



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](#)

2015년 8월  
석사학위논문

# 고효율 발광다이오드를 위한 표면 플라즈몬과 형광체의 공명 현상 연구

조선대학교 대학원

광기술헌학과  
오승종

고효율 발광다이오드를 위한 표면  
플라즈몬과 형광체의 공명 현상 연구

Study on coupling between phosphor and surface  
plasmon for high efficiency light emitting diode

2015년 08월 25일

조선대학교 대학원

광 기 술 공 학 과

오 승 종

# 고효율 발광다이오드를 위한 표면 플라즈몬과 형광체의 공명 현상 연구

지도교수 권 민 기

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2015년 4월

조선대학교 대학원

광 기 술 공 학 과

오 승 종

## 오승종의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 박종락 인

위원 조선대학교 교수 권민기 인

위원 한국광기술원 선임연구원 김자연 인

2015년 5월

조선대학교 대학원

# 목 차

## ABSTRACT

제1장 서론 .....	1
제2장 이론적 고찰 .....	3
제1절 LED(Light Emitting diode)의 개요 .....	3
1. LED의 발광 원리.....	3
2. White LED .....	7
제2절 형광체 .....	9
제3절 Surface plasmon .....	13
제4절 Metal Nanoparticles .....	16
제3장 실험방법 .....	17
제1절 Metal nanoparticle 제조 .....	17
1. Gold nanoparticle(AuNP) 합성.....	17
2. Silver nanoparticle(AgNP) 제작.....	22
제2절 Indium tin oxide(ITO) spacer 증착.....	24
제3절 패키지 공정 .....	28
제4절 Plasmon에 의한 광특성 변화 .....	31
제5절 Au nanoparticle과 Ag nanoparticle에 의한 다양한 파장의 형광체들의 광특성 변화.....	35
제6절 형광체와 Metal nanoparticle 직접 혼합에 따른 광효율 변화 ..	37

제4장 결론 .....	41
[참고문헌] .....	43
[감사의 글] .....	46

# 그림 목차

그림 1.1 기술 발전에 따른 LED 제품 기술 수준과 시장규모 .....	2
그림 2.1.1. 비소(5가)로 도핑 된 N형 실리콘과 붕소(3가)로 도핑 된 P형 실리콘 .....	3
그림 2.1.2 a) 동종접합 PN 다이오드 b) 이종접합 PN 다이오드 .....	4
그림 2.1.3 직접천이형과 간접천이형 반도체의 운동량에 따른 전자의 에너지.....	5
그림 2.1.4. 주요 반도체의 격자상수별 밴드갭 에너지의 분포 .....	6
그림 2.1.5 (a) compressive and (b) tensile strain .....	6
그림 2.1.6 여러 가지 white LED 구현방식 .....	8
그림 2.2.1 형광체의 전자 현미경 사진(왼쪽)과 R, G, B 형광체 형광(오른쪽) .....	9
그림 2.2.2 형광체 패키징 방법 .....	10
그림 2.2.3 Stocks shift에 의한 에너지 손실과 형광체의 에너지 변환 과정.....	11
그림 2.3.1 전파형 플라즈몬(propagating plasmons) 현상의 모식도 .....	13
그림 2.3.2. 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance) 현상의 모식도(왼쪽)와 나노입자와 전자기장의 상호작용에 의한 FDTD 시뮬레이션 결과(오른쪽).....	14
그림 2.3.3 표면 플라즈몬과 형광체간의 공명에 따른 광효율 향상 메커니즘 .....	15
그림 2.4.1 Gold Nanoparticles에 크기에 따른 색변화와 다양한 모양 .....	16
그림 3.1.1 시트르산에 의한 용액의 색의 변화와 화학적 안정화.....	17
그림 3.1.2 HAuCl <sub>4</sub> : sodium citrate 배합비에 따른 Au nanoparticle 들의 SEM 이미지.....	18
그림 3.1.3 HAuCl <sub>4</sub> : sodium citrate 배합비에 따른 Au nanoparticle 들의 투과 스펙트럼 ...	19
그림 3.1.4 Metal nanoparticle의 증착 온도에 따른 입자의 개수와 밀도 증가 .....	20
그림 3.1.5 Au nanoparticle에 증착 온도에 따른 투과 스펙트럼.....	20
그림 3.1.6 용액의 증착 온도에 따른 용액의 표면 장력의 변화 .....	21
그림 3.1.7 Au nanoparticle 용액을 이용한 sample.....	21
그림 3.1.8 전자빔증착(E-BEAM evaporation)장비와 증착 원리.....	22
그림 3.1.9 열처리 전 증착된 Ag 필름과 열처리 이후 얻어진 Ag nanoparticle의 흡수 스펙트럼 .....	23
그림 3.1.10 Ag nanoparticle 용액을 이용한 sample .....	23
그림 3.2.1 스퍼터(sputter) 장비와 증착 원리 .....	24
그림 3.2.2. Sputtering 시간에 따른 ITO 필름의 SEM 이미지.....	25
그림 3.2.3. ITO 공간층의 두께의 증가에 따른 투과도의 감소.....	26
그림 3.2.4 Au nanoparticle 위에 ITO spacer 제작 개략도 .....	26
그림 3.2.5 Ag nanoparticle 위의 ITO spacer 제작 개략도.....	27
그림 3.3.1 spin coater 장비와 스핀코팅법 .....	28



그림 3.3.2	에폭시의 두께가 달라 위치에 따라 다른 PL의 Intensity	29
그림 3.3.3	최적화된 두께에 에폭시의 각 위치별 PL의 Intensity	30
그림 3.3.4	Au nanoparticle을 통한 형광체 효율 향상을 위한 시편의 구조도	30
그림 3.3.5	Ag nanoparticle을 통한 형광체 효율 향상을 위한 시편의 구조도	30
그림 3.4.1.	ITO 공간층의 두께 변화에 따른 Green 형광체의 PL 스펙트럼	31
그림 3.4.2.	증착온도에 의한 Au nanoparticle의 밀도 변화에 따른 PL 스펙트럼	32
그림 3.4.3	Au nanoparticle이 있는 것과 없는 것의 상대적 비율을 에너지로 변환한 그래프와 Au nanoparticle의 흡수 에너지 그래프(안쪽)	33
그림 3.4.4	Au nanoparticle이 있는 sample과 없는 sample에 형광체의 temperature dependent PL의 세기를 나타내는 그래프	33
그림 3.5.1	각기 다른 파장대의 형광체와 Au nanoparticle의 공명	35
그림 3.5.2	각기 다른 파장대의 형광체와 Ag nanoparticle의 공명	36
그림 3.6.1	기존 LSPR 시편의 개략도	37
그림 3.6.2	형광체와 metal nanoparticle의 직접혼합에 따른 LSPR 시편의 개략도	37
그림 3.6.3	제조된 Au nanoparticle과 blue(위), green(아래) 형광체의 혼합	38
그림 3.6.4	원심분리기와 에탄올 용액으로의 치환	39
그림 3.6.5	에탄올 기반 Au nanoparticle 용액과 blue(위), green(아래) 형광체	39
그림 3.6.6	DI-water기반(왼쪽)과 에탄올 기반(오른쪽)의 경화 이후 SEM 단면도	40
그림 3.6.7	blue 형광체와 Ag nanoparticle와 green 형광체와 Au nanoparticle	40

## 표 목차

표 3.2.1. RF magnetron sputtering 공정 조건 .....	24
표 3.3.1 Spin coating 공정 조건에 따른 각 위치별 PL의 Intensity.....	29

## ABSTRACT

### Study on coupling between phosphor and surface plasmon for high efficiency light emitting diode

By Seung-jong Oh

Advisor : Prof. Min Ki Kwon, Ph.D.

Department of Photonic Engineering

Graduate School of Chosun University

The efficacy of solid-state lighting (SSL) based upon InGaN LEDs has improved by >10x over the past decade: the efficacy of cool white LEDs surpasses linear fluorescent lamp (LFLs) efficacies (>100 lm/W) and warm white 1W LEDs surpasses compact fluorescent lamps (CFLs) efficacies (>60-70 lm/W) Commercial white LEDs (WLEDs) is generally fabricated by using a blue InGaN LED chip and the yellow-emitting  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce) phosphor. However, such WLEDs have been suffered from a poor color rendering index (CRI) and a high correlated color temperature (CCT) because of lacking a red emission. To solve these problems, WLEDs can be also fabricated by pumping blue, green and red phosphors coated on a near-UV LED. However, efficiency of these WLEDs is lower than that of WLED with blue InGaN LED:YAG:Ce due to stoke-shift with increasing the use of phosphor. To fabricate high CRI and low CCT LED without decrease in efficiency, it is necessary to improve the converting efficiency of phosphors. Recently, surface plasmons (SPs) excited on rough metallic structure is suggested to significantly enhance the light emission by improving the internal quantum efficiency of blue MQW because nonradiative transition is

strongly suppressed and radiative recombination is strongly enhanced by the interaction between exciton and SP. In these work, I demonstrate highly efficient luminescence of phosphors by applying SP resonance driven by gold and silver nanoparticles. The effect of matching resonance peak with emission wavelength of phosphor, thickness of spacer layer, density of nanoparticles was investigated. With optimum condition, the efficiency of blue and green phosphor was increased to 42.3 and 59.2%, respectively. This scheme can potential to improve the efficiency of phosphor, resulting in fabrication of high CRI and low CCT WELs.

## 제1장 서 론

최근 Light emitting diodes(LED)는 효율 증가와 성능 향상으로 인해 mobile display, display panel, back light unit(BLU)를 넘어 조명용 광원으로써 많은 주목을 받고 있고 시장 규모도 1천억 불 규모로 성장되고 있다. [그림 1.1] LED가 궁극적으로 모든 조명 광원을 대체하기 위해서는 광효율이 130 lm/W 정도는 되어야 할 뿐 아니라 연색지수가 최소 90 이상이어야 한다. white LED를 제작하는 가장 일반적으로 이용되는 Blue LED에  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  형광체를 조합하는 구조는 광효율은 높지만 연색지수가 80 이하로 낮다. 연색지수를 높이는 가장 효율적인 방법은 Red, Green, Blue LED를 조합하는 것이다. 일반적으로 blue 및 red LED에 비해 고휘도 green의 효율과 성능이 현저히 낮은 수준이다. 이러한 이유는 blue와 green LED는 모두 활성층으로 InGaN 기반의 다중양자우물구조가 활용되는데 활성층 내부에서 인듐(indium)의 양을 증가시키면 출력이 장파장으로 이동(shift)하여 green이 방출된다. 그러나 In의 양이 증가 될수록 상분리 현상에 의해 박막의 결정질이 저하되며 또한 InGaN 과 GaN 의 격자상수 불일치에 의한 압전효과가 커짐으로 효율이 낮아지는 문제점이 있다. 또한 red, green, blue LED 들의 전기적 특성 및 열적 안정성이 달라 시간이 지남에 따라 연색지수와 색온도가 변화는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하는 방법으로 UV LED를 광원으로 청색, 녹색, 적색 형광체를 조합하여 white LED를 제작하는 방법이 활발히 연구되고 있다. [1] 그러나 형광체의 양이 늘어나게 되면 형광체의 에너지 변환인 Stokes-shift 현상에 의해 white LED의 광효율이 저하되게 된다.

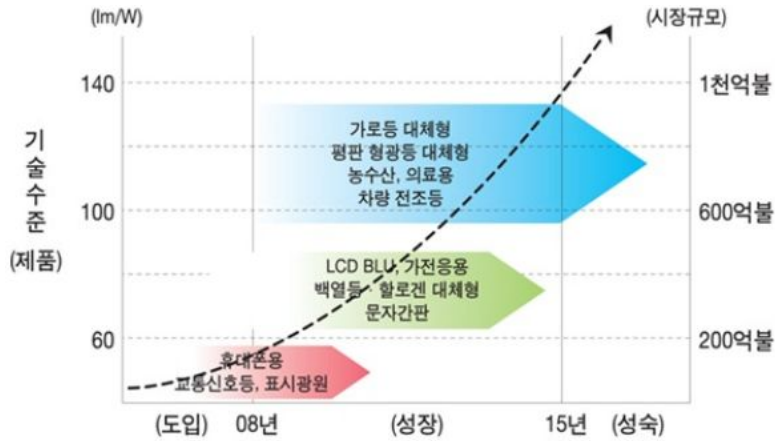


그림. 1.1. 기술 발전에 따른 LED 제품 기술 수준과 시장규모

본 연구에서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 형광체의 효율을 향상 시킬 수 있는 기술을 제안하였다. 특히 gold nanoparticles와 silver nanoparticles 을 이용하여 surface에 풍부한 전자를 가지고 있는 금속 재질의 nanoparticles에서 관찰되는 현상으로 외부에서 입사되는 광원에 반응하여 집단적으로 진동하는 현상인 localized surface plasmon resonance (LSPR)를 적용함으로써 녹색형광체(green phosphor)와 청색형광체(blue phosphor) 광효율을 향상하고자 하였다.

특히 본 연구는 nanoparticles의 크기와 밀도, ITO(spacer) 두께, 에폭시 두께에 따른 LSPR과 형광체간의 상호 공명 현상을 분석함으로써 최적 효율 향상 조건을 확보하였다.

## 제2장 이론적 고찰

### 제1절 LED (Light Emitting Diode)의 개요

#### 1. LED의 발광 원리

일반적인 순수한 반도체는 전자와 정공을 실어 나르는 자유캐리어의 발생이 거의 없어 부도체에 가깝다. 이러한 반도체의 전기전도도를 높이기 위하여 인위적으로 불순물을 첨가하는데 이를 도핑(doping)이라 한다. 예를 들어 4가 원자로 구성되어 있는 반도체에 3가 원자를 도핑 하여 정공의 농도를 늘리게 되면 P형 반도체라 하며, 5가 원자를 도핑 하여 전자의 농도를 늘리게 하면 N형 반도체라 하는데 그림 2.1.1 과 같다.

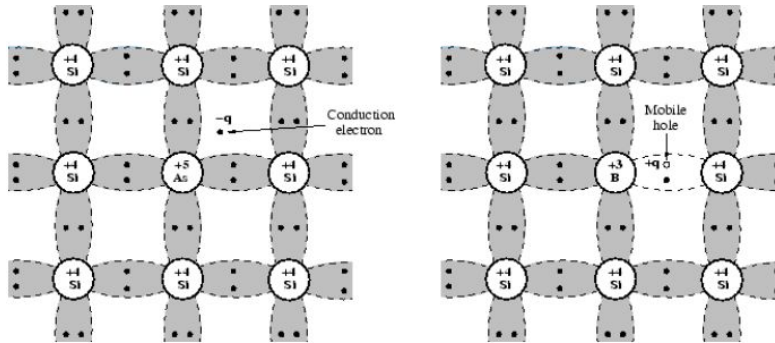


그림 2.1.1. 비소(5가)로 도핑 된 N형 실리콘과 붕소(3가)로 도핑 된 P형 실리콘

PN 접합 다이오드는 이와 같이 P형 반도체와 N형 반도체를 접합한 소자를 말하는데, P형 반도체와 N형 반도체의 밴드갭 에너지(Band gap)가 같은 경우를 동종접합(homojunction) 이라 한다. 그림 2.1.2. 의 (a)와 같은 동종접합 다이오드에 순방향 전압을 인가하게 되면 PN 경계면에서 EHP(electron-hole pair)이 형성되어 photon 이 생성된다. 그러나 동종접합 다이오드의 경우 전자와 정공이

PN 경계에만 국한되지 않고 일부 전자가 P형 반도체로, 일부 정공이 N형 반도체로 확산되면서 PN 경계면에서 이루어져야 할 EHP의 재결합 효율이 감소하게 되어 광방출 효율이 매우 낮다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 그림 2.1.2의 (b)와 같은 이종접합(heterojunction) 구조가 고안되었다. 반도체의 밴드갭 에너지가 다른 물질끼리 경계를 이루게 접합을 하고, PN 접합 경계면에 아무런 도핑을 하지 않은 중성 반도체(intrinsic semiconductor)를 삽입하여 N형 반도체로부터 오는 전자와 P형 반도체로부터 오는 정공을 에너지 준위가 낮은 중성 반도체 영역에 모이게 함으로써 확산이 되는 것을 억제해 이종성 반도체 영역에서 전자와 정공이 재결합을 하게 되어 photon의 생성 효율을 월등히 향상시켰다.[2]

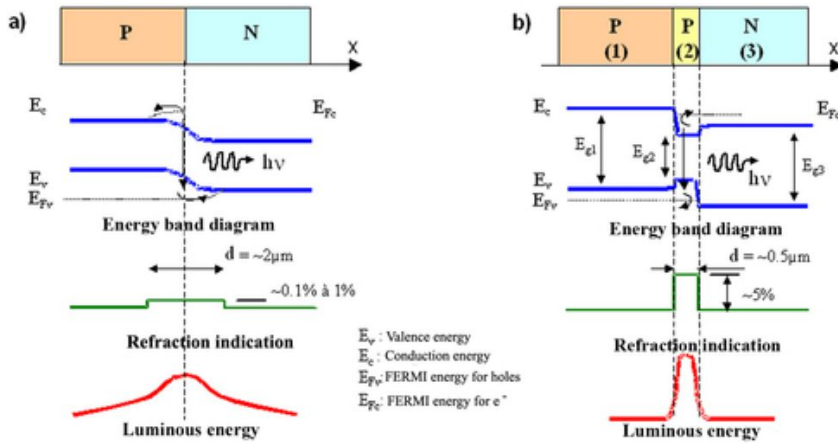


그림 2.1.2 a) 동종접합 PN 다이오드 b) 이종접합 PN 다이오드

이렇게 형성된 PN 접합 구조에 P형엔 Anode를, N형엔 Cathode를 연결하여 전류를 주입하게 되면 전자-정공 쌍(EHP)이 재결합하여 반도체의 밴드갭 에너지 차이 만큼의 빛에 형태로 에너지를 방출하게 된다. 이러한 반도체의 에너지 준위는 운동량이 달라짐에 따라 에너지 준위도 달라지는데, GaN와 같은 Direct band gap 반도체와 Si과 같은 Indirect band gap 반도체로 구별할 수 있다. 그림 2.1.3 과 같이 direct band gap 구조에서는 전도대역의 전자가 가전자대역의 정공을 찾아 재결합할 때 에너지 보존 법칙에 의해 그 밴드갭 에너지  $E_g$  만큼의 에너지가 빛 에너지로 변환되어 photon을 발생하게 된다. 이때 전도대역의 전자나 가전자대역의 전자는 동일한  $k$  값을 갖게 되므로 운동량 보존 법칙이 저절로



만족하게 된다. 이때 전자의 일부는 반도체 내의 불순물과 충돌하여 빛으로 발생하지 못하고 열로 에너지를 발생하게 되는데 이를 비발광재결합(nonradiative recombination)이라고 한다. Si와 같은 indirect band gap 구조에서는 전도대역에 있는 전자의 운동량이 존재하게 되므로 운동량이 존재하지 않은 가전도대역의 정공과 직접 결합할 수 없게 된다. 운동량 보존 법칙에 따라 전도대역의 전자는 일단 운동량을 줄이기 위하여 중간 대역을 거쳐서 가전도대역으로 결합할 수 있다. 그러나 이러한 중간 과정을 거치게 되면 전자가 정공과 결합을 하더라도 원래 있던 에너지가 빛 에너지로 변환되지 않고 열에너지가 음파로 변환되어 소멸되므로 이러한 구조에서는 빛이 발생하지 않는 비발광재결합이 주를 이루게 된다. 그러므로 일반적인 반도체 발광소자는 발광재결합이 용이한 direct band gap 물질로 이루어진다.

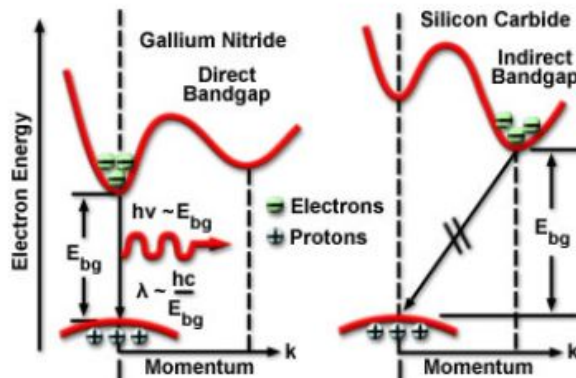


그림 2.1.3 직접천이형과 간접천이형 반도체의 운동량에 따른 전자의 에너지

Direct band gap 반도체에서 발생하는 빛의 파장은 전도대역의 전자가 가전도대역으로 에너지가 떨어질 때 생성되는 photon의 에너지가 에너지 보존 법칙에 의해 전도대역과 가전도대역의 에너지 차이인 밴드갭 에너지  $E_g$ 와 같다는 것이 다음의 (2. 1)식으로 결정되며, 반도체 밴드갭에 해당하는 빛의 파장은 (2. 2)의 값으로 주어진다.

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_g \quad (2. 1)$$

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24\mu\text{m} \cdot \text{eV}}{E_g} \quad (2. 2)$$

그림 2.1.4는 광소자로 사용되고 있는 주요 반도체 밴드갭 에너지를 결정의 격자간격인 격자상수별로 보여주고 있으며 indirect gap, direct gap와 육각기둥 구조(hexagonal)의 일종인 wurtzite 구조와 정육면체 구조(cubic)의 일종인 zinblend 구조를 나타내고 있다.

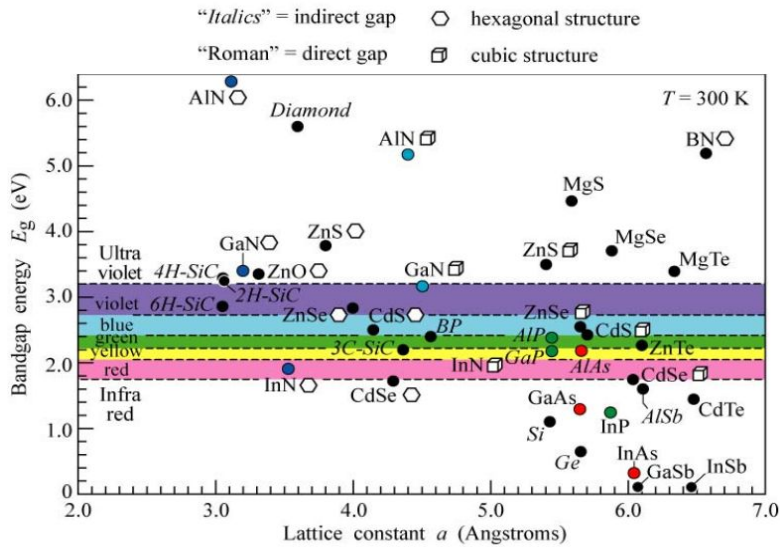


그림 2.1.4. 주요 반도체의 격자상수별 밴드갭 에너지의 분포

격자상수가 비슷할 경우 서로 합성이 가능하여 그 조성 비율을 조정함으로써 밴드갭 에너지를 조절하여 원하는 파장을 정확하게 얻어낼 수 있다. 그러나 격자상수가 크게 다른 반도체끼리는 내부의 압력 증가로 인해 합성에 많은 어려움이 있다. 그림 2.1.5 는 격자상수의 불일치에 의한 변형을 나타내고 있는 이미지이다. 이처럼 격자상수는 반도체 공정상 중요한 파라미터가 된다.

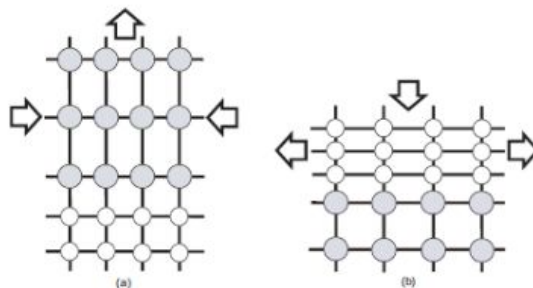


그림 2.1.5 (a) compressive and (b) tensile strain

## 2. White LED

White LED를 제조하는 방법으로는 크게 3가지 방법이 있다. 첫째, blue LED, green LED, red LED를 3색 조합하여 백색을 구현하는 방식이 있다. 이 방식의 장점으로는 각각의 LED의 휘도를 조절하면 동적인 색조절(dynamic color tuning)이 가능하며 연색성도 매우 우수하고 형광체를 사용하지 않으므로 스토크스손실(Stokes loss)이나 형광체 분체 층 내에서의 흡수와 산란에 따른 손실이 없다는 장점이 있지만 각각의 발광 스펙트럼이 그다지 넓지 않아 태양광과 같은 스펙트럼을 얻는데 한계가 있고, 여러 개의 고가의 고휘도 LED를 사용하여야 하므로 가격이 아직까지는 상당히 높고 특성이 다른 물질로 구성된 LED를 제어하는데 어려움이 있다는 단점이 있다. 다음으로 GaN계 LED 칩의 청색발광을 여기 광으로 하여 blue와 보색관계에 있는 황색형광체인  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 계(YAG:Ce)를 여기 시켜 백색광을 구현하는 방식이다. blue LED 칩의 450 nm 근방의 청색발광과 황색 형광체(Yellow phosphor)의 560 nm 부근의 황색발광을 혼색하여 얻어낸 백색은 제조원가 관점에서는 가장 유리한 방법이지만 연색성(Color rendering)이 상대적으로 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이러한 이유는 녹색과 적색 영역의 발광이 없기 때문인데 최근 이러한 형광체들을 추가 혼합함으로써 연색성을 개선하고 있다. 하지만 형광체의 양이 늘어남에 따라 스토크스 쉬프트(Stokes shift)에 의해 LED의 광효율이 감소되는 문제점을 보고하고 있다. 마지막으로, 에너지 가시광보다 더 큰 자외선 LED를 여기 광으로 사용하여 청색, 녹색, 적색 3종류나 또는 이보다 더 많은 형광체를 사용한 다중 색혼합에 의한 백색광을 구현하는 방식이다. 이 방식은 여기 광으로 사용되는 자외선이 직접 외부로 방출되지 않도록 자외선차단필터(filter)가 패키지에 내장되어야 하는 단점을 가지고 있지만 색좌표(color chart)상의 백색점(white point)을 형광체들 간의 조성비로 조절이 가능한 장점을 가지고 있다. 자외선 LED는 주로 380~400 nm의 가시 광에 인접한 파장을 가진 질화물 반도체 LED를 사용하며 세 종류의 형광체보다 에너지가 크므로 형광체들을 모두 흡수나 여기를 시켜서 형광이 가능하게 한다. 원리적으로는 형광등과 가장 유사하며 연색성이 다른 방식에 비하여 매우 우수하다.

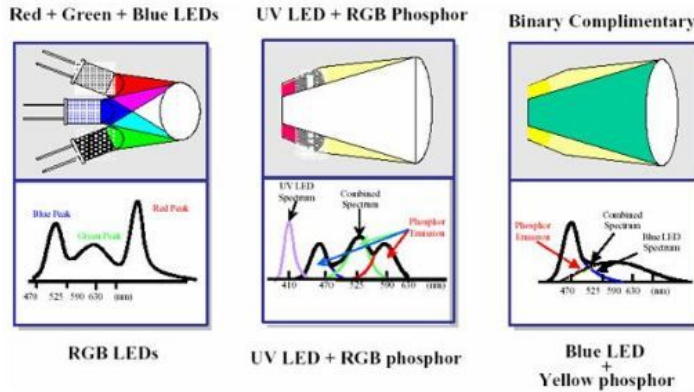


그림 2.1.6 여러 가지 white LED 구현방식

white LED의 발광 스펙트럼은 가시대역 전체에 퍼져 있는 것이 바람직하다. 그러나 연색성과 발광효율은 상충관계에 있으므로 용도에 따라 적합한 형광체를 사용하는 것이 필요하다. 형광체는 근자외선 영역이나 청색 영역에서 흡수율이 높고 높은 변환 효율을 갖는 것이 중요하다. white LED용 형광체의 양자효율은 LED 칩으로부터 형광체에 조사되는 광자 수 대비 형광체로부터 반사되는 광자 수의 비로 나타내며 형광체를 구성하는 모체의 화학조성 및 품질, 형광체의 크기, 부활제의 농도 등에 의존하게 된다. 실용화되어 있는 white LED의 형광체 효율은 0.7 정도이며 아직 개선의 여지가 있다.

## 제2절 형광체

형광체는 광학적으로 활성화된 원소를 도핑 한 무기물 호스트 물질로 이루어져 있으며, 대표적인 원소들에 화학식이  $A_3B_5O_{12}$ 를 가진 가넷(YAG)이다. 형광체의 화학식에서 A와 B는 화학적 요소들이고 O는 산소이며, 일반적으로 이트륨-알루미늄-가넷(yttrium aluminium garnet, YAG),  $Y_3Al_5O_{12}$ 는 가장 흔히 사용되는 수용체 물질이다. 형광체는 무기화합물로 그림 2.2.1에 나타나 있는 바와 같이 무정형의 입자이며 크기는 보통 1~수십  $\mu m$  정도이다.

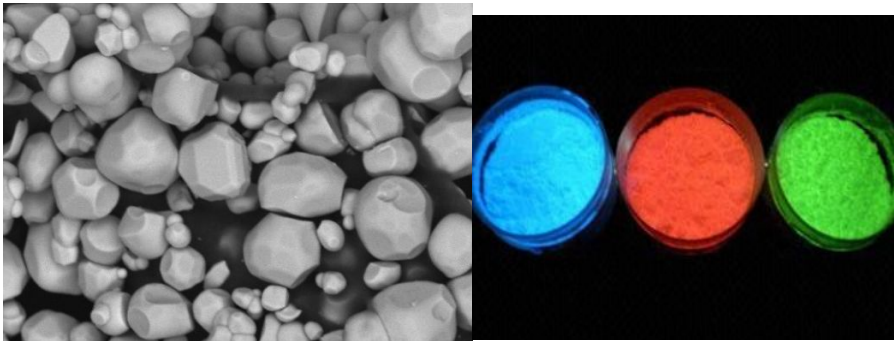


그림 2.2.1 형광체의 전자 현미경 사진(왼쪽)과 R, G, B 형광체 형광(오른쪽)

형광 특성은 형광물질의 입도나 입자형성 및 결정성의 균일성 등에 매우 민감하기 때문에 이를 효율적으로 제어할 수 있는 합성기술이 뒷받침 되지 않는다면 우수한 형광물질을 제조 할 수 없으며 이를 산업화로 연결시키는 것이 어렵다. 형광체를 제조하는 방법으로는 크게 고상법, 액상법, 기상법, 분무 열분해법이 있다. 일반적으로 형광체는 고상법에 의해 분말 형태로 합성되는데, 이 방법은 최종 열처리 과정에서 고온에 의해 형광체 입자들에 응집이 일어나 표면에 손상을 입히게 되고 불순물이 혼입되어 결과적으로 발광 특성에 손실을 가져오게 된다. 다음으로 액상법은 원료 물질을 고상법보다 균일하게 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 원하는 결정의 형광체 분말 제조가 가능하며, 도핑 물질의 균일한 분산이 가능하고 순수한 결정

을 가지는 분말 제조가 가능하기 때문에 발광효율이 우수한 장점이 있으나, 일부 형광체의 경우를 제외하곤 분말의 크기나 형태 조절이 어려운 단점을 가지고 있다. 기상법은 구형 형상의 산화물계, 황화물계 및 질화물계 형광체 분말의 제조가 가능하기 때문에 최근 형광체 분말 제조에 많은 연구가 진행되고 있는데 10 nm 이하의 미세한 크기를 갖으며 크기 분포도 좋기 때문에 나노 형광체 분말의 제조와 연구에 장점을 가지고 있으나 기상응축 공정에서는 각각의 원료 분말들의 기화 특성이나 응축 특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에는 적합하지 않다. 마지막으로 분무 열분해법은 형광물질을 구성하는 원료물질들을 DI water나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무용액을 제조하고 이를 액적 발생장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무시켜 고온의 전기로 내부에서 건조, 열분해, 결정화 과정을 거쳐 하나의 액적에서 형광체 분말을 제조하는 기상 공정이다. 용액 상태에서 제조하고자 하는 구성 물질들을 분자 수준으로 혼합이 가능하기 때문에 다성분계 형광체 분말 제조가 용이하며 낮은 합성 온도에서 원하는 조성의 다성분계 형광체 분말을 얻을 수 있다. 다만 형광체 분말들의 형태적인 특성이 불규칙하다는 단점을 가지고 있다. LED용 형광체의 제조는 경제성을 이유로 대부분 고상법을 사용해 왔으나 최근 이슈가 되고 있는 나노 형광체와 같은 경우는 형광체 크기를 정밀하게 제어해야하므로 대부분 액상법을 사용하여 제조한다.

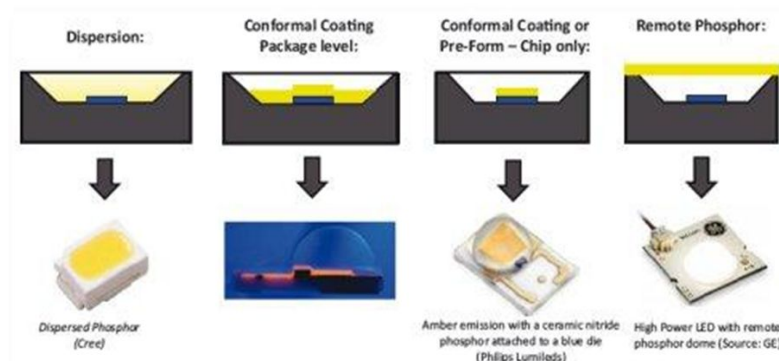


그림 2.2.2 형광체 패키징 방법

white LED에서 형광체의 공간적 분포는 램프 색의 균일도와 효율에 큰 영향을 주게 되는데, 형광체의 공간적 분포 방법에는 크게 4가지가 있다. 먼저 봉지재 안에 형광체를 고루 분산시켜 LED chip 전체를 감싸는 분산형 패키징이 있다. 중력과 부양력, 마찰력은 일반적으로 형광체의 입자들 중 큰 것들이 chip 쪽으로 가라 앉혀 형광체의 분포도가 균일하지 못하다는 단점을 가지고 있다. 이에 의해 LED chip의 배광 모양이 균일하지 못하지만 제조비용을 낮추기 때문에 많이 사용되고 있다. 다음으로 LED chip과 근접하고 균일한 두께의 형광체를 분포하는 방법이다. 균일한 두께의 형광체 분포는 적은 발광영역과 높은 휘도를 제공하여 점광원 같은 작은 발광영역을 갖는 광원에 이 응용분야가 쓰이고 있다. 그러나 형광체와 LED chip이 접촉을 하고 있기 때문에 반도체 다이로부터 발광된 형광은 다이를 덮고 있는 금속 접촉에 의해 다시 흡수 될 수 있어 효율적인 측면에 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 LED chip으로부터 공간적으로 멀리 위치시키는 원거리 형광체 구조가 개발되었다. 이러한 구조는 LED chip과 형광체 사이의 공간적 분리에 의하여 반사율이 낮은 LED chip에 의한 영향을 거의 받지 않는다. 그로인해 형광효율이 향상되어 빛의 출력 또한 향상된다. 고효율 백색 LED를 구현함에 있어 없어서는 안 되는 것이 바로 형광체이다. 그러나 형광체의 첨가에 의한 Stokes shift가 발생하여 효율의 감소로 이어지게 된다.

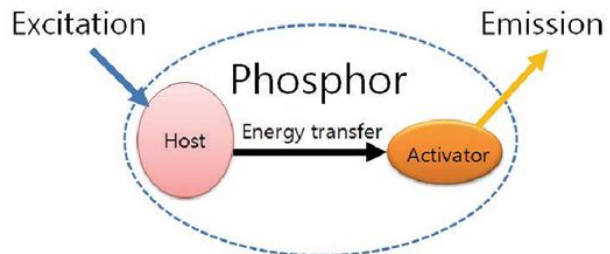
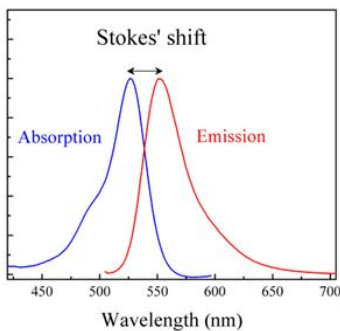


그림 2.2.3 Stokes shift에 의한 에너지 손실과 형광체의 에너지 변환 과정

stokes shift란 분자나 원자로 이루어진 물질이 광자(photon)를 흡수할 때와 방출할 때의 스펙트럼이 다르게 나타나는 현상으로 높은 에너지(단파장)의 여기 광을 흡수하여 형광체가 가지고 있는 고유의 파장(장파장)의 빛으로 변환되는 과정에서 나타나는 에너지 손실을 뜻한다. 이는 형광체의 첨가와 비례하게 발생하는 현상으로 고연색성을 위해 형광체를 많이 첨가할 수 없는 이유가 되기도 한다. 이러한 이유로 적은 양의 형광체에서 고효율을 발현하기 위한 연구가 필요한 실정이다.



### 제3절 Surface plasmon

표면 플라즈몬은 질량 대비 풍부한 표면 전자를 가지고 있는 금속 나노 입자 또는 금속 나노 필름에서 발생하는 전자들의 집단적인 진동(collective oscillation) 현상을 말하며 외부에서 입사하는 전자기파와의 상호작용을 통하여 여기(excitation)되어 입사하는 전자기파보다 증강된 크기를 가지고 계면에서 수직 방향으로 멀어질수록 지수 적으로 감소하는 소멸과 적인 성질을 갖게 되는데, 이는 전자기파와 나노 크기의 금속 간의 상호작용의 결과로 나타나는 독특한 현상의 하나로 이러한 상호작용을 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)이라 한다.

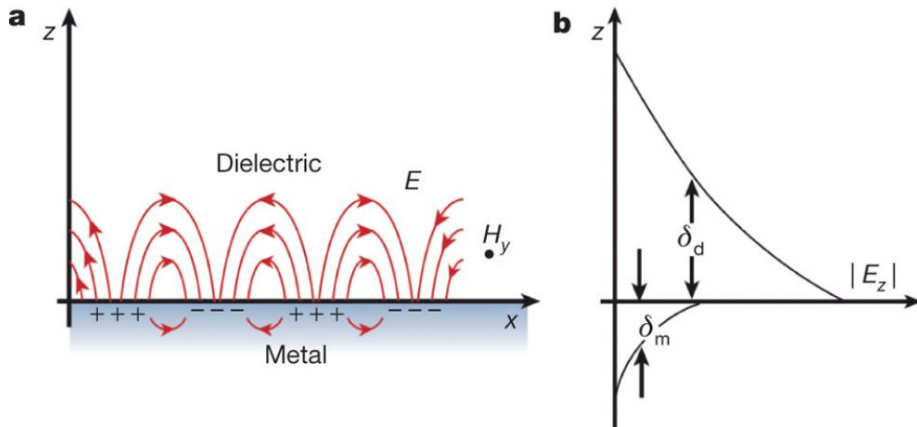


그림 2.3.1. 전파형 플라즈몬(propagating plasmons) 현상의 모식도

그림 2.3.1은 SPR 형태의 하나인 전파형 플라즈몬(propagating plasmons) 현상의 모식도이다. 약 10~200 nm 두께의 표면이 매끄러운 필름 형태의 금속과 유전체 계면에서 관찰되는데, 전달형 표면 플라즈몬을 여기시키기 위해서는 K 벡터(wave-vector) 매칭 기술이 필요하며 금속의 전하분포는 표피(skin depth) 두께 이상 침투해 들어가지 못하고, 유전체 쪽의 전자기장 또한 멀리 뺄어나가지 못하고 지수 함수적으로 감소하는 표면에 구속된(bounded) 근접장 전자기파 모드이다. 특히 이 모드는 금속표면 전하의 소밀파가 유전체 표면에 파의 진행방향과 평행한 성분의 전기장을 형성하고, 진행방향과 수직하며 표면에 평행한 자기장을 형성하면서 진행해 나가는 TM 모드로써 존재하게 된다.

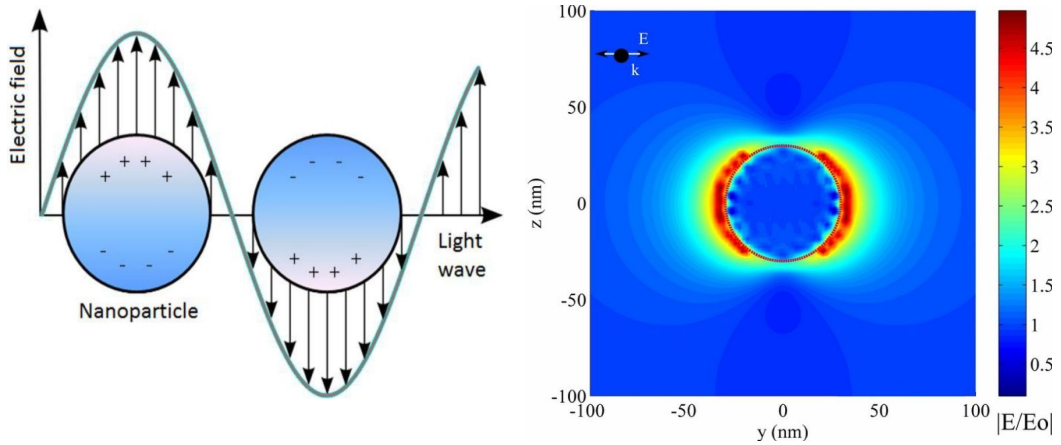


그림 2.3.2 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance) 현상의 모식도(왼쪽)와 나노입자와 전자기장의 상호작용에 의한 FDTD 시뮬레이션 결과(오른쪽)

그림 2.3.2는 SPR의 다른 하나인 국부적 표면 플라즈몬 공명(localized surface plasmon resonance, LSPR)현상을 나타내고 있는 모식도와 FDTD 시뮬레이션 결과이다. LSPR은 전달형 표면 플라즈몬과 달리 K 벡터 매칭 기술이 없이도 거의 모든 EM 웨이브와 공진 특성을 유도할 수 있기 때문에 표면 플라즈몬 여기가 가능한 것으로 알려져 있어 보다 쉽게 적용이 가능하며 전파형 플라즈몬과 다르게 어느 방향으로도 전파 되지 않고 금속 나노입자 주변에 전기장을 국부적으로 증대시킨다. 작은 금속 입자에선 금속 표면의 충분한 수준의 자유전자가 특정 주파수로 진동하고 이에 매칭하여 금속 나노입자에 의해서 빛이 강하게 흡수되거나 산란된다. 따라서 이러한 특성은 인접해 있는 유기염료, 반도체 나노입자 등의 형광체 특성에 많은 영향을 미치게 된다. 나노입자와 형광체 간의 하이브리드 구조를 제어할 수 있으면 이들 간에 발현되는 상호의존 특성이 조절되어 새로운 기능을 구현할 수 있다.[3-7]

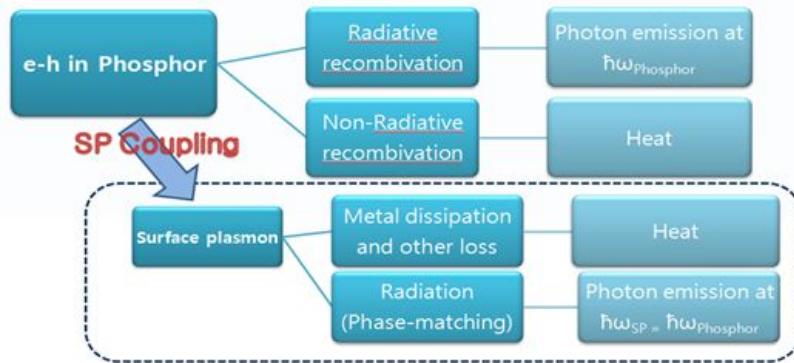


그림 2.3.3 표면 플라즈몬과 형광체간의 공명에 따른 광효율 향상 메커니즘

형광체와 표면 플라즈몬이 공명을 일으키게 되면 그림 2.3.3 과 같이 형광체가 가지고 있는 에너지가 표면 플라즈몬 쪽으로 공명에 의해 에너지 전이가 되고 일반적으로 표면 플라즈몬의 재결합속도가  $f_s$  로 형광체 내의 재결합 속도  $n_s$  에 비해 매우 빠르기 때문에 에너지 전이를 통한 추가적인 발광채널이 효율 향상의 주 이유가 된다.

## 제4절 Metal Nanoparticles

나노 기술은 물질의 크기를 나노미터로 제어하는 기술로 원자와 분자 수준의 물질을 물리적이거나 화학적인 제어를 통하여 일반적인 크기의 물질에서는 볼 수 없는 특수한 기능을 구현시켜 이를 이용한 여러 분야에 응용이 가능하다. 금속 물질을 나노미터 크기로 작게 만들 경우 일반적인 벌크 물질에서는 나타나지 않았던 전혀 다른 물리적, 화학적 특성을 가지게 된다. 예를 들어 일반 벌크상태의 금속의 녹는점이 나노 입자의 경우 매우 낮아지게 되며 흡수하는 빛의 파장 또한 달라져 벌크 물질의 색상과 전혀 다른 색을 띄게 된다.

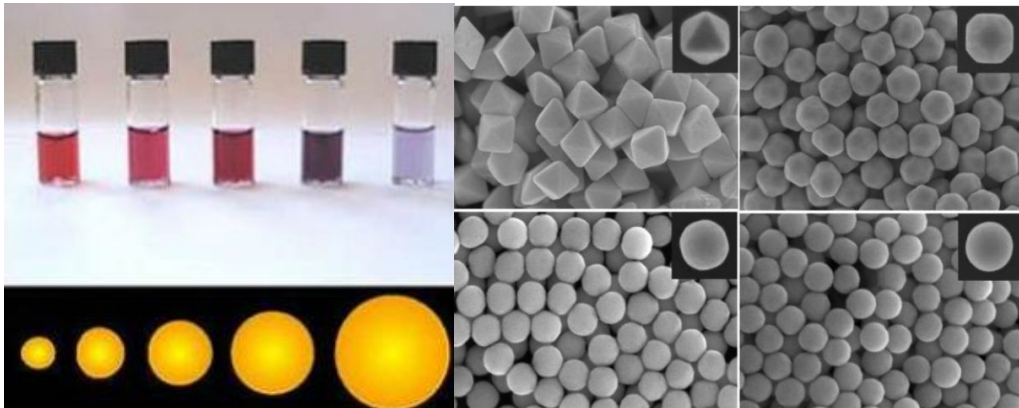


그림 2.4.1 Gold Nanoparticles에 크기에 따른 색변화와 다양한 모양

금속 나노 입자들은 그 특수한 특성들로 인해 전자, 정보저장, 촉매 등 여러 분야에 응용되어 사용되고 있으며 최근에는 광전자, 센싱, 이미징을 비롯하여 의료분야로까지 그 응용 분야가 넓어지고 있다. 금속 나노입자는 그 특성이 입자의 크기와 형태에 따라 크게 달라지므로 매우 정교한 제어가 요구되어진다.

## 제3장 실험방법

### 제1절 Metal nanoparticle 제조

#### 1. Gold nanoparticle(AuNP) 합성

본 실험에서 사용되는 금 나노 입자(Gold nanoparticle, AuNP)는 증착 방식과 액상 공정 방식 중에 시트르산 나트륨(sodium citrate)을 사용한 액상공정 합성법을 사용하였다.[8-10] 액상공정은 한 번에 많은 양을 제작 할 수 있으며 시트르산과 금 용액의 비율을 통해 입자의 조절이 가능하여 원하는 파장대로 미세한 조절이 가능하다는 장점을 가지고 있다.[8]

먼저 500 ml의 플라스크에 250 ml의 DI water와 금 원소인  $\text{HAuCl}_4$  1 g을 넣고 마그네틱 스틱을 이용하여 저어주어 10 mM의 금 용액을 제작 한 후 다시 1 : 9 비율의 DI water에 희석하여 1 mM에 금 용액을 만든다.[11] 이 용액 20 ml를 210 °C까지 가열하고 200~210 °C에서 50 mg/ml 시트르산( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )을 1 ml를 넣고 교반하면서 10분간 가열한다.

시트르산을 첨가한 후 5분 이내에 용액의 색이 Yellow → Black → Purple → Deep red 로 변하는 것을 관찰 할 수 있다.

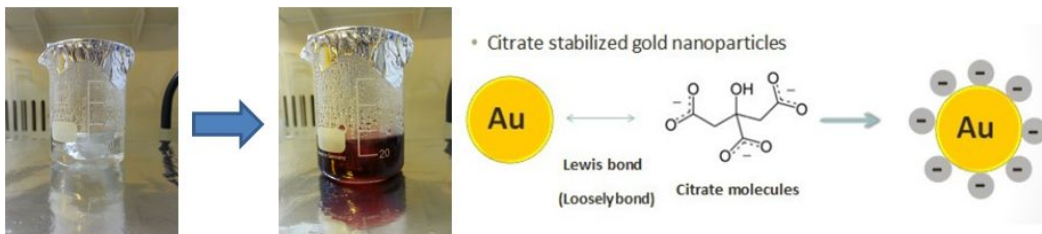


그림 3.1.1 시트르산에 의한 용액의 색의 변화와 화학적 안정화

그림 3.1.1은 금 용액이 시트르산에 의해 화학적으로 안정화가 되면서 gold seed가 particle 형태로 성장하는 것을 보여주는 이미지 이다.

각기 다른 크기의 AuNP 용액을 제작하기 위해 금 용액과 시트레이트 용액의 비율을 각각 15 : 1(HAuCl<sub>4</sub> : sodium citrate), 17 : 1, 20 : 1, 25 : 1 비율로 준비하였다. 그림 3.1.2 은 금 나노입자의 scanning electron microscopy (SEM) 이미지이다. Au 용액과 sodium citrate에 비율에 따라 달라지는 금 나노 입자의 크기를 SEM 을 통해 촬영한 이미지이다. Au 용액의 비율이 증가함에 따라 금 나노 입자의 크기가 증가하는 것을 관찰 할 수 있다.[8-9-12] 15:1 용액의 금 나노 입자 크기는 20 nm(±5 nm), 17:1 용액은 30 nm(±5 nm), 20:1 용액은 40 nm(±5 nm), 25:1 용액은 60 nm(±5 nm)를 각각 나타내었다. Au ion과 sodium citrate의 몰 비에 의한 용해도 차이를 이용하여 큰 입자들을 침전시키는 방법을 사용하여 크기를 균일하게 합성할 수 있다[13]. 이를 통해 금 용액의 비율이 많아짐에 따라 금 나노 입자의 크기도 커지며 밀도는 작아지는 상관관계를 알아 볼 수 있다. 형태는 완전하지 않지만 원형을 띄고 있으며 같은 도포 조건으로 도포를 하였을 때 입자의 크기에 따라 각각 도포되는 밀도가 달라지는 것을 알 수 있었다.

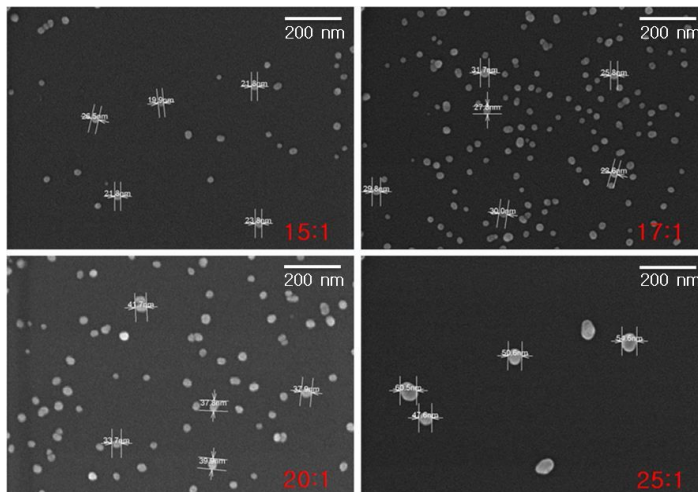


그림 3.1.2 H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> : sodium citrate 배합비에 따른 Au nanoparticle 들의 SEM 이미지

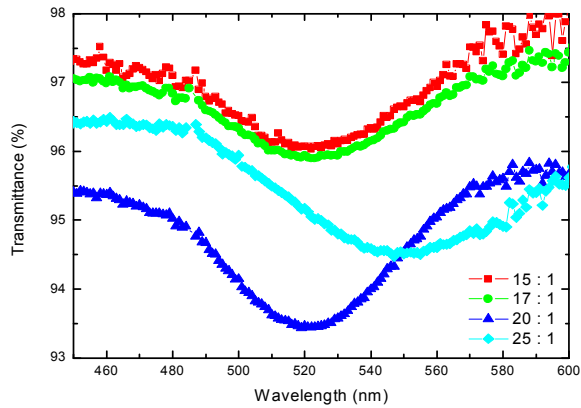


그림 3.1.3 HAuCl<sub>4</sub> : sodium citrate 배합비에 따른 Au nanoparticle 들의 투과 스펙트럼

그림 3.1.3 는 HAuCl<sub>4</sub> : sodium citrate 배합비에 따른 Au nanoparticle 들의 투과 스펙트럼 스펙트럼이다. HAuCl<sub>4</sub> : sodium citrate 배합비가 증가함에 따라 녹색 영역 대 (495 - 570 nm)에 흡수가 비례하게 증가하는 경향성을 관찰 할 수 있다. 이러한 이유는 크기가 20 ~ 35 nm 로 큰 변화는 없지만 밀도가 증가되었기 때문이다. 하지만 25 : 1 배합 비율의 용액에 흡수도는 이와 다른 경향성을 띄고 있는데, 그림 3.1.2 에 25 : 1 비율의 금 나노 입자 용액에 SEM 이미지에서와 같이 밀도가 낮고 입자 크기가 크기 때문에 금 나노 입자의 종횡비에 의해 흡수파장이 Red shift 된 것이라 판단된다. [14] 또한 밀도가 감소함으로 인해 흡수도 줄어드는 것을 알 수 있었다.

다음 증착 온도를 높임으로 용액의 표면 장력을 감소시켜 Au nanoparticle의 밀도를 높이기 위한 실험을 진행하였다. sapphire 기판 위에 AuNP를 증착할 때 일정량을 표면에 drop 한 후 증착 온도를 room temperature(RT)에서부터 25 °C 간격으로 100 °C까지 변화시켜가며 밀도의 변화를 관찰하였다.

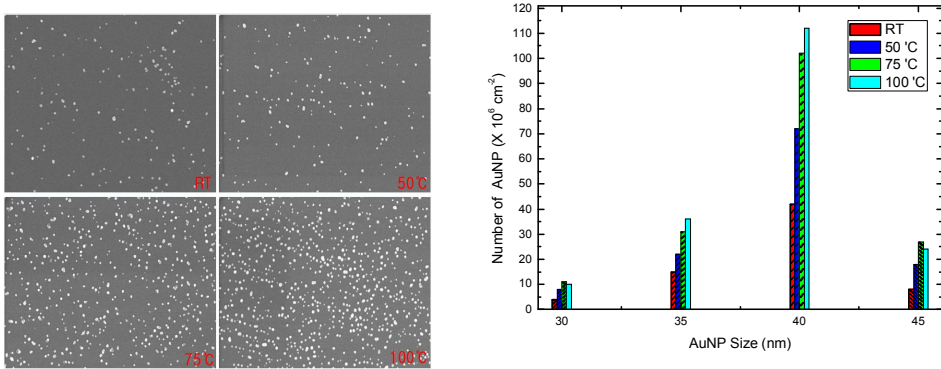


그림 3.1.4 Metal nanoparticle의 증착 온도에 따른 입자의 개수와 밀도 증가

그림 3.1.4는 20 : 1 비율의 용액에 증착 온도의 증가에 따른 금 나노 입자의 밀도 증가를 SEM으로 촬영한 이미지와 금 나노 입자의 개수에 대한 그래프를 나타내고 있다. 증착 온도를 증가시켜 금 나노 입자의 밀도를 증가시켰으며, 그로 인해 온도에 따라 입자의 개수가 증가하는 경향성을 확인 할 수 있다.

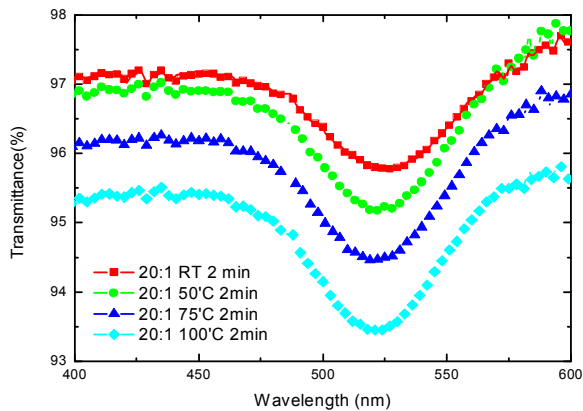


그림 3.1.5 Au nanoparticle의 증착 온도에 따른 투과 스펙트럼

그림 3.1.5는 20 : 1 비율의 Au nanoparticle 용액의 증착 온도에 따른 투과 스펙트럼을 보여준다.



각각 RT(26 °C), 50 °C, 75 °C, 100 °C에서 2 min 간 증착 시킨 후 흡수/투과도 측정 장비를 사용하여 흡수도를 측정하였다. 증착 온도의 증가와 비례하게 금 나노 입자의 밀도가 증가하여 흡수율이 상승하는 경향성을 파악할 수 있었다.[15]



그림 3.1.6 용액의 증착 온도에 따른 용액의 표면 장력의 변화

그림 3.1.6은 sample 위에 도포된 금 나노 입자 용액이 증착 온도에 따라 용액의 표면 장력이 낮아짐에 따라 sample 표면에 나노 입자들이 더 많이 증착되어지는 개요도를 보여주는 이미지이다.

위와 같은 물리적인 현상에 의해 표면장력이 발생할 확률이 증가하게 되며 이를 통해 더욱 높은 밀도의 sample을 얻어 낼 수 있었다.

### Gold nano particles(AuNP)

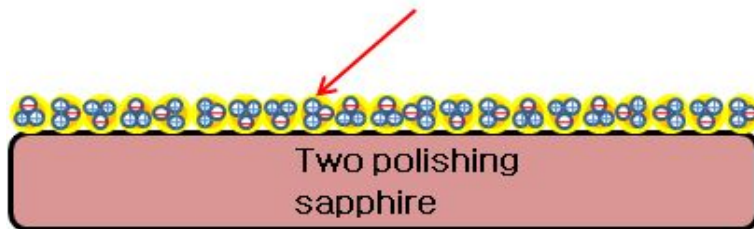


그림 3.1.7 Au nanoparticle 용액을 이용한 sample

그림 3.1.7은 제작된 금 나노 입자 용액을 sample 위에 도포시켜 얻어낸 구조의 모식도이다. 골드 용액과 시트르산의 비율로써 금 나노 입자의 크기 조절이 가능하며, 증착 시간과 온도 조절에 의해 밀도 조절이 가능하여 원하는 형태의 구조를 제작 할 수 있었다.

## 2. Silver nanoparticle(AgNP) 제작

본 실험에서 사용되는 은 나노 입자(Silver nanoparticle, AgNP)는 금 나노 입자와 마찬가지로 수열합성법으로 제작하기에는 은 나노 입자의 밀도가 상대적으로 떨어지며, 용액의 안정성을 확보하는 데에 어려움이 있어 은의 산화가 쉽게 이루어져 sample 제작에 적합하지 않다고 판단하여 전자빔증착법(e-beam evaporation)을 이용하여 은 필름 형태로 증착 시킨 후 열처리를 통하여 은 나노 입자를 얻어내었다.[16]

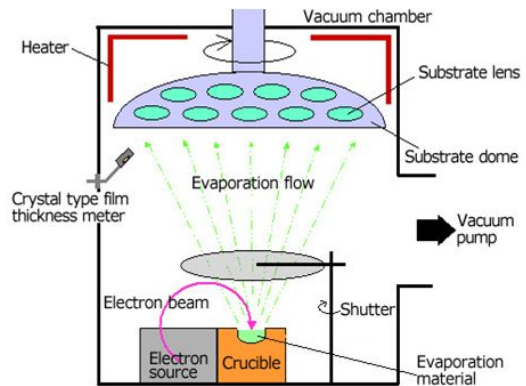


그림 3.1.8 전자빔증착(e-beam evaporation)장비와 증착 원리

우선 5nm 이하의 은나노필름을 전자빔증착법에 증착 후 급속열처리 (RAT) 공정을 통해 Ostwald-ripening 에 의해 agglomeration 되어 크기와 밀도를 제어할 수 있다. 아주 얇게 증착된 은나노필름은 보통 연속적인 박막의 형태가 아닌 particles 형태를 띤다. [17,18]

본 연구에서는 전자빔증착법으로 은나노필름을 0.5 nm와 1 nm의 두께로 증착하였으며 이렇게 제작되어진 sample을 동시에 열처리장비에 로딩 하여 N<sub>2</sub> 분위기에서 500 °C로 2 min 간 열처리를 진행하였다.

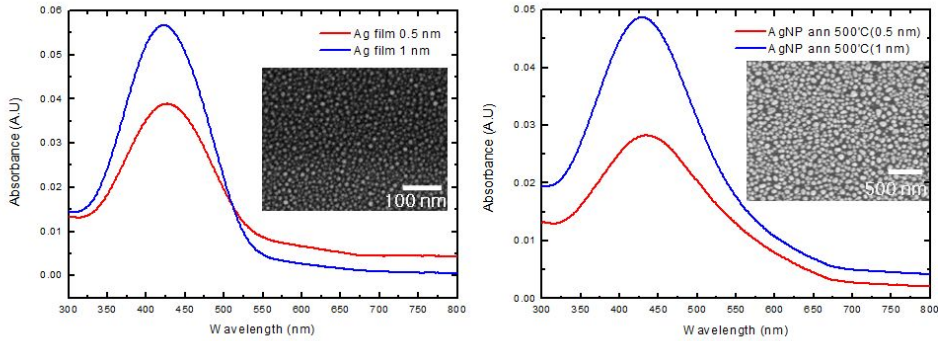


그림 3.1.9 열처리 전 증착된 Ag 필름과 열처리 이후 얻어진 Ag nanoparticle의 흡수 스펙트럼

(삽화는 각각 Ag 나노 필름과 열처리 후 Ag 나노 입자의 SEM 이미지)

그림 3.1.9 의 이미지는 각각의 두께로 증착된 은 필름과 열처리장비를 통한 열처리 이후에 얻어진 은 나노 입자의 흡수도 스펙트럼이다. 은 필름에 증착 두께가 두꺼운 만큼 blue 영역의 파장 대에 흡수가 강하게 일어나는 경향성을 확인 할 수 있다. 이는 열처리 이후에도 같은 경향성을 보이고 있다. 열처리 이전 sample의 흡수도 보다 열처리 후의 흡수도가 약간 감소한 것을 확인 할 수 있는데 이것은 SEM 이미지를 통하여 확인 하여 볼 때 은 나노 입자의 크기가 커짐으로써 입자간의 간격이 멀어져 흡수도가 감소하는 것으로 판단된다.

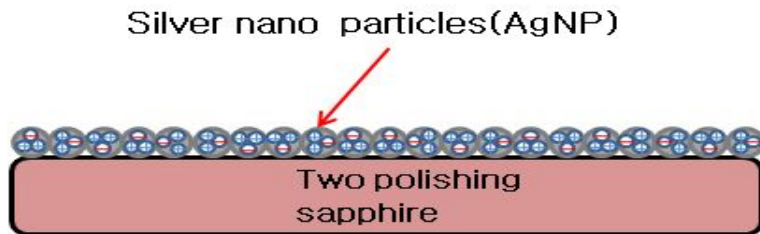


그림 3.1.10 Ag nanoparticle 용액을 이용한 sample

그림 3.1.10은 전자빔 증착기로 sample 위에 증착한 은 나노 입자 구조의 모식도이다. 은의 증착 두께에 비례하게 입자의 크기가 조절이 가능하였으며 입자 크기가 작을수록 밀도는 높아지는 경향성을 확인 할 수 있었다.

## 제2절 Indium tin oxide(ITO) spacer 증착

금속 나노 입자와 형광체 층(phosphor layer)간의 공명 영역(resonance space)을 조절해 주기 위한 ITO 공간층은 RF 스퍼터 장비(RF magnetic sputter)를 이용하여 증착하였다.[19-21] 일반적으로 발광체가 금속 나노 입자와 직접적으로 닿아 있을 경우에는 LSP이 아닌 에너지의 전파나 금속의 흡수를 통한 형광 퀸칭(Quenching) 현상으로 인해 발광 세기가 저하될 수 있으므로 Spacer layer 를 삽입함으로써 퀸칭 현상을 억제하고자 하였다.[17, 22]

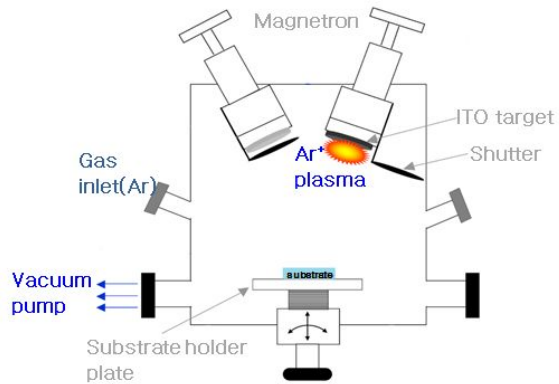
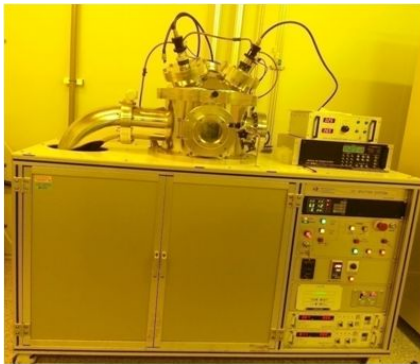


그림 3.2.1 스퍼터(sputter) 장비와 증착 원리

스퍼터 증착 공정에서 초기 진공과 증착 진공 그리고 온도는 박막의 특성에 영향을 미치므로 동일한 조건에서 모든 Sample을 증착하였으며 RF power의 세기와 증착 시간의 증가에 따라 증착되어지는 박막의 두께가 결정되어 지므로 power를 일정하게 준 상태에서 시간을 변수로 공정을 진행하여 다양한 두께의 ITO 공간층을 확보 할 수 있었다.[20]

Ar	base pressure	working pressure	RF power	Time	Temp
35 sccm	$1 \times 10^{-5}$ Torr	$6 \times 10^{-3}$ Torr	100 W	4~12 min	300 °C

표 3.2.1. RF magnetron sputtering 공정 조건

표 3.2.1은 ITO를 증착하는 RF magnetron sputter의 공정 조건이다. 주입 가스는 불활성 기체인 Ar을 35 sccm을 주입하였다. 증착 압력(work pressure)은  $6 \times 10^{-3}$  Torr를 유지시켜 주었으며 증착 RF power는 100 W를 걸어주었다.

ITO 공간층의 성장 시간은 각각 4 min, 7 min, 9 min, 12 min 에 시간으로 증착하였으며, ITO의 결정성을 높이기 위하여 금 나노 입자에 녹는점에 영향을 주지 않는 최고 온도인 300 °C에서 증착되었다.

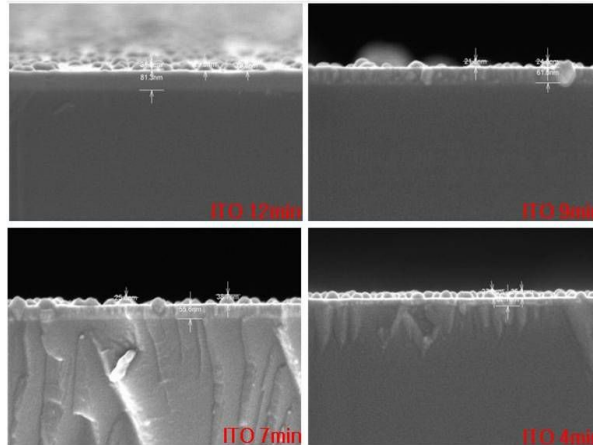


그림 3.2.2 Sputtering 시간에 따른 ITO 필름의 SEM 이미지

그림 3.2.2는 Ag nanoparticle 위에 스퍼터링법으로 증착된 ITO의 SEM 이미지이다. 그림에서 보는 것과 같이 ITO 증착 시간에 감소와 함께 ITO 공간층의 두께도 감소하는 경향성을 보여준다. 또한 ITO의 증착 시간이 낮아질수록 나노 입자의 형태가 도드라져 보이며 이것은 ITO의 두께가 낮을수록 Au nanoparticle을 완전히 covering 하지 못하기 때문이다. Sputtering method으로 증착시켜, 나노 입자가 ITO로 capping 되어 진 것을 SEM 이미지를 통해 확인 할 수 있었고, 12 min에서 80 nm( $\pm 5$  nm), 9 min 에서 60 nm( $\pm 5$  nm), 7 min 에서 50 nm( $\pm 5$  nm), 4 min 에서 30 nm( $\pm 5$  nm)의 평균 두께를 얻어 낼 수 있었다.

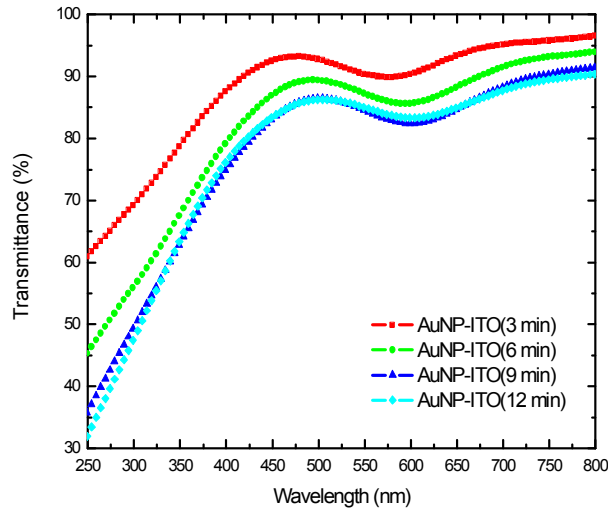


그림 3.2.3. ITO 공간층의 두께의 증가에 따른 투과도의 감소

그림 3.2.3은 스퍼터링 공정을 통한 ITO의 증착 시간의 증가와 함께 두께가 증가함에 따라 UV 영역의 투과도가 감소하는 것을 통하여 ITO의 증착을 확인하였으며, 금 나노 입자의 Green 영역 대에 흡수도 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 ITO의 증착이 나노 입자의 흡수도에 아무런 영향을 미치지 않는다는 것을 확인 할 수 있었으며 원하는 두께를 시간조절을 통하여 얻어낼 수 있다는 것을 알 수 있었다.[21]

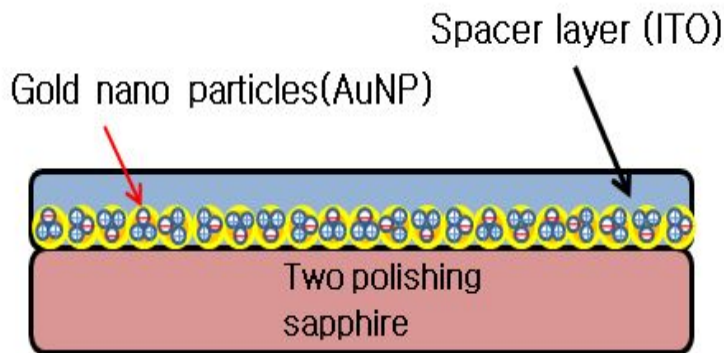


그림 3.2.4. Au nanoparticle 위에 ITO spacer 제작 개략도

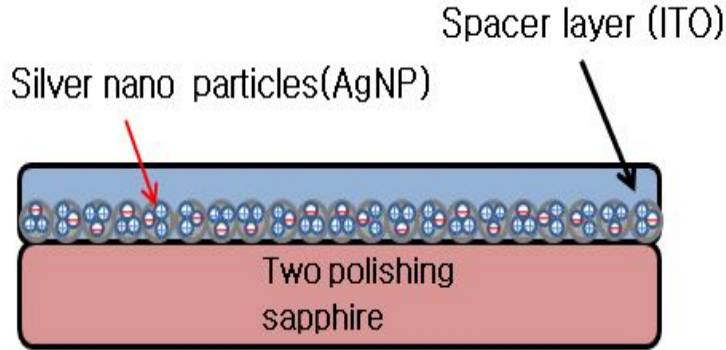


그림 3.2.5. Ag nanoparticle 위에 ITO spacer 제작 개략도

그림 3.2.4와 3.2.5를 통하여 각각의 금속 나노 입자에 스퍼터링 장비를 사용하여 spacer layer 로서 ITO를 증착하였다. ITO의 증착 두께는 침투 깊이(penetration depth)에 의해서 기준이 정해졌다.

$$\begin{aligned}
 E_g &\approx 2.7\text{eV}(\text{blue}) \\
 E_g &\approx 2.3\text{eV}(\text{green}) \\
 \epsilon_{ITO} &= 7.6, \\
 \epsilon_{Ag} &= -6.53, \\
 \epsilon_{Au} &= -7.6 \\
 \zeta &= 43.06\text{ nm}(\text{blue}) \\
 \zeta &= 38.373\text{ nm}(\text{green})
 \end{aligned}
 \tag{3.2.1}$$

식 (3.2.1)에 의해 유전체와 금속의 유전상수에 의하여 계산되어진 약 40 nm의 두께를 기준으로 두께를 약 80 nm 까지 늘려서 실험을 진행하였으며, 40 nm 이하의 박막은 기본적인 금속 나노 입자의 크기보다 작아 실험의 경향성을 파악하고 형광체와의 거리 조절에 어려움이 있었다.

### 제3절 패키지 공정

본 연구에서 사용 되어진 green 형광체는 GNYAG(3956)가 사용되었으며, 이는 세왕하이텍에서 구매한 실리콘 에폭시(silicone epoxy)와 경화제를 함께 섞어 투명한 얇은 필름 형태로 제작되었다. ITO 공간층 위에 형광체와 섞은 에폭시를 증착하였다. 에폭시에 경화제가 많이 첨가 될 경우 형광체의 입자들이 에폭시 아래쪽으로 침전되기 이전에 경화가 이루어지므로 형광체와 금속 나노 입자가 충분히 LSPR가 일어날 수 있는 거리에 형성하기 위하여 184A silicone과 184B gardener 그리고 형광체를 각각 0.9 g + 0.1 g + 0.1 g 씩을 섞어주고 에폭시 내부에 있는 기포에 의한 PL 측정의 방해 요소를 제거하기 위해 진공 데시케이터에 넣어서 진공상태로 30 min 간 대기시켜 내부에 있는 기포를 제거하여 준다. 충분히 기포가 제거된 형광체와 에폭시를 silicone epoxy 주입기에 넣고 spin coating기 위에 고정시킨 샘플위에 일정량을 주입한 뒤 코팅한다.

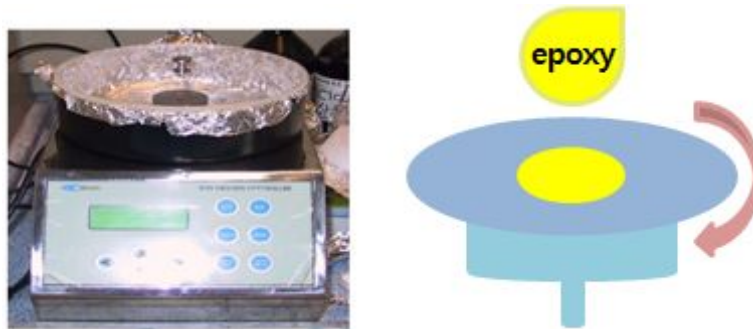


그림 3.3.1. spin coater 장비와 와 스핀코팅법

제작된 sample 위에 코팅 된 형광체의 두께를 균일하게 올리기 위하여 최적의 spin coating 조건을 잡는 실험을 진행하였다.

코팅 조건이 균일하지 못할 경우 PL 포지션에 따라 Intensity가 변하기 때문에 정확한 데이터를 확보하는데 어려움이 있다.



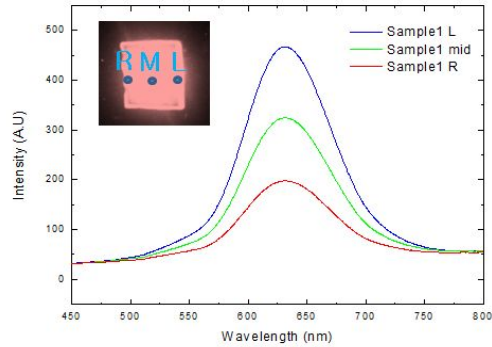


그림 3.3.2. 에폭시의 두께가 달라 위치에 따라 다른 PL의 Intensity

그림 3.3.2는 증착조건이 확보되지 못했을 때 형광체가 섞인 에폭시의 두께가 sample의 위치에 따라 다르기 때문에 나타나는 PL Intensity의 변화를 보여준다. sample의 가운데를 중심으로 왼쪽의 에폭시는 더 두껍고 오른쪽의 에폭시는 더 얇았을 때 PL Intensity가 크게 차이 나는 것을 알 수 있다.

Spin-Coating conditions	Left PL intensity	Middle PL intensity	Right PL intensity
300rpm 5s 500rpm 10s 1000rpm 10s	483	321	194
300rpm 5s 500rpm 10s 2000rpm 10s	421	278	218
300rpm 5s 500rpm 10s 3000rpm 10s	341	261	207
300rpm 10s 500rpm 10s 2000rpm 20s	372	358	346
300rpm 10s 500rpm 10s 3000rpm 20s	321	254	217

표 3.3.1. Spin coating 공정 조건에 따른 각 위치별 PL의 Intensity

표 3.3.1은 spin coating 공정 조건에 따른 각 sample의 위치별 PL의 Intensity를 보여주고 있다. 가운데를 중심으로 양쪽의 세기가 비슷한 공정 조건으로 최적화 하여 에폭시 coating을 진행하였다.

300 RPM에서 10 sec, 500 RPM에서 10 sec, 1500 RPM에서 20 sec 간 coating을 한 후 150 °C의 Hot-plate에서 2시간 동안 경화작업을 시킨다.

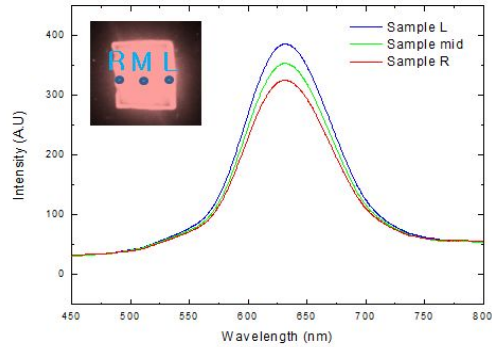


그림 3.3.3. 최적화된 두께에 에폭시의 각 위치별 PL의 Intensity

그림 3.3.3은 최적의 스펀코팅 조건을 통해 제작된 시편의 경우 각 위치별 PL의 Intensity이다. 가운데를 중심으로 양쪽의 세기차가 크지 않으며 반복 실험을 통해 균일한 두께의 재현성을 확보하였다.

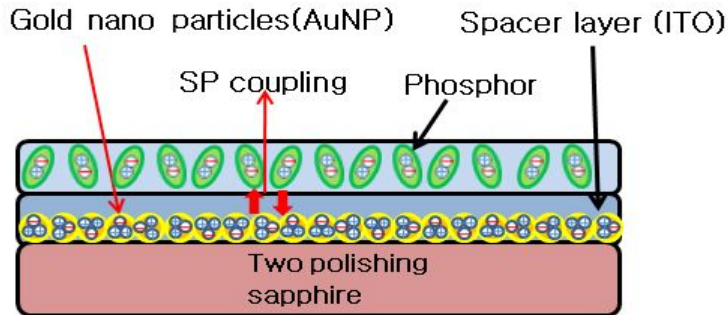


그림 3.3.4. Au nanoparticle 을 통한 형광체 효율 향상을 위한 시편의 구조도

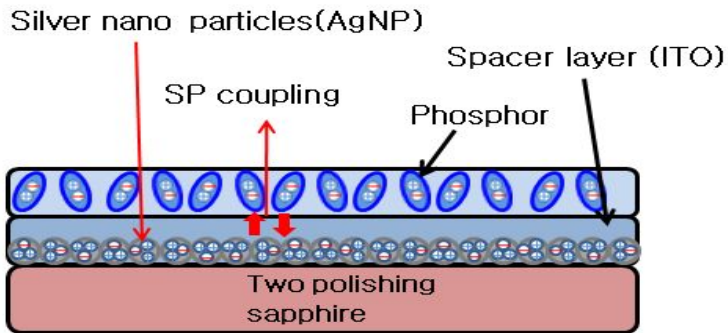


그림 3.3.5. Ag nanoparticle 을 통한 형광체 효율 향상을 위한 시편의 구조도

## 제4절 Plasmon에 의한 광특성 변화

본 연구에서 제작된 샘플은 405 nm near UV laser diode 광원을 사용한 photoluminescence(PL)를 이용하여 광학적 특성 분석을 진행하였다.

먼저 ITO spacer 층의 두께의 변화에 따른 형광체의 효율 변화를 보기 위해 금 나노 입자가 40 nm인 금 용액과 시트르산이 20 : 1 의 비율로 합성 된 용액을 sample 마다 동일한 밀도로 증착하기 위하여 실온(26 °C)에서 2 min 동안 도포 한 후 스퍼터를 통한 ITO의 증착을 진행하였다.

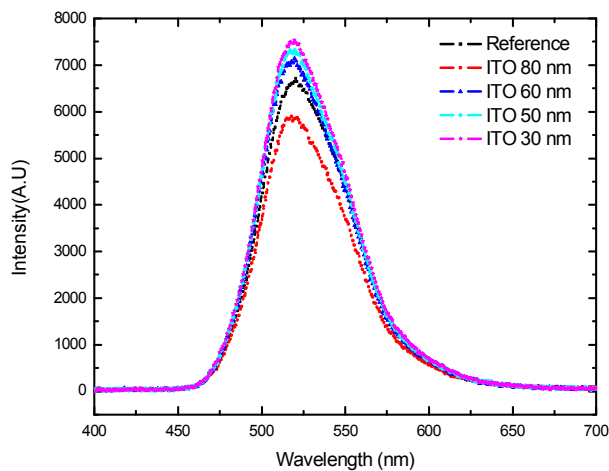


그림 3.4.1. ITO 공간층의 두께 변화에 따라 Green 형광체의 PL 스펙트럼

그림 3.4.1 은 ITO 공간층에 두께 변화에 따른 형광체의 발광 효율의 PL 스펙트럼 이다. 금 나노 입자에 ITO 증착 시간을 점진적으로 줄여가며 두께 조절을 하였다. Reference 샘플은 금 나노 입자에 ITO 공간층 없이 형광체를 바로 증착 하였다. PL 스펙트럼을 통해 spacer의 두께가 얇아질수록 Intensity는 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 일정 두께 이상에서는 더 이상 공명 현상이 일어나지 않고 빛의 흡수에 의해 오히려 효율의 감소로 이어지는 것을 관찰 할 수 있다.[23]

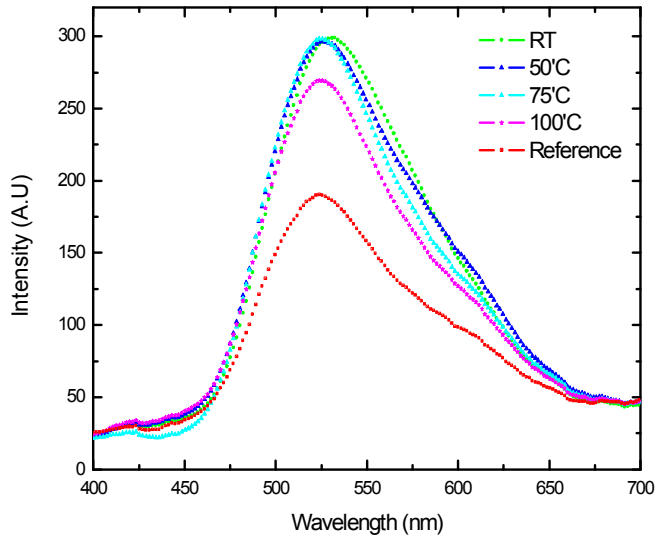


그림 3.4.2. 증착온도에 의한 Au nanoparticle의 밀도 변화에 따른 PL 스펙트럼

금 나노 입자의 밀도에 따른 형광체의 발광효율 PL 스펙트럼을 보기 위해 앞선 실험에서 가장 좋은 결과가 나왔던 ITO 공간층을 30 nm로 고정을 해 놓고 증착 온도를 실온(26 °C)에서부터 50 °C, 75 °C, 100 °C로 늘려가며 sample을 제작하였다.

그림 3.4.2 는 20 : 1 비율에 금 나노 입자 용액의 증착 온도가 높아짐과 같이 밀도도 증가함에 의한 형광체의 발광효율 PL 스펙트럼이다. 금 나노 입자의 밀도가 증가함에 따라 PL의 세기도 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.[24] 그러나 밀도가 너무 높게 되면 산란에 의한 효율 향상이 아닌 금속들 간의 에너지 전이로 인해 퀸칭(quenching)이 일어나게 되어 효율이 감소하는 현상이 나타나게 된다. [25, 26] 이를 통하여 밀도가 일정량 증가하면 형광체와의 공명 현상이 더 많이 일어나기 때문에 효율이 증가하지만 너무 많은 양의 금 나노 입자가 존재하게 되면 입자를 통한 흡수가 많이 일어나게 되어 퀸칭에 의한 효율 감소가 일어난다는 것을 알 수 있었다.

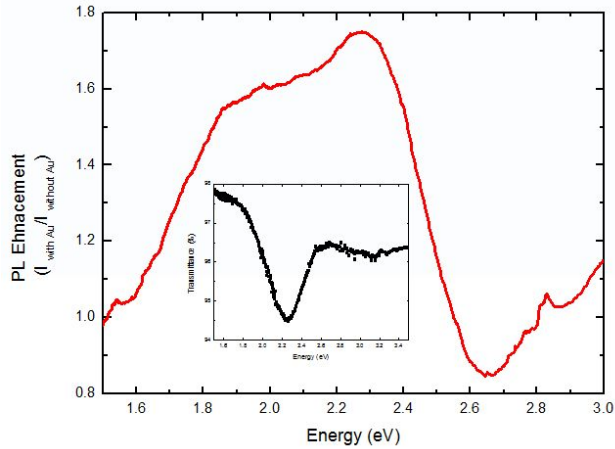


그림 3.4.3 Au nanoparticle이 있는 것과 없는 것의 상대적 비율을 에너지로 변환한 그래프와 Au nanoparticle의 흡수 에너지 그래프(안쪽)

그림 3.4.3 은 LSPR의 효과를 찾기 위해 에너지 함수로서의 PL 강도 ( $I_{PL\text{with Au}}(\hbar\omega)/I_{PL\text{without Au}}(\hbar\omega)$ )의 상대적인 비율을 plot 하였다. 그림 3.4.3 에 보이는 투과율은 금 나노 입자의 투과율을 에너지로 변환하여 나타내었다. 이 그래프를 통해 LSPR의 에너지 밴드와 금 나노 입자의 흡수 에너지 밴드가 일치함을 통해 공명현상이 효율 향상의 원인임을 확인 할 수 있었다.

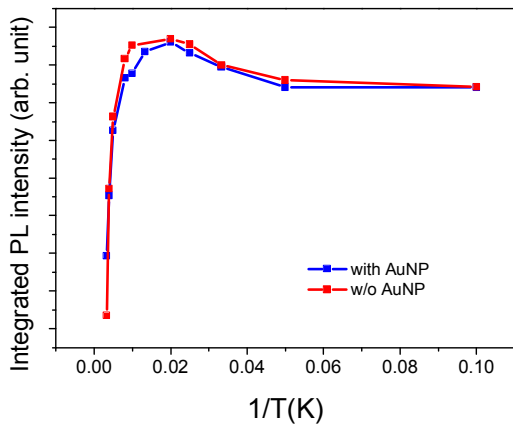


그림 3.4.4 Au nanoparticle이 있는 sample과 없는 sample에 형광체의 temperature dependent PL의 세기를 나타내는 그래프

그림 3.4.4를 통하여 금 나노 입자가 있는 sample의 온도 변화 PL의 변화폭이 적기 때문에 우수한 광특성을 보여주고 있다. 일반적으로 10K 의 온도에서 형광체의 발광효율이 100%로 가정하면 300K 에서 비발광 효율이 Au NP를 포함하는 게 적기 때문에 공명에 의한 에너지 전이를 통해 비발광 현상이 Au NP를 적용한 시편에서 줄어들 수 있다. 이러한 결과를 통해 공명현상이 광효율 향상의 이유임을 알 수 있다.

## 제5절 Au nanoparticle과 Ag nanoparticle에 의한 다양한 파장의 형광체들의 광특성 변화

지금까지 우리는 각각의 금속 나노 입자가 가지고 있는 고유의 흡수 파장 대와 형광체의 발광 픽의 매칭을 통하여 효율이 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 이번 실험은 앞선 실험에서의 최적화 된 조건의 sample을 제작하여 각기 다른 파장의 형광체와의 공명을 유도해 보았다.

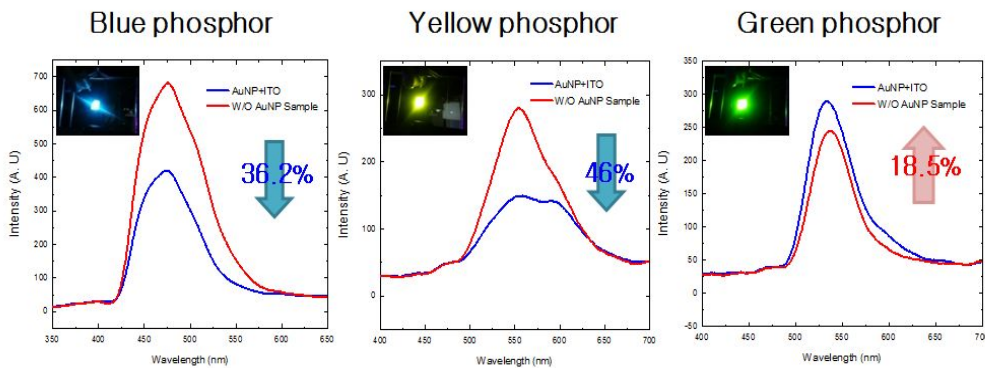


그림 3.5.1 각기 다른 파장대의 형광체와 Au nanoparticle의 공명

그림 3.5.1의 이미지는 금 나노 입자가 가지고 있는 고유의 green 영역의 흡수 픽과는 다른 발광 영역에 있는 blue(470 nm)와 yellow(570 nm) 형광체들의 효율 변화를 보여준다. PL의 Intensity가 blue에서는 36.2 %, yellow에서는 46 % 각각의 효율 감소가 되어진 것을 확인 할 수 있었다. 공명 피크인 520 nm 영역과 차이가 있을 때 그림에서 보는 것과 같이 에너지 전이 후 퀸칭이 발생하는 것을 알 수 있다. 그러나 앞선 실험들과 마찬가지로 금 나노 입자의 흡수 픽과 같은 green 형광체에서는 resonance matching을 통한 LSPR에 의해 효율이 18.5 % 정도 향상되어진 것을 확인 할 수 있었다.

마찬가지로 은 나노 입자도 앞선 실험에서의 최적화 된 조건의 sample을 제작하여 각기 다른 파장의 형광체와의 공명을 유도해 보았다.

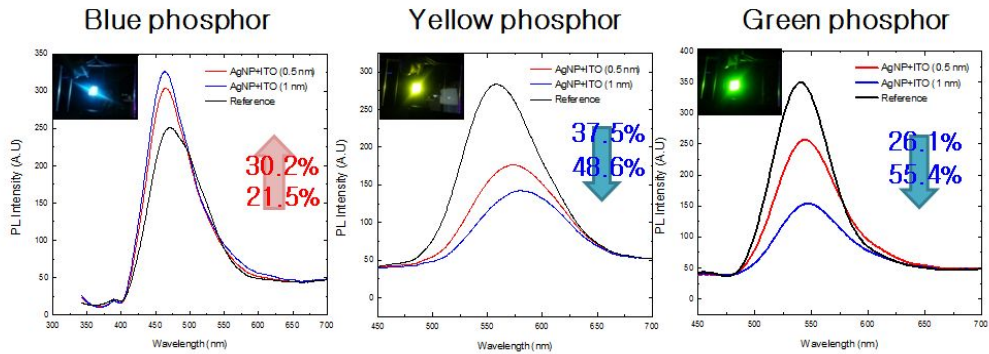


그림 3.5.2 각기 다른 파장대의 형광체와 은 나노 입자의 공명

그림 3.5.2의 이미지는 은 나노 입자가 가지고 있는 고유의 green 영역의 흡수 피크와는 다른 발광 영역에 있는 yellow(570 nm)와 green(540 nm)의 형광체와의 resonance mismatching을 통한 효율 경향성을 나타내고 있다. 금 나노 입자와 마찬가지로 공명 파장의 불일치로 형광 퀀칭에 의해 PL의 Intensity가 각각 yellow에서 0.5 nm의 은 나노 입자는 37.5 %, 1 nm는 48.6 %, green에서 0.5 nm의 은 나노입자는 26.1 %, 1 nm는 55.4 %의 효율 감소가 발견되었다. 이 실험은 금 나노 입자와는 다르게 은 나노 입자의 증착 두께를 다르게 실험을 진행하였다. yellow와 green 형광체 모두에서 증착 두께가 더 두꺼운(입자 크기와 밀도가 큼) sample에서 더 많은 퀀칭이 발생하는 것을 확인 할 수 있었다. 마찬가지로 resonance matching을 통한 blue 형광체에서는 0.5 nm의 은 나노 입자는 21.5 %, 1 nm는 30.2 % 효율 향상을 보였다. 이 결과를 통하여 공명 파장에 매칭을 한 sample은 효율 향상이 밀도와 크기에 비례하게 상승하였지만 공명 파장의 불일치에서는 밀도와 크기가 클수록 퀀칭이 더 잘 일어나는 반비례관계를 확인 할 수 있었다.



## 제6절 형광체와 Metal nanoparticle 직접 혼합에 따른 광효율 변화

앞선 실험들의 구조는 금속 나노 입자를 형광체와 접촉시키지 않기 위해 ITO 공간층을 증착하여 형광체와의 공명 거리 조절을 통하여 효율의 변화를 확인해 보았었다. 그러나 이러한 구조는 그림 3.6.1과 같이 형광체와 금속 사이의 계면에서는 공명이 일어나는 구조적인 단점을 가지고 있다.

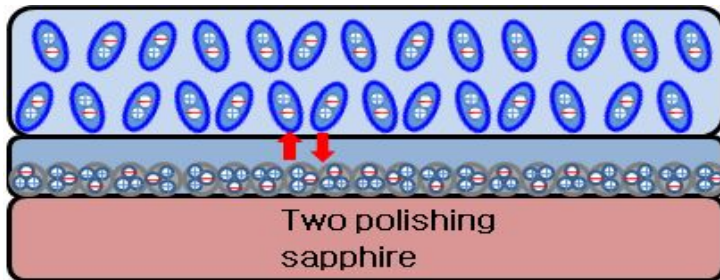


그림 3.6.1 기존 LSPR 시편의 개략도

이러한 구조적인 단점을 해결하고자 형광체를 섞은 에폭시에 금속 나노 입자를 직접 섞어 전 방향에 대하여 공명이 일어날 수 있도록 구조적 변경을 시도하였다.



그림 3.6.2 형광체와 metal nanoparticle의 직접혼합에 따른 LSPR 시편의 개략도

그림 3.6.2와 같이 금속 나노 구체를 에폭시에 직접 섞어 모든 금속이 형광체와의 무작위한 구조 속에서 일부는 퀘칭이 일어나고 일부는 공명이 일어나게 유도하여 효율이 어떻게 변화되어지는지 그 경향성을 파악하고자 실험을 진행하게

되었다.

앞선 실험에서 만든 40 nm 크기의 금 나노 입자와 같은 크기의 은 나노 입자를 시그마 알드리치에서 구매하여 준비하였다. 기존 실험과 마찬가지로 에폭시와 경화제는 9 : 1 비율로 섞어주고 형광체를 10 wt%로 첨가하여 준비하고 형광체와 같이 10 wt%의 금속 나노 입자를 넣어 섞어주었다.

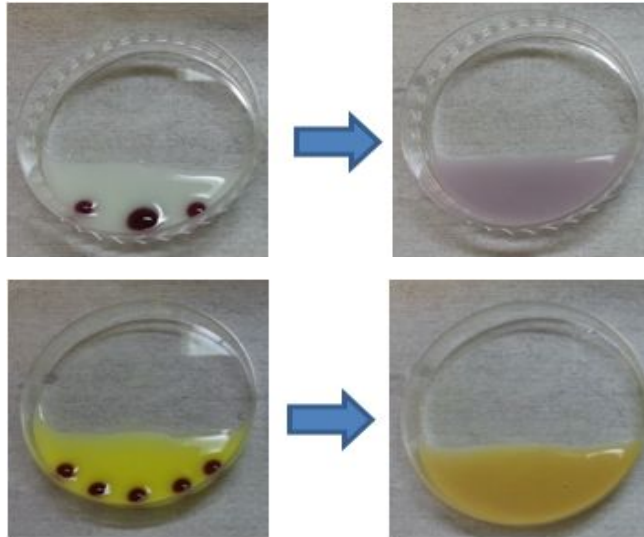


그림 3.6.3 제조된 Au nanoparticle과 Blue(위) 및 Green (아래) 형광체의 혼합

앞서  $\text{HAuCl}_4$  : sodium citrate 를 혼합하여 제작된 금 나노 입자 용액을 각각 blue와 green 형광체에 섞었을 때 처음엔 물과 기름처럼 잘 섞이지 않았지만 일정 시간 이후 섞이기 시작하면서 형광체가 첨가된 에폭시의 색상이 변하였다. 이후 공정으로 spin coater를 사용하여 동일한 조건으로 coating 하고 150 °C에서 2시간동안 경화작업을 진행하였다. 그림 3.6.3 에서 보는 것과 같이 합성 중 산성분에 의해 형광체가 변색되었고 또한 에폭시 내부에 존재하는 수분이 기화하면서 경화 과정 중에 기포를 생성시키게 되었다. 이로 인해 형광체의 파장도 약간 변화하였고 효율이 오히려 감소되는 현상이 발생되었다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 Au 및 Ag 나노입자를 원심분리기로 따로 수집하여 휘발성이 강하며 에폭시와 잘 섞이는 에탄올로 치환하였다. 그림 3.6.4는 원심분리기와 에탄올 용액으로 치환해주는 과정을 나타내고 있는 이미지

이다. 원심분리기를 이용하여 3000 RPM으로 2시간동안 원심 분리하여 밑으로 가라앉은 금속 나노 입자를 제외한 위쪽 DI-water를 제거하고 에탄올을 첨가하는 방식으로 2번 반복하여 DI-water를 최대한 없애주었다.

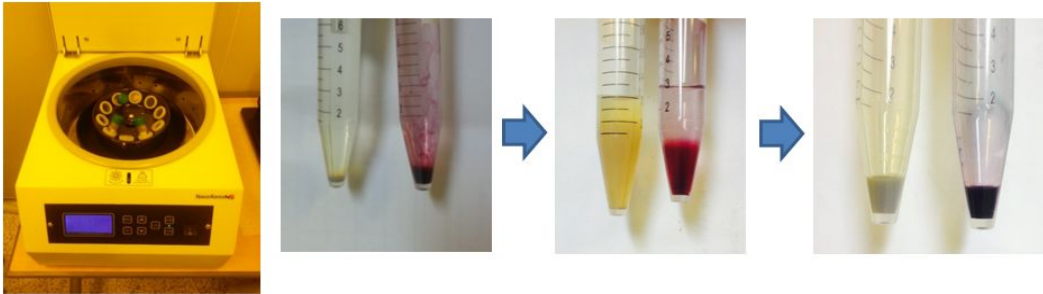


그림 3.6.4 원심분리기와 에탄올 용액으로의 치환

이렇게 얻어진 용액은 마지막으로 sonicator를 사용하여 에탄올 용액 내부에 재분산 시켜주었다. 이렇게 얻어진 에탄올 기반의 금 나노 입자를 다시 blue와 green 형광체가 섞인 에폭시에 직접 넣어 섞어주었다.

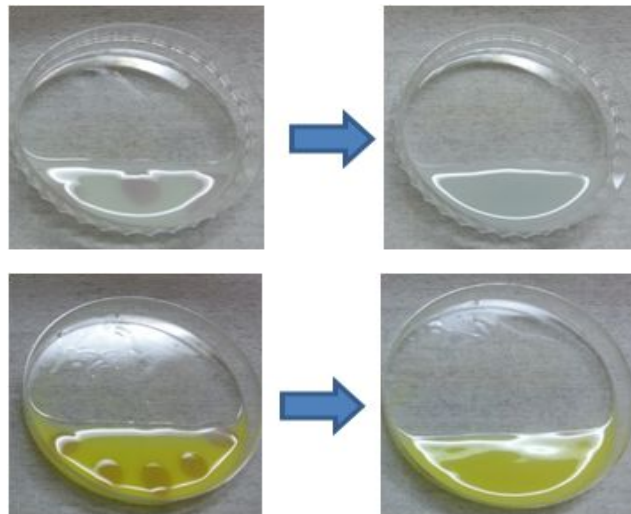


그림 3.6.5 에탄올 기반 Au nanoparticle 용액과 blue(위), green(아래) 형광체

기존에 금 나노 입자와 형광체를 혼합했을 때와는 다르게 형광체의 색이 전혀 변하지 않았으며 아무런 이질감 없이 잘 섞였다.

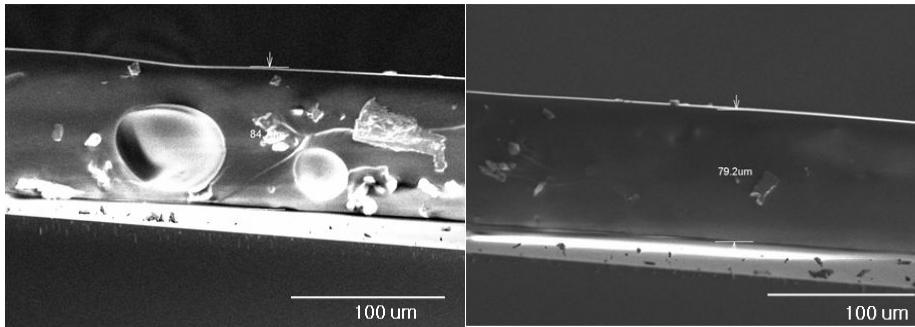


그림 3.6.6 DI-water기반(왼쪽)과 에탄올 기반(오른쪽)의 경화 이후 SEM 단면도

그림 3.6.6은 DI-water 기반의 금 나노 입자 용액과 에탄올 기반의 금 나노 입자 용액을 각각 섞은 형광체와 에폭시를 경화 시킨 후 찍은 SEM 단면도이다. DI-water가 기화하면서 발생한 기포들로 내부가 가득 차있는 것을 확인 할 수 있으며 에탄올은 섞는 과정에서 대부분 다 날아가기 때문에 경화 과정에서도 기포가 발생하지 않아 PL 측정이 가능 한 것을 확인 할 수 있었으며, 증착 두께 또한  $80 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  로 비슷한 것을 확인 할 수 있었다.

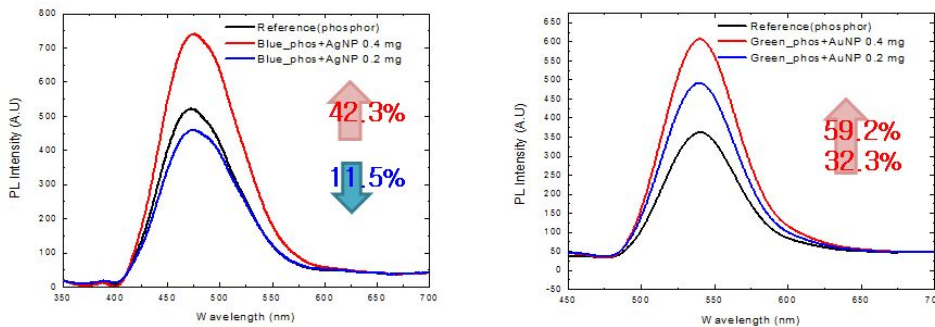


그림 3.6.7 blue 형광체와 Ag nanoparticle와 green 형광체와 Au nanoparticle

그림 3.6.7은 blue 형광체에 은 나노 입자가 42.3 %의 효율향상과 11.5 %의 효율 감소를 나타내며 green 형광체에서 금 나노 입자는 32.3%와 59.2 %의 효율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 기존 Spacer layer를 사용했을 때 보다 더 큰 효율 향상을 보인 결과로 형광체와 Au nanoparticle들 사이의 공명 현상을 극대화 시키는 것이 효율 향상을 위해 매우 중요함을 알 수 있다.

## 제4장 결론

이 실험에서 형광체의 광효율 향상을 위해 각각 금과 은 나노입자의 LSPR 효과를 검증하였다. 투폴리싱 사파이어 기판 위에 금 또는 은 나노 입자를 올리고 형광체와의 공명 거리 조절을 위하여 공간층(space layer)으로 ITO를 RF magnetron sputtering을 이용하여 증착하고 형광체와 에폭시를 섞어 올린 뒤 405 nm의 레이저 광원을 사용하여 샘플에 조사하여 LSPR에 효과에 의한 PL의 증가를 확인하였다. 금 나노 입자의 용액을 만들 때 시트르산과 금 콜로이드 간의 비율 조절을 통하여 금 나노 입자의 크기를 조절 할 수 있다는 것을 알았고 금 나노 입자의 크기에 따라 흡수 피크의 위치가 달라짐을 알 수 있었다. 금 나노 입자의 증착은 온도와 시간에 비례하게 밀도가 높아진다는 것을 알 수 있었으며 은 나노 입자는 전자빔 증착을 통해 증착 두께를 통하여 밀도와 크기의 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

ITO의 증착 두께가 증가함에 따라 흡수 피크가 red-shift 한다는 사실을 알 수 있으며, 금 나노 입자의 밀도에 따라 LSP와 공명을 이룰 수 있지만 밀도가 일정 이상으로 증가 하였을 때에는 금속 간 에너지 전이에 의해 오히려 퀘칭에 의한 효율 감소가 일어난다는 것을 알 수 있었다. LSP에 대한 penetration depth가 존재하기 때문에 금속 나노 입자와 형광체와의 거리에 의한 공명과 퀘칭이 존재하는 것을 ITO 공간층의 두께를 조절하는 실험을 통하여 확인 할 수 있었다. 밀도와 마찬가지로 일정거리 이상 떨어지게 되면 공명이 일어나지 않는다는 것을 확인 할 수 있었다. SP에 의한 효율 향상임을 확인하기 위하여 금속 나노 입자가 있는 샘플에서 없는 샘플의 향상 정도를 나누어 순수하게 향상된 에너지와 금속 나노 입자가 가지고 있는 흡수 에너지의 매칭을 확인하였으며 온도 변화 PL을 통하여 금속 나노 입자가 첨가된 sample에 변화가 상대적으로 없는 sample에 비해 적어 발광재결합이 활발히 발생함을 알 수 있었다.

또한 금 나노 입자와 은 나노 입자 각각의 흡수 피크 형광체의 발광 파장과 일치하였을 때, 나노 입자의 LSP에 resonance를 통하여 형광체의 발광 효율을 크게 향상시킨 것을 PL을 통하여 확인 할 수 있었다.

공명 현상을 높이기 위해 형광체, 에폭시와 함께 직접 금속 나노 입자를 섞어주

는 방법을 선택하였고 기존에 DI-water 내에서 합성된 Au 나노입자들을 원심분리기를 이용하여 에탄올로 치환하여 섞어 주었으며 이를 통해 기존 구조 대비 최대 59.2 % 라는 높은 효율향상을 관찰하였다.

이번 연구를 통해 금속의 종류, 크기, 밀도 및 계면 상태 제어를 통해 R, G, B 의 모든 형광체의 효율을 향상시킬 수 있으며 직접 섞는 등의 방법을 통해 형광체와 공명 현상을 높이면 형광체의 광효율이 크게 향상 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이렇게 LSPR 에 의해 향상된 형광체가 LED 조명으로 대체되기 위한 고효율, 고연색성의 백색 LED의 개발에 많은 기여를 할 것이라 기대한다.

## [참고문헌]

- [1] Z. Yang, G. Yang, S. Wang, J. Tian, X. Li, Q. Guo and G. Fu, “A novel green-emitting phosphor  $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs”. *Mater. Lett.* 62, 1884 (2008).
- [2] J. J. Hassan, M. A. Mahdi, A. Ramizy, Z. Hassan. “Fabrication and characterization of ZnO nanorods/p-6H - SiC heterojunction LED by microwave-assisted chemical bath deposition”. *spmi.* 53, 31 (2012)
- [3] M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, and Y. Xia, “Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications”. *Chem. Rev.*, 111, 3669 (2011).
- [4] (a) N. J. Halas, “Plasmonics: An Emerging Field Fostered by Nano Letters”. *Nano Lett.*, 10, 3816 (2010), (b) R. Jin, *Angew.* “Nanoparticle clusters light up in SERS”. *Chem. Int. Ed.*, 49, 2826 (2010).
- [5] V. Giannini, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, T. Roschuk, R. Fernández-García, and S. A. Maier, “Controlling Light Localization and Light-Matter Interactions with Nanoplasmonics”. *Small*, 6, 2498 (2010).
- [6] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. van Duyne, “Biosensing with plasmonic nanosensors”. *Nat. Mater.* 7, 442 (2008).
- [7] (a) J. R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmackinski, Y. Fu, J. Zhang, and K. Nowaczyk, “Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy”. *Analyst*, 133, 1308 (2008), (b) J. R. Lakowicz, “Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission”. *Anal. Biochem.*, 337, 171 (2005), (c) J. R. Lakowicz, “Radiative Decay Engineering: Biophysical and Biomedical Applications”. *Anal. Biochem.*, 298, 1 (2001).
- [8] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hilier, “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold”. *Discuss. Faraday Soc.* 11, 55 (1951).
- [9] G. Frens, “Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions”. *Nature*, 241, 20 (1973).
- [10] S. Link, A. Mostafa. “Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles”. *J. Phys. Chem B*, 103(21), 4212

(1999).

[11] H. N. Verma, P. Singh and R. M. Chavan, “Gold nanoparticle: synthesis and characterization”. *Veterinary world* 7(2), 72 (2014).

[12] R. B. Kenneth, G. W. Daniel, and J. N. Michael, “Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions. 2. Improved Control of Particle Size and Shape”. *Chem. Mater.*, 12 (2), 306 (2000).

[13] M. Brust et al., *Chem. Soc.* “Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system”. *Chem. Commun.* 1994, 801 (1994)

[14] J. P. Juste, M. Luis, M. Liz, C. Steven, “Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant solutions”. *Adv. Fun. Mat.* 14, 571 (2004)

[15] T. Shimizu, T. Teranishi, S. hasegawa and M. Miyake, “Size Evolution of Alkanethiol-Protected Gold Nanoparticles by Heat Treatment in the Solid State”. *J. Phys. Chem. B* 107(12), 2719 (2003).

[16] S. M. Lee, D. H. Kim, D. Y. Jeon, and K. C. Choi, “Nanoplasmon-Enhanced Transparent Plasma Display Devices”. *Small*, 8, 1350 (2012).

[17] K. H.Cho, S.I.Ahn, S.M.Lee, C.S.Choi, and K. C.Choi, “Surface plasmonic controllable enhanced emission from the intrachain and interchain excitons of a conjugated polymer”. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 193306 (2010).

[18] S. M. Lee and K. C. Choi. “Enhanced emission from BaMgAl10O17:Eu<sup>2+</sup> by localized surface plasmon resonance of silver particles”. *Opt. Express*, Vol. 18, Issue 12, 12144 (2010)

[19] H. C. Lee and O. O. Park, “Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films: grain boundary and ionized impurity scattering”. *vacuum* 75, 275 (2004).

[20] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche and D. Remiens, “Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 184 (2006).

[21] W. Deng, T. Ohgi, H. Nejo and D. Fujita, “Development of conductive transparent indium tin oxide (ITO) thin films deposited by direct current (DC) magnetron sputtering for photon-STM applications”. *Appl. Phys. A* 72, 595 (2001).

[22] S. M. Lee, K. C. Choi, D. H. Kim, and D. Y. Jeon, “Localized surface



plasmon enhanced cathodoluminescence from  $\text{Eu}^{3+}$ -doped phosphor near the nanoscaled silver particles ”. *Opt. Express*, 19, 13209 (2011).

[23] M. Jan, L. E. Anna, O. S. Daniel, H. Fumin, “Controlling Subnanometer Gaps in Plasmonic Dimers Using Graphene”. *Nano Lett*, 13(11), 5033 (2013).

[24] S. W. Lee, M. H. Lee, H. J. Shin, and D. Y. Choi,. “Control of density and LSPR of Au nanoparticles on graphene”. *Nanotechnology* 24, 275702 (2013).

[25] C. Y. Lin, K. C. Chiu, C. Y. Chang, S. H. Chang, T. F. Guo, and S. J. Chen,. “Highly stable polymer coated nano-clustered silver plates: a multimodal optical contrast agent for biomedical imaging”. *Optics express*, 18(12), 12807 (2010).

[26] K. Okamoto and Y. Kawakami, “High-Efficiency InGaN/GaN Light Emitters Based on Nanophotonics and Plasmonics ”. *JSTQE*, Vol. 15, No. 4, 1199 (2009).

## [감사의 글]

이렇게 몇 글자를 빌려 감사의 마음을 표현하기엔 주어진 이 여백과 시간이 턱없이 부족하다는 것을 잘 알지만 대학원에 들어오려고 마음먹은 그 순간부터 지금까지 학석사 연계와 어학연수를 포함하여 총 5년간의 대학원 삶 속에서, 학생이라는 신분아래 많은 것을 일깨워 주시고 가르쳐 주셨던 많은 분들에게 이렇게나마 짧은 지면을 빌려 감사의 마음을 전합니다.

대학원에 입학하기엔 턱없이 부족했던 저에게 학문적인 가르침과 동시에 많은 기회와 지원을 아끼지 않으셨고, 때때로 실험에 방향을 잡지 못하던 못난 제자를 졸업이라는 성과로 이끌어주신 지도 교수님인 권민기 교수님께 무엇보다 더 깊은 감사의 마음을 전합니다. 그리고 언제나 실험에 대한 아이디어와 최근 동향을 누구 보다 빠르게 접하시고 저를 위해 많은 지도를 해주신 김자연 박사님께도 감사의 말을 전합니다. 또한 언제나 부족한 저를 예쁘게 봐주시고 전공에 대한 애정을 갖게 해주신 김진태 교수님 감사드립니다. 항상 저에게 좋은 말씀을 해주시고 찾아보면 언제나 밝은 미소로 맞아 주시는 김현수 교수님의 가르침은 앞으로도 잊지 않고 살아가겠습니다. 대학원 입학 면접 때 대학원생은 머리도 좋아야 하지만 무엇보다 열심히 하는 성실함이 중요하다며 부족한 저에게도 열심히 공부하고 실험하면 충분히 해낼 수 있다는 자신감을 주신 안태정 교수님의 그 말씀, 잊지 않고 열심히 실험하여 이렇게 졸업할 수 있었습니다. 정말 감사드립니다. 함께 2년이라는 시간동안 한 실험실처럼 동거 동락 했던 주기남 교수님과, 언제나 온화한 미소로 인사를 받아주시고 저의 미흡한 논문을 자상하게 심사해 주신 박종락 교수님께 머리 숙여 감사의 말씀을 드립니다.

처음 연구실에 들어와 아무런 기반도 잡혀있지 않은 실험실에서 같이 고생해가며 실험실로서 함께 꾸며 나갔던 친구 같은 동생 환주, 아무것도 모르고 그저 나만 따라서 함께 대학원에 들어와 지금은 멋지게 졸업하고 열심히 일하며 성실하게 살고 있는 자랑스러운 동생 유민이, 언제나 형처럼 든든하고 함께 있으면 기분이 너무나도 좋아지게 만드는 멋진 친구 호준이, 학교에 오면 항상 행복해하며 언제나 우리와 함께 하는 것을 좋아하던 공정 마스터 용진이, 대학원 생활동안 같이 울고 같이 웃으며 내가 하는 것이라면 뭐든 잘 따라주고 언제나 나를 믿어준 사랑하는 종현이,

지금은 다들 졸업하고 각자의 회사에서 열심히 일하고 있는 너희와 함께했었던 대학원 생활을 평생 잊지 못할 것 같습니다. 정말 감사합니다.

부족한 선배인 나를 누구보다 잘 믿고 따르며 함께 했던 우리 실험실 랩장 두형이, 항상 예의 바르고 함께 있으면 든든하고 믿음직스러운 매력 넘치는 만능인 멋진 동생 선율이, 언제나 묵묵하게 자기 자리에서 맡은 일을 열심히 해내는 건후, 항상 함께 실험하고 대학원 생활을 즐겁게 해준 우리 실험실에 홍일점이자 마스코트인 귀여운 꼬맹이 현선이, 언제나 내가 하는 일이라면 마다하지 않고 함께 해준 푹푹하고 머리 좋은 민우, 항상 호기심 많고 학문적인 것과 삶의 깊은 이야기들을 공감하며 언제나 내가 하는 말에 귀를 기울일 줄 아는 착한 동생 유현이, 공부로 지친 체력을 함께 증진시키기 위해 항상 함께 운동해준 운동 파트너 정진이, 함께 했던 대학원 생활동안 부족한 나를 믿고 잘 따라와 준 동생들에게 진심으로 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

그리고 무엇보다도 대학원을 가졌다면 아들에게 아낌없는 지원과 믿음으로 지켜봐 주신 어머니와 아버지께 진심으로 감사드리며, 기다려주신 장인 장모님, 처제 내외분께 머리 숙여 감사드립니다.

마지막으로 학부 때부터 항상 제 옆에서 헌신하며 흔들림 없는 믿음으로 옆을 함께 해준, 내가 세상에서 제일 사랑하는 민영이에게 깊은 사랑을 전합니다.

대학원 생활을 하면서 배운 지식 못지않게 더욱 값진 것은 교수님들은 물론 선후배들과 인간적인 교류를 하며 돈독한 유대감을 형성하고 따듯한 마음을 배운 점입니다. 앞으로도 항상 저를 믿어주고 함께 해주는 주변 분들과 함께 공생하는 삶을 살기 위해 계속 정진하도록 하겠습니다. 감사합니다.

2015 年 6 月 5 日

吳承鍾