

비고정화 된 일차원 광결정의 DBR 다공성 실리콘을 이용한 센서와 Drug Delivery로의 응용

고영대 · 김지훈 · 박종선 · 김성기 · 김동수 · 조성동* · 손홍래†

1-D photonic crystals of free-standing DBR PSi for sensing and drug delivery applications

Youngdae Koh, Jihoon Kim, Jongsun Park, Sung Gi Kim, Dongsu Kim,
Sungdong Cho*, and Honglae Sohn†

Abstract

Free-standing multilayer distributed Bragg reflectors (DBR) porous silicon dielectric mirrors, prepared by electrochemical etching of crystalline silicon using square wave currents are treated with polystyrene to produce flexible, stable composite materials in which the porous silicon matrix is covered with caffeine-impregnated polystyrene. Optically encoded DBR PSi/polystyrene composite films retain the optical reflectivity. Optical characteristics of DBR PSi/polystyrene composite films are stable and robust for 2 hrs in a pH=7 aqueous buffer solution. The appearance of caffeine and change of DBR peak were simultaneously measured by UV-vis spectrometer and Ocean optics 2000 spectrometer, respectively.

Key Words : distributed Bragg reflector (DBR), polystyrene, porous silicon, caffeine, composite film

1. 서 론

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhler 등에 의해 실리콘 단결정을 전자연마 (electropolishing)를 하다가 합성되었다^[1]. 다공성 실리콘 (porous silicon, PSi)은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 크리스탈의 network이다. 이는 마이크로칩의 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼를 직접 전기화학적으로 식각하여 합성 된다^[2-6]. 이러한 식각법은 독특한 광학적 특성을 갖는 나노미터 크기의 기공(pore)을 생성하는데, 생성된 다공성 실리콘의 독특한 두 가지 광학적 특성은 광발광성 (photoluminescence)과 광반사 (optical reflectivity) 현상을 보인다는 것이다. 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크로미터 까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학 식각 중에 흘러준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 첨가제의 양, 불산의 양에 비례하고 캐리어의 형태 (n, p)에 따라 달

라진다^[7,8]. 다공성 실리콘은 다공성으로 인한 높은 표면적과 다공성층의 광학적 간섭현상의 결과로 얻어지는 반사스펙트럼(reflectance spectrum)의 Fabry-Pérot fringe pattern 및 독특한 발광성등의 성질들을 보이는데 현재 여러 응용분야에 이용되고 있다. 이러한 두가지 광학적 특성은 센서에 응용될 수 있는데, DNA를 감지할 수 있는 바이오센서나, 여러 가지 화합물들을 탐지할 수 화학센서로 사용된다^[9-17]. Fauchet 등은 micro-cavity 구조로 된 oligonucleotide에서 광발광성 나노입자는 femtomolar의 탐지한계를 갖고있음을 보고한 바 있다^[18].

우리는 여기서 다층 다공성 실리콘인 distributed Bragg reflector (DBR) 다공성 실리콘을 이용하여 약물 전달 재료로서의 응용 가능성을 알아보고자 한다. 전기화학적 부식으로 합성된 DBR 다공성 실리콘 필름은 polystyrene을 이용하여 composite 필름으로 제조하여 안정한 상태로 만들었다^[19]. 이렇게 합성된 DBR PSi/polystyrene composite 필름을 이용하여 고분자 내부에 함유되어 있는 caffeine의 방출에 따른 저장된 광학적 정보의 변화와의 상관관계에 대하여 조사하였다.

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun University)

*Corresponding author: hsohn@chosun.ac.kr, and sdcho@chosun.ac.kr
(Received : January 27, 2006, Accepted : July 4, 2006)

2. 실험

2.1. DBR PSi의 제조

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (B doped, $<100>$, $0.0008\sim 0.0012\ \Omega$)를 Potentiostat/Galvanostat 363모델 (EG & E Instrument)을 이용하여 전류를 흘려주어 전기 화학적 부식을 하게 되면 distributed Bragg reflector (DBR) PSi를 합성할 수 있다. 부식용매로는 HF 용액 (48% by weight: Fisher Scientific)과 에탄올 (Fisher Scientific)을 사용하였으며 HF:EtOH=3:1의 부피비를 갖도록 준비하였다. 전기화학적 부식은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였다. 흘러준 전류는 주기적으로 변하는 서로 다른 다공성 (porosity)을 생성하기 위해 $5\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에 1분 30초, $50\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에 3초를 교대로 해서 흘려주었다. 교대로 흘러준 전류의 횟수를 다르게 하여 세 가지 다른 시료들을 이용하여 실험을 하였다. 각 시료를 준비하는데 이용된 교대전류의 횟수는 각 10번, 20번, 그리고 30번 이었다.

2.2. DBR PSi/polystyrene composite 필름의 제조

DBR PSi은 전자연마작업을 통하여 필름의 형태로 만들 수 있었다. 전자연마 조건은 $460\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 로 1분 동안 정 전류를 흘려준다. 이때 사용한 부식 용매는 HF:EtOH=3:1의 부피비의 용매를 사용하였다. 그리고 난 후 $22\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 정 전류를 다시 2분 동안 흘려주었다. 이때 사용한 부식 용매는 HF:EtOH=1:30의 부피 비를 사용하였다. DBR PSi 칩을 핀셋으로 잡고 유리판 위에서 DBR PSi 필름이 부셔지지 않도록 THF를 흘려주어 실리콘 웨이퍼에서 분리시킨다. 고분자로 polystyrene (Sigma, Mw=280,000) 300 mg과 caffeine (Aldrich) 5 mg을 THF (Fisher Scientific) 10 mL에 넣어 완전히 녹인 후 polystyrene과 caffeine이 녹아 있는 용액을 5 mL를 취해서 이 필름에 떨어뜨려 30분간 건조시켜 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름을 만들었다.

3.3. 광학측정기계와 데이터 습득

Caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름으로부터 반사되는 반사스펙트럼을 측정하기 위해서 텅스텐램프와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 사용하였다. 모든 스펙트럼들은 입사광을 수직으로 투사하여 투사광선과 반사광선이 동일 축에 있게 하여 얻었다. 특히 caffeine의 방출농도를 측정하

기 위해서 UV-vis spectrometer (Shimazu)를 이용하였다. Caffeine의 방출정도는 caffeine의 최대 흡수 파장인 274 nm를 이용하여 흡광도의 변화를 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정전류를 흘려주어 전기화학적으로 부식하여 만든다. 합성된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 준다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률 (refractive index)의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. Fringe pattern은 Bragg식에 의하여 생성되며 분석될 수 있다. 다공성 실리콘 층을 단층이 아닌 다층으로 쌓을 경우 또한 다층 다공성 실리콘의 광학적 특성은 Bragg식에 의해 반사광의 간섭 현상을 규명할 수 있는데 굴절률이 서로 상이한 두 개의 층을 가진 다공성 실리콘의 경우 Bragg식은 다음과 같다. 다층 다공성 실리콘의 구조는 굴절률이 n_1 , n_2 이고, 층의 광학두께 (optical thickness)가 L_1 , L_2 일 때, 상 매치 조건인 $(2m+1)4\lambda = n_1L_1 = n_2L_2$ (m 은 정수)를 만족시킬 때 Bragg 다공성 실리콘으로서 작용한다.

우리는 최근에 광학적 정보가 저장된 DBR PSi/polystyrene composite 필름의 광학적 특성 즉 반사스펙트럼을 측정하기 위해 광원으로는 텅스텐-할로겐램프를 이용하였다. 그림 1은 텅스텐-할로겐램프를 광원으로 이용하여 광학적 정보가 저장된 DBR PSi과 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사성을 측정한 스펙트럼이다. 점선으로 나타낸 스펙트럼은 네모파를 이용하여 제조된 DBR PSi의 반사스펙트럼으로 그 파장이 520 nm에서 최대의 보강간섭이 이루어지고 그 이외의 다른 파장영역 대는 상쇄간섭이 이루어지도록 제조되었다. 다층 DBR PSi를 만들기 위한 예칭의 조건은 $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (90초)와 $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (3초)를 각각 10, 20, 30회 주기로 가해주어 세 가지의 다른 DBR PSi 시료를 만들었다. 이와 같이 합성된 DBR PSi의 반사스펙트럼을 측정한 결과 반사피크의 FWHM (full width at half maximum) 값이 20 nm이었다. 이는 현재 생체응용에 응용 가능성이 많아 활발하게 연구되

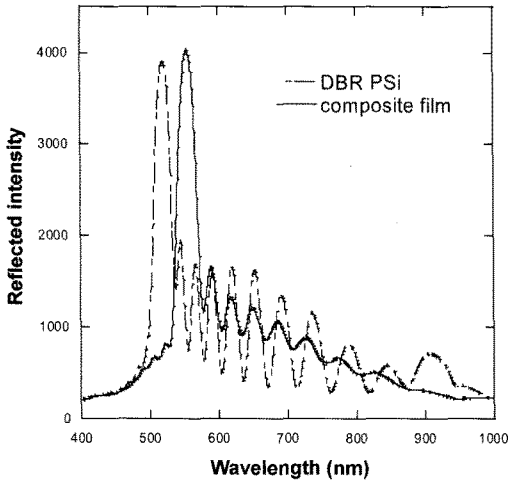


그림 1. DBR PSi과 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사 스펙트럼
 Fig. 1. Reflectivity spectra of DBR PSi and DBR PSi/caffeine impregnated polystyrene composite.

고 있는 광발광성 나노입자의 비교 하였을 때 현재까지 보고된 가장 좁은 FWHM 값을 갖는 양자점 (quantum dots)은 20 nm이어서 DBR PSi의 응용 가능성을 기대할 수 있다.

생체 친화적 고분자는 인공기관이나 조직공학 또는 약물전달응용 등에 매우 흥미롭다. 생체 분해성이 강한 polyester는 특히 약물전달 응용을 위해 가장 널리 연구되고 있다. 약물전달을 위해서는 때로는 생체 상에서 생체물질의 상태를 모니터링 하는 것을 필요로 한다. 이때 DBR PSi는 전기화학적 부식 시 네모피를 조절하여 반사피크의 범위를 400 nm에서 10,000 nm까지 조절할 수 있으므로 인간의 조직에서 가장 낮은 흡수를 하는 파장을 반사하는 시료를 이용하면 피부조직 내에 삽입 시키거나 부착 시켰을 때 광학적 정보를 직접 읽을 수 있도록 할 수 있다. 이와 같은 실험을 하기 위해 우리는 DBR PSi 필터를 약물을 함유하고 있는 고분자로 코팅하여 composite 필름을 만들어 DBR 피크의 세기의 변화를 모니터링하여 약물의 방출 정도를 측정하였다. DBR PSi는 전자연마 (electropolishing) 작업을 통하여 얇은 박막 상태의 필름으로 얻을 수 있다. 얻어진 DBR PSi 필름은 polystyrene 및 caffeine을 일정한 농도의 THF 용액으로 코팅 시킨 후 완전히 건조하여 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름으로 만들 수 있다.

DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사스펙트럼을 그림 1의 실선으로 나타내었다. Composite 필름

은 DBR 피크를 그대로 보존하고 있었으며 555 nm에서 그 반사피크를 보여 주었다. Composite 필름의 DBR 피크가 DBR PSi의 피크보다 35 nm 장파장 쪽으로 변위되었는데 이는 DBR PSi의 다공성 기공에 약물과 고분자가 채워져 들어가 굴절률을 증가시켜 이와 같은 결과를 초래하였다. DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사스펙트럼을 측정 한 결과 반사피크의 FWHM 값이 30 nm이었다.

DBR PSi/polystyrene composite 필름은 약물을 함유함과 동시에 광학적 정보가 저장되고 composite 필름을 구부려도 그 광학적 정보를 잃지 않으며 DBR PSi 필름의 단점인 쉽게 부서져 광학적 정보를 잃어버리는 단점을 극복하기 위하여 기계적 안정도를 증가시킬 필요가 있다. 고분자 또한 약물을 함유하여 controlled-release drug delivery 응용에 있어 훌륭한 재료로 기대된다. 이에 우리는 in vitro 실험을 하기 위해 pH=7인 buffer 용액에서 caffeine의 방출 농도에 따른 광학적 정보의 변화를 측정하였다.

그림 2는 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름에서 caffeine이 방출되는 정도에 의한 DBR 피크 세기의 감소를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. DBR PSi/polystyrene composite 필름의 최대 반사피크 파장인 525 nm를 고정 시켜 측정 한 결과 시간이 지남에 따라 DBR PSi 반사피크의 세기는 지수함수 적으로 감소되는데 이는 caffeine이 polymer로부터 서서히 방출됨에 따라 DBR PSi층의 굴절률을 감소시켜 DBR PSi 반사피크가 단파장 쪽으로 변위시

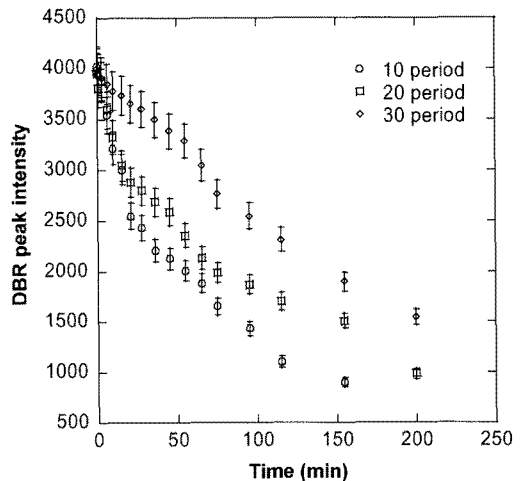


그림 2. DBR 반사피크 세기의 감소
 Fig. 2. Decay of the reflective DBR peak intensity on a time scale.

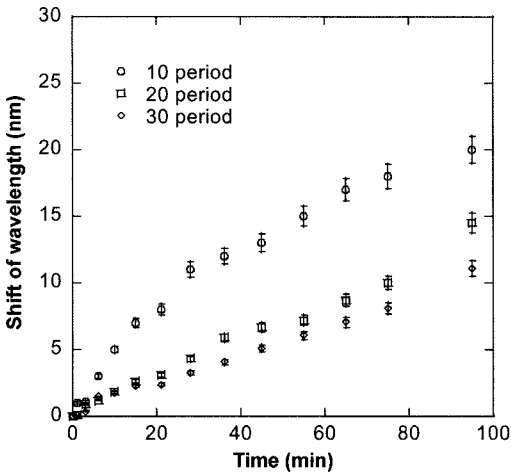


그림 3. 시간에 따른 DBR 반사피크의 단파장 변위
Fig. 3. Blue shift of wavelength for the reflective DBR peak on a time scale.

키기 때문이다. DBR층이 10층, 20층, 그리고 30층인 경우 유사한 결과를 얻었으며 DBR PSi 반사피크의 세기의 변화는 DBR층이 10층인 경우 변화의 폭이 가장 컸다.

그림 3은 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름에서 caffeine이 방출되는 정도에 따라 DBR PSi 반사피크가 단파장 쪽으로 이동하는데 이를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 단파장 쪽으로의 변위는 시간에 따라 DBR층이 20층과 30층일 경우 거의 선형관계로 변화하였으며 DBR 층이 10층인 경우 변화의 폭이 가장 컸다. 위의 두 결과를 보면 DBR PSi/polystyrene composite 필름에서 DBR PSi층의 두께를 크게 하면 할수록, 보다 오랜 시간 동안 buffer 용액에서 DBR PSi composite의 광학적 성질을 간직할 수 있다고 여겨진다.

그림 4는 DBR PSi/polystyrene composite 필름으로부터 방출되어 나온 caffeine의 농도를 측정하여 시간에 따라 도식한 그래프로 caffeine의 방출농도는 UV-vis spectrometer를 이용하여 caffeine의 흡수파장인 274 nm를 기준으로 측정 하였으며, 여기서 사용한 composite 필름은 반사피크를 측정한 sample과 동일한 것이다. Caffeine의 방출농도는 DBR PSi 피크의 세기 감소와는 다르게 시간과 로그함수 관계에 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 caffeine이 용액에 방출되는 양은 DBR PSi층의 두께에는 관계하지 않으며 깊은 내부에 있는 caffeine의 경우 용액으로 방출되기 위해서 오랜 시간이 걸린다는 사실을 알려준다.

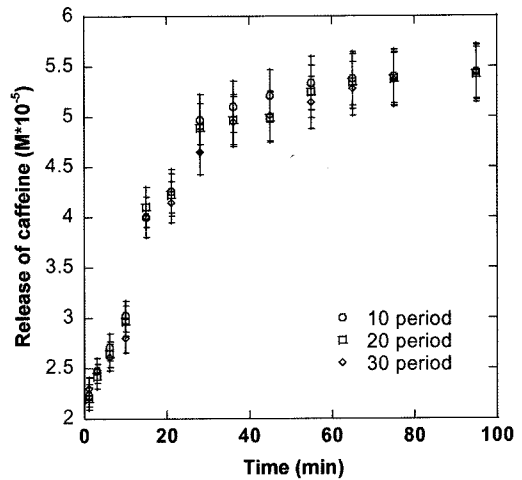


그림 4. 용액에서의 caffeine의 방출
Fig. 4. Appearance of the caffeine in solution.

4. 결 론

DBR 다공성 실리콘은 고분자와 함께 composite형태의 필름으로 만들 수 있고 제조된 DBR PSi/polystyrene composite 필름은 그 고유한 광학적 특성을 저장하고 있어 특정 부위에 약물전달을 하기 위한 기초연구를 하였다. 이런 목적을 위해 caffeine을 함유하고 있는 composite 필름을 이용하여 약물의 방출 정도와 광학적 정보 사이의 관계를 모니터링 하여 정보를 직접 읽을 수 있도록 하였다. DBR PSi/polystyrene composite 필름은 DBR PSi의 층이 많아질수록 DBR PSi의 반사피크 세기변화 및 단파장 쪽으로의 변위에 있어서 안정도가 증가 되는 것을 알 수 있었고 caffeine의 방출 정도는 부식의 횟수와 상관없이 거의 비슷한 정도로 방출된다는 것을 알 수 있었다.

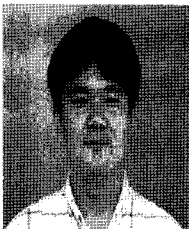
감사의 글

본 연구는 2005년도 교육인적자원부 누리사업 국고 보조금으로 수행한 과제와 2004년도 한국산업기술재단 지역혁신 인력양성사업으로 수행한 과제임

참고 문헌

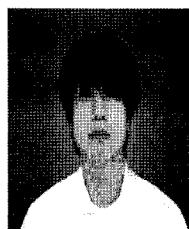
[1] A. Uhlir, "Electronics shaping of germanium and silicon", *Bell System Tech.*, vol. 35, pp. 333, 1956.
[2] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of fluorophosphonate chemical warfare agent by catalytic hydrolysis with a porous silicon

- 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”, *Electrochem. Soc.*, vol. 136, pp. 3043-3046, 1989.
- [7] P. C. Searson, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, “Pore morphology and mechanism of pore formation in n-type silicon”, *J. Appl. Phys.*, vol. 72, pp. 253-258, 1992.
- [8] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewicz, “Morphology of porous n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching”, *Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 958-967, 1994.
- [9] V. S. Lin, K. Moteshareh, K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, “A porous silicon-based optical interferometric biosensor”, *Science*, vol. 278, pp. 840-843, 1997.
- [10] V. V. Doan and M. J. Sailor, “Luminescent color image generation on porous silicon”, *Science*, vol. 256, pp. 1791-1792, 1992.
- [11] J. M. Lauerhaass and M. J. Sailor, “Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon”, *Science*, vol. 261, pp. 1567-1568, 1993.
- [12] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, and N. Nakayama, “Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, pp. 46-48, 1992.
- [13] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. S. Shane, and M. J. Sailor, “Photoinduced surface reactions of reverse-biased n-type porous Si”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 5375-5382, 1996.
- [14] E. J. Lee, J. S. Ha, and M. J. Sailor, “Chemical modification of the porous silicon surface”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, pp. 8295-8296, 1995.
- [15] W. H. Green, E. J. Lee, J. M. Lauerhaass, T. W. Bitner, and M. J. Sailor, “Electrochemiluminescence from porous silicon in formic acid liquid-junction cells”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 1468-1470, 1995.
- [16] J.-H. Sim, D.-K. Kim, C.-S. Cho, H.-S. Tae, S.-H. Hahm, and J.-H. Lee, “Fabrication of piezoresistive silicon acceleration sensor using selectively porous silicon etching method”, *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 5, no. 5, pp. 21-29, 1996.
- [17] S.-J. Kim, “Study on the development of mesa-type humidity sensors using porous silicon layer”, *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 8, no. 1, pp. 32-37, 1999.
- [18] D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, “Conjugated polymer-based chemical sensors”, *Chem. Rev.*, vol. 100, pp. 2537-2574, 2000.
- [19] M. S. Yoon, K. H. Ahn, R. W. Cheung, H. Sohn, J. R. Link, F. Cunin, and M. J. Sailor, “Covalent crosslinking of 1-D photonic crystals of microporous Si by hydrosilylation and ring-opening metathesis polymerization”, *Chem. Commun.*, pp. 680-681, 2003.



고영대

- 2005년 조선대학교 화학과졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원화학과 석사과정
- 주관심분야 : Drug Delivery, DBR Composite film



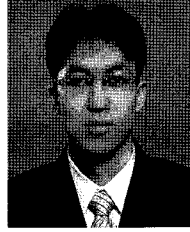
김지훈

- 2005년 조선대학교 화학과졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원화학과 석사과정
- 주관심분야 : Photonic Polymer Replicas from DBR or Rugate PSI



박종선

- 2005년 조선대학교 화학과졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원화학과 석사과정
- 주관심분야 : Organic Vapor Sensor, Multiple Bit Encoding PSi



김성기

- 2005년 조선대학교 화학과졸업(이학사)
- 2006년 조선대학교 대학원화학과 석사과정
- 주관심분야 : Optically encoded DBR Smart Particle, VOC Sensor



김동수

- 2006년 조선대학교 화학과
- 주관심분야 : Nano-structured Porous Silicon, ExplosivesDetection, Chemical Sensors



조성동

- 1969년 조선대학교 화학과졸업(이학사)
- 1980년 조선대학교 대학원화학공학과졸업(공학석사)
- 1986년 전남대학교 화학과졸업(이학박사)
- 1980년~현재 조선대학교 화학과교수



손흥래

- 1986년 성균관대학교 화학과졸업(이학사)
- 1988년 성균관대학교 대학원화학과 졸업(이학석사)
- 1997년 Wisconsin-Madison University 화학과졸업(이학박사)
- 1998년~2003년 California-SanDiego University (Post Doc)