

## 파장분할다중 광소자용 불소 치환된 고분자의 열적 안정성 및 광특성

이명현 · 이형종 · 이은미 · 오민철 · 안주현 · 한선규 · 김해근

한국전자통신연구원 광교환연구실

### Optical Properties and Thermal Stability of Fluorinated Polymers for WDM Photonic Devices

M. H. Lee, H. J. Lee, E. M. Lee, M.-C. Oh, J.-H. Ahn, S. G. Han and H. G. Kim

Photonic Switching Section, ETRI, P.O.Box 106, Yusong, Taejeon 305-600

(1998년 6월 2일 받음, 1998년 7월 22일 최종수정본 받음)

**초 록** 파장분할다중 광소자용으로 새로운 불소 치환된 고분자인 폴리아릴렌에테르를 합성하였다. 이 물질은 열적으로 500°C 까지 안정하며, 1.5  $\mu\text{m}$ 의 파장 근처에서 넓은 투과 영역을 가진다. 굴절률도 1.495 ~ 1.530의 범위에서 불소 함유량으로 조절되었다. 단일 모드 광도파로를 제작하여 광도파손실을 측정하였다. 측정된 광도파손실은 1.55  $\mu\text{m}$ 의 파장에서 0.2 dB/cm 이하였다.

**Abstract** Fluorinated poly(arylene ethers) have been newly synthesized for WDM photonic devices. The crosslinked polymer is thermally stable up to 500 °C. It has a wide optical transparent region around the 1.5  $\mu\text{m}$  wavelength. The refractive index of the polymer was finely controlled in the range of 1.495~1.530 with the content of fluorine. The measured propagation loss of the single mode waveguide is less than 0.2 dB/cm at 1.55  $\mu\text{m}$ .

### 1. 서 론

광의 초고속성을 사용하여, 고품질의 화상 서비스, 원격 진료, 실감 영상 전달 등의 차세대 멀티미디어 서비스에 필요한 대용량 정보의 통신, 처리 및 교환을 위한 광통신 연구가 1970년대부터 시작되었다. 그 후, 1980년대 초기에 광통신은 주로 공간분할다중 (Space Division Multiplexing, SDM) 방식과 시간분할다중 (Time Division Multiplexing, TDM) 방식을 이용한 광신호의 속도를 증가하기 위한 연구가 진행되었으나, 1990년대 초기에 들어서는 대용량 정보의 통신을 위하여 공간분할다중과 시간분할다중 뿐만 아니라, 여러 파장의 광을 동시에 전송할 수 있는 파장분할다중 (Wavelength Division Multiplexing, WDM) 방식이 각광을 받으면서 활발한 연구가 진행되고 있다. 광원인 반도체 LD (Laser Diode)의 개발과 더불어, 광섬유의 저손실 영역이 0.83  $\mu\text{m}$  (First Window)의 파장 영역에서 1.3  $\mu\text{m}$  (Second Window)으로, 그리고 1.5  $\mu\text{m}$  (Third Window)로 변천해 오고있다. 특히, 1.5  $\mu\text{m}$  근처의 넓은 저손실 영역과, 이 파장 영역에서 광섬유 증폭기 (Erbium Doped Fiber Amplifier, EDFA) 및 반도체 광 증폭기 (Semiconductor Optical Amplifier, SOA)의 개발은 광의 병렬성을 이용한 파장분할다중 방식을 가능하게 하였다. 즉 동시에 여러 개의 파장을 전송하거나, 신호 처리가 가능한 파장분할다중 방식에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1)</sup>

실리카는 0.01 dB/cm 이하의 낮은 광도파손실을 가지며, 광섬유와 같은 물질로 이루어져 있으므로 광소자의 제작시 광섬유와의 접속에 의한 광손실이 매우 작아, 수동 및 열광학효과 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup>

최근에 들어서는 실리카를 이용해 다양한 광소자가 제작되어 상용화가 되고 있다. 그러나, 실리카를 이용해 광도파로를 제작하려면 1000 °C 이상의 고온의 제작 공정을 거쳐야 하고, 이에 의해 실리콘 기판과 실리카 사이에 열응력이 발생되어, TE (Transverse Electric) 모드와 TM (Transverse Magnetic) 모드의 굴절률이 달라지게 된다. 그러므로 실리카를 이용한 대부분의 광소자는 제조 공정비가 비싸며, 편광 의존성을 갖는다.<sup>2)</sup>

고분자를 이용한 광소자 개발은 1980년대 후반에 이르러서, 플라스틱 광섬유와<sup>4)</sup> 2차 비선형 전기광학 효과를 이용한 소자의<sup>5)</sup> 개발이 주축이 되었으나 최근에 들어서는 낮은 광도파손실과 열광학 효과를 이용한 광소자 및 광연결 소자 (Interconnects)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>6,7)</sup> 이런 고분자는 현재 실리카의 광도파손실에 근접할 정도의 낮은 광도파손실을 제공하면서도, 실리카 광소자의 제작 공정 온도 보다 낮은 온도에서 제작될 뿐만 아니라, 제작 공정이 훨씬 용이하다. 또한 열광학 계수가 실리카보다 약 10 배정도 높아, 낮은 소비 전력으로 우수한 기능을 나타낼 수가 있다.<sup>7)</sup>

본 논문에서는 열경화성 페닐에틸렌기를 가진 불소 치환된 폴리아릴렌에테르의 고분자를 새롭게 합성한 후, 열적 특성 및 광학적 특성을 기술하고, WDM 용 광소자의 응용에 관해서 논하고자 한다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 WDM을 위한 광소자용 고분자 재료가 갖추어야 할 조건에 초점을 두었다. 첫째, 광통신 영역인 1.3 및 1.5  $\mu\text{m}$  근처의 파장에서 투명 (Optical Transparency)

하여야 한다. 특히 WDM 용으로 사용되기 위해서 1.5  $\mu\text{m}$  근처의 넓은 투명 영역을 가져야 한다. 둘째, 고분자의 단점으로 지적되고 있는 열적 안정성이 높아야 한다. 셋째, 단일 모드 광도파로를 제작하기 위해서는 굴절률이 미세하게 조절되어야 한다. 넷째, 낮은 광도파손실을 가져야 한다. 위의 조건을 시험하기 위해 본 연구에서는 새로운 고분자인 폴리(아릴렌에테르) (Fluorinated poly(arylene ethers), FPAE)를 합성하여 특성을 분석하고, 단일 모드 광도파로를 제작하여 광도파손실을 측정하였다.

광통신 영역에서 투명성을 측정하기 위하여, 개발된 FPAE 분말을  $\text{CCl}_4$  용액에 용해시켜, FTIR 분광 분석기를 이용해 NIR 근처에서 광흡수를 측정하였다.

합성된 고분자의 열적 안정성을 측정하기 위해서, 질소 분위기하에서 열중량분석 (Thermogravimetric Analysis, TGA)을 수행하였다. 또한 가교 (Crosslink)에 따른 경화 온도 (Curing Temperature)를 결정하기 위하여 시차주사 열량 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석을 실시하였다.

열에 의한 고분자의 광학적 안정성을 시험하기 위해서, 경화 온도에 따른 굴절률의 변화와, 경화된 시편의 온도에 따른 굴절률의 변화를 조사하였다. 이를 위하여 먼저 30 wt%의 FPAE 분말을 1,2,3-trichloropropane 용액에 녹인 다음, 0.2  $\mu\text{m}$  테프론 필터로 여과시키고, 3  $\mu\text{m}$  두께의  $\text{SiO}_2$  버퍼층을 가진 Si 기판에 회전 도포 (Spin Coating)하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 열판 (Hot Plate) 위에서 열경화시킨 후, 1.55  $\mu\text{m}$  파장에서 TE와 TM 모드의 굴절률을 각각 측정하였다. 굴절률은 프리즘 커플링 (Prism Coupling) 방법에 의하여 측정되었으며, 사용된 프리즘은 Gadolinium Gallium Garnet (GGG) 단결정이다. 또한, 굴절률의 미세한 조절을 위하여, FPAE의 반복단위 n을 변화시켜 굴절률을 측정하였다.

광도파손실을 측정하기 위하여, 유효굴절률 (Effective Refractive Index) 법으로 단일 모드가 도파되도록 설계한 후 광도파로를 제작하였다. 3인치 Si 기판에 상하부 클래딩층 및 코어층을 회전 도포하여 형성하였다. 상하부 클래딩층으로는, Dow Chem.에서 제공받은 Perfluorocyclobutane (PFCB)을,<sup>8)</sup> 코어층으로는 우리가 자체적으로 합성, 개발한 FPAE를 각각 사용하였다. 도파로 패턴 형성은 일반적인 포토리소그래피 (Photolithography) 기술과 활성식각 기술 (Reactive Ion Etching, RIE)을 이용하여 제작되었다. 제작된 도파로를 이용하여 광도파손실은 1.55  $\mu\text{m}$  파장에서 절단법 (Cut-back Method)을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

최근 WDM용 고분자 광소자에 관한 중요성이 증가됨에 따라 상기 조건들을 만족시키는 새로운 고분자 재료를 개발하였다. 즉, 가교성 페닐에티닐페놀 (Phenyl Ethynyl Phenol, PEP)기를 가진 불소 치환된 폴리(아릴렌에테르) (Fluorinated poly(arylene ethers), FPAE)가 고안, 합성되었다(그림 1). 합성에 관한 자세한 사항은 참고 문헌에

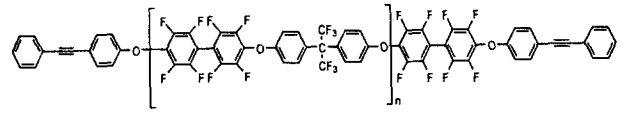


Fig. 1. Chemical structure of fluorinated poly(arylene ethers) with phenyl ethynyl phenols at the terminals.

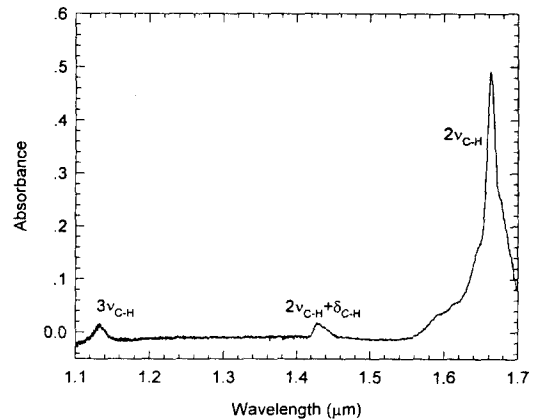


Fig. 2. FTIR absorption spectra of FPAE at the NIR region.

보고되었다.<sup>9)</sup> 그림 1에서, 말단에 도입된 PEP는 열경화 중에 가교를 위한 것이며, n은 반복 단위 (Repeating Unit)이다. 본 실험에서는 n이 각각 10, 20, 40, 100인 고분자를 합성하여 사용하였다. 미세한 굴절률의 조절뿐 아니라 좋은 틈새 채우기 (Gap Filling) 성질을 가진 양질의 박막을 위하여 합성된 고분자의 수평균 분자량을 6,200 ~ 19,400 g/mol로 제어하였다.

일반적으로 광통신 파장 영역인 근적외선 파장 영역에서 고분자의 광학적 흡수 손실은 탄소-수소 (C-H) 결합의 vibrational overtone에 기인한다.<sup>10)</sup> 따라서, 이러한 광학적 흡수 손실을 줄이기 위하여 폴리(아릴렌에테르)에 있는 수소를 불소로 치환시켰다. 그림 2는 반복 단위 n이 20인 FPAE 분말을  $\text{CCl}_4$  용액에 10 wt%로 용해시켜, 10 mm의 셀에 주입시킨 후, FTIR 분광 분석기를 이용해 근적외선 근처에서 얻은 광흡수 스펙트럼이다. 1.66  $\mu\text{m}$ 와 1.14  $\mu\text{m}$  근처의 영역에서 광흡수는 각각 제2차 및 제3차 C-H 결합의 stretching vibration에 기인하며 1.44  $\mu\text{m}$  근처의 영역에서 광흡수는 제2차 C-H 결합의 stretching vibration ( $\nu$ )과 deformation vibration ( $\delta$ )의 결합에 기인한다. 이러한 흡수는 가교를 위해 도입된 PEP의 C-H 결합에 의해 생성되었다. 그러나 광섬유의 제2 및 제3의 윈도우 구간인 1.3 및 1.5  $\mu\text{m}$  근처의 파장에서 투명하며, 특히 1.5  $\mu\text{m}$  근처의 파장에서 약 100 nm의 투명한 영역이 광섬유의 투명 영역보다 넓어 WDM용 소자로의 응용이 유망하다.

합성된 고분자의 열적 안정성을 시험하기 위해서, TGA를 수행하였다. 그림 3은 반복 단위 n이 20인 FPAE 분말을 사용하여 분석한 TGA 그래프이다. 500  $^{\circ}\text{C}$  까지 중량 손실이 없어 열적으로 안정하며 510  $^{\circ}\text{C}$  근처에서 5 wt% 정도의 중량 손실을 보이고 있으며 그 이상의 온도에서는 급격한 중량 손실을 보이고 있다. 따라서 이 고분자는 500

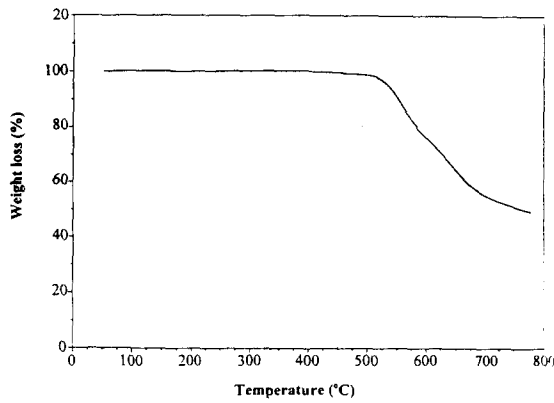


Fig. 3. TGA thermograms of FPAE.

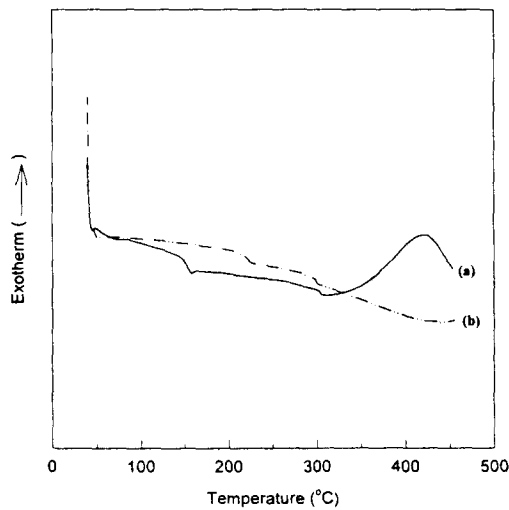


Fig. 4. DSC traces of FPAE, (a) initial scan, (b) the scan after heating at 310 °C for 2 hours.

℃까지 열적으로 안정한 것으로 판단되었다. 또한 이 고분자의 가교 온도를 결정하기 위하여 DSC분석을 실시하였다. 그림 4의 (a)에서와 같이, 열경화하기 전의 시편은, PEP의 가교에 의한 강한 발열 반응이 300 °C 근처에서 시작하여, 410 °C 근처에서 최대값을 나타내었다. 그리고 이 시편을 310 °C 에서 2 시간 동안 열경화한 후 재측정하였다. 그림 4의 (b)에서와 같이, 열경화한 시편은, 어떠한 발열 반응도 보이지 않아, 완전한 가교 반응이 일어난 것으로 판단된다. 그리고 고분자 박막의 광학적 안정성을 시험하기 위하여, 반복 단위 n이 20인 FPAE 박막을 제조하여 굴절률을 측정하였다. FPAE 박막의 경화 온도가 높을수록 굴절률은 낮아지며, TE 및 TM 모드간의 굴절률 ( $n_{TE}$ ,  $n_{TM}$ ) 차이인 복굴절성(Birefringence)은 높아진다 (그림 5의 ●, ○). 또한, 320 °C 에서 2시간 경화한 시편을 다시 각각의 온도에서 2시간 동안 열경화 처리하여 굴절률을 측정하였다(그림 5의 ■, □). 300 °C 에서 2시간 더 열경화 처리한 시편의 굴절률 및 복굴절성은, 처음 320 °C 에서 2시간 경화한 시편과 비교하여 어떠한 변화도 나타내지 않았다. 또한 350 °C와 400 °C에서 2시간 경화한 시편의 복굴절성은 320 °C에서 2시간 경화한 시편과 비교하여 변화는

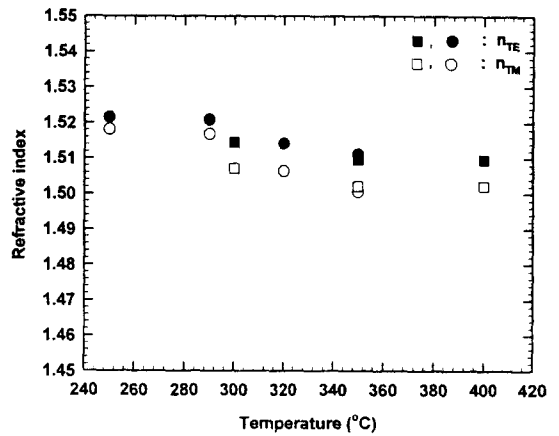


Fig. 5. Measured refractive indices at the 1.55 μm wavelength : ●, ○ symbols ; cured for 2 hours at different temperatures, ■, □ symbols ; re-cured for 2 hours at different temperatures after cured at 320 °C for 2 hours, Solid symbols ; refractive indices of TE modes, Open symbols ; refractive indices of TM modes.

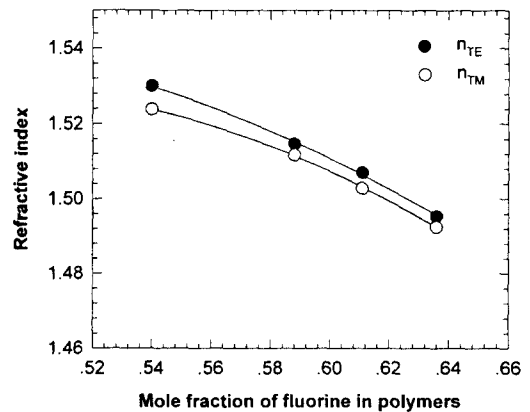


Fig. 6. Measured refractive indices at the 1.55 μm wavelength with the mole fraction of fluorine in FPAE.

없으나,  $n_{TE}$  및  $n_{TM}$ 은 약간 감소하였다. 따라서 일단 완전히 경화된 시편은 그 보다 낮은 온도에서는 광학적으로 매우 안정하였으며, 그 보다 높은 온도에서도, 비록 매우 미세한 굴절률의 감소는 있었으나, 광학적으로 안정하였다. 그러므로 FPAE 박막의 복굴절성을 작게하고 완전한 가교를 위하여 경화온도를 310 °C ~ 320 °C 근처로 하여 2 시간 동안 열경화하였다.

단일 모드의 광도파를 위해서는 도파로 단면의 적절한 설계뿐만 아니라, 박막의 굴절률도 미세하게 조절되어야 한다. 일반적으로 고분자 내에 불소의 양이 증가할수록 굴절률은 감소한다.<sup>11)</sup> 즉, FPAE 고분자 내에 불소의 몰분율 (Mole Fraction)이 증가할수록 굴절률은 감소한다 (그림 6). 그림 6에서 몰분율, 0.5400, 0.5800, 0.6110, 0.6360은 그림 1의 반복단위 n이 각각 10, 20, 40, 100이다. 각각의 FPAE 박막을 310 °C에서 2시간 열경화하여 굴절률을 측정하였다. 따라서, FPAE 박막의 굴절률을 파장 1.55 μm에서, 1.495 에서 1.530까지 미세하게 조절할 수 있었다.

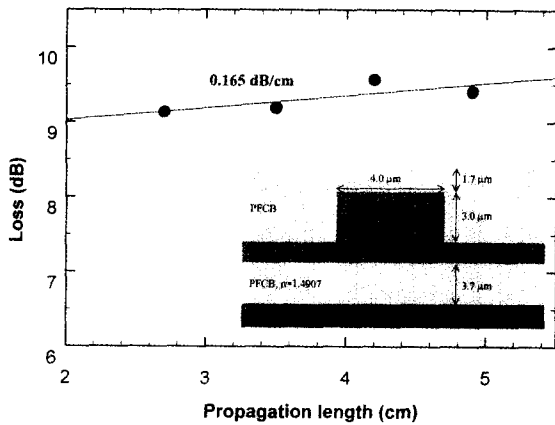


Fig. 7. A result of a cut-back loss measurement on a single mode waveguide, the inset is the designed cross-section view of the single mode waveguide.

광도파손실을 측정하기 위하여, 2차원 빔전파방식 (Beam Propagation Method) 을 이용하여 단일 TE 모드가 도파되도록 도파로 단면의 크기를 설계한 후, 포토리스 그래피와 RIE를 이용하여 5 cm 길이의 광도파로를 제작하였다. 그림 7의 삽입된 그림에 제작된 광도파로의 단면의 크기와 사용된 고분자 재료 및 굴절률을 자세히 나타내었다. 그림 7은 5 cm 길이의 광도파로를 주의깊게 절단해 가면서, 1.55 μm의 파장의 빛을 광섬유를 통해 광도파로로 커플링시켜 투과되는 광의 세기를 측정하여 도시하였다. 그림 7의 기울기로 광도파손실을 측정하였다. 측정된 광도파손실은 0.2 dB/cm 이하였다. 광도파로를 제작한 후 절단법에 의한 광도파손실 측정 방법은 고분자의 본래의 흡수 손실뿐만 아니라, 제작 공정에 기인한 산란 손실 및 모드 부정합에 의한 손실등을 포함한다. 그러므로 FPAE 고분자 자체의 흡수에 기인한 광도파손실은 매우 낮을 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

WDM용 광소자 재료로서, 1.5 μm 근처의 파장에서 넓은 투명 영역을 가지는 불소 치환된 고분자인 FPAE를 합성하여 열적 안정성 및 광특성을 분석하였다. 이 물질은 500 °C까지 높은 열적 안정성을 보여 주었으며, 일단 열경화된 박막은 광학적으로도 안정하였다. 그리고 단일 모드 광도파를 위한 박막의 미세 굴절률도 불소의 물분율을 감소시켜 1.495에서 1.530으로 조절하였다. 또한 이 고분자를 이용하여 단일 모드 광도파로를 제작하여 광도파손실을 측정하였다. 측정된 광도파손실은 0.2 dB/cm 이하였다. 이 물질을 이용하여, 이미 WDM 광소자용 광파장 필터,<sup>12)</sup> 열광학 스위치,<sup>13)</sup> 및 파장 분할 역다중화기를<sup>14)</sup> 제작하였다.

#### 참고문헌

1. M. S. Borella, J. P. Jue, D. Banerjee, B. Ramamurthy, and B. Mukherjee, Proceedings of the IEEE, **85** (8), 1274 (1997)
2. N. Tacato, K. Jinguji, M. Yasu, H. Toba and M. Kawachi, IEEE, J. Lightwave Technol., **6** (6), 1003 (1988)
3. Y. P. Li and C. H. Henry, IEE Proc.-Optoelectron, **143** (5), 263 (1996)
4. T. Kaino, in Polymers for lightwave and integrated optics, ed by L.A. Hornak, MerceL Dekker, New York, Chap. 1 (1992)
5. E. Van Tomme, P. P. Van Daele, R. G. Baets and P. E. Lagasse, IEEE, Journal of Quantum Electronics, **27** (3), 778 (1991)
6. B. L. Booth, IEEE, J. Lightwave Technol., **7** (10), 1445 (1989)
7. L. Eldada, L. W. Shacklette, R. A. Norwood, and J. T. Yardley, in Organic Thin Films for Photonics Applications, OSA Technical Digest Series, **14**, 5 (1997)
8. G. Fischbeck, R. Moosburger, C. Kostrzewa, A. Achen and K. Petermann, IEE, Electronics Letters, **33** (6), 518 (1997)
9. H. J. Lee, E.-M. Lee, M. H. Lee, M. -C. Lee, J. H. Ahn, S. G. Han and H. G. Kim, accepted to J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry
10. M. Usui, M. Hikita, T. Watanabe, M. Amano, S. Sugawara, S. Hayashida, and S. Imamura, IEEE, J. Lightwave Technol., **14** (10), 2338 (1996)
11. A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, K. D. Singer, and T. Kowalczyk, IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part B, **18** (2), 232 (1995)
12. M.-C. Oh, M. H. Lee, J. -H. Ahn, H. J. Lee, and S. G. Han, Appl. Phys. Lett., **72** (13), 1559 (1998)
13. M.-C. Oh, H. J. Lee, M. H. Lee, J. -H. Ahn, and S. G. Han, IEEE Photon. Technol. Lett. **10** (6), 813 (1998)
14. 안주현, 황월연, 이형종, 오민철, 이명현, 한선규, 원용협, Photonics Conference '97, Nov. 6-7, Proceedings, 162 (1997)