

## DBR 다공성 실리콘과 Host 다공성 실리콘으로 이루어진 이중 다공성 실리콘의 제조와 광학적 특성

최태은 · 양진석 · 엄성용 · 진성훈 · 조보민 · 조성동<sup>†</sup> · 손흥래<sup>†</sup>

### Preparation and Optical Characterization of DBR/Host Dual Porous Silicon Containing DBR and Host Structures

Tae-Eun Choi, Jinseok Yang, Sungyong Um, Sunghoon Jin, Bomin Cho,  
Sungdong Cho<sup>†</sup> and Honglae Sohn<sup>†</sup>

#### Abstract

DBR/Host dual porous silicon containing DBR and host structure were prepared and their optical properties were characterized using Ocean Optics spectrometer. In this dual porous silicon, single porous silicon layer was used as host layer for possible biomolecule and drug materials and DBR porous silicon layer was used for signal transduction due to the recognition of molecules. Optical reflection spectrum of dual porous silicon displayed only DBR reflection but Fabry-Perot fringe pattern. DBR reflection band of dual porous silicon shifted to the shorter wavelength as the etching time of host layer increased. Cross-sectional FE-SEM image of dual porous silicon displayed a thickness of about 20 micrometer for DBR porous silicon layer. Developed etching technology could be useful to prepare DBR porous silicon which exhibited specific reflection resonance at the required wavelength and to provide an label-free biosensors and drug delivery materials.

**Key words** : DBR layer, Host layer, Porous silicon, Reflection resonance

#### 1. 서 론

나노과학의 한 분야인 다공성 실리콘은 반도체 재료인 실리콘 웨이퍼를 전기화학적 식각을 통하여 실리콘 웨이퍼 표면을 나노 및 마이크로 크기의 기공과 나노 입자를 갖게 하는 것이다.<sup>[1-6]</sup> 다공성 실리콘이 형성되는 원리는 실리콘이 HF (hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아  $H_2SiF_6$ 와  $H_2(g)$ 를 생성 하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 다공성 기공(pore)을 형성하게 된다<sup>[7]</sup>. 실리콘 웨이퍼는 첨가된 불순물에 따라 n-type과 p-type으로 나누어지는데 이런 실리콘 웨이퍼를 식각하여 형성된 다공성 실리콘 칩은 광 발광성

(photoluminescence)<sup>[8]</sup>과 광 반사성 (optical reflectivity)<sup>[9]</sup>의 독특한 두 가지 광학적 특성을 지닌다. p-type 실리콘 웨이퍼 통해 합성된 다공성 실리콘은 백색광원을 이용해 반사스펙트럼을 측정하면 다공성 실리콘 층으로 인하여 반사된 파장들이 보강 또는 상쇄 간섭을 하여 Fabry-Pérot fringe pattern을 준다. 이런 fringe pattern은 기공내부에 화학물질이 채워져 들어가거나 빠져나갈 때 다공성층의 굴절률의 변화를 초래하여 장파장 혹은 단파장 방향으로 변위를 하게 된다. Fringe pattern은 원하는 파장의 반사피크를 만들 수 없다는 단점을 포함하고 있으며 이를 극복하기 위하여 다층의 다공성 실리콘을 제작하여야 한다. 다공성의 기공은 흘려주는 전류세기의 차이나 전기화학적 식각 시간, HF 용매의 농도, 그리고 실리콘 웨이퍼의 형태에 따라 기공의 지름이나 깊이를 수 나노미터에서 수 마이크로미터까지 원하는 용도에 맞게 조절할 수 있다.<sup>[10]</sup> 이러한 원리를 이용해 Fabry-Pérot fringe pattern을 가지는 단층의 정 전류 대신 흘려주는 전류의 형태를 네모파

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

<sup>†</sup>Corresponding author: sdcho@chosun.ac.kr, hsohn@chosun.ac.kr  
(Received : June 8, 2010, Revised : June 21, 2010,  
Accepted : June 24, 2010)

(square wave)<sup>[11-12]</sup>나 사인파(sine wave)<sup>[13-14]</sup>와 같이 일정한 패턴으로 다른 전류를 반복적으로 여러 번 흘려주게 되면 한 가지 특정한 빛만 반사하는 독특한 광학적 특성을 가진 다층의 다공성 실리콘을 제조할 수 있다.

이러한 광학적 성질은 특히 센서로서의 응용분야에 널리 이용되어 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에 두 개의 단층 다공성 실리콘으로 이루어진 이중 다공성 실리콘이 제작되어 약물전달이나 바이오센서로 응용되어 보고된 바 있다.<sup>[15]</sup> 본 연구에서는 다층 다공성 실리콘의 한 종류인 네모파 전류를 이용하여 얻은 DBR (Distributed Bragg Reflectors) 다층 다공성 실리콘이 약물전달이나 바이오센서로 응용될 수 있도록 DBR층은 광학신호용으로 단층 다공성 실리콘층은 생물분자의 host 층으로 역할을 할 수 있도록 두 가지 서로 다른 종류의 다공성 실리콘 층을 한번에 갖는 이중 다공성 실리콘을 제작하고 그 광학적 특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 네모파를 이용한 다층 PSi 합성

나노 (nm) 크기의 기공과 마이크로 ( $\mu\text{m}$ ) 크기의 두께를 형성하는 DBR 다공성 실리콘을 합성하기 위해 0.08-0.12  $\text{m}\Omega\text{-cm}$  의 저항 값을 갖는  $\text{p}^{++}$ -type 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 전기화학적 식각을 시키기 위한 식각용매는 hydrofluoric acid (ACS reagent, Aldrich)와 순수한 ethanol (ACS reagent, Aldrich)의 혼합용액을 사용하였다. 부식시키기 위한 etching cell은 Teflon cell을 사용하였고, +전극에는 platinum wire로 -전극에는 aluminum foil을 사용하였다.

다공성 실리콘이 형성되는 원리는 실리콘을 HF (hydrofluoric acid) 하에서 전류를 흘려주었을 때 실리콘에 있는 홀의 도움을 받아  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 와  $\text{H}_2(\text{g})$ 를 생성하므로 실리콘 고체가 식각되어 실리콘 웨이퍼 표면에 일정한 패턴을 갖는 다공성 기공을 형성하게 된다.

P-type의 실리콘 웨이퍼(B doped, <100>, Siltronix, Inc)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 네모파전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 하게 되면 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48%의 중량비)과 순수한 에탄올을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 3 : 1의 부피비로 준비하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질을 제거하기 위해 에탄올로 2-3회 씻은 뒤  $\text{N}_2$  gas로 건조시켜 준비하였다.

Teflon cell에 고정시킨 웨이퍼에 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 전류를 가해줌으로써 식각을 한다. 식각이 완료된 후 식각용매를 제거하고 나서, 불순물을 제거하기 위해 PSi의 표면을 에탄올로 2-3회 씻어준다. PSi 표면을  $\text{N}_2$  gas를 이용해 건조시킨 후 PSi를 Teflon cell에서 분리한다.

### 2.2. 광학측정기

Febry-Perot 프리지 패턴 및 반사 스펙트럼을 측정하기 위해 tungsten-halogen 램프를 광원으로 사용하는 LS-1(Ocean Optics)이 장착된 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 광반사성 소재의 개요

단층 다공성 실리콘은 생물 물질이나 약물의 host 층으로 이용될 수 있으며 그 반사 스펙트럼에서 Fabry-Pérot fringe pattern을 나타내고 이는 Bragg 식(1)에 의하여 생성되며 분석될 수 있다.

$$m\lambda = 2nL \cdot \sin\theta \quad (1)$$

이 식에서 사용되는 빛의 입사각인  $\theta=90^\circ$ 일 때,  $m\lambda = 2nL$ 이므로 보강 및 상쇄간섭을 하는 파장은 다공성 실리콘의 두께(L)와 굴절률(n)이 관련한다. 광학 신호를 나타내는 DBR 다공성 실리콘 층은 다공성 실리콘에 Bragg 구조를 주어 반사피크가 하나로 나타나며 이는 굴절률이 높은 층과 낮은 층이 교대로 반복하여 적층되는 구조를 가지며 이 때의 반사파장은 다음의 식(2)에 의하여 생성된다.

$$m\lambda = 2(n_1L_1+n_2L_2) \cdot \sin\theta \quad (2)$$

이런 반사 파장을 이용하여 폭발물 탐지 센서 또는 바이오센서로서의 응용이<sup>[16]</sup> 연구되고 있다.

본 실험에서는 광학기기 UV-VIS integrated analysing system (Ocean Optics USB-2000 spectrometer)을 이용하여 실험에 사용한 광 반사성 특징을 갖는 PSi를 가시광선 영역(400-800 nm)의 빛을 쬐어 줌으로써 어느 특정파장의 빛만을 반사하는 광학적 현상 조사하였다.

먼저 광학신호층으로 DBR PSi를 합성하였다. DBR PSi의 제작 조건은 표 1에 나타내었다. 이와 같은 조건으로 식각된 DBR PSi의 반사 스펙트럼을 그림 1에 나타내었다.

그림 1에서 보는 바와 같이 고전류와 저전류가 250와 100 mA인 경우 제작된 DBR PSi는 680 nm에서 단

표 1. DBR PSi를 위한 식각조건  
Table 1. Etching parameters for DBR PSi

	고전류 (high) mA	식각 시간 (s)	저전류 (low) mA	식각 시간 (s)	횟수
조건 1	250	5	100	1	50

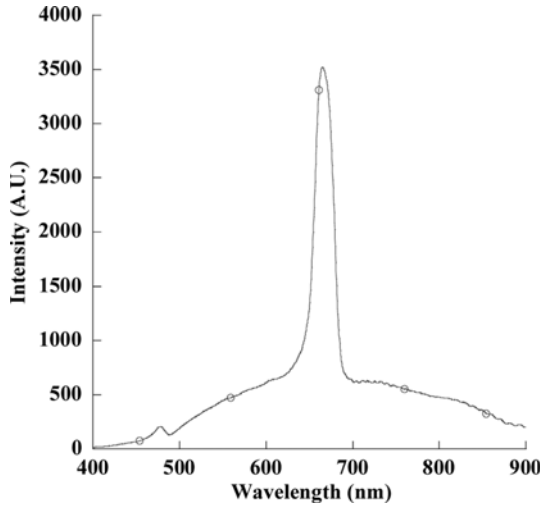


그림 1. 표 1의 조건으로 제작된 DBR PSi의 반사 스펙트럼.  
Fig. 1. Reflection spectrum of DBR PSi prepared from Table 1.

일 반사 공명이 일어났음을 알 수 있었다.

다음은 생물분자나 약물을 함유할 수 있는 host PSi 층으로 단층 PSi의 반사 스펙트럼을 조사하였다. 단층 PSi에서 Fabry-Pérot fringe pattern을 얻기 위한 조건으로는 표 2와 같은 조건으로 식각하여 얻었다.

표 2에 나타난 조건으로 얻은 host PSi층의 Fabry-Pérot 프린지 패턴을 그림 2-5에서 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 식각전류를 일정하게 50 mA로 하고 식각시간을 1분에서 1분까지 변화를 주어 얻은 host PSi 층의 Fabry-Pérot fringe pattern을 분석해보면 식각 시간이 길어질수록 보강간섭으로 얻어지는 피크의 수가 증가함을 알 수 있었다. 식각시간이 5분인 경우 가장 좋은 Fabry-Perot 프린지 패턴을 얻었으며 5분 이상의 경우 Fabry-Perot 프린지 패턴을 얻을 수는 있었으나 반사파장의 보강 및 상쇄효과가 명확하지 않아 상대적으로 좋은 Fabry-Perot 프린지 패턴을 얻을 수 없었다.

다음은 두 가지 서로 다른 종류의 PSi 층을 연속으로 식각하였을 경우 즉 DBR PSi층과 단층의 host PSi

표 2. Host PSi 층의 식각조건  
Table 2. Etching conditions for host PSi layer

	전류(mA)	식각시간(min)
조건 1	50	1
조건 2	50	5
조건 3	50	10
조건 4	50	20

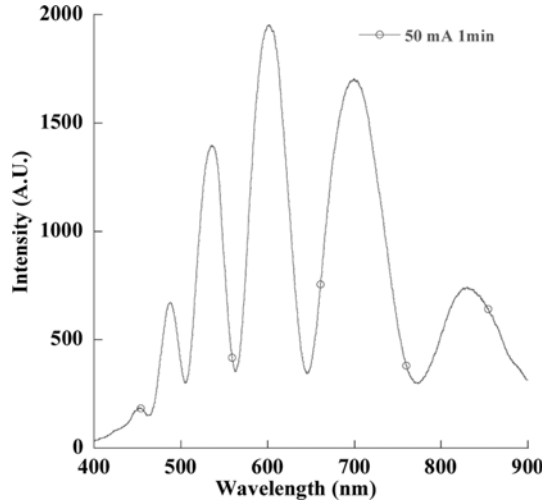


그림 2. 50 mA로 1분 동안 식각한 host PSi 층의 Fabry-Perot 프린지 패턴.  
Fig. 2. Fabry-Perot fringe pattern obtained from host PSi layer etched with 50 mA for 1 min.

층을 혼합하였을 경우 광학적 특성을 조사하였다. 여기서 우리는 두 가지 다른 종류의 반사 패턴을 동시에 갖는 이중 PSi를 얻을수 있을 것이라 예측하였다. 그림 6은 먼저 그림 1에서 얻은 DBR PSi를 식각하여 얻은 후 다시 연속하여 그림 2부터 5까지 얻은 host PSi층을 제작할 때의 조건을 이용하여 연속식각을 한 후에 얻은 광반사 스펙트럼을 나타내었다.

DBR PSi는 680 nm에서 반사공명이 일어났고 이어 1분 동안 50 mA로 정전류를 흘려주었을 경우 DBR 반사공명과 host PSi 층의 Fabry-Perot 프린지 패턴이 복합되어 스펙트럼이 나타난 것이 아니라 Fabry-Perot 프린지 패턴의 광학적 특성은 없어지고 DBR 반사공명이 약 70 nm 정도 단파장으로 이동하여 610 nm에서 하나의 반사공명만 나타났다. 또한 반사공명 피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)의 값은 약 20 nm 정도로 변화는 없었다. host PSi 층의 식각시간이 길어짐에 따라 DBR 반사공명 피크는 계속하여 규

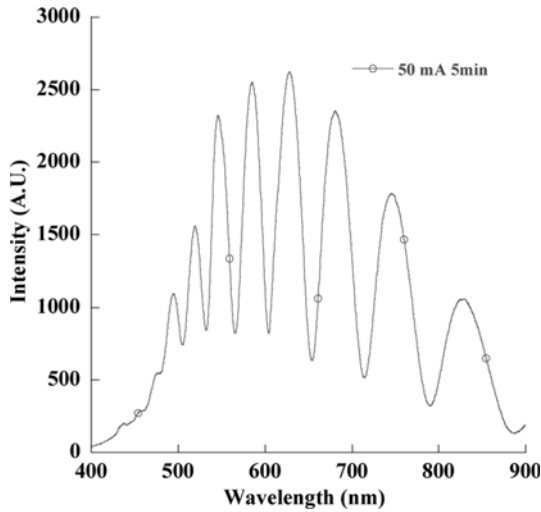


그림 3. 50 mA로 5분 동안 식각한 host PSi 층의 Fabry-Perot 프린지 패턴.  
Fig. 3. Fabry-Perot fringe pattern obtained from host PSi layer etched with 50 mA for 5 min.

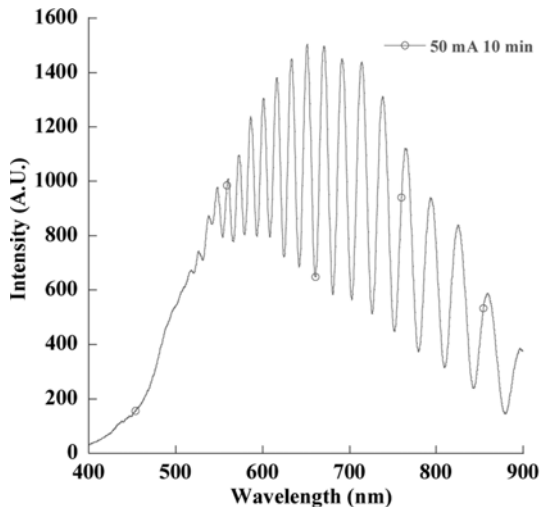


그림 4. 50 mA로 10분 동안 식각한 host PSi 층의 Fabry-Perot 프린지 패턴.  
Fig. 4. Fabry-Perot fringe pattern obtained from host PSi layer etched with 50 mA for 10 min.

칙적으로 일정하게 단파장 쪽으로 이동하였다. 이와 같이 제작된 DBR/host 이중 다공성 실리콘은 host 다공성 실리콘 층의 식각시간을 조절함에 따라 DBR 피크가 원하는 파장대에서 그 반사공명이 일어날 수 있게 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그림 7은 제작된 이중 다공성 실리콘의 표면과 측면을 전자

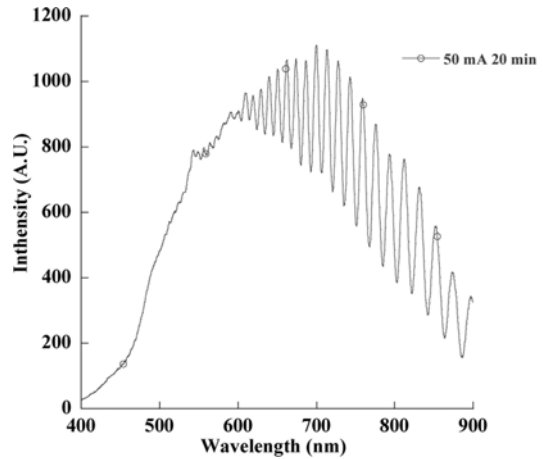


그림 5. 50 mA로 20분 동안 식각한 host PSi 층의 Fabry-Perot 프린지 패턴.  
Fig. 5. Fabry-Perot fringe pattern obtained from host PSi layer etched with 50 mA for 20 min.

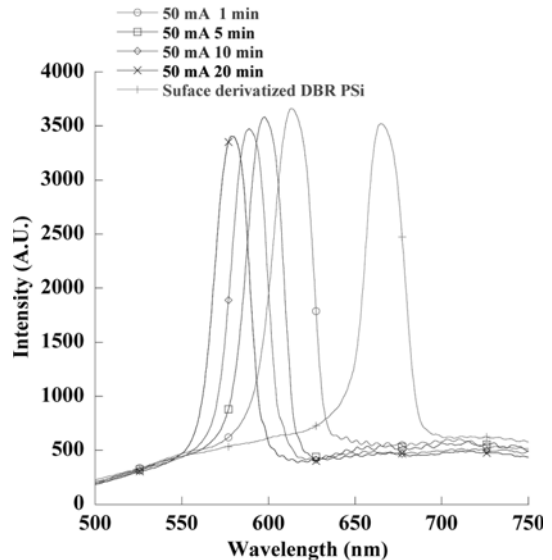


그림 6. DBR PSi와 host PSi로 이루어진 이중 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼.  
Fig. 6. Reflection spectra of dual PSi containing DBR PSi and host PSi.

현미경으로 조사한 사진을 나타냈다. 그림 7의 오른쪽에 나타낸 사진은 이중 다공성 실리콘의 표면을 나타낸 사진으로 표면에 기공이 일정한 크기를 갖고 있다는 것을 나타낸다. 그 기공의 크기는 약 수십 나노미터 크기를 갖는 것으로 확인 되었다. 그림 7의 오른쪽 전자현미경 사진은 이중 다공성 실리콘의 측면을 나타낸

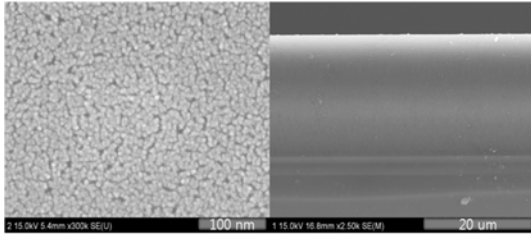


그림 7. DBR/Host 이중 다공성 실리콘의 표면(왼쪽) 및 측면(오른쪽)의 전자현미경 사진.

Fig. 7. Surface(left) and cross-sectional(right) FE-SEM images of DBR/host dual porous silicon.

사진으로 위의 DBR 층과 아래의 host 층이 분리되어 나타난 것을 알 수 있으며 DBR 층의 깊이는 약 20 마이크로미터 정도이며 host 층은 수 마이크로미터인 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

화학 물질이나 약물을 함유할 수 있는 host 다공성 실리콘 층과 광학 신호를 보내줄 수 있는 DBR 다공성 실리콘 층을 동시에 갖는 DBR/host 이중 다공성 실리콘을 제작하는데 성공하였다. DBR 층과 host 층을 동시에 갖는 이중 다공성 실리콘은 Fabry-Perot 프린지 패턴의 광학적 특성이 나타나지 않았으며 DBR 반사공명만 나타났다. 반치폭이 21 nm이고, 680 nm에서 반사파장을 갖는 DBR 다공성 실리콘에 host 층을 더하면 host 층의 식각 시간에 따라 DBR 반사공명이 단파장 쪽으로 일정하게 이동하는 것을 볼 수 있었으며 이는 DBR 반사공명이 원하는 파장에 일어날 수 있도록 제작하는데 중요한 정보를 줄 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서 기존의 반사파장을 쉽게 단파장으로 이동할 수 있게 만들어 원하는 파장을 기존의 방법보다 쉽게 만들 수 있다는 장점을 찾았다.

위의 결과를 토대로 원하는 파장에서 바이오 센서로 응용 할 수 있으면 더 나아가 폭발물이나 다른 센서로서의 응용도 가능할 것이다.

#### 감사의 글

This research was financially supported by the Ministry of Education, Science Technology (MEST) and Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation.

#### 참고문헌

- [1] H. Diesinger, A. Affiliation Bsiesty and R. Heino, "Nano-structuring of silicon and porous silicon by photo-etching using near field optics", *Phys. Stat. Sol. Vol. 197*, p. 561, 2003.
- [2] Sohn, H. 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. Bsiesty, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui and G. Bomchil, "Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers", *Surf. Sci.*, Vol. 254, p. 195, 1991.
- [4] L. T. Canham, "Silicon quantum array fabrication by electrochemical and chemical dissolution as wafers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 57, p. 1046, 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, 1991.
- [6] F. Gaspard, A. Bsiesty, 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, 1989.
- [7] K. Skorupska, M. Lublow, M. Kanis, H. Jungblut and H. J. Lewerenz, "On the surface chemistry of silicon under reducing conditions: An SRPES investigation", *Electrochem. Commun.* Vol. 7, p. 10, 2005.
- [8] K. S. Dancil, D. P. Greiner and M. J. Sailor, "A Porous Silicon Optical Biosensor: Detection of Reversible Binding of IgG to a Protein A-Modified Surface", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, p. 7925, 1999
- [9] R. Guerrero-Lemus, F. A. Ben-Hander, J. L. G. Fierro and C. Hernandez-Rodriuez, "Compositional and photoluminescent properties of anodically and stain etched porous silicon", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 197, p. 137, 2003
- [10] P. C. Searsonm, J. M. Macaulay and F. M. Ross, "Pore morphology and the mechanism of pore formation in n-type silicon", *J. Appl. Phys.* Vol. 72, p. 253, 1992.
- [11] J. Park, S. Cho, Y. C. Ko and H. Sohn, "Multiple bit encodings of multilayer porous silicon", *J. Korean Phys. Soc.* Vol. 50, p. 695, 2007.
- [12] S. Jang, J. Kim, Y. Koh, Y. C. Ko, H.-G. Woo, and H. Sohn, "Multi-Encoded Rugate Porous Silicon as Nerve Agents Sensors", *J. Nanosci. Nanotechnol.*

- Vol. 7, p. 4049, 2007.
- [13] B. J. Lee, S. Jang, and H. Sohn "Detection of Toxic Organophosphate Nerve Agents Using DBR Porous Silicon Chip", *Solid State Phenom.* Vol. 491, p. 124, 2007.
- [14] J. Kim, Y. Koh, S. Jang, Y. C. Ko, H-G. Woo and H. Sohn, "Photonic Polymer Replicas from Distributed Bragg Reflectors Structured Porous Silicon", *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol. 7, p. 4165, 2007.
- [15] C. Pacholski, M. Sartor, M. J. Sailor, F. Cunin and G. M. Miskelly, "Biosensing Using Porous Silicon Double-Layer Interferometers: Reflective Interferometric Fourier Transform Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 127, p. 11636, 2005.
- [16] Claudia Pacholski and Michael J. Sailor\* "Sensing with porous silicon double layers: A general approach for background suppression" *Phys. Stat. Sol.* Vol. 6, p. 2088, 2007.