

## 반사공명으로 인코딩된 광결정 스마트 먼지의 제조방법 및 광학적 특징

이보연<sup>1</sup> · 황민우<sup>1</sup> · 조 현<sup>1</sup> · 김희철<sup>1</sup> · 한정민<sup>2\*</sup>

### Preparation and Optical Characterization of Photonic Crystal Smart Dust Encoded with Reflection Resonance

Boyeon Lee<sup>1</sup>, Minwoo Hwang<sup>1</sup>, Hyun Cho<sup>1</sup>, Hee-Cheol Kim<sup>1</sup> and Jungmin Han<sup>2\*</sup>

#### Abstract

Photonic crystals containing rugate structures from a single crystalline silicon wafer was obtained by using a sinoidal alternating current during an electrochemical etch procedure. Photonic crystals were isolated from the silicon substrate by applying an electropolishing current and were then made into particles by using an ultrasonic fracture in an ethanol solution to give a smart dust. Smart dusts exhibited their unique nanostructures and optical characteristics. They exhibited sharp photonic band gaps in the optical reflectivity spectrum. The size of smart dust obtained was in the range of 10-20 nm.

**Key words** : Photonic crystal, Rugate, Smart dusts

#### 1. 서 론

“스마트 먼지 (smart dust)”란 원래 미세전자공학으로부터 유도된 제작기술을 사용하여 만들어진 무선 반도체 장치를 소형화한 것을 의미한다. 이런 장치들은 센티미터 크기의 물품으로 감지 및 연산, 통신을 할 수 있다. 무선통신 분야의 선구자인 Kristofer Pister는 1997년에 처음으로 스마트 먼지란 개념을 사용하였다.<sup>[1]</sup> 최근 들어 Michael Sailor는 기능을 갖는 마이크로 미터 크기의 광결정을 다공성 실리콘으로부터 얻고 이 광결정들이 여러 가지 광학적, 화학적, 기계적 특징들을 가지고 있으며 이런 특성들은 감지 및 신호처리, 통신 등에 이용될 수 있다고 보고하였다.<sup>[2]</sup> 스마트 먼지가 기존의 실리콘 제조기술을 이용하여 대량 생산이 가능하다면 제조에 있어 매우 저렴할 것이다. 이들의 잠재적인 활용 가능분야는 대형 건물의 객실에서 온도 및 빛을 조절할 수 있으며 화학 및 생물학적 테러로부터 조

기 감지 및 추적을 하는데 응용할 수 있다.

스마트 먼지는 높은 표면적과 편리한 표면화학, 광학 신호 변환 능력에 기인하여<sup>[1-5]</sup> 화학<sup>[6]</sup> 및 생물학적 센서,<sup>[7]</sup> 의료진단,<sup>[8]</sup> 광학 필터,<sup>[9]</sup> 마이크로 화학 반응기,<sup>[10]</sup> 마이크로 연료 전지<sup>[11]</sup>등에 응용이 가능하다. 스마트 먼지는 실리콘 웨이퍼의 전기화학적 식각을 통해 간단하고 저렴하게 만들 수 있으며 실리콘 입자들이 구름모양의 나노구조로 이루어져서 높은 표면적을 가지고 있으며 나노크기의 기공과 독특한 광학적 성질을 가지고 있다. 그 기공의 표면을 산화시키거나 알킬화반응을 시켜서 친수성 및 소수성을 갖는 다양한 표면 성질을 갖게 제조할 수 있다. 이는 기공의 표면과 화학물질이 상호작용을 할 때 서로 다른 정도를 인식하게 되어 그 결과 감지에 있어 다른 신호를 얻게 된다. 스마트 먼지의 소재인 다공성 실리콘 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크로까지 조절이 가능하며, 기공의 직경과 방향은 전기화학적 부식 시 흘려준 전류의 세기와 실리콘 웨이퍼에 불순물의 형태로 첨가한 첨가제의 양, HF의 양, 실리콘 웨이퍼의 종류에 따라 달라진다.<sup>[12-15]</sup>

이 논문에서 실리콘 표면을 유도체하여 안정화시킨 스마트 먼지의 제조 방법 및 광학적 특징에 대해 보고하고자 한다.

<sup>1</sup>조선대학교 화학과(Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

<sup>2</sup>한국화학연구원(Biorefinery Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Jang-dong, Daejeon, 100)

\*Corresponding author: eglantier@nate.com

(Received : June 14, 2010, Revised : June 21, 2010,

Accepted : June 24, 2010)

## 2. 실험

### 2.1. Rugate 광결정의 제조

순수한 p<sup>++</sup>-type의 실리콘 단결정 웨이퍼 (boron doped, <100>, 0.0008~0.0012 Ω)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 하게 되면 rugate 광결정을 합성할 수 있다. 부식용매로는 HF 용액 (48% 중량비, Fisher Scientific)과 에탄올 (Fisher Scientific)을 사용하였으며 HF : 에탄올 = 3 : 1의 부피비를 갖도록 준비하였다. 전기화학적 부식은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였다. Rugate 광결정을 만들기 위해 흘려준 전류는 sine 파형의 전류를 흘려주어 굴절률의 변화가 수직 방향을 따라 점차적으로 sine파의 변화와 같이 변하게 하였다. Modulated sinusoidal function을 간단히 구현하기 위해서 가상의 sine 파형 프로그램인 Matlab 7.0을 이용하여 구현하였으며 sine파형의 전류는 컴퓨터로 제어하여 흘려 주었다. (그림 1)

전류의 세기는 62.5-125.6 mA·cm<sup>-2</sup>에 0.74 Hz의 사인파형을 100초씩 20회 반복하여 흘려주었다. 이 모든 공정은 Teflon etch cell에서 수행하였다. 식각 후에는 에탄올과 아르곤 가스를 이용하여 세척하고 건조하였다.

### 2.2. 광학 인코딩된 Rugate 광결정의 제조

Rugate 구조를 갖는 실리콘 광결정은 그 식각 조건이 sine파 형태의 직류전류를 이용하여 식각을 하여 얻을 수 있다. Rugate 광결정의 경우는 다음 식(1)을 이용하여 합성할 수 있다.

$$Y = A \cdot \sin (f^*t) + A_{center} \tag{1}$$

A는 진폭, f는 진동수(Hz), t는 시간, A<sub>center</sub>는 파형의 중앙값이 된다. 사인파의 파형과 식각조건을 조절하여

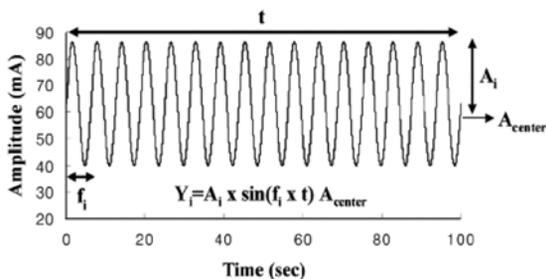


그림 1. Matlab 프로그램을 이용한 Sine 파형의 도식.  
Fig. 1. Diagram for sine wave produced by Matlab program.

rugate 실리콘 광결정을 제작할 수 있는데 rugate 실리콘 광결정의 장점은 사인파를 이용하여 파형에 대한 FFT(푸리에 변환)하면 다공성 실리콘에서 반사되어 나오는 빛의 상쇄와 보강간섭으로 인한 반사피크를 미리 예측할 수 있다. 더 나아가 반사피크들이 상대적인 세기를 조절할 수 있도록 광학 인코딩(optical encoding)할 수 있다. 다중 반사피크를 얻을 수 있는 광학 인코딩은 바코드 기술과 비교할 수 있으며 여러 가지 분석 물질들을 단시간에 감지할 수 있는 다중검출 기술로서 생물분자를 감지할 때 이용될 수 있다. 다중 rugate 실리콘 광결정의 경우  $Y = A \cdot \sin (f^*t) + A_{center}$ 의 사인파 공식을 이용하여 다중 멀티 신호를 가진 실리콘 광결정을 제작할 수 있는데 이는 식(2)를 이용하여 얻을 수 있다.

$$Y_i = A_i[1 + \sin(f_i^*t - B_i)] + A_{i,min} \tag{2}$$

복합형 사인파의 각각의 변수는 A<sub>i</sub>는 i번째 sine파의 진폭, f<sub>i</sub>는 i번째 sine파의 진동수(Hz), B<sub>i</sub>는 sine파의 시작 변위, A<sub>i,min</sub>는 i번째 sine파 진폭의 최소값이며 따라서 Y<sub>i</sub>는 i개의 sine파의 합성파(composite wave)가 된다.

### 2.3. Rugate 실리콘 광결정 구조를 갖는 스마트 먼지의 제작

얻어진 rugate 실리콘 광결정에 고전류 450 mA를 에탄올:HF 1:3의 용액을 사용하여 1.5분간 걸어주고 저전류 29 mA를 에탄올:HF 15:1의 용액을 사용하여 1.5분간 걸어주어 rugate 실리콘 광결정을 웨이퍼에서 분리해 냈다.

그런 후 분리된 rugate 실리콘 광결정을 100mL hexane이 들어있는 250 mL 플라스크에 넣은 후 Ultrasonic apparatus (Branson 5210, 50-60 Hz)를 사용하여 마이크로미터 또는 나노미터의 크기로 분쇄 하였다. 아래의 그림 2는 일반적인 rugate 실리콘 광결정 스마트 먼지에 대한 제작 과정을 도식화한 것이다.

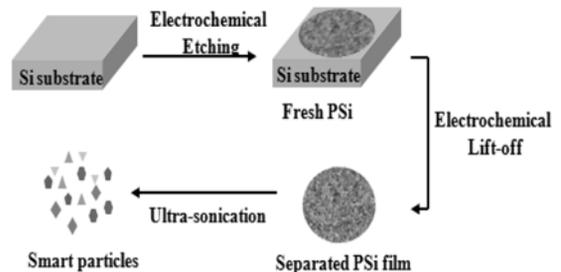


그림 2. 스마트 먼지의 제조 공정.  
Fig. 2. Preparation process for smart dust.

### 2.4. 측정기기

rugate 실리콘 광결정 스마트 먼지 샘플들의 광 반사 스펙트럼을 측정하기 위한 분광학 기기는 Ocean Optics USB 2000 을 사용하였으며 반사 스펙트럼을 얻기 위한 광원은 텅스텐-할로젠 램프를 이용하였고 수광 센서로는 USB 2000 CCD detector를 이용하였다. 수광 센서는 컴퓨터에 연결되어 광학 특성을 측정하였다. 전기화학적 식각을 수행하는데 이용된 기기로는 Galvanostat (Keithley 2420 Source meter)을 이용하였으며 각각의 샘플들의 식각 깊이를 측정하기 위해 cold field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4700, Hitachi)에 의해서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Rugate 실리콘 광결정은 나노구조를 가지고 있으며 sine파 형태의 직류전류를 이용하여 전기화학적 식각을 통하여 얻을 수 있다. 그림 3은 실험으로 얻어진 rugate

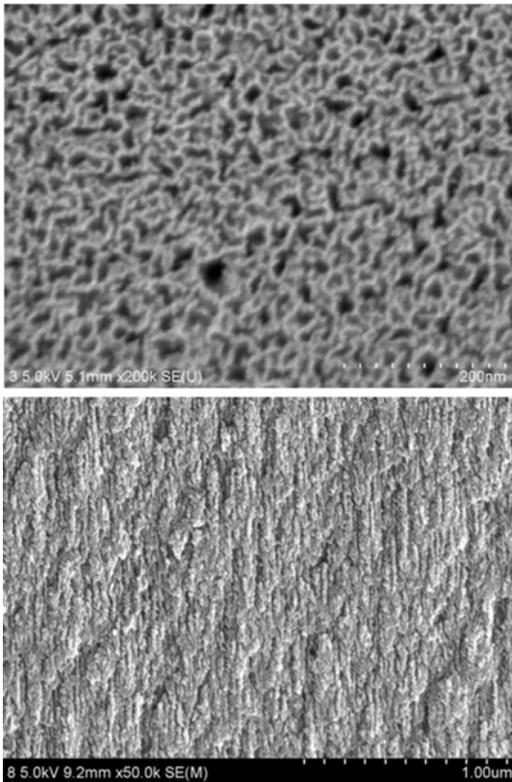


그림 3. Rugate 실리콘 광결정의 표면(위) 및 측면(아래)의 주사현미경사진.  
Fig. 3. Surface (top) and cross-sectional FE-SEM images of rugate silicon photonic crystals.

실리콘 광결정의 표면(위) 및 측면(아래) FE-SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 rugate 실리콘 광결정의 표면은 실리콘이 그물 모양의 나노구조를 형성하고 있음을 나타내며 그 기공의 크기가 10-20 nm 크기를 가지고 있음을 나타내고 일정한 모양을 보여 주었다. 또한 측면 사진을 보면 기공이 수직으로 형성되어 있음을 나타내고 있다.

Rugate 실리콘 광결정은 electropolishing 조건을 이용하여 실리콘 웨이퍼로부터 필름형태로 분리하여 얻을 수 있다. 필름의 두께는 수십 마이크론 이었다. 그러나 이런 필름상태의 rugate 실리콘 광결정은 조그만 힘을 가하여도 부서지기 쉬운 특징을 가지고 있다. 따라서 이 필름을 유기용매가 담긴 플라스크에 넣은 후 초음파 분쇄기를 이용하여 분쇄를 하였다.

그림 4는 초음파 분쇄로 얻어진 스마트 먼지의 사진이다. 초록색으로 보이는 스마트 먼지들은 그 표면이



그림 4. 스마트 먼지의 사진.  
Fig. 4. Photograph of smart dust.

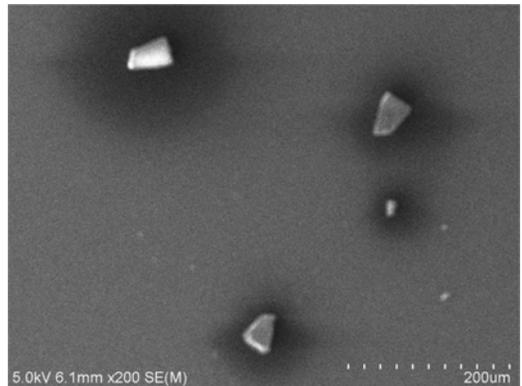


그림 5. 스마트 먼지의 주사현미경사진.  
Fig. 5. FE-SEM images of smart dusts.

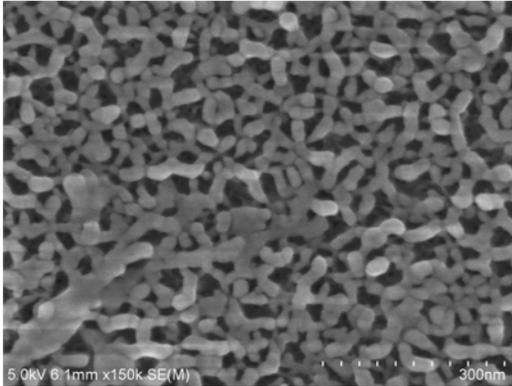


그림 6. 스마트 먼지의 표면 주사현미경사진.  
Fig. 6. FE-SEM images of surface of smart dusts.

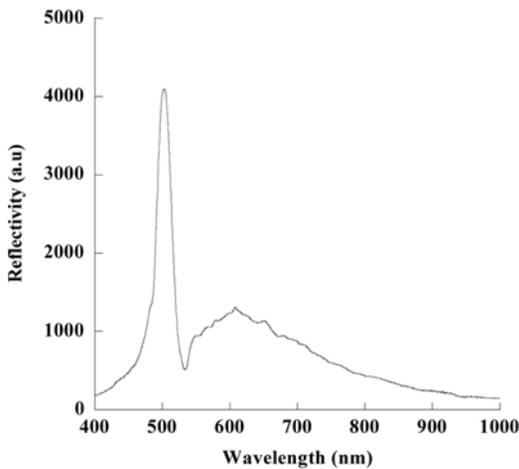


그림 7. 스마트 먼지의 반사공명 스펙트럼.  
Fig. 7. Reflectivity spectrum of smart dust.

입사각과 수직으로 되어있어 반사공명이 나타난 것으로 여겨진다.

그림 4는 초음파 분쇄를 통하여 얻어진 스마트 먼지의 FE-SEM 사진이다. 보는 바와 같이 초음파 분쇄를 통하여 얻어진 스마트 먼지의 크기는 초음파 분쇄시간에 관계되며 분쇄시간이 길어질수록 스마트 먼지의 크기는 작아졌다. 본 실험에서 90초 동안의 초음파 분쇄로 얻어진 스마트 먼지의 크기는 대략 20-40 마이크로미터 크기로 균일하게 얻어짐을 확인할 수 있었다.

그림 6은 초음파 분쇄로 얻어진 스마트 먼지의 측면 FE-SEM 이미지이다. 이는 초음파 분쇄 후에도 나노구조를 원래 상태 그대로 지니고 있는 것을 확인시켜 주었다.

그림 7은 얻어진 스마트 먼지의 반사공명 스펙트럼

이다. 스마트 먼지는 약 500 nm에서 그 반사공명을 나타낸다는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

Rugate 실리콘 광결정으로 부터 초음파 분쇄를 통해 스마트 먼지를 제작하였으며 초음파 분쇄 시간에 따라 스마트 먼지의 크기는 조절할 수 있었다. 스마트 먼지는 초음파 분쇄 후 나노구조를 그대로 유지하고 있었으며 그 광학적 특성 또한 그대로 유지하고 있었다. 90초 초음파 분쇄로 얻어진 스마트 먼지의 크기는 20-40 마이크로미터 크기로 균일하였으며 기공의 크기 또한 수십 나노미터의 크기로 균일하게 얻었다.

#### 참고문헌

- [1] J. R. Link and M. J. Sailor, "Smart dust: Self-assembling, self-orienting photonic crystals of porous Si", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Vol. 100, p. 10607, 2003.
- [2] 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, "Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization, and applications in biosensing", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, p. 12108, 1998.
- [3] K.-P. 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.
- [4] D. van Noort, S. Welin-Klinstrom, H. Arwin, S. Zangoie, I. Lundstrom, and C.-F. "Mandnius, Monitoring specific interaction of low molecular weight biomolecules on oxidized porous silicon using ellipsometry", *Biosens. Bioelectro.*, Vol. 13, p. 439, 1998.
- [5] S. Chan, S. R. Horner, B. L. Miller, and P. M. Fauchet, "Identification of gram negative bacteria using nanoscale silicon microcavities", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, p. 11797, 2001.
- [6] H. Sohn, S. Letant, M. J. Sailor, and W. C. Trogler, "Detection of fluorophosphonate chemical warfare agents by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 5399, 2000.
- [7] V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor", *Science*, Vol. 278, p. 840, 1997.
- [8] M. Simion, I. Kleps, T. Neghina, A. Angelescu, M.

- Miu, A. Bragaru, M. Danila, E. Condac, M. Costache, and L. Savu, "Nanoporous silicon matrix used as biomaterial", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 434, p. 830, 2007.
- [9] S. Ilyas, T. Bocking, K. Kilian, P. J. Reece, J. Gooding, K. Gaus, and M. Gal, "Porous silicon based narrow line-width rugate filters", *Opt. Mater.*, Vol. 29, p. 619, 2007.
- [10] M. A. Khan, M. S. Haque, H. A. Naseem, W. D. Brown, and A. P. Malshe, "Microwave plasma chemical vapor deposition of diamond films with low residual stress on large area porous silicon substrates", *Thin Solid Films*, Vol. 332, p. 93, 1998.
- [11] S. E. L'etant, S. Content, T. T. Tan, F. Zenhausern, and M. J. Sailor, "Integration of porous silicon chips in an electronic artificial nose", *Sensor Actuat. B-Chem.*, Vol. 69, p. 193 2000.
- [12] C. Levy-Clement, A. Lagoubi, and M. J. Tomkiewucz, "Theoretical model for early stages of porous silicon formation from n- and p-type silicon substrates", *Electrochem. Soc.*, Vol. 278, p. 840, 1997.
- [13] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, "Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon", *Science*, Vol. 261, p. 1567, 1993.
- [14] M. S. Yoon, K. H. Ahn, R. W. Cheung, H. Sohn, J. R. Link, F. Cunin, and M. J. Sailor "Covalent crosslinking of 1-D photonic crystals of microporous Si by hydrosilylation and ring-opening metathesis polymerization", *Chem. Commun.*, Vol. 680, p. 8246, 2003.
- [15] J. Kim, S. Jang, Y. Koh, C. Park, H.-G. Woo, S. Kim, and H. Sohn, "Fabrication of Multi-Optical Filters Based on Encoded Rugate Porous Silicon", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 8, p. 4951, 2008.
- [16] H. Gerischer, P. Allogue, V. Kieling, and B. Bunsenges, "The mechanism of the anodic oxidation of silicon in acidic fluoride solutions revisited", *Chem. Phys.*, vol. 97, p. 753, 1993.
- [17] K. S. Dancil, D. P. Greiner, and M. J. Sailor, "Development of a porous silicon based biosensor", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 121, p. 7925, 1999.