[UCI]I804:24011-200000233983

2007년 2월

석사학위 논문

다공성 실리콘의 센싱 및 약물전달 응용.

조선대학교 대학원

화 학 과

고 영 대

다공성 실리콘의 센싱 및 약물전달 응용.

2007년 2월 23일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

고 영 대

다공성 실리콘의 센싱 및 약물전달 응용.

지도교수 손 홍 래

조 성 동

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2006년 10월 일

조선대학교 대학원

화 학 과

고 영 대

고영대의 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. Investigation of Optical Properties for Thermal Oxidized Porous Silicon

Ⅱ. Porous Silicon Chip as a Dual Transducer

Ⅲ. 1-D Photonic Crystals of DBR PSi/Polystyrene Composite for Drug Delivery Applications

Section

Ⅰ. Investigation of Optical Properties for Thermal Oxidized Porous Silicon.....4

1. 서론

2. 실험

2-1 단층다공성 실리콘 제조

2-2 측정기계 및 데이터 습득

3. 결과 및 토론

4. 결론

5. 참고문헌

Ⅱ. Porous Silicon Chip as a Dual Transducer.....10

1. 서론

2. 실험

2-1. 단층다공성 실리콘 제조

2-2. 친수성 과 소수성 다공성 실리콘 준비

2-3. 유기용매 준비
2-4. 측정기계 및 데이터 습득
3. 결과 및 토론
4. 결론
5. 참고문헌

Ⅲ. 1-D Photonic Crystals of DBR PSi/Polystyrene Composite for Drug Delivery Applications.....20
1. 서론
2. 실험
2-1 다층다공성 실리콘 제조
2-2 DBR PSi/Polystyrene composite 필름 제조
2-3 측정기계 및 데이터 습득
3. 결과 및 토론
4. 결론
5. 참고 문헌

LIST OF FIGURE

Ⅰ. Investigation of Optical Properties for Thermal Oxidized Porous Silicon

Figure 1. FT-IR Spectra of p-type PSi, indicating the growth of SiO_2 at r.t.

Figure 2. FT-IR Spectra of p-type PSi, indicating the growth of SiO_2 at 200℃

Figure 3. Growth rate of SiO_2 in FT-IR spectroscopy

Figure 4. Change of intensity of Si-H peak for p-type at different temperature during oxidation

Ⅱ. Porous Silicon Chip as a Dual Transducer

Figure 1. FT-IR Spectra of Surface-functionalized PSi

Figure 2. Oxidation(left) *vs* Hydrosilylation(right) of PSi

Figure 3. Photoluminescence of Porous Silicon Different terminal

Figure 4. Si-H, Si-O and Si-R Chemical Sensors using Dual Transducing Modes

Ⅲ. 1-D Photonic Crystals of DBR PSi/Polystyrene Composite for Drug Delivery Applications

Fig. 1. Reflectivity spectra of DBR PSi and DBR PSi/caffeine impregnated polystyrene composite

Fig. 2. Decay of the reflective DBR peak intensity on a time scale

Fig. 3. Blue shift of wavelength for the reflective DBR peak on a time scale

Fig. 4. Appearance of the caffeine in solution

List of Table

Ⅱ. Porous Silicon Chip as a Dual Transducer

Table 1. Organic solution Vapor Pressure (25℃, 1 atm)

Abstract

Porous Silicon as Sensing and Drug Delivery Application.

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

Ⅰ. Investigation of Optical Properties for Thermal Oxidized Porous Silicon

Luminescent porous silicon samples were prepared by an electrochemical etching of n-type silicon (phosphorous doped, <100> orientation) of resistivity between 1-10 Ω/㎝. The etching solution was prepared by adding an equal volume of pure ethanol (Fisher Scientific) to an aqueous solution of HF (48% by weight; Fisher Scientific). The porous silicon was illuminated with a 300 W tungsten lamp for the duration of etch. Etching was carried out as a two-electrode galvanostatic procedure at an anodic current density of 50 mA/cm^2 for 15 min. The porosity of the sample was about 80%. After formation of porous silicon, the samples were thermally oxidized at 100℃, 200℃, 300℃, and 400℃, respectively. The growth rate of SiO_2 layer on porous silicon was investigated using FT-IR instrument.

Ⅱ. Porous Silicon Chip as a Dual Transducer

Novel porous silicon chip exhibiting dual optical properties, both Fabry-Perot fringe (optical reflectivity) and photoluminescence had been developed and used as chemical sensors. Porous silicon samples were prepared by an electrochemical etch of p-type silicon wafer (boron-doped, <100> orientation, resistivity 1～10Ω). The etching solution was prepared by adding an equal volume of pure ethanol to an aqueous solution of HF (48% by weight). The porous silicon was illuminated with a 300 W tungsten lamp for the duration of etch. Etching was carried out as a two-electrode galvanostatic procedure at an anodic current. The surface of porous silicon was characterized by FTIR instrument. The porosity of samples was about 80%. Three different types of porous silicon, fresh porous silicon (Si-H terminated), oxidized porous silicon (Si-OH terminated), and surface-derivatized porous silicon (Si-R terminated) were prepared by the thermal oxidation and hydrosilylation. Then the samples were exposed to the vapor of various organics, such as methanol, ethanol, acetone, hexane, and toluene. Both reflectivity and photoluminescence were simultaneously measured under the exposure of organic vapors. These surface-modified samples showed unique responding in both reflectivity and photoluminescence with various organic vapors. While polar molecules exhibit greater quenching photoluminescence, molecules having higher vapor pressure show greater red shift for reflectivity.

Ⅲ. 1-D Photonic Crystals of DBR PSi/Polystyrene Composite for Drug Delivery Applications

Free-standing distributed Bragg reflectors (DBR) porous silicon films are treated with polystyrene to produce flexible, stable composite materials in which the porous silicon matrix is covered with caffeine-impregnated polystyrene.

Optical characteristics of DBR PSi/caffeine-impregnated polystyrene Composite retain their photonic feature for 3 days in pH 7 aqueous buffer solution. The appearance of caffeine and change of DBR peak were simultaneously measured by UV-vis spectrometer and Ocean Optics 2000 spectrometer. DBR PSi/caffeine-impregnated polystyrene composite releases caffeine 3 days in pH 7 aqueous buffer solution. Free-standing DBR film exhibits its photonic peak at 520 nm, but the photonic feature of composite films shifts to red by 35 nm. The intensity of photonic peak of composite is decreased exponentially as caffeine releases from the composite films. The blue shift of photonic peak has been also observed during caffeine release process, which indicates that the refractive index of composite decreases due to the release of drug from composite. The release quantity of caffeine exhibits a linear relationship with release time on log scale.

Ⅰ. Investigation of Optical Properties for Thermal Oxidized Porous Silicon

1. 서 론

전 세계적으로 신경가스[1]나 독가스와 같은 생화학적 가스 테러에 대한 공포에 휩싸이고 있다. 미국의 경우 9·11 테러 이후 생화학적 가스를 효과적으로 탐지[1] 하기위해서 국가가 나서서 힘을 쓰고 있다. 이와 같은 생화학적 가스의 탐지를 위하여 실리콘 웨이퍼 칩을 이용하는데 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 부식을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노[3] 크기의 기공과 나노 입자를 갖는 나노[3] 구조로 다공성 실리콘 반도체 칩을 만들 수 있다[4]. 연구의 목적은 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 부식을 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 형성된 나노 구조를 이용하여 SiO_2 형성속도와 시간을 알아보면서 생화학적 가스를 탐지하는데 그 목적이 있다.

2. 실 험

실리콘 웨이퍼를 [Potentiostat/Galvanostat 363]을 이용하여 전기 화학적 부식을 하면 다공성 실리콘이 합성된다. 실리콘 웨이퍼는 p-type을 사용하였다.

2.1 단층 다공성 실리콘 제조 [7]

p-type 실리콘 웨이퍼를 2×2㎠ 크기로 준비하고 부식용매는 HF : EtOH = 1 : 1[6] 의 부피비로 하여 제조한다. Galvanostat을 이용하여 전기 화학적 부식을 한다. 부식 조건은 정전류를 50mA의 3분 동안 흘려주었다.

이렇게 제조된 다공성 실리콘은 열적 산화[2]를 시키기 위하여 오븐(furnace)을 이용하였다. 다공성 실리콘의 산화는 상온, 100℃, 200℃ 그리고 300℃ 에서 이루어졌다.

2.2 측정기계 와 데이타습득

순수한 다공성 실리콘과 열적 산화된 다공성 실리콘의 표면을 FT-IR(NICOLET 5700)을 이용하여 조사하였으며, 특히 산화정도를 SiO_2의 진동수인 1200cm^{-1}[8]에서의 피크의 성장률로 측정하였다. 열적 산화 furnace 6270을 오븐으로 사용하였다.

3. 결과 및 토론

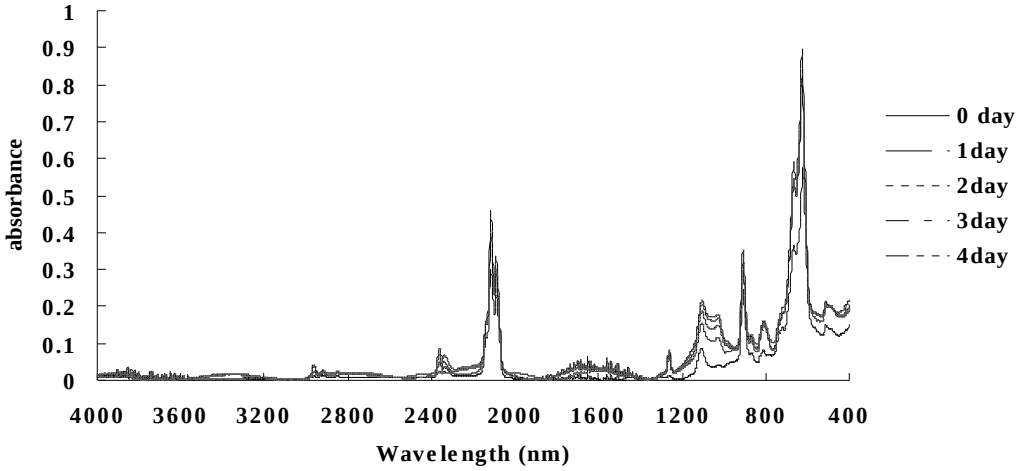

Figure 1. FT-IR Spectra of p-type PSi, indicating the growth of SiO_2 at r.t.

Figure 1은 p-type의 다공성 실리콘을 상온에서 산화를 시켜 FT-IR를 이용하여 표면의 분자진동을 측정한 스펙트럼이고 Figure 2는 200℃에서 열적 산화를 시켜 얻은FT-IR 스펙트럼이다. Figure 1은 상온에서 하루 간격으로 측정을 하였으며 1200cm^{-1}의 SiO_2 생성 속도가 느린 것을 알 수 있으나 Figure 2에서 보는 바와 같이 열적 산화는 형성 속도가 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 특히 SiO_2가 형성되는 속도는 60분까지는 매우 빠른 속도로 형성이 되지만 그 이후에서는 SiO_2의 형성 속도가 느려진다는 것을 Figure 2에서 확인 할 수 있을 것이다. 이러한 현상도 다른 온도인 100℃와 300℃에서도 유

사하게 관찰 되었다.

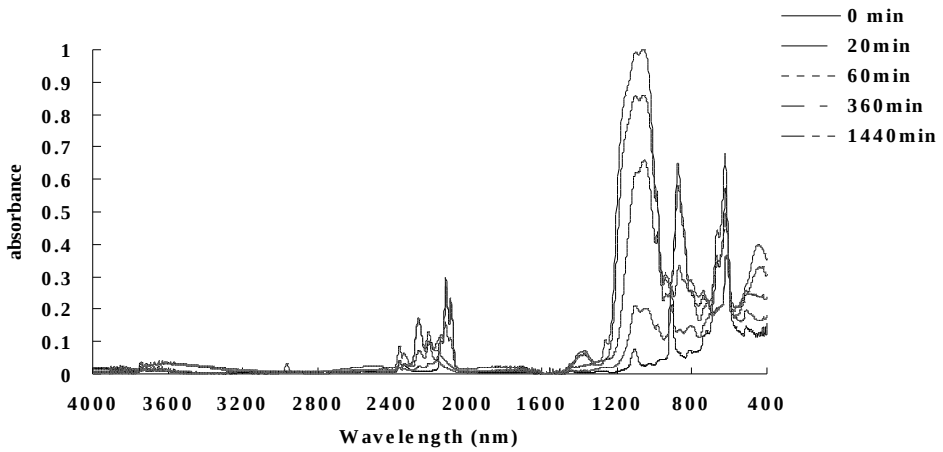

Figure 2. FT-IR Spectra of p-type PSi, indicating the growth of SiO_2 at 200℃

더 나아가 Figure 1과 Figure 2를 비교해 볼 때 상온에서의 다공성 실리콘의 산화는 그 표면의 분자 진동을 나타내는 Si-H(2100cm^{-1}), Si-H_2(2105, 2120, 2125 cm^{-1}), 그리고 Si-H_3(2140cm^{-1})의 피크가 미량 감소하는 것을 알 수 있으나 열적 산화 시에는 이러한 피크들이 거의 없어지며 새로운 분자 진동을 나타내는 OSi-H(2240cm^{-1})의 진동 피크가 형성되어 증가한다. 이는 산화가 초기에는 표면의 실리콘만 산화되어 Si-O-Si 구조를 형성하지 않지만 높은 온도에서는 표면 아래의 실리콘 구조도 산화된다는 증거를 나타낸다.

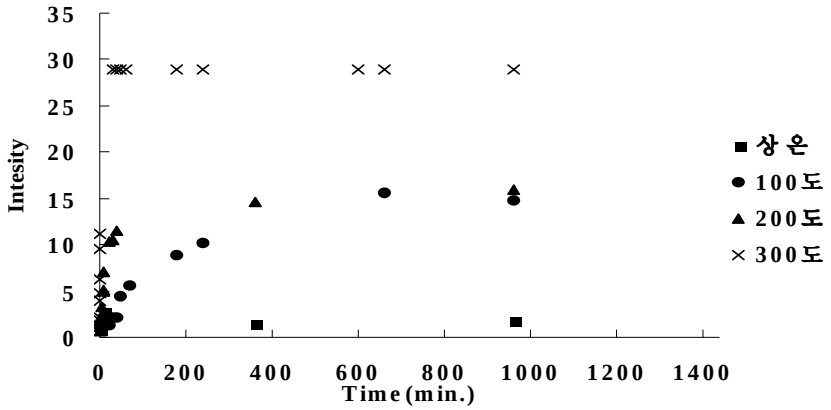

Figure 3. Growth rate of SiO_2 in FT-IR spectroscopy

Figure 3은 Si-O_2의 진동수인 1200cm^{-1}에서 나타나는 피크의 세기 증가를 상온, 100℃, 200℃, 그리고 300℃에서 각각 측정하여 도표로 나타낸 것이다. Figure 3에서 보면 알 수 있듯이 상온에서는 자라는 속도가 매우 미미하지만 오븐을 이용하여 열적 산화를 시키게 되면 SiO_2의 형성속도가 증가됨을 확인할 수 있었다. 상온에서는 일정한 속도를 가지고 증가하지만 100℃, 200℃, 그리고 300℃에서 지수승배 만큼 증가하였음을 확인할 수 있었다. 특이할만한 사항은 100℃, 과 200℃에서 산화와 300℃에서 산화가 다르다는 점이다. 100℃와 200℃ 에서는 어느 정도 산화층이 자라다가 멈추지만 300℃에서는 약2배 이상의 산화층이 형성됨을 알 수 있었다. 이것은 아마도 온도에 따른 산화 메카니즘이 다른 것에 기인된다고 생각된다[2].

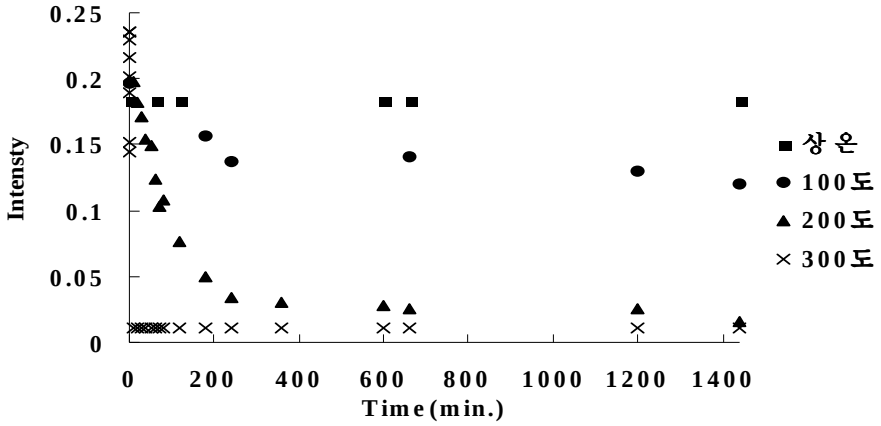

Figure 4. Change of intensity of Si-H peak for p-type at different temperature during oxidation

Figure 4는 2100cm^{-1}의 Si-H의 진동에 대한 피크 세기의 감소를 그래프로 도식화하여 나타낸 것이다. 다공성 실리콘 웨이퍼의 표면에 결합에 있는 Si-H가 SiO_2로 산화되면서 감소된다. Figure 3에서 확일할 수 있듯이 상온에서는 산화 속도가 매우 작으므로 Si-H의 감소가 매우 작다는 것을 알 수 있지만 열적 산화를 시키면 상온에서 보다 감소 속도가 매우 크다는 것을 알

수 있었다. 하지만 Figure 3에서 확인한 SiO_2의 생성 속도가 온도에 따라 다르듯이 Si-H의 감소 속도도 온도에 따라 다르다는 것을 알 수 있었다. Si-H의 감소 또한 상온에서는 일정한 속도로 감소하였지만 100℃, 200℃, 그리고 300℃에서는 지수승배 만큼 감소를 하였다. 특이할 만한 사항은 300℃의 경우 30초 이내에서 Si-H피크가 모두 사라졌음을 관찰 하였다. Si-H는 상온에서는 96.71% 100℃에서는 36.9%, 200℃에서는 6.1% 그리고 300℃에서는 11.8% 정도 남아 있음을 확인 할 수 있었다

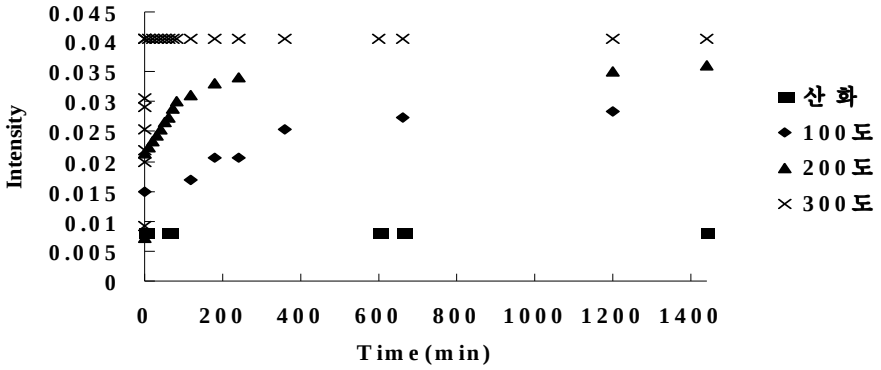

Figure 5. Change of intensity of OSi-H peak for p-type at different temperature during oxidation.

Figure 5는 다공성 실리콘의 내부 구조에 존재하는 Si-Si 결합의 산화를 의미하는 OSi-H 진동에 다한 피크 세기의 변화를 도식화하여 나타 낸 것이다. 다공성 실리콘 산소가 결합하면서 단순하게 산소가 표면에만 결합하는 것이 아니라 다공성 실리콘의 내부의 실리콘 구조도 산화 시킨다는 것을 Figure 5에서 확인할 수 있었다. 여기서 보는 바와 같이 상온에서는 다공성 실리콘의 표면만 산화되는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

상온에서는 일정한 속도를 가지며 100℃, 200℃, 그리고 300℃에서는 지수승배 만큼 증가하여 어느 지점에 도달하면 더 이상 산화하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 상온에서는 3.29%의 OSi-H가 생성 되었으며 100℃에서는

73.1%, 200℃에서는 93.9% 그리고 300℃에서는 88.2%정도의 OSi-H가 생성되는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 참고문헌

[1] F. P. Mathew, E. C.; Alocilja/Biosensors and Bioelectronics, **2005** *20*, 1656-1661.

[2] Pap, A. E.; Kordas, K.; George, T. F.; Leppavuori, S.; J. Phys. Chem. B.;(Article) **2004**, *108(34)*, 12744-12747.

[3] H. Diesinger.; A. Bsiesy.; R. Heino. phys. stat. sol. **2003**, (a) *197*, No. 2, 561- 565.

[4] Canham, L. Ed.; EMIS Datareviews, INSPEC: London, **1997** , *18*.

[5] Xiao, C.; Boukherroub, R.; Wojtyk, J. T. C.; Wayner, D. D. M.; Luong, J. H. T.; Langmuir;(Article); **2002**, *18(10)*, 4165-4170.

[6] D. Hamm.; T. Sakka.; Y. H. Ogata.; phys. stat. sol. **2003**, (a) 197, *1*, 175-179.

[7] Janshoff, A.; Dancil, K. P. 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*, 12108-12116.

[8] S. Yoshioka.; S. Takayangi ;Jpn. J. Appl. Phys. (Japan),**1965**, *4*, 828.

[9] S. Yoshioka ;Philips Res. Rep. (Netherlands) **1969**, *24* 299

[10] S. Liu.; C. Palsule.; S. Yi.; S. Gangopadhyay ;Phys. Rev. B (USA) **1994**, *49*, 10318.

Ⅱ. Porous Silicon Chip as a Dual Transducer

1. 서론

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhir 등에 의해 실리콘 전자연마작업(electropolishing)을 하다가 합성되어서 우리에게 소개 되었다[1]. 이 다공성 실리콘은 (Porous Silicon)은 높은 표면적을 가지고 있는 실리콘 나노 크리스탈의 연결체로 구성 되어있다. 이러한 특징을 갖는 다공성 실리콘은 마이크로칩 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer)를 전기 · 화학적 부식을 통하여 직접 합성 된다[2-6]. 이렇게 부식되어 합성되어진 다공성 실리콘은 독특한 광학적 성질을 갖은 수 나노 크기에서부터 수 마이크로 크기에 이르는 기공을 생성하는데 이런 다공성 실리콘의 독특한 두 가지의 광학적 특성인 광 발광성(Photoluminescence) 와 광 반사(Optical reflectivity)를 갖는다. 전기·화학적으로 이용된 다공성 실리콘은 불순물 반도체에 속하며 종류에는 p-type 과 n-type로 구분한다. p-type 다공성 실리콘은 붕소(B)가 불순물로 첨가되었고 Positive hole을 가지고 있고, 이러한 p-type의 다공성 실리콘은 실리콘 광 반사(Optical reflectivity)의 특징을 지니고 있습니다[7]. 한편, n-type의 다공성 실리콘은 인(P)이 불순물로 첨가 되어서 negative electron을 지니고 있고, n-type의 다공성 실리콘은 광 발광성(Photoluminescence)의 특징을 지니고 있다[8,9]. 이러한 광학적 특성을 갖는 기공은 이용하는 분야에 따라 크기의 조절이 가능하며, 이는 전기화학 부식 중에 흘려주는 전류의 양과 실리콘에서 불순물로 첨가한 B 과 P의 양, 그리고 용매로 사용되어진 HF와 Ethanol의 비율, 그리고 케리어의 형태 (n , p)에 비례한다[10,11]. 그리고 전기·화학적으로 얻어진 독특한 다공성 실리콘의 표면은 Si-H_x (x=1, 2, 3)로 이루어져 있기 때문에 산소와 반응이 쉽게 일어나게 된다. 산소 반응을 하게 되면 다공성 실리콘의 표면은 SiO_2로 치환 되면서 친수성(hydrophilic)의 형태로 이루어지게 된다. 다공성 실리콘의 표면을 친수성상태 즉, 표면을 산화를 시키는 방법에는 암실에서 산화를 천천히 시키는 방법(수주 또는 수달), 불순물이 없는 전해질 상태에서의 양극 산화 방법, 화학적 산화 방법, 또는 열적 산화 방법 등이 있으며 이런 방법을 통하여 산화의 속도를 조절할 수 있다[12]. 온도가 높으면 다공성 실리콘의 산화의 속도는 수 초로 줄일 수가 있다. 그리고 Si-H_x (x= 1, 2, 3)로 이루어진 다공성 실리콘의 표면을 안정화시키기 위하여 표면을 유기물로 코팅하여 소수성(hydrophobic)상태로

만드는 방법이 있다. 우리는 hydrosilylation을 사용하여 표면을 안정화 시켰다. 이 hydrosilylation 방법에는 열을 이용한 방법, 빛을 이용한 방법 그리고 촉매를 이용한 방법이 있다[13]. 이번 연구에서는 p-type의 다공성 실리콘을 이용하여 광 반사 와 광 발광성의 특성을 동시에 갖는 다공성 실리콘을 합성하여 표면을 Si-H와 산화 방법 중에 열적 산화 방법을 이용하여 표면을 친수성의 특징을 갖는 SiO_2로 치환을 시키고 마지막으로 Hydrosilylation 방법에 빛을 이용하는 방법을 이용하여 다공성 실리콘의 표면을 소수성 특징을 갖는 Si-R로 치환시켜서 준비 하였다. 이렇게 준비한 세 가지의 다공성 실리콘의 샘플을 이용하여 유기용매인 acetone, ether, hexane, methanol 그리고 toluene의 순수 증기(vapor)가 순수한 다공성 실리콘의 표면, 친수성의 다공성 실리콘의 표면, 그리고 소수성의 다공성 실리콘의 표면을 갖는 기공과 반응하여 광 반사 와 광 발광성의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2-1 단층 다공성 실리콘 제조

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼(B dopped, 〈100〉, 1～10Ω)를 Potentiostat/Galvanosta 363 모델(EG&E Instrument)을 이용하여 전류를 일정 시간 흘려주면서 300W의 백열등의 빛을 쪼여 주면서 전기·화학적 부식을 하게 되면 단층의 다공성 실리콘이 합성된다. 부식용매는 aqueous HF(48% by weight: Fisher Scientific)와 Ethanol(Fisher Scientific)을 사용하였으며 HF : EtOH = 1 : 1 의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 부식 방법은 Teflon으로 만들어진 etching cell에 실리콘 웨이퍼를 약 1.2cm × 1.2cm의 크기로 잘라 Teflon cell과 O-ring seal 사이에 넣고 etching solution (1:1 v/v 48% aqueous HF : ethanol)을 웨이퍼 표면에 주입한 후 (+)전극을 O-형으로 구부린 백금(platinum) 와이어에, (-)전극을 알루미늄 호일(aluminum foil)에 연결하여 전류(50㎃/cm^2, 3min)를 흘려주면서 동시에 300 W의 빛을 쪼여주면서 전기적 부식을 통하여 준비하였다.

2-2 친수성 과 소스성 표면을 갖는 다공성 실리콘 제조

전기·화학적 부식을 통해서 얻어진 다공성 실리콘을 열적 산화 방식을 통하여 친수성 표면을 갖는 다공성 실리콘을 제작을 하였다. 순수한 다공성 실리콘을 오븐(furnace)을 이용하여 300℃에서 15분 동안 열적 산화를 시켜서 얻었다. 한편 소수성 표면을 갖는 다공성 실리콘은 Hydrosilation방법을 이용하여 준비하였다. Hydrosilylation에 사용될 유기 용매로는 불포화 탄화수소

용매인 1-dodecene을 이용하여 광학적 방법으로 hydrosilylation을 하였다. 여기서 사용되어진 1-dodecene 용매는 불순물과 수분을 제거하기 위하여 증류를 하였고 유기용매 안에 존재하는 산소를 제거하기 위하여 degassing 작업을 2~3회 반복하여 준비되었다. 전기·화학적으로 합성된 다공성 실리콘을 석영 셀에 넣고, 산소를 제거하기 위해 감압하여 진공 상태로 만들고 나서 Ar 가스를 불어 주면서 준비된 1-dodecene 용매 20ml을 첨가하였다. 그리고 광 반응기(photolysis reactor 305㎚ 120W)를 이용하여 1시간 20분 동안 광 hydrosilylation을 하였고 hydrosilylation 반응이 끝난 후 석영 셀에서 다공성 실리콘을 꺼내고 acetone, CH_2Cl_2, 그리고 HF 순서로 세척을 하였다.

2-3 유기용매 준비

이번 실험에서 사용하는 유기용매로는 Acetone, Ether, Hexane, Methanol 그리고 Toluene (Fisher Scientific)을 각각 사용하였다. 이 유기 용매들에 존재하는 산소를 제거하기 위하여 degassing을 5회 반복하여 각각 준비 하였고 그 다음 유기용매들을 pyrex 용기에 넣어서 진공으로 만들고 Ar 가스로 치환 시켜서 산소와의 반응을 완전히 차단하였다. 이렇게 준비 되어진 각각의 유기 용매들의 순수한 증기압력(vapor pressure)을 이용하여 실험하였다.

2-4 측정기계 및 데이타습득

p-type 다공성 실리콘으로부터 광 반사 되는 반사 스펙트럼을 측정 하기 위해서 텅스텐 램프를 이용하였고 광 발광성 스펙트럼을 측정하기 위해 UV 350㎚ 와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 사용하였다. 모든 스펙트럼은 실험실에서 특수하게 제작한 셀 안에 p-type 다공성 실리콘을 넣고 수직으로 투사광선과 반사광선이 동일 축에 오게 하여 얻었다. 이때 셀 안은 진공 상태로 만들고 유기용매(acetone, ether, hexane, methanol 그리고 toluene)들의 순수한 증기가 다공성 실리콘 기공과 반응하여 변화되어지는 광 반사를 나타내는 Febry-Perot fringe의 이동정도와 광 발광성을 나타내는 photoluminescence spectra의 감소를 이용하여 측정하였다. 유기용매와 반응이 끝난 다공성 실리콘의 표면에서 유기용매를 완전히 제거하기 위해서 감압과 Ar기체 흘리기를 5회 정도 반복하여 유기용매들의 증기를 완전히 제거 하였다. 이는 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 이용하여 유기 용매와 반응 하기전의 Febry-Perot fringe 나 photoluminescence spectra의 위치로 돌아오는 것을 보고 알 수 있었다.

친수성 다공성 표면과 소수성 다공성 실리콘 표면을 확인하기 위하여 FT-IR (NICOLET 5700)을 이용하여 조사 하였다. 특히 열적 산화를 이용하여 생성된 SiO_2 는분자 진동인 1095㎝$^{-1}$의 피크를 확인하여 알 수 있었으며 광 hydrosilylation 반응 유무는 3000～3500㎝$^{-1}$의 분자진동 피크를 통해서 확인 할 수 있었다.

3. 결과 및 토론

3-1 다공성 실리콘 표면의 변화 확인

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정전류를 흘려주어 전기·화학적 부식을 통하여 만든다. 이렇게 만들어진 다공성 실리콘 표면을 FT-IR을 통하여 확인하여 보면 2050～2150cm^{-1}의 범위의 Si-Hx(X=1, 2, 3)으 분자 진동을 확인할 수 있다. 하지만 이를 열적 산화를 하여 얻어진 다공성 실리콘은 표면이 SiO_2로 변화되면서 2100cm^{-1}의 분자 진동을 확인할 수 있었다. 또한 광 hydrosilylation을 하면 분자진동은 3000～3500cm^{-1}범위에 나타나므로 소수성 작용기를 가지고 있는 다공성 실리콘 표면을 확인할 수 있었다.

Figure 1은 순수한 다공성 실리콘, 열적 산화를 통한 다공성 실리콘, 그리고 광 hydrosilylation을 통해 얻어진 다공성 실리콘의 표면을 FT-IR로 측정하여 그래프로 나타낸 것이다.

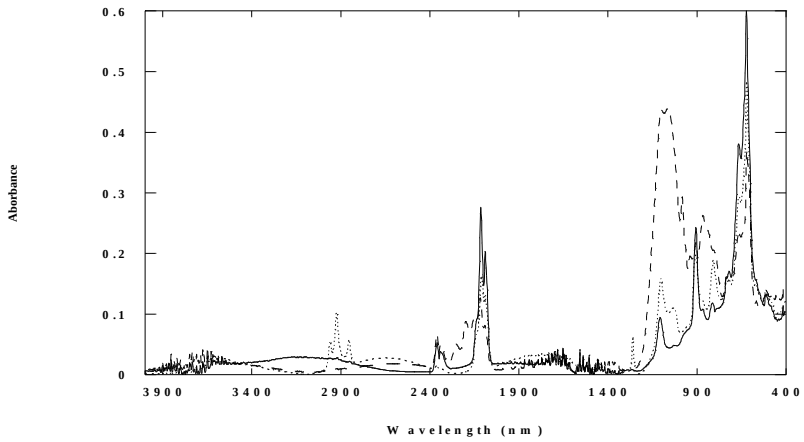

Figure 1. FT-IR Spectra of surface-functionalized PSi

실선은 순수한 다공성 실리콘을, 긴 점선은 열적 산화를 시킨 다공성 실리콘

을, 그리고 짧은 점선은 광 hydrosilylation을 시킨 다공성 실리콘을 나타낸 것이다. 이 그래프를 통해서 알 수 있듯이 실선에서 발생하지 않았던 피크들이 긴 점선과 짧은 점선에서 발생하였음을 알 수 있다. 긴 점선에서 SiO_2 피크인 1200cm^{-1} 피크가 발견 되었고 특히 열적 산화를 시키면 표면에서만 SiHx(x=1, 2, 3)을 의미하는 2050~2150cm^{-1}의 피크가 살아지고 OSi-H를 의미하는 2240㎝$^{-1}$ 피크가가 발견이 되었는데, 이는 산화가 초기에는 표면의 실리콘에만 산화되어 Si-O-Si 구조를 형성하지만 시간이 지나면서 표면 밑의 실리콘 구조도 산화된다는 증거를 나타낸다. 한편 짧은 점선에서는 3000~3500cm^{-1}의 피크가 발견되며 이는 실리콘 표면에 C-H가 반응하였다는 것을 증명해주는 그래프이다.

3-2 광 반사 확인

p-type 단결정 실리콘을 전기 · 화학적 부식을 하여 얻어진 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사 스펙트럼을 측정하게 되면 반사 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Perot fringe을 이룬다. 이 Fabry-Perot fringe의 기공내부에 화학물질들이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성 층의 굴절률(reflective index)의 변화가 발생하여 장파장 또는 단파장 쪽으로 변위를 하게 된다. 간섭 주름은 Bragg 식에 의하여 생성되므로 분석할 수 있고 단층 다공성 실리콘의 Bragg 식은 다음과 같다
층의 광학두께(optical thickness)가 L, 굴절률(reflective index)이 n, 그리고 파장(wavelength)은 λ 일 때 mλ = 2nL (m은 정수)를 만족시킬 때 Bragg식이 성립 된다.

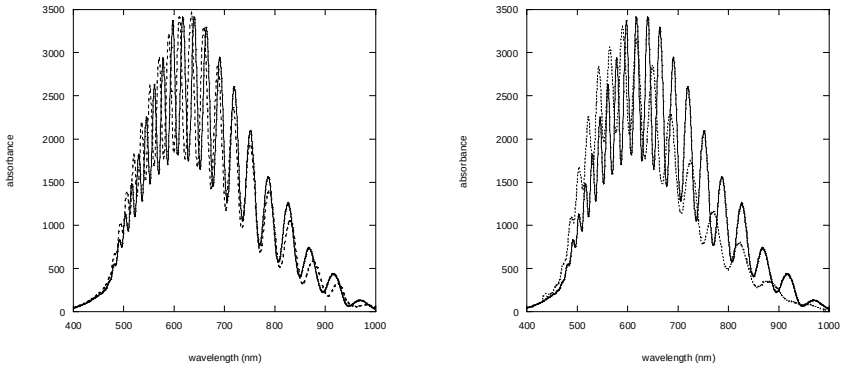

Figure 2. Oxidation (up) *vs* Hydrosilylation (down) of PSi

Figure 2는 순수한 다공성 실리콘을 열적 산화 반응(왼쪽) 과 hydrosilylation 반응(오

른쪽)을 하여 얻어진 다공성 실리콘을 Fabry-Perot fringe를 이용하여 나타낸 그래프이다. 왼쪽 그래프를 보면 실선은 다공성 실리콘을 의미하고 점선은 열적 산화 반응을 한 후의 다공성 실리콘을 의미한다. Fabry-Perot fringe를 확인하여 보면 단파장 쪽으로 6㎚ 이동함을 알 수 있는데 이는 열적 산화 반응을 하면 정전류를 흘려주어서 순수하게 얻은 다공성 실리콘이 가지고 있는 기공의 밀도보다 작아져서 단파장 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 한편 오른쪽 그래프는 hydrosilylayion 반응한 후 다공성 실리콘의 Fabry-Perot fringe를 나타낸 것이다. 여기서 실선은 순수한 다공성 실리콘을 의미하고 점선은 hydrosilylation 반응한 후 다공성 실리콘을 의미한다. hydrosilylation 반응을 하고난 후 Fabry-Perot fringe가 장파장 쪽으로 4㎚이동하는 것을 알 수 있었다. 이는 다공성 실리콘 기공에 불포화 탄화수소인 1-Dodecene이 채워져 들어가서 굴절률을 증가시키기 때문이다.

3-3 광 발광성 확인

Figure 2를 통하여 우리는 Fabry-Perot fringe를 확인 할 수 있었다. Fabry-Perot fringe의 특징뿐만 아니라 photoluminescence의 특징을 갖는 p-type의 다공성 실리콘을 합성하는 것이 필요했다. 우리의 실험 방법으로 합성된 다공성 실리콘의 photoluminescence의 세기를 Figure 3에서 나타내었다.

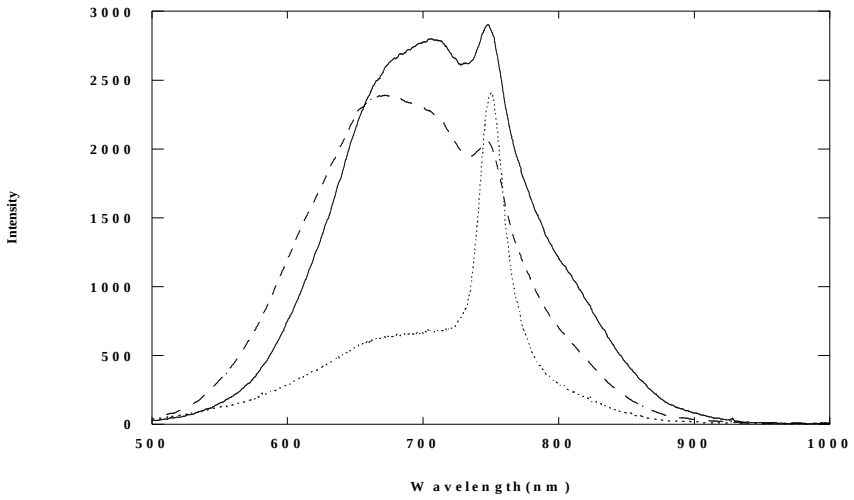

Figure 3. Photoluminescence of Porous Silicon Different Terminal

Figure 3은 p-type 의 photoluminescence 의 그래프를 나타낸 그래프이다. 표면이 각각 다른 다공성 실리콘을 한꺼번에 나타내었는데 실선은 순수한 다공성 실리콘이고, 긴 점선은 열적 산화를 통해 얻어진 다공성 실리콘이고, 마지막으로 짧은 점선은 광 hydrosilylation 하여 얻은 다공성 실리콘을 나타내었다. 우리는 광 hydrosilylation을 하여 얻어진 다공성 실리콘의 Photoluminescence 의 세기가 가장 낮다는 것을 알 수 있는데 이는 광 hydrosilylation반응을 할 때 이용하였던 광반응기로 UV-Lamp(305nm)를 이용하기 때문에 photoluminescence의 세기가 많이 소멸된다는 것을 알 수 있었고 열적 산화를 통해서 얻은 다공성 실리콘의 photoluminescence의 세기는 약간의 차이가 있기는 하였지만 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 우리가 전기 ·화학적으로 합성하여 얻은 다공성 실리콘이 Fabry-Perot fringe 현상과 photoluminescence 현상을 동시에 가지고 있다는 것을 그림 2와 Figure 3을 통하여 확인할 수 있었다. 이러한 특징을 갖고 있는 다공성 실리콘을 이용하여 유기용매인 acetone, ether, hexane, methanol 그리고 toluene을 탐지하여 보았습니다.

Vapor Pressure	mmHg
acetone	184.54
eEther	413.10
hexane	121.26
methanol	97.48
toluene	1.86

Table 1. Organic Solution Vapor Pressure (25℃ ,1 atm)

Table 1은 각각 유기 용매들이 25℃, 1atm상태에서의 순수 증기 압력을 표로 나타내었다. 유기용매들의 증기를 표면이 다른 다공성 실리콘을 이용하여 탐지 하였다.

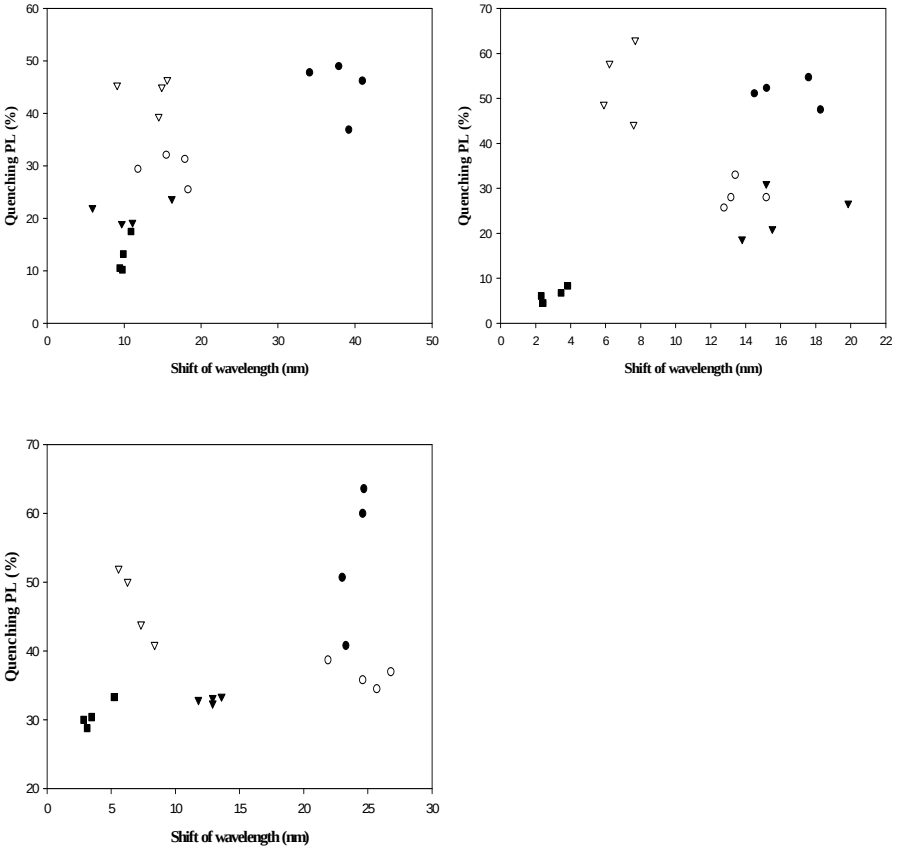

Figure 4.. Si-H, Si-O and Si-R Chemical Sensors Using Dual Transducing Modes

Figure 4는 다공성 실리콘의 표면 처리를 다르게 하여 유기용매를 탐지하여 광반사와 광발광성을 그래프로 나타낸 것이다. 좌측 상단에 있는 그래프는 표면이 Si-H 이고, 우측 상단에 있는 그래프는 Si-OH, 그리고 좌측 하단에 있는 그래프는 Si-R 그래프를 의미한다. 그래프에서 X축은 다공성 실리콘에 탐지하고자 하는 유기용매의 순수 증기가 기공에 들어 가서 Fabry-Perot fringe가 장파장쪽으로 이동한 정도를 나타낸 것이고, Y축은 광발광성 세기의 감소를 나타낸 것이다. 그래프를 통해서 탐지하고자 하는 유기용매는 어느 정도 군집을 형성한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

이번 연구를 통해서 우리는 전기 · 화학적 부식을 통해 얻어진 p-type 다공성 실리콘이 광반사와 광발광성의 특징을 모두 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 합성되된 다공성실리콘의 표면의 말단기를 Si-H, Si-OH 그리고 Si-R로 치환을 하여도 그 고유한 광학적 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 말단기가 서로 다른 다공성 실리콘을 이용하여 유기용매를 탐지하는데 광반사의 이동정도와 광발광성 세기의 감소정도를 모니터링하여 정보를 직접 읽을 수 있었다. 이를 통해서 극성의 세기가 클수록 장파장쪽으로 이동하는 폭이 큼을 알 수 있었고 증기압력의 세기가 클수록 발광성 세기 감소폭이 크다는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 참고문헌

[1] Uhlir, A. *Bell System Tech. J.* 1956, *35*, 333.

[2]Sohn, H.; Letant, S.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 5399

[3]Bsiesy, A.; Vial, J. C.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romestain, R.; Wasiela, A.; Halimaoui, A.; Bomchil, G. *Surf. Sci.* 1991, *254*, 195-200

[4] Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Oberlin, J. C. *J. Electrochem. Soc.* 1991, *138*, 3450-3456

[5]Vial, J. C.; Bsiesy, A.; Gaspard, F.; Herino, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Romestain, R.; Macfarlane, R. M. *Phys. Rev. B* 1992, *45*, 171-176

[6] Canham, L. T. *Appl. Phys. Lett.* 1990, *57*, 1046-10

[7] Pickering, C. ; Beale, M. I. J. ; Robbins, D. J. ; Pearson, P. J. ; Greef, R J. J. *Phys. C, Solid State Phys*, 1984, *17*, p. 6335

[8] Vial, D. C et al *Phys. Rev.* 1992, *45*, p. 14171

[9] Suemoto, T. ; Tanaka, K. ; Nakahima, A. *Phys. Rev.* 1994, *49*, p. 11005

[10] Cullis, A. G.; Canham, L. T. *Nature* 1991, *353*, 335-33

[11] Gaspard, F.; Bsiesy, A.; Ligeon, M.; Muller, F.; Herino, R. *J. Electrochem. Soc.* 1989, *136*, 3043-3046

[12] Weiss, B. L. 'Properties of Porous Silicon"

[13] Schmeltzer, J. ; Porter, M. ; Stewart, M. P. ; Buriak, J. M. *J. Am. Chem. Soc*, 2002, *120*, 2971-2974

Ⅲ. 1-D Photonic Crystals of DBR PSi/Polystyrene Composite for Drug Delivery Applications

1. 서론

다공성 실리콘은 1950년대에 Uhlir 등에 의해 실리콘 단결정을 전자연마(electropolishing)를 하다가 합성되었다[1]. 다공성 실리콘 (porous silicon, PSi)은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 크리스탈의 그물망이다. 이는 마이크로칩의 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼를 직접 전기화학적으로 식각하여 합성된다[2-6]. 이러한 식각법은 독특한 광학성질을 갖는 나노미터 크기의 기공(pore)을 생성하는데, 생성된 다공성 실리콘의 독특한 두 가지 광학적 특성은 광발광성 (photoluminescence)과 광반사 (optical reflectivity) 현상을 보인다는 것이다. 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크론까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학 식각 중에 흘려준 전류의 양과 실리콘에 불순물로 첨가한 첨가제의 양, 불산의 양에 비례하고 케리어의 형태(n, p)에 따라 달라진다[7,8]. 다공성 실리콘은 다공성으로 인한 높은 표면적과 다공성층의 광학적 간섭현상의 결과로 얻어지는 반사스펙트럼(reflectance spectrum)의 Fabry-Pérot fringe pattern 및 독특한 발광성등의 성질들을 보이는데 현재 여러 응용분야에 이용되고 있다. 이러한 두가지 광학적 특성은 센서에 응용될 수 있는데, DNA를 감지할 수 있는 바이오센서나, 여러 가지 화합물들을 탐지할 수 화학센서로 사용된다[9-17]. Fauchet등은 microcavity 구조로 된 oligonucleotide에서 광발광성 나노입자는 femtomolar의 탐지한계를 갖고 있음을 보고한 바 있다[18].

우리는 여기서 다층 다공성 실리콘인 distributed Bragg reflector (DBR) 다공성 실리콘을 이용하여 약물전달 재료로서의 응용 가능성을 알아보고자 한다. 전기 화학적 부식으로 합성된 DBR 다공성 실리콘 필름을 polystyrene을 이용하여 composite 필름으로 제조하여 안정한 상태로 만들었다[19]. 이렇게 합성된 DBR PSi/polystyrene composit 필름을 이용하여 고분자 내부에 함유되어 있는 caffeine의 방출에 따른 저장된 광학적 정보의 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 다공성실리콘제조

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (B dopped, <100>, 0.0008~0.0012 Ω)를 Potentiostat/Galvanostat 363모델 (EG & E Instrument)을 이용하여 전류를 흘려주어 전기 화학적 부식을 하게 되면 distributed Bragg reflector (DBR) PSi를 합성할 수 있다. 부식 용매로는 HF 용액 (48% by weight: Fisher Scientific)과 에탄올 (Fisher Scientific)을 사용하였으며 HF : EtOH = 3 : 1 의 부피비를 갖도록 준비하였다. 전기화학적 부식은 두 개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였다. 흘려준 전류는 주기적으로 변하는 서로 다른 다공성(porosity)을 생성하기 위해 5 $mA \cdot cm^{-2}$에 1분 30초, 50 $mA \cdot cm^{-2}$ 에 3초를 교대로 해서 흘려주었다. 교대로 흘려준 전류의 횟수를 다르게 하여 세 가지 다른 시료들을 이용하여 실험을 하였다. 각 시료를 준비하는데 이용된 교대전류의 횟수는 각 10번, 20번, 그리고 30번이었다.

2-2. DBR PSi/Polystyrene composite 필름 제조

DBR PSi은 전자연마작업을 통하여 필름의 형태로 만들 수 있었다. 전자연마 조건은 460 $mA \cdot cm^{-2}$로 1분 동안 정전류를 흘려준다. 이때 사용한 부식 용매는 HF : EtOH = 3 : 1의 부피비의 용매를 사용하였다. 그리고 난 후 22 $mA \cdot cm^{-2}$의 정전류를 다시 2분 동안 흘려주었다. 이때 사용한 부식 용매는 HF : EtOH = 1 : 30의 부피 비를 사용하였다. DBR PSi 칩을 핀셋으로 잡고 유리판 위에서 DBR PSi 필름이 부서지지 않도록 THF를 흘려주어 실리콘 웨이퍼에서 분리시킨다. 고분자로polystyrene (Sigma, M_w = 280,000) 300 mg과 caffeine (Aldrich) 5 mg을 THF (Fisher Scientific) 10 mL에 넣어 완전히 녹인 후 polystyrene과 caffeine이 녹아있는 용액 5 mL를 취해서 이 필름에 떨어뜨려 30분간 건조시켜 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름을 만들었다.

2-3. 측정기계 및 데이터습득

Caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름으로부터 반사되는 반사스펙트럼을 측정하기 위해서 텅스텐 램프와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled-device spectrometer를 사용하였다. 모든 스펙트럼들은 입사광을 수직으로 투사하여 투사광선과 반사광선이 동일 축에 있게 하여 얻었다. 특히 caffeine의 방출농도를 측정하기

위해서 UV-vis spectrometer (Shimazu)를 이용하였다. caffeine의 방출정도는 caffeine의 최대 흡수 파장인 274 nm를 이용하여 흡광도의 변화를 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 토론

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정전류를 흘려주어 전기화학적으로 부식하여 만든다. 합성된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 준다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률 (refractive index)의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. fringe pattern은 Bragg 식에 의하여 생성되며 분석될 수 있다. 다공성 실리콘 층을 단층이 아닌 다층으로 쌓을 경우 또한 다층 다공성 실리콘의 광학적 특성은 Bragg식에 의해 반사광의 간섭현상을 규명할 수 있는데 굴절률이 서로 상이한 두 개의 층을 가진 다공성 실리콘의 경우 Bragg식은 다층 다공성 실리콘의 구조는 굴절률이 n_1, n_2이고, 층의 광학두께 (optical thickness)가 L_1, L_2일때, 상 매치 조건인 $(2m+1)/4\lambda = n_1L_1 = n_2L_2$ (m은 정수)를 만족시킬 때 Bragg 다공성 실리콘으로서 작용한다.

광학적 정보가 저장된 DBR PSi/polystyrene composite 필름의 광학적 특성 즉 반사스펙트럼을 측정하기 위해 광원으로는 텅스텐-할로겐램프를 이용하였다. Figure 1은 텅스텐-할로겐램프를 광원으로 이용하여 광학적 정보가 저장된 DBR PSi과 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사성을 측정한 스펙트럼이다. 점선으로 나타낸 스펙트럼은 네모파를 이용하여 제조된 DBR PSi의 반사스펙트럼으로 그 파장이 520 nm에서 최대의 보강간섭이 이루어지고 그 이외의 다른 파장영역 대는 상쇄간섭이 이루어지도록 제조되었다. 다층 DBR PSi를 만들기 위한 에칭의 조건은 5 mA/㎠ (90초)와 50 mA/㎠ (3초)를 각각 10, 20, 30회 주기로 가해주어 세 가지의 다른 DBR PSi 시료를 만들었다. 이와 같이 합성된 DBR PSi의 반사스펙트럼을 측정한 결과 반사피크의 FWHM (full width at half maximum) 값이 20 nm이었다. 이는 현재 생체응용에 응용 가능성이 많아 활발하게 연구되고 있는 광발광성 나노입자와 비교하였을 때 현재까지 보고된

가장 좁은 FWHM 값을 갖는 양자점 (quantum dots)은 20 nm이어서 DBR PSi의 응용 가능성을 기대할 수 있다.

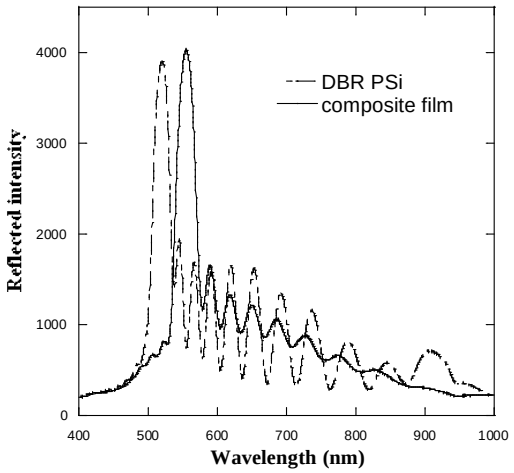

Figure1. Reflectivity spectra of DBR PSi and DBR PSi/caffeine impregnated polystyrene composite.

생체 친화적 고분자는 인공기관이나 조직공학 또는 약물전달응용 등에서 매우 흥미롭다. 생체 분해성이 강한 polyester는 특히 약물전달 응용을 위해 가장 널리 연구되고 있다. 약물전달을 위해서는 때로는 생체 상에서 생체물질의 상태를 모니터링 하는 것이 필요하다. 이때 DBR PSi는 전기화학적 부식 시 네모파를 조절하여 반사피크의 범위를 400 nm에서 10,000 nm 까지 조절할 수 있으므로 인체 조직에서 가장 낮은 흡수를 하는 파장을 반사하는 시료를 이용하면 피부조직 내에 삽입시키거나 부착시켰을 때 광학적 정보를 직접 읽을 수 있도록 할 수 있다. 이와 같은 실험을 하기 위해서 우리는 DBR PSi 필터를 약물을 함유하고 있는 고분자로 코팅하여 composite 필름을 만들고 DBR 피크의 변화를 모니터링하여 약물의 방출 정도를 측정하였다. DBR PSi는 전자연마(electropolishing) 작업을 통하여 박막 상태의 필름으로 얻을 수 있다. 얻어진 DBR PSi필름은 polystyrene 및 caffeine을 일정량 녹인 THF 용액으로 코팅 시킨 후 완전히 건조하여 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름으로 만들 수 있다.

DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사스펙트럼을 Figure*1*의 실선으로 나타내었다. Composite 필름은 DBR 피크를 그대로 보존하고 있었으며 555 nm에서 그 반사피크를 보여 주었다. Composite 필름의 DBR 피크가 DBR PSi의 피크보다 35 nm 장파장 쪽으로 변위 되었는데 이는 DBR PSi의 다공성 기공에 약물과 고분자가 채워져 들어가 굴절률을 증가시켜 이와 같은 결과를 초래하였다. DBR PSi/polystyrene composite 필름의 반사스펙트럼을 측정한 결과 반사피크의 FWHM 값이 30 nm 이었다.

DBR PSi/polystyrene composite 필름은 약물을 함유함과 동시에 광학적 정보가 저장되고 composite 필름을 구부려도 그 광학적 정보를 잃지 않지만 DBR PSi 필름의 단점인 쉽게 부서져 광학적 정보를 잃어버리는 단점을 극복하기 위하여 기계적 안정도를 증가 시킬 필요가 있다. 고분자 또한 약물을 함유하여 controlled-release drug delivery 응용에 있어 훌륭한 재료로 기대된다. 이에 우리는 *in vitro* 실험을 하기 위해 pH=7 인 buffer 용액에서 caffeine의 방출 농도에 따른 광학적 정보의 변화를 측정하였다.

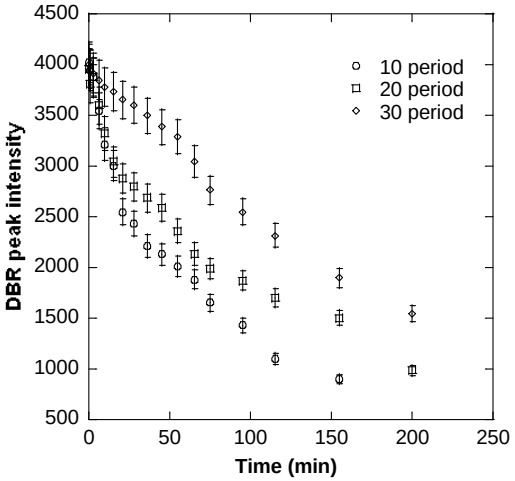

Figure2. Decay of the reflective DBR peak intensity on a time scale

Figure 2는 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름에서 caffeine이 방출되는 정도에 의한 DBR피크 세기의 감소를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. DBR PSi/polystyrene composite 필름의 최대 반사피크 파장인 525 nm를 고정시켜 측정한 결과 시간이 지남에 따라 DBR PSi 반사피크의 세기는 지수함수적으로 감소되는데 이는 caffeine이 polymer로부터 서

서히 방출됨에 따라 DBR PSi층의 굴절률을 감소시켜 DBR PSi 반사피크가 단파장 쪽으로 변위시키기 때문이다. DBR층이 10층, 20층, 그리고 30층인 경우 유사한 결과를 얻었으며 DBR PSi 반사피크의 세기의 변화는 DBR층이 10층인 경우 변화의 폭이 가장 컸다.

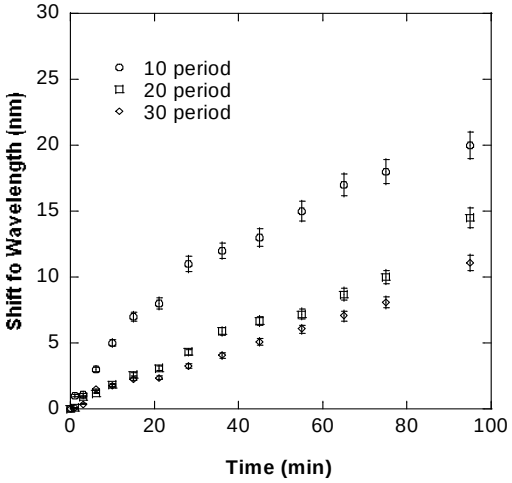

Figure 3. Blue shift of wavelength for the reflective DBR peak on a time scale

Figure 3은 caffeine을 함유하고 있는 DBR PSi/polystyrene composite 필름에서 caffeine이 방출되는 정도에 따라 DBR PSi 반사피크가 단파장 쪽으로 이동하는정도를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 단파장 쪽으로의 변위는 시간에 따라 DBR층이 20층과 30층일 경우 거의 선형관계로 변화하였으며 DBR 층이 10층인 경우 변화의 폭이 가장 컸다. 위의 두 결과를 보면 DBR PSi/polystyrene composite 필름에서 DBR PSi 층의 두께를 크게 하면 할수록, 보다 오랜 시간 동안 buffer 용액에서 DBR PSi composite의 광학적 성질을 간직할 수 있다고 여겨진다.

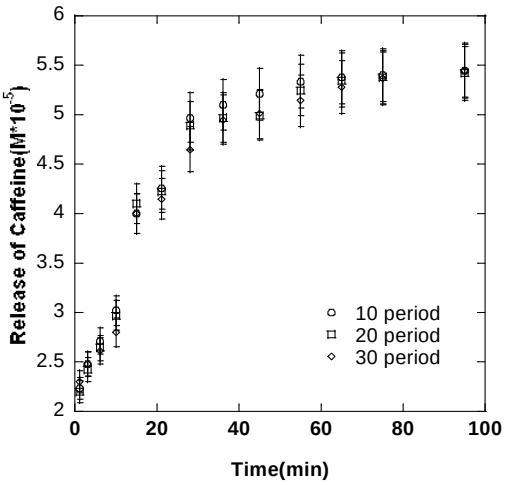

Figure4. Appearance of the caffeine in solution

Figure 4는 DBR PSi/polystyrene composite 필름으로부터 방출되어 나온 caffeine의 농도를 측정하여 시간에 따라 나타낸 그래프로 caffeine의 방출농도는 UV-vis spectrometer를 이용하여 caffeine의 흡수파장인 274 nm를 기준으로 측정하였으며, 여기서 사용한 composite 필름은 반사피크를 측정한 sample과 동일한 것이다. caffeine의 방출농도는 DBR PSi 피크의 세기 감소와는 다르게 시간과 로그함수 관계에 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 caffeine이 용액에 방출되는 양은 DBR PSi층의 두께에는 관계하지 않으며 깊은 내부에 있는 caffeine의 경우 용액으로 방출되기 위해서 오랜 시간이 걸린다는 사실을 알려준다.

4. 결론

DBR 다공성 실리콘은 고분자와 함께 composite 형태의 필름으로 만들 수 있고 제조된 DBR PSi/polystyrene composite 필름은 그 고유한 광학적 특성을 저장하고 있어 특정 부위에 약물전달을 하기 위한 기초연구에 이용될 수 있다. 이런 목적을 위해 caffeine을 함유하고 있는 composite 필름을 이용하여 약물의 방출 정도와 광학적 정보 사이의 관계를 모니터링 하여 정보를 직접 읽을 수 있도록 하였다. DBR PSi/polystyrene composite 필름은 DBR PSi의 층이 많아질수록 DBR PSi의 반사피크 세기변화 및 단파장 쪽으로의 변위에 있어서 안정도가 증가 되는 것을 알 수 있었고 caffeine의 방출 정도는 부식의 횟수와 상관없이 거의 비슷한 정도로 방출된다는 것을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

[1] A. Uhlir, "Electronics shaping of germanium and silicon", *Bell System Tech.*, vol. 35, pp. 333, 1956.

[2] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of fluorophosphonate chemical warfare agent by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 5399, 2000.

[3] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M, Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, "Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers", *Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 195-200, 1991.

[4] L. T. Canham, "Silicon quantum array fabrication by electrochemical and chemical dissolution as wafers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, pp. 1046-1048, 1990.

[5] A. G. Cullis, and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon ", *Nature*, vol. 353, pp. 335-338, 1991.

[6] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, "Exchange mechanism responsible for p-type silicon dissolution during porous silicon formation", *Electrochem. Soc.*, vol. 136, pp. 3043-3046, 1989.

[7] P. C. Searson, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, "Pore morphology and mechanism of pore formation in n-type silicon", *J. Appl. Phys.*, vol. 72, pp. 253-258, 1992.

[8] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewucz, "Morphology of porous n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching", *Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 958-967, 1994.

[9] V. S. Lin, K. Motesharei. K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor", *Science*, vol. 278, pp. 840-843, 1997.

[10] V. V. Doan, and M. J. Sailor, "Luminescent color image generation on porous silicon", *Science*, vol. 256, pp. 1791-1792, 1992.

[11] J. M. Lauerhaass, and M. J. Sailor, "Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon", *Science*, vol. 261, pp. 1567-1568, 1993.

[12] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, and N. Nakayama, "Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, pp. 46-48, 1992.

[13] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. S. Shane,and M. J. Sailor, "Photoinduced surface reactions of reverse-biased n-type porous Si", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 5375-5382, 1996.

[14] E. J. Lee, J. S. Ha, and M. J. Sailor, "Chemical modification of the porous silicon surface", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, pp. 8295-8296, 1995.

[15] W. H. Green, E. J. Lee, J. M. Lauerhaas, T. W. Bitner, and M. J. Sailor, "Electrochemiluminescence from porous silicon in formic acid liquid-junction cells", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp. 1468-1470, 1995.

[16] J. -H. Sim, D. -K. Kim, C. -S. Cho, H. -S. Tae, S. -H. Hahm, J. -H. Lee, "Fabrication of Piezoresistive Silicon Acceleration Sensor Using Selectively Porous Silicon Etching Method", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 5, no. 5, pp. 21-29, 1996.

[17] S. -J. Kim, "Study on the development of mesa-type humidity sensors using porous silicon layer" *J. of the Korean Sensors Society,* vol. 8, no. 1, pp. 32-37, 1999.

[18] D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, "Conjugated polymer-based chemical sensors", *Chem. Rev.*,vol. 100, pp. 2537-2574, 2000.

[19] M. S. Yoon, K. H. Ahn, R. W. Cheung, H. Sohn, J. R. Link, F. Cunin, and M. J. Sailor, "Covalent crosslinking of 1-D photonic crystals of microporous Si by hydrosilylation and ring-opening metathesis polymerization", *Chem. Commun.*, pp. 680-681, 2003.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20057046	과 정	석사
성 명	한글 :고 영 대 한문 :高 英 大 영문 :Youngdae Koh				
주 소	광주 동구 계림2동 518-62				
연락처	E-MAIL : gobam79@hanmail.net				
논문제목	한글 : **다공성 실리콘의 센싱 및 약물전달로의 응용.** 영문: **Porous Silicon as Sensing and Drug Delivery Application**				

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: 고 영 대 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하

감사의글

먼저 논문이 완성되기까지 많은 관심과 지도로 이끌어주시고 사랑과 가르침을 주신 지도교수 조성동 교수님과 손홍래 교수님, 그리고 여러 교수님들께 깊은 감사의 뜻을 전합니다. 벌써 2년이라는 시간이 흘러버렸습니다. 끝나지 않을 것 같던 시간들 이었는데..... 끝나는 시점에서 이 2년이라는 시간은 제 인생에서 지울 수 없는 너무나 소중한 시간 이었습니다.

항상 서로 엉키고 뒹굴면서 서로를 격려하던 사랑하던 동기님들과 후배님들, 정말 제 인생에서 이 2년이라는 시간이 너무나 소중하고 추억 많은 이유는 여러분들 때문입니다.

마지막으로 언제나 뒤에서 학업에 정진 할 수 있도록 사랑과 정성으로 보살펴주신 아버님, 어머님께 감사드립니다.

정말 깊은 감사드립니다.

*2006*년

고 영 대