

광 결정의 나노 구조를 갖는 Rugate 다공성 실리콘의 반치폭 값에 대한 특성 분석

권용희[†]

Characteristic Analysis of Band Width Based on Rugate Porous Silicon Containing Photonic Nanocrystal

Yonghee Kwon[†] and Joungmin Han*

Abstract

Photonic crystals containing multiple rugate structure are prepared by electrochemical etchings. Typically etched rugate PSi prepared in this study. Etching is carried out in a Teflon cell by using a two-electrode configuration with a Pt mesh counter electrode. They exhibit sharp photonic band gaps in the optical reflectivity spectrum. This reflectivity can be tuned to appear anywhere in the visible to near-infrared spectral range, depending on the programmed etch waveform. We study the method of full width half maxima and reflectivity index control by using amplitude.

Key words : Porous Silicon, Photonic Crystal, Nano material, rugate structure, band gab

1. 서 론

1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 발광성을 발견한 이래로, 이 분야는 화학, 물리학적으로 매우 광범위하게 응용되고 있다.^[1,2] 다공성 실리콘은 실리콘 나노 구조로 이루어져 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기공과 나노미터 스케일의 광 발광성과 광 반사성이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다.^[3-6] 다공성 실리콘은 현재 전 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있으며, 이러한 광학적 특성들을 이용하여 switching devices, implantable biomaterials, drug delivery, 그리고 high-throughput screening applications 등과 같은 화학적, 생물학적 센서로 이용하고 있다.^[7-10] 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노구조의 3차원 네트워크로 탐지하고자 하는 물질과 상호작용으로 프린지 패턴의 변화와 발광성의 소광을 관찰하여 분석물질을 쉽게 탐지할 수 있다.^[11,12] 다공성 실리콘 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼를 HF, 물, 그리고

에탄올 등을 혼합한 용매를 사용하여 전기화학적 식각 방법을 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 불순물의 형태 (n, p)에 따라 달라진다. 이러한 다공성 실리콘의 제작 과정은 재현성이 크고, 신속히 제작할 수 있고, 제작하는데 비용이 적다는 장점이 있다.^[13] 또한, sine 파형의 다층의 식각 공정을 통해서 제작된 rugate 다공성 실리콘의 경우 특정파장의 빛을 반사하는 좁은 반치폭 값을 갖는 광학 재료이다.

우리는 여기서 다층 다공성 실리콘인 rugate 다공성 실리콘에 대해 연구해 보고자한다.^[14] 식각 과정 중 sine 파형의 진폭 값을 조절함으로써 rugate 다공성 실리콘의 반사 세기(intensity)나 반치폭값이 어떠한 변화를 보이는지에 대해 연구할 것이다.

2. 실험

2.1. Rugate 다공성 실리콘의 제조

순수한 p⁺⁺-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (B doped, <100>, 0.0008-0.0012 Ω)를 Potentiostat/ Galvanostat 363모델 (EG & E Instrument)을 이용하여 전류를 흘

(주)디엔에프 (DNF Co., LTD., Shintanjin 3 gongdan, Moonpyung-dong 49-9, Daeduk-gu, Daejeon, Korea)

[†]Corresponding author: redmartin@lycos.co.kr

(Received : February 26, 2009, Accepted : March 4, 2009)

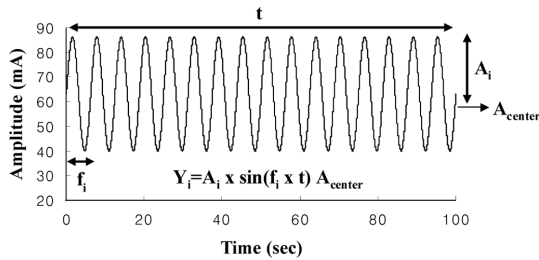


그림 1. Matlab 프로그램을 통한 sine 파형.
Fig. 1. Sine Wave Produced by Matlab Program.

려주어 전기 화학적 부식을 하게 되면 rugate 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 부식용매로는 HF 용액 (48% by weight: Fisher Scientific)과 에탄올(Fisher Scientific)을 사용하였으며 HF : EtOH = 3 : 1 의 부피비를 갖도록 준비하였다. 전기화학적 부식은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell안에서 수행하였다. 다층의 식각환경을 만들어주기 위해 흘려준 전류는 주기적으로 변하는 서로 다른 다공성 (porosity)을 생성하기 위해 sine 파형의 전류를 흘려주었다. 다층의 전류를 흘려주기 위해 modulated Sinusoidal Function을 간단히 구현하기 위해서 가상의 sine 파형 프로그램인 Matlab 7.0을 이용하여 다층의 식각환경을 조성하였다. (Fig. 1)

최초의 sine 파형의 전류밀도는 60 mA/cm^2 를 이용하였으며, 4번의 서로 다른 진폭값 (10 mA/cm^2 , 20 mA/cm^2 , 30 mA/cm^2 그리고 40 mA/cm^2)을 통하여 각각의 반사스펙트럼을 분석하였다.

2.2. 측정기기

식각된 rugate 다공성 실리콘 샘플들의 광학적 특징을 관찰하기 위하여 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하여 관찰하였다. 각각의 샘플들의 식각 깊이를 측정하기 위해 cold field emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4700, Hitachi)에 의해서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

식각된 rugate 다공성 실리콘은 광 결정의 나노 구조를 가지고 있으며, 매우 좁은 반치폭의 반사스펙트럼을 보여준다. 일반적으로 rugate 다공성 실리콘을 제작하기 위한 식각 조건의 매개변수는 sine 파형의 전류 (current), 진동수 (frequency), 그리고 식각 시간 (time)이다. 아래 보여준 식은 다층의 전류를 흘려주기 위해 modulated Sinusoidal Function을 간단히 구현하기 위한

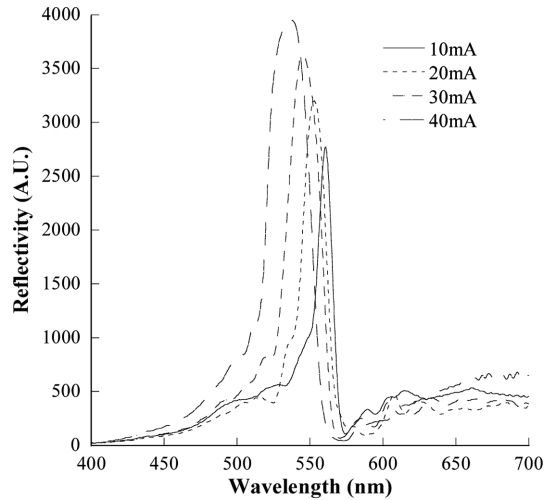


그림 2. 각각의 진폭 값에 의해 제작된 rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼.
Fig. 2. Reflectivity Spectra of Rugate Porous Silicon Produced by Using Various Amplitude.

가상의 sine 파형 프로그램인 Matlab 7.0의 식을 보여 주는 것이다.

$$Y_i = A_i \sin(k_i t) + B$$

A_i 는 진동수, k_i 는 식각시간, 그리고 B 는 센터전류 값을 나타내며 각각의 값을 통하여 모조의 sine 파형을 이용한 rugate 다공성 실리콘을 제작하기 위해 이용되었다. 실험에 사용된 진동수의 값은 0.34 Hz 이고, 센터전류 값은 60 mA/cm^2 , 그리고 식각시간은 1000 s 이다. Fig. 2에서 보여주는 반사스펙트럼은 앞에서 언급한 기본 값을 바탕으로 4번의 서로 다른 진폭값 (10 mA/cm^2 , 20 mA/cm^2 , 30 mA/cm^2 그리고 40 mA/cm^2)을 통하여 제작된 rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼을 측정 한 것이다.

제작된 각각의 rugate 다공성 실리콘은 560 nm (10 mA/cm^2), 552 nm (20 mA/cm^2), 544 nm (30 mA/cm^2) 그리고 536 nm (10 mA/cm^2)에서 특정 파장의 빛을 반사하는 반사스펙트럼을 보여주었으며, 진폭 값의 값이 커질수록 반사스펙트럼은 단파장 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 진폭 값이 커질수록 파장의 세기도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 각각의 rugate 다공성 실리콘의 반치 폭의 경우 12 nm (10 mA/cm^2), 18 nm (20 mA/cm^2), 24 nm (30 mA/cm^2) 그리고 30 nm (10 mA/cm^2)로 측정되었으며, 진폭 값의

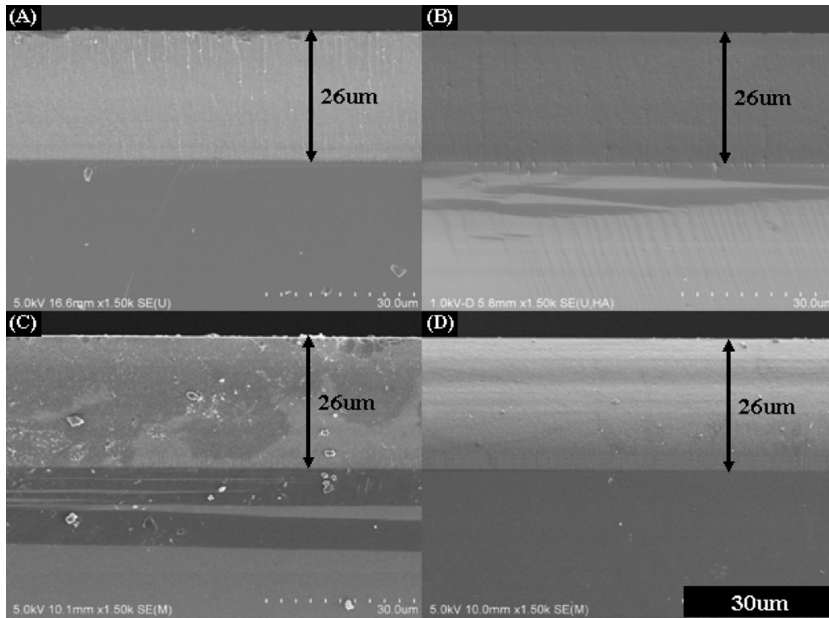


그림 3. 각각의 진폭값에 의해 제작된 rugate 다공성 실리콘의 측면 SEM 사진.

Fig. 3. Cross-sectional FE-SEM image of Rugate Porous Silicon by using an amplitude of 10 mA(A), 20 mA(B), 30 mA(C) and 40 mA(D).

값이 커질수록 반사스펙트럼의 반치폭의 값은 증가하는 것으로 확인되었다.

Fig. 3에서 보여주는 사진은 진폭 값의 조절을 통해 제작된 각각의 rugate 다공성 실리콘의 식각깊이를 측정하기 위해 SEM 장비를 통하여 측정한 것이다. SEM 측면사진을 통해 측정된 각각의 rugate 다공성 실리콘의 식각깊이의 경우 26 μm로 동일하게 측정되었다. 이러한 결과는 식각과정 시 진폭 값의 변화는 식각깊이와는 크게 관련이 없으며, 진폭 값의 변화에 따른 전류의 세기의 변화로 인해 식각부위 굴절률의 변화로 각각의 rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼이 변화된 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

식각된 rugate 다공성 실리콘은 광 결정의 나노 구조를 가지고 있으며, 매우 좁은 반치 폭의 반사스펙트럼을 나타내고 있다. 우리는 이번 실험을 통해 rugate 다공성 실리콘 제작 시 흘러주는 전류의 진폭 값을 조절함으로써, 스펙트럼의 특성변화에 대해 알아보았다. 진폭 값이 증가되면 rugate 다공성 실리콘의 반치 폭 값이 증가하면서 스펙트럼의 파장이 단파장 쪽으로 이동하였다. 또한, 진폭 값이 커짐에 따라 반사파장의 세기

도 증가됨을 확인했다.

제한된 가시광선영역 내에서 더 많은 경우의 수를 만들기 위해서는 반치 폭 값이 작을수록 유리하기 때문에, rugate 다공성 실리콘의 제조 과정에서 최대한 작은 진폭을 사용하면 반치 폭 값을 줄이는데 도움을 주므로 다공성 실리콘을 이용한 응용분야에서 더 효율적임을 확인하였다. 하지만 너무 작은 진폭으로 실험하였을 경우 반사 스펙트럼의 세기가 너무 낮아지고 스펙트럼 자체를 확인 할 수 없는 상황이 되므로 주의 하여야 할 것이다.

참고문헌

- [1] L. T. Canham, "Silicon Quantum Wire Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers", Appl. Phys. Lett. 57, p. 1046, 1990.
- [2] A. G. Cullis, and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon", Nature 353, p. 335, 1991.
- [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. 254, p. 195, 1991.

- [4] 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.* 136, p. 3043, 1989.
- [5] P. C. Searson, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, "Pore morphology and mechanism of pore formation in n-type silicon", *J. Appl. Phys.* 72, p. 253, 1992.
- [6] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewicz, "Morphology of porous n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching", *Electrochem. Soc.* 141, p. 958, 1994.
- [7] 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.* 122, p. 5399, 2000.
- [8] V. S. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor", *Science* 278, p. 840, 1997.
- [9] J. M. Lauerhaass, and M. J. Sailor, "Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon", *Science* 261, p. 1567, 1993.
- [10] J. Dorvee and M. J. Sailor, "A low-power sensor for volatile organic compounds based on porous silicon photonic crystals", *Phys. Stat. Sol.* 202, p. 1619, 2005.
- [11] C. A. Canaria, M. Huang, Y. Cho, J. L. Heinrich, L. I. Lee, M. J. Shane, R. C. Smith, M. J. Sailor, and G. M. Miskelly, "The effect of surfactants on the reactivity and photophysics of luminescent nanocrystalline porous silicon", *Adv. Funct. Mater.* 12, p. 495, 2002.
- [12] T. A. Schmedake, F. Cunin, J. R. Link, and M. J. Sailor, "Standoff detection of chemicals using porous silicon smart dust particles", *Adv. Mater.* 14, p. 1270, 2002.
- [13] B. E. Collins, K.-P. S. Dancil, C. Abbi, and M. J. Sailor, "Determining protein size using an electrochemically machined pore gradient in silicon", *Adv. Funct. Mater.* 12, p. 187, 2002.
- [14] J. Gao, T. Gao, Y. Y. Li, and M. J. Sailor, "Vapor sensors based on optical interferometry from oxidized microporous silicon films", *Langmuir* 18, p. 2229, 2002.