

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0080221

(43) 공개일자 2021년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 26/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G02B 26/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0175821

(22) 출원일자 2020년12월15일

심사청구일자 2020년12월15일

(30) 우선권주장

1020190172149 2019년12월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

고두현

경기도 성남시 분당구 서판교로 29, 916동 1202호(판교동, 판교원마을)

안인환

경기도 평택시 상서제로5길 15, 104동 2204호(동삭동, 평택센트럴자이 1단지)

(74) 대리인

김연권

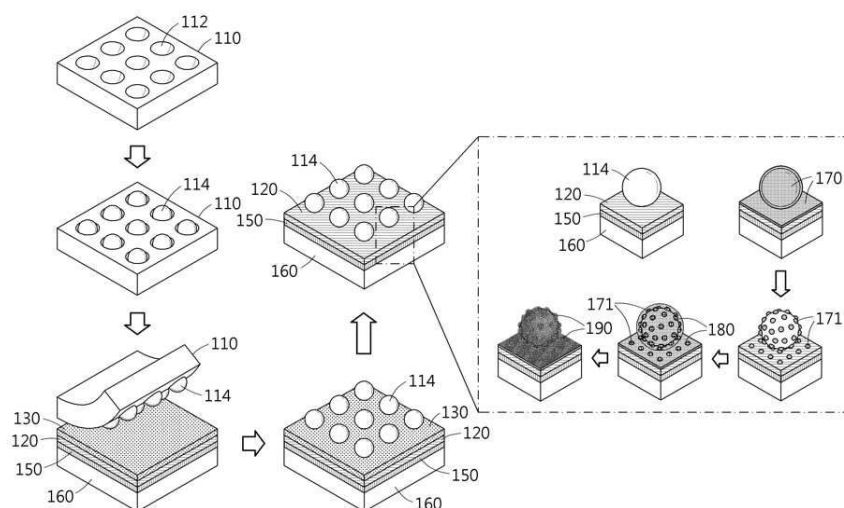
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 다기능성 파장 변환 효율 증폭 구조체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법을 제공한다. 상기 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법은 하나 이상의 홀 패턴을 갖는 몰드를 준비하고, 상기 몰드의 홀 패턴에 플라즈몬 마이크로비드의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계, 상기 노출된 플라즈몬 마이크로비드를 고분자 희생층이 코팅된 기판에 전사시켜 고정하는 단계, 상기 몰드를 제거하고, 상기 몰드가 제거된 기판을 열처리하여 상기 고분자 희생층을 제거하는 단계, 상기 고분자 희생층이 제거된 기판상에 고정되어 있는 플라즈몬 마이크로비드에 금속 나노입자를 증착시키는 단계, 상기 플라즈몬 마이크로비드 및 상기 금속 나노입자 상에 금속 박막을 증착시키는 단계 및 상기 금속 박막 상에 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711096911
 과제번호 2019R1H1A1080134
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 공동 공진체를 이용한 파장변환 템플레이트 개발
 기 여 율 1/3
 과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
 연구기간 2019.06.01 ~ 2020.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415165360
 과제번호 20193020010370
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
 연구사업명 신재생에너지핵심기술개발(R&D)
 연구과제명 센서 구동을 위한 일체형 저조도 태양전지-저장 매체 스마트 모듈 개발
 기 여 율 1/3
 과제수행기관명 경희대학교산학협력단
 연구기간 2019.10.01 ~ 2022.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711111537
 과제번호 2020R1A2C2005844
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 자유도 제어를 통한 딥러닝 기반 광원 맞춤형 고효율-고안정성 유기물 이중 집합 에
 너지 소자 개발
 기 여 율 1/3
 과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
 연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 홀 패턴을 갖는 몰드를 준비하고, 상기 몰드의 홀 패턴에 플라즈몬 마이크로비드의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계;

상기 노출된 플라즈몬 마이크로비드를 고분자 희생층이 코팅된 기판에 전사시켜 고정하는 단계;

상기 몰드를 제거하고, 상기 몰드가 제거된 기판을 열처리하여 상기 고분자 희생층을 제거하는 단계;

상기 고분자 희생층이 제거된 기판상에 고정되어 있는 플라즈몬 마이크로비드에 금속 나노입자를 증착시키는 단계;

상기 플라즈몬 마이크로비드 및 상기 금속 나노입자 상에 금속 박막을 증착시키는 단계; 및

상기 금속 박막 상에 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계를 포함하는 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 마이크로비드의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계는 상기 몰드 각각의 홀 패턴에 삽입되는 상기 플라즈몬 마이크로비드가 1/2 내지 1/4이 노출되도록 삽입하는 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 마이크로비드의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계는 폴리디메틸실록산(PDMS) 블록으로 상기 몰드 상에 상기 플라즈몬 마이크로비드를 한쪽 방향으로 원을 그리며 러빙(rubbing)하는 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플라즈몬 마이크로비드는 산화규소(SiO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화크로뮴(Cr_2O_3), 산화하프늄(HfO), 산화베릴륨(BeO) 및 산화텅스텐(WO)으로 이루어진 금속산화물 플라즈몬 마이크로비드 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 은(Ag), 구리(Cu), 또는 금(Ag) 나노입자인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 박막은 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO₂), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화마그네슘(MgO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화크로뮴(Cr₂O₃), 산화하프늄(HfO) 또는 산화베릴륨(BeO) 박막인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 에너지변환 나노입자는 상향변환 나노입자 또는 하향변환 나노입자 인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭제 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계는 상기 금속 박막이 증착된 플라즈몬 마이크로비드의 표면을 아민기(Amine, -NH₂)로 치환하는 단계; 및

상기 아민기와 올레산 리간드 간의 배위자 교환 반응을 통해 상기 에너지변환 나노입자를 흡착하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭제 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자 희생층을 제거하는 단계는 300℃ 내지 600℃에서 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭제 제조방법.

청구항 10

제1항에 따라 제조된 파장 변환 효율 증폭구조체는

플라즈몬 마이크로비드;

상기 플라즈몬 마이크로비드의 표면에 위치하는 금속 나노입자;

상기 플라즈몬 마이크로비드 및 상기 금속 나노입자 상에 위치하는 금속 박막; 및

상기 금속 박막 표면에 흡착되어 있는 에너지변환 나노입자를 포함하는 파장 변환 효율 증폭 구조체

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 은(Ag), 구리(Cu), 또는 금(Au) 나노 입자인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 금속 박막은 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO₂), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화마그네슘(MgO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화크로뮴(Cr₂O₃), 산화하프늄(HfO), 또는 산화베릴륨(BeO) 박막인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 에너지변환 나노입자는 상향변환 나노입자 또는 하향변환 나노입자인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 상향변환 나노입자는 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, NaYF₄:Yb, TM 또는 Na(Y, Gd)F₄:Yb, Er/NaGdF₄:Ce 인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 하향변환 나노입자는 CdS/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, InAs/CdSe 등의 코어-셸 콜로이드 양자점을 포함하는 반도체 양자점, 무기물 기반 발광형 나노입자 인 것을 특징으로 하는 파장 변환 효율 증폭 구조체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 파장 변환 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 구형의 플라즈몬 마이크로비드에 파장 변환 물질을 흡착하여 파장 변환 효율을 증폭하는 파장 변환 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL)은 2 개 이상의 결맞은(coherent) 저에너지 광자, 전형적으로 근적외선(near infrared, NIR) 광자가 흡수되어 하나의 고 에너지 광자로 변환되는 물리적 프로세스이다. 방출된 광자의 파장은 일반적으로 가시광선 범위에 있다. 원칙적으로, 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL)은 흡수된 광자의 파장보다 짧은 파장의 광자를 방출하는 비선형 광학 공정이다. 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL)의 본질적으로 낮은 내부 양자 효율(internal quantum efficiency, IQE)에도 불구하고, 나노 재료에서 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL)의 실현은 멀티 모달 이미징(Multi modal imaging) 및 나노 포토닉스(Nano photonics)를 포함한 새로운 응용의 출현으로 이어졌다. 단결정 NaYF₄ 상향 변환 나노 입자(Upconversion nanoparticles, UCNPs)에서 란타늄 이온 쌍은 Yb³⁺, 광자 증감제 및 Er³⁺와 같은 활성화제로 구성된다. 이 이온 쌍은 Yb³⁺와 Er³⁺ 이온의 에너지 수준이 밀접하게 일치하기 때문에 매우 효율적인 내부 에너지 전달에 특히 중요하다. 광범위한 응용 분야에는 에너지 변환 장치, 바이오 센서, 광 검출기, 디스플레이 재료, 및 위조 방지 장치를 포함한 β-NaYF₄ : Yb³⁺ + / Er³⁺ + UCNP가 통합되어 있습니다. 그러나 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL)의 고유 내부 양자 효율(internal quantum

efficiency, IQE)은 여전히 단결정 및 단 분산 상향 변환 나노 입자(Upconversion nanoparticles, UCNPs)에서도 실제 적용 기준보다 훨씬 낮다.

[0004] 최근 몇 년 동안 집중된 노력은 호스트/도펀트 조합을 최적화하거나 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL)의 낮은 고유 내부 양자 효율(internal quantum efficiency, IQE)을 극복하기 위해 정교한 광자/플라즈몬 구조를 제조하는 데 중점을 두었다. 정의된 구조적 장애를 가진 금속 나노 입자 또는 나노 와이어로 만들어진 금속-절연체-금속 (MIM) 구조와 같은 플라즈몬 플랫폼(Plasmonic platform)의 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL) 강도의 급격한 증가로 이어졌다. 이러한 개선은 입사 근적외선(incident near infrared) 광자의 흡수 증가와 동시에 가시 광선 범위에서 광자의 복사 붕괴에 개입하는 내부 양자 과정의 향상에 기인한다. 또한, 플라즈몬 플랫폼은 입사광을 수용하고 포착하기 위한 공진기 역할을 할 수 있다. 또한 표면 및/또는 갭 플라즈몬 폴라리톤(gap plasmon polaritons)을 지지하기 위해 금속 나노 구조체와 하부 절연체 사이의 계면에 강한 근거리를 형성하기 위한 "핫 스팟" 역할을 한다. 전체 플라즈몬 효과는 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL) 강도를 증가시킨다. 불행히도, 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL) 강화를 위해 제안된 대부분의 플라즈몬 플랫폼(Plasmonic platform)은 다층 MIM 구조를 갖는 고체 기판에 비가 역적으로 통합된 박막에 기초한다. 이러한 구조적 특징으로 인해 유연하고 투명한 NIR 센서 어레이, 전송 가능 (분리 가능) 필름 및 넓은 시야각을 가진 NIR- 가시 형 디스플레이와 같이 더 광범위하고 기능적으로 다양한 응용 제품의 개발에 어려움이 있다. 따라서 보다 넓은 범위의 응용을 위해 고효율 및 다기능성인 박막 상향 변환 발광(upconversion luminescence, UCL) 플랫폼의 발명을 필요로 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-2062549호, "무기나노입자 구조체를 포함하는 조성물, 이를 이용한 광 변환 박막 및 이를 이용한 디스플레이 장치 "

(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제10-1633075호, "3차원 플라즈모닉 나노 구조체 및 그 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 실시예는 플라즈몬 마이크로비드와 같은 유전체 구형입자에 파장변환 물질을 흡착하는 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 또한, 본 발명의 실시예는 파장변환 물질을 흡착한 유전체 구형입자의 2차원 격자 구조 배열을 제공하고자 한다.

[0009] 또한 본 발명의 실시예는 2차원의 격자 구조 배열을 가지는 유전체 구형입자에 고체 비젯은 공정을 통해 금속 나노입자의 적절한 도입이 가능한 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한 본 발명의 실시예는 금속 나노입자 도입 및 파장변환 물질을 흡착을 통해 최적의 파장변환 증폭효과를 가지는 파장 변환 효율 증폭 구조체를 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명의 실시예는 금속 파장변환 물질과 금속 나노입자가 도입된 유전체 구형 입자를 투명 또는 유연기판에 형성시켜 파장변환 필름을 형성하는 기술을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법은 하나 이상의 홀 패턴(hole pattern)을 갖는 몰드를 준비하고, 상기 몰드의 홀 패턴에 플라즈몬 마이크로비드(plasmonic microbead)의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계, 상기 노출된 플라즈몬 마이크로비드를 고분자 희생층(sacrificial layer)이 코팅된 기판에 전사시켜 고정하는 단계, 상기 몰드를 제거하고, 상기 몰드가 제거된 기판을 열처리하여 상기 고분자 희생층을 제거

하는 단계, 상기 고분자 희생층이 제거된 기판상에 고정되어 있는 플라즈몬 마이크로비드에 금속 나노입자를 증착시키는 단계, 상기 플라즈몬 마이크로비드 및 상기 금속 나노입자 상에 금속 박막을 증착시키는 단계 및 상기 금속 박막 상에 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 상기 플라즈몬 마이크로비드의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계는 상기 몰드 각각의 홀 패턴에 삽입되는 상기 플라즈몬 마이크로비드의 1/2 내지 1/4이 노출되도록 삽입하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 플라즈몬 마이크로비드의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계는 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, PDMS) 블록으로 상기 몰드 상에 상기 플라즈몬 마이크로비드를 한쪽 방향으로 원을 그리며 러빙(rubbing)하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 플라즈몬 마이크로비드는 산화규소(SiO_2), 산화티타늄(TiO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화크로뮴(Cr_2O_3), 산화하프늄(HfO), 산화베릴륨(BeO) 및 산화텅스텐(WO)으로 이루어진 금속산화물 플라즈몬 마이크로비드 군에서 선택된 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 금속 나노입자는 은(Ag), 구리(Cu), 또는 금(Ag) 나노입자인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 금속 박막은 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화크로뮴(Cr_2O_3), 산화하프늄(HfO), 또는 산화베릴륨(BeO) 박막인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 에너지변환 나노입자는 상향변환 나노입자 또는 하향변환 나노입자인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계는 상기 금속 박막이 증착된 플라즈몬 마이크로비드의 표면을 아민기(Amine, $-\text{NH}_2$)로 치환하는 단계; 및 상기 아민기와 올레산 리간드 간의 배위자 교환 반응을 통해 상기 에너지변환 나노입자를 흡착하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 고분자 희생층을 제거하는 단계는 300℃ 내지 600℃로 열처리를 하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 다른 실시예에 따라 상기 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법으로 제조된 파장 변환 효율 증폭 구조체는 플라즈몬 마이크로비드, 상기 플라즈몬 마이크로비드의 표면에 위치하는 금속 나노입자, 상기 플라즈몬 마이크로비드 및 상기 금속 나노입자 상에 위치하는 금속 박막 및 상기 금속 박막 표면에 흡착되어 있는 에너지나노입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 파장 변환 효율 증폭 구조체는 평평한 구조체일 때 보다 14.30 내지 18.7 배 적외선 흡수율이 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 금속 나노 입자는 은(Ag), 구리(Cu), 또는 금(Ag) 나노 입자인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 금속 박막은 상기 금속 박막은 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO), 산화철(FeO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화크로뮴(Cr_2O_3), 산화하프늄(HfO), 또는 산화베릴륨(BeO) 박막인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 에너지변환 나노입자는 상향변환 나노입자 또는 하향변환 나노입자인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 상향변환 나노입자는 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb, TM}$ 또는 $\text{Na(Y, Gd)F}_4:\text{Yb, Er}/\text{NaGdF}_4:\text{Ce}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 하향변환 나노입자는 CdS/ZnS , CdSe/ZnS , CdSe/CdS , InAs/CdSe 등의 코어-셸 콜로이드 양자점을 포함하는 반도체 양자점, 무기물 기반 발광형 나노입자 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 실시예에 따르면, 임프린팅 전사 기술을 이용한 구형입자 기반의 다양한 형태 및 크기의 주기적인 패턴을 단일 공정으로 형성할 수 있으며, 이를 통해 단일 구형 공진구조체에서 발생하는 광 가이드 현상 및 패턴

에 따른 회절 효과로 인한 광 흡수율을 향상시킬 수 있는 등 다양한 광학적 특성을 기대할 수 있다.

- [0031] 본 발명의 실시예에 따르면, 실리카 (SiO_2) 기재 표면을 원하는 작용기로 손쉽게 치환함으로써 금속, 무기물, 유기물에 관계없이 다양한 나노입자를 기재 표면에 코팅할 수 있음으로 인해 유전체 구형입자내의 광 가이드 효과를 효율적으로 나노입자에 활용할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따르면, 본 발명에서 사용한 상향변환 나노입자는 인해 적외선의 입사광을 가시광선으로 상향변환 시켜 이미지 센서 내의 감지 능력을 향상시키는데 응용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 실시예에 따르면, 태양 스펙트럼의 활용범위를 확장시킬 수 있으므로 에너지 소자, 광 검출기 등에도 활용이 가능하며 더 나아가 그린테크, 극한 환경의 소자에도 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 파장 변환 효율 증폭 구조체의 모식도이다.
- 도 3는 본 발명의 실시예에 따라 러빙 시간에 따른 실리카 구형입자의 몰드 삽입 도를 나타내는 이미지이다.
- 도 4(a)는 본 발명의 실시예에 따른 스핀 코팅된 고분자 희생층의 SEM 이미지이고, 도4(b)는 고분자 희생층에 물리적으로 고정된 실리카 구형입자들을 촬영한 이미지이다.
- 도 5는 지지체상에 패터닝된 실리카 구형입자의 SEM 이미지를 도시하고 있으며, 도5(a)는 $4\mu\text{m}$ 간격의 square-lattice를 도 5(b)는 $4\mu\text{m}$ 간격의 hexagonal-lattice 배치를 도시하고 있다.
- 도 6는 본 발명의 실시예에 따라 실리카 구형입자의 표면처리 및 상향변환 나노입자 코팅 공정의 개략도를 도시한다. .
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 상향변환 나노입자가 단층으로 흡착되어있는 실리카 구형입자와 지지체의 SEM 이미지로, (a) 상향변환 나노입자가 흡착되기 전 비드의 SEM 이미지이고, (b)는 상향변환 나노입자가 흡착된 후 비드의 SEM 이미지이며, (c)는 상향변환 나노입자가 흡착된 후 기판의 SEM 이미지이다.
- 도 8은 고체 비젯팅 공정에 대한 모식도로 이며, 도 8(a)는 진공 증착을 위해 60° 가량 기울여진 지지체상의 실리카 구형입자를 도시하고, 도 8(b)는 양 방향으로 진공 증착 시 실리카 구형입자에 형성되는 금속 박막의 증착 형태를 도시하며, 도 8(c)는 그에 따른 금속 박막의 증착 두께 및 열처리시 형성되는 금속 나노입자의 크기와 상호간격 구배를 도시한다.
- 도 9은 본 발명의 실시예에 따라 금속 나노입자가 형성된 실리카 구형입자의 SEM 이미지를 도시한다.
- 도 10는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 파장 변환 효율 증폭 구조체의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)이미지로, (a)와 (b)는 아연 박막 형성없이 제조한 파장 변환 효율 증폭 구조체의 표면과 이를 확대한 SEM 이미지이고, (c)와 (d)는 아연 박막을 형성한 후 파장 변환 효율 증폭 구조체의 표면과 단면 SEM 이미지이다.
- 도 11는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 다양한 상향변환 구조체들과 이의 photoluminescence (PL) spectra 결과를 도시한다.
- 도 12는 본 발명의 실시예에 따라 접착성 필름 (BOPP)을 통한 구형입자 기반 공진 구조체의 전사과정을 도시한다.
- 도 13는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조체를 투명하고 유연한 소재의 지지체 (PET substrate)에 전사 시킨뒤의 근적외선(Near infrared, NIR)에 의한 photoluminescence(PL) 이미지를 도시하였으며, 이때 (b)는 구조체를 굽혔을 때(bending) PL 이미지를 도시하며, (c)는 구조체를 접은(Folded) 후 PL 이미지를 도시한다.
- 도 14은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조체(나노 공진체)가 전사된 투명하고 유연한 소재의 지지체 (PET substrate)을 도시하며, 도 14(a) 상기 지지체의 투명도이고, 도13(b)는 상기 지지체의 실체 사진을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0039] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0040] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0041] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법 및 파장 변환 효율 증폭 구조체를 설명하기로 한다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법의 모식도를 도시한다.
- [0045] 도 1을 참조하면, 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법은 하나 이상의 홀(112) 패턴을 갖는 몰드(110)를 준비하고, 몰드(110)의 홀(112) 패턴에 플라즈몬 마이크로비드(114)의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계, 상기 노출된 플라즈몬 마이크로비드(114)를 고분자 희생층(130)이 코팅된 기판(160)에 전사시켜 고정하는 단계, 몰드(110)를 제거하고, 몰드(110)가 제거된 기판(160)을 열처리하여 상기 고분자 희생층(130)을 제거하는 단계, 고분자 희생층(130)이 제거된 기판(160)상에 고정되어 있는 플라즈몬 마이크로비드(114)에 금속 나노입자(171)를 증착시키는 단계; 플라즈몬 마이크로비드(114) 및 상기 금속 나노입자(171) 상에 금속 박막(180)을 증착시키는 단계 및 상기 금속 박막(180) 상에 에너지변환 나노입자(190)를 흡착시키는 단계를 포함한다.
- [0046] 상기 금속 박막 상에 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계가 완료되면 파장 변환 구조체가 형성된다,
- [0047] 상기 상기 금속 박막 상에 에너지변환 나노입자를 흡착시키는 단계, 상기 제조된 파장 변환 구조체를 접착성 필름(Biaxially Oriented Polypropylene Films, BOPP film)를 통해 투명하고 유연한 소재의 지지체(목표 기판)에 전사시킬 수 있는 단계를 더 포함할 수 있다(도 12참조).
- [0048] 상기 투명한 기판은 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리에틸렌 숙시네이트(poly ethylene succinate, PES) 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC), 폴리이더설폰 (Polyethersulfone, PES), 폴리에틸렌 나프탈레이트 (Polyethylene Naphthalate, PEN), 폴리아릴레이트 (Polyarylate, PAR), 유리 강화 플라스틱(Glass Fiber Reinforced Plastic, FPR), 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane, PDMS) 일 수 있다.
- [0049] 몰드(110)는 폴리우레탄 아크릴레이트 (polyurethane acrylate, PUA) 몰드(mold)일수 있으면, 상기 폴리우레탄 아크릴레이트 몰드는 원기둥 형태의 패턴이 주기적으로 식각되어 새겨져 있는 Si master에 자외선 경화 물질인 polyurethane acrylate (PUA)를 떨어뜨린 후 polyethylene terephthalate (PET) 필름을 두고 압력을 가하면서 15분간 365nm의 자외선을 노출시켜 PUA를 경화하고, 경화가 완료된 후 Si master로부터 조심스레 떼어내어 홀 패턴을 가지는 PUA mold를 제조할 수 있다.
- [0050] 상기 몰드(110)의 홀(112)과 홀(112) 사이 간격은 200nm 내지 100um, 상기 홀(112)과 홀(112) 사이 간격은 파장변환물질의 흡수파장, 발광파장, 비드의 사이즈, 비드의 굴절률 등에 따라 이 간격이 결정되게 된다. 구체적으로 상기 홀(112)과 홀(112) 사이 간격은 1 내지 6μm일수 있고, 바람직하게는 2 내지 4μm이며, 보다 바람직

하계는 $2\mu\text{m}$ 간격일 수 있다.

- [0051] 상기 홀(112)의 배치는 사각형 격자(square-lattice) 패턴, 홀 사이의 간격이 $4\mu\text{m}$ 인 육각 격자(hexagonal-lattice) 패턴, 직사각형 격자(rectangular-lattice), 선형격자(linear grating) 패턴, 또는 사용자가 원하는 형태의 패턴을 가지고 있을 수 있다. PUA mold를 제조할 때 Si master를 통해 원하는 패턴의 홀 패턴을 가지는 몰드를 제조할 수 있어, 몰드에 생성되는 패턴의 형태에는 제한이 없다.
- [0052] 플라즈몬 마이크로비드(114)의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계는 몰드(110) 각각의 홀(112) 패턴에 삽입되는 플라즈몬 마이크로비드(114)의 지름 대비 1/2 내지 1/4이 노출되도록 삽입하고, 바람직하게는 1/3이 노출되도록 한다.
- [0053] 상기 비드의 노출 정도가 비드 지름의 1/2을 초과하면 몰드에 고정이 잘 되지 않아 패턴형성이 어렵고 1/4 미만일 경우 패턴을 형성한 비드의 패턴을 유지한 채로 유연한 기판에 이동하는 것이 어렵다.
- [0054] 또한 상기 홀의 높이는 실리카 구형 입자의 지름보다 낮음을 의미한다.
- [0055] 플라즈몬 마이크로비드(114)의 일부를 노출시키면서 삽입하는 단계는 폴리디메틸실록산(PDMS) 블록으로 몰드(110) 상에 플라즈몬 마이크로비드(114)를 한쪽 방향으로 원을 그리며 러빙(rubbing)하여 삽입할 수 있다.
- [0056] 플라즈몬 마이크로비드(114)는 산화규소(SiO_2), 산화티타늄(TiO_2) 또는 산화텅스텐(WO)의 마이크로비드일 수 있다.
- [0057] 상기 노출된 플라즈몬 마이크로비드(114)를 고분자 희생층(130)이 코팅된 기판(160)에 전사시켜 고정하는 단계는 고분자 희생층(130)을 경화시키면서 함께 플라즈몬 마이크로비드(114)를 물리적으로 기판(160)에 고정할 수 있다.
- [0058] 고분자 희생층(130)은 포지티브-포토레지스트(positive-photoresist, PR), 시아노아크릴레이트(cyanoacrylate, CA), 놀랜드 광학 접착제(norland optical adhesive, NOA) 등 다양한 소재를 이용할 수 있으며, 약 200nm 미만의 두께일 수 있다. 고분자 희생층(130)의 경화는 포지티브-포토레지스트(positive-PR)를 사용할 경우 90°C 에서 1분가량 열처리하여 경화할 수 있다.
- [0059] 금속 나노입자(171)는 금속 필름(170)을 열 증발기를 사용하여 플라즈몬 마이크로비드(114)상에 증착시킴으로써 자가 조립된 금속 나노입자(171)를 흡착시킬 수 있다. 이때 금속 필름(170)과 금속 나노입자(171)는 은(Ag)일 수 있다.
- [0060] 금속 나노입자(171)를 흡착하기 위해서는 고체 비젯음 공정을 이용할 수 있으며, 상기 고체 비젯음 공정은 도 8을 참조하여 하기와 같이 설명할 수 있다.
- [0061] 상기 도 8을 참조하면, 상기 고체 비젯음 공정은 구형의 실리카 입자의 중심과 지지체와의 접점을 잇는 축으로부터 $\pm 30^\circ$ 이내의 표면을 제외한 부분을 모두 커버하도록 금속 필름(170)을 형성시키기 위해 정상의 기재 위치로부터 각각 시계 및 반시계 방향으로 60° 만큼 기울여 금속 이온을 증착하는 것으로, 이후 핫플레이트 위에서 3분정도 $450\sim 400^\circ\text{C}$ 의 충분한 온도를 가하면 구형의 실리카 입자 전체 표면적의 70 내지 90%에 균일한 또는 소정의 구배의 직경을 갖는 연속적인 금속 나노 입자(171)가 형성된다.
- [0062] 금속 박막(180)은 산화아연(ZnO) 박막일 수 있으며, 상기 산화아연(ZnO) 박막은 상향변환 나노입자(190) 흡착을 높이는 중요한 요소이다.
- [0063] 상향변환 나노입자(190)를 흡착시키는 단계는 금속 박막(180)이 증착된 플라즈몬 마이크로비드(114)의 표면을 아민기(Amine, $-\text{NH}_2$)로 치환하는 단계 및 상기 아민기와 올레산 리간드 간의 배위자 교환 반응을 통해 상향변환 나노입자(190)를 흡착하는 단계를 더 포함한다.
- [0064] 상기 금속 박막(180)이 증착된 플라즈몬 마이크로비드(114)의 표면을 아민기(Amine, $-\text{NH}_2$)로 치환하는 단계는 플라즈몬 마이크로비드(114)의 표면의 하이드록실기(hydroxyl group, $-\text{OH}$)를 3-Aminopropyl triethoxysilane(APTES)와 축합반응 하여 아민기(Amine, $-\text{NH}_2$)로 치환하는 것이다.
- [0065] 상기 상향변환 나노입자(190)를 흡착하는 단계는 상기와 같이 플라즈몬 마이크로비드(114) 표면에 치환된 상기 아민기와 상향변환 나노입자(190)에 존재하는 올레산 리간드 간의 배위자 교환 반응을 이용한다. 이때 플라즈몬 마이크로비드(114)의 표면을 꽉 채우고 있던 상기 아민기가 상향변환 나노입자(190)의 올레산과 리간드 간의 배위자 교환반응하면서 최종적으로 생성되는 과장 변환 효율 증폭 구조체의 표면은 꽉 채우고 있던 아민기 만큼,

상향변환 나노입자(190)가 매우 촘촘히 부착되는 효과가 있다.

- [0066] 기판(160)은 석영 기판, IM 기판(SiO_2 thin layer(I)/Ag film(M)/silicon 기판)일 수 있다. 상기 IM 기판은 Si 기판 상에 전자빔 증발기를 통해 100nm 두께의 은(Ag) 필름(150)을 증착시킨 후, 은(Ag) 필름(150)층상에 플라즈마 강화 화학 기상 증착방법을 통해 5nm 두께의 산화아연(SiO_2) 박막(120)층을 더 형성한 기판을 의미한다.
- [0067] 고분자 희생층(130)을 제거하는 단계는 300℃ 내지 600℃의 온도에서 1 내지 4시간 동안 열처리를 하여 제거할 수 있으며, 바람직하게는 450℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 제거한다. 특히 고분자 희생층(130)을 제거하는 단계에서 상기 300℃ 미만의 온도로 열처리하면 고분자가 열분해 되지 않고 잔류 하는 문제가 발생 할 수 있고, 상기 600℃ 초과하는 온도로 열처리를 하면 기판이 변형되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0068] 이러한 온도 범위는 고분자 희생층의 열분해 온도에 따라 결정되며, 도 4에서는 450도에서 2시간동안 열처리하여 얻어진 결과이다. 도 4을 참조하면 고분자 희생층(130)이 존재하는 기판을 확인할 수 있으며, 상기 고분자 희생층(130)은 몰드(110)에 일정한 패턴으로 삽입되어 있던 플라즈몬 마이크로비드(114)가 기판에 옮겨지고 고정될 수 있도록 하는 역할을 한다.
- [0069] 상기 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법은 구조체의 형태로 구형의 입자를 이용함으로써 구형의 유전체입자에서 독특하게 나타나는 위스퍼링 갤러리 모드(Whispering gallery(WG) mode)와 더불어 다양한 광가이드 효과를 이용하여 적외선 영역의 입사광을 효과적으로 흡수하는 공진 구조체이다.
- [0070] 상기 위스퍼링 갤러리 모드(Whispering gallery(WG) mode)는 성당과 같은 돔형태의 천장과 같은 건물 구조물에서 작게 속삭이는 소리가 별 다른 왜곡없이 멀리 떨어져 있는 사람에게 전달되는 현상을 지칭하며, 이러한 위스퍼링 갤러리 모드(Whispering gallery(WG) mode)는 빛과 같은 형광에서도 비슷한 현상이 일어나며, 이러한 현상으로 인해 적은 양의 빛이 왜곡없이 증폭되어 전달되는 것을 의미한다.
- [0071] 상기 파장 변환 효율 증폭 구조체 제조방법은 곡면을 갖는 구형의 유전체 기재, 즉 플라즈몬 마이크로비드(114)의 표면에 균일하게 금속 나노입자(171)를 도입하는 방법으로 고체 비젯을 공정을 활용하였으며 기판(160)과 같은 지지체의 위치 및/또는 배향을 조절하고, 이를 최적화함으로써 구조체의 최외각에 존재하는 상향변환 나노입자(190)물질의 발광 효율을 극대화하였다. 구형의 유전체 기재는 상부의 금속 나노입자(171)와 상향변환 나노입자(190)물질의 수송체 역할과 동시에 접착성 필름을 통해 쉽게 전사가 가능함에 따라 투명하고 유연한 필름에 적용이 가능하다.
- [0073] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 파장 변환 효율 증폭 구조체(200)의 모식도를 도시한다.
- [0074] 도 2을 참조하면, 파장 변환 효율 증폭 구조체(200)는 플라즈몬 마이크로비드(141), 플라즈몬 마이크로비드(141)의 표면에 위치하는 금속 나노입자(171), 플라즈몬 마이크로비드(114) 및 금속 나노입자(171) 상에 위치하는 금속 박막(180) 및 금속 박막 표면에 흡착되어 있는 에너지변환 나노입자(190)를 포함한다.
- [0075] 플라즈몬 마이크로비드(114)는 구형인 것을 특징으로 한다.
- [0076] 파장 변환 효율 증폭 구조체(200)는 구형의 입자를 이용함으로써 구형의 유전체입자에서 독특하게 나타나는 Whispering gallery(WG) mode와 더불어 다양한 광가이드 효과를 이용하여 적외선 영역의 입사광을 효과적으로 흡수하는 공진 구조체이다.
- [0077] 파장 변환 효율 증폭 구조체(200)는 평평한 구조체일 때 보다 상기와 같이 구형의 입자일 때 14.30 내지 18.7 배, 즉 1,430% 내지 1,870% 로 적외선 흡수율이 증가한다.
- [0078] 상기 금속 나노 입자는 은(Ag) 나노 입자 인 것을 특징으로 한다.
- [0079] 상기 금속 박막은 산화아연(ZnO) 박막인 것을 특징으로 한다.
- [0080] 상기 에너지변환 나노입자는 상향변환 나노입자 또는 하향변환 나노입자이다.
- [0081] 상기 상향변환 나노입자는 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{TM}$, $\text{Na}(\text{Y},\text{Gd})\text{F}_4:\text{Yb},\text{Er}/\text{NaGdF}_4:\text{Ce}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0082] 상기 하향변환 나노입자는 CdSe,PbS , CdS 등의 양자점을 포함한다. 단 CdS/ZnS , CdSe/ZnS , CdSe/CdS , InAs/CdSe 등의 코어-셸 콜로이드 양자점을 포함하는 반도체 양자점, 무기물 기반 발광형 나노입자 일 수 있다.

- [0083] 파장 변환 효율 증폭 구조체(200)를 이용한 투명 공진체는 이미지 센서 (Imaging sensor), 광 검출기 (Photodetector), 에너지 소자 (Energy device), 태양전지, 디스플레이 등에 활용할 수 있다.
- [0084]
- [0085] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0086] **준비에 1. 상향 변환 나노 입자 (upconversion nanoparticles, UCNPs)의 합성**
- [0087] β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 상향변환 나노입자는 란탄족(Ln) 트리올레이트(Ln(oleate)₃) 전구체의 열분해를 통해 합성한다. 란탄(Ln) 전구체의 금속 조성은 이트륨(Y) 80%, 이터븀(Yb) 18% 및 어븀(Er) 2%를 함유한다. 트리올레이트(Ln(oleate)₃) 전구체는 YCl₃·6H₂O (0.8 mmol), YbCl₃·6H₂O (0.18 mmol), ErCl₃·6H₂O (0.02 mmol) 및 소듐 올레이트(3.1mmol)를 3ml 탈 이온수(deionized(DI) water), 3.5 mL 에탄올 및 7 mL 헥산을 실온에서 혼합한다. 상기 혼합물을 343 K(69.85℃)에서 4 시간 동안 반응시켜 준비한다. 상기와 같이 준비된 트리올레이트(Ln(oleate)₃) 전구체는 올레산(oleic acid) 및 1- 옥타데센(1-octadecene)과 혼합한 후 423K(149.85℃)로 가열한 후 323K(49.85℃)로 냉각시킨다. 메탄올 (10mL)에 NaOH (2.5mmol) 및 NH₄F (4mmol)을 첨가하여 혼합물을 제거하여 용액을 냉각하여 40분 동안 교반한다. 이후 메탄올을 추출하고 남은 혼합물을 Ar (99.9 %) 분위기에서 593 K(319.85℃)에서 90 분 동안 반응시켜 6 각형 결정상을 갖는 상향변환 나노입자(UCNPs)를 생성하였다. 반응 생성물을 에탄올로 여러 차례 세척하고 목표 농도에서 클로로포름에서 목표 농도만큼 분산시켜 준비한다.
- [0089] **준비에 2. IM 기판 제조(SiO₂ thin layer(I)/Ag film(M)/silicon 기판)**
- [0090] 먼저 아세톤 (15 분), 에탄올 (15 분) 및 탈 이온수 (15 분)에서 2 X 2 cm² Si 기판을 담구고 초음파 처리하여 기판(Si Substrate)을 세정한 다음, N₂ 가스하에 300K(26.85℃)에서 건조시켰다. 300 K에서 1 X 10⁻⁴ Torr의 작동 압력에서 EBX-1000 전자빔 증발기 (ULVAC Technologies, USA)를 사용하여 100 nm 두께의 Ag 필름을 기판 상에 증착시켰다. 상기 Ag 필름(Ag Film) 상에 5 nm 두께의 SiO₂ 박막층(SiO₂ thin film)은 SiH₄와 N₂O 가스의 혼합물을 사용하여 플라즈마 강화 화학 기상 증착 (PECVD)을 통해 Ag 층 위에 증착시켜 IM기판을 제조한다. 이때 SiO₂ 박막층은 523K(249.85℃)에서 9 x 10⁻¹ Torr의 작동 압력에서 Plasmalab 800 plus PECVD 시스템 (Oxford Instruments, UK)을 사용하여 증착을 수행한다.
- [0092] **실시예 1. (Ref: 석영 기판 + 상향변환 나노입자)**
- [0093] 석영(SiO₂) 기판(Si Substrate)을 준비한 후 상기 석영 기판 표면에 주로 나타나는 하이드록실기(hydroxyl group, -OH)를 3-Aminopropyl triethoxysilane(APTES)와 축합반응 하여 아민기(Amine, -NH₂)로 치환한다. 이는 자가 조합 단층 박막(Self-assembled monolayers)를 형성시키기 위한 공정을 말한다. 이는 탈이온수 5 vol%, APTES 5 vol%와 에탄올(ethanol)90 vol%의 조합 용액에 30분가량 상기 석영 기판을 침지하여 제작한다. 표면이 아민기로 치환된 상기 기판을 상기 준비예 1에서 준비한 상향변환 나노입자가 약 15mg/ml 녹아 있는 클로로포름 용액속에 아민기와 올레산 리간드(oleic acid ligand)간의 배위자 교환 반응(ligand exchange reaction)을 통해 30nm의 상향변환 나노입자(NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺)가 흡착한다.
- [0094] 상기 상향변환 나노입자 흡착과정에 대해서는 도 6을 참조할 수 있다.
- [0096] **실시예 2. (UM: IM 기판 + 상향변환 나노입자)**
- [0097] 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되 상기 석영(SiO₂) 기판이 아닌 준비예 2에서 제조한 IM기판을 사용하여 수행

한다.

[0099] 실시예 3. (UB: Ref + SiO₂ 마이크로 비즈)

[0100] UV 경화성 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA)를 4 μ m의 주기 간격을 갖는 정사각형 마이크로 필러를 갖는 에칭 된 실리콘 (Si) 마스터 기판 상에 적하 분배한다. 상기 적하 분배된 폴리우레탄 아크릴레이트 상에 유연하고 투명한 PET 필름을 놓고 15동안 UV 광 (λ = 365 nm) 하에서 경화시킨다. UV 경화 후 Si 마스터로부터 박리하여 홀당 4 μ m 간격을 가지는 홀 패턴을 가지는 PUA 템플릿 즉 PUA 몰드를 준비한다.

[0101] 상기 PUA 몰드의 크기는 약 10mm $\times$ 10mm의 크기이며, 상기 홀 패턴이 있는 쪽에 약 2 μ m 평균 지름을 가지는 SiO₂ 마이크로비드(SiO₂ microbead) 분말(1~2mg)을 놓고 디메틸실록산(dimethylsiloxane, PDMS)을 사용하여 5초, 10초, 15초, 30초간 각각의 패턴 화 된 템플릿 위에 매끄럽고 한쪽 방향으로 문질러(rubbing) 마이크로비드가 구멍에 채워지도록 하여 상기 마이크로비드가 일정한 패턴을 가지도록 하여 상기와 같이 패턴화된 마이크로비드 어레이를 제조한다. 이때 홀 패턴에 삽입된 상기 비드는 상기 비드의 약 1/3 정도가 상기 홀 패턴 외부로 노출되도록 삽입된다.

[0103] 상기와 같이 준비된 패턴화 된 마이크로비드 어레이를 Si 기판으로 이동한다.

[0104] 우선 AZ GXR-601 포지티브 포토레지스트(Photo Resist, PR)층을(AZ Electronic materials, Ltd., Korea) 8000 rpm으로 60 초 동안 Si 기판 상에 스핀 코팅 하여 고분자 희생층을 형성한다.

[0105] 상기와 같이 형성된 고분자 희생층은 도 4(a)를 통해 확인할 수 있다.

[0106] 상기와 같이 고분자 희생층인 포지티브 PR 층을 90 $^{\circ}$ C에서 1 분 동안 경화시키되, 상기 PR 층을 경화하는 단계에서 실시예 3에서 패턴화 된 SiO₂ 마이크로비드를 어레이를 상기 Si 기판에 접촉 인쇄 공정하여 경화된 PR층이 SiO₂ 마이크로비드를 물리적으로 고정하여 유지할 수 있도록 한 후 PUA 몰드를 제거한다.

[0107] 상기와 같이 SiO₂ 마이크로비드가 고분자 희생층에 물리적으로 고정된 것을 도 4(b)를 통해 확인할 수 있으며, 도 5(a)를 통해 4 μ m 간격의 square-lattice 패턴과 도 5(b)를 통해 4 μ m 간격의 hexagonal-lattice 패턴된 SiO₂ 마이크로비드를 확인할 수 있다.

[0108] 상기와 같이 SiO₂ 마이크로비드가 고정된 Si 기판을 723K(449.85 $^{\circ}$ C) 이상에서 2 시간 동안 어닐링하여 PR 필름을 제거하여 표적화 된 기판 상에 패턴화 된 SiO₂ 마이크로비드 단일 층 어레이를 수득한다.

[0109] 상기 SiO₂ 마이크로비드 단일 층 어레이 표면에 주로 나타나는 하이드록실기(hydroxyl group, -OH)를 3-Aminopropyl triethoxysilane(APTES)와 축합반응 하여 아민기(Amine, -NH₂)로 치환한다. 이는 자가 조합 단층 박막(Self-assembled monolayers)를 형성시키기 위한 공정을 말한다. 이는 탈이온수 5 vol%, APTES 5 vol%와 에탄올(ethanol)90 vol%의 조합 용액에 30분가량 상기 석영 기판을 침지하여 제작한다. 표면이 아민기로 치환된 상기 기판을 상기 준비예 1에서 준비한 상향변환 나노입자가 약 15mg/ml 녹아 있는 클로로포름 용액속에 아민기와 올레산 리간드(oleic acid ligand)간의 배위자 교환 반응(ligand exchange reaction)을 통해 30nm의 상향변환 나노입자(NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺)가 흡착한다.

[0111] 실시예 4. (UBM: UM + SiO₂ 마이크로비드)

[0112] 상기 실시예 3와 동일하게 수행하되 Si기판 대신 준비예 2의 IM기판을 이용하여 수행한다.

[0114] 실시예 5. (UIMB: UB + AgNP 어레이 + ZnO박막)

[0115] UV 경화성 폴리우레탄 아크릴레이트(polyurethane acrylate, PUA)를 4 μ m의 주기 간격을 갖는 정사각형 마이크로 필러를 갖는 에칭 된 실리콘 (Si) 마스터 기판 상에 적하 분배한다. 상기 적하 분배된 폴리우레탄 아크릴레이트

이트 상에 유연하고 투명한 PET 필름을 놓고 15동안 UV 광 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 하에서 경화시킨다. UV 경화 후 Si 마스터로부터 박리하여 홀 패턴을 가지는 PUA 템플릿 즉 PUA 몰드를 준비한다.

[0116] 상기 PUA 몰드의 상기 홀 패턴이 있는 쪽에 SiO_2 마이크로비드 분말(1~2mg)을 놓고 디메틸실록산(dimethylsiloxane, PDMS)을 사용하여 5초, 10초, 15초, 30초간 각각의 패턴 화 된 템플릿 위에 매끄럽고 한쪽 방향으로 문질러(rubbing) 마이크로비드가 구멍에 채워지도록 하여 상기 마이크로비드가 일정한 패턴을 가지도록 하여 상기와 같이 패턴화된 마이크로비드 어레이를 제조한다. 이때 홀 패턴에 삽입된 상기 비드는 상기 비드의 약 1/3 정도가 상기 홀 패턴 외부로 노출되도록 삽입된다.

[0117] 상기와 같이 준비된 패턴화 된 마이크로비드 어레이를 Si 기판으로 이동한다.

[0118] 우선 AZ GXR-601 포지티브 PR (AZ Electronic materials, Ltd., Korea) 층을 8000 rpm으로 60 초 동안 Si 기판 상에 스핀 코팅 하였다. 그후 PR 층을 90°C 에서 1 분 동안 경화시키되, 상기 PR 층을 경화하는 단계에서 실시예 3에서 패턴화 된 SiO_2 마이크로비드를 어레이를 상기 Si 기판에 접촉 인쇄 공정하여 경화된 PR층이 SiO_2 마이크로비드를 물리적으로 고정하여 유지할 수 있도록 한 후 PUA 몰드를 제거한다. SiO_2 마이크로비드가 고정된 Si 기판을 $723\text{K}(449.85^\circ\text{C})$ 이상에서 2 시간 동안 어닐링하여 PR 필름을 제거하여 표적화 된 기판 상에 패턴화 된 SiO_2 마이크로비드 단일 층 어레이를 수득한다.

[0119] 상기 이후 자가-조립된 Ag 나노 입자 (Ag NPs)를 생성하기 위해 15 nm 두께의 Ag 막을 KVT-D438 열 증발기 (한국 진공 기술, 경기도, 한국)를 사용하여 상기 수득된 SiO_2 마이크로비드 어레이 상에 증착시킨다. $300 \text{ K}(26.85^\circ\text{C})$ 에서 $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 의 압력으로 등각의 Ag 막을 60° 각도로 기울어 진 기판 상에 Ag를 연속적으로 증착시킴으로써 SiO_2 마이크로비드 위에 놓였다. 이어서 Ag 막을 핫 플레이트를 사용하여 $623\text{K}(349.85^\circ\text{C})$ 에서 3 분 동안 어닐링하여 상기 SiO_2 마이크로비드 어레이 상의 SiO_2 마이크로비드 표면 상에 무질서한 AgNP 어레이를 형성하였다. 상기와 같이 형성된 AgNP 어레이는 도 9에서 금속 나노입자가 형성된 실리카 구형입자의 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다.

[0120] 이어서, 393K 에서 $3.8 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 의 작동 압력에서 원자 층 증착(atomic layer deposition, ALD) 모듈 (CN1 Co., Ltd., 대한민국)을 사용하여 5 nm 두께의 ZnO 박막층(ZnO thin film)을 증착시켰다.

[0121] 상기 증착된 ZnO박막층의 표면 특성을 변화시키기 위해 ZnO 박막층의 하이드록실기(hydroxyl group, -OH)를 3-Aminopropyl triethoxysilane(APTES)와 축합반응 하여 아민기(Amine, $-\text{NH}_2$)로 치환한다. 이는 자가 조합 단층 박막(Self-assembled monolayers)를 형성시키기 위한 공정을 말한다. 이는 탈이온수 5 vol%, APTES 5 vol%와 에탄올(ethanol)90 vol%의 조합 용액에 30분가량 상기 석영 기판을 침지하여 제작한다. 표면이 아민기로 치환된 상기 기판을 상기 준비예 1에서 준비한 상향변환 나노입자가 약 15mg/ml 녹아 있는 클로로포름 용액속에 6시간 동안 반응시켜 아민기와 올레산 리간드(oleic acid ligand)간의 배위자 교환 반응(ligand exchange reaction)을 통해 30nm의 상향변환 나노입자($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)가 흡착하여 격자 배열이 있는 플라즈모닉 플랫폼을 형성한다.

[0123] **실시예 6. (UIMBM: UBM + AgNP 어레이 + ZnO박막)**

[0124] 상기 실시예 5와 동일하게 수행하되 상기 Si 기판대신 상기 준비예 2의 IM 기판으로 수행한다.

[0126] **비교예 1.**

[0127] 상기 실시예 6과 동일하게 수행하되 ZnO 박막 형성단계를 제외하고 수행한다.

[0129] **비교예 2.**

- [0130] 상기 실시예 6과 동일하게 수행하되 홀 간의 간격이 $2\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 인 PUA 몰드를 이용하여 수행한다.
- [0132] **특성평가 1.**
- [0133] 상기 실시예 3에서 패턴화된 마이크로비드 어레이 제조시 홀 패턴의 PUA mold와 러빙 시간 별 PUA mold를 채우는 실리콘 구형입자와 잔여 입자들을 전하 결합 소자(Charge Coupled Device, CCD) 카메라로 촬영한다.
- [0134] 촬영 결과는 도 3에 도시한다.
- [0135] 상기 도 3를 참조하면 30초 이상 공정을 진행하였을 때 실리콘 구형입자들이 홀 패턴 안에 삽입되었으며, 대부분의 잔여 입자들은 PDMS 블록으로 흡착되어 제거되었음을 확인할 수 있다.
- [0137] **특성평가 2.**
- [0138] 상기 실시예 3을 통해 제조된 파장 변환 효율 증폭 구조체의 실리콘 구형입자와 지지체를 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 확인하였다.
- [0139] 확인 결과는 도 7에 도시하였다.
- [0140] 도 7을 참조하면 마이크로 비드 표면에 상향변환 나노입자가 잘 흡착되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0142] **특성평가 3.**
- [0143] 상기 실시예 6에 따라 제조된 파장 변환 효율 증폭 구조체 및 상기 실시예 6과 같이 제조하되 ZnO 박막을 제외하고 제조된 비교예 1의 파장 변환 효율 증폭 구조체를 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 확인하였다.
- [0144] 확인 결과는 도 10(a) 내지 도 10(d)에 도시하였다.
- [0145] 도 10(a)는 ZnO layer가 존재하지 않을 때 완성된 구조체이고, 도 10(b)는 실리콘 마이크로비드 표면에 선택적으로 부착된 상향변환 나노입자를 보여주는 확대 이미지이다. 도 10(c)는 ZnO layer가 존재할 때 완성된 구조체이고, 도 10(d)는 focused-ion beam (FIB)을 통한 절단면 이미지이다.
- [0146] 상기 도 10(a) 내지 도 10(d)를 참조하면 ZnO layer가 비젯음 공정으로 형성된 금속 표면을 잘 덮고 있음(10(a), 10(b))을 확인할 수 있었으며 그 위 표면으로 상향변환 나노입자가 잘 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0148] **특성평가 4.**
- [0149] 상기 실시예 1 내지 6에 따라 제조된 구조체들의 발광 강도를 측정한다.
- [0150] 측정결과는 도 11에 도시하였다.
- [0151] 도 11을 참조하면, 실시예6(UIMBM)의 발광세기가 실시예1(Ref) 대비 약 1000배가량 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 플라즈몬 마이크로비드의 정사각형 격자 어레이 및 금속 나노입자가 적외선 흡수영역 및 파장변환 물질의 발광영역에서 공진현상을 일으켜 발광세기를 증폭시킨 것을 의미한다.
- [0153] **특성평가 5.**
- [0154] 실시예 6을 통해 제조된 구조체를 접착성 필름(Biaxially Oriented Polypropylene Films, BOPP film)를 통해 투명하고 유연한 소재의 지지체(PET 기판)에 전사시킨 후 발광이 되는지를 확인한다.
- [0155] 전사과정은 도 12에 모식도를 도시하였으며, 발광을 확인한 결과는 도 12 및 도 14에 도시하였다.
- [0156] 도 13를 참조하면 투명하고 유연한 소재로 전사 된 후에도 발광이 아주 용이함을 확인할 수 있으며, 도 14을

참조하면 투명하고 유연한 소재에 전사된 후에도 그 투명도를 크게 저해하지 않음을 확인할 수 있다.

[0158] **특성평가 6.**

[0159] 비교예 2를 통해 제조된 구조체들을 정사각형 배열(square lattice)의 SiO₂ 마이크로 비드 정렬(array)의 이격 거리(주기)에 따른 산란 세기를 측정하여, 상기 측정값을 나타내는 2차원 등고선도(contour plot)그래프로 도 15에 도시한다.

[0160] 상기 도 15를 참조하면 도 15의 등고선도(contour plot)에서와 같이 상향변환 파장에 해당하는 545nm와 658nm는 1.5 내지 3 μ m 주기로 배열했을 때 산란 세기중에 2 μ m 주기로 배열될 때 가장 큰 산란 세기를 보여주고 있다.

[0161] 참고로 비드 크기(BEAD SIZE)가 2 μ m라고 할 때 주기가 2 μ m이면 bead가 붙어있게 되며, Ag 증착시 bead 표면에 Ag가 고르게 증착 될 수 없고, 경사 증착시 특히 아래부분을 붙어있는 bead가 가리게 되므로, 윗부분만 coating 되게 된다.

[0162] 따라서 이러한 공정성을 고려하여 산란세기가 최대가 되는 격자(grating) 주기인 2 μ m가 될 수 있도록 정수 배인 4 μ m로 비드 간의 간격으로 설정하여 실시예를 수행하였으며, 실제 4 μ m로 비드 간의 간격으로 설정하여 수행한 실시예를 이용한 실험을 통해서 산란세기가 최대가 되는 격자(grating) 주기인 2 μ m가 나타나는 것을 확인하였다.

[0163]

[0164] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0166]

110 : 물드

112 : 홀(hole)

114 : 플라즈몬 마이크로비드

120 : 금속 박막

130 : 고분자 희생층

150 : 은(Ag) 필름

160 : 기관

170 : 은(Ag) 박막

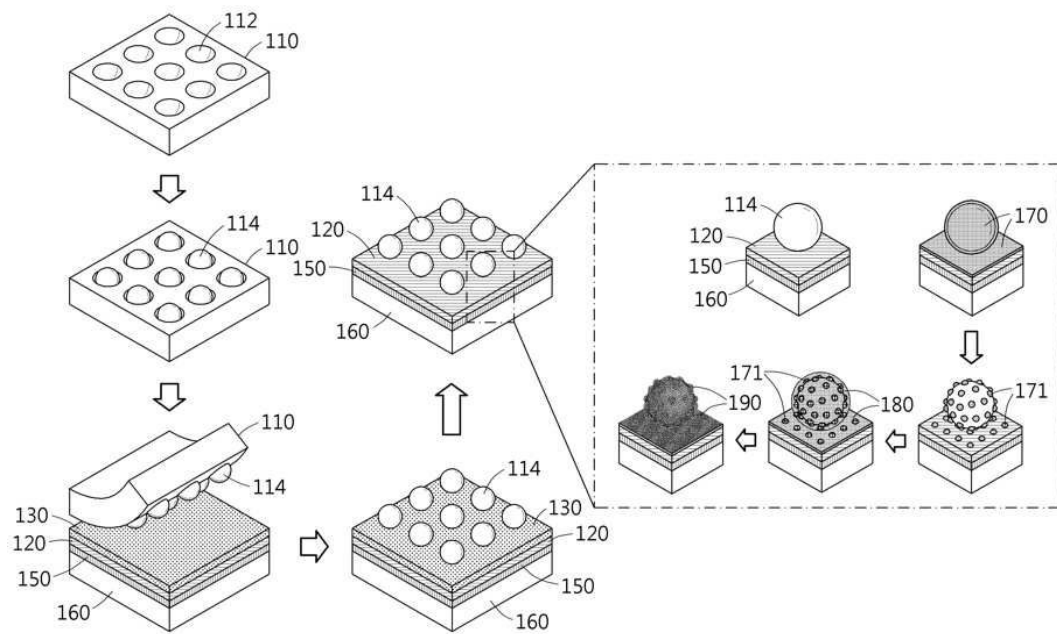
171 : 금속 나노입자

180 : 금속 박막

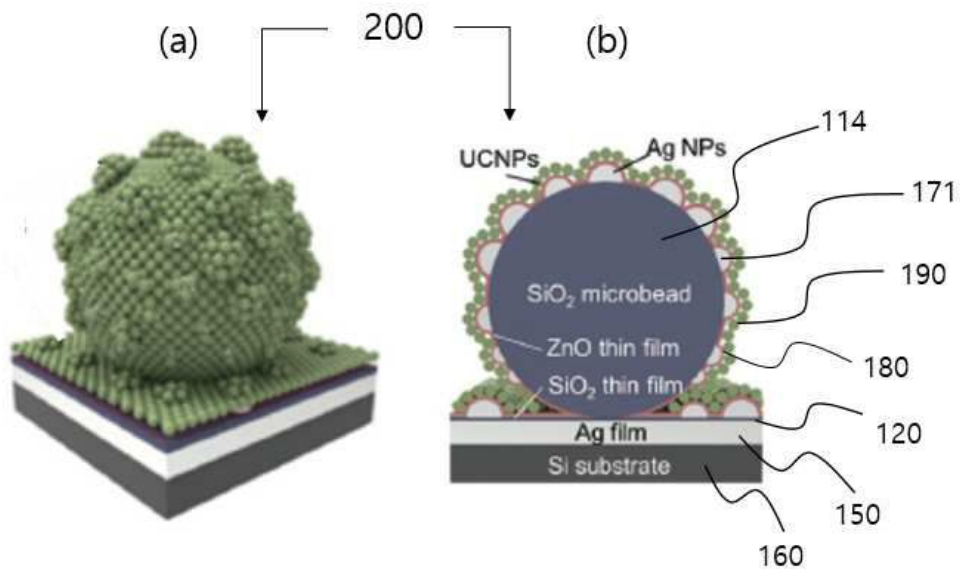
190 : 에너지변환 나노입자

도면

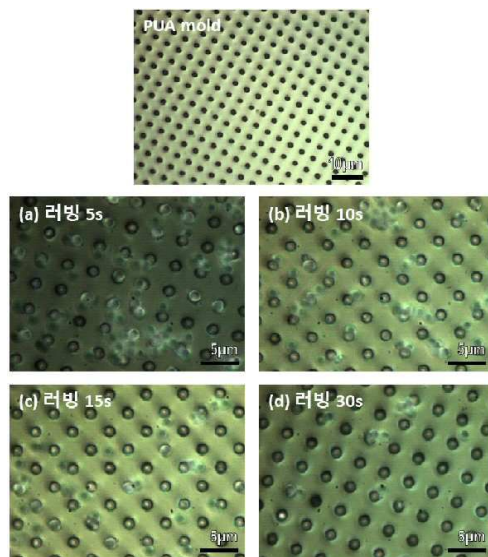
도면1



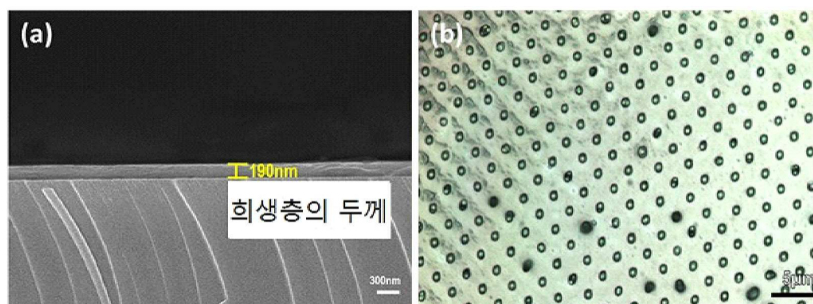
도면2



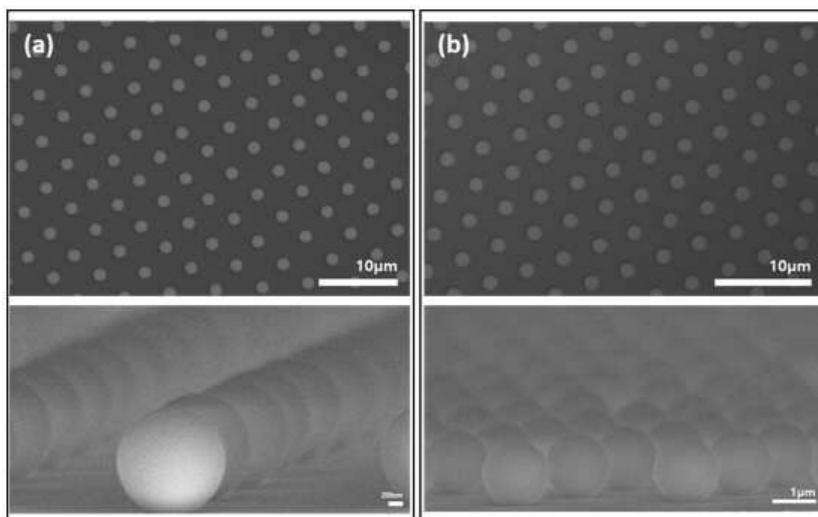
도면3



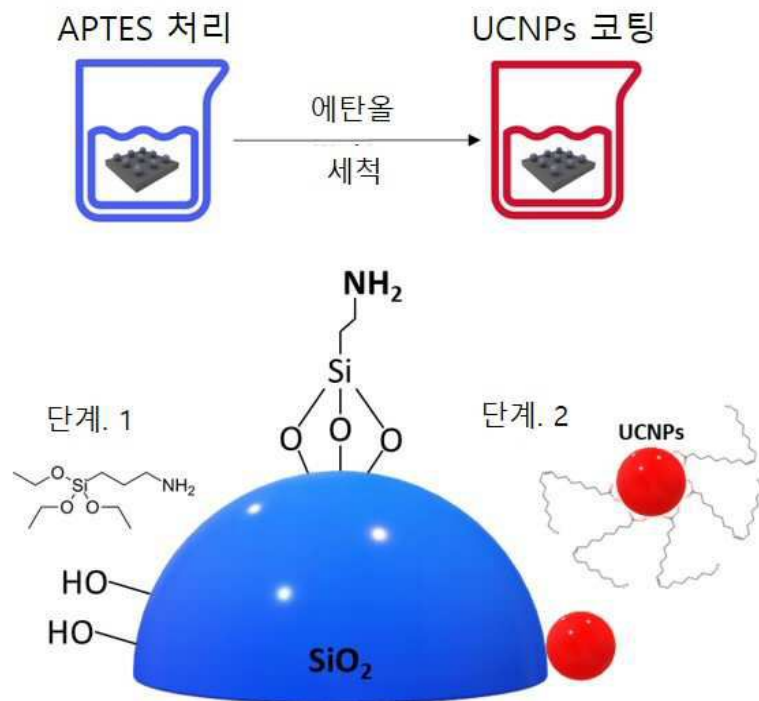
도면4



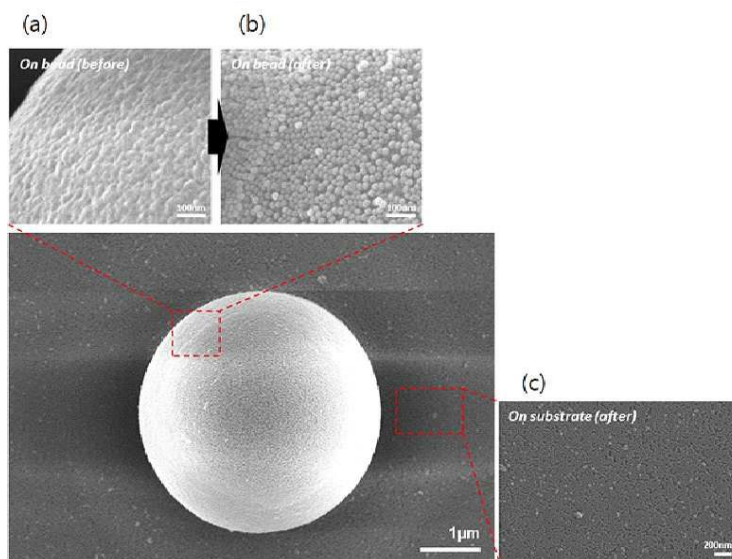
도면5



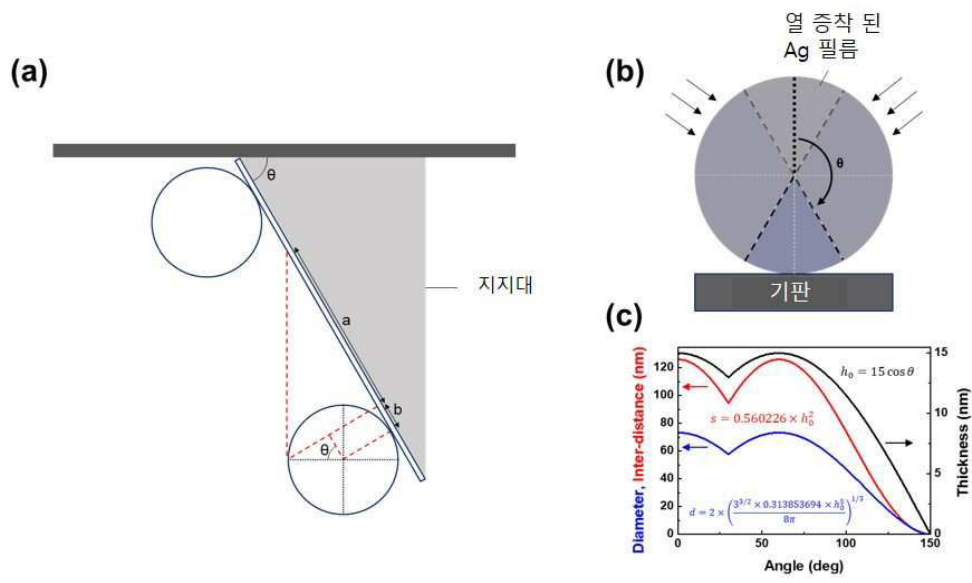
도면6



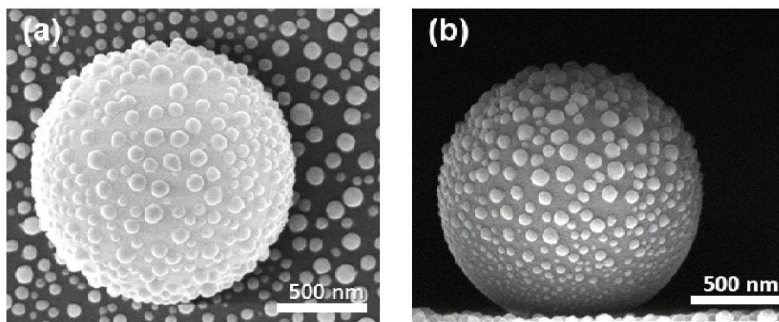
도면7



도면8

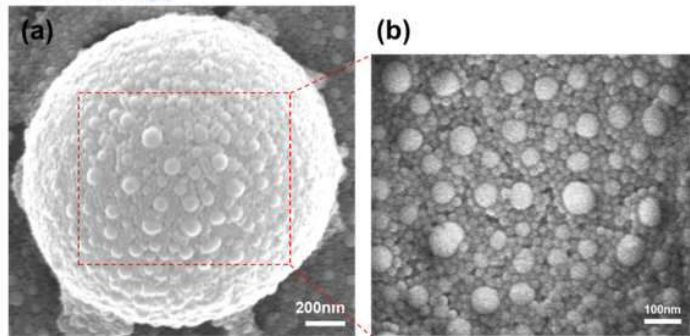


도면9

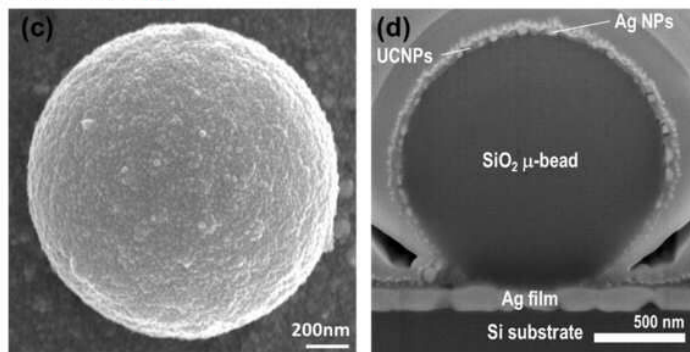


도면10

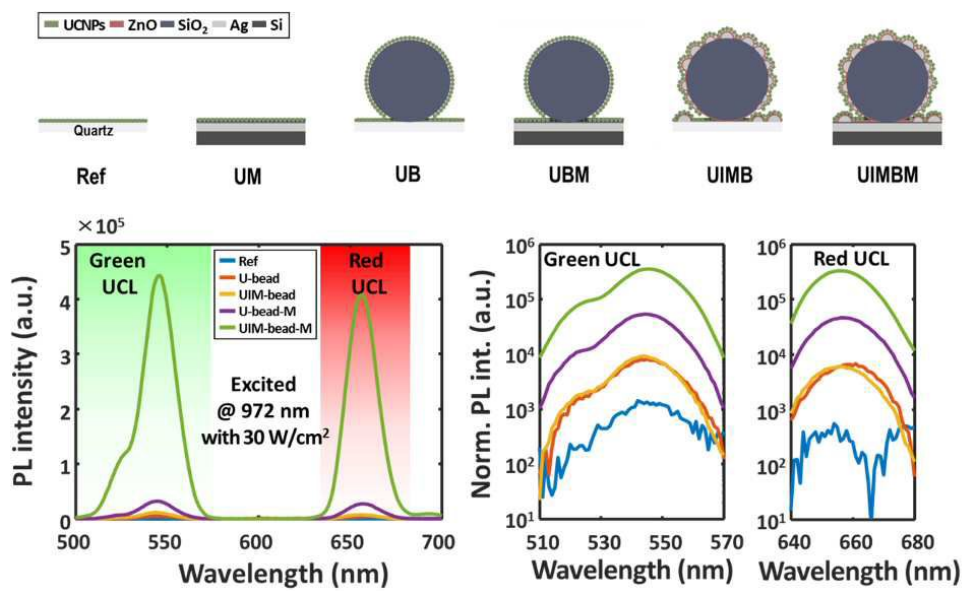
▶ ZnO layer 無



▶ ZnO layer 有



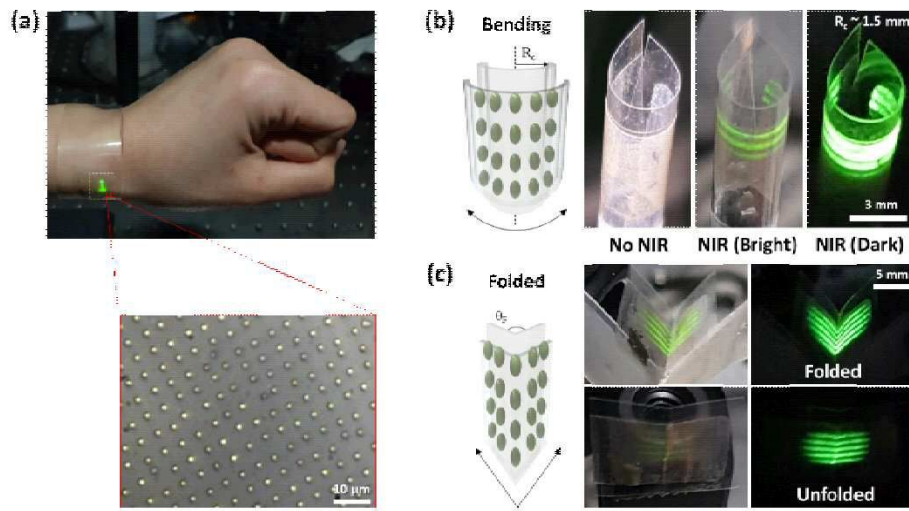
도면11



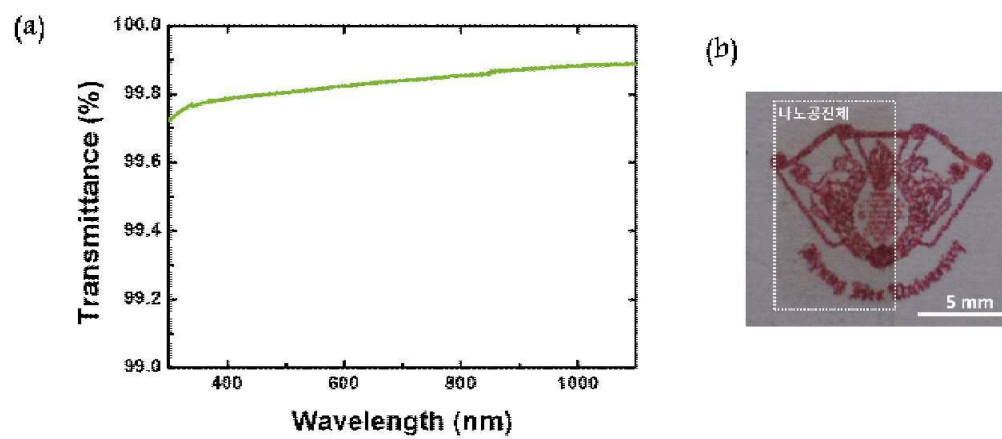
도면12



도면13



도면14



도면15

