

DBR 다공성 실리콘/고분자 Composite 재료-이중적 광학특성

박철영¹ · 장승현¹ · 김지훈¹ · 박재현¹ · 고영대¹ · 김성진¹ · 고영춘² · 손흥래^{1*}

¹조선대학교 자연과학대학 화학과, 광주 501-759

²대불대학교 나노화학/환경공학부, 영암 526-702

(2007년 5월 2일 받음)

광 발광성 (photoluminescence, PL)과 광 반사성(reflectivity)의 두 가지 광학적 성질을 동시에 가지고 있는 새로운 다층 DBR(distributed Bragg reflector) 다공성 실리콘 composite 필름을 개발하였다. 발광 효율이 높은 실리콘 고분자 폴리실올을 PMMA(polymethylmethacrylate)에 첨가하여 다층 DBR 다공성 실리콘 표면에 코팅을 한 composite 필름을 제조하였다. 이 composite 필름은 510 nm에서의 발광스펙트럼과 565 nm에서의 반사스펙트럼을 동시에 나타낸다. 이러한 composite 필름은 광학적 정보가 저장되어있고 물리적인 힘을 가하여도 그 광학적 정보를 잃지 않는 장점을 갖는다. 또한 다층 DBR 다공성 실리콘 필름은 쉽게 부서지는 단점 때문에 다루기가 어려운 반면 composite 필름은 고분자로 고형화 되어있으므로 기계적인 안정도를 증가 시킬 수 있었다.

주제어 : DBR 다공성 실리콘, 폴리실올, PMMA, 광 발광성, 광 반사성

I. 서 론

반도체 재료에 사용되는 실리콘 웨이퍼에 전기화학적 식각방법을 통하여 제작된 다공성 실리콘(porous silicon, PSi)은 1950년에 Uhler에 의해 실리콘 단결정의 전자연마(electropolishing)과정 중에 합성되었으며[1], 1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 발광성(luminescence)을 발견한 이래로, 이 분야는 화학, 물리화학적으로 매우 광범위하게 응용되고 있다[2]. 다공성 실리콘(PSi)은 실리콘 나노구조로 이루어져 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기공과 나노미터 스케일의 광 발광성(photoluminescence)과 광 반사성(reflectivity)이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다. 이러한 광학적 특성들은 화학적, 생물학적 센서로 이용될 수 있다[3,4]. 센싱 메커니즘은 다공성 실리콘 표면에 분석물이 노출되었을 때 다공성 실리콘의 물리적 특성이 변화하는 것으로 기인한다. 다공성 실리콘의 높은 표면적은 상대적으로 좁은 지점에서 분석물질이 큰 농도가 될 수 있게 해주며 인식현상에서 정량적 신호로 바꿀 수 있게 해준다. 다공성 실리콘 기공(pore)안으로 분석물질이 모세관응축을 하게 되면 기공안의 밀도가 커지게 되고 굴절률이 변하게 되어 반사스펙트럼의 파장의 변화를 가져오게 된다. 이러한 메커니즘을 통하여 화학물질 및 생물학적 물질을 탐지할 수 있게 된다. 앞에서와 같은 반응 메커니즘

을 이용하여 switching devices[5], implantable biomaterials[6], drug delivery[7], 그리고 high-throughput screening applications[8]등과 같은 분야에서 이용될 수 있다. 최근에 높은 효율의 발광성을 갖는 폴리실올(poly-silole, PTPS) 또한 그 독특한 광학적, 전기적 특성 때문에 많은 연구자들에게 관심의 대상이 되어왔다[9]. 이러한 독특한 특성들은 선택성이 있는 화학센서로 응용될 수 있다 [10,11]. 이 논문에서 우리는 높은 효율의 발광성을 갖는 폴리실올을 포함하고 있어 이중적 광학특성을 가지는 DBR (Distributed Bragg Reflector) 다공성 실리콘/PMMA composite 재료를 제작하여 특성 평가한 결과를 보고하고자 한다.

II. 실험 방법

2.1 다층 DBR 다공성 실리콘의 제조

낮은 저항값을 갖는 p⁺⁺-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (B doped, <100>, 0.8 ~ 1.2 mΩ-cm, Siltronix, Inc)를 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 하게 되면 DBR 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각용매로는 HF 용액 (48% by weight:

* [전자우편] hsohn@chosun.co.kr

ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 사용하였으며 HF : 에탄올 = 3 : 1 의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두 개의 전극을 사용하여 teflon cell 안에서 수행하였다. 흘러준 전류는 주기적으로 변하는 서로 다른 다공성(porosity)을 생성하기 위해 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에 90초, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 에 3초로 교대로 흘러주어 30회 시행하였다.

2.2 Free-standing DBR 다공성 실리콘 필름의 제조

DBR 다공성 실리콘은 전자연마작업을 통하여 실리콘 기판으로부터 필름형태로 분리시킬 수 있었다. 전자연마작업 또한 DBR 다공성 실리콘의 제조와 같이 teflon cell에서 수행하였다. Potentiostat/Galvanostat 363모델 (EG & E Instrument)을 이용하여 $460 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 정 전류를 1분 30초 동안 흘려주었다. 이때 사용한 용매는 HF : 에탄올 = 3 : 1의 부피비의 용매를 사용하였다. 그리고 난 후 다시 HF : 에탄올 = 1 : 15의 부피비로 제조된 용매를 사용하여 $29 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 정 전류를 1분 30초 동안 흘려주었다. DBR 다공성 실리콘 기판을 핀셋으로 잡아 유리판 위에서 필름이 손상되지 않도록 에탄올을 흘려주어 실리콘 기판으로부터 DBR 다공성 실리콘을 분리시킨다.

2.3 PTPS(polytetraphenylsilole) 합성

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique을 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, diphenylacetylene, lithium, silicontetrachloride, phenylmethyldichlorosilane, sodium 등은 Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 분위기에서 sodium/benzophenone과 함께 24시간 이상

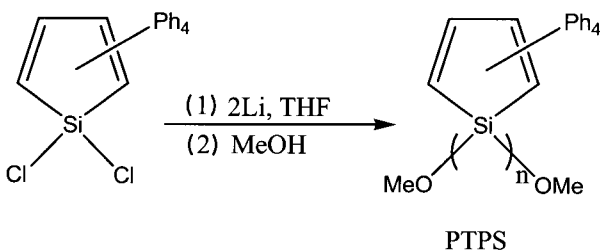


그림 1. Synthesis of PTPS.

환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. Polytetraphenylsilole (PTPS; yield = 40 %, $M_w = 5500$)의 합성은 그림 1에서와 같이 기존에 보고된 논문에 따라 합성되었다[12].

2.4 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite 필름의 제조

광학적 정보를 지니지 않는 투명한 고분자로 PMMA (Aldrich, $M_w = 120,000$) 7.4 g과 실험실에서 합성된 polytetraphenylsilole (PTPS) 10.3 mg을 toluene 20 mL에 넣어 교반해주면서 완전히 용해시킨다. PMMA와 PTPS가 녹아있는 용액에서 5 mL를 취하여 전자연마작업을 통하여 제조된 DBR 다공성 실리콘 필름에 코팅하여 약 30분간 실온에서 건조시켜 PTPS를 함유하고 있는 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite 필름을 만들었다.

2.5 광학측정기계와 데이터 습득

DBR 다공성 실리콘/PMMA composite 필름의 광 반사성을 관찰하기 위하여 tungsten-halogen 램프를 광원으로 사용하는 LS-1이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하였으며 광 발광성을 측정하기 위해 LED ($\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$)를 광원으로 하는 LS-450이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하여 얻었다

III. 결과 및 토의

다공성 실리콘은 실리콘 단결정 웨이퍼에 정 전류를 흘려주어 전기화학적으로 식각하여 만든다. 제조된 다공성 실리콘은 백색광원인 텅스텐-할로겐 램프를 이용해 반사 스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-P rot fringe pattern을 나타낸다. 이런 fringe pattern은 기공 내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성 층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. 이러한 광학적 성질을 이용한 센서 개발 연구가 활발히 진행되고 있다[13]. Fringe pattern은 Bragg 식에 의하여 생성되며 분석될 수 있다. 다공성 실리콘

콘 층을 단층이 아닌 다층으로 쌓을 경우에도 다층 다공성 실리콘의 광학적 특성은 Bragg식에 의해 반사광의 간섭현상을 규명할 수 있다. 그림 2는 다층 DBR 다공성 실리콘의 표면과 측면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 이러한 굴절률이 서로 상이한 두 개의 층을 가진 다층 DBR 다공성 실리콘의 경우 Bragg식은 다음과 같다.

$$m\lambda_{Bragg} = 2(n_1L_1 + n_2L_2)$$

다층 다공성 실리콘의 구조는 굴절률이 n_1, n_2 이고, 층의 광학두께 (optical thickness)가 L_1, L_2 일 때, 동일 위상 조건인 $(2m+1)/4\lambda = n_1L_1 = n_2L_2$ (m 은 정수)를 만족시킬 때 다층 DBR 다공성 실리콘으로서 작용한다.

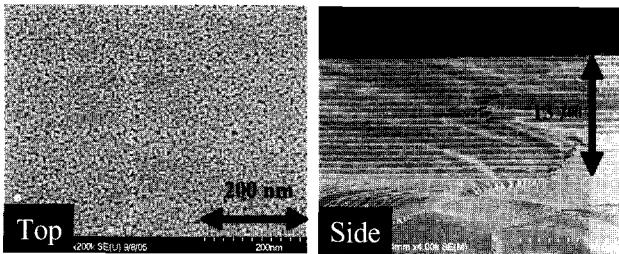


그림 2. SEM images of DBR porous silicon.

우리는 최근에 광학적 정보가 저장된 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite 필름의 광학적 특성 즉 반사스펙트럼을 측정하기 위해 광원으로는 텅스텐-할로겐램프를 이용하였다[13]. 그림 3은 텅스텐-할로겐램프를 광원으로 이용하여 광학적 정보가 저장된 DBR 다공성 실리콘과 PTPS를 함유하고 있는 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite

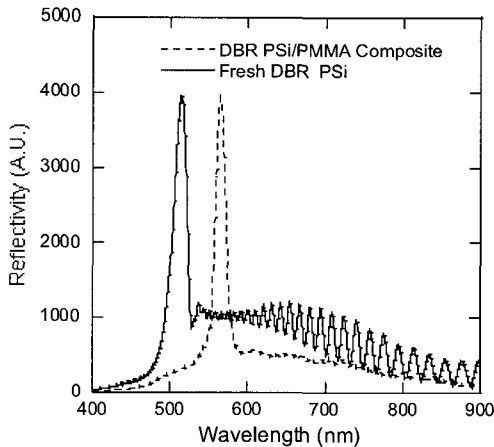


그림 3. Optical reflectivity spectrum of fresh DBR PSI and DBR PSI/PTPS impregnated PTPS composite.

필름의 반사스펙트럼이다. 실선으로 나타낸 스펙트럼은 제조된 DBR 다공성 실리콘의 반사스펙트럼으로 그 파장이 516 nm에서 최대의 보강간섭이 이루어지고 그 이외의 다른 파장영역 대는 상쇄간섭이 이루어지도록 제조되었다.

사이클로펜타디엔과 비슷한 화학 구조식을 갖는 실올은 분자구조가 5각 고리모양의 형태로 되어있으며 중심원소가 실리콘 원자로 치환된 불포화 5각 고리구조를 갖는다. 폴리실올은 실올분자가 Si-Si 결합을 통해 이루어진 고분자 사슬로서 독특한 광학적 또는 전자적 특성을 갖고 있어 LED의 발광층[14]에 사용되거나 화학적 센서에서 전자 전달 재료[15]로 적용 가능하다. 그러므로 특정한 파장의 반사성을 갖는 DBR 다공성 실리콘과 높은 효율의 발광성을 갖는 폴리실올의 광학적 특성의 조합은 광학재료에서 매우 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

DBR 다공성 실리콘은 전자연마작업을 통하여 필름형태로 얻을 수 있으며 고분자를 사용하여 composite 필름 형태로 얻을 수 있다. 제조된 composite 필름은 반사성과 발광성을 가진다. 그림 3에서 점선으로 나타낸 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite에 폴리실올이 첨가된 재료의 반사스펙트럼은 565 nm에서 예리한 반사 스펙트럼을 보여준다. DBR 다공성 실리콘에서 광학간섭으로 생기는 반사스펙트럼의 특징은 고분자가 채워짐으로써 장파장으로 대략 49 nm정도 이동했다. 그 이유는 비어있는 다공성 실리콘 기공에 고분자가 차 들어가면서 composite 필름 전체의 굴절률이 증가하기 때문이다.

그림 4에서 보여준 사진은 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite 필름이 PTPS를 함유함과 동시에 광학적 정보

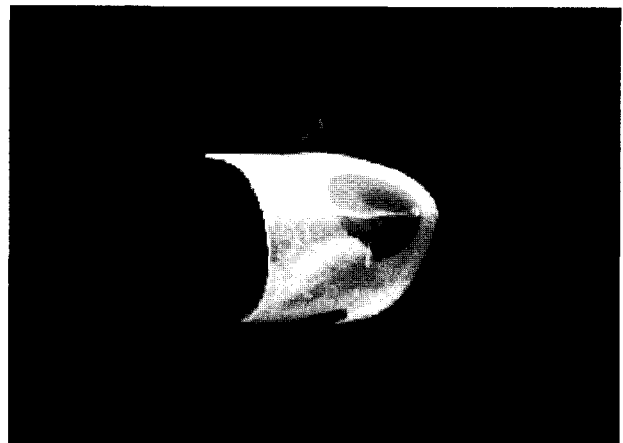


그림 4. Photograph of flexible DBR PSI/PTPS-PMMA composite materials under black light.

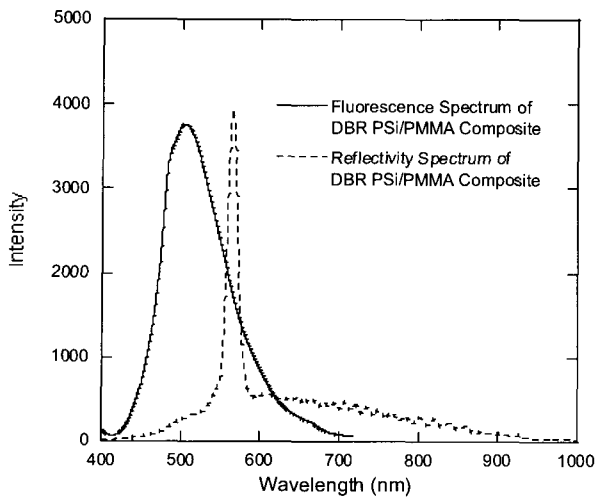


그림 5. Optical reflectivity spectrum of DBR PSi/PMMA composite in air (dotted line) and photoluminescence spectrum (solid line).

가 저장되어있고 composite 필름을 구부려도 그 광학적 정보를 잃지 않으며 DBR PSi 필름의 단점인 쉽게 부서져 광학적 정보를 잃어버리는 단점을 극복하여 기계적 안정도가 증가 되었다는 것을 나타낸다.

그림 5에서 보여준 스펙트럼은 DBR 다공성 실리콘/PMMA composite 필름으로부터 LED ($\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$)의 여기파장을 이용했을 때 나오는 510 nm에서의 광 발광성 스펙트럼(실선)과 텅스텐-할로겐 램프를 이용했을 때 590 nm에서 나오는 반사스펙트럼(점선)을 나타낸 것이다.

그림 6에서 보이는 것과 같이 DBR 다공성 실리콘/PTPS-PMMA composite 재료는 백색광 아래에서는 광 발광성이 나타나지 않지만 UV광 아래에서는 광 발광성을 나타낸다.

IV. 결 론

다층 DBR 다공성 실리콘을 고분자로 코팅하여 composite 형태의 필름으로 만들 수 있었다. 발광 효율이 좋은 실리콘 고분자인 PTPS를 PMMA에 첨가함으로써 반사성과 광 발광성의 이중적 성질을 갖는 composite 재료를 제조하였다. 이러한 composite 필름은 광학적 정보가 저장되어있고 물리적인 힘을 가하여도 그 광학적 정보를 잃지 않는 장점을 갖고 있다. 또한 다층 DBR 다공성 실리콘 필름은 쉽게 부서지는 단점 때문에 다루기가 어려운 반면 composite

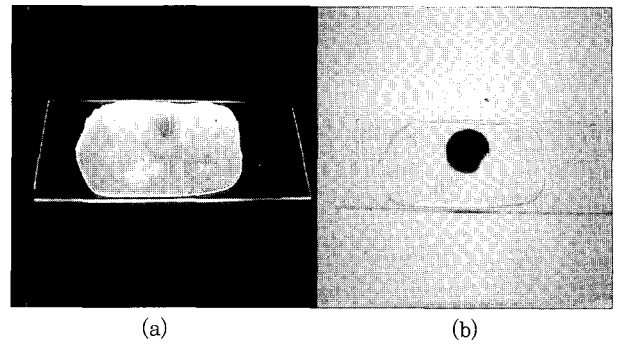


그림 6. Photograph of DBR PSi/PTPS-PMMA composite materials. under (a) white light, (b) black light.

필름은 고분자로 고형화 되어있으므로 기계적인 안정도를 증가 시킬 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. Uhler, *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] W. C. Still, *Acc. Chem. Res.* **29**, 155 (1996).
- [4] J. R. Link and M. J. Sailor, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 10607 (2003).
- [5] R. Herino, *Properties of Porous Silicon* (Short Run Press, London, 1997), pp. 343
- [6] V. S. Lin, K. Motesharei, K. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *Science* **278**, 840, (1997).
- [7] A. Janshoff, K. S. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12108 (1998).
- [8] K. P. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7925 (1999).
- [9] K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11974 (1996).
- [10] H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2104 (2001).
- [11] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, and W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3821 (2003).
- [12] H. Sohn, R. R. Huddleston, D. R. Powell, and R.

- West, J. Am. Chem. Soc. **121**, 2935 (1999).
- [13] Y. Koh, S. Kim, S. Jang, C. Park, and H. Sohn,
Journal of the Korean Vacuum Society. **16**, 99 (2007).
- [14] T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue,
and T. Kanbara J. Am. Chem. Soc. **118**, 3930 (1996).
- [15] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler,
J. Am. Chem. Soc. **122**, 5399 (2000).

DBR PSi/Polymer Composite Materials -Dual Photonic Characteristics

Cheolyoung Park¹, Seunghyun Jang¹, Jihoon Kim¹, Jaehyun Park¹, Youngdae Koh¹, Sung Jin Kim¹,
Young Chun Ko² and Honglae Sohn^{*}

¹*Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju 501-759*

²*Department of Nano-Chemical/Environmental Engineering, Daebul University,
Youngam-kun 526-702*

(Received May 2, 2007)

DBR (distributed Bragg reflectors) PSi (porous silicon) composite films displaying dual optical properties, both optical reflectivity and photoluminescence had been developed. DBR PSi 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-cm, Siltronix, Inc.). Free-standing DBR PSi films were treated with PMMA (polymethyl methacrylate) to produce flexible, stable composite materials in which the PSi matrix is covered with PMMA containing photoluminescent polysiloles. Optical characteristics of DBR PSi/polysilole-impregnated PMMA composite materials exhibit both their photonic reflectivity at 565 nm and photoluminescence at 510 nm, simultaneously. A possible application of this materials will be discussed.

Keywords : DBR PSi, Polysilole, PMMA, Photoluminescence, Reflectivity

* [E-mail] hsohn@chosun.co.kr