

ENVELOPE METHOD를 이용한 플라즈마 중합 유기박막의 광학특성

유득찬* 박구법* 이덕출* 황보창권** 진권희
인하대학교 전기공학과* 인하대학교 물리학과**

Optical Properties for Plasma Polymerization Thin Films Using Envelope Method By Spectrophotometry

* D.C.Yoo * G.B.Park * D.C.Lee ** C.K.Hwangbo ** K.H.Jin
* Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.
** Dept. of Physics, Inha Univ.

ABSTRACT

In order to prepare the functional organic optic materials, the capacitive coupled gas flow type plasma polymerization apparatus was designed and manufactured. Styrene and para-Xylene monomer were adopted as organic material. Optical constant, refractive index, extinction coefficient of organic thin films by the gas flow type plasma polymerization apparatus were determined by envelope method using spectrophotometry.

The refractive index of plasma polymerized thin films was decreased in accordance to increase of wave length and discharge time. The extinction coefficient was very small compared with refractive index.

From the experimental result of optical constant and film thickness, it was considered that the films which had required optical properties and thickness can be prepared by control of polymerization condition.

1. 서 론

플라즈마 중합법은 원료(모노머)의 저압 기체 가스를 도입해서 전기적 에너지를 가해 플라즈마 상태를 만들고 반응을 시켜서 기판위에 박막을 작성하는 방법

이다. 따라서 이를 각 프로세스를 시행해서 안정한 박막을 제작하기 위해서는 신뢰성이 높은 장치가 요구된다. 플라즈마 중합장치로서는 플라즈마를 발생시키기 위한 전원의 종류에 따라서 직류 글로우 방전법과 고주파 글로우 방전법이 있으며 본 연구에서는 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 고주파 글로우 방전법을 사용하였다. 고주파 전력을 공급하는 결합방식은 유도 결합형과 용량결합형으로 대별된다. 본 연구에서는 광학용 유기계 재료로서 방향족 구조를 가지는 스틸렌(Styrene)과 p-크실렌(para-Xylene) 모노머를 선택하였다. 광학상수를 결정하는 방법에는 여러가지가 있으나 그 중 투과율과 반사율을 측정하여 결정하는 분광광도계법(Spectrophotometric Method)과 반사광의 편광상태를 이용하는 타원 해석법(Ellipsometric Method) 등이 주로 적용되고 있다.

본 연구에서는 분광 광도계법을 이용하여 포락선 방법으로 광학상수를 결정하였다. 이 방법은 J.C.Manifacier et al.에 의해서 발전된 방법으로 다른 복잡한 주변기기들을 필요로 하지 않고 분광 광도계(Spetrophotometer)와 P.C.(Personal Computer)만으로도 간단히 결정할 수 있는 장점이 있다. 단, 충돌하는 물질의 특성상 소멸계수 k값이 매우 작고 제작된 박막이 균질(homogeneous)일 경우에 적용 가능한 단점이 있다. 박막은 용량결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 이 반응기에 13.56MHz의 r.f. 고주파 전원을 인가하였다. 캐리어가스로서 아르곤(Ar)을 사용하였고, 방전로에서 나오는 캐리어 가스의 유입을

용이하게 하기 위하여 방전부 하단에 알루미늄 노즐(Al nozzle)을 설치하여 낮은 방전전력에서도 모노머의 활성화가 활발하게 진행되도록 하였다. 여러 가지 조건에서 박막을 제작하여 이들의 굽절율과 소멸계수 및 두께를 Spectra-Photometer와 Envelope Method를 이용하여 측정하고 비교, 분석하였다.

2. 실험 방법

그림(1)의 용량결합 유동가스형 반응 장치로 중합을 행하기 앞서 다음과 같은 준비 작업을 하였다. 먼저 중합시 사용한 기판은 $76 \times 26 \text{ mm}$ ($3 \times 1 \text{ inch}$)의 슬라이드그라스이며, 기판 세척은 아세톤으로 초음파 세척(60min)한 후 다시 아세톤에 담가두어 중합시에 사용했다.

유기재료로서 스틸렌과 p-크실렌 모노머를 사용하였으며, 방전전력 40W, 아르곤 가스 유량 10cc/min, 반응관 압력 0.2torr, 방전시간 5 ~ 30min등으로 여러 가지 조건에서 박막을 제작하여 이들의 굽절율과 소멸계수 및 두께를 Spectra-Photometer와 Envelope Method를 이용하여 측정하고 비교, 분석하였다.

박막의 투과율은 Perkin-Elmer 552S 분광 광도계로 측정하였으며 파장영역은 315 ~ 800nm, 측정속도는 240 nm/s, 슬릿의 크기는 1.0mm로 하여 차트에 투과곡선을 나타내었다. 투과율 및 파장을 차트에 나타남으로써 눈으로 data점을 읽어야 하는 문제로 읽기에 따라서 미세한 결과값의 차이가 발생하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

용량결합 유동가스형 플라즈마 중합법에 의한 스틸렌, p-크실렌 중합막은 방전조건으로서 방전전력 40W, 아르곤 유량 10cc/min, 방전관내 압력 0.2torr로 일정하게 하고 방전시간은 파라메타로 하여 각각 제작하였다.

그림2와 3은 스틸렌, p-크실렌 중합막을 제작함에 있어 시간을 5, 10, 20, 30분으로 조절하여 파장에 대한 굽절률의 변화를 도시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같

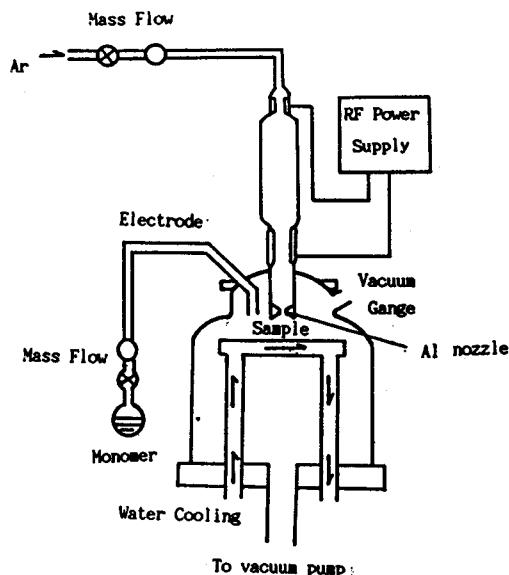


Fig.1. 용량결합 유동가스형 플라즈마 중합장치

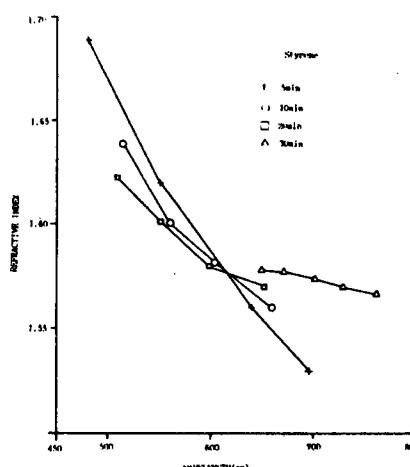


Fig.2. Variation of Refractive Index with Wavelength

이 파장의 증가에 따라 굽절율이 감소하고 있으며, 방전시간이 길수록 파장에 대해 낮은 굽절율을 갖고 있음을 알 수 있다.

그림4는 제작된 각각의 스틸렌 중합막들이 589.3nm의 입사파장에 대한 굽절율을 나타내고 있다. 이 그림은 각각의 방전시간에 대해 제작한 스틸렌중합막들의 굽절율을 요약적으로 보여 준다.

그림5는 각각의 시간에 대한 스틸렌 중합막의 두께 변화를 조사한 것으로 원하는 굽절률이나 두께의 박막을 제작할 수 있음을 보여 준다.

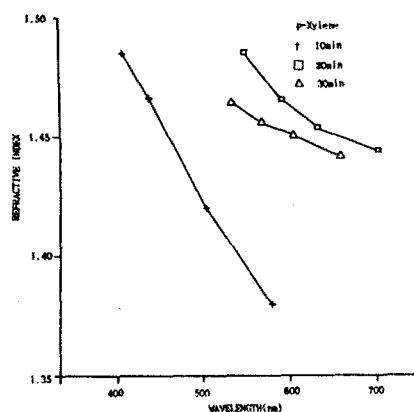


Fig. 3. Variation of Refractive Index with Wavelength

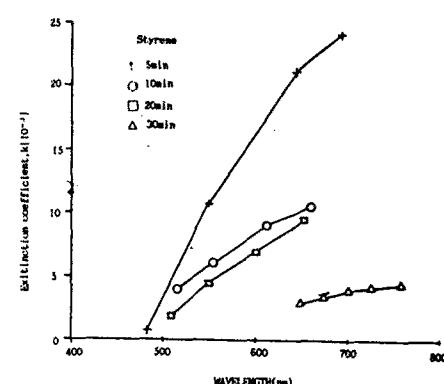


Fig. 6. Variation of Extinction Coefficient with Wavelength of Each Polymerizing Time

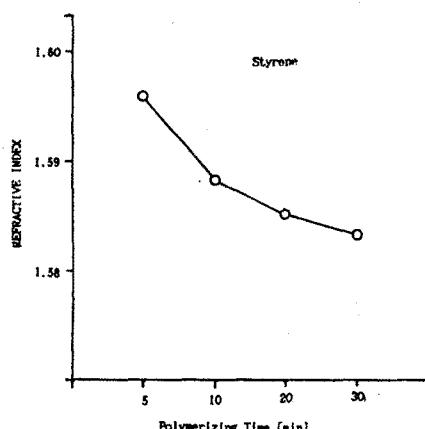


Fig. 4. Variation of Refractive Index with Polymerizing Time at 590nm

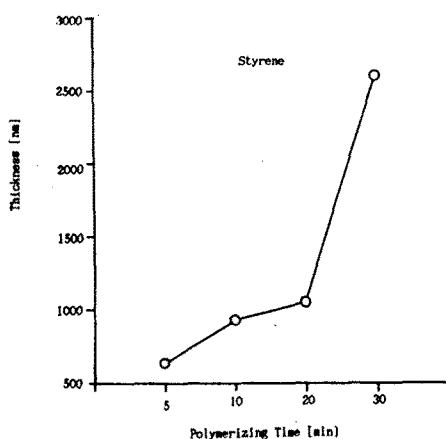


Fig. 5. Variation of Refractive Index with Thickness

그림6은 스틸렌 중합막의 파장에 대한 소멸계수 k 를 나타내며, 이는 포락선 방법을 적용하여 스틸렌(p-크실렌도 마찬가지)중합막의 k 가 10~4정도의 크기를 갖는다는 것을 보여줌으로서 포락선 방법을 적용할 때 앞에서 가정하였던 소멸계수 k 가 굴절률 n 보다 매우 작아야 된다는 조건을 증명하여 주고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 과

본 연구에서는 우수한 광학 특성을 가지고 있는 박막을 제작하기 위하여 내전극 용량결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 박막을 제작하였다. 또한 제작한 중합막에 대한 광학특성을 조사하기 위해 흡수가 적은 광학 박막의 광학상수를 결정하는데 유용한 분광광도계를 이용한 포락선 방법을 적용하여 각각의 다른 조건에서 제작한 박막들의 광학상수와 두께를 계산하였다. 스틸렌과 p-크실렌을 플라즈마 중합법에 의해 제작하여 광학특성을 조사함에 있어 각각의 조건에서의 굴절률을 비교 분석한 결과, 비교적 방전시간이 길수록 낮은 굴절률을 갖는 박막이 제작됨을 알 수 있었다. 이와같이 방전시간에 따라서 작성한 실험결과의 분석을 토대로 박막을 설계, 제작할 때 적정조건에 맞춰 제작함으로서 원하는 광학특성과 두께를 가지는 박막을 제작 할 수 있다. 앞으로의 연구 방향에 있어서 방전 파라미터(방전전력(10~100W)과 캐리어가스로서

의 아트곤 유량(10-100cc/min)을 조절함으로서 이들에
의해서 제작된 박막들의 광학특성 변화에 대한 고찰이
덧붙여 행해질 것이다.

참 고 문 헌

1. H.A.McLeod, "Thin films optical filter",
2nd Ed. (Adam-Hilger Ltd. Bristol, 1986)
2. 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",
Journal of Physics Vol.4, 1976
3. Hans.K.palke, "Coatings on glass" 3rd
Ed., Elsevier Science Publishers B.V., 1987
4. 長田義仁 外, "プラズマ 重合" 東京化學同人
(1986)
5. Knittl. Z. "Optics of Thin Films" Wiley
(1976)
6. G. Hass "Physics of Thin Films" Academic
press (1979)
7. N.Inagaki 外: J. Polym.Sci., Polym. Lett.
Ed. 18, 765 (1980)
8. 村山洋一 外: 機能性 フィルムの 技術と應用
CMC. (1980)
9. 神山雅英 外: "薄膜 ハンドブック" オーム社
(1984)
10. J.Brandrup, E.H.Immergut, "PolymerHandbook"
2nd Ed