creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

금속 표면 근처에 내장된 유전체 나노구체에 의한 광산란 연구

Light scattering by a dielectric nanosphere embedded near metal surfaces

2018년 8월

서울대학교 융합과학기술대학원

융합과학부 나노융합전공

박 찬 재

금속 표면 근처에 내장된 유전체 나노구체에 의한 광산란 연구

지도교수 김 창 순

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2018년 7월

서울대학교 융합과학기술대학원

융합과학부 나노융합전공

박 찬 재

박찬재의 석사학위논문을 인준함

2018년 8월

위 원 장 송 윤 규 (인)

부위원장 김 창 순 (인)

위 원 박 원 철 (인)

초록

금속 표면 근처에 내장된 유전체 나노구체에 의한 광산란 연구

우리는 유전체 나노입자(구형 TiO_2)를 금속 (Ag) 가까이 삽입한 나노구조의 원거리장에 대한 광산란 특성을 실험적으로 이론적으로 분석하였다. 우리는 금속-유전체 계면의 금속 전극 내부에 유전체 나노구체가 임베디드된 구조에서 가시광선 스펙트럼 영역의 far-field로 커플될 수 있는 고유모드의 존재를 찾았고 이 모드에 기인한 광산란 특성을 분석하였다. 이론적인 시뮬레이션과 활용하여 삽입된 나노 입자가 이루는 나노캐비티가 산란광의 피크파장(λ_{peak})에서 쌍극자 모드를 형성하고 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$) 파장에서 사중극자 모드를 형성하는 것을 확인하였고, 금속에 삽입된 유전체 나노입자의 크기 제어를 통해서 가시광 대역에서 원하는 파장을 선택적으로 산란할 수 있다는 것을 입증하였다. 실험을 통해서 해당모드가 실제로 원거리장 산란을 잘 시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었고, 측정 산란광의 피크파장(λ_{peak})은 50 ㎚ 미만의 좁은 반치폭을 가지는 특성을 확인하였다. 이러한 특징을 바탕으로 해당 나노 구조는 향후 디스플레이 소자의 광산란 전극으로의 활용이 될 수 있을 것으로 기대된다. 특히 배면발광 OLED 소자에서 상부 전극으로 활용하여 내부 전반사로 소멸되는 빛의 산란과 금속 전극 표면에서의 표면 플라즈몬 폴라리톤을 산란시킴으로써 광추출 효율을 향상 시킬 수 있을 것이라 기대된다.

……

주요어 : 나노 입자, 나노 구조, 광산란, 유기발광다이오드, 광추출 효율
학 번 : 2016-27183

목 차

초록..... i
목차..... iii
그림 및 표 목차..... v

제 1 장 서 론.....1
제 2 장 연구 배경.....3
제 1 절 유기발광다이오드 외부 양자 효율.....3
제 2 절 유기발광다이오드 광추출 효율 향상 연구 동향.....6
제 3 장 금속 표면 근처에 내장된 유전체 나노구체에 의한 광산란 시뮬레이션.....11
제 1 절 시뮬레이션 모델링.....11
제 2 절 산란광 시뮬레이션 특성 분석.....13
제 4 장 유전체 나노구체가 내장된 금속 필름 제작....19
제 1 절 제작 구조.....19
제 2 절 TiO_2 나노구체.....20
제 2 절 동축 이중 노즐정전분무.....22
제 3 절 샘플 제작 공정.....25
제 5 장 결과 및 고찰.....30
제 1 절 제작한 나노구조의 산란광 특성 실험적 검증.....30
제 2 절 시뮬레이션과 제작샘플 간의 산란광 특성 비교.....34
제 6 장 결 론.....37

참고문헌.....40

Abstract 43

그림 및 표 목차

그림 1. 배면발광 OLED의 발광 및 출광 경로 4

그림 2. 배면 발광 OLED의 전자수송층 두께에 따른 에너지 분포의 시뮬레이션과 측정값 비교 5

그림 3. 기판 모드의 광추출을 향상시키는 방법 6

그림 4. 도파관 모드의 광추출을 향상시키는 방법 7

그림 5. 도파관 모드와 기판 모드의 광추출을 향상시키는 방법 ... 8

그림 6. 표면 플라즈몬 폴라리톤 모드와 도파관 모드의 광추출을 향상하는 방법 9

그림 7. 금속 내 유전체 나노큐브를 삽입하여 표면 플라즈몬 폴라리톤 모드를 산란시키는 방법 10

그림 8. 금속 내부에 있는 나노구체에 의한 광산란 시뮬레이션 구조의 도면. (a) 3차원 구조 (b) 2 차원 구조 12

그림 9. 시뮬레이션된 산란광 스펙트럼 13

그림 10. 삽입된 TiO_2 나노구체의 직경이 140 ㎚ 일 때, 피크파장 (λ_{peak} = 606 ㎚)과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$ = 522 ㎚)에서의 나노구조의 표면 전하 밀도와 전기장 (Ex, Ez) 분포 시뮬레이션 결과. (a) 표면 전하 밀도 @ λ_{peak} (b) 표면 전하 밀도 @ $\lambda_{subpeak}$ (c) Ex @ λ_{peak} (d) Ex @ $\lambda_{subpeak}$ (e) Ez @ λ_{peak} (f) Ez @ $\lambda_{subpeak}$ 15

그림 11. 시뮬레이션된 산란/흡수 스펙트럼 (a) 산란광 스펙트럼 (b) 흡수 스펙트럼 16

그림 12. 입자 크기별 파장에 따른 산란 효율비교.....17

그림 13. 입사 각도에 따른 산란광 세기 비교($D_{particle}$ = 100 ㎚)

.....18

그림 14. 유전체 나노구체가 내장된 금속 필름 구조.....19

그림 15. Dynamic Light Scattering(DLS)를 이용한 TiO_2 입자 크기 분석.....20

그림 16. FESEM 이미지 (구형과 유사한 TiO_2 나노입자) 21

그림 17. 기존 정전분무와 동축 이중 노즐 정전분무의 비교.....23

그림 18. 접지용 지그 및 기판접지에 따른 증착률 차이.....24

그림 19. 샘플 제작 공정 25

그림 20. 구형 TiO_2 나노 입자와 은(Ag) 기판이 이루는 각도 (접점주변) 27

그림 21. 경사증착 및 각도 조절 지그.....27

그림 22. 70도 경사로 20㎚ 증착한 결과.....28

그림 23. 금속 (Ag) 표면 근처에 유전체 나노입자 (구형 유사한 TiO_2)가 삽입된 금속필름.....29

그림 24. 암시야 현미경 분광법.....30

그림 25. 금속에 내장된 단일 TiO_2 나노구체에 의한 입자의 광산란 신호 산출 방법.....31

그림 26. (a) 암시양 현미경의 2D CCD에서 캡쳐한 이미지 (b) 암시야 현미경 분광기을 이용하여 측정된 단일 유전체 나노구체가 금속에 삽입된 나노구조의 산란광 스펙트럼.....33

그림 27. 시뮬레이션과 측정 간의 매칭 그래프 (a) S1 (b) S2 (c)

S3.....35

표 1. 금속에 내장된 나노구체의 직경(Dparticle)의 크기에 따른 피크파장(λ_{peak}).....39

제 1 장 서 론

유기발광 다이오드(Organic light-emitting diode)는 고효율, 넓은 색영역, 초박형, 유연성 등의 장점들이 있어 조명과 디스플레이 분야에서 널리 사용되고 있다[1]. 고효율 인광 발광 물질 개발과 소자구조를 최적화하기 위한 연구들로 내부양자 효율 100% 달성[2]이 가능하게 되었기 때문에 광추출 효율이 소자의 외부 양자 효율을 결정하게 된다[3]. 일반적인 배면 발광 OLED의 경우, 외부 양자 효율은 20% 수준이다. 발광층에서 생성된 엑시톤 중에서 약 80%는 아웃커플링된 모드로 전이되지 못하고, 표면 플라즈몬 폴라리톤(Surface Plasmon Polaritons, SPPs) 모드, 도파관(waveguide) 모드, 기판(substrate) 모드 등으로 전환되며 결국 열로 소실된다[4]. 소자의 효율 손실을 발생시키는 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs), 도파관모드, 기판모드의 산란을 통해 광추출 효울을 향상시킬 수 있다. 이와 관련된 연구는 활발히 진행되어 왔다[5-14].

OLED 소자에서 금속 전극부에서 산란 효율을 높이면 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs) 모드, 도파관 모드, 기판 모드를 모두 산란 시킬 수 있다는 장점이 있다[13]. 금속 전극부의 표면을 변형시켜 산란을 높인 시도들은 다양하게 시도되어 왔다[11-13]. 기존과는 다른 접근 방식으로 금속 전극 내 유전체 나노큐브 입자를 삽입하여 금속과 유전체 계면에서의 표면 플라즈몬 폴라리톤을 원거리장으로 산란하는 특성에 대해 이론적으로 분석한 연구가 있다[14]. 하지만 이 나노구조의 원거리장 빛에 대한 광산란 특성에 대해서는 분석을 진행하지 않았다. 발광층에서 생성된 빛 중 탈출 콘(escape cone)을 통과하지 못하는 빛은 외부로 출광하지 못하고 소자 내부에 갇히게 되고 그 빛은 전반사 과정에서

소멸될 때까지 금속에 반복하여 반사된다. 금속 전극 가까이 삽입된 유전체 입자가 금속 표면에서 원거리 장에 대한 산란을 일으킬 수 있다면, 도파관 모드와 기판 모드의 빛을 산란시킬 수 있고 광손실에 대한 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 이것이 금속에 유전체를 삽입한 전극의 원거리장 산란특성에 연구해야 하는 중요한 이유이다.

우리는 금속 필름에 단일 유전체 나노입자(나노구체)를 임베디드한 나노 구조에서 원거리장에 대한 광산란 특성을 이론적으로 실험적으로 규명하였다. 우리는 금속 표면 근처에 유전체 나노구체가 임베디드된 구조에서 가시광선 스펙트럼 영역의 원거지장으로 커플링 될 수 있는 고유모드의 존재를 찾았고 이 모드에 기인한 광산란 특성을 분석하였다. 이론적인 시뮬레이션을 활용하여 삽인된 나노입자가 이루는 나노캐비티가 산란광의 피크파장(λ_{peak})에서 쌍극자(dipole) 모드를 형성하고, 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서 사중극자(quardrupole) 모드를 형성한다는 것을 확인하였고, 금속에 삽입된 유전체 나노입자의 크기 제어를 통해서 가시광 대역에서 원하는 파장을 선택적으로 산란할 수 있다는 것을 입증하였다. 그리고 실험을 통해서 해당 모드가 실제로 원거리장 산란을 잘 시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

제 2 장 연구 배경

제 1 절 유기발광다이오드 외부 양자효율

유기발광 다이오드의 외부양자 효율(External Qunatum Efficiency, η_{ext})는 소자에서 방출 된 광자 수와 분자 층에 주입 된 전자 및 정공 수의 비율로 정의되고 식 1으로 표현된다[3].

$$\eta_{ext} = \eta_r \Phi_f \chi \eta_{out} = \eta_{int} \eta_{out} \quad (1)$$

여기서 η_r 은 홀과 전자가 재결합하여 엑시톤을 형성할 확률이다. 전하 캐리어의 낮은 이동도 때문에, 유기 물질에서 전하 재결합 또는 여기자 형성의 가능성은 거의 1과 동일하다. 그럼에도 불구하고 OLED의 효율은 유기층으로의 전자 및 정공 주입효율에 의해 상당히 결정되며, η_r을 최대로 만들기 위해서는 두 종류의 전하 사이의 균형을 잘 맞춰줘야 한다. Φ_f 는 형광 양자효율이고 유기물질 및 특히 도핑된 시스템에서는 Φ_f 는 100%에 가깝다. χ 는 엑시톤 스핀펙터이다. 스핀통계에 따르면 단일항 에미터의 경우 1/4이고, 무거운 원자를 포함하는 특정 삼중항 에미터의 경우 거의 1에 가깝다. 특정 삼중항 에미터는 단일항에서 삼중항으로 에너지 전달이 가능하여 단일항과 달리 엑시톤이 100% 빛을 생성할 수 있는 매우 효율적인 장치이다. η_{out} 은 소자로부터 벗어나 출광할 수 있는 광자의 비율이다.

그림 1은 배면 발광 OLED 구조에서의 엑시톤 재결합 및 발광된 빛의 이동 경로에 대해서 보여준다. 발광층에서 생성된 빛 중 일부는 표면 플라즈몬 폴라리톤(Surface Plasmon Polaritons, SPPs)으로 전환되어 금속표면을 따라

진행하다 소멸되게 된다. ITO와 유기물층 내부에서 모드를 형성하여 도파하는 도파관(waveguide) 모드와 기판과 공기의 경계면에서 소자 내부에서 전반사로 진행하는 기판(substrate) 모드는 소자 밖으로 출광되지 못하고 소자 내부에서 소멸된다. 그 이외의 기판에서 탈출콘(escape cone)을 통과한 빛들은 외부로 출광하게 된다.

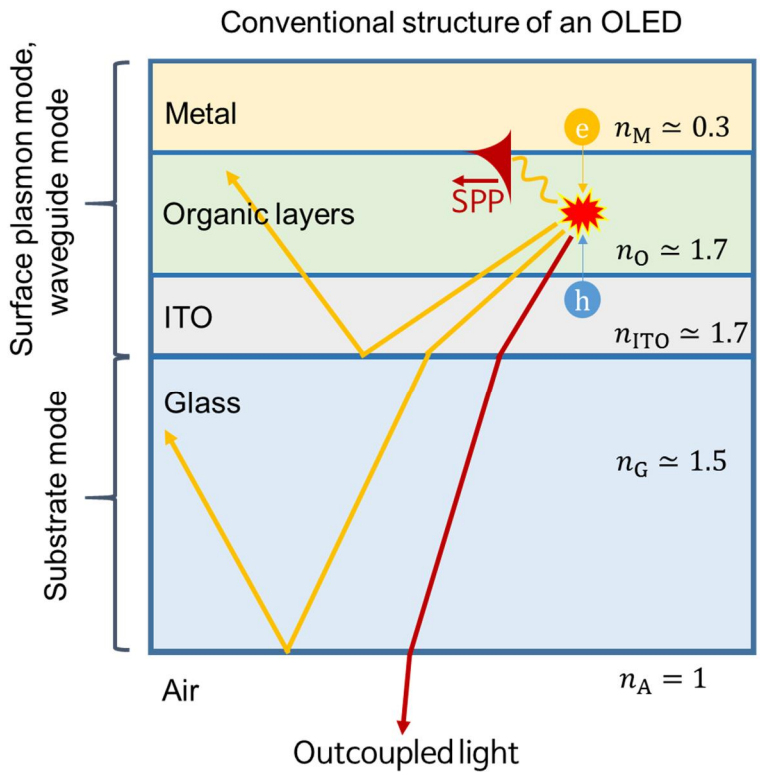


그림 1. 배면 발광 OLED의 발광 및 빛의 이동 경로

배면발광 OLED의 전자수송층의 두께에 따른 에너지 예상 분포는 다음과 같다[그림 2]. 전자수송층의 두께에 따라 외부 양자효율이 달라지는 것을 알 수 있는데, 최적의 전자 수송층 두께에서 최대 출광 효율은 약 20% 이다. 출광하

지 못한 80% 에너지는 표면 플라즈몬 플라리톤(SPPs) 모드, 도파관(waveguide) 모드, 기판(substrate) 모드 등으로 전환되어 소자 내부에서 열에너지로 변환되어 소멸된다.

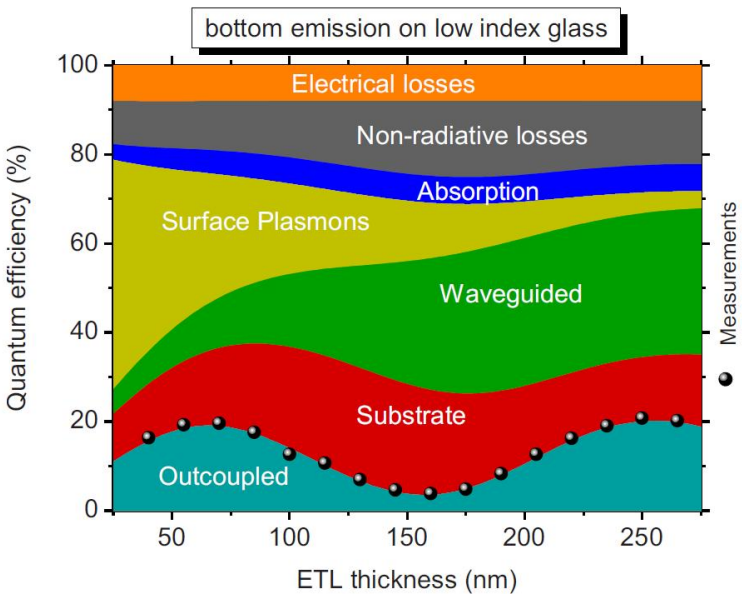


그림 2. 배면 발광 OLED의 전자수송층 두께에 따른 에너지 분포의 시뮬레이션과 측정값 비교[4]

최근 널리 사용되는 인광 OLED의 배면 발광 OLED의 경우 η_{int}는 100%, η_{out}은 약 20%로 외부양자효율(η_{ext})을 식 1에 따라 계산하면 약 20% 수준인 것을 알 수 있다.

제 2 절 유기발광다이오드 광추출 효율 향상 연구 동향

기판 (Substrate) 모드 산란

기판(substrate) 모드는 발광층에서 만들어진 빛이 탈출 콘(escape cone)을 통해 빠져나가지 못하고 공기(n=1)와 유리 기판(glass substrate, n=1.5)의 계면에서 전반사되어 소자 안에 갇히는 에너지를 일컫는다. 기판 모드에 의한 광손실을 해결하는 대표적인 방법은 기판 위에 MLA(micro lens array)를 형성[5]하여 탈출 콘(escape cone)의 각도를 크게 만들어 주어 광추출 효율을 높이는 것이다[그림 3], 렌즈의 각도와 크기에 따라 출광효율이 일부 달라지는 것을 확인할 수 있으며, 이 방법으로 상승시킬 수 있는 이론적 최대 광추출 효율은 일반적인 광추출효율 η_{out}(20%)에서 기판모드만큼 더해준 것이 되겠다.

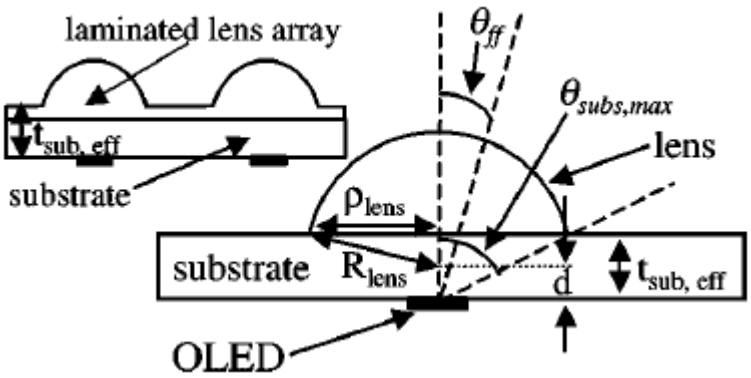


그림 3. 기판 모드의 광추출을 향상시키는 방법[5]

도파관 (wavegide) 모드 산란

도파관(waveguide) 모드는 발광층에서 만들어진 빛이 유리 기판(glass substrate, n=1.5)과 양극(ITO, n>1.7)의 계면에서 전반사 되어 ITO 와 유기물층(n=1.7)에 모드를 형성하여 소자 안에 갇히는 에너지를 일컫는다. 그림 4 와 같이 상대적으로 굴절율이 높은 ITO 와 유기물층 사이에 저굴절을 가지는 그리드(n<1.45)를 형성하여 도파관(waveguide) 모드로 진행하는 빛을 산란시켜 주어 광추출을 향상 시켜주는 방법이 있다[6].

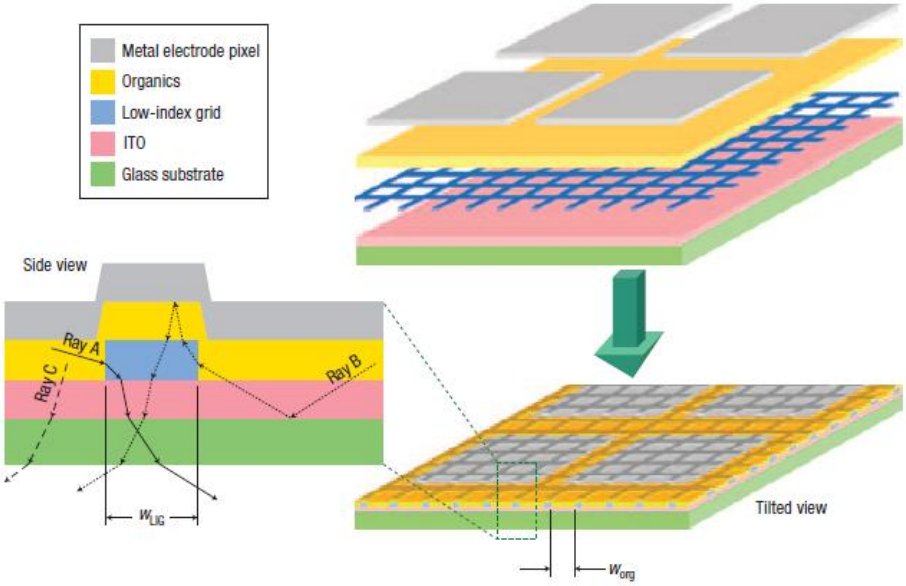


그림 4. 도파관 모드의 광추출을 향상시키는 방법[6]

또 다른 방법으로 그림 5 와 같이 유리기판(n=1.5)과 ITO(n>1.7) 사이에 굴절율이 높은 그리드(n=2.2)를 삽입하여 도파관 모드와 기판모드를 동시에 산란시켜 광추출 효율을 향상 시키는 방법도 있다[7].

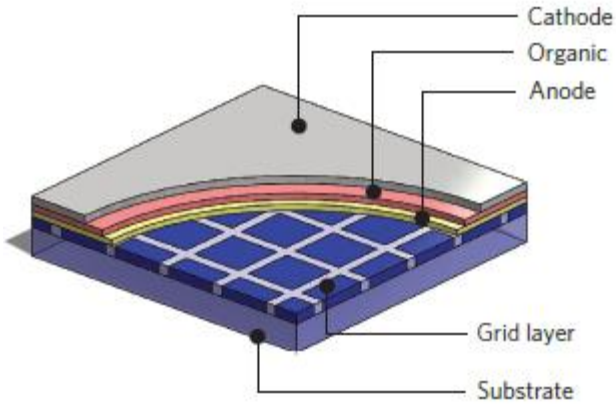


그림 5. 도파관 모드와 기판 모드의 광추출을 향상시키는 방법[7]

이러한 방법으로 상승시킬 수 있는 이론적 최대 광추출 효율은 일반적인 광추출 효율 η_{out} (20%)에서 도파관(waveguide) 모드와 기판(substrate) 모드만큼 더한 것이 되겠다.

표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs) 모드 / 도파관 (waveguide) 모드 / 기판 (substrate) 모드 산란

표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs) 모드는 발광층에서 재결합한 엑시톤 에너지가 SPPs 로 전환되어 금속 전극을 따라 진행하는 에너지를 일컫는다. 일반적으로 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs)는 금속과 유전체 경계면에서 매우 짧은 거리를 진행하다가 열에너지로 소멸된다. 금속 전극의 산란을 이용하면 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs) 뿐만 아니라 도파관(wavguide) 모드, 기판(substrate) 모드 모두 산란시킬 수 있는 장점이 있다[11]. 금속 전극의 산란을 이용한 방법으로 상승시킬 수 있는 이론적 최대 광추출 효율은 일반적인 광추출 효율 η_{out} (20%)에서 도파관(waveguide) 모드와 기판(substrate) 모드 그리고 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs) 모드 만큼 더한 것이 되겠다.

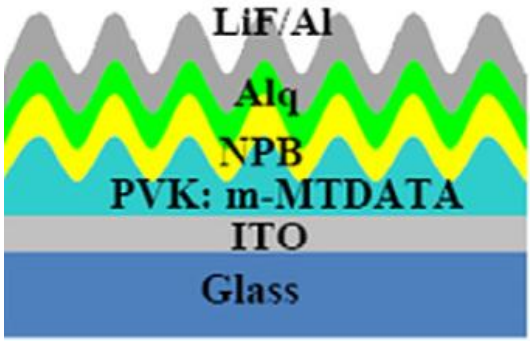


그림 6. 표면 플라즈몬 폴라리톤 모드와 도파관 모드의 광추출을 향상시키는 방법[11]

여기 금속 전극을 이용하여 전체 모드를 산란시킬 수 있는 또 다른 방법이 있다. 금속 내부에 금속면 가까이 나노입자(나노큐브)를 삽입한 구조이다[그림 7]. 이와 관련하여 금속-유전체 계면에서의 표면 플라즈몬의 산란 특성에 대해 이론적으로 분석한 연구가 진행된 바 있다[14]. 이러한 나노 구조에서도 도파관(waveguide) 모드와 기판(substrate) 모드의 산란은 발생할 것으로 예상된다. 하지만, 아직 관련하여 연구를 진행한 사례는 없다. 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPP)의 산란에 대한 이론적 특성 확인은 이미 진행되었으므로 원거리장에 대한 산란특성을 확인할 수 있다면 OLED 소자 내에서의 광산란 전극으로의 활용을 기대해볼 수 있을 것이다.

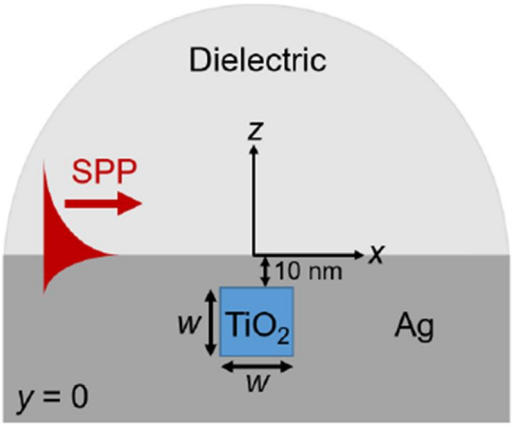


그림 7. 금속 내 유전체 나노큐브를 삽입하여 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPPs) 모드를 산란시키는 방법[14]

3 장 금속 표면 근처에 내장된 유전체 나노구체에 의한 광산란 시뮬레이션

제 1 절 시뮬레이션 모델링

FEM 기반 시뮬레이션 (COMSOL)[15]은 유전체 – 금속 계면에서 금속층에 삽입된 유전체 나노 입자의 광산란 특성을 이론적으로 조사하는데 사용된다. FEM 기반 시뮬레이션은 복잡한 구조와 상호 작용하는 전자파를 분석하는 강력한 방법이다. 또한 3 차원 계산 뿐만 아니라 나노 스케일의 현상을 조사할 수 있다.

그림 8 은 금속-유전체 계면 근처의 금속(Ag) 내부에 삽입된 유전체 나노입자(구형 TiO_2)가 삽입된 나노구조의 3 차원과 2 차원의 구성도를 보여준다[그림 8.(a)와 (b)]. 직경이 500 ㎚ 인 구체에 z 가 0 이하인 영역(유전체 나노구체는 제외)은 은(Ag) 이고, z 가 0 보다 큰 영역은 air 이다. anatase TiO_2로 이루어진 구형 유전체 나노입자는 직교좌표계의 원점 아래 10 ㎚ 깊이에 위치시켰다. 은(Ag)의 두께를 10 ㎚ 로 설정한 이유는 향후 광산란 전극으로 활용 시 캐리어 주입을 원할하게 해주기 위해서이다[16]. 입사 평면파는 −z 축을 따라 진행하는 x 방향으로 편광된 빛이고 파장대역은 414~706 ㎚이다. 원점에 위치한 300 ㎚ 직경의 반구 모양의 관찰층에서 산란광을 수집한다. 은(Ag)와 anatase TiO_2 의 유전율은 문헌을 따른다[17, 18]. 구형 TiO_2 의 직경($D_{particle}$)은 80~160 nm 로 변경해주었다. 입자에서의 스캐터링 스펙트럼 신호 추출은 Zhong-Qun Tian 의 방법[19]을 사용하여 입사광과 TiO_2 나노 입자가 없을 때의 은(Ag)에서의 반사광의 합을

background field 로 정의하고 relative field 를 계산함으로써 입자에서 야기되는 scattered field 를 계산하였다.

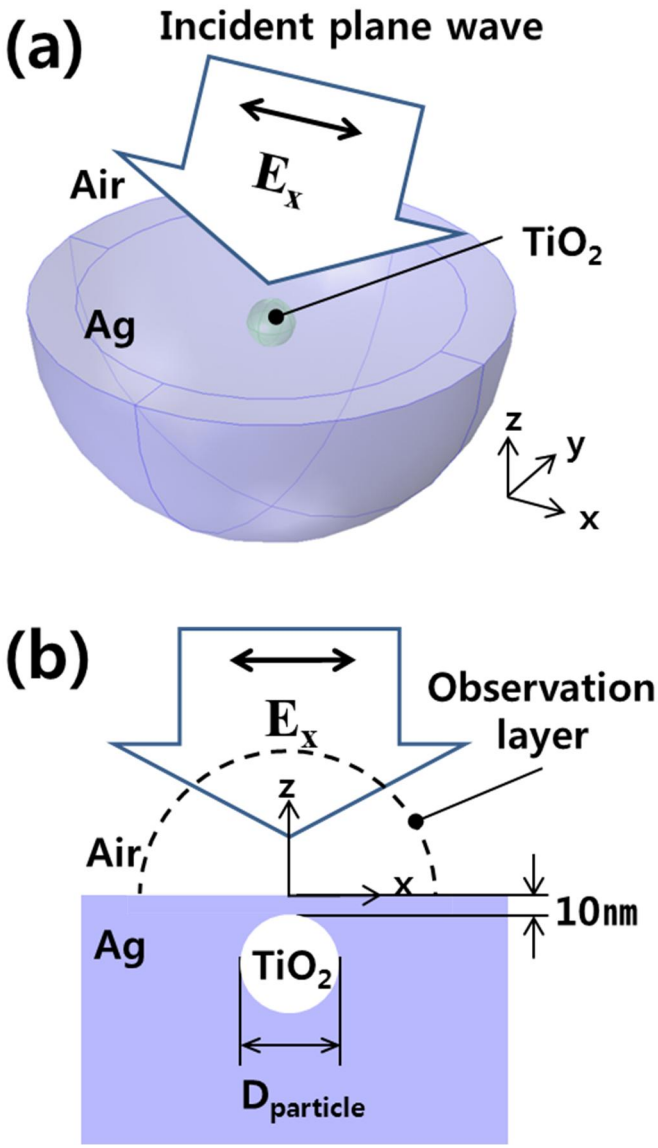


그림 8. 금속 내부에 있는 나노구체에 의한 광산란 시뮬레이션 구조의 도면. (a) 3차원 구조 (b) 2 차원 구조

제 2 절 산란광 시뮬레이션 특성 분석

그림 9는 금속-유전체 계면 근처의 금속(Ag) 내부에 삽입된 유전체 나노구체(구형 TiO_2)의 직경($D_{particle}$)이 80 nm 부터 160 nm 까지 20 nm 단위로 커질 때의 시뮬레이션된 산란광 스펙트럼을 보여준다. 가시광 대역에서 산란이 가장 큰 피크파장(λ_{peak})을 관찰할 수 있고 $D_{particle}$ 이 80 nm 의 경우를 제외하면 피크파장 이외에도 두번째로 산란이 큰 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)이 있는 것을 확인할 수 있다. 피크파장(λ_{peak}) 대비 서브피크 파장($\lambda_{subpeak}$)의 최대 세기는 30% 미만으로 두 파장간의 산란 강도 차이는 상당히 큰 것을 확인할 수 있고 피크파장(λ_{peak})은 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에 비해 장파장에 위치한다. 피크파장의 반치폭은 20 nm 미만으로 매우 색순도가 높은 산란을 확인할 수 있었다. 금속에 삽입된 구형 TiO_2의 직경($D_{particle}$)이 5 nm 커질수록 피크파장(λ_{peak})은 장파장으로 약 10nm 이동하는 경향을 확인할 수 있다.

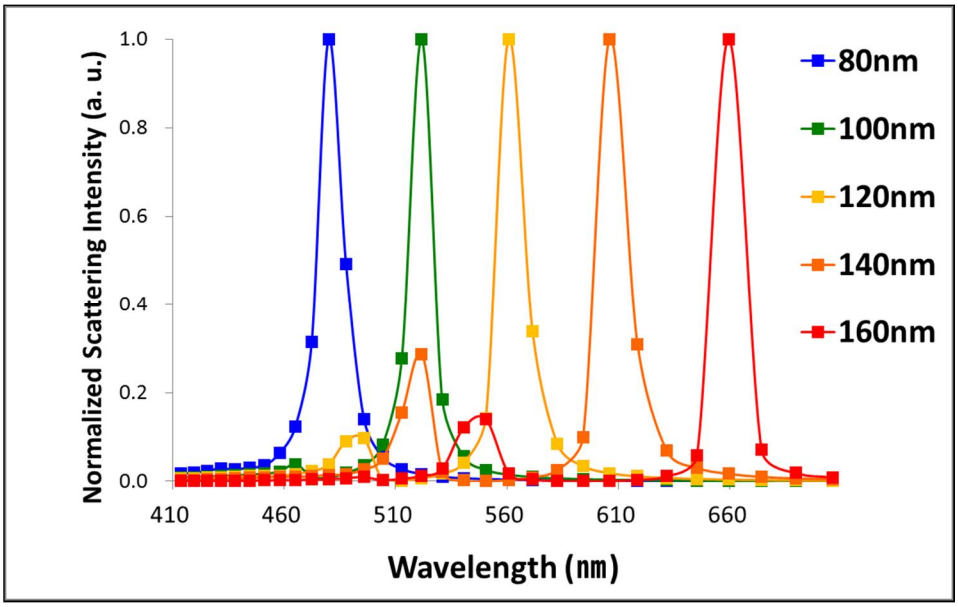


그림 9. 시뮬레이션된 산란광 스펙트럼

산란 특성을 더 잘 이해하기 위해서, 피크파장(λ_{peak})과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서의 유전체 나노구체(TiO_2)에서 생성하는 표면 전하밀도를 분석하였다. 산출한 스펙트럼들은 유사한 경향을 보이기 때문에 이를 대표할 수 있는 구형 TiO_2의 직경($D_{particle}$)이 140 ㎚ 인 경우를 선정하여 확인해보고자 한다. 금속 내부에 형성된 나노 캐비티(즉, TiO_2 나노입자)에서의 표면 전하밀도 분포 확인결과, 피크파장(λ_{peak})에서 쌍극자 공명모드를 형성하고[그림 10.(a)], 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서 사중극자 공명모드를 형성하는 것을 확인할 수 있다[그림 10.(b)]. 피크파장(λ_{peak})과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서의 공명모드 형성이 광산란이 발생하는 주요 원인이다. 피크파장(λ_{peak})과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서의 E_x 와 E_z 의 전기장 세기의 분포[그림 10. (c)~(f)]를 확인결과, 나노 캐비티의 표면 전하밀도의 분포에 의해 생성하는 전기장의 방향이 일치하는 것을 확인할 수 있고, 생성된 E_x와 E_z 성분에 의한 원거리장으로의 광방출 현상에 대해 설명이 가능하다. 그리고 사중극자 공명 모드를 형성할 경우, 쌍극자 공명 모드에 비해 상대적으로 근접장이 TiO_2가 형성하는 나노 캐비티 근처에 집적되어 있는 것을 확인할 수 있다[그림 10. (d), (f)]. 사중극성 공명 모드 보다 쌍극자 공명 모드에서 산란이 강한 것은 일반적으로 쌍극자 모드에서 생성하는 전기장은 거리의 세제곱에 반비례하고 사중극자가 생성하는 전기장은 거리에 따른 거리에 네제곱에 반비례하는 경향을 따르기 때문이다[20].

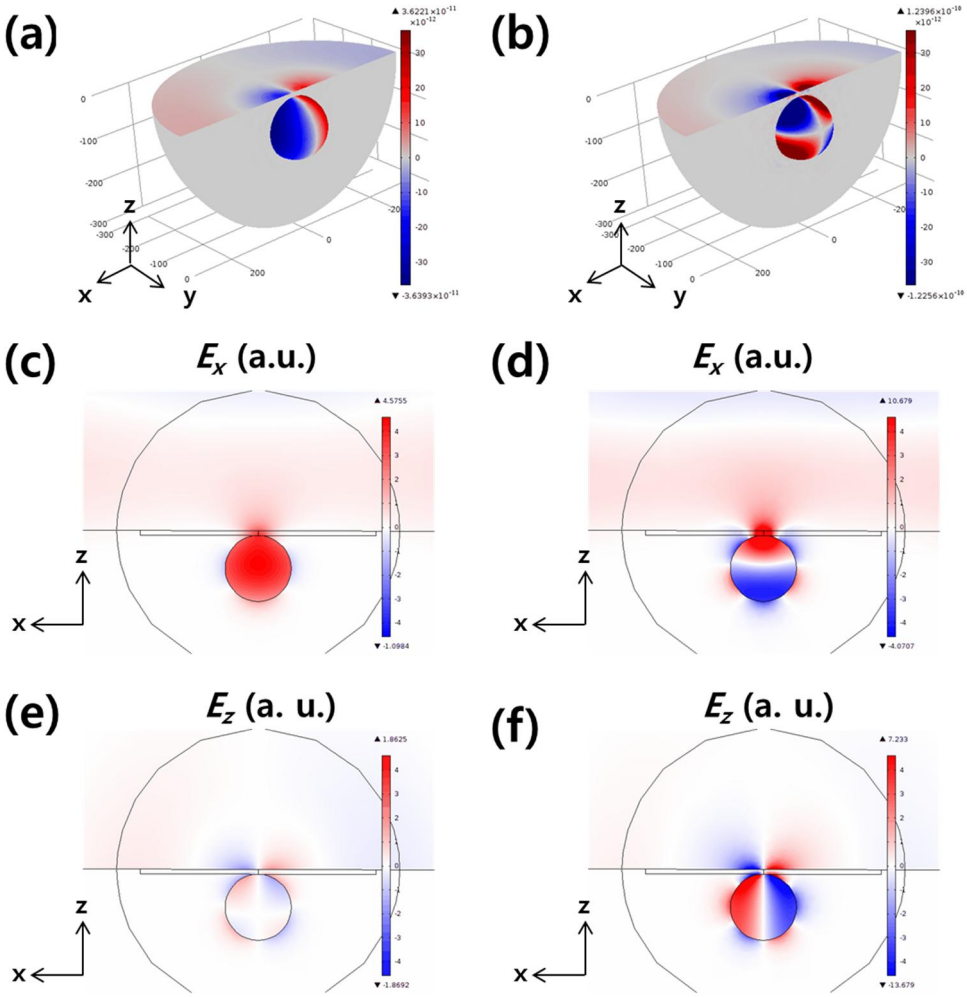


그림 10. 삽입된 TiO2 나노구체의 직경이 140 nm 일 때, 피크파장(λ_{peak} = 606 nm)과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$ = 522 nm)에서의 나노구조의 표면 전하 밀도와 전기장 (Ex, Ez) 분포 시뮬레이션 결과. (a) 표면 전하 밀도 @ λ_{peak} (b) 표면 전하 밀도 @ $\lambda_{subpeak}$ (c) Ex @ λ_{peak} (d) Ex @ $\lambda_{subpeak}$ (e) Ez @ λ_{peak} (f) Ez @ $\lambda_{subpeak}$

추가적으로 금속에 삽입된 유전체 나노구체(TiO_2)의 크기에 따른 금속-유전체 계면에서의 광산란과 그때 금속에서의 흡수 스펙트럼을 확인해보았다[그림 11]. 각 피크파장에서의 산란광의 세기는 입자 크기의 증가에 따른 단순히 증가하는 경향을 보이지 않는다[그림 11.(a)]. 금속에서 흡수하는 에너지에 대한 분석을 진행한 결과, 산란광의 스펙트럼과 거의 유사한 경향을 확인할 수 있었으며, 산란하는 값에 비해 약 1.5배 정도 흡수를 많이 하는 것을 확인할 수 있었다[그림 11.(b)]. 즉, 금속에 유전체가 삽입된 해당 나노구조에서는 나노구체의 크기에 따라 공명을 일으키는 주파수(파장) 대역에서 에너지 흡수가 크고 그에 따른 산란이 커진다는 것을 확인할 수 있다.

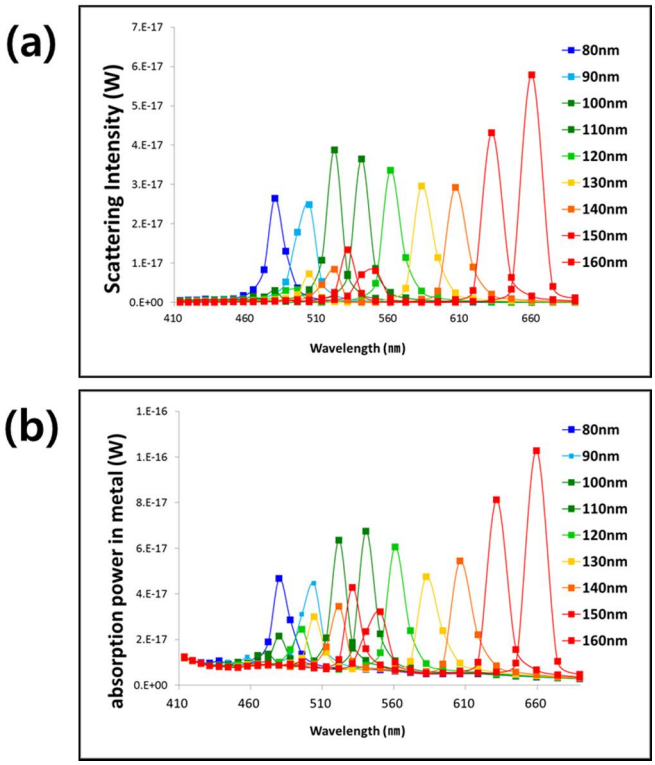


그림 11. 시뮬레이션된 산란/흡수 스펙트럼 (a) 산란광 스펙트럼 (b) 흡수 스펙트럼

금속에 삽입된 유전체 나노구체(TiO_2)의 크기에 따른 금속-유전체 계면에서의 광산란 효율을 확인하여 보았다. 먼저 산란 단면적을 식 2-1과 같이 구한 뒤, 입자 면적에 따른 산란 비율은 식 2-2을 적용하여 계산 하였다.

$$\text{산란단면적(Scattering Cross Section)} = \frac{\text{산란세기 (W)}}{\text{입사광 밀도(W/㎡)}} \qquad (2-1)$$

$$\text{산란비율 (R)} = \frac{\text{산란단면적}}{\text{입자단면적}} \qquad (2-2)$$

그림 12 는 입자 크기별 파장에 따른 산란 효율을 보여준다. 금속에 삽입한 나노구체의 크기가 80 ㎚인 경우, 1.6 의 수치를 가진다. 이는 산란 단면적에 60% 수준의 밀도로 입자를 분포시켜줄 때, 100%의 빛을 산란 시킬 수 있다는 것을 의미한다. 입자의 크기가 120 ㎚이상인 경우 1 보다 작아지고 140 ㎚의 경우 0.5 수준으로 가장 낮은 산란 효율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 유전체 나노입자가 금속 내부에 임베디드 된 구조가 광산란 효율이 나쁘지 않다는 것을 확인할 수 있다.

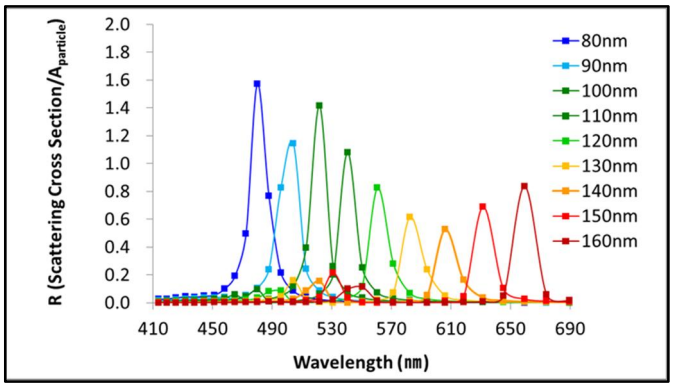


그림 12. 입자 크기별 파장에 따른 산란 효율비교

그림 13 은 입사각도에 따른 산란광 세기를 비교한 그래프이다. 입사각도가 기울어질수록 피크파장(λ_{peak})에서의 산란광의 세기는 확연히 낮아지는 것을 확인할 수 있고, 40 도 기울였을 때 0 도 일 때에 비해 약 50%의 산란 세기를 갖는 것을 알 수 있다. 입사 각도가 기울여질수록 은(Ag)을 더 많이 투과해야 입자가 있는 cavity 까지 도달할 수 있다. 하지만 전자기파가 금속을 투과할 수 있는 거리는 skin depth 로 매우 제한된다. 따라서 입사광이 은을 투과한 뒤 TiO_2 입자까지 들어올 수 있는 영역에서만 산란이 발생하고 그 외의 영역에서는 산란이 되지 않기 때문에 입사각이 기울어질수록 산란이 잘 되지 않는다. 그리고 한가지 더 확인할 수 있는 것은 입사각이 기울여져도 피크파장(λ_{peak})의 위치는 변하지 않는다는 것이다. 이는 입사각에 따른 파장의 변화를 고려하지 않아도 되는 것으로 광산란 전극 설계에 있어 중요한 정보가 될 수 있다.

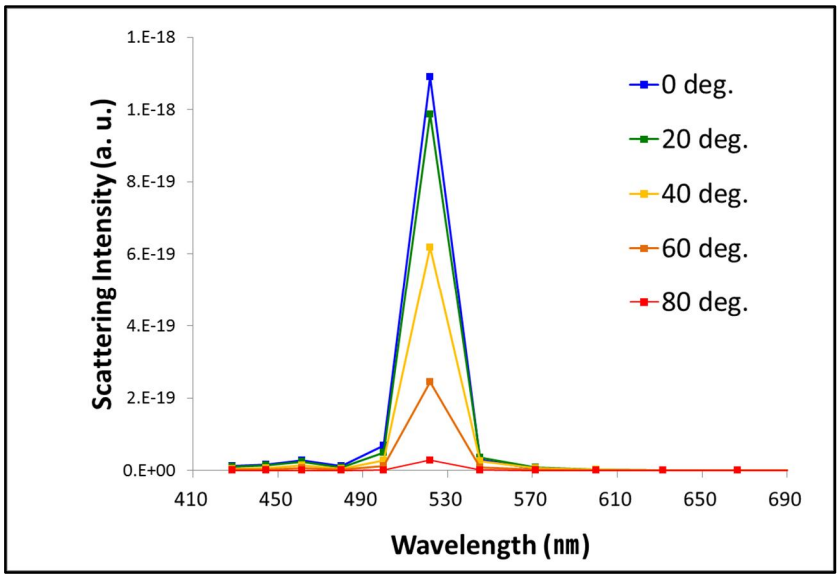


그림 13. 입사 각도에 따른 산란광 세기 비교 ($D_{particle}$ = 100 nm)

제 4 장 유전체 나노구체가 내장된 금속 필름제작

제 1 절 제작구조

제작하고자 하는 유전체 나노구체가 내장된 금속필름의 구조는 그림 14와 같다. 구형과 유사한 TiO_2 나노입자가 은(Ag) 필름 내부에 상면으로부터 10 ㎚ 아래에 삽입되어 있는 구조이다. 10 ㎚ 두께로 선정한 이유는 향후 전극으로 활용 시, 캐리어 주입효율에 문제가 없도록 하기 위함이다[20]. 본 나노 구조는 소자에 적용하기에 앞서 광산란 특성에 대한 확인하기 위해 제작하였다.

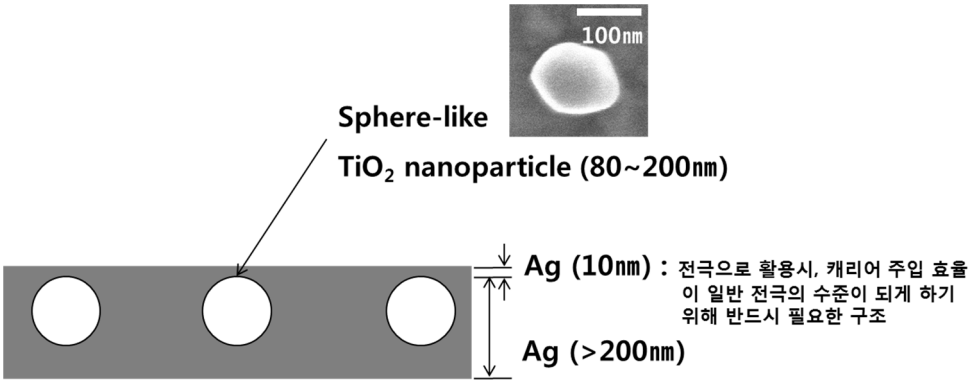
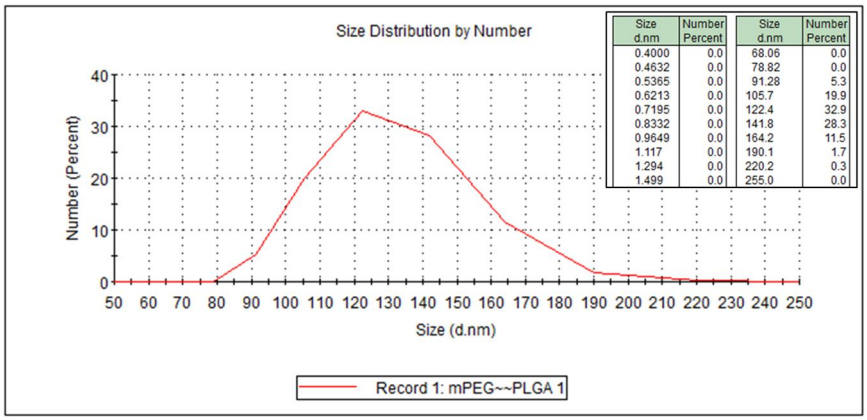


그림 14. 유전체 나노구체가 내장된 금속필름 구조

제 2 절 TiO_2 나노구체

본 실험에서 사용한 구형과 유사한 anatase TiO_2 나노입자가 에탄올 용매에 20wt% 만큼 혼합되어 있는 분산액을 Ditto technology에서 구입하였다. TiO_2 분산액은 제작하려는 샘플에 따라 적정 농도로 에탄올에 희석하고 고르게 잘 분산시켜야 한다. Dynamic Light Scattering(DLS) 방법으로 실험에 사용한 TiO_2의 입자사이즈의 크기와 분포는 확인하였고, 약 80 ~ 200 ㎚ 의 크기로 가우시안 분포를 형성하는 것을 확인할 수 있었다[그림 15].



Size d.nm	Number Percent	Size d.nm	Number Percent
0.4000	0.0	68.06	0.0
0.4632	0.0	78.82	0.0
0.5365	0.0	91.28	5.3
0.6213	0.0	105.7	19.9
0.7195	0.0	122.4	32.9
0.8332	0.0	141.8	28.3
0.9649	0.0	164.2	11.5
1.117	0.0	190.1	1.7
1.294	0.0	220.2	0.3
1.499	0.0	255.0	0.0

그림 15. Dynamic Light Scattering(DLS)를 이용한 TiO_2 입자 크기 분석

추가적으로 수백 Å의 미소 전자 선속을 고체 시료 표면 위에 주사하여, 그 표면에서 발생하는 2차 전자를 검출하여 음극선관 위에 휘도를 변조함으로써 시료 표면의 확대상을 얻는 분석법인 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM)를 이용하여 TiO_2 입자의 모양을 확인한 결과, 구형과 유사한 타원구체 형상을 가지는 것을 확인하였다[그림 16].

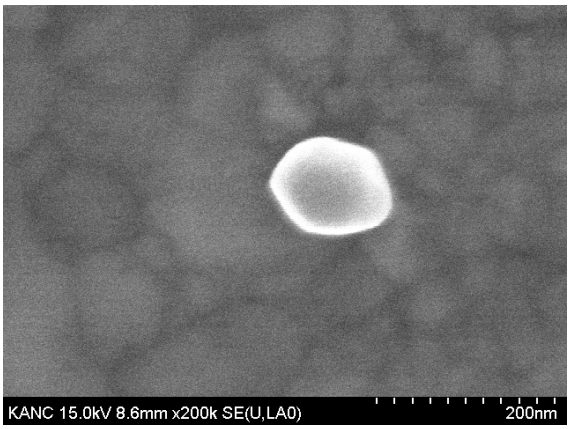


그림 16. FESEM 이미지 (구형과 유사한 TiO_2 나노입자)

제 3 절 동축 이중노즐 정전분무

유전체 나노입자(구체와 유사한 TiO_2)는 동축 이중노즐 정전분무 기법을 이용하여 증착하였다. 정전분무는 노즐에 전압을 고전압을 인가하여 입자 대전시킨 혼합액을 분무하고 기판에 닿기 전까지 지속적인 쿨롱 분열을 유도하여 미립화된 액적이 기판에 떨어지도록 하는 기법이다. 기존의 정전분무는 분무하는 혼합액의 종류에 따라 특정 전압에서 노즐의 끝에서 테일러콘을 이루며 분무되는 콘젯모드를 형성하고 혼합액의 부피당 전하량이 레일리 한계(rayleigh limit)를 넘어서게 되면 쿨롱 분열을 반복하며 미세액적으로 분열된다[21]. 콘젯모드를 형성하는 전압보다 큰 전압을 인가할 시, 멀티젯모드를 형성하며 매우 불안정한 분무 특성을 보이기 때문에 더 이상의 큰 전압을 인가할 수가 없다. 하지만, 동축 이중노즐 정전분무 기법은 분산액이 분무되는 중심노즐과 그 중심노즐을 감싸는 외곽노즐로 구성된 동축 이중 노즐에 전기장을 인가하고 공기보다 절연 내력이 큰 시스가스(건조한 N_2)를 외곽노즐을 통해 분사하여 기존 정전분무 방식과 차별되게 고전압을 인가하여도 안정적으로 분무가 가능한 장점이 있다[그림 17]. 고전압을 인가하면 혼합액의 대전량이 많아지고, 외곽노즐에서 분사되는 시스가스(건조한 N_2)에 의해 혼합액의 용매 증발이 촉진되고 미세액적의 부피는 작아진다. 이로인해 레일리 한계(rayleigh limit)를 넘어선 미세액적은 쿨롱 분열을 하고 기판에 닿기 전까지 이 현상은 반복 지속되며 미세 액적의 크기는 점점 작아진다[22]. 본 연구에서는 TiO_2 나노입자가 포함된 혼합액을 사용한 동축 이중 노즐 정전분무 기법을 활용하여 은(Ag)이 10㎚ 증착되어 있는 기판에 닿는 용매의 양은 최소로 하고 TiO_2 나노 입자를 기판 위에 균일하게 분무할 수 있었다. 그리고 나노입자에 붙어있는 에탄올 용매가 기판에 닿자마자 증발될

수 있도록 기판의 온도가 80℃가 되도록 핫플레이트 온도를 설정하였다. 동축 이중 노즐을 이용한 정전분무는 다양한 종류의 입자를 형태와 물질의 종류와 관계없이 고르게 증착할 수 있는 기술이다.

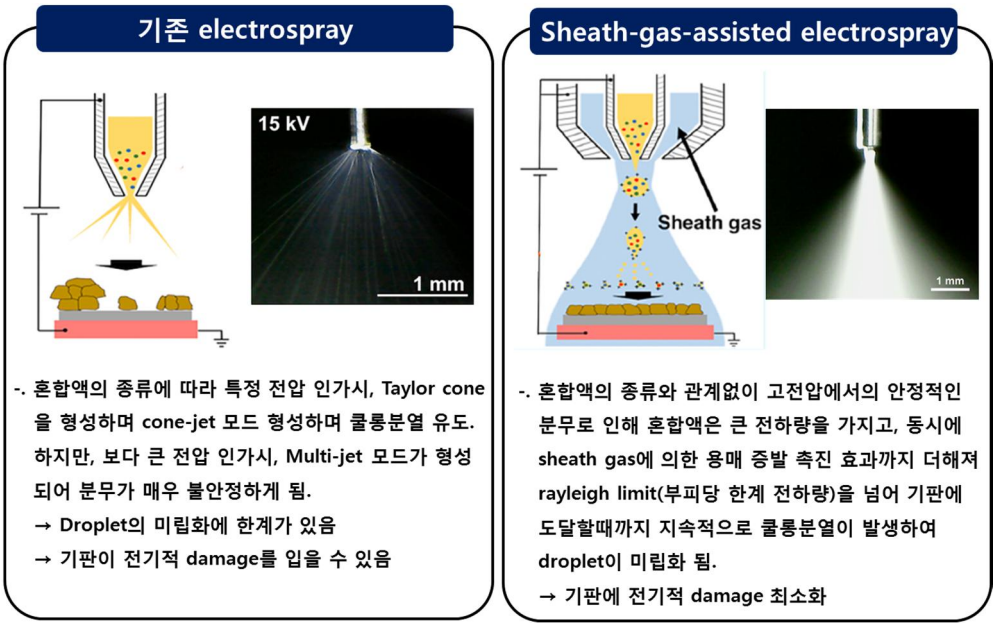


그림 17. 기존 정전분무와 동축 이중 노즐 정전분무의 비교

정전분무를 함에 있어 추가적으로 고려해야 하는 사항이 있다. 정전분무 시 미세액적에 포함된 대전된 전하가 기판의 전하용량을 다 채우고 나면 차징 현상에 의해 미세액적은 더 이상 기판 위에 분무되지 못하고 그 주변 전기장을 형성하는 공간으로 떨어지며 쌓이게 된다. 전하가 기판 위에 쌓이게 되면 기판 아래 접지가 되어 있는 핫플레이트와 기판 외각에서 스파크 방전이 일어나기도 한다. 그 경우 기판이 손상될 확률이 높고 입자 증착의 재현성도 나오지 않을 것이다. 이 현상을 개선하기 위해서 전도성을 가진 기판을 사용하고, 샘플의 기판 윗면과 접지를 시켜 줌으로써 차징에 의한 증착률 저하를 예방할 수 있다.

접지를 하기 위한 지그는 전기 전도성과 열전도성이 좋은 금속기판(구리, 알류미늄 등)을 이용하였고, 기판의 윗면과 접지를 할 상부파트와 기판에 열을 가해주고 상부에서 전달되는 전자를 핫플레이트로 전달해줄 하부파트로 나누어 제작하였다. 전도성 있는 기판을 이용하여 접지 유무에 따른 증착률 차이를 확인할 수 있었다[그림 18].

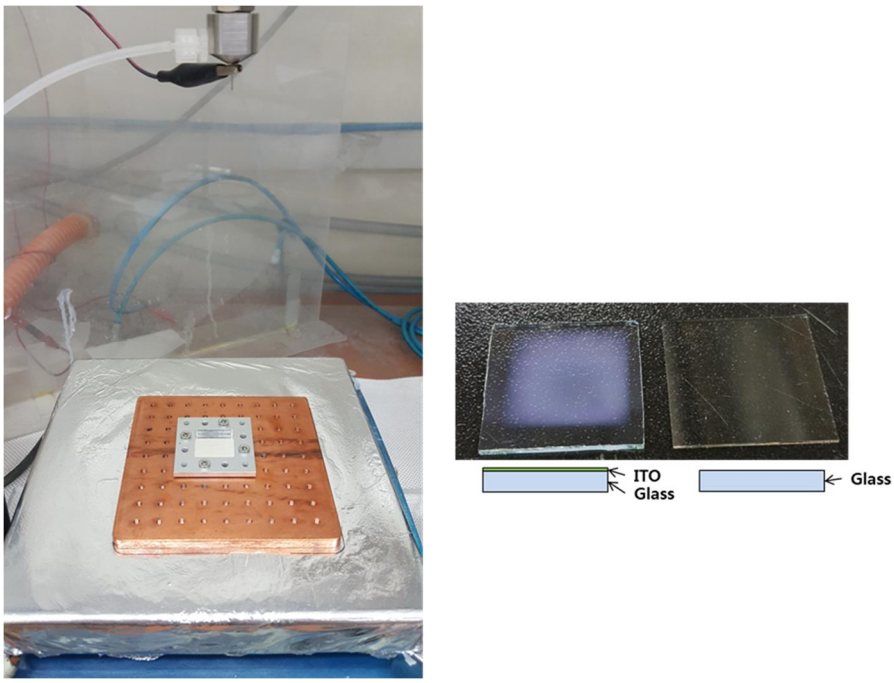


그림 18. 접지용 지그 및 기판접지에 따른 증착률 차이

제 4 절 샘플 제작 공정

금속-유전체 계면에 가깝게, 금속(Ag) 내부에 삽입된 유전체 나노입자(구형 유사한 TiO_2)를 실물로 제작하였다. 전제 제작 프로세스는 그림 19와 같다.

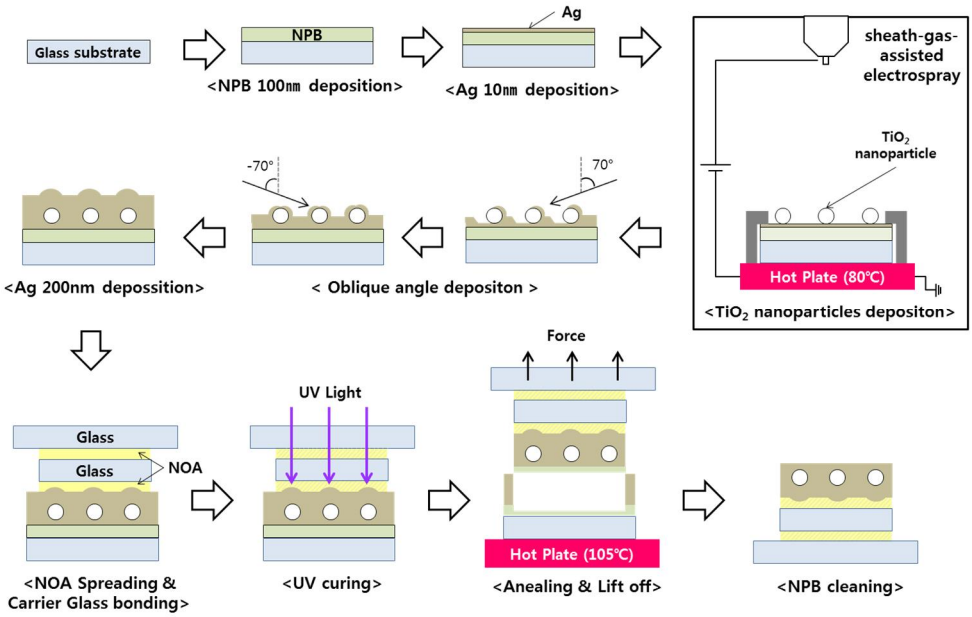


그림 19. 샘플 제작 공정

제작 공정을 기술하면 우선 세정제, DI-Water, 아세톤, IPA 순으로 깨끗이 세정된 Glass 기판 위에 N,N0-bis-(1-naphthyl)-N,N0-diphenyl-1,10-biphenyl-4,40-diamine (NPB)를 100㎚ 증착한다. N,N0-bis-(1-naphthyl)-N,N0-diphenyl-1,10-biphenyl-4,40-diamine (NPB)는 향후에 있을 분리공정에서 희생층으로 사용된다. 그리고 10 Å/s 로 은(Ag)을 10 nm 증착한다. 은을 높은 rate를 증착시킨 이유는 다음 공정에 있을 동축 이중노즐 정전분무 공정에서 증착율을 상승시키기 위해 전도성이 있는 기판을 만들기

위함이다. 은을 낮은 rate를 10 ㎚ 증착할 경우, 은이 아일랜드 입자를 형성하며 기판의 면저항이 매우 커지므로 정전분무 시 증착 효율이 매우 낮아진다. 그 다음으로 준비된 TiO_2 나노입자 분산액을 동축 이중 노즐에 연결하여 정전분무를 진행하였다. 이때 핫플레이트의 온도는 80 ℃ 로 맞추어 분산액의 용매가 기판에 닿는 순간 증발하도록 하였고, N_2 가스의 유량은 0.4 ℓ/min으로 설정하여 분산액 용매의 건조를 도왔다. 인가 전압은 파워서플라이로 10㎸를 공급하였고, TiO_2 나노입자 혼합액의 유량은 10㎕/min으로 설정하여 시린지 펌프를 통해 공급하였다. 분사 시간과 TiO_2 나노입자 혼합액의 농도는 기판에 나노입자를 증착하고자 하는 밀도에 따라 선정하게 된다. 분사 시간은 짧을수록 샘플의 손상과 산화를 줄일 수 있고 혼합 용액의 권장 농도는 0.01wt% 이하이다.

다음 단계로 구형과 유사한 TiO_2 나노 입자와 은(Ag) 필름을 사이 공극 없이 메우기 위해 경사증착 공정을 적용하였다. 둥근 입자와 기판 사이의 접점과 그 주변공간에서 입자와 기판이 이루는 각도가 매우 작다[그림 20]. 따라서 일반적인 열 증착기법을 사용해서는 기판과 입자가 맞닿는 곳의 공극을 메우기 불가능하다. 따라서, 각도 조절이 가능한 경사증착 지그를 제작[그림 21]하여 기판의 수직방향과 증착 소스가 이루는 각도를 약 70도로 설정하고 기판 방향을 180도로 돌려가며 경사증착을 진행하였다. 단, 경사증착을 한번에 진행해 버리면 맞은 편 증착 광정에서 기존에 증착된 은에 의한 쉐도우효과가 생기기 때문에 또 다른 영역에 공극이 발생하게 된다. 따라서, 공정을 여러 번 나누어서 진행하는 것이 공극을 메우기에 효과적이다. 70도의 경사로 20 ㎚ 증착할 경우 그림 22과 같이 입자와 기판 간이 충분히 잘 메워진다고 판단할 수 있었고, 본 실험의 경우, 좌 20 nm /우 20 nm /좌 20 nm /우 20 nm / 좌

40 nm /우 40 nm 로 진행하여 TiO_2 나노입자와 공극없이 잘 형성되었을 것으로 판단할 수 있었다. 경사증착 후 200 ㎚ 일반 회전증착을 진행하여 충분히 두꺼운 은(Ag) 금속층을 형성하였다.

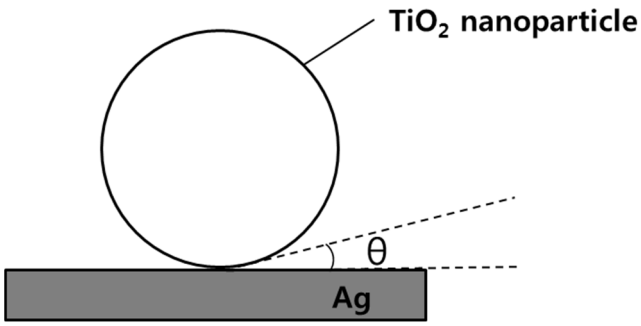


그림 20. 구형 TiO_2 나노 입자와 은(Ag) 기판이 이루는 각도 (접점주변)

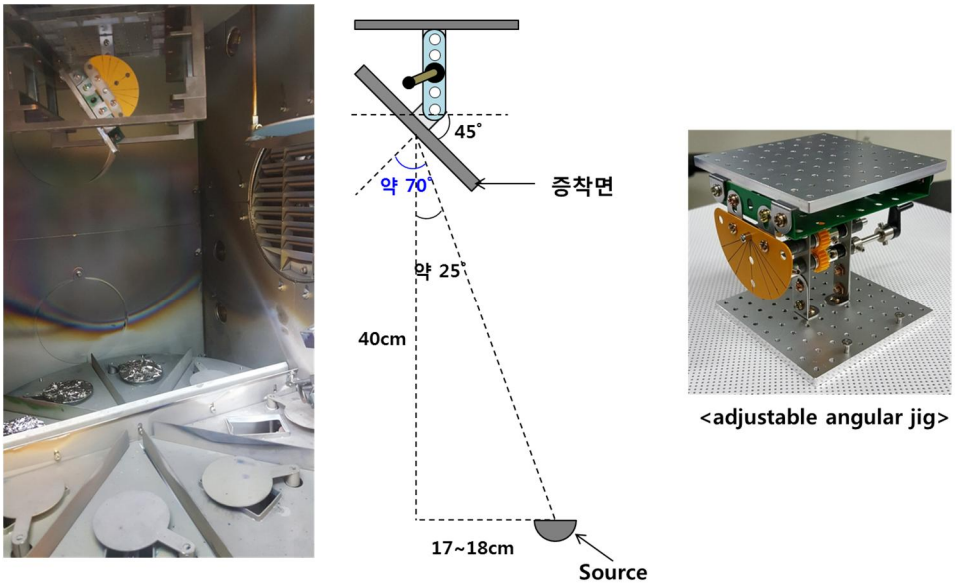


그림 21. 경사증착 및 각도 조절 지그

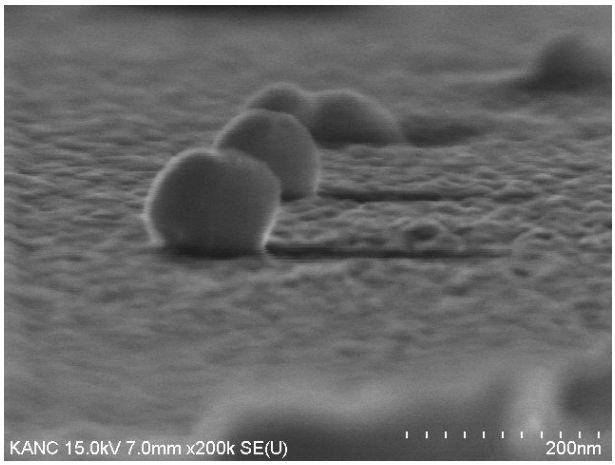


그림 22. 70도 경사로 20㎚ 증착한 결과

다음 단계로 희생층을 이용한 샘플의 분리 공정이다. 증착된 은 위에 NOA 61를 도포하고 1/4인치 크기로 잘려진 세정된 유리기판을 부착하고 그 위에 추가적으로 NOA 61을 도포하고 1인치의 세정된 캐리어 유리기판을 얹어 NOA 61가 충분히 잘 퍼지도록 기다린 뒤 365 ㎚ 파장대역의 램프로 UV 경화를 10분간 진행한다. NOA가 충분히 경화가 되면, 샘플을 105℃ 로 맞춰진 핫플레이트 위에 얹어 3분간 어닐링(annealing)을 진행한다. 핫플레이트의 온도를 105℃로 설정한 이유는 N,N0-bis-(1-naphthyl)-N,N0-diphenyl-1,10-biphenyl-4,40-diamine (NPB)의 유리전이온도(T_g) 95℃ 이상인 환경에 노출되어 분자간의 결합력이 낮아지는 효과를 기대하기 때문이었다. 나노입자 위 10nm 두께로 쌓아져 있는 은과의 결합력 보다 NPB 간의 결합력이 더 낮아져서 분리 공정시 TiO_2 나노입자 위에 10㎚ 두께로 쌓아져 있는 은이 떨어져 나오는 현상을 예방하기 위해서 이다. Annealing 끝나면 트위저 2개를 이용하여 한쪽은 캐리어 유리기판을 잡고 다른 한쪽은 은이 증착되어 있는 면을 잡고 힘을 주어 분리하면 N,N0-bis-(1-

naphthyl)-N,N0-diphenyl-1,10-biphenyl-4,40-diamine (NPB)가 양쪽 기판에 묻은 채 분리가 된다. 그리고 측정하고자 하는 샘플면을 아세톤과 IPA로 세정을 진행하고 80℃의 핫플레이트에서 10분간 건조 과정을 거치면 편평한 표면을 가지는 금속(Ag) 내부에 유전체 나노입자(구형 유사한 TiO_2)가 삽입된 금속필름 제작이 완료하게 된다[그림 23].

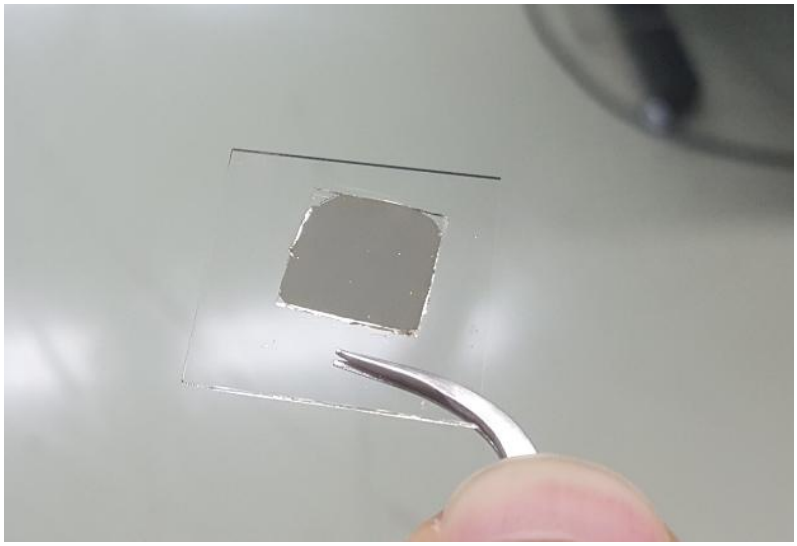


그림 23. 금속(Ag) 표면 근처에 유전체 나노입자(구형 유사한 TiO_2)가 삽입된 금속필름

제 5 장 결과 및 고찰

제 1 절 제작한 나노구조에서의 산란광 특성 실험적 검증

암시야 현미경은 백생광의 일부를 막고 그 외의 광만 대물렌즈를 통하여 측정하고자 하는 표본에 집광시키고 표본에 의한 산란광을 확인하는 장비로 다양한 산란 신호 분석에 활용된다. 주로 CCD 카메라와 연결하여 2D 산란광 이미지를 획득한다. 단일 입자의 광산란 신호의 스펙트럼 확인을 하기 위해 암시야 현미경 분광법 셋업을 고안하였다. 암시야 현미경의 2D CCD에 초점이 맞춰지는 곳에 광섬유를 연결하여 광섬유 코어에 커플링 되는 신호만 분광기를 이용하여 추출하는 하는 방식이다[그림 24]. 이 방식은 측정하고자 하는 영역의 스펙트럼 신호만 추출해 낼 수 있는 아주 효과적인 분석방식이다.

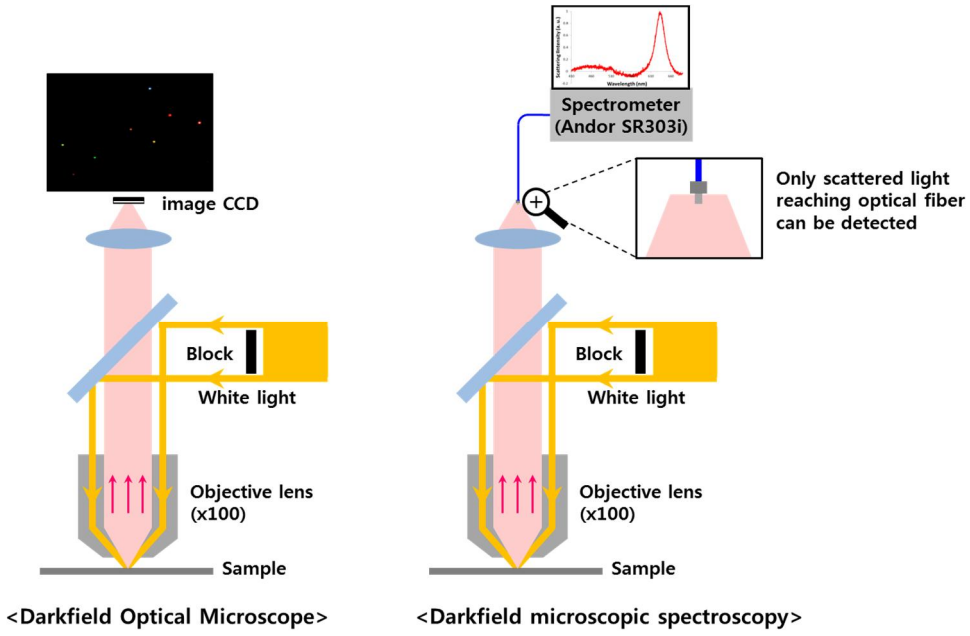


그림 24. 암시야 현미경 분광법

암시야 현미경 분광법으로 신호를 단일 입자의 산란 신호를 측정하는 방법을 소개하고자 한다[그림 25]. 먼저 입자가 포함되어 있는 영역을 선정하여 신호를 획득한다.(S_1) 그리고 입자가 없는 영역을 선정하여 신호를 획득한다.(B_1) S_1은 단일 입자의 산란 스펙트럼 정보를 가지고도 있지만 배경산란 스펙트럼 정보도 가지고 있는 신호이다. 반면 B_1은 배경 산란 스펙트럼 정보만 가지고 있다. 따라서, 식 3과 같이 S_1에서 B_1의 신호를 빼주면 금속에 단일 유전체 나노입자가 삽입된 산란 스펙트럼 신호($S_{particle}$)를 획득할 수 있다.

$$S_{particle} = S_1 - B_1 \quad (3)$$

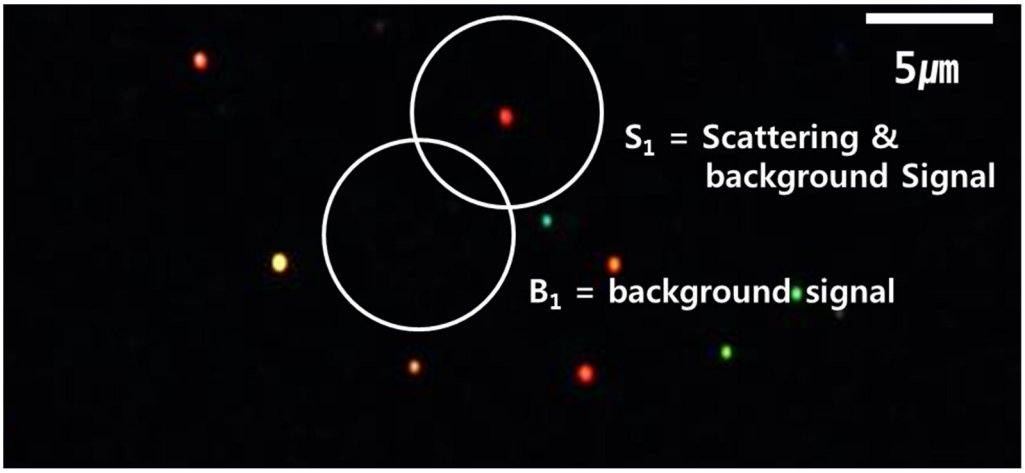


그림 25. 금속에 내장된 단일 TiO2 나노구체에 의한 입자의 광산란 신호 산출 방법

제작한 나노구조체의 산란광을 암시야 현미경과 2D CCD를 이용하여 관찰한 결과, 각기 다른 색상을 가진 여러 입자의 산란광을 확인할 수 있다 [그림 26 (a)]. 금속-유전체 계면에서 인접한 금속(Ag) 내부에 임베드된 유전체

나노입자(구형 유사한 TiO_2)의 산랑광 스펙트럼은 암시야 현미경 분광법 방식을 이용하여 획득하였다. 단일 유전체 나노입자(구형과 유사한 TiO_2)가 삽입된 나노구조의 산란광의 스펙트럼들을 측정하여 관찰하면 시뮬레이션과 가시광 영역에서 피크파장(λ_{peak})와 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)을 가지는 것을 확인할 수 있다[그림 20.(b)]. 측정 스펙트럼에서 피크파장의 반치폭(Full Width Half Maximum, FWHM)을 확인하여 보았다. S1의 경우 33 ㎚ , S2의 경우 26 ㎚ , S3의 경우 47 ㎚ 로 측정값들의 반치폭이 50 nm 미만인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 금속에 단일 유전체 나노입자(구형과 유사한 TiO_2)가 삽입된 나노구조는 매우 색순도가 높은 산란 특성이 있는 것을 확인할 수 있다.

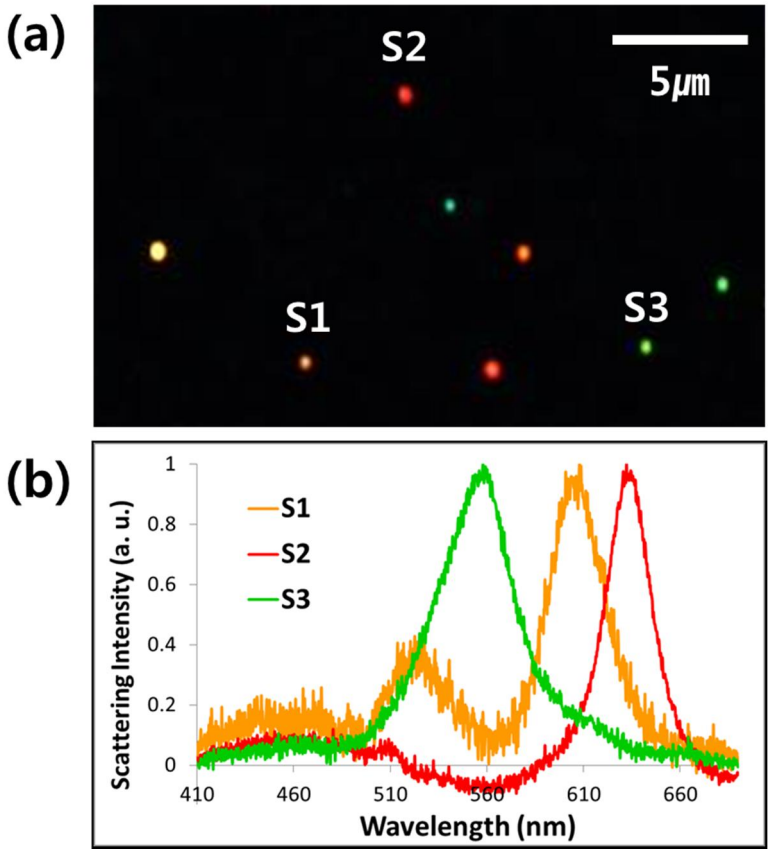


그림 26. (a) 암시야 현미경의 2D CCD에서 획득한 이미지 (b) 암시야 현미경 분광기을 이용하여 측정된 단일 나노구체가 금속에 삽입된 나노구조의 산란광 스펙트럼

제 2 절 시뮬레이션과 제작샘플 간의 산란광 특성 비교

산출한 측정값과 시뮬레이션 결과를 좀 더 정밀하게 비교하기 위해 스펙트럼 간 1:1 매칭을 시도하여 보았다. 그림 22는 측정값과 시뮬레이션의 스펙트럼을 매칭한 그래프이다. 그림 27.(a)의 경우, 측정값과 시뮬레이션 스펙트럼 그래프에서의 피크파장(λ_{peak})과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)이 거의 일치하는 것을 확인할 수 있다.. 그림 27.(b)와 (c)에서 측정값과 시뮬레이션 스펙트럼의 피크파장(λ_{peak})을 최대한 일치시킬 때, 서브피크 파장($\lambda_{subpeak}$)의 위치는 수십 ㎚ 미만으로 차이가 발생하고 전체 스펙트럼의 형태는 유사한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 측정값과 시뮬레이션은 일치하는 경향이 나타난다고 판단할 수 있다. 유전체 나노입자(구형과 유사한 TiO_2)는 금속내부에 삽입되어 있기 때문에 직접 크기를 관측하기 어렵다. 시뮬레이션과 측정값의 피크파장(λ_{peak})의 매칭을 통해 금속내부에 삽입된 유전체 나노구체(구형 유사한 TiO_2)의 크기를 간접적으로 추론이 가능할 것으로 예상한다. 측정값과 시뮬레이션 간의 피크파장(λ_{peak})의 매칭을 통해 S1의 산란신호를 갖는 나노 구조에서 유전체 나노입자(구형 유사한 TiO_2)의 직경은 약140 ㎚ 를 가질 것이라 예상할 수 있고, S2는 약 160 ㎚ , S3는 약 120 ㎚ 의 직경을 가질 것이라 예상할 수 있다.

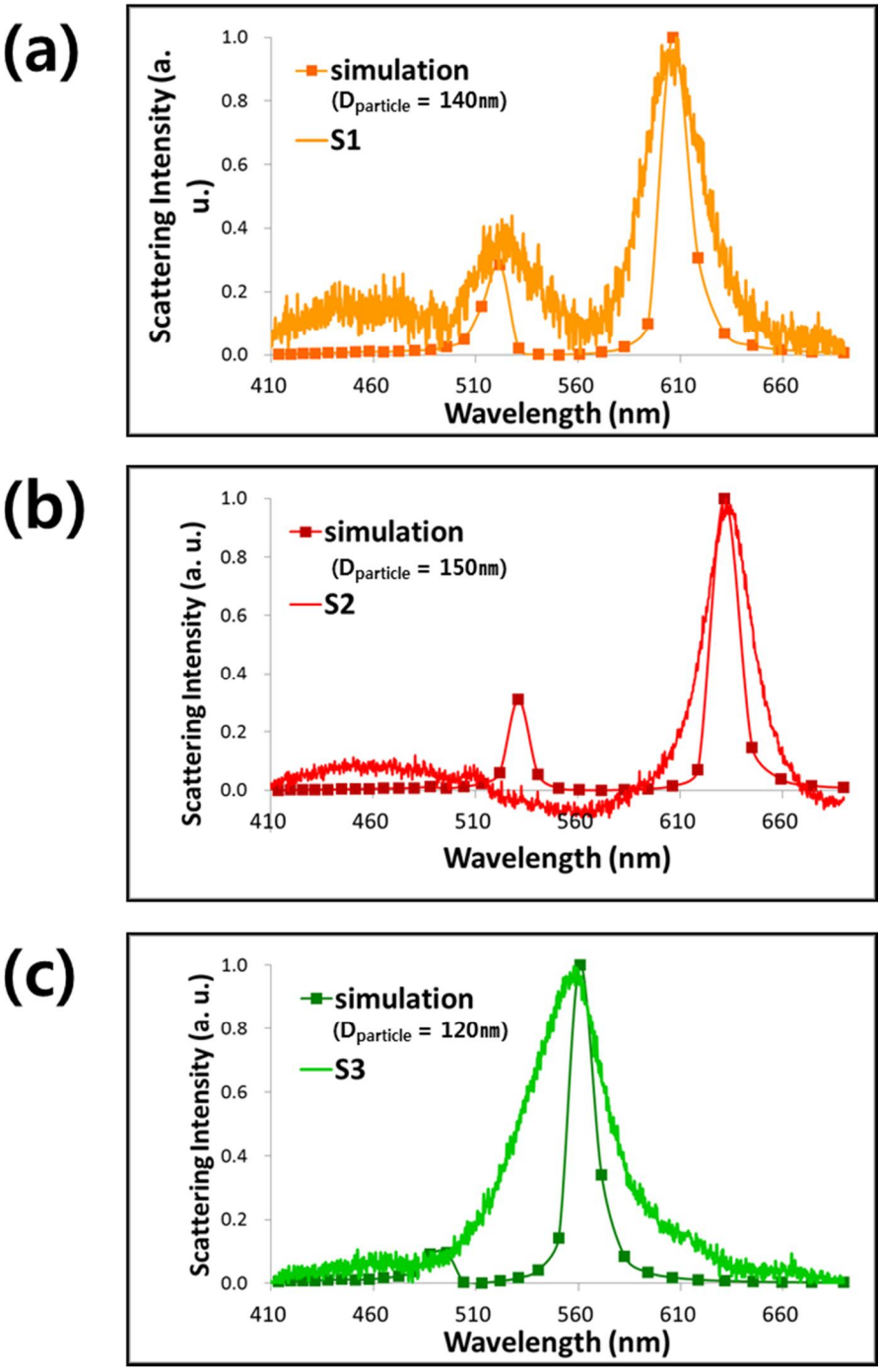


그림 27. 시뮬레이션과 측정 간의 매칭 그래프 (a) S1 (b) S2 (c) S3

시뮬레이션에서는 피크파장(λ_{peak})에서 매우 좁은 반치폭을 가지는데 반해 실제 측정값은 상대적으로 넓은 반치폭을 가지는 원인에 대하여 분석하고자 한다. 시뮬레이션에서 적용한 TiO_2 나노입자는 완벽구체 형상이다. 하지만, 실제 샘플을 제작하기 위해 삽입한 TiO_2 나노입자는 완벽한 구체가 아니라 구체와 유사한 타원구체 형상이다. 타원구체가 형성하는 장축과 단축은 길이가 서로 다르기 때문에 암시야 현미경를 통해 입광되는 평광되지 않은 빛이 각 축의 길이에 따라 산란 공명에 차이가 발생할 것으로 예상할 수 있다. 장축과 단축의 길이 차이가 곧 피크파장(λ_{peak})의 위치 차이를 발생시키고 이는 spectrum broadening 현상의 주요 원인인 것으로 추측할 수 있다. 그리고 측정값과 시뮬레이션의 피크파장(λ_{peak})과 서브피크 파장($\lambda_{subpeak}$)이 완벽히 매칭되지 않고 산란강도에도 차이가 나는 이유에 대해서 토론하고자 한다. 앞서 언급한바 있듯이 시뮬레이션의 경우, TiO_2 나노 입자는 완벽한 구형 입자이고 실제 입자는 타원구체이다. 뿐만 아니라 실제 입자의 테두리는 부드러운 곡선으로 형성되어 있지 않고 곳곳에 불연속 지점을 형성한다. 피크파장(λ_{peak})에서 입자는 쌍극자 모드를 형성할 것으로 예상할 수 있는데, 입자 크기의 절반을 기준으로 반대의 전하분포를 형성되므로 입자 모양에 의한 영향력이 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서 형성하는 사극자성 모드에 비해 상대적으로 작을 것으로 예상된다. TiO_2 나노 입자의 모양이 균일하지 않을수록 사극자성 모드를 생성하기 어려울 것으로 판단되고, 이것이 서브피크 파장($\lambda_{subpeak}$)의 위치와 산란강도가 달라지는 이유라고 추측한다.

제 6 장 결 론

우리는 유전체 나노입자(구형 TiO_2)를 금속(Ag) 가까이 삽입한 나노구조의 광산란 특성을 유한요소법 기반의 시뮬레이션 (COMSOL)을 활용하여 이론적으로 분석하였고 암시야 현미경 분광법을 이용하여 실험적으로 분석하였다. 시뮬레이션을 통해 금속에 유전체 나노구체가 삽입된 나노 구조의 산란광은 가시광 대역에서 좁은 FWHM(<20㎚)을 형성하는 피크파장(λ_{peak})과 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)이 확인할 수 있었다. 산란광의 피크파장(λ_{peak})에서의 표면전하밀도를 분석한 결과, 피크파장(λ_{peak})에서 쌍극자(dipole) 모드를 형성하고 서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)에서 사중극자성(quardrupole) 모드를 형성하는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 금속에 삽입된 유천체의 나노캐비티가 형성하는 모드가 나노구조에서의 산란의 주요 원인임을 파악할 수 있었다. 그리고 그때의 각 방향성분의 전기장(E_x, E_z) 분포를 확인함으로써 산란광이 원거리장으로 방출되는 것을 확인할 수 있었다. 동시에 유전체 나노입자(구형 TiO_2)를 금속(Ag) 가까이 삽입한 나노구조를 제작하고 측정을 진행한 결과, 산랑광은 전체 가시광 영역에서 피크파장(λ_{peak})을 가지고 산란 스펙트럼에서 피크파장(λ_{peak})서브피크파장($\lambda_{subpeak}$)을 가지는 특징을 확인할 수 있었다. 피크파장(λ_{peak})의 매칭을 통해 유전체 나노입자(구형 TiO_2)의 크기를 간접적으로 추론할 수 있다. 측정된 피크파장(λ_{peak})은 50nm 미만의 좁은 FWHM을 가지는 것을 확인할 수 있었고, 유전체 나노입자(구형 TiO_2)의 크기 조절을 통하여 전체 가시광 대역에서 원하는 파장만 선택적으로 산란시킬 수 있다는 것을 밝혀내었다[표 1].

우리가 제작하고 검증한 광산란 전극은 디스플레이 소자에 활용되어 광추출 효율을 상승시킬 수 있을 것이라 기대된다. 특히 배면발광 OLED 소자의 금속

으로 이루어진 상부 전극에 알맞은 크기들로 이루어진 유전체 나노입자들을 삽입하면 도파관모드와 기판모드의 내부 전반사로 소멸되는 빛의 산란시키고 나아가 금속 전극 표면에서의 표면 플라즈몬 폴라리톤을 산란시킴으로써 광추출 효율을 향상 시킬 수 있을 것으로 기대된다.

$D_{particle}$ (nm)	80	100	120	140	160
λ_{peak} (nm)	480	522	561	606	659

표 1. 금속에 내장된 나노구체의 직경($D_{particle}$)의 크기에 따른 피크파장(λ_{peak})

참고문헌

[1] Forrest, S. R. “The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic,” *Nature*, **428**(6986), 911 (2004).

[2] Baldo, M. A., O'brien, D. F., You, Y.; Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., and Forrest, S. R. “Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices,” *Nature*, **395**(6698), 151 (2004).

[3] Geffroy, B., Le Roy, P., and Prat, C. “Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies,” *Polymer International,* **55**(6), 572-582 (2006).

[4] Meerheim, R., Furno, M., Hofmann, S., Lüssem, B., and Leo, K. “Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes, ” *Applied Physics Letters*, **97**(25), 275 (2010).

[5] Madigan, C. F., Lu, M. H., and Sturm, J. C. “Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification,” *Applied Physics Letters*, **76**(13), 1650-1652 (2000).

[6] Sun, Y., and Forrest, S. R. “Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids,” *Nature photonics*, **2**(8), 483 (2008).

[7] Qu, Y., Slootsky, M., and Forrest, S. R. “Enhanced light extraction from organic light-emitting devices using a sub-anode grid,” *Nature Photonics*, **9**(11), 758 (2015).

[8] Qu, Y., Coburn, C., Fan, D., and Forrest, S. R. “Elimination of plasmon losses and enhanced light extraction of top-emitting organic light-emitting devices using a reflective subelectrode grid,” *ACS Photonics*, **4**(2), 363-368 (2017).

[9] Xiao, Y., Yang, J. P., Cheng, P. P., Zhu, J. J., Xu, Z. Q., Deng, Y. H., Lee, S. T. and Tang, J. X. "Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles," *Applied Physics Letters*, **100**(1), 8 (2012).

[10] Mann, V., and Rastogi, V. "Dielectric nanoparticles for the enhancement of OLED light extraction efficiency," *Optics Communications*, **387**, 202-207 (2017).

[11] Bai, Y., Feng, J., Liu, Y. F., Song, J. F., Simonen, J., Jin, Y., Sun, H. B. "Outcoupling of trapped optical modes in organic light-emitting devices with one-step fabricated periodic corrugation by laser ablation," *Organic Electronics*, **12**(11), 1927-1935 (2010).

[12] Frischeisen, J., Niu, Q., Abdellah, A., Kinzel, J. B., Gehlhaar, R., Scarpa, G., Adachi, C., Lugli, P. and Brütting, W. "Light extraction from surface plasmons and waveguide modes in an organic light-emitting layer by nanoimprinted gratings," *Optics Express*, **19**(101), A7-A19 (2011).

[13] Schwab, T., Fuchs, C., Scholz, R., Zakhidov, A., Leo, K., and Gather, M. C. "Coherent mode coupling in highly efficient top-emitting OLEDs on periodically corrugated substrates," *Optics express*, **22**(7), 7524-7537 (2014).

[14] Lee, S., Kim, H., Lee, J., and Kim, C. "Scattering of surface plasmon polaritons at a planar interface by an embedded dielectric nanocube," *Optics express*, **25**(8), 9105-9115 (2017).

[15] COMSOL, *Multiphysics Reference Guide for COMSOL 4.3* (2012).

[16] Pode, R. B., Lee, C. J., Moon, D. G., and Han, J. I. "Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca–Ag double layer," *Applied physics letters*, **84**(23), 4614-4616 (2004).

[17] Babar, S., and Weaver, J. H. "Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited," *Appl.*

Optics **54**, 477–481 (2015).

[18] Jellison, G. E. Jr., Boatner, L. A., Budai, J. D., Jeong, B.-S., and Norton, D. P. "Spectroscopic ellipsometry of thin film and bulk anatase (TiO2)," *J. Appl. Phys*. 93, 9537–9541 (2003).

[19] Ding, S. Y., You, E. M., Yi, J., Li, J. F., and Tian, Z. Q. "Further expanding versatility of surface-enhanced Raman spectroscopy: from non-traditional SERS-active to SERS-inactive substrates and single shell-isolated nanoparticle." *Faraday discussions*, 205, 457-468 (2017).

[20] David J. Griffiths, Introduction to Electrodynamics (Pearson New International Edition, UK, 2014), Chapter 3.

[21] Collins, R. T., Jones, J. J., Harris, M. T., and Basaran, O. A. "Electrohydrodynamic tip streaming and emission of charged drops from liquid cones," *Nature Physics*, **4**(2), 149 (2008).

[22] Han, S., Kim, H., Lee, S., and Kim, C. "Efficient Planar-Heterojunction Perovskite Solar Cells Fabricatedby High-Throughput Sheath-Gas-Assisted Electrospray," *ACS applied materials & interfaces*, **10**(8), 7281-7288 (2018).

Abstract

Light scattering by a dielectric nanosphere embedded near metal surfaces

Chanjae Park

Program in Nano Science and Technology

Graduate School of Convergence Science and Technology

Seoul National University

In this paper, it is analyzed experimentally and theoretically that the far-field light scattering characteristics of a nanostructure in which a dielectric nanoparticle (spherical TiO_2) is inserted near the metal (Ag) surfaces. The numerical simulation shows that the nanocavity made by the embedded a nanoparticle (spherical TiO_2) form a dipole mode at the peak wavelength (λ_{peak}) of the scattered light and form a quadrupole mode at the sub-peak wavelength ($\lambda_{subpeak}$). By controlling the size of the dielectric nanoparticle, it is demonstrated that the desired wavelength can be selectively scattered over the visible light band. Experimental results show that the mode can actually scatter far-field, and the peak wavelength (λ_{peak}) of the measured scattered light is characterized by a narrow FWHM of less than 50 nm. Based on these characteristics, it is expected that the nanostructure can be utilized as a light scattering electrode of a display device in the future. Especially, it is expected that the light extraction efficiency can be improved by scattering the light which is

extinguished by the total internal reflection and scattering the surface plasmon polaritons on the surface of the metal electrode by utilizing it as an upper electrode in the bottom emission OLED devices.

……

Keywords: nanoparticle, nanostructure, light scattering, OLED, outcoupling efficiency

Student Number: 2016-27183