2007년 2월석사학위 논문

1차원 광학 Multilayer 다공성 실리콘 / 광학 고분자 Replicas

조선대학교 대학원

화 학 과

김 지 훈

## 1차원 광학 Multilayer 다공성 실리콘 / 광학 고분자 Replicas

2007년 2월 일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 지 훈

## 1차원 광학 Multilayer 다공성 실리콘 / 광학 고분자 Replicas

지도교수 손 홍 래 조 성 동 이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2006년 11월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

김 지 훈

## 김지훈의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송 기 동(인)

위원 조선대학교 교수 손 홍 래(인)

위원 조선대학교 교수 조 성 동(인)

2006년 11월 일

조선대학교 대학원

## LIST

### Chapter 1. Efficiency of Hydrosilylation of Porous Silicon

Ab	stract1
Ι.	Introduction
Π.	Experimental Section4
	1. Materials & Instrument
	1-1. Materials
	1-2. Instruments
	2. 다공성 실리콘의 합성
	2-1. n-type 다공성 실리콘의 합성
	2-2. p-type 다공성 실리콘의 합성
	3. 다공성 실리콘의 표면유도체화(hydrosilylation)
	4. 표면유도체화 시킨 다공성 실리콘의 효율
Ⅲ.	Results and Discussion7
	1. 다공성 실리콘의 광 발광성 및 반사 스펙트럼
	2. 각각의 반응기를 이용한 다공성 실리콘의 표면안정화
	2-1. Tungsten-halogen lamp 하에서의 hydrosilylation
	2-2. 자외선을 이용한 hydrosilylation
	2-3. Thermal hydrosilylation의 효율
	3. Photoluminescence의 감소
	4. Hydrosilylation으로 인한 표면 안정화 효과
IV.	References         18

### Chapter 2. Fabrication of Bragg and Rugate Reflector Porous Silicon in Full Color

Ab	stract	19
Ι.	Introduction	20
Π.	Experimental Section	21
	1. Materials & Instrument	
	1-1. Materials	
	1-2. Instruments	
	2. 다층 다공성 실리콘의 합성	
	2-1. Rugate 다공성 실리콘의 합성	
	2-2. DBR 다공성 실리콘의 합성	
Ⅲ.	Results and Discussion	23
	1. DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼	
	2. Rugate 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼	
IV.	Conclusion	26
v	References	26

# Chapter 3. Photonic Polymer Replicas of Rugate Porous Silicon

Ab	stract2	7
Ι.	Introduction29	)
Ⅱ.	Experimental Section3	0
	1. Materials & Instrument	
	1-1. Materials	
	1-2. Instruments	
	2. Rugate 다공성 실리콘의 합성	
	3. Free-standing한 rugate 다공성 실리콘 필름의 제조	
	4. Rugate 다공성 실리콘의 산화(oxidation)	
	5. Rugate 다공성 실리콘의 광학 고분자 replica의 제조	
Ⅲ.	Results and Discussion	3
	1. Rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼	
	2. Free-standing film의 반사스펙트럼	
	3. Rugate-structured 광학 고분자 replica의 반사스펙트럼	
	4. 광학 고분자 replica의 XRD(X-ray diffraction) data	
	5. Rugate 다공성 실리콘과 광학 고분자 replica의 band width 비교	
IV.	Conclusion4	0
v	References	n

## Chapter 4. Photonic Polymer Replicas of DBR Porous Silicon

Ab	stract	41
Ι.	Introduction	43
Π.	Experimental Section	44
	1. Materials & Instrument	
	1-1. Materials	
	1-2. Instruments	
	2. DBR 다공성 실리콘의 합성	
	3. DBR PSi/고분자 composite film의 제조	
	4. DBR 다공성 실리콘의 산화(oxidation)	
	5. DBR 다공성 실리콘의 광학 고분자 replica의 제조	
Ш.	Results and Discussion	47
	1. DBR 다공성 실리콘의 반사스펙트럼	
	2. DBR PSi/고분자 composite film의 제조	
	3. DBR-structured 광학 고분자 replica의 반사스펙트럼	
	4. 광학 고분자 replica의 photograph 그리고 SEM image	
	5. 광학 고분자 replica의 XRD(X-ray diffraction) data	
	6. DBR 다공성 실리콘과 광학 고분자 replica의 band width 비교	
IV.	Conclusion	55
V.	References	55

#### LIST OF FIGURE

- Figure 1: SEM image of PSi chip.
- Figure 2: Photoluminescence and reflectivity of the PSi.
- Figure 3: Hydrosilylation with 1-dodecene under tungsten-halogen lamp.
- Figure 4: Hydrosilylation with 1-decene under tungsten-halogen lamp.
- Figure 5: Hydrosilylation with 1-octcene under tungsten-halogen lamp.
- Figure 6: Hydrosilylation with 1-dodecene under UV light.
- Figure 7: Hydrosilylation with 1-decene under UV light.
- Figure 8: Hydrosilylation with 1-octene under UV light.
- Figure 9: Thermal hydrosilylation with 1-dodecene.
- Figure 10: Thermal hydrosilylation with 1-decene.
- Figure 11: Thermal hydrosilylation with 1-octene.
- Figure 12: Decrease of photoluminescence intensity after hydrosilylation.
- Figure 13: Photograph of four porous silicon samples under illumination.
- Figure 14: Reflectivity of 580nm DBR PSi and cross-sectional SEM image.
- Figure 15: Control of reflection spectra DBR PSi.
- Figure 16: Control of reflection spectra Rugate PSi.
- Figure 17: Optical reflectivity spectrum of synthetic rugate PSi.
- Figure 18: Optical reflectivity spectrum and photograph of free-standing rugate PSi.
- Figure 19: Preparation of optically encoded plastic replicas.
- Figure 20: Optical reflectivity spectrum of 585nm rugate-structured plastic replicas.
- Figure 21: Optical reflectivity spectrum of 693nm rugate-structured plastic replicas.

- Figure 22: Optical reflectivity spectrum of 826nm rugate-structured plastic replicas.
- Figure 23: Optical reflectivity spectrum of polymer replicas. X-ray diffraction spectrum of oxidized rugate PSi film and photonic polymer replicas.
- Figure 24: Band width comparison of rugate-structured photonic polymer replicas.
- Figure 25: Optical reflectivity spectrum of synthetic DBR PSi.
- Figure 26: Optical reflectivity spectrum, photograph and SEM image of DBR PSi/Polystyrene Composites.
- Figure 27: Preparation of optically encoded plastic replicas.
- Figure 28: Optical reflectivity spectrum of 558nm DBR-structured plastic replicas.
- Figure 29: Optical reflectivity spectrum of 622nm DBR-structured plastic replicas.
- Figure 30: Optical reflectivity spectrum of 712nm DBR-structured plastic replicas.
- Figure 31: Photograph of polymer replicas.
- Figure 32: SEM image for the surface of polymer replicas.
- Figure 33: Optical reflectivity spectrum of polymer replicas. X-ray diffraction spectrum of oxidized DBR PSi film and photonic polymer replicas.
- Figure 34: Band width comparison of rugate-structured photonic polymer replicas.

### LIST OF SCHEMES

- Scheme 1: Photoluminescent quantum dot in porous silicon.
- Scheme 2: Classification of impurity semiconductor.
- Scheme 3: Hydrosilylation method and efficiency of hydrosilylation.

#### LIST OF TABLES

- Table 1: Hydrosilylation data under tungsten-halogen lamp.
- Table 2: Hydrosilylation data under UV light.
- Table 3: Thermal hydrosilylation data.
- Table 4: Reflectivity condition of DBR PSi.
- Table 5: Reflectivity condition of rugate PSi.
- Table 6: Reflectivity condition of rugate PSi.
- Table 7: Comparison of reflectivity spectrum.
- Table 8: Reflectivity condition of DBR PSi.
- Table 9: Comparison of reflectivity spectrum.

# Chapter 1. Efficiency of Hydrosilylation of Porous Silicon

Kim, Ji-Hoon

Advisor: Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.

Department of Chemistry,

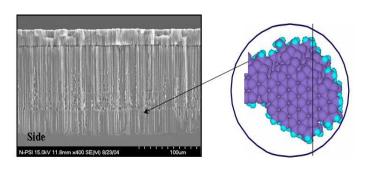
Graduate School of Chosun University

#### Abstract

Hydrosilylation for both n-type and p-type porous silicon has been investigated with alkene such as 1-octene, 1-decene, and 1-dodecene, under three different conditions. Etching was carried out as a two-electrode galvanostatic procedure at an anodic current density. The photolytic hydrosilylation of porous silicon using two different types of light sources, 300W tungsten halogen lamp (white light) and UV lamp (350nm), and thermal hydrosilylation (110 °C in toluene) were used to determine the efficiency of the surface coverage of porous silicon. Surface characterization of silylated porous silicon was achieved using FT-IR instrument by measuring the areas for the alkyl regions. The effect of photoluminescence and reflectivity upon hydrosilylation was also investigated. Hydrosilylation of p-type porous silicon exhibited red shift of Fabry-Perot fringe and indicated that the pore structure of porous silicon remained robust. While hydrosilylation of n-type porous silicon exhibited the decrease of photoluminescence, hydrosilylation using 300W white light showed the least decrease of photoluminescence. The efficiency of hydrosilylation in UV irradiation exhibited much better than that in 300W tungsten halogen lamp. 20-60% efficiency of hydrosilylation has been obtained from FTIR.

#### I. Introduction

지금 우리가 살고 있는 현대 사회의 화학은 여러 분야로 세분화되고, 전문화되어지고 있다. 이러한 현대화학의 발달로 광(photonic) 화학이나 나노(10<sup>-9</sup>nm) 화학<sup>(1)</sup>에대한 관심도 또한 매우 높아지고 있다. 나노 화학의 경우, 과거 원자나 분자와 같은 미립자를 다루던 과학과 마이크로미터(µm) 단위의 바이오 물질을 다루는 중간 단위로써, 화학과 생물을 연결시켜주는 중요한 고리역할을 하고 있다. 또한, 나노(nano) 소재를 이용한 여러 분야가 매우 빠른 속도로 발전하고 있는 이유는 나노 소재의 경우 그양자효율이 현재 많이 사용되고 있는 저분자 유기물질보다 매우 높고, 안정성 또한 매우 우수하기 때문이다. 이러한 나노 입자는 반도체의 고집적 회로, single molecule transistor, bio-chip, waveguide, display 등 여러 분야에서 응용되고 있다. 이러한 나노 입자를 이용한 나노 화학의 한 범주로써 반도체 산업인 마이크로칩 제조<sup>(2)</sup>에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 부식(electrochemical etching)<sup>(3)</sup>을 통하여 제조되는 다공성 실리콘(porous silicon, PSi)<sup>(4)</sup>에 대해서도 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 crystal의 network이며, 나노 크기의 기공과 나노 입자를 갖는 나노미터 스케일의 독특한 광학적 성질을 갖는 crystal을 생성한다. 이는 quantum confinement effect에 기인한다. (Scheme 1)

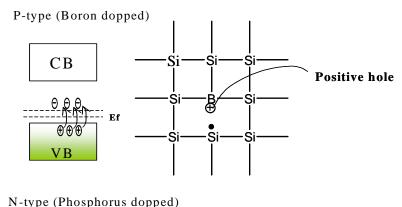


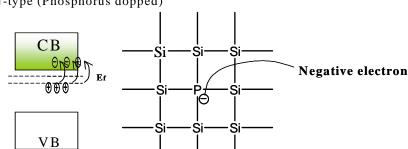
Scheme 1. Photoluminescent quantum dot in porous silicon.

이러한 다공성 실리콘은 나노 화학에 매우 잘 부합되는 재료이며, 합성된 다공성 실리콘은 불순물 반도체로서, 전도도를 증가시키기 위해 첨가하는 dopant의 종류에 따라두 가지로 나누어 설명할 수 있다. 4족 원소인 실리콘 matrix로 이루어진 실리콘 표면

에 3족 원소를 첨가하여 홀(h<sup>+</sup>, Positive charge)이 생성되면서 나타나는 p-type 다공성 실리콘과 5족 원소를 첨가하여 전자(e<sup>-</sup>, Negative charge)가 생성되면서 나타나는 n-type 다공성 실리콘이 바로 그것이다. 이렇게 합성된 각각의 다공성 실리콘은 서로다른 독특한 광학적 특징을 가지고 있다. 합성된 p-type 다공성 실리콘의 경우 반사 (reflectivity)현상을, n-type 다공성 실리콘의 경우 광 발광 (photoluminescence) 현상 (5)을 가지고 있다. (Scheme 2) 이러한 반사현상과 광 발광현상 (6)은 센서로서 그 응용의 가치가 매우 대단하다. 하지만 합성된 다공성 실리콘은 표면이 Si-H로 이루어져 있어 반응에 매우 민감한 상태이며, 그래서 공기 중에서 쉽게 산화가 된다.

이번 연구를 통해서 합성된 p-typte과 n-type 다공성 실리콘의 광 발광 현상과 반사현상에 대해 알아보고, 표면에 유기 물질을 표면유도체화 (hydrosilylation)<sup>(7)</sup>시킴으로써 표면 안정화의 효과를 알아보고자 한다. 표면유도체화(hydrosilylation)를 시키기위한 다양한 방법을 알아보고 그것의 효율을 분석하고 비교해 볼 것이다.





Scheme 2. Classification of impurity semiconductor.

#### $\Pi$ . Experimental Section

#### 1. Materials & Instrument.

#### 1-1. Materials

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(μm) 크기의 두께를 형성하는 단층의 다공성 실리 콘을 합성하기 위해 1-10Ωcm의 저항 값을 갖는 p-type과 n-type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 단층의 PSi의 표면에 hydrosilylation을 시키기 위해 반응시킬 유기물질은 1-octene, 1-decene, 1-dodecene (ACS reagent, Aldrich)을 사용하였고, 진공상태에서 반응시키기 위해 석영 cell을 이용하였다. Hydrosilylation을 시키기 위한 각각의 유기용매들은 불순물과 수분을 제거하기 위하여 증류(distill)를 하였다. 또한 증류된 유기용매 안에 존재할 수 있는 여분의 산소를 제거하기 위하여 degassing 작업을 2~3회반복해서 준비하였다.

전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich) 와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum wire로 -전 극에는 aluminum foil을 사용하였다.

#### 1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 부식(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat (soucemeter2420) 을 이용하였다. 합성된 PSi는 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 회절과 광 발 광현상을 분석하였고, hydrosilylation의 유무를 분석하기위한 분자의 진동, 회전 운동에 대한 분자의 구조를 알아보기 위해 FT-IR (Nicolet 5700)을 사용하였다. Hydrosilylaiton을 시키기 위해 광 반응기(photolysis reactor, 360nm 120W), tungsten-halogen lamp(white light, 300W), electric muffle furnace (Thermolyne, F62730-26)을 이용하였다.

#### 2. 다공성 실리콘의 합성

#### 2-1. n-type 다공성 실리콘의 합성

n-type 다공성 실리콘(P-doped, 1-10Ωcm,<100>)을 합성하기위해, n-type 실리콘 웨이퍼를 2×2cm² 크기로 준비하고 부식용매는 HF:EtOH=1:1<sup>(8)</sup>의 부피비로 하여 용액을 제조한다. Galvanostat (soucemeter2420)을 이용하여 전기화학적 부식을 하는데 Tungsten-halogen lamp(300W)하에서 합성을 하였다. 부식조건은 50mA의 정 전류를 15분 동안 흘려주었다. 반응이 끝난 후 셀에서 웨이퍼를 꺼내 에탄올로 세척 후, FT-IR(Nicolet 5700)과 UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석했다.

#### 2-2. p-type 다공성 실리콘의 합성

p-type 다공성 실리콘(B-doped, 1-10Ωcm,<100>)을 합성하기 위해, 실리콘 웨이퍼를 2×2cm² 크기로 준비하고 부식용매는 HF:EtOH=1:1의 부피비로 하여 용액을 제조한다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적 부식하여 합성하고 부식조건은 50mA에 5분 정도 정 전류를 흘려주었다. 반응이 끝난 후 테프론 셀에서 웨이퍼를 꺼내 에탄올로 세척 후, FT-IR(Nicolet 5700)과 UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석했다.

#### 3. 다공성 실리콘의 표면유도체화(hydrosilylation)

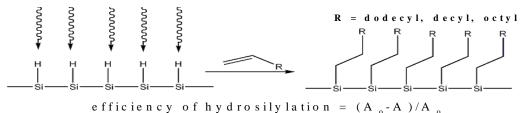
합성된 다공성 실리콘을 이용해서 다공성 실리콘 표면에 표면 안정화를 위한 hydrosilylation을 진행하였다. Hydrosilylation에 사용될 유기물질은 1-dodecene, 1-decene 그리고 1-octene 이렇게 세 가지 유기물질을 각각 선택하였고, 각각의 유기용매들은 불순물과 수분을 제거하기 위하여 증류(distill)를 하였다. 또한 증류된 유기용매 안에 존재할 수 있는 여분의 산소를 제거하기 위하여 degassing 작업을 2~3회반복해서 준비하였다. 그런 후, 합성된 다공성 실리콘을 석영 셀에 넣고, 감압하여 공기를 제거한 후 진공 상태에서 아르곤 기체를 불어주면서 불포화탄화수소(1-dodecene, 1-decene, 1-octene)를 각각 20mL씩 넣어주었다. 그런 후, 각 시료를 열적 또는 광학적 방법으로 hydrosilylation을 시킨다. 반응이 끝난 후 석영 셀에서 다공성 실리콘을

꺼내 세척(acetone, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HF순으로)을 시킨 후, 다시 FT-IR과 UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 hydrosilylation 의 효율을 분석하고 비교하였다. 이때 사용된 hydrosilylation 방법은 약도 1과 같이 광 반응기(photolysis reactor, 360nm 120W), tungsten-halogen lamp(white light, 300W)를 이용한 photolytic hydrosilylation 방법과 thermal hydrosilylation 방법 세 가지 방법을 모두 이용하였다.

#### 4. 표면유도체화 시킨 다공성 실리콘의 효율

다공성 실리콘의 hydrosilylation 반응의 유무는 FT-IR 스펙트럼을 통해 3000~3500cm<sup>-1</sup> 범위에 결합된 C-H의 분자진동과 1480cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 Si-C peak를 통해 확인할 수 있었다. 그리고 2050~2150cm<sup>-1</sup> 범위에 Si-H의 분자진동을 통해 FT-IR 스펙트럼의 평균범위 값의 차이를 수학적으로 계산하여 Hydrosilylation의 효율을 측정하였다 (Scheme 3).

광 반응기(photolysis reactor, 360nm 120W) tungsten-halogen lamp(white light, 300W) thermal reactor



A : area of Si-H after hydrosily lation in FT-IR

Scheme 3. Hydrosilylation method and efficiency of hydrosilylation. Hydrosilylation reaction of the surface porous silicon with the alkene substrate (1-dodecene, 1-decene and 1-octene) and formation of the Si-C bond.

#### **II**. Results and Discussions

#### 1. 다공성 실리콘의 광 발광성 및 반사 스펙트럼

전기화학적 부식을 통해 합성된 다공성 실리콘은 나노미터 크기의 기공과 마이크론 크기의 두께를 가지고 있다. Figure 1은 합성된 다공성 실리콘의 표면과 측면의 SEM image를 나타낸 것이다.

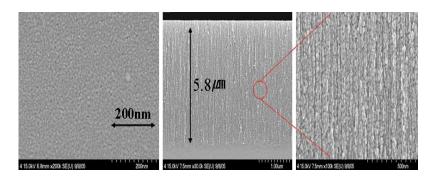


Figure 1. SEM image of PSi chip.

이렇게 합성된 다공성 실리콘은 두 가지 독특한 성질을 가지고 있다. 내부에 전자(-)가 doping 되어있는 n-type 다공성 실리콘에서 나타나는 광 발광(Photoluminescence) 현상과 홀(+)이 doping 되어있는 p-type 다공성 실리콘에서 나타나는 반사(Reflectivity) 현상이 바로 그것이다. Figure 2은 합성된다공성 실리콘의 Photoluminescence와 reflectivity를 UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 이용하여 측정한 것이다.

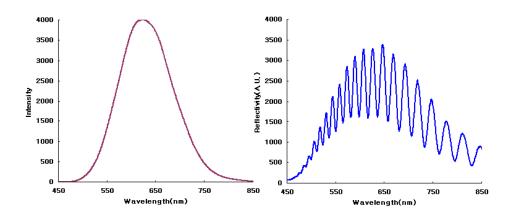


Figure 2. Photoluminescence and reflectivity of the PSi.

#### 2. 각각의 반응기를 이용한 다공성 실리콘의 표면안정화

앞에서의 실험을 통해, hydrosilylation 반응은 360nm의 파장을 이용한 광 반응의 경우 1시간, tungsten-halogen lamp를 이용한 경우 8시간, 그리고 열(thermal)을 이용한 경우는 4시간동안 반응 시킨 후 FT-IR 분광 광도계를 이용하여 확인하였다.

#### 2-1. Tungsten-halogen lamp(white light, 300W) 하에서의 hydrosilylation

다음 Figure 3, 4, 5는 합성된 n-type과 p-type의 다공성 실리콘의 표면을 tungsten-halogen lamp(white light, 300W) 하에서 1-dodecene(figure 1-decene(figure 4), 1-octene(figure 5) hydrosilylation 반응전 및 반응후의 FT-IR 스 펙트럼을 나타낸 것이다. 그리고, n-type의 경우는 photoluminescence의 변화를 비교 하였고, p-type의 경우는 Fabry-Perot fringe 스펙트럼의 변화를 1-dodecene을 hydrosilylation시킨 후, FT-IR 스펙트럼을 측정해보니 n-tvpe의 hydrosilylation 효율은 6%이고, p-type의 경우 59%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 53%가 감소하였고, p-type의 반사스펙트럼은 14nm가 장파장 쪽 으로 이동하였다. 1-decene을 hydrosilylation 경우 n-type의 hydrosilylation 효율은 39%이고, p-type의 경우 36%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 43%가 감소 하였고, p-type의 반사스펙트럼은 14nm가 장파장 쪽으로 이동하였다. 마지막으로 1-octene을 hydrosilylation 경우 n-type의 hydrosilylation 효율은 14%이고, p-type의 경우 29%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 35%가 감소하였고, p-type의

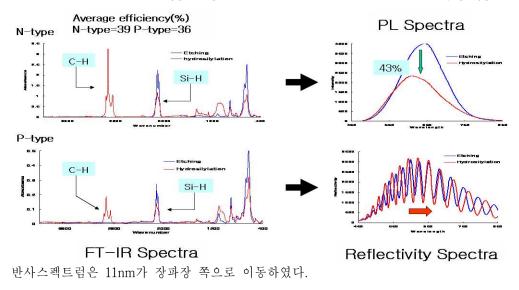


Figure 3. Hydrosilylation with 1-dodecene under tungsten-halogen lamp(white light, 300W).

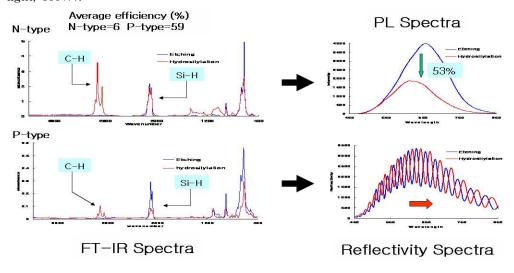


Figure 4. Hydrosilylation with 1-decene under tungsten-halogen lamp(white light, 300W).

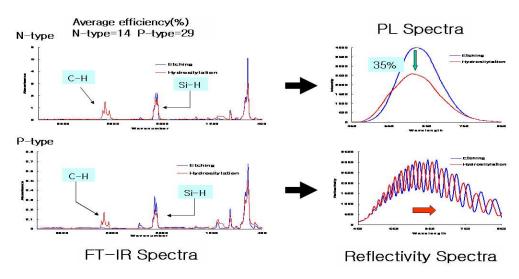


Figure 5. Hydrosilylation with 1-octcene under tungsten-halogen lamp(white light, 300W).

	hydrosilylation 효율(%)		- DI DI O ()	Fabry-Perot	
	n-type	p-type	PL 감소율(%)	fringe의 범위(nm)	
1-dodecene	6	59	53%	14	
1-decene	39	36	43%	14	
1-octene	14	29	35%	11	

Table 1. Hydrosilylation data under tungsten-halogen lamp(white light, 300W)

위에서 얻어진 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1을 보면 tungsten-halogen lamp(white light, 300W)를 이용하여 hydrosilylation 한 경우 hydrosilylation 에 대한 효율은 n-type 다공성 실리콘 보다는 p-type 다공성 실리콘의 경우 2배-10배가량 높은 것을 알 수 있다. 또한 hydrosilylation 후, PL의 감소율은 약 35-53%이며, Fabry-Perot fringe<sup>(9)</sup>는 약 11-14nm 적색이동 한 것을 알 수 있다.

#### 2-2. 자외선(360nm, 120W)을 이용한 hydrosilylation

다음 figure 6, 7, 8은 광 반응기(photolysis equipment)를 이용하여 자외선 (360nm 120W)하에서 1-dodecene(figure 6), 1-decene(figure 7), 1-octene(figure 8)과 hydrosilylation을 시켰을 경우 반응 전 및 반응 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 마찬가지 방법으로 1-dodecene을 hydrosilylation시킨 후, FT-IR을 측정해보니 n-type의 hydrosilylation 효율은 21%이고, p-type의 경우 19%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 51%가 감소하였고, p-type의 반사스펙트럼은 11nm가 장파장 쪽으로 이동하였다. 1-decene을 hydrosilylation 경우 n-type의 hydrosilylation 효율은 21%이고, p-type의 경우 10%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 56%가 감소하였고, p-type의 반사스펙트럼은 9nm가 장파장 쪽으로 이동하였다. 마지막으로 1-octene을 hydrosilylation 경우 n-type의 hydrosilylation 효율은 23%이고, p-type의 경우 31%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 34%가 감소하였고, p-type의 변사스펙트럼은 10nm가 장파장 쪽으로 이동하였다.

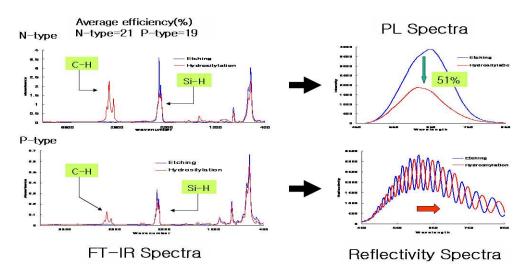


Figure 6. Hydrosilylation with 1-dodecene under UV light(360nm, 120W).

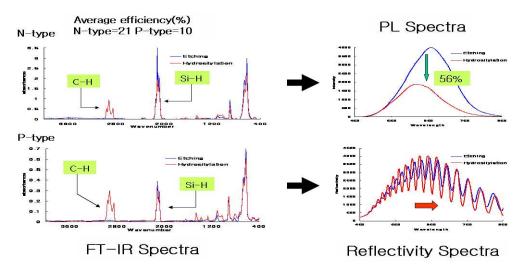


Figure 7. Hydrosilylation with 1-decene under UV light(360nm, 120W).

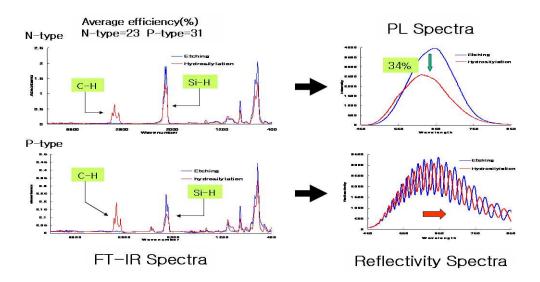


Figure 8. Hydrosilylation with 1-octene under UV light(360nm, 120W).

	hydrosilylation 효율(%)		- DI -1 2 4 (4)	Fabry-Perot	
	n-type	p-type	PL 감소율(%)	fringe의 범위(nm)	
1-dodecene	21	19	51%	11	
1-decene	21	10	56%	9	
1-octene	23	31	34%	10	

Table 2. Hydrosilylation data under UV light. (360nm, 120W)

위에서 얻어진 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2를 보면 자외선(360nm 120W)을 이용하여 hydrosilylation 한 경우 hydrosilylation 에 대한 효율은 n-type 다공성 실리콘의 경우 약 20%의 균일한 효율을 보여 주었으며, p-type 다공성 실리콘의 경우 약 10~30%의 효율을 보여주었다. 또한 hydrosilylation 후, PL의 감소율 및 Fabry-Perot fringe의 변위는 tungsten-halogen lamp하에서 얻은 결과와 유사한 약 34-56%의 감소와 약 9-11nm 정도 적색이동 한 것을 각각 얻었다.

#### 2-3. Thermal hydrosilylation의 효율

다음 그림 9, 10, 11는 1-dodecene(figure 9), 1-decene(figure 10), 1-octene(figure 11)을 다공성 실리콘과 thermal hydrosilylation 시켰을 경우 반응 전 및 반응 후의 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것이다. 앞의 두 가지 방법과 마찬가지로 1-dodecene을 thermal hydrosilylation시킨 후, FT-IR을 측정해보니 n-type의 thermal hydrosilylation 효율은 29%이고, p-type의 경우 39%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 56%가 감소하였고, p-type의 반사스펙트럼은 13nm가 장과장 쪽으로 이동하였다. 1-decene을 thermal hydrosilylation하였을 경우 n-type의 thermal hydrosilylation 효율은 48%이고, p-type의 경우 45%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 69%가 감소하였고, p-type의 반사스펙트럼은 14nm가 장과장 쪽으로 이동하였다. 마지막으로 1-octene을 thermal hydrosilylation하였을 경우 n-type의 thermal hydrosilylation 효율은 24%이고, p-type의 경우 26%로 나타났다. n-type의 photoluminescence는 63%가 감소하였고, p-type의 반사스펙트럼은 14nm가 장과장

#### 쪽으로 이동하였다.

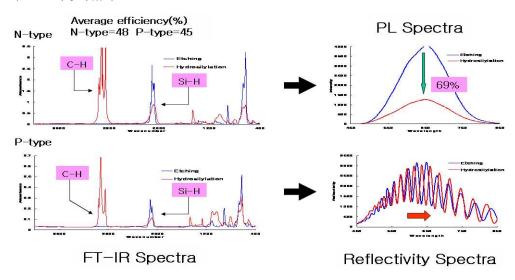


Figure 9. Thermal hydrosilylation with 1-dodecene

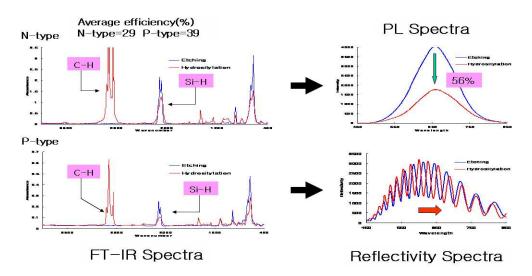


Figure 10. Thermal hydrosilylation with 1-decene

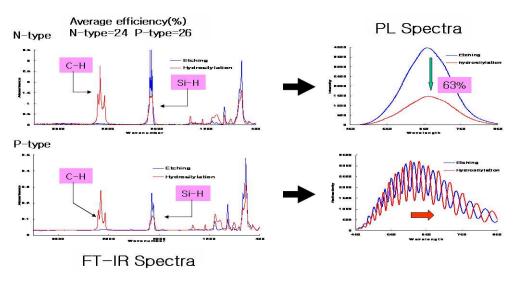


Figure 11. Thermal hydrosilylation with 1-octene

	hydrosilylation 효율(%)		- DI 3) 2 0 (%)	Fabry-Perot	
	n-type	p-type	PL 감소율(%)	fringe의 범위(nm)	
1-dodecene	29	39	56%	13	
1-decene	48	45	69%	14	
1-octene	24	26	63%	14	

Table 3. Thermal hydrosilylation data

위에서 얻어진 결과를 표 3에 나타내었다. 표 3을 보면 thermal hydrosilylation 을 한 경우 hydrosilylation 에 대한 효율은 n-type 다공성 실리콘이나 p-type 다공성 실리콘의 경우 다른 두 가지 방법보다 월등히 높은 것을 알수 있다. 그러나 hydrosilylation 후의 PL의 감소율은 약 56-69%로 다른 두 방법에 비해 약간 높으며, Fabry-Perot fringe는 약 13-14nm 정도 red-shift 하여 상기 두 방법과 유사한 것을 알수 있다.

#### 3. Photoluminescence의 감소

위에서 실험한 hydrosilylation이 이루어진 n-type 다공성 실리콘의 경우 반응 후에 발광도가 대략 30~70% 정도 감소됨을 확인할 수 있었다. 평균적으로 thermal hydrosilylation이 가장 높은 감소율을 보였고, tungsten-halogen lamp(white light, 300W), UV light(360nm, 120W)을 이용하였을 경우가 평균적으로 가장 적은 감소율을 보이는 것으로 나타났다. Figure 12는 감소된 광 발광성의 감소율을 나타낸 것이다.

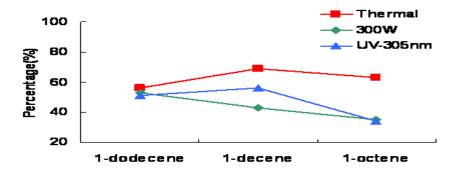
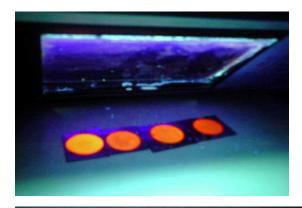


Figure 12. Decrease of photoluminescence intensity after hydrosilylation

#### 4. Hydrosilylation으로 인한 표면 안정화 효과

상기에서 제작된 hydrosilylated 다공성 실리콘의 표면 안정화를 알아보기 위해 네가지 표본을 KOH 수용액에서 일정 시간동안 방치 시킨 후 다시 건조시켜 광 발광성을 비교해보았다. 네 가지 표본으로는 먼저 hydrosilylation된 다공성 실리콘과 비교하기 위하여 첫 번째 표본은 hydrosilylation 되지 않은 신규 다공성 실리콘이며, 두 번째 표본은 백색광인 tungsten-halogen lamp를 이용하여 hydrosilylation 시킨 다공성 실리콘이며, 세 번째 표본은 자외선 하에서 hydrosilylation 시킨 다공성 실리콘이며, 네 번째 표본은 다음에 하에서 hydrosilylation 시킨 다공성 실리콘이며, 네 번째 표본은 thermal hydrosilylation한 다공성 실리콘이다. n-type 다공성 실리콘이다. 그림 11에서 보는 바와 같이 자외선 하에서 적색 형광을 나타내며 이는 다공성 실리콘의 표면에 나노미터 크기의 실리콘 나노 크리스탈의 quantum confinement 효과에 기인한다. 이 다공성 실리콘은 공기 중에 산화되어 표면이 불안정하나, 특히 KOH 수용액과 같은 강알칼리용액에서는 더욱 불안정하여 쉽게 다공성 실리콘 층이 산화되어 제거되다(10). 그러나 표면이 유기물로 덮혀 있으면 실리콘 층의 산화를 방지할 수

있어 표면 안정화 효과를 얻을 수 있다. Figure 13은 상기에서 제조한 네 가지 다공성 실리콘을 KOH 수용액과 반응시키기 전(상)과 후(하)를 비교한 사진이다. 보는 바와 같이 hydrosilylation을 시키지 않은 신규 다공성 실리콘은 KOH 수용액과 반응하여 그 형광성이 완전히 소광되었으며, 후자의 세 가지 hydrosilylation을 시킨 다공성 실리콘은 그 형광성이 유지되는 것을 알 수 있다.



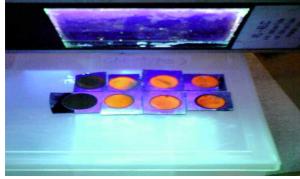


Figure 13. Photograph of four porous silicon samples under illumination (top); from left fresh porous silicon, hydrosilylated porous silicon with white light, hydrosilylated porous silicon with UV light, and thermally hydrosilylated porous silicon sample and photograph of four porous silicon samples under illumination, after the reaction with KOH aqueous solution (bottom).

#### **WI.** Reference

- (1) Diesinger. H.; Bsiesy, A.; Heino, R. phys. stat. sol. 2003, 197, 561-565.
- (2) Xiao, C.; Boukherroub, R.; Wojtyk, J. C.; Wayner, D. M.; Luong, T.; Langmuir(Article) 2002, 8, 4165-4170.
- (3) Canham, L. E. EMIS Datareviews, INSPEC: 1997, 18.
- (4) Mathew F. P.; E. C. *Alocilja/Biosensors and Bioelectronics.* **2005**, 20, 1656–1661.
- (5) Guerrero-Lemus, R.; Ben-Hander. F, A.; Fierro; G.; Hernadez-Rodriuez, C.; *Phys. Stat. Sol.***2003**, 197, 137-143.
- (6) Dancil, K. S.; Greiner, D. P.; Sailor, M. J. J. Am. Chem. Soc, 1999, 121, 7925–7930.
- (7) Schmeltzer, J.; Porter, M.; Stewart, M, P.; Buriak, J, M. 2002, 18(8); 2971-2974.
- (8) Hamm, D.; Sakka. T.; Ogata Y, H.; Phys. Stat. Sol. 2003, 197, 175-179.
- (9) Janshoff, A.; Dancil, K.; Steinem, C.; Greiner, D.; Lin, V. S.; Gurtner, C; Motesharei, K.; Sailor, M, J.; Ghadiri, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12108–12116.
- (10) Buriak, M. Am. Chem. Soc. 2002, 102, 1272-1306.

# Chapter 2. Fabrication of Bragg and Rugate Reflector Porous Silicon in Full Color

Kim, Ji-Hoon

Advisor: Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

#### Abstract

The development of new technology, which can achieve at nanometer scale, to build a device is of great interest, because it is too complex to fabricate by using conventional lithographic method. Multi-structured porous silicon (PSi) is very attractive material because of its optical signal transduction capability. The unique optical properties of PSi have been investigated for a variety of chemical and biological sensing applications. The chemical modification of PSi exhibits the modification of its physical, chemical, and electronic properties. Here we have prepared multilayer(Bragg, Rugate) photonic structure by a galvanostatic anodic etch of crystalline silicon wafer. DBR PSi having the photonic structure of a Bragg filter can be generated by applying a computer generated square current density waveform. Also, rugate PSi can be generated by applying a computer generated pseudo-sinusoidal current density waveform. Multilayer PSi exhibits unique optical properties and exhibits photonic structure of Bragg filters which result in a mirror with high reflectivity in a narrow spectral region. This reflective wavelength can be controlled by tuning of etching time and can appear anywhere in the visible range depending on the square and sine waveform. This might be a demonstration for the fabrication of specific reflectors or filters in full color.

#### I. Introduction

센서는 어떠한 여러 종류의 물리량을 감지, 검출하거나 판별 계측하는 기능을 갖춘 소자를 뜻한다. 이러한 센서는 사람의 눈·코·귀·혀 등과 같은 역할을하며, 감지한 정보를 우리들에게 전달하게 된다. 과거에도 변위·진동·가속도·회전수·유량·유속·액체성분·가스성분·적외선·초음파·마이크로파(波)·자외선·방사선·엑스선 등을 감지할 수 있는 다양한 센서들이 개발되었고, 현재 역시 보다 성능이 좋고 다양한 센서들이 개발되고 있다.

특히 우수한 바이오센서<sup>(1)</sup>를 개발하기위해 많은 연구기관과 기업에서 노력을 하고 있다. 무엇보다 바이오센서로 이용하기 위해서는 서로 다른 비슷한 광을 갖는 서로 다른 입자가 각각의 센서로서 감지할 수 있는 능력이 매우중요하다. 특히 가시광선 영역에서의 다양한 탐지를 위해서는 보다 다양한 각각의 좁은 band width를 갖는 각각의 모든 color가 필요하다.

우리는 여기서 좁은 band width를 가지는 multilayer 다공성 실리콘(PSi)<sup>(2)</sup>을 이용하여 가시광선 영역에서의 full color reflector를 개발할 것이다. 현재 바이오센서로 사용되고 있는 가장 좋은 band width를 가지는 반도체 nanoparticle의 경우 그 band width가 약 20nm정도 되는 것으로 알려졌다. 하지만 이것은 광 발광성을 갖는 나노입자를 이용한 것으로 현재 우리가 개발하고자 하는 multilayer 다공성 실리콘의 경우 반사스펙트럼(reflectivity)<sup>(3)</sup>을 이용한 것이다. 이러한 스펙트럼을 이용할 경우, 광 발광성을 이용하는 소자보다 바이오센서로서 더 좋은 결과를 얻을 수 있지 않을까하여 이러한 재료를 개발하였다.

#### $\Pi$ . Experimental Section

#### 1. Materials & Instrument.

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(μm) 크기의 두께를 형성하는 multilayer 다공성 실리콘을 합성하기 위해  $0.8-0.2m\Omega$ cm의 저항 값을 갖는  $p^{++}$ -type의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich)와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum wire로 -전극에는 aluminum foil을 사용하였다.

#### 1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 부식(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 다층(DBR, rugate) 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 reflectivity를 측정하였다.

#### 2. 다층 다공성 실리콘의 합성

#### 2-1. Rugate 다공성 실리콘의 합성

p<sup>++</sup>-type의 실리콘 웨이퍼를 2×2cm<sup>2</sup> 크기로 준비하고 전기화학적 부식을 위한 부식용매는 HF: EtOH=3: 1의 부피비로 용액을 제조한다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적 부식을 하여 합성하고 부식조건은 table 1에 보여준 조건대로 sine wave 형태의 전류를 100번 반복하여 흘려주었다. 반응이 끝난 후 teflon cell에서 웨이퍼를 꺼내ethanol로 세척한 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

Reflectivity of DBR PSi	Time of 5mA(low current)	Time of 50mA(high current)	Etching solution(HF: EtOH
536nm DBR PSi	65s	3s	3:1
557nm DBR PSi	70s	3s	3:1
578nm DBR PSi	70s	<b>4s</b>	3:1

589nm DBR PSi	70s	5s	3:1
604nm DBR PSi	75s	<b>4s</b>	3:1
622nm DBR PSi	80s	4s	3:1
640nm DBR PSi	85s	4s	3:1
657nm DBR PSi	90s	3s	3:1
675nm DBR PSi	85s	5s	3:1
705nm DBR PSi	85s	6s	3:1

Table 4. Reflectivity condition of DBR PSi.

#### 2-2. DBR 다공성 실리콘의 합성

DBR 다공성 실리콘 합성조건과 동일하게 실리콘 웨이퍼와 부식용매를 준비한다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적 부식을 하여 합성하고 부식조건은 table 2에 보여준 조건대로 sine wave의 전류 형태로 100번 반복하여 흘려준다. (4) 반응이 끝난 후 DBR 다공성 실리콘의 분석방법과 동일하게 처리한다.

Reflectivity of rugate PSi	Center current	Amplitude current	Hertz(Hz)	Etching solution(HF:EtOH)
544nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.42 Hz	3:1
575nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.42 Hz	3:1
597nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.39 Hz	3:1
607nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.38 Hz	3:1
626nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.37 Hz	3:1
647nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.35 Hz	3:1
670nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.34 Hz	3:1
693nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.32 Hz	3:1
715nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.30 Hz	3:1
741nm rugate PSi	63.05mA	11.55mA	0.29 Hz	3:1

Table 5. Reflectivity condition of rugate PSi.

#### III. Results and Discussions

#### 1 DBR 다공성 실리콘의 반사스펙트럼

DBR 다공성 실리콘의 합성 시 흘려주는 전류의 형태를 사각파(square wave)의 형태로 높은 전류와 낮은 전류를 교대로 흘러주어 단순히 Fabry-Perot fringe 형태가 아닌 어느 특정한 한 파장에서만 빛을 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 DBR 다공성 실리콘을 합성하였다. Figure 1은 580nm에서만 빛을 반사는 DBR 다공성 실리콘의 반사스펙트럼과 그 샘플의 측면 SEM image를 보여주고 있다.

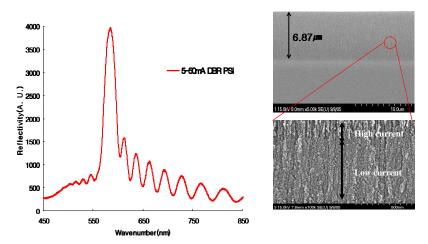


Figure 14. Reflectivity of 580nm DBR PSi and cross-sectional SEM image.

이 샘플은 낮은 전류 (Low current;  $5\text{mA/cm}^2$ , 80초)와 높은 전류 (High current;  $50\text{mA/cm}^2$ , 3초)를 교대로 20번 반복하여 흘려주는 형태로 전기화학적 부식을 하여 합성된 것이다. SEM image를 찍어본 결과 그것의 두께는약  $7.58\mu$ m로 나타났다. 이렇게 합성된 DBR 다공성 실리콘은 580nm 뿐만 아니라 전류의 시간을 조절해줌으로써 더욱 다양한 파장에서 빛을 반사하는 DBR 다공성 실리콘을 제조할 수 있었다. 일반적으로 전류의 시간을 증가시켜주면 장파장 쪽으로 전류의 시간을 감소시키면 단파장 쪽으로 peak가 이동한 상태로 나타난다. 한쪽의 시간을 너무 많이 증가시키거나 감소시키면 peak가 여러 peak로 나오거나 갈라져서 나오기

때문에 높은 전류와 낮은 전류의 시간을 서로 잘 조절하여야 한다. Figure 8은 500nm에서 800nm사이에서의 가시광선 영역의 다양한 형태의 DBR 다공성 실리콘을 보여주고 있다. 합성된 각각의 DBR 다공성 실리콘은 FWHM(full-width at half-maximum)을 측정함으로써, peak의 반치 폭을 측정하였다.

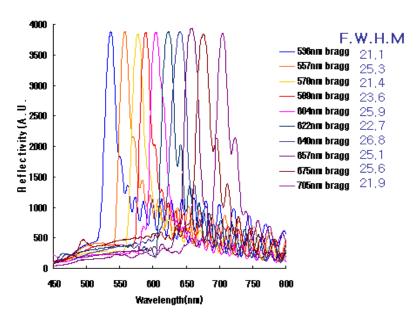


Figure 15. Control of reflection spectra DBR PSi.

#### 3-2 Rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼

다공성 실리콘의 합성 시 흘러주는 전류의 형태를 사인파(sine wave)의 형태로 높은 전류에서 낮은 전류를 사이클로 흘러주어 DBR 다공성 실리콘과 같은 어느 특정한 한파장에서만 빛을 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 rugate 다공성 실리콘을 합성하였다. Rugate 다공성 실리콘 역시 흘려주는 전류의 시간을 조절함으로써, 다양한 파장에서 독특한 광학적 특징을 가지는 rugate 다공성 실리콘을 합성할 수 있었다. 일반적으로 흘려주는 1 cycle의 시간을 증가시키면 장파장 쪽으로 피크가 이동함을 확인할 수 있다. Figure 9는 앞서 DBR 다공성 실리콘에서 나타낸바와 같이 500nm에서 800nm사이에서 반사하는 다양한 형태의 rugate 다공성 실리콘의 각각의 샘플의 FWHM을 보여주고 있다.

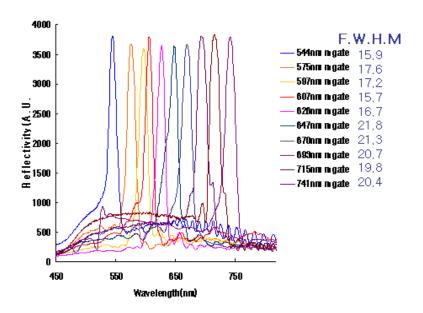


Figure 16. Control of reflection spectra Rugate PSi.

# **VII.** Conclusion

실리콘 웨이퍼에 multilayer의 전기화학적 부식을 통하여 어느 특정한 한 파장에서만 빛을 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 multilayer 다공성 실리콘을 합성하였다. Multilayer 다공성 실리콘을 합성하기위해 전기화학적 부식을 시키는 파형(waveform)은 sine wave를 이용한 DBR 다공성 실리콘과 square wave를 이용한 rugate 다공성 실리콘 두 가지로 multilayer 다공성 실리콘을 합성하였다. 합성된 multilayer 다공성 실리콘은 흘려주는 전류의 시간을 조절해줌으로써 반사 peak를 장파장이나 단파장으로 조절할 수 있었다. 시간을 줄이면 단파장 쪽으로 시간을 늘리면 장파장 쪽으로 반사 peak가 이동하여서 나타났다.

# V. References

- [1] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc., 122, 5399 (2000)
- [2] K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, Science, 278, 840 (1997)
- [3] J. M. Buriak, Adv. Mater., 265 (1999)
- [4] J. R. Dorvee, A. M. Derfus, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, Nat. Mater., 3, 896 (2004)

# Chapter 3. Photonic Polymer Replicas of Rugate Porous Silicon

Kim, Ji-Hoon

Advisor: Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

#### Abstract

Synthesis of nanostructured materials has emerged as a useful and versatile technique to provide the use of encoded materials for chemical and biological sensors, high throughput screening, and controlled release drug delivery. Since the discovery of porous silicon(PSi) from silicon wafer, research has been associated with emerging technologies, such as photonic crystals for opticals for band pass filters and micro chemical reaction applications in micro chemical and micro fuel cells. Rugate PSi is an attractive candidate for building nanostructured composite materials because the porosity and average pore size can be tuned by adjusting the electrochemical preparation conditions that allow the construction of photonic crystals.

Rugate PSi can be generated by applying a computer generated pseudo-sinusoidal current density waveform. Rugate PSi exhibits unique optical properties. The resulting rugate PSi films can be lifted off from the silicon substrate to obtain a free-standing rugate PSi films. For many applications, free-standing rugate PSi is limited by its chemical and mechanical stability. Because these free-standing films are very brittle.

Here, we have prepared polymer replicas showing a desired reflectivity by the casting of polymer solution onto a porous silicon dioxide multilayer and provides the means for the construction of complex photonic structures with polymers. The photonic polymer replicas showing a desired reflectivity by

casting of polymer solution onto a porous silicon dioxide multilayer have been prepared. The photonic polymer replicas are robust in ambient condition and exhibit an excellent reflectivity in their reflective spectra. The photonic band gaps of replicas are narrower than that of typical semiconductor quantum dots. The means for the construction of complex photonic structures with polymers have been provide.

#### I. Introduction

우리 주변에는 흔히 합성섬유나 플라스틱으로 불리는 많은 종류의 고분자제 품들이 사용되고 있다. 그 이유는 플라스틱이 가공하기 쉬우며, 가벼우며, 값 이 싸기 때문이다. 그런데 일반적으로 플라스틱은 강도가 약하고 전기전도도 와 열전도도가 낮은 부도체이다. 그러나 현재 많은 연구소와 기업에서의 연 구 결과, 과거에는 상상도 하지 못할 전기가 통하는 플라스틱, 투명한 전도 체, 전자파 차폐용 박막, 전기변색소자, 발광 다이오드, 레이저 등으로 사용될 수 있는 고분들이 계발되고 있다. 또한, 광 기록 소재, 비선형 광학 소자, 화 학적 생물학적 센서, 분자 크기의 전자소자 등의 다양한 응용가능성이 발표 되고 있다. 지난 20여 년간의 활발한 연구를 통해 금속 수준의 전기전도도, 큰 비선형 광학 특성, soliton, polaron, bipolaron 등의 다양한 물리 현상이 발 견되었다. 하지만 이러한 고분자들은 광 발광성의 특성을 가지고 있는 고분 자들이다. 현재 개발된 광 발광성 고분자들은 그들의 band width가 약 100nm정도 되기 때문에, 바이오센서로서 응용하기에는 많이 부족한 점들이 있다. 왜냐하면 바이오센서<sup>(1,2)</sup>를 하기위해서는 서로 다른 비슷한 광을 갖는 서로 다른 미세한 입자들이 각각의 바이오센서를 감지하는 것이 매우 중요하 기 때문이다. 그래서 그들이 가지고 있는 band width가 클 경우, 각각의 센 서로서 많은 영역에서의 다양한 탐지가 불가능하다.

우리는 여기서 짧은 band width의 광학적 특성을 내포하고 있는 rugate 다공성 실리콘(Rugate PSi)<sup>(3,4)</sup>의 반사 스펙트럼의 특성을 이용하여 광 반사 성이 있는 그리고 광 결정을 가지고 있는 광학 고분자를 개발할 것이다. Rugate 다공성 실리콘은 광학 결정<sup>(5,6)</sup>의 나노 구조를 가지고 있으며 광학적특성이 나타나는 매우 매력적인 재료이다.

이번 연구에서 보여줄 광학적 특성을 갖는 광학 고분자를 이용한 광학필름의 제조기술은 drug delivery<sup>(7)</sup> 및 biological sensor<sup>(1)</sup>로서의 응용이 가능하여, 이 분야는 새로운 신소재 분야로 이미 학회에서 주목을 받고 있으며, 그 연구 진행도 매우 활발한 상태이다.

# $\Pi$ . Experimental Section

#### 1. Materials & Instrument.

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(μm) 크기의 두께를 형성하는 rugate 다공성 실리 콘을 합성하기 위해 0.8-0.2mΩcm의 저항 값을 갖는 p<sup>++</sup>-type의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich)와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum wire로 -전극에는 aluminum foil을 사용하였다.

Rugate 다공성 실리콘을 이용한 광학 필름의 제조에 사용된 polymer는 polystyrene (Aldrich,  $M_{\omega}$ =280,000) 을 사용하였으며, polymer를 용해시킨 용매로는 Toluene (ACS reagent, Aldrich)을 사용하였다.

#### 1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 부식(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 rugate 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 reflectivity를 측정하였다. 합성된 rugate 다공성 실리콘을 산화시키기 위해 electric muffle furnace (Thermolyne, F62730-26)을 사용하였으며, rugate 다공성 실리콘의 표면을 확인하기 위해 SEM(scanning electron microscope, JSM 840-A)을 사용하였다, 제조된 polymer replica의 실리콘 성분의 제거 유무를 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffraction, D/MAX-3C)<sup>(8)</sup>를 측정하였다.

#### 2. Rugate 다공성 실리콘의 합성

p<sup>++</sup>-type의 실리콘 웨이퍼를 2×2cm<sup>2</sup> 크기로 준비하고 전기화학적 부식을 위한 부식용매는 HF: EtOH=3: 1의 부피비로 용액을 제조한다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적 부식을 하여 합성하고 부식조건은 table 1에 보여준 조건대로 sine wave 형태의 전류를 100번 반복하여 흘려주었다. 반응이 끝난 후 teflon cell에서 웨이퍼를 꺼내

ethanol로 세척한 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

Reflectivity of rugate PSi	High current	Low current	Time(s)	Etching solution(HF:EtOH)
585nm rugate PSi	34.6mA	11.5mA	8 s	3:1
692nm rugate PSi	34.6mA	11.5mA	18 s	3:1
825nm rugate PSi	34.6mA	11.5mA	10 s	3:1

Table 6. Reflectivity condition of rugate PSi.

#### 3. Free-standing한 rugate 다공성 실리콘 필름의 제조

합성된 rugate 다공성 실리콘을 전자연마(electropolishing)시켜 free-standing 필름상태로 만들기 위해, 합성된 rugate 다공성 실리콘을 다시 teflon cell에 고정시키고, etching line에 연결한 후 부식용매는 HF: EtOH=3:1을 사용하여 480mA에서 2분30초 동안 전기화학적으로 부식시킨다. 그런 후, ethanol로 새척한 후 부식용매를 HF: EtOH=1:15로 바꾸어서 30mA에서 3분 동안 전기화학적으로 부식시킨다. 반응이 끝난 후 Teflon cell에서 웨이퍼를 꺼내 ethanol을 이용하여 웨이퍼 상에 있는 필름을 slide glass에 올려놓아 순수한 필름 상태로 분리(free-standing PSi film)해 낸다.

#### 4. Rugate 다공성 실리콘의 산화(oxidation)

웨이퍼에서 분리된 free-standing PSi film을 slide glass위에 올려놓고, 그것을 그대로 electric muffle furnace 안에 넣어서 450°에서 3시간동안 산화를 시킨다. Furnace 안에서 웨이퍼를 꺼낸 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

# 5. Rugate 다공성 실리콘의 광학 고분자 replica의 제조

Polystyrene 고분자를 Toluene에 용해(40% by weigh) 시킨 후, stirring 시키면서 overnight 한다. 이렇게 만들어진 polymer를 oxidized Multilayer PSi의 표면에 casting 시킨다. 산화된 rugate 다공성 실리콘의 한쪽 면에 polymer를 casting한 후, 좁은 기공에 polystyrene을 스며들게 하기위해 100°에서 20분 동안 열처리(annealing)를 한다. Annealing 작업이 끝난 후, HF:H<sub>2</sub>O=1:5 용액에 넣어서 composite material의 반대쪽에 있는 실리콘을 제거한다. 1시간정도 지난 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

#### **II**. Results and Discussions

#### 1. Rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼

합성 시 흘려주는 전류의 형태를 사인파(sine wave)의 형태로 높은 전류에서 낮은 전류를 사이클로 흘러주어 어느 특정한 한 파장에서만 빛을 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 rugate 다공성 실리콘을 합성하였다. Rugate 다공성 실리콘의 흘려주는 전류의 시간을 조절함으로써, 스펙트럼의 peak를 이동시킬 수 있었다. Figure 1은 합성된 rugate 다공성 실리콘의 측정된 반사스펙트럼의 peak이며, 각각의 F.W.H.M(full width half maximum) 즉 band width를 측정하였다.

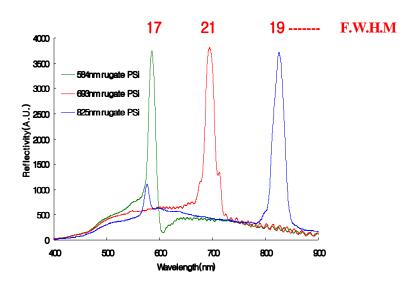


Figure 17. Optical reflectivity spectrum of synthetic rugate PSi.

#### 2. Free-standing film의 반사스펙트럼

합성된 rugate 다공성 실리콘에 electropolishing을 하여 웨이퍼에 있는 필름을 분리해내었다. 먼저 전기화학적 부식을 시킬 때보다 더 높은 전류(460m A~550mA)를 흘려주어 부식된 rugate 다공성 실리콘 층의 필름 부분을 부

도체상태로 만든 다음, 낮은 전류(22mA~35mA)를 걸어주어 부식된 부분을 웨이 퍼에서 분리하여 순수한 필름 상태(free-standing film) 다시 말해 rugate 구조를 가진 광학 필터 상태로 제조할 수 있다. Figure 2는 rugate 다공성 실리콘과 free-standing 필름의 반사스펙트럼과 electropolishing을 통한 필름 lift-up의 사진을 보여주는 것이다. 반사스펙트럼을 분석해보면 free-standing 필름이 된 후에도 거의 peak의 변화가 없음을 확인할 수 있다. SEM image에서보이는바와 같이 이러한 free-standing 필름은 두께가  $10\mu$ 제정도밖에 되지 않기 때문에 광학 필터로서의 의미는 있지만 대기 중에 매우 불안정하고 부서지기 쉬워 다루기가 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다.

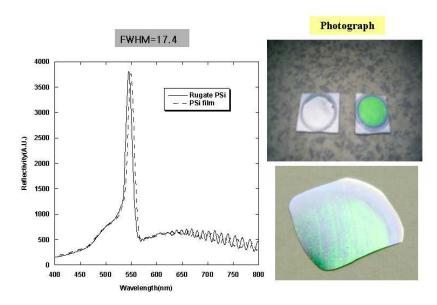


Figure 18. Optical reflectivity spectrum and photograph of free-standing rugate PSi.

#### 3. Rugate-structured 광학 고분자 replica의 반사스펙트럼

Figure 3은 Free-standing film의 기공(pore)에 polymer 집어넣어 rugate-filter의 구조를 가진 복사체인 광학 고분자 replica를 제조하는 과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 먼저 multilayer 표면의 기공을 크게 하여 polymer를 더 잘 스며들게 하기위해 electric muffle furnace를 이용하여 산화(oxidation)를 시킨다. 산화를 시킬 경우 굴절

율의 감소로 반사 peak는 단파장 쪽으로 shift할 것이다. 산화된 다공성 실리콘의 표면에 polymer를 casting한 후 열처리(annealing)를 통해 기공에 polymer가 차 들어갈경우 기공에 공기대신 밀도가 큰 고분자로 채워져서 굴절율의 증가로 peak는 장파장쪽으로 shift 할 것이다. 여기서 Annealing시 온도가 너무 높으면 용매가 내부에서 끓으면서 bubble이 생겨 multilayer 구조가 깨질 수도 있기 때문에 온도는 사용하는 용매의 b.p보다 낮은 것이 좋다. 그런 후 산화된 다공성 실리콘 film은 HF(hydrofluoric acid)에 녹는다는 점을 이용하여 한쪽 면에 있는 PSi film을 HF에 의해 제거하여 광학 고분자 replica를 제조하였다. Film을 제거할 경우 기공의 내부는 실리콘대신 밀도가 작은 공기로 바뀌면서 굴절율의 감소로 반사 peak는 단파장 쪽으로 shift할 것이다. Film제거 시  $H_2O$ 과 혼합한 HF 용매를 사용한 이유는 HF 용매의 농도를 묽혀 film을 서서히 제거하여 multilayer의 구조를 그대로 유지하기 위함이다.

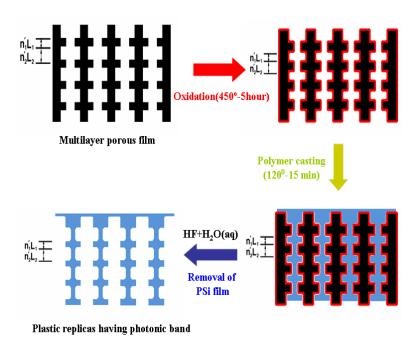


Figure 19. Preparation of optically encoded plastic replicas.

Figure 4, 5, 6은 앞에서 합성된 3가지의 rugate 다공성 실리콘을 광학 고분자 replica로 제조하면서 변화되는 반사스펙트럼을 측정한 것이다. 앞에서 설명한대로 peak가

변화되는 것을 확인할 수 있다. Table 2는 3가지 샘플의 peak의 변화폭을 표로 나타 낸 것이다.

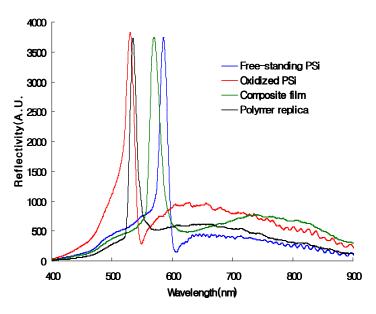


Figure 20. Optical reflectivity spectrum of 585nm rugate-structured plastic replicas.

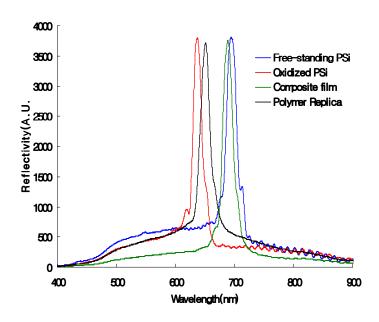


Figure 21. Optical reflectivity spectrum of 693nm rugate-structured plastic replicas.

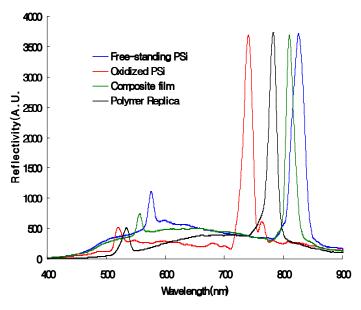


Figure 22. Optical reflectivity spectrum of 826nm rugate-structured plastic replicas.

	Free- standing Psi	Oxidized film (blue shift)	Composite film (red shift)	Polymer replica (blue shift)
1	585nm	531nm (54nm)	569nm (38nm)	534nm (35nm)
2	693nm	636nm (57nm)	688nm (52nm)	651nm (37nm)
3	825nm	741nm (84nm)	810nm (69nm)	782nm (28nm)

Table 7. Comparison of reflectivity spectrum.

## 4. 광학 고분자 replica의 XRD(X-ray diffraction) data

XRD data를 통하여 제조된 광학 고분자 replica에 실리콘 성분의 제거 유무를 확인해 보았다. 실험 시 free-standing film의 절반을 나누어서 하나는 film의 XRD를 측정

하고, 나머지는 광학 고분자 replica를 제조하여 XRD를 측정하였다. Figure 7은 앞에서 제조한 3가지의 광학 고분자 replica들의 반사스펙트럼과 651nm의 peak를 가지고 있는 고분자의 XRD data를 나타낸 것이다. Figure 7에서 나타난바와 같이 순수 실리콘 film의 경우 약 70 position(2θ) 영역에서 peak가 나타났으며, 광학 고분자 replica의 경우 peak가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것은 광 반사 성을 가진 광 결정의 나노 구조물의 고분자가 제조되었음을 증명하는 자료이다.

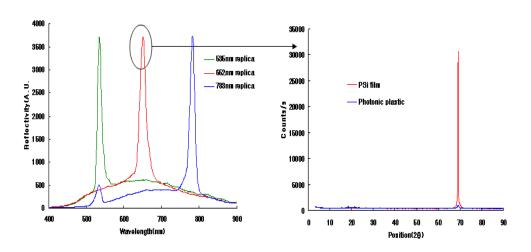


Figure 23. Optical reflectivity spectrum of polymer replicas.(left) X-ray diffraction spectrum of oxidized rugate PSi film and photonic polymer replicas.(right)

#### 5. Rugate 다공성 실리콘과 광학 고분자 replica의 band width 비교

제조된 광학 고분자 replica의 반사스펙트럼의 경우 합성된 rugate 다공성 실리콘보다 F.W.H.M 즉 peak의 band width가 3~5정도 더욱 narrow하고 sharp해짐을 확인하였다. 얇은 band width의 장점은 앞에서도 설명하였지만 바이오센서로 활용하기위한 더욱 다양한 reflector로써 활용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. Figure 8은 rugate 다공성 실리콘과 그것의 광학 고분자 replica의 band width를 비교한 것이다. 각각의 peak 위에 나타낸 숫자는 각각의 샘플들이 가지고 있는 F.W.H.M 값을 나타낸 것이다.

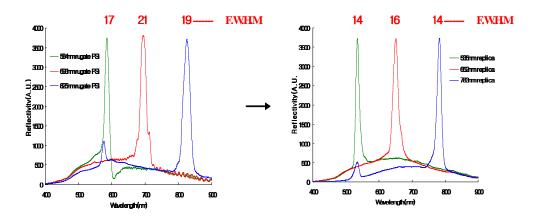


Figure 24. Band width comparison of rugate-structured photonic polymer replicas.

#### **VII**. Conclusion

광학 고분자 replica는 산화된 rugate 다공성 실리콘 표면에 고분자를 casting 시키는 것에 의해 제조되었다. 제조된 광학 고분자 replica는 rugate 다공성 실리콘의 광학적특성을 그대로 가지고 있었으며, XRD data를 통하여 순수한 고분자상태에서 광학적정보가 나타남을 증명하였다. 이것은 짧은 band width의 나노 구조를 가진 광학적 특성이 있는 고분자이다. 제작된 광학 고분자 replica의 경우, 그것의 band width가 기존의 rugate 다공성 실리콘보다 더욱 좁은 값을 가지고 있음을 발견하였다.

# **VII**. References

- [1] K. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor, J. Am. Chem. Soc, 1999, 121, 7925-7930.
- [2] T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, Rajesh, *Biomaterials*, 2007, 28, 791-805.
- [3] B. J. Lee, S. G. Kim, H. Sohn, Key Eng. Mater. 2006, 53, 321-323.
- [4] M. Cazzanelli, C. Vinegoni, L. Pavesi, J. Appl. Phys. 1999, 1760, 85.
- [5] M. Qian, X. Q. Bao, L. W. Wang, X. Lu, J. Shao, X. S. Chen, J. Cryst. Growth, 2006, 292, 347-350.
- [6] V. Svrcek, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, Chem. Phys. Lett., 2006, 429, 483-487.
- [7] Y. Y. Li, F. Cunin, J. R. Link, T. Gao, R. E. Betts, S. H, Reiver, V. Chin, S. N. Bhatia, M. J. Sailor, Science, 2003, 299, 2045–2047.
- [8] V. Setzu, G. Lerondel, R. Romestain, J. Appl. Phys. 1998, 84, 3219.

# Chapter 4. Photonic Polymer Replicas of DBR Porous Silicon

Kim, Ji-Hoon

Advisor: Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,

Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

#### Abstract

Synthesis of nanostructured materials has emerged as a useful and versatile technique to provide the use of encoded materials for chemical and biological sensors, high throughput screening, and controlled release drug delivery. Since the discovery of porous silicon(PSi) from silicon wafer, research has been associated with emerging technologies, such as photonic crystals for opticals for band pass filters and micro chemical reaction applications in micro chemical and micro fuel DBR(Distributed Bragg reflector) PSi is an attractive candidate for building nanostructured composite materials because the porosity and average pore size can be tuned by adjusting the electrochemical preparation conditions that allow the construction of photonic crystals.

DBR PSi has been typically prepared by an applying a computer generated pseudo-square current waveform to the etch cell which results two distinct indices and exbibits photonic structure of Bragg filters. DBR PSi exhibits unique optical properties. For many applications, free-standing rugate PSi is limited by its chemical and mechanical stability. Because these free-standing films are very brittle. The use of flexible DBR PSi/polymer composite materials eliminates these issues and improves chemical and mechanical stability. However, these composite materials are not suitable for the application of biological sensors in vivo due to the

presence of silicon metal from the PSi films. Therefore, biocompatible polymers having a specific optical characteristics would be ideal for these applications.

Here, we have prepared polymer replicas showing a desired reflectivity by the casting of polymer solution onto a porous silicon dioxide multilayer and provides the means for the construction of complex photonic structures with polymers. The photonic polymer replicas showing a desired reflectivity by casting of polymer solution onto a porous silicon dioxide multilayer have been prepared. The photonic polymer replicas are robust in ambient condition and exhibit an excellent reflectivity in their reflective spectra. The photonic band gaps of replicas are narrower than that of typical semiconductor quantum dots. The means for the construction of complex photonic structures with polymers have been provide.

#### I. Introduction

나노 구조를 가진 입자를 이용하는 나노 기술은 그 입자의 높은 양자 효율과 나노 크기의 물질이 되었을 때 나타나는 새로운 광학적 특성 등에 대해최근 여러 기관에서 연구되고 보고되어지고 있다. 그중에서도 불순물 반도체중에 하나인 실리콘 웨이퍼 표면에 전기화학적 부식(electrochemical etching)을 통해 합성되는 다공성 실리콘(PSi)에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 crystal의 network이며, 나노 크기의 기공과 나노입자를 갖는 나노미터 스케일의 독특한 광학적 성질을 갖는 crystal을 생성하는 센서로서 대단히 중요한 소재이다. Bragg filter의 광학 구조를 가지고 있는 DBR(Distributed Bragg reflector) 다공성 실리콘(1,2)은 square wave 형태의 전기화학적 부식을 통해서 합성되어질 수 있으며, 한 가지 빛만 반사하는 독특한 광학적특징을 가지고 있는 재료이다. 하지만 이러한 다공성 실리콘의 경우 free-standing film 상태에서의 필름의 불안정성 때문에 여러 응용분야에서 많은 제한을 받아왔다.

우리는 여기서 DBR 다공성 실리콘의 광학적 정보를 내포하고 있는 광학 고분자를 제조할 것이다. 현재 바이오센서 (3,4)로서 사용되고 있는 많은 고분자들은 광 발광성 고분자이며, 이러한 고분자들은 그 band width가 100nm정도되기 때문에 그 값이 너무 커서 센서로서 응용이 불가능하다. 그래서 광 반사 성을 가지고 있는 그러면서 band width가 짧은 DBR 다공성 실리콘의 구조를 가지고 있는 고분자를 제조할 것이다. 이것은 나노 구조를 가지고 있으며, 광 결정 (5,6)을 갖는 고분자이다.

# $\Pi$ . Experimental Section

#### 1. Materials & Instrument.

나노(nm) 크기의 기공과 마이크론(μm) 크기의 두께를 형성하는 DBR 다공성 실리콘을 합성하기 위해 0.8-0.2mΩcm의 저항 값을 갖는 p<sup>++</sup>-type의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 부식을 시키기 위한 부식용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich)와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 Etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum wire로 -전극에는 aluminum foil을 사용하였다.

DBR 다공성 실리콘을 이용한 광학 필름의 제조에 사용된 polymer는 polystyrene (Aldrich,  $M_{\omega}$ =280,000) 을 사용하였으며, polymer를 용해시킨 용매로는 Toluene (ACS reagent, Aldrich)을 사용하였다.

#### 1-2. Instrument

실리콘 웨이퍼에 전기화학적으로 부식(Electrochemical Etching)을 시키기 위해 Galvanostat(soucemeter2420)을 이용하였다. 합성된 rugate 다공성 실리콘은 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 샘플의 reflectivity를 측정하였다. 합성된 DBR 다공성 실리콘을 산화시키기 위해 electric muffle furnace (Thermolyne, F62730-26)을 사용하였으며, DBR 다공성 실리콘의 표면을 확인하기 위해 SEM(scanning electron microscope, JSM 840-A)을 사용하였다, 제조된 polymer replica의 실리콘 성분의 제거 유무를 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffraction, D/MAX-3C)<sup>(7)</sup>를 측정하였다.

#### 2. DBR 다공성 실리콘의 합성

p<sup>++</sup>-type의 실리콘 웨이퍼를 2×2cm<sup>2</sup> 크기로 준비하고 전기화학적 부식을 위한 부식용매는 HF: EtOH=3: 1의 부피비로 용액을 제조한다. Galvanostat를 이용하여 전기화학적 부식을 하여 합성하고 부식조건은 table 1에 보여준 조건대로 square wave 형태의 전류를 20번 반복하여 흘려주었다. 반응이 끝난 후 teflon cell에서 웨이퍼를 꺼내

ethanol로 세척한 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

Reflectivity of DBR PSi	Time of 5mA(low current)	Time of 50mA(high current)	Etching solution(HF: EtOH
558nm DBR Psi	60s	3s	3:1
622nm DBR Psi	80s	3s	3:1
712nm DBR PSi	80s	7s	3:1

Table 8. Reflectivity condition of DBR PSi.

#### 3. DBR PSi/고분자 composite film의 제조

Polystyrene 고분자를 Toluene에 용해(40% by weigh) 시킨 후, stirring 시키면서 overnight 한다. Overnight하는 동안, 합성된 DBR 다공성 실리콘을 전자연마 (electropolishing)시켜 free-standing 필름 상태로 만든 다음 표면에 고분자를 casting 시킨다. Casting 작업이 끝나고 상온에서 1시간동안 유지한 뒤, slide glass에 있는 composite material을 뜯어낸다. UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

#### 4. DBR 다공성 실리콘의 산화(oxidation)

웨이퍼에서 분리된 free-standing PSi film을 slide glass위에 올려놓고, 그것을 그대로 electric muffle furnace 안에 넣어서 450°에서 3시간동안 산화를 시킨다. Furnace 안에서 웨이퍼를 꺼낸 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

#### 5. DBR 다공성 실리콘의 광학 고분자 replica의 제조

Polystyrene 고분자를 Toluene에 용해(40% by weigh) 시킨 후, stirring 시키면서 overnight 한다. 이렇게 만들어진 polymer를 oxidized Multilayer PSi의 표면에 casting 시킨다. 산화된 DBR 다공성 실리콘의 한쪽 면에 polymer를 casting한 후, 좁은 기공에 polystyrene을 스며들게 하기위해 100°에서 20분 동안 열처리(annealing)를 한다. Annealing 작업이 끝난 후, HF:H<sub>2</sub>O=1:5 용액에 넣어서 composite material의 반대쪽에 있는 실리콘을 제거한다. 1시간정도 지난 후, UV-VIS integrated analysing system(Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 사용하여 분석한다.

#### III. Results and Discussions

#### 1. DBR 다공성 실리콘의 반사스펙트럼

합성 시 흘려주는 전류의 형태를 사각파(square wave)의 형태로 높은 전류에서 낮은 전류를 사이클로 흘러주어 어느 특정한 한 파장에서만 빛을 반사하는 독특한 광학적 특징을 가진 DBR 다공성 실리콘을 합성하였다. DBR 다공성 실리콘의 흘려주는 전류의 시간을 조절함으로써, 스펙트럼의 peak를 이동시킬 수 있었다. Figure 1은 합성된 DBR 다공성 실리콘의 측정된 반사스펙트럼의 peak이며, 각각의 F.W.H.M(full width half maximum) 즉 band width를 측정하였다.

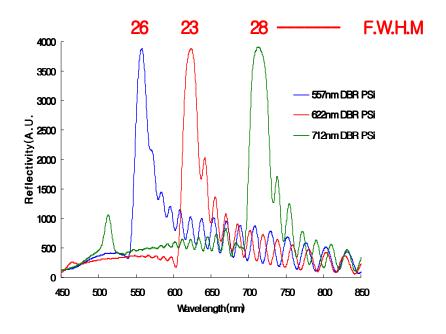


Figure 25. Optical reflectivity spectrum of synthetic DBR PSi.

#### 2. DBR PSi/고분자 composite film의 제조

합성된 DBR 다공성 실리콘에 electropolishing을 하여 웨이퍼에 있는 필름

을 분리해내었다. 하지만 Free-standing 필름은 대기 중에 매우 불안정하고 부서지기 쉽다. 그래서 다루기 쉽고 유연한 고분자를 이용한 composite material로 제조하였다. Composite material 제조 시 사용된 polymer인 polystyrene은 PMMA와 함께 광학 투명도가 매우 우수한 고분자이다. 이렇게 합성된 composit film도 DBR 다공성 실리콘의 성질을 그대로 가지고 있다. 우리는 여기서 독특한 반사스펙트럼을 가지고 있는 광학적 특성을 지닌 DBR PSi/polymer composite film를 합성하였다. Figure 2는 composite film의 반사스펙트럼과 SEM image를 나타낸 것이다. Figure 2를 통하여 composite film 역시 광학적 특성을 그대로 가지고 있음을 알 수 있고, SEM image를 통하여 free-standing film이 polymer 사이에 고정되어 있음을 알 수 있다. DBR 다공성 실리콘에서 composite film 상태가 되었을 때 peak가 장과장 쪽으로 약 30nm정도 이동한 것은 polymer층에 의해 multilayers의 평균 굴절 율(refractive index)이 증가함으로써 나타나는 현상이다.

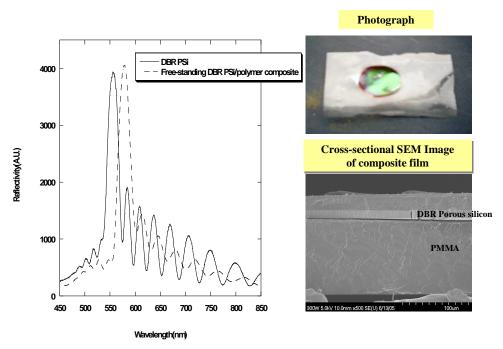


Figure 26. Optical reflectivity spectrum, photograph and SEM image of DBR PSi/Polystyrene Composites.

#### 3. DBR-structured 광학 고분자 replica의 반사스펙트럼

앞에서 제조한 composite film은 매우 유연하고 다루기 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 고분자에 함께 존재하는 실리콘 금속 성분 때문에 drug delivery나 biosensor와 같은 생체 실험에는 매우 부적합하다. Figure 3은 Free-standing film의 기공(pore)에 polymer 집어넣어 bragg filter의 구조를 가진 복사체인 광학 고분자 replica를 제조하는 과정을 도식적으로 나타낸 것이다.

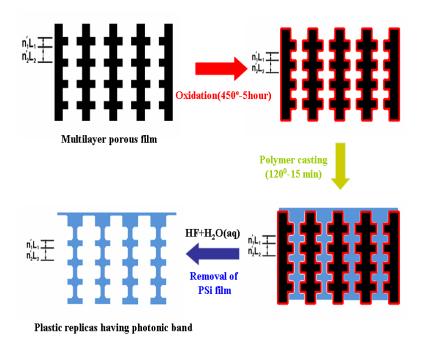


Figure 27. Preparation of optically encoded plastic replicas.

먼저 multilayer 표면의 기공을 크게 하여 polymer를 더 잘 스며들게 하기위해 electric muffle furnace를 이용하여 산화(oxidation)를 시킨다. 산화를 시킬 경우 굴절율의 감소로 반사 peak는 단파장 쪽으로 shift할 것이다. 산화된 다공성 실리콘의 표면에 polymer를 casting한 후 열처리(annealing)를 통해 기공에 polymer가 차 들어갈경우 기공에 공기대신 밀도가 큰 고분자로 채워져서 굴절율의 증가로 peak는 장파장쪽으로 shift 할 것이다. 여기서 Annealing시 온도가 너무 높으면 용매가 내부에서 끓

으면서 bubble이 생겨 multilayer 구조가 깨질 수도 있기 때문에 온도는 사용하는 용 매의 b.p보다 낮은 것이 좋다. 그런 후 산화된 다공성 실리콘 film은 HF(hydrofluoric acid)에 녹는다는 점을 이용하여 한쪽 면에 있는 PSi film을 HF에 의해 제거하여 광학 고분자 replica를 제조하였다. Film을 제거할 경우 기공의 내부는 실리콘대신 밀도가 작은 공기로 바뀌면서 굴절율의 감소로 반사 peak는 단파장 쪽으로 shift할 것이다. Film제거 시  $H_2O$ 과 혼합한 HF 용매를 사용한 이유는 HF 용매의 농도를 묽혀 film을 서서히 제거하여 multilayer의 구조를 그대로 유지하기 위함이다.

Figure 4, 5, 6은 앞에서 합성된 3가지의 DBR 다공성 실리콘을 광학 고분자 replica로 제조하면서 변화되는 반사스펙트럼을 측정한 것이다. 앞에서 설명한대로 peak가 변화되는 것을 확인할 수 있다. Table 2는 3가지 샘플의 peak의 변화폭을 표로 나타낸 것이다.

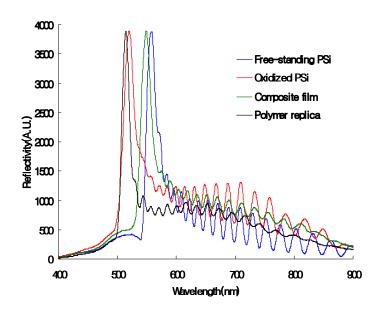


Figure 28. Optical reflectivity spectrum of 558nm DBR-structured plastic replicas.

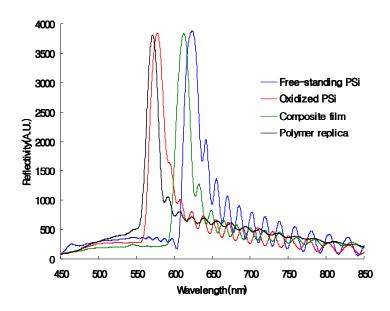


Figure 29. Optical reflectivity spectrum of 622nm DBR-structured plastic replicas.

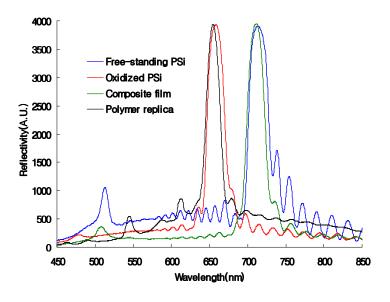


Figure 30. Optical reflectivity spectrum of 712nm DBR-structured plastic replicas.

	Free- standing Psi	Oxidized film (blue shift)	Composite film (red shift)	Polymer replica (blue shift)
1	558nm	518nm (40nm)	549nm (31nm)	514nm (35nm)
2	622nm	571nm (51nm)	612nm (41nm)	578nm (34nm)
3	712nm	658nm (54nm)	711nm (53nm)	654nm (57nm)

Table 9. Comparison of reflectivity spectrum.

# 4. 광학 고분자 replica의 photograph 그리고 SEM image

합성된 광학 고분자 replica의 샘플 사진과 표면의 SEM image를 측정해 보았다. Figure 20에서 나타낸 바와 같이 녹색과 적색의 빛을 시각적으로도 알아볼 수 있음을 확인할 수 있다. Figure 21에 나와 있는 SEM image의 경우 기기의 광원에 의해 polymer가 타버려서 가까이 측정하지는 못하였지만, 미세하게나마 표면에 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

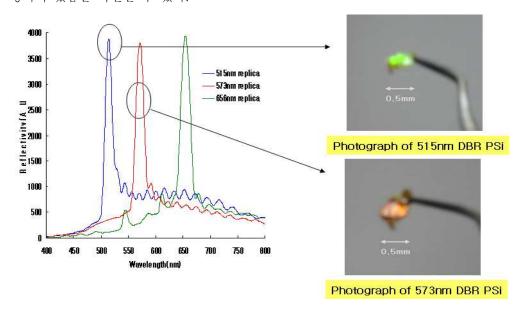


Figure 31. Photograph of polymer replicas.

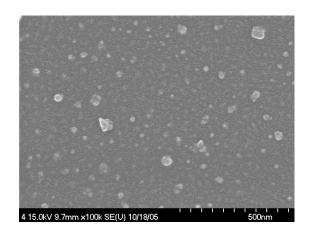


Figure 32. SEM image for the surface of polymer replicas.

# 5. 광학 고분자 replica의 XRD(X-ray diffraction) data

XRD data를 통하여 제조된 광학 고분자 replica에 실리콘 성분의 제거 유무를 확인해 보았다. 실험 시 free-standing film의 절반을 나누어서 하나는 film의 XRD를 측정하고, 나머지는 광학 고분자 replica를 제조하여 XRD를 측정하였다. Figure 7은 앞에서 제조한 3가지의 광학 고분자 replica들의 반사스펙트럼과 622nm의 peak를 가지고 있는 고분자의 XRD data를 나타낸 것이다. Figure 7에서 나타난바와 같이 순수 실리콘 film의 경우 약 70 position(2θ) 영역에서 peak가 나타났으며, 광학 고분자 replica의 경우 peak가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것은 광 반사 성을 가진 광 결정의 나노 구조물의 고분자가 제조되었음을 증명하는 자료이다.

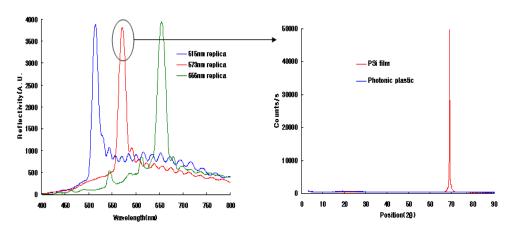


Figure 33. Optical reflectivity spectrum of polymer replicas.(left) X-ray diffraction spectrum of oxidized DBR PSi film and photonic polymer replicas.(right)

#### 5. DBR 다공성 실리콘과 광학 고분자 replica의 band width 비교

제조된 광학 고분자 replica의 반사스펙트럼의 경우 합성된 DBR 다공성 실리콘보다 F.W.H.M 즉 peak의 band width가 6~10정도 더욱 narrow하고 sharp해짐을 확인하였다. 얇은 band width의 장점은 앞에서도 설명하였지만 바이오센서로 활용하기위한 더욱 다양한 reflector로써 활용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. Figure 8은 rugate 다공성 실리콘과 그것의 광학 고분자 replica의 band width를 비교한 것이다. 각각의 peak 위에 나타낸 숫자는 각각의 샘플들이 가지고 있는 F.W.H.M 값을 나타낸 것이다.

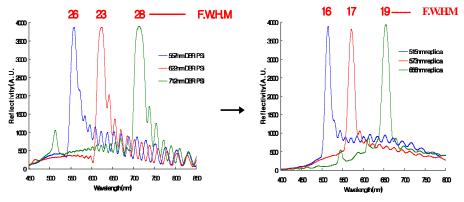


Figure 34. Band width comparison of rugate-structured photonic polymer replicas.

# **VII.** Conclusion

광학 고분자 replica는 산화된 DBR 다공성 실리콘 표면에 고분자를 casting 시키는 것에 의해 제조되었다. 제조된 광학 고분자 replica는 DBR 다공성 실리콘의 광학적특성을 그대로 가지고 있었으며, XRD data를 통하여 순수한 고분자상태에서 광학적정보가 나타남을 증명하였다. 이것은 짧은 band width의 나노 구조를 가진 광학적 특성이 있는 고분자이다. 제작된 광학 고분자 replica의 경우, 그것의 band width가 기존의 DBR 다공성 실리콘보다 더욱 좁은 값을 가지고 있음을 발견하였다.

# **VII**. References

- [1] B. J. Lee, S. G. Kim, H. Sohn, Key Eng. Mater. 2006, 53, 321-323.
- [2] M. Cazzanelli, C. Vinegoni, L. Pavesi, J. Appl. Phys. 1999, 1760, 85.
- [3] K. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor, J. Am. Chem. Soc, 1999, 121, 7925-7930.
- [4] T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, Rajesh, Biomaterials, 2007, 28, 791-805.
- [5] M. Qian, X. Q. Bao, L. W. Wang, X. Lu, J. Shao, X. S. Chen, J. Cryst. Growth, 2006, 292, 347-350.
- [6] V. Svrcek, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, Chem. Phys. Lett., 2006, 429, 483-487.
- [7] V. Setzu, G. Lerondel, R. Romestain, J. Appl. Phys. 1998, 84, 3219.

# 저작물 이용 허락서

학	과	화학과	학 번	20057049	과 정	석사
성	명	한글 : 김 지 훈 한문 : 金 池 訓 영문 : Jihoon Kim				
주	소	광주 북구 일곡동 현대2차아파트 205동 101호				
연락	[락처 E-MAIL : jeuse@hanmail.net					
논문제목			원 광학 licas.	Multilayer <sup>1</sup>	구공성 실	실리콘/고분자
L L	. / III T	영문: 1-D photonic multilayer PSi/polymer replicas				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

- 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
- 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
- 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
- 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
- 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
- 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
- 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

2006년 11월 일

저작자: 김 지 훈 (서명 또는 인)

# 조선대학교 총장 귀하 감사의글

군대를 졸업하고 지금까지 어떻게 지냈는지 모르지만 정말 열심히 살았는데 벌써 석사학위를 마치는 논문을 쓰게 되었습니다.

먼저 졸업석사학위논문이 완성되기까지 많은 관심과 지도로 이끌어주시고 가르침을 주신 지도 교수님인 조성동 교수님과 손홍래 교수님께 깊은 감사의 뜻을 전합니다. 더 많이 배우고 더 많은 것을 깨닫지 못해 너무 아쉽고, 벌써 2년이라는 시간이 흘러 버려 믿어지지가 않습니다. 돌이켜 보면 너무도 즐겁고 소중한 시간이어서 더욱 아쉬움이 많이 남고 그렇습니다.

하루에 몇 시간을 같이 생활했는지 모를 정도로 맨날 같이 있으면서 항상 서로 함께했던 방 사람들, 승현이형을 포함한 선배들과 그리고 영대, 성기, 종선이에게 너무나 고마웠다는 말을 하고 싶습니다. (참! 재현이랑 철영이 성진이 너희들도 너무 고맙다. 열심히하고!!) 그리고 항상 저희들 옆에서 많은 것을 가르쳐주신 손홍래 교수님께 다시 한번 고개 숙여 감사드립니다.

다음에 제가 어떠한 길을 택하게 될지 모르지만 무엇을 하든 항상 열심히 살 것이며, 무엇보다 도움을 많이 받은 만큼 다른 사람들을 배려하면서 살겠습 니다.

그리고 마지막으로 어릴 때부터 저 하나 위해 살아오신 저희 어머니께 깊이 감사드리고 평생 효도하면서 살겠습니다.

> *2006*년 김 지 훈