



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

광 가교된 Poly(vinylpyridine) 박막을  
이용한 나노입자의 고정화에 관한 연구



부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

박 영 환

공 학 석 사 학 위 논 문

광 가교된 Poly(vinylpyridine) 박막을 이용한  
나노입자의 고정화에 관한 연구

지도교수 정 연 태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

박 영 환

# 박영환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2008년 2월 26일



주	심	이학박사	임	권	택	인
위	원	공학박사	정	용	석	인
위	원	이학박사	정	연	태	인

## 목차

목차	i
List of Figures	iii
Abstract	v
<b>제 I 장. 서론</b>	<b>1</b>
<b>제 II 장. 이론 및 원리</b>	<b>2</b>
제 1 절 polyvinylpyridine 의 특성	2
제 2 절. 나노입자란?	3
제 3 절. Spin coating method	5
제 4 절. Photolithography	6
<b>제 III 장. 실험</b>	<b>8</b>
제 1 절. 시약 및 분석기기	8
제 2 절. P4VP 박막에 $Alq_3$ 의 고정화	9
가. Si wafer 세정	9
나. P4VP, PS 고분자 박막의 형성	10
다. 고분자 박막에 $Alq_3$ 의 고정화	10
라. $Alq_3$ 가 고정된 고분자 박막의 패턴 형성	11
제 3 절. P4VP 박막에 gold 나노입자의 고정화	11
가. Gold nanoparticles 용액 준비	11
나. P4VP 고분자 박막의 형성	12
다. 고분자 박막에 gold nanoparticles 의 고정화	13
라. gold 입자가 고정된 고분자 박막의 패턴 형성	13

제 IV 장. 결과 및 고찰 . . . . .	14
제 1 절. P4VP 박막에 Alq <sub>3</sub> 고정화 . . . . .	14
가. 코팅된 고분자의 두께와 표면 특성 확인 . . . . .	14
나. 고분자 박막에 고정화된 Alq <sub>3</sub> 의 확인 . . . . .	18
다. Alq <sub>3</sub> 가 고정된 P4VP 박막의 마이크로 패턴 형성 . . . . .	27
제 2 절. P4VP 박막에 gold 나노입자의 고정화 . . . . .	29
가. gold 나노입자 용액 확인 . . . . .	29
나. 고분자 박막 형성법에 의한 두께 비교 . . . . .	29
다. 고분자 박막에 고정화된 gold 나노입자의 확인 . . . . .	32
라. Immersing 시간에 따른 gold 나노입자의 고정화 비교 . . . . .	40
마. gold 나노입자가 고정된 P4VP 박막의 마이크로 패턴 형성 . . . . .	42
제 V 장. 결론 . . . . .	44



## List of Figures

- Fig. 1. The thickness of P4VP (▲) and PS (●) thin films at different exposure times
- Fig. 2. Water contact angle of polymer thin films
- Fig. 3. The PL spectra of Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP (A, 15 mg/ml & B, 10 mg/ml & C, 10 mg/ml), similarly C&D represent PS thin films prepared by UV cross-link method
- Fig. 4. PL spectra of UV cross-linked P4VP films immersed in different concentration of Alq<sub>3</sub> solutions
- Fig. 5. UV-Visible absorption spectra of P4VP film (A) immobilized P4VP film (B) on quartz substrate
- Fig. 6. SEM images of cross-linked P4VP film (A) and Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film (B)
- Fig. 7. AFM topography image (5 x 5 μm) of cross-linked P4VP film (A) and Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film (B)
- Fig. 8. SEM (A) and AFM (B) pattern images of Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film
- Fig. 9. The thickness of P4VP film on Si wafer at different exposure time
- Fig. 10. UV absorption spectra of P4VP film and Au nanoparticles immobilized P4VP film on quartz substrate
- Fig. 11. Immobilization of gold nanoparticles on non cross-linked (A) and UV cross-linked (B) P4VP film
- Fig. 12. Immobilization of gold nanoparticles on non cross-linked (A) and UV cross-linked (B) spin coated P4VP film
- Fig. 13. SEM images of cross-linked spin coated P4VP film and

immobilized gold nanoparticle on P4VP film

Fig. 14. Immobilization of gold nanoparticles on UV cross-linked spin coated P4VP film at different time interval [A – 5 min, B – 15 min, C – 30 min]

Fig. 15. Patterned SEM images (A) and AFM image (B) of immobilized gold nanoparticles on P4VP film



Immobilization of Nanoparticles on UV cross-linked  
Poly(vinylpyridine) Thin Film

Young Hwan Park

Department of Image System Science & Engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

### Abstract

In this work, I have described a convenient process for the immobilization of nano particles on the surface of polymers. I have chosen Au and Alq<sub>3</sub> as nanoparticles source due to their remarkable applications in the field of microelectronic devices and P4VP as a polymer support, hence the strong affinity of pyridyl moiety towards metal particles.

Si-wafer has been used as a solid support for P4VP coating. By adopting spin-coating method P4VP film on Si-wafer has been achieved. To make the polymer film quite uniform and stability while washing, the spin coated P4VP film exposed in UV rays. Analysis of the results observed from elipsometry and UV supported the expected result. The UV-crosslinked P4VP film was taken for the nano particles immobilization by using literature methods.

The individual analytical reports observed from AFM and SEM techniques for the immobilized Au and Alq<sub>3</sub> nano particles on P4VP film were found to be good. The patterning of the nanoparticles on UV-crosslinked P4VP film by using photomask method has also been carried out. AFM and SEM analysis ensured the uniform and applicable nanoparticles patterining.

From the extensive study of the process I have concluded that UV-crosslinked spin coated P4VP film as a good surface for uniform nanoparticles and patterning. Morphological studies support the characteristics of the resulted immobilized nanoparticles having the scope for the applications.

## 제 I 장. 서론

고분자 박막의 표면 특성 및 구조는 coating, polymer resist, low dielectric, 표면개질에 응용 가능하다는 점에서 흥미롭다. 이러한 고분자 박막을 표면 개질하여 metal 이나 nanoparticles 을 고정화시키는 것은 전기적 장치나 micro/nano 단위의 광전자 장치 등의 제조에 널리 이용되고 있으며 그 외, 다양한 분야로의 응용가능성을 가지고 있어 많은 연구자들의 주요 연구 주제가 되어가고 있다[1-5]. 본 연구에서는 spin coating 을 이용하여 간단하고 빠른 방법으로 poly(4-vinylpyridine) (P4VP) 박막을 제조하는 방법을 제시하였고, 이러한 P4VP 박막의 표면 특성을 이용하여 P4VP 의 pyridyl 그룹과 metal ions 이나 nanoparticles 의 강한 친화력(affinity) 을 이용하여 metal 이나 nanoparticles 을 고분자 박막에 고정화 시키는 방법을 제시하였다[6-7]. 그리고 고분자 박막에 UV 노광을 통하여 광 가교를 시켜 metal 이나 nanoparticles 을 효과적으로 고정화시킬 수 있었다[8-9]. 또한 전기적 장치나 광전자 장치로 응용하기 위해 광 가교된 P4VP 박막에 photolithography 방법을 이용하여 마이크로 단위의 패턴을 제작할 수 있었다.

## 제 II 장. 이론 및 원리

### 제 1 절. polyvinylpyridine 의 특성

PVP 는 다공성 고분자 물질로써, 상호작용 능력이 크며 고분자 전해질(polyelectrolyte)로 사용할 수 있을 뿐 아니라 염기성을 지닌 질소 원자가 complex 를 이룰 수 있으므로 많은 응용 가능성을 지니고 있다. 또한 염기성 질소 원자를 가지고 있으므로 PVP 는 염기성 촉매로 사용할 수 있으며, 4차화(quaternization) 후에 음이온 교환 수지로 사용할 수 있다. 범용 고분자인 polystyrene(PS) 에 비해 값이 고가이지만, 두 고분자의 성질이 매우 달라 많은 응용성을 지니고 있다. PS 는 친전자성 아로마틱 치환반응 (electrophilic aromatic substitution) 을 쉽게 할 수 있는 반면에 PVP 는 친전자성 치환반응보다는 친핵성이고 약염기인 질소 원자에 의한 높은 화학적 반응성을 지니고 있다 [10-11]. 또한 PS 가 비극성인 반면에 PVP 는 매우 극성이므로 다른 극성분자와 강하게 상호작용할 수 있으며, 금속이온이나 nanoparticles 에 대하여 좋은 반응성을 가진다. 이러한 PVP 의 특별한 반응성을 이용한 응용 분야로, 박막의 표면개질 및 이온

교환수지, chelating 수지, HPLC 및 GC 용 충전제로 사용되어  
지고 있다.

## 제 2 절. 나노입자란?

나노 입자란 크기가 1 nm ~ 100 nm 정도의 크기를 가지는  
극 미세 입자를 말한다. 아주 작은 크기의 나노 입자들은 일반  
적인 덩어리 물질과는 다른 특성을 가진다. 나노 입자라는 용어  
는 1990 년대 초부터 주로 사용되기 시작하였는데, 그 이전에는  
미세 입자 또는 극 미세 입자라는 표현이 주로 사용되었고, 현  
재 다양한 분야의 많은 연구자들의 주요 연구 주제가 되어가고  
있다. 나노 입자는 물질제조, 전자공학, 의학, 환경 및 에너지,  
바이오 기술, 농업 등의 다양한 분야로의 응용가능성을 가지고  
있다[12-15]. 나노 입자로 세라믹, 금속 등의 물질을 제조하면  
기존의 bulk 상태에서 제조된 물질과는 달리 일반적으로 경량,  
고강도, 고인성 등의 우수한 특성을 지니게 되며, 특수한 배합  
으로 제조할 경우 물질의 응용분야에 따라 물질의 물성을 제어  
할 수 있다. 예로 나노 입자는 실리카나 티타늄 등 여러 무기물  
을 가지고 만들 수도 있으며 고분자를 가지고 유화 중합이나  
현탁 중합을 이용하여 대량으로 제조 할 수도 있다. 그리고 서

로간의 물성 보안과 사용하고자 하는 적용 분야에 부합하기 위해 유기-무기 구조의 나노 입자를 제조할 수도 있다. 또한 입자의 크기가 자외선이나 가시광의 파장에 비해 훨씬 작고, 입자의 질량에 비해 상대적으로 커다란 grain boundary 를 형성하고 bulk 물질에 비해 많은 수의 원자나 분자가 계면에 위치하게 되므로 micro/nano hybrid 구조를 형성할 뿐 아니라 입자의 크기와 형태에 따라 물리, 화학적, 광학적 특성이 매우 민감하게 변화된다. 예를 들어 나노미터 크기의 Ag 와 Au 등의 금속 콜로이드 입자를 고체 표면에 고정화된 금속 박막은 재현성과 안정성이 우수하며 입자의 크기와 입자간의 간격에 따라 surface plasmon 과의 공명 상태를 조절할 수 있으므로 최대 흡광 파장, 흡광도 등의 광학적 특성을 용도에 맞게 조정할 수 있고, bulk 금속에 비해 훨씬 우수한 표면 강화 라만 산란 및 형광분광분석을 위한 기질로 사용될 수 있다[16-18]. 또한 이것은 표면 강화 현상을 최적으로 유지하고 장기간 보존할 수 있는 효율적인 수단을 제공하므로 높은 감도로 물질을 분석하는데 활용될 수 있다. 이러한 나노 물질의 고유한 특성을 활용하는 광범위한 응용에 관한 연구가 화학뿐 아니라 물리, 생명공학, 재료공학 등의 분야에서 매우 활발하게 진행되고 있고 특정 분야로의 응용을 전제로 나노 결정 성장에 관한 제반조건을 도

출하거나 반도체 물질의 양자효율을 증진시킬 수 있는 구조를 설계하고, 생화학적 미세구조를 제작하며, 촉매, 광전자, 전자재료, 신소재, 비선형 광학, 의학을 포함한 생명공학 등의 광범위한 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다[19-20].

### 제 3 절. Spin coating method

spin coating은 장치가 간단하고 막의 두께를 균일하게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 용액의 점도 기관의 회전속도를 조절함으로써 막의 두께를 조절할 수 있다. spin coating 은 일반적으로 증착, 스핀, 스핀 중지 그리고 증발의 4 단계로 구분된다. 충분한 양의 졸이 증착단계에서 기관 표면에 투여되면 스핀단계에서 액체는 회전 중심으로부터 밖을 향하여 방사적으로 흐르고 원심력에 의해 조절된다. 스핀 중지단계에서 과량의 액체는 기관 가장자리로 흐르고 과다액체의 제거비율이 떨어지는데 이는 박막이 더 얇아지고 흐름에 대해 저항이 더 커지고, 그리고 비휘발성 성분의 농도가 더 커지기 때문이다. 4 번째의 증발단계에서 증발은 박막을 얇게 하는 것에 근본적인 메커니즘을 두고 있다. 스핀 코팅의 장점은 액체 막이 스핀 중지 동안에 두께가 균일하게 되는 경향이 있고, 한번 균일하게 된 것은 유지되는

경향이 있다. 그래서 접도가 전단변형(솔림)에 의존하지 않고 기판에 따라 변하지 않는다. 이러한 성향은 밖으로 향하는 방사적인 흐름이 조절되는 원심력과 안으로 향하여 방사적으로 작용하는 점성력(마찰)의 두 힘 사이의 균형 때문에 일어난다. 스핀 하는 동안에 원심력은 중력보다 훨씬 커서 줄을 빠른 속도로 기판 위에 얇게 도포시킬 수 있다.

#### 제 4 절. Photolithography

반도체 집적회로 제조에서 설계된 회로를 실리콘 기판에 미세한 패턴으로 가공하는 공정을 photolithography 라고 하며 지금까지 가장 널리 사용되고 있는 미세 구조 제작 기술 중의 하나이다[21-22]. 미리 설계된 회로를 반복적으로 줄여나가 photoresist 박막이 입혀진 기판 위에 패턴을 형성시키는 방법이다. 이때 형성되는 패턴의 크기는 광학적 회절현상에 의해 제한을 받게 되며, 분해능은 거의 사용 광선의 파장에 비례한다. 따라서 광의 파장이 작을수록 고해상도의 패턴을 형성시킬 수 있어, EUV (extreme ultra violet)이나 soft X-ray 등의 단파장 광원으로 빛을 원하는 부위에 조사한 후 현상하여 미세 패턴을 형성시키며 형성된 패턴은 차후 에칭 공정시 미세 패턴의 보호

막으로 작용하여 실리콘 웨이퍼에 3차원의 미세 회로 제작을 가능하게 한다. 이와 같은 photolithography 공정은 반도체 제조 뿐 아니라 인쇄회로기판 제조와 전자 표시 장치인 브라운관과 LCD 의 컬러 화면 가공에서도 유용하게 쓰이는 공정이며 그 외 인쇄 회로 기판 등 다양한 용도에서 사용되고 있다.



## 제 III 장. 실험

### 제 1 절. 시약 및 분석기기

실험에 사용된 시약 poly(4-vinylpyridine) ( $M_w = 160,000$  g/mol), polystyrene ( $M_w = 97,000$  g/mol), aluminum tris-(8-hydroxyquinoline) ( $AlQ_3$ ) [8-hydroxyquinoline aluminum salt, 98%] 과 sodium borohydride, 10-40mesh(98%), sodium citrate tribasic dihydrate (99%), hydrogen tetrachloroaurate(III) 30w% solution in dilute hydrochloric acid (99.99%)는 Aldrich사에서 구입하였고 용매로 사용된 toluene 과 2-butanol 은 Junsei사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. Si wafer 를 세정하기 위해 사용된 sulfuric acid 와 30wt% 의 hydrogen peroxide 는 각각 PFP사와 Junsei사에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, 사용된 증류수는 탈이온수(DIW, deionized water)와 증류수(DDW, double distilled water) 를 사용하였다. Si wafer 에 고분자 박막을 형성시키기 위해 E.H.C 사의 모델 SC-300 spin coater 를 사용하였고, spin coating 된 고분자 박막의 두께는 Gaertner 사의 모델 L2W16E 의 ellipsometer 로

He/Ne 레이저를 사용하여 입사각 70° 으로 측정하였다. UV 노광기는 low-pressure Hg lamp (10 Watt) 를 사용하였고, 시료와 광원 사이의 거리는 4 cm 로 하였다. 표면의 water contact angle 은 SEO 모델 300x 로 1  $\mu$ l 의 증류수를 떨어뜨린 직후 실온에서 측정하였다. 다른 농도로 Alq3 가 고정되어 있는 박막의 흡수영역과 세기를 측정하기 위해 Perkin Elmer LB 600 모델의 photoluminescence (PL) 을 사용하였고, quartz 에 흡착되어 있는 Alq3 와 gold nanoparticles 의 흡수영역을 알기 위해 Perkin Elmer LB 40 모델의 UV-vis spectrometer 를 사용하였다. 나노입자가 흡착된 표면의 형태와 패턴 이미지를 보기 위해 Atomic force microscopy (AFM) (Digital Instruments (USA), multimode TM SPM) 와 Scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi Japan S-2700) 을 사용하였다.

## 제 2 절. P4VP 박막에 Alq3 의 고정화

### 가. Si wafer 세정

1.5 cm  $\times$  1.5 cm 크기를 가지는 Si wafer 를 80°C ~ 90°C 로 가열된 piranha 용액 (7:3 v/v conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/35w% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

으로 1 시간 세정하고, 그 다음 90°C 의 deionized water 에 1 시간 동안 세정한 후 nitrogen gas 로 불어서 건조 하였다.

#### 나. P4VP, PS 고분자 박막의 형성

10 mg/ml 로 2-butanol 에 녹아 있는 P4VP 와 toluene 에 녹아 있는 PS 용액을 60 초 동안 2000 rpm 으로 세정된 Si wafer 에 spin coating 하여 고분자 박막을 형성시킨 다음 nitrogen gas 로 건조시켰다. 그 후 ellipsometer 를 이용하여 P4VP 박막과 PS 박막의 두께를 측정하였고 Hg lamp 에서 UV 노광을 주어 광 가교된 P4VP 박막과 PS 박막을 형성시켰다. 최적의 UV 노광시간을 찾기 위해 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60 분의 시간 간격으로 측정하였다.

#### 다. 고분자 박막에 Alq<sub>3</sub> 의 고정화

UV 노광에 의해 광 가교된 고분자 박막은 chloroform 에 Alq<sub>3</sub> 를 녹인 용액에 1 시간 동안 함침 시켜 Alq<sub>3</sub> 입자를 고정시킨 다음 chloroform 으로 가볍게 헹구어 낸 후 nitrogen 가스로 건조하였다. 그리고 Alq<sub>3</sub> 의 농도가 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 1 ml 의 chloroform 에 5, 10, 15, 20 mg 의

Alq<sub>3</sub> 가 녹아 있는 다른 농도를 가진 용액으로 측정하였고 이러한 결과는 PL, UV-vis spectrometer, SEM, AFM 으로 확인하였다.

#### 라. Alq<sub>3</sub> 가 고정된 고분자 박막의 패턴 형성

Lithography 절차를 이용하여 Alq<sub>3</sub> 가 고정된 고분자 박막의 패턴을 형성하였다. 먼저 spin coating 된 P4VP 고분자 박막에 quartz crystal photo-mask 를 사용하여 UV 노광을 주어 광 가교를 만들고 가교되지 않은 부분은 용매 2-butanol 로 제거하여 패턴이 형성된 P4VP 박막을 형성 하였고 이러한 박막에 실험 II-4 의 절차를 이용하여 Alq<sub>3</sub> 를 고정시켰고 이 결과는 SEM 과 AFM 으로 확인하였다.

### 제 3 절. P4VP 박막에 gold 나노입자의 고정화

#### 가. Gold nanoparticles 용액 준비

NaBH<sub>4</sub>/Citrate 환원법을 이용하여 gold nanoparticles 을 제조하였다. 먼저 플라스크에 100 ml 의 증류수를 넣고 1% 의

HAuCl<sub>4</sub> 용액 0.5 ml 를 첨가한 후 강하게 교반한다. 1분 후에 1% trisodium citrate 수용액 0.275 ml 를 첨가하고, 얼마의 시간이 흐른 후 0.075% 의 sodium borohydride (1% trisodium citrate 수용액) 0.75 ml 를 첨가하여 상온에서 진홍색이 나올 때까지 500 rpm 으로 5 시간 동안 교반하였다[23-24].

#### 나. P4VP 고분자 박막의 형성

세정된 Si wafer 에 P4VP 박막을 형성하기 위하여 adsorption 법과 spin coating 법의 두 가지 방법을 사용하여 고분자 박막을 형성하였다. 먼저 10 mg/1 ml 로 2-butanol 에 녹아 있는 P4VP 용액에 세정된 Si wafer 를 9 시간 동안 함침시킨 다음 2-butanol 로 헹구어 낸 다음 nitrogen 가스로 건조하여 P4VP 박막을 형성시켰고, 그리고 같은 농도의 P4VP 용액을 60초 동안 2000 rpm 으로 세정된 Si wafer 에 spin coating 한 후, nitrogen 가스로 건조하여 P4VP 박막을 형성하였다. 그 후 ellipsometer 로 P4VP 박막의 두께를 측정하였고 adsorption 법과 spin coating 법으로 형성된 P4VP 박막에 Hg lamp 로 1 분 동안 UV 노광을 주어 광 가교된 P4VP 박막을 형성하였다.

#### 다. 고분자 박막에 gold nanoparticles 의 고정화

adsorption 법으로 가교를 주지 않은 P4VP 박막과 광 가교된 P4VP 박막 두 가지와 spin coating 법으로 가교되지 않은 P4VP 박막과 광 가교된 P4VP 박막을 미리 준비된 gold nanoparticles 용액에 15 분 동안 함침 시킨 다음 증류수로 1 분 동안 헹구어 내었다. 이 결과는 UV-vis spectrometer 와 SEM, AFM 으로 확인하였다.

#### 라. gold 입자가 고정된 고분자 박막의 패턴 형성

실험 II-5 와 같은 방법같이 P4VP 고분자 박막에 quartz crystal photo-mask 를 사용하여 UV 노광을 주어 광 가교를 만들고 가교되지 않은 부분은 용매 2-butanol 로 제거하여 패턴이 형성된 P4VP 박막을 형성 하였고 이러한 박막에 2 절의 (다) 절차를 이용하여 gold nanoparticles 을 고정시켰고 이 결과는 SEM 과 AFM 으로 확인하였다.

## 제 IV 장. 결과 및 고찰

### 제 1 절. P4VP 박막에 Alq3 고정화

#### 가. 코팅된 고분자의 두께와 표면 특성 확인

고분자 박막의 형성을 알아보기 위하여 P4VP 와 PS 로 spin coating 된 박막의 두께를 ellipsometer 로 측정하였고, spin coating 을 이용하여 표면 개질한 결과를 확인하기 위하여 세정된 실리콘 웨이퍼와 P4VP 박막, 그리고 PS 박막의 정적 접촉각을 측정하였다.

Figure 1. 에 UV 노광 시간에 따른 박막의 두께를 나타내었다. P4VP 박막은 비교적 짧은 노광 시간에 광 가교가 일어나서 2-butanol 에 의한 추출에 대해서도 90% 이상이 남아있으나 PS 박막은 노광 시간이 30분 이상일 때 일정한 두께를 가지지만 toluene 으로 추출 하였을 때 처음 두께의 60% 정도만 가지게 된다. 최초의 spin coating 된 P4VP 박막과 PS 박막의 두께는 각각 43 nm 와 32 nm 이고 Figure 1 의 결과로 P4VP 박막과 PS 박막의 최적의 노광시간을 각각 1분과 30분으로 결정

하였고 이때의 박막의 두께는 41 nm 와 18 nm 이었다. 이러한 결과로부터 P4VP 가 더 PS 보다 더 좋은 광 가교 특성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

Figure 2. 에 세정된 실리콘 웨이퍼의 접촉각, P4VP 박막의 접촉각, PS 박막의 접촉각과 조건을 나타내었다. 용매로는 접촉각 측정시 범용적으로 사용되고 있는 탈 이온수를 사용하였고 접촉각 측정시 adhesional 및 spreading wetting 등의 젖음 현상과 중력 작용에 의해서 시간 변화에 따라 접촉각이 변화하기 때문에 micro-syringe 를 사용하여 용매의 양을 0.01cc 로 고정하여 표면에 적하시켰고, 20 초 이내에 측정하였다. 세정되지 않은 실리콘 웨이퍼의 접촉각보다 piranha solution 으로 세정한 실리콘 웨이퍼가 더 좋은 젖음성을 나타내고 있고, P4VP 박막과 PS 박막의 접촉각으로 고분자 박막이 형성 되었다는 것을 알 수 있다.

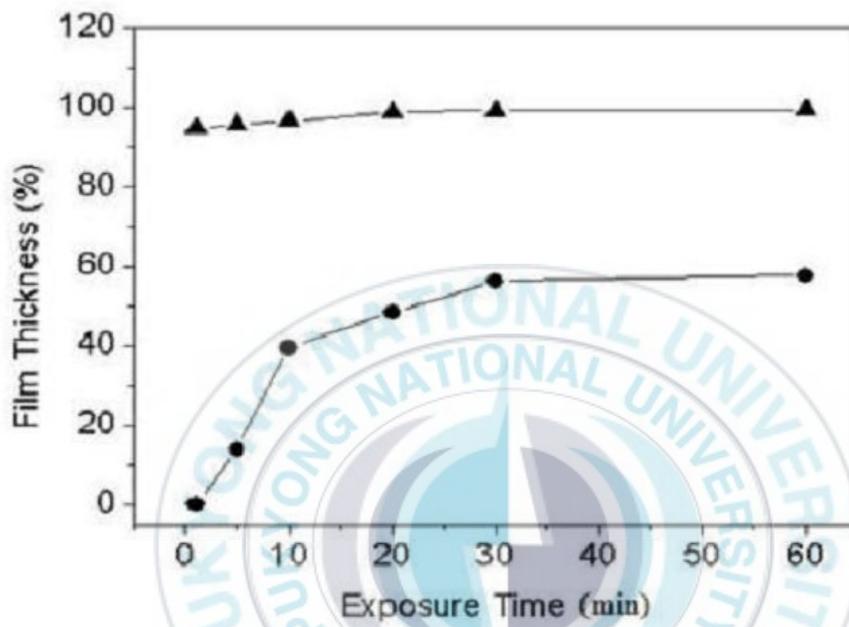


Figure 1. The thickness of P4VP (▲) and PS (●) thin films at different exposure times

 (81°)	 (33°)
<b>PS 박막</b>	<b>P4VP 박막</b>
 (15°)	 (11°)
<b>Si wafer</b>	<b>Cleaned Si wafer</b>

Figure 2. Water contact angle of polymer thin films

## 나. 고분자 박막에 고정화된 Alq<sub>3</sub> 의 확인

광 가교된 고분자 박막은 chloroform 에 녹아있는 Alq<sub>3</sub> 용액에 함침시킴으로써 고분자 박막에 Alq<sub>3</sub> 를 쉽게 고정화시킬 수 있었다. 고분자 박막에 Alq<sub>3</sub> 가 고정된 것을 확인하기 위하여 PL 로서 발광대역을 측정하였고, UV-vis spectroscopy 로 흡수대역을 측정하였으며, SEM 과 AFM 으로 박막의 morphology 를 측정하였다.

Figure 3. 에 Alq<sub>3</sub> 가 고정된 P4VP 박막과 PS 박막의 PL spectra 를 나타내었다. (A) 와 (B) 는 15 mg/ml 와 10 mg/ml 의 P4VP 농도를 나타내고 (C) 와 (D) 는 15 mg/ml 와 10 mg/ml 의 PS 농도를 나타낸다. Alq<sub>3</sub> 가 고정된 P4VP 박막과 PS 박막의 PL 결과로부터  $\lambda_{max}$  510 의 발광대역을 가지고 있고 P4VP 박막이 PS 박막보다 더 높은 세기를 가지는 것을 알 수 있다. 또한 고분자의 농도는 발광 세기에 크게 관여하지 않는다는 것을 알 수 있다.

가장 적당한 Alq<sub>3</sub> 용액 농도를 찾기 위하여 5 mg/ml, 10 mg/ml, 15 mg/ml, 20 mg/ml 의 서로 다른 농도의 Alq<sub>3</sub>/chloroform 용액을 사용하여 P4VP 박막과 PS 박막에 Alq<sub>3</sub> 를 고정화 시켰다. 이 결과의 PL spectra 를 Figure 4. 에 나타내었다. Alq<sub>3</sub> 의 농도가

10, 15, 20 mg 일 때 PL 의 발광 세기가 거의 변하지 않는다는 것을 알 수 있고 5 mg 일 때 PL 의 발광 세기가 매우 낮다는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 10 mg/ml 의  $AlCl_3$ /chloroform 이 가장 최적의 농도라는 것을 확인하였다.



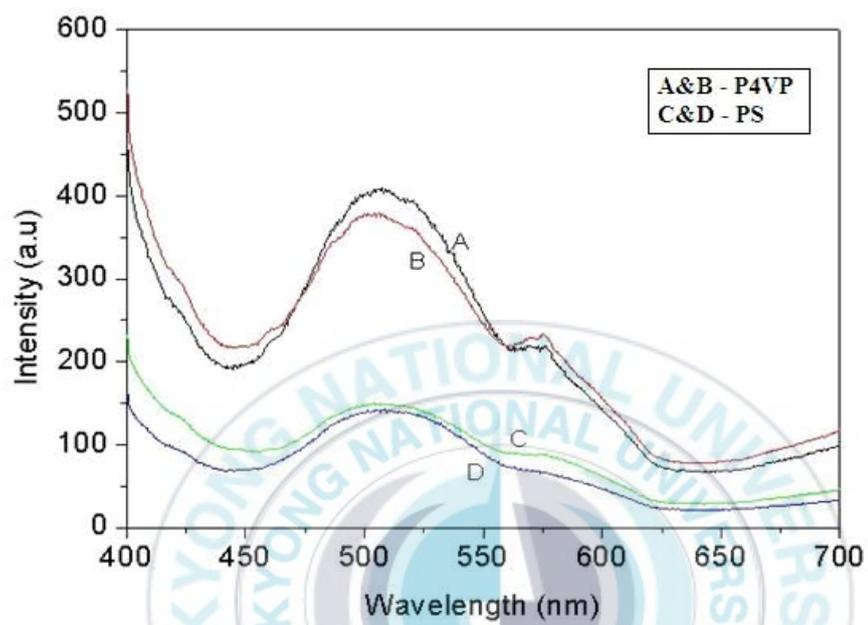


Figure 3. The PL spectra of Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP (A, 15 mg/ml & B, 10 mg/ml), similarly C&D represent PS thin films prepared by UV cross-link method

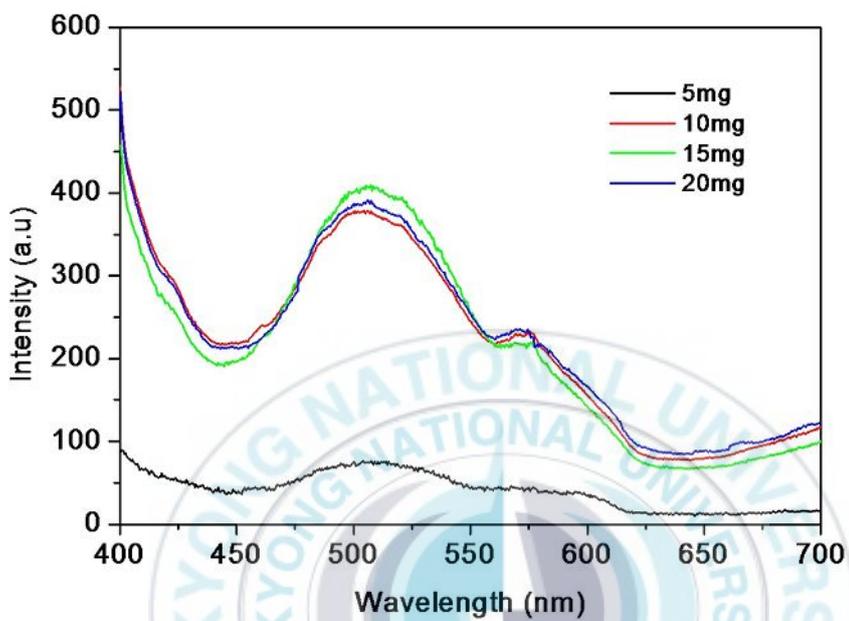


Figure 4. PL spectra of UV cross-linked P4VP films immersed in different concentration of Alq<sub>3</sub> solutions

Figure 5. 에 P4VP 박막과 Alq<sub>3</sub> 가 고정화된 P4VP 박막의 UV absorption spectra 를 나타내었다. UV absorption 을 측정하기 위하여 기판만 실리콘 웨이퍼에서 quartz 로 바꾸었고 P4VP 의 형성 및 Alq<sub>3</sub> 의 고정화는 동일한 실험 방법으로 진행되었다. 이 결과로부터 Alq<sub>3</sub> 가 고정화된 P4VP 박막이 400 nm 흡수대역을 가지며 Alq<sub>3</sub> 가 고정화 되지 않은 P4VP 박막에서는 400 nm에서 흡수대역을 나타나지 않는 것이 보인다. 이것은 Alq<sub>3</sub> 가 가지는 400 nm 의 고유한 흡수대역과 일치한다. UV absorption spectra 의 결과로 P4VP 박막에 Alq<sub>3</sub> 가 고정되어 있다는 것을 다시 확인하였다. 260 nm에서 (A) 와 (B) 가 흡수대역을 나타내고 있는데 이것은 quartz 의 흡수대역이다.

P4VP 박막과 Alq<sub>3</sub> 가 고정화된 P4VP 박막의 표면 형태를 Figure 6. 의 SEM 이미지와 Figure 7. 의 AFM 이미지로 나타내었다. Figure 6. 의 (A) 는 methanol 을 사용하여 spin coating 된 P4VP 박막이고, (B) 는 2-butanol 을 사용하여 spin coating 된 P4VP 박막을 나타낸다. (A)에서 pin hole 이 나타나는 이유는 비교적 끓는점이 낮은 methanol 을 사용하였기 때문에 나타나는 현상이라고 생각되어졌고 끓는점이 보다 높은 2-butanol 로 용매를 교체하여 pin hole 현상을 제거할 수 있었다. Figure 6. 의 (C) 는 pin hole 이 제거된 P4VP 박막에 Alq<sub>3</sub>

를 고정화시킨 SEM 이미지이다. 모든 박막들은 전처리로 Au coating 을 하였고 가속 전압은 10 kV 로 측정하였다. Figure 7. 의 (A) 는 P4VP 박막을 나타내고 (B) 는 Alq<sub>3</sub> 가 고정화된 P4VP 박막을 나타낸다. 5×5μm 크기의 이미지를 나타내며 AFM 측정시 scan 속도는 1.0 으로 천천히 측정하였으며 Tapping mode 로 하여 시료에 무리가 가지 않도록 하였다. 이러한 SEM 과 AFM 의 결과로 P4VP 박막에 Alq<sub>3</sub> 가 깨끗하게 고정화되었다는 것을 보여준다.



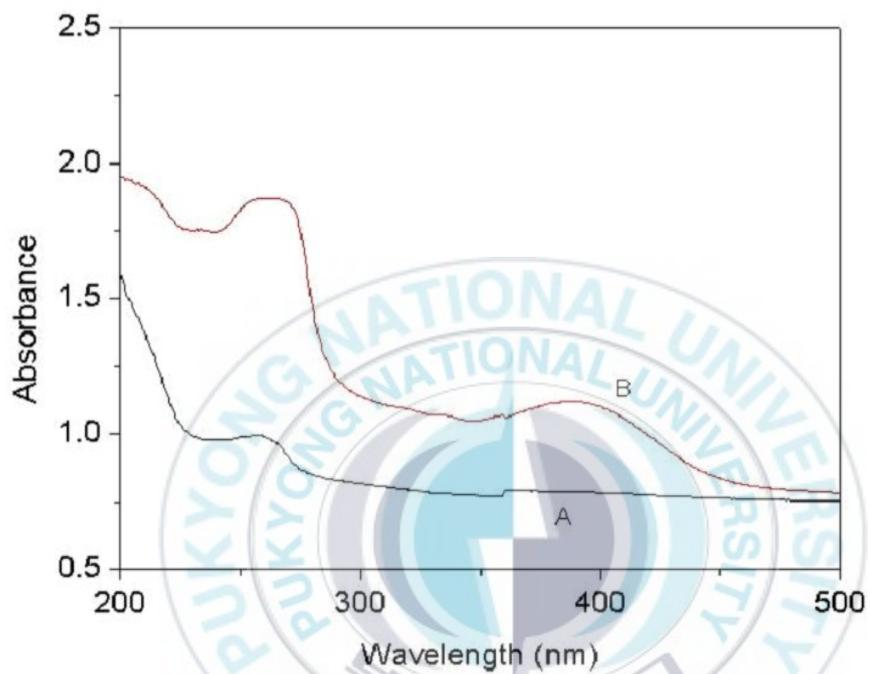


Figure 5. UV-Visible absorption spectra of P4VP film (A) and Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film (B) on quartz substrate

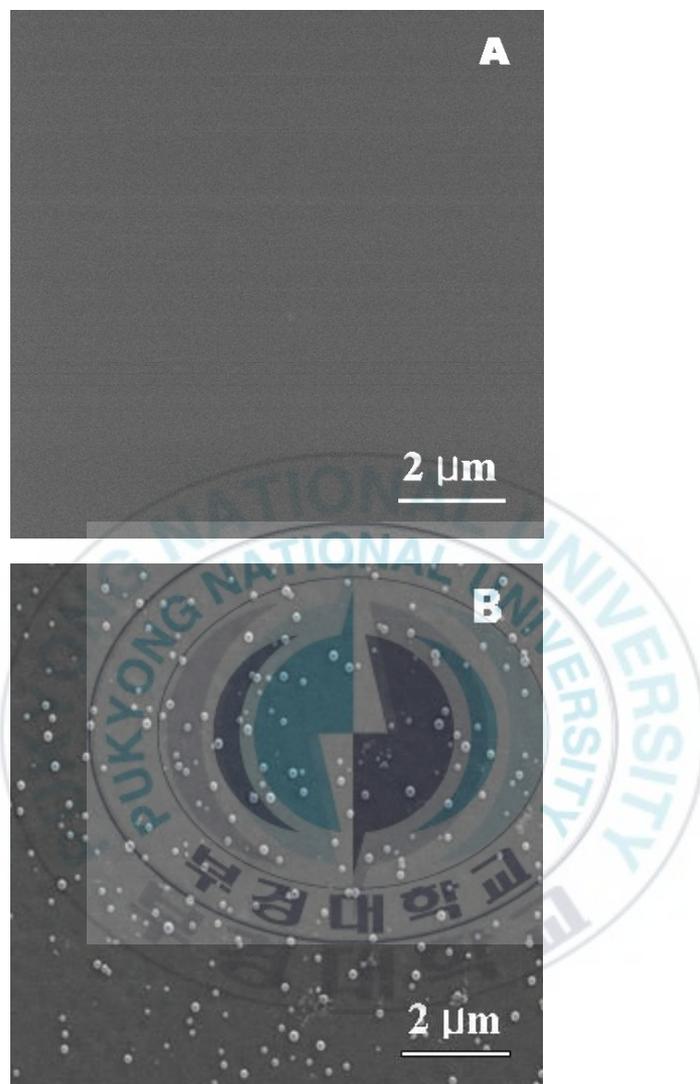


Figure 6. SEM images of cross-linked P4VP film (A) and Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film (B)

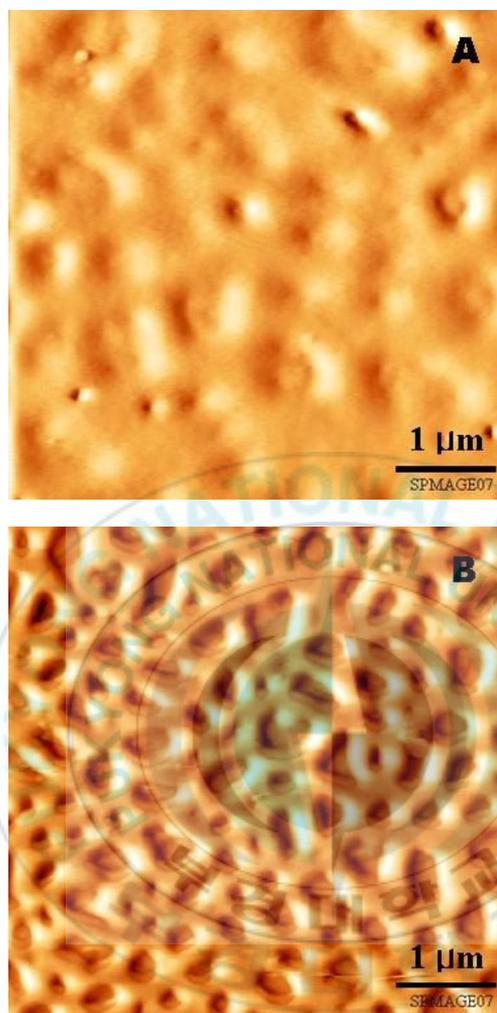
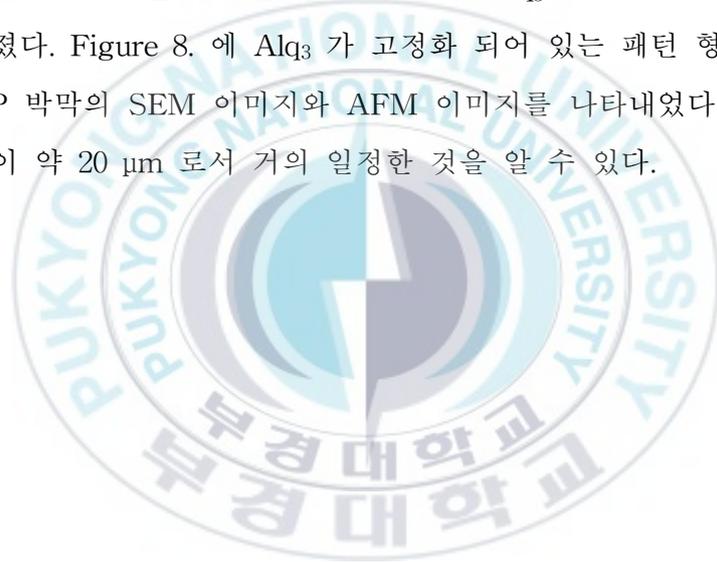


Figure 7. AFM topography image (5 x 5 μm) of cross-linked P4VP film (A) and Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film (B)

#### 다. Alq<sub>3</sub> 가 고정된 고분자 박막의 패턴 형성

spin coating 된 P4VP 박막에 photo mask (20×20 μm) 를 두고 UV 노광을 주었을 때 UV 노광 받은 부분은 짧은 시간에도 쉽게 광 가교가 일어났으며, UV 노광을 받지 않은 부분은 2-butanol 에 쉽게 제거 되어 졌다. 간단한 방법으로 패턴 형성된 P4VP 박막을 만들 수 있었고, 이 박막은 Alq<sub>3</sub>/chloroform 용액에 함침 되어 패턴 형성된 P4VP 박막에 Alq<sub>3</sub> 나노 입자가 고정되어 졌다. Figure 8. 에 Alq<sub>3</sub> 가 고정화 되어 있는 패턴 형성된 P4VP 박막의 SEM 이미지와 AFM 이미지를 나타내었다. 패턴 간격이 약 20 μm 로서 거의 일정한 것을 알 수 있다.



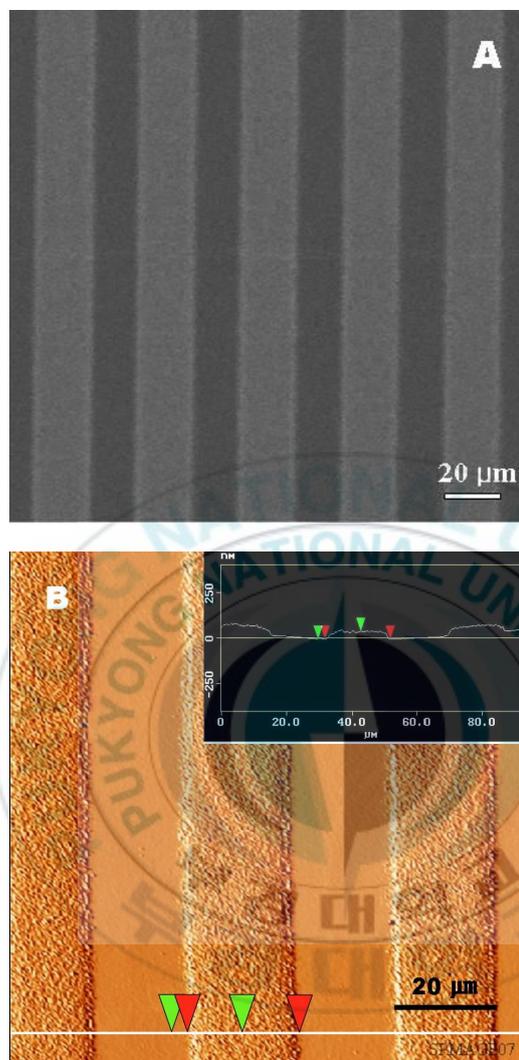


Figure 8. SEM (A) and AFM (B) pattern images of Alq<sub>3</sub> immobilized P4VP film

## 제 2 절. P4VP 박막에 gold 나노입자의 고정화

### 가. gold 나노입자 용액 확인

gold nanoparticles 의 크기와 형태는 trisodium citrate 의 농도에 좌우 한다고 알려져 있다. trisodium citrate 의 농도가 높을수록 용액의 blue 의 색을 띠고 입자의 크기는 작아지며 농도가 낮을수록 red 의 색을 띠고 입자의 크기는 커지게 된다. 본 연구에서 준비한 gold nanoparticles 은 1 % 의 trisodium citrate 를 사용하여 직경 20 nm gold nanoparticles 을 만들었다. 용액의 색이 진홍색이라는 것을 쉽게 알 수 있고, 간단한 방법으로 LASER pointer 를 쏘아 주어 빛이 직진하지 않고 굴절하는 것으로 확인할 수 있다.

### 나. 고분자 박막 형성법에 의한 두께 비교

고분자 박막에 gold nanoparticles 을 고정화 시킬 때, 박막의 형성 방법과 UV 노광을 주었을 때 어떠한 효과가 있는지 확인하기 위해 adsorption 법과 spin coating 법으로 P4VP 박막을 형성시켰다. 먼저 세정된 실리콘 웨이퍼를 1 w% 의 P4VP/2-butanol

에 9 시간 함침 시킨 후, 1분 동안 2-butanol 용액으로 씻어내고 nitrogen gas 로 완벽히 건조하여 P4VP 박막을 얻었고, 같은 농도의 P4VP/2-butanol 용액을 세정된 실리콘 웨이퍼에 떨어뜨려 spin coating 하고 nitrogen gas 로 건조하여 P4VP 박막을 얻었다. adsorption 법으로 얻어진 P4VP 박막의 두께는 약 5.7 nm 이고 spin coating 법으로 얻어진 P4VP 박막의 두께는 약 46 nm 로 ellipsometer 로 측정되었다.

Figure 9.에 UV 노광 시간에 따른 P4VP 박막의 두께 변화를 나타내었다. UV 노광 시간에 따른 박막의 두께 변화가 거의 나타나지 않기 때문에 최적의 UV 노광 시간은 1 분으로 결정하였다.



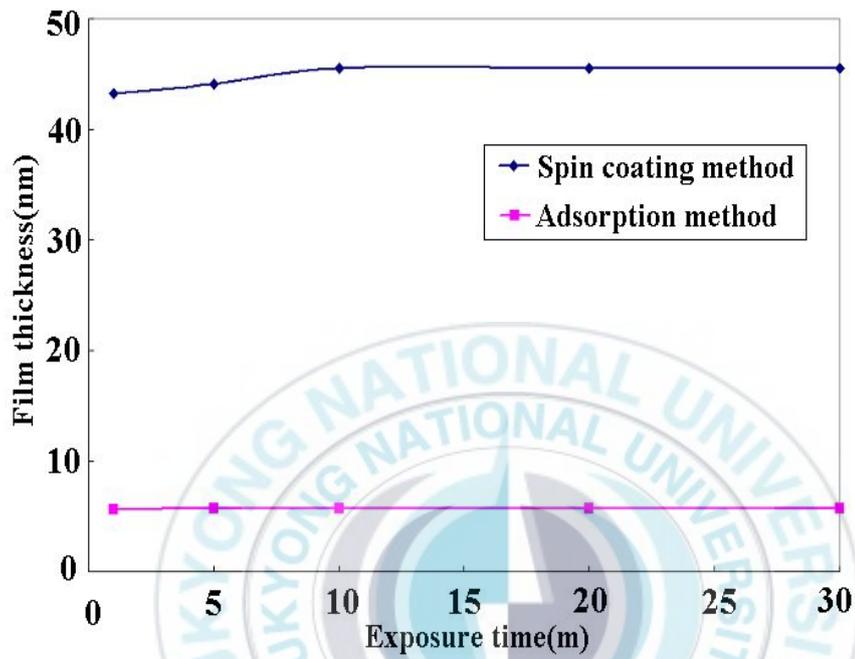


Figure 9. The thickness of P4VP film on Si wafer at different exposure time

#### 다. 고분자 박막에 고정화된 gold 나노입자의 확인

adsorption 법으로 광 가교된 P4VP 박막과 가교되지 않은 P4VP 박막, 그리고 spin coating 법으로 광 가교된 P4VP 박막과 가교되지 않은 P4VP 박막을 준비하여 gold nanoparticles 용액에 함침 시켜 그 결과를 알아보려고 하였다. 준비된 모든 P4VP 박막은 gold nanoparticles 용액에 15분 동안 함침 된 후, 1 분 동안 증류수로 헹구어내고 nitrogen gas 로 건조하여 gold nanoparticles 이 고정화된 P4VP 박막을 얻었다. 앞선 실험과 마찬가지로 고분자 박막에 gold nanoparticles 이 고정된 것을 확인하기 위해 UV-vis spectroscopy 로 흡수대역을 측정하였고 SEM 과 AFM 으로 박막의 morphology 를 측정하였다.

Figure 10. 에 UV absorption spectra 를 나타내었다. (A) 는 spin coating 법으로 형성된 P4VP 박막을 UV 노광에 의해 가교를 시킨 후 gold nanoparticles 을 고정화 시킨 것이고, (B) 는 spin coating 된 P4VP 박막을 나타내고 (C) 는 adsorption 법으로 P4VP 박막을 형성한 후 UV 노광에 의해 가교를 시킨 후 gold nanoparticles 을 고정화 시킨 것이고, (D) 는 adsorption 법으로 P4VP 박막을 형성한 후 가교를 시키지 않고 gold nanoparticles 을 고정화 시킨 것이다. UV absorption 측

정을 위해 모든 기판은 quartz 하였다. (B) 그래프를 제외하고 gold nanoparticles 이 고정된 (A), (C), (D) 그래프에서 약 540 nm에서 흡수영역이 나타나는데 이것은 gold nanoparticles 의 흡수영역과 일치한다. UV absorption 결과로 P4VP 박막에 gold nanoparticles 이 고정화된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 11. 에 adsorption 법으로 형성된 P4VP 박막에 gold nanoparticles 을 고정시킨 AFM 이미지를 나타내었다. (A) 는 P4VP 박막을 형성시킨 후 곧바로 gold nanoparticles 을 고정화시킨 이미지를 나타내며 (B) 는 P4VP 박막을 형성시킨 후 UV 노광을 주어 광 가교를 시킨 다음 gold nanoparticles 을 고정화시킨 이미지를 나타낸다. Figure 12.에서 (C) 와 (D) 는 spin coating 법으로 P4VP 박막을 형성시킨 것으로 각각 가교되지 않은 P4VP 박막과 광 가교된 P4VP 박막에 gold nanoparticles 을 고정화시킨 이미지를 나타낸다. Figure 11. 의 (A), (B) 그리고 Figure 12. 의 (C) 가 나타내는 AFM 이미지는 P4VP 박막에 gold nanoparticles 이 개별적으로 고정화되어 있지 않고 서로 엉켜 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과가 나타나는 원인은 UV 노광에 의해 가교되지 않은 P4VP 박막이 gold nanoparticles 용액에 함침 되었을 때 gold nanoparticles 용액에 의해 고분자가 씻겨나가고 고분자끼리 서로 엉켜 붙는

현상이 나타나기 때문이라고 생각되어지고 이렇게 gold nanoparticles 용액에 의해 손상된 P4VP 박막에 gold nanopartilces 이 고정화되었기 때문에 나쁜 결과가 나타나는 것이라고 생각된다. 하지만 UV 노광에 의해 광 가교를 시킨, adsorption 법으로 형성된 P4VP 박막에서도 좋은 결과를 얻을 수 없었는데 이것은 박막의 두께와 관계있다고 생각되어진다. adsorption 법으로 형성된 P4VP 박막의 두께가 너무 얇기 때문에 UV 노광에 의한 광 가교 효과도 떨어지고 gold nanoparticles 용액에 영향을 받아 고분자가 부분적으로 뭉치는 현상이 일어났기 때문이라고 생각되어진다. UV 노광에 의해 광 가교를 시킨, spin coating 법으로 형성된 P4VP 박막에는 gold nanoparticles 이 서로 엉키지 않고 고르게 고정화 되었는데 UV 노광에 의해 광 가교된 P4VP 가 다른 어떠한 영향도 받지 않았기 때문이라고 생각되어진다. AFM 의 결과로 네 가지의 조건 중 spin coating 법으로 형성된 광 가교된 P4VP 박막에서만 gold nanoparticles 이 개별적으로 균일하게 고정화된다는 것을 알 수 있었다.

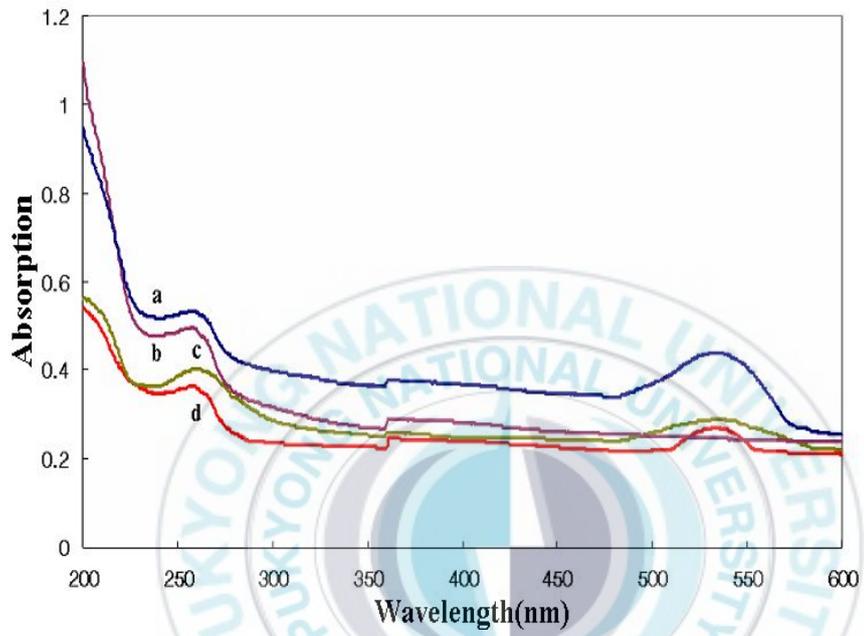


Figure 10. UV absorption spectra of P4VP film and Au nanoparticles immobilized P4VP film on quartz substrate

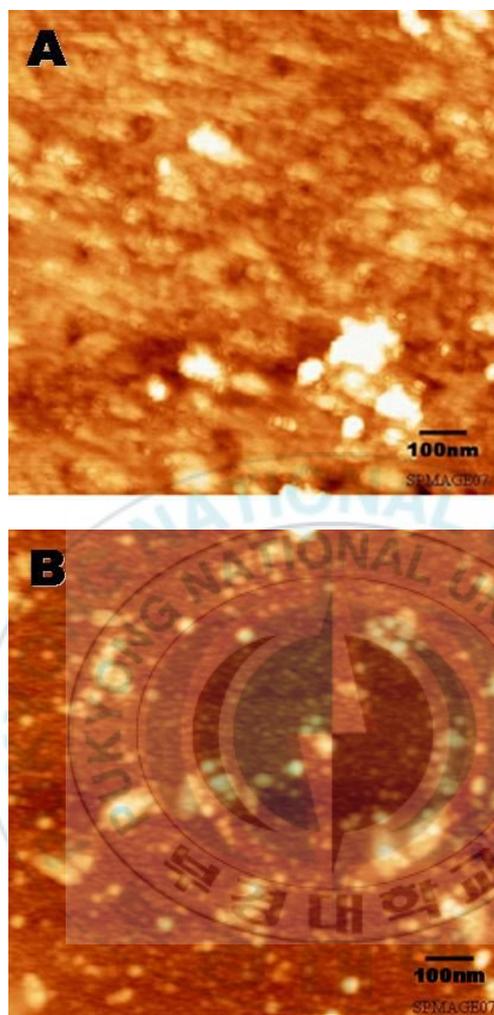


Figure 11. Immobilization of gold nanoparticles on non cross-linked (A) and UV cross-linked (B) P4VP film

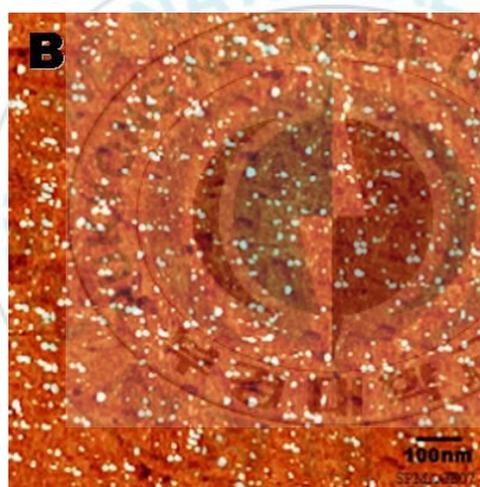
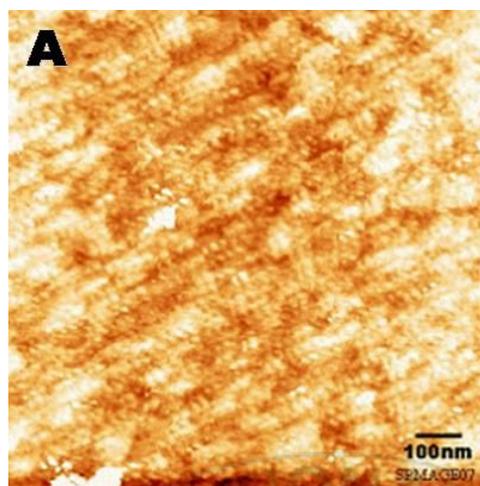
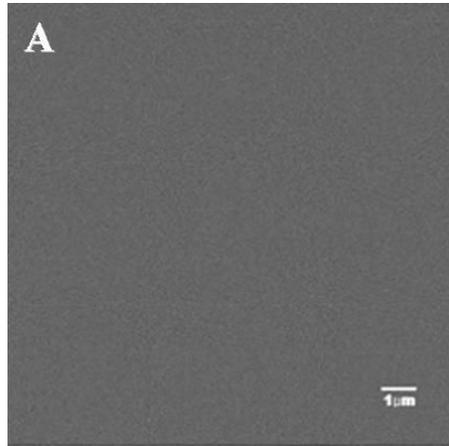


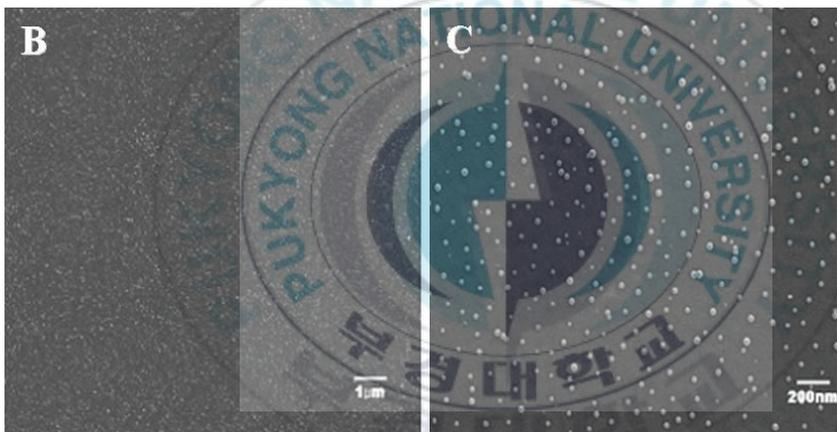
Figure 12. Immobilization of gold nanoparticles on non cross-linked (A) and UV cross-linked (B) spin coated P4VP film

Figure 13.에서 (A) 는 spin coating 법으로 P4VP 박막을 형성한 후 UV 노광을 통하여 광 가교를 시킨 P4VP 박막의 SEM 이미지를 나타내고 (B) 와 (C) 는 광 가교된 P4VP 박막에 gold nanoparticles 이 고정된 SEM 이미지를 나타낸다. (A) 와 (B) 이미지는 6만 배율로 측정된 것이고, (C) 이미지는 30만 배율로 측정된 것이다. gold nanoparticles 이 P4VP 박막에 규칙적으로 고정되어 있다는 것을 보여준다.





(A) P4VP film



(B), (C) Immobilized Au nanoparticles on P4VP film

Figure 13. SEM images of cross-linked spin coated P4VP film and immobilized gold nanoparticle on P4VP film

## 라. Immersing 시간에 따른 gold 나노입자의 고정화 비교

광 가교된 P4VP 박막이 gold nanoparticles 용액에 함침 되는 시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 5분 15분 30분 60분으로 하여 측정하였고 그 결과를 AFM 이미지로 나타내었다.

Figure 14. 의 AFM 이미지 (A)는 P4VP 박막이 gold nanoparticles 용액에 5분 동안 함침 시킨 후 AFM 으로 나타낸 이미지이다. P4VP 박막 표면에 gold nanoparticles 이 고르게 고정되어 있지 않는 것으로 시간이 부족한 것을 알 수 있고, 30분 동안 함침 시킨 (C) 는 gold nanoparticles 이 서로 엉켜 있다는 것을 보인다. 이것은 P4VP 박막이 gold nanoparticles 용액에 필요이상의 시간동안 함침 되어져 nanoparticles 이 서로 응집되어진 결과라고 생각된다. AFM 이미지 (B) 는 gold nanoparticles 이 개별적으로 균일하게 고정되어있다는 것을 알 수 있다. 우측의 그래프는 AFM 이미지에서 gold nanoparticles 의 분산도를 나타낸 것이다. (B) 이미지의 그래프에서 가장 적당한 분산도를 나타내고 있다. 이러한 결과로 알맞은 immersing 시간은 약 15분 정도라 결론 내어 졌다.

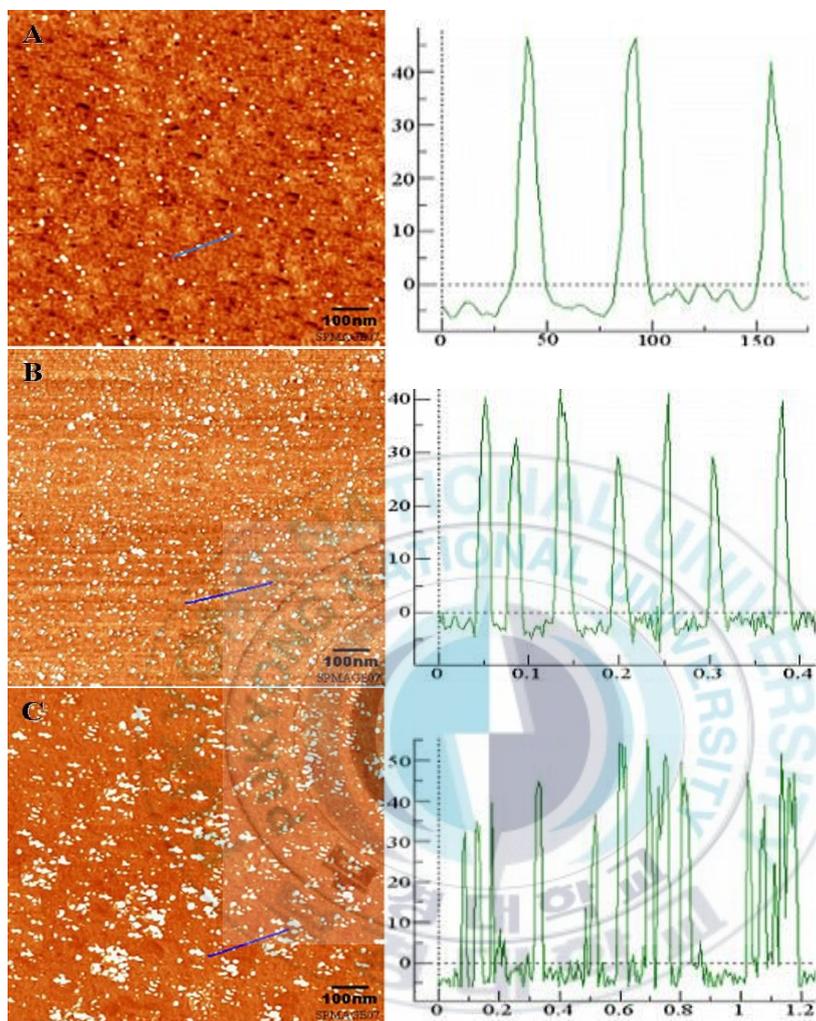


Figure 14. Immobilization of gold nanoparticles on UV cross-linked spin coated P4VP film at different time interval [A – 5 min, B – 15 min, C – 30 min]

## 마. gold 나노입자가 고정된 P4VP 박막의 마이크로 패턴 형성

spin coating 된 P4VP 박막에 photo mask ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) 를 두고 UV 노광을 주었을 때 앞선 실험과 마찬가지로 UV 노광 받은 부분은 짧은 시간에도 쉽게 광 가교가 일어났으며, UV 노광을 받지 않은 부분은 2-butanol 에 쉽게 제거 되어 졌다. 이러한 lithography 방법을 이용하여 박막의 특성은 변하게 하지 않고 마이크로 단위를 가지는 패턴 형성된 P4VP 박막을 만들 수 있었다. Figure 15. 에 gold nanoparticles 이 고정화 되어 있는 패턴 형성된 P4VP 박막의 SEM 이미지와 AFM 이미지를 나타내었다. 패턴 간격이 약  $10 \mu\text{m}$  로서 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이러한 마이크로 패터닝으로 디바이스 제작, 센서 및 전자정보 소재 등에 널리 응용될 것이라 생각한다.

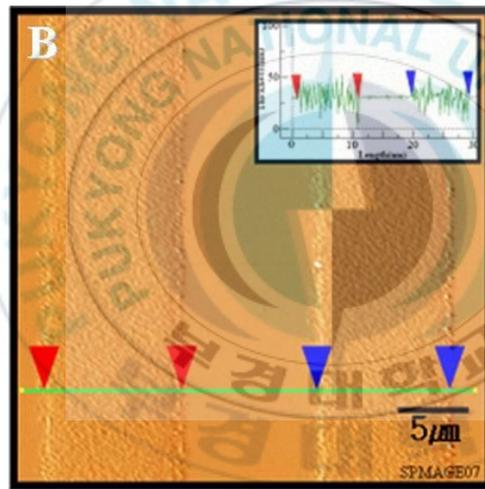
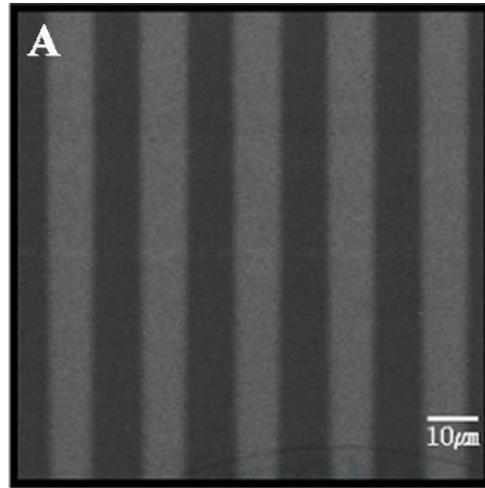


Figure.15 Patterned SEM images (A) and AFM image (B) of immobilized gold nanoparticles on P4VP film

## 제 V 장. 결론

전기적 장치나 micro/nano 단위의 광전자 장치 등의 고집적화 된 분자소자를 제조하기 위해서는 분자소자를 규칙적으로 배열할 수 있는 기술이 매우 중요하다.

본 논문에서는 상호작용이 뛰어나고 좋은 표면 변경제인 P4VP 박막을 형성하여 Alq<sub>3</sub> 와 gold nanoparticles 을 규칙적으로 고정화 시킬 수 있었다. 이것은 P4VP 박막이 가지는 pyridyl 그룹의 비 공유 전자쌍이 metal ions 이나 particles 과 결합을 가능하게 하기 때문이라고 생각되어진다. 아울러 본 논문에서 spin coating 법과 adsorption 법을 비교하여 보다 짧은 시간에 대면적의 박막을 형성시킬 수 있고 spin coater 의 회전 속도와 고분자의 농도, 분자량을 조절하여 고분자 박막의 두께를 조절할 수 있는 spin coating 법의 우수성을 나타내었다. 또한 P4VP 의 광화학 특성을 이용하여 UV 노광을 통한 광 가교를 시켜 P4VP 가 가지는 특성은 변하지 않고 다른 용매나 환경 등에는 영향을 받지 않게 되는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 광 가교된 박막을 이용하여 nanoparticles 이 고정된 마이크로 패턴을 쉽게 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용된 P4VP 의 특성을 이용하여 특정 성질을 가지는 다른 nanoparticles 을 고

정화시켜 많은 응용분야에 활용할 수 있을 것이라 생각되어 지고, nanoparticles 을 이용한 소자를 제작하는 것은 기존의 소자보다 성능이 월등히 개선되거나 집적화 정도가 급격히 증가할 수 있는 가능성이 있기 때문에 앞으로도 많은 연구가 진행되어야 할 것이라고 생각된다.



## 참고문헌

- 1) F. Gao, Q. Lu, X. Liu, Y. Yan, D. Zhao, *Nano Lett.* **1** (2001), 743.
- 2) N.R.B. Coleman, N. O' Sullivan, K.M. Ryan, T.A. Crowley, M.A. Morris, T.R. Spalding, D.C. Stytler, J.D. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001), 7010.
- 3) H. Yang, Q. Shi, B. Tian, Q. Lu, F. Gao, S. Xie, J. Fan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 4724.
- 4) Y. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **12** (2000), 2068.
- 5) M. Froba, R. Kohn, G. Bouffaud, *Chem. Mater.* **11** (1999), 2858.
- 6) B. Harnish, J. T. Robinson, Z. Pei, O. Ramstrom, and M. Yan, *Chem. Mater.* **17**, (2005), 4092.
- 7) S. Malynych, I. Luzinov, and G. Chumanov, *J. Phys. Chem.* **106**, (2002), 1280 .
- 8) M. Yan, B. Harnish, *Adv Mater.* **15**, (2003), 244-248
- 9) E. Vaganova et al, *Polymer Preprint*, **39**, (1998), 109.
- 10) S. Malynych, I. Luzinov, and G. Chumanov, *J. Phys. Chem.* **106**, (2002), 1280.
- 11) J. Lin, J.C. Tiller, S.B. Lee, K. Lewis, A.M. Klibnov, *Biotechnology Letters.* **24**, (2002), 801-805.
- 12) L. Cen, K.G. Neoh, L. Ying, E.T. Kang, *Surface and Interface Analysis*, **36**, (2004), 716-719.

- 13) Natan, M. Self-Assembled Metal Colloid Monolayers. Patent US5609907, 1997.
- 14) N.R.B. Coleman, M.A. Morris, T.R. Spalding, J.D. Holmes, *J. Am. Chem.Soc.* **123** (2001), 187.
- 15) T. Abe, Y. Tachibana, T. Uematsu, M. Lwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995), 1617.
- 16) Z. Peng, X. Qu, S. Dong, *Langmuir*, **20**, (2004), 5-10
- 17) K. Kim, I. Lee, *Langmuir*, **20**, (2004), 7351-7354
- 18) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, (1994), 801-802
- 19) M. M. Maye, J. Luo, I. S. Lim, L. Han, N. N. Kariuki, D. Rabinovich, T. Lin, C. J. Zhong, *J. Am. Chem. Soc*, **125**, (2003), 9906-9907
- 20) S. Draharaj, S. Nath, S. K. Ghosh, S. Kundu, T. Pal, *Langmuir*, **20**, (2004), 9889-9892
- 21) T. Ohfuji, M. Takahashi, K. Kuhara, T. Ogawa, H. Ohtsuka, M. Sasago, K. Ichimura *proc. SPIE*, **76**, (2000), 3049
- 22) K. Ichimura, K. Arimitsu, K. Kudo, *Chem Letter*, (2000), 551
- 23) K. R. Brown, A. P. Fox, M. J. Natan, *J. Am. Chem. Soc*, **118**, (1996), 1154-1157
- 24) J. Jia, B. Wang, A. Wu, G. Cheng, Z. Li, S. Dong, *Anal. Chem*, **74**, (2002), 2217-2223

## 감사의 글

2년이라는 학위 과정 동안 좋은 길로 이끌어주시고, 아낌없는 가르침과 많은 격려를 해주신 정연태 교수님께 깊은 존경과 감사를 드립니다. 그리고 논문 심사를 맡아주신 임권택 교수님과 정용석 교수님께 감사드리며, 실험에 많은 도움과 조언을 주신 김종태 교수님, 김종수 교수님, 김지홍 교수님, 허훈 교수님, 오정수 교수님께 감사드립니다. 2년이라는 시간동안 많은 도움을 주며 버팀목이 되어왔던 지영이에게 고마움을 전하며, 실험과 영어, 인생경험 등 많은 조언을 해주며 형처럼 대해준 Dr. Amithaganesan, Dr. Aridoss, Ashok Kumar 에게 감사드립니다. 그리고 궁금한 것을 물어볼 때마다 친절히 가르쳐 주신 재홍 선배에게 감사드리며 99학번 동기들, 대균, 성훈, 원신, 세일에게도 감사드립니다. 지난 1년간 너무나 열심히 해주었던 성훈이와 이제 대학원의 길로 들어서시는 민성이 남은 기간 열심히 보내고 좋은 결과 있기를 바라며 부원, 남식, 효진, 태환, 성열, 승호, 원수, 선용, 수홍, 재현 역시 열심히 해서 좋은 끝맺음을 맺기를 기원합니다.

마지막으로 학업에 증진할 수 있도록 아낌없는 사랑과 보살핌으로 이끌어 주신 부모님께 깊은 감사를 드리며 집안이 평안할 수 있도록 너무 애써주었던 누나 가족들에게도 감사드리며 사랑한다고 말하고 싶고 이 기쁨을 함께 나누고자 합니다.