

실리콘 나노 입자를 이용한 니트로방향족 화합물의 탐지

송진우[†]

Detection of Nitroaromatic Compounds Based on Silicon Nanoparticles

Jinwoo Song[†]

Abstract

Synthesis and characterization of alkyl-capped nanocrystalline silicon (R-n-Si) have been achieved from the reaction of silicon tetrachloride with magnesium silicide. Surface of silicon nanocrystal has been derivatized with various alkyl groups (R=methyl, n-butyl, etc.). Silicon nanoparticles have been also obtained by the sonication of luminescent porous silicon. Former exhibits an emission band at 360 nm, but latter exhibits an emission band at 680 nm. In this study very sensitive detection of TNT (2,4,6-trinitrotoluene), DNT (2,4-dinitrotoluene), NB (nitrobenzene), and PA (picric acid) has been achieved in gas phase with porous silicon using photoluminescence quenching of the silicon crystallites as a transduction mode. Porous silicon are electrochemically etched from crystalline silicon wafers in an aqueous solution of hydrofluoric acid. We have characterized these silicon nanoparticles by Luminescence Spectrometer (LS 55)

Key words : Detection, Nitroaromatic Compounds, Silicon Nanoparticles

1. 서 론

지난 십년 동안 반도체 나노입자들은 그들의 독특한 물리적 특성으로 대단한 흥미를 가져왔다. 나노입자는 전자, 광, 그리고 센서분야에서 예를 들면 광 다이오드로 응용 가능하다.^[1-3] 반도체 나노입자 또는 양자점 (Quantum dots) 덩어리 물질과 분자화합물 사이의 물리적 특성을 갖는 mesoscopic 물질로 표현할 수 있다. II-VI 반도체 나노입자, 특히 카드뮴-셀레나이드 나노입자에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다.^[4-7] III-V 나노입자들, 즉 InP 그리고 InAs 나노입자에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있으며,^[8-10] 다른 종류의 반도체성 나노입자로는 PbS, Ag₂S, 그리고 TiO₂ 등이 합성되었으며 현재 연구 되고 있다. 최근에 몇몇 그룹에 의해서 IV 반도체 나노입자인, 실리콘 나노입자의 합성방법이 보고된바 있다.^[11-12]

Metal sulfide 나노입자들은 고분자 안정제(polymer stabilizer)를 포함하는 유사한 방법으로 합성 되었고,

최근에는 유기금속 화합물을 이용하여 합성하는 방법도 보고된바 있다. 다른 방법으로는 기체상태^[13] 또는 고출력 레이저 펄스(high power laser pulse)를 이용하여 ablation에 의하여 합성할 수 있으며,^[14] 부식(etching), 전기적 침전^[15] 등의 방법으로 합성할 수 있다. 그러나 후자의 레이저 증착법(laser vaporization) 같은 방법은 나노 크리스탈을 대량으로 생성하는데 문제점이 있다. 따라서 colloidal chemical technique은 주로 사용되고 있는 방법이나, 몇몇 제한적인 물질에만 성공적이다. 나노입자를 응용분야에 접목하는 연구가 광범위하게 진행되어 가고 있으나, 아직 실리콘 나노입자의 응용분야는 그것의 제한적인 합성방법으로 인해 카드뮴-셀레나이드 나노입자에 비해 상대적으로 덜 연구가 된 것으로 알려져 있다. 따라서 광 발광성 실리콘 나노입자를 합성하고 이를 이용하여 폭발물 즉 니트로 방향족 화합물(nitroaromatic compound)을 탐지하고자 한다.

이 논문에서는 porous silicon (PSi)의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 다공성 실리콘의 기공의 크기와 부식 변수들 사이의 관계를 확립하기 위해 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 dopant의 양, 불산의 양, 그리고 pore

켄프로스 연구개발팀(Kempros Corp, R&D team, Senior Researcher, 1248-6, Jungwang-dong, Siheung-city, Kyunggi-do, Korea)

[†]Corresponding author: ttssong@korea.com

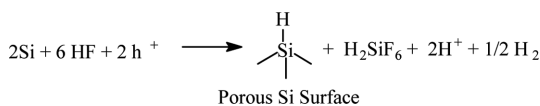
(Received : February 25, 2009, Accepted : March 3, 2009)

size와의 상관관계에 대한 연구와 Sol-Gel방법으로 합성한 silicon nanoparticles에 대해서도 연구하였다. 그리고, PSi Nanoparticles과 합성한 butyl capped-Si으로 picric acid, DNT, NB, TNT등의 니트로 방향족 화합물을 LS-55 (Luminescence Spectrometer)로 탐지하였다.

2. 실험

2.1. 다공성 실리콘 (PSi) 나노입자 합성

다공성 실리콘은 실리콘웨이퍼를 불산 용액 하에서 정 전류를 흘려주면서 실리콘을 부식시키는 것인데 실리콘웨이퍼의 용해속도는 흘려준 전류의 양에 비례한다. 높은 전류상태에서는 electropolishing이 일어난다. 그러나 낮은 전류 하에서는 부식반응이 웨이퍼에서 기공(pore)을 형성하기 시작한다. Pore의 크기는 수 nanometer에서 수 micron이며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 dopant의 양, HF의 양, 그리고 carrier type (n, p)에 비례한다. Pore 구조는 매우 높은 표면적을 갖는다. 일반적으로 수백 (m²/cm³)이며, 50-80% 정도의 높은 다공성 (porosity)을 갖는다. 우리는 1-10 Ω/cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 부식하여 합성함으로써 광 발광성 다공성 실리콘을 준비하였다. (Scheme 1) 전기화학적 부식 합성방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 1.2 cm²의 넓이로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이에 넣은 후 etching solution을 웨이퍼 표면에 주입 후 300 W tungsten lamp로 빛을 주면서 +전극을 O-형으로 구부린 platinum wire에, -전극을 aluminum foil에 흘려 웨이퍼를 부식(etching)하였다. 에칭용액은 순수 ethanol (Fisher Scientific)과 HF (48% by weight; Fisher Scientific)을 1:3으로 섞어 만들었고, 전류의 세기와 조절은 galvanostat으로 50 mA/cm²에 60분을 etching하였다. 다공성 실리콘의 합성이 끝난 뒤 에탄올로 세척 후 질소 가스로 샘플을 건조시키고, 진공 플라스크에 넣어 1시간정도 감압 하에서 불순물들을 제거 하였다. 다공성 실리콘 나노입자를 얻기 위하여, 준비된 샘플을 아



도식 1. 다공성 실리콘 합성 반응식.
Scheme 1. Chemical Equation for the Synthesis of Porous Silicon.

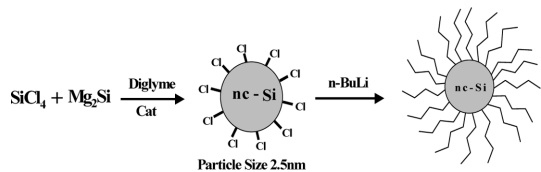


그림 1. 실리콘 나노입자의 제조.
Fig. 1. Fabrication of Silicon Nanoparticles.

르론 가스 하에서 정제된 톨루엔(toluene) 용매 120 mL을 주입하고 3시간 정도를 ultrasonic cleaner에 넣어 sonication 시켰다. 자외선 램프 하에서 붉은색 발광을 하는 다공성 실리콘 나노입자를 얻었다. (Fig. 1).

2.2. Butyl-capped Silicon Nanoparticles 합성

Bu-Capped Si nanoparticles의 합성은 Scheme 2의 방법(Sol-Gel방법)을 통하여 합성하였다. 먼저 시약은 Aldrich에서 구매한 semiconductor grade SiCl₄, Mg₂Si, (n-octyl)₄NBr (99%+), n-BuLi (1.6 M/Hexane), diglyme (99.5%), HPLC hexane을 사용했다. 촉매인(n-octyl)₄NBr (0.06 g)과 Mg₂Si (200 mg) 들어있는 플라스크에 diglyme (30 mL)을 넣은 다음 ice base에 액체질소를 넣고 얼리고 여러 번 degassing 작업을 하였다. 그리고 후 SiCl₄ (0.4 mL) 주입하고 36시간동안 환류교반을 하였다. 반응이 끝난 후 실온 하에서 식힌 후에 n-BuLi (3.32 mL)을 주입하였다. 24시간 정도 교반 하고 evaporation을 한 후 다시 hexane을 주입하였다. 합성된 Bu-Capped Si nanoparticles 추출하기 위해서 separate funnel로 work-up 작업을 수행하였다. 층이 분리되면 여러 번 증류수로 염(salt)을 제거한 후 Hexane 층을 받아서 다시 evaporation하였다. 이 합성방법은 Yang, C. S.; Bley, R. A.; Kauzlarich의 논문을 참고하였다. 합성된 Bu-Capped Si nanoparticles의 발광스펙트럼을 조사하였다.



도식 2. Bu-Capped Si nanoparticles 합성 반응식.
Scheme 2. Chemical Equation for the Synthesis of Bu-Capped Si nanoparticles.

2.3 Nitroaromatic 화합물 준비

Picric acid, DNT, NB, TNT 등의 니트로 방향족 화합물은 nitrobenzene (NB) (99%, Aldrich), 2,4-dinitrotoluene (DNT) (97 %, Aldrich), picric acid (PA) (98%, Aldrich)를 사용 하였고, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)는 실험실에서 소량을 합성하여 사용하였다. TNT 합성은 플라스크에 Aldrich에서 구매된 DNT analytical grade (3 g), sulfuric acid (22 mL)을 넣고 열이 나기 때문에 ice base하에서 nitric acid (6 mL)을 천천히 주입했다. 그리고 90°C에 3시간 heating한 후 overnight (25°C 상태)하고 열음이 채워진 비커에 반응 물질을 넣고 aspirator를 이용하여 filtering하여 걸렀다. 합성된 TNT는 재결정하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PSi 및 Butyl-capped Silicon 나노입자의 형광 스펙트럼

1-10 Ωm 의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼 (phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 부식하여 합성함으로 luminescent PSi Nanoparticles을 석영 셀에 넣어(3 mL) 준비하였고 LS55 (Luminescence Spectrometer) 여기파장 λ_{ex} =345 nm을 주었을 때 λ_{em} =650 nm에서 발광밴드가 나온다. (Fig. 2) 합성된 Bu-Capped Si nanoparticles을 석영 셀에 넣어 (3 mL) 준비하였고 LS55 (Luminescence Spectrometer) 여기파장 λ_{ex} =310 nm을 주었을 때 λ_{em} =360 nm에서 발광밴드가 나온다. (Fig. 2)

3.2. PSi 및 Butyl-capped Silicon 나노입자를 이용한 Nitroaromatic 화합물의 탐지

니트로 방향족 화합물은 NO₂ 그룹을 가진 전자 부족 화합물이다. 본 논문에서는 발광성질을 가진 다공성 실리콘을 이용하여, 전자부유 화합물인 PSi 나노입자에서 전자부족 분석물질인 폭발물로 전자가 이동함으로써 실리콘 나노입자에 생기는 형광성의 감소를 측정하여 탐지하는 것이다. 분석물질인 폭발물질 DNT, TNT, PA, NB 를 각각 용매인 Toluene에 넣어 10 ppm을 만들고 Silicon nanoparticles을 석영 셀에 3 mL를 넣는다. 그리고 여러 번 찍어 시험 운행해 보고 PSi 나노입자의 안정도 측정을 한다. 즉 빛에 대한 photobleaching이나 기계에 대한 오차범위를 알아 볼 수 있다.

LS 55 (Luminescence Spectrometer) 기기에 Butyl-capped 실리콘 나노입자를 이용하여 니트로 방향족 화합물을 탐지하였다. (Fig. 3) Butyl-capped 실리콘 나노

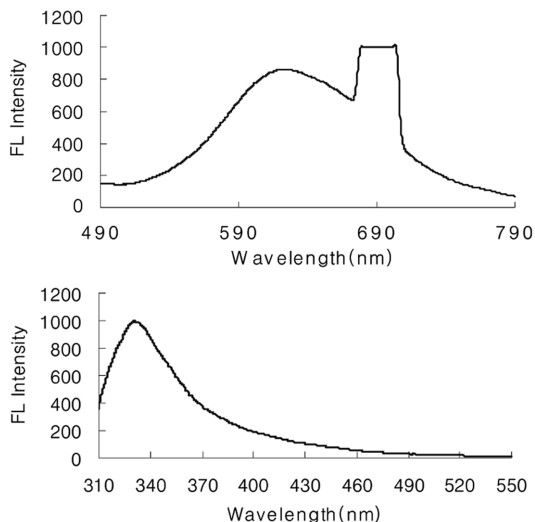


그림 2. PSi (위) 및 Bu-Capped 실리콘 나노입자(아래)의 발광스펙트럼.

Fig. 2. PL Spectra of PSi Nanoparticles (top), Bu-Capped Si Nanoparticles (bottom).

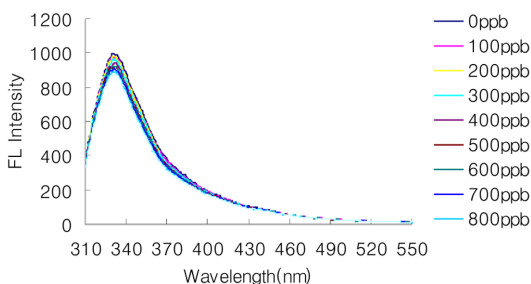


그림 3. Butyl-capped 실리콘 나노입자를 이용하여 picric acid를 탐지하는 PL 소광 스펙트럼.

Fig. 3. PL Spectrum of Butyl-capped Silicon Nanoparticles with picric acid.

입자는 여기파장을 λ_{ex} =310 nm에서 주었을 때 λ_{em} =340 nm 정도에서 발광밴드가 나온다. Fig. 3은 Butyl-capped 실리콘 나노입자를 이용하여 picric acid를 탐지 할 때의 소광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

4. 결 론

다공성 실리콘을 이용한 나노입자와 졸-겔방법으로 합성된 Bu-Capped 실리콘 나노입자를 이용하여 니트로 방향족 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 하였다. 탐지방식은 니트로방향족 화합물 (분자 내 NO₂

그룹 존재)이 전자 부족 화합물이기 때문에 상대적으로 전자가 부유한 실리콘 나노입자들과의 반응 하였을 경우 전자 부족 화합물인 니트로방향족 화합물로 실리콘 나노입자의 전자가 이동함에 따라 발광세기의 감소로 탐지가 가능하는 것을 알 수가 있었다.

이번 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, 안전성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용하는 데 성공하였다. 이러한 센서개발의 발전은 미래기술의 선점 및 국가경쟁력 확보에 있어서 우위를 차지하는데 중요한 역할을 할 것이라 사료된다.

참고문헌

- [1] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science* 271, p. 933, 1996.
- [2] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals", *J. Phys. Chem.* 100, p. 13226, 1996.
- [3] D. L. Feldheim and C. D. Keating, "Self-assembly of single electron transistors and related devices", *Chem. Soc. Rev.* 27, p. 1, 1998.
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* 115, p. 8706, 1993.
- [5] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos, "X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface", *J. Phys. Chem.* 98, p. 4109, 1994.
- [6] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diensner, A. Chemseddine, A. Eychmuller, and H. Weller, "CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperature shift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift", *J. Phys. Chem.* 98, p. 7665, 1994.
- [7] S. G. Hickey and D. J. Riley, "Photoelectrochemical studies of CdS nanoparticle-modified electrodes", *J. Phys. Chem.* 103, p. 4599, 1999.
- [8] O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, B. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, and N. Peyghambarian, "Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP2 quantum dots", *J. Phys. Chem.* 99, p. 7754, 1995.
- [9] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, U. Banin, A. V. Kadavanich, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, and J. R. Heath, "Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals", *J. Phys. Chem.* 100, p. 7212, 1996.
- [10] M. A. Olshavsky, A. N. Goldstein, and A. P. Alivisatos, "Organometallic synthesis of GaAs crystallites exhibiting quantum confinement", *J. Am. Chem. Soc.* 112, p. 9438, 1990.
- [11] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules", *J. Am. Chem. Soc.* 110, p. 3046, 1988.
- [12] Y. Xie, Y. T. Qian, W. Z. Wang, S. Y. Zhang, and Y. H. Zhang, "A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN", *Science* 272, p. 1926, 1996.
- [13] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, and R. G. Osifchin, "Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters", *Science* 273, p. 1690, 1996.
- [14] G. Chumanov, K. Sokolov, B. W. Gregory, and T. M. Cotton, "Colloidal metal-film as a substrate for surface-enhanced spectroscopy", *J. Phys. Chem.* 99, p. 9466, 1995.
- [15] S. E. Gilbert, O. Cavalleri, and K. Kern, "Electrodeposition of Cu nanoparticles on decanethiol-covered Au (111) surfaces: an in situ STM investigation", *J. Phys. Chem.* 100, p. 12123, 1996.