

## 펄스 corona 배향된 비선형광학 고분자박막의 제2 고조파발생

김준수 · 이종하 · 이황운 · 김상열

이주대학교 분자과학기술학과

Ⓣ 442-749 경기도 수원시 팔달구 원천동 산5번지

원영희†

이주대학교 물리학과

Ⓣ 442-749 경기도 수원시 팔달구 원천동 산5번지

(2002년 4월 4일 받음, 2002년 6월 17일 수정본 받음)

비선형광학(NLO) 곁가지형 고분자계 N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol-poly (p-phenylene terephthalates)로 제작된 박막의 분자 배향거동을 제2 고조파발생(SHG)의 비선형광응답을 사용하여 연구하였다. 새로운 펄스 corona 배향 방법으로 NLO 발색단과 고분자 출기를 비중심대칭 구조로 배향시켜 SHG 신호를 발생시켰다. 유리전이온도 70°C를 중심으로 25°C에서 80°C까지 온도영역에서 반복율을 0.5 kHz에서 10 kHz까지 변화시키면서 인가한 펄스 고압으로 corona 배향한 결과로 곁가지 발색단과 고분자 주사슬이 스스로 재 정렬하여 형성한 구역구조를 원자간력 현미경(AFM)으로 관측하였다. 펄스 corona 전압 인가로 NLO 발색단 배향도가 증가되고, 동시에 고분자박막의 가시적손상을 획기적으로 줄이면서 SHG 신호가 증대되었으며 배향 후 이완거동도 개선되었다. 이 새로운 펄스 corona 배향 실험으로 NLO 발색단 및 고분자 주사슬이 배향과정에서 비등방으로 재 배열하는 현상을 in situ로 입증할 수 있었다.

주제어 : pulsed corona poling, second harmonic generation, nonlinear optical side-chain polymer film.

### I. 서 론

비선형광학특성이 양호한 유기물질 및 고분자 재료는 미래의 광통신·정보처리 분야에 필요한 첨단소재로서 가공공정의 용이성, 저렴한 가격 및 빠른 응답특성 등의 장점으로 광변조, 광파장 변환, 광 스위치와 같은 집적광학 소자에 적합한 재료로 알려진 이후 비선형광학특성과 유기 고분자 구조와의 상관관계 규명을 위한 연구가 이 분야의 핵심연구를 이루어 왔다. 특히 제2 고조파발생(second harmonic generation : SHG) 효과, 전기광학 효과, 광굴절 효과와 같은 비선형특성의 증대 및 극대화를 분자 구조적 측면에서 접근하는 기초 및 응용 연구가 핵심연구의 주축을 이루고 있다.<sup>[1,2]</sup>

이 비선형광학 고분자 연구는 제1 초편극도(frist hyperpolarizability)  $\beta$ 가 큰 유기분자를 내포한 고분자 박막을 연구시료로 사용하고 중심대칭인 곁가지 비선형광학 유기분자들의 배향분포를 직류 전기장 인가에 의한 배향 방법으로 비중심대칭화 시켜 제2 고조파발생 효과의 증대 및 시간 안정화를 도모하고 있다.<sup>[3]</sup>

이 전기장 배향기법 중 corona 배향<sup>[4,5]</sup>은 전기사진인쇄나 복사기<sup>[6]</sup>등에서 광 도체를 대전시키는데 사용하여 왔으며, 근래에 2차비선형광학 고분자박막을 상온<sup>[7]</sup> 및 고온에서<sup>[4,5,8]</sup> 배향시키는데 응용하게 되었다. 고분자 박막의 corona 배향 장치에서는 텅스텐 탐침에 수천 볼트의 고압을 인가하고 있으며

corona 탐침의 전기 극성에 따라 양 또는 음 이온이 절연층 고분자 박막의 표면에 부착되어 4 MV/cm 이상의 전기장이 박막 양면 사이에 형성되는 것으로 알려져 있다.<sup>[3]</sup> 이 정도의 높은 전기장은 전극 배향법으로 얻기 어려운 강한 전기장이다. 탐침의 전기극성이 양(+인 양(+)) corona 배향의 경우, 탐침 부근의 높은 전기장 영역에 있는 전자들이 음극 방향으로 가속되어 주변 공기속의 분자 또는 원자와 충돌하면 이 입자들은 이온화되어 전극에서의 전자 방출과 무관하게 박막 표면에 양(+이온이 분포하고 박막내부에 전기장이 형성된다. 그러나 탐침의 전기극성이 음(-인 음(-)) corona 배향의 경우, 음(-)의 박막 표면 전하로 인한 박막내 전기장 형성 과정은 양(+)) corona 배향 경우와 같지만 전하의 초기 형성과정에서 음(-)의 탐침 전극에서의 2차전자방출, 이온충격 등의 상호관계조건에 따라 연속 방전의 가능성이 높아 음(-) corona 배향은 안정성이 낮고 방전과 관련된 주변 기체의 화학적 구성 성분과 관계되어 고전압 인가 시간이 길면 박막 표면의 손상이 자주 발생되기 때문에<sup>[5]</sup> 인가시간을 단축시켜야 한다.

한편 비선형광학특성 증대는 유기 분자의 회전 및 이동도가 상대적으로 용이한 고분자 유리전이온도  $T_g$  이상의 온도 영역에서 전개된 열역학적 이론모형으로 간단히 기술된다.<sup>[8][9]</sup> 전기장과 비선형광학 유기분자의 쌍극자와의 상호작용 에너지가 열에너지에 비하여 작을 경우, SHG 계수  $d$ 는 유기분자의 단위 체적당 개수  $N$ , 배향 온도  $T$ , 인가 전기장  $E$ , 유기분자의 쌍극자모멘트  $\mu$  및 제1 초편극도  $\beta$ 와 관계되며 아래식으로 표현된다.

†E-mail: ywon@madang.ajou.ac.kr

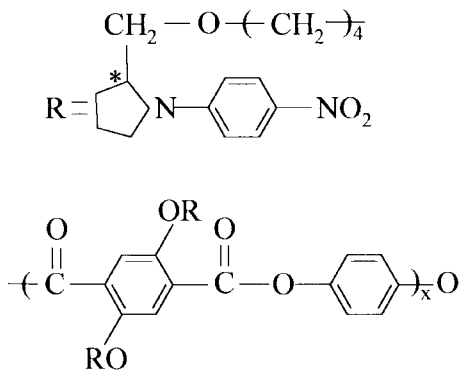
$$d \propto N\beta \frac{\mu E}{kT} \quad (1)$$

여기서  $k$ 는 Boltzmann 상수이다. 따라서 유기분자의 쌍극자모멘트에 작용하여 유기분자를 전기장 방향으로 배향시키고자 하는 전기장에너지  $\mu E$ 는 Brown 운동으로 배향분포를 등방화하고자 하는 열에너지  $kT$ 와 상반된 작용을 하기 때문에 배향 온도를 고분자 유리전이온도  $T_g$  이상으로 증가시키면 상대적으로 배향도와  $d$ 가 감소된다. 한편 배향 온도를  $T_g$  이하로 내리면 유전성 깨짐 범위 내에서 전기장 세기를 증대시켜야 한다.

본 연구에서는 고전압 인가 실시안을 줄일 수 있도록 펄스형 고압으로 corona 배향시키는 새로운 방법으로 비선형광학 고분자 박막을 배향하고 배향 전과정과 배향 후 이완이 일어나는 과정에서의 SHG 효과 변화를 인가 corona 전압의 펄스 반복을 및 배향 온도를 변수로 하고 in-situ로 측정하여 펄스 corona 배향에 의한 SHG 효과를 측정·분석하였다.

## II. 실험

본 실험에서는 견고한 막대형 폴리에스테르 주사슬에 유연격자인 4개의 폴리메틸렌기를 통하여 발색단 N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol(NPP)을 중합체의 반복 단위당 2개씩 결합시켜 NPP 발색단 함유량 46 mol%로 합성한 아래 그림 구조의 곁가지형 고분자계 NPP-PPT(poly(p-phenylene terephthalates(PPT))를 시료로 선정하였다. 이 시료는 (+) corona 배향 후 SHG 계수  $d_{33}$ 가  $140 \pm 40$  pm/V로 매우 큰 비선형광학 고분자 재료로 알려져 있다.<sup>[10]</sup>



이 NPP-PPT고분자 시료를 유기용매 1,2,2-tetrachloroethane에 완전히 용해시킨 후 ITO 유리판위에 회전 도포하여 NPP-PPT 고분자 박막을 제조하고, 50°C에서 24시간 건조시켜 용매를 제거하였다. 모든 시료 박막은 동일 농도에서 동일 회전 속도로 회전 도포 시켜 두께가 0.3 μm로 균일하도록 제작하였다.

SHG 신호는 Maker 무늬 방법<sup>[11]</sup>으로 측정하고 박막의 두께는 surface profiler TENCOR P-10으로 측정하였다. 또한 배향 전후 박막의 표면을 관찰하기 위하여 원자간력 현미경 AFM(Atomic Force Microscopy)을 사용하였다. Maker 무늬 측정장치는 일반적으로 사용되는 형태로 구성하였다. 사용 광원은 파장 1064 nm에서 펄스 반복을 10 Hz로 Q-스위칭 되는 Nd:YAG 레이저로 0.45 mJ 빔세기를 사용하였다. 레이저 빔세기는 Laser Probe 8610으로 측정하였다. 시료의 회전은

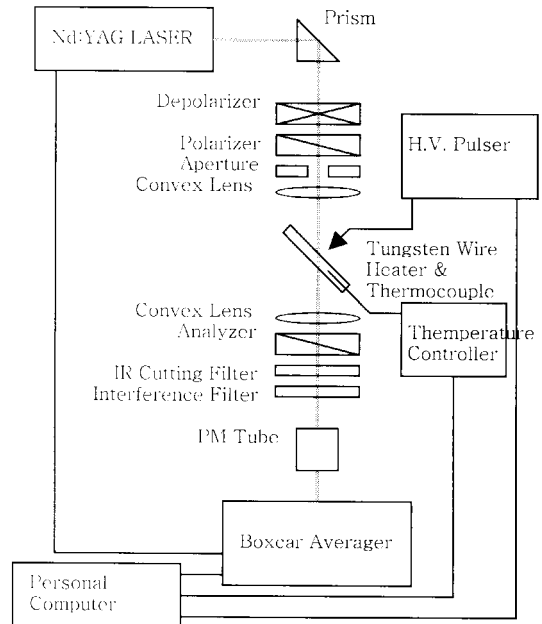


그림 1. in situ SHG 신호 측정장치.

Oriel stepper motor를 사용하여 0.1° 간격으로 회전시켰다. SHG 신호는 IR 차단 필터 및 532 nm 간섭 필터를 통과시킨 후 Hamamatsu R928 광전자 증배관으로 받아 SR 250 boxcar로 신호처리 후 RS-232 통신선으로 컴퓨터에 전산입력시켰다. 시료의 SHG 세기는 1 mm두께 y-cut quartz 결정판의 SHG 신호( $d_{11}=0.3$  pm/V)를 기준 신호로 하여 산출하였다.

in-situ로 corona 배향하면서 SHG 신호를 측정하기 위하여 그림 1과 같이 Maker 무늬 측정장치를 보완하였다. 시료장착용 구리 기판에 레이저 빔살이 투과할 수 있도록 직경 3 mm의 구멍을 뚫었고 양옆으로 heater와 열전대를 삽입하였으며 전극간격 6.5 mm에서 3.5 kV 전압을 인가하였다. 모든 시료는 편이상 입사각과 45° 되도록 고정하였다. 음(-)의 극성의 고전압 펄스 공급기 IRCO 10K-20을 사용하여 펄스폭을 4 μs로 고정하고 반복을 10 kHz, 5 kHz, 1 kHz, 0.5 kHz로 인가 펄스 전압을 가변하면서 각각 실험을 수행하였다. 배향 온도는 상온,  $T_g$  및  $(T_g \pm 10)^\circ\text{C}$ 의 4가지 온도에서 실험을 수행하였고, 같은 조건으로 음(-)의 직류 전압과 양(+)의 직류 전압인 경우에도 같은 실험을 수행하여 펄스전압 corona 배향의 경우와 비교하였다.

## III. 실험 결과 및 논의

corona 방전으로 박막 표면에 부착된 이온들이 박막 양 표면 사이에 전기장을 형성시키고, 이 전기장 때문에 발색단 분자들이 회전 토오크와 힘을 받아 발색단과 주사슬이 회전 및 이동되기 때문에 발색단 배향이 이루어진다. 이 전기장을 형성시키는 표면 이온 전하 밀도는 corona 전압의 크기와 극성, 전압 인가시간 및 박막온도의 함수임이 알려져 있다.<sup>[12]</sup>

본 실험에서는 여러 형태의 펄스 corona 전압으로 corona 전압 실제 인가 시간, 즉 펄스 반복율에 따른 corona 배향

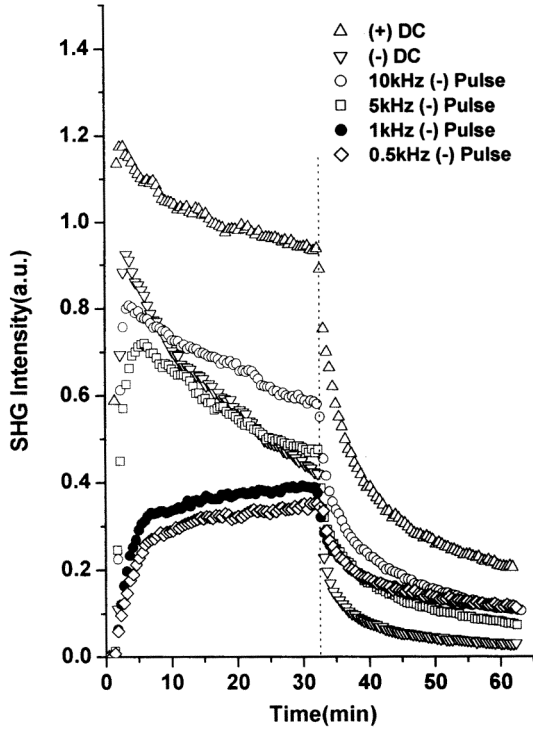


그림 2. 25°C에서 NPP-PPT 고분자박막의 배향 및 이완 시간에 따른 SHG 세기변화.

및 이완 효과의 변화를 배향 온도를 변화시키며 in-situ SHG 신호측정장치(그림 1)로 측정하여 corona 배향의 거동을 조사하였다. 모든 실험에서 corona 전압의 크기를 3.5 kV로 고정하고 (-)극성의 직류 전압(▽)과 반복율이 10 kHz(○), 5 kHz(□), 1 kHz(●), 0.5 kHz(◇)인 (-)극성의 펄스 전압으로 corona 배향시켰다. (+)극성의 직류 전압(△)에 의한 corona 배향을 비교실험 목적으로 추가하였다. SHG 세기 변화로 모든 배향거동을 실시간으로 측정하였다. 실험시작 10분전부터 실험온도를 일정하게 유지한 후 실험시간  $t=0$ 에서 3.5 kV로 고정된 corona 전압을 인가하여 배향시켰으며  $t=7$ 분부터 자연 냉각시키면서 상온에 근접한  $t=33$ 분에서 corona 전압을 단절시킨 후 계속하여 30분간 상온에서 이완 과정을 측정하였다.

실험 온도에 따른 측정결과를 종합 정리하여 상온에서의 실험을 그림 2에, 60°C( $T_g-10^\circ\text{C}$ )에서의 실험을 그림 3에,  $T_g=70^\circ\text{C}$ 에서의 실험을 그림 4에,  $T_g$  보다 10°C 높은 80°C에서의 실험을 그림 5에 나타내었다. 모든 그림에 표시된 측정치는 곡선들을 구분할 수 있도록 10회 측정하여 평균한 값 10개중 선정된 첫 번째 값이다. 그림에서 수직 큰점선은 자연냉각 시작 시점이고 수직 작은 점선은 corona 전압의 단절 시점이다. 실선은 실험 온도 변화 곡선이다.

그림 2~5의 배향곡선을 분석하기 위하여 첫 단계로  $t=0$ 에서 1분까지의 시간영역에서 SHG 세기의 시간에 따른 변화 형태를 아래 단일 지수 함수로 전산 맞춤하였다.

$$[I_{2\omega}(t)]^{1/2} = A \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2)$$

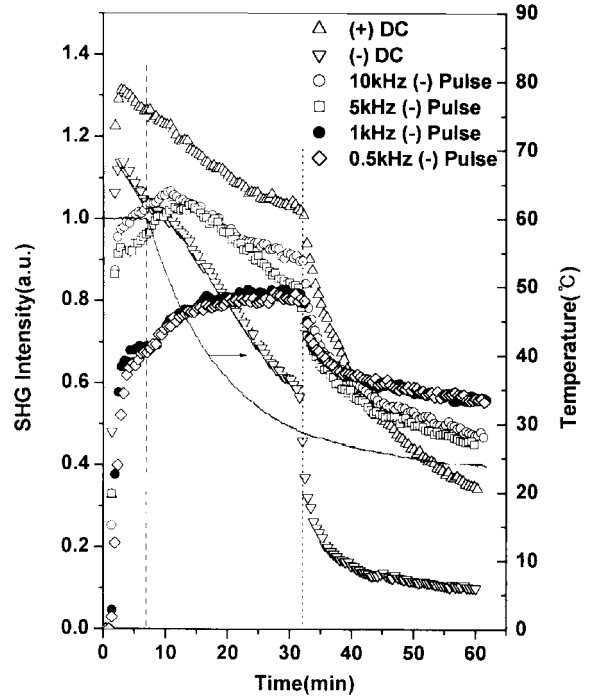


그림 3. 60°C에서 NPP-PPT 고분자박막의 배향 및 이완 시간에 따른 SHG 세기변화.

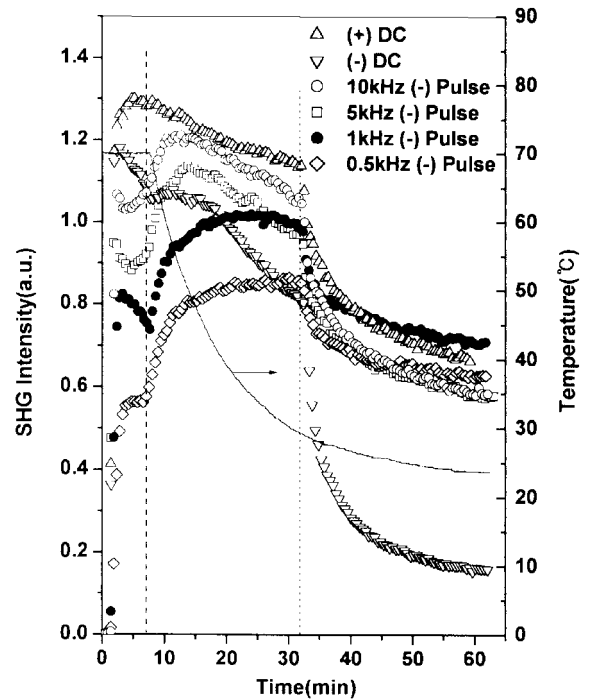


그림 4. 70°C에서 NPP-PPT 고분자박막의 배향 및 이완 시간에 따른 SHG 세기변화.

여기서  $I_{2\omega}(t)$ 는 배향 과정에서의 SHG 세기이고  $A$ 는 이 첫 단계 시간영역에서의 SHG 세기의 최대치이며,  $\tau$ 는 배향 시간 상수이다.

전산 맞춤으로 구한 배향 과정 시간 상수  $\tau$ 를 corona 전압

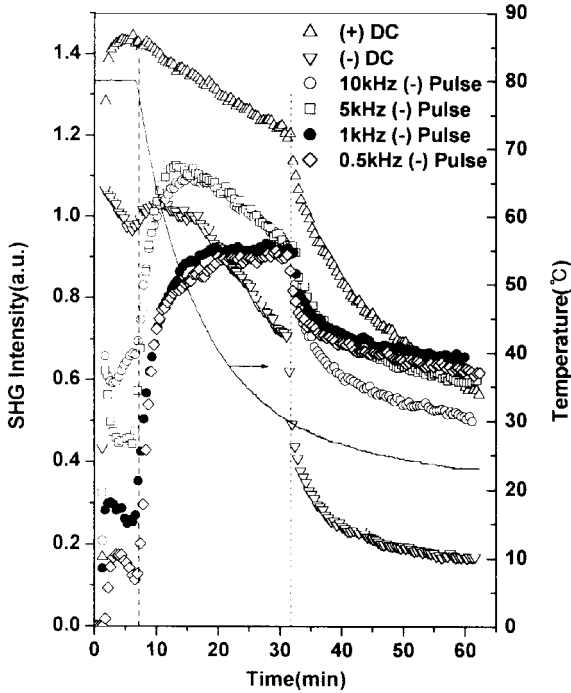


그림 5. 80°C에서 NPP-PPT 고분자박막의 배향 및 이완 시간에 따른 SHG 세기변화.

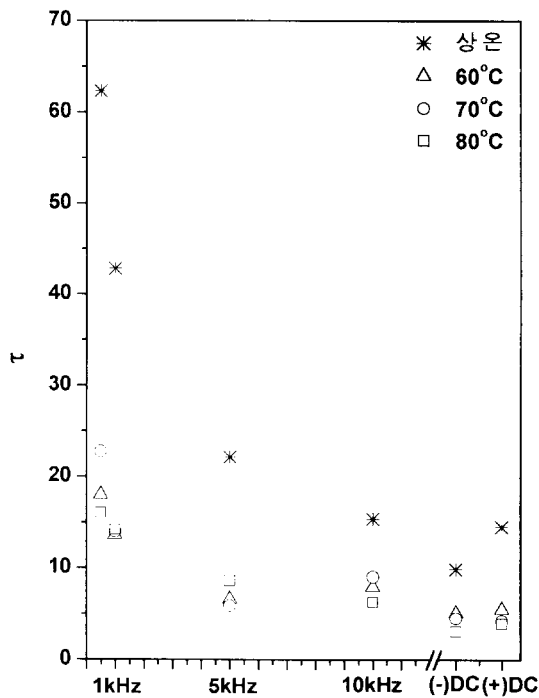


그림 6. corona 전압형태에 따른 NPP-PPT 고분자박막의 배향시간상수  $\tau$  변화: \*,  $\Delta$ ,  $\circ$  및  $\square$ 은 각각 상온, 60°C, 70°C 및 80°C 실험온도에서의 결과임.

형태에 따라 정리하여 그림 6에 나타냈다. 그림에서 배향온도에 따른 결과를 상온(\*), 60°C( $\Delta$ ), 70°C( $\circ$ ) 및 80°C( $\square$ )로 구별하여 표시하였다.

그림 6에서 펄스 반복율이 증가할수록 다시 말하면 펄스

corona 전압 실제 인가 시간이 길수록 배향 시간 상수는 작아져 (-)극성 직류전압의 값에 근접하고 있으며, 실험온도가 상승할수록 펄스와 직류와의 전압 형태에 따른  $\tau$  값의 차이가 줄어들음을 알 수 있다.

corona 전압을 인가할 때 배향 초기에서 나타나는 SHG 세기의 처음 급격한 상승은 corona 배향으로 생성된 박막 표면 전하 밀도에 의한 박막 내부 전기장으로 비교적 견고한 주사슬의 끝가지에 부착된 발색단 쌍극자가 반응하여 전기장 방향으로 빠르게 배향한 결과로 해석되며, 다음 느린 상승 곡선은 이 발색단 쌍극자들이 배향 방향으로 정렬하는 과정에서 발색단과 연결되어 있는 고분자 주사슬도 배향 발색단의 배향 방향으로 국소적으로 변형됨으로써 발색단 배향 증대에 기여한 것으로 해석된다. 또한 상온에서의 배향 결과는 corona 전압 배향시 발색단이 회전 또는 이동할 수 있을 정도의 충분한 국소 자유공간(local free volume)이 고분자망 속에 존재함을 의미하며, 유리전이온도  $T_g$  영역의 높은 실험온도에서의 배향증가는 전기장에 의한 발색단 회전 및 주사슬 변형이 고분자의 점성도 감소 및 유연성 증가로 더욱 용이해짐을 보여 주고있다. 실험시간 2분에서 7분까지 실험온도가 고온으로 유지되는 시간영역에서 펄스형 corona 전압의 경우, 실험 온도가 높고 펄스 반복율이 낮을수록 보다 현저하게 나타나는 SHG 세기의 급격한 감소현상은 식(1)에서 알 수 있는 바와 같이 발색단 배향을 등방화하고자 하는 열에너지  $kT$ 와 특정 방향으로 배향 하고자하는 전기장 에너지  $\mu E$ 의 상호 견제 작용에서 열에너지가 보다 크기 때문에 발생된 것으로 생각된다. 펄스형 corona 전압이 인가된 상태로 실험온도가 하강하는 7분에서 33분까지 시간 영역에서 그림 3~5에 나타난 배향도 상승 현상도 열에너지와 전기장에너지 상호견제작용에서 실험온도 하강으로 열에너지가 감소된 결과로 해석된다. 그러나, 그림 2~5에서 알 수 있는 바와 같이 corona 전압이 인가된 상태의 배향과정 중 실험시간 2분에서 33분 까지의 시간 영역에서 SHG 세기가 느리게 감소하는 현상은 표면 전하가 주변 공기 분자와 상호작용하여 중성화 되어 표면전하 밀도가 감소되는 원인과 박막 표면 전하가 박막속으로 침투하여 박막의 전기전도도가 증가되고 내부 전기장의 세기가 감소되는 원인의 복합으로 나타나는 corona 배향의 일반적현상<sup>[13]</sup>으로 판단된다.

이상 결과를 종합하면 1 kHz 펄스 corona 전압으로  $T_g$  부근의 실험온도에서 배향시키는 경우 실제 corona 전압 인가시간은 4 ms로 직류 corona 전압 인가시간의 1/250이지만 (-)직류로 corona 배향하는 경우보다 높은 배향 효과를 얻을 수 있었으며 인가 시간의 단축으로 배향 과정에서의 표면 손상을 획기적으로 감소시킬 수 있었다.

다음 corona 배향 후 이완과정을 분석하기 위하여, corona 전압이 단절 된 상온에서의 SHG 세기 이완을 나타내는 모든 실험곡선을 아래 식의 쌍 지수함수로 전산 맞춤하였다.

$$\left[ \frac{I_{2\omega}(t)}{I_{2\omega}(t_1)} \right]^{-1/2} = \left( A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad (3)$$

여기서  $I_{2\omega}(t_1)$ 는 인가 corona 전압 단절 시각에서의 SHG 세기이고,  $I_{2\omega}(t)$ 는 인가 corona 전압 단절 후 시간  $t$ 에서의

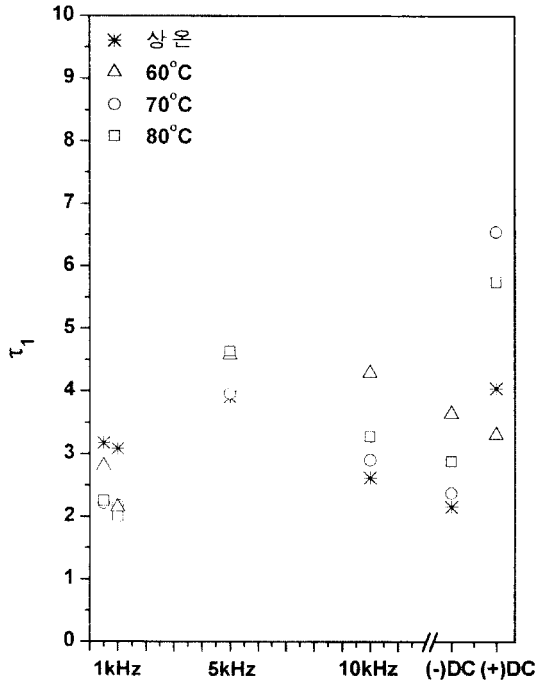


그림 7. corona 전압형태에 따른 NPP-PPT 고분자박막의 빠른 이완시간상수  $\tau_1$  변화: \*, △, ○, □은 각각 상온, 60°C, 70°C 및 80°C 실험온도에서의 결과임.

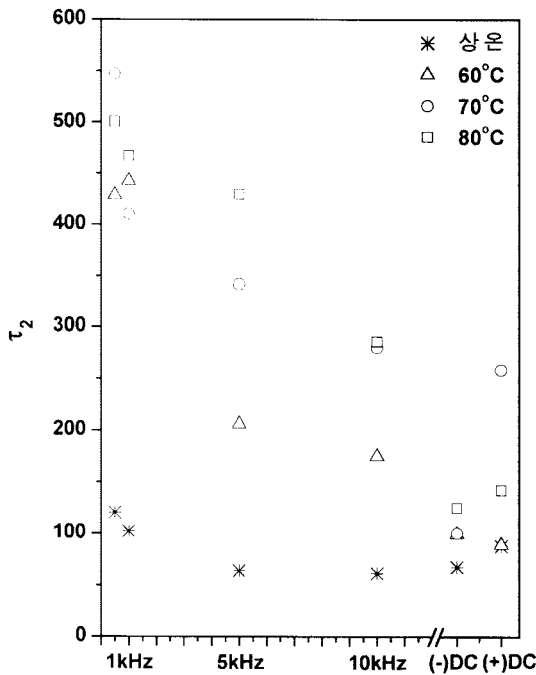


그림 8. corona 전압형태에 따른 NPP-PPT 고분자박막의 느린 이완시간상수  $\tau_2$  변화: \*, △, ○, □은 각각 상온, 60°C, 70°C 및 80°C 실험온도에서의 결과임.

SHG 세기이며,  $A_1$ 과  $A_2$ 는 초기  $t=0$ 에서 SHG의 세기를 나타내는 상수이고  $\tau_1$ 은 빠른 이완 상수,  $\tau_2$ 는 느린 이완 상수이다. 인가 corona 전압 형태에 따른 시간 상수  $\tau_1$  및  $\tau_2$  값을 그림 7 및 8에 나타내었다. 일반적으로  $\tau_1$ 으로 기술되는 초기

빠른 이완은 배향된 발색단이 다시 회전할 수 있는 자유도가 존재함을 의미하며 이 자유도는 발색단 주변의 국소 자유공간의 크기와 주사슬과 발색단의 연결강도에 따라 결정되는 것으로 해석되고 있다.<sup>[12,13]</sup>  $\tau_2$ 로 기술되는 종단의 느린 이완은 주사슬과 결가지에 부착된 발색단과의 강한 결합력 때문에 발색단들이 집단으로 배향하는 과정에서 특정 방향으로의 고분자 줄기가 이동하여 형성되었던 비등방 배열이 완화되면서 발생하는 현상으로 설명된다.<sup>[12,13]</sup>

NPP-PPT 고분자 박막을 corona 배향한 후 이완 과정을 기술하는 그림 7에서 빠른 이완 상수  $\tau_1$ 은 배향과정에서 인가한 corona 전압형태 및 실험온도에 따른 차이가 크지 않으며, 그림 8의  $\tau_2$  값은 실험온도가 상온일 경우를 제외하고 펄스 반복율이 적고 배향 실험온도가 높을수록 증가하고, 반복율이 크면 (-) 직류 corona 전압에서의 값에 접근하는 것을 알 수 있다.

70°C의  $T_g$  온도에서 배향한 후 이완되는 경우  $\tau_2$  값의 크기는 1 kHz 펄스에서의  $\tau_2=400$ 분을 (-) 직류에서의  $\tau_2=100$ 분과 비교하여 4배 이상 큰 값으로 나타났다. 따라서 펄스 corona 전압 효과는 주로 고분자 줄기 배향 증대 및 이완완화에 큰 도움을 준 것으로 해석된다.

본 실험시료인 NPP-PPT 고분자 박막을 corona 배향시킬 때 NPP 발색단 쌍극자들이 배향 방향으로 정렬하는 과정에서 발색단과 연결되어 있는 PPT 고분자 주사슬도 배향 발색단의 배향 방향으로 변형됨으로써 발색단 배향을 증대시켜주기 때문에 배향 과정에서 SHG 세기의 느린 증가 현상과 이완 과정에서 SHG 세기의 느린 감소현상이 나타나고 이 결과는 고분자 주사슬 일부가 재배열하는 이동결과로 해석할 수 있다는 본 실험결과를 박막표면의 형태 변형으로 확인하기 위하여 NPP-PPT 고분자박막 표면을 원자력간 현미경(AFM)으로 관찰한 결과를 사진1에 나타내었다. (a)는 배향전 표면이고, (b)는 (+)극성 직류 corona 전압으로 배향한 후 수십 Å 크기의 구역구조가 형성된 형상이고, (c)는 (-)극성 직류 corona 전압으로 배향한 후 구역 구조가 형성된 표면 사진이다. (b)에서는 산이 형성된 반면 (c)에서는 corona 전압이 (+)극성 경우와 반대로 인가되기 때문에 골이 형성되고 남은 부분이 산처럼 보인 것으로 판단된다. 그림 (d)는 반복율 10 kHz로 (-)극성 펄스 corona 전압을 인가한 결과의 구역구조 사진이다. 시료는 70°C 실험온도에서 배향된 그림 4의 NPP-PPT 박막시료를 사용하였다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 (-)극성의 경우 골 형성과 함께 나타난 산의 수는 (+)극성의 경우에 비하여 단위면적당 4배이상 많지만 산 높이는 낮음을 알 수 있고 이와 같은 경향은 펄스 corona 전압의 경우 더욱 현저함을 알 수 있다. (+)극성 직류 corona 전압으로 배향시킬 때 나타나는 구역구조 형성에 관한 해석은 참고문헌 10에 상세히 기술되어 있으며 (-)극성 corona 전압 배향의 경우 골이 형성된 구역구조 사진은 본 연구에서 최초로 얻은 결과이다.

#### IV. 결 론

고분자 박막을 비중심대칭 구조로 배향하여 2차비선형광학

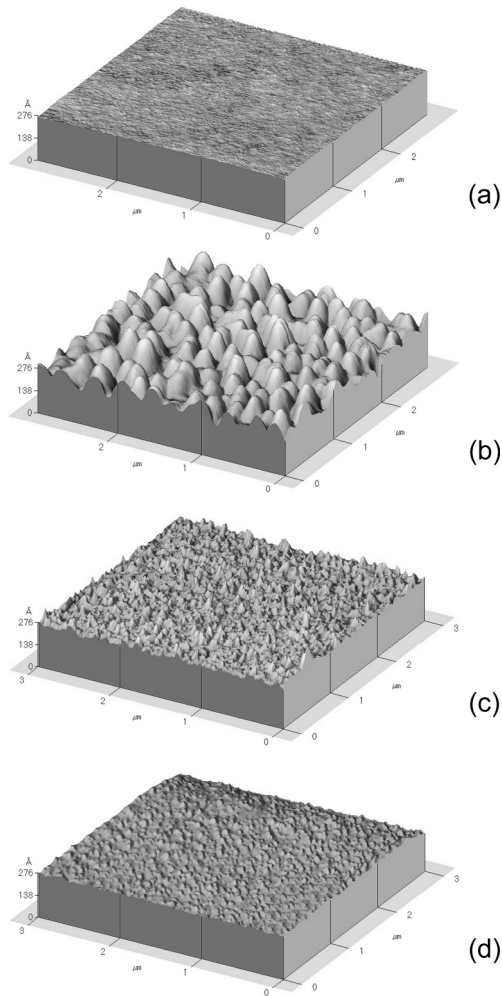


사진 1. 70°C 실험온도로 배향된 NPP-PPT 고분자박막들의 AFM 표면사진: (a) 배향전; (b) 양(+)의 직류 corona 전압으로 배향한 경우; (c) 음(-)의 직류 corona 전압으로 배향한 경우; (d) 반복율 10 kHz 음(-)의 펄스 corona 전압으로 배향한 경우.

특성을 증대시키기 위하여 주로 사용하는 방법은 직류 고압의 corona 방전에 의한 배향법이다. 본 연구에서는 이 직류 고압 대신 펄스화된 (-)극성 고압으로 corona 방전시키고, 펄스 폭을 4  $\mu$ s로 고정시키고 펄스의 반복율을 가변하여 실제 corona 전압 인가 시간과 배향도 증대와의 상호관계를 정성적으로 규명하였다. 배향도 증대는 NPP-PPT 고분자 박막을 사용하여 25°C, 60°C, 70°C 및 80°C( $T_g=70^\circ\text{C}$ )의 4개의 실험온도에서 SHG 세기 변화로 측정하였다.

주사율이 상대적으로 견고한 결가지형 고분자체인 NPP-PPT 고분자 박막을 상온에서 배향한 결과 발색단 주위에 국소 자유공간이 존재하여 발색단 배향이 이루어짐을 확인하였고, 고온에서 배향한 결과 펄스 corona 전압으로 배향한 결과가 직류 corona 전압으로 배향한 결과보다 효율적 배향에서 우수함을 알 수 있었으며 실제 고압 인가 시간의 단축으로 박막 표면손상을 획기적으로 감소시킬 수 있었다.

원자간력 현미경(AFM)으로 박막표면의 형태를 관찰한 결과

(+) corona 배향의 경우에는 구역 구조가 산의 형태임에 반하여, (-) corona 직류 및 (-) 펄스 고압 배향한 경우에는 골을 형성하는 구역 구조가 형성됨을 처음으로 확인하고 발색단 간 상호작용 및 발색단 배향과 연계된 고분자 주사슬의 배향이 SHG 세기 증대의 중요 요인임을 다시 확인할 수 있었다.

본 연구에서 사용한 펄스 corona 배향 방법은 펄스 corona 전압의 펄스 폭과 반복율 및 세기를 조절하면 박막 표면손상을 최소화하고 배향 효율을 극대화 할 수 있는 최적 실험 조건의 탐색이 가능하고, 실시간으로 고분자줄기 및 고분자속의 발색단 거동을 SHG세기로 연구할 수 있는 새로운 방법임을 보여주었다.

### 감사의 글

본 연구는 2000년 한국학술진흥재단(KRF-2000-015-DP 0172) 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참고문헌

- [1] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (John Wiley and Sons, New York, 1991).
- [2] H. S. Nalwa and S. Miyata, Eds. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (CRC Press, New York, 1997).
- [3] D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, "Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems," *Chem. Rev.* vol. 94, pp. 31-75, 1994.
- [4] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, "Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6, pp. 733-741, 1989.
- [5] H. L. Hampsch, J. M. Torkelson, S. J. Bethke, and S. G. Grubb, "Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing," *J. Appl. Phys.* vol. 67, pp. 1037-1041, 1990.
- [6] C. F. Gallo, "Coronas and Gas Discharges in Electrophotography," *IEEE Trans. Ind. Appl.* IA-11, pp. 739-748, 1975.
- [7] J. R. Hill, P. Pantelis, P. L. Dunn, and G. J. Davies, "Organic polymer films for second-order nonlinear applications," *proceedings SPIE*, vol. 70, 1147, pp. 165-176, 1989.
- [8] K. P. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, "Second harmonic generation in poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.* vol. 49, pp. 248-250, 1986.
- [9] P. N. Prasad and D. R. Ulich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers* (Plenum Press, New York, 1988).
- [10] S. H. Lee, Y. K. Kim, and Y. H. Won, "Nonlinear Optical Properties of Poly-p-(phenylene terephthalates) with Side Group Chromophores," *Macromolecules* vol. 32, pp. 342-347, 1999.
- [11] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, "Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and

- Uniaxial Crystals," *J. Appl. Phys.* vol. 41, no. 4, pp. 1667-1681, 1970.
- [12] H. Wang., R. C., Jarnagin, and E. T., Samulski, "Electric Field Poling Effects on the Molecular Reorientational Dynamics of Side-Chain Nonlinear Optical Polymers," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 4705-4713, 1994.
- [13] H. L. Hampsch, J. Yang, G. K., Wong, and J. M., Torkelson, "Dopant Orientation Dynamics in Doped Second-Order Nonlinear Optical Amorphous Polymers. 1. Effects of Temperature above and below  $T_g$  in Corona-Poled Films," *Macromolecules*, vol. 23, pp. 3640-3647, 1990.

## Second harmonic generation of pulsed corona-poled nonlinear optical polymer films

Jun-Soo Kim, Jong-Ha Lee, Hwang-Un Lee, and Sang-Youl Kim

*Department of Molecular Science and Technology*

Young-Hee Won<sup>†</sup>

*Department of Physics Ajou University, Suwon 442-749, KOREA*

<sup>†</sup>*E-mail: ywon@madang.ajou.ac.kr*

(Received April 4, 2002 ; revised manuscript received June 17, 2002)

The molecular orientational dynamics of the nonlinear optical(NLO) side-chain polymer N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol-poly (p-phenylene terephthalates) have been studied using nonlinear optical responses as measured by second harmonic generation (SHG). A new pulsed corona poling is used to orient the NLO chromophores and the polymer segments into the noncentrosymmetric structure required to obtain the SHG signal. By corona poling of negative high voltage pulses with variable repetition rates (between 0.5 and 10 kHz) at temperature between 25°C and 80°C, well below and about the glass transition temperature 70°C, the side-chain chromophores and the polymer chain contour rearrange themselves and create the domain structure observed by atomic force microscopy(AFM). The pulsed corona voltage enhances the orientational ordering of the NLO chromophores and also significantly influences the growth of SHG signal and the improved relaxation behavior after the poling field is removed, reducing the visible damage to the polymer film dramatically. This new pulsed corona poling experiment gave direct in situ evidence that the NLO chromophore and the polymer backbone undergo anisotropic rearrangement during the poling process.

*Classification code* : NL.010.