[UCI]I804:24011-200000233929

2007년 2월

석사학위 논문

광학적 암호가 저장된 스마트 먼지의 센서응용

조선대학교 대학원

화 학 과

김 성 기

광학적 암호가 저장된 스마트 먼지의 센서응용

2007년 2월 23일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

김 성 기

광학적 암호가 저장된 스마트 먼지의 센서응용

지도교수 손 홍 래

조 성 동

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

김 성 기

김성기의 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

Abstract.....1

Ⅰ. *Introduction*.....4

Ⅱ. *Experimental Section*.....8

1. Materials
2. 다층 다공성 실리콘칩 제작
3. 다층 다공성 실리콘 필터의 제작
4. 광학적으로 암호화된 스마트 더스트의 제작
5. 다층 다공성 실리콘칩의 표면유도
6. 광학적 암호화된 실리콘 나노입자의 휘발성 유기화합물 탐지
7. 실험 장치 및 실험데이터의 처리

Ⅲ. *Results and Discussion*.....14

1. 다층 다공성 실리콘칩의 제작
2. 다층 다공성 실리콘 필터(Free-standing DBR PSi Filter)의 제작
3. 광학적으로 암호화된 스마트 더스트의 제작
4. 다층 다공성 실리콘칩의 표면유도
5. 광학적으로 암호화된 스마트 더스트의 휘발성 유기화합물 탐지

Ⅳ. *Conclusions*.....36

Ⅶ. *References*.....38

LIST OF FIGURE

Figure 1 : Schematic of transduction mode for quantum dot(a) and smart particles(b).

Figure 2 : Schematic diagram of the etch cell with the counter electrode(cathode) arranged asymmetrically, used to generate the porous silicon DBR filter gradient.

Figure 3 : Schematic diagram of the synthesis of smart dust.

Figure 4 : Set-up implemented to analyze the response of the fiber optic-based sensor.

Figure 5 : Experimental set-up arranged in order to characterized the behavior of the DBR porous silicon.

Figure 6 : Reflection spectra of mono-layer PSi.

Figure 7 : Photograph of mono-layer porous silicon. (a) Low current density for mono-layer porous silicon. (b) High current density for mono-layer porous silicon.

Figure 8 : Multi-layer DBR(distributed Bragg reflector) porous silicon. Photograph of four one-dimensional DBR porous silicon made from porous silicon. These samples are Bragg structures, prepared by application of square-wave current during etching.

Figure 9 : Reflectivity spectra of DBR porous silicon. The sample was illuminated using a tunsten-halogen lamp, and the reflected light spectrum was measured with the spectrometer.

Figure 10 : Schematic representation of Fabry-Perot fringes obtained as an interference pattern when the light is reflected at the top and bottom of the porous silicon layer. The interference spectrum is sensitive to the refractive index of the porous silicon matrix.

Figure 11 : Cross-sectional SEM image of the DBR porous silicon.

(a) Cross-sectional SEM mage of the DBR porous silicon.

(b) Cross-sectional SEM image of the potous nanostructure in a porous

silicon film. The pore size is controlled by the current applied during etching. In this sample, the current was decreased suddenly during preparation, resulting in the abrupt decrease in pore diameter observed.

Figure 12 : (a) Reflection spectra of 11 porous-silicon multilayered samples prepared using a square-wave etch(DBR photonic structure); see Experimental for details. The sample was illuminated usung a tunsten-halogen lamp, and the reflected light spectrum was measured with an Ocean Optics USB2000 spectrometer. (b) Photograph of 15 one-dimensional DBR photonic crystals made from porous silicon.

Figure 13 : Flexible photonic crystal. Photograph of photonic crystals of made from DBR film.

Figure 14 : Reflectivity spectra. (a) reflectivity spectra of DBR film(about 560nm) and photonic crystal(DBR filter, about 540nm) (b) top : Photograph of DBR film, bottom : Photograph of DBR filter.

Figure 15 : Optically photograph of the porous silicon nanoparticles(smart-dust). Photonic crystal then is placed in ethanol and fractured into micrometer-sized particles by ultrasonication.

Figure 16 : Reflectivity spectra of the nanoparticles(smart-dust).

Figure 17 : SEM image of nanoparticles. (a)Particles produced by lift-off of the photonic crysta(DBR filter) followed by ultrasonic fragmentation. particle size scale is between 40 and 60㎛. (b)SEM image of one-dimensional nanoparticle. (c) High magnification of nanoparticle. (d) (d) Particles produced by lift-off of the photonic crysta(DBR filter) followed by ultrasonic fragmentation. particle size scale is a few nanometer.

Figure 18 : Influence of surface chemistry modifications of the DBR filters on the position of their reflection peaks.

Figure 19 : Transmission-mode FT-IR spectra of modified surface p-type PSi and diffuse reflectance FT-IR spectra of modified surface DBR

PSi.
(a) dodecyl terminated p-type PSi sample. Surface modified PSi display absorption bands characteristic of the dodecyl group with vibrations assigned to C-H stretching modes at 2850-2960 cm^{-1}
(b) hydroxyl terminated p-type PSi sample. the oxidized PSi display absorption bands characteristic of silicon oxide, with vibrations assigned to Si-O stretching modes at 1100～1200 cm^{-1}.
(c) dodecyl terminated DBR PSi sample. Surface modified DBR PSi display absorption bands characteristic of the dodecyl group with vibrations assigned to C-H stretching modes at 2850-2960 cm^{-1}
(d) hydroxyl terminated DBR PSi sample. the oxidized DBR PSi display absorption bands characteristic of silicon oxide, with vibrations assigned to Si-O stretching modes at 1100～1200 cm^{-1}.
Figure 20 : Reflectivity spectra of different vapor pressure.
Figure 21 : Reflectivity spectra of similar vapor pressure.
Figure 22 : Intensity change smart dust reflective maxima.

LIST OF SCHEMES

Scheme 1: The modified surface of DBR PSi
Scheme 2: The chemical equation for porous silicon.
Scheme 3: Two types of semiconductor.
Scheme4: Schematic of the hydrosilylation.

LIST OF TABLES

Table 1: Vapor pressure of VOCs and different polarity.

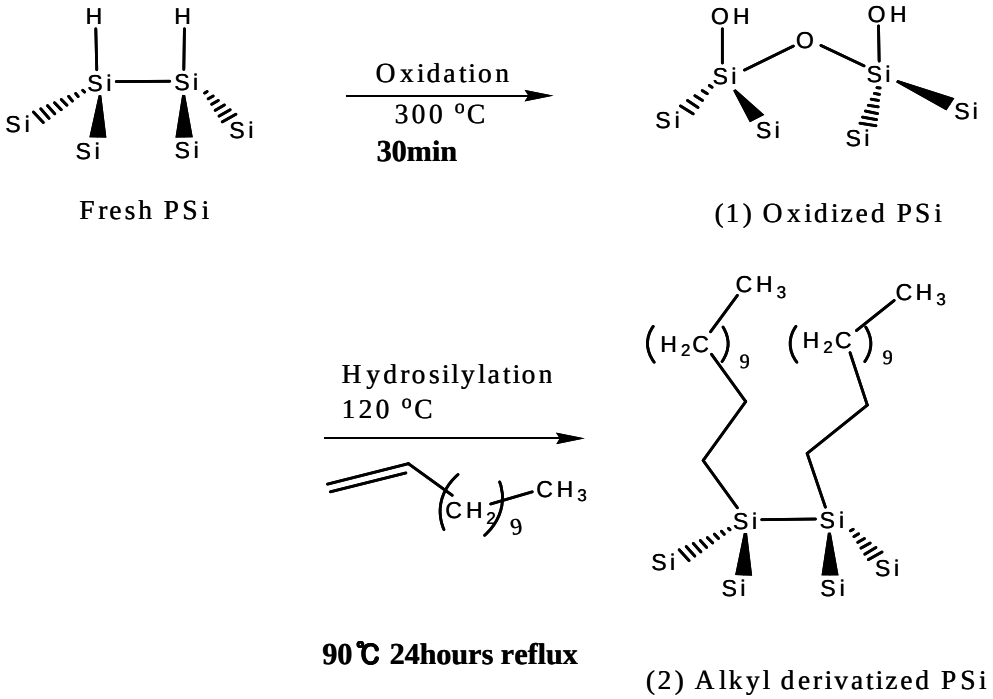
Abstract

Optically Encoded Smart Dust for Sensing Applications

Kim, Sung Gi
Advisor : Prof. Sohn, Honglae, Ph.D,
Prof. Cho, Sung-Dong, Ph.D.
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Fluorescent molecules and quantum dots have been received much attention for use in high-throughput screening and bioassay applications. The development of new technology, which can achieve at nanometer scale, to build such a device has been great interests, because it is too complex to fabricate by using conventional lithographic method. Multistructured porous silicon (PSi) such as Rugate PSi has been recently investigated for use of its possible chemical and biological applications. Because of the tunable optical properties, PSi has been studied and applied material in recent years. Porous silicon is also an attractive material due to its high surface area, convenient surface chemistry, and optical signal transduction capability. DBR structured porous silicon having the photonic structure of a Bragg filter has been developed by applying a computer generated square current density waveform. Two types of DBR PSi (dodecyl-derivatized DBR PSi and oxidized DBR PSi) were prepared in

this study shown in scheme 1.



Scheme 1. The modified surface of DBR PSi

The resulting DBR PSi film has been removed from the silicon substrate by an applying of electropolishing current to obtain a free-standing DBR PSi. These freestanding films are very brittle and they can be fractured into few hundred nanometers to hundred micrometer-sized pieces in an ultrasonic bath. The freestanding DBR PSi films were then made into particles by ultrasonic fracture in an organic solution. Cross-sectional field emission electron microscope (FE-SEM) image of DBR smart particles indicates that the size of particles for is in the range from 40 to 50 micrometers. The surface image of smart particles indicates that the distribution of pore size is even and retains a

good porosity with no destruction of porous structure during the ultrasonication.

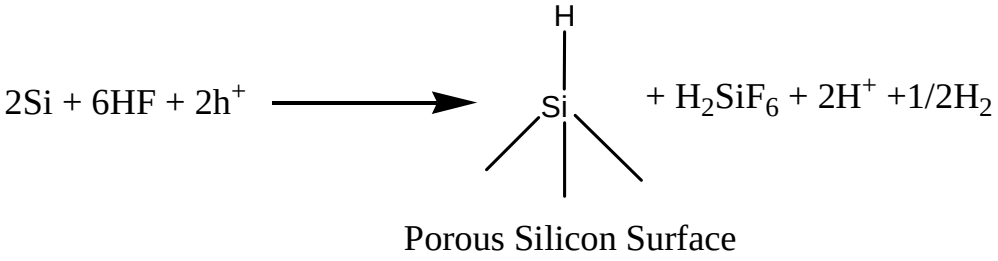
Photonic structure of DBR PSi results in a mirror with high reflectivity at 533 nm. The electrochemical process generates an optically uniform layer of porous silicon: the thickness and porosity of a given layer is controlled by the current density, the duration of the etch cycle, and the composition of the etchant solution. The reflection spectra of DBR PSi indicate that the full-with at half-maximum (FWHM) is of 18 nm which is narrower than that of fluorescent organic molecules or quantum dot. The surface modified DBR PSi is prepared by either thermal oxidation or thermal hydrosilylation. The oxidized DBR PSi sample has been prepared through the thermal oxidation at 300℃ for 5 min. The FT-IR spectra of the oxidized DBR PSi display absorption bands characteristic of silicon oxide, with vibrations assigned to Si-O stretching modes at 1200 cm^{-1}. The surface of DBR PSi has been also derivatized with 1-dodecene by the thermal hydrosilylation at 120℃ for 4 hr. FTIR spectra of the surface modified DBR PSi display absorption bands characteristic of the dodecyl group with vibrations assigned to C-H stretching modes at 2850-2960 cm^{-1}. Freshly etched DBR PSi containing hydrogen-terminated surface and dodecyl-terminated DBR PSi are hydrophobic characteristics on their surface, however the surface of oxidized DBR PSi is hydrophilic.

The specificity of adsorption or microcapillary condensation at porous Si surfaces depends dramatically on the surface chemistry. Particles modified with dodecyl functionalities are hydrophobic materials and has a much greater affinity for hydrophobic versus hydrophilic analyte. Thus the particles exhibit the most red-shifted photonic feature for the hydrophobic analyte hexane (ca. 25 nm, 97 mmHg), but are quite insensitive to the methanol vapor (ca. 12 nm, 97 mmHg) at a partial pressure comparable to that of hydrophobic analyte hexane. However particles modified with

hydroxyl group have a greater affinity for hydrophilic analyte and thus display in reverse order (ca. hexane; 15 nm, methanol; 24nm).

Ⅰ. *Introduction*

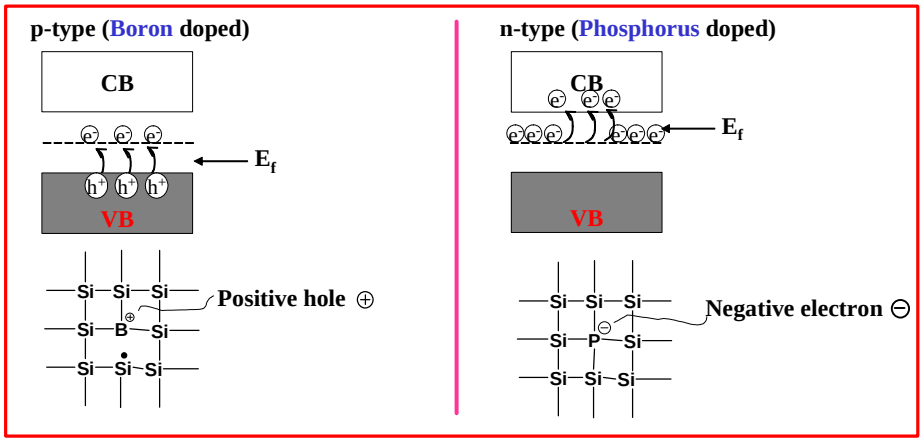
반도체 재료인 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 부식을 해주면 실리콘 웨이퍼의 표면에 나노크기의 기공과 입자를 지닌 나노구조의 다공성 실리콘 칩을 합성 할 수 있다.[1] 실리콘의 경우 원자가띠 (valence band)와 전도도띠 (conduction band)의 띠사이 에너지 차이가 1.11 eV (107 kJ/mol)밖에 되지 않기 때문에 원자가띠의 전자는 쉽게 상온에서 전도도띠로 전이가 가능하다.[2] 전자가 전이되면 전도도띠에는 전자가 있는 반면 원자가띠에는 양전하를 갖는 홀 (h^+ ; positive hole)이 생성되는데 이는 화학적으로 실리콘-실리콘 결합이 끊어지고 고체 실리콘 내부에 전자와 홀이 생성된다.[2] 이들은 상온에서 순수한 실리콘의 경우 약 매 10^{12}개의 실리콘-실리콘 결합 마다 한 쌍씩 생성되는 샘이다.[2] 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 실리콘이 Hydrofluolic acid(HF) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 Scheme 2에서와 같이 H_2SiF_6와 H_2(gas)를 생성 하므로 실리콘 고체가 부식되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 구멍(pore)을 형성하게 된다.[2] 형성된 다공성 구멍은 흘려주는 전류양의 차이, 실리콘 웨이퍼 표면에서의 불순물(dopant)의 양 및 웨이퍼의 형태(n-type 또는 p-type), 전기화학적 부식 시간, HF의 농도에 따라 다공성 구멍의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 원하는 용도에 따라 조절할 수 있다.[3] Scheme 3에서와 같은 실리콘 웨이퍼의 형태(n-type 또는 p-type)에 따라서 형성된 다공성 실리콘 칩은 독특한 두 가지 광학적 특성인 광 발광성(photoluminescence)과 광 반사성(optical reflectivity)을 지닌다. [4]



Scheme 2 : The chemical equation for porous silicon.

이와 같은 광학적 특성을 가진 다공성 실리콘은 넓은 표면적, 화학적 표면처리의 편리성, 광학적 신호 변환 능력 등의 이유로 연구자들에게 있어 아주 매력적인 물질로 여

겨진다.[5-7] 그렇기 때문에 다공성 실리콘의 넓은 표면적과 두 가지의 독특한 광학적 성질을 이용한 화학적, 생물학적 센서의 응용은 지금까지 광범위하게 조사되어져 왔다.[8,9] 다공성층의 광학적 간섭현상의 결과로 얻어지는 반사스펙트럼(reflectance spectrum)의 Fabry-Perot 주름패턴 및 독특한 발광성은 DNA를 감지할 수 있는 바이오센서나 여러 가지 화합물들을 탐지할 수 있는 폭발물이나 화학센서로 사용된다. 단층 다공성 실리콘(mono-layer PSi)을 이용하여 폭발물을 탐지한 연구는 보고된 바 있다.[10]



Scheme 3 : Two types of semiconductor.

이는 광 발광성(photoluminescence) 성질을 가진 다공성 실리콘을 이용하였으며, 탐지 방법은 전자부유(electron rich)화합물인 다공성 실리콘에서 전자부족 분석물질(electron deficient analyt)인 폭발물로 전자가 이동함으로써 Figure 1(a)와 같이 다공성 실리콘에 생기는 형광성의 감소를 측정하는 것이었다. 탐지한계(detection limit)는 4ppb의 TNT(2,4,6-trinitrotoluene) 기체를 약 10분 동안 감지한 것으로 초극미량의 니트로 방향족 화합물을 즉시 감지 할 수 있는 새로운 접근 방법인 화학센서(chemical sensor)를 개발하기 위해서는 더 낮은 탐지한계를 필요로 한다.[10] 이에 반해 다층 다공성 실리콘(multi-layer PSi)의 경우는 반사나 발광 띠폭이 단층의 경우보다 좁기 때문에 감지도가 더욱 높을 것이다. 다층 다공성 실리콘을 이용한 센서는 광 반사성을 이용하는 방법이기 때문에 형광성의 감소가 아닌 Figure 1(b)와 같은 반사된 피크의 변화를 전기적인 신호로 바꾸어 감지하는 방법이 주로 연구 되었다.[11] 다층 다공성 실

리콘의 경우 DBR(distributed Bragg reflector) PSi(porous silicon)[12] 및 Rugate PSi(porous silicon)[13]의 두 가지 형태로 나뉘는데 이는 전기화학적 부식과정 동안 컴퓨터 조절에 의한 전류량을 주기적으로 변화 시켜 합성할 수 있다. DBR PSi의 경우는 네모파(square wave)를 Rugate PSi의 경우는 사인파(pseudo-sine wave)의 전류를 이용하여 합성하게 된다. 다층 다공성 실리콘의 구조는 굴절률이 n_1, n_2이고 층의 광학두께(optical thickness)가 d_1, d_2 일때 상 매치 조건인 $(2m+1)/4\lambda = n_1d_1 = n_2d_2$ (m은 정수)를 만족시키면 Bragg 다공성 실리콘으로서 작용한다. DBR PSi의 경우는 Bragg 파장이 λ_{Bragg}이면 m 번째의 Bragg 피크는 다음과 같이 주어진다. [14]

$$m\lambda_{Bragg} = 2(n_1d_1 + n_2d_2)$$

이는 빛이 들어가는 입사각과 반사각이 각각 90° 이므로 sinΘ값은 1로써 일정해진다. DBR PSi나 Rugate PSi의 경우는 단층 다공성 실리콘에 비해 반사율이 높고 좁은 띠의 반사 피크를 가지고 있기 때문에 센서와 같은 응용분야에 매우 중요하다. 또한 이들의 표면은 Si-H 결합을 하고 있기 때문에 표면유도체화가 쉽다. 표면유도체화를 통해서 다층 다공성 실리콘을 기능성을 지닌 표면으로 제작할 수 있는데 이는 센서의 기능을 보다 좋게 할 수 있는 장점이 있다.[15] 다공성 실리콘의 표면유도체화는 다공성 실리콘의 물리적, 화학적 그리고 전기적 성질 또한 변화되어서 나타난다.[16,17] 형성된 다공성 실리콘의 표면유도체는 Si-OH, SiO_2, $SiH_{(x)}$들의 FT-IR로 표면의 특성을 분석하는 방법을 사용하는 것으로 보고된 경우가 있다.[18] 센서로 이용되는 다공성 실리콘은 형성된 다공성도(porosity)가 50 ~ 60% 정도일 때 가장 센서로 작용하기 쉽다고 보고되어 있다.[19] 이번 연구에서는 가시광선 영역에서의 bar-code 형태로 적용 가능한 파장별 다층 다공성 실리콘칩을 제작하고, 실리콘 칩에서 필름만을 얻어내어서 필터로서 응용 가능성 및 ultra-sono method를 통한 smart particle이라고 부르는 광학적으로 암호화된 스마트 먼지를 제작한다. 또한 실리콘 나노입자의 표면 및 구조를 FT-IR과 scanning electron microscopy(SEM)를 이용해 분석하고 이들 나노입자의 센서로의 응용가능성과 실제 휘발성 유기화합물을 센서로 탐지할 수 있는 가능성을 살펴보았다.

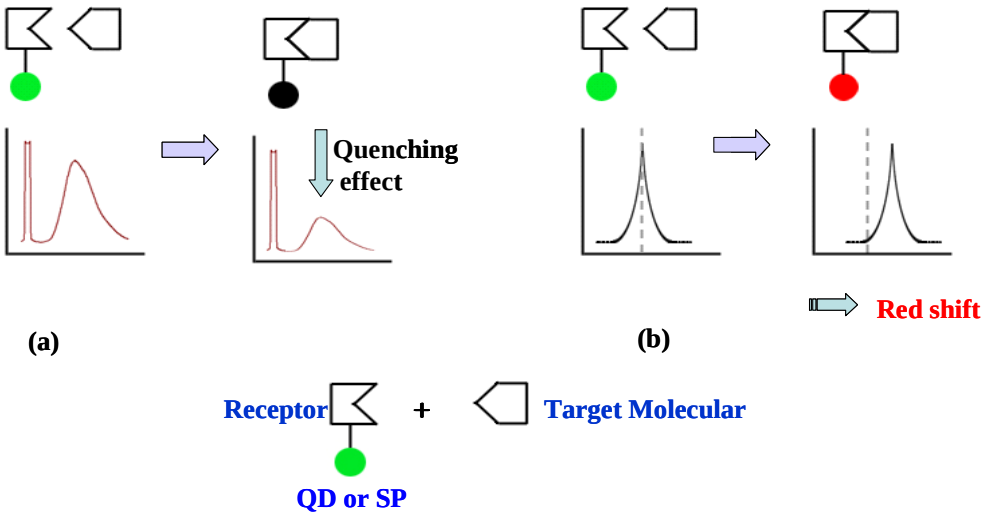


Figure 1. Schematic of transduction mode for quantum dot(a) and smart particles(b).

Ⅱ. *Experimental Section*

1. Materials and General

다공성 실리콘을 합성하기 위해서 사용된 실리콘 웨이퍼는 p^{++} type (boron doped, polished on the (100) face, resistivity; 0.8-1.2mΩ ㎝, obtained from Siltronix, Inc.)을 사용하였다. 전기화학적 부식을 하기위한 시약은 Aldrich와 J.T.Baker에서 구입한 Ethanol과 Hydrofluoric acid(HF)를 사용하였다. 전기화학적 부식을 하기 위해서 테플론으로 제작한 셀과 Aldrich의 Platinum wire, Aluminum dish 를 사용하였다.

2. 다층 다공성 실리콘칩의 제작

다층 다공성 실리콘칩을 제작하기 위해서는 전류를 일정한 패턴으로 흘려주어야 하므로 반도체 실리콘웨이퍼의 저항이 작은 p^{++}형 웨이퍼를 사용하였다. p^{++}형 웨이퍼는 p형 웨이퍼에 비해서 불순물의 양이 과량 첨가되어 있어서 웨이퍼 자체의 저항이 작다. 그렇기 때문에 낮은 전류를 사용하여 얻는 다공성 실리콘칩 제작을 위해 중요하다. p^{++}형 반도체 실리콘 웨이퍼를 1.5㎠의 크기로 알맞게 자른다. 전기화학적 부식을 하기 전에 웨이퍼의 표면에 이물질이 존재하지 않도록 에탄올로 2~3회 씻은 후 Ar gas를 이용해서 표면처리를 해준다. 전기화학적 부식을 하기 위해서 Figure 2의 장치에 실리콘 웨이퍼를 고정화시킨 후 컴퓨터에 의해 조절 되는 current power source를 이용해서 정전류를 흘려준다. 전기화학적 부식을 수행하기 위한 용매는 48% HF와 Ethanol을 3:1의 부피비로 혼합된 용액을 사용하였다. 다층 다공성 실리콘칩을 제작하기 위하여 높은 전류(HC)와 낮은 전류(LC)를 일정한 패턴으로 흘려주어야 하는데 알맞은 전류와 시간을 측정하기 위하여 먼저 단층의 실리콘칩을 제작하였다. HC(50mA)의 전류를 1초단위로 부식하여 나오는 파장을 측정한다. 그리고 LC(5mA)의 전류를 3분 이내로 부식하여 나오는 파장을 측정해서 서로 첫 번째 피크가 일치되는 시간을 조사해서 각 전류를 조사된 시간만큼 흘려준다. LC와 HC를 서로 연결시켜 하나의 주기로 보고 이를 최소 20번 정도 반복해서 정전류를 통해주면 나노 구조를 지닌 다층 다공성

실리콘칩이 합성된다. 또한 LC와 HC의 각각의 전류를 흘려주는 시간, etchant solution, etching cycle을 조절해 주게 되면 가시광선 영역에서 우리가 원하는 빛을 반사하는 칩을 다양하게 제작할 수 있다. 이렇게 합성된 실리콘 칩의 표면은 에탄올로 2~3회 씻어준다. 그리고 Ar이나 N_2 gas를 이용해서 실리콘칩 표면에 존재할 수 있는 HF와 에탄올을 제거해 준다. 이렇게 합성된 단층과 다층의 다공성 실리콘칩에서 반사하는 광 반사성을 측정하기 위해서 Figure 5와 같은 tungsten-halogen을 광원을 사용하는 Ocean Optics S2000 CCD spectrometer를 optical table에 배열시켜 측정하였다.

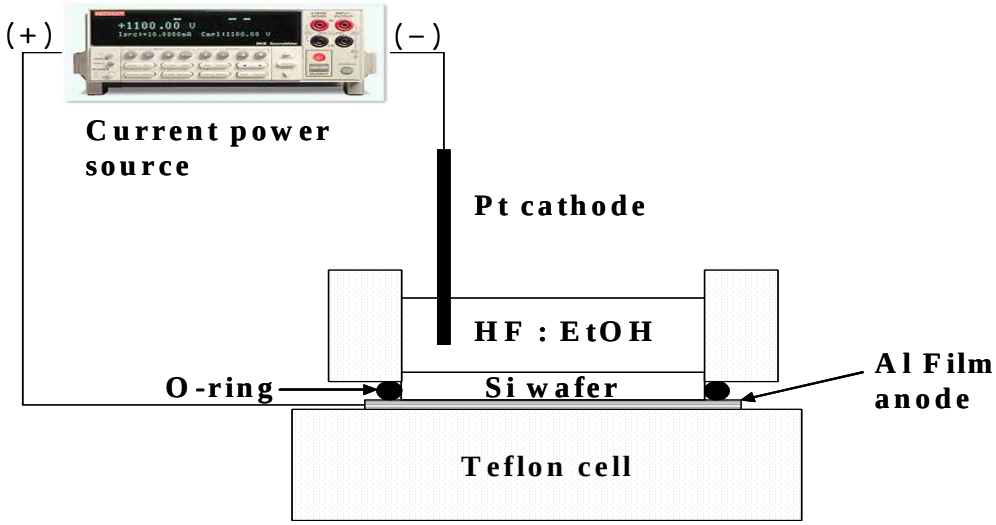


Figure 2. Schematic diagram of the etch cell with the counter electrode(cathode) arranged asymmetrically, used to generate the porous silicon DBR filter gradient.

3. 다층 다공성 실리콘 필터*(Free-standing DBR PSi)*의 제작

앞에서 제작한 다층 다공성 실리콘칩을 Figure 2의 전기화학적 부식 셀에 넣는다. 부식된 표면에 전기화학적 부식을 다시 한 번 수행해주는데 이때는 다층 다공성 실리콘칩에 48% HF와 Ethanol을 3:1의 부피비와 1:13.5의 부피

비 용액을 사용하여 두 번 수행해준다. 3:1(HF : Ethanol) 용액에서는 460mA의 정전류를 약 2분정도 흘려주고 1:13.5(HF : Ethanol) 용액에서는 22mA의 정전류를 차례로 90초간 흘려주면 처음 부식된 표면이 단결정 실리콘과 분리가 된다. 분리된 free-standing DBR PSi를 커버 글래스 위에 에탄올을 이용하여 조심스럽게 고정화시킨다. 고정화시킨 다층 다공성 실리콘의 필터로서 반사성과 투과성의 두 가지 광학적 특성을 조사하기 위해서 tungsten-halogen을 광원으로 사용하는 Ocean Optics S2000 CCD spectrometer를 이용하였다.

4. 광학적으로 암호화된 스마트 더스트의 제작

Figure 3의 방법과 같이 단결정 실리콘에서 분리된 free-standing DBR PSi를 바이알에 넣고 유기용매(ethanol, hexane, diethylether, THF)에 넣고 초음파 분쇄기를 이용하여 약 5~10분정도 분쇄시키면 광학적 특성을 지닌 스마트 더스트를 얻을 수 있다.

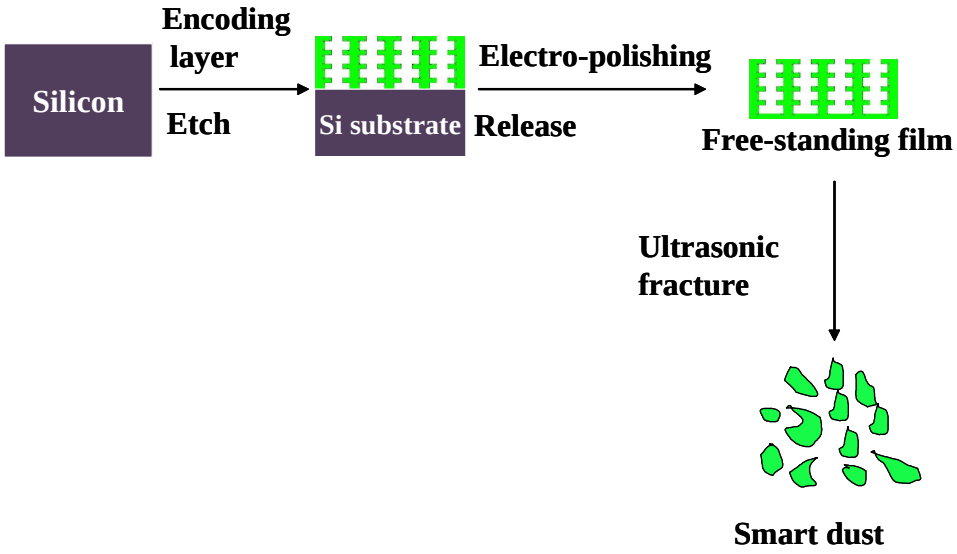
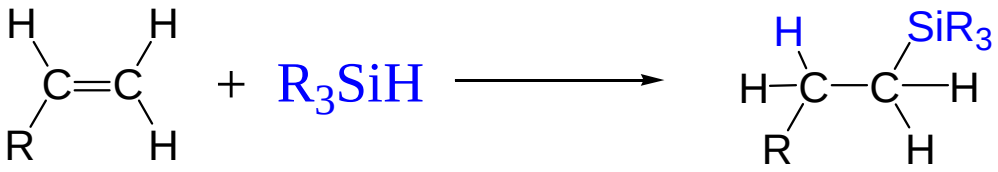


Figure 3. Schematic diagram of the synthesis of smart dust.

5. 다층 다공성 실리콘칩의 표면유도

다층 다공성 실리콘칩의 표면은 Si-H 결합을 하고 있으므로 표면유도화가 용이하다. 일반적으로 hydrosilylation을 시키는 방법 Scheme 4에 나타내었듯이 thermal, photolytic, catalytic hydrosilylation의 세 가지 방법이 있다. Hydrosilylation의 경우는 비대칭 이중 결합을 하고 있는 알켄 화합물에 대한 수소화 규소(-SiH, $-SiH_2$, $-SiH_3$)첨가 반응으로 얻어낼 수 있다. 이는 유기화학 반응에서 수소화 붕소 첨가반응인 non-Markovnikov 법칙을 따르는 방법과 동일하다. 표면을 다른 작용기로 치환하기 위해서 열적 산화와 열적 hydrosilylation의 두 가지 방법을 통해서 서로 다른 표면을 갖는 실리콘칩을 제작하였다. 표면을 Si-O-Si로 만들기 위하여 Si-H결합을 하고 있는 fresh한 실리콘칩을 300℃ 오븐 안에서 30분 동안 산화를 시킨다. 표면을 Si-R로 만들기 위하여 photolytic과 thermal 두 가지 방법을 통해서 표면을 hydrosilylation 시킨다. Photolytic hydrosilylation으로 표면유도체화 시킬 경우 석영 셀에 fresh한 다공성 실리콘칩과 1-dodecene 약 10mL을 365nm UV 상자 안에서 24시간동안 반응시킨다. Thermally hydrosilylation의 경우는 플라스크를 사용하여 24시간동안 진공환류(vacuum reflux)를 통하여 95℃ 상태에서 반응을 시켜준다. 이렇게 UV와 thermal을 이용해서 합성된 다공성 실리콘칩을 acetone, dichloromethane 순서로 표면을 세척해주고 Ar이나 N_2 gas를 이용해서 표면을 건조시킨다. Hydrosilylation이 되었는지의 확인은 Ocean Optics S2000 CCD spectrometer 과 FT-IR spectra (Nicolet 5700) 을 이용하여서 표면을 분석하였다.



※ chemical catalysts

H_2PtCl_6, $((cyclohexene)PtCl_2)_2$, Wilkinson's catalyst,

R : dodecyl, Nonyl, Heptyl

Scheme 4. Schematic of the hydrosilylation.

6. 광학적 암호화된 스마트 더스트의 휘발성 유기화합물 탐지

광학적으로 암호화된 스마트 더스트를 이용해서 휘발성 유기화합물을 탐지하기 위해서 acetone, hexane, diethylether, THF, methanol을 사용하였다. 스마트 더스트를 실리콘 웨이퍼에 고정화 시켜서 Figure 4 과 같은 vacuum chamber에 넣는다. Ar을 flow meter를 이용해서 1.5 L/min의 속도로 U자관을 통해서 각 용매의 증기를 불어준다.

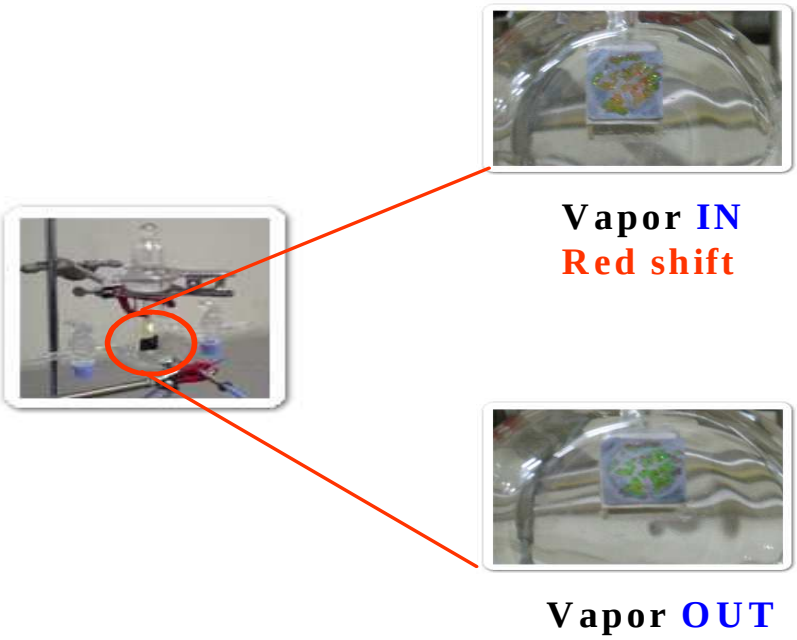


Figure 4. Set-up implemented to analyze the response of the fiber optic-based sensor.

7. 실험 장치 및 실험데이터의 처리

이번 연구에서 사용된 모든 시료의 광학적 특성을 분석하기 위해서 시료의 반사 스펙트럼과 투과 스펙트럼을 Figure 5와 같은 tungsten-halogen을 광원으로 사용하며 광섬유를 통해 데이터를 수집하는 spectrometer를 optical

table배열하여 측정하였다. FE-SEM (S-4700, Hitachi)를 사용하여 시료의 단면과 표면을 분석하였다. 표면 유도한 시료를 분석하기 위해서 FT-IR spectra (Nicolet 5700) 을 이용하여서 표면을 분석하였다.

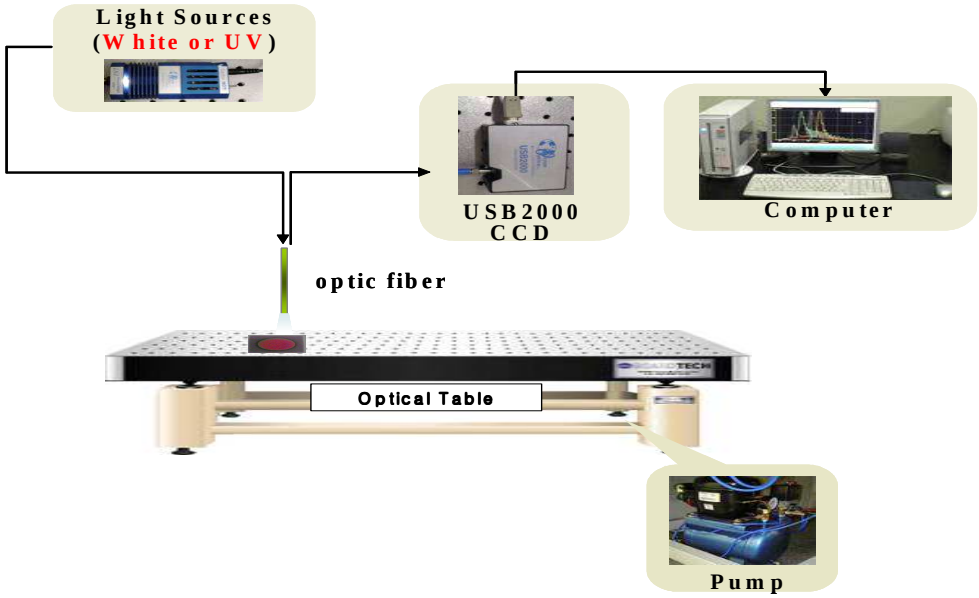


Figure 5. Experimental set-up arranged in order to characterized the behavior of the DBR porous silicon.

Results and Discussion

1. 다층 다공성 실리콘칩의 제작

다층 다공성 실리콘칩을 제작하기에 앞서 단층 다공성 실리콘 칩의 그래프가 각각의 조건에서 일치하는 것을 보기 위한 실험을 하였다. 낮은 전류(5mA)에서는 약 100 초 동안 부식하였고, 높은 전류(50mA)에서는 약 5초 동안 부식했을 때 이들의 그래프가 Figure 6에서와 같이 어느 한 파장에서 교차 하는 것을 볼 수 있었다. 또한 합성된 단층 다공성 실리콘 칩의 경우 broad한 피크를 나타내지만 실리콘 칩의 경우 부식 시간에 따라서 Figure 7에서와 같이 다양한 빛을 반사하는 특성을 나타내었고, 이들 조건을 기준으로 전기화학적 부식을 낮은 전류와 높은 전류를 반복해서 흘려주었을 경우 다층 다공성 실리콘 칩을 생성할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 정확한 실험을 위해서는 낮은 전류와 높은 전류에서 나오는 파장이 정확히 일치하여야 하므로, 본 연구에서는 이들 조건을 기준으로 다층 다공성 실리콘칩이 제작되는지에 대해서 여러 횟수 반복실험을 수행하였다. 그 결과로 생성된 칩의 경우는 Figure 8에서와 같이 단 한가지의 특정한 빛을 나타내는 다층 다공성 실리콘칩의 형태로 제작할 수 있었다. 전류를 정해서 네모파를 흘려주어서 합성된 다층 다공성 실리콘칩을 분산된 Bragg 반사체(distributed Bragg reflector(DBR))이라고 명명하였다. 그리고 합성된 DBR 다층 다공성실리콘칩에 빛을 쪼였을 때 빛의 반사하는 범위가 다를 것으로 판단되어서 반사 스펙트럼을 측정한 결과를 Figure 9에 나타내었다. 이때 사용된 광원이 tungsten-halogen lamp이다. Tungsten-halogen lamp는 파장의 영역이 400 - 1000 nm까지 발산하는 백색광원이다. 이 광원을 Figure 10에서와 같이 p^{++}-type의 나노구조 다공성 실리콘에 입사하면 입사한 빛의 일부는 다공성 실리콘 위 표면에서 반사하며 다른 일부는 다공성 실리콘층을 통과한 후 반사되어 나온다. 이때 두 파장이 다공성 실리콘층의 두께 L에 따라 어떤 파장은 보강간섭을 하고 다른 어떤 파장은 상쇄간섭을 하여 주름처럼 얻어지는데 이를 Fabry-Perot fringe pattern라 한다. Figure 9에서 볼 수 있는 보강 및 상쇄간섭의 현상은

Bragg 식을 따르는데 Bragg 식은 다음과 같이 나타낸다.

$$\text{Bragg equation} \Rightarrow m\lambda = 2nL \bullet \sin\Theta \text{ -----(1)}$$

이 식은 이번 연구에서 사용되는 빛의 입사각인 $\Theta=90^0$일 때, $m\lambda = 2nL$이므로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 오직 다공성 실리콘의 두께(L)에 관여한다고 볼 수 있다. 그래서 Figure 9와 같이 특정한 빛만을 반사하는 Bragg 식으로 나타내기 위해 정리하여 다시 표현하면

$$m\lambda_{Bragg} = 2(L_1n_1 + L_2n_2) \text{ -----(2)}$$

과 같은 Bragg 식을 따른다고 볼 수 있다. 여기에서 L_1 : 낮은 전류로 인해 생긴 다공성층의 두께, n_1 : 낮은 전류로 인해 생성된 굴절률, L_2 : 높은 전류로 인해 생성된 다공성층의 두께 n_2 : 높은 전류로 인해 생성된 굴절률로 볼 수 있다. 이 식에 의해 반사되는 피크의 띠폭은 전기화학적 부식하는 조건마다 다르지만 평균 18~30 nm를 유지한다. 좁은 띠폭을 유지하도록 합성된 다층 다공성 실리콘 칩은 바코드나 바코드 센서로서의 응용가능성을 가질 수 있다.

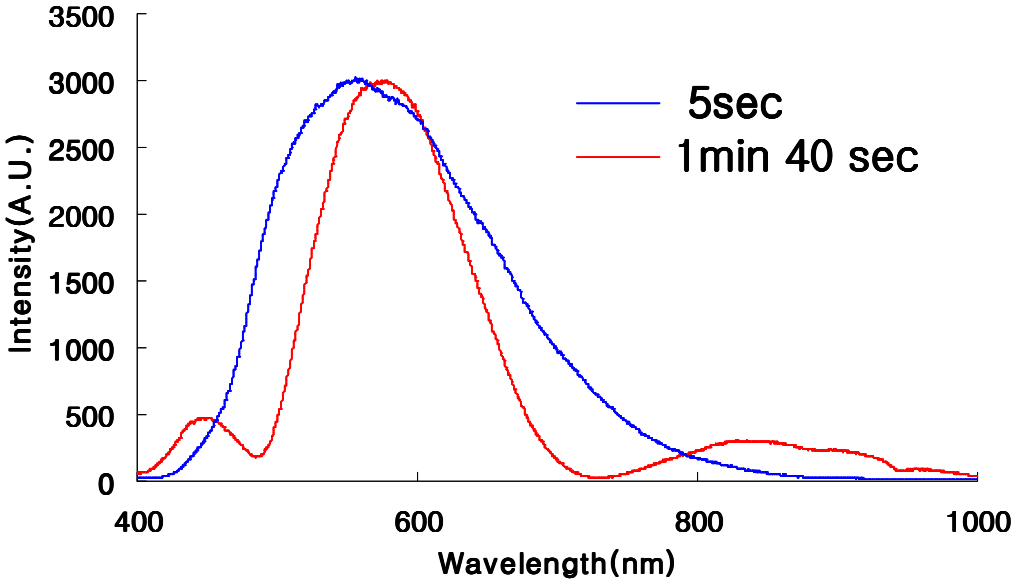


Figure 6. Reflection spectra of mono-layer PSi.

(a) (b)

Figure 7. Photograph of mono-layer porous silicon. (a) Low current density for mono-layer porous silicon. (b) High current density for mono-layer porous silicon.

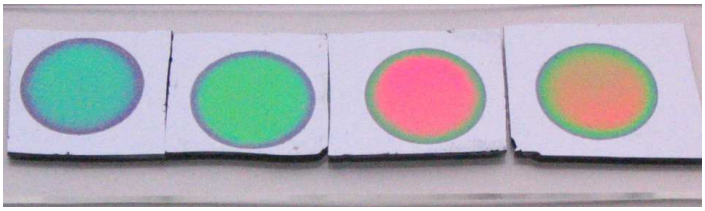


Figure 8. Multi-layer DBR(distributed Bragg reflector) porous silicon. Photograph of four one-dimensional DBR porous silicon made from porous silicon. These samples are Bragg structures, prepared by application of square-wave current during etching.

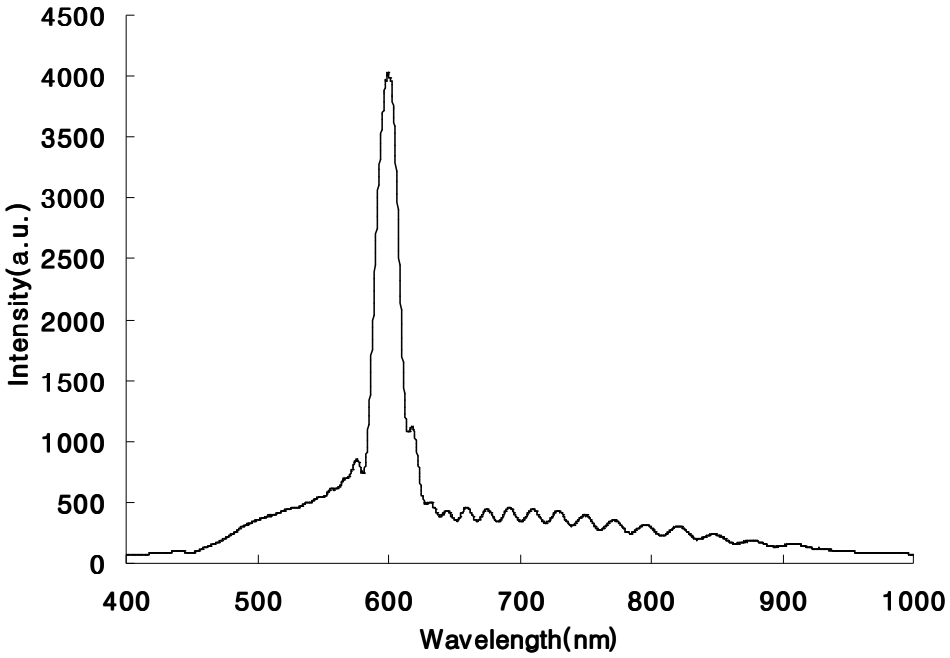


Figure 9. Reflectivity spectra of DBR porous silicon. The sample was illuminated using a tunsten-halogen lamp, and the reflected light spectrum was measured with the spectrometer.

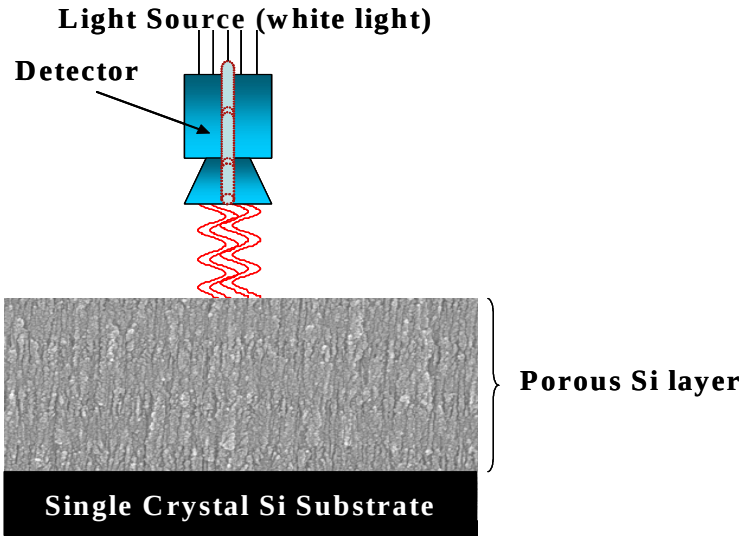
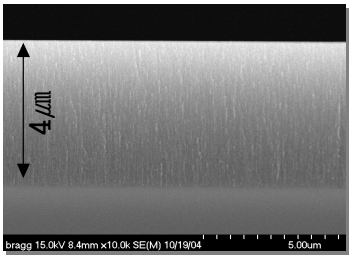


Figure 10. Schematic representation of Fabry-Perot fringes obtained as an interference pattern when the light is reflected at the top and bottom of the porous silicon layer. The interference spectrum is sensitive to the refractive index of the porous silicon matrix.

다층 다공성 실리콘칩을 합성한 후 광학적 특성이 나타나는 이유를 알아보기 위해서 DBR 다공성 실리콘의 단면을 주사 전자 현미경을 이용해서 측정해 본 결과 두께는 4~7㎛ 정도 되었다(Figure 11 (a)). 두께의 경우는 DBR을 합성 하는 과정에 있어서 더 많은 주기성만 있다면 조절이 가능하다. 이러한 방법을 이용하여 띠폭을 더 좁게 할 수 도 있으며 좀 더 깊은 층을 가지는 DBR 다층 다공성 실리콘칩을 만들어 낼 수 있다. 그리고 낮은 전류와 높은 전류에 의해서 형성된 층 또한 확인 할 수 있었으며(Figure 11(b)), 단면에 많은 층과 nano-pore들이 생성된 결과로 인해 (2)식에 의해서 독특한 빛을 내는 반사체가 형성된다고 볼 수 있다.

(a) 

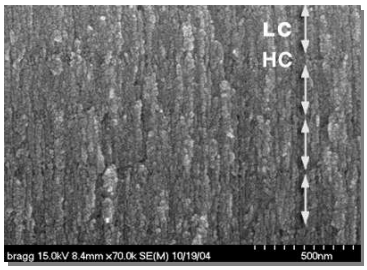
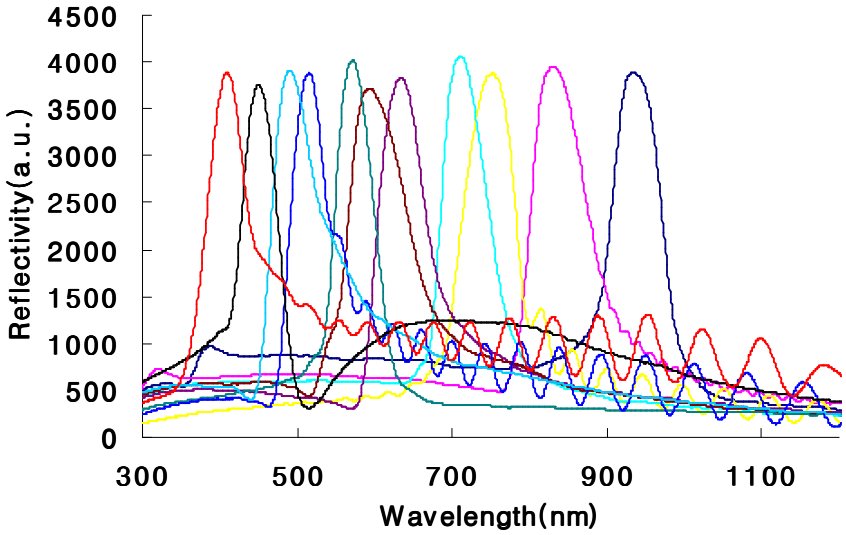
(b) 

Figure 11. Cross-sectional SEM image of the DBR porous silicon.(a) Cross-sectional SEM mage of the DBR porous silicon. (b) Cross-sectional SEM image of the porous nano-structure in a porous silicon film. The pore size is controlled by the current applied during etching. In this sample, the current was decreased suddenly during preparation, resulting in the abrupt decrease in pore diameter observed.

이렇게 합성된 DBR 다공성 실리콘의 경우는 Figure 12와 같이 가시광선 영역에서의 다양한 빛을 반사하는 DBR 다공성 실리콘을 얻을 수 있었다. 이와 같이 가시광선 영역에서의 여러 발광영역이 중요한 이유는 DBR PSi chip을 생물학적 센서로 응용할 때 여러 가지 형태의 단백질 정보를 저장 할 수 있고, 이를 바탕으로 생물학적 센서로의 가치가 크기 때문이다.

(a) 

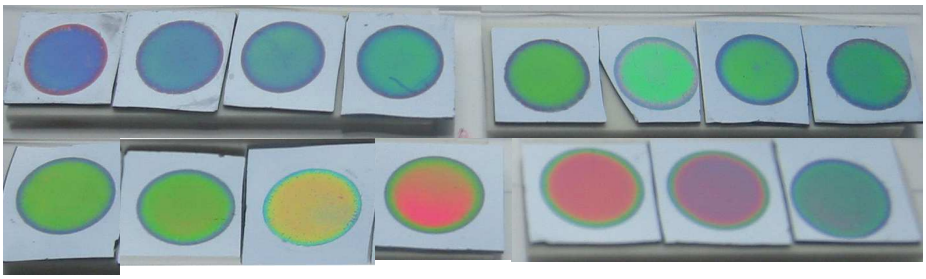
(b) 

Figure 12. (a) Reflection spectra of 11 porous-silicon multilayered samples prepared using a square-wave etch(DBR photonic structure); see Experimental for details. The sample was illuminated using a tunsten-halogen lamp, and the reflected light spectrum was measured with an Ocean Optics USB2000 spectrometer. (b) Photograph of 15 one-dimensional DBR photonic crystals made from porous silicon.

2. 다층 다공성 실리콘 필터*(Free-standing DBR PSi Filter)*의 제작

전기화학적 부식으로 합성된 DBR 다층 다공성 실리콘칩에서 합성된 부분만을 얻기 위해서 에칭된 DBR에 다시 한 번 전기화학적 부식을 해준다. 이때 사용되는 전류는 DBR을 합성 할 때 보다 훨씬 강한 전류를 사용해준다. 그 이유는 상대적으로 약한 전류로 인해 생성된 DBR 층이 강한 전류를 만나게 되면 합성되어진 부분은 순간적인 부도체가 되므로 합성된 부분에 영향을 주지 않는다. 이로 인해서 강한 전류로 전기화학적 부식(electro-polishing)이 되는데 그 결과로 인해서 약한 전류로 인해서 생성된 DBR 층이 위로 뜨게 된다. 고유한 빛의 특성을 가지고 얻어진 DBR층을 Free-standing DBR PSi filter라고 명명하였다. 이로 얻어진 free-standing DBR PSi의 광학적 특성은 film이 지닌 광 반사성과 filter가 지니는 광 투과성을 동시에 지니고 있다. Free-standing DBR PSi filter는 자연 상태에서는 매우 약하기 때문에 잘 깨어진다는 단점이 있다. 이를 보강하기 위해서 flexible하게 테이프에 고정화시킨 PSi filter를 Figure 13에 나타내었고, 이러한 단점을 보강해주기 위해서

고분자를 이용해서 보다 안정성 있는 새로운 형태의 polymer/PSi 복합재료 (composite) 형태의 약물전달 시스템이나 화합물 센서로서 응용할 수 있다. 이렇게 얻어진 free-standing filter에 빛을 투과 시켜본 결과를 반사성과 비교해본 결과 정확히 같은 빛의 파장만을 차단하는 filter로서의 역할을 할 수 있다는 것을 Figure 14에 나타내었다.

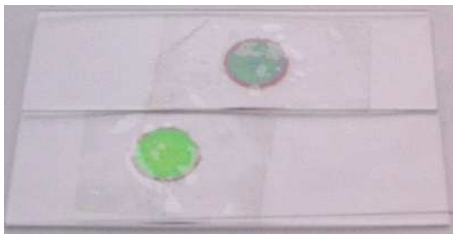
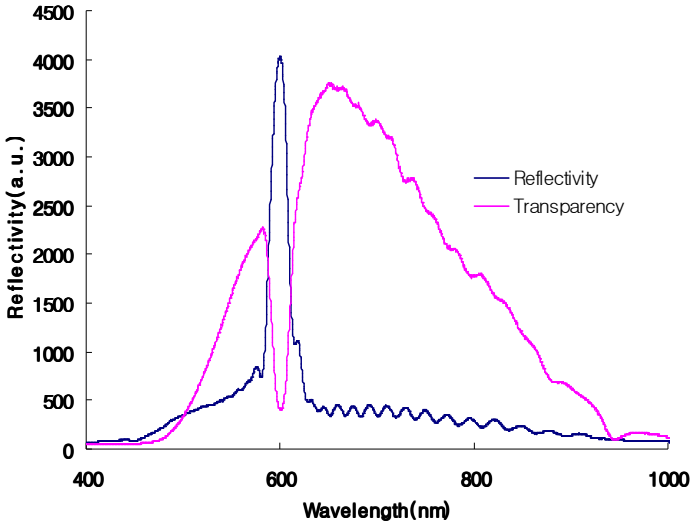


Figure 13. Flexible photonic crystal. Photograph of photonic crystals of made from DBR film.

(a)



(b)

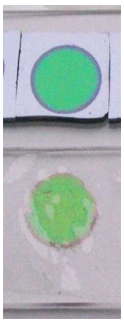


Figure 14. Reflectivity spectra. (a) Reflectivity spectra of DBR film and DBR filter (b) top : Photograph of DBR film, bottom : Photograph of DBR filter.

3. 광학적으로 암호화된 스마트 더스트의 제작

광학적으로 암호화된 실리콘 스마트 더스트(Optically Encoded Smart Dust)를 제작하기 위하여 free-standing DBR PSi filter를 얻어서 유기용매(ethanol, THF, acetone etc.)를 이용해서 vial에 보관한다. Free-standing DBR PSi filter는 매우 얇기 때문에 쉽게 분쇄할 수 있는 장점이 있다. 하지만 광학적인 특성을 유지하기 위해서는 생성된 pore에 손상이 가면 되지 않아야 하므로 물리적인 충격에 의한 방법이 아닌 초음파를 이용한 분쇄를 하였다. 이렇게 얻어진 약한 나노네트워크 구조는 쉽게 부스러지면서 여러 가지 크기의 개별적인 입자들로 된다. 그 중에 좀 크고 무거운 입자들은 석출되어 나오고 이보다 작은 입자들은 현탁액으로 존재하게 되는데 이 현탁액으로부터 나노입자들을 회수할 수 있다. 그 결과 Figure 15(a)와 같은 원래의 광학적 성질을 띠는 스마트 더스트를 얻을 수 있었다. 이렇게 제작된 먼지들은 빛이 통과되어 나오는 각이 90°를 이룰 때 각각의 고유한 빛을 반사하였다. 스마트 더스트들을 확인하는 다른 한 방법으로 Figure 15(b)에서와 같이 빛을 조사했을 때 산란되는 현상인 틴들현상(tyndall phenomenon)을 확인할 수 있었다.

(a) (b)

Figure 15. Optically photograph of the porous silicon nanoparticles(smart dust). Photonic crystal then is placed in ethanol and fractured into micrometer-sized particles by ultra-sonication.

시각적으로도 확인 가능한 입자들에 대해서 spectrometer를 이용해서 확인한

결과 초음파분쇄로 얻어진 나노입자 역시 특정한 빛만을 반사하는 스펙트럼을 Figure 16와 같이 얻을 수 있었다. 하지만 입자들이 매우 작고 vial의 용액속의 입자들에 대해서 파장을 측정한 결과 백색광을 많이 포함하듯 결과가 나오게 되었다.

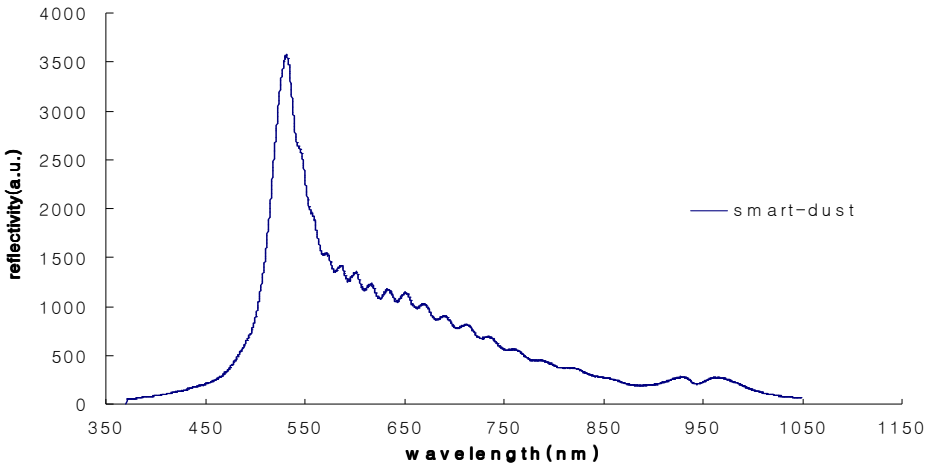


Figure 16. Reflectivity spectra of the nanoparticles(smart dust).

스마트 더스트 들이 띠는 광학적 성질들에 대해서 좀 더 알아보기 위해서 주사 전자 현미경(SEM)을 이용해서 입자들의 크기와 표면 상태를 살펴본 결과 입자들의 크기는 Figure 17(b)에서와 같이 약 40~60㎛에서부터 수 나노미터 크기를 지닌 입자로 확인 할 수 있었다. 이는 시각적으로 확인하기 위해서 약 10분정도 초음파 분쇄한 결과로 생각되었다. 좀 더 오랜 시간동안 초음파 분쇄한 입자들의 크기는 나노미터 크기까지 측정 가능 하였으며 이는 Figure 17(d)의 전자 주사 현미경(SEM)에서 확인 할 수 있다. 그리고 Figure 17(c)의 전자 주사 현미경(SEM)에서 볼 수 있듯이 입자들 하나하나 마다 여러 개의 pore들이 존재하며, 이들 표면과 pore에 조사해주는 빛이 1-(2) 공식에 의해서 입사되었다가 반사되면서 특정한 빛만을 반사하는 광학적 성질이 존재한다고 볼 수 있다.

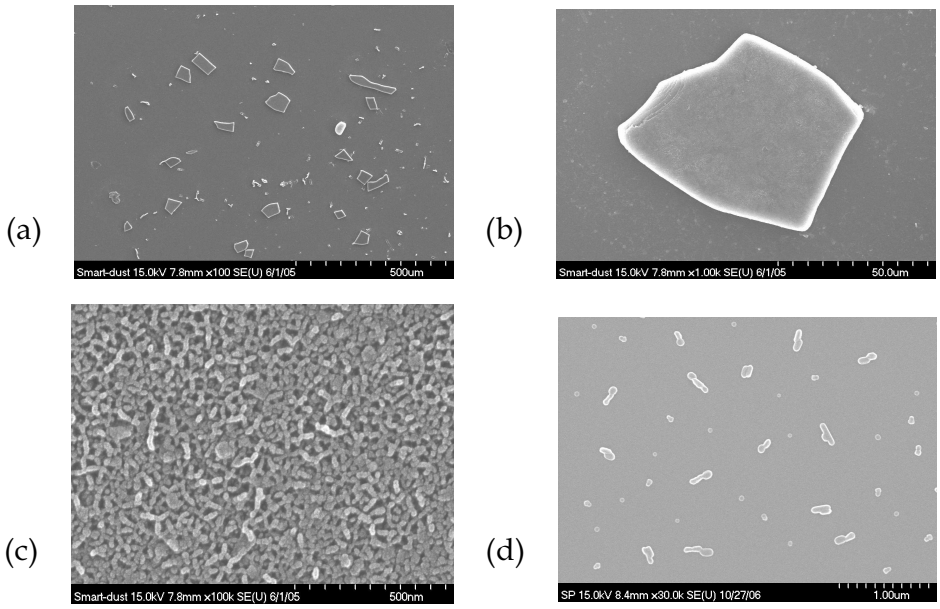


Figure. 17. SEM image of smart dust. (a) Smart dust produced by lift-off of the photonic crysta(DBR filter) followed by ultrasonic fragmentation. particle size scale is between 40 and 60㎛. (b) SEM image of one-dimensional smart dust. (c) High magnification of smart dust. (d) Particles produced by lift-off of the photonic crysta(DBR filter) followed by ultrasonic fragmentation. particle size scale is a few nanometer.

네모파전류를 이용해서 얻은 나노입자들은 기존의 정류파를 이용해서 얻은 나노입자와도 비슷한 성질의 광학적 성질을 가질 수 있다는 것을 알 수 있었고, 이로 인해 가시광선 영역에서 다양한 파장의 광학적 성질의 나노입자들을 이용한 센서로서의 연구를 진행 할 수 있다고 본다. 그리고 나노입자에 특정 반응을 보이는 receptor를 입힌다면 광학적으로 코드화된 biosensors, 약물전달 시스템, 유전자 치료, 에너지 환경 분야의 nano fuel cell, nano solar cell, energy storage 그리고 remote control sensor를 이용한 ubiquitous 산업 분야에 이용할 수 있을 것으로 본다.

4. 다층 다공성 실리콘칩의 표면유도

다층 다공성 실리콘칩을 합성하면 Si-H의 표면이 scheme 3에서와 같이 생성된다. Si-H표면은 쉽게 다른 작용기로 바꿀 수 있는 장점이 있기 때문에 표면을 산화 하거나 다른 알킬화물을 이용해서 표면유도체화 시키면 scheme 1과 같은 Si-R과 Si-O의 두 가지 표면이 합성 된다. 표면유도화가 되었는지의 확인방법으로는 다층 다공성 실리콘칩의 반사스펙트럼을 측정하는 방법과 면의 적외선 분광법(IR)을 측정하는 방법이 있다. 첫째, 반사스펙트럼으로 측정하는 방법은 일반 표면에는 Si-H 가 존재하는데 이를 산화를 시키거나 유기물을 사용해 표면을 유도체화 시키면 pore 안의 상태가 Si-H 일 때보다 밀도가 증가하거나 감소하게 되는데 이표면의 반사 스펙트럼을 측정해보면 Figure 18과 같이 기존의 파장보다 단파장으로 이동하거나 장파장으로 이동을 하는 경향을 볼 수 있다. 이는 Bragg 식 $m\lambda_{Bragg} = 2(L_1n_1 + L_2n_2)$에 의해서 밀도의 증가는 굴절률의 변화로 볼 수 있는데 굴절률 n이 변하면 깊이L과 정수배인 m은 변함이 없으므로 파장의 변화가 Figure 18과 같이 변화한다는 것을 알 수 있다.

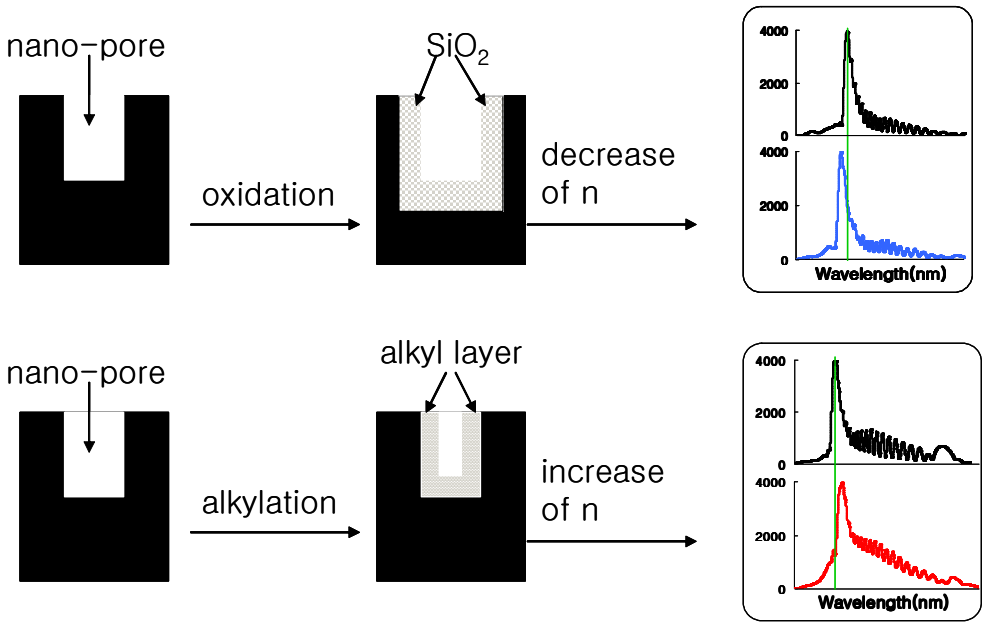
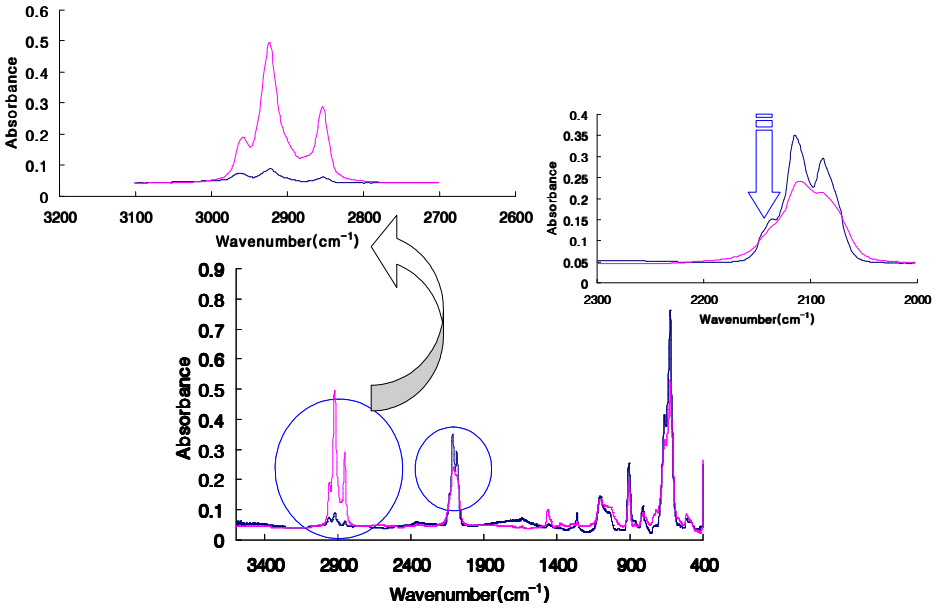


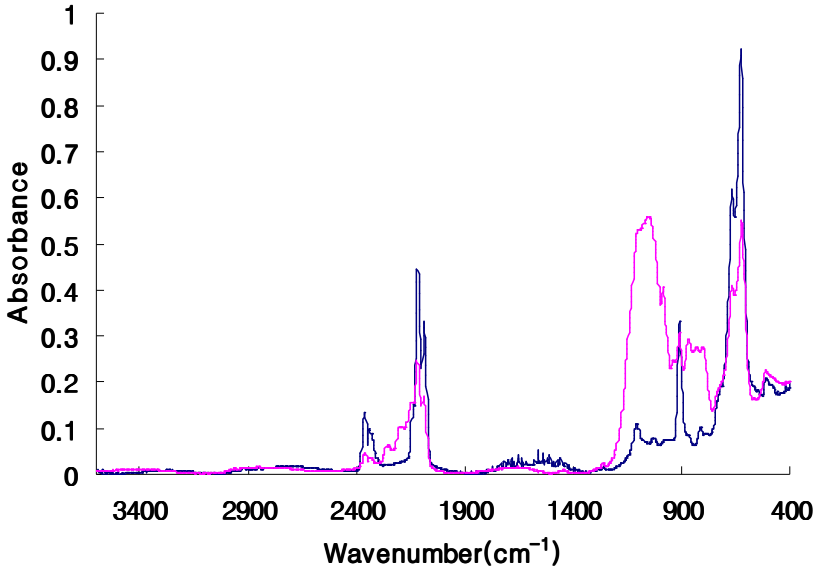
Figure 18. Influence of surface chemistry modifications of the DBR filters on the position of their reflection peaks.

두 번째, 측정 방법인 IR의 경우는 fresh한 표면의 경우는 Si-H결합을 찾아서 알 수 있는데 산화나 알킬화(hydrosilylation)의 경우는 표면이 Si-O와 Si-R로 변하므로 이들의 작용기를 이용해서 측정할 수 있다. 하지만 다층 다공성 실리콘칩을 합성할 때 화합물이 과량 첨가된(doping) p^{++}-type의 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용했기 때문에 일반적인 p-type 단결정 실리콘웨이퍼를 사용해서 합성된 표면보다 IR의 피크가 매끄럽지 못하다. 그리고 p-type의 실리콘 웨이퍼의 IR의 측정은 흡광도 FT-IR을 이용하였고, p^{++}-type 실리콘 웨이퍼의 경우는 확산 반사 FT-IR을 이용한 방법으로 측정되었다. 이들을 비교한 결과를 Figure 19에 나타내었다.

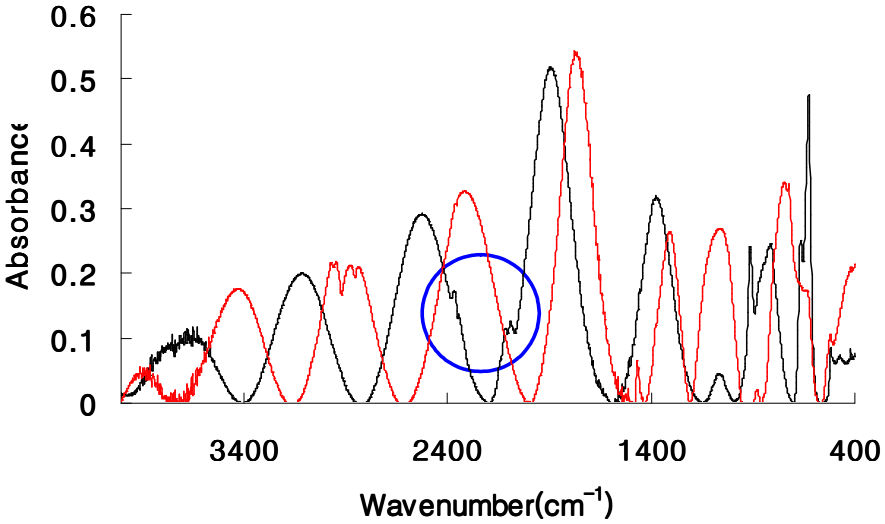
(a)



(b)


Absorbance
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
3400
2900
2400
1900
1400
900
400
Wavenumber(cm^{-1})

(c)


Absorbance
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
3400
2400
1400
400
Wavenumber(cm^{-1})

(d)

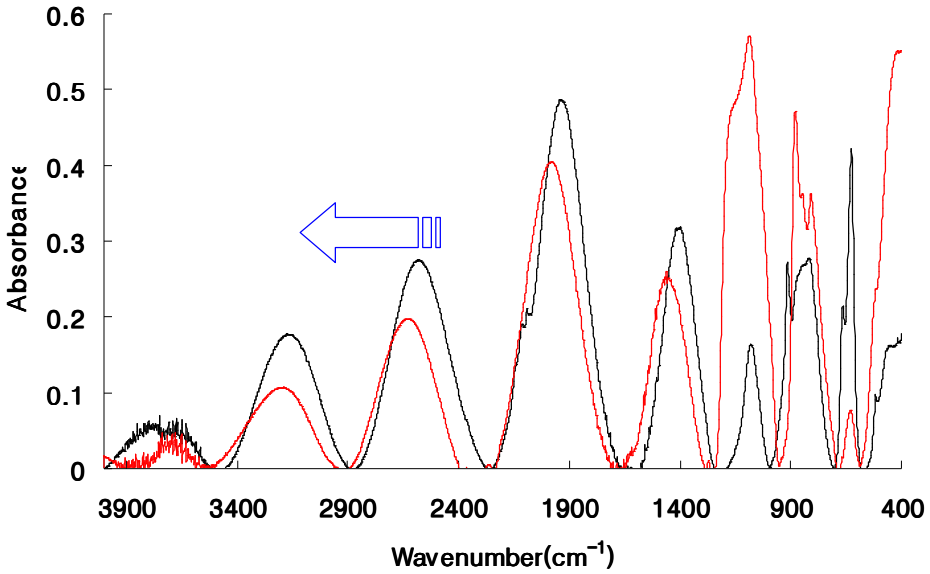


Figure 19. Transmission-mode FT-IR spectra of modified surface p-type PSi and diffuse reflectance FT-IR spectra of modified surface DBR PSi.
(a) dodecyl terminated p-type PSi sample. Surface modified PSi display absorption bands characteristic of the dodecyl group with vibrations assigned to C-H stretching modes at 2850-2960 cm^{-1}
(b) hydroxyl terminated p-type PSi sample. the oxidized PSi display absorption bands characteristic of silicon oxide, with vibrations assigned to Si-O stretching modes at 1100～1200 cm^{-1}.
(c) dodecyl terminated DBR PSi sample. Surface modified DBR PSi display absorption bands characteristic of the dodecyl group with vibrations assigned to C-H stretching modes at 2850-2960 cm^{-1}
(d) hydroxyl terminated DBR PSi sample. the oxidized DBR PSi display absorption bands characteristic of silicon oxide, with vibrations assigned to Si-O stretching modes at 1100～1200 cm^{-1}.

FT-IR의 측정으로 인해서 다공성 실리콘 칩의 표면 유도체화 된 작용기의 변화를 살펴봄으로써 fresh한 표면과 표면 유도체화 된 표면의 관계를 알 수

있었다. 표면을 산화시키면 Si-O 작용기는 1100~1200에서 신축진동이 일어나고 이로 인한 결과로 인해서 Si-H의 신축진동이 일어나는 파수(wavenumber)가 증가하는 쪽으로 이동한다는 결과를 Figure 19(b,d)에서와 같이 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로 인해서 fresh한 표면이 산화되었다고 판단할 수 있다. 또 다른 시료의 표면 유도체화는 표면에 알킬화물이 결합되어 있기 때문에 알킬 화합물의 작용기의 확인으로 쉽게 알 수 있다. 또한 표면에 R 그룹이 존재하면 기존의 표면은 Si-H 결합에서 H가 R로 치환되었기 때문에 fresh한 시료보다 표면유도체화 된 표면에서는 Si-H 결합이 상대적으로 작아졌기 때문에 Si-H의 신축진동의 흡수는 낮아진다. 그리고 알킬 화합물인 C-H 신축진동으로 인해서 전체적인 파수를 살펴보면 Figure 19(a, c)에서 나타내어진 것과 같은 2800~3000cm^{-1} 사이에서 흡수가 일어난다는 것을 알 수 있다. 그러나 산화를 시킬 때의 문제점은 기질과 결합되어진 상태 즉, 실리콘 칩 자체를 가지고 산화시킨 후 free-standing filter를 얻기 위한 전기화학적 부식(electro-polishing)을 하면 표면에 생성된 Si-O 작용기들이 부식용액인 HF에 의해서 모두 깨어져 버린다. 그렇기 때문에 나노입자의 표면을 유도하기 위해서는 fresh한 실리콘 칩을 먼저 제작한 후 free-standing filter로 만든 작업을 한 후에 산화 시키는 작업을 해줘서 얻을 수 있다.

5. 광학적 암호화된 스마트 더스트의 휘발성 유기화합물 탐지

스마트 더스트가 제작이 되면 Figure 4와 같이 vacuum chamber에 스마트 더스트를 고정시키고 Ar을 이용해서 휘발성 유기 화합물의 증기를 1.5 L/min의 속도로 불어넣어준다. 그리고 스마트 더스트의 표면에 유기 화합물의 증기가 흡착되는지에 대해서 알기 위해서 spectrometer의 fiber optics를 스마트 더스트를 향해서 고정화 시켜서 측정한다. 스마트 더스트의 pore들에 증기들이 채워지면서 상대적으로 실리콘 pore의 밀도가 증가 하게 된다. 이것은 곧 굴절률의 증가로 인한 반사스펙트럼이 변화하는 원인이 된다. 본 연구에서는 표면의 상태와 각 화합물간의 증기압과의 관계를 살펴보기 위해서 Table 1에서의 서로 다른 증기압을 가진 화합물과 비슷한 증기압을 가진 화합물과의

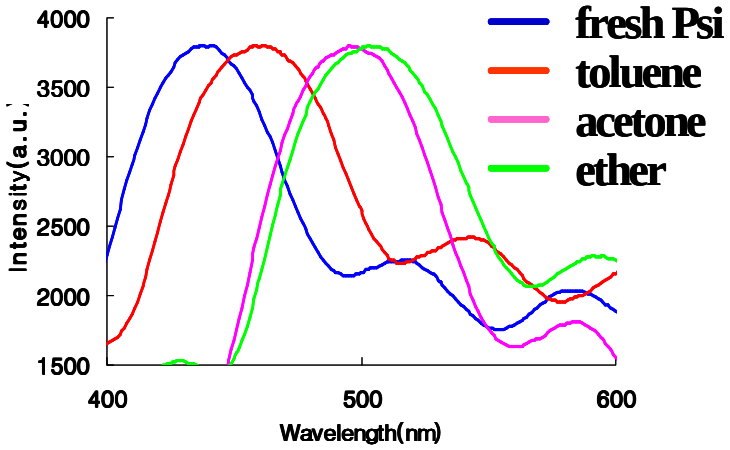
관계를 비교한 실험을 진행하였다.

Substrate	*Vapor Pressure(20℃)*	*Polarity*
Toluene	*21.86 ㎜Hg*	*0.375*
Acetone	*184.54 ㎜Hg*	*2.88*
Ether	*413.10 ㎜Hg*	*1.15*
Hexane	*121.26 ㎜Hg*	*0*
Methanol	*97.48 ㎜Hg*	*1.70*

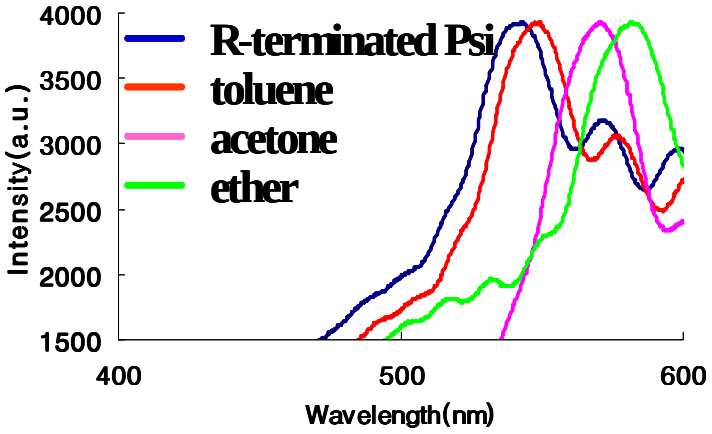
Table 1. Vapor pressure of VOCs and different polarity.

이 결과를 Figure 20과 Figure 21에 나타내었다.

(a)



(b)



(c)

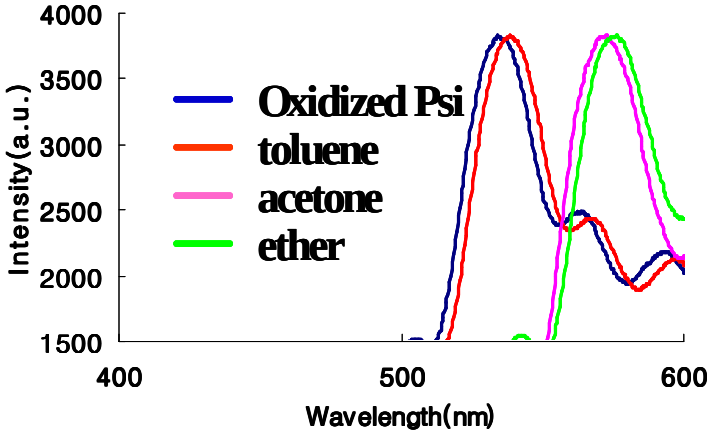
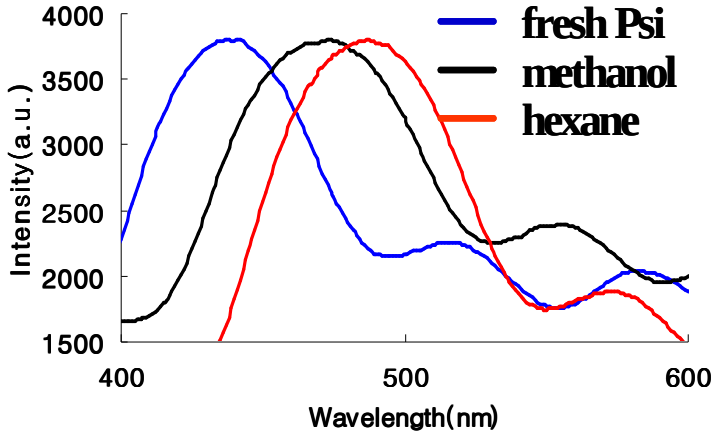
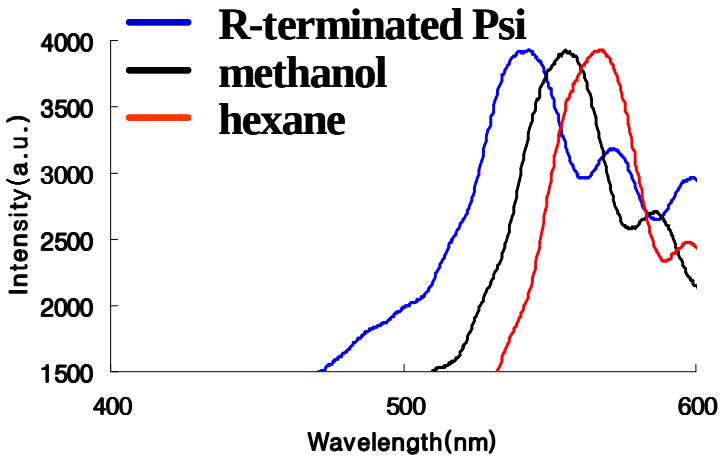


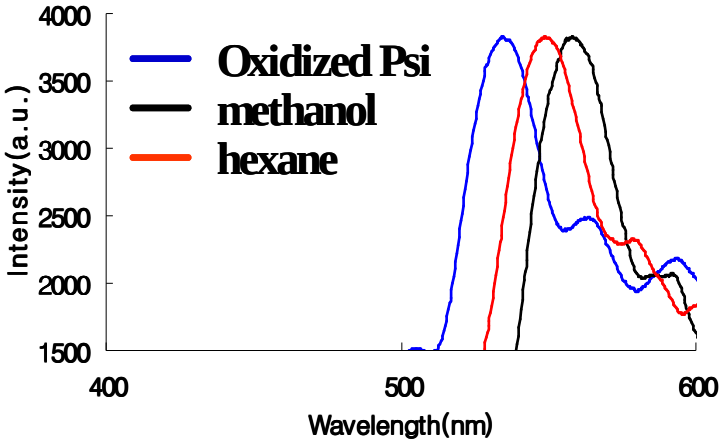
Figure 20. Reflectivity spectra of different vapor pressure.

(a)


fresh Psi
methanol
hexane
Intensity(a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
400
500
600
Wavelength(nm)

(b)


R-terminated Psi
methanol
hexane
Intensity(a.u.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
400
500
600
Wavelength(nm)

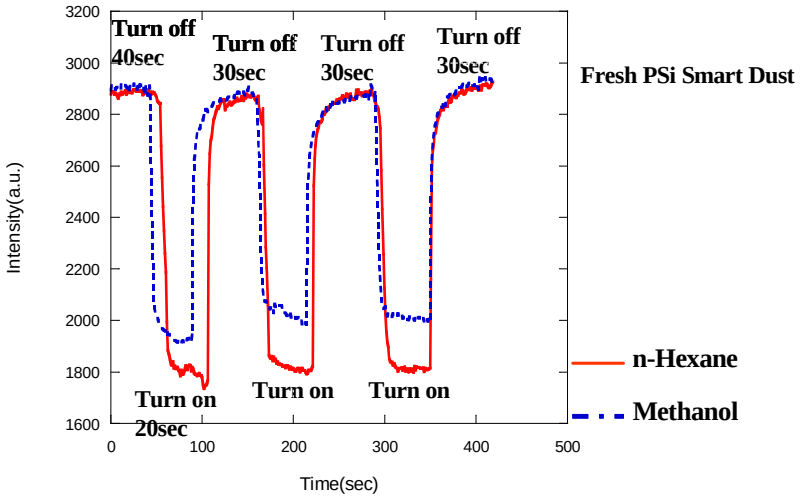


(c)

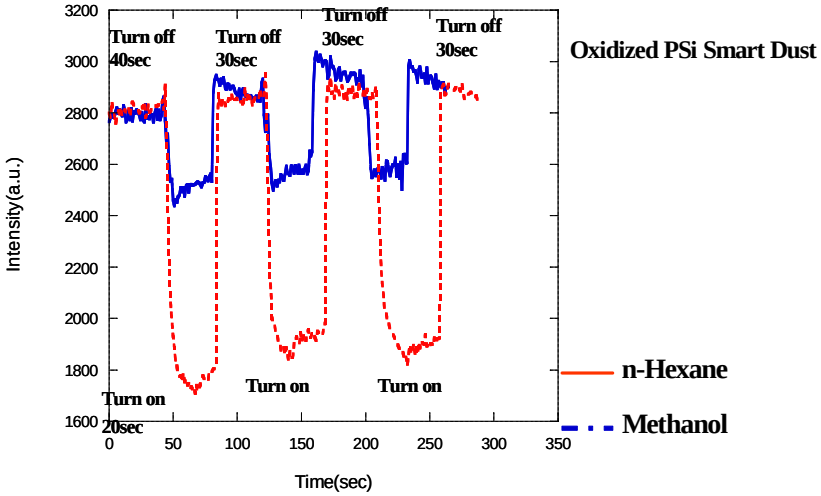
Figure 21. Reflectivity spectra of similar vapor pressure.

실험의 결과 서로 다른 표면에 대해서 서로 다른 증기압을 가진 경우는 표면 효과 보다는 증기압의 차이로 인한 변화를 관찰할 수 있었고(Figure 20), 비슷한 증기압을 지닌 methanol과 hexane의 경우는 표면의 특성이 친수성인 표면에 대해서는 친수성을 지닌 methanol이 더 좋은 반응을 하였고, 소수성 표면에 대해서는 소수성을 지닌 hexane이 더 좋은 반응을 하였다(Figure 21). 서로 비슷한 증기압을 지닌 methanol과 hexane에 대해서 반사피크의 최고점에서의 real-data를 측정하여서 스마트 더스트의 센서로의 능력인 응답시간을 측정해보았다. 처음 baseline의 경우는 40초 동안 vacuum pump로 진공상태를 만든 후 Ar을 이용해서 20초 동안 vapor를 넣어주고 30초 동안 vacuum 상태로 만들어 주면서 data를 얻었다. Real-data의 값들은 Figure 22에서와 같이 반사스펙트럼이 변하는 값과 동일하였다. 이 결과 역시 같은 특성을 지닌 표면에 대해서 증기들의 선택성을 증가시킬 수 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

(a)


Turn off 40sec
Turn off 30sec
Turn off 30sec
Turn off 30sec
Fresh PSi Smart Dust
Turn on 20sec
Turn on
Turn on
n-Hexane
Methanol
Intensity(a.u.)
Time(sec)
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
0
100
200
300
400
500

(b)


Turn off 40sec
Turn off 30sec
Turn off 30sec
Turn off 30sec
Oxidized PSi Smart Dust
Turn on 20sec
Turn on
Turn on
n-Hexane
Methanol
Intensity(a.u.)
Time(sec)
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
0
50
100
150
200
250
300
350

(c)

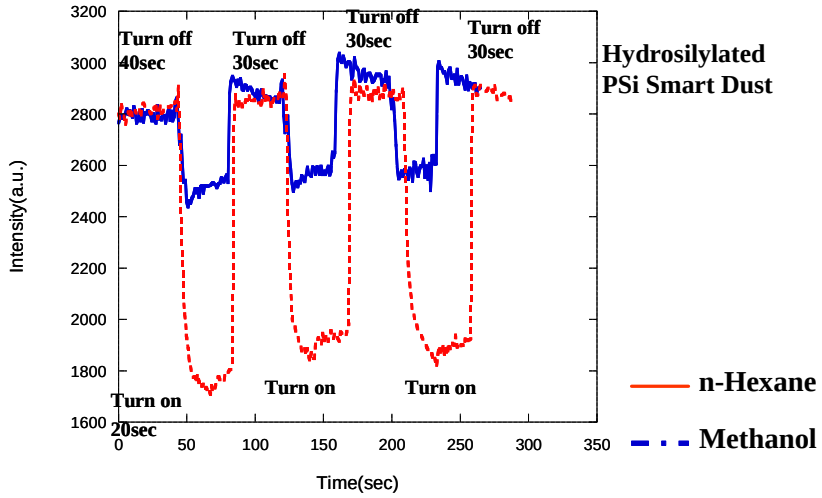


Figure 22. Intensity change smart dust reflective maxima.

Ⅳ. *Conclusions*

· p^{++}-type Si wafer에 네모파 전류를 이용한 전기화학적 부식을 통해서 표면에 합성되는 나노구조의 다공성 실리콘을 합성할 수 있었다. 전기화학적 부식의 조건들을 변화시켜 가면서 가시광선 영역에서의 DBR full-color 반사체를 합성할 수 있었다. 이러한 full-color 반사체의 합성은 여러 가지 정보를 지닌 단백질의 특성 연구에 사용할 수 있는 생물학적 센서로 이용가능하다.

· 합성된 DBR 반사체만을 얻어서 free-standing DBR filter를 만들 수 있다. 이렇게 만들어진 filter는 반사체에서 반사하는 빛의 파장만을 차단하는 역할을 하기 때문에 원하지 않는 영역의 파장을 지닌 receptor를 감별하는 기능을 할 수 있다.

· Free-standing filter를 초음파분쇄를 위해 용기에 잠깐 담그는 처리를 해주면 약한 나노네트워크 구조는 쉽게 부스러지면서 여러 가지 크기의 개별적인 입자들로 된다. 그 중에 좀 크고 무거운 입자들은 석출되어 나오고 이보다 작은 입자들은 현탁액으로 존재하게 만들 수 있다.

· VOCs의 탐지 실험에서는 표면의 특성과 각 증기의 증기압에 따라서 서로 다른 표면에 대해서 서로 다른 증기압을 가진 경우는 표면효과 보다는 증기압의 차이로 인한 변화를 관찰할 수 있었고, 비슷한 증기압을 지닌 methanol과 hexane의 경우는 표면의 특성이 친수성인 표면에 대해서는 친수성을 지닌 methanol이 더 좋은 반응을 하였고, 소수성 표면에 대해서는 소수성을 지닌 hexane이 더 좋은 반응을 하였다.

· 이번 연구에서 사용되어진 스마트 더스트들은 광학적으로 특유한 성질들을 갖고 있기 때문에 센서로는 VOCs 센서, 생화학 병기 등의 제독제나 탐지 센서인 국방센서로 응용가능하다. 또한 의학 및 보건 분야에서도 스마트 더스트는 quantum dot을 이용한 진단 장비나 인체 내에서의 약물 전달 시스템,

유전자 치료제, bioelectronics, 특정 분자의 감지 등에 이용될 수 있다. 그리고 에너지 환경 분야에서는 nano fuel cell, nano solar cell, 연료전지용 수소 저장 장치로도 이용이 가능하다. 마지막으로 스마트 먼지를 이용한 리모트 컨트롤 센서의 이용으로 인해 앞으로 펼쳐질 ubiquitous 산업에도 큰 영향을 미칠 것으로 기대된다.

Ⅷ. *References.*

(1) Gaspard.F.; Bsiesy. A. ; Lingeon. M.; Muller. F. ; Herino. R. *J. Electochem. Soc.* **1989**, *136* , 3043.

(2) Gerischer. H. ; Allogue. P.; Kieling. V. *Ber. Bunsenges. phys. chem.* **1993**, *97*, 753.

(3) Janshoff. A. ; Dancil K. S. ; Steinem. C. ; Greiner. D. P. ; Lin. V. S.-Y. ; Gurtner. C. ; Motesharei. K. ; Sailor. M. J. ; Ghadiri. M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12108.

(4) Canham. L. T. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046.

(5) Motesharei. K. ; Dancil. K. S. ; Sailor. M. J. ; Ghadiri. M. R. *Science*, **1997**, *278,* 840.

(6) Janshoff. A. ; Dancil K. S. ; Steinem. C. ; Greiner. D. P. ; Lin. V. S.-Y. ; Gurtner. C. ; Motesharei. K. ; Sailor. M. J. ; Ghadiri. M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12108.

(7) Dancil. K. -P. S. ; Greiner. D. P. ; Sailor. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121,* 7925.

(8) Collins. B. E. ; Dancil. K. - P. S. ; Abbi. G. ; Sailor. M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12* , 187.

(9) Sohn. H. ; Letant. S. ; Sailor. M. J. ; Trogler. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* , 5399.

(10) Sohn, H. ; Letant, S. ; Sailor, M. J. ; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5399.

(11) Dorvee. J. ; Sailor. M. J. *Phys. Stas. Sol.* **2005**, *202,* 1619.

(12) Ghulinyan. M. ; Oton. C. J. ; Bonetti. G. ; Gaburro. Z. ; Pavesi. L. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 12

(13) Yoon. M. S. ; Anh. K. H. ; Cheung. R. W. ; Sohn. H. ; Link. J. R. ; Cunin. F. ; Sailor. M. J. *Chem. Comm.* **2003**, 680.

(14) Lee. B. ; Kim. S. ; Sohn. H. *Key Eng. Materials,* **2006**, *321*, 53.

(15) Schmeltzer. J. M. ; Porter. Lon A. ; Stewart. M. P. ; Buriak. J. M. *Langmuir*, ***2002***, *18*, 2971.

(16) Buriak. J. M. *Adv. Mater.* ***1999,*** *11,* 265.

(17) Canham. L. T. ; Stewart. M. P. ; Buriak. J. M. ; Reeves. C. L. ; Anderson. M. ; Squire. E. K. ; Allcock. P. ; Snow. P. A. *Phys. Sta. Soli.* ***2000,*** *182* , 521.

(18) Lees. I. N. ; Lin. H. ; Canaria. C. A. ; Gurtner. C. ; Sailor. M. J. ; Miskelly. G. M. *Langmuir*, ***2003***, *19*, 9812.

(19) Salgado. G. ; Becerril. T. ; Santiesteban. H. ; Andres. E. *Opt. Mater.* ***2006***, *29,* 51.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20057048	과 정	석사
성 명	한글: 김 성 기 한문 : 金 成 基 영문 : Kim Sung Gi				
주 소	광주 남구 송하동 금호타운 101-803				
연락처	E-MAIL : sungikim@empal.com				
논문제목	한글 : 광학적 암호가 저장된 스마트 먼지의 센서응용 영문: Optically encoded smart dust for sensing applications				

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.

2007년 2월 일

저작자: 김 성 기 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하

감사의글

이 글을 쓰고 있는 지금 이 순간 정말로 설레이고 있습니다. 제가 학위 과정에서 많은 결과와 이 논문을 완성할 수 있도록 많은 지도를 해주신 손홍래 교수님과 조성동 교수님께 먼저 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 논문이 완성될 수 있도록 마지막 까지 검토해 주신 이범규 지도위원장님 그리고 항상 관심을 가져주신 박성규 교수님, 송기동 교수님, 고문주 교수님, 조대원 교수님 감사드립니다. 항상 어려울 때 곁에서 힘이 되어준 박사 과정 장승현 선배님 감사합니다. 일반화학 실험 조교 하면서 많은 가르침을 주신 김희정 박사님, 김명순 박사님 감사드립니다. 힘든 과정을 같은 길로 꾸준히 올 수 있게 힘이 되어준 동기들 고영대, 김지훈, 박종선 고맙다.

마지막으로 제가 이 글을 쓸 수 있게 저를 낳아주시고 길러주신 부모님 감사드립니다.

*2006*년

김 성 기