



2010년 2월

석사학위 논문

바이오분자 탐지용 다층다공성 실리콘 바이오센서 칩의 제조 및 특성분석

조선대학교 대학원

화 학 과

정 경 선

바이오분자 탐지용 다층다공성 실리콘 바이오센서 칩의 제조 및 특성분석

- Fabrication and Optical Characterization of Multilayered Porous Silicon Biosensor Chip for the Detection of Biomolecules -

2010년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

정 경 선

바이오분자 탐지용 다층다공성 실리콘 바이오센서 칩의 제조 및 특성분석

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2009년 10월

조선대학교 대학원

화 학 과

정 경 선

정경선의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 조 성 동 교수 (인)

위 원 조선대학교 이 범 규 교수 (인)

위 원 조선대학교 손 홍 래 교수 (인)

2009년 11월

조선대학교 대학원

LIST

Chapter 1. Detection of Biomolecules besed on surface-modified Porous Silicon Interferometer

Abstract

I. Introduction

II. Experimental Section

- 1. Materials & Instrument
 - 1-1. Materials
 - 1-2. Instruments
- 2. DBR 다공성 실리콘의 합성
 - 2-1. 다공성 실리콘의 합성
 - 2-2. DBR 다공성 실리콘의 합성 조건
 - 2-3. DBR 다공성 실리콘의 합성
- 3. 바이오칩으로의 개발
 - 3-1. 다공성 실리콘의 열적 산화
 - 3-2. Biotin tetrafluorophenyl ester 의 합성
 - 3-3. 2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide의 합성
 - 3-4. (3-aminopropyl)trimethoxysilane으로 유도화된 다공성 실리콘과 2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide의 표면 유도체화
 - 3-5. 산화된 다공성 실리콘 표면의 유도체화
 - 3-6. DBR 다공성 실리콘을 이용한 단백질(streptavidin)의 탐지
- 4. LASER를 이용한 바이오분자의 탐지

III. Results and Discussion

- 1. 다공성 실리콘의 합성 결과
 - 1-1. 다공성 실리콘의 반사파장 측정
 - 1-2. 전자주사 현미경(FE-SEM) 측정
- 2. 바이오칩으로 개발 결과
 - 2-1. Biotin으로 유도된 다공성 실리콘 개발 결과
 - 2-2. 표면 고정화 작업의 정도 확인
- 3. DBR 다공성 실리콘을 이용한 단백질(streptavidin)의 탐지 결과
- 4. Laser를 이용한 바이오분자의 탐지 한계 측정 결과

IV. Conclusion

V. References

Chapter 2. Biosensor for the Detection of Human IgG Based on Multilayer Porous Silicon

Abstract

I. Introduction

II. Experimental Section

- 1. Materials & Instrument
 - 1-1. Materials
 - 1-2. Instruments
- 2. Rugate 다공성 실리콘의 합성
 - 2-1. 다공성 실리콘의 합성
 - 2-2. Rugate 다공성 실리콘의 합성 조건
 - 2-3. Rugate 다공성 실리콘의 합성
- 3. 바이오칩으로의 개발
 - 3-1. 다공성 실리콘의 열적 산화
 - 3-2. 산화된 다공성 실리콘 표면의 유도체화
 - 3-3. Rugate 다공성 실리콘을 이용한 바이오분자(Human Ig G)의 탐지
- 4. Laser를 이용한 바이오분자의 탐지 한계 측정

III. Results and Discussion

- 1. 다공성 실리콘의 합성 결과
 - 1-1. 다공성 실리콘의 반사파장 측정
 - 1-2. 전자주사 현미경(FE-SEM) 측정
- 2. 바이오칩으로 개발 결과
 - 2-1. Biotin으로 유도된 다공성 실리콘 개발 결과

2-2. FT-IR 분석결과

2-3. 다공성 실리콘의 표면유도체화에 따른 파장변위 결과 3. Rugate 다공성 실리콘을 이용한 바이오분자(lg G)의 탐지 결과 4. LASER를 이용한 바이오분자의 탐지 결과

4.1. 다양한 광원을 이용한 바이오 분자의 탐지 한계 측정 4-2. 바이오분자 탐지에 의한 real time data

- IV. Conclusion
- V. References

Chapter 3. Quenching of Photoluminescence from Nanocrystalline PSi by Nitroaromatic Compounds

Abstract

I. Introduction

II. Experimental Section

- 1. Materials & Instrument
 - 1-1. Sample preparation
 - 1-2. Instruments
- 2. n-type 다공성 실리콘의 합성
 - 2-1. 다공성 실리콘의 합성
 - 2-2. n-type 다공성 실리콘의 합성 조건
- 3. 화학(폭발물)센서 칩으로서의 개발
 - 3-1. Methylvinyltetraphenylsilole(MVTPS)의 합성
 - 3-2. 다공성 실리콘의 표면 유도체화 (Hydrosilylation)
 - 3-3. Fresh 다공성 실리콘 칩을 이용한 폭발물 탐지
 - 3-4. Hydrosilylated PSi 칩을 이용한 폭발물 탐지

III. Results and Discussion

- 1. n-type 다공성 실리콘의 합성
 - 1-1. n-type 다공성 실리콘의 발광 영역 측정
 - 1-2. 전자 주사 현미경 (FE-SEM) 측정
- 2. 폭발물(nitroaromatic compounds) 탐지 결과
 - 2-1. Mechanism of reversible quenching of photoluminescence.
 - 2-2. Freshly etched PSi 칩을 이용한 폭발물 탐지 결과

2-3. FT-IR 분석 결과

2-4. Hydrosilylated PSi 칩을 이용한 폭발물 탐지 결과

IV. Conclusion

V. References

Chapter 4. Synthesis and Structural Characterization of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

Abstract

I. Introduction

II. Experimental Section

- 1. Materials & Instrument
 - 1-1. Materials
 - 1-2. Instruments
- 2. Silane-bridged Ferrocenophanes의 합성
 - 2-1. 1,1-dilithioferrocene TMEDA 의 합성
 - 2-2. Dimethylferrocenylsilane의 합성
 - 2-3. Diphenylferrocenylsilane의 합성
 - 2-4. Methylvinylferrocenylsilane의 합성
 - 2-5. Poly(diphenylferrocenylsilane)의 합성
- 3. Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes의 합성
 - 3-1. 1,1-dichlorotetraphenylsilole 의 합성
 - 3-2. Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes의 합성

III. Results and Discussion

- 1. Silane-bridged Ferrocenophanes의 합성 결과
- 2. Silole-bridged[1]Ferrocenophanes의 합성 결과

IV. Conclusion

V. References

Chapter 5. Synthesis and Characterization of 2,5 - Difuntionalsiloles

Abstract

I. Introduction

II. Experimental Section

- 1. Materials & Instrument
 - 1-1. Materials
 - 1-2. Instruments
- 2. 2,5-Dibromolsiloe의 합성
 - 2.1. Lithium phenylacetylene의 합성
 - 2.2. Dimethyl-bis(phenylethynyl)silane 합성
 - 2.3. LiNaPh의 합성
 - 2.4. 2,5-Dilithiosilole의 합성
 - 2.5. 2,5-Dizinc chloridesilole의 합성
 - 2.6. 2,5-Dibromo silole의 합성
- 3. 2,5-Dibromo spirosilole의 합성
 - 3.1. bis(phenylethynyl)silole의 합성
 - 3.2. 1,1-Diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성
 - 3.3. 1,1-Di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성
 - 3.4. 2,5-Dibromo spirosilole의 합성

III. Results and Discussion

- 1. 광발광 소재의 개요
- 2. 2,5-dibromo-1,1-dimethyl-3.4-diphenylsilole 의 기기측정 결과
- IV. Conclusion
- V. References

LIST OF TABLES

- Table 1. Porosity and etch-rate of current.
- Table 2. Etching condition of DBR PSi for 100mA and 250mA.
- Table 3. Various Sine Wave Composite; Y_i : sine wave, A_i : amplitude, A_{i,center} : center amplitude of the sine component, f_i : the number of vibrations(Hz).
- Table 4. Reflectivity condition of rugate PSi.
- Table 5. Selected bond lengths [Å] and angles [°].
- Table 6. Crystallographic Data for Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes.

LIST OF FIGURES

- Figure 1. Detection mechanism of biosensor.
- Figure 2. Mechanism of Si oxidation during the formation of porous Si.
- Figure 3. porosity and refletive index of Looyenga.
- Figure 4. Biomolecule Sensors Based on Different Light Sources.
- Figure 5. Reflectivity of DBR porous silicon.
- Figure 6. SEM image of PSi. (A) Surface of SEM image of DBR PSi. (B) Cross-sectional of SEM image of DBR PSi indicating that the thickness of DBR PSi is about 3.5 µm.
- Figure 7. IR spectrum as a function of thermal oxidation time.
- Figure 8. Optical reflectivity spectra of oxidized DBR PSi, surface derivatized DBR PSi, biotin funtionalized DBR.
- Figure 9. Optical reflectivity spectra of biotin-functionalized DBR PSi sample before (middle peak) and after (dot line peak) exposure of streptavidin.
- Figure 10. (A) Reflectivity spectra of LASER source. (B) Reflectivity spectra of DBR PSi sample containing of streptavidin in PBS.(C) Decrease of reflectivity intensity for DBR PSi sample containing different concentrations of streptavidin in PBS.
- Figure 11. (A) Cross-Section SEM image of cylindrical nanopores formed in p⁺⁺-type Silicon, (B) AFM image of p⁺⁺-type PSi, Pore size varies with applied current, HF(aq) : EtOH = 3 : 1.
- Figure 12. Reflectivity spectrum and SEM image of rugate PSi.
- Figure 13. Surface and Cross-sectionalof SEM image of rugate PSi.
- **Figure 14.** Diffuse reflectance FT-IR spectra of (A) fresh DBR PSi, (B) oxidized DBR PSi. (C) thermally the wafer after functionalization of the DBR PSi laver with (3-aminopropyl)trimethoxysilane, and (D) DBR PSi functionalized with biotin.

- **Figure 15.** Optical reflectivity spectra of oxidized Rugate PSi, surface derivatized Rugate PSi, biotin funtionalized Rugate PSi.
- **Figure 16.** Optical reflectivity spectra Shift of surface derivatized rugate PSi.
- Figure 17. Various Light Sources for Detection of Human IgG. (A)tungsten-halogen lamp, (B) Laser source.
- Figure 18. Decrease of reflectivity intensity for Rugate PSi containing different concentrations of Human IgG in PBS.
- Figure 19. Photoluminescent silicon Quantum Dots in PSi.
- Figure 20. Experiment setup for the synthesis of PSi.
- Figure 21. Experiment setup for the synthesis of PSi and n-type PSi.
- Figure 22. UV-vis and Photoluminescence(PL) spectrum of MVTPS.
- Figure 23. Photograph of experimental setup for the vapor sensing.
- Figure 24. Photograph for the optical bench setup.
- Figure 25. FE-SEM image of (A) Fresh PSi surface and (B) hydrosilylated PSi surface (C) cross-sectional PSi.
- Figure 26. Quenching Mechanism of PSi.
- Figure 27. Photobleaching and plot for quenching efficiency for fresh PSi under 460 nm irradiation.
- Figure 28. Steady-state PL spectra and plot for quenching efficiency for PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT vapor (A). The PL was stable in pure air for 30 min (B).
- Figure 29. Steady-state PL spectra and plot for quenching efficiency for PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB vapor (A). The PL was stable in pure air for 50 sec (B).
- Figure 30. Diffuse reflectance FT-IR spectra of (A) freshly etched PSi,(B) 1-Dodecene hydrosilylated PSi, (C) Methylvinlysilolehydrosilylated PSi, and (D) Phenylacetylene hydrosilylated PSi.

Figure 31. PL spectra of hydrosilylated PSi under 380 nm irradiation

and plot it's stability.

- Figure 32. Quenching Efficiencies for hydrosilylated PSi (Red ; 1-dodecene, Blue ; Phenylacetylene, Green ; MVTPS) with TNT as a function of time.
- **Figure 33.** Quenching Efficiencies for hydrosilylated PSi (MVTPS) for nitroaromatic compounds(Red ; TNT, Blue ; PA, Green ; DNT) as a function of time.
- Figure 34. X-ray crystal structure of ferrocene.
- **Figure 35.** X-ray crystal structure of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes.
- **Figure 36.** Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of 2,5-Dibromo spirosilole.
- **Figure 37.** Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of diethynyltetraphenylsilole.
- **Figure 38.** Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of di(propynyl)tetraphenylsilole.
- **Figure 39.** Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of bis(phenylethynyl)tetraphenylsilole.
- Figure 40. Absorbance spectrum(A) and photoluminescence(B) of 2,5-Dibromo spirosilole.

LIST OF SCHEMES

- Scheme 1. Various of Sine wave.
- Scheme 2. Bio-sensing process.
- Scheme 3. Synthesis of biotin tetraphenyl ester.
- Shceme 4. Mechanism for surface-derivatized PSi chip.
- Scheme 5. Sine Wave Produced by Matlab Program.
- Scheme 6. Bio-sensing process.
- Scheme 7. Chemical eqution for the synthesis of PSi.
- Scheme 8. Synthesis of 1,1-Methylvinyl-2,3,4,5-tetraphenyl silole(MVTPS).
- Scheme 9. Mechanism of hydrosilylation.
- Scheme 10. Mechanism of thermal hydrosilylation.
- Scheme 11. Synthesis of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT).
- Scheme 12. Synthesis of 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA.
- Scheme 13. Synthesis of Dimethylferrocenylsilane.
- Scheme 14. Synthesis of Diphenylferrocenylsilane.
- Scheme 15. Synthesis of Methylvinylferrocenylsilane.
- Scheme 16. Synthesis of Poly(diphenylferrocenylsilane).
- Scheme 17. Synthesis of 1,1-dichlorotetraphenylsilole.
- **Scheme 18.** Synthesis of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes.
- Scheme 19. Synthesis of Lithium phenylacetylide.
- Scheme 20. Synthesis of Lithium phenylacetylide.
- Scheme 21. Synthesis of 2,5-Dilithiosilole.
- Scheme 22. Synthesis of 2,5-Dizinc chloridesilole.
- Scheme 23. Synthesis of 2,5-Dibromo silole.
- Scheme 24. Synthesis of bis(phenylethynyl)silole.
- Scheme 25. Synthesis of 1,1-Diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole.

```
Scheme 26. Synthesis of 1,1-Di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole.
```

Scheme 27. Synthesis of 2,5-Dibromo spirosilole.

Chapter 1. Detection of Biomolecules besed on surface-modified Porous Silicon Interferometer

Jung, Kyoungsun

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

Abstract

Porous silicon obtained by chemical or electrochemical dissolution of c-Si 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 Canham has attracted considerable interest due to the possibility of manufacture 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 Brada reflectors(DBR) and Fabry-Perot interferential filters, Rugate filters, microcavities with controlled spontaneous emission properties. wavequides, 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 (DBR) 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. This chapter reports on an efficient detection method for the biomolcules simulant based on DBR PSi using laser as incident light sources. Detection of other simulants, i.e., streptavidin and Human Ig G, have also been investigated.

I. Introduction

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

나노기술(nanotechnology)이라 함은 원하는 구조의 제작과 대상구조의 관 찰을 원자 수준(나노미터 - 십억분의 일)에서 행하는 데 필요한 모든 기술을 총칭한다. 나노 과학(nanoscience)및 나노 기술(nanotechnology)^[14]은 21세 기 현대과학에서는 새로운 형태나 특성을 연구하는 영역으로 급속히 발전하 고 있으며 나노과학은 나노 소재의 합성 및 응용분야로 분류된다. 기계나 기 구에는 생명체의 감각기관에 해당하는 인간의 감지 능력을 초월하고, 시스템 의 효율성을 높이는 장치를 센서(Sensor)^[15] 라고 한다. 이러한 센서를 나노 과학과 접목한 것을 나노 센서(nanosensor)라고 불리우며 분자 수준의 조작 이 가능한 분자센서(molecular sensor)의 집적화 또는 나노 소재나 나노 구 조물의 특성을 이용한 센서를 의미한다^[16]. 생체물질과 전극간의 조합에 의 하여 생화학적으로 중요한 물질을 측정할 수 있다는 것은 1962년 Clark와 Lyons^[17]에 의해 처음으로 제안되었다. 1967년 Updike와 Hicks^[18]에 의하여 효소전극(enzyme electrode) 개념이 발표되었고, 그 후 1980년부터 '바이오 센서'란 용어가 널리 사용되면서 그 개념이 확대되었다.

바이오센서는 측정대상물로부터 정보를 얻을 때 생물학적 요소를 이용하거 나 또는 생물학적 요소를 모방하여 인식 가능한 유용한 신호로 변환시켜주는 시스템이다^[19]. 나노기술은 바이오센서의 개발의 혁신을 이루었다. 바이오센 서란 생체감지물질(bio receptor)과 신호 변환기(signal transducer)로 구성 되어 인식 가능한 신호로 변환 하여 분석하고자하는 물질을 선택적으로 감지 하는 장치이다. 생체감지물질로는 특정 물질과 선택적으로 반응 및 결합할 수 있는 효소, 항체, 항원, 호르몬 수요체(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^[20-21]. Figure 1는 생체물질을 감지해내는 원리를 그림으로 나타낸 것이다.



Figure 1. Detection mechanism of biosensor

국미량의 분석물질을 감지하기 위해서는 센서의 광학적 전기적 신호변환의 개발이나 센서의 재료를 개발하는 방법으로 나노소재의 경우 그 광학적 특성 이 현재 많이 사용되고 있는데 이는 저분자 유기 형광 감지 체보다 매우 우 수하며 안정성 또한 매우 우수하기 때문이다^[22]. 금속 및 반도체 나노소자의 경우 그에 대한 광학적 특성에 관한 연구와 그들의 응용분야에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으나 생체에 응용되는 바이오칩으로는 독성 등의 이 유로 적용하기가 어렵기 때문에 이에 생체에 가장 안정한 실리콘을 바탕으로 한 센서의 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다^[23]. 분자 인지 및 감지 집합 체를 통해서 protein, streptavidin, avidin 및 IgG 등과 같은 생체분자를 감지하는데 중요한 도구로 될 것이다.

본 연구에서는 생체에 안정한 실리콘을 바탕으로 한 다층 다공성 실리콘의 반사피크는 원하는 파장에서 그 반사피크가 하나만 갖도록 조절하여 만들 수 있다는 장점을 발전 시켜 다층 다공성 실리콘의 한 종류인 네모파를 이용해 서 합성되는 DBR(Distributed Bragg Reflectors) 다층 다공성 실리콘을 형성 하는 원리와 원하는 반사파장을 갖도록 합성하는 방법에 대해서 알아 볼 것 이며 또한 이렇게 합성된 다층의 DBR 다공성 실리콘을 합성하여 바이오센서 로 개발하여 바이오 물질인 단백질(streptavidin)을 탐지하는 센서로서의 기 능의 연구를 수행하였다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instrument

1-1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(µm) 크기의 두께를 형성하는 DBR & Rugate 다공성 실리콘을 합성하기 위하여 0.08~0.12 mΩ 의 저항 값을 갖는 p⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 식각을 위해 사용된 식각 용매는 HF (hydrofluoric acid, ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 Ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 식각시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고. (+)전극에는 백금(Pt) wire를 이용하였으 며. (-)전극에는 알루미늄(AI) 호일을 사용하였다. DBR 다층 다공성 실리콘 칩을 이용한 바이오센서를 제작하기 위하여 사용한 3-aminopropyltrimethoxysilane. biotin, 1-(2-(dimethyl-amino) propyl)-3-ethylcarbodiimidehydro-chloride streptavidin. , biotinylated-protein A. Human lg G과 같은 물질들은 Aldrich-Sigma Chemicals에서 구입하여 사용하였다.

1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 식각(Electrochemical Etching)을 시키기 위한 장비는 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 다공성 실 리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 반사파장(reflectivity)을 측정하였으며, 식각된 표면(DBR, rugate structure)을 측정하기 위해 전자주사 현미경 (FE-SEM, S-4700, Hitach)을 사용하여 확인하였다. 식각된 표면 유도체의 유 무를 확인하기 위하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용 하여 측정 하였다. 2-Thiopyridone의 방출정도는 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 측정하였다. 표면 유도화된 DBR 다공성 실리콘 에서부터 2-thiopyridone의 방출정도의 양의 결정은 흡광 파장을 343 nm의 파장을 고정하여 측정을 하였다. 또한 바이오분자의 탐지를 위하여 LASER(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 빛을 이용하여 탐지한계를 측정하였다.

2. DBR 다공성 실리콘의 합성

2-1. 다공성 실리콘의 합성

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 Figure 2에 나타와 있는 바와 같이 실리콘을 HF (Hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 H₂SiF₆와 H₂(g)를 생성 하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공을 형성하게 된다.



Figure 2. Mechanism of Si oxidation during the formation of porous Si

다공성의 기공은 흘려주는 전류세기의 차이나 전기화학적 식각 시간, HF용 매의 농도, 그리고 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 기공의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 원하는 용도에 맞게 조절할 수 있다. 합성된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 마치 사람 손가 락 모양과 비슷한 Fabry-Pérot fringe pattern을 갖는다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층 의 굴절률(index of refraction)의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방 향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야 에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. fringe pattern은 Bragg 식 (1)에 의하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m\lambda = 2nL \cdot \sin\Theta \tag{1}$$

이 식은 이번 연구에서 사용되는 빛의 입사각인 θ=90°일 때, mλ = 2nL이므 로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 다공성 실리콘의 두께(L)와 굴절률(n)이 관여한다고 볼 수 있다.

단층의 다공성 실리콘은 원하는 파장의 반사피크를 만들 수 없다는 단점을 포함하고 있으며 이를 극복하기 위하여 다층의 다공성 실리콘을 제작하여야 한다. 다공성 실리콘 층을 다층으로 쌓을 경우 두 가지 방식이 있는데 첫째 는 rugate 구조를 갖는 방식이며, 둘째는 DBR 구조를 갖는 방식으로 다공성 실리콘칩을 제작 할 수 있다. 이러한 다층 다공성 실리콘은 식각과정 동안 전류량을 주기적으로 변화 시켜 합성할 수 있다. DBR 다공성 실리콘은 네모 파(square wave) 전류를 그리고 rugate 다공성 실리콘은 사인파(sine wave) 전류를 이용하여 합성할 수 있다. 본 연구에서는 두 가지 방식을 모두 이용 하여 다공성 실리콘의 합성법으로 실리콘 칩을 제작하였으며, Galvanostat(soucemeter2420)을 사용하여 식각하였다.

2-2. DBR 다공성 실리콘의 합성 조건

특정한 빛만을 반사하는 Bragg 식으로 나타내기 위하여 정리한 공식은 다음과 같다.

$$m \lambda_{Bragg} = 2(L_1n_1 + L_2n_2)$$
 (2)

여기에서 L₁ : 낮은 전류로 인해 생긴 다공성층의 두께, n₁ : 낮은 전류로 인 해 생성된 굴절률, L₂ : 높은 전류로 인해 생성된 다공성층의 두께 n₂ : 높은 전류로 인해 생성된 굴절률로 볼 수 있다. p⁺⁺⁻ type의 실리콘 웨이퍼(B dopped, <100>, 0.08~0.12 mΩ)를 백금전극을 이용하여 Galvanostat (Keithley 2420)을 통하여 전류를 흘려주면 전기화학적 식각과정을 거쳐 합 성된다. 일정한 패턴의 기공(pore)과 깊이(depth)를 갖는 다공성 실리콘을 합성하기 위한 식각 용매로는 Hydro fluoric acid (48% by weight: Aldrich Chemicals)와 Ethanol (Aldrich Chemicals)을 3 : 1의 부피비로 혼합하여 사 용하였으며 전류는 원하는 조건을 current power source를 사용하여 흘려주 었다. 이 모든 공정은 Teflon cell에서 수행하였으며 식각 후에는 Ethanol 과 아르곤 가스를 이용하여 세척, 건조하였다.

DBR 다공성 실리콘은 서로 다른 두 종류의 전류를 반복해 줌으로서 제조된 다. 이는 다른 두 층의 굴절률(n)과 부식된 층의 두께(d)에 의해서 얻어지며 그 곱은 반사파장(λ)의 4분의 1의 값을 갖게 된다^[24-25].

$$dH \times nH = dL \times nL = \lambda / 4$$
 (3)

p⁺⁺-type 단결정 실리콘 웨이퍼를 준비하고 부식용매는 HF와 Et OH를 3 : 1 부피비로 혼합하여 제조하였다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적인 식각 을 해주었다. 이때 사용한 식각 조건은 30mA와 300mA를 각각 300초 동안 정 전류를 흘려주어 식각하였다. 식각을 통하여 제작된 다공성 실리콘을 바탕으 로 다공성도(porosity), 식각률(etch-rate), 그리고 굴절률(refracive index) 측정하였다. 전류에 대한 다공성의 값은 다음과 같은 식^[24-25]에 기인 하여 구하였다.

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \tag{4}$$

m₁은 순수한 웨이퍼의 무게이고, m₂는 부식후 웨이퍼의 무게, m₃는 부식부분 을 제거하고 남은 웨이퍼의 무게이다. 무게를 측정하였으며 부식 부위의 다 공성 필름을 제거하기 위해 0.1M NaOH를 이용하였고 식각률 측정의 측정을 위해 전류의 시간에 따른 실콘 웨이퍼의 식각율 측정은 다음과 같은 식^[24-25] 에 기인하여 구하였다.

$$S = \frac{m_1 - m_3}{s \times d} \tag{5}$$

s는 부식된 부분의 넓이(1 cm²)이고, d는 실리콘의 밀도(2.33 g/mL)이다.

Table 1은 100mA와 250mA의 전류를 흘려주었을 때 다공성과 식각률을 측정한 것이다.

전류	M1	M ₂	M3	다공성도(%)	식각률(nm/s)
100	0.2595	0.2588	0.2560	20	74.8
250	0.2814	0.2768	0.2704	41.8	92.33

Table 1. Porosity and etch-rate of current.

식각이 끝난 다공성 실리콘의 굴절률은 Looyenga의 그래프(Figure 3)를 이 용하여 다공성도과 굴절율의 관계를 바탕으로 측정하였다.



Figure 3. porosity and refletive index of Looyenga

2-3. DBR 다공성 실리콘의 합성

이를 통하여 얻어진 값을 통하여 600nm의 파장을 가지는 DBR 다공성 실리 콘을 제작하는 조건을 구하여 합성하였다. p⁺⁺-type 단결정 실리콘 웨이퍼를 준비하고 부식용매는 HF와 EtOH를 3 : 1 부피비로 혼합하여 제조하였다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적인 식각을 해주었다. 이때 사용한 식각 조건은 100mA와 250mA를 교대로 50회 반복하여 전류를 흘려주어 식각하였다. 식각 후 EtOH로 세척하고 N₂가스로 건조하였다.

3. 바이오칩으로의 개발

3-1. 다공성 실리콘의 열적 산화

전기화학적 식각을 통해 얻어진 다공성 실리콘은 열적산화를 통하여 그 표 면이 Si-OH로 종결되어 산화된 다공성 실리콘을 제작하였다. 열적 산화는 furnace (Thermolyne F6270-26 furnace equipped with controller)를 이용하 여 300℃에서 3시간 동안 산화시켰다. 산화가 끝난 후 얻어진 다공성 실리 콘은 에탄올, CH₂Cl₂, 그리고 HF 순서대로 세척하고 Ar gas 하에서 사용하기 전 까지 건조하였다.

3-2. Biotin tetrafluorophenyl ester 의 합성

Biotin (10.22 mmol) 2.5 g을 70℃의 N,N-dimethylformamide 200 mL에 아 르곤 분위기하에서 용해시킨다. 용해 후 냉각을 시켜주고 triethylamine (20.5 mmol) 2.5 mL를 주입한 뒤에 2,3,5,6-tetrafluorophenyl trifluoroacetate(15.25 mmol) 4 g를 첨가한다. 반응은 실내온도에서 30분간 시켜주며 용매는 진공상태에서 제거한다. 생성물은 100mL의 ether에 녹여 여 과시켜준다.

3-3. 2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide의 합성

2,2' -Bipyridyl disulfide (4.54 mmol) 1 g를 15 mL의 ethanol (99.5%)에 용해시킨 다음 0.4 mL의 glacial acetic acid를 첨가한다. 혼합된 용매를 높 은 속도로 교반하여 주고 5 mL의 ethanol에 0.24 g (2.27 mmol) 의 3-mercaptopropionic acid를 혼합하여 위의 용매에 dropwise 시켜 준다. 두 혼합한 용매는 실내온도에서 12시간동안 반응시켜 준다. 반응 후 용매는 진 공상태를 통하여 제거한다. 유질의 생성물은 목표생성물인 pydine-2-thione 과 2-2' -dicaboxyl disulfide, 2-pyridy-2-carboxy ethyl disulfide를 포함 하고 있다. 잔여물을 제거하고 목표물을 얻기 위해서 silica gel column chromatography를 사용하였다. 유질의 생성물을 컬럼의 표면에 흘려주고 첫 번째 이동상으로 methylene chloride / ethanol 을 (3:2, v/v) 흘려 보내 주면 잔여물인 pydine-2-thione은 노란띠를 이루며 밑으로 흘러내려가고 목 표 생성물인 2-2' -dicaboxyl disulfide 은 표면에 흡착되어 남아 있다. 표면에 흡착된 목표 생성물을 걸러내기 위해 이동상으로 수 밀리리터의 acetic acid를 첨가한 methylene chloride / ethanol (10: 250, v/v)를 흘 려보내주어 획득하며 용매는 evaporation을 통해 제거 하면 목표생성물 2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide을 얻는다. 남아있는 소량의 acetic acid 은 높은 진공상태 하에서 제거한다. 수득율은 0.4 g (82.2%, based on 0.24g of the 3-mercaptopropionic acid starting material) 이다.

3-4. (3-aminopropyl)trimethoxysilane으로 유도화된 다공성 실리콘과 2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide의 표면 유도체화

2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide (0.2 g, 94.7 mmol)를 10 mL 의 용매에 녹인 후 methylene chloride 1-(3-(dimethylamino)propyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) (100 ma. 0.6 mmol)를 첨가한다. 01 용매에 (3-aminopropyl)trimethoxysilane가 유도화된 다공성 실리콘을 첨가하고 12 시간동안 실내온도에서 반응시킨다. 반응이 끝난 후 다공성 실리콘의 표면을 ethanol, methylene chloride, and acetone으로 세척하고 질소 가스로 건조 시켜준다.

3-5. 산화된 다공성 실리콘 표면의 유도체화

제작된 다공성 실리콘을 바이오센서로 응용하기위해 표면을 감지인식체로 유도하여 바이오 분자를 인식할 수 있도록 한다. 산화된 다공성 실리콘과 3-aminopropyltrimethoxysilane(10 mmol, 99%, Aldrich Chemicals) 1.8ml를 넣고 80℃로 19시간동안 가열하여 아민그룹을 갖는 다공성 실리콘 표면을 제 작한다. 가열한 후 toluene, acetone, 그리고 ethanol 순으로 세척한 다음 질소가스로 건조시켜 준다. 다음은 생물분자를 인식할 수 있는 감지인식체로 서 biotin을 표면에 고착화시킨다. biotin 100째을 methylene chloride 100 째에 넣고 완전히 용해시킨다. 그다음에 1-(2-(dimethyl-amino)propyl)-3-ethylcarbodiimidehydro - chloride, EDC) 200째g (1mmo)를 첨가 한여 1시간동안 용해를 시킨다. 그리고 열적 산화가 된 rugate 다공성 실리콘칩을 첨가하여 overnight 반응을 한다. 반응이 종결 된 rugate 다공성 실리콘 칩을 빼내어, toluene, methylene chloride, 그리 고 phosphate-buffered solution (PBS, pH = 7.4) 의 용액들로 3회씩 세척을 한다.

3-6. DBR 다공성 실리콘을 이용한 단백질(streptavidin)의 탐지

Biotin으로 유도화된 DBR 다공성 실리콘 칩을 이용하여 바이오 물질을 선 택적으로 탐지하는 연구를 수행하였다. flow cell에 다공성 실리콘을 고정시 키고 바이오 물질로는 PBS에 20µM로 농도로 용해된 단백질(streptavidin)을 사용하여 0.8mL/min 유속으로 흘려주었다.

4. LASER를 이용한 바이오분자의 탐지한계 측정

국미량의 바이오분자를 감지하기 위하여 400-1000 nm까지 발산하는 백색광 원(Tungsten-halogen lamp) 대신 감응성이 뛰어나고 증폭현상이 좋은 LASER(Light Amplification by Simulated Emission of Radiation) light source (λ_{em} = 654nm)를 이용하여 감도를 높이고, 감지하고자 하는 바이오 분자를 농도별로 감지한계를 구하였다. biotin으로 유도화된 DBR 다공성 실 리콘 칩을 flow cell에 고정된 상태에서 유속은 0.8 mL/min으로 하였으며, 감지할 바이오물질로는 streptavidin을 20 μM부터 순차적으로 100배씩 묽혀 서 흘려주었다.



Figure 4. Biomolecule Sensors Based on Different Light Sources.

III. Results and Discussion

1. 다공성 실리콘의 합성 결과

1-1. DBR 다층 다공성 실리콘의 파장 측정

앞에서의 실험을 통해 특정 전류에 대한 다공성도, 식각률 그리고 굴절률 을 실험을 통해 구하였다. 이를 바탕으로 서로 다른 전류로 형성되는 두 층 의 상호 보강, 상쇄간섭으로 하나의 특정 파장만을 반사하게 되는 DBR(Distributed Bragg Reflectors) 다층 다공성 실리콘을 합성하였다. **Table 2**는 100mA와 250mA의 전류에 대한 다공성과 굴절율, 부식율을 식각조 건을 통해 얻어낸 값이다. 그리고 부식층의 두께는 식 (1)에서 굴절율과의 곱은 반사파장의 1/4값을 갖는 150이 되어야 하기 때문에 두 층은 74.795 nm 와 92.329 nm의 값을 갖게 된다. 두 층이 74.795 nm와 92.329 nm의 두께를 갖기 위해서는 100 mA와 250 mA의 전류가 초당 40.695nm와 202.794nm의 부식 율을 갖기 때문에 각각 1.40초와 0.62초의 부식시간을 주게 된다.

전류	다공성(%)	굴절율	광학두께(nm)	식각율(nm/s)	부식시간
100	27.595	2.8	53.571	74.795	1.40
250	57.394	2.037	149.73	92.329	0.62

Table 2. Etching condition of DBR PSi for 100mA and 250mA.



Figure 5. Reflectivity of DBR porous silicon.

이러한 조건을 바탕으로 실리콘 웨이퍼에 두 전류를 사용하여 부식조건을 흘려주게 되면 Figure 5과 같이 붉은색을 띠는 617 nm에서 하나의 파장만을 반사하며 유효띠 넓이 22nm를 갖고 있는 DBR 다공성 실리콘을 합성할 수 있 게 된다.

1-2. 전자주사 현미경(FE-SEM) 측정

DBR 다층 다공성 실리콘칩을 합성한 후 광학적 특성이 나타나는 이유를 알 아보기 위해서 다공성 실리콘의 단면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정해 본 결과 표면의 기공 크기는 20-30nm 정도이며(Figure 6-(A)), 이 기공을 이 용하여 54×58×48 Å의 크기를 갖는 streptavidin과 Human IgG의 탐지가 가 능하게 되었다.



Figure 6. SEM image of PSi. (A) Surface of SEM image of DBR PSi. (B) Cross-sectional of SEM image of DBR PSi indicating that the thickness of DBR PSi is about 3.5 µm. 식각된 다공성 실리콘의 두께는 3.5 ≠ 정도 되었다. 두께의 경우는 DBR을 합성 하는 과정에 있어서 더 많은 주기성만 있다면 조절이 가능하다. 그리고 낮은 전류와 높은 전류에 의해서 형성된 층을 확인 할 수 있었다.(Figure 6-(B)).

2. 다공성 실리콘의 바이오칩으로 개발 결과

2-1. Biotin으로 유도된 다공성 실리콘 개발 결과

합성된 DBR 다공성 실리콘을 바이오 센서로 응용하기 위해 표면을 화학적 으로 유도체화 시키기 위해 scheme 2과 같이 수행하였다.



Scheme 2. Bio-sensing process.

공기 중이나 수용액 상에서 불안정한 다공성 실리콘의 표면을 열적 산화를 통해 아의 작용기를 갖도록 변화시켰다. 300 ℃에서 열적 산화된 다공성 실 리콘의 표면은 Si-H에서 Si-OH로 변화된다. DBR 다공성 실리콘 필름이 열적
한화를 하게 되어 얻어진 결과로 반사 스펙트럼이 584nm 로 33nm정도 단파장 으로 이동을 하였는데, 이는 Si에서 SiO₂로 변하면서 굴절률의 감소가 일어 났기 때문이다. Si-OH로 표면을 유도체화 시키는 작업은 바이오 분자를 결합 하는데 큰 기여를 하므로 시간에 따른 Si-OH의 표면 유도화 정도를 (Figure 7)에서 확인 할 수 있다.



Figure 7. IR spectrum as a function of thermal oxidation time.

아민그룹으로 치환된 다공성 실리콘 표면에 avidin, streptavidin 과 반응 을 하기 위한 biotin 으로 유도체화 하기 위해서 biotin tetrafluorophenyl ester를 사용하였다. Biotin tetrafluorophenyl ester를 사용하는 이유는 ester 결합을 위해 Scheme 3에 의해서 합성하였다. 이렇게 합성된 biotin tetraphenyl ester를 Scheme 2에 의해 유도화 하였다.



Scheme 3. Synthesis of biotin tetraphenyl ester.

N,N-dimethylformamide 15mL에 합성된 biotin tetraphenyl ester 100mg을 녹이고 촉매로 triethylamine 0.9mL를 넣고 상온에서 30분간 강하게 혼합하 여 준다. 그 후 아민으로 치환된 다공성 실리콘을 넣고 상온에서 12시간 반 응 시킨 후 ethanol, methylene chloride, acetone 순으로 세척한 다음 질소 가스로 건조시켜 준다. 반사피크는 굴절율이 증가함에 따라 평균 12nm 장파 장으로 이동하였다.



Figure 8. Optical reflectivity spectra of oxidized DBR PSi, surface derivatized DBR PSi, biotin funtionalized DBR.

다음과 같이 바이오틴으로 유도화하는 과정을 그래프로 나타내었다(Figure 8).

2-2. 표면 고정화 작업의 정도 확인

아민 그룹의 표면 고정화 작업의 정도를 확인하기 위해서 2-pyridyl-2-carboxyethyl disulfide를 표면에 결합시키고 dithiothreitol(DTT)에 의해 떨어지는 2-thiopyridone의 양을 분석했다. 이 는 **Shceme 4**에 의해서 실시하였다. 방출되는 2-thiopyridone의 정량을 UV/vis spectroscopy (λ_{max} = 343nm, ε = 8.08 × 10³ M⁻¹cm⁻¹)를 통해 확인 하였다. 126.1-183.85 mA/cm² 전류에 의해 식각된 실리콘 칩의 경우 연결된 분자의 숫자는 대략 30-80%가 표면에 결합한다고 했을 때 그 정량은 300 nmol/cm² 이다. 이를 계산해보면 구멍의 크기는 평균 15nm 이고 다공성도는 81.7%, 식각된 층의 두께는 68.4 μm이며 1.2cm²의 영역에 평균 0.07Å² 간격 으로 바이오틴 결합이 붙어있다.



Shceme 4. Mechanism for surface-derivatized PSi chip.

3. DBR 다공성 실리콘을 이용한 단백질(streptavidin)의 탐지 결과

유도체화된 다공성 실리콘을 flow cell에 고정시키고 Phospate buffer solution(PBS)을 흘려주며 최초의 반사파장을 측정한다. 다음 cell에 PBS에 streptavidin(20 uM)을 녹여 0.8mL/min의 속도로 흘려준다. Figure 9는 biotin으로 유도화된 DBR 다공성 실리콘의 칩에 streptavidin을 흘려주었을 때 반사 스펙트럼의 변화를 나타낸 그림이다.



Figure 9. Optical reflectivity spectra of biotin-functionalized DBR PSi sample before (middle peak) and after (dot line peak) exposure of streptavidin.

반사 스펙트럼이 21 nm 증가를 관찰할 수 있었다. 이는 biotin으로 유도화

된 다공성 실리콘 필름에 streptavidin과 결합하여 굴절률의 변화가 일어났 기 때문이다. 이러한 증가는 수용액 상의 streptavidin의 결합으로 인해 발 생되었다고 간주된다. 또한 순수한 PBS 용액을 흘려주었을 때에는 아무런 변 화가 일어나지 않았다.

4. Laser를 이용한 바이오분자의 탐지 한계 측정 결과

극미량의 바이오분자를 감지하기 위하여 400-1000 nm까지 발산하는 백색광 원(Tungsten-halogen lamp) 대신 LASER(Light Amplification by Simulated Emission of Radiation) light source (λ_m = 654nm)를 이용하여 감도를 높 이고, 농도별로 감지한계를 구하였다. biotin으로 유도화된 DBR 다공성 실 리콘 칩을 flow cell에 고정된 상태에서 유속은 0.8 mL/min으로 하였으며, 감지할 바이오물질로는 streptavidin을 20 μM부터 순차적으로 100배씩 묽혀 서 흘려주었다. 그리하여 streptavidin의 농도별로 얻어진 그래프를 Figure 10 에 나타내었다. Figure 10-A 는 실험에 사용한 Laser 광원의 파장 및 특 징을 나타낸 그림이다. Laser의 파장은 654 nm이며, 광원의 최대 도달거리는 약 500 m 이고, 출력세기는 1 ~ 5 mW 이다. 이러한 특징을 가진 Laser 광원 으로 바이오 분자인 streptavidin을 감지하였을 때, Figure 10-B 와 같이 빛 의 세기가 감소하는 그래프를 얻을 수 있다. 이는 빛의 소광 현상을 의미하 는 것이 아니라. biotin 으로 표면 유도화 된 다공성 실리콘에 농도의 변화 를 주어 streptavidin이 자가 결합을 하게 되면, 다공성 실리콘 칩의 밀도가 커지고, 굴절율의 변화를 초래하여, 반사 파장이 장파장으로 이동함을 앞의 실험 결과에 의하여 확인 할 수 있다. 그러므로 Laser 광원으로 관찰하고자 하는 다공성 실리콘 칩을 조사하였을 때, 파장 변위를 일으켜 증폭된 파장은 점점 감소하기 때문에 그림과 같은 결과를 얻게 되는 것이다. Laser 광원을 이용하여 감지한계를 구한 결과 약 200 fM까지 감지 한계를 낮출 수 있었다.



Figure 10. (A) Reflectivity spectra of LASER source. (B) Reflectivity spectra of DBR PSi sample containing of streptavidin in PBS. (C) Decrease of reflectivity intensity for DBR PSi sample containing different concentrations of streptavidin in PBS.

IV. Conclusion

DBR 다공성 실리콘은 네모파 전류를 이용하여 전기화학적 부식을 통해서 합성한 것으로 p⁺⁺-type Si wafer에 임의의 두 전류를 선택하여 전류의 다공 성도, 굴절율, 식각율 등을 측정하고 원하는 파장 영역에서 합성할 식각 조 건을 구하여 DBR 다공성 실리콘을 제작할 수 있다. 제작된 DBR 다공성 실리 콘은 매우 얇은 반사 스펙트럼을 가지고 있으며 전자주사현미경을 통해 표면 에 20-30 nm의 크기의 기공과 낮은 전류와 높은 전류에 의해서 형성된 단면 층 또한 확인 할 수 있었다. 또한 합성된 DBR 다공성 실리콘을 이용하여 단 백질(streptavidin)을 탐지하는 바이오센서로 개발하였다. 바이오틴을 유도 화한 DBR 다공성 실리콘은 biotin-streptavidin 자리결합을 하여 굴절율의 증가를 유도하여 21nm 장파장으로 이동함을 관찰할 수 있었다.

V. References

[1] A. Uhlir. "Electrolytic shaping of germanium and silicon." *Bell syst. Tech. J.* 35. 333 (1956).

[2] D. R. Turner. "Electropholishing silicon in hydrofluoric acid solution." *J. Electochem. 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 silcon," *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 lgG 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 2. Biosensor for the Detection of Human IgG Based on Multilayer Porous Silicon

Jung, Kyoungsun Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D, Department of Chemistry, Graduate School of Chosun University

Abstract

A biosensor has been developed based on induced wavelength shifts in the visible reflection spectrum of appropriately derivatized films of porous silicon (PSi) semiconductors. Photonic crystals containing multiple rugate structure are prepared by electrochemical etchings. Typically etched rugate PSi prepared in this study. Etching is carried out in a Teflon cell by using a two-electrode configuration with a Pt mesh counter electrode. They exhibit sharp photonic band gaps in the optical reflectivity spectrum. This reflectivity can be tuned to appear anywhere in the visible to near-infrared spectral range, depending on the programmed etch waveform. The sensor system studied consisted of a multilayer of PSi modified with biotin. The system was probed with various fragments of an aqueous protein analyte. The sensor operates by measurement of the reflection peaks in the white light reflection spectrum from the PSi layer. When the biotin-derivatized rugate PSi was exposed to protein in phosphate buffer solution (PBS), the molecular binding caused a change of its refractive index is detected as a shift in wavelength of these reflection peaks. A red-shift of reflective spectra were observed, when the biotin-modified rugate PSi was exposed to a flow of protein.

This chapter reports on an efficient detection method for the biomolcules simulant based on rugate PSi using laser as incident light sources. Detection of other simulants, i.e., streptavidin and Human Ig G, have also been investigated.

I. Introduction

1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 발광성을 발견 한 이래로, 이 분야는 화 학, 물리학적으로 매우 광범위 하게 응용되고 있다^[1,2], 다공성 실리콘은 실 리콘 나노 구조로 이루어져 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기공 과 나노미터 스케일의 광 발광성과 광 반사성이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다^[3-6]. 다공성 실리콘은 현제 전 세계적으로 많은 연구가 이루어 지고 있으며, 이러한 광학적 특성들을 이용하여 switching devices, implantable biomaterials, drug delivery, 그리고 high-throughput screening applications 등과 같은 화학적, 생물학적 센서로 이용하고 있다 ^[7-10]. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노구조의 3차원 네트워 크로 탐지하고자 하는 물질과 상호작용으로 프린지 패턴의 변화와 발광성의 소광을 관찰하여 분석물질을 쉽게 탐지할 수 있다^[11,12]. 다공성 실리콘 제조 에 사용되는 실리콘 웨이퍼를 바. 물. 그리고 에탄올 등을 혼합한 용매를 사 용하여 전기화학적 식각 방법을 통하여 얻을 수 있다. 다공성 실리콘 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크론까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학적 부식 중에 흘려준 전류의 양과. 실리콘에 불순물로 첨가한 첨가제의 양. HF 의 양에 비례하고 불순물의 형태 (n, p)에 따라 달라진다. 이러한 다공성 실 리콘의 제작 과정은 재현성이 크고, 신속히 제작할 수 있고, 제작하는데 비 용이 적다는 장점이 있다^[13]. 또한, sine 파형의 다층의 식각 공정을 통해서 제작된 rugate 다공성 실리콘의 경우 특정파장의 빛을 반사하는 좁은 반치폭 값을 갖는 광학 재료이다.

다공성 실리콘은 enzymes, DNA fragments, antibodies 와 같은 다양한 biomolecules 가 고정될 수 있는 넓은 내부면적을 가지고 있으며 일반적으로 1cm² 표면당 수백 cm²에 이르는 내부 면적을 가지는 것으로 알려져 있다^[14]. 또한 최근에 다공성 실리콘의 전자학, 광학 성질이 biomolecule간의 상호작 용의 tranducer와 그에 부응하여 바이오센서로의 응용이 될 수 있다고 보고 되었다^[15]. 저렴하고 쉽게 이용할 수 있는 다공성 실리콘의 평평하고 얇은 막을 기초로 한 광학 간섭 변환기(transducer) 기구는 DNA oligonucleotides, proteins과 같은 작은 분자들의 검출에 매우 높은 민감성 을 가지고 있다. Fabry-Perot fringe 패턴은 공기-다공성 실리콘층과 다공성 실리콘-벌크 실리콘 경계면에 백색광으로 조명된 복합 반사에 의해 형성된다 ^[16]. Fabry-Perot fringe 패턴에서 일어나는 변화는 biomolecule을 검출하기 위해서 감도가 높은 방법으로 사용될 수 있는 다공성 실리콘 매트릭스내에 검출대상물질을 고정시킬 수 있는 recognition group과 검출물질간의 binding에 의한 굴절율 변화에 의해서 일어난다^[17]. 이러한 특성은 분자 인 지 및 감지 집합체를 통해서 protein, streptavidin, avidin 및 IgG 등과 같 은 생체분자를 감지하는데 중요한 도구로 될 것이다.

본 연구에서는 생체에 안정한 실리콘을 바탕으로 한 다층 다공성 실리콘의 반사피크는 원하는 파장에서 그 반사피크가 하나만 갖도록 조절하여 만들 수 있다는 장점을 발전 시켜 다층 다공성 실리콘의 한 종류인 사인파를 이용하 여 Rugate 다층 다공성 실리콘을 형성하는 원리와 원하는 반사파장을 갖도록 합성하는 방법에 대해서 알아 볼 것이며 바이오센서로 개발하여 바이오 물질 인 IgG를 탐지하는 연구를 수행하였다. 따라서 현재 이를 이용한 biosensor 연구를 위하여 biontin과, 이를 바인딩 시킬 수 있는 고정 물질로 이와 결 합력이 뛰어난 streptavidin, biotinlyted protein A 그리고 면역 화학 검사 시 면역성 질환, 만성 감염증, malabsorption syndrome의 원인이 되는 항체 IgG를 탐지하는 센서로서의 기능의 연구를 수행하였다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instrument

1-1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(µm) 크기의 두께를 형성하는 DBR & Rugate 다공성 실리콘을 합성하기 위하여 0.08~0.12 mΩ 의 저항 값을 갖는 p⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 식각을 위해 사용된 식각 용매는 HF (hydrofluoric acid, ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 Ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 식각시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고. (+)전극에는 백금(Pt) wire를 이용하였으 며, (-)전극에는 알루미늄(AI) 호일을 사용하였다. Rugate 다층 다공성 실리 코 칩을 이용한 바이오센서를 제작하기 위하여 사용한 3-aminopropyltrimethoxysilane. biotin. 1-(2-(dimethyl-amino) propyl)-3-ethylcarbodiimidehydro-chloride streptavidin. , biotinylated-protein A. Human lg G과 같은 물질들은 Aldrich-Sigma Chemicals에서 구입하여 사용하였다.

1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 식각(Electrochemical Etching)을 시키기 위한 장비는 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 다공성 실 리콘은 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. 식각된 표면 유도체의 유무를 확인 하기 위하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이 용하여 측정하였다. 바이오분자의 탐지를 위하여 LASER(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 빛을 이용하여 탐지한계를 측정하였 다.

2. Rugate 다공성 실리콘의 합성

2-1. Rugate 다공성 실리콘의 합성 원리

본 연구에서 목표로 하는 다층의 다공성 실리콘과 관련하여 합성 파를 이 용한 rugate 다층 다공성 실리콘을 만들기 위해서 우리는 Scheme 5에 나와 있는 것과 같은 사인파(sine wave) 형태의 전류를 흘려주어야 한다. 이러한 형태의 파형과 같은 전류를 흘려 보내주기 위해서는 sin 0에 대한 이해가 필 요하다. 우선 다음과 같은 파형을 제작한다고 가정해 보자.



Scheme 5. Sine Wave Produced by Matlab Program.

위의 식에서 Ai는 진폭, fi는 진동수(Hz : 헤르츠), t는 시간, Ai,center는 파 형의 중앙값이 된다. 이러한 파형을 나타내기 위한 위의 식에서 각각의 변수 는 원하는 형태의 파형을 만들기에 아직 부족한 면이 있다. 그래서 다음과 같은 형태의 식을 사용하면 더욱 정교한 사인파(sine wave)를 만들어 낼 수 있다.

$$Y_{i} = A_{i} \left[1 + \sin \left(f_{i} * t - B_{i} \right) \right] + A_{i,min}$$
(1)

두 번째 정교한 사인파의 각각의 변수는 Ai는 진폭, fi는 진동수(Hz : 헤르

츠), t는 시간, *B*_i는 sine 파형의 시작 변위, *A*_{i,min}는 진폭의 최하위(또는 최 소) 값이다. 이렇게 구한 각각의 조건들은 다중 신호를 가진 바코드로 활용 하기 위해서 원하는 파형을 더하거나 빼는 과정과 원하는 위치에 peak의 진 폭을 높이고 낮추는데 사용된다. 그리고 마지막으로 *Y*_i값을 더해준 개수만큼 i값으로 나눠주어야 한다.

$Y_{ m i}$	$A_{ m i}$	$A_{ m i,center}$	f_i
1	11.55	63.05	0.24
2	11.55	63.05	0.28
3	11.55	63.05	0.32

Table 3. Various Sine Wave Composite; Y_i : sine wave, A_i : amplitude, A_{i,center} : center amplitude of the sine component, f_i : the number of vibrations(Hz).

각각의 조건들을 걸어주게 되면 특정한 파형의 빛만 반사하는 다공성 실리 콘이 제작된다고 가정하여 보자. 이러한 다공성 실리콘을 다중 멀티 신호^[14] 로 바꾸기 위해서 합치는 과정은 다음과 같다.

$$Y_{1} = (3*11.55)*sin(0.24*pi*t);$$

$$Y_{2} = (3*11.55)*sin(0.28*pi*t);$$

$$Y_{3} = (3*11.55)*sin(0.32*pi*t);$$
value = $(Y_{1} + Y_{1} + Y_{1})/3 + 63.05;$ (2)

위의 조건에서 진폭에 대한 값을 세배 이상 곱해준 것은 각각의 파형에 대 한 실제적인 실험에서 상쇄와 보강간섭에 대한 세기를 확실하게 구분 짖기 위함이다. 만약 진폭 조절에 대해서 관여를 한다면 세배 곱해준 값을 곱하지 않으면 다른 진폭을 가진 파형을 제작 할 수 있을 것이다. 이는 바로 파형을 자유자재로 조종함으로 인해서 자신이 원하는 파장과 진폭을 조절 할 수 있 음을 의미한다.



2-2. Rugate 다공성 실리콘의 합성

Figure 11. (A) Cross-Section SEM image of cylindrical nanopores formed in p⁺⁺-type Silicon, (B) AFM image of p⁺⁺-type PSi, Pore size varies with applied current, HF(aq) : EtOH = 3 : 1.

Rugate 다공성 실리콘의 합성 방법은 순수한 p⁺⁺- type의 실리콘 웨이퍼(B dopped, <100>, 0.0008~0.0012 Ω)를 백금전극을 이용하여 Galvanostat (Keithley 2420)을 통하여 전류를 흘려주면 전기화학적 식각과정을 거쳐 합 성된다. 일정한 패턴의 기공(pore)과 깊이(depth)를 갖는 다공성 실리콘을 합성하기 위한 식각 용매로는 Hydro fluoric acid (48% by weight: Aldrich Chemicals)와 Ethanol (Aldrich Chemicals)을 3 : 1의 부피비로 혼합하여 사 용하였으며 전류는 Matlab 프로그램을 사용하여 사인파형의 전류를 current power source사용하여 흘려주었다. 전류의 세기는 62.5 ~ 125.6 mA·cm⁻²에 0.74 Hz의 사인파형을 100초씩 20회 반복하여 흘려주었다. 이 모든 공정은 Teflon cell에서 수행하였다. 식각 후에는 Ethanol 과 아르곤 가스를 이용하 여 세척, 건조하였다.

형성된 다공성 구멍은 흘려주는 전류의 차이나 (Figure 11-(A)), 전기화학 적 부식 시간, 불산 용매의 농도, 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 구멍의 지름 이나 깊이를 (Figure 11-(B)) 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 원하는 용 도에 따라 조절할 수 있다.

Reflectivity of rugate PSi	Center current	Amplitude current	Hertz(Hz)	Etching solution(HF:EtOH)
544nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.42 Hz	3:1
575nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.42 Hz	3:1
597nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.39 Hz	3:1
607nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.38 Hz	3:1
626nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.37 Hz	3:1
647nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.35 Hz	3:1
670nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.34 Hz	3:1
693nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.32 Hz	3:1
715nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.30 Hz	3:1
741nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.29 Hz	3:1

Table 4. Reflectivity condition of rugate PSi.

3. 바이오칩으로의 개발

3-1. 다공성 실리콘의 열적 산화

전기화학적 식각을 통해 얻어진 다공성 실리콘은 열적산화를 통하여 그 표 면이 Si-OH로 종결되어 산화된 다공성 실리콘을 제작하였다. 열적 산화는 furnace (Thermolyne F6270-26 furnace equipped with controller)를 이용하 여 300℃에서 3시간 동안 산화시켰다. 산화가 끝난 후 얻어진 다공성 실리 콘은 에탄올, CH₂Cl₂, 그리고 HF 순서대로 세척하고 Ar gas 하에서 사용하기 전 까지 건조하였다.

3-2. 산화된 다공성 실리콘 표면의 유도체화

제작된 다공성 실리콘을 바이오센서로 응용하기위해 표면을 감지인식체로 유도하여 바이오 분자를 인식할 수 있도록 한다. 산화된 다공성 실리콘과 3-aminopropyltrimethoxysilane(10 mmol, 99%, Aldrich Chemicals) 1.8ml를 넣고 80℃로 19시간동안 가열하여 아민그룹을 갖는 다공성 실리콘 표면을 제 작한다. 가열한 후 toluene, acetone, 그리고 ethanol순으로 세척한 다음 질 소가스로 건조시켜 준다. 다음은 생물분자를 인식할 수 있는 감지인식체로서 biotin을 표면에 고착화시킨다. biotin 100mg을 CHCl₃ 100mℓ에 넣고 완전히 용해시킨다. 1-(2-(dimethyl-amino)propyl)-3-ethylcarbodiimidehydrochloride, EDC) 200mg (1mmol)를 첨가 한여 1시간동안 용해를 시킨다. 그리 고 열적 산화가 된 rugate 다공성 실리콘칩을 첨가하여 overnight 반응을 한다. 반응이 종결된 rugate 다공성 실리콘 칩을 빼내어, toluene, methylene chloride, 그리고 phosphate-buffered solution (PBS, pH = 7.4) 의 용액들로 3회씩 세척을 한다.

3-3. Rugate 다공성 실리콘을 이용한 바이오분자(Human Ig G)의 탐지

biotin으로 유도화된 다공성 실리콘 칩을 이용하여 바이오 물질들을 선택 적으로 탐지하고 면역 화학 검사 시 면역성 질환, 만성 감염증, malabsorption syndrome의 원인이 되는 항체 IgG를 탐지하는 센서로서의 기 능의 연구를 수행하였다. flow cell에 고정된 상태에서 유속은 0.8 mL/min 으로 하였으며 바이오 물질로는 streptavidin, biotinylated-protein A, human IgG를 순차적으로 흘려 사용하였다.

4. LASER를 이용한 바이오분자의 탐지한계 측정

국미량의 바이오분자를 감지하기 위하여 400-1000 nm까지 발산하는 백색광 원(Tungsten-halogen lamp) 대신 감응성이 뛰어나고 증폭 현상이 뛰어난 LASER(Light Amplification by Simulated Emission of Radiation) light source (λ_{em} = 654nm)를 이용하여 감도를 높이고, 감지 할 바이오물질을 농 도별로 감지한계를 구하였다. biotin에서 biotinylated protein-A까지 유도 화된 Rugate 다공성 실리콘 칩을 flow cell에 고정된 상태에서 유속은 0.8 mL/min으로 하였으며, 감지할 바이오물질로는 Human lg G를 100 μM부터 순 차적으로 100배씩 묽혀서 흘려주어 감지한계를 측정하였다.

III. Results and Discussion

1. 다공성 실리콘의 합성 결과

1-1. Rugate 다층 다공성 실리콘의 파장 측정

Rugate 구조를 갖는 다층 다공성 실리콘은 그 식각 조건이 네모파 형태가 아닌 sine파 형태의 직류전류를 이용하여 전기화학적 식각을 통하여 얻을 수 있다. Ruagte 구조의 경우는 다음 식(3)을 이용하여 합성할 수 있다.

$$Y = A \cdot sin (f \star t) + A_{center}$$
(3)

A는 진폭, f는 진동수(Hz), t는 시간, Acenter는 파형의 중앙값이 된다.



Figure 12. Reflectivity spectrum and SEM image of rugate PSi.

사인파의 파형과 식각조건을 조절하여 rugate 구조를 갖는 다공성 실리콘 을 제작할 수 있는데 rugate 다공성 실리콘의 장점은 사인파를 이용하여 파 형에 대한 FT(퓨리에 변환)하면 다공성 실리콘에서 반사되어 나오는 빛의 상 쇄와 보강간섭으로 인한 반사피크를 미리 예측할 수 있다.

1-2. 전자주사 현미경(FE-SEM) 측정



Figure 13. Surface and Cross-sectionalof SEM image of rugate PSi.

Rugate 다층 다공성 실리콘칩을 합성한 후 광학적 특성이 나타나는 이유를 알아보기 위해서 다공성 실리콘의 단면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정 해 본 결과 표면의 기공 크기는 13nm 정도이며, 이 기공을 이용하여 54×58×48 Å의 크기를 갖는 streptavidin과 Human IgG의 탐지가 가능하게 되었다. rugate 다공성 실리콘의 전자 주사 현미경으로 확인한 결과 (Figure 13)에서와 같이 60.8 μm의 두께를 가지고 있었다.

2. 다공성 실리콘의 바이오칩으로 개발 결과

2-1. Biotin으로 유도된 다공성 실리콘 개발 결과

합성된 DBR 다공성 실리콘을 바이오 센서로 응용하기 위해 표면을 화학적 으로 유도체화 시키기 위해 scheme 6과 같이 수행하였다.



Scheme 6. Bio-sensing process.

공기 중이나 수용액 상에서 불안정한 다공성 실리콘의 표면을 열적 산화를 통해 아의 작용기를 갖도록 변화시켰다. 300 ℃에서 열적 산화된 다공성 실 리콘의 표면은 Si-H에서 Si-OH로 변화된다. DBR 다공성 실리콘 필름이 열적 한화를 하게 되어 얻어진 결과로 반사 스펙트럼이 570nm 로 26nm정도 단파장 으로 이동을 하였는데, 이는 Si에서 SiO₂로 변하면서 굴절률의 감소가 일어 났기 때문이다.

2-2. FT-IR 분석결과

산화 및 유도체화의 여부는 FT-IR을 통해 확인하였다. Figure 14A는 식각 된 다공성 실리콘의 FT-IR 스펙트럼이다. 2108와 912cm⁻¹에서 Si+H의 신축 진동과 굽힘 진동을 확인할 수 있다. 식각된 다공성 실리콘을 300℃의 furnace에서 3시간 동안 가열하면 Figure 14B 에서 보는 바와 같이 다공성 실리콘의 산화여부를 확인할 수 있다. Si-H의 신축 진동 영역인 2085-2150cm⁻¹의 피크가 줄어들게 되고 0Si+H의 신축 진동과 굽힘 진동이 각 각 2200-2250 과 880cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그리고 Si-O-Si 의 진동은 1000-1200cm⁻¹에서 강하게 나타난다.

Si-OH로 표면이 산화된 다공성 실리콘을 Scheme 6과 같이 3-(aminopropyl)trimethoxysilane과 함께 반응 시키면 표면이 아민그룹으로 유도체화 되며 Figure 14C는 치환된 다공성 실리콘의 표면을 FT-IR 스펙트럼 통해 확인된 결과이다. 아민결합의 신축진동은 3390cm⁻¹에서 굽힘진동은 1580cm⁻¹에서 피크를 확인할 수 있으며 체인형태의 C-H 신축진동은 2850, 2923, 2951cm⁻¹에서 확인 할 수 있다. 또한 굴절율이 증가하면서 반사피크도 장파장으로 평균 32 nm 이동하였다. 아민그룹으로 치환된 다공성 실리콘 표 면에 avidin, streptavidin 과 반응을 하기 위한 biotin 으로 유도체화 하기 위해서 biotin tetrafluorophenyl ester를 사용하였다.



Figure 14. Diffuse reflectance FT-IR spectra of (A) fresh DBR PSi, (B) thermally oxidized DBR PSi, (C) the wafer after functionalization of the DBR PSi layer with (3-aminopropyl)trimethoxysilane, and (D) DBR PSi functionalized with biotin.

N,N-dimethylformamide 15mL에 합성된 biotin tetraphenyl ester 100mg을 녹이고 촉매로 triethylamine 0.9mL를 넣고 상온에서 30분간 강하게 혼합하 여 준다. 그 후 아민으로 치환된 다공성 실리콘을 넣고 상온에서 12시간 반 응 시킨 후 ethanol, methylene chloride, acetone 순으로 세척한 다음 질소 가스로 건조시켜 준다. 그리고 반응된 biotin의 결합의 여부는 **Figure 14D**에 의해 확인할 수 있었다. biotin의 머리에 해당하는 C-C 신축진동은 1655cm⁻¹ 에서 확인하였다.

2-3. 다공성 실리콘의 표면유도체화에 따른 파장변위 결과

Rugate 다공성 실리콘의 표면 유도체화에 따라서 바이오 분자들의 결합으 로 인해 반사파장은 굴절율이 증가함에 따라 평균 12nm 장파장으로 이동하였 다. 다공성 실리콘 표면에 바이오틴으로 유도화됨에 따라 파장 변화를 그래 프로 나타내었다(Figure 15).



Fresh	Oxidation	Hydrosilylation	Biotinylation
596 nm	570 nm	602 nm	611 nm
	26 nm	32 nm	12 nm
	Blue shift	Red shift	Red shift

Figure 15. Optical reflectivity spectra of oxidized Rugate PSi, surface derivatized Rugate PSi, biotin funtionalized Rugate PSi.

3. Rugate 다공성 실리콘을 이용한 바이오분자(Ig G)의 탐지 결과

생물분자가 기질과 결합함으로서 발생하는 굴절률의 변화로 인해 반사피크 가 장파장으로 변위를 하게 된다. 유도체화된 다공성 실리콘을 flow cell에 고정시키고 Phospate buffer solution(PBS)을 흘려주며 최초의 반사파장을 측정한다. 다음 cell에 PBS에 streptavidin(20 uM)을 녹여 0.8mL/min의 속도 로 흘려준다. 굴절율 n의 증가로 인해 다공성 실리콘의 반사파장이 장파장으 로 변하는 것을 확인 할 수 있다. 다음으로 streptavidin의 남은 자리결합을 하고 항원 역활을 하는 biotinyIted-proteinA를 PBS 용액에 녹여(20 uM) 같 은 속도로 cell에 흘려주었다. Scheme 6와 같이 streptavidin의 남은 자리와 biotin이 결합된 protein A가 결합을 하여 굴절율 n의 증가로 장파장으로 이 동함을 확인 할 수 있다. 이 때 순수한 PBS를 흘려주어도 이미 결합을 한 바 이오 분자들은 변화가 없다. 이렇게 protein A로 유도체화된 다공성 실리콘 을 이용해 면역 화학 검사 시 면역성 질환, 만성 감염증, malabsorption syndrome의 원인이 되는 항체 Human IgG를 탐지하는 센서로서의 기능을 확인 하였다. 역시 PBS 용매에 laG를 녹여(100 uM) 0.8mL/min의 속도로 흘려준다. 항체인 IgG는 항원인 protein A와 결합을 함으로서 반사파장이 장파장으로 이동함을 Figure 16에서 확인할 수 있다.



Wavelength (nm)

PBS	Streptavidin	b-Protein A	Human IgG
628 nm	641 nm	650 nm	658nm
17 nm <mark>Red shif</mark> t	13 nm <mark>Red shift</mark>	9 nm <mark>Red shif</mark> t	8 nm <mark>Red shif</mark> t

Figure 16. Optical reflectivity spectra Shift of surface derivatized rugate PSi.

4. Laser를 이용한 바이오분자의 탐지 한계 측정 결과

4.1. 다양한 광원을 이용한 바이오 분자의 탐지 한계 측정

앞에서 수행한 실험 내용은 모두 tungsten-halogen lamp에서 다양한 반사 파장의 변화를 측정한 것이다. 백색광원을 통하여 다공성 실리콘 칩을 이용 한 바이오 분자의 감지 한계는 현재 2pM에 이르고 있다. 하지만, 백색광원 대신, 감응도가 뛰어나고 증폭 현상을 최대화 하여 감지 한계를 보다 낮추기

위하여 Laser를 이용하여 감지한계를 낮추는데 실험을 수행하였다.



Figure 17. Various Light Sources for Detection of Human IgG. (A)tungsten-halogen lamp, (B) Laser source.

Figure 17-A는 백생광원으로 두 샘플의 Rugate다공성 실리콘의 반사파장을 측정 한 것이며, Figure 17-B는 Laser를 이용하였을 때 두 다공성 실리콘 칩 에서의 반사파장의 세기를 나타낸 그래프이다. 백생광원에서는 두 가지 다공 성 실리콘 칩은 조건을 다르게 줌에 따라 고유의 반사파장을 나타내지만, Laser 광원에서는 Laser 반사파장과 일치하는 650nm의 반사파장을 가지는 다 공성 실리콘 칩에서는 증폭현상이 일어나 기존의 Laser에서 가지는 반사세기 보다 훨씬 더 큰 반사세기를 나타남을 확인 할 수 있다. 하지만, Laser 광원 과 반사 파장이 전혀 다른 591nm를 반사파장을 가지는 다공성 실리콘 칩은 어떠한 세기도 관찰 할 수 없었다. 이는 Laser의 감응성과 선택성을 지니고 있다는 두드러진 특징이라 하겠다.



4-2. 바이오분자 탐지에 의한 real time data

Figure 18. Decrease of reflectivity intensity for Rugate PSi containing different concentrations of Human IgG in PBS.

국미량의 바이오분자를 감지하기 위하여 400-1000 nm까지 발산하는 백색광 원(Tungsten-halogen lamp) 대신 LASER(Light Amplification by Simulated Emission of Radiation) light source (λ_{em} = 654nm)를 이용하여 감도를 높 이고, 농도별로 감지한계를 구하였다. biotin으로 유도화된 Rugate 다공성 실리콘 칩을 flow cell에 고정된 상태에서 유속은 0.8 mL/min으로 하였으며, 감지할 바이오물질로는 streptavidin, b-protein A을 순차적으로 20 μM농도 에서 흘려주었다. 그 후 감지하고자 하는 Human IgG를 PBS에서 농도별로 얻 어진 그래프를 다음과 같이 나타내었다. 100 μM을 시작으로 100배씩 순차적 으로 묽혀서 농도별로 실시간으로 감지한계를 확인하였다.

Human 1gG를 약 400초 정도 일정한 농도로 흘려주었을 때 세로축의 세기 값이 낮아짐을 확인 할 수 있다. Human 1gG의 농도를 묽혀 줌에 따라 다소 시간이 늘어나는 경향을 보이면서 감소폭은 줄어든다. 이는 다공성 실리콘 칩에 감지하고자 하는 물질인 Human 1gG가 최종적으로 자가결합을 함에 따라 브래그 식에서 증명되었듯이 바이오 분자가 결합함에 따라 다공성 실리콘 내 부의 밀도가 증가하게 되고 굴절율의 변화를 초래하여 반사파장이 장파장으 로 이동함을 확인 할 수 있다. 장파장으로 이동함에 따라 Laser 광원과 일치 하였던 다공성 실리콘 칩의 반사파장은 증폭하여 큰 폭의 세기 값을 갖지만 감지물질이 결합하면서 장파장으로 이동하여 Laser 광원과 반사파장이 불일 치하게 되어 이를 실시간으로 감지하며 반사세기가 농도에 따라 감소폭에 변 화가 일어나는 것이다. 이러한 실험내용을 수행하여 우리는 기존의 감지한계 보다 약 10~20배 정도 낮춘 100 fM까지 Human 1gG를 감지하는데 성공하였다.

IV. Conclusion

식각된 rugate 다공성 실리콘은 광 결정의 나노 구조를 가지고 있으며, 매 우 좁은 반치 폭의 반사스펙트럼을 나타내고 있다. 우리는 이번 실험을 통해 rugate 다공성 실리콘 제작시 흘려주는 전류의 진폭 값을 조절함으로써, 스 펙트럼의 특성변화에 대해 알아보았다. 제작된 rugate 다공성 실리콘을 전자 주사현미경을 통하여 기공의 크기와 깊이를 측정하였으며, 합성된 다공성 실 리콘의 표면을 유도체화 하여 바이오센서 칩으로 응용하는데 성공하였다. 바 이오물질이 유도화 될 때 다공성 실리콘의 반사파장은 장파장으로 변위한다 는 것을 확인 하였으며, IR 스펙트럼을 통하여 작용기의 변화여부도 확인하 였다. 또한 다양한 광원을 이용하여 기존의 백색광원보다 감응도가 좋은 Laser 광원을 이용하여 바이오 분자의 감지한계를 약 100 fM까지 낮췄음을 확인 할 수 있었다.

V. References

[1] L. T. Canham, "Silicon Quantum Wire Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers", *Appl. Phys. Lett.* 57, p. 1046 (1990).

[2] A. G. Cullis, and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon", *Nature* 353, p. 335 (1991).

[3] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M, Ligeon, F. Muller,
R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil,
"Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers", *Surf. Sci.* 254, p. 195 (1991).

 [4] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, "Exchange mechanism responsible for p-type silicon dissolution during porous silicon formation", *Electrochem. Soc.* 136, p. 3043, 1989.

 P. C. Searson, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, "Pore morphology and mechanism of pore formation in n-type silicon", *J. Appl. Phys.* 72, p. 253, 1992.

[6] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewucz, "Morphology of porous n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching", *Electrochem. Soc.* 141, p. 958 (1994).

[7] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of fluorophosphonate chemical warfare agent by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer", *J. Am. Chem. Soc.* 122, p. 5399 (2000).

[8] V. S. Lin, K. Motesharei. K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based opticalinterferometric biosensor", *Science* 278, p. 840 (1997).

[9] J. M. Lauerhaass, and M. J. Sailor, "Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon", *Science* 261, p. 1567, (1993).

[10] J. Dorvee and M. J. Sailor, "A low-power sensor for volatile organic compounds based on porous silicon photonic crystals", *Phys. Stat. Sol.* 202, p. 1619, **(2005)**.

[11] C. A. Canaria, M. Huang, Y. Cho, J. L. Heinrich, L. I. Lee, M. J. Shane, R. C. Smith, M. J. Sailor, and G. M. Miskelly, "The effect of surfactants on the feactivity and photophysics of luminescent nanocrystalline porous silicon", *Adv. Funct. Mater.* 12, p. 495, (2002).

[12] T. A. Schmedake, F. Cunin, J. R. Link, and M. J. Sailor, "Standoff detection of chemicals using porous silicon smart dust particles", *Adv. Mater.* 14, p. 1270, **(2002)**.

[13] B. E. Collins, K.-P. S. Dancil, C. Abbi, and M. J. Sailor, "Determining protein size using an electrochemically machined pore gradient in silicon", *Adv. Funct. Mater.* 12, p. 187 (2002).

[14] S. D. Collins and R. L. Smith, *J. Appl. Phys.* 71(8), R1 (1992).

[15] Victor S. -Y. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, M.
R. Ghadiri, *Science*, 278, 840 (1997).

[16] V. V. Doan , M. J. Sailor, *Science*, 256, 1791 (1992).

[17] F. Moller, M. Ben Chorin, *Thin Solid Films* 255, 16 (1995).

Chapter 3. Quenching of Photoluminescence from Nanocrystalline PSi by Nitroaromatic Compounds

Jung, Kyoungsun

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

Abstract

Detection of nitroaromatic compounds is desirable since there are approximately 120 million unexploded land mines worldwide. Detection of nitroaromatic compound based on adsorption into polymers has been reported. Chemo-selective polymers on SAW(surface acoustic wave) device, cyclic voltammetry using gold micro-electrode covered with non-volatile electrolyte, and organic polymer has been previously reported to detect TNT(2,4,6-trinitrotoluene) vapor. Nanocrystalline porous silicon (PSi) surfaces have been used to detect nitroaromatic compounds in vapor phase. The mode of photoluminescence (PL) is emphasized as a sensing attitude or detection technique. Quenching of PL from nanocrystalline porous surfaces as a transduction mode is measured upon the exposure of nitroaromatic compounds. Reversible detection mode for nitroaromatics is greatly observed. To verify the detection afore-mentioned, photoluminescent freshly prepared PSi is functionalized with different groups. The guenching mechanism of PL is attributed to the electron transfer behaviors of quantum-sized nano-crystallites in the PSi matrix to the analytes (nitroaromatics).

An attempt has been done to prove that the surface-derivatized photoluminescent PSi surfaces can act as versatile substrates for sensing behaviors due to having a large surface area and highly sensitive transduction mode.

I. Introduction

다공성 실리콘(porous silicon, PSi)은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 크리스탈의 network이다. 이것은 마이크로칩의 제조에 사용되는 실리콘웨이 퍼를 직접 전기화학적으로 부식하여 합성된다. 부식은 나노미터 스케일의 독 특한 광학적 성질을 갖는 크리스탈을 생성하는데 이는 quantum confinement effect에 기인한다^[1-6].(Figure 19)

다공성 실리콘의 독특한 두 가지 광학적 특성은 photoluminescence 와 optical reflectivity 인데, 이러한 광학적 특성은 chemical sensor로 응용 할 수 있다. 또한 표면은 일반의 약 1000배 이상의 큰 표면을 가진 나노 크 기의 기공을 가지는 다공성 표면을 가지고 있어 감지도(sensitivity)를 증가 시킬 수 있음으로 특히 sensor로는 아주 적합한 소재이다. 현재 세계적으로 폭발물을 탐지 할 수 있는 방법으로는 여러 가지가 있다. 가장 널리 사용되 는 장치로는 금속탐지기인데 이 금속 탐지기는 실제로 폭발물이 아닌 금속을 탐지하는 장치로 거짓 신호가 많다는 단점이 있다^[7].이러한 단층 다공성 실 리콘(Monolayer porous siliconi)을 이용하여 폭발물을 탐지한 연구는 보고 된 바 있으며^[8], 이는 photoluminescence 성질을 가진 porous silicon(PSi) 을 이용하였다. 탐지 방법은 전자부유(electron rich)화합물인 porous silicon에서 전자부족 분석물질(electron deficient analyte)인 폭발물로 전 자가 이동함으로써 porous silicon에 생기는 형광성의 감소를 측정하는 것이 었다. 탐지한계(detection limit)는 4ppb의 TNT(2,4,6-trinitrotoluene) 기 체를 약 10분 동안 감지한 것으로 초극미량의 니트로 방향족 화합물 (nitroaromatic compound)을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서 (chemical sensor)를 개발하기 위해서는 더 낮은 탐지한계를 필요로 한다. 본 연구에서는 실리콘 단결정 웨이퍼를 전기 화학적 부식 (electrochemical

etching)시켜 합성한 nanocrystalline 다공성 실리콘 칩으로 니트로 방향족 화합물인 TNT, DNT(2,4-dinitrotoluene), PA(picric acid), NB(nitrobenzene)을 공기 중 에서 탐지하였다.

n-type 다공성 실리콘의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 다공성 실리콘의 기공의 크기와 부식 변수들 사이의 관계를 확립하기 위해
전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 pore size와의 상관관계에 대한 연구를 수행하였고. photoluminescent 다공성 실리콘 칩으로 앞에서 언급한 니트로 방향족 화합 물을 공기 중에서 탐지하고, 탐지 효율 및 탐지 한계를 연구하였다. 또한 형광 성 유기화합물의 개발과 이를 porous silicon 표면에 고착화 시켜 여러 가지 다른 종류의 유기금속 화합물이 표면 고착된 porous silicon을 이용 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, porous silicon 표면의 안전성을 높이었 다. 이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, porous silicon 표면의 안전성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용하는데 목적을 두고 있 다.

이러한 연구 결과의 응용범위는 이미 해외 선진국에서 Sensor의 개발 분야 를 모든 학문, 모든 영역이 집대성화 되어야 이루어질 수 있는 분야로 인식 하여 방대한 연구와 투자가 이루어지고 있는 실정이다. 특히 현재 우리나라 의 북한과 대치 상황 및 전 세계에서 발생되는 테러 등의 여러 가지 상황을 비추어 볼 때 이러한 Sensor 개발의 과학 분야의 발전은 미래기술의 선점 및 국가경쟁력 확보에 있어서 우위를 차지하는데 중요한 역할을 할 것이다.



Figure 19. Photoluminescent silicon Quantum Dots in PSi.

II. Experimental Section

1. Materials & Instrument

1-1. Materials

1-10 Ω 때의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 식각(Electrochemical Etching)을 통한 합성방법으로 luminescent porous silicon sample(PSi)을 준비하였다. 전기화학적 식각을 위해 사용된 식각용매는 HF (hydrofluoric acid, ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 Ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 식각시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, (+)전극에는 백금(Pt) wire를 이용하였고, 홀을 형성하기 위하여 300W tungsten lamp로 빛을 조사하였으며, (-)전극에는 알루미늄(AI) 호일을 사용 하였다. n-type 다공성 실리콘을 화학(폭발물)센서로 제작하기 위하여 식각 된 다공성실리콘 표면 유도화에 사용된 물질 methylvinylsilane, diphenylacetylene, 1-dodecene, phenylacetylene등은 Aldrich-Sigma Chemicals에서 구입하여 사용하였다. 화학센서로 응용된 다공성 실리콘에 폭 발물질의 감지를 위한 NB(nitrobenzene), DNT(dinitrotoluene), PA(picric acid)는 Aldrich-Sigma Chemicals에서 구입하였으며, TNT(trinitrotoluene) 는 실험용도의 목적을 위해 소량만을 실험실에서 합성하였다.

1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 식각을 시키기 위한 장비는 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용 하여 샘플의 반사파장(reflectivity)을 측정하였으며, 식각된 표면(DBR, rugate structure)을 측정하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM, S-4700, Hitach)을 사용하여 확인하였다. 식각된 표면 유도체의 유무를 확인하기 위 하여 FT-IR spectroscopy는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용 하여 측정 하였다. Methylvinylsilole의 방출정도는 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 측정하였으며. 발광영역은 Perkin Elmer LS 55(Luminescence Spectrometer)을 이용하여 측정하였다.



Figure 20. Experiment setup for the synthesis of PSi.

2. n-type 다공성 실리콘의 합성

2-1. 다공성 실리콘의 합성 원리

Porous Si는 1950년대에 Unlir에 의해 실리콘 단결정을 electropolishing 을 하다가 합성되었다^[8]. 이는 실리콘웨이퍼를 불산 용액에 놓고 전류를 흘 리면서 실리콘을 식각시키는 것인데 실리콘웨이퍼의 용해속도는 흘려준 전류 의 양에 비례하며 높은 전류상태에서 electropolishing이 일어난다^[9,10]. Pore의 크기는 수 nanometer에서 수 micron 이며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 carrier type (n, p)에 비례한다^[10,11]. 이러한 방법으로 식각된 다공 성 실리콘의 Pore구조는 매우 높은 표면적을 갖게 되는데, 일반적으로 100 M²/g 이며, 50-80% 정도의 높은 다공성을 갖는다.

2-2. n-type 다공성 실리콘의 합성 조건

1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 식각하여 합성한 luminescent porous silicon sample (PSi)을 준비하였다. 전기화학적 식각 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 2× 2 cm²의 넓이로 잘라 Teflon cell과 0-ring seal 사이에 넣은 후 etching solution을 웨이퍼 표면에 주입 후 300W tungsten lamp로 빛을 주면서 (+)전극을 0형으로 구부 린 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 세 기와 조절은 galvanostat으로 50 mA/cm²에 15분을 식각하였다. 다공성 실리 콘 칩을 합성한 후 에탄올로 세척하고 아르곤 가스로 건조시키며, flask에 넣어 1시간정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있는 불순물을 제거 하였다.



Scheme 7. Chemical eqution for the synthesis of PSi.



Figure 21. Experiment setup for the synthesis of PSi and n-type PSi.

3. 화학(폭발물)센서 칩으로서의 개발

3-1. Methylvinyltetraphenylsilole(MVTPS)의 합성

모든 합성과정은 일반적으로 vacuum-line Schlenk techniques를 사용하고 아르곤 가스 하에서 수행하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich, Fisher에서 구입하였으며 실험에 사용한 모든 용매(diethyl ether, THF, hexane, methanol)는 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상 환류교 반 시켜 실험실 증류장치를 이용하여 순수한 용매를 얻어냈다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 사의 HPLC grade를 구입하여 정제 없이 사용 하였다. 흡광 스펙트럼 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)를 이용 하여 얻었다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz NMR spectrometer (¹H-NMR, 300.1 MHz)를 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-*d*는 하루 동 안 CaH₂로 교반시켜 잔유 수분을 완전히 제거 시킨 후 사용하였다. Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 이용하여 형광 스펙트럼 을 측정하기 위해서 silole 화합물의 농도는 10 mg/L을 사용하여 측정하였 다.





Scheme 8. Synthesis of 1,1-Methylvinyl-2,3,4,5-tetraphenylsilole.

Methylvinylsilole(MVTPS)의 합성과정은 다음과 같다. Diphenylacetylene (8.9 g, 50 mmol)을 diried diethylether (80 mL)에 녹이고 Li (0.7 g, 100 mmol)을 최대한 작게 잘라서 첨가한다. 이 용액을 1시간 30분 교반을 하며 무색의 용액이 암갈색으로 변하게 된다. 노란색 salt가 생기면 액체 질소를 이용하여 -197 ℃ 온도에서 30 분정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 고체화 않도록 알곤 가스를 불면서 시킨다. 용액을 고체화 하 후 dichloromethylvinylsilane (100 mmol)를 실린지로 취하여 단번에 첨가하고 상온으로 온도를 올려 주면서 교반 한다. 반응용기가 상온으로 올라오면 적 자색 용액이 연한 노란색의 용액으로 변하게 된다. 이후 상온으로 온도가 될 때 까지 알곤 상태 하에서 18시간 동안 교반 하면서 반응 시켜준다. 반응 종 료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 후 diethylether (100 mL)를 다시 첨가하고 여과 시켜준다. 여과된 생성물을 메탄올과 헥산으로 2 ~ 3회 세척하여 주어 결과물을 얻을 수 있다.



Figure 22. UV-vis and Photoluminescence(PL) spectrum of MVTPS.

합성된 생성물을 ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-vis 분광기, PL(Photoluminescence) 분광기, GC/mass 분광기 등을 이용하여 확인하였다. (Yield = 3.5g (49.68%); UV-vis : λ_{abs} = 364.50 nm, λ_{max} = 530 nm ¹H-NMR (300 MHz, CDCL₃ / TMS) : δ = 6.8-7.8 (m, 20H, Ph), 5.9-6.5 (m, 3H, =CH), 0.6 (s, 3H, -CH₃) ¹³C-NMR (300 MHz, CDCL₃ / TMS) : δ = 155.97, 139.30, 138.78, 138.51, 137.50, 131.18, 129.87, 129.20, 127.81, 127.48, 126.35, 125.70. GC/MS : calcd. for DVTPS(C48H₆Ph₄Si) 438.00, found 438.2[M⁺].

3-2. 다공성 실리콘의 표면 유도체화 (Hydrosilylation)

다공성 실리콘 표면에 대한 유도체화(derivatization)^[12-20] 및 센서로서 응용분야는^[24-27] 광범위하게 연구되어져 왔다. PSi의 표면은 실리콘-하이드 라이드(Si-H)로 종결되어 있으며, 이렇게 Si-H로 종결된 PSi의 표면은 산화 반응(oxidation)에 민감하다. 그러므로 이러한 PSi 표면의 안전성을 높이고, 니트로 방향족 폭발물에 대한 탐지한계도 낮출 수 있도록 PSi의 표면을 형광 성 유기화합물로 유도체화 하였다.



Scheme 9. Mechanism of hydrosilylation.

Hydrosilylation 반응은 크게 3가지로 나뉜다. 빛을 이용한 photolytic hydrosilylation과, 열을 이용한 thermal hydrosilylation, 촉매제를 이용 한 catalytic hydrosilylation이 있다. thermal hydrosilylation을 사용하였 을 때, hydrosilylated psi의 광 발광성이 가장 좋고, FTIR로 분석한 결과도 alkane의 진동을 나타내는 v(CHx)의 면적이 큰 결과를 얻었다. 이러한 결과 를 토대로 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 hydrosilylated PSi chip은 모두 thermal hydrosilylation을 사용하여 합성 되어진 것이다.



Scheme 10. Mechanism of thermal hydrosilylation.

다공성 실리콘의 표면 유도체로 사용된 세 가지 물질 중 1-dodecene은 환 류장치를 이용하여 12시간 동안 환류시켰고, Phenylacetylene은 4시간 동안 환류시켰으며, MVTPS는 감압증류된 toluene으로 용해시키고 24시간 동안 환 류시켰다. 또한 다공성 실리콘 칩의 합성은 300 mA/cm²에 5분을 etching하였 는데, 전류의 세기를 크게 한 이유는 pore의 깊이를 얕고, 크기를 크게 하여 감지도를 증가 시키고, 큰 분자인 DVTPS를 더 쉽게 표면 고착화 시킬 수 있 게 만들기 위함이다.

3-3. TNT (2,4,6-trinitrotoluene)의 합성

TNT 합성은 플라스크에 Aldrich에서 구매된 DNT analytical grade (3g), sulfuric acid (22 mL)을 넣고 열이 나기 때문에 ice base하에서 nitric acid (6mL)을 천천히 주입한다. 그리고 90 ℃를 유지하고 3시간 동안 heating한 후 overnight (25℃ 상태)하고 얼음이 채워진 비커에 반응 물질을 넣고 aspirator를 이용하여 filtering하여 걸렀다. 이렇게 합성된 TNT는 재 결정하여 사용하였다.



Scheme 11. Synthesis of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT).

3-3. Fresh 다공성 실리콘 칩을 이용한 폭발물 탐지

Fresh 다공성 실리콘을 공기와 480 nm의 UV-light에 대한 안정도를 측정하 였는데, 공기와 480 nm의 UV-light에 대해 상당히 안정한 결과를 얻을 수 있

었다. 니트로 방향족 화합물을 탐지하기 위해 니트로 방향족 화합물의 증기를 불어주는데 합성 공기를 사용하였고. flowmeter를 사용하여 공기의 압력을 조 정, 측정 하였다. 니트로 방향족 화합물은 U-자형 유리관에 고체 상태의 DNT (0.4 g), TNT (0.4 g), PA (0.4 g), 액체 상태인 NB (0.3 ml)를 넣고 유리솜으로 막아 니트로 방향족 화합물의 증기만을 측정할 수 있게 설치하였다. 2-2절에서 설명한 실험 결과를 토대로 합성한 다공성 실리콘 칩을 이용하여 폭발물 탐 지를 위하여 광 발광성 측정을 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정하였 고. excitation source로는 blue LED (λmax = 480 m)를 sample의 표면에 45°의 각도로 비추어 optic probe로 PSi의 고유 photoluminescence를 측정할 수 있게 하였다. 보고된 바에 의하면 DNT의 증기압(vapor pressure)은 25 ℃에 서 200 ppb이고^[29], TNT의 증기압은 25 ℃에서 4 ppb이며^[29], NB의 증기압은 25 ℃에서 420 ppm이다. 탐지는 상온에서 합성공기를 사용하여 측정되었고, 같은 식각조건을 가진 PSi 칩을 사용하였다. 니트로 방향족 화합물의 탐지 전에 PSi chip에 공기를 30분을 표면에 불어 줌으로써 PSi chip의 안정성을 높인 후 사용 하였다. 측정 시간은 NB를 제외한 TNT, DNT, PA는 30분을 하였으며, 액체 상태 인 NB는 50초를 하였다.



Figure 23. Photograph of experimental setup for the vapor sensing.

3-4. Hydrosilylated PSi 칩을 이용한 폭발물 탐지

니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, PSi 표면의 안전성을 높일 수 있도록 형광성 유기화합물의 개발하고, 이를 PSi 표면에 고착화 시켰다. 형 광성 유기화합물은 divinyltetraphenylsilole(DVTPS)을 합성하여 사용하였 고, **3-2절**에서 언급한 실험방법을 통하여 PSi와 DVTPS와의 표면 고착반응은 thermal hydrosilylation을 사용하였다. Thermal hydrosilylation은 DVTPS(0.5 g)을 toluene(100 ml)에 녹여, reflux(48hr)를 하였으며, 반응이 끝난 후에 PSi chip을 CH₃COCH₃와 CH₂Cl₂로 PSi의 표면에 남아있을 유기물들 을 제거하기 위해 30분 정도 세척하였고, 마지막으로 HF로 PSi의 표면을 세 척해주었다. 앞의 모든 과정은 상온에서 이루어 졌으며, 세척 후 질소 가스 로 sample을 건조시켰다. 비교 실험을 위한 1-dodecene과 phenylacetylene 또한 같은 방법으로 Thermal hydrosilylation하였으며, hydrosilylated PSi 칩은 니트로 방향족 화합물의 탐지 전에 PSi 칩의 표면에 air를 30분 동안 표 면에 불어 줌으로써 PSi 칩의 안정성을 높인 후 사용 하였고, 측정 시간은 NB를 제외한 TNT, DNT, PA는 30분을 하였으며, 액체 상태인 NB는 50초를 하였다.

III. Results and Discussion

1. n-type 다공성 실리콘의 합성

1-1. n-type 다공성 실리콘의 발광 영역 측정

우리는 먼저 Porous silicon의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연 구, 즉 Porous silicon의 pore size와 부식 parameter들 사이의 관계를 확립 하기 위해 전기화학 식각 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨 가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 pore size와의 상관관계에 대한 연구 를 수행하였다. Porous silicon의 합성 시 pore의 크기는 전기화학 부식 중 에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 carrier type (n, p)에 비례한다^[10,11]. 아래의 **Figure 24**은 1-10 Ωcm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)을 일정한 시간에 일정한 전류의 세기를 주어 전 기화학적 식각을 통하여 만들어진 Luminescent porous silicon sample(PSi) 의 광 발광성을 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정한 것이다.



Figure 24. Photograph for the optical bench setup.

1-2. 전자 주사 현미경 (FE-SEM) 측정



Figure 25. FE-SEM image of (A) Fresh PSi surface and (B) hydrosilylated PSi surface (C) cross-sectional PSi.

n-type 다공성 실리콘칩을 합성한 후 광학적 특성이 나타나는 이유를 알아 보기 위해서 다공성 실리콘의 단면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정해 본 결과 표면의 기공 크기는 20-30nm 정도이며, 기공의 구조는 매우 높은 표 면적을 갖는다. 일반적으로 100 M²/g 이며, 50-80% 정도의 높은 다공성을 갖는다.이 기공을 이용하여 nitoaromatic compounds의 탐지가 가능하게 되었 다. 다공성 실리콘의 식각된 두께의 경우는 합성 하는 과정에 있어서 높은 전류세기와 그에 상응한 시간의 조건이 충족된다면 조절이 가능하다. 또한 SEM으로 PSI의 표면을 분석해 보면 표면의 갈라짐 현상을 뚜렷히 볼 수있는 데. 이는 샘플을 건조 시킬 때 생기는 갈라짐 현상(크랙)으로 Figure 25에서 보이는 것과 같이 기공들 위로 갈라진 틈들이 생김을 알 수 있다.

2. 폭발물(nitroaromatic compounds) 탐지 결과

2-1. Mechanism of reversible quenching of photoluminescence.

니트로 방향족 화합물은 NO₂ 그룹을 가진 전자 부족 화합물이다. 본 논문에서 는 발광성질을 가진 Porous silicon(PSi)을 이용하여, 전자부유 화합물인 PSi에서 전자부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정하여 탐지하는 것이다.



Figure 26. Quenching Mechanism of PSi.



Figure 27. Photobleaching and plot for quenching efficiency for fresh PSi under 460 nm irradiation.

Fresh PSi(50 mA/15 min)가 공기와 480 nm의 UV-light에 대한 안정도를 측 정하였는데, 공기와 480 nm의 UV-light에 대해 상당히 안정한 결과를 얻을 수 있었다. Figure 27는 30분 동안 Fresh PSi(50mA/15min)에 합성공기를 100 mL·min⁻¹의 속도로 불어주면서 UV-light(λmax = 480 nm)으로 광 발광성을 측정 한 것이다. air와 480nm의 UV 하에 대해 소광효과는 30분 동안에 5% 이며, 480nm의 UV 하에 대해 비교적 안정 한 것을 알 수 있다. 탐지는 상온에서 합 성공기를 사용하여 측정되었고, 같은 식각조건을 가진 PSi 칩을 사용하였다. 다 공성 실리콘 칩의 효과는 PL 스펙트럼과, [I/I₀]로 하여 발광영역인 400 nm -900 nm 사이에서 발광밴드의 면적(area)의 차이로 나타내었다.

1-10 Ωcm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼를 50 mA의 전류 세기에 15 분을 전기화학적 부식하여 합성하였고, 니트로 방향족 화합물(TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 한 다공성 실리콘 칩의 소광효과는 30분 동안에 TNT (48%), PA (36%), DNT (33%)를 하였으며, NB는 50초동안에 27%의 소광효과를 보였다.





Figure 28. Steady-state PL spectra and plot for quenching efficiency for PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT vapor (A). The PL was stable in pure air for 30 min (B).





Figure 29. Steady-state PL spectra and plot for quenching efficiency for PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB vapor (A). The PL was stable in pure air for 50 sec (B).

실험의 발광효율과 감지한계 범위를 증가시키기 위해 PSi의 pore를 기존의 sample보다 더 크게 만들어 니트로 방향족 화합물의 탐지를 하였다. PSi의 pore를 키우기 위한 조건은 전류의 세기와 etching 용액의 농도에 비례하는 데, pore의 크기를 크게 만기 위하여 높은 전류와 높은 농도의 etching 용 액(ethanol : HF)을 사용하여 다공성 실리콘 칩을 합성하였다. 또한 pore의 크기 뿐 만 아니라 PSi의 광 발광성과의 상관관계도 조사하여, 큰 pore와 높 은 광 발광성을 가진 PSi chip을 합성하였다. 그 결과 식각 조건이 300 mA, 5분으로 식각하였을 때, 발광성이 크게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 그러므로 전류의 세기를 높여 PSi의 pore 깊이가 얕고, 크기가 크게 하면, 폭발성 화합물에 대한 탐지도가 커지는 것을 확인 할 수 있었다. 반면에, 공 기와 480 nm의 UV-light에 대한 PSi chip의 안정도, 즉 noise level은 첫 번째의 freshly etched PSi(50 mA/15 min)가 30분 동안에 5%, pore의 깊이가 얕고, 크기가 크게 한 PSi(300 mA/5 min) chip이 6%를 보여, PSi 표면의 pore의 깊이가 얕고, 크기가 클수록 니트로 방향족 화합물의 소광효과가 증가 하고, PSi 표면의 pore의 깊이가 깊고 작을수록 PSi chip의 안정성은 높아짐 을 알 수 있었다.

2-3. FT-IR 분석 결과

공기 중이나 수용액 상에서 불안정한 다공성 실리콘의 표면을 thermal hydrosilylation를 통해 유도체화의 여부를 FT-IR을 통해 확인하였다.



Figure 30. Diffuse reflectance FT-IR spectra of (A) freshly etched PSi, (B) 1-Dodecene hydrosilylated PSi, (C) Methylvinlysilole hydrosilylated PSi, and (D) Phenylacetylene hydrosilylated PSi.

Figure 30는 식각된 다공성 실리콘의 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 30-(A) 를 통하여 2086, 2115, 2138와 914cm⁻¹에서 Si-H의 신축 진동과 굽힘 진동 을 확인할 수 있다. 식각된 다공성 실리콘을 표면 유도체화시키면 Figure 30-(B ~ D)같은 결과를 얻을 수 있다. Si-H의 신축 진동 영역인 2085-2150cm⁻¹의 피크가 줄어들게 되고 0Si-H의 신축 진동과 굽힘 진동이 각 각 2200-2250 과 877cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

(B) 1-dodecyl-derivatized PSi: 2980 cm⁻¹ v (CH₃), 2925 and 2880 cm⁻¹ v (CH₂), 1465 cm⁻¹ δ (CH₂), 1377 cm⁻¹ δ (CH₃), 1100 cm⁻¹ v (Si-0).

(C) Methylethyl silole-derivatized PSi: 3020 cm⁻¹ v(CH₃), 2926 and 2881 cm⁻¹ v(CH₂), 1466 cm⁻¹ δ (CH₂), 1450 cm⁻¹ δ (CH₃), 1110 cm⁻¹ v(Si-0)

(D) Phenylvinyl-derivatized PSi : 3066 - 3035 cm⁻¹ v(C-H) aromatic, 1495 and 1450 cm⁻¹ aromatic v(C-H), 1573 and 1603 cm⁻¹ silicon-bound vinyl aromatic, 1100 cm⁻¹ a weak broad silicon oxide stretching mode, indicating that some oxidation occurs during the v(C=C), 1071 cm⁻¹.

2-4. Hydrosilylated PSi 칩을 이용한 폭발물 탐지 결과

먼저 fresh 다공성 실리콘 칩과 MVTPS로 표면 유도체화 된 다공성 실리콘 칩을 공기를 주입하여 380 nm의 UV-light에 대한 안정도를 측정하여 비교 하 였다. 표면 유도체화 된 다공성 실리콘 칩은 공기와 380 nm의 UV-light에 완 벽하게 안정한 결과를 얻을 수 있었다.

Figure 31은 30분 동안 MVTPS로 표면 유도체화 된 다공성 실리콘 칩에 공 기를 불어주면서 UV-light(λmax = 380 nm)으로 광 발광성을 측정한 것으로, photobleaching으로 인한 광 발광성의 소멸을 소광효과를 [I/I₀]로 하여 발 광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴드의 면적(area)의 차이로 나타내 었다.



Figure 31. PL spectra of hydrosilylated PSi under 380 nm irradiation and plot it's stability.

또한 hydrosilylated PSi의(1-dodecene, phenylacetylene, MVTPS) 니트로 방향족 화합물의 탐지도를 비교하였다. 니트로 방향족 화합물의 sampling과 탐 지 방법, 탐지 조건들은 모두 앞에서 언급한 freshly etched PSi와 동일하게 하 였다. 모든 니트로 방향족 화합물의 탐지는 상온에서 니트로 방향족 화합물의 증기를 불어주었고, flowmeter를 사용하여 공기의 압력을 조정, 측정 하였다. 니트로 방향족 화합물의 sampling은 U-자형 유리관에 고체 상태의 DNT (0.4g), TNT (0.4g), PA (0.4g), 액체 상태인 NB (0.3ml)를 넣고 유리솜으로 막아 니트 로 방향족 화합물의 증기만을 측정할 수 있게 설치하였다. 같은 조건을 가진 3 개의 hydrosilylated PSi chip을 사용하였다. Hydrosilylated PSi chip은 니트 로 방향족 화합물의 탐지 전에 PSi chip의 표면에 공기를 30분 동안 표면에 불 어 줌으로써 PSi chip의 안정성을 높인 후 사용 하였고, 측정 시간은 NB를 제외 한 TNT, DNT, PA는 30분을 하였으며, 액체 상태인 NB는 50초를 하였다.





Figure 32. Quenching Efficiencies for hydrosilylated PSi (Red ; 1-dodecene, Blue ; Phenylacetylene, Green ; MVTPS) with TNT as a function of time.

1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼를 300 mA의 전류 세기에 5 분을 전기화학적 부식하여 합성하여 PSi의 표면을 형광성 유기금속 화합물 (MVTPS)로 hydrosilylation시킨 hydrosilylated PSi로 니트로 방향족 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 한 hydrosilylated PSi chip의 소광효과는 30분 동안에 TNT (71%), DNT (61%), PA (45%)를 하였으며, NB는 50초 동안에 35% 의 소광효과를 보였다. Hydrosilylated PSi의 공기와 380 nm의 UV-light에 대한 안정도, 즉 공기와 380 nm의 UV 하에 대한 소광 효과는 30분 동안에 거 의 변화가 없었으며, 공기와 UV-light에 대해 굉장히 안정된 것을 알 수 있 다.



Figure 33. Quenching Efficiencies for hydrosilylated PSi (MVTPS) for nitroaromatic compounds(Red ; TNT, Blue ; PA, Green ; DNT) as a function of time.

IV. Conclusion

본 연구에서는 전자부유 화합물인 PSi에서 전자부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정함으로, 광 발광 성 질을 가진 단층 PSi를 이용하여 폭발물을 탐지하였다. 또한 hydrosilylation 반응을 이용하여, fresh PSi표면에 MVTPS로 표면 고착화를 시켜, 전자 및 hole의 전도도가 증가와, 높아진 양자 효율로 인하여 전자부족 화합물인 폭 발물에 대한 탐지도를 증가 시킬 수 있었다. 이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, PSi 표면의 안전성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하 고 응용할 수 있는데 목적을 두고 있다. 또한, 각기 다른 고유의 발광 파장을 가진 n-type PSi를 합성함으로 독특한 발광파장을 가지기 때문에 sensor로써 응용 가능성을 기대해 볼 수 있을 것이다.

V. References

 [1] M. Bader, T. Goen, J. Muller, and J. Angerer, *J. Cromatogr. B.* 710, 91 (1998).

[2] T. Khayamian, M. Tabrizchi, and M. T. Jafari, *Talanta*. 59, 327 (2003).

[3] J. Naal, J. H. Park, S. Bernhard, J. P. Shapleigh, C. A. Batt, andH. D. Abruna, *Anal. Chem.* 74, 140 (2002).

[4] J. V. Goodpaster and V. L. Mcguffin, Anal. Chem. 73, 2004 (2001).

[5] A. M. Jim' enez and M. J. Navas, J. Hazard Mater. 1, 106 (2004).

[6] J. M. Sylvia, J. A. Janni, J. D. Klein, and K. M. Spencer, *Anal. Chem.* 72, 5834 (2000).

[7] V. P. Anferov, G. V. Mozjoukhine, and R. Fisher, *Rev. Sci. Instrum.*71, 1656 (2000).

[8] R. D. Luggar, M. J. Farquharson, J. A. Horrocks, and R. J. Lacey, J. X-ray Spectrom. 27, 87 (1998).

[9] M. Krausa and K. Schorb, J. Electroanal. Chem. 10, 461 (1999).

[10] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, and D. R. Walt, *Chem. Rev.* 100, 2595 (2000). [11] M. Krausa and K. Schorb, *J. Electranal. Chem.* 10, 461 (1999). [12] R. J. Harper, J. R. Almirall, and K. G. Furton, *Talanta* . 67, 313 (2005). [13] J. S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11864 (1998). [14] H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor, W. C. Trogler, Angew. Chem. Int. Ed. 40, 2104 (2001). [15] J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7381 (**1997**). [16] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd Ed (New York; Kluwer/Plenum), pp8 (1999). [17] R. J. Harper, J. R. Almirall, K. G. Furton, *Talanta* 67, 313 (2005). [18] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. Shane, M. J. Silaor, *J.* Am. Chem. Soc. 118, 5375 (1996). [19] E. J. Lee, J. S. Ha, M. J. Silaor, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 8295 (1995). [20] J. L. Heinrich, C. L. Curtis, G. M. Credo, K. L. Kavanagh, M. J. Sailor, Science 255, 66 (1992). [21] W. H. Dennis, D. H. Rosenblatt, J. Chem. Eng. Data 20. 202 (1975). [22] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 117, 11608 (1995). [23] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Apeloig, Angew. Chem. 108, 1095 (1996). [24] M. J. Sailor, W. C. Trogler, S. Letant, H. Sohn, J. Gao. Y. Fainman, F. Xu, P. E. Shames, *Proc. SPIE (Unattended Ground Sensor* Technologies and Applications III) 4393, 153 (2001). [25] M. J. Sailor, W. C. Trogler, S. Content, H. Sohn, Y. Fainman, P.

Shames, *Proc. SPIE* (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III) 4040, 95 (2000).

[26] M. J. Sailor, W. C. Trogler, S. Content, S. Letant, H. Sohn, Y. Fainman, P. Shames, *Proc. SPIE (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III)* 3713, 54 (1999).

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

[28] M. S. Yoon, K. H. Ahn, R. W. Cheung, H. Sohn, J. R. Link, F. Cunin, M. J. Sailor, *Chem. Commun.* 680 (2003).

[29] P. A. Pella, J. Chem. Thermodynamics 9, 301 (1977).

Chapter 4. Synthesis and Structural Characterization of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes

Jung, Kyoungsun Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D, Department of Chemistry, Graduate School of Chosun University

Abstract

In recent years, organometallic polymer containing silane and silole unit has been a topic of interest because of the wide range of optical, electrical and luminescent properties. In previous work, we synthesized functionalsilane- bridged[1]ferrocenophane from the reaction of dimethyldichlorosilane[Me2SiCl2] and diphenyldichlorosilane[Ph2SiCl2] and dichloromethylvinylsilane[C3H6SiCl2] with ferrocene[Fe(n-C5H4)2] and n-BuLi. In this work, we have synthesized Poly(ferrocenylsilane) via the Thermal Ring-Opening Polymerization(ROP). characteristics of poly(ferrocenylsilane) were investigated by the ael permeation chromatography(GPC), ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy.

I. Introduction

최근에, metallole unit을 포함하는 organometallic compounds은 그들의 넓은 범위의 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성들 때문에 많은 관심의 대상 이 되고 있다^[1-13].

Metallole은 silicon[Si] 혹은 germanium[Ge]을 포함하는 metalla cyclo pentadiene으로써 전자이동물질 (electron transporting material)로 응용할 수 있는 가능성이 있다^[14]. 특히 cyclopentadiene과 유사한 silole[C₄Ph₄SiR₀] 은 5각고리 형태를 갖는 분야로써 Si원자를 포함하는 π 전자를 갖는 compound이다. 또한 전도성 고분자 화합물의 일반적인 구조적 특성은 탄소-탄소 단일결합과 이중결합이 서로 교대로 위치하는 구조이거나 이중결합위치 에 벤젠과 같은 방향성(aromaticity)을 갖는 고리화합물들로 치환된 구조를 갖는다. Silole 역시 탄소-탄소 단일결합과 이중결합이 conjugation된 구조 에 실리콘(Si)이 결합되어 고리화합물을 형성하고 butadiene moietv에 네 개 의 phenyl 그룹이 붙은 tetraphenylsilole은 phenyl group이 silole의 발광 영역을 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 밀어낸다. Tetraphenylsilole의 발광 양자효율은 매우 높은 것으로 보고 되어있다. Polymetallole은 실리콘 으로 치환된 silole이나 게르마늄으로 치환된 germole이 서로 연결된 고분자 로 실리콘-실리콘 및 실리콘-게르마늄 그리고 게르마늄-게르마늄이 서로 일 차원적으로 연결되 구조를 가지고 있으며 1.1-dichloro-2.3.4.5-tetraphenylmetallole과 알칼리금속을 Wurtz-형태의 coupling을 통하여 합성되어 지고, 이들 polymetallole은 매우 높은 광발광 성을 지니고 있기 때문에 light emitting diode(LED)나 chemical sensor로도 응용이 가능하다[15-17].



(M = Si, Ge)

Ferrocene은 샌드위치 화합물중 가장 일찍 그리고 가장 널리 알려진 화합 물로 2개의 유기고리계가 철(Fe)금속 원자와 대칭적으로 결합되어 있는 전이 금속 유도체이다. Ferrocene 화합물은 그것의 독특한 전기적, 자기적 성질 때문에 30여년전부터 많이 연구되어왔다. 그러나 기존의 ferrocene 화합물들 은 silane과 같은 비고리형 화합물이었다^[18-20]. 따라서, 기존의 작용기를 이 용한 화합물을 재현해보고 다양한 작용기를 지닌 화합물 단분자 그리고 고분 자까지 합성하여 연관성을 연구하고자 한다. 현재까지 보고 된 바로는 silane의 경우 dimethyl 및 methylphenylsilane이 함유된 ferrocene 화합물 의 합성법만이 보고되었다.

본 연구에서는 기존의 연구논문의 결과를 바탕으로 하여 ferrocenyldimethylsilane에 대한 바탕실험을 수행 하였으며, 기존에 합성되 지 않은 methylvinylsilane과 diphenylsilane을 함유하는 ferrocene 단분자 릌 합성하였으며 이를 통하여 고분자 화합물로써 poly(ferrocenyldiphenylsilane)을 합성하고, 기존의 비고리형 화합물 대신 silole과 같은 독특한 여러 가지 특성을 지니는 고리형 화합물을 유도체화 함으로써 보다 좋은 광학적, 전기적, 발광적 특성을 갖는 새로운 organometallic compound 을 합성하는 것을 목표로 한다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instrument.

1-1. Materials

모든 합성 조작은 standard vaccume-line Schlenk technique을 이용하여 알곤가스 하에서 이루어진다. 모든 용매 (Hexane, Diethylether, Tetrahydrofuran, Toluene) 는 Aldrich 화학회사에서 구입하고 sodium과 benzophenone으로 증류한 순수한 용매만을 사용한다. 또한 합성 초기에 사용 되는 시약인 TMEDA(tetramethyl ethylenediamine)은 3구 플라스크를 이용하 여 끓는점차를 이용한 증류를 실시한다. 그러므로 사용되는 모든 시약은 사 용하기 전에 반드시 증류하여 수분이 거의 제거된 시약을 사용한다.

1-2. Instrument

NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz 스펙트로미터 (¹H-NMR의 300.1MHz)로 얻 어진다. NMR용매 CDCI₃은 Na/K로 진공 증류에의해 얻어진 순수용매를 사용한 다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된 다. 분자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography를 이용한 다.

2. Silane-bridged Ferrocenophanes의 합성

2.1. 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA의 합성

1,1 - Dilithioferrocene•TMEDA의 합성은 구조식에서 보는 바와 같이 ferrocene 3g (16mmol)을 증류한 hexane 100 mL에 넣고 용해를 시킨다. ferrocene이 hexane에 완전 용해가 되면 tetramethyl ethylenediamine (TMEDA) 3mL (20mmol)을 넣는다. TMEDA는 ferrocene의 cyclopentadienyl anion 고리를 Li로 환 원해주기 위한 촉매제 역할을 한다. TMEDA를 첨가하 고 나면 n-BuLi (1.6 M in hexane) 24mL 2.5당량을 넣어준다. 그 후엔 반응 시간을 12시간정도 교반시켜 준다. 오렌지색을 띠는 용액이 형성되면 필터로 여과하여 LiCl을 제거하고 hexane으로 3회 정도 세척해 준다. 그 후 진공상 태로 건조시킨다. 생성물은 공기와 열에 매우 민감하여 산화되기 쉽기 때문 에 반드시 Ar 가스 상태에서 취급하거나 글로브 박스 안에서 생성물을 보관 하도록 한다^[21].



Scheme 12. Synthesis of 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA.

2.2. Dimethylferrocenylsilane의 합성



Scheme 13. Synthesis of Dimethylferrocenylsilane.

Dimethylferrocenylsilane [{Fe(-C5H4)2}SiMe2]의 합성법은 다음과 같다. 1,1-dilithioferrocene·TMEDA와 dimethyldichlorosilane이 각각 1당량으로 반응에 참여하게 된다. Dimethyldichlorosilane은 Na과 benzophenone으로 증 류한 hexane으로 용해시키며 1,1-dilithioferrocene·TMEDA도 증류된 hexane 으로 각각 용해시킨다. 그리고 hexane으로 용해된 dimethylferrocenylsilane 을 1,1- dilithioferrocene·TMEDA 용액에 약 1시간 정도 천천히 교반시킨 후 12시간 정도 반응시킨다. 1,1-dilithioferrocene·TMEDA 용액 또한 공기 에 민감하여 산화성이 크므로 아르곤 가스를 불어주면서 반응시킨다. 반응 후 필터로 여과하면 salt가 제거된 와인색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 감압 증발하고 재결정하여 냉동 보관하여 결정화로 얻거나 진 공 상태로 건조시켜 고체분말로 생성물을 얻는다.

¹H- NMR data (300MHz, CDCI3): δ = 4.46 (t, 2H), δ = 4.14 (t, 2H), δ = 0.56 (s, 3H) ppm.

2.3. Diphenylferrocenylsilane의 합성

Diphenylferrocenylsilane[{Fe(-C5H4)2}SiPh2]의 합성법은 다음과 같다. 1,1-dilithioferrocene · TMEDA와 dichlorodiphenylsilane이 각각 1당량으로 반응에 참여하게 된다. Dichlorodiphenylsilane과 1,1-dilithioferrocene · TMEDA 는 Na과 benzophenone으로 증류한 hexane로 각각 용해시키며 dichlorodiphenylsilane을 1,1-dilithioferrocene · TMEDA 용액에 약 1시간 정도 천천히 교반시킨 후 15시간 정도 반응시킨다. 반응 후 필터로 여과하면 salt가 제거된 옅은 갈색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 감압 증발하고 재결정하여 냉동 보관하여 결정화로 얻거나 진공 상태로 건조시켜 생성물을 얻는다.

¹H-NMR data (300MHz, CDCI3): δ =7.3-7.4 (m, 10H), δ = 4.4 (s, 4H), δ = 3.98 (s, 4H) ppm.



Scheme 14. Synthesis of Diphenylferrocenylsilane.

2.4. Methylvinylferrocenylsilane의 합성

Methylvinylferrocenylsilane[{Fe(-C₅H₄)₂}SiC₃H₆]의 합성법은 다음과 같다. 1,1-dilithioferrocene · TMEDA와 dichloromethylvinylsilane이 각각 1당량으 로 반응에 참여하게 된다. Dichloromethylvinylsilane은 Na과 benzophenone 으로 증류한 THF로 용해시키며 1,1-dilithioferrocene · TMEDA은 증류된 hexane으로 용해시킨다. 그리고 THF로 용해된 dichloromethylvinylsilane을 1,1-dilithio- ferrocene · TMEDA 용액에 약 1시간 정도 천천히 교반 시킨 후 20시간 정도 반응시킨다. 반응 후 진공상태로 건조시키고 diethylether로 세 척하여 준다. 다음엔 필터로 여과하면 salt가 제거된 진한 와인색 용액만이 남게 된다. 이 용액을 진공상태로 감압 증발하고 재결정하여 냉동 보관하여 결정화로 얻거나 진공상태로 건조시켜 고체분말로 생성물을 얻는다.

¹H-NMR data (300MHz, CDCI3): δ =5.25 (d, 2H), δ =5.26 (s, 1H), δ = 0.19 (s, 3H) ppm.



Scheme 15. Synthesis of Methylvinylferrocenylsilane.

2.5. Poly(diphenylferrocenylsilane)의 합성

Diphenylferrocenylsilane의 고분자 합성은 다음과 같다. 우선 diphenylferrocenylsilane 0.5g을 Na과 benzo phenone으로 증류한 THF로 용 해시키며 n-BuLi 2.5µL 를 천천히 넣는다. 약 2 시간 정도 교반시킨 후 증 류수 3mL를 천천히 넣으면 용액이 풀리면서 혼탁해진다.이 용액을 필터하고 분리된 갈색 용액층을 hexane으로 추출하고 난 후 진공상태로 약 18-20 시간 정도 건조 시킨다.



Scheme 16. Synthesis of Poly(diphenylferrocenylsilane).

3. Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes의 합성

3.1. 1,1-dichlorotetraphenylsilole 의 합성



Scheme 17. Synthesis of 1,1-dichlorotetraphenylsilole.

1,1-dichlorotetraphenylsilole 의 합성은 diphenylacetylene 17.8g (100mmol) 과 2당량의 Li wire 1.39g을 Na/benzophenone으로 증류한 diethylether 120mL에 약 90분 동안 교반하여 반응시킨다. 반응시간이 지나 면 노란색 salt (1,4-dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-buta-1,3-diene)이 생긴 다. 이후 반응물을 액체질소로 급속냉각시켜 고체상태일 때 SiCl₄ 30 mL 정 도 과량으로 첨가하여 서서히 침투하듯 반응시키고 상온이 될 때까지 약 30 분정도 반응을 유지시킨다. 그 후, ether를 충분히 넣고 교반시키고 overnight시키면 노란색 침전물(LiCl)과 녹색 용액으로 분리가 된다. 위쪽의 녹색용액을 새로운 플라스크로 옮겨서 product들이 생길때까지 감압 하에서 증발시켜준다. 플라스크에 생긴 product는 재결정화(recrystallization)시켜 -20℃로 냉동 보관한다.

3-2. Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes의 합성



Dichlorotetraphenylsilole

ether



Scheme 18. Synthesis of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes.
Silole-bridged[1]ferrocenophane의 합성은 Scheme 3에서와 같이 1,1-dilithioferrocene-TMEDA에 silole 1당량 반응으로 합성된다. silole은 Na/benzophenone으로 증류한 diethylether 100mL에 완전히 용해시킨후 -78℃ ice bath에서 1,1-dilithioferrocene 과 overnight 반응시킨다. 이때 1,1-dilithioferrocene은 쉽게 산화가 되기 때문에 알곤가스 하에서 반응시 킨다. overnight동안 반응시킨 후 filter로 여과하면 salt가 제거된 와인색 용액만이 남게 된다. 이용액을 진공상태로 suction하여 생성물이 생기면 재 결정화(recrystallization)시켜 -20℃로 냉동 보관한다.

III. Results and Discussion

1. Silane-bridged Ferrocenophanes의 합성 결과

본 연구에서 합성된 ferrocenvisilane은 기존에 합성 되지 않은 단량체를 합성하여 고분자로 만드는 것으로 입체장애효과가 큰 diphenyl 그룹을 선택하여 고분자의 합성 여부를 알아보았으며, 특히, silane에 vinyl 그 룹을 도입하여 고분자를 합성한 후 이들 고분자를 vinyl 그룹을 통하여 교차결합(cross-linking)시켜 매우 높은 분자량을 갖는 poly(ferrocenylsilane)을 합성하려고 시도하였으며 본 실험에 합성된 ferrocenylsilane 단 분자들은 Scheme 13~15에 나타내었다. Phenyl 그룹을 치환기로 갖는 ferrocenylsilane 단량체는 논문에 보고된 합성방법으로는 성공하지 못하였으며 입체적으로 큰 그룹을 치환시키기 위해 hexane에서 반응 온도를 0 ℃로 하여 15시간동안 반응시킨 결과 성공하였다. Phenyl 그룹으로 치환된 ferrocenylsilane은 diethylether에서 재결정하여 ¹H-NMR spectroscopy 로 확인하였다. 얻어진 ferrocenyl(diphenylsilane)은 소량의 첨가하여 ring opening polymerization을 통하여 고분자를 n-Buli을 합성하였다. 얻어진 갈색 고분자는 매우 높은 분자량을 가지고 있어 어떠한 유기 용매에도 용해되지 않았으며 이에 관련된 반응식을 Scheme **16**에 나타내었다. 생성물은 필름처럼 단단한 모양을 형성하며 현재 자기적 특성 및 분자량 측정을 위한 실험을 진행 중에 있다.

또 다른 흥미로운 ferrocenylsilane 단량체는 실리콘에 vinyl 그룹을 도입

하여 polyferrocenylsilane을 합성 한 후 이들 고분자를 vinyl 그룹을 통하 여 교차결합을 통하여 더 높은 분자량을 갖는 ferrocenylsilane 고분자를 합 성하는 것이다. 이를 이루기 위해 앞에서 얻은 합 성조건과 동일한 조건으로 0 ℃에서 1,1-Dilithioferrocene · TMEDA과 dichloromethylvinylsilane을 반 응시켜 methylvinylferrocenylsilane을 합성하는데 성공하였으며 ¹H-NMR spectroscopy로 확인하였으며 이를 **Scheme 15**에 나타내었다.

현재 methylvinylferrocenylsilane을 이용한 고분자 반응을 진행 중이며 앞으로 합성된 ferrocenylsilane 고 분자 및 다양한 단량체를 합성하여 그들 의 화학적, 물리적 특성을 조사 할 것이다.

2. Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes의 합성 결과

Figure 34은 ferrocene의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 바와 같이 ferrocene은 두개의 CP (cyclopentadiene) anion 과 철(Fe) 금속 이온이 대칭적으로 결합되어 있는 것을 알 수 있다. ferrocene 유도체를 합 성하기 위해서는 먼저 Scheme 1과 같이 ferrocene에 n-BuLi 약 2.3당량을 넣 어 dilithio- ferrocene 을 만들어야 한다.²¹ 이 1 compound는 공기에 매우 불안정하여 노출이 되면 바로 산화가 되기 때문에 항상 진공상태나 알곤 가 스로 치환된 상태로 보관 또는 사용하여야 한다.



Figure 34. X-ray crystal structure of ferrocene.

Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes는Scheme18에서와같이dilithioferrocene 과 silole을 각각 1당량 반응으로 합성되어진다. 리튬으로 치환된 ferrocene에 silole이 반응하여 고리형 compound를 만들어 내는것을 볼 수 있다.

Figure 35와 Table 5은 각각 silole-bridged[1]ferrocenophane의 X-ray single crystallography와 화합물을 구성하는 원소들간의 결합길이(bond lengths, Å)와 결합각(bond angle, °)을 나타낸다.



Figure 35. X-ray crystal structure of Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes.

Dilithioferrocene은 두개의 CP-anion이 평행한 구조를 가지고 있다가 silole과 반응하면서 tilt angle (약 23°)을 갖는 것을 볼 수가 있다. tilt angle에 대한 정의는 기존에 이미 보고된 바있다^[22-24].

Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes은 실리콘(Si)을 중심으로 탄소-탄소 단 일결합과 이중 결합이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알 수가 있다. 그러므 로, Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes은 매우 좋은 전도성 고분자 화합물임 을 알 수가 있다.

Bond-length (Å)	Bond-angle(°)	
Si1-C29: 1.8863	C29-Si1-C34 : 96.51	
Si1-C34 : 1.8843	C1-Si1-C4 : 93.66	
Si1-C1 :1.8634	Si1-C1-C2:106.79	
Si1-C4 : 1.3733	C3-C2-C1:116.45	
C1-C2:1.361	C4-C3-C2:116.10	
C2-C3:1.516	Si1-C4-C3 : 106.67	
C3-C4:1.363	C29-Fe1-C34:88.48	
C29-Fe1 : 2.0197	C33-Fe1-C35:148.24	
C30-Fe1 : 2.0341	C30-Fe1-C35:101.59	
C31-Fe1 : 2.0739	C33-Fe1-C29:42.32	
C32-Fe1: 2.0729	C38-Fe1-C34:42.29	
C33-Fe1 : 2.0226	C30-Fe1-C33:69.36	
C34-Fe1 : 2.0125	C38-Fe1-C35 : 69.59	
C35-Fe1 : 2.0225		
C36-Fe1: 2.0782		
C37-Fe1: 2.0759		
C38-Fe1: 2.0286		

Table 5. Selected bond lengths [Å] and angles [°].

Identification code	98219	Theta range for data collection	2.43 to 29.08°
Empirical formula	(C ₃₈ H ₂₈ FeSi)(C ₇ H ₈)	Reflections collected	19210
Formula Weight	660.68	Independent reflections	8219 [R(int) = 0.0280]
Crystal system	Triclinic	Data / restraints / parameters	8219 / 7 / 489
Space group	P-1	wR(F^2 all data)	wR2 = 0.0862
Unit cell dimensions	a = 7.1407(2) Å $\alpha = 75.855(2)^{\circ}$	R(F obsd data)	R1 = 0.0364
	b = 13.7568(2) Å $\beta = 86.938(2)^{\circ}$	Goodness-of-fit on F^2	1.036
	c = 18.5759(3) Å $\gamma = 76.307(2)^{\circ}$	Observed data $[I > 2\sigma(I)]$	6493
Volume	1719.13(6) Å 3	Extinction coeffcient	0.0040(6)
Z	2	Largest and mean shift / s.u.	0.000 and 0.000
Density (calculated)	1.276 Mg/m ³	Largest diff. peak and hole	0.358 and -0.348 e/ ${\rm \AA}^3$
Wavelength	0.71073 Å	Max. and Min. transmission	0.862 and 0.760
Temperature	143(2)K	Absortion correction	Empirical
F(000)	692	Absortion coefficient	0.505 mm ⁻¹

 Table 6. Crystallographic Data for Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes.

Table 6은 Silole-Bridged[1]Ferrocenophanes의 X-ray Crystallographic Data를 나타낸다.

 $^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS = 0 ppm); CP-H, δ = 3.982 and 4.395ppm; Ph-H, δ = 7 $^{\sim}$ 8 ppm.

IV. Conclusion

광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organometallic compound인 silole(silane)-bridged[1]ferrocenophane은 다양한 합성방법에 따라서 1,1'-dilithioferrocene·TMEDA과 다양한 작용기가 치환된 silane 화 합물의 세 가지 종류의 물질들(dimethyldichlorosilane, dichloromethylvinylsilane, dichlorodiphenylsilane)의 반응에 의해서 합성 되었으며 diphenylferrocenylsilane을 이용 하여 고분자 물질까지 합성 할 수 있었고, 1,1-dichlorotetraphenylsilole의 반응에 의해서도 합성되었다. 이러한 organometallic compound은 ¹H-NMR 스펙트로미터와 X-ray single crystallography로 화합물의 특성을 확인하였다.

silole-bridged[1]ferrocenophane의 결합 tilt- angle은 약 23.703°였다. 현재, silole-bridged[1]ferrocenophane고분자인 poly(ferrocenylsilole)의 합성 및 연구가 진행 중에 있다. 그리고, chemical sensor로써의 응용가능성 에 대해서도 연구 중에 있다.

V. References

- [1] K. Tamao, A. Kawachi, Adv. Organomet. Chem. 38, 1, 58 (1995).
- [2] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apelog, T. Mueller, J. Am. Chem. Soc. 117, 11608 (1995).
- [3] R. West, H. Sohn, D.R. Powell, T. Mueller, Y. Apeloig, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1002 (1996).
- [4] W. P. Freeman, T. D. Tilley, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 882 (1996).
- [5] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. 118, 10457 (1996).
- [6] (a) J.-H. Hong, P. Boudjouk, J. Am. Chem. Soc. 115, 5883 (1993)
 (b) J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castellino, Organometallics 13, 3387 (1994).
- [7] B. Goldfuss, P. V. R. Schleyer, Organometallics 14, 1553 (1995).

- [8] B. Z. Tang, X. W. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, J. Mater. Chem. 11, 2878 (2001).
- [9] W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, J. Organomet. Chem. 391, 27 (1990).
- [10] (a) U. Bankwitz, H. Sohn, D.R. Powell, R. West, J. Organomet. Chem. 499 (1995), H. Sohn / Journal of Organometallic Chemistry 689, 134 (2004).

(b) T. Mueller, Y. Apeloig, H. Sohn, R. West, in: N. Auner, J.
Weis (Eds.), Organosilicon Chemistry III, Wiley.VCH, New York, 144 (1998).

[11] (a) H. Sohn, J. Merritt, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* 16, 5133 (1997).

(b) H. Sohn, H.-G. Woo, D. R. Powell, Chem. Commun. 6, 697 (2000).

- [12] S.-B. Choi, P. Boudjouk, P. Wei, J. Am. Chem. Soc. 120, 5814 (1998).
- [13] Y. X. Liu, T. C. Stringfellow, D. Ballweg, I. A. Guzei, R. West, J. Am. Chem. Soc. 124, 49 (2002).
- [14] K.Tamao, R. M. kawachi, M. J. Sailor, W. C. Trogler, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 40, 2104 (2001).
- [15] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* 100, 2537 (2000).
- [16] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.* 100, 2595 (2000).
- [17] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. 125, 3821 (2003).
- [18] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, J. Am. Chem. Soc. 118, 4102 (1996).
- [19] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1805 (1996).
- [20] J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* 15, 2195

(1996).

- [21] D. Seyferth, H. P. Hoffman, R. Burton, J. F. Helling, *Inorg. Chem.* 1, 227 (1962).
- [22] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, Organometallics 19, 5005 (2000).
- [23] T. J. Peckham, P. Nguyen, S. C. Bourke, Q. Wang, D. G. Harrison,
 P. Zoricak, C. Russell, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics(Article)* 20, 3035 (2001).
- [24] A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, Organometallics(Article) 22, 2766 (2003).

Chapter 5. Synthesis and Characterization of 2,5 - Difuntionalsiloles

Jung, Kyoungsun Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D, Department of Chemistry, Graduate School of Chosun University

Abstract

New functionalized siloles have been synthesized and their optical characterization are investigated. Organometallic polymer containing silole unit has been interested, since silole has a unique optical and electronic properties. Here we report the synthesis of new type of photoluminescent organometallic polymers containing silole. New polymers have been characterized by , ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, and UV-vis absorption spectroscopy. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy. Polymerization of these polymers will be presented. Possible applications such as OLED and chemical sensors will be presented.

I. Introduction

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견된 후 로 전자발광 화합물은 최근까지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다^[1]. 이러한 전도성고분자는 유기반도체 화합물로 π-분자궤도 함수의 전자들이 유기 고 분자 사슬을 따라 비편재화 되는데서 기인하고, 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입시켜 생성된 상반된 차지를 띤 polaron들 의 재결합으로부터 형성된다^[2]. 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성 은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드, 트렌 지스터, 그리고 발광 다이오드 등에 이용된다^[3,4]. 이러한 신소재의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 그리고 다양한 유도체의 합성 등의 적절 한 배합은 대형발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요소들이다^[5]. 전자발 광에 대한 양자효율은 투입된 전자 당 발광되는 광자수로 표시할 수 있는데. 이 성질은 전자투입전극이나 전자 운반 층들의 특성을 조절하여 향상시킬 수 있다^[6]. 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞닿는 부분에 서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로서도 증가시킬 수 있지만 또 다른 방 법으로는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절하여 증가시킬 수 있다^[7,8]. 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나, 전도띠와 원자가띠의 띠 간격을 조절하기 위해 고분자의 구조를 변화시켜 이룰 수 있다. 다양한 전자 발광색상은 화합물을 합성할 때, 발광 파장을 화학적으로 조절을 하여 이룰 수 있다. 이를 이용하여 LED의 기기적 특성에 관한 연구는 상당한 연구와 진 척이 이루어져 왔다. 그러나 이와 같은 제작기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구는 보고된 바가 상대적으로 적다. 일반적인 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자 효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매우 제한적일뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발 산하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 고분자 화합물의 개 발이 중요하다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해서는 전자발광성 실리콘 고 분자 화합물이 적합하다고 사료된다. 그러나 전자발광성 실리콘 고분자 화합

물의 개발은 현재 미흡한 실정이다. 이에 실리콘을 함유하고 있는 전자발광 성실리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다.

Metallole (2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또 는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에 서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다^[9,10]. Metallole의 가장 중요한 특 징은 Metallole이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리 콘의 σ* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π* 궤도함수 사이의 상호작 용으로 인한 $\sigma^* - \pi^*$ 비편재화를 가지고 있다^[11-15]. Metallole에 실리콘을 중 심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자 적 구조가 알려져 있다^[16-17]. 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채 워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤도함수 (LUMO)에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ*분자궤도함수와 butadiene의 π*분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분 자가 된다. Silole를 전자 발광층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달 층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달층을 도핑하여 electroluminescence의 효 율을 높여 발광의 밝기를 높여줄 수 있다. 이 같은 광학적 전기적 특성 때문 에 silole은 electron transporting materials이나 LED 그리고 chemical sensors등의 electronic devices에 많이 적용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비 편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si사슬은 홀-운반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다.

II. Experimental Section

1. Materials & Instrument.

1-1. Materials

실험에서 합성기술은 Schlenk line techiques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. 실험에 사용한 모든 시약과 실험기구는 Aldrich와 Fisher에서 구입하였으며 용매는 아르곤 가스 하 에서 sodium/benzophenone 과 함께 24시간 이상 환류(reflux)시킨 THF와 diethyl ether, hexane, methanol등을 사용하였다.

1-2. Instrument

NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz 스펙트로미터 (¹H-NMR의 300.1MHz)로 얻 어진다. NMR용매 CDCl₃은 Na/K로 진공 증류에의해 얻어진 순수용매를 사용한 다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δ ppm)으로 얻어지게 된 다. 분자구조결정을 확인하기 위해 X-ray single crystallography를 이용한 다.

2. 2,5-Dibromolsiloe의 합성

2.1. Lithium phenylacetylide의 합성

phenylacetylene (6.37 mL, 58.0 mmol, 2.5 equiv)를 250 mL의 3구 플라스 크에 첨가 한 후, 실린지를 이용하여 THF 60 mL를 첨가하여 희석시켜준다. 희석된 용액을 dry ice/aceton bath를 이용하여 -70 ℃보다 차갑게 만들어준 후, n-Butyllithium (1.58M, 30.8mL, 48.7mmol, 2.1 equiv)를 천천히 dropwise시킨다.



Scheme 19. Synthesis of Lithium phenylacetylide.

2.2. Dimethyl-bis(phenylethynyl)silane 합성

Lithium phenylacetylene의 dry ice/aceton bath를 제거한 후 ice/water bath루 °C의 바꾸어준다. -5 반응온도를 만들어준 후. (2.80mL, 23.2mmol)를 천천히 dichlorodimethylsilane 첨가시켜준다. ice/water bath를 제거시킨 후 상온에서 10여분 교반한다. 상온으로 돌아온 Dimethyl-bis-(phenylethynyl)silane용액을 불포화된 ammoniumchloride(200 mL)로 씻어준 후 ethvl acetate(150 mL)로 추출한 다음 분별 깔대기를 이용 하여 분리된 유기층을 water(100 mL), brine(100 mL)로 씻어준다. MgSO4로 수분을 완전히 제거한 후 여과하여 용매를 rotary evaporation로 제거한다. 마지막으로 추출된 yellowwhite solid를 hexane에서 재결정한다.



Scheme 20. Synthesis of Lithium phenylacetylide.

2.3. LiNaPh의 합성

알곤가스에서 500 mL의 플라스크에 lithium wire(0.53 g, 75.6mmol, 4.5 equiv)를 잘게 자른 후 toluene로 씻어주어 protective oil을 완전히제거해 준다. naphthalene(10.12 g, 79.0 mmol, 4.7 equiv)과 THF 50 mL를 첨가한 후 stir시킨다.

2.4. 2,5-Dilithiosilole의 합성

dimethyl-bis(phenylethynyl)silane(4.37 g, 16.8 mmol)이 있는 250 mL flask에 THF 120 mL를 첨가한다. 만들어진 Lithium naphthalenide에 첨가시 킨다.



Scheme 21. Synthesis of 2,5-Dilithiosilole.

2.5. 2,5-Dizinc chloridesilole의 합성

위의 합성된 물질을 -10 ℃로 온도를 맞춰주고 THF용매에 녹인 ZnCl₂를 첨 가시킨다. 약 20분 정도 시간이 소요된다.



Scheme 22. Synthesis of 2,5-Dizinc chloridesilole.

2.6. 2,5-Dibromo silole의 합성

재결정한 NBS(N-bromosuccinimide)를 THF용매에 녹인 후 -78 ℃로 온도를 유지시킨다. 위의 합성된 물질을 첨가한다. 온도가 유지된 상황에서 NH4CI, Ether, Na₂S₂O₃, 증류수, brine 순서로 work up을 한다. 이 모든 반응은 암실 에서 실행되어야 순도를 높게 만들 수있을 것이다.



Scheme 23. Synthesis of 2,5-Dibromo silole.

3. 2,5-Dibromo spirosilole의 합성

3.1. bis(phenylethynyl)silole의 합성

bis(phenylethynyl)silole의 합성법은 다음과 같다. dichlorosilole 3g (6.59 mmol)을 Na/benzophenone으로 증류한 THF 100 mL에 용해시킨다. dry ice/aceton bath를 이용하여 반응용액의 온도를 -78 ℃로 유지한 후, Lithium phenylacetylide 14 mL를 30분 동안 천천히 주입한다. 반응 종료 후 에 6시간 동안 반응을 관찰한다. 용액은 녹색에서 진한 녹색으로 색변화를 일으킨다. 반응물을 진공상태로 건조시키고 ether로 용해시킨 후 filter를 이용하여 LiCl을 여과시키고 용액층을 진공상태로 건조시킨다. 생성된 물질 을 methanol로 2~3회 세척하여 건조시킨다. (yield : 86 %)



Scheme 24. Synthesis of bis(phenylethynyl)silole.

¹H NMR (300 MHz, CDCI3):d = 7.51-.89 (m, 30H, Ph). ¹³C NMR (300MHz, CDCI3): d = 156.59, 138.43, 137.87, 135.01, 132.40, 129.68, 129.54, 129.28, 128.21, 127.90, 127.61, 126.68, 126.21, 122.27, 108.61, 85.72. Anal. Calc. for C44H30Si: C, 90.06;H, 5.15. Found: C, 89.62; H, 5.19%.

3.2. 1,1-Diethyny1-2,3,4,5-tetrapheny1-1H-silole의 합성

알곤가스 하에서 250 mL Schlenk 플라스크에 연녹색의 정육면체 구조를 갖 는 dichlorotetraphenylsilole (4.5g, 10mmol)을 넣은 후 THF 60 mL에 녹여 준 후 1 시간동안 교반시켜준다. 이어서 ethynyl magnesium bromide (20 mL, 20 mmol)을 천천히 떨어뜨린 후 2 시간동안 교반시킨다. 반응물을 여과하여 염을 제거한 후 용액 을 감압 하에서 증발시켜 휘발성 유기물을 제거하여 연 녹색의 고체를 얻는다. 연두색의 고체를 diethylether 용 액 하에서 재결정 하면 1,1-diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl- 1 H-silole을 얻을 수 있다. 합성 된 물질은 1H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCI3) δ=7.3-6.9 (m, 20H), 2.67(s, 2H) ppm.



Scheme 25. Synthesis of 1,1-Diethynyl-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole.

3.3. 1,1-Di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole의 합성

알곤가스하에서 250 mL Schlenk 플라스크에 연녹색의 dichlorotetraphenylsilole (4.5 g, 10 mmol)을 넣은 후 THF 60 mL에 녹여준 후 1 시간 동안 교반시켜준다. 이어서 prop-1-ynyl magnesium bromide (20mL, 20mmol)을 천천히 떨어뜨린 후 2 시간 동안 교반시킨다. 반응물을 여 과하여 염을 제거한 후 용액을 감압 하에서 증발시켜 휘발성 유기물을 제거 하여 연녹색의 고체를 얻는다. 연두색의 고체를 diethylether 용액 하에 서 재결정하면 1,1-di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl- 1H-silole을 얻을 수 있다. 합성된 물질은 ¹H-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCI3) δ=7.3-6.9 (m, 20H), 1.95(s, 6H) ppm.



Scheme 26. Synthesis of 1,1-Di(prop-1-ynyl)-2,3,4,5-tetraphenyl-1H-silole.

3.4. 2,5-Dibromo spirosilole의 합성

먼저 LiNaPh (Lithium naphthalenide, 6,8 mmol)를 합성하기 위하여 2.3절 과 같이 실험을 수행한다. 500 mL 플라스크에 bis(phenylethynyl)silole을 1g (1.7 mmol)을 넣고 dropping funnel을 결합하여 순수한 상태로 치환한다. THF 50 mL를 주입하고 준비된 LiNaPh 용액을 천천히 주입한다. 2시간 정도 색변화를 관찰하게 되는데 처음 두 용액이 섞어졌을 때에는 보라색을 유지하 다가 결국엔 반응 종결 시점에서 짙은 남색으로 변하게 된다. 그 후 -10 ℃ 로 온도를 유지하고 TMEDA•ZnCl₂ 용액 30 mL을 단번에 주입한다. 용액은 짙 은 남색에서 주황색으로 변화되는 것을 관찰 할 수 있다. dry ice/acetone bath를 준비하고 -78 ℃로 온도를 유지한 후 암실에서 NBS 용액 15 mL를 단 번에 주입한다. 온도를 1시간 정도를 유지하면서 반응을 관찰한다. 그 후 온 도가 유지된 상황에서 NH4Cl, Ether, Na₂S₂O₃, 증류수, brine 순서로 work up 을 한다. 분리해 낸 용액을 MgSO4로 수분을 제거하고 진공상태로 건조시킨 다.



Scheme 27. Synthesis of 2,5-Dibromo spirosilole.

III. Results and Discussion

1. 광발광 소재의 개요

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescece Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 고분자 물질인 silole 과 그 외의 물질들 의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 340-380 nm의 UV 영역의 파 장을 받았을 때 전가가 전도도 띠로 여기 되었다가 다시 원자가 띠로 떨어지 면서 발광을 한다. 이러한 광화학적인 현상을 가지고 실험에 착수 하였으며 이미 보고되어진 광 발광성 고분자 화합물을 기점으로 형광성을 더욱 높이고 다양한 종류의 유기 LED소재를 연구해보았다.

2. 2,5-dibromo-1,1-dimethyl-3.4-diphenylsilole 의 기기측정 결과



Figure 36. Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of 2,5-Dibromo spirosilole.

NMR 데이터는 Bruker AC-300 MHz 스펙트로미터 (¹H-NMR, ¹³C-NMR의 300.1MHz)로 얻었으며, TLC 측정하여 불순물을 분리하는데 성공하였다. 측정

된 데이터는 다음과 같다. Figure 36은 2,5-dibromo silole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 450-550 nm영역에서 발광하는 것을 알 수 있 다.

Rf: 0.17(hexane); mp: 163-164 °C; ¹H-NMR (300MHz, CDCI₃) δ7.18-7.14 (m, 6H),6.99-6.96(m, 4H), 0.47(s,6H); ¹³C-NMR (300 MHz, CDCI₃) δ156.0, 136.9,129.0, 127.5, 127.4, 122.7, -6.3; HRMS m/z calcd. for C18H17Br2SiM+H+: 418.946624, found: 417.946536

3. 2,5-Dibromo spirosilole의 합성 결과

3.1. 광발광 소재의 연구



Figure 37. Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of diethynyltetraphenylsilole.

Silole은 최근에 우수한 0-LED 소재로 각광을 받아 활발히 연구가 진행되고 있으며, 이에 우리는 silole의 실리콘 위치에 다양한 그룹을 치환시켜 새

로운 silole 화합물을 합성하고 여러 가지 치환기를 도입했을 때 그 전자전 이 흡수파장에 대하여 알아보고 발광파장의 변위에 대하여 연구하였다.

먼저 이를 이루기 위해 실리콘에 ethynyl 그룹이 치환되어 있을 때 ethynyl 그룹 에 수소, 메틸, 페닐 등의 전자 주게 및 받게 그룹이 달린 silole을 합성하였다. 수소가 ethvnvl 그룹에 달리 diethynyltetraphenylsilole은 ethynyl magnesium bromide를 dichlorosilole 과 반응시켜 합성하였으며 그 화학식 을 Scheme 22에 나타내었다. Figure 37은 diethynyltetraphenylsilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프 이다. UV-vis 흡수전이는 λmax = 374 nm에서 일어났다. 형광 스팩트럼은 374 nm 을 여기 파장으로 하였을 경우 λmax = 502 nm에서 하나의 발광 띠를 나타 내었다. 이 결과는 기존의 silole의 발광 파장과 비교하였을 경우 약 18 nm 단파장으로 이동한 결과를 얻었다. 이는 ethynyl 그룹이 알킬 그룹에 비해 전자 끌게 성향이 강해서 일어난 것이다.



Figure 38. Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of di(propynyl)tetraphenylsilole.

메틸이 ethynyl 그룹에 달린 silole은 propynyl magnesium bromide를 이용 하여 합성하였으며 그 화학식을 Scheme 23에 나타내었다. Figure 38는 di(propynyl)tetraphenylsilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이 다. UV-vis 흡수전이는 λmax = 364 nm에서 일어났다. 형광스팩트럼은 364 nm을 여기 파장으로 하였을 경우 λmax = 499 nm에서 하나의 발광띠를 나타 내었다. 이 결과는 diethynyltetraphenylsilole과 비교하였을 경우 약 3 nm 단파장으로 이동한 결과로 거의 비슷한 파장에서 발광이 일어났다.



Figure 39. Absorbance spectrum(left) and photoluminescence(right) of bis(phenylethynyl)tetraphenylsilole.

페닐이 ethynyl 그룹에 달린 silole은 phenylethynyl magnesium bromide를 이용하여 합성하였으며 그 화학식을 Scheme 21에 나타내었다. Figure 39는 bis(phenylethynyl)tetraphenylsilole의 발광과 흡수 스펙트럼을 나타낸 그 림이다. UV-vis 흡수전이는 λmax = 380 nm에서 일어났다. 형광스팩트럼은 380 nm을 여기 파장으로 하였을 경우 λmax = 490 nm에서 하나의 발광띠를 나타내었다. 이 결과는 diethynyltetraphenylsilole과 비교하였을 경우 약 12 nm 단파장으로 이동하였으며 알킬로 치환되었을 때 보다 약 30 nm 단파장으로 이동하였다.





Figure 40. Absorbance spectrum(A) and photoluminescence(B) of 2,5-Dibromo spirosilole.

IV. Conclusion

이 연구의 목적은 LED에 적용될 수 있는 silole들을 합성하고 energy migration기술을 이용하여 발광 효율을 증가시키는데 초점을 맞추었다. silole에서 2,5 포지션의 작용기를 치환한 형태인 2,5-Dibromo silole은 기 존의 물질보다 발광성을 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다. 최종적으로 이 것보다도 훨씬 발광성을 높인 silole 고분자를 이용하면 발광효율을 기존의 물질들보다 훨씬 극대화 시킬 수 있을 것이다.

또한, 1,1-DifunctioanI-2,3,4,5-tetraphenyI-silole은 기존의 silole과 비 교하였을 때 실리콘에 전자 끌게 그룹이 치환 되어있을 경우 그 발광파장이 단파장으로 이동하는 것을 알았다. 또한 ethynyI 그룹이 silole 실리콘에 치 환 되어있으며 ethynyI에 수소, 메틸, 페닐이 결합된 경우 ethynyI의 전자 끌게 효과는 중요하나 실리콘에서 멀리 치환될수록 그 효과가 상대적으로 작 다는 것을 알았다.

실험을 통하여 관찰된 사실은 2,5 포지션의 작용기를 다양하게 변화시킴으 로써 기존의 단분자보다 발광성을 극대화 시킬 수 있는 것이다. 위의 결과들 을 토대로 LED물질로서 앞으로 활발하게 연구되어 진다면 LED물질로서 훌륭 한 신소재가 될 수 있을 것이며 나아가 센서로서의 응용도 가능할 것이다.

V. References

[1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, Marks, R. N.;K. Mackay, R. H. Friend, Burns, P. L. and Holmes, A. B. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers" *Nature* Vol. 347, p. 539, (1990).
[2] D. D. C. Bradley, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning" *Chem. Brit.* 27, 719 (1991).

[3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, R. H. Friend, "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors" *Nature* Vol 335, p. 137 (1988).

[4] Y. Yang, A. J. Heeger, "A new architecture for polymer

transistors" Nature Vol 372, p. 344 (1994).

[5] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley and D. A. D. Santos, J. L. Bredas,
M. Logdlund, W. R. Salaneck, "Design, synthesis, character-ization, and fluorescent studies of the first zinc-quinolate polymer" *Nature* Vol 397, p. 121 (1999).

[6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown,
R. H. Friend, R. W. Gymer, "Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning" *Nature* Vol 356, p. 47 (1992).

[7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A.
B. Holmes, "Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities" *nature* Vol 365, p. 628 (1993).

[8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, "Compounds for electronic devices" *Nature* Vol 376, p. 498 (1995).

[9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, "Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Photoluminescent Polymers Containing Metalloles" J. Am. Chem. Soc. Vol 121, p. 2935 (1999).

[10] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, "Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles" *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 38, p.6915 (1999).

[11] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S.Yamaguchi, "Photoluminescent polymetalloles as chemical" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 118, p. 11974 (1996).

[12] Y. Yamaguchi, "Design of novel σ*-π* conjugated polysilanes"
 Synthetic Met. Vol 82, p. 149 (1996).

[13] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K.

Tamao, "Toward New Materials for Organic Electroluminescent Devices: Synthesis, Structures, and Properties of a Series of 2, 5-Diaryl-3,4-diphenylsiloles" *Chem. Eur. J.* Vol 6, p. 1683 (2000).

[14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, "Synthesis, electron mobility, and electroluminescence of a polynorbornene-supported silole" *J. Am. Chem. Soc.* Vol 120, p. 4552 (1998).

[15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, "THE DIANION OF TETRAPHENYLGERMOLE IS AROMATIC" *Chem. Int. Ed. Engl.* Vol 35, p. 1002 (1996).

[16] K. Tamao. "Silole Derivatives as Efficient Electron Transporting Materials" J. Am. Chem. Soc. Vol 118, p. 11974 (1996).

[17] K. Tamao. "Highly efficient organic light-emitting diodes with a silole-based compound" *Organiosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials.* p.245-251 (2000).

저작물 이용 허락서

학 과	화학과 학 번 20087055 과 정 석 사		
성 명	한글 : 정 경 선 한문 : 鄭 慶 宣 영문 : Kyoungsun Jung		
주 소	광주광역시 북구 문흥동 우산@ 102-610		
연락처 E-MAIL : ksjung0813@naver.com			
	한글 : 바이오분자 탐지용 다층다공성 실리콘 바이오센 서 칩의 제조 및 특성분석		
논문 제목	영문 : Fabrication and Optical Characterization of Multilayered Porous Silicon Biosensor Chip for the Detection of Biomolecules		

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

-다음-

 지작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.

3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.

 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.

 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.

 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음

7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대()

2010년 2월

저작자: 정 경 선 (인)

조선대학교 총장 귀하