



2012년 2월 석사학위 논문

# Synthesis of Iptycene Metallafluorene and Investigation of Photoluminescence Efficiency of Porous Silicon

# 조 선 대 학 교 대 학 원 화 학 과 김 희 철

# Synthesis of Iptycene Metallafluorene and Investigation of Photoluminescence Efficiency of Porous Silicon

lptycene Metallafluorene의 합성과 다공성 실리콘의 발광효율에 관한 연구

2012년 2월 24일

# 조 선 대 학 교 대 학 원

# 화 학 과

## 김 희 철

# Synthesis of Iptycene Metallafluorene and Investigation of Photoluminescence Efficiency of Porous Silicon

## 지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2011년 10월

## 조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 희 철

# 김희철의 석사학위논문을 인준함

# 위원장 조선대학교 교수 조성동(인)

위 원 조선대학교 교수 이 범 규 (인)

위 원 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

2011년 11월

# 조 선 대 학 교 대 학 원

## TABLE OF CONTENTS

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

## Synthesis of Iptycene Metallafluorene and Investigation of Photoluminescence Efficiency of Porous Silicon

### Chapter One. Synthesis and Optical Characterization of Triptycene Metallafluorene and Metallafluorene

	Abstract	2
1.	Introduction	4
2.	Experimental Section	8
2.1.	Generals	8
2.2.	Syntheses	9
2.2.1.	Preparation of 1,2,4,5-tetraboromobenzene 1	9

2.2.2	Preparation of 2,3-dibromotriptycene 2	9
2.2.3.	Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3	10
2.2.4.	Preparation of 1,1-methylhydro-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 4	11
2.2.5.	Preparation of 1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene 5	12
2.2.6.	Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 6	12
3.	Results and Discussion	13
<b>3.</b> 3.1.	Results and Discussion Research of Sensor and Photoluminescence materials	13 13
<b>3.</b> 3.1. 3.2.	Results and Discussion Research of Sensor and Photoluminescence materials Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene	13 13 14
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> </ol>	Results and Discussion Research of Sensor and Photoluminescence materials Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene Synthesis and Characterization of Metallafluorene	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>14</li> <li>23</li> </ol>
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>4.</li> </ol>	Results and Discussion.         Research of Sensor and Photoluminescence materials.         Synthesis and Characterization of Triptycene Metallafluorene.         Synthesis and Characterization of Metallafluorene.         Conclusions.	<ol> <li>13</li> <li>13</li> <li>14</li> <li>23</li> <li>24</li> </ol>

## Chapter Two. Investigation of Photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities

	Abstract	29
1.	Introduction	31
2.	Experimental procedure	32

2.1.	Etching set-up for porous silicon surface	32
2.2.	Instrumentation and data acquisition	33
3.	Results and Discussion	34
3.1.	Surface characterization of porous silicon	34
3.2.	Photoluminescence properties of porous silicon	39
4.	Conclusion	42
5.	References	43

PSi	Porous silicon
TNT	Trinitrotoluene
HF	Hydrofluoric Acid
<i>µ</i> m	Micrometer
%	Percent
m <sup>3</sup>	Cubic Meter
Μ	Molarity
FE-SEM	Field Emission-Scanning Electron Microscope
d	Density
CCD	Charge-Coupled Detector
A.U.	Arbitrary Units
PL	Photoluminescence
LED	Light Emitting Diode
Pt	Platinum
n	Refractive Index
Hz	Hertz
FWHM	Full-Width at Half-Maximum
nm	Nanometer
THF	Tetrahydrofuran
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

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

### LIST OF TABLES

Table 1Porosity of luminescent porous silicon.

Table 2Summary of photoluminescence intensities of porous silicon prepared<br/>from different etching parameters (A=current, mA/cm², B=time, sec.).

### LIST OF SCHEMES

- Scheme 1 Synthesis of Compound 1.
- Scheme 2 Synthesis of Compound 2.
- Scheme 3 Synthesis of Compound 3.
- Scheme 4 Synthesis of Compound 4, 5, 6.
- Scheme 5 Synthesis of Compound 7.
- Scheme 6 Chemical equation for the synthesis of porous silicon.
- Scheme 7 Photograph for the optical bench setup.

### LIST OF FIGURES

Figure 1	UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4
Figure 2	UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 5
Figure 3	Packing Diagram of the Toluene Solvate of Compound 5
Figure 4	UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 6
Figure 5	Surface SEM images of photoluminescence porous silicon prepared at current densities of 50 mA/cm <sup>2</sup> (A), 100 mA/cm <sup>2</sup> (B), 200 mA/cm <sup>2</sup> (C), 300 mA/cm <sup>2</sup> (D), 400 mA/cm <sup>2</sup> (E), 500 mA/cm <sup>2</sup> (F), 600 mA/cm <sup>2</sup> (G), and 700 mA/cm <sup>2</sup> (H)
Figure 6	XRD patterns of photoluminescence porous silicon prepared at current densities of 200 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.
Figure 7	Photoluminescence spectra of porous silicon prepared at $100 \text{ mA/cm}^2$ of current densities with various etching time (from top, 800, 700, 900, 600, 500, 400 sec.).
Figure 8	Comparison of photoluminescence intensities of porous silicon prepared from different etching parameters.

# Chapter One. Synthesis and Optical Characterization of Triptycene Metallafluorene and Metallafluorene

### Chapter One.

### Synthesis and Optical Characterization of Triptycene Metallafluorene and Metallafluorene

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

### Abstract

New functionalized Metallafluorene have been synthesized and their optical characterizations are investigated. Metallafluorene unit has been interested, since metallafluorene has a unique optical and electronic properties. Here we report the synthesis of new type of photoluminescent metallafluorene. New metallafluorene have been characterized by NMR, FT-IR, UV-vis absorption spectroscopy and X-ray single crystallography. Their optical characteristics have been also investigated using photoluminescence spectroscopy. These compounds are of interest as light emissive layers, as they possess relatively low LUMO energy levels while maintaining high HOMO-LUMO optical gaps. Dierential scanning calorimetry measurements reveal that these Metallafluorene compounds have advantages of ther-mal stability above room temperature regions. Organic light-emitting diodes have been fabricated using thermal evaporation technique which emit blue light with an excellent diode behavior under the forward bias. 1,1-Dichlorosilafluorenes and 1,1-dihydrosilafluorenes have been synthesized and their electronic and photonic behaviors were investigated. These copolymers were characterized by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopies. Photoluminescence efficiencies of these copolymers were measured and compared with their precursor.

### 1. Introduction

1990년에 Burroughes등에 의해 처음 고분자 전자발광 화합물이 발견되 후로 전자 발광 화합물은 최근가지 지속적인 관심의 대상이 되어왔다.<sup>[1]</sup> 이러한 전도성 고분 자는 유기 반도체 화합물로 π-분자궤도 함소의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따 라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결 합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 전하를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된 다.<sup>[2]</sup> 이들의 독특한 광학적 그리고 전자기적 특성은 광전자기기에 매우 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 다이오드, 트렌지스터, 그리고 발광 다이오드 등에 이 용된다.<sup>[3,4]</sup> 이 신소재의 우수한 구조적 성질과 높은 효율의 발광성 그리고 다양한 유도체의 합성등의 적절한 배합은 대형 발광 디스플레이 산업의 발전에 중요한 요 소들이다.<sup>[5]</sup> 전자발광 효율은 LED 고분자의 두 고분자 층 사이의 맞닿는 부분에서 전자나 홀의 에너지 벽을 조절함으로서도 증가시킬 수 있지만. 또 다른 방법으로 는 고분자 구조를 변형시켜 고분자를 화학적으로 조절 하여 증가시킬 수 있다.<sup>[7,8]</sup> 이것은 고분자 사슬을 바꾸어 주거나. 전도띠와 원자가 띠 의 띠 간격을 조절하기 위해 고분자의 구조를 변화시켜 이룰 수 있다. 다양한 전자발광색상은 화합물을 합성 시 발광 파장을 화학적으로 조절을 하여 이룰 수 있다. 이를 이용하여 LED의 기기적 특성에 관한 연구는 상당한 연구와 진척이 이루어져 왔다. 그러나 이와 같 은 제작 기술 방법의 개발에 비해 새로운 유기-EL 고분자 화합물의 개발에 관한 연구는 보고 된 바가 상대적으로 적다. 일반적으로 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매 우 제한적일뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산 하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정한 고분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제점들을 극복하기 위해서는 전자발광성 실리콘이나 게르마늄 고분자 화합물이 적합하다고 생각되며, 전자발광 성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이다. 이에 게르마늄을 함유

하고 있는 전자발광성실리콘 고분자 화합물을 합성하려 한다. Metallole(2,3,4,5-tetraphenyl-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si 또는 Ge)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에서 매우 유용하게 사용 되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질 로 유용하다.<sup>[9,10]</sup> Metallole 이 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있 는 실리콘의 σ\* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π\* 궤도함수 사이의 상호 작용으로 인한  $\sigma^* - \pi^*$  비편재화를 가지고 있다.[11-15] Metallole에 실리콘을 중심으 로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다.<sup>[16-17]</sup> 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자궤도함수(LUMO) 에너지와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ\* 분자궤도함수와 butadiene의 π\* 분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. 이 silole를 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자 전달 층과 전공을 쉽게 운반해주는 전공 전달 층을 도핑하여 electroluminescence의 효율을 높여 발광의 밝기를 높여 줄 수 있다. 이 같은 광학적 전기적 특성 때문에 silole은 electron transporting materials 이나 LED 그리고 chemical sensors 등의 electronic devices에 많이 적 용될 수 있다. polysilole은 Si-Si 사슬을 가지고 있을뿐더러 불포화 5각 고리는 흡광과 발광을 가시광선 영역으로 밀어 낸다. 이런 고분자 화합물은 특히 흥미가 있는데 그 이유는 비편재화된 고리 가지사슬은 전자-운반 층으로, Si-Si은 홀-운 반 층으로 역할을 할 수 있기 때문이다. 또한 이들은 매우 높은 광 발광성 양자효 율을 가질 것으로 기대되어 디스플레이 산업에서 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 사료된다. 또한 chemical sensors로서도 훌륭한 재료가 될 수 있는데 polysilole은 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, DNT, NB)에 많은 선택성을 보여준다. 또한 전도성 고분자는 유기반도체 화합물로서 π-분자궤도 함 수의 전자들이 유기고분자사슬을 따라 비편재화 됨으로써 전도체 성질을 갖게되 고, 화합물 내의 전자와 홀의 재결합으로 인해 발광성이 나타난다.<sup>[18]</sup> Metallole은

실리콘이나 게르마늄으로 치환된 5각 고리 화합물의 고분자로서 최근에 그 독특한 광학적, 전자적 특성을 갖기 때문에 유기전자 재료로서 관심의대상이 되어왔 다.<sup>[19-21]</sup> Metallole의 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있고 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ\* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π\* 궤도함수 사이의 상호작 용으로 인해 σ\*-π\* 비편재화를 갖는다.<sup>[22-26]</sup> Metallole은 실리콘을 중심으로 하 는 silole이 연결된고리 화합물의 분자구조및 독특한 전자적 구조를 가지고 있 다.<sup>[27-28]</sup> 이들 화합물은 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자 궤 도함수 (LUMO)와 실리콘이 결합하고 있는 σ결합에 있는 σ\* 분자궤도함수와 butadiene의 π\* 분자궤도 함수 사이의 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자 를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. Silole은 전자 발광 층에 전자를 쉽게 운반해주는 전자전달층(electron transporting layer, ETL)과 전공을 쉽게 운반해주는 전공전달층(hole transportin layer,HTL)과 함께 발광층 (light-emitting layer, LEL)으로 제작하여 O-LED 특성을 보여준 결과가 최근에 보고되어 있다. 이러한 독특한 성질들은 특히 광전자 기기에서 전자전달재료 (electron transporting materials)나 정공전달재료 (hole transportin materials),<sup>[29]</sup> 발광재료(light-emitting materials),<sup>[30-34]</sup> 및 화학적, 생물학적 센서에 매우 유용하다.<sup>[35-37]</sup> Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로써 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용 되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초 극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도 가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.<sup>[38-40]</sup> 또한 전 도성 고분자의 한 부분으 로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용 되고있다.<sup>[41]</sup> Pentiptycene 고 분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틈새 공간구조를 가지는 특성을 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광 을 신호 전달 체계 로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat<sup>[42]</sup> 및 TNT<sup>[43,44]</sup>와 같은 분석물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고 체 상태로 되는 과정에 서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제할 필요가 있고,<sup>[45-50]</sup> 단단한 비 계 모양을 갖는 특성을 가 져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다.[51] lptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태 에 서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타 낼 것이라고 예상된다.<sup>[52,53]</sup>

### 2. Experimental Section

### 2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 아르곤 분위기에서 합성은 기체 실행하였다. 실험에 사용한 시약들. 1.4-dibromobenzene. n-BuLi. anthracene. iron bromide. bromine. silicontetrachloride, dichloromethylsilane, dichloromethylsilane등은 Aldrich 와 Fluka에서 구입하여 사용 하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone와 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. 광학 측정시 사용되는 용매인 THF는 Fisher 화학회사에서 HPLC garde를 구입하여 다른 후처리 없이 사용하였다. 흡광 스펙트럼은 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC, Shimazu)를 이용하여 얻었다. FT-IR 스펙트라는 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment) 방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용 하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분 석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer(<sup>1</sup>H NMR, 300.1 MHz 과 <sup>13</sup>C NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안 CaH/로 교반시켜 잔유 수분 을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million (δppm)으 로 얻어지게 된다.

### 2.2. Syntheses

### 2.2.1. Preparation of 1,2,4,5-tetraboromobenzene 1

1,4-dibromobenzene (100 g, 0.42 mol)을 알곤가스 하에서 dried carbon tetrachloride (600 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기는 oil bath 를 이용하여 온도를 50-60 °C 까지 올려준다. 온도가 50-60 °C가 되면 bromine을 dropping funnel을 이용하여 1-2시간 동안 천천히 첨가 하여 준다. bromin이 다 첨가되면 온도를 70-75 °C까지 올린 다음 12시간 이상 reflux 시켜준다. 반응종료 후 온도를 상온으로 낮춰 준 다음 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액 (1000 mL)로 중화작업을 실시한 다. 용액색깔이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 여러번 반 복하여 실시해준다. 교반 30min 후 CCl4 (100 mL) 추가 교반후 일차 여과, 여액을 층 분리, Solid는 따로 보관하여 준다. CCl4 층을 MgSO4 사용하여 잔여 수분을 제 거 시켜준 후 유기용매는 감압 하에서 증발시켜 제거 시켜준 다음 Solid와 혼합하 여 Toluene (250 mL)를 가하고 30 min Reflux 시킨 다음 0 °C 얼음물에서 온도를 낮춰 주면서 교반 시켜준다. 얻어진 white 생성물을 여과하여 hexane으로 세척한 후 감압 하에서 건조 시켜준다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) & 7.86 (s, 2H), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) & 137.28, 124.40

### 2.2.2. Preparation of 2,3-dibromotriptycene 2

1,2,4,5-tetrabromobenzene (30 g, 0.076 mol) 과 anthracene (15 g, 0.084 mol)을 플라스크에 첨가 한 다음 알곤 가스 하에서 dried toluene (500 mL)을 첨 가하여 교반시키면서 완전하게 녹여준다.반응 상온에서 주사기를 이용하여 n-BuLi (45.6 mL 0.084 mol) 취하여 dropping funnel에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 반응 용액의 색깔은 옅은 녹색에서 서서히 암갈색으로 변하게 된다. 반응시간을 12시간 동안으로 교반시키면서 반응 시켜준다. 반응 종료 후 diethyl ether (100 mL) 를 첨가하고 H<sub>2</sub>0 (1000 mL)로 세척한다. 반응 시킨 용액이 깨끗하게 정제된 다음 얻 어진 용액을 감압 하에서 증발시켜 제거시킨다. cyclohexan으로 녹인 후 전개용매 를 cyclohexane을 사용하고 고정상으로 sillica gel을 사용하여 컬럼으로 분리 한 다. 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(cyclohexane)를 제거하면 옅은 노란색 고체 를 얻는다. acetone(400 mL)을 첨가하여 가열한 다음 냉각 시켜서 반응 하지 않은 anthracene을 제거하여 준다. anthracene이 완전하게 제거될때 까지 여러번 반복 하여 준다. 미 반응 anthracene을 필터로 제거한 후 휘발성 액체를 감압하에서 증 발 시키면 하얀색의 생성물을 얻을수 있다. 합성된 2,3-dibromotriptycene을 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.62 (s, 2H), 7.38 (dd, J= 5.3 3.2, 4H), 7.02 (dd, J= 5.4, 3.2, 4H), 5.36 ( s, 2H), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 146.54, 144.32, 128.84, 125.82, 124.04, 120.77, 53.16.

### 2.2.3. Preparation of 2,2-dibromobitriptycene 3

2,3-dibromotriptycene (10 g, 0.024 mol) 알곤 가스 하에서 dried tetrahydro furan (150 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여 -78 °C 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (8 mL, 0.024 mol)를 취하 여 서서히 첨가 하였다. 반응용액의 색깔은 무색의 용액에서 진한갈색 으로 변하 였다. 반응 시간은 n-Buli이 다 첨가된 다음 2시간 정도 더 반응 시켜준다. dry ice bath를 제거한 후 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 4시간 동안 교반시 켜 준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 hexane(100 mL)첨가하고 여과시켜 주면 옅은 노란색 생성물을 얻을 수 있다. 합성 된 2,2-dibromobitriptycene 은 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하 였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.62 (s, 4H), 7.44-7.32 (m, 8H), 7.06-6.96 (m,8H), 5.36 (d, J= 26.1, 4H), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 146.45, 144.56, 138.39, 128.61, 126.62, 125.36, 123.72, 119.34, 54.72, 53.96.

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

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.008 mol)을 알곤 가스 하에서 dried diethyl ether (120 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Acetone bath를 이용하여 -78 ℃ 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)을 천 천히 첨가한다. 반응시간은 n-Buli 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료 후 Drv ice bath 를 제거하고 상온으로 온도를 올려준다. 상온에서 2시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여 -197 ℃온도에서 30분 정도 얼린다. 유입되지 OI ([H 외부의 공기가 않도록 Ar을 불면서 고체화 시킨다. dichloromethylsilane (1.65 mL, 0.016mol)을 실린지에 취하여 한 번에 첨가하고 알곤 가스 하에서 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 교반한다. 암갈색 용액 은 점차 옅은 노란색으로 변하며 상온으로 온도를 올려주면서 교반 시켜준다. 반 응 용기가 상온으로 올라오면 노란색의 용액을 얻을 수 있고. 이 노란색의 용액을 4시간 교반을 해준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한 다. 다시 ether (50 mL)를 첨가하고 여과하여 용액을 감압 하에서 증발시켜 준다. hexane (100 mL)로 3회 정도 추가 세척 한다. 얻어진 옅은 노란색 생성물을 감압 하에서 건조 시킨다. 생성물 은 <sup>1</sup>H NMR과 <sup>13</sup>C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하 였다. 'H-NMR (300 MHz, CDCL3) & 7.83 (s, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.43-6.92 (m, 16H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.62 (q, J= 3.7, 1H), 0.35 (d, J= 3.8, 3H), <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 148.14, 146.57, 145.35, 145.30, 145.22, 145.17, 144.36, 133.02, 128.41, 125.49, 125.40, 123.54, 116.69, 54.72, 53.96.

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

1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene의 합성 방법은 2.2.4.에 기술한 방법과 동일하며 dichlorodimethylsilane (2 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 생성물의 추출 방법역시 2.2.4.에 기술한 방법으로 얻을 수 있었다. 합성된 생성 물인1,1-dimethyl-4,5,8,9,-bis(triptycene)silafluorene(siliptycene)은 <sup>1</sup>H-NMR 과 <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H- NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.80 (s, 2H), 7.53 (s, 2H), 7.44-6.93 (m,16H), 5.42 (d, J= 10.5, 4H), 0.26 (s, 6H) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 147.58, 145.71, 145.41, 145.28, 144.05, 136.20, 127.64, 125.36, 125.29, 123.74, 123.67, 116.41, 54.67, 53.97.

### 2.2.6. Preparation of 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)sillafluorene 6

1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (10 g, 0.016mol)을 알곤 가스 하에서 dried tetrahydrofuran (120 mL)에 교반하며 완전히 녹여준다. 상온 에서 PhLi (18 mL 0.032 mol)을 실린지에 취하여 dropping funnel에 첨가 한 다음 천천히 투입 시켰다. 반응용액의 색깔은 옅은 노란색에서 서서히 진한 갈색 으로 변하였다. 반응시간은 4시간 동안 교반시켜 준다. 반응종료 후 휘발성 용액을 감 압 하에서 증발시켜 제거한 후 메탄올 (100 mL)을 첨가하여 교반 시켜준 다음 여 과하고 hexane (50 mL) 첨가하여 세척한다. hexane 으로 3회 더 세척하여 준다. <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMRspectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7.84 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.41-7.33 (m, 8H), 7.12-6.90 (m, 8H), 5.42 (d, J= 9.6, 4H), 4.88 (q, J= 3.7, 2H) <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 147.99, 146.55, 145.14, 144.99, 144.38, 135.54, 132.93, 132.76, 129.93, 128.48, 127.95, 125.15, 123.58, 116.63, 54.67, 53.89

### 3.Results and Discussion

### 3.1. Research of Sensor and Photoluminescence materials

최근 MIT의 Swager 그룹은 이와 같은 π-π 겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT와 같은 폭발물 을 탐지하는 화학센서를 개발하여 보고 하였다.(J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 11864)<sup>8</sup> Pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있고 고분자 층간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용되고 있으며 그 외에도 여러 가지 iptycene 을 함유하는 수많은 고분자를 합 성하고 그 광학적 특성을 이용하여 응용분야에 활용하고 있다. 이를 바탕으로 합 성된 iptycene metallafluorene 은 유기규소 화합물로 triptycene 구조를 통한 분 자 내 cavity 형성을 할 수 있어 독창적인 감지체계라 생각되며 새로운 화합물이 라 할 수 있다.

Metallafluorene(4,5,8,9-bis-triptycene metallafluoren, M=Si 또는 Ge)의 가 장 중요한 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 σ-결합을 하고 있는 실리콘의 σ\* 궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의 π\* 궤도함수 사이의 상호작용으로 인 한 σ\*-π\* 비편재화를 가지고 있으며 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으 며 광전자기기(optolectronics)에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성(electron transporting) 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다. 청색발광 소재인 metallafluorene의 구조적 변경을 통하여 물질의 광학 적 특성을 알아보려고 한다. 기존 발광성 유기고분자에 비하여 그 발광효율이 우 수 하므로 이러한 우수한 발광 성질을 이용하여 현재 화학센서 또는 OLED-소재 등에 많이 이용될 수 있다.

### 3.2. Synthesis of Characterization of Triptycene Metallafluorene

1,2,4,5-tetrabromobenzene를 합성하기 위하여 1,4-dibromobenzene에 Br₂를 첨가 하는 방법(Bromination rection)을 사용 하였으며, 화학 반응식을 Scheme 1 에 나 타내었다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 melting point 는 178-180 ℃ 였 으며, 수득률은 80% 였다.

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromo benzene



Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

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

#### <Compound 2>

: 2,3-dibromotriptycene



Scheme 2. Synthesis of Compound 2.

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

#### <Compound 3>

: 2,2-dibromobitriptycene



### Scheme 3. Synthesis of Compound 3.

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

### <Compound 4, 5, 6>

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



- a : 2 n-BuLi, Ether, -78℃
- b :  $C_2H_2CI_2Si$  , Ether , -178  $^\circ\!C$
- c : CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>SiH, Ether, -178℃
- d :  $C_{12}H_{10}CI_2Si$ , Ether, -178°C

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

합성된 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 광학적 특성을 알아보기 위해 흡광 스펙트럼과 형광 스팩트럼을 측정하였다. Fig 1은 실험을 통 하여 얻은 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡광 및 형 광 스팩트럼을 나타낸 것이다. Fig 1(red)은 1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 흡수 스펙트럼으로 235nm에서 최대 흡수 파장을 갖는다. Fig 1(blue)에 나타 내었으며 235nm에 여기 파장을 입사 하였을 경우 λmax = 417nm에서 하나의 발광띠를 확인하였다.



Figure 1. UV-Vis absorption and fluorescence spectra of Compound 4 Fig 1는 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 발광과 흡수 스펙 트럼을 나타낸 그래프이다. Fig 2(red)의 UV-vis 흡수전이는 λ<sub>max</sub> = 238nm에서 일 어났다. 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 형광 스펙트럼은 238nm을 여기 파장으로 하였을 경우 Fig 2(blue) 에서 λ<sub>max</sub> = 421nm로 하나의 발 광띠를 나타내었다.

1,1-methylhydro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene과 비교 하였을 경우 약 4nm 장파장으로 이동한 결과로 거의 비슷한 파장의 발광영역대를 확인하였다.



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

Fig 2은 Compound 5의 X-ray single crystallography를 나타낸다. 보는 바와 같이 fluorene 구조를 기본 구조로 가지고 있으며 양쪽에 iptycene이 대칭적으로 결합 되어 있는것을 알 수 있다. 측정은 BRUKER AXS GMBH사의 SMART APEX CCD SYSTEM 의 장비를 사용하여 측정하였으며, 이를 합성하기 위한 조건으로 Scheme 4에서 보 는 바와같이 2,2-dibromobitriptycene에 dichlorodimethylsilane 1당량을 첨가하 여 만들었다. 공기중에 안정한 Compound 5는 상온에서 정제한 후에 Solvent를 Toluene을 사용하여 결정구조를 얻었으며, Figure 2는 각각 Packing Diagram과 Crystal Data and Structure Refinement, 그리고 Bond lengths [Å] and angles [°] 를 나타내었다. Compound 5는 실리콘(Si)를 중심으로 탄소-탄소 단일결합과 이중 결합 이 콘쥬게이션 되어 있다는 것을 알수가 있다. 그러므로 Compound 5는 매우 좋은 전도 성 화합물임을 알수 있었다.



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

Fig 3는 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 발광과 흡수 스펙 트럼을 나타낸 그래프이다. Fig 5(red)의 UV-vis 흡수전이는 λ<sub>max</sub> = 290nm에서 일 어났다. 1,1-diphenyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene의 형광 스펙트럼은 290nm을 여기 파장으로 하였을 경우 Fig 5(blue) 에서 λ<sub>max</sub> = 405nm로 하나의 발 광띠를 나타내었다.



Figure 4. Quantum efficiency of Compound 4 and Compound 5

합성된 Compound 4, Compound 5에 대한 양자 효율을 측정하기 위해서 용매는 Cylohexane을 사용하였으며, 측정시 사용된 용액의 농도는 1ppm 이였다. 양자효율 은 아래에 나타낸 식에 의하여 계산 되어질수 있다.

Quantum yield = [Q (standard%) x absorption(standard) x FL area (sample) x nD2 (sample)] /[absorption(sample) x FL area (standard) x nD2 (standard)]

### 3.3. Metallafluorene 의 합성과 광학적 특성 분석.

2,2-dibromobiphenyl을 합성하는 방법을 나타내었다. 1,2-diboromobenzene에 용 매로 THF를 사용하고, n-BuLi 1당량을 첨가하여 합성한다. melting point는 이 고, 수득률은 65%로 결과를 얻었다.



Scheme 5. Synthesis of Compound 7.

합성된 2,2-dibromobenzene을 이용하여 각각 다른 치환기를 가지는 Metallafluorene의 합성 반응식을 나타내었다. 용매는 각각 Ether을 사용하여 2,2-dibromobenzene에 n-BuLi 2당량을 첨가하고 온도를 -178 ℃ 로 낮춘 다음 dichlorodimethylsilane, dichloromethylsilane, silicon tetrachloride, tetrachloro germanium을 2당량씩 첨가하는 것과 같이 각각 다른 치환기를 가지는 물질이 합성된다.

### 4. Conclusion

전기적 그리고 본 실험에서는 광학적, 발광적 특성을 갖는 새로운 organicmetallic compound인 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 합  $^{13}C-NMR$ , 성하였다. 새로운  $^{1}H-NMR$ . FT-IR. compound는 X-rav sinale 화합물의 분자구조를 crystallography로 특성 및 확인하였다. Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene은 높은 광 발광성양자효율을 가지고 있어 디 스플레이 산업의 유기 LED물질로 훌륭한 신소재가 될수 있을것으로 생각되어 연구 중에 있다. 또한 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid)등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 확신하며 Polymer 개발 시 더욱 chemosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다. 보다 나아가서 촉매를 이용한 Triptycene Metallafluorene과 Metallafluorene을 고분자화 하여 위에 거론한 폭 발물 탐지에 있어서 높은 효율의 탐지를 할 수 있을 것이라 생각되어 연구중에 있 다.

### 5. 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. *Nature.* **347**, 539, (1990). [2] D. D. C. Bradley, Chem. Brit. 27, 719-723. (1991). [3] J. H. Burroughes, C. A. Jone, R. H. Friend, *Nature*. **335**, 137-141. (1988). [4] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature*. **372**, 344–346. (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, Nature. 97, 121-128. (1999). [6] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, *Nature*. **356**, 47-49. (1992). [7] N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R.H. Friend, A. B. Holmes, Nature. 365, 628-630. (1993). [8] J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature,* **376**, 498-500. (1995). [9] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, R. West, J. Am. Chem. Soc. 121, 2935-2936. (1999). [10] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmaru, K. Oka, H. Sohn, R. West, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 6915-6918. (1999). [11] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S.Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. 118, 11974-11975. (1996). [12] Y. Yamaguchi, Synthetic *Met.* 82, 149-153. (1996). [13] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, Chem. Eur. J. 6, 1683–1692. (2000). [14] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**,

4552-4553, (1998).

[15] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, Chem. Int. Ed. Engl. 35, 1002–1004. (1996). [16] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974, (1996). [17] K. Tamao. Organiosilicon Chemistry IV. From *Molecules to Materials*. 245-251. (2000). [18] D. D. C. Bradley, Chem. Brit. 27, 719-723, (1991). [19] K. Tamao, J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974, (1996). [20] J. Dubac, C. Guerin and P. Meunier, The Chemistry of Organic Silicon Compounds, John Wiley & sons Ltd, England, 34, (1998). [21] K. Tamao, Organosilicon Chemistry IV. From Molecules to Materials, John Wiley & sons Ltd, England, 245-251, (2000). [22] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S.Yamaguchi, J. Am. Chem. Soc. 118, [23] Y. Yamaguchi, Synthetic Met. vol. **82**, 149-153, (1996). [24] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, Chem. Eur. J. 6, 1683-1692, (2000). [25] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 120, 4552-4553. (1998). [26] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Angew. Apeloig, Chem., Int. Ed. Engl. **35**, 1002-1004. (1996). [27] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974. (1996). [28] K. Tamao. Molecules to Materials. 245-251. (2000). [29] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and S. Yamaguchi, J. Am. Chem.Soc. **118**, 11974-11975, (1996). [30] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, and K. Tamao, Chem. Eur. J. 6, 1683-1692, (2000). [31] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, and H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 120, 4552-4553. (1998). [32] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Muller, and Y. Apeloig, Angew. Chem.

Int. Ed. Engl. 35, 1002-1003, (1996). [33] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6915-6918, (1999). [34] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, J. Am. Chem. Soc. 121, 2935-2936, (1999). [35] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. **125**, 3821–3823, (2003). [36] Y. Shin, S. Seo, M. Do, J. Shin, J. Park and H. Kim, J. of the Korean Sensors Society. 15, 1-6, (2006). [37] M. Kim, T. Nam, and Y. Lee, J. of the Korean Sensors Society. 13, 175-181. (2004). [38] J. P. Czarnik and A. W. Eds. *luwer Academic Publishers:* Boston, (1997). [39] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, Chem. ReV. 97, 1515, (1997). [40] J.-S. Yang and T. M. Swanger. J. AM. Chem. Soc. 120, 11864, (1998). [41] T. M. Swager, Acc. Chem. Res. 31, 201, (1998). [42] Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12593, (1995). [43] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5321, (1998). [44] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998). [45] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, *Science*. **265**, 765, (1994). [46] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, J. Am. Chem. Soc. 117, 7389, (1995). [47] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*. **3**1, 8655, (1998). [48] E. Cornwall, Trends Polym. *Science*. **5**, 218, (1997). [49] J. W .Blatchford, S. W. Jessen, L.-B Lin, T.L. Gustafson, D. K. Fu, H.-L. Wang, T. M Swager, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, Phys. 54, 9180, (1996). [50] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. 0. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373, (1995). [51] R. Klopsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, *Macromolecules*,

33, 11, (2000), Chem. Eur. J. 2, 1330, (1996).
[52] B. J. Schwarts, ReV. Annu Phys. Chem. 54, 141, (2003).
[53] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, Macromolecules.
41, 6672, (2008).

# Chapter Two. Investigation of Photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities

# Chapter Two. Investigation of Photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities

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

### Abstract

Photoluminescence properties and surface morphologies of porous silicon were investigated by controlling of etching times and applied current densities. FE-SEM image of porous silicon surface indicated that the porous silicon prepared at currents below 200 mA/cm<sup>2</sup> exhibited very stable and even surface. However the porous silicon prepared at currents above 300 mA/cm<sup>2</sup> displayed the cracked surface of porous silicon. This cracked surface was 500  $mA/cm^2$ . collapsed to aive cracked domains at currents over Photoluminescence of porous silicon was investigated by controlling of etching times and applied current densities in the range from 50 to 900 s and from 50 to 800 mA/cm<sup>2</sup>, respectively. Photoluminescence intensity of porous silicon increased gradually during etching process, reached maximum,

and then decreased as the etching time increased. Porous silicon showed the best photoluminescence efficiency was prepared at currents of 200 mA/cm<sup>2</sup> and etching time of 300 s.

### 1. Introduction

반도체 재료에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각방법을 통하여 제작된 다공성 실리콘(porous silicon, PSi)은 1950년에 Uhlir에 의해 실리콘 단결정의 전자연마(electropolishing)과정 중에 합성되었으며<sup>(1)</sup>, 1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 발광성(luminescence)을 발견한 이래로, 이 분야는 화학, 물리학적으로 매우 광범위하게 응용되고 있다<sup>(2)</sup>. 다공성 실리콘(PSi)은 실리콘 나노구조로 이루 어져 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기공과 나노미터 스케일의 광 발 광성(photoluminescence)과 광 반사성(reflectivity)이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다. 이러한 광학적 특성들은 화학적, 생물학적 센서로 이용될 수 있다 <sup>(3,4)</sup>. 센싱 메커니즘은 다공성 실리콘 표면에 분석물이 노출되었을 때 다공성 실리 콘의 물리적 특성이 변화하는 것으로 기인한다. 다공성 실리콘의 높은 표면적은 상대적으로 좁은 지점에서 분석물질이 큰 농도가 될 수 있게 해주며 인식현상에서 정량적 신호로 바꿀 수 있게 해준다. 다공성 실리콘 기공(pore)안으로 분석물질이 모세관응축을 하게 되면 기공안의 밀도가 커지게 되고 굴절률이 변하게 되어 반사 스펙트럼의 파장의 변화를 가져오게 된다. 이러한 메커니즘을 통하여 화학물질 및 생물학적 물질을 탐지할 수 있게 된다. 앞에서와 같은 반응 메커니즘을 이용하여 switching devices<sup>(5)</sup>, implantable biomaterials<sup>(6)</sup>, drug delivery<sup>(7)</sup>, 그리고 high-throughput screening applications<sup>(8)</sup>등과 같은 분야에서 이용될 수 있다. 최근에 높은 효율의 발광성을 갖는 폴리실올(polysilole, PTPS) 또한 그 독특한 광학적, 전기적 특성 때문에 많은 연구자들에게 관심의 대상이 되어왔다<sup>(9)</sup>. 이러 한 독특한 특성들은 선택성이 있는 화학센서로 응용될 수 있다<sup>(10,11, 13-17, 12, 18)</sup>. 여 기서 다공성 실리콘의 광학 발광성(Photoluminescence)의 특성과 표면 형태는 시 간에 따른 전류 밀도를 조절함으로써 제어되는 특성에 대하여 조사해 보고자 한 다.

### 2. Experimental procedure

### 2.1. Etching set-up for porous silicon surface

우리는 1-10 Ω 때의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(P-doped, <100> orientation, Siltronix, Inc.)를 전기화학적 부식하여 합성함으로(Scheme 6) luminescent porous silicon sample(PSi)을 준비하였다. 전기화학적 부식 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 0.2 때의 넓이로 잘라 Teflon cell과 0-ring seal 사이에 넣은후 etching solution을 웨이퍼 표면에 주입 후 300W tungsten lamp로 빛을 주면서 +전 극을 0-형으로 구부린 platinum wire에, -전극을 aluminum foil에 흘려 웨이퍼를 부식 (etching)하였다. Etching 용액은 순수 ethanol (Fisher Scientific)과 HF (48% by weight; Fisher Scientific)을 1:1로 섞어 만들었고, 전류의 세기와 조절은 galvanostat으로 50 mA/ 때에 15분을 etching하였다. Porous silicon chip의 합성 뒤 에탄올로 세척 후 № gas로 sample을 건조시킨 후, flask에 넣어 30분 정도 감압 하에서 PSi의 pore에 남아있을 불순물 들을 제거 하였다. 이러한 PSi의 전기화학적 부식 합성 방법은 (Scheme 6)에 나타내었다.

$$2Si + 6 HF + 2 h^{+} \longrightarrow Si_{1} + H_{2}SiF_{6} + 2H^{+} + 1/2 H_{2}$$
Porous Si Surface

Scheme 6. Chemical equation for the synthesis of porous silicon.

### 2.2. Instrumentation and data acquisition

PSi의 광발광성 측정은 Ocean Optics 2000 spectrometer로 하였고, 이는 **Scheme 7**에서 보 이는 것과 같이 CCD분광기를 이용하여 PSi의 PL을 정량적인 신호로 바꾸어 볼수 있다. Excitation source는 blue LED (λmax = 480 nm)와 UV LED(λmax = 380 nm)를 sample의 표 면에 45°의 각도로 비추어 optic probe로 PSi의 고유 PL을 측정 할 수 있게 하였다. 정량 적인 신호로 바뀌어 컴퓨터에 나타나는 스펙트럼은 파장 범위가 400 nm - 900 nm까지 이다. UV LED(λmax = 380 nm)를 excitation source로 사용하였을 때는 760 nm의 파장을 제거할 수 있는 필터를 사용하였다.

본 논문에는 소광효과를 [I/Io]로 하여 발광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴드의 면 적(area)의 차이로 나타내었다. 또한, Luminescent porous silicon 의 특성은 X-ray diffractometer (XRD, D/MAX-3C, Riguku Co. with 0.15406 nm CuK, 20 range of 2-10°)를 사용하였다.



Scheme 7. Photograph for the optical bench setup.

### 3.Results and Discussion

#### 3.1. Surface characterization of porous silicon

우리는 먼저 porous silicon의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 Porous silicon의 pore size와 부식 parameter들 사이의 관계를 확립하기 위해 전기화학 부식 중에 흘려준 젼류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 pore size와의 상관관계에 대한 연구하였다.

porous silicon의 합성 시 pore의 크기는 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 서 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 carrier type (n, p)에 비례한다.

1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)을 일정한 시간에 전류의 세기만을 달리 하여 전기화학적 부식하여 합성함으 로 만들어진 Luminescent porous silicon sample(PSi)의 광 발광성을 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정한 것이다. Excitation 파장은 480 nm였고, etching solution은 순수 에탄올과 HF을 1:1로 섞어 만들었고, etch 시간은 5분을 하였다.

기공의 깊이는 etch 시간을 길게 할수록 깊은 기공이 생기게 되는데. 1-10 Ω㎝의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼를 같은 전류의 세기와 1:1(ethanol : HF) etching 용액을 쓰 고, etch 시간만을 달리 하여 전기화학적 부식하여 합성한 것이다.

본 실험에서의 다공성 실리콘의 samples은 50-700 mA/cm<sup>2</sup> 의 범위에서 시간은 300 s를 이 용하여 제작되었습니다. 표면 형태는 아래의 Fig. 5. 와 같이 FE-SEM 에 나타났습니다.



Fig. 5. Surface SEM images of photoluminescence porous silicon prepared at current densities of 50 mA/cm<sup>2</sup> (A), 100 mA/cm<sup>2</sup> (B), 200 mA/cm<sup>2</sup> (C), 300 mA/cm<sup>2</sup> (D), 400 mA/cm<sup>2</sup> (E), 500 mA/cm<sup>2</sup> (F), 600 mA/cm<sup>2</sup> (G), and 700 mA/cm<sup>2</sup> (H)



Fig. 5. Continued

위의 다공성 실리콘 표면의 FE-SEM image에서도 보여주듯이 준비 된 200 mA/cm<sup>2</sup> 아래의 전류 값에서는 그 표면과 형태가 매우 안정적인 것을 볼 수 있다. 하지만, 준비 된 300 mA/cm<sup>2</sup> 이상의 전류 값에서는 다공성 실리콘에 금이 가는 것을 볼 수 있다. 이런 금이 간 표면은 500 mA/cm<sup>2</sup> 에서는 그 형태가 붕괴되는 것을 알 수 있 다. 고해상도의 다공성 실리콘 FE-SEM image에서 보이듯이 etching 전류를 증가시 킴에 따라 다공성 실리콘의 pore 크기고 증가하는 것을 알 수 있다. pore의 크기 는 100-500 nm 정도이다.

일반적인 다공성 실리콘의 층의 다공성도는 중력 측정에 의존한다. 다공성도의 평균 값은 적어도 세 가지의 측정 방법에 따르는 데, 아래의 Table 1.에 요약하였 다.

etch condition	porosity (%)
50 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	32.1±0.0
100 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	36.5±0.3
200 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	38.3±0.3
300 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	47.3±1.6
400 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	54.4±1.2
500 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	63.5±1.0
600 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	69.1±0.4
700 mA/cm <sup>2</sup> for 300 s.	78.3±2.5

Table 1. Porosity of luminescent porous silicon.

중량 측정은 etching 전과 etching 후의 무게 차이로 알 수 있었고, 다공성 층 의 화학적 용해 후 측정하였다. Etching 시간을 300 s로 고정시키고 전류를 증가 함에 따라 다공성도의 평균값은 32%에서 78%로 증가하는 것을 알 수 있다. 이런 결과는 HR-SEM image에서 얻은 결과에 따를 수 있습니다.

아래의 Fig 6에서 보여지는 X-ray diffraction (XRD, 20 ~ 2-10°) 은 200 mA/cm<sup>2</sup>,300 s에서 얻은 결과입니다.



Fig. 6. XRD patterns of photoluminescence porous silicon prepared at current densities of 200 mA/cm<sup>2</sup> for 300 s.

### 3.2. Photoluminescence properties of porous silicon

광학적 발광 spectra의 측정은 상온에서 측정되었으며, 480 nm 의 excitation wavelengths으로부터 emission spectra를 얻었습니다. 다공성 실리콘 samples 은 (100 mA/cm<sup>2</sup>)의 전류를 고정시키고 etching 시간을 400 to 900 s 로 하여 변화를 주었습니다.

아래의 Fig 7에서 보여주는 정상 상태의 다공성 실리콘의 광학적 발광 spectra 는 645 nm 의 emission spectrum과 480 nm의 excitation wavelength에서 maximum intensity를 보여줍니다. 다공성 실리콘의 광학적 발광 intensity는 etching 과정 에 따라 점차적으로 증가하는데 이 값의 최대는 800 s에서 나타나고 그 이후의 시 간에서는 감소하는 것을 알 수 있습니다. Emission wavelength 는 etching 시간에 따라 15 nm 증가하였습니다.



Fig. 7. Photoluminescence spectra of porous silicon prepared at 100 m A/cm<sup>2</sup> of current densities with various etching time (from top, 800, 70 0, 900, 600, 500, 400 sec.).

Hee-Cheol Kim - M.S Thesis

다공성 실리콘의 광학적 발광은 etching 시간 및 전류 밀도인 50-900 s 과 50-800 mA/cm<sup>2</sup> 에 의해 조절되는 것을 알 수 있다. 아래의 Table 2 는 위의 조건에 의해 준비 된 다공성 실리콘 sample의 농도에 따른 결과를 나타낸다. 50 and 100 mA/cm<sup>2</sup> 인 경우 다공성 실리콘의 광학적 발광은 400 s 후에 나타났다. 200, 300 and 400 mA/cm<sup>2</sup> 인 경우에는 다공성 실리콘의 광학적 발광은 100 s 후에 나타났다. 500 mA/cm<sup>2</sup> 이상의 경우에는 silicon wafer를 etching 한 바로 직 후 광학적 발광 이 나타났다.

Table 2. Summary of photoluminescence intensities of porous silicon prepared from different etching parameters (A=current, mA/cm<sup>2</sup>, B=time, sec.).

BA	50	100	200	300	400	500	600	700	800
50	-		12	-		179	219	162	188
100	-	2.1	539	956	358	320	564	135	726
200	-		1982	2 6 0 6	2435	2636	2230	2337	1291
300	-	-	3915	1981	1802	1290	925	752	230
400	665	467	2803	1391	204	223	230	202	-
500	1615	1133	2811	476	-	-	84		×
600	1748	1135	2346	-	-	-		5 <del>.</del> 5	-
700	1929	1935	823	2	120	2	-	1.020	2
800	928	2239	479	-		2	- 12 I.	1.12	2
900	878	1697	-	-	040	-	947) 1	1.04	Q.

Fig. 8. 는 다공성 실리콘이 etching 과정을 거치는 동안 광학적 발광 효율이

변하는지를 보여준다. 다공성 실리콘의 광학적 발광 효율의 증가는 etching 시간 이 증가함에 따라 최대 효율에 도달하였고, 추가적으로 etching 시간의 감소에도 영향이 있는 것으로 알 수 있다. 아래의 Fig. 9.에서 보여주는 가장 좋은 다공성 실리콘의 광학적 발광 효율은 200 mA/cm<sup>2</sup> 의 전류에 300 s의 etching 시간임을 알 수 있다.



Fig. 8. Comparison of photoluminescence intensities of porous silicon prepared from different etching parameters

### 4. Conclusion

다공성 실리콘의 표면형태는 200 mA/cm<sup>2</sup> 아래에서는 매우 안정적인 형태를 보였 다. 하지만 다공성 실리콘은 300 mA/cm<sup>2</sup> 이상의 전류에서는 표면에 불규칙한 갈라 진 틈이 발견되었습니다. 다공성 실리콘의 광학적 발광은 다양한 etching 시간과 전류 밀도에 의해 조사되었습니다. Etching 시간이 증가함에 따라, 다공성 실리콘 의 광학적 발광의 효율은 증가하였습니다. 하지만 최대값에 도달 후, 이런 광학적 발광의 효율은 감소하기 시작하였습니다.

### 5. References

- [1] Y. Y. Li, F. Cunin, J. R. Link, T. Gao, R. E. Betts, S. H. Reiver, V. Chin, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, *Science* 299, 2045 (2003).
- [2] A. Bsiesy, J. C. Vial, F.Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and A. Wasiela Surface Science, 254, 195 (1991).
- [3] YH. Hsiang, R Hertzberg, S Hecht and LF Liu *J. Biol. Chem.*, **260**, 14873 (1985).
- [4] T.A. Schmedake, F. Cunin, J.R. Link, and M.J. Sailor *Chem. Mater.* 14 1270 (2002).
- [5] C, Rosty, L, Christa, S, Kuzdzal, WM, Baldwin, ML, Zahurak, F, Carnot, DW, Chan, M, Canto, KD, Lillemoe, JL, Cameron, CJ, Yeo, RH, Hruban, and M. Goggins *Cancer Res.* 62. 1868 (2002).
- [6] C. Paweletz, J. Gillespie, D. Ornstein, N. Simone, M. Brown, K. Cole, Q. Wang, J. Huang, N. Hu, T. Yip, W. Rich, E. Kohn, W. Linehan, T. Weber, P. Taylor, M. Buck, L. Liotta, and E. Petricoin III *Drug Development Research*, **49**, 34, ( 2000).
- [7] R. Langer *Science*, **249**, 1527, (1990).
- [8] B. Jeong, Y. Bae, D. Lee, and S. Kim, *Nature*, **388**, 860, (1997).
- [9] W. Arap, R. Pasqualini, and E. Ruoslahti *Science*, **279**, 377, **(**1998).
- [10] A. Richards Grayson, I. Choi, B. Tyler, P. Wang, H. Brem, M. Cima1, and R. Langer, *Nature Materials*, 2, 767, (2003).
- [11] J. Santini Jr, A. Richards, R Scheidt, and M. Cima, *Angew. Chem. Int. Ed*, **39**, 2396 (2000).
- [12] J.H. Song, M.J. Sailor, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 7381.
- [13] S. Content, W.C. Trogler, M.J. Sailor. Chem. Eur. J. 6 (2000) 2205.
- [14] G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys. 82 (1997) 909.
- [15] M. Ben-Chorin, A. Kux, I. Schechter, Appl. Phys. Lett. 64 (1993) 481.

- [16] J.L. Coffer, S.C. Lilley, R.A. Martin, L.A. Files-Sesler. J. Appl. Phys. 74 (1993) 2094
- [17] J. Harper, M.J. Sailor, Anal. Chem. 68 (1996) 3713.
- [18] D.-A. Kim, J.-H. Shim, N,-H. Cho. Appl. Surf. Sci. 234 (2004) 256.

	저작물 이용 허락서
학 과	화학과 학번 20107287 과정 석사
성명	한글:김희철 한문:金熙喆 영문:Hee-Cheol Kim
주 소	광주광역시 광산구 월계동 851-11
연락처	E-mail : heecheol_kim@naver.com
논문제목	한글 :lptycene Metallafluorene의 합성과 다공성 실리콘의 발 효율에 관한 연구
	영문 : Synthesis of Iptycene Metallafluorene and Investigation Photoluminescence Efficiency of Porous Silicon
본인이 저격	Y한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작
을 이용할 수	있도록 허락하고 동의합니다.
	- 다 음 -
1. 저작물의 제, 기억3 2. 위의 목적	DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복 장치에의 저장, 전송 등을 허락함. 성을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집・형식상의 변경을 허락함.
다만, 저	작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전: 4. 저작물에 프시가 9	송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의 언은 겨우에는 저자무의 이용기가은 계속 여자한
5. 해당 저직 에는 1가	방물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경 *물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경· +월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학 의한 권	교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인 리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속대학: 물의 전:	의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저 송·출력을 허락함.
	동의여부 : 동의 ( 〇 ), 반대 ( )
	2010년 2월 24일
	저작자: 김 희 철 (서명 또는 인)
	조선대학교 총장 귀하