

## 폴리이미드-DR1 옆사슬계 전기광학 고분자의 전기광학 특성 및 열적 안정성

이명현 · 이형중 · 오민철 · 안주환 · 한선규

한국전자통신연구원 원천기술연구본부

### Electro-optic Properties and Thermal Stabilities of Polyimide-DR1 Side Chain Polymer for Photonic Devices

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

Telecom Basic Research Lab, ETRI, P.O.Box 106, Yusong, Taejeon 305-600

(1998년 8월 31일 받음, 1999년 1월 25일 최종수정본 받음)

**초 록** 가용성 폴리이미드 주쇄에 Disperse-Red 1 크로모포를 공유결합 시킨 옆사슬계 비선형 전기광학 고분자를 합성하였다. 합성된 고분자의 유리전이온도 및 열분해온도는 각각 225°C, 310°C이었으며 광통신 파장에서 광학적으로 투명하였다. 100 V/ $\mu\text{m}$ 의 전기장으로 폴링했을 때, 유전상수는 10 kHz에서 3.37이며, 파장 1300 nm에서, 굴절률은  $n_{TE}$  및  $n_{TM}$  모두 1.631로 같았으며, 전기광학계수는 4.6 ~ 9.2 pm/V이었다. 폴링한 후 180°C에서 1시간 동안 유지시킨 시편의 전기광학계수의 값은 감소되지 않았으며, 장기적인 관점에서 90°C에서 500 시간 동안 유지시킨 시편의 전기광학계수도 변함이 없었다.

**Abstract** We have synthesized the soluble polyimide based side chain system with covalently attached NLO chromophore Disperse Red 1. The developed polymer is optically transparent in the range of optical communication wavelengths. Its glass transition temperature( $T_g$ ) and thermal decomposition temperature( $T_d$ ) are 225 °C, 310 °C respectively. The poled film with the poling field of 100 V/ $\mu\text{m}$  shows that the dielectric constant is 3.37 at the 10 kHz frequency, the refractive indices of TM and TE modes are both 1.631 at  $\lambda = 1300$  nm, and the Electro-optic coefficients are 4.6 ~ 9.2 pm/V at  $\lambda = 1300$  nm. There are no decays of the EO coefficient in the poled polymer at 180°C in one hour, and 90°C in 500 hours.

## 1. 서 론

고품질의 화상 서비스, 원격 진료, 실감 영상 전달 등의 차세대 멀티미디어 서비스는 대용량 정보의 전달, 처리 및 교환을 요구한다. 이러한 대용량 정보의 전달 및 처리는 광의 초고속성을 이용한 광통신 기술로써 가능하다. 1980년대 후반부터 유기 비선형 전기광학 고분자는 정보 통신용 초고속 광소자 재료로써 활발히 연구 개발되고 있다. 현재 상용화되고 있는 대부분의 전기광학 효과를 이용한 광소자는  $\text{LiNbO}_3$  등의 무기 단결정이나, InP와 GaAs 같은 반도체를 사용하여 개발하고 있다. 그러나 전기광학 고분자는 다른 재료에 비해 유전상수가 작고 비분산적(non-dispersive)이어서, 광파와 마이크로파간의 위상 속도(phase velocity)의 부정합(mismatching)이 작아 초고속 광소자 제작에 매우 유리하다. 또한, 재료의 가격이 저렴하고, 공정온도가 300°C 이하로 낮을 뿐만 아니라 공정이 간단하여 광소자의 제작 단가가 저렴하다는 장점으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 광소자는 다양한 종류의 전기광학 고분자를 이용하여 개발되어 왔으며,<sup>1~4)</sup> 현재 초고속 변조용으로 110 GHz까지 변조가 가능한 광변조기가 연구 개발되었다.<sup>4)</sup> 또한 전기 광학 고분자는 광변조기나 광스위치 개발뿐만 아니라 2차 고조파 생성기<sup>5)</sup> 및 광주파수 변환기,<sup>6)</sup> 광

센서<sup>7)</sup> 등으로의 응용이 연구 개발되고 있다. 그러나 안정성 높은 고분자 전기광학 광소자의 구현을 위해서는 재료의 열적 및 광화학적 안정성이 우선적으로 보장되어야 한다.

본 논문에서는 열적으로 매우 안정한 폴리이미드-DR1 옆사슬계 전기광학 고분자를 새롭게 합성한 후, 이 재료가 광소자용으로 사용되기 위하여 전기광학적 및 열적 특성들을 기술하고, 광소자로의 응용에 관해서 논하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 고분자 합성 및 열분석

본 실험에서는, 그림 1에서와 같이 가용성 방향족 폴리이미드(polyimide, PI) 주쇄(backbone)에 비선형 전기광학 크로모포(chromophore)인 azobenzene계의 Disperse Red 1(DR1)을 공유결합 시킨 옆사슬계(side chain system) 고분자를 합성하였다. 합성에 관한 자세한 사항은 참고 문헌에 보고되었다.<sup>8)</sup> 합성된 고분자의 열적 안정성과 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ ) 및 열분해온도(thermal decomposition temperature,  $T_d$ )를 측정하기 위하여 TA Instruments model 2910 DSC/TGA를 이용하여 열무게분석(Thermogravimetric Analysis, TGA) 및 시차주사열량(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석을 실시하였다.

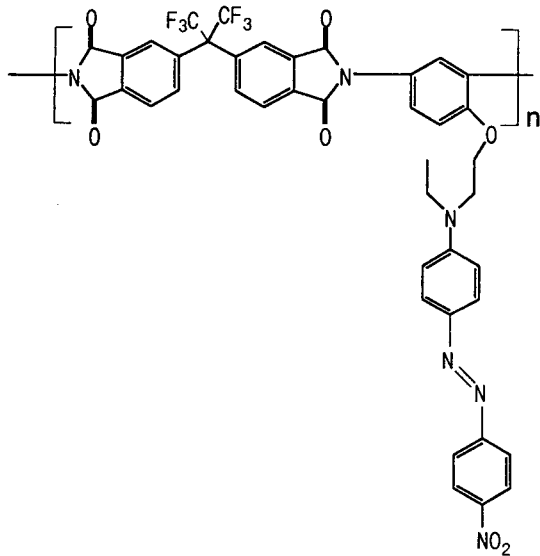


Fig. 1. Chemical structure of the polyimide based side chain system with Disperse Red 1.

2-2. 박막의 제조

합성된 PI-DR1분말을 1,2,3-trichloropropane 또는 cyclohexanone 용액에 15 wt%로 녹인 다음, 0.2 $\mu$ m 테프론 필터로 여과시키고, Si 기판, 실리카 기판 및 인듐주석 산화물 (Indium Tin Oxide, ITO) 막이 코팅된 유리 기판에 회전 도포 (Spin Coating) 하여 박막을 제조하였다. 박막의 두께는 회전 도포기의 회전 속도로 조절되었으며, 두께는 깊이 측정기 (depth profiler,  $\alpha$ -step 200) 로 측정되었다. 제조된 박막은 질소 분위기하의 160  $^{\circ}$ C 대류 건조기 (convection oven) 안에서 2시간 동안 열 건조 및 경화시켜 박막을 제조하였다.

2-3. 폴링 (Poling)

제조된 박막은 2차 비선형 효과인 전기광학 효과를 가지도록 크로모포인 DR1을 한 방향으로 배향하여야 한다. 즉 DR1이 갖는 영구 분자 쌍극자를 한 방향으로 배향하여야 한다. 이러한 과정을 폴링이라하며 폴링에는 접촉 전극 방식 (contact electrode poling), 코로나 방전 방식 (corona discharge poling) 및 광 폴링 (optical poling) 등이 있다. 본 실험에서는 접촉 전극 방식을 사용하였다. 먼저 기판에 박막을 제조하고 상부 전극으로 금 (Au) 을 열증착한다. 제조한다. T<sub>g</sub> 근처의 온도에서 박막의 양 전극에 5분 동안 강한 DC 전압을 가하여, 크로모포를 배향시킨 후, DC 전압을 가한 채 상온까지 온도를 천천히 내려 배향된 크로모포를 고착시킨다.

2-4. 전기광학 특성 측정

2-4-1. 흡수 분광 특성 측정

UV-Vis-NIR 분광기 (Hitachi U-3501 spectrophotometer) 와 FT-IR (Nicolet Magna IR560) 을 이용하여 각각 파장 300 nm ~ 1300 nm와 1100 nm ~ 1700 nm 의 범위에서 박막의 흡수 분광 특성을 조사하였다. UV-Vis-NIR 분광기용으로 실리카 기판에 회전 도포하여 1 $\mu$ m

두께의 박막을 제조한 후, N<sub>2</sub>분위기 160 $^{\circ}$ C의 대류 오븐에서 2시간 동안 열 건조하여 제작하였으며, FTIR 용으로 PI-DR1분말을 CDCl<sub>3</sub> 용액에 10 wt%로 용해시켜 10 mm의 셀에 주입하여 측정하였다.

2-4-2. 유전상수 측정

광을 전기적으로 조절 제어하기 위하여, 주파수에 따른 유전상수의 고찰이 중요하다. 또한 비선형 전기광학 고분자에 있어서 폴링 전후의 유전상수의 측정은 폴링의 효율과 관련된 크로모포의 배열 정도의 정보도 제공한다. 유전상수의 측정은 ITO 코팅된 유리 기판 또는 금박막이 증착된 Si 웨이퍼에 회전 도포하여 박막을 제조한 후 열 건조시켜 고분자 박막을 만들고 그 상부에 지름 5 mm의 원모양의 금상부 전극을 열증착하여 제조한 후 LCZ 미터 (HP 4276A) 로 주파수에 따른 커패시턴스 (C) 를 측정하여 아래 식으로 유전 상수 ( $\epsilon$ ) 를 구한다.

$$\epsilon = dC / A\epsilon_0$$

여기서  $d$ 는 박막의 두께 (m) 이며,  $A$ 는 상부전극의 단면적 (m<sup>2</sup>) 이며  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전 상수로  $8.85 \times 10^{-12}$  F / m이다.

2-4-3. 전기광학 계수 측정

Pockels 계수라 불리는 선형 전기광학계수의 측정은, 단순 반사법<sup>9)</sup> (simple reflection technique) 을 이용하여 측정하였다. 그림 2에서와 같이, 레이저 광이 반파장 편광 조절판 ( $\lambda/2$  Wave Plate), 편광기 (Polarizer) 를 거쳐 ITO 유리막과 고분자 박막을 통과한 후, 금 전극에 45 $^{\circ}$ 로 반사되어 다시 고분자 박막, ITO 유리막을 거쳐 Soleil-Babinet 보상기 (compensator) 와 분석기 (analyzer) 를 통해 검출기 (detector) 로 들어간다. 편광기와 분석기는 통과 편광의 각도가 90 $^{\circ}$ 만큼 교차하도록 둔다. ITO박막의 투명 전극과 금 전극 사이에 파형 발생기 (function generator) 를 통해 고분자 박막을 통과하는 광에 전기장을 가해 변조하며, 변조된 광 신호는 Lock-in 증폭기를 통해 검출된다. 입사 편광은 입사면에 45 $^{\circ}$ 가 되도록 하여 p-파와 s-파의 진폭이 같게하여 입사시킨다. 광파는 고분자 박막을 통과하고 하부 (금) 전극에서 반사되어 나오면서 p-파와 s-파는, 전기광학 효과에 의해 위상 변조를 겪게 된다. 이때 p-파와 s-파에 대한 전기광학 효과의 차이로 의해 이들의 위상 변조량은 서로 다르게 된다. 출력간의 편광 성분간의 위상 차이를 보상하기 위하여 Soleil-Babinet 보상기를 이용한다. 전기광학계수의 텐서 중  $r_{13}$ 와  $r_{33}$ 의 비가 1/3이며, 굴절률  $n$ 은 정상 굴절률 ( $n_o$ ) 과 이상 굴절률 ( $n_e$ ) 이 같다는 가정하에서 전기광학 계수  $r_{33}$ 는 아래와 같은 근사식으로 주어진다.

$$r_{33} = \left( \frac{3\lambda}{2\pi n^2} \right) \left( \frac{I_m}{I} \right) \left( \frac{1}{V_m} \right) \sqrt{n^2 - 0.5}$$

여기서  $\lambda$ 는 입사광의 파장,  $I_m$ 은 변조된 광의 세기,  $V_m$ 은 가한 변조전압의 크기,  $I_e$ 는 바이어스된 광 세기의 반값

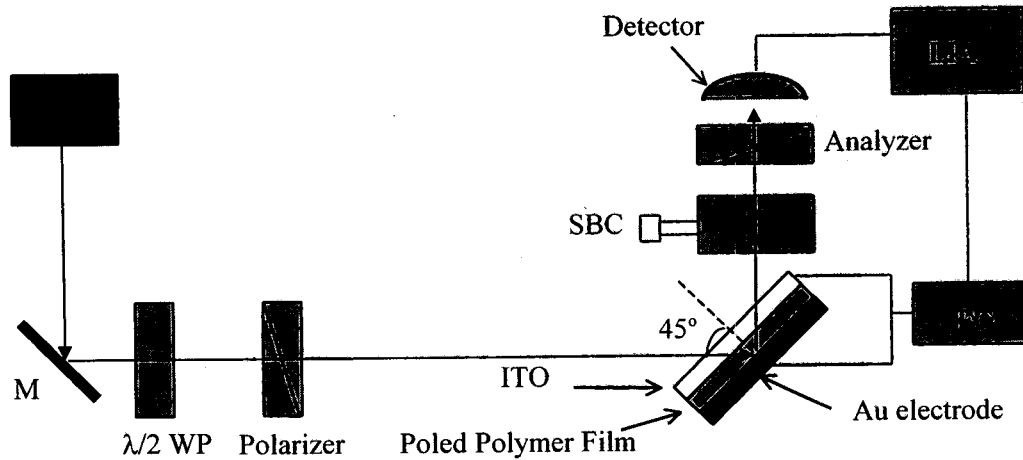


Fig. 2. Schematic diagram of the simple reflection method for the electro-optic coefficient measurement. SBC ; Soleil-Babinet Compensator, WP ; Wave Plate, LIA ; Lock-In Amplifier, FG ; Function Generator, M ; Mirror. A 632.8 nm He-Ne laser(Uniphase Inc.) and three laser diodes(0.83, 1.3, and 1.55 $\mu$ m, LaserMax Inc.) were used.

이다. 측정시 ITO 전극과 금 전극 사이에 1 kHz, 40 V<sub>rms</sub> 변조전압을 가했으며, Lock-in 증폭기에서 변조된 광의 세기를 얻었다.

#### 2-4-4. 굴절률 측정

폴링 유무에 따라 2 종류의 굴절률 측정용 시편을 만들었다. 폴링이 필요 없는 경우, 2  $\mu$ m의 SiO<sub>2</sub>층을 가진 Si 웨이퍼에 회전 도포하여 박막을 제조한 후 열건조 시켜 고분자 박막을 만들어 투과법으로 굴절률을 측정하였다. 폴링이 필요한 경우, 15 $\Omega$  정도의 저항을 가지는 Si 기판에 회전 도포하여 박막을 제조한 후 열건조 시키고 고분자 박막에 금 박막을 열증착하여 제조한 후 폴링한다. 폴링 후 열증착한 금 박막을 제거한 후 반사법으로 박막의 굴절률을 측정하였다. 제작된 박막의 굴절률( $n$ )은 Gadolinium Gallium Garnet (GGG) ( $n = 1.9387 @ 1.3 \mu\text{m}$ )의 프리즘을 이용한 커플링 방식을 사용해 측정하였다. 프리즘을 통해 입사된 광은 프리즘과 박막의 계면에서 반사된다. 그러나 커플링 점(coupling spot)을 중심으로 프리즘과 박막을 회전시키면, 특정한 각도에서 입사된 광은 특정 도파 모드의 광을 여기시키고 도파하게 된다. 이는 프리즘과 박막 사이에 존재하는 공기 층에서 입사광의 감쇄파(evanescent field)가 생기고 이 감쇄파에 의하여 입사광의 에너지를 박막 층으로 투과시킨다. 광이 프리즘을 통해 박막내로 결합되어 도파하려면 박막내에서 도파로에 따르는 유효전파상수와 프리즘 내에서 도파로를 따르는 유효전파상수가 같아야 하는 위상정합 조건과 도파 방향에 대한 수직 성분은 정상파 조건을 만족해야 한다. 각각 도파 모드의 형성 조건을 만족하는 특정한 각, 즉 공진 조건들에서, 감쇄파에 의해 박막으로 들어간 광은 박막을 통해 도파되어 나간다. 이때 회전각에 대하여 반사된 광의 세기(반사법)나 도파, 진행되어 나온 광의 세기(투과법)를 측정하여 각각의 모드에 대한 공진각을 알아내며 이를 이용하여 각각의 유효 굴절률을 계산한다. 각각의 모드에 대한 유효 굴절률을 통하여 박막의 굴절률 및 두께를 측정하는 방법이다. 또한, 입사광의 편광

상태를 편광기를 이용해 회전시켜 TE모드 및 TM모드의 광이 박막을 전파할 수 있는 상태 만들어 TE모드 및 TM모드의 굴절률( $n_{TE}$ ,  $n_{TM}$ )을 각각 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에서와 같이 N=N의 이중 결합을 가진Azobenzene계의 양단에 NO<sub>2</sub> 수소체(acceptor)와 NH<sub>2</sub> 공여체(donor)를 가진 비선형 전기광학 크로모포 DR1을 가용성 폴리이미드 주쇄에 공유결합 시켜 열사슬계 고분자를 합성하였다. 합성된 고분자의 질량 평균 분자량( $M_w$ )은 25,000 g/mol정도이며 수평균 분자량( $M_n$ )의 비, 즉  $M_w/M_n = 2.17$ 이었다. 그리고 그림 1의  $n$ 은 14 정도였다. 합성된 분말의 DSC 분석 결과,  $T_g$ 는 225 $^{\circ}$ C로 상당히 높았으며, TGA 분석 결과, 280 $^{\circ}$ C까지는 매우 안정하여 질량 손실이 거의 없었으며 310 $^{\circ}$ C 근처에서 급격한 질량 손실의 변화가 있었다(그림 3). 따라서 개발된 고분자의 열분해 온도  $T_d$ 는 310 $^{\circ}$ C였다. 현재 광소자 제작을 위해 사용되고 있는 대부분의 비선형 전기광학 고분자의  $T_g$ 는 150 $^{\circ}$ C 이하로 그 이상의 온도에서는 분자 배향의 흐트러짐으로 인하여 전기광학 특성을 상실하는 낮은 열안정성을 가진다. 그러나 본 연구에서 개발된 PI-DR1 열사슬계 고분자는  $T_g$ 는 225 $^{\circ}$ C 정도로 높기 때문에 열적 안정성이 우수하다. 이는 주쇄로 사용된 PI의 특성에 기인한 것으로 PI 자체의  $T_g$  및  $T_d$ 는 각각 350 $^{\circ}$ C 및 500 $^{\circ}$ C 이상으로 매우 안정하다. 열사슬로 공유결합된 PI-DR1의 경우 유연한 연결기로 결합된 DR1의 영향으로  $T_g$ 는 225 $^{\circ}$ C로 되었으며,  $T_d$ 는 주로 DR1의 열분해에 기인하여 310 $^{\circ}$ C 정도로 감소되었다.

그림 4(a), (b)는 300nm~1700nm의 파장 범위에 대한 광흡수 특성을 보여 주고 있다. 그림 4(a)는 UV-Vis-NIR 분광기에서 얻은 스펙트럼이며 그림 4(b)는 FTIR에서 얻은 스펙트럼이다. 477 nm 근처의 파장에서 강한 흡수 밴드는 DR1의  $\pi-\pi^*$  전이에 의해 나타난다. 600 nm 근처의 파장에서 흡수 밴드의 가장자리(tail)를 가지며 그

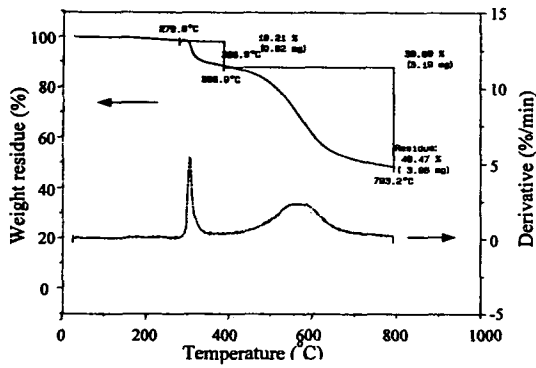


Fig. 3. TGA trace of PI-DR1.

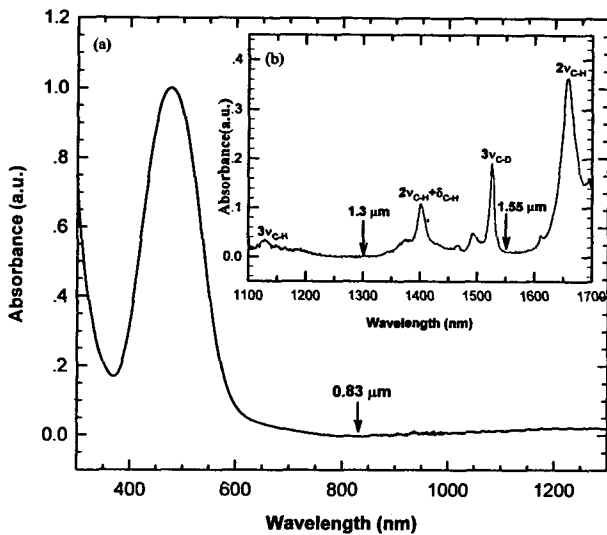


Fig. 4. (a) UV-Vis-NIR absorption spectrum of PI-DR1, (b) FTIR absorption spectrum at the NIR region.

이상의 장파장에서는 투명하다. 일반적으로 광통신 파장 영역인 근적외선 파장 영역에서 고분자의 광학적 흡수 손실은 탄소-수소 (C-H) 결합의 vibrational overtone에 기인한다.<sup>10)</sup> 그림 4의 삽입된 그림은 근적외선 근처에서 얻은 광흡수 스펙트럼이다. 1.66  $\mu\text{m}$ 와 1.13  $\mu\text{m}$  근처의 영역에서 광흡수는 각각 제2차 및 제3차 C-H 결합의 stretching vibration에 기인하며 1.4  $\mu\text{m}$  근처의 영역에서 광흡수는 제2차 C-H 결합의 stretching vibration ( $\nu$ )과 deformation vibration ( $\delta$ )의 결합에 기인한다. 이러한 흡수는 PI-DR1에 있는 C-H 결합에 의해 생성되었다. 또한 1.53  $\mu\text{m}$  근처의 영역에서 광흡수는 제3차 C-D 결합의 stretching vibration ( $\nu$ )에 기인한다. 그러나 1.53  $\mu\text{m}$  근처의 영역에서 광흡수는 사용된  $\text{CDCl}_3$  용액에 의해 기인된 것으로, 실제 열건조된 박막에서는 나타나지 않는다. 따라서 광통신 파장인 0.83, 1.3, 1.55  $\mu\text{m}$ 의 파장에서는 흡수가 거의 일어나지 않는다. 또한 그림 4의 UV분광 스펙트럼을 얻은 시편을 230  $^\circ\text{C}$ 의 열판 (hot plate)에서 15분간 유지시킨 후 UV분광 스펙트럼을 재측정하였다. 재측정된 UV분광 스펙트럼, 특히 477 nm 근처의 흡수 밴드는 변화가 없었다. 만일 DR1의 분해 (decomposition) 또는 승화 (sublima-

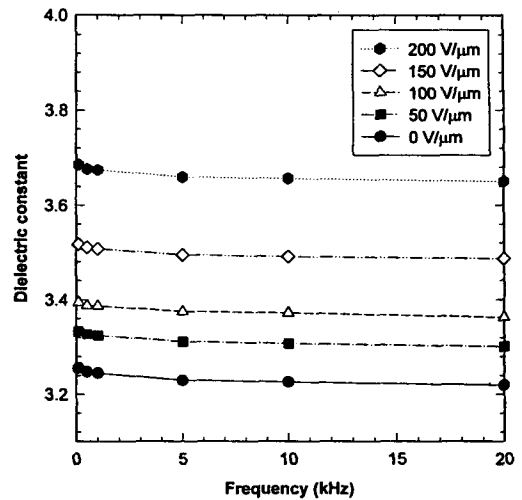


Fig. 5. Dielectric constants of PI-DR1 as functions of poling field and frequency.

tion)가 일어난다면 477 nm 근처의 흡수 밴드의 크기는 현저히 줄어들 것이다. 주쇄와 공유 결합을 이루지 않고 독립적으로 존재하는 DR1은 대부분 180  $^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 분해 또는 승화되어 파괴된다. 이러한 실험 결과로 PI에 공유 결합된 DR1은  $T_g$  근처의 온도 (폴링 온도)에서도 분해 또는 승화되지 않고 안정한 것으로 판단된다.

광파와 마이크로 (또는 밀리미터) 파간의 위상 정합은  $\Delta = \sqrt{\epsilon} - n$ 이 작아야 쉽게 구현되며, 위상 정합에 의한 초고속 광신호 처리를 위해 작은  $\Delta$ 가 요구된다.<sup>11)</sup> 고속 변조용  $\text{LiNbO}_3$ 의  $\Delta$ 가  $\sim 2$ 인 반면에, 초고속 변조용 전기광학 고분자의  $\Delta$ 가  $\sim 0.2$ 이다. 따라서 비선형 전기광학 고분자는 초고속 광소자 응용에 적합한 재료이다. 또한 폴링 전후의 유전상수의 측정으로 효과적인 폴링 정도를 알 수 있다. 그림 5은 PI-DR1의 폴링에 따른 유전상수의 변화를 20 kHz까지의 주파수에 따라 도시하였다. 1 kHz에서 폴링 전의 유전상수는 3.24였으나 200  $\text{V}/\mu\text{m}$ 의 폴링 전기장에서 폴링한 시편은 0.43 정도 증가한 3.67이었다. 폴링 전기장의 세기가 증가할수록 유전상수는 미세하게 증가하였으며, 이는 크로모포인 DR1의 일정한 방향으로의 배열 정도가 폴링 전기장의 세기에 따라 증가함을 의미한다.

그림 6과 7은 파장 및 폴링 전기장에 따른 굴절률의 변화를 도시하였다. 굴절률의 파장에 따른 분산을 관찰하기 위하여 632.8, 830, 1300, 1550 nm의 파장으로 굴절률을 측정하였다 (그림 6). 최대 흡수점 (477 nm, 공진 흡수 조건)에 근접할수록 굴절률이 급격히 증가한다. 실선은 단일 진동자 모델에 기초한 Sellmeier식<sup>12)</sup> (single oscillator approximation Sellmeier equation)

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda_0^{-2} - \lambda^{-2}} + B$$

으로 fitting한 결과이며, 측정된 값과 잘 일치하였다. 여기서  $\lambda_0$ 는 공진 주파수이며, 상수 A는 크로모포의 진동 강도이며, 상수 B는 다른 흡수 계수이다. 예측된 A와 B는

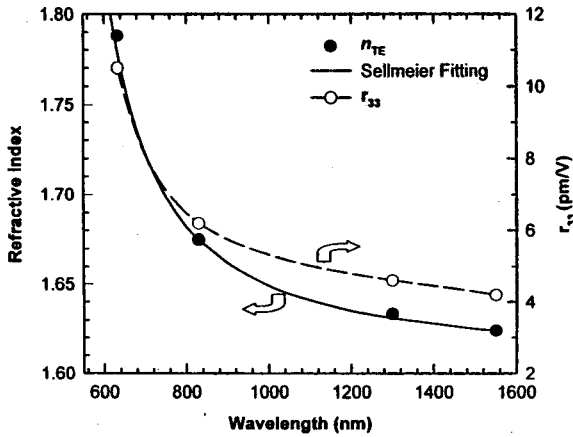


Fig. 6. Refractive indices and electro-optic coefficients as a function of wavelength.

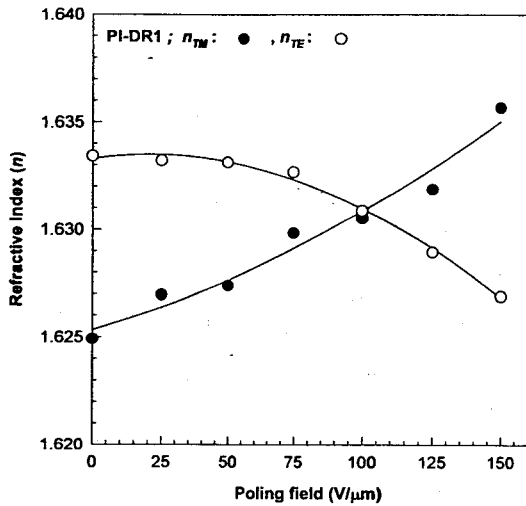


Fig. 7. Refractive indices as a function of poling field.

각각  $1.90 \times 10^{12}$ ,  $1.16$ 이다. 굴절률의 변화는 파장뿐 아니라 폴링 정도에 따라서도 변한다. 일반적으로 폴링시 가해주는 전기장의 크기에 따라, TM모드의 굴절률  $n_{TM}$ 은 증가하고 TE모드의 굴절률  $n_{TE}$ 은  $1/2 \Delta n_{TM}$ 만큼 감소한다.<sup>12)</sup> 따라서 폴링한 고분자 박막에서는  $n_{TM}$ 이  $n_{TE}$ 보다 크다. 이러한 이유로 대부분의 고분자 전기광학 광소자는 TM 단일 모드 도파 광소자이다. 그림 7은 1300 nm의 파장에서 폴링 전기장에 따른 굴절률의 변화를 측정하여 도시하였다. PI-DR1도  $n_{TM}$ 은 증가하고  $n_{TE}$ 은 감소한다는 일반적인 현상을 따르고 있다. 그러나 폴링 전에 주로 주쇄인 PI에 의하여 큰 복굴절성(birefringence,  $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ , 0.0085)을 나타낸다. 이러한 원래의 큰 복굴절성은 폴링 전기장 100 V/μm 근처에서, 폴링했을 때 거의 없어진다. 이러한 현상을 이용하면, 일반적으로 고분자 전기광학 광소자가 가지는 TM 단일 모드 도파 광소자와 달리, TM과 TE 모드의 광이 동시에 도파할 수 있는 광소자의 제작을 쉽게 구현할 수 있게 하며, 편광 선택기 및 조절기 등에도 응용이 가능한 재료이다.

전기광학 광소자용으로 사용되기 위해선 적절한 굴절률

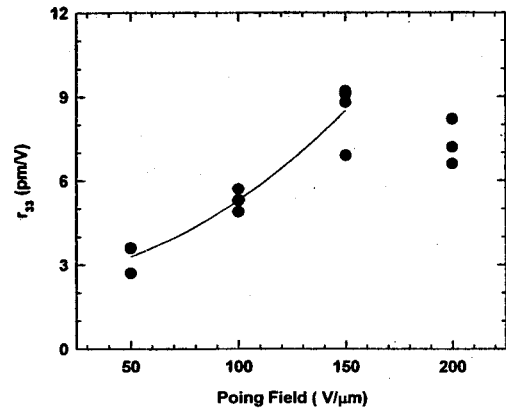


Fig. 8. Electro-optic coefficients as a function of poling field.

과 유전상수 뿐만 아니라, 높고 안정된 전기광학계수를 가져야 한다. 이러한 전기광학계수도 가해주는 폴링 전기장의 세기에 비례하며, 폴링 온도 및 시편의 경화 정도등에도 영향을 받는다. 그림 8은 1300 nm의 파장에서 폴링 전기장의 크기에 따른 전기광학계수를 측정하여 도시하였다. 폴링은  $T_g$  근처의 온도에서 하였으며, 측정 방법과 폴링의 효율 및 폴링 온도의 변화등으로 측정된 값에 약간의 편차가 있었으나, 100 V/μm의 폴링 전기장에서, 5 pm/V의 값을 나타내었다. 그리고 폴링 전기장의 세기에 비례하여 전기광학계수는 증가하였다. 그러나 150 V/μm 이상의 폴링 전기장에서는 감소하였다. 이는 높은 전기장을 가했을 때 ITO에서 나온 이온이 전기광학고분자에 영향을 미쳐 국부적으로 유전체의 파괴(dielectric breakdown)에 의한 것으로 여겨진다.<sup>13)</sup> 그러나 실제 광소자용으로 사용될 때는 전기광학 고분자의 양 측에 완충층 또는 클래딩층을 가지므로 이러한 현상은 일어나지 않는다. 또한 전기광학계수의 분산은 그림 6에서와 같이 굴절률의 분산과 유사한 경향을 나타내고 있다.

전기광학 고분자가 광소자로 사용되기 위하여 전기광학계수의 열적 안정성, 즉 폴링된 크로모포의 이완을 In-situ 및 단기적과 장기적으로 관찰하였다. In-situ 측정은 그림 2의 전기광학계수 측정 장치에서 시편 지지대에 히터를 부착하여 0.9°C/min의 속도로 온도를 올리면서 전기광학계수를 측정하였다. 그림 9에서와 같이 195°C 근처에서 전기광학계수는 급격히 감소하기 시작하였다. 즉 195°C 근처의 온도에서 배열된 크로모포가 급격히 이완되고 있음을 보여주고 있다. 그림 10은 단기적인 관점에서 열 안정성을 측정 한 그래프이다. 지지대에 부착된 히터의 온도를 빠른 속도로 각각 180°C, 200°C까지 온도를 올리고, 그 온도를 유지시키면서 측정한 결과이다. 200°C을 유지시키면서 측정한 시편의 전기광학계수는 5분내에 급격히 감소하였으며, 그 후에는 완만하게 감소하였다. 이는 stretched biexponential 함수로 잘 fitting되었다. 이러한 stretched biexponential 함수로의 fitting은, 전기광학계수의 이완이 열 평형에 의해서 뿐만아니라,  $T_g$  근처에서의 상변화에 따른 이동도(mobility)의 증가 및 크로모포간의 강한 정전기적 반응(elec-

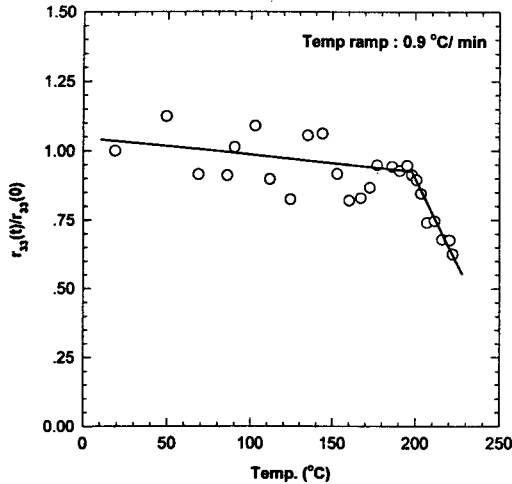


Fig. 9. In-situ measurement for decay of the electro-optic coefficient with raising temperature.

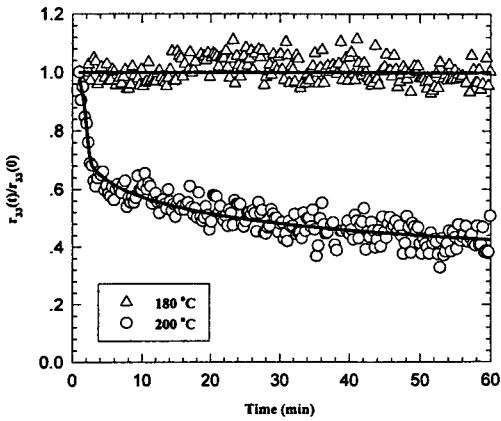


Fig. 10. Short-term stability of electro-optic coefficients at different temperatures.

trostatic interaction) 등에 의한 복합적인 기구에 의해 일어나고 있음을 의미한다. 그러나 180 °C 및 그 이하의 온도에서 측정된 시편의 전기광학계수는 1시간 내에는 거의 변화가 없었다. 따라서 폴링 이후, 180 °C 이하의 온도에서 광 작업이나 전극 패터닝 등의 광소자 제작 공정은 충분히 수행할 수 있다. 또한 제작된 광소자의 장기적인 안정성을 측정하기 위하여, 90 °C, 120 °C와 160 °C의 오븐에 유지시키면서 500시간 동안, 배열된 크로모포의 이완에 따른 전기광학계수의 감소를 측정하였다(그림 11). 120 °C와 160 °C의 오븐에 유지 시킨 시편은 50시간 이내에 약 20% 및 40% 만큼 전기광학계수의 감소가 있었으나 그 이후에는 변화가 거의 없었다. 두 시편은 각각 stretched exponential 함수와 stretched biexponential 함수로 잘 fitting되었다. 120 °C에서 유지시킨 시편의 전기광학계수의 감소가 stretched exponential 함수로의 fitting은, 전기광학계수의 이완이 열 평형에 의해서 일어남을 의미한다. 그러나 160 °C에서 유지시킨 시편의 전기광학계수의 감소가 stretched biexponential 함수로의 fitting은 위에서 언급한 여러가지 이유에 의한 복합적인 기구에 의해 일어나고 있음

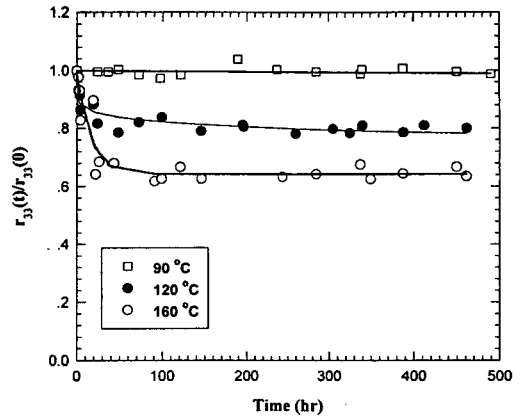


Fig. 11. Long-term stability of electro-optic coefficients at different temperatures.

을 의미한다. 그리고 90 °C의 오븐에 유지시킨 시편은 500시간 까지도 감소를 보이지 않고 안정하였다. 따라서 이러한 재료로 만든 광소자를 상온에서 작동하면 10년 이상 안정할 것으로 예측된다.

#### 4. 결 론

가용성 폴리이미드 주쇄에 Disperse-Red 1 비선형 전기광학 크로모포를 공유결합시킨 열사슬계 고분자를 개발하고 열특성 및 전기광학 특성을 분석하였다. 개발된 PI-DR1은 열적으로 매우 안정하여,  $T_g$ 는 225 °C이며  $T_m$ 는 310 °C로서 다른 전기광학 고분자보다 높았다. 또한, 높은 폴링 온도에서 배열된 크로모포는 광소자의 제작 공정뿐만 아니라, 광소자의 제작 후에도 열적으로 매우 안정하며, 전기광학계수의 이완도 120 °C 이하의 온도에서는 없었다. 이러한 성질을 이용하여 열적으로 안정한 고분자 Mach-Zehnder 광변조기와 2x2 광스위치를 제작하였다. 전기광학계수는 큰 값을 갖지 않았으나, 폴링에 따른 복굴절성이 "0"인 점을 갖는다. 이는 TM과 TE 모드의 광이 동시에 도파할 수 있는 전기광학 광소자를 쉽게 구현 가능하게 한다. 그러나 초고속 및 낮은 구동전압을 가지는 광도파로형 광소자로 사용되기 위해서는 이러한 낮은 위상정합 상수 ( $\Delta$ ) 및 열적 안정성이외 보다 높은 전기광학계수를 가진 전기광학 고분자의 개발이 요구된다.

#### 참 고 문 헌

1. C. C. Teng, Appl. Phys. Lett., **60** (13), 1538 (1992).
2. J. I. Thackara, J. C. Chon, G. C. Bjorklund, W. Volksen, and D. M. Burland, Appl. Phys. Lett., **67** (26), 3874 (1995).
3. M. H. Lee, H. J. Lee, S. G. Han, H.-Y. Kim, K. H. Kim, Y. H. Won, and S. Y. Kang, Thin Solid Films **303**, 287 (1997).
4. D. Chen, H. R. Fetterman, A. Chen, W. H. Steier, L. R. Dalton, W. Wang, and Y. Shi Appl. Phys. Lett., **70** (25), 3335 (1997).

5. M. Jager, G. I. Stegeman, S. Yilmaz, W. Wirges, W. Brinker, S. Bauer-Gogonea, and S. Bauer, M. Ahlheim, M. Stahelin, B. Zysset, F. Lehr, M. diemeer, and M. C. Flipse, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15** (2) 781 (1998)
6. T. Sugihara, H. Haga, and S. Yamamoto, *Journal of Lightwave Technology*, **16** (2), 239 (1998).
7. S. Bauer, *J. Appl. Phys.*, **80** (10), 5531 (1996).
8. H. J. Lee, M. H. Lee, S. G. Han, H.-Y. Kim, J. H. Ahn., E. M. Lee, Y. H. Won, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 301 (1998).
9. C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (18), 1734 (1990).
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. I. A. McCulloch, *Macromolecules*, **27** (7), 1697 (1994).
12. E. Van Tomme, P. P. Van Daele, R. G. Baets, and P. E. Lagasse, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **27** (3), 778 (1991).
13. M. Sprave, R. Blum, and M. Eich, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (20), 2962 (1996).