

플라즈마 다층 유기박막의 광학특성

최충석^o, 이상희^o, 박복기*, 황명환**, 진경시***, 이덕출^o

^o 인하대학교, * 전북산업대학교, ** 인천대학교, *** 울산전문대학

The Optical Properties of Multi-layer Organic Thin Films

C.S.Choi^o, S.H.Lee^o, B.K.Park*, M.W.Hwang**, K.S.Jin***, D.C.Lee^o

^o Inha Univ., * Chonbuk Sanup Univ., ** Incheon Univ., *** Ulsan Coll.

ABSTRACT

Organic thin films were fabricated an using interelectrode capacitively coupled type plasma polymerizaion apparatus, and their optical properties were investigated.

A deposition rate of styrene thin films is linearly increased, but one of vinyl-pyridine thin films is nonlinearly increased with increasing of polymerization time, pressure and monomer flow rate.

The transmittance of single layer thin films is constant, but that of multi-layer appeared irregular peak with increasing of the number of layers. And then the refractive index of organic thin films is various from 1.55 to 1.65 with wavelength, the extinction coefficient indicated 10^{-3} .

1. 서 론

균일한 박막의 광학특성을 결정하는 방법은 타원해석법[1]과 분광광도계법[2]으로 구분되며 분광광도계를 이용한 박막의 광학상수 결정은 반복방법과 포락선 방법으로 분류한다.

포락선 방법은 Manificier et al[3,4]에 의해서 제안되었으며 박막의 최대투과율을 이어준 포락선과 최소투과율을 이어준 포락선으로 부터 굴절률과 소멸계수 및 두께를 결정하는 방법이다.

균일한 박막의 굴절률 n_0 인 기판위에 증착된 박막의 복소 굴절률 $N=n-ik$ 로 나타내면 2×2 특성행렬[M]로 표시된다.

$$[M] = \begin{bmatrix} \cos\delta & i \sin\delta/N \\ i N \sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

그리고 수직 입사할 때의 박막의 광학위상두께(Optical phase thickness)는 다음과 같다.

$$\delta = \frac{2\pi(n-ik)d}{\lambda} \quad (2)$$

λ : 파장, d : 박막의 두께

또한, 입사 경계면에서의 어드미턴스 Y는 경계면에 평행한 전기장 B와 자기장 C의 비이며 식(1)은 다음과 같다.

$$Y = \frac{C}{B} = \frac{n_0 \cos\delta + iN \sin\delta}{\cos\delta + i(n_0/N) \sin\delta} \quad (3)$$

그리고 투과율 T는

$$T = \frac{4 n_0 n_s}{(n_0 B + C)(n_0 B + C)^*} \quad (4)$$

으로 나타내며, n_0 는 입사매질의 굴절률이다. 복소수인 광학위상두께 $\delta = \alpha - i\beta$ 라 정의하면,

$$\alpha = \frac{2\pi nd}{\lambda}, \quad \beta = \frac{2\pi kd}{\lambda} \quad (5)$$

이다. 그러므로 특성행렬 [M]은

$$[M] = \begin{bmatrix} \cos\alpha \cosh\beta + i \sin\alpha \sinh\beta & \times (\sin\alpha \cosh\beta - i \cos\alpha \sinh\beta)/N \\ iN(\sin\alpha \cosh\beta - i \cos\alpha \sinh\beta) & \times \cos\alpha \cosh\beta + i \cos\alpha \sin\beta \end{bmatrix} \quad (6)$$

으로 나타낸다. 흡수가 적은 광학박막은 $n \gg k$ 이므로, 포락선 방법에서는

$$\cosh\beta \approx 1, \quad \sinh\beta \approx \beta \quad (7)$$

의 근사식을 사용한다.

그리고 박막의 최소투과율은

$$T_{min} = \frac{4n_0 n_s}{\left[(n_0 + n_s) \beta + \left(n + \frac{n_0 n_s}{n} \right) \right]^2} \quad (8)$$

이 된다. 식(1)과 식(8)에서

$$n_0 + n_s = X, \quad n + \frac{n_0 n_s}{n} = y \quad (9)$$

로 나타낼 수 있다.

그러므로 굴절률(n)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n = \frac{1}{2} [y \pm (y^2 - 4 n_0 n_{\infty})^{1/2}] \quad (10)$$

박막의 굴절률은 주로 + 근을 취한다. 또한, 박막의 두께 d는 광학두께가 $\lambda/4$, $\lambda/2$ 되는 곳에서

$$d = \frac{\lambda}{4n} m \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (11)$$

(단, $m = 4\pi n_0 d_0 (m \cdot 2) / \lambda_0$)

이므로 측정된 파장으로부터 차수 m을 계산하여 두께를 결정한다. 앞에서 결정된 굴절률과 두께를 이용하면 소멸계수는 다음과 같다.

$$k = \frac{\beta \lambda}{2nd} \quad (12)$$

투과율은 박막을 통과한 후 기판에서의 투과율 T_t 이고 분광광도계에서 측정된 투과율은 박막과 기판을 통과한 총투과율 T_i 이므로 기판의 두번째면에 의한 투과율 감소를 보정하여야 한다. 본 실험에서 사용한 기판의 두께는 약 2[mm]이므로 파장보다 매우 크기 때문에 기판내에서의 다중빔 반사는 비간섭성 다중빔으로 다를 수 있다. 기판의 흡수가 없는 경우 박막과 기판의 경계면을 합하여 한 경계면으로(투과율 T_r , 반사율 R_r)하고, 경계면을 또다른 경계면(투과율 T_b , 반사율 R_b)으로 하면, 이 두 경계면으로 이루어진 슬랩(Slab)의 총 투과율 T_i 는

$$T_i = \frac{T_b T_r}{(1 - R_b R_r)} \quad (13)$$

이다. 그리고 기판(Substrate)의 한 경계면의 투과율 T_b 는 흡수가 없는 기판만의 투과율 T_0 에 비하여

$$T_b = \frac{2 T_0}{(1 + T_0)} \quad (14)$$

으로된다. 흡수가 적은 박막과 기판이라면 $R_b = (1 - T_b)$, $R_r = (1 - T_r)$ 가 되므로 박막의 광학상수를 결정하기 위한 박막간의 투과율 T_r 는

$$T_r = \frac{2 T_b T_i}{2T_b - T_i + T_b T_i} \quad (15)$$

이 된다. 식 (15)를 이용하면 기판의 뒷면에 의한 투과율 감소를 보정할 수 있다. [5]

2. 실험

본 연구에서는 반사파의 발생이 거의 없는 내정전결합 유도가스형 플라즈마 증합장치를 사용하였으며, 균일한 박막이 성장할 수 있도록 방전부의 하단에 최적의 입체각으로 설계한 알루미늄 노즐(Al nozzle)을 부착하였다. [6]

광학박막을 제조하기 위한 기판으로서 슬라이드 글라스

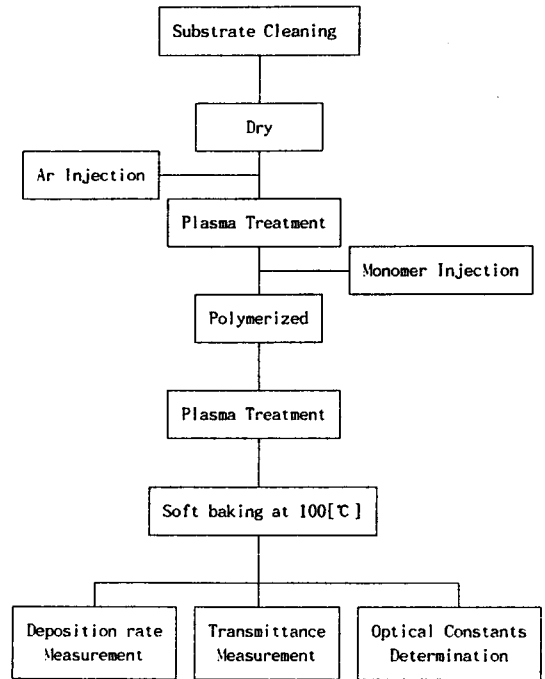


그림 1. 실험의 흐름도

Fig. 1. Flow chart of the experiment

(76 × 26 mm)를 사용하였고, 방전관의 압력은 0.2[torr], 아르곤 가스의 유량은 10[cc/min]로 유지하였다. 방전전력을 변화시키며 박막을 제조하여 분광광도계(UV-Visible Recording Spectrophotometer, SHINADZU社)로 투과율을 측정하였으며, 파장 영역을 300~800[nm]로 유지하여 차트(chart)에 투과 곡선을 나타냈다. 투과율과 파장을 차트에 연속적으로 나타냄으로서 각각의 peak-to-peak를 읽어 포락선 방법(Envelope Method)을 적용하여 굴절률, 소멸계수, 두께를 결정하여 비교, 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 박막의 증착률

방전전력에 따른 단량체들의 증착률을 그림 2에 도시하였다. PPS의 경우 증착률은 방전전력의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 보여주고 있으며 PPVP의 경우는 방전전력을 40[W]로 증가시켰을때까지는 증착률이 선형적으로 증가함을 보여주고 있으나 방전전력을 50[W]로 증가시키면 도리어 증착률은 둔화되고 있다. 이것은 방전전력의 증가로 인하여 입자들의 에너지가 증가하여 입자들이 기판위에서 흡착하지 못하고 불안정한 상태로 진행되므로 증착률이 감소하는 것으로 사료된다.

3.2 박막의 투과율

그림 3.4는 플라즈마 증합된 박막의 층수에 따른 투과율의

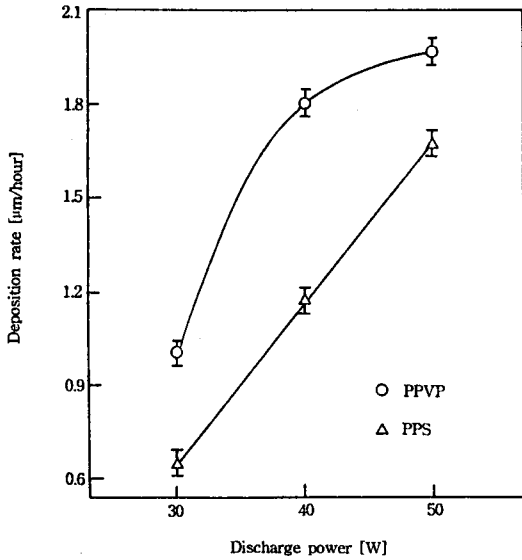


그림 2. 박막의 증착률

Fig. 2. Deposition rate of thin films

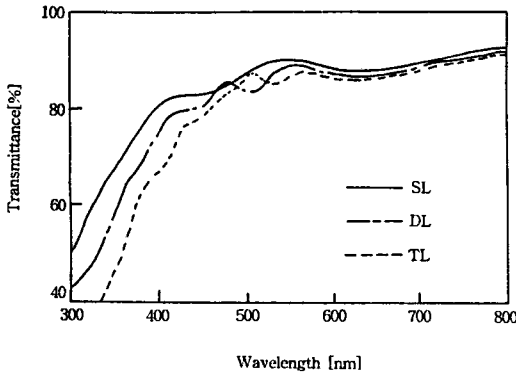


그림 3. 층수에 따른 투과율의 변화

Fig. 3. Variation of transmittance with increasing of the number of layers(PPS)

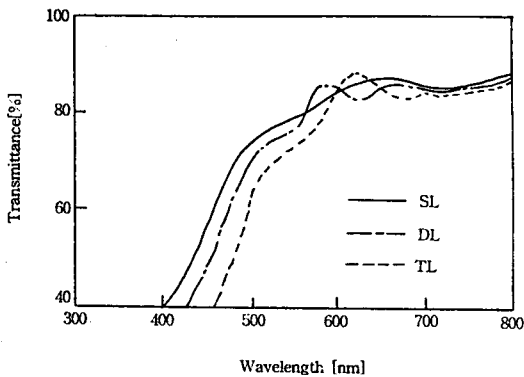


그림 4. 층수에 따른 투과율의 변화

Fig. 4. Variation of transmittance with increasing of the number of layers(PPVP)

변화를 파장에 따라서 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 층수가 증가함에 따라 단파장쪽에서 투과율이 일정하지

못한 불규칙적인 Peak가 나타남을 알 수 있다. 이것은 박막의 복굴절 현상에 의한 박막의 불균일성이라고 말할 수 있으며, 이런 불규칙적인 Peak를 없애기 위해 지속적인 실험이 요구된다 하겠다. 그러나 층수가 증가하더라도 장파장에서의 투과율의 감소폭이 비교적 완만하므로 장파장의 투과율 특성은 양호한 것으로 나타났다.

3.3 박막의 굴절률

PS와 PVP의 굴절률을 약 1.55인데 플라즈마 중합된 단층 유기박막에 대한 굴절률을 계산해본 결과 1.55~1.65 정도의 값을 나타냈다. 이렇게 굴절률이 증가한 이유는 고에너지 상태에서 중합이 진행되므로 입자들의 배열이 조밀해지고, 치밀하게 성장하므로 굴절률의 증가를 가져온 것으로 사료된다. (그림 5, 6)

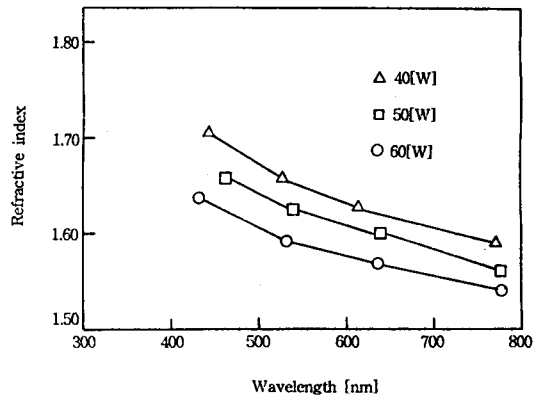


그림 5. 방전전력의 증가에 따른 굴절률의 변화

Fig. 5. Variation of refractive index with increasing of discharge power(PPS)

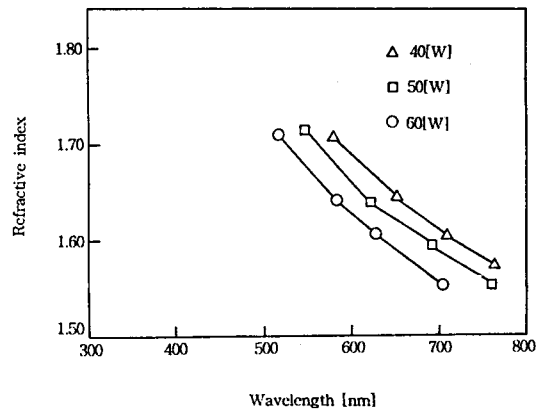


그림 6. 방전전력의 증가에 따른 굴절률의 변화

Fig. 6. Variation of refractive index with increasing of discharge power(PPVP)

포락선 방법을 적용하여 결정된 PPS, PPVP 단층막의 소멸

계수는 10^3 정도였다. 이 값은 앞의 이론에서 가정하였던 유기박막의 소멸계수가 굴절률보다 매우 적어야 한다는 가정과 잘 일치하고 있으며, 박막의 해석이 타당함을 보여주고 있다.(그림 7)

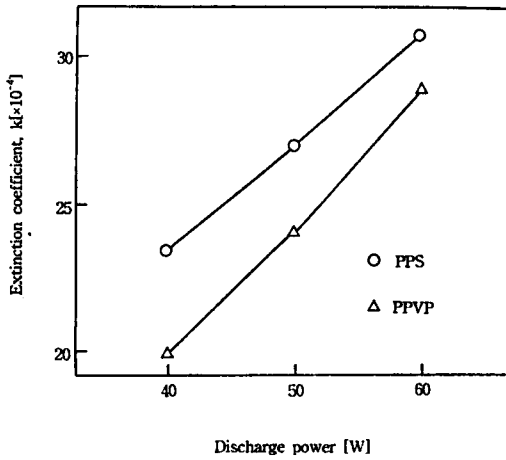


그림 7. 방전전력의 증가에 따른 소멸계수의 변화

Fig. 7. Variation of extinction coefficient with increasing of discharge power(Single-layer)

4. 결론

내장전결합 유동가스형 플라즈마 증합장치를 사용하여 제작된 유기박막의 광학특성을 조사한 결과 다음과 같다.

1. 낮은 방전전력에서도 일반적인 증합에 비하여 좋은 증착물을 가짐을 알 수 있다.
2. 단량체들의 굴절률이 플라즈마 증합법을 사용함으로써 약간 증가하였는데 이것은 박막의 가교성의 향상에 기인한 것으로 사료된다.
3. 층수의 증가에 따라 단파장쪽에서 불규칙적인 Peak가 발생했는데 이것은 복굴절에 기인한 것이다.
4. 굴절률의 변화에 대한 소멸계수는 10^3 정도의 값을 나타냈는데 이 값은 앞의 이론에서도 언급하였듯이 포락선 방법의 해석 조건인 굴절률보다 매우 적어야 한다는 가정을 잘 설명해주는 것으로 나타났다.

Reference

[1] D. E. Aspnes., J. Opt. Soc. Am., Vol. 64., pp. 812 (1974)
 [2] J. F. Rabak., "Experimental Methods in Photo-chemistry and Photophysics" John Willy and Sons., pp. 395-430 (1982)

[3] J.C.Manifacier., J.Gasiot and J.P.Fillard., "A Simple Method for the Determination of the Optical Constants n, k and the Thickness of Weakly Absorbing Thin Film", J. of Phts. E., Vol. 5., pp. 1002 (1976)
 [4] R.SwaneopoeI., "Determination of the Optical Constants of Amorphous Silicon", J.Phys.E., Vol. 16., pp. 1214 (1983)
 [5] H.A.Macleod., "Thin-film Optical filters", 2nd., Adam Hilger Ltd.,
 [6] 최충석, 이덕출., 대한전기학회학술대회, Vol. B., pp. 875-878 (1992)