

Hemicyanine형 염료가 도입된 Sol-Gel 실리카 유리의 제조 및 비선형 광학 특성

민유홍 · 이광섭*† · 윤춘섭 · 김경수 * · 문기정** · 심홍구**

한국과학기술원 물리학과, *한남대학교 고분자학과, **한국과학기술원 화학과
(1995년 3월 15일 접수)

Preparation and Nonlinear Optical Properties of Sol-Gel Silica Glass with Hemicyanine-type Chromophore

Yoo Hong Min, Kwang-Sup Lee*†,

Choon Sup Yoon, Kyoung-Soo Kim*, Ki-Jeong Moon**, and Hong-Ku Shim**

Dept. of Physics, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Taejon 305-701, Korea

*Dept. of Macromolecular Science, Han Nam University, Taejon 300-791, Korea

**Dept. of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Taejon 305-701, Korea

(Received March 15, 1995)

요 약 : 비선형 광학 소자로의 응용을 위해 sol-gel 가공방법으로 hemicyanine형의 염료가 실리카 유리 매트릭스에 결합된 무기-유기물 복합체를 제조하였다. 스핀 코팅에 의해 얻은 박막을 경화 및 극성 배향시킨 후 AFM을 이용하여 표면을 관찰한 결과 거칠기가 2nm 이하로 깨끗하고 편평하였으며 높은 극성배향 전압에서도 표면손상이 그다지 크지 않았다. 이 박막의 광학 비선형성은 박막의 가공조건, 극성배향 전압 및 시간에 따라 $\gamma_{33}=1.6\sim 5.0$ pm/V의 값을 나타냈으며 상온에서 47일간 방치한 후에 측정된 비선형 계수값이 초기의 값과 유사하여 이 복합체 박막의 안정성이 탁월함을 확인할 수 있었다.

Abstract : Inorganic-organic hybrid materials which incorporated a hemicyanine-type chromophore in silica matrix for nonlinear optics applications were prepared by sol-gel processing technique. According to the AFM studies on the film samples of resulting hybrids, the surface roughness of both cured and poled sol-gel films was within 2nm. In the case of the sample subjected to high poling voltage, surface damage due to the inhomogeneous corona discharge was not significant. The electro-optic coefficient (γ_{33}) obtained from the different sol-gel processing conditions, poling voltage and time, ranged from 1.6 to 5.0 pm/V. It was found that the sol-gel films exhibited a stable alignment of the chromophores, as observed by no decay even after 47 days.

Keywords : sol-gel processing, hemicyanine-type dye, optical nonlinearity, stability.

서 론

고효율 비선형 광학특성을 보이는 물질은 빛의 위상, 강도, 파장, 혹은 주파수를 변화시킬 수 있어

이들 효과를 적절히 이용하면 광신호 처리, 광컴퓨터, 광센서 등의 분야에 응용이 가능하다.¹⁻⁴ 지금까지 많은 종류의 무기물 및 유기물이 비선형성을 발현하는 것으로 알려져 있는데 현재 응용되고 있

는 LiNbO_3 와 같은 무기물은 비선형 계수값이 낮아 이의 개선이 요구된다. 또한 저분자량의 유기물은 무기물에 비하여 비선형성은 높으나 결정격자내에서 약한 분자간 상호작용 때문에 기계적 강도가 낮고 발색단으로 인해 빛의 흡수가 크므로 광품질이 좋지 않은 문제점이 수반된다. 더욱이 유기물을 소자화하기 위해서는 단결정으로 성장시켜야 하는데 이때 화합물 고유성질이 단결정 성장에 주요 요인이 되고 단결정 성장이 가능하여도 가공조건이 까다로와 많은 제한성이 뒤따르게 된다.

최근들어 상기의 문제점을 극복할 수 있는 시도로써 광학 비선형성을 보이는 염료를 중합체 매트릭스내에 도핑시키거나 화학적으로 결합한 후 극성 배향시킨 고분자 화합물에 대한 연구가 폭넓게 진행되고 있다.⁵⁻⁹ 여기서 극성 배향은 중합체를 유리전이 온도 근처로 가열하여 고분자 사슬이 큰 유동성을 띌 때 극성의 염료분자들을 강전장에서 정렬시킨 후 온도를 낮추면 염료분자들이 중합체 매트릭스내에서 그대로 배향을 유지하게 된다.¹⁰⁻¹² 이들 극성배향 고분자는 광학적, 화학적, 기계적, 환경적, 경제적 등의 측면에서 여러 잇점이 있으나 용용을 고려할 때의 문제점 중의 한가지는 유리전이 온도 이하에서도 시간이 지남에 따라 비선형단위들의 배향이 열운동에 의하여 지속적으로 감소하는 현상이다. 이러한 염료의 이완 현상의 해결을 위해 중합체 사슬을 가교화시키는 방법이 제안되었는데 이 경우는 망상구조의 중합체 매트릭스에 비선형성 염료들이 간혀 있어 이완이 거의 일어나지 않으므로 한때는 이상적인 구조로 고려되었다.¹³⁻¹⁸ 그러나 가교화 반응시 생겨나는 불순물과 가교의 불균일성으로 야기되는 광산란으로 인해 광품질이 급격히 떨어지는 문제점이 최근 제기 되었다. 본 연구에서는 상기의 문제점들을 sol-gel 가공법을 이용하여¹⁹⁻²² 실리카 유리 매트릭스에 hemicyanine형의 염료를 도입시켜 비선형성을 높이는 동시에 염료의 극성이 이완되는 현상을 막고 광품질을 향상시키고자 하였다. 본 논문에서는 박막의 제조 방법, 특성분석, 효과적인 극성배향을 위한 조건

및 광학 비선형 특성의 평가등에 대하여 기술한다.

실 험

시약. 실리카 유리의 매트릭스 합성을 위해 사용된 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (IP-TEOS) (Lancaster 사)은 시약용을 그대로 사용하였으며 E-N-butyl-4-[2-{4-bis(2-hydroxyethyl)amino-phenyl}ethenyl]pyridinium tetraphenyl borate (BPTB)는 문헌에 보고된 방법으로 합성하였다.^{23, 24} Sol-gel 가공을 위한 다른 한 성분으로 tetraethoxysilane (TEOS)은 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 용매는 N,N'-dimethylformamide (DMF) (Junsei)를 무수 magnesium sulfate 상에서 건조 및 증류하여 사용하였다.

Sol-Gel 가공법 I (SG-I). 3mL의 DMF 용매에 1.138 g (4.6 mmol)의 IP-TEOS, 1.444 g (2.18 mmol)의 BPTB를 넣어 녹인 후 90 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 온도를 상온으로 낮추고 이 혼합물에 0.114 g (0.55 mmol)의 TEOS와 1N의 HCl수용액 0.178 g을 첨가한 후 5일 동안 상온에서 다시 격렬히 교반하였다. 이어 sol-gel 반응에 사용한 용매와 부반응물을 감압하에서 증류하여 필름 캐스팅에 적당한 점도로 조절하였다.

Sol-Gel 가공법 II (SG-II). SG-I에서와 유사한 방법으로 3mL의 DMF 용매에 1.038 g (4.2 mmol)의 IP-TEOS와 0.9 g (1.36 mmol)의 BPTB를 각각 섞은 후 90 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 상온으로 온도를 낮춘 후 0.15 g (0.72 mmol)의 TEOS를 섞고 이 용액 중 2/3를 취하여 1N HCl을 0.15 g 부가하고 5일 동안 상온에서 교반하였다. 여기에 나머지 용액 1/3을 섞은 후 30분간 강하게 다시 교반하고 감압하에서 용매와 부반응물을 증류하여 필름 캐스팅에 적당한 점도로 조절하였다.

박막의 제조 및 Corona Poling. 상기의 SG-I 및 SG-II의 가공방법으로 얻은 용액을 0.45 μm

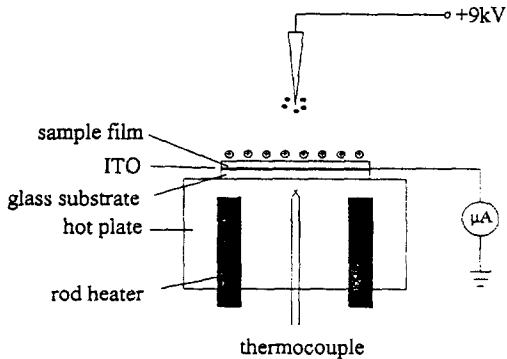


Fig. 1. Schematic diagram of the corona poling set-up.

테프론 주사기필터로 거른 후 indium tin oxide (ITO)유리판 위에 이 용액을 적당히 분산시키고 Able사의 스핀 코팅기를 이용하여 1000~2000 rpm으로 40초간 회전시켜 균일한 박막을 얻었다. 박막의 두께는 회전속도와 용액의 점도에 따라 0.5~3 μm의 범위로 얻어졌다. 이 박막은 Fig. 1에서 보는 바와 같은 corona 극성배향 장치를 이용하여 염료의 배향을 시도하였다. 여기서 박막과 침봉의 간격은 3 cm이었으며 9~13 KV의 전압을 가하였고 초기의 방전시 흐르는 전류는 2~3 μA 정도 되도록 조절하였다. 박막은 방전상태에서 12°C/min의 속도로 160°C까지 가열하였다. 이 온도에서 수시간 동안 극성 배향한 후 corona 방전이 되는 상태에서 상온으로 냉각시켜 전기광학 계수 측정에 사용하였다.

전기광학 계수의 측정. 전기광학 계수는 Fig. 2에서 보는바와 같이 Teng과 Man에 의해 제안된 단순반사(simple reflection) 방법으로 측정하였다.²⁵ Corona poling된 박막에서는 통계적으로 염료의 극성이 박막의 표면에 대해 수직한 방향으로 정렬된다. 이때문에 광학적으로는 박막 표면에 수직한 방향으로의 굴절율(n_o)과 수평한 방향의 굴절율(n_e)이 근소하게 달라지는 이방성을 띄게 된다. 거시적으로 극성배향된 중합체의 대칭은 ∞mm 으로 표현된다. 이러한 대칭 조건에서 전기광학 계수의 tensor는 식 (1)과 같은 축약된 형태로 기술되고, 단위두개의 독립적인 계수값 γ_{13} 과 γ_{33} 만을 포함하게 된다.

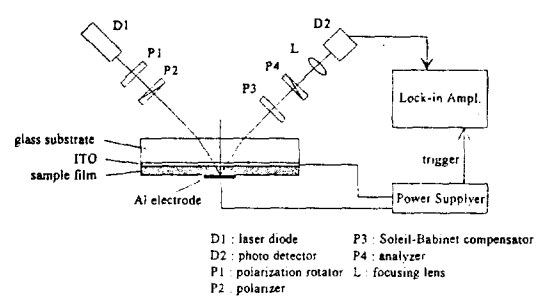


Fig. 2. Schematic diagram of the electro-optic coefficient measurement set-up.

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{13} \\ 0 & 0 & \gamma_{33} \\ 0 & \gamma_{13} & 0 \\ \gamma_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Fig. 2에서와 같이 p-편광과 s-편광의 빛을 45°의 각도로 동시에 박막에 입사시키면 두 편광은 서로 다른 박막의 굴절율을 느끼게 되므로 빛이 박막을 지나가는 동안 두 편광 사이에 미세한 경로차가 생긴다. 알루미늄 전극면에서 반사되어 나온 두 편광을 분석기를 사용하여 간섭시키면 이 빛의 세기와 두 편광의 위상차 사이에는 Fig. 3의 그래프와 같은 관계가 성립된다. Soleil-Babinet 보상기를 사용하여 두 편광의 위상차가 A 또는 B점에 위치하도록 조절하고, ITO와 전극사이에 변조전압(AC 전압)을 가해주면 전기광학 효과에 의해 n_o 와 n_e 가 변하게 되고 A (혹은 B)점을 중심으로 Fig. 3의 곡선을 따라 빛의 세기가 미세하게 요동하게 된다. 이 변조된 빛의 세기를 Lock-in amplifier로 측정하면 Teng에 의해 유도된 식(2)에 의해 γ_{33} 값을 계산할 수 있다. 이 식을 유도하기 위해 $\gamma_{33}=3\gamma_{13}$ 과 $n \approx n_o \approx n_e$ 라는 가정을 사용하였다.

이 식에서 I_m 은 변조된 빛의 세기를 나타내고, I_c 는 A점(또는 B점)에서의 빛의 세기를, V_m 은 박막에 가해진 변조전압의 진폭을, 그리고 θ 는 레이

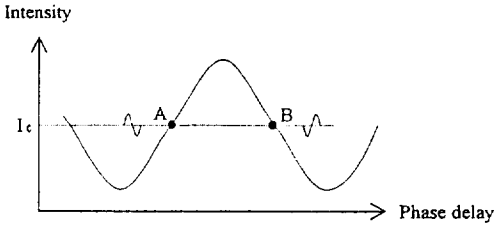


Fig. 3. Variation of the interference intensity of two polarized beams (s- and p-pol.) from the phase difference.

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

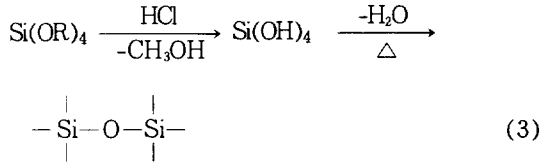
저 빔의 입사각을 의미한다. 이 측정에서 $1.3\mu\text{m}$ 파장의 레이저 다이오드를 사용하였고, Lock-in amplifier는 Stanford사의 SR 850을 사용하였다. ITO유리판과 전극사이에는 고전압 함수발생기를 사용하여 주파수 1.1 KHz, V_m 이 20 V인 변조전압을 가하였다. 검출기로 측정한 변조신호를 16 Hz의 속도비율로 1분 30초 동안 샘플링하여 변조된 빛의 세기와 위상(phase)의 평균값, 표준편차를 계산하였다. 박막의 굴절율은 prism coupling방법을 이용한 m-선법으로 측정하였고 $1.3\mu\text{m}$ 파장에서 $n=1.593$ 의 값을 얻었다.

기기. 박막의 극성배향 정보는 Shimadzu UV-3101PC 분광광도계를 사용하여 연구되었다. Sol-gel 복합체의 열적 거동은 DuPont사의 열중량 분석기 TGA(thermal gravimetric analyzer 9900)를 이용하였다. 박막의 두께는 Tencor사의 Alpha-Step 100을 이용하여 측정하였다. 박막 표면의 균일성을 확인하기 위해서 사용한 atomic force microscopy (AFM)는 스프링 상수가 0.09 N/m이고 길이가 $100\mu\text{m}$ 인 피라미드형의 Si_3N_4 cantilever가 장착된 Seiko SPA-300이었다.

결과 및 고찰

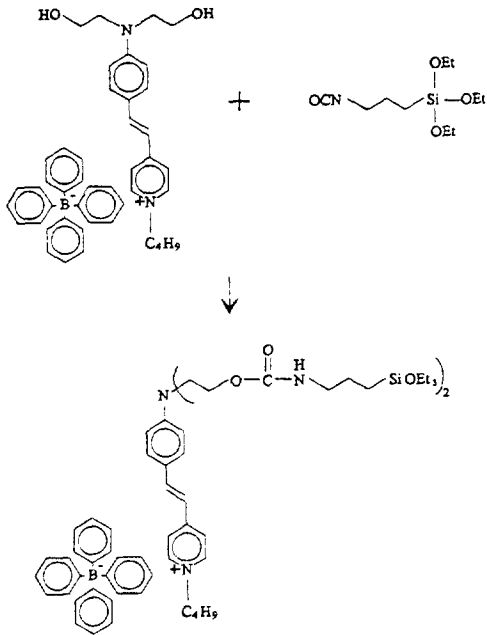
Sol-gel 공정은 낮은 온도($<200^\circ\text{C}$)에서 화학

적으로 실리카 유리를 만들 수 있는 방법으로서 식 (3)에서와 같이 silicon alkoxide의 가수분해와 축합반응에 의해 단분자로부터 3차원의 가교화된 망상구조로의 중합반응이 진행된다.²⁰



이 반응에서 축합반응이 어느정도 진행되어 sol 상태가 되면 용액의 점도가 증가되어 스핀 코팅에 의한 방법으로 손쉽게 유리나 실리콘 기판위에 수 μm 두께의 박막을 만들 수 있다. 이 박막을 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 사이에서 열처리를 하면 축합반응이 계속 진행되고 동시에 응축반응이 일어나 투명한 무정형의 박막이 얻어진다. 여기서 sol상태나 그 이전의 단계에 비선형성 염료를 첨가하면 기계적 성질 및 열안정성이 뛰어나고 광품질이 우수한 유기-무기물 복합체 박막을 제조할 수 있다.

본 연구는 이러한 간단한 sol-gel 공정기술을 이용하여 새로운 유기-무기물 복합체를 제조하고자 hemicyanine형의 NLO 염료를 합성, 실리카 매트릭스에 도입코자 하였다. Hemicyanine형의 염료를 선택한 이유는 결정이나 LB막 형태에서 이 염료의 비선형 광학 계수가 대단히 높은 값을 나타내는 것으로 보고되었기 때문이다.²⁶ Scheme 1에서 보는바와 같이 sol-gel 반응전에 생성되는 단량체 구조는 sol-gel 공정이 가능한 silicon alkoxide 기능기에 hemicyanine형의 염료가 결합된 화합물로서 이 염의 상대이온은 크기가 큰 tetraphenyl borate를 포함하는 stilbazolium염 형이다. 이 화합물은 식(3)과 같은 반응 과정을 거쳐 유기-무기 복합체 제조가 가능하다. 본 연구에서는 Fig. 4에 언급된 SG-I 과 SG-II의 두가지 공정으로 필름을 제조하였다. 이 같은 두 과정을 통해 얻은 박막에는 염료의 농도가 Si원자와의 몰비로 각각 1 : 2.5 (SG-I) 및 1 : 3.5 (SG-II) 정도가 포함되어 있다.



Scheme 1.

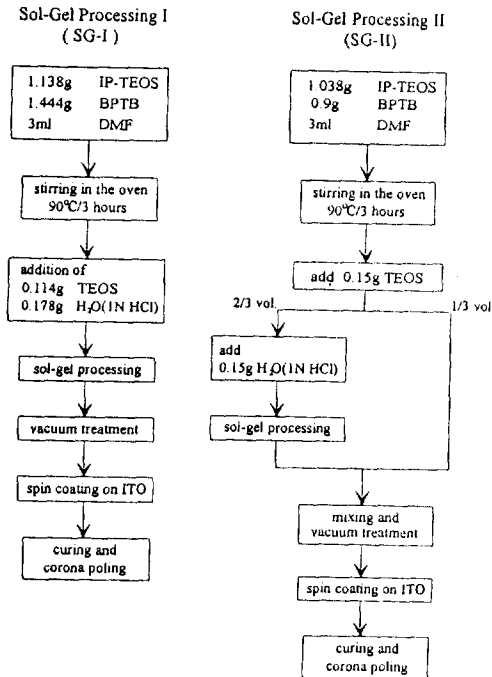


Fig. 4. Flowchart for preparation of the NLO dye-containing sol-gel film.

가수분해와 축합반응이 완전히 진행되어 모든 단량체들이 SiO_2 의 매트릭스로 변했다고 가정할 때 SG- I 과 SG- II의 염료 함량은 각각 70wt.% 및 60wt.%에 이른다. SG- II의 과정으로 제조된 박막은 SG- I의 경우에 비하여 경화시키기 전에 훨씬 많은 양의 silicon alkoxide 부분이 가수분해되었거나 매트릭스에 결합이 않된 단량체 상태로 존재할 것이다. 이 용액을 스핀 코팅하여 박막을 만든 후 160°C 에서 극성 배향을 하면 단량체들은 전장의 방향으로 쉽게 배향됨과 동시에 박막내에 많이 남아있는 silanol의 히드록시기와 알코올의 축합반응을 통하여 매트릭스에 결합된다. 또한 기능화된 에폭시 실란을 사용할 경우 임의의 양 만큼의 염료를 박막에 첨가할 수 있고 경화시에도 전혀 상분리가 일어나지 않는다. 그러나 단량체의 양이 지나치게 많으면 코팅 용액의 점도가 낮아져 박막의 질이 떨어지므로 SG- II에서는 전체부피의 1/3 만을 단량체 상태로 부가하였다.

이와 같이 제조된 sol-gel 박막의 열적거동은 열중량 분석기 (TGA)에 의하여 측정되었다. Fig. 5에는 SG- I 방법에 의해 제조된 박막을 상온에서 5일 동안 그리고 50°C 에서 3일간 건조한 후 측정한 sol-gel 박막의 TGA 곡선이 실려있다. 여기서 보면 이 박막의 초기분해는 71.4°C 에서 시작되어 230°C 까지 이르러는데 이것은 반응중에 생긴 부산물인 알코올, 물 그리고 용매의 증발에 기인된 것

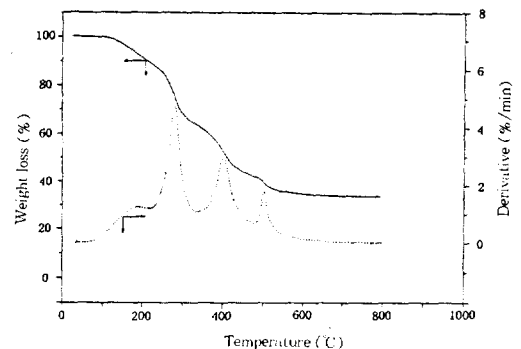


Fig. 5. TGA curve for sol-gel film prepared by SG- I processing method(heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

으로 여겨진다. 이어 230 °C 근처에서 발생한 두번째의 급격한 무게 감량은 hemicyanine형 염료에 있는 상대이온인 tetraphenyl borate의 분해를 나타내며, 300 °C 근처로 부터 더 높은 온도에서의 무게 감량은 염료 분자 골격과 결합부의 분해에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 이와 유사한 hemicyanine형 염료의 분해 양상은 이미 본 연구실에서 발표한 바 있다.^{23, 24}

Fig. 6에는 sol-gel 공정 후 경화시킨 박막의 표면을 AFM을 이용하여 관찰한 사진이 수록되어 있다. 극성 배향전 경화된 박막의 표면은 거칠음이 2nm 이하로 매우 깨끗하고 편평하였다. 그러나 Fig. 7에서 보느냐와 같이 corona poling된 박막의 표면에는 직경이 수십 nm 에서 수백 nm 정도인 불규칙한 모양의 함몰된 구멍이 박막 전체에 불규칙하게 퍼져 있는 것이 관찰 되었다. 여기서 구멍의 불규칙한 모양, 크기, 분포 등으로 보아 이러한 결함들은 경화 과정에서 용매의 증발이나 박막의 수축등과 같은 내적 요인에 의해 생긴 결함이 아닌 corona 방전에 의한 표면 손상으로 보인다. 이 원인은 방전의 분포가 불균일하고, 불안정하여 때때로 이온화된 공기의 플라스마가 한 쪽에 집중됨으로 인해 이 부분에서 표면 식각이 크게 일어났기 때문으로 생각된다. 이 결함은 표면만 약간 파여 있기 때문에 도파되는 빛의 광산란에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이고 그 위에 전극을 입힐 경우에도 아래의 전극과의 사이에 단락이 일어나지는 않았다. Corona poling시 방전을 균일하게 안정시키면 이러한 손상을 막을 수 있을 것으로 생각된다. 함몰된 부분 이외에는 요철이 거의 없이 깨끗한 표면을 이루고 있어 경화만 한 경우의 표면과 유사하였다. 이는 유기고분자의 경우 corona poling시 균열에 의하여 박막에 심한 결함이 생기는 것과는 대조적이며, 아마도 실리카 유리의 강한 SiO₂ 결합으로 인해 고전압하에서도 그다지 크게 손상받지 않는 것으로 판단된다.²⁷ Fig. 8은 경화만 시킨 박막과 극성 배향과 함께 경화시킨 박막의 UV-visible 스펙트라이다. 경화만 시킨 박막의 최

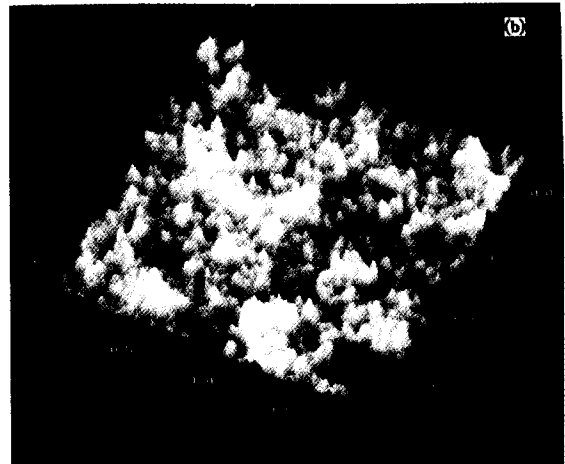
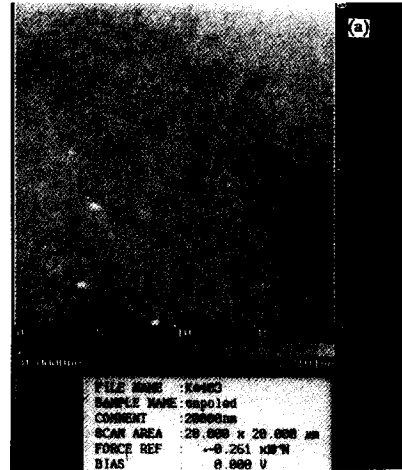


Fig. 6. AFM micrographs of cured film sample at different magnifications ; (a)20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ and (b)2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

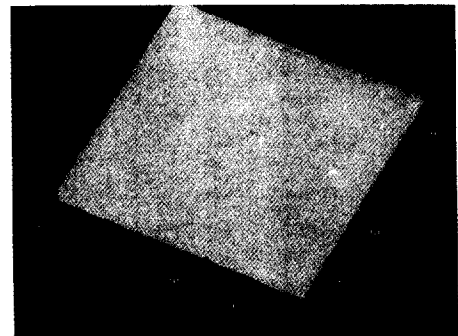


Fig. 7. AFM micrograph of poled film sample(20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 30 \text{nm}$).

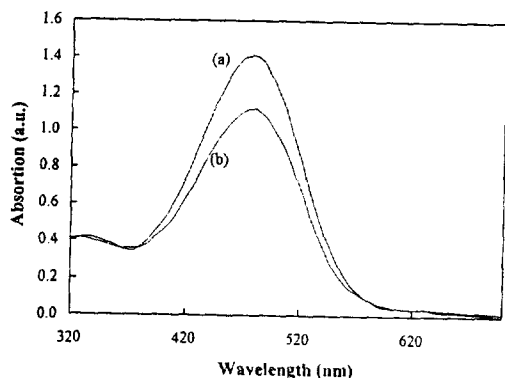


Fig. 8. UV-visible spectra for (a) cured sample and (b) poled sample, SG-I-1.

대흡수는 478 nm에서 그리고 극성 배향시킨 것은 약간 청색 이동하여 475 nm에서 관찰 되었으며 poling했을 경우는 흡수세기가 상당히 감소하는 것으로 보아 염료의 배향이 이루어졌음을 암시한다.

극성배향된 중합체 박막의 단순 반사법으로 측정 한 전기광학 계수 γ_{33} 와 poling 조건을 Table 1에 정리하였다. 여기서 γ_{33} 은 Fig. 3의 A와 B점에서 측정한 값의 평균이다. Teng이 유도한 식에 의하면 A와 B점에서 변조신호의 크기가 같고 위상이 180° 차이가 나야 한다. 그러나 측정 결과 A와 B점에서의 값은 약간 차이가 났고 θ 값을 조금 변화시켜도 값이 민감하게 변하였다. 어떤 경우는 A와 B점에서의 변조신호의 크기가 거의 1:1 이었으나 입사각 θ 를 약간만 변화시켰을 때 3:2의 비로 바뀌기도 하였다. 하지만 이러한 경우에도 두점에서의 위상차는 언제나 180° 였고 두 값의 평균은 거의 일정하였다. 또한 시간이 지남에 따라 평균값은 거의 일정하게 유지된 채 두 점에서의 신호의 비가 달라졌다. 이처럼 두 점에서의 값이 때때로 차이가 나는 이유 및 평균값이 일정하게 유지되면서 입사각 θ 에 대하여 민감하게 변하는 원인은 아직 알 수 없다. 보다 정확한 분석을 위해서는 여러 경계면(공기/유리, 유리/ITO, ITO/박막, 박막/전극)에서 일어나는 다중반사의 간섭효과와 각층의 흡수효과를 고려할 필요가 있을 것으로 보인다.²⁸

Table 1. Poling Conditions and Electro-Optic Coefficients of Sol-Gel Silica Films

Method	Sample Number	Poling Conditions	Applied Voltage	Poling Current	$\gamma(\text{pm/V})$
I	SG-I-1	160°C/2h	13kV	—	5.0
	SG-I-2	160°C/1h	13kV	—	3.4
	SG-I-3	160°C/1.5h	9kV	4~6 μA	1.6
II	SG-II-1	160°C/0.5h	9kV	4~6 μA	2.8

우선 두가지의 다른 sol-gel 공정에 따라 제조된 박막의 광학 비선형성을 비교하기 위해 같은 전압에서 poling한 SG-I 그룹중에서의 SG-I-3과 SG-II-1의 전기광학 계수를 측정한 결과 SG-I-3의 값은 1.6 pm/V로 SG-II-1의 2.8 pm/V에 비해 낮은 값을 보였다. 전자의 경우 poling 시간이 더 길었던 것을 고려하면 후자의 경우가 poling 효율이 훨씬 증가했음을 알 수 있다. 그 이유는 SG-I의 제조과정의 경우 sol-gel 반응이 진행되어 박막을 만들기에 적당한 점도의 sol 상태에 이르면 대부분의 염료들이 SiO_2 매트릭스에 결합되어 유동성이 크게 감소하기 때문으로 사료된다. 이에 반하여 SG-II-1에서는 반응이 많이 진행되기 전에 적당한 부피의 용액을 남겨, 후에 이것을 다시 첨가시킴으로써 (이는 미반응 단량체의 양을 증가시켜 주는 요인이 됨) SiO_2 매트릭스에 결합되어 있는 염료에 비해 유동성이 크므로 극성배향의 효율을 증가시킬 수 있다.

SG-I의 과정으로 제조한 시료들은 극성배향 전압을 9KV에서 13KV로 높였을 때 γ_{33} 가 상당히 증가하였으며 또한 극성배향 시간이 길어지면 더 큰 전기광학 계수를 얻을 수 있었다. 시료 SG-I-3과 SG-II-1에 대한 극성배향시 흐르는 전류를 측정한 결과 경화 온도에서 6 nm 정도 이었다. 극성배향이 시작될 때 상온에서의 전류는 4.5 μA 정도였으나 온도가 올라갈수록 증가하여 160°C에서 최대가 되었다. 온도를 내릴 때 다시 감소하기 시작하여 상온에 이르면 전류는 처음 poling을 시작될 때보다 더 작은 4 μA 정도가 되었다.

Fig. 9는 SG-I-1을 사용하여 측정한 상온에서

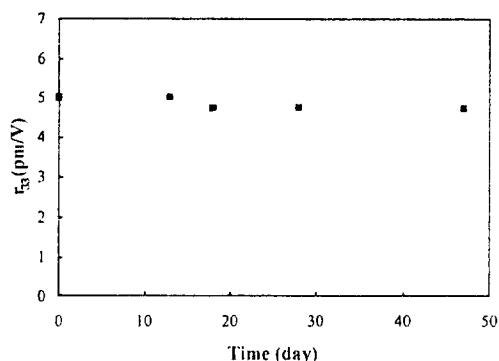


Fig. 9. Temporal stability of the E-O coefficient of SG-I-1 at room temperature.

의 전기광학 계수의 장기간 안정도 실험 결과이다. 광학 비선형 계수값의 측정이 시작된 시점으로 시작하여 47일이 지난 후에도 비선형성의 변화는 거의 없었다. 이는 SiO₂ 매트릭스에 우레탄 결합으로 연결된 염료가 가교화 효과로 인하여 재배열 할 수 있는 자유부피가 극히 제한되어 염료의 극성이완이 방지되기 때문으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 sol-gel 가공기술을 이용하여 hemicyanine형의 염료를 실리카 매트릭스에 결합시킨 무기-유기 복합체 박막을 제조하였다. 극성배향 시 염료의 유동성을 증가시키고 극성배향의 효율을 개선하기 위해 두가지 다른 sol-gel 과정으로 박막을 제조하여 서로를 비교하여 보았다. 또한 corona poling시의 전압과 시간을 변화시키면서 극성배향 효율을 증가시키는 조건을 찾아보았다. Sol-gel 가공 방법으로 박막을 제조할때 박막 내부에 반응하지 않은 단량체들이 더 많이 존재할수록 극성배향 효율이 증가하였다. 또한 극성 배향 전압이 높을 수록, 배향 시간이 길어질수록 전기광학 계수는 점점 커지는 경향을 보였다. 박막제조 과정에서 얻은 시료의 최대 전기광학 계수는 전압 13KV의 전압을 걸어 160℃에서 2시간 동안 극성배향 하였을 때 $r_{33}=5.0\text{ pm/V}$ (1.3 μm 파장에서)의 값을 나타냈다. 상온에서 전기광학 계수의 이완 현상을 측정

한 결과 47일 동안 거의 변화가 없었다. 이는 hemicyanine 염료가 가교화된 SiO₂ 매트릭스에 고착되어 있어 유동성이 제한을 받기 때문으로 생각된다. 앞으로 극성배향 방법을 최적화 시킨다면 광학 비선형성을 좀더 높일 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년도 교육부 기초과학 연구소 학술 연구 조성비 (과제번호 : BSRI-94-3436)의 지원으로 이루어진바 이에 감사의 뜻을 표합니다. 또한 AFM을 사용할 수 있도록 배려해 주신 동경공대 M. Fujihira교수 및 도이미 박사와 전기광학계수측정장치 사용을 허락하신 전자통신 연구소 원용협 박사에게도 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. S. K. Korotky, G. Eisenstein, R. S. Tucker, J. J. Veselka, and G. Raybon, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1631 (1987).
2. J. H. Scraffuer and R. R. Hayes, *J. Lightwave Tech.*, **12**, 503 (1994).
3. W. E. Martin, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 562 (1975).
4. F. J. Leonberger, *Opt. Lett.*, **5**, 312 (1980).
5. K.-S. Lee, M. Samoc, and P. N. Prasad, "Comprehensive Polymer Science", 1st Supplement Vol. (Eds : S. L. Aggarawal and S. Russo), Pergamon Press, Oxford, 1992.
6. E. Van Tomme, P. P. Van Daele, R. G. Baets, and P. E. Lagasse, *IEEE J. Quant. Electron.*, **27**, 778 (1991).
7. D. G. Garton, S. L. Kwiatkowski, G. F. Lipscomb, and R. S. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1730 (1991).
8. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1538 (1992).
9. E. Van Tomme, P. Van Daele, R. Baets, G. R. Mohlman, and M. B. J. Diemer, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6273 (1991).
10. J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2213 (1991).
11. C. A. Walsh, D. M. Burland, V. Y. Lee, R. D. Miller, B. A. Smidth, R. J. Twieg, and W.

- Volksen, *Macromolecules*, **26**, 3720 (1993).
12. D. Jungbouer, I. Teraoka, D. Y. Yoon, B. Reck, J. D. Swalen, and R. Twieg, *J. Appl. Phys.*, **69**, 8011 (1991).
13. Y. Shi and W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2577 (1992).
14. M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and G. C. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3241 (1989).
15. D. Jungbouer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D. Swalen, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2610 (1990).
16. M. Chen, L. R. Dalton, L. P. Yu, Y. Q. Shi, and W. H. Steier, *Macromolecules*, **25**, 4032 (1992).
17. P. M. Ranon, Y. Shi, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2605 (1993).
18. B. K. Mandel, Y. M. Chen, J. Y. Lee, J. Kamer, and S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2459 (1991).
19. D. R. Ulich, *Chemtech.*, **1988**, 242.
20. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, Boston, 1990.
21. J. Kim, J. L. Plawsky, R. LaPeruta, and G. M. Korenowsky, *Chem. Mater.*, **4**, 249 (1992).
22. R. J. Jeng, Y. M. Chen, A. K. Jain, J. Kumer, and S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **4**, 972 (1992).
23. K. J. Moon, H.-K. Shim, and K.-S. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **249**, 91 (1994).
24. K. J. Moon, H.-K. Shim, K.-S. Lee, J. Zieba, and P. N. Prasad, *Macromolecules*, submitted 1995.
25. C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 30 (1990).
26. S. R. Marder, J. W. Perry, and C. P. Yakymyshyn, *Chem. Mater.*, **6**, 1137 (1994).
27. R. H. Hill, A. Knoesen, and M. A. Morta-zavi, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1774 (1994).
28. P.-A. Chollet, G. Gadret, F. Kajzar, and P. Raimond, *SPIE Proced.*, **2143**, 54 (1994).