

## 고분자 박막인 PI-SOT의 전기광학계수 $\gamma_{33}$ 의 열적·시간적 안정성

정연홍 · 조재홍 · 장 수

한남대학교 물리학과

김태동 · 이광섭

한남대학교 고분자학과

(1998년 11월 30일 받음, 1999년 5월 12일 수정본 받음)

Mitsunobu 반응을 이용하여 전기광학계수  $\gamma_{33}$ 가 크고 열적·시간적으로 안정적인 폴리이미드(polyimide)계 고분자 용액인 PI-SOT(폴리이미드계 4-[N,N-bis(hydroxyethyl)amino-4'-( $\beta$ -cyano- $\beta$ -methylsulfonyl)vinyl]azobenzene) 고분자를 합성하였다. C. C. Teng의 단순반사법을 이용하여 코로나 폴링으로 극성 배향시킨 PI-SOT 박막의 전기광학계수  $\gamma_{33}$ 의 열안정성 및 시간안정성을 파장 632.8 nm와 852 nm에서 측정하였다. 그 결과 상온에서 전기광학계수  $\gamma_{33}$ 은 파장 632.8 nm서 25.12 pm/V 이고, 852 nm는 5.40 pm/V였다. 이 값들은 상온에서 60일 이상 장기간 안정적으로 유지되었으며, 100 °C의 고온에서도 10시간내에서 6% 이내로 안정된 값을 유지하였다.

### I. 서 론

비선형 고분자 물질은 사용파장 영역에서 높은 투명도와 쉬운 가공성, 물리·화학적, 기계적, 전기적 및 열적 안정성, 높은 광손상 문턱값, 저렴한 제조가격 등의 조건을 만족시킬 수 있으며, 특히 선형 및 비선형 광특성을 바꾸기 용이하고, 반도체 제조 과정을 직접 적용할 수 있기 때문에 비선형 광학장치에 적합한 재료로 알려져 왔다.<sup>11-13</sup> 비선형 광학 고분자계는 선형 고분자나 가교화 고분자 내에 비선형 광학 유기분자(nonlinear optical chromophore)들이 물리적으로 혼합되어 있거나 화학적으로 고분자에 결합되어있는 구조로 되어있다. 이러한 고분자 매질의 가장 큰 문제점은 시간이 지남에 따라 유리 전이온도(Tg)이하에서도 유기분자의 배향이 흐트러지기 때문에 비선형 광학계수의 값이 지속적으로 감소한다는 것이다.<sup>14</sup> 이러한 비선형 광학계수의 감소현상은 고분자 매질을 광소자로 직접 응용하는데 있어서 큰 제한요소가 되어 왔으며, 지난 수년간 여러 가지 방법으로 이 열적 안정성을 높이기 위해 연구가 시도되었다. 예를 들면 주인/손님계(host/guest system)보다는 고분자 그물 구조(matrix)에 화학적으로 결합시킨 측사슬계(side-chain system), 주사슬계(main-chain system)에서 비선형 광학계수의 열적 이완을 크게 감소시킬 수 있었다.<sup>15,91</sup> 이와 더불어 고분자 매질의 유리 전이온도(Tg)를 높이기 위한 수단으로 자외선을 쬐어주거나 열처리를 할 경우 가교화가 진행되어 유리 전이온도가 높아지는 가교화 고분자나 열경화성 고분자들을 사용하는 연구들도 많이 진행되었다. 이 가교화 고분자계에서는 코로나 폴링 방법으로 유기분자를 정렬시킨 후에 자외선을 조사하거나,<sup>10</sup> 온도를 높여 고분자의 가교화가 진행되도록 하여 정렬된 유기분자를 고정시킨다.<sup>11-14</sup> 유기 가교화 고분자나 열경화성 고분자, 무기 가교화 고분자를 사용한 측사슬계를 이용한 비선형 고분자 재료들은 상온에서 비선

형 광학계수의 이완 현상이 일어나지 않고, 고온에서도 역시 거의 변화가 없이 원래의 값의 70%를 유지하고 있는 경우가 보고 되었고,<sup>113</sup> 이러한 전기광학 고분자를 이용한 광변조기나<sup>115</sup> 편광을 조절<sup>116</sup>하는 연구결과가 발표되었다. 현재 국내에서는 유기염/실리카 복합체 박막을 졸-겔(sol-gel) 공정으로 제작하여 전기광학 특성 실험<sup>117</sup> 등과 같이 제작 공정에 따른 고분자 박막의 특성을 측정하였고, 주인-손님 고분자계를 이용한 코로나 폴링 효과,<sup>118</sup> 측쇄결합 고분자의 전기광학특성 측정<sup>119</sup> 등 고분자의 결합상태에 따른 고분자의 광학적 특징 실험이 이루어졌다. 이와 같이 최근에는 보다 빠르면서 쉬운 반응에 의해 고분자를 개발하고 있으며, 또한 고분자 구조에 따른 전기광학특성이 우수한 매질을 연구하는데 그 관심이 집중되고 있다.

본 논문에서는 Mitsunobu 반응<sup>20,21</sup>을 처음으로 비선형 광학용 고분자 재료 합성에 적용하여 제조공정을 간소화하고, 열적 이완이 적은 측쇄고분자계인 비선형 PI-SOT{폴리이미드(polyimide)계 4-[N,N-bis(hydroxyethyl)amino-4'-( $\beta$ -cyano- $\beta$ -methylsulfonyl)vinyl]azobenzene}를 합성하였다. 이렇게 새로이 제조된 2차 비선형 광학 고분자 박막인 PI-SOT 박막의 선형 굴절률을 prism-film coupler 방법<sup>122</sup>을 이용하여 측정하고, 이 측정된 값과 C. C. Teng의 단순반사법<sup>123,24</sup>을 이용하여 PI-SOT 고분자 박막의 전기광학계수  $\gamma_{33}$ 의 열적 변화와 시간적 안정성을 632.8 nm와 852 nm의 두 파장대에서 조사하고자 한다.

### II. 이 론

그림 1과 같이 Indium Tin Oxide(ITO)가 입혀진 슬라이드 유리 기판 위에 박막을 입힌 후, 흡수가 거의 없는 박막을 통과하여 반사되는 광의 위상변화는 다음과 같이 표현할 수 있다.

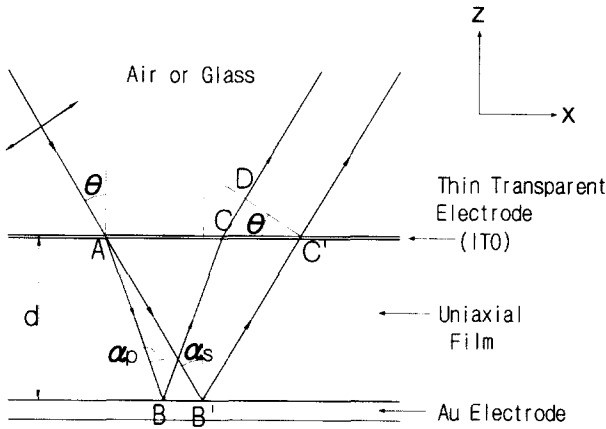


그림 1. PI-SOT 박막이 입혀진 슬라이드 유리기판의 단면구조와 PI-SOT 단층박막에서의 반사광속.

$$\Phi_i = 2dk_z^i = (4\pi d/\lambda)n_i^z \quad (i = p \text{ or } s) \quad (1)$$

위의 식에서  $n_p^z$ 와  $n_s^z$ 는 z축 성분의 p 편광파와 s 편광파에 대한 박막의 굴절률이다. 따라서 s 편광파와 p 편광파는 아래의 (2)식과 (3)식 같이 정리할 수 있다.<sup>[23]</sup>

$$n_s^z = n_o(1 - \sin^2\theta/n_o^2)^{1/2} \equiv n_o \cos \alpha_s \quad (2)$$

$$n_p^z = n_e(1 - \sin^2\theta/n_e^2)^{1/2} \equiv n_e \cos \alpha_p \quad (3)$$

여기서  $\theta$ 는 입사각이며  $n_o$ 와  $n_e$ 는 박막의 정상굴절률과 비정상굴절률이고  $\alpha_s$ ,  $\alpha_p$ 는 s 편광파와 p 편광파의 박막 내에서 굴절각이다. (2)식과 (3)식을 (1) 식에 대입한 후, 정리하여 위상차  $\Delta\Phi_{s,p}$ 를 구하면

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{s,p} &= (4\pi d/\lambda)(n_s^z - n_p^z) \\ &= (4\pi d/\lambda)[(n_o^2 - \sin^2\theta)^{1/2} - n_e/n_o(n_e^2 - \sin^2\theta)^{1/2}] \quad (4) \end{aligned}$$

이다. 또한 박막 내에서  $n_o$ ,  $n_e$ 의 전기장에 의한 미소변화량  $\delta n_o$ 와  $\delta n_e$ 는

$$\delta n_o = -n_o^3 \gamma_{33} E_z/2 \quad (5)$$

$$\delta n_e = -n_e^3 \gamma_{33} E_z/2 \quad (6)$$

로 주어진다.<sup>[24]</sup> 다음과 같이 미소변화  $\delta n_o$ 와  $\delta n_e$ 에 의한  $\Phi_{s,p}$ 를 구하기 위하여 (5)식과 (6)식을 (4)식의 미분형태에 대입하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} \delta\Phi_{s,p} &= \frac{\partial\Phi_{s,p}}{\partial n_o} \delta n_o + \frac{\partial\Phi_{s,p}}{\partial n_e} \delta n_e = \left( \frac{2\pi d}{\lambda} \gamma_{33} E_z \right) \\ &\left\{ \frac{n_o n_e \sin^2 \theta}{(n_e^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} + \frac{\gamma_{33}}{\gamma_{33}} \left[ \frac{n_o^3}{n_e} (n_e^2 - \sin^2 \theta) - \frac{n_o^4}{(n_o^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right] \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

그림 2는 박막을 통과한 반사광속의 진행경로에 위상 보정기(phase compensator)를 놓을 때, s 편광파와 p 편광파 사이의 위상차인  $\Phi_{s,p}$ 와 강도  $I_m$ 로 표현한 것이며, s, p 편광파가

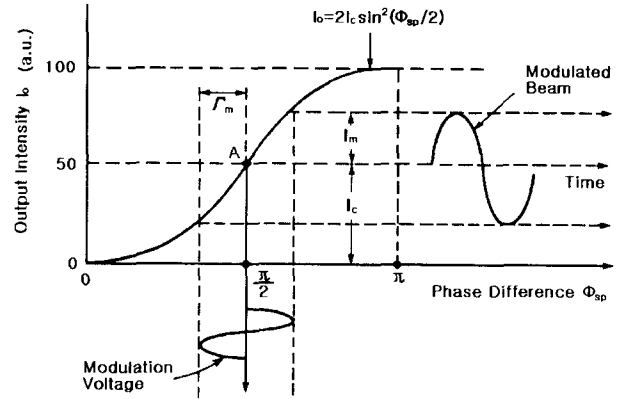


그림 2. 그림 2. PI-SOT 박막에서 반사된 반사광을 위상보정기에 통과시킬 때, s 편광파와 p 편광파의 위상변화에 대한 반사광의 세기.

$\frac{\pi}{2}$ 의 위상차에서 선형적인 조건을 만족함으로써 (8)식처럼 유도된다.<sup>[23]</sup>

$$I_o = 2 I_c \sin^2(\Delta\Phi_{s,p}/2) \quad (8)$$

여기서  $I_c$ 는 반사광속의 최고강도의 절반값이다. 변조 전압  $v = E \cdot d = v_m \sin \omega_m t$ 를 박막 양단간에 인가했을 때  $I_o$ 는 변조된 광속의 세기  $I_m$ 이 되며, 반사광의 위상변화  $\delta\Phi_{s,p}$ 는 (7)식에 따라서 다음과 같이 된다. 여기에서  $v_m$ 과  $\omega_m$ 는 인가 변조전압의 진폭과 진동수이다.

$$\delta\Phi_{s,p} = \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (9)$$

$$\Gamma_m = \left( \frac{2\pi \gamma_{33} v_m}{\lambda} \right) \quad (10)$$

$$\left\{ \frac{n_o n_e \sin^2 \theta}{(n_e^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} + \frac{1}{3} \left[ \frac{n_o^3}{n_e} (n_e^2 - \sin^2 \theta) - \frac{n_o^4}{(n_o^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right] \right\}$$

단, z방향으로 극성배향된 단축결정에 있어서 전기광학텐서인  $\gamma_{33}$ 와  $\gamma_{13}$ 는 대칭구조를 고려할 때  $\gamma_{33} = 3 \gamma_{13}$ 로 쓸 수 있으므로 (10)식에서  $\gamma_{13}/\gamma_{33} = 1/3$ 로 대입하였다.<sup>[22,23]</sup> 그리고 (8)식의 위상차  $\Delta\Phi_{s,p}$ 는 그림 2에서처럼 인가한 전압에 따른 위상차가 선형인 A점으로 위상 보정기를 조정한다면  $\Delta\Phi_{s,p} = \pi/2 + \delta\Phi_{s,p}$ 로 나타낼 수 있다. 이 식을 (8)식에 대입하고, (8), (9)식에서 사용한 변조전압  $v_m$ , 즉  $\Gamma_m$ 이 매우 작다고 가정하면,  $I_m/2I_c \approx (1/2)(1 + \Gamma_m \sin \omega_m t)$ 이 된다. 실험에서 lock-in 증폭기를 사용하여 인가된 전압의 변조 주파수  $\omega_m$ 에 대한 진폭 신호만을 검출한다면, 변조된 광속의 강도  $I_m$ 과  $I_c$  사이의 비는 아래와 같은 (11)식으로 근사할 수 있다.<sup>[25]</sup>

$$I_m / I_c \approx \Gamma_m (I_c = I_o/2) \quad (11)$$

그러므로 위의 (9)식~(11)식으로부터 단순반사에 의해서 극성 배향된 고분자 박막의 전기 광학계수인  $\gamma_{33}$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>[23]</sup> 여기에서 굴절률을  $n_o \approx n_e \approx n$ 로 가정하였다.

$$\gamma_{33} = \left( \frac{3\lambda}{4\pi v_m} \right) \left( \frac{I_m}{I_c} \right) \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{n^2 \sin^2 \theta} \quad (12)$$

여기에서  $\lambda$ 는 사용하는 레이저의 파장이고  $n$ 과  $\theta$ 는 각각 박막의 굴절률과 입사각을 의미한다. 또한  $v_m$ 은 변조 전압의 진폭이며  $I_m$ 과  $I_c$ 는 변조광세기(modulated beam intensity)와 반치폭(half of the maximum intensity) 값을 뜻한다.

### III. 시료 제작

실험에 사용한 고분자 합성용액은 열 안정성이 우수한 폴리이미드(polyimide)계<sup>[26]</sup>이며, 극성이 큰 발색단을 분자 구조에 결합함으로써 비선형 광학 고분자 박막에서 큰 문제점으로 지적되고 있는 고분자의 유리 전이온도(Tg) 이하에서의 열운동으로 인한 유기분자의 배향이 흐트러지는 현상<sup>[24]</sup> 및 이에 의한 비선형 광학계수의 값이 지속적으로 감소하는 현상을 억제할 수 있다. 열 안정성이 우수한 대표적인 아로마틱 폴리이미드(aromatic polyimide)는 주로 다이안하이드라이드(dianhydride)를 다이아민(diamine)과 반응시켜 합성한다. 이러한 중합의 폴리이미드는 불용성이고 불용성이기 때문에 한 단계 중합으로 높은 분자량의 아로마틱 폴리이미드를 직접 만들 수 없다. 따라서 두 단계로 수행되는데 중합 반응의 첫 단계는 N,N-dimethylacetamide(DMAC)와 같은 극성 비양성자성 용매 속에서 수행하여 폴리(아믹산)(poly(amic acid))를 만드는 것이다. 둘째 단계인 이미다이제이션(imidization) 반응<sup>[27]</sup> 후에는 불용성 및 불용성이 되지만 폴리(아믹산)의 상태에서는 아직 용해와 용융이 가능하기 때문에 고분자의 가공은 오직 둘째 단계 이전에서만 완수할 수 있다. 그래서 폴리(아믹산)를 원하는 물리적 형태로 만든 다음, 가공의 둘째 단계인 이미다이제이션 반응을 수행한다. 이 폴리(아믹산)을 150 °C 이상의 온도로 가열하여 고리화 탈수시켜 폴리이미드를 만든다. 따라서 본 실험에서는 폴리이미드 합성시 앞서 설명한 폴리(아믹산)의 전 과정과 고온에서 중합해야 하는 불리한 점을 온화한 온도에서 한 단계로 중합이 가능한 Mitsunobu 반응<sup>[20, 21]</sup>의 새로운 경로를 시도하여 폴리이미드를 합성하였다.

우선 극성이 큰 사이아노설폰닐그룹(cyanosulfonyl group)의 발색단을 열 안정성이 매우 높은 폴리이미드 그물(polyimide matrix) 구조에 도입시키기 위해 monomer 4-[N,N-bis(hydroxyethyl) amino-4, -(2,5-dioxolane)]azobenzene(Azo-OH2)과 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthal-imide(6F-DI)를 합성하여 diethylazodicarboxylate(DEAD)와 T-riphenylphosphine(TPP)를 이용한 Mitsunobu 반응으로 PI-PRO {polyimide계 4-[N,N-bis(hydroxyethyl)amino-4, -formyl]azobenzene}를 합성하였다. 다시 PI-PRO는 강산인 Con. HCl로 디프로텍팅(deprotecting)하여 PI-DEP {polyimide계 4-[N,N-bis(hydroxyethyl)amino-4, (2,5-dioxolane)]azobenzene}를 합성하였고 PI-DEP의 알데하이드단(aldehyde group)과 또 다른 monomer methane-sulfonyl-acetonitrile의 친전자성 치환반응에 의해 최종 PI-SOT를 합성하였다. 이 고분자용액을 0.2  $\mu$ m 테프론 주사기 필터로 거른 후 1 mm 두께의 슬라이드 유리 기판 위에 스핀 코터(Solitec, 5100)로 900~1000 rpm의 회전속도로 1분간 회전하는 스핀 코팅방법에 의해 고분자 박막을 제조하였다. 그림 3은 이렇게 제작된 PI-SOT 고분자의 분자구조이다.

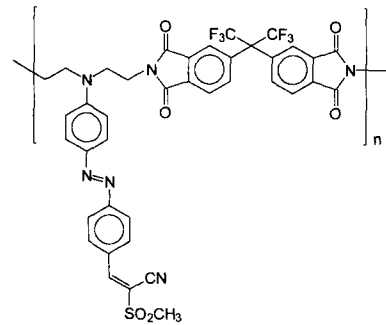


그림 3. Mitsunobu 반응으로 합성한 PI-SOT 고분자의 분자 구조식.

프리즘-박막 결합법(prism-film coupler method)<sup>[22]</sup>의 m차선(m-line)을 이용한 두께 및 굴절률 측정시에 필요한 PI-SOT 고분자 박막은 앞서 설명한 것과 같이 슬라이드 유리판 위에 스핀 코팅하는 방법으로 제작하였고, 전기광학계수 측정을 실험하기 위해서는 ITO가 칠해진 슬라이드 유리판을 사용하였다. 극성배향 방법으로는 전압인가시 박막의 두께로 인한 단락을 고려하여 코로나 폴링(corona poling) 방법을 선택하였다. 즉, 고분자 필름의 약 0.5~2.0 cm 위에 텅스텐으로 된 바늘 전극을 놓고 ITO 사이에 4.5 kV를 가하여 필름 위에서 코로나 방전을 일으킴으로써 필름을 극성화하였다. 이때 폴링 전류는 0.1 mA 이하였고, 극성배향시 온도영역은 190 °C를 10분 동안 유지하였다.

### IV. 실험장치 및 방법

그림 4는 PI-SOT 고분자 박막의 두께와 굴절률 측정을 위한 프리즘-박막 결합법의 실험장치도이다. He-Ne 레이저(파장 :  $\lambda = 632.8$  nm) 광을 렌즈(초점거리 :  $f = 7.5$  cm)로 집속시켜서 굴절률이 1.9649( $\lambda = 632.8$  nm)인 Gadolinium Gallium Garnet(GGG) 프리즘에 약 5°로 입사시킴으로써 박막으로 도파되는 고유모드중 일부가 도파관을 새어나가서 m차선(m-정수)으로 관측이 된다. 프리즘 앞에 놓인 편광판(polarizer)은 입사하는 광의 편광을 조절하기 위해서 설치하였다. 프리즘과 광검출기(SPI-KL) (또는 스크린) 사이의 거리를 20 cm로 하였으며, 가시광인 He-Ne 레이저(파장 :  $\lambda = 632.8$  nm) 광을 사용하였을 때는 스크린을 놓아서 m-line들을 직접 카메라로 측정하고, 적외선 광인 852 nm 반도체 레이저를 사용할 경우에는

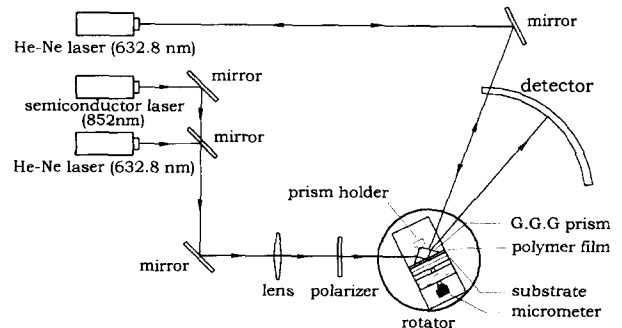


그림 4. PI-SOT 고분자 박막의 두께 및 굴절률 측정을 위한 prism-film coupler method.

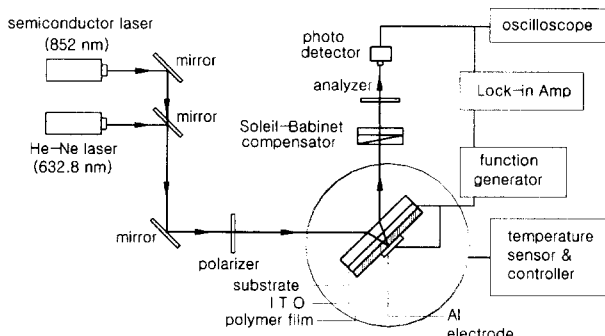


그림 5. PI-SOT 고분자 박막의 전기광학계수 측정을 위한 실험장치도.

광검출기를 사용하여  $m$ 차선들을 측정하였다. 특히 편광을 부착한 광검출기는 모터를 이용하여 회전시키면서 최고의 강도일 때 회전각과 이때의 위치를 측정하도록 하였다. 전체적인 박막에 도파된 고유모드중 일부를 검출기로 관측함에 따라  $m$ 차선들 사이의 떨어진 거리를 측정하여 박막의 두께와 굴절률을 알 수 있다. 이 때 박막내에서 광이 쉽게 도파되도록 박막 슬라이드의 홀더를 3차원 회전이 가능한 회전대에 설치하였고, 이 홀더에 부착된 마이크로미터로 박막과 프리즘이 밀착되도록 하였다. 그리고 프리즘내에서 반사되어 나간  $m$ 차선들의 각 굴절각을 측정하기 위하여 프리즘면에 또 다른 He-Ne 레이저광을 수직으로 입사시켜서 이를 프리즘면의 법선으로 선택하였다.

그림 5는 전기 광학계수를 측정하기 위한 C. C. Teng의 단순반사법<sup>[23, 24]</sup>을 사용한 실험 장치도로서 고분자 박막의 온도를 조절할 수 있도록 온도조절기를 고분자 박막 주위에 설치하였다. 전기 광학계수를 측정하기 위해서 ITO가 입혀진 슬라이드 유리 기판 위에 박막을 입힌 후, 코로나 폴링 방법으로 PI-SOT 고분자 박막을 극성배향하였다. 이렇게 극성배향된 PI-SOT 고분자 박막의 전기광학계수를 측정하기 위하여 고분자 기판에 진공증착 방법으로 Au 전극을 만들었다.

광원으로는 출력이 5 mW로 선형편광된 632.8 nm의 He-Ne 레이저(Uniphase, model: 1135p)와 100 mW인 852 nm 반도체 레이저(SDL Inc, model: SDL-5712-H1)를 각각 사용하였으며, 두 광원은 개별적으로 작동하였다. PI-SOT박막에다 전압을 인가하면서 편광판(polarizer)으로 45° 선형편광된 광속을 그림 5와 같이 입사시키면, 레이저 광속이 박막을 지나서 Au층에서 반사되어 되돌아 나온다. 이때 출력된 레이저광의 위상변화를 Soleil-Babinet 보상기와 편광판(analyzer)을 이용하여 광검출기로 측정하였다. 광검출기로 측정된 값은 오실로스코프로 (8)식에 나오는  $I_c$  값이 된다. 또한 주파수 발생기에서 박막의 양단에 전압  $v_m = 10$  V (변조주파수  $\omega_m = 1$  kHz)를 인가함으로써 (10)식에서 언급하는 변조광세기인  $I_m$  값은 Lock-in 증폭기에서 구할 수 있고, 박막의 두께와 굴절률은 이미 언급한 그림 4의 방법으로 측정하여 (11)식에 적용함으로써 전기광학계수인  $\gamma_{33}$  값을 측정하였다. 이때 디지털 자동 온도 조절기를 사용하여 박막의 온도를  $\pm 2^\circ\text{C}$  이하의 오차로 조절하였다.

## V. 결과 및 논의

그림 6은 UV-가시광 분광광도계(spectrophotometer)(Shimadzu 사, model: UV-240)를 이용하여 파장 320 nm에서부터 900 nm까지의 박막의 흡수도를 측정된 결과이다. 극성배향 전에는 상온에서 그대로 놓아둔 박막과 150°C의 온도에서 5시간 놓아둔 박막 모두가 흡수도의 변화가 거의 없었으나, 190°C에서 4.5 kV로 극성배향한 후에는 전반적으로 흡수도가 낮아졌다. 특히 실험에서 사용한 파장인 632.8 nm에서는 극성배향 전에는 다소 흡수가 있었지만, 코로나 폴링 후에는 흡수가 거의 없었다. 이러한 현상은 극성배향 전에 비하여 배향한 후에 분자나 혹은 전자들이 글라스 면에 수직하게 배향함으로써 흡수의 크기가 달라지기 때문이다. 그리고 852 nm에서는 극성배향 전후 모두 흡수가 거의 없었다. 따라서 극성배향 후에는 사용한 두 파장에서는 흡수가 없으므로 전기광학계수를 측정함에 있어서는 이론에서 언급한 식을 이용할 수 있다. 이 그림 6으로부터 421 nm에서 최대 흡수도를 갖는다는 것을 알 수 있는데, 이는 PI-SOT 고분자의 아조-크로모포(azo-chromophore)에 기인한 결과이다. 이러한 결과를 사용하면 극성배향 정도(poling efficiency)인 정렬변수(order parameter)<sup>[28]</sup>( $\phi = 1 - A_1/A_0$ ,  $A_0$ 과  $A_1$ 은 코로나 폴링전후의 PI-SOT 고분자 박막의 흡수도임)가  $\phi = 0.26$ 임을 알 수 있다. 그리고 PI-SOT박막의 열 안정도를 측정하기 위하여 열시차 분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC : Dupont사 9900, model : 951)를 이용하여 박막의 열 안정성을 측정된 결과 PI-SOT의 유리전이온도는 186°C로 측정되었다. 그러므로 PI-SOT 고분자의 제조시 설계한 대로 열 안정성이 매우 우수한 것으로 판단할 수 있었다.

그림 7은 입사파장 632.8 nm인 헬륨 네온 레이저를 광원으로 사용할 때, 그림 4의 프리즘-박막 결합법 실험장치를 이용한 PI-SOT 고분자 박막의  $m$ 차선들이다. 이 박막의 굴절률은 각 차수의 선들 사이의 서로 떨어진 간격을 측정하여  $m$ 차선 방법<sup>[22]</sup>으로 계산하여 얻을 수 있다. 또한 852 nm에서도 이와 같은 방법으로 굴절률을 구할 수 있다. 그 결과

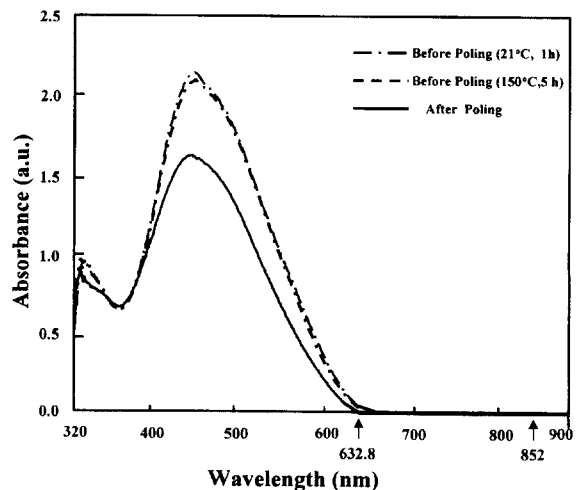


그림 6. PI-SOT 고분자 박막의 흡수 스펙트럼.

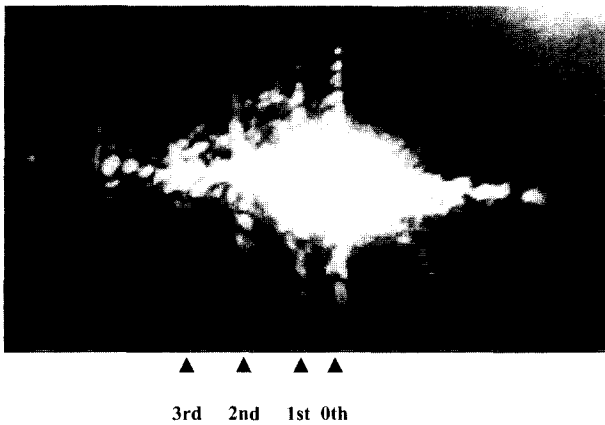


그림 7. 프리즘-박막 결합법을 이용한 PI-SOT 고분자 박막의 두께 및 굴절률 측정시 박막에 도파된 광의 고유모드중 새어나온 일부의 광에 의한 스크린에서 관측된 0차, 1차, 2차, 3차의 m차-선들.

632.8 nm에서 굴절률은 1.64였고, 852 nm에서는 굴절률은 1.58이었다.

그림 8은 그림 5의 전기광학계수 측정장치에서 광검출기를 통하여 오실로스코프로 측정한 PI-SOT 고분자 박막의  $I_c$  값

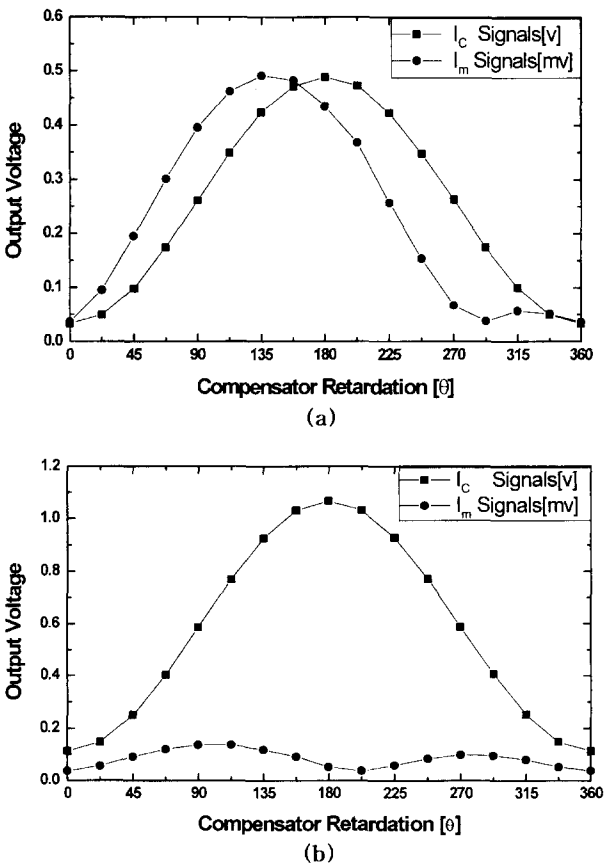


그림 8. 그림 5의 전기광학계수 측정장치에서 측정한 PI-SOT 고분자 박막의  $I_c$  값(■)과 lock-in 증폭기에서 측정한  $I_m$  값(●); (a) 파장 632.8 nm의 경우, (b) 파장 852 nm의 경우.

(■)과 lock-in 증폭기에서 측정된  $I_m$  값(●)이다. 전기광학계수 측정시 광원으로 632.8 nm(그림 8(a))의 He-Ne 레이저(Uniphase, 1135P)를 사용하여 오실로스코프에서 반치폭  $I_c$  값을 측정하고, 주파수 발생기에서 박막의 양단에 전압  $v_m$ 를 인가함으로써 (11)식에서 언급하는 변조광세기인  $I_m$  값을 lock-in 증폭기에서 얻은 값이다. 그림에서 보듯이 변조광세기인  $I_m$  값이 290° 근처에서 큰 폭으로 떨어지는 현상을 확인 할 수 있었고, 135°에서 가장 큰 값을 나타냈다. 이는 PI-SOT 고분자 박막을 코로나 폴링으로 극성배향 하여도 그 본질상 박막 전체면에 걸쳐서 100% 완전한 z축 단결정으로 만들어지지 않았다는 문제와 고분자 박막의 재료가 무기결정들과는 달리 일부가 불완전하게 결합된 결과 때문으로 추측된다. 이러한 결과는 다른 고분자 박막의 경우에서도 유사하게 관찰되고 있는데,<sup>[27]</sup> 정확한 원인은 아직 완벽하게 밝혀지지 않고 있다. 본 논문에서는 이러한 비대칭 결과로 인한  $I_m$  값의 모호함을 없애기 위하여 90° 입사시 측정된 값들만 전기 광학계수 측정시 사용하였으며, 그 결과 전기광학계수  $\gamma_{33}$ 값은 25.12 pm/V로 측정되었다. 그림 8의 (b)는 파장 852 nm의 반도체 레이저(SDL Inc, model: SDL-5712-H1)를 사용하여 얻은 신호로  $I_m$ 이 보상기의 위상지연 값 200°를 중심으로 거의 대칭의 구조를 나타내고 있으며, 632.8 nm와는 달리 90°와 270°에 근접하여 두 개의 최고값을 이루고 있다. 하지만 전체적으로  $I_c$ 에 비하여  $I_m$ 이 작아 전기광학계수는 632.8 nm보다 작게 측정되었다. 일반적으로 장파장으로 갈수록  $I_m$  값이 90°와 270°에서 대칭으로 나타나는데 이는 장파장에서 박막의 흡수가 단파장에 비해서 거의 없기 때문이며, 다른 비선형 광학 고분자 재료들에서도 같은 경향이 발견되고 있다.<sup>[27]</sup> 이러한 대칭적인 두 값의 평균값을 사용하면 852 nm에서는 전기광학계수인  $\gamma_{33}$  값은 5.40 pm/V로 측정된다.

그림 9는 온도에 따른 전기광학계수의 변화를 측정한 것이다. 그림 5와 같은 실험장치에서 온도 조절기로 온도를 맞추는 후, 각 온도에서 30분 동안 일정하게 온도를 유지한 후에 측정하였다. 이때 측정값은 5분마다  $I_m$  값을 lock-in 증폭기로부터 측정하여 얻은 6개의 데이터로부터 평균한 값이다. 파장

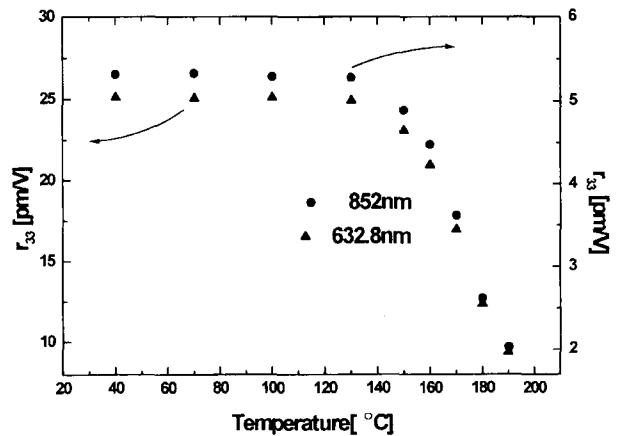


그림 9. 온도에 따른 PI-SOT 고분자 박막의 전기광학계수  $g_{33}$ 의 변화(● : 852 nm, ▲ : 632.8 nm).

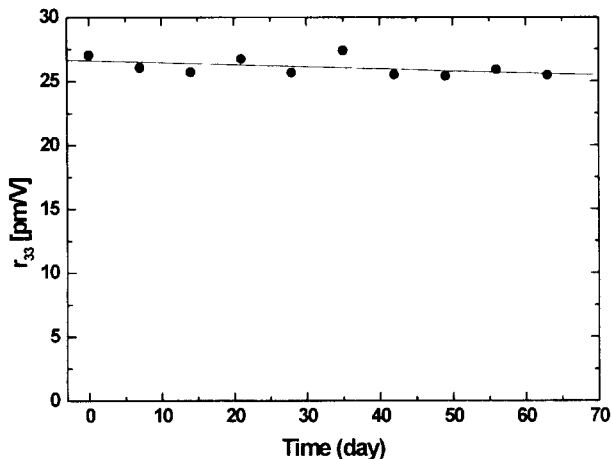


그림 10. 상온에서 PI-SOT 고분자 박막의 장시간에 따른 전기광학계수 변화 (파장 632.8 nm). 직선은 데이터를 선형회기한 결과로  $y = -0.015x + 26.6$ 이며, 이때  $x$ 는 날자이고  $y$ 는  $\gamma_{33}$  값이다.

632.8 nm인 He-Ne 레이저를 광원으로 사용하였을 경우(▲으로 표기), 전기광학계수  $\gamma_{33}$ 는 상온에서부터 약 130 °C까지는 변화가 거의 없다가 이 온도 이상으로 온도를 올리면 고분자 사슬이 풀려서 극성배향 효과가 깨지는 효과와 고분자 자체의 이완효과에 의하여  $\gamma_{33}$  값이 서서히 작아진다. 그러다가 PI-SOT 고분자의 유리전이온도인  $T_g = 186$  °C 이상에서는 거의 영에 가까운 값을 보인다. 이러한 온도에 따른 효과는 파장 852 nm의 반도체 레이저를 사용하였을 경우(●으로 표기)에도 비슷한 양상을 보이고 있다. 보통 광변조기로 사용될 때에는 대략 80 °C 정도까지 온도가 올라가는데, PI-SOT는 이 온도 이상인 130 °C까지도  $\gamma_{33}$  값의 변화가 거의 없기 때문에 온도에 따른 특성이 매우 양호하다고 할 수 있다.

실용적인 측면에서 이 전기광학계수의 값이 시간이 지남에 따라서도 변화가 없어야 하는데, 이를 검증하기 위하여 상온과 100 °C의 두 온도에서 시간에 따른  $\gamma_{33}$  값을 측정하였다. 그림 10은 파장 632.8 nm인 헬륨 네온 레이저를 광원으로 사용하였을 경우, 상온에서 PI-SOT 고분자 박막의 전기 광학계수  $\gamma_{33}$ 의 시간별 변화를 63일까지 측정된 것이다. 측정 결과들을 선형회기한 결과(그림 10에서 직선표기), 날자대  $\gamma_{33}$  값의 변화는  $-0.015$ 로서 63일 후에 초기 값의 약 7%의 변화만이 있으므로, 상온에서 실제 전기광학 소자로 사용할 경우에 큰 문제가 없음을 알 수 있었다. 그림 11은 100 °C의 고온에서의  $\gamma_{33}$  값의 시간별 변화를 파장 852 nm(● 표기)와 632.8 nm(▲표기)에서 측정된 결과이다. 약 10 시간 정도에서  $\gamma_{33}$  값은 852 nm에서 1.5%, 632.8 nm에선 6.2%로 상온에서보다는  $\gamma_{33}$  값의 감소량이 크다는 것을 알 수 있다. 100 °C의 고온에서 변화율은 각 측정치를 직선회기한 결과들(그림 11의 직선표기)로부터 각각  $2.0 \times 10^{-4}$  (pm/V)/min와  $0.0027$  (pm/V)/min 정도로  $\gamma_{33}$  값이 서서히 줄어들고 있음을 알 수 있는데, 이는 고온에서 극성 배향이 다소간 안정적이지 못하고 풀리기 때문이라고 생각된다. 앞으로 이러한 감소변화의 원인을 정확히 찾아서 이러한 변화마저도 더욱더 줄일 예정이다.

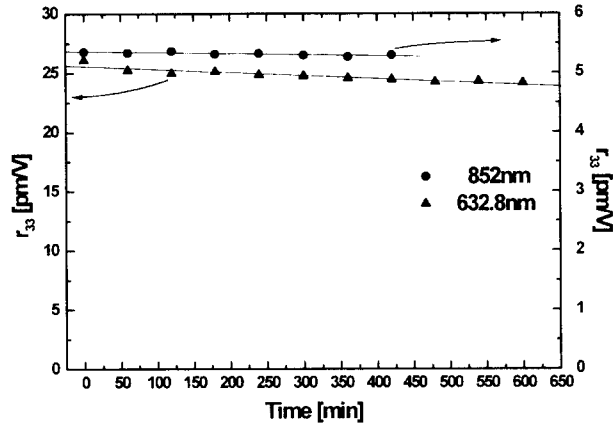


그림 11. 100 °C에서 PI-SOT 고분자 박막의 시간에 따른 전기광학계수 변화(● : 파장 852 nm, ▲ : 파장 632.8 nm). 직선은 데이터를 선형회기한 결과로 파장 852 nm에서는  $y = -0.0002x + 5.36$ 이며, 파장 632.8 nm에서는  $y = -0.0027x + 25.6$ 이다. 이때  $x$ 는 날자이고  $y$ 는  $\gamma_{33}$  값이다.

## VI. 결 론

실험에 사용한 고분자 박막 PI-SOT는 열 안정성이 매우 높은 폴리이미드 그물 구조에 극성이 큰 사이아노실포닐단의 발색단을 도입시킨 후, Mitsunobu반응에 의해 합성한 용액을 스핀 코팅 방법으로 박막을 제작하였다. 코로나 폴링으로 박막을 극성배향시킨 후 전기광학계수를 측정된 결과, 상온에서 파장이 632.8 nm에서 25.12 pm/V 였고 852 nm에서는 5.40 pm/V 높은 값을 나타내었으며, 130 °C 이전까지는 거의 변화가 없이 상온값을 유지하여 고분자 박막의 가장 큰 문제점인 열에 의한 유기 분자의 배향이 흐트러지는 현상을 고온으로 향상시켰다. 이때 632.8 nm에서 박막의 굴절률은 1.64였고, 852 nm에서 굴절률은 1.58이었다. 또한 장시간 상온과 100 °C의 고온에서도  $\gamma_{33}$  값이 거의 일정하게 유지된다. 그러므로 일반적인 고분자 박막들의 가장 큰 문제점인 열에 의한 유기 분자의 배향이 흐트러지는 현상이 본 PI-SOT 고분자 박막에서는 높은 온도에서 나타나기 때문에 열적·시간적 안정성이 매우 뛰어나기 때문에 광소자로서의 응용 가능성이 크다고 본다.

## 감사의 글

본 연구는 '97 교육부 기초과학 학술연구조성비(BSRI-97-2444)의 지원으로 수행되었음을 알려드립니다. 그리고 실험에 필요한 측정장치를 구성하는데 많은 조언을 하여주신 한국전자통신연구원 광고환연구실 이명현 박사님께 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- [1] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Effects in Monomers and Polymers* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
- [2] K.-S. Lee, M. Samoc, P. N. Prasad, in *Comprehensive*

- Polymer Science, edited by S. L. Aggarwal and S. Russo (Pergamon Press, Oxford, 1992), 1st Sppl. Chap. 16.
- [3] Y. H. Min, K. -S. Lee, C. S. Yoon and L. M. Do, *J. Mater. Chem.* **8**, 1225 (1998).
- [4] G. A. Lindsay, R. A. Henry, J. M. Hoover, A. Knoesen and M. A. Mortazavi, *Macromolecules* **25**, 4888 (1992).
- [5] J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb and Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 225 (1991).
- [6] J. F. Valley, J. W. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb and Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 160 (1992).
- [7] M. Stahein, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen and C. A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1626 (1992).
- [8] P. M. Ranon, Y. Shi, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2605 (1993).
- [9] D. Yu, A. Gharavi and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1050 (1995).
- [10] B. K. Mandal, Y. M. Cheu, J. Y. Lee, J. Kumar and S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2459 (1991).
- [11] L. Yu, W. Chan, S. Dikshit, Z. Bao, Y. Shi and W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1655 (1992).
- [12] P. M. Ranon, Y. Shi, W. Steier, C. Xu, B. Wu, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2605 (1993).
- [13] M. Cheu, L. R. Dalton, L. P. Yu, Y. Q. Shi and W. H. Steier, *Macromolecules* **25**, 4032 (1992).
- [14] C. Xu, B. Wu, M. W. Becker, L. R. Dalton, P. M. Ranon, Y. Shi, and W. H. Steier, *Chem. Mater.* **4**, 851 (1993).
- [15] W. Wang, *IEEE Photon. Tech. Lett.*, **7**, 638 (1995).
- [16] T. A. Tumolillo, and P. R. Ashley, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3068 (1995).
- [17] 민유홍, 윤춘섭, 이광섭, 김경수, *한국광학회지* **9**, 176 (1996).
- [18] 이종하, 김용기, 원영희, 안성혁, 김상열, *한국광학회지* **9**, 700 (1996).
- [19] 김광택, 이소영, 이남권, 송재원, 박이순, 금창대, *한국광학회지* **9**, 215 (1998).
- [20] Oyo Mitsunobu, *Synthesis*, January 1981, 1.
- [21] D. R. Robello, P. T. Dao, J. S. Schildkraut and C. S. Willand, *Chem. Mater.* **284** (1995).
- [22] F. Ghailane, G. Manivannan, E. J. Knystautas and R. A. Lessard, *J. Opt. Soc. Am. A* **12**(8), 1683 (1995).
- [23] Y. Shuto and M. Amano, *J. Appl. Phys.* **77**(9), 4632 (1995).
- [24] C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.* **56**(18), 1734 (1990).
- [25] Amnon Yariv, *Quantum electronics* (John Wiley & Sons, New York, 1989) pp. 310-313.
- [26] George Odian, *Principle of Polymerization*, 1991
- [27] G. Khanarian, J. Sounik and D. Allen, S. F. Shu, C. Walton, H. Goldberg and J. B. Stamatoff, *J. Appl. Phys.*, **13**, 1927 (1996).
- [28] S. Gangadhara, C. Ponrathnam, D. Noel, D. Reyx, F. Kajzar, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **37**, 513 (1999).

### Thermal and temporal stabilities of an electro-optic coefficient $\gamma_{33}$ in a PI-SOT nonlinear polymer thin film

Youn Hong Jeong, Jae Heung Jo and Soo Chang

*Department of Physics, Hannam University, Taejon 306-791, Korea*

Tae Dong Kim and Kwang-Sup Lee

*Department of Macromolecular, Hannam University, Taejon 306-791, Korea*

(Received November 30, 1998, Revised manuscript received May 12, 1999)

We synthesized the nonlinear optical (NLO) PI-SOT(polyimide system, 4-[N,N-bis(hydroxyethyl)amino-4,-( $\beta$ -cyano- $\beta$ -methylsulfonyl)vinyl]azobenzene) polymer with high electro-optic coefficients as well as good thermal and temporal stabilities of the electro-optic coefficient  $\gamma_{33}$  by the simple Mitsunobu reaction. By using the simple reflection method of C. C. Teng, we measured the thermal and temporal stabilities of the electro-optic coefficient  $\gamma_{33}$  of corona-poled PI-SOT polymer at the wavelength of 632.8 nm and 852 nm, respectively. At the temperature of 20 °C, the electro-optic coefficient  $\gamma_{33}$  of corona-poled PI-SOT polymer were 25.12 pm/V at the wavelength of 632.8 nm and 5.40 pm/V at the wavelength of 852 nm. These values were highly stabilized for more than 60 days at 20 °C and stabilized within 6% for more than 10 hours at 100 °C.