

극화된 고분자에서 비선형 광학특성의 완화

정치섭^{1,a}

¹ 청주대학교 레이저광정보공학전공

The Relaxation of Nonlinear Optical Properties in a Poled Polymer

Chi-Sup Jung^{1,a}

¹ Laser and Optical Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received April 26, 2010; Revised May 14, 2010; Accepted May 23, 2010)

Abstract: The relaxation behavior of aligned electric dipoles in a mixed polymer of P2ANS with P(VDF-TrFE) is studied with optical second harmonic generation (SHG). In this work, a macroscopic noncentrosymmetry of the spin coated film was achieved by an electrical poling. The relaxation of induced polar order of nonlinear optic(NLO) chromophores after poling leads to an insufficient long-term stability of NLO properties. In this work, we develop a new technique to suppress such kind of dipole relaxation in a poled polymer. We found that the poled dipoles in a NLO polymer were effectively immobilized by the internal electric field created by a thermally annealed ferroelectric polymer. The long-term stability in a mixed system of NLO polymer/ferroelectric polymer was successively accomplished by a series of thermal treatments applied to the mixed polymer system at a temperature of 140°C for at least 1hour after poling.

Keywords: Dipole relaxation, P(VDF-TrFE), SHG, NLO, Polymer

1. 서 론

고분자 물질은 무기물 등에 비해 분극이 보다 용이한 전자구조를 가지고 있다. 또한 빠른 반응속도와 쉬운 제조특성으로 인해 고분자를 이용한 전기광학소자, 전 광자소자(all-optic photonic)의 개발이 꾸준히 지속되어왔다 [1]. 고분자가 비선형 광학적 (nonlinear optic: NLO)특성을 가지려면 분자영역, 거시영역 모두에서 비대칭의 구조를 가져야한다. 분자영역에서는 π 공액 분자구조의 양단에 전자 주개(donor)와 전자 받개(acceptor)를 배치시킴으로써 비대칭을 만들 수 있다. 거시적 비대칭은 분자 비대칭에 비해 실현시키

기가 보다 더 까다롭다. 지금까지 비대칭을 만족시키기 위해 전기장을 이용한 극화 [2]나, 구조의 가교화 [3], 또는 langmuir-blodgett [4] 방법 등 많은 방법들이 고안되어 왔으나 아직도 산업화 요구 수준에는 도달하지 못하였다. 지금까지 사용된 가장 보편적 방법은 NLO고분자를 용매에 녹이고 이를 스핀 코팅한 후 이를 curie 온도 부근에서 전기장을 가해 극화시키는 스핀-극화(spin-poling) 방법이었다. 그러나 이렇게 극화된 소자도 시간이 지남에 따라 쌍극자의 이완 때문에 NLO 특성의 감쇠를 피할 수 없었다.

강 유전 고분자는 분자 내 쌍극자의 결정성으로 인해 내부 전기장을 형성한다. Tsutsumi [5] 등은 이러한 성질을 이용하여 DANS등과 같은 NLO 발색단을 강 유전 고분자의 내부 장으로 안정시키려는 연구를

a. Corresponding author; csjung@cju.ac.kr

고안하였다. 이완 억제 목적은 어느 정도 이루었으나 강 유전 고분자의 결정성이 충분치 못했거나 또는 내부 장이 미치는 NLO 발색단의 coverage가 부족하여 만족할 정도의 결과는 얻지 못하였다.

이 연구에서는 발색단을 포함한 NLO 고분자와 내부 장을 발생시키는 강 유전 고분자를 혼합하여 박막을 제작함으로써 강 유전 고분자에 의해 발생하는 내부 장이 NLO 고분자내의 전기쌍극자를 속박시킴으로써 전체 고분자의 NLO 특성의 이완을 억제시키는 방법을 제시하겠다. 이 방법은 Tsutsumi의 내부 장 속박 아이디어를 따르고 있으나 비선형을 발현하는 대상을 단순발색단으로부터 자유도를 제한한 NLO 고분자로 바꾼 점이 차이가 나며, 그들이 다루지 못한 열처리에 의한 속박효과를 이 연구에서 다룰 것이다.

이 연구에서 사용한 고분자로는 공중합체인 P(VDF-TrFE)로서 압전소자, 음향트랜스듀서 등 산업적응용에 널리 사용되는 물질로, 열처리를 할 때 all trans 수조의 β 상 결정구조를 가지게 된다 [6]. 또 이로 인해 강유전특성이 생겨 내부에 강한 내부 전기장 [7]이 형성한다. 우리는 이러한 특성을 가진 P(VDF-TrFE) 고분자를 NLO 특성을 가진 고분자와 혼합하여 내부 장 속박에 의한 NLO 특성의 완화 억제를 알아보고자 한다. 또 혼합고분자의 완화 현상에서 강유전고분자의 기여를 알아보기 위해 P(VDF-TrFE) 고분자 자체에서의 완화억제 현상을 밝히고 이를 혼합 고분자의 결과해석에 적용할 것이다.

이 실험에서 NLO 특성의 측정은 광학적인 제2고조파 발생 (second harmonic generation: SHG)을 이용하겠다. SHG 방법은 진동수 ω 인 입사파를 물체에 입사하여 출력되는 2ω 의 출력파를 분석함으로써 물질 내 광학적 비등방성에 의해 기인한 제2차 비선형 편극을 구해내는 방법이다. 쌍극자 근사의 경우 SHG 같은 제2차 비선형과정은 중심대칭구조에서 발생될 수 없다. 따라서 이 연구에서의 NLO 특성처럼 매질의 비 중심 대칭 구조에 기인하는 동력학적 특성을 연구하는데 있어서 SHG는 매우 적절하게 사용될 수 있는 연구 도구가 된다.

2. 실험 방법

이 연구에서 사용한 NLO 고분자는 MMA backbone의 측쇄 사슬에 DANS가 결합된 P2ANS로 화학구

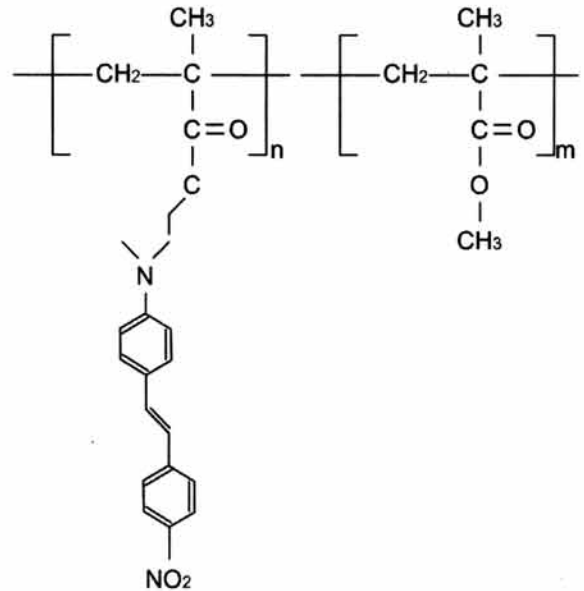


Fig. 1. Chemical structure of P2ANS.

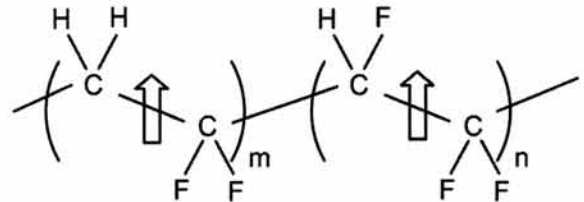


Fig. 2. Chemical structure of P(VDF-TrFE).

조는 그림 1과 같다. 극화(poling)시 NLO 분자는 극화에 의해 전기장 방향으로 배열되며 시간 경과 후 이 배열은 열적 요동에 의해 완화된다.

이 완화현상을 억제하기 위하여 사용된 강유전고분자인 P(VDF-TrFE) (70% : 30%)의 화학적구조는 그림 2에 나와 있다.

P(VDF_{0.7}-TrFE_{0.3})는 펠렛 형태로 Solvay 사로부터 구입하였으며, NLO 고분자인 P2ANS는 Hoechst Celanese 사의 모노머와 발색단의 비율이 50 : 50인 것을 사용 하였다. 고분자를 녹이는 용매로는 N-N-Dimethylformide(DMF)를 사용하였으며 두 고분자의 혼합비율은 P(VDF-TrFE)와 P2ANS가 각각 7.5대 2.5로 무게 비 6 wt%인 용액을 만들어 사용하였다.

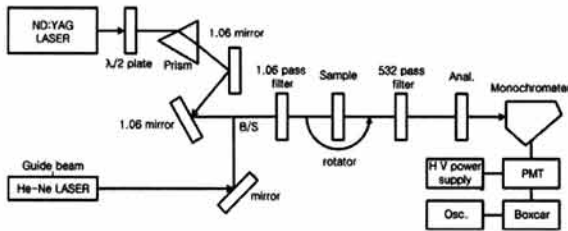


Fig. 3. Schematic diagram for measuring dipole relaxation in a NLO polymer by using SHG.

이렇게 제작된 시료를 시약병에 넣고 자석막대를 사용하여 상온에서 24시간 이상 교반하였다. 스핀코팅에 사용된 장비는 미국 Laurell 사의 model-501 spin coator로써 수정유리판 위에 1200 rpm의 속도로 약 3 초 동안 스핀코팅 하여 박막을 제작하였고, 이때 박막의 두께는 약 445 nm로 Tencor 사의 알파 스텝을 이용하여 측정하였다.

P(VDF-TrFE)에서 최적의 β상 형성 조건을 알아보기 위해 스핀코팅 방법으로 제작한 샘플을 130°C부터 170°C까지 열처리 조건을 달리한 후 박막의 구조적 특징을 X선 회절을 통해 분석하였다. 이때의 XRD 결과로 구한 최적의 온도에서 P2ANS와 P(VDF-TrFE) 혼합시료를 열처리하여 최대의 내부전기장을 유도할 수 있도록 하였다.

본 실험에서는 극화는 텅스텐 바늘로 접지용 구리판 사이 간격을 1 cm 를 유지한 채 140°C에서 6 kV의 전압을 인가한 상태에서 수행하였다. 전압을 인가한 상태로 온도를 상온까지 내린 후 인가했던 전기장을 제거하여 시료를 준비하였다.

제작된 시료의 완화현상은 제2고조파 발생을 이용하여 측정하였고 실험 장치도는 그림 3에 나타내었다. 사용된 광원으로는 Continum Nd-YAG laser로 파장이 1064 nm, 펄스폭은 10 ns이며, 펄스 당 에너지는 40 mJ, 반복률은 10 Hz 이었다. 시료에 입사되는 입사 빛의 편광상태를 조절하기 위하여 λ/2 판 (wave plate)을 사용하였으며 분산 프리즘을 사용하여 532 nm 파장을 차단 시켜주었다. 그 다음 반사경 2개를 통과해 빔의 경로를 일직선으로 바꿔 준 후 샘플 앞에 532 nm 차단 필터를 사용하여 1064 nm 파장만이 샘플로 입사하도록 하였다. 샘플은 스텝 모터를 컴퓨터로 제어하여 회전 할 수 있게 하였고 1064 nm 차단 필터를 사용하여 순수한 532 nm의 신호만을

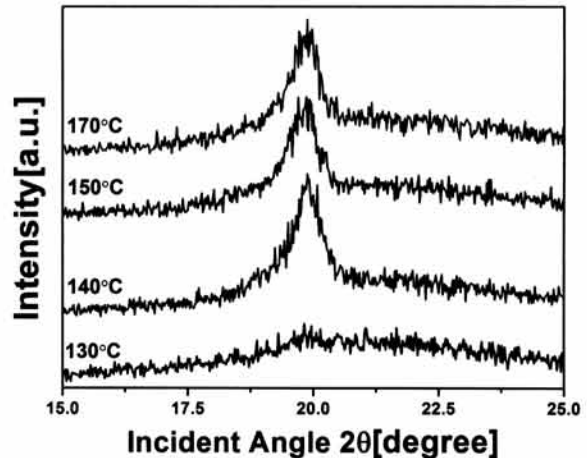


Fig. 4. θ - 2θ x-ray diffraction showing the peaks of P(VDF-TrFE) film measuring at the temperatures of 130, 140, 150 and 170°C.

받을 수 있도록 하였으며, 532 nm에 대한 검광자를 이용하여 PMT로 들어가는 빛의 편광상태를 조절하였다.

PMT를 통과한 신호는 boxcar를 통하여 평균되며, 이 결과는 A/D 변환기를 통해 컴퓨터로 입력되고, HP-VEE 프로그램을 이용하여 데이터를 실시간으로 측정 할 수 있었다. 이 실험에서 입사 및 출력 시 편광은 모두 p 편광으로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 P(VDF-TrFE)시료를 열처리한 후 측정 한 XRD 결과이다. 이 공중합체에서 all trans 구조의 β상은 19.8° [8]에서 나타나고 있다.

스핀 코팅 후 별도의 열처리 과정을 거치지 않을 경우 XRD 피크는 검출되지 않는다. 그러나 열처리를 거치면 그림 4와 같이 130°C부터 β 상이 나타나기 시작하며 140°C에서 가장 강한 β 상의 피크가 검출됨을 볼 수 있었다. 이 결과로부터 우리는 혼합시료에서도 β상의 구조에 의한 내부 전기장을 최대로 하기 위해 열처리 온도를 140°C로 고정하였다.

혼합 고분자를 스핀 코팅된 시료도 극화와 140°C에서 열처리를 거쳐 준비되었다. 그림 5에서 보듯이 혼합 고분자 박막의 경우에도 극화 이후 반드시 열처리

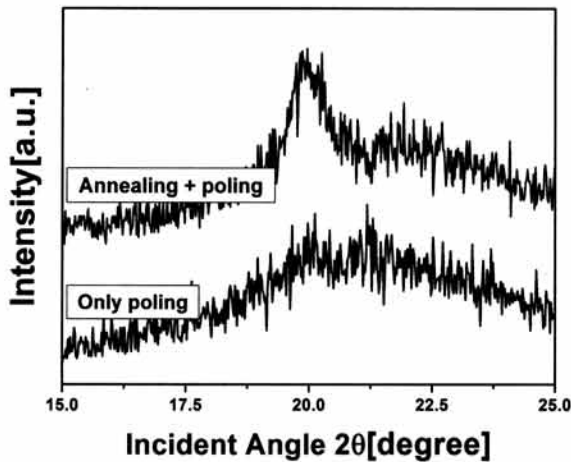


Fig. 5. X-ray peak shows the annealing effect on the poled P(VDF-TrFE)/P2ANS polymer film.

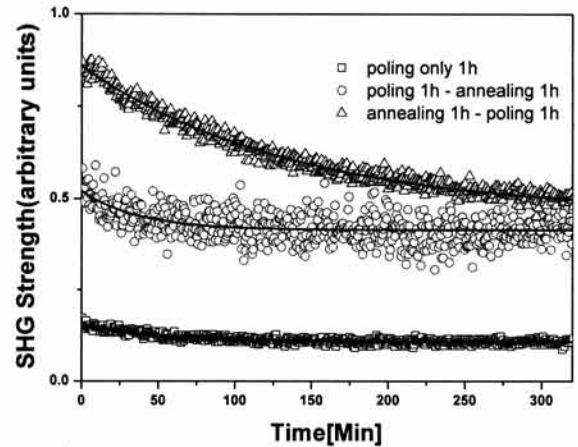


Fig. 7. The SHG relaxation behaviors for P(VDF-TrFE) polymer films with three different annealing treatment procedure.

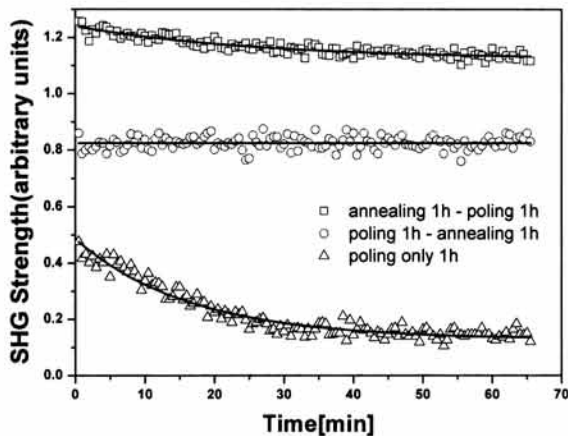


Fig. 6. The SHG relaxation behaviors for P(VDF-TrFE)/P2ANS polymer films with three different annealing treatment procedure.

과정이 있어야만 β 상의 강 유전 특성을 이용할 수 있음을 알 수 있었다. 이렇게 제작한 고분자 시료로부터의 NLO특성의 이완현상을 알아보기 위해 시료 제작한 직후부터 SHG 신호의 세기를 시간에 따라 측정하였다.

그림 6은 3가지 서로 다른 과정으로 준비한 P(VDF-TrFE)/P2ANS 혼합 고분자로 부터 발생하는 SHG 신호를 시간에 따라 측정한 결과이다. 스핀 코팅 후 극화만 거친 시료는 SHG 세기가 시간에 따라

급격히 감소된다. 감소의 정도는 시료의 제조과정 따라 달라지기도 하지만 모든 경우에서 감소패턴은 지수 적으로 뚜렷하게 감소된다. 그러나 시료를 열처리한 후 극화시킨 시료는 극화시킨 시료에 비해 SHG 세기도 크게 증가될 뿐 아니라 감소도 상당히 억제됨을 보이고 있다. 극화 후 열처리 한 시료의 경우 비록 SHG 세기는 열처리 후 극화의 경우보다 감소했으나 시간이 경과 하여도 SHG의 감소는 전혀 관측되지 않는다.

이러한 결과를 일으킨 원인을 알아보기 위해, 우리는 상기의 실험과정과 동일한 과정으로 제작한 P(VDF-TrFE) 고분자 [9] 시료로부터의 SHG 세기를 측정하여보았다. 그림 7에 이 결과들을 나타내었다.

P(VDF-TrFE)를 극화만 시킨 경우, 시작점에서 SHG 세기가 작았으며 감소도 별로 심하지 않았다. 이는 전기적 극화가 SHG에 기여하는 극화방향으로 쌍극자를 많이 생성하지 못하여 생긴 결과라 볼 수 있다. P(VDF-TrFE)에서 전기 쌍극자는 고분자내 전기적 음성인 불소에서 전기적 양성인 수소 쪽으로만 들어지나, 이들은 주 사슬 내에서만 형성된다. P2ANS 경우는 측쇄사슬에 NLO 발색단이 있어 극화도 쉽고 이완도 쉽다. 그러나 P(VDF-TrFE)는 주 사슬 내에서 쌍극자들이 배열되므로 주 사슬에 대한 거시적 극화는 상대적으로 쉽지 않을 것으로 보인다.

그러나 P(VDF-TrFE) 고분자를 열처리하면 β 상의

다결정이 박막 내에 분포하게 된다. 이 다결정들은 외부 전기장에 의해 결정전체가 극화방향으로 배열하여 거시적 편극을 만든다.

이렇게 형성된 편극은 이 고분자가 강 유전 특성을 잃지 않는 한 이완을 하지 않게 된다. 그림에서 보듯 극화된 다결정에 의한 편극으로 인해 SHG 세기는 시작점에서 극화의 경우에 비해 거의 4배 이상 증가를 보였다. 그러나 이 경우에도 결정화가 덜 진행되었거나 결정화가 안 된 영역에서의 쌍극자 이완 때문에 감쇠는 여전히 분명하게 관측되었다.

고분자를 극화한 후 열처리를 하였을 경우 SHG 결과는 매우 흥미롭다. 극화는 쌍극자들은 극화 방향으로 배열시킨다. 그러나 이후 열처리는 이렇게 배열된 쌍극자를 이완시키기도 하고 억제시키기도 한다. 극화된 쌍극자는 열적요동에 의해 극화 이전 상태로 돌아가려는 특성을 보인다. 따라서 이완을 가속시키는 역할을 한다. 반면, 열처리는 β 상의 결정을 만들기 때문에, 이에 따라 유도되는 내부 장으로 쌍극자를 속박하는 역할을 하기도 한다. 즉 열처리는 이완을 억제시키는 역할을 하기도 한다. 한 시간 정도의 열처리를 통해 많은 쌍극자는 이완 되지만, 남은 편극은 β 상의 결정화에 의해 극화방향으로 배열되며 그림과 같이 상당히 이완이 억제된 결과를 보여주고 있다.

이 연구들을 통해 흥미로웠던 결과는 NLO 고분자의 안정화 정도가 P(VDF-TrFE)의 열처리의 순서에 따라 달라진다는 사실이다. 이는 P(VDF-TrFE) 고분자에서 결정화후 극화되는 경우와 극화 후 결정화 되는 경우에 따라 달라지는 내부전기장의 역할특성에 기인하는 결과로 해석된다.

혼합고분자에서 극화만 진행한 경우, 그림 7에서 보듯이 P(VDF-TrFE)가 결정화 되지 못해 내부 장이 형성되지 못하고 따라서 전체의 감쇠는 주로 P2ANS 자체에 의한 감쇠가 우월하게 나타난다고 할 수 있다.

그러나 열처리 후 극화시킨 혼합고분자의 경우에는 다른 경향을 보인다. 열처리를 하게 되면 XRD의 결과에서도 보듯이 P(VDF-TrFE) 내에 β 상의 결정이 형성된다. 이때 결정의 편극방향은 무질서하므로 이 시료로 부터는 SHG가 검출되지 않는다. 그러나 결정에서의 편극의 방향은 극화에 의해 전기장이 인가된 방향으로 배열을 하게 된다. 이에 따라 강유전 특성에 의한 내부전기장이 형성되며, 이 전기장이 P2ANS의 NLO 쌍극자들을 속박하게 되어 결과적으

로는 NLO 특성의 이완을 억제하는 역할을 하게 된다. 열처리에 의해서도 결정화 덜 되었거나 내부 장 범위를 벗어난 영역의 NLO 발색단은 이완이 진행되므로 전체적으로 미약한 감쇠는 지속된다.

마지막으로 혼합고분자에서 극화 후 열처리를 하였을 때 SHG 결과는 매우 흥미롭다. 극화 시 P2ANS 고분자의 발색단은 전기장의 방향으로 배열하게 된다. 또한 P(VDF-TrFE) 고분자도 그림 7에서도 보듯이 어느 정도 극화가 된다. 즉 극화 시 혼합고분자에서 전기쌍극자의 거동은 P2ANS의 기여가 우월하게 작용하며 여기에 P(VDF-TrFE)의 기여가 더해진다고 볼 수 있다. 그러나 이후 140°C에서 한 시간 동안 열이 가해지면 P2ANS에서 극화에 의해 배열된 전기쌍극자는 상당부분 이완 될 것으로 보인다. 그러나 열처리에 의해 P(VDF-TrFE)에서의 β 상이 극대화됨에 따라 남아서 배열한 쌍극자들은 내부전기장에 묶여(freeze) 매우 안정된 시간안정성을 보일 수 있게 된다.

‘그림 6에서의 보인 안정성은 최소 1개월 이상 지속되고 있으며, 극화방법을 사용한 시료 중에 지금까지 발표된 어떤 시료보다 우수한 시간안정성(long-term stability)을 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Side-chain 계 NLO 물질인 P2ANS의 극화처리 후 완화현상을 억제하기 위하여 강유전 고분자인 P(VDF-TrFE) 공중합체를 이용하였다. 공중합체의 β 상에 의한 내부 장으로 인하여 NLO 분자들을 속박시켜 쌍극자의 완화현상이 억제 된다는 것을 실험을 통하여 보였다.

P(VDF-TrFE)의 β 상에 의한 내부 장으로 P2ANS의 완화현상을 억제하기 위한 최적의 열처리 조건은 Tg와 Tm사이인 140°C임을 알 수 있었다.

P(VDF-TrFE)/P2ANS의 혼합고분자에서 완화현상을 SHG 실험으로 분석한 결과 β 상의 크기가 가장 커지는 140°C에서 열처리를 하였을 때 단순히 극화만 시킨 시료에 비해 훨씬 안정된 NLO 이완 특성을 보이는 것을 알았다.

극화 후 열처리를 하였을 때 강유전고분자의 β 상에 의한 내부전기장은 NLO 고분자에서 극화된 전기쌍극

자들을 효과적으로 속박시켰으며 이로 인해 NLO 특성의 감쇠가 거의 일어나지 않는 역제가 실현됨을 보였다.

NLO 고분자의 이완억제를 위해 강유전고분자의 도입이 효과적임을 보였고, 열처리를 함으로서 장기간 시간 안정성이 확보될 수 있음을 실험적으로 밝혔다.

REFERENCES

- [1] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991).
- [2] S. Miyata, and H. Sasabe, *Advances in Nonlinear Optics, vol. 4: Poled Polymers and Their Applications to SHG and EO Devices* (Gordon and Breach, Singapore, 1997).
- [3] C. Bosshard, K. Sutter, Ph. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, and P. Günter, *Advances in Nonlinear Optics, vol. 1: Organic Nonlinear Optical Materials* (Gordon and Breach, Singapore, 1995).
- [4] G. Roberts, *Langmuir - Blodgett films* (Plenum Press, New York, 1990).
- [5] N. Tsutsumi, G. T. Davis, and A. S. DeReggi, *Macromolecules*, **24**, 6392 (1991).
- [6] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.* **5**, 720 (2005).
- [7] N. Tsutsumi, T. Mizutani, and W. Sasaki, *Macromolecules*, **30**, 1637 (1997).
- [8] E. Bellet-Amalric and J. F. Legrant, *Eur. Phys. J. B* **3**, 225 (1998).
- [9] J. Lim, G. Park, and Y. Lee, *Kor. J. Opt. Soc. Kor.* **12**, 225 (2001).