

Stilbene 유도체를 포함하는 비선형 광학 고분자 물질의 선형 및 비선형 광학 특성

정 태 형[†] · 황 월 연 · 김 장 주

한국 전자 통신 연구소, 기초 기술 연구부

(1994년 4월 21일 접수)

Linear and Nonlinear Optical Properties of Stilbene Derivative Nonlinear Optical Polymer

Taehyung Zyung[†], Wol-Yon Hwang, and Jang-Joo Kim

Electronics and Telecommunications Research Institute P. O. Box 106,

Yusong, Taejon Korea 305-600

(Received April 21, 1994)

요 약 : stilbene 유도체를 옆사슬로 포함하는 PMMA 기본 사슬 공중합 광학 비선형 고분자의 광학 선형 및 비선형 특성을 측정하고 결과와 측정 방법에 대해 간략히 고찰하였다. 굴절률의 파장에 따른 분산은 Sellmeier 식에 잘 맞았으며 광표백의 진화 과정은 점진적으로 일어났고 흡수가 큰 파장에서 광표백하였을 때 흡수가 작은 파장에 비하여 가파르게 변화하는 것을 보여 주었다. 전기 광학 계수는 poling field의 증가에 따라 유리 전이 온도까지는 선형으로 증가 하였으며 $1.3\mu\text{m}$ 파장에서는 $0.15(\text{pm/V})/(\text{MV/m 전계})$ 의 비율로 증가하였다. 전기 광학 계수의 시간에 따른 완화는 40여일이 지나도 그 크기가 10% 내외에서 큰 변화가 없었다.

Abstract : Linear and nonlinear optical properties are measured and discussed for the PMMA based nonlinear optical copolymer with stilbene derivative as side chain. Dispersions of refractive indices with optical wavelength are fitted well with Sellmeier's equation. Evolution of photobleaching proceeds gradually and the bleach front is steeper when bleached with highly absorptive wavelength than when with low absorptive wavelength. Electro-optic coefficient increases linearly with poling field up to glass transition temperature and the rate of increment is $0.15(\text{pm/V})/(\text{MV/m electric field})$ at $1.3\mu\text{m}$. Relaxation of electro-optic coefficient is very slow, so that the amount of the coefficient was changed little even after 40 days.

Keywords : nonlinear optical polymer, refractive index, electro-optic coefficient, photobleaching.

서 론

레이저의 발명으로 비선형 광학 성질에 대한 연구가 시작된 이래, 고분자 박막에서의 광학 비선형성에 대한 연구도 활발해지고 있다. 특히 무기물로 이루어진 비선형 광학 물질과는 달리 고분자 물질

의 경우, 광학 비선형성을 나타내는 분자의 특성이 그대로 나타나므로 여러 가지 분자의 설계와 합성 경로를 통해 다양한 물질을 합성할 수 있으며, 가공의 용이성, 저렴한 가격 등의 잇점을 가지고 있어 고분자 물질의 선형 및 비선형 광학 특성에 대한 연구가 중요해지고 있다.

비선형 광학 특성에는 외부 빛에 대해 2차 조화파 생성, Pockel 효과 등의 2차 광학 비선형성과 Kerr 효과 등의 3차 광학 비선형성이 있으며 고분자 물질의 경우 3차 광학 비선형성은 비국재 π -전자에 의해 빛의 섭동에 대한 응답속도가 매우 빠른 특징이 있으나, 실용화 시키기에는 그 크기가 매우 작아 아직 기초 연구 단계에 머물러 있다.

2차 비선형 고분자 박막의 응용 분야는 주로 도파로형 전기 광학 변조기/스위치¹ 또는 도파로형 2차 조화파 발생기 분야 등이다.² 광도파로 소자는 빛을 도파로 내에 속박(confinement)시키는 것으로부터 출발한다. 빛을 속박시키는 데는 도파로와 도파로 주위 매질의 굴절률 차이에 의한 전반사 효과를 이용한다. 유기물 광도파로 소자의 경우 수직 방향의 속박은 도파층 위 아래에 굴절률이 도파층보다 낮은 완충층을 쌓으므로 해결한다. 띠 도파로(channel waveguide)를 형성시킴으로써 빛을 속박시키기 위해 굴절률을 낮추는 여러 가지 방법^{3,4,5}이 있으나, 본 연구에서는 광표백(photobleaching) 방법⁶을 이용하였다. 광표백은 색소에 빛을 조사하여 표백시킴으로써 광이성질화 혹은 광분해(photodecomposition)되어 다른 구조의 화합물로 변화됨으로써 굴절률을 낮추는 방법이다. 이때 형성되는 굴절률 변화는 박막의 깊이에 따라 수직 방향으로 굴절률 분포를 지닌다. 이와 같이 광도파로 소자의 기본은 굴절률 차이에 의한 빛의 속박에 기초하기 때문에, 광도파로 소자의 설계를 위해서 도파층과 완충층의 굴절률과 광표백에 의해 형성되는 굴절률 분포에 대한 정보가 필요하다. 따라서, 도파로의 구조를 설계하기 위해서는 고분자 박막의 굴절률, 굴절률 분산 곡선, 공간적 굴절 분포 등 선형 광특성 등이 먼저 측정되어야 한다. 또한, 전기 광학 변조기로 사용되기 위해서는 2차 비선형 광학 특성인 박막의 전기 광학 계수에 대한 측정이 이루어져야 한다. 빛이 박막 내를 통과하면서 생기는 손실도 광도파로 소자로 제작할 때 고려하여야 할 중요한 특성이다.

본 논문에서는 Fig. 3의 화학식과 같이 metha-

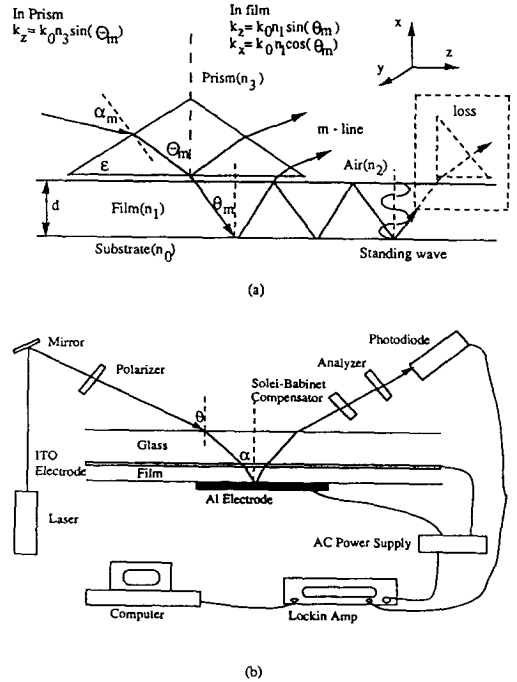


Fig. 1. (a) Coupling of incident light to waveguide by prism coupler for the measurement of refractive index and film thickness. All setup including dashed inset "loss" is used for the measurement of optical loss. (b) Schematic diagram of reflection method for electro-optic coefficient measurement.

cryl 단위로 되어 있는 주쇄에 비선형 광학 특성을 나타내는 stilbene 유도체 (4-dimethylamino-4'-nitrostilbene; DANS)가 옆사슬로 붙어 있는 P2ANS가 MMA와 0.5:0.5의 비율로 공중합되어 있는 비선형 광학 고분자(P2ANS(0.5:0.5); Hoechst Celanese Co.에서 구입)를 사용하였다. 이 고분자 박막의 선형 광특성인 굴절률, 굴절률의 파장에 대한 분산 곡선, 공간적인 굴절률의 분포 등과, 비선형 광특성인 전기광학 계수의 측정에 대해 고찰하였다. 일반적으로 이러한 side-chain copolymer는 host polymer와 색소가 손님-주인(guest-host) 계로 이루어져 있는 것보다 많은 양의 색소를 균일하게 포함하고 있으며, 열적 안정성이 높을 뿐 만 아니라, 시간에 따른 전기 광학 계수의 이완

(relaxation)이 매우 느린 장점을 가지고 있다.⁷

실 험

굴절률 및 박막 두께 측정. 고분자 박막 상태에서의 굴절률의 측정법으로는 ellipsometry나⁸ m-line법⁹ 등이 많이 사용되고 있다. Ellipsometry 법은 박막에서 흡수를 보정해 주어야 되기 때문에 흡수가 있는 물질에서는 정확한 측정이 어렵다. 본 연구에서는 prism coupling을 이용한 m-line법을 사용하였다. 이는 prism을 박막에 coupling시켜 도파로에 특정 도파 모드의 빛을 여기시키고 이 때의 결합각을 얻음으로써 박막의 두께와 굴절률을 함께 얻을 수 있다. Fig. 1(a)는 빛이 prism coupler를 통해 결합되는 과정을 나타낸 것이다. 빛이 prism coupler를 통하여 도파로 내에 결합되려면 도파로 내에서의 유효 전파 상수와 prism 내에서 광도파로를 따르는 전파 상수가 같아야 하는 위상 정합 조건과 광도파 방향에 대해 수직한 방향에 따른 정상파 조건을 만족해야 한다.⁹ 이 두 가지 조건을 만족하게 될 때 모드 m에 대해 유효굴절률 $n_{\text{eff},m}$ 과 결합각과의 관계는 다음과 같이 주어진다.

$$n_{\text{eff},m} = n_3 \sin\{\varepsilon + \sin^{-1}[\sin(\alpha_m)/n_3]\} \quad (1)$$

여기서, n_3 는 사용된 prism의 굴절률, ε 는 prism의 내각, α_m 는 측정된 결합각을 나타낸다. 모드가 기본 모드와 첫 번째 모드를 포함하여 두 개 이상 존재하게 될 때, 이들 유효굴절률로부터 다음 식을 통해 박막의 굴절률 n_1 을 얻을 수 있다.

$$n_1^2 = (n_{\text{eff},0}^2 \phi_1^2 - n_{\text{eff},1}^2 \phi_0^2) / (\phi_1^2 - \phi_0^2) \quad (2)$$

여기서 ϕ_0 , ϕ_1 는 각각 박막과 공기, 박막과 기판 사이에서 반사할 때 생기는 Fresnel 위상 변화이며 매질의 굴절률 및 입사각에 의존한다.⁹ 식 (2)에서 얻어진 박막의 굴절률 n_1 을 이용하여 다음 식으로 부터 박막의 두께 d를 얻는다.

$$2k_0 n_1 d \cos \theta_m = 2m\pi + \phi_1 + \phi_2, \\ m=0,1,2,\dots \quad (3)$$

k_0 는 진공 속에서의 빛의 파수이고, θ_m 는 박막 내에서의 빛의 입사각이다.

광표백법(photobleaching)을 이용하여 고분자 박막에 광도파로를 만들 때에는 박막의 깊이 x에 따른 굴절률의 분포를 갖게 되는데, 이 때의 분산식은 측정파장 λ_0 에 대하여 역WKB방법¹⁰에 근거하여 다음과 같이 표현되며,

$$(2\pi/\lambda_0) \int_{x_1}^{x_2} [n^2(x) - n_{\text{eff},m}^2(x)]^{1/2} dx \\ = (m+1/2)\pi \quad (4)$$

이로 부터 굴절률의 공간적 분포에 대한 분포 곡선을 얻을 수 있다.

비선형 광학 고분자 용액을 수정 기판위에서 spin-coating하여 약 $2.5\mu\text{m}$ 두께의 박막을 형성시킨 뒤 Mask aligner(Karl-Suss MJB3)로 부터 10 mW/cm^2 의 세기를 가진 UV 빛을 조사하여 광표백 시킴으로써 광학 비선형 고분자의 화학적 구조를 변화시켜 굴절률의 변화를 얻었다. Mask aligner로 부터 나오는 UV는 366nm를 중심으로 한 자외선이다. 광원의 파장에 따른 박막의 수직 굴절률 분포 형태를 규명하기 위해 UV 빛 이외에도 아르곤 레이저로 부터 발진되는 514.5nm, 458nm의 빛으로 광표백하였다. 굴절률의 파장에 따른 분산을 관찰하기 위해 0.6328, 0.83, 1.3, $1.52\mu\text{m}$ 의 파장으로 굴절률을 측정하였다. 결합각을 측정하기 위해 사용된 회전기는 10^{-3} 도 정도의 정밀도를 갖고 있다. 위에 언급한 m-line법을 이용하여 측정 파장에 따른 굴절률의 분산과 광표백에 의해 형성되는 굴절률의 공간적 분포 변화 과정을 고찰하였다.

전기 광학 계수의 측정. 전기광학 계수를 측정하는 방법으로는 Michelson 간섭계를 이용한 방법¹¹과 편광 변조법¹²이 있다. 여기서는 외부의 기계적인 진동에 영향을 많이 받는 Michelson 간섭계와는 달리 진동에 영향을 받지 않고 안정한 편광 변

조법을 이용하여 전기 광학 계수를 측정하였다. 측정 장치는 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같고, 박막에 입사하는 p파와 s파는 박막내에서 각각 전장에 의해 서로 다른 위상으로 변조되고 초기 위상차를 조절하기 위해 Soleil-Babinet 보상기를 사용한다. 입사광이 p파와 s파로 나뉘어 입사할 때 출력광의 세기 I_o 는 다음과 같이 주어진다.

$$I_o = 2I_c \sin^2(\phi_{sp}/2) \quad (5)$$

ϕ_{sp} 는 s와 p파 사이의 위상차이며 I_c 는 최대 출력의 반값이다.

ITO가 입혀진 유리 기판에 θ 의 각도로 입사하여 α_p 의 입사각으로 박막 내로 입사되는 편광 빛은 박막 내에서 전장에 의해 변조된 후 전극으로 쓰이는 알루미늄에 의해 반사되며 이때 p파와 s파 사이의 변조위상차 $\delta\phi_{sp}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\delta\phi_{sp} = \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (6)$$

$$\Gamma_m = \frac{2\pi^3 V_m \gamma_{33}}{3\gamma d} \left(2d/\cos\alpha_p - \frac{4d^2}{\sin^2} \frac{\sin^2\theta}{(1-\sin^2\theta/n^2)^2} \right) \sin^2\alpha_p \quad (7)$$

여기서, ω_m 는 변조 주파수, d 는 박막의 두께, V_m 는 변조 전압 진폭을 나타낸다. 위 식들은 굴절률이 $n_o \cong n_e = n$ 이고, 대칭조건에 의해 박막에 평행 또는 수직인 방향에서의 전기 광학 계수의 성분이 $\gamma_{33} = 3\gamma_{13}$ 인 조건 (poling된 박막의 대칭조건이 이 경우에 해당한다)일 때를 가정한 것이다. 변조 위상차이는 p파와 s파 모두 전기 광학 효과에 의해 야기되는 굴절률의 변화와 굴절각의 변화에 의한 광경로 차이 s 에 의해 일어나는 각각의 위상 변화의 차이이다.

식 (5)와 같이 주어지는 출력 곡선에서 작은 변조 신호에 대하여 가장 선형 변조가 되는 지점인 $\phi_{sp} = \pi/4$ 에서 변조 신호를 측정하면 변조 신호광 I 와 I_c 사이의 근사 관계식 $I/I_c = \delta\phi_{sp}$ 로부터 전기광학 계수 γ_{33} 가 다음과 같이 얻어진다.

$$\gamma_{33} = \frac{3\gamma_{13}}{4\pi V_m I_c n^2} \frac{(n^2 - \sin^2\theta)^{3/2}}{(n^2 - 2\sin^2\theta)} \frac{1}{\sin^2\theta} \quad (8)$$

여기서 I_m 은 변조 신호의 진폭이다. 박막에서의 흡수가 없고 기관과 고분자 사이의 계면에서 반사되는 빛에 의한 간섭이 없을 때에는 p파와 s파의 초기 위상 차이가 $\pi(1/2+m)$ 인 경우 변조 신호의 크기가 같아야 하지만 박막에서의 흡수가 무시할 수 없을 정도로 클 경우에는 흡수를 고려한 보다 복잡한 식을 이용해야 할 필요가 있다.¹³

비선형 광학 고분자의 전기 광학 계수 측정을 위해 고분자 박막을 인듐 주석 산화막(ITO)이 얇게 입혀진 유리 기판 위에 약 $2\mu m$ 정도 두께로 스퍼터 코팅하여 입히고 그 위에 알루미늄 박막을 열 증착법(thermal evaporation)으로 입혀 전극으로 사용하였다. ITO와 알루미늄을 전극으로하여 Fig. 2(a)의 과정에 따라 전기장 poling을 한 후 전기 광

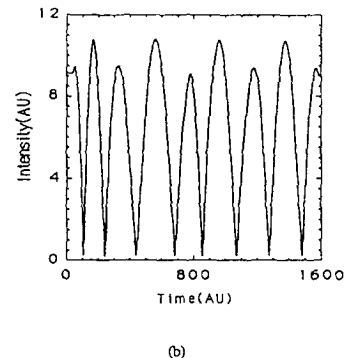
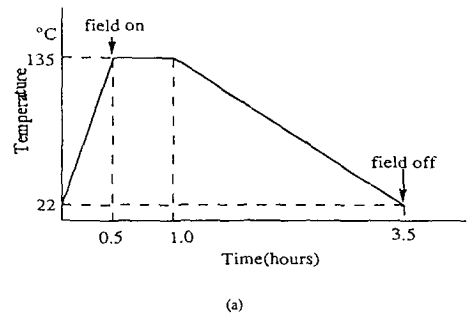


Fig. 2. (a) Schematic representation of the poling procedure. (b) Raw modulated signal waveform obtained by reflection method.

학 계수를 측정하였다. 100V의 변조 전압을 가하였으며 입사 각도는 45° 로 하였다. 위 방법으로 얻어지는 p파와 s파의 위상 차에 따른 반사 빛의 변조 신호는 Fig. 2(b)와 같은 형태로 얻어진다. 변조 신호의 최고점은 p파와 s파의 위상 차가 $\pi/2 + m\pi$ 일 때이며 최소점은 $m\pi$ 일 때이다. 기준 신호(reference signal)는 chopper를 이용하여 얻었다. 박막에 의한 흡수는 무시할 수 있을 정도로 작은 것으로 가정하였으며, 위 식 5, 6, 7, 8을 이용하여 전기 광학 계수를 계산하였다. 고분자 양면에서 반사되는 빛에 의한 간섭 효과를 최소화 시켜 주기 위하여 크고 작은 두께의 변조 진폭을 평균한 값을 이용하였다.¹² 전기 광학 계수를 poling field, poling 온도, 시간에 따라 측정하였다.

진행 손실의 측정. 도파로 소자에서의 손실은 크게 도파로 속으로 빛을 입사시키고 빼낼 때 발생하는 결합 손실과 도파로 내에서 진행할 때 일어나는 진행 손실 등이 있다. 도파로에는 평면에서 빛이 진행하는 평면 도파로(slab waveguide)와 빛이 속박된 상태에서 진행하는 채널 도파로(channel waveguide)의 두 가지 형태가 있는데 여기서는 평면 도파로에서의 진행 손실에 대해 측정하였다. 이 진행 손실은 물질 자체에 의한 흡수 손실과 박막에서의 먼지 등에 의한 산란 손실 등을 포함하고 있다. 평면 도파로에서의 진행 손실 측정은 두 개의 prism을 coupling하거나 prism과 grating의 조합으로 측정하는 방법이 주로 쓰이며, 첫 번째 prism을 통하여 빛을 도파로 내에 결합시키고 두 번째 prism 혹은 grating을 통해 빛을 빼낸다. 여기서는 두 prism 사이의 거리를 변화시키면서 도파로를 통과한 후 나오는 빛의 세기를 측정하여 박막의 진행 손실을 측정하였다. 이 과정을 Fig. 1 (a)에 점선으로 된 부분을 포함하여 나타내었다. 진행 손실은 박막의 표면 상태에 따라 크게 좌우되므로 매우 깨끗한 박막을 필요로 한다.

결과 및 고찰

굴절률.

파장에 대한 굴절률의 분산: 원래의 P2ANS와 표백된 박막의 굴절률의 파장에 대한 분산은 Fig. 3과 같다. 광표백된 고분자는 전 파장에 걸쳐서 광표백 되지 않은 것에 비해 굴절률이 낮았다. 파장이 짧아짐에 따라 P2ANS의 굴절률이 급격히 증가하였는데 이는 광학적 공명 효과에 의한 것이며 광표백된 경우 그 증가율이 보다 낮은 것은 화학적 구조가 바뀌어 짐으로써 짧은 파장에서의 공명 효과가 떨어지기 때문이다. UV-VIS 스펙트럼에서 순수 P2ANS의 최대 흡수가 일어나는 파장이 450nm이며 광표백이 진행됨에 따라 피크가 점차 감소하면서 약 300nm 근방의 피크가 커짐을 관찰하였다.¹⁴ 같은 이유로 광표백된 것과 광표백하지 않은 것 사이의 굴절률의 차이는 파장이 짧을 수록 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이들 굴절률의 분산을 단일 진동자 모델에 기초한 Sellmeier 식¹⁵

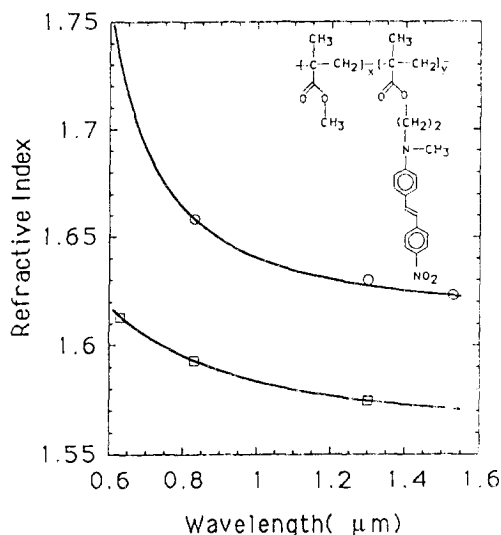


Fig. 3. Dispersion curves of refractive indices of P2ANS film with optical wavelength. Solid lines are best fitting by Sellmeier's equation with coefficients listed in Table 1.

Table 1. Sellmeier's Coefficients Giving Best Fit to Experimental Dispersions of Refractive Indices

물 질	A	B	C
P2ANS 0.5:0.5	2.85683	-0.44419	-0.21405
광표백 안한것	2.27865	0.32204	0.21818

$$n^2 = A + B/(1 - C/\lambda^2) \quad (9)$$

으로 fitting 한 결과 Table 1과 같은 값을 가지면 Fig. 3에서 보는 바와 같이 측정된 굴절률 값들과 잘 맞는 것을 보여 주었다. 위 식에서 상수 A, B, C는 각각 background, oscillator strength, 공명 주파수와 관계를 가지며, $\sqrt{C}$ 는 UV 스펙트럼의 최대 흡수띠와 관련이 있으며 음수 값을 공명 주파수가 없음을 의미한다.¹⁶ Table 1에 의하면 광표백 안한 P2ANS의 경우 $\sqrt{C} = 0.467$ 로 이는 박막의 UV 스펙트럼에서 최대흡수 값인 $0.45\mu\text{m}$ 과 유사한 값을 갖는 것을 보여 주고 있다.

광표백에 의한 굴절률의 변화 과정 : 광표백 시간에 따른 굴절률의 변화는 광도파로 소자 제작시 도파로의 폭과 두께를 결정하는 데 매우 중요하게 사용한다. UV 빛의 조사에 따른 굴절률의 진화과정을 Fig. 4에 나타내었다. 굴절률 측정에 사용된 파장은 830nm 이었으며 두께는 $4\mu\text{m}$ 정도로 하였다. Fig. 4에 의하면 광표백면(bleach front)은 가파른 것을 보여 주고 있으나, 광표백되는 속도는 매우 느린 것으로 나타나고 있다. Mask aligner에서 방출되는 UV 빛($10\text{mW}/\text{cm}^2$)으로는 130시간이 지나도 완전히 광표백 되지 않고 있음을 알 수 있다. 고분자 박막의 광학 특성에 큰 변화를 주지 않으면서 광표백 시간을 단축하는 방법으로는 감광제를 첨가하는 방법이 있다. Benzildimethylketal이라는 감광제를 사용하여 광표백 시간을 3~5배 단축시킨 결과가 보고되었다.^{17,18} 광표백 시간이 경과함에 따라 표면에서의 굴절률이 점점 감소하는 것을 보여 주고 있으며 고분자 박막 내에서는 굴절률이 점진적으로 변화하고 있음을 보여 주고 있다. 굴절률 분포곡선의 광표백 빛의 파장에 따른 변화는 Fig. 5에 나타내었다. 같은 시간 동안 광표백하였을 때

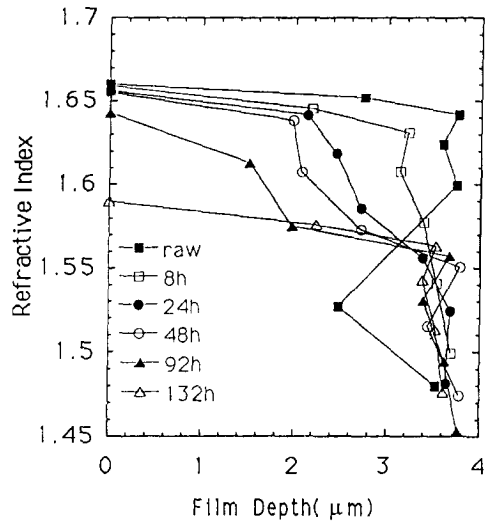


Fig. 4. Evolution of refractive index profiles in P2ANS film formed by photobleaching with UV light.

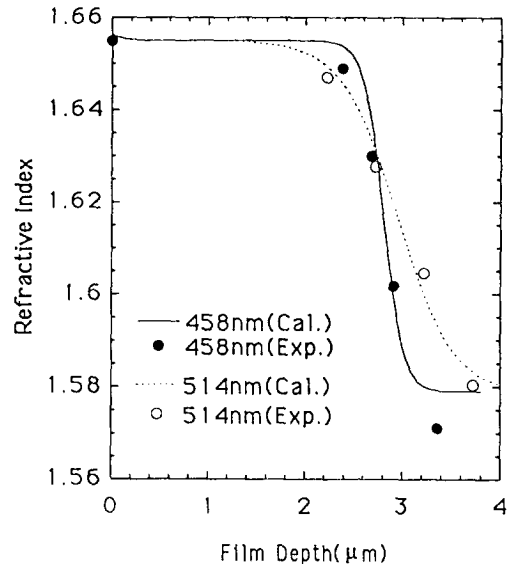


Fig. 5. Refractive index profiles at two different bleaching wavelengths for same bleaching time.

458nm에 의한 굴절률 분포곡선이 514.5nm에 의한 굴절률 분포곡선보다 더욱 가파른 것을 보여 주고 있다. Fig. 5에서 실선은 광표백에서의 광화학 반응이 one-photon process이고 광생성물에 의한

흡수를 고려한 식¹⁹을 이용하여 계산된 값으로 실험에 의해 얻어진 굴절률 분포를 잘 묘사해 주는 것을 보여 주고 있다. 458nm에서의 빛의 흡수는 514.5nm에서의 흡수보다 더 크므로¹⁴ 박막 내에서 빛이 진행하면서 빛의 세기가 458nm에서는 더욱 빨리 감소하게 된다. 그러므로, 보다 큰 흡수를 일으키는 빛에 의하여 형성된 굴절률 분포곡선은 보다 작은 흡수를 일으키는 빛에 의하여 형성된 것보다 더욱 가파르게 된다.

전기 광학 계수.

Poling Field와 전기 광학 계수 : 고분자 박막 내에서의 전기 광학 계수는 비대칭 정도, 즉 chromophore가 얼마나 많이 규칙적으로 한 방향으로 배열되어 있는가에 의해 영향을 받는다. 이 비대칭 정도는 poling시 가해주는 전장의 크기에 의해 조절될 수 있다. Fig. 6에 의하면, 각 빛의 파장에 대해서 전기 광학 계수는 poling field에 따라 isotropic 모델²⁰에서 예상되는 바와 같이 선형으로 증가하는 것을 보여 주고 있다. 일정한 poling field에서의 전기 광학 계수는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 파장이 작아짐에 따라 증가하는 것을 보여 주고 있는데 이것은 광학적 공명(optical resonance) 효과에 의한 것으로 풀이된다. 즉 짧은 파장으로 갈수록 비선형 고분자에 의한 공명 흡수가 있게 되고 이 흡수에 의해 보다 더 많은 물리적 작용에 의한 기여가 있게 되므로 전기 광학 계수가 커지게 된다. 또한, 광통신에서 많이 사용되는 파장 1.3 μ m에서의 전기 광학 계수 γ^{33} 의 변화(Fig. 6의 $\diamond$)를 살펴보면, poling 전계에 따라 약 0.15(pm/V)/(MV/m poling 전계)의 비율로 증가함을 알 수 있으며 만약 poling 전기장을 breakdown 전계인 200MV/m 정도 까지 증가시킬 때 전기광학 계수가 선형적으로 계속 증가된다면 약 30pm/V의 전기 광학 계수가 얻어지리라 예상된다.

Poling 온도와 전기 광학 계수 : poling 온도에 의한 poling의 효율을 보기 위해 1.3 μ m 파장에서 온도에 따른 전기 광학 계수의 변화를 측정하여 Fig. 7(a)에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 보는 바와

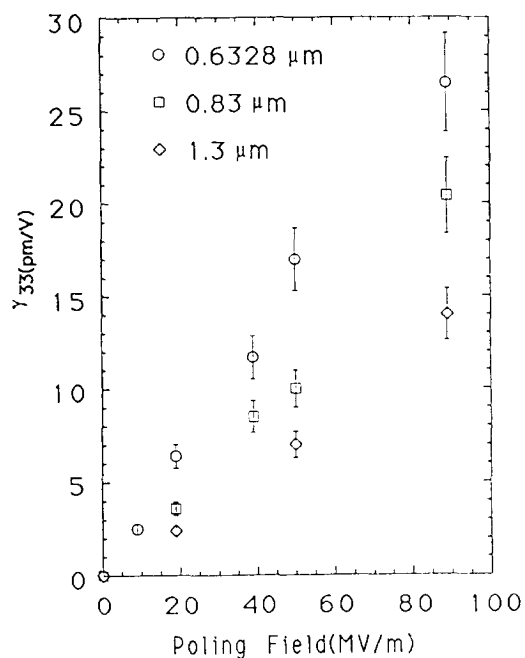


Fig. 6. Effects of poling fields on the electro-optic coefficients of P2ANS film at different measuring optical wavelengths.

같이 P2ANS의 유리 전이 온도(glass transition temperature)가 약 135 $^{\circ}$ C 이므로 이 온도까지 광학 계수가 선형으로 증가하는 것을 보여 주고 있으며 유리 전이 온도를 넘어서면 그 크기가 증가하지 않고 poling의 효율이 오히려 감소하는 것을 나타내고 있다. 이것은 유리 전이 온도 이상에서는 색소들의 높은 열 운동 에너지 때문에 poling에 의한 분자 배향이 더 이상 크게 증가하지 않기 때문이다.

전기 광학 계수의 이완(relaxation) : 전기장에 의해 한 방향으로 poling된 분자들의 상태는 열역학적으로 평형 상태가 아니므로 시간에 따라 평형 상태로 되돌아가려는 경향이 있다. 이러한 poling의 이완이 얼마나 느리게 일어나는가에 따라 소자의 신뢰도(reliability)가 좌우되므로 시간에 따른 전기 광학 계수의 변화를 보는 것은 중요하다. 1.3 μ m에서 89MV/m로 poling된 시편의 일수에 따

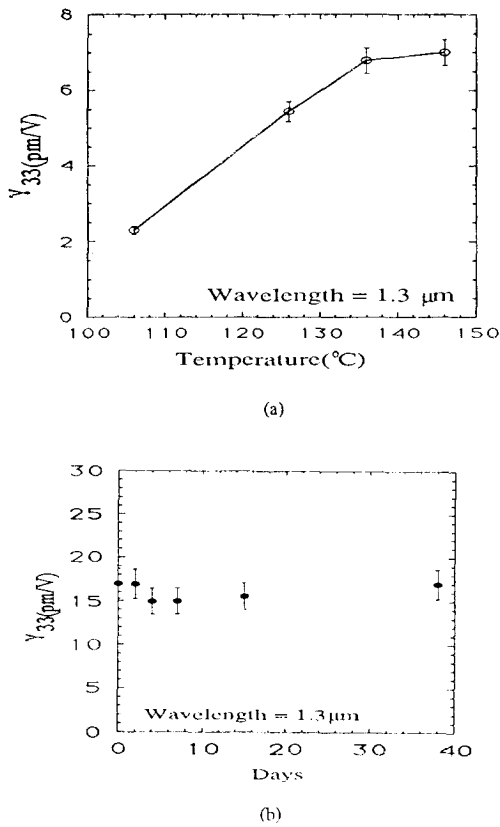


Fig. 7. (a) Effects of poling temperatures on the electro-optic coefficients of P2ANS film. Poling field was 50MV/m. (B) Relaxation of electro-optic coefficient of P2ANS film. Poling field was 89MV/m. Both measurements were performed at 1.3 μm .

른 전기 광학 계수의 변화를 Fig. 7(b)에 나타내었다. Fig. 7(b)에 의하면 40여일이 경과한 후에도 전기 광학 계수의 크기는 10% 이내에서 변화를 나타내고 있어 poling된 후 분자 배열상태는 상온에서 거의 변화가 없음을 보여주고 있다.

손 실. 수정(quartz) 기판 위에 광학 비선형 고분자 박막을 스핀 코팅하여 입히고 건조기 내에서 용매를 증발시킨 후 상대적인 진행 거리에 따른 측정광의 세기를 측정하였다. 파장 1.3 μm 에서 TM 모드에 대해 Fig. 8에 나타난 결과를 얻었다. 이에 의하면 직선의 기울기로 부터 약 0.8dB/cm의 비교적 낮은 진행 손실 값을 얻었다. 쓸모 있는 도파

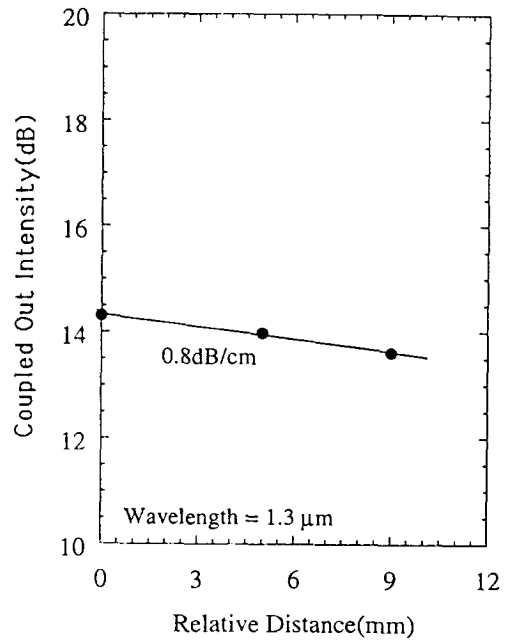


Fig. 8. Optical propagation loss in slab waveguide of P2ANS.

로 소자가 되려면 전기 광학 계수가 아무리 크더라도 진행 손실이 1dB/cm 이하 이어야 함을 감안하면 이것은 도파로 제작에 매우 적합한 물질임을 알 수 있다. Stilbene 계통의 광학 비선형 고분자로 만들어진 평면도파로에서 633nm에서 약 2dB/cm의 손실을 얻은 것이 Mohlmann 등에 의해 보고되었다.²¹

결 론

비선형 광학 고분자의 선형, 비선형 광학 특성 측정 방법에 대해 개략적으로 고찰하고 이 방법들을 이용하여 stilbene유도체가 PMMA 기판 주쇄에 측쇄로 붙어 있는 공중합 고분자 물질의 선형 및 전기 광학 특성을 측정하였다. 전기 광학 계수의 측정은 편광 변조법을 이용하였으며, 굴절률 및 평면 도파로에서의 진행 손실은 prism coupler를 이용하였다. 또한 굴절률 변화를 주기 위해 광표백 방법을 사용하였고, 광표백 과정에 대해 고찰하였

다

도파층으로 쓰인 P2ANS의 전기 광학 계수는 poling field의 증가에 따라 선형으로 증가하였으며, $1.3\mu\text{m}$ 파장에서는 $0.15(\text{pm/V})/(\text{MV/m 전 계})$ 의 비율로 증가하였다. 전기광학 계수는 상온에서는 약 40여일이 지나도 그 크기가 10% 내외에서 거의 변화가 없었다. 광표백에 의해 얻어지는 굴절률은 깊이에 따라 점진적으로 변화하였으며, 짧은 파장에서 광표백 하였을 때 긴 파장에 비하여 가파르게 변화하는 것을 보여주었다. 파장에 따른 굴절률의 분산은 Sellmeier 식에 잘 따랐다. 평면 도파로에서의 진행 손실은 약 0.8dB/cm 정도로 비교적 낮은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. -J. Kim and E. -H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **277**, 71 (1993).
2. D. R. Ulrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 1 (1988).
3. T. Kurihara, S. Tomaru, Y. Mori, M. Hikada, and T. Kaino, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1901 (1992).
4. S. Eguchi, H. Asano, A. Kannke, and M. Ibamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 2232 (1989).
5. E. A. Chandross, C. A. Pryde, W. J. Tomlinson, and H. P. Weker, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 72 (1974).
6. M. B. J. Diemeer, F. M. M. Suyten, E. S. Trommel, A. McDonach, J. M. Copeland, L. W. Jennesken, and W. H. G. Horthuis, *Electron. Lett.*, **26**, 379 (1990).
7. G. R. Mohlmann, *Synth. Metals.*, **37**, 207 (1990).
8. J. S. Schildkraut, *Appl. Opt.*, **29**, 2839 (1990).
9. R. Ulrich and R. Torge, *Appl. Opt.*, **12**, 2901 (1973).
10. J. M. White and P. F. Heidrich, *Appl. Opt.*, **15**, 51 (1976).
11. K. D. Singer, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248 (1986).
12. C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1734 (1990).
13. Y. Levy, P. A. Chollet, G. Gadret, and F. Kajzar, "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials V", SPIE, **1775**, 299 (1992).
14. T. Zyung, J. -J. Kim, W. -Y. Hwang, and S. -D. Jung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 49 (1994).
15. F. A. Jenkins and H. E. White, "Fundamentals of Optics", 4th ed., Chap. 23, McGraw-Hill, Korea, 1976.
16. G. R. Fowles, "Introduction to Modern Optics", 2nd ed., Chap. 6, Holt, Rinehart and Winston, INC., 1975.
17. T. Zyung, W. -Y. Hwang, J. -J. Kim, and S. -D. Jung, ACS/OSA Topical Meeting, Oct. 5-7, Toronto, Canada, 1993; Technical Digest Series **17**, 103 (1993).
18. T. Zyung, W. -Y. Hwang, and J. -J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3527 (1994).
19. J. -J. Kim, T. Zyung, and W. -Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3488 (1994).
20. G. R. Meredith, J. G. van Dusen, and D. J. Williams, "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", ACS Symposium Series **233**, Chap. 5, (1983).
21. G. R. Mohlmann, W. G. Horsthuis, C. P. J. M. van der Vorst, A. McDonach, M. Copeland, C. Duchet, P. Fabre, M. B. J. Diemeer, E. S. Trommel, F. M. M. Suyten, Van Daele, E. Van Tomme, and R. Baets, in G. Khanarian(ed.), "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II", Proc. SPIE, **1147**, 245 (1989).