creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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]I804:24011-200000256579

2012년 2월

석사학위 논문

Synthesis and Application of Iptycene Silafluorene Derivatives and Photonic Crystals of Semiconductor

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

황 민 우

Iptycene Silafluorene 유도체 및 광결정 반도체의 합성과 응용

Synthesis and Application of Iptycene Silafluorene Derivatives and Photonic Crystals of Semiconductor

2012년 2월 24일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

황 민 우

Synthesis and Application of Iptycene Silafluorene Derivatives and Photonic Crystals of Semiconductor

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2011년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

황 민 우

황민우의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 조 성 동 (인)

위 원 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

2011년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS **I**
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS **V**
LIST OF TABLES **VII**
LIST OF SCHEMES **VIII**
LIST OF FIGURES **IX**
ABSTRACT 2

Synthesis and Application of Iptycene Silafluorene Derivatives and Photonic Crystals of Semiconductor

Chapter One. Synthesis and Characterization of Bis(triptycene)metallafluorene Derivatives for Explosive Sensor

1. Introduction..... 4

2. Experimental..... 6

2.1. Generals..... 6

2.2. All analysis material preparation..... 7

2.2.1. Fabrication of RDX Solution 10ppm..... 7

2.2.2 Fabrication of PETN Solution 10ppm..... 7

2.2.3. Fabrication of TNT Solution 10ppm..... 7

2.3 Synthesis..... 8

2.3.1. Synthesis of 1,2,4,5-tetrabromobenzene 1 8

2.3.2. Synthesis of 2,3-dibromotriptycene 2 8

2.3.3. Synthesis of 2,2-dibromobitriptycene 3 9

2.3.4. Synthesis of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 4 9

2.3.5. Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 5 10

2.3.6. Synthesis of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 6 11

2.3.7. Synthesis of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 7 12

2.3.8. Synthesis of 2,2-dibromobiphenyl 8 13

2.3.9. Synthesis of 1,1-methylhydro-1-silafluorene 9 14

2.3.10. Synthesis of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 10 14

3. Results and Discussion..... 15

3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials..... 15

3.2. Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene..... 16

3.3. Quenching mechanism of Photoluminescence materials..... 28

3.4. Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene..... 29

3.4.1. Dectection of RDX based on compound 4 30

3.4.2. Dectection of PETN based on compound 4 31

3.4.3. Dectection of TNT based on compound 4 32

3.4.4. Dectection of PA based on compound 4 33

3.4.5. Dectection of RDX based on compound 5 34

3.4.6. Dectection of PETN based on compound 5 35

3.4.7. Dectection of TNT based on compound 5 36

3.4.8. Dectection of PA based on compound 5 37

3.4.9. Dectection of RDX based on compound 6 38

3.4.10. Dectection of PETN based on compound 6 39

3.4.11. Dectection of TNT based on compound 6 40

3.4.12. Dectection of PA based on compound 6 41

3.4.13. Dectection of RDX based on compound 7 42

3.4.14. Dectection of PETN based on compound 7 43

3.4.15. Dectection of TNT based on compound 7 44

3.4.16. Dectection of PA based on compound 7 45

3.4.17. Dectection of TNT based on compound 9 46

3.4.18. Dectection of PA based on compound 9 47

4. Conclusion..... 48

5. **References**..... 49

6. **Spectrum**..... 51

6.1. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy..... 51

Chapter Two. Fabrication and Optical Characterization of Distributed Bragg Reflector Porous Silicon

1. **Introduction**..... 71

2. **Experimental Details**..... 73

2.1. Preparation of DBR PSi samples..... 73

2.2. Instruments and Data Acquisitions..... 73

3. **Resilts and Discussion**..... 73

3.1. **Effect of Etching Time**..... 73

4. **Conclusion**..... 77

5. **References**..... 78

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

PSi	Porous silicon
TNT	Trinitrotoluene
HF	Hydrofluoric Acid
μm	Micrometer
%	Percent
m^3	Cubic Meter
M	Molarity
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
d	Density
CCD	Charge-Coupled Detector
A.U.	Arbitrary Units
PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
Pt	Platinum
n	Refractive Index
Hz	Hertz
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
nm	Nanometer
THF	Tetrahydrofuran

FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
mL	Milliliter
Ω	Ohm
λ	lambda
mmol	Millimole
Pt	Platinum
V	Volume
μg	Microgram
π	Pi
δ	Delta
Mw	Molecular Weight
σ	Sigma
λ_{em}	Emission Wavelength
mg	Milligram
mA	Milliampere
λ_{max}	Maximum Wavelength
A.U.	Arbitrary Units
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
ppm	Part per Million
ppb	Part per Billion
R.T.	Room Temperature
DNT	Dinitrotoluene
EL	Electroluminescene
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
LED	Light Emitting Diode

LIST OF TABLES

Table 1	**A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values Total Comparison of stern-Volmer Constants K(M^{-1})**
Table 2	**Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1})**
Table 3	**Summarized data for 16 different DBR PSi samples**

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 **Synthesis of Compound 1.**

Scheme 2 **Synthesis of Compound 2.**

Scheme 3 **Synthesis of Compound 3.**

Scheme 4 **Synthesis of Compound 4, 5, 6, 7.**

Scheme 5 **Synthesis of Compound 8, 9, 10.**

LIST OF FIGURES

Figure 1 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

Figure 2 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

Figure 3 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

Figure 4 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7

Figure 5 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 9

Figure 6 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2-Aminopyridine

Figure 7 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

Figure 8 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

Figure 9 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

Figure 10 UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7

Figure 11 Chemical structural of explosive

Figure 12 Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene for RDX

Figure 13 Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN

Figure 14 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT**

Figure 15 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA**

Figure 16 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for RDX**

Figure 17 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN**

Figure 18 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT**

Figure 19 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA**

Figure 20 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for RDX**

Figure 21 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN**

Figure 22 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT**

Figure 23 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA**

Figure 24 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for RDX**

Figure 25 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN**

Figure 26 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT**

Figure 27 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA**

Figure 28 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for TNT**

Figure 29 **Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for PA**

Figure 30 **Surface (top) and cross-section (bottom) SEM images of DBR PSi displayed a reflection resonance at 546 nm**

Figure 31 **The reflection resonances of DBR PSi prepared from various etching times of low current**

Synthesis and Application of Iptycene Silafluorene Derivatives and Photonic Crystals of Semiconductor

Chapter One.
Synthesis and Characterization of Bis(triptycene)metallafluorene Derivatives for Explosive Sensor

Hwang, Min Woo
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Abstract

The synthesis, spectroscopic characterization, and fluorescence quenching efficiencies of Metallafluorene is reported. The synthesized compounds were characterized by 1H and 13C NMR spectroscopy. Absorption and emission spectra for these compounds were obtained by using UV-Visible and fluorescence spectroscopy in solution. Their emission behaviors and quantum yield for these compounds were investigated both in the solid and colloid state. Our results indicated that both compounds were used as the chemosensor to detect nitroamines, (1,3,5-trinitroperhydro -1,3,5-triazine, RDX), nitroaromatics (1,3,5-trinitrotoluene, TNT), and nitrate esters (PETN). The detection efficiency results shown that both compounds were served as the chemosensors and other metallafluorene derivatives were synthesized and their photonic behaviour were investigated.

In addition, the reflection band characteristics of distributed Bragg reflector porous silicon (PSi) and the effect of an etching time for the formation of Bragg photonic structure were investigated. DBR PSi having the photonic structure of a Bragg filter was generated by applying a computer generated square current density waveform. The multilayered photonic crystals of DBR PSi exhibited the reflection of a specific wavelength with high reflectivity in the optical reflectivity spectrum. This reflective wavelength was controlled by tuning of etching time and appeared anywhere in the visible range depending on the square waveform. These results demonstrate for the fabrication of specific reflectors or filters in full color. The effect of square current density waveform for the formation of DBR PSi was investigated. The reflection band of DBR PSi shifted to longer wavelength by about 150 nm as the etching time of low current increased. The reflection band characteristics of 16 DBR PSi samples according to the change of square current density waveform were investigated. DBR PSi exhibited a linear dependence between the reflection wavelengths and the square current density profile.

1. Introduction

실리콘을 중심으로 하는 고리 화합물의 분자구조 독특한 전자적 구조를 가지고 있어서 전자 발광층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transporting layer, HTL)과 함께 발광층(light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED특성을 보여준 결과가 최근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료(electron transporting materials)나 정공전달재료(hole transpoting materials),[1] 발광재료(light-emitting materials), 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.[2-4] 하지만 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이며 많은 회사에서 연구를 하고 있는 실정이다. 이에 실리콘을 함유하고 있는 전자발광성실리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다. Metallole(2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다[5,6]. Metallole의 가장 중요한 특징은 Metallole 이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분 의 π* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 σ*-π* 비편재화를 가지고 있다[7-11]. Metallole에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다[12,13]. 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO) 에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ*분자궤도함수와butadiene의 π*분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 이 silole를 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달 층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달 층을 도핑하여 electroluminescence의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다. 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials이나 LED 그리고 chemical sensors등의electronic devices

에 많이 적용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어 낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 chemical sensors로서도 훌륭한 재료가 될 수 있는데 polysilole은 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, RDX, PETN)에 많은 선택성을 보여준다. 또한 Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로써 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용 되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초 극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도 가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.[14-16] 또한 전도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고있다.[17] Pentiptycene 고분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틈새 공간구조를 가지는 특성을 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광 을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat[18] 및 TNT[19,20]와 같은 분석물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에 서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제할 필요가 있고,[21-26] 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가 져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다.[27] Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태 에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타 낼 것이라고 예상된다.[28,29]

2. Experimental

2.1. Generals

본 실험에서 사용되는 1,4-dibromobenzene, n-BuLi, anthracene, iron bromide, bromine, germaniumdioxide, dichloromethylsilane 등은 Aldrich와 Flukad에서 구입하여 사용 하였다. 이 시약들을 이용한 합성은 standard vacuum line과 아르곤 가스 분위기에서 실행 하였다. 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학 측정 시 사용되는 용매인 THF와 Toluene은 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. FT-IR 스펙트럼은 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(1H NMR, 300.1 MHz 과 13C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH2로 교반시켜 잔유 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 1 mg/1 L = 1 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다. 분자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography을 사용하였다.

2.2. All analysis material preparation

2.2.1. Fabrication of RDX Solution 10 ppm

Aldridh 순도 95% Hexamethylenetetramine 을 구입하여 질산과 함께 합성하였으며, THF는 Fisher사의 HPLC garde 99% 사용 하여 다른 후처리 없이 REX 10 mg을 THF 100 mL에 녹여 100 ppm으로 제조 하였다. 제조된 100 ppm 농도의 용액을 10 mL 취하여 다시 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 묽혀서 사용 하였다.

2.2.2. Fabrication of PETN Solution 10 ppm

Aldridh 순도 95% Pentaerythritol 을 구입하여 질산과 함께 합성 하였으며 2.1에서 기술한 방법과 동일하게 10ppm의 Solution을 제조 하였다.

2.2.3. Fabrication of TNT Solution 10 ppm

TNT는 폭발물 관리 화약류 단속법규에서 사용허가를 받지 않고 일반 연구실에서 200g 제조할 수 있기에 본 실험실에서 자체 합성하여 사용 하였다.
환류 교반 장치에 설치된 플라스크에 순수 DNT 3g, H2SO4 22ml, HNO3 6ml를 각각 혼합하여 Hot Plate을 이용하여 90oC 유지한 다음 3h 가열 한다. 그 다음에 약 24oC 정도 유지하여 Overnight(12 h 이상) 한다. 이렇게 만든 이 화합물을 증류수 50ml를 냉각시킨 용기에 담는 다음 감압기를 이용하여 Filtering 하여 얻었다. 하지만 사실 아직 소량의 DNT가 존재하기에 methanol에 용해시킨 다음에 냉동 보관하여 결정화 시킨 다음에 Schlenk-line을 이용하여 Sucktion 과정을 거쳐 순수 TNT 만 남겨두고 모두 날려버린다. 그런 다음 TLC 와 NMR을 통해 순수 TNT를 확인 하였다. 합성된 TNT 10 mg을 Fisher사의 HPLC garde 99%의 THF 100mL 에 녹여서 100 ppm 농도로 맞춰 준 다음 다시 10 mL를 실린지를 이용해 취한 다음 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 묽혀 주었다.

2.3. Synthesis

2.3.1. Preparation of 1,2,4,5-tetrabromobenzene 1

1,4-dibromobenzene (150 g, 0.64 mol)을 아르곤가스 하에서 dried carbon tetrachloride (800 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기는 oil bath를 이용하여 온도를 50-60 ℃가 되면 bromine을 dropping funnel을 이용하여 1-2시간 동안 천천히 첨가 하여 준다. bromine이 다 첨가되면 온도를 70-75 ℃까지 올린 다음 12 시간 이상 reflux 시켜준다. 반응종료 후 온도를 상온으로 낮춰 준 다음 20% Na2So3 용액 (1000 mL)로 중화작업을 실시한다. 중화작업이 끝난 용액의 색은 미색이며 이용액을 CCl4 (100 mL) 추가 교반 후 일차 여과, 여액을 층 분리, Solid는 따로 보관하여 준다. CCl4 층을 MgSO4를 사용하여 잔여 수분을 제거 시켜준 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거 후 Solid와 혼합하여 Toluene (250 mL)를 가하고 30 분 Reflux 시킨 다음 0 ℃ 얼음물에서 온도를 낮춰 주면서 교반 시켜준다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 수득률은 80% 였으며 이 물질을 1H NMR와 13C NMR spectroscopy을 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.86 (s, 2H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 137.28, 124.40.

2.3.2. Preparation of 2,3-dibromotriptycene 2

1,2,4,5-tetrabromobenzene (30 g, 0.076 mol) 과 anthracene (15 g, 0.084 mol)을 플라스크에 첨가 한 다음 아르곤 가스 하에서 dried toluene (900 mL)을 첨가하여 교반시키면서 완전하게 녹여준다. 반응 상온에서 주사기를 이용하여 n-BuLi (45.6 mL 0.084 mol) 취하여 dropping funnel 에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 반응용액의 색깔은 옅은 녹색에서 서서히 암갈색으로 변하게 된다. 그 후 12 시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 diethyl ether (100 mL)를 첨가하고 H2O (1000 mL)로 세척한다. 반응 시킨 용액이 깨끗하게 정제된 다음 얻어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거시킨다. cyclohexane으로 녹인 후 전개용매를 cyclohexane을 사용하고 고정상으로

sillica gel을 사용하여 컬럼으로 분리한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매 (cyclohexane)를 제거하면 옅은 노란색 고체를 얻는다. acetone(400 mL)을 첨가하여 가열한 다음 냉각 시켜서 반응 하지 않은 anthracene을 제거하여 준다. anthracene이 완전하게 제거될 때 까지 여러번 반복하여 준다. 미 반응 anthracene을 필터로 제거한 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시키면 하얀색의 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,3-dibromotriptycene의 수득률은 60% 였으며 이 물질은 1H NMR와 13C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.62 (s, 2H), 7.38 (dd, J= 5.3, 3.2, 4H), 7.02 (dd, J= 5.4, 3.2, 4H), 5.36 (s, 2H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 146.54, 144.32, 128.84, 125.82, 124.04, 120.77, 53.16.

2.3.3. Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3

2,2-dibromotriptycene (10 g, 0.024 mol) 아르곤 가스 하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)을 첨가하고 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (8 mL, 0.024 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응용액의 색깔은 무색의 용액에서 진한갈색으로 변하였다. 반응 시간은 n-BuLi이 다 첨가된 다음 2시간 정도 더 반응 시켜준다. dry ice bath를 제거한 수 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 4시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 hexane(100 mL)첨가하고 여과시켜 주면 옅은 노란색 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,2-dibromobitriptycene의 수득률은 65% 였으며 이 물질은 1H NMR와 13C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.62 (s, 4H), 7.44-7.32 (m, 8H), 7.06-6.96 (m, 8H), 5.36 (d, J= 26.1, 4H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 146.45, 144.56, 138.39, 128.61, 126.62, 125.36, 123.72, 119.34, 54.72, 53.96.

2.3.4. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 4

2,2-dibromobitriptycene (10 g, 0.015 mol)을 아르곤 가스하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)을 첨가하고 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.030 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4 시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 dichlorodiphenylsilane (3.15 mL, 0.015 mol)을 첨가한다. 첨가 후 온도가 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 상온에서 4시간 정도 더 반응을 시킨 다음 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 hexane으로 처리 하여 흰색의 생성물을 얻는다. 이렇게 합성된 생성물의 수득률은 70% 였으며 1H-NMR 과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.86 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.53 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 2H), 7.46-7.20 (m, 9H), 7.04-6.94 (m,5H), 5.41 (d, J = 21.6 Hz, 2H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 148.09 (s), 146.66 (s), 145.75-144.09 (m), 135.64 (s), 132.93 (d, J = 12.5 Hz), 130.02 (s), 128.30 (d, J = 40.6 Hz), 125.25 (d, J = 3.0 Hz), 123.69 (d, J = 3.0 Hz), 116.70 (s), 54.24 (d, J = 59.0 Hz); UV: abs = 313.5 nm, ε = 18228 L·cm1mol1; Fluorescence: em = 376 nm at ex = 316 nm, flu = 0.273.

2.3.5. Preparation of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 5

2,2-dibromobitriptycene (10 g, 0.015 mol)을 아르곤 가스하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)을 첨가하고 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.030 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4 시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 dichlorodimethylsilane (1.8 mL, 0.015 mol)을 첨가한다.

첨가 후 온도가 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 상온에서 4시간 정도 더 반응을 시킨 다음 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 hexane으로 처리 하여 노란색의 생성물을 얻는다. 이렇게 합성된 생성물의 수득률은 69% 였으며 1H-NMR 과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.79 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.44-7.32 (m, 5H), 6.99(dd, J = 5.3, 3.2 Hz, 5H), 5.41 (d, J = 10.3 Hz, 2H), 0.25 (s, 3H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 147.49 (s), 146.07-144.63 (m), 143.96 (s), 136.11 (s), 127.55 (s),125.24 (d, J = 5.0 Hz), 123.61 (d, J = 5.3 Hz), 116.32 (s), 54.23 (d, J = 52.7 Hz), -3.40 (s); UV: abs = 311 nm, ε = 22066 L·cm1mol1; Fluorescence: em = 381 nm at ex = 315 nm, flu = 0.263.

2.3.6. Preparation of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 6

2,2-dibromobiphenyl (10 g, 0.015 mol)을 아르곤 가스하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)을 첨가하고 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.030 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반시켜 주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 dichloromethylsilane (1.6 mL, 0.015 mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 상온에서 4시간 정도 더 반응을 시킨 다음 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 hexane으로 처리 하여 노란색의 생성물을 얻는다. 이렇게 합성된 생성물의 수득률은 65% 였으며 1H-NMR 과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCl3) d 7.82 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.37 (td, J = 4.9, 2.4 Hz, 8H), 6.98 (dt, J = 5.5, 2.2 Hz, 7H), 5.42 (d, J = 9.9 Hz, 3H), 4.62 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 0.35 (d, J = 3.9

Hz, 2H), 13C NMR (75 MHz, CDCl3) d 147.75 (s), 146.18 (s), 145.59 - 144.46 (m), 143.98 (s), 132.65 (s),128.04 (s), 125.09 (d, J = 6.8 Hz), 123.42 (s), 116.34 (s), 54.11 (d, J = 57.2 Hz); UV: abs = 310.5 nm, ε = 16101 L·cm1mol1; Fluorescence: em = 380 nm at ex = 317 nm, flu = 0.261.

2.3.7. Preparation of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 7

2,2-dibromobiphenyl (10 g, 0.015 mol)을 아르곤 가스하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)을 첨가하고 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (18.8 mL, 0.030 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반시켜 주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 trichlorosilane (1.5 mL, 0.015 mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 상온에서 4시간 정도 더 반응을 시킨 다음 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 hexane으로 처리 하여 노란색의 생성물을 얻는다. 이렇게 생성된 생성물의 수득률은 93% 이다. 충분히 감압 시킨 후 1,1-chlorohydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (8.5 g, 0.015 mol)을 아르곤 가스하에서 dried tetrahydrofuran(100 mL)을 첨가하고 교반하며 완전히 녹여 준 다음 상온에서 실린지를 이용하여 LiAlH4 (3.7 mL, 0.004 mol)을 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 4시간 정도 더 반응 시킨 다음 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜 준 다음 hexane으로 처리하여 노란색의 생성물을 얻는다. 이렇게 생성된 생성물의 수득률은 73% 였으며 1H-NMR 과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.85 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.38 (dd, J = 8.2, 4.8 Hz, 5H), 7.24 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 6.98 (ddd, J = 5.4, 3.2, 1.0 Hz, 6H), 5.43 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 4.52 (s, 1H), 13C NMR (75 MHz, CDCl3) d 148.31 (s), 147.20 (s), 145.27 - 143.93 (m), 128.59 (d, J = 39.3 Hz), 125.27 (d, J = 8.4 Hz), 123.58 (s), 116.75 (s), 54.20 (d, J = 61.0 Hz); UV: abs = 312 nm, ε = 17646 L·cm1mol1; Fluorescence: em

= 383 nm at ex = 315 nm, flu = 0.254.

2.3.8. Preparation of 2,2-dibromobiphenyl 8

1,2-dibromobenzene (24 g, 0.1 mol)을 알곤 가스 하에서 dried tetrahydrofuran (250 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 반응 용기를 Dry ice bath 를 사용하고 n-BuLi (32 mL 0.05 mol)를 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 반응 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 서서히 연두색으로 변하였다. 반응시간은 12시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 Ether 를 첨가하고 H2O (1000 mL)로 세척한 후 MgSO4를 이용하여 잔여 수분을 제거하였다. 이렇게 얻어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거한 후(rotavap) 에탄올을 사용하여 하얀색 생성물을 얻을수 있다. 얻어진 생성물은 hexane (50 mL) 첨가 후 여과하여 세척한 후 hexane 으로 3회 더 세척하여 준다. 1H NMR와 13C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H- NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.67 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 131.84, 128.32, 126.37, 125.49.

2.3.9. Preparation of 1,1-methylhydro-1-silafluorene 9

2,2-dibromobiphenyl (5 g, 0.016 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 ℃ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (20 mL, 0.032 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 Dry ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음dichloromethylsilane (1.65 mL, 0.016mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온 이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 methanol (50 mL)를 첨가하고 여과하여 세척한 후 hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진

옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. 1H NMR와 13C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H- NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

2.3.10. Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 10

1,1-dimethyl-1-silafluorene의 합성 방법은 2.2.12.에 기술한 방법과 동일하며, 다른 종류의 dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가 하였다. 생성물 추출하는 방식은 2.11.에 기술한 방법과 동일하며, 합성된 생성물인 1,1-dimethylsilafluorene은 1H-NMR 과 13C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. 1H- NMR (300 MHz, CDCL3) d 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), 13C NMR (75 MHz, CDCL3) d 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

2.2.13. Preparation of 1,1-dimethyl-1-silafluorene 14

1,1-dimethyl-1-silafluorene의 합성 방법은 2.2.12.에 기술한 방법과 동일하며, 다른 종류의 dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가 하였다. 생성물 추출하는 방식은 2.11.에 기술한 방법과 동일하며, 합성된 생성물인 1,1-dimethylsilafluorene은 ^{1}H-NMR 과 ^{13}C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. ^{1}H- NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.82 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 7.44 (t,3H), 7.24 (t, 3H), 0.44 (s, 3H), ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCL_3$) δ 147.77, 138.90, 131.86, 130.15, 127.65, 120.79, 1.02.

3. Results and Discussion

3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials

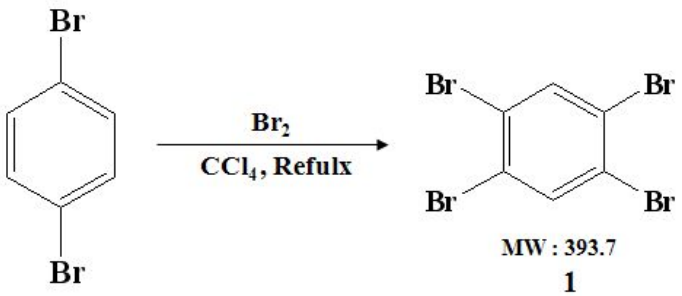
최근 폭발물에 의한 테러가 전 세계적으로 빈번히 일어나고 있으며 이를 즉시 감지 할 수 있는 센서의 개발이 중요시 되고 있다. 특히 폭발물의 대표적인 TNT(trinitrotoluene)의 감지는 MIT의 Swager 그룹에서 Π-Π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentipycene 고분자 화합물을 개발하여 화학센서로써 응용 개발하여 보고 되었다. 이를 바탕으로 합성된 iptycene metallafluorene은 유기 규소 화합물로 tripycene 구조를 통한 분자 내 cavity 를 형성하여 분석물질들이 들어감으로써 이를 소광현상으로 감지할 수 있는 독창적인 감지체계라 생각되며 새로운 화합물이라 할 수 있다. 또한 TNT는 물론 급조폭발물(IED)로 사용되는 RDX(cyclo-trimethylenetrinitramine), PETN(pentaerythritoltetranitrate) 까지도 감지가 가능하여 이를 폭발물 탐지센서로서의 개발 연구 중에 있다. fluorene의 경우 구조상 평면 구조를 가지고 있어서 ∩-∩ 겹침 현상이 일어나 발광성이 감소 하는 eximer현상이 일어난다. 하지만 tripycene의 경우 입체구조의 화합물로 프로펠라 구조를 가지고 있기 때문에 eximer 현상을 방지 할 수 있다. 또한 Metallafluorene(4,5,8,9-bis-triptycene metallafluornen, M=Si 또는 Ge)의 가장 중요한 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의 s* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 p* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인한 s*-p* 비편재화를 가지고 있으며 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기(optolectronics)에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성(electron transporting) 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다. 청색발광 소재인 metallafluorene의 구조적 변경을 통하여 물질의 광학적 특성을 알아보려고 한다. 기존 발광성 유기고분자에 비하여 그 발광효율이 우수 하므로 이러한 우수한 발광 성질을 이용하여 현재 화학센서 또는 OLED - 소재 등에 많이 이용될 수 있다.

3.2. Synthesis of Characterization of Triptycene Metallafluorene

1,2,4,5-tetrabromobenzene를 합성하기 위하여 1,4-dibromobenzene에 Br_2를 첨가하는 방법(Bromination rection)을 사용 하였으며, 화학 반응식을 Scheme 1 에 나타내었다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 melting point 는 178-180 ℃ 였으며, 수득률은 80% 였다.

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromo benzene

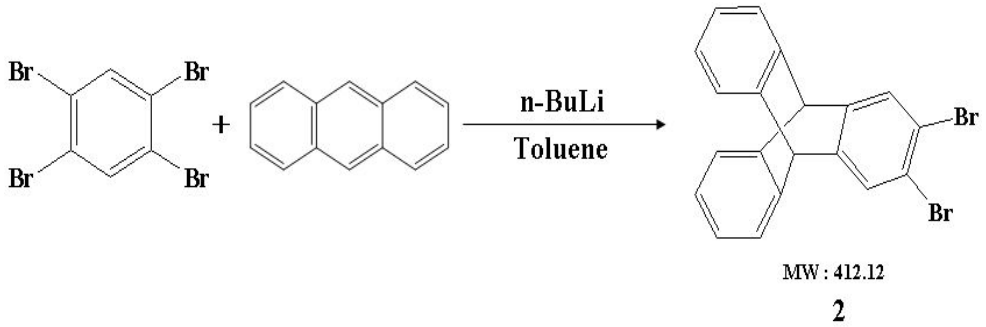


Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

이렇게 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 Anthracene 1당량과 n-BuLi 1당량을 사용하여 합성 하였다.

<Compound 2>

: 2,3-dibromotriptycene

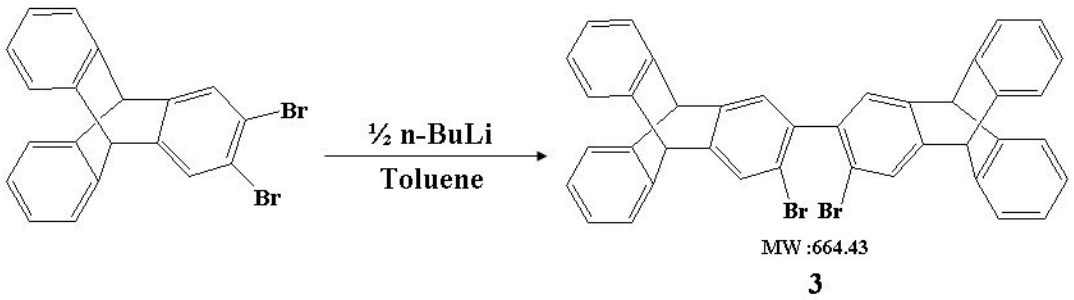


Scheme 2. Synthesis of Compound 2.

합성된 Copound 2의 melting point 는 190-192 ℃ 였으면 수득률은 50-60%였다. 합성된 2,3,-dibromotriptycene에 n-BuLi 1/2당량을 사용하여 Compound 3 합성한다. 합성 반응식은 Scheme 3.에 나타내었다.

<Compound 3>

: 2,2-dibromobitriptycene



Scheme 3. Synthesis of Compound 3.

상기방법으로 합성된 2,2-dibromobitriptycene의 melting point 는 220-225 ℃ 였으며, 수득률은 50-60%로 나타났다. 합성된 2,2-dibromobitriptycene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 4,5,8,9-bis(triptycene)metallafluorene를 합성하였다.

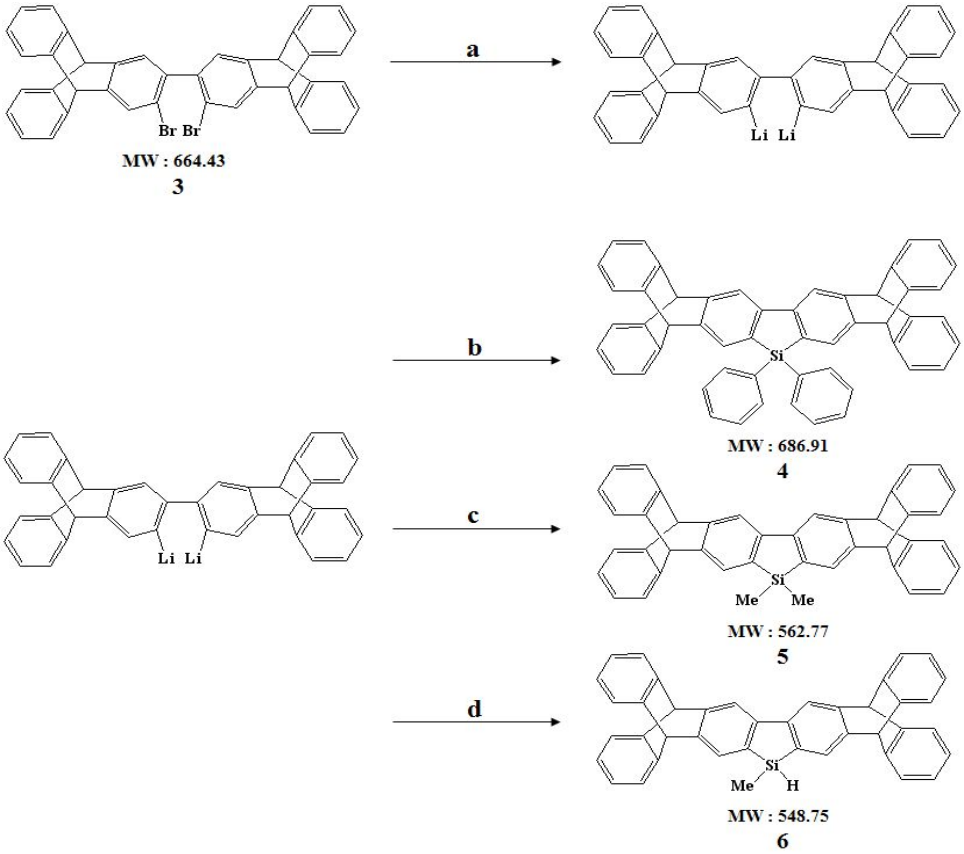
<Compound 4, 5, 6, 7>

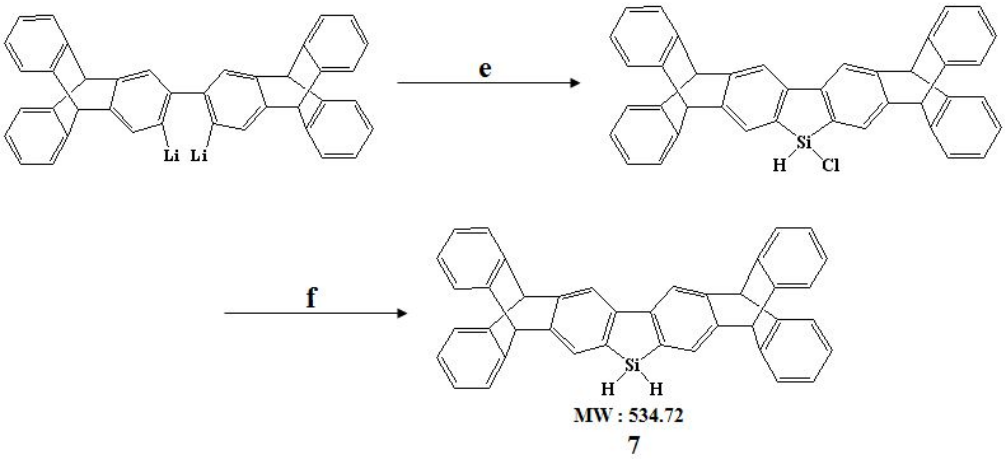
4 : 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)

5 : 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)

6 : 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)

7 : 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (siliptycene)





a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃

b : $C_{12}H_{10}Cl_2Si$, THF, -178℃

c : CH_3Cl_2SiH, THF, -178℃

d : $C_2H_2Cl_2Si$, THF, -178℃

e : $HSiCl_3$, THF, -178℃

f : 1/4 $LiAlH_4$, THF, -178℃

Scheme 4. Synthesis of Compound 4, 5, 6, 7.

각각 다른 치환기를 가지는 4,5,8,9-bis(triptycene)metallafluorene을 합성하여 melting point를 측정한 결과 300 ℃ 이상으로 측정 되었으며 수득률은 70%, 69%, 65%, 73% 였다. 합성된 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼을 측정하였다. Fig 1은 실험을 통하여 얻은 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 의 흡광 및 형광 스팩트럼을 나타낸 것이다.

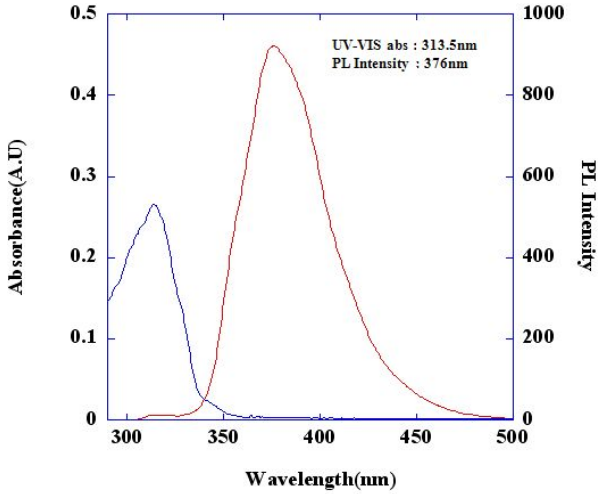


Figure 1. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

Fig 1(blue)은 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 313.5nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 1(red)는 최대 발광 파장을 갖으며 313.5nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 376nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다. 이렇게 합성되어진 각각의 물질의 발광과 흡수 스펙트럼을 차례대로 그림으로 나열하였다. 합성된 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene은 THF 100mL에 0.01g을 녹여 100ppm으로 제조한 다음 100ppm 10mL에 THF 90mL를 첨가하여 10ppm으로 묽혀서 측정한 것이다. 이 밖에 다른 물질들도 이와 같은 방법으로 묽혀서 측정하였다.

Fig 2(blue)은 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 311nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 2(red)는 최대 발광 파장을 갖으며 311nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 381nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.

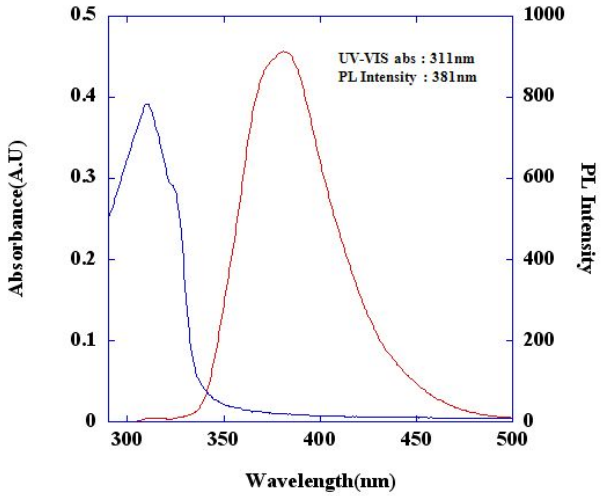


Figure 2. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

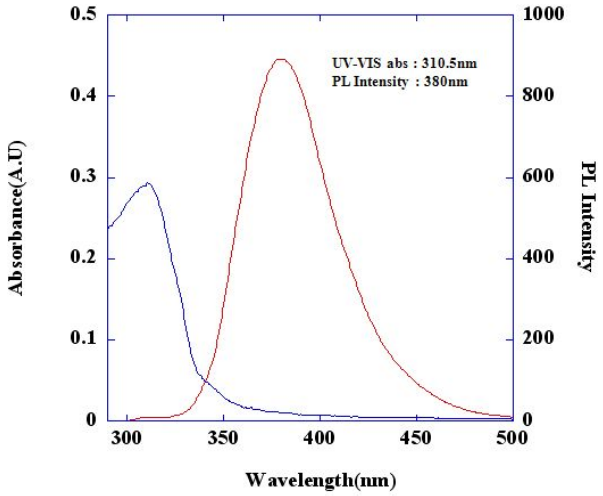


Figure 3. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

Fig 3(blue)은 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 310.5nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 3(red)는 최대 발광 파장을 갖으며 310.5nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 380nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.

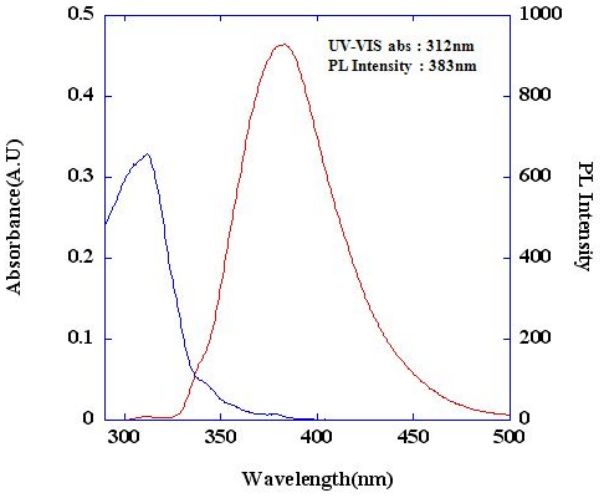


Figure 4. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7

Fig 4(blue)은 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 312nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 4(red)는 최대 발광 파장을 갖으며 312nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λ_{max} = 383nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.

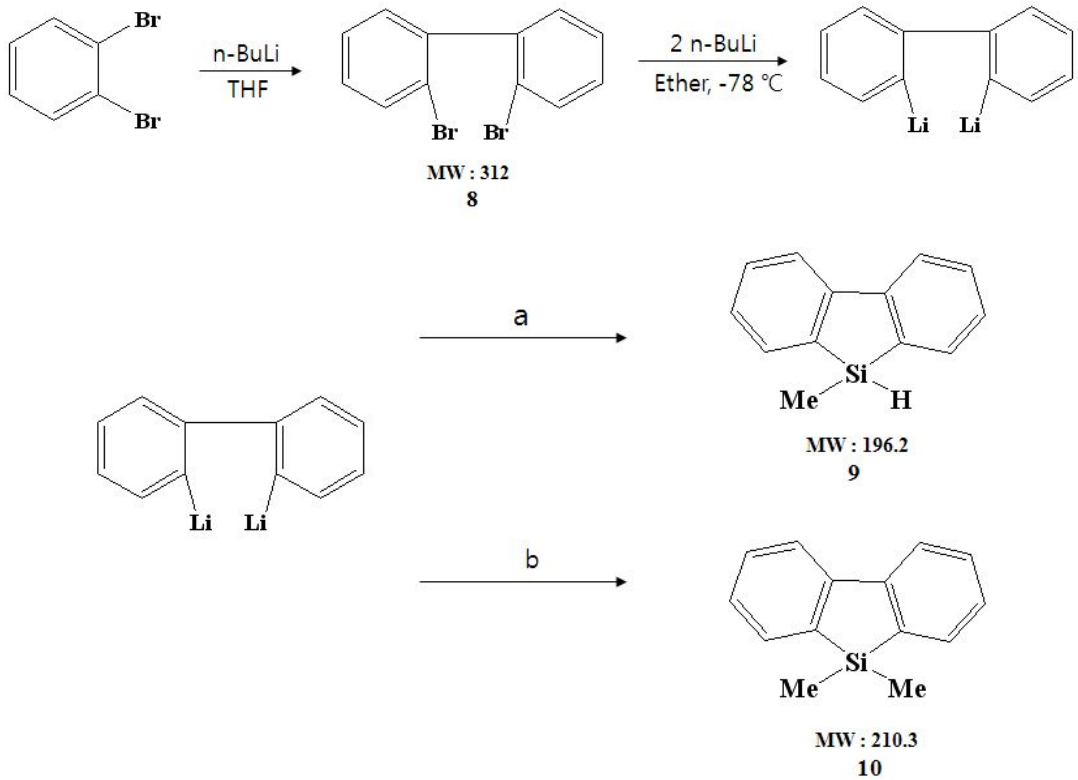
각각 치환기가 다른 물질이지만 흡수 파장은 비슷한 범위에서 나타났으며 최대발광파장 또한 비슷한 영역에서 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

<Compound 8>

8 : 2,2-dibromobiphenyl

9 : 1,1-methylhydro-1-silafluorene

10 : 1,1-dimethyl-1-silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃

b : CH_3Cl_2SiH, Ether, -178℃

Scheme 5. Synthesis of Compound 8,9,10.

합성된 1,1-methylhydro-1-silafluorene 의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-vis 흡광 스펙트럼을 측정하였다. Fig 5는 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 흡광 및 형광 스팩트럼을 나타낸 것이다.

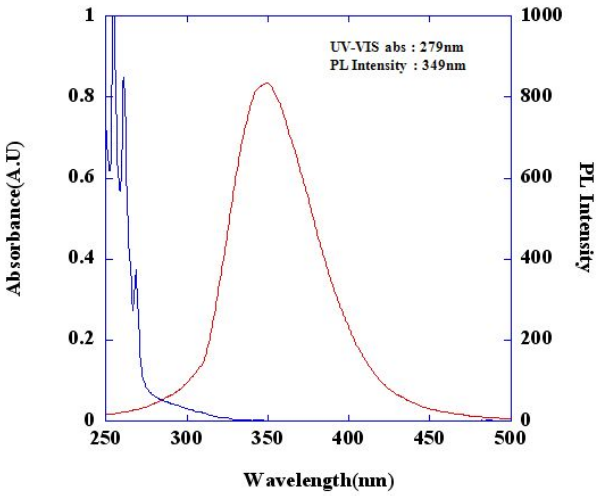


Figure 5. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 9

Fig 5(blue)은 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 279nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 4(red)는 최대 발광 파장을 갖으며 279nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 349nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.
다음으로 실험을 통하여 얻은 Compound 4,5,6,7의 Quantum Yield을 측정하였으며 비슷한 양자효율을 가지고 있지만 cavity가 존재하는 Compound 4,5,6,7와 존재하지 않는 평면구조의 Compound 9의 Stern-Volmer plot를 구하여 각각 다른 폭발물에 대한 소광정도를 측정하였다. 먼저 치환기가 다른 triptycene의 양자효율을 측정하기 위하여 최대흡수파장이 비슷한 2-Aminopyridine을 대조군으로 사용하였다. Fig 6의 왼쪽은 흡광 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 나타낸 것이며 오른쪽은 S-V를 식을 대입하여 기울기 값을 구한 것이다.

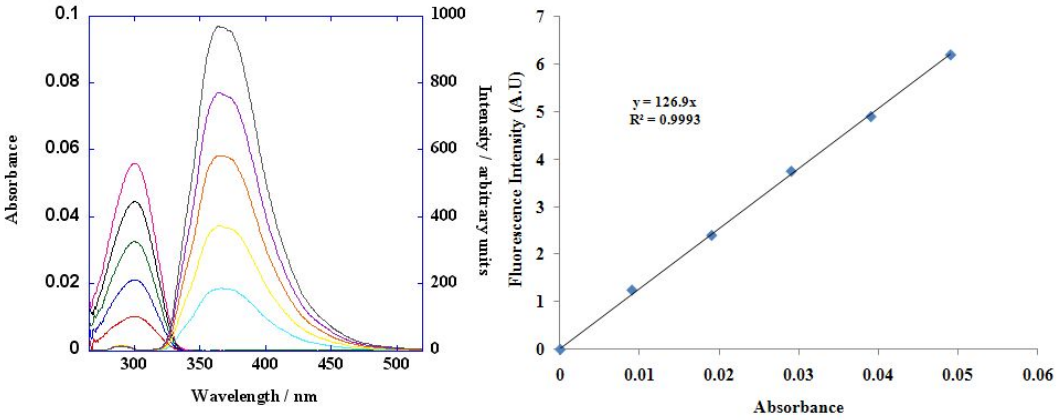


Figure 6. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of 2-Aminopyridine

Fig 6는 2-Aminopyridine의 흡수 스펙트럼으로 305nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. 305nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 368nm에서 하나의 발광 영역대를 나타내었다. 오른쪽 그림의 R2의 값은 실험의 정확도를 나타낸 것이며 기울기 값은 소광정도를 PL area값을 대입하여 구한 것이다.

또한 각각의 Compound 4,5,6,7의 기울기 값을 구하여 아래의 식에 대입하면 양자효율을 구할 수 있다.

$$\Phi_X = \Phi_{ST}\left(\frac{Grad_X}{Grad_{ST}}\right)\left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ST}^2}\right)$$

이러한 Quantum Yield를 측정하기 위해서는 기준물질의 선택이 중요하며 Table 1에서 이미 알려져 있는 기준물질의 표를 나타내었다.

Compound	Solvent	Literature Quantum yield	Emission range / nm	Reference
Cresyl violet	Methanol	0.54	600-650	*J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 696
Rhodamine 101	Ethanol + 0.01% HCl	1.00	600-650	*J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 1871
Quinine sulfate	0.1M H_2SO_4	0.54	400-600	*J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229
Fluorescein	0.1M NaOH	0.79	500-600	*J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 1099
Norharmane	0.1M H_2SO_4	0.58	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Harmane	0.1M H_2SO_4	0.83	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Harmine	0.1M H_2SO_4	0.45	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
2-methylharmane	0.1M H_2SO_4	0.45	400-550	*J. Lumin.*, 1992, **51**, 269-74
Chlorophyll A	Ether	0.32	600-750	*Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 646-55
Zinc phthalocyanine	1% pyridine in toluene	0.30	660-750	*J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 4131
Benzene	Cyclohexane	0.05	270-300	*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 325
Tryptophan	Water, pH 7.2, 25C	0.14	300-380	*J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 4480
2-Aminopyridine	0.1M H_2SO_4	0.60	315-480	*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2680
Anthracene	Ethanol	0.27	360-480	*J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 229
9,10-diphenyl anthracene	Cyclohexane	0.90	400-500	*J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 83

Table 1. A Table of Standard Materials and Their Literature Quantum Yield Values

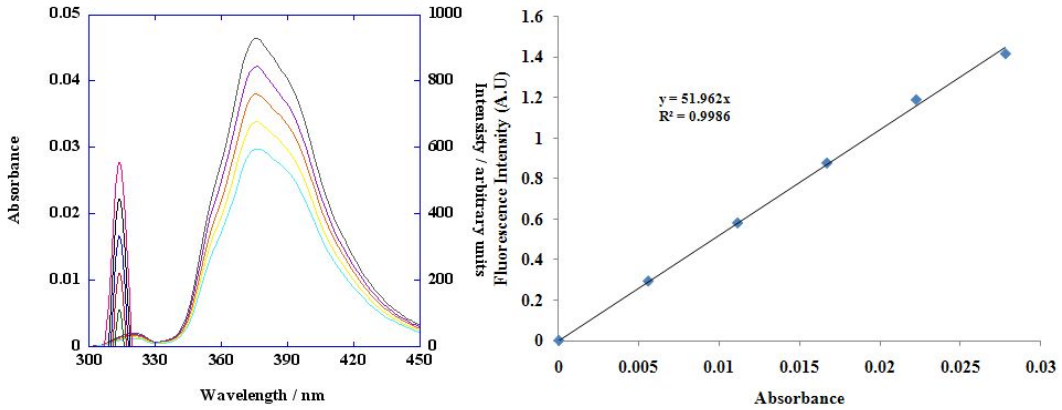


Figure 7. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4

식에 대입하여 얻은 Compoud 4의 양자효율 값은 27.3% 이다.

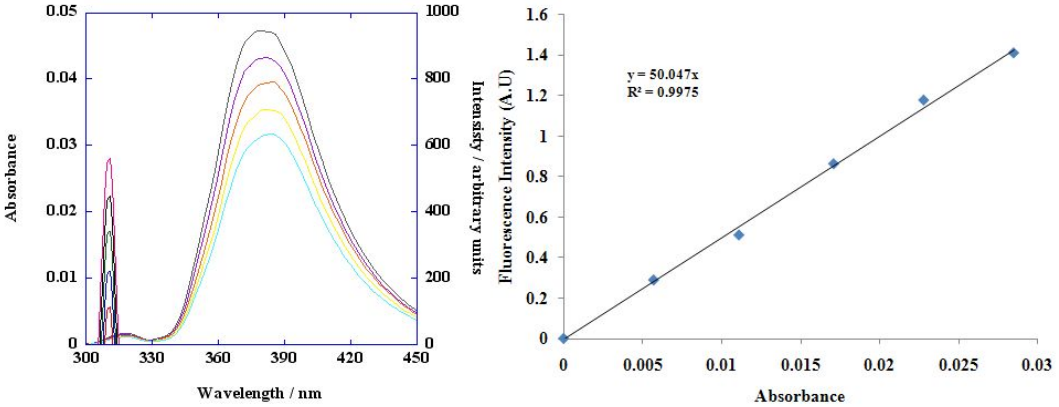


Figure 8. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5

식에 대입하여 얻은 Compoud 5의 양자효율 값은 26.3% 이다.

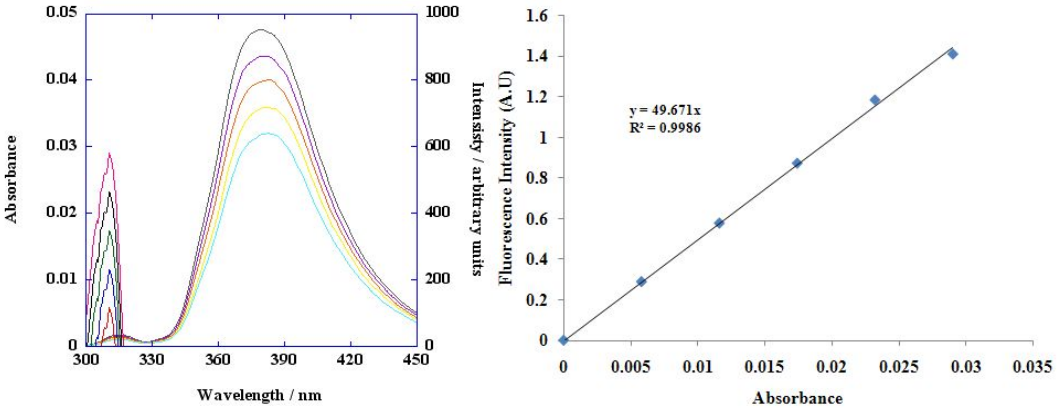


Figure 9. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6

식에 대입하여 얻은 Compoud 6의 양자효율 값은 26.1% 이다.

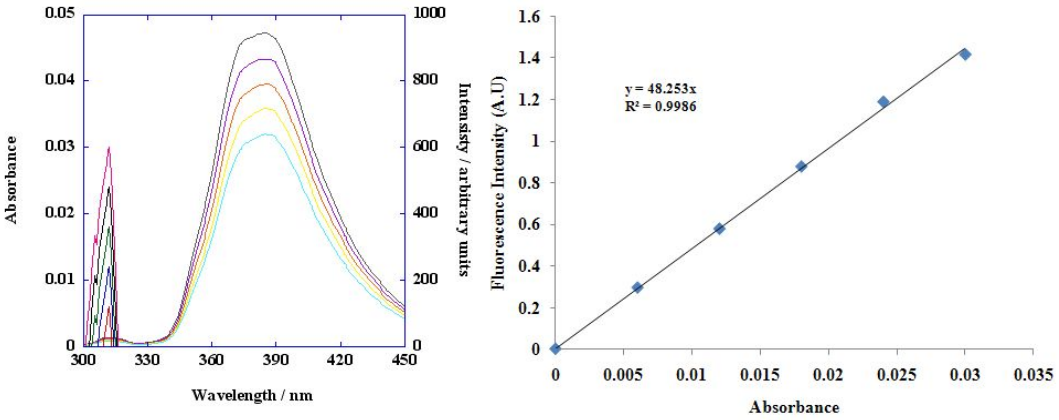


Figure 10. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 7

식에 대입하여 얻은 Compoud 6의 양자효율 값은 25.4% 이다.

3.3. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescece Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 물질인 triptycene metallafluorene의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 240-280nm의 UV-vis 영역의 파장을 받았을 때 Valence Band 가 Conduct Band 로 즉 전이하면서 발광을 하는 기본 원리를 이용하여 실험하였다.

이 실험의 목적인 Nitro aromatic 물질들로 대표되는(TNT, Picric Acid), Nitro armine 물질로 대표되는 (RDX), Nitrate ester 물질로 대표되는 (PETN)은 전자 부족화합물들이 수용액상에서 혹은 공기 중에서 즉 이온상태에서건 Vapor 로 써 접근 하였을 때 아래의 Fig 26에서 볼 수 있듯이 전도도 띠의 전자가 원자가 띠로 다시 떨어지는 것이 아니라 이러한 전자 부족화물이 가지고 있는 정전기적 인력과 전기 음성도라는 성질에 의해 분석물 들의 LUMO Level 로 전이되게 됨으로써 소광 현상이 일어나면서 지속적인 Static Quenching 이 일어남을 알 수 있었다. 본 실험은 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에 착수 하였으며 triptycene metallafluorene과

metallafluorene의 비교 분석하는데 주안점을 두었으며 그러한 예상되어진 결과를 도출하였다.

3.4. Detection of Nitro compounds based on Triptycene metallafluorene

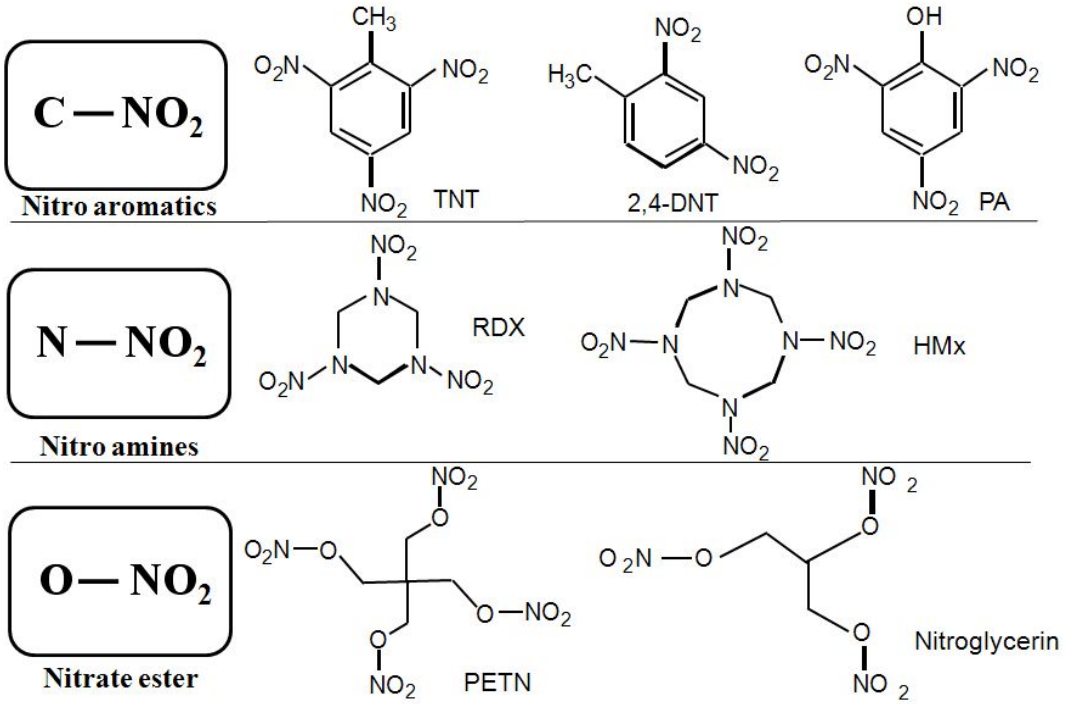


Figure 11. Chemical structural of explosive

Fig 11은 폭발물의 종류를 나열한 것이다. 먼저 탄소에 NO_2가 붙은 Nitro aromatic 계열이 있으며 질소에 NO_2가 붙은 Nitro amine이 있으며 이 계열은 C4의 주성분으로서 쉽게 합성할 수 있어서 최근 급조 폭발물로써 많이 사용된다. 마지막으로 산소에 NO_2가 붙은 Nitrate ester계열 또한 급조 폭발물로써 사용되며 최근 예멘발행 미국비행기 소포 안에서 발견되어 큰 관심사가 되기도 하였다. 이밖에도 peroxide, 블랙파우더등 다양한 폭발물중 우리는 TNT, PA, RDX, PETN 을 가지고 소광 실험

을 수행하였다. 또한 우리가 직접 개발한 cavity가 존재하는 silafluorene과 존재하지 않는 silafluorene도 소광 차이를 비교하여 실험하였다.

3.4.1 Dectection of RDX based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

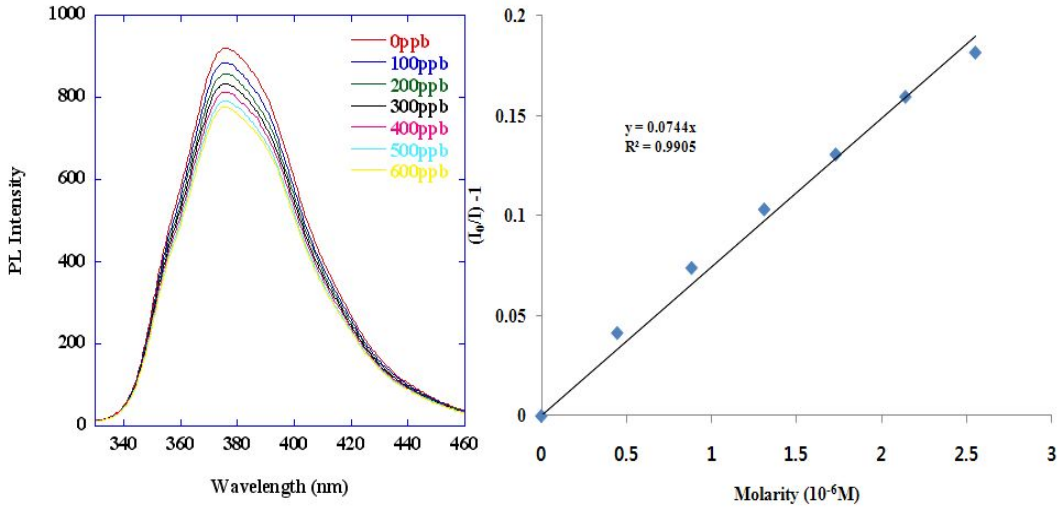


Fig 12. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene for RDX

1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 RDX 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 12의 왼쪽 그래프는 RDX 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 RDX의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 7.4×10^4 이 나왔다.

3.4.2 Dectection of PETN based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

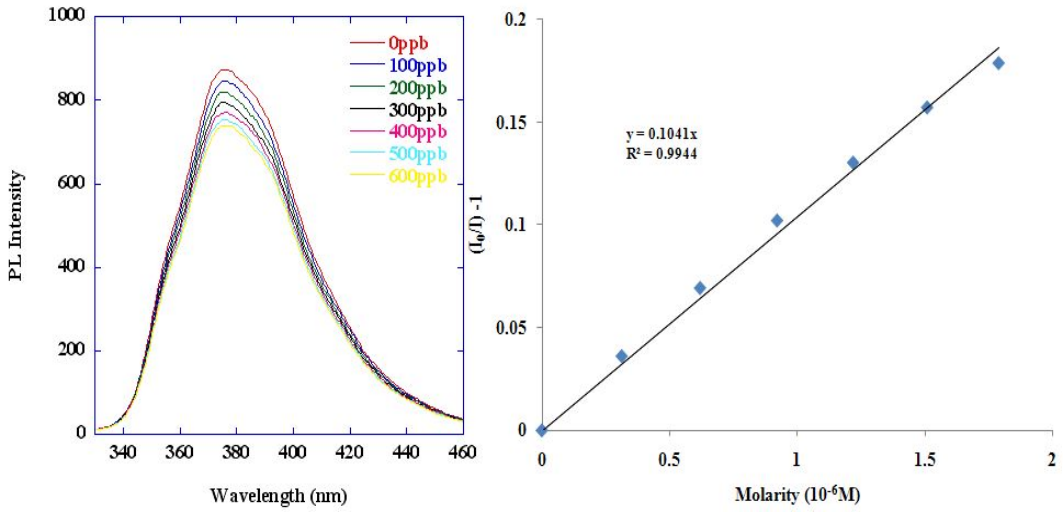


Fig 13. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN

1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PETN 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 13의 왼쪽 그래프는 PETN 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PETN의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.0×10^5 이 나왔다.

3.4.3 Dectection of TNT based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

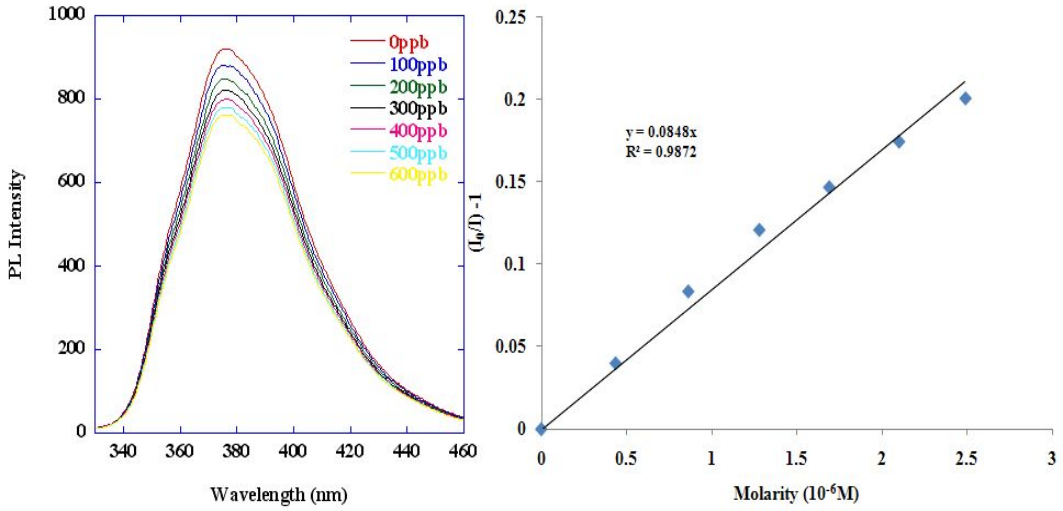


Fig 14. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT

1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 14의 왼쪽 그래프는 TNT 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 8.5×10^4 이 나왔다.

3.4.4 Dectection of PA based on 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

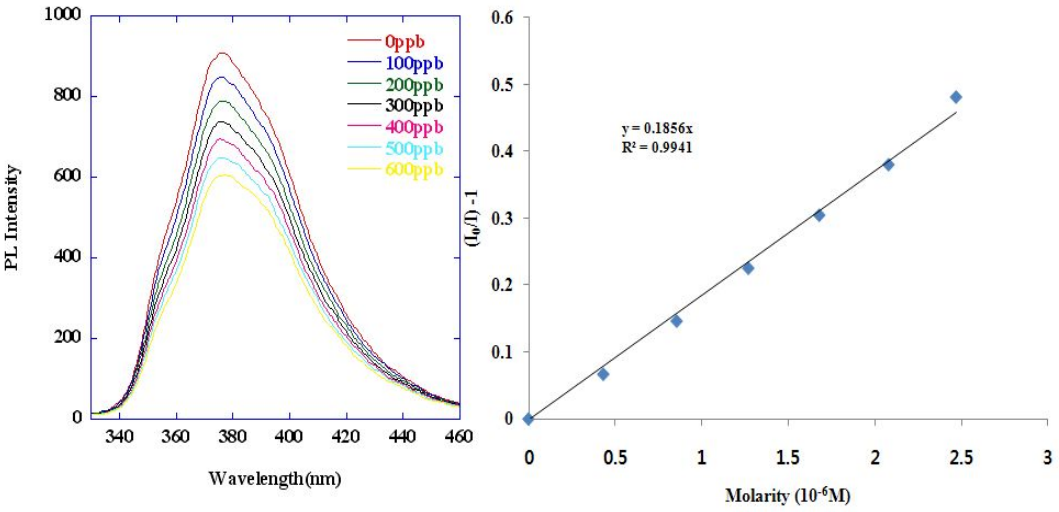


Fig 15. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA

1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 15의 왼쪽 그래프는 PA 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.8 × 10^5 이 나왔다. 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 경우 분석물질 PA가 가장 소광정도가 강했고 PETN, TNT, RDX 순이였다.

3.4.5 Dectection of RDX based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

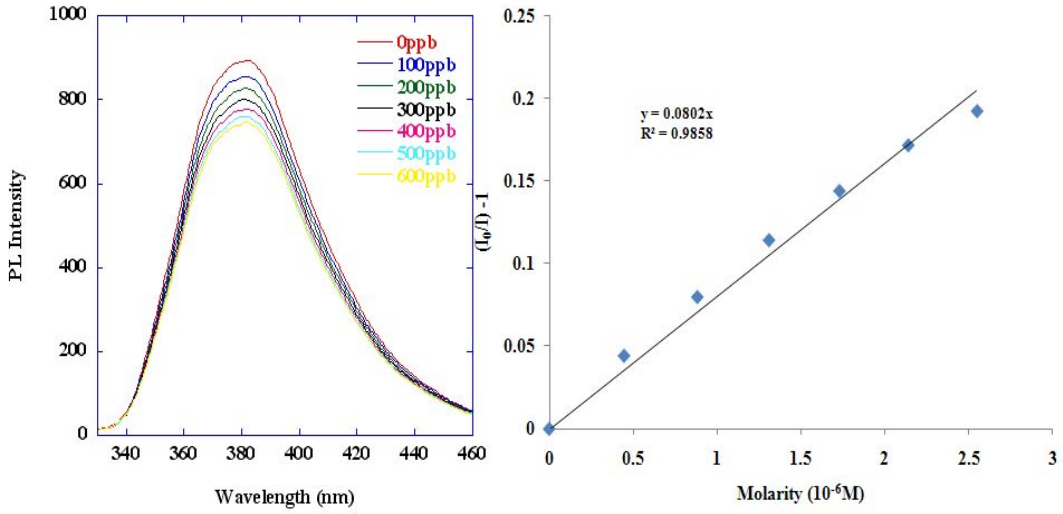


Fig 16. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for RDX

1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 RDX 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 16의 왼쪽 그래프는 RDX 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 RDX의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 8.0×10^4 이 나왔다.

3.4.2 Dectection of PETN based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

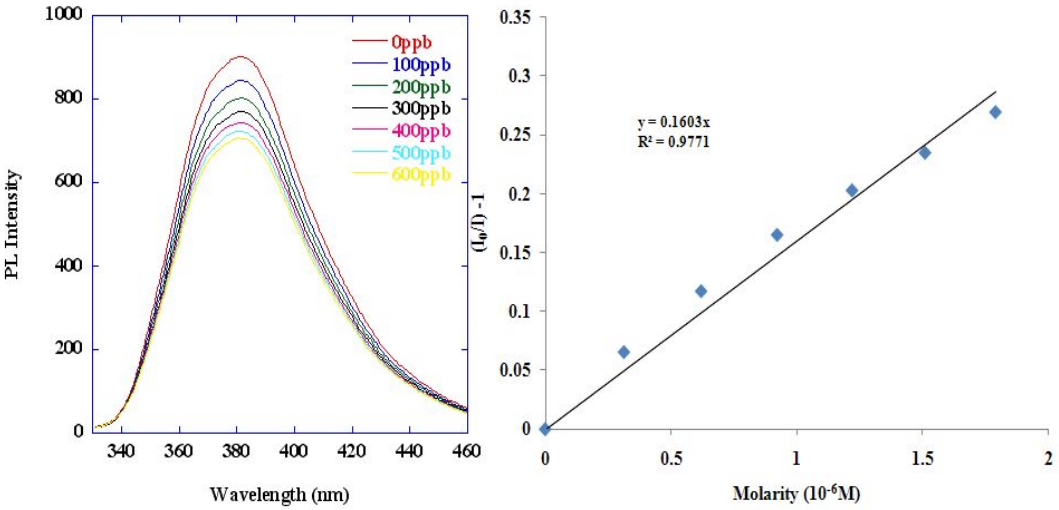


Fig 17. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN

1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PETN 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 17의 왼쪽 그래프는 PETN 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PETN의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.6×10^5 이 나왔다.

3.4.7 Dectection of TNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

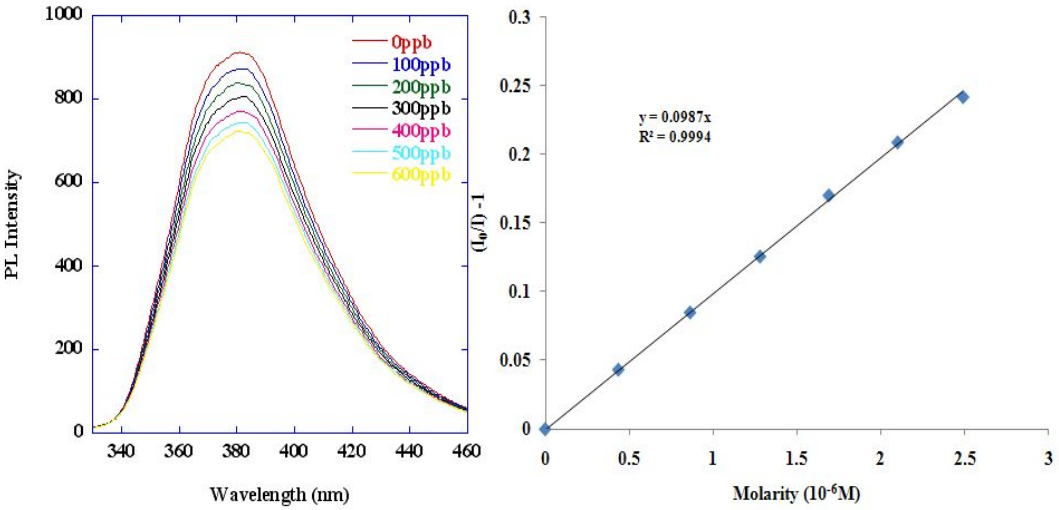


Fig 18. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT

1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 18의 왼쪽 그래프는 TNT 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 9.9×10^4 이 나왔다.

3.4.8 Dectection of PA based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

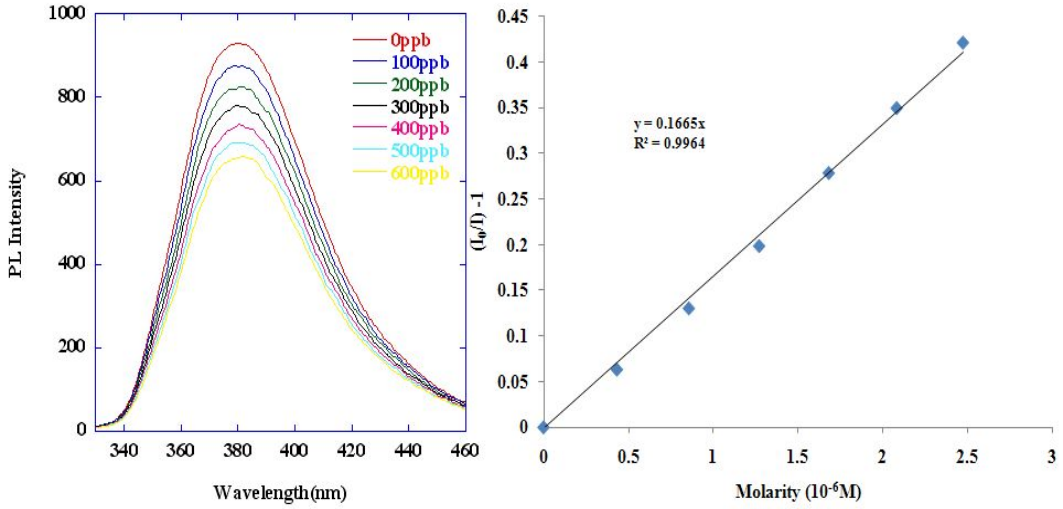


Fig 19. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA

1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 19의 왼쪽 그래프는 PA 30㎕씩 첨가하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.6×10^5 이 나왔다.

3.4.9 Dectection of RDX based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

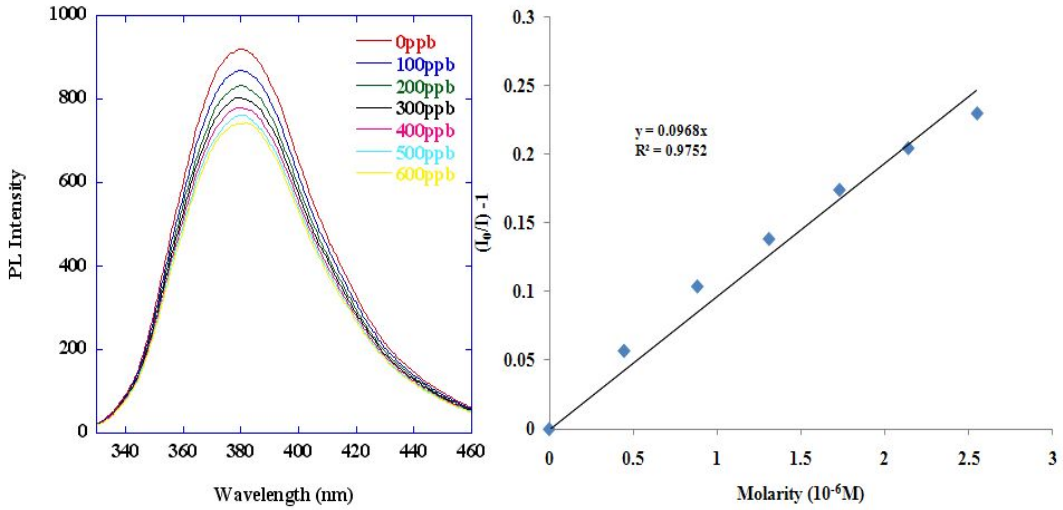


Fig 20. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for RDX

1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 RDX 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 20의 왼쪽 그래프는 RDX 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 RDX의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 9.7×10^4 이 나왔다.

3.4.10 Dectection of PETN based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

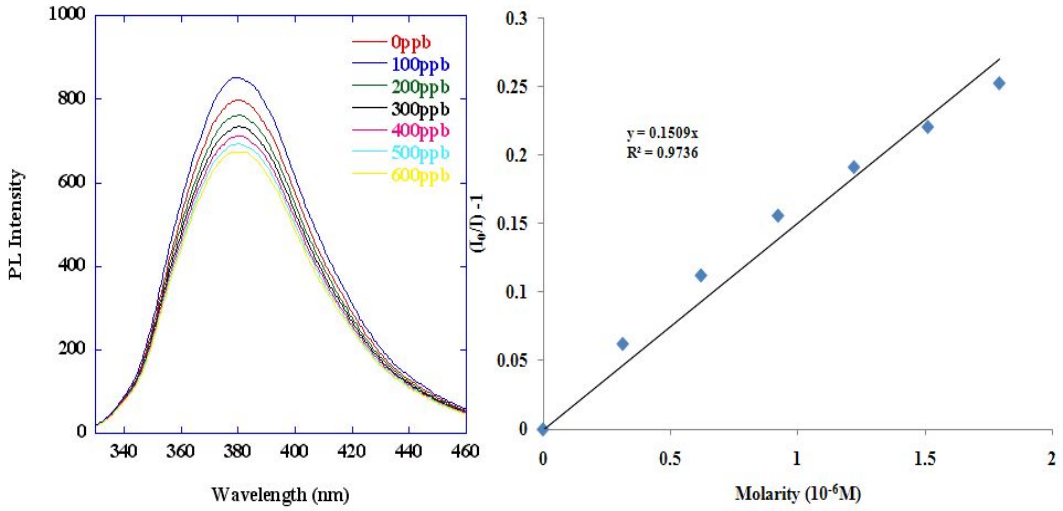


Fig 21. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN

1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PETN 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 21의 왼쪽 그래프는 PETN 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PETN의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.5×10^5 이 나왔다.

3.4.11 Dectection of TNT based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

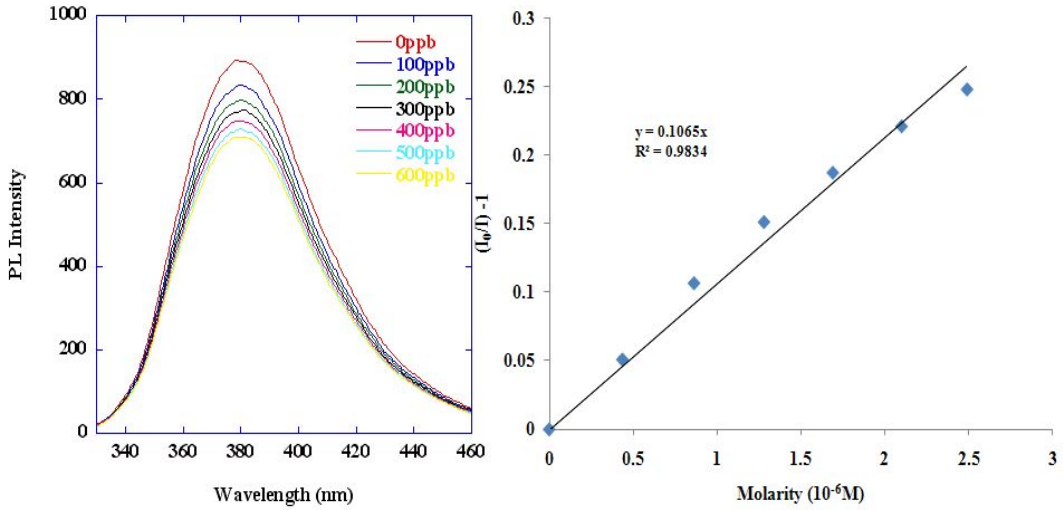


Fig 22. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT

1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 22의 왼쪽 그래프는 TNT 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.1×10^5 이 나왔다.

3.4.12 Dectection of PA based on 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

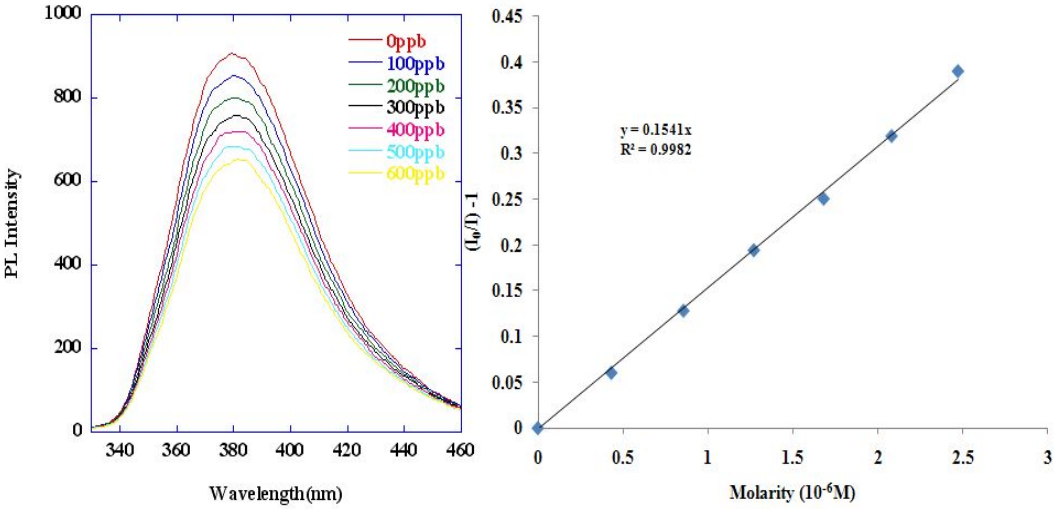


Fig 23. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA

1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 23의 왼쪽 그래프는 PA 30μl씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.5 × 10^5 이 나왔다.

3.4.13 Dectection of RDX based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

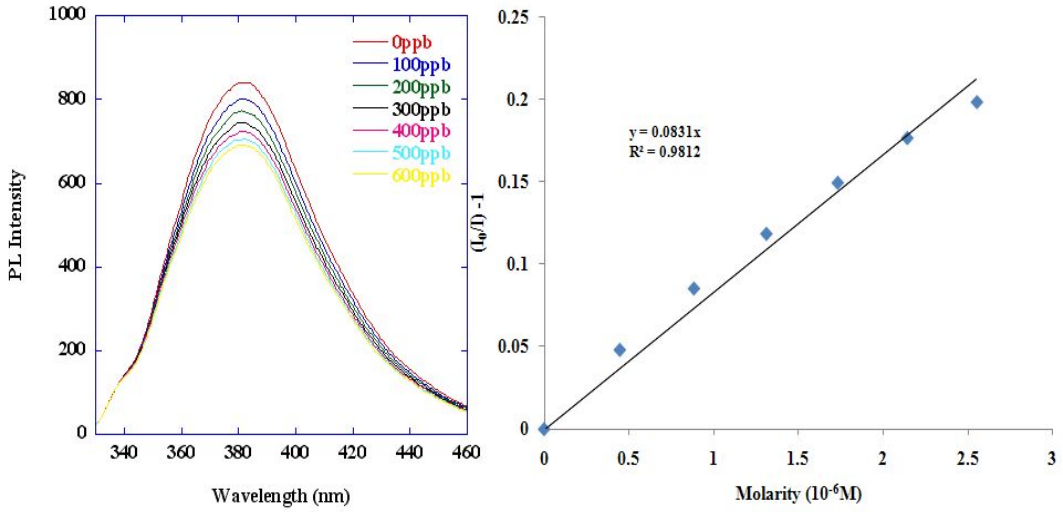


Fig 24. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for RDX

1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 RDX 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 24의 왼쪽 그래프는 RDX 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 RDX의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 8.3 × 10^4 이 나왔다.

3.4.14 Dectection of PETN based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

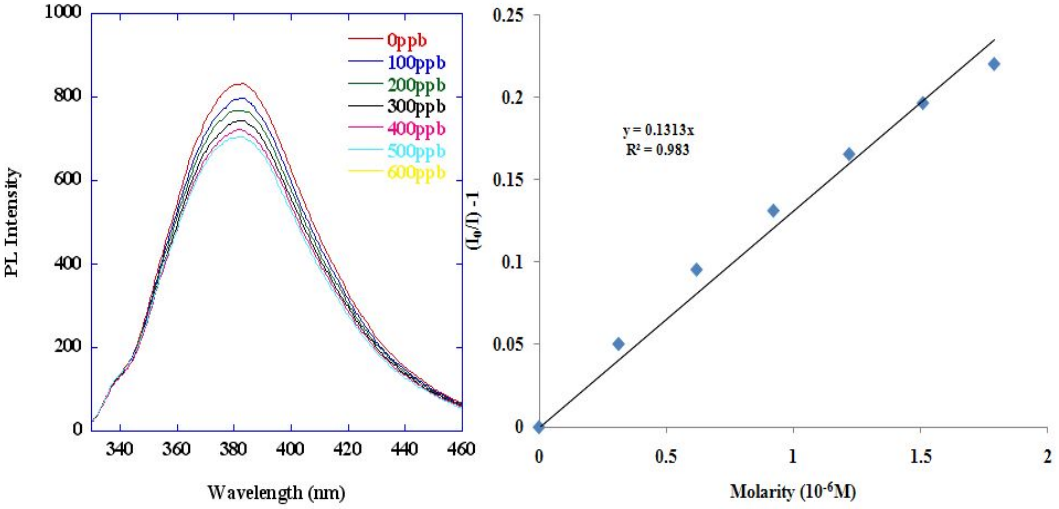


Fig 25. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PETN

1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PETN 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 25의 왼쪽 그래프는 PETN 30μl씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PETN의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.3×10^5 이 나왔다.

3.4.15 Dectection of TNT based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

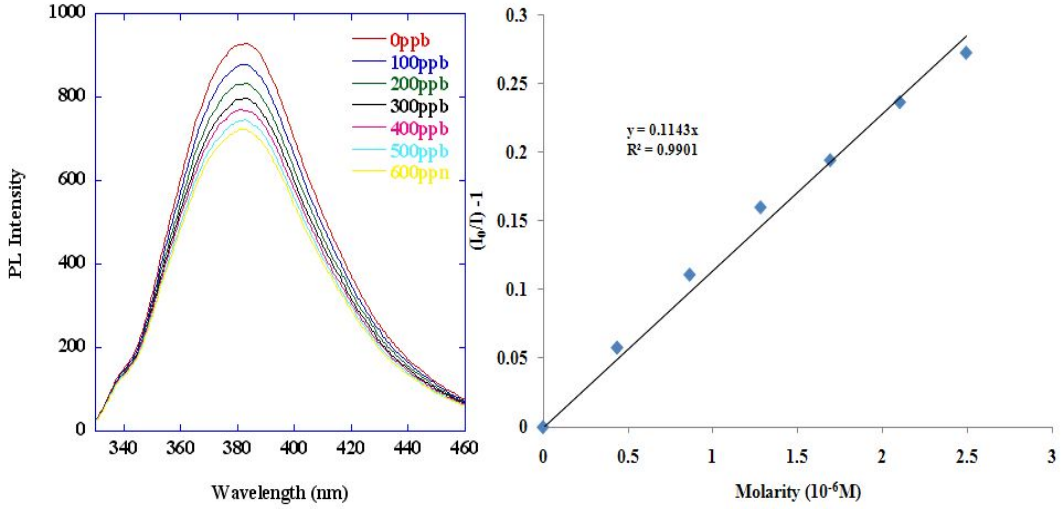


Fig 26. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT

1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 26의 왼쪽 그래프는 TNT 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.1×10^5 이 나왔다.

3.4.16 Dectection of PA based on 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene) silafluorene

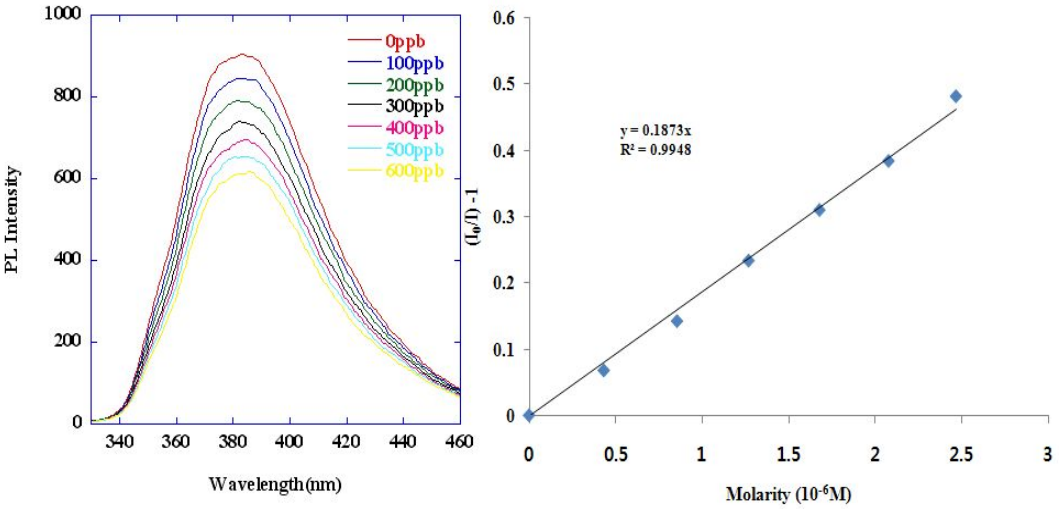


Fig 27. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA

1,1-dihydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 27의 왼쪽 그래프는 PA 30μl씩 첨가하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 1.8×10^5이 나왔다. 다음은 소강정도를 비교하기 위하여 1,1-methylhydro-1-silafluorene의 Stern-Volmer (S-V)를 구한 것이다.

3.4.17 Dectection of TNT based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene

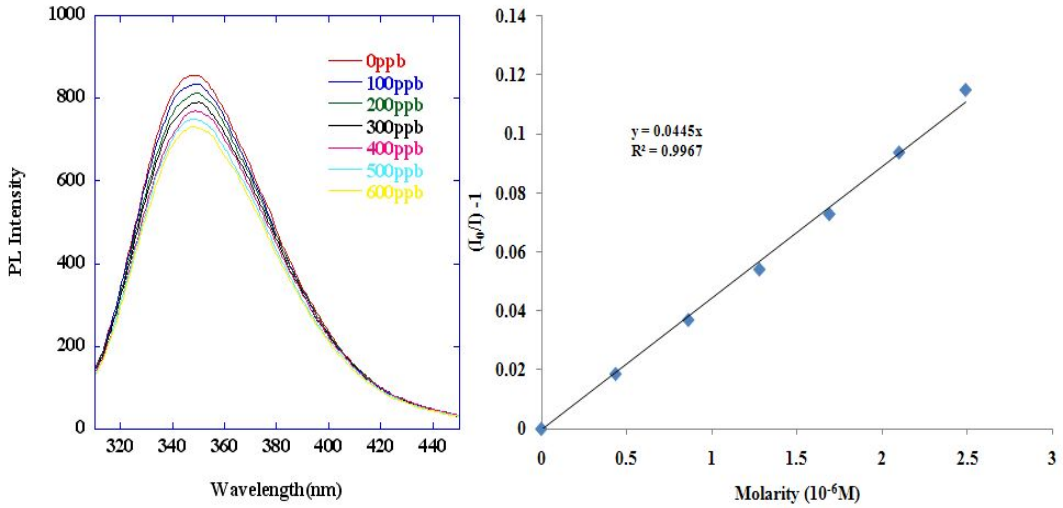


Fig 28. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for TNT

1,1-methylhydro-1-silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 28의 왼쪽 그래프는 TNT 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 4.5×10^4 이 나왔다.

3.4.18 Dectection of PA based on 1,1-methylhydro-1-silafluorene

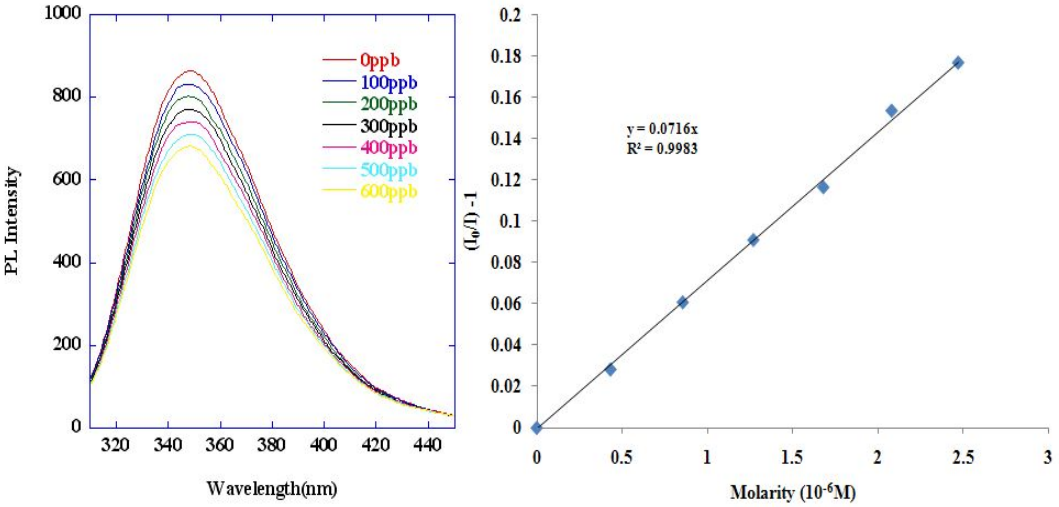


Fig 29. Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-methylhydro-1-silafluorene for PA

1,1-methylhydro-1-silafluorene 10 ppm 3 mL에 분석물질인 PA 10 ppm solution 을 Micro sylenge(50uL)를 이용하여 100-600 ppb 를 차례로 적정 하였으며 이것을 스펙트럼으로 나타낸 것이다. Fig 29의 왼쪽 그래프는 PA 30㎕씩 첨가 하였을 때 소광 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편 Ksv(M^{-1}) 값은 7.2 × 10^4 이 나왔다.
이러한 결과를 토대로 우리가 합성한 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 비교 하면 cavity가 존재하는 triptycene metallafluorene은 존재하지 않는 metallafluorene 보다 소광 정도가 2배에서 2.5배 더 좋은 것으로 확인 되었다.
이를 정리하여 표로 나타내어 보았다.

	RDX	PETN	TNT	PA
Ph-Ph(trip)	74000	100000	85000	186000
Me-Me(trip)	80000	160000	99000	167000
H-H(trip)	83000	130000	114000	187000
Me-H(trip)	97000	150000	100000	154000
Me-H(sila)			45000	72000

Table 2. Total Comparison of Stern-Volmer Constants K(M^{-1})

4. Conclusion

본 실험에서는 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organicmetallic compound인 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 합성하였다. 새로운 compound는 1H-NMR, 13C-NMR로 화합물의 특성 및 분자구조를 확인하였다. Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene은 높은 광 발광성양자효율을 가지고 있어 디스플레이 산업의 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을것으로 생각되어 연구중에 있다. 또한 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 Nitro aromatic(TNT, PA), Nitro amine(RDX), Nitrate ester(PETN) 등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 확신하며 Polymer 개발 시 더욱 chemosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다. Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene의 Luminescence Spectroscopy를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(TNT, PA, RDX, PETN)의 정적기적 인력으로 인해 발광성 물질을 소광시키는 현상을 이용하여 폭발물을 감지 할 수 있다는 결과를 확인하였다.

5. References

[1] Y. Yamaguchi, "Design of novel conjugated polysilanes" , Synthetic Met. vol. 82, p. 149-153. 1996

[2] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, "Detection of nitroarometic explosives based on photoiuminescent polymers containing metalloes", J. Am. Chem. Soc., vol. 125, pp. 3821-3823, 2003.

[3] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin , J. park and H. Kim, "Fabrication of silicon noano-wire MOSFET photo-detector for high-sensitivity image sensor", J. of the Korea Sensors Society, vol. 15, pp. 1-6, 2006

[4] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, "Development of the High Temperature Silicon Pressure Sensor", J. of the Korea Sensors Society, vol. 13, pp. 175-181, 2004

[5] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Angew. Apeloig, Chem., Int. Ed. Engl. 35, 1002-1004. (1996).

[6] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc. 118, 11974. (1996).

[7] K. Tamao. Molecules to Materials. 245-251. (2000).

[8] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, J. Am. Chem.Soc. 118, 11974-11975, (1996).

[9] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, Chem. Eur. J. 6, 1683-1692, (2000).

[10] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 120, 4552-4553. (1998).

[11] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1002-1003, (1996).

[12] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 6915-6918, (1999).

[13] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, J. Am. Chem. Soc. 121, 2935-2936, (1999).

[14] J. P. Czarnik and A. W. Eds. luwer Academic Publishers: Boston, (1997).

[15] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, Chem. ReV. 97, 1515, (1997).

[16] J.-S. Yang and T. M. Swanger. J. AM. Chem. Soc. 120, 11864, (1998).

[17] T. M. Swager, Acc. Chem. Res. 31, 201, (1998).

[18] Q. Zhou and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. 117, 12593, (1995).

[19] J.-S. Yang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. 120, 5321, (1998).

[20] J.-S. Yang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. 120, 11864, (1998).

[21] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, Science. 265, 765, (1994).

[22] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, J. Am. Chem. Soc. 117, 7389, (1995).

[23] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, Macromolecules. 31, 8655, (1998).

[24] E. Cornwall,Trends Polym. Science. 5, 218, (1997).

[25] J. W .Blatchford, S. W. Jessen, L.-B Lin, T.L. Gustafson, D. K. Fu, H.-L. Wang, T. M Swager, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, Phys. 54, 9180, (1996).

[26] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, Chem. Phys. Lett. 240, 373, (1995).

[27] R. Klopsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, Macromolecules, 33, 11, (2000), Chem. Eur. J. 2, 1330, (1996).

[28] B. J. Schwarts, ReV. Annu Phys. Chem. 54, 141, (2003).

[29] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, Macromolecules. 41, 6672, (2008).

6. Spectrum

6.1. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy

Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 1

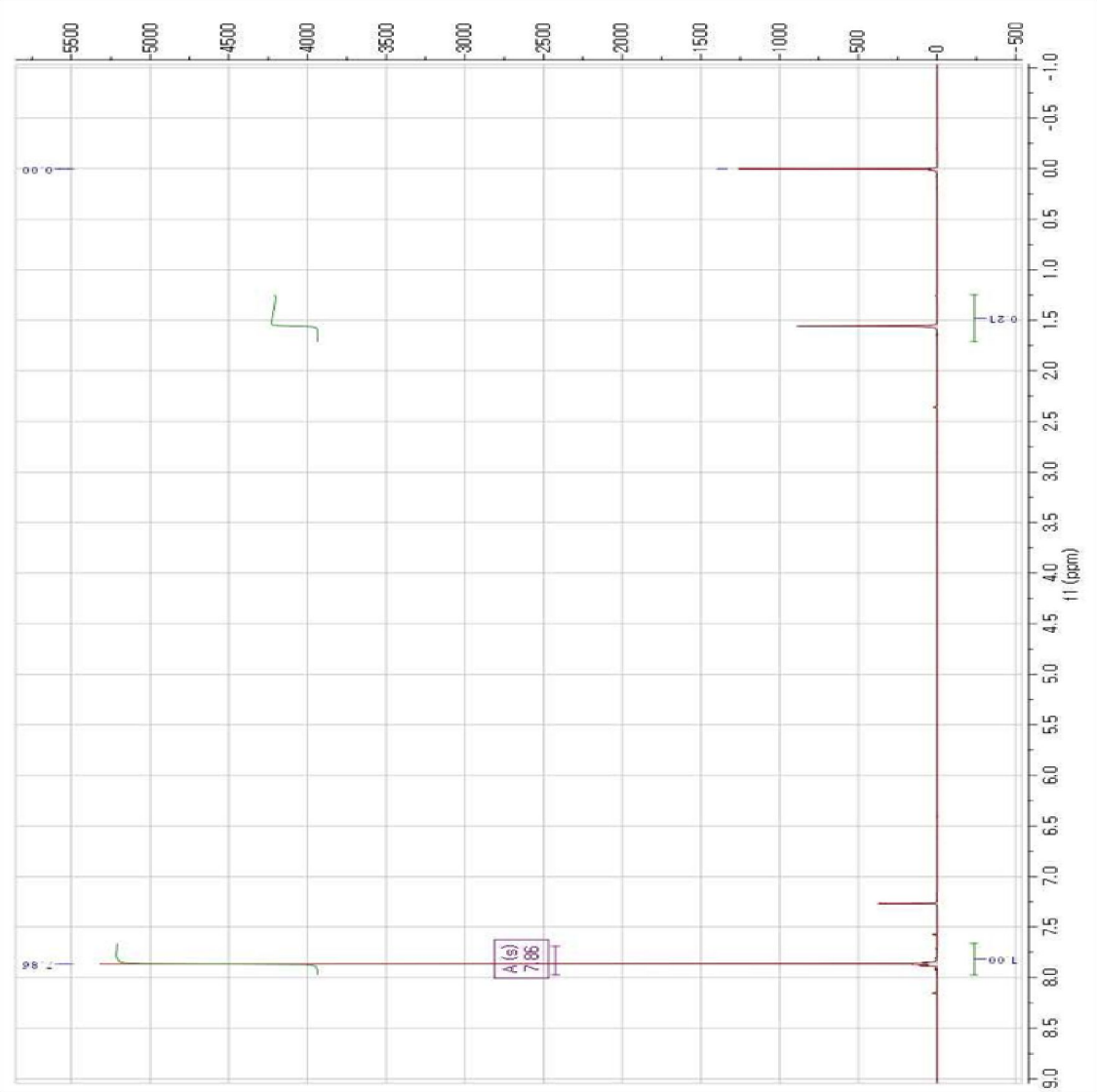


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 1

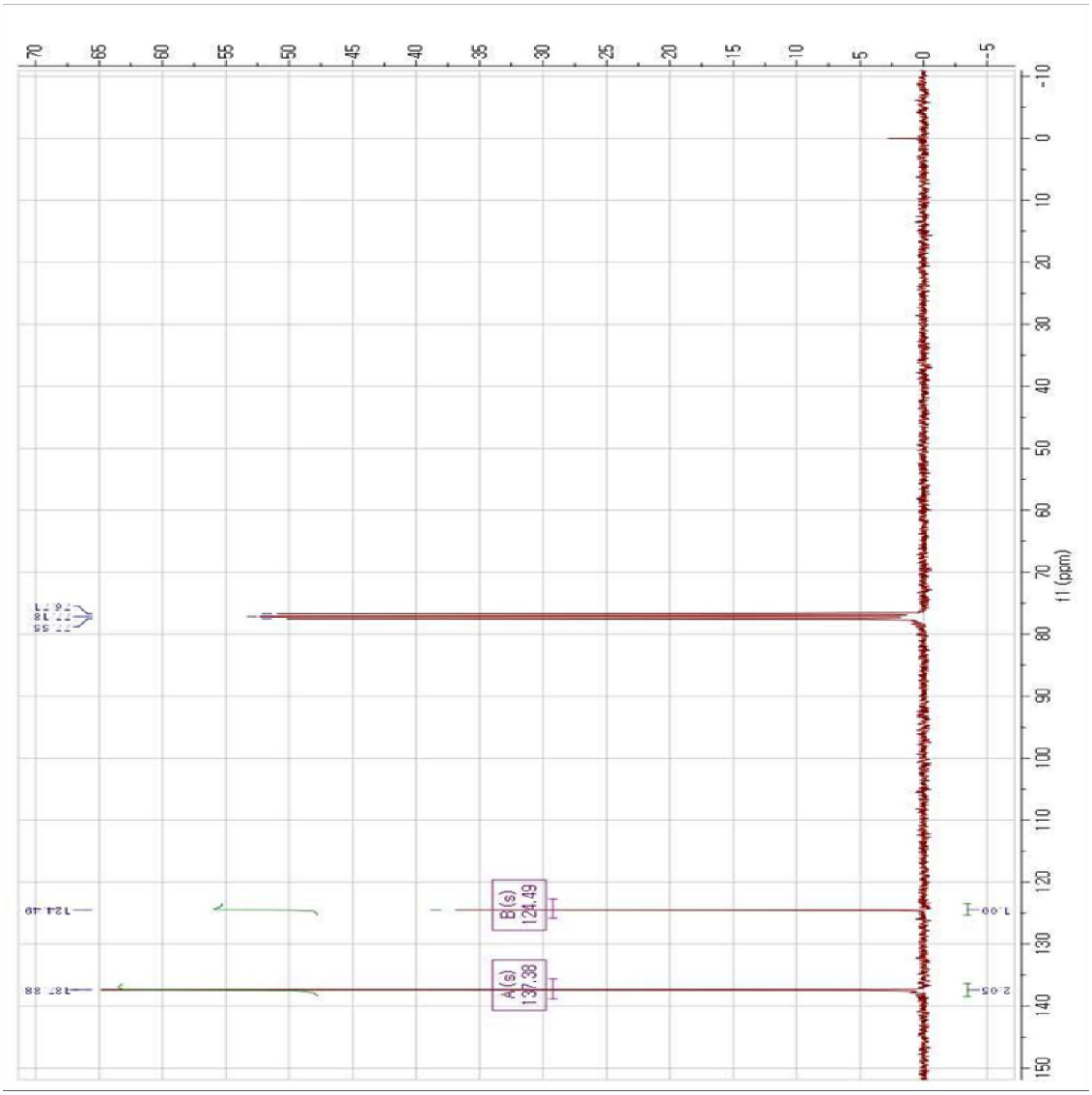


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 2

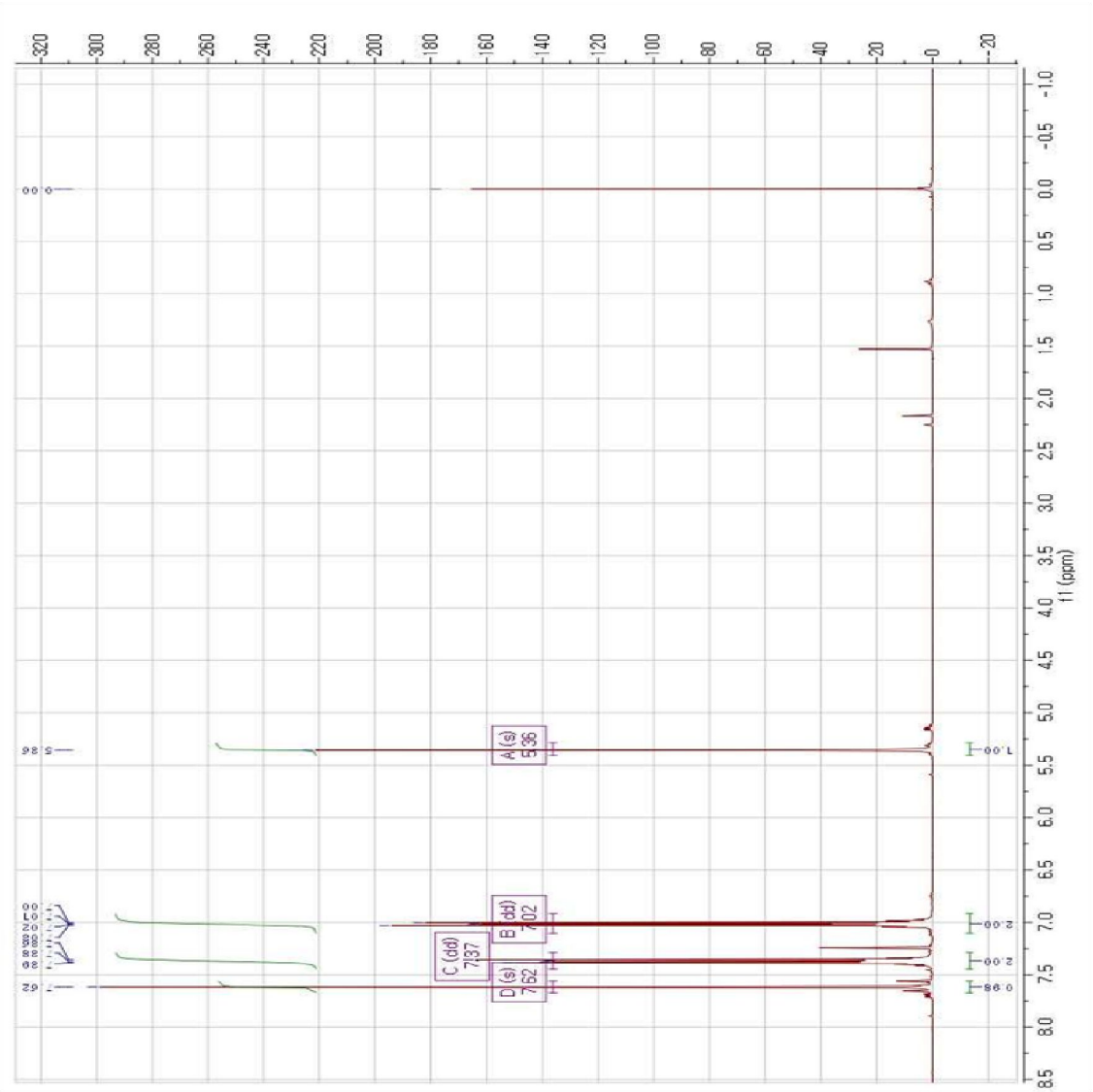


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 2

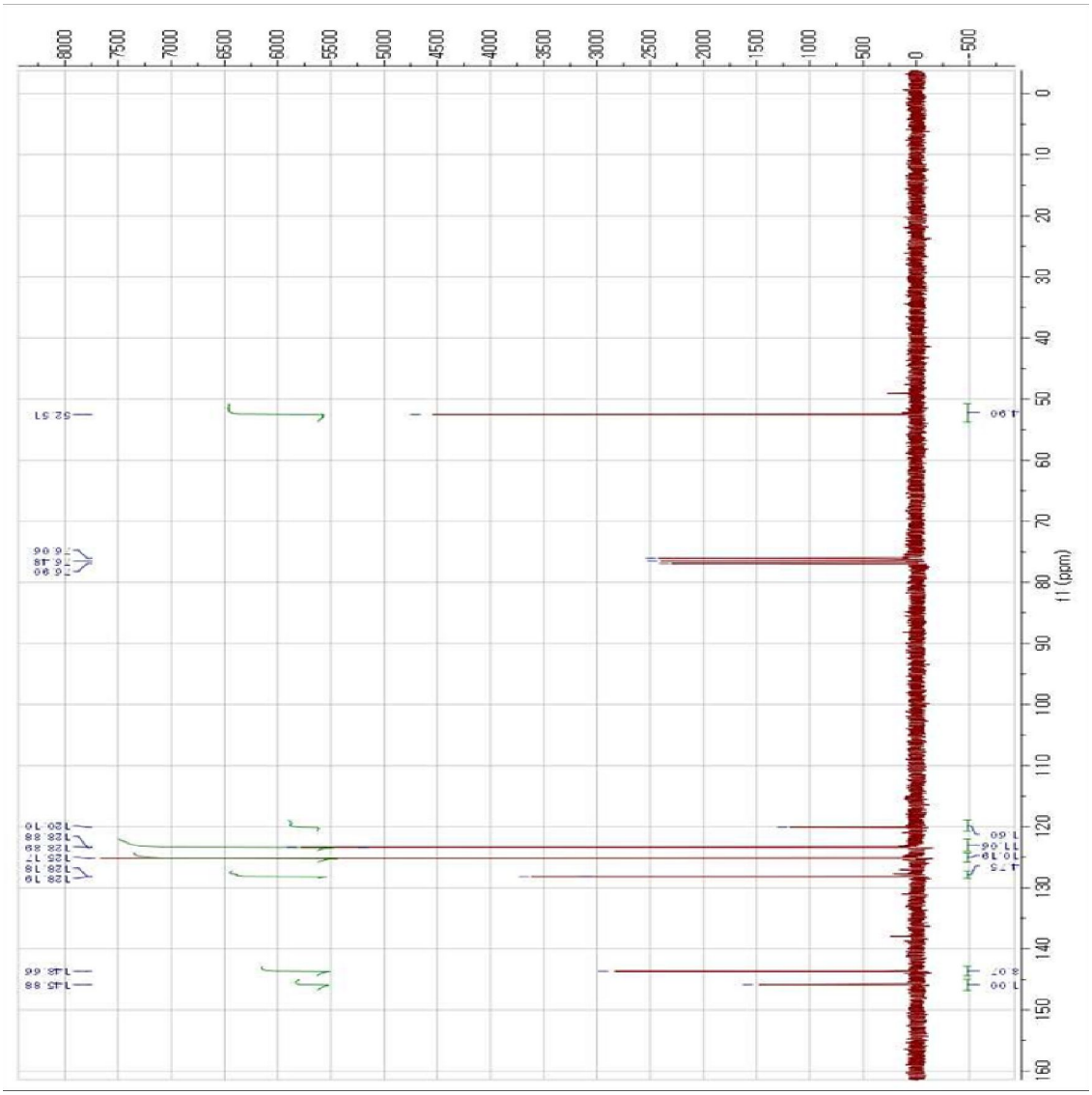


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 3

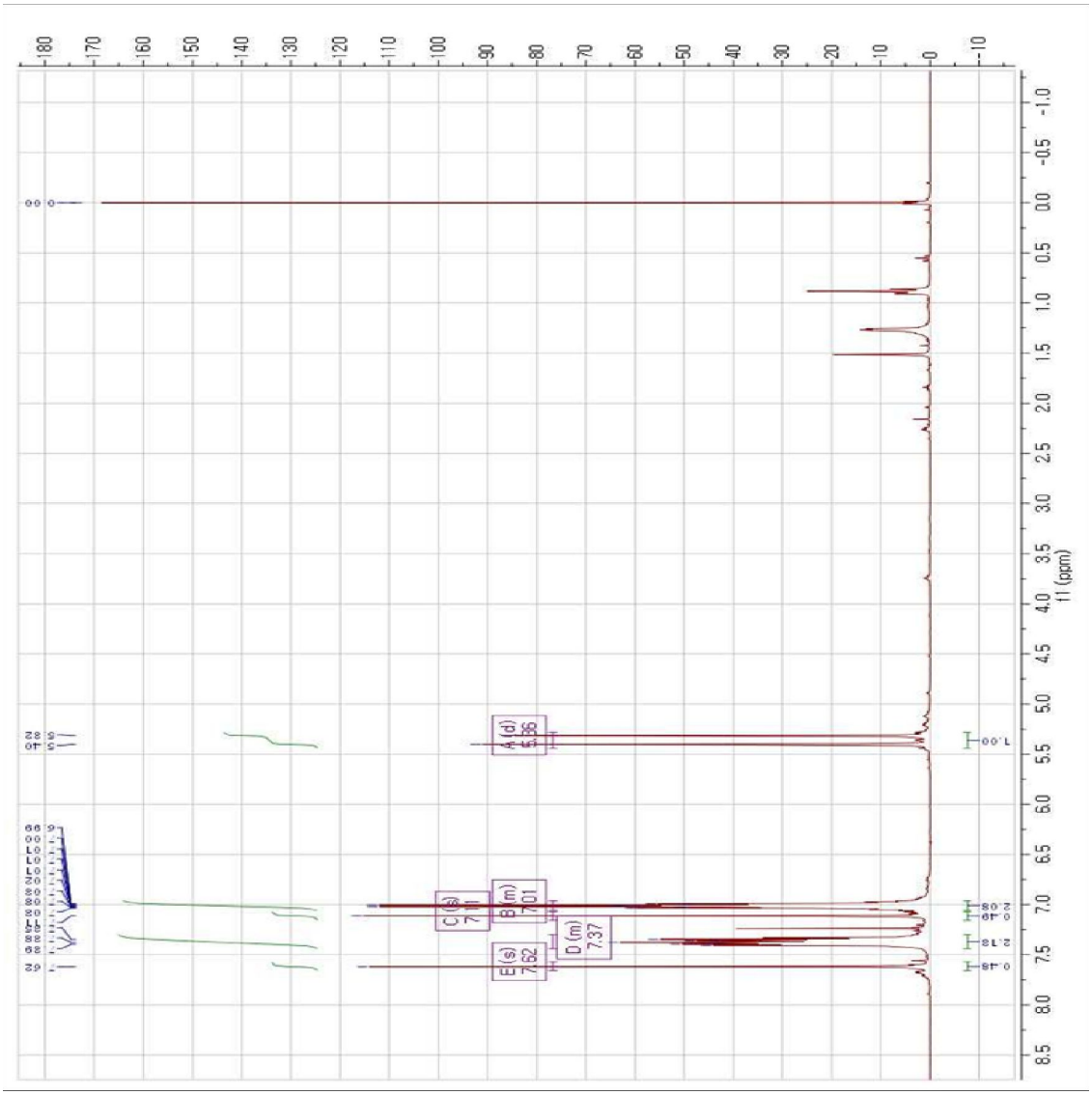


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 3

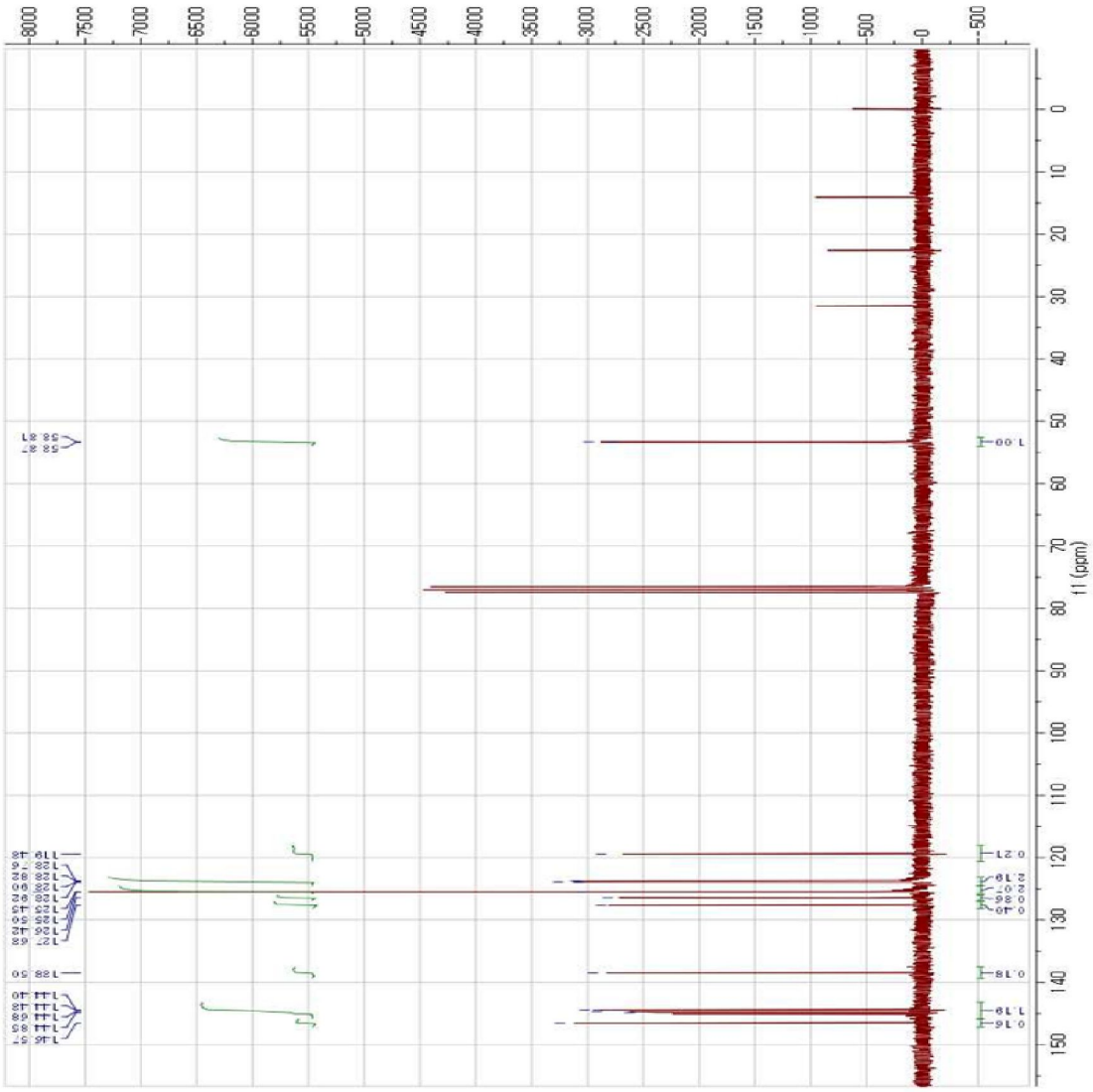


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 4

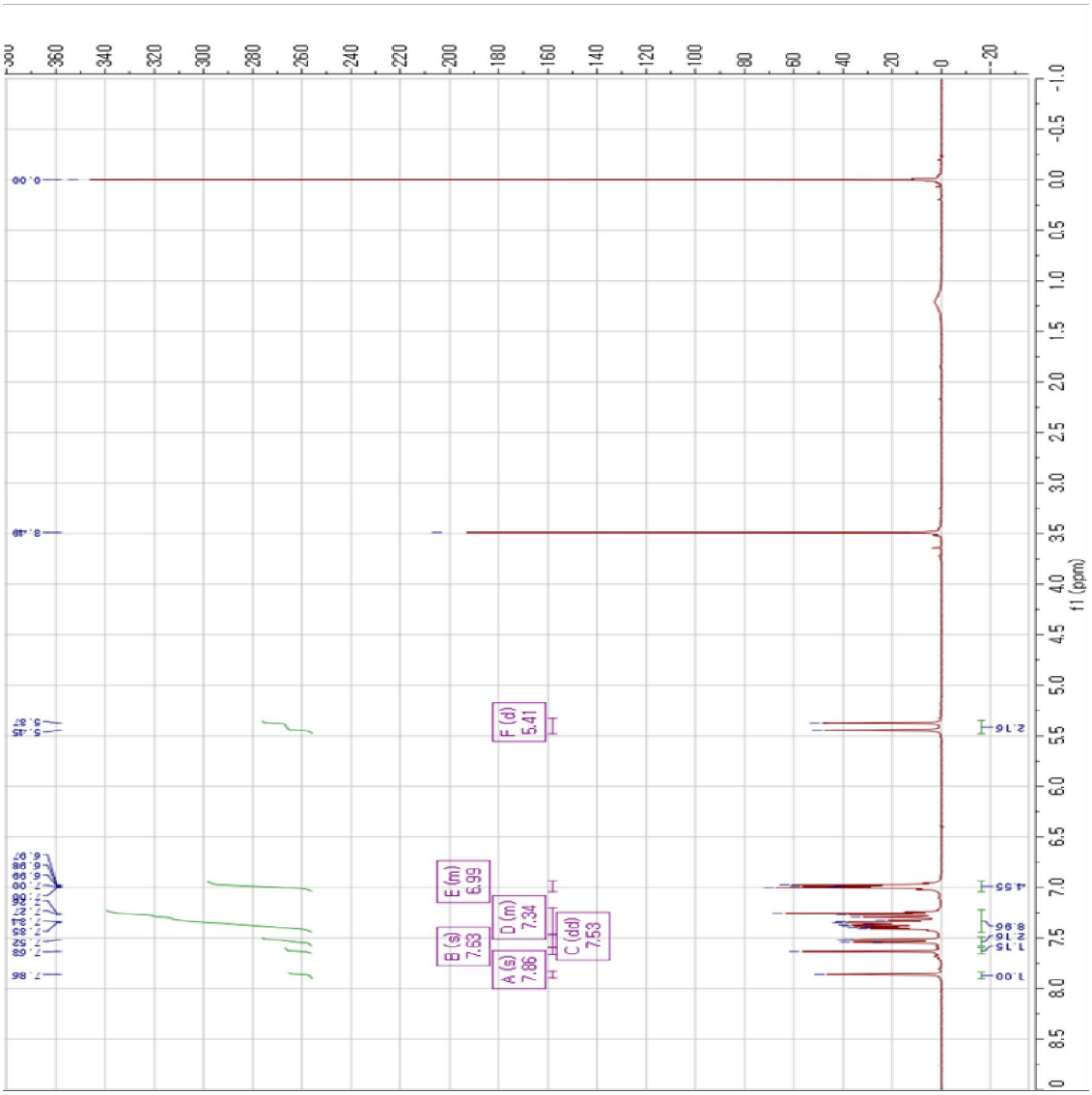


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 4

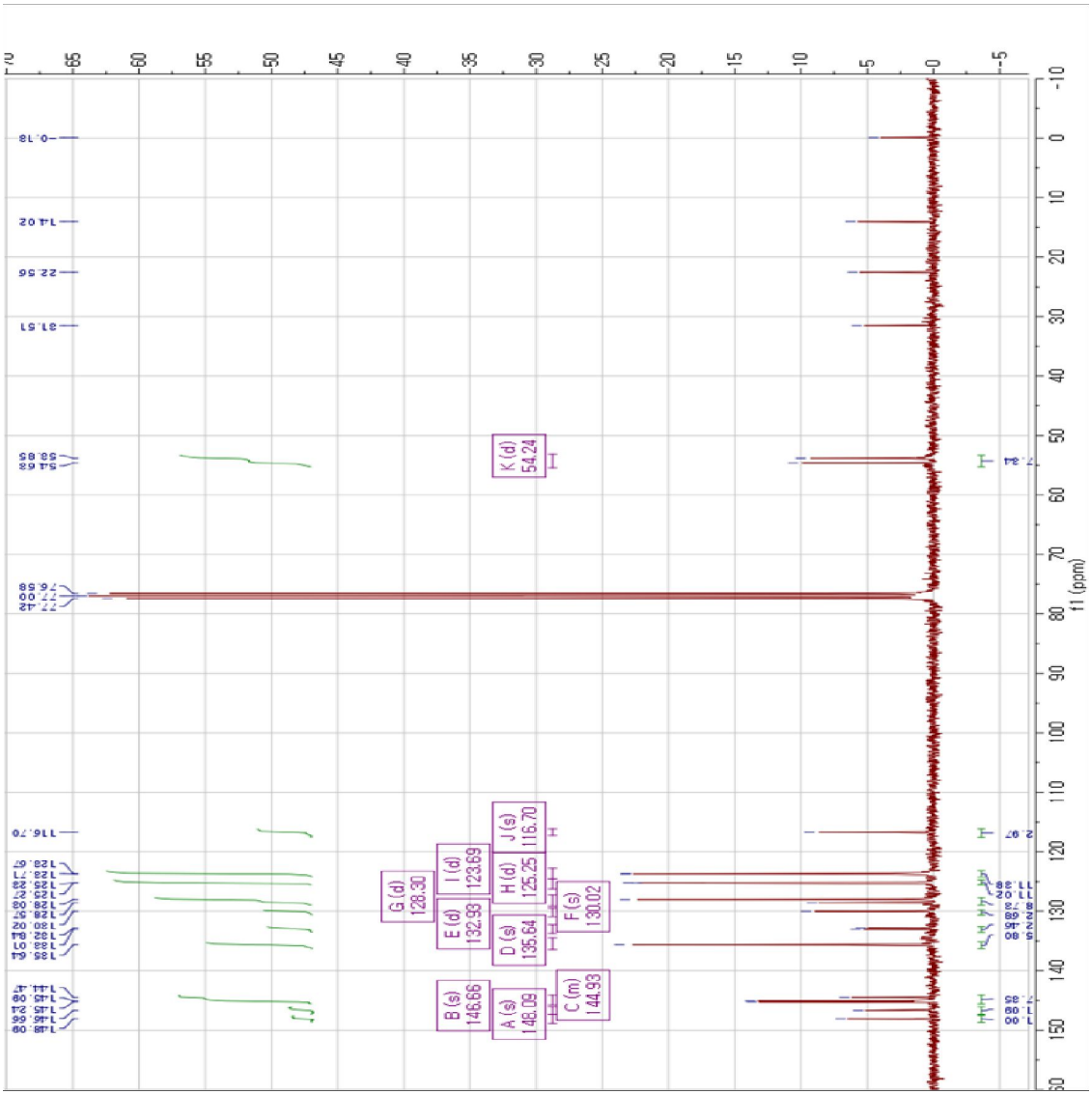


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 5

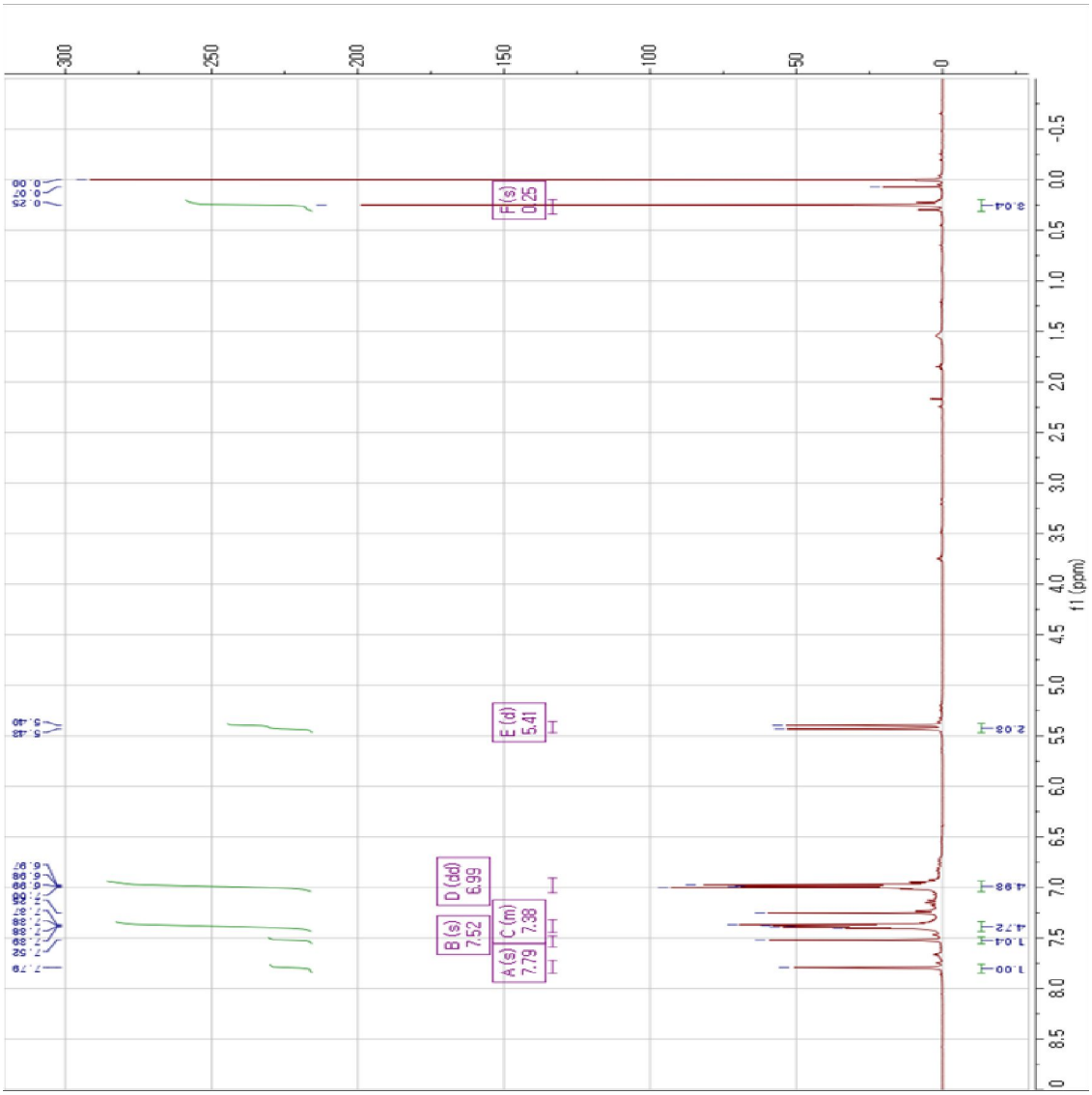


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 5

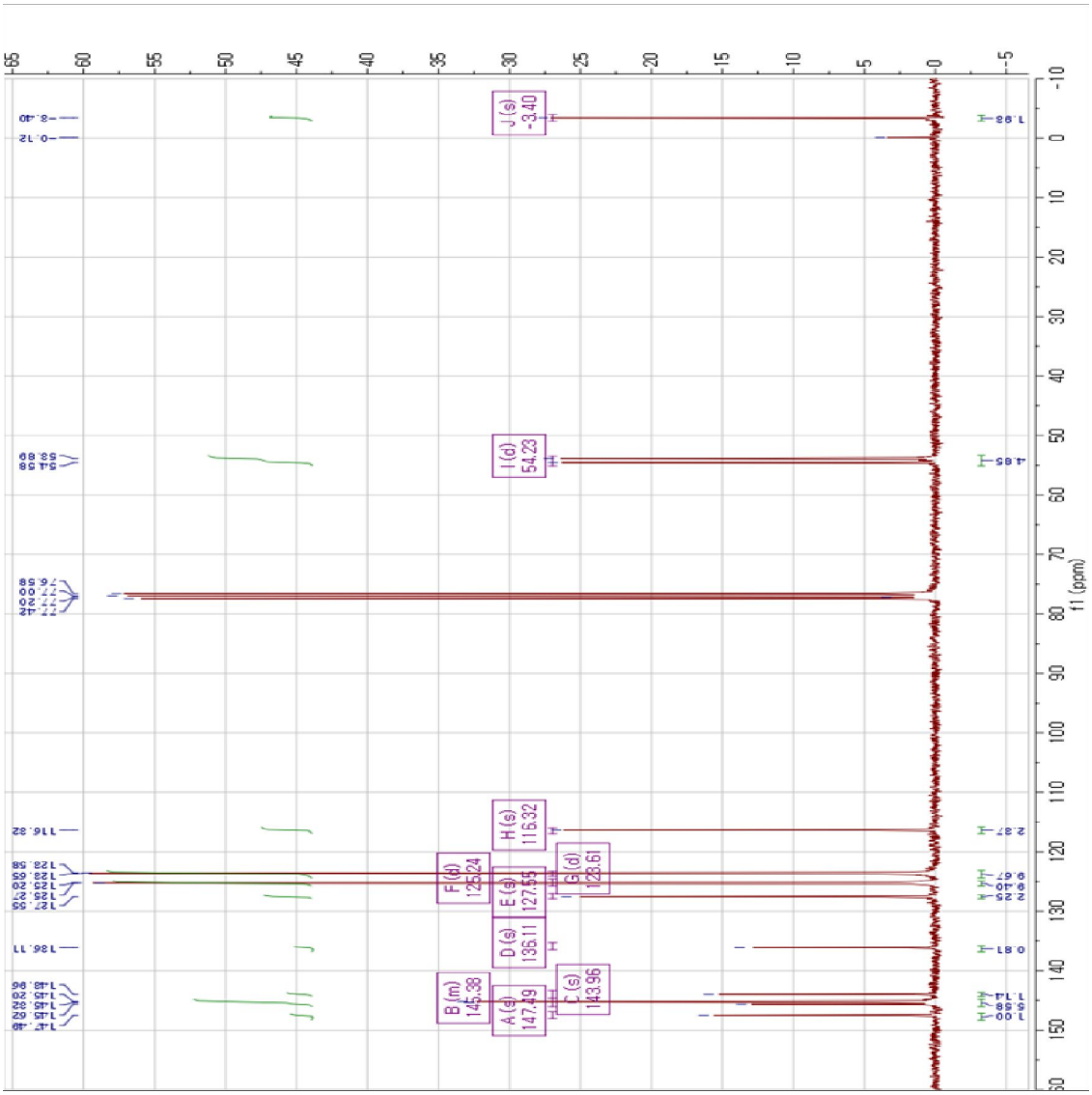


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 6

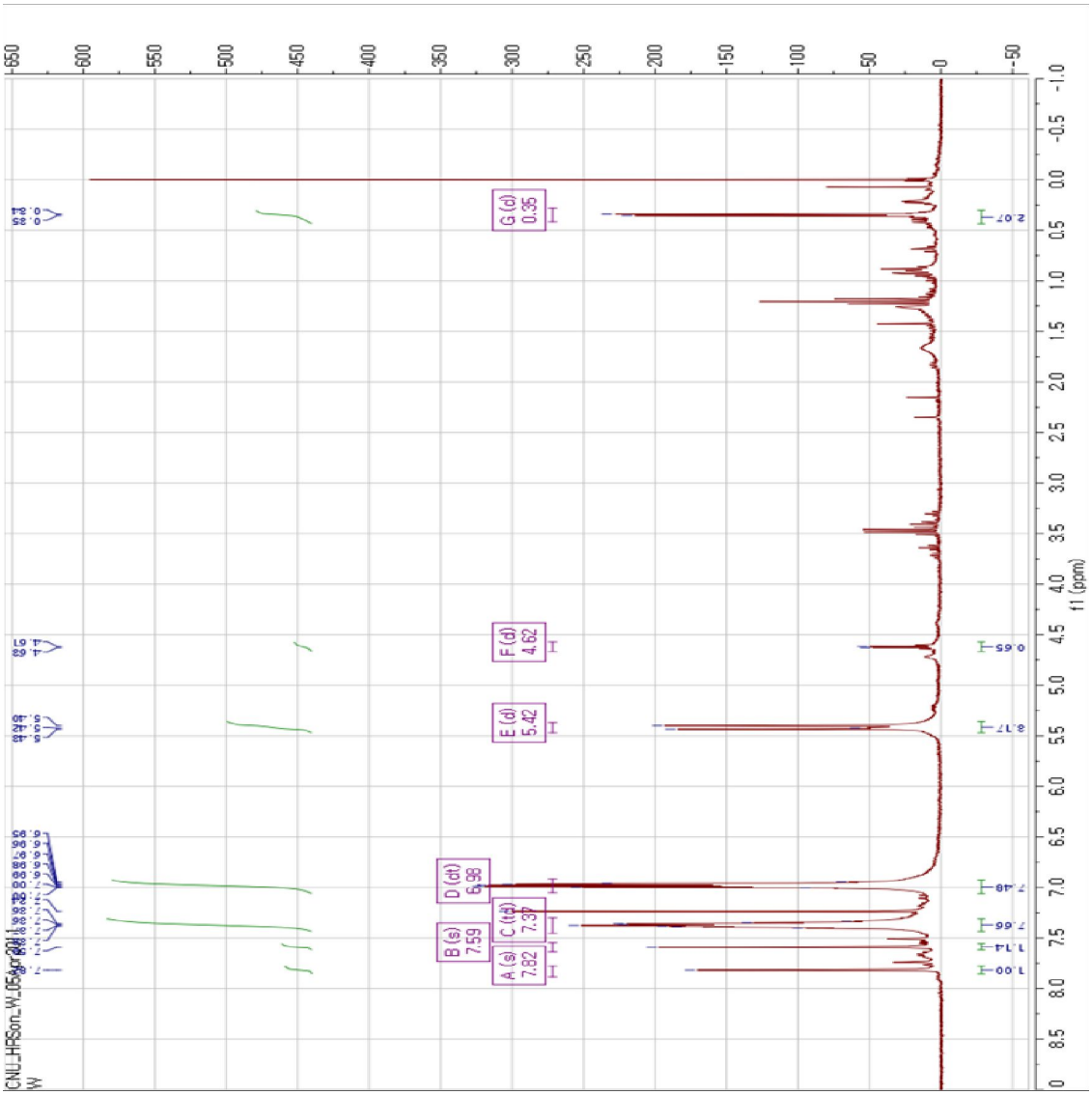


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 6

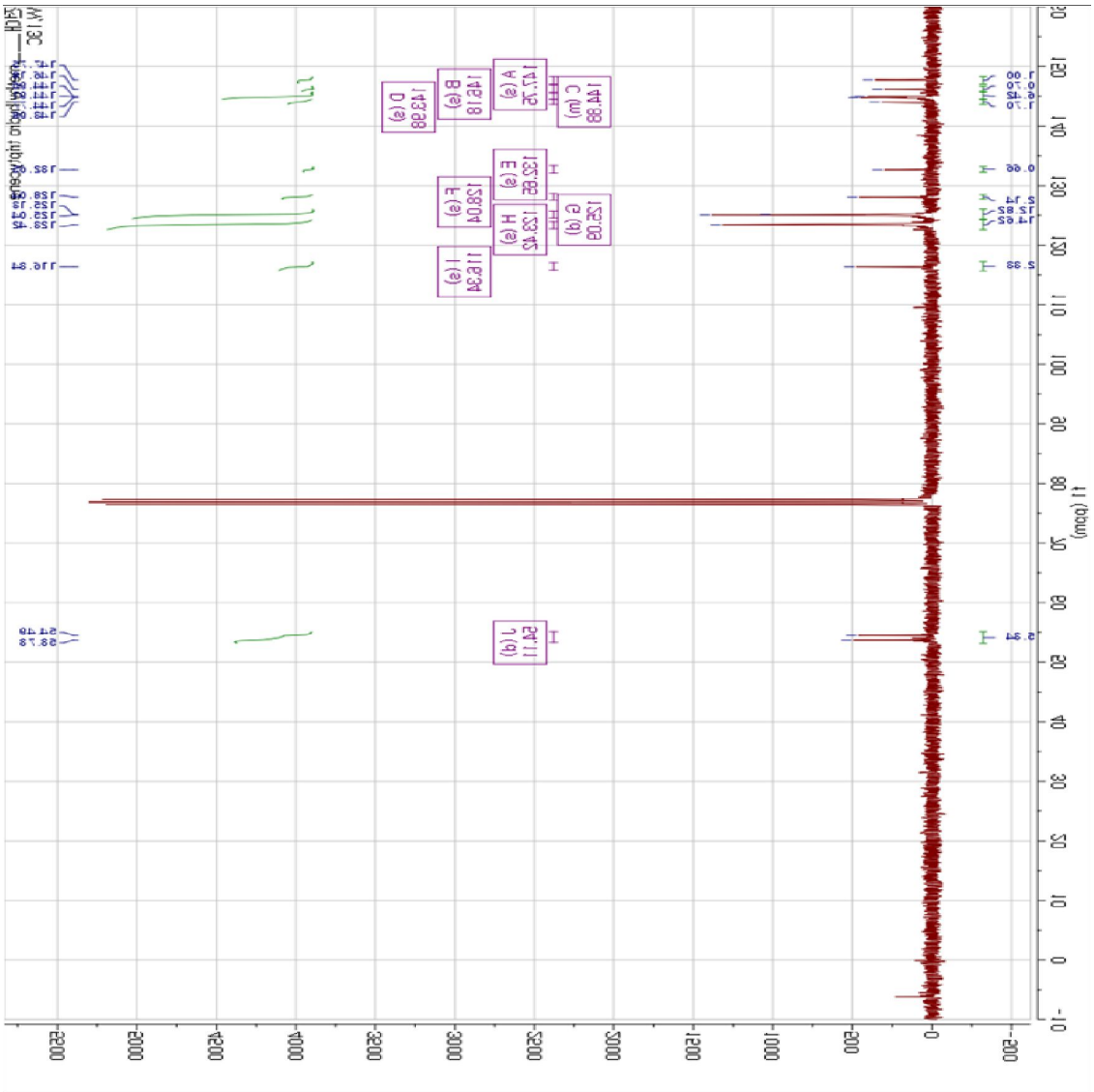


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 7

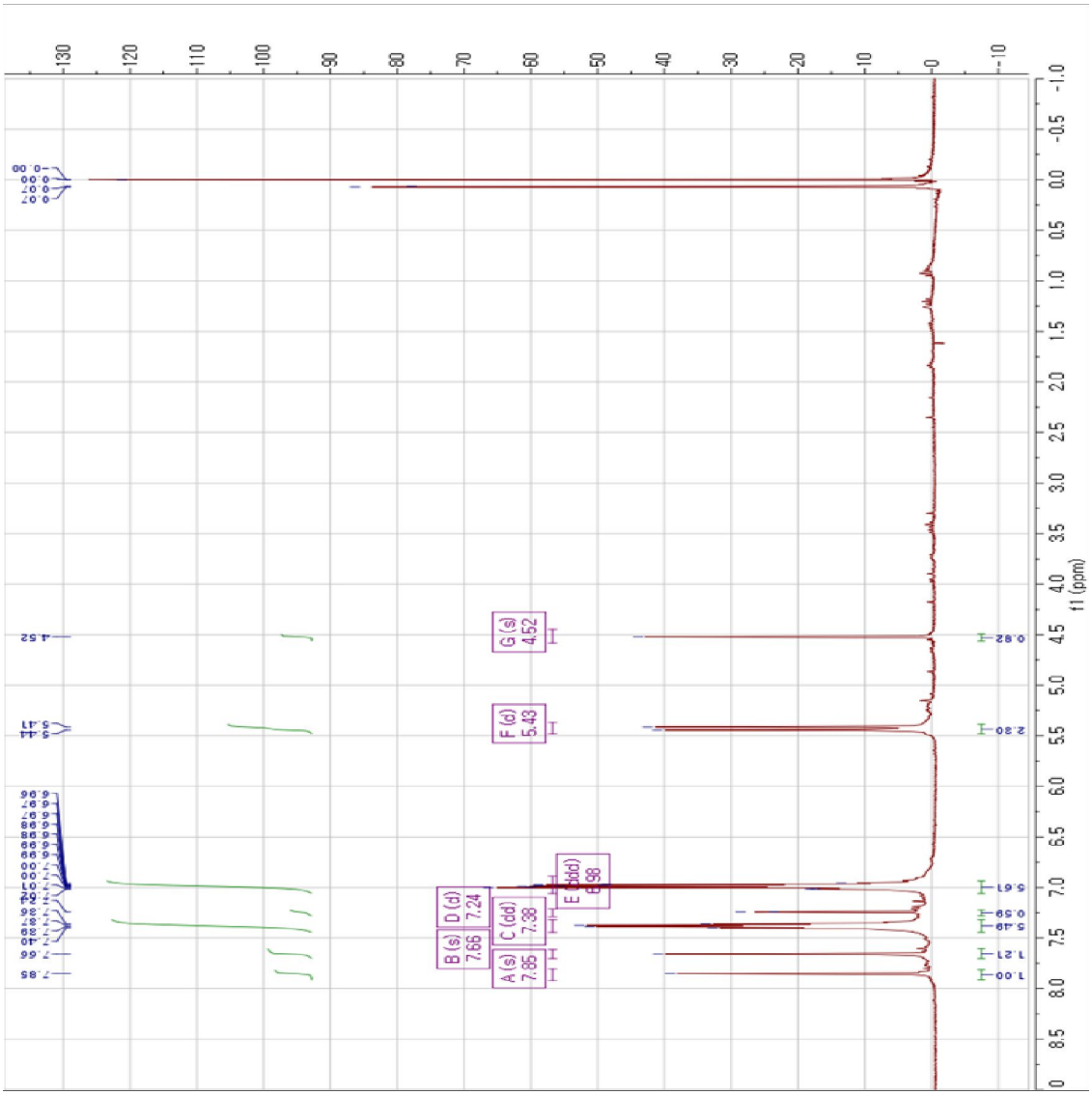


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 7

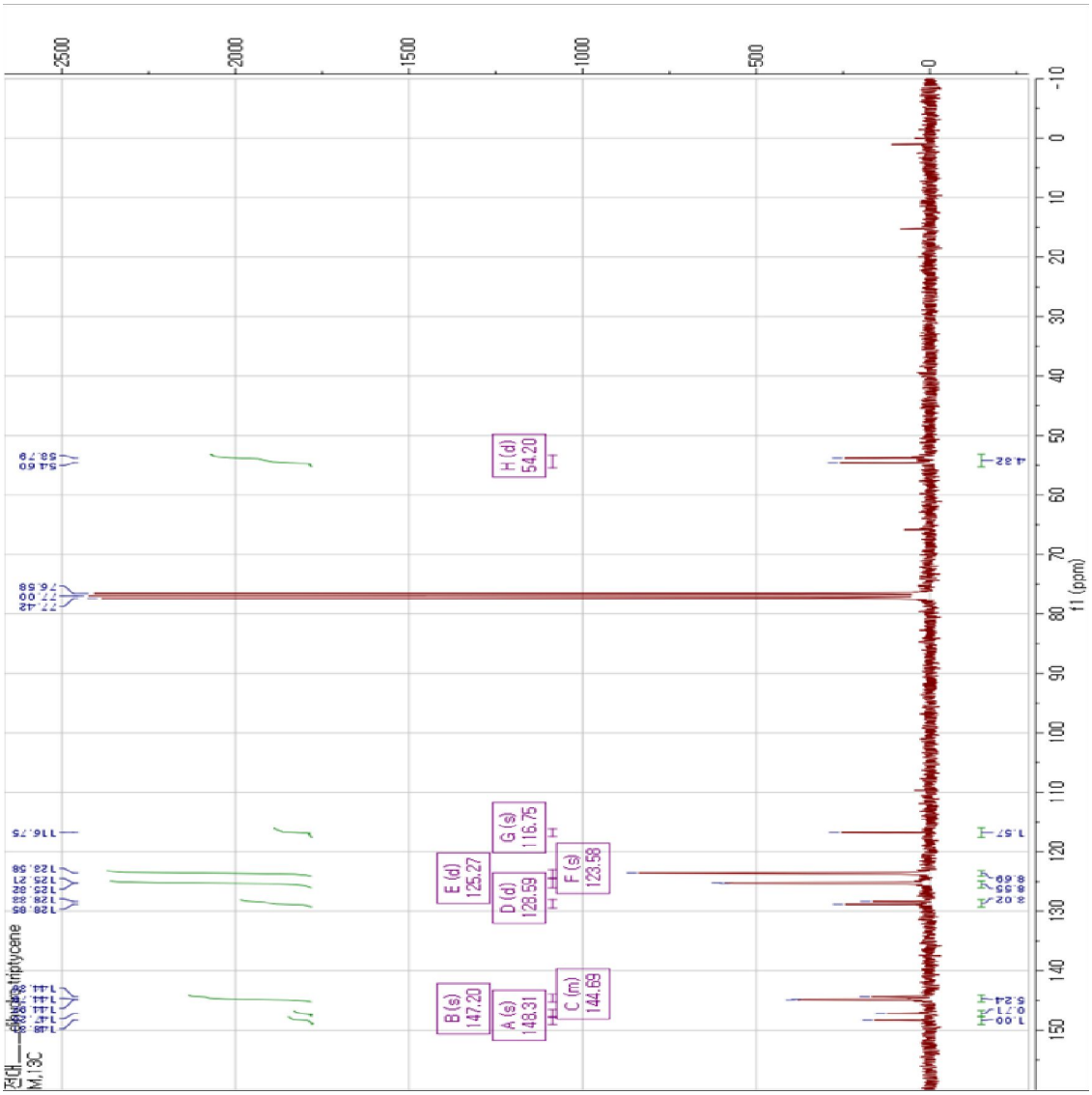


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 8

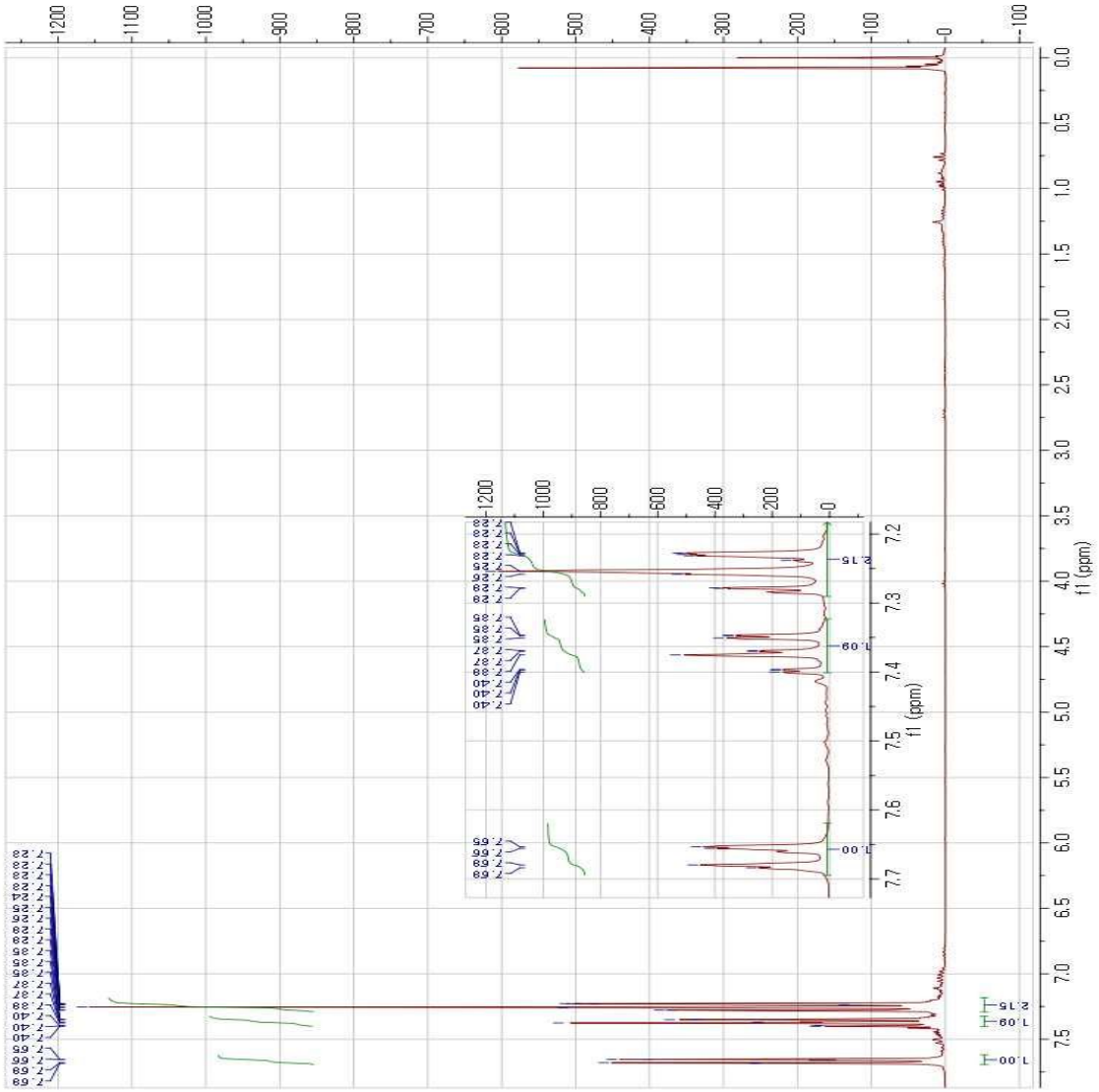


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 8

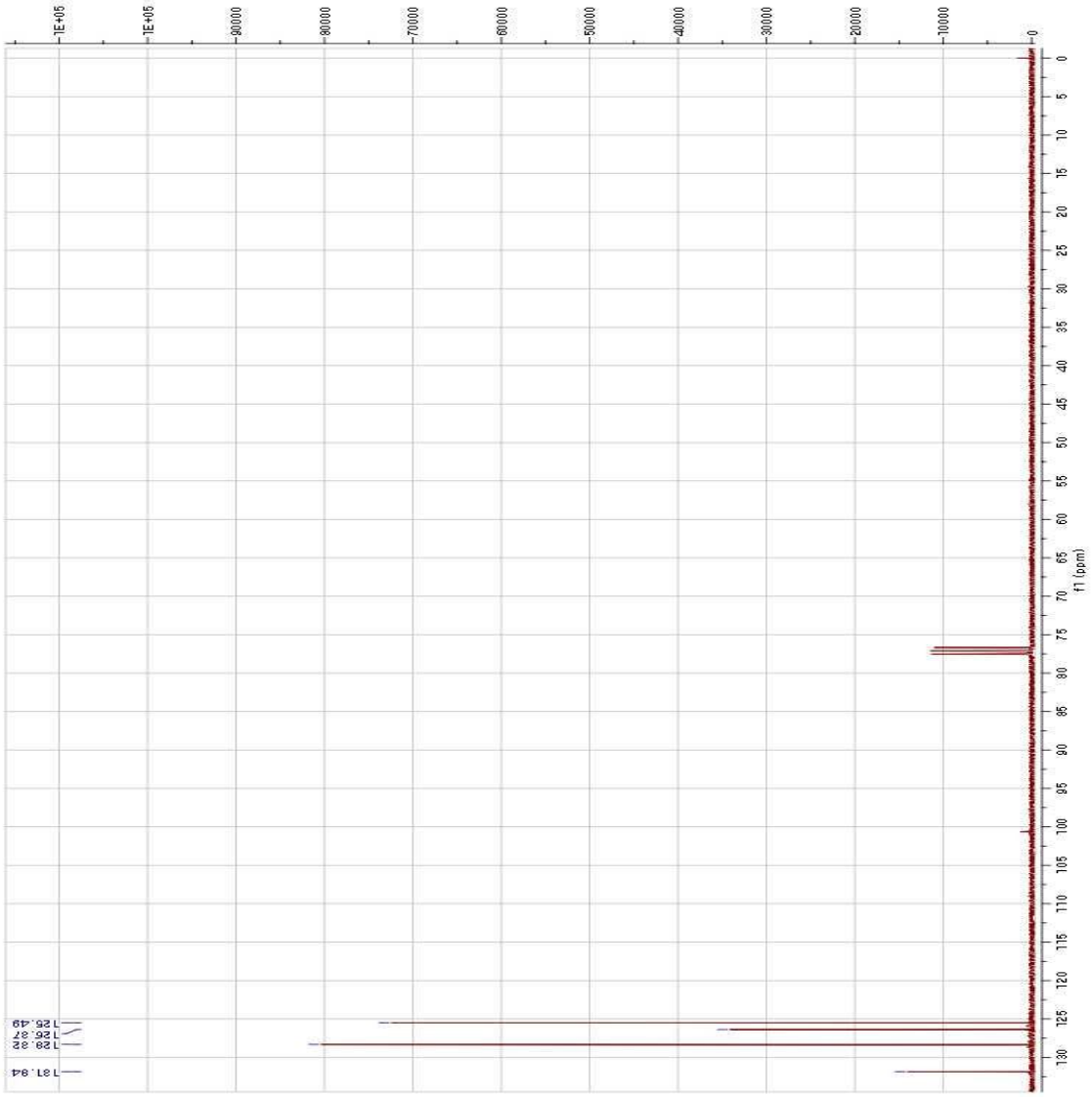


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 9

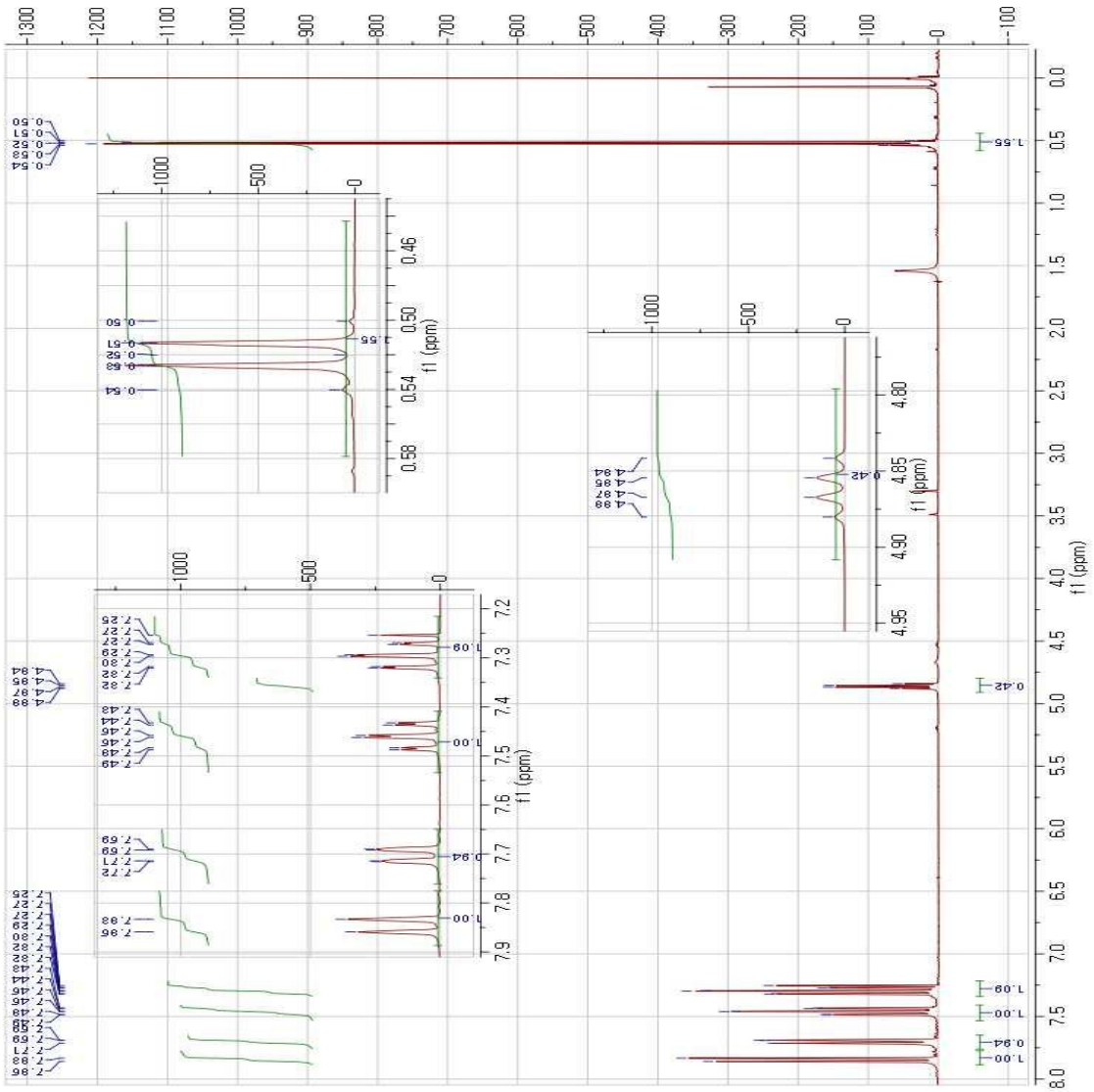


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 9

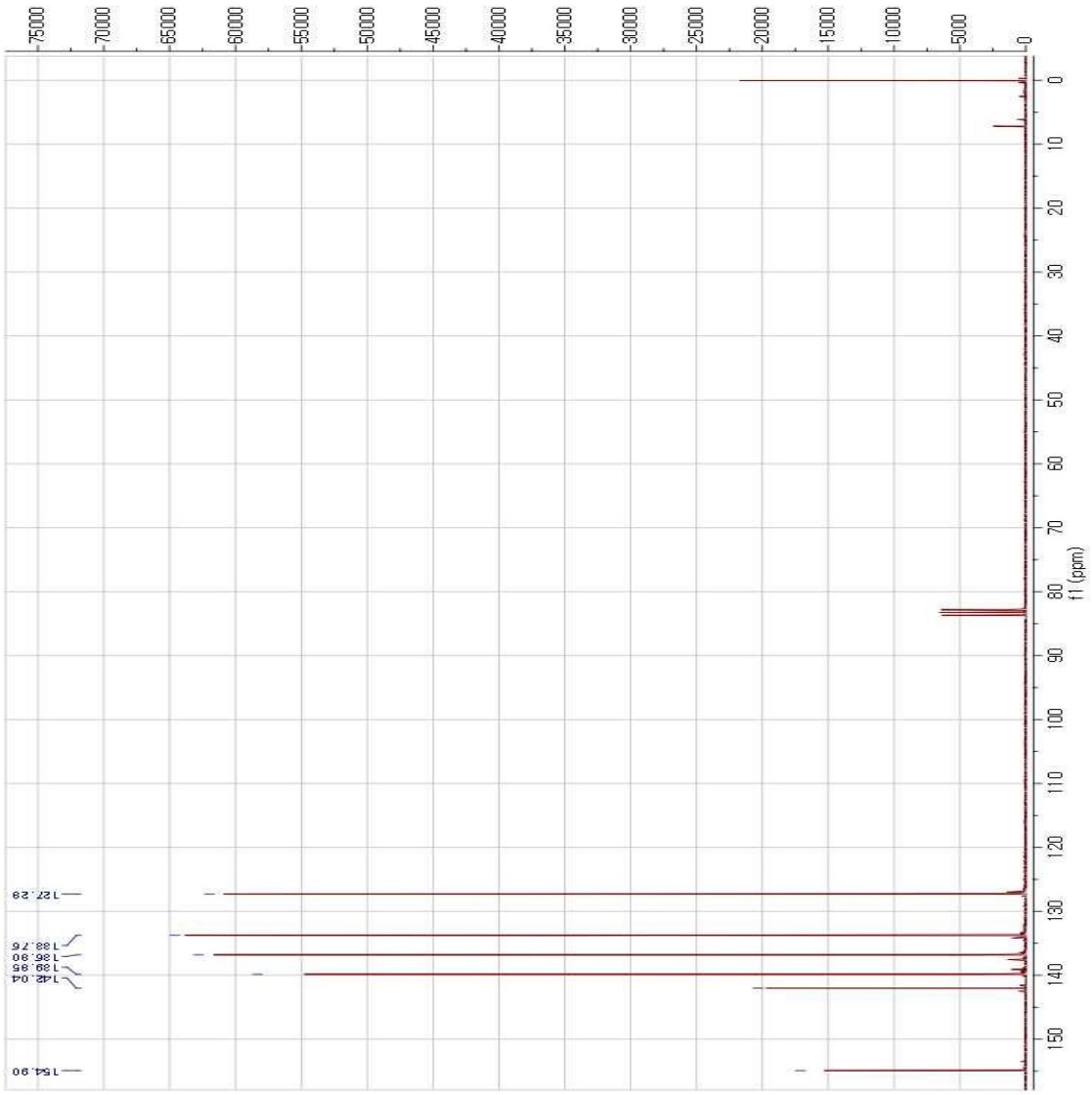


Fig .^{1}H-NMR spectrum of compound 10

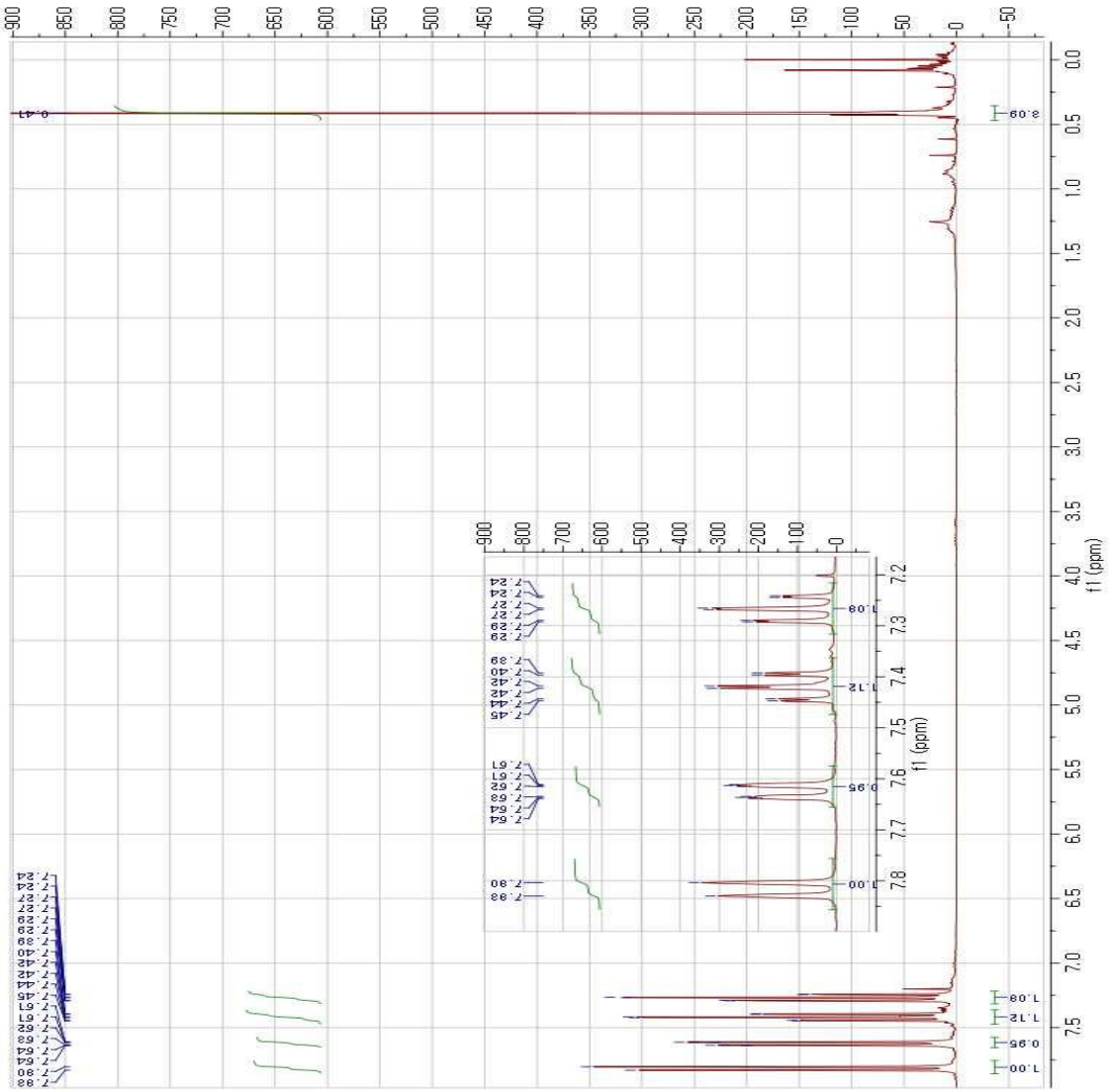
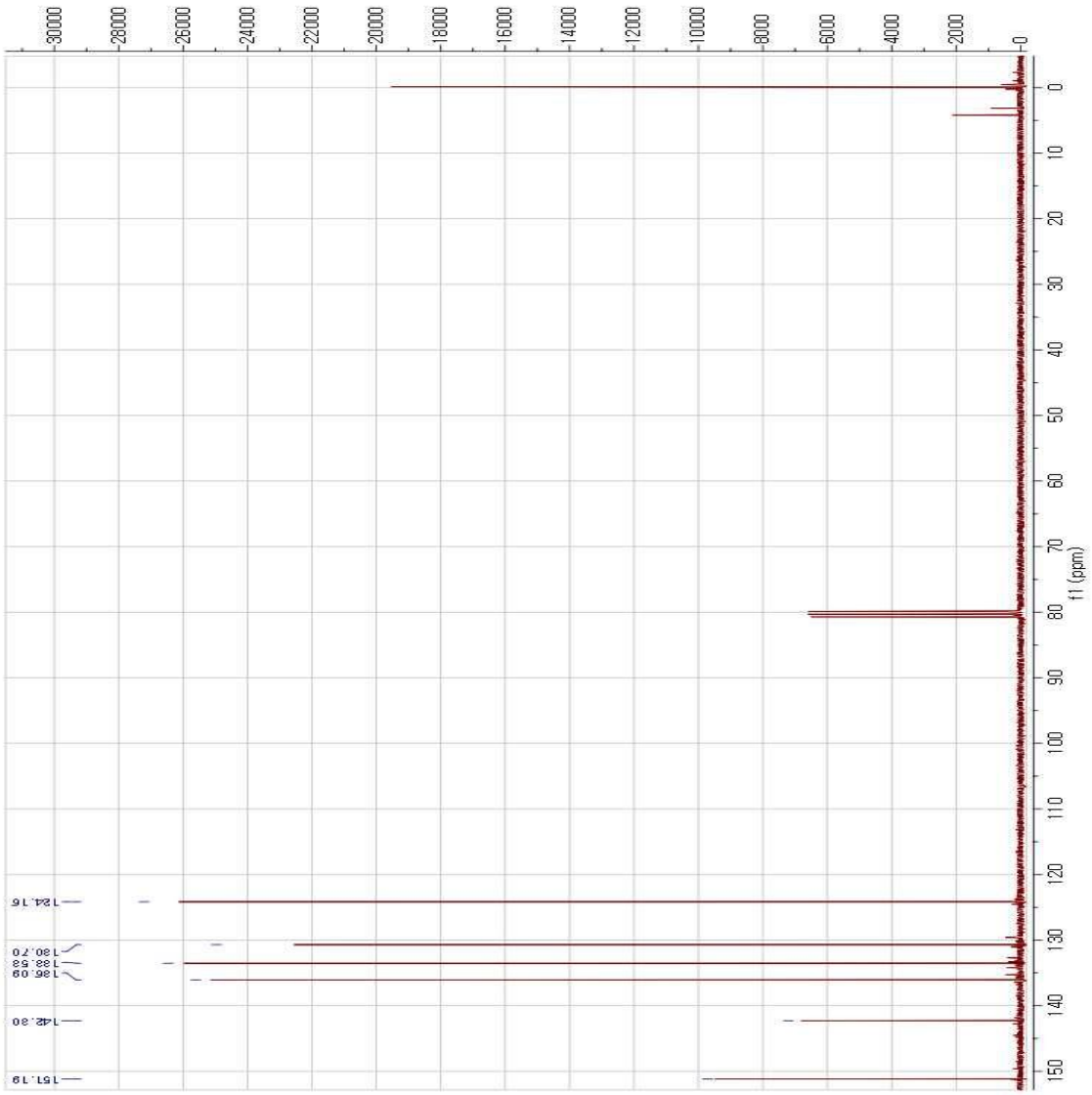


Fig .^{13}C-NMR spectrum of compound 10



Chapter Two.
Fabrication and Optical Characterization of Distributed Bragg Reflector Porous Silicon

1. Introduction

광 결정이란 소재의 광학적인 성질을 이용할 수 있는 구조를 갖고 있거나 구조를 갖도록 만들어낸 소재 들을 말한다.[1] 광 결정을 기초로 한 기술은 광 결정소 재의 광학적 특성과 광학 스펙트럼에 대한 조작의 가능성으로 인해, 화학·생물학적 센서나 의학적 진단요 법에 매우 유용하게 활용될 수 있어 수년 동안 많은 연 구가 이루어지고 있는 분야이다.[2,3] 반도체 실리콘 웨이퍼의 전기화학적 식각을 통해 제작된 다공성 실리콘은 이러한 광 결정에 매우 적합한 소재라 할 수 있으며,[4] 넓은 표면적과 일정한 기공의 형성을 통한 광학센서로써의 가능성, 광학 신호적 변환 의 우수한 성능을 이용한 광학 필터로써의 응용,[5] 특히 실리콘 소재이기 때문에 생체 친화적이고 생체적합 성이 우수하다는 장점을 가지고 있다.

광 결정 소재를 이용한 자연계의 현상 중에 하나인 몰포나비의 경우, 나비의 표면에 입사하는 빛이 다층구 조로 구성된 나비날개의 표면에서 보강간섭과 상쇄간섭을 일으키며, 그 이유는 빛이 입자이면서 동시에 파동의 성질을 가지기 때문이다. 이때 상쇄간섭을 일으키는 파장의 빛은 소멸되고 보강간섭을 일으키는 파장의 빛은 반사되는데, 이 반사되는 빛이 파란색이기 때문에 몰포나비의 날개가 파란색으로 보이는 것이다. 몰포나 비의 날개에는 파란색 색소가 없으며, 이러한 구조색은 색소가 아닌 구조로 인한 색이기 때문에 구조의 변화 에 따라 색이 변하게 된다.

다공성 실리콘의 경우에도 다층구조의 식각공정을 통한 굴절율의 변화를 이용하여 특정파장의 빛을 반사 하는 다층 다공성 실리콘을 제작할 수 있으며,[6] 네모 파형의 다층의 구조를 갖는 다층 다공성 실리콘을 DBR(Distributed Bragg Reflectors) 다공성 실리콘이라 한다. 다층 다공성 실리콘의 경우 네모파형을 이용한 DBR 뿐만 아니라 사인파형을 이용한 Rugate 다공설 실리콘이 있다.[8] 다공성 실리콘은 1990년

대에 L.T.Canham과 A.G.Cullis에 의해 처음으로 제작되었고, 제작된다공성 실리콘은 가시광전 영역에서 강한 photoluminescence (PL)현상이 발견되어 주목받기 시작하였다.[9-10] 이러한 광학적 현상을 이용하여 다공성 실리콘은 바이 오센서, 폭발물 탐지센서 등 많은 분야에서 응용되고 있다.[11] 센서는 기계나 기구에 생명체의 감각기관에 해당하 는 '센서(sensor)' 라고 불리는 인간의 감지능력을 초월 하고, 시스템의 효율성을 높이는 장치가 존재한다. 최근 에는 센서를 바이오에 접목시킨 바이오센서가 큰 시장 규모를 차지하고 있다. 바이오센서는 측정대상물로부터 정보를 얻을 때 생물학적 요소를 이용하거나 모방하여 인식 가능한 유용한 신호로 변환시켜주는 시스템이다. 본 연구에서는 DBR다공성 실리콘의 광학적 특성을 화학센서로서 활용하기 위해 전류의 세기변화와 시간에 따른 DBR 다공성 실리콘을 제작하는 것이다. 전류의 세기는 다공성 실리콘의 기공의 크기를 조절하는 매우 중요한 요소이기 때문에 화학센서, 바이오센서, 약물전달 시스템과 같은 거대한 생화학 분자를 이용하는데 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. Experimental Details

2.1. Preparation of DBR PSi samples

DBR 다공성 실리콘은 순수한 p++-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (B dopped, <100>, 0.0008~0.0012 Ω)를 Galvanostat (soucemeter 2420)을 이용하여 사각파형의 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 통하여 제작된다. 식각용매로는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 사용하였으며 HF : EtOH = 3 : 1 의 부 피 비를 갖도록 준비하였다. 전기화학적 식각은 흘려주는 전류의 형태를 사각파의 형태로 높은 전류에서 낮은 전류를 번갈아 가며 흘려주면서 Teflon cell안에서 수행하였다.

2.2. Instruments and Data Acquisitions

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 식각(Electrochemical Etching)을 시키기 위한 장비는 Keithley 2420을 이용하였다. 합성된 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 반사파장 (reflectivity)을 측정하였으며, 식각된 표면을 측정하기 위해 전자주사 현미경 (FE-SEM, S-4700, Hitach)을 사용하여 확인 하였다. 식각된 표면 유도체의 유무를 확인 하기 위하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용하여 측정하였다.

3. Resilts and Discussion

3.1. Effect of Etching Time

단층 다공성 실리콘은 생물 물질이나 약물의 host 층으로 이용될 수 있으며 그 반사 스펙트럼에서 Fabry- Perot fringe pattern을 나타내고 이는 Bragg 식(1)에 의 하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m\lambda = 2\ nL \cdot \sin\theta \quad (1)$$

이 식에서 사용되는 빛의 입사각인 θ=90℃ 일 때, mλ = 2 nL이므로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 다공성 실리콘의 두께(L)와 굴절율(n)이 관여한다. 광학 신호를 나타내는 DBR 다공성 실리콘 층은 다공성 실리콘 에 Bragg 구조를 주어 반사 피크가 하나로 나타나며 이는 굴절률이 높은 층과 낮은 층이 교대로 반복하여 적층되는 구조를 가지며 이 때의 반사파장은 다음의 식(2)에 의하여 생성된다.

$$m\lambda = 2(n1L1+n2L2)\cdot\sin\theta \quad (2)$$

이런 반사 파장을 이용하여 화학센서, 폭발물 탐지 센서 또는 바이오센서로서의 응용이 연구되고 있다. 본 실험에서는 광학기기 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 이용 하여 실험에 사용한 광 반사성 특징을 갖는 PSi를 가 시광선 영역(400-800 nm)의 빛을 쪼여 줌으로써 어느 특정파장의 빛만을 반사하는 광학적 현상 조사하였다.
먼저 광학신호 층으로 DBR PSi를 합성하였다. 합성한 당공성 실리콘은 SEM사진을 통하여 수많은 나노크기의 기공을 확인 할 수 있었다.

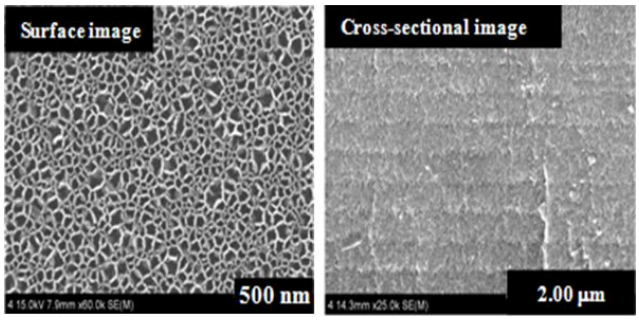


Fig 30. Surface (top) and cross-section (bottom) SEM images of DBR PSi displayed a reflection resonance at 546 nm.

DBR PSi의 제작 조건은 Table 3에 나타내었다. 이와 같은 조건으로 식각된 DBR PSi의 반사 스펙트럼을 그림 31에 나타내었다.

Entry	Wavelength (nm)	Low Current (time)	F.W.H.M (nm)	Porosity (%)
1	546 nm	8.5 s	22 nm	63%
2	564 nm	8.8 s	18 nm	63%
3	580 nm	9.1 s	18 nm	62%
4	601 nm	9.4 s	20 nm	62%
5	617 nm	9.7 s	20 nm	62%
6	628 nm	10.0 s	19 nm	63%
7	645 nm	10.3 s	20 nm	62%
8	658 nm	10.6 s	20 nm	63%
9	673 nm	10.9 s	20 nm	63%
10	689 nm	11.2 s	21 nm	62%
11	706 nm	11.5 s	22 nm	62%
12	722 nm	11.8 s	18 nm	62%
13	736 nm	12.1 s	20 nm	62%
14	751 nm	12.4 s	21 nm	63%
15	764 nm	12.7 s	18 nm	63%
16	780 nm	13.0 s	20 nm	62%

Table. 3. Summarized data for 16 different DBR PSi samples.

전류의 세기의 조건을 고정 시키면서 low current의 시간을 8.5초에서 0.3초씩 증가시켜 합성을 하였으며 일정한 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 가지면 단파장에서 장파장 쪽으로 이동하였다. 각각의 다공성 또한 63%로 일정함을 확인할 수 있었다.

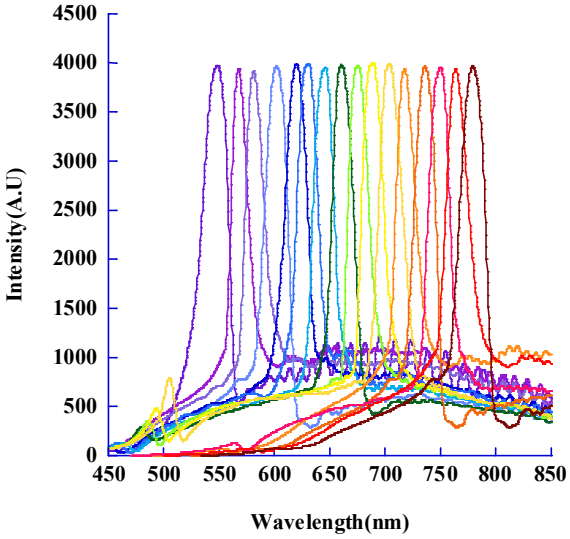


Fig 31. The reflection resonances of DBR PSi prepared from various etching times of low current.

위 그림에서는 16개의 각각 다른 조건을 주어 제작한 DBR PSi의 반사스펙트럼을 나타낸 것이다.

이렇게 제작된 DBR PSi을 기본으로 가시광선 영역안에서 다중감지가 가능 할 것으로 여겨지며, 화학센서로써의 응용가치가 있을 것이다.

4. Conclusion

본 실험에서는 다공성 실리콘 다층구조의 식각공정을 통한 굴절율의 변화를 이용하여 특정파장의 빛을 반사 하는 네모 파형의 다층의 구조를 갖는 다층 다공성 실리콘을 DBR(Distributed Bragg Reflectors) 다공성 실리콘을 합성에 성공 하였다. SEM사진을 통하여 수 나노크기의 무수한 기공들이 일정한 패턴을 가지고 있음을 확인 할 수 있었고, 이렇게 제작된 각각의 다른 조건을 주어 16개의 반사 스펙트럼은 일정한 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)을 가지며 546nm에서 780nm 영역까지 단파장에서 장파장 쪽으로 이동하는 한다는 것을 확인 하였다.
이를 기본으로 휘발성 유기 화합물 증기들이 기공들 사이로 들어가 Bragg식에 의해 스펙트럼이 이동하는 것을 이용하여 센서로서 응용이 가능 할 것으로 보이며, 이밖에 다공성실리콘의 표면의 Si-H로 제작되었지만 작용기를 oxidation을 시켜 OH 혹은 hydrosilylation을 통한 CH_3 로의 치환을 통해 다양한 바이오센서나 그 밖의 약물전달 시스템으로도 응용이 가능 할 것이다.

5. References

[1] V. Wood, M. J. Panzer, J. Chen, M. S. Bradley, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and W. Bulovic, Adv. Mater. 21, 2151 (2009).

[2] L. Qu and X. Peng, J. Am. Chem. Soc. 124, 2049 (2002).

[3] X. G. Zhang, J. Elecrochem. Soc. 151, C69-C80 (2004).

[4] J. Gao, T. Gao, Y. Y. Li, and M. J. Sailor, Langmuir 18, 2229 (2002).

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

[6] V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P.-S. Dancil, M. J. sailor, and M. R. Ghadiri, Science 278, 840 (1997).

[7] A. Janshoff, K.-P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, J. Am. Chem. Soc. 120, 12108 (1998).

[8] V. Lehmann, R. Stengl, H. Reisinger, R. Detemple, and W. Theiss, Appl. Phys. Lett. 78, 589 (2001).

[9] L. T. Canham, M. P. Stewart, J. M. Buriak, M. Anderson, E. K. Squire, P. Allcick, and P. A. Snow, Phys. Stat. Sol. 182, 521 (2000).

[10] Y. Y. Li, F. Cunin, J. R. Link, T. Gao, R. E. Betts, S. H. Reiver, V.C. Sangeeta, and M. J. Sailor, Science 299, 2045 (2003).

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

[12] J. Kim, S. Jang, Y. Koh, C. Park, H.-G. Woo, S. Kim, and H. Sohn, J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 4951 (2008).

[13] M. A. Khan, M. S. Haque, H. A. Naseem. W. K. Brown, and A. P. Malshe, Thin Solid Films 332, 93 (1998).

[14] S. E. L?tant, S. Content, T. T. Tan, F. Zenhausern, and M. J. Sailor, Sens. Actuator B-Chem. 69, 193 (2000).

[15] D. Hunkel, R. Butz, R. Ares-Fisher, M. Marso, and H. L?th, J. Lumines. 80, 133 (1998).

[16] M. Haurylau, A. R. Shroff, and P. M. Fauchet, Phys. Stat. Sol. A. 202, 1477 (2005).

[17] M. Cazzanelli, C. Vinegoni, and L. Pavesi, J. Appl. Phys. 85, 1760 (1999).
[18] C. Mazzoleni and L. Paves, Appl. Phys. Lett. 67, 2083 (1995).

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20107289	과 정	석사
성 명	한글: 황 민 우 한문: 黃 民 雨 영문: Min Woo Hwang				
주 소	전라남도 강진군 강진읍 남성리 51-23번지				
연락처	E-mail : mwhwang@hanmail.net				
논문제목	**한글 : Iptycene Silafluorene 유도체 및 광결정 반도체의 합성과 응용** **영어 : Synthesis and Application of Iptycene Silafluorene Derivatives and Photonic Crystals of Semiconductor**				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집・형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송・출력을 허락함.

동의여부 : 동의 (○), 반대 ( )

2012년 2월 일

저작자: 황 민 우 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하