

2012년 2월

석사학위 논문

**Synthesis of Iptycene Silafluorene  
Copolymers for Fluorescence  
Amplification and Development of  
VOCs Sensor Based on Anisotropic  
Porous Silicon Derivatives**

조선대학교 대학원

화학과

이보연

형광 증폭을 위한 Iptycene  
Silafluorene 고분자의 합성과  
다공성 실리콘 유도체를 이용한  
VOCs 센서의 개발

Synthesis of Iptycene Silafluorene Copolymers for  
Fluorescence Amplification and Development of VOCs Sensor  
Based on Anisotropic Porous Silicon Derivatives

2012년 2월 24일

조선대학교 대학원  
화학과  
이보연

형광 증폭을 위한 Iptycene  
Silafluorene 고분자의 합성과  
다공성 실리콘 유도체를 이용한  
VOCs 센서의 개발

지도교수 손 흥 래

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2011년 10월

조선대학교 대학원

화학과

이보연

# 이보연의 석사학위논문을 인준함

위원장     조선대학교     교수     조 성 동 (인)

위원     조선대학교     교수     이 범 규 (인)

위원     조선대학교     교수     손 흥 래 (인)

2011년 11월

조   선   대   학   교   대   학   원

# TABLE OF CONTENTS

<b>TABLE OF CONTENTS</b>	I
<b>LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS</b>	V
<b>LIST OF TABLES</b>	VII
<b>LIST OF SCHEMES</b>	VIII
<b>LIST OF FIGURES</b>	IX
<b>ABSTRACT</b>	XI

## Synthesis of Iptycene Silafluorene Copolymers for Fluorescence Amplification and Development of VOCs Sensor Based on Anisotropic Porous Silicon Derivatives

### Chapter One. Synthesis of Iptycene Silafluorene Copolymers for Fluorescence Amplification

1.	<b>Introduction</b> .....	2
2.	<b>Experimental</b> .....	4
2.1.	Generals.....	4
2.2.	All analysis material preparation.....	5
2.2.1.	Fabrication of DNT Solution 10ppm.....	5
2.2.2	Fabrication of Picric Acid Solution 10ppm.....	5
2.2.3.	Fabrication of TNT Solution 10ppm.....	5

2.3	Synthesis.....	6
2.3.1.	Synthesis of 1,2,4,5-tetrabromobenzene.....	6
2.3.2	Synthesis of 2,3-dibromotriptycene.....	6
2.3.3.	Synthesis of 2,2-dibromobitriptycene.....	7
2.3.4.	Synthesis of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.....	7
2.3.5.	Synthesis of 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.....	8
2.3.6.	Synthesis of spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.....	9
2.3.7.	Synthesis of p-ditetradecyloxybenzene.....	9
2.3.8.	Synthesis of 1,4-bis(tetradecyloxy)-2,5-diiodobenzene.....	10
<b>3.</b>	<b>Results and Discussion.....</b>	<b>11</b>
3.1.	Research of Sensor and Photoluminescence materials.....	11
3.2.	Synthesis of Triptycene Silafluorene.....	12
3.3.	Quenching mechanism of Photoluminescence materials.....	18
3.4.	UV-vis and PL spectra.....	18
3.5.	Detection of Nitro compounds based on Triptycene Silafluorene	19
3.5.1.	Detection of PA based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.....	20
3.5.2.	Detection of DNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.....	21
3.5.3.	Detection of TNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene.....	22

<b>4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	24
<b>5.</b>	<b>References.....</b>	25
<b>6.</b>	<b>Spectrum.....</b>	27

## **Chapter Two. Development of VOCs Sensor Based on Anisotropic Porous Silicon Derivatives**

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	44
<b>2.</b>	<b>Experimental Section.....</b>	46
2.1.	Materials & Instrument.....	46
2.1.1.	Materials.....	46
2.1.2.	Instruments.....	46
2.2.	Experiments.....	46
2.2.1.	Preparation of Anisotropic DBR Porous Silicon Sample.....	46
2.2.2.	Process for surface Derivatization of Porous Silicon Sample.....	49
2.2.3.	Solvent degassing.....	49
2.2.4.	Optical Properties and Bench Set up.....	49
<b>3.</b>	<b>Results and Discussion.....</b>	51
3.1.	다공성 실리콘 표면의 변화 확인.....	51
3.2.	anisotropic 다공성 실리콘의 합성 결과.....	52
3.3.	비대칭 다공성 실리콘의 유기 화합물 탐지 결과.....	53

3.3.1.	anisotropic 다공성 실리콘의 유기 화합물의 탐지.....	53
3.3.2	Pure anisotropic 다공성 실리콘의 흡·탈착 시 패 턴.....	55
3.3.3.	Oxidized anisotropic 다공성 실리콘의 흡·탈착 시 패 턴.....	59
4..	<b>Conclusions</b> .....	62
5.	<b>References</b> .....	63

## **LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS**

<b>PSi</b>	Porous silicon
<b>TNT</b>	Trinitrotoluene
<b>HF</b>	Hydrofluoric Acid
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	Micrometer
<b>FE-SEM</b>	Field Emission-Scanning Electron Microscope
<b>d</b>	Density
<b>CCD</b>	Charge-Coupled Detector
<b>A.U.</b>	Arbitrary Units
<b>PL</b>	Photoluminescence
<b>LED</b>	Light Emitting Diode
<b>Pt</b>	Platinum
<b>n</b>	Refractive Index
<b>Hz</b>	Hertz
<b>FWHM</b>	Full-Width at Half-Maximum
<b>nm</b>	Nanometer
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet-Visible
<b>mmol</b>	Millimole
<b>Pt</b>	Platinum

$\mu\text{g}$	Microgram
$\delta$	Delta
<b>Mw</b>	Molecular Weight
$\sigma$	Sigma
$\lambda_{\text{em}}$	Emission Wavelength
<b>A.U.</b>	Arbitrary Units
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>R.T.</b>	Room Temperature
<b>DNT</b>	Dinitrotoluene
<b>EL</b>	Electroluminescence
<b>FWHM</b>	Full-Width at Half-Maximum
<b>LED</b>	Light Emitting Diode

## **LIST OF TABLES**

**Table 1      Organic Solution Vapor Pressure (25°C ,1 atm)**

**Table 2      Wavelength shift of reflectivity for sensing VOCs on pure PSi**

**Table 3      Wavelength shift of reflectivity for sensing VOCs on oxidized PSi**

## **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**

**Scheme 5      Synthesis of Compound 5**

**Scheme 6      Synthesis of Compound 6.**

**Scheme 7      Synthesis of Compound 7, 8.**

**Scheme 8      Mechanism of Si oxidation during the formation of PSi**

**Scheme 9      Chemical scheme for the thermal oxidation**

## **LIST OF FIGURES**

- Figure 1** UV-vis and PL spectra of compound 4
- Figure 2** Chemical structural of explosive
- Figure 3** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene for DNT
- Figure 4** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene for PA
- Figure 5** Quenching PL Spectra Stern-Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene for TNT
- Figure 6** Schematic diagram for etching process
- Figure 7** Schematic diagram for anisotropic porous silicon
- Figure 8** Optical bench setup for obtaining the optical properties of Porous
- Figure 9** FT-IR Spectra of fresh PSi (A) and oxidized PSi (B)
- Figure 10** Reflectivity and photography of pure multi-arrayed PSi (A) and oxidized multi-arrayed PSi (B)
- Figure 11** Surface and cross-sectional SEM image of anisotropic porous silicon
- Figure 12** The real time spectra for adsorption and desorption of benzene vapor (Pure PSi): (A,B) benzene, (C,D) hexane and (E,F) mehanol
- Figure 13** The logarithmic fitting curve spectra

**Figure 14**      **The real time spectra for adsorption and desorption of organic vapors  
(Oxidized PSi): (A,B) benzene, (C,D) hexane and (E,F) mehanol**

**Figure 15.**      **Realation of wavelength shift( $\Delta\lambda$ ), reflection wavelength( $\lambda$ )  
and  $I_0 - I(\Delta I)$**

# ABSTRACT

## Synthesis of Iptycene Silafluorene Copolymers for Fluorescence Amplification and Development of VOCs Sensor Based on Anisotropic Porous Silicon Derivatives

By Lee, Bo-Yeon

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

**In Chapter 1.** Iptycene silafluorene copolymer were synthesized from the reaction of dichlorosilafluorene and ethynylmagnesiumbromide coupling. These copolymers were characterized by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. Photoluminescence of these copolymers were measured by fluorescence spectrometer. Quantum efficiencies of these polymers from the quantum yield of corresponding silafluorene monomer unit were investigated. Detection of nitramines, nitroaromatics, and nitrate esters were investigated by using these copolymers through the quenching of photoluminescence.

**In Chapter 2.** Adsorption and desorption characteristics of gradient Bragg-structured porous silicon (PSi) were investigated under the exposure of organic vapors. Gradient DBR PSi whose average pore size decreased as the lateral distance ( $x$ ) from the Pt electrode increased was generated by using an asymmetric etching configuration. The reflection resonances were measured as a function of lateral distance from a point closest to the plate Pt electrode to a

position on the silicon surface. Two types of gradient DBR PSi (H-, and HO-terminated gradient DBR PSi) were used in this study. The detection of volatile organic compounds (VOCs) using the gradient DBR PSi had been achieved. When the vapor of VOCs condensed in the nanopores, the gradient DBR PSi modified with hydrophobic and hydrophilic functionality exhibited different pore adsorption and desorption characteristics. Detailed experimental results will be discussed.

**Chapter One.**

**Synthesis of Iptycene**

**Silafluorene Copolymers for**

**Fluorescence Amplification**

## 1. Introduction

전도성 고분자는 유기 반도체 화합물로  $\pi$ -분자궤도 함수의 전자들이 유기 고분자 사슬을 따라 비편재화 되는 데서 기인한다. 형광성과 전자발광성은 둘 다 전자와 홀의 재결합으로 기인한다. 전자는 광 들뜸 현상으로부터 형성된 경우이며, 후자는 전자와 홀을 주입 시켜 생성된 상반된 차지를 띤 polaron들의 재결합으로부터 형성된다.<sup>[1]</sup> 일반적으로 알려진 유기 고분자 화합물의 전자발광단은 화합물들의 형광 양자효율이 높지 않아 광학기기에 사용하기에는 매우 제한적일 뿐만 아니라 많은 한계를 가지고 있다. 따라서 유기용매에 용해도가 높고, 가시영역의 빛을 발산 하는데 안정하고, 양자효율이 높으며, 열에도 안정하고 분자 화합물의 개발이 중요하다. 위에서 열거한 문제점들을 극복하기 위해서는 전자발광성 실리콘 고분자 화합물이 적합하다고 사료되며, 전자발광성 실리콘 고분자 화합물의 개발은 현재 미흡한 상황이다. Iptycene Silafluorene을 합성하기 위해서 반응 중간 형성되는 중간체 Metallocle(4,5,8,9-bis(triptycene)-1-metallacyclopenta-2,4-diene, M=Si, Ge 그리고 Sn)은 실리콘이나 게르마늄을 포함하는 5각 고리 화합물로 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 실리콘이나 게르마늄을 통하여 비편재화 되어 있기 때문에 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다.<sup>[2-3]</sup> Metallocle은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며 s-결합을 하고 있는 실리콘의  $\sigma^*$  궤도함수와 5각 고리의 부타디엔부분의  $\pi^*$  궤도함수 사이의 상호작용으로 인한  $\sigma^*-\pi^*$  비편재화를 가지고 있다.<sup>[4-8]</sup> Metallocle에 실리콘을 중심으로 하는 silole은 conjugation된 고리 화합물의 분자구조와 독특한 전자적 구조가 알려져 있다.<sup>[9-10]</sup> 이들 화합물의 경우는 silole분자의 전자가 채워져 있지 않는 가장 낮은 분자궤도함수(LUMO) 에너지와 실리콘이 결합하고 있는  $\sigma$ 결합에 있는  $\sigma^*$  분자궤도함수와 butadiene의  $\pi^*$  분자궤도 함수 사이에 상호작용으로 인해서 silole 자체는 전자를 이동시킬 수 있는 능력을 지닌 분자가 된다. Swager 그룹에서 합성한 Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로써 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용 되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서로의 응용에 초 극미량의

분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다.<sup>[11-13]</sup> 또한 전도성 고분자의 한 부분으로 여러 가지 고분자 합성에 있어 최근에 많이 활용되고 있다.<sup>[14]</sup> Pentiptycene 고분자는 고분자 주 사슬에 프로펠러 형태의 틈새 공간구조인 cavity를 가지고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat<sup>[15]</sup> 및 TNT<sup>[16-17]</sup>와 같은 분석물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호 작용을 억제할 필요가 있고,<sup>[18-23]</sup> 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가 져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다.<sup>[24]</sup> Iptycene 그룹의 기능적 유용성은 모든 단량체 서브 유닛이 3차원의 비계 형태를 가져 일반적인 유기 용제 상태에서 높은 용해성을 나타낼 뿐 아니라 고체 상태에서도 개선된 광안정성 및 높은 양자 수득률을 나타 낼 것이라고 예상된다.<sup>[25-26]</sup> Iptycene silaflorene분자 또한 chemical sensors로서도 훌륭한 재료가 될 수 있으며 니트로 방향족 화합물(picric acid, TNT, DNT, NB)에 많은 선택성을 보여준다.

## 2. Experimental

### 2.1. Generals

본 실험은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 화합물의 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, 1,4-dibromobenzene, n-BuLi, anthracene, iron bromide, bromine, germaniumdioxide, dichloromethylsilane 등은 Aldrich와 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 측정 시 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 스펙트럼은 diffuse reflectance (Spectra-Tech diffuse reflectance attachment)방식을 이용하여 Nicolet model 5700을 이용하여 측정 하였다. 화합물의 구조 분석은 Bruker AC-300 MHz spectrometer( $^1\text{H}$  NMR, 300.1 MHz 과  $^{13}\text{C}$  NMR 의 75 MHz)을 이용하여 얻었다. NMR 용매 chloroform-d는 하루 동안  $\text{CaH}_2$ 로 교반시켜 수분을 제거하여 사용하였다. NMR 피크의 화학적 이동은 part per million ( $\delta$  ppm)으로 얻어지게 된다. 형광스펙트럼은 Perkin-Elmer luminescence spectrometer LS 50B를 사용하여 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정하기 위하여 모든 합성물의 농도는 1 mg/1 L = 1 ppm으로 맞추어 사용하였다. 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrometer (UV-2401 PC, Shimazu)을 이용하여 측정하였다.

## 2.2. All analysis material preparation

### 2.2.1. Fabrication of DNT Solution 10 ppm

THF는 Fisher사의 HPLC garde 99% 사용 하였으며, 다른 후처리 없이 DNT 10 mg을 THF 100 mL에 녹여 100 ppm으로 제조 하였다. 제조된 100 ppm 농도의 용액을 10 mL 취하여 다시 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 물려서 사용하였다.

### 2.2.2. Fabrication of Picric Acid Solution 10 ppm

Aldridh 순도 100% Picric Acid 인데 소량의 물이 존재하여 본 실험실 Schlenk-line에서 Sucktion 과정을 거쳐서 초절정 순수한 분말을 얻은 후에 2.1에서 기술한 방법과 동일하게 10ppm의 Solution을 제조하였다.

### 2.2.3. Fabrication of TNT Solution 10 ppm

TNT는 폭발물 관리 화약류 단속법규에서 사용허가를 받지 않고 일반 연구실에서 200g 제조할 수 있기에 본 실험실에서 자체 합성하여 사용 하였다.

환류 교반 장치에 설치된 플라스크에 순수 DNT 3g,  $H_2SO_4$  22ml,  $HNO_3$  6ml를 각각 혼합하여 Hot Plate을 이용하여 90°C 유지한 다음 3h 가열 한다. 그 다음에 약 24°C 정도 유지하여 Overnight(12 h 이상) 한다. 이렇게 만든 이 화합물을 증류수 50ml를 냉각시킨 용기에 담는 다음 감압기를 이용하여 Filtering 하여 얻었다. 하지만 사실 아직 소량의 DNT가 존재하기에 methanol에 용해시킨 다음에 냉동 보관하여 결정화 시킨 다음에 Schlenk-line을 이용하여 Sucktion 과정을 거쳐 순수 TNT 만 남겨두고 모두 날려버린다. 그런 다음 TLC 와 NMR을 찍어 봄으로써 순수 TNT를 확인 하였다. 합성된 TNT 10 mg을 Fisher사의 HPLC garde 99%의 THF 100mL 에 녹여서 100 ppm 농도로 맞춰 준 다음 다시 10 mL를 실린지를 이용해 취한 다음 THF 100 mL에 첨가하여 10 ppm 농도로 물려 주었다.

## 2.3. Synthesis

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

1,4-dibromobenzene (200 g, 0.84 mol)을 아르곤가스 하에서 dried chloroform (600 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 후 반응 용기는 oil bath를 이용하여 온도를 50–60 °C가 되면 2당량의 bromine을 dropping funnel을 이용하여 3–4시간 동안 천천히 첨가 하여 준다. bromine이 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 (2000 mL)로 중화작업을 실시한다. 처음 갈색을 띠는 용액이 미색으로 되어야 중화가 완료되므로 미색이 될 때까지 교반하면서 반복하여 실시해준다. 교반이 끝난 후 separate funnel을 이용하여 여액을 층 분리하여 유기 층과 solid를 감압하여 완전히 증발시킨다. 그 후 Toluene (500 mL)를 가하고 heating mantle을 사용해 가열하여 완전히 녹여 남아 있는 수분은 MgSO<sub>4</sub>를 첨가해 제거한다. 마지막으로 뜨거운 상태에서 필터 해 상온에서 천천히 식하면 흰색의 바늘형태 결정성 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene을 <sup>1</sup>H NMR와 <sup>13</sup>C NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.86 (s, 2H), <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 137.28, 124.40

### 2.3.2. Synthesis of 2,3-dibromotriptycene

1,2,4,5-tetrabromobenzene (20 g, 0.051 mol) 과 anthracene (20 g, 0.112 mol)을 2 L플라스크에 첨가 한 다음 아르곤 가스 하에서 dried toluene (1800 mL)을 첨가하여 교반시키면서 완전하게 녹여준다. 상온에서 주사기를 이용하여 n-BuLi (31.9 mL 0.051 mol) 취하여 dropping funnel에 넣고 천천히 떨어뜨려준다. 반응용액의 색깔은 맑은 투명한 색에서 서서히 암갈색으로 변하게 된다. 그 후 12 시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 고정상으로 silica gel을 사용해 컬럼으로 분리하고 컬럼으로 얻어진 휘발성 유기용매(toluene)를 제거하면 열은 노란색 고체를 얻는다. 얻어진 노란색의 고체를 완전히 감압하고 acetone(400 mL)을 첨가하여 가열한 다음 냉각 시켜서 반응 하지 않은 anthracene을 제거하여 준다. anthracene이 완전하게 제거될 때 까지 여러 번 반복하여 준다. 남아있는 anthracene을 필터로 제거한 후

휘발성 액체를 감압하에서 증발 시키면 하얀색의 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,3-dibromotriptycene을  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.62 (s, 2H), 7.38 (dd,  $J= 5.3, 3.2, 4\text{H}$ ), 7.02 (dd,  $J= 5.4, 3.2, 4\text{H}$ ), 5.36 (s, 2H),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.54, 144.32, 128.84, 125.82, 124.04, 120.77, 53.16.

### 2.3.3. Synthesis of 2,2-dibromobitryptcene

2,3-dibromotriptycene (20 g, 0.049 mol) 아르곤 가스 하에서 dried tetrahydro furan (400 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 Dry ice bath를 이용하여  $-78^\circ\text{C}$ 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (15.4 mL, 0.023 mol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 반응용액의 색깔은 무색의 용액에서 진한갈색으로 변하였다. 반응 시간은 n-BuLi이 다 첨가된 다음 2시간 정도 더 반응 시켜준다. dry ice bath를 제거 한 수 상온이 될 때 까지 온도를 올려 주면서 4시간 동안 교반시켜 준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거 한 후 methanol(250 mL)첨가하고 여과시켜 주면 반응 중 다시 생긴 anthracene을 제외한 열은 노란색 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 2,2-dibromobitryptcene 은  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.62 (s, 4H), 7.44–7.32 (m, 8H), 7.06–6.96 (m, 8H), 5.36 (d,  $J= 26.1, 4\text{H}$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.45, 144.56, 138.39, 128.61, 126.62, 125.36, 123.72, 119.34, 54.72, 53.96.

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

2,2-dibromobitryptcene (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  $-98^\circ\text{C}$ 로 만들고 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)을 천천히 첨가한다. 반응시간은 n-BuLi 첨가후 4시간 정도 교반 시켜준다. 반응 종료후 acetone bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려준다. 상온에서 2시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여  $-197^\circ\text{C}$ 온도에서 30분 정도 얼린다. 이때 외부의 공기가 유입되지 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 용액은 점차 옅은 노란색으로 변하며 상온으로 온도를 올려주면서 교반 시켜준다. 반응 용기가 상온으로 올라오면 노란색의 용액을 얻을 수 있고, 이 노란색의 용액을 4시간 교반을 해준다. 반응 종료 후 휘발성 액체를 감압 하에서 증발시켜 제거한다. 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. 생성물은  $^1\text{H}$  NMR과  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$ - 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),  $^{13}\text{C}$  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.

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

2,2-dibromobitriptycene (5 g, 0.0075 mol)을 아르곤 가스하에서 dried tetrahydrofuran (60 mL)에서 교반하며 완전히 녹여 준 다음 반응 용기를 acetone bath를 이용하여 -98 °C로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 1.6 M n-BuLi 2당량(9.4 mL, 0.015 mol)를 취하여 서서히 첨가 하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 acetone bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 dianion 용액을 상온으로 올려 주는 동안 다른 schlenk를 준비하고 dried tetrahydrofuran (40 mL)에 tetrachlorosilane 13당량 (11.2 mL, 0.084 mol)을 첨가하여 교반한다. 반응 용기를 acetone bath를 이용하여 -98 °C로 온도를 낮춰 준 후 drop funnel에 dianion을 cannulation하여 reverse addition으로 하여 천천히 drop wise한다. 천천히 4시간 정도 drop wise하고 drop이 끝나면 acetone bath를 제거하고 하루 정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 반응 후 남아있는 tetrachlorosilane(SiCl<sub>4</sub>)을 완전히 감압하에서 증발시키고 불순물인 butylbromide를 제거하기 위해 dried hexane을 첨가하여 교반하고 생성된 salt를 가라앉힌 후 위층의 hexane용액만 cannulation하여 버린다. 이 과정을 세 번 정도 반복한다. 이 후 완전히 감압하에서 증발시키고 dried diethylether를 첨가하여 교반하고 다시 salt를 가라앉혀 ether층을

다른 플라스크에 cannulation하여 감압시킨다. 이 과정을 세 번정도 반복한다. 완전히 감압시키면 갈색의 생성물을 얻을 수 있다. 합성된 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene은 공기 중에 매우 민감하여 재빨리  $^1\text{H}$  NMR와  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCL}_3$ )  $\delta$  7.62 (s, 4H), 7.44–7.32 (m, 8H), 7.06–6.96 (m, 8H), 5.36 (d,  $J= 26.1$ , 4H),  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCL}_3$ )  $\delta$  146.45, 144.56, 138.39, 128.61, 126.62, 125.36, 123.72, 119.34, 54.72, 53.96.

### 2.3.6. Synthesis of spiro-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  $-78^\circ\text{C}$ 로 온도를 낮춰 준 후 실린지를 이용하여 n-BuLi (9.4 mL, 0.016 mol)를 취하여 서서히 첨가하였다. 반응을 3시간 정도 교반 한 후 acetone bath를 제거하고 상온으로 온도를 올려주게 되면 암갈색의 용액이 된다. 이 후 상온에서 4시간 정도 더 교반 시켜주고 용액을 액체 질소를 이용하여  $-197^\circ\text{C}$ 에서 30분 정도 완전하게 얼려준다. 그 다음 silicon tetrachloride (2.5 mL, 0.016 mol)을 첨가한다. 첨가 후 상온이 될 때까지 온도를 올려 주면서 교반 한다. 암갈색 용액은 점차 노란색 용액으로 변하게 되며, 하얀색의 침전물이 생기게 된다. 하루정도 상온에서 교반 시켜주면서 방치한다. 휘발성 액체를 감압 하에서 증발 시켜준 다음 dried toluene 을 첨가 하여 recrystallization 시켜준다. 합성된 생성물은  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCL}_3$ )  $\delta$  7.85 (s, 4H), 7.41–7.33 (d, 16H), 7.32–7.23 (dd, 8H), 6.98–6.94 (m, 8H), 7.21 (s, 4H), 5.451 (s, 4H), 5.17 (s, 4H)  $^{13}\text{C}$  NMR (75MHz,  $\text{CDCL}_3$ )  $\delta$  147.73, 145.08, 144.89, 137.84, 129.61, 129.01, 128.20, 125.13, 123.57, 116.35, 54.65, 53.60.

### 2.3.7. Synthesis of p-ditetradecyloxybenzene

$\text{K}_2\text{CO}_3$  (33.18 g, 0.240 mol), p-hydroquinone (8.20 g, 0.074 mol)을 Ar 가스하에서 acetone (600 mL)에서 교반하며 녹이면(이때  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 는 완전히 녹지 않음) 붉은색의

용액을 띤다. 이 용액에 Ar하에서 Bromotetradecane (176.05 mL, 0.164 mol)을 천천히 첨가하여 교반하면 점차 연두색으로 바뀌고 온도를 높여 reflux를 시키면 노란색으로 변한다. reflux 되는 동안 계속 색깔이 불투명 노란색, 밝은 황토색, 진한 갈색 순으로 변하며 3일동안 reflux를 시킨 후 filter하면 powder형태의 진한 갈색의 물질을 얻을 수 있다. 이렇게 합성된 물질을 반응 하는 동안 생성된 Potassium bromide를 제거하기 위해 toluene에 녹여 다시 filter하게 되면 맑아진 용액을 얻게 되는데 용액을 evaporator를 사용해 용매를 제거하면 슬러지 형태의 product를 얻을 수 있다. 합성된 생성물을  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>)  $\delta$  6.82 (s, 4H), 1.26 (s, 58H)

### 2.3.8. Synthesis of 1,4-bis(tetradecyloxy)-2,5-diiodobenzene

p-ditetradecyloxybenzene (21.80 g, 0.043 mol), I<sub>2</sub> (13.20 g, 0.043 mol), KIO<sub>3</sub> (3.71 g, 0.017 mol)을 아르곤 하에서 acetic acid (600 mL), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6 mL), 증류수 (60 mL)를 넣고 교반시키면 색깔이 보라색에서 진한 빨간색으로 변한다.

교반하면서 reflux를 하게 되면 점차 용질이 녹고 진한 보라색의 용액으로 변하고 6 h 동안 reflux한 후 다시 1 h 동안 ice bath를 이용하여 0 °C로 온도를 천천히 낮춰 주면서 식힌다. 이때, 용매위에 둉둥 떠다니는 것을 발견할 수 있으며, 반응 하는 동안 부산물로 생기는 HI를 제거하기 위해 separate funnel을 이용하여 증류수로 work up을 하고 유기층을 filter하면 생성물을 얻을 수 있다. 이 생성물을 ether를 첨가하여 하루정도 방치하여 filter하면 흰색의 고체를 얻는다. 합성된 생성물을  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy를 이용하여 확인하였다.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, CDCL<sub>3</sub>)  $\delta$  7.17 (s, 2H), 1.26 (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)  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz, CDCL<sub>3</sub>)  $\delta$  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

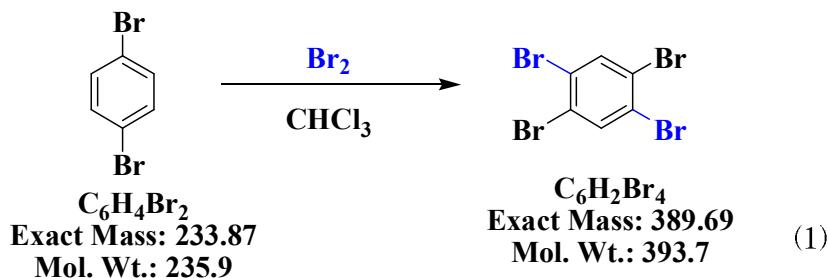
Pentiptycene 분자는 iptycene을 기본 골격으로 갖는 분자로서 최근에 전도성 고분자합성에 있어 많이 이용되는 화합물 중 하나이다. 그 이유는 화학센서에 있어 초극미량의 분석 물질들을 감지하는데 있어 그 감도가 매우 우수하다고 보고되었기 때문이다. Pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라 구조를 가지고 있고 고분자 층간에 분석물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용되고 있으며 더 나아가 높은 형광 효율을 가지고 있기 때문에 소광을 신호 전달 체계로 사용하는 화학센서로 이용되어 paraquat, 및 TNT와 같은 분석물에 대해 매우 높은 감지도를 가지고 있다고 보고된 바 있다. 프로펠러 형태의 분자들이 고체 상태로 되는 과정에서 형광을 유지하려면 응축 상태에서의 자기 소거 및 excimer 생성을 진행시키는 적층 상호작용을 억제할 필요가 있고, 단단한 비계 모양을 갖는 특성을 가져서 각각으로부터 격리시키는 것이 효과적이다. 그 외에도 여러 가지 iptycene을 함유하는 수많은 고분자를 합성하고 그 광학적 특성을 이용하여 응용분야에 활용하고 있다. 이를 바탕으로 합성된 iptycene metallafluorene은 유기규소 화합물로 triptycene 구조를 통한 분자 내 cavity 형성을 할 수 있어 독창적인 감지체계라 생각되며 새로운 화합물이라 할 수 있다. Metallafluorene(4,5,8,9-bis-triptycene metallafluorene, M=Si 또는 Ge)의 가장 중요한 특징은 낮은 환원 전위를 가지고 있으며  $\sigma$ -결합을 하고 있는 실리콘의  $\sigma^*$  궤도함수와 5각 고리의 부타디엔 부분의  $\pi^*$  궤도함수 사이의 상호작용으로 인한  $\sigma^*-\pi^*$  비편재화를 가지고 있으며 매우 독특한 전자기적 특성을 가지고 있으며 광전자기기(optoelectronics)에서 매우 유용하게 사용되고 디스플레이 기술에서 전자 운반성(electron transporting) 물질로 또는 유기-EL에서 전자발광성 물질로 유용하다. 청색 발광 소재인 metallafluorene의 구조적 변경을 통하여 물질의 광학적 특성을 알아보려고 한다. 기존 발광성 유기고분자에 비하여 그 발광효율이 우수 하므로 이러한 우수한 발광 성질을 이용하여 현재 화학센서 또는 OLED-소재 등에 많이 이용될 수 있다.

### 3.2. Synthesis of Triptycene Silafluorene

1,2,4,5-tetrabromobenzene를 합성하기 위하여 1,4-dibromobenzene에 Br<sub>2</sub>를 첨가하는 방법(Bromination reaction)을 사용 하였으며, 화학 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene의 melting point는 178–180 °C 였으며, 수득률은 92% 였다.

<Compound 1>

: 1,2,4,5-tetrabromobenzene

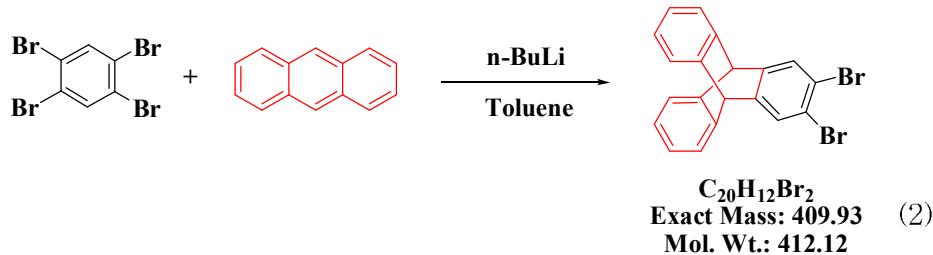


Scheme 1. Synthesis of Compound 1.

이렇게 합성된 1,2,4,5-tetrabromobenzene(TBB)을 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 Anthracene 1당량과 n-BuLi 1당량을 사용하여 2,3-dibromotriptycene을 합성하였다.

<Compound 2>

: 2,3-dibromotriptycene

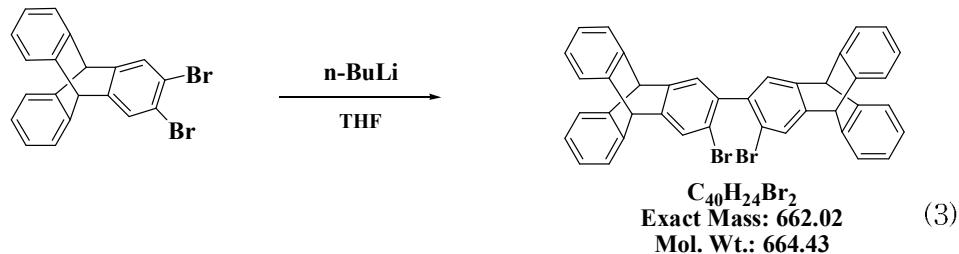


Scheme 2. Synthesis of Compound 2.

합성된 Compound 2의 melting point 는 190–192 °C 였으며 수득률은 50%였다. 합성된 2,3-dibromotriptycene에 n-BuLi 1/2당량을 사용하여 합성 반응식 Scheme 3에 나타난 것처럼 Compound 3(2,2-dibromobitryptcene)을 합성한다.

<Compound 3>

: 2,2-dibromobitryptcene



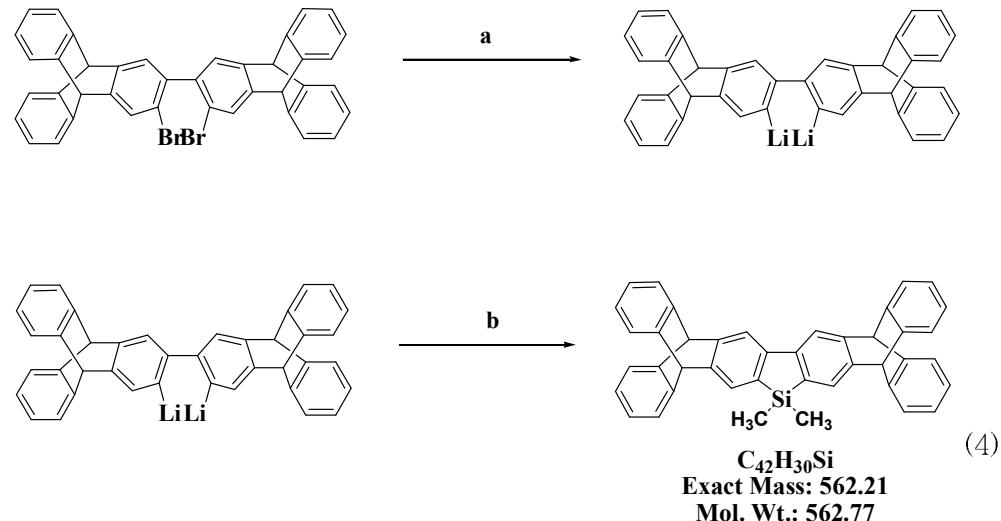
Scheme 3. Synthesis of Compound 3.

합성된 2,2-dibromobitryptcene의 melting point 는 220–225 °C 였으며, 수득률은 50–60%로 나타났다. 합성된 2,2-dibromobitryptcene을 이용해 sialne을 첨가하여

1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene을 합성 하였다.

<Compound 4>

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



a : 2 n-BuLi, Ether, -98 °C

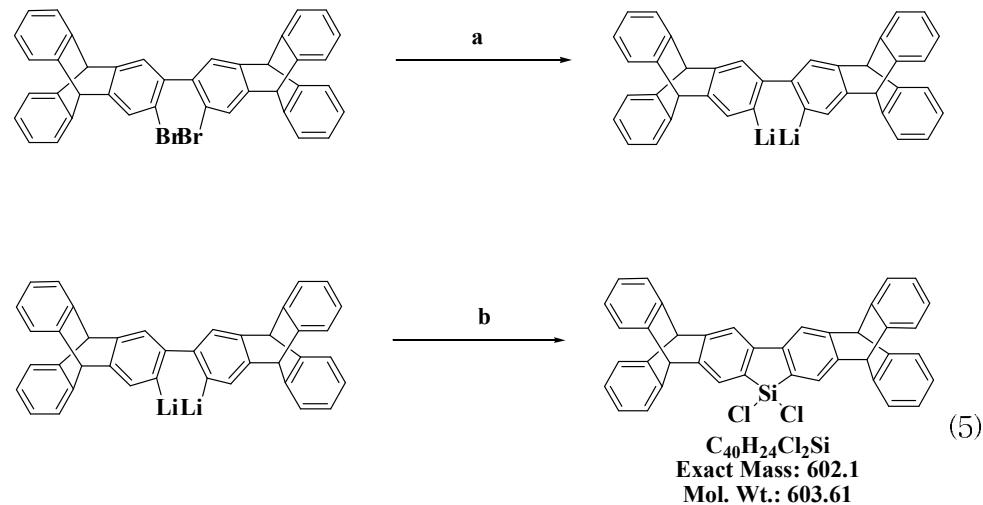
b : CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>SiH, Ether, -197 °C

Scheme 4. Synthesis of Compound 4.

합성된 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene의 melting point 는 220-225 °C였으며, 수득률은 50-60%로 나타났다.

<Compound 5>

: 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene



a : 2 n-BuLi, Ether, -78 °C

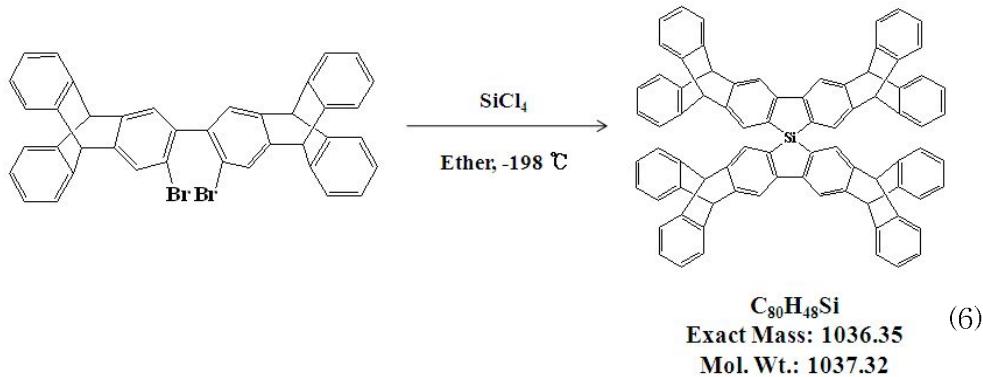
b : SiCl<sub>4</sub>, Ether, -198 °C

Scheme 5. Synthesis of Compound 5.

합성된 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(trptycene)silafluorene는 공기 중에 매우 불안정하여 melting point는 측정하지 못하였고 NMR Data로만 물질을 확인하였다.

<Compound 6>

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



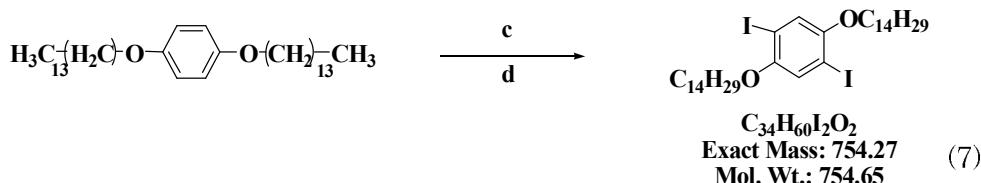
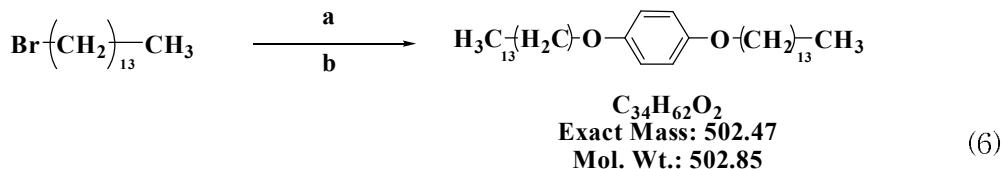
Scheme 6. Synthesis of Compound 6.

2,2-dibromobenzene에 n-BuLi를 2당량 첨가하고 온도를  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 반응 시킨 다음 다시  $-198^{\circ}\text{C}$ 로 얼려 준다. 30분 후 1.5당량의 silicon tetrachloride를 첨가하면 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene과 spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene (compound 7)이 합성된다. 1,1-dichloro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene은 공기에 매우 불안정한 물질이기 때문에 spiro-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene으로 반응이 더 잘 이루어진다.

<Compound 7,8>

7 : p-ditetradecyloxybenzene

8: 1,4-diido-2,5-bis(tetradecyloxy)benzene



a :  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , p-Hydroquinone

b : Acetone, reflux 3days

c : Acetic acid,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

d : reflux 6 h

Scheme 7. Synthesis of Compound 7,8.

합성된 p-ditetradecyloxybenzene과 1,4-diido-2,5-bis(tetradecyloxy)benzene은 간단히 NMR로 확인 할 수 있었다.

### 3.3. Quenching mechanism of Photoluminescence materials

본 실험에서는 여러 광학기기(UV-Lamp, Luminescece Spectroscope-55)들을 이용하여 실험에 사용한 광 발광성 물질인 triptycene metallafluorene의 뛰어난 발광성을 확인하였고 이러한 물질들은 280–320 nm의 UV-vis 영역의 파장을 받았을 때 Valence Band 가 Conduct Band 로 즉 전이하면서 발광을 하는 기본 원리를 이용하여 실험 하였다. 이 실험의 목적인 Nitro aromatic 물질들로 대표되는( DNT, TNT, Picric Acid) 이러한 전자 부족화합물들이 수용액상에서 혹은 공기 중에서 즉 이온 상태에서건 Vapor 로 써 접근 하였을 때 아래의 Fig 5에서 볼 수 있듯이 전도도 띠의 전자가 원자가 따로 다시 떨어지는 것이 아니라 이러한 전자 부족화물이 가지고 있는 정전기적 인력과 전기 음성도라는 성질에 의해 분석물들의 LUMO Level로 전이되게 됨으로써 소광 현상이 일어나면서 지속적인 Static Quenching 이 일어남을 알 수 있었다. triptycene silafluorene의 광화학적인 현상을 가지고 실험에 착수하였고 결과를 확인 할 수 있었다.

### 3.4. UV-vis and PL spectra

Figure 1의 파란색으로 표시한 스펙트라는 흡수 스펙트럼으로 311 nm에서 최대 흡수 파장을 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene이 갖는 것을 확인할 수 있다. 빨간색으로 표시한 스펙트라는 311 nm의 여기 파장을 입사 하였을 경우  $\lambda_{\text{max}} = 381 \text{ nm}$ 에서 하나의 발광 띠를 나타냄을 확인하였다.

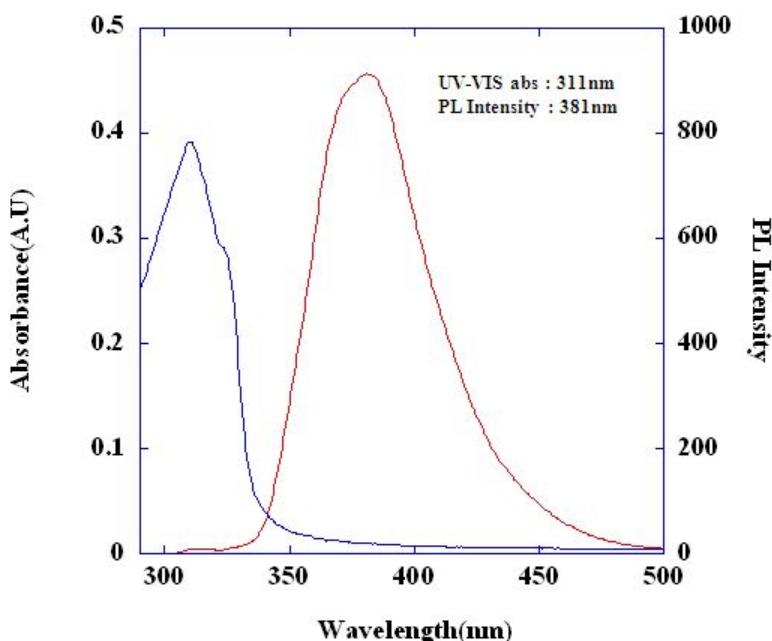


Figure 1. UV-vis and PL spectra of compound 4

### 3.5. Detection of Nitro compounds based on Triptycene Silafluorene

1997년 MIT 대학교 Swager 그룹은 이와 같은  $\pi-\pi$  겹침을 허용하지 않는 구조를 갖는 pentiptycene 고분자 화합물을 개발하여 발광효율을 증가시켜 TNT 와 같은 폭발물을 탐지하는 화학센서를 개발하였다. 그림에서 보는 바와 같이 pentiptycene 고분자 화합물은 선형 고분자로서 프로펠라를 가지고 있으며 고분자 층간에 분석 물질들이 삽입할 수 있는 cavity를 형성하여 화학센서로 활용할 수 있다. Fig 16에서 보는 바와 같이 플로펠라 사이에 분석 물질이 통과하면서 감지하는 것이 swager 고분자의 큰 장점이다. Triptycene metallafluorene은 그들이 가지고 있는 cavity에 Nitro compounds 분자들이 자리 결합을 하여 탐지하게 된다. Triptycene metallafluorene 이 결정화가 되면 분자들은 그림과 같이 분자들이 층상구조의 형태로 쌓이게 될 것이다. 또한 결정화가 되면서 triptycene metallafluorene 의 cavity 가 형성된다. cavity

가 생성되면 그 부분에 TNT 등의 폭발물 분자가 들어가게 된다. cavity의 크기는 약 1.6 nm이며 TNT의 크기는 약 0.6 ~ 0.7 nm이므로 충분히 cavity 안으로 TNT가 들어갈 수 있다. 이와 같이 triptycene metallafluorene은 폭발물센서로서 응용이 가능할 것으로 생각되어진다.

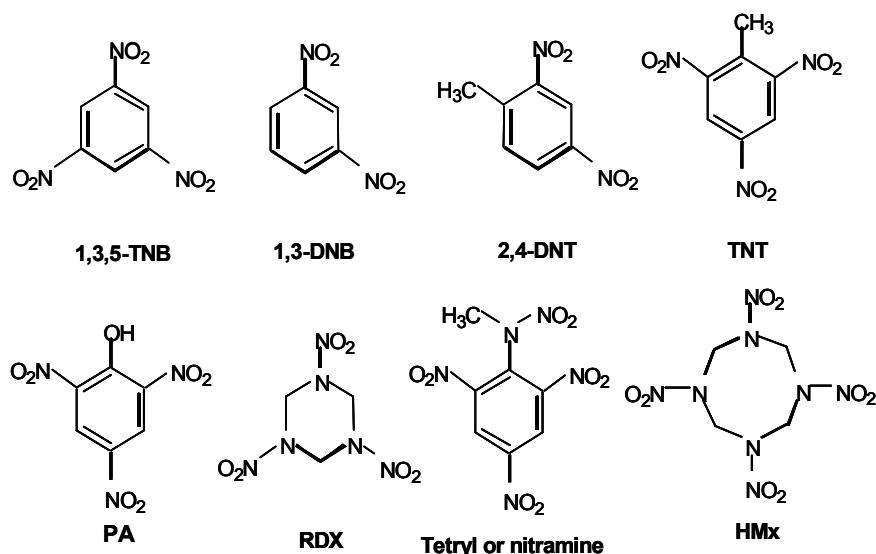


Figure 2. Chemical structural of explosive

3.5.1. Detection of DNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene 분석물질 DNT 10 ppm solution 을 Micro sylene(50uM)를 이용하여 100~800 ppb 를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 3의 왼쪽 그래프는 DNT 30  $\mu\text{l}$ 씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern-Volmer (S-V)로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 DNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편  $K_{sv}(\text{M}^{-1})$  값은  $1.1 \times 10^5$  이 나왔다.

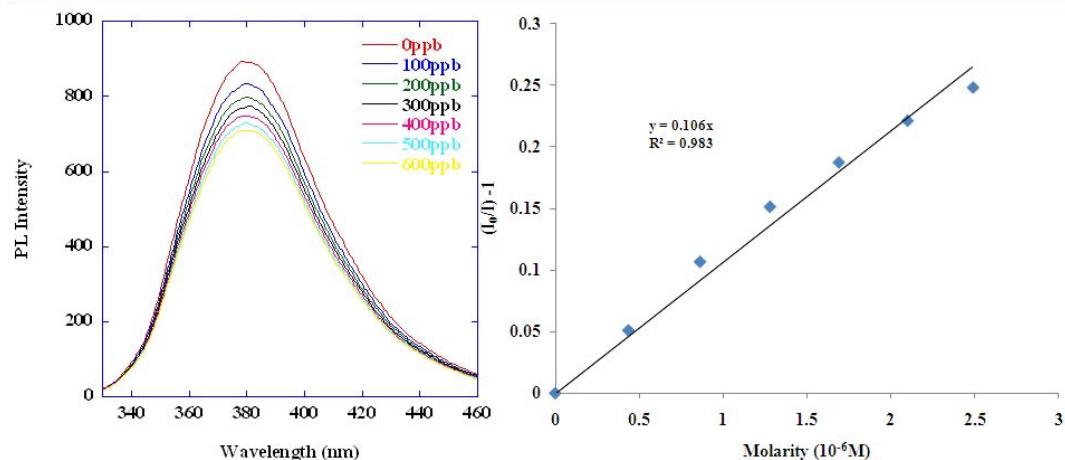


Figure3. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for DNT

3.5.2. Detection of PA based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene  
분석물질 PA 10 ppm solution 을 Micro sylene(50uM)를 이용하여 100–800 ppb 를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 4의 왼쪽 그래프는 PA 30  $\mu$ l씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소광 그래프를 나타낸 것 이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프 이다. 그림에서 보듯이 PA의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편  $K_{sv}(M^{-1})$  값은  $1.6 \times 10^5$ 이 나왔다.

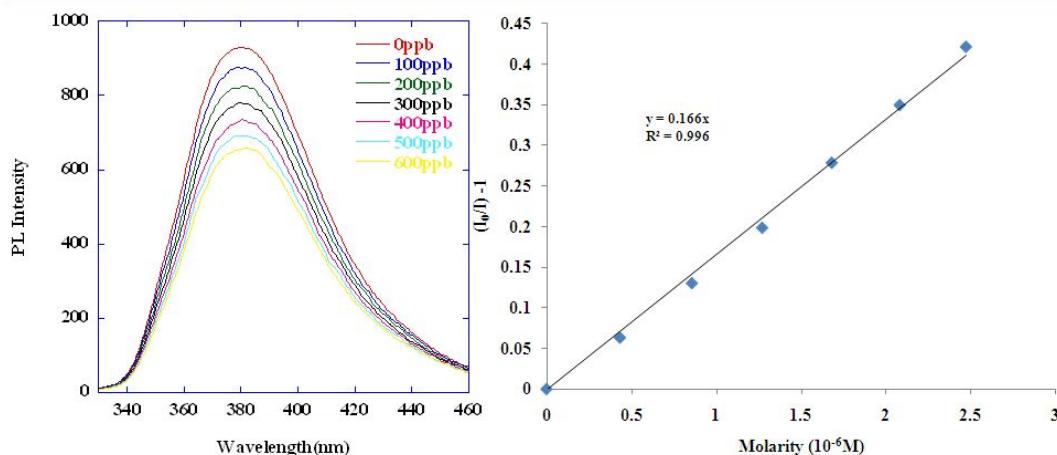


Figure 4. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for PA

### 3.5.3. Detection of TNT based on 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene

분석물질 TNT 10 ppm solution 을 Micro sylene(50μM)를 이용하여 100–800 ppb 를 차례로 적정 하였으며 나타난 스펙트럼의 결과물이다 Fig 5의 왼쪽 그래프는 TNT 30 μL씩 첨가 하였을 때 Triptycene metallafluorene의 소강 그래프를 나타낸 것 이고 오른쪽 그래프는 농도에 따른 Stern–Volmer (S–V)로 나타낸 그래프이다. 그림에서 보듯이 TNT의 농도가 진해질수록 소광하는 양이 많다는 것을 알 수 있다. 한편  $K_{sv}(M^{-1})$  값은  $9.9 \times 10^4$ 로 나왔다.

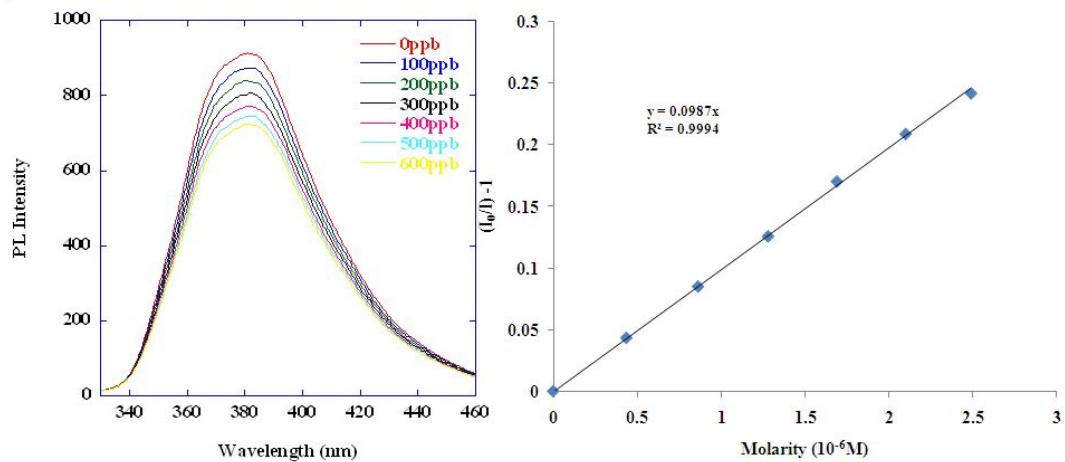


Figure 5. Quenching PL Spectra Stern–Volmer plot of 1,1-dimethyl-4,5,8,9-bis(triptycene)silafluorene for TNT

## 4. Conclusion

본 실험에서는 광학적, 전기적 그리고 발광적 특성을 갖는 새로운 organicmetallic compound인 Triptycene Silafluorene을 합성하였다. 새로운 compound는  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR로 화합물의 특성 및 분자구조를 확인하였다. Triptycene Silafluorene은 높은 광 발광성 양자효율을 가지고 있어 디스플레이 산업의 유기 LED 물질로 훌륭한 신소재가 될 수 있을 것으로 생각되어 연구 중에 있다. Triptycene Silafluorene의 Luminescence Spectroscopy를 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Picric Acid, TNT, DNT)의 정적기적 인력으로 인해 발광성 물질을 소광시키는 현상을 이용하여 폭발물을 감지 할 수 있다는 결과를 확인하였다. 또한 Triptycene Silafluorene을 이용하여 전자 부족 화합물로 알려진 니트로 방향족 화합물(Nitrobenzene, DNT, TNT, Picric acid)등의 폭발물을 탐지하는데 유용 할 것으로 확신하며 작용기를 알킬그룹과의 copolymerization 하여 개발 시 더욱 형광성이 증폭되어 chemosensor로의 응용이 가능 할 것으로 생각된다.

## 5. References

- [1] K. Tamao, J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974, (1996).
- [2] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, and Y. Angew. Apeloig, Chem., Int. Ed. Engl. **35**, 1002-1004. (1996).
- [3] K. Tamao. J. Am. Chem. Soc. **118**, 11974. (1996).
- [4] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S.Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974-11975. (1996).
- [5] Y. Yamaguchi, Synthetic Met. **82**, 149-153. (1996).
- [6] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem. Eur. J.* **6**, 1683-1692. (2000).
- [7] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4552-4553, (1998).
- [8] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Angew. Apeloig, *Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1002-1004. (1996).
- [9] Y. Xu, T. Fujino, H. Naito, T. Dohmary, K. Oka, H. Sohn, and R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6915-6918, (1999).
- [10] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2935-2936, (1999).
- [11] J. P. Czarnik and A. W. Eds. *luwer Academic Publishers*: Boston, (1997).
- [12] 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).
- [13] J.-S. Yang and T. M. Swager. *J. AM. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).
- [14] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **31**, 201, (1998).
- [15] Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12593, (1995).
- [16] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5321, (1998).

- [17] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11864, (1998).
- [18] S. A. Jenekhe and J. A Osaheni, *Science*. **265**, 765, (1994).
- [19] J. A Osaheni and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7389, (1995).
- [20] C. E. Halkyard, M. E Rampey, L. Kloppenburg, S. L. Studer-Martinez, and U. H. F. Bunz, *Macromolecules*. **31**, 8655, (1998).
- [21] E. Cornwall,Trends Polym. *Science*. **5**, 218, (1997).
- [22] 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).
- [23] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373, (1995).
- [24] R. Klöpsch, P. Franke, Schluter, Williams and Swager, *Macromolecules*, **33**, 11, (2000), *Chem. Eur. J.* **2**, 1330, (1996).
- [25] B. J. Schwarts, ReV. *Annu Phys. Chem.* **54**, 141, (2003).
- [26] C. Zhihua, J. Bouffard, E. K. Steven, and T. M. Swager, *Macromolecules*. **41**, 6672, (2008).

## 6. $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy

### 6.1. $^1\text{H}$ NMR, $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy

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



Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 1

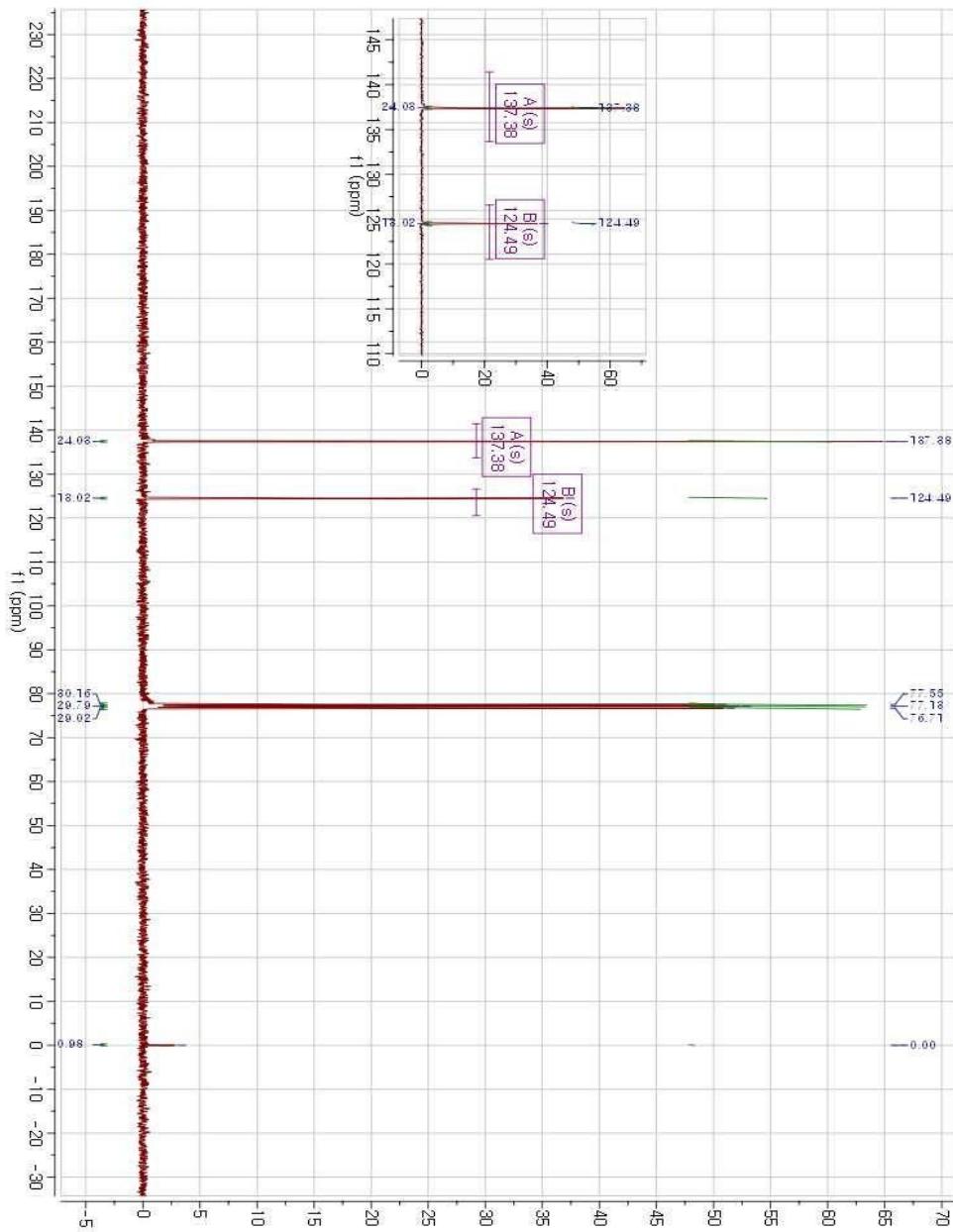


Fig. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of Anthracene

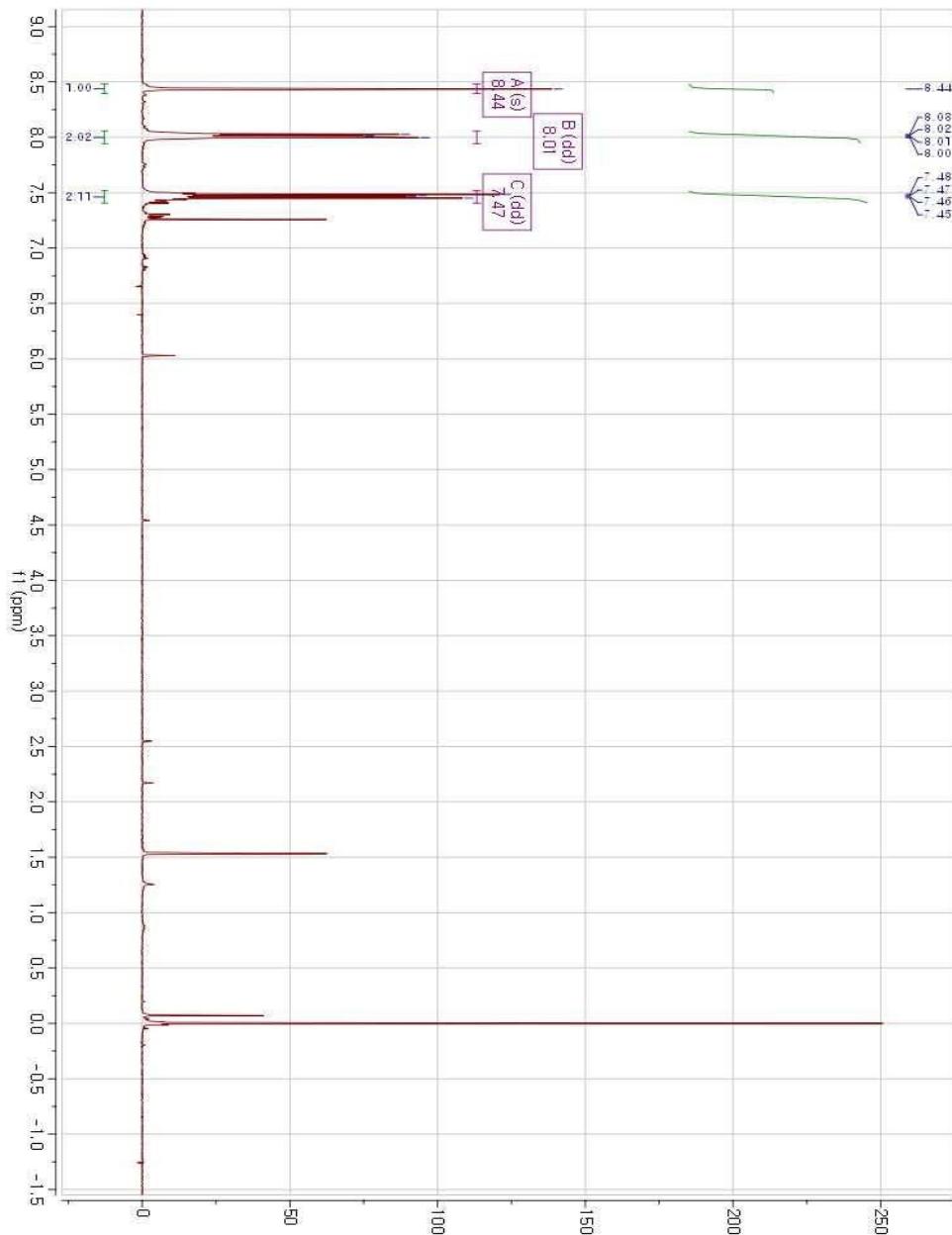


Fig .  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of Anthracene

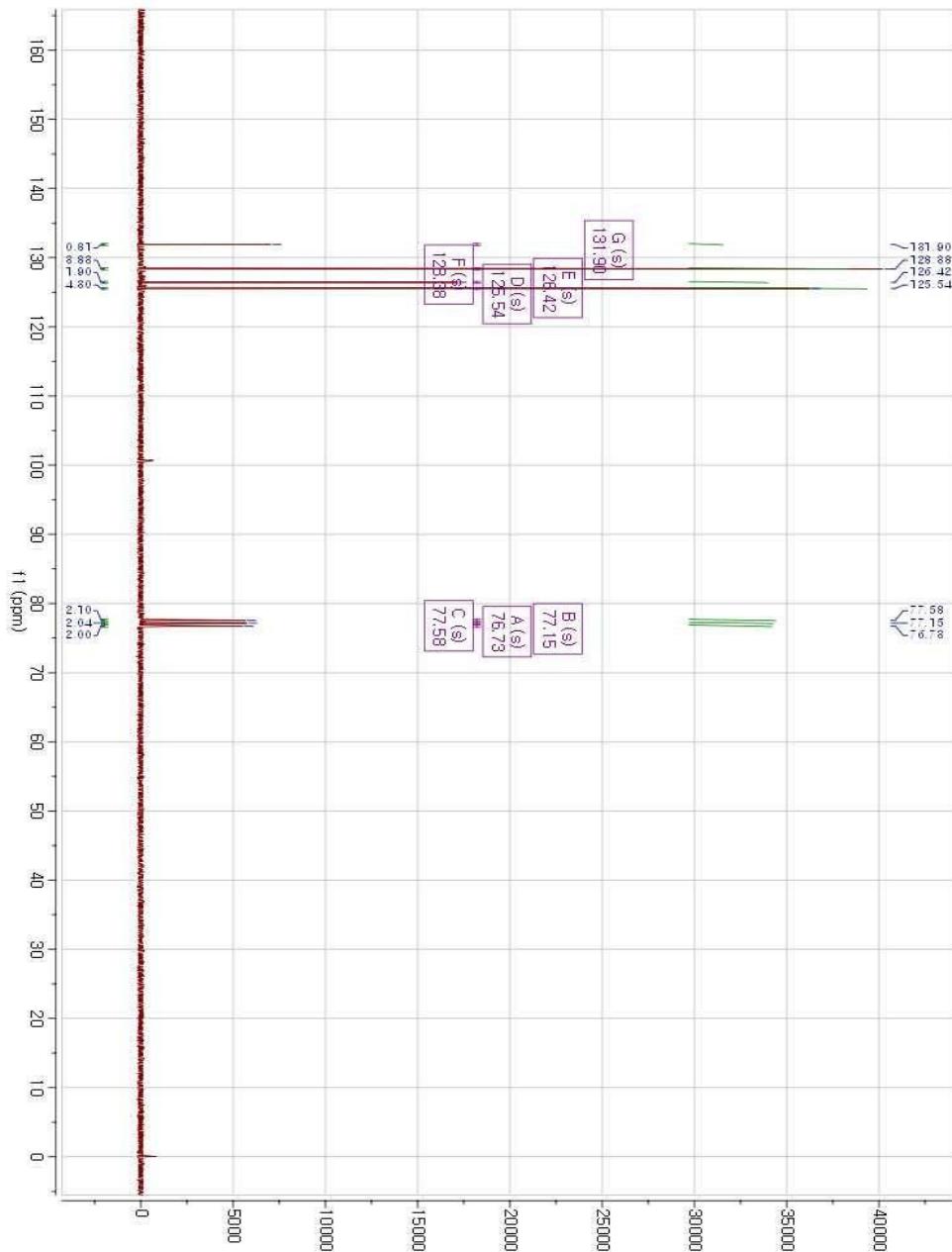


Fig. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 2

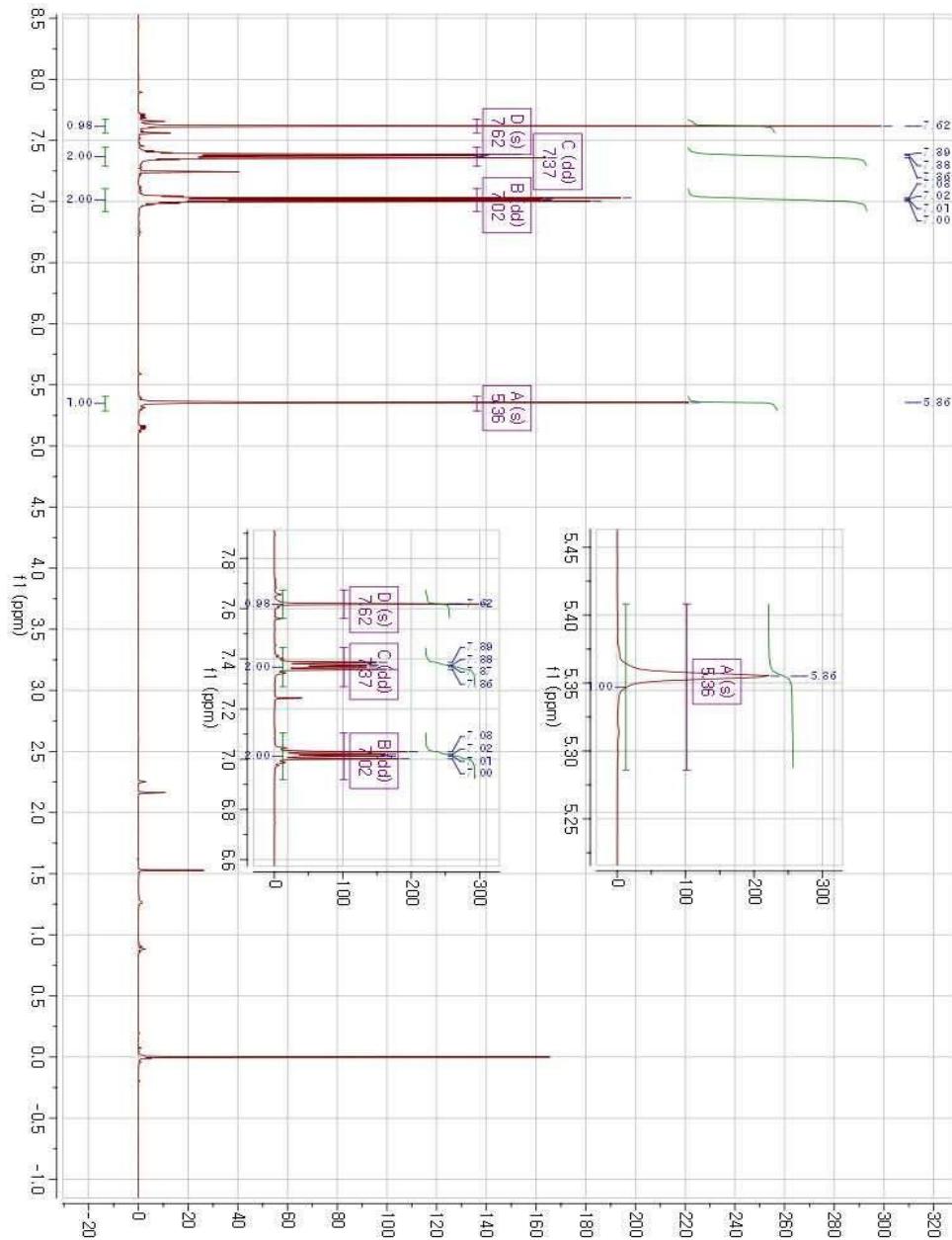


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 2

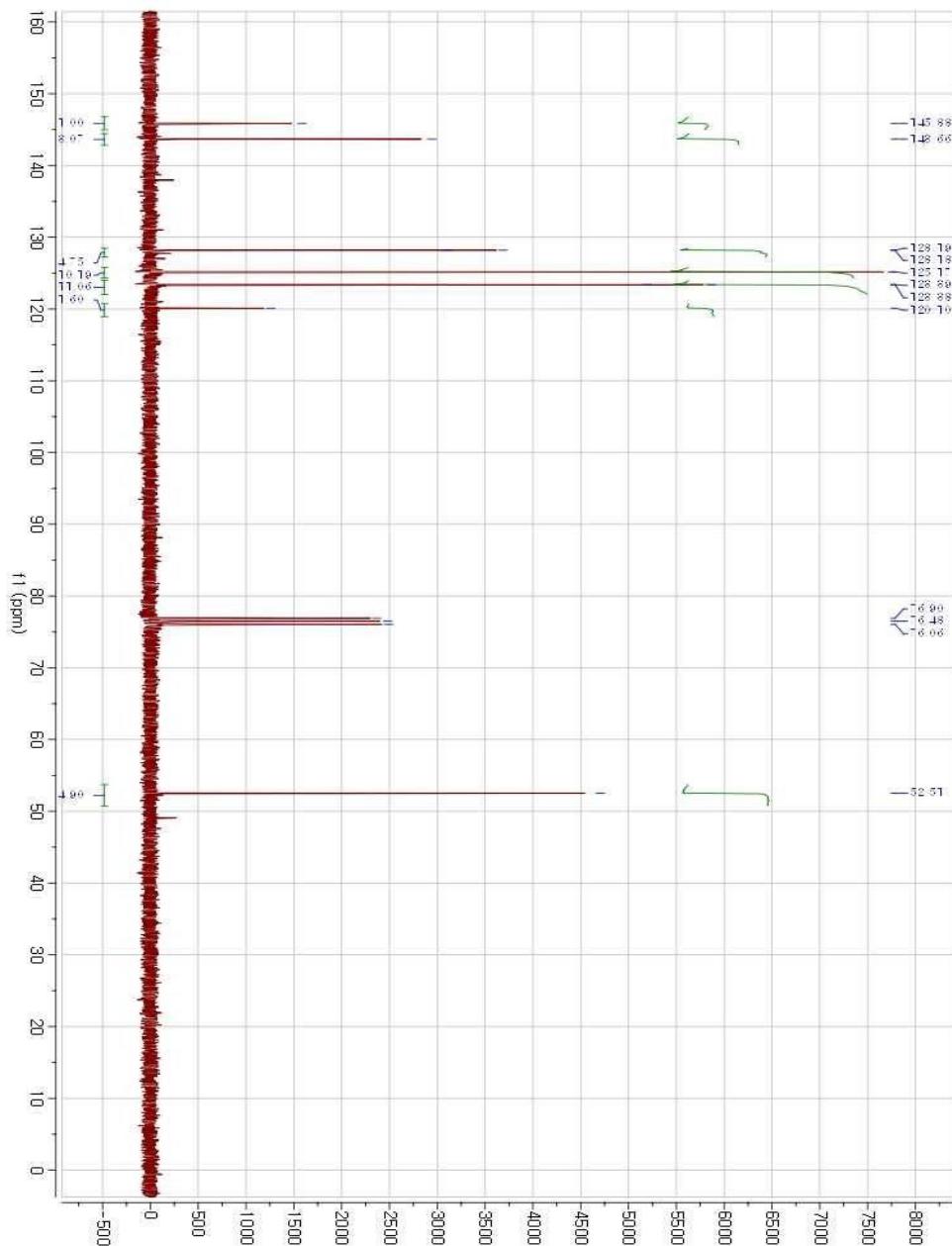


Fig. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 3

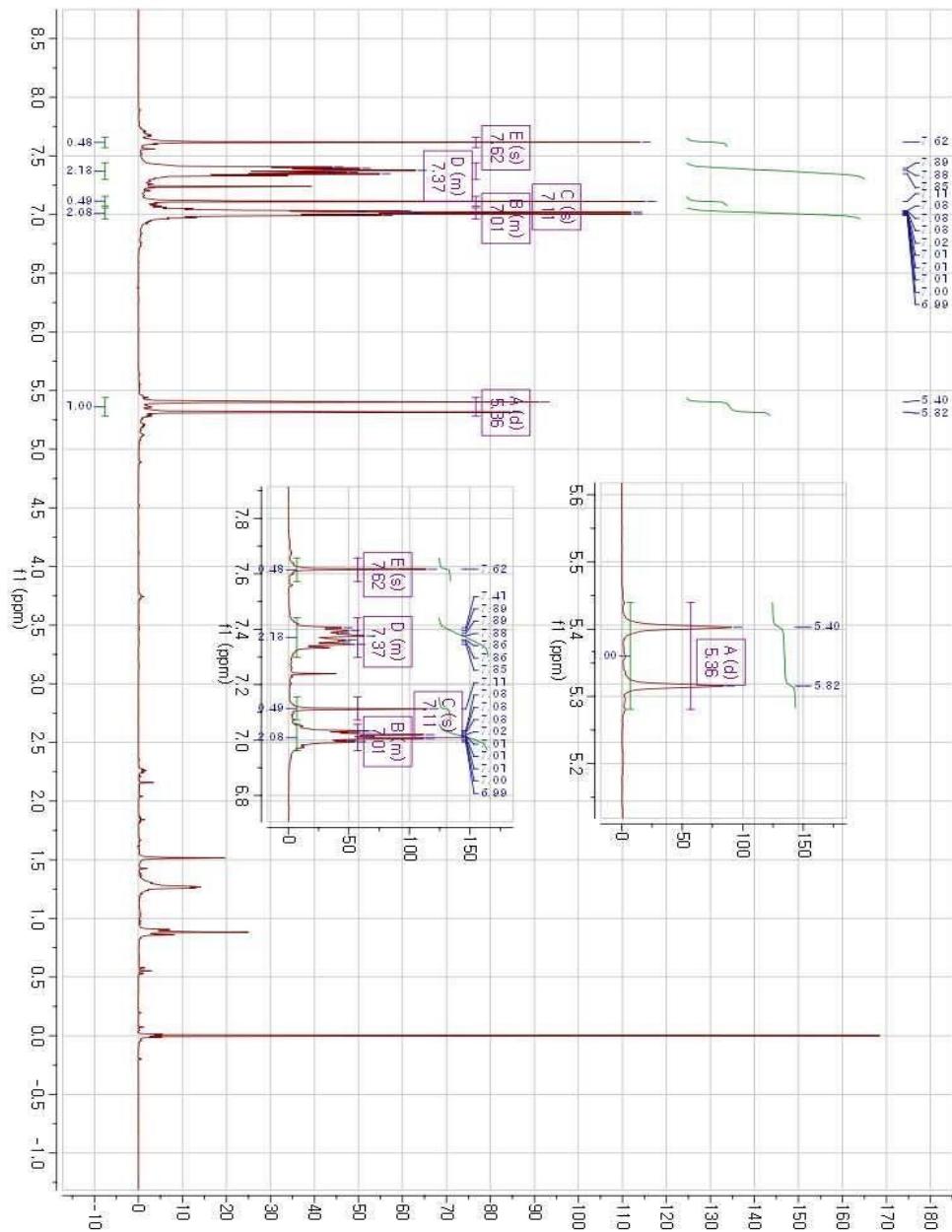


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 3

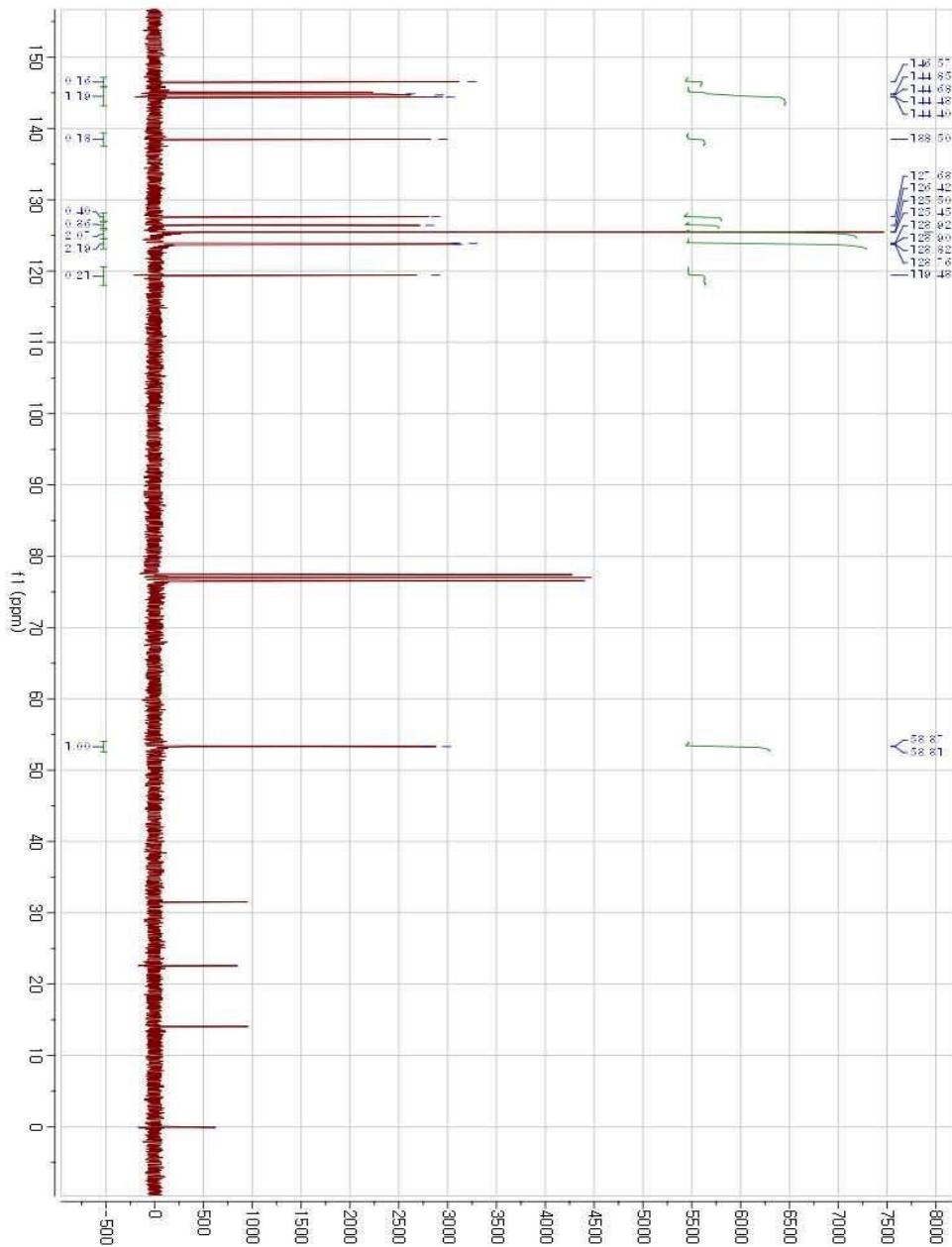


Fig. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 4

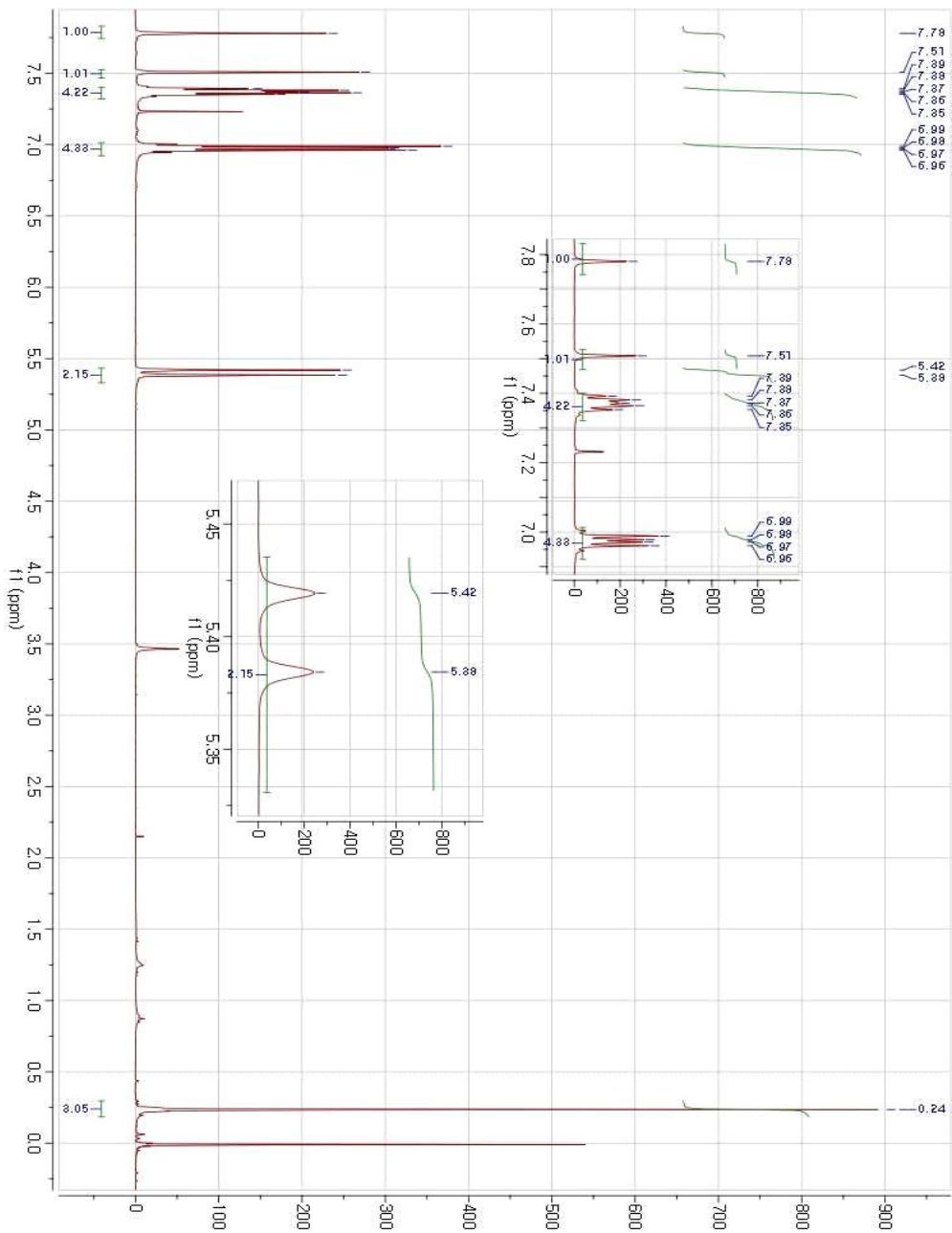


Fig .  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 4

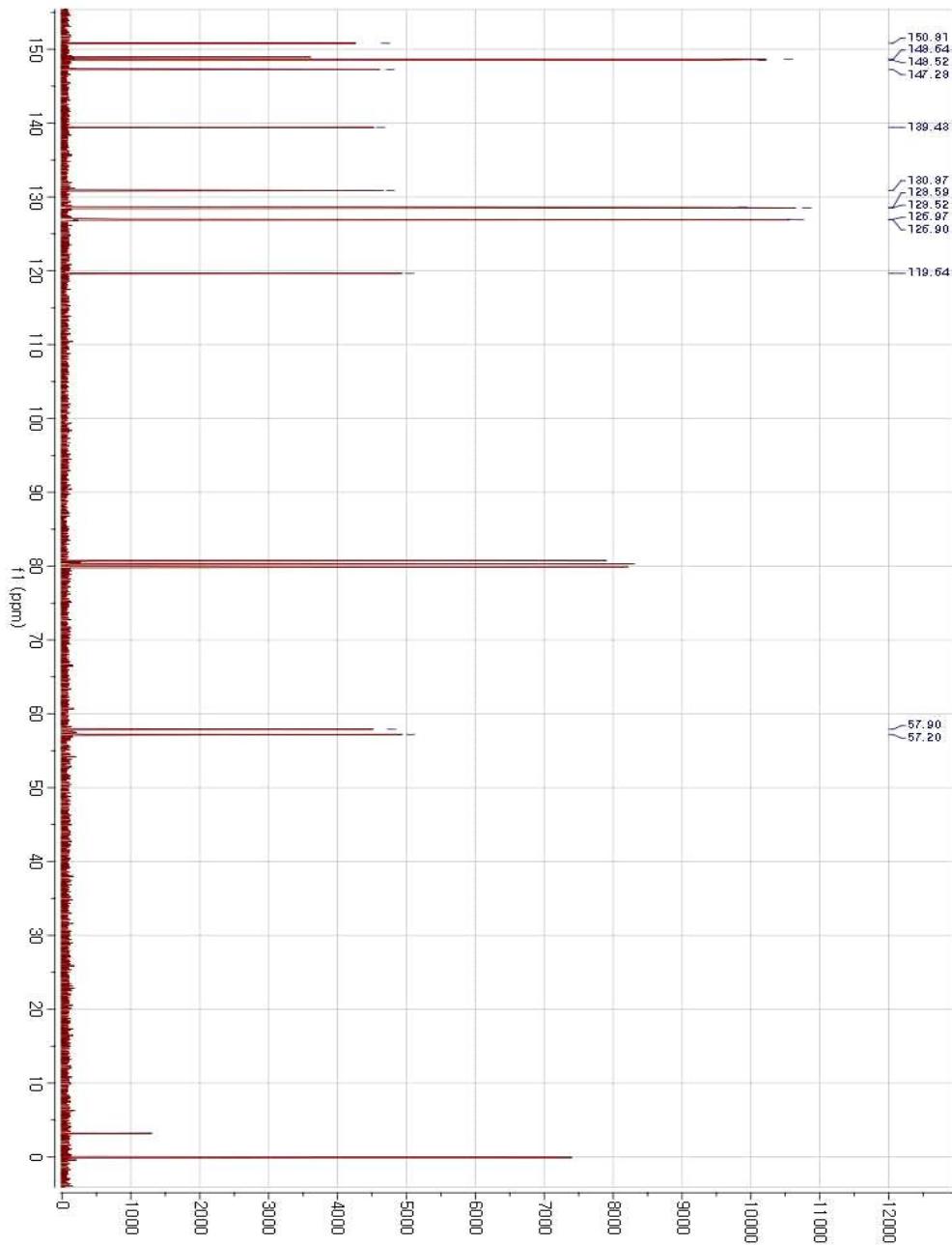


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 5

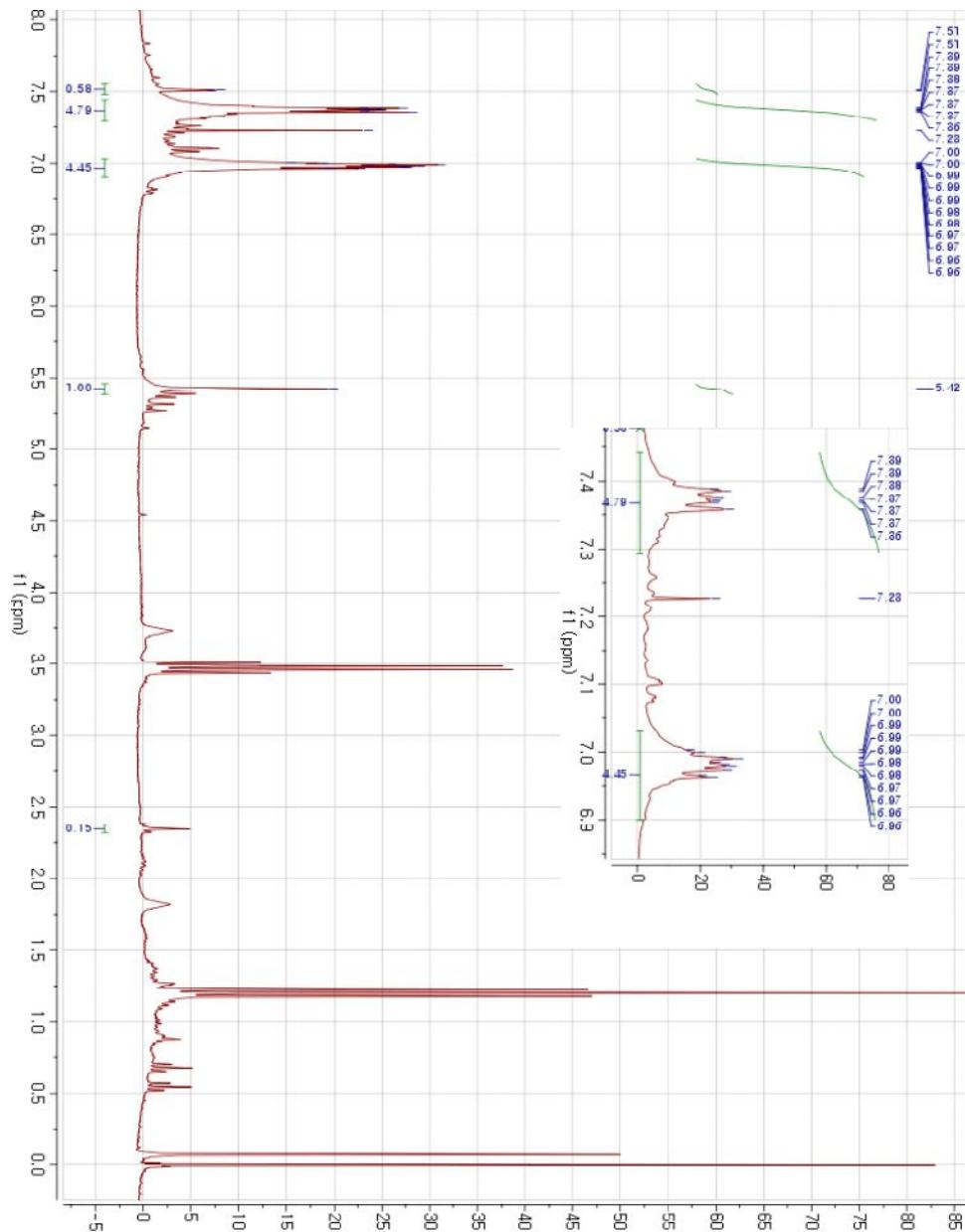


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 5

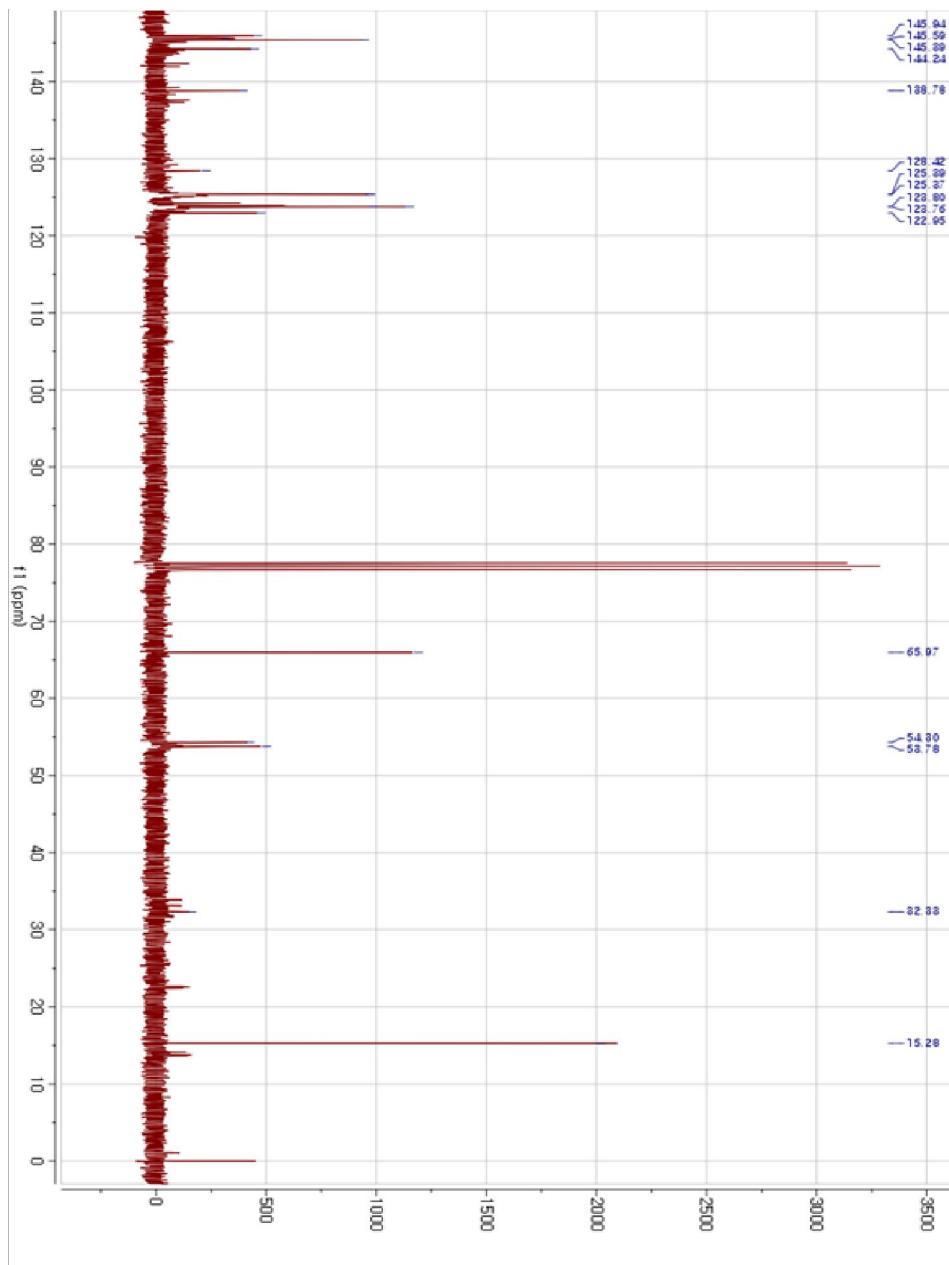


Fig .<sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 6

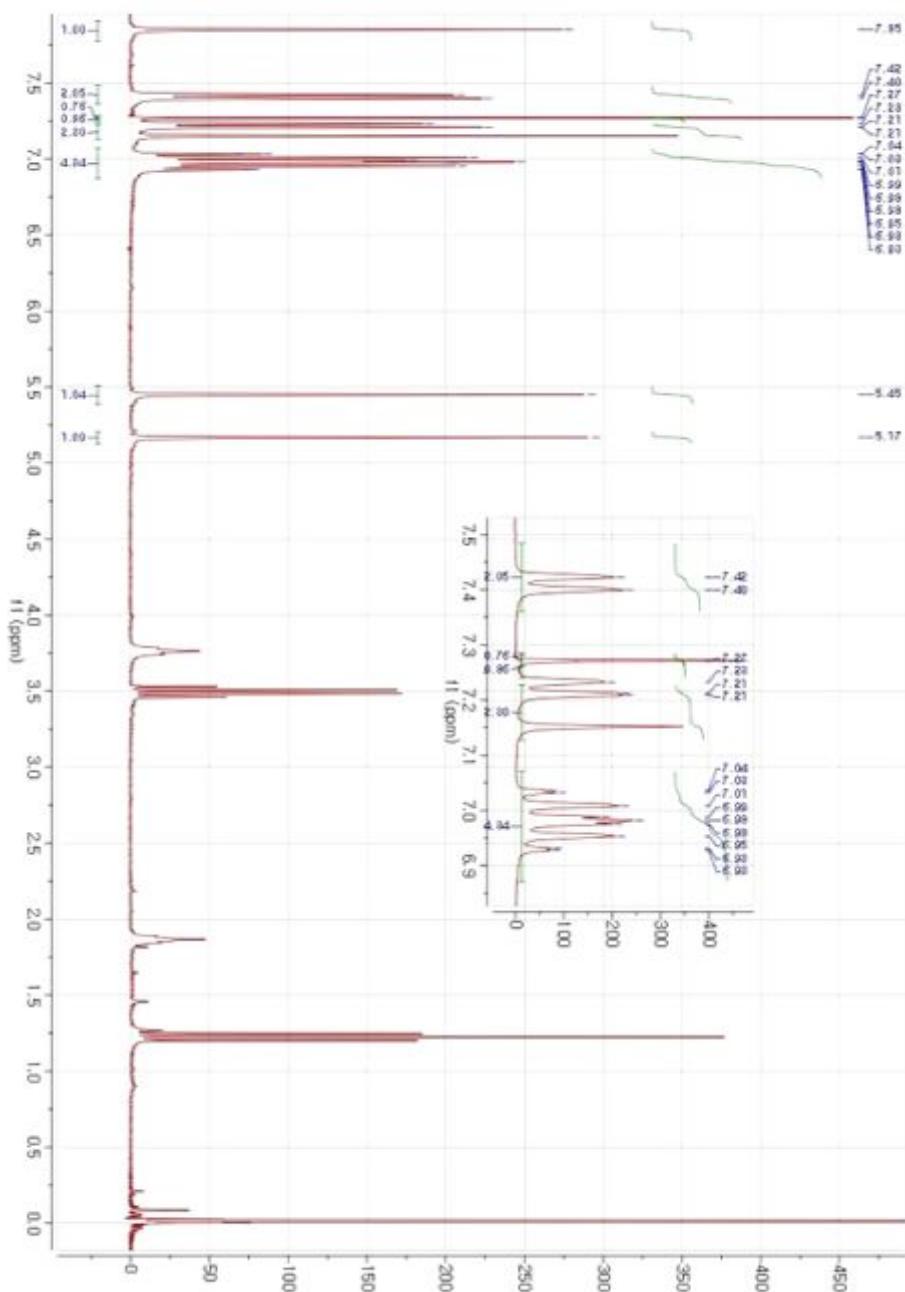


Fig .<sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 6

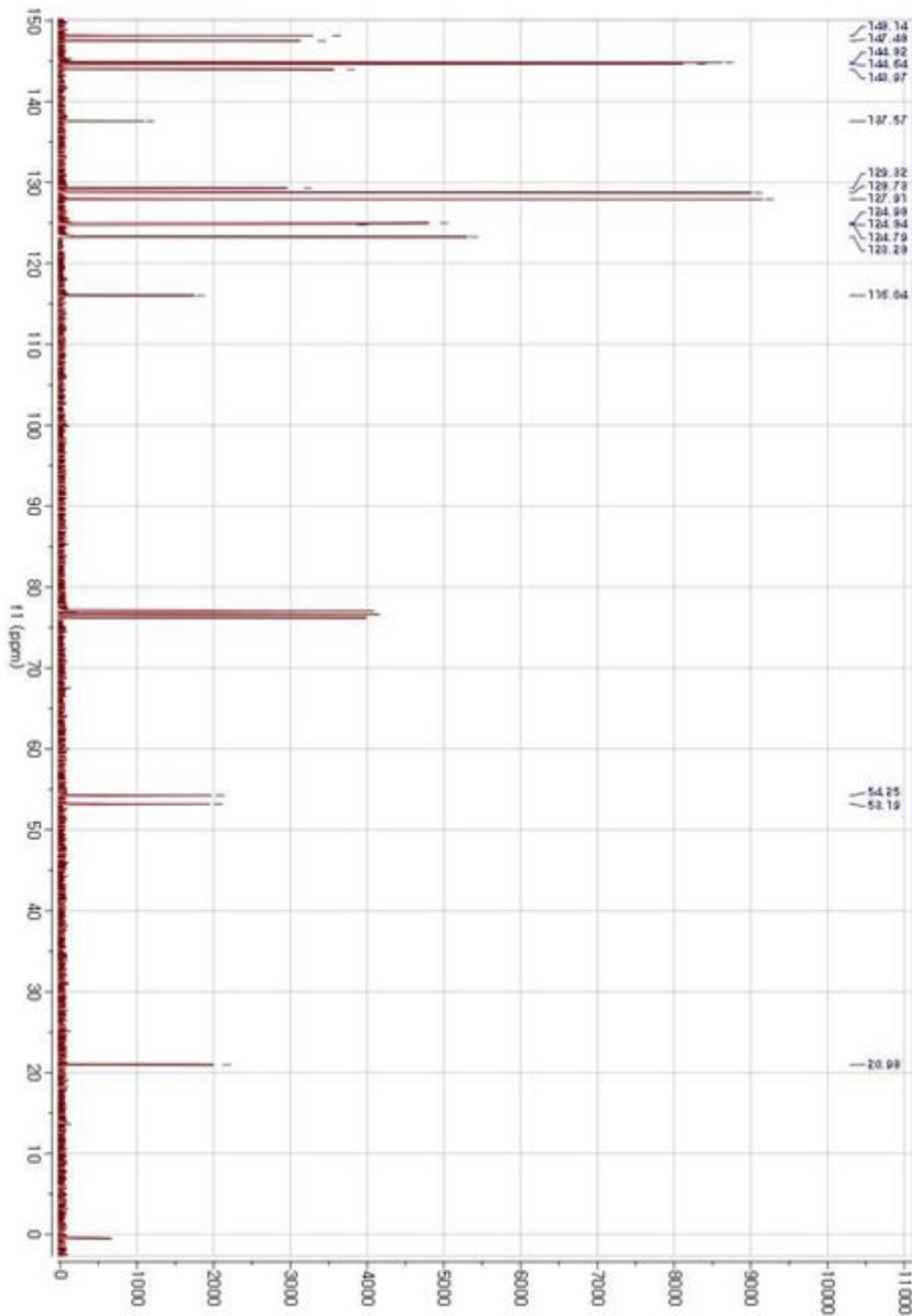


Fig. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 7

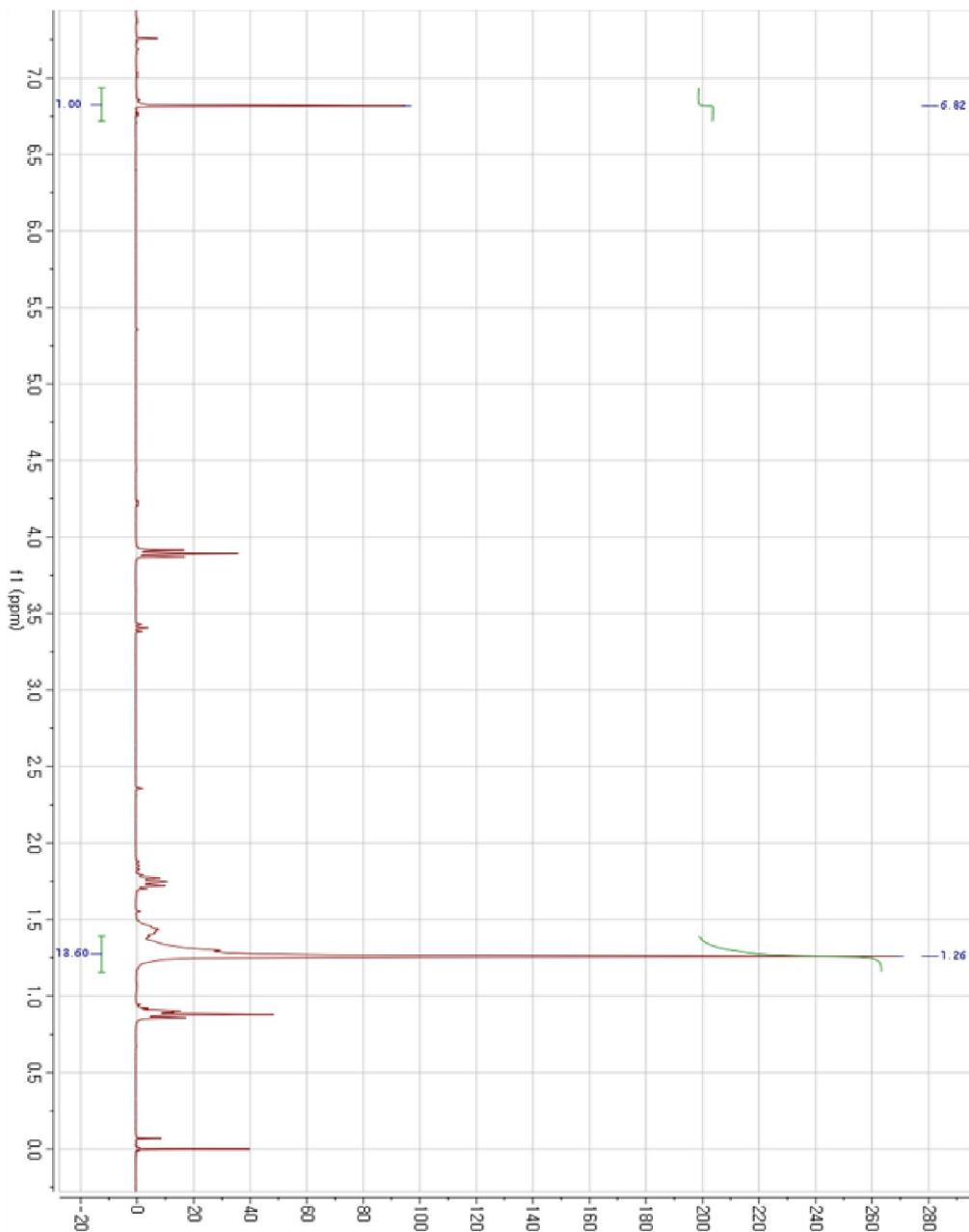
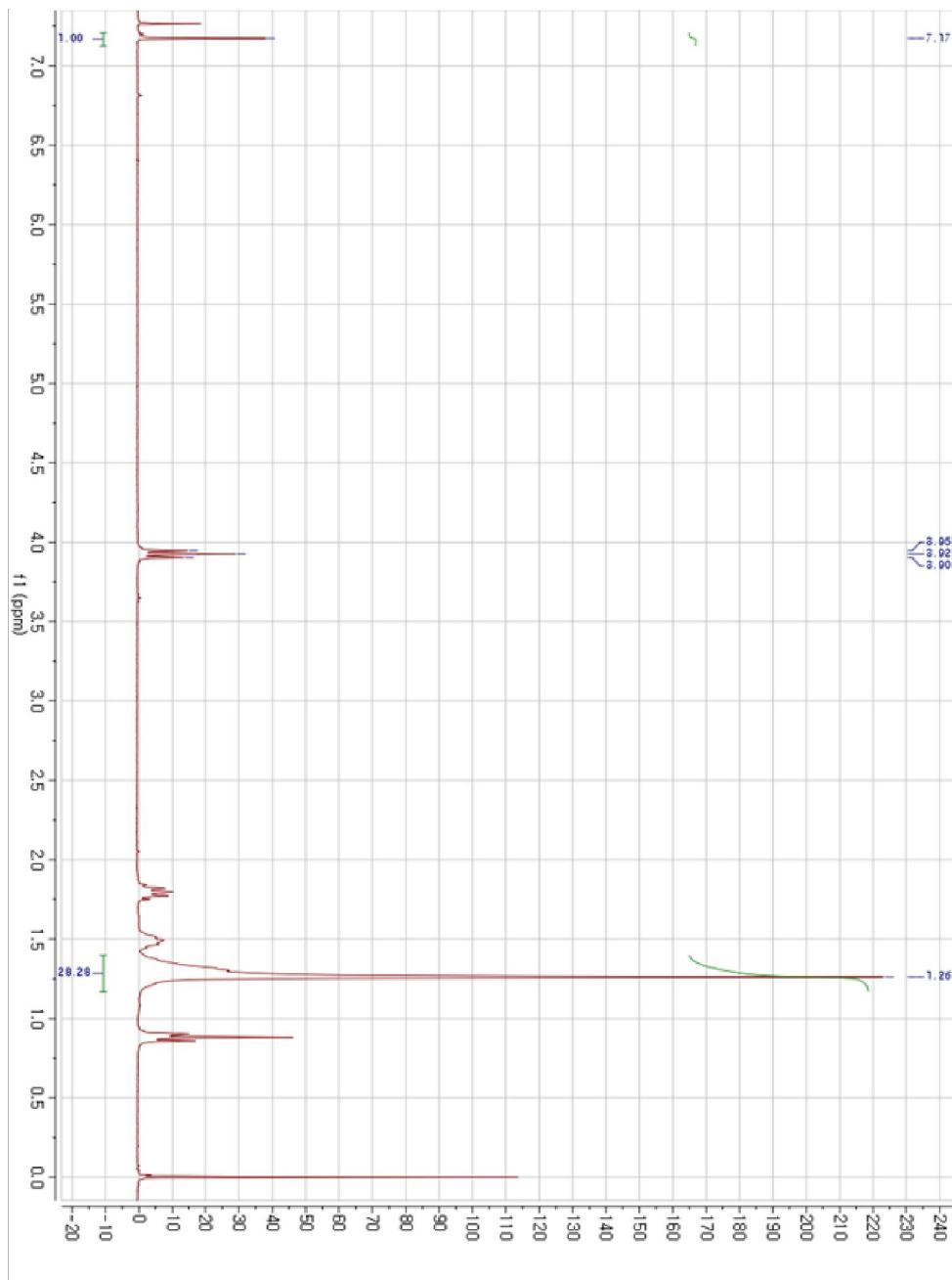


Fig. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 8



# Chapter Two.

## Development of VOCs Sensor Based on Anisotropic Porous Silicon Derivatives

## 1. Introduction

21세기 현대과학에서는 새로운 형태나 특성을 연구하는 영역으로 나노 과학(nanoscience) 및 나노 기술(nanotechnology)<sup>[1]</sup>이 급속히 발전하고 있다. 나노과학의 한 분야로 다공성 실리콘을 들 수 있는데 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 식각<sup>[2-6]</sup>을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노 크기의 기공과 나노 입자를 갖게 하는 것이다. 이 다공성 실리콘은 (Porous Silicon)은 높은 표면적을 가지고 있는 실리콘 나노 크리스탈의 연결체로 구성 되어있다. 이렇게 부식되어 합성되어진 다공성 실리콘은 독특한 광학적 성질을 갖은 수 나노 크기에서부터 수 마이크로 크기에 이르는 기공을 생성하는데 이런 다공성 실리콘의 독특한 두 가지의 광학적 특성인 광 발광성(Photoluminescence) 와 광 반사(Optical reflectivity)를 갖는다. 전기·화학적으로 이용된 다공성 실리콘은 불순물 반도체에 속하며 종류에는 p-type 과 n-type로 구분한다. p-type 다공성 실리콘은 붕소(B)가 불순물로 첨가되었고 Positive hole을 가지고 있고, 이러한 p-type의 다공성 실리콘은 실리콘 광 반사(Optical reflectivity)의 특징을 지니고 있다<sup>[7]</sup>. 한편, n-type의 다공성 실리콘은 인(P)이 불순물로 첨가 되어서 negative electron을 지니고 있고, n-type의 다공성 실리콘은 광 발광성(Photoluminescence)의 특징을 지니고 있다<sup>[8,9]</sup>. 이러한 광학적 특성을 갖는 기공은 이용하는 분야에 따라 크기의 조절이 가능하며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려주는 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 B 과 P의 양, 그리고 용매로 사용되어진 HF 와 Ethanol의 비율, 그리고 캐리어의 형태 (n , p)에 비례한다<sup>[10,11]</sup>.

본 연구에서는 그물형 백금전극을 이용하여 다층 다공성 실리콘을 제작하는 기존의 대칭 식각방법과는 달리 판형 백금전극을 사용하여 비대칭으로 식각하였다<sup>[12]</sup>. 비대칭으로 식각되는 동안 판형 백금전극이 놓인 위치로부터 x 만큼의 거리에 위치한 부분은 거리에 반비례하여 상대적으로 낮은 전류의 영향을 받아 비대칭으로 식각되며 무지개 형태의 반사 피크를 갖는 비대칭 다층 다공성 실리콘이 제작할 수 있다. 그리고 식각면적의 지름을 2 mm<sup>2</sup> 정도로 작게 한 식각 모형 틀을 이용하여 비대칭으로 식각하여 각각의 식각된 영역이 2차원으로 서로 다른 반사피크들을 갖는 다공성 실리콘을 제작하고 광학적 간섭변화에 따른 굴절률 특성을 조사하여

다공성 실리콘의 구조 변화를 조사하였다. 그리고 전기·화학적으로 얻어진 독특한 다공성 실리콘의 표면은 Si-H<sub>x</sub> ( $x=1, 2, 3$ )로 이루어져 있기 때문에 산소와 반응이 쉽게 일어나게 된다. 산소 반응을 하게 되면 다공성 실리콘의 표면은 SiO<sub>2</sub>로 치환되면서 친수성(hydrophilic)의 형태로 이루어지게 된다. 다공성 실리콘의 표면을 친수성상태 즉, 표면을 산화를 시키는 방법에는 암실에서 산화를 천천히 시키는 방법(수주 또는 수달), 불순물이 없는 전해질 상태에서의 양극 산화 방법, 화학적 산화 방법, 또는 열적 산화 방법 등이 있으며 이런 방법을 통하여 산화의 속도를 조절할 수 있다<sup>[13]</sup>. 온도가 높으면 다공성 실리콘의 산화 속도는 수 초로 줄일 수가 있다. 이번 연구에서는 p-type의 다공성 실리콘을 이용하여 광 반사와 광 발광성의 특성을 동시에 갖는 다공성 실리콘을 합성하여 표면을 Si-H와 산화 방법 중에 열적 산화 방법을 이용하여 표면을 친수성의 특징을 갖는 Si-O<sub>2</sub>로 치환을 시켜 준비하였다. 이렇게 준비한 두 가지의 다공성 실리콘의 샘플을 이용하여 유기용매인 n-hexane, methanol 그리고 benzene의 순수 증기압(vapor pressure)이 순수한 다공성 실리콘의 표면, 친수성의 다공성 실리콘의 표면을 갖는 기공과 반응하여 흡착과 탈착시의 광 반사와 광 발광성의 변화를 조사하였다.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Materials & Instrument

#### 2.1.1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론( $\mu\text{m}$ ) 크기의 두께를 형성하는 순수한 실리콘 단 결정 웨이퍼를 합성하기 위해 0.8–1.2 m $\Omega$  의 저항 값을 갖는 p-type(boron doped, polished on the <100>) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용액은 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich) 3:1 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum plate로 -전극에는 aluminum foil을 사용하였다.

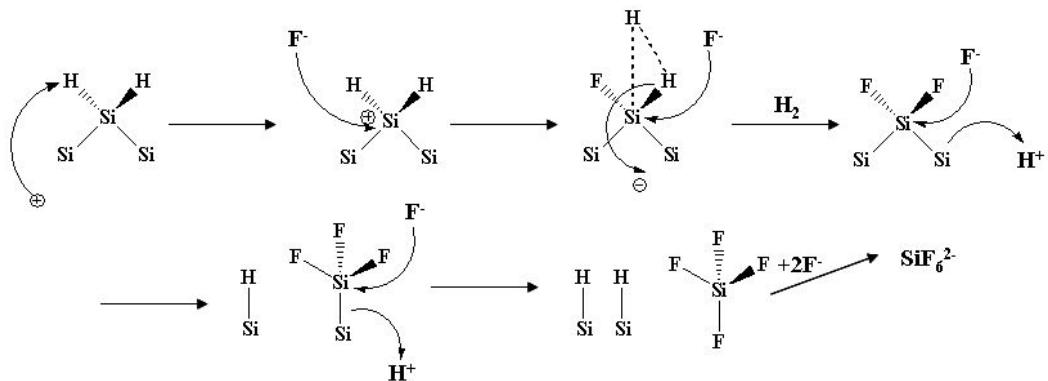
#### 2.1.2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 식각(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 p-type 다공성 실리콘은 Ocean Optics USB-2000 spectrometer를 사용하여 샘플의 광반사성 및 광발광성을 측정하였다. 또한 표면을 측정하기 위해 전자주사 현미경(FE-SEM)을 사용하여 확인하였다.

### 2.2. Experiment

#### 2.2.1. Preparation of Anisotropic DBR Porous Silicon Sample

다공성 실리콘은 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 식각을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노 크기의 기공(pore)과 나노 입자를 갖게 한다. 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 Scheme 8 에 나타와 있는 바와 같이 실리콘을 HF (Hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{H}_2(\text{g})$ 를 생성 하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공을 형성하게 된다.



Scheme 8. Mechanism of Si oxidation during the formation of PSi

이러한 다공성의 기공은 백금을 비대칭 형태로 하고 전류를 흘려주었을 때 전류 세기의 차이와 전기화학적 식각 시간, HF용매의 농도에 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 한 웨이퍼에 가시광 선영역에 해당하는 여러 개의 광 반사성을 나타낼 수 있다. 이런 multi-arrayed PSi는 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. multi-arrayed PSi는 Bragg 식(1)에 의하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2(d_1n_1 + d_2n_2) \quad (1)$$

DBR PSi는 Bragg 파장,  $\lambda_{\text{Bragg}}$ 에서 높은 반사율을 나타내는 데 이는 층의 두께 ( $d_1, d_2$ )와 해당 굴절 지수 ( $n_1, n_2$ )에 따라 달라진다. DBR PSi는 일반적으로 식각 셀에 일괄된 낮은 전류와 높은 전류를 반복적으로 흘려 사각파의 형태로 식각을 할 수 있다. 순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼(B dopped, <100>, 0.8~1.2 mΩ)를 Potentiostat/Galvanosta 363 모델(EG&E Instrument)을 이용하여 전류를 320 mA · cm<sup>-2</sup>에서 1.2 s, 100 mA · cm<sup>-2</sup>에서 7.5 s로 50회 반복하여 식각하였다. 이때 부식용

매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich)와 ethanol (ACS reagent, Aldrich)을 사용하였으며 HF : EtOH = 3 : 1 의 부피비로 사용하였다.

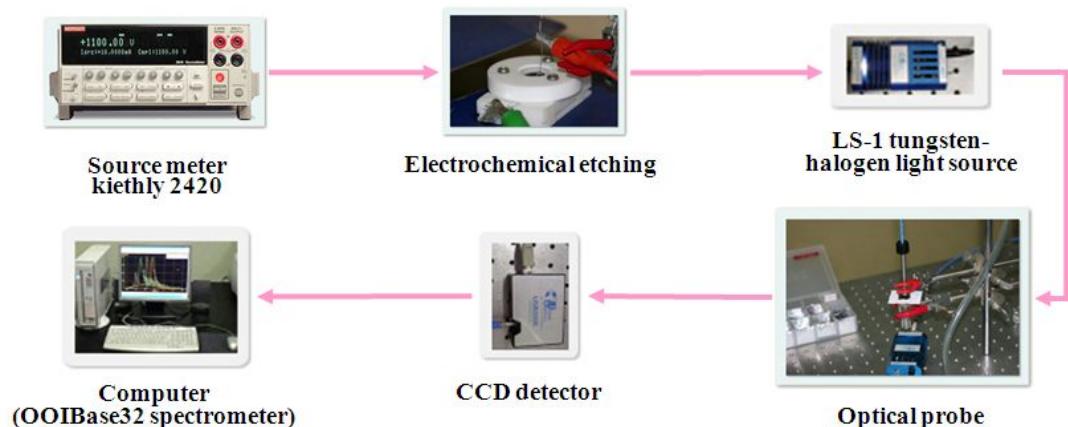


Figure 6. Schematic diagram for etching process

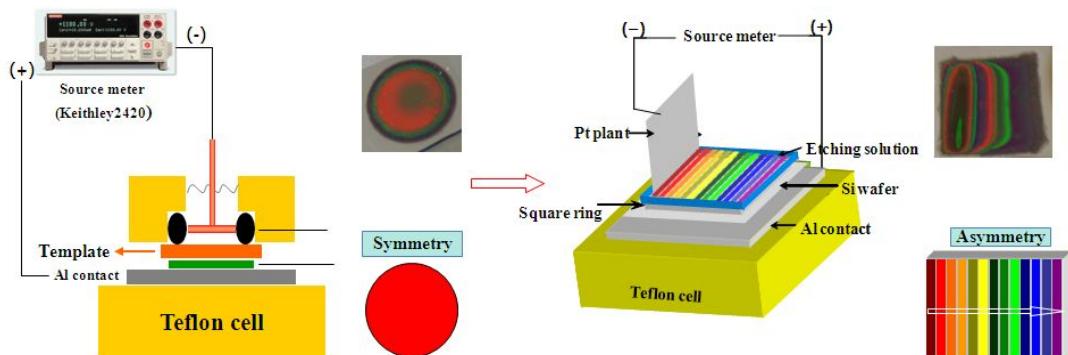
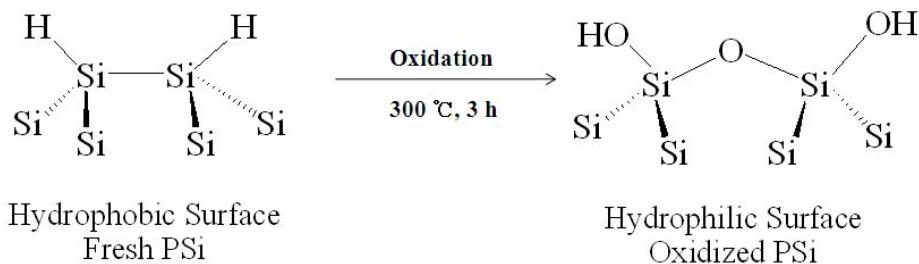


Figure 7. Schematic diagram for anisotropic porous silicon.

### 2.2.2. Process for surface Derivatization of Porous Silicon Samples

전기화학적 식각을 통해 얻어진 다공성 실리콘은 열적산화를 통하여 Scheme 9에서와 같이 그 표면이 Si-OH로 종결되어 친수성 표면을 갖는 산화된 다공성 실리콘을 제작하였다. 열적 산화는 furnace (Thermolyne F6270-26 furnace equipped with controller)를 이용하여 300 °C에서 3 h 동안 산화시켰다. 산화가 끝난 후 얻어진 다공성 실리콘은 에탄올로 세척하고 Ar gas 하에서 사용하기 전까지 건조하였다.



Scheme 9. Chemical scheme for the thermal oxidation

### 2.2.3. Solvent degassing

본 실험에서 사용되는 유기용매는 n-hexane, methanol (98.5%, Aldrich), benzene, (99.8%, Aldrich)을 각각 사용하였다. 이 유기 용매들에 존재하는 산소를 제거하기 위하여 degassing을 5회 반복하여 각각 준비하였고 그 다음 유기용매들을 Pyrex 용기에 넣어서 진공으로 만들고 Ar 가스로 치환 시켜서 산소와의 반응을 완전히 차단하였다. 이렇게 준비되어진 각각의 유기 용매들의 순수한 증기압력(vapor pressure)을 이용하여 실험하였다.

### 2.2.4. Optical Properties and Bench Setup

p-type 다공성 실리콘으로부터 광 반사 되는 반사 스펙트럼을 측정 하기 위해서 텅스텐 램프와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device

spectrometer를 사용하였다.

모든 스펙트럼은 실험실에서 특수하게 제작한 셀 안에 p-type 다공성 실리콘을 넣고 수직으로 투사광선과 반사광선이 동일 축에 오게 하여 얻었다. 이때 셀 안은 진공 상태로 만들고 유기용매(*n*-hexane, methanol 그리고 benzene)들의 순수한 증기가 다공성 실리콘 기공과 반응하여 변화되어지는 광 반사를 나타내는 피크의 이동정도와 광 발광성을 나타내는 photoluminescence spectra의 감소를 이용하여 측정하였다. 유기용매와 반응이 끝난 다공성 실리콘의 표면에서 유기용매를 완전히 제거하기 위해서 감압과 Ar기체 훌리기를 5회 정도 반복하여 유기 용매들의 증기를 완전히 제거하였다. 이는 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 이용하여 유기 용매와 반응하기 전의 친수성 다공성 실리콘 표면을 확인하기 위하여 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 조사하였다. Figure 8은 비대칭 p-type 다공성 실리콘칩을 합성한 후 Vapor Sensing하는 동안 나타나는 광학적 특성을 측정하기 위해 설치한 장치이다.

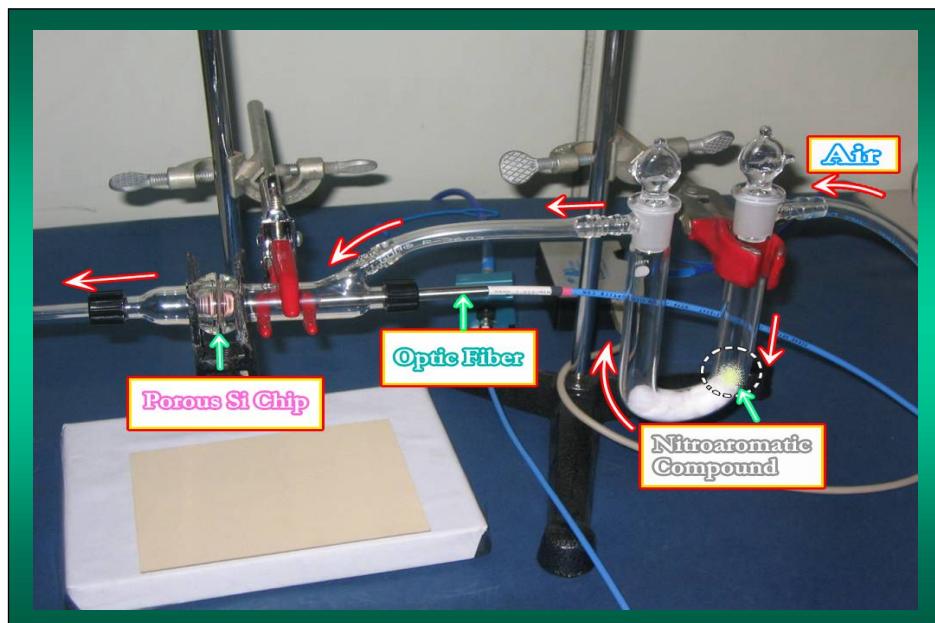


Figure 8. Optical bench setup for obtaining the optical properties of Porous Silicon

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. 다공성 실리콘 표면의 변화 확인

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정 전류를 흘려주어 전기 · 화학적 부식을 통하여 제작 되었다. 다공성 실리콘 표면을 FT-IR 을 통하여 확인하면  $\nu(\text{Si}-\text{H}_1) = 2090$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{H}_2) = 2115$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{H}_3) = 2140 \text{ cm}^{-1}$ 으로 분자 진동을 Figure 9(A)에서 확인 할수 있다. 열적 산화를 하여 얻어진 다공성 실리콘은 표면이  $\nu(\text{SiO}_2)$ 로 변화되면서  $2150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) = 1100 \text{ cm}^{-1}$ 의 분자 진동을 Figure 9(B)에서 확인할 수 있었다.

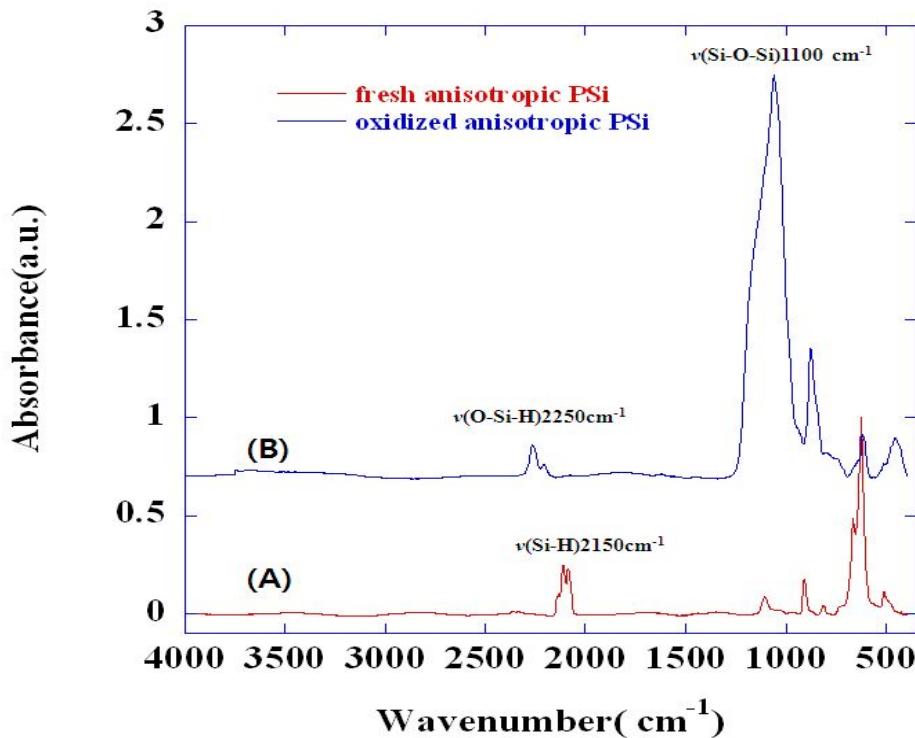


Figure 9. FT-IR Spectra of fresh PSi (A) and oxidized PSi (B)

### 3.2. anisotropic 다공성 실리콘의 합성 결과

Figure 10은 식각된 pure한 비대칭 mulit-arrayed DBR 다공성 실리콘과 산화시킨 비대칭 mulit-arrayed DBR 다공성 실리콘의 반사스펙트럼을 나타낸다. 백금 전극에 가까울수록 전류의 영향을 많이 받아 장파장 쪽에 있으며 전류의 영향을 적게 받은 지점의 파장은 단파장에 위치하는 것으로 한 웨이퍼 안에 서로 다른 광학 정보를 갖는 multi-arrayed 다공성 실리콘을 합성할 수 있었다.

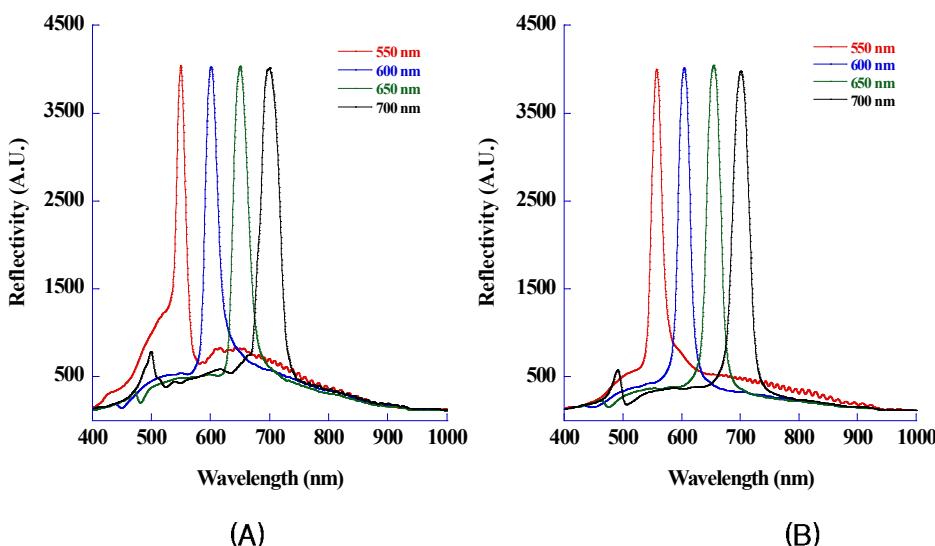


Figure 10. Reflectivity and photography of pure multi-arrayed PSi (A) and oxidized multi-arrayed PSi (B).

순수한 비대칭 p-type 다공성 실리콘칩의 광학적 특성이 나타나는 이유를 알아보기 위해서 측면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정하였다. Figure 11에서 보여지듯이 비대칭으로 식각된 다공성 실리콘의 각 파장에 따른 표면과 측면의 백금전극에서 가까울수록(700 nm) 전류의 영향을 많이 받아 구멍이 형성된 실리콘의 깊이가 더 깊었으며 다층의 정도도 더 많다는 것을 알 수 있었다. 또한 장파장으로 형성된 다공성 실리콘이 표면에 보이는 기공의 크기가 큰 것도 확인 할 수 있다.

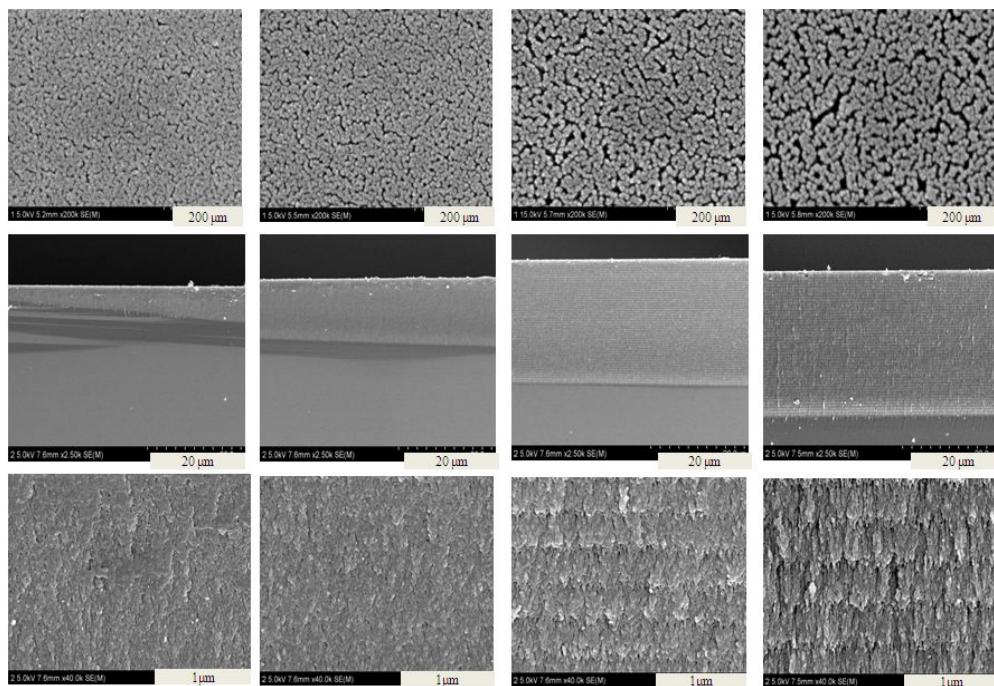


Figure 11. Surface and Cross-sectional SEM image of pure porous silicon

### 3.3. 비대칭 다공성 실리콘의 유기 화합물 탐지 결과

#### 3.3.1. anisotropic 다공성 실리콘의 유기 화합물의 탐지

합성되어진 순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘에 다른 유기용매가 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다. Table 1은 실험에 사용된 각각의 유기 용매들의 25°C, 1atm상태에서 순수 증기 압력을 표로 나타내었다.

Vapor Pressure	mmHg
hexane	121.26
methanol	97.48
benzene	80.85

Table 1. Organic Solution Vapor Pressure (25°C , 1 atm)

순수한 비대칭 다공성 실리콘에 소수성의 hexane과 benzene, 친수성의 methanol의 증기를 불어주었을 때 파장의 이동 폭을 Table 2에 나타내었다. 650 nm에서 methanol의 경우 15 nm, benzene의 경우 25 nm 정도 장파장으로 이동하고 hexane의 경우 45 nm정도 이동함을 확인하였다.

Wavelength Organic vapor	Reflectivity ( $\Delta\lambda$ )			Intensity ( $\Delta I$ )		
	methanol	benzene	hexane	methanol	benzene	hexane
550 nm	5	10	15	637	2383	2860
600 nm	8	18	30	1154	2656	2880
650 nm	15	25	45	1570	2985	3096
700 nm	21	30	60	1950	3121	3594

Table 2. Wavelength shift of reflectivity for sensing VOCs on pure PSi

이는 식각된 순수한 다공성 실리콘의 표면이 소수성에 가깝기 때문에 benzene과 hexane에 더 유동적으로 반응하며 두 용매를 비교했을 때의 이동 폭은 hexane의 증기압이 더 크므로 benzene보다 더 장파장으로 이동함을 확인할 수 있다. 즉 두 용매에 의한 이동은 용매의 증기압차에 비례한다고 해석된다. 이에 반해 친수성의 methanol은 웨이퍼와의 극성차이로 인해 가장 이동 폭이 적음을 알 수 있다. 또한 Intensity의 크기 비교를 통하여 같은 용매를 사용하였을 경우 기공의 크기가 큰 장파장일수록 더 많은 증기 입자가 기공으로 차들어 갈 수 있고 증기입자가 채워짐으로 인해 굴절률의 증가로 인해 Intensity의 변화량이 증가한다. 다공성 실리콘의 표면이 소수성이므로 증기 입자의 흡착되는 정도가 hexane > benzene > methanol 순으로 배열된다.

Wavelength Organic vapor	Reflectivity ( $\Delta\lambda$ )			Intensity ( $\Delta I$ )		
	benzene	hexane	methanol	benzene	hexane	methanol
550 nm	11	15	21	425	1660	2640
600 nm	16	26	36	975	1970	2887
650 nm	21	36	51	1345	2168	2977
700 nm	26	46	66	1650	2498	3372

Table 3. Wavelength shift of reflectivity for sensing VOCs on oxidized PSi

표면이 산화된 비대칭 다층 다공성 실리콘의 경우 친수성의 작용기를 가짐으로 인하여 methanol이 가장 많이 이동할 것이라 예측하였다. Table 3은 산화과정을 거쳐 합성한 비대칭 다층 다공성 실리콘의 반사파크로써 650 nm에서 benzene은 21 nm, hexane은 36 nm, methanol은 51 nm 정도로 red shift함을 보여준다.

이는 순수 다공성 실리콘의 표면보다 친수성의 성질이 강하므로 methanol에 의한 파장이동이 가장 크고 상대적으로 소수성인 hexane과 benzene은 덜 red shift하는 것으로 해석된다. 또한 Intensity의 크기 비교를 통하여 같은 용매를 사용하였을 경우 기공의 크기가 큰 장파장일수록 더 많은 증기 입자가 기공으로 차들어 갈 수 있고 증기입자가 채워짐으로 인해 굴절률의 증가로 인해 Intensity의 변화량이 증가한다. 따라서 증기 입자가 흡착되는 정도가 methanol > hexane > benzene 순으로 배열된다.

### 3.3.2. Pure anisotropic 다공성 실리콘의 흡·탈착 시 패턴

순수한 비대칭 다층 다공성 실리콘이 휘발성 유기용매를 감지하는 정도를 확인하기 위하여 real time을 측정하였다. Fig 12은 benzene, hexane 그리고 methanol을 사용하였을 때의 real time 스펙트럼으로 비대칭으로 식각된 순수 다공성 실리콘의 한 웨이퍼에서 550 nm, 600 nm, 650 nm 및 700 nm의 4개의 파장을 선택 후 측정하였다. Fig 12(A)는 benzene을 불어주어 기공에 흡착되었을 때로 기공이 큰 장파장일수록 Intensity가 낮아짐을 확인 할 수 있

으며 같은 시간동안 기공에 흡착되어 들어가는 증기의 양이 증가함을 보여준다.

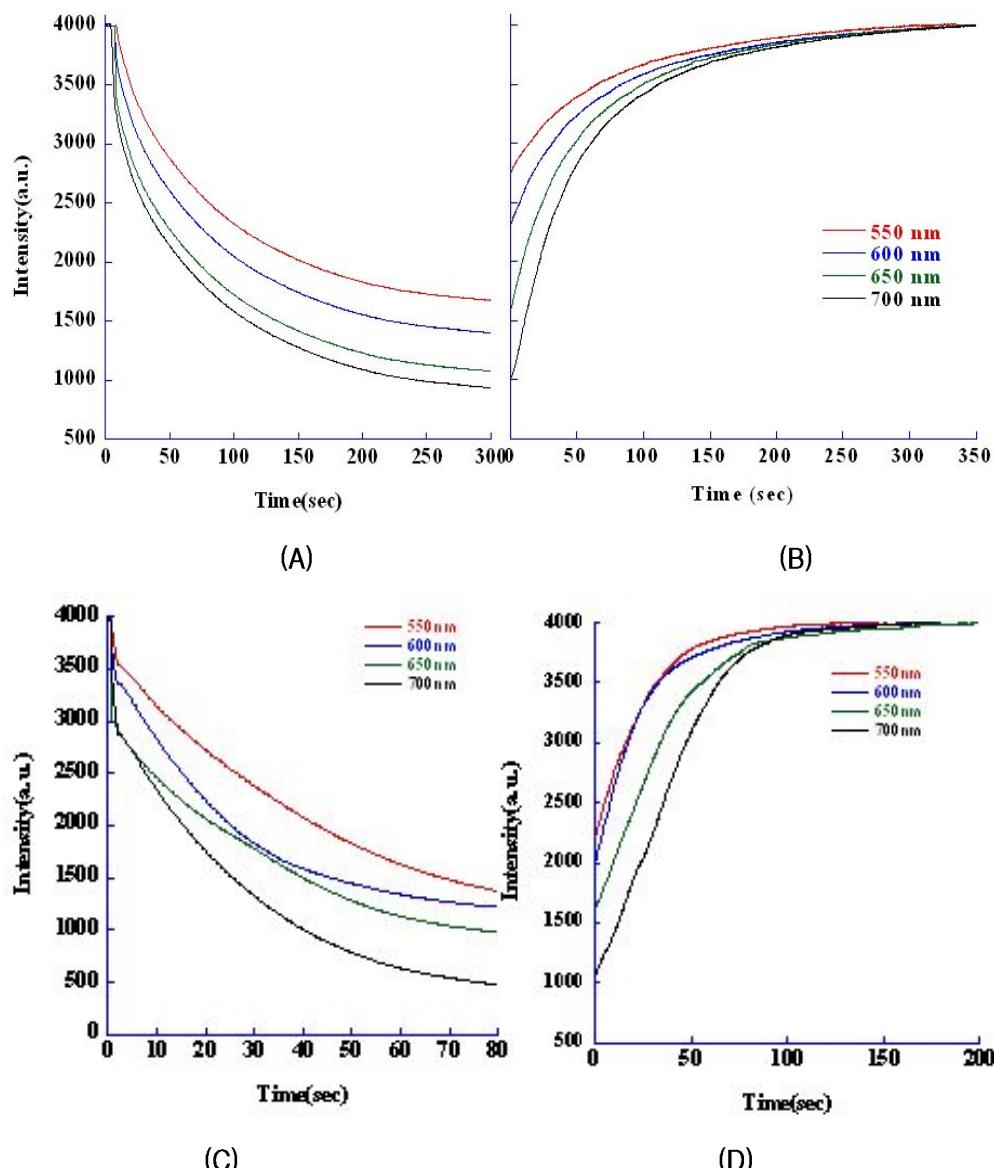


Figure 12. The real time spectra for adsorption and desorption of benzene vapor(Pure PSi) : (A,B) benzene, (C,D) hexane and (E,F) mehanol

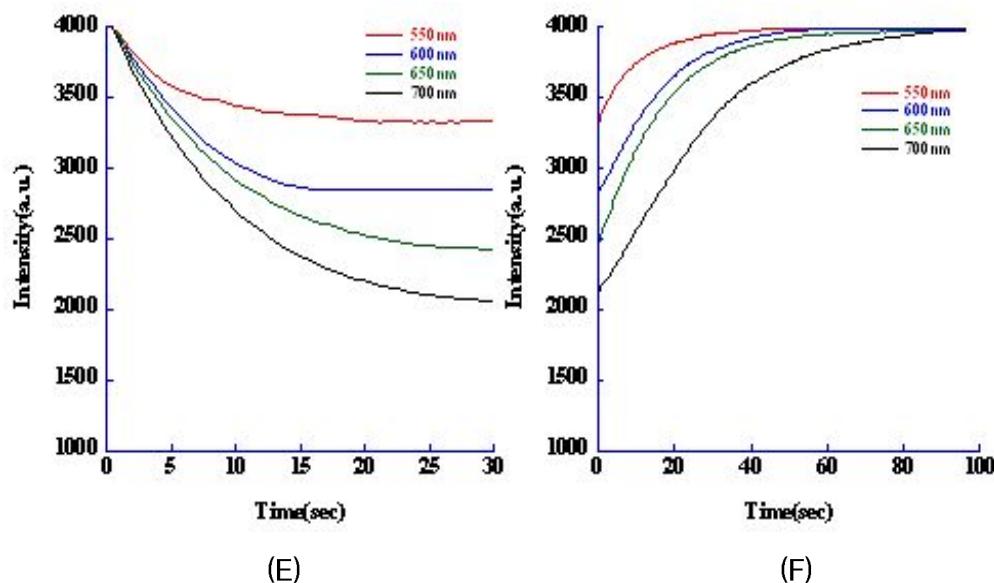


Figure 12. Continue

또한 Fig 12(B)는 benzene이 기공에 채워져 안정화가 된 후 기공에서 탈착될 때의 스펙트럼으로 기공의 크기가 큰 장파장일수록 기공의 크기가 작은 단파장보다 탈착 시간이 더 길다. Fig 12(C)와 (D)는 hexane, Fig 12(E)와 Fig 12(F)는 methanol로 순수한 비대칭 다공성 실리콘의 이러한 흡착과 탈착 시의 패턴은 용매와 무관하고 기공의 크기에 따라 동일하게 나타남을 확인하였고 재현성이 있음을 증명한다.

각 파장별로 측정한 real time 값은 로그함수적으로 감소함을 Figure 13에서 확인하였다.

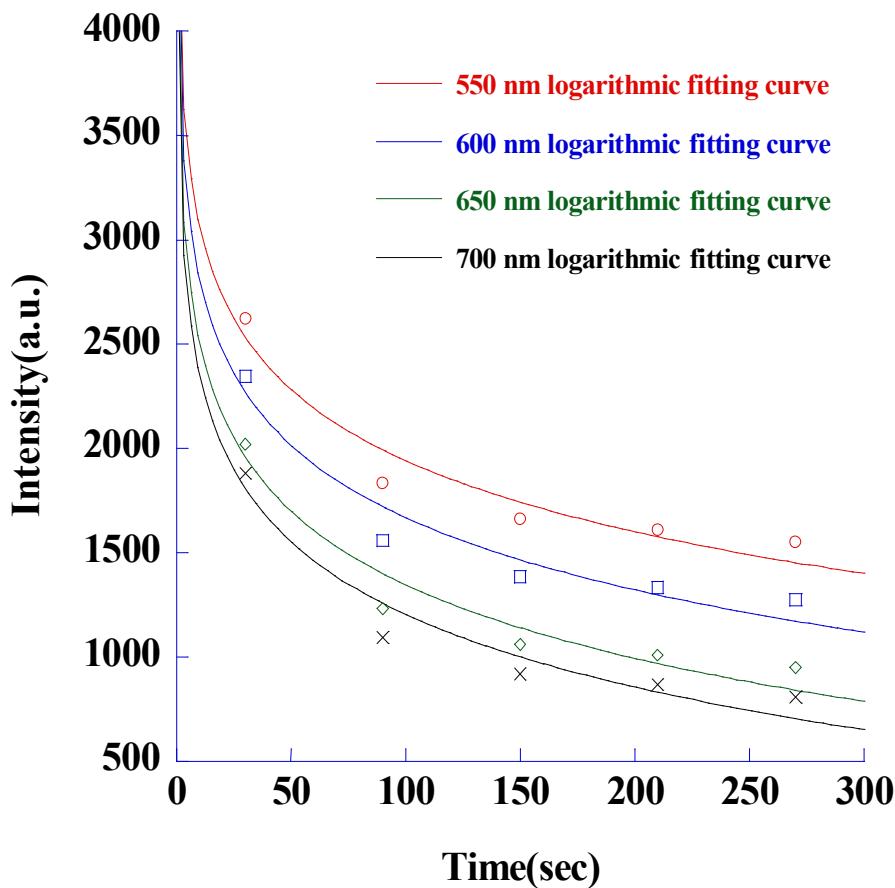


Figure 13. The logarithmic fitting curve spectra

### 3.3.3. Oxidized anisotropic 다공성 실리콘의 흡·탈착 시 패턴

산화한 비대칭 다층 다공성 실리콘은 휘발성 유기용매를 감지하는 정도를 확인하기 위하여 real time을 측정하였다. Fig 14은 benzene, hexane 그리고 methanol을 사용하였을 때의 real time 스펙트럼으로 비대칭으로 식각하여 산화시킨 다공성 실리콘의 한 웨이퍼에서 550 nm, 600 nm, 650 nm 및 700 nm의 4개의 파장을 선택 후 측정하였다. Fig 14(A)는 benzene을 불어주어 기공에 흡착되었을 때로 기공이 큰 장파장일수록 Intensity가 낮아짐을 확인 할 수 있으며 같은 시간동안 기공에 흡착되어 들어가는 증기의 양이 증가함을 보여준다. 또한 Fig 14(B)는 benzene이 기공에 채워져 안정화가 된 후 기공에서 탈착될 때의 스펙트럼으로 기공의 크기가 큰 장파장일수록 기공의 크기가 작은 단파장보다 탈착 시간이 더 길다. Fig 14(C)와 (D)는 hexane, Fig 14(E)와 Fig 14(F)는 methanol로 순수한 비대칭 다공성 실리콘의 이러한 흡착과 탈착 시의 패턴은 용매와 무관하고 기공의 크기에 따라 동일하게 나타남을 확인하였고 재현성이 있음을 증명한다.

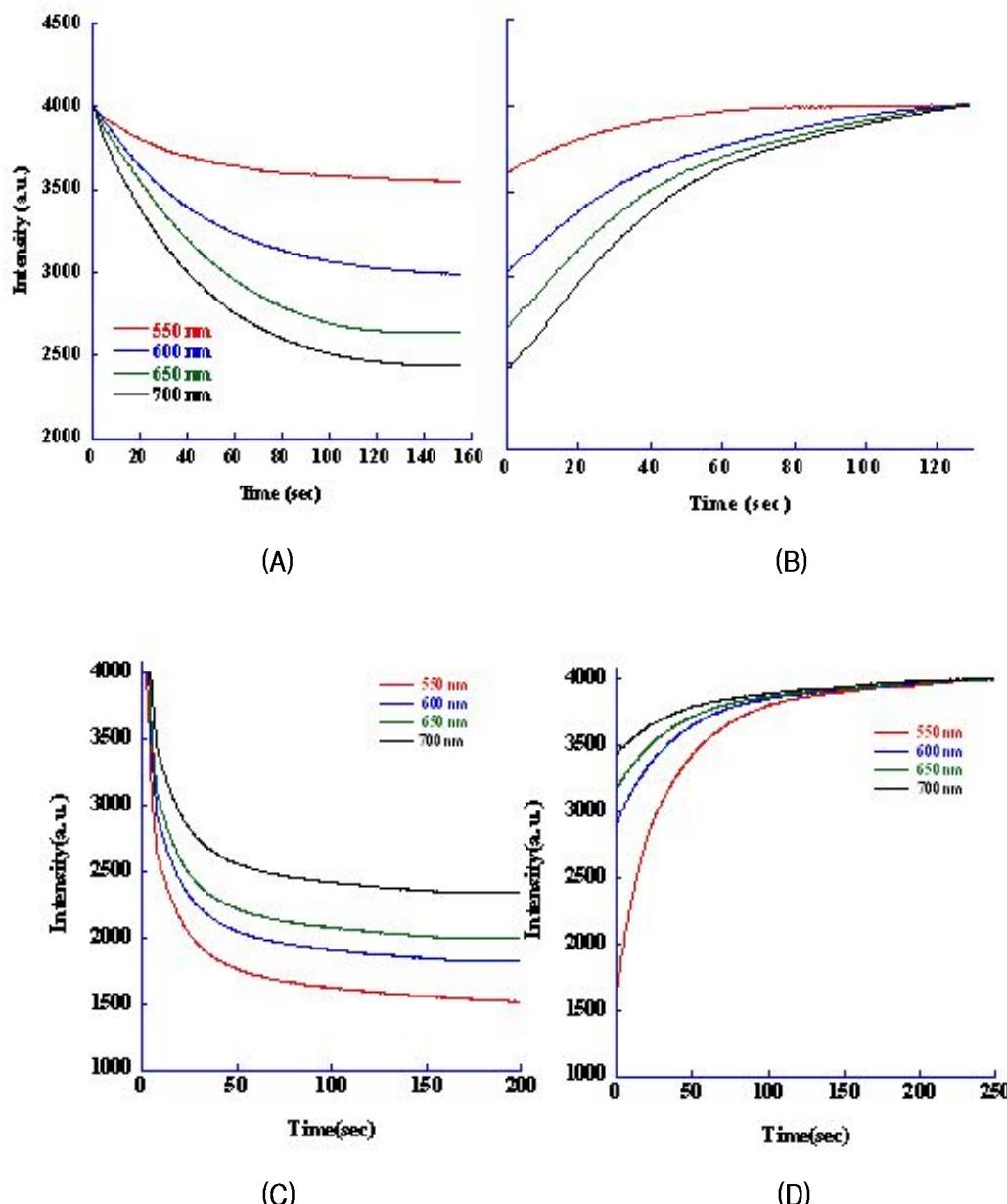


Figure 14. The real time spectra for adsorption and desorption of organic vapors (Oxidized PSi) : (A,B) benzene, (C,D) hexane and (E,F) mehanol

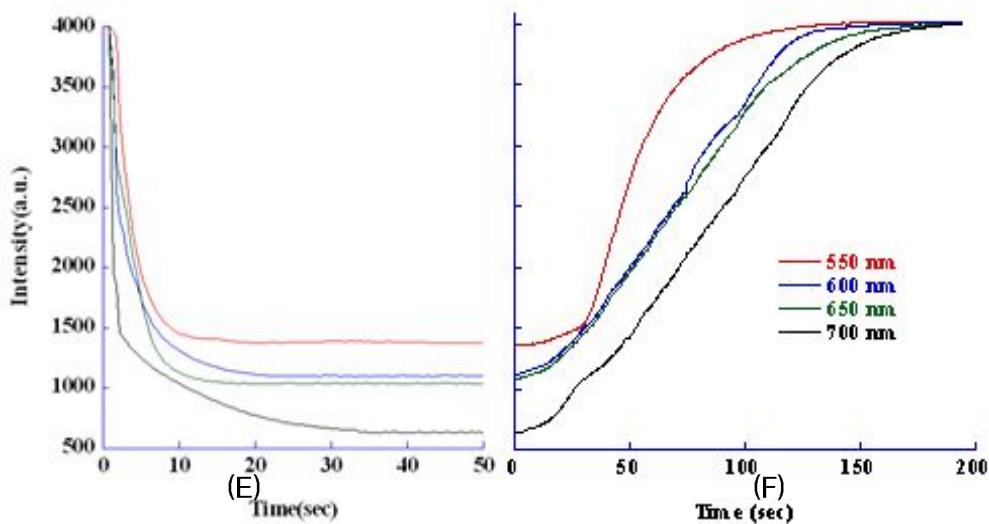


Figure 14. Continue

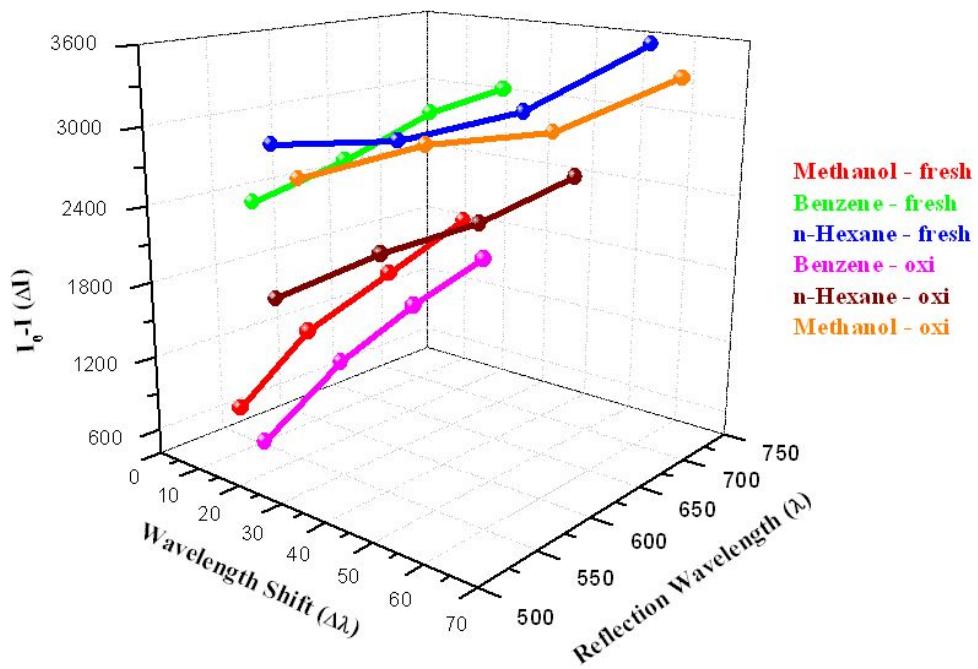


Figure 15. Realation of wavelength shift( $\Delta\lambda$ ), reflection wavelength( $\lambda$ ) and  $I_0-I(\Delta\lambda)$

## 4. Conclusion

이번 연구를 통해서 우리는 백금 plate를 사용하여 전기 · 화학적 부식을 통해 비대칭의 형태를 가지는 p-type 다공성 실리콘을 합성할 수 있었다. 이렇게 합성된 다공성 실리콘은 무지개 빛의 위치마다 서로 다른 광학 정보를 갖는다. multi-arrayed 다공성 실리콘의 반사피크는 거리에 따라 선형으로 단파장으로 이동하는 것을 확인하였고 전자 주사 현미경을 통해 백금의 위치와 가까운 첫 번째 자리는 많은 전류의 영향을 받아 pore의 크기가 큰 것을 멀어질수록 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 합성된 다공성 실리콘의 표면의 말단기를 각각 Si-H, Si-OH로 치환을 하여도 그 고유한 광학적 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 비대칭으로 식각된 한 웨이퍼 안에서 여러 개의 파장을 선택적으로 얻을 수 있으며 유기용매를 탐지하는데 광 반사의 이동정도를 모니터링 하여 정보를 직접 읽을 수 있었다. 이를 통해서 증기압력의 세기가 클수록 장파장 쪽으로 이동하는 폭이 큼을 알 수 있었고 또한 표면의 말단기에 의해서 광 반사성의 차이를 알 수 있었다.

## 5. References

- [1] Diesinger. H.; Bsiesy, A.; Heino, R. phys. stat. sol. 197, 561- 565, (2003)
- [2] 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., vol. 122, pp. 5399, (2000).
- [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., vol. 254, pp. 195-200, (1991).
- [4] L. T. Canham, "Silicon quantum array fabrication by electrochemical and chemical dissolution as wafers", Appl. Phys. Lett., vol. 57, pp. 1046-1048, (1990).
- [5] A. G. Cullis, and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon ", Nature, vol. 353, pp. 335-338, (1991).
- [6] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, "Exchange mechanism responsible for p-type silicon dissolution during porous silicon formation", Electrochim. Soc., vol. 136, pp. 3043-3046, (1989).
- [7] Pickering, C. ; Beale, M. I. J. ; Robbins, D. J. ; Pearson, P. J. ; Greef, R J. J. *Phys. C, Solid State Phys.* 17, 6335, (1984).
- [8] Vial, D. C et al *Phys. Rev.* 45, 14171, (1992).
- [9] Suemoto, T. ; Tanaka, K. ; Nakahima, A. *Phys. Rev.* 49, 11005, (1994).
- [10] Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* , 353, 335-33, (1991)
- [11] Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herino, R. *J. Electrochem. Soc.* 136, 3043-3046, (1989).
- [12] B. E. Collins, K. -P. S. Dancil, A. Gaurav, and M. J. Sailor, *Adv. Funct. Mater.* 12, 3, (2002).

## 감사의 글

대학원에 입학하여 연구를 시작한 게 엊그제 같은데 벌써 졸업이라는 시점에 오게 되었습니다. 먼저 석사과정 2년 동안 연구 과정에 있어 어려움을 느낄 때마다 끊임없이 좋은 조언과 힘이 되어주신 지도교수님 손홍래 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 아마도 교수님이 아니셨다면 석사 과정은 할 수 없었을지도 모릅니다. 여성 과학자가 되라는 교수님의 말씀을 깊이 새기고 앞으로도 연구에 있어서 최선을 다하는 사람이 되겠습니다. 또한 대학원 과정동안 다양한 분야에서 많은 도움을 주신 조성동 교수님, 고문주 교수님, 이범규 교수님, 이종대 교수님, 류설 교수님, 임종국 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 석사 과정동안 실험실에서 동거동락하면서 많은 힘이 되어 준 선배들인 승현오빠, 범석오빠, 영대오빠, 지훈오빠, 성기오빠, 진석오빠, 경선오빠, 태은오빠, 보민오빠와 대학동기 성훈이, 성용이 그리고 대학원 동기인 희철오빠, 민우, 막내 현이까지 고맙다는 말을 전합니다. 여자라고 불평불만 투성이었던 저였는데 싫은 소리 하나 없이 묵묵히 모두들 도와주고 배려해준 덕에 대학원 생활이 힘들지 않았습니다. 특히 우리 동기들 2년동안 함께 고생하며 같이 졸업하게 돼서 너무너무 고맙고 감회가 새롭습니다. 또한 후배들인 성웅, 정우, 성룡, 성은, 기루, 강빈, 지훈, 종준, 동희와 정관이에게도 많이 신경써주지 못해 미안하고 항상 살갑게 누나를 따라줘서 고맙다는 말하고 싶습니다. 낯선 타국에 와서 고생이 많을 Thirumurthy에게도 같이 연구하면서 즐거웠다고 전합니다. 연구과정동안 물심양면으로 도와주신 우리 식구들, 이모부와 이모들께 감사하며 무엇보다 하늘에서 흐뭇하게 바라보고 계실 우리 엄마 아빠에게도 감사의 말씀을 전하며 이 논문을 바칩니다.

## 저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20107040	과 정	석사
성 명	한글: 이 보연	한문: 李 寶 媚	영문: Bo-Yeon Lee		
주 소	광주광역시 서구 풍암동 910-3 풍암골든빌 301호				
연락처	E-mail : bo-yeon_lee@hanmail.net				
논문제목	<b>한글 :</b> 형광 증폭을 위한 Iptycene Silafluorene 고분자의 합성 과 다공성 실리콘 유도체를 이용한 VOCs 센서의 개발  <b>영문 :</b> Synthesis of Iptycene Silafluorene Copolymers for Fluorescence Amplification and Development of VOCs Sensor Based on Anisotropic Porous Silicon Derivatives				

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

- 다 음 -

- 저작물의 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.
- 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
- 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 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.
- 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의 (  ), 반대 (  )

2012년 2월

저작자: 이 보연 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하