

## 코드화 다공성 실리콘 나노입자의 개발 및 법과학적 응용

신여울 · 강상혁 · 이준배 · 팽기정★

연세대학교 화학과

(2009. 4. 29. 접수, 2009. 5. 11. 승인)

### The development of encoded porous silicon nanoparticles and application to forensic purpose

Yeo-ool Shin, Sanghyuk Kang, Joonbae Lee and Ki-Jung Paeng★

Department of Chemistry, Yonsei University, Wonju 220-710, Korea

(Received April 29, 2009; Accepted May 11, 2009)

**요 약:** 단결정의 실리콘 웨이퍼를 hydrofluoric acid와 ethyl alcohol이 혼합된 용액에 담귀 적정한 전류를 흘려주면 웨이퍼 표면에 수많은 pore를 형성하면서 에칭되어진다. 이러한 pore의 형태와 porosity는 전류 값과 에칭 시간 및 주기를 변화시켜 쉽게 조절할 수 있는데, 이렇게 제작된 다공성 실리콘은 수백  $m^2/cm^3$ 의 큰 표면적을 가지게 된다. 이때 sin 파와 같은 모양으로 시간대별 가해지는 전류 밀도를 다르게 해주어 pore안쪽의 모양을 변화시켜 주어 가시광선 영역에서 하나의 spectrum을 나타나게 되는 rugate 박막을 제작 한다. 본 연구에서는 법과학적인 목적으로 코드화된 다공성 실리콘의 rugate film을 이용하여 nano particle을 제작한 다음 이 입자들을 페인트에 혼합, 차량에 도포하고, 회수 후에 이를 확인할 수 있는지 조사하였다. 본 연구에서는 또 다양하게 가해지는 전류 값을 변경 또는 혼합하여 다공성 실리콘에 다양한 코드화를 시도하였으며, 사고 시 탈착한 페인트에서 다공성 실리콘 nano particle을 회수 하기 위해 다공성 실리콘 안에 magnetite를 삽입하여 자석을 이용한 미량 나노입자 시료를 응집시켜 스펙트럼을 확인하였다.

**Abstract:** Porous silicon films are electrochemically etched from crystalline silicon wafers in an aqueous solution of hydrofluoric acid(HF). Careful control of etching conditions (current density, etch time, HF concentration) provides films with precise, reproducible physical parameters (morphology, porosity and thickness). The etched pattern could be varied due to (1) current density controls pore size (2) etching time determines depth and (3) complex layered structures can be made using different current profiles (square wave, triangle, sinusoidal etc.). The optical interference spectrum from Fabry-Perot layer has been used for forensic applications, where changes in the optical reflectivity spectrum confirm the identity. We will explore a method of identifying the specific pattern code and can be used for identities of individual code with porous silicon based encoded nano-sized smart particles.

**Key words :** porous silicon, forensic, rugate filter, nanoparticles, encoded

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)33-760-2239 Fax : +82-(0)33-760-2182

E-mail : paengk@yonsei.ac.kr

## 1. 서 론

통계청에 따르면 2006년 교통사고 발생건수는 213,745건, 2007년의 경우 211,662건으로 해마다 20만 건 이상의 교통사고가 발생하고 있다. 특히 가해자도주를 한 뺑소니 사고의 경우, 사고의 분석을 위해 먼저 육안으로 screening한 후 현장에 남겨져 있는 페인트를 FT-IR이나 열분해 기체 크로마토그래피(py-GC 또는 py-GC/MS)와 같은 분석 장비들로 그 성분을 분석하여 자동차의 종류나 색등을 유추한다. 그러나 자동차 페인트의 경우 사람의 DNA나 지문과 같은 표지 역할을 할 수 없기 때문에 목격자가 없는 뺑소니 사고의 경우 페인트만으로는 차종의 확인만이 겨우 가능하고, 실제 사고가해 차량을 탐색할 수 있을 만한 충분한 증거가 되지 못한다. 따라서 페인트 안에 사람의 지문과 같은 역할을 할 수 있는 바코드 물질이 혼합된다면 가해 차량 검거에 결정적인 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 법과학적인 목적으로 자동차의 페인트 안에 지문의 역할을 할 수 있는 코드화된 나노 입자를 이용하고자 한다.

본 연구에서는 이러한 실리콘을 전기 화학적인 에칭과정을 통해 코드화된 다공성 실리콘으로 제작하여 이를 법과학적으로 이용 가능한지 확인하려고 한다. 다공성 실리콘은 1956년 Bell 연구실에서 Uhlir가 silicon wafer에 hydrofluoric acid를 전해질로 사용하여 전해 연마(electropolishing)실험을 하는 도중 우연히 발견되면서 연구가 시작 되었다.<sup>1</sup> 이 실험 결과 보통의 실리콘은 일정하게 녹지 않으나 (100) 결정격자구조를 갖는 silicon wafer에서는 일정한 pattern으로 etching되며 pore를 생성하는 현상을 발견하였다. 즉, 다공성 실리콘은 단결정의 silicon wafer를 hydrofluoric acid와 ethyl alcohol을 혼합한 용액에 담궈 적정한 전류를 흘려주어 제작할 수 있는데, pore의 형태와 porosity는 전류 값과 에칭 시간 및 주기를 변화시킴으로써 쉽게 조절할 수 있다. 시간에 따른 전류밀도를 사인곡선(sine wave)과 같은 연속적인 변화 값으로 주어 pore내부에 일정한 모양을 주면서 multilayer를 형성시켜 주는 것이다. 이 경우를 광학 filter의 하나로 분류되며 rugate filter라 한다. 이러한 rugate filter는 가시광선 영역에서 single layer와는 다르게 하나의 spectrum을 나타내며, 필름의 색 또한 다양하게 나타난다.<sup>2</sup> 또 나노 입자인 smart dust는 다공성의 silicon wafer를 제작한 후, silicon substrate에서 떼어낸 다음 초음파를 이용해서 잘게 분쇄하여 쉽게 만들 수 있으

며, 그 크기 또한 분쇄시간을 통해 쉽게 조절할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 법과학적인 목적으로 silicon wafer에 rugate filter 제작 방법을 이용한 에칭을 통하여 다양한 pore를 제작하고 이에 따라 생성되는 다양한 pattern의 spectrum을 코드화한다. 이와 같이 코드화 된 film을 만들어 페인트에 혼합하였다. 이렇게 만들어진 코드화된 film을 페인트에 혼합, 도포하기 위하여 잘게 분쇄를 시켜 nano particle화 한 후 코드화된 스펙트럼을 다시 확인하였으며, 사고 시 탈착한 페인트에서 다공성 실리콘 nano particle을 회수하기 위하여 다공성 실리콘 안에 magnetite를 삽입하고, 자석으로 입자들을 회수한 후에도 변함없는 스펙트럼을 확인 하는 것을 목적으로 연구를 진행하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약

Silicon wafer는 P-type(B-doped, (100) orientation, International Wafer Service, USA)으로 저항은 0.8~1.2 m $\Omega$ /cm이다. 에칭 용액은 48% Hydrofluoric acid(Fluka, USA)와 ethyl alcohol(Merck, Germany)을 3:1 부피비로 혼합하여 사용하였으며, 보조 전극으로 백금선(platinum wire, Aldrich, USA) 및 백금 망(platinum gauze, 52 mesh, Aldrich, USA)이 사용되었다. 에칭 후 세척을 위해 에칭용액과 같은 고순도의 ethyl alcohol을 사용하였고, 모든 실험 후에는 건조와 세척의 목적으로 고순도 질소(ultrapure nitrogen, 99.999%, 대성산업가스, Korea)가스를 사용하였다. 코드화된 nano particle에 혼합하는 페인트로는 Daewoo 10L car paint(Je-il chemical)을 사용하였고, 페인트를 제거하기 위해 acetone을 사용하였다. 또한 nano particle에 magnetite를 삽입하기 위하여 magnetic iron oxide nanoparticle(Fluka)와 잉여의 magnetite를 제거하기 위해 hexane을 사용하였다.

### 2.2. 장치

다공성 실리콘을 에칭 하기 위해 먼저 MATLAB<sup>®</sup> 7.1 program을 사용하여 전류밀도와 에칭 시간 등의 조건을 파일로 만들어 준 다음 전류발생장치(2420 3A Source Meter, Keithley, USA)를 사용하여 시간에 따른 원하는 전류를 silicon wafer에 적용할 수 있었다. 다공성 실리콘의 interferometer reflectance spectra는 interferometric reflectance fiber optic probe와 R 4000 spectrometer(Ocean Optic)를, light source는 tungsten-

Halogen lamp을 사용하여 porous silicon 표면 증상에 spot을 1~2 mm 정도로 하여 측정하였다. Spectrum은 400~1200 nm의 범위에서 측정하였다. 다공성 실리콘 필름을 분쇄하기 위하여 sonicator 를 사용하였다.

에칭된 다공성 실리콘의 표면을 산화하고 페인트에 혼합 후 열처리를 하기 위하여 전기로(Model47900, ThermoLyne, USA)를 사용하였으며, 다공성 실리콘의 표면 상태를 확인하기 위하여 FT-IR spectrometer (Perkin Elmer precisely, Spectrum one, USA)와 FE-SEM (Model-JSM-6700, CELO)을 사용하였다.

2.3. 실험 방법

다공성 실리콘을 제작하는 방법은 Fig. 1의 장치를<sup>3</sup> 이용하여 hydrofluoric acid를 사용하여 단결정의 silicon

wafer를 에칭하는 전기화학적 방법을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 다공성 실리콘은 boron으로 도핑 된 p-type (0.8~1.2 mΩ/cm)의 (100) 결정격자상수를 갖는 silicon wafer를 hydrofluoric acid-용액(48% aqueous HF:ethyl alcohol=3:1, v/v)으로 양극 산화하여 제작한다. 본 연구에서의 silicon wafer의 에칭 용액에 대한 노출 면적은 1.3 cm<sup>2</sup>(노출 면적은 사용하는 O-ring의 내부 지름으로부터 계산되었습니다)이며, 그 반대쪽 면은 ohmic constant로서 알루미늄 호일과 접촉시켜 사용하였으며, 보조전극으로는 전체적으로 균일한 전기장을 형성시키기 위해 망사고리형(mesh type) 백금전극을 사용하였다. 전류밀도 및 에칭 시간은 컴퓨터 프로그램으로 미리 조건을 프로그래밍 한 후 에칭 시 적용하였다. 제작된 모든 다공성 실리콘은 최종적으로 에탄올로 세

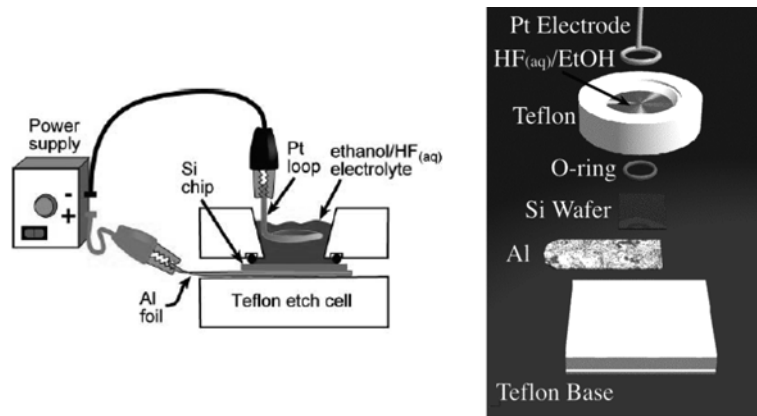


Fig. 1. Diagram of etching cell and platinum electrode used to make porous silicon.

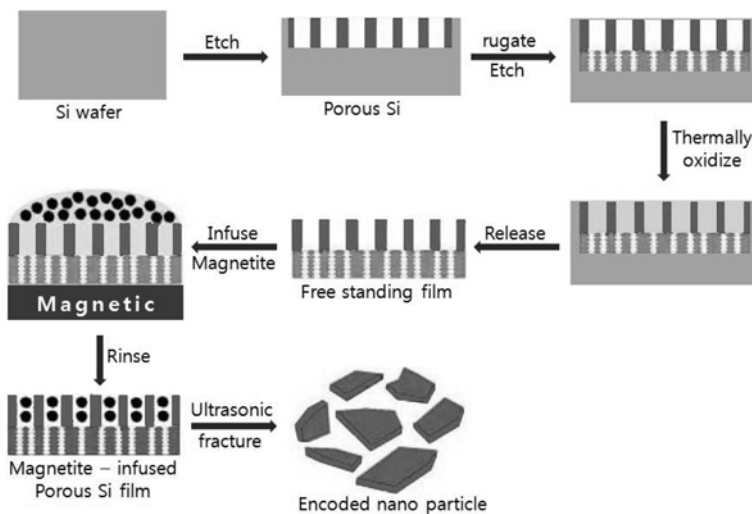


Fig. 2. Scheme followed synthesis of modified smart dust.

척하고, 질소기체로 건조시켜 사용하였다.

전체적인 실험 과정을 Fig. 2에서 정리하였다. 먼저 silicon wafer위에 전기화학적인 에칭을 통해 1차 적인 etching을 하여 준다. 이때 일정 시간 동안 단일한 전류를 주어 일직선의 큰 pore을 형성시킨다. 이 부분은 나중에 magnetite를 삽입시켜 주는 부분으로 광학적 스펙트럼에는 영향을 주지 않는다. 그런 다음, sine wave를 나타내는 rugate filter가 되도록 에칭을 해주면 윗부분의 layer에는 아무런 영향을 끼치지 않으며 아랫부분에 광학적 성질을 나타내는 sine wave 형태의 pore가 형성되게 된다. 이렇게 형성된 film의 표면에 더 이상 산화가 일어나지 않도록 열처리를 한다. silicon substrate에서 떨어뜨려주기 위하여 510 mA의 강한 전류를 1분 30초간 흘려주고, 46 mA의 약한 전류를 3~4분간 흘려주어 film을 박리시킨 후, 용액 안에서 magnetite를 삽입시켜 준다. Magnetite가 삽입된 다공성 실리콘은 nano particle의 형태로 자동차용 페인트 안에 삽입시킬 수 있는데, 다공성 실리콘 안에 magnetite를 삽입시켜주는 이유는 교통사고가 났을 경우 진상 조사를 하기 위하여 페인트를 탈착하여 용매 하에서 녹인 후 자석으로 다공성 실리콘 입자들을 쉽게 회수할 수 있기 때문이다. Magnetite를 삽입시킨 후 sonicator에서 1~2분간 분쇄시켜주면 magnetite

가 삽입 된 코드화된 nano particle이 만들어지게 된다.

본 연구에서는 컴퓨터 프로그램인 MATLAB<sup>®</sup>으로 미리 전류조건과 주기 등을 sine wave로 만든 다음 그 조건을 text파일로 받아 전류발생장치에 그 조건을 입력하여 에칭을 하였다. 에칭된 silicon wafer의 표면을 텅스텐-할로겐 램프가 연결되어 있는 fiber optics probe로 비추어 반사된 빛을 수집하여 간섭 spectrum을 얻을 수 있다. 광원에서 나오는 빛은 이차원의 회절격자에 부딪혀 분산되고 분산된 빛은 단색화 장치(CCD detector)를 사용하여 기록된다. 이렇게 얻어진 optical spectrum은 푸리에 변환(Fourier transform)에 의하여 파장의 변화 값을 산출해 낸다.<sup>4,6</sup> 그러므로 강렬한 빨간색, 녹색, 파란색 등의 색을 나타내는 필름은 에칭 할 때 sine wave에서 주어졌던 전류밀도와 비례하는 주파수에서 하나의 peak를 나타내게 된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Rugate film의 간섭 spectrum

본 연구에서는 400 nm에서 1000 nm 사이에 single spectrum을 확인하고 그 조건들을 합하여 spectral barcode화의 가능성을 확인하기 위하여 우선 각각의 single spectrum이 나오는 조건을 찾아보았다. 조건은

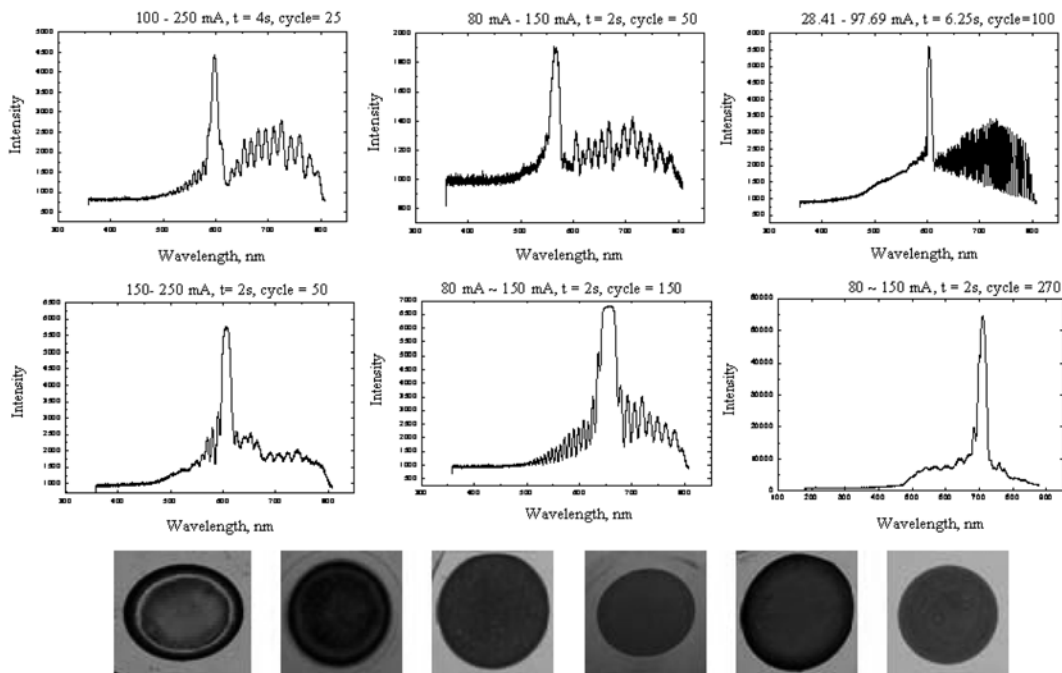


Fig. 3. The resulting interferometric patterns of porous silicon with rugate spectrum and colorful chip.

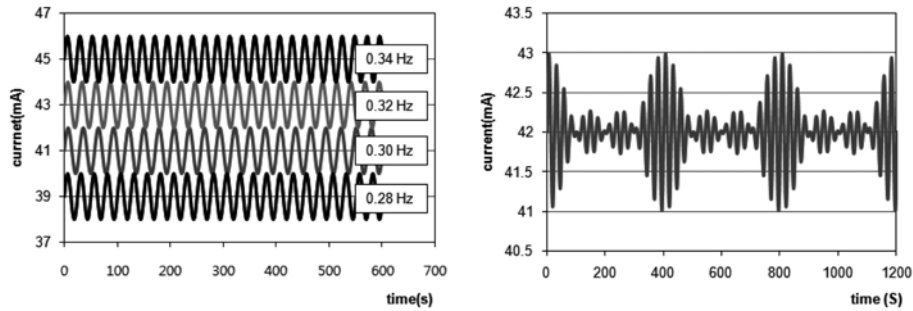


Fig. 4. Sum of sine wave using to MATLAB® program.

MATLAB®으로 만들어 졌으며 밀도, 주기 그리고 전류의 크기를 변화시켜 설정하였다. 그 결과 다음 Fig. 3과 같이 각각의 조건에 따라 서로 다른 위치에서 single peak가 나타났으며, 진폭에 따라 두꺼운 peak가 나타났고, 주기와 총 에칭 시간에 따라서는 intensity가 변화하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 가시광선 영역에서 스펙트럼이 나타남에 따라 다공성 실리콘 film의 색 또한 빨간 색부터 보라색까지 주어진 전류 밀도와 비례하는 주파수에서 다양하게 나타났음을 확인할 수 있었다.

3.2. Spectral barcode

앞서 rugate filter의 큰 특징으로 sine wave를 합하여 에칭을 하였을 경우 합하지 않았을 때의 각각의 spectrum을 확인할 수 있다고 언급하였다. 따라서 확인실험으로 MATLAB® 7.1을 이용하여 sine wave를 합하고, 그 spectrum을 확인하였다.

Fig. 4를 보면, 각각 조건이 다른 네 개의 sine wave를 프로그램 상에서 합하여 오른쪽과 같이 독특한 sine wave를 얻을 수 있었고, 이 wave form을 이용하여 기존의 방법과 동일한 방법으로 에칭을 하였다. 그 결과 설정해준 sine wave와 같이 4개의 spectrum (Fig. 5)이 나왔다. 특히 여러 가지 다른 파를 혼합한 경우 뚜렷히 다른 패턴(봉우리의수, 위치, 봉우리의 넓이 등)을 나타내며 또한 이를 매우 재현성이 있게 얻을 수 있었다. 따라서, 이를 더 발전시키면 코드화를 진행하는 데는 큰 문제가 없는 것으로 판단된다.

3.3. Paint 혼합 확인

본 연구에서는 다공성 실리콘을 paint(제일 케미칼, 모델명 Daewoo 10 L 보수용 페인트)에 삽입하는 것이 목적이므로 우선 paint에 넣었을 경우 다공성 실리콘의 spectrum이 어떻게 변하는지를 확인하는 실험을

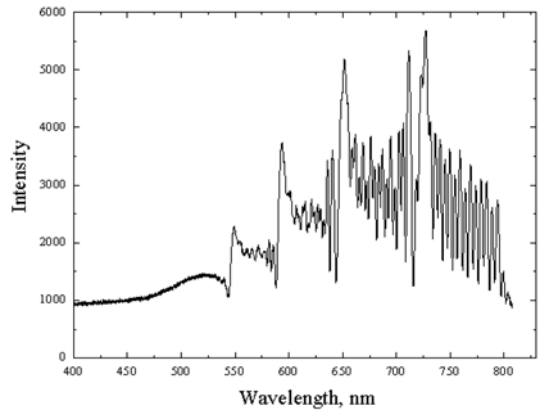


Fig. 5. The resulting of interferometric spectrum of mixed sin waves.

진행하였다. 먼저 silicon wafer를 조건에 따라 에칭하고, 그 위에 paint를 칠한 다음 acetone을 이용하여 paint를 제거한 뒤 그 각각의 spectrum을 확인하였다.

결과는 Fig. 6에 나타내었다. 먼저, 에칭 후 chip의 색깔은 빨간색을 나타냈으며, spectrum은 600 nm부근에서 나타났다. Chip 위에 페인트를 칠 했을 경우 아무런 interferometer spectrum을 확인할 수 없었으며, 아세톤으로 녹인 후 chip위에는 일부 페인트가 남아있었지만 spectrum은 에칭 후 아무런 처리를 하지 않은 다공성 실리콘과 동일한 결과인 600 nm에서 spectrum이 다시 나타남을 확인할 수 있었다.

3.4. 열처리

자동차 공정시 페인트를 자동차 기관에 칠한 뒤 열처리를 하여 견고하게 하는 과정이 포함되어 있으므로 silicon wafer표면에 페인트를 칠 한 뒤, 그 표면에 열처리를 한 후 페인트를 제거하여 기존의 spectrum이 나타나는지를 확인해 보았다.

먼저, 자동차 공정을 살펴보면 전처리 → 하도 →

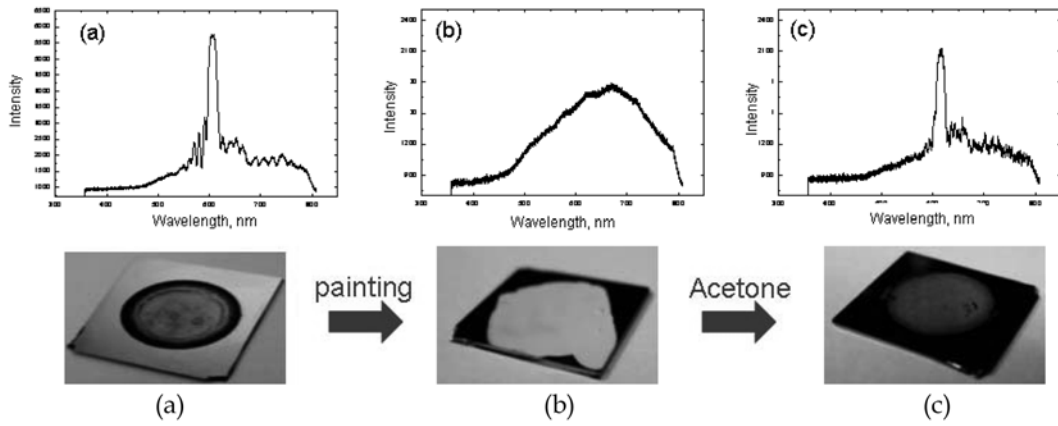


Fig. 6. Spectra of (a) fresh etched porous silicon, (b) painting (c) removed paint.

중도 → 상도 → 광택도장으로 전 공정이 40분 안에 이루어지고, 이때 열처리 공정은 120°C~150°C로 10분 이내에 이루어지므로 본 연구에서는 전기로를 이용해 100°C와 200°C에서 각각 10분동안 열처리를 한 후 페인트를 제거한 뒤의 spectrum을 확인하였다. 에칭 조건은 80 mA~150 mA의 전류로 9분간 이루어졌으며 710 nm에서 single spectrum이 나옴을 확인할 수 있었다. 전기로에서 100°C에서 10분간 열처리를 한 결과 처음에 나왔던 spectrum을 확인할 수 있었으며, 200°C의 경우는 페인트 제거 과정에서 열처리로 인하여 표면이 많이 손상되었음에도 불구하고 처음의 spectrum을 확인할 수 있었다.

3.5. Magnetite 삽입 및 자석을 이용한 나노 입자의 모집

다공성 실리콘의 pore안에 magnetite를 삽입시켜

주기 위하여 먼저 250 mA의 전류로 30초간 에칭하여 큰 pore를 형성시켜 준 뒤, 100~250 mA의 전류로 9분간 에칭시켜 주어 rugate filter를 형성시켜주었다. 그 결과 550 nm에서 single spectrum을 나타내었다. 이 다공성 실리콘 film을 silicon substrate에서 떨어뜨려준 후 잘게 부수어 magnetite를 삽입시켜 준 다음 550 nm와 610 nm에서 single spectrum이 나타나는 두 개의 nano particle을 합하여 spectrum을 확인해 보았다. 그 결과 Fig. 7과 같이 처음에 각각을 측정하였을 때 나타났던 spectrum의 위치에서 합하였을 때에도 동일하게 나타났으며, 전기로에서 120°C로 2시간을 thermal oxidation을 시켜준 후에도 그 spectrum은 변치 않고 나타난 것을 확인할 수 있었다. 그 후 6개월 동안 파장의 변화를 확인해 보았으나 변하지 않고 그 위치에서 나옴을 확인할 수 있었다.

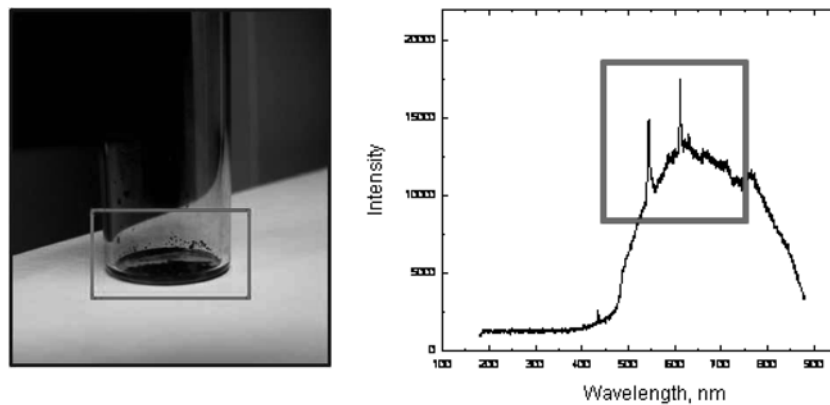


Fig. 7. Top is fresh etched porous silicon spectrum (550 nm, 610 nm) and bottom is encoded nano particles (left) and its spectrum (right).

#### 4. 결 론

Boron이 불순물로 도핑 된 저항이 0.8~1.2 mΩ/cm 인 P type의 실리콘 웨이퍼를 사용하여 에탄올과 플루오르화수소산의 혼합용액을 전해질로 하여 전기화학적 에칭법으로 다공성 실리콘을 제작하였다. 이 때 전기를 sine wave의 형태로 걸어주어 rugate filter를 제작하여 400 nm에서 1000 nm의 가시광선 영역에서 단일한 스펙트럼을 나타내는 multi layer를 형성시켰다. 또한 이 과정을 합하여 코드화 하였다. 다양한 패턴의 무늬를 매우 재현성 있게 얻을 수 있었다.

이렇게 형성된 다공성 실리콘에 magnetite를 삽입시켜주고, 그 위에 페인트를 칠해도 변함없이 본래의 스펙트럼이 나오는 것을 통해 barcode로써의 가능성을 확인하였고, 그 스펙트럼은 페인트를 칠한 후 열처리를 하였을 경우에도 변하지 않았다. 하지만 열처리 온도가 200 °C 보다 높아질 경우 열경화 현상으로 인하여 silicon wafer표면에 달라붙어 제거 시 어려움이 따르므로 더 높은 온도에서 열처리를 할 경우 별도의 표면 처리가 이루어 져야 할 것이라 생각된다.

#### 감사의 글

이 연구는 학술진흥재단 2006년도 기초연구과제의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. A. Uhlir, *Bell system Tech. J.*, **35**, 333(1956).
2. J. R. Link, *Spectrally encoded porous silicon "Smart Dust" for chemical and biological sensing applications*, 34(2005).
3. J. R. Dorve, M. J. Sailor and G. M. Miskelly, *Dalton Transactions*, 721(2008).
4. S. Gold, K. L. Chu, C. Lu, M. A. Shannon and Masel, R. T., *J. Power Sources*, **135**, 198(2004).
5. H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen and G. Hasse, *Mater. Sci. Eng.*, **R 39**, 93(2002).
6. M. G. Berger, R. Arens-Fischer M., K. S. Billat, H. Lueth, S. Hibrich, W. Theiss and P. Grosse, *Thin solid Films*, **297**, 237(1997).