1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole



Scheme 3. Synthesis of Compound 1.

1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 을 위의 Scheme 1. 과 같은 방법으로 합성하였다. methyltrichlorosilane 을 이용하여 작용기 메틸기와 클로로기가 달린 silole을 합성하였고, 합성된 silole은 녹색을 띄며 수득률은 70%로 나타났다. 이 합성 반응식은 Scheme 1.에 나타내었다.

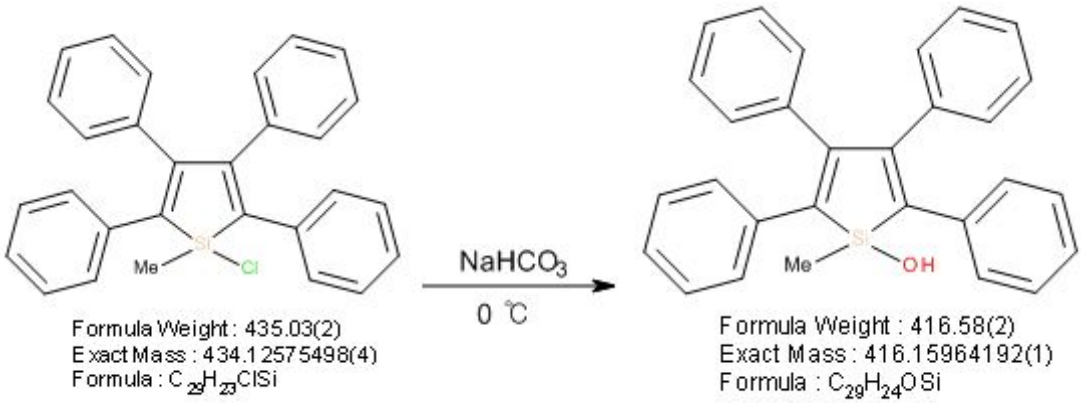
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.1.2. Synthesis of 1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole

<Compound 2>

: 1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole



Scheme 4. Synthesis of Compound 2.

silole과 SiQDs의 반응 도중 silole이 SiQDs와 반응하지 않고 물과 가수분해하여 클로로기가 OH기로 변하는 것을 예상하여 확인을 위하여 NMR 피크를 알기 위하여 합성했다. 합성된 Compound 1. 에 sodium bicarbonate를 이용하여 합성했다. 이 합성 반응식은 Scheme 2.에 나타내었다.

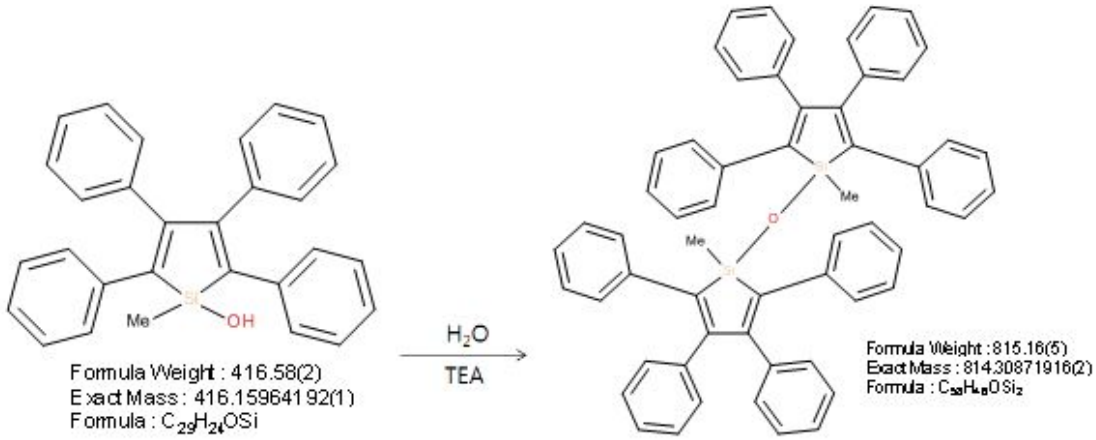
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.1.3. Synthesis of 1-methyl-1-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silol-1-yl)oxy-2,3,4,5-tetraphenyl-silole

<Compound 3>

:1-methyl-1-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silol-1-yl)oxy-2,3,4,5-tetraphenyl-silole



Scheme 5. Synthesis of Compound 3.

수득률은 0.65 g 이고 연두색의 powder 를 얻을 수 있다. 이 합성 반응식은 Scheme 3.에 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2. PL spectrum data

3.2.1. Silicon quantum dots PL data

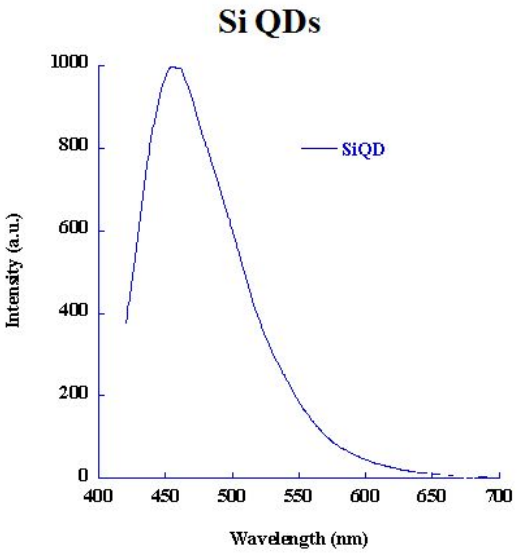


Figure 11. PL spectrum of SiQDs

Si QDs 를 합성한 후 PL spectrum 을 측정한 결과, 460nm 의 영역에서 파란색 발광을 하는 것을 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.2.2. Silole PL data

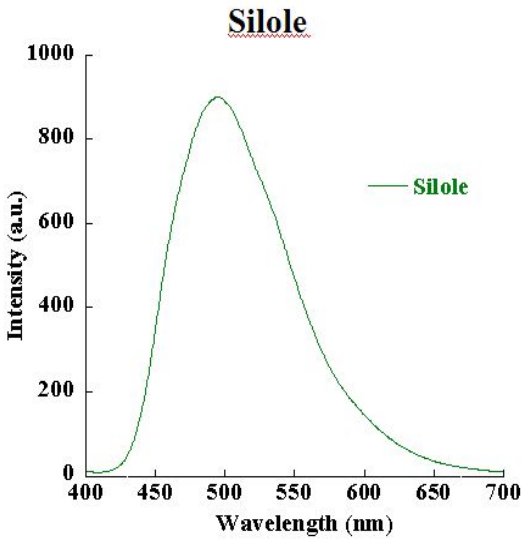


Figure 12. PL spectrum of Silole

Silole 을 합성한 후 PL spectrum 을 측정한 결과, 500nm 의 영역에서 녹색 발광을 하는 것을 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

diphenylacetylene 과 methyltrichlorosilane 를 반응시켜 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 을 얻을 수 있었다. 0.85 ppm에서 methyl기 로 합성이 되었음을 확인할 수 있었다.

1-hyroxy-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 는 sodium bicarbonate 와 반응하여 얻을 수 있었고,

1-methyl-1-(1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silol-1-yl)oxy-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 는 1-chloro-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-silole 과 triethylamine 을 이용하여 silole compound 를 얻을 수 있었다. 이 silole 은 PL 스펙트럼을 통해 500nm 의 녹색 영역에서 발광함을 확인 할 수 있었다.

SiQDs 은 magnesium silicide 와 ammonium chloride 를 DMF 하에서 합성 할 수 있었으며 460nm 의 파란색 영역에서 발광함을 확인 할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] Brus, L.E. (2007). "Chemistry and Physics of Semiconductor Nanocrystals". Retrieved 7 July 2009.

[2] Norris, D.J. (1995). "Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots, PhD thesis, MIT"

[3] Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. (2000).

[4] "Nanotechnology Timeline". National Nanotechnology Initiative.

[5] Reed MA, Randall JN, Aggarwal RJ, Matyi RJ, Moore TM, Wetsel AE (1988).

[6] Forster T. "Energy transport and fluorescence [in German]." *Naturwissenschaften.* 6:166-l75. (1946).

[7] Stryer L. "Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler." *Annu Rev Biochem.* 47, 819-846. (1978).

[8] Wu P, Brand L. Review: "resonance energy transfer-methods and applications." *Anal Biochem.* 218:l-13. (1994).

[9] Forster T., Ann. Physik, 437, 55 (1948).

[10] Rudiger Rudolf, et al., Nature Reviews Molecullar Cell Biology, 4, 579 (2003).

[11] Brian A Pollok, Rogger Heim, Trend in cell biology, 9, 57 (1999).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Appendix

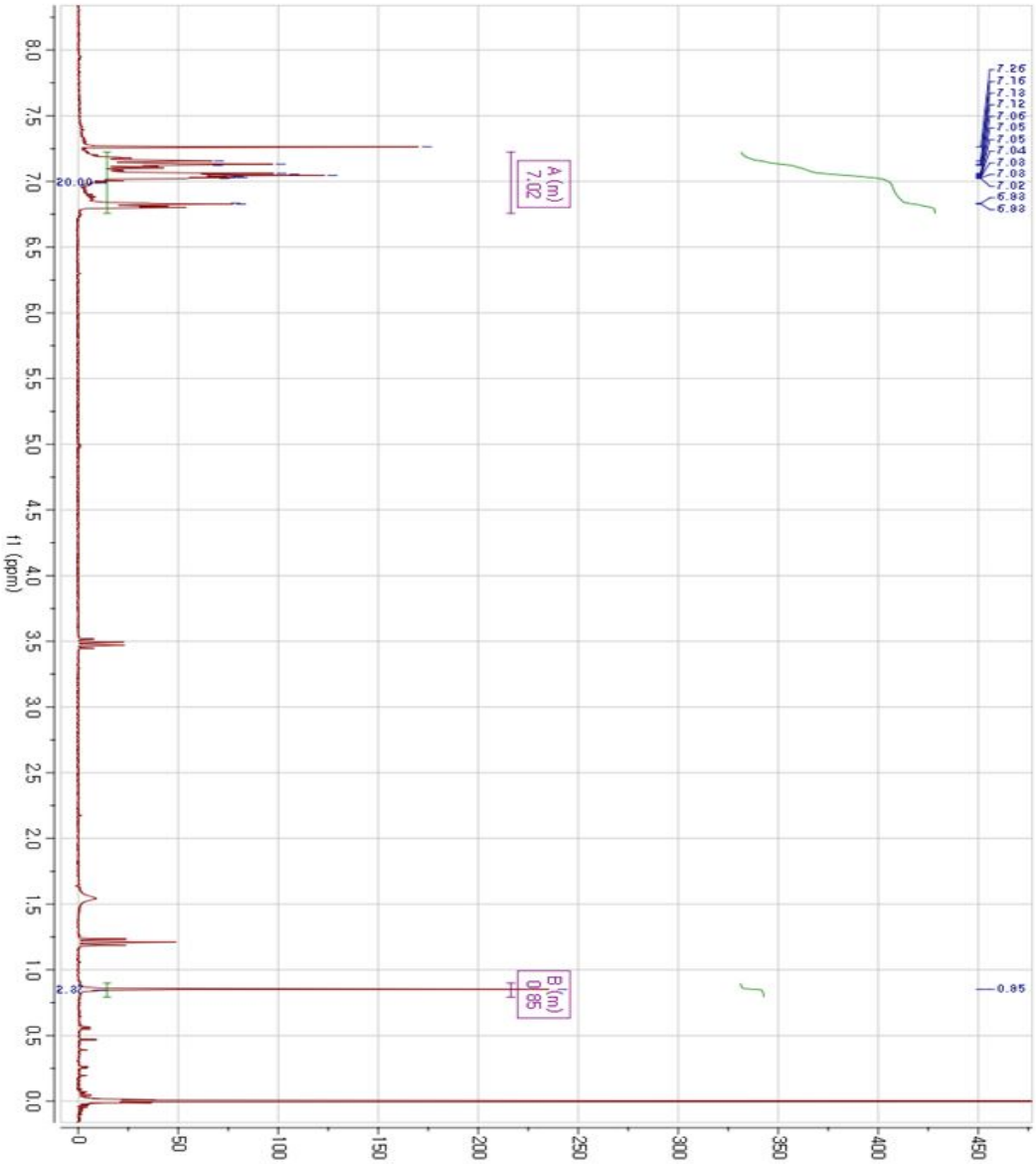


figure 13. ^{1}H-NMR spectra of Compound 1.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

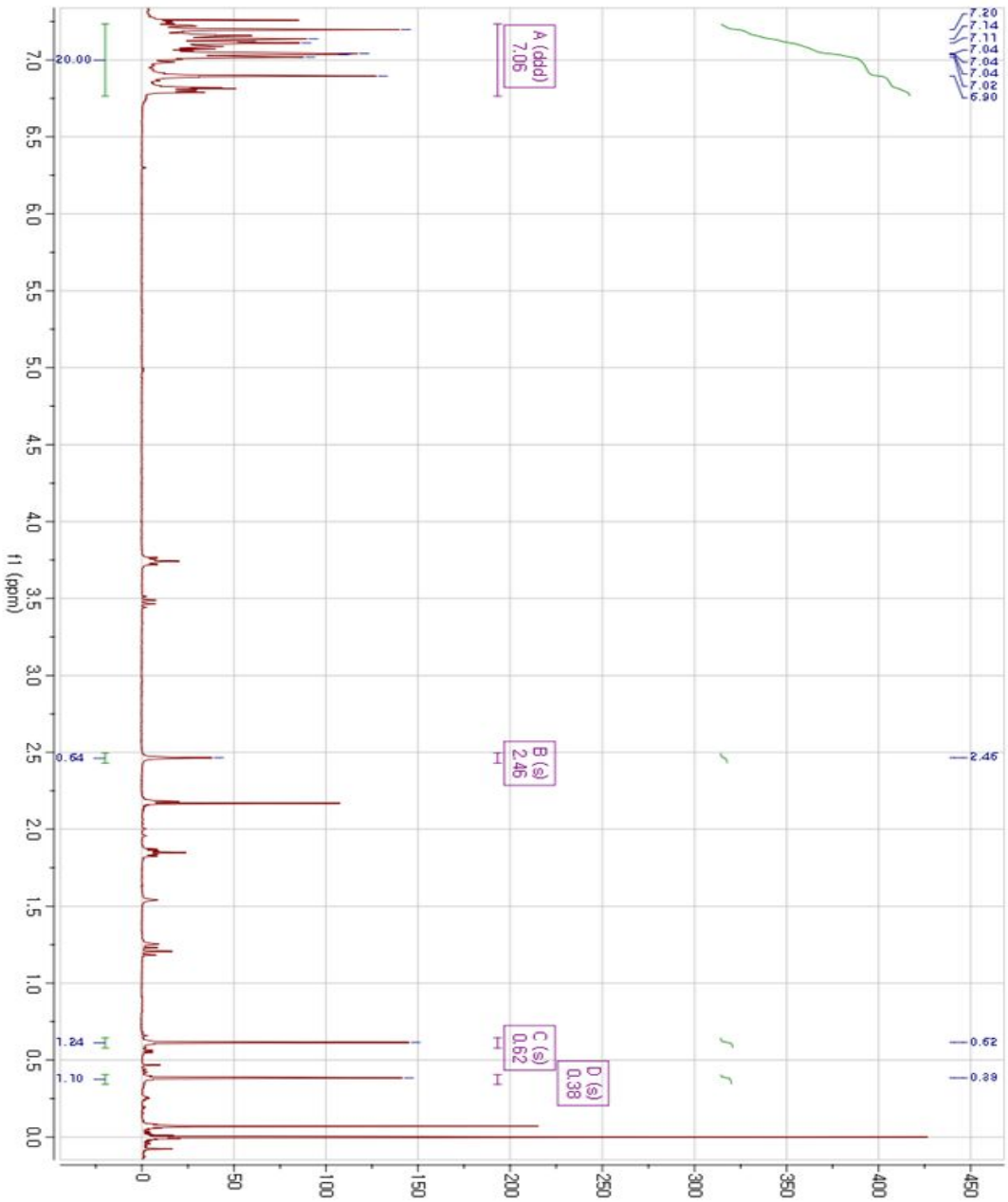


figure 14. ^{1}H-NMR spectra of Compound 2.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

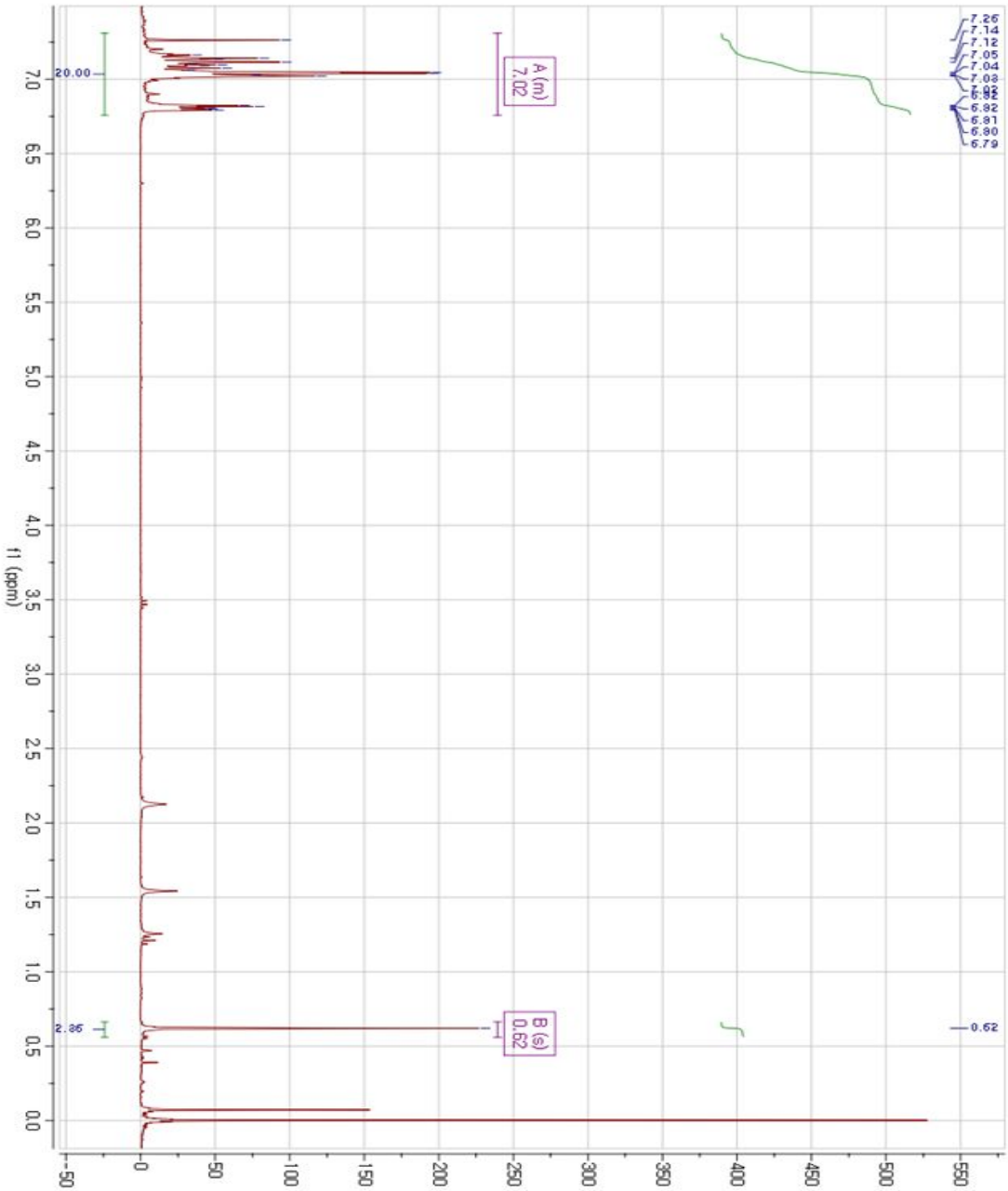


figure 15. ^{1}H-NMR spectra of Compound 3.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의 글

오늘의 제가 있기까지 사랑과 믿음으로 희생하신 부모님의 은혜에 진심어린 감사의 인사를 드립니다. 또한 믿고 지켜봐 준 가족들에게 감사의 인사를 전하고 싶습니다.

대학원에 3학년부터 실험실 생활을 하며 2011년부터 시작하여 이제 2014년이 다 지나가는데 벌써 졸업이 다가오며 2015년이 다가옵니다. 지난 시간동안 석사과정간 저를 대학원생을 받아주시고 애정과 격려, 부족하고 잘못된 부분은 바르게 잡아주신 저의 지도교수님인 손홍래 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 또한 대학원 과정동안 연구하는 태도, 자세 및 지식을 지도해주신 모든 화학과 교수님께 감사의 인사를 드립니다. 교수님의 가르침 잊지 않고 더욱 열심히 연구하는 사람이 되도록 하겠습니다.

대학원 생활동안 함께 연구하고 생활하고 힘이 되어준 선배님들 성기형, 보민이형, 성용이형 께 잘 돌봐주셔서 감사하다는 인사를 전하고 싶습니다. 동기생들인 성은이형, 상수형도 동기지만 많이 의지가 되었고, 종준이, 지훈이, 기루, 동희도 함께 많이 고생했으며 모두 수고했다는 말을 전해주고 싶고, 보미나, 대윤이, 미애, 주천이도 모두 고맙고 앞으로 남은 대학원 기간 잘 생활했으면 합니다.

마지막으로 제가 지금 이 자리에 있기까지 도와주신 모든 분들께 다시 한번 감사의 말씀을 전하겠습니다. 졸업하고도 보다 더 노력하고 성실한 태도로 큰 목표를 향해 나아가겠습니다.

Collection @ chosun