

표면 기능성을 가진 다공성 실리콘의 Fabry-Perot fringe pattern의 변화를 이용한 유기 화합물의 감지

황민우 · 조성동[†]

Detection of Organic Vapors Using Change of Fabry-Perot Fringe Pattern of Surface Functionalized Porous Silicon

Minwoo Hwang and Sungdong Cho[†]

Abstract

Novel porous silicon chip exhibiting dual optical properties, both Fabry-Perot 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 Ω). The etching solution was prepared by adding an equal volume of pure ethanol to an aqueous solution of HF (48% by weight). The porous silicon was illuminated with a 300 W tungsten lamp for the duration of etch. Etching was carried out as a two-electrode Kithley 2420 procedure at an anodic current. The surface of porous silicon was characterized by FT-IR instrument. The porosity of samples was about 80%. Three different types of porous silicon, fresh porous silicon (Si-H terminated), oxidized porous silicon (Si-OH terminated), and surface-derivatized porous silicon (Si-R terminated), were prepared by the thermal oxidation and hydrosilylation. Then the samples were exposed to the vapor of various organics vapors, such as chloroform, hexane, methanol, benzene, isopropanol, and toluene. Both reflectivity and photoluminescence were simultaneously measured under the exposure of organic vapors.

Key words : Fabry-Perot fringe pattern, Porous Silicon, Sensor, Vapor

1. 서 론

반도체 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각을 통하여 만들어 지는 다공성 실리콘 (Porous silicon)은 독특한 광학적 성질을 가지고 있으며 화학적, 물리적으로 매우 광범위하게 응용되고 있다.^[1-2] 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 실리콘이 HF (hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 H_2SiF_6 와 $H_2(g)$ 를 생성하므로 단결정 실리콘 웨이퍼가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공(pore)을 형성하게 된다.^[3]

실리콘 웨이퍼는 형태에 따라 n-type과 p-type으로

나누어지는데 이런 실리콘 웨이퍼를 식각하여 형성된 다공성 실리콘은 독특한 두 가지 광학적 특성을 갖는데 이는 광발광성 (photoluminescence)^[4]과 광반사성 (optical reflectivity)^[5]이다. p-type 실리콘 웨이퍼 통해 제조된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 부터 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 준다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다.

Fringe pattern은 원하는 파장의 반사피크를 만들 수 없다는 단점을 포함하고 있으며 이를 극복하기 위하여 다층의 다공성 실리콘을 제작하여야 한다. 다공성의 기공은 흘려주는 전류세기의 차이나 전기화학적 식각 시간, HF 용매의 농도, 그리고 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 기공의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

[†]Corresponding author: sdcho@chosun.ac.kr
(Received : September 7, 2010, Revised : September 17, 2010,
Accepted : September 27, 2010)

이크론 까지 원하는 용도에 맞게 조절할 수 있다.^[6-7] 이러한 원리를 이용해 Fabry-Pérot fringe pattern을 가지는 단층의 정 전류 대신 흘려주는 전류의 형태를 사각파(square wave)^[8-9]나 사인파(sine wave)^[10-11]와 같이 일정한 패턴으로 다른 전류를 반복적으로 여러 번 흘려주게 되면 한 가지 특정한 파장만 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 다층의 다공성 실리콘을 제조할 수 있다.

합성된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강간섭을 하여 특정한 파장만을 반사한다. 이런 반사파장은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. 반사파장은 Bragg 식 (1)에 의하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m\lambda = 2nL \cdot \sin \theta \quad (1)$$

이 식은 이번 연구에서 사용되는 빛의 입사각인 $\theta = 90^\circ$ 일 때, $m\lambda = 2nL$ 이므로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 다공성 실리콘의 두께(L)와 굴절률(n)이 관여한다. 이런 반사 파장의 변화를 측정하여 폭발물 탐지 센서, 또는 바이오센서로서 응용^[12]되어지고 있다. 본 연구에서는 단층 다공성 실리콘이 선택성을 갖는 센서 칩으로 이용될 수 있도록 하기 위하여 다공성 실리콘 표면의 특성이 다른 두 가지 샘플을 준비하였다. 하나는 hydrosilylation 반응을 시킨 소수성 표면을 갖는 다공성 실리콘 샘플과 다른 하나의 샘플은 다공성 실리콘의 표면을 산화반응 시켜서 친수성 표면을 갖도록 제작된 두 가지 샘플을 이용하였으며, 이 두 샘플의 reflectivity를 측정하여 유기화합물인 methanol, ethanol, isopropanol, benzene, n-hexane, toluene 등 휘발성 유기 화합물을 탐지할 수 있는 감지실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 단층 다공성 실리콘의 제조

p-Type의 실리콘 웨이퍼 (B doped, <100>, 1 - 10 mΩ-cm, Siltronix Inc.)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 정전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 하게 되면 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 1 : 1

의 부피비로 준비하였다.

전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하였으며 테플론 셀 안에서 수행 하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 호일을 사용하였다. 식각에 사용된 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질 제거하기 위해 에탄올로 2 - 3회 씻은 뒤 질소 기체로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 테플론 셀에 고정시킨다. 테플론 셀에 고정시킨 웨이퍼에 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 전류를 가해줌으로써 식각을 한다.

식각 시에 사용된 전류는 30 mA/cm²을 사용하였으며 총 식각시간은 180 sec이었다. 식각 후 용매를 제거한다. 식각된 표면의 불순물을 제거하기 위해 다공성 실리콘의 표면을 에탄올로 2 - 3회 씻어준 후 그 표면을 질소 기체를 이용해 건조시키고 테플론 셀에서 분리한다.

2.2. 단층 다공성 실리콘의 선택성 제조

위에서 제작한 단층 다공성 실리콘을 특수 제작된 석영 셀에 웨이퍼를 넣고 밀봉한다. 그 다음 1-octene를 20 mL 정도 넣는다. 진공 펌프를 이용하여 액체질소로 얼린 후 공기를 제거한다. 그 다음 360 nm 파장을 갖는 특수 제작된 광 반응기 안에 11시간 동안 hydrosilylation 반응을 시킨다. FT-IR을 이용하여 다공성 실리콘의 표면을 분석한다. 다음 Ocean Optics spectrometer를 이용하여 reflectivity를 측정한다.

또 다른 하나의 단층 다공성 실리콘 다공성 층을 전체적으로 산화하기 위하여 다음과 같은 조건하에서 실험하였다. 오븐에서 300°C로 약 1시간 실리콘 웨이퍼를 산화시켰다. FT-IR을 이용하여 SiO₂ 진동 모드를 1200 cm⁻¹에서 확인한다. 다음 Ocean Optics spectrometer를 이용하여 reflectivity를 측정하였다.

2.3. 표면 선택성 가지는 단층 다공성 실리콘 센싱

표면 유도체화 된 단층 다공성 실리콘을 제작한 후 vacuum chamber에 실리콘 웨이퍼를 고정시키고 알곤 기체를 이용해서 휘발성 유기 화합물의 증기를 1.5 L/min의 속도로 불어 넣어준다. 그리고 실리콘 웨이퍼의 표면에 유기 화합물의 증기가 흡착되는지에 대해서 알아보기 위해서 spectrometer의 fiber optics를 실리콘 웨이퍼를 향해서 고정화 시키고 반사성을 측정한다. 다공성 실리콘의 기공에 증기들이 채워지면서 상대적으로 실리콘 기공의 밀도가 증가 하게 된다. 이것은 곧 굴절률의 증가로 인한 반사스펙트럼이 변화하는 원인이 된다. 본 연구에서는 표면의 상태와 각 화합물간의 증기

압과의 관계를 살펴보기 위해서 서로 다른 증기압을 가진 화합물과 비슷한 증기압을 가진 화합물과의 관계를 비교한 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

p-Type의 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각을 하여 확인한 결과 그림 1에서와 같이 프린지 패턴현상이 나

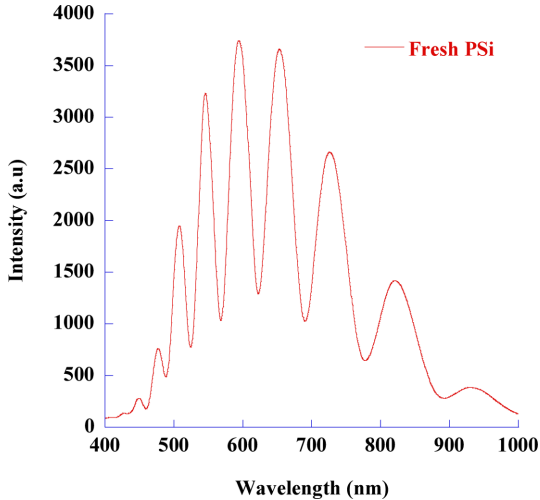


그림 1. 식각 직후 준비된 다공성 실리콘의 Fabry-Pérot fringe 반사 스펙트럼.
Fig. 1. Fabry-Pérot fringe reflection spectrum of freshly etched porous silicon.

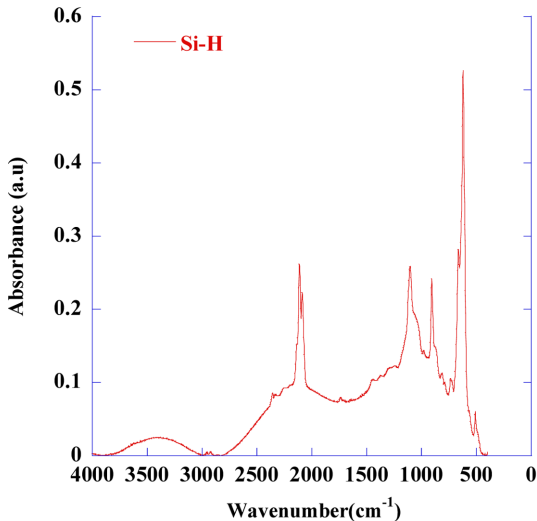


그림 2. 식각 직후 준비된 다공성 실리콘의 FT-IR 스펙트럼.
Fig. 2. FT-IR spectrum of freshly etched porous silicon.

타난 것을 확인 할 수 있었다.

식각 후 준비된 다공성 실리콘의 표면의 작용기를 분석하기 위해 FT-IR을 사용하였으며 그림 2에서 본바와 같이 Si-H의 신축진동을 2100 cm⁻¹에서 확인할 수 있었다.

식각 후 준비된 다공성 실리콘의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 그림 3은 위의 실험 조건에서 얻어진 다공성 실리콘의 표면을 나타낸 사진으로 기공의 크기가 약 1 마이크로 정도로 고르게 식각이 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 준비된 다공성 실리콘은 그 표면의 특성을 친수성과 소수성을 갖게 만들기 위하여 하나의 샘플은 산화반응을 통하여 그표면이 hydroxyl(OH) 그룹을 갖도록 하였으며 다른 하나의 샘플은 octanyl 그룹을 갖도록 hydrosilylation을 시켰다. 그림 3에 두 가지 다공성 실리콘 샘플들의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 단층 다공성 실리콘의 산화된 표면의 진동 모드는 Si-OH (3310 cm⁻¹), OSi-H (2240 cm⁻¹), 그리고 Si-O-Si (1100 cm⁻¹)에서 피크가 형성된 것을 확인할 수 있었고, hydrosilylation 반응시킨 다공성 실리콘의 표면의 진동 모드는 C-H (2952 cm⁻¹)에서 형성된 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 준비된 두 가지 다른 표면 특성을 갖는 다공성 실리콘을 이용하여 감지실험을 수행하였다. octyl 그룹으로 표면이 처리된 다공성 실리콘은 hexane, benzene, 그리고 toluene과 같은 소수성 유기물 증기를 이용하여 감지 실험을 수행하였으며 이때의 Fabry-Pérot fringe pattern의 변화를 그림 5(위)에 나타내었으며 Fabry-Pérot fringe의 변화와 감지된 증기의

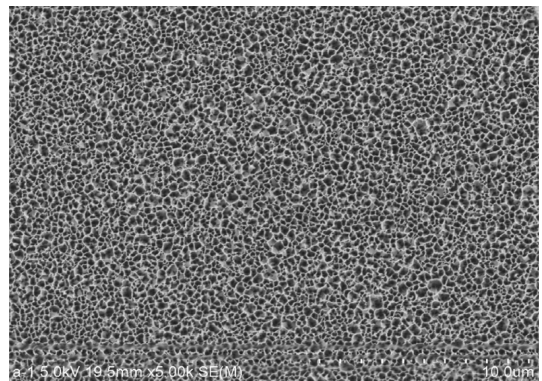


그림 3. 식각 직후 준비된 다공성 실리콘의 표면 FE-SEM 사진.
Fig. 3. Surface FE-SEM image of freshly etched porous silicon.

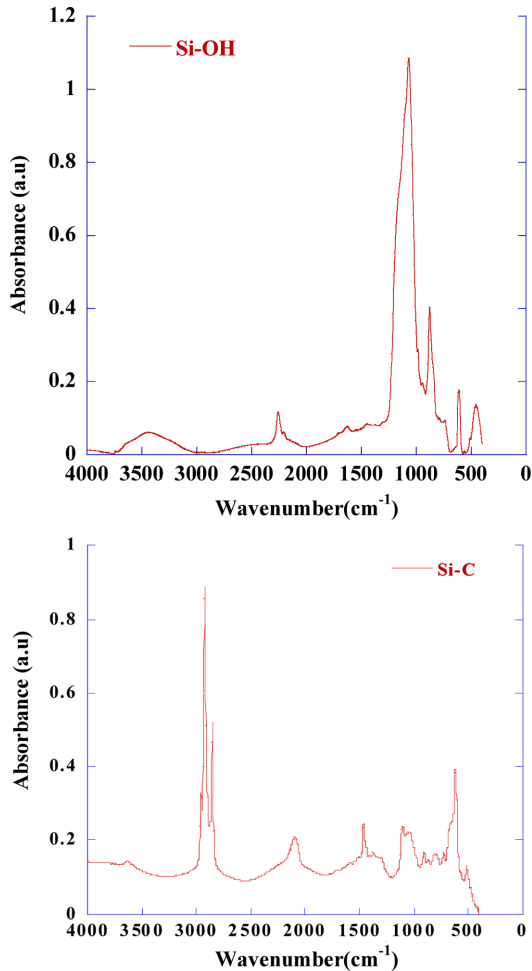


그림 4. 산화(위)와 hydrosilylation반응(아래)을 시킨 다공성 실리콘 표면의 FT-IR 스펙트럼.
Fig. 4. FT-IR spectra of oxidized porous silicon (top) and octanyl derivatized porous silicon.

증기압과의 관계를 그림 5(아래)에 나타내었다. 휘발성 유기 화합물이 흡착되어 밀도가 증가되어 더 장파장 쪽으로 이동하는 하였고 또한 증기압이 높을 수록 파장의 이동 폭이 증가 하는 것을 확인할 수 있었다. 감지된 증기의 증기압과 반사파장의 변위와의 관계는 비선형적으로 증가하는 관계를 관찰하였다.

산화된 다공성 실리콘은 isopropanol, ethanol, 그리고 methanol과 같은 친수성 유기물 증기를 이용하여 감지 실험을 수행하였으며 이때의 Fabry-Pérot fringe pattern의 변화를 그림 6(위)에 나타내었으며 Fabry-Pérot fringe의 변화와 감지된 증기의 증기압과의 관계를 그림 6(아래)에 나타내었다. 이 결과 또한 앞에서

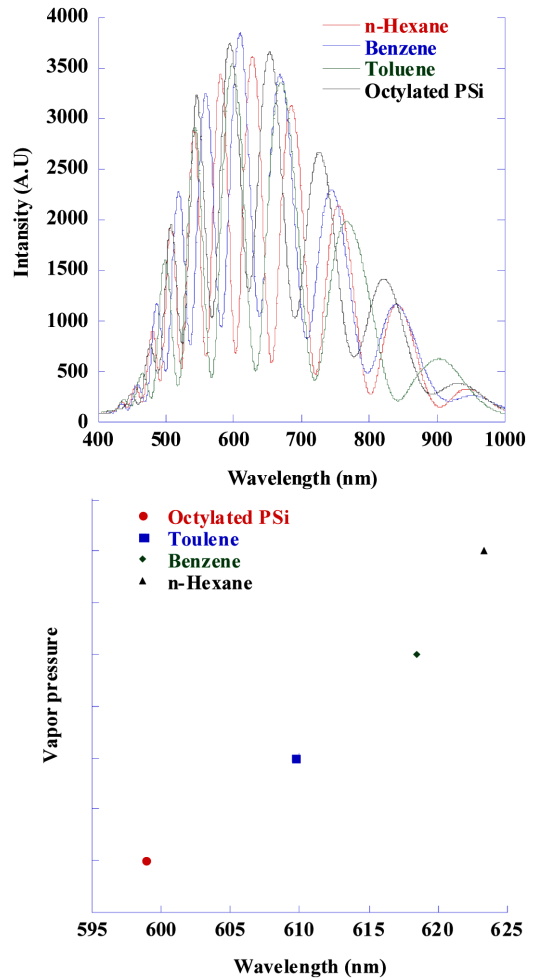


그림 5. octyl 다공성 실리콘을 이용한 hexane, benzene, 그리고 toluene의 감지에 따른 Fabry-Pérot fringe pattern의 변화(위)와 파장의 변화와 증기압과의 관계를 나타낸 그래프(아래).

Fig. 5. Changes of Fabry-Pérot fringe pattern according to the detection of hexane, benzene, and toluene using octylated porous silicon(top) and a graph showing the relationship between the shift of wavelength and vapor pressures of analyts used.

실험한 소수성 유기물을 감지한 결과와 비슷하게 분석 물질이 흡착되어 밀도가 증가되어 더 장파장 쪽으로 이동하는 하였고 또한 증기압이 높을 수록 파장의 이동 폭이 증가 하는 것을 확인할 수 있었다. 감지된 증기의 증기압과 반사파장의 변위와의 관계는 앞서 얻은 결과와는 반대의 비선형적으로 증가하는 관계를 관찰하였다. 이와 같이 얻은 결과를 표 1에 요약하였다.

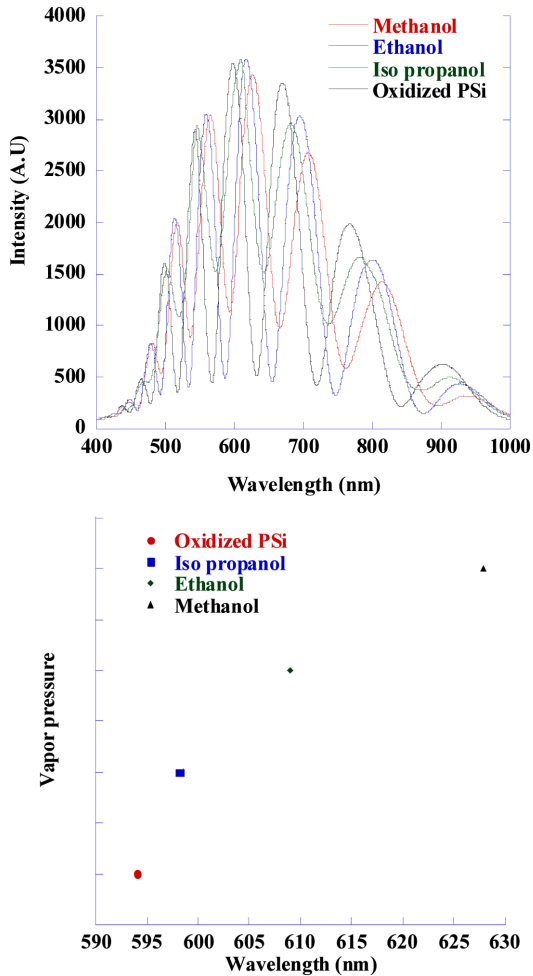


그림 6. 산화된 다공성 실리콘을 이용한 isopropanol, ethanol, 그리고 methanol의 감지에 따른 Fabry-Pérot fringe pattern의 변화(위)와 파장의 변화와 증기압과의 관계를 나타낸 그래프(아래).

Fig. 6. Changes of Fabry-Pérot fringe pattern according to the detection of isopropanol, ethanol, and methanol using oxidized porous silicon(top) and a graph showing the relationship between the shift of wavelength and vapor pressures of analyts used.

4. 결 론

p-type의 단층 다공성 실리콘을 제작하였고, 그 다공성 실리콘 표면을 친수성이 있는 OH기와 소수성이 있는 alkyl기를 갖게 하여 선택성을 주었다. 선택성을 준 다공성 실리콘 표면에 휘발성 유기 화합물의 감지 실험을 수행한 결과 표면의 특성과 각 증기의 증기압에 따라서 유기 화합물이 흡착되어 밀도가 증가 되어 더

표 1. 휘발성 유기 증기의 증기압과 파장이동의 관계.

Table 1. Relationship between volatile organic vapors and vapor pressure.

	Vapor pressure V.P	mmHg	Wavelength (nm)
Hydrophilic	Iso propanol	30.93	6 nm
	Ethanol	59.02	12 nm
	Methanol	97.48	26 nm
Hydrophobic	Toluene	21.86	4 nm
	Benzene	80.85	20 nm
	n-Hexane	121.26	24 nm

장파장 쪽으로 이동한다는 것을 확인 할 수 있었으며 같은 성질과 증기압의 영향에 따라 이동 폭이 증가 한다는 것을 알 수 있었다. 이번 연구에서 사용되어진 다공성 실리콘들은 광학적인 센서로써 적합한 성질들을 갖고 있기 때문에 VOCs 센서, 생화학 병기 등의 제독제나 탐지 센서인 국방센서로 응용가능하다.

참고문헌

- [1] A. Uhlir, "Elcetronics shaping of germanium and silicon", Bell system Tech., Vol. 73, p. 333, 1956.
- [2] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrysta ls as fluorescent biological labels", Science. Vol. 281, p. 2013, 1998.
- [3] H. Gerischer, P. Allogue, and V. Kieling, "Etching of silicon in NaOH solutions 2. Electrochemical studies of n-Si (111) and n-Si (100) and mechanism of the dissolution", Ber. Bunsenges. phys. chem., Vol. 97, p. 753, 1993,
- [4] K. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, "Development of a porous silicon based biosensor", Am. Chem. Soc., Vol. 121, p. 7925, 1999.
- [5] R. Guerrero-Lemus, F. Ben-Hander, A. G. Fierro, and C. Hernandez-Rodriuez, "Optical and compositional characterisation of stain-etched porous silicon subjected to anodic oxidation and thermal treatments", Phys. Stat. Sol., Vol. 197, p. 137, 2003.
- [6] P. C. Searsonm, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, "Pore morphology and the mechanism of pore formation in n-type silicon", J. Appl. Phys. Vol. 72, p. 253, 1992.
- [7] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewucz, "Morphology of Porous n-Type Silicon Obtained by Photoelectrochemical Etching", Electro-chem. Soc. Vol. 278, p. 840, 1997.

- [8] J. Park, S. Cho, Y. C. Ko, and H. Sohn, "Multiple bit encodings of multilayer porous silicon", J. Korean Phys. Soc. Vol. 50, p. 695, 2007.
- [9] S. Jang, J. Kim, Y. Koh, Y. C. Ko, H.-G. Woo, and H. Sohn, "Multi-Encoded Rugate Porous Silicon as Nerve Agents Sensors", J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 7, p. 4049, 2007.
- [10] B. J. Lee, S. Jang and H. Sohn, "Detection of Toxic Organophosphate Nerve Agents Using DBR Porous Silicon Chip", Solid State Phenom., Vol. 491, p. 124, 2007.
- [11] J. Kim, Y. Koh, S. Jang, Y. C. Ko, H.-G. Woo, and H. Sohn, "Photonic Polymer Replicas from Distributed Bragg Reflectors Structured Porous Silicon", J. Nanosci. Nanotechnol. Vol. 7, p. 4165, 2007.
- [12] Claudia Pacholski and Michael J. Sailor, "Sensing with porous silicon double layers: A general approach for background suppression", phys. stat. sol., Vol. 6, p. 2092, 2007.