creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000264716

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2015년 2월

석사학위 논문

새로운 가교제의 개발을 통한 Polysiloxane 기반의 Hybrimer 수지들의 제작 및 광학적 특성 연구와 Rugate 다공성 실리콘을 이용한 VOCs 센서의 개발

조선대학교 대학원

화 학 과

정 성 은

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

새로운 가교제의 개발을 통한 Polysiloxane 기반의 Hybrimer 수지들의 제작 및 광학적 특성 연구와 Rugate 다공성 실리콘을 이용한 VOCs 센서의 개발

Fabrication and Optical Characterization of Polysiloxane-Based Hybrimer Resins Based on Newly Developed Crosslinking Agents and Development of VOCs Sensor Based on Rugate PorousSilicon

2015년 2월 25일

조선대학교 대학원

화 학 과

정 성 은

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

새로운 가교제의 개발을 통한 Polysiloxane 기반의 Hybrimer 수지들의 제작 및 광학적 특성 연구와 Rugate 다공성 실리콘을 이용한 VOCs 센서의 개발

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2014년 10월

조선대학교 대학원

화 학 과

정 성 은

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

정성은의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 고 문 주 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

2014년 11월

조 선 대 학 교 대 학 원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

TABLE OF CONTENTS

TABLE OF CONTENTS i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS ii
LIST OF TABLE iii
LIST OF SCHEMES iv
LIST OF FIGURES v
ABSTRACT vii

Chapter One.
Fabrication and Optical Characterization of Polysiloxane-Based Hybrimer Resins Based on Newly Developed Crosslinking Agents

1. Introduction..... 2

2. Experiment..... 5

2.1. Generals..... 5

2.2.1. Preparation of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO)..... 5

2.2.1-1. Synthesis of Dipheynlsilanediol (DPSD)..... 5

2.2.1-2. Synthesis of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO)..... 6

2.2.2. Preparation of Oligohydrosiloxane Crosslinking agents 6

2.2.2-1. Synthesis of Oligohydrosiloxane 1 (po1)..... 6

2.2.2-2. Synthesis of Oligohydrosiloxane 2 (po2)..... 7

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.2.2-3. Synthesis of Oligohydrosiloxane 3 (po3) 7

2.2.3. Preparation of D1 Crosslingking agent 8

2.2.3-1. Synthesis of Diphenylsilane (DPS) 8

2.2.3-2. Synthesis of D1 9

2.2.4. Preparation of Polysiloxane Hybrimer Resins 9

2.2.4-1. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 1 (OPH 1) 9

2.2.4-2. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 2 (OPH 2) 10

2.2.4-3. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 3 10

2.2.4-4. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using D1 (DPH) 11

3. Results and Discussion 12

3.1. Measurements 12

3.2. Preparation and Characterization of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO) 12

3.2.1. Synthesis of Diphenylsilanediol (DPSD) 12

3.2.2. Synthesis and Characterization of Phenyl-vinyl-oligosiloxane (PVO) 13

3.3. Preparation and Characterization of Oligohydrosiloxane Crosslinking agents 14

3.4. Preparation and Characterization of D1 Crosslinking agent 16

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.4.1. Synthesis of Diphenylsilane (DPS)..... 16

3.4.2. Synthesis of D1..... 17

3.5. Preparation and Characterization of Polysiloxane Hybrimer Resins..... 18

3.5.1. Fabrication and Characterization of Polysiloxane Hybrimer Resins Using Oligohydrosiloxanes (OPHs)..... 18

3.5.1-1. Fabrication and Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 1 (OPH 1)..... 21

3.5.1-2. Fabrication and Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 2 (OPH 2)..... 24

3.5.1-3. Fabrication and Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 3 (OPH 3)..... 28

3.5.1-4. Comparative Optical Properties of Polysiloxane HybrimerResins Using Oligohydrosiloxanes (OPHs)..... 32

3.5.2. Fabrication and Characterization of Polysiloxane Hybrimer Resins Using D1 (DPH)..... 34

3.5.3. Fabrication and OPtical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resins Using D1 (DPH)..... 37

3.5.3-1. Transmittance of DPH..... 37

3.5.3-2. Thermal Resistance and Yellow Index of DPH..... 38

3.5.3-3. Reflactive Index of DPH..... 40

3.5.3-4. TGA (thermal gravimetric analysis) of DPH..... 41

4. Conclusion..... 42

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. References..... 45

6. Appendix..... 46

Chapter Two.

Development of VOCs Sensor Based on Rugate PorousSilicon

1. Introduction..... 59

2. Experiment..... 62

2.1. Materials & Instrument..... 62

2.1.1. Materials..... 62

2.1.2. Instrument..... 62

2.2. Synthesis & Preparation..... 63

2.2.1. Preparation of Porous Silicon..... 63

2.2.2. Optical Characterization of Prepared Porous Silicon.... 63

2.2.3. Synthesis of Rugate Porous Silicon..... 64

2.2.4. Prepared for Detection of VOCs by Porous Silicon..... 65

3. Results and Discussion..... 66

3.1. Optical Properties of The Synthesized PSi..... 66

3.2. Detection of VOCs by Porous Silicon..... 68

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion..... 70

5. References..... 71

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

DPSD	diphenylsilanediol
PVO	Phenyl-vinyl-oligosiloxane
BH	barium hydroxide monohydrate
VTMS	vinyltrimethoxysilane
po 1	oligohyrosiloxane 1
po 2	oligohyrosiloxane 2
po 3	oligohyrosiloxane 3
PH	polysiloxane hybrimer resin
DPS	diphenylsilane
D1	2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetra(diphenylsilyl) ethylcyclotetrasiloxane
Pt	Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane
OPH	polysiloxane hybrimer resin using oligohydrosiloxane
OPH 1	polysiloxane hybrimer resin using oligohydrosiloxane1
OPH 2	polysiloxane hybrimer resin using oligohydrosiloxane2
OPH 3	polysiloxane hybrimer resin using oligohydrosiloxane3
DPH	polysiloxane hybrimer resin using D1
PSi	porous silicon
PL	photoluminescence
WL	white light
TGA	thermal gravimetric analyzer
EM	ellipsometry
RI	refractive Index
GPC	gel Permeation Chromatography
NMR	nuclear Magnetic Resonance
LD	laser diode
FWHM	full width at half maximum
a.u.	arbitrary units
VOCs	volatile organic compounds

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF TABLES

Table 1 Characteristics of OPHs

Table 2 Comparative Yellow Index and Transmittance of OPHs

Table 3 Characteristic of DPH

Table 4 Yellow Index and Transmittance of DPH after heat aging (200℃)

Table 5 Compare Characteristic of OPH1, OPH2, OPH3 and DPH

Table 6 Vapor Pressure of VOCs (25℃ ,1 atm)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF SCHEMES

Scheme 1 Synthesis of compound 1

Scheme 2 Synthesis of compound 2

Scheme 3 Synthesis of Compound 3, 4, 5

Scheme 4 Synthesis of Compound 6

Scheme 5 Synthesis of Compound 7

Scheme 6 Synthesis of Compound 8, 9, 10

Scheme 7 Synthesis of Compound 11

Scheme 8. PSi formation mechanism by etching

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

LIST OF FIGURES

Figure 1 Characterization of Oligohydrosiloxane crosslinking agents

Figure 2 Process of PHs

Figure 3 Hardness(Shore D) according to Time of OPHs

Figure 4 FT-IR data of OPH 1 after(blue) and before(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 5 Transmittance of OPH 1

Figure 6 Thermal Rsistance test(200℃, 72hour) of OPH 1

Figure 7 Yellow Index of OPH 1 after heat aging (200℃, 72hour)

Figure 8 Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of OPH 1

Figure 9 FT-IR data of OPH 2 after(blue) and before(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 10 Transmittance of OPH 2

Figure 11 Thermal Rsistance test(200℃, 72hour) of OPH 2

Figure 12 Yellow Index of OPH 2 after heat aging (200℃, 72hour)

Figure 13 Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of OPH 2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 14 FT-IR data of OPH 3 after(blue) and before(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 15 Transmittance of OPH 3

Figure 16 Thermal Rsistance test(200℃, 72hour) of OPH 3

Figure 17 Yellow Index of OPH 3 after heat aging (200℃, 72hour)

Figure 18 Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of OPH 3

Figure 19 Compare the EM data(Refractive index according to a wavelength) of OPHs

Figure 20 Compare the Transmittance of OPHs

Figure 21 Compare the Yellow Index curve of OPHs
(a) OPH 1, (b) OPH 2, (c) OPH 3

Figure 22 Hardness(Shore D) according to Time of DPH

Figure 23 FT-IR data of DPH after(blue) and before(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 24 Transmittance of DPH

Figure 25 Thermal Rsistance test(200℃) of DPH

Figure 26 Yellow Index curve of DPH after heat aging (200℃)

Figure 27 EM data(Refractive index according to a wavelength) of DPH

Figure 28 Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of DPH

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 29 ^{1}H-NMR spectra of Compound 1

Figure 30 ^{13}C-NMR spectra of Compound 1

Figure 31 ^{1}H-NMR spectra of Compound 2

Figure 32 ^{13}C-NMR spectra of Compound 2

Figure 33 ^{1}H-NMR spectra of Compound 3

Figure 34 ^{1}H-NMR spectra of Compound 4

Figure 35 ^{1}H-NMR spectra of Compound 5

Figure 36 ^{1}H-NMR spectra of Compound 6

Figure 37 ^{13}C-NMR spectra of Compound 6

Figure 38 ^{1}H-NMR spectra of Compound 7

Figure 39 ^{13}C-NMR spectra of Compound 7

Figure 40 Sequence of etching process

Figure 41 sepup of optical bench for the detection

Figure 42 Reflectivity spectrum of PSi

Figure 43 SEM - Imeage of PSi

Figure 44 Shift of Optical reflectivity spectrum under the VOCs vapors

Figure 45 Realation of wavelength shift and vapor pressure

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

ABSTRACT

Fabrication and Optical Characterization of Polysiloxane-Based Hybrimer Resins Based on Newly Developed Crosslinking Agents and Development of VOCs Sensor Based on Rugate PorousSilicon

Jeong Seong Eun
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Chapter 1. New cross-linking agents containing silicon-hydride such as linear hydrosiloxane oligomers were used for the synthesis of phenyl-vinyl-based polysiloxane resins via hydrosilylation reaction. Here, we discovered linear hydrosiloxane oligomers as a new cross-linking agent. Phenyl-vinyl-based oligosiloxanes were synthesized from the reaction of diphenylsilanediol and vinyltrimethoxysilane through a nonhydrolytic sol-gel condensation. Linear hydrosiloxane oligomers were obtained from the reaction of dichlorodimethylsilane and dichlorophenylsilane. Dimethylchlorosilane was used as a terminating group of linear hydrosiloxane oligomers. Structural analysis of phenyl-vinyl-based oligosiloxanes and linear hydrosiloxane oligomers were determined by using ^{1}H-NMR. For the synthesis of polysiloxane resins, the reaction of phenyl-vinyl-based oligosiloxanesane linear hydrosiloxane oligomers in the present of Pt catalyst was carried out. Linear hydrosiloxane oligomers as a new curing agent provided the

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

phenyl-vinyl-based polysiloxane resins showing a good refractive index, high hardness, and great transmittance. Based on this, we developed an optimal cross-linking agent.

Chapter 2. Novel photoluminescent distributed Bragg reflector porous silicon exhibiting reflection optical properties were developed and used as chemical sensors. Adsorption and desorption characteristics of gradient Rugate-structured porous silicon (PSi) were investigated under the exposure of organic vapors. Rugate PSi samples were prepared by an electrochemical etch of p^{++}-type silicon under the illumination with a 300 W tungsten filament bulb for the duration of etch. The etching solution consisted of a 3:1 volume mixture of aqueous 48% hydrofluoric acid and absolute ethanol. reflectivity were measured under the exposure of organic vapors. The shift of reflection band to the longer wavelength under the exposure of vatious organic vapors was obtained. The detection of volatile organic compounds (VOCs) using the gradient Rugate PSi had been acheved.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter One.

Fabrication and Optical Characterization of Polysiloxane-Based Hybrimer Resins Based on Newly Developed Crosslinking Agents

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

발광 다이오드(Light Emitting Diode, LED)는 에너지 효율성과 내구성 때문에 빛 산업과 연구에 대해서 많은 관심을 받고있고, 가까운 미래에서 빛 소스에 대한 가장 강력한 후보가 될 것이라 예상된다. LED의 빛 효율 향상에 대한 연구는 LED 빛에 대한 개발에서 가장 중요한 부분 중 하나이다.[1-4]LED의 빛 효율 향상에 있어서 봉지재는 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 기본적으로 LED는 공기 중에 빛을 내는 도중에 반사 손실, 형광체 손실, 칩내 손실, 전기 저항등의 이유로 빛의 손실을 수반한다. 봉지재는 열, 수분, 용매, 화학적 저항 그리고 가시 영역에서 우수한 투명도를 가져야 한다. 특히 LED 칩으로부터 열복사가 LED 패키징의 온도를 증가시키기 때문에 봉지재는 높은 온도에 저항해야한다. 작동중인 LED에서 발생하는 열은 빛 효율을 감소하고 봉지재의 변색을 초래한다. 따라서 필수적인 특성은 LED 빛의 초기 높은 휘도를 유지하기위해 높은 온도를 대비한 우수한 열 안정성을 가져야 한다.[5]또한 LED 칩의 굴절률이 일반적으로 2.0 이상(최근 개발된 경우 2.5)이기 때문에 효율적인 빛 추출을 위해서는 높은 굴절률을 필요로 한다.[6,7] 빛은 굴절률이 큰 매질에서 굴절률이 작은 매질로 진행할 때 굴절이 발생하는데 입사각이 커지면 굴절각도 커지게 된다. 입사각이 점점 커져 굴절각이 90° 될 때의 입사각을 임계각이라고 하는데 이 임계각에 도달했을 때 전반사가 일어나고 빛은 매질을 통과하지 못하고 손실된다. 이에 전반사를 감소시키기 위해서 봉지재의 굴절률을 증가시킴으로써 임계각을 높여 전반사를 줄여서 광추출효율을 증가시켜야 한다. 현재 개발된 봉지재의 경우 굴절률은 1.5이다.[8]

최근까지 epoxy 수지를 이용한 봉지재가 많이 사용되고 여전히 연구 개발되고 있다.[9,10] Epoxy 수지를 이용한 봉지재 같은 경우 우수한 성능과 경제성있는 가격으로써 봉지재 전구체로써 우수한 재료로 손꼽힌다. 그러나 열에 의해 쉽게 황변 현상이 일어나는 것이 단점으로 꼽힌다. 최근 고휘도 고출력화 추세의 LED는 고온 작동으로 encapsulant의 내열성을 중요시하게 요구하고 이에 epoxy수지를 대체할 만한 수지의 개발이 필요하다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

이에 우리는 epoxy수지를 대신할 물질로 Si을 이용하여 봉지재 hybrimer를 제조하였다. Si수지를 이용한 봉지재는 우수한 내열성뿐 아니라 높은 굴절률을 보여준다. Si의 자체 굴절률이 3.5, 실록산(Si-O)은 2.5로써 굉장히 높은 수치를 보이는 것을 알 수 있다. (공기의 굴절률은 1이다.) 실리콘 소재의 수지는 특히 micro-optical devices[11,12],유기 발광 다이오드의 봉지재[8,13], dyesensitized 태양 전지를 위한 전해액[14], 그리고 휘어지는 전자 제품[15]과같이많은실용적활용에 관련하여현재활발히연구한다. hybrimers는 유-무기-oligosiloxane 수지의 광 또는 열 중합에의해 제조할 수 있다. 굴절률은 유-무기의 두 구성요소를 맞춤으로 쉽게 증가될 수 있다. 또한 분자내의 작용기들을 조절해서 증가 될 수있다. 예를 들면 분자내의 작용기중 일반적으로 굴절률이 methyl보다는 높은 phenyl기를 포함하는 분자들로 만들어진 hybrimer의 굴절률이 높은 것을 이번의 연구에서 볼 수 있다. 최근에 비 가수분해 졸-겔 중합으로 만들어진 oligosiloxane 기반의 hybrid 물질들은 높은 투명도와 전형적인 고분자에 비해 비교적 높은 열 안정성을 보여주어서 광학적 응용을 위해 계발되었다.[16,17]여기서 비 가수분해 졸-겔 반응은 물이 축합 이전에 가수분해를 위해 반드시 첨가되는 기존의 가수분해 졸-겔 공정과 달리 비 가수분해 졸-겔 공정은 물의 첨가가 필요없다. 물이 없어도 oligosiloxane 축합은 diphenylsilanediol(DPSD)의 silanols때문에 완료된다. .

이에 본 연구에서는 phenyl-vinyl-oligosiloxane(PVO)를 기반[8]으로 다양한 가교제를 도입하여 Pt촉매(Platinum(0)-1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane) 하에 수소규소화 반응(hydrosilylation)을 이용하여 LED Packaging 봉지재를 위한 hybrimer 수지를 제조하여 가교제 내의 작용기에 대해 굴절률, 경도, 투과율 등이 어떠한 변화를 보이는지에 중점을 두고 연구하였다. 작용기의 비율에 대한 hybrimer의 특성을 뚜렷하게 판단하기 위해 선형의 긴 siloxane (Si-O)사슬모양의 분자내에 methyl기와 phenyl기의 비율을 달리한 가교제들을 합성하였고, 이를 PVO와 수소규소화 반응하여 최종 hybrimer 수지를 제조

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하였으며, 그 광학적 특성을 관찰하였다. 이를 바탕으로 높은 굴절률과 투과율, 경도를 갖기 위한 최적의 가교제를 개발하였고, 이를 이용한 LED Packaging 봉지재를 위한 hybrimer 수지를 제작하여 그 광학적 특성과 물리적 특성을 관찰하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experiment

2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들인 Barium hydroxide monohydrate,Dichlorodiphenylsilane, Dichlorophenylsilane, Dichlorodimethylsilane, Chlorodimethylsilane, Lithium aluminum hydride (2M in 2THF), 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane 등은 Aldrich 와 Alfa Aesar 에서 구입하여 사용하였고, Platinum(0)-1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane(Pt)과 vinyltrimethoxysilane(VTMS)는 ㈜다미폴리켐에서 구입하여사용하였다.Magnesiumsulfateanhydride($MgSO_4$,99%), Sodiumbicarbonate($NaHCO_3$,99.5%), Tetrahydrofuran(THF), Toluene, DiethylEther, Chloroform, Acetone은 OCI에서구입하여사용하였다. 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium / benzophenone 와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 사용하였다.

2.2. Synthesis

2.2.1. Preparation of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO)

2.2.1-1. Synthesis of Dipheynlsilanediol (DPSD)

이 실험은 상온에서 실시한다. 1 L 둥근 플라스크에 증류수를 500 mL투여하고 sodium bicarbonate($NaHCO_3$)를 19 g(0.226 mol)투여한 후 교반하여 증류수에 완전히 녹인다. 완전히 용해되면 dichlorodiphenylsialne(Alfa) 30 g (0.118 mol)을 dropping funnel를 이용하여 투하한다. 투하를 실시하는 순간부터 백색 분말이 석출된다. 투하 완료 후 충분히 분말가루가 석출되도록 2 시간 교반을 실시한 후, diethylether를 500 mL 투여해준다. 2 시간 교반을 실시한 후 분별깔대기를 이요해 물층을 제거하고 유기층만 따로 분류하여준다. 유기층에 남아있는 여분의 불순물들을 제거하기 위해 H_2O를 이용하여 정제를 시켜 준 후에 무수 magnesium sulfate 를 이용하여 수분을 완전히 제거해준 후 감압여과하여 용액층만 확실히

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

분류한다. 감압증발하여 용매를 완전히 제거하고 백색 분말을 얻은 후에 여분의 불순물을 제거하기 위해서 toluene 800 mL 에 녹여 재결정 한 후 감압여과하여 백색의 결정을 얻는다. Diphenylsilanediol의 NMR data는 다음과 같다. ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCL_3$) δ 7.77 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.56 - 7.40 (m, 2H), 2.86 (s, 1H). ^{13}C-NMR(75MHz,$CDCl_3$) δ 134.5,130.8,128.2.

2.2.1-2. Synthesis of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO)

250 mL 플라스크에 VTMS 10.3 g(69.4 mmol) 과 DPSD 15 g (69.4 mmol)을 첨가하고, 촉매로써 $BH(Ba(OH)_2 \cdot H_2O)$를 26 mg (0.1 mol %) 첨가 한 후 환류냉각기를 설치한다. oil bath를 이용하여 온도를 80℃ 로 고정시킨 후 교반하면서 reflux를 실시한다. 반응의 부산물로 생성되는 methanol을 환류시키면서 24시간 교반을 실시한다. 교반이 완료되면 생성된 methanol을 감압증발하여 제거해주고 생성물을 acetone에 녹여 고정상을 silica gel로 하여 column chromatography를 수행 한 후 감압증발하여 acetone을 제거하여 준 후 G4 filter (30 μm)를 이용하여 감압여과하여 무색의 투명하고 점성이 있는 PVO를 획득하였다. 획득한 PVO 의 NMR data 는 다음과 같다. ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$) δ=7.87 - 6.82 (m, 4H), 6.31 - 5.39 (m, 1H), 3.70 - 2.91 (m, 1H). ^{13}C-NMR(75 MHz, CDCL3) δ 136.84 (dd, J = 74.9, 27.3 Hz), 135.93 - 135.40 (m), 135.17 - 133.70 (m), 133.54 (dd, J = 5.6, 3.2 Hz), 130.64 - 129.63 (m), 129.63 - 127.55 (m), 127.79 (d, J = 2.6 Hz), 127.79 (d, J = 2.6 Hz), 77.57 (s), 77.15 (s), 76.72 (s), 51.25 - 50.69 (m), 50.31 (d, J = 12.6 Hz).

2.2.2. Preparation of Oligohydrosiloxane Crosslinking agents

2.2.2-1. Synthesis of Oligohydrosiloxane 1 (po1)

250 mL 가지달린 둥근 플라스크에 H_2O 100mL와 diethylether 100 mL 를 첨가하고 플라스크 내부를 Ar 분위기로 치환하고 교반을 실시한다. 얼음물 bath를 이용하여 플라스크의 온도를 0℃로 고정시킨후 실린지를 이용하여 dichlorophenylsilane

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

6.85 g (0.039 mol), dichlorodimethylsilane 5 g (0.039 mol)를 동시에 빠르게 투여한다. 10분 동안 교반을 실시한후 chlorodimethylsilane 7.32 g (0.077 mol)을 천천히 투여시킨다. 투여가 완료된 후 0℃에서 30분을 교반시켜주고, 얼음물 bath를 제거하여 온도를 상온으로 올려주면서 2시간동안 교반을 실시한다. 교반이 완료된 후에 분별깔때기를 이용하여 강한산성을 띄는 물층을 제거하여 주고, 여분의 산을 제거하기 위해 H_2O를 이용하여 정제를 실시한다. 무수 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 완전히 제거해준 후 뷰흐너 깔때기를 이용하여 감압여과하여 용액을 얻은 후 vacuum line을 이용하여 용매를 제거한 후 G4 filter (30 μm)를 이용하여 감압여과하여 투명한 액체상태의 po1을 얻는다. 합성된 po1의 NMR data는 다음과 같다. ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$) δ=7.85 – 7.18 (m, 7H), 5.43 – 4.57 (m, 2H), 0.38 – 0.01 (m, 12H)

2.2.2-2. Synthesis of Oligohydrosiloxane 2 (po2)

250 mL 가지달린 둥근 플라스크에 H_2O 150mL와 diethylether 150 mL 를 첨가하고 플라스크 내부를 Ar 분위기로 치환하고 교반을 실시한다. 얼음물 bath를 이용하여 플라스크의 온도를 0℃로 고정시킨후 실린지를 이용하여 dichlorophenylsilane 6.85 g (0.039 mol), dichlorodimethylsilane 10 g (0.077 mol)를 동시에 빠르게 투여한다. 10분 동안 교반을 실시한후 chlorodimethylsilane 7.32 g (0.077 mol)을 천천히 투여시킨다. 투여가 완료된 후 0℃에서 30분을 교반시켜주고, 얼음물 bath를 제거하여 온도를 상온으로 올려주면서 2시간동안 교반을 실시한다. 교반이 완료된 후에 분별깔때기를 이용하여 강한산성을 띄는 물층을 제거하여 주고, 여분의 산을 제거하기 위해 H_2O를 이용하여 정제를 실시한다. 무수 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 완전히 제거해준 후 뷰흐너 깔때기를 이용하여 감압여과하여 용액을 얻은 후 vacuum line을 이용하여 용매를 제거한 후 G4 filter (30 μm)를 이용하여 감압여과하여 투명한 액체상태의 po2을 얻는다. 합성된 po2의 NMR data는 다음과 같다. ^{1}H-NMR(300MHz,$CDCl_3$) δ=7.81 – 7.19 (m, 3H), 5.40 – 4.61 (m, 1H), 0.50 – 0.01 (m, 10H)

2.2.2-3. Synthesis of Oligohydrosiloxane 3 (po3)

250 mL 가지달린 둥근 플라스크에 H_2O 150mL와 diethylether 150 mL 를 첨가하고

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

플라스크 내부를 Ar 분위기로 치환하고 교반을 실시한다. 얼음물 bath를 이용하여 플라스크의 온도를 0℃로 고정시킨후 실린지를 이용하여 dichlorophenylsilane 13.5 g (0.077 mol), dichlorodimethylsilane 5 g(0.039 mol)를 동시에 빠르게 투여한다. 10분 동안 교반을 실시한후 chlorodimethylsilane 7.32 g (0.077 mol)을 천천히 투여시킨다. 투여가 완료된 후 0℃에서 30분을 교반시켜주고, 얼음물 bath를 제거하여 온도를 상온으로 올려주면서 2시간동안 교반을 실시한다. 교반이 완료된 후에 분별깔때기를 이용하여 강한산성을 띄는 물층을 제거하여 주고, 여분의 산을 제거하기 위해 H_2O를 이용하여 정제를 실시한다. 무수 magnesium sulfate 를 이용하여 수분을 완전히 제거해준 후 뷰흐너 깔때기를 이용하여 감압여과하여 용액을 얻은 후 vacuum line을 이용하여 용매를 제거한 후 G4 filter (30 μm)를 이용하여 감압여과하여 투명한 액체상태의 po3을 얻는다. 합성된 po3의 NMR data는 다음과 같다. ^{1}H-NMR(300MHz,CDCl3) δ=7.88 - 7.05 (m, 4H), 5.42 - 4.60 (m, 1H), 0.39 - -0.11 (m, 3H)

2.2.3. Preparation of D1 Crosslingking agent

2.2.3-1. Synthesis of Diphenylsilane (DPS)

D1을 합성하기 전에 시작물질인 diphenylsilane (DPS)를 합성하였다. 250 mL 가지달린 둥근 플라스크에 dried-THF 50 mL를 투여하고 플라스크 내부를 Ar 분위기로 치환하고 교반을 실시한다. 얼음물 bath를 이용하여 플라스크의 온도를 0℃로 고정시킨후 dichlrodiphenylsilane 10 g (0.0395 mol)을 실린지를 이용하여 투여하고 계속 교반시킨다. drop funnel을 이용하여 lithium aluminum hydride solution (2M in THF) 12 mL (0.0197 mol)를 천천히 첨가하여 준다. 첨가가 완료되면 0℃에서 1시간동안 교반시킨 후, 얼음물 bath를 제거하여 온도를 상온으로 올려주면서 추가적으로 3시간동안 교반을 실시한다. 교반이 완료되면 용액을 감압여과를 해주어 용매를 제거한 하여주면 염을 포함한 액체상태의 용액을 획득하는데 toluene을 100 mL를 첨가하여 준 후 뷰흐너 깔때기를 이용하여 감압여과하여 염을 제거한 용액만 취한다. 취한 용액을 전개용매로 toluene을 사용하고 고정상을 silica gel로 하여 column chromatography를 두 번 수행한다. 획득한 용액을

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

감압여과하여 용매를 제거하면 액체상태의 생성물을 볼 수 있는데 chloroform에 녹인 후에 H_2O를 이용하여 정제를 실시 한 후 유기층만 분류하여 무수 magnesium sulfate 를 이용하여 수분을 완전히 제거해준 후 뷰흐너 깔때기를 이용하여 감압여과하여 용액을 얻은 후 감압증발하여 맑고 투명한 액체상태의 DPS를 획득한다. 획득한 DPS의 NMR data는 다음과 같다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 7.70-7.53(m, 97H) 7.46 - 7.27 (m, 145H), 5.27 (d, J=3.4Hz,1H),4.93(t,J=3.1Hz,44H),4.60(d,J=3.4Hz,1H). ^{13}C-NMR (75 MHz, CDCL3) δ 136.65 - 135.24 (m), 131.89 - 131.52 (m), 130.66 - 129.66 (m), 128.91 - 127.44 (m), 125.53 (s), 77.74 - 77.03 (m), 76.74 (s).

2.2.3-2. Synthesis of D1

환류냉각기를 설치한 100 mL 가지달린 둥근 플라스크에 Dried-toluene 30 mL를 첨가한 후 플라스크 내부를 Ar 분위기로 치환하고 교반을 실시한다. 실린지를 이용하여 diphenylsilane 4.5 g (0.0244 mol), 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane 2.1 g (6.09 mmol), 과 Platinum(0)-1, 3-divinyl-1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane(Pt) 1 mL를 투여한 후 oiol bath를 이용하여 온도를 천천히 올려주어 환류가 시작되면 24시간 교반을 실시한다. 24시간 후 교반이 완료된 갈색의 용액을 감압증발하여 용매를 제거한 후 G4 filter (30 μm)를 이용하여 갈색의 투명하고 끈적한 액체상태의 D1을 획득한다. 획득한 D1의 NMR data는 다음과 같다. ^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCL_3$) δ 2.95 - 1.82 (m, 32H), -0.02 - -0.29 (m, 1H), -3.63 - -4.18 (m, 6H), -4.24 - -4.56 (m, 5H), -4.73 - -5.18 (m, 12H). ^{13}C-NMR (75 MHz, CDCL3) δ 135.94 (s), 135.49 - 134.24 (m), 134.24 - 133.74 (m), 129.61 (s), 129.15 (s), 128.58 - 127.33 (m), 125.41 (s), 77.47 (s), 77.04 (s), 76.62 (s), 21.41 (s), 9.95 (s), 3.48 (s), 0.95 (s), -0.08 (s), -1.44 (s).

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2.2.4. Preparation of Polysiloxane Hybrimer Resins

2.2.4-1. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 1 (OPH 1)

합성한 PVO 5 g (16.5 mmol) 과 po1 2.5 g (2.5 mmol)를 유리 비이커에 투여하여 교반하여 잘 혼합하여 준 후 Pt 촉매를 0.075 g (wt 1 %) 첨가하여 완전히 혼합교반 시켜준다. 교반하며 발생한 기포를 감압하여 제거하여 준 후 각각의 특성을 측정하기 위해 미리 제작한 틀에 부어 180℃ oven을 이용하여 열경화를 시켜주었다. 10 x 10 x 4 mm 의 크기로 샘플을 10개 제작하여 시간마다 경도를 측정하여 7시간만에 경화가 완료된 것을 파악한 후 투과율은 10 x 40 x 1mm 의 크기로, 굴절률은 10 x 10 x 4 mm의 크기로 샘플을 제작하여 180℃ 로 7시간 경화시킨 후 각각의 광학적 특성을 관찰하였다.

2.2.4-2. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 2 (OPH 2)

합성한 PVO 5 g (16.5 mmol) 과 po2 2.85 g (3.3 mmol)를 유리 비이커에 투여하여 교반하여 잘 혼합하여 준 후 Pt 촉매를 0.078 g (wt 1 %) 첨가하여 완전히 혼합교반 시켜준다. 교반하며 발생한 기포를 감압하여 제거하여 준 후 각각의 특성을 측정하기 위해 미리 제작한 틀에 부어 180℃ oven을 이용하여 열경화를 시켜주었다. 10 x 10 x 4 mm 의 크기로 샘플을 10개 제작하여 시간마다 경도를 측정하여 10시간만에 경화가 완료된 것을 파악한 후 투과율은 10 x 40 x 1mm 의 크기로, 굴절률은 10 x 10 x 4 mm의 크기로 샘플을 제작하여 180℃ 로 10시간 경화시킨 후 각각의 광학적 특성을 관찰하였다.

2.2.4-3. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 3 (OPH 3)

합성한 PVO 5 g (16.5 mmol) 과 po3 2.25 g (1.5 mmol)를 유리 비이커에 투여하

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

여 교반하여 잘 혼합하여 준 후 Pt 촉매를 0.072 g (wt 1 %) 첨가하여 완전히 혼합교반 시켜준다. 교반하며 발생한 기포를 감압하여 제거하여 준 후 각각의 특성을 측정하기 위해 미리 제작한 틀에 부어 180℃ oven을 이용하여 열경화를 시켜주었다. 10 x 10 x 4 mm 의 크기로 샘플을 10개 제작하여 시간마다 경도를 측정하여 7시간만에 경화가 완료된 것을 파악한 후 투과율은 10 x 40 x 1mm 의 크기로, 굴절률은 10 x 10 x 4 mm의 크기로 샘플을 제작하여 180℃ 로 7시간 경화시킨 후 각각의 광학적 특성을 관찰하였다.

2.2.4-4. Fabrication of Polysiloxane Hybrimer Resin Using D1 (DPH)

합성한 PVO 3.5 g (11.90 mmol) 과 D1 3.22 g (2.976 mmol)를 유리 비이커에 투여하여 교반하여 잘 혼합하여 준 후 Pt 촉매를 67.2 mg (wt 1 %) 첨가하여 완전히 혼합교반 시켜준다. 교반하며 발생한 기포를 감압하여 제거하여 준 후 각각의 특성을 측정하기 위해 미리 제작한 틀에 부어 180℃ oven을 이용하여 열경화를 시켜주었다. 10 x 10 x 4 mm 의 크기로 샘플을 10개 제작하여 시간마다 경도를 측정하여 3시간만에 경화가 완료된 것을 파악한 후 투과율은 10 x 40 x 1mm 의 크기로, 굴절률은 10 x 10 x 4 mm의 크기로 샘플을 제작하여 180℃ 로 3시간 경화시킨 후 각각의 광학적 특성을 관찰하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Measurements

투과율은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu) 를 이용하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(^{1}HNMR,300.1MHz과 ^{13}C NMR의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d 는 하루 동안 CaH_2로 교반시켜 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm) 으로 얻어지게 된다. Drying oven을 이용하여 180 °C에서 경화를 시켰고, 200 °C에서 내열성 테스트를 하였다. 경도 측정은 스프링식 경도 시험기의 일종인 Durometer (GS-702N)을 사용하여 측정했고 굴절률은 Refractrometer(NAR-1T SOLID, 586 nm)을 사용하였고 기판에 Monobromonaphthalene 약 1 cc 코팅 후 대략 측정하였고, Spectroscopic Ellipsometer(M2000D, Woollam)를 사용하여 파장에 따른 굴절률을 측정하였다. FT-IR 스펙트럼은 diffuse reflectance(Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용한 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다. 열 무게 분석(TGA, thermal gravimetric analysis)은 hybrimer의 내열성을 측정하기위해 사용되었다.

3.2. Preparation and Characterization of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO)

3.2.1. Synthesis of Diphenylsilanediol (DPSD)

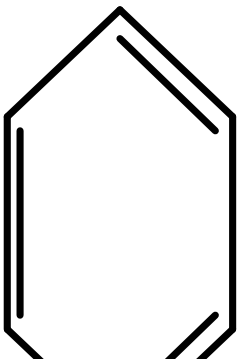
PVO를 합성하기 위한 시작물질인 diphenylsilaneol(DPSD)을 합성하였다. 화학반응식은 scheme 1 에 나타내었다. 수득률은 70~80 % 로 나타났으며 melting point 측정결과 144℃로 측정되었다. 용매로는 물과 diethyl ether를 사용하였으며, dichlorophenylsilane 1 당량 당 sodium bicarbonate 2당량을 사용하여 silane의 chloride가 물과 반응하여 hydroxylation이 일어면서 hydroxy기로 치환되면서 생성되는 HCl 을 완전히 제거하여 고분자가 생성되는걸 방지하는게 DPSD합성의 쟁점

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

이다. 부산물로 생성되는 NaCl은 물을 이용하여 정제작업을 실시하였고, toluene으로 재결정하여 더욱 순수한 결정의 DPSD를 획득하였으며 NMR을 이용하여 합성여부를 확인하였다.

<Compound 1>



Scheme 1. Synthesis of Compound 1

3.2.2. Synthesis and Characterization of Phenyl-Vinyl-Oligosiloxane (PVO)

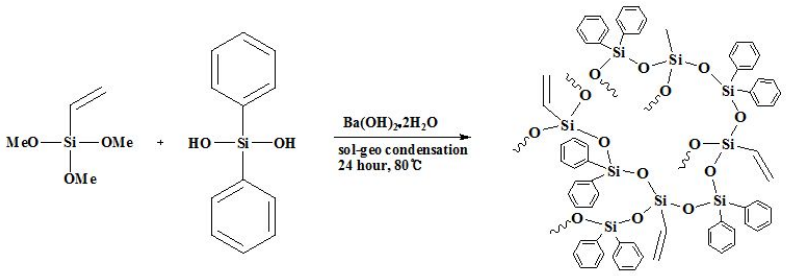
앞에서 합성한 DPSD와 VTMS를 각각 1당량씩 반응하였고 BH 촉매를 (Barium hydroxide monohydrate)를 사용한 시약의 0.1 % mol 를 사용하여 80 ℃에서 비 가수분해 졸-겔 반응을 이용하여 합성하였다. 수득률은 70~80 % 였으며, 반응식은 scheme 2 에 나타내었다. 반응 중에 DPSD의 하이드록시기(-OH)와 VTMS의 메톡시기(-OMe) 사이의 축합 반응으로써 methanol이 부산물로 발생하면서 siloxane 결합이 이루어 진다. silanol의 산소 원자에 있는 partial negative charge가 VTMS의 Si를 친핵성 공격을 하고 H 원자가 이동하면서 부산물인 methaol이 생성된다. 생성된 methanol은 반응이 완료된 후 감압증류하여 제거해 주었다. BH 촉매는 silanol의 친핵성 공격을 활성화하기 위한 촉매로 사용되었고 축합 과정 중 축합 속도를 촉진시키고 그 결과 가지구조를 가지는 분자구조를 형성한다.[18,19] BH촉매는 반응

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

이 완료 한 후 G4 teflon filter (30 μm) 를 이용하여 제거해 주었다. 이렇게 얻어진 PVO는 점성이 높고 투명하고 끈적한 oil의 형태로 얻어졌으며, PVO의 굴절률은 586 nm에서 1.559로 측정되었고, NMR을 이용하여 합성여부를 확인하였다.

<Compound 2>



Scheme 2. Synthesis of Compound 2

3.3. Preparation and Characterization of Oligohydrosiloxane Crosslinking agents

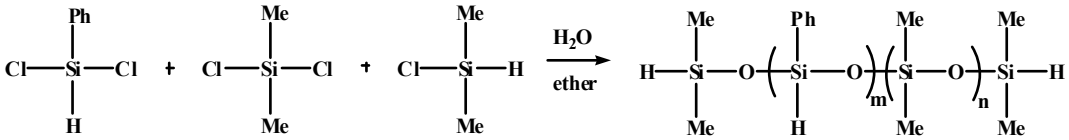
Polysiloxane hybrimer resin에 사용되는 가교제인 po1,2,3 들을 합성하였으며 수득률은 po 1,2,3 모두 75~80 %였으며, 이 반응식은 scheme 3에 나타내었다. chloro silane들과 H_2O의 반응을 통해 siloxane 결합들이 형성되었고 반응 중에 부산물로 생성되는 HCl은 제거하지 않고 그대로 반응에 참여하게 하여 연쇄 반응을 일으키게 하여 긴 사슬 구조를 갖게끔 하였다. 상온에서 반응을 진행하면 반응이 제어하기 힘든 수준이어서 얼음물을 이용하여 온도를 0℃로 고정한 후 반응을 진행하였다. 각각의 oligohydrosiloxane들의 사슬 구조안에서의 methyl과 phenyl의 작용기의 비율을 조절하기 위해서 반응 온도와 시간은 고정한 채 dichlorodimethylsilane과 dichlorophenylsilane을 작용기의 비율에 맞추어 po 1,2,3 모두 다르게 첨가하였고, 사슬구조의 말단에는 dimethylchlorosilane을 사용하여 반응을 종결시켜주었다. 반응이 완결 된 후 플라스크 내부는 강한 산성이

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

기 때문에 주의하여야 하며, 물을 이용한 반응이기 때문에 수분을 완벽하게 제거하여 주었고, G4 teflon filter (30 μm)를 이용하여 투명한 액체 상태의 po1,2,3들을 획득하였고, 586 nm에서의 po1 굴절률은 1.480, po2는 1.454, po3은 1.515로 측정되었으며,이는 phenyl기가 많은 oligohydrosiloxane이 높은 굴절률을 갖는 것을 볼 수 있었으며 합성한 3가지 oligohydrosiloxane들의 전반적인 특성을 figure 1에 나타내었다. 합성을 완료한 후 NMR 을 통해 합성여부와 작용기의 비율을 확인하였고, GPC를 통해 분자량을 측정하여 siloxane lnegth를 확인할 수 있었다.

<Compound 3,4,5>



(A) (B) (C)

(A) : dichloro phenyhl silane

(B) : dichloro dimethl silane

(C) : chloro dimehtyl silane

compound 3 : m=4, n=4

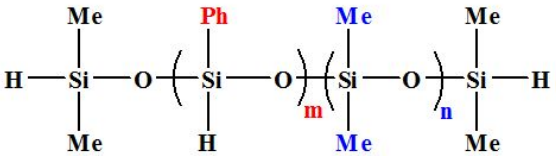
compound 4 : m=3, n=6

compound 5 : m=9, n=4

Scheme 3. Synthesis of Compound 3, 4, 5

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY



Crosslinking Agents	m (Phenyl)	n (Methyl)	Refractive Index	H (functional group)	Si (Chain length)
Po 1	4	4	1.480	6	10
Po 2	3	6	1.454	5	11
Po 3	9	4	1.515	11	15

Figure 1. Characterization of Oligohydrosiloxane crosslinking agents

3.4. Preparation and Characterization of D1 Crosslinking agent

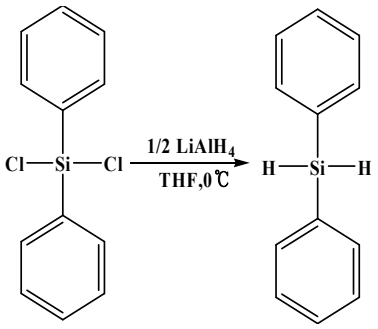
3.4.1. Synthesis of Diphenylsilane (DPS)

D1을 합성하기 위한 시작 물질인 diphenylsilane (DPS)을 합성하였고 이 반응식을 scheme 4 에 나타내었다. 수득률은 90%이상이였으며, 반응에 사용된 Lithium aluminum hydride는 쉽게 공기 중의 수분을 흡수함으로 플라스크 내부를 완벽하게 Ar 기체 분위기로 치환시켜 주는게 중요하였으며, H anion을 내놓는 매우 강력한 환원제임으로 반응의 원할함을 위해 얼음물을 이용하여 0℃에서 반응을 진행하였다. 반응이 끝난후 THF를 제거하여 주면 투명한 액체와 반응의 부산물로 생성된 염들이 섞여 있는걸 볼수있는데 염이 녹지않는 toluene을 첨가하여 감압여과하여서 염을 제거해주었다. 그래도 남아있는 염과 과량으로 첨가한 lithium aluminum hydride를 완전하게 제거하기위해 silica gel을 이용하여 column chromatography 수행하였으며, 물을 이용한 정제과정까지 마치면 순도높은 깨끗하고 투명한 액체 상태의 DPS를 획득할 수 있었으며 획득한 DPS는 NMR을 이용하여 합성여부를 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<compound 6>



Scheme 4. Synthesis of Compound 6

3.4.2. Synthesis of D1

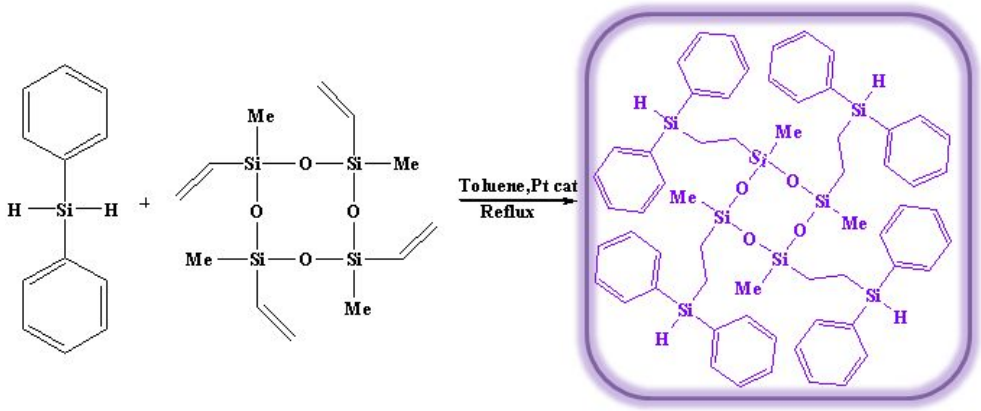
D1 crosslinking agent 합성하였다. 수득률은 80 % 이상이었으며, 반응식을 Scheme 5 에 나타내었다. 용매는 높은 온도에서의 환류를 위해서 boiling point가 높은 toluene을 사용하였으며, 완벽한 반응의 완료를 위해서 24 시간 환류반응을 실행하였다.

DPS의 Si-H 기와 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane의 vinyl기는 111℃ 의 높은 온도에서 Pt 촉매 하에서 Hydrosilylation 을 통해 결합이 시작되며, 각각 4당량과 1당량을 반응에 참여시켰다. 반응을 완료하면 뿌연 상태의 갈색 액체상태인데 이는 후에 PH의 투명성을 위해 G4 teflon filter(30 ㎛)를 이용하여 감압여과를 실시하였다. 획득한 D1은 갈색의 투명한 액체 상태였으며, NMR을 통하여 합성여부를 확인하였으며, PVO와의 경화가 완료되면 갈색의 색이 빠지고 투명한 색을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<compound 7>



Scheme 5. Synthesis of Compound 7

3.5. Preparation and Characterization of Polysiloxane Hybrimer Resins

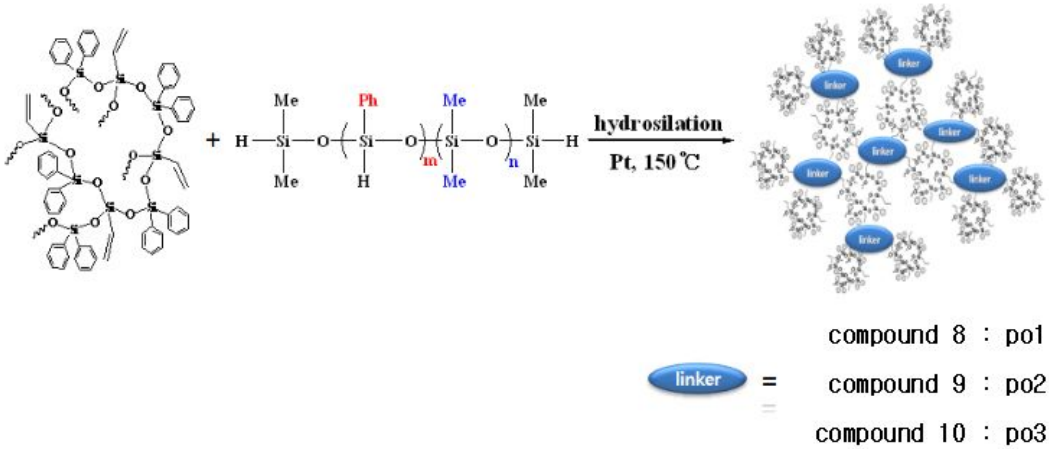
3.5.1. Fabrication and Characterization of Polysiloxane Hybrimer Resins Using Oligohydrosiloxanes (OPHs)

OPH들을 합성하기 위해 앞에서 합성한 PVO의 vinyl기와 oligohydrosiloxane들의 Si-H 기를 Pt 촉매하에서 수소규소화 반응 (hydrosilylation reaction)을 이용하여 OPH들을 제작하였다. 반응식은 scheme 6 에 나타내었다. Pt 촉매는 전체질량의 1 %를 사용하였으며, 많이 첨가할 수록 경화시간의 단축을 기대할 수 있지만, 촉매자체의 고온에서 황변현상으로 인하여 1 %만을 사용하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<compound 8, 9, 10>



Scheme 6. Synthesis of Compound 8, 9, 10

전체적인 제작과정을 Figure 2 에 나타내었고, 먼저 여러 개의 10 x 10 x 4 mm 크기의 틀에 샘플을 담아 150 ℃와 180 ℃에서 열경화를 시작하였으며 시간에 따른 경도를 스프링식 경도계인 Durometer (GS-702N)를 이용하여 측정하였다. 경도(Shore D)를 측정하여 경도가 더 이상 증가하지 않는 시간을 경화완료 시간으로 잡고, 후에 FT-IR을 이용하여 경화(반응)가 완료됨을 확인하였다. 150 ℃와 180 ℃에서 경화를 실시한 결과 180 ℃에서의 경화가 경화시간도 짧았고, 150 ℃와 비교했을때 큰 황변이 일어나지 않으므로 180℃를 기준으로 경화를 실시하였다. 180 ℃에서의 OPH들의 경화 시간에 따른 경도(Shore D)를 Figure 3 에 나타내었고, 586 nm에서의 OPH들의 굴절률을 Refractrometer(NAR-1T SOLID)를 이용하여 측정하였으며, OPH들의 전반적인 간단한 특성을 Table 1 에 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 이와 같은 실험 결과들을 바탕으로 180℃에서 OPH1,2,3에 각각 알맞는 시간 동안 경화시킨 OPH들의 파장에 따른 굴절률, 투과율, 내열성 등의 광학적 특성 결과들을 논한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

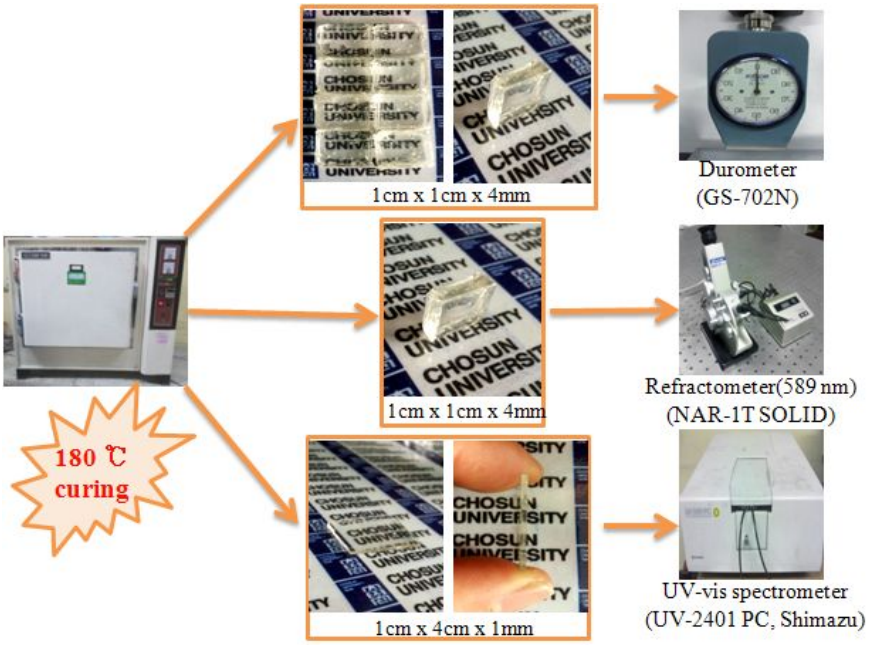


Figure 2. Process of PHs

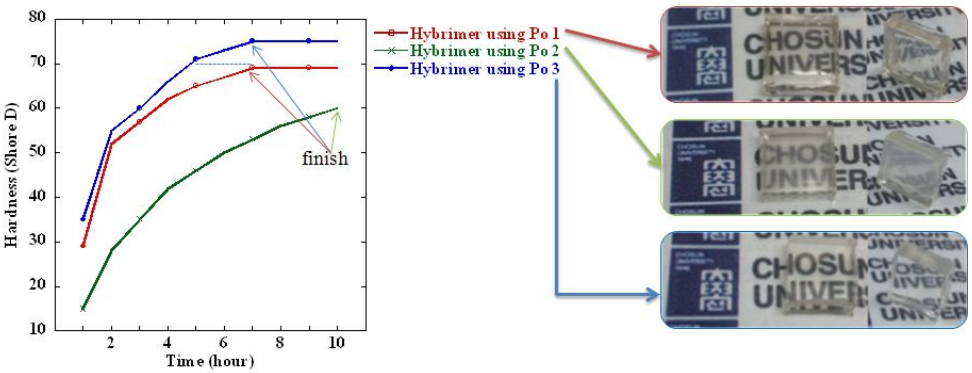


Figure 3. Hardness(Shore D) according to Time of OPHs

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

	OPH1	OPH2	OPH3
Refractive Index	1.561	1.552	1.567
Transmittance (460 nm)	95 %	59 %	96.5 %
Hardness (Shore D)	69	60	75
The time to reach hardness 70			4.5 hour

Table 1 . Characteristics of OPHs

3.5.1-1. Fabrication and Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 1 (OPH 1)

OPH 1 의 제작을 위해서 합성한 PVO와 po 1을 6:1 당량으로 사용하였고 Pt 촉매는 전체 질량의 1 %를 사용하였다. 투과율(transmittance)을 측정하기 위하여 10 x 40 x 1mm의 크기로 샘플을 제작하였고, 180℃에서의 시간에 따른 경도를 확인하였던 결과를 바탕으로 7시간이 지났을때의 최종 경도가 69인 것을 확인하였고, FT-IR을 통하여 hydrosilylation이 완료되었음을 확인하였고 FT-IR data를 Figure 4에 나타내었다. PVO와 OPH 1을 혼합한 후 경화하지 않은 상태(blue)에서 측정한 것과, 7시간 열 경화 후(red)를 측정하여 비교하였다.

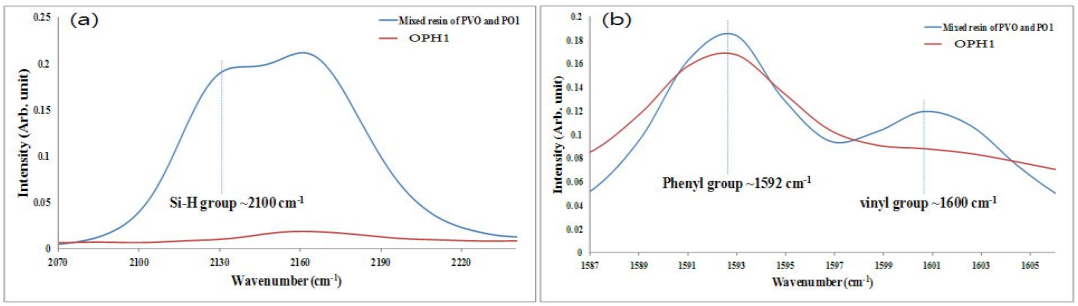


Figure 4. FT-IR data of OPH 1 befre(blue) and after(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 4 (a)에서 볼 수 있듯이 열경화 전에는 po1의 Si-H 그룹을 2100 cm^{-1}에서 볼 수 있었으나 반응 후 사라진 것을 확인할 수 있으며 또한 (b)에서도 반응 전 PVO의 vinyl 그룹이 1600 cm^{-1}에서 나타나지만 반응 후 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 열경화를 통해서 PVO와 po1 사이의 수소규소화 반응이 완료됐다는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 샘플을 7시간 열경화를 시킨 후에 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 투과율을 측정한 결과 460 nm에서 95 %의 높은 수치를 보였으며 그 그래프를 Figure 5 에 나타내었다.

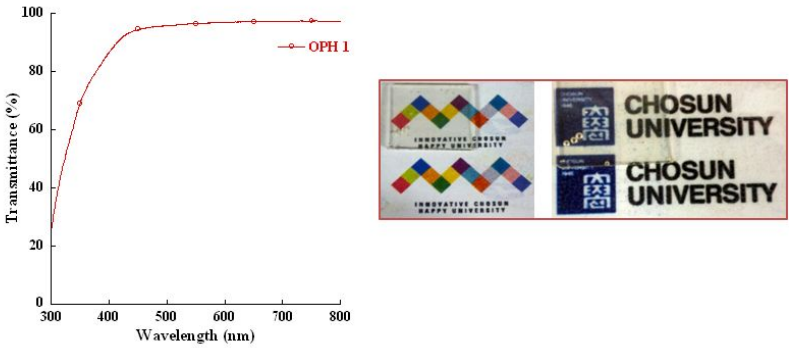


Figure 5. Transmittance of OPH 1

내열성을 측정하기 위하여 투과율을 측정했던 샘플을 200℃ drying oven 에 72시간 방치한 후에 투과율 변화를 관찰 하였고,460 nm에서 95%에서 47.83 % 으로 급격하게 감소한 결과를 볼 수 있었으며 그 그래프를 Figure 6 에 나타내었다. 이를 바탕으로 황변 지수 (Yellow Index(YI))를 구하였으며 황변 지수는 투과율에 반비례하는 수치로써 다음의 방정식을 사용하였다.[20]

$$YI = 100 \times (T_{680} - T_{420})/T_{560}$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

여기서 T_{680}, T_{420} 그리고 T_{560}은 각각 680 nm, 420 nm 그리고 560 nm에서의 샘플의 투과율이다. 황변 지수는 열로 인한 투명성의 수치 변화를 알 수 있는 수치로써, 봉지재의 중요한 특성 중 하나이다. 계산된 황변지수는 200℃에서 72시간 방치한 후와 비교했을 때 6.29에서 79.95 로 급격한 수치변화를 보였으며, 황변이 많이 일어 난 것을 확인 할 수 있었고, 이에 따른 그래프와 수치를 Figure 7 에 나타내었다.

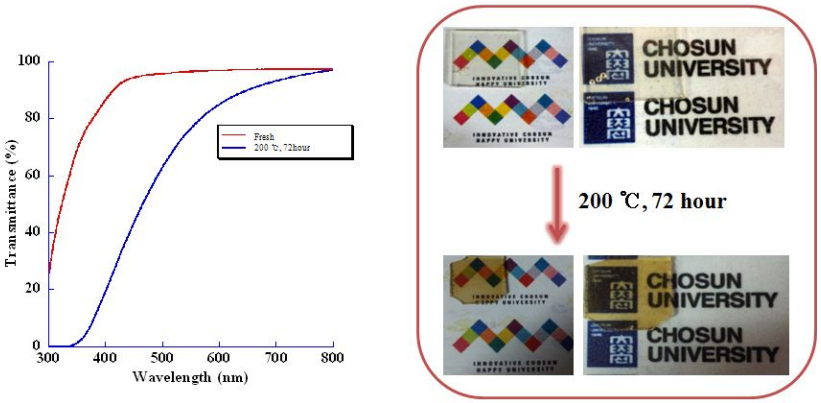
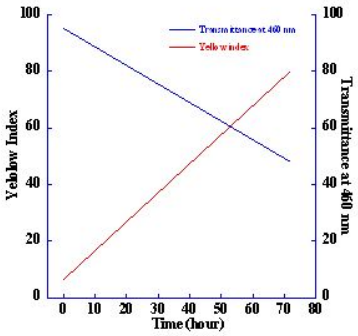


Figure 6. Thermal Rsistance test(200℃, 72hour) of OPH 1



	OPH 1	
	Fresh	72 hour
Yellow Index	6.29	79.95
Transmittance at 460 nm (%)	95 %	47.83 %

Figure 7. Yellow Index of OPH 1 after heat aging (200℃, 72hour)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

OPH 1의 온도에 따른 특성을 관찰하는 방법으로 TGA (열무게분석, thermal gravimetric analysis)을 측정하였다. 이는 높은 온도에서의 질량 변화를 측정하는 것으로써 측정은 10℃/min의 가열속도로 30~1000℃의 온도범위에서 측정하였으며 그 결과 질소 대기 하에 샘플의 5 wt% 질량 감소는 350.08 ℃에서 나타났고 35 %의 질량감소를 보이는 온도는 917.13 ℃에서 나타났고 이를 Figure 8 에 나타내었다. 따라서 200℃의 높은 온도 조건에서도 OPH 1은 열로 인한 분해가 거의 일어나지 않는것을 알 수 있다.

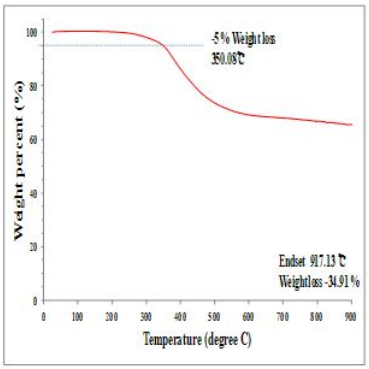


Figure 8. Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of OPH 1

3.5.1-2. Fabrication and Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 2 (OPH 2)

OPH 2 의 제작을 위해서 합성한 PVO와 po 2을 5:1당량으로 사용하였고 Pt 촉매는 전체 질량의 1 %를 사용하였다. 투과율(transmittance)을 측정하기 위하여 10 x 40 x 1mm의 크기로 샘플을 제작하였고, 180℃에서의 시간에 따른 경도를 확인하였던 결과를 바탕으로 10시간이 지났을때의 최종 경도가 60인 것을 확인하였고, FT-IR을 통하여 hydrosilylation이 완료되었음을 확인하였고 FT-IR data를 Figure 9 에 나타내었다. PVO와 OPH 2을 혼합한 후 경화하지 않은 상태(blue)에서 측정한 것과, 10시간 열 경화 후(red)를 측정하여 비교하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

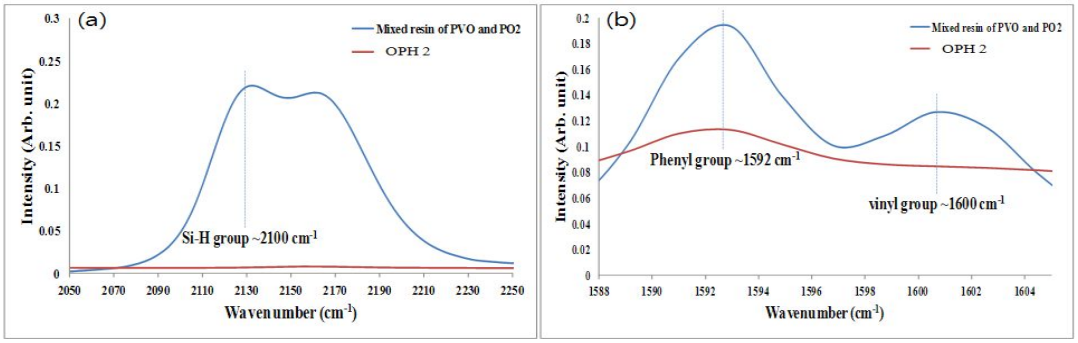


Figure 9. FT-IR data of OPH 2 befre(blue) and after(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 9 (a)에서 볼 수 있듯이 열경화 전에는 po2의 Si-H 그룹을 2100 cm^{-1}에서 볼 수 있었으나 반응 후 사라진 것을 확인할 수 있으며 또한 (b)에서도 반응 전 PVO의 vinyl 그룹이 1600 cm^{-1}에서 나타나지만 반응 후 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 열경화를 통해서 PVO와 po2 사이의 수소규소화 반응이 완료됐다는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 샘플을 10시간 열경화를 시킨 후에 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 투과율을 측정한 결과 460 nm에서 59 %의 낮은 수치를 보였으며 그 그래프를 Figure 10 에 나타내었다.

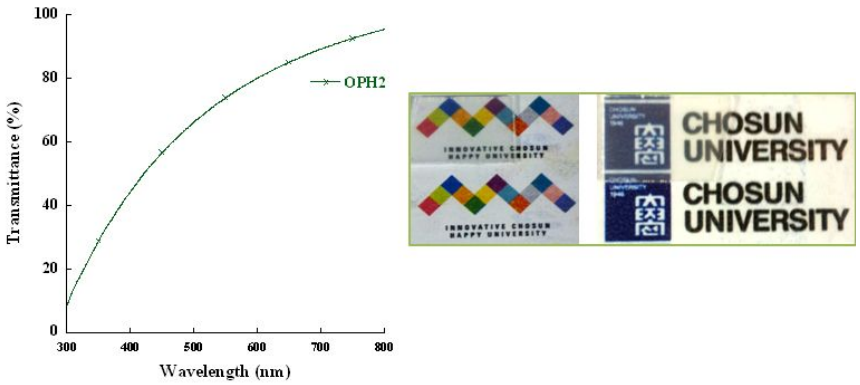


Figure 10. Transmittance of OPH 2

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

내열성을 측정하기 위하여 투과율을 측정했던 샘플을 200℃ drying oven 에 72 시간 방치한 후에 투과율 변화를 관찰 하였고,460 nm에서 59 %에서 33.9 % 으로 감소한 결과를 볼 수 있었으며 그 그래프를 Figure 11 에 나타내었다. 이를 바탕으로 황변 지수 (Yellow Index(YI))를 구하였으며 황변 지수는 투과율에 반비례하는 수치로써 다음의 방정식을 사용하였다.[20]

$$YI = 100 \times (T_{680} - T_{420})/T_{560}$$

여기서 T_{680}, T_{420} 그리고 T_{560}은 각각 680 nm, 420 nm 그리고 560 nm에서의 샘플의 투과율이다. 황변 지수는 열로 인한 투명성의 수치 변화를 알 수 있는 수치로써, 봉지재의 중요한 특성 중 하나이다. 계산된 황변지수는 200℃에서 72시간 방치한 후와 비교했을 때 50.51에서 99.97 로 엄청난 황변지수의 변화를 보였으며, 황변이 상당히 많이 일어 난 것을 확인 할 수 있었고, 이에 따른 그래프와 수치를 Figure 12 에 나타내었다.

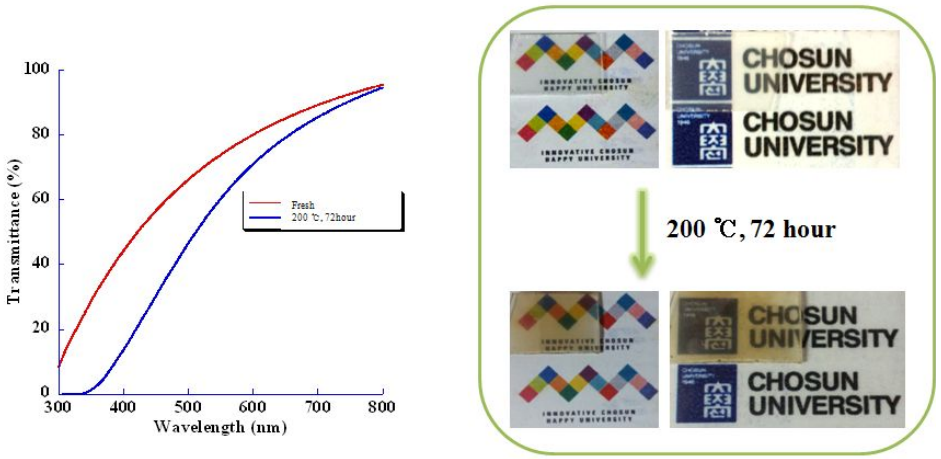
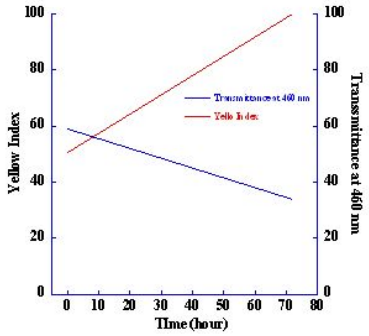


Figure 11. Thermal Rsistance test(200℃, 72hour) of OPH 2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



	OPH 2	
	Fresh	72 hour
Yellow Index	50.51	99.97
Transmittance at 460 nm (%)	59 %	33.9%

Figure 12. Yellow Index of OPH 2 after heat aging (200℃, 72hour)

OPH 2의 온도에 따른 특성을 관찰하는 방법으로 TGA (열무게분석, thermal gravimetric analysis)을 측정하였다. 이는 높은 온도에서의 질량 변화를 측정하는 것으로써 측정은 10℃/min의 가열속도로 30~1000℃의 온도범위에서 측정하였으며 그 결과 질소 대기 하에 샘플의 5 wt% 질량 감소는 322.57 ℃에서 나타났고 35 %의 질량감소를 보이는 온도는 472.14 ℃에서 나타났고 이를 Figure 13에 나타내었다. 따라서 200℃의 높은 온도 조건에서도 OPH 2은 열로 인한 분해가 거의 일어나지 않는것을 알 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

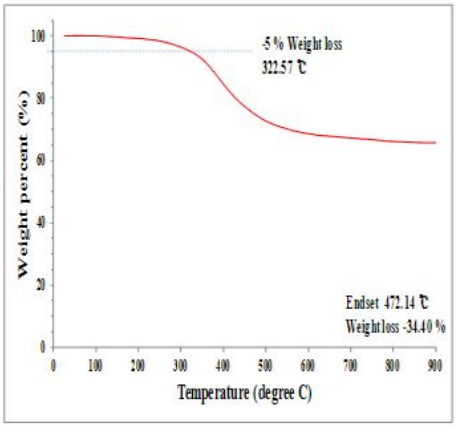


Figure 13. Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of OPH 2

3.5.1-3. Fabrication and Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resin Using Oligohydrosiloxane 3 (OPH 3)

OPH 3 의 제작을 위해서 합성한 PVO와 po 3을 11:1 당량으로 사용하였고 Pt 촉매는 전체 질량의 1 %를 사용하였다. 투과율(transmittance)을 측정하기 위하여 10 x 40 x 1mm의 크기로 샘플을 제작하였고, 180℃에서의 시간에 따른 경도를 확인하였던 결과를 바탕으로 7시간이 지났을때의 최종 경도가 75인 것을 확인하였고, 필요한 경도인 70의 수치를 보이는 시간은 4.5 시간으로 나타난 것을 확인할 수 있었다. FT-IR을 통하여 hydrosilylation이 완료되었음을 확인하였고 FT-IR data를 Figure 14 에 나타내었다. PVO와 OPH 3을 혼합한 후 경화하지 않은 상태(blue)에서 측정한 것과, 7시간 열 경화 후(red)를 측정하여 비교하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

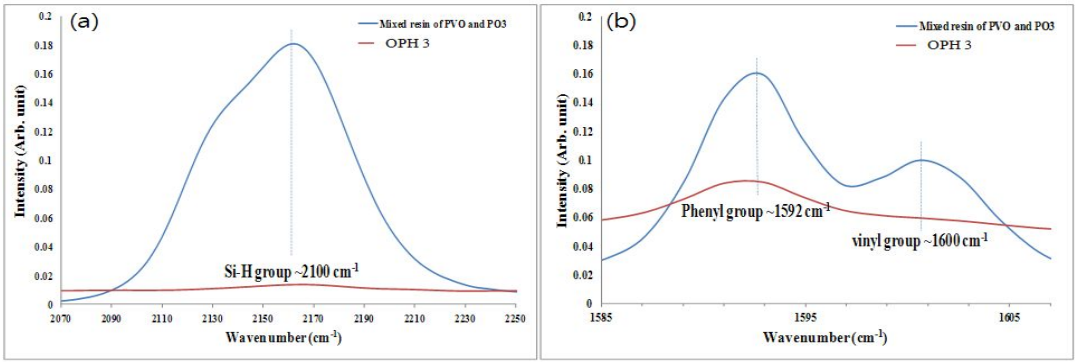


Figure 14. FT-IR data of OPH 3 before(blue) and after(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 14 (a)에서 볼 수 있듯이 열경화 전에는 po3의 Si-H 그룹을 2100 cm^{-1}에서 볼 수 있었으나 반응 후 사라진 것을 확인할 수 있으며 또한 (b)에서도 반응 전 PVO의 vinyl 그룹이 1600 cm^{-1}에서 나타나지만 반응 후 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 열경화를 통해서 PVO와 po3 사이의 수소규소화 반응이 완료됐다는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 샘플을 7시간 열경화를 시킨 후에 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 투과율을 측정한 결과 460 nm에서 96.5%의 높은 수치를 보였으며 그 그래프를 Figure 15 에 나타내었다.

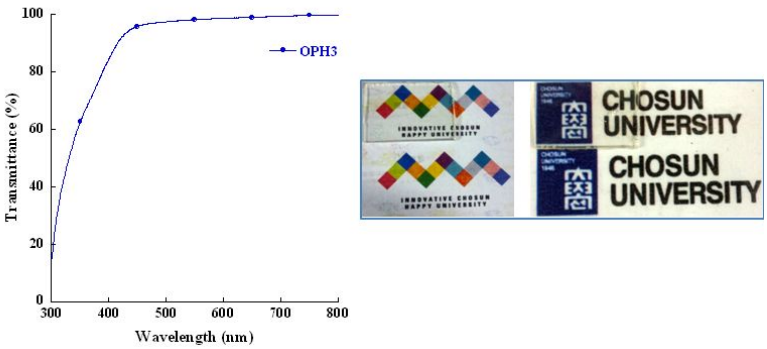


Figure 15. Transmittance of OPH 3

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

내열성을 측정하기 위하여 투과율을 측정했던 샘플을 200℃ drying oven 에 72 시간 방치한 후에 투과율 변화를 관찰 하였고,460 nm에서 96.5 %에서 96 % 로 거의 감소하지 않은 아주 우수한 결과를 볼 수 있었으며 그 그래프를 Figure 16 에 나타내었다. 이를 바탕으로 황변 지수 (Yellow Index(YI))를 구하였으며 황변 지수는 투과율에 반비례하는 수치로써 다음의 방정식을 사용하였다.[20]

$$YI = 100 \times (T_{680} - T_{420})/T_{560}$$

여기서 T_{680}, T_{420} 그리고 T_{560}은 각각 680 nm, 420 nm 그리고 560 nm에서의 샘플의 투과율이다. 황변 지수는 열로 인한 투명성의 수치 변화를 알 수 있는 수치로써, 봉지재의 중요한 특성 중 하나이다. 계산된 황변지수는 200℃에서 72시간 방치한 후와 비교했을 때 6.42에서 7.55 로 미미한 황변지수의 변화를 보였으며, 황변이 거의 일어나지 않은 것을 확인 할 수 있었고, 이에 따른 그래프와 수치를 Figure 17 에 나타내었다.

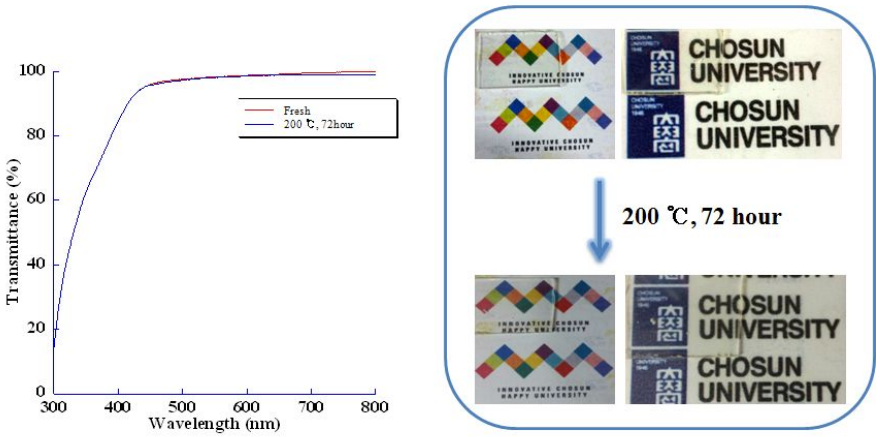
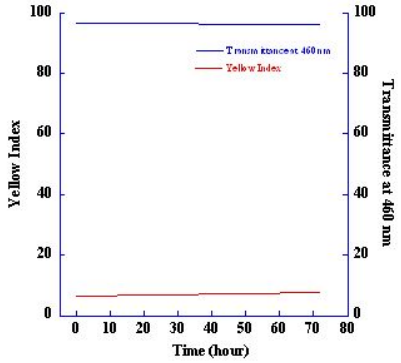


Figure 16. Thermal Rsistance test(200℃, 72hour) of OPH 3

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY



	OPH 3	
	Fresh	72 hour
Yellow Index	6.42	7.55
Transmittance at 460 nm (%)	96.5 %	95 %

Figure 17. Yellow Index of OPH 3 after heat aging (200℃, 72hour)

OPH 3의 온도에 따른 특성을 관찰하는 방법으로 TGA (열무게분석, thermal gravimetric analysis)을 측정하였다. 이는 높은 온도에서의 질량 변화를 측정하는 것으로써 측정은 10℃/min의 가열속도로 30~1000℃의 온도범위에서 측정하였으며 그 결과 질소 대기 하에 샘플의 5 wt% 질량 감소는 341.06 ℃에서 나타났고 35 %의 질량감소를 보이는 온도는 576.67 ℃에서 나타났고 이를 Figure 18에 나타내었다. 따라서 200℃의 높은 온도 조건에서도 OPH 3은 열로 인한 분해가 거의 일어나지 않는것을 알 수 있다.

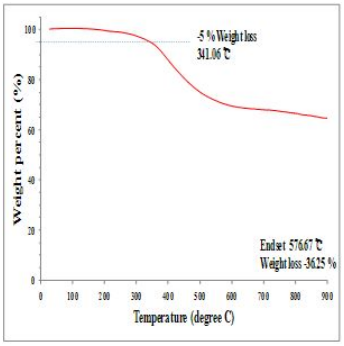


Figure 18. Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of OPH 3

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.5.1-4. Comparative Optical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resins Using Oligohydrosiloxanes (OPHs)

OPH들의 파장에 따른 굴절률을 측정하기 위해 Spectroscopic Ellipsometer(M2000D, Woollam)를 사용하였다. Ellipsometric(EM) data를 측정하기위해 PVO와 oligohydrosiloxane과 Pt 촉매를 혼합한 후에 xylene을 사용해 전체 무게의 10 배로 묽히고 실리콘웨이퍼 위에 3000 rpm으로 30 초간 spin coating한 후 180℃에서 OPH 1는 7시간, OPH 2는 10시간, OPH 3은 7시간 동안 경화시켜 준비하였으며 측정된 파장 범위는 193~1684 nm였다. 측정한 OHS들의 파장에 따른 굴절률을 비교분석 하였고 이를 Figure 19 에 나타내었다.

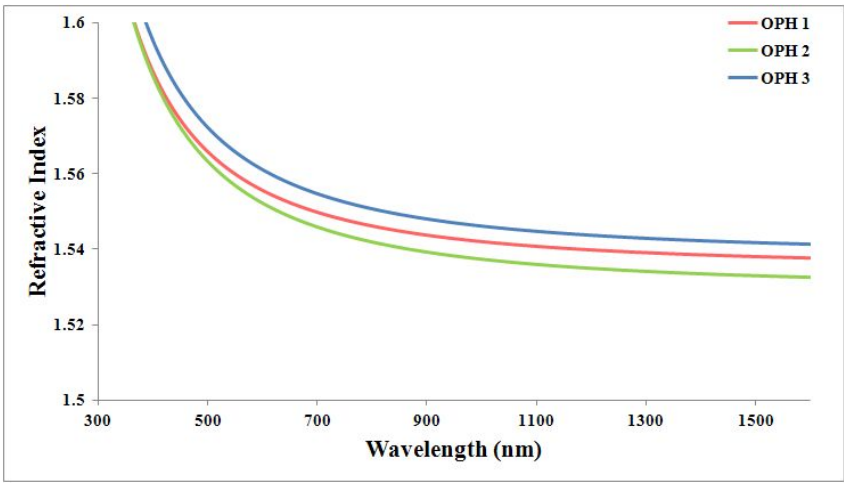


Figure 19. Compare the EM data(Refractive index according to a wavelength) of OPHs

Methyl기보다 phenyl기가 많이 함유된 oligohydrosiloxane을 가교제로 사용한 OPH 3 이 가장 우수한 굴절률을 보였고, methyl기보다 phenyl기가 더 많은 가교제를 사용한 OPH 2 가 가장 낮은 굴절률을 보였으며, methyl기와 phenyl기가 같은 비율인 OPH 1 은 그 중간 값을 보인 것을 확인할 수 있었다.

투과율 또한 phenyl기가 많이 함유된 OPH 3 가 가장 우수한 수치를 보이는 것을

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

확인 할 수 잇었으며 methyl기가 많은 OPH 2 는 현저히 투과율이 현저하게 낮은 것을 볼 수 있는데 이를 Figure 20 에 나타내어 비교 분석하였다.

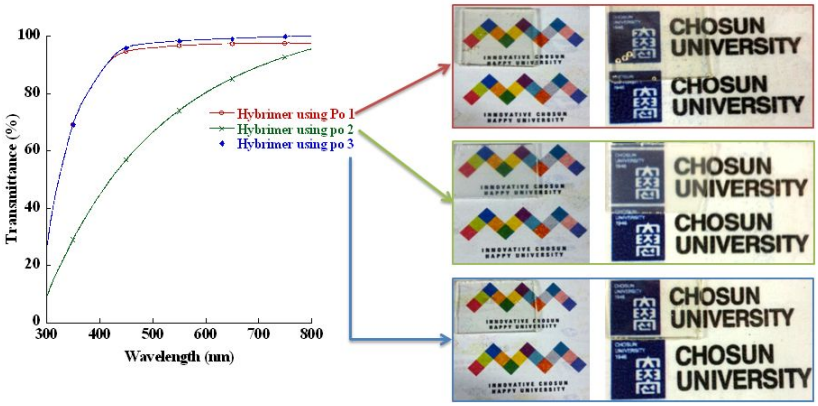


Figure 20. Compare the Transmittance of OPHs

비교적 methyl기가 많이 함유된 OPH 1, OPH 2는 내열성 테스트를 했을 때 황변이 많이 일어나는 것을 볼 수 있었으며 phenyl기가 많은 OPH 3은 테스트 결과 황변이 거의 일어나지 않은 것을 확인하였고, 황변지수를 비교해 보았을 때 확연히 눈에 띄는 차이를 볼 수 잇었으며, 이를 Figure 21을 통해 비교하였고, 그 수치를 Table 2 에 나타내엇다.

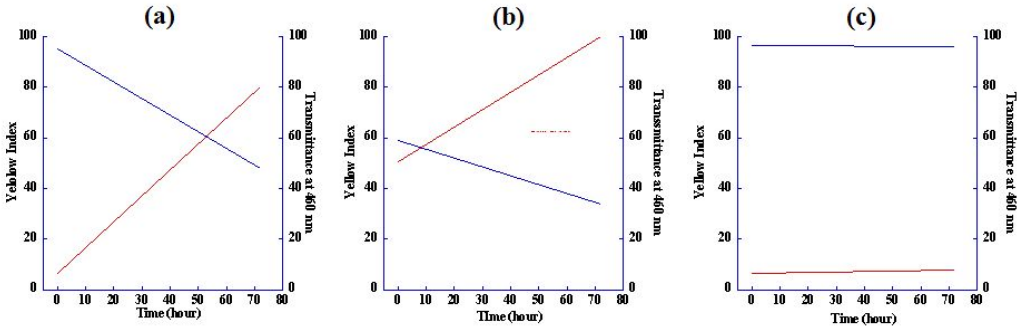


Figure 21. Compare the Yellow Index curve of OPHs
(a) OPH 1, (b) OPH 2, (c) OPH 3

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

	OPH 1		OPH 2		OPH 3	
	Fresh	72 hour	Fresh	72 hour	Fresh	72 hour
Yellow Index	6.29	79.95	50.51	99.97	6.42	7.55
Transmittance at 460 nm (%)	95 %	47.83 %	59 %	33.9%	96.5 %	95 %

Table 2. Comparative Yellow Index and Transmittance of OPHs

경도(Shore D) 또한 앞의 Figure 3 에서 보는 바와 같이 phenyl기가 많이 함유된 OPH 3 가 75로 가장 최고치의 수치를 보인 것을 확인 할 수 있었다.

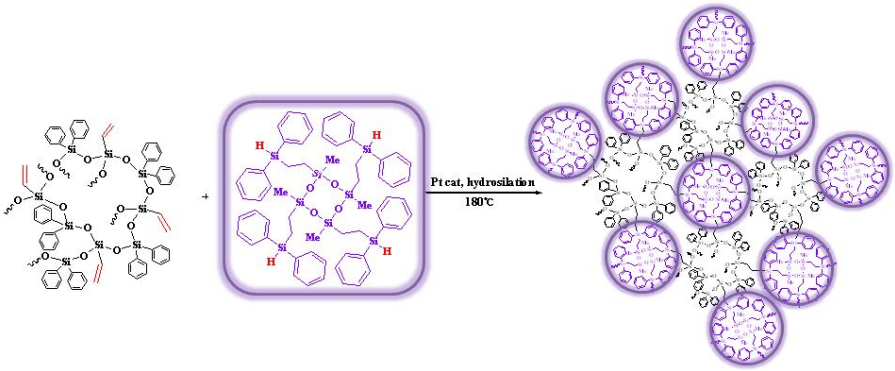
3.5.2. Fabrication and Characterization of Polysiloxane Hybrimer Resins using D1 (DPH)

DPH의 합성을 위해서 앞에서 합성한 PVO와 D1을 1:6 당량으로 사용하였고 Pt 촉매는 전체 질량의 1 %를 사용하였다. PVO의 vinyl기와 D1 의 Si-H 기를 Pt 촉매하에서 수소규소화 반응 (hydrosilylation reaction)을 이용하여 DPH는 합성되었으며 이 반응식을 scheme 7 에 나타내었다. 가교제로 사용한 D1의 색이 갈색이지만 PVO와 혼합 후 열 경화가 완료되면 투명한 색으로 변한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

<compound 11>



Scheme 7. Synthesis of Compound 11

Pt 촉매는 전체질량의 1 %를 사용하였으며, 많이 첨가할 수록 경화시간의 단축을 기대할 수 있지만, 촉매자체의 고온에서 황변현상으로 인하여 1 %만을 사용하였다. 전체적인 제작과정은 위의 Figure 2 에 나타내었고, 먼저 여러 개의 10 x 10 x 4 mm 크기의 틀에 샘플을 담아 150 ℃와 180 ℃에서 열경화를 시작하였으며 시간에 따른 경도를 스프링식 경도계인 Durometer (GS-702N)를 이용하여 측정하였다. 경도(Shore D)를 측정하여 경도가 더 이상 증가하지 않는 시간을 경화완료 시간으로 잡고, 후에 FT-IR을 이용하여 열 경화(반응)가 완료됨을 확인하였다. 150 ℃와 180 ℃에서 열 경화를 실시한 결과 180 ℃에서의 경화가 경화시간도 짧았고, 150 ℃와 비교했을때 큰 황변이 일어나지 않으므로 180℃를 기준으로 열 경화를 실시하였다. 180 ℃에서의 DPH들의 경화 시간에 따른 경도를 Figure 22 에 나타내었고, 3시간만에 Shore D 80의 수치를 보인것을 확인하였으며, 1시간째에 원하는 경도인 70의 수치를 보인것을 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

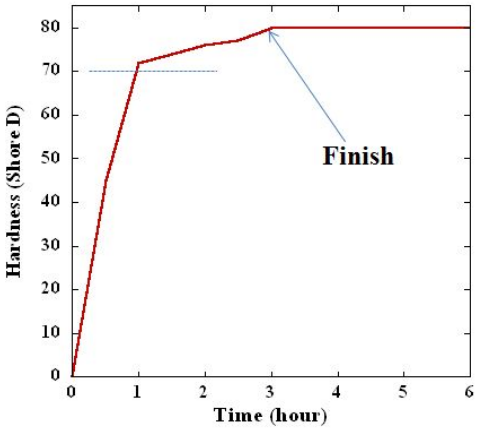


Figure 22. Hardness(Shore D) according to Time of DPH

586 nm에서의 OPH들의 굴절률을 Refractrometer(NAR-1T SOLID)를 이용하여 측정한 결과 1.658이라는 높은 수치를 볼 수 있었다, DPH의 전반적인 간단한 특성을 Table 3 에 나타내었다.

	DPH
Refractive Index	1.658
Transmittance (460 nm)	95.43 %
Hardness (Shore D)	80 (3hour)
The time to reach hardness 70	1 hour

Table 3. Characteristic of DPH

180℃로 3시간동안 경화시킨 DPH의 hydrosilylation 의 여부를 FT-IR 로 확인하였으며, 이를 Figure 23 에 나타내었다. PVO와 DPH를 혼합한 후 경화하지 않은 상태(blue)에서 측정한 것과, 3시간 열 경화 후(red)를 측정하여 비교하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

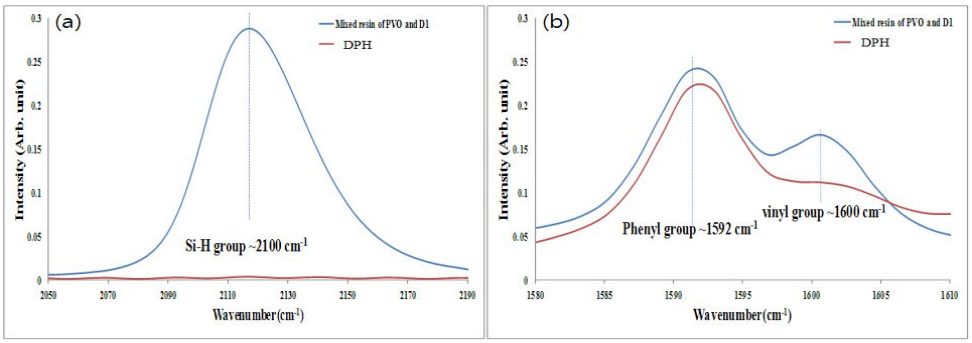


Figure 23. FT-IR data of DPH befre(blue) and after(red) Thermal curing (a) Si-H group, (b) Vinyl group.

Figure 23 (a)에서 볼 수 있듯이 열경화 전에는 D1 의 Si-H 그룹을 2100 cm^{-1}에서 볼 수 있었으나 3시간 열 경화 후 사라진 것을 확인할 수 있으며 또한 (b)에서도 반응 전 PVO의 vinyl 그룹이 1600 cm^{-1}에서 나타나지만 3시간 열 경화 후 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 열 경화를 통해서 PVO와 D1 사이의 수소규소화 반응이 완료됐다는 것을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 실험 결과들을 바탕으로 180℃에서 3시간 열 경화를 실시한 DPH의 파장에 따른 굴절률, 투과율, 내열성 등의 광학적 특성 결과들을 논한다.

3.5.3. Fabrication and OPtical Properties of Polysiloxane Hybrimer Resins using D1 (DPH)

3.5.3-1. Transmittance of DPH

DPH를 10 x 40 x 1 mm 두께로 제작하였으며 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 사용하여 투과율을 측정하였다. 투과율은 800~200 nm 빛의 파장에서 얻어졌으며, 그 결과 180℃에서 경화된 DPH의 투과율은 460 nm에서 9543 %의 높은

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

투과율을 보여주었으며 이를 Figure 24 에 나타내었다.

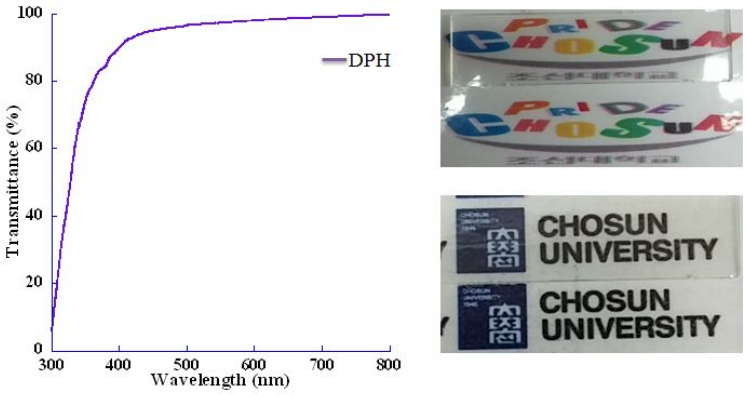


Figure 24. Transmittance of DPH

3.5.3-2. Thermal Resistance and Yellow Index of DPH

내열성을 측정하기 위하여 투과율을 측정했던 샘플을 200℃ drying oven 에 24, 48, 72, 96, 120 시간 방치한 후에 투과율 변화를 관찰 하였고, 460 nm에서 95.43 %에서 95 % 로 거의 감소하지 않은 아주 우수한 결과를 볼 수 있었으며 120시간이 지났을때도 94.27 %로 우수한 투과율을 보였다. 그 그래프를 Figure 25 에 나타내었다. 이를 바탕으로 황변 지수 (Yellow Index(YI))를 구하였으며 황변 지수는 투과율에 반비례하는 수치로써 다음의 방정식을 사용하였다.[20]

$$YI = 100 \times (T_{680} - T_{420})/T_{560}$$

여기서 T_{680}, T_{420} 그리고 T_{560}은 각각 680 nm, 420 nm 그리고 560 nm에서의 샘플의 투과율이다. 황변 지수는 열로 인한 투명성의 수치 변화를 알 수 있는 수치로써,

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

봉지재의 중요한 특성 중 하나이다. 계산된 황변지수는 200℃에서 72시간 방치한 후와 비교했을 때 5.97에서 7.78 로 미미한 황변지수의 변화를 보였으며, 황변이 거의 일어나지 않은 것을 확인 할 수 있었고, 이에 따른 그래프를 Figure 26 에 나타내었고 그 수치를 Table 4 에 나타내었다.

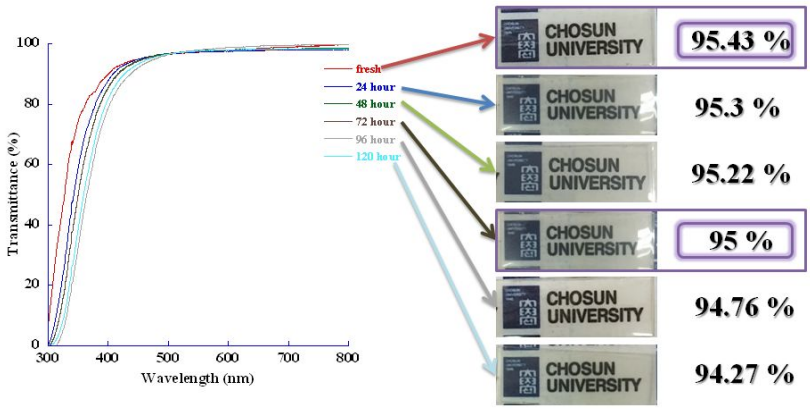


Figure 25. Thermal Rsistance test(200℃) of DPH

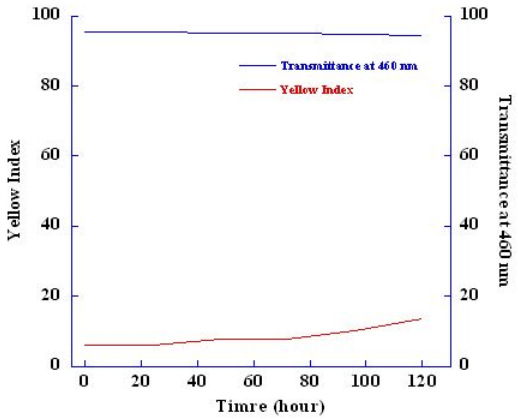


Figure 26. Yellow Index curve of DPH after heat aging (200℃)

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

	Fresh	24 hour	48 hour	72 hour	109 hour	120 hour
Yellow Index	5.97	6.13	7.71	7.78	10.125	13.49
Transmittance at 460 nm (%)	95.43	95.3	95.22	95	94.76	94.27

Table 4. Yellow Index and Transmittance of DPH after heat aging (200℃)

3.5.3-3. Reflactive Index of DPH

DPH 파장에 따른 굴절률을 측정하기 위해 Spectroscopic Ellipsometer(M2000D, Woollam)를 사용하였다. Ellipsometric(EM) data를 측정하기위해 PVO와 D1과 Pt 촉매를 혼합한 후에 xylene을 사용해 전체 무게의 10 배로 묽히고 실리콘웨이퍼 위에 3000 rpm으로 30 초간 spin coating한 후 180℃에서 3시간 동안 경화시켜 준비하였으며 측정된 파장 범위는 193~1684 nm였다. 측정한 DPH의 파장에 따른 굴절률을 분석하였고 이를 Figure 27 에 나타내었다.

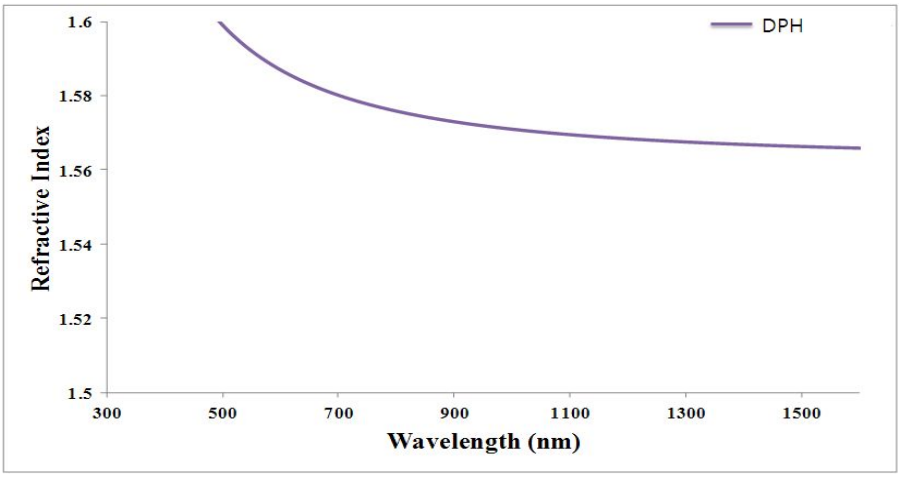


Figure 27. EM data(Refractive index according to a wavelength) of DPH

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3.5.3-4. TGA (thermal gravimetric analysis) of DPH

DPH의 온도에 따른 특성을 관찰하는 방법으로 TGA (열무게분석, thermal gravimetric analysis)을 측정하였다. 이는 높은 온도에서의 질량 변화를 측정하는 것으로써 측정은 10℃/min의 가열속도로 30~1000℃의 온도범위에서 측정하였으며 그 결과 질소 대기 하에 샘플의 5 wt% 질량 감소는 341.06 ℃에서 나타났고 35 %의 질량감소를 보이는 온도는 576.67 ℃에서 나타났고 이를 Figure 28 에 나타내었다. 따라서 200℃의 높은 온도 조건에서도 OPH 3은 열로 인한 분해가 거의 일어나지 않는것을 알 수 있다.

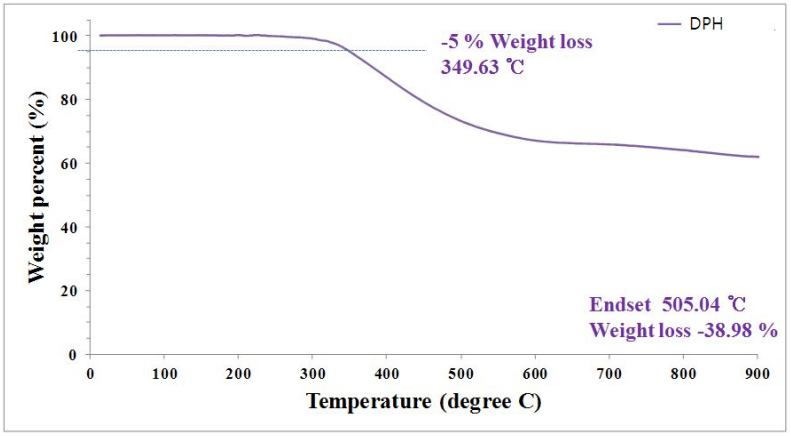


Figure 28. Thermal Properties for TGA (thermal gravimetric analysis) curve of DPH

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

본 연구에서는 LED Packaging 봉지재를 위한 높은 굴절률과 가시영역에서 우수한 투과율, 열에서 안정한 Polysiloxane Hybrimer resin (PH)를 개발하기 위한 목적으로 비 가수분해 졸-겔 반응을 통해 합성한 PVO (Phenyl-Vinyl Oligosiloxane)의 vinyl기와 Pt 촉매 하에서 수소규소화 반응 (Hydrosilylation reaction) 할 수 있는 Si-H 가교제의 개발을 연구하였고 이를 이용한 PH를 제조하여 그 광학적 특성과 물리적 특성을 연구 분석하였다.

LED Packaging 봉지재를 위한 hybrimer수지에서 methyl기와 phenyl기가 광학적 특성에 어떤 영향을 주는지 우리는 선형의 siloxane(Si-O) 사슬구조에 methyl기와 phenyl기가 비율이 각각 다른 총 3가지의 oligohydrosiloxane 가교제(Po1, Po2, Po3)를 합성하였고 이 3가지의 가교제를 사용하여 hybrimer 수지(OPH)를 제작하여 그 특성을 연구 분석한 결과를 토대로 LED Packaging 봉지재로써 우수한 특성을 보여 줄 수 있는 가교제(D1)을 개발하고 D1을 사용한 hybrimer 수지(DPH)를 제작하여 그 특성을 연구 분석하였다.

합성한 3가지의 oligohydrosiloxane (po1, po2, po3)의 합성여부는 NMR과 GPC를 통해서 확인가능하였다. 이들의 586 nm에서의 굴절률은 po1은 1.480, po2는 1.454, po3는 1.515로 phenyl기의 비율이 높은 po3가 가장 높은 수치를 보였다.

3가지의 oligohydrosiloxane 가교제를 사용하여 제작한 hybrimer 수지들(OPHs) 중 OPH 1과 OPH 3은 육안으로도 투명한 상태를 보인 반면에 OPH 2는 비교적 투명하지 않은 상태를 보였고, 이는 투과율을 측정한 결과 수치상으로 확연히 차이가 났으며, 경도 또한 3개의 OPH들 중 가장 낮은 수치를 보였고 OPH 3가 70 이상의 높은 경도를 보였다.

586 nm에서의 굴절률 또한 OPH 3가 1.567로 높은 수치를 보였으며, OPH 2는 가장 낮은1.552의 결과를 보였다.

200℃에서 72시간 내열성 테스트를 실행해본 결과 OPH 1과 OPH 2는 눈에 띄는 황변 현상을 나타냈고 투과율을 측정하였을때도 눈에 띄는 피크의 감소를 보였다. 반면 OPH 3의 내열성 테스트 결과를 봤을때 눈에 띄는 황변이나 변화도 나타나지

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

않았고, 투과율을 측정해보았을때 투과율이 거의 감소하지 않은 우수한 결과를 보여주었고 황변지수를 구해본 결과 우수한 수치를 보인 것을 확인하였다.

종합해 보면 phenyl기가 많은 OPH 3가 LED packaging 봉지재로써 굴절률, 투과율, 경도, 내열성이 월등히 우수한 결과를 나타냈으며, 반면에 methyl기가 비교적 많은 OPH 2는 투과율과 경도, 굴절률, 내열성 면에서는 열등한 수치를 보였지만, 다른 PH 수지에 비해 비교적 유연성이 있음을 보였다. 이는 OPH 2같이 methyl이 많이 함유된 hybrimer 수지 같은 경우 LED Packaging 봉지재로써는 그렇게 큰 효율성을 보이지 못했으나 유연성을 필요로 하는 휘어지는 디스플레이 등에서는 두각을 보일 것으로 예상된다.

그러나 경화속도에서는 3가지의 OPH들 모두 7시간 이상의 느린 경화속도를 보여주었다. 이는 선형의 사슬구조의 영향이라는 판단하에 고리구조를 갖으면서 가지가 고루 분포된 가교제(D1)를 합성하였고 합성 여부는 NMR을 통해 확인하였다. OPH들의 특성을 연구 분석한 결과를 토대로 methyl기에 비해 phenyl기가 많이 함유된 hybrimer 수지가 LED Packaging 봉지재로써 우수한 성능을 보이는 것을 확인하였으므로 tetracyclosiloxane의 기본 사각고리 구조에서 4개의 사각고리에 두개의 phenyl을 가지는 silane을 치환한 가교제를 합성하엿고 이 가교제를 사용하여 DPH를 제작하여 그 특성을 연구 분석하였다.

DPH의 투과율은 460 nm에서 95.43 % 으로써 우수한 수치를 보였고, 내열성 테스트를 위해 200℃에서 72시간 방치한 후에 눈에 띄는 황변을 보이지 않았고 투과율을 확인한 결과 95%로써 0.43 %만이 감소한 우수한 결과를 보여주었다.

경도 또한 최고 경도가 80이라는 우수한 수치를 보였으며 1시간만에 원하는 경도인 70의 수치를 보인 것을 확인 할 수 있었다. 586 nm에서의 굴절률은 1.658로 매우 고굴절률을 가지며 앞의 OPH들에 비해서 아주 월등히 높은 수치를 보인 것을 확인 할 수 있어 LED Packaging 봉지재로써 아주 우수한 결과를 보였다.

본 실험으로 phenyl 기가 많이 함유된 hybrimer 수지가 LED Packaging 봉지재로써의 성능을 할 수 있는 우수한 특성을 보여줬으며, 가교제의 분자구조에 따라 경화속도의 차이를 알 수 있었으며, 제작한 OPH 1, OPH 2, OPH 3, DPH 들의 LED Packaging 봉지재로써의 특성들의 비교를 Table 5 에 나타내었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Using Crosslingking Agent	OligoHydroSiloxane (po1, po2, po3)			D1
PH	OPH 1	OPH 2	OPH 3	DPH
Refractive Index (586 nm)	1.561	1.552	1.567	1.658
Transmittance (460 nm)	95 %	59 %	96.5 %	95.43 %
Transmittance (460 nm) After heat aging (200℃,72hour)	47.83 %	33.9 %	95 %	95 %
Max Hardness (Shore D)	69	60	75	80
The time to reach hardness 70			4.5 hour	1 hour

Table 5. Compare Characteristic of OPH1, OPH2, OPH3 and DPH

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. References

[1] Huang JC, Chu YP, Wei M, Deanin RD, *Adv Polym Technol* 23:298 (2004)

[2] Mohammad AK, Electrical-optical devices and systems. *PWS-KENT* Publishing, Boston Chap.4 (1990)

[3] Rubinsztajn Ml, Rubinsztajn S, *US Patent* 6,916,889 (2005)

[4] Rubinsztajn Ml, Rubinsztajn S, *US Patent* 7,144,763 (2006)

[5] Narendran N, Gu Y, Freyssinier JP, Yu H, Deng L, *J Cryst Growth* 268:449 (2004)

[6] Lester Steven D, et al. *US Patent* 577433 (1998)

[7] Taskar Nikhil R, et al. *W.O. Patent* 2005027576 (2005)

[8] Kim J-S, Yang S, Bae BS, *Chem Mater* 22:3549-3555 (2010)

[9] Jungho Jin, JaeJun Lee ,Byeong-Soo Bae, SooJin Park, Seunghyup Yoo, KyungHo Jung, *ORG ELECTRON*, 13, 53-57 (2012)

[10] Ram Trth khanna, Linden Heath, *US Patent* 4,018,848 (1977)

[11] Kang DJ, Bae BS, *Acc Chem Res* 40:903-912 (2007)

[12] Lee KJ, Jin J, Bae BS, Magnusson R, *Opt Lett* 34:2510-2512 (2009)

[13] Yang S, Kim J-S, Jin J, Kwak S-Y, Bae BS, *J Appl Polym Sci* 117:2140-2145 (2010)

[14] Jung KH, Bae J-Y, Yun H-G, Kang MG, Bae BS, *ACS Appl Mat Interfaces* 3:293-298 (2011)

[15] Jin J, Ko J-H, Yang S, Bae BS, *Adv Mater* 22:4510-4515 (2010)

[16] Schubert U, Husing N, Lorenz A, *Chem Mater* 7:2010 (1995)

[17] Watanabe T, Ooba N, Hayashida S, Kurihara T, Imamura S, *Lightwave Techol* 16:1049 (1998)

[18] 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).

[19] S. Y. Kim, S. Augustine, Y. J. Eo, B. S. Bae, S. I. Woo, J. K. Kang *J*

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Phys Chem 109, 9397–9403 (2005).

[20] Billmeye, F.W. *Materials Research and Standards*, 6, 295-301 (1966)

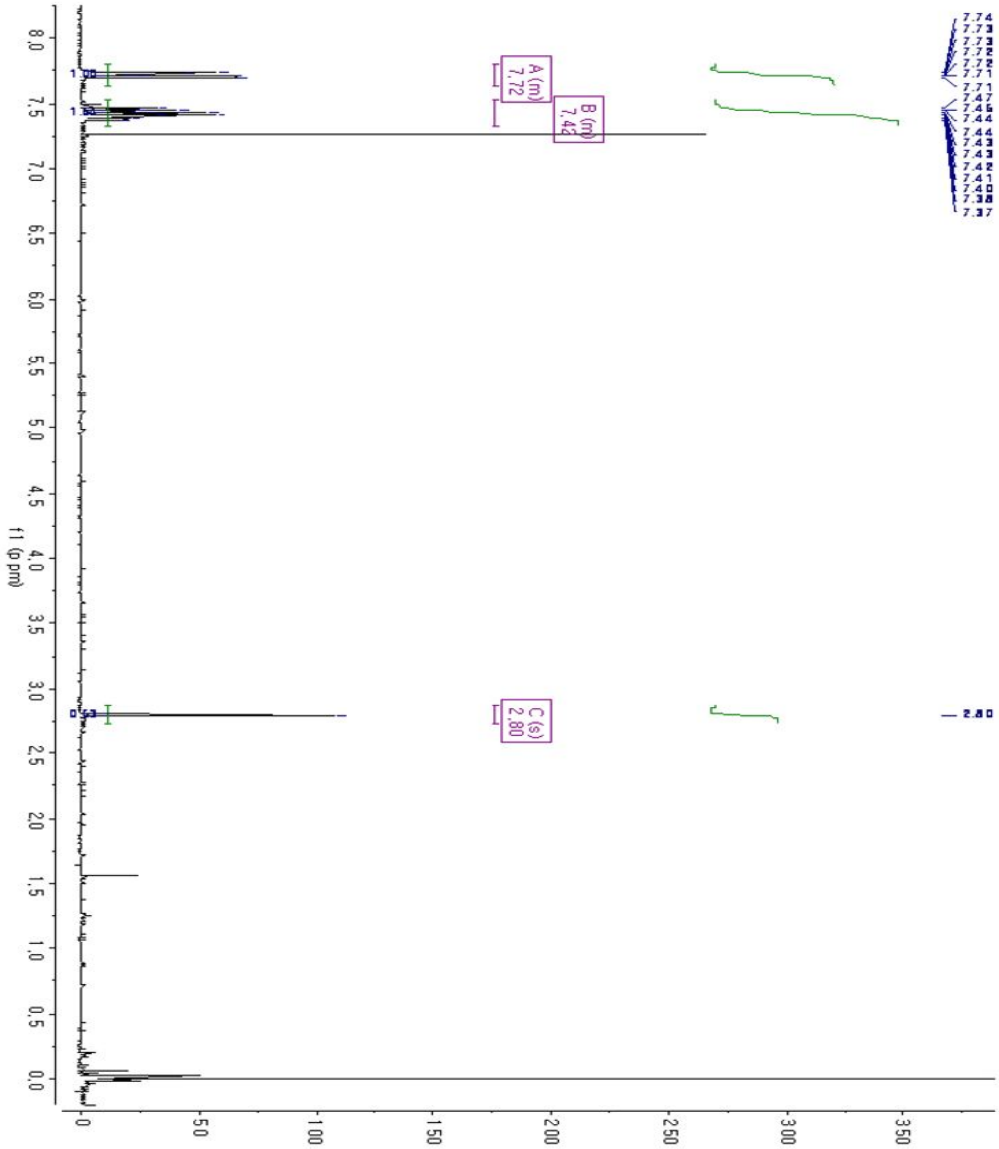
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. Appendix

6.1. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra

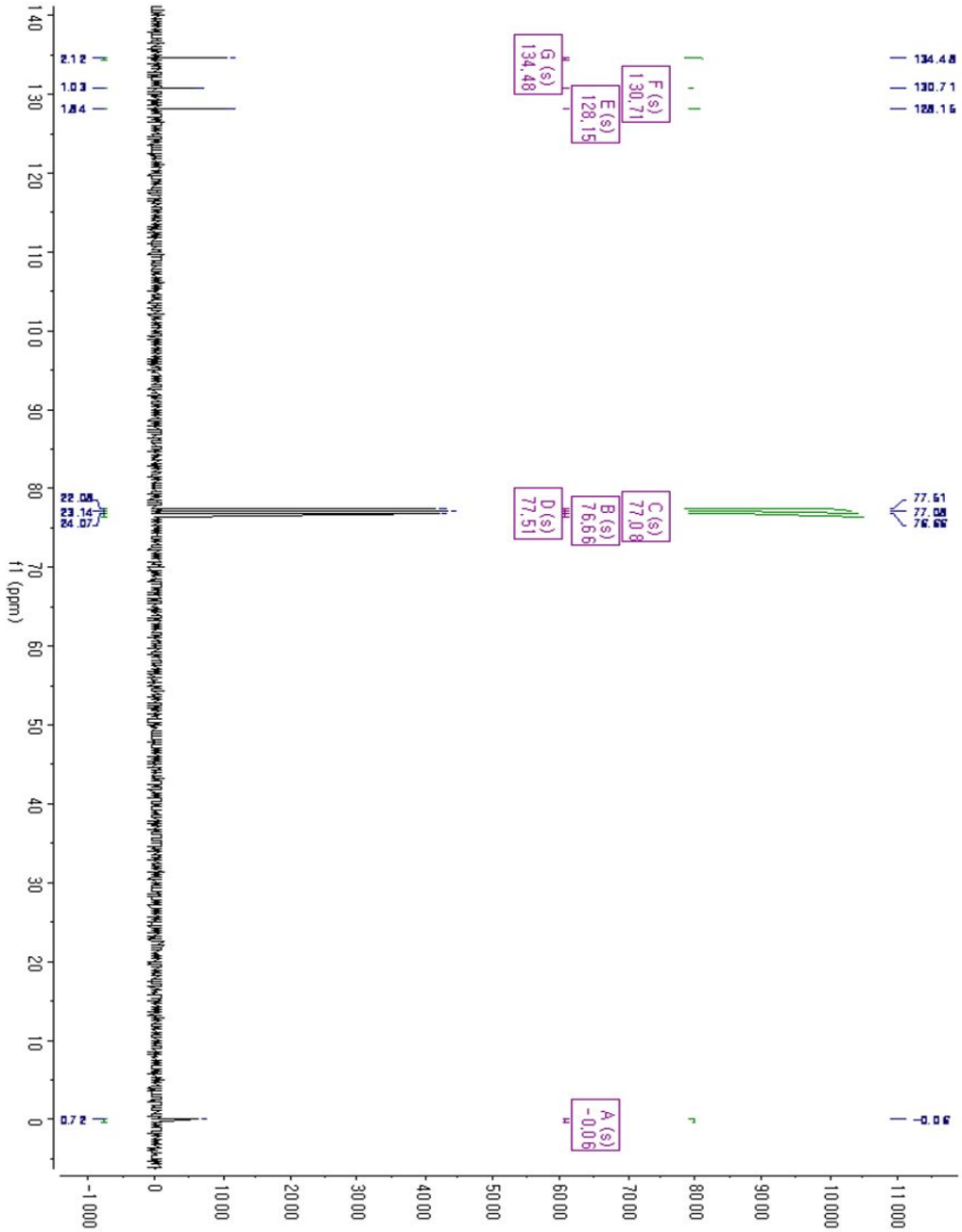
Figure 29. ^{1}H-NMR spectra of Compound 1



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

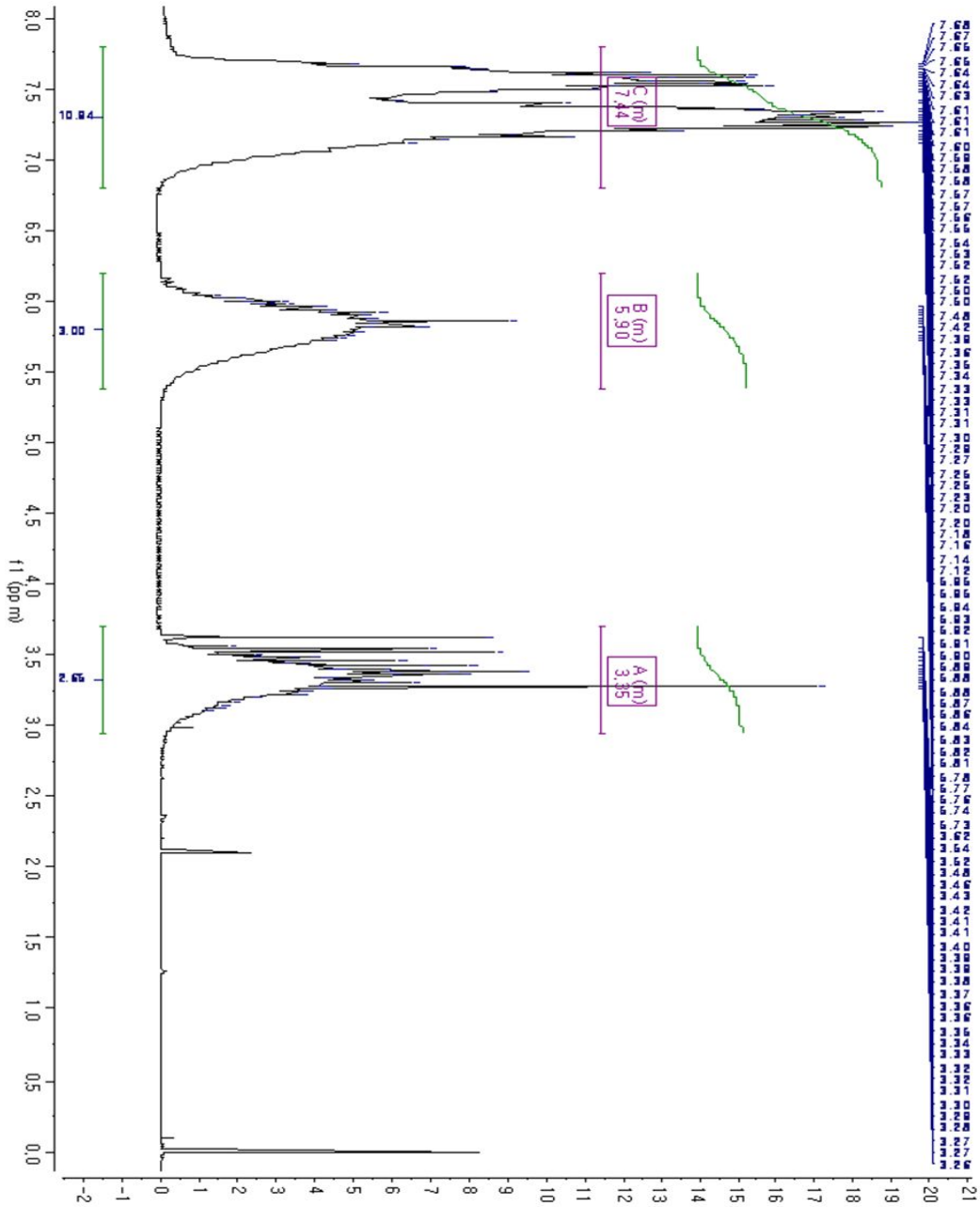
Figure 30. ^{13}C-NMR spectra of Compound 1



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

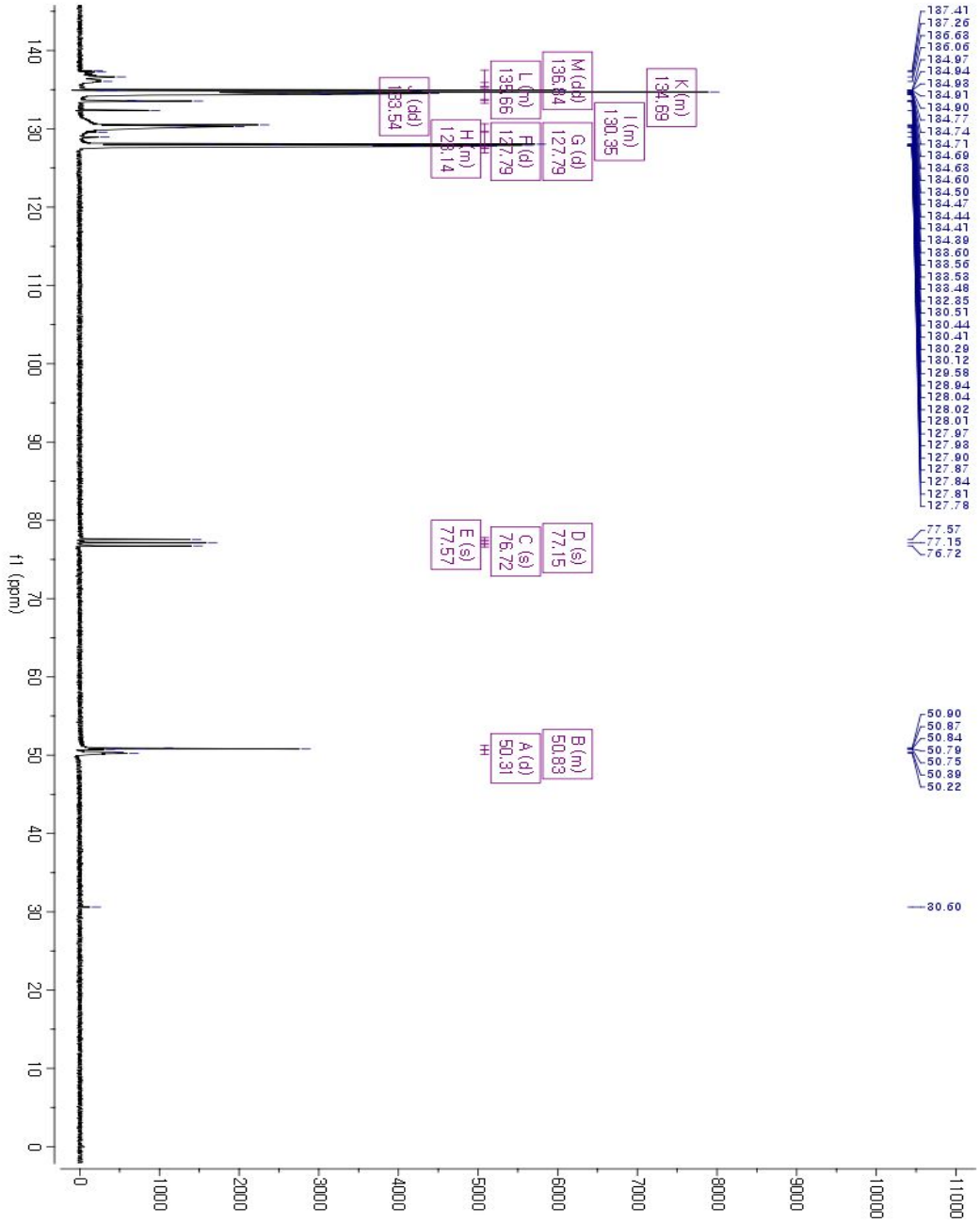
Figure 31. ^{1}H-NMR spectra of Compound 2



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

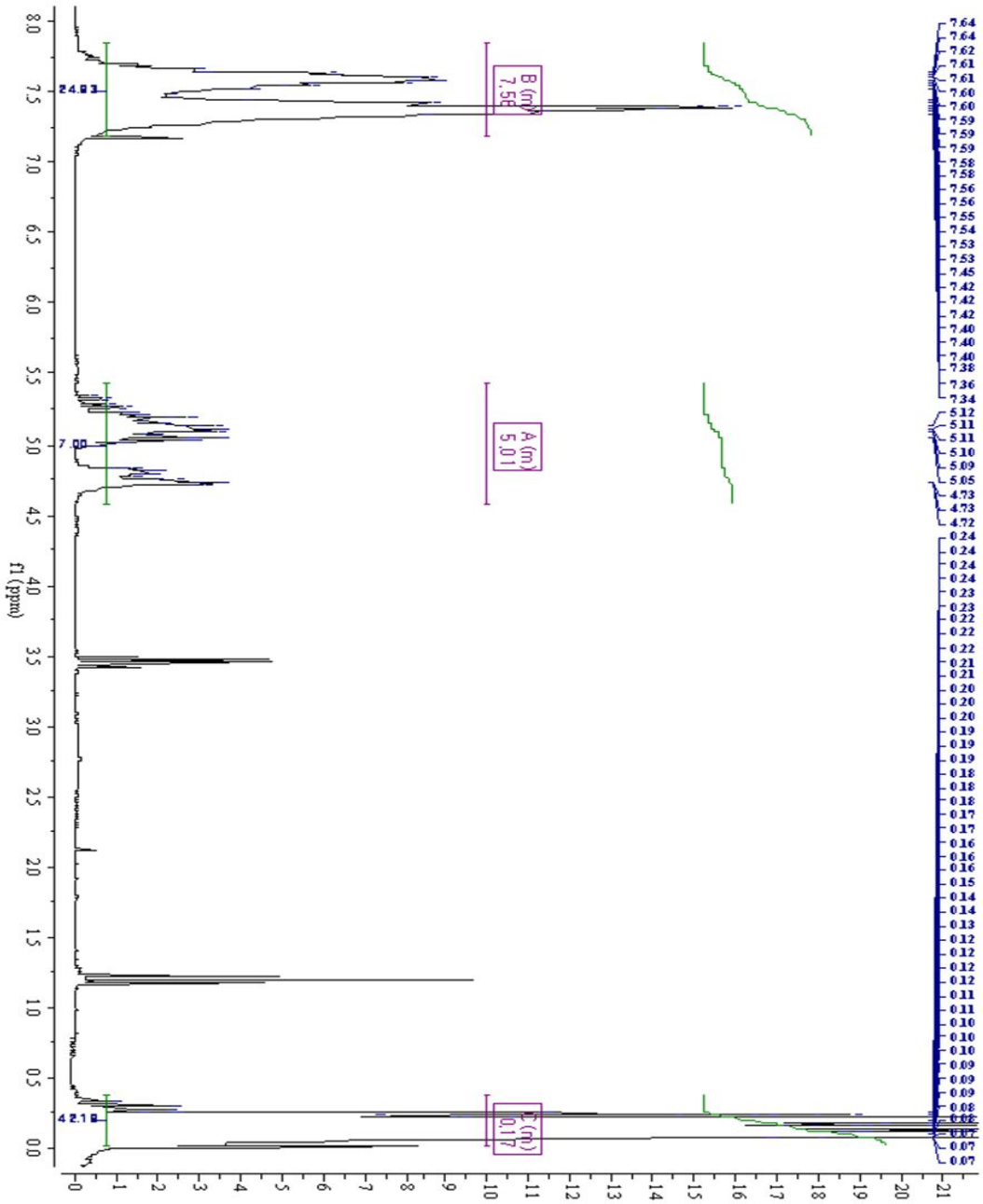
Figure 32. ^{13}C-NMR spectra of Compound 2



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

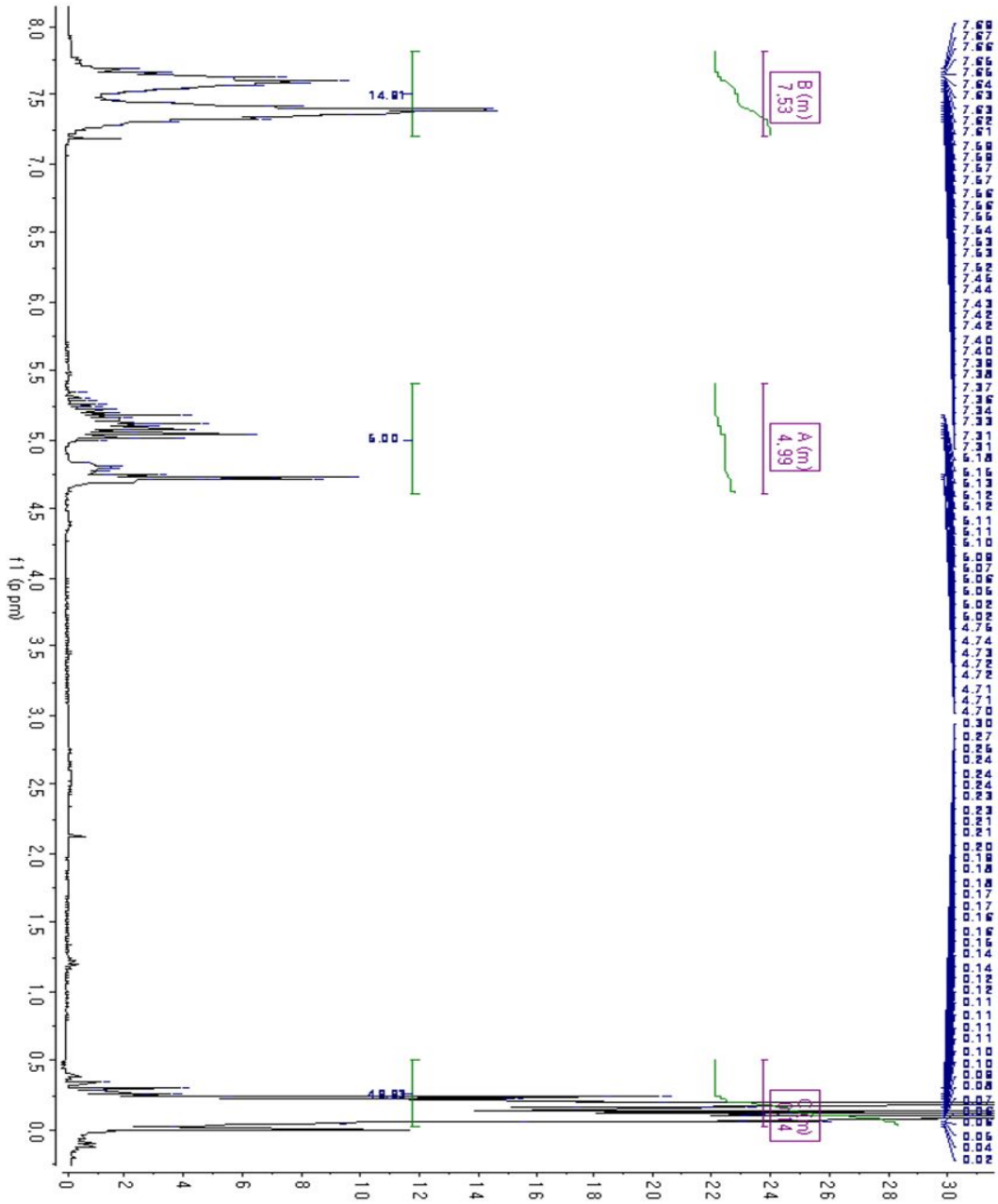
Figure 33. ^{1}H-NMR spectra of Compound 3



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

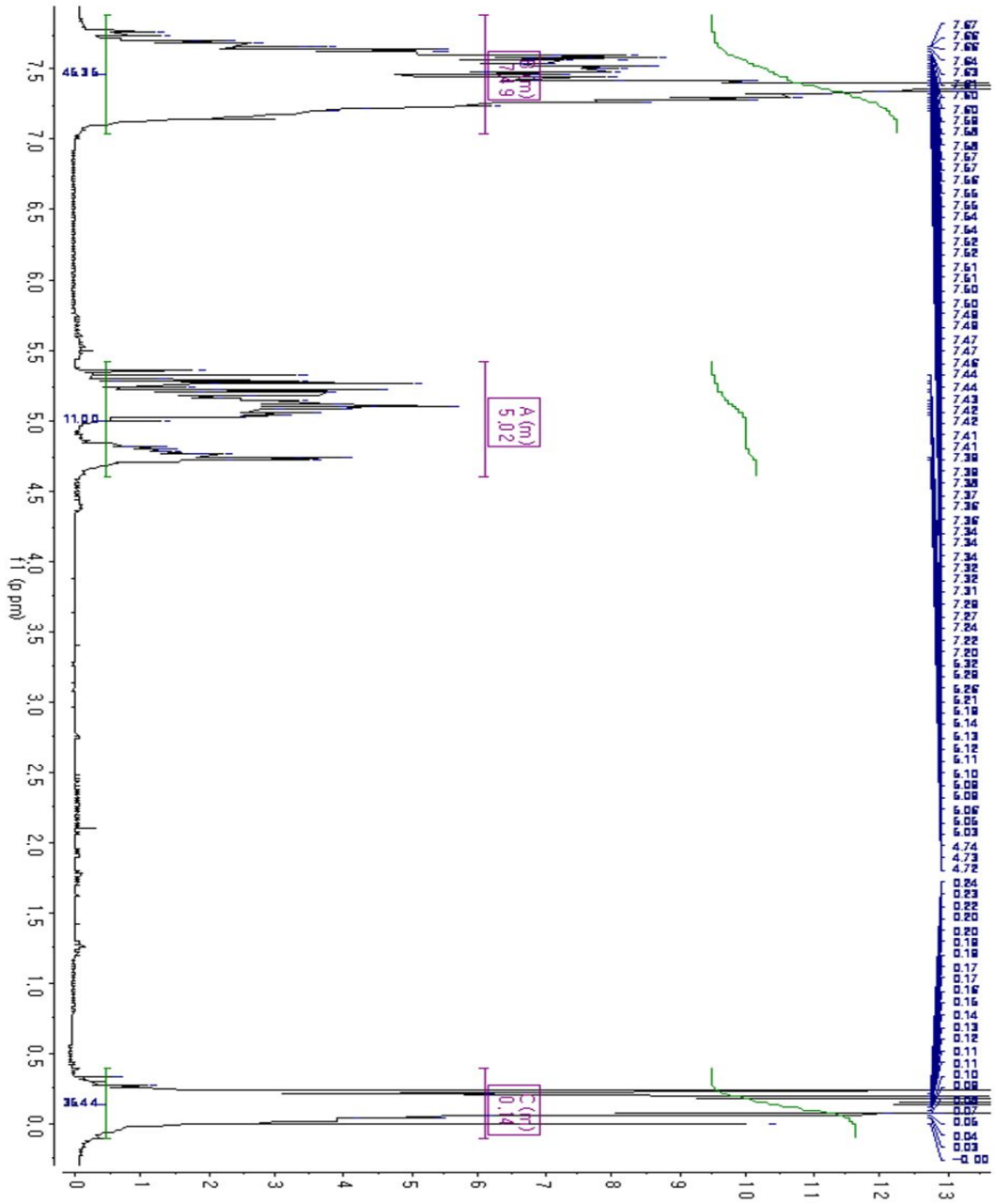
Figure 34. ^{1}H-NMR spectra of Compound 4



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

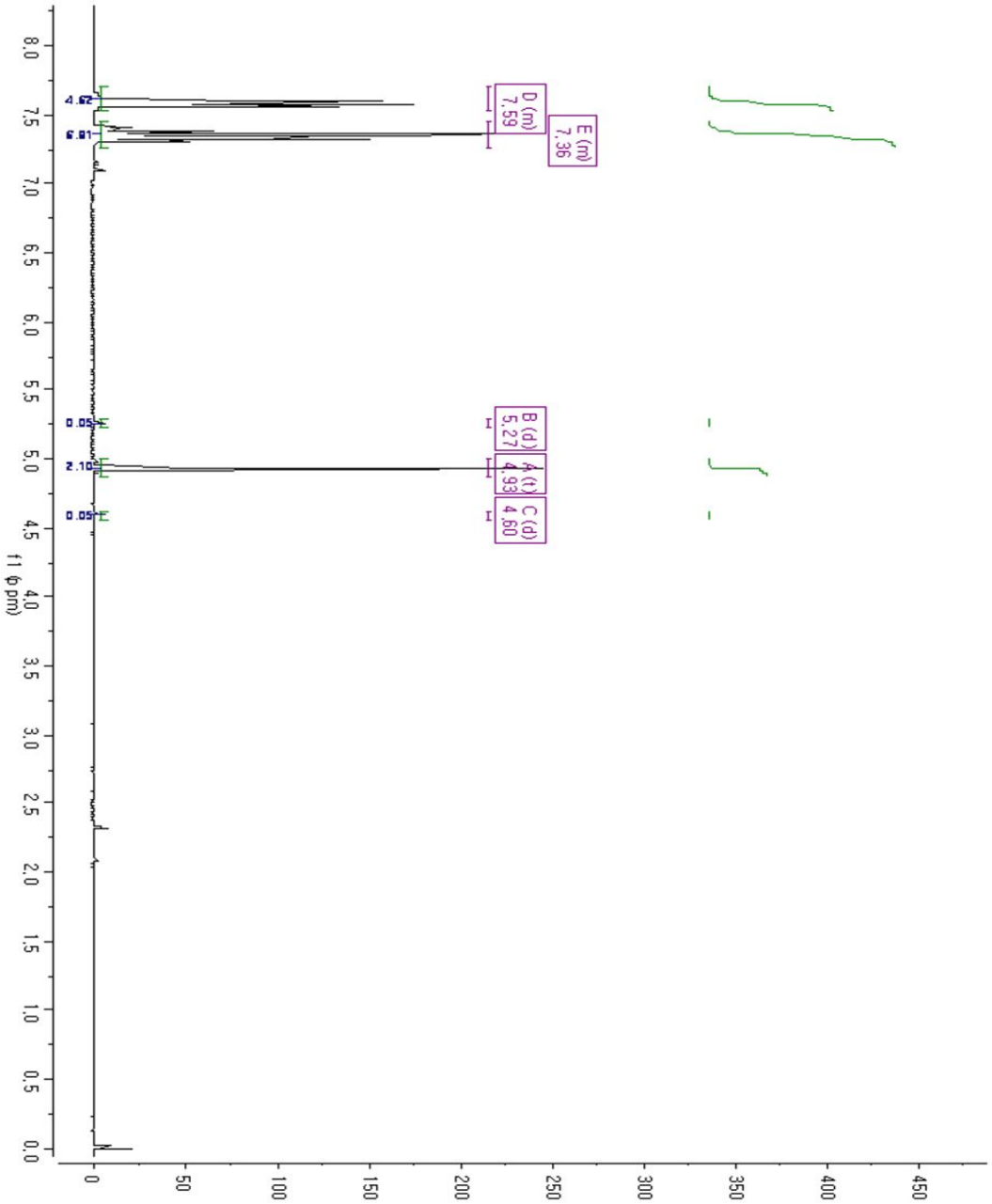
Figure 35. ^{1}H-NMR spectra of Compound 5



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

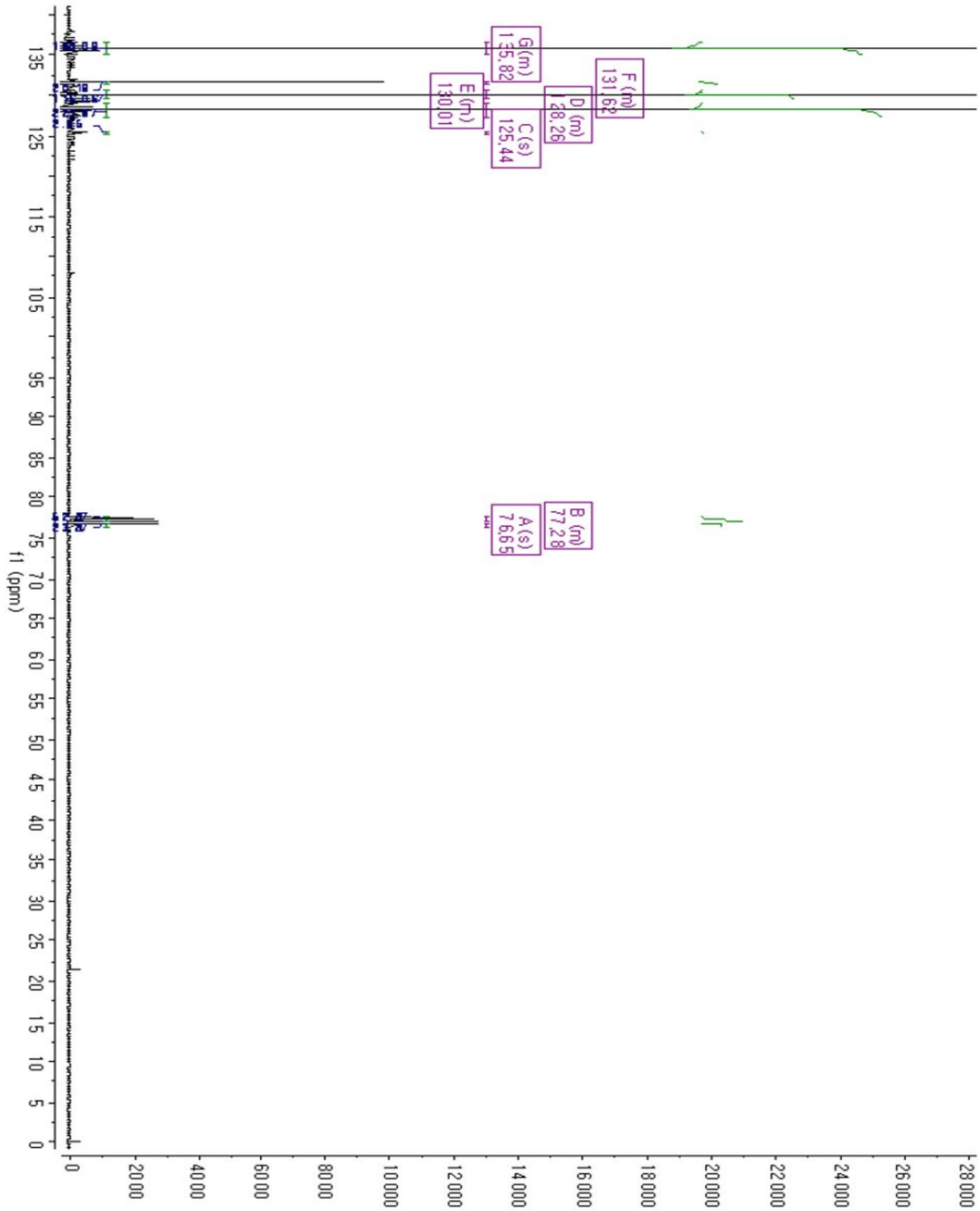
Figure 36. ^{1}H-NMR spectra of Compound 6



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

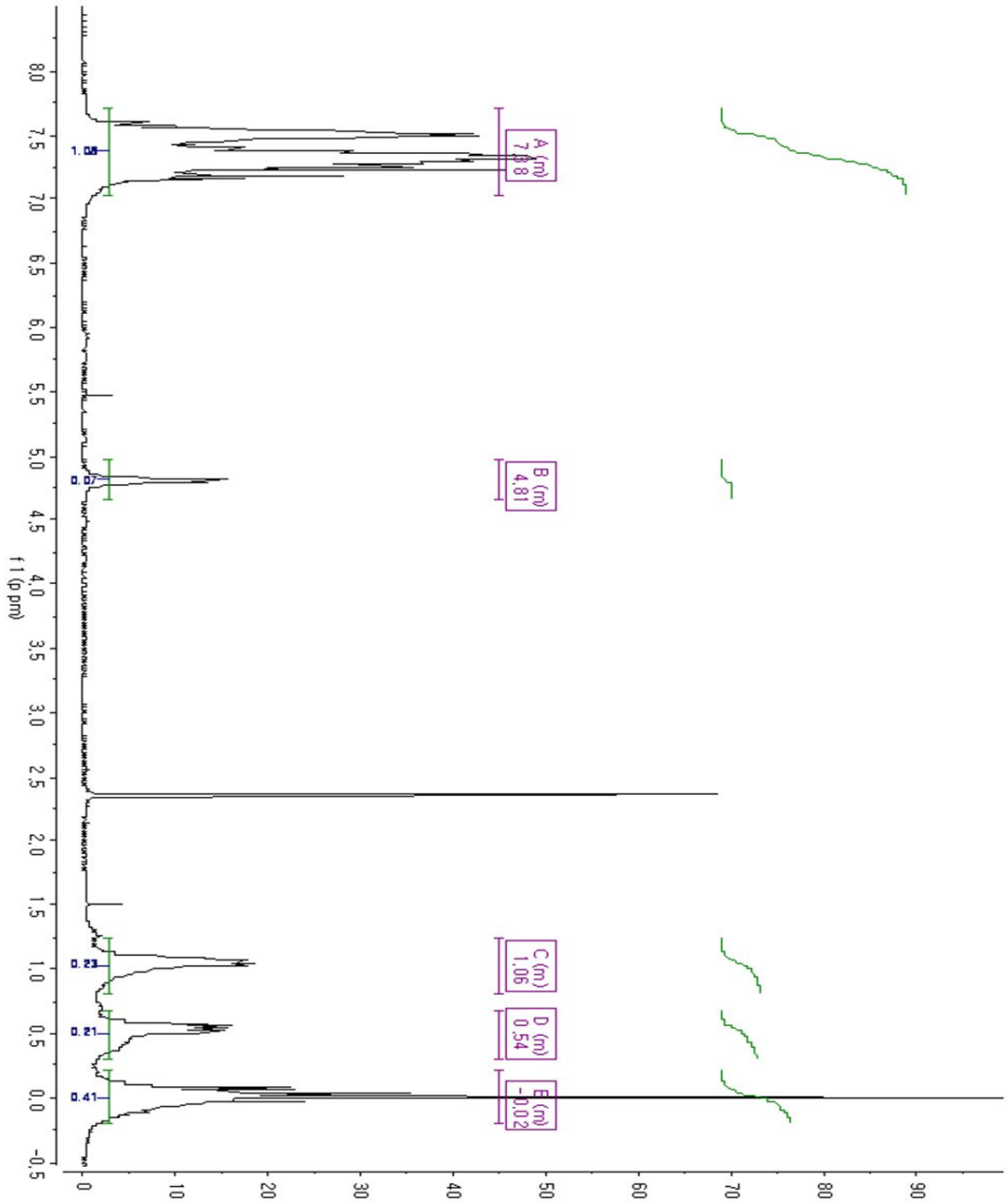
Figure 37. ^{13}C-NMR spectra of Compound 6



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

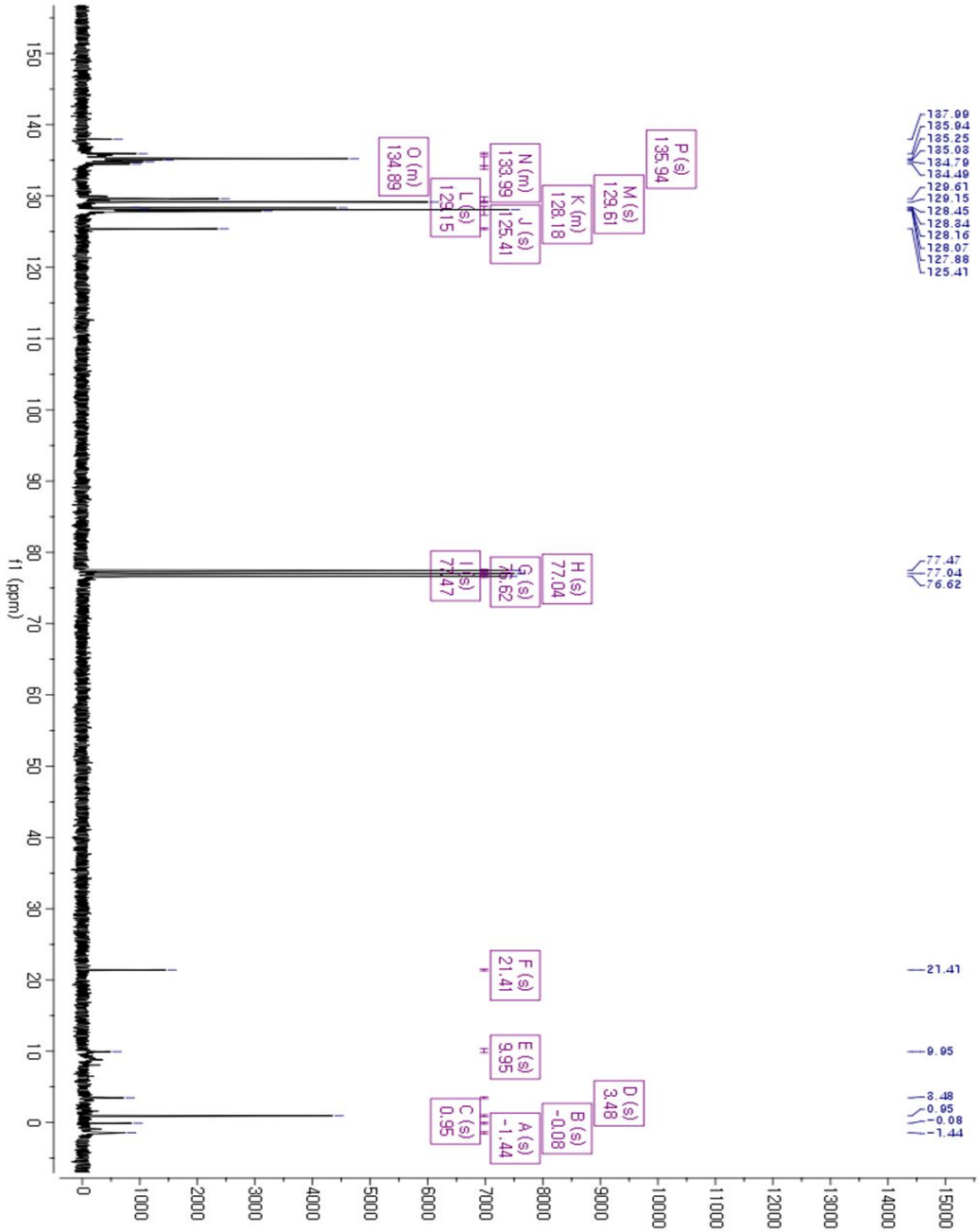
Figure 38. ^{1}H-NMR spectra of Compound 7



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Figure 39. ^{13}C-NMR spectra of Compound 7



Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Chapter Two.

Development of Development of VOCs Sensor Based on Rugate Porous Silicon

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

1. Introduction

나노 과학 및 나노 기술[1]은 현대과학에서 새로운 형태, 특성을 연구하는 분야로써 빠르게 발전하고 있다. 나노 과학의 한 분야로 다공성 실리콘 (Porous Silicon, PSi) 은 1950년도에 Uhlir 와 Turner[2,3] 에 의해서 우연히 발견되었고, 1990년대에는 L. T. Canham[4] 에 의해 발광특성이 발견되어져 최근까지 연구되어오고 있다. 또한, PSi 는 현재 Chemical sensor(화학적 센서)[5]과 Biological Sensors(생물학적 센서)[6], 그리고 Drug Delivery System(약물 전달 시스템)[7]과 같은 다양한 방면으로의 응용을 위해 연구되고 있다. PSi의 특징 중에 매우 큰 표면적 (수백m^2/cm^3) 을 가지고 있다는 점은 가스 또는 액체를 감지하는 센서에 응용함에 있어 매우 이상적이다. 이러한 센서의 원활한 탐지와 신호의 전달을 얻기 위해 다루어지는 주요기술로는 capacitance(정전용량)[8], resistance(저항)[9], luminescence(발광)[10], 그리고 reflexibility(반사율)[11] 등이 있다.

일반적으로, 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각하여 수많은 기공을 갖는 PSi를 제작할 수 있는데, 크게 단층 (Mono layer) PSi와 다층 (Multilayer) PSi로 나눌 수 있다. 단층 PSi의 반사스펙트럼은 백생광원인 텅스텐-할로겐 램프(λ=400~1000nm)를 입사하였을 때 넓은 파장에서 Fabry-Perot fringe pattern의 모양으로 얻을 수 있는데, 입사한 빛의 일부는 PSi 표면에서 반사하며 다른 일부는 PSi의 기공 층을 통과한 후 반사되어 나오는 반사스펙트럼을 이용한다. 이때 두 파장은 기공의 깊이나 두께에 따라 어떤 파장은 보강간섭을 하고 다른 어떤 파장은 상쇄간섭 현상을 일으켜 반사 스펙트럼이 주름처럼 얻어지게 된다. 보강 및 상쇄간섭 현상은 Bragg식을 따르는데 Bragg식은 $m\lambda = 2nL\cdot\sin\theta$으로 주어진다. 이러한 Fabry-Pérot fringe pattern은 나노 구조 Psi의 기공 층의 밀도에 관련된 굴절률에 따라 다르게 얻을 수 있다. 굴절률이 크면 파장은 커지게 된다. 즉, 보강 및 상쇄간섭의 파장이 단파장에서 장파장으로 Red shift하게 된다. 이러한 원리에 의해 여러 가지 화학, 생화학 센서로의 응용이 가능하다. 또한, 다층 Psi는 단층 PSi의 스펙트럼과는 다르게 한 가지 특정한 파장의 빛만을 반사하는 스펙트럼을 얻을 수 있는데, 이는 단층일 때 보다 훨씬 더 분석물에 민감한 반응을 보이며 보

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

다 빠르고 쉽게 탐지 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

곡선형태의 다층 구조인 Rugate 구조를 갖는 다층 PSi는 사인파의 곡선 형태의 직류전류를 이용한 식각 방법으로 얻을 수 있다. Ruagte 구조의 경우는Y = A·sin (f*t) + A_{center} 식을 이용하여 합성할 수 있다. A는 진폭, f는 진동수(Hz), t는 시간, A_{center}는 파형의 중앙값이 된다. 사인파의 파형과 식각조건을 조절하여 rugate 구조를 갖는 다공성 실리콘을 제작할 수 있는데 Rugate 다공성 실리콘의 장점은 사인파를 이용하여 파형에 대한 FFT(Fast Fourier Transform,고속 퓨리에 변환)하면 다공성 실리콘에서 반사되어 나오는 빛의 상쇄와 보강간섭으로 인한 반사피크를 미리 예측할 수 있다. 이처럼 제작된 PSi의 기공에 유기성 증기가 채워지면 기공 내부의 굴절률의 변화를 야기하고, 이는 PSi의 반사 spectrum 의 이동으로 이어지게 되고[12], 이러한 특성은 독성 가스[13,14], 용액[15], DNA[16], 그리고 단백질[6,17,18]의 탐지를 위한 PSi 센서의 개발을 위해 현재까지 연구되고 있다.

제작한 Rugate PSi를 화학센서로 활용하기 위한 분석 물질로서 naphtha 분해공정 과정 중 생산되는 탄화수소들 중 toluene, benzene 그리고 hexane을 사용하였다. naphtha란 원유를 증류할 때, 35~220 ℃의 끓는점 범위에서 유출되 는 탄화수소(Hydrocarbon)의 혼합물로써, medium quality Gasoline이라고도 한다.나프타(naphtha)는 휘발유와 비슷한 기름으로 원유를증류할때 LPG 와 등유 유분 사이에서 유출되며, 석유화학공업의 원료 등으로 사용할 경우에 나프타(naphtha)라고 한다. 주로 석유화학공업의 기초 원료로 쓰이고 일부가 암모니아를 합성하여 비료를 만드는데 사용되거나 도시가스에 사용된다. naphtha를 원료로 열분해(thermal cracking)하여 석유화학(petrochemical) 기초원료인 Olefin들(ethylene, propylene, butadiene)과, benzene, toluene, xylene, hexane 등의 여러 탄화수소를 생산하고 이를 기초로 다시 합성수지, 합성고무, 합성섬유, 염료, 의약품 등 광범위한 분야의 제품을 만들어 낸다. Naphtha는 주로 탄소수가 5개에서 12개 사이의 혼합물로 구성되어 있으며 혼합된 Naphtha를 800 ℃ 의 가열로(Heater)에 투입시키면 탄소 연결고리가 분해되면서 탄소가 1에서 4정도의 탄화수소(hydrocarbon) 혼합물(에틸렌, 프로필렌, 혼합 C_4 유분 등)이 약 75% 생성되고 탄소수 5에서 12사이의 탄화수소 혼합물들이 25 % 생성된다. 이 Naphta 분해공정 중

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

에서 25 % 발생하는 혼합탄화수소들을 구분하여 탐지하는 센서를 제작하고자 이 연구를 진행하였으며, 탄소수 5에서 12를 갖는 화합물 중에 toluene과 benzene, 그리고 hexane을 탐지하였다.

현재 국제적으로 중요한 관심사중의 하나는 화학·생물학 물질을 탐지하는 것이다. 이는 빠르고 고감도일 뿐만 아니라 선택적이어야 한다. 최근에는 효소[19], 간섭[2], 형광[20], 단일 벽 탄소 나노튜브[21], 유기 고분자[22], 그리고 양자점[23]을 기반으로 한 화학물질의 탐지를 위한 방법과 물질들이 개발되고 있다. 본 연구에서는 일반적인 탐지뿐만이 아닌 분석물을 보다 선택적으로 탐지하는 것에 목적을 두었다.

본 연구에서는 P^{++}-type 실리콘 웨이퍼의 전기화학적 식각을 통한 사인파의 곡선 형태를 갖는 Rugate 다층 PSi를 제작하여 이의 광학적 반사(optical reflectivity)성질을 이용하여 Naphtha분해 공정중 생성되는 VOCs를 탐지하는 것에 중점을 두고 연구를 진행하였다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

2. Experiment

2.1. Materials & Instrument

2.1.1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(㎛) 크기의 두께를 형성하는 PSi를 만들기 위해 사용된 실리콘 웨이퍼는 0.0008~0.0012Ω · cm 의 저항을 갖는 p++-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였고 (B-doped, orientation <100>, Siltronix, Inc., Archamps, France), etching 용매를 만들기 위해 48% HF 수용액 (St. Louis, MO, USA, Sigma-Aldrich)와 순수한 ethanol (Sigma-Aldrich) 을 3:1로 사용하였다. 전기화학적 식각을 위하여 제작된 etching cell 은 Teflon 으로 제작되었으며 전류를 흘려주기 위하여 Keithley 2420 고정밀 정전류원 (Cleveland, OH, USA, Keithley Instruments Inc.) 을 사용하여 (+) 전극에는 백금 (Pt) wire를, (-) 전극에는 알루미늄 (Al) 호일판을 사용하여 제작하였다. 탐지용매로 사용된 toluene과 n-hexane, 그리고 benzene은 모두 sigma-aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2.1.2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 습식 식각을 하기 위한 장비는 Galvanostat (soucemeter2420)을 사용하였으며, 합성된 porous silicon은 UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 반사파장(reflectivity)을 측정하였으며, 식각된 표면(Rugate structure)을 측정하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM, S-4700, Hitach)을 사용하여 확인하였다.

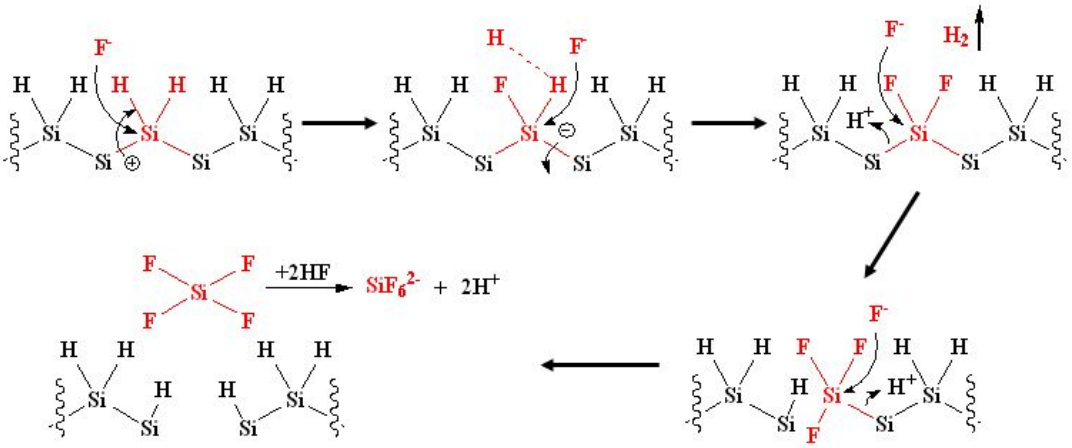
Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2. Synthesis & Preparation

2.2.1. Preparation of Porous Silicon

다공성 실리콘은 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 식각을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노 크기의 기공(pore)과 나노 입자를 갖게 한다. 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 scheme 8 에 나타와 있는 바와 같이 실리콘을 HF (Hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 H_2SiF_6와 $H_2(g)$를 생성 하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공을 형성하게 된다.



Scheme 8. PSi formation mechanism by etching

2.2.2. Optical Characterization of Prepared Porous Silicon

반사 스펙트럼은 fiber optic probe 를 연결한 Ocean Optics S2000 spectrometer 로 측정할 수 있었다. 반사스펙트럼은 텅스텐 광원 (white light) 을 사용하여 실리콘 웨이퍼의 표면 중앙에 90° 각도로 입사될 수 있도록 하였다. 실리콘 표면에서 반사된 빛은 CCD 분광기에 보내져 정량적인 신호로 바뀌게 되어 컴퓨터에 보내져 스펙트럼을 확인할 수 있다. 각각의 측정은 재현성을 위하여 3번 이상 반복하였고

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

PSi 의 표면과 측면은 FE-SEM (S-4700, Hitachi) 로 확인할 수 있었다.

2.2.3. Synthesis of Rugate Porous Silicon

PSi를 제작하기 위해 p^{++}-type 실리콘 웨이퍼)를 준비하여 전기화학적 식각하였다. 전기화학적 식각 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 1.5× 1.5 cm^2의 넓이로 잘라 Teflon cell과 고무로 된 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 etching하였다. Etching 용액은 순수 ethanol과 HF(48% by weight)을 3:1 부피비로 제조하였고, 전류의 세기와 조절은 $Y = A \cdot \sin(f*t) + A_{center}$ 식에서 11.55의 진폭과 0.38 Hz의 진동수와 70.05의 A_{center}값을 대입하여 100초간 10번 반복 진행하여 sin파의 구조를 갖는 porous silicon을 합성한 후 에탄올로 세척하고 아르곤 가스로 건조시키며, flask에 넣어 1시간정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있는 불순물을 제거 하여 PSi를 합성하였다.

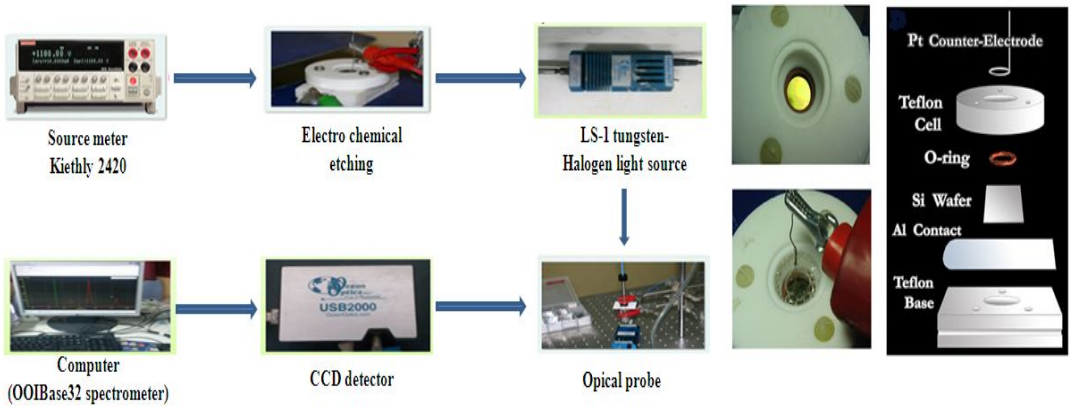


Figure 40. Sequence of etching process

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2.2.4. Prepared for Detection of VOCs by Porous Silicon

VOCs 의 증기 탐지를 위해 Figure 41 에서와 같이 실험기구를 고정하고 설치하였다. 특수제작 된 실험기구 U자형 유리관과 제작된 PSi를 설치할 chamber를 실리콘 튜브로 연결하고 유리관에는 탐지할 물질인 VOCs(toluene, hexane, benzene)를 넣어 준비하고 chamber의 내부에는 제작된 PSi를 고정시키고 유입구를 마개로 막아 외부 공기의 유입을 막는다. 고정된 샘플의 파장의 변화를 측정하기 위하여 optical fiber 를 chamber와 연결하고 입사된 빛이 반사되어 바로 탐지원에 들어갈 수 있도록 조정하였다. 유리관에 Ar 가스를 불어넣어 거품이 일어나 VOCs의 증기가 chamber로 유입되게 하고 유입되는 Ar 가스의 유량은 flow meter 사용하여 1L/min로 유입될 수 있도록 조절하였다. 실험은 fume hood 에서 진행되어 탐지 후 나오는 증기를 제거 하였다.

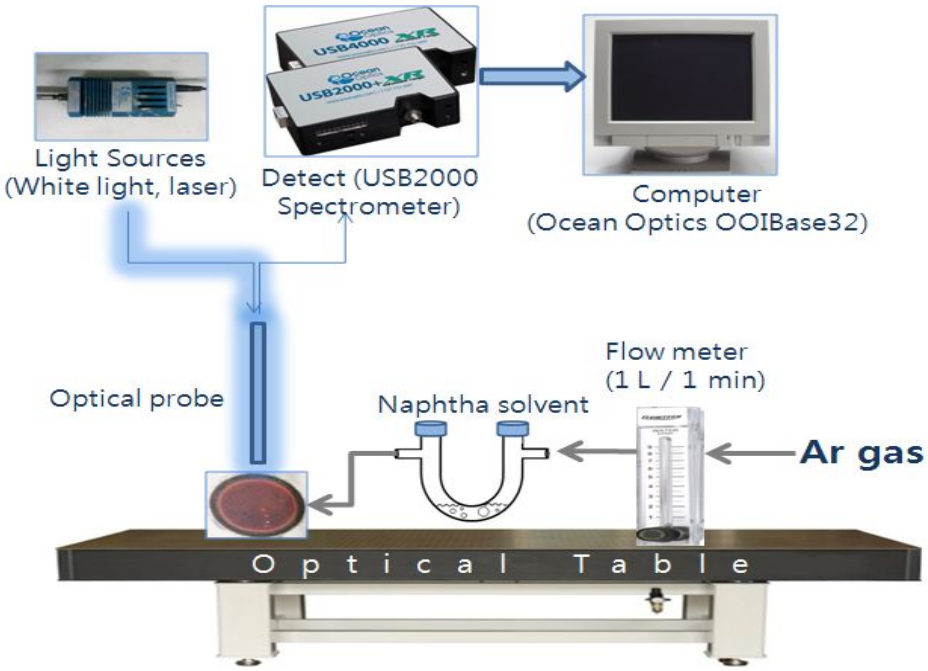


Figure 41. sepup of optical bench for the detection

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. Results and Discussion

3.1. Optical Properties of The Synthesized PSi

합성한 Rugate PSi의 반사 스펙트럼을 측정해 본 결과 White Light를 조사하였을 때 Figure 42에 나타낸 바와 같이 반사 스펙트럼은 653 nm의 파장에서 15nm의 반치폭을 갖는 단일 peak로 확인할 수 있었다,

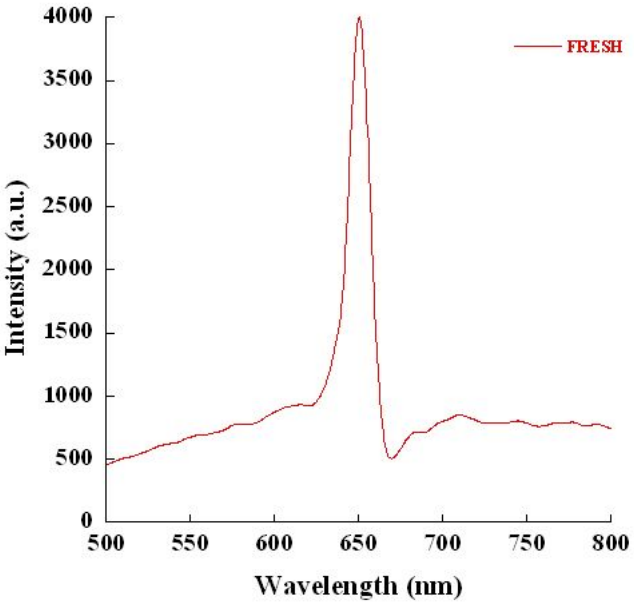


Figure 42. Reflectivity spectrum of PSi

제작된 다공성 실리콘을 센서에 응용하기 위해 기공의 유무와 크기, 그리고 깊이를 FE-SEM 이미지를 통해 확인할 수 있었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

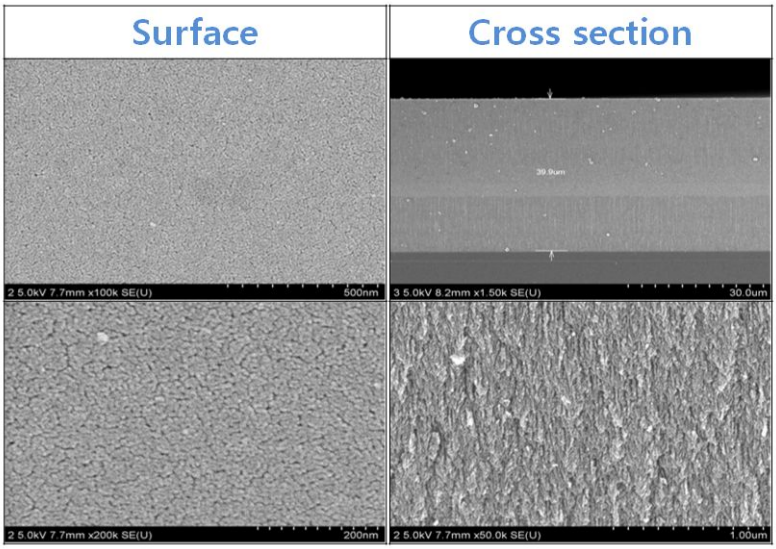


Figure 43. SEM - Imeage of PSi

Figure 43 에 나타난 바와 같이 PSi 의 표면과 단면을 SEM을 측정하여 확인하였다., 표면을 보면 제작된 PSi 가 매우 안정적이고 평평한 표면을 갖는 것을 볼 수 있다. 또한 수 나노미터 사이즈의 기공의 크기와 수 마이크로의 깊이를 갖는 원통형 기공이라는 것을 알 수 있었다. SEM 이미지를 통해 제작된 PSi 의 기공과 그 깊이와 크기를 확인 하였고, 화학적 센서로서 적합하다고 판단하였다.

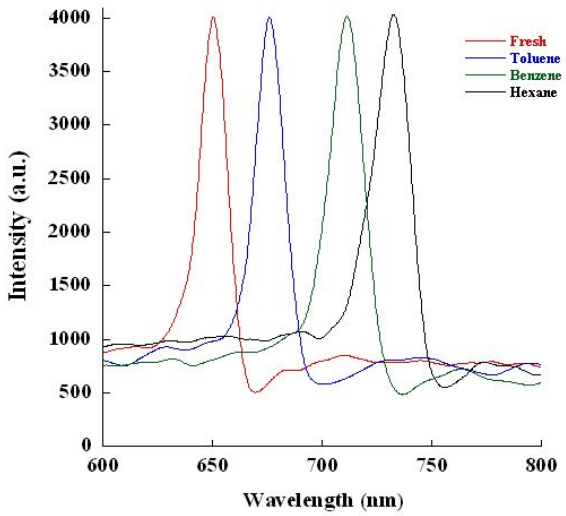
Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

3.2. Detection of VOCs by Porous Silicon

합성한 PSi에 VOCs의 증기를 쬐어주었을때의 반사파장의 변화를 확인하였다. 파장의 변화를 Figure 44 에 나타내었다. 1L/min의 유속으로 VOCs의 증기를 쬐어주었을때 Fresh 상태인 653 nm에서 장파장으로 Red-Shift 하는 것을 확인 할 수있었다. 이것은 다공성 실리콘의 기공 안에 분석물의 증기가 차 들어감에 따라 기공속의 밀도를 증가시키고 굴절률의 변화를 야기하여 Bragg 식에 따라 반사 스펙트럼이 장파장으로 이동된 것이다.

toluene은 675 nm로 22 nm 만큼 Red-shift 하였으며, benzene은 712 nm로 59 nm의 이동을 보였고, Hexane은 732 nm 로 79 nm 의 이동을 보였다. 이는 VOCs들의 vapor pressure에 따라 이동한 양이 차이를 보였으며, 이 결과를 보아 Red-shift 하는 정도는 vapor pressure에 비례된다고 해석 가능하다. table 6 에 탐지에 사용한 VOCs 들의 25℃. 1 atm 에서의 vapor pressure를 나타내었다.



Fresh	653 nm
Toluene	675 nm
Benzene	712 nm
Hexane	732 nm

Figure 44. Shift of Optical reflectivity spectrum under the VOCs vapors

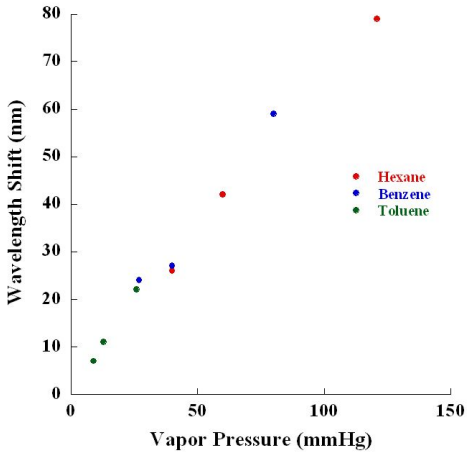
Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Vapor pressure	mmHg
Toluene	26
Benzene	80.85
Hexane	121.26

Table 6. Vapor Pressure of VOCs (25℃ ,1 atm)

파장의 이동이 vapor pressure에 의해 이동하는 정도가 달라진다는 것을 확인하기 위해 VOCs를 PSi가 장착된 chamber에 불어줄때 다른 방향에서 순수한 Ar을 더 불어주어서 반사파장의 변화정도를 확인하였다. 이를 Figure 45 에 나타내었다.



Organic Vapor	Hexane	Benzene	Toluene
Organic Vapor : Ar gas	1 L/min : 0 L/min		
	1 L/min : 1 L/min		
	1 L/min : 2 L/min		
Vapor Pressure (mmHg)	121.26	80.85	26
	60.12	40.42	13
	40.08	26.80	9
Wavelength Shift (nm)	79	59	22
	42	27	11
	26	24	7

Figure 45. Realation of wavelength shift and vapor pressure

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. Conclusion

300 W 텅스텐 할로겐 램프 하에서 HF와 ethanol을 3:1로 묽힌 식각액을 사용하여 전기화학적 식각을 통해 수 나노에서 수 마이크로의 기공을 갖는 Rugate 사인파의 구조를 갖는 porous silicon (PSi) 를 성공적으로 제작 하였으며, 그 기공과 sin파는 SEM imeage를 통해 확인가능 하였으며, White Light를 조사하였을 때 653 nm의 가시광선 영역에서 좁은 FWHM과 강한 반사 스펙트럼을 확인 할 수 있었다.

제작된 PSi의 기공에 VOCs들을 1L/min의 양으로 불어넣자 VOCs가 PSi의 기공안로 침투하여 기공안의 밀도를 변화시키고, 이는 파장의 이동을 가져왔다.

toluene은 675 nm로 22 nm 만큼 Red-shift 하였으며, benzene은 712 nm로 59 nm의 이동을 보였고, Hexane은 732 nm 로 79 nm 의 이동을 보였다. 이는 VOCs들의 vapor pressure에 따라 Red-shift 한 정도가 차이를 보였으며, Ar을 더 불어주어서 증기를 묽혔을 때의 Red-shift의 정도를 측정한 결과 그 정도가 줄어드는 것을 확인 가능 하였다.

이의 결과를 바탕으로 반사피크의 파장의 Red-Shift하는 정도는 VOCs의 vapor pressure에 따른 다는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 VOCs를 감지하는 화학적 센서로서 응용이 매우 이상적임을 확인할 수 있엇다.

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

5. References

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

[2] A. Uhlir. *J. Tech. Bell syst.* 35, 333 **(1956).**

[3] D. R. Turner. *J. Electochem. Soc.* 105, 402 **(1958).**

[4] L. T. Canham. *Appl. Phys. Lett.* 57(10), 1046 **(1990).**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

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

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

[19] K.E. LeJeune, J. R. Wild, A. J. Russell. *Nature.* 395, 27–28 **(1998)**

[20] S. W. Zhang, T. M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3420–3421 **(2003).**

[21] E. S. Snow, F. K Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke. *Science.* 307, 1942–1945 **(2005).**

[22] A. R. Hopkins, N. S Lewis. *Anal. Chem.* 73, 884–892 **(2001).**

[23] X. Ji, J. Zheng, J. Xu, V. K. Rastogi, T. C. Cheng, J. J. DeFrank, R. M. Leblanc. *J. Phys. Chem-B.* 109, 3793–3799 **(2005).**

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

감사의글

먼저 오늘의 제가 있기까지 없는 형편에 대학원까지의 진학을 후원해 주신 부모님과 동생에게 감사하고 물심양면으로 도와준 여동생같은 제수씨와 사랑하는 조카 수아와 금이에게 감사의 마음을 전합니다.

대학원에 입학하여 연구를 시작한 게 엊그제 같은데 벌써 졸업을 하는 시간에 이르렀습니다. 석사과정동안 쓴소리는 물론 많은 지식과 격려를 아끼지 않으셨던 스승님이신 손홍래 교수님께 정말 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

지난 시간을 뒤돌아보니 이제야 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 성기형, 보민이형, 성용이형과 지금은 졸업하고 회사에서 새로운 생활을 하고 있는 김성룡형, 학부동기이자 친구인 성웅이에게 감사하고, 힘든상황에서 서로 의지하며 즐겁게 연구하였던 친구같은 대학원 동기들인 강빈, 종준, 기루, 상수, 지훈, 동희, 그리고 뒤에서 열심히 도와준 후배들인 보미나, 대윤이, 미애에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 제가 졸업할 수 있게끔 도와주신 모든분들게 감사의 마음을 전하고 싶고, 더 큰 사람이 되기 위해 항상 노력하는 사람이 되겠습니다. 감사합니다.

Collection @ chosun