

플라즈마 중합법에 의한 방향족 유기박막의 제조와 광학상수 결정

Determination of Optical constants and Fabrication of Aromatic Organic thin films by Plasma Polymerization

최 충 석* 박 복 기** 정 해 덕*** 이 덕 출*

Chung-Seog Choi, Bok-Kee Park, Hae-Duck Cheong, Duck-Chool Lee

요 약

유기물 중에서 광기능성을 가지는 벤젠, 비닐 피리딘 및 스티렌 단량체를 채택 하였다. 내정전결합 유동가스형 중합장치를 사용하여 플라즈마 박막을 제조하였으며 이들의 광학 특성을 분석하였다. 중합시간, 압력 및 단량체 유량을 일정하게 유지하고 방전전력을 증가 시키면 스티렌 박막의 중합률은 선형적으로 증가하나 벤젠 및 비닐 피리딘 박막의 중합률은 비선형적으로 증가한다.

그리고 파장의 변화에 따른 굴절률은 1.55~1.65 정도를 나타냈다. 박막의 굴절률은 방전전력의 증가에 따라 감소하게 된다. 또한, 굴절률의 변화에 대한 소멸계수(K)의 계산이 10^{-3} 정도의 범위에 있으므로 측정 결과가 타당함을 알 수 있다.

Abstract

Benzen, vinyl-pyridine and styrene which have optical functionality in the organic materials were adopted as monomer. Organic thin films were fabricated using inter-electrode capacitively coupled type plasma polymerization apparatus, and their optical properties were analyzed.

A polymerization rate of styrene thin films is linearly increased, but one of benzen and vinyl-pyridine thin films is nonlinearly increased with increasing discharge power under maintaining constantly a polymerization time, pressure and monomer flow rate.

And, the refractive index with wavelength is various from 1.55 to 1.65. The refractive index of their thin films is decreased with increasing of discharge power. Also, it is known that measured results are valid because the calculation of extinction coefficient(K) is about 10^{-3} within variation of refractive index.

* : 인하대학교 전기공학과

** : 전북산업대학교 전기공학과

*** : 목포대학교 전기공학과

接受日字: 1993年 3月 9日

1. 서 론

플라즈마 중합법은 종래의 화학적 중합법에 비하여 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 우수하여 반도체 소자의 보호막, 반투막 등으로 응용개발이 집중되고 있으며, 최근에는 광학박막의 제조에 연구가 진행되고 있다.[1-3] 광학박막 제작에는 광기능성을 갖는 방향족 유기 화합물이 이용되고 있고, 이들 박막의 광학상수를 결정하는 방법은 입사된 빛에 대한 반사광의 편광상태를 분석하여 광학상수를 결정하는 타원해석법[4]과 입사된 빛의 투과율과 반사율을 측정하여 광학상수를 결정하는 분광광도계법[5]으로 구분된다. 분광광도계를 이용한 박막의 광학상수 결정은 크게 반복방법(Iteration method)과 포락선 방법(Envelope method)으로 나눌 수 있다. 반복방법은 수직입사한 빛의 반사율과 투과율을 측정하고 필요하다면 따로 두께를 측정하여 측정치와 계산한 반사율과 투과율이 일치 하도록 수치해석을 이용하여 한파장 혹은 여러파장에서 광학상수를 결정하는 방법이다.[6-8]

포락선 방법은 흡수가 적은 적당한 두께(200~6000[Å])의 박막에 적용되며 수직입사한 빛의 투과율만을 측정하여도 박막의 광학상수와 두께를 결정할 수 있다. 기판의 굴절률이 박막의 굴절률보다 적은 경우 흡수가 적고 굴절률의 분산이 크지않은 박막의 최소투과율과 최대투과율은 박막의 광학 두께가 약 1/4 파장인 홀수의 정수배와 짝수의 정수배에서 나타난다. Manificier et al [9,10]는 이를 이용하여 박막의 최대투과율을 이어준 포락선과 최소투과율을 이어준 포락선으로 부터 반복방법을 사용하지 않고 굴절률과 소멸계수 및 두께를 결정할 수 있는 포락선 방법을 제안하였다. 균일한 박막에 적용되는 포락선 방법은 수직 입사의 반사율을 추가하고 소멸계수가 균일하다고 가정하면 선형의 비균일 굴절률 분포를 결정할 수 있다.[11] 또한, 두께와 굴절률이 균일하지 않은 박막의 광학상수를 결정할 수 있으며 흡수가 적은 영역에서는 포락선 방법을 사용하고 흡수가 큰 영역에서는 반복

방법을 이용하여 전파장 영역에서 광학상수를 결정하기도 한다.

본 연구에서는 방향족 화합물중에서 광기능성을 갖는 벤젠, 비닐 피리딘 및 스티렌 단량체를 사용하여 박막을 제조하였으며 파장범위를 300~800[nm]까지 설정하여 투과율을 조사하였다. 이렇게 조사된 값들을 근거로하여 파장에 따른 굴절률, 소멸계수 및 두께 등을 분석했으며 방전전력의 증가에 따른 박막의 특성을 검토하였다.

1-1 굴절률 결정

굴절률(n_s)이 균일한 기판위에 증합된 박막의 굴절률은 복소굴절률($N=n-ik$)로 표시할 수 있으며, 균일하고 등방성인 단층 박막은 규격화된 전기장을 B , 규격화된 자기장을 C 라 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.[12]

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

따라서 수직입사 할때의 광학위상두께(δ)는

$$\delta = \frac{2\pi Nd}{\lambda} = \frac{2\pi nd}{\lambda} - i \frac{2\pi kd}{\lambda} = \phi - i\beta \quad (2)$$

그런데 포락선 방법은 흡수가 적은 적당한 두께의 박막에 적용되므로 최소투과율은

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

이 된다. 식(1)과 식(3)에서

$$n_o + n_s = X, \quad n + \frac{n_o n_s}{n} = y \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다.

그리고 식(4)를 이용하면 굴절률(n)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n = \frac{1}{2} [y \pm (y^2 - 4 n_o n_s)^{1/2}] \quad (5)$$

박막의 굴절률은 주로 +근을 취한다.

1-2 두께 결정

박막의 두께 d는 광학두께가 λ/4, λ/2 되는 곳에서

$$d = \frac{\lambda}{4n} m \quad (m = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (6)$$

(단, $m = 4\pi n_m d (m, m+2) / \lambda m$)

이므로 측정된 파장으로부터 차수 m을 계산하여 d를 결정한다.

1-3 소멸계수 결정

앞에서 결정된 굴절률과 두께를 이용하여 소멸계수(k)를 구할 수 있다. 즉, 식(3), (4), (5)를 이용하면

$$\beta = \frac{\left[\left[\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right]^{1/2} (n_o + n_s) - \left[n + \frac{n_s}{n} \right] \right]}{\left[(n_o + n_s) - \left[\frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right]^{1/2} \left[n + \frac{n_s}{n} \right] \right]} \quad (7)$$

이므로 소멸계수(k)는 식(2)로부터

$$k = \frac{\beta \lambda}{2\pi d} \quad (8)$$

1-4 기판의 뒷면 효과

투과율은 박막을 통과한 후 기판안에서의 투과율 T_t 이고 분광광도계에서 측정된 투과율은 박막과 기판을 통과한 총투과율 T_t 이므로 기판의 두번째면에 의한 투과율 감소를 보정하여야 한다.

본 실험에서 사용한 기판의 두께는 약 2 [mm]이므로 파장보다 매우 크기 때문에 기판내에서의 다중반사는 비간섭성 빔으로 다룰 수 있다. 그러므로 기판의 흡수가 없는 경우 박막과 기판의 경계면 II를 합하여 한 경계면으로 (투과율 T_t , 반사율 R_t) 하고, 경계면 III을 또다른 경계면 (투과율 T_s , 반사율 R_s)으로 하면, 이 두 경계면으로 이루어진 슬랩(Slab)의 총 투과율 T_t 는

$$T_t = \frac{T_s T_f}{(1 - R_s R_f)} \quad (9)$$

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

$$T_s = \frac{2 T_B}{(1 + T_B)} \quad (10)$$

으로 된다. 흡수가 적은 박막과 기판이라면 $R_s = (1 - T_s)$, $R_f = (1 - T_f)$ 가 되므로 박막의 광학상수를 결정하기 위한 박막간의 투과율 T_f 는

$$T_f = \frac{2 T_B T_t}{2 T_B - T_t + T_B T_t} \quad (11)$$

이 된다. 식(11)를 이용하면 기판의 뒷면에 의한 투과율 감소를 보정할 수 있다.

2. 실험

2-1 실험장치

플라즈마 중합장치는 전원부, 배기 및 진공 검출부, 방전부, 가스유입부로 분류되며, 플라즈마 중합막을 작성하기 위해서는 안정된 방전특성을 나타낼 수 있도록 설계되어야 한다.

글로우 방전을 일으키기 위한 전원으로서 13.56[MHz]의 RF Generator(오토전기, ST- 500, 600[W])를 사용하였고, 임피던스 조절을 위해 Matching Box(오토전기, Load Coupler LC-100)를 설치하였다. 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF Power Meter(오토전기, Collins 30k-3)를 연결하였다. 진공의 검출은 Vacuum Ionization Guage(Varian, Model 843k 3100-301, $10 \sim 10^{-8}$ [Torr])를 사용하였다. 그리고 미중합 단량체(Monomer)가 로터리 펌프를 통하여 오일을 손상시키는 것을 방지하기 위해서 Cold Trap을 설치하였다. 안정된 플라즈마를 발생시키기 위해 방전부 양단에 탄소전극이 부착된 내정전결합 유동 가스형 플라즈마 중합장치(그림 1)를 사용하였다.

그리고 방전부의 하단에 최적의 입체각으로 설계한 알루미늄 노즐을 설치하여 활성된 라디칼이 기판에 균일하게 성장하도록

록 하였으며 방전에 의한 기관온도의 상승을 억제하기 위해 기관 지지대의 하단부를 관통하는 냉각장치(Water Cooler)를 연결하였다. 또한, 반응관 내부로 캐리어 가스(Carrier Gas)가 자유로이 유입될 수 있도록 하였으며, 반응기의 좌우에 단량체(Monomer)가 자연스럽게 유입되도록 두 개의 가스 공급원을 각각 설치하였다. 유량 조절 장치(Tylen, Mass Flow Controller, FC-280)를 사용하여 캐리어 가스의 유량을 자유롭게 조절하여 반응관내의 분위기를 최적화 하였다.

2-2 박막의 제조

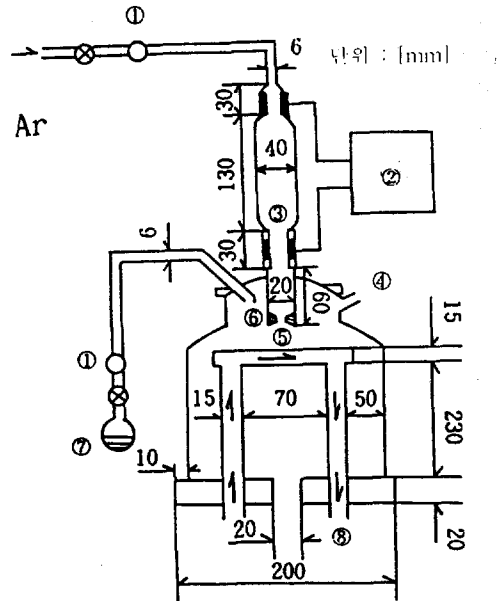
광학박막을 제조하기 위한 기관으로서 슬라이드 글라스(76 x 26[mm])를 사용하였다. 기관의 청결한 상태를 유지하도록 슬라이드 글라스를 크로머지[H₂SO₄+K₂Cr₂O₇]에 약 30 분 담근 후, 아세톤에서 30분 동안 세척하였다. 그리고 증탕의 증류수에서 30분간 초음파로 2회 세척한 후에 100[°C]에서 1시간 동안 건조하여 증합을 위한 기관으로 사용했다. 증합에는 벤젠, 스티렌 및 비닐 피리딘 단량체를 사용하였으며, 증합을 개시하기전 약 10분간 기관을 플라즈마 표면처리하여 안정화 시켰다. 방전관의 압력을 0.2[Torr], 아르곤 가스의 유량을 10[cc/min]로 유지하였다. 즉, 방전전력의 증가는 증합시간의 감소를 의미한다. 박막의 두께는 350±20[nm] 로 제조하였다. 이렇게 얻어진 박막을 분광광도계(SHIMADZU사, UV-Visible Recording Spectrophotometer)로 투과율을 측정하였으며, 포락선 방법(Envelope Method)을 이용하여 광학상수를 결정했다.

3. 결과 및 고찰

3-1 박막의 증합률

방전전력에 따른 단량체들의 증합률을 그림 2에 도시하였다. PPS의 경우 증합률은 방전전력의 증가에 따라 선형적으로 증가함을 보여주고 있다.

그리고 PPVP, PPB의 경우는 방전전력을



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. 내정전결합 유동가스형 플라즈마 증합장치의 개략도

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

40[W]로 증가시켰을 때까지는 증합률이 선형적으로 증가함을 보여주고 있으나, 방전전력을 50[W]로 증가시키면 증합률은 둔화되고 있다. 이것은 여러가지 이유가 있겠지만 주된 이유는 방전전력의 증가로 인하여 입자들의 에너지가 증가하여 입자들이 기관 위에서 흡착하지 못하고 불안정한 상태로 진행되므로 증합률이 감소하는 것으로 사료된다.

3-2 박막의 광학상수

증합률의 조건으로 부터 방전전력을 50 [W]로 일정하게 유지하여 플라즈마 증합한 유기박막의 투과율을 측정하여 그림 3에 도

시하였다. 파장을 가시광선 영역(300~800 [nm])으로 유지하고, 투과율의 변화를 관찰해 보면 450[nm]까지는 감소폭이 미시적이거나 450[nm]를 지나 단파장쪽으로 진행됨에 따라 PPVP, PPB, PPS순으로 투과율의 감소폭이 커짐을 알 수 있다. 즉, 일정한 투과율을 원하는 경우에 장파장의 특성을 이용함이 좋을 것으로 사료되며 단파장에서 차단효과가 좋으므로 박막의 조건을 최적화하면 차단필터로도 응용이 가능할 것으로 사료된다.

그리고 표 1은 단층막의 굴절률, 두께 및 소멸계수 등을 계산한 값으로 박막두께의 평균치는 약 350[nm]를 보여주고 있다.

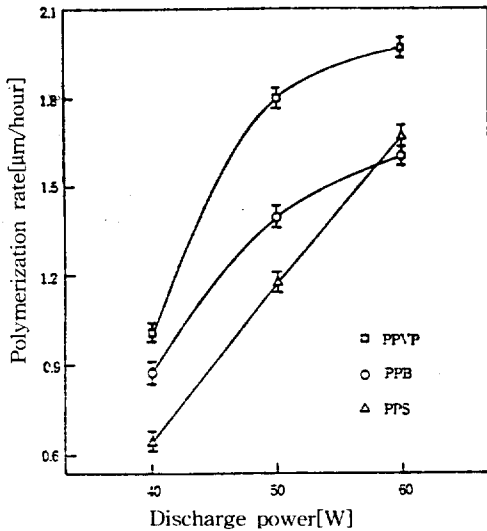


그림 2. 유기박막의 중합률
Fig. 2 The polymerization rate of organic thin films

또한, 동일한 조건하에서 방전전력을 40 [W], 50[W], 60[W]로 변화시키면서 제조한 PPS, PPB 및 PPVP 박막의 파장에 따른 굴절률의 변화를 그림 4~6에 나타냈다. 파장 및 방전전력이 증가함에 따라 굴절률이 감소함을 알 수 있는데, 방전전력의 증가는 라디칼(Radical)의 에너지를 상승시키므로 박막의 가교성이 좋아져 굴절률이 감소한 것으로 판단된다. 또한, 방전전력의 증가는 반응관내의 분위기(압력을 약간 감소시킴)를 좋게 함으로서 안정한 중합막이 생성된

것으로 사료된다.

그리고 중심파장 550[nm]에서의 PPB, PPS의 굴절률을 비교해 보면 1.60~1.65 정도이며, PPVP의 경우는 1.65 정도의 값을

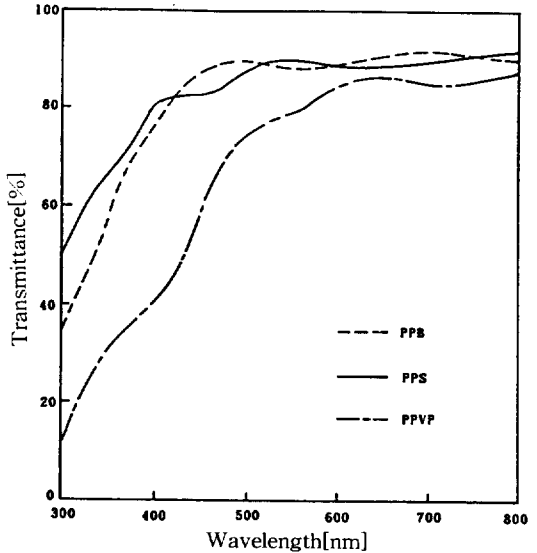


그림 3. 파장에 따른 투과율의 변화
Fig. 3 Variation of transmittance with wavelength

표 1. 광학상수의 계산

Table 1 The calculation of optical constants.

THIS IS DONE BY CHARACTERISTIC MATRIX METHOD

IS THE Refractive Index of Thin Film higher than its of substrate Yes<1> or No<2> ... 1

Choose Calculation type 4 Datum or 6 Datum
Select 4 or 6 ... <4

INPUT THE DATA 4 TYPE (Smaller First)

Minimum Transmittance 2 : 0.798 0.876
Minimum Wavelengths 2 : 422.0 566.0
Maximum Transmittance 2 : 0.997 0.916
Maximum Wavelengths 2 : 495.0 716.8
Maximum Bare Transmittance 2 : 0.918 0.914
Minimum Bare Transmittance 2 : 0.914 0.918

ORDERS	WAVELENGTHS	REF-INDICES	THICKNESS	EXTI-COES
3.00000	716.79999	1.53788	349.57269	0.00014
4.00000	566.00000	1.63564	346.04218	0.00176
5.00000	495.00000	1.71138	361.55020	0.00256
6.00000	422.00000	1.83115	345.68414	0.00381

Execution terminated : 0

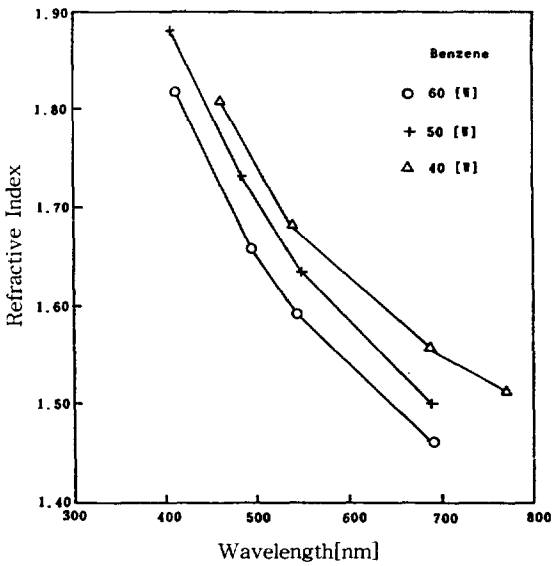


그림 4. 파장에 따른 굴절률의 변화(벤젠)
Fig. 4 Variation of refractive index with wavelength(PPB)

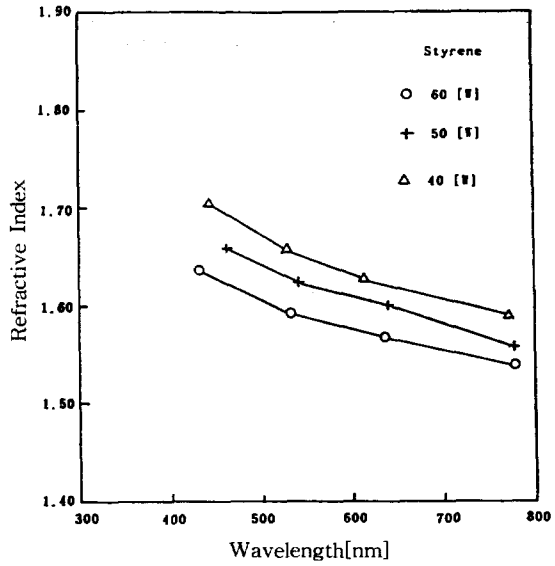


그림 5. 파장에 따른 굴절률의 변화(스티렌)
Fig. 5 Variation of refractive index with wavelength(PPS)

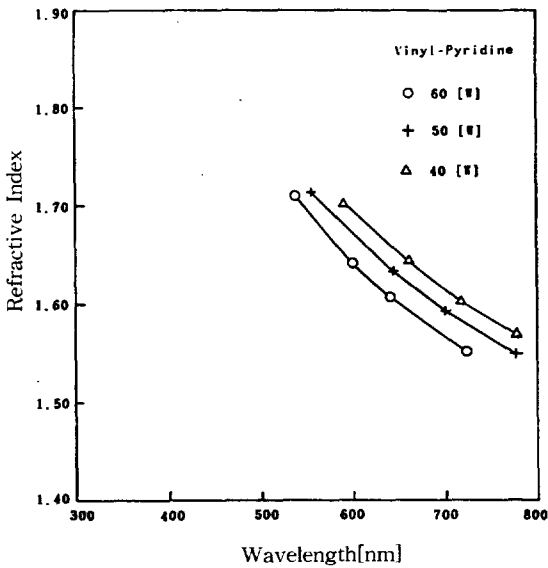


그림 6. 파장에 따른 굴절률의 변화(비닐 피리딘)
Fig. 6 Variation of refractive index with wavelength(PPVP)

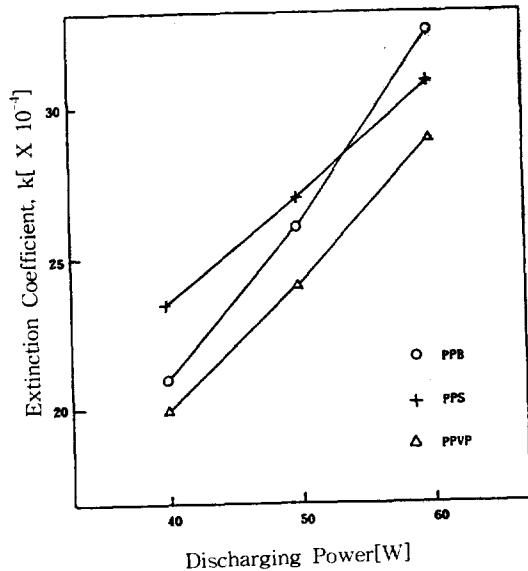


그림 7. 방전전력에 따른 소멸계수의 변화
Fig. 7 Variation of extinction coefficient with discharge power

각각 나타내었다. 또한, 방전전력 40[W], 50[W], 60[W]로 증가함에 따라 굴절률의 변화가 완만함을 알 수 있다. 즉, 스티렌 단량체를 사용한 유기박막이 벤젠과 비닐 피

리딘을 사용한 유기박막에 비하여 굴절률의 변화가 적음을 나타내 주고 있다.

그리고, 포락선 방법을 적용하여 결정된 PPB, PPS 및 PPVP의 소멸계수가 10^{-3} 정도

이므로 앞의 기본이론에서 가정하였던 유기 박막의 소멸계수 K 가 굴절률보다 매우 적어야 한다는 것과 일치하므로 포락선 방법을 이용한 유기박막의 광학상수 결정이 잘 설명되었음을 보여주고 있다.(그림 7)

4. 결 론

내정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 벤젠, 비닐 피리딘 및 스티렌 등의 유기박막을 작성하여 광학상수를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 조건하에서 방전전력이 증가함에 따라 중합률은 대체로 비례하여 증가하였다. 이것은 플라즈마 중합법을 이용함으로써 박막의 기능성이 향상된 것으로 사료된다.

2. 중심파장 550[nm]에서 굴절률을 비교해 보면 방전전력이 증가함에 따라 굴절률이 감소하였고, PPVP의 굴절률보다 PPB, PPS 박막의 굴절률이 작음을 알 수 있다.

3. 플라즈마 중합법을 사용하여 제작된 유기박막이 화학적인 중합법에 의해서 제작된 박막보다 굴절률이 약간 증가함을 알 수 있었다.

4. 굴절률의 변화에 대한 소멸계수가 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ 정도의 값을 가져야 하는데 계산 결과 10^{-3} 정도의 값을 가지므로 측정 결과가 타당함을 보여주고 있다.

이와같이 방전전력의 변화에 따라 투과율, 굴절률 및 소멸계수 등을 최적화하여 박막을 제조한다면 우수한 광학 특성을 갖을 것으로 사료된다.

본 연구는 1991년~1993년 한국과학재단 목적기초연구사업의 연구비 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

[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, "Morp-

hology 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.12., pp. 7095-7098 (1983)
 [4] D.E. Aspnes., J. Opt. Soc. Am., Vol. 64., pp. 812 (1974)
 [5] J.F. Rabak., "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics" , John Wiley and Sons., pp. 395-430 (1982)
 [6] 長田義仁., "フラスマ重合" ,東京化學同人., pp. 156-158 (1986)
 [7] J.E. Nestell., J. Gasiot., and J.P. Fillard., "Derivation of Optical constants of metals from thin-film measurements at oblique incidence" ,Appl. Opt., Vol. 11., pp. 643 (1972)
 [8] W.E. Case., "Algebraic method for extracting thin-film Optical parameters from spectrophotometer measurements" , Appl. Opt., Vol. 22., pp.1832 (1983)
 [9] 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 weekly absorbing thin film" , J. of Phys. E., Vol. 5., pp. 1002 (1976)
 [10] R. Swaneopoe., "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon" , J. Phys. E., Vol. 16., pp. 1214 (1983)
 [11] D.P. Arndt et al., "Multiple determination of the optical constants of thin film coating materials" , Appl. Opt. Vol. 23., pp 3571 (1984)
 [12] H.A. Macleod., "Thin-film Optical filters" , 2nd., Adam Hilger Ltd., Bristol., (1986)