

분광광도계법을 이용한 플라즈마 중합 유기박막의 광학특성

최 충 석[○], 박 복 기^{**}, 박 춘 배^{***}, 이 덕 출^{*}
인하대학교[○], 전북산업대학교^{**}, 원광대학교^{***}

The Optical Properties of Plasma Polymerized Organic Thin Films Using Spectrophotometry

C.S. Choi[○], B.K. Park^{**}, C.B. Park^{***}, D.C. Lee^{*}
* Inha Univ., ** ChonBuk Sanup Univ., *** Wonkwang Univ.

ABSTRACT

A deposition rate of styrene thin films is linearly increased, but one of benzenethin films is nonlinearly increased with increasing discharge power under maintaining a polymerization time, pressure and monomer flow rate.

And, the reduction of transmittance at shortwave is larger than that of transmittance at longwave. The refractive index with wavelength is various from 1.55 to 1.65. The refractive index of their thin films is decreased with increasing discharge power. Also, it is known that measured results are valid because the calculation of the extinction coefficient is about 10^3 within variation of refractive index.

1. 서 론

플라즈마 중합법은 종래의 화학적 중합법에 비해 제조 공정이 간단하고, 제조된 박막의 내열성, 내마모성, 내약품성 등이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한, 고도의 가교성을 가지고 있어서 핀-홀(Pin-hole)이 거의 없고, 비정질이며 기판에의 점착력이 우수하다. [1-3] 그런데 유기박막의 광학특성을 결정하는 방법은 티원해석법[4]과 분광광도계법[5]으로 구분되며 분광광도계를 이용한 박막의 광학상수 결정은 반복방법과 포락선 방법으로 나눌수 있다.

포락선 방법은 Manificier et al[6,7]에 의해서 제안되었으며 박막의 최대투과율을 이어준 포락선과 최소투과율을 이어준 포락선으로부터 굴절률과 소멸계수 및 두께를 결정하는

방법이다.

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

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

과 같이 표현되며, 수직 입사할 때의 박막의 광학위상두께(optical phase thickness) δ 는

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

이다. λ : 파장, d : 박막의 두께

여기서 규격화된 전기장 B와 자기장 C는

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} 1 \\ n_0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다. 입사 경계면에서의 어드미턴스 Y는 경계면에 평행한 전기장 B와 자기장 C의 비이며 식(1)과 (3)으로 부터

$$Y = \frac{C}{B} = \frac{n_0 \cos\delta + iN \sin\delta}{\cos\delta + i(n_0/N) \sin\delta} \quad (4)$$

이고, 투과율 T는

$$T = \frac{4 n_0 n_0}{(n_0 B + C)(n_0 B + C)^*} \quad (5)$$

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

$$\alpha = \frac{2\pi nd}{\lambda}, \quad \beta = \frac{2\pi kd}{\lambda} \quad (6)$$

이다. 그러므로 특성행렬 [M]은

$$[M] = \begin{bmatrix} \cos\alpha \cosh\beta + i \sin\alpha \sinh\beta \\ \times (\sin\alpha \cosh\beta - i \cos\alpha \sinh\beta)/N \\ iN(\sin\alpha \cosh\beta - i \cos\alpha \sinh\beta) \\ \times \cos\alpha \cosh\beta + i \cos\alpha \sinh\beta \end{bmatrix} \quad (7)$$

으로 나타낸다. 흡수가 적은 광학박막은 $n \gg k$ 이므로,

포락선 방법에서는

$$\cosh\beta \approx 1, \quad \sinh\beta \approx \beta \quad (8)$$

의 근사식을 사용한다.

그리고 박막의 최소투과율은

$$T_{\min} = \frac{4n_0 n_s}{\left[(n_0 + n_s) \beta + \left(n + \frac{n_0 n_s}{n} \right) \right]^2} \quad (9)$$

이 된다. 식(1)과 식(9)에서

$$n_0 + n_s = X, \quad n + \frac{n_0 n_s}{n} = y \quad (10)$$

로 나타낼 수 있다.

그러므로 굴절률(n)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n = \frac{1}{2} \left[y \pm (y^2 - 4n_0 n_s)^{1/2} \right] \quad (11)$$

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

$$d = \frac{\lambda}{4n} m \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

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

이므로 측정된 파장으로부터 차수 m을 계산하여 d를 결정한다. 앞에서 결정된 굴절률과 두께를 이용하여 소멸계수(k)를 구할 수 있다. 즉, 식(10), (11), (12)를 이용하면

$$\beta = \frac{\left[\left[\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right]^{1/2} (n_0 + n_s) - \left[n + \frac{n_s}{n} \right] \right]}{\left[(n_0 + n_s) - \left[\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right]^{1/2} \left[n + \frac{n_s}{n} \right] \right]} \quad (13)$$

이므로 소멸계수(k)는 식(6)으로부터

$$k = \frac{\beta \lambda}{2\pi d} \quad (14)$$

앞의 이론에서 투과율은 박막을 통과한 후 기판안에서의 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 다중반사가 다를 수 있다. 기판의 흡수가 없는 경우 박막과 기판의 경계면을 합하여 한 경계면으로(투과율 T_t , 반사율 R_t)하고, 경계면을 또다른 경계면(투과율 T_s , 반사율 R_s)으로 하면, 이 두 경계면으로 이루어진 Slab의 총 투과율 T_i 는

$$T_i = \frac{T_s T_t}{(1 - R_s R_t)} \quad (15)$$

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

$$T_s = \frac{2 T_B}{(1 + T_B)} \quad (16)$$

으로된다. 흡수가 적은 박막과 기판이라면 $R_s = (1 - T_s)$, $R_t = (1 - T_t)$ 가 되므로 박막의 광학상수를 결정하기 위한 박막간의 투과율 T_i 는

$$T_t = \frac{2 T_B T_i}{2T_B - T_i + T_B T_i} \quad (17)$$

이 된다. 식(17)을 이용하면 기판의 뒷면에 의한 투과율 감소를 보정할 수 있다. [8]

2. 실험

2.1 실험장치

플라즈마 증합법에 의한 유기박막을 작성하기 위해 최소의 전력으로 안정된 방전을 유지할 수 있도록 반사파의 발생이 거의 없는 내정전결합 유동가스형 플라즈마 증합장치를 사용하였다. 그리고 본 장치에서는 균일한 박막이 성장할 수 있도록 방전부의 하단에 최적의 입체각으로 설계한 알루미늄 노즐(AI nozzle)을 부착하였다. 즉, 균일한 박막을 제조함으로써 오차를 줄이도록 하였다. [9]

2.2 박막의 제조

광학박막을 제조하기 위한 기판으로서 슬라이드 글라스(76 × 26 mm)를 사용하였다. 기판의 청결한 상태를 유지하도록 크로머지($H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$)에 약 30분 담근후, 아세톤에 30분 동안 담가두었다. 그리고 증탕의 증류수에서 30분간 초음파로 2회 세척한 후에 100[°C]에서 1시간 동안 건조하여 사용했다. 증합에 사용한 단량체는 스티렌 및 비닐-피리딘 등을 사용하였으며, 증합을 개시하기전 약 10분간 슬라이드 글라스를 플라즈마 처리하여 기판의 표면을 안정화 시켰다. 방전관의 압력은 0.2[torr], 아르곤 가스의 유량은 10[cc/min]로 유지하였다. 방전전력을 변화시키며 박막을 제조하여 분광광도계(UV-Visible Recording Spectrophotometer, SHIMADZU社)로 투과율을 측정하였으며, 파장 영역을 300~800[nm]로 유지하여 차트(chart)에 투과 곡선을 나타냈다. 투과율과 파장을 차트에 연속적으로 나타냄으로써 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 1에 도시하였다. PPS의 경우 증착률은 방전전력의 증가에 따라 비례적으로 증가함을 보여주고 있으며 PPB의 경우는 방전전력을 40[W]로 증가시켰을때 까지는 증착률이 비례적으로 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 2,3에서 알 수 있듯이 플라즈마 중합막의 플라즈마 표면처리와 열처리에 따라 투과율의 변화를 알 수 있다. 즉, 플라즈마 표면처리를 함으로서 박막의 가교성이 향상되어 광학손실이 줄어들음을 알 수 있다. 또한, 박막을 열처리 함으로서 박막내에 침투되어 있던 수분 등이 증발되어 박막이 고형화 되므로 투과율이 감소되는 것으로 사료된다.

그리고 방전전력의 증가에 따른 투과율의 변화를 그림 4,5에 도시하였다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 방전전력의 증가에 따라서 장파장 쪽에서의 투과율의 변화는 미시적이었으나 단파장 쪽에서의 변화폭이 큼을 알 수 있다. 즉, 방전전력의 증가는 중합에너지의 상승을 가져오며 박막의 성장에 있어서 견고한 결합 상태를 유지하므로 투과율이 감소하는 것으로 사료된다.

3.3 박막의 굴절률

PS와 PB의 굴절률은 각각 1.54 및 1.49 인데 플라즈마 중합된 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 6,7)

포락선 방법을 적용하여 결정된 PPS, PPB의 소멸계수는 10^{-3} 정도였다. 이 값은 앞의 이론에서 가정하였던 유기박막의 소멸계수가 굴절률보다 매우 적어야 한다는 가정과 잘 일치하고 있으며, 박막의 해석이 타당함을 보여주고 있다. (그림 8)

4. 결 론

내장전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 사용한 유기박막을 제조하여 분광광도계법을 이용한 광학특성을 조사한 결과 다음과 같다.

1. 낮은 방전전력에서도 일반적인 중합에 비하여 좋은 증착률을 가짐을 알 수 있다.
2. 방전전력의 증가에 따라 장파장 영역에서의 투과율의 변화는 미시적이었으나 단파장 영역에서의 변화가 큰것으로 미루어 보아 단파장의 차단특성을 이용하면 좋을 것으로 사료된다.
3. 단량체들의 굴절률이 플라즈마 중합법을 사용함으로써 약간 증가하였는데 이것은 박막의 가교성의 향상에 기인한 것으로 사료된다.
4. 유기박막의 층수가 증가함에 따라 투과율의 감소폭은 미시적이거나 단파장의 차단특성은 비례적으로 감소함을 알 수 있다.
5. 굴절률의 변화에 대한 소멸계수와 방전전력의 변화에 따른 소멸계수의 값은 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] Paul, J.Ozawa : "Organic thin film capacitor" IEEE Trans. On parts materials and Packaging, Vol PMP-5., No. 2., pp. 112-116 (1969)
- [2] M. Niinomi, H. Kobayashi et al, "Morphology of Plasma Polymerized Ethylene", J. Appl. Phys., Vol. 44., No. 10., pp. 4317-4321 (1973)
- [3] S. Nakamura., T. Murata., and G. Sawa., "Dielectric Properties of Plasma Polymerized Styrene Films", J. Appl. Phys., Vol. 54., No. 54., pp. 7095-7098 (1983)
- [4] D. E. Aspsnes., J. Opt. Soc. Am., Vol. 64., pp. 812 (1974)
- [5] J. F. Rabak., "Experimental Methods in Photo-chemistry and Photophysics" John Willy and Sons., pp. 395-430 (1982)
- [6] J.C.Manificier., 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)

- [7] R.Swaneopoei., "Determination of the Optical Constants of Amorphous Silicon", J.Phys.E., Vol. 16., pp. 1214 (1983)
- [8] H.A.Macleod., "Thin-film Optical filters", 2nd., Adam Hilger Ltd.,
- [9] 최충석, 이덕출, 대한전기학회학술대회, Vol. B., pp. 875-878 (1992)

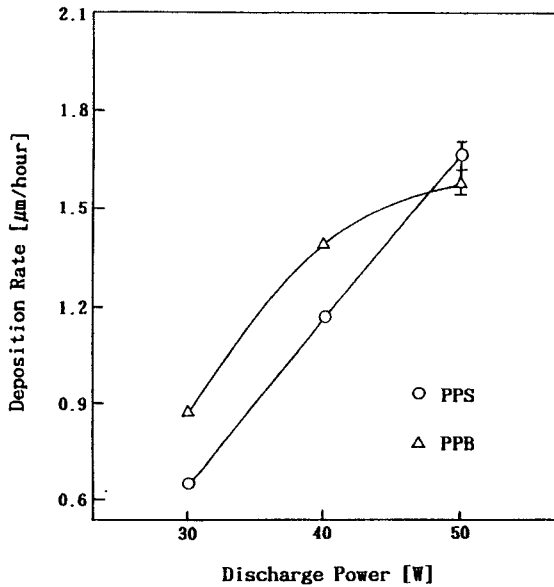


그림 1. 유기박막의 증착률

Fig. 1. The deposition rate of the Organic Thin Films

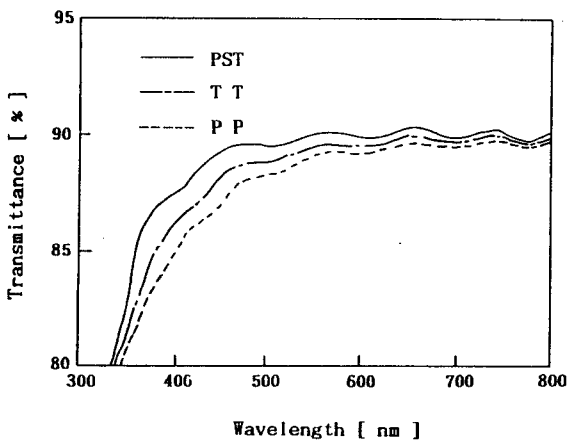


그림 2. 파장에 따른 투과율의 변화

Fig. 2. Variation of transmittance with wavelength (PPS)

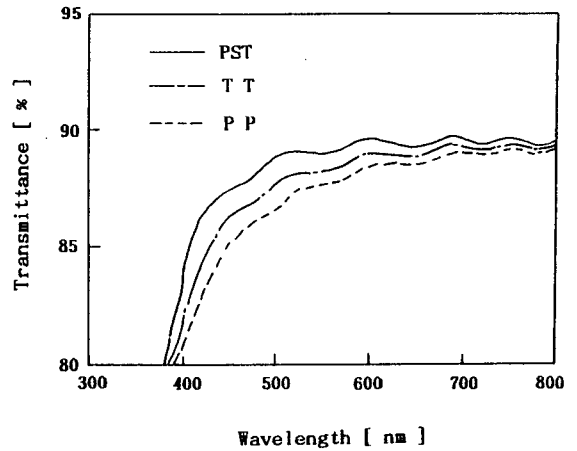


그림 3. 파장에 따른 투과율의 변화

Fig. 3. Variation of transmittance with wavelength (PPB)

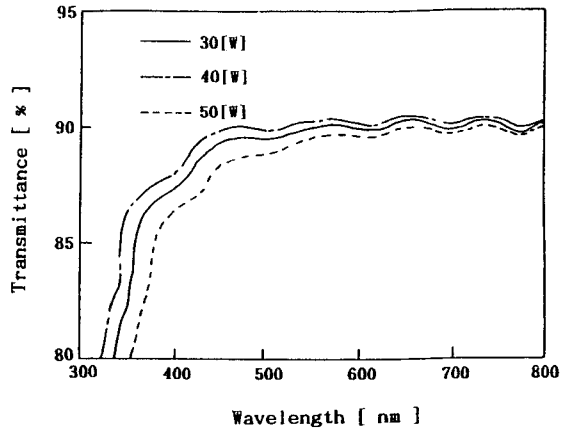


그림 4. 방전전력에 따른 투과율의 변화

Fig. 4. Variation of transmittance with discharge power (PPS)

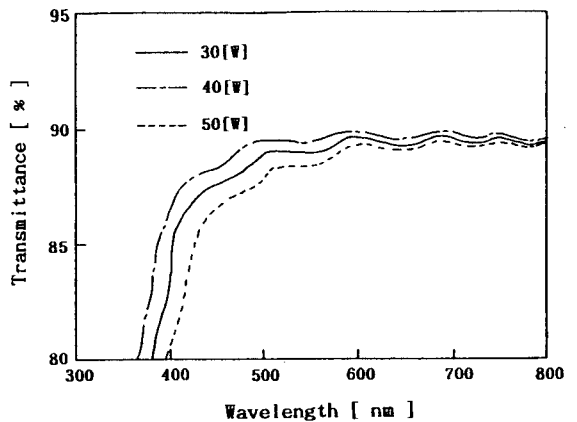


그림 5. 방전전력에 따른 투과율의 변화

Fig. 5. Variation of transmittance with discharge power (PPB)

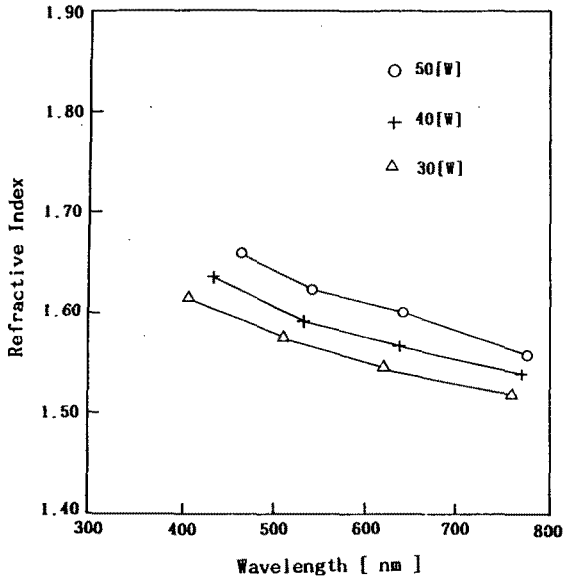


그림 6. 파장에 따른 굴절률의 변화

Fig. 6. Variation of refractive index with wavelength (PPS)

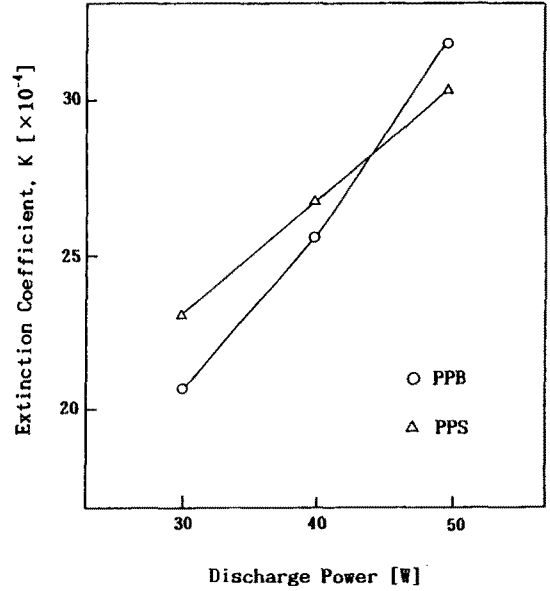


그림 8. 방전전력에 따른 소멸계수의 변화

Fig. 8. Variation of extinction coefficient with discharge power

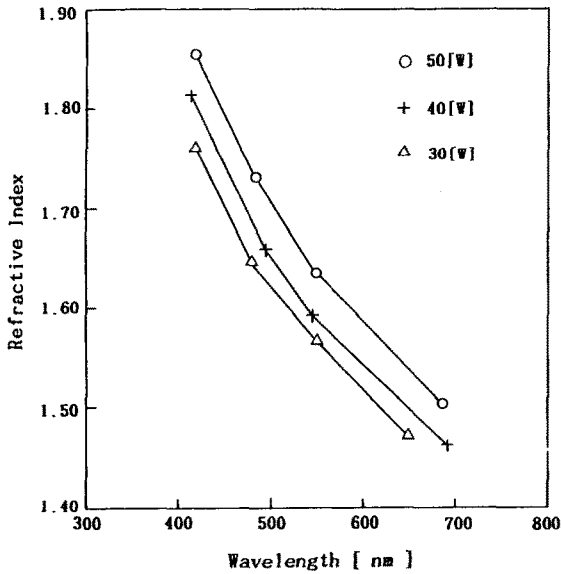


그림 7. 파장에 따른 굴절률의 변화

Fig. 7. Variation of refractive index with wavelength (PPB)