



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월10일  
(11) 등록번호 10-0882902  
(24) 등록일자 2009년02월03일

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)

G02F 2/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0092832

(22) 출원일자 2007년09월12일

심사청구일자 2007년09월12일

(56) 선행기술조사문헌

연구보고서2001:과학기술부

KR100454586 B1

논문2002:Bull Korean Chem Soc.

Adv.Mater. 2007, vol. 19, No.16, pp2107-2111

전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

조봉래

서울 송파구 송파동 한양아파트 23동 207호

(74) 대리인

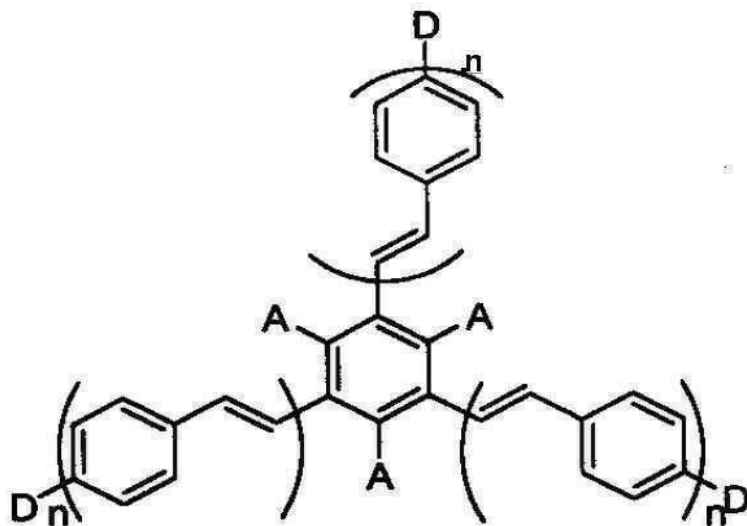
현종철

심사관 : 신귀임

(54) 비선형 광학 필름 및 그 제조방법

(57) 요약

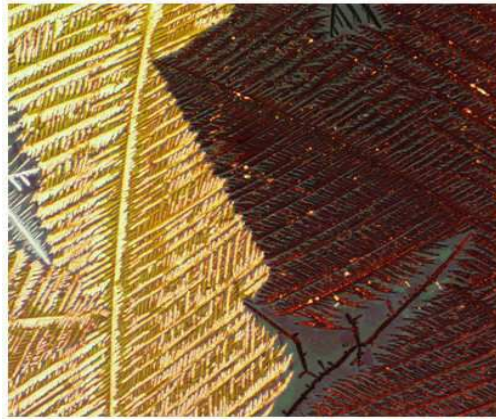
비선형 광학필름 및 그 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따른 광학필름의 제조방법은 하기 식(1)의 팔중극자 분자 및 고분자를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 얻는 단계



(1)

(여기서, A는 CN, D는 NR<sub>2</sub>, R은 C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>이고, n은 1 내지 5의 정수, m은 1 내지 100의 정수); 상기 혼합 용액을 플레이트 상에 도포하는 단계; 및 도포된 상기 혼합 용액로부터 용매를 증발시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 팔중극자 분자가 자가-정렬되어 필름 내에서 결정영역을 이루게 되므로, 우수한 특성의 비선형 광학필름을 경제적으로 제조할 수 있다.

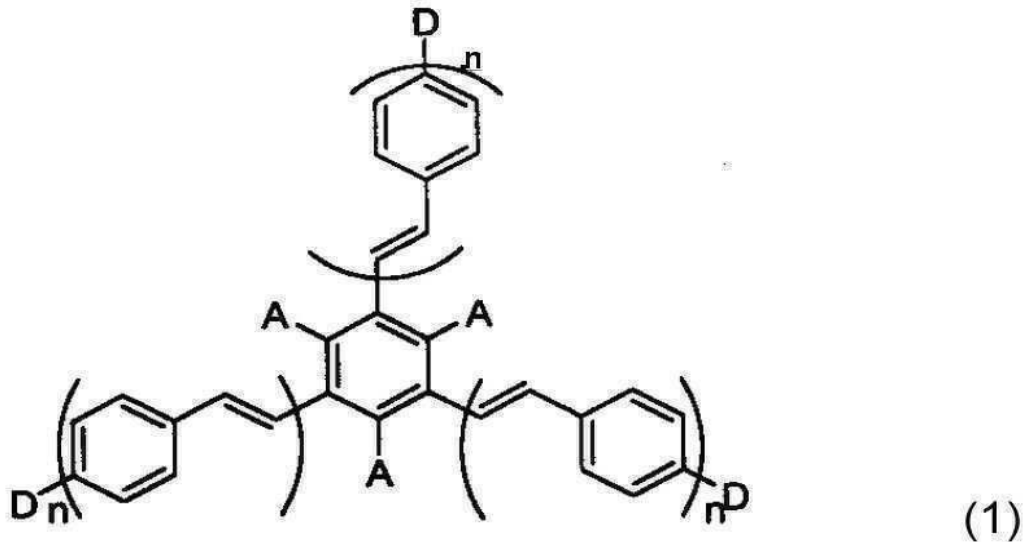
대표도 - 도2a



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 식(1)의 팔중극자 분자 및 고분자를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 얻는 단계;



(여기서, A는 CN, D는  $\text{NR}_2$ , R은  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 이고, n은 1 내지 5의 정수, m은 1 내지 100의 정수)

상기 혼합 용액을 플레이트 상에 도포하는 단계; 및

도포된 상기 혼합 용액로부터 용매를 증발시켜 상기 팔중극자 분자의 결정성장 및 자가배향을 수행하는 단계를 포함하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 팔중극자 분자는 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠(TTB)인 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)인 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 용매는 클로로벤젠인 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 증발은 20 내지 30℃의 온도조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 증발은 5일 내지 9일간 진행되는 것을 특징으로 하는 비선형 광학필름의 제조방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 혼합용액을 얻은 후 상기 혼합용액을 플레이트 상에 도포하기 전에 상기 혼합용

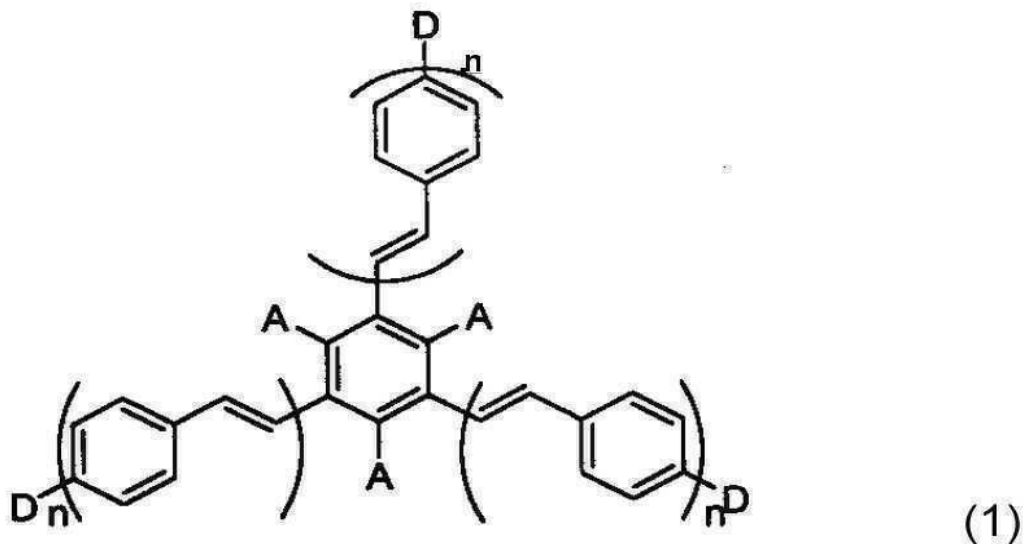
액을 여과하는 단계를 더 포함하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 여과단계는 0.1 내지 0.3 $\mu$ m의 직경을 갖는 필터에 상기 혼합용액을 통과시킴으로써 진행되는 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름의 제조방법.

#### 청구항 9

제 1항의 제조방법에 의하여 얻어지며, 고분자와 하기 식(1)의 팔중극자 분자를 포함하는 비선형 광학 필름.



(여기서, A는 CN, D는 NR<sub>2</sub>, R은 C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>이고, n은 1 내지 5의 정수, m은 1 내지 100의 정수)

#### 청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 비선형 광학필름은 결정영역을 포함하며, 상기 결정 영역은 팔중극자 분자를 포함하는 실린더 형상인 것을 특징으로 하는 비선형 광학필름.

#### 청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 팔중극자 분자의 함량은 상기 고분자 대비 10 내지 30중량%인 것을 특징으로 하는 비선형 광학필름.

#### 청구항 12

제 10항에 있어서, 상기 팔중극자 분자는 결정영역 내에서 서로 이격되어 형성된 것을 특징으로 하는 비선형 광학필름.

#### 청구항 13

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 팔중극자 분자는 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠(TTB)인 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름.

#### 청구항 14

제 9항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)인 것을 특징으로 하는 비선형 광학 필름.

#### 청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠(TTB)은 7.5Å의 거리로 이격된 것을 특징으로 하는 비선형 광학필름.

#### 청구항 16

제 13항에 있어서, 상기 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠은 중심으로부터 15Å의 길이의 분지를 갖는 것을 특징으로 하는 비선형 광학필름.

### 명세서

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

<1> 본 발명은 비선형 광학 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 비선형 효과가 우수한 비선형 광학 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

<2> 비선형 광학 물질은 입사광의 전기장과 작용하여 입사광의 진동수 위상, 진폭 등의 성질을 변화시키기 때문에 광신호를 정류변조, 스위칭하는 특성을 지니고 있으며, 이로 인하여 광통신, 광기록 등에 사용되는 핵심 소재이다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 비선형 광학 물질은  $\text{LiNbO}_3$  및 GaAs 등과 같은 무기재료이다. 하지만, 이들 물질은 생산공정의 어려움으로 인하여 최근 개발되고 있는 막대한 정보소자의 수요를 감당하기에는 경제적 측면에서 제약이 있다.

<3> 상기 무기재료의 대안으로, 유기 비선형 광학물질이 다양한 합성방법에 의하여 개발되었으며, 일반적으로 컨쥬게이션 이중 결합 양쪽 끝에 전자주개와 전자받개가 치환된 이중극자(dipole)구조를 가지고 있다. 이러한, 유기 비선형 광학물질은 원하는 전자 및 광학 성질을 갖는 분자들이 비교적 쉽게 합성될 수 있는 점, 광신호 및 전산 정보 처리에 필수적인 초고속 감응속도를 달성할 수 있는 점, 상대적으로 낮은 유전상수와 굴절율로 인하여 넓은 주파수 영역에서 사용될 수 있는 점과 가공성이 뛰어나다는 점에서 상기 무기재료에 비하여 그 산업적 이점을 갖는다.

<4> 하지만, 상기 이중극자 분자는 컨쥬게이션 길이를 증가시키면 비선형 광학 성질은 증가하나 흡수파장이 장파장 쪽으로 이동하는 등의 한계를 가지고 있다. 이중 극자 분자의 가장 큰 단점은 쌍극자가 고체상태에서 반대방향으로 배열하는 것이 열역학적으로 안정하기 때문에 분자 집합체로써의 비선형 광학 성질이 상쇄되는 것이다. 또한, 상기 이중극자 분자를 이용한 비선형 광학 필름의 제조 공정에 있어서, 이중극자 분자의 배향을 일 방향으로 하기 위하여 높은 전기장을 걸어주는 폴링(poling)공정이 사용된다. 이와 같이 높은 전기장을 사용하는 상기 폴링 공정은 비선형 광학 필름 제조비용을 상승시키는 부작용을 발생시키며, 더 나아가 상술한 바와 같이 폴링공정에 의하여 같은 방향으로 배향된 이중극자는 열역학적으로 보다 안정한 반대 방향으로 배향하려는 경향을 가지므로, 이는 결국 이중극자 분자를 포함하는 비선형 광학 필름의 성능을 저하시키게 된다.

<5> 이중극자가 갖는 기술적 단점을 극복하기 위한 물질로 본 출원인은 특허출원 제1999-0054553호를 통하여 팔중극자 분자를 제안한 바 있다.

<6> 상기 팔중극자 분자는 바닥상태에서 극성이 없으므로, 기존의 이중극자 분자에 비하여 쉽게 비중심대칭성 결정(non-centrosymmetry)으로 결정화하며, 이 결정은 입사광에 대한 편광-의존성이 없는 매우 센 2차 조화파(second-harmonic generation, 이하 'SHG')를 발생 할 뿐만 아니라 열적 안정성이 우수하다는 장점을 갖는다. 즉, 이중극자 분자에 비하여 상기 구조식의 팔중극자 분자는 보다 넓은 범위의 비선형 계수, 즉 텐소(tensor)계수를 가지고, 이것은 입사광에 대한 편광-의존성이 없는 SHG라는 최적의 비선형 효과를 제공한다.

<7> 하지만, 광학 소자에 이러한 물질을 직접 적용하여 사용하기 위해서는, 높은 SHG 및 열적 안정성을 가지는 필름의 제조가 필수적인데, 상기 팔중극자 분자를 함유하는 비선형 광학 필름 제조하는 데 있어, 종래의 이중극자 분자의 필름 제조시 사용되는 전기적 폴링 공정은 바람직하지 않다. 왜냐하면, 팔중극자 분자는 이중극자 분자와 달리 바닥 상태에서 이중극자 모멘트(dipole moment)를 가지고 있지 않기 때문이다. 한편, 고분자에서 광학적 폴링이라는 방법 역시 고려해 볼 수 있지만, 이 방법 역시 분자가 광이성질화 될 수 있는 성질을 가져야 하고, 강한 레이저 펄스에 의하여 분자를 공명 여기(resonant excitation)시키는 과정을 요구한다. 즉,

상기 전기, 광학적 폴링 공정 모두 별도의 고에너지 소모 단계(전기적 폴링의 경우 높은 전기장 주입단계, 광학적 폴링의 경우 레이저 펄스에 의한 공명 여기단계)를 요구한다는 점에서 비경제적이고, 또한 분자의 특정조건(전기적 폴링의 경우 이중극자 모멘트, 광학적 폴링의 경우 광이성질화)을 만족하여야 한다는 점에서 적용에 한계가 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

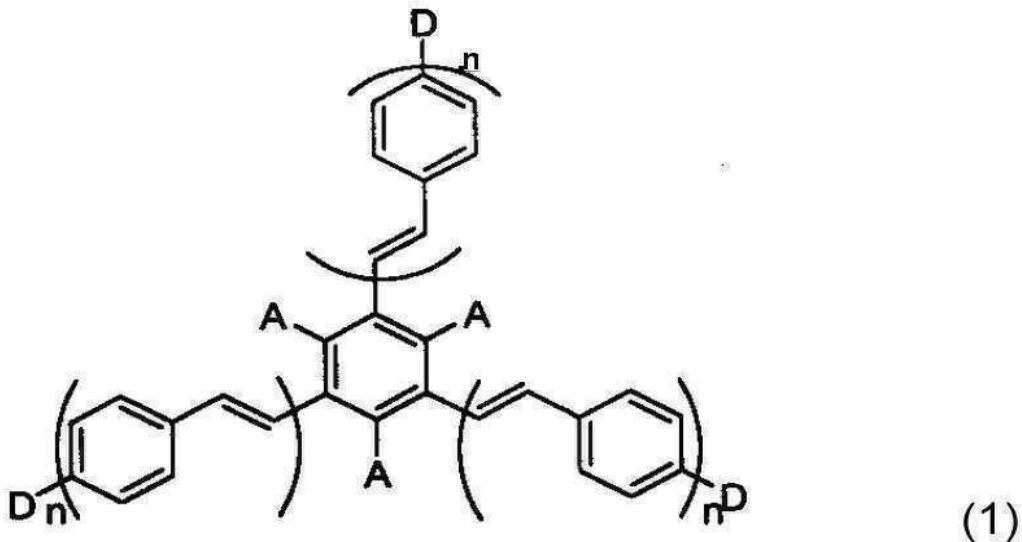
<8> 상기 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 제 1과제는 우수한 성능의 비선형 광학필름을 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

<9> 본 발명의 제 2 과제는 비선형 특성이 우수하고, 열적으로 안정한 비선형 광학필름을 제공하는 데 있다.

### 과제 해결수단

<10> 상기 제 1과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1의 팔중극자 분자 및 고분자를 용매에 용해시켜 혼합 용액을 얻는 단계;

### 화학식 1



<11>

<12> (여기서, A는 CN, D는 NR<sub>2</sub>, R은 C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>이고, n은 1 내지 5의 정수, m은 1 내지 100의 정수)

<13> 상기 혼합용액을 플레이트 상에 도포하는 단계; 및 도포된 상기 혼합용액으로부터 상기 용매를 증발시켜 상기 팔중극자 분자의 결정성장 및 자가배향을 수행하는 단계를 포함하는 비선형 광학 필름의 제조방법을 개시한다.

<14> 여기에서, 상기 팔중극자 분자는 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠(이하 'TTB'), 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트(이하 'PMMA')일 수 있으며, 상기 팔중극자 분자 및 고분자가 용해되는 용매는 클로로벤젠일 수 있다.

<15> 또한, 상기 혼합용액을 얻은 후 플레이트에 상기 혼합용액을 도포하는데, 플레이트에 도포하기 전에 상기 혼합용액을 여과시켜 불순물 등을 제거할 수 있다. 상기 여과단계는 상기 혼합용액을 0.1 내지 0.3 $\mu$ m의 직경인 필터에 통과시킴으로써 진행된다.

<16> 플레이트 상에 도포된 후, 상기 혼합용액은 증발에 의하여 용매가 증발되어 상기 팔중극자 분자의 결정성장 및 자가배향을 수행하는 단계를 거치게 되는데, 5일 내지 9일간에 걸쳐 20 내지 30℃의 온도조건으로 진행

할 수 있다.

<17> 상기 제 2과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예는 상기 제조방법에 의하여 얻어지며, 고분자 및 상기 화학식 1의 팔중극자 분자를 포함하는 비선형 광학 필름을 개시한다.

<18> 상기 팔중극자 분자는 TTB, 고분자는 PMMA일 수 있으며, 상기 비선형 광학 필름은 결정영역 (crystalline domain)을 포함하고, 상기 결정영역은 복수의 팔중극자 분자를 포함하는 실린더 형상이다.

<19> 또한, 결정영역의 팔중극자 분자가 TTB인 경우, TTB 분자 중심간의 거리는 7.5Å, TTB 분자의 분지길이는 중심으로부터 15Å이다. 또한, 상기 비선형 광학 필름에서 팔중극자 분자의 함량은 고분자 대비 10 내지 30중량%이다.

## 효 과

<20> 본 발명에 따른 비선형 광학 필름의 제조방법은 높은 전기장이나, 레이저 펄스를 별도로 가하지 않고서도, 비선형 분자를 배향시켜 결정영역을 이루므로, 우수한 비선형 광학특성의 광학 필름을 경제적으로 제조할 수 있다.

<21> 또한, 상기 제조방법에 따라 제조된 필름은 결정영역을 이루며, 자가-배향된 팔중극자 분자를 포함하고 있으므로, 비선형 광학 효과가 우수하고, 열적으로 안정하다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<22> 상술한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 비선형 광학 필름 제조방법은 상기 화학식 1의 팔중극자 분자 및 고분자를 용매에 용해시켜 혼합용액을 얻는 단계; 상기 혼합용액을 플레이트 상에 도포하는 단계; 및 도포된 상기 혼합용액으로부터 상기 용매를 증발시켜 상기 팔중극자 분자의 결정성장 및 자가배향을 수행하는 단계를 포함하는 비선형 광학 필름의 제조방법을 개시한다.

<23> 본 발명의 일 실시예에서, 팔중극자 분자는 TTB이고, 고분자는 필름의 주재료로 광학적 특성이 우수한 PMMA이다. 또한, TTB와 같은 팔중극자 분자, PMMA와 같은 고분자는 유기물질이므로, 상기 용매는 유기용매가 바람직하며, 본 발명의 일 실시예에서 클로로벤젠이다.

<24> 클로로벤젠과 같은 유기용매에 팔중극자 분자와 고분자가 용해된 후 혼합 용액이 얻어진다. 이후 상기 혼합용액은 플레이트 상에 도포되고, 다음에 도포된 상기 혼합용액으로부터 용매를 증발시킴으로써, 용매가 제거된다.

<25> 상기과 같이 본 발명에서 혼합용액에 포함된 용매는 증발에 의하여 제거되는 데, 증발단계에서 혼합물의 팔중극자 분자는 결정성장 및 자가배향을 진행하게 된다. 따라서, 팔중극자 분자의 결정성장 및 자가배향을 충분한 수준으로 이루기 위한 증발 시간의 확보는 필수적이다.

<26> 본 발명에 따른 제조방법에서, 상기 증발단계는 5일 내지 9일간 진행된다. 만약, 상기 시간범위보다 짧게 증발을 시키면, 충분한 결정화가 이루어지지 않고, 상기 시간범위보다 길게 증발을 시키면 비경제적이다.

<27> 또한, 팔중극자 분자의 결정성장 및 자가배향은 용매의 증발온도에도 의존하는데, 본 발명에 따른 제조방법에서 상기 증발공정은 20 내지 30℃의 온도조건으로 진행된다. 만약 상기 온도범위보다 낮은 온도에서 용매를 증발시키는 경우, 너무 제조공정이 너무 길어지므로 경제성이 떨어지고, 반대로 상기 온도범위보다 높은 온도인 경우 용매가 너무 빨리 증발되므로, 팔중극자 분자의 충분한 결정성장 및 자가배향을 얻을 수 없게 된다.

<28> 팔중극자 분자의 결정성장은 혼합용액에서 진행되므로, 혼합용액에는 먼지 등과 같이 결정의 성장을 저해하는 불순물이 없어야 한다. 따라서, 팔중극자 분자와 고분자를 용매에 혼합시켜 혼합용액을 얻은 후 플레이트 상에 상기 혼합용액을 도포하기 전에, 결정성장을 저해하는 불순물을 혼합용액으로부터 제거하기 위한 여과공정이 진행될 수 있다. 본 발명에서는 상기 혼합용액을 0.1μm 내지 0.3μm의 직경의 필터에 통과시킴으로써 상기 여과공정을 진행한다. 만약, 상기 범위보다 작은 직경의 필터인 경우, 여과공정이 너무 오래 진행되어 여과 성능이 오히려 떨어지고, 전체 제조공정이 길어진다. 이와 반대로, 상기 범위보다 큰 직경의 필터가 사용되는 경우 팔중극자 분자의 결정성장을 저해할 불순물이 잔존할 위험이 있다.

<29> 상기 제조공정을 통하여 얻어진 비선형 광학필름은 비선형 광학특성에 필수적인 결정영역을 갖는다. 상기 결정영역은 복수의 팔중극자 분자를 포함하는 실린더 형태이며, 상기 팔중극자 분자는 이격되어 형성될 수 있다. 또한 상기 팔중극자 분자가 TTB인 경우, TTB 분자의 중심 간 거리는 7.5Å정도이고, TTB 분자의 분지길이

는 중심으로부터 15Å 정도이다.

<30> 본 발명에 따라 제조된 비선형 광학필름에서 팔중극자 분자의 함량은 고분자에 대하여 10 내지 30중량%이다. 만약, 팔중극자 분자의 함량이 상기 범위보다 낮다면 충분한 비선형 광학효과를 달성할 수 없고, 상기 범위보다 높다면, 필름의 재질 특성이 저하된다.

<31> 본 발명에 따른 비선형 광학필름 제조방법과 이에 따라 제조된 비선형 광학필름을 하기의 도면 및 실시예를 참조하여 이하 상세히 설명한다. 하지만, 본 발명의 범위는 하기의 실시예 등에 의하여 제한되지 않는다.

<32> 실시예 1

<33> 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리스(파라디에틸아미노스티릴)벤젠(TTB)의 제조

<34> 1,3,5-트리시아노-2,4,6-트리메틸벤젠과 4-디에틸아미노벤즈알데히드를 에탄올/벤젠에 넣고 환류시킨 후 피페리딘을 서서히 첨가시켰다. 이 용액을 3 내지 5일간 환류시킨 후 용매를 감압제거하고, 생성물을 실리카 겔에 흡착시켰다. 이후 헥산/에틸 아세테이트(4/1)를 용리제로 사용하여 관 크로마토그래피로 정제하여, 팔중극자 분자인 TTB를 얻었다.

<35> 실시예 1-(1)

<36> 비선형 광학 필름의 제조(TTB 함량:10 중량%)

<37> TTB(0.1g)을 PMMA 0.9g(Mw=100,000)과 함께 클로로벤젠 17mL에 용해시켜 혼합용액을 얻었다. 이후 상기 혼합용액을 0.2 $\mu$ m 직경의 테프론필터에 통과시킴으로써 혼합용액을 여과시켰다. 여과된 상기 혼합용액을 BK7 플레이트( $\sim \lambda/10$ 의 거칠기)에 도포시킨 후, 유리 캡으로 덮었다. 이후 25℃에서 1주일 동안, 상기 혼합용액에서 용매를 증발시켜 비선형 광학 필름을 얻었다.

<38> 실시예 1-(2)

<39> 비선형 광학 필름의 제조(TTB 함량:20중량%)

<40> TTB의 함량이 20중량%인 것을 제외하고는, 실시예 1-(1)과 동일한 조건으로 제조공정을 진행하여 비선형 광학필름을 얻었다.

<41> 비교예 1

<42> 스핀 코팅된 비선형 광학 필름의 제조

<43> 실시예 1-(1)과 동일하게 TTB와 PMMA의 혼합용액을 얻은 후, 실시예 1-(1)에서 사용된 플레이트와 동일한 종류의 플레이트 상에 상기 혼합 용액을 도포시키고, 1000rpm의 속도로 스핀-코팅시켰다. 이후 상온에 1일 동안 둔 후, 3일 동안 100℃의 온도로 용매를 증발시켰다.

<44> 시험예 1

<45> 비선형 광학필름의 흡수 스펙트럼

<46> 도 1은 실시예 1-(1)과 비교예 1의 필름에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

<47> 도 1을 참조하면, 비교예 1의 필름은 혼합 용액과 거의 동일한 스펙트럼(a)을 나타내지만, 실시예 1-(1)의 스펙트럼(b)은 보다 넓다. 이러한 결과로부터, 비교예 1의 필름이 균일하고, 비결정질(amorphous)의 특성을 가지나, 실시예 1-(1)에 따른 필름의 경우, 빛을 분산시킴으로써 스펙트럼을 보다 넓게 만드는 미세-영역(micro-domain)이 필름에 포함되어 있는 것을 알 수 있다.

<48> 시험예 2

<49> 비선형 광학필름의 형태 분석

<50> 도 2a는 실시예 1-(1)의 비선형 광학필름에 대한 편광현미경 이미지이고, 도 2b는 도 2a의 비선형 광학필름을 45도 회전시켰을 때의 비선형 광학필름의 편광현미경 이미지이다. 또한, 도 2c는 실시예 1-(2)의 비선형 광학필름에 대한 편광 현미경 이미지이고, 도 2d는 도 2c의 필름을 45도 회전시켰을 때의 비선형 광학필름의 편광 현미경 이미지이다.

<51> 도 2a 내지 2d를 참조하면, 실시예 1-(1) 및 1-(2)의 비선형 광학필름의 이미지 모두는 밝은 영역과 어두운 영역을 나타낸다. 이 영역들은 쌓여진 잎, 삼각형, 다면체와 같은 다양한 형태를 나타내며, 0.1 내지 2mm

크기의 잘 짜여진 직물조직같이 보이며(도 2a 및 도 2c 참조), 필름의 두께는 1 $\mu$ m 정도로 균일하다. 이러한 필름을 평면으로 45 내지 50도로 회전시킬 때, 밝은 영역은 어두워지고, 반대로 어두운 영역은 밝게 보인다(도 2b 및 도 2d 참조). 이러한 색의 변화는 상기 영역들이 다른 편극 방향으로 정렬되어 있다는 것을 의미한다. 반면, 비교예 1의 비선형 광학필름의 경우, 이러한 영역들이 관찰되지 않았다. 이것은 상기 시험에 1의 결과와 마찬가지로 비교예 1에 따른 필름이 갖는 비결정질의 특성을 의미한다.

<52> 본 발명에 따른 비선형 광학필름에서 TTB 분자의 결정영역이 존재한다는 사실은 하기의 X선 회절분석(XRD)에 의하여 명확하게 증명된다.

<53> 도 3a 내지 도 3c는 각각 TTB 분말, 실시예 1-(1)의 필름, 비교예 1의 필름에 대한 X선 회절분석 결과이다.

<54> 도 3a 및 도 3b를 참조하면,  $2\theta=5.86, 11.72$ 에서 두 스펙트럼이 일치하는 것을 알 수 있다. 하지만, 도 3c는 도 3a에서 나타난 TTB 분자 결정 스펙트럼과 동일 또는 유사한 스펙트럼을 나타내지 않는다. 이러한 점은, 스핀-코팅된 비교예 1의 TTB 분자는 PMMA 내에서 결정 영역을 이루지 못하고, 비결정질의 특성을 갖는다는 것을 의미한다.

<55> 한편, 상기 실시예 1-(1)의 필름에 대한 스펙트럼으로부터 계산된 TTB분자의 중심 간 거리는 7.5Å로 나타났다. 따라서, 상기 편광현미경 이미지와 X선회절분석 결과로부터, 실시예 1-(1)의 결정영역이 중심 간 거리가 7.5Å인 TTB 분자를 포함하고 있다는 점을 알 수 있다. 또한, TTB 분말이 실린더 형상의 결정을 이루고 있다는 점으로부터, 동일한 피크를 나타내는 실시예 1-(1)의 필름 역시 실린더 구조의 결정을 갖고 있다는 점을 알 수 있다. 또한, TTB 분말에서 TTB 분자의 분자가 갖는 길이인 15Å으로부터, 실시예 1-(1)에 따른 필름의 TTB분자가 갖는 분자의 길이 역시 15Å인 점을 알 수 있다.

<56>

<57> 시험예 3

<58> 비선형 광학필름의 SHG 및 이광자 여기형광 분석

<59> 도 4는 실시예 1-(1)의 필름에 대한 SHG 및 이광자 여기형광(two-photon excited fluorescence, 이하 "TPF") 분석 스펙트럼이다.

<60> 도 4를 참조하면, 1064nm에서 펌프될 때, 필름은 532nm에서 강한 SHG를 방출하고, 620nm에서는 약한 TPF를 방출하는 것을 알 수 있다. 펌프 빔으로 1560nm의 레이저 광자가 사용될 때에도, 유사한 결과를 얻을 수 있다. 흥미롭게도, 결정으로부터 방출되는 TPF는 거의 대부분 PMMA 매트릭스에 의하여 소멸된다. 따라서, 532nm에서 얻어진 모든 광자는 전적으로 SHG에 기인한 것으로 볼 수 있다.

<61> 반대로, 비교예 1의 필름은 X선 회절분석에서 어떠한 피크도 보여주지 않았으며, 또한 SHG 역시 보여주지 않았다. 비교예 1의 필름 내에 TTB분자는 결정영역을 이루지 않는 점에서, 상기 결과로부터 필름의 비선형 광학특성인 SHG를 나타내기 위하여, 결정영역이 필름에 반드시 존재하여야 한다는 것을 알 수 있다.

<62> 시험예 4

<63> SHG 편극 반응을 이용한 결정영역의 구조분석

<64> 본 시험예 4에 따른 분석결과에 앞서, 비결정 광학효과를 정량적으로 나타내는 변수를 먼저 살펴본다.

<65> 결정의 비선형 광학효과는 비선형 수용텐소(non-linearity susceptibility tensor) d에 의하여 정의되는데, 이는 배향된 기체 모델로부터 유도된다. 결정영역이 팔중극자의 대칭성을 가진다는 점을 가정하고, Zyss 등에 의하여 개발된 모델(J. Zyss, S. Brasselet, V.R. Thalladi, G. R. Desiraju, *J. Chem.Phys.* 1998, 109,658 참조)을 채택하면, (1,2,3) 단위 결자 구조에서 유일하게 삭제되지 않는 계수는  $d_{111}=Nf_1^{2\omega}(f_1^{\omega})^2\beta_{111}$ ,  $d_{122}=-Nf_1^{2\omega}(f_2^{\omega})\beta_{111}$ , 및  $d_{212}=d_{221}=Nf_2^{2\omega}f_1^{\omega}f_2^{\omega}\beta_{111}$ 이며, 여기에서 N은 팔중극자 분자의 수 밀도이다. 국지적 전 가장 교정인자  $f_i$ 는 로렌츠-로렌츠 모델에 따라  $f_i^{\omega}=(n_i^{\omega})^2+2)/3$ 으로 정해지고, 여기에서  $n_i^{\omega}$ 는 주파수  $\omega$ 일 때의 굴절율이다. 팔중극자 분자의 결정이 갖는 삼각대칭에 기인하여,  $n_1^{\omega}=n_2^{\omega}$ ,  $d_{111}=-d_{122}=-d_{212}=\|d\|/2$ 가 되며, 여기에서  $\|d\|$ 는 d 텐소의 절대값이다.

<66> 이상의 비선형 수용텐소 d를 고려하여, SHG 신호에 따른 영역구조의 분석결과를 아래에서 도면과 함께 상세히 설명한다.

<67> 도 5a 및 5b는 SHG 편극 및 마커프린지(marker fringe) 측정방법을 나타낸다.

<68> 도 5c는 실험실 좌표(X, Y, Z) 및 분자좌표[1(U<sub>1</sub>), 2(U<sub>2</sub>), 3(U<sub>3</sub>)]에서의 오일러 각( $\theta, \phi, \psi$ )의 정의를 나타내고, 도 5d는 필름에서의 TTB 결정 영역의 6방정계 구조, 도 5e는 TTB 분자의 배열을 나타낸다.

<69> 본 시험예에서, SHG 신호는 입사되는 전기장의 편극 뿐만 아니라 결정구조, 배향에 대하여 민감하다는 장점을 가지므로, SHG 편극 반응을 이용, 결정영역 구조를 측정하고자 하였다. 이를 위하여, 도5a와 같이, 선형으로 편극된 1064nm(또는 1560nm)의 입사 빔을 실시예 1-(1)의 필름에 Z축 방향으로 조사(照射)하였으며, 이때 편극각  $\Phi=(X, E^\circ)$ 을 0°부터 360°까지 회전시켰다(도 5a 및 5d 참조). ~400 $\mu$ m의 직경과 0.96 $\mu$ m의 두께로, 초점이 맞춰진 빔을 직경이 1mm인 하나의 결정영역에 조사(照射)하고, 그 결과를 도 6a 내지 6f에 나타내었다.

<70> 도 6a 및 6b는 1064 및 1560nm의 파장에서의 실시예 1-(1)의 편극다이아그램을 나타낸다.

<71> 도 6a 및 6b를 살펴보면, 편극 다이아그램은 2개의 로브 형태를 나타낸다. 이것은 TTB 면이 (X,Y)면에 수직, 즉  $\theta(Z,z)=90^\circ$ 인 것을 나타내며, 이것은 도 5c에 예시되어 있다.  $\Phi$ 를 변화시킬 때, 도 6a 및 6b의 편극 다이아그램이 나타내는 일반적인 형태는 이론적 모델이 실험데이터와 일치한다는 것을 보여주며, 특히 분자 배열의 기하학적 구조에 있어서 특히 그러하다.

<72> 또한, 도 6a 및 6b에 나타난 편극반응은 팔중극자 분자가 편극광이 회전하는 면에 대하여 수직인 점을 보여준다. 실제 이러한 구조에서, 분자-전기장 커플링이 팔중극자 면에 대하여 수직으로 발생하고, 이것은 편극 반응의 "이중극자와 유사한" 두개의 로브로 나타난다. 이러한 특징은 TTB 벌크 결정에서도 관찰된다.

<73> 도6c 및 도6d는 각각 532nm, 780nm의 파장에서 Y-절단 석영(Y-cut Quartz)에 대한 마커프린지(marker fringe) 결과를 나타내며, 도 6e 및 6f는 각각 532nm, 780nm의 파장에서 실시예 1-(1)의 필름에 대한 마커프린지(marker fringe) 결과를 나타낸다.

<74> 상기 도면에 나타난 측정결과를 구조분석에 적용하기 위하여, 먼저 하기의 수학식 1을 살펴본다.

### 수학식 1

$$d_{ijk}(\phi, \psi) = \sum_{i,j,k=1,2} d_{ijk} \langle \vec{U}_i \cdot \vec{U}_I \vec{U}_j \cdot \vec{U}_J \vec{U}_k \cdot \vec{U}_K \rangle (\phi, \psi)^*$$

<75> 이고, I, J, K는 실험실 좌표인 X, Y이다.

$$\vec{U}_1 = -\sin\psi \sin\phi \vec{U}_X + \sin\psi \cos\phi \vec{U}_Y - \cos\psi \vec{U}_Z$$

$$\vec{U}_2 = -\cos\psi \sin\phi \vec{U}_X + \cos\psi \cos\phi \vec{U}_Y + \sin\psi \vec{U}_Z$$

$$\vec{E}^\omega(\Phi) = \cos\Phi \vec{U}_X + \sin\Phi \vec{U}_Y$$

<78> 이다.

<80> X( $\phi=0^\circ$ )에 따라 전기장이 입사되는 경우,  $I_{X,Y}^{2\omega}(\phi, \psi, 0)$  는  $\psi$ 에 대하여 독립적인 비율의 하기의 간단한 수학식 2로 정리된다.

### 수학식 2

$$I_X^{2\omega}(\phi, \psi, \Phi = 0) = |d_{111} \cdot I_X^{\omega}|^2 \cdot (\sin^3 \psi - 3 \cos^2 \psi \sin \psi)^2 \cdot \sin^6 \phi$$

$$I_Y^{2\omega}(\phi, \psi, \Phi = 0) = |d_{111} \cdot I_X^{\omega}|^2 \cdot (\sin^3 \psi - 3 \cos^2 \psi \sin \psi)^2 \cdot \sin^4 \phi \cos^2 \phi$$

$$I_X^{2\omega}(\phi, \psi, 0) / I_Y^{2\omega}(\phi, \psi, 0) = \tan^2 \phi$$

<81>

<82>

여기에서 I는 SHG 반응의 강도를 나타낸다.

<83>

532nm에서의 분석결과로부터,  $\phi = 0^\circ$ 일때, 측정된  $I_X^{2\omega} / I_Y^{2\omega}$  비율로부터,  $\tan^2 \phi$ 를 역산한 결과,  $\phi$ 는  $69.2^\circ$ 를 나타내었다. 이것은 분자면 x-y가 X-Z면으로부터  $69.2^\circ$ 만큼 기울어져 있는 것을 의미한다. 780nm 측정에서,  $I_Y^{2\omega} = 0$ 이었으며, 이때 상기 식을 고려하면,  $\phi$ 는  $90^\circ$ 가 된다. 즉, 이것은 분자면 x-y가 X-Z 면과 평행한 것을 의미한다. 이와 같이, 두 파장대에서 측정한  $\phi$ 값이 불일치하는 것은 두 실험에서 필름의 상이한 배열에 기인하는 것이다. 유사하게, 동일 결정영역을 X-Y면상에서  $90^\circ$ 로 회전시켰을 때, 두 로브형 역시  $I_X^{2\omega}$ 와  $I_Y^{2\omega}$ 의 교환을 수반하며  $90^\circ$ 만큼 회전한다.

<84>

도 7a 및 7b는 780nm의 파장에서 실시예 1-(2)의 필름에 대한 편극 다이어그램 및 마커프린지 측정결과를 나타낸다.

<85>

도 7a 및 7b를 참조하면, 실시예 1-(2)의 필름 역시 상기 실시예 1-(1)의 필름과 유사한 형태의 결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

<86>

결정영역에서 팔중극자 대칭성을 가정할 때, 도 5b에 나타난 마커 프린지로부터 측정된  $d_{2eff}$ 는 P-편극의 입력 펄스폭  $\omega$  및 P-편극의 출력폭  $2\omega$ 로 하기의 수학적 식 3과 같이 표현된다.

### 수학적 식 3

$$d_{2eff}^2 = d_{111}^2 [(S_1^2 - C_1^2)C_2 - 2(C_1 \cdot S_1)S_2]^2$$

<87>

<88>

여기에서  $S_1 = \sin(\theta_\omega + \psi)$ ,  $C_1 = \sqrt{1 - S_1^2}$ ,  $S_2 = \sin(\theta_{2\omega} + \psi)$ ,

<89>

$C_2 = \sqrt{1 - S_2^2}$ ,  $\theta_\omega = \sin^{-1}(\frac{1}{n_\omega} \sin \theta)$  이고,

<90>

$\theta_{2\omega} = \sin^{-1}(\frac{1}{n_{2\omega}} \sin \theta)$ ,  $n_\omega = \omega$ 에서의 필름이 갖는 굴절율,  $n_{2\omega} = 2\omega$ 에서의 필름이 갖는 굴절율,  $\theta$ 는 펄스 빔의 입사각을 의미한다.

<91>

상기 식을 이용하여, 532nm와 780nm의 두 파장에서 최대 강도값이 얻어지는 각도인  $3^\circ$  (도 6d 및 6f 참조)로  $\psi$ 가 결정될 수 있다. 필름의 두께는 SHG의 가간섭성 길이(coherence length, 1064nm에서  $4.3\mu m$ , 1560nm에서  $32\mu m$ )보다 훨씬 작기 때문에, 도 6에 나타난 형상은 사실상 엔벨로프 프린지(envelop fringe)로 나타난다.

<92>

시험예 5

<93>

필름의 비선형 계수 분석

- <94> 시험예 5-(1)
- <95> 실시예 1-(1)의 필름에 대한 비선형 계수를 정량적으로 측정하였는데, 일반 Herman 및 Hayder 이론 (W.N.Herman, L.M.Hayder, *J.Opt.Soc.Am.*B 1995, 12,416; T.K.Lim, M.-Y.Jeong, C. Song, D.C.Kim, *Applied Opt.* 1998,37,2723 참조)을 사용하여, 비선형 수용텐소, 즉 2차 비선형 광학계수  $d_{111}$ 을 계산하였다. 이 계산에 사용된 석영과 필름의 두께 및 굴절율은 아래와 같다.
- <96> 1. 두께
- <97> 석영 990 $\mu$ m,
- <98> 필름 0.96 $\mu$ m
- <99> 2. 532, 780, 1064, 1560nm일 때의 굴절율
- <100> 석영 1.54690, 1.53878, 1.53410, 1.52735(CVI laser Corporation optics catalog book)
- <101> 필름 1.6720 1.6110, 1.5167, 1.3025(여기서, 상기 실시예 1-(1)의 필름에 대한 굴절율의 측정결과는 도 8에 나타난다).
- <102>
- <103> 상기 두께 및 굴절율을 바탕으로 계산된 2차 비선형 계수는 1064nm일 때  $d_{111}=11.8\text{pm/V}(28.2\times 10^{-9}\text{esu})$ 였고, 1560nm일 때  $d_{111}=14.6\text{pm/V}(34.9\times 10^{-9}\text{esu})$ 였다. 이들 두 값을 직접적으로 비교할 수 없었는데, 이는 SHG의 증가 및 채흡수 둘 다가 예상되는 공명 상태에서 첫번째 수치가 얻어지기 때문이었다. 실제로, 도 1을 참조하면 780nm일 때 필름의 흡수계수는 0.02였는데, 이는 532nm에서의 0.25보다 10배 이상 적었다.
- <104> 결과적으로, 흡수를 고려하여 수정된 비선형 계수는 1064nm에서 21.1pm/V이고, 1560nm에서는 15.3pm/V 이고, 이것은 1064nm에서 비선형 진행에서 발생하는 공명을 확인할 수 있다.
- <105>
- <106> 시험예 5-(2)
- <107> 시험예 1-(2)의 필름을 사용한 것 이외에, 시험예 5-(1)과 동일한 조건으로 비선형 계수를 분석, 산출 하였다.
- <108> 상기 굴절율을 사용하여 산출된 시험예 1-(2)의 필름의  $d_{111}$ 값은  $22.4\text{pm/V}(53.3\times 10^{-9}\text{esu})$ 였다. 격자 내에서 높은  $d_{111}$  값은 일정 부분 TTB 분자의 증가된 수 밀도에 기인한 것이다. 대신, 보다 높은 TTB 농도는 PPMA 매트릭스에서 스톡 용액의 농도로부터 기대되는 값보다 더 많은 수 밀도를 가지는 영역을 생산할 수 있는 조건을 제공한다. 비교로서, 1028nm에서 펨토-세컨드(femto-second)로 측정된 TTB 벌크 결정의  $\|d\|$  값은  $1580\times 10^{-9}\text{esu}$ 였고, 이것은 필름보다 약 20배 가량 큰 것이다. 필름에서 균일하게 높은 비선형 효과뿐만 아니라, 분자의 비평면적 배향은 관찰된 모든 영역에서 동일한 것으로 보이며, 이것은 각 결정영역이 갖는 실린더형의 대칭성 및 분자 거동의 균일성을 확인해 준다. 이와 같은, 상기 TTB 벌크 결정 및 필름 간의 차이는 구조의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 즉, 벌크 결정에서는 균일한 결정 매트릭스가 있지만, 얇은 필름에서 상이한 평면 배향을 갖는 영역이 연결되기 때문이다.
- <109> 이와 같이, TTB 벌크 결정보다 실시예 1-(2)의 필름이 갖는 비선형계수는 낮으나, 실시예 1-(2)의 필름은 TTB 결정영역을 포함하고 있으므로, 산업적으로 요구되는 비선형 광학효과를 만족시킬 수 있다. 또한, TTB 벌크 결정과 달리 필름의 형태이므로 소자에 직접 적용될 수 있으며, 더 나아가 실시예 1-(2)의 필름은 상온에서 1년, 100℃에서 3일간 두어도 안정하다는 장점을 갖는다.

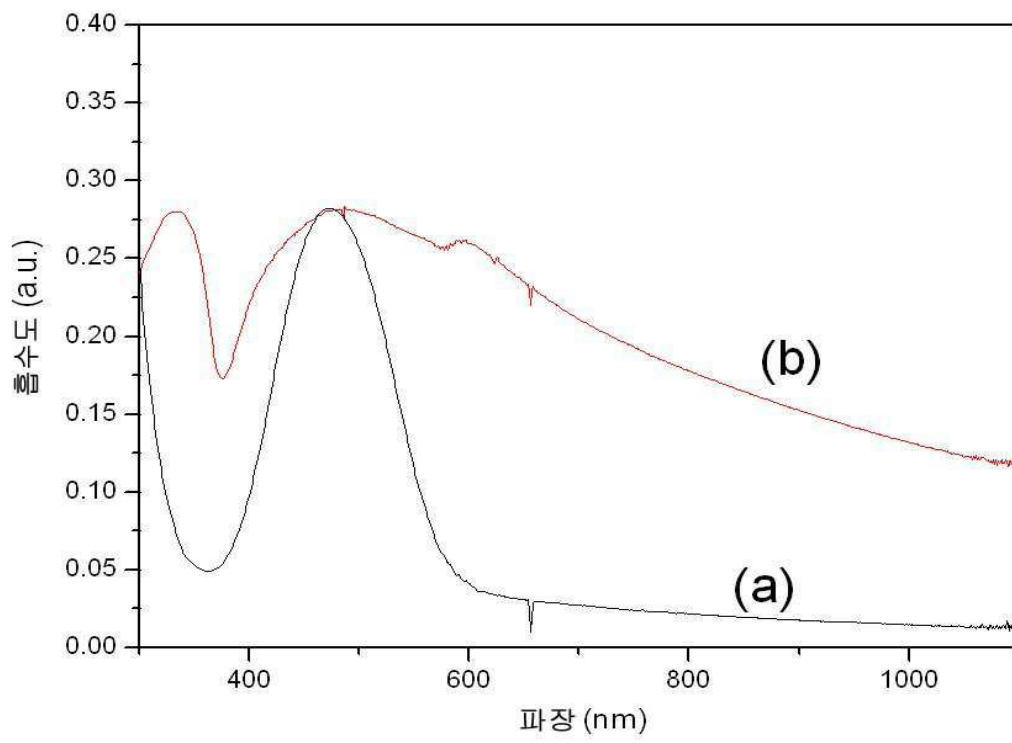
### 도면의 간단한 설명

- <110> 도 1은 실시예 1-(1) 및 비교예 1의 필름에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸다.
- <111> 도 2a는 실시예 1-(1)의 비선형 광학필름의 편광 현미경 이미지이다.

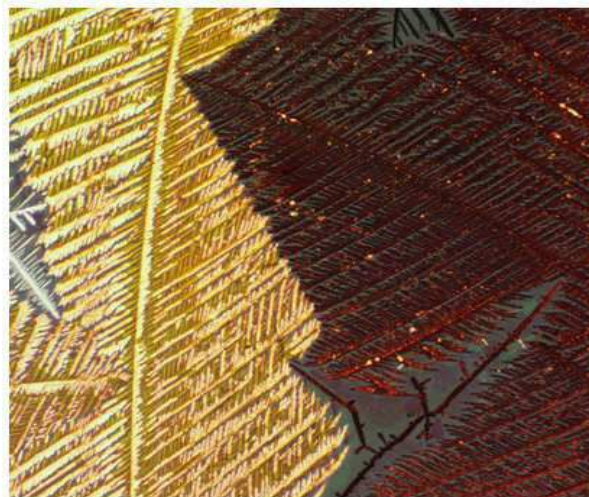
- <112> 도 2b는 도 2a의 비선형 광학필름을 45도 회전시켰을 때의 비선형 광학필름의 편광 현미경 이미지이다.
- <113> 도 2c는 실시예 1-(2)의 비선형 광학필름의 편광 현미경 이미지이다.
- <114> 도 2d는 도 2c의 필름을 45도 회전시켰을 때의 비선형 광학필름의 편광 현미경 이미지이다.
- <115> 도 3a는 TTB 분말에 대한 X선 회절분석 결과이다.
- <116> 도 3b는 실시예 1-(1)의 필름에 대한 X선 회절분석 결과이다.
- <117> 도 3c는 비교예 1의 필름에 대한 X선 회절분석 결과이다.
- <118> 도 4는 실시예 1-(1)의 필름에 대한 SHG 및 이광자 여기형광 분석 스펙트럼이다.
- <119> 도 5a는 SHG 편극 분석방법을 나타낸다.
- <120> 도 5b는 마커프린지 측정방법을 나타낸다.
- <121> 도 5c는 실험실 좌표(X, Y, Z) 및 분자좌표[1( $U_1$ ), 2( $U_2$ ), 3( $U_3$ )]에서의 오일러 각( $\theta, \varphi, \psi$ )의 정의를 나타낸다.
- <122> 도 5d는 필름에서의 TTB 결정 영역의 6방정계 구조를 나타낸다.
- <123> 도 5e는 TTB 분자의 배열을 나타낸다.
- <124> 도6a는 1064nm의 파장에서 실시예 1-(1)의 필름에 대한 편극다이어그램을 나타낸다.
- <125> 도6b는 1560nm의 파장에서 실시예 1-(1)의 필름에 대한 편극다이어그램을 나타낸다.
- <126> 도6c는 532nm의 파장에서 Y-절단 석영에 대한 마커 프린지 측정 결과를 나타낸다.
- <127> 도6d는 532nm의 파장에서 실시예 1-(1)의 필름에 대한 마커 프린지 측정 결과를 나타낸다.
- <128> 도 6e는 780nm의 파장에서 Y-절단 석영에 대한 마커 프린지 측정 결과를 나타낸다.
- <129> 도 6e는 780nm의 파장에서 실시예 1-(1)의 필름에 대한 마커 프린지 측정 결과를 나타낸다.
- <130> 도 7a는 780nm의 파장에서 실시예 1-(2)의 필름에 대한 편극 다이어그램을 나타낸다.
- <131> 도 7b는 780nm의 파장에서 실시예 1-(2)의 필름에 대한 마커프린지 측정 결과를 나타낸다.
- <132> 도 8은 실시예 1-(1)의 필름이 가지는 굴절율을 나타낸다.

도면

도면1



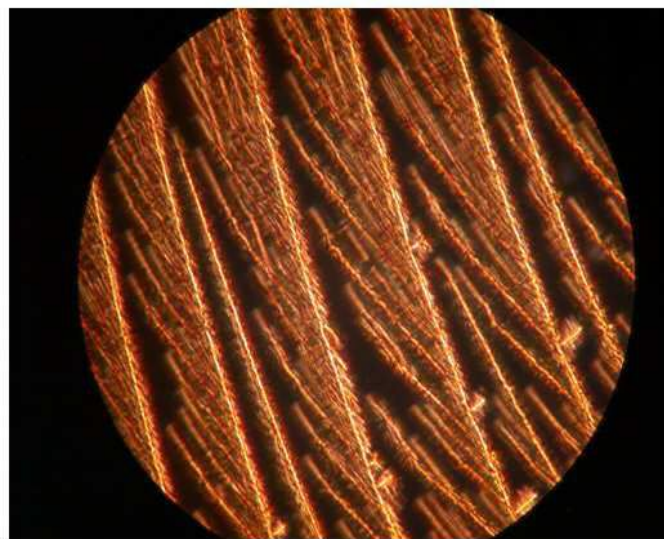
도면2a



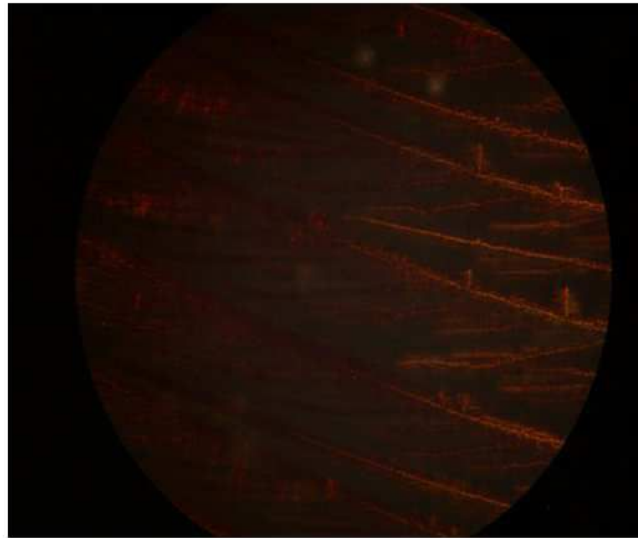
도면2b



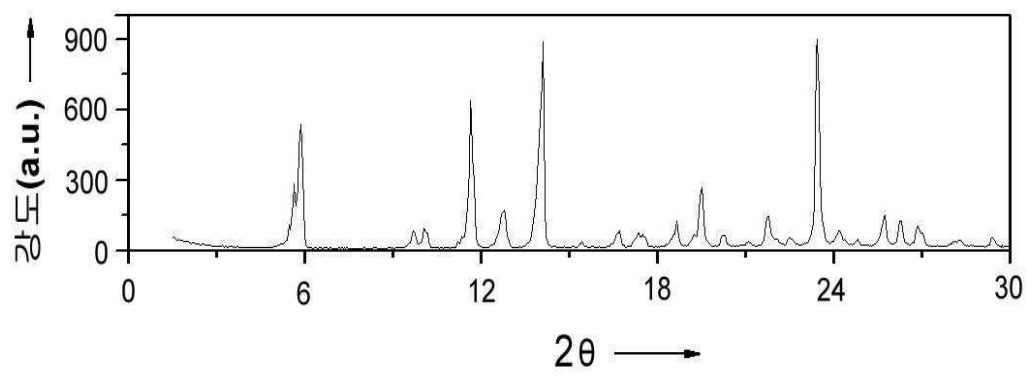
도면2c



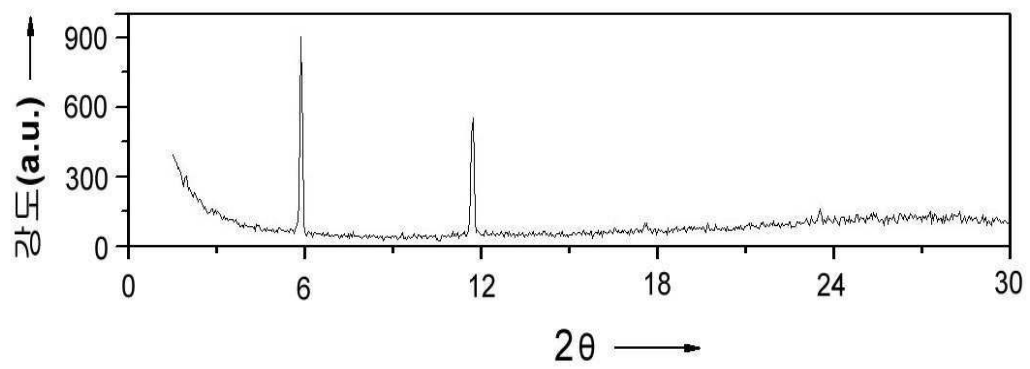
도면2d



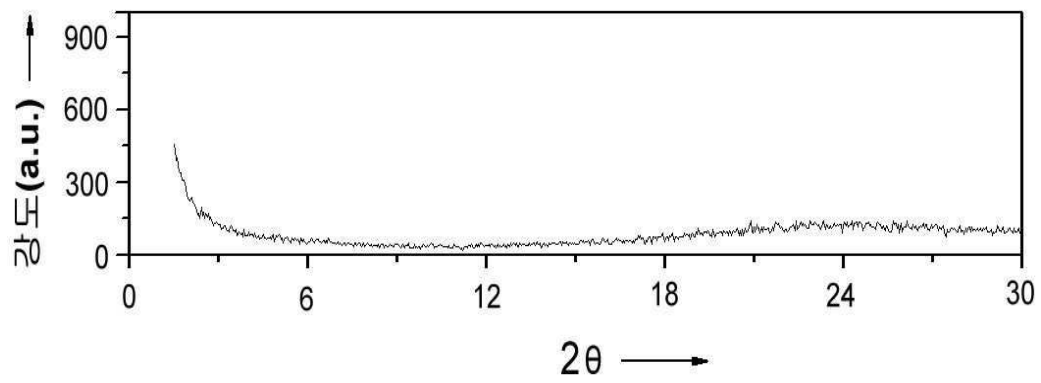
도면3a



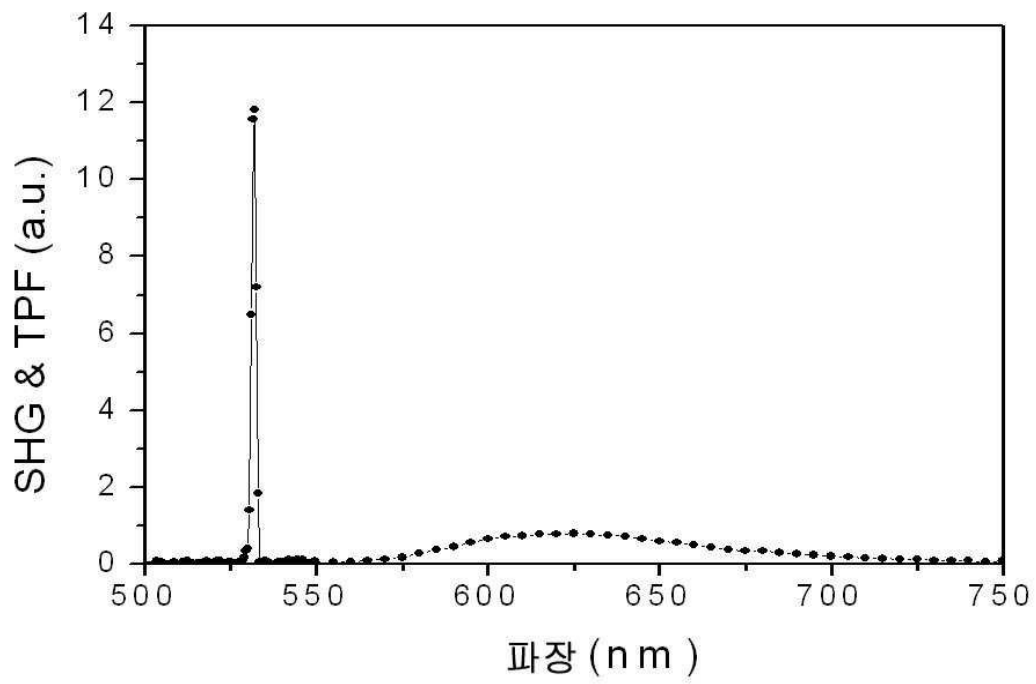
도면3b



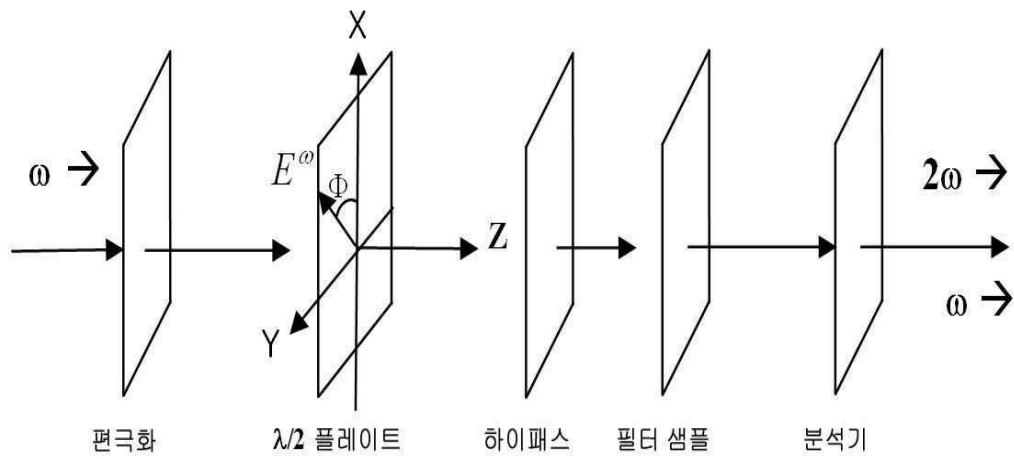
도면3c



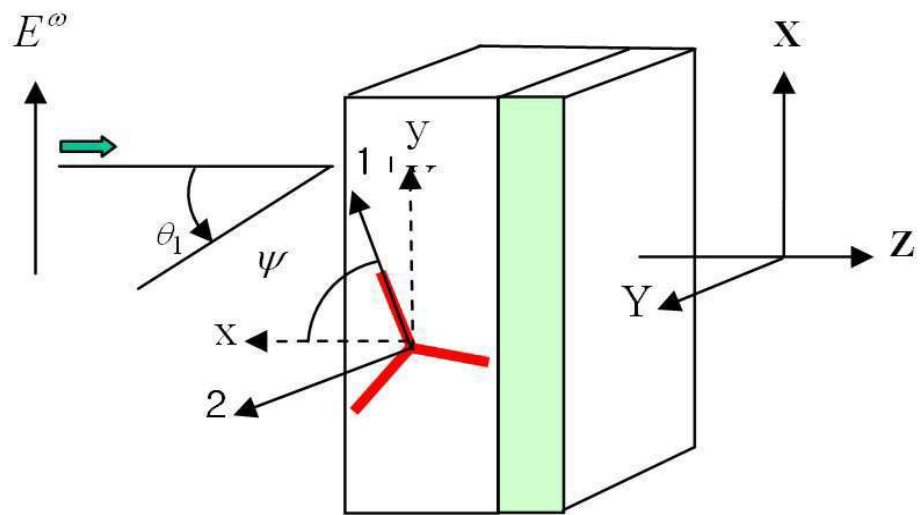
도면4



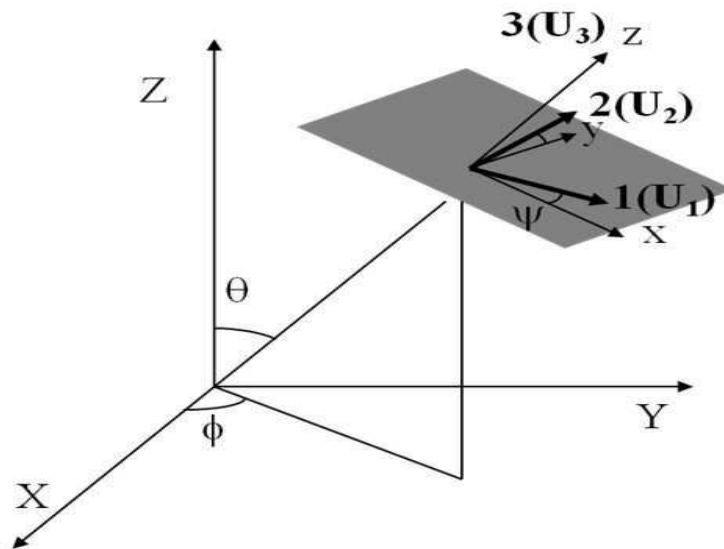
도면5a



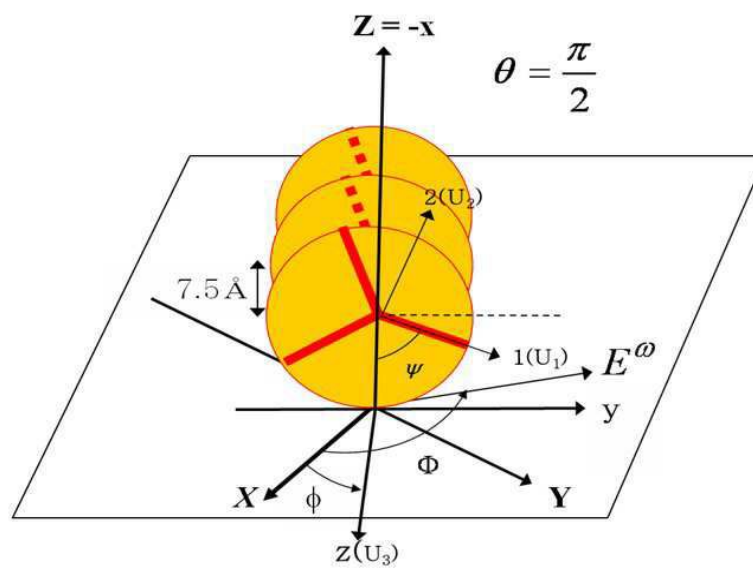
도면5b



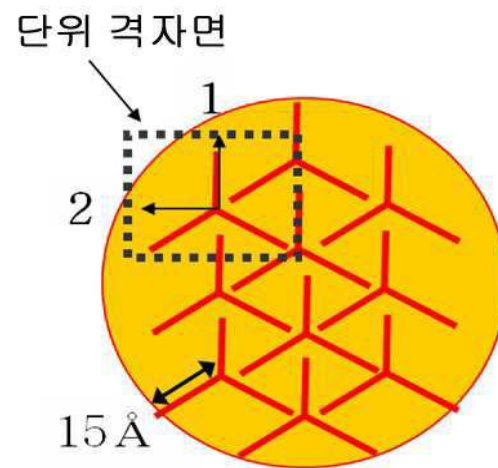
도면5c



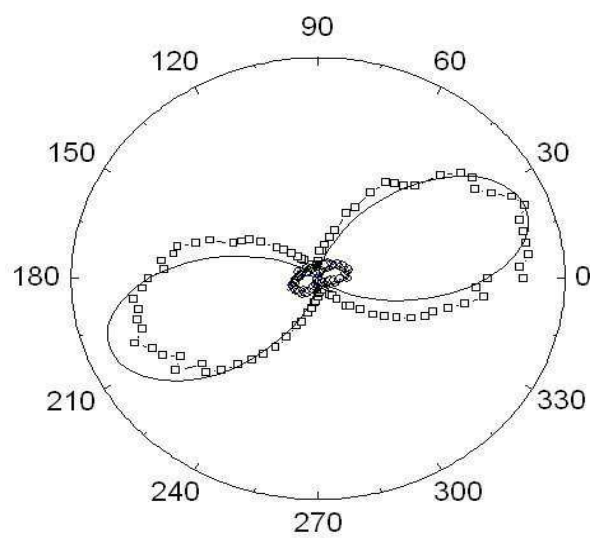
도면5d



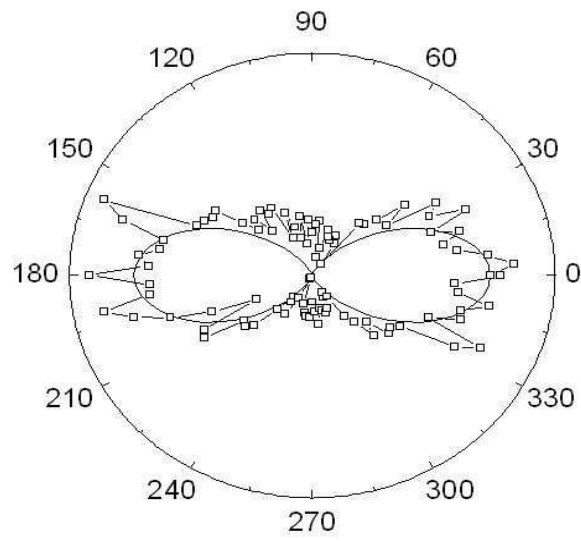
도면5e



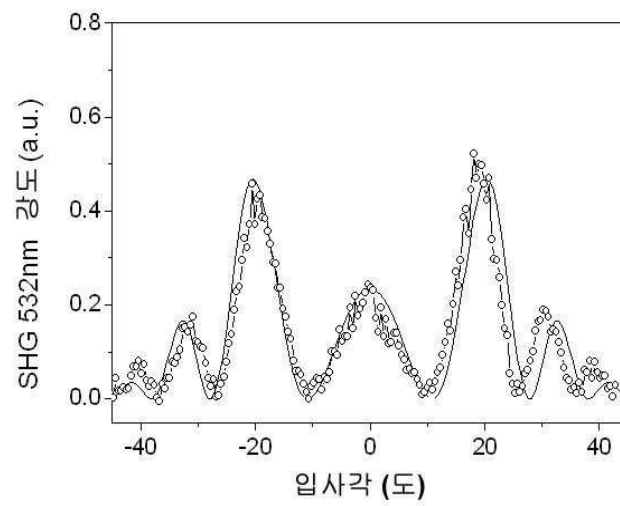
도면6a



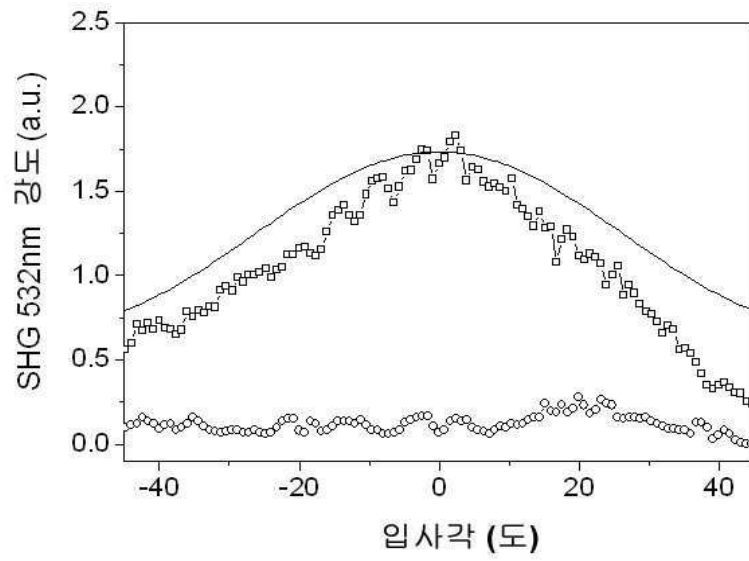
도면6b



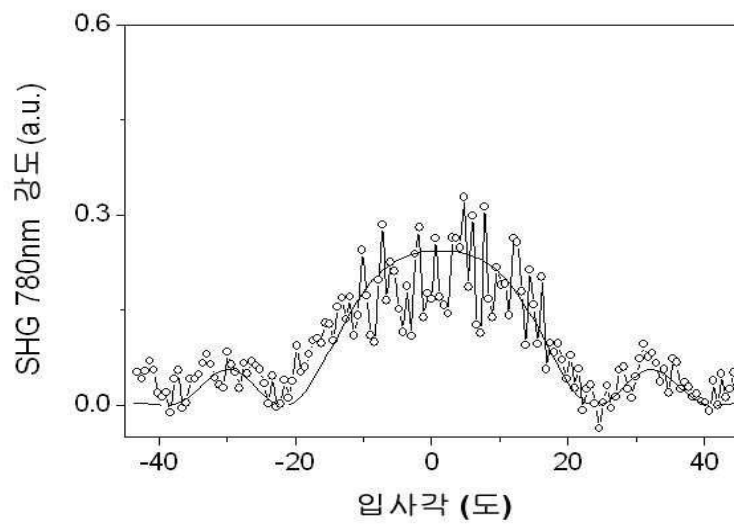
도면6c



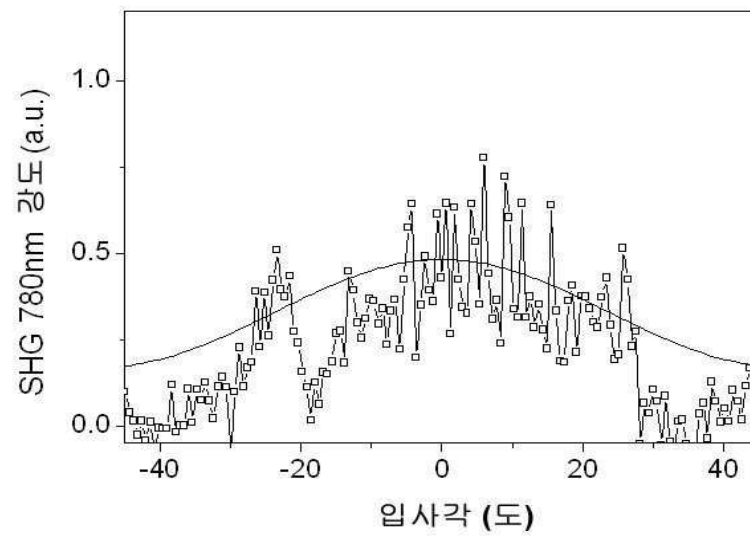
도면6d



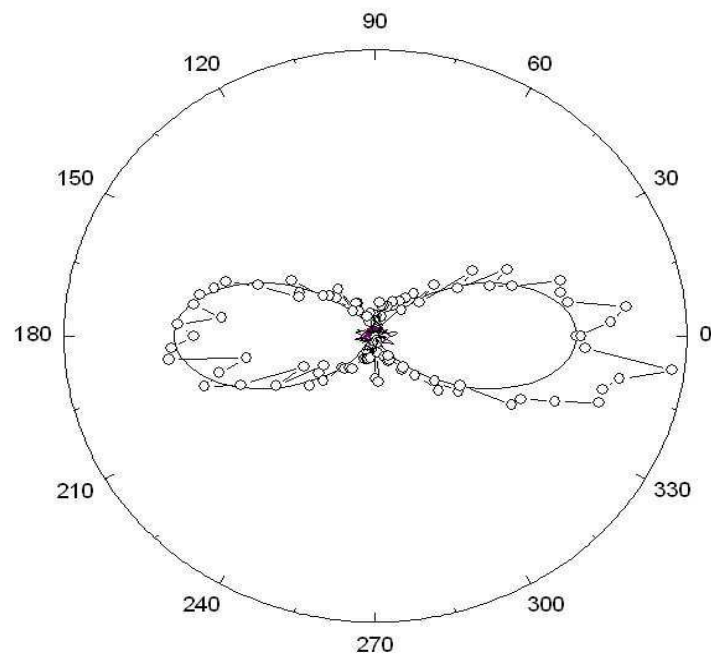
도면6e



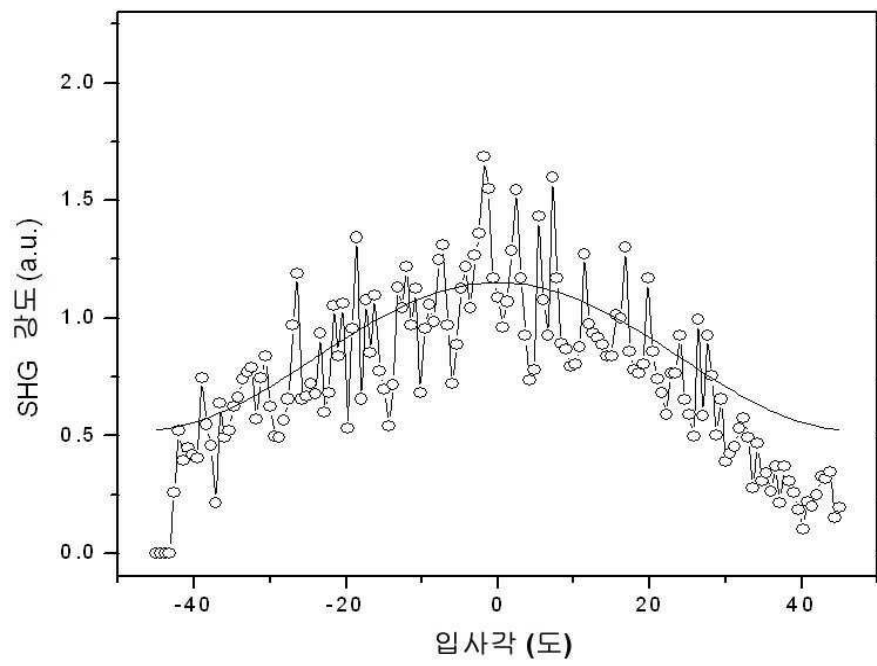
도면6f



도면7a



도면7b



도면8

