



저작자표시-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.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



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](#)

2014년 2월

석사학위 논문

**Development of Photoluminescent  
Porous Silicon Multilayer for the  
Detection of Human IgG and  
Investigation of Phenyl-Derivative  
Effects in Polysiloxane Resins**

조선대학교 대학원

화 학 과

김 성 룡

**Human IgG 감지를 위한 발광 다층  
다공성 실리콘의 개발과  
Polysiloxane 수지에서의 Phenyl  
유도체 효과에 대한 연구**

**Development of Photoluminescent Porous Silicon Multilayer  
for the Detection of Human IgG and Investigation of  
Phenyl-Derivative Effects in Polysiloxane Resins**

2014년 2월 25일

조선대학교 대학원

화학과

김성룡

**Human IgG** 감지를 위한 발광 다층  
다공성 실리콘의 개발과  
**Polysiloxane** 수지에서의 **Phenyl**  
유도체 효과에 대한 연구

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2013년 10월

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 성 룡

# 김성룡의 석사학위논문을 인준함

위원장    조선대학교    교수    고 문 주 (인)

위    원    조선대학교    교수    이 범 규 (인)

위    원    조선대학교    교수    손 흥 래 (인)

2013년 11월

조 선 대 학 교    대 학 원

# TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS	I
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	IV
LIST OF TABLES	VI
LIST OF SCHEMES	VII
LIST OF FIGURES	VIII
ABSTRACT	

## Development of Photoluminescent Porous Silicon Multilayer for the Detection of Human IgG and Investigation of Phenyl-Derivative Effects in Polysiloxane Resins

### Chapter One. Development of Photoluminescent Porous Silicon Multilayer for the Detection of Human IgG

1.	Introduction.....	2
2.	Experimental Section.....	5
2.1.	Material & Instrument.....	5
2.1.1.	Material.....	5
2.1.2.	Instrument.....	5
2.2.	Synthesis.....	6
2.2.1.	Preparation of Porous Silicon.....	6
2.2.2.	Synthesis of photoluminescent porous silicon(PPS) sample.....	8
2.3.	Development of biochip.....	9

2.3.1.	Preparation of hydroxy-functionalized PPS.....	9
2.3.2.	Functionalization of hydroxide PPS surface.....	9
2.3.3.	Detection of biomolecule(Human IgG).....	10
<b>3.</b>	<b>Results and Discussion.....</b>	<b>11</b>
3.1.	Result of PPS synthesis.....	11
3.1.1.	Measurement of reflectivity spectra and PL spectra PPS.....	11
3.1.2.	Measurement of SEM image.....	11
4.1.	Development of biochip.....	12
4.1.1.	Result of developed Biotin-functionalized PPS.....	12
4.1.2.	FT-IR spectra of functional group.....	12
4.1.3.	Reflectivity and PL spectra according to functional group.....	14
4.1.4.	Detection of Bio molecular(IgG).....	15
<b>4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>16</b>
<b>5.</b>	<b>References.....</b>	<b>16</b>

**Chapter Two. Investigation of Phenyl-Derivative Effects  
in Polysiloxane Resins**

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>20</b>
<b>2.</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>22</b>
2.1.	Generals.....	22
2.2.	Synthesis.....	23

2.2.1.	Preparation of Crosslinking agents.....	23
2.2.2.	Preparation of Silanediols.....	24
2.2.2-1.	Synthesis of Diphenyl silanediol(DPSD).....	24
2.2.2-2.	Synthesis of 2-bromomesitylene.....	24
2.2.2-3.	Synthesis of Mesitylphenyl silanediol(MPSD).....	25
2.2.2-4.	Synthesis of Dimesityl silanediol(DMSD).....	26
2.2.3.	Preparation of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS).....	27
2.2.4.	Preparation of Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS).....	28
2.2.5.	Preparation of Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS).....	28
2.2.6.	Preparation of using PH4 for Hybrimer resins.....	29
2.2.6-1.	Fabrication of Phenyl-Hybrimer(PH).....	29
2.2.6-2.	Fabrication of Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH).....	29
2.2.6-3.	Fabrication of Dimesityl-Hybrimer(DMH).....	29
2.2.7.	Preparation of using OHS for Hybrimer resins.....	30
2.2.7-1.	Fabrication of Phenyl-Hybrimer(PH).....	30
2.2.7-2.	Fabrication of Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH).....	30
2.2.7-3.	Fabrication of Dimesityl-Hybrimer(DMH).....	30
<b>3.</b>	<b>Results and Discussion.....</b>	<b>31</b>
3.1.	Preparation of Crosslinking agents.....	31
3.1.1.	Synthesis of Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4).....	31



3.1.2.	Synthesis of Oligohydrosiloxane(OHS).....	31
3.2.	Preparation and Characterization of Silanediols.....	32
3.2.1.	Synthesis of Diphenyl silanediol(DPSD).....	32
3.2.2.	Synthesis of 2-bromomesitylene.....	32
3.2.3.	Synthesis of Mesitylphenyl silanediol(MPSD).....	33
3.2.4.	Synthesis of Dimesityl silanediol(DMSD).....	34
3.3.	Preparation and Characterization of Polysiloxane.....	35
3.3.1.	Synthesis of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS).....	36
3.3.2.	Synthesis of Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS).....	36
3.3.3.	Synthesis of Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS).....	37
3.4.	Fabrication and Characterization of using PH4 for Hybrimer resins	39
3.4.1.	Phenyl-Hybrimer(PH).....	39
3.4.2.	Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH).....	40
3.4.3.	Dimesityl-Hybrimer(DMH).....	43
3.5.	Fabrication and Characterization of using OHS for Hybrimer resins....	46
3.5.1.	Phenyl-Hybrimer(PH).....	46
3.5.2.	Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH).....	49
3.5.3.	Dimesityl-Hybrimer(DMH).....	52
3.6.	Research of Phenyl-Derivative effect and Oligohydrosiloxane(OHS)...	55
<b>4.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>56</b>
<b>5.</b>	<b>References</b> .....	<b>57</b>
<b>6.</b>	<b>Appendix</b> .....	<b>59</b>

## LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

<b>BAHE</b>	biotinamidohexanoy-6-aminohexanoic acid
<b>BH</b>	batium hydroxide monohydrate
<b>DBR</b>	distributed bragg reflectors
<b>DMH</b>	dimesityl-hybrimer
<b>DMVOS</b>	dimesityl-vinyl-oligosiloxane
<b>DMSD</b>	dimesityl silanediol
<b>DPSD</b>	diphenyl silanediol
<b>FET</b>	field effect transistor
<b>FWHM</b>	full-width at half-maximum
<b>FT-IR</b>	fourier transform infrared spectroscopy
<b>HF</b>	hydrofluoric acid
<b>LED</b>	light emitting diode
<b>LN<sub>2</sub></b>	liquid nitrogen
<b>MPH</b>	mesitylphenyl-hybrimer
<b>MPVOS</b>	mesitylphenyl-vinyl-oligosiloxane
<b>MPSD</b>	mesitylphenyl silanediol
<b>OHS</b>	oligohydrosiloxane
<b>PH</b>	phenyl-hybrimer
<b>PH4</b>	Phenyltris(dimethylsiloxy)silane
<b>PVOS</b>	phenyl-vinyl-oligosiloxane
<b>PPS</b>	photoluminescent porous silicon
<b>SPR</b>	surface plasmon resonance
<b>UV-Vis</b>	ultraviolet-visible
<b>VTMS</b>	vinyltrimetoxysilane

## **LIST OF TABLES**

**Table 1      Comparison of all Hybrimers**

## LIST OF SCHEMES

- Scheme 1      Synthesis of hydroxide PPS.
- Scheme 2      Synthesis of amine-derivatized PPS.
- Scheme 3      Synthesis of biotin-functionalized PPS.
- Scheme 4      Bio-sensing process.
- Scheme 5      Synthesis of Compound 1, 2.
- Scheme 6      Synthesis of Compound 3.
- Scheme 7      Synthesis of Compound 4.
- Scheme 8      Synthesis of Compound 5.
- Scheme 9      Synthesis of Compound 6.
- Scheme 10     Synthesis of Compound 7.
- Scheme 11     Synthesis of Compound 8.
- Scheme 12     Synthesis of Compound 9.
- Scheme 13     Synthesis of Compound 10.
- Scheme 14     Synthesis of Compound 11.
- Scheme 15     Synthesis of Compound 12.
- Scheme 16     Synthesis of Compound 13.
- Scheme 17     Synthesis of Compound 14.
- Scheme 18     Synthesis of Compound 15.

## LIST OF FIGURES

- Figure 1**            **Detection mechanism of biosensor**
- Figure 2**            **Proposed dissolution mechanism**
- Figure 3**            **Schematic diagram for etching process.**
- Figure 4**            **Photograph for the optical bench setup.**
- Figure 5**            **Reflectivity spectrum and Photoluminescence spectrum**
- Figure 6**            **Surface and Cross-sectional of SEM image of PPS.**
- Figure 7**            **Diffuse reflectance FT-IR spectra**
- Figure 8**            **Optical reflectivity and PL spectra of hydroxide PPS, surface functionalized PPS, biotin-funtionalized PPS.**
- Figure 9**            **Optical reflectivity and PL spectra of hydroxide PPS, surface functionalized PPS, biotin-funtionalized PPS.**
- Figure 10**           **Fabircation and Charaterization of Phenyl-Hybrimer**
- Figure 11**           **FT-IR spectra of the Silandiols**
- Figure 12**           **FT-IR spectra of the Polysiloxanes**
- Figure 13**           **Characteristics of the Fabricated compound 11.**
- Figure 14**           **Thermal resistance test of compound 11.**
- Figure 15**           **Characteristics of the Fabricated compound 12.**

- Figure 16 Thermal resistance test of compound 12.
- Figure 17 Characteristics of the fabricated compound 13.
- Figure 18 Thermal resistance test of compound 13.
- Figure 19 Characteristics of the fabricated compound 14.
- Figure 20 Thermal resistance test of compound 14.
- Figure 21 Characteristics of the fabricated compound 15.
- Figure 22 Thermal resistance test of compound 15.
- Figure 23  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 1.
- Figure 24  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 1.
- Figure 25  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 2.
- Figure 26  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 2.
- Figure 27  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 3.
- Figure 28  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 3.
- Figure 29  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 4.
- Figure 30  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 4.
- Figure 31  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 5.
- Figure 32  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 5.
- Figure 33  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 6.
- Figure 34  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 6.

- Figure 35**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 7.
- Figure 36**  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 7.
- Figure 37**  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 8.
- Figure 38**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of Compound 9.
- Figure 39**  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of Compound 9.

## **Abstract**

### **Development of Photoluminescent Porous Silicon Multilayer for the Detection of Human IgG and Investigation of Phenyl-Derivative Effects in Polysiloxane Resins**

Kim, Sung Ryong

Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

**Chapter 1.** Porous silicon obtained by chemical or electrochemical dissolution of Silicon wafer has shown a great quantity of applications and extensive works on this material has been reported both in the scientific and technological areas. The visible photoluminescence at room temperature of this material reported in 1990 by Cangam has attracted considerable interest due to the possibility of manufacturing an integrated optical device on Si. Porous silicon multilayers, sometimes also called porous silicon superlattices, improve the feasibility of optical components realized from this interesting material : distributed Bragg reflectors(DBR) and Fabry-Perot interferential filters, microcavities with controlled spontaneous emission properties, waveguides, colour-sensitive photodiodes, and resonant cavity light emitting diodes are some of them. By adjusting the electrochemical etching conditions such as alternating current densities, time, and HF concentration, the morphology and porosity of PSi can be easily controlled. Distributed Bragg reflector PSi exhibits unique optical properties. DBR PSi has been typically prepared by an applying a computer generated pseudo-square current waveform to the etch cell which results two distinct indices and exhibits photonic structure of Bragg filters. In this paper we investigate the use of a random



distribution in the layer thicknesses in order to realize a broadband optical reflector and to such technological motivations, the study of random dielectric multilayers is of interest in the field of one dimensional light localization.

**Chapter 2.** Nonhydrolytic sol-gel condensation for the synthesis of inorganic-organic hybrid resin and hydrosilylation reaction under a Pt catalyst for the fabrication of phenyl-derivatives based hybrid materials(mesitylphenyl hybrimer, dimesityl hybrimer) and crosslinking agent oligohydrosiloxane were used in this research. This combination of two chemical reactions results in material with useful properties for light emitting diode (LED) encapsulation. Until now, no phenyl phenyl-derivatives materials have been reported with a high refractive index (over 1.54) and high transparency without resistance to yellowing induced by thermal degradation above 180 °C aging in air. In this article, we focused on the fabrication of transparent and thermally stable hybrimers with high refractive index for LED encapsulation through siloxane networking by a hydrosilylation reaction with cross-linker and Pt caltalyst. The mesitylphenyl hybrimer has a high refractive index about 1.57. PH was fabricated by using OHS has good thermal stability against discoloration to yellow by aging even at 100, 150, 180, 200 °C, which is a key factor for the long lifetime of a LED encapsulant.

# **Chapter One.**

## **Development of**

### **Photoluminescent Porous Silicon**

#### **Multilayer for the Detection of**

##### **Human IgG**

## 1. Introduction

다공성 실리콘(Porous Silicon, PSi)은 30년 전에 Uhlir와 Turner<sup>[1,2]</sup>에 의해서 합성되어 졌고, 1990년대에는 L. T. Canham<sup>[4]</sup>에 의해 발광특성이 발견되어 졌다. 단결정 실리콘 웨이퍼에 Hydrofluoric acid를 용매로 사용하여 일정한 전류를 주게 되면 표면에 수십에서 수백 마이크로 크기의 기공들이 생겨나게 되며, 이 때 나노크기의 기공들은 흘려주는 전류의 세기와 형태, 사용하는 용매의 부피비, 실리콘 웨이퍼에 첨가된 불순물의 양에 따라 달라진다<sup>[3]</sup>. 이렇게 합성된 다공성 실리콘은 매우 좋은 반사성을 가지고 있어 전자 산업 분야에서 그 응용 가능성이 높은 물질로 인식, 많은 연구가 진행되고 있다. 또한, 다공성 실리콘의 독특한 가시광 영역에서 빛을 발산하는 현상이 발견되면서 발광소자로서의 개발도 활발하게 연구되어 지고 있다<sup>[4-8]</sup>. 이러한 광학적 특징을 갖는 다공성 실리콘은 넓은 표면적을 가지고 있으며, 그 표면을 화학적 처리가 용이하다<sup>[9-11]</sup>. 또한 기공을 이용한 굴절률의 변화에 따른 광학적 신호를 이용하여 생물학적·화학적인 센서로서 이용이 가능하며 낮은 가격과 낮은 소비전력, 상온에서 실험이 가능한 이점을 가지고 있어 많은 관심을 받고 있다<sup>[10-13]</sup>.

나노기술(nanotechnology)이라 함은 원하는 구조의 제작과 대상구조의 관찰을 원자 수준(나노미터 - 십억분의 일미터)에서 행하는 데 필요한 모든 기술을 총칭한다. 나노 과학(nanoscience)및 나노 기술(nanotechnology)<sup>[14]</sup>은 21세기 현대과학에서는 새로운 형태나 특성을 연구하는 영역으로 급속히 발전하고 있으며 나노과학은 나노소재의 합성 및 응용분야로 분류된다. 기계나 기구에서 생명체의 감각기관에 해당하며 인간의 감지 능력을 초월하고, 시스템의 효율성을 높이는 장치를 센서(Sensor)<sup>[15]</sup> 라고 한다. 이러한 센서를 나노 과학과 접목한 것을 나노 센서(nanosensor)라고 부르며 분자 수준의 조작이 가능한 분자센서(molecular sensor)의 집적화 또는 나노 소재나 나노 구조물의 특성을 이용한 센서를 의미한다<sup>[16]</sup>. 생체물질과 전극간의 조합에 의하여 생화학적으로 중요한 물질을 측정할 수 있다는 것은 1962년 Clark와 Lyons<sup>[17]</sup>에 의해 처음으로 제안되었다. 1967년 Updike와 Hicks<sup>[18]</sup>에 의하여 효소전극(enzyme electrode) 개념이 발표되었고, 그 후 1980년부터 '바이오센

서'란 용어가 널리 사용되면서 그 개념이 확대되었다.

바이오센서는 측정대상물로부터 정보를 얻을 때 생물학적 요소를 이용하거나 또는 생물학적 요소를 모방하여 인식 가능한 유용한 신호로 변환시켜주는 시스템이다<sup>[19]</sup>. 나노기술은 바이오센서의 개발의 혁신을 이루었다. 바이오센서란 생체감지물질(bio receptor)과 신호 변환기(signal transducer)로 구성되어 분석하고자하는 물질을 선택적으로 감지하여 인식 가능한 신호로 변환하는 장치이다. 생체감지물질로는 특정 물질과 선택적으로 반응 및 결합할 수 있는 효소, 항체, 항원, 호르몬 수용체(hormone-receptor) 등이 있으며, 신호 변환 방법으로는 전기화학(electrochemical), 형광, 발색, SPR(surface plasmon resonance), FET(fieldeffecttransistor), QCM(quartz crystal microbalance), 열센서 등 다양한 물리화학적 방법을 사용한다<sup>[20-21]</sup>. Figure 1. 은 생체물질을 감지해내는 원리를 그림으로 나타낸 것이다.

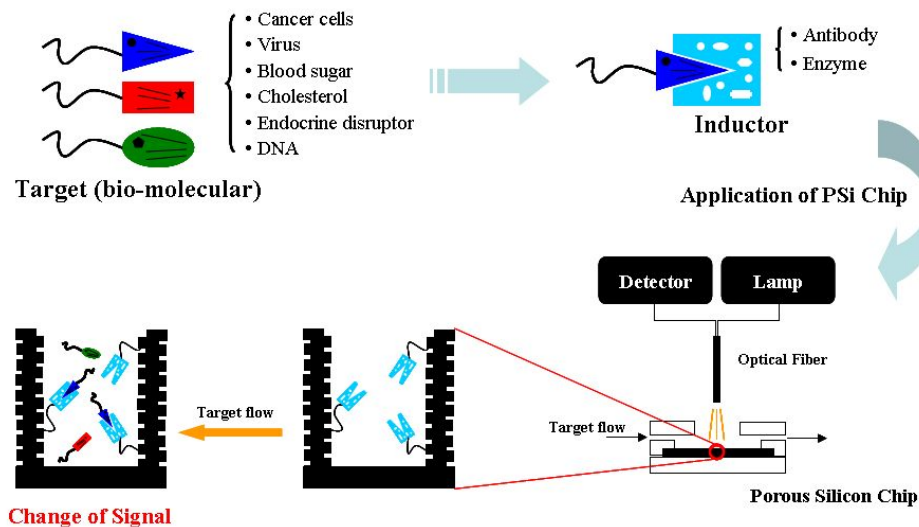


Figure 1. Detection mechanism of biosensor

극미량의 분석물질을 감지하기 위해서는 센서의 광학적·전기적 신호변환의 개발이나 센서의 재료를 개발하는 방법으로 나노소재의 경우 그 광학적 특성이 현재 많이 사용되고 있는데 이는 저분자 유기 형광 감지체보다 매우 우수하며 안정성 또한 매우 우수하기 때문이다<sup>[22]</sup>. 금속 및 반도체 나노소자의 경우 그에 대한 광학적 특성에 관한 연구와 그들의 응용분야에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으나 독성 등의 이유로 생체에 응용되는 바이오칩으로는 적용하기가 어렵기 때문에 생체에 가장 안정한 실리콘을 바탕으로 한 센서의 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다<sup>[23]</sup>. 이러한 센서는 분자 인지 및 감지 집합체를 통해서 protein, streptavidin, Human IgG 등과 같은 생체분자를 감지하는데 중요한 도구로 될 것이다.

본 연구에서는  $n^{++}$ -type을 이용하여 photoluminescent PSi (PPS) 를 제작하였다. 생체에 안정한 실리콘을 바탕으로 한 다공성 실리콘을 전기화학적 식각하였으며 그 결과 광 반사성 피크는 DBR(Distributed Bragg Reflectors) 구조를 형성하고 원하는 파장에서 반사피크를 하나만 갖도록 하였다. 또한 광 발광성은 300w 빛을 입사하면서 전기화학적 식각을 하면 다공성 실리콘 내부에 실리콘의 광결정 소자가 형성되고 이러한 소자는 양자효과에 기인하여 광 발광성을 가지게 된다. 화학적 식각후 광결정소자의 발광효율이 최대가 나올 수 있도록 하였고 이렇게 합성된 PPS를 합성 후 바이오센서로 개발하여 바이오 물질인 단백질을 탐지하는 센서로서의 기능의 연구를 수행하였다.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Materials & Instrument

#### 2.1.1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론( $\mu\text{m}$ ) 크기의 두께를 형성하는 Photoluminescent porous silicon(PPS)을 합성하기 위하여  $n^{++}$ -type(phosphorous doped,  $<100>$ , 0.001 - 0.003  $\Omega\text{cm}$ ) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 식각을 위해 사용된 식각용액은 HF(hydrofluoric acid, ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 Ethanol(ACS reagent, Aldrich) 1:1 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, (+)전극에는 백금(Pt) wire를 이용하였으며, (-)전극에는 알루미늄(Al) 호일을 사용하였다. Photoluminescent porous silicon(PPS)을 이용한 바이오센서를 제작하기 위하여 사용한 (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS, 99%, Sigma-Aldrich), Biotinamidohexanoyl-6-aminohexanoic acid *N*-hydroxysuccinimide ester(BAHE,  $\geq 95\%$  (TLC), powder, Sigma-Aldrich), triethylamine( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), Streptavidin from *Streptomyces avidinii*(streptavidin, essentially salt-free, lyophilized powder,  $\geq 13$  nits/mg protein, Sigma-Aldrich), Protein A-Biotin from *Staphylococcus aureus*(b-protein A, lyophilized powder, Sigma-Aldrich) 을 사용하였고 탐지실험을 위하여 IgG from human serum(human IgG, Sigma-Aldrich). 합성에 관련된 모든 실험은 standard Schlenk technique vacuum line 을 이용하여 Ar gas 하에서 진행되었다.

#### 2.1.2. Instrument

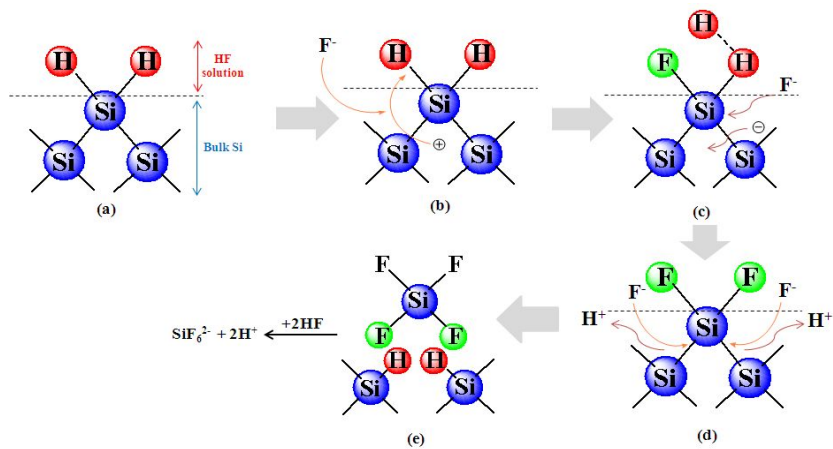
실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 식각을 시키기 위한 장비는 Galvanostat (sourceter2420)을 이용하였다. 합성된 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 반사파장(reflectivity) 과 발광파장(Photoluminescence)을 측정하였으며, 식각된 표면(DBR structure)을 측정하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM, S-4700, Hitach)을 사용하여 확인하였다. 식각된 표면 유도체의 유무를 확인하기 위하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이

용 하여 측정 하였다.

## 2.2. Synthesis

### 2.2.1. Preparation of Porous Silicon

다공성 실리콘은 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노 크기의 기공(pore)과 나노 입자를 갖게 한다. 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 Figure 1. 에 나타나 있는 바와 같이 실리콘을 HF (Hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{H}_2(\text{g})$ 를 생성 하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공을 형성하게 된다.



**Figure 2. Proposed dissolution mechanism of silicon electrodes in HF solution associated with porous silicon formation. (a) - (e) indicate the sequence of reaction steps involving F, H, Si, hole, and electrons.**

다공성의 기공은 흘려주는 전류세기의 차이나 전기화학적 식각 시간, HF용매의 농도, 그리고 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 기공의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크로 까지 원하는 용도에 맞게 조절할 수 있다. 합성된 다공성 실리콘은

백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하였고 UV LED( $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$ )를 sample의 표면에  $45^\circ$ 의 각도로 비추어 optic probe로 PSi의 고유 PL을 측정 할 수 있게 하였다. 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 마치 사람 손가락 모양과 비슷한 Fabry-Pérot fringe pattern을 갖는다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률(index of refraction)의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. multi-arrayed PSi은 Bragg 식에 의하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m \lambda_{\text{Bragg}} = 2(d_1 n_1 + d_2 n_2)$$

DBR PSi는 Bragg 파장,  $\lambda_{\text{Bragg}}$ 에서 높은 반사율을 나타내는데 이는 층의 두께 ( $d_1$ ,  $d_2$ )와 해당 굴절 지수 ( $n_1$ ,  $n_2$ )에 따라 달라진다. DBR PSi는 일반적으로 식각 셀에 일괄된 낮은 전류와 높은 전류를 반복적으로 흘려 사각파의 형태로 식각을 할 수 있다.

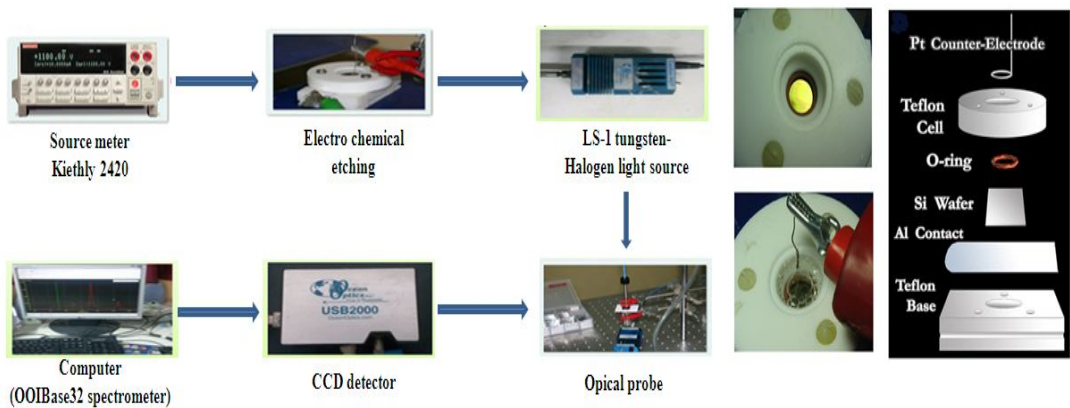
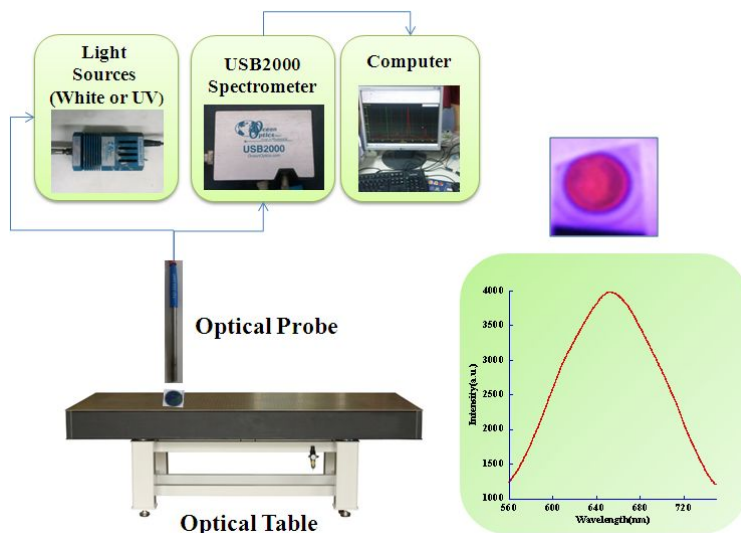


Figure 3. Schematic diagram for etching process.





**Figure 4. Photograph for the optical bench setup.**

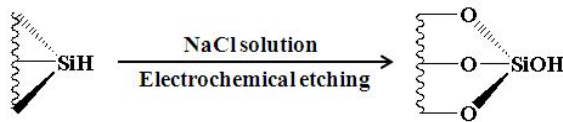
### 2.2.2. Synthesis of photoluminescent porous silicon(PPS) sample

PPS를 제작하기 위해  $n^{++}$ -type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped,  $\langle 100 \rangle$ , 0.001 - 0.003  $\Omega \text{ cm}$ )를 준비하여 전기화학적 식각한 후 합성한 porous silicon sample (PSi)을 준비하였다. 전기화학적 식각 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 넓이로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이에 넣은 후 etching solution을 웨이퍼 표면에 주입 후 300W tungsten lamp로 빛을 주면서 (+)전극을 O형으로 구부린 platinum wire에, (-)전극을 aluminum foil에 흘려 웨이퍼를 부식 (etching)하였다. Etching 용액은 순수 ethanol(Fisher Scientific)과 HF(48% by weight; Fisher Scientific)을 1:1 부피비로 제조하였고, 전류의 세기와 조절은 galvanostat으로 300  $\text{mA/cm}^2$ 에 1.2초, 35  $\text{mA/cm}^2$ 에서 7.4초 50회 식각하였다. 다공성 실리콘 칩을 합성한 후 에탄올로 세척하고 아르곤 가스로 건조시키며, flask에 넣어 1시간정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있는 불순물을 제거 하였다.

## 2.3. Development of biochip

### 2.3.1. Preparation of hydroxy-functionalized PPS

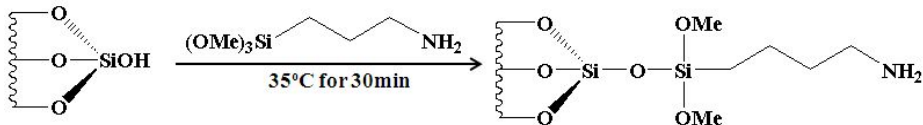
제작된 PPS의 유도체화를 위해 실리콘 표면의 말단기를 Si-H에서 Si-OH 로 치환 하였다. 제작된 PPS 샘플을 etching sell 에 고정시켜 0.1 M NaCl 수용액을 사용하여 35 mA, 20 초 동안 추가적으로 전기화학적 식각을 하여 증류수, ethanol 의 순서로 세척하여 감압 하에 건조하여 주었다. hydroxy-functionalized PPS 합성 반응식은 Scheme 1.에 나타내었다.



Scheme 1. Synthesis of hydroxide PPS.

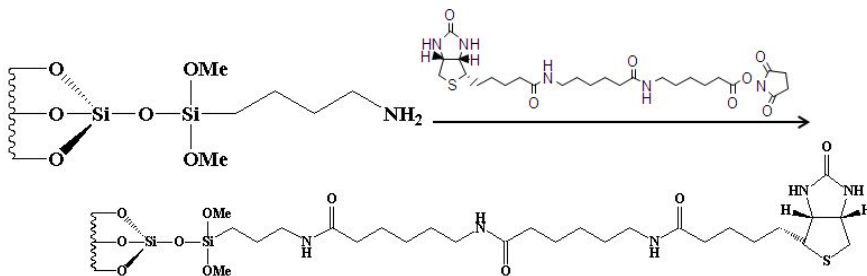
### 2.3.2. Functionalization of hydroxide PPS surface

제작된 hydroxide PPS sample을 바이오센서로 응용하기위해 표면을 amin 그룹으로 치환 한 후 바이오 분자를 인식할 수 있도록 한다. hydroxide PPS sample과 3-aminopropyltrimethoxysilane( 10 mmol, 99%, Aldrich Chemicals) 1.8ml를 넣고 35 °C 로 30분 동안 가열하여 아민그룹을 갖는 PPS 표면을 제작한다. 반응완료 후 toluene, acetone, 그리고 ethanol 순으로 세척한 다음 아르곤 가스로 건조시켜 준다. 합성 반응식은 Scheme 2.에 나타내었다.



Scheme 2. Synthesis of Amin-derivatized PPS.

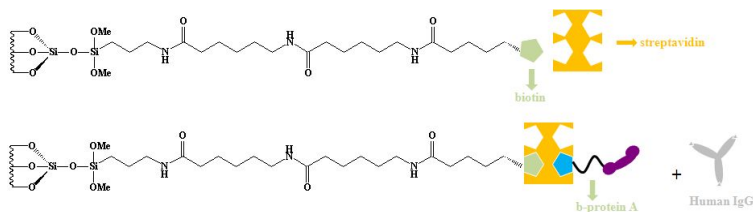
다음은 생물분자를 인식할 수 있는 감지인식체로서 biotin을 표면에 고착화시킨다. Ar 가스로 치환된 50 mL 진공 플라스크에 BAHE 10 mg 와 dimethylformamide 20 mL 를 넣어 10 분 동안 교반하여 모두 녹여 준다. 이후 PPS 표면과 BAHE 사이의 ester 결합을 유도하기 위하여 triethylamine 0.9 mL(6 mmol)을 첨가한 후 30 분간 강하게 교반하여 준다. 이후 amin 으로 치환된 PPS를 첨가하여 12시간 동안 반응하여 준다. 반응이 종결된 PPS sample을 빼내어 ethanol, methylenechloride, acetone 순으로 세척하여 감압 하에 건조하여 준다. biotin으로 치환된 합성 반응식은 Scheme 3.에 나타내었다.



Scheme 3. Synthesis of biotin-functionalized PPS.

### 2.3.3. Detection of biomolecule(Human IgG)

Biotin으로 치환된 PPS sample을 이용하여 바이오 물질을 선택적으로 탐지하는 연구를 수행하였다. flow cell에 PPS를 고정시키고 바이오 물질로는 Phosphate buffer solution(PBS)에 50 μM 농도로 용해된 streptavidin, b-protein A, human IgG을 0.8mL/min 유속으로 흘려주었다.



Scheme 4. Bio-sensing process.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Result of PPS synthesis

##### 3.1.1. Measurement of reflectivity spectra and PL spectra PPS

DBR 구조를 갖는 PPS는 그 식각 조건이 네모파 형태의 직류전류를 이용하여 전기화학적 식각을 통하여 얻을 수 있다.

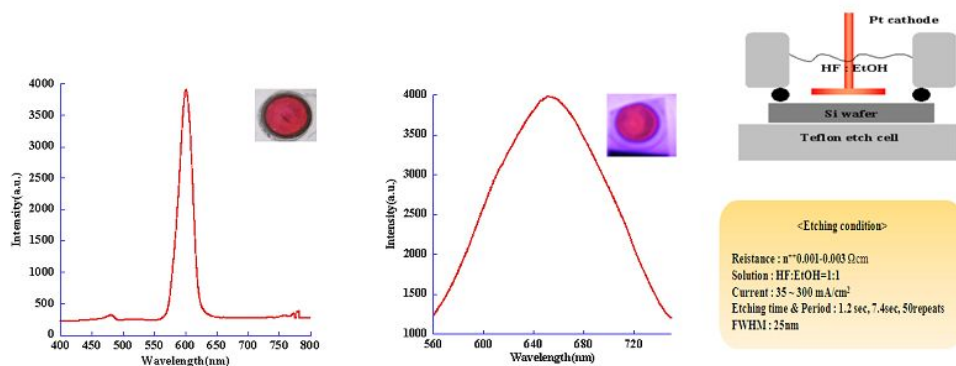


Figure 5. Reflectivity spectrum and Photoluminescence spectrum

##### 3.1.2. Measurement of SEM image

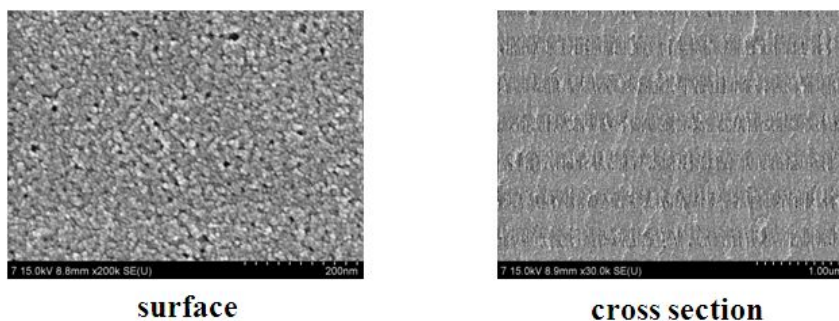


Figure 6. Surface and Cross-sectional of SEM image of PPS.

PPS를 합성한 후 광학적 특성이 나타나는 이유를 알아보기 위해서 다공성 실리콘의 단면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정해 본 결과 표면은 수나노미터의 기공을 갖고, 이 기공을 이용하여  $54 \times 58 \times 48 \text{ \AA}$ 의 크기를 갖는 streptavidin과 Human IgG의 탐지가 가능하게 되었다. PPS의 전자 주사 현미경으로 확인한 결과 Figure 6.에서와 같이 높은전류에서  $217 \mu\text{m}$ , 낮은전류에서  $185 \mu\text{m}$ 의 두께를 가지고 있었다.

#### 4.1. Development of biochip

##### 4.1.1. Result of developed Biotin-functionalized PPS

합성된 PPS를 바이오 센서로 응용하기 위해 표면을 화학적으로 유도체화 시켜야 하므로 먼저 PPS의 표면을 Si-H에서 Si-OH로 치환시켰다. 그 결과로 반사 스펙트럼이  $586\text{nm}$ 로  $14\text{nm}$ 정도 단파장으로 이동을 하였는데, 이는 Si에서  $\text{SiO}_2$ 로 변하면서 굴절률의 감소가 일어났기 때문이다. 다음 아민 그룹으로 치환하고 생물분자를 인식할 수 있는 감지인식체로서 biotin을 표면에 고착화시켰다. 다음 flow cell을 이용하여 PBS에  $50 \mu\text{M}$  농도로 용해된 streptavidin, b-protein A, human IgG를  $0.8\text{mL/min}$  유속으로 흘려주었다. 그 결과 반사파장은 장파장으로 이동 하였으며 소광현상을 보였다.

##### 4.1.2. FT-IR spectra of functional group

작용기 확인은 FT-IR을 통해 확인하였다. Figure 7a는 식각된 PPS의 FT-IR 스펙트럼이다.  $2150\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-H의 신축 진동과 굽힘 진동을 확인할 수 있다. hydroxide PPS는 Figure 7b에서 보는 바와 같이 다공성 실리콘의 기능화여부를 확인할 수 있다. Si-H의 신축 진동 영역인  $2085\text{-}2150\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 줄어들게 되고 Si-O-Si의 진동은  $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타난다.

Si-OH로 표면이 기능화된 PPS Figure 7c에서 기능화된 PPS의 표면을 FT-IR 스펙트럼 통해 확인된 결과이다. 아민결합의 신축진동은  $3390\text{cm}^{-1}$ 에서 굽힘진동은  $1575\text{cm}^{-1}$ 에서 피크를 확인할 수 있으며 체인형태의 C-H 신축진동은  $2850, 2923, 2952\text{cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있다.

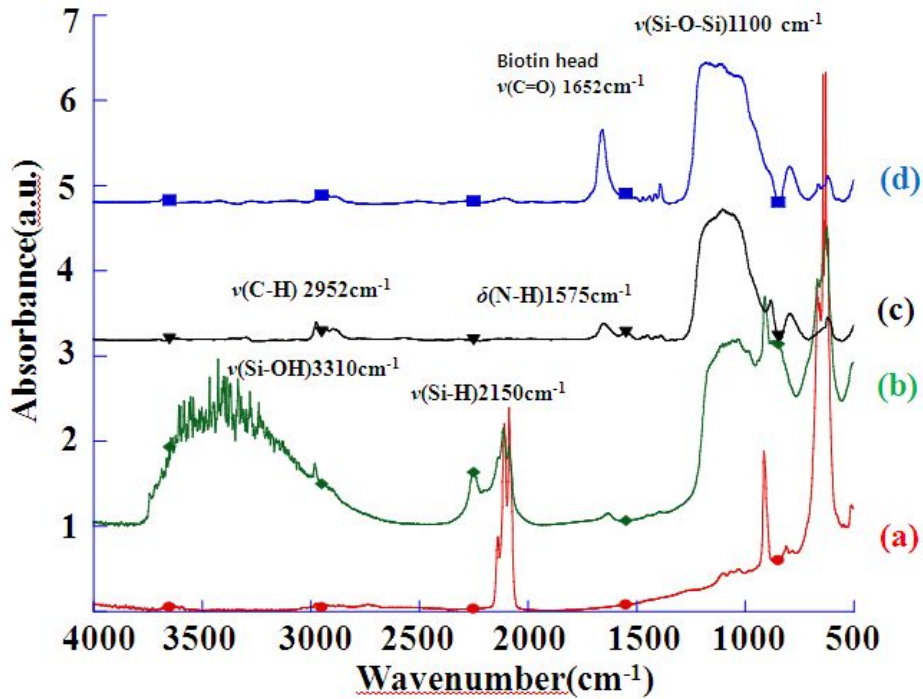
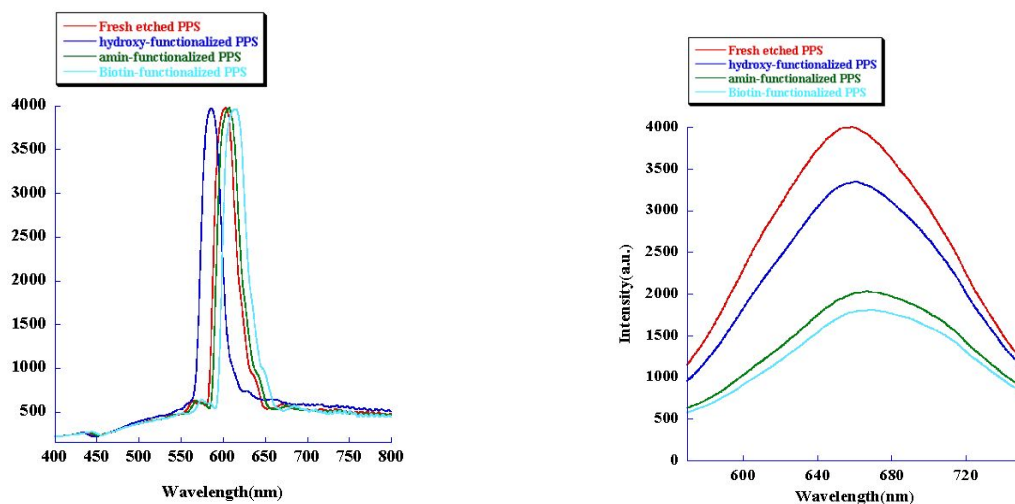


Figure 7. Diffuse reflectance FT-IR spectra of (a) fresh PPS, (b) hydroxide PPS, (c) the wafer after functionalization of the PPS layer with (3-aminopropyl)trimethoxysilane, and (d) PPS functionalized with biotin.

그리고 biotin의 결합의 여부는 Figure 7d에 의해 확인할 수 있었다. biotin의 머리에 해당하는 C=O 신축진동은 1652cm<sup>-1</sup>에서 확인하였다.

### 4.1.3. Reflectivity and PL spectra according to functional group

PPS의 표면에 바이오 분자들의 결합으로 인해 반사파장은 굴절율이 증가함에 따라 평균 15 nm 장파장으로 이동하였으며, 광 발광성은 각각의 작용기로 인하여 소광현상을 보였다. Figure 8.은 PPS 표면에 biotin으로 기능화 됨에 따라 파장 변화를 그래프로 나타내었다.

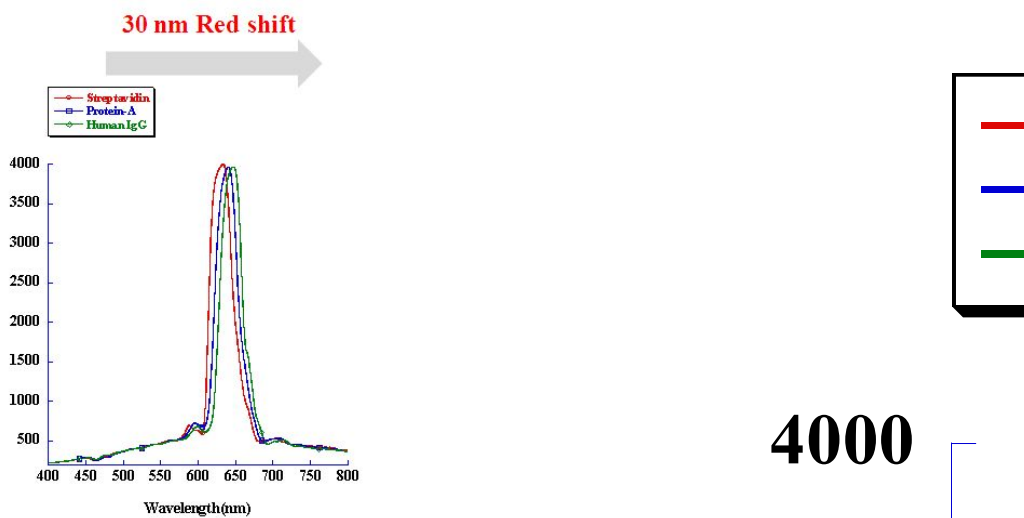


Fresh etched PPS	Hydroxide PPS	Surface functionalization	Biotin functionalization
602 nm	586 nm	606 nm	616 nm
	14 nm Blue shift	20 nm Red shift	10 nm Red shift

Figure 8. Optical reflectivity and PL spectra of hydroxide PPS, surface functionalized PPS, biotin-functionalized PPS.

#### 4.1.4. Detection of Bio molecular(IgG)

생물분자가 기질과 결합함으로써 발생하는 굴절률의 변화로 인해 반사피크가 장파장으로 변위를 하게 된다. 기능화된 PPS를 flow cell에 고정시킨 다음 cell에 streptavidin, b-protein A, human IgG 순으로 흘려 넣어주며 농도는 50  $\mu\text{M}$  로 고정하여 0.8mL/min의 속도로 흘려준다. streptavidin의 남은 자리와 biotin이 결합된 protein A가 결합을 하여 굴절률의 증가로 장파장으로 이동함을 확인 할 수 있다. 이 때 순수한 PBS를 흘려주어도 이미 결합을 한 바이오 분자들은 변화가 없다. 이렇게 protein A로 기능화된 PPS를 이용해 면역 화학 검사 시 면역성 질환, 만성 감염증, malabsorption syndrome의 원인이 되는 항체 Human IgG를 탐지하는 센서로서의 기능을 확인하였다. 굴절률의 증가로 인해 PPS의 반사파장이 장파장으로 변하는 것을 확인 할 수 있었고, 광발광성은 각각의 작용기로 인한 소광현상을 Figure 9.에서 확인 할 수 있었다.



Streptavidin	b-Protein A	Human IgG
635 nm	641 nm	646 nm
19 nm Red shift	6 nm Red shift	5 nm Red shift

Figure 9. Optical reflectivity and PL spectra Shift of surface functionalized PPS



## 4. Conclusion

식각된 photoluminescent porous silicon(PPS)은 광 반사성과 광 발광성을 가지고 있으며, 25 nm 반치폭의 반사스펙트럼을 나타내고 있다. 제작된 PPS를 전자주사현미경을 통하여 기공의 크기와 깊이를 측정하였으며, 합성된 PPS의 표면에 작용기를 결합시켜서 바이오센서 칩으로 응용하는데 성공하였다. 바이오물질이 기능화 될 때 PPS의 반사파장은 장파장으로 변위한다는 것을 확인 하였으며, 각각의 작용기로 인한 소광현상을 확인 하였다. IR 스펙트럼을 통하여 작용기의 변화여부도 확인하였다.

## 5. References

- [1] A. Uhlir. "Electrolytic shaping of germanium and silicon." *Bell syst. Tech. J.* 35. 333 (1956).
- [2] D. R. Turner. "Electroplishing silicon in hydrofluoric acid solution." *J. Electrochem. Soc.* 105, 402 (1958).
- [3] M. I. J Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, and J. D. Benjamin, "Microstructure and formation mechanism of porous silicon." *Appl. phys. Lett.* 46(1), 86 (1985).
- [4] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Appl. Phys. Lett.* 57(10), 1046 (1990).
- [5] A. G. Cullis and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystal-line silicon," *nature*, 353, 335 (1991).
- [6] C. Tsai, K. H. Li, D. s. kinosky, R. Z. Qian, T. C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, "Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon," *Appl. Phys. Lett.* 60(14), 1700 (1992).
- [7] C. Tsai, K. H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Cambell, B. K. Hance, and J. M. White, "thermal treatment studies of the photoluminescence spectra of porous silicon

- boiled in water," *J. Appl. Phys.* 72(8), 3816 **(1992)**.
- [8] K. H. Li, C. Tsai, S. Shih, T. Hsu, D. L. kwong, and J. C. Campbell, "The photoluminescence spectra of porous silicon boiled in water," *J. Appl. Phys.* 72(8), 3816 **(1992)**.
- [9] R. Herino, "Properties of Porous Silicon", Short Run Press, London, pp.89, **(1997)**.
- [10] V. S. -Y. Lin, K. Motesharei, K. -P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor", *Science*, vol. 278, pp. 840-843, **(1997)**.
- [11] A. Janshoff, K. -P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S. -Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, "Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization, and applications in biosensing", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 120, pp. 12108-12116, **(1998)**.
- [12] K. -P. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor, "A porous silicon optical biosensor: Detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 121, pp. 7925-7930, **(1999)**.
- [13] G. Garcia Salgado, T. Diaz Becerril, H. Juarez Santiesteban, and E. Rosendo Andres, "Porous silicon organic vapor sensor." *optmat.* 29, 51, **(2006)**.
- [14] Diesinger. H.; Bsiesy, A.; Heino, R. *phys. stat. sol.* 197, 561- 565. **(2003)**.
- [15] Xiao, C.; Boukherroub, R.; Wojtyk, J. C.; Wayner, D. M.; Luong, T.; *Langmuir(Article)*. 8, 4165-4170 **(2002)**.
- [16] Canham, L. E. *EMIS Datareviews, INSPEC*: 18. **(1997)**.
- [17] Mathew F. P.; E. C. *Alocilja/Biosensors and Bioelectronics.* 20, 1656-1661. **(2005)**.
- [18] Guerrero-Lemus, R.; Ben-Hander. F, A.; Fierro; G.; Hernadez-Rodriuez, C.; *Phys. Stat. Sol.* 197, 137-143. **(2003)**.
- [19] Dancil, K. S.; Greiner, D. P.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 7925-7930 **(1999)**.
- [20] Schmeltzer, J.; Porter, M.; Stewart, M, P.; Buriak, J, M. 18(8); 2971-2974. **(2002)**.
- [21] Hamm, D.; Sakka. T.; Ogata Y, H.; *Phys. Stat. Sol.* 197, 175-179. **(2003)**.
- [22] Janshoff, A.; Dancil, K.; Steinem, C.; Greiner, D.; Lin, V. S.; Gurtner, C; Motesharei, K.;

Sailor, M, J.; Ghadiri, M. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 12108-12116. **(1998)**.

[23] Buriak, M. *Am. Chem. Soc.* 102, 1272-1306. **(2002)**.

[24] H. Gerischer, P. Allogue, V. Kieling ; *Ber. Bunsenges. phys. chem.* vol.97,p.753 **(1993)**,

[25] Dancil, K. S.; Greiner, D. P.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7925-7930.  
**(2007)**.

# **Chapter Two.**

## Investigation of Phenyl-Derivative Effects in Polysiloxane Resins

## 1. Introduction

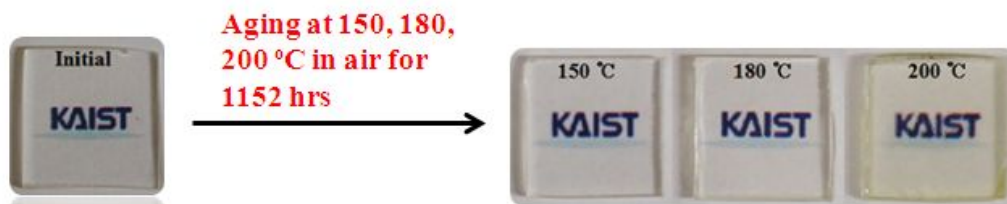
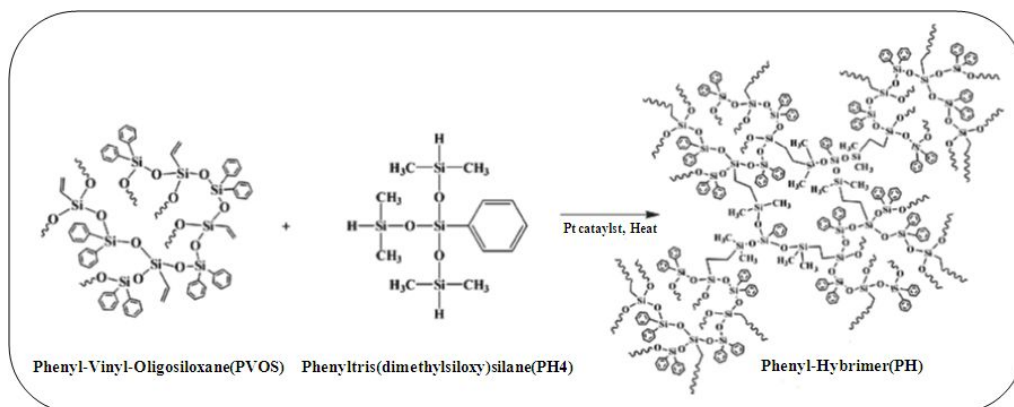
발광 다이오드(LED)는 긴 수명과 낮은 전압의 사용 그리고 높은 발광효율의 특성을 가짐으로써 빛과 디스플레이에 대해 상당한 관심을 끌었고 또한 무거운 금속에 자유롭다. 그들의 에너지 효율성과 내구성 때문에 빛 산업과 연구에 대해 많은 관심을 받았다. 따라서 LED는 가까운 미래에서 빛 소스에 대한 가장 강력한 후보가 될 것이라 예상된다. 백색 LED의 빛 효율 향상에 대한 연구는 LED 빛에 대한 개발에서 주요 쟁점이다.<sup>[1-4]</sup>

일반적으로 전구체가 혼합된 캡슐화 수지는 LED 칩을 보호하는 것 뿐 아니라 백색 빛을 얻기 위해 사용된다. 그것은 열, 수분, 용매, 화학적 저항 그리고 가시 영역에서 우수한 투명도를 가지기 위해 봉지재에 필요한 요소이다. 특히 LED 칩으로부터 열복사가 LED 패키징의 온도를 증가시키기 때문에 봉지재는 높은 온도에 저항성을 가져야한다.

작동 중 열은 빛 효율을 감소하고 봉지재의 변색을 초래하게 된다. 따라서 캡슐화 수지의 필수적인 특성은 LED 빛의 높은 휘도를 유지하기 위해 높은 온도를 대비한 우수한 열 안정성을 가져야하는 것이다.<sup>[5]</sup> 또한 LED 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 수지의 높은 굴절률은 효율적인 빛의 방출을 위해 필요하다.<sup>[6,7]</sup> Bisphenol A epoxy와 같은 방향족 에폭시 수지들이 일반적으로 LED 봉지재를 위한 물질로써 사용되었다.<sup>[8]</sup> 그러나 방향족 에폭시 수지들은 UV 노출 또는 열분해에 의한 황변에 민감하다. 따라서 빛 저항 뿐만 아니라 우수한 투과율을 가지는 실록산을 기반으로 한 수지들 또한 백색 LED 봉지재에 대해서 적합한 수지로서 제안되었었다.<sup>[9-11]</sup> 최근에 졸-겔로 만들어진 Oligosiloxane 기반의 Hybrid 물질들은 높은 투명도와 전형적인 고분자에 비해 비교적 높은 열 안정성을 보여주기 때문에 광학적 응용을 위해 개발되었다.<sup>[12,13]</sup> 높은 투명도와 굴절률뿐만 아니라 향상된 열 안정성은 LED 캡슐화 수지로서 사용가능한 Hybrimer로 만들 수 있다.

본 연구의 목적은 사슬모양 고분자 사슬 사이에서 가교 역할을 하는 가교제인 Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4, Compound 1)과 Oligohydrosiloxane(OHS, Compound 2)을 Polysiloxane과 조합하여 총 6가지 봉지재(Compound 10, 11, 12, 13, 14, 15)를 제조하였다. 그리고 기존의 Phenyl-Hybrimer(PH, Compound 10)<sup>[14]</sup>와 광학적 특성(Figure 10)을 비교 분석 하였으며 Phenyl 유도체로 인한 굴절율과 투과율 향상과 LED 봉지재로 응용

되는 Hybrimer 수지의 광학적 특성을 논의 하기 위해 연구 하였다.



Curing time (hours)	Hardness (shore D)	Reflective index	Transmittance (460nm)
2	63	1.554	91

Figure 10. Fabrication and Characterization of Phenyl-Hybrimer

## 2. Experimental Section

### 2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, mesitylene, n-BuLi, hydroquinone, iron powder, bromine, silicon tetrachloride, trichlo(phenyl)silane, Barium hydroxide monohydrate( $BH, Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ ), Monobromonaphthalene 등은 Aldrich 와 Alfa Aesar 에서 구입하여 사용 하였고, Phenyltris(dimethylsiloxy)silane (PH4)과 Platinum(0)-1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane(Pt)는 ㈜다미폴리켄에서 구입하여 사용하였다. 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium / benzophenone 와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF 와 Ether, Hexane 등을 사용하였다. 투과율은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu) 를 이용하여 측정 하였다. 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  $^{13}C$  NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d 는 하루 동안  $CaH_2$  로 교반 시켜 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million( $\delta$  ppm) 으로 얻어지게 된다. Drying oven을 이용하여 180 °C 에서 경화를 시켰고, 100, 150, 180, 200 °C 에서 내열성 테스트를 하였다. 경도 측정은 스프링식 경도 시험기의 일종인 Durometer (GS-702N)을 사용하여 측정했고 굴절율은 Refractrometer(NAR-1T SOLID)의 기판에 Monobromonaphthalene 1 cc 정도 코팅 후 측정하였다.

## 2.2. Synthesis

### 2.2.1. Preparation of Crosslinking agents

본 실험에서 사용한 가교제는 Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4)와 Oligohydrosiloxane(OHS)가 있다. PH4는 (주) 다미폴리켄에서 구입하여 사용하였으며 무색, 투명한 액체 상태이다. 구입한 PH4는  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.58 (ddd,  $J = 4.0, 2.9, 1.6$  Hz, 1H), 7.46 - .30 (m, 2H), 4.83 - .70 (m, 1H), 0.24 - .21 (m, 8H),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  133.93 (d,  $J = 18.9$  Hz), 129.95 (s), 127.88 - 27.55 (m), 27.56 (s), 26.71 (d,  $J = 3.9$  Hz).

OHS 합성은 250 mL 반응기에 아르곤으로 치환 한 다음 얼음물을 이용하여  $0^\circ\text{C}$ 로 온도를 낮춰준다. 그리고 반응기에  $\text{H}_2\text{O}$ (50 mL)와 dried ether(50 mL)를 첨가하고 교반을 시켜 준다. 그 다음 실린지를 이용하여 dichlorophenylsilane(6.85 g, 0.039 mol) 과 dichlorodimethylsilane(2.5 g, 0.016 mol) 을 빠르게 넣어준다. 동일온도에서 10분 정도 교반을 시킨 다음 다시 실린지를 이용하여 chlorodimethylsilane(3.66 g, 0.039 mol) 을 5분 간격으로 넣어준다. 첨가가 완료되면 동일온도에서 30분 동안 교반을 하고 상온으로 높여 준다. 그 다음 상온에서 2시간 동안 교반을 시키고  $\text{H}_2\text{O}$ (60 mL) 를 첨가 하여 세척해 준다. 정제 후 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층 분리하고 유기 층에  $\text{MgSO}_4$ 를 사용하여 남아 있는 수분을 제거 후 filter 여과시킨다. 여과된 유기층을 감압증류하면 액체 상태의 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 Oligohydrosiloxane(OHS) 은  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.88 - .05 (m, 4H), 5.42 - .60 (m, 1H), 0.39 - 0.11 (m, 3H),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  135.48 (s), 135.04 - 34.00 (m), 133.75 - 33.14 (m), 131.25 - 30.25 (m), 128.47 - 27.68 (m), 1.35 - .27 (m).



## 2.2.2. Preparation of Silanediols

### 2.2.2-1. Synthesis of Diphenylsilanediol(DPSD)

2 L 반응기를 준비하고 반응기 내부를 아르곤 가스로 치환한 다음 sodium bicarbonate (50 g, 0.60 mol) 과 H<sub>2</sub>O (800 mL) 를 첨가하여 교반시키면서 sodium bicarbonate를 완전히 용해 시켜준다. 반응기의 내부온도를 얼음물을 사용하여 0 °C 로 낮춰준다. 실린지를 이용하여 diphenyl dichlorosilane(75g 0.30 mol) 를 취하여 dropping funnel 에 넣고 천천히 투입시켜준다. 첨가와 동시에 백색의 고체가 생성되고 0 °C 온도에서 2 시간 동안 추가로 교반시켜 준 다음 반응기 내부온도를 상온으로 승온시킨다. 반응 종료 후 생성되는 불순물을 제거하기 위해 diethyl ether(100 mL) 와 H<sub>2</sub>O(1000 mL) 를 사용하여 정제 작업을 실시한다. 그 다음 분별 깔대기를 이용하여 유기층과 수층을 분리하고 분리된 유기층의 잔류 수분을 제거하기 위해 MgSO<sub>4</sub> 사용하고 수분 제거 후 Filter 여과시킨다. 여과된 유기층은 감압증류 후 건조를 실시한다. 건조 후 고체 생성물을 얻을 수 있고 얻어진 생성물을 toluene을 사용하여 재결정화 시키면 순수한 백색의 고체 생성물을 얻을 수 있다. 이렇게 합성되어진 diphenyl silanediol을 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.78, 7.78, 7.76, 7.75, 7.51, 7.49, 7.49, 7.47, 7.45, 7.43, 2.86, 2.23, 2.22, 2.22, 2.22, 0.27, 0.26, <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 134.18, 130.41, 127.86, 77.21, 76.78, 76.36.

### 2.2.2-2. Synthesis of 2-bromomesitylene

Mesitylene 기능이 첨가된 silanediols를 합성하기 위해 먼저 2-bromomesitylene을 합성하였다. 2 L 반응기를 준비하고 mesitylene(500 g, 4.16 mol)과 chloroform(300 mL)을 첨가하여 교반하면서 완전히 용해시킨 다음 반응기의 내부온도를 얼음물을 사용하여 0 °C 로 낮춰준다. 그 다음 1당량의 bromine을 dropping funnel에 첨가한 후 2시간 동안 천천히 투입하며 교반을 실시한다. bromine을 투입한 후 온도를 상온으로 승온 시키면서 12시간 동안 교반을 실시한다. 반응종료 후 20% NaOH 수용액(1000 mL)을 사용하여 반응물을 중화 시켜준다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 반복하여 실시해준다. 중화 완료 후 분별 깔대기를 이용하여 유기층과 수층을 분리하고 유기층은 남아있는 수분을 제거하기 위해 MgSO<sub>4</sub>를 사용하여 수분제거 후 Filter 여과 시킨다.

유기층은 감압증류 하여 완전히 건조시킨다. 감압증류 후 oil 형태의 반응물을 얻을 수 있었으며, 순수한 반응물을 얻기 위하여 230 °C 온도에서 증류 하여 불순물 제거 및 순수한 무색 oil 형태의 생성물을 얻는다. 이렇게 합성되어진 2-bromomesitylene을  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy을 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.90, 6.89, 2.37, 2.24,  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  117.57, 115.95, 108.71, 103.87, 57.06, 56.64, 56.22, 3.24, 3.23, 3.22

### 2.2.2-3. Synthesis of Mesitylphenyl silanediol(MPSD)

1L 반응기를 준비하고 반응기 내부를 아르곤 가스로 치환 한 다음 2-bromomesitylene(40 g, 0.2 mol) 과 dried ether(200 mL) 를 첨가 후 2-bromomesitylene 를 교반하여 완전히 용해 시켜준다. 실린지를 이용하여 n-BuLi(160 mL, 0.4 mol) 를 취하여 dropping funnel 에 넣고 천천히 투입 시킨다. 반응용액의 색깔은 미색에서 백색 고체(LiCl) 와 함께 옅은 노란색 으로 변하였다. 반응 시간은 n-BuLi 이 다 첨가된 다음 12시간 정도 더 반응 시켜준다. 그 다음 실린지를 이용하여 trichloro(phenyl)silane(32ml, 0.2 mol) 을 취한 다음 dropping funnel 에 넣고 천천히 투입 시켜준다. 투입 완료 후 동일 온도조건에서 12시간 동안 교반을 실시하여 준다. 반응 종료 후 fritt filter 를 사용하여 백색 고체(LiCl) 를 제거 하고 여과된 반응 용액을  $\text{LN}_2$  감압 하에서 건조 시킨다. 건조 후 반응기에 dried hexane(60 mL)을 첨가하여 완전히 용해시킨다. 용해되지 않은 불순물은 fritt filter 를 사용하여 제거시킨다. Filter 에 여과시켜 얻어진 노란색의 용액은  $\text{LN}_2$  감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 얻어진 용액(mesitylphenyl dichlorosilane) 을 다시 dried ether(100 mL) 에 용해 시킨다. 새로운 2 L 반응기를 준비하여 아르곤 가스로 치환 후 얼음물을 이용하여 0 °C 로 온도를 낮춰준다. 그 다음 sodium bicarbonate(50 g, 0.6 mol) 과  $\text{H}_2\text{O}$ (800mL) 에서 교반하여 sodium bicarbonate 를 완전히 녹여 준 후 mesitylphenyl dichlorosilane 용액을 실린지를 이용하여 dropping funnel 에 첨가하고 반응기에 천천히 투입하여 준다. 투입 완료 후 얼음물을 제거 하고 반응기 내부 온도가 상온으로 승온 될 때까지 교반을 실시한다. 반응 완료 후 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층 분리하고 유기 층에  $\text{MgSO}_4$  를 첨가해 남아있는 수분을 제거 후 Filter 여과 시킨다. 여과된 용액을 감압

증류 시키면 고체 생성물을 얻을 수 있다. 얻어진 반응물은 toluene 을 사용하여 결정화를 시키게 되면 순수한 백색의 고체 생성물을 얻을 수 있다. 이렇게 합성되어진 mesitylphenyl silanediol 은  $^1\text{H-NMR}$  와  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopy 를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.62, 7.62, 7.61, 7.60, 7.59, 7.59, 7.40, 7.39, 7.38, 7.37, 7.35, 7.33, 7.33, 7.31, 7.30, 7.26, 3.05, 2.42, 2.28,  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.42, 140.39, 137.01, 133.81, 133.80, 133.79, 133.78, 130.30, 129.27, 128.14, 24.28, 21.10

#### 2.2.2-4. Synthesis of Dimesityl silanediol(DMSD)

1L 반응기를 준비하고 반응기 내부를 아르곤 가스로 치환 한 다음 2-bromomesitylene (40 g, 0.2 mol) 과 dried ether(200 mL) 를 첨가 후 2-bromomesitylene 를 교반하여 완전히 녹여 준다. 그 다음 실린지를 이용하여 n-BuLi(160 mL, 0.4 mol) 를 취한 다음 dropping funnel 에 첨가하고 반응기에 천천히 투입시켜준다. 반응용액의 색깔은 미색에서 백색 고체(LiCl) 와 함께 옅은 노란색 으로 변하였다. 반응 시간은 n-BuLi 이 다 첨가된 다음 12시간 정도 더 반응 시켜준다. 그 다음 실린지를 이용하여 silicon tetrachlorosilane(24 mL, 0.2 mol) 을 취하여 dropping funnel 에 첨가하고 천천히 투입시켜준다. 투입 완료 후 동일한 온도 조건에서 12시간 동안 교반을 실시하여 준다. 반응 종료 후 fritt filter 를 통하여 백색 고체(LiCl) 를 제거 하고 여과된 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한다. 그 다음 dried hexane(60 mL) 을 첨가하여 완전히 녹인다. 녹지않는 불순물이 있으므로 fritt filter 를 통해 여과시켜 주면 노란색의 용액을 얻을 수 있다. 여과된 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 얻어진 백색 고체(dimesityl dichlorosilane) 을 dried ether(100 mL) 에 녹인다. 그리고 2 L 반응기를 준비하여 아르곤 가스로 치환 후 얼음물을 이용하여 0 °C 로 온도를 낮춰준다. 그 다음 sodium bicarbonate(50 g, 0.6 mol) 과  $\text{H}_2\text{O}$ (800 mL) 에서 교반하여 sodium bicarbonate 를 완전히 녹여 준 후 dimesityl dichlorosilane 용액을 실린지를 이용하여 dropping funnel 에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 첨가가 완료되면 얼음물을 제거 하고 온도가 상온이 될 때까지 교반한다. 반응 완료 후 분별 깔대기를 이용하여 여액을 층분리하고 유기 층에  $\text{MgSO}_4$  를 첨가해 남아있는 수분을 제거 후 감압하면 백색 고체 생성물을 얻는다. 마지막으로 toluene 을 첨가하여 recrystallization 시켜 생성물을 얻는다. 합성된 dimesityl silanediol 은  $^1\text{H-NMR}$  와  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopy 를 이용하여 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.79, 2.84, 2.38, 2.25,  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  144.30, 144.29, 144.28, 139.85, 139.84, 139.83, 131.73, 129.46, 129.45, 129.44, 129.43, 129.41, 129.40, 129.39, 23.58, 23.56, 23.55, 21.12,  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  135.48 (s), 135.04 - 34.00 (m), 133.75 - 33.14 (m), 131.25 - 30.25 (m), 128.47 - 27.68 (m), 1.35 - .27 (m).

### 2.2.3. Preparation of Penyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS)

250 mL 반응기를 준비하고 DPSD(20 g, 0.10 mol) 과 VTMS(14.8 g, 0.10 mol), BH(0.04 g, 0.0002 mol) 촉매를 반응기에 동시에 첨가한다. 반응 용기를 oil bath를 이용하여 80 °C로 온도를 높여 준 후 24시간 동안 reflux 시켜준다. 반응 완료 후 감압하여 methanol을 완전히 제거하고 acetone으로 녹인 후 전개용매를 acetone을 사용하고 고정상으로 silica gel을 사용하여 컬럼으로 분리한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(acetone)를 제거하면 투명한 수지를 얻는다. 합성된 생성물을  $^1\text{H-NMR}$  과  $^{13}\text{C-NMR}$  spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70, 7.70, 7.68, 7.67, 7.65, 7.65, 7.64, 7.64, 7.63, 7.61, 7.61, 7.61, 7.60, 7.59, 7.58, 7.58, 7.57, 7.57, 7.56, 7.55, 7.54, 7.53, 7.52, 7.52, 7.50, 7.50, 7.48, 7.42, 7.39, 7.36, 7.35, 7.34, 7.33, 7.33, 7.31, 7.31, 7.30, 7.29, 7.27, 7.25, 7.25, 7.23, 7.20, 7.20, 7.18, 7.16, 7.14, 7.12, 6.09, 6.06, 6.05, 6.04, 6.03, 6.02, 6.01, 6.00, 5.99, 5.99, 5.98, 5.97, 5.95, 5.95, 5.94, 5.93, 5.92, 5.91, 5.90, 5.89, 5.88, 5.88, 5.87, 5.86, 5.84, 5.83, 5.82, 5.81, 5.78, 5.77, 5.76, 5.74, 5.73, 3.62, 3.62, 3.59, 3.57, 3.56, 3.55, 3.54, 3.52, 3.51, 3.49, 3.48, 3.48, 3.46, 3.45, 3.44, 3.43, 3.42, 3.41, 3.41, 3.40, 3.39, 3.39, 3.38, 3.37, 3.36, 3.36, 3.35, 3.34, 3.33, 3.32, 3.32, 3.31, 3.30, 3.29, 3.28, 3.27, 3.27, 3.26, 3.25, 3.25, 3.24, 3.23, 3.23, 3.20, 3.16, 3.14, 3.12, 3.10, 3.02, 2.99,  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  86.50, 85.93, 84.83, 84.81, 84.80, 84.80, 84.78, 84.64, 84.61, 84.57, 84.55, 84.50, 84.47, 84.36, 84.33, 84.31, 84.28, 84.25, 83.46, 83.43, 83.39, 83.35, 82.22, 80.38, 80.31, 80.27, 80.16, 79.99, 79.45, 77.91, 77.89, 77.88, 77.83, 77.79, 77.77, 77.74, 77.70, 77.68, 77.64, 0.77, 0.74, 0.70, 0.66, 0.61

#### 2.2.4. Preparation of Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS)

250 mL 반응기를 준비하고 MPSD(20 g, 0.08 mol) 과 VTMS(11.9 g, 0.08 mol), BH(0.03 g, 0.00016 mol) 촉매를 반응기에 동시에 첨가한다. 반응 용기를 oil bath를 이용하여 80 °C 로 온도를 높여 준 후 24시간 동안 reflux 시켜준다. 반응 완료 후 감압하여 methanol을 완전히 제거하고 acetone으로 녹인 후 전개용매를 acetone을 사용하고 고정상으로 silica gel 을 사용하여 컬럼으로 분리한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(acetone)를 제거하면 투명한 수지를 얻는다. 합성된 생성물은 <sup>1</sup>H-NMR 와 <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.16, 7.84, 7.63, 7.62, 7.60, 7.45, 7.44, 7.25, 7.24, 7.23, 7.22, 6.97, 5.71, 3.74, 3.71, 3.68, 3.68, 3.67, 3.65, 3.49, 3.46, 2.61, 2.53, 2.46, 2.44, 2.36, 0.32, 0.25, 0.19, 0.18, 0.17, 0.14, <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 125.28, 125.27, 124.86, 124.60, 124.54, 124.48, 124.37, 124.30, 119.22, 119.19, 119.11, 119.07, 116.87, 116.24, 115.63, 115.49, 115.36, 113.81, 113.44, 113.15, 113.09, 112.96, 112.93, 112.82, 112.75, 112.73, 109.89, 109.48, 109.29, 109.18, 109.05, 108.38, 108.34, 108.31, 107.11, 107.02, 106.98, 106.92, 106.17, 29.47, 29.38, 29.36, 29.26, 29.21, 29.11, 9.81, 3.50, 3.40, 3.29, 3.17, 3.13, 2.84.

#### 2.2.5. Preparation of Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS)

250 mL 반응기를 준비하고 DMSD(20 g, 0.08 mol) 과 VTMS(11.9 g, 0.08 mol), BH(0.03 g, 0.00016 mol) 촉매를 반응기에 동시에 첨가한다. 반응 용기를 oil bath를 이용하여 80 °C 로 온도를 높여 준 후 24시간 동안 reflux 시켜준다. 반응 완료 후 감압하여 methanol을 완전히 제거하고 acetone으로 녹인 후 전개용매를 acetone을 사용하고 고정상으로 silica gel 을 사용하여 컬럼으로 분리한다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(acetone)를 제거하면 투명한 수지를 얻는다. 합성된 생성물은 <sup>1</sup>H-NMR 와 <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.28, 6.27, 6.25, 6.24, 6.23, 6.23, 6.22, 6.20, 6.19, 6.19, 6.16, 6.13, 6.12, 6.11, 6.09, 6.08, 6.07, 6.06, 6.05, 6.02, 5.97, 5.92, 5.92, 5.90, 5.87, 5.86, 5.83, 5.82, 5.70, 3.64, 3.60, 3.54, 3.50, 3.47, 3.35, 3.32, 2.67, 2.60, 2.56, 2.56, 2.54, 2.52, 2.51, 2.47, 2.45, 2.44, 2.39, 1.77, 0.33, 0.28, 0.27, 0.26, 0.22, 0.21, 0.21, 0.20, 0.18, 0.17, <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 123.49, 123.24, 123.20, 123.15, 123.13, 122.92, 122.88, 122.87, 122.86,

122.84, 118.50, 118.40, 118.23, 117.97, 115.71, 114.99, 114.63, 111.09, 110.84, 110.77, 110.56, 109.80, 108.45, 108.26, 108.22, 108.07, 29.29, 29.19, 29.10, 2.67, 2.59, 2.57, 2.52, 2.50, 2.48, 2.45, 2.38, 2.36, 2.26

## **2.2.6. Preparation of using PH4 for Hybrimer resins**

### **2.2.6-1. Fabrication of Phenyl-Hybrimer(PH)**

100 mL 비이커를 준비 하고 PVOS(5 g, 0.02 mol) 과 가교제 PH4(2.3 g, 0.007 mol)를 비이커에 동시에 첨가 후 교반 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 Pt 촉매(0.07 g, 1%wt) 를 첨가하여 다시 교반을 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 LN<sub>2</sub> 감압 하 에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거 후 두께 1 mm, 너비 1 cm 틀에 정확하게 넣은 후 180 °C에서 2 시간 동안 열경화를 실시한다.

### **2.2.6-2. Fabrication of Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)**

100 mL 비이커를 준비 하고 MPVOS(5 g, 0.02 mol) 과 가교제 PH4(2.3 g, 0.007 mol)를 비이커에 동시에 첨가 후 교반 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 Pt 촉매(0.07 g, 1%wt) 를 첨가하여 다시 교반을 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 LN<sub>2</sub> 감압 하 에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거 후 두께 1 mm, 너비 1 cm 틀에 정확하게 넣은 후 180 °C에서 1 시간 동안 열경화를 실시한다.

### **2.2.6-3. Fabrication of Dimesityl-Hybrimer(DMH)**

100 mL 비이커를 준비를 하고 DMVOS(5 g, 0.01 mol) 과 가교제 PH4(1 g, 0.003 mol)를 비이커에 동시에 첨가 후 교반 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 Pt 촉매(0.06 g, 1%wt) 를 첨가하여 다시 교반을 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 LN<sub>2</sub> 감압 하 에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거 후 두께 1 mm, 너비 1 cm 틀에 정확하게 넣은 후 180 °C에서 40분 동안 열경화를 실시한다.

## **2.2.7. Preparation of using OHS for Hybrimer resins**

### **2.2.7-1. Fabrication of Phenyl-Hybrimer(PH)**

100 mL 비이커를 준비 하고 PVOS(5 g, 0.02 mol) 와 가교제 OHS(3 g, 0.002 mol) 를 비이커에 동시에 첨가 후 교반 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 Pt 촉매(0.08 g, 1%wt) 를 첨가하여 다시 교반을 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 LN<sub>2</sub> 감압 하 에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거 후 두께 1 mm, 너비 1 cm 틀에 정확하게 넣은 후 180 °C 에서 10 시간 동안 열경화를 실시한다.

### **2.2.7-2. Fabrication of Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)**

100 mL 비이커를 준비를 하고 MPVOS(5 g, 0.02 mol) 과 가교제 OHS(3 g, 0.002 mol)를 비이커에 동시에 첨가 후 교반 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 Pt 촉매(0.08 g, 1%wt) 를 첨가하여 다시 교반을 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 LN<sub>2</sub> 감압 하 에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거 후 두께 1 mm, 너비 1 cm 틀에 정확하게 넣은 후 180 °C에서 7 시간 동안 열경화를 실시한다.

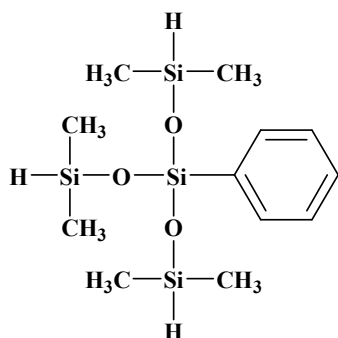
### **2.2.7-3. Fabrication of Dimesityl-Hybrimer(DMH)**

100 mL 비이커를 준비를 하고 DMVOS(5 g, 0.01 mol) 과 가교제 OHS(2 g, 0.001 mol)를 비이커에 동시에 첨가 후 교반 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 Pt 촉매(0.07 g, 1%wt) 를 첨가하여 다시 교반을 하여 혼합 시킨다. 혼합이 완료 되면 LN<sub>2</sub> 감압 하 에서 혼합물에 생성된 기포를 모두 제거 후 두께 1 mm, 너비 1 cm 틀에 정확하게 넣은 후 180 °C에서 5 시간 동안 열경화를 실시한다.

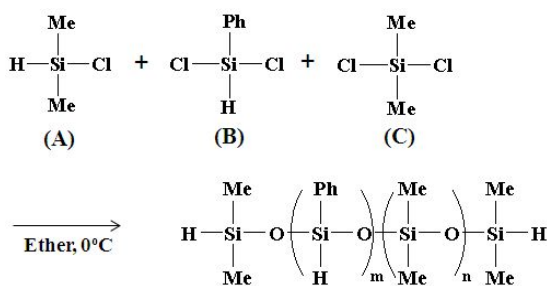
### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Preparation of Crosslinking agents

##### 3.1.1. Synthesis of Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4) <Compound 1>



##### 3.1.2. Synthesis of Oligohydrosiloxane(OHS) <Compound 2>



- (A) : Chloro dimethyl silane
- (B) : Dichloro phenyl silane
- (C) : Dichloro dimethyl silane

Scheme 5. Synthesis of Compound 1, 2.

사슬 모양 고분자 사슬 사이에서 가교 역할을 하는 가교제인 PH4와 OHS를 합성 하였다. PH4는 (주) 다미폴리켄 에서 구입하여 사용하였다. 합성된 OHS는 무색의 투명한 상태로 얻어지며, 선형그룹의 m은 9, n은 4의 고분자 형태로 이루어져 있다. 수득률은 65%로 나타났다. 이러한 가교제는 Scheme 13, 14, 15, 16, 17, 18 과 같이 각각의 Polysiloxane과 합성하여 Hybrimer 수지를 제조 하였다.

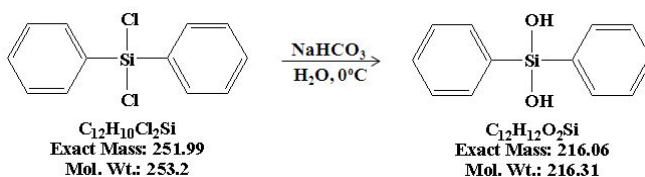


## 3.2. Preparation and Characterization of Silanediols

### 3.2.1. Synthesis of Diphenylsilanediol(DPSD)

PVOS을 합성하기 위한 시작 물질인 DPSD를 합성 하였으며, 화학 반응식을 Scheme 6에 나타내었다. 합성된 DPSD의 melting point는 144 °C였으며, 수득률은 50-60%로 나타났다. 합성된 DPSD에 VTMS 1당량을 BH 촉매하에서 졸-겔 반응을 통해 Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS)를 합성한다. 합성 반응식은 Schem 10.에 나타내었다.

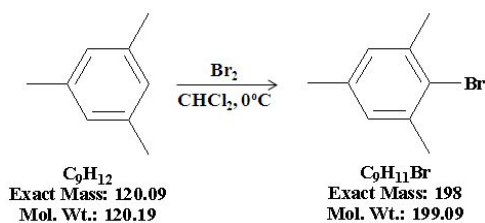
#### <Compound 3>



Scheme 6. Synthesis of Compound 3.

### 3.2.2. Synthesis of 2-bromomesitylene

#### <Compound 4>



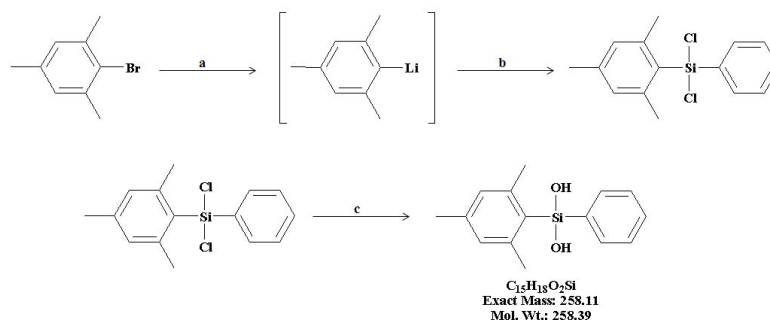
Scheme 7. Synthesis of Compound 4.

Mesitylphenylsilanediol(MPSD) 과 Dimesitylsilanediol(DMSD)을 합성하기 위해 시작 물질인 2-bromomesitylene을 합성하기 위하여 mesitylene에 Br<sub>2</sub>를 첨가하는 방법 (Bromination reaction) 을 사용 하였다. 합성된 2-bromomesitylene 의 boiling point는 225-230 °C 였으며, 수득률은 80% 였다.

이렇게 합성된 2-bromomesitylene을 Scheme 8, 9에 나타낸 바와 같이 MPSD는 n-BuLi 2당량과 trichloro(phenyl)silane 1당량 DMSD는 n-BuLi 2당량과 silicon tetrachlorosilane 1당량을 사용하여 합성하였다. 이렇게 하여 얻어진 mesitylphenylchlorosilane과 dimesitylchlorosilane은 Sodium bicarbonate(NaHCO<sub>3</sub>) 를 H<sub>2</sub>O에 녹인 용액에 첨가하여 Silanediols 를 얻는다.

### 3.2.3. Synthesis of Mesitylphenylsilanediol(MPSD)

#### <Compound 5>



a : n-BuLi, Ether

b : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>3</sub>, Ether

c : THF, Ether, H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub>

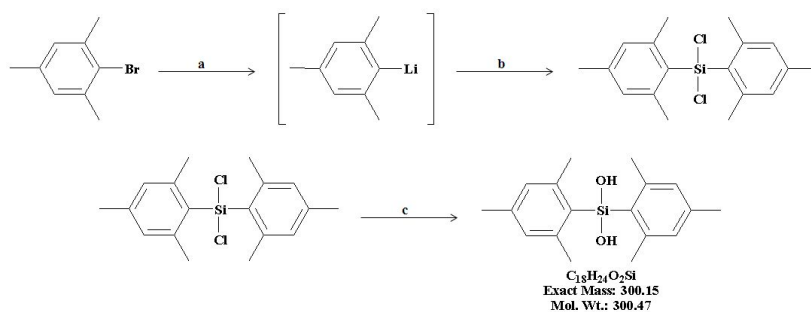
Scheme 8. Synthesis of Compound 5.

합성된 MPSD의 melting point 는 130 °C 였으며, 수득률은 50-60%로 나타났다.

합성된 MPSD에 VTMS 1당량을 BH 촉매하에서 졸-겔 반응을 통해 Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS)를 합성한다. 합성 반응식은 Schem 11.에 나타내었다.

### 3.2.4. Synthesis of Dimesitylsilanediol(DMSD)

#### <Compound 6>



a : n-BuLi, Ether

b : SiCl<sub>4</sub>, Ether

c : THF, Ether, H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub>

#### Scheme 9. Synthesis of Compound 6.

합성된 DMSD의 melting point 는 115 °C 였으며, 수득률은 50-60%로 나타났다.

합성된 DMSD에 VTMS 1당량을 BH 촉매하에서 졸-겔 반응을 통해 합성한다. 합성 반응식은 Schem 12에 나타내었다.

합성된 DPSD, MPSD, DMSD의 작용기는 Figure 11.에 나타낸 것과 같이 FT-IR spectra로 확인 할 수 있다.

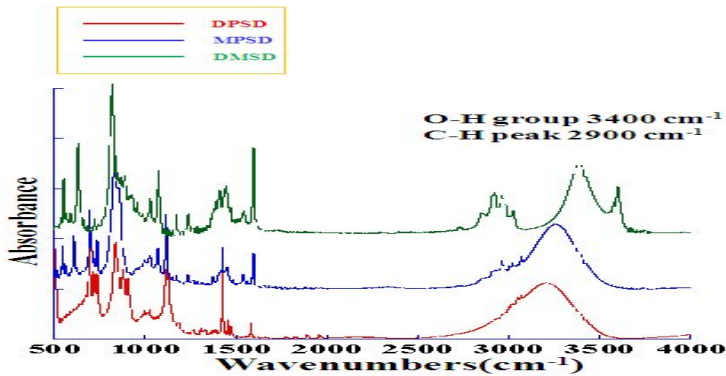


Figure 11. FT-IR spectra of the Silandiols

### 3.3. Preparation and Characterization of Polysiloxane

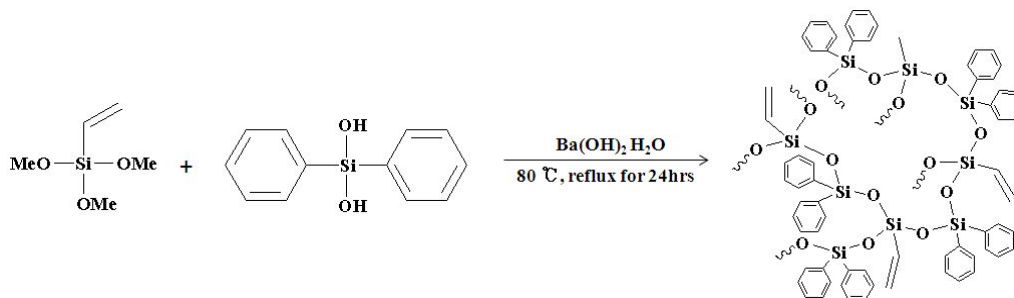
Polysiloxane을 합성하는 방법은 각각 Scheme 7, 8, 9에 나타내었다.

BH 촉매의 양은 총 화합물의 0.1 mol% 였다. Barium hydroxide monohydrate ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 는 silanol의 친핵성 공격을 활성화하기 위한 촉매로 사용되지만 용액의 pH 변화는 없다. Barium hydroxide monohydrate ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 가 용매 또는 물에서 녹지 않기 때문에 반응 하는 동안 중립적인 조건으로 유지된다. 졸-겔 반응 중 BH 촉매에 의한 축합 과정은 전구체들의 축합 속도를 촉진시키고 그 결과 가지구조를 가지는 분자를 형성한다. 반응 후 부산물인 메탄올을 진공에서 가열하여 제거하였다. 또한 BH는 0.45  $\mu\text{m}$  기공 크기를 가진 테플론 필터를 사용하여 제거하였다.

Oligosiloxane의 네트워크 축합은 Silanediols의 수산기들 때문에 완료 되었다. VTMS와 Silanediols 사이에 직접 축합은 Barium hydroxide monohydrate ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )를 사용하여 효과적으로 촉매 작용 될 수 있다.<sup>[20,21]</sup>

### 3.3.1. Synthesis of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS)

<Compound 7>

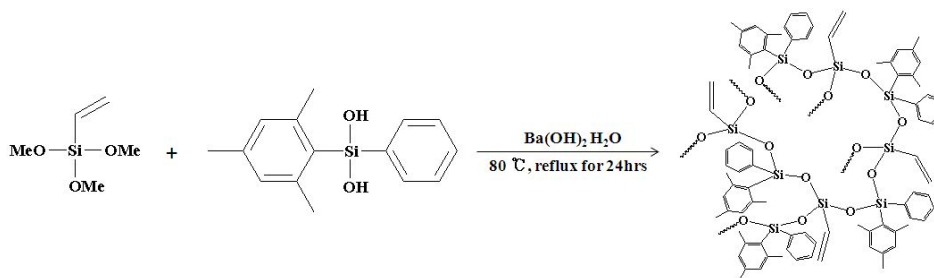


Scheme 10. Synthesis of Compound 7.

합성된 PVOS는 점성이 있는 무색 투명한 액체 상태이고, 가교제 PH4와 OHS를 Pt 촉매 하에서 합성 하여 열경화 시킨다. 합성 반응식은 scheme 13, 16에 나타내었다.

### 3.3.2. Synthesis of Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS)

<Compound 8>

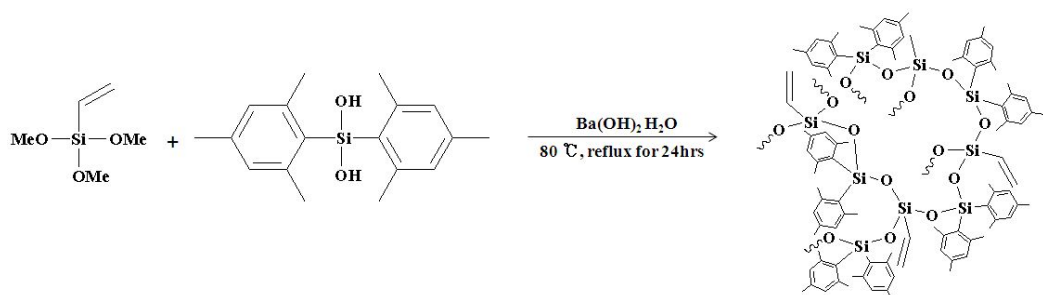


Scheme 11. Synthesis of Compound 8.

합성된 MPVOS는 점성이 있는 무색 투명한 액체 상태이다. 굴절율은 1.54, 점도는 1230 cP 로 측정 되었다. 합성된 MPVOS에 가교제 PH4 또는 OHS를 Pt 촉매 하에서 합성 하여 열경화 시킨다. 합성 반응식은 scheme 14, 17 에 나타내었다.

### 3.3.3. Synthesis of Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS)

#### <Compound 9>



Scheme 12. Synthesis of Compound 9.

합성된 DMVOS는 점성이 있는 무색 투명한 액체 상태이다. 굴절율은 1.55, 점도는 2143 cP 로 측정 되었다. 합성된 DMVOS에 가교제 PH4 또는 OHS를 Pt 촉매 하에서 합성 하여 열경화 시킨다. 합성 반응식은 schem15, 18 에 나타내었다.

합성된 Plsyloxane의 작용기는 Figure 12.에 나타낸 것과 같이 FT-IR spectra로 확인 할 수 있었다.

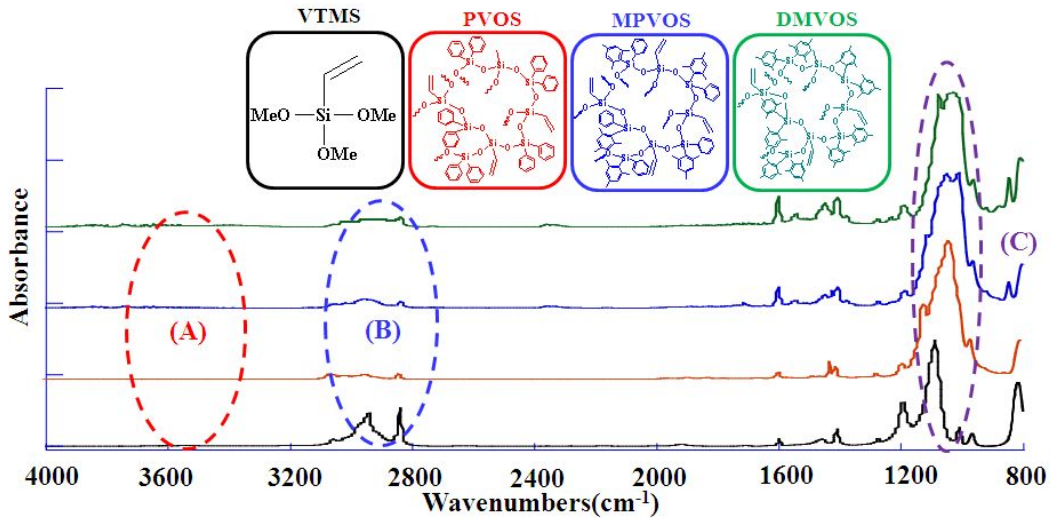


Figure 12. Figure . FT-IR spectra of the Polysiloxanes

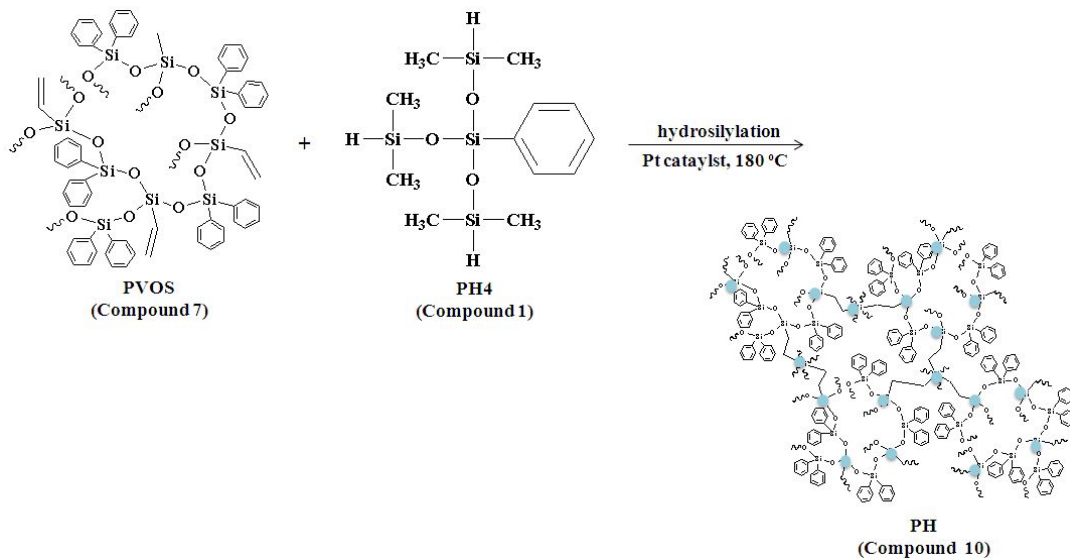
Ba(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 결정체 염기성 표면의 수산기에서 silandiols의 silonols의 양성자 제거가 부산물인 메탄올 반출을 수반하는 친핵성 치환을 통해 siloxane 결합들의 형성에 의해 따른 것이다. 이 경우 촉매는 대부분 고체-액체 인터페이스에서 발생한다. 즉, 다시 말해 Ba(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 표면과 반응물 용액이 연결된다. 그래서 우리는 촉매의 입체적 방해가 siloxane 네트워크의 불완전한 축합으로 이어지는 고체 Ba(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O에 의해 발생하며 불완전한 축합은 hybrimer의 최적화 되지 않은 특성으로 유도한다.<sup>[22]</sup>

(A)에서 본 바와 같이 Silandilos의 Silanols 와 VTMS의 methoxy groups의 반응 이후 Silanols는 잔여 없이 100% 반응 했음을 확인 할 수 있으며, (B)에서도 마찬가지로 VTMS의 methoxy groups이 모두 반응을 했음을 확인 할 수 있었다. 또한, (C)를 통해 VTMS 와 Silandiols의 졸-겔 반응 후, Polysiloxane bonds가 형성 되었음을 확인 할 수 있었으며, FT-IR 스펙트럼을 통해 축합반응이 완벽하게 진행 되었음을 확인 할 수 있었다.

### 3.4. Fabrication and Characterization of using PH4 for Hybrimer resin

#### 3.4.1. Phenyl-Hybrimer(PH)

##### <Compound 10>



- (A) : Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS)  
(B) : Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4)  
(C) : Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)  
● : PH4

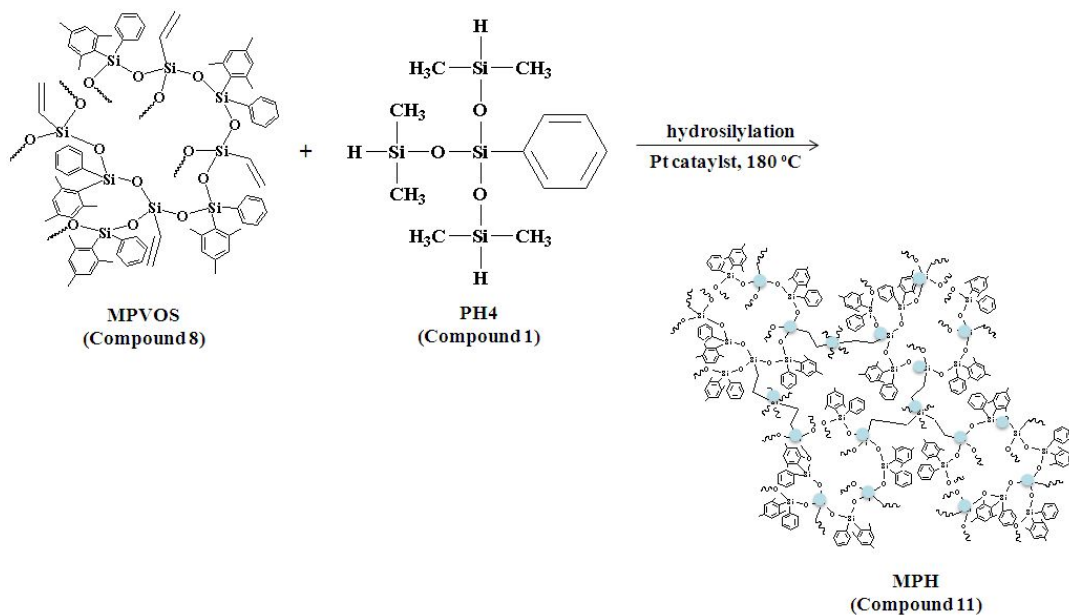
Scheme 13. Synthesis of Compound 10.

기존에 개발된 PH 수지로서 Mesityl 기능을 갖는 Hybrimer 수지와 광학적 특성을 비교하기 위해 같은 방법으로 제조 하였으며 PH의 광학적 특성은 Figure 10에 나타내었다.



### 3.4.2. Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)

<Compound 11>



(A) : Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS)

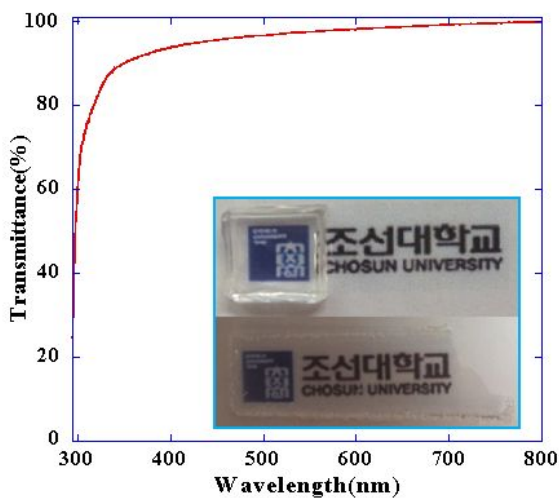
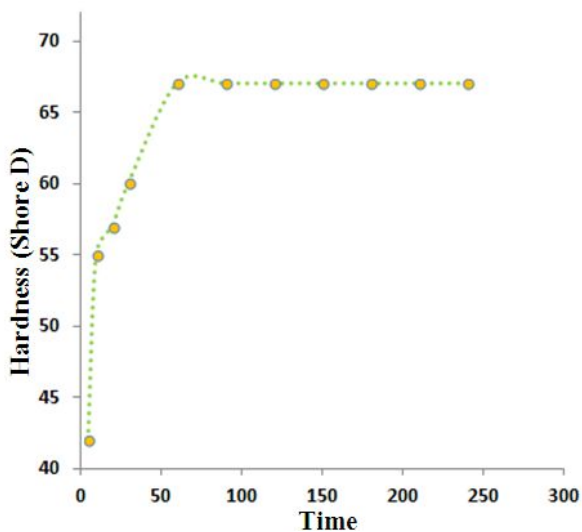
(B) : Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4)

(C) : Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)

● : PH4

**Scheme 14. Synthesis of Compound 11.**

Pt촉매 하에서 수소규소화반응 (Hydrosilylation reaction) 을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 Vinyl 기의 이중결합과 결합을 하여 Hybrimer를 형성 한다. 합성된 MPH 수지의 특성은 Figure 13, 14에 나타내었다.



Curing time	Hardness(shore D)	Reflective index	Transmittance(460nm)
1 hour	65	1.559	95.9%

Figure 13. Characteristics of the Fabricated compound 11.

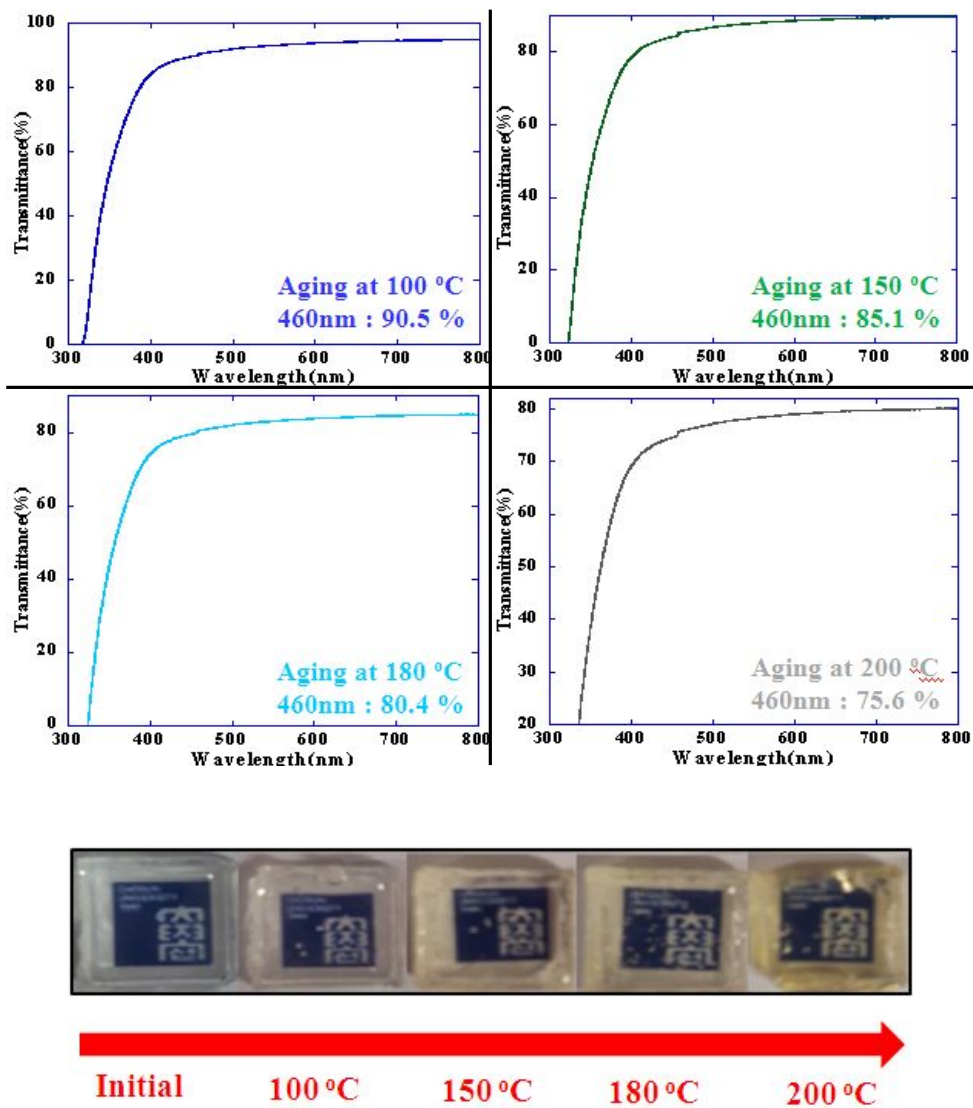
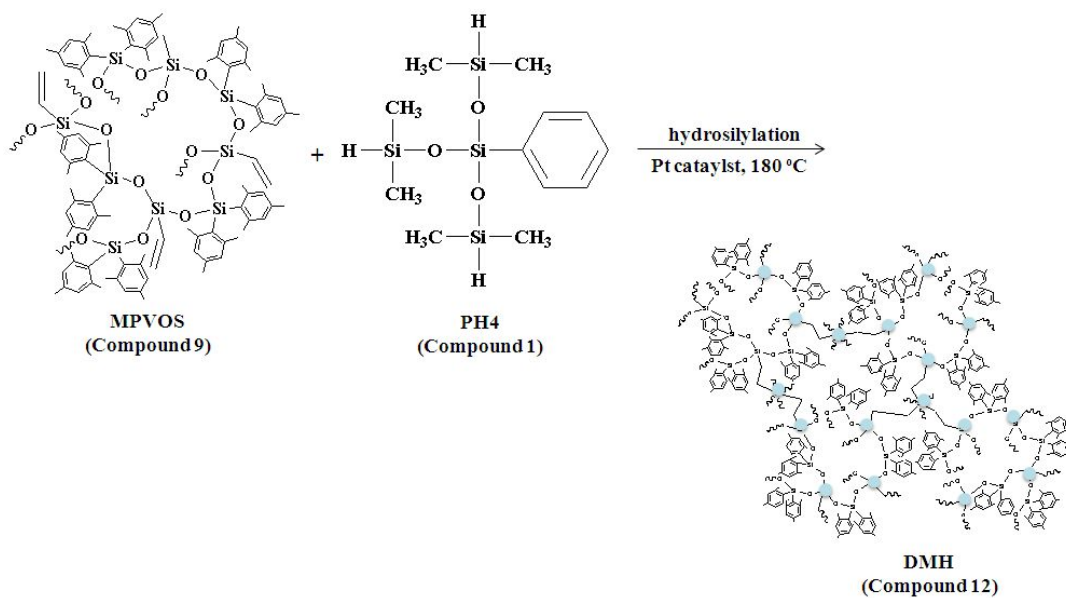


Figure 14. Thermal resistance test of compound 11.

### 3.4.3. Dimesityl-Hybrimer(DMH)

<Compound 12>



(A) : Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS)

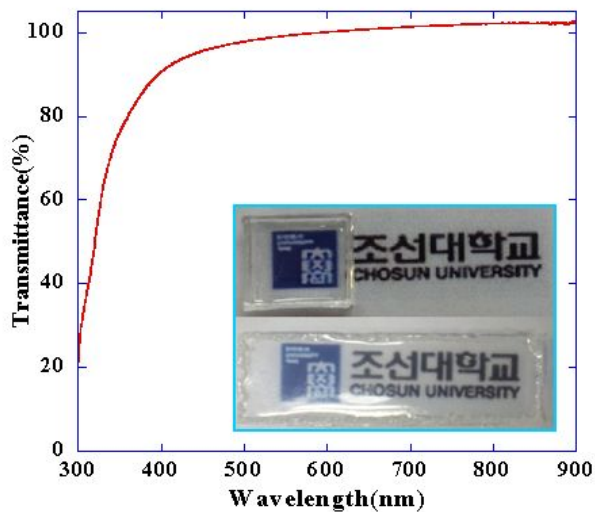
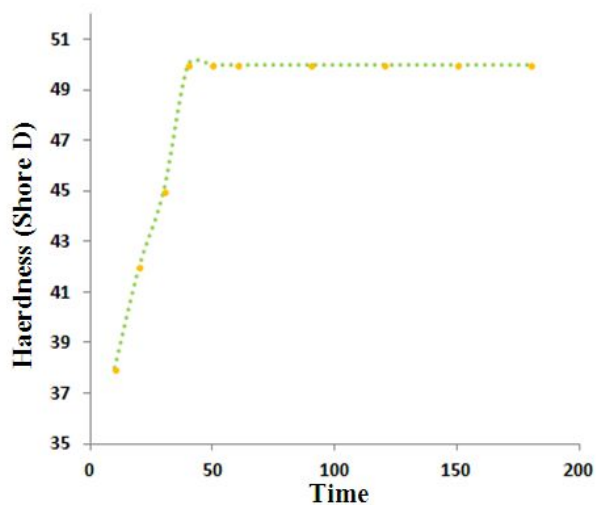
(B) : Phenyltris(dimethylsiloxy)silane(PH4)

(C) : Dimesityl-Hybrimer(DMH)

● : PH4

**Scheme 15. Synthesis of Compound 12.**

Pt촉매 하에서 수소규소화반응 (Hydrosilylation reaction) 을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 Vinyl 기의 이중결합과 결합을 하여 Hybrimer를 형성 한다. 합성된 DMH 수지의 특성은 Figure 15, 16에 나타내었다.



Curing time	Hardness(shore D)	Reflective index	Transmittance(460nm)
40 minutes	50	1.571	96.1%

Figure 15. Characteristics of the Fabricated compound 12

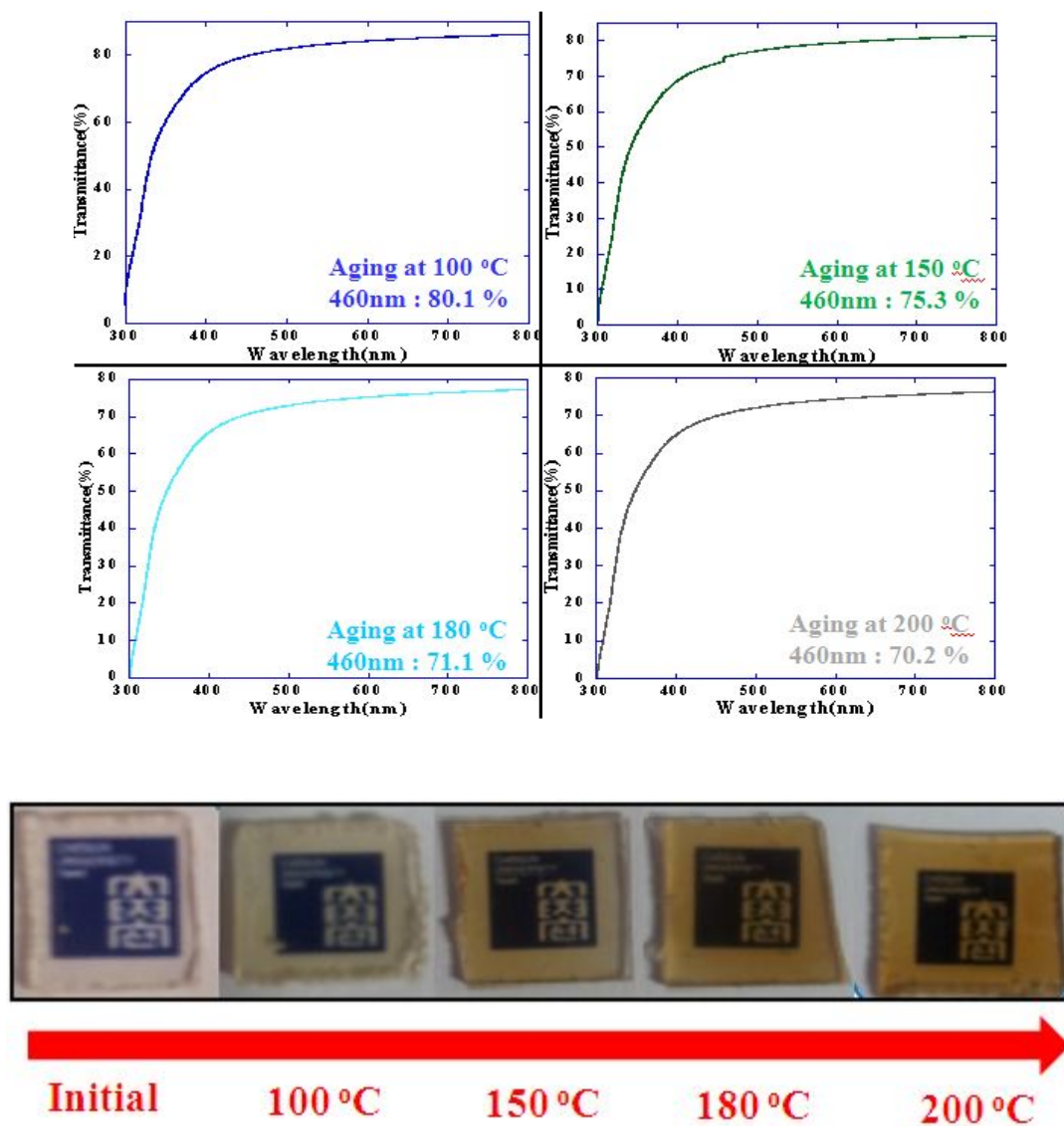
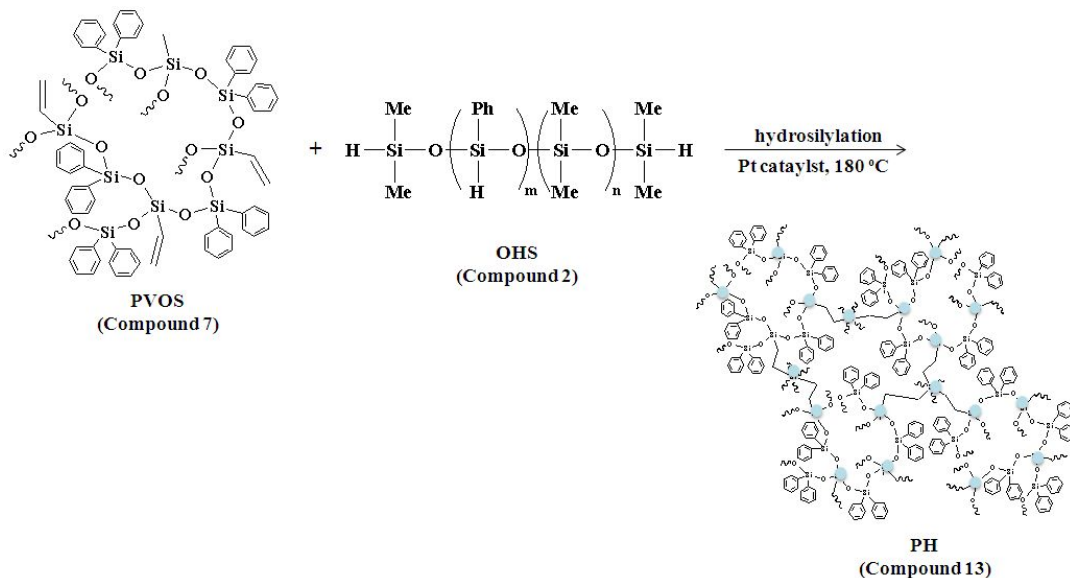


Figure 15. Thermal resistance test of compound 12.

### 3.5. Fabrication and Characterization of using OHS for Hybrimer resin

#### 3.5.1. Phenyl-Hybrimer(PH)

##### <Compound 13>



(A) : Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVOS)

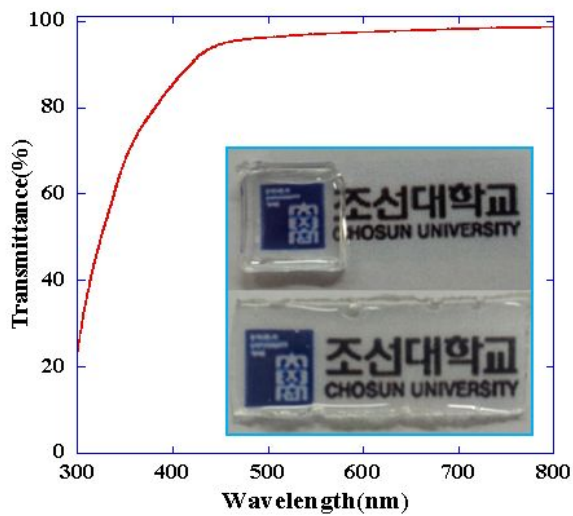
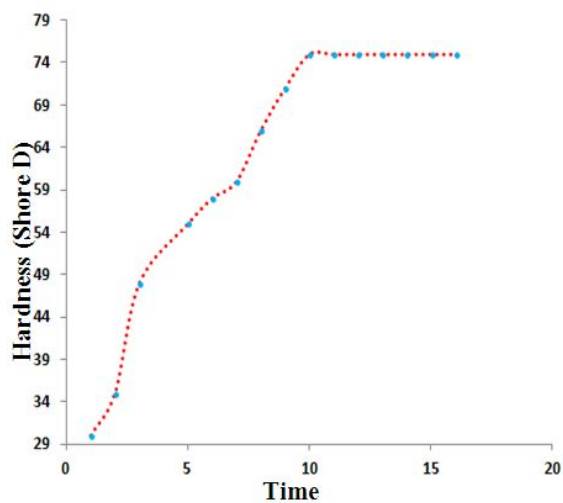
(B) : Oligohydrosiloxane(OHS)

(C) : Phenyl-Hybrimer(PH)

● : OHS

**Scheme 16. Synthesis of Compound 13.**

Pt촉매 하에서 수소규소화반응 (Hydrosilylation reaction) 을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 Vinyl 기의 이중결합과 결합을 하여 Hybrimer를 형성 한다. 합성된 PH 수지의 특성은 Figure 17, 18에 나타내었다.



Curing time	Hardness(shore D)	Reflective index	Transmittance(460nm)
10 hours	75	1.561	95.2%

**Figure 17. Characteristics of the Fabricated compound 13.**



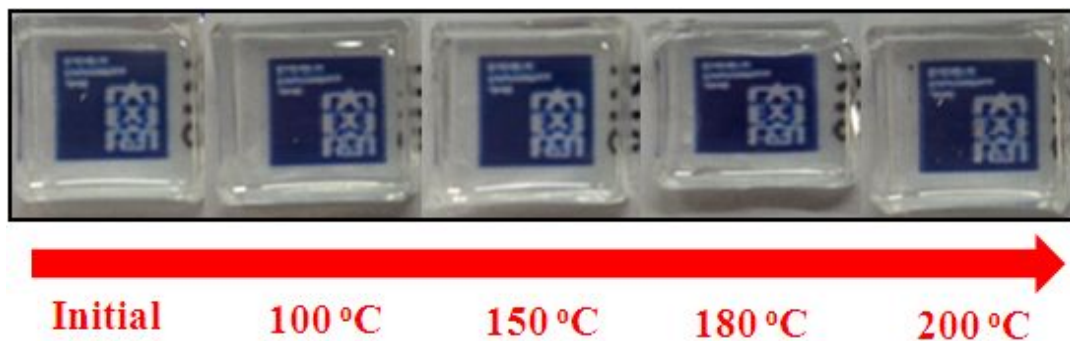
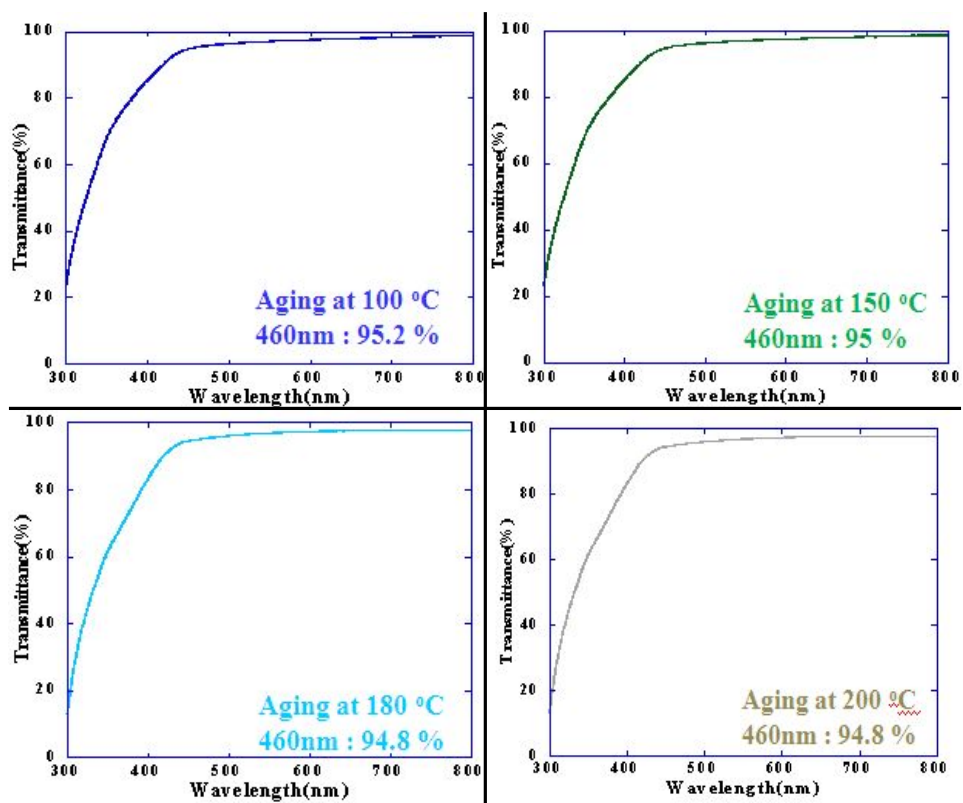
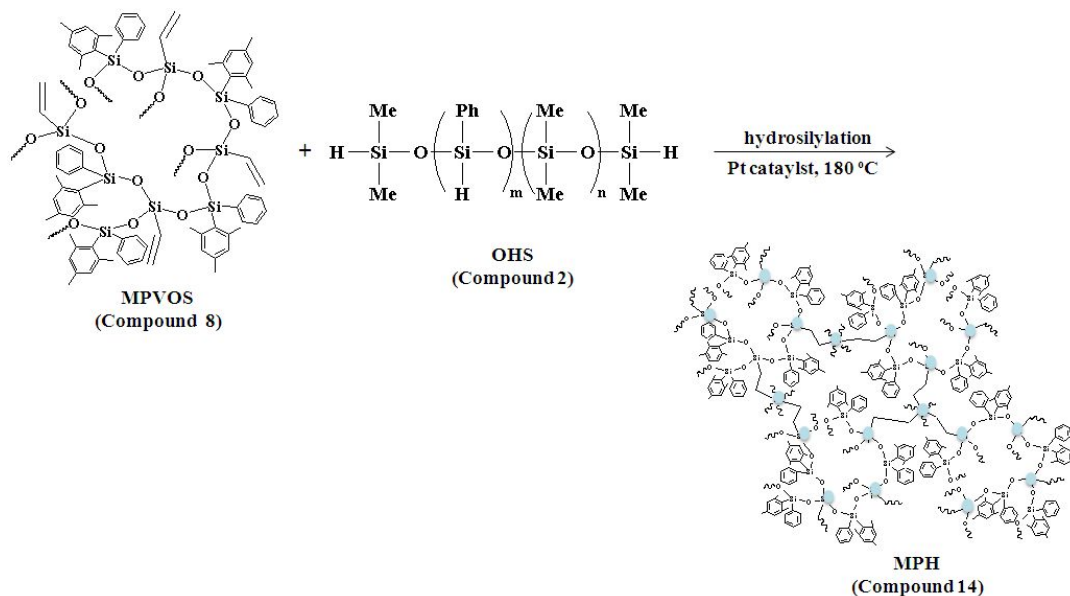


Figure 18. Thermal resistance test of compound 13.

### 3.5.2. Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)

<Compound 14>



(A) : Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS)

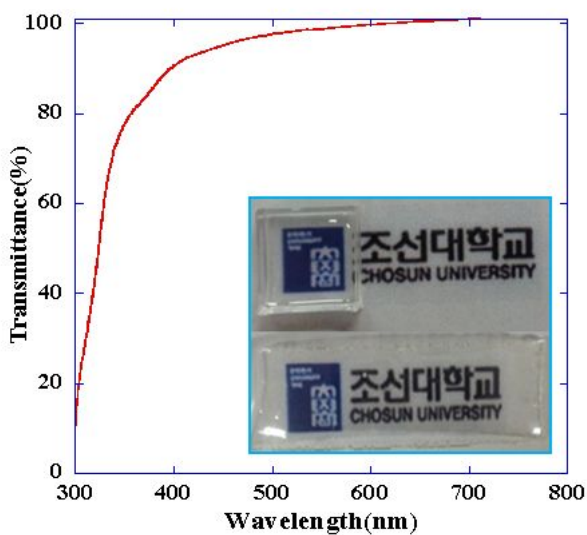
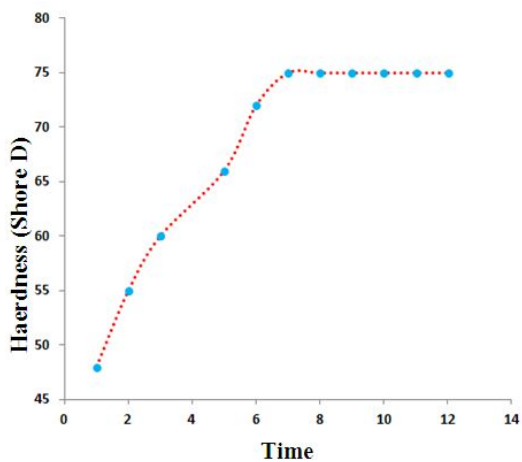
(B) : Oligohydrosiloxane(OHS)

(C) : Mesitylphenyl-Hybrimer(MPH)

● : OHS

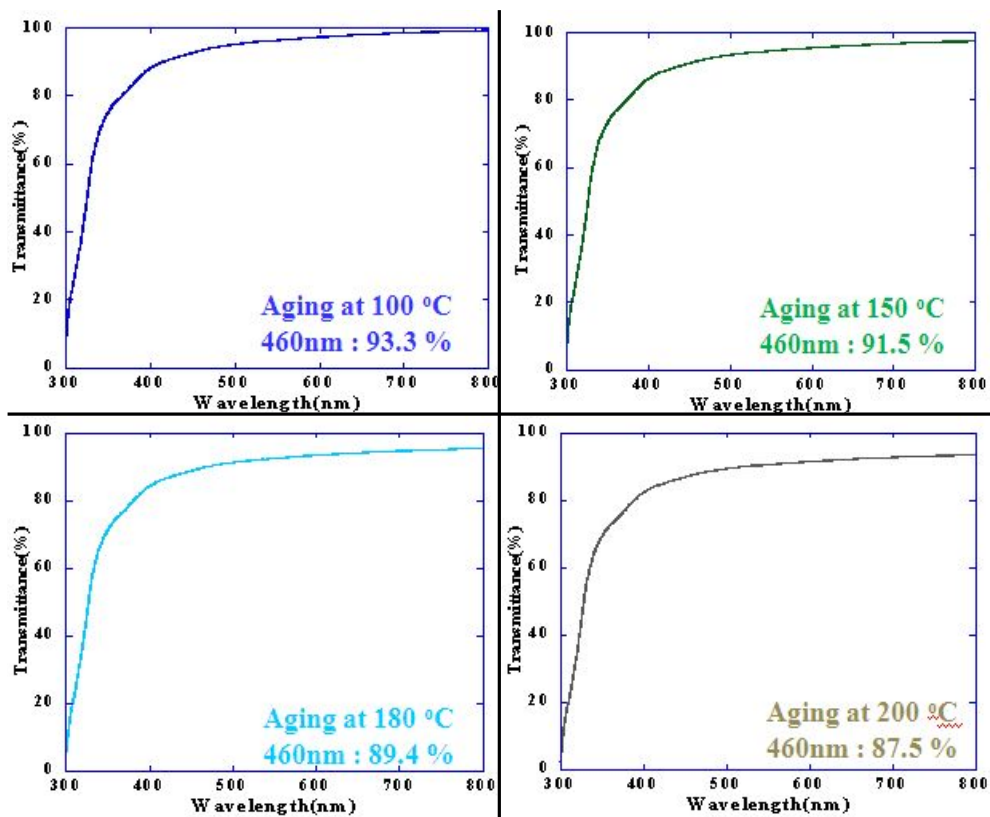
**Scheme 17. Synthesis of Compound 14.**

Pt촉매 하에서 수소규소화반응 (Hydrosilylation reaction) 을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 Vinyl 기의 이중결합과 결합을 하여 Hybrimer를 형성 한다. 합성된 MPH 수지의 특성은 Figure 19, 20에 나타내었다.



Curing time	Hardness(shore D)	Reflective index	Transmittance(460nm)
7 hours	70	1.565	95.9%

Figure 19. Characteristics of the Fabricated compound 14.

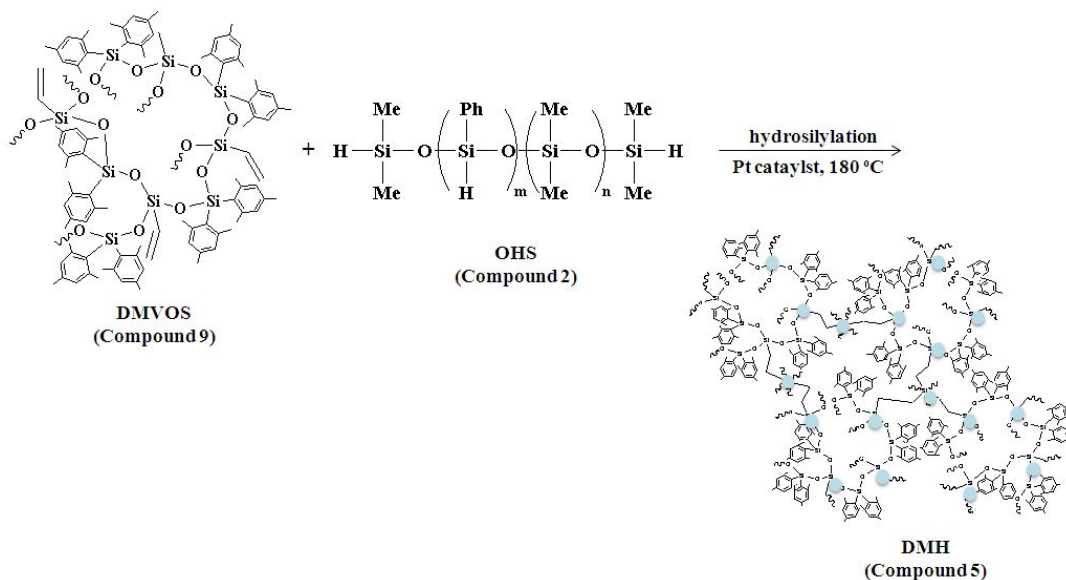


**Initial**      **100 °C**      **150 °C**      **180 °C**      **200 °C**

Figure 20. Thermal resistance test of compound 14.

### 3.5.3. Dimesitylphenyl-Hybrimer(DMH)

#### <Compound 15>



(A) : Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS)

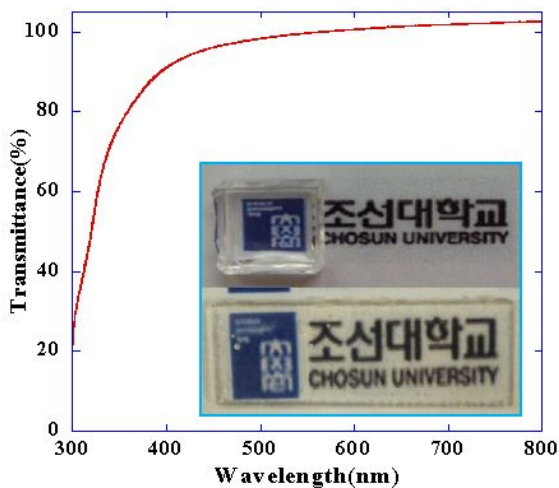
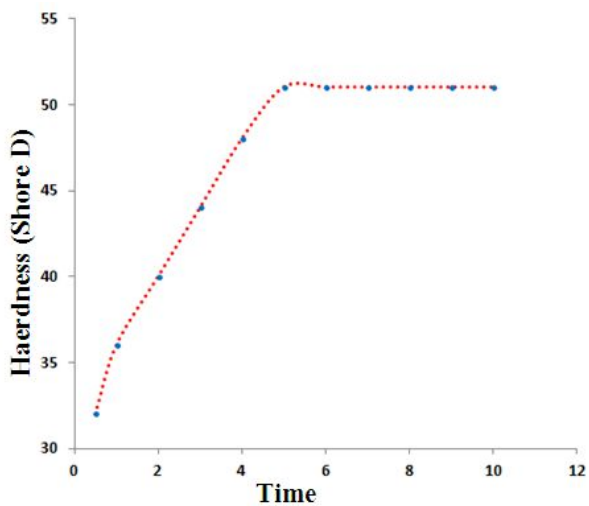
(B) : Oligohydrosiloxane(OHS)

(C) : Dimesityl-Hybrimer(DMH)

● : OHS

Scheme 18. Synthesis of Compound 15.

Pt촉매 하에서 수소규소화반응 (Hydrosilylation reaction) 을 통해 Si-H결합이 끊어지면서 Vinyl 기의 이중결합과 결합을 하여 Hybrimer를 형성 한다. 합성된 DMH 수지의 특성은 Figure 21, 22에 나타내었다.



Curing time	Hardness(shore D)	Reflective index	Transmittance(460nm)
5 hours	54	1.575	96.5%

Figure 21. Characteristics of the Fabricated compound 15.

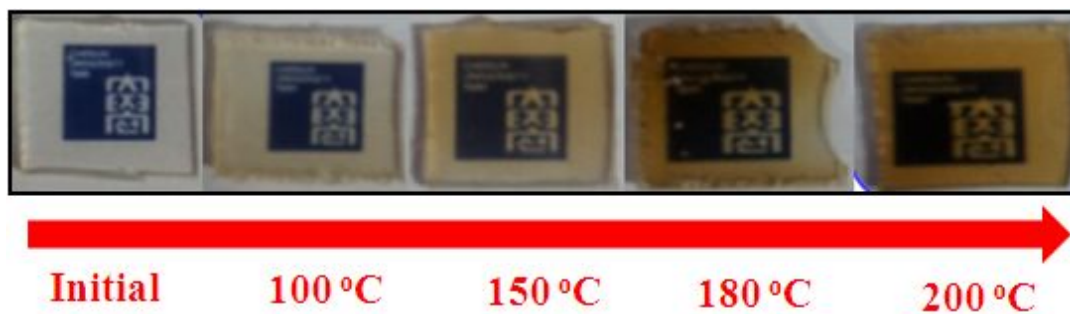
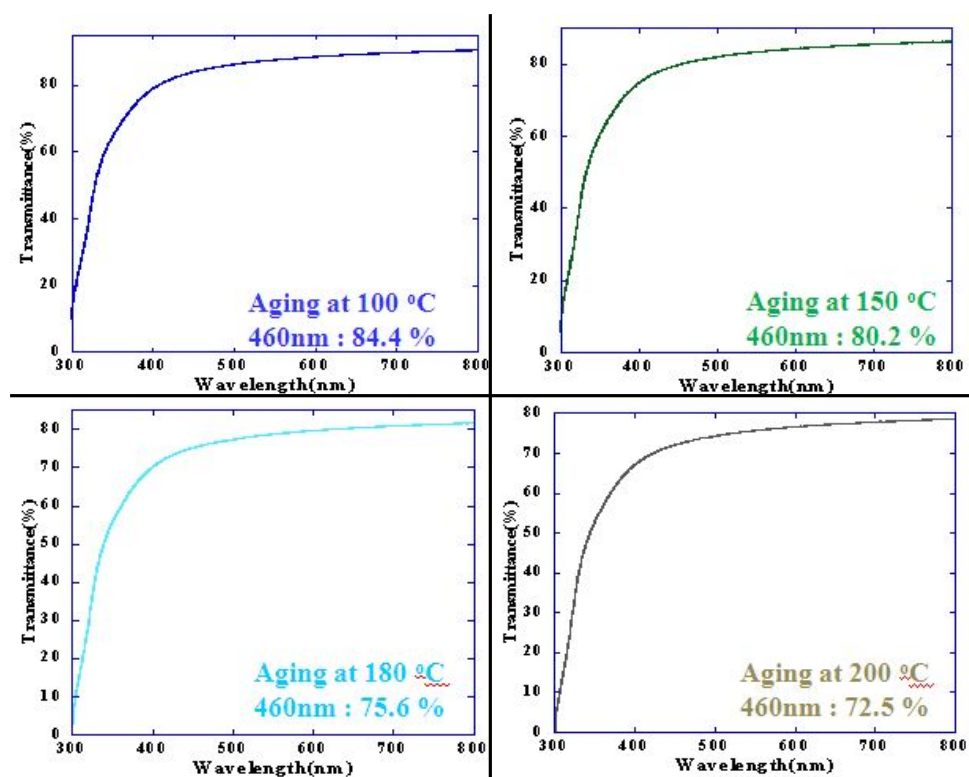


Figure 22. Thermal resistance test of compound 15.

### 3.6. Research of Phenyl-Derivative effect and Oligohydrosiloxane (OHS)

봉지재는 열, 수분, 화학적 저항, 높은 굴절률 그리고 가시 영역에서 우수한 투명도를 필요로 한다. 특히 LED 칩으로부터 열복사가 LED 패키징의 온도를 증가시키기 때문에 봉지재는 높은 온도에 안정해야 한다. 작동 중 열은 빛 효율을 감소하고 봉지재의 변색을 초래한다. 따라서 필수적인 봉지재의 특성은 LED 빛의 높은 휘도를 유지하기 위해 높은 온도를 대비한 우수한 열 안정성을 가져야 하는 것이다.<sup>[15]</sup> 또한 LED 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상이기 때문에 수지의 높은 굴절률은 효율적인 빛 추출을 위해 필요하다.<sup>[16,17]</sup> 최근에 졸-겔로 만들어진 oligosiloxane 기반의 hybrid 물질들은 높은 투명도와 전형적인 고분자에 비해 비교적 높은 열 안정성을 보여주기 때문에 광학적 응용을 위해 개발되었다.<sup>[8,9]</sup> 또한 굴절률은 유·무기의 두 구성요소를 맞춤으로 쉽게 증가될 수 있다. 높은 투명도와 굴절률뿐만 아니라 향상된 열 안정성은 LED 봉지재로서 사용가능한 hybrimer 로 만들 수 있다. 우리는 광학 활용을 위해 기존의 PVOS 를 기반으로 Phenyl 유도체로서 Mesityl 기능기를 사용하여 MPVOS, DMVOS와 같은 polysiloxane 을 합성 하였고, 이 반응은 FT-IR 스펙트럼들로 설명 및 확인되었다. 사슬 모양 고분자 사슬 사이에서 가교 역할을 하는 가교제인 OHS를 합성하였고, 다른 종류의 가교제인 PH4는 (주)다미폴리캠에서 구입하여 사용 하였다. 이렇게 합성되어진 두 가지 물질을 사용하여 각각의 polysiloxane 과 두 개의 가교제를 합성 하여 다섯가지의 hybrimer 를 합성 하였다. 이렇게 합성되어진 hybrimer 의 광학적 특성을 비교 분석 하였다.

합성된 MPH와 DMH는 기존의 PH보다 우수한 광 투명성과 높은 굴절률을 보여준다. 또한 OHS를 가교제로 사용했을 경우 PH4를 사용했을 때 보다 높은 굴절율과 투과율을 보여주고 있다. 내열성 테스트는 75시간 동안 공기에서 100 °C, 150 °C, 180 °C, 200 °C에서 샘플을 에이징하여 조사하였다. Mesityl 기능기가 증가 함에 따라 열 안정성이 낮았다. 하지만 높은 굴절률과 투과율을 갖는 PVOS 와 OHS 의 hybrimer, MPVOS를 기반으로 한 MPH는 LED 봉지제로 응용되는 다른 고분자들에 비해 유리하다.



## 4. Conclusion

본 실험에서는 높은 굴절률과 가시 영역에서 우수한 투과율을 갖는 안정한 hybrimer를 합성하기 위한 목적으로 기존의 Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane(PVO)를 기반으로 하고 Phenyl 유도체로서 Mesityl groups을 사용하였다. 졸-겔 반응을 통해 Mesitylphenyl-Vinyl-Oligosiloxane(MPVOS)과 Dimesityl-Vinyl-Oligosiloxane(DMVOS)이 합성 하였다. 새로운 Polysiloxane은 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR를 통해 화합물의 특성 및 분자구조를 확인하였다. 이렇게 합성 되어진 Polysiloxane은 가교제 PH4 또는 OHS와 수소규소화 반응(hydrosilylation reaction)을 통해 hybrimer를 합성하여 180 °C에서 열경화 시켰다. 이렇게 제조된 봉지재는 Durometer(GS-702N), Reflectometer(NAR-1TSOLID)와 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 특성을 분석을 하였다. Mesityl 작용기가 증가함에 따라 100, 150, 180, 200 °C에서 황변현상이 쉽게 일어 나지만 기존의 Phenyl-Hybrimer 보다 빠른 경화 속도와 높은 굴절율, 투과율을 보였다. 그리고 가교제 OHS를 사용했을 경우 PH4를 사용했을 때 보다 높은 굴절율, 투과율을 보였지만 경화 속도가 늦어지는 경향을 보였다. 특히 가교제 OHS를 사용한 PH는 경화속도는 늦었지만 기존의 PH와 비교 했을 때 더 우수한 광학적 특성을 지니며 황변현상 또한 쉽게 나타나지 않기 때문에 LED 봉지재로써 기능을 수행 할 수 있다.

Polysioxane Characteristic	PVOS	MPVOS	DMVOS	PVOS	MPVOS	DMVOS
Crosslinker	PH4	PH4		OHS		
Curing time	2	1 hour	40 minutes	10 hours	7 hours	5 hours
Hardness (shore D)	63	65	50	75	70	54
Reflective index	1.554	1.559	1.571	1.561	1.565	1.575
Transmittance (460nm)	91	95.9%	96.1%	95.2%	95.9%	96.5%

Table 1. Comparison of all the Hybrimers

## 5. References

- [1] J. C. Huang, Y. P. Chu, M. Wei, R. D. Deanin *Adv. Polym. Technol.* 23, 298 (2004).
- [2] A. K. Mohammad Electrical-optical devices and systems. *PWS-KENT Publishing*, Boston Chap.4 (1990).
- [3] M. I. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn *US Patent* 6, 916, 889 (2005).
- [4] M. I. Rubinsztajn, S. Rubinsztajn *US Patent* 7, 144, 763 (2006).
- [5] N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier, H. Yu, L. Deng *J Cryst Growth* 268, 449 (2004).
- [6] D. Lester Steven, et al. *US Patent* 577433 (1998).
- [7] R. Taskar Nikhil, et al. *W.O. Patent* 027576 (2005).
- [8] Bogner, G. Debray, A. Hoehn, K. *Proc SPIE* 3938, 249 (2000).
- [9] Morita, Y. *J Appl Polym Sci* 97, 946 (2005).
- [10] Norris, A. W. Bahadur, M. Yoshitake, M. *Proc SPIE* 5941, 594115 (2005).
- [11] Huang, W. Zhang, Y. Yu, Y. Yuan, Y. *J Appl Polym Sci* 104, 3954 (2007).
- [12] U. Schubert , N. Husing, A. Lorenz *Chem Mater* 7 (1995).
- [13] T. Watanabe, N. Ooba, S. Hayashida, T. Kurihara, S. Imamura *Lightwave Techol* 16, 1049 (1998).
- [14] Joon-Soo Kim, SeungCheol Yang, and Byeong-Soo Bae. *Chem. Mater.* 22, 3549-3555 (2010).
- [15] N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier, Yu H, Deng L *J Cryst Growth* 268, 449 (2004).
- [16] D. Lester Steven, et al. *US Patent* 577433 (1998).
- [17] R. Taskar Nikhil, et al. *W.O. Patent* 2005027576 (2005).
- [18] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz *Chem Mater* 7, 2010 (1995).
- [19] T. Watanabe, N. Ooba, S. Hayashida, T. Kurihara, S. Imamura *Lightwave Techol* 16, 1049 (1998).

- [20] Y. J. Eo, T. H. Lee, S. Y. Kim, J. K. Kang, Y. S. Han, B. S. Bae *J Polym Sci* 43, 827 - 836 **(2005)**.
- [21] S. Y. Kim, S. Augustine, Y. J. Eo, B. S. Bae, S. I. Woo, J. K. Kang *J Phys Chem* 109, 9397 - 9403 **(2005)**.
- [22] Jungho Jin, SeungCheol Yang, Byeong-Soo Bae, *J Sol-Gel Sci Technol* 61, 321 - 327 **(2012)**.

## 6. Appendix

### 6.1. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra

Figure 23.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 1.

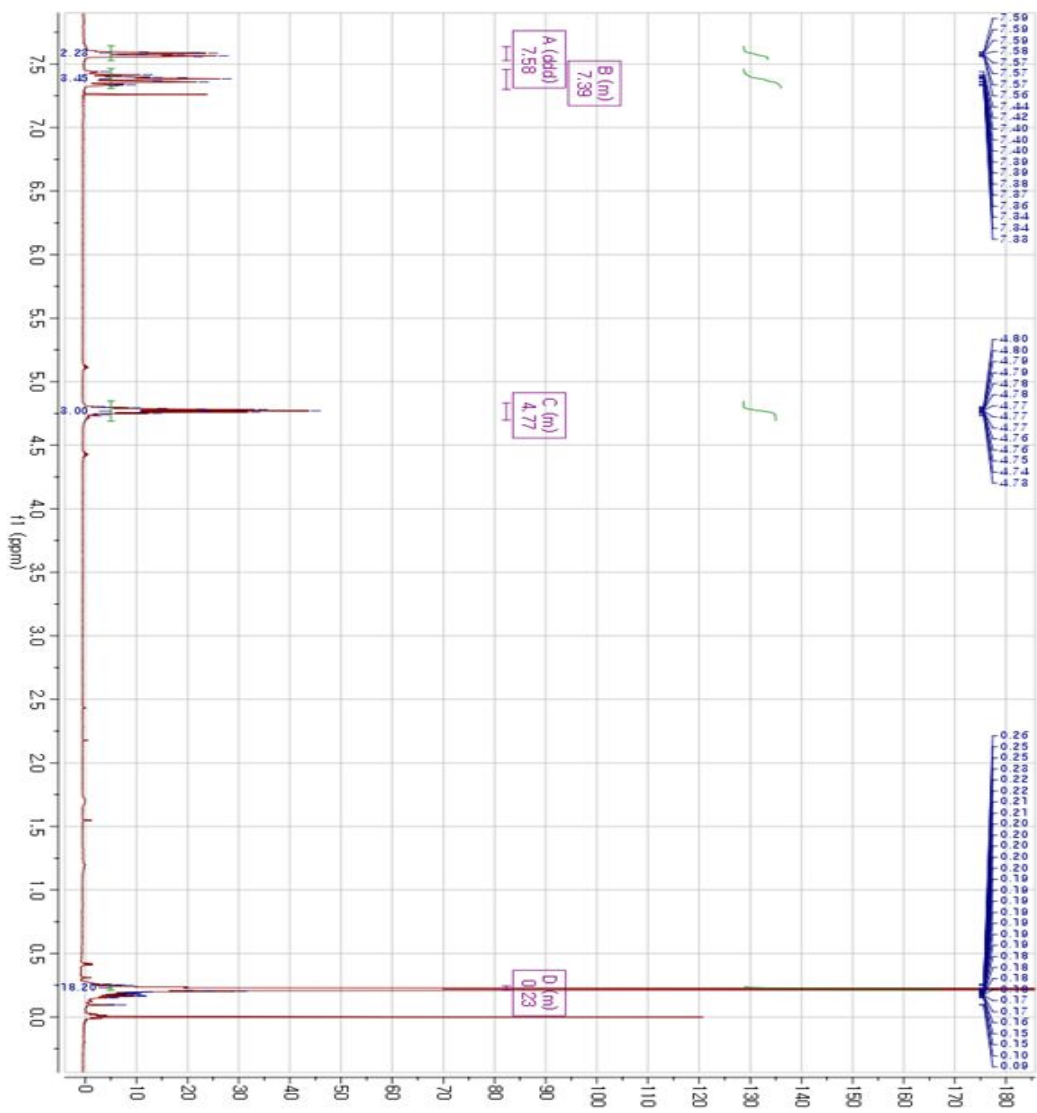


Figure 24.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 1.

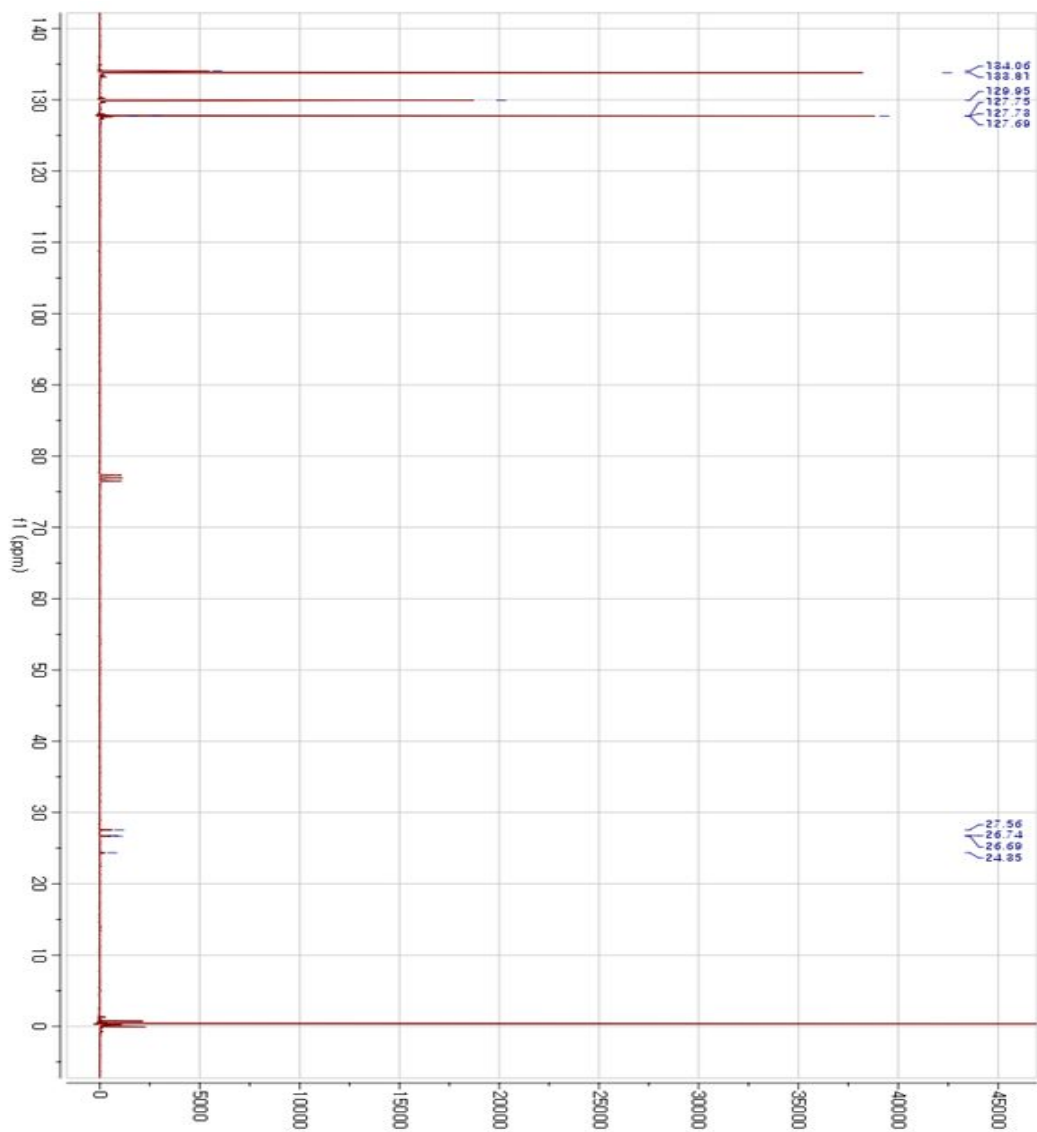


Figure 25.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 2.

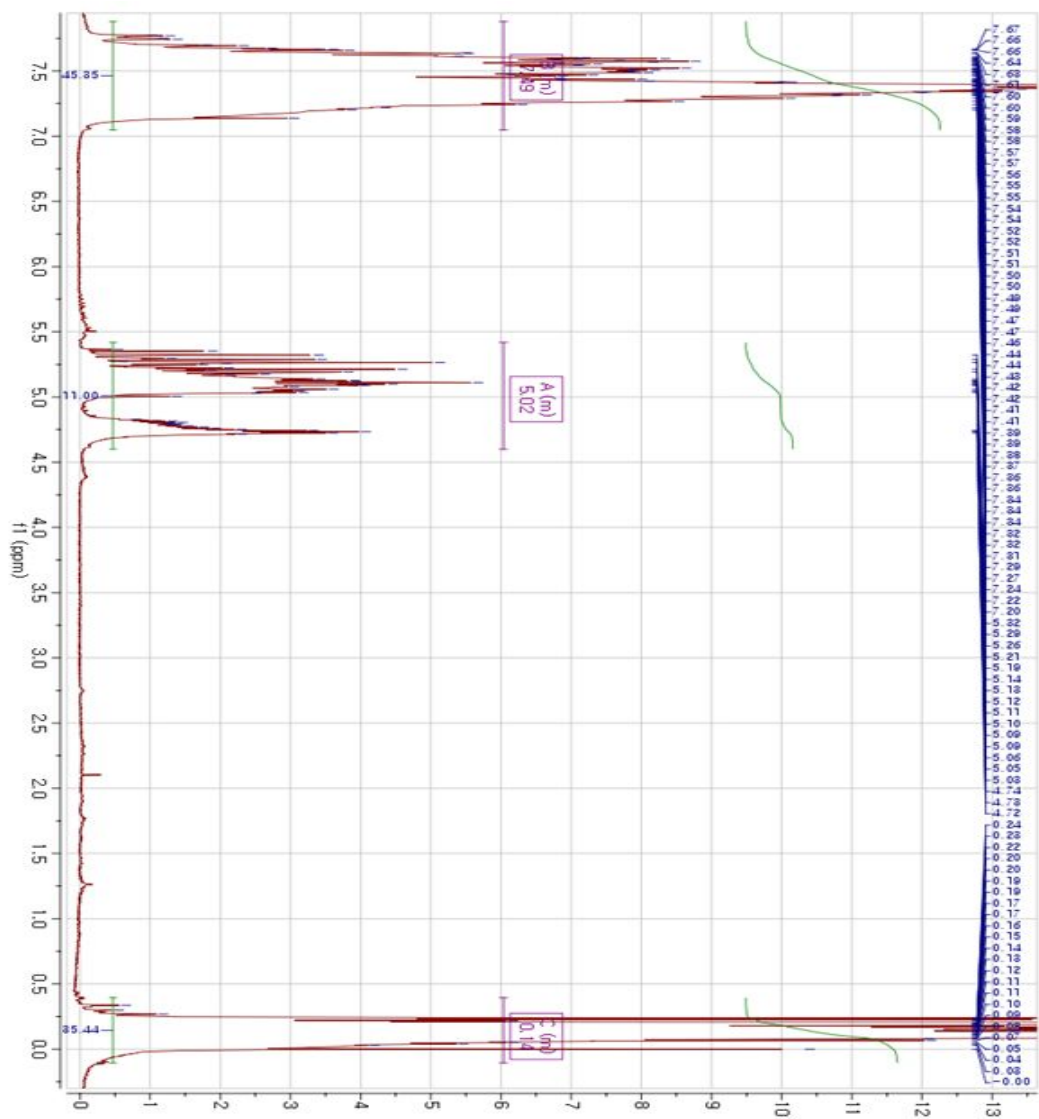


Figure 26.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 2.

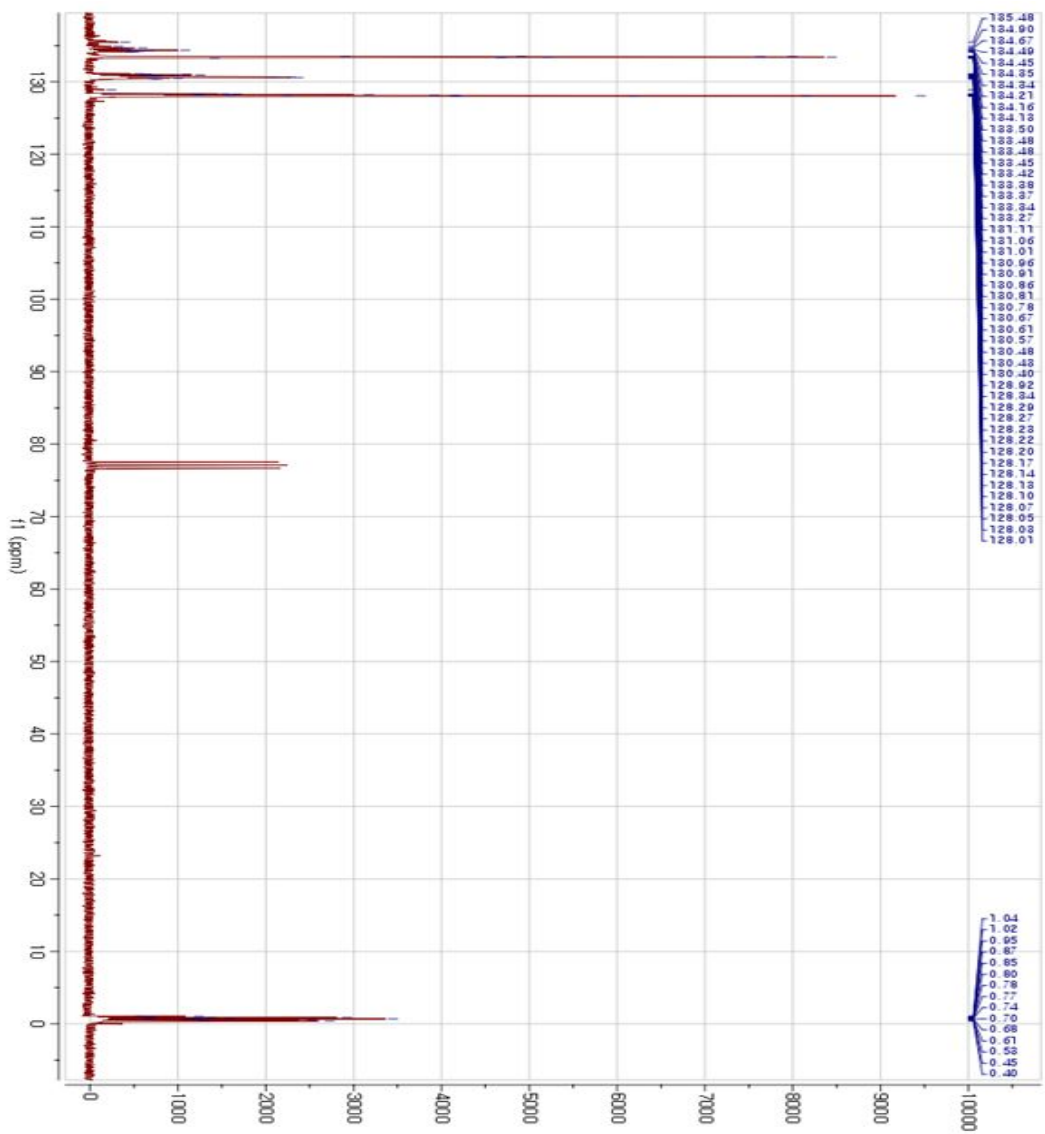


Figure 27.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 3.

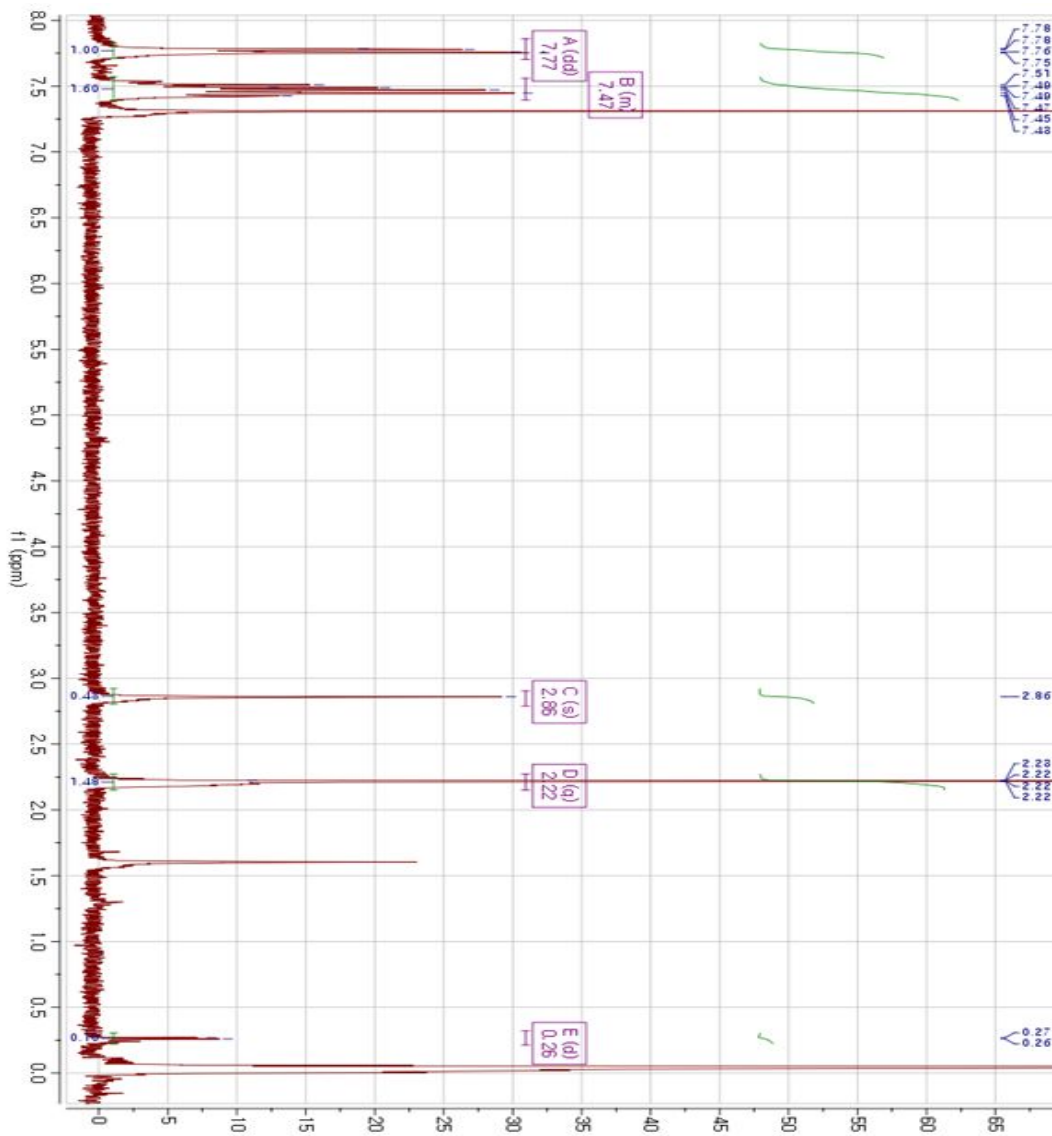




Figure 28.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 3.

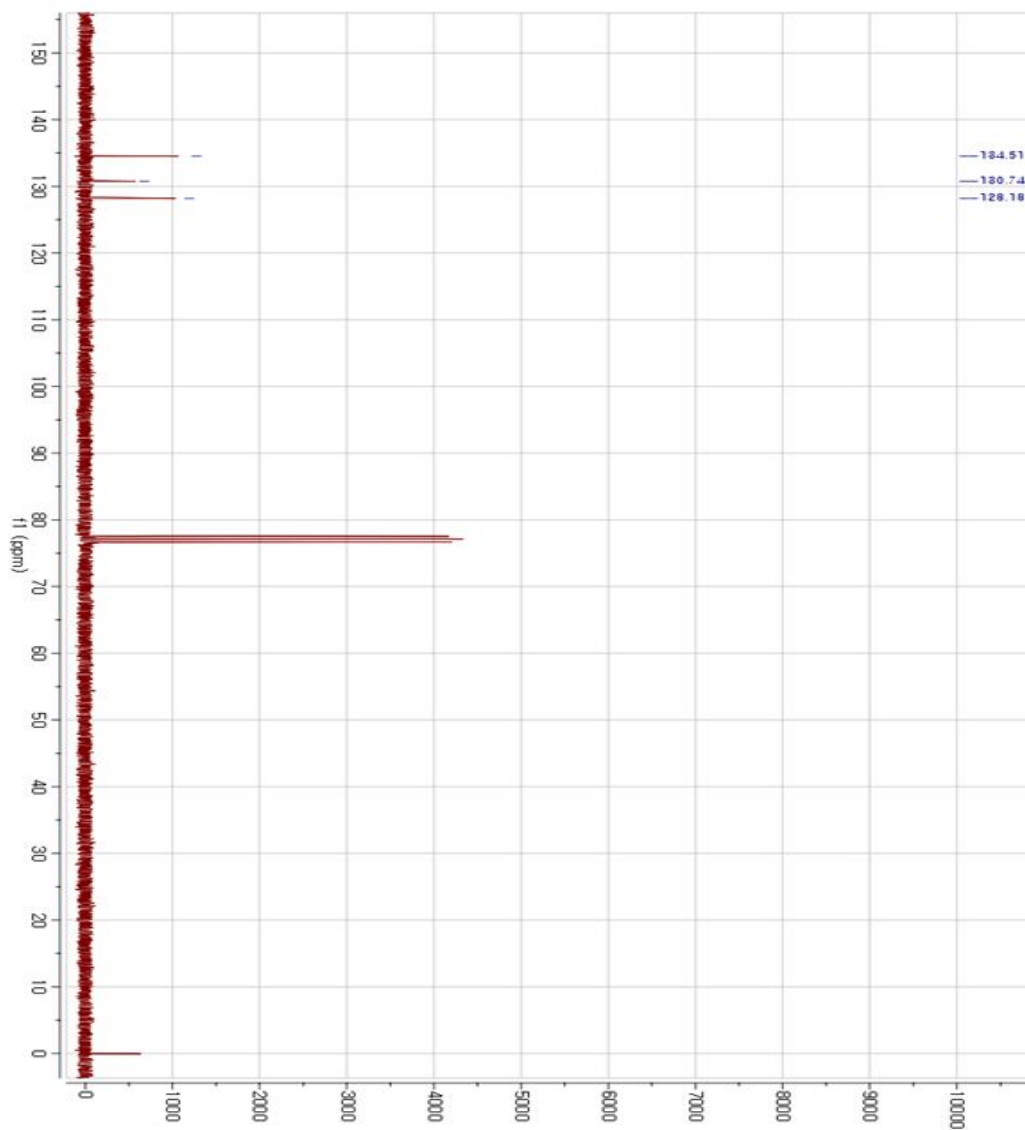


Figure 29.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 4.

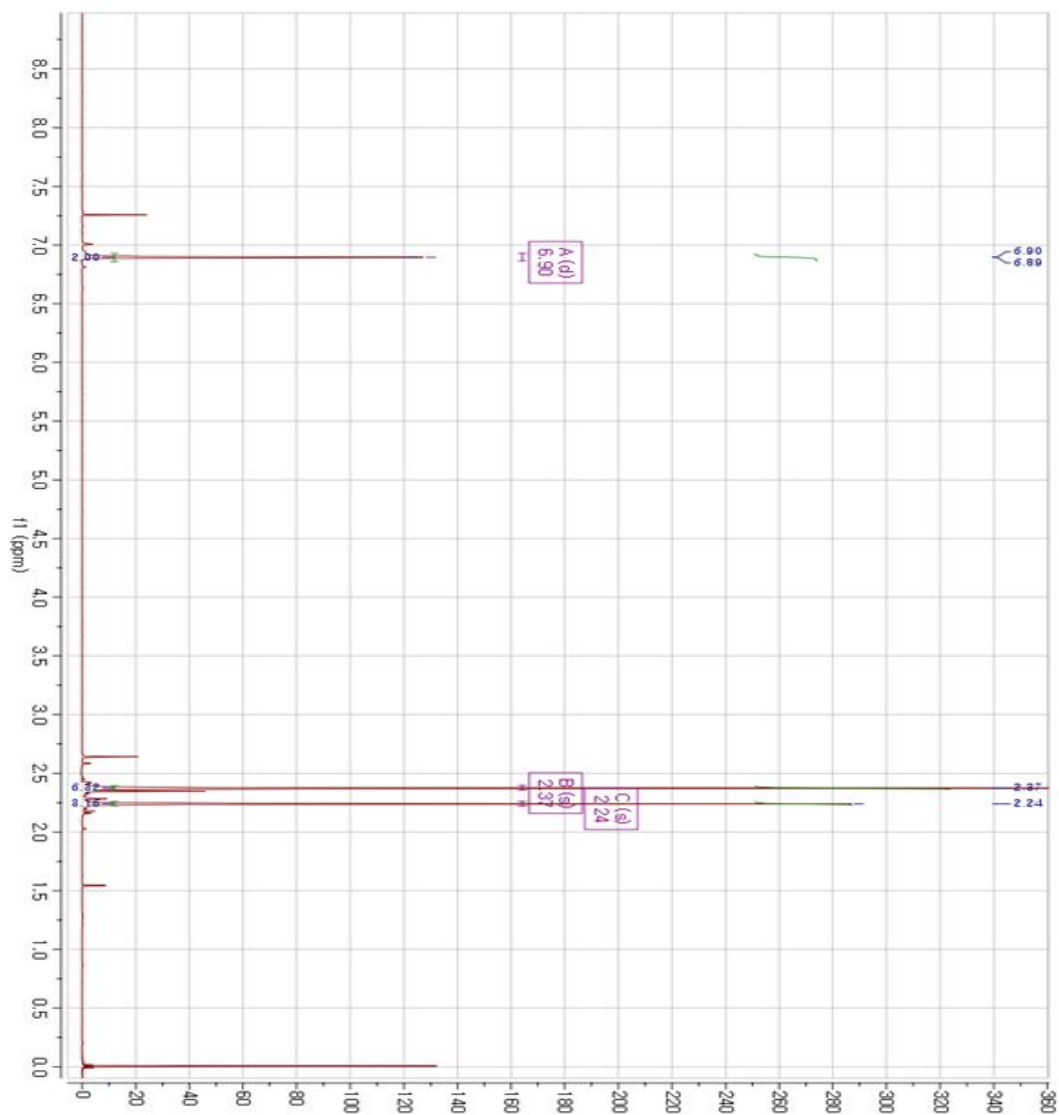


Figure 30.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 4.

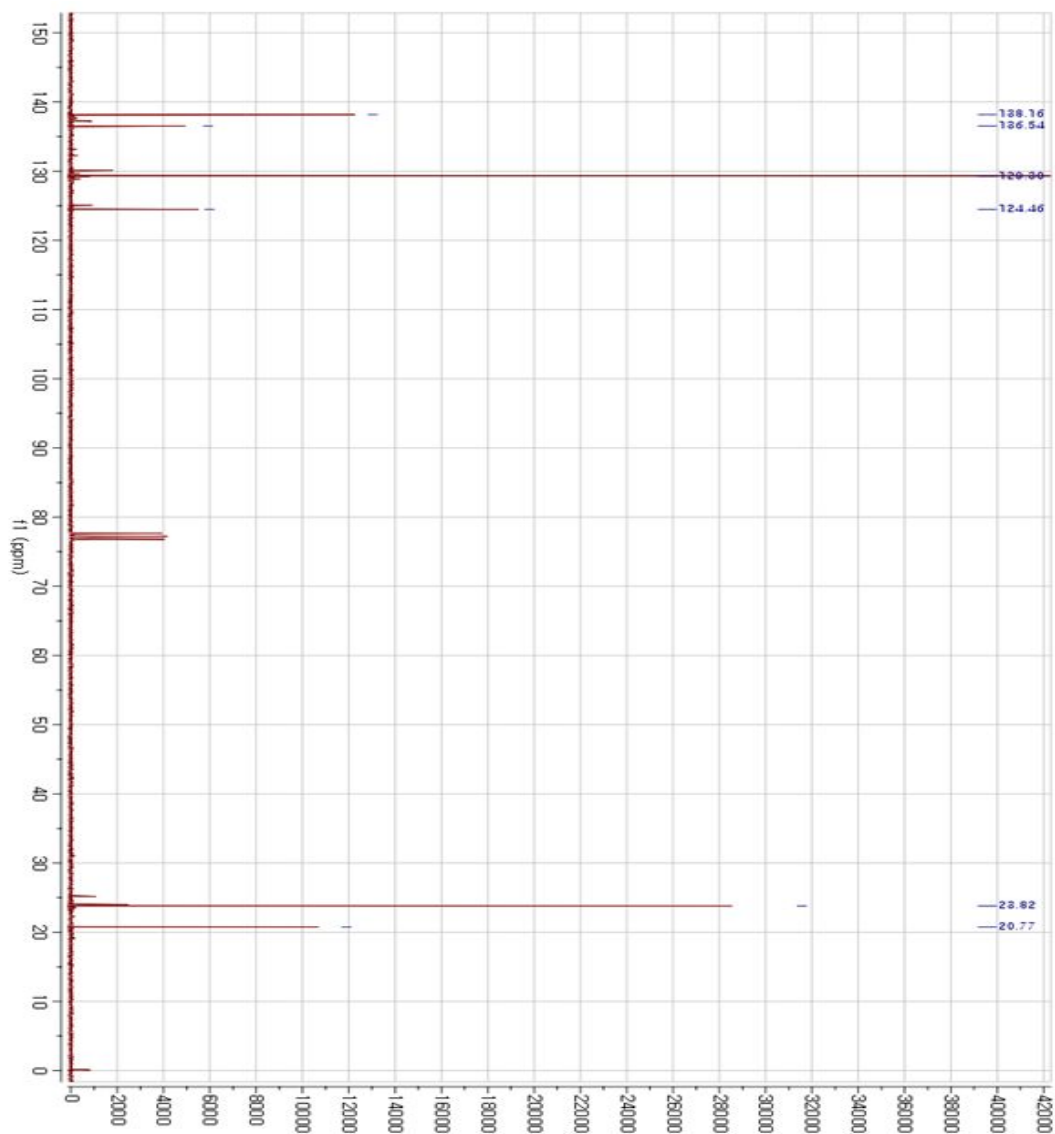


Figure 31.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 5.

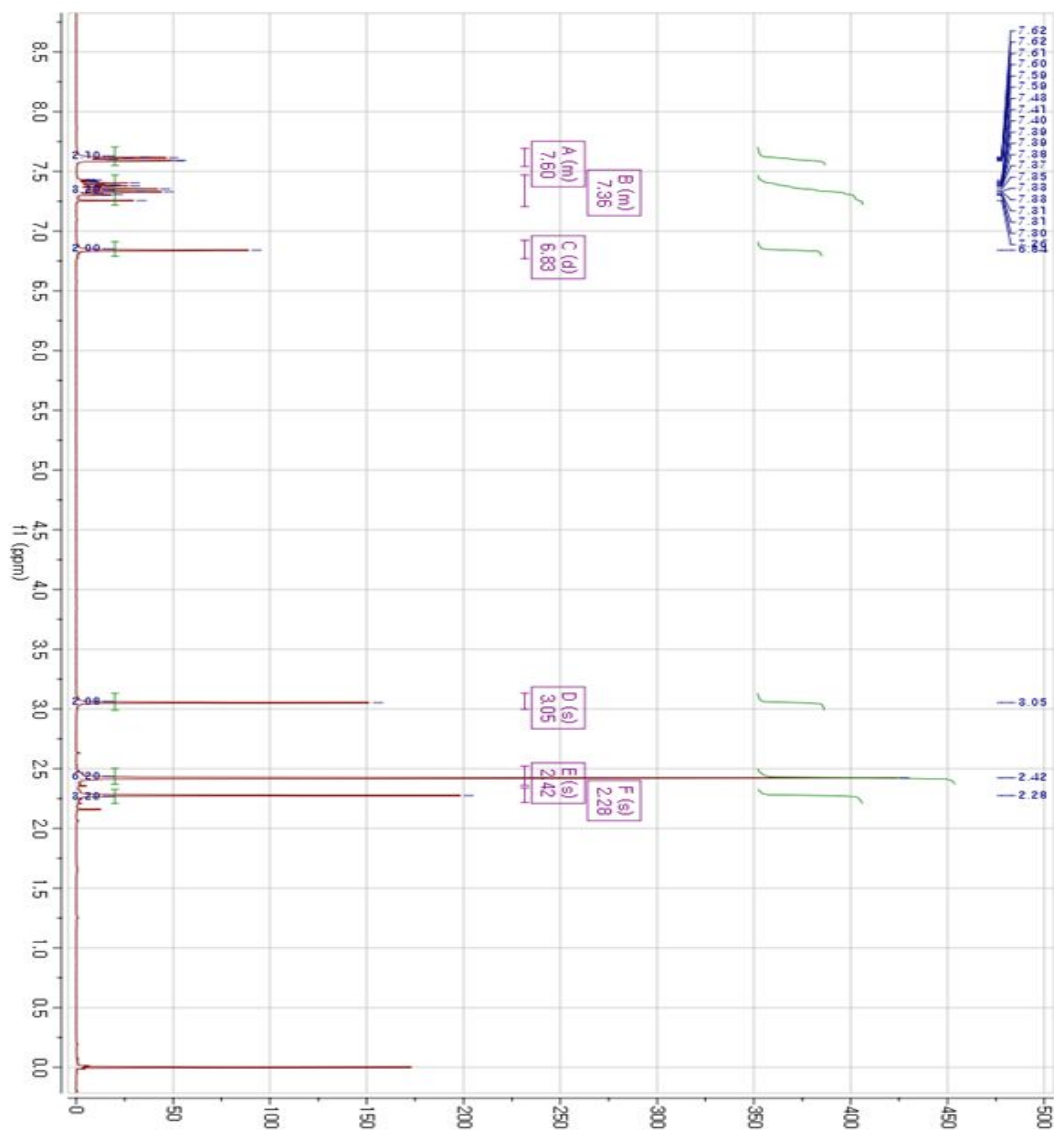


Figure 32.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 5.

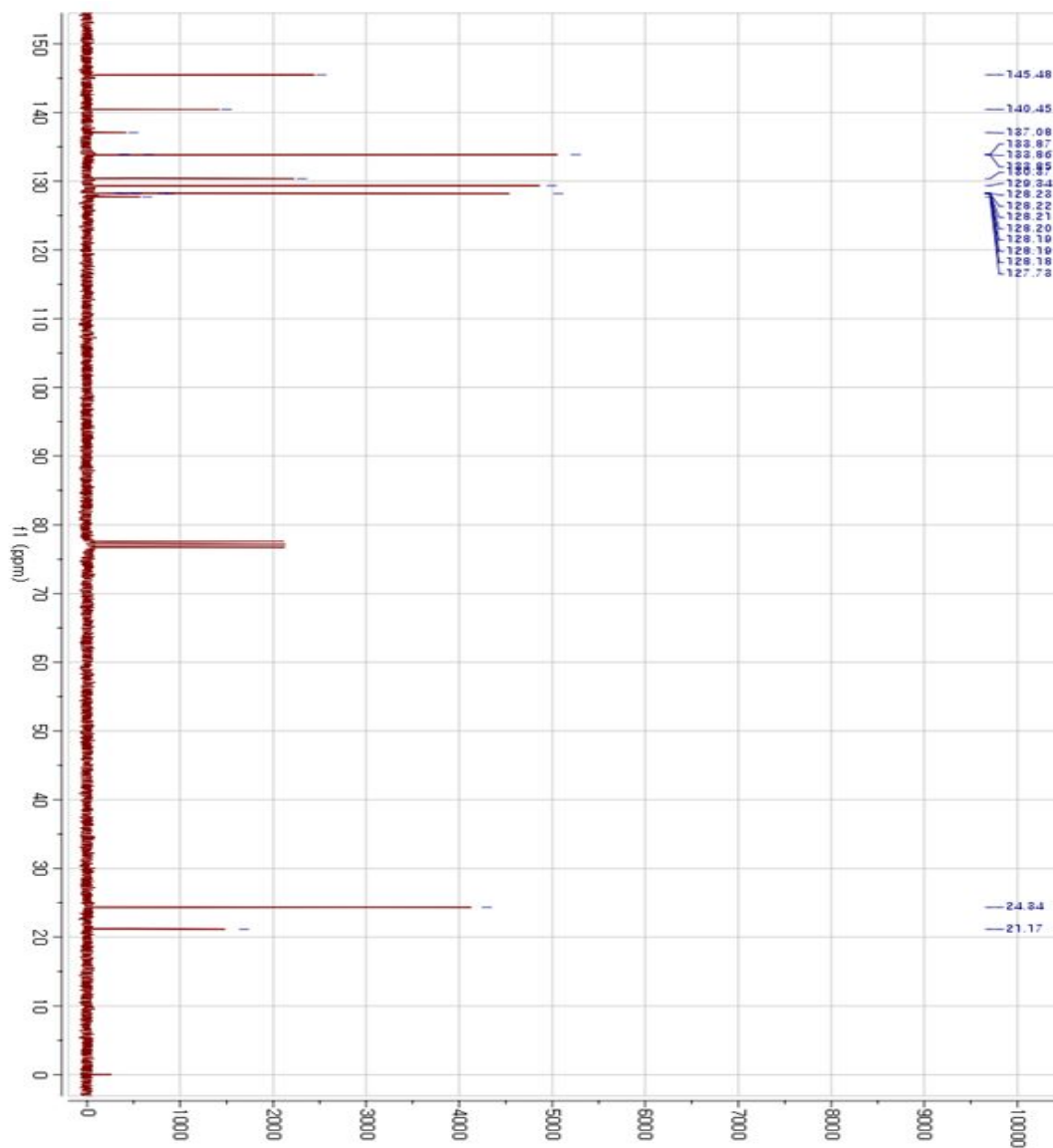


Figure 33.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 6.

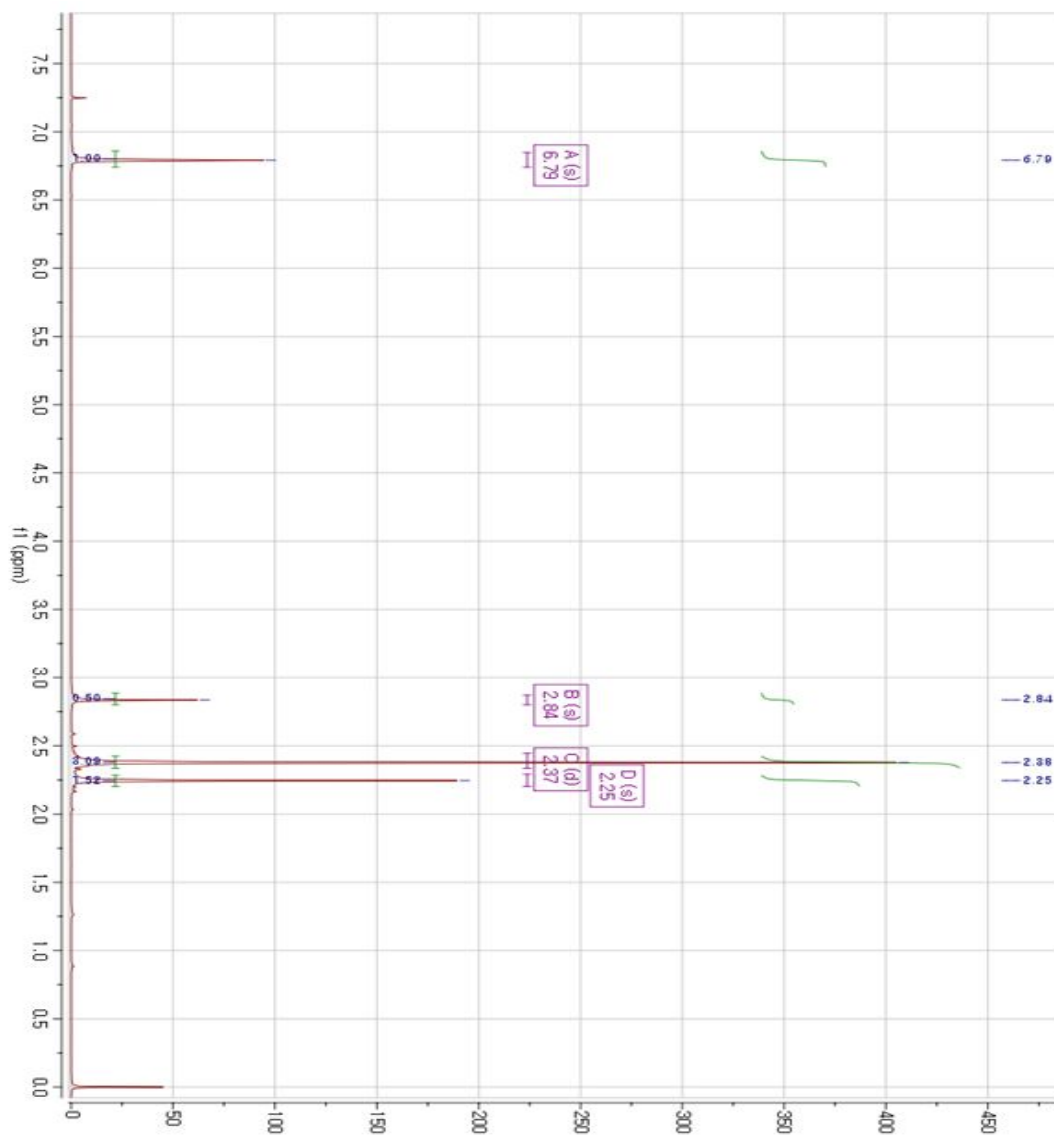


Figure 34.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 6.

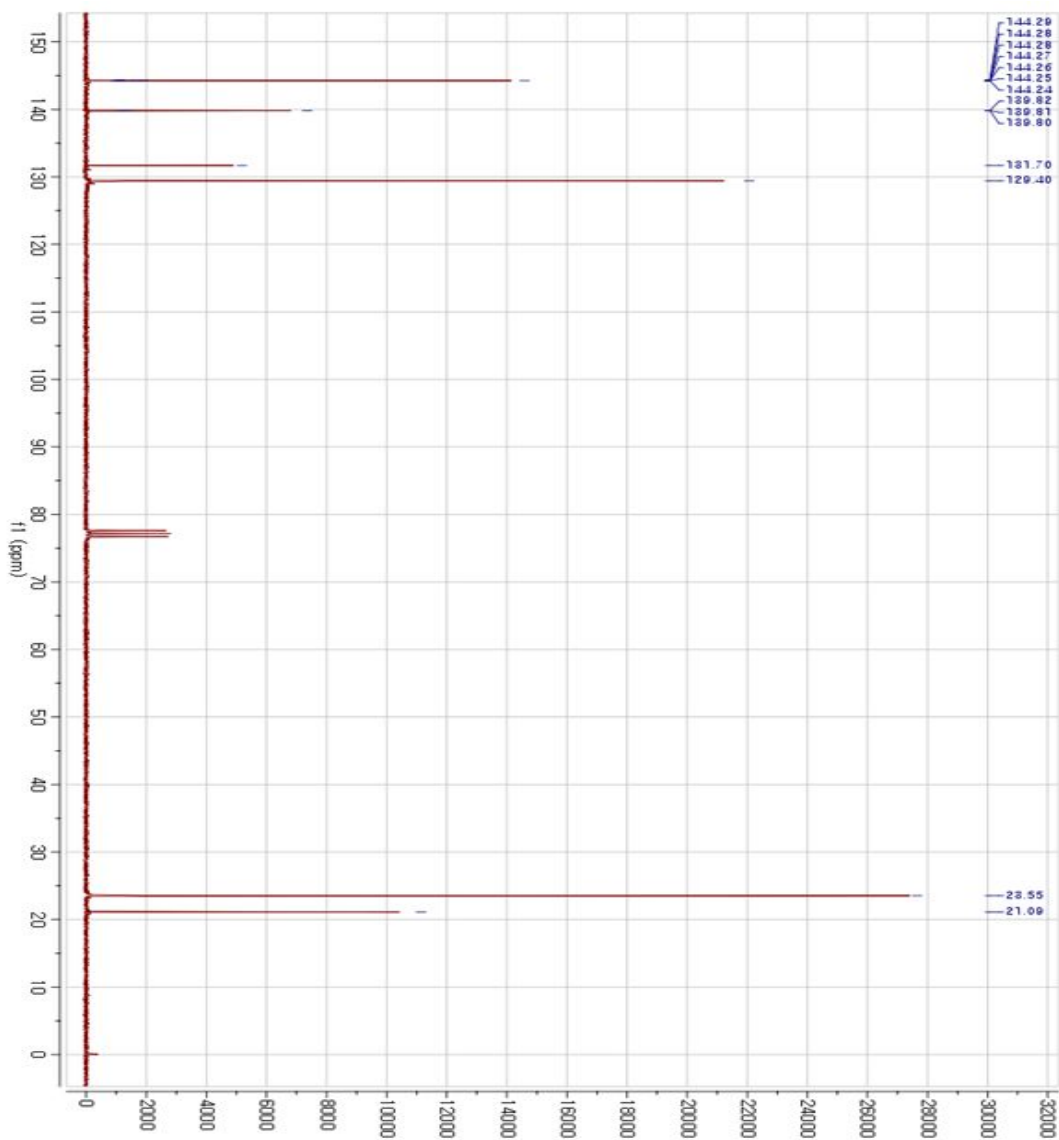


Figure 35.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 7.

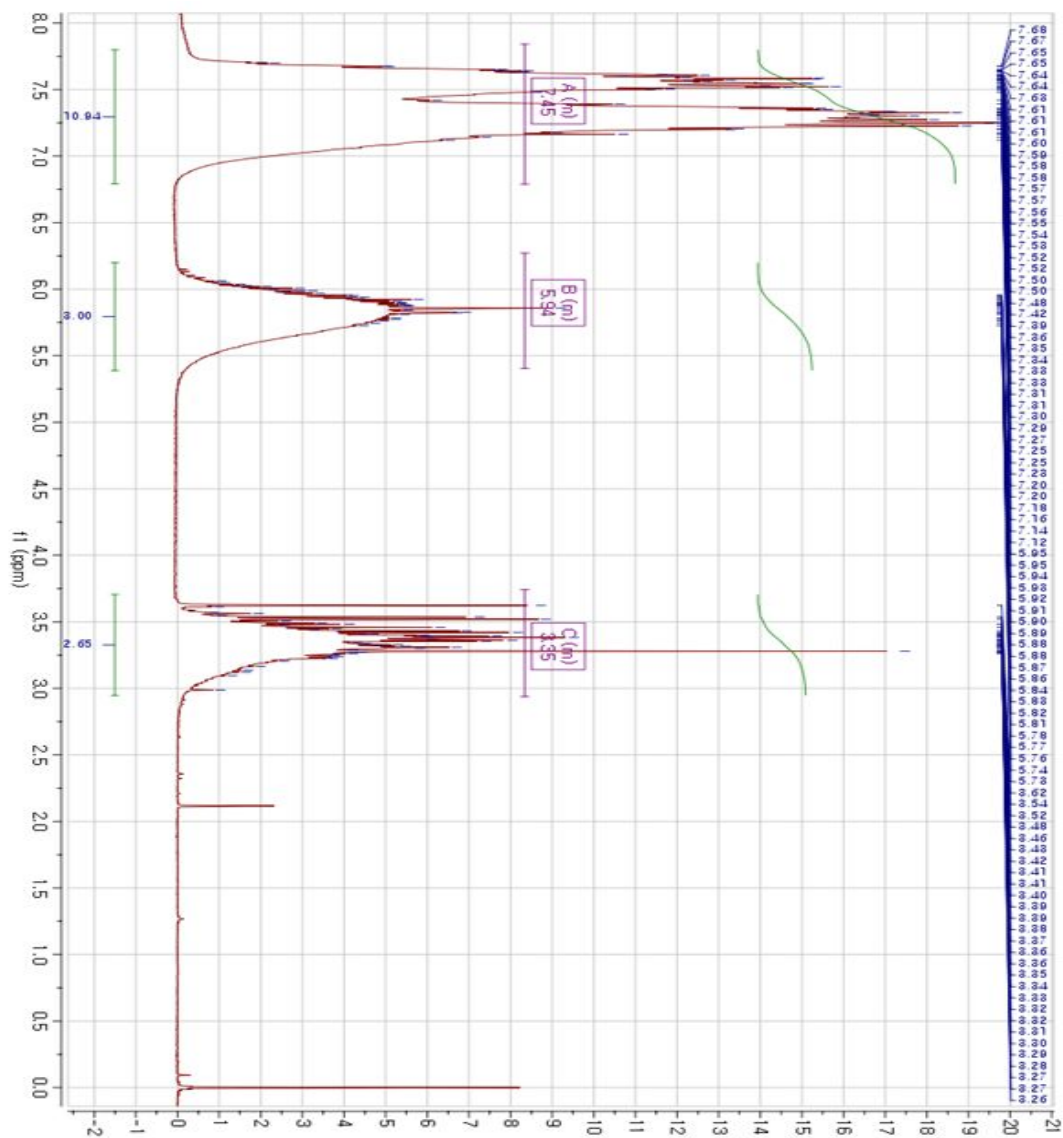




Figure 36.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 7.

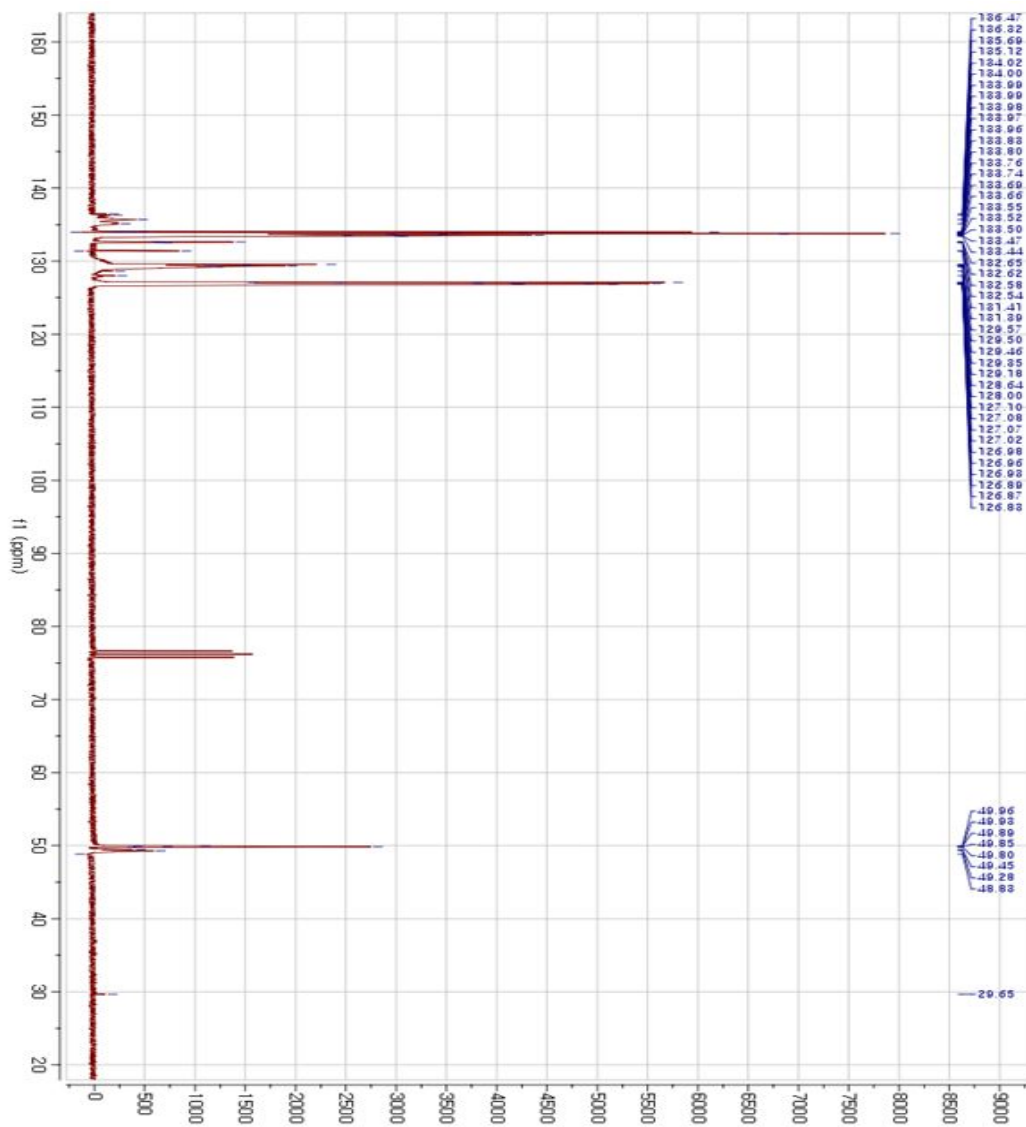


Figure 37.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 8.

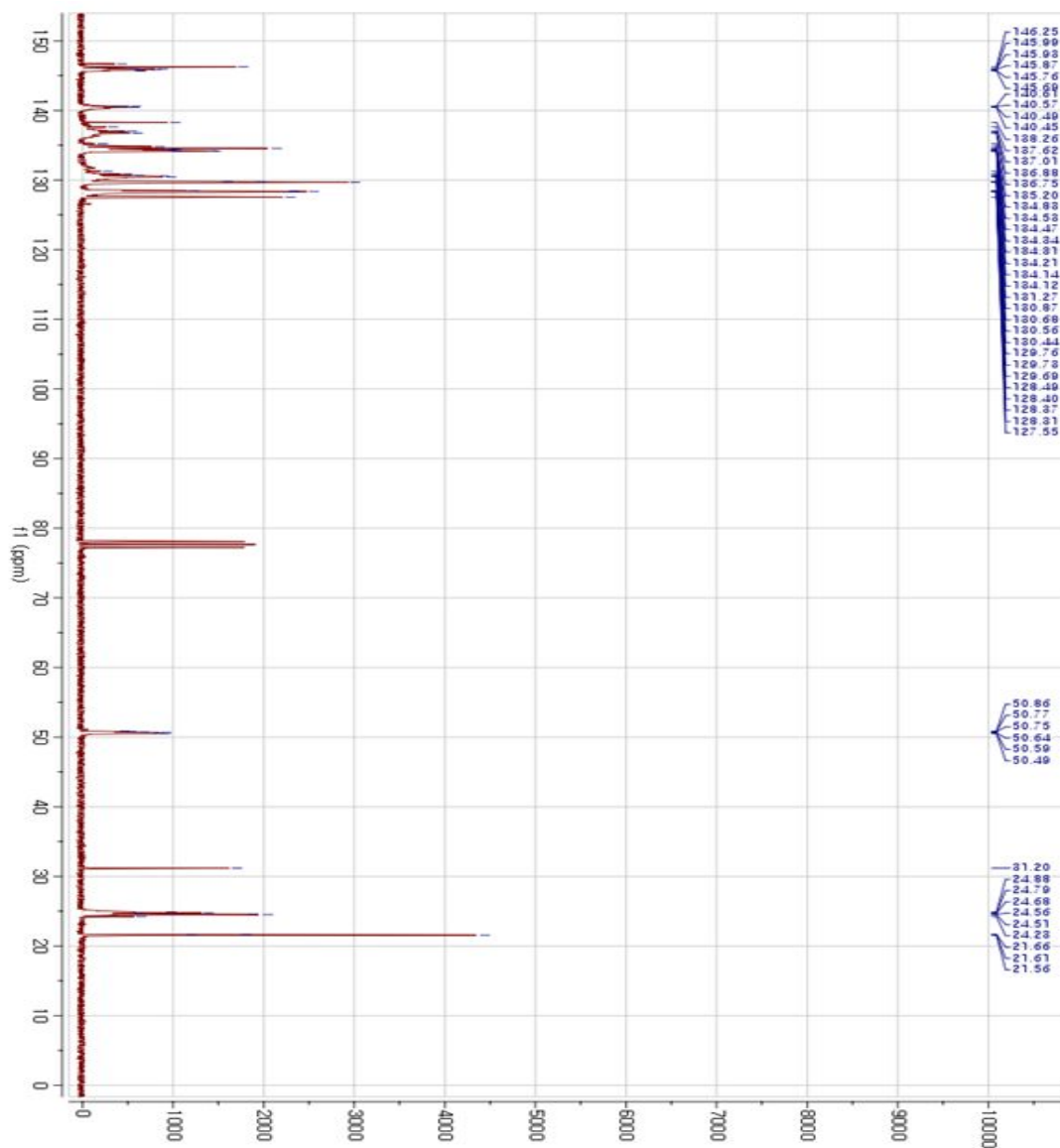


Figure 38.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Compound 9.

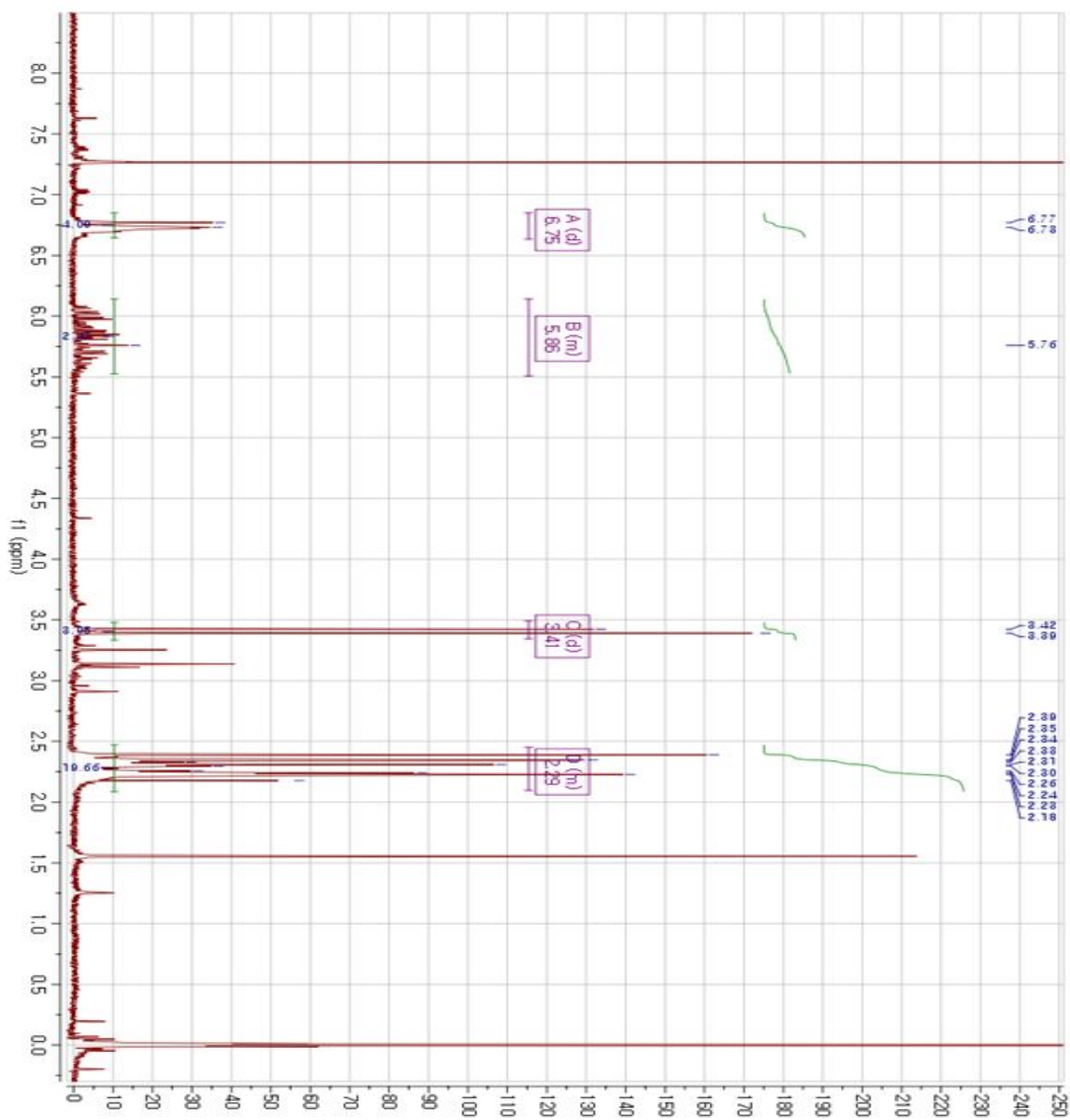
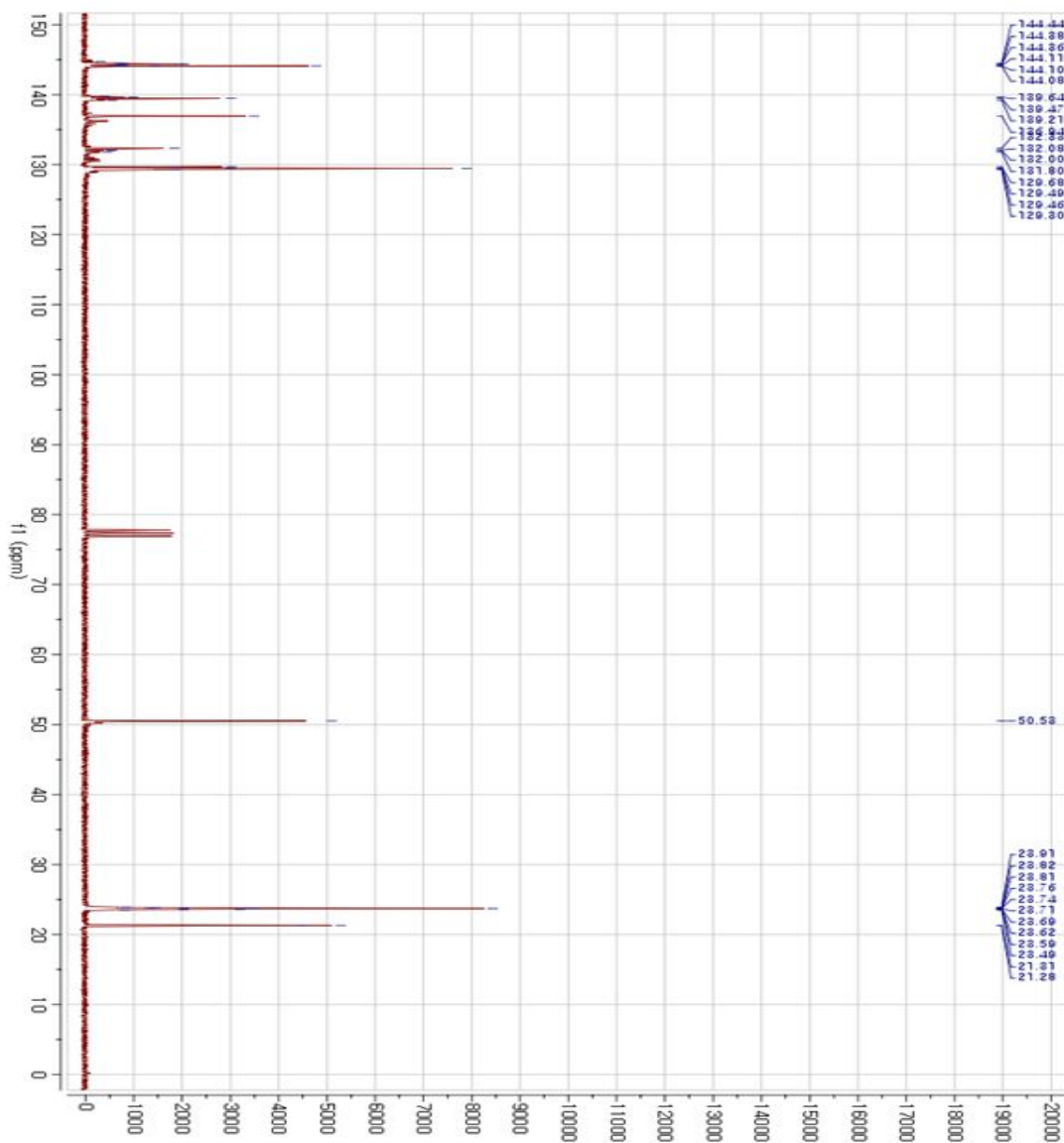


Figure 39.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of Compound 9.



## 감사의글

먼저 오늘의 제가 있기까지 자식을 위해 사랑으로 희생하신 부모님의 하해와 같은 은혜에 얹드려 큰 절 올리며, 깊은 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 또한 어른스러운 동생에게 고맙다는 마음을 전하고 싶습니다.

대학원에 입학하여 연구를 시작한 게 엇그제 같은데 벌써 졸업이라는 시점에 오게 되었습니다. 석사과정 2년 동안 애정과 격려를 아끼지 않으셨던 스승이신 손흥래 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 지난 2년간의 시간을 되돌아보니 교수님의 가르침을 조금이나마 깨우치게 되었습니다. 앞으로 교수님의 가르침 잊지 않고 열심히 노력하겠습니다. 또한 학문을 연구하는 끊임없는 태도와 노력을 늘 강조하시고 세심하게 정성을 다하여 지도 편달 해주신 화학과 모든 교수님들께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 석사 과정동안 많은 힘이 되어 주고 물심양면으로 도와주신 선배들인 범석이형, 성기형, 보민이형, 성용이형 정말 감사하고 여기까지 잘 따라와준 동생이자 대학원 동기인 성웅이 그리고 늘 뒤에서 응원해주고 믿고 잘 따라와준 후배들인 성은, 상수, 강빈, 동희, 기루, 종준, 지훈이 그리고 우리 막내들 보미나, 대윤이, 미애 에게도 깊은 감사의 말을 전하며 지속적인 우정을 갖고자 합니다. 마지막으로 제가 지금 이 자리에 있게 도와주신 모든 분들께 다시한번 감사의 말씀을 전하며 앞으로 보다 큰 목표를 향해 부단한 노력을 다 하겠습니다.