플라즈마 중합법에 의한 유기 박막의 광학 특성에 관한 연구(I)

최 충 석*, 정 윤*, 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

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 interelectrode capacitively coupled type plasma polymerization apparatus in order to make the organic optical thin films. We adopted in Benzen, Styrene, which have optical function in the organic world. It is manufactured polymerization thin films and examined optics properties by it respectively. We have known that the refractive index decreased as discharging power increased. At the middle wave length as 550[nm], the refractive index of Styrene is smaller than one of Benzen. 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

최근 과학기술의 진보에 따라 첨단 산업이라고 일컬어지는 정보, 전자, 에너지등의 분야에서 고분자 재료가 갖는 기능을 극한까지 향상시켜야 하는 필요성에 의해 기능성 고분자에 대한 연구는 점점 커지고 있는 실정이다.[1] 따라서 신물질의 제조에 있어서 플라즈마를 이용하는 기술개발이 광학 및 정밀과학의 응용분야에서도 연구가 진행되고 있다.[2] 플라즈마 중합법은 종래의 화학적 중합법에 비해 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 점착력이 우수하다.[3][4][5] 이런 우수한 점을 기초로하여 본 실험에서는 내정전결합 유동가스형 플라즈마 중합 장치를[6] 사용하여 광기능성을 가지고 있는 방향족 화합물을 이용하여 박막을 제조하였다.[7]

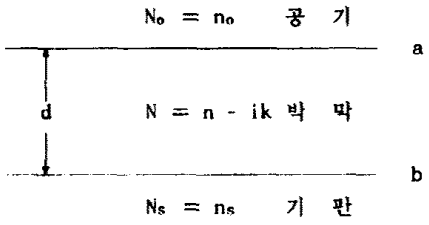
그런데 유기 박막의 광학 특성을 결정하는 것은 박막의 설계 및 제조에 대단히 중요하므로 제조 전에 반드시 광학 특성을 알고 있어야 한다. 광학 특성을 결정하는 방법은 대표적으로 분광광도계법(Spectrophotometric Method)과 타원 해석법(Ellipsometic Method)이 주로 적용 되고 있다. 분광광도계를 이용하는 방법 중에서 유기 박막의 투과율만을 측정하여 광학상수를 결정하는 포락선 방법(Envelope Method)을 적용하였다.[8]

포락선 방법은 Manifacier에 의하여 발전되었으며, 흡수가 적은 균일한 박막의 중요한 성질을 나타내는 광학상수를 결정하기 위해 규격화된 전기장 B 와 자기장 C 를 이용하여 다음과 같은 특성행렬식으로 나타낼 수 있다.

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

여기서, B 는 경계면 a 에서 규격화된 전기장을, C 는 경계면 a 에서 규격화된 자기장을 나타내며, δ 는 광학 위상 두께이다.

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



여기서, N : 박막의 복소 굴절율
n : 박막의 굴절율
n_s: 기판의 굴절율
k : 박막의 소멸계수
d : 박막의 두께
λ : 입사 파장

그리고 식(1)의 특성행렬식에서 나타내는 광학 위상 두께 δ 는 수직입사의 경우 다음과 같이 표현된다.

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

$$= \frac{2\pi nd}{\lambda} - i \frac{2\pi kd}{\lambda}$$

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

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

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

이 된다.

식(1) 과 식(3)에서

$$n_o + n_s = X \quad (4)$$

$$n + \frac{n_o + n_s}{n} = y \quad (5)$$

로 나타낼 수 있다.

그리고 식(5)에서 굴절률 n과 광학 박막의 기하학적 두께 d 는 다음과 같다.

$$n = \frac{1}{2}[y \pm (y^2 - 4 n_o n_s)^{1/2}] \quad (6)$$

$$d = \frac{\lambda}{4m} m \quad (m = 0,1,2,3,\cdots) \quad (7)$$

식(3),(6),(7)에서 알수 있는 바와 같이 박막의 투과율, 굴절률, 두께등을 나타내는 특성행렬식은 매우 복잡한 형태이지만, 차수 m이 증가함에 따라 박막의 광학적 두께가 기준파장의 1/4배와 1/2배가 되는 점에서의 투과율은 광학상수와 두께의 간단한 함수로 표현된다.

그리고 앞에서 이미 결정된 굴절률과 두께를 이용하여 소멸계수 k 는 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

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

따라서 본 논문에서는 내정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 벤젠, 스티렌 단량체의 투과율, 굴절률, 두께, 소멸계수등을 조사하여 다층 광학 박막 제작을 위한 유기 고분자의 기본적인 특성을 조사, 분석하였다.

2. 실 험

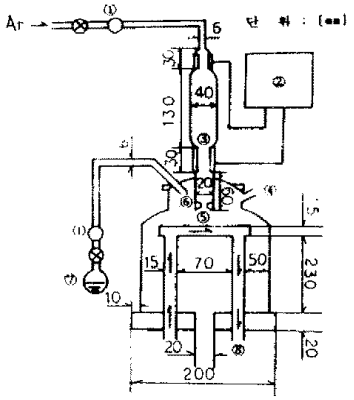
2.1 실험장치

박막 제조에 사용된 내정전결합 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 라디칼(Radical)이 활성화되도록 하였으며, 기판의 표면에 균일한 중합막이 작성되도록 노즐 각도를 다음과 같이 설계하였다.(그림 2.)

그리고 중합되지 않은 단량체가 로터리 펌프로 유입되는 것을 방지하기 위하여 드라이 아이스를 사용하여 콜드 트랩(Cold trap)을 설치하였다.

2.2 박막의 제조

광학 박막은 다른 박막보다도 기판의 온도, 진공도, 증착분위기등에 따라 박막의 광학적 특성이 민감하게



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 중합장치의 개략도

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

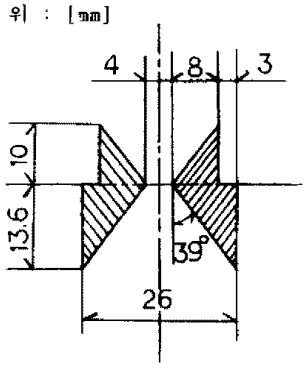


그림 2. 알루미늄 노즐의 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of Aluminum nozzle

변화하므로 슬라이드 글라스 (76 × 26 mm)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, 스티렌을 사용하였으며, 중합을 개시하기전 약 10분간 슬라이드 글라스를 플라즈마 처리하여 기판의 표면을 안정화 시켰다. 방전관의 압력은 0.2[torr], 아르곤 가스의 유량은 10[cc/min], 방전전력은 60[W], 50[W], 40[W]의 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 단량체를 아르곤 가스 유량은 10

[cc/min], 반응관내의 압력은 0.2 [torr], 방전시간을 20 [min]으로 유지하고 방전전력을 변화시켜 박막을 작성하였다.

유기 박막의 광학 특성을 조사하기 위한 첫번째 단계로 증합막의 투과율을 분광광도계를 사용하여 측정하였다.(그림 3)

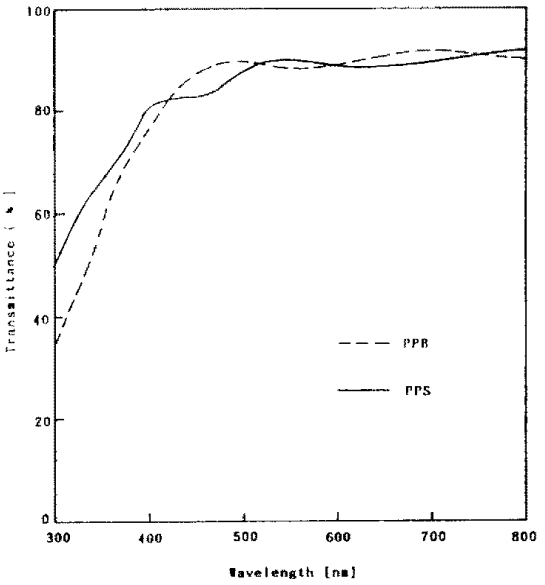


그림 3. 파장에 따른 투과율의 변화

Fig. 3. Variation of transmittance with wavelength

그림 3에서 알수 있는 바와 같이 약 400[nm]정도까지는 투과율의 변화가 미시적임을 알 수 있다. 그러나, 400[nm]를 지나면서 밴젠의 투과율이 스티렌보다 급하게 변화함을 알 수 있다. 즉, 장파장에서의 투과율의 변화가 적으므로 장파장의 특성을 이용함이 좋을것으로 사료된다. 그리고 동일한 조건하에서 방전전력을 40[W], 50[W], 60[W]로 증가시켜며 밴젠, 스티렌 단량체들의 증합막을 작성하였다.(그림 4.5.)

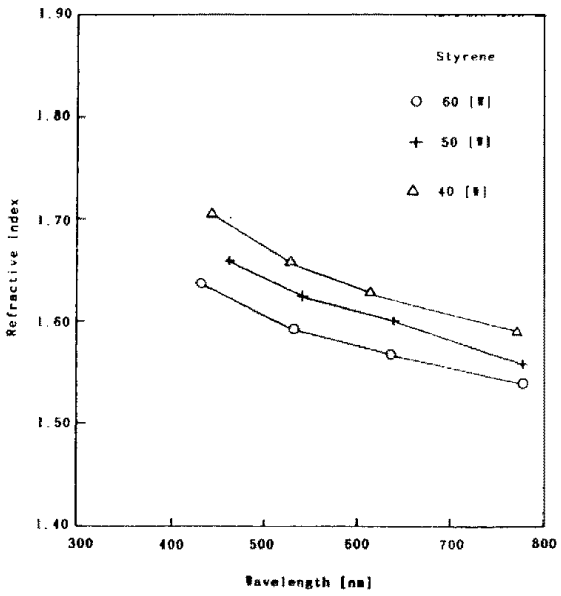


그림 5. 파장에 따른 굴절률의 변화 (스티렌)

Fig. 5. Variation of refractive index with wavelength (PPS)

이 그림에서 나타난 바와 같이 방전전력의 증가에 따라 굴절율이 감소함을 나타내고 있다. 이것은 라디칼(radical)이 더욱 활성화 되어 유기 박막의 가교도가 좋아진 것으로 사료된다. 또한, 방전전력의 증가는 반응관내의 압력을 약간 감소시킴으로서 더욱 좋은 분위기를 만든 것으로 생각 된다.

그리고 중심파장 550 [nm]에서의 밴젠, 스티렌 단량체의 굴절율을 비교해 보면 1.60에서 1.70의 범위에 들어감을 알 수 있고, 방전전력을 40[W], 50[W], 60[W]로 증가함에 따라 굴절율의 변화가 완만함을 알 수있다.

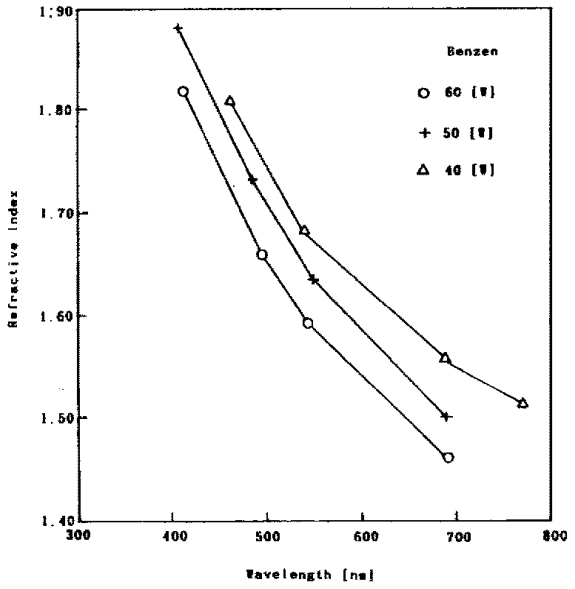


그림 4. 파장에 따른 굴절률의 변화 (밴젠)

Fig. 4. Variation of refractive index with wavelength (PPB)

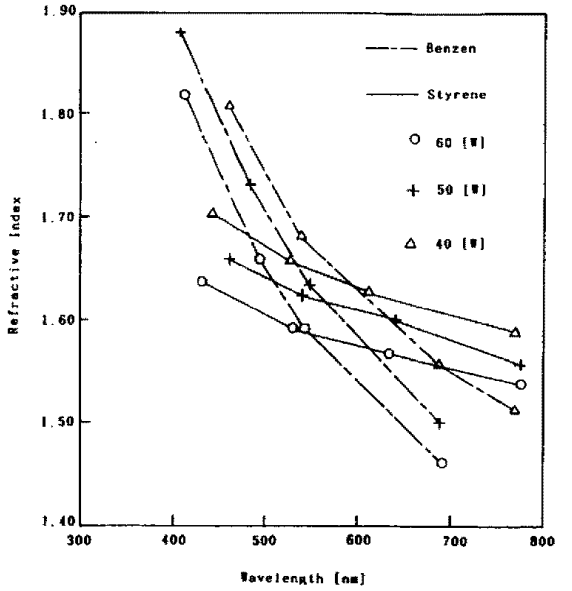


그림 6. 파장에 따른 굴절률의 변화

Fig. 6. Variation of refractive index with wavelength

즉, 스티렌 단량체를 사용한 유기 박막이 벤젠을 사용한 박막에 비하여 굴절율의 변화가 작음을 나타내 주고 있다.(그림 6.)

또한, 포락선 방법을 이용하기 위한 조건으로서 소멸계수 k가 굴절율에 비해 매우 작아야 한다. 그래서 방전전력에 따른 소멸계수 k의 변화를 비교해 보면 다음과 같다.(그림 7)

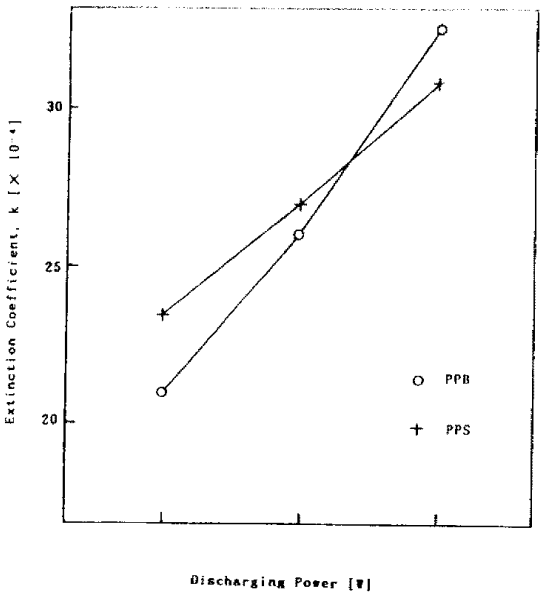


그림 7. 방전전력에 따른 소멸계수의 변화

Fig. 7. Variation of extinction coefficient with discharging power

이 그림에서 알수 있는 바와 같이 소멸계수 k의 값은 10^{-4}정도로 나타난다. 즉,소멸계수 k가 10^{-3}에서 10^{-4}의 범위에 포함되므로 포락선 방법의 적용이 적당함을 알 수 있다.

4. 결 론

내장전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 벤젠, 스티렌의 유기 박막을 작성하여 광학 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 조건하에서 방전전력이 증가함에 따라 라디칼(radical)이 더욱 활성화 되어 유기 박막의 굴절율이 감소함을 알 수 있었다.
2. 중심파장 550 [nm]에서 굴절율을 비교해 보면 방전전력이 증가함에 따라 벤젠, 스티렌 순으로 굴절율이 작아짐을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 중합법을 사용함으로서 반응관내의 분위기가 향상된것으로 사료된다.
3. 포락선 방법을 적용하기 위해서는 굴절율의 변화에 대한 소멸계수 k가 10^{-3}에서 10^{-4}정도의 값을 가져야 하는데 계산 결과 10^{-4}정도의 값을 가지므로 측정 결과가 타당함을 보여주고 있다.

이와같이 방전전력의 변화에 따라 투과율, 굴절율, 소멸계수등을 조사, 비교함으로서 광학 특성을 갖는 박막을 제작할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1) 日本 學術振興會 薄膜第131委員會, "薄膜 ハンドブック", ホム社, PP 451, (1984).
2) "プラスマ 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).