

광도파로용 불소계 Poly(arylene ether sulfide)s

송 호 석 · 김 재 필 · 강 재 욱 · 김 장 주 · 이 재 석

1. 서 론

동화상 처리, 영상 매체의 전달, telephone communication networks를 구현하기 위해서는 보다 많은 양의 정보를 빠른 시간에 전달하는 것이 필수 요건이라 할 수 있다. 이러한 정보의 대용량, 고속화가 실현되기 위하여 수백 Mbps (mega bit per second)가 요구되어 질 것으로 예상되며, 미래에는 Tbps (tera bit per second)의 전달 속도가 요구되어질 전망이다. 이와 같은 대용량의 정보를 처리하

기 위한 해결책으로써 광통신이 대안으로 부각되었고, 광통신 방식 중에서도 광의 병렬성을 이용한 파장분할 혹은 주파수분할 방식이 시간분할 방식보다 각광을 받게 되었다. 광통신에 필요한 대표적인 소자는 optical output splitter, wavelength division multiplexer, high speed optical modulator, switch 등이 있으며, 광도파로 소자로서 고려해야 할 성질로서는 광진행손실, 열 및 환경 (습도)안정성, 편광의존성, 공정 및 패키징의 용이성 등이 있다. 실리콘은 낮은 광손실과 패키징의 용이함 때문에

송호석

2001 전북대학교 고분자공학과 (학사)
1980 ~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 석사과정

김재필

1992 전북대학교 입산공학과 (학사)
1997 전북대학교 입산공학과 (석사)
2002 광주과학기술원 신소재공학과 (박사)
2002 ~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 박사 후 과정

강재욱

1997 부산대학교 금속공학과 (학사)
1999 광주과학기술원 신소재공학과 (박사)
1999 ~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 박사과정

김장주

1977 서울대학교 화학공학과 (학사)
1980 서울대학교 화학공학과 (석사)
1987 Stanford University, Materials Science and Engineering (박사)
1986 ~ SRI International 박사 후 과정
1987
1987 ~ 한국전자통신연구원, Principal Member of Technical Staff
1996
1997 ~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 교수

이재석

1979 전남대학교 화학공학과 (학사)
1981 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
1989 Tokyo Institute of Technology 고분자화학 (박사)
1989 ~ RIKEN, Japan, Special Researcher
1992
1992 ~ Univ. of Oklahoma, Research Associate
1993

1993 ~ RIKEN, Japan, Frontier Researcher
1994
1993 ~ Virginia Polytechnic Institute, Visiting Prof.
2000
1994 ~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 교수

Fluorinated Poly(arylene ether sulfide)s for Optical Waveguides

광주과학기술원 신소재공학과 (Ho-Suk Song, Jae-Pil Kim, Jae-Wook Kang, Jang-Joo Kim, and Jae-Suk Lee, Dept. of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST), 1 Oryong-dong, Buk-gu, Kwangju 500-712, Korea)

가장 먼저 상업화되었으며, 현재 사용되고 있는 수동광도파로용 소자의 대부분을 차지하고 있다. 그러나 실리카 소재는 FHD나 PECVD와 같은 고가의 제조 장비를 사용하고, 제조 시간이 길기 때문에 생산 단가가 높다는 단점을 가진다. 고분자 물질은 이러한 단점들을 극복할 수 있으며 대표적인 공정으로는 사출성형, hot embossing, 스펀코팅 등이 있다.¹⁻³

대표적인 광통신용 고분자는 polyimide계, polyacrylate계, polysiloxane계, poly(arylene ether)계 등이 있으며, 광통신 파장대인 1.3과 1.55 μm 내에서 전송손실을 줄이기 위하여 대부분 다량의 불소를 함유하고 있다. 이들 고분자 중 poly(arylene ether)s (그림 1)는 최근 고기능성 고분자로서 광도파로의 응용에 초점이 맞춰 각광받고 있다. 이 고분자들은 화학적, 물리적, 광학적 그리고 기계적 특성이 좋다.⁴⁻⁷ 이 고분자들의 중요한 장점 중에 하나는 불소를 포함하는 단량체를 고분자로 쉽게 중합할 수 있다는 점이다.⁸

2. Poly(arylene ether)s의 합성과 특징

Poly(arylene ether)s의 합성 방법에는 Ullman reaction,^{9,10} nickel coupling reaction,^{11,12} trimethylsilyl기 또는 silyl기를 이용한 masked diphenol을 이용한 중합법¹³ 등이 있으나, 각각 촉매의 제거가 어렵다는 점과, 고분자량을 얻기 어렵고, 단량체의 선택에 제한성이 있다는 점이 문제점으로 지적되고 있다. 가장 일반적인 poly(arylene ether)s의 중합 방법은 방향족친핵성치환 (nucleophilic aromatic substitution; S_NAr) 반응이다.¹⁴

S_NAr 반응은 치환 반응이 잘 일어날 수 있도록 활성화된 이탈기 (S_NAr 반응의 이탈기의 반응성 순서 : F- >NO₂ >-SOPh >Cl- >Br- >I- >-OAr >-OR >SR)가¹⁵ 있어야 가능하다. 그림 2에 나타낸 바와 같이 활성화기는 강한 electron affinity (활성기의 친핵성 정도의 대략적 순서: ArS- >RO >-R₂NH >ArO- >OH- >ArNH₂ >NH₃ >I- >Br- >Cl- >H₂O >ROH)를¹⁶ 갖고 있을 뿐만 아니라 반

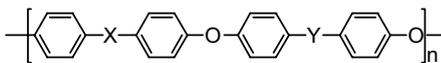
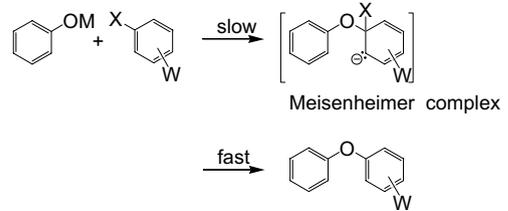


그림 1. 일반적인 poly(arylene ether)s의 구조.



Where M = Na or K

X = *ortho* or *para* halogen

W = electron withdrawing substituents : -CO-, -SO₂-

그림 2. Synthetic mechanism of S_NAr.

응 도중 생성되는 중간체인 Meisenheimer complex를 효과적으로 안정화시킬 수 있는 불포화기를 분자 내에 함유하고 있어야 한다.

이렇게 합성된 고분자는 높은 분자량과, 우수한 열적, 기계적 강도를 가지며, 이러한 특성으로 인하여 일부의 poly(arylene ether)s가 상업화 되었다 (그림 3).

3. 광도파로용 Fluorinated Poly(arylene ether sulfide)s(FPAESI)

FPAESI가 주목받는 이유는 에테르 결합으로 인한 유연성을 고분자 주쇄에 도입할 수 있을 뿐만 아니라 고분자 주쇄가 kink (sulfone for 109°, ketone for 115°, phosphine oxide 118° and 125° for ether groups)된 구조를 가지므로, 불규칙성 구조와 규칙성 구조의 상관, 상쇄 효과로 높은 유리전이 온도를 가지기 때문이다. 또한 합성된 고분자가 일반적인 유기용매 (THF, DMAc, DMSO, DMF, chloroform etc.)에 용해성이 좋으므로, 스펀코팅 등 고분자의 가공성 역시 우수하다는 점도 큰 장점으로 작용하고 있다. 특히 방향족 불소치환된 고분자의 경우 방향족에 의한 높은 열 안정성, 불소의 영향으로 낮은 흡습력, 우수한 화학안정성이 있고, 1.3과 1.55 μm의 파장에서 광 손실을 최소화할 수 있으며, 구조적 특성으로 결정화를 낮춤으로써 광이등방성을 줄일 수 있다.

3.1 고분자의 합성

불소치환된 방향족 sulfide 단량체와 (1)4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphenol (6FBPA), (2) 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene (HPF), (3) phenophthaleine과의 축합중합으로 고분자를 합성하

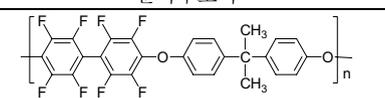
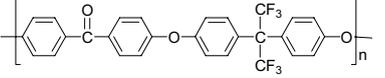
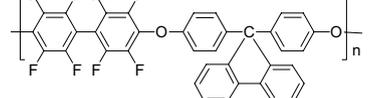
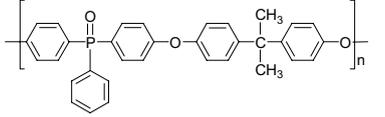
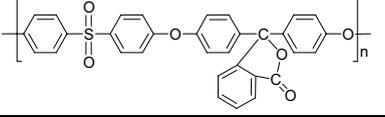
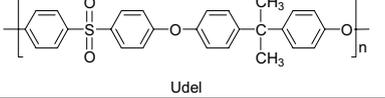
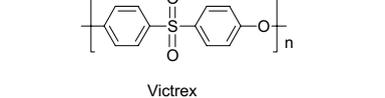
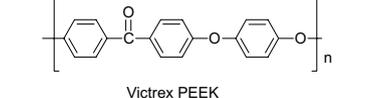
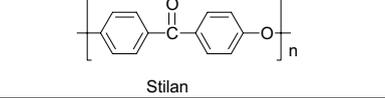
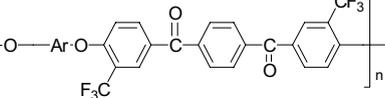
분자구조식	참고문헌
	17-19
	20
	21
	22
	23 24
	25
	26 27
	28
	-
	29

그림 3. Examples of poly(arylene ether)s.

고, 말단기에 3-ethynylphenol을 반응시켜 열적으로 가교가 가능한 ethynyl기를 도입하였다 (그림 4). 합성된 고분자는 화학적 당량비를 조절함으로써 분자량 조절이 가능하였고, 높은 분자량의 고분자를 합성할 수 있었다.

3.2 불소치환된 FPAESI의 열적 특성

광도파로를 제조함에 있어, 공정온도에서 고분자가 안정성을 유지하고, 제조된 광도파로를 사용 시

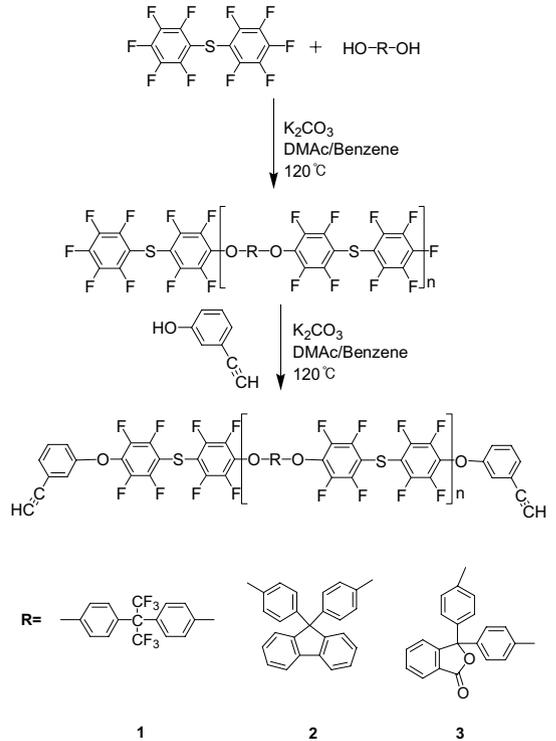


그림 4. Endcapped poly(arylene ether sulfide)s with ethynylphenol 중합 반응.

열에 의해 변형되어 고유의 굴절률이 변형됨을 방지하기 위해, 높은 유리전이 온도와 열분해 온도가 요구되어 진다. 고분자 사슬의 말단기에 가교가 가능한 그룹을 도입함으로써 유리전이 온도와 열분해 온도를 증가시킬 수 있다.

그림 5의 DSC 그래프에서 보는 바와 같이 ethynyl 그룹의 삼중결합이 가교되는 것을 270 °C 전후의 발열 피크로 확인할 수 있었고, 가교 후의 유리전이 온도가 증가함 (120-170 °C, 168-230 °C, 193-223 °C)을 알 수 있었다. 그림 6의 TGA 그래프에서 나타낸 바와 같이 열분해 온도 역시 말단기에 가교 그룹을 도입하였을 경우 전반적으로 증가함을 알 수 있다.

3.3 불소치환된 FPAESI의 광학적 특성

광도파로로 사용되기 위한 물질의 광학적 요구사항은 통신영역 파장 (1.3과 1.55 μm)에서 광진행 손실이 적어야 하고, 광이등방성이 낮고, 굴절률 조절이 용이해야 하며, 제작된 도파로 소자의 광학적 특성이 열적, 환경적 변화에 안정해야 한다.

3.3.1 굴절률 조절 및 광이등방성

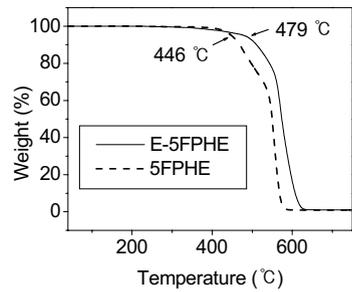
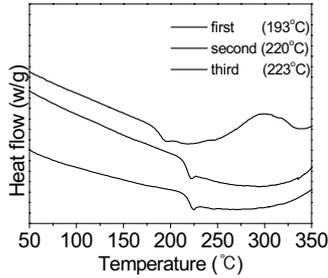
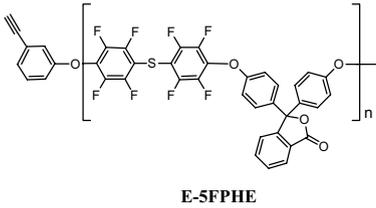
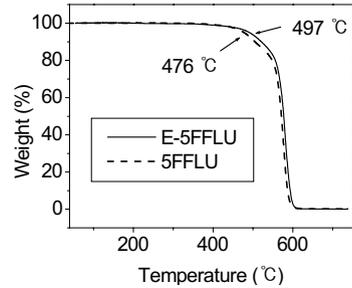
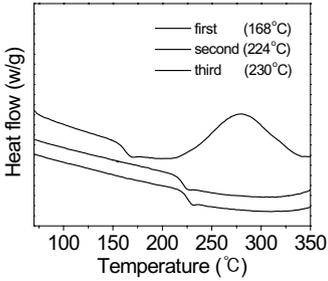
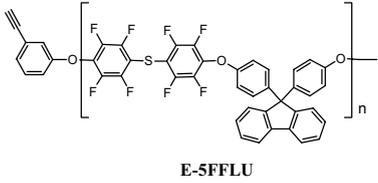
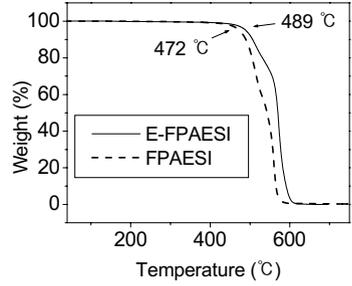
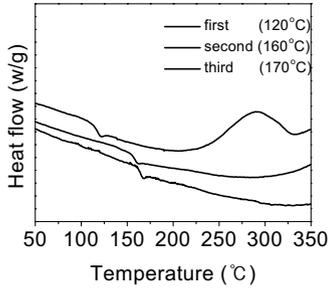
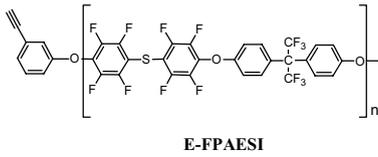


그림 5. DSC 그래프.

그림 6. TGA 그래프.

합성된 물질의 굴절률 측정을 위하여 고분자를 cyclohexanone에 30-50 wt%로 녹여 용액을 만든 후, 스핀코팅을 통하여 1-15 μm 두께를 가지는 필름을 형성하였다. 굴절률 측정은 prism-coupler (Sairon SPA-3000)를 사용하여 측정하였다. **그림 7**과 같이 굴절률 조절을 위해서 고분자의 반복 단위 당 불소의 함량을 조절함으로써 굴절률을 1.52-1.53으로 조절할 수 있었다. 하지만 이와 같이 분자량 조절에 의한 굴절률 조절의 경우, 정확한 분자량 조절의 어려움과 굴절률 조절량의 한계성 때문에 copolymer system을 도입하여 굴절률을 조절하였다.

그림 8과 같이 불소치환된 방향족 sulfide 단량체와 6FBPA/HPF 공단량체를 사용하여 보다 편리하게 굴절률을 제어할 수 있었다. HPF 함량을 조절하여 굴절률을 1.52-1.58로 용이하게 제어할 수 있었다. FPAESI는 에테르결합에 의해 유연한 분자

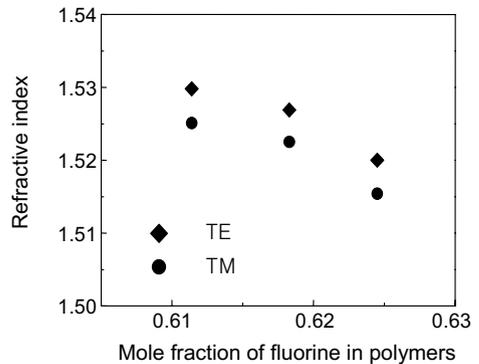


그림 7. 불소 함량비에 따른 굴절률 변화(E-FPAESI).

구조를 가지므로 고분자 자체의 광이등방성이 낮았으며, HPF 함량이 증가할수록 광이등방성은 0.0039-0.0027로 감소함을 알 수 있었다.

3.3.2 광진행 손실

수동광도파로 고분자 재료의 많은 물질 요구 사항 중에서 통신영역 파장에서 낮은 광진행 손실은 가장 중요한 특성이다. 특히 고분자의 C-H 결합에 의한 근적외선 영역의 진동흡수는 광진행 손실의 주된 원인이다. 이는 고분자의 C-H 결합 대신에 C-F 결합을 도입함으로써 통신영역에서의 광손실을 줄일 수 있다.

물질 자체가 가지는 광손실을 측정하기 위하여 high index liquid immersion technique을 사용하여 slab waveguide에서 손실을 측정하였다. 이 방법은 1.55 μm 파장의 레이저를 prism-coupler를 통하여 slab waveguide에 삽입시키고, high index liquid를 통해서 빠져 나온 레이저의 세기를 측정하여 광손실을 측정한다. **그림 9**와 같이 E-FPAESI의 경우에는 slab waveguide에서의 광진행 손실은 1.5 μm 에서 <0.3 dB/cm이고 1.3 μm 에서 <0.2 dB/cm이었다. 또한 polarization dependent loss (PDL)는 <0.05 dB/cm로서 낮은 PDL 특성을 보였다.

포토리소그래피와 reactive ion etching (RIE)를

통하여 채널광도파로를 제작하였다. 제작된 소자의 광진행 손실은 1.55 μm 파장에서 측정하였으며, cut-back method를 사용하여 **그림 10**과 같이 <0.4 dB/cm로 측정되었으며, PDL은 0.02 dB/cm였다.³⁰ 광진행 손실은 slab waveguide에 비해 0.2 dB/cm 증가된 값으로 소자 제작에서 발생된 공정 손실로 추정되며, PDL 값은 slab waveguide와 비슷한 값을 보였다.

3.3.3 열적 환경에 의한 광특성 안정성

E-FPAESI의 경우, 분자구조의 특성상 대기중에서의 산화 반응에 강하며, 말단기에 가교성을 도입함으로써 도파로의 내용매성, 열안정성의 증가를 가져올 수 있다. DSC와 TGA 값에서 알 수 있듯이 높은 열적 안정성을 가지고 있다. 또한, **그림 11**과 같이 100 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 1000분 동안 굴절률이 변화하지 않는 높은 열적 안정성을 보였다. 그리고 온도에 따른 광진행 손실 변화를 측정한 결과 **그림 12**와 같이 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 광손실이 변화하지 않는 높은 열적안정성을 보였다. 이처럼 합성된 E-

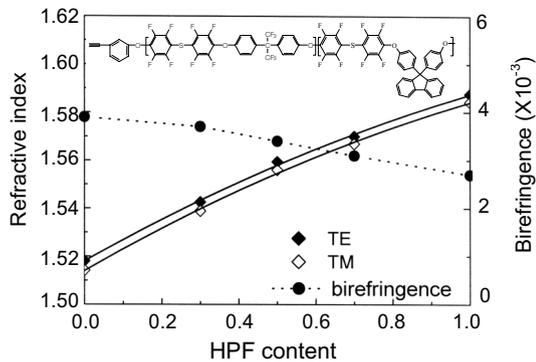


그림 8. 단량체 함량비 변화에 따른 굴절률 변화.

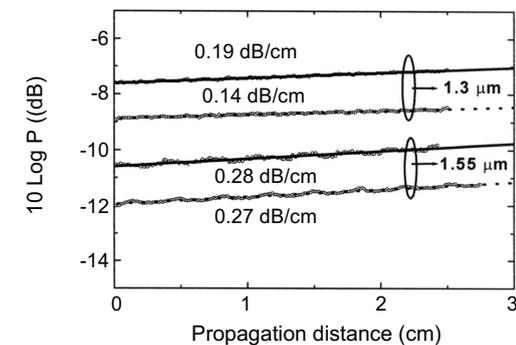
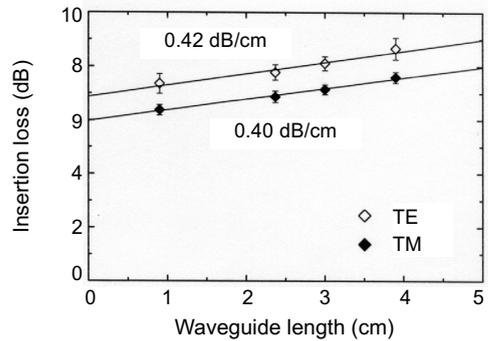


그림 9. 1.3과 1.55 μm 파장에서 E-FPAESI slab waveguide의 광진행 손실.

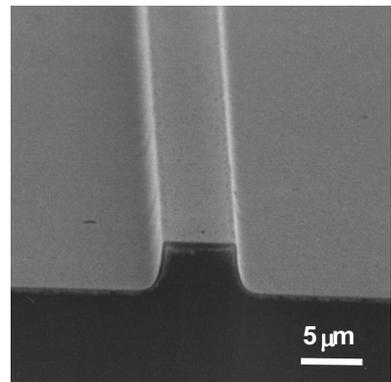


그림 10. 1.55 μm 파장에서 E-FPAESI channel waveguide의 광진행 손실 및 제작된 채널광도파로의 SEM 사진.

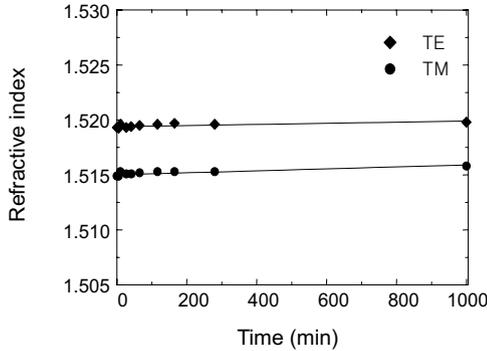


그림 11. 100 °C에서 시간에 따른 E-FPAESI의 굴절률 변화.

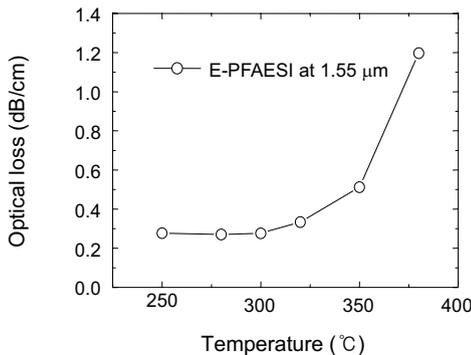


그림 12. 각각의 온도에서 1시간 건조 후 E-FPAESI의 광진행손실 변화.

PFAESI는 short-term 및 long-term 열적안정성을 가지고 있다.

4. 결 론

불소치환된 E-FPAESI는 높은 화학적, 열적, 환경적 안정성을 가졌다. 이는 제작된 광도파로가 안정성을 유지할 수 있다는 점에서 중요한 의미를 가지며, 말단기에 가교 가능한 관능기를 도입함으로써 이러한 특성들을 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 고분자가 광도파로로서의 우수한 성능을 발휘하기 위해서는 굴절률의 제어가 용이해야 한다. 이는 고분자의 반복 단위당 불소의 함량을 조절하거나 다양한 단량체의 중합 비율을 조절함으로써 굴절률을 1.52-1.58 범위에서 제어할 수 있었다. 또한 고분자의 불소 함량을 증가시킴으로써 광손실을 <math><0.3 \text{ dB/cm}</math> (@1.55 μm)와 <math><0.2 \text{ dB/cm}</math> (@1.3 μm)로 줄일 수 있었으며, 광이등방성은 0.0039~

0.0027까지 제어할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구를 수행 하도록 지원해 준 교육부(BK 21), 정보통신부, 과학기술부(NRL)에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. P. Weber, W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, and R. Ulich, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-8**, 546 (1972).
2. R. Ulrich, H. P. Weber, E. A. Chandross, W. J. Tomlinson, and E. A. Franke, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 213 (1972).
3. J. P. Kim, W. Y. Lee, J. W. Kang, S. K. Kwon, J. J. Kim, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **34**, 7817 (2001).
4. G. Maier, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 3 (2001).
5. US Patent 5,115,082.
6. US Patent 5,114,780.
7. US Patent 5,021,602.
8. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
9. S. Ozasa, N. Hatada, Y. Fujioka, and E. Ibuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2610 (1980).
10. J. G. Speight, P. Kovacic, and F. W. Koch, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **5**, 275 (1971).
11. T. Yamamoto and A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 353 (1977).
12. M. Ueda, Y. Miyaji, and T. Ito, *Macromolecules*, **24**, 2694 (1991).
13. H. R. Kricheldorf and G. Bier, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2283 (1983).
14. R. Viswanathan, C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1827 (1984).
15. J. R. Beck, *Tetrahedron*, **34**, 2057 (1978).
16. J. F. Bunnett and R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **49**, 273 (1951).
17. F. Mercer, T. Goodman, J. Woltowicz, and D. Duff, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1767 (1992).
18. A. A. Goodwin and F. W. Mercer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 1963 (1997).
19. H. J. Lee, M. H. Lee, M. C. Oh, J. H. Ahn, and S. G. Han, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2355 (1999).

20. A. A. Goodwin, F. W. Mercer, and M. T. McKenzie, *Macromolecules*, **30**, 2767 (1997).
21. C. Wu, M. Siddiq, S. Bo, and T. Chen, *Macromolecules*, **29**, 3157 (1996).
22. H. Jiang, T. Chen, S. Bo, and J. Xu, *Macromolecules*, **30**, 7345 (1997).
23. P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, and S. J. Havens, *Polymer*; **29**, 358 (1988).
24. H. R. Kricheldorf and G. Bier, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2283 (1983).
25. D. J. Riley, A. Gungor, S. A. Srinivasan, M. Sankarapandian, C. Tchatchoua, M. W. Muggli, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *Polym. Eng. Sci.*, **37**(9), 1501 (1997).
26. R. Viswanathan, B. C. Johnson, and J. E. McGrath, *Polymer*; **25**, 1828 (1984).
27. ICI Americas Inc., Wilmington, DE, 1989.
28. S. K. Park and S. Y. Kim, *Macromolecules*, **31**, 3385 (1998).
29. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., vol. 11, p. 531, J. Wiley & Sons, New York, 1985.
30. J. W. Kang, J. P. Kim, W. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Lee, and J. J. Kim, *J. Lightwave Technol.*, **19**, 872 (2001).