

다공질 실리콘의 광발광에 관한 계면활성제 PDFO 효과

김범석* · 윤정현* · 배상은* · 이치우*† · 오원진** · 이근우**

*고려대학교 대학원 소재화학과, **한국원자력연구소
(2000년 12월 22일 접수 : 2001년 1월 29일 채택)

Effects of Surfactant PDFO on Photoluminescence of Porous Silicon

Buem-Suck Kim*, Jeong-Hyun Yoon*, Sang-Eun Bae*, Chi-Woo Lee*†, Won-Jin Oh** and Geun-Woo Lee**

*Department of Material Chemistry I Korea University, **Korea Atomic Energy Research Institute

(Received December 22, 2000 : Accepted January 29, 2001)

초 록

광전기화학적 양극 산화법으로 다공질 실리콘 (porous silicon, PS)을 제조할 때 전해질에 음이온성 계면활성제의 한 종류인 Pentadecafluorooctanoic acid (PDFO)를 첨가하여 제조한 PS의 광발광(photoluminescence, PL)의 변화를 조사하였다. 사용한 웨이퍼는 비저항이 $0.4\sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 n-형 단결정 실리콘 (100) 이었으며, 일정전위 4V를 60초 동안 걸어주어 다공질 실리콘을 제조하였다. 이 때 나타난 PL의 변화는 첨가한 계면활성제의 농도가 1 mM에서 50 mM로 증가함에 따라서 PL의 중심파장이 600 nm에서 550 nm로 단파장 이동함을 보여주었으며, PL의 세기는 감소함을 보여주었다. FT-IR을 사용하여 에칭된 다공질 실리콘 위에 PDFO가 존재함을 알 수 있었고 Goniometer를 사용한 물방울 각도 측정을 통해서 생성된 표면이 소수성임을 알 수 있었다. 이로부터 계면활성제의 소수성 부분인 포화탄화불소 사슬 부분이 표면에 전체적으로 누워있다고 유추하였다.

Abstract : Effects of an anionic surfactant pentadecafluorooctanoic acid on the photoluminescence of porous silicon was investigated, which was prepared by photoelectrochemical etching at 4V of single crystalline n-type silicon (100) with the specific resistivity of $0.4\sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$. Photoluminescence shifted to shorter wavelength and its intensity decreased when the concentration of the surfactant increased. FT-IR and contact angle data supported the presence of the surfactant lying on the surface of porous silicon.

Key words : Porous silicon, Pentadecafluorooctanoic acid, Photoluminescence

1. 서 론

다공질 실리콘 (porous silicon : PS)의 물리적, 광학적 성질의 특이성을 이용해 새로운 기술을 개발하고자 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그 중에서도 센서로서의 응용성이 제기되면서 많은 연구들이 활발히 이루어지고 있으며 이러한 연구들은 다공질 실리콘 표면에 화학적, 물리적 흡착을 통해 화합물을 붙치고 그 때 나타나는 광발광 (photoluminescence : PL)의 파장변화와 세기변화를 이용하여 센서로써 이용하려는 연구들이다. 그 중에서도 여러 가지 분자들을 다공질 실리콘 표면에 부착시키는 기술이 센서로써의 응용을 위한 중요한 기술중 한 가지라고 할 수 있겠다. 하지만 다공질 실리콘의 표면화학종이 PL의 변화에 미치는 영향을 센서로 장시간 이용하기 위해서는 다공질 실리콘의 공기 중에서 산화에 대한 안전성 문제가 명확히 해결되어야 할 것이며 더불어 광발광 메커니즘 또한 해결되어야 할 과제이다.

표면화학종이 PS의 PL에 미치는 영향은 흡착된 분자들의 쌍

극자 힘(dipole moment)이 PL의 세기변화와 연관되어 있다고 알려져 있다.⁵⁾ 일반적으로 탄소 사슬에 의해 본래 PL세기의 50%가 줄어들고 그 이상의 PL의 감소(quenching)는 분자들의 쌍극자 힘이 클수록 많은 감소를 보인다.⁶⁻⁷⁾ 이는 depletion region width의 변화와 표면에서의 재결합속도 (recombination rate)의 변화에 기인되는 것이다. PL의 감소와 더불어 PL의 최대파장 또한 단파장으로의 이동을 보이는데 이것도 쌍극자 힘이 클수록 큰 단파장 이동을 보인다.

포화탄화불소(perfluorinated carbon : PFC)는 표면자유에너지가 작고, 수불용성 이면서 상변화가 다양하고 화학적으로 비활성이며 유전상수가 작고 표면장력이 작다는 등의 물리화학적 특성으로 인하여 최근 연구의 관심사가 되고 있는데 특히나 수소, 산소, 질소 등 기체에 대한 용해도가 크고 Zn등의 전해석출 반응시 전극 반응 메커니즘에 영향을 주어 수소발생을 억제한다는 사실이 알려져 본 연구진이 과거 수 년 동안 연구해온 다공질 실리콘의 광발광 현상에 PFC가 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 본 연구를 수행하였다.⁸⁻¹²⁾

본 논문에서는 다공질 실리콘 제조시 PFC계 음이온성 계면활성제의 한 종류인 pentadecafluorooctanoic acid (PDFO)를

†E-mail: cwlee@tiger.korea.ac.kr

사용하였는데 광전기화학적 에칭시 전해질에 PDFO를 첨가하여 제조한 시편은 첨가한 PDFO의 양에 따라 PL세기와 PL파장이 변화함을 보여주었다. 또한 PDFO의 산형 대신 K⁺와 Na⁺로 치환된 화합물의 경우에서도 정도는 작지만 PDFO와 유사한 효과를 보여주었다. 이는 흡착된 계면활성제의 친수성 정전하 부분이 전자나 홀을 감금(trap)하는데 영향을 줌으로써 다공질 실리콘의 비발광성 재결합 속도를 변화시켜 PL의 세기와 파장에 영향을 주는 것으로 보여진다.

2. 실험

다공질 실리콘 시편은 광전기화학적 양극 처리법에 의해서 수행하였으며 VersaStat (EG & G Co.)를 사용하여 일정전압 4V를 600초 동안 흘려주어 에칭하였다.¹²⁾ 사용된 실리콘 웨이퍼는 n-type (phosphorus doped) <100>배향으로 비저항이 0.4~0.8 Ω·cm이었으며 광원으로는 UV-lamp (365 nm)를 사용하여 홀을 공급하였다. 상대전극으로는 Pt를 사용하였고 기준전극으로는 SCE를 염다리와 함께 사용하였다. 전해질은 HF(49%)와 EtOH를 부피비로 1:1로 섞은후 계면활성제 PDFO를 1 mM에서 50 mM로 첨가하여 사용하였다. 모든 시약은 Aldrich사의 최고급 시약을 사용하였다. PDFO 및 그 Na⁺, K⁺ 형 염은 산을 에탄올 용액에 녹여 염기용액으로 적정하고 용매를 날려보낸 후 재결정하여 진공 건조시켜 사용하였다. 에칭 후 시편의 표면은 N₂ 기체를 사용하여 건조시켰다. PL특성은 Spectrofluorophotometer (RF-5301 PC, Shimadzu Co.)를 사용하여 관찰하였고 표면 작용기 확인과 접촉각 측정을 위해서는 FT-IR Spectrophotometer (8051 Shimadzu Co.)와 Goniometer (NRL C.A.)를 사용하였다.

3. 결과

HF와 에탄올의 혼합 전해질 용액에 계면활성제 PDFO를 첨가하여 4V에서 600초 동안 에칭하여 만든 다공질 실리콘의 PL 특성이 Figure 1에 보여져 있다. 전해질 용액에 PDFO를 첨가하지 않고 일정전위 4V를 600 초 동안 흘려주어 제조한 시편의 중심파장이 600 nm에 위치하는데 반해 PDFO를 전해질에 첨가하여 다공질 실리콘을 제조한 경우에는 첨가한 양이 많을수록 PL의 중심파장이 단파장 이동함을 보여주었고 PDFO 50 mM를 첨가한 경우에는 중심파장이 550 nm까지 단파장 이동하였다. PL의 세기 또한 PDFO가 많이 첨가될수록 감소하여 PDFO 50 mM를 첨가한 경우 세기가 PDFO를 첨가하지 않았을 경우보다 95%정도 감소하였고 100 mM를 첨가했을 경우 PL을 전혀 측정할 수 없었다. 전해질 용액에 계면활성제를 첨가한 경우 생성된 다공질 실리콘은 표면에 흡착된 친수성 정전하 부분이 전자나 홀을 감금하는데 영향을 주어 재결합 속도를 감소시키게 되므로 PL세기가 작아지는 것으로 보여진다.⁵⁾ Figure 2는 PDFO의 H⁺대신 K⁺나 Na⁺로 치환한 경우로 첨가한 계면활성제의 양이 많아짐에 따라 PDFO 경우와 마찬가지로 중심파장이 단파장 이동함을 보였고 PL의 세기도 감소함을 보여주었다. 하지만 첨가한 양이 50 mM인 경우 K⁺로 치환된 PPDFO (potassium pentadecafluorooctanoate)는 30 nm, Na⁺로 치환된 SPDFO (sodium pentadecafluorooctanoate)의 경우에는 20 nm로 단파장 이동 정도가 다르게 나타나 구분 가능한 양이온 효과가 있다는 것을 알 수 있었다. PL 세기의 경우에도 Na⁺로 치환된 경우에 가장 작은 감소를 보여주었다. 또 다공질 실리콘의 광전기화학적 제조 시 전해질 용액에 계면활성제를 첨가하지 않고 제작한 시편을 계면활성제 (PDFO 25 mM)용액에 담근

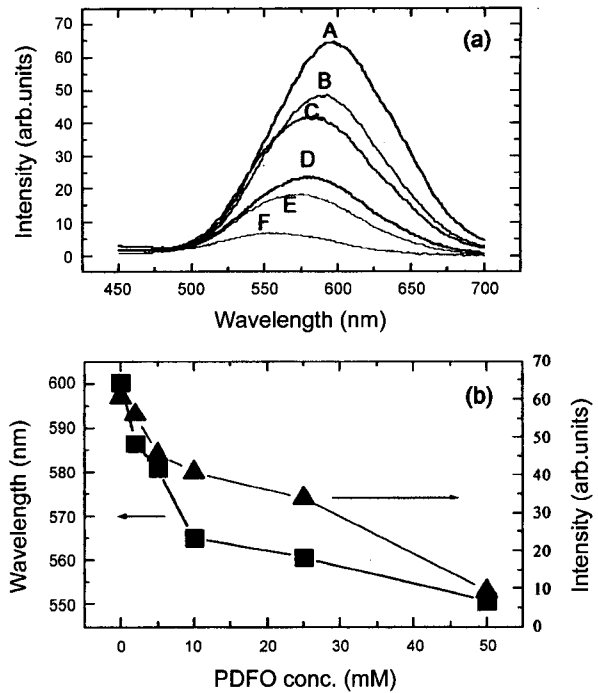


Figure 1. Photoluminescence (a) and its changes (b) in intensity (triangle) and maximum wavelength (rectangle) of porous silicon prepared in hydrogen fluoride/ ethanol electrolyte solutions of different PDFO concentration (mM) (A: none, B: 2, C: 5, D: 10, E: 25, F: 50).

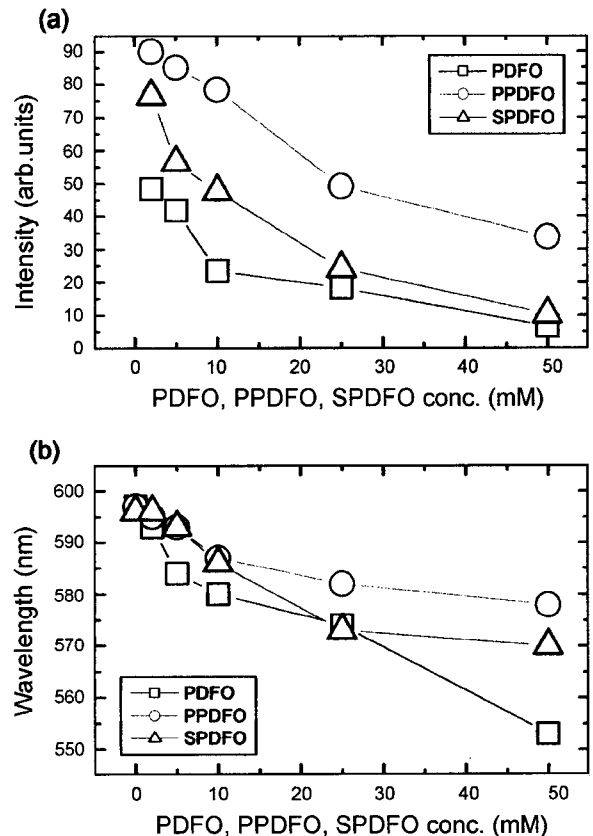


Figure 2. Changes in intensity (a) and maximum wavelength (b) of photoluminescence of porous silicon prepared in different surfactant concentrations of PDFO, PPDFO and SPOFO.

경우 담근 시간이 길어질수록 PL의 세기는 감소하여 12 시간 후에는 PL이 관찰되지 않았다. 계면활성제 용액에 담근 경우 PL의 중심파장이 약간 장파장 이동하였고 PL의 세기도 감소함을 보여주었다 (Figure 3). 계면활성제가 없는 물에 담갔을 때는 표면이 회색으로 변하면서 PL이 사라졌다.

Figure 4는 전해질 용액에 계면활성제 PDFO 25 mM을 첨가하여 다공질 실리콘을 제조한 후 공기 중에 방치한 시간에 따라 변화하는 PL을 관찰한 것이다. 제조한 직후 PL은 570 nm에 중심을 둔 것으로 관찰되었지만 공기 중에 4 시간 방치한 후에는 PL의 세기가 증가하였고 최대파장은 600 nm로 PDFO를 첨가하지 않았을 경우와 같게 나타났다. PL세기의 증가는 생성된 다공 속에 존재하고 있던 전해질의 감소와 연관이 있고, PL 중심파장의 장파장 이동은 계면활성제가 다공질 실리콘 표면에서 PL에 미치는 영향이 그리 오랜 시간 지속되지 않고 불안함을 보여준다. PDFO가 다공질 실리콘 표면에 불완전하게 덮여있고 공기중의 산소분자가 불완전하게 덮여있는 PDFO층을 통과하거나 공기 중에 노출되어있는 Si-H와 반응하는 것으로 보여진다.

다공질 실리콘 표면의 계면활성제 존재유무를 분광화학적으로 알아보기 위해 계면활성제로 처리한 다공질 실리콘 시료에 대한 FT-IR 실험을 수행하였다. Figure 5는 전해질 용액에 계면활성제를 첨가하여 제조한 시편에 대한 IR 데이터이다. 강하

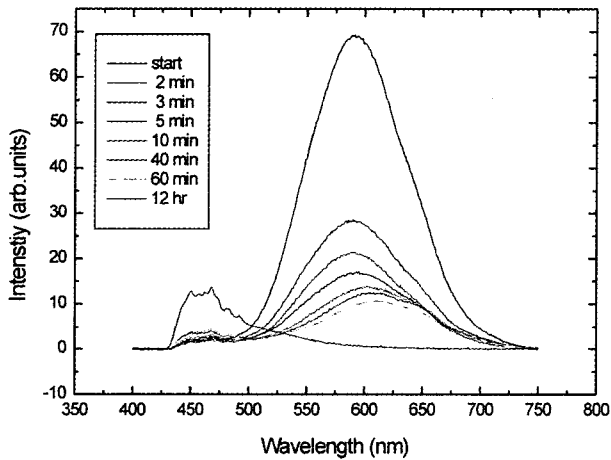


Figure 3. Photoluminescence of porous silicon as a function of dipping time in PDFO solution of 25 mM.

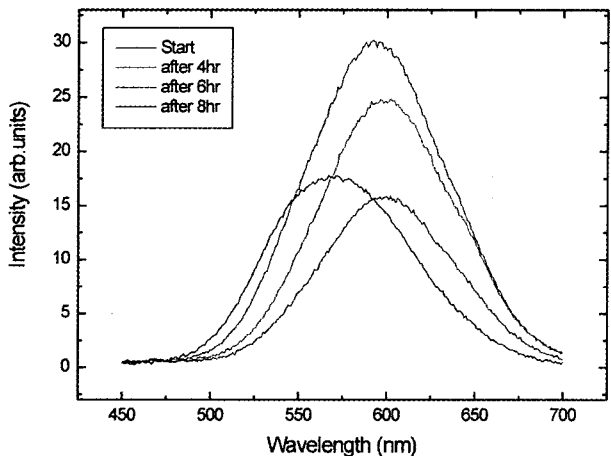


Figure 4. Photoluminescence of porous silicon prepared in hydrogen fluoride/ ethanol electrolyte solution containing 25 mM of PDFO as a function of exposure time in air.

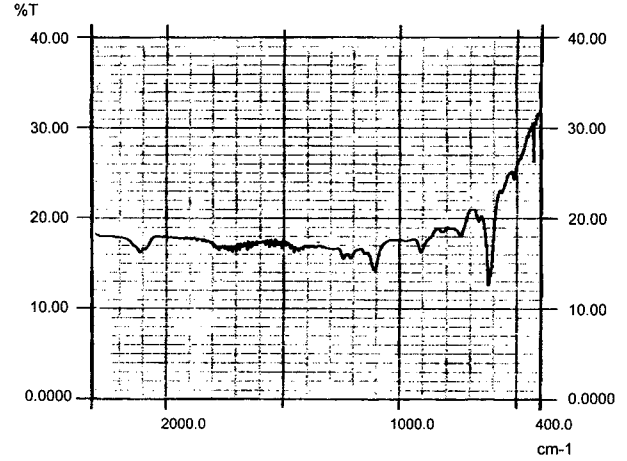


Figure 5. FT-IR spectrum of porous silicon prepared in PDFO solution.

지는 않지만 PDFO가 없는 용액에서 제조한 시편의 IR 데이터에는 없는 1750 cm^{-1} 부근에 구별할 수 있을 만큼 큰 C=O가 보이고 900 cm^{-1} 과 2100 cm^{-1} 부근에 Si-H에 대한 피크가 관찰되는 것으로 보아 계면활성제가 다공질 실리콘 표면 Si-H위를 덮고있는 것으로 보여진다. 1100 cm^{-1} 부근에 다공성 실리콘의 전형적인 피크인 Si-O-Si가 보이고 1720 cm^{-1} 부근에 $-\text{CF}_3$ 에 대한 피크가 관찰되는 것으로 보아 다공질 실리콘 표면에 계면활성제가 존재함을 알 수 있다.

광전기화학적 양극 처리법에 의해 제조된 다공질 실리콘 표면은 말단기에 H가 붙어 있는 소수성 표면으로 알려져 있다. 에칭 후 물방울을 다공질 실리콘 표면 위에 올려놓고 정지된 물방울의 접촉각을 Goniometer로 측정된 값은 91°로 나타났다. 계면활성제 PDFO의 탄소사슬부분이 소수성이므로 다공질 실리콘 표면과 접하고 전하를 띠고 있는 친수성 부분이 공기 중에 노출될 것으로 생각했지만 전해질에 계면활성제를 첨가하여 제조한 시편의 접촉각 측정값이 100° 정도로 크게 나왔다. 이는 공기 중에 노출된 부분이 전하를 띠고 있는 친수성 부분이라기 보다는 소수성 부분인 탄소사슬 부분이 공기 중에 노출된 부분이 더 많다는 것을 의미한다. 에칭 시 계면활성제를 첨가하지 않고 다공질 실리콘 제조 후 계면활성제 용액 (PDFO 25 mM)에 10분간 담근 경우 접촉각의 측정 값 또한 117°로 91°보다 크게 나왔다. $-\text{CF}_3$ 로 촘촘히 채워진 표면의 접촉각이 119°라는 것을 고려하면⁸⁾ 이는 다공질 실리콘 표면에 계면활성제 PDFO가 존재하는 것을 알려줄 뿐만 아니라 계면활성제의 화학구조로 볼 때 전하를 띤 친수성 부분보다는 소수성 부분이 상대적으로 차지하는 비율이 많기 때문에 계면활성제의 탄소사슬부분이 다공질 실리콘 표면에 누워있는 형태로 존재하여 대부분의 다공질 실리콘 표면이 $-\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$ 로 덮여있다고 유추된다.

4. 결 론

다공질 실리콘의 광학적 성질 변화를 이용하여 다공질 실리콘을 센서로 응용하기 위해서는 다공질 실리콘 표면에 존재하는 물질에 따라서 파장의 변화와 세기의 변화를 관찰하는 것은 매우 중요한 일 중에 한가지이다. 이번 실험에서는 다공질 실리콘을 전기 화학적으로 제조할 때 전해질에 계면활성제의 한 종류인 PDFO를 첨가하여서 첨가한 양이 증가함에 따라 PL의 중심파장이 20 nm에서 50 nm정도 단파장 이동함을 관찰 할 수 있었고 PL세기도 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. 중심파장

의 단파장 이동은 K^+ 과 Na^+ 로 치환한 경우에도 관찰 할 수 있었으며 다공질 실리콘 제조 후 계면활성제 용액에 담근 경우에는 PL세기의 감소만을 관찰 할 수 있었다. FT-IR로써 다공성 실리콘 표면에 계면활성제가 존재함을 성공적으로 관찰 할 수 있었고, Goniometer의 contact angle 실험으로 다공성 실리콘 표면에 존재하는 계면활성제가 누워있는 형태로 존재함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2000년 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. V. V. Doan and M. J. Sailor, *Science*, **256**, 1791 (1992).
2. V. V. Doan and M. J. Sailor, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 619 (1992).
3. N. Koshida and H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 347 (1992).
4. J. P. Zheng, K. L. Jiao, W. P. Shen and W. A. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 459 (1992).
5. J. M. Lauerhaas, G. M. Credo, J. L. Heinrich, and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1911 (1992).
6. M. J. Shane, J. L. Heinrich, R. C. Smith, and M. J. Sailor, *Electrochem. Soc. Proceedings*, **95-25**, 278 (1995).
7. J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, *Science*, **261**, 1567 (1993).
8. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita and Y. Ueda, *Langmuir*, **15**, 4321 (1999).
9. P. LoNostro, S.-M. Choi, C.-Y. Ku and S-H. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5349 (1999).
10. S.T. Shin, J.D. Brock, M. Sutton, J.D. Litster and S. Kumar, *Phys. Rev. E*, **57**, R3711 (1998).
11. C. Cachet and R. Wiart, *Electrochim. Acta*, **44**, 4743 (1999).
12. C.-W. Lee, D.-I. Kim, B.-S. Kim and Nam-Ki Min, *J. Korean Phys. Soc.* **35**, 365 (1999).