

DBR 다공성 실리콘을 이용한 휘발성 유기화합물의 감지

박철영†

Detection of Volatile Organic Compounds by Using DBR Porous Silicon

Cheol Young Park†

Abstract

Recently, number of studies for porous silicon (PSi) have been investigated by many researchers. Multistructured porous silicon such as a distributed Bragg reflector (DBR) PSi, has been a topic of interest, because of its unique optical properties. DBR PSi were prepared by using an electrochemical etch of P^{++} -type silicon wafer with resistivity between 0.1 and 10 $m\Omega cm$. The electrochemical etch with square wave current density results in two different refractive indices in the porous layer. In this work, DBR porous silicon chips for a simple and portable organic vapor-sensing device have fabricated. The optical characteristics of DBR PSi have been investigated. DBR porous silicon have been characterized by FT-IR and Ocean optics 2000 spectrometer. The device used DBR PSi chip has been demonstrated as an excellent gas sensor, showing a great sensitivity to organic vapor at room temperature.

Key words : Distributed Bragg reflector (DBR) PSi, FT-IR

1. 서 론

1990년대 다공성 실리콘 (porous silicon, PSi)의 효율적인 발광 (luminescence)^[1]을 발견한 이래로, 다공성 실리콘의 화학적, 물리적, 광학적인 특성의 연구가 광범위 하게 이루어지기 시작하였다. 다공성 실리콘은 나노미터 사이즈의 기공을 갖고 있으며 상호 연결된 실리콘조각으로 이루어진 광학 특성을 갖는 다공성 소재로 p-type 또는 n-type 실리콘 웨이퍼를 이용하여 만들어 진다. 이러한 표면 특성을 가진 다공성 실리콘은 MEMS (micro electro mechanical systems), MALDI (matrix assisted laser desorption ionization) mass spectroscopy, Optoelectronics 그리고 화학센서 바이오센서^[2-5] 등 많은 다양한 분야에 적용되고 있다. 이러한 다공성 실리콘의 제작은 일정한 시간동안 전기화학적 (electrochemical) 식각을 통하여 만들어 진다. 이때 형성된 다공성 구멍은 흘려주는 전류의 차이나, 전기화학적 식각 시간, 식각용매 (HF) 농도, 실

리콘 웨이퍼의 형태에 따라 구멍의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크로 까지 원하는 용도에 따라 조절할 수 있다. 이러한 다공성 실리콘은 단층 다공성 실리콘으로 이는 일정한 전류를 가하여 합성된다. 단층의 다공성 실리콘의 특징은 입사된 화이트 파장이 상쇄와 보강 간섭현상에 의해서 fringe pattern 현상이 나타난다. 이러한 형태의 반사 (reflectivity)는 가시광선 영역대의 모든 파장에서 나타나기 때문에 전체적인 파장 형태를 파악해야 한다는 단점이 있다. 그러나 높은 전류와 낮은 전류의 일정한 반복으로 한 가지 특정한 빛만 반사하는 다층의 다공성 실리콘 (distributed Bragg reflectors, DBR)은 사인 (sine) 형태의 파형으로 전류를 걸어주는 rugate 다공성 실리콘과는 다르다. DBR 또는 rugate 구조를 갖는 다공성 실리콘의 광학적 특징은 특정 파장만을 반사하게 만들 수 있는 장점이 있다. 이러한 다층의 DBR 다공성 실리콘의 광학적 특징은 광결정 (photonic crystals)에서 볼 수 있는 광학적 특성이다.^[6] 광결정은 화학 또는 바이오센서, 광학 스위치 기구, implantable biomaterials, 그리고 high-throughput screening applications 등에 관심을 불러일으키고 있다.^[7-9] 그러나 아직까지 화학적 안정성에 있어서 많은 문제점이 있으며, 센서로 응용

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

†Corresponding author: antekki@ymail.com

(Received : December 16, 2009, Accepted : December 24, 2009)

할 경우 물질의 선택성에 많은 노력을 요구한다. 우리는 DBR다층 다공성 실리콘을 합성하여 그 화학적 안정성을 증가시키기 위해 표면을 화학결합을 통하여 안정화 시키고 이를 이용하여 휘발성 유기화합물을 탐지하고자 한다.

2. 실험

2.1. DBR 다층 다공성 실리콘 합성

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (boron doped, <100>, 0.1~10 mΩ)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 1.5 cm²의 크기로 알맞게 자른다. 전기화학적 식각을 하기 전에 웨이퍼의 표면에 이물질이 존재하지 않도록 에탄올로 2~3회 씻은 후 알곤 가스를 이용해서 표면처리를 해준다. 전기화학적 식각을 하기 위하여 실리콘 웨이퍼를 고정화시킨 후 컴퓨터에 의해 조절되는 Keithly 2420 소스미터를 이용해서 정전류를 흘려준다. 전기화학적 부식을 수행하기 위한 용매는 48% HF와 Ethanol을 3:1의 부피비로 혼합된 용액을 사용하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell안에서 수행하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각할 때 흘려주는 전류는 50 mA/cm²에 3초, 5 mA/cm² 90초를 교대로 흘려주었다. 다공성 실리콘의 식각 면적은 1.0 cm²으로 하였으며, 기타 모든 식각조건, 예를 들어 전류를 흘려주는 시간, 식각용액, 그리고 식각 시간 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 알곤이나 질소 가스를 이용해서 실리콘칩 표면에 존재할 수 있는 HF와 에탄올을 제거해 준다. 제작된 DBR 다공성 실리콘의 다공성 (porosity)은 약 80%정도 이었다.

2.2. 친수성 다공성 실리콘의 합성

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, CH₂Cl₂, 그리고 HF 순서로 세척하고 알곤가스 하에서 사용하기 전까

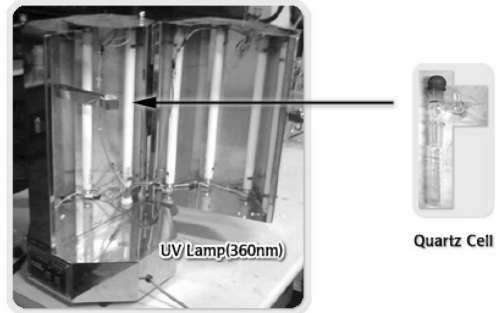


그림 1. 광반응기의 사진.

Fig. 1. Photograph of photolysis equipment.

지 건조하였다.

2.3. 소수성 다공성 실리콘의 합성

다층의 DBR 다공성 실리콘을 제작을 위해 특수 제작된 석영 Cell에 웨이퍼를 넣고 막는다. 그 다음 1-octene를 20 mL 정도 넣는다. 진공펌프를 이용하여 액체질소로 얼린 후 공기를 제거한다. 그 다음 360 nm 파장을 갖는 그림 1과 같은 특수 제작된 광 반응기 안에서 11시간 동안 hydrosilylation 반응을 시킨다. 반응이 종결된 후 acetone, ethanol 그리고 HF 로 세척한 후 알곤 가스하에서 사용하기 전까지 건조하였다.

2.4. 측정기계

순수한 다공성 실리콘, 산화된 다공성 실리콘 그리고 표면유도체화 된 다공성 실리콘 표면은 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 그 표면들을 diffuse reflectance 방법으로 관찰하였다. Febrý-Pérot 프린지 패턴을 측정하기위해 tungsten-halogen 램프를 광원으로 사용하는 LS-1이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 300°C에서 열적 산화시킨 다층의 DBR 다공성 실리콘과 산화를 시키지 않은 DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼을 비교한 것이다. 순수한 DBR 다공성 실리콘은 위의 합성조건에서 그 반사파장이 580 nm에서 나타났으며 산화된 DBR 다공성 실리콘은 그 반사 파장이 산화시킨 후 약 20 nm 정도 단파장으로 이동 되었다. 이 단파장 이동은 다공성 실리콘 층이 산화 실리콘 층으로 변화하여 다공성 실리콘 층의 밀도를 감소시켜 굴절률의 감소를 유도하여 Bragg 식에

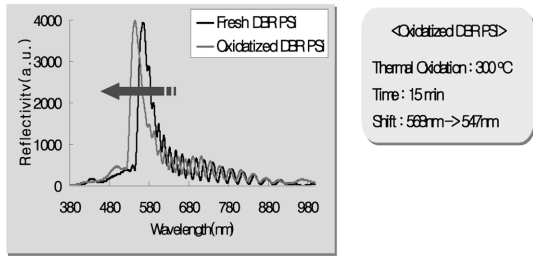


그림 2. 순수한 DBR 다공성 실리콘과 산화 DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트라.
Fig. 2. Reflection spectra of fresh DBR PSi and oxidized DBR PSi.

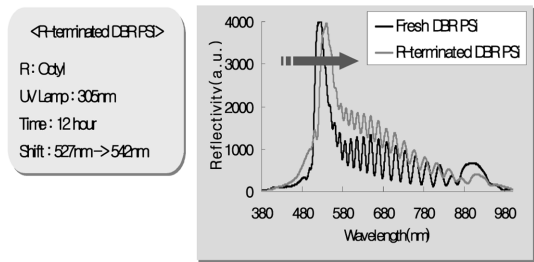


그림 4. 순수한 DBR 다공성 실리콘과 수소규소화반응된 다공성 실리콘 반사 스펙트라.
Fig. 4. Reflection spectra for hydrosilylated DBR PSi and fresh DBR PSi.

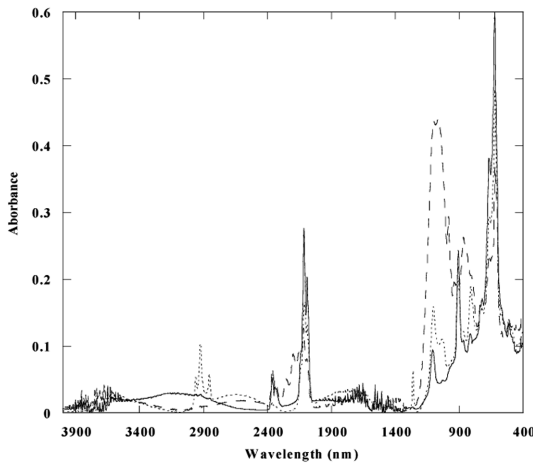


그림 3. 순수한 DBR 다공성 실리콘(실선)과 산화 DBR 다공성 실리콘(굵은점선) 및 octyl derivatized DBR 다공성 실리콘(가는점선)의 FT-IR 스펙트라.
Fig. 3. FT-IR Spectra of fresh DBR PSi(solid line), oxidized DBR PSi(bold dashed line), and octyl derivatized DBR PSi(dotted line).

의하여 파장을 단파장 쪽으로 변화시키는 결과로부터 얻어진다. 이렇게 산화된 다공성 실리콘의 표면은 수소성 표면을 갖는 Si-H에서 친수성 표면을 갖는 Si-OH로 작용기가 변하게 된다. 이렇게 친수성 표면을 갖는 DBR 다공성 실리콘을 제작하여 센서로서의 선택성을 높일 수 있었다. 그림 3은 제조된 다공성 실리콘 표면을 FT-IR를 통해 확인할 수 있었다. 그림 3을 보면 순수한 다공성 실리콘은 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 실리콘에서 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 cm^{-1} 에서 새로운 진동 피크들이 나타났다.

실리콘 규소화반응을 하게 되면 Si-H 분자진동이 사라지고 CH 분자진동을 나타내는 $3000\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이렇게 FT-IR을 통하여 DBR 다공성 실리콘이 각각 다른 작용기를 갖는다는 것을 확인 할 수 있었다.

광 반응기에서 11시간 동안 1-octene으로 hydrosilylation 시킨 다층의 DBR 다공성 실리콘과 반응 시키지 않은 다층의 DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림 4는 hydrosilylation 시킨 다층의 DBR 다공성 실리콘은 그 반사 파장이 반응시키지 전 보다 약 20 nm 정도 장파장으로 이동되었다. 이 장파장 이동은 다공성 실리콘 층에 유기물이 코팅되어 다공성 층의 굴절률을 증가시킴으로 인해 반사 파장이 장파장으로 변화되는 결과를 나타낸다.

각각 다른 작용기를 갖는 DBR 다공성 실리콘을 합성하여 감지하고자 하는 분석물의 작용기에 따라 높은 선택성을 갖는 다층 DBR 다공성을 합성 할 수 있었고 이 다공성 실리콘을 이용하여 휘발성 유기화합물을 감지하여보았다.

그림 5는 증기압의 영향을 분석하기 위해 앞에서 제작한 세 가지 샘플(fresh DBR PSi, oxidized DBR PSi, octyl-terminated DBR PSi)을 증기압이 현격하게 차이가 나는 toluene (증기압 : 21.86 mmHg, 20.0°C), hexane (증기압 : 121.26 mmHg, 20.0°C), acetone (증기압 : 184.54 mmHg, 20.0°C) 그리고 ether (증기압 : 413.10 mmHg, 20.0°C)의 증기에 노출 시킨 후 reflectivity 변화를 측정하였다. 세 가지 샘플에 노출 시킨 결과 증기압이 가장 큰 분석물은 DBR PSi 표면에 관계

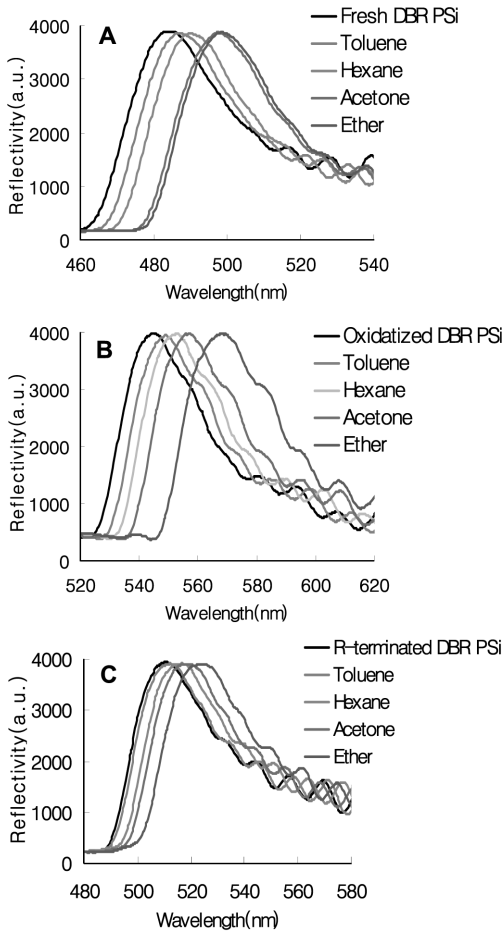


그림 5. 증기압을 이용한 휘발성 유기화합물 탐지 A) 순수한 다공성 실리콘, B) 산화된 다공성 실리콘, C) 수소규소화반응된 다공성 실리콘.

Fig. 5. Vapor Pressure Effect of Analytes, Reflection spectra upon exposure of organic vapors to A) fresh DBR PSi, B) oxidized DBR PSi, C) hydrosilylated DBR PSi.

없이 상대적으로 증기압이 낮은 분석물 보다 큰 장파장 변위를 보여주었다.

Febry-Pérot 프린지 패턴 센서와 인공 전자코 (artificial electronic nose)의 차이점은 센서는 선택적으로 한 종류의 분석물질을 감지하는 반면 전자코는 여러 가지 분석물질을 감식할 수 있게 하는 것이다. 전자코와 관계있는 포유류의 후각은 하나의 센서가 아닌 센서들의 배열을 사용하고 분리된 각각의 신호가 아닌 복합적 신호를 분석한다.

Febry-Pérot 프린지 패턴은 기공내부에 감지하고자 하는 분석물질이 capillary condensation으로 인해 채워

져 들어갈 때 다공성층의 굴절률(refractive index)의 증가를 초래하여 장파장 방향으로 변위하게 된다. 따라서 Febry-Pérot 프린지 패턴의 변화는 capillary condensation에 관여하는 분석물질의 농도에 관여하게 된다. 분석물질의 증기압이 클수록 분석물질의 capillary condensation이 강하게 일어나기 때문에 Febry-Pérot 프린지 패턴이 더욱 장파장 쪽으로 변위하게 된다. 이 결과로 통하여 DBR 다공성 실리콘은 이용하여 선택성이 높은 휘발성 유기화합물 센서로의 응용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

DBR 다층 다공성 실리콘을 이용하여 휘발성 유기화합물들을 탐지하여 보았다. 실리콘 웨이퍼를 열적산화하게 되면 단파장으로 이동이 되고, 규소화반응을 하게 되면 장파장으로 이동한다는 것을 알 수 있었다. 또한 표면의 작용기 여부에 따라 파장의 이동 폭이 다르다는 것을 알 수 있었고, 휘발성 유기화합물의 증기압의 차이에 따라서도 이동 폭이 다르다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. J. Nolte, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, "Creating Effective Refractive Index Gradients within Polyelectrolyte Multilayer Films: Molecularly Assembled Rugate Filters" *Langmuir*. Vol. 20, p. 3304, 2004.
- [2] S. E. Letant and M. J. Sailor, "Detection of HF gas with a porous silicon interferometer" *Adv. Mater.* Vol. 12, p. 335, 2000.
- [3] M. J. Sailor and J. R. Link, "Smart dust": nanostructured devices in a grain of sand" *Chem. Commun.* p. 1375, 2005.
- [4] M. G. Berger, R. Arens-Fischer, M. T. nissen, M. K. ger, S. Billat, H. L. th, S. Hilbrich, W. Thei, and P. Grosse, "Dielectric filters made of PS: advanced performance by oxidation and new layer structures" *Thin Solid Films*. Vol. 297, p. 237, 1997.
- [5] S. Setzu, P. Ferrand, and R. Romestain, "Optical properties of multilayered porous silicon" *Mat. Sci. Eng. R*. Vol. 69-70, p. 34, 2000.
- [6] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, "Multilayered supermolecular structures self-assembled from polyelectrolytes and cyclodextrin host-guest complex" *Science*. Vol. 281, p. 2013, 1996.

- [7] J. A. Ferguson, T. C. Boles, C. P. Adams, D. R. Walt, "A fiber-optic DNA biosensor microarray for the analysis of gene expression" *Nat. Biotechnol.* Vol. 14, p. 1681 1996.
- [8] H. Fenniri, L. Ding, A. E. Ribbe, Y. Zyrianov, "Barcoded Resins: A New Concept for Polymer-Supported Combinatorial Library Self-Deconvolution" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 123, p. 8151, 2001.
- [9] W. C. W. Chan and S. Nie "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection" *Science.* Vol. 281, p. 2016, 1998.