

Periodically Aligned Metal Nanoparticle Array for a Plasmonic Absorber and Its Fabrication Technique

Minjung Choi¹, Yunha Ryu¹, Kyuyoung Bae¹, Gumin Kang^{2†}, and Kyoungsik Kim^{1†}

¹*School of Mechanical Engineering, Yonsei University, 50 Yosnei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea*

²*Nanophotonics Research Centre, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea*

(Received August 7, 2017; Revised November 7, 2017; Accepted November 7, 2017)

In this paper, we demonstrate a facile fabrication technique for a periodically aligned metal nanoparticle array, for a narrow-band plasmonic absorber. The metal nanoparticles are fabricated by e-beam evaporation and heat treatment processes on top of a periodic aluminum groove template. The plasmonic absorber is constructed with the transferred metal nanoparticle array, sputtered 33-nm-thick Al_2O_3 , and 200-nm-thick metal reflector layers on silicon substrate. 46-nm-diameter and 76-nm-lattice metal-nanoparticle-array-based plasmonic absorber has performed as a narrow-band absorber with a central wavelength of 572 nm and full width at half maximum (FWHM) of 109.9 nm.

Keywords: Plasmonic absorber, Narrowband light absorption, Groove template, Nanoparticles

OCIS codes: (220.0220) Optical design and fabrication; (250.5403) Plasmonics; (300.1030) Absorption; (310.3915) Metallic, opaque, and absorbing coatings; (350.4990) Particles

플라즈모닉 흡수체를 위한 금속 나노입자 주기구조 제작 기술

최민정¹ · 류윤하¹ · 배규영¹ · 강구민^{2†} · 김경식^{1†}

¹연세대학교 기계공학과, 광학 및 메타물질 연구실
☎ 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50

²한국과학기술연구원, 나노포토닉스연구센터
☎ 02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(2017년 8월 7일 받음, 2017년 11월 7일 수정본 받음, 2017년 11월 7일 게재 확정)

본 논문은 협대역의 플라즈모닉 흡수체 구현을 위한 금속 나노입자 주기구조 설계 및 제작에 관한 연구다. 제안된 플라즈모닉 흡수체의 상단 금속 나노입자는 주기적으로 흡이 파여있는 템플릿을 이용하여 전자빔 증착 후, 열처리하는 제작 기술로 형성하였다. 주기적 흡 템플릿 위에 제작된 금속 나노입자를, 따로 제작한 33 nm 두께의 Al_2O_3 가 스퍼터 가공된 200 nm 두께의 금속 반사판-기판 상단에 옮기는 방법을 통해 플라즈모닉 흡수체를 제작하였다. 제작된 금속 나노입자는 평균 지름 46 nm, 주기 76 nm의 크기를 가졌다. 광학 측정 결과, 제작된 플라즈모닉 흡수체는 중심파장 572 nm, 반값전폭 109.9 nm의 플라즈모닉 공명 흡수를 나타내었다.

Keywords: 플라즈모닉 흡수체, 협대역 광흡수, 흡 템플릿, 나노입자

OCIS codes: (220.0220) Optical design and fabrication; (250.5403) Plasmonics; (300.1030) Absorption; (310.3915) Metallic, opaque, and absorbing coatings; (350.4990) Particles

I. 서 론

금속 나노입자 기반 플라즈모닉 흡수체는 금속 나노입자의 크기 및 주기구조의 특징에 의하여 작동 파장 영역과 그 범

위가 결정된다. 이러한 광학 흡수체는 광학 센서, 이미징, 광 전지 등 다양한 광학 장치에 적용가능하며, 작동 파장 영역과 범위를 목표 파장에 적합하도록 설계하는 기술이 핵심이 된다.

[†]E-mail: kks@yonsei.ac.kr, ORCID: 0000-0002-6317-6308

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

상단 금속 나노입자 - 유전체 박막 간극 - 금속 반사판 다층 구조의 플라즈몬 흡수체의 상단으로부터 전자기파가 입사하였을 때, 나노입자의 재료, 크기 및 주기구조의 특징에 따라 표면 플라즈몬 공명(SPP) 현상이 발생하는 파장의 영역 및 범위를 설계할 수 있다^[1]. 이에 따라 실제 제작한 나노입자의 재료, 크기 및 주기구조의 간격을 목표 설계 변수에 가깝게 분포시킨다면, 설계된 플라즈몬 흡수체의 광흡수 특성을 목표 파장 영역 내에서 얻을 수 있다. 하지만, 수십 나노 크기의 일정한 지름을 갖는 금속 나노입자 주기구조를 대면적에 쉽게 제작할 수 있는 제작기술은 아직 개발 중에 있다.

일반적인 나노입자 형성방법으로는, 전자빔 리소그래피, 화학적 합성, 레이저 기반 어닐링, 박막재료의 열처리 등이 있다. 그러나 전자빔 리소그래피 기술은, 특징적인 높은 단가와 이에 따른 제한적인 제작 면적과 낮은 수율로 인하여 그 활용 범위가 좁다^[2-5]. 나노 입자의 화학적 합성 기술은, 제작 가능한 다양한 물질과 크기, 형상 덕분에 가장 넓게 활용되고 있으며 동일 배치에서 생성한 나노입자의 크기를 조절 가능하다는 강력한 장점을 갖고 있으나, 아쉽게도 이 나노입자들을 한 층의 일정한 주기적으로 배열시키는 기술은 아직 도전적 과제다. 레이저 전이를 통한, 나노입자 제작 기술은 주기적으로 조절 가능한 크기의 나노입자를 형성할 수 있으나 각각의 나노입자 생성을 위한 레이저 펄스 제어가 필요하기 때문에 제작에 소요되는 높은 단가와 긴 시간, 좁은 가공 가능 면적이라는 단점을 뛰어넘기 어렵다. 박막재료의 열처리 기술을 통해서 기관과의 표면 에너지 차이를 이용한 나노입자 형성이 가능하나, 일반적인 평평한 기관 상단에 이 기술을 통해 생성된 나노입자의 크기와 주기를 일정하도록 조절하는 것은 어렵다.

따라서, 본 논문에서는 양극산화 알루미늄^[6,7]을 이용하여 제작한 주기적 홈 템플릿을 기관으로 삼아 금속 전자빔 증착 후, 열처리하는 제작기술을 통해 가시광선 영역에서 작동하는 플라즈몬 흡수체의 제작기술을 구현하였다.^[8] 이를 분광계 측정 결과를 통해 흡수 스펙트럼을 분석한 결과, 중심 파장 572 nm, 반값전폭 109.9 nm의 광흡수 특성을 보임을 확인하였다. 이를 통해 지름 크기가 일정하도록 제작한 주기구조의 금속 나노입자 제작기술을 통해 목표 흡수파장 대역에서 작동하는 플라즈몬 흡수체를 구현할 수 있음을 보였다. 또한, 600°C 이상의 고온에서 1시간 이상의 열처리 과정을 통하여, 기존의 둥근 금속입자 형상이 아닌 다면체 결정 구조를 띠는 면썩기 된 형상의 정렬된 금속입자를 제작할 수 있음을 실험적으로 보였다.

II. 금속 나노입자 주기구조 기반 플라즈몬 흡수체 설계

플라즈몬 흡수체 상단에 위치하게 되는 금속 나노입자들은 금속 재료 내의 전도성 전자의 집단적 들뜸 현상으로 인해 발생하는 국소 표면 플라즈몬 공명(Localized Surface

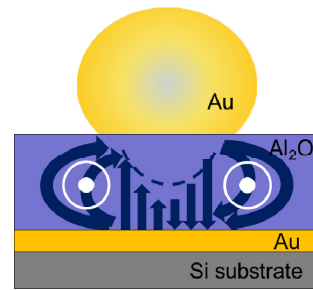


Fig. 1. Schematic of Au nanoparticle- Al_2O_3 ultrathin film-Au reflector. The enhanced electric field (Navy) is equivalent to effective magnetic currents (white).

Plasmon Resonance, LSPR)을 통해 자유 공간에서 입사하는 빛을 구조체 내로 커플링 시킨다. 이러한 LSPR 현상이 입사된 광 에너지를 금속 입자 주변에 집중되도록 하는데, 전기장의 편광 방향에 평행하도록 쌍극자 공명구조가 나노입자의 지름방향으로 증폭된다. 나노입자에 커플링 된 이 쌍극자 공명에 의한 표면전류는, 초박막 Al_2O_3 유전체 층 하단의 금속 반사판 층에 거울반사 원리에 의하여 역대칭 이미지 표면전류를 형성하게 된다. 나노입자와 금속 반사판이 형성한 서로 평행하지만 반대로 흐르는 표면전류는 표면자류를 유도한다^[9]. 서로 수직한 방향으로 형성된 표면전류와 표면자류는 전기장과 자기장 모두를 흡수하는 메타표면을 완성한다.

그림 1은 주기적으로 배열된 금 나노입자- 초박막 알루미늄 나 유전체-금 반사판의 흡수 메타표면의 한 셀을 나타낸 개념도이다. 파란색 화살표는 향상된 전기장을 나타내며, 하얀색 동심원은 유도된 유효 표면자류를 의미한다.

III. 금속 나노입자 주기구조 제작

최적 설계된 육각 주기구조의 금속 나노입자 배열은 증착 후, 열처리 방법으로 제작하기 위해서는 동일한 주기를 갖는 홈 템플릿이 요구된다. 본 논문에서는 평평한 알루미늄 기관에 1차 양극 산화 처리 후, 생성된 1차 알루미늄(Al_2O_3) 층을 습식식각하여 알루미늄 기관 상단면에 전압에 따라 주기적 홈을 형성한 재료를 홈 템플릿으로 채택하여 제작하였다. 그림 2에 금속 나노입자 주기구조 제작을 위한 공정도를 그림으로 나타내었다. 우선, 알루미늄 홈 템플릿은, 각 30, 40, 52 V 전압에 맞도록 제작된 각 75, 100, 140 nm 육각주기를 특징으로 하는 홈이 파여 있도록 준비하였다^[2]. 규칙적인 홈 템플릿 상단에 전자빔 증착 장비를(ei-5, ULVAC Corp.) 이용하여 금 박막을 코팅^[3]한 후, 500°C에서 1시간동안 열처리한다. 열처리 후, poly (methyl methacrylate) (PMMA; Mw = 495 K; 4 wt % in anisole; Microchem Corp.) 매개층을 2,500 rpm 스피닝 방식으로 도포하고 180°C에서 90 s 동안 열처리하여 PMMA 매개층이 금 입자들에 붙어 있도록 한다. PMMA 매개층의 경화가 완료되었음을 확인하고 초순수 750 mL에 HCl 300 mL, $CuCl_2$ 55 g의 혼합용액에 띄워 하단 알루미늄 기관을 습식 식각한다. 알루미늄 상단의 자연산화막을 제거하기

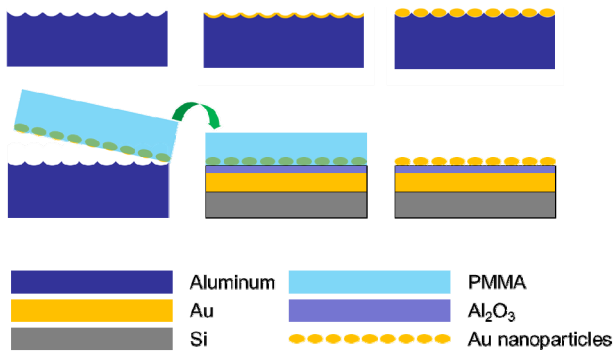


Fig. 2. A schematic of the fabrication process for the Au nanoparticle- Al_2O_3 ultrathin film-Au reflector.

위하여 초순수 2 L에 인산 140 g, 크롬산 30 g을 혼합한 용액에 샘플을 띄워 80°C 에서 5시간동안 가열해 주는 과정^[10]을 거친다. 이렇게 알루미늄 기판으로부터 떨어진 입자들은 PMMA 매개층에 의해 그 배열을 유지하면서 유연하게 용액 위에 띄워져 있는 형태로 분리 가능하다. 분리된 입자-PMMA 매개층 필름을 초순수로 3회 씻어낸 후, 초순수 위에 그 필름이 띄워진 상태에서 전사를 하고자 하는 미리 준비된 다른 기판으로 떠내어 초순수를 말린다. 말리는 과정에서 PMMA 층을 잘 퍼내기 위하여 150°C 에서 12시간 hot plate 상단에서 가열하는 과정을 거치면, PMMA 매개층을 지워낸 후, 옮겨진 기판과 금 입자들 간의 흡착력이 향상된다. 금속 입자 전사 과정의 마지막은 PMMA 매개층을 지워내기 위하여 아세톤을 이용하여 PMMA를 지우고 다시 초순수로 헹궈낸다. 위에 제시한 제작방식에서는 양극산화, e-beam evaporation, 스핀 코팅 등 웨이퍼 크기 단위에서 이루어질 수 있는 공정 방법을 이용하였기 때문에, 대면적의 주기적 금속 나노입자 배열을 제작할 수 있다.

그림 3(a)는 금을 증착하기 전, 1차 양극산화 알루미늄이 식각된 육각 주기구조 홈 템플릿의 주사전자현미경 사진이다. 이에 금을 전자빔 증착하고나면, 그림 3(b)와 같이 홈의 형상을 따라 매우 얇은 ~ 5 nm 박막이 쌓이며, 아직은 금속 나노입자를 형성하고 있지 않는 것을 볼 수 있다. 그림 3(c)에서는, 열처리 후, 각 홈의 중심마다 각 하나씩의 금 입자가 형성되어 있음을 확인할 수 있다^[11]. 그림 3(d)에서는 이렇게 생성된 육각 주기 배열된 나노 금 입자를 홈 템플릿으로부터 분리하여 평평한 알루미늄 박막-금 반사판이 코팅된 실리콘 기판 상단으로 전사한 결과이다. PMMA 매개층의 도움으로, 육각 주기구조를 잃지 않았으며 일정한 크기를 보임을 알 수 있다.

그림 3(e), 3(f)는 각각 금 나노입자의 지름 크기 분포, 금 나노입자 중심간 거리 분포를 나타낸다. 금 나노입자의 지름은 평균 46 nm, 표준편차 11.4 nm 이며, 나노입자 중심간의 거리 즉, 주기는 평균 76 nm, 표준편차 12.6 nm 이다. 이렇게 제작된 광 흡수체 메타표면을, 최종적으로 금속 주기배열된 입자-알루미늄 박막-금 반사판이 적층된 구조로 실리콘 기판 상단에 완성하였다.

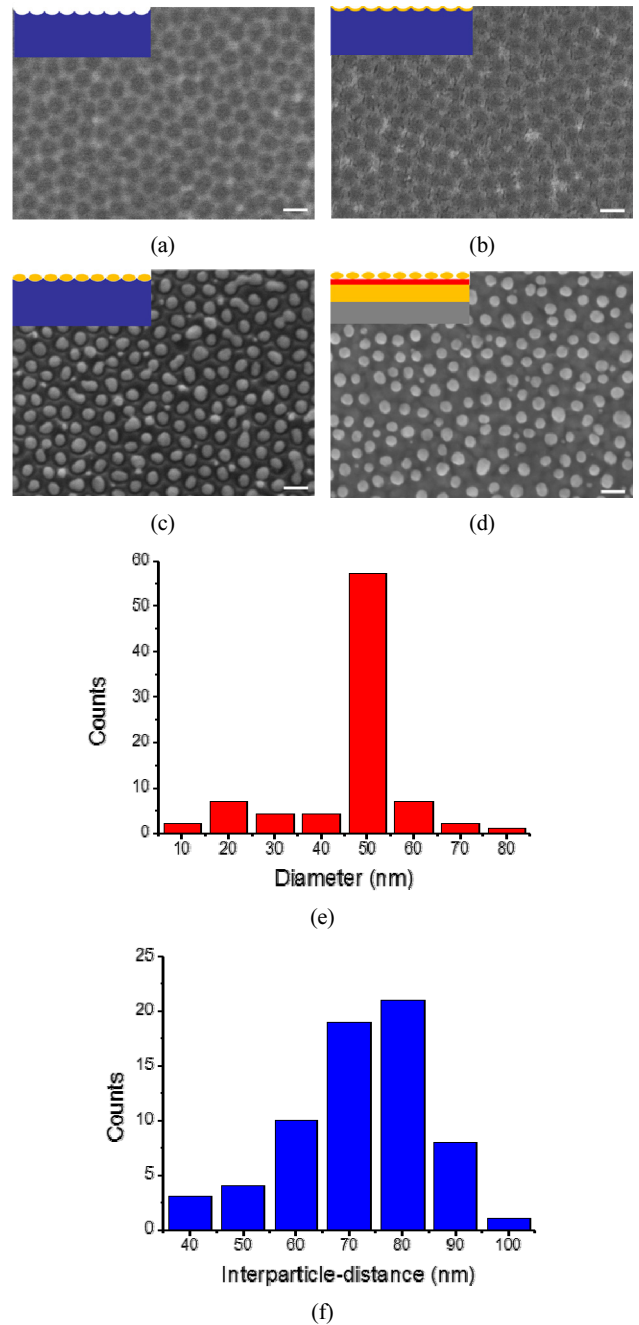


Fig. 3. SEM images of (a) groove template, (b) Au e-beam evaporated groove template, (c) thermal treatment results, (d) transferred Au nanoparticles on Al_2O_3 ultrathin film-Au reflector. Scale bars correspond to 100 nm, (e) distribution of the diameter of Au nanoparticles and (f) distribution of the interparticle-distance of Au nanoparticles.

IV. 금속 나노입자 주기구조 기반 플라즈모닉 흡수체

그림 4는 UV-vis-near-IR 분광기(UV3600, Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Kyoto, Japan)와 적분구 유닛(MPC-3100 unit, equipped with an integrating sphere of 60 mm diameter)을 이용하여 광 흡수체 메타표면 샘플의 반구형 반사를 측정하

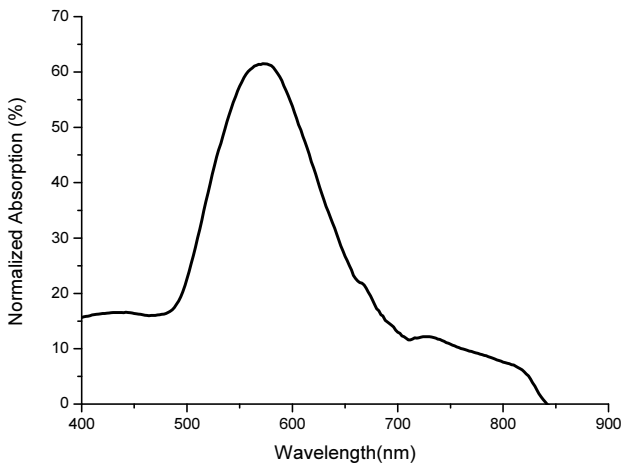


Fig. 4. Measured normalized absorption spectrum from the the Au nanoparticle- Al_2O_3 ultrathin film-Au reflector using a photo-detector with an integrating sphere.

고 이를 나노입자를 제외한 알루미늄 박막-금 반사판이 코팅된 실리콘 기판 샘플의 반구형 반사값을 기반으로 normalize한 값이다. 이를 통해, 상단 금 입자가 있을 때에 발생하는 플라즈몬 효과를 분리시켜 관찰할 수 있었다. 흡수 특성은 572 nm에서 61%의 최고 흡수율을 나타내며, 반치전폭이 109.9 nm인 peak으로 표현되었다. peak이 시작하는 파장은 500 nm 부근이나, 이 특성은 금 입자 배열에 의한 것이 아니라 반사판을 이루는 금 물질의 대간 전이(interband transition) 구간이 500 nm 앞쪽으로부터 시작하기 때문이며 이를 흡수체에 의한 흡수와 분리하기 위하여 normalize하였기 때문에 제거되어, 샘플의 흡수 특성이 500 nm부터 시작되는 것으로 확인된다. 제작된 플라즈몬 흡수체를 센서 등으로 사용하기 위해서는 흡수 공명 peak을 보다 협대역으로 만들 필요가 있다. 이를 위해 템플릿으로 이용된 알루미늄 포일을 pre-patterning하여 배열의 균일도를 높은 그루브를 사용하면, 금 나노 입자의 크기 및 주기가 균일해지므로 좁은 선폭의 플라즈몬 공명을 갖는 나노 구조체를 구현할 수 있을 것이다^[12].

V. 금속 나노 결정 제작

금속 나노 입자 제작 시, 열처리 온도를 600°C 이상으로 설정한 결과 금속 입자의 형상이 기존의 둥근 금속입자 형상과는 다르게 마치 다면체 결정구조와 같이 면짜기 된 형상을 보임을 확인했다. 금속 결정 구조는, 태양 전지^[13], 표면 강화된 라만 산란 연구(SERS)^[14], 광(화학)촉매작용^[15], 화학적 및 생물학적 광탐지에서 그 사용 요구가 증가하는 실정이다. 기존의 잘 알려진 화학적 합성방식으로 제작된 금속 결정은 기판 상단에 겹치거나 금속 결정들끼리 뭉치지 않게 효율적으로 도포하는데에 어려움을 겪고 있었다. 하지만 이로써 복잡하고 예민한 화학적 합성방식이 아닌, 간단한 금속 증착 후 열처리 방식으로 대면적에 금속 결정구조를 주기적으로 배열시킬 수 있다는 가능성을 보였다.

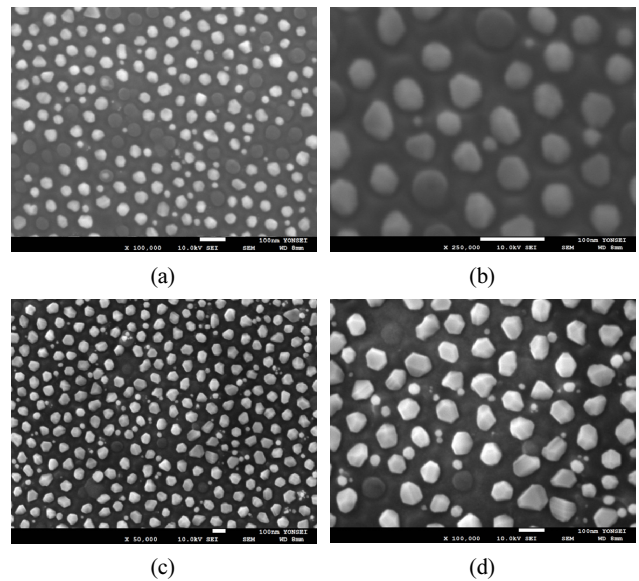


Fig. 5. The SEM images of Au nanocrystals with applied voltage of (a, b) 30 V and (c, d) 52 V. The scale bars are 100 nm in each figure.

그림 5(a), 5(b)는 30 V 기반으로 제작한 홈 템플릿 상단에 600°C 열처리로 제작한 금 결정 배열의 주사전자현미경 사진이다. 그림 5(c), (d)는 52 V 기반으로 제작하여, 육각 주기 간격이 140 nm이고 금 박막 증착 시, 금 10 nm 코팅 후, 700°C 열처리를 통하여 제작한 금 결정 배열이다. 온도가 높을수록 둥근 금 입자의 개수보다 금 결정 비율이 높아짐을 확인할 수 있었다. 또한, 튕겨 나온 전자의 양에 따라 같은 촬영 조건에서 명암이 다르게 표현되는 주사전자현미경의 원리에 따라서 결정구조를 갖는 금 입자가 형성되면, 둥근 금 입자에 비해 표면에서 전자를 더 잘 튕겨내는 전기적 성질을 띄게 됨을 확인 할 수 있다.

VI. 결 론

1차 양극산화 후, 알루미늄 층을 식각하여 제작한 홈 템플릿을 이용한 금속 증착 후, 열처리하는 제작 방법을 통하여 각 75, 100, 140 nm의 육각주기를 갖는 나노 금 입자 배열의 대면적 제작에 성공하였으며, 이 입자를 전사하여 중심파장 572 nm, 반값전폭 109.9 nm의 흡수체를 구현하였다. 추가적으로, 600°C 이상의 고온에서의 열처리 과정을 통하여, 기존의 화학적 합성 방식으로는 구현하기 어려웠던 대면적의 주기적으로 배열된 다면체 결정구조를 갖는 금속입자를 제작하고 이용할 수 있는 가능성을 실험적으로 보였다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소가 지원하는 국방피탐지 감소기술 특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. H. T. Miyazaki and Y. Kurokawa, "Squeezing visible light waves into a 3-nm-thick and 55-nm-long plasmon cavity," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 097401 (2006).
2. M. G. Nielsen, A. Pors, O. Albrektsen, and S. I. Bozhevolnyi, "Efficient absorption of visible radiation by gap plasmon resonators," *Opt. Express* **20**, 13311-13319 (2012).
3. K. Aydin, V. E. Ferry, R. M. Briggs, and H. A. Atwater, "Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers," *Nat. Commun.* **2**, 517 (2011).
4. F. Wang, A. Chakrabarty, F. Minkowski, K. Sun, and Q.-H. Wei, "Polarization conversion with elliptical patch nano-antennas," *Appl. Phys. Lett.* **101**, 023101 (2012).
5. A. Tittl, M. G. Harats, R. Walter, X. Yin, M. Schaferling, N. Liu, R. Rapaport, and H. Giessen, "Quantitative angle-resolved small-spot reflectance measurements on plasmonic perfect absorbers: impedance matching and disorder effects," *ACS Nano* **8**, 10885-10892 (2014).
6. H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Sci.* **268**, 1466-1468 (1995).
7. K. Bae, G. Kang, S. K. Cho, W. Park, K. Kim, and W. J. Padilla, "Flexible thin-film black gold membranes with ultrabroadband plasmonic nanofocusing for efficient solar vapour generation," *Nat. Commun.* **6**, 10103 (2015).
8. M. Choi, G. Kang, D. Shin, N. Barange, C.-W. Lee, D.-H. Ko, and K. Kim, "Lithography-free broadband ultrathin-film absorbers with gap-plasmon resonance for organic photo-voltaics," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12997-13008 (2016).
9. A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith, "Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas," *Nat. (London, U.K.)* **492**, 86-89 (2012).
10. J. Lee, K. Bae, G. Kang, M. Choi, S. Baek, D.-S. Yoo, C.-W. Lee, and K. Kim, "Graded-lattice AAO photonic crystal heterostructure for high Q refractive index sensing," *RSC Adv.* **5**, 71770 (2015).
11. X. Fan, Q. Hao, R. Jin, H. Huang, Z. Luo, X. Yang, Y. Chen, X. Han, M. Sun, Q. Jing, Z. Dong, and T. Qiu, "Assembly of gold nanoparticles into aluminum nanobowl array," *Sci. Rep.* **7**, 2322 (2017).
12. C. Zhang, W. Li, D. Yu, Y. Wang, M. Yin, H. Wang, Y. Song, X. Zhu, P. Chang, X. Chen, and D. Li, "Wafer-scale highly ordered anodic aluminum oxide by soft nano-imprinting lithography for optoelectronics light management," *Adv. Mater. Interfaces* **4**, 1601116 (2017).
13. K. Nakayama, K. Tanabe, and H. A. Atwater, "Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 121904 (2008).
14. H. Liu, X. Zhang, T. Zhai, T. Sander, L. Chen, and P. J. Klar, "Centimeter-scale-homogeneous SERS substrates with seven-order global enhancement through thermally controlled plasmonic nanostructures," *Nanoscale* **6**, 5099 (2014).
15. M. J. McClain, A. E. Schlather, E. Ringe, N. S. King, L. Liu, A. Manjavacas, M. W. Knight, I. Kumar, K. H. Whitmire, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Aluminum nanocrystals," *Nano Lett.* **15**, 2751 (2015).