

코로나 극성배향이 비선형 고분자박막의 복소굴절율에 미치는 영향 및 배향효과의 정량화

길현옥 · 김상준 · 방현용 · 김상열

아주대학교 물리학과

(1999년 2월 23일 받음, 1999년 5월 6일 수정본 받음)

대표적인 이차 비선형 광학 물질인 결가지형 NPP(N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol) 고분자 박막을 스펠코팅으로 제작하였다. 위상변조방식의 분광타원해석기를 사용하여 코로나 극성배향법으로 온도와 전기장을 변화시켜가며 실시간으로 타원해석 스펙트럼을 측정하였다. 광투과영역에서의 타원해석상수를 모델링분석하여 박막의 두께를 구하였고, 광흡수영역에서는 타원해석상수의 역방계산을 통해 굴절율과 소광계수를 구하였다. 분광광도계를 사용하여 배향 전후 각각의 상태에 따른 광 투과율 스펙트럼을 측정 후 이를 되먹임 관계식에 적용하여 구한 소광계수가 분광타원해석법으로 결정한 결과와 일치함을 확인하였다. 또한 두께가 비교적 얇은 시료의 타원해석 스펙트럼을 코로나배향 전후에 걸쳐 분석한 후 시료 면에 수직인 수직 복소굴절율과 시료 면에 평행한 수평 복소굴절율을 각각 결정하였다. 이 수직과 수평 복소굴절율을 기준데이터로 사용하고 모델링 과정을 적용하여 배향의 각 단계별로 유효 수직조성비를 결정하여 두꺼운 고분자 박막의 배향된 정도를 정량화하는 분석모델을 제시하였다.

I. 서 론

최근 MNA/PMMA(2-methyl-4-nitroaniline/polymethylmethacrylate)와 같은 비선형 고분자 박막에 대해서 분광타원해석법(Spectroscopic Ellipsometry, SE)을 적용해 굴절율 및 소광계수를 동시에 결정하는 새로운 광학적 방법이 소개되고 있다. 분광타원해석법은 박막의 두께와 굴절율 뿐만 아니라 박막의 밀도분포까지도 비교적 정확하게 분석할 수 있으며 더우기 박막의 두께에 제한을 받지 않기 때문에 측정과장보다 아주 얇은 박막을 분석하는 데에도 성공적으로 사용되고 있다.^{1,2)}

한편 빛을 사용하는 정보처리 시스템을 구현하는데 핵심적인 요소로는 빛을 발생시키는 발광소자, 빛을 검출하는 수광소자 그리고 광신호를 처리하는 광신호 처리소자로 대별할 수 있다. 비선형광학 물질은 광 신호를 처리하기 위한 스위치, 변조기 등의 능동형 소자에 긴요하게 사용되고, 또한 2차 및 3차 고조파 발생을 위한 광주파수 변환 매질로도 응용이 된다.^{3,4)} 외부 광 변조기로 사용되는 대표적인 비선형 광학물질로는 LiNbO₃와 같은 무기결정이 있는데 생산공정의 어려움과 비싼 가격 때문에 보다 가공성이 우수하고 싼 가격으로 제조할 수 있는 유기 재료에 대한 연구가 관심의 초점이 되고 있다. 이 중 이차 비선형광학 특성 유기 고분자는 유기용매에 용해시킨 후 원하는 기판 위에 스펠코팅에 의하여 넓은 면적의 균일한 박막을 제조할 수 있고 소자내의 광 도파로의 제조에도 매우 다양한 방법으로 적용될 수 있어 차세대 광소자의 다층화 및 집적화에도 아주 유리한 장점을 가지고 있다. 또한 유기 고분자 재료는 무기재료에 비하여 유전상수가 작아서 LiNbO₃ 보다 10배 이상 큰 250 GHz의 대역폭(bandwidth)을 갖는 광 변조기를 제작할 수 있다는 장점도 가지고 있다.^{3,7)} 이러한 유기 고분자가 이차 비선형 광학적 특성을 갖기 위해서는 전체

계가 비 접대칭을 갖고 있어야 하는데, 이를 위하여 고분자들을 배향시키는 전기적 배향법(electric poling)이 널리 이용되고 있으나 배향된 분자들의 시간에 따른 분극 이완현상이 문제점으로 나타나고 있다. 이 분극 이완현상을 막고 더 높은 활성을 실현하기 위하여 측쇄로 결합된 결가지형 고분자(side chain polymer)의 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{8,9)} 따라서 결가지형 고분자 설계에 따른 배향효과 및 제작된 고분자 박막의 배향에 따른 박막 구조변화를 아는 것은 필수적이며 광학상수에 대한 연구는 더욱 그러하다. 그러나 고분자박막의 굴절율과 같은 기본광학상수에 관한 연구는 초보적인 단계에 있으며 광흡수 영역에서의 복소굴절율에 대한 연구는 극히 미비한 편이다. 본 연구에서는 분광타원해석법을 사용하여 배향에 따른 박막의 광물성 변화를 분석함으로써 비선형성의 발현을 확인하고 전기장의 인가에 따르는 고분자 박막의 배향효과를 정량화하는 분석모델을 제시함으로써 이차 비선형 광학 고분자의 배향에 관한 이해를 돕고자 한다. 이는 열적 및 시간적으로 안정된 고분자박막 즉 분극 이완현상을 극복한 고분자박막의 설계에 이바지함으로써 저전압으로 구동되는 도파로 형태의 고속 광스위치 소자 및 고속 광 변조 소자에 직접적인 응용을 가능하게 할 것이다.

II. 시료제작 및 측정방법

합성된 결가지형 고분자 NPP(N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol) 중 결가지고리가 (CH₂)₅로 구성되어 있어 고분자를 합성하기가 비교적 용이한 p5를 TCE (Tetrachloroethane)유기용매에 녹여 1시간동안 음파파쇄(sonicating)한 후에 0.5 μm~1 μm의 필터로 걸러준 다음 세척된 유리기층물질 위에 400 rpm으로 스펠코팅하여 고분자물질을 입혔다. 이 고분자물질을 오븐에

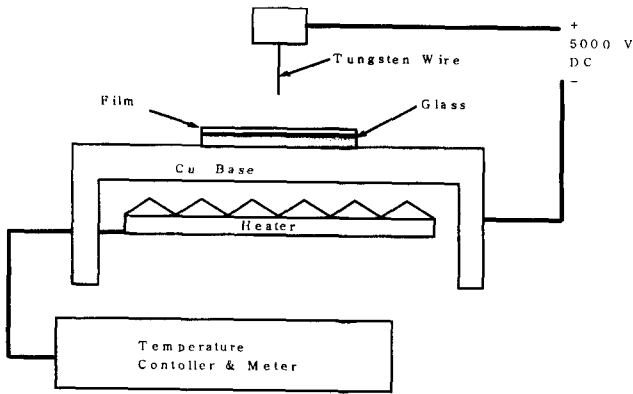


그림 1. 코로나 극성배향장치의 개략도.

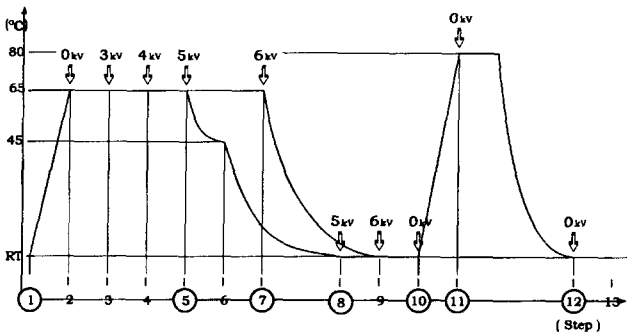


그림 2. 온도와 전기장을 변화시켜가며 in situ 분광타원 해석 측정하는 각 실험단계들의 개요도.

서 60°C로 건조시켜 고분자 유기박막을 제작하였다. 시료는 용매/용질의 함량비를 달리하여 고(0.1 g / 1.0 ml), 중(0.05 g / 2.5 ml) 및 저(0.025 g / 3.52 ml) 시료의 세 종류로 준비하였다.

In situ, 실시간으로 온도와 전기장변화에 따른 배향효과를 관찰하기 위해 코로나 극성배향장치를 분광타원해석기내에 장착하였다. 사용된 분광타원해석기는 위상변조방식(Spectroscopic Phase Modulated Ellipsometer, Jobin-Yvon, UVISEL)이며 입사각은 70°로 고정하였고 측정대역은 1.0 eV~4.0 eV로 하였다. 극성배향장치의 구조는 그림 1에 도시된 바와 같다. 우선 만들어진 고분자 NPP박막을 전기장을 걸어주지 않은 상태의 상온에서 1차 측정을 한 후 시료를 가열하여 온도를 65°C로 유지한 상태에서 2차 측정을 하였으며 3 kV, 4 kV, 5 kV, 6 kV의 각기 다른 인가전압 하에서 타원해석 스펙트럼을 얻었다. 배향된 고분자의 분극이완을 방지하기 위해 인가 전압을 유지하면서 상온으로 냉각한 후 전압을 제거하였다. 전압 제거 전후에도 각각 분광타원해석 측정을 하였다. 또한 고온에서의 분극이완 효과를 관찰하기 위해 배향된 고분자 박막을 전이온도 이상인 80°C에서 20~25분간 유지한 후 다시 상온으로 냉각하였다. 고온처리 과정과 냉각 전후에도 각각 측정하였다. 각 실험단계를 그림 2에 도시하였다. 또한 분광광도계(spectrophotometer, JASCO, V550)를 사용하여 200~900 nm의 파장대역에 걸쳐 배향 전후의 광 투과율 스펙트럼을 측정하였다.

III. 측정결과 및 분석

3.1. 타원해석법을 이용한 고분자 박막의 두께와 복소굴절율 결정

다층박막 시료의 각 층의 두께 및 복소굴절율을 결정하는 일반적인 방법은 알려져 있지 않다. 타원해석법에서는 반사된 혹은 투과된 빛의 타원해석상수(Ψ, Δ)를 사용하여 미지 물질의 복소굴절율을 결정한다. 표면층이나 다층구조를 무시할 수 있는 시료 즉 소위 매질과 광흡수 기층만으로 구성되어 있는 2상계로 이루어진 시료의 경우에는 기층물질의 복소굴절율 n 은 측정된 타원해석상수를 사용하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$n = n_0 \sin \phi \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right) \tan^2 \phi \right]^{1/2} \quad (1)$$

여기서 n_0 는 매질의 굴절율이며 ϕ 는 입사각 그리고 $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$ 으로 정의된다. 그러나 매질 / 박막 / 기층으로 구성된 3상계로 이루어진 시료는 매질과 기층의 굴절율이 알려져 있더라도 박막이 빛을 흡수하는 경우 대개 박막물질의 굴절율과 소광계수 그리고 박막의 두께가 미지상수가 되는데 주어진 파장 및 주어진 입사각에서의 타원해석상수는 Ψ, Δ 의 두 개이므로 3개의 미지상수들을 결정할 수는 없다. 굴절율과 소광계수 그리고 박막의 두께를 동시에 결정하기 위해서는 측정치의 수를 늘리는 방법이 있는데 측정치의 수를 늘리기 위해서는 투과율이나 반사율의 측정치를 도입하거나 박막이 성장하는 과정 중에 일련의 측정을 하여 한 묶음의 측정치를 사용하거나 또는 다중입사각측정 또는 매질 등을 바꾸어 측정하는 등 여러 가지 방법을 도입할 수 있다. 여기서는 박막의 두께를 다른 방법으로 결정할 수 있을 때 박막의 두께를 고정하고 박막의 복소굴절율 즉 박막의 굴절율과 소광계수를 수치해석적인 역방계산을 통해 결정하는 방법을 채택하였다.^[10] 그림 3에서 보여 주듯이 NPP고분자는 495 nm 보다 긴 파장(약 2.5 eV 이하)에서 빛을 투과시키는데 이처럼 박막이 광흡수영역과 광투과영역을 갖고 있을 때는 박막의 광투과영역에서의 타원해석상수를 역방계산하여 박막의 두께와 굴절율을 동시에 구할 수 있다. 더구나 광투과영역에서는 굴절율을 간단한 분산관계식

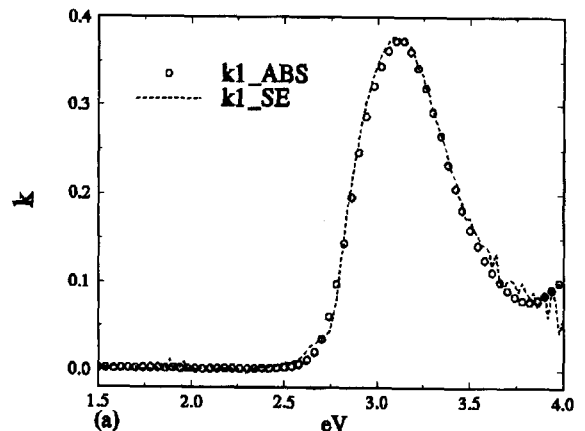


그림 3. 타원해석상수(k1_SE)와 투과율(k1_ABS)로부터 각각 계산된 고 시료의 소광계수 스펙트럼 비교.

으로 표현할 수 있는데 굴절을 분산식으로는 Cauchy식이나 Sellmeier식이 널리 사용되고 있다. 단일 진동자를 가정하고 Sellmeier 분산식을 사용하면 광투과영역에서의 굴절율을 아래의 식(2)와 같이 나타낼 수 있는데 이 분산식의 계수인 a, b, λ_0 를 결정하면 박막의 굴절율을 구할 수 있게 된다.

$$n^2(\lambda) = a + \frac{b\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (2)$$

매질 및 기층의 굴절율 그리고 입사각은 알려져 있으므로 모델링 방법에서는 a, b, λ_0 와 박막의 두께 d를 결정하는 것으로 박막의 미지상수들을 정하게 된다. 광투과영역에서 측정

표 1. 그림 2에서의 코로나 배향의 각 단계별로 결정한 Sellmeier 분산계수와 박막의 두께, n_{∞} 는 장파장 극한에서의 굴절율을 가리킨다

(a) 고 시료 (0.1 g / 1 ml)						
step	a	b	n_{∞}	λ_0 (nm)	d (nm)	$\sigma_{\alpha\beta}$ (×100)
1	2.46	0.17	1.62	414	392	4.8
2	2.37	0.22	1.61	400	395	4.9
3	2.24	0.32	1.60	375	394	4.9
4	2.33	0.14	1.57	419	408	4.6
5	2.39	0.10	1.58	436	405	4.6
7	2.38	0.10	1.57	436	399	4.8
8	2.51	0.06	1.60	447	397	3.5
9	2.01	0.48	1.58	332	395	3.4
10	2.29	0.27	1.60	365	393	4.5
11	2.48	0.12	1.61	415	389	4.7
13	2.40	0.20	1.61	399	392	5.1

(b) 중 시료 (0.05 g / 2.5 ml)						
step	a	b	n_{∞}			
1	2.52	0.13	1.63	431	48.9	0.08
5	2.52	0.07	1.61	446	50.8	0.07
8	2.47	0.09	1.60	431	51.7	0.07
10	2.50	0.09	1.61	432	51.3	0.07
11	2.45	0.16	1.62	413	48.4	0.05
12	2.57	0.09	1.63	435	49.8	0.07

(c) 저 시료 (0.025 g / 3.52 ml)						
step	a	b	n_{∞}	λ_0 (nm)	d (nm)	$\sigma_{\alpha\beta}$
1	2.30	0.20	1.58	391	32.0	1.09
2	2.22	0.25	1.57	377	31.5	0.96
5	1.90	0.48	1.54	307	34.6	1.00
6	1.87	0.49	1.54	302	35.0	0.87
7	2.14	0.26	1.55	352	35.3	1.02
8	2.26	0.17	1.56	370	38.1	0.88
10	2.21	0.20	1.55	361	37.2	1.15
11	2.13	0.27	1.55	337	33.2	1.16

된 타원해석 스펙트럼과 가장 가까운 타원해석 스펙트럼을 주는 미지상수의 값들 즉 각 시료의 Sellmeier 분산계수와 박막 두께를 식(3)의 오차함수 $\sigma_{\alpha\beta}$ 를 최소로 하는 회귀분석법^[11]을 적용하여 결정하여 표 1에 정리하였다.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{N-p-1} \sum_i^N [(\alpha_{exp} - \alpha_{cal})^2 + (\beta_{exp} - \beta_{cal})^2] \quad (3)$$

여기서 α_{exp} 와 β_{exp} 는 각각의 빛의 세기를 회전검광자의 각도로 나타낼 때의 푸리에 계수들의 측정값이며, α_{cal} 과 β_{cal} 은 각각 계산된 푸리에 계수들이다. N과 p는 각각 측정된 데이터의 개수 및 미지상수의 개수이다. 오차함수로는 타원해석상수 Δ , Ψ 의 차이에 기초를 둔 $\sigma_{\Delta\Psi}$ 도 사용되었다.

박막의 두께가 결정되었을 때 각 파장별로 측정된 2개의 타원해석상수를 이용하여 광흡수영역에서의 굴절율과 소광계수를 결정하는 해석적인 방법은 알려져 있지 않다. 여기서는 수치해석적 역방계산을 통해 광 흡수영역에서의 복소굴절율을 결정하였다. 한편 NPP고분자의 광 흡수영역에서 박막의 굴절율과 소광계수가 아직까지 보고된 바 없으므로 다음과 같이 독립적인 방법으로 소광계수를 구하여 비교함으로써 수치해석적 역방계산에 의한 복소굴절율의 신뢰도를 확인하였다. 분광광도계를 사용하여 투과율 스펙트럼을 측정하고 아래 식(4)에 의한 되먹임 과정을 되풀이하면 NPP고분자박막의 소광계수를 구할 수 있다.^[10]

$$k(\lambda) = -\frac{\lambda}{4\pi d} \left[\ln \left(\frac{T}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{1 - |r_2 r_3|^2}{1 - r_3^2} \right) + \ln \left| \frac{1 + r_1 r_2 e^{2i\delta}}{t_1 t_2} \right| \right] \quad (4)$$

여기서 위상인자 $\delta = 2\pi d (n + ik) / \lambda$ 이며 기층의 두께는 1 mm로 빛의 결맞음길이보다 크므로 이 기층 내에서 빛의 간섭효과는 세기의 단순합으로 처리하였다. T는 광투과율, t_1 과 t_2 는 매질과 박막간의 계면과 박막과 기층간의 계면에서의 Fresnel 투과계수, 그리고 r_1 과 r_2 는 동일한 계면들에서의 Fresnel 반사계수이며 r_3 는 기층과 매질간 계면에서의 Fresnel 반사계수이다. 이렇게 구한 소광계수 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다. 그림에서 k1_ABS는 투과율 스펙트럼으로 구한 소광계수이며, k1_SE는 타원해석 스펙트럼으로 구한 소광계수이다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 투과율 스펙트럼으로 구한 소광계수와 타원해석상수로 수치적인 역방계산을 통해 결정된 소광계수가 잘 일치하는데 이로써 고분자 박막의 복소굴절율을 구하는 방법의 타당성을 확인할 수 있겠다. 한편 저 시료의 경우 3.5 eV 이상에서 투과율 스펙트럼으로부터 결정한 k 값이 비교적 큰 값을 가지는 것이 관찰되었는데 이것은 기층 물질인 유리에 의한 흡수를 정확하게 반영하지 못하였기 때문으로 생각된다.

3.2. 배향효과의 in situ 분광타원해석측정

무질서하게 있던 유기색소분자들은 유리전이온도에서 어느 정도의 이동도(mobility)를 가지는데 이때 외부전기장을 인가시켜주면 발색단들은 한쪽 방향으로 배향되어 단축 방향성

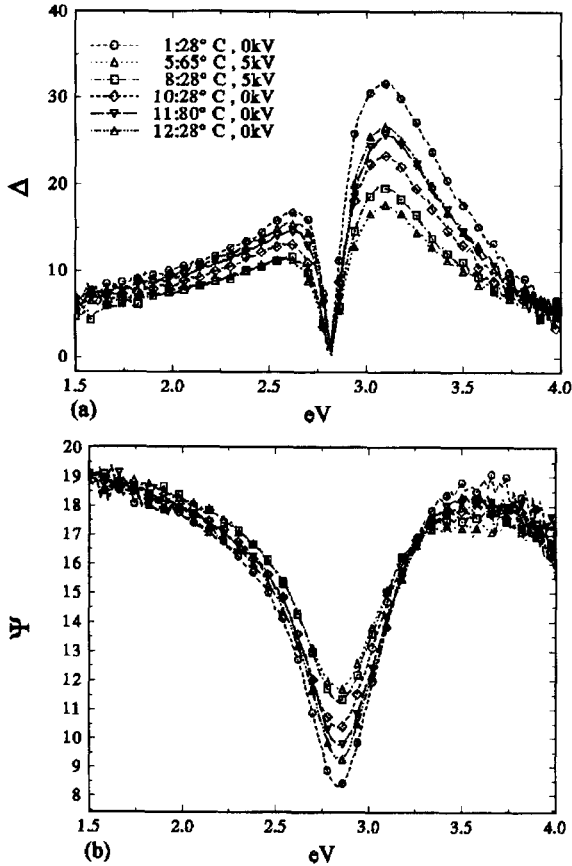


그림 4. 결가지형 NPP고분자 중 시료의 온도와 전기장 변화에 따른 배향효과와 이완효과를 보여주는 타원해석상수 Δ 와 Ψ 스펙트럼들.

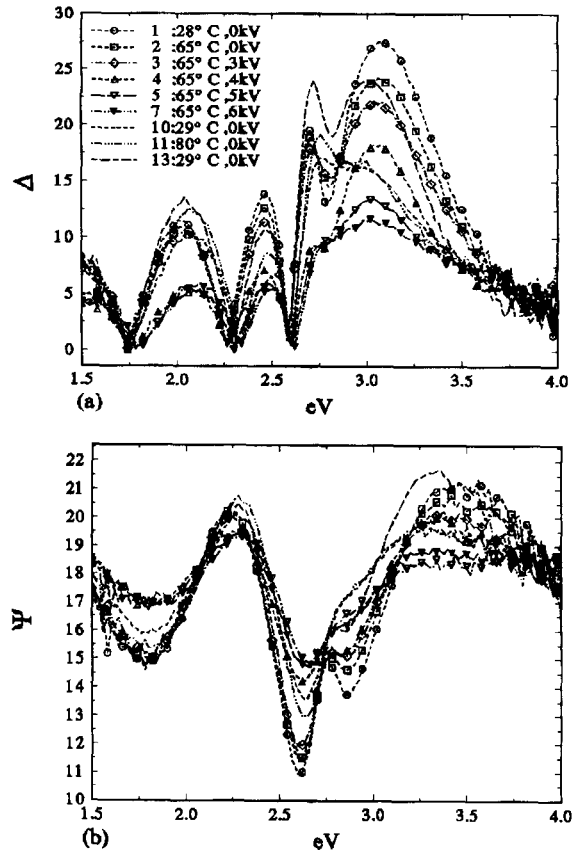


그림 5. 결가지형 NPP고분자 고 시료의 온도와 전기장 변화에 따른 배향 효과와 이완효과를 보여주는 타원해석 상수 Δ 와 Ψ 스펙트럼들.

(directionality)을 지니게 된다. 그림 4는 온도변화 및 전기장 인가에 따르는 중 시료의 타원해석 스펙트럼의 변화를 보여준다. 온도나 전기장의 변화에 따라 타원해석상수(Ψ , Δ)가 민감하게 변함을 볼 수 있는데 이는 NPP고분자의 물성 변화에 기인한다. 온도를 65°C로 올려 주었을 때 파장에 따른 Ψ 와 Δ 값의 진동폭은 약간 감소하였고 여기에 전기장을 걸어주자 이 진동폭은 더욱 감소하였다. 따라서 65°C 이상의 온도에서 전기장을 인가하면 유기색소분자들의 배향정도가 증가함을 전제로 Ψ 와 Δ 의 진동폭의 감소로부터 유기색소분자들의 배향의 정도를 유추할 수 있겠다. 또한 배향된 유기색소분자들의 배향상태를 유지시켜주기 위하여 전기장을 인가한 상태에서 온도를 상온으로 떨어뜨려 주었더니 Ψ 와 Δ 의 값의 진동폭이 약간 증가하였고, 이어서 전기장을 제거시켰더니 약간 더 증가하였다. 이같이 배향시킨 후에 온도를 상온으로 내리고 전기장을 제거시키면 Ψ 와 Δ 의 진폭이 단계적으로 약간 커지는 것은 각 단계별로 NPP고분자가 이완되고 있음을 반영한다. 이상과 같이 타원해석상수 Ψ 와 Δ 의 진동폭의 감소 또는 증가의 정도는 NPP고분자의 배향 또는 이완된 정도를 반영하고 있음을 알 수 있다. 온도를 올린 상태에서 전기장을 인가해 줄 때 배향이 가장 잘 일어나며 전기장을 제거해 주면 어느 정도 배향된 분자들이 이완(relaxation)되는 현상을 관찰할 수

있다. 그림 5는 온도를 전이온도(65°C)로 유지시키고 전기장의 세기를 변화시키기에 따른 고 시료의 Ψ 와 Δ 값의 변화를 나타낸 것으로 중 시료와 마찬가지로 전기장의 세기를 증가시킬수록 진폭의 변화가 더 증가하며 6 kV에서 가장 배향이 잘 됨을 보여준다. 한편 배향된 고분자를 전이온도보다 높은 온도로 가열해주며 측정할 때 Ψ 와 Δ 의 진동폭은 다시 증가하여 고 온에서의 분극이완현상을 보여주는데 주어진 조건(85°C, 25분간의 열처리)에서는 배향 이전의 무질서한 상태로 완벽하게 돌아가지 않음을 보여준다.

이상과 같이 타원해석상수 Ψ 와 Δ 스펙트럼은 그 자체 진동양상만으로도 배향 및 분극이완에 관한 정보를 제공하지만 앞에서 논의한 역방계산 분석방법에 따라 각 실험단계별 타원해석 스펙트럼으로부터 고분자 박막의 복소굴절률 또는 복소유전상수 $\epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2$ 를 구할 수 있으며 이들의 변화로부터 배향효과를 보다 정량적으로 파악할 수 있다. 그림 6은 중 시료에 대해 각 실험단계별로 결정된 복소굴절률이다. 온도와 전기장을 가함에 따라 굴절률 n 의 진폭이 감소하며 소광계수 k 의 값이 감소함을 볼 수 있다. 한편 (Δ , Ψ) 스펙트럼의 피크 위치가 변하지 않는 것으로 보아 배향에 따른 두께변화는 그리 크지 않은 것으로 보이며 이는 표 1에서도 확인할 수 있다. 배향의 정도에 비례하여 소광계수가 감소하는 것은 유기색소분자들이 무질서한 상태에서 표면에 수직인 방향으로 배열하

려는 경향이 증가하기 때문에 배향축과 나란한 방향을 갖는 유기색소분자들이 증가하면 그 방향으로 진행되는 빛의 흡수가 감소하기 때문이다. 즉 배향의 정도에 비례하여 무질서한 상태에 비해 소광계수가 감소한다. 한편 배향의 정도에 비례하여 빛의 흡수도가 감소한다는 사실은 이미 잘 알려져 있다.^[12, 13] 시료의 두께변화에 대해서는 시료가 얇아질수록 배향시키기 전에 이미 소광계수가 작게 나타나는 것으로 보아 얇은 두께의 고분자박막은 제작과정에서 어느 정도의 자발적인 배향성을 지니고 있음을 알 수 있다. 더구나 얇은 시료는 코로나 배향을 시켜주면 소광계수가 두꺼운 시료에 비해 더욱 감소한다. 즉 얇은 고분자박막은 자발적인 배향성을 보여줄 뿐만 아니라 전기극성배향도 잘 이루어진다는 것을 알 수 있다.

3.3. 배향효과의 정량화

이미 앞에서 결정한 각 실험단계에서의 박막의 두께와 복소굴절율으로부터 다음과 같이 배향의 정도를 정량화하는 방법을 제시하고자 한다. 배향전의 무질서한 상태의 유전상수와 배향되어 방향성을 가지고 있는 상태의 유전상수를 비교하면 배향의 정도에 비례하여 유전상수의 허수부분이 영으로 접근함을 알 수 있다. 이로부터 모든 발색단들이 완전하게 배향되었을 상태를 $\epsilon_2=0$ 인 상태라고 볼 수 있으므로 완전배향상태의 유전상수는 실수라고 가정하고 이를 수직유전상수 ϵ_{\perp} 라고 정

의하였다. 한편 그림 6에서와 같이 배향에 따라 ϵ_2 가 감소하며 동시에 ϵ_1 도 변한다. ϵ_2 의 감소폭은 ϵ_1 의 진동폭의 감소와 비례하며 이는 3.12 eV를 중심으로하는 진동자의 세기감소에 기인한다. 진동자세기가 0일 때는 ϵ_2 는 당연히 0이며 이 때의 ϵ_1 은 ϵ_{\perp} 와 같아지는데 진동자 세기의 감소에 따르는 ϵ_1 , ϵ_2 의 변화율으로부터 ϵ_{\perp} 을 계산할 수 있다. 한편 이 수직유전상수는 허수부분이 0이기 때문에 식 2와 같은 Sellmeier 분산식을 이용하여 나타낼 수도 있다($\epsilon_1 = n^2$). 수직유전상수를 구한 다음 모든 발색단들이 수평방향 즉 박막면과 나란한 방향으로만 배열되어 있는 경우의 유전상수를 수평유전상수 ϵ_{\parallel} 라고 정의하고 이 수평유전상수를 다음과 같이 구하였다. 수직으로 배열한 발색단의 유효 조성비를 f_{\perp} , 수평으로 배열한 발색단의 유효 조성비를 f_{\parallel} 라고 한다면 이들의 혼합물인 박막의 유전상수 ϵ 은 유효매질이론(BEMA, Bruggemann Effective Medium Approximation)을 사용하여 다음 식 5와 같이 쓸 수 있다. 만약 박막이 등방적이라면 수평 조성비 f_{\parallel} 는 2/3이고 수직 조성비 f_{\perp} 는 1/3이 될 것이다. 이것은 좌표공간 내의 세 방향(x-y-z)을 기준으로 하였을 때 유기색소분자들의 배열이 무질서한 상태에서는 x-y평면 즉 시료 표면에 나란한 방향으로는 2/3의 조성비를 가지며 z방향 즉 시료표면에 수직인 성분으로는 1/3의 조성비를 갖는다고 할 수 있기 때문이다. 배향되기 전의 고분자 박막은 유기색소분자들이 등방적으로 분포하고 있다고 간주하고 식 (5)의 ϵ_{\perp} , ϵ_{\parallel} 에 이미 구한 복소유전율, 수직유전상수를 각각 대입하고 ϵ_{\parallel} 에 대해 풀어냄으로써 수평유전상수 ϵ_{\parallel} 를 구하였다.

$$f_{\perp} \frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon}{\epsilon_{\perp} + \epsilon} + f_{\parallel} \frac{\epsilon_{\parallel} - \epsilon}{\epsilon_{\parallel} + \epsilon} = 0 \tag{5}$$

이렇게 결정된 수직유전상수 ϵ_{\perp} 와 수평유전상수 ϵ_{\parallel} 의 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다.

수직유전상수 ϵ_{\perp} 와 수평유전상수 ϵ_{\parallel} 가 결정되면 이들을 기준데이터로 사용하여 모델링분석함으로써 각 실험 단계별로 수직 조성비 f_{\perp} 를 결정할 수 있다. 이 수직 조성비는 그 자체로써 배향된 정도(poled volume fraction)를 수치로 나타내게 되는데 배향되었을 때와 배향되지 않았을 때의 광흡수를 각각 A_p , A_0 라고 할 때 $\Phi = 1 - A_p/A_0$ 과 같이 광흡수의 비로써 배향의 정도를 정량화하여 표현하는 관계적인 방법에^[12, 13] 비해 다

표 2. 전기장 변화에 따른 배향효과 (고 시료). n_{peak} 와 k_{peak} 는 각각 n 과 k 의 최대값을 가리킨다

step	n_{peak}	k_{peak}	f_{\perp}	d (nm)
R.T , 0 kV	1.87	0.38	0.33	394
65°C , 0 kV	1.82	0.33	0.41	399
, 3 kV	1.86	0.30	0.47	402
, 4 kV	1.85	0.25	0.65	411
, 5 kV	1.71	0.18	0.73	415
, 6 kV	1.70	0.14	0.75	413
R.T , 6 kV	1.75	0.19	0.70	410
R.T , 0 kV	1.79	0.21	0.67	411

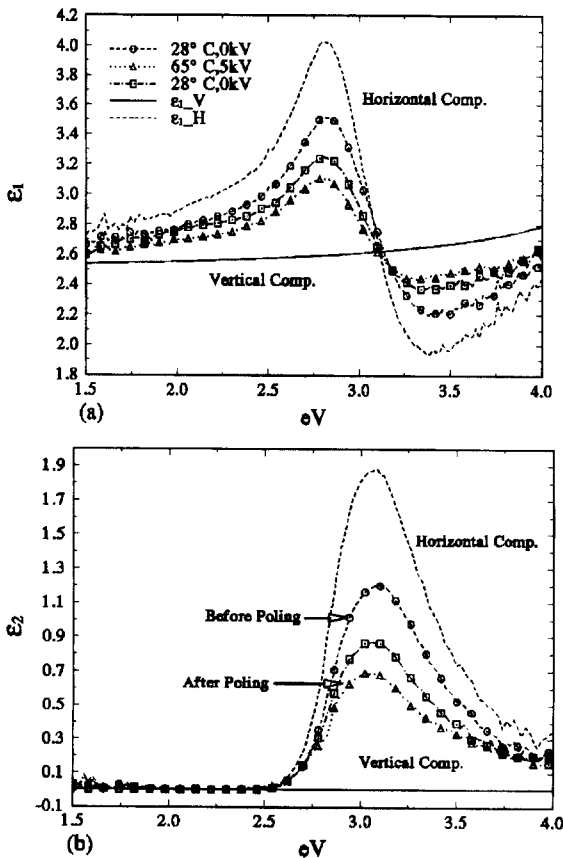


그림 6. 곁가지형 NPP고분자 중 시료의 배향전후의 유전상수 및 이 유전상수로부터 계산된 수직유전상수(ϵ_{\perp}) 수평유전상수(ϵ_{\parallel}) 스펙트럼들.

표 3. 각 시료별 전기적 배향효과를 정량 분석한 결과 요약

시료	d		n _{peak}		k _{peak}		f _⊥	
	unpoled	poled	unpoled	poled	unpoled	poled	unpoled	poled
고 시료	394	415	1.87	1.71	0.38	0.18	0.33	0.73
중 시료	49	54	1.88	1.76	0.36	0.21	0.33	0.65
저 시료	30	34	1.79	1.69	0.24	0.13	0.51	0.78

음과 같은 장점을 가지고 있다. 첫째 발색단들이 무질서하게 배열하고 있을 때 즉 박막이 등방적일 때 Φ 는 영인데 비해 f_{\perp} 는 1/3이다. 이는 비배향된 시료 즉 박막면따라 배열하고 있는 발색단의 유효 조성비가 2/3보다 큰 시료의 경우 Φ 가 음수가 되어야 함을 의미한다. 이에 반하여 f_{\perp} 는 항상 0과 1사이의 값을 가진다. 완전히 비배향된 시료 즉 모든 발색단들이 박막 평면과 나란하게 배열되어 있는 시료는 $f_{\perp} = 0$ 이지만 $\Phi = -0.5$ 일 것으로 이 경우 Φ 는 적당한 상수라고 볼 수 없다. 둘째 얇은 박막에서 관찰된 바와 같은 자발배향의 경우 Φ 는 이를 전혀 반영하지 못한다. 그 이유는 Φ 는 배향 전후의 광흡수의 비로써 정의되는 상대적인 값이기 때문이다. 이에 비해 f_{\perp} 는 자발배향의 정도를 정량적으로 나타내어 주며 이외에도 다른 요인에 의한 배향 또는 비배향, 분극이완이 있을 때를 포함하여 배향의 정도를 정량적으로 그리고 절대값으로 나타내어준다.

각 시료별로 그리고 각 실험단계별로 배향의 정도를 분석한 결과를 요약하여 표 2와 표 3에 정리하였다. 표 2는 고 시료에 대해 각 단계별로 수직성분의 조성비 즉 배향의 정도 f_{\perp} 를 나타낸 것으로 배향의 정도가 커질수록 f_{\perp} 의 크기가 증가함을 보여준다. 표 3은 두께에 따른 각 시료의 배향 전후의 f_{\perp} 를 나타낸 것으로 두께가 가장 얇은 저 시료의 경우는 다른 시료에 비해 배향되기 전에 이미 f_{\perp} 가 0.51 정도의 크기를 가지는 것으로 나타났다. 이는 앞에서 언급되었던 바 즉 시료가 얇을 경우에는 박막을 제조할 때 이미 어느 정도의 배향성을 가지고 있음을 다시 확인하여주고 있다고 하겠다. 또한 저 시료는 배향 후에도 가장 작은 f_{\perp} 값을 보여주어 가장 배향이 잘 일어남을 알 수 있다. 마지막으로 한가지 특기할 사항은 배향되었을 때 NPP박막의 두께가 증가한다는 것이다. 배향의 정도에 대략 비례하며 최대 배향이 일어났을 때 얇은 박막의 경우는 대략 박막두께의 10% 정도(4~5 nm) 그리고 두꺼운 박막의 경우 대략 박막의 두께의 5% 정도(20 nm)로 두께가 증가하였다. 이 현상은 배향기구와 밀접한 관계가 있을 것으로 생각되며 계속된 연구를 통하여 그 근본적인 원인이 밝혀질 것으로 기대된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 이차 비선형광학 물질인 곁가지형의 NPP고분자 박막을 스펙코팅으로 제작하여 코로나 극성배향법으로 배향시켰고 위상변조방식의 분광타원해석기와 분광광도계를 사용하여 타원해석 스펙트럼과 투과율 스펙트럼을 각각 측정하고 분석하였다. 광투과 영역에서 Sellemeyer형 분산식을 사

용하여 두께와 굴절율을 결정하고 결정된 두께를 이용하여 각 실험단계별로 광흡수영역에서의 복소굴절율을 수치해석적으로 구하였다. 온도와 전기장의 변화에 따라 고분자박막의 복소굴절율 변화를 관찰할 수 있었는데, 전이온도에서 전기장의 세기가 증가함에 따라 배향의 정도가 증가하였고 전압 6 kV일 때 소광계수 k 가 최소의 값을 가졌다. 이는 고분자들이 배향된 방향으로서는 빛을 흡수하지 않기 때문에 배향된 정도가 클수록 소광계수 k 의 감소폭이 커졌다. 또한 배향전후의 복소굴절율 스펙트럼들을 사용해 수직유전상수 ϵ_{\perp} 과 수평유전상수 ϵ_{\parallel} 을 수치계산한 후 모델링 방법으로 각 실험단계별로 박막의 배향된 정도를 수직 조성비 f_{\perp} (poled volume fraction)로 나타내는 방법 즉 각 실험단계별로 배향의 정도를 정량화하는 분석방법을 제시하였다. 시료의 두께가 30 nm 정도인 얇은 시료에서는 자발배향성을 확인하였으며 코로나 배향성 또한 우수함을 확인하였다. 본 연구에서 제시된 방법은 이차 비선형 광학 고분자의 배향효과에 대한 이해를 도우며 분극 이완 현상을 극복하는 고분자박막의 설계 및 분석에 이바지할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구에서 사용된 비선형 광학 물질인 곁가지형 NPP(N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol) p5 고분자 박막을 제작하여 주신 이석현 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 김상열, 한국광학회지, **1**(1), 73 (1990).
- [2] 김상열, 한국광학회지, **7**(4), 357 (1996).
- [3] 윤춘섭, 물리학과 첨단기술, **6**(5), 29 (1997).
- [4] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer*, chap 1-7 (Wiley and Sons, New York, 1991).
- [5] 강용석, 비선형 광학 특성기를 유연한 곁가지로 도입한 전방향족 폴리이미드의 합성 및 특성에 관한 연구, 아주대학교 석사학위논문 (1998).
- [6] 김종근, 비선형 광 기능기의 자발적인 배향; 곁가지형 고분자의 용매확산과 이차고조과 발생과의 관계, 아주대학교 석사학위논문 (1998).
- [7] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, chap.1 (Academic Press, San Diego, 1992).
- [8] K. Knoesen, N. Molau, D. Yankelevich, M. Mortazavi, and A. Dienes, *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.* **1**, 73 (1992).
- [9] Y. K. Kim, *Characterization of Optical Properties of Second-Order Nonlinear Optical Polymer Films*, Ph.D. Thesis, Ajou University, Suwon (1997).
- [10] S. Y. Kim, *Appl. Opt.*, **35**(34), 6703 (1996).
- [11] S.Y. Kim and K. Vedam, *Thin Solid Films*, **166**, 325 (1988).
- [12] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**(4), 733 (1989).
- [13] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **41**, 1667 (1970).

Refractive index change of nonlinear polymer thin films induced by corona poling and quantitative evaluation of poling effect

H. O. Kil, S. J. Kim, H. Y. Pang, and S. Y. Kim

Department of Physics, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

(Received February 23, 1999, Revised manuscript received May 6, 1999)

We prepared the side-chain type nonlinear optical NPP(N-(6-nitrophenyl)-(L)-prolinol) polymer films by spin coating method. Ellipsometric spectra were in situ collected by using spectroscopic phase modulated ellipsometer while the NPP polymer films were being corona poled at the temperature above glass transition. We calculated film thickness and the refractive index dispersion by modelling the spectro-ellipsometry data in transparent region. We also calculated the refractive index and the extinction coefficient of the polymer films by numerically inverting the spectro-ellipsometry data in absorbing region, while the previously determined film thickness was used. The independently determined extinction coefficient spectra from the analysis of transmission spectra were compared with those by spectro-ellipsometry and they showed an excellent agreement with each other. From the analysis of the complex refractive index change of the NPP polymer thin films induced by the corona poling, we could determine the vertical complex refractive index and the horizontal complex refractive index separately. Using the volume fraction of the vertical component f_{\perp} , the degree of poling of poled NPP polymer films was quantitatively addressed. It is suggested that the present method can be used to quantitatively address the degree of poling in an absolute manner and to depth profile the poled fraction of thick polymer films. It will be useful to understand the structural change of polymer films and hence the poling mechanism during the poling process.