

다공성 실리콘을 근거한 실리콘 양자점을 이용한 휘발성 알콜 증기의 감지

조보민 · 엄성용 · 진성훈 · 최태은 · 양진석 · 조성동* · 손홍래†

Detection of Volatile Alcohol Vapors Using Silicon Quantum Dots Based on Porous Silicon

Bomin Cho, Sungyong Um, Sunghoon Jin, Tae-Eun Choi, Jinseok Yang,
Sungdong Cho[†] and Honglae Sohn[†]

Abstract

Silicon quantum dots base on photoluminescent porous silicon were prepared from an electrochemical etching of n-type silicon wafer (boron-doped<100> orientation, resistivity of 1~10 Ω-cm) and used as a alcohol sensor. Silicon quantum dots displayed an emission band at the wavelength of 675 nm with an excitation wavelength of 480 nm. Photoluminescence of silicon quantum dots was quenched in the presence of alcohol vapors such as methanol, ethanol, and isopropanol. Quenching efficiencies of 21.5, 32.5, and 45.8% were obtained for isopropanol, ethanol, and methanol, respectively. A linear relationship was obtained between quenching efficiencies and vapor pressure of analytes used. Quenching photoluminescence was recovered upon introducing of fresh air after the detection of alcohol. This provides easy fabrication of alcohol sensor based on porous silicon.

Key words : Silicon, Quantum Dots, Photoluminescence, Alcohol sensor

1. 서 론

다공성 실리콘(porous silicon, PSi)은 높은 표면적을 갖는 실리콘 나노크리스탈의 network이다. 이것은 마이크로칩의 제조에 사용되는 실리콘웨이퍼를 직접 전기화학적으로 식각하여 합성한다. 식각은 나노미터 스케일의 실리콘 양자점(silicon quantum dots, Si QD)을 다공성 실리콘의 기공 내부에 생성하는데 이 실리콘 양자점의 양자 가둠 효과(quantum confinement effect)에 기인해 가시(visible) 영역대에서 발광을 한다.^[1-6]

다공성 실리콘의 독특한 두 가지 광학적 특성은 광발광성 (photoluminescence)과 광반사성 (optical reflectivity)이며, 이러한 광학적 특성은 light emitting diode(LED), 화학센서, 바이오센서, 약물전달 소재, 비표지 마커 (label-free maker), 태양전지 등으로 응용할 수 있다.

또한 다공성 실리콘의 장점은 다공성으로 인해 그 표면적이 약 1000배 이상 커지기 때문에 감지도(sensitivity)를 증가시킬 수 있어 센서로는 아주 적합한 소재이다. 이와 같은 광학적 특성을 가진 다공성실리콘은 연구자들에게 있어 아주 매력적인 물질로 여겨지고 넓은 표면적과 화학적표면처리의 편리성, 광학신호 변환능력^[7-9]과 두 가지의 독특한 광학적 성질을 이용한 화학적, 생물학적 센서의 응용은 지금까지 광범위하게 조사되어져 왔다.^[10,11]

지난 십년 동안 반도체 나노입자 (nanoparticles)들은 그들의 독특한 물리적 특성으로 인해 과학자들에게 대단한 흥미를 유발시켜 활발한 연구가 진행되어 왔다. 나노입자의 개발은 전자, 광학, 촉매, 센서분야 등에서 응용이 가능하며 차세대 핵심 성장 동력 주력산업을 이끌어 나아갈 것으로 사료된다.^[13] 반도체 나노입자 또는 양자점(quantum dots)은 거시적 물질과 분자화합물 사이의 중간적인 물리적 특성을 갖는 물질로 표현할 수 있다. 최근에 II-VI 반도체 나노입자, 특히 카드뮴-셀레나이드(CdSe) 나노입자에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다.^[14] 그리고 III-V 나노입자들, 즉

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

*Corresponding author: sdcho@chosun.ac.kr, hsohn@chosun.ac.kr
(Received : June 14, 2010, Revised : June 21, 2010,
Accepted : June 24, 2010)

InP 그리고 InAs 나노입자에 관한 연구도 광범위하게 진행되고 있으며,^[15] 그 이외의 반도체성 나노입자로 PbS, Ag₂S, TiO₂ 등이 합성되었으며 현재 수많은 연구가 진행되고 있다.

단층 다공성 실리콘(Monolayer porous silicon)의 photoluminescence 성질을 가진 porous silicon(PSi)을 이용하였으며, 탐지 방법은 전자부유(electron rich)화 합물인 porous silicon에 분석물질(electron deficient analyte)에 전자가 이동(Fluorescence Resonance Energy Transfer)^[12]으로 porous silicon에 생기는 형광성의 감소를 측정하는 것이었다. 본 연구에서는 이러한 광발광성 특성을 이용하여 알콜그룹을 가지고 있는 유기화합물을 증기압에 따라 형광성의 소광 현상을 보고 발광성을 가지고 있는 다공성실리콘을 증기 센서의 제작에 대해 연구할 것이다.

2. 실험

2.1. 광발광성의 다공성 실리콘의 제작

N-type의 실리콘 웨이퍼(P-doped, <100>, 1~10 mΩ·cm, Siltronix, Inc)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 정 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 통하여 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 1 : 1의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였으며, 양극으로는 백금(Pt) 선을 음극으로는 알루미늄(Al) foil과

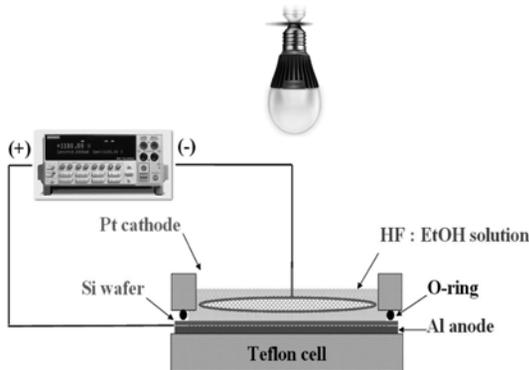


그림 1. 광발광성 다공성 실리콘을 만들기 위한 식각장치 모식도.

Fig. 1. Diagram of etching apparatus for synthesis photoluminescent porous silicon.

랩프는 300 W 텅스텐랩프를 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이물질을 제거하기 위해 에탄올로 2~3회 세척한 후, 질소 가스로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 그림 1 처럼 Teflon cell에 고정시키고 램프를 90°로 빛을 쬐어준 상황에서 식각실험을 수행하였다.

Teflon cell에 실리콘 웨이퍼를 고정 시키고 준비된 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 300 mA의 전류를 300 초 동안 가해줌으로써 식각을 한다. 식각이 완료된 후 식각용매를 제거하고 나서, 불순물을 제거하기 위해 다공성 실리콘의 표면을 에탄올로 2~3회 씻어준다. 다공성 실리콘 표면을 질소가스를 이용해 건조시킨 후 제작된 다공성 실리콘을 Teflon cell에서 분리한다.

2.2. 광발광성의 다공성 실리콘으로 알콜센서 실리콘 칩 제작

앞에서 제작된 알콜센서 칩은 먼저 그림 2에서 나타난 바와 같이 챔버에 광발광성 웨이퍼칩을 넣고 진공 상태를 만들어 준 후 알콜 증기로 포화된 아르곤 가스를 1.5 L/min. 속도로 불어넣어 주면서 알콜의 존재에 따른 소광을 측정하였다. 측정이 끝나면 다시 알콜 증기가 없는 아르곤 가스를 불어 넣어 주어서 다음 실험을 준비한다.

2.3. 측정 기계

제작된 증기센서 실리콘칩의 광발광성 측정은 480 nm LED를 광원으로 하는 LS-450 (Ocean Optics)과 Ocean Optics USB-2000 CCD spectrometer를 이용하여 측정하였다. 제작된 다공성 실리콘의 표면 및 측면은 cold field emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4700, Hitachi)을 이용하여 측정하였다.

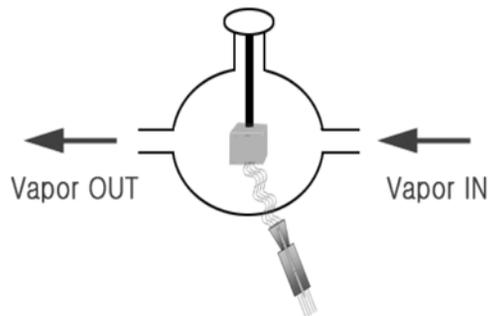


그림 2. 알콜을 감지하기 위한 센서 챔버의 모식도

Fig. 2. Diagram of sensor chamber for detecting alcohol.

3. 결과 및 고찰

광발광성의 특성을 갖는 실리콘 양자점을 함유한 다공성 실리콘을 이용하여 알콜 증기를 감지하였고 증기압의 상관관계를 알아보고 센서로서의 가능성을 연구하였다. 그림 3은 1-10 Ωcm의 저항을 가진 n-type 실리콘 웨이퍼(phosphorous doped, <100> orientation)를 300 mA의 전류로 전기화학적 식각을 하여 만들어진 광발광 다공성 실리콘의 광발광성을 Ocean Optics 2000 spectrometer로 측정한 발광 스펙트럼이다. 다공성 실리콘의 실리콘 양자점은 여기파장이 480 nm일 때 675 nm에서 하나의 발광 밴드를 보여 주었다. 발광 파장의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)은 약 100 nm로 다른 CdSe 양자점 보다는 큰 반치폭을 나타내었다. 사진을 보면 붉은색을 나타내는 것을 알 수 있다.

그림 4는 합성된 다공성 실리콘의 표면(위) 및 측면(아래)의 FE-SEM 이미지들을 나타낸 사진이다. 다공성 실리콘의 표면은 대략 10 마이크로 미터 크기의 도메인을 갖는 것으로 나타났으며 이 도메인 내에 기공이 형성 되는 것을 알 수 있었다. 도메인과 도메인 사

이의 크랙은 아마도 제작 후 건조 과정에서 다공성 실리콘의 기공들이 불안정하여 비정상적이고 불규칙적인 수축에 의하여 생기는 것으로 해석 되어진다. 다공성 실리콘의 측면 사진을 보면 식각되는 동안 기공이 실린더 형태로 수직으로 형성되며 식각되는 것을 확인할 수 있으며 그 기공의 크기는 수십 나노미터의 크기임을 알 수 있었다.

그림 5는 앞에서 제작된 다공성 실리콘 칩을 챔버 내에 넣고 분석하고자하는 알콜의 증기로 포화된 아르곤 가스를 불어 넣어 주었을 때 소광을 나타내는 소광 스펙트럼이다. 소광의 정도는 아이소 프로판올이 21.5%로 가장 적었으며 그 다음으로 에탄올이 32.5%이고 메탄올이 45.8%로 가장 크게 나타났다. 각각의 알콜의 증기압과 그에 따른 소광률을 표 1에 나타내었다.

그림 6은 실험에 이용된 알콜들의 증기압과 그들의 소광 정도의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보는 바와 같이 소광 정도는 그 알콜의 증기압과 선형관계에 있음을 알 수 있었다. 이는 소광의 정도가 알

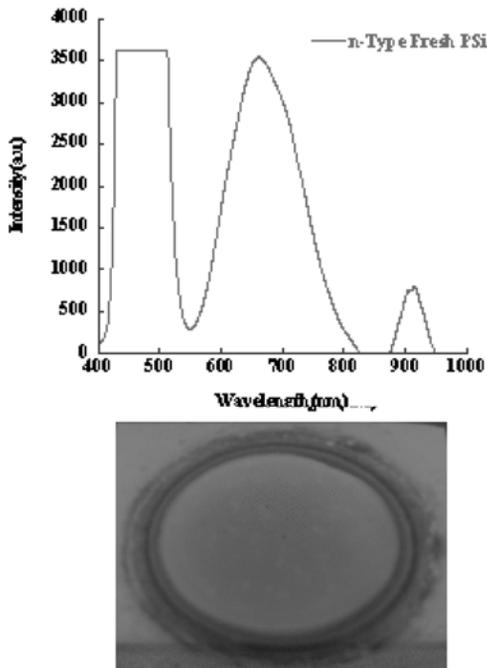


그림 3. 실리콘 양자점을 함유하는 다공성 실리콘의 광발광 스펙트럼(위)과 사진(아래).
Fig. 3. Photoluminescence spectrum (top) and photograph (bottom) of porous silicon containing silicon quantum dots.

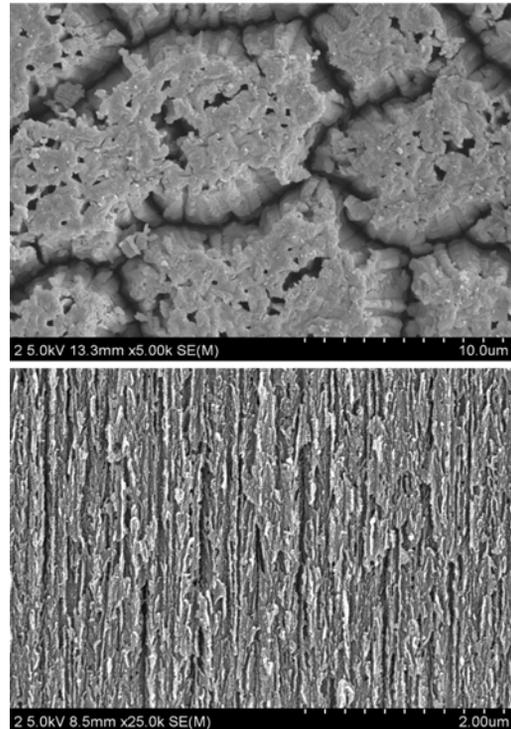


그림 4. 광발광 다공성 실리콘 칩의 표면(위)과 측면(아래) FE-SEM 이미지.
Fig. 4. Surface (top) and cross-sectional (bottom) FE-SEM images of photoluminescent porous silicon.

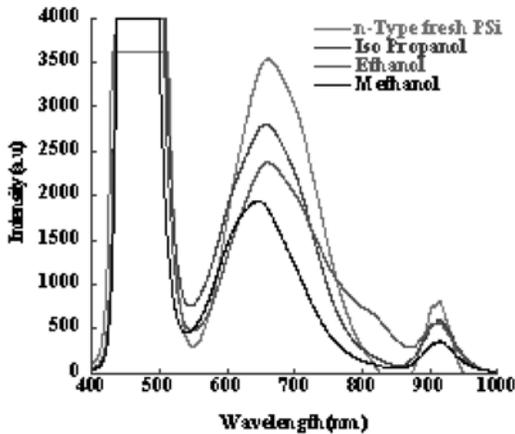


그림 5. 여러 가지 알콜 종류에 따른 다공성 실리콘의 소광 스펙트럼 (위에서부터 견본, 아이소프로판올, 에탄올, 메탄올).

Fig. 5. Quenching photoluminescence spectra according to the various alcohols (from top, as prepared, isopropanol, ethanol, and methanol).

표 1. 여러 가지 알콜의 증기압과 소광률

Table 1. Vapor pressures and quenching efficiencies of various alcohols

Compounds	Vapor Pressure (mmHg)	Quenching PL (%)
isopropanol	30.93	21.5
ethanol	59.02	32.5
methanol	97.48	45.8

알콜 종류와의 관계 보다는 그 증기압에 관련된다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

알콜 탐지용 광발광성 다공성 실리콘 센서 칩을 개발하였다. 다공성 실리콘은 여기파장이 480 nm일 때 675 nm에서 하나의 발광 밴드를 보여 주었다. 소광의 정도는 아이소 프로판올, 에탄올, 메탄올 순으로 증가하였다. 알콜의 증기압과 소광 정도는 선형관계에 있었다.

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.

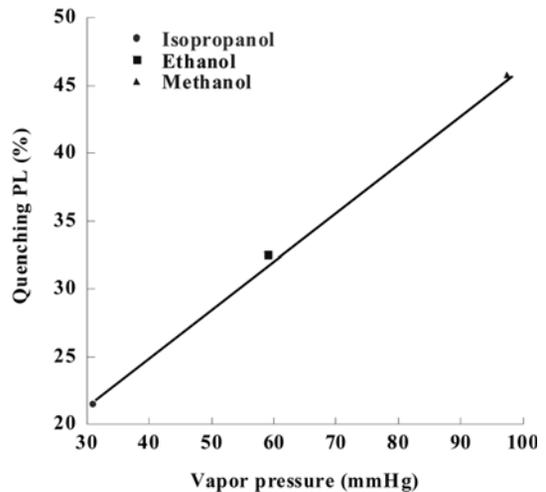


그림 6. 각종 알콜의 증기압과 소광 효율의 상관관계를 나타낸 그래프.

Fig. 6. Graph showing relationship between vapor pressures and photoluminescence quenching efficiencies for various alcohols.

참고문헌

- [1] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herio, M. Ligeon, F. Muller, R. Romenstain, A. Wasiela, A. Halimaoui, and G. Bomchil, "Voltage-controlled spectral shift of porous silicon electroluminescence", Surf. Sci., Vol. 254, p. 195. 1991.
- [2] A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, and J. C. J. Oberlin, "Electrically induced selective quenching of porous silicon photoluminescence", Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 3450. 1991.
- [3] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herio, M. Ligeon, F. Muller, R. Romenstain, and R. M. Macfarlane, "Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon", Phys. Rev. B., Vol. 45, p. 171. 1992.
- [4] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, p. 1046. 1990.
- [5] A. G. Cullis and L. T. Canham, "The structural and luminescence properties of porous silicon", Nature, Vol. 353, p. 335. 1991.
- [6] F. Gaspard, A. Bsiesy, M. Ligeon, F. Muller, and R. J. Herio, "Charge Exchange Mechanism Responsible for p-type Silicon Dissolution during Porous Silicon Formation", Electrochem. Soc., Vol. 136, p.

- 3043, 1989.
- [7] S. R. NicewarnerPeña, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, and M. J. Sailor, "The influence of the method of canal preparation on the quality of apical and coronal obturation", *Science*, Vol. 294, p. 137, 2001.
- [8] F. Cunin, T. A. Schmedake, J. R. Link, Y. Y. Li, J. Koh, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, "Biomolecular screening with encoded porous-silicon photonic crystals", *Nat. Mater.*, Vol. 1, p. 39, 2002.
- [9] J. Park, S. Cho, and H. Sohn, "Multiple bit encodings of multilayer porous silicon", *Korean Phys. Soc.*, Vol. 50, p. 695, 2007.
- [10] S. O. Meade, M. S. Yoon, K. H. Ahn, and M. J. Sailor, "Porous Silicon Photonic Crystals as Encoded Microcarriers", *Adv. Mater.*, Vol. 16, p. 1811, 2004.
- [11] T. A. Schmedake, F. Cunin, J. R. Link, and M. J. Sailor, "Standoff Detection of Chemicals Using Porous Silicon Smart Dust Particles", *Adv. Mater.*, Vol. 12, p. 1270, 2002.
- [12] S. W. Hong and W. H. Jo, "Development of Fluorescence Resonance Energy Transfer sensors", *Seoul National University PST.*, Vol. 18, p. 4, 2007.
- [13] A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, Vol. 271, p. 933, 1996.
- [14] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Surface electronic properties of CdSe nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, p. 8706, 1993.
- [15] M. A. Olshavsky, A. N. Goldstein, and A. P. Alivisatos, "Organometallic synthesis of GaAs crystallites exhibiting quantum confinement", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, p. 9438, 1990.