2006년 2월 석사학위논문

Porous Silicon을 이용한 폭발물 탐지.

조선대학교 대학원

화 학 과

김 범 석

Detection of Explosives Based on Porous Silicon.

2006년 2월 일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 범 석

Porous Silicon을 이용한 폭발물 탐지.

지도교수 조 성 동

손 홍 래

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함. 2005년 11월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

김 범 석

김범석의 석사학위논문을 인준함

- 위원장 조선대학교 교수 송 기 동(인)
- 위원 조선대학교 교수 조 성 동(인)
- 위원 조선대학교 교수 손 홍 래(인)

2005년 (석)11월 25일

조선대학교 대학원

LIST

Abstract

- 1. Sample preparation
- 2. Photoluminescence measurement
- 3. Infrared spectroscopic measurement
- 4. Preparation of gas and nitroaromatic compounds
- 5. Synthesis of methylvinyltetraphenylsilole (MVTPS)
 - 5-1. Synthesis of methylchlorosilole
 - 5-2. Synthesis of methylvinyltetraphenylsilole(MVPTS)
- 6. PSi 표면의 hydrosilylation

- 1. Emission characteristics of PSi depending on current density & etch time
- 2. Photoluminescence quenching by nitroaromatic compounds.
 - 2-1 Mechanism of reversible quenching of photoluminescence.
 - 2-2 Fresh PSi(50 mA/15 min) 칩을 이용한 폭발물 탐지.
 - 2-3 Fresh PSi(300 mA/5 min) 칩을 이용한 폭발물 탐지.
 - 2-4 Hydrosilylated PSi 칩을 이용한 폭발물 탐지.

IV.	Device Fabrication
	1. Semiconductor sensor
	2. Fabrication of photoluminescent porous silicon chip as sensors
V.	Conclusion41
VI.	References43

LIST OF FIGURES

- Figure 1. Photoluminescent silicon quantum dot in porous silicon(side).
- Figure 2. Experimental setup for the synthesis of porous silicon.A, B. Etch cell ; C. Potentiostat/Galvanostat ; D. Etch cell diagram
- Figure 3. FESEM image of fresh porous silicon.
- Figure 4. Photograph for the optical bench setup.
- Figure 5. ¹H & ¹³C NMR spectrum of MVTPS.
- *Figure 6.* Photolytic hydrosilylation of PSi with MVTPS in various solvent under UV-light (306 nm).
- Figure 7. Various type of hydrosilylation with MVTPS.
- Figure 8. PL spectra of thermal hydrosilylated PSi.
- *Figure 9*. Emission characteristics of PSi depending on current density and etch time.
- *Figure 10*. Emission characteristics of PSi depending on current density and etch time.
- Figure 11. Photobleaching and plot for quenching efficiency for fresh PSi (50 mA/15 min) under 480 nm irradiation.
- Figure 12. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT (≃4 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 13. Steady-state photoluminescence (PL) spectrafor n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to DNT (≃200 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 14. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to PA vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.

- Figure 15. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB (≃420 ppm in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 16. PL spectra of PSi chip fabricated under different etch conditions.
- Figure 17. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi (300 mA/5 min.) showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT (≃4 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 18. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi (300 mA/5 min) showing the quenching of PL that occurs on exposure to DNT (\simeq 200 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 19. Steady-state photoluminescence (PL) spectra and for n-type PSi (300 mA/5 min.) showing the quenching of PL that occurs on exposure to PA vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 20. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi (300 mA/5 min) showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB (\simeq 420 ppm in air) vapor. The PL was stable in pure air for 50 sec.
- Figure 21. PL spectra of fresh PSi (300 mA/5 min) and MVTPS (methylvinyltetraphenylsilole) under 380 nm irradiation. ; A. Fresh PSi (300 mA/5 min.), B. MVTPS (0.1 g/100 mL)
- *Figure 22.* PL spectra of hydrosilylated PSi under 380 nm irradiation and plot for it's stability.
- Figure 23. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT (\simeq 4 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for

30 min.

- Figure 24. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to DNT (≈200 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- *Figure 25.* Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to PA vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.
- Figure 26. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB (\simeq 420ppm in air) vapor. The PL was stable in pure air for 50 sec.
- *Figure 27.* FTIR spectra of hydrosilylated PSi chip before and after exposure to nitrobenzene (NB) vapor in air followed by 30 min flush in pure air.
- Figure 28. Semiconductor sensor ; photoelectric effect.
- Figure 29. Fabrication of explosives sensing device using photoluminescent porous silicon chip : 1. fan (12V), 2. blue-LED (3V), 3. PSi chip, 4. optical filter, 5. photodiode (수광), 6. 저항테스터 (3V).

LIST OF SCHEMES

- Scheme 1. Chemical equation for the synthesis of porous silicon.
- Scheme 2. Chemical structures of common high explosives.
- Scheme 3. Chemical equation for the synthesis of TNT.
- Scheme 4. Synthesis of methylchlorotetraphenylsilole.
- Scheme 5. Synthesis of methylvinyltetraphenylsilole.
- Scheme 6. Various methods of hydrosilylation : 1. photolytic hydrosilylation,
 2. thermal hydrosilylation, 3. catalytic hydrosilylation(H₂PtCl₆, ((cyclohexane)PtCl₂)₂, Wilkinson's catalyst, etc)
- Scheme 7. Various methods of hydrosilylation of PSi with MVTPS ; A: photolytic hydrosilylation(300 W tungsten lamp, 306 nm UV-light), B: thermal hydrosilylation.
- Scheme 8. FESEM image of hydrosilylated porous silicon.
- Scheme 9. Explosives sensing device plan

LIST OF TABLES

- *Table 1.* Comparison of resistance for two different types of PSi for explosives.
- **Table 2.** Comparison of quenching efficiencies for three different types of PSi.

Abstract

Detection of Explosives Based on Porous Silicon.

Kim, BumseokAdvisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D, Prof. Cho, Sungdong, Ph.D.Department of Chemistry,Graduate School of Chosun University

Detection of nitroaromatic compounds is desirable since there are approximately 120 million unexploded land mines worldwide. Detection of nitroaromatic compound based on adsorption into polymers has been reported. Chemo-selective polymers on SAW(surface acoustic wave) device, cyclic voltammetry using gold micro-electrode covered with non-volatile electrolyte, and organic polymer has been previously reported to detect TNT vapor.

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 films using photoluminescence quenching of the silicon crystallites as a trans- duction mode. Porous silicon films are electrochemically etched from crystalline silicon wafers in an aqueous solution of hydrofluoric acid. We used two types of PSi for detection of nitroaromatic compounds. One is the freshly etched PSi and the other is hydrosilylated PSi.

First, fresh porous silicon synthesized from the electrochemical etching

- 1 -

described above exhibits strong photoluminescence(PL) at the wavelength around 720 nm. The intensity of PL from the freshly etched porous silicon is decreased upon the exposure of the vapor of NB, DNT, TNT or PA. Flow rate of analyte-saturated air is about 5 L/min. After 30 minute, the percentage of quenching PL is 37%, 45% and 40% in the case of DNT-saturated air (vapor pressure = 200 ppb at 25°C), TNT-saturated air (vapor pressure = 4 ppb at 25°C) and PA-saturated air, respectively. It is interesting to report that 38% of quenching PL for nitrobenzene was observed just in 50 seconds.

Secondly, hydrosilylation of PSi has been also investigated with methylvinyltetraphenylsilole(MVTPS). It is observed that the intensity of emission from porous silicon was decreased after hydrosilylation. The detection of nitroaromatic compounds has been achieved using surface-derivatized porous silicon with methylvinyltetraphenylsilole. Hydrosilylated PSi shows the PL at 660 nm, which exhibits the blue-shift of the wavelength compared to fresh PSi. The percentage of quenching PL of hydrosilylated PSi after exposure to nitroaromatic compounds for 30 min is 47% for DNT-saturated air, 63% for TNT-saturated air, and 52% for PA-saturated air, respectively. The percentage of quenching PL with nitrobenzene-saturated air is about 45% in 50 seconds. The detection limit on time for the analyte-saturated air is 1 sec. for NB, 1 min. for DNT, and 15 sec. for TNT, respectively.

The mechanism of quenching PL is attributed to the electron transfer quenching of quantum-sized nano-crystallites in the porous silicon matrix to analyte. We also observed the chemical oxidation of porous silicon by the nitroaromatics that leads to an irreversible response at long exposure times (>5min).

Partially reversible detection mode for nitroaromatic compounds was observed.

Consequently, it has been shown that porous silicon is a versatile

- 2 -

substrate for chemical sensing with a large surface area and highly sensitive transduction modes.

I. Introduction

다공성 실리콘 (Porous Silicon, PSi)은 1950년대 말 Uhlir가 HF 수용액에서 실리콘을 전기화학적으로 부식시키는 과정에서 처음으로 관찰되었다.

이것은 마이크로 칩의 제조에 사용되는 실리콘웨이퍼를 직접적인 전기화학적 부식에 의하여 합성된다. 부식 (etching)은 나노미터 크기의 독특한 광학적 성질을 갖는 결정을 생성하는데 이는 quantum confinement effect (양자제한효과)에 기인한다¹⁻⁶ (*Figure 1*).

다공성 실리콘의 독특한 두 가지 광학적 특성은 광 발광성 (photoluminescence)과 광 학적 반사율 (optical reflectivity)을 갖는다는 것인데, 이러한 광학적 특성은 화학 센서 (chemical sensor)로 응용할 수 있다. 또한 표면은 일반의 약 1000배 이상의 큰 표면을 가 진 나노미터 크기의 기공을 가지는 다공성 표면을 가지고 있어서 감지도 (sensitivity)를 증가시킬 수 있음으로, 특히 센서의 응용에 있어서 아주 훌륭한 소재라고 할 수 있을 것 이다.

현재 세계적으로 폭발물을 탐지 할 수 있는 방법으로는 여러 가지가 있다. 그 중에 가 장 널리 사용되는 장치가 바로 금속탐지기인데, 이 금속 탐지기는 실제로 폭발물이 아닌 폭발물을 감싸고 있는 금속 포장을 탐지하는 장치로써 거짓 신호가 많다는 단점이 있다.⁷

우리가 연구하고자 하는 단층 다공성 실리콘 (monolayer porous silicon)을 이용한 폭 발물 탐지에 대한 연구는 이미 보고된 바 있다.⁸ 이는 광 발광성을 가진 porous silicon (PSi) 을 이용하였으며, 탐지 방법은 전자부유 (electron rich)화합물인 다공성 실리콘에서 전자부족 물질 (electron deficient analyte)인 폭발물로 전자가 이동함으로써 광 발광성이 고 다공성인 실리콘에서 발생되는 형광성의 감소 (소광, quenching)를 측정하는 것이었다. 탐지한계 (detection limit)는 4ppb의 TNT (2,4,6-trinitrotoluene) 기체를 약 10분 동안 감 지한 것으로써, 초극미량의 니트로 방향족 (nitroaromatic) 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서 (chemical sensor)를 개발하기 위해서는 더 낮은 탐지한계를 필 요로 한다.

본 논문에서는 단결정 실리콘 단결정 웨이퍼를 전기 화학적 부식 (electrochemical etc hing)을 시켜서 합성한 nanocrystalline porous silicon films을 이용하여 PA (picric acid), DNT (2,4-dinitrotoluene) NB (nitrobenzene), TNT 등의 니트로 방향족 화합물을 공기 중 에서 탐지하였다.

- 4 -

우리는 먼저 다공성 실리콘의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 다공 성 실리콘의 기공의 크기와 부식 변수들 사이의 관계를 확립하기 위해 전기화학 부식 중 에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 dopant의 양, 플루오르화수소 (HF) 의 양, 그리고 기공의 크기와의 상관관계에 대해 연구하였고. 이후에 photoluminescent porous silicon films을 이용하여 PA, DNT, NB, TNT 등의 니트로 방향족 화합물을 공기 중에서 탐지하고, 탐지 효율 및 탐지 한계를 연구하였다. 또한 형광성 유기금속 화합물의 개 발과 이를 porous silicon 표면에 고착화시켜 여러 가지 다른 종류의 유기금속 화합물이 표면 고착된 porous silicon을 이용하여 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, porous silicon 표면의 안전성을 높였다.

이 연구로 인해 니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, porous silicon 표면의 안전 성을 높여 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서를 개발하고 응용할 수 있었다.

해외 선진국에서는 센서의 개발 분야를 모든 학문 즉 기초과학에서부터 첨단과학까지 모든 영역이 집대성화 되어야 이루어질 수 있는 분야로 인식하여 방대한 연구와 투자가 이루어지고 있는 실정이다. 특히 현재 우리나라의 북한과 대치 상황 및 전 세계에서 발생 되는 테러 등의 여러 가지 상황을 비추어 볼 때 이러한 센서 개발이 과학 분야의 발전은 물론 미래기술의 선점 및 국가경쟁력 확보에 있어서 우위를 차지하는데 중요한 역할을 할 것이다.



Figure 1. Photoluminescent silicon quantum dot in porous silicon(side).

II. Experimental Section

1. Sample preparation

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhlir에 의해 실리콘 단결정을 전해연마 (electropolishing)을 하다가 합성되었다.⁸ 실험설계구조 및 에칭 셀 (etch-cell)은 *Figure 2* 를 따른다. 이는 실리콘웨이퍼를 플루오르화수소 용액에 놓고 전류를 흘려주면서 실리콘 을 부식시키는 원리를 이용한 것인데 실리콘 웨이퍼의 부식속도는 흘려준 전류의 양에 비 례한다. 높은 전류상태에서는 전해연마 (electropolishing)가 일어난다.^{9,10} 그러나 낮은 전 류 하에서는 부식반응이 실리콘 웨이퍼에서 기공(pore)을 형성하기 시작 한다 (*Figure 3*). 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크로미터까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 단결정 실리콘 웨이퍼에 첨가해 준 dopant의 양, 플루오르 화수소의 비율, 그리고 carrier type (n, p)에 따라 다양하게 변화한다.^{10,11} 기공의 구조는 매우 높은 표면적을 갖는다. 일반적으로 100 M²/g 이며, 50-80% 정도의 높은 다공성을 갖는다.



Figure 2. Experimental setup for the synthesis of porous silicon.A, B. Etch cell ; C. Potentiostat/Galvanostat ; D. Etch cell diagram

우리는 1-10 Ωcm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 전기화학적 부식에 의하여 합성되어진(*Schemel*) 광 발광성

- 6 -



Figure 3. FESEM image of fresh porous silicon.

porous silicon sample (PSi)을 준비하였다. 전기화학적 부식 합성방법은 테플론 (Teflon) 으로 만들어진 에칭 셀 (etching cell)에 실리콘 웨이퍼를 4.0 때의 넓이로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이에 넣은 후, 에칭 용액(etching solution)을 웨이퍼 표면에 주입한 후, 300W 텅스텐램프로 빛을 쪼여주면서 +전극은 ring형태로 구부린 platinum wire에, -전극은 aluminum foil 접촉부에 흘려 웨이퍼를 부식 (etching)시켰다 (*Figure 2).* 에칭 용 액은 순수한 에탄올 (ethanol, Fisher Scientific)과 플루오르화수소 (HF, 48% by weight; Fisher Scientific)를 1:1로 섞어서 만들었고, 전류의 세기와 시간 조절은 galvanostat를 이 용하여 50 mA/cm에 15분 동안 전류를 흘려주면서 부식시켰다. 다공성 실리콘 칩 (Porous silicon chip)은 합성하고 나서 에탄올로 세척하고 N₂ 가스로 sample을 건조시킨 후, 플라 스크에 넣고 1시간 정도 감압 (vacuum pump를 이용한 진공상태) 하에서 PSi의 기공에 남아있을 불순물들을 제거시켜주었다. 이러한 PSi의 전기화학적 부식 합성 방법은 *Scheme* 1에 나타내었다.

$$2Si + 6 HF + 2 h^{+} \longrightarrow \int_{1}^{1} Si_{1} + H_{2}SiF_{6} + 2H^{+} + 1/2 H_{2}$$

Porous Si Surface

Scheme 1. Chemical equation for the synthesis of porous silicon.

- 7 -

2. Photoluminescence measurement

발광성 PSi의 발견이후 실리콘 반도체의 광학적 성질은 많은 관심의 대상이 되었 다.¹²⁻²⁰

PSi의 광 발광성 측정은 Ocean Optics 2000 spectrometer로 하였고, 이는 *Figure* 4에 서 보이는 것과 같이 CCD분광기를 이용하여 PSi의 PL (Photoluminescence)을 정량적인 신호로 바꿀 수 있다. Excitation source는 blue LED (λmax = 480 mm)와 UV LED (λ max = 380 nm)를 sample의 표면에 45°의 각도로 비추어 optic probe로 PSi의 고유 PL 을 측정 할 수 있게 하였다. 정량적인 신호로 바뀌어 컴퓨터에 나타나는 스펙트럼은 파장 범위가 400 nm - 900 nm까지 이다. UV LED (λmax = 380 nm)를 excitation source로 사용하였을 때는 760 nm의 파장을 차단할 수 있는 필터 (optical filter)를 사용하였다.

본 논문에는 소광효과를 [I/I。]로 하여 발광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴 드의 면적(area)의 차이로 나타내었다.



Figure 4. Photograph for the optical bench setup.

- 8 -

3. Infrared spectroscopic measurement

Porous silicon 표면에 고착화시킬 합성물질들은 NMR, IR, UV-vis 등의 분광기기들 로 분석 하였다. 또한 발광효율을 높일 수 있는 유기화합물의 PSi 표면 고착화 후, PSi와 의 고착여부에 대한 표면 분석은 FTIR로 분석하였는데, Fourier-transform infrared (FTIR)는 Nicolet 5700 FTIR spectrometer를 사용 하였다. FTIR의 분석은 transmission mode를 사용하였고, spectral resolution은 4 cm⁻¹, 감지 범위는 500 - 4000 cm⁻¹이다.

4. Preparation of gas and nitroaromatic compounds

Picric acid, DNT, NB, TNT등의 니트로 방향족 화합물은 *(Scheme 2)* nitrobenzene (NB, 99%, Aldrich), 2,4-dinitrotoluene (DNT, 97%, Aldrich), Picric acid (PA, 98%, Aldrich)를 사용하였고, 2,4,6-trinitrotolune (TNT)는 실험실에서 소량을 합성하여 사용하였다²¹*(Scheme 3)*.



Scheme 2. Chemical structures of common high explosives.

- 9 -



Scheme 3. Chemical equation for the synthesis of TNT.

니트로 방향족 화합물의 증기(vapor)를 불어주는데 합성공기(80% N₂ , 20% O₂ , 100 mLmin⁻¹)를 사용하였고, flowmeter를 사용하여 공기의 압력을 조정 및 측정하였다.

니트로 방향족 화합물은 U-자형 유리관에 DNT (0.4 g), TNT (0.4 g), PA (0.4 g), NB (0.3 ml)를 넣고 유리솜으로 막아 니트로 방향족 화합물의 증기만을 각각 측정할 수 있게 설치하였다.

5. Synthesis of methylvinyltetraphenylsilole (MVTPS)

MVTPS (methylvinyltetraphenylsilole)은 두 단계에 거쳐 합성된다.²²⁻²³ 첫 번째 단계 는 메틸클로로사일롤 (methylchlorosilole)의 합성이며, 두 번째 단계가 바로 메틸클로로사 일롤을 이용하여 우리가 만들고자 하는 메틸바이닐사일롤을 합성하는 것이다.

모든 합성 과정은 Vacuum-line Schlenk techniques를 사용하였고, 99.999%의 순수한 아르곤 가스(Ar gas) 하에서 실험하였다. 또한 메틸바이닐사일롤의 합성에 사용되는 diethyl ether 용매 또는 THF (tetrahydrofuran) 용매는 소듐 (sodium, Na)과 벤조페논 (benzophenone)을 넣고 하루 정도 증류시켜 순수한 용매로 만들어 사용하였다.

5-1. Synthesis of methylchlorosilole

메틸클로로사일롤을 합성하기 위해서는 먼저 diphenylacethylene (17.8g, 100mmole), Li (2.76g, 400mmole) 그리고 증류된 순수한 diethylether 용매(120ml)를 준비한다. 실험에 앞 서, 250ml 플라스크를 Schlenk-line 연결하고 진공 펌프를 이용하여 Schlenk-line과 플라 스크 안을 진공 상태로 만들고 아르곤 가스를 흘려보내주면서 시료를 넣는다.

- 10 -

diphenylacethylene (17.8 g, 100 mmole)과 Li (2.76 g, 400 mmole)을 250 ml 플라스크 에 넣고 진공 펌프와 아르곤 가스를 이용하여 잔여 산소를 제거하는 동시에 진공 상태로 만들어 준다. 그 다음 증류된 순수한 diethylether 용매 120 ml를 넣고 2-3시간 정도 교반 시켜준다. 이렇게 하면 플라스크 벽면에 노란 침전물이 생기게 되는데 이 때가 되면 반응 을 멈추고 액체 질소를 이용하여 -197℃ 상태로 플라스크 안의 반응물을 냉각상태로 만들 어준다. 약 30분 정도 냉각 상태를 계속 유지하면 완전하게 냉각되는데 이쯤 되면 드라이 아이스를 제거하고 아르곤 가스를 흘려주면서 methyltrichlorosilane (MeSiCl₃, 250 mmole) 29.35 ml를 천천히 침투하듯이 한 방울씩 떨어뜨린다. 상온이 될 때까지 30분 정도 방치 한 다음, Diethyl ether 용매를 충분히 넣고 1시간 정도 더 교반시켜준다. 그런 다음 반 응을 멈추고 12시간 정도 방치해 두면 침전물 층과 녹색의 용액 층으로 분리된다. 이 용 액을 다른 플라스크로 옮긴다 (cannulation). 이 플라스크의 용액을 진공 상태로 감압하면 용매가 증발되면서 어느 순간부터 플라스크의 벽면에 methylchlorosilole 결정이 붙게 되 는데 이 때, 물중탕에 결정을 다시 녹이고 -20℃ 냉각 상태에서 24시간 이상 보관하면 결 정을 얻을 수가 있다.



Methylchlorotetraphenylsilole

Scheme 4. Synthesis of methylchlorotetraphenylsilole.

5-2. Synthesis of methylvinyltetraphenylsilole(MVPTS)

Methylvinyltetraphenylsilole (MVTPS)의 합성은 methylchlorotetraphenylsilole (4.35 g, 10 mmole)을 순수한 THF 용매 100 ml에 녹인(r.t) 다음, 드라이아이스와 아세톤을 이 용하여 -78℃에서 약 30분 정도 고체상태로 냉각시켜준다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 냉각 장치를 제거하고 vinylmagnesiumbromide (C₂H₃MgBr, 1.35 ml, 10 mmole, Aldrich)을 아 르곤 가스 하에서 한 방울씩 떨어뜨려 침투하듯이 반응시킨다. 약 3시간 정도 교반시켜준 다.

남아 있을 수 있는 vinylmagnesiumbromide를 제거시키기 위해서 HCl 용액을 첨가했 던 vinylmagnesiumbromide의 양만큼 넣고 반응시킨 후, 분별깔때기를 이용하여 work-up 시켜준 후, 유기층만을 분리하여 다시 diethylether에 녹여 감압 하에서 결정화를 시켜주 면, 우리가 얻고자 하는 생성물인 순수한 methylvinyltetraphenylsilole을 얻을 수가 있다.



Methylchlorotetraphenylsilole

Methylvinyltetraphenylsilole

Scheme 5. Synthesis of methylvinyltetraphenylsilole.

이렇게 얻어낸 생성물을 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 분석기기들을 통하여 정성 분석해 보았 다.





- 13 -

6. PSi 표면의 hydrosilylation.

Porous silicon(PSi)에 대한 연구는 표면을 유도체화 (derivatization)¹²⁻²⁰ 한다거나 센 서로 응용하는 등²⁴⁻²⁷ 광범위한 분야에서 연구되고 있다. 순수한 PSi의 표면은 실리콘-하 이드라이드 (Si-H)로 종결되어 있지만, Si-H로 종결된 PSi의 표면은 공기 중의 산소와 수분에 의해서 산화반응(oxidation)에 민감한 영향을 받는다.

우리는 이러한 PSi의 표면의 안전성과 수명 연장 (lifetime) 능력을 높이고, 니트로 방향족 폭발물에 대한 탐지한계 또한 높일 수 있도록 PSi의 표면을 형광성 유기화합물로 유 도체화 하였다.



Scheme 6. Various methods of hydrosilylation : 1. photolytic hydrosilylation,

 thermal hydrosilylation, 3. catalytic hydrosilylation(H₂PtCl₆, ((cyclohexane)PtCl₂)₂, Wilkinson's catalyst, etc)

즉, PSi 표면은 Si-H를 가진 말단과 vinyl 그룹을 가진 화합물 간의 치환반응을 시킴 으로써 수소와 vinyl기가 서로 수소규소화반응 (hydrosilylation)을 일으키게 된다.²⁸ 이렇 게 하면, PSi 표면은 공기나 수분에 접촉하게 되어도 산화되지 않고 표면을 코팅하는 효 과를 얻을 수가 있다. 이에 앞서, hydrosilylation 반응은 크게 3가지로 나뉜다. 빛을 이용 한 photolytic hydrosilylation과, 열을 이용한 thermal hydrosilylation, 촉매제를 이용한 catalytic hydrosilylation이 있다. 여기서 우리는 photolytic hydrosilylation과 themal hydrosilylation만을 사용하고, catalytic hydrosilylation은 사용하지 않았는데, 그 이유는 촉매를 이용한 catalytic hydrosilylation는 반응 종료 후, PSi의 광 발광성이 다른 두 종류 의 hydrosilylation 보다 현저히 감소된다고 보고되었기 때문이다.

Photolytic hydrosilylations은 300W tungsten lamp와 UV-light (306 nm)을 사용하였고, thermal hydrosilylation은 toluene용매 하에서 48시간 동안 환류 반응시켰다.

실험에 앞서 photolytic hydrosilylation을 시키기 위하여 어떠한 solution에서 hydrosilylation 반응이 가장 잘 되는 가를 조사 하였다.

- 14 -



Scheme 7. Various methods of hydrosilylation of PSi with MVTPS ; A: photolytic hydrosilylation(300W tungsten lamp, 306 nm UV-light), B: thermal hydrosilylation.

일반적으로 많이 쓰이는 용매 중 toluene, THF, hexane 세가지를 사용하였는데, MVTPS (methylvinyltetraphenylsilole) 0.5 g씩을 toluene, THF, hexane 용매 각각 50 ml 씩에 녹였다. Porous silicon chip의 부식 반응은 300 mA/cm에 5분을 etching하였는데, 전류 의 세기를 크게 한 이유는 기공의 깊이는 얕고, 기공의 크기를 크게 함으로써 감지도를 증가시키고, 상대적으로 분자량인 큰 MVTPS를 더 쉽게 표면에 고착화시킬 수 있게 만들 기 위함이다. PSi의 photolytic hydrosilylation의 반응 시간은 상온에서 14시간 동안 하였 고, UV-light (306 nm)을 사용하였다. 반응이 끝난 후에 PSi chip을 아세톤 (CH₃COCH₃) 과 디클로로메탄 (CH₂Cl₂)으로 PSi의 표면에 남아있을 유기물들을 제거하기 위해 30분 정 도 세척하였고, 마지막으로 HF로 PSi의 표면을 세척해주었다. 앞의 모든 과정은 상온에 서 이루어 졌으며, 세척 후 Sample은 질소가스를 불어줌으로써 건조하였다. 이러한 과정 을 거쳐 합성된 hydrosilylated PSi의 광발광성 측정은 Ocean Optics 2000 spectrometer로 하였고, PSi와의 고착여부에 대한 표면 분석은 FTIR로 분석 하였다.

*Figure 6*에서 보이는 바와 같이 UV-light (306 nm)하에서 photolytic hydrosilylation 의 반응을 시켰을 때 hydrosilylated PSi의 광 발광성은 hexane에서 가장 좋은 결과를 얻

- 15 -



Figure 6. Photolytic hydrosilylation of PSi with MVTPS in various solvent under UV-light (306 nm).

다음 단계로 PSi와의 hydrosilylation의 반응에서 어떠한 조건의 hydrosilylation의 반응 이 가장 좋은 광 발광성을 유지하면서 PSi와의 hydrosilylation의 반응이 잘 가는 조건을 찾아보았다 (*Figure 7*). 앞에서 언급한 것과 같이 우리는 photolytic hydrosilylation과 thermal hydrosilylation을 사용하였는데. photolytic hydrosilylations은 300W의 tungsten lamp의 빛과 UV-light (306 nm)을 사용하였고, thermal hydrosilylation은 toluene하에서 환류교반 (24hr)을 하였다.

Figure 7에서 보이는 바와 같이 thermal hydrosilylation을 사용하였을 때, hydrosilylated psi의 광 발광성이 가장 좋고, FTIR로 분석한 결과도 alkane의 진동을 나타내는 v(CHx)의 면적이 큰 결과를 얻었다 .

이러한 결과로 인해, 앞으로 본 논문의 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 hydrosilylated PSi chip은 모두 thermal hydrosilylation을 사용하여 합성 되어진 것이 다 (*Figure 8*).



Figure 7. Various type of hydrosilylation with MVTPS.



Figure 8. PL spectra of thermal hydrosilylated PSi.

- 17 -

III. Results and Discussion

1. Emission characteristies of PSi depending on current density & etch time

우리는 먼저 다공성 실리콘의 합성 및 광학적 성질과 표면 조직에 관한연구, 즉 다공 성 실리콘의 기공 크기와 부식 파라미터들 사이의 관계를 확립하기 위해 전기화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 불순물의 양, HF의 양, 그리고 기 공 크기와의 상관관계에 대한 연구하였다. 다공성 실리콘의 합성 시 기공의 크기는 전기 화학 부식 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 dopant의 양, HF의 양, 그리고 carrier type (n, p)에 비례한다.^{10,11}

아래의 *Figure 9*는 1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼 (phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)을 일정한 시간에 전류의 세기만을 달리 하여 전기 화학적 부식하여 합성함에 따라 만들어진 광발광성 다공성 실리콘 sample (PSi)의 발광성 을 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정한 것이다. Excitation 파장은 480 nm이었고, 에칭 용액은 순수 에탄올과 HF을 1:1로 섞어 만들었고, 에칭 시간은 5분으로 하였다.



Figure 9. Emission characteristics of PSi depending on current density and etch time.

- 18 -

기공의 깊이는 에칭 시간을 길게 할수록 깊은 기공이 생기게 되는데. 아래의 *Figure* 10은 1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼를 같은 전류의 세기와 1:1 (ethanol : HF) 에칭 용액을 쓰고, 에칭 시간만을 달리 하여 전기화학적 부식하여 합성한 것이다.



Wavelength shift dy Time

Figure 10. Emission characteristics of PSi depending on current density and etch time.

- 19 -

위와 같이 일정한 에칭 시간에 전류의 세기만을 변화하여 PL을 측정한 결과 etch 시 간을 일정하게 하였을 때 전위가 클수록 발광 파장이 장파장 쪽으로 이동하였지만, 일정 한 전위 하에서는 etch 시간이 길수록 발광 파장이 단파장 쪽으로 이동하였다.

이결과를 통하여 우리는 순수하게 에칭 된 다공성 실리콘 칩의 발광 밴드가 서로 중첩 되지 않고, 각기 분리 된 파장을 얻을 수 있을 것으로 보았다 (Figure 10).

2. Photoluminescence quenching by nitroaromatic compounds.

2-1. Mechanism of partially reversible quenching of photoluminescence.

니트로 방향족 화합물은 NO₂ 그룹을 가진 전자 부족 화합물이다. 본 논문에서는 발광성 질을 가진 porous silicon(PSi)을 이용하여, 전자부유 화합물인 PSi에서 전자부족 분석물질 인 폭발물로 전자가 이동함으로써 PSi에 생기는 형광성의 감소를 측정하여 탐지하는 것이 다.

2-2. Fresh PSi (50 mA/15 min) 칩을 이용한 폭발물 탐지.

Sampling은 1-10 요cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼 (phosphorous doped, <100> orientation, Siltron Inc.)를 50 mA의 전류 세기에 15분을 전기화학적 부식하여 합 성함으로 luminescent PSi를 만든 것이다.

에칭 용액은 순수한 에탄올(Fisher Scientific)과 HF (48% by weight; Fisher Scientif ic)을 1:1로 섞어 만들어 사용하였다. PSi chip의 광 발광성은 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정하였고, excitation source로는 blue LED (Amax = 480 nm)를 sample 의 표면에 45°의 각도로 비추어 optic probe로 PSi의 고유 photoluminescence를 측정할 수 있게 하였다.

우리는 먼저 fresh PSi (50 mA/15 min)가 공기와 480 nm의 blue-light에 대한 안정도 를 측정하였는데, 공기와 480 nm의 blue-light에 대해 상당히 안정한 결과를 얻을 수 있 었다.

Figure 11은 30분 동안 Fresh PSi (50mA/15min)에 합성공기를 100 mLmin⁻¹의 속도로 불어주면서 blue-light(λmax = 480 mm)으로 광 발광성을 측정한 것으로, photobleaching으

- 20 -

로 인한 광 발광성의 소광효과를 [I/Io]로 하여 발광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴드의 면적(area)의 차이로 나타내었다.



Figure 11. Photobleaching and plot for quenching efficiency for fresh PSi(50 mA/15 min) under 480 nm irradiation.

폭발성 화합물을 탐지하기 위해 니트로 방향족 화합물의 증기를 불어주는데 합성 공기를 사용하였고, flowmeter를 사용하여 공기의 압력을 조정, 측정 하였다. 니트로 방향족 화합 물은 U-자형 유리관에 고체 상태의 DNT (0.4g), TNT (0.4g), PA (0.4g), 액체 상태인 NB (0.3ml)를 넣고 유리솜으로 막아 니트로 방향족 화합물의 증기만을 측정할 수 있게 설치하였 다.

Picric acid, DNT, NB, TNT등의 니트로 방향족 화합물은 NB, DNT, PA 시약을 직접 사용 하였고, TNT는 실험실에서 소량을 합성하여 사용하였는데, 보고된 바로 인하면 DNT의 증기압 (vapor pressure)은 25℃에서 200ppb이고, TNT의 증기압은 25 ℃에서 4ppb이며, NB의 증기압은 25℃에서 420ppm이다.

탐지는 상온에서 합성공기를 사용하여 측정되었고, 같은 etch 조건을 가진 PSi chip을 사

- 21 -

용하였다. 폭발성 화합물의 탐지 전에 PSi chip에 공기를 30분을 표면에 불어 줌으로써 PSi chip의 안정성을 높인 후 사용 하였다. 측정 시간은 NB를 제외한 TNT, DNT, PA는 30분을 하였으며, 액체 상태인 NB는 50초를 하였다. PSi chip의 효과는 PL 스펙트럼과, [I/I。]로 하여 발광영역인 400 nm - 900 nm 사이에서 발광밴드의 면적 (area)의 차이로 나타내었다 (Figure 12-15).

1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼를 50 mA의 전류 세기에 15분을 전기 화학적 부식하여 합성하였고, 폭발성 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 한 PSi chip 의 소광효과는 30분 동안에 각각 TNT 32%, DNT 17%, PA 27%씩 감소하였으며, NB는 50초 동안에 20%의 소광효과를 보였다.

 Fresh PSi (50 mA/15 min)가 air와 480 nm blue-light 하에 대한 안정도를 측정하였

 는데, air와 480nm blue-light 하에 대해 소광효과는 30분 동안에 5% 이며, 480nm

 blue-light 하에 대해 비교적 안정 한 것을 알 수 있다 (Figure 12).



Figure 12. Steady-state photoluminescence(PL) spectra for n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT(≃4 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.

- 22 -



Figure 13. Steady-state photoluminescence (PL) spectrafor n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to DNT ($\simeq 200$ ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.



Figure 14. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to PA vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.



Figure 15. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi showing the quenching of PL that occ urs on exposure to NB (\simeq 420 ppm in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.

2-3. Fresh PSi (300 mA/5 min) 칩을 이용한 폭발물 탐지.

앞의 PSi chip은 50 mA의 전류세기로 15분의 시간동안 전기 화학적 부식하여 만들었 었다 .우리는 PSi의 기공의 깊이가 얕고, 크기가 커지면 폭발성 화합물에 대한 탐지도가 더욱 커질 것 이라는 가설을 세우고 PSi의 기공을 기존의 sample보다 더 크게 만들어 니 트로 방향족 화합물의 탐지를 하였다.

Photoluminescence spectrometer, light source, 에칭 용액, 탐지 물질의 흐름 속도 등은 앞서 실험한 50 mA/15 min. 조건과 동일하게 하였고 이 실험이 앞의 실험과 비교되는 점 은 단지, 전류의 세기와 에칭 시간만을 달리 하였다는 점이다.

PSi의 기공을 키우기 위한 조건은 전류의 세기와 etching 용액의 농도에 비례하는데, 기공의 크기를 크게 만들기 위하여 높은 전류와 높은 농도의 etching 용액 (ethanol : HF)을 사용하여 PSi chip을 합성하였다. 여기서 우리는 일단 기공의 크기를 키우기 위해

- 24 -



Figure 16. PL spectra of PSi chip fabricated under different etch conditions.

전류의 세기를 높여주되, 실리콘 칩이 식각되어 떨어져나가지 않고 기공의 크기를 키우면 서 광 발광성 효과까지 높이는 조건을 알아보았다 (*Figure 16*).

여기에서 우리는 300 mA의 전류로 5 min. 동안 에칭을 한 다공성 실리콘 칩을 사용 하였고 이 실리콘 칩을 갖고 폭발물을 탐지하기 전에 자연 노출된 상태에서 안정도를 측 정하였다. Fresh PSi (300 mA/5 min)가 air와 480 nm blue-light에 대한 안정도를 측정하 였는데, 공기와 480 nm blue-light에 대해 소광효과는 30분 동안에 6.3% 이며, 480 nm blue-light 하에 비교적 어느 정도 안정 한 것을 알 수 있다. 50 mA/5 min. 조건의 다공 성 실리콘 칩에서 나타났던 결과와 비슷하게 자연소광 (self quenching)현상이 나타났다. 이러한 현상이 나타나는 이유로는 단결정 실리콘 웨이퍼 (single crystal silicon wafer)가 에칭 되는 과정에서 기공 안의 벽면은 Si-H 말단 그룹을 형성하게 되고 이 말단 그룹이 공기 중의 산소를 끌어당겨 산화되려는 성질을 갖기 때문이다. 이러한 이유 때문에 에칭 을 한 다공성 실리콘의 산화를 막고 수명을 연장하기 위하여 반드시 발광 물질을 이용하

- 25 -

여 코팅을 하는 과정이 필요한 것이다. 이는 조금 더 뒤에 거론하기로 한다.

PSi chip은 니트로 방향족 화합물의 탐지 전에 PSi chip의 표면에 air를 30분 동안 표면 에 불어 줌으로써 PSi chip의 안정성을 높인 후 사용 하였고, 측정 시간은 NB를 제외한 TNT, DNT, PA는 30분을 하였으며, 액체 상태인 NB는 50초를 하였다 (*Figure 17-20*).

1-10 Ω cm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼를 300mA의 전류 세기에 5분을 전기 화학적 부식하여 합성한 luminescent PSi로 폭발성 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지 를 한 PSi chip의 소광효과는 30분 동안에 각각 TNT 45%, DNT 37%, PA 40%씩 감소하 였으며, NB는 50초 동안에 38%의 소광효과를 보였다.



Figure 17. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi (300 mA/5 min) showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT ($\simeq 4$ ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.



Figure 18. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi (300 mA/5 min) showing the quenching of PL that occurs on exposure to DNT (≃ 200 ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.



Figure 19. Steady-state photoluminescence (PL) spectra and for n-type PSi (300 mA/5 min.) showing the quenching of PL that occurs on exposure to PA vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.

- 27 -



Figure 20. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for n-type PSi (300 mA/5 min) showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB (\simeq 420 ppm in air) vapor. The PL was stable in pure air for 50 sec.

앞의 두 실험 결과의 비교로 전류의 세기를 높여 PSi의 기공 깊이가 얕고, 크기가 크 게 하면, 폭발성 화합물에 대한 탐지도가 커지는 것을 알 수 있었다.

첫 번째의 freshly etched PSi (50 mA/15 min)와 두 번째의 freshly etched PSi (300 mA/5 min.)을 사용하여, 니트로 방향족 화합물의 탐지를 한 PSi chip의 소광효과는,PSi (50 mA/15 min.)인 경우 30분 동안에 각각 TNT 32%, DNT 17%, PA 27%씩 감소하였으 며, NB는 50초 동안에 20%의 소광효과를 보였다. 그리고 기공의 깊이가 얕고, 크기를 크 게 한 PSi (300 mA/5 min.) chip의 소광효과는 30분 동안에 각각 TNT 45%, DNT 37%, PA 40%씩 감소하였으며, NB는 50초 동안에 38%의 소광효과를 보여, 기공을 크게 한 PSi가 약 2배 정도의 소광효과가 증가됨을 알 수 있었다.

반면에, 공기와 480 nm blue-light에 대한 PSi chip의 안정도, 즉 noise level은 첫 번째의 freshly etched PSi (50 mA/15 min.)가 30분 동안에 5%, pore의 깊이가 얕고, 크기

- 28 -

가 크게 한 PSi (300 mA/5 min.) chip이 6.3%를 보여, PSi 표면의 pore의 깊이가 얕고, 크기가 클수록 니트로 방향족 화합물의 소광효과가 증가하고, PSi 표면의 pore의 깊이가 깊고 작을수록 PSi chip의 안정성은 높아짐을 알 수 있었다.

2-4. Hydrosilylated PSi을 이용한 폭발물 탐지.

니트로 방향족 폭발물의 탐지한계를 낮추고, PSi 표면의 안전성을 높일 수 있도록 형광 성 화합물을 개발하고, 이를 PSi 표면에 고착화 시켰다. 형광성 화합물은 methylvinyltetr aphenylsilole (MVTPS)을 합성하여 사용하였고, *experimental section*의 hydrosilylated PSi에서 설명 하였듯이 PSi와 MVTPS와의 표면 고착반응은 hydrosilylation을 사용하였으 며, 3가지 hydrosilylation 방식 (photolytic hydrosilylation, thermal hydrosilylation, catalytic hydrosilylation) 중 가장 좋은 결과를 보인 thermal hydrosilylation을 사용하였 다.

Thermal hydrosilylation은 MVTPS (0.5 g)을 toluene (100 ml)에 녹여, reflux (48hr) 를 하였으며, 반응이 끝난 후에 PSi chip을 아세톤 (CH₃COCH₃)과 메틸클로로 (CH₂Cl₂)로 PSi의 표면에 남아있을 유기물들을 제거하기 위해 30분 정도 세척하였고, 마지막으로 HF 로 PSi의 표면을 세척해주었다. 앞의 모든 과정은 상온에서 이루어 졌으며, 세척 후 질소 가스로 sample을 건조시켰다.

Scheme 8은 형광성 화합물로서 표면 고착화를 시킨 PSi와 표면 고착화를 시키지 않 은 PSi의 표면을 SEM으로 분석한 데이터이다. PSi의 합성은 둘 다 같은 조건인 300 mA 에 5분 동안 전기화학적 부식하여 합성되어진 것이며, 표면 고착화를 시킨 PSi (Scheme 8[b,c,d])의 경우 표면에 고착화를 시키지 않은 PSi (Scheme 8 [a])와 비교 하면,표면 고착화를 시킨 PSi의 표면에 고착화를 시킨 화합물들과 이로 인해 보다 더 많은 pore가 생김을 볼 수 있고 표면을 코팅하고 있기 때문에 산화작용을 방지하는 두 가지의 효 과를 얻을 수가 있었다.



Scheme 8. FESEM image of hydrosilylated porous silicon.

Hydrosilylated PSi의 니트로 방향족 화합물의 탐지도를 측정하기 전에, 먼저 freshly etched PSi (300 mA/5 min)와 MVTPS의 공기와 380 nm UV-light에 대한 안정도를 측 정해 보았고, MVTPS를 PSi의 표면에 고착화시킴으로써 코팅효과를 얻을 것으로 예상되 는 hydrosilylated PSi의 안정도를 비교하였다 (*Figure 21, 22*). Fresh PSi와 DVTPS의 공기와 380 nm UV-light에 대한 안정도를 측정하였는데 보는 봐와 같이 매우 불안정 한 결과를 보이게 된 반면에, 놀랍게도 hydrosilylated PSi는 공기와 380 nm의 UV-light 에 완벽하게 안정한 결과를 얻을 수 있었다. 앞의 두 실험에서 Fresh PSi의 표면 안정도 와 폭발물 탐지를 실험할 때, 훨씬 강한 빛을 발하게 하는 380 nm의 UV-light을 사용하 지 않고 480 nm의 Blue-Light을 사용한 이유가 Fresh PSi에 380 nm의 UV-light을 실리 콘 칩 표면에 조사할 경우, 빛이 조사된 표면에는 마치 타들어간 것처럼 검은 그립자 상 이 맺히게 되어 센서로서의 기능을 상실해 버리게 되었다. 이것은 UV 영역 빛의 강한 빛 에너지로 인하여 광자가 광 발광의 기능을 소실해 버리는 것이기 때문이다 (photobleaching).

이런 문제점을 hydrosilylatio시킴으로써 바로 해결할 수가 있었다. 이것은 hydrosilylated

- 30 -



PSi 칩이 앞으로 센서로서 큰 역할을 할 수 있음을 의미하는 것이다.

Figure 21. PL spectra of fresh PSi (300 mA/5 min) and MVTPS (methylvinyltetraphenylsilole) under 380 nm irradiation. ; A. Fresh PSi (300 mA/5 min.), B. MVTPS (0.1 g/100 mL)



Figure 22. PL spectra of hydrosilylated PSi under 380 nm irradiation and plot for it's stability.

- 32 -

Figure 22은 30분 동안 hydrosilylated PSi (300 mA/5 min)에 신선한 공기를 불어주 면서 UV-light (λmax = 380 nm)으로 광 발광성을 측정한 것으로서, 공기 중에서 hydrosilylated PSi chip이 공기나 수분에 의한 산화반응 없이 얼마 안정적인 상태로 유지 되는 지를 보여주는 자료이다.

그렇다면 이렇게 공기 중에서 안정적이고 강한 빛에너지를 갖고 있는 UV-Light에 안 정적인 상태를 보여주는 hydrosilylated PSi (300 mA/5 min) chip이 폭발물 탐지에서는 얼마만큼 효과를 갖고 있는지 실험해보았다. 실험은 freshly etched PSi chip을 갖고 폭발 물을 탐지하였던 앞의 두 실험 조건과 동일하게 하였다.



Figure 23. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to TNT ($\simeq 4$ ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.



Figure 24. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to DNT (≃ 200ppb in air) vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.



Figure 25. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to PA vapor. The PL was stable in pure air for 30 min.

- 34 -



Figure 26. Steady-state photoluminescence (PL) spectra for hydrosilylated PSi showing the quenching of PL that occurs on exposure to NB (\simeq 420ppm in air) vapor. The PL was stable in pure air for 50 sec.



Figure 27. FTIR spectra of hydrosilylated PSi chip before and after exposure to nitrobenzene (NB) vapor in air followed by 30 min flush in pure air.

- 35 -

1-10 Ωcm n-type 실리콘 웨이퍼를 300 mA의 전류 세기에 5분을 전기화학적 부식하 여 PSi chip을 형광성 유기금속 화합물 (MVTPS)을 도포시켜 hydrosilylation시킨 PSi chip을 이용하여 폭발성 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)을 탐지해 본 결과, 소광효과는 30 분 동안에 각각 TNT 63%, DNT 47%, PA 52%씩 감소하였으며, NB는 50초 동안에 45% 의 소광효과를 보였다.

Hydrosilylated PSi의 공기와 380 nm의 UV-light에 대한 안정도, 즉 공기와 380 nm의 UV-light 하에 대한 소광 효과는 30분 동안에 거의 제로(0.01%)에 가까웠으며, 공기와 UV-light에 대해 굉장히 안정된 것을 알 수 있다.

그렇다면 폭발성 화합물을 탐지한 hydrosilylated PSi chip이 과연 정말로 폭발성 화합 물을 탐지함으로써 소광현상을 보였는지를 알아보기 위하여 hydrosilylated PSi chip을 NB에 1시간 동안 노출 시킨 후에, 노출시킨 PSi chip을 신선한 공기로 30분 동안 불어주 어 PSi의 표면에 흡착된 니트로 그룹 [v(N-O)]의 흡착을 확인하기 위하여 PSi의 표면을 FTIR로 분석 해보았다.

노출시킨 PSi chip 표면의 FTIR spectra에서도 전의 fresh PSi와 같이 니트로 그룹 [v(N-O)**]**의 흡착을 확인 할 수 있었다 (*Figure 27*). PSi의 FTIR absorbance spectrum을 보면 v(Si-H), v(Si-H₂), v(Si-H₃) 흡수 피크는 2091 cm⁻¹, 2116 cm⁻¹, 2141 cm⁻¹에서 관찰됐고, v(OSi-Hx) 흡수 피크는 2255 cm⁻¹와 2195 cm⁻¹에서 관찰됐다. PSi 표면의 Si-O 흡수 피크 는 1061 cm⁻¹에서 관찰되었고, NB (1hr)에 노출시킨 PSi의 표면의 v(N-O) 흡수 피크는 1550 cm⁻¹과 1340 cm⁻¹에서 나타났다.

N. Device Fabrication

1. Semiconductor sensor

센서 (sensor)라는 것은 정확하게 정의 내리긴 어렵지만, 어떤 물리량을 전기신호로 교 환하는 것이라 말할 수 있겠다. 우리 주변에는 생활의 편의를 위하여 수많은 센서들이 사 용되고 개발되고 있다. 그 수많은 센서들 중에 반도체의 동작을 응용한 센서는 옛부터 그 원리가 알려지고 있다. 즉 반도체는 전도체와 절연체 중간의 성질을 나타낸 것인데 그 특 성은 온도나 자기, 빛에 큰 영향을 받기 쉬운 것이다. 그러나 이 성질을 반대로 이용하면 센서가 얻어지는 것으로서 이것이 바로 반도체 센서이다.



Figure 28. Semiconductor sensor ; photoelectric effect.

반도체에 빛을 조사하면 내부에 흡수되어 빛의 에너지에 따라서 캐리어의 움직임에 영향 을 준다 (*Figure 28*). 이것이 반도체 광센서이다. 우리가 실험한 광 발광성 다공성 실리 콘 (photoluminescent porous silicon) 역시 이러한 광 반도체 센서로의 응용이 가능할 것 이다.

2. Fabrication of photoluminescent porous silicon chip as sensors

Photoluminescent porous silicon의 소광현상을 이용한 폭발물 탐지는 기존의 지뢰 탐 지에 사용하고 있는 금속탐지기의 원리와는 전혀 다르게 폭발물을 직접으로 탐지한다는 개념에서 앞으로 획기적인 응용이 기대되는 부분이다. 반도체를 응용한 센서의 장점은 소 형화, 고감도화, 그리고 인텔리전트화가 가능하다는 점이다. 여기에서 인텔리전트화라는 말은 인간의 능력을 대신하거나 인간의 능력을 뛰어 넘는 영역을 대신해 줄 수 있는 능력 을 말한다. 즉, 스마트 센서로의 응용이 가능하다는 말이기도 하다. 우리가 photoluminescent porous silicon을 이용하여 제작한 폭발물 탐지 센서 디바이스 역시 반 도체를 응용한 센서이고 스마트 센서인 것이다.

우리가 디바이스 (device)를 제작하게 된 이유는 현재 전 세계적으로 사용되고 있는 지뢰 탐지기가 여러 가지 단점을 갖고 있기 때문이다. 그 단점으로 휴대가 불편하고, 폭발 물을 탐지할 경우 폭발물을 감싸고 있는 케이스의 금속을 탐지하기 때문에 오차 범위가 크다는 점이다. 그래서 우리는 이러한 단점을 보완할 수 있는 photoluminescent porous silicon chip을 이용한 휴대용 탐지기를 만들고자 하였다.

이 디바이스의 제작을 위해서는 일단 외부의 폭발물의 미세한 입자를 흡입할 수 있는 fan (12V), PSi를 발광시키기 위한 light source (blue LED, 460 nm, 3V), 필요로 하는 빛 만을 투과시킬 수 있는 optical filter, PSi chip의 소광현상을 감지하여 전기적인 신호로 보내주는 포토다이오드 (photodiode, 수광), 그리고 포토다이오드에서 보내는 전기적인 신 호를 저항 값으로 변환하여 수치화시킬 수 있는 저항테스터 (resistance tester, 3V)가 필 요하다.



Scheme 9. Explosives sensing device plan

이 디바이스의 원리는 간단하게 설명해서 다음과 같다 (*Scheme 9*). fan을 이용하여 공기 중의 폭발물 입자 흡입 ➡ 입자가 PSi chip에 흡착 ➡ blue LED에 의하여 발광하던 PSi chip 소광 ➡ 소광한 빛이 광학 필터를 통과하여 포토다이오드에 탐 지 ➡ 포토다이오드에서 보내지는 전기 신호를 저항테스터기를 통하여 수치화. 이렇게 하여 제작된 디바이스의 실제 모습은 *Figure 28*과 같다.



Figure 29. Fabrication of explosives sensing device using photoluminescent porous silicon chip : 1. fan (12V), 2. blue-LED (3V), 3. PSi chip, 4. optical filter, 5. photodiode (수광), 6. 저항테스터 (3V).

이제 실험실에서의 폭발물 탐지 능력이 아닌 실제 휴대용 디바이스를 통한 폭발물 탐 지 능력은 어떻게 되는지 알아보겠다. 디바이스의 적색 버튼을 ON을 하면 저항테스터기 의 전원과 LED의 전원이 함께 켜지게 된다. 그 다음 흰색 버튼을 ON하게 되면 흡입 팬 이 돌아가게 되는데 약 1분 정도 PSi chip의 수치 안정 시간을 필요로 하게 된다.

실험은 폭발성 화합물 (TNT. DNT, PA)의 분말 가루를 각각 디바이스로부터 약 30cm 전방에 두고 실험을 하였다. PSi chip은 실험실에서 결과가 좋았던 300 mA/5 min. freshly etched silicon chip과 300 mA/5 min. hydrosilylated silicon chip 두 가지를 사용 하였으며, 폭발물질에 한번 오염된 chip은 다시 사용하지 않고 매 회마다 같은 조건의 깨 끗한 chip을 사용하였다.

단위 : KΩ

	Fresh PSi chip	Hydrosilylated PSi chip
	(300 mA/5 min.)	(300 mA/5 min.)
초기	7.52	
TNT	9.64 (+2.12)	
DNT	8.90 (+1.38)	
РА	8.95 (+1.43)	
오차범위	± 0.03	

Table 1. Comparison of resistance for two different types of PSi for explosives.

디바이스의 부품 중에 또 다른 반도체 부품인 포토다이오드는 p-n 반도체로서 일반적 으로 리모컨에 많이 사용하지만, 여기서 사용한 포토다이오드는 그것과는 다른 빛을 감지 하여 전류를 흘려보내는 식의 수광 포토다이오드이다. 수광 포토다이오드는 밝은 빛을 감 지할수록 전류 또한 비례적으로 증가하는 방식이다. 우리는 이것을 저항테스터기에 연결 하여 저항값으로 변환해줌으로써 두 가지의 PSi chip을 통한 폭발물 감지 장치를 제작할 수가 있었다.

실제 시험을 통한 데이터를 보면, 두 가지 PSi chip의 초기값이 다르지만, 각종 폭발물 에 쓰이는 화합물이 소광현상을 통하여 감지되고 있음을 한눈에 알아 볼 수가 있다. 두 가지 PSi chip의 초기값이 다른 것은 두 chip의 빛의 강도(photoluminescent intensity)가 각각 다르기 때문이다. 이점은 앞으로 리셋 기능을 추가함으로써 업그레이드되어야 할 방 향이다.

V. Conclusion

지금까지 fresh PSi와 hydrosilylated PSi chip으로 폭발성 화합물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 하였다. 첫 번째의 freshly etched PSi(50 mA/15 min)와 두 번째의 freshly etched PSi(300 mA/5 min)을 사용하여, 폭발물에 대한 PSi chip의 소광효과는 PSi(50 mA/15 min)인 경우 30분 동안에 TNT (32%), DNT (17%), PA (27%)를 하였으며, NB는 50초 동안에 20%의 소광효과를 보였고, pore의 깊이를 얕고, 크기를 크게 한 PSi(300 mA/5 min) chip의 소광효과는 30분 동안에 TNT (45%), DNT (37%), PA (40%)를 하였으며, NB는 50초 동안에 38%의 소광효과를 보였다. Hydrosilylated PSi로 폭발물의 탐지 를 한 hydrosilylated PSi chip의 소광효과는 30분 동안에 TNT (63%), DNT (47%), PA (52%)를 하였으며, NB는 50초 동안에 45%의 소광효과를 보였다.

실험을 하면서 문제점이 되었던 PSi 자체의 자연소광 (self quenching) 현상과 강한 빛에너지에서의 photobleaching 현상은 PSi를 hydrosilylation시킴으로써 air와 380 nm의 UV-light에 대해서 약 30분 동안 약 0.01%에 그쳤다는 점에서 큰 수확이라 하겠다.

	Fresh PSi chip (50 mA/15 min.)	Fresh PSi chip (300 mA/5 min.)	Hydrosilylated PSi chip (300 mA/5 min.)
TNT	32	45	63
DNT	17	37	47
РА	27	40	54
NB	20	38	45
self quenching	5	6.3	0.01

단위 %

Table 2. Comparison of quenching efficiencies for three different types of PSi.

결과적으로, 첫 번째의 freshly etched PSi (50 mA/15 min)와 두 번째의 freshly etched PSi (300 mA/5 min)을 사용하여, 폭발물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 한 PSi chip의 탐지도는, PSi (50 mA/15 min)인 것 보다 pore의 깊이를 얕고, 크기를 크게 한 PSi (300 mA/5 min)가 2배정도의 탐지도가 증가됨을 알 수 있었고, fresh PSi (300 mA/5 min)의 표면에 MVTPS를 표면고착화 시킨 hydrosilylated PSi의 경우 TNT (63%), DNT (47%), PA (52%)를 하였으며, NB는 50초 동안에 45%의 소광효과를 보임으로써, fresh PSi보다 이를 표면 고착화 시켰을 때에 탐지도가 상당히 증가됨을 알았다.

또한, PSi chip으로 폭발물 (TNT, DNT, PA, NB)의 탐지를 하였을 때, 탐지도는 NB > TNT > PA > DNT의 순서로 높았다. 즉, PSi chip의 탐지도는 폭발물의 증기압에 의존 하여 증가하는 것이 아니라 화합물의 전자부족성질 크기에 의존하였다.

이러한 연구를 좀 더 실전에 응용하고자하여 제작하였던 디바이스는 저항테스터기의 저항값을 통하여 폭발물질의 유무를 감지할 수 있었다. 이 디바이스는 앞으로도 휴대성과 센서로서의 신뢰성을 높이고 장시간 사용 유지를 위하여 더욱 보완해 나간다면, 새로운 부가가치의 창출과 국방과학에 큰 발전을 줄 것으로 기대된다.

VI. References

- Bsiesy, A.; Vial, J. C.; Gaspard, F.; Herio, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romenstain, R.; Wasiela, A.; Halimaoui, A.; Bomchil, G. *Surf. Sci.* 1991, 254, 195–200.
- (2) Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Oberlin, J. C. J. Electrochem. Soc. 1991, 138, 3450–3456.
- (3) Vial, J. C.; Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herio, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romenstain, R.; Macfarlane, R. M. *Phys. Rev. B* 1992, 45, 171–176.
- (4) Canham, L. T. Appl. Phys. Lett. 1990, 57, 1046-1048.
- (5) Cullis, A. G.; Canham, L. T. Nature 1991, 353, 335-338.
- (6) Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herio, R.; J. Electrochem. Soc. 1989, 136, 3043–3046.
- (7) Czarnik, A. W. Nature 1998, 394, 417-418.
- (8) Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5399.
- (9) Erlebacher, J.; Sieradzki, K.; Searson, P. C. J. Appl. Phys. 1994, 76, 182-187.
- (10) Searson, P. C.; Macaulay, J, M.; Ross, F. M. J. Appl. Phys. 1992, 72, 253–258.
- (11) Levy-Clement, C.; Lagoubi, A.; Tomkiewicz, M. J. Electrochem. Soc. 1994, 141, 58-967.
- (12) Song, J. H.; Sailor, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7381-7385.
- (13) Lauerhaas, J. M.; Sailor, M. J. Science 1993, 261, 1567-1568.
- (14) Lauerhaas, J. M.; Credo, G. M.; Heinrich, J. L.; Sailor, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1911–1912.
- (15) Content, S.; Trogler, W. C.; Sailor, M. J. Chem. Eur. J. 2000, 6, 2205-2213.
- (16) Song, J. H.; Sailor, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1997, 120, 2376-2381.
- (17) Harper, T. F.; Sailor, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 6943-6944.

- (18) Lee, E. J.; Bitner, T. W.; Ha, J. S.; Shane, M. J.: Silaor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 5375–5382.
- (19) Lee, E. J.; Ha, J. S.; Silaor, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 8295-8296.
- (20) Heinrich, J. L.; Curtis, C. L.; Credo, G. M.; Kavanagh, K. L.; Sailor, M. J. Science 1992, 255, 66-68.
- (21) Dennis, W. H.; Rosenblatt, D. H. J. Chem. Eng. Data 1975, 20, 202-203.
- (22) R. West*, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 11608.
- R. West*, H. Sohn, D. R. Powell, T. Mueller, Y. Apeloig, Angew. Chem., 1996, 108, 1095; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 1002.
- (24) Sailor, M. J.; Trogler, W. C.; Letant, S.; Sohn, H.; Zmol다, P.; Gao, J.; Fainman, Y.; Xu, F.; Shames, P. E. *Proc. SPIE (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications Ⅲ)* 2001, 4393, 153-165.
- (25) Sailor, M. J.; Trogler, W. C.; Content, S.; Sohn, H.; Fainman, Y.; Shames, P. Proc. SPIE (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III) 2000, 4040, 95-104.
- (26) Sailor, M. J.; Trogler, W. C.; Content, S.; Letant, S.; Sohn, H.; Fainman, Y.; Shames, P. Proc. SPIE (Unattended Ground Sensor Technologies and Applications III) 1999, 3713, 54-65.
- (27) Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5399–5400.
- (28) Yoon, M. S.; Ahn, K. H.; Cheung, R. W.; Sohn, H.; Link, J. R.; Cunin, F.; Sailor, M. J. *Chem. Commun.* 2003, 680–681.
- (29) Pella, P. A. J. Chem. Thermodynamics 1977, 9, 301-305.