

Disperse Red 1을 포함하는 이차 비선형 광학 특성 졸-겔 박막재료의 분극처리 조건의 최적화

최동훈[†] · 박지혜 · 이준열

경희대학교 공과대학 섬유, 화학, 산업공학부, 재료과학 기술연구소

(1998년 5월 30일 접수)

Optimization of Poling Conditions in Second-Order Nonlinear Optical Active Sol-Gel Materials Bearing Disperse Red 1

Dong Hoon Choi[†], Ji Hye Park, and Joon Youl Lee

Division of Textile, Chemical, Industrial Engineering, Institute of Material Science & Technology,

Kyung Hee University, Kyungki-do 449-701, Korea

[†]e-mail : dhchoi@nms.kyunghee.ac.kr

(Received May 30, 1998)

요약: 이차 비선형 광학 발색단인 disperse red 1을 3-isocyanatopropyl triethoxysilane에 반응시켜 실리콘 알콕시 전구체를 합성하였다. 전기광학 효과와 그의 완화 거동에 대한 분극처리 온도의 영향을 살펴보기 위하여 전기광학 특성을 분극과 동시에 전기광학 신호를 측정하는 방법으로 관찰하여 보았다. 이차 비선형 광학 특성을 극대화할 수 있는 분극처리 조건을 최적화하였다. 졸-겔 박막 내에서 실리콘 옥사이드 측쇄 부분끼리의 열적인 가교현상을 유도하였다. 두 가지 졸 용액을 제조하였는데 하나는 SGDR1만으로 제조하였고, 다른 하나는 SGDR1에 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTS)을 혼합하여 제조하였다. 이 혼합용액의 박막으로부터 SGDR1의 경우보다 훨씬 우수한 전기광학 효과의 시간적 안정성을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT: A second-order nonlinear optical (NLO) chromophore (Disperse Red 1) was reacted with 3-isocyanatopropyl triethoxysilane to form a silicon alkoxide precursor (SGDR1). In order to investigate the effect of poling temperature on the electro-optic effect and its relaxation behavior, we performed time resolved study using the thin film of SGDR1. We could optimize the poling conditions to maximize the second-order NLO effect. Thermal crosslink was induced between the organic side groups themselves. We prepared two different solutions to fabricate the thin films; one composed of SGDR1 only, and the other one consisting of SGDR1 and 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTS). We achieved much improvement in the temporal stability of second-order NLO effect at high temperature with the composite films.

Keywords: sol-gel, thermal crosslink, poling condition, electro-optic.

서 론

졸-겔 방법에 의한 유기 무기 혼화물은 최근 광자 전자학 분야의 관심을 끌고 있다.¹⁻⁷ 실리콘 알콕사이드를 이용한 졸-겔 방법은 여러 가지 고분자 형태의 미세구조를 제조할 수 있게 해주는 손쉬운 저온 공정

이다.^{8,9} 실리콘 알콕사이드는 물과 산 측쇄 하에서 매우 빠른 속도로 가수분해된다. 가수분해되면서 부분적으로 축합이 일어나 적은 양의 실리콘 옥사이드가 형성되면 이때 박막을 제조할 수 있다. 본 연구에서는 이렇게 가수분해되고 축합이 일어나는 매질 내에 기능성 발색단을 도입하고자 하였다. 이를 위한 방법

은 네 개의 알콕시기를 가지는 실리콘 화합물을 사용하는 손님-주인게가 있는데 이는 기능성 발색단의 농도의 제한성 등으로 이제는 사용되지 않고 있다. 그러나 실리콘의 세 개의 가지에는 알콕시기가 결합되어있고 다른 하나의 가지에는 기능성 발색단을 공유 결합시킬 수 있는 이소시아네이트나 아민기 등이 존재한다면 우리는 쉽게 발색단을 결합시킬 수 있다. 이렇게 합성된 기능성 trialkoxysilane은 가수분해되고 축합반응이 일어나면 마치 실리콘 옥사이드 망상 구조 또는 그를 주축으로 하는 망상 고분자 형태가 되며 이는 유기 측쇄 고분자에 비선형 광학 발색단을 결합시켜 놓은 형태와 매우 흡사하게 된다.

분극 처리된 이차 비선형 광학 유기 측쇄 고분자에 대한 연구는 지난 십 수년간 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁰⁻¹³ 그러나 이들 분극 처리된 고분자에 있어서의 한가지 문제점은 고온에서의 비선형 광학 특성이 유지되지 못한다는 점이었다. 실체소자로의 응용성에서 다른 많은 요인들이 있지만 이들 고온에서의 경시 안정성이 많이 향상되어야 한다는 점이 부각되었다. 이를 개선하기 위한 방법으로 고분자 구조에 가교구조를 도입하는 연구가 되어왔다. 우리는 이 가교구조를 위에서 언급한 실리콘 구조에 유기 발색단을 도입하고자 하였다. 실리콘의 한쪽 가지에 발색단을 공유 결합시키면 우리는 이차 비선형 광학 분자구조의 밀도를 향상시킬 수가 있다. 본 연구에서 사용된 SGDR1 용액은 졸-겔 방법에 따라 가수분해되고 축합될 수 있었다. 보통 200 °C 근처에서 제조된 박막을 열처리하는데, 이는 매질 내의 실리콘 옥사이드의 망상 밀도를 향상시킬 수 있다. 그러나 이와 같이 고온에서 열처리하면 반대로 유기 발색단이 분해 또는 연결쇄의 분해로 말미암아 박막의 산란 현상과 더불어 이차 비선형 광학 효과를 감소시키는 원인이 된다. 그리고 trialkoxysilane 한쪽 가지에 발색단을 결합시켜 분극처리하고 고온에서 열처리한 졸-겔 박막은 광학적 성질은 우수하나 이차 비선형 광학 특성이 고온에서 안정성이 떨어진다는 점을 극복하여야만 한다. 또한 가수분해 축합반응에 의해 제조되는 박막인 경우에 중합도가 매우 낮아 이는 고분자로서의 물리적인 성질을 나타내지 못한다. 그러므로 고분자 분극 처리와는 달리 매질의 유리전이온도를 정의하기가 어렵게된다. 그러므로 졸-겔 박막인 경우에는 본 연구

에서 제시하는 분극과 동시에 전기광학 신호를 집적하는 방법을 이용하여 각각의 박막의 기능성을 적절하게 발현시킬 수 있었다.

실 험

재 료. 3-Isocyanato propyl triethoxysilane과 dibutyltin dilaurate (DBTDL), 3-glycidoxypopyl trimethoxysilane (GPTS)는 Aldrich Chem. Co.에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. Disperse red 1 (DR 1)은 Aldrich Chem. Co.에서 구입하여 에탄올에 재결정하여 사용하였다.

합 성. 3-Isocyanatotriethoxypropylsilane (2.0 g, 8.08 mmole)과 DR1 (1.27 g, 4.04 mmole)을 정제한 THF (30 mL)에 녹여 반응을 준비하였다. 반응용액은 촉매량 (0.04 mmole)의 DBTDL을 주입한 후 4시간동안 서서히 환류시켰다. 그 다음 반응용액을 반정도로 증발시킨 후 헥산에 침전시켰다. 얻어진 붉은 고체는 다시 수차례 재침전시켜 DR1을 제거하고 60 °C에서 하루동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 고체 (SGDR1)는 수분이 차단되는 진공오븐에 보관하였다. 반응수율은 약 80 %였다.

¹H-NMR (DMSO-d⁶): δ(ppm) 8.25 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.75 (d, 2H), 6.72 (d, 2H), 5.07 (t, 1H), 4.22 (t, 2H), 3.78 (q, 6H), 3.65 (t, 2H), 3.51 (q, 2H), 3.08 (q, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.22 (m, 12H), 0.58 (t, 2H)

합성된 화합물 (SGDR1)을 이용하여 용액을 제조하고 또한 SGDR1과 GPTS의 혼합 시 두가지 화합물의 물비는 1:1로 하였다. 졸 제조 시 알콕시 화합물과 물, 그리고 산 촉매의 물 비는 1:6:0.04로 48 시간동안 상온에서 가수분해시키고 숙성하여 박막제조 용액을 준비하였다.

전기광학 신호 측정. 전기광학 상수를 측정하기 위해서 기본적으로 C.C. Teng 등이 고안한 반사법을 이용하였다.^{14,15} 이는 transverse electric (TE), transverse magnetic (TM) mode에서의 위상 지연 차이를 이용하는 방법으로서 입사각의 의존성 없이 손쉽게 사용할 수 있었다. 각각의 상수 계산을 위하여 사용된 광원의 파장은 632, 830, 1300 nm를 사용하였고 시료는 1 kHz, 10 V 교류전압을 인가하였

다. 전기광학 상수는 다음 식 (1)로 계산하였다.

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

이때 θ 는 레이저 광원의 입사각이고 본 연구에서는 45도로 고정하였다. I_m 은 전기광학 변조신호를 전압단위로 나타낸 것이고, V_m 은 부가되는 sine wave voltage이다. 또한 I_c 는 TE와 TM mode에서의 위상 지연 차가 9° 될 때의 광의 강도를 나타낸 것이다. 위 식에서 보면 대부분의 미지수들은 고정값들이므로 곧 전기광학 상수는 I_m/I_c 에 직접 비례하는 관계를 나타낸다.

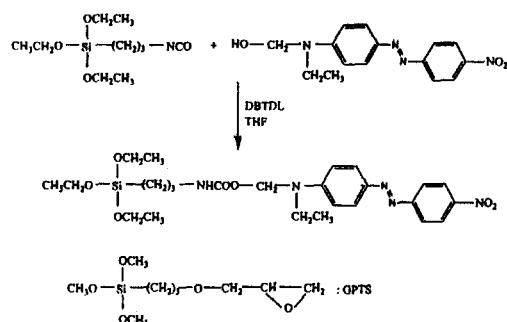
또한 분극 후 동시 연속적으로 전기광학 신호를 집적하기 위하여 위의 반사법을 개조한 방법들이 발표되어있다. 교류와 직류를 번갈아 가면서 시료에 가하는 방법으로 직류전장이 가해질 때는 분극이 되고, 교류전장이 가해질 때 전기광학 신호를 측정하는 방법이다.^{16,17} 본 연구에서는 분극처리 조건을 최적화하는데는 위의 방법이 교류전압에서 직류전압으로 전환 시 고온에서의 신호의 빠른 완화 거동을 관찰할 수 없는 점을 보완하여 시료에 인가하는 전장은 직류에 교류성분을 혼합한 형태 (식 (2))로 인가하였다.

$$V(t) = V_{d.c.} + V_o \sin \omega t \quad (2)$$

먼저 시료를 열판 위에 위치시키고 K-type thermocouple을 이용하여 시료표면의 온도를 집적하였다. 시료의 두 전극에 분극처리를 위한 직류전압 ($V_{d.c.} = 25\text{--}35\text{ V}$) 그리고 전기광학 신호를 측정하기 위한 교류전압 ($V_o = 10.3\text{ V}$, $\omega = 2000\text{ Hz}$)을 동시에 가해 주고 I_c 와 I_m 을 측정하여 I_m/I_c 값과 온도와의 관계를 관찰하였다. 이때 시료의 온도는 digital multimeter (Keithley 2000), I_c 는 digital multimeter (Fluke 45D), 그리고 전기광학 신호는 EG&G lockin amplifier로 측정하였다.

결과 및 고찰

졸-겔 박막을 제조하기 위하여 알코올과 이소시아네이트를 가지는 알콕시 실란을 이용하여 반응시킨



Scheme 1. Synthesis of triethoxysilane containing disperse red 1 and the structure of GPTS.

후 이차 비선형 활성 실란 화합물을 합성하였다. 합성 순서 및 사용된 열가교제 실란인 GPTS를 Scheme 1에 나타내었다. SGDR1의 proton NMR 스펙트럼 결과 우리가 원하던 구조가 정확히 확인되었다. SGDR1 박막을 KBR 위에 도포하여 IR spectrum을 관찰해본 결과 1698과 1725 cm^{-1} 에서 중첩 형태의 밴드가 형성됨을 알 수 있었다. 우리는 이들 중첩된 밴드를 우레탄기간의 분자간, 분자내 수소결합 성분, 그리고 수소결합에 참여하지 않은 성분으로 구별지었다. 동시에 우레탄 기에 존재하는 이차 아민기, NH 신축진동 모드인 3329–3422 cm^{-1} 영역에서 중첩된 형태를 관찰할 수 있었다. 이때 역시 3329 cm^{-1} 를 수소결합 성분, 그리고 3422 cm^{-1} 를 수소결합되지 않은 성분으로 정의할 수 있었다. 이로써 SGDR1 박막 구조 내에서는 분자간, 분자내 수소결합이 존재함을 확인할 수 있었다.

SGDR1 박막의 전기광학 특성 및 완화 현상

SGDR1은 실란의 0.04 mole% HCl을 함유하는 THF용액 내에서 가수분해되고 상온에서 숙성시켜 용액을 제조하였다. 이 용액을 이용하여 ITO가 도포되어있는 유리판 위에 박막을 제조하고 그 위에 금을 증착시켜 sandwich형 시료를 제작하였다. 이때 제조된 박막은 70도 진공 하에서 24시간 건조하였다. 본 연구에 사용하기 위해 스핀 코팅된 졸-겔 박막인 경우에는 숙성 후에도 축합반응에 의한 실리콘 옥사이드의 밀도가 매우 낮아 사슬들이 분자량이 작은 oligomer상으로 존재하므로 유리전이온도 (T_g)가 매우 낮을 것으로 생각되었다. 고분자와 같이 합성 후 측정되는 T_g 가 일정하지 않고 열처리에 의해 T_g 가

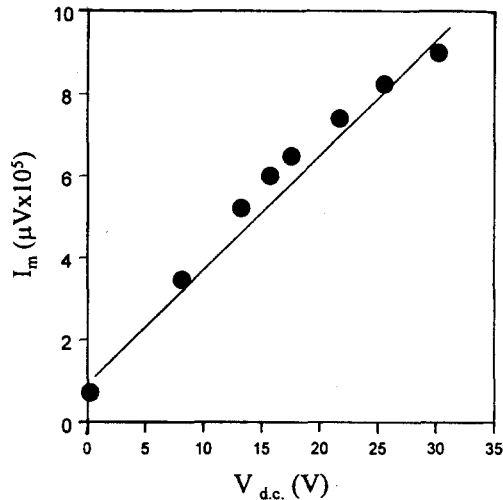


Figure 1. Relationship between the poling voltage and modulated signal in SGDR1 thin film at room temperature.

변화하는 관계로 분극 처리하는데 요구되는 온도를 정하는데 어려움이 따르게 된다.

그러므로 본 연구에서는 스핀 코팅 후 건조된 막을 이용하여 시료의 온도를 변화시키면서 동시에 직류전압에 교류가 혼합된 성분의 전기장을 인가하여 전기광학 계수와 직접 관계 있는 I_m/I_c 를 측정하여 보았다. 식 (1)에 의해 전기광학 상수 r_{33} 는 I_m/I_c 과 직접 비례하므로 간접적으로 전기광학 상수의 온도에 따른 거동을 관찰할 수 있다. 이때 가해진 전장은 직류성분 25 V, 그리고 교류성분은 2 kHz 주파수의 10.3 V이었다. 상온에서부터 I_m/I_c 를 집적한 결과 예상대로 졸-겔 박막에서는 상온에서도 전기광학 신호가 작지만 관찰되었다. Fig. 1에서는 가해주는 직류전압 ($V_{d.c.}$)을 변화시키면서 얻은 I_m/I_c 값을 나타내어 보았다. 상온에서의 신호는 매우 작지만 인가되는 직류전압에 따라 전기광학 신호는 거의 직선적으로 비례하는 것을 알 수 있었다. 혼합 전기장을 가하면서 시료를 승온함에 따라 전기광학 신호는 서서히 증가하는 경향을 보이다가 약 85 °C 근처에서 큰 폭으로 상승하는 현상을 나타내었다. 온도를 계속 승온하면서 약 160 °C에 이르자 신호는 약간 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 2 참조). 이와 같은 측정을 두 번 실시하여 동일한 경향이 관찰됨으로써 SGDR1만으로 이루어진 졸-겔 박막인 경우는 분극

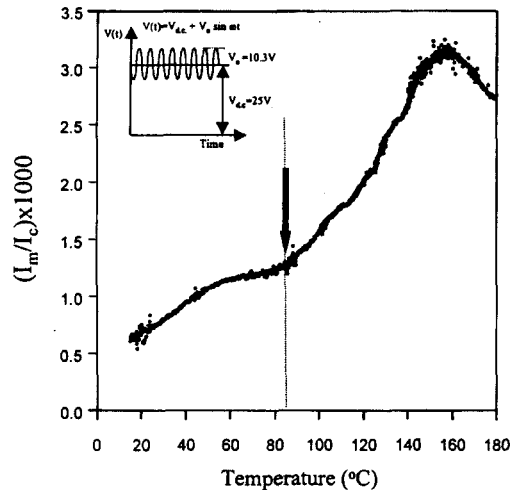


Figure 2. Temperature dependence of the E/O signal in SGDR1 homogeneous film.

처리온도를 140-150 °C에서 행하는 것이 분극효과를 극대화시킬 수 있으리라 생각되었다.

다음은 SGDR1 박막을 상온에서부터 직류전압 (50 V/μm)을 인가하고 180 °C까지 승온시켜 1시간 동안 분극처리와 함께 열처리를 행한 다음 100 °C로 냉각시킨 후 열적인 평형상태를 위하여 300초동안 동온에서 처리한 다음 교류전장 (10.3 V, 1 kHz)을 인가하여 전기광학 신호의 완화 거동을 살펴보았다. 곡선에서 완화 시간을 구해본 결과 200-220초로 관찰되어 고온에서의 전기광학 신호의 완화가 매우 빠르게 나타나는 것을 알 수 있었다.

SGDR1/GPTS (1:1) 박막의 전기광학 특성 및 완화 현상. SGDR1만으로 제조한 박막의 경우 분극처리 후 전기광학 효과의 완화 거동은 매우 빠르게 관찰되었다. 또한 고온 (>200 °C)에서 전혀 curing을 하지 않아 SiO₂ 망상구조의 밀도는 매우 낮은 상태로 남아있게 되었다. 낮은 유리전이온도로 말미암아 상온에서도 분자 분극이 가능하고 그에 의한 전기광학 효과를 작지만 관찰할 수 있었다. 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 이차 비선형 발색단과 GPTS간의 열적인 가교결합을 도입하기로 하였다. Disperse red 1을 포함하는 실란에는 연결기 부분에 이차아민이 위치하고 있다. 이는 우레탄에 위치하는 이차아민으로 자유 이차아민보다는 염기도나 친핵성이 떨어진

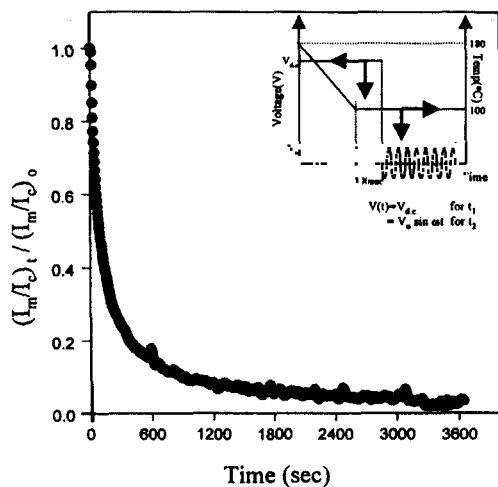


Figure 3. Relaxation behaviors of electro-optic signal in SGDR1 film at 100 °C.

다. 그러나 고온에서 경화 시에는 에폭시환을 개환하여 삼차아민으로 전환될 수 있다. 고분자에서의 공중합체 형태와 같이 SGDR1/GPTS (1:1) 혼합용액으로 역시 전기광학 시료를 제조하였다.

적외선 분광 스펙트럼 결과 약 160-170 °C에서 우레탄의 이차아민이 에폭시환을 개환하는 것을 확인하였다. 그러므로 열처리에 의해서 매질의 구조밀도를 높히는데 두 가지 요소가 있다. 하나는 실리콘 옥사이드의 밀도증가 및 다른 하나는 유기 발색단 부분의 열적인 가교구조 형성이다. 가수분해 후 실리콘에 결합되어 있는 잔류 hydroxy기간의 축합반응에 의해 SiO₂ 중합도가 증가하고, 측쇄 발색단 연결기에서의 열적인 가교결합이 동반된다. 본 연구에서 사용된 에폭시환을 가지는 실란화합물(GPTS)은 SGDR1과 같이 혼합 후 가수분해하고 숙성시켜 박막을 제조하여 분극처리 후 고온에서 경화시키면 기대하던 측쇄 부분의 가교 반응이 일어나서 쌍극자의 배향의 안정성을 향상시킬 수 있을 것으로 예측하였다.

먼저 혼합박막의 경우 180 °C에서 15분간 pre-curing을 거친 박막을 이용하여 직류와 교류전압이 혼합된 전기장을 인가하면서 온도를 변화시키면서 전기광학 신호를 집적하여 보았다(Fig. 4). 이 경우에는 상온에서부터 약 113 °C까지는 서서히 신호가 증가한다. 113 °C를 지나면서부터 급격한 신호의 증가 현

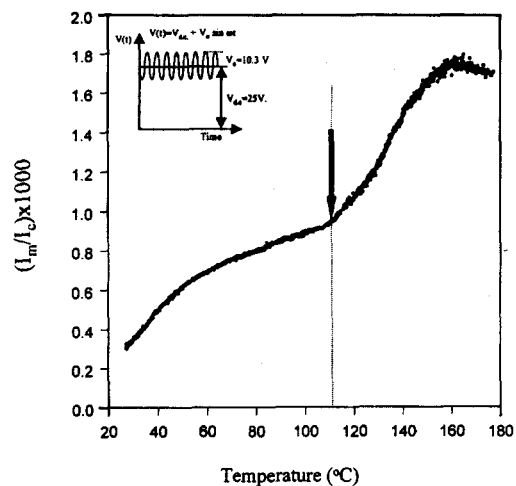


Figure 4. Temperature dependence of the E/O signal in SGDR1/GPTS(1:1) heterogeneous film.

상을 나타내었다. 이는 SGDR1만의 경우에서 관찰된 전이온도보다 약 25 °C 정도 높은 온도였다. 신호는 그 이후 계속적인 승온에 의해 증가하게 된다. 최대점을 통과하여 약 165 °C 부근에서부터 약간의 감소경향을 나타내나 그 이후 190 °C까지도 최대 신호의 90% 정도를 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 SGDR1만의 박막인 경우에 약 160 °C를 지난 후에 신호의 감소경향과는 차이를 나타내었다. 전기광학 신호의 증가 기울기가 커지는 전이온도는 고분자에 있어서는 유리전이온도로 설명되는데 이는 가교구조의 형성으로 말미암아 고온으로 전이온도가 이동한 것으로 생각된다.

다음은 혼합 전장 하에서 위의 실험에서 사용된 박막과 같이 열처리된 시료를 이용하여 180 °C까지 승온하여 분극처리하고 약 60분동안 분극처리를 지속하였다. 그리고 난 뒤 측정하고자 하는 온도로 냉각한 다음 완화 거동을 관찰하였다. SGDR1의 경우와는 현격히 다르게 나타났으며 170, 140, 110 °C에서의 완화 곡선을 이용하여 stretched single exponential function에 (식 3) fitting하여 계산되었다. 식에서 $(I_m/I_c)_0$ 는 완화되기 이전의 초기 전기광학 신호이고, $(I_m/I_c)_t$ 은 시간 t 가 지난 다음의 전기광학 신호, 그리고 R 은 무한 시간대에서 수렴되는 잔류 신호의 비를 나타낸다. 완화 시간(τ)이 각각 25초, (β =

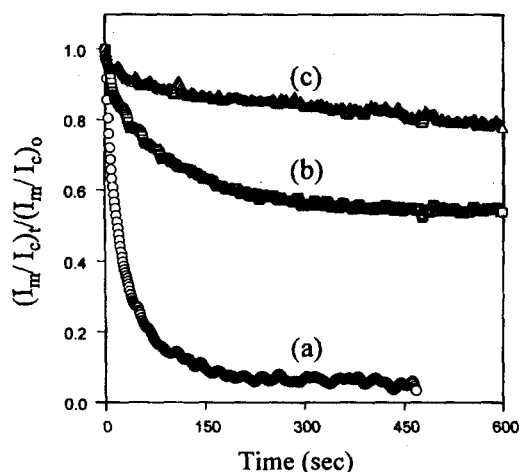


Figure 5. Relaxation behaviors of electro-optic signals in SGDR1/GPTS(1:1) heterogeneous film at 170 °C (a), 140 °C (b), and 110 °C (c).

0.687), 276초 ($\beta=0.2563$), 28679초 ($\beta=0.386$)로 SGDR1만으로 제조된 박막의 경우와 비교하였을 때 신호의 쇠퇴시간이 매우 느려진 것을 알 수 있었다.

$$(I_m/I_c)_t/(I_m/I_c)_0 = \exp[-(t/\tau)^\beta] + R \quad (3)$$

SGDR1과 GPTS 혼합박막을 이용하여 분극처리를 잘 조절하여 최적의 조건을 확립하여 고온에서의 안정성을 향상시킬 수 있게 되었다(Fig. 5 참조).

다음은 직류 전장에 의한 분극처리 방법으로 SGDR1과 SGDR1/GPTS (1:1) 혼합박막을 처리하였다. SGDR1과 SGDR1/GPTS 박막에 직류전장은 50 V/ μm 으로 고정시켜 상온에서부터 전장을 인가하고 180 °C로 승온하여 1시간동안 등은 열처리한 후 전장을 가한 상태로 냉각시켰다. 이로써 각각의 박막에 대한 열처리 조건은 동일하였다. 각 시료의 전기광학 신호를 확인하고 난 다음 교류전장을 인가하면서 시료의 온도를 상승시켰다. 그래서 각각의 경우의 시료의 온도에 따른 전기광학 신호의 감소경향을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 SGDR1만의 박막인 경우 그 신호의 쇠퇴거동은 모든 온도영역에서 넓게 나타난다. 그러나 혼합박막인 경우에는 그 감소되는 온도가 약 100 °C 정도에서 onset이 나타나고 170 °C에서 급격한 감소율을 보였

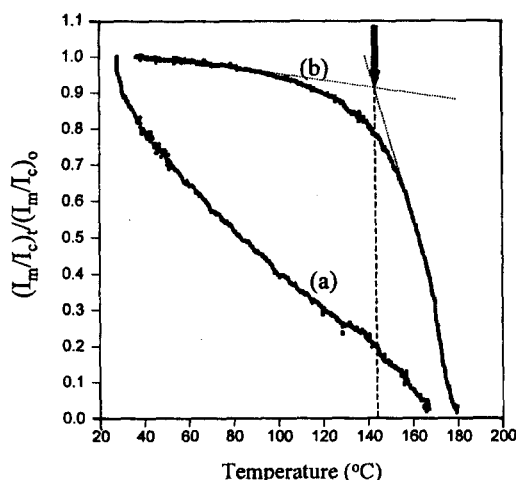


Figure 6. Change of the electro-optic signal with the temperature in SGDR1 and SGDR1/GPTS films.

다. 이로써 같은 열처리 조건에 의해 분극을 실시한 시료들인 경우에 이와 같은 차이를 관찰할 수 있는 것은 GPTS와 SGDR1간의 열적인 가교구조에 의한 것으로 생각된다.

혼합박막인 경우에는 632, 1330, 1550 nm에서 prism coupling방법에 의해 TE와 TM mode에서의 굴절률을 이용하여 실험적인 Sellmeier equation을 이용하여 curve fitting한 결과를 이용하여 r_{33} 값 계산 시 사용하였다. 전기광학 상수들은 632, 830, 1300 nm 세 파장에서 측정되고 계산되었기 때문에 830 nm에서의 굴절률은 위의 곡선 식으로부터 구하여 계산에 이용하였다. 각 파장에서 측정된 상수는 47, 25, 11 pm/V로 계산되었다. 이때 분극처리 온도는 180 °C이고 인가되는 직류전압은 70 V/ μm 이었다. SGDR1인 경우에는 632 nm에서의 r_{33} 값이 58 pm/V로 관찰된 바, 측정된 전기광학 상수는 예상한 바와 같이 SGDR1에서의 값이 혼합박막의 경우보다 약간 높은 값을 얻을 수 있었다. 이는 역시 이차 비선형 발색단의 농도의 차이로부터 야기된다. 즉 고분자로 비유할 때, SGDR1은 단일중합체이고 SGDR1/GPTS는 이차 비선형 발색단이 50% 들어 있는 공중합체와 같다. Disperse red 1을 이용하여 이차 비선형 특성을 연구한 많은 문헌들이 있지만 본 연구에서 얻은 전기광학 효과를 나타내는 수치들은 최적의 분극상태로부터 얻은 값들이고 또한 그들의

완화거동도 시간의 함수로서 명확하게 해석될 수 있었다.

결 론

기존의 졸-겔 박막 재료는 일반적인 고온에서의 열 처리로만은 분극 후 전기광학 효과의 완화가 매우 빠른 것으로 알려져 있다. 우리는 에폭시를 함유하는 실란을 가교제 형태로 이차 비선형 광특성 실란에 혼합하여 박막을 제조하였다. 먼저 분극 후 동시 연속 측정 방법에 의해 분극처리 조건을 최적화하였다. 이를 이용하여 이차 비선형 광학 특성의 고온에서의 안정성을 연구하였다. 선천적으로 아주 불량한 안정성을 보이던 SGDR1의 경시 안정성을 매우 개선할 수 있었다. 실리온 망상구조에서 유기 발색단 쪽에서 열적인 가교구조를 형성함과 동시에 이차 비선형 광학 특성을 극대화할 수 있는 조건을 확립하였다. 유기 발색단간과 에폭시간의 가교구조 형성은 그동안 문제시되었던 졸-겔 박막의 이차 비선형 광학특성의 열적인 안정성 문제를 해결할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비 (신소재 연구97)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. G. H. Hsiue, R. H. Lee, and R. J. Jeng, *Chem. Mater.*, **9**, 883 (1997).
2. B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, and C. Saches, *Chem. Mater.*, **9**, 1012 (1997).
3. P. Coudray, J. Chisham, A. Malek-Tabrizi, C.-Y. Li, M. P. Andrews, N. Peyghambarian, and S. I. Najafi, *Optics Comm.*, **135**, 414 (1997).
4. D. H. Choi, J. H. Park, T. H. Rhee, N. Kim, and S. D. Lee, *Chem. Mater.*, **10**, 705 (1998).
5. F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Levy, and A. Brun, *Chem. Mater.*, **8**, 312 (1996).
6. J. S. Kim, J. L. Plaswsky, E. V. Wagenen, and G. M. Korenowski, *Chem. Mater.*, **5**, 1118 (1993).
7. U. Scubert, N. Husing, and A. Lorentz, *Chem. Mater.*, **7**, 2010 (1995).
8. C. S. Yoon, Y. H. Min, H. K. Kim, and S. J. Kang, *J. of Korean Phys. Soc.*, **31**(3), 443 (1997).
9. X. Wang, J.-I. Chen, S. Marturunkakul, L. Li, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **9**, 45 (1997).
10. Ph. Pretre, P. G. Kaatz, U. Meier, P. Gunter, B. Zysset, M. Ahleim, M. Stahelin, and F. Lehr, *Polymer Preprint*, **35**, 136 (1994).
11. M. Trollsas, C. Orrenius, F. Sahlen, U. W. Gedde, T. Norin, A. Hult, D. Hermann, P. Rudquist, L. Komitov, S. T. Langerwall, and J. Lindstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8542 (1996).
12. P. Kaatz, P. Pretre, U. Meier, U. Stadler, C. Bosshard, and P. Gunter, *Macromolecules*, **29**, 1666 (1996).
13. Z. Sekkat, A. Knoesen, V. Y. Lee, and R. D. Miller, *J. Polym. Sci., Part B*, **36**, 1669 (1998).
14. C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(18), 30 (1990).
15. Y. Shuto and M. Amano, *J. Appl. Phys.*, **77**(9), 4632 (1995).
16. F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2765 (1995).
17. F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss, *J. Appl. Phys.*, **80**(3), 1773 (1996).