

Rugate 광결정에서 광학띠와 식각전류의 상관관계

박종선[†] · 김용민

Intercorrelation between Photonic Band and Etch Current on Rugate Photonic Crystals

Jongsun Park[†] and Yongmin Kim

Abstract

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. Porous silicon samples were prepared by electrochemical etch of heavily doped p-type silicon wafers. The etching solution consisted of a 3:1 volume mixture of aqueous 48% hydrofluoric acid and absolute ethanol. Galvanostatic etch was carried out in a Teflon cell by using a two-electrode configuration with a Pt mesh counterelectrode. A sinusoidal current density waveform varying between 51.5 and 74.6 mA/cm² 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 multilayer.

Key words : Porous silicon, Etch current, Reflectivity

1. 서 론

현대 사회는 나노과학^[1]이 많은 각광 받고 있으며 미래 지향적인 과학응용분야로 알려져 있다. 이러한 나노과학의 한 범주로써 전기화학적 식각^[2-6]을 통해 나노크기^[7]의 기공과 나노입자구조를 가진 다공성 실리콘^[8] 반도체칩이 많은 관심을^[9] 받고 있다. 다공성 실리콘 반도체는 그 광학적인 특성을 이용하여 인간이 감지 할 수 있는 능력을 초월하여 전자코(electronic nose) 센서로서^[10] 응용이 가능하다. 그리고 분자 수준은 조작이 가능하여 분자 센서인 바이오센서^[9]로도 이용이 가능하다. 더 나아가 생체분자인식이 가능한 바이오센서는 분석하고자 하는 물질의 수용체 (receptor)를 다공성실리콘의 표면에 고착 관능화 시키고 그 광학적인 특성을 이용한 신호변환기^[10]를 통해 감지가 가능하다. 또한 열온도에 감지할수 있는 열센서^[11]로도 응용 할 수 있다. 이렇게 여러분야에 응용되는 다공성 실리콘은 실리콘 웨이퍼를 이용하여 전기화학적 식각

을 통해 얻어지며 다공성실리콘의 광학적인 특성은 센서로 응용할 경우 신호변환 체계에 이용되기 때문에 광학밴드에 대한 정밀한 분석이 요구된다. 따라서 본 논문은 광학밴드의 특성을 알아보기 위해 rugate 광 결정에서 광학띠와 식각 시 이용된 식각 전류와의 상관 관계를 알아보았다.

2. 실 험

2.1. Rugate 다공성 실리콘의 합성

p-type의 실리콘 웨이퍼(B-doped, <100>, 0.8~1.2 mΩ·cm, Siltronix, Inc)를 에탄올을 이용하여 기초적인 웨이퍼 세척 작업을 한 후 Rugate 다공성 실리콘을 만들기 위한 연속적인 전류 순환방식을 걸어주기 위해서 Keithly 2420 소스미터와 Electric Sweeper 프로그램을 이용하여 각각의 과장 영역대별 조건을 연속해서 입력하여 준다. 본 실험에서는 사인파형의 중앙값 (center value)을 63.05, 68.05, 73.05, 78.05, 그리고 83.05 mA 일 때 제작된 광 결정의 광 밴드 값들의 변화를 살펴 보았다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight : ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로

단국대학교 응용물리학과 (Department of Applied Physic, Dankook University, Yongin, 448-701, Korea)

[†]Corresponding author: geusgod@gmail.com

(Received : August 9, 2009, Accepted : September 21, 2009)

써 HF : 에탄올을 3 : 1의 부피비로 준비하였다. 전기 화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell안에서 수행 하였다. 양극으로는 백금선을 사용하였으며 음극으로는 알루미늄 foil을 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질을 제거하기 위해 에탄올로 2~3회 씻은 뒤 N₂ gas로 건조한다.

2.2. 측정기기

광 반사 스펙트럼을 측정하기 위한 분광학 기기는 Ocean Optics USB 2000 을 사용하였으며 반사스펙트럼을 얻기 위한 광원은 텅스텐-할로젠 램프를 이용하였고 수광 센서로는 USB 2000 CCD detector (수광 범위: 380~1040 nm)을 이용하였다. 수광 센서는 컴퓨터에 연결되어 광학 특징을 측정하였다. 전기화학적 식각을 수행하는데 이용된 기기로는 Galvanostat (Keithley 2420 source meter)을 이용하였으며 자체 제작한 electric sweeper 프로그램과 연결하여 사인파 형의 직류전류를 컴퓨터 조절을 통하여 실리콘 웨이퍼에 흘려 보내주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Rugate 다공성 실리콘 제작 원리

사각파형 (square wave)의 전류를 흘려주어야 하는 DBR (istributed Bragg reflectors)다공성 실리콘과 달리 rugate 다공성 실리콘을 제작하기 위해서는 사인파 (sine wave) 형태의 전류를 흘려주어야 한다. 앞의 실험방법에서 기술했던 바와 같이 Electric Sweeper 프로그램을 이용하여 원하는 사인파형을 Keithly 2420 소스미터를 통하여 구현할 수 있다. 그림 1은 rugate 다공성 실리콘을 제작하기 위한 주기적인 사인파형과 그 계산식을 나타낸 것이다.

그림 1의 정교한 사인파에 각각의 변수인 A_i는 진폭, f_i는 진동수 (Hz : 헤르츠), t는 시간, A_{i,center}는 파형의 중앙값을 나타낸다. 각각의 조건들을 조절하면 rugate

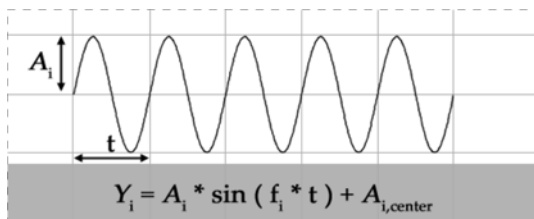


그림 1. 사인파형의 전류를 구현하기 위한 계산식. Fig. 1. Equation of applied current density of sine wave.

다공성 실리콘의 광학적 특징인 reflectivity의 파장을 변위할 수 있으며 원하는 파형을 더하거나 빼는 과정, 그리고 원하는 위치에서 광학 띠의 진폭을 높이거나 낮출 수 있다.

3.2. 센터 값 (A_{i,center})의 변화에 따른 rugate 다공성 실리콘 reflectivity의 변위

p⁺⁺-type 실리콘 웨이퍼를 이용하여 전기화학적 식각을 통해 합성된 rugate 다공성 실리콘은 광 반사성의 광학적 특징을 가지고 있다. 이 reflection 피크는 다공성 실리콘 층의 굴절률을 조금씩 변화시키고 그 굴절률 변화가 다공성 실리콘 단면을 기준으로 사인파 형태로 변화하여 얻어진다. 이와 같은 구조를 광결정 (photonic crystal)이라 하고 이 광결정으로 부터 reflection 피크가 얻어진다. 아래의 그림 2는 다공성 실리콘을 제작하는 과정에서 사인파형을 구동하는데 있어 전류의 센터 값 (A_{i,center})을 63.05, 68.05, 73.05, 78.05, 그리고 83.05 mA로 각각 다르게 하고 진폭과 진동수 및 나머지 parameter들은 일정하게 하여 센터 값의 변화에 따른 reflection 피크들의 변화를 관찰하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 전류 센터 값을 5 mA 씩 증가 시킴에 따라 reflection 피크의 파장이 13, 20, 25, 27 nm씩 각각 장파장으로 이동하는 것이 관찰 되었다. 또한 각각의 reflection 피크의 세기(intensity)에는 영

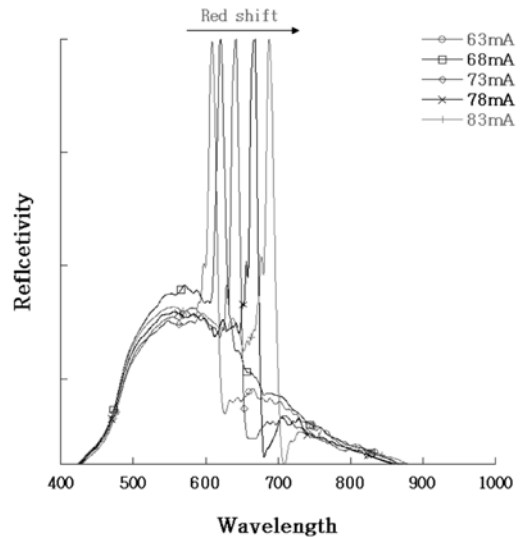


그림 2. 사인파형의 센터 전류 값의 증가에 따른 rugate 다공성 실리콘 반사스펙트럼의 파장 변화.

Fig. 2. Change of reflection peaks of rugate porous silicon depending on various current density of A_{i,center} in reflection spectrum.

표 1. 사인파형의 센터 전류 값의 변화 따른 rugate 다공성 실리콘 반사스펙트럼의 파장 값과 반치폭 값

Table 1. Reflection wavelength and It's FWHM at various $A_{i,center}$

$A_{i,center}$	A_i	f_i	Wavelength (nm)	FWHM (nm)
63	11.55	0.64	607	13
68	11.55	0.64	620	14
73	11.55	0.64	640	15
78	11.55	0.64	665	17
83	11.55	0.64	687	18

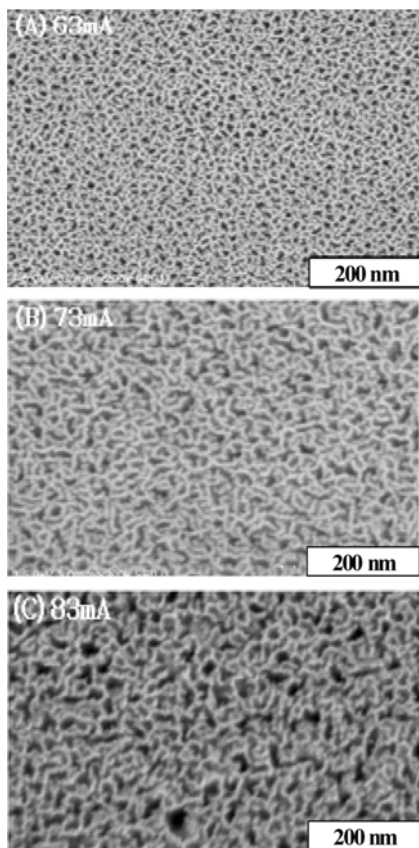


그림 3. 센터 전류 값의 변화에 따른 rugate 다공성 실리콘 기공 크기의 변화를 나타내는 주사현미경 사진.

Fig. 3. FE-SEM image of rugate porous silicon depending on various current density of $A_{i,center}$.

향이 없었다. 따라서 전류의 센터 값이 일정하게 증가함에 따라 reflection 피크의 장파장 이동 폭은 선형관계의 증가가 아닌 비선형관계의 증가로 더욱 커지는 결과를 초래하였다.

표 1은 그림 2에 나타난 rugate 다공성 실리콘의 반사스펙트럼의 데이터를 센터값 ($A_{i,center}$)을 기준으로 정리한 것이다. 표에서 나타난 바와 같이 반사 스펙트럼의 파장은 607 nm에서 687 nm로 약 80 nm정도 장파장 이동을 나타내었고, 반치폭 (full width at half maximum, FWHM) 값은 13 nm에서 18 nm로 증가하였다. 센터 전류값이 낮을수록 반치폭 값이 얇게 관찰 되었고, 평균 반치폭 값은 약 15 nm로 매우 좁은 반치폭 값을 나타내었다. 레이저의 반치폭 값이 약 10 nm정도 인 것을 감안한다면 rugate 다공성 실리콘의 반치폭 값은 큰 의미를 갖는다. 그림 3은 센터 전류 값의 변화에 따른 rugate 다공성 실리콘의 기공 (pore)의 크기를 관찰하기 위해 그 표면을 주사현미경 (FE-SEM)으로 찍은 사진이다. 아래 사진에서 보는 바와 같이 전류 값이 증가 할수록 표면 기공의 크기가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 63 mA 값에서는 평균 10 nm 정도의 기공이 형성됨을 알 수 있었으며 73 mA에서는 약 20 nm 크기의 기공형성과 83 mA에서는 40 nm 크기의 기공이 형성되는 결과를 얻었다.

다른 변수들이 고정되었을 때 reflection 피크의 장파장 변위는 Bragg 식에서 굴절률의 변화에 기인하는 것으로 볼 수 있으며 따라서 굴절률의 증가로 피크가 장파장으로 이동되었다고 설명할 수 있다. 일반적으로 기공의 크기가 커지면 굴절률이 감소한다고 볼 수 있으나 이 실험을 통하여 rugate 다공성 실리콘 표면 사진 분석 결과 기공의 크기와 굴절률은 상관관계가 없음을 확인하였다.

4. 결 론

Rugate 다공성 실리콘 광 결정에서 광학 띠와 식각 전류의 상관관계에 관하여 연구를 수행하였다. 사인파형을 이용하여 rugate 다공성 실리콘을 제작하는데 최적의 조건을 도출하였다. 사인파형의 센터 전류의 세기를 조절함에 따라 rugate 다공성 실리콘 표면의 기공을 조절할 수 있었고 반사스펙트럼의 파장 이동 및 반치폭 값 (FWHM)을 조절 할 수 있었다. 더 나아가 매우 좁은 반치폭 값을 갖는 rugate 다공성 실리콘 제작 조건을 확립함으로써 다양한 응용분야에 적용시킬 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] H. Diesinger, A. Bsiesy, R. Heino, "Nano - structuring of silicon and porous silicon byphoto-etching

- using near field optics” *phys. stat. sol.* Vol. 197, p. 561- 565, 2003.
- [2] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, “Detection of fluorophosphonate chemical warfare agent by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer” *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 122, p. 5399, 2000.
- [3] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasieła, A. Halimaoui, and G. Bomchil, “Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers” *Surf. Sci.* Vol. 254, p. 195-200, 1991.
- [4] L. T. Canham, “Silicon quantum array fabrication by electrochemical and chemical dissolution as wafers” *Appl. Phys. Lett.* Vol. 57, p. 1046-1048, 1990.
- [5] A. G. Cullis, and L. T. Canham, “Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon” *Nature*, Vol. 353, p. 335-338, 1991.
- [6] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herino, “Exchange mechanism responsible for p-type silicon dissolution during porous silicon formation” *Electrochem. Soc.* Vol. 136, p. 3043-3046, 1989.
- [7] H. Diesinger, A. Bsiesy, and R. Heino “Nano-structuring of silicon and porous silicon by photo-etching using near field optics” *phys. stat. sol.* Vol. 197, p. 561- 565, 2003.
- [8] L. Ed. Canham, “Properties of Porous Silicon” (EMIS Datareviews, INSPEC : London, vol.18. p.451, 1997).
- [9] K-P. Dancil and D. P. S. Greiner, M. J. Sailor, “A Porous Silicon Optical Biosensor: Detection of Reversible Binding of IgG to Protein A-Modified Surface,” *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, p. 7925-7930, 1999.
- [10] K. Dancil, D. P. S. Greiner, and M. J. Sailor, “A porous silicon optical biosensor: Detection of reversible binding of IgG to a proteinA-modified surface” *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, p.7925-7930, 1999.
- [11] C. Tsai, K. H. J. Li, S. Sarathy, J. C. Shih, B. Campbell, K. Hance, and J. M. White, “thermal treatment studies of the photoluminescence spectra of porous silicon boiled in water,” *J. Appl. Phys.* Vol. 72, p. 3816, 1992.