[UCI]I804:24011-200000233987

2007년 2월

석사학위 논문

다중신호로 암호화된 다공성 실리콘

- Multiple Bit Encodings of Porous Silicon -

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

박 종 선

다중신호로 암호화된 다공성 실리콘

- 다중신호로 암호화된 다공성 실리콘 -

Multiple Bit Encodings of Porous Silicon

2007년 2월 23일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

박 종 선

다중신호로 암호화된 다공성 실리콘

- 다중신호로 암호화된 다공성 실리콘 -

지도교수 손 홍 래

조 성 동

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함

2007년 10월 일

조 선 대 학 교 대 학 원

화 학 과

박 종 선

박종선의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송 기 동(인)

위원 조선대학교 교수 손 홍 래(인)

위원 조선대학교 교수 조 성 동(인)

2007년 11월 일(석사)

조 선 대 학 교 대 학 원

L I S T

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

LIST OF SCHEMES

ABSTRACT

Ⅰ. *INTRODUCTION*

Ⅱ. *THEORETICAL BACKGROUND*

A. Bragg 법칙과 다공성 실리콘의 반사율

B. Rugate Filter 제작과 *Sine* 파형의 원리

Ⅲ. *EXPERIMENT*

A. 단층 다공성 실리콘

1. 단층 다공성 실리콘*(Porous Silicon)* 형성 방법 및 과정

2. 실험에 사용된 측정 기계

a. 광학측정 스펙트로미터 *(Ocean Optics USB 2000)*

b. Galvanostat (Keithley 2420 멀티미터*)*

c. FT-IR 적외선 분광기 *(Nicolet 6700)*

B. Bragg 공식을 이용한 *DBR Filter*
C. Rugate 공식을 이용한 *Rugate Filter*
*D. DBR Filter*을 이용한 유기물 센서
1. 유기물 측정을 위한 표면 처리
a. Hydrosylation (UV)
b. Oxidation (Themal)

E. 다중 신호 바코드
*1. DBR Filter*을 이용한 다중 신호 바코드
a. 전류 증가 방식
b. 연속적인 전류 순환 방식
*2. Rugate Filter*을 이용한 다중 신호 바코드
a. 연속적인 전류 순환 방식
b. 합성파를 이용한 방식

Ⅳ. *RESULTS and DISCUSSION*
A. 단층 다공성 실리콘의 파장 및 *FWHM* 측정 결과
*B. DBR Filter*의 파장 및 *FT-IR* 측정 결과
*C. Rugate Filter*의 파장 측정 결과
*D. DBR Filter*을 이용한 유기물 센서 결과
1. 유기물 반응에 대한 결과

*E. DBR & Rugate Filter*을 활용한 바코드
*1. DBR Filter*을 이용한 다중 신호 바코드 결과
a. 전류 증가 방식 결과
b. 연속적인 전류 순환 방식 결과
*2. Rugate Filter*을 이용한 다중 신호 바코드 결과
a. 연속적인 전류 순환 방식 결과
b. 합성파를 이용한 방식 결과

Ⅴ. *CONCLUSION*

REFERENCES

LIST OF TABLES

Table 1. 다공성 실리콘의 특성의 발견과 이론들의 발전 ---------- 1
Table 2. Various Sine Wave Composite ---------- 8

LIST OF SCHEMES

Scheme 1. Bragg's Law and diffraction ---------- 5
Scheme 2. Various of Sine wave ---------- 7
Scheme 3. Method Synsesis of Bragg Structured Porous Silicon ---------- 9
Scheme 4. White light reflection spectrum from a porous Si film --------- 11
Scheme 5. operation ocean optics ---------- 12
Scheme 6. Setup for Fourier-transform infrared spectrometer ---------- 13
Scheme 7. Simulate using to Matlab Program ---------- 16
Scheme 8. Photolysis equipment (360nm) and Quartz Cell ---------- 17
Scheme 9. Multiple Encodings Based on Current Increase ---------- 18
Scheme 10. Electric Sweeper Program ---------- 19
Scheme 11. Consecutive use of different current (Bragg) ---------- 19
Scheme 12. Consecutive use of different current (Rugate) ---------- 20
Scheme 13. Sum of total direct currents ---------- 21
Scheme 14. White light reflection spectrum from a DBR PSi film -------- 25
Scheme 15. Capillary condensation; left : before, right : After ---------- 31

LIST OF FIGURES

Figure 1. A) Cross-Section SEM image, B) AFM image ---------- 10
Figure 2. Reflection Spectrum of High or Low current ---------- 15
Figure 3. Change of Fringe Pattern for p^{++}-type PSi During Etching ----- 23
Figure 4. Match for Reflection Spectrum of High or Low current -------- 24
Figure 5. Reflection spectrum of DBR PSi structure (560nm) ---------- 26
Figure 6. Cross-Section SEM image ---------- 26
Figure 7. White Light Reflection Spectrum from Rugate PSi ---------- 27
Figure 8. Various Single Bit Encoding Rugate PSi ---------- 28
Figure 9. Reflection spectra for oxidized DBR PSi and fresh DBR PSi ---- 29
Figure 10. Reflection spectra for hydrosilylated DBR PSi and fresh PSi ----- 30
Figure 11. Sensing ethanol vapor using DBR PSi ---------- 32
Figure 12. Dipole moment effect of analytes ---------- 34
Figure 13. Vapor Pressure Effect of Analytes ---------- 36
Figure 14. Multiple Encodings Based on Current Increase ---------- 37
Figure 15. a) Consecutive use of Different Current (DBR) ---------- 38
Figure 16. b) Consecutive use of Different Current (DBR) ---------- 39
Figure 17. Consecutive use of Different Current (Rugate) ---------- 41
Figure 18. All of the individual sine components are summed together to create a composite wave form ---------- 39
Figure 19. Both the wavelength and the amplitude of the spectral peaks are controllable ---------- 42
Figure 20. half amplitude of the sine component ---------- 43
Figure 21. Reflection Spectra of 12 Bit Code ---------- 44

ABSTRACT

Encodings of Multiple Photonic Bands in Porous Silicon

Park Jongsun
Advisor : Prof. Sohn Hong-lae Ph.D.
Department of Chemistry,
Graduate School of Chosun University

Photonic crystals containing rugate structure result in a mirror with high reflectivity in a specific narrow spectral region and are prepared by applying a computer-generated pseudo-sinusoidal current waveform. Strategies to encode multiple rugate structures have been investigated. Multiple rugate structures can be etched on a silicon wafer and placed in the same physical location, showing that many sharp spectral lines can be obtained in the optical reflectivity spectrum. The method used to generate multiple rugate structures containing all the encoding information displays five rugate peaks corresponding to the each of the sine components varied from 0.16 to 0.24 Hz, with a spacing of 0.02 Hz between each sine component. The complete deletion of a peak has been achieved and demonstrates the capacity of this method to create binary codes.

The development of a new technology to build one-dimensional photonic structure is of great interest because it is too complex to fabricate by using conventional lithographic method and could be useful for a variety of

applications such as chemical and biological sensors or medical diagnostics. Since the discovery of porous silicon from silicon wafer, research has been associated with emerging technologies, such as photonic crystals for optical band pass filters and micro chemical reaction applications in micro chemical reactors and micro fuel cells. Their importance is due to their very high surface area for reactions, their unique photonic properties and process compatibility to semiconductor technology. This high surface area material has been shown to be useful in a variety of analytical applications; in MEMS (micro electro mechanical systems), as a matrix for MALDI (matrix assisted laser desorption ionization) mass spectroscopy and especially in chemical and biological sensors.

Multiplexed assays are one of the powerful tools to study genomes, to identify candidate drugs, and in a variety of other applications in which a large number of parallel experiments should be performed in a short period of time. Recently, beads or particles containing many independent codes by using quantum dots, fluorescent molecules, and metal rods have been used for these applications. Here we report a method of preparing one-dimensional photonic crystals with multiple peaks in their optical reflectivity spectrum.

Sample Preparation: Porous silicon samples were prepared by electrochemical etch of heavily doped p++-type silicon wafers (boron doped, polished on the (100) face, resistivity of 0.8-1.2 mΩ-㎝, Siltronix, Inc.). The etching solution consisted of a 3:1 volume mixture of aqueous 48% hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich Chemicals) and absolute ethanol (ACS reagent, Aldrich Chemicals). Galvanostatic etch was carried out in a Teflon cell by using a two-electrode configuration with a Pt mesh counter

electrode. A sinusoidal current density waveform varying between 51.5 and 74.6 mA/cm^2 is applied. The anodization current was supplied by a Keithley 2420 high-precision constant current source which is controlled by a computer to allow the formation of PSi multilayers. To prevent the photogeneration of carriers, the anodization is performed in the dark. After formation the samples are rinsed with pure ethanol and dried with nitrogen gas.

Instrumentation and Data Acquisition: Samples were illuminated with a tungsten lamp, and the reflected light spectrum was measured using an Ocean Optics S2000 CCD spectrometer fitted with a fiber optic input. The reflected light collection end of the fiber optic is positioned at the focal plane of the optical microscope.

Photonic crystals containing rugate structure result in a mirror with high reflectivity in a specific narrow spectral region and are prepared by applying a computer-generated pseudo-sinusoidal current waveform. The Rugate PSi generated in this method exhibits a very sharp line in the optical reflectivity spectrum. This reflectivity can be tuned to appear anywhere in the visible to near-infrared spectral range, depending on the programmed etch waveform. One of the most unique features for multilayer porous silicon is that its reflective spectral band is much narrower than the fluorescence spectrum obtained from an organic dye or core-shell quantum dot[9]. Thus more spectral lines can be placed in a narrower spectral window with the photonic structures. Rugate filters possess a sinusoidally varying porosity gradient in the direction perpendicular to the plane of the filter. The waveform used in the present work involves an individual sine component, which is represented by Equation 1.

$$Y_i = A_i \sin(k_i t) + B \qquad (1)$$

Where Y_i represents a temporal sine wave of amplitude, A_i ; frequency, k_i ; time, t; applied current density, B.

Strategies to encode multiple rugate structures have been investigated. Multiple rugate structures can be etched on a silicon wafer and placed in the same physical location, showing that many sharp spectral lines can be obtained in the optical reflectivity spectrum. Two methods are used to generate multiple rugate structures. First, a set of five sine components (Fig. 1A) combined each individual sine component has been used to create multiple rugate structure, Equation 2. (Fig. 1B)

$$Y_{comp} = (y_1, y_2, \cdots, y_n) \qquad (2)$$

Second, all of the individual sine components are summed together to create a composite waveform shown in Fig. 1C, Equation 3.

$$Y_{comp} = A_1 \sin(k_1 t) + A_2 \sin(k_2 t) + \ldots + A_n \sin(k_n t) + B \qquad (3)$$

Equation 2 and 3, containing all the encoding information, can be converted to an analog current-time waveform to etch using a computer-controlled digital galvanostat.

Multiple rugate structures have been generated by using different parameters in Equation 1 and displayed five peaks shown in Fig. 2.

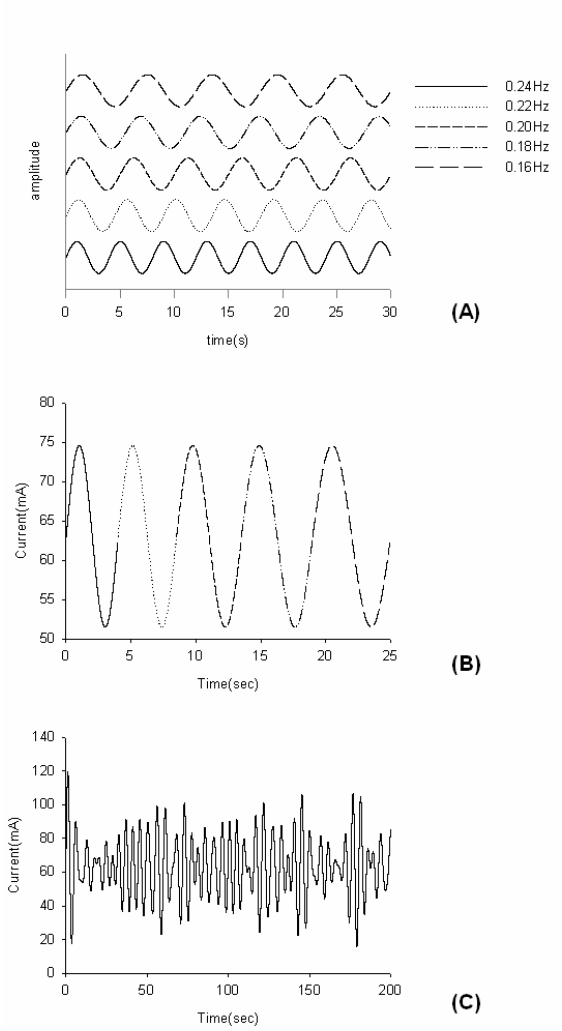


Fig. 1. Representation of the encoding method;
(A) five individual sine components;
(B) a set of consecutive five sine components;
(C) a composite waveform summed five individual sine components.

A waveform containing five separate frequency components has been investigated. The values of k_i for each of the sine components are varied

from 0.16 to 0.24 Hz, with a spacing of 0.02 Hz between each sine component. The values of Ai and B for every sine components are 11.55 and 63.05 mA, respectively. Reflectivity spectra of multiple rugate-structured porous silicons etched continuously with five separate periodicities using a former method are obtained and displayed five peaks as shown in Fig. 2 (top), but the rugate peaks are not placed in the same physical location.

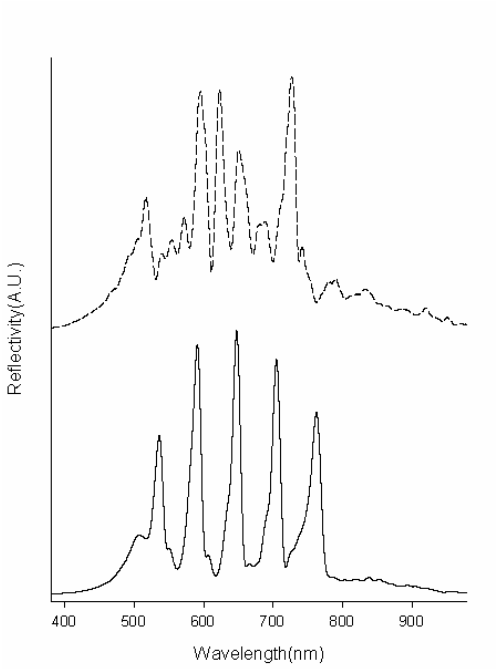


Fig. 2. Reflectivity spectra of multiple rugate porous silicon.

Multiple rugate structures have been successfully generated by using an Equation 3 and displayed five peaks as shown in Fig. 2 (bottom). The resulting rugate porous silicon film exhibits a porosity depth profile which relates directly to the current-time profile used in etch. Each of the main peaks in an optical reflectivity spectrum corresponds to one of the sine components of the composite waveform, indicating that the

reflectivity spectrum represents the Fourier transform of the composite current-time waveform.

Reflectance spectra of five encoded porous silicon samples are prepared and showed five bit encoding. The spectra shown in Fig. 3 are divided up to five regions, and the bit representation of each peak in the spectrum is superimposed over each peak. In latter case, both the wavelength and the amplitude of the spectral peaks are controllable by changing the etch parameters and could be useful for an encoding information.

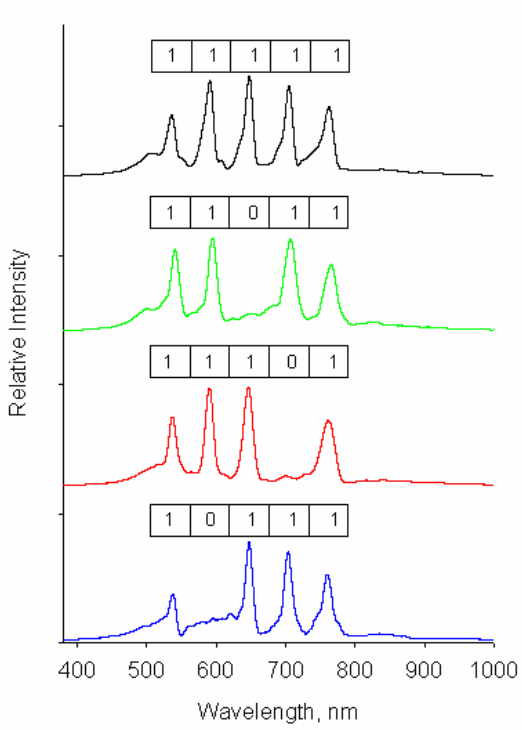


Fig. 3. Reflectance spectra of encoded porous silicon samples.

The complete deletion of a peak shown in Fig. 3 has been achieved and demonstrates the capacity of this method to create binary codes, while the

wavelengths and relative amplitudes of the remaining peaks has been fixed. The presence or absence of a spectral line can be recognized as an on state or an off state, respectively.

A robust method used to prepare optically encoded rugate porous silicon which could be useful to create multiplexed assays has been demonstrated. A composite waveform summed all of the individual sine components results multiple rugate peaks placed in the same physical location. Each individual spectral peak in an optical reflectivity spectrum corresponds to one of the sine components of the composite waveform and is controllable to create binary codes.

Ⅰ. *INTRODUCTION*

다공성 실리콘(Porous Silicon)은 실리콘과 전해질의 접촉면에서 매우 복잡한 과정들의 결과로부터 상당히 다양한 특징들이 나타난다.[1] 이러한 특징들은 지금으로부터 약 50년 전부터 연구되어 오고 있지만, 아직까지 형태학상의 자세한 연구에 대한 형성 메카니즘을 이해하기에는 부족한 실정이다.

다공성 실리콘은 HF를 포함하는 용액에 단결정 실리콘의 양극에 전류를 걸어 분해에 의해 형성되는 물질이다. 이러한 현상을 발견한 이후, 수많은 연구가 시작되었고, 그 결과로 다공성 실리콘은 상당히 다양한 특징들을 가지고 있고, 다공성 실리콘의 형성 과정은 여러 가지 요소들이 매우 복잡하게 관련되어 있음을 알 수 있었다. Table 1은 다공성 실리콘의 특징에 대한 새로운 발견과 이론들의 발전에 관한 연도별 개요를 보여준다.

년 도	발 견
1950년대	다공성 실리콘의 발견
1960년대	·
1970년대	N-type 실리콘 기공형성 발견
1980년대	모든 타입의 실리콘 웨이퍼 필름 형성 발견
1990년대	실리콘 웨이퍼의 발광 발견
2000년대	macro 다공성 실리콘

Table 1. 다공성 실리콘의 특성의 발견과 이론들의 발전

Uhlir와 Turner는 1950년대 후반에 첫 번째로 다공성 실리콘을 발견하여 다음과 같이 제안하였다. 실리콘 표면은 HF 용액에서 양극을 걸어주는 동안 갈색의 필름을 형성하고, 그 필름이 양극으로 분해 되는 동안 표면에 subfluoride가 형성 된다는 사실을 발견[2]했다. 그 후에 1970년대 HF 용액에서 anodization 되는 동안 N-타

입 실리콘 웨이퍼에 부식 구멍과 터널들이 형성됨이 밝혀졌다. 이러한 발견으로 실리콘 웨이퍼의 고체 표면층은 양극의 분해 후에 실리콘 지지층이 존재함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 N-타입 실리콘 웨이퍼에 큰 전류의 양극 전위을 걸었을 경우 울타리 붕괴가 일어난다는 사실을 알 수 있다. 1980년대 초반 단결정 구조를 가진 모든 타입의 실리콘 웨이퍼에 양극을 걸어 주었을 경우 갈색 필름이 형성[3]됨이 보고 되었다. 그 후로 무수히 많은 다공성 실리콘의 형성에 대한 메카니즘 이론들이 쏟아져 나왔다. Beale 외에 다수는 다공성 실리콘 물질은 구멍 제거에 의해 형성이 되고, 그러한 층의 존재는 전류의 localization에 의한 것이라고 제안하였다.

1990년대 다공성 실리콘 (Porous Silicon)의 효율적인 발광 (luminescence)[4]을 발견한 이래로, 다시 다공성 실리콘의 화학적, 물리적, 광학적인 특성의 연구가 광범위 하게 이루어지기 시작하였다. 다공성 실리콘은 나노미터 사이즈의 상호 연결된 실리콘 입자들의 균질의 배열로 이루어진 P-type 또는 N-type 실리콘 웨이퍼로 만들어 진다. 이러한 표면 특성을 가진 다공성 실리콘은 많은 다양한 분야에 적용되고 있다.; MEMS (micro electro mechanical systems), MALDI (matrix assisted laser desorption ionization) mass spectroscopy, Optoelectronics 그리고 chemical and biological sensors.[5~8]

이러한 다공성 실리콘의 제작은 일정한 시간동안 전기화학적인 (electrochemical) 부식을 통하여 만들어 진다. 이때 형성된 다공성 구멍은 흘려주는 전류의 차이나, 전기화학적 부식 시간, 불산(HF) 용매의 농도, 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 구멍의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 원하는 용도에 따라 조절할 수 있다. 이러한 다공성 실리콘은 단층 다공성 실리콘으로 이는 일정한 전류를 가하여 합성된다. 단층의 다공성 실리콘의 특징은 입사된 화이트 파장이 상쇄와 보강 간섭현상에 의해서 Fringe pattern 현상이 나타난다. 이러한 형태의 반사 (reflectivity)는 가시광선 영역대의 모든 파장에서 나타나기 때문에 전체적인 파장 형태를 파악해야 한다는 단점이 있다. 그러나 높은 전류와 낮은 전류의 일정한 반복으로 한 가지 특정한 빛만 반사하는 다층의 DBR (Distributed Bragg Reflectors) 다공성 실리콘과 사인(sine) 형태의 파형으로 전류를 걸어주는 Rugate 다공성 실리

콘은 이와는 다르다. DBR과 Rugate로 만들어진 다공성 실리콘 웨이퍼의 반사율은 특정 파장만을 반사함으로 선택적인 파장 영역을 만들 수 있는 장점이 있다. 그리고 이러한 다층의 DBR 다공성 실리콘과 Rugate(Sine wave)는 photonic crystals로도 활용이 가능하다.[9]

다층의 다공성 실리콘으로 만들어진 photonic crystals은 chemical and biological sensors, optical switching devices, implantable biomaterials, and in high-throughput screening applications 등등 관심을 불러일으키고 있다.[10~12] 하지만 이러한 물질의 사용은 화학적 안정성에 있어서 많은 제한이 따르고, 목표가 되는 물질의 선택성에 많은 노력을 요구한다. 그러나 지난 몇 년 동안 부분적인 연구와 수정을 통해서 다양한 발전을 이룩하였고 이를 통하여 현재 다양한 분야에 활용되고 있다.

다층의 다공성 실리콘은 현재의 바코드 기술에 나노 크기의 암호화된 형식을 지원할 수 있고, 이를 통해 나오는 특정 파장의 빛을 반사시키는 특징이 있으므로 DNA 감지나 신약 개발 및 구별, 군사적인 목적에서 쓰이는 폭발물 감지 및 Smart Dust, 테러방지를 위한 소포의 바코드 암호화, 자동차 바퀴에 쓰이는 타이어의 바코드화를 통해 뺑소니 방지 등등 실생활에서부터 군사적인 목적까지 광범위하게 활용 될 수 있다. 특히 신약 개발에 있어서 현재 수백만 개의 단백질에 대한 연구에 있어서 획기적인 코드역할을 수행할 수 있을 뿐만 아니라 컴퓨터 메모리 칩에 있어서 인공지능(A.I.)에 대한 분야에도 적용 될 수 있다. 이는 어떤 이진법에 대한 활용을 넘어서 인간과 비슷한 형태의 계산을 수행 할 수 있는 능력을 부여함으로써 과학발전의 획기적인 수행이 가능할 것으로 보인다.

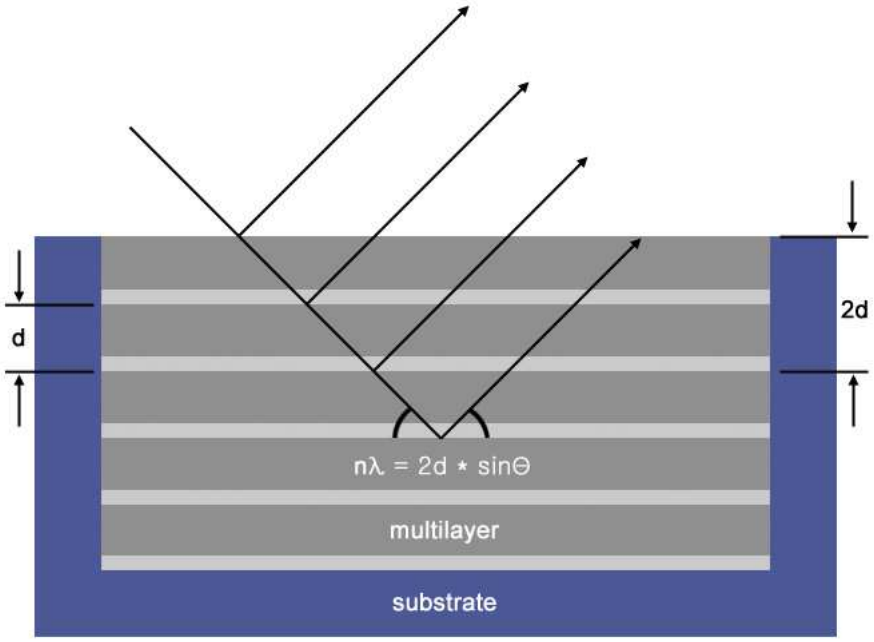
본 연구에서는 다음과 같은 다공성 실리콘의 형태학적인 발전에 노력을 기울였습니다. 단층 다공성 실리콘에서 다층의 다공성 실리콘 제작에 대한 연구를 하였고, 이를 이용하여 유기물 기체 센서로써 활용하기 위해서 광학적인 특성 및 최적화된 다층 구조, 표면 유도체화 반응을 조사하여 센서로서 화학적인 안정성을 높이는데 중점을 두고 실험 하였습니다. DBR & Rugate 다공성 실리콘의 제작에 대한

고찰과 DBR & Rugate 다공성 실리콘을 이용하여 특정한 빛의 파장을 반사하게 하고, 이러한 실리콘의 구조를 정교하게 조절(control) 하여 화학적인 또는 물리적이고 생물학적인 활용에 있어서 용이하도록 멀티 신호를 가진 바코드를 제작하는데 중점을 두었습니다. 다중 멀티 신호를 가진 다공성 실리콘(PSi) 필름 제작을 위한 다양한 방법을 제시 하고 있으며, 이중에서 최적화된 조건에 대해서 설명하고 있습니다. 이러한 결과물은 앞으로 다공성 실리콘의 활용성에 있어서 원천이 되는 기술로 광범위한 활용에 기인할 것입니다.

Ⅱ. *THEORETICAL BACKGROUND*

A. Bragg 법칙과 다공성 실리콘의 반사율

브래그(Bragg) 법칙이란 사전적인 의미로 X선, 감마선 같은 전자기파 또는 전자·중성자로 이루어진 입자파가 결정 안으로 입사했을 때 가장 강한 반사를 일으키는 면에 대해 결정 안의 원자 간의 면 간격과 입사각(入射角) 사이에 성립하는 관계법칙을 말한다. 반사된 파의 강도가 최대로 되려면 보강간섭(補强干涉)이 일어날 수 있도록 각 파의 위상(位相)이 같아야 한다. 즉 개개 파의 동일점(가령 파의 마루나 골)이 관측 장소에 동시에 도착해야 한다. 이 법칙은 영국의 물리학자 윌리엄 로렌스 브래그가 처음으로 발견했다. 아래의 Scheme 1는 이러한 브래그 법칙에 대하여 도식화 하여 나타내었다.



Scheme 1. Bragg's Law and diffraction. (n:the order of the reflection, λ:the wavelength, d:spacing of the multilayer which is equal to the sum of the

thickness of one layer pair of the high-Z and low-Z materials, Θ:the incident angle between the x-ray beam and the plane of the multilayer.)

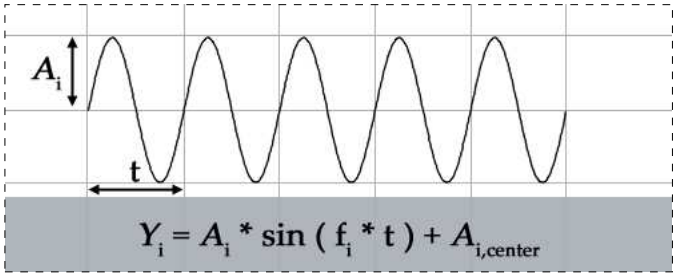
Scheme 1의 그림을 보면, 위상이 서로 같은 2개의 파가 결정 안에 있는 서로 다른 두 층에 각각 반사된다. 이러한 결정의 격자(또는 원자) 면 간격을 d라고 놓는다. 실험에 의하면 반사각 Θ와 입사각 Θ는 서로 같다. 두 파가 반사된 다음에도 위상이 같으려면 경로 차가 파장(λ)의 정수배가 되어야 한다. 그런데 기하학적으로 볼 때, 반사되는 파의 길이가 서로 같고, 각각의 크기는 격자 면 간격 d와 반사각 Θ의 사인 값을 곱한 dsinΘ와 같으므로 $n\lambda=2d\sin\Theta$가 성립하며, 이러한 관계를 우리는 "브래그 법칙"이라 부른다. 그림에서 알 수 있듯이 n=2이면 반사되는 파의 한 경로에 파장이 1개만 존재하며, n=3인 경우보다 반사각이 작다. n=1인 각도로 반사하면 1차 반사라고 부르며, n=2인 각도로 반사하면 2차 반사라고 부르는 등 순서대로 이름을 붙인다. n이 정수가 아닌 경우에는 반사된 파들이 상쇄간섭(相殺干涉)을 일으켜 소멸된다.

브래그 법칙은 파장을 측정하거나 결정의 격자 간격을 알아내는 데 유용하다. 특정한 파장을 측정하려면 복사파와 탐지기를 모두 임의의 각 Θ로 맞추어 놓은 다음, 탐지기에 강한 신호가 나타날 때까지 탐지기를 돌려 각도를 조절한다. 신호가 나타날 때의 각도(브래그 각)를 브래그 법칙에 대입하면 바로 파장을 구할 수 있다. X선과 저에너지의 감마선이 갖고 있는 정확한 에너지 값은 주로 이 방법으로 측정한다. 양자역학에 의하면 중성자도 파동성을 나타내기 때문에 중성자의 에너지를 구할 때도 브래그 반사를 자주 이용한다.

본 연구에서는 이러한 임의의 각을 90도로 맞추어 복사파와 탐지기를 같은 위치에 위치시킴으로써 $n\lambda=2d\sin\Theta$에서 sinΘ값은 1이 되어 다음과 같은 식으로 유도 된다. 이러한 식 $n\lambda=2d$에서 d값은 서로 다른 두 층으로 각각의 층에 대한 n값과 d값을 서로 더해 주어 브래그 법칙에 대입하면 다층의 다공성 실리콘에서 반사하는 파장의 값을 구할 수 있다.[13] ($m\lambda_{Bragg} = 2(d_1n_1 + d_2n_2)$)

B. Sine 파형과 *Rugate Filter*의 원리

본 연구에서 목표로 하는 다층의 다공성 실리콘과 관련하여 합성 파를 이용한 멀티 신호 바코드를 만들기 위해서 우리는 scheme 2에 나와 있는 것과 같은 사인파(sine wave) 형태의 전류를 흘려주어야 한다. 이러한 형태의 파형과 같은 전류를 흘려 보내주기 위해서는 sinΘ에 대한 이해가 필요하다. 우선 다음과 같은 파형을 제작한다고 가정해 보자.



Scheme 2. Various of Sine wave

위의 식에서 A_i는 진폭, f_i는 진동수(Hz : 헤르츠), t는 시간, $A_{i,center}$는 파형의 중앙값이 된다. 이러한 파형을 나타내기 위한 위의 식에서 각각의 변수는 원하는 형태의 파형을 만들기에 아직 부족한 면이 있다. 그래서 다음과 같은 형태의 식을 사용하면 더욱 정교한 사인파(sine wave)를 만들어 낼 수 있다.

$$Y_i = A_i [1 + \sin (f_i * t - B_i)] + A_{i,min}$$

두 번째 정교한 사인파의 각각의 변수는 A_i는 진폭, f_i는 진동수(Hz : 헤르츠), t는 시간, B_i는 sine 파형의 시작 변위, $A_{i,min}$는 진폭의 최하위(또는 최소) 값이다. 이렇게 구한 각각의 조건들은 다중 신호를 가진 바코드로 활용하기 위해서 원하는 파형을 더하거나 빼는 과정과 원하는 위치에 peak의 진폭을 높이고 낮추는데 사용된다. 그리고 마지막으로 Y_i값을 더해준 개수만큼 i값으로 나눠주어야 한다.

위에서 설명한 과정에 대한 몇 가지 예를 들어 아래의 Table 2의 실질적인 조건과 같은 파형을 걸어주는 과정에 대해서 설명을 하겠다.

Y_i	A_i	$A_{i,center}$	f_i
1	11.55	63.05	0.24
2	11.55	63.05	0.28
3	11.55	63.05	0.32

Table 2. Various Sine Wave Composite; Y_i : sine wave, A_i : amplitude, $A_{i,center}$: center amplitude of the sine component, f_i : the number of vibrations(Hz)

각각의 조건들을 걸어주게 되면 특정한 파형의 빛만 반사하는 다공성 실리콘이 제작된다고 가정하여 보자. 이러한 다공성 실리콘을 다중 멀티 신호[14]로 바꾸기 위해서 합치는 과정은 다음과 같다.

$$Y_1 = (3*11.55)*\sin(0.24*pi*t);$$
$$Y_2 = (3*11.55)*\sin(0.28*pi*t);$$
$$Y_3 = (3*11.55)*\sin(0.32*pi*t);$$
$$value = (Y_i + Y_i + Y_i)/3 + 63.05;$$

위의 조건에서 진폭에 대한 값을 세배 이상 곱해준 것은 각각의 파형에 대한 실제적인 실험에서 상쇄와 보강간섭에 대한 세기를 확실하게 구분 짖기 위함이다. 만약 진폭 조절에 대해서 관여를 한다면 세배 곱해준 값을 곱하지 않으면 다른 진폭을 가진 파형을 제작 할 수 있을 것이다. 이는 바로 파형을 자유자재로 조종함으로 인해서 자신이 원하는 파장과 진폭을 조절 할 수 있음을 의미한다.

Ⅲ. *EXPERIMENT*

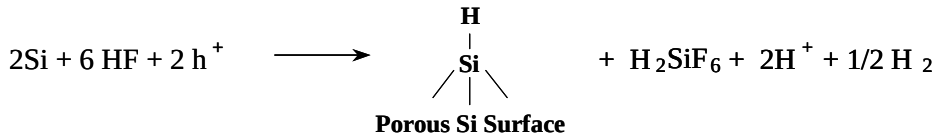
A. 단층 다공성 실리콘

1. 단층 다공성 실리콘*(Porous Silicon)* 형성 방법 및 과정

다공성 실리콘을 제작하기 위하여 p^{++}-type의 실리콘 웨이퍼 <100>, 저항은 0.0008～0.0012 Ω/cm, 크리는 가로-세로 1.56cm로 사용한다. 용액은 불산(HF)와 에탄올(EtOH)를 1:3 비율로 섞어 사용한다.

반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 부식을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 나노크기의 기공과 나노입자를 갖는 나노구조 다공성 실리콘 반도체칩을 만든다. 반도체인 실리콘은 원자가 띠 (valence band)와 전도도 띠 (conduction band)의 띠 사이 에너지가 (band gap) 1.11 eV (107 kJ/mol)밖에 되지 않는다.[15] 따라서 원자가 띠의 전자는 쉽게 상온에서 전도도 띠로 전이가 가능하다. 전자가 전이되면 전도도 띠에는 전자가 있는 반면 원자가 띠에는 양전하를 갖는 홀 (h^+ ; positive hole)이 생성된다. 이는 화학적으로 실리콘-실리콘 결합이 끊어져서 고체 실리콘 내부에 전자와 홀이 생성되는데 이들은 상온에서 순수한 실리콘의 경우 약 매 10^{12} 개의 실리콘-실리콘 결합 마다 한 쌍씩 생성되는 샘이다.

다공성 실리콘이 형성되는 원리는 실리콘이 불산 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 H_2SiF_6와 H_2 (gas)를 생성 하므로 실리콘 고체가 부식되어 제거되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 구멍 (pore)을 형성하게 된다.(Scheme 3)



Scheme 3. Method Synsesis of Bragg Structured Porous Silicon

형성된 다공성 구멍은 흘려주는 전류의 차이나 (Fig. 1B), 전기화학적 부식 시간, 불산 용매의 농도, 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 구멍의 지름이나 깊이를 (Fig. 1A) 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 원하는 용도에 따라 조절할 수 있다.

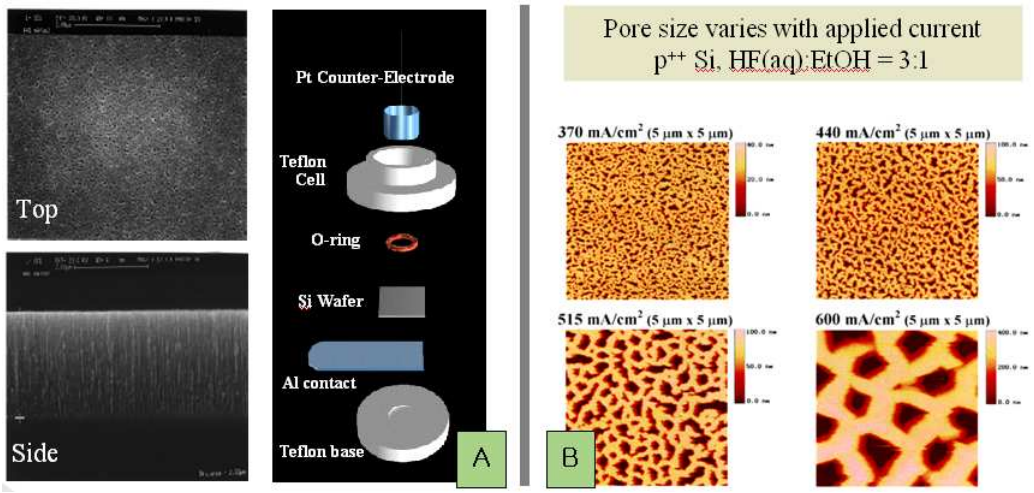
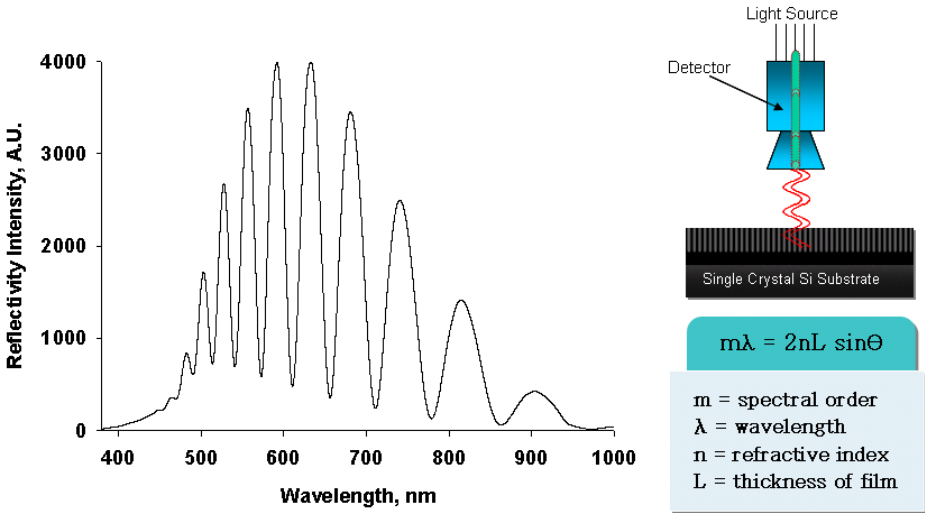


Figure 1. A) Cross-Section SEM image of cylindrical nanopores formed in p^{++}-type Silicon, B) AFM image of p^{++}-type PSi, Pore size varies with applied current, HF(aq) : EtOH = 3 : 1.

Tungsten-halogen lamp는 파장의 영역이 400-1000 nm까지 발산하는 백색광원이다. 이 광원을 p-type의 나노 구조 다공성 실리콘에 입사하면 입사한 빛의 일부는 다공성 실리콘 위 표면에서 반사하며 다른 일부는 다공성 실리콘 층을 통과한 후 반사되어 나온다. 이때 두 파장이 다공성 실리콘 층의 두께 L에 따라 어떤 파장은 보강간섭을 하고 다른 어떤 파장은 상쇄간섭을 하여 그림과 같이 주름처럼 얻어 지는데 이를 fringe pattern이라 한다. 보강 및 상쇄간섭 현상은 앞에서 유도한 Bragg 식에 의해서 계산된다.[16]

$$m\lambda = 2nL \cdot \sin\Theta$$

여기서 Θ=90°일 때, mλ = 2nL이므로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 다공성 실리콘의 두께에 관여한다.



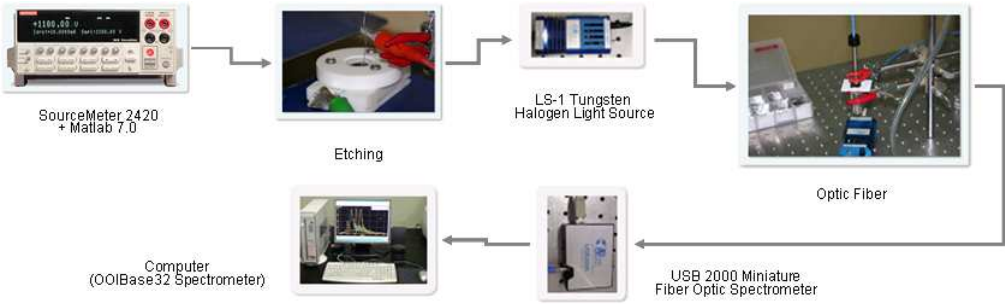
Scheme 4. White light reflection spectrum from a porous Si film.

이렇게 제조된 나노 구조의 다공성 실리콘은 독특한 광학적 특성을 갖는데 텅스텐-할로겐 빛의 다공성 실리콘에 대한 반사 스펙트럼은 전형적으로 위와 같다.(Scheme 4) 이러한 가시광선 영역대의 프린지-패턴 현상은 텅스텐-할로겐 램프의 빛은 가시광선 영역대의 CCD 감지기가 볼록한 형태로 감지되기 때문에 위와 같이 전체적인 패턴 형상에서 볼록한 특성을 감지 할 수 있다.

2. 실험에 사용된 측정 기계

a. 광학측정 스펙트로미터 (Ocean Optics USB 2000)

p^{++}-type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 부식을 시킨 후 표면의 광학적인 반사율을 측정하기 위하여 다음과 같은 기계를 사용하였다. Ocean Optics 사의 USB 2000(Detector range : 380 ~ 1040nm)과 4000(Detector range : 400 ~ 1600nm) 두 가지 종류이다. USB 2000의 경우는 실제적으로 가시광선 영역인 (400nm ~ 800nm)까지 측정가능하고, USB 4000의 경우는 실제적으로 500nm ~ 1500nm 까지 가능하다. 아래의 Scheme 5는 실리콘 웨이퍼의 부식에서부터 광학적인 특성을 측정하는 과정을 나타낸 것이다.



Scheme 5. operation ocean optics

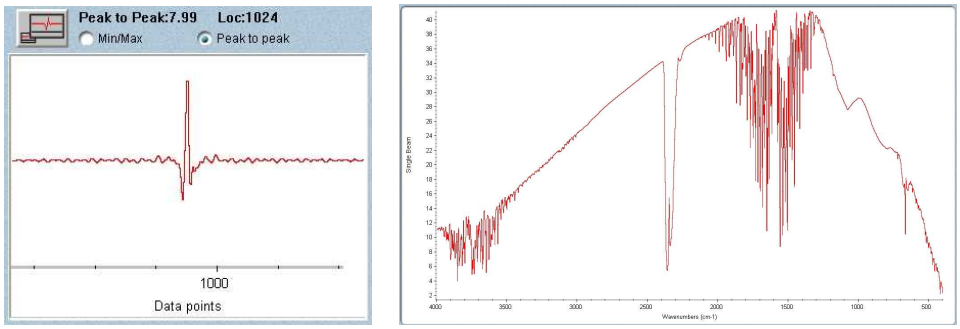
b. Galvanostat (Keithley 2420 멀티미터)

다공성 실리콘의 etching 과정의 특징 중 하나인 직류의 전원을 필요로 함에 따라 본 실험에서는 다음과 같은 장비를 사용하여 포러스 실리콘을 제작하였다. Kethley사의 2420 Sourcemeter 모델을 이용하여 자체 제작한 ElectricSweeper 프로그램과 연결하여 다양한 형태의 전류 파형을 흘려 보내준다. 본 모델의 최대 능력은 측정 시 voltage의 범위는 1uV ~ 1100V이고, 입력 시 Voltage의 범위는 50pA ~ 1.05A이다. (Scheme 5)

c. FT-IR 적외선 분광기 (Nicolet 6700)

샘플을 측정하기에 앞서 기본적인 IR 사용 순서에 대해서 알아야 한다. 첫 번째, Collect Background (기기의 그라운드 상태 정검)를 측정한다. 두 번째, Collect Sample (샘플의 측정)를 측정한다. 세 번째, Search (샘플의 정성적인 분석)을 한다. 이러한 사용 순서 전에 선행되어야 할 기본적인 다음과 같은 작업을 수행하여 한다. Experiment Setup 내에 Collet를 선택하여 기본적인 세팅을 하여야 한다. 세팅 순서는 다음과 같다; Scan 16, Resolution 4, Data Spacing 1.929 ㎝-1, Final format % Transmittance, Correction None. 스캔(scan)은 Moving Mirror의 이동 한 번을 1 Scan 이라 하며 그 수를 지정 할 수 있다. 분해능(Resolution) 조정 시 주의 해야 할 사항은 Background 측정 시와 Sample 측정 시의 분해능(Resolution)을 같게 해 줘야만 합니다. Data Spacing의 경우 Spectral data point의 간격을 말하며 이는 Resolution과 Zero filling에 따라 결정됩니다. 파일 포맷의 경우 Collected된 사항은 최종적인 Y측 unit을 결정합니다. Correction의 경우 측정 후 나타날 수 있는 특성 산란 IR Spectral을 보정 할 수 있습니다. 그 밖에 Automatic Atmospheric Suppression의 경우 Software적으로 공기 중의 수분과 이산화탄소 때문에 생기는 특성 IR 흡수 영역을 자동으로 억압해 줍니다.

다공성 실리콘을 측정하기 위해서는 다음과 같은 작업이 선행 되어야 합니다. 특히 p^{++}-type의 경우는 doped된 원소의 종류나 그 양(또는 두께)에 따라서 IR detector의 신호 세기에 영향을 주기 때문에 최대의 신호세기를 맞춰 주어야 합니다. 이를 위해서는 Bench의 Peak to Peak를(Interferogram의 ZPD위치에서의 크기를 나타내 주는 것) 6~12 정도 맞추어 주는 것이 가장 적당합니다.(Scheme 6)



Scheme 6. Setup for Fourier-transform infrared spectrometer.
(left : Peak to Peak, right : Collect Background)

이러한 기본적인 작동법의 숙지는 기계의 능숙한 사용법을 익힘으로써 좀 더 샘플에 대한 정확한 측정이 가능하고, 신속한 측정을 통해서 좀 더 정확한 데이터의 축척이 가능하다. 백그라운드 상태에서의 기계 상태 측정의 샘플 측정 전에 기계의 오차범위를 미리 확인할 수 있는 좋은 방법이다.

B. Bragg 공식을 이용한 *DBR Filter*

앞에서 제작한 단층의 다공성 실리콘은 미리 언급하였듯이 특정 파장에 기인할 수 없다는 단점을 포함하고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 다층의 다공성 실리콘을 제작하여야 한다. 이를 위해서는 브래그(Bragg) 공식을 적용하여야 하지만 현실적으로 수 나노미터의 두께를 측정하기 어렵고 매번 이러한 두께를 측정하기 위하여 웨이퍼의 단면을 측정해야 하는 어려움이 있다. 이를 위해서 다음과 같은 방법으로 Bragg Filter를 제작하는 방법이 있다.[17] 첫 번째는 높은 전류(암페어)에서(high current : 50 ㎃/㎠) 첫 번째 반사 피크가 나타날 때 까지 에칭(etching)하여 그 시간과 반사율에 대한 스펙트럼을 측정한다. 그 다음 낮은 암페어에서(low current : 5 ㎃/㎠) 약 1분부터 3분까지의 화이트 파장에서의 반사율을 측정한다. 이때 낮은 암페어와 높은 암페어의 반사율 파장이 일치 하는 시간을 선택하여 하이(high)와 로우(low)를 20번 반복한다.

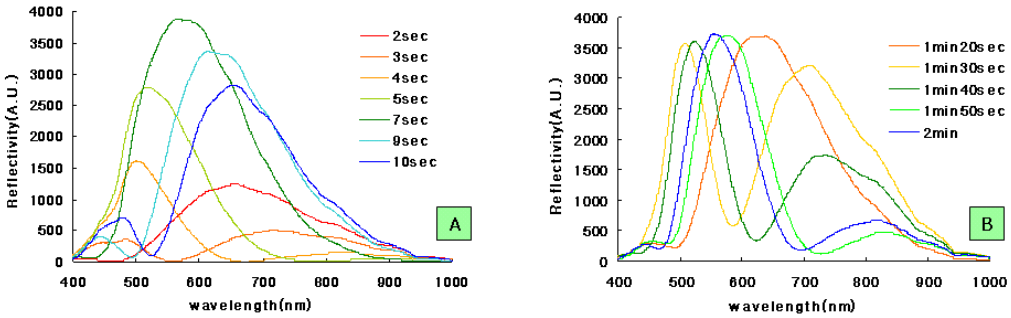


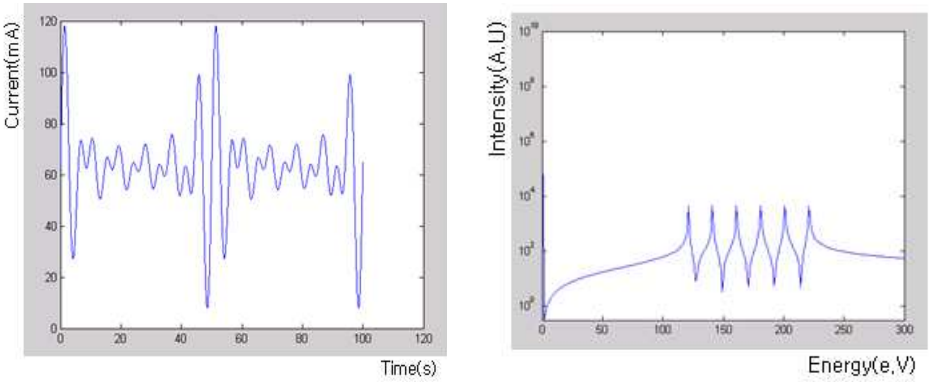
Figure 2. Reflection Spectrum of High or Low current;
A : High Current(50 ㎃/㎠), B : Low Current(5 ㎃/㎠)

여기서 중요한 것은 높은 전류(high current)를 걸어 주어 가시광선 영역의 가장 높은 에너지를 갖는 단파장을 측정하는 것이다.(Fig. 2A) 그 다음 낮은 전류(low current)를 걸어주어 영역대별 가시광선 범위를 측정하는 것이다.(Fig. 2B)

C. Rugate 공식을 이용한 *Rugate Filter*

앞서 실험한 Bragg Filter와는 다르게 연속적으로 변화하는 굴절률을 갖는 Rugate Filter이지만 그 제작에 있어서 전체적인 d_1과 d_2의 굴절률이 같기 때문에 높은 전류와 낮은 전류의 일치에 대해서 영향을 미치지 않는다. 사인파(sine wave)의 파형과 부식(etch)하는 조건에서의 기공의 크기를 정함으로써 손쉽게 Rugate Filter를 제작할 수 있다.

여기에서 우리는 다음과 같은 프로그램을 이용하여 사인파를 구현하였다. Matlab 7.0을 이용하여 간단한 파형을 전류와 시간으로 추출할 수 있는 프로그램을 구현하였다. 그 값을 이용하여 파형에 대한 FFT(퓨리에 변환)하여 에너지 레벨을 구 할 수 있다. 이는 사인파로 형성되는 실리콘 웨이퍼의 기공에서 반사되어 나오는 빛의 상쇄와 보강간섭에 영향을 주는지에 대해서 미리 예측하는 시스템으로 실제로 실험을 수행하였을때와 매우 유사한 결과를 도출해 낼 수 있다.



Scheme 7. Simulate using to Matlab Program; left : composite of sine wave, right : Fast Fourier Transform

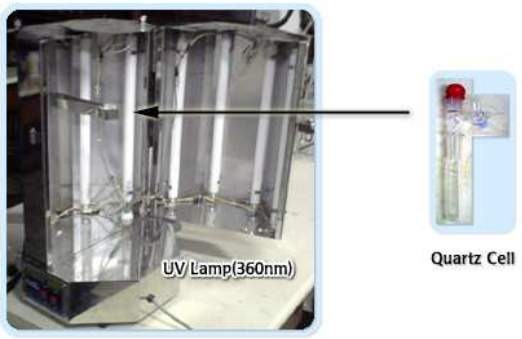
이러한 예측 시스템은 복잡한 합성파의 형태를 쉽게 구분해 줄 수 있고, 최대 보강간섭의 효과를 미리 알 수 있는 장점을 가지고 있다.

*D. DBR Filter*을 이용한 유기물 센서

1. 유기물 측정을 위한 표면 안정화

a. Hydrosylation (UV)

20 차례 반복한 다층의 DBR (Distributed Bragg Reflectors) 다공성 실리콘을 제작한다. 특수 제작된 석영 Cell에 웨이퍼를 넣고 셉텀을 이용하여 막는다. 그 다음 1-octene를 20 ㎖ 정도 넣는다. Vacuum pump를 이용하여 액체질소로 얼린 후 공기를 제거한다. 그 다음 360nm 파장을 갖는 특수 제작된 광 반응기 (Fig. 4) 안에 11시간 동안 hydrosilylation 반응을 시킨다. FT-IR을 이용하여 SiO_2 진동 peak를 확인한다. 다음 Ocean Optics을 이용하여 reflectivity를 측정 한다.



Scheme 8. Photolysis equipment (360nm) and Quartz Cell.

b. Oxidation (Themal)

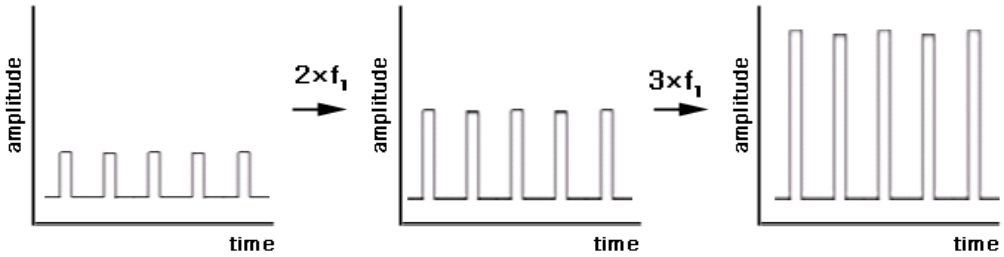
다층의 DBR 다공성 실리콘 표면과 구멍에 전체적인 산화를 위하여 다음과 같은 조건하에서 실험하였다. 오븐에서 300℃로 약 5분간 실리콘 웨이퍼를 산화 시켰다. FT-IR을 이용하여 SiO_2 peak를 1200㎝$^{-1}$에서 확인한다. 다음 Ocean Optics을 이용하여 reflectivity를 측정 하였다.

E. 다중 신호 바코드

*1. DBR Filter*을 이용한 다중 신호 바코드

a. 전류 증가 방식

브래그 공식을 이용한 DBR Filter를 만드는 방법과 동일하게 일정한 전류의 증가에 따른 다중 신호 바코드를 제작하려 한다. 첫 번째 흘려주는 조건은 높은 전류는 50mA/cm^{2}에 3초간 흘려주고, 낮은 전류는 5mA/cm^{2}에 1분 40초간 흘려준다. 이를 20차례 반복한다. 두 번째는 앞에서 걸어준 웨이퍼를 그대로 두고 다시 높은 전류 100mA/cm^{2}에 3초간 흘려주고, 낮은 전류는 10mA/cm^{2}에 1분 40초간 흘려준다. 이를 다시 20차례 반복한다.

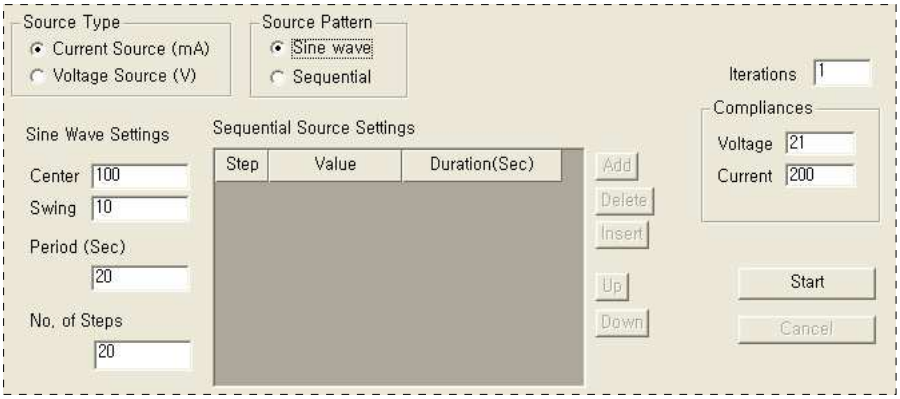


Scheme 9. Multiple Encodings Based on Current Increase

이러한 전류 증가 방식으로 다중 신호 바코드 제작 방법이 있다.

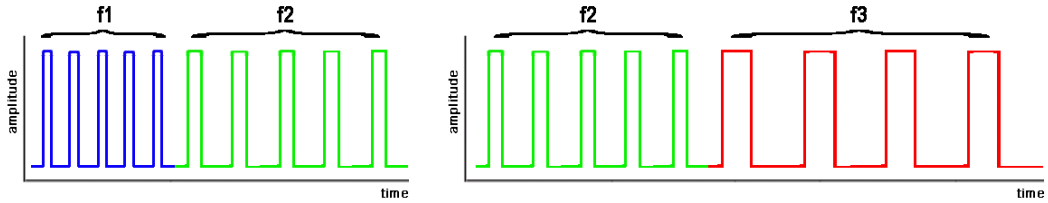
b. 연속적인 전류 순환 방식

에탄올을 이용하여 기초적인 웨이퍼 세척 작업을 한 후 DBR Filter를 만들기 위하여 기본적인 과정을 거친 후, 연속적인 전류 순환 방식을 위해서 Keithly 2420 소스미터와 Electric Sweeper 프로그램을 이용하여 각각의 파장 영역대별 조건을 연속해서 입력하여 준다. 아래는 이러한 작업을 위한 Electric Sweeper 프로그램의 사용법을 나타내 준다.



Scheme 10. Electric Sweeper Program

소스타입은 전류(Current Source : mA)에 체크하고, 소스 패턴은 직류(Sequential)에 체크를 한다. Add 부분을 선택하여 누르고, Value 란에는 전류 값을 Duration(Sec)는 시간을 입력한다. Iteration은 전체 반복횟수 이므로 20회로 맞춘다. Compliances는 현재 해당하는 조건의 최대 값보다 더 높게 잡아야 하며, Keithly 2420 장비에서 요구하는 한계치를 넘어서는 안 된다. (Scheme 10)



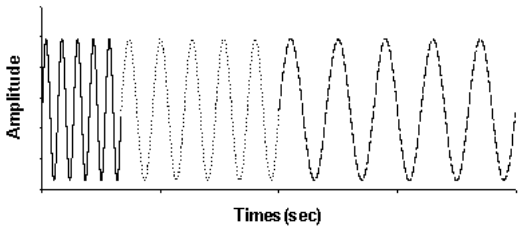
Scheme 11. Consecutive use of different current (Bragg)

연속적인 직류에 대한 개략도(Scheme 11)에서 보듯이 두개의 파형에 대한 연속적인 흐름을 알 수 있다.

2. *Rugate Filter*을 이용한 다중 신호 바코드

a. 연속적인 전류 순환 방식

Matlab을 이용하여 다음과 같은 조건의 사인파를 제작한다. 센터는 63.05, 진폭은 11.55, 진동수는 0.24부터 0.40까지, 간격은 0.3125(32 step)초로 하여 각각에 해당하는 조건에 맞는 파형을 1회씩 만들어 파일로 저장한다. 이를 연속적인 전류 값으로 모아서 앞에서 Electric Sweeper 프로그램에 입력하여 Keithly 2420 장비를 작동시킨다.

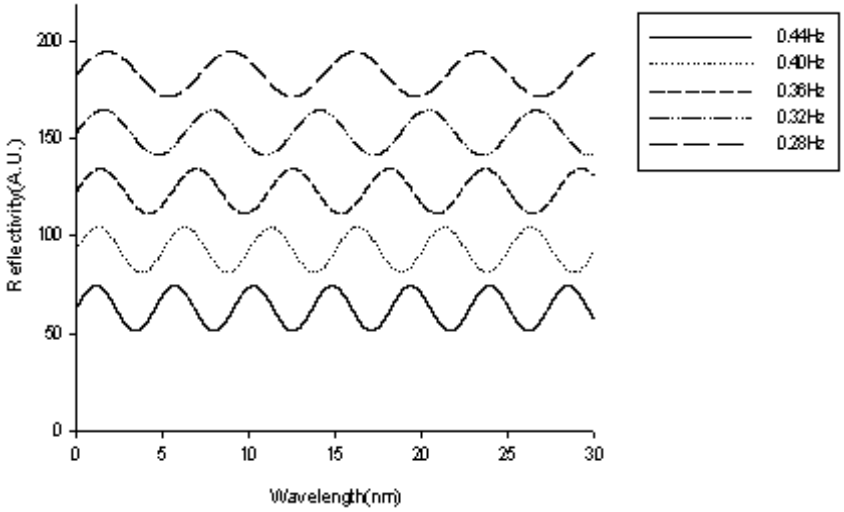


Scheme 12. Consecutive use of different current (Rugate)

위 실험에 있어서 오랜 시간 동안 부식을 시킬 경우 불산(HF)와 에탄올(EtOH)의 증기압이 낮으므로 함량이 변화가 있을 수 있으므로 낮은 온도에서 실시하여야 한다.

b. 합성파를 이용한 방식

Matlab을 이용하여 다음과 같은 조건의 사인파를 제작한다. 센터는 63.05, 진폭은 11.55, 진동수는 0.28부터 0.44까지, 간격은 0.3125(32 step)초로 하여 각각에 해당하는 조건에 맞는 파형의 식을 세운다. 이에 해당하는 값을 모두 합하여 n개에 해당하는 값으로 나누어 준다. 최종적으로 출력된 값을 앞에서 이용한 Electric Sweeper 프로그램에 입력하여 Keithly 2420 장비를 작동시킨다.



Scheme 13. Sum of total direct currents

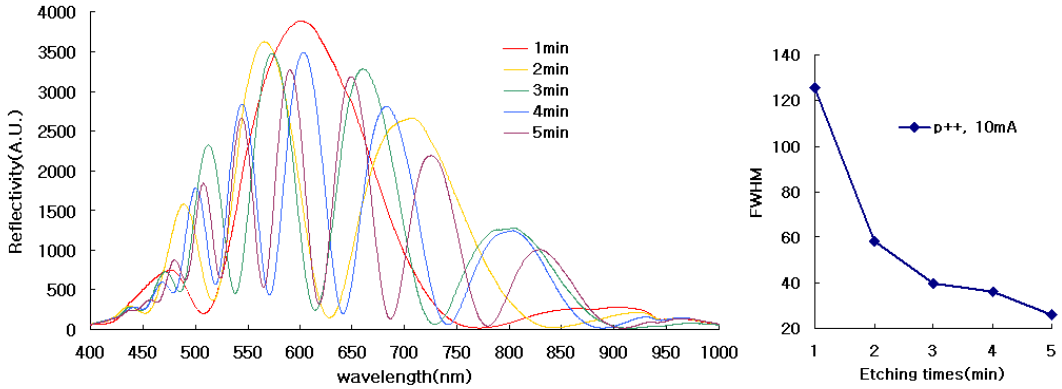
전체적인 반복 횟수는 위의 조건들이 모드 끝나는 지점 즉, 최소 공배수가 일치하는 위치에 따라서 달라 질 수 있다. 이를 위해서는 시간 간격에 의존하기 보다는 진동수에 의해서 정해져야 모든 파형들이 끝나는 위치도 쉽게 찾을 수 있다. 그리고 위 실험에서와 같이 오랜 시간 동안 부식을 시킬 경우 불산(HF)와 에탄올(EtOH)의 증기압이 낮으므로 함량에 변화가 있을 수 있으므로 낮은 온도에서 실시하여야 한다.

Ⅳ. *RESULTS and DISCUSSION*

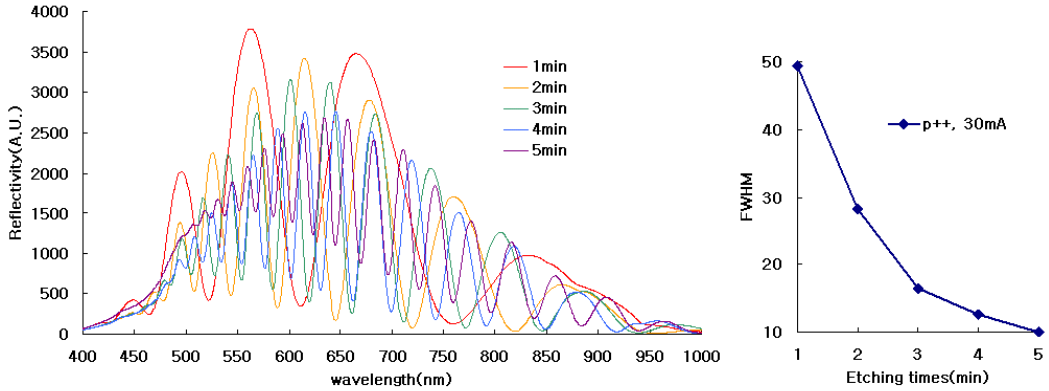
A. 단층 다공성 실리콘의 파장 및 *FWHM* 측정 결과

단층 다공성 실리콘을 제작하기 위해서 p-++ 타입의 웨이퍼를 에탄올과 HF (50%, Aldrich)의 1 : 3 용액을 이용하여 시간은 1분부터 5분까지 전류는 10-100 ㎃/㎠ 까지 하여 각각 etching하여 얻은 단층 다공성 실리콘 웨이퍼의 반사에 대한 특성과 FWHM에 대한 자료이다.

Etching Condition : p++ - type (0.008~0.012Ω㎝) 10mA



Etching Condition : p++ - type (0.008~0.012Ω㎝) 30mA



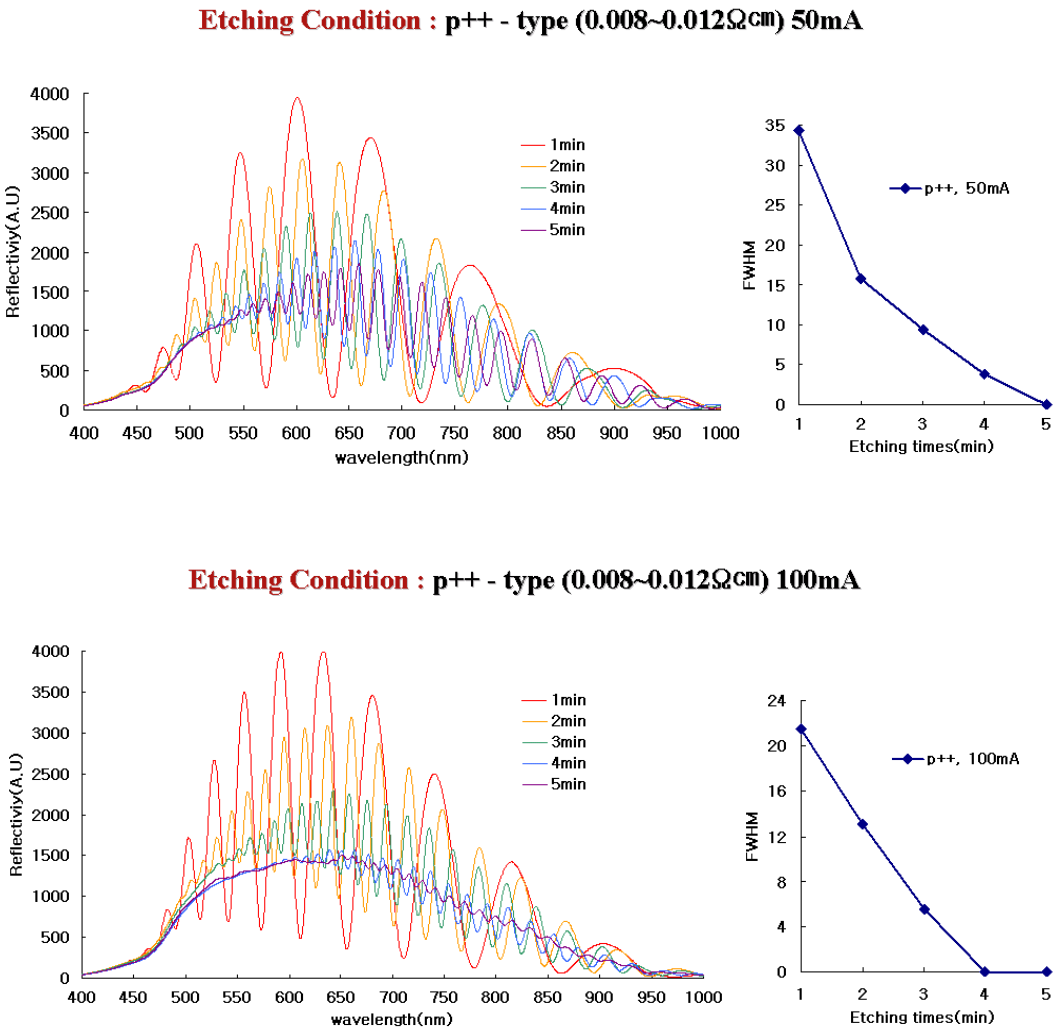


Figure 3. Change of Fringe Pattern for p^{++}-type PSi During Etching

위의 Fig. 3의 결과로 암페어가 증가 할수록 상쇄 보강 간섭이 더 많이 일어나 프린지 패턴이 뚜렷해지고, 이에 따른 평균 FWHM이 작아짐을 알 수 있다. 그리고 p^{++} 타입의 웨이퍼의 etching 한계치를 알 수 있으므로 앞으로 다층의 다공성 실리콘이나 멀티 비트 다공성 실리콘 제작에 기초가 된다.

*B. DBR Filter*의 파장 및 *FT-IR* 측정 결과

단층의 다공성 실리콘을 기반으로 하여 여러 가지 특성을 측정하였고, 이를 기초로 하여 높은 전류(high current)와 낮은 전류(low current)가 서로 상쇄와 보강간섭을 일으키는 파장 영역이 일치하도록 하는 조건을 찾을 수 있다. 아래는 이러한 조건을 찾아서 DBR Filter를 만들 수 있다는 것을 보여준다.

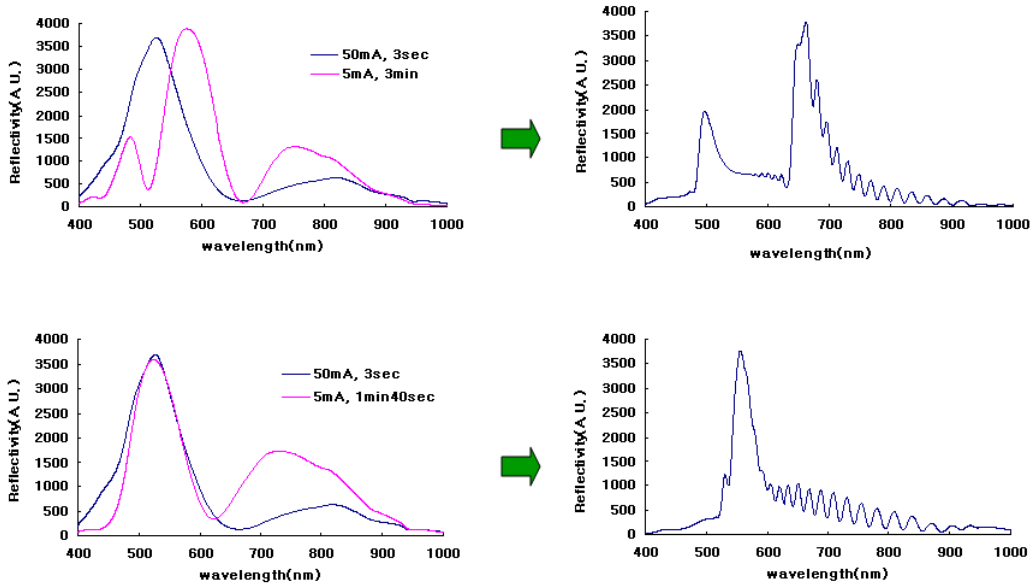
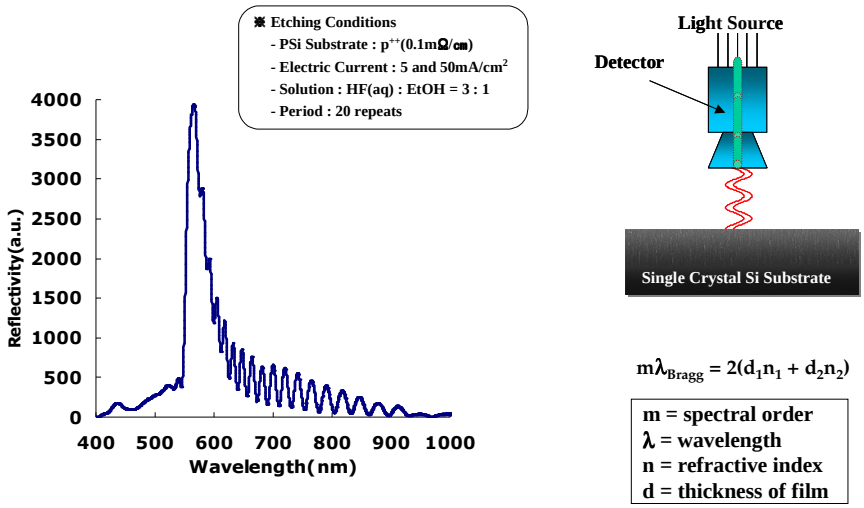


Figure 4. Match for Reflection Spectrum of High or Low current;
top : not matched, bottom : matched

실험에서 측정한(Fig. 3) 데이터를 기초로 하여 DBR Filter의 조건을 찾을 수 있다. 위쪽 스펙트럼에서 보듯이 서로 일치 않는 조건을 선택했을 때 상쇄와 보강간섭이 어긋나는 현상을 관찰 할 수 있다.(Fig. 4top) 그러나 높은 전류와 낮은 전류의 반사 스펙트럼이 서로 일치하는 조건에서는 DBR Filter를 제작 하였을 때 한 가지 빛만을 반사시키는 DBR Filter의 제작이 가능하다.

우리가 앞서 제작한 다공성 실리콘은 단층 다공성 실리콘으로 이는 일정한 전류를 가하여 합성된다. 그러나 정전류 대신 네모파 전류를 가하면 한 가지 특정한 빛만 반사를 하는 다층 DBR 다공성 실리콘을 제작할 수 있었다.(scheme 14) 다층 DBR 다공성 실리콘을 제작 조건은 p^{++}-type의 실리콘 웨이퍼를 (boron doped, (100), 0.1 mΩ/cm, Siltron inc.) 에탄올과 HF (50%, Aldrich)의 1 : 3 용액을 이용하여 전기화학적 부식한다. 전류의 조건은 5 ㎃/㎠에서 1분 30초와 50 ㎃/㎠에서 3초 동안 교대로 20 차례 반복하여 부식한다. 이때 반사 파장은 흘려준 전위와 부식시간에 따라 다르다.



Scheme 14. White light reflection spectrum from a DBR PSi film.

p^{++}-type의 실리콘 웨이퍼를 에탄올과 HF (50%, Aldrich)의 1 : 3 용액을 이용하여 전류의 조건이 5 ㎃/㎠에서 1분 30초와 50 ㎃/㎠에서 3초가 되도록 교대로 20 차례 반복하여 etching하여 얻은 다층 DBR 다공성 실리콘은 560 nm의 파장만 반사시키는 광학적 특성을 가진 웨이퍼를 제작하였다.(Fig. 5)

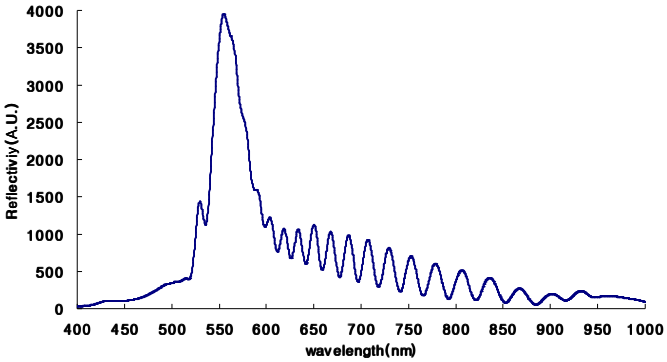


Figure 5. Reflection spectrum of DBR PSi structure (560nm).

이렇게 제작된 다층 DBR 다공성 실리콘의 측면 사진을 FESEM (field emission scanning electron microscoph)을 이용하여 얻었으며 깊이는 약 4㎛ 이다. (Fig. 6A) 자세히 들여다본 FESEM 사진에서는 흘려준 전류의 세기에 따라 다공성 층의 밀도가 변화됨을 관측 할 수 있었다. (Fig. 6B) 이러한 다공성 층의 밀도 (두께)에 따라 특정한 빛의 반사 파장을 만들 수 있다.

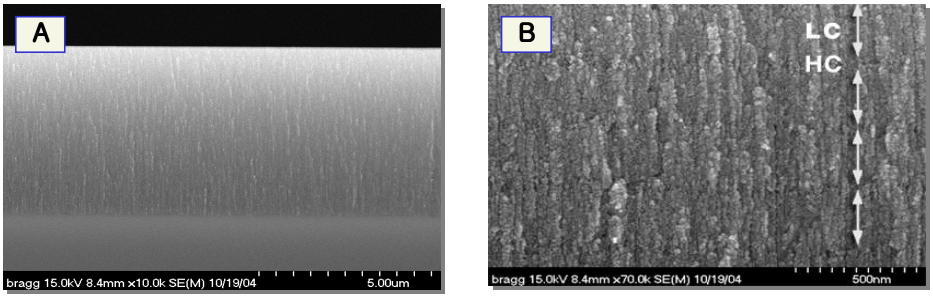


Figure 6. Cross-Section SEM image. A) Optical thickness 4㎛, B) LC (low current) 5mA, HC (high current) 50mA.

*C. Rugate Filter*의 파장 측정 결과

사인파(sine wave)로 제작되어진 Rugate Filter를 Ocean Optics USB 2000를 이용하여 가시광선 영역 400nm ~ 800nm의 반사 파장을 측정하였다.(Fig. 7)

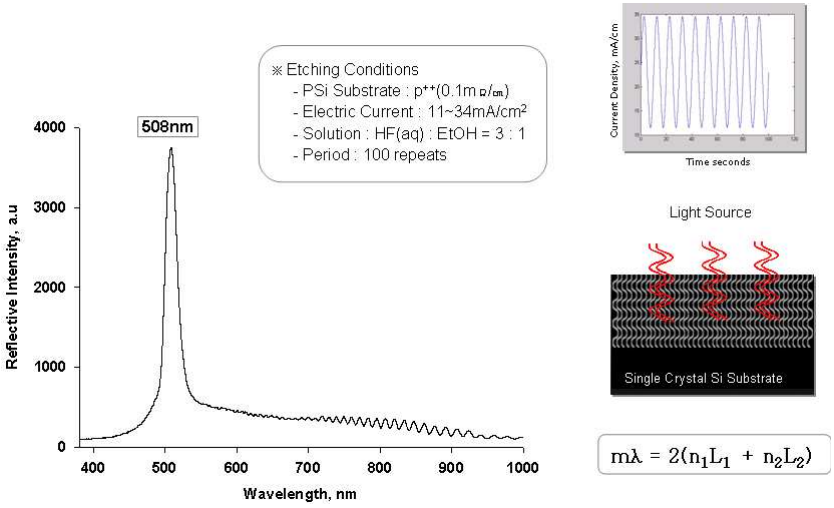


Figure 7. White Light Reflection Spectrum from Rugate PSi

앞에서 얻은 DBR Filter와 거의 똑같은 결과가 나왔지만, 이는 확실히 구분할 필요가 있다. 부식하는 시간은 Rugate Filter가 훨씬 짧으면서 전체적인 상쇄와 보강간섭은 더 많이 이루어진다. 그렇게 때문에 전체적인 FWHM의 값도 더 적게 나옴으로 인해서 다중 신호 바코드를 제작함에 있어서 더 용이함을 알 수 있다. 하지만 이러한 파형을 제작함에 있어서 여러 가지 변수가 많고, 고비용의 장비을 사용해야 한다는 단점을 가지고 있다.

이러한 Rugate Filter를 가시광선 영역대의 암호화된 다중 신호를 갖는 바코드에 활용하기 위해서 밴드의 넓이는 작고, 신호의 세기는 강한 다층의 다공성 실리콘을 제작하여 다음의 Fig. 8에 나열해 보았다.

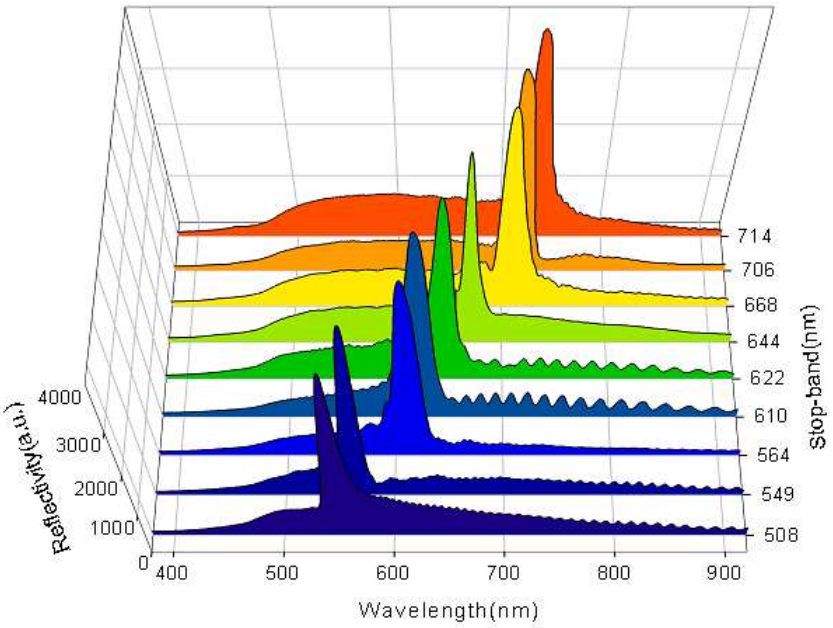


Figure 8. Various Single Bit Encoding Rugate PSi

가시광선 영역에서 특별한 파장만이 반사하는 Rugate Filter이다. 총 9개의 다층의 다공성 실리콘을 제작하였다. 이것은 바로 Full Color(전체 색) 반사가 가능한 다층의 다공성 실리콘 제작이 가능함을 의미한다.

*D. DBR Filter*을 이용한 유기물 센서 결과

1. 유기물 반응에 대한 결과

나노구조 *DBR (distributed Bragg reflector)* 다공성 실리콘의 산화 및 수소화 제거반응

300℃에서 산화시킨 다층의 DBR (distributed Bragg reflector) 다공성 실리콘과 산화를 시키지 않은 DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼을 비교한 것이다. (Fig. 9) 다층의 DBR 다공성 실리콘은 그 반사 파장이 산화시킨 후 약 20nm 정도 blue-shift되었다. 이 blue-shift는 다공성 실리콘 층이 산화 실리콘 층으로 변화하여 다공성 실리콘 층의 밀도를 감소시켜 굴절률의 감소를 유도하여 Bragg 식에 의하여 파장을 단파장 쪽으로 변화시키는 결과로부터 얻어진다.

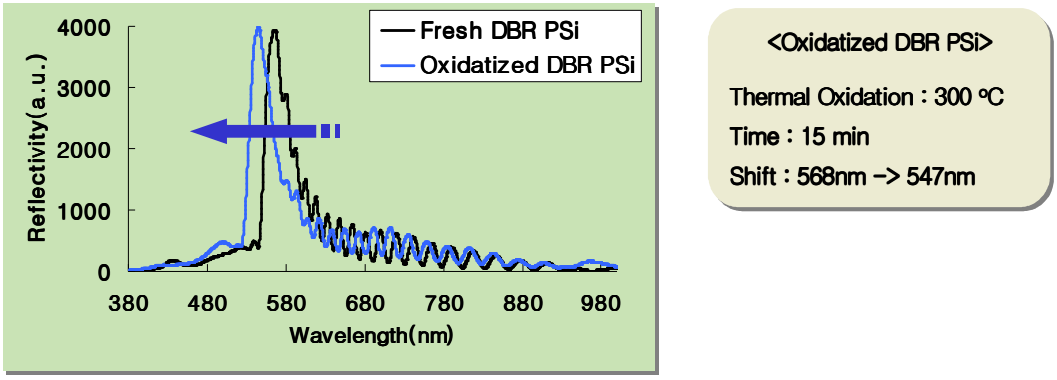


Figure 9. Reflection spectra for oxidized DBR PSi and fresh DBR PSi.

광 반응기에서 11시간 동안 1-octene으로 hydrosilylation 시킨 다층의 DBR (distributed Bragg reflector) 다공성 실리콘과 반응 시키지 않은 다층의 DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼을 비교한 것이다. (Fig. 10) Hydrosilylation 시킨 다층의 DBR 다공성 실리콘은 그 반사 파장이 반응시키기 전 보다 약 20nm 정도 red-shift되었다. 이 red-shift는 다공성 실리콘 층에 유기물이 코팅되어 다공성 층의 굴절률을 증가시킴으로 인해 반사 peak가 장파장으로 변화되는 결과를 나타낸다.

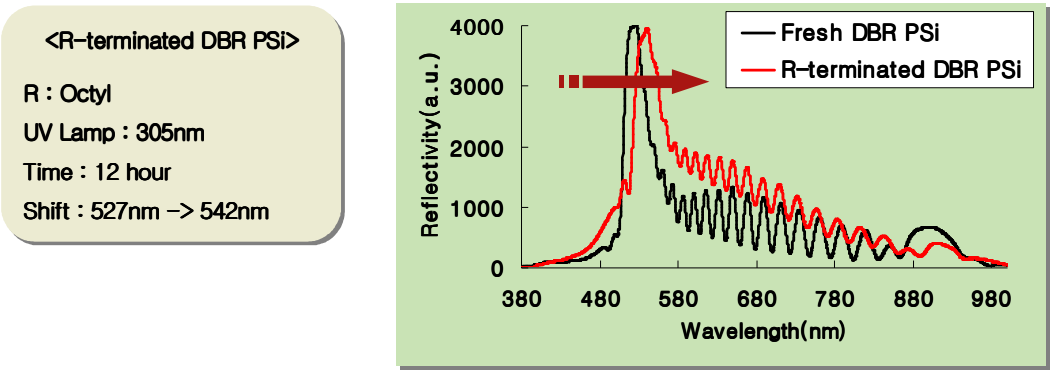
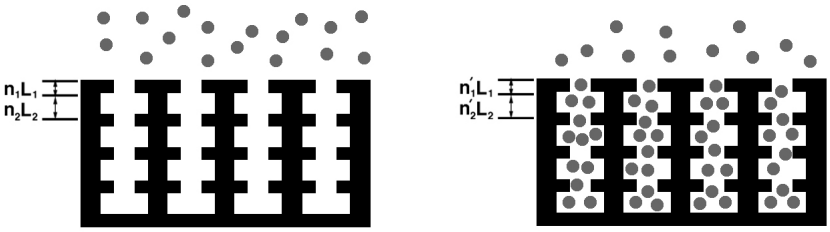


Figure 10. Reflection spectra for hydrosilylated DBR PSi and fresh DBR PSi.

다층의 *DBR (distributed Bragg reflector) Filter*을 이용한 유기물의 구별

다음은 다층의 DBR (distributed Bragg reflector) Filter을 이용하여 sensor로서의 응용 가능성을 알아 보기위해 에탄올 기체를 불어넣어 주면서 피크의 변화를 관측하였다. 에탄올 증기가 웨이퍼의 기공에 채워짐에 따라 반사파장이 red-shift되는 것을 관측 하였다. (Fig. 11) 이러한 반사파장의 이동은 기공의 유기물의 응축으로 인한 굴절률의 변화에 기인한다.



Scheme 15. Capillary condensation; left : before, right : After

위의 Scheme 15에서와 같이 다층의 DBR Filter에 유기물이 채워지기 전과 유기물이 채워진 후의 DBR Filter의 밀도에 따른 굴절률의 변화를 예상할 수 있다. 실제 Ocean Optics USB 2000를 이용한 분석물의 반사율(Reflectivity)의 측정 결과는 다음과 같다.

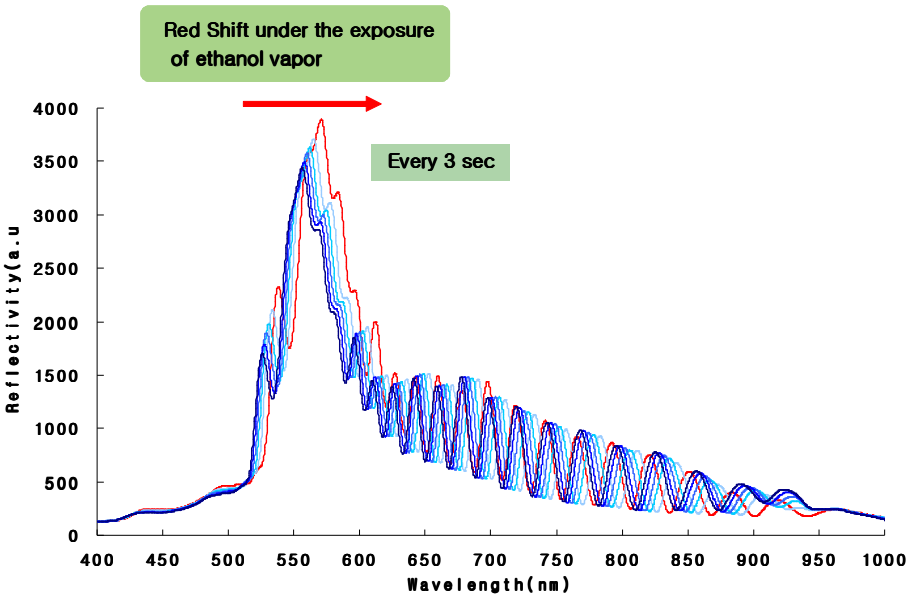
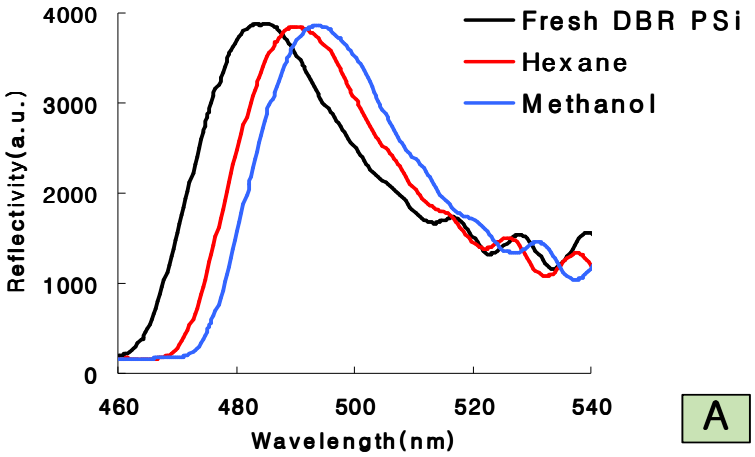


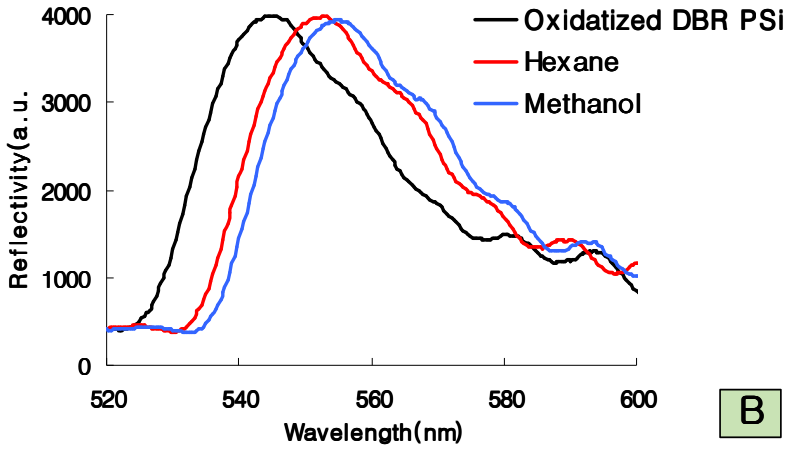
Figure 11. Sensing ethanol vapor using DBR PSi. Each spectrum was taken every 1 second upon exposure of ethanol vapor.

에탄올의 산소를 제거 한 후 진공상태에서 다층의 실리콘 웨이퍼를 중앙에 위치시킨 후 기본적인 백그라운드 상태를 유지하고 CCD 감지기의 실시간 모니터링을 시작한 후 약 3초 간격으로 peak의 이동 간격을 측정한 것이다. 이는 실시간으로 다층의 다공성 실리콘의 굴절률이 변화함을 증명해 준다. 이러한 결과로 어떠한 화학적인 센서로서 응용이 가능한 것이다.

분석물의 쌍극자 모멘트 *(Dipole Moment)* 영향

아래 그래프는 (Fig. 12) 앞에서 제작한 세가지 샘플 (Fresh DBR PSi, Oxidized DBR PSi, hydrosilylated DBR PSi)을 가지고 메탄올과 헥산의 증기압만을 이용하여 air-free 상태에서 DBR PSi의 reflectivity 변화를 측정하였다. 결과에서 보여주듯이 증기압이 유사한 두 유기물, 즉 methanol (증기압 : 97.48 mmHg, 20.0℃)과 hexane (증기압 : 121.26 mmHg, 20.0℃)의 증기의 경우 dipole moment가 큰 methanol의 경우 친수성 표면을 갖는 oxidized DBR PSi에서 가장 큰 장파장 변위 (10nm red-shift)를 보여준 반면, (Fig. 12B) 소수성 표면을 갖는 R-terminated DBR PSi의 경우 가장 적은 장파장 변위 (3nm red-shift)를 보여주었다. 또한 비극성 분자인 hexane의 경우 R-terminated DBR PSi에서 methanol보다 더욱 장파장으로 변위된 것을 보여주었다. (Fig. 12C)





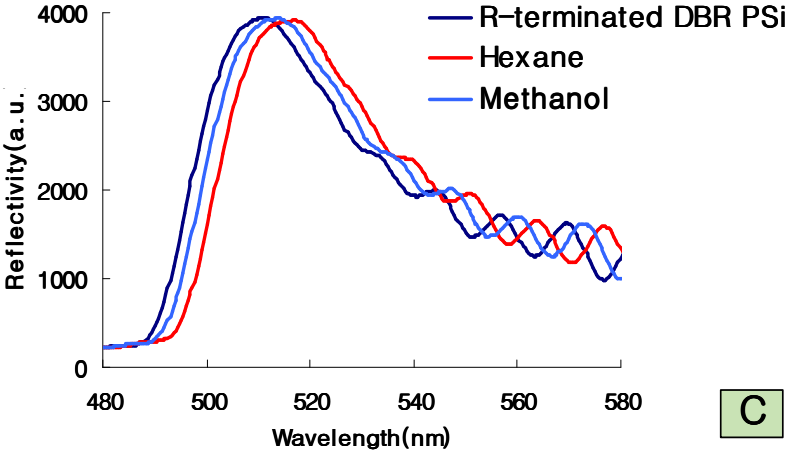
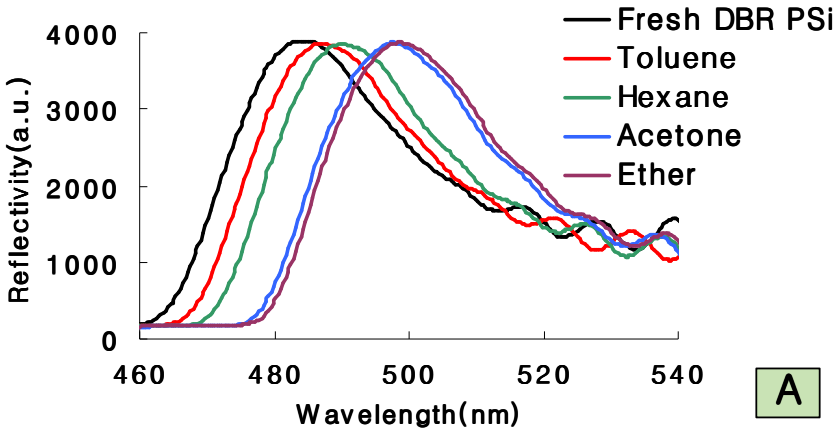
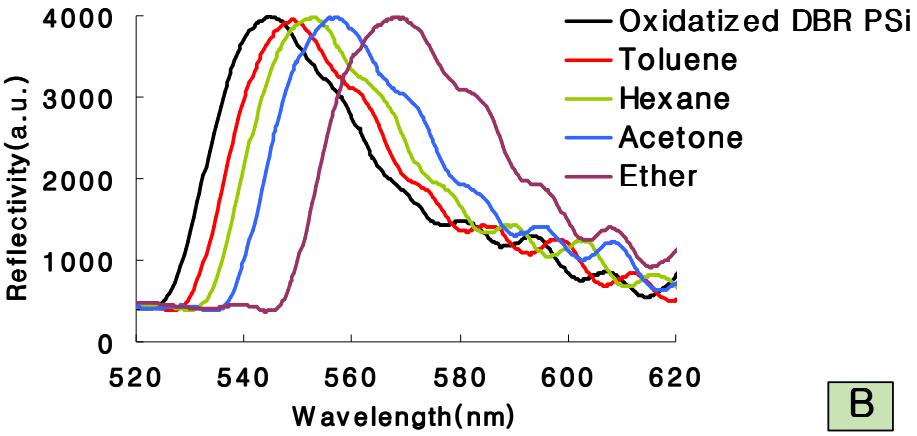


Figure 12. Dipole moment effect of analytes. Reflection spectra upon exposure of organic vapors to A) fresh DBR PSi, B) oxidized DBR PSi, C) hydrosilylated DBR PSi.

분석물의 증기압*(Vapor Pressure)* 영향

증기압의 영향을 분석하기 위해 앞에서 제작한 세 가지 샘플(Fresh DBR PSi, Oxidation DBR PSi, R-terminated DBR PSi)을 증기압이 현격하게 차이가 나는 toluene (증기압 : 21.86 mmHg, 20.0℃), hexane (증기압 : 121.26 mmHg, 20.0℃), acetone (증기압 : 184.54 mmHg, 20.0℃) 그리고 ether (증기압 : 413.10 mmHg, 20.0℃)의 증기에 노출 시킨 후 reflectivity 변화를 측정하였다. 세 가지 샘플에 노출 시킨 결과 증기압이 가장 큰 분석물은 DBR PSi 표면에 관계없이 상대적으로 증기압이 낮은 분석물 보다 큰 장파장 변위를 보여주었다. (Fig. 13)





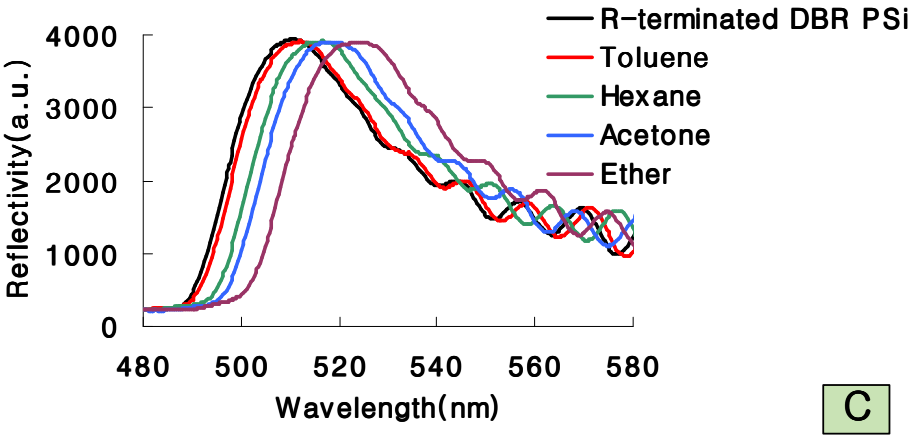


Figure 13. Vapor Pressure Effect of Analytes, Reflection spectra upon exposure of organic vapors to A) fresh DBR PSi, B) oxidized DBR PSi, C) hydrosilylated DBR PSi.

*E. DBR & Rugate Filter*을 활용한 바코드

*1. DBR Filter*을 이용한 다중 신호 바코드 결과

a. 전류 증가 방식 결과

우리는 다공성 실리콘에서부터 다층의 DBR & Rugate Filter의 제작까지 복잡한 실험 과정을 거친 후 다음과 같은 다중신호를 가진 DBR Filter의 특성을 발견할 수 있었다. 이것은 초기 조건인 다공설 실리콘을 다층의 다공성 실리콘으로 제작한 후 다층의 다공성 실리콘 Filter의 조건에서 high current의 전류와 low current의 전류를 두 배씩 증가함으로 인해 다중 신호를 가진 바코드 제작을 만들 수 있었다.

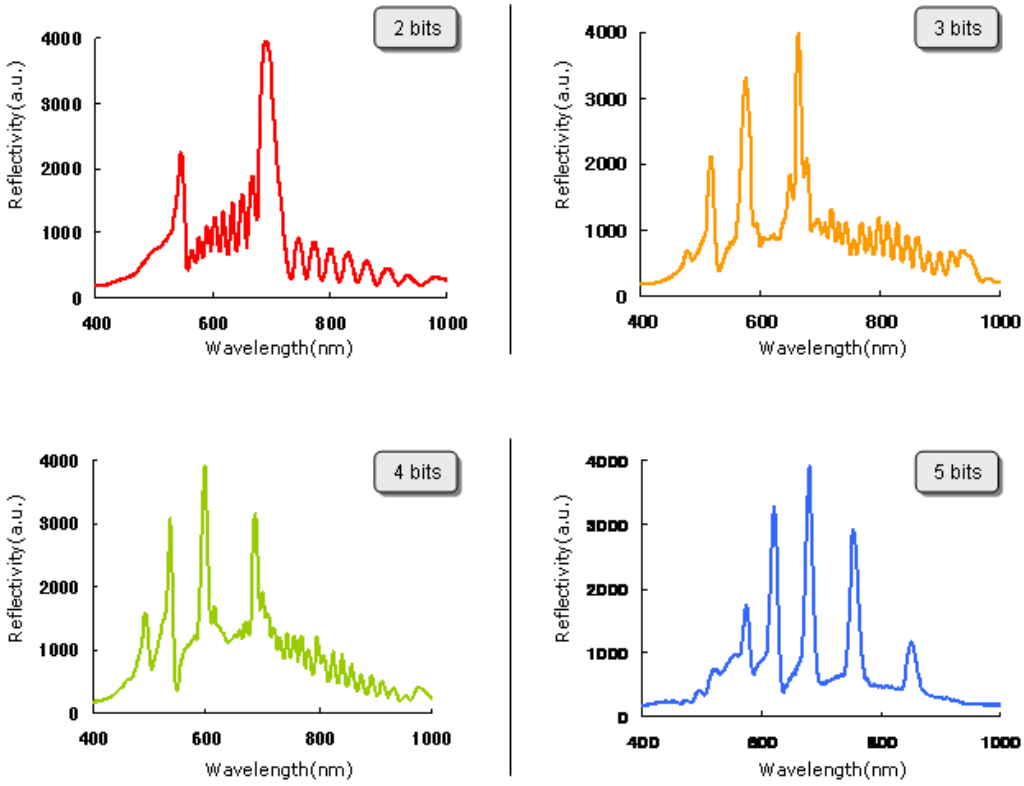


Figure 14. Multiple Encodings Based on Current Increase

b. 연속적인 전류 순환 방식 결과

위에 언급한 다층의 DBR & Rugate Filter의 제작방법과 동일한 실험 조건으로 연속적인 전류를 흘려주며 이를 순환하는 방식을 선택하였다. Fig. 15에 보이는 첫 번째 peak f1은 위에서 보여주고 있는 f1의 전류방식으로 부식을 하였다. 그 다음 연속적인 f2의 전류방식으로 부식을 함으로써 두 번째 peak인 f2를 관찰 할 수 있다.

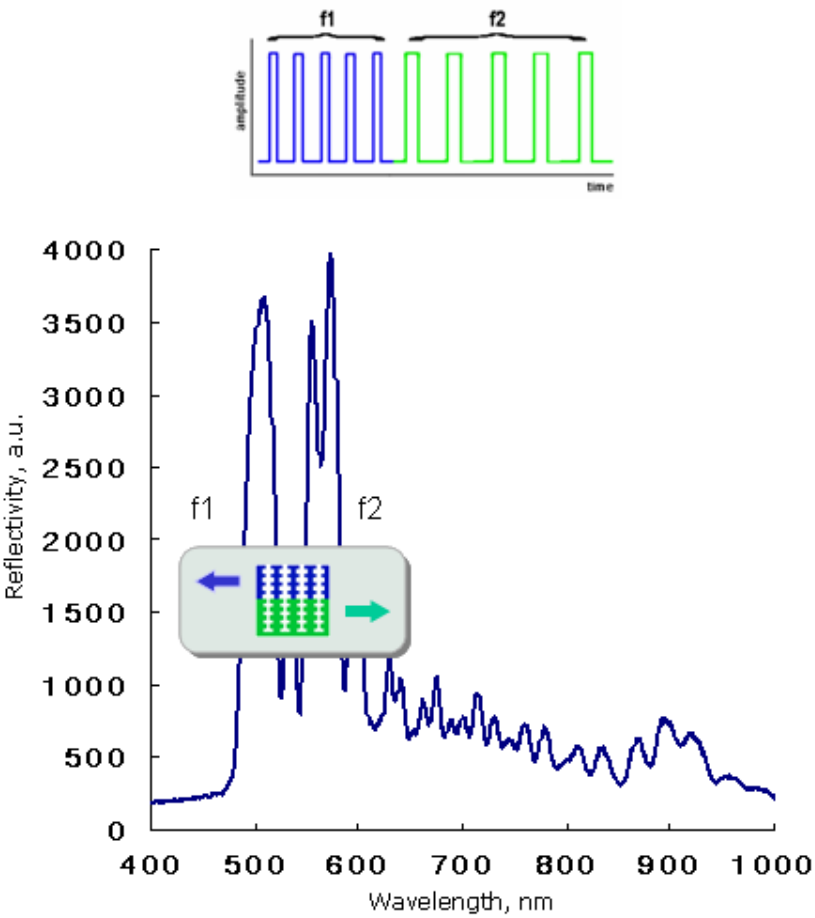


Figure 15. a) Consecutive use of Different Current (DBR)

이러한 연속적인 전류 순환 방식은 첫 번째 peak에서 두 번째 peak로 조건이 변화하는 과정에서 간섭현상으로 인해 두 번째 peak이후에 나타나는 패턴은 노이즈(noise)가 발생되어 다중 신호를 가진 바코드로 활용하기에는 다소 무리가 따른다. 다음은 위에서 실험한 f2의 결과를 토대로 f3이후에 똑같은 실험 환경에서도 같은 현상이 나타나고 있음을 보여준다.

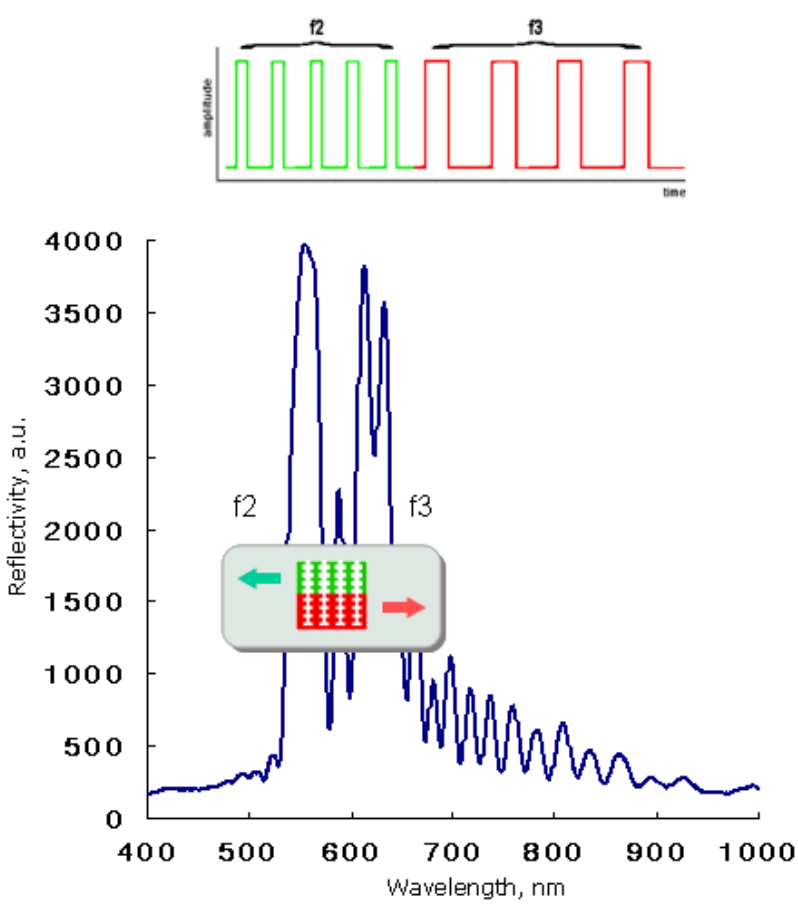


Figure 16. b) Consecutive use of Different Current (DBR)

2. *Rugate Filter*을 이용한 다중 신호 바코드 결과

a. 연속적인 전류 순환 방식 결과

위에서 실험한 DBR Filter의 경우 연속적인 전류 순환 방식에서 나타난 장파장 쪽의 간섭현상이 Rugate Filter의 경우에는 어떠한 결과가 나오는지에 대해 아래와 같은 어떠한지 알아보기 위한 실험의 결과이다.

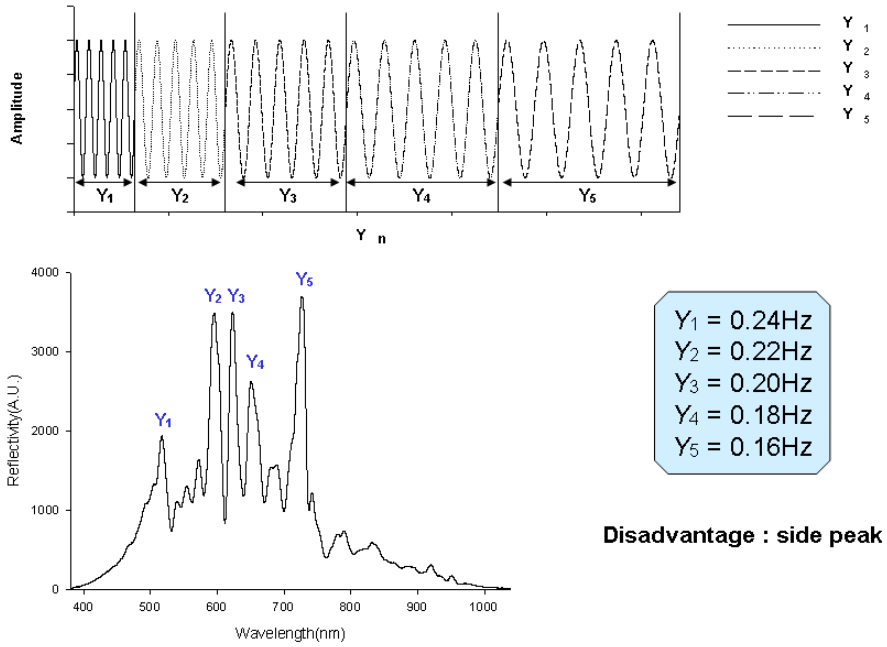


Figure 17. Consecutive use of Different Current (Rugate)

Rugate의 경우에는 간섭현상과는 달리 패턴의 중복 현상으로 정확한 다중 신호의 컨트롤이 어려우며, 재현성 마져 떨어지는 결과가 나왔다.

b. 합성파를 이용한 방식 결과

지금까지 실험한 결과를 토대로 본 연구에서는 여러 가지 신호의 전류를 각각 걸어 주었을 경우 신호 간섭현상과 노이즈(noise)와 같은 불안전한 요소가 포함됨을 알 수 있었다. 이에 여러 신호가 동시에 도달 할 수 있는 다중신호를 합치는 합성파를 걸어 주기 위해서 위에서 실험한 Keithly 2420 장비와 Electric Sweeper 프로그램과 Matlab를 이용하여 다음과 같은 결과물을 얻을 수 있었다.

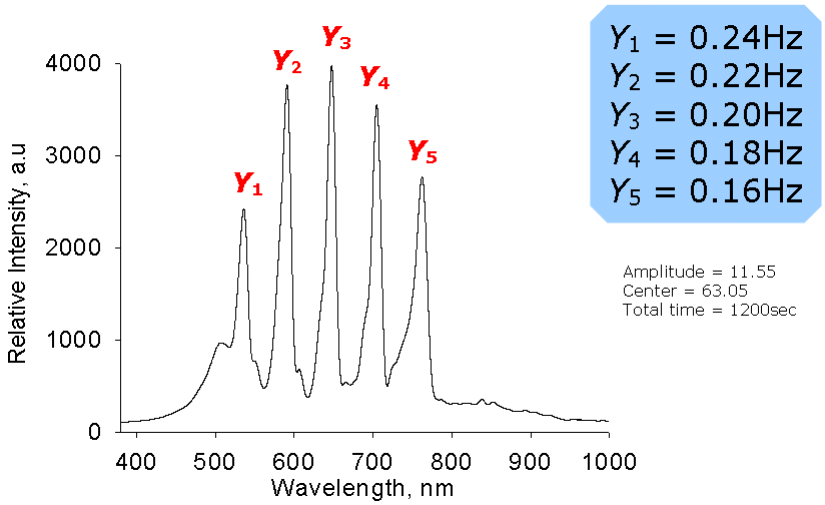


Figure 18. All of the individual sine components are summed together to create a composite wave form

이러한 다섯 개의 peak는 앞에서 실험한 프린지 패턴이 아닌 각각의 파장대 별로 컨트롤이 가능한 다중신호 바코드인 것이다. 이를 증명하기 위해서 우리는 다음과 같은 실험 결과를 얻었다.

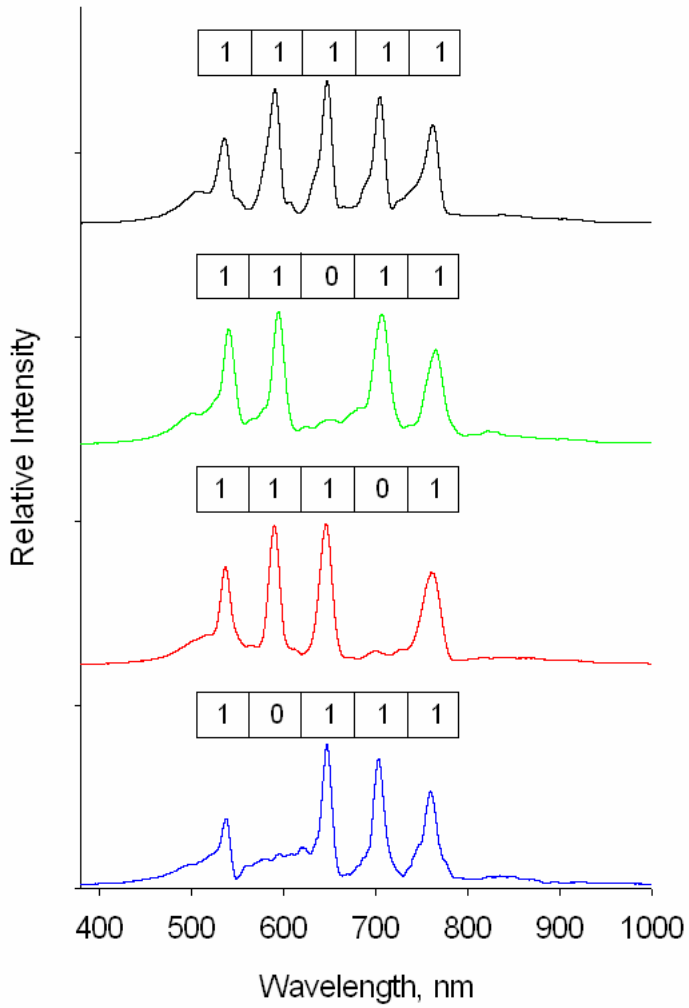


Figure 19. Both the wavelength and the amplitude of the spectral peaks are controllable

다중 신호 바코드에 활용하기 위해서는 위에 나온 Fig. 19에서와 같이 각각의 신호를 컨트롤 가능해야 한다. 가장 상위에 나타나 있는 11111과 같은 신호에서 가운데 적용한 파장을 없애주면 11011를 가진 바코드를 만들 수 있다. 최대한 만들 수 있는 경우의 수는 2^5으로 32가지이다.

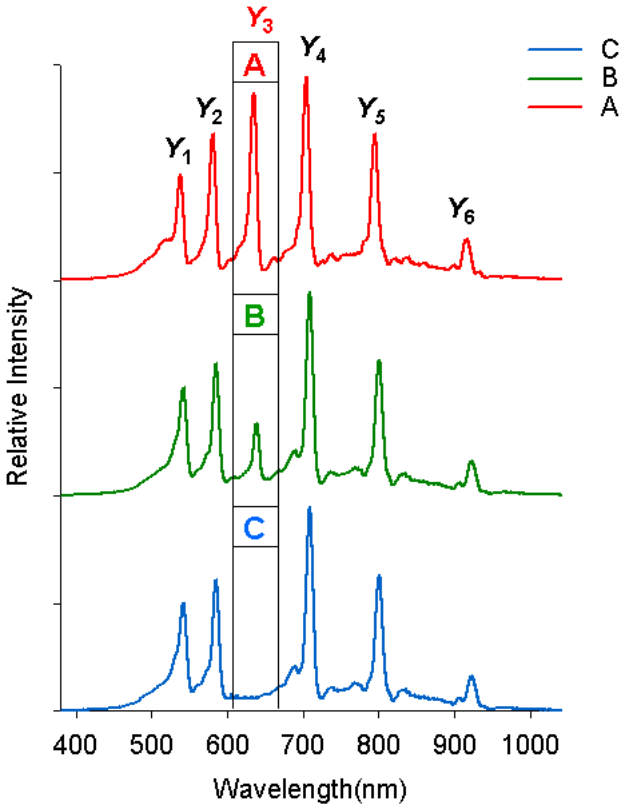


Figure 20. half amplitude of the sine component

위와 같은 파장의 진폭까지 조절하기 위해서는 다음과 같은 실험 조건으로 가능하다. 실험조건 : Y_1 = 0.44Hz, Y_2 = 0.40Hz, Y_3 = 0.36Hz (half amplitude of the sine component), Y_4 = 0.32Hz, Y_5 = 0.28Hz, Y_6 = 0.24Hz, value = (Y_1+Y_2+Y_3+Y_4+Y_5+Y_6) / 5. 앞에서 실험한 기초적인 이론에 입각하여 최종적인 다중 신호를 가진 멀티 바코드 제작이 가능하다.

이러한 다중 신호를 가진 바코드 제작에 한계는 어디까지 인지 다음 실험에서 확인할 수 있다. 가시광선 영역대의 한계를 생각하여 최대한 다중신호를 가진 Rugate Filter를 제작한 결과이다.

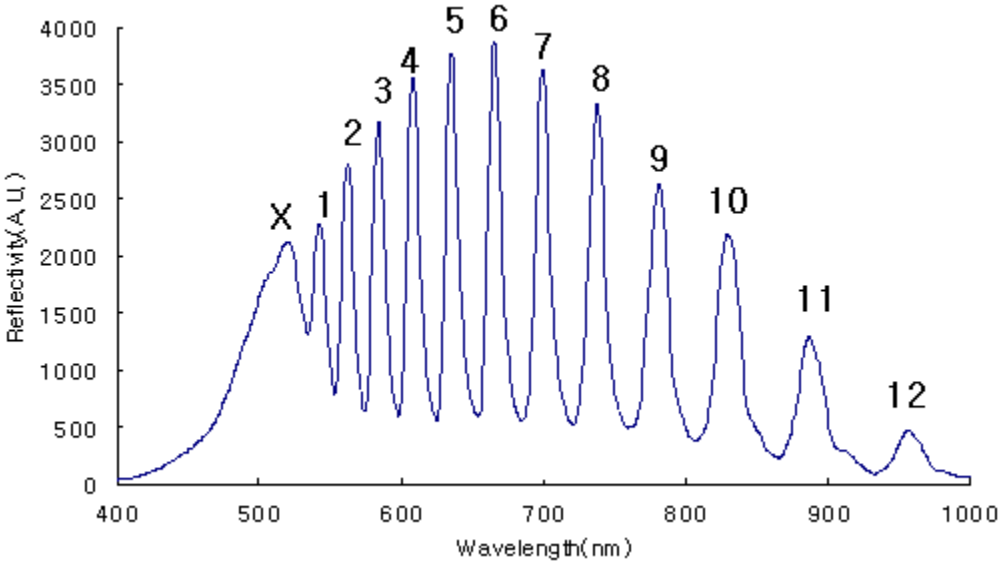


Figure 21. Reflection Spectra of 12 Bit Code

이러한 Rugate Filter의 경우 앞서 구현된 peak의 경우의 수보다 약 500만 배 정도 많은 경우로 4단계의 진폭을 가졌을 경우 4^{12}의 경우의 수를 가질 수 있으므로 16,777,216개의 바코드를 생산해 낼 수 있다.

Ⅴ. *CONCLUSION*

본 연구에서는 다층의 DBR (distributed Bragg reflector) 다공성 실리콘의 광학적 특성을 조사하여 유기물 센서로서의 응용 가능성을 알아보았고, 산화됨에 따라 반사 peak의 blue-shift를 관측하였고, DBR PSi 표면을 hydrosilylation 시킨 경우 반사 peak의 red-shift를 관측하였다. DBR PSi의 표면이 친수성인 경우 극성이 큰 분석물이 극성이 작은 분석물 보다 큰 장파장 변위를 보여주었고, DBR PSi의 표면이 소수성인 경우 극성이 작은 분석물이 극성이 큰 분석물 보다 큰 장파장 변위를 보여 주었다. 또한, 증기압이 큰 분석물의 경우 증기압이 작은 분석물 보다 큰 장파장 변위를 보여 주었다. 앞으로 더 나아가 다층의 DBR 다공성 실리콘의 표면 구멍의 크기를 조절하거나 기공의 깊이를 다르게 하여 여러 가지 다른 다층 DBR 다공성 실리콘을 이용한다면 유기물들의 구별이 보다 확실하게 이루어 질것으로 기대 된다. 이 외에도 다양한 표면 유도체화 반응을 통해서 각기 다른 성질을 갖는 DBR 다공성 실리콘을 이용한다면 더욱더 효과적으로 유기물들을 구별 할 것이다.

이러한 센서로써의 응용에 이어 다중 신호 바코드 활용을 위하여 세 가지 방법을 활용하였고, 이러한 방법 중에 합성파를 이용한 다중신호의 컨트롤과 진폭조절 및 12개까지 가능한 peak를 구현해 낼 수 있다. 이러한 성과물은 현재 국제적으로 10개까지 가능한 peak를 더 늘림으로써 경우에 수를 100배 이상 증가 시켰다. 앞으로 이를 토대로 화학적인 또는 생물학적인 센서에 응용함으로써 인체에서 다양하게 구별 가능한 기능성 약품 개발이 가능할 것이다. 현재 DNA 및 단백질 센서 칩을 활용할 때 이용되는 기술인 바코드 기술은 그 응용 분야가 매우 넓고 산업으로의 파급효과 또한 막대할 것으로 예상된다.

REFERENCES

[1] S. E. Letant, S. Content, T. T. Tan, F. Zenhausern, and M. J. Sailor, *Sensor. Actuat. B- Chem.* ***69***, 193 (2000).

[2] L. Zhai, A. J. Nolte, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Macromolecules.* ***37***, 6113 (2004).

[3] S. O. Meade, M. S. Yoon, K. H. Ahn, and M. J. Sailor, *Adv. Mater.* ***16***, 1811 (2004).

[4] A. J. Nolte, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Langmuir.* ***20***, 3304 (2004).

[5] S. E. Letant and M. J. Sailor, *Adv. Mater.* ***12***, 335 (2000).

[6] M. J. Sailor and J. R. Link, Chem. Commun. 1375 (2005).

[7] M. G. Berger, R. Arens-Fischer, M. T. nissen, M. K. ger, S. Billat, H. L. th, S. Hilbrich, W. Thei, and P. Grosse, *Thin Solid Films.* ***297***, 237 (1997).

[8] S. Setzu, P. Ferrand, and R. Romestain, *Mat. Sci. Eng. R.* ***69-70***, 34 (2000).

[9] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, *A. P. Alivisators, Science.* ***281***, 2013 (1996).

[10] J. A. Ferguson, T. C. Boles, C. P. Adams, D. R. Walt, *Nat. Biotechnol.* ***14***, 1681 (1996).

[11] H. Fenniri, L. Ding, A. E. Ribbe, Y. Zyrianov, *J. Am. Chem. Soc.* ***123***, 8151 (2001).

[12] W. C. W. Chan, S. Nie, *Science.* ***281***, 2016 (1998).

[13] S. R. Nicewarner-Pea, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pea, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, *M. J. Natan, Science.* ***294***, 137 (2001).

[14] F. Cunin, T. A. Schmedake, J. R. Link, Y. Y. Li, J. Koh, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, *Nat. Mater.* ***1***, 39 (2002).

[15] M. Thonissen, M. G. Berger, in Properties of Porous SiliconVol. 18 (ed. L. Canham) 30-37 (Short Run, London, 1997).

[16] D.-H. Yun, M.-J. Song, S.-I. Hong, M.-S. Kang, and N.-K. Min, *J.*

Korean Phys. Soc. **47**, S445 (2005).

[17] U. Gangopadhyay, C. Pramanik, H. Saha, K. Kim, and J. Yi, *J. Korean Phys. Soc.* **47**, S450 (2005).

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 저를 학문의 길로 이끌어 주시고 많은 관심과 지도로 좋은 결실을 맺을 수 있도록 지도하여 주신 지도교수님께(손 홍래 교수님과 조 성동 교수님) 진심으로 감사드립니다. 본 논문의 미비한 점을 보완하여 보다 충실한 논문이 될 수 있도록 세심한 검토와 지도로 심사하여 주신 박 성규 교수님과 바쁘신 와중에도 항상 저희 그룹 세미나에 참석하여 주신 고 영춘 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

학부 때부터 대학원 과정에 이르기까지 아낌없는 가르침을 주신 저희 화학과 교수님들께(박 성규 교수님, 송 기동 교수님, 고 문주 교수님, 이 범규 교수님)도 깊은 감사를 드립니다. 대학원 생활동안 모든 일을 함께해온 나의 동기들 영대, 지훈, 성기 그리고 졸업한 범석, 형준, 진우 선배와 후배인 용희와 유학 다녀온 대혁 선배 마지막으로 박사학위중인 승현 선배 모두 감사드립니다.

그리고 항상 서울에서 고생하는 나의 벗 경의와 관희 그리고 먼저 결혼한 준호 항상 '고맙다'라는 말을 전하고 싶고, 나의 대학 동기인 병권, 재욱, 훈에게도 고마움을 표시합니다.

"2년이라는 시간이 그리 길지만은 않은 것 같습니다. 저에겐 정말 소중한 시간이자 좋은 추억이었고, 잃은 것 보다 얻은 것이 더 많은 시간들이였습니다."

이제 막 대학원 생활을 하는 후배 철영, 재현, 성진에게도 후회하지 않는 대학원 생활하길 바라며, 끝으로 오늘의 제가 있기까지 보살펴 주시고, 뒷바라지 해주신 부모님께 머리 숙여 감사드리며, 항상 힘이 되어준 누님들께도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20057050	과 정	석사
성 명	한글:박 종 선 한문:朴 鍾 先 영문:Park Jong Sun				
주 소	광주광역시 북구 두암동 833-16번지				
연락처	E-MAIL : admin@geusgod.com				
논문제목	한글 : 다중신호로 암호화된 다공성 실리콘 영문 : Multiple Bit Encodings of Porous Silicon				

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 의사 표시가 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.

동의여부 : 동의(○) 조건부 동의( ) 반대( )

2007년 2월 일

저작자: 박 종 선 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하