

# 이중의 광학적 변화를 이용한 다공성 실리콘 가스센서 제작

고영대 · 김성진 · 장승현 · 박철영 · 손흥래\*

조선대학교 자연과학대학 화학과, 광주 서석동 375

(2007년 1월 3일 받음)

Febry-Pérot 프린지 패턴 (fringe pattern)과 광발광성 (photoluminescence, PL)의 광학적 성질을 동시에 가지고 있는 다공성 실리콘을 이용하여 가스센서를 개발하였다. 다공성 실리콘 샘플은 p-type 실리콘 웨이퍼 (boron-doped, <100> orientation, resistivity 1~ 10Ω)를 이용하여 전기화학적 식각을 통하여 만들어 졌다. 다공성 실리콘 샘플들은 열적 산화 방법과 hydrosilylation 방법을 통하여 그 표면이 수소로 종결된 다공성 실리콘 (Si-H)과 산화된 다공성 실리콘(Si-OH), 두 가지 각각 다른 표면 성질을 갖는 다공성 실리콘을 제작 하였다. 준비된 두 가지 다른 다공성 실리콘 칩들은 메탄올, 아세톤, 헥산, 그리고 톨루엔의 증기에 노출 시켰을 때 Febry-Pérot 프린지 패턴의 변화나 PL의 변화를 관측하여 다공성 실리콘을 이용한 VOCs (volatile organic compounds) 센서로서의 응용에 대하여 연구하였다. Febry-Pérot 프린지 패턴은 유기 물질의 증기압이 클수록 단파장으로 이동하는 폭이 컸고, 광 발광성은 극성도가 큰 물질일수록 소강현상이 크게 일어나는 것을 알 수 있었다.

주제어 : Febry-Pérot 프린지 패턴, 광발광성, 다공성 실리콘, 열적 산화

## I. 서 론

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhir등에 의해 실리콘 단결정을 전자연마 (electropolishing)를 하다가 합성 되었으며[1], 1990년대에 L. T. Canham에 의하여 상온에서 다공성 실리콘의 발광현상이 발견 되면서[2] 다공성 실리콘에 관한 흥미가 유발되었고, 현재까지 연구가 매우 활발하게 진행 되어왔다. 이 독특한 광학적 특성을 이용하여 광전 변환기 또는 LED와 같은 광전지의 장치 등이 개발되었다 [3-6]. 최근에는 다공성 실리콘을 이용하여 화학적, 생물학적 센서로의 개발이 진행 되고 있다[7]. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노크리스탈의 3차원 네트워크로 탐지하고자 하는 물질과 상호작용으로 Febry-Pérot 프린지 패턴의 변화를 관찰하여 분석물질을 쉽게 탐지할 수 있다[8]. 다공성 실리콘 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼를 HF, 물, 그리고 에탄올 등을 혼합한 용매를 사용하여 전기화학적 식각방법 (electrochemical etching)을 통하여 얻을 수 있다. 다공성 실리콘 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크로 까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학적 부식 중에 흘러준 전류의 양과, 실리콘에 불순물로 첨가한 첨가제의 양, HF의 양에 비례하고 케리어의 형태 (n, p)에 따라 달라진다[9,10]. 이러한 다공성 실리콘의 제작 과정은 재현성이 크고, 신속히 제작할 수 있고, 제작하는데 비용이

적다는 장점이 있다. 또한 다공성 실리콘 칩 표면에 다양한 표면유도체화를 하여 표면을 안정화 및 여러 가지 다른 표면성질을 갖는 다공성 실리콘을 제작할 수 있다[11-14]. 다공성 실리콘의 광 발광성에 대한 이유는 아직도 분명하지 않지만 다공성 실리콘의 실리콘 나노입자에 기인하여 발광 현상이 일어난다고 보고되어있다[15]. 또한 단층 다공성 실리콘의 경우 굴절률이  $n$ 이고 층의 광학두께(optical thickness)가  $d$  일 때  $m$  번째의 반사파장이  $\lambda$ 는 다음의 Bragg 식을 따르며  $m\lambda = 2nd \cdot \sin\theta$ , 반사파장의 보강 및 상쇄 간섭을 통한 Febry-Pérot 프린지 패턴을 가지고 있다[16]. 광 발광성 또는 Febry-Pérot 프린지 패턴을 가지고 있는 다공성 실리콘은 화학 물질을 감지할 수 있는 화학 센서로 사용되는데, n-타입의 다공성 실리콘의 광 발광현상은 분석물질이 다공성 실리콘의 실리콘 나노입자와 상호작용으로 인해 소광현상이 발생하고[17,18], p-타입의 다공성 실리콘의 Febry-Pérot 프린지 패턴은 다공성 실리콘 층의 기공에 분석물질의 capillary condensation으로 인한 굴절률의 변화로 프린지 패턴이 이동을 발생한다[19-20].

우리는 p-타입 다공성 실리콘에서 Febry-Pérot 프린지 패턴과 광 발광성을 모두 가지고 있는 다공성 실리콘을 제작하였으며, 실리콘 표면이 수소로 종결된 (Si-H) 다공성 실리콘 칩과 히드록시기로 종결된 (Si-OH) 다공성 실리콘 칩을 제작하여 휘발성 유기화합물을 감지하는 연구를 수행

\* [전자우편] hsohn@chosun.ac.kr

하였다. 개발된 p-타입의 다공성 실리콘은 하나의 다공성 실리콘 칩이 두 가지의 광학적 특성을 동시에 가지고 있어 센서 칩으로 응용될시 분석물질에 대한 선택성을 높일 수 있다는 결과를 얻었다.

## II. 실험 방법

### 2.1 다공성 실리콘 제작

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (boron doped, <100>, 1~10Ω)를 이용하였으며, Keithley 2420 모델을 이용하여 정전류를 흘려주어 전기화학적 식각을 통해 다공성 실리콘을 제작하였다. 식각용매로는 HF 용액 (48% by weight: Fisher Scientific)과 무수 에탄올 (Fisher Scientific)을 사용하였다. 실리콘 웨이퍼를 1.5cm<sup>2</sup>의 크기로 알맞게 자른다. 전기화학적 식각을 하기 전에 웨이퍼의 표면에 이물질이 존재하지 않도록 에탄올로 2~3회 씻은 후 Ar gas를 이용해서 표면처리를 해준다. 전기화학적 식각을 하기 위해서 그림 1의 장치에 실리콘 웨이퍼를 고정화시킨 후 컴퓨터에 의해 조절 되는 current power source를 이용해서 정전류를 흘려준다. 전기화학적 부식을 수행하기 위한 용매는 48% HF와 Ethanol을 1:1의 부피비로 혼합된 용액을 사용하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell안에서 수행하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각하는 동안 300W의 텅스텐램프를 이용하여 빛을 쬐어 주었고 흘려주는 전류는 50mA/cm<sup>2</sup>에 3분 동안 흘려주었다. 다공성 실리콘의 식각면적은 1.0cm<sup>2</sup>으로 하였으며, 기

타 모든 식각조건, 예를 들어 전류를 흘려주는 시간, 식각 용액, 그리고 식각시간 등을 고정시켜 식각하면 일정한 다공질의 크기와 분포, 그리고 표면상태를 갖는 다공성 실리콘들을 제작할 수 있다. 이렇게 합성된 다공성 실리콘 칩의 표면은 에탄올로 2~3회 씻어준다. 그리고 Ar이나 N<sub>2</sub> 가스를 이용해서 실리콘칩 표면에 존재할 수 있는 HF와 에탄올을 제거해 준다. 제작된 다공성 실리콘은 PSi1 sample이며 그 다공성 (porosity)은 약 80%정도 이었다.

### 2.2 산화 다공성 실리콘 제작.

전기화학적 식각을 통해 얻어진 다공성 실리콘은 열적 산화를 통하여 그 표면이 Si-OH로 종결되어 산화된 다공성 실리콘을 제작하였다. 열적 산화는 furnace를 이용하여 600 K에서 15분 동안 산화시켰다. 산화가 끝난 후 얻어진 다공성 실리콘은 에탄올, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 그리고 HF 순서로 세척하고 알곤가스 하에서 사용하기 전 까지 건조하였다. 제작된 다공성 실리콘은 PSi2 sample이다.

### 2.3 광학측정기계

순수한 다공성 실리콘, 산화된 다공성 실리콘 그리고 표면유도체화 된 다공성 실리콘 표면은 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 그 표면들을 diffuse reflectance 방법으로 관찰하였다. Feby-Pérot 프린지 패턴을 측정하기 위해 tungsten-halogen 램프를 광원으로 사용하는 LS-1이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하였으며 PL을 측정하기위해 LED (λ<sub>max</sub> = 380 nm)를 광원으로 하는 LS-450이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하여 얻었다.

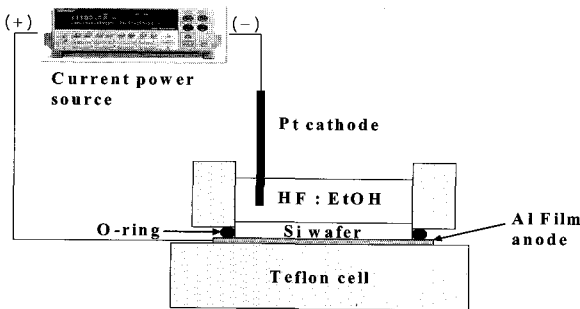


그림 1. Schematic diagram of the etch cell with the counter electrode(cathode) used to generate the porous silicon.

## III. 결과 및 토론

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼를 이용하여 제작된 다공성 실리콘은 그림 2에서 보는 바와 같이 Feby-Pérot 프린지 패턴과 PL을 동시에 가지고 있었으며 PL은 여기파장 (excitation wavelength)이 380 nm일 때 605 nm에서 최대 발광을 보여 주었다. 제작된 다공성 실리콘의 다공성 (porosity)은 논문에 발표된 방법으로 측

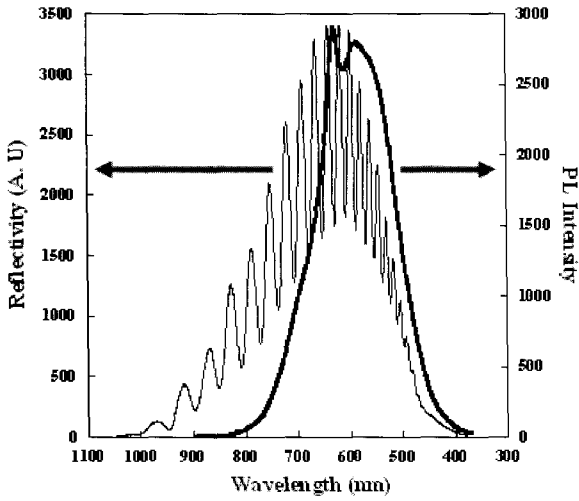


그림 2. Reflectivity and Photoluminescence Spectra of fresh PSi.

정되었으며[21] 다공성의 정도는 약 80%정도 이었다.

제조된 다공성 실리콘 표면을 FT-IR를 통해 확인할 수 있었다. 그림 3을 보면 순수한 다공성 실리콘 (PSi 1)은 그 표면에 실리콘-수소의 진동을 나타내는  $\nu(\text{Si-H}) = 2090 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si-H}_2) = 2115 \text{ cm}^{-1}$ , 그리고  $\nu(\text{Si-H}_3) = 2140 \text{ cm}^{-1}$  세 개의 진동피크를 관찰 하였으며, 순수한 다공성 실리콘을 열적 산화 시켰을 때, 산화된 다공성 실리콘 (PSi 2)에서 Si-H 진동에 관한 피크들의 세기가 약해지며 새로운 분자진동을 나타내는  $\nu(\text{Si-O}) = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{SiO-H}) = 3700 \text{ cm}^{-1}$ , 그리고  $\nu(\text{OSi-H}) = 2200$  과  $2265 \text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 진동 피크들이 나타났다.

합성된 다공성 실리콘은 텅스텐-할로겐램프가 장착된 Ocean Optics USB-2000 spectrometer를 이용하여 Feby-Pérot 프린지 패턴을 측정하였으며, LED ( $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ )가 장착된 Ocean Optics USB-2000 spectrometer를 이용하여 PL을 측정하였다. Feby-Pérot 프린지 패턴 센서와 인공 전자코 (artificial electronic nose)의 차이점은 센서는 선택적으로 한 종류의 분석물질을 감지하는 반면 전자코는 여러 가지 분석물질들을 감식할 수 있게 하는 것이다. 전자코와 관계있는 포유류의 후각은 하나의 센서가 아닌 센서들의 배열을 사용하고 분리된 각각의 신호가 아닌 복합적 신호를 분석한다. 표 1은 네 가지 분석물질 (아세톤, hexan, 메탄올, 그리고 톨루엔)들을 사용하여 감식실험을 한 결과이다. 각각의 화합물에 대하여 반사성과 발광성 세기를 측정하였고 각각의 화합물에 대하여 세 번씩 반복 실험하여 얻어진 결과이다. Feby-Pérot 프린지 패턴

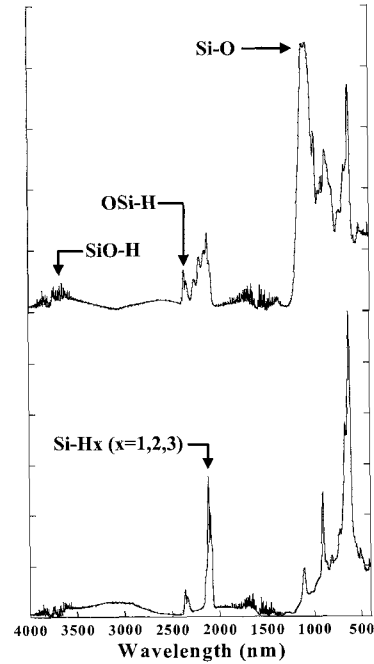


그림 3. FT-IR Spectra of fresh PSi (bottom) and oxidized PSi (top).

은 기공내부에 감지하고자 하는 분석물질이 capillary condensation으로 인해 채워져 들어갈 때 다공성층의 굴절률(refractive index)의 증가를 초래하여 장파장 방향으로 변위하게 된다. 따라서 Feby-Pérot 프린지 패턴의 변화는 capillary condensation에 관여하는 분석물질의 농도에 관여하게 된다. 분석물질의 증기압이 클수록 분석물질의 capillary condensation이 강하게 일어나기 때문에 Feby-Pérot 프린지 패턴이 더욱 장파장 쪽으로 변위하게 된다. 증기압이 큰 아세톤의 경우 두 가지 sample 모두에서 가장 큰 장파장 변위를 보여주었으며, 특히 산화된 다공성 실리콘의 경우 분석물질들에 대한 Feby-Pérot 프린지 패턴의 변화는 분석물질의 증기압에 따라 변하는 것을 알 수 있었다. 소광 현상은 다공성 실리콘의 발광 choro-

표 1. Shift of Reflectivity and Quenching photoluminescence of PSi 1 and PSi 2 for four different analytes.

분석물질	증기압 (mmHg)	Shift of Reflectivity (nm)		Quenching PL (%)	
		PSi 1	PSi 2	PSi 1	PSi 2
아세톤	184.54	38	17	48	52
hexan	121.26	9	15	20	24
메탄올	97.48	13	7	46	50
톨루엔	1.86	10	3	11	6

mophore에서 약하게 화학흡착된 분자의 산소로 비방사 (nonradiative) 전자전이를 통한 메카니즘으로 서술된다. 따라서 산소를 가진 극성 분자일수록 소광의 정도가 크다. 산소를 함유한 극성 분자인 아세톤과 메탄올은 다공성 실리콘의 표면 성질에 관계없이 비극성분자인 헥산과 톨루엔 보다 두 배 이상의 소광효과를 보여 주었다.

그림 4는 표 1로부터 얻은 2-D map이다. PSi 2에서 반사성의 변위는 별 차이는 없지만 아세톤 및 헥산과 메탄올 및 톨루엔을 감식할 수 있다. 그러나 여기에 PL 변화량을 첨가 시켰을 경우 아세톤과 메탄올이 헥산과 톨루엔보다 매우 큰 소광 현상을 보여주어 아세톤과 헥산이 그리고 메탄올과 톨루엔이 감식되어진다. 여기에 표면이 다른 다공성 실리콘 (PSi 1)을 첨가하면 비슷한 소광을 보였던 아세톤이 대략 두 배 이상의 반사성의 변위를 보여 주어 헥산과 완전하게 식별 되는 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 센서의 수와 변환모드의 수가 증가하면 할수록 분석물질들의 식별이 가능할 확률이 크다는 것을 의미한다. 따라서 여러

종류의 분석물질은 많은 수의 센서의 배열로 그 감식이 가능하다.

#### IV. 결 론

Febry-Pérot 프린지 패턴 과 PL의 두 가지 전환모드 (transduction mode) 모두를 가지고 있는 다공성 실리콘 칩을 제작할 수 있었고, 표면의 성질이 서로 다른 두 가지 다공성 실리콘을 제조하였다. 전환모드 수를 증가시키고 다공성 실리콘 센서 칩의 수를 증가 시킬수록 분석물질들에 대한 감지와 식별이 가능하게 되었다.

#### 참고문헌

- [1] A. Uhlir, *Elcetronics shaping of germanium and silicon* (Bell System Tech 1956), pp. 333.
- [2] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [3] L. A. Balagurov, D. G. Yarkin, G. A. Petrovicheva, E. A. Petrova, A. F. Orlov, and S. Y. Andryushin, *J. Appl. Phys.* **82**, 4647 (1997).
- [4] M.-K. Lee, C.-H. Chun, Y.-H. Wangm, and S. M. Sze, *Opt. Lett.* **26**, 160 (2001).
- [5] A. Bsiesy, Y. F. Nicolau, A. Ermolieff, F. Muller, and F. Gaspard, *Thin Solid Films* 255, **43** (1995).
- [6] N. Lalic and J. Linnros, *Thin Solid Films* 276, 155 (1996).
- [7] A. Irajizad, F. Rahimi, M. Chavoshi, and M. M. Ahadian, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **100**, 341 (2004).
- [8] P. C. Searson, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, *J. Appl. Phys.* **72**, 253 (1992).
- [9] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewicz, *Electrochem. Soc.* **278**, 840 (1997).
- [10] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, *Science* **261**, 1567 (1993).
- [11] C. Gurtner, A. W. Wun, and M. J. Sailor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 265 (1999).
- [12] J. M. Buriak, *Adv. Mater.* **11**, 265 (1998).
- [13] J. H. Song and M. J. Sailor, *Inorg. Chem. Soc.* **120**,

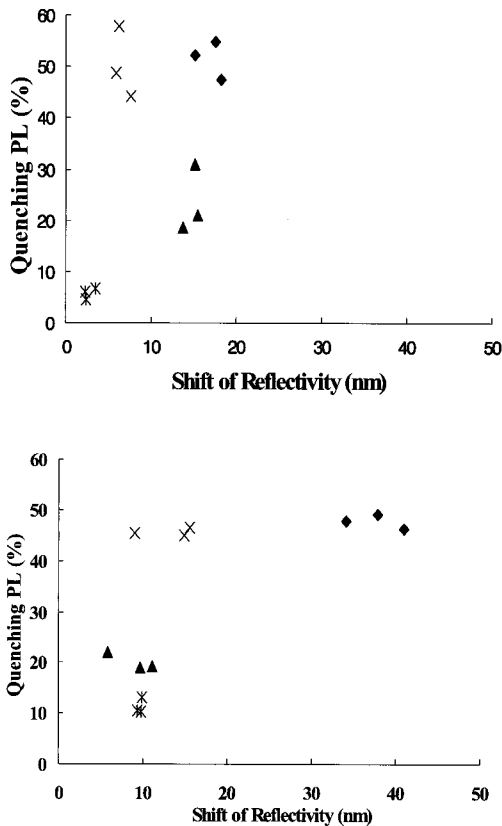


그림 4. 2-D map for four different analytes; PSi 1 (bottom), PSi 2 (top), (acetone : ◇, hexane : △, methanol : x, toluene : \*)

- 2367 (1998).
- [14] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Lumin.* **120**, 2367 (1998).
- [15] C. L. Curtis, V. V. Doan, G. M. Credo, and M. J. Sailor, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3492 (1993).
- [16] J. H. Song and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7381 (1997).
- [17] J. M. Lauerhass, G. M. Credo, J. L. Heinrich, and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1911 (1992).
- [18] V. S. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *Science* **278**, 840 (1997).
- [19] S. Letant and M. J. Sailor, *Adv. Mater.* **12**, 355 (2000).
- [20] K. P. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7925 (1999).
- [21] G. G. Salgado, T. D. Becerril, H. J. Santiesteban, and E. R. Andres, *Opt. Mater.* **29**, 51 (2006).

## Dual Photonic Transduction of Porous Silicon for Sensing Gases

Youngdae Koh, Sung Jin Kim, Seunghyun Jang, Cheolyoung Park, and Honglae Sohn\*

*Department of Chemistry, Chosun University, 375 Seosuk-dong Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea*

(Received January 3, 2007)

Porous silicon exhibiting dual optical properties, both Fabry-Pérot fringe (optical reflectivity) and photoluminescence had been developed and used as chemical sensors. Porous silicon samples were prepared by an electrochemical etch of p-type silicon wafer (boron-doped, <100> orientation, resistivity ; 1-10  $\Omega\text{cm}$ ). Two different types of porous silicon, fresh porous silicon (Si-H terminated) and oxidized porous silicon (Si-OH terminated) by the thermal oxidation, were prepared. Then the samples were exposed to the vapor of various organics, such as methanol, acetone, hexane, and toluene. Both reflectivity and photoluminescence were simultaneously measured under the exposure of organic vapors for sensing VOC's. These surface-modified samples showed unique respond in both reflectivity and photoluminescence with various organic vapors. While polar molecules exhibit greater quenching photoluminescence, molecules having higher vapor pressure show greater red shift for reflectivity.

Keywords : Fabry-Pérot fringe pattern, Photoluminescence, Porous Silicon, Thermal oxidation

\* [E-mail] hsohn@chosun.ac.kr