

# 플라즈마 중합된 TMS 박막의 광학상수 결정

최충석<sup>\*,</sup>, 박복기<sup>\*\*</sup>, 김영봉<sup>#</sup>, 이덕출<sup>\*</sup>  
 \* 인하대학교, \*\* 전북산업대학교, # 인하공업전문대학

## Determination of Optical Constant of Tetramethylsilane Films Plasma Polymerized

C. S. Choi<sup>\*,</sup>, B. K. Park<sup>\*\*</sup>, Y. B. Kim<sup>#</sup>, D. C. Lee<sup>\*</sup>  
 \* Inha Univ., \*\* Chonbuk Sanup Univ., # Inha Junior Col.

### ABSTRACT

The polymerization rate, chemical structure and optical properties of tetramethylsiloxane(TMS) have been investigated. The rate of polymerization of TMS films increased nonlinearly with the discharge power. The refractive indices of thin films varied from 1.40 to 1.43 and they also increased with increasing discharge power. Also, the extinction coefficient was about 0.2 and is independent of photon energy.

### 1. 서론

기능성 박막의 제조에 있어서 플라즈마를 이용한 기술개발이 전자와 광학 등의 분야에서 진행되고 있으며, 유기박막의 광학특성을 결정하는 방법은 입사된 빛에 대한 반사광의 편광상태를 분석하여 광학상수를 결정하는 타원해석법과 입사된 빛의 투과율과 반사율을 측정하여 광학상수를 결정하는 분광광도계법으로 구분된다. 분광타원해석기(SE)의 개발이 1977년 Aspnes에 의해서 연구됨에 따라 분광타원해석기의 시대가 열리게 되었다[1-5]. SE는 Maxwell 방정식으로 부터 유도되는 것으로 광파의 계면에서의 경계치조건을 반사광의 편광상태에 적용하여 특성을 분석하는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 중합법에 의해 제작된 유기실리콘 박막을 FT-IR 스펙트라를 이용하여 박막의 화학구조를 살펴보았으며 분광광도계와 분광타원해석기를 이용하여 광학상수를 결정하는데 있다.

### 2. 실험

기능성 고분자 박막 제조에 이용된 반응장치는 반사광의 발생이 없이 안정한 방전상태를 유지할 수 있도록

방전부 양단 외부에 탄소전극이 부착된 내정전결합 유도가스형 중합장치[6]를 사용하였다.

반응관의 압력을  $10^{-3}$ [Torr]까지 배기한 상태에서 수분간 유지한 후 아르곤 가스를 반응관에 유입시켜 진공도가 0.1[Torr]가 될때 전원을 인가하였다. 중합조건은 방전전력 30~90[W], 아르곤 가스의 유량을 10~30[cc/min]로 변화를 주었으며 단량체의 유입을 일정하게 유지하였다.

단량체로서는 플라즈마 중합막 제조의 용이성과 광학특성이 우수한 TMS(Tetramethylsilane)를 사용하였으며 플라즈마 중합막의 제조과정은 그림 1과 같다. 이렇게 제조된 플라즈마 중합막의 분자구조는 적외선분광(Fourier Transform Infrared ; FT-IR)을 이용하여 분석했으며, 박막의 굴절률과 소멸계수는 분광타원해석기(Spectroscopic Ellipsometer ; SE)[7], 투과율은 분광광도계(Shimadzu UV-260)를 이용하였다.

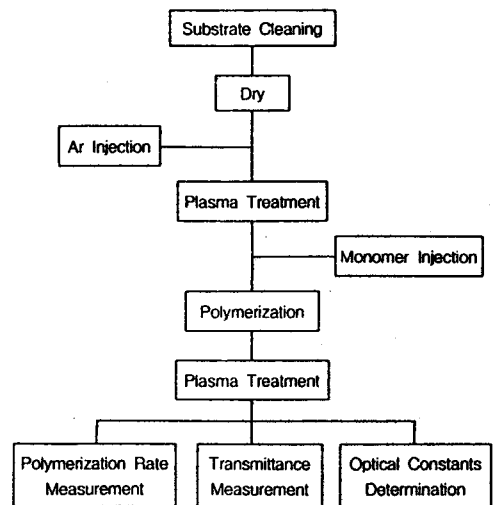


그림 1 박막의 제조과정  
 Fig. 1 The fabrication process of thin films

### 3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 유기실리콘 단량체와 플라즈마 중합된 박막의 FT-IR 스펙트럼을 그림 2에서 살펴보면 2956~2965, 2898~2909, 1254~1259, 882~867 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-CH<sub>3</sub>, 600~800 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-C, 994~1097 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-O-Si 구조를 나타내고 있다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 단량체에서 나타난 구조뿐만 아니라 중합박막이 2115~2291 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-H, 1020~1085, 1284~1302 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-CH<sub>3</sub> 구조가 발견 되었으며 플라즈마 중합박막에서는 732~908 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-CH<sub>3</sub> 구조가 발견되었다. 플라즈마 중합이 매우 복잡한 과정을 가지고 있고 새로운 화학 결합과 재결합이 진행됨을 알 수 있으며 단량체 분자들의 반응과 상호재결합의 반복은 가교공유결합된 화학구조를 가지고 있음을 Yasuda의 "rapid step-growth polymerization mechanism"으로 설명할 수 있으며 플라즈마 반응에 대한 물리적 특성과 화학구조에 대해서 이미 보고되고 있다.

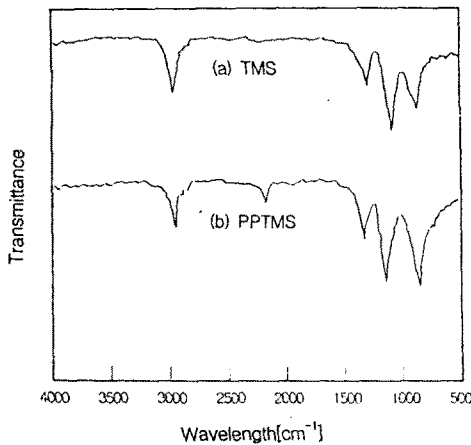


그림 2 TMS와 PPTMS의 FT-IR 스펙트럼  
Fig. 2 FT-IR spectra of TMS and PPTMS

박막의 증착률은  $\alpha$ -STEP 200(AJU EXIM INC)를 이용하여 측정하였다. 방전전력의 증가에 따라 증착률을 살펴보면 그림 3과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 방전에너지의 증가에 따라 증착률이 증가했으며 방전전력이 70[W] 일때 플라즈마 중합막은 약 200[Å/min] 정도로 우수함을 나타냈다. 일반적인 중합법인 MBE, MOMBE, 팡 CVD법의 증착률이 30~130[Å/min] 정도인 것을 감안하면 유기실리콘 중합막이 우수한 증착률을 나타냈다. 이 그래프를 통해서 나타낼 수는 없었지만 방전전력이 90[W]일 경우 증합막의 표면에 약간의 손상이 있었다. 이것은 방전에너지의 증가에 따라 반응관 내의 에너지의 상승에 기인해 안정한 플라즈마를 유지하지 못하고 불안정한 과도상태 때문으로 생각된다.

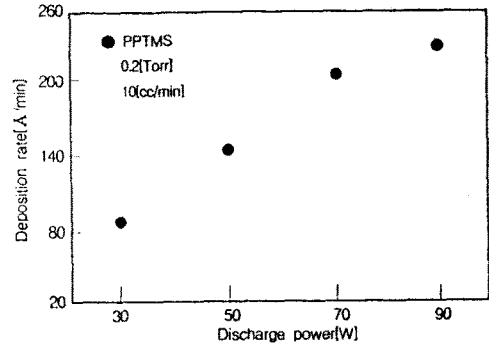


그림 3 방전전력에 따른 증착율  
Fig. 3 Deposition rate with discharge power

그림 4는 파장의 변화에 따른 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 bare인 상태의 투과율은 약 90[%]를 나타내고 있다. 일반적인 평판 소다 글라스의 이론적 투과율이 91[%]이므로 글라스의 상태는 양호한 것으로 생각되며, 제조된 박막의 투과율도 89[%] 정도를 나타내고 있는 것으로 보아 투과 손실이 매우 적음을 보여주고 있고 약 2[%] 이내의 투과 손실을 보이고 있을 뿐이다. 즉, 파장 630[nm] 일때 광손실[db/cm]을 비교해보면 폴리우레탄 ; 0.8, 에폭시 수지 ; 0.3, PMMA ; 0.42, PVA ; 0.5~1.25, PVP ; 0.2 정도를 가지고 있으며 플라즈마중합된 유기실리콘계 박막의 광손실은 0.04[db/cm] 정도로 투과손실이 매우 적고 광범위한 파장에서 투과 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히 방전전력의 증감(30~90[W])에 따라 투과율의 변화가 크지 않았다.

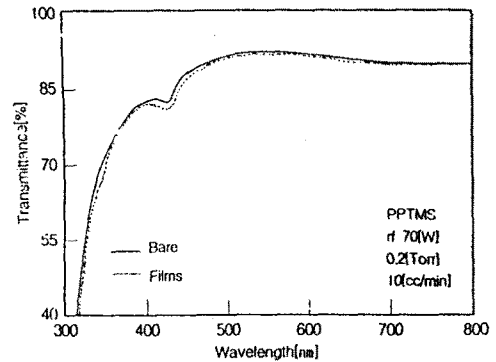


그림 4 파장에 따른 투과율 변화  
Fig. 4 Variation of transmittance with wavelength

입사된 빛에 대한 반사광의 편광상태를 분석하여 박막의 굴절률을 결정하는 타원분석법은 등방성 매질을 전파하는 전자기파(또는 광파의 전자기장)의 직각좌표 성분을 매질의 유전율( $\epsilon$ )과 투자율( $\mu$ )로 사용하여  $\Delta^2 u + \mu\epsilon(\omega/c)^2 u = 0$ 의 형태로 나타낸다. 실험에 사용된 유기실리콘의 굴절률이 1.36~1.41 정도인데 그림 5에 표시

한 플라즈마 중합된 증박막의 굴절률은 1.40~1.43 정도로서 방전전력의 증가에 따라 굴절률이 약간 증가하고 있다. 이런 굴절률의 변화는 FT-IR 분석의 결과에서도 알 수 있듯이 화학구조의 변화에 기인한 것으로 생각되며, 반도체 디바이스의 증간 유전체 박막으로 이용하면 좋을 것으로 생각된다.

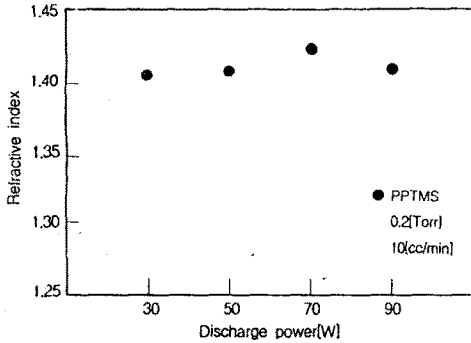


그림 5 방전전력에 따른 굴절률 변화  
Fig. 5 Variation of refractive index with discharge power

분광타원해석법에 의해서 결정되는 박막의 소멸계수는 기관의 다중빔 반사에 의한 오차가 발생하므로 본 연구에서는 두께가 5 [mm]인 평판 소다 글라스를 사용하여 다중빔 반사에 의한 오차를 제거하였다. 그림 6은 rf 70[W], 0.2[Torr], 10[cc/min]에서 제조한 플라즈마 중합막을 방전전력의 변화에 따른 소멸계수의 값을 나타낸 것으로 방전전력의 증가에 따라 소멸계수가 증가하며 각각의 방전전력에서 비교적 일정한 소멸계수를 보이고 있다. 이것은 반응관 내의 에너지밀도가 증가함에 따라 박막의 성장이 조밀해졌으며, 플라즈마 중합막이 성장하는 과정에서 불순물 등에 기인한 불안정한 성장에도 영향을 있는 것으로 생각된다. 이런 불안정한 상태를 제거하기 위하여 단량체를 정제하여 플라즈마 중합막을 제조하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

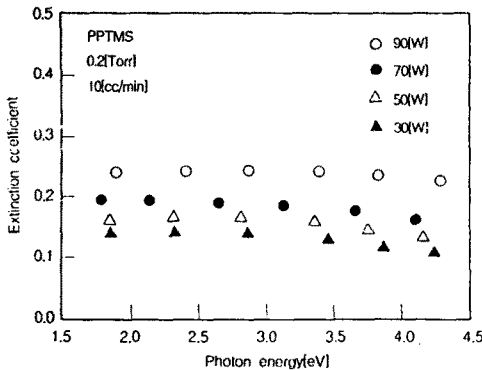


그림 6 광에너지에 따른 소멸계수의 변화  
Fig. 6 Variation of extinction coefficient with photon energy

## 4. 결 론

내장전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 유기실리콘계 박막의 중합률과 광학상수를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 단량체 자체의 구조뿐만이 아니라 플라즈마 중합막에서는 2115~2291 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-H, 1020~1085, 1284~1302 $\text{cm}^{-1}$ ; Si-CH<sub>3</sub> 구조가 발견 되었다.
- (2) 캐리어 가스의 변화에 따라 중합막의 두께변화는 거의 없었고 약 200[Å/min] 정도였으며, 투과 손실이 약 2[%]로 적고 넓은 파장 범위에서 투과특성이 우수함을 알았다.
- (3) 플라즈마 중합막의 굴절률이 1.40~1.43 정도의 값을 나타냈으며 방전에너지의 증가에 따라 약간 증가했고, 반응관의 압력을 0.2[Torr]로 했을때 방전에너지의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.
- (4) 분광타원해석법(SE)에 의한 소멸계수의 값은 약 0.20~0.24 정도이며 방전에너지가 낮을 경우 소멸계수의 차가 큼을 알 수 있고 방전에너지의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다.

## 참고문헌

- [1] T. Wydeven and R. Kubacki, Appl. Opt., vol. 15, no. 1, pp. 132-136, January 1976.
- [2] S. Takeda, Jap. J. Appl. Phys., vol. 20, no. 7, pp. 1219-1224, July 1981.
- [3] P. Drude, Ann. Phys. (Leipzig), vol. 32, pp. 584, 1887; vol. 36, pp. 532, 1889; vol. 39, pp. 481, 1933.
- [4] J. F. Rabak, John Wiley and Sons., 1982, pp. 395-430.
- [5] D. E. Aspnes, J. Opt. Soc. Am., vol. 64, no. 6, pp. 812-819, June 1974.
- [6] 이덕출, 정해덕, 박복기, 최충석, 한국전기전자재료 학회지, vol. 6, no. 5, pp. 428-435, 1993.
- [7] 김상렬, 한국광학회, vol. 1, no. 1, pp. 73-85, 1990.