플라즈마 중합법에 의한 유기 박막의 광학 특성에 관한 연구 (Ⅱ)

최 충 석*, 정 유*, 이 덕 출*, 박 구 범$, 박 상 현&, 박 복 기#
* 인하대학교, $ 유한공업전문대학, & 경남대학교, # 전북산업대학

A Study on the Optical Properties of the Organic Thin Films by Plasma Polymerization(Ⅱ)

C.S.Choi*, U.Jung*, D.C.Lee*, G.B.Park$, S.H.Park&, B.K.Park#
* Inha Univ., $ Yoohan Tech.Col.,& Kyoungnam Univ.,# ChonBuk Sanup Univ.

ABSTRACT

In this study, We made use of inter-electrode capacitively coupled type plasma polymerization apparatus in order to make the organic optical thin films. We adopted in Benzen, Vinyl-Pyridine and Styrene, which have optical function in the organic world and manufactured double later. It is examined optics properties by it respectively.

At the middle wave length as 550[nm], the transmittance is double layer smaller than one of single layer. The refractive index with wave length is various from 1.55 to 1.65. Then, it is known that measured results are valid because the extinction coefficient(K) is about 10^{-4} for variation of refractive index.

1. 서 론

과학기술의 진보에 따라 고분자 재료가 갖는 기능을 극한까지 향상시키는 방법으로 플라즈마를 이용하는 기술개발이 광학 및 정밀과학의 응용분야에서도 연구가 진행되고 있다.[1][2] 플라즈마 중합법은 종래의 화학적 중합법에 비하여 제조 공정이 간단하고, 제조된 박막의 내열성, 내마모성, 내약품성등이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한, 고도의 가교도를 가지고 있어서 핀-홀(Pin-hole)이 거의 없고, 비정질이며 기판에의 접착력이 우수하다.[3][4][5] 이러 우수한 특성을 이용하여 유기 박막을 제조하였다.[6] 유기 박막의 제조에 사용된 단량체는 방향족 화합물중에서 광 기능성을 갖는 물질을 선택하였다.

그러데 유기 박막의 광학 특성을 결정하는 것은 박막의 설계 및 제조에 대단히 중요하므로 제조 전에 반드시 광학 특성을 알고 있어야 한다. 광학 특성을 결정하는 방법은 대표적으로 분광광도계법(Spectrophotometric Method)과 타원 해석법(Ellipsometic Method)이 주로 적용 되고 있다. 분광광도계를 이용하는 방법중에서 유기 박막의 투과율만을 측정하여 광학상수를 결정하는 포락선 방법(Envelope Method)을 적용하였다.[8]

포락선 방법은 1955년 Hall과 Ferguson에 의하여 처음 연구된이래 Manifacier에 의하여 발전되었으며, 흡수가 적은 균일한 박막의 중요한 성질을 나타내는 광학상수를 결정하기 위해 규격화된 전기장 B와 자기장 C를 이용하여 단층막의 특성행렬을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta & i\sin\delta/N \\ i N \sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix} \cdots (1)$$

그리고 식(1)의 특성행렬에서 나타내는 광학 위상두께 δ는 수직입사의 경우 다음과 같이 표현된다.

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} N d$$

$$= \frac{2\pi n d}{\lambda} - i \frac{2\pi k d}{\lambda}$$

$$= \phi - i\beta \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

또한, 식(1)에서 소멸계수 k는 굴절률 n보다 매우 작은 값을 가지므로 최소투과율은

$$T_{min} = \frac{4 n_o n_s}{\left[(n_o + n_s)\beta + \left(n + \frac{n_o n_s}{n} \right) \right]^2} \cdots (3)$$

그리고, 최대투과율은

$$T_{max} = \frac{4 n_o n_s}{\left[(n_o + n_s) + \beta \left(n + \frac{n_o n_s}{n} \right) \right]^2} \cdots (4)$$

이 된다.

식(1)과 식(3)에서

$$n_0 + n_s = X \quad \cdots\cdots (5)$$

$$n + \frac{n_0 n_s}{n} = y \quad \cdots\cdots (6)$$

로 나타낼 수 있다.

그리고 식(6)에서 굴절률 n과 광학 박막의 기하학적 두께 d는 다음과 같다.

$$n = \frac{1}{2}\left[y \pm (y^2 - 4 n_0 n_s)^{1/2} \right] \cdots (7)$$

$$d = \frac{\lambda}{4n} m \quad (m = 0, 1, 2, 3, \cdots) \cdots (8)$$

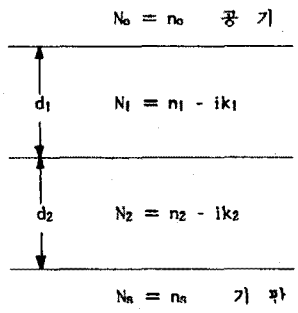
(단, $m = 4\pi n_m d_e (m, m+2)/\lambda_m$)

식(3),(7),(8)에서 알수 있는 바와 같이 박막의 투과율, 굴절률, 두께 등을 나타내는 특성행렬은 매우 복잡한 형태이지만, 차수 m이 증가함에 따라 박막의 광학적 두께가 기준파장의 1/4배와 1/2배가 되는 점에서의 투과율은 광학상수와 두께의 간단한 함수로 표현된다.

또한, 이미 결정된 굴절률과 두께를 이용하여 소멸계수 k는 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$k = \frac{\beta\lambda}{2\pi d} \quad \cdots\cdots (9)$$

그리고, 2층 박막의 굴절률을 결정하기 위한 구조를 도식적으로 나타내면 다음과 같다.[9]



여기서, N_1, N_2 : 박막의 복소 굴절률
n_1, n_2 : 박막의 굴절률
k_1, k_2 : 박막의 소멸계수
d_1, d_2 : 박막의 두께
n_s: 기판의 굴절률

그리고 동일한 조건하에서 2층 박막의 규격화된 전기장과 자기장을 B, C라고 나타내면 식(10)와 같이 나타낸다.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M_1][M_2] \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\delta_1 & i \sin\delta_1 / n_1 \\ i N_1 \sin\delta_1 & \cos\delta_1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \cos\delta_2 & i \sin\delta_2 / n_2 \\ i N_2 \sin\delta_2 & \cos\delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s \end{bmatrix} \cdots (10)$$

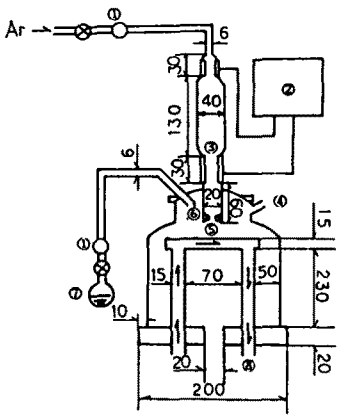
M_1, M_2 : 1층, 2층의 특성 행렬
δ_1 δ_2 : 광학 위상 두께

따라서 본 논문에서는 내장전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 벤젠, 스티렌, 비닐-피리딘 단량체를 사용하여 이들의 투과율, 굴절률, 두께, 소멸계수 등을 조사하였다. 즉, 단층막의 특성을 근거로 하여 이층막을 작성하였으며 이들의 광학상수를 결정하여 다층 광학 박막 제작을 위한 유기 고분자의 기본적인 특성을 조사, 분석하였다.

2. 실 험

2.1 실험장치

박막 제조에 사용된 내장전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다. 중합장치의 방전로에서 나오는 라디칼(Radical)의 흐름을 용이하게 하기 위하여 방전부의 하단에 알루미늄 노즐(Nozzle)을 달아 낮은 방전전력에서도 단량체의 라디



No	Description	No	Description
①	Mass Flow	⑤	Sample
②	RF Power Supply	⑥	Al Nozzle
③	Electrode	⑦	Monomer
④	Vacuum Gauge	⑧	Water Cooling

그림 1. 내장전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of interelectrode capacitively coupled type plasma polymerization reactor

칼(Radical)이 활성화되도록 하였으며, 기판의 표면에 균일한 중합막이 작성되도록 노즐 각도를 설계하였다.

그리고 중합되지 않은 유기 고분자가 로터리 펌프로 유입되어 오일을 훼손시키는 것을 방지하고 플라즈마 발생시의 진공도를 낮추기 위해 드라이 아이스(Dry ice)를 이용하여 콜드 트랩(Cold trap)을 펌프와 반응기 사이에 연결하였다.

2.2 박막의 제조

광학 박막은 다른 박막보다도 기판의 온도, 진공도, 증착분위기 등에 따라 박막의 광학적 특성이 민감하게 변화하므로 슬라이드 글라스(76 × 26 ㎜)를 크로머지(H_2SO_4 + $K_2Cr_5O_6$)에 약 30분 담근후, 아세톤에 30분 동안 담가두었다. 그리고 증탕의 증류수에서 30분간 초음파로 2회 세척한 후에 100[°C]에서 1시간 동안 건조하여 사용했다. 중합에 사용한 단량체는 벤젠, 스티렌, 비닐-피리딘을 사용하였으며, 중합을 개시하기전 약 10분간 슬라이드 글라스를 플라즈마 처리하여 기판의 표면을 안정화 시켰다. 방전관의 압력0.2[torr], 아르곤 가스의 유량 10[cc/min], 방전전력은 50[W] 조건하에서 박막을 제조하여 분광광도계(UV-Visible Recording Spectrophotometer, SHIMADZU社)로 투과율을 측정하였으며, 포락선 방법(Envelope Method)을 이용하여 굴절률, 소멸계수, 두께를 결정하여 비교, 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

내정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 사용하여 벤젠, 스티렌, 비닐-피리딘 등의 단량체를 방전전력 50[W], 아르곤 유량 10[cc/min], 반응관 압력 0.2 [torr]로 일정하게 유지하여 이층막을 각각 제작하였다. 그림 2는 이층막의 경우 파장에 따른 투과율을 비교한 것이다. 중심파장 550[nm]를 지나면서 스티렌 + 벤젠, 벤젠 + 비닐-피리딘, 비닐-피리딘 + 스티렌 순으로 투과율의 변화가 있음을 나타낸다.

그런데 단층막과 비교하였을때 중심파장 550[nm]까지는 투과율의 변화가 미시적임을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 중합막이 다른 중합막에 비하여 가교도가 우수함을 나타내는 것으로 사료된다. 이런 투과율을 근거로 하여 파장에 따른 굴절률의 변화를 살펴보면 그림 3과 같다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 장파장에서 단파장 쪽으로 진행함에 따라 도리어 굴절률이 감소함을 알 수 있다. 약 600[nm]를 지나면서 굴절률이 급하게 감소하는데 이것은 박막의 복굴절에 의한 것으로 사료된다. 그림 4는 파장에 따른 소멸계수의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 소멸계수 K의 값이 약 10^{-4}정도를 가지므로 단층막과 비교하여 별다른 차이가 없다. 즉, 박막의 상태가 양호한 것으로 사료되며, 소멸계수 K의 값이 굴절률 n보다 매우 적으므로 포락선 방법에 의한 해석이 타당함을 보여준다 하겠다.

이상과 같은 결과로 미루어 볼때 유기 박막의 층수를 적절히 조절하여 최적의 조건을 설정한다면 유기 광학 박막으로서 응용에 충분한 가능성이 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

내정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 벤젠, 스티렌, 비닐-피리딘 단량체를 사용하여 이층막을 제조하여 광학 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 조건하에서 단층막과 이층막의 투과율을 비교하였을때, 중심 파장 550[nm]까지는 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.
2. 중심파장 550[nm]에서 단층막과 이층막의 굴절률을 비교해 보면, 이층막의 경우 약 600[nm]를 지나면서 굴절률이 급하게 변화함을 알 수 있었다.
3. 포락선 방법을 적용하기 위해서는 굴절률의 변화에 대한 소멸계수 k가 10^{-3}에서 10^{-4}정도의 값을 가져야 하는데 계산 결과 10^{-4}정도의 값을 나타냈다. 이것은 소멸계수 K가 굴절률 n보다 매우 적어야 한다는 이론을 잘 설명해주고 있다.

이와같이 방전전력의 변화에 따라 투과율, 굴절률, 소멸계수 등을 조사, 비교함으로서 광학 특성을 갖는 박막을 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1) 日本 學術振興會 薄膜第131委員會, "薄膜 ハント"フ"ック", ホム社, PP 451, (1984).
2) "フ°ラスマ 反應 による 物質合成と材料處理" 理化學研究所.
3) Paul J Ozawa : "Organic thin film capacitor" IEEE Trans. On parts materials and Packaging, Vol PMP-5, No. 2 (1969). PP 112 - 116.
4) M. Niinomi, H.Kobayashi et al, "Morphology of Plasma Polymerized Ethylene", J. Appl. Phys., Vol. 44, No.10, PP 4317 - 4321 (1973).
5) S. Nakamura, T. Murata, and G.Sawa, "Dielectric Protertics of Plasma Polymerized Styrene Films" J.Appl.Phys.,Vol.54, No.12, PP 7095-7098 (1983)
6) S.Morita, T.Tashiro et al,"Linear Chain Polymer Formation by Plasma Polymerization and Application", 9th. PP 1116-1121, (1989)
7) 省部博之, "導電性高分子材料", CMC, (1983)
8) D.P.Arndt et al.,"Multiple determination of the optical constants of thin- film coating materials", Appl.Opt.23, PP 3571 (1984).
9) H.A.Mecleod,"Thin Films Optical Filters",2nd Ed., PP 32 - 35 (1986).

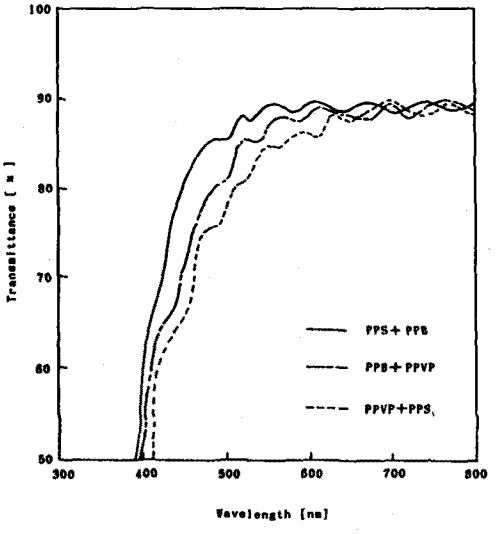


그림 2. 파장에 따른 투과율의 변화

Fig. 2. Variation of transmittance with wavelength

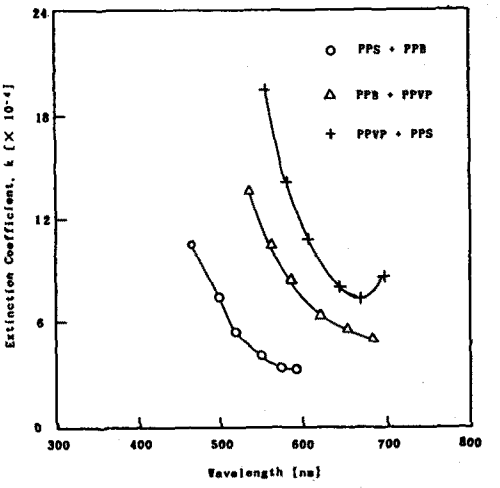


그림 4. 파장에 따른 소멸계수의 변화

Fig. 4. Variation of extinction coefficient with wavelength

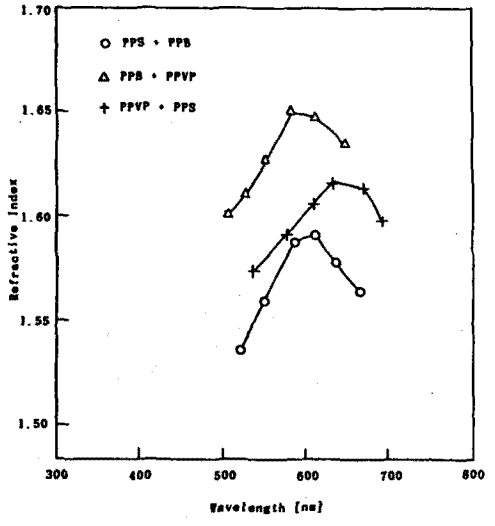


그림 3. 파장에 따른 굴절률의 변화

Fig. 3. Variation of refractive index with wavelength