



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2009년 2월

석사학위 논문

실리콘 나노소재의 광학적 특성에 대한 연구

- Research on optical characteristics
of silicon nanomaterials -

조선대학교 대학원

화 학 과

김 성 진

실리콘 나노소재의 광학적 특성에 대한 연구

- Research on optical characteristics
of silicon nanomaterials -

2009년 2월 25일

조선대학교대학원

화학과

김성진

실리콘 나노소재의 광학적 특성에 대한 연구

- Research on optical characteristics
of silicon nanomaterials -

지도교수 손 홍 래

이 논문을 이학석사학위 논문으로 제출함.

2008년 10월

조선대학교 대학원

화 학 과

김 성 진

김성진의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 송기동 (인)

위원 조선대학교 교수 고문주 (인)

위원 조선대학교 교수 손홍래 (인)

2008년 11월

조선대학교 대학원

LIST

Chapter I. Tunable multiple bit encodings based on rugate psi as a barcode application	
Abstract.....	1
I . Introduction.....	2
II. Experimental Section.....	4
1. Sine 파형과 Rugate Filter의 원리	
2. 다공성 실리콘의 합성	
2-1. 단일파장의 Rugate 다공성 실리콘의 제작	
2-2. 다중의 Rugate 다공성 실리콘의 제작	
3. 다중의 Rugate 다공성 실리콘 Barcode 제작	
4. 실험에 사용된 측정기계	
4-1. 광학측정 스펙트로미터	
4-2. Galvanostat (Keithley 2420 멀티미터)	
III. Results and Discussion.....	11
1. Rugate 다공성 실리콘을 이용한 암호화된 Barcode	
1-1. 진폭의 변화에 따른 다공성 실리콘 스펙트럼의 변화	
1-2. 다중의 Rugate 다공성 실리콘 Barcode	
IV. Conclusion.....	16
V. References.....	17

Chapter 2. Sensing application of smart particles
containing encoded porous silicon

Abstract.....	18
I . Introduction.....	19
II . Experimental Section.....	21
1. 다중의 Rugate 다공성 실리콘의 제작	
2. 표면을 유도체화 시킨 Rugate 다공성 실리콘 제작	
3. 다중의 Rugate 다공성 실리콘 스마트 파티클 제작	
4. 실험에 사용된 측정기계	
4-1. 광학측정 스펙트로미터	
4-2. Galvanostat (Keithley 2420 멀티미터)	
4-3 FT-IR(NICOLET 5700)	
4-4 FE-SEM(S-4800, Hitachi)	
III. Results and Discussion.....	25
1. Rugate 다공성 실리콘의 표면 유도체화	
2. 표면 유도체화 된 다공성 실리콘을 사용한 센싱	
IV. Conclusion.....	33
V. References.....	34

Chapter 3. Fabrication of optically encoded images on porous silicon

Abstract.....	35
I . Introduction.....	36
II . Experimental Section.....	38
1 광학이미지를 이용한 단층 PSi의 제조	
2. 류리에 변환	
3. 실험에 사용된 측정기계	
III. Results and Discussion.....	41
IV. Conclusion.....	46
V . References.....	47

Chapter 4. Fabrication of CdSe nanoparticles

Abstract.....	48
I . Introduction.....	49
II . Experimental Section.....	52
1. Materials	
2. CdSe nanocrystal의 합성	
3. 실험에 사용된 측정기계	
III. Results and Discussion.....	54
IV. Conclusion.....	56
V. References.....	57
감사의 글.....	58

LIST OF FIGURE

- Fig. 1-1:** Reflectivity Spectra of Rugate Porous Silicon Produced by Using Various Amplitude
- Fig. 1-2:** Plot for the Relationship Between Reflectivity and FWHM at Various Amplitudes
- Fig. 1-3:** Computer calculated Composite wave form
- Fig. 1-4:** Both the wavelength and the amplitude of the spectral peaks are controllable.
- Fig. 1-5:** Reflection intensity and various amplitudes
- Fig. 2-1:** SEM images of rugate porous silicon: (A) surface and (B) cross-section
- Fig. 2-2:** Optical microscope (A) and SEM (B) images of smart particles
- Fig. 2-3:** SEM images of smart particles: (A) H-terminated smart particles, (B) HO-terminated smart particles, (C) decyl-terminated smart particles
- Fig. 2-4:** FT-IR spectra of smart particles: (A) H-terminated smart particles, (B) HO-terminated smart particles, (C) decyl-terminated smart particles
- Fig. 2-5:** Change of optical reflectivity spectra after the oxidation of smart particles (top), and the alkylation of smart particles (bottom)
- Fig. 2-6:** Change of optical reflectivity spectra under the exposure of organic vapors: (A) H-terminated smart particles, (B) HO-terminated smart particles, (C) decyl-terminated smart particles
- Fig. 3-1:** The patterned mask modulated the intensity of an exposure light by projecting the six scales of exposure light. (A;white B;20% black, C;40% black, D;60% black, E; 80% black, F; black)
- Fig. 3-2:** Photograph of porous silicon etched by patterned mask shown in Fig. 2.
- Fig. 3-3:** Feby-Pérot fringe patterns of etched porous silicon.
- Fig. 3-4:** Fourier transform of the reflectivity spectra from a porous

silicon Fabry-Pérot film

Fig. 3-5: Change of EOT maxima depending on the light intensity.

Fig. 3-6 : A; Patterned mask used real photograph, B; porous silicon encoded with optical images.

Fig. 3-7: Reflectivity of various part

Fig. 4-1: Image of Cadmium Selenide

Fig. 4-2: Nanocrystal of II-VI compound semiconductor

Fig. 4-3: Photoluminescence of CdSe nanocrystal

Fig. 4-4: Photoluminescence and absorption spectra

LIST OF SCHEMES

Scheme 1-1: Various of Sine wave

Scheme 1-2: Schematic diagram for porous silicon.

Scheme 1-3 : Sine wave using the Matlab (A; single sine wave B; composite sine wave)

Scheme 2-1: Sine wave using the Matlab (A; single sine wave B; composite sine wave)

Scheme 2-2: Fabrication of smart particles

Scheme 2-3: Chemical modification of the surface of smart particles

Scheme 3-1: Schematic diagram for generating a images on porous silicon

Scheme 4-1: Synthesis of CdSe nanocrystal

LIST OF TABLES

Table 1-1: 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)

Table 1- 2: Reflection Wavelength and It's FWHM at Various Amplitudes

Table 1-3: Relationship between amplitude and intensity

Table 2- 1: Vapor pressure of VOCs and different polarity.

Table 2-2: Reflectivity condition of rugate PSi.

Chapter I. Tunable multiple bit encodings based on rugate psi as a barcode application

Kim, Sungjin

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

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

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. Etching is carried out in a Teflon cell by using a two-electrode configuration with a Pt mesh counter electrode. They exhibit sharp photonic band gaps 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. The structure of rugate PSi was investigated by field emission scanning electron micrograph (FESEM). Possible applications of multiple bit encoding rugate PSi such as multiplexed assays and chemical sensors will be presented. Multiple bit encoding of rugate PSi could be an excellent candidate for optical bar code applications such as multiplexed assays.

I . Introduction

나노미터 크기의 기구를 제작하는 새로운 기술의 개발은 최근 많은 관심을 받고 있는 분야이다. 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 방법으로 식각을 하면 다공성 실리콘(Porous Silicon, PSi)이 형성된다.^[1-3] 식각된 다공성 실리콘은 나노크기의 기공을 형성하기 때문에 기공에 입사되는 광원에 의해 독특한 광학적 성질이 나타난다. 합성된 다공성 실리콘은 불순물 반도체로서, 전도도를 증가시키기 위해 첨가하는 dopant의 종류에 따라 두 가지로 나누어 설명할 수 있다.^[4-6] 4족 원소인 실리콘 matrix로 이루어진 실리콘 표면에 3족 원소를 첨가하여 홀(h^+ , Positive charge)이 생성되면서 나타나는 p-type 다공성 실리콘과 5족 원소를 첨가하여 전자(e^- , Negative charge)가 생성되면서 나타나는 n-type 다공성 실리콘이 바로 그것이다. 이렇게 합성된 각각의 다공성 실리콘은 서로 다른 독특한 광학적 특징을 가지고 있다.^[7-9]

합성된 p-type 다공성 실리콘의 경우 반사(reflectivity)현상을, n-type 다공성 실리콘의 경우 광 발광 (photoluminescence) 현상이 바로 그것이다. 이러한 반사현상과 광 발광현상은 센서로서 그 응용의 가치가 매우 대단하다. 또한 제작비용이 매우 저렴하고 단순하여 나노미터 크기의 기구를 제작하는데 있어서 최고의 재료라고 할 수 있다.^[10-12]

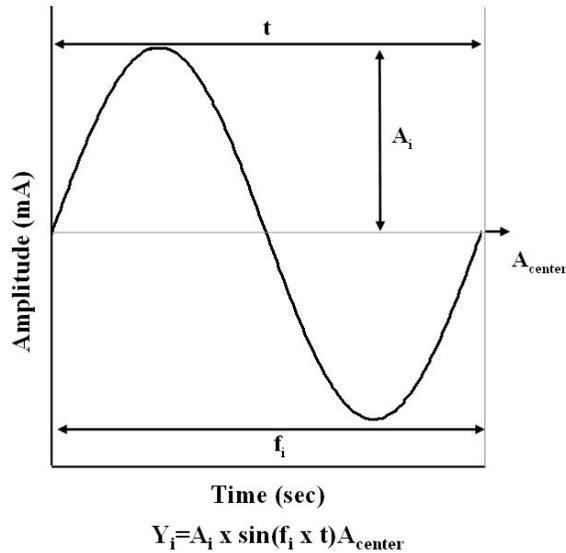
지금 우리의 현대 사회 화학은 각각 여러 분야로 세분화되고, 전문화되어지고 있다. 이러한 현대 화학이 발달함에 있어 광학 현상을 연구하는 광 (photonic) 화학이나 나노(10^{-9} nm) 입자를 연구하는 나노 화학은 화학의 발달에 큰 역할을 담당하고 있다. 특히 나노 화학의 경우, 과거 원자나 분자와 같은 미립자를 다루던 화학과 마이크로미터(μm) 단위의 바이오 물질을 다루는 생물과학의 중간 단위로써, 화학과 생물을 연결시켜주는 중요한 고리역할을 하고 있다. 또한, 나노(nano) 소재를 이용한 재료가 여러 분야에서 매우 빠른 속도로 발전하고 있는데, 그 이유는 나노 소재의 경우 그 양자효율이 현재 많이 사용되고 있는 저분자 유기물질보다 매우 높고, 안정성 또한 매우 우수하기 때문이다.^[13,14]

이러한 나노 입자는 반도체의 고집적 회로, single molecule transistor, bio-chip, waveguide, display 등 여러 분야에서 응용되고 있다. 이러한 나노 입자를 이용한 나노 화학의 한 범주로서, 반도체 산업인 마이크로칩 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 부식(electrochemical etching)을 통하여 제조되는 다공성 실리콘(porous silicon, PSi)에 대해 현재 많은 연구가 이루어지고 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.^[15,16]

II. Experimental Section

1. Sine 파형과 Rugate Filter의 원리

본 연구에서 목표로 하는 다층의 다공성 실리콘과 관련하여 합성 파를 이용한 멀티 신호 바코드를 만들기 위해서 우리는 scheme 1 에 나와 있는 것과 같은 사인파(sine wave) 형태의 전류를 흘려주어야 한다. 이러한 형태의 파형과 같은 전류를 흘려 보내주기 위해서는 $\sin\theta$ 에 대한 이해가 필요하다. 우선 다음과 같은 파형을 제작한다고 가정해 보자.



Scheme 1. Various of Sine wave

위의 식에서 A_i 는 진폭, f_i 는 진동수(Hz : 헤르츠), t 는 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_i 는 진폭, f_i 는 진동수(Hz : 헤르츠), t 는 시간, B_i 는 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_i 값을 더해준 개수만큼 i 값으로 나눠주어야 한다.

위에서 설명한 과정에 대한 몇 가지 예를 들어 아래의 Table 1의 실질적인 조건과 같은 파형을 걸어주는 과정에 대해서 설명을 하겠다.

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

Table 1. Various Sine Wave Composite; Y_i : sine wave, A_i : amplitude, $A_{i,\text{center}}$: 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 신호로 바꾸기 위해서 합치는 과정은 다음과 같다.

$$Y_1 = (3*11.55)*\sin(0.24*\pi*t);$$

$$Y_2 = (3*11.55)*\sin(0.28*\pi*t);$$

$$Y_3 = (3*11.55)*\sin(0.32*\pi*t);$$

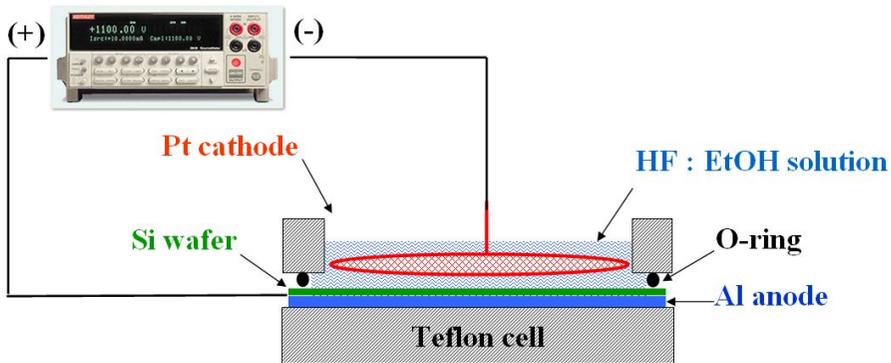
$$\text{value} = (Y_1 + Y_2 + Y_3)/3 + 63.05;$$

위의 조건에서 진폭에 대한 값을 세배 이상 곱해준 것은 각각의 파형에 대한 실제적인 실험에서 상쇄와 보강간섭에 대한 세기를 확실하게 구분 짓기 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 조종함으로써 인해서 자신이 원하는 파장과 진폭을 조절 할 수 있음을 의미한다.

2. 다공성 실리콘의 합성

2-1. 단일 파장의 Rugate 다공성 실리콘의 제작

p-type의 실리콘 웨이퍼(B doped, $\langle 100 \rangle$, $0.8 \sim 1.2 \text{m}\Omega^{-\text{cm}}$, Siltronix, Inc)를 에탄올을 이용하여 기초적인 웨이퍼 세척 작업을 한 후 Rugate 다공성 실리콘을 만들기 위한 연속적인 전류 순환 방식을 걸어주기 위해서 Keithly 2420 소스미터와 Electric Sweeper 프로그램을 이용하여 각각의 파장 영역대별 조건을 연속해서 입력하여 준다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 3 : 1의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행 하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질 제거하기 위해 EtOH로 2~3회 씻은 뒤 N_2 gas로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 아래의 Scheme 2 처럼 Teflon cell에 고정시킨다.

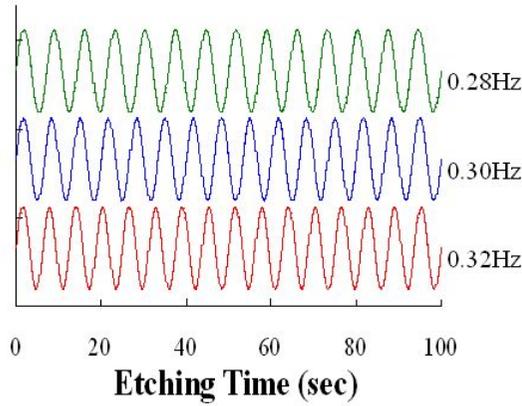


Scheme 2. Schematic diagram for porous silicon.

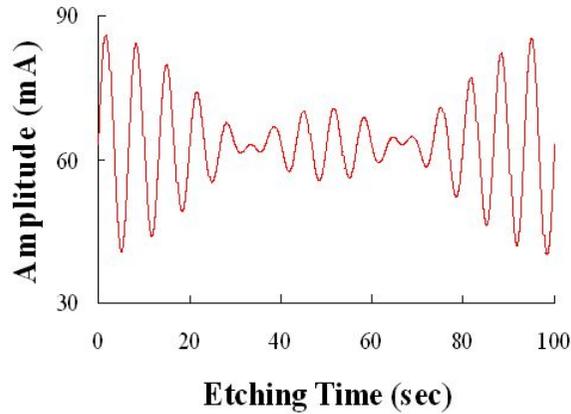
Teflon cell에 고정시킨 웨이퍼에 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 전류를 가해줌으로써 식각을 한다. 식각이 완료 된 후 식각용매를 제거하고 나서, 불순물을 제거하기 위해 PSi의 표면을 EtOH로 2~3회 씻어준다. PSi 표면을 N₂ gas를 이용해 건조시킨 후 PSi을 Teflon cell에서 분리한다. 그리고 위 실험에서와 같이 오랜 시간 동안 부식을 시킬 경우 불산(HF)와 에탄올(EtOH)의 증기압이 낮으므로 함량에 변화가 있을 수 있으므로 낮은 온도에서 실시하여야 한다.

2-2. 다중의 Rugate 다공성 실리콘의 제작

p-type의 실리콘 웨이퍼(B doped, <100>, 0.8~1.2mΩ^{-cm}, Siltronic, Inc) Matlab을 이용하여 다음과 같은 조건의 사인파를 제작한다. 센터는 63.05mA, 진폭은 34.65mA, 진동수는 0.28Hz, 0.30Hz, 0.32Hz, 총 식각 시간은 2000sec 로 각각에 해당하는 조건에 맞는 파형의 식을 세운다. 아래의 Scheme 3 은 Matlab을 사용하여 제작한 혼성 Sine파의 이미지 이다.



(A)



(B)

Scheme 3. Sine wave using the Matlab (A; single sine wave B; composite sine wave)

전체적인 반복 횟수는 위의 조건들이 모드 끝나는 지점 즉, 최소 공배수가 일치 하는 위치에 따라서 달라 질 수 있다. 이를 위해서는 시간 간격에 의존 하기 보다는 진동수에 의해서 정해져야 모든 파형들이 끝나는 위치도 쉽게 찾을 수 있다. 최종적으로 출력된 값을 앞에서 이용한 Electric Sweeper 프로그램에 입력하여 Keithly 2420 장비를 작동시킨다. 다중의 Sine파형의 정전류를 흘려주며 전기 화학적 식각을 하게 되면 다중의 Rugate 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS

reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 3 : 1의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질을 제거하기 위해 EtOH로 2~3회 씻은 뒤 N₂ gas로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 아래의 그림처럼 Teflon cell에 고정시킨다. 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.

3. 다중의 Rugate 다공성 실리콘 Barcode 제작

Matlab 프로그램을 사용하여 제작되는 일반적인 단일의 Rugate 다공성 실리콘을 제작하는 식에서 f_i 값을 0.32Hz, $A_{i,center}$ 를 63.05mA 총 식각 시간을 1000sec로 고정시킨 후 진폭 값을 나타내는 A_i 값만을 10mA, 20mA, 30mA, 40mA 로 조절하여 식각 조건을 만들어 단일의 Rugate 다공성 실리콘의 제작과정에 따라 전기 화학적 식각을 하여 진폭에 따른 다중의 Rugate 다공성 실리콘 스펙트럼의 변화를 확인하였다.

위의 방법에 따라서 다중의 Rugate 다공성 실리콘제작 시 사용되는 sine 파형의 식을 사용하여 f_i 값을 0.36Hz, 0.39Hz, 0.42Hz, 0.45Hz, 0.48Hz의 진동수 값을 composite wave로 제작하여 다섯 개의 사인파의 스펙트럼을 가지는 다중의 Rugate 다공성 실리콘을 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5 의 다섯 가지로 만들었다. 그때의 조건은 $A_{i,center}$ 를 63.05mA 총 식각 시간을 2000sec, 진폭 값을 $A_{i1}, A_{i2}, A_{i4}, A_{i5}$ 네 개의 스펙트럼을 23.1mA로 고정하고 A_{i3} 값을 23.1mA의 기본 값에서 각각 5/5, 4/5, 3/5, 2/5, 1/5 이 되는 값을 곱해주어 다섯 개의 스펙트럼 중 세 번째 스펙트럼의 진폭 값에 변화를 준 다중의 다공성 실리콘 Barcode를 제작 하였다.

4. 실험에 사용된 측정기계

4-1. 광학측정 스펙트로미터 (Ocean Optics USB 2000)

p⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 부식을 시킨 후 표면의 광학적인 반사율을 측정하기 위하여 다음과 같은 기계를 사용하였다. Ocean Optics사의 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.

4-2. 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. Keithley사의 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 6)

III. Results and Discussion

1. Rugate 다공성 실리콘을 이용한 암호화된 Barcode

1-1 진폭의 변화에 따른 다공성 실리콘 스펙트럼의 변화

전기화학적 식각을 통해 합성된 p-type Rugate 다공성 실리콘은 광 반사성을 가지고 있다. 아래의 Fig 1은 다공성 실리콘을 제작하는 과정에서 진폭의 값을 10mA, 20mA, 30mA, 40mA 로 다르게 주어 식각 하였을 때의 결과 그래프이다.

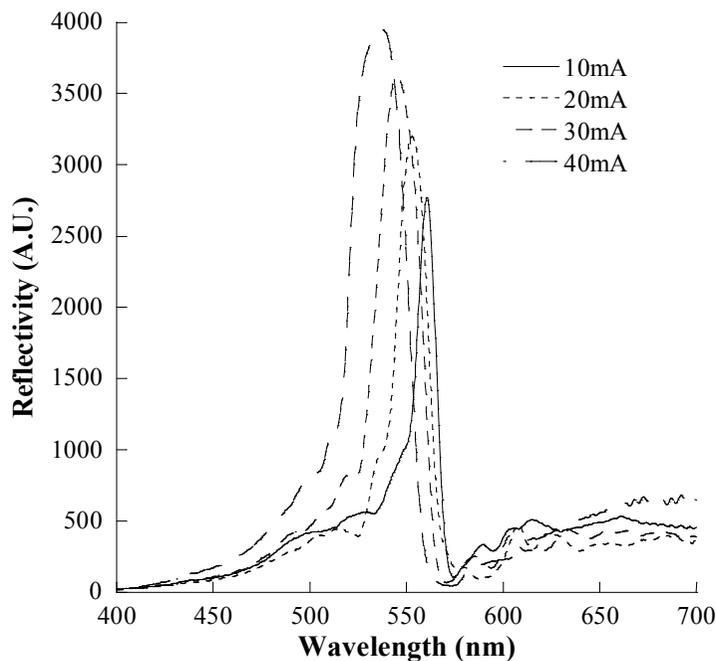


Fig. 1. Reflectivity Spectra of Rugate Porous Silicon Produced by Using Various Amplitude

위 그래프를 보면 알 수 있듯이 단일 파장의 Rugate 다공성 실리콘 웨이퍼

는 560, 552, 544, 536nm 에서 샤프한 형태의 반사스펙트럼이 나타난다. 각 스펙트럼의 FWHM 값은 12, 18, 24, 30nm 였다.

Table 2 는 위에서 얻은 반사파장과 FWHM값을 진폭을 기준으로 정리한 것이다.

Amplitude (mA)	FWHM (nm)	Wavelength (nm)	Intensity
10mA	12nm	560nm	2769
20mA	18nm	552nm	3201
30mA	24nm	544nm	3622
40mA	30nm	536nm	3950

Table 2. Reflection Wavelength and It's FWHM at Various Amplitudes

위의 표에서 반사스펙트럼의 파장영역은 진폭의 값과 비례하여 증가하고 FWHM값은 진폭의 값에 반비례하여 감소한다는 것을 알 수 있었다. 또한, 반사파장의 세기는 진폭 값에 비례하여 증가하였다.

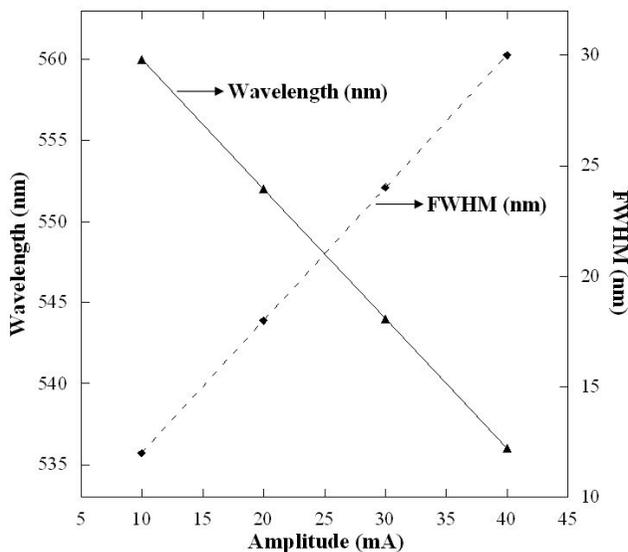


Fig. 2. Plot for the Relationship Between Reflectivity and FWHM at Various Amplitudes

Fig. 2 는 반사파장과 FWHM의 진폭과의 관계를 그래프로 나타낸 것이다. 위의 실험에 의해 진폭 값이 증가되면 FWHM은 증가되고 반사파장은 단파장 쪽으로 이동한다는 사실을 알게 되었다. 또한, 진폭 값이 커짐에 따라 반사파장의 세기도 증가됨을 확인했다. 제한된 가시광선영역 내에서 더 많은 경우의 수를 만들기 위해서는 FWHM이 작을수록 유리하다. 그러므로 Rugate 다층 다공성 실리콘의 제조 과정에서 최대한 작은 진폭을 사용하면 FWHM을 줄이는데 도움을 주므로 다공성 실리콘을 이용한 응용분야에서 더 효율적임을 확인하였다. 또한, 다공성 실리콘 반사스펙트럼의 세기를 진폭 값을 이용하여 조절 가능함을 확인하였다.

1-2. 다중의 Rugate 다공성 실리콘 Barcode

1-1의 결과로 진폭의 변화에 따라 스펙트럼의 세기가 변화함을 확인하여 다중의 Rugate 다공성 실리콘을 사용하여 진폭 값을 변화시켜 실험을 하여 보았다. Rugate 다공성 실리콘제작 시 사용되는 sine 파형의 식을 사용하여 f_1 값을 0.36Hz, 0.39Hz, 0.42Hz, 0.45Hz, 0.48Hz의 진동수 값을 composite wave 로 제작하였다. 아래 Fig. 3는 진폭 값을 23.1mA 로 고정하였을 때의 composite wave form의 이미지이다.

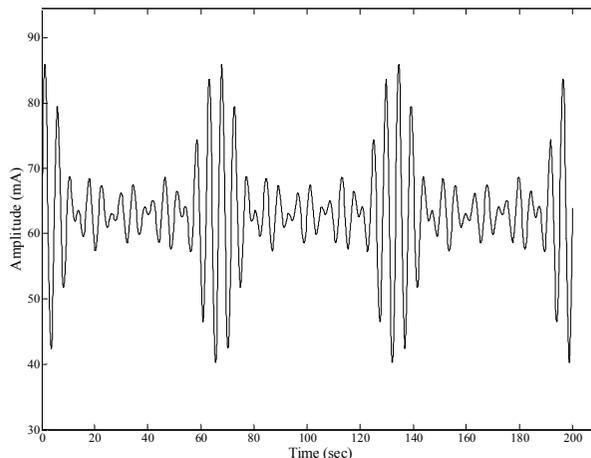


Fig. 3. Computer calculated Composite wave form

다섯 개의 사인파의 스펙트럼을 가지는 다중의 Rugate 다공성 실리콘을 Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 의 다섯 가지로 만들었다. 그때의 조건은 $A_{i,center}$ 를 63.05mA 총 식각 시간을 2000sec, 진폭 값을 A_{i1} , A_{i2} , A_{i4} , A_{i5} 네 개의 스펙트럼을 23.1mA로 고정하고 A_{i3} 값을 23.1mA의 기본 값에서 각각 5/5, 4/5, 3/5, 2/5, 1/5 이 되는 값을 걸어주어 다섯 개의 스펙트럼 중 세 번째 스펙트럼의 진폭 값에 변화를 준 다중의 다공성 실리콘 barcode를 제작 하였다.

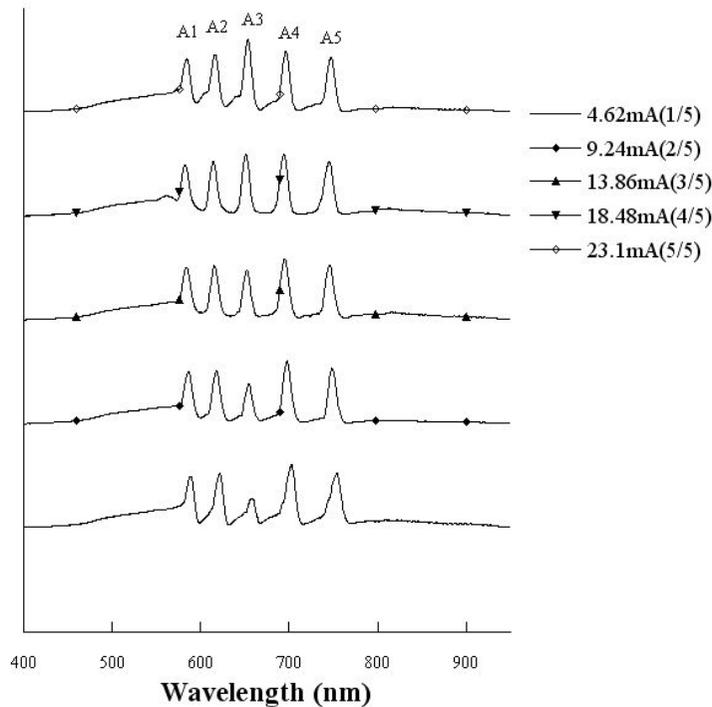


Fig. 4. Both the wavelength and the amplitude of the spectral peaks are controllable.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 다섯 개의 사인파를 혼성한 다중의 Rugate 다공성 실리콘 웨이퍼의 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 위에서 부터 Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 의 다중 스펙트럼의 한 개의 사인파인 A_3 의 진폭 값을 4.62mA, 9.24mA, 13.86mA, 18.48mA, 23.1mA 로 변화 시켜 보았을 때 다른 네 개의 스펙트럼의 세기는 그대로 인 채 A_3 의 스펙트럼만 전류에 비례하여 증가함

을 확인 하였다.

아래의 Table 3 과 Fig. 5 는 전류에 따른 스펙트럼 세기를 데이터화 한 것이다.

	Y_5	Y_4	Y_3	Y_2	Y_1
Amplitude	4.62	9.24	13.86	18.48	23.1
Intensity	1310	1853	2400	2949	3502

Table 3. Relationship between amplitude and intensity

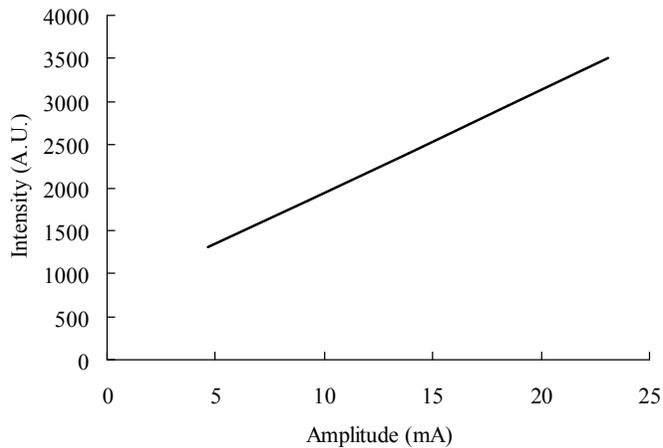


Fig. 5. Reflection intensity and various amplitudes

위의 Table 3와 Fig 5에서 확인 할 수 있듯이 다중의 다공성 실리콘 웨이퍼에서 각각의 스펙트럼 별로 진폭 값을 조절할 수 있음을 확인하였고, 진폭 값의 크기가 증가함에 따라 반사 스펙트럼의 세기 값이 비례하여 일정하게 증가하는 것을 확인하였다.

IV. Conclusion

이번 실험에 의해 진폭 값이 증가되면 FWHM은 증가되고 반사파장은 단파장 쪽으로 이동한다는 사실을 알게 되었다. 또한, 진폭 값이 커짐에 따라 반사파장의 세기도 증가됨을 확인했다. 제한된 가시광선영역 내에서 더 많은 경우의 수를 만들기 위해서는 FWHM이 작을수록 유리하다. 그러므로 Rugate 다층 다공성 실리콘의 제조 과정에서 최대한 작은 진폭을 사용하면 FWHM을 줄이는데 도움을 주므로 다공성 실리콘을 이용한 응용분야에서 더 효율적임을 확인하였다.

또한, 다섯 개의 스펙트럼을 가지는 다중의 다공성 실리콘 웨이퍼를 제작하였고 하나의 스펙트럼의 진폭 값을 변화 시켜 다섯 단위로 조절 가능함을 확인하였다. 진폭 값의 크기가 증가함에 따라 반사 스펙트럼의 세기 값이 비례하여 일정하게 증가하는 것을 확인하였다. 이런 특징을 사용하여 다공성 실리콘 웨이퍼를 barcode로 제작할 수 있다.

V. Reference

- [1] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5399 (2000).
- [2] V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *Science* **278**, 840 (1997).
- [3] M. Simion, I. Kleps, T. Neghina, A. Angelescu, M. Miu, A. Bragaru, M. Danila, E. Condac, M. Costache, and L. Savu, *J. Alloy. Compd.* **434**, 830 (2007).
- [4] S. Ilyas, T. Böcking, K. Kilian, P. J. Reece, J. Gooding, K. Gaus, and M. Gal, *Opt. Mater.* **29**, 619 (2007).
- [5] M. A. Khan, M. S. Haque, H. A. Naseem, W. D. Brown, and A. P. Malshe, *Thin Solid Films.* **332**, 93 (1998).
- [6] S. E. Létant, S. Content, T. T. Tan, F. Zenhäusern, and M. J. Sailor, *Sensor Actuat. B- Chem.* **69**, 193 (2000).
- [7] J. R. Link and M. J. Sailor, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 10607 (2003).
- [8] A. Janshoff, K. - P. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S. - Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12108 (1998).
- [9] K. - P. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7925 (1999).
- [10] D. van Noort, S. Welin-Klinstrom, H. Arwin, S. Zangooie, I. Lundstrom, and C. - F. Mandnius, *Biosens. Bioelectro.* **13**, 439 (1998).
- [11] S. Chan, S. R. Horner, B. L. Miller, and P. M. Fauchet, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11797 (2001).
- [12] R. L. Smith and S. D. Collins, *J. Appl. Phys.* **71**, R1 (1992).
- [13] B. E. Collins, K. - P. S. Dancil, G. Abbi, and M. J. Sailor, *Adv. Funct. Matter.* **12**, 187 (2002).
- [14] M. G. Berger, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, M. Krüger, S. Billat, H. Lüth, S. Hilbrich, W. Theiß, and P. Grosse, *Thin Solid Films* **297**, 237 (1997).
- [15] S. Setzu, P. Ferrand, and R. Romestain, *Mat. Sci. Eng. R.* **69**, 34 (2000).
- [16] J. Park, S. Cho and H. Sohn, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, 695 (2007).

Chapter 2. Sensing application of smart particles containing encoded porous silicon

Kim, Sungjin

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

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

Photonic crystals containing multiple rugate porous silicon (PSi) were prepared by applying a composite waveform summed three computer-generated pseudo-sinusoidal current waveforms. They displayed three sharp photonic band gaps in the optical reflectivity spectrum. Three types of rugate PSi (H-, HO-, and R-terminated rugate PSi) were used in this study. Free-standing rugate PSi films were obtained from the silicon substrate by applying an electropolishing current and were then made into particles by ultrasono-method in an ethanol solution. The sensing experiments using these particles for organic solvents such as methanol and hexane were achieved. Condensing of organic vapors in the pores increased the refractive indices of entire particle and resulted in a red shift in the photonic peaks. The specificity of adsorption or capillary condensation at the surfaces of smart particles depended dramatically on the surface chemistry.

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.^[3] 이들은 상온에서 순수한 실리콘의 경우 약 매 10^{12} 개의 실리콘-실리콘 결합 마다 한 쌍씩 생성되는 셈이다.^[4] 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 실리콘이 Hydrofluoric acid(HF) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아 Scheme 2에서와 같이 H_2SiF_6 와 $H_2(gas)$ 를 생성 하므로 실리콘 고체가 부식되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 구멍(pore)을 형성하게 된다.^[5] 형성된 다공성 구멍은 흘려주는 전류량의 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 마이크로 까지 원하는 용도에 따라 조절할 수 있다.^[6] 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. ^[7]

이와 같은 광학적 특성을 가진 다공성 실리콘은 넓은 표면적, 화학적 표면 처리의 편리성, 광학적 신호 변환 능력 등의 이유로 연구자들에게 있어 아주 매력적인 물질로 여겨진다.^[8-10] 그렇기 때문에 다공성 실리콘의 넓은 표면적과 두 가지의 독특한 광학적 성질을 이용한 화학적, 생물학적 센서의 응용은 지금까지 광범위하게 조사되어져 왔다.^[11] 다공성층의 광학적 간섭현상의 결과로 얻어지는 반사스펙트럼(reflectance spectrum)의 Fabry-Perot 주름패턴 및 독특한 발광성은 DNA를 감지할 수 있는 바이오센서나 여러 가지 화합물

들을 탐지할 수 있는 폭발물이나 화학센서로 사용된다. 단층 다공성 실리콘 (mono-layer PSi)을 이용하여 폭발물을 탐지한 연구는 보고된 바 있다.^[12]

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. 표면 유도체화를 통해서 다층 다공성 실리콘을 기능성을 지닌 표면으로 제작할 수 있는데 이는 센서의 기능을 보다 좋게 할 수 있는 장점이 있다.^[13] 다공성 실리콘의 표면유도체화는 다공성 실리콘의 물리적, 화학적 그리고 전기적 성질 또한 변화되어서 나타난다.^[14] 형성된 다공성 실리콘의 표면유도체는 Si-OH, SiO₂, SiH_(x)들의 FT-IR로 표면의 특성을 분석하는 방법을 사용하는 것으로 보고된 경우가 있다.^[15] 그리하여 실리콘 나노입자의 표면 및 구조를 FT-IR과 scanning electron microscopy(SEM)를 이용해 분석하여 보았다.

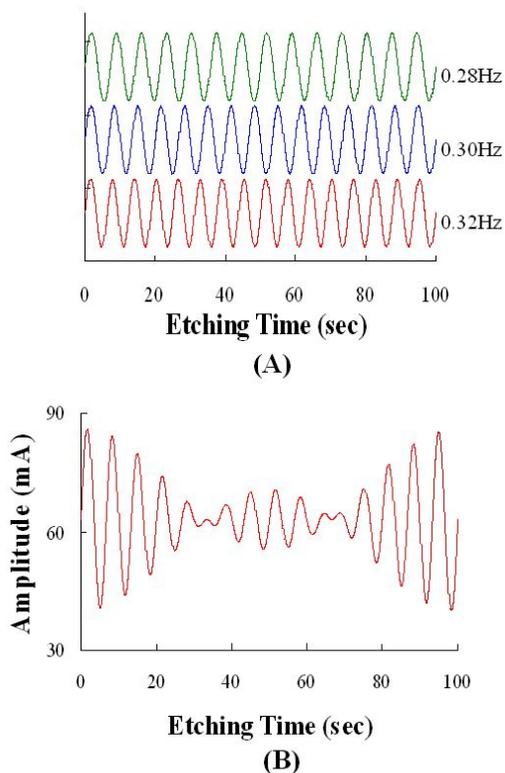
Rugate 구조를 갖는 다공성 실리콘은 컴퓨터를 통해 계산된 pseudo-sinusoidal 전류파형을 걸어주는 방식에 의해서 개발되었다. 다중복합형 배열을 가지는 다공성 실리콘은 계층 연구에 매우 유용한 도구로 사용될 것이며, 약물 전달물질로도 유용한 물질이다. 최근의 연구에 따르면 다공성 실리콘은 quantum dots, 광 발광성 분자로의 응용이 가능함이 밝혀졌고 마이크로미터 크기의 다공성 실리콘 미립자를 만들어서 고성능의 바이오물질과 유기발광 다이오드에도 응용이 가능하다. 이 다공성 실리콘 미립자는 “smart dust” 라고 한다. 현재의 연구는 더 복잡한 구조를 가지는 다공성 실리콘을 만들고 더 다양한 작용기를 가지는 다공성 실리콘을 만드는데 목적이 있다.

이번 연구에서는 다공성 실리콘의 전류의 변화에 따른 파장의 변화에 대한 연구를 하였다. 또한, 암호화된 다층의 다공성 실리콘 미립자를 사용하여 그 미립자의 표면에 변화를 주어 표면변화를 준 rugate smart particles을 사용하여 휘발성 유기물을 탐지하는데 성공하였다.

II. Experimental Section

1. 다중의 Rugate 다공성 실리콘의 제작

p-type의 실리콘 웨이퍼(B doped, <100>, $0.8\sim 1.2\text{m}\Omega\text{-cm}$, Siltronic, Inc) Matlab을 이용하여 다음과 같은 조건의 사인파를 제작한다. 센터는 63.05mA, 진폭은 34.65mA, 진동수는 0.28Hz, 0.30Hz, 0.32Hz, 총 식각 시간은 2000sec로 각각에 해당하는 조건에 맞는 파형의 식을 세운다. 아래의 Scheme 1 은 Matlab을 사용하여 제작한 혼성 Sine파의 이미지 이다.



Scheme 1. Sine wave using the Matlab (A; single sine wave B; composite sine wave)

전체적인 반복 횟수는 위의 조건들이 모드 끝나는 지점 즉, 최소 공배수가 일치 하는 위치에 따라서 달라 질 수 있다. 이를 위해서는 시간 간격에 의존하기 보다는 진동수에 의해서 정해져야 모든 파형들이 끝나는 위치도 쉽게 찾을 수 있다. 최종적으로 출력된 값을 앞에서 이용한 Electric Sweeper 프로그램에 입력하여 Keithly 2420 장비를 작동시킨다. 다중의 Sine파형의 정전류를 흘려주며 전기 화학적 식각을 하게 되면 다중의 Rugate 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 3 : 1의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질을 제거하기 위해 EtOH로 2~3회 씻은 뒤 N₂ gas로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 Teflon cell에 고정시킨다. 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. 이번 실험에서는 세 종류의 다중의 Rugate 다공성 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 첫 번째는 일반적인 Rugate 다공성 실리콘 웨이퍼 이고 두 번째는 산화시킨 Rugate 다공성 실리콘 웨이퍼이고 세 번째는 알킬화 시킨 Rugate 다공성 실리콘 웨이퍼이다.

2. 표면을 유도체화 시킨 Rugate 다공성 실리콘 제작

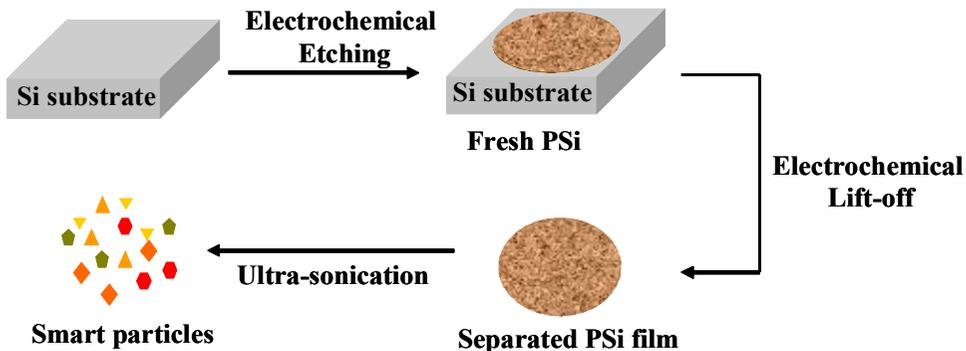
OH로 치환된 다공성 실리콘 샘플은 식각된 다공성 실리콘 웨이퍼를 Furnace (Thermolyne F6270-26 furnace equipped with controller)에 넣어서 열로 산화시켰으며, 산화조건은 300°C로 3시간 동안 산화시켰다. 산화된 실리콘 웨이퍼는 실온에서 식혔다.

R로 치환된 다공성 실리콘 샘플은 식각된 다공성 실리콘 웨이퍼를 50mL의 schlenk flask 안에 넣은 후 argon 으로 치환된 flask 내부에 20mL의 1-decene 을 넣고 6시간 동안 환류 시키며 진행 되었다. 알킬로 치환된 다공

성 실리콘 웨이퍼는 ethanol, acetone, dichloromethane 으로 여러 번 세척하였다. 세척한 다공성 실리콘 웨이퍼는 아르곤 가스를 통해서 건조시켰다.

3. 다중의 Rugate 다공성 실리콘 스마트 파티클 제작

일반적인 다공성 실리콘 웨이퍼와 OH로 치환된 다공성 실리콘 웨이퍼와 R로 치환된 다공성 실리콘 웨이퍼에 High Current 450mA를 EtOH:HF 1:3의 용액을 사용하여 1.5분간 걸어주고 Low Current 29mA를 EtOH:HF 15:1의 용액을 사용하여 1.5분간 걸어주어 식각된 표면만을 웨이퍼에서 분리해 냈다. 그런 후 분리된 다공성 실리콘 웨이퍼 필름을 바이어에 넣은 후 Ultrasonic fracture (Branson 5210, 50-60Hz) 을 사용하여 마이크로미터 크기로 분쇄 하였다. 아래의 Scheme 2은 일반적인 다공성 실리콘 스마트 파티클 제작 과정을 도식화한 것이다.



Scheme 2. Fabrication of smart particles

4. 실험에 사용된 측정기계

4-1. 광학측정 스펙트로미터 (Ocean Optics USB 2000)

p^{++} -type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 부식을 시킨 후 표면의 광학적인 반사율을 측정하기 위하여 다음과 같은 기계를 사용하였다. Ocean Optics 사

의 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.

4-2. 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 Electric Sweeper 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.

4-3 FT-IR(NICOLET 5700)

순수한 다공성 실리콘과 열적 산화된 다공성 실리콘의 표면을 FT-IR(NICOLET 5700)을 이용하여 조사하였으며, 특히 산화정도를 SiO₂의 진동수인 1200cm⁻¹에서의 피크의 성장률로 측정하였다. 열적 산화 furnace 6270을 오븐으로 사용하였다. hydrosilylation의 유무를 분석하기위한 분자의 진동, 회전 운동에 대한 분자의 구조를 알아보기 위해 FT-IR (Nicolet 5700)을 사용하였다. Hydrosilylation을 시키기 위해 사용된 반응기는 광 반응기(photolysis reactor, 360nm 120W), tungsten-halogen lamp(white light, 300W), electric muffle furnace (Thermolyne, F62730-26)를 이용하였다.

4-4 FE-SEM(S-4800, Hitachi)

식각된 다공성 실리콘의 표면의 기공과 측면의 나노구조를 확인하기 위하여 FE-SEM(field emission-scanning electron microscope)를 사용하여 확인하였다.

III. Results and Discussions

1. Rugate 다공성 실리콘의 표면 유도체화

p-type의 실리콘 웨이퍼를 사인파형태로 전류를 흘려주면 날카로운 반사파장을 가지는 스펙트럼이 만들어 진다. 아래의 Fig. 1 은 FE-SEM으로 확인한 표면과 측면의 이미지이다.

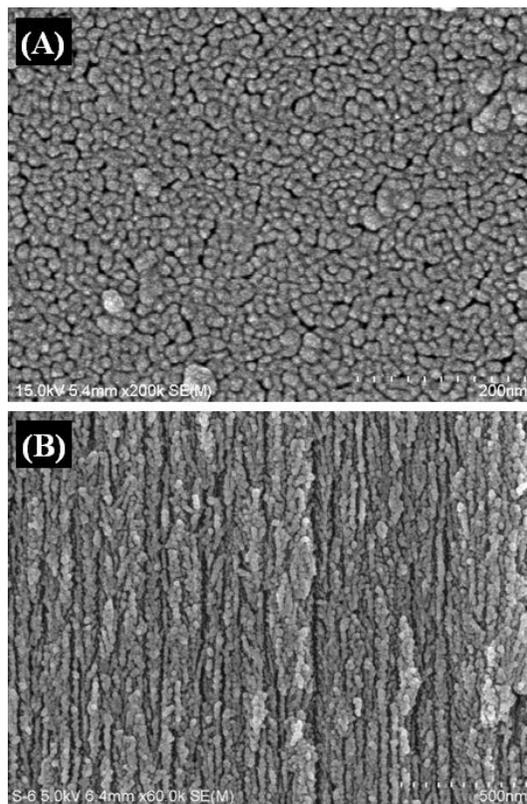


Fig. 1. SEM images of rugate porous silicon: (A) surface and (B) cross-section

위의 SEM사진의 표면에서 기공의 평균 크기는 10nm 임을 확인하였고 측면의 두께는 80 μ m였다.

Matlab 프로그램을 사용하여 세 개의 사인파를 혼성하여 전류는 39.95mA/cm²에서

86.15mA/cm²를 가지고 100초를 한파로 하는 composite wave form을 만들었다. 이 파형을 20회 반복하여 식각하였다. 샘플은 세 개를 제작 하였고 샘플 A는 0.30, 0.28, 26Hz, 샘플 B는 0.28, 0.26, 0.24Hz, 샘플 C는 0.32, 0.30, 0.28Hz의 진동수를 가지는 샘플을 제작 하였다. 샘플 B는 OH로 치환시켰고 샘플 C는 R로 치환 시켰다.

광학적으로 암호화된 Rugate 다공성 실리콘은 전기화학적 방법으로 실리콘 웨이퍼에서 식각된 부분만을 분리해 냈다. 분리된 실리콘 웨이퍼 필름은 바이어에 담아 ultrasonic bath에서 분쇄시켰다. 아래의 Fig. 2는 미세크기의 스마트 파티클의 사진이다. 분쇄된 스마트 파티클의 표면사진에서도 기공이 존재함을 확인하였다. 스마트 파티클의 크기는 ultrasonic bath에서 분쇄하는 시간에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

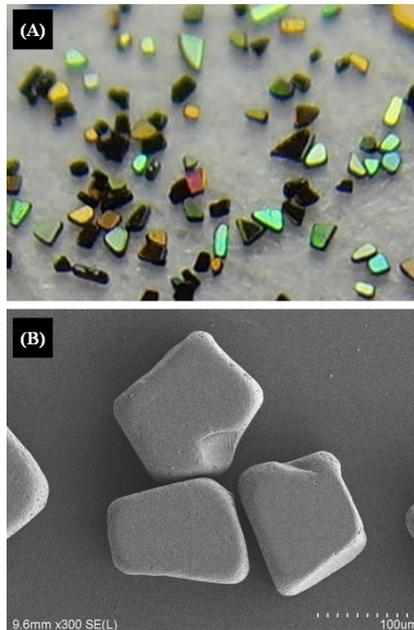
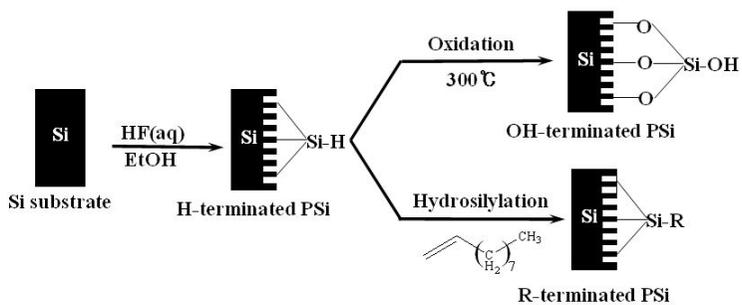


Fig. 2. Optical microscope (A) and SEM (B) images of smart particles

아래의 Scheme 3 은 세 개의 다른 종류의 다중의 rugate 다공성 실리콘 스마트의 표면 처리과정을 도식화한 것이다. 열적 산화시켜 OH기로 치환된 다공성 실리콘 샘플과 hydrosilylation 시켜 R기로 치환된 샘플로 만들어 졌다. hydrosilylation은 decene을 사용하였다. 이 두개의 샘플들은 일반적인 다공성 실리콘과 다른 물리적 성질을 가진다. 아래의 Fig. 3 은 각각 샘플의 표면 SEM 이미지 이다.



Scheme 3. Chemical modification of the surface of smart particles

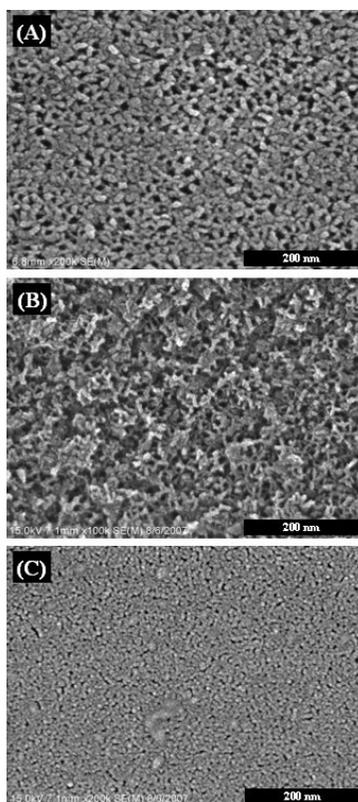


Fig. 3. SEM images of smart particles: (A) H-terminated smart particles, (B) HO-terminated smart particles, (C) decyl-terminated smart particles

스마트 파티클 표면의 성질은 FT-IR을 사용하여 확인하였다. Fig. 4의 스펙트럼을 통해서 일반적인 Si-H의 스마트 파티클의 vibrational bands 를 확인하였다. Si-H의 ν (Si-H) 와 δ (Si-H) 의 분자진동은 2117 과 941cm^{-1} 을 가지는 것을 확인하였고, 산화된 스마트 파티클은 $\nu(\text{OSi-H})$ 와 $\nu(\text{Si-O})$ 의 분자진동을 2270 과 1070cm^{-1} 에서 확인하였다. decene으로 표면유도체화된 스마트 파티클은 C-H 피크를 $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ 에서 확인하였다.

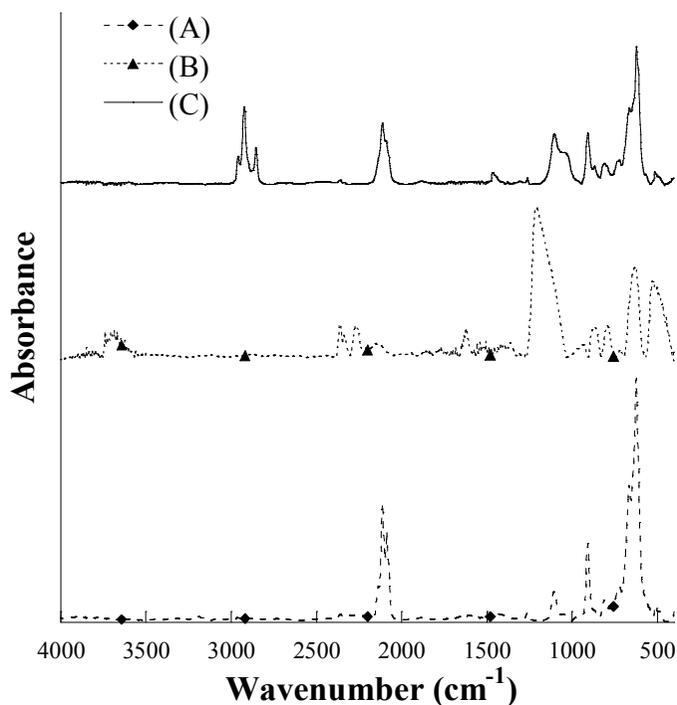


Fig. 4. FT-IR spectra of smart particles: (A) H-terminated smart particles, (B) HO-terminated smart particles, (C) decyl-terminated smart particles

산화된 스마트 파티클과 decyl로 치환된 스마트 파티클의 반사 스펙트럼은 Fig. 5 에서 확인 할 수 있다.

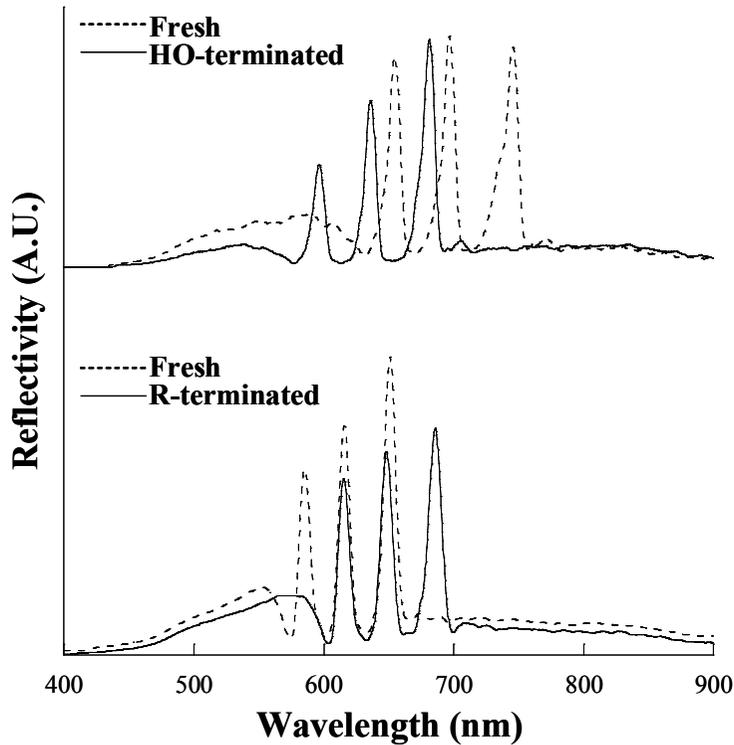


Fig. 5. Change of optical reflectivity spectra after the oxidation of smart particles (top), and the alkylation of smart particles (bottom)

산화된 스마트 파티클은 Si-O-Si 결합에 의해서 더 짧은 파장으로 60nm 블루쉬프트 하는 것을 확인 할 수 있었다. 알킬화된 스마트 파티클은 Si-H 결합이 Si-R로 바뀌어서 공기로 차있던 기공 안쪽이 알킬 그룹으로 바뀌어 더 긴 파장으로 35nm 레드 쉬프트 하는 것을 확인 하였다. 세 개의 샘플은 각각의 진동수를 다르게 해주어 세 개의 스펙트럼이 비슷한 곳에 위치하도록 했다.

2. 표면 유도체화 된 다공성 실리콘을 사용한 센싱

표면 유도체화 된 rugate 다공성 실리콘 스마트 파티클을 제작한 후 vacuum chamber에 스마트 파티클을 고정시키고 Ar gas를 이용해서 휘발성 유기 화합물의 증기를 1.5 L/min의 속도로 불어넣어준다. 그리고 스마트 파

티클의 표면에 유기 화합물의 증기가 흡착되는지에 대해서 알기 위해서 spectrometer의 fiber optics를 스마트 더스트를 향해서 고정화 시켜서 측정한다. 스마트 파티클의 기공들에 증기들이 채워지면서 상대적으로 실리콘 기공의 밀도가 증가 하게 된다. 이것은 곧 굴절률의 증가로 인한 반사스펙트럼이 변화하는 원인이 된다. 본 연구에서는 표면의 상태와 각 화합물간의 증기압과의 관계를 살펴보기 위해서 Table 1 에서의 서로 다른 증기압을 가진 화합물과 비슷한 증기압을 가진 화합물과의 관계를 비교한 실험을 진행하였다.

Substrate	Vapor Pressure(20 °C)	Polarity
Acetone	184.54 mmHg	2.88
Hexane	121.26 mmHg	0
Methanol	97.48 mmHg	1.70

Table 1. Vapor pressure of VOCs and different polarity.

스마트 파티클은 기공에 휘발성 유기 화합물이 흡착되어 밀도가 증가되어 더 장파장 쪽으로 이동하는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 6 에서 레드쉬프트 하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 증기압이 클수록 더 많이 이동하는 것을 확인하였다.

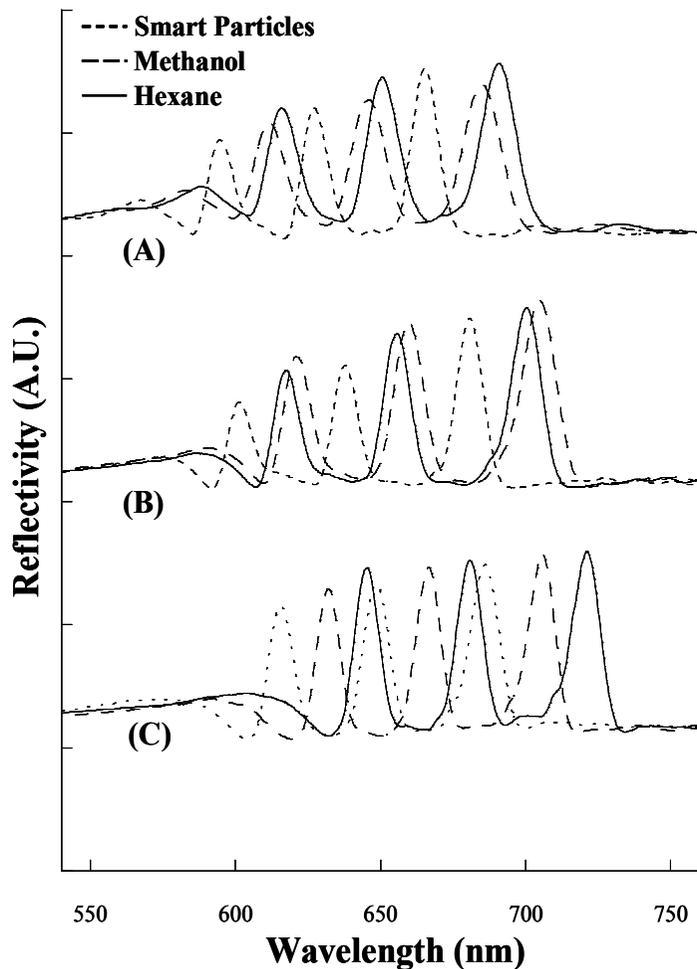


Fig. 6. Change of optical reflectivity spectra under the exposure of organic vapors:
 (A) H-terminated smart particles, (B) HO-terminated smart particles, (C)
 decyl-terminated smart particles

rugate 다공성 실리콘 스마트 파티클의 휘발성 유기 화합물에 따른 이동 폭은 Table 2 에 자세히 나타내었다. 반사스펙트럼의 최대값의 위치는 decyl 작용기로 표면 처리한 hydrophobic한 샘플이 가장 많이 이동하였다.

Surface state	Organic vapors	Peak1(nm)	Peak2(nm)	Peak3(nm)
H-terminated	Methanol	17	19	21
	Hexane	21	24	27
HO-terminated	Methanol	19	22	25
	Hexane	16	18	20
R-terminated	Methanol	11	13	15
	Hexane	29	32	35

Table 2. Red-shift of reflection maxima for three smart particles under the exposure of organic vapors

또한 hydrophobic한 유기 용매인 hexane이 (ca. 29, 32, 35 nm, 97mmHg) 가장 많이 이동하였고 methanol 용매는 (ca. 11, 13, 15nm, 97mmHg)로 민감하게 반응하지 못하였다. 반면 산화시킨 스마트 파티클에서는 hydrophobic한 스마트 파티클의 결과와 반대의 결과를 나타내었다. 이 결과로 인해 다공성 실리콘 표면을 유도체화 하였을 때 유도체화 된 물질과 유기용매의 성질이 매우 관계가 많음을 확인 하였다.

IV. Conclusion

이번 실험을 통하여서 광학적으로 암호화된 다공성 실리콘의 표면에 화학적으로 유도체화 하는데 성공하였다. 표면 유도체화 된 다공성 실리콘을 마이크론 크기의 작은 미립자인 스마트 파티클로 만들어도 그 고유한 특성인 광반사성을 유지함을 확인하였다. 또한 휘발성 유기 용매의 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.

V. References

- [1] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1996).
- [2] J. A. Ferguson, T. C. Boles, C. P. Adams, and D. R. Walt, *Nat. Biotechnol.* **14**, 1681 (1996).
- [3] H. Fenniri, L. Ding, A. E. Ribbe, and Y. Zyrianov, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8151 (2001).
- [4] W. C. W. Chan and S. Nie, *Science* **281**, 2016 (1998).
- [5] S. R. Nicewarner-Peña, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, and M. J. Natan, *Science* **294**, 137 (2001).
- [6] 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).
- [7] J. Park, S. Cho, and H. Sohn, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, 695 (2007).
- [8] S. O. Meade, M. S. Yoon, K. H. Ahn, and M. J. Sailor, *Adv. Mater.* **16**, 1811 (2004).
- [9] T. A. Schmedake, F. Cunin, J. R. Link, and M. J. Sailor, *Adv. Mater.* **12**, 1270 (2002).
- [10] J. R. Dorvee, A. M. Derfus, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, *Nat. Mater.* **3**, 896 (2004).
- [11] M. J. Sailor and J. R. Link, *Chem. Commun.* 1375 (2005).
- [12] M. Thonissen and M. G. Berger, *Properties of Porous Silicon*, **18**, 30, (1997).
- [13] D-H. Yun, M-J. Song, S-I. Hong, M-S. Kang, and N-K. Min, *J. Korean Phys. Soc.* **47**, 445 (2005).
- [14] U. Gangopadhyay, C. Pramanik, H. Saha, K. Kim, and J. Yi, *J. Korean Phys. Soc.* **47**, 450 (2005).
- [15] B. Lee, S. Kim and H. Sohn, *Key Engineering Materials*, **321**, 53 (2006).

Chapter 3. Fabrication of optically encoded images on porous silicon

Kim, Sungjin

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

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

The development of new technology, which can achieve at nanometer scale, to build a device is of great interest, because it is too complex to fabricate by using conventional lithographic method. Multi-structured porous silicon (PSi) is very attractive material because of its optical signal transduction capability. The unique optical properties of PSi have been investigated for a variety of chemical and biological sensing applications. The chemical modification of PSi exhibits the modification of its physical, chemical, and electronic properties. Optical images on the porous silicon exhibiting Fabry-Pérot fringe pattern have been prepared by using an electrochemical etching of p-type silicon wafer (boron-doped, $\langle 100 \rangle$ orientation, resistivity $0.8 \sim 1.2 \text{ m}\Omega\text{-cm}$), n-type silicon (phosphorous-doped, $\langle 100 \rangle$ orientation, resistivity $1 \sim 10 \text{ }\Omega\text{-cm}$) and beam projector. The images remained in the substrate displayed an optical images correlating to the optical pattern and could be useful for optical data storage. A decrease in the effective optical thickness of the Fabry-Pérot layers was observed, indicative of a change in refractive index induced by exposing of porous silicon to the white light. This provides the ability to fabricate complex optical encoding in the surface of silicon.

I . Introduction

1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 광 발광성(photoluminescence)을 발견한 이래로, 다공성 실리콘은 화학, 바이오센서, 의학, 광학 필터, 마이크로전자 등의 다양한 분야에 적용된다. 루미네센스는 Adirovich이라는 최근 책에서 지적되어졌던 것처럼, 이전의 연구에서 항상 정확히 정의되어온 것은 아니다. Wiedemann에 의해 내려진 정의와 이전의 학자에 의해서 채택되어졌던 정의는 루미네센스가 높은 에너지의 입자들 혹은 자외선 영역의 파장과 같은 에너지 흡수가 있는 동안에 물질로부터 빛의 방출에 대한 일반적인 용어라는 것이다. 단위 파장당 루미네센스 방출의 에너지 밀도는 항상 발광하는 물질의 특정온도에서 열복사로부터 생기는 에너지 밀도보다 더 크기 때문이다. Raman 효과 그리고 Compton 효과처럼 이웃하는 물리적인 과정들과 루미네센스를 구별하는 것은 쉽다. 왜냐하면 10⁻⁹초 보다 더 큰 excitation 후에 루미네센스의 방출에서 시간지연이 있기 때문이다.

다공성 실리콘의 광 발광성에 대한 이유는 아직도 분명하지 않지만 다공성 실리콘의 실리콘 나노입자에 기인하여 발광현상이 일어난다고 보고되어있다.^[1-3] 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노 crystal의 network이며, 나노 크기의 기공과 나노 입자를 갖는 나노미터 스케일의 독특한 광학적 성질을 갖는 crystal을 생성한다. 이는 quantum confinement effect에 기인한다.^[4-7]

또한 단층 다공성 실리콘의 경우 굴절률이 n 이고 층의 광학두께(optical thickness)가 d 일 때 m 번째의 반사파장 λ 는 다음의 Bragg 식을 따르며 $m\lambda = 2nd \cdot \sin\theta$, 반사파장의 보강 및 상쇄 간섭을 통한 Fabry-Pérot 프린지 패턴을 가지고 있다.^[8-11]

다공성실리콘은 실리콘 나노구조로 이루어져 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기공과 나노미터 스케일의 광 발광성과 광 반사성(reflectivity)이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다.

이러한 광학적 특성들은 화학적, 생물학적 센서로 이용될 수 있다. 또한, 넓은 표면적에 의해 표면처리가 용이하고 광학신호의 변화도 용이하다. 다공성 실리콘은 독특한 광학적 특성과 효과적인 굴절률변화를 보여준다. 이 굴절률

은 다공성 실리콘의 다공성도에 의존하여 변화된다. 또한 다공성도는 식각 시간, 식각용매, 전류의 세기 등의 식각 조건을 통하여 변화가 가능하다. 다공성 실리콘은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노크리스탈의 3차원 네트워크로 탐지하고자 하는 물질과 상호작용으로 Feby-Pérot 프린지 패턴(fringe pattern)의 변화를 관찰하여 분석물질을 쉽게 탐지할 수 있다.^[12-14]

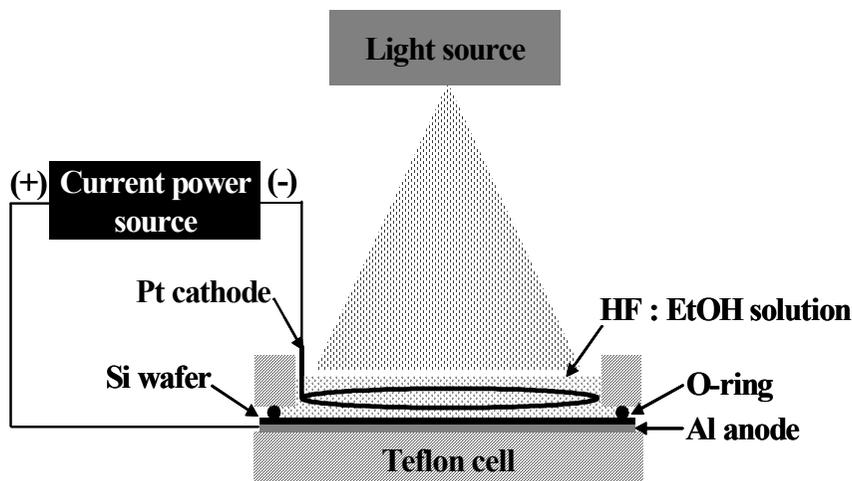
또한 현재까지 주로 센서분야에서 응용되었던 다공성 실리콘은 실리콘 웨이퍼의 표면을 서로 다른 조건(광원)으로 식각하면 다른 프린지 패턴을 나타낸다. 특히, n-type의 실리콘웨이퍼를 광원의 명암을 조절하여 식각하였을 때 광 발광성을 나타내고 p-type의 실리콘웨이퍼를 광원의 명암을 조절하여 식각하였을 때 광 반사성을 갖는 Feby-Pérot 프린지 패턴을 나타내었다. 프린지 패턴은 푸리에 변환(Fourier transformation)을 시켰을 때 명암에 따라 유효광학두께의 경향성을 보이는데 이를 이용하여 광학암호가 저장된 다공성 실리콘의 제작을 보고하려한다.

II. Experimental Section

1. 광학이미지를 이용한 단층 PSi의 제조

p-type의 실리콘 웨이퍼(B doped, $\langle 100 \rangle$, $0.8 \sim 1.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$, Siltronix, Inc)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 정전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 하게 되면 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 3 : 1의 부피비로 준비하였다.

전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하였으며 테플론 셀 안에서 수행 하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 호일을 사용 하였다. 식각에 사용된 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질을 제거하기 위해 에탄올로 2~3회 씻은 뒤 N_2 gas로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 Scheme 1 과 같이 테플론 셀에 고정시킨다. 테플론 셀에 고정시킨 웨이퍼에 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 전류를 가해줌으로써 식각을 한다.



Scheme 1. Schematic diagram for generating a images on porous silicon.

다공성 실리콘 웨이퍼를 만드는 전기화학적 식각과정에서 광학이미지를 빔 프로젝트를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 쏘여주면서 식각하였다. 노광 정도와 Febry-Pérot 프린지 패턴의 상호관계를 알아보기 위해 Fig. 1처럼 명암의 차이가 20%씩 증가되는 6단계의 원형의 이미지를 이용하여 식각하였다. 또한 동일한 방법으로 실물 사진의 이미지를 이용하여 실물이미지와 상호관계가 있는 광학적 암호가 기록된 2차원 다공성 실리콘을 제작하였다.

식각 시에 사용된 전류는 0.1 mA/cm^2 을 사용하였으며 총 식각시간은 540분이였다. 식각이 완료 된 후 식각용매를 제거한다. 식각된 표면의 불순물을 제거하기 위해 다공성 실리콘의 표면을 에탄올로 2~3회 씻어준 후 그 표면을 N_2 gas를 이용해 건조시키고 테플론 셀에서 분리한다.

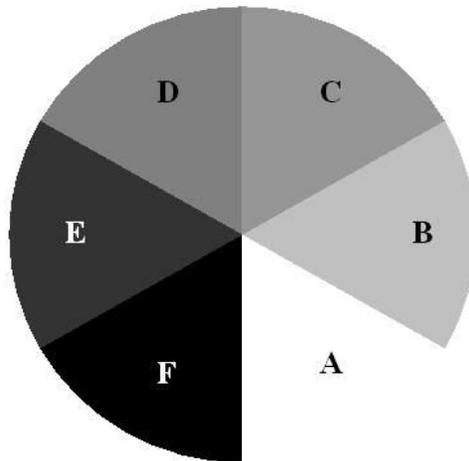


Fig. 1. The patterned mask modulated the intensity of an exposure light by projecting the six scales of exposure light. (A;white B;20% black, C;40% black, D;60% black, E; 80% black, F; black)

2. 푸리에 변환

Igor프로그램을 이용하여 광학 정보가 저장된 다공성 실리콘의 Febry-Pérot 프린지 패턴은 푸리에 변환을 통하여 푸리에 변환 스펙트럼을 얻었다. 노광 정도에 따른 FT 세기 및 유효광학두께(EOT; effective optical thickness)의 관계를 분석하였다.

3. 실험에 사용된 측정기계

광학측정 스펙트로미터 (Ocean Optics USB 2000)

p⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 전기화학적인 부식을 시킨 후 표면의 광학적인 반사율을 측정하기 위하여 다음과 같은 기계를 사용하였다. Ocean Optics사의 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.

III. Results and Discussions

순수한 p-type의 실리콘 단결정 웨이퍼에 빔 프로젝트를 이용하여 흑색광과 백색광량을 6단계로 나눈 명암의 차이를 가지는 원형의 이미지를 공급하며 전기화학적 식각을 통하여 제작된 암호화된 광학이미지 다공성 실리콘을 얻을 수 있다. Fig. 2 에서 보는 바와 같이 광학 정보가 저장된 다공성 실리콘은 빔 프로젝트에 의한 광원이미지의 그림과 동일한 형태의 원형이미지로 식각됨을 알 수 있다.

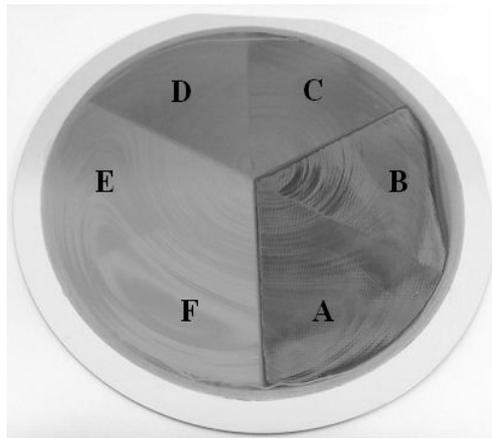


Fig. 2. Photograph of porous silicon etched by patterned mask shown in Fig. 3.

빔 프로젝트의 백색 광원에 노출된 부분은 실제 웨이퍼에서 확인할 수 있듯이 더 어두운 계열로 나오고, 흑색 광원에 노출된 부분은 더 밝은 계열로 나온다는 것을 알 수 있었다.

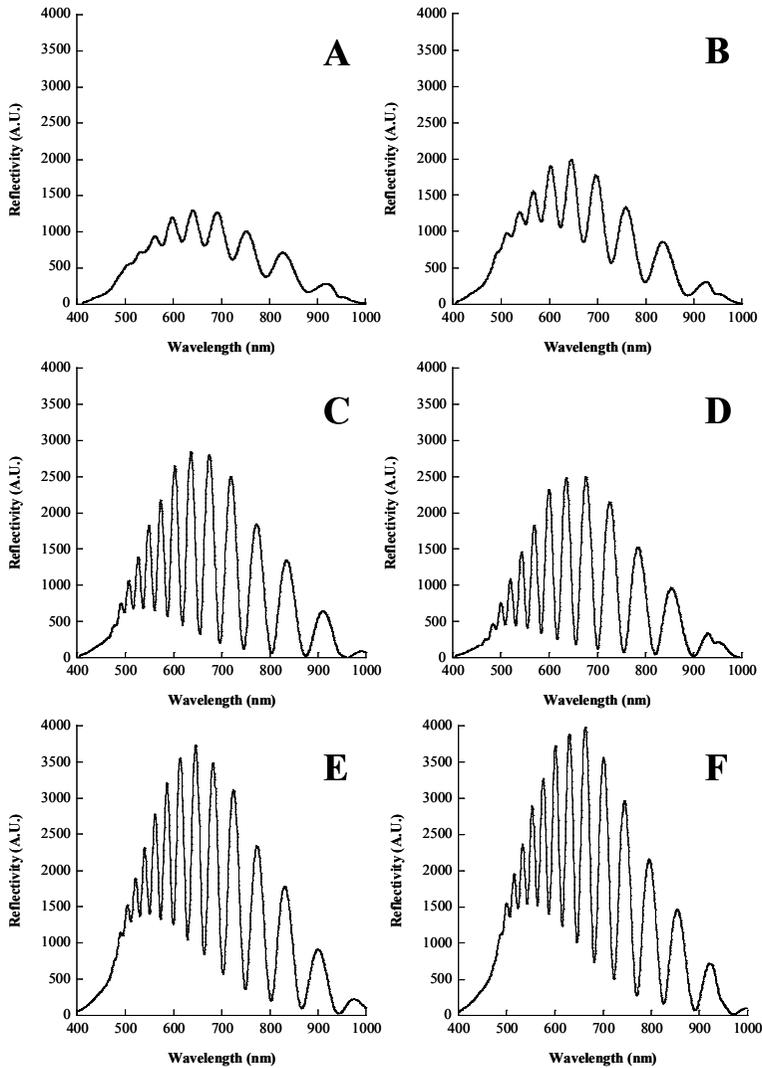


Fig. 3. Feby-Pérot fringe patterns of etched porous silicon.

Fig. 3는 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 이용하여 측정된 각각의 Feby-Pérot 프린지 패턴의 반사스펙트럼이다. 위의 결과로 p-type의 실리콘 웨이퍼를 식각하는 과정에서 빛을 공급하여 줄 경우 노광정도의 증가에 따라 프린지 수가 증가하고 반사스펙트럼의 세기가 증가함을 확인하였다.

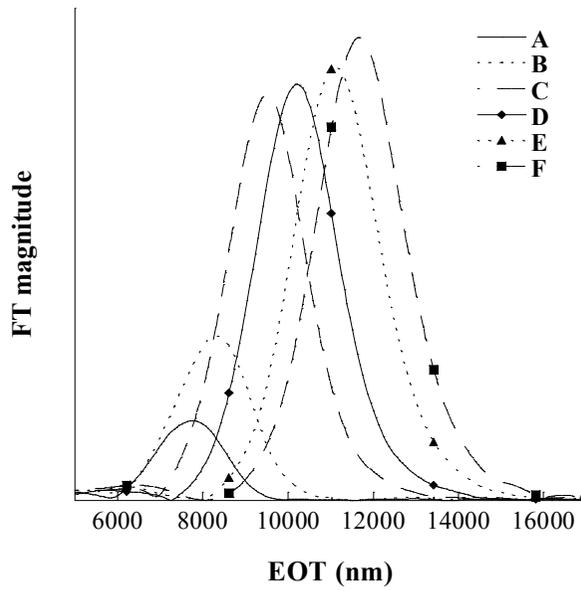


Fig. 4. Fourier transform of the reflectivity spectra from a porous silicon Febry-Pérot film

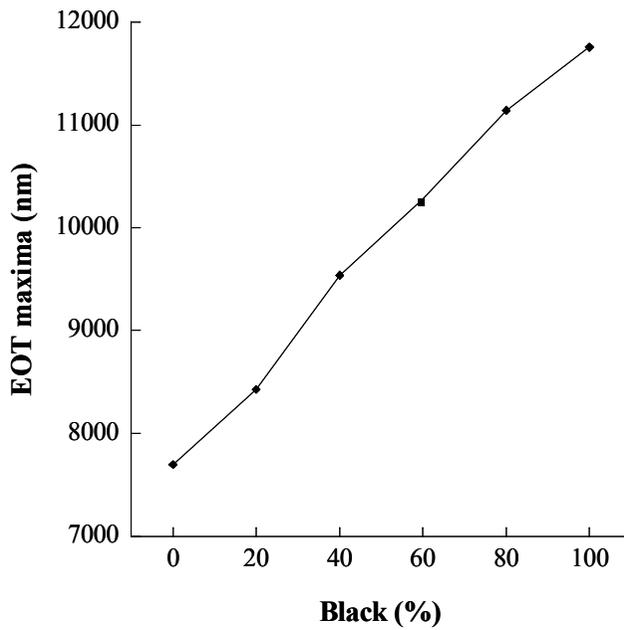


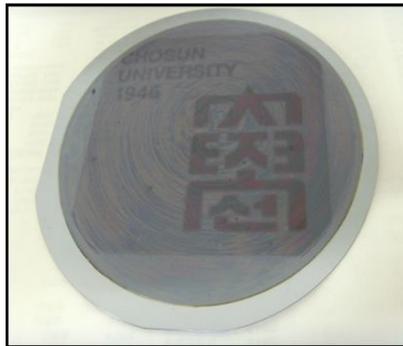
Fig. 5. Change of EOT maxima depending on the light intensity.

Fig. 4은 Febry-Pérot 프린지 패턴의 반사스펙트럼을 푸리에 변환을 통하여 얻은 푸리에 변환그래프이다. 노광 정도가 감소할수록 푸리에 변환의 세기가 증가하는 결과를 얻었다.

노광 정도에 따른 유효광학두께의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보면 알 수 있듯이 노광 정도가 감소할수록 유효광학두께가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 또한 유효광학두께의 변화 값이 일정하게 증가한다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 5의 결과를 통해 우리는 광학에 따른 특정한 반사과장을 가지는 암호화된 광학 이미지 다공성 실리콘을 제작 하였다.



A



B

Fig. 6. A; Patterned mask used real photograph, B; porous silicon encoded with optical images.

Fig. 6의 A는 실제 식각 시에 광원으로 사용한 이미지이며 Fig. 6의 B는 명암의 차이에 의한 암호화된 광학이미지 다공성 실리콘의 실제 사진이다.

위와 같은 방법으로 식각 하였을 때 각 부분별로 프린지 패턴이 다르게 나

타나고 각각 부분별의 프린지 패턴은 Fig. 7에서 확인 할 수 있다.

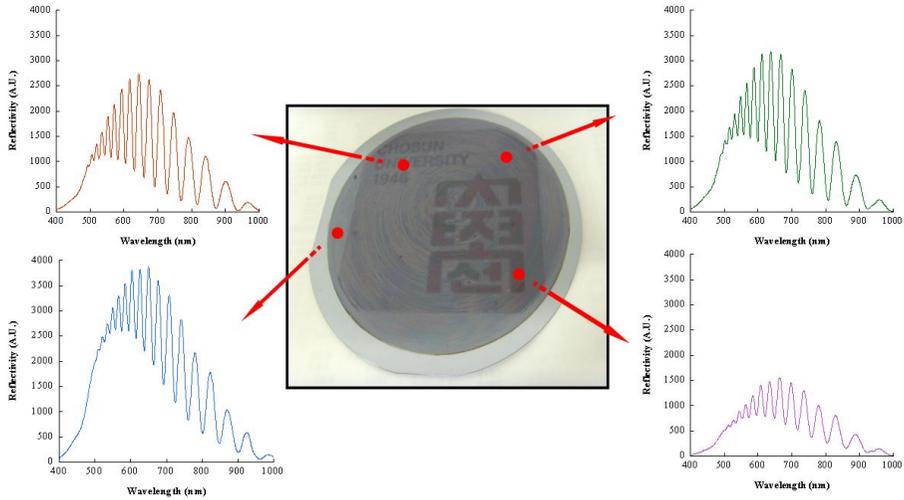


Fig. 7. Reflectivity of various part

IV. Conclusion

실리콘웨이퍼를 전기화학적으로 식각하는 과정에 빔 프로젝트를 이용하여 광원을 백색에서 흑색으로 명암을 다르게 하여 다공성 실리콘을 제작할 수 있었다. 제작된 다공성 실리콘의 Feby -Pérot 반사스펙트럼은 광원의 노광 정도가 감소 할수록 프린지 패턴이 증가하였고, 반사스펙트럼의 세기가 증가한다는 사실을 확인하였다. 그리고 반사스펙트럼을 Igor 프로그램을 이용하여 푸리에 변환을 하면 Feby-Pérot 프린지 패턴의 변화를 유효광학두께의 변화로 얻을 수 있었다.

암호화된 광학이미지 다공성 실리콘의 푸리에 변환 스펙트럼은 노광 정도가 감소할수록 유효광학두께가 증가한다는 사실을 확인하였고, 또한 푸리에 변환의 세기가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 제작된 다공성 실리콘은 향후 광학정보저장 매체로 활용할 수 있을 것이다.

V. References

- [1] A. Uhlir, *Electronics shaping of germanium and silicon* (Bell system Tech, 1956), pp. 333.
- [2] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- [3] C. Park, S. Jang, J. Kim, J. Park, Y. Koh, S. Kim, Y. Ko, and H. Sohn, *Journal of the Korean Vacuum Society* **16**, 221 (2007).
- [4] W. C. Still, *Acc. Chem. Res.* **29**, 155 (1996).
- [5] J. R. Link and M. J. Sailor, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 10607 (2003).
- [6] P. C. Searson, J. M. Macaulay, and F. M. Ross, *J. Appl. Phys.* **72**, 253 (1992).
- [7] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewicz, *Electrochem. Soc.* **278**, 840 (1997).
- [8] J. M. Laucerhaas and M. J. Sailor, *Science* **261**, 1567 (1993).
- [9] C. Gurtner, A. W. Wun, and M. J. Sailor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 265 (1999).
- [10] J. M. Buriak, *Adv. Mater.* **11**, 265 (1998).
- [11] J. H. Song and M. J. Sailor, *Inorg. Chem. Soc.* **120**, 2367 (1998).
- [12] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, *J. Lumin.* **120**, 2367 (1998).
- [13] C. L. Curtis, V. V. Doan, G. M. Credo, and M. J. Sailor, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3492 (1993).
- [14] J. H. Song and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7381 (1997).

Chapter 4. Fabrication of CdSe nanocrystals

Kim, Sungjin

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

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

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

Abstract

New issues arise as to surface characterization, quantification and interface formation. Surface and interface control of CdSe nanocrystal systems, one of the most studied and useful nanostructures.

Semiconductor quantum dots (QDs) have been the subject of much interest for both fundamental research and technical applications in recent years, due mainly to their strong size dependent properties and excellent chemical processibility. In this dissertation, the synthesis of CdSe quantum dots were synthesized by pyrolysis of high-temperature organometallic reagents. In order to modify the size and quality of quantum dots, we controlled the growth temperature and the relative amount of precursors to be injected into the coordinating solvent. Moreover, an effective surface passivation of monodisperse nanocrystals was achieved by overcoating them with a higher-band-gap material. Synthesized CdSe quantum dots were studied to evaluate the optical, electronic and structural properties using UV-absorption, and photoluminescence measurement.

I . Introduction

원자와 같은 미시적인 세계로 들어가면 에너지 레벨이 불연속이 되는 양자 효과(Quantum Effect)가 나타나게 된다. 반도체의 경우 유전상수(dielectric constant)가 크고 유효질량(Effective Mass)이 작기 때문에 그 크기가 10 nm (10⁻⁹ m) 정도가 되면 양자효과가 나타나게 된다.^[1-3]

반도체 내에서 conduction band (CB)에 있는 전자(electron)들과 valence band (VB)내에 있는 홀(hole)들은 공간적으로 세 방향으로 아무런 제약 없이 자유롭게 움직인다. 이러한 반도체의 상태를 "Bulk" 상태라고 하고 3차원(3D) 시스템이라 한다.^[4-6] 그러나 공간상에서 한 방향에 대해 전자와 홀의 운동을 나노미터(nm) 크기 정도로 제한하게 되면, 그 방향으로의 운동은 자유롭지 못하게 되고 전자와 홀은 그 방향으로 양자화 효과를 느끼게 되어 에너지가 그 방향으로 불연속적인 값을 가지게 된다. 그러나 나머지 두 방향으로서는 여전히 자유롭게 움직일 수가 있다. 이러한 구조를 "양자 우물 (Quantum Well)" 이라고 하고 2차원(2D) 구조라 한다. 이와 같은 방법으로 또 다른 한 방향을 제한하게 되면, 전자와 홀은 두 방향으로의 양자화 효과를 느끼게 되고 나머지 한 방향을 제외한 두 방향으로의 에너지는 불연속적인 값을 가지게 된다. 이러한 상태를 "양자 선(Quantum Wire)" 라고 한다. 이러한 구조는 1차원(1D) 구조이다. 위의 두 경우는 어느 한 또는 두 방향으로의 에너지가 양자화 되어 있지만 여전히 나머지 양자화 되지 않은 방향에 대해서는 전자와 홀이 자유롭게 움직일 수 있고, 그 방향으로의 에너지 역시 bulk와 같이 연속적인 값을 가진다. 그러나 남아있는 나머지 한 방향마저도 제한한다면, 전자와 홀이 모든 방향으로의 운동에 제한을 받게 된다. 이 경우 전자와 홀은 모든 방향에 대해 양자효과를 느끼게 되고 에너지 역시 모든 방향에 대해 불연속적인 값을 가지게 된다.^[7-9] 이와 같은 상태를 "양자점(Quantum Dot)" 이라고 한다. 양자점의 경우에는 모든 방향으로 양자화 되어 있어 영차원 구조(0D)로서 원자와 유사한 성질을 가지게 된다. 이와 같이 영차원 구조에서는 에너지가 연속인 위의 세가지 상태와는 매우 다른 성질을 보이게 되고 소자를 만들었을 때 많은 좋은 성질을 가지게 된다.

화학적으로 반도체는 그 기본 특성상 전자가 채워져 있는 공유띠(valence band)와 전자가 비워져 있는 전도띠(conduction band)로 구성되어 있다. 공유띠와 전도띠의 간격은 띠 간격(band gap)이라 불리는 데 각 띠의 위치와 더불어 반도체에서 매우 중요한 요소로 여겨진다. 만일 이 띠 간격에 해당하는 에너지 이상의 빛이 반도체에 조사되면 반도체가 exciting 되어 공유띠로부터 전도띠로의 전자가 전달이 이루어지고 공유띠에는 전자가 비어있는 상태(hole)가 된다. 그러므로 다른 띠 간격을 갖는 반도체는 다른 excitation wavelength, 즉 흡수파장을 갖는다.^[10-12] 한편 전도띠의 전자는 특별한 전자 수용체가 없는 한, 공유띠의 hole 과 recombination 현상이 일어나게 되고 재결합시, 형광이 발생하게 되어 특정 파장, 즉 특정 색깔의 빛이 발생하게 된다. quantum dot은 bandgap의 크기에 따라 간단하게 조작이 가능하고 dot의 방사 주파수가 bandgap에 의존하므로 크기에 따라 다양한 스펙트럼이 나타난다. 나노영역의 물질에서는 전자의 파동성이 두드러지게 되고 운동이 한정되고 경계되어짐으로 인하여 에너지 준위가 띄엄띄엄해지는 양자화 현상이 강하게 나타나게 된다 물질의 크기 변화에 따른 에너지 준위의 변화를 양자국한 현상이라 하고 벌크 물질의 보어 엑시톤 반경보다 작은 크기 영역에서 나타난다.^[13]

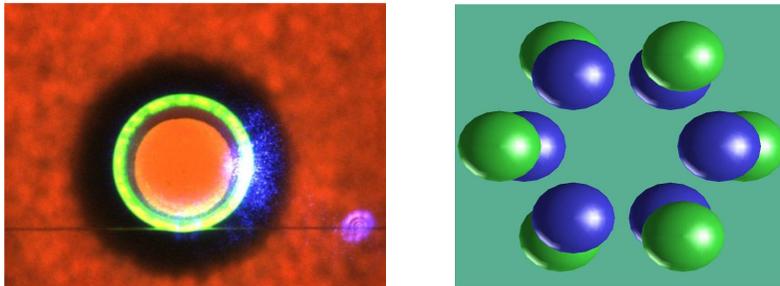


Fig. 1. Image of Cadmium Selenide

최근 들어 양자 제한 효과에 따른 입자 크기 조절 가능 및 우수한 화학적 제작 가능성으로 인해 양자점 (quantum dot, QD)에 대한 기초적 연구나 기술적 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 주로 II-VI족 반도체 물질이 사용되며 이러한 화학적 합성법에 의해 제작된 양자점은 그 크기나 화학

적 조성을 달리하여 원하는 파장의 가시광선영역의 형광을 거의 다 낼 수 있다는 장점을 가진다. CdSe는 II-VI 화합물 반도체로써, 상온에서 에너지 띠간격이 2.69 eV이기 때문에 가시광, 특히 청색 영역에서의 발광 및 수광 소자를 제작할 수 있는 물질이다. 이러한 광학적 특성을 이용하여 유기/무기 혼성 발광 소자의 발광 층으로 이용 가능하며 이에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. Fig. 2는 II-VI 나노입자의 예이다.^[14-15]

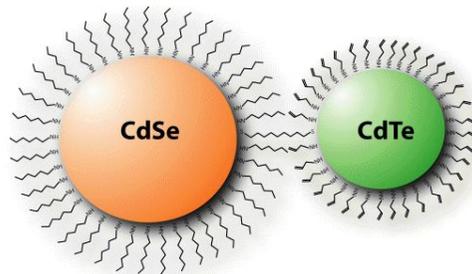


Fig. 2. Nanocrystal of II-VI compound semiconductor

유기/무기 혼성 발광 소자는 유기물질이 갖는 공정의 용이성과 콜로이드 상태의 나노입자가 가지는 고효율의 발광 특성을 동시에 구현할 수 있으며 발광층이 유기물인 경우와 달리 우수한 열 안정성을 보인다.^[16]

본 연구에서는 화학적 합성법을 이용하여 CdSe 양자점을 제작하였으며, 주입온도와 전구체의 양을 조절함으로써 양자점의 크기를 조절하였다. 그리고 효과적인 표면 Passivation을 위하여 CdSe/ZnS 와 같이 core/shell 구조의 양자점을 제작하였다. 이렇게 제작된 양자점은 UV-absorption 및 photoluminescence spectroscopy 그리고 투과 전자 현미경을 이용하여 그 특성을 평가하였다.

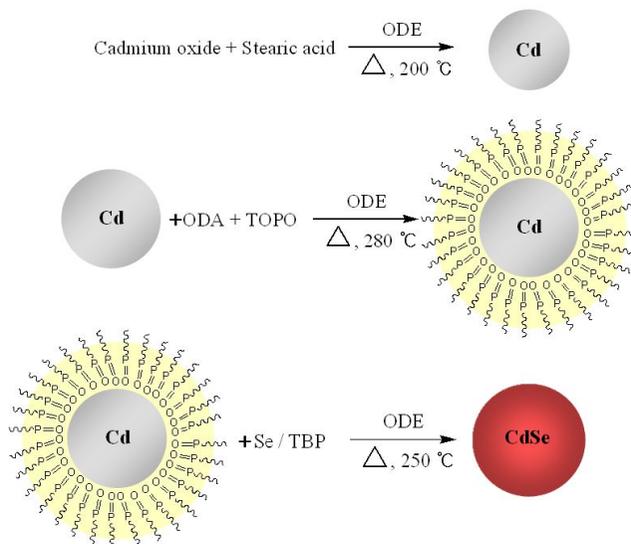
II. Experimental Section

1. Materials

Cadmium oxide (99.99%), selenium (99.5%, 100 mesh), trioctylphosphine oxide(TOPO, 90%), tributylphosphine (TBP, 97%), 1-octadecene (ODE), octadecylamine (ODA, 97%), Stearic acid (99%)는 Aldrich의 제품을 사용하였다. 모든 유기용매는 동양과학을 통해서 구입하였다. 모든 실험용 용매는 다른 후 처리 없이 바로 사용하였다.

2. CdSe nanocrystal의 합성

매우 뛰어난 성능의 발광성을 보이는 CdSe nanocrystal은 많은 선행 연구들이 있었다. 이번 실험은 Schlenk line techniques을 사용하였으며 아르곤 가스 하에서 합성하였다. Scheme. 1은 CdSe nanocrystal 합성 과정을 도식화한 것이다.



Scheme. 1. Synthesis of CdSe nanocrystal

CdSe nanocrystal을 합성하는 과정은 0.2 mmol 의 CdO와 0.8 mmol 의 stearic acid 와 2 g의 ODE 를 25 mL의 three-neck 플라스크에 혼합하여 200℃ 까지 가열 하였다. 가열 하는 중에 혼합된 용매가 투명한 용액이 되면 가열을 멈춘다. 그런 후 실온까지 용매를 식힌다. 실온이 된 후에 Ar gas를 흘려주며 ODA (1.5 g)과 TOPO (0.5 g)을 플라스크에 넣는다. 두 가지의 시약을 넣은 후 280℃ 까지 재가열을 한다. 280℃를 유지한 상태에서 selenium 용액을 넣는다. selenium 용액을 만드는 과정은 2 mmol의 selenium 을 0.472 g의 TBP용액에 넣어서 완전히 녹여서 만든다 제조된 selenium 용액은 1.37 g의 ODE 용액과 함께 재빠르게 실린지를 사용하여 주입한다. 주입한 후 250℃를 유지한다. 250℃로 유지하는 시간에 따라서 CdSe nanocrystal의 입자의 크기가 달라진다. 합성된 CdSe nanocrystal은 추출과정을 통하여 불순물과 product를 분리해 냈다. CdSe nanocrystal을 적당량의 hexane에 녹인다. 같은 양의 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) 용액을 사용하여 추출한다. 추출하고 나면 2개의 층으로 분리되는데 hexane 층에 product가 녹아 있다. product가 녹아 있는 hexane 층을 acetone을 사용하여 centrifugation 시킨다.

3. 실험에 사용된 측정기계

흡수 파장영역을 조사하기 위해서 UV-vis spectrometer(UV-2401 PC shimazu)를 사용 하였고, 광 발광성을 측정하기 위해서 Fluorescence는 Perkin-Elmer Luminescence Spectra LS 55를 이용하였다. spectroscopy용 용매인 Hexane은 실험실 내에서 순수한 상태를 만든 후 다른 후처리 없이 사용하였다. fluorescence측정에 사용된 CdSe nanocrystal의 농도는 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이 되게 항상 일정한 농도를 유지시켰다.

III. Results and Discussions

위 실험을 통하여 CdSe nanocrystal을 합성하는데 성공하였다. 또한 실험 과정 중에서 설명했듯이 selenium 용액을 넣은 후 250℃를 유지하는 시간에 따라서 각각의 크기가 다른 CdSe nanocrystal을 합성 할 수 있었고 이번 실험에서는 세 가지의 CdSe nanocrystal을 합성하였다. 첫 번째 샘플은 나노입자의 크기를 결정하는 250℃에서의 유지 시간을 10분으로 하였고, 두 번째 샘플은 5분으로 하였고 세 번째 샘플은 2분으로 하여 제작 하였다. 아래의 Fig. 3은 합성한 CdSe nanocrystal의 실제 이미지 이고 좌측은 백색광에서의 CdSe nanocrystal이고 우측은 자외선 하에서의 CdSe nanocrystal의 모습이다.



Fig. 3. Photoluminescence of CdSe nanocrystal

합성된 CdSe nanocrystal의 Photoluminescence를 휴대용 자외선발광 램프를 사용하여 눈으로 확인한 후 실제의 흡수 파장을 확인하기 위하여 먼저 UV-vis spectrometer를 사용하여 각 샘플들의 Absorbance 값을 측정하였다. 이때의 농도는 10 μ mol을 유지하였고 UV-vis에 사용된 용매는 추출할 때와 같은 용매인 hexane을 사용하였다. UV-vis를 통해 확인한 Absorbance는 450, 550nm였다. UV-vis를 통해 확인한 흡수파장인 450nm를 Luminescence Spectra LS 55 에서 광원으로 하여 photoluminescence를 측정 하였다. 측정된 UV-vis Absorbance와 PL 데이터는 Fig. 4 를 통하여 확인 가능 하고 그

때의 발광 스펙트럼은 557nm에서 관측되었다.

이 실험에서 250℃를 유지하는 시간을 2분, 5분, 10분으로 바꾸어 가며 실험하였고 더 긴 시간을 주었을 때 장파장의 빛을 발광 하였다.

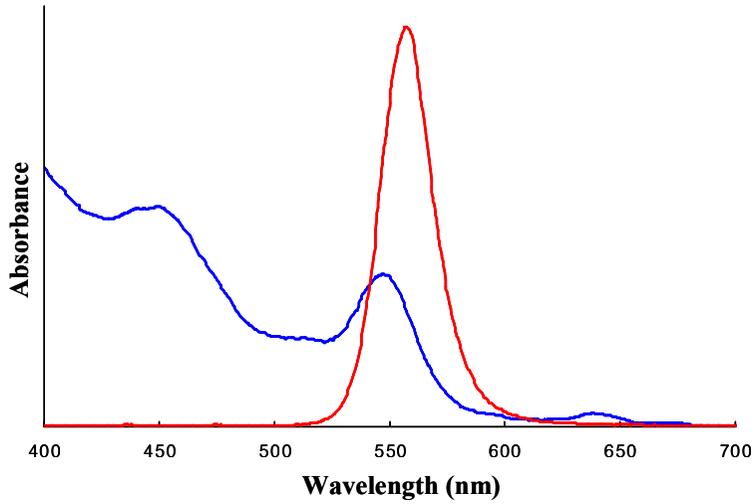


Fig. 4. Photoluminescence and absorption spectra

IV. Conclusion

이번 실험을 통하여 CdSe nanocrystal을 합성하는데 성공하였고, CdSe nanocrystal의 흡수과장을 확인하여 발광 스펙트럼을 확인하였다. 또한 CdSe nanocrystal의 크기는 250°C에서의 유지 시간에 비례함을 확인하였고 네 종류의 CdSe nanocrystal을 합성하는데 성공하였고, 각각의 PL 스펙트럼을 찍어 보았다. Quantum dots는 광 발광 소재로써 특유한 성질들을 갖고 있기 때문에 VOCs 센서, 생화학 병기센서로 응용가능하다. 또한 의학 및 보건 분야에서도 quantum dot을 이용한 진단 장비나 인체 내에서의 약물 전달 시스템, 유전자 치료제, bioelectronics, 특정 분자의 감지 등에 이용될 수 있다.

V. References

- [1] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, and S. K. Narayandass, *Physica B: Condensed Matter* **393**, 47 (2007).
- [2] N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, and A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. B* **45**, 6037 (1992).
- [3] N. T. Pelekanos, H. Haas, N. Magnea, H. Mariette, and A. Wasiela, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3154 (1992).
- [4] V. Pellegrini, R. Atanasov, A. Tredicucci, and F. Beltram, *Phys. Rev. B* **51**, 5171 (1995).
- [5] L. M. Hernandez-Ramirez and I. Hernandez-Calderon, *Phys. stat. sol. (b)* **220**, 205 (2000).
- [6] R. Cingolani, P. Prete, D. Greco, P. V. Giugno, M. Lomascolo, and L. Calcagnile, *Phys. Rev. B*, 5176 (1995).
- [7] W. Shan, S. J. Hwang, and Z. W. Zhu, *J. Appl. Phys.* **74**, 5699 (1993).
- [8] P. Diaz-Arendibia, I. Hernandez-Calderon, and M. C. Tanargo, *Microelectronics Journal* **31**, 443 (2000).
- [9] J. Ding, H. Jeon, A. V. Nurmikko, H. Luo, and J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2756 (1990).
- [10] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. Depuydt, and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
- [11] H. Jeon, J. Ding, W. Patterson, W. Xie, and R. L. Gunshor, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3619 (1991).
- [12] J. Y. Jen, T. Tsutsumi, I. Souma, Y. Oka, and H. Fujiyasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1542 (1993).
- [13] H. J. Lozykowski and V. K. Shastri, *J. Appl. Phys.* **69**, 3235 (1991).
- [14] H. Zajicek, P. Juza, E. Abramof, O. Pankratov, and H. Sitter, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 717 (1993).
- [16] M. C. Netti, M. Lepore, A. Adinolfi, R. Tommasi, and I. M. Catalano, *J. Appl. Phys.* **80**, 2908 (1996).

감사의 글

먼저 대학원 생활을 무사히 마치고 석사학위를 취득하게 해주신 하나님께 감사드립니다. 대학원에서 연구하는 동안에 이끌어 주시고 많은 가르침을 주었던 교수님과 저희 PNL 그룹의 선배님들 승현이형 영대형 지훈이형 재현이형 철영이형 및 졸업생 분들 대혁이형 종선이형 성기형 용희형께 감사의 말을 전하고 싶습니다. 또한 저와 함께 열심히 실험하고 연구한 저의 대학 동기인 성기 경선이 진석이에게 감사의 말을 전합니다. 또한 잘 모르지만 열심히 따라오며 배우고 노력해준 저의 후배들 태은이 보민이 희철이 성용이 성훈이에게 감사를 전합니다. 그리고 힘들 때마다 힘이 되어주고 어려울 때마다 도움이 되어주었던 가족들과 제 주위의 모든 사람들에게 감사의 인사를 전합니다. 힘들고 포기하고 싶을 때 마다 힘내라고 격려해주며 다독여 주시던 아버지와 어머니에게 감사를 드립니다. 이렇게 못난 나지만 이제 대학원을 졸업하고 석사학위를 취득하여 사회에 보탬이 되고자 열심히 살아가겠습니다.

저작물 이용 허락서

학 과	화학과	학 번	20077033	과 정	석사
성 명	한글 : 김 성 진 한문 : 金 聖 珍 영문 : Kim Sungjin				
주 소	광주 남구 방림동 라인호친 209동 1207호				
연락처	E-MAIL : sagezin@naver.com				
논문제목	한글 : 실리콘 나노소재의 광학적 특성에 대한 연구				
	영문 : Research on optical characteristics of silicon nanomaterials				

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.

동의여부 : 동의 (O) 반대 ()

2009년 2월 25일

저작자: 김 성 진 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하