

Pyridinium 및 Quinolinium 염기를 포함하는 α -Methylstyrene계 공중합체의 합성 및 비선형 광학 특성에 관한 연구

최 동 훈[†] · 안 중 수 · 김 낙 중^{*}

경희대학교 섬유공학과, *한국과학기술연구원 고분자연구부
(1996년 7월 25일 접수)

Synthesis and Nonlinear Optical Effects of α -Methylstyrene Copolymers Bearing the Pyridinium and Quinolinium Salt Chromophore

Dong Hoon Choi[†], Jong Soo Ahn, and Nakjoong Kim^{*}

Department of Textile Engineering, Kyung Hee University, Yongin-Shi, Kyungki-Do, 449-701, Korea

^{*}Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology, 130-650, Korea

(Received July 25, 1996)

요 약: 두 가지 분자 이온형 발색단을 α -메틸스티렌에 우레탄 기를 연결체로 하는 이차비선형 광학 특성 단량체들을 합성하여 이들을 비닐 카바졸 또는 히드록시 말레이미드와 라디칼 중합하여 공중합체를 제조하였다. 이 고분자들의 이차 비선형 광학 특성을 일차 전기광학 상수 측정 및 이배 주파수 변조 방법에 의해 그 특성을 조사하고 서로 비교하여 보았다. 이온형 발색단의 양이온 쪽은 피리디니움 또는 퀴놀리니움으로 그리고 음이온 쪽은 테트라페닐보론으로 각각 공중합체를 합성하였다. 특히 히드록시 말레이미드 공중합체인 경우, 이관능 이소시아네이트를 이용하여 열적 가교 현상을 *in-situ* 적외선 분광분석에 의해 규명하였다. 분극 처리 후 이차 비선형 광학 효과의 지속성을 평가하기 위하여 전기광학상수 측정법에 의해 온도를 변화시키면서 효과의 일시 안정성을 조사하였다.

ABSTRACT: We synthesized α -methylstyrene copolymers bearing the two different organic salt type chromophores and investigated their second-order nonlinear optical properties using the linear electro-optic (EO) coefficient measurement and second harmonic generation (SHG). In the synthesis of copolymers, *N*-vinylcarbazole or *p*-hydroxyphenylmaleimide were employed as a comonomer. In the synthesis of organic salt type chromophore, pyridinium and quinolinium were selected as cationic species and tetraphenylboron was selected as a counterion. In the case of *p*-hydroxyphenylmaleimide copolymer, we made an attempt to induce thermal crosslinking reaction utilizing diisocyanate. Crosslinking reaction via tetramethylene-*m*-xylylene diisocyanate was traced by virtue of infrared spectroscopy. The stability of second-order nonlinear optic property was also observed.

Keywords: nonlinear optics, second harmonic generation, electro-optics, molecular ionic chromophore, crosslink.

서 론

비선형 유기 고분자 재료는 소재 본연의 뛰어난 기능성과 더불어 경량성, 성형 가공성 대량 생산성 등

의 이점으로 인하여 제품의 공업적 생산 가능성이 매우 크며 실용화를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 유기 비선형 광학 재료는 광대역 종합 통신망의 구성에 필요한 초고속 전기광학 변조소자, 레이저 광원의

이때 주파수 변조소자, 광 스위치 소자 및 광 interconnector 등 기존 전자 산업의 한계를 초월한 초고속, 대용량 정보산업의 첨단 기능 부품으로 사용된다. 특히 무정형 고분자 주쇄에 이차 비선형 특성 발색단을 도입한 비선형 축쇄 고분자는 이차 비선형 성 발현 성능의 우수함으로 집중 연구되고 있는 부분이다.¹⁻⁵

이에 따라 본 연구에서는 이차 비선형 광학 특성을 가지는 신 기능성 고분자를 합성하고, 이들 고분자 재료가 전기광학 변조장치 (electro-optic modulator) 및 광학 스위치 등을 제조하는데 있어서 요구되는 이차 비선형 광학 성질을 만족하고 있는 지를 조사하였다. 설계된 단량체를 이용하여 고분자화한 후 고분자 박막형태로 시료를 제조하여, 그 광학적 투명성을 조사한 다음 선형 전기광학계수 (r_{33}) 및 이차 비선형상수 (d_{33})를 이배주파수 변조법으로 측정함으로써 그 이차 비선형 광학 기본 특성을 조사하고, 그 값을 극대화하는 것 뿐만 아니라 그 특성을 장시간 동안 유지할 수 있는, 즉 열 안정성을 갖고 있는 재료를 제조하는데 목적이 있다.

실 험

시 약. 4-Picoline, lepidine, iodomethane, 4-hydroxybenzaldehyde, dibutyltin dilaurate, *p*-aminophenol, sodium tetraphenylboron, piperidine, maleic anhydride, *p*-aminophenol 등은 1급시약으로 Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, *m*-isopropenyl- α, α -dimethylbenzyl-isocyanate (*m*-TMI), tetramethylene-*m*-xylylene diisocyanate (*m*-TMXDI)는 American Cyanamide사에서 견본으로 받아 정제 없이 사용하였다. 공중합 시 사용된 *N*-vinylcarbazole은 에탄올에서 재결정하였고, 중합 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)과 dimethylformamide (DMF)는 중합 직전에 진공 증류하여 사용하였다. 라디칼중합시 중합개시제로 사용한 azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chem. Co.)은 중합직전 아세톤에서 재결정하여 사용하였다.

단량체 및 공중합체 합성. 1,4-Dimethylpyridinium iodide(1), 4-[*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-methylamino]benzaldehyde, *p*-hydroxyphenylmaleimide (HPMI)

등은 문헌에 발표된 합성방법에 따라 제조하였다.⁶⁻⁸

1-Methyl-4-{2-[4-[*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-methylamino]phenyl]vinyl}pyridinium iodide (3): 4-[*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-methylamino]benzaldehyde (1 g, 5.58 mmole)와 1,4-pyridinium iodide (1.31 g, 5.58 mmole)를 20 mL의 에탄올에 녹여 60 °C로 가열한 후 piperidine (0.48 g, 5.58 mmol)을 적하하였다. 이후 용액을 12시간 동안 reflux한 후 0-4 °C 온도에서 12시간 보존하여 생성물 결정을 얻었고, 이를 메탄올에서 재결정하였다. 수득율 65%, m.p. 180-182 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 8.78 (d, 2H), 8.21 (d, 2H), 7.92, 7.25 (2H in ethenyl group), 7.71 (d, 2H), 6.92 (d, 2H), 4.35 (t, 2H), 4.21 (s, 3H), 3.85 (t, 2H), 3.05 (s, 3H) Anal. Cald. C₁₇H₂₁N₂OI (FW 396.27): C, 51.53; H, 5.34; N, 7.07. Found; C, 51.67; H, 5.42; N, 7.18.

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}pyridinium iodide-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]carbamate (5): 1-Methyl-4-{2-[4-[*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-methylamino]phenyl]vinyl}pyridinium iodide (1 g, 2.53 mmole)을 40 mL의 증류된 DMF에 녹이고 촉매로서 미량의 dibutyltin dilaurate (0.1 mole%, DBTDL)을 첨가하였다. 이 용액에 *m*-TMI (1.02 g, 5 mmole)을 10분에 걸쳐 적하한 후 60 °C에서 5시간 반응시켰다. 반응 후 차가운 에탄올을 부어 반응물을 침전시키고, 다시 에탄올에 재결정하였다. 수득율 72%, m.p. 116-118 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 8.90 (d, 2H), 8.41 (d, 2H), 8.08, 7.28 (2H in ethenyl group), 7.74 (d, 2H), 7.33 (3H), 7.52 (s, 1H), 6.94 (d, 2H), 5.75 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 4.27 (t, 2H), 4.21 (s, 3H), 3.76 (t, 2H), 3.05 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.58 (s, 6H) Anal. Cald. C₃₀H₃₆N₃O₂I (FW 597.54): C, 60.30; H, 6.07; N, 7.03. Found; C, 60.14; H, 6.11; N, 7.10.

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}pyridinium tetraphenylborate-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]carbamate(7): 1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}

pyridinium iodide-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]]carbamate (5.48 g, 9.17 mmole)를 더운 메탄올에 녹이고 여기에 10 mmole의 tetraphenyl boron sodium의 메탄올 용액을 상온에서 적하하였다. 30분 동안 교반 후 생성된 주홍색 침전을 분리하였고, ethanol/acetone으로 재결정하였다. 수득율 92%, m.p. 107-109 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 8.92 (d, 2H), 8.43 (d, 2H), 8.28, 7.30 (2H in ethenyl group), 7.76 (d, 2H), 6.77-7.43 (m, 20H), 7.30 (3H), 7.55 (s, 1H), 6.90 (d, 2H), 5.77 (s, 1H), 5.27 (s, 1H), 4.27 (t, 2H), 4.21 (s, 3H), 3.76 (t, 2H), 3.05 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.58 (s, 6H).

Anal.Cald. C₅₄H₅₆N₃O₂B (FW 789.87): C,82.11; H,7.15; N,5.32. Found; C,81.97; H,7.20; N,5.45.

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}pyridinium tetraphenylborate-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]carbamate (7)와 *N*-vinylcarbazole 공중합체 (Copolymer I): 소정량의 단량체 (7) (1 g, 1.27 mmole)과 비닐 카바졸 (VK, 0.73 g, 3.78 mmole)를 그 조성을 맞춰 증류한 DMF에 녹이고 AIBN, 1 mole%를 첨가한 후 이를 vacuum ampoule에 채워 넣었다. 이 중합 용액을 냉동-진공-해동의 방법으로 완전히 탈기시킨 후 중합관을 sealing하여 70 °C, 48시간 동안 중합을 하였다. 점성의 중합체 용액은 에탄올에 침전시킨 후 DMF/ether로 재침전시켜 정제하였다. 수득율 35%.

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}pyridinium tetraphenylborate-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]]carbamate (7)과 HPMI의 공중합체 (Copolymer III): 661 mg (3.50 mmol)의 히드록시페닐말레이미드 (HPMI)과 3.80 g (7.00 mmol)의 1-methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}pyridinium tetraphenylborate-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]carbamate (1 g, 1.26 mmole)를 진공 중합 용기에 넣고 증류된 NMP, 38 mL에 AIBN, 1mole%를 첨가했다. 이 용액을 냉동-진공-해동 방법을 사용하여 반응물의 기체를 제거하고 밀봉한 후 80 °C로 48시간 동안 반응시키고 과량의 뜨거운 메탄올에 쏟아 부어 공중합체의 침전을 얻었다. 이 생성물을 THF에 녹인

후 과량의 디에틸 에테르에서 재침전시켜 불순물을 제거하고 100 °C 진공 오븐에서 48시간 동안 건조시켰다. 수득율 45%.

1,4-Dimethylquinolinium iodide (2): 4-Methylquinoline (lepidine, 5 g, 34.9 mmole)과 iodomethane (4.95 g, 34.9 mmole)을 dichloromethane (100 mL)에 녹인 후 5시간 동안 환류 냉각시켰다. 반응물의 온도를 상온으로 식힌 후, *n*-hexane에 쏟아 부어 침전을 얻고 에탄올로 재결정하여 80%의 수득율로 노란색 생성물을 얻었다. M.p. 163-164 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 9.40 (1H), 8.52 (m, 2H), 8.78 (1H), 8.06 (2H), 2.98 (s, 3H), 4.57 (s, 3H).

1-Methyl-4-{2-[4-[*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-methylamino]phenyl]vinyl}quinolinium iodide (4): 본 화합물은 화합물 (3)의 제조 방법과 유사하게 합성하였다. 수득율 60%, m.p. 120-123 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 9.06 (m, 2H), 8.34-7.70 (m, 6H), 7.48 (1H), 6.78 (t, 2H), 6.32 (1H), 4.76 (t, 2H), 3.32 (t, 2H), 3.51 (N-CH₃, 3H), 4.42 (N-CH₃ in quinolinium, 3H).

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}quinolinium iodide-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]]carbamate(6): 본 화합물도 화합물 (5)의 제조 방법과 유사하게 합성하였다. 수득율 72%, m.p. 95-97 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 9.09 (m, 2H), 8.34-7.20 (m, 12H), 6.80 (d, 2H), 5.34 (s, 1H), 5.04 (s, 1H), 4.42 (s, 3H), 4.08 (t, 2H), 3.63 (t, 2H), 3.07 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.56 (s, 6H).

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]vinyl}quinolinium tetraphenylborate-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]]carbamate(8): 본 화합물도 화합물 (7)의 제조 방법과 유사하게 합성하였다. 수득율 92%, m.p. 182-184 °C.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ 9.09 (m, 2H), 8.28-7.48 (m, 8H), 7.21-6.76 (m, 26H), 5.34 (s, 1H), 5.04 (s, 1H), 4.42 (s, 3H), 4.06 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 3.06 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.56 (s, 6H).

Anal.Cald. C₅₈H₅₈N₃O₂B (FW 839.95): C,82.94; H,6.96; N,5.00. Found; C,83.12; H,7.10; N,5.08.

1-Methyl-4-{2-[*N*-ethylene-*N*-methylaminophenyl]

vinyl}quinolinium tetraphenylborate-*N*-[(1,1-dimethyl-*m*-isopropenyl)benzyl]] carbamate(8)와 *N*-vinyl-carbazole 공중합체(Copolymer II): Quinolinium salt 단량체(8) (1 g, 1.19 mmole)과 비닐 카바졸(VK, 0.69 g, 3.57 mmole)을 그 조성을 맞춰 증류한 DMF (20 mL)에 녹이고 AIBN, 1 mole%를 첨가한 후 이를 알곤 분위기에서 70 °C, 48시간 동안 중합을 하였다. 이때 개시제는 3회 분할 양을 각각 10시간에 걸쳐 3회 투입하였다. 점성의 중합체 용액은 더운 에탄올에 침전시킨 후 DMF/ethanol로 재침전시켜 정제하였다. 수득율 40%.

시료제조. 새로이 합성된 모든 공중합체 (I, II, III)들은 tetrahydrofuran (THF)과 cyclohexanone 또는 DMF에 좋은 용해도를 보였다. 합성된 공중합체(copolymer I, II)를 THF/cyclohexanone (15 vol%) 혼합용매를 사용하여 녹인 후 indium tin oxide (ITO)가 도포된 유리판과 일반적인 유리기판을 이용하여 2000-3000 rpm의 속도로 스핀 코팅하여 0.2-1.5 μm 두께의 박막을 제조하였다. 박막의 두께는 용액의 점도에 따라 조절되었다. HPMT 공중합체(copolymer III)의 경우, tetramethylene-*m*-xylylene diisocyanate (*m*-TMXDI)를 가교제로 사용하여 THF/DMF (1:0.2) 용액 내 고분자를 혼합했을 때의 공중합체와 가교제의 조성은 20 wt%로 하였다. 박막의 두께는 surface profilometer (Tencor P10)를 사용하여 측정하였다. 이배 주파수 변조법(second harmonic generation) 측정을 위하여 유리 기판 위에 제조된 박막을 코로나 분극 처리하였다. 선형 전기광학(linear electro-optic) 계수 측정 시에는 ITO가 도포된 박막 위에 금 전극을 입히고 ITO 전극과 금 전극 사이에 직접 전장을 가하여 전극 분극 처리하였다.

기기 분석 및 비선형 광학 특성 조사. 합성된 단량체들과 중합체의 구조 확인에는 Bruker FT-IR spectrophotometer, Varian 200 MHz NMR spectrometer 등을 이용하였고, 원소분석은 한국과학기술연구원, 특성분석센터에서 분석하였다. 중합체의 열적 거동은 DuPont DSC (differential scanning calorimetry)를 이용하였다. 중합체의 분자량 예측을 위하여 Ubbelohde형 점도계를 이용하여 DMF 용액 상으로 25 °C 용액 점도(inherent viscosity)를 구

하였다. 단량체들의 녹는점은 Hitachi melting point apparatus를 이용하여 관찰하였다.

이차 비선형 광학 계수 (d_{33})의 측정 (Second Harmonic Generation): 분극 처리된 박막의 이배 주파수 변환(SHG) 측정은 이미 잘 알려진 Maker fringe technique을 사용하여 TEM₀₀모드에서 작동하는 Nd³⁺:YAG 레이저를 사용하였다. Kleinman의 대칭 법칙에 따라서 d_{33} 값을 계산하기 위하여 p-p fringe를 이용하였다. 이배 주파수 신호(second harmonic signal)는 보정된 석영 결정(quartz crystal)의 d_{11} 값을 0.5 pm/V로 가정하여 규격화하였다.

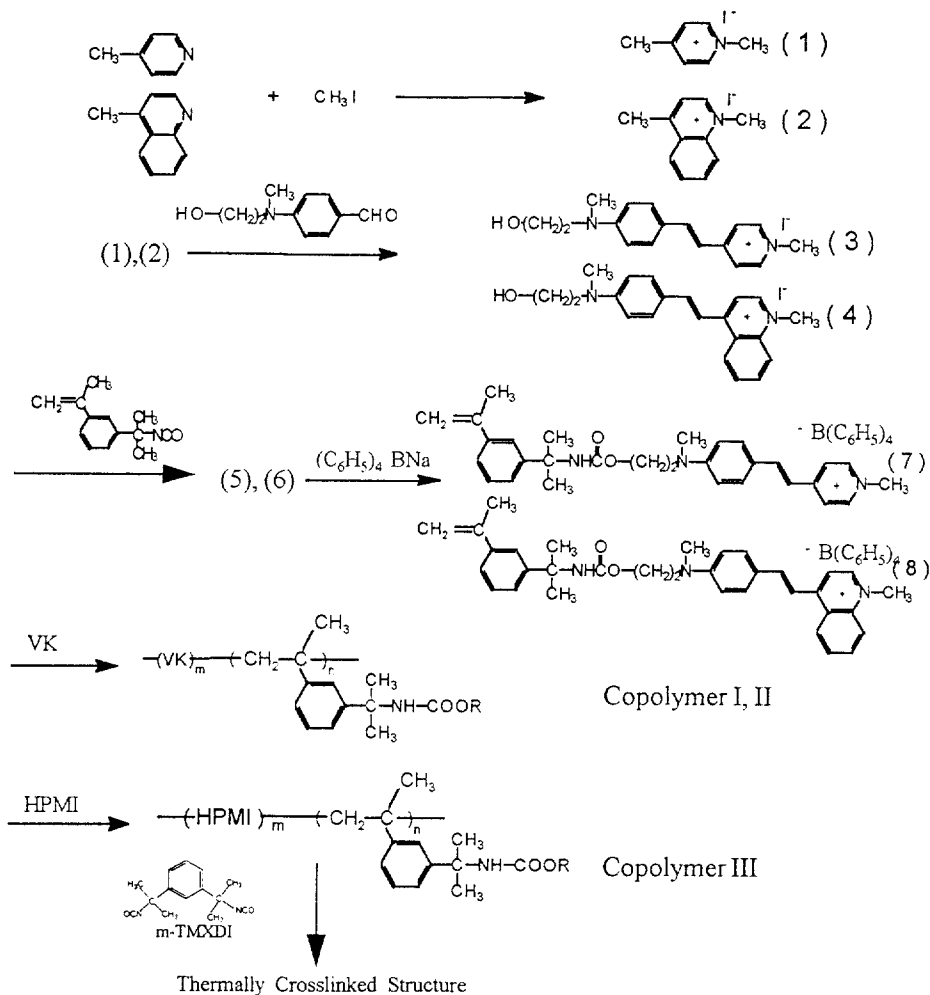
전기 광학 계수 (Electro-optic Coefficient, r_{33})의 측정: 선형 전기 광학 계수는 C. C. Teng에 의하여 고안된 반사법(reflection technique)으로 측정하였고 He-Ne (파장: 632.8 nm)를 사용하였고, 각 시료는 파장변조전압 ~ 8 kHz에서 10 V의 조건으로 측정되어졌다. 측정된 선형 전기 광학 계수인 r_{33} 는 다음과 같은 수식에 의해 그 값을 계산할 수 있었다.

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

I_m 은 증폭되어진 최대 변조의 전압이 반값이 되는 항이고, V_m 은 각 시료로부터 변조되어지는 전압의 항이다. 그리고 I_c 항은 반사광의 최고 광도의 중간값이다.

결과 및 고찰

단량체 및 고분자 합성. Scheme 1에는 본 연구에서 이차 비선형 광학 단량체로 사용된 pyridinium 및 quinolinium을 포함하는 단량체 합성과 공중합체의 제조하는 반응 경로를 나타내고 있다. 화합물 (3), (4)의 합성에서 알데히드기와 메틸기간에서 물이 생성되면서 ethylinic기가 형성되어 NMR 7.2-7.7 ppm 영역에서 coupling constant ~ 15.5 Hz의 전형적인 trans구조로 판명되고, 또한 FT-IR spectra에서도 1608 cm^{-1} 에서 이중결합의 특성 band를 관찰할 수 있었다. 그리고 *m*-TMI를 반응시킨 단량체를 이용하여 제조된 공중합체(copolymer I, II)



Scheme 1. Synthetic procedure for new nonlinear optical active copolymers.

들은 DMF, THF, cyclohexanone, acetone 등에 좋은 용해성을 보여 분자 이온형 발색단을 가지는 고분자인 경우 용액을 제조하여 박막화시키는데 용이함을 보였다. 이들 공중합체의 두 가지 단량체의 feeding ratio에 따른 단량체의 최종 조성비들은 핵자기공명 스펙트럼에 의해 일반적으로 구할 수 있다. 공중합체 III인 경우 *p*-hydroxyphenylmaleimide의 히드록시기의 OH가 9.7 ppm 정도에서 나타나 이들은 비선형 단량체의 aromatic ring의 두개의 수소 (~ 9 ppm)의 적분값으로부터 그 몰조성비를 구할 수 있었다. HPMI 대 NLO 단량체의 중합비율을 1:2로 하였을

때, 얻어진 공중합체의 몰 비율은 NMR의 분석 결과 1:0.95의 비율로 중합됨을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에 합성된 *N*-vinylcarbazole 공중합체인 경우에는 고분자 NMR 스펙트럼의 해상도가 뚜렷하지 않고, 선택하려는 aromatic ring에 존재하는 양성자의 chemical shift들이 모두 두 단량체에서 유발되는 것들과 중첩되어 정확한 적분값을 구하기 힘들었다. 그래서, 공중합체 I, III의 몰조성비는 UV-VIS 스펙트럼에 의해 각 측색 염료의 $\pi-\pi^*$ transition에서의 최고 흡수를 나타내는 band를 기준 삼아 몰조성을 구할 수 있었다(Table 1 참조). 중합전 단량체들

Table 1. Measured and Calculated Parameters of Newly Synthesized Copolymers

	NLO:comonomer		inherent viscosity	λ_{max} (nm)	T_g	d_{33} (pm/V)	r_{33} (pm/V)
	feeding ratio	composition ratio					
copolymer I	1:3	1:3.8	0.18	469	135	32	25
copolymer II	1:3	1:8.2	0.22	539	128	10	21
copolymer III	1:2	1:1.1	0.26	469	165	40	35

은 NMR 스펙트럼 및 원소 분석 결과 정확한 구조로 확인되었으며, 이들을 이용하여 일반적인 radical 중합법에 의해 쉽게 공중합체를 제조할 수 있었다. 전자 공여성을 가지는 *N*-vinylcarbazole을 단량체로 사용할 때 역시 비선형 단량체보다 중합 후 물조성에서 대부분을 차지하고 있는 경우를 볼 수 있었고, 이들의 중합도를 암시하는 고유점도 (inherent viscosity)도 DMF내 25 °C에서 0.1-0.3 dL/g으로 비교적 높은 값들을 나타내었다.

전기 광학적 특성. Table 1에서는 새로이 중합된 공중합체의 각종 성질을 보여 준다. UV-VIS 스펙트럼으로부터의 결과에 의하면 이 공중합체 I, II, III은 모두 469, 539, 469 nm에서 λ_{max} 을 가지며 이의 cut-off는 약 590, 700, 590 nm에서 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 이 공중합체의 열적 성질을 관찰하기 위하여 시차 주사 열량계를 사용하여 조사 결과, 이 공중합체 I, II, III은 135, 128, 165 °C의 유리전이온도를 갖는 비선형 광학 고분자로 나타났다.

분극 처리는 고분자의 유리전이온도 부근에서 행하여지는 것이, 통상적인 예이므로, hot plate 위에서의 온도 편차를 고려하여 유리전이온도보다 10 °C 이하에서 이 공중합체 필름을 분극 처리를 하였다. 가교제를 투입하지 않은 순수한 고분자들인 경우에는 DSC 상에서 관찰된 유리전이온도 20 °C 이하에서 분극처리하면 이차 비선형 광학 특성은 관찰되지 않았다. 그리고 DSC 상에서의 유리전이온도, 또는 그보다 높은 온도에서 분극 처리하게 되면 낮은 부가 전압시에서도 벌써 박막이 불투명하게 되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 유전파괴에 의한 막의 불투명성, 측쇄에 위치한 발색단의 분해로 저분자의 막내 확산에 의한 표면에서의 결정화 등에서 유발되는 현상으로 고려되었으며, 본 연구에서 사용된 반사법에

의한 전기광학 효과 측정에 있어서 광의 산란 효과로 말미암아 전기 광학 상수의 오차를 매우 크게 하는 요인으로 확인되었다. 분극 처리를 통한 분자 배열의 정도를 알아보기 위하여 분극 처리 전과 후의 UV-VIS 스펙트럼을 살펴보면, 코로나 분극 처리에 의하여 분자의 일정 방향, 즉 전장 방향으로의 배열이 일어나 그에 따른 흡수강도의 변화가 있음을 알 수 있다. 흡수 강도의 저하가 많으면 많을수록 분자의 일정 방향의 배열의 정도는 더 높아지나 어느 정도를 벗어나면 필름의 손상, 즉 발색단의 파괴에 따른 흡수 강도의 저하가 발생하므로 분극 처리 조건은 스펙트럼을 세밀히 관찰하며 가해지는 전장의 세기가 선택되어졌다. 순수 공중합체 I, II, III의 박막인 경우에는 보통 유리전이온도 근처까지 온도를 상승시키고, 전장을 가하는 방법으로 약 10분 정도로 분극 처리되었다. 특히 공중합체 III인 경우에는 *p*-hydroxy-phenylmaleimide가 공중합 단량체로 포함되어 히드록시기 간에 이관능 이소시아네이트를 이용하여 carbamate결합을 통한 열적 가교 결합을 유도할 수 있다. 그러므로, 이 경우 분극 처리에 따라 공중합체 필름의 분자 배열 및 분자간 가교를 유도하기 위하여 두 단계 분극 처리를 거쳤다. 우선 140 °C의 비교적 온화한 조건에서 분자 배열을 위한 초기 분극 처리를 실시하고, 이를 히드록시기와, 이소시아네이트기간의 열적 반응을 유도할 수 있는 160 °C의 고온에서 분극을 실시하여 일정 방향으로 배열된 분자를 고정화시키는 분극 처리가 실시되었다.

코로나 분극 처리된 공중합체 필름의 이차 주파수 변조 (second harmonic generation, SHG) 특성을 알아보기 위한 SHG Maker fringe 들을 기록하여 계산된 d_{33} 는 공중합체 I, II, III 각각에 있어서 32 pm/V, 10 pm/V, 40 pm/V로 계산되어졌다. 이때 기본 파장 (1064 nm)에서의 굴절률은 1.68 그리고 532 nm에서의 굴절률은 1.75로 가정하여 계산하였다. 이들로부터의 오차 범위는 30%로 추정하였다.

전기 광학 계수, r_{33} 를 관찰하기 위하여 전극 분극 처리를 실시한 공중합체 필름에 대한 He-Ne 레이저 파장, 즉 632 nm에서의 r_{33} 가 관찰되어졌으며 약 20-35 pm/V의 값을 얻었다 (Table 1 참조). 공중합체 III을 선택하여 분극 처리 시 가해 주는 전압에 따른 전기 광학 상수의 증가 경향을 Fig. 1에서 볼 수

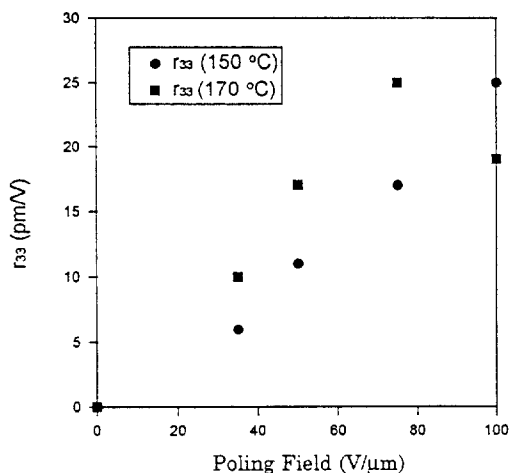


Figure 1. Relationship between r_{33} of copolymer III and the applied poling field at different temperatures.

있다. 분극 처리 온도는 150 °C와 170 °C를 선택하였는데, 150 °C인 경우는 높은 전기장하에서도 일차 선형 비례관계를 유지하였고, 170 °C에서는 고전장하에서 비선형 감소 현상을 보였다. 25 V/μm부터 75 V/μm까지는 전기 광학 상수는 일차 비례관계를 가지며 선형적으로 증가하였다. 80 V/μm부터 직선에서 낮은 값으로 떨어지기 시작하였는데 이는 고온에서 고압 상태에서 측쇄 부분의 발색단이 부분적으로 파괴되기 시작하여 이차 비선형 특성이 그전에 포화상태에 도달한 것으로 평가된다. 이는 이 고분자의 TGA결과 170 °C 부근에서부터 분해 현상을 보이는 것과 일치하고 있다.

이차 비선형 광학 상수, d_{33} 인 경우 532 nm에서의 신호를 직접할 때, quinolinium을 함유하는 공중합체 III인 경우에는 흡수 최고치가 그 영역에 많은 부분 중첩되어 있어 실제 d_{33} 와는 어느 정도 오차 범위에 있다 할 수 있다. 전기 광학 상수도 632 nm에서 cut-off 영역이 중첩되어 공명 상승 효과를 배제할 수 없다. 이들은 모두 Marder 또는 Nakanishi 등에 의해 발표된 분자 이온형 발색단의 결정구조의 이차 비선형 연구의 결과 자발적인 비대칭상으로 배열하는 특성을 고분자에서 이용하고자 한 시도였으며, 그 이차 비선형 광학 특성이 고분자 측쇄에 도입되어 본래 분자 이온형 발색단의 결정 상에서의 이차 비선형 광학 특성보다는 약화되었지만 비교적 높은 특성을 관

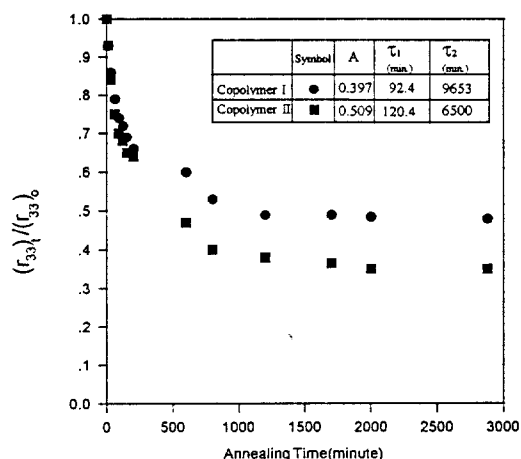


Figure 2. Decaying behaviors of r_{33} at 100 °C with the annealing time.

찰 할 수 있었다.^{9,10}

이차 비선형 특성의 완화 현상. 이차 비선형 물질의 특성은 분자쇄의 유동성이 증가하면 비대칭상 구조가 혼란하게 되어 감소하게 된다. 이 특성을 조사하기 위해 고온에서 분극화된 박막을 열처리하여 시간에 따른 특성의 완화 거동을 관찰하였다. 열적 안정성은 시간의 변화에 따라 온도를 증가시켜 이차 비선형 물질의 감소되어지는 계수 값의 변화를 지속적으로 관찰하였다. 분극 처리된 공중합체 I, II의 박막을 100 °C에서 48시간 동안 완화 시험 결과, r_{33} 값이 초기값의 30-40% 까지 감소하였다. Fig. 2에서 이들 각각의 고분자의 특성 감소곡선(decaying curve)은 두 가지 다른 형태의 감소경향을 나타낸다. 처음 상태의 EO 계수는 빠르게 감소되고 그 후에는 느리게 감소되어 두 번째 상태에서는 어떤 특징적인 값(~ 35 -50%)에 접근한다. 이 열처리 실험에서 얻을 수 있었던 완화 곡선은 biexponential 형태인 $A \exp(-t/\tau_1) + (1-A) \exp(-t/\tau_2)$ 의 수식에 이론적으로 잘 맞았다.¹¹ 이 실험값은 $A \exp(-t/\tau)^\beta$ 인 Kohlrausch-Williams-Watts 실험식에는 맞지 않았다. 결국, r_{33} 값은 처음에는 빠른 감소를 보인 후 시간이 지날수록 더딘 감소를 나타내었다.

히드록시기를 가지는 고분자 III는 디이소시아네이트와 분자간, 분자내 반응을 통하여 가교될 수 있다. 또한 이 NLO 단량체는 측쇄에 카바메이트기도 포함

하고 있다. 이 고분자의 이차 아민은 이소시아네이트와 반응하여 biuret을 형성할 수도 있다. 이 고분자는 고온에서 NLO 특성의 감소 없이 대기 중에서 열적 가교를 시킬 수 있다. 가교 정도는 경화 시간과 온도에 비례하고, 분극 처리 시 가교가 동시에 일어난다. 전장을 걸어 준 후 140 °C에서 0.5시간 동안 분극 처리한 후 160 °C까지 온도를 점차적으로 올려서 1시간 유지시켰다.

HPMI내의 히드록시기와 이소시아네이트기 간의 가교 반응의 정도를 FT-IR 분석으로 알 수 있었다. 이를 IR spectrum상에서 관찰하기 위해 공중합체 III에 20% (wt/wt)의 tetramethylene-*m*-xylylene diisocyanate를 섞어서 용액을 제조하여 이를 polish되어 있는 KBr window에 spin coating하였다. 이를 온도 조절기와 thermocouple이 부착된 heating block에 위치시켜 *in-situ*로 적외선 분광 스펙트럼을 관찰하였다. Fig. 3에서 온도를 상승시키면서 연속적인 IR스펙트럼의 추이를 보이고 있다. 먼저 NLO 단량체의 측쇄에 존재하는 우레탄기 내의 카보닐기는 이차아민 또는 히드록시기와 수소 결합을 형성하여 1698 cm⁻¹에서 주된 피크가 나타나고 1720 cm⁻¹에서 나타나는 어깨는 기본적으로 수소 결합을 하지 않은 C=O 신축진동에 의한 밴드로 생각된다. 이소시아네이트기의 2270 cm⁻¹, 수소 결합에 참여하고 있는 히드록시기와 이차아민기가 매우 완만하게 3400 cm⁻¹ 근처에서 나타난다. 이 영역의 적외선 띠가 경화됨에 따라 이차 아민기에 의한 하나의 피크화 되는 경향으로 보아 가교에 의해 히드록시기가 감소함을 알 수 있었다.¹²

공중합체 III은 선천적으로 *N*-vinylcarbazole이 포함된 공중합체보다 유리전이온도가 30 °C 정도 높은 온도 (165 °C)에서 나타난다. 이로 말미암아 순수한 공중합체 박막인 경우에도 100 °C 고온에서의 이차 비선형 광학 특성의 지속성이 비교적 우수하게 관찰되었다. 이는 말레이미드라는 견고한 단량체 단위로 말미암아 연한 반복 단위에 비선형 광학 측쇄를 도입하고 이를 유리전이온도 조절 단량체로 사용할 수 있었다. 과거 말레이미드에 비선형 측쇄를 결합시키고 그의 중합체의 매우 높은 유리전이온도를 유연한 반복 단위인 아크릴레이트나 스티렌을 사용하였을 경우에는 분극화도가 감소되는 경향을 볼 수 있어 본

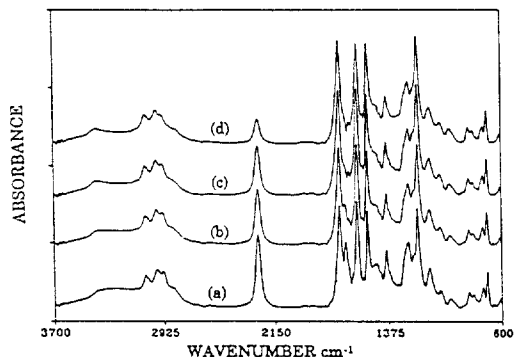


Figure 3. Comparison of the infrared spectra of copolymer III with *m*-TMXDI (20 wt%). Curing time, 10 minutes. (a) Pristine sample, (b) cured at 90 °C, (c) cured at 125 °C, and (d) cured at 160 °C

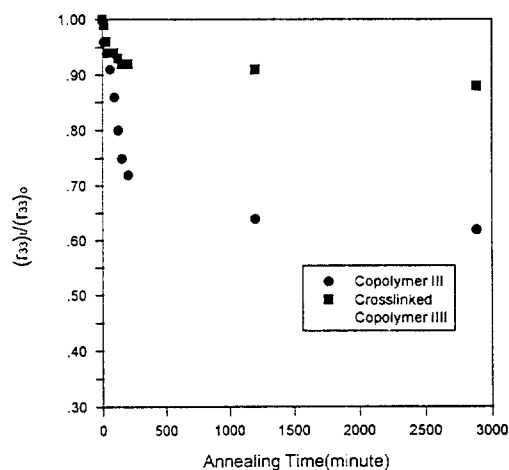


Figure 4. Decaying behaviors of r_{33} at 100 °C with the annealing time. The samples are pure copolymer III and the crosslinked copolymer III *via m*-TMXDI.

연구에서는 그보다 유연사슬단 (soft segment)에 비선형 광학 발색단을 결합시켜 분자 분극도를 향상시키고, 강직사슬단 (hard segment)으로 유리전이온도를 조절하였다. 그러나 이 고분자도 100 °C에서 약 48시간 후에는 그 특성의 감소 정도가 약 40%까지 감소하는 점을 개선하기 위해 위와 같은 가교 구조를 형성시켰다. 이와 같이 *in-situ* 적외선 분광분석 결과로부터 분극화 온도와 가교 조건을 최적화하여 박막을 위의 혼합 용액으로 제조하여 코로나 분극 처리

를 2단계의 온도에서 처리하였다. 이를 전기 광학 계수, r_{33} 를 측정해 본 결과, 초기 전기 광학 상수는 가교제가 투입되지 않은 공중합체 II 보다 약 5 pm/V 정도 감소된 것을 관찰할 수 있었는데 이는 가교 온도에서 초기 반응이 일어나서 미처 분극화되지 못하여, 가교에 의한 분극 지연 효과를 가져온 것으로 생각된다. 이 시료를 100 °C에서 온도 안정성을 가교되지 않은 고분자의 완화 거동과 비교하여 관찰한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 이를 가교시키지 않은, 분극 처리된 공중합체 III와 비교한 결과 열적 지속성이 향상된 면을 볼 수 있었다. 48시간 처리한 시료에서도 약 초기 신호의 88% 까지 유지됨으로서 열 가교 현상으로 말미암아 이차 비선형 광학 특성의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다고 판명되었다.

결 론

높은 열 안정성과 큰 이차 비선형 광학 상수 및 선형 전기 광학 계수를 갖는 새로운 형태의 측쇄형 NLO 공중합체를 개발하기 위하여 분자구조를 설계하여 다단계의 합성과 중합 반응을 거쳐 새로운 NLO 고분자 물질을 개발하였다. 이 새로운 재료는 뛰어난 가공성에 기인한 필름 성질과 이차 비선형 광학 특성을 가졌으며 이들 고분자중 히드록시기를 함유하는 *p*-hydroxyphenylmaleimide를 단량체로 함유하는 공중합체인 경우에 높은 유리전이온도와 더불어 이관능 이소시아네이트를 이용하여 열적 가교 구조를 형성할 수 있었다. 이로 말미암아 이차 비선형 광학 특성이 고온에서도 유지되는 높은 열 안정성을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 경희대학교 교비 연구비와 KIST2000 유기 광전자 재료개발 과제의 위탁연구비로 수행되었음을 알리며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schilling, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
2. C. Ye, T. J. Mark, J. Yang, and G. K. Wong, *Macromolecules*, **20**, 2322 (1987).
3. D. H. Choi, S. Song, S. J. Lim, S. Y. Park, and N. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 53 (1995).
4. D. Yu and L. Yu, *Polymer Preprint*, **35**, 133 (1994).
5. P. Pretre, P. G. Kaatz, U. Meier, P. Gunter, B. Zysset, M. Alheim, M. Stahelin, and F. Lehr, *Polymer Preprint*, **35**, 136 (1994).
6. D. H. Choi, H. M. Kim, W. M. K. P. Wijekoon, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, **4**, 1253 (1992).
7. R. N. DeMartino, US Patent 4,808,332 (1989).
8. J. O. Park and S. H. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 723 (1992).
9. S. R. Marder, J. W. Perry, and W. P. Schafer, *Science*, **245**, 626 (1989).
10. H. Nakanishi and D. H. Choi, in private communication (1995).
11. W. N. Herman, L. M. Hayden, S. Brower, G. A. Lindsay, J. D. Stenger-Smith, and R. A. Henry, OSA & ACS Sympo. Ser., p. 18, 1993.
12. Y. Shi, W. H. Steier, M. Chen, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 25 (1992).