J. of the Chosun Natural Science
Vol. 2, No. 3 (2009) pp. 211 – 214

휘발성 유기화합물 탐지용 다공성 실리콘 Microcavity 센서

박철영†

Porous Silicon Microcavity Sensors for the Detection of Volatile Organic Compounds

Cheol Young Park†

Abstract

A new porous silicon (PSi) microcavity sensor for the detection of volatile organic compounds (VOCs) was developed. PSi microcavity sensor exhibiting unique reflectivity was successfully obtained by an electrochemical etching of silicon wafer. When PSi was fabricated into a structure consisting of two high reflectivity muktilayer mirrors separated by an active layer, a microcavity was formed. This PSi microcavity is very sensitive structures. Reflection spectrum of PSi microcavity indicated that the full-width at half-maximum (FWHM) was of 10 nm and much narrower than that of fluorescent organic molecules or quantum dot. The detection of volatile organic compounds (VOCs) using PSi microcavity was achieved. When the vapor of VOCs condensed in the nanopores, the refractive indices of entire particle increased. When PSi microcavity was exposed to acetone, ether, and toluene, PSi microcavity in reflectivity was red shifted by 28 nm, 33 nm, and 20 nm for 2 sec, respectively.

Key words : Porous silicon, Microcavity, VOCs, Detection, Red-shift, Reflectivity

1. 서 론

1950년대에 Uhlir이 실리콘 단결정을 전자연마 하던 중 우연히 합성되었고[1], 그 이후 1990년대에 실온에서 다공성 실리콘의 효율적인 발광성을 발견한 이래로 화학 및 물리학적으로 매우 광범위한 영역에 응용되고 있다[2]. 다공성 실리콘 (porous silicon, PSi)은 반도체 재료로 사용되는 단결정 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각방법을 통하여 HF (hydrofluoric acid) 용액 하에서 전류를 흘려주면 제조된다. 다공성 실리콘의 구조, 다공도 (porosity), 미세기공(pore)의 크기 및 깊이, 잔류 골격의 크기 및 간격 등은 다양한 식각조건, 즉 실리콘 웨이퍼의 전도 유형, 불순물 혼입의 농도, 식각용액의 농도, 전류밀도, 식각시간등 여러 가지 요인들에 의해 결정된다. 또한 다공성 실리콘 (PSi)은 실리콘 나노구조로 이루어져 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노크기의 기공과 나노미터 스케일의 광 발광성 (photoluminescence)과 광 반사성 (reflectivity)이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다. 이러한 광학적 특성을 갖는 다공성 실리콘은 광학센서 (optical sensors), 광검출기 (photodetectors), 광진공관 (optical waveguides), 발광다이오드 (light emitting diode), 브래그 발광체 (Bragg reflector), 마이크로캐비티 센서 (microcavity sensors)등 다양한 영역에 응용되고 있다[3-7].

제조된 다공성 실리콘은 백색광원인 텅스텐-할로겐 램프를 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 나타낸다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질을 이용한 센서 개발 연구가 활발히 진행되고 있다[8].

센싱 메커니즘은 다공성 실리콘 표면에 분석물이 노출되었을 때 다공성 실리콘의 물리적 특성이 변화하는 것으로 기인한다. 다공성 실리콘의 높은 표면적 (~ 수

한국생산기술연구원 호남권 기술본부 (Korea Institute of industrial technology, Oryong-dong, Gwanjgu, 110-9, Korea)

†Corresponding author: antekki@ymail.com
(Received : August 9, 2009, Accepted : September 21, 2009)

백 m^2/cm^3)은 상대적으로 좁은 지점에서 분석물질이 큰 농도가 될 수 있게 해주며 인식현상에서 정량적 신호로 바꿀 수 있게 해준다. 다공성 실리콘 기공(pore) 안으로 분석물질이 모세관응축을 하게 되면 기공안의 밀도가 커지게 되고 굴절률이 변하게 되어 반사스펙트럼의 파장의 변화를 가져오게 된다. 이러한 메커니즘을 통하여 화학물질 및 생물학적 물질을 탐지할 수 있게 된다. 앞에서와 같은 반응 메커니즘을 이용하여 switching devices[9], implantable biomaterials[10], drug delivery[7], 그리고 high-throughput screening applications[11]등과 같은 분야에서 이용될 수 있다.

본 연구에서는 광 반사성을 갖는 다층 구조로된 다공성 실리콘 microcavity 구조의 제작방법을 구현하였으며, 이 구조의 광학적 특성을 조사하였다. 이러한 다공성 실리콘 microcavity를 이용하여 휘발성 유기 화합물 (volatile organic compounds, VOCs)을 탐지하였다.

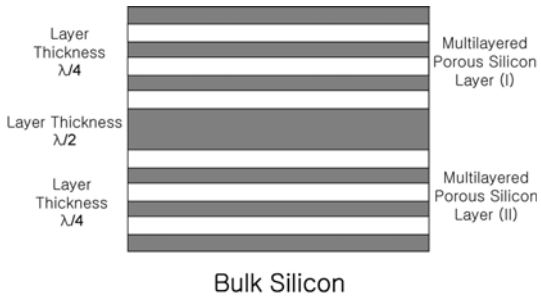
2. 실 험

2.1. 다공성 실리콘 Microcavity 필름제작

낮은 저항값을 갖는 p^+-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (B dopped, <100>, 8~12 mΩ–cm, Siltronix, Inc)를 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 하게 되면 DBR 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각용매로는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 사용하였으며 HF : 에탄올 = 3 : 7 의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 teflon cell안에서 수행하였다. 흘려준 전류는 주기적으로 변하는 서로 다른 다공성(porosity)을 생성하기 위해 5 mA · cm^{-2}에 20초, 30 mA · cm^{-2} 에 10초로 교대로 흘려주어 6회 시행하였다. 그리고 이 다층의 다공성 실리콘 층을 이용하여 모식도 1과 같은 다공성 실리콘 microcavity를 구현하였다. Microcavity의 구조는 상부로부터 다층 다공성 실리콘층 (I), 다공성 실리콘 cavity층, 하부의 다층 다공성 실리콘층 (II)으로 구성되어 있으며 microcavity를 만들어주기 위하여 cavity 전류는 40 mA · cm^{-2}를 300초 동안 흘려주어 제작 하였다. 그런 후 샘플을 furnace에서 300°C에서 1시간동안 산화를 시켰다.

2.2. 광학측정기기와 데이터 습득

DBR 다공성 실리콘 microcavity 필름의 광 반사성을 관찰하기 위하여 tungsten-halogen 램프를 광원으로 사용하는 LS-1이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하였으며 또한 다공성 실리콘 microcavity 필름의 표면의 기공과 크기를 측정하기 위하여 FE-SEM (S-4800, Hitachi)을 사용하였다.



모식도. 1 다공성 실리콘 microcavity 필림의 구조
Diagram 1. Structure of porous silicon microcavity film

3. 결과 및 고찰

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정 전류를 흘려주어 전기화학적으로 식각하여 만든다. 제조된 다공성 실리콘은 백색광원인 텅스텐-할로겐 램프를 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 나타낸다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질을 이용한 센서 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. Fringe pattern은 Bragg 식에 의하여 생성되며 분석될 수 있다. 다공성 실리콘 층을 단층이 아닌 다층으로 쌓을 경우에도 다층 다공성 실리콘의 광학적 특성은 Bragg식에 의해 반사광의 간섭현상을 규명할 수 있다. 이러한 굴절률이 서로 상이한 두 개의 층을 가진 다층 DBR 다공성 실리콘의 경우 Bragg식은 다음과 같다.

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2(n_1L_1 + n_2L_2)$$

다층 다공성 실리콘의 구조는 굴절률이 n_1, n_2 이고, 층의 광학두께 (optical thickness)가 L_1, L_2 일 때, 동일 위상 조건인 $(2\,m+1)/4 = n_1L_1 = n_2L_2$ (m은 정수)를 만족시킬 때 다층 DBR 다공성 실리콘으로서 작용한다.

다공성 실리콘 microcavity는 매우 민감한 구조를 갖는다. 예를들면, 다공성 실리콘 microcavity 내의 굴절

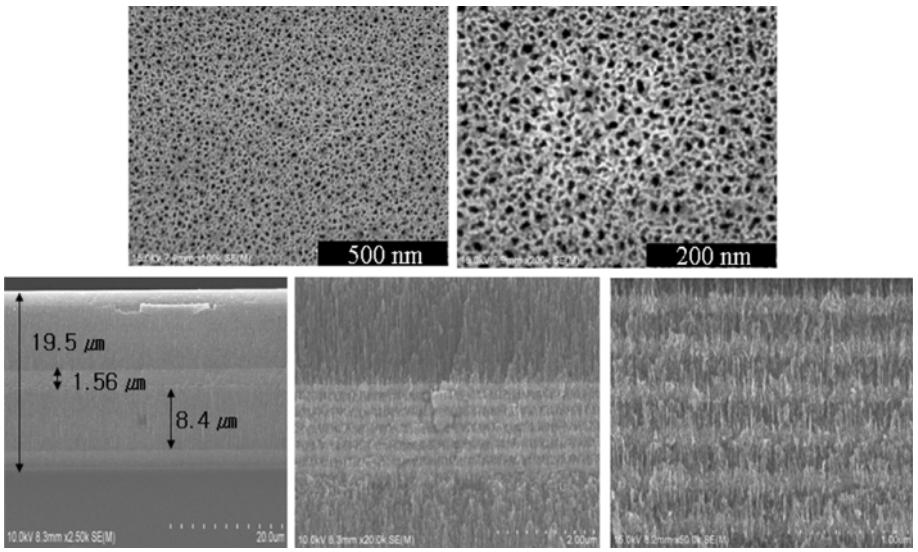


그림 1. 다공성 실리콘 microcavity의 표면 (위) 측면 (아래) SEM 사진
Fig. 1. Surface (top) and cross-sectional (bottom) SEM images of porous silicon microcavity

율이 약간만 변화하게 되면, 반사스펙트럼의 파장을 변위시킨다. 따라서, 이러한 다공성 실리콘 microcavity 센서는 다양한 센서응용분야에서 이상적인 소재로 각광을 받고 있다.

그림 1은 다공성 실리콘을 이용하여 제작된 microcavity의 SEM 이미지이다. 상면의 SEM 이미지의 경우 다공성 실리콘 microcavity의 표면을 나타내는 이미지이며, 하면의 SEM 이미지는 다공성 실리콘 microcavity의 측면을 나타내는 이미지이다. 표면 이미지를 통하여 수 나노에서 수십 나노미터의 식각된 일정한 크기의 기공을 확인할 수 있으며, 측면 이미지를 통하여 19.5 μm 크기의 전체 식각 깊이와 1.56 μm 크기의 cavity 층을 확인할 수 있다. 그림 2는 제작된 다공성 실리콘 microcavity의 광학기기를 통한 반사 스펙트럼을 측정한 것이다. 그림 2에서 확인할 수 있듯이 840 nm에서 10 nm정도의 반치 폭을 갖는 다공성 실리콘 microcavity를 확인할 수 있다. 상기와 같이 제작된 다공성 실리콘 microcavity 센서를 이용하여 휘발성 유기화합물 (VOCs)을 탐지하였다.

그림 3은 다공성 실리콘 microcavity를 이용하여 휘발성 유기화합물인 toluene, diethyl ether, acetone의 증기를 탐지하는 반사스펙트럼의 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 각각의 휘발성 유기화합물의 증기들이 다공성 실리콘 microcavity 기공 안으로 채워짐에 따라 반사 스펙트럼이 장파장으로 이동되는 것을 관측되었다. 이와 같이 장파장 변위가 나타나는 현상은 다층으

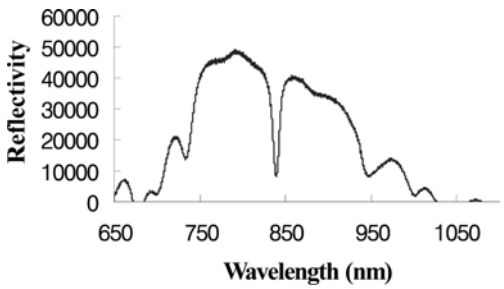


그림 2. 다공성 실리콘 microcavity의 반사스펙트럼
Fig. 2. Reflectivity spectrum of porous silicon microcavity

로 형성된 다공성 실리콘 microcavity의 평균 굴절률이 증가하는 특성에 대해서 분석하고자 하는 물질이 빈 기공에 들어와 기공의 부피가 증가된 것과 일치한다. 그림 3의 다공성 실리콘 microcavity의 반사스펙트럼의 장파장 이동 (toluene = 20 nm, diethyl ether = 33 nm, acetone = 28 nm)은 2초 동안 각각의 분석물이 갖는 순수 증기압 (toluene = 21.86 mmHg, diethyl ether = 413.10 mmHg, acetone = 184.54 mmHg) 에 따라 그 이동 폭이 다르게 관측되었다. 예상했던 바와 같이 증기압이 높은 분석물일 수록 더욱더 장파장으로 이동하였다. 이는 다공성 실리콘 microcavity 센서를 이용하여 각각의 분석물질 마다 장파장으로 이동하는 폭을 조사하여 데이터화 한다면 센서가 갖는 분석물질에 대한 선택성을 극대화 할 수 있다는 것을 의미한다.

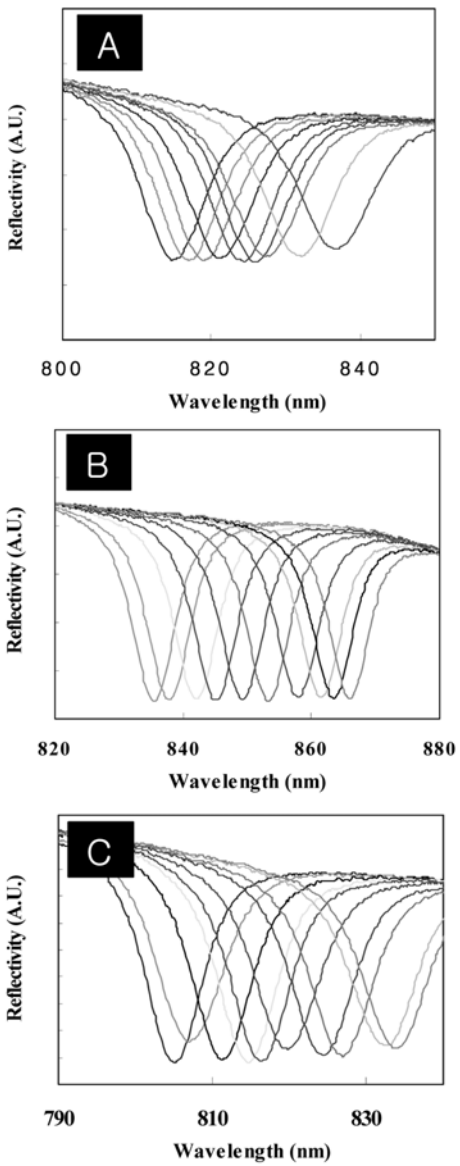


그림 3. 다공성 실리콘 microcavity 센서를 이용한 휘발성 유기화합물의 탐지 (A: toluene, B: ether, C: acetone)
Fig. 3. Detection of VOCs based on PSi microcavity film (A: toluene , B: ether, C: acetone)

4. 결 론

휘발성 유기화합물 (VOCs) 탐지용 다공성 실리콘 microcavity 칩을 개발하였다. 다공성 실리콘 microcavity의 반사스펙트럼의 반치 폭은 매우 작은 약 10 nm 정도의 값을 나타내었다. 다공성 실리콘 microcavity 센서를 이용하여 휘발성 유기화합물을 탐지하였을 때 톨루엔은 약 20 nm, 아세톤은 약 28 nm, 그리고 증기압이 가장 높은 디에틸에테르는 약 33 nm 장파장 이동하였다.

참고문헌

[1] A. Uhlir, Elcetronics shaping of germanium and silicon (Bell system Tech, 1956), pp. 333.
[2] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, “Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels” Science Vol. 281, p. 2013, 1998.
[3] K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta, and P. M. Fauchet, “Silicon-based Visible Light-Emitting Devices Integrated into Microelectronic Circuit,” Nature Vol. 384, p. 338-341, 1996.
[4] S. Frohnhoff and M. G. Berger, “Porous Silicon Superlattices,” Adv. Mater. Vol. 6, p. 963-965, 1994.
[5] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand, and T. M. Benson, “Porous Silicon Multilayer Optical Waveguides,” Thin Solid Films Vol. 276, p. 143-146, 1996.
[6] M. Kruger, M. Marso, M. G. Berger, M. Thonissen, S. Billat, R. Loo, W. Reetz, H. Luth, S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, and P. Grosse, “Color-Sensitive Photodetector Based on Porous Silicon Superlattices,” Thin Solid Films Vol. 297, p. 241-244, 1995.
[7] V. S. Y. Lin, K. Motesharei, K. P. S. Dansil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, “A Porous Silicon-Based Optical Interferometric Biosensor,” Science Vol. 278, p. 840-843, 1997.
[8] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, and N. Nakayama, “Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically”, Appl. Phys. Lett. Vol. 61, p. 46-48, 1992.
[9] R. Herino, Properties of Porous Silicon (Short Run Press, London, 1997)
[10] A. Janshoff, K. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, “Macroporous p-Type Silicon Fabry-Perot Layers. Fabrication, Characterization, and Applications in Biosensing” J. Am. Chem. Soc. Vol. 120, p. 12108, 1998.
[11] K. P. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, “A Porous Silicon Optical Biosensor: Detection of Reversible Binding of IgG to a Protein A-Modified Surface” J. Am. Chem. Soc. Vol. 121, p. 7925, 1999.