

4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)dianiline으로 합성된 폴리이미드를 이용한 비선형 광학 유기/무기복합재료의 전기광학 특성

이성길 · 최동훈 · 이용택[†]

경희대학교 환경·응용화학부/산학협력기술연구원 재료과학기술연구부
(1999년 3월 30일 접수)

Electro-optic Property of the Nonlinear Optical Organic/Inorganic Composite Material with Polyimide Synthesized Using 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)dianiline

Sung-Kil Lee, Dong Hoon Choi, and Yong Taek Lee[†]

College of Environment and Applied Chemistry

Institute of Materials Science and Technology, I.R.L.I., Kyung Hee University

Yongin-Si, Kyungki-Do 449-701, Korea

[†]e-mail : yongtlee@nms.kyunghee.ac.kr

(Received March 30, 1999)

요약: Hexafluoroisopropylidene을 포함하는 폴리이미드와 Disperse red 1을 사용하여 이차비선형 광학재료의 제조와 특성에 관하여 연구하였다. Disperse red 1을 포함하는 알콕시 실란과 불소계 polyamic acid 혼합용액에 실란계 가교제를 도입하고, 가수분해 및 축합반응 후 필름을 형성하고 이를 분극처리 후, 이미드화 반응을 진행시켰다. 이미드화 전의 polyamic acid 상태에서 광에 의해 분극효과가 상승하는 현상을 관찰할 수 있었다. 전기광학계수인 r_{33} 의 값은 632 nm에서 33.2 pm/V를 나타내며 100 °C에서 열적으로 안정함을 관찰할 수 있었다. 유기/무기 복합형태의 비선형 광학재료는 이미드 결합이 형성됨에 따른 효과와 Si-O-Si 결합밀도의 증가에 의해 전기광학 특성의 고온에서의 우수한 경시안정성을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT: We studied the preparation and property of second-order nonlinear optical (NLO) material with polyimide containing hexafluoroisopropylidene unit and Disperse red 1. Polyamic acid, silylated Disperse red 1, and silane coupling agent were mixed to prepare the solution through hydrolysis and condensation. Thin film was fabricated using the prepared solution and imidized after poling. Before imidization, we could observe the enhancement of poling efficiency under the excitation light in polyamic acid form. The electro-optic coefficient r_{33} was determined to be 33.2 pm/V at 632 nm, and was observed to be stable at 100 °C. The organic/inorganic composite NLO material showed good temporal stability at high temperature arising from the imidization and increase of the density of Si-O-Si bond.

Keywords: polyimide, sol-gel process, nonlinear optical material, disperse red 1, electro-optic coefficient.

서 론

이차 비선형 광도분자는 광통신소자와 고밀도 광정보 저장용 단파장 광원을 제공하는 응용에 매우 중요한 재료이다.¹⁻³ 하지만 실질적인 응용에 적용시키기에는 쌍극자배향의 불안정으로 인하여 비선형 광학특성의 광안정성 및 광학손실의 문제점을 해결하여야 하는 과제가 있다. 이러한 문제들을 해결할 수 있는 방법으로 비선형 광학활성 발색단과 고분자재료의 단점을 최소화시키기 위해 적합한 광학물질의 설계를 선행하는 연구가 행하여지고 있다.⁴⁻⁷

기존의 비선형 광학재료로써 알려져 있는 유기 비선형 광학재료는 높은 비선형 광학특성과 빠른 응답속도 등의 좋은 특성을 가지고 있으나 시간과 열에 따른 변형 및 광투과율 저하의 단점이 있다. 이에 비해 비선형 균질계 무기물질들은 광투과율이 매우 우수하지만 유기물 비선형 광학재료보다 비선형 광특성이 낮을 수 있고, 소자성형능이 나쁜 약점을 가지고 있다. 따라서 유기물 비선형 광학재료의 이차 비선형 광학특성과 무기물질의 우수한 광투과성 및 열에 대한 안정성을 나타낼 수 있는 유기/무기 복합체를 제조한다면 복합기능을 갖춘 새로운 비선형 광학재료를 만들 수 있을 것이다.^{8,9}

그러나 유기물과 무기물은 그 열적인 특성이 크게 달라 두 가지 성분이 함께 혼합된 물질을 만들어내기 위해서는 새로운 제조공정을 필요로 한다. 즉, 열적인 특성이 크게 차이 나는 두 가지 성분이 혼합된 유기/무기 복합체를 제조하기 위한 용액을 제조하기 위하여 졸-겔 공정에서 볼 수 있는 가수분해 및 축합공정을 응용하였다.¹⁰⁻¹⁴ 이전에 열 안정성 향상을 위해 polyamic acid에 비선형 광학 발색단을 도입하여 분극처리 후 이미드화시킨 연구가 수행되었으나 유기 저분자 도입시 농도의 제약과 고온에서 이미드화할 때 저분자의 분해로 인한 비선형 광학 특성의 저하 및 광손실이 높아지는 단점이 확인되었다.

전보에서는 폴리이미드계 이차 비선형 광학재료로 4,4'-oxydianiline (ODA)과 pyromellitic dianhydride (PMDA) 및 Disperse red 1 (DR 1)이 결합된 triethoxysilane을 사용하여 졸-겔 반응을 통한 이차 비선형 폴리이미드 박막의 제조 및 전기광학특성에 대하여 보고하였다.¹⁵ 아미노프로필트리알콕

시 실란으로 카르복시산기를 부분적으로 봉지하고 기존의 손님-주인계에서 사용하던 DR 1을 알콕시 실란으로 도입하여 두 가지 화합물간의 상용성을 향상시켜 저분자가 고분자 매트릭스에 도입할 때 일어나는 농도의 제약을 개선할 수 있었다. 또한 졸-겔 공정인 산 촉매하에서의 가수분해 및 축합반응을 일으킨 후 열처리에 의해 유도되는 이미드화와 함께 매트릭스의 분극처리를 통해서 분자 배향성의 안정성을 높일 수 있었다. 이러한 공정을 통하여 지금까지 발색단의 상용성과 열 안정성이 문제되던 점을 극복한 폴리이미드 고분자재를 이용하여 이차 비선형 광학소재 개발을 가능하게 하였다.¹⁵

본 연구에서는 광투과성이 우수하고 전기 전도도가 낮으며 낮은 이미드화 온도를 갖는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dianiline (6FDA)을 diamine으로 선택하고 우수한 열 안정성과 이차 비선형 광학특성이 뛰어난 발색단으로 DR 1을 사용하여 알콕시실란 형태를 만들고 졸-겔 반응을 시켜 박막을 형성한 후 이미드화 전 박막에서의 광이성화 현상을 확인하고 상온에서 광에 의해 분극효과의 증대로 인한 전기광학 신호의 증가현상을 관찰할 수 있었다. 또한 고온에서 분극처리 및 이미드화시킴으로써 전기광학 특성의 고온 안정성을 나타내는 유/무기 복합박막 비선형 광학재료를 개발하는데 그 목표를 두었다.

실 험

합 성. 모든 반응은 용액중합법을 사용하였으며 diamine, [4,4'-(hexafluoro-isopropylidene)dianiline; 6FDA, 98%, Aldrich Chem. Co.]과 dianhydride, (pyromellitic dianhydride; PMDA, 97%, Aldrich Chem. Co.)의 반응물비를 1:0.95의 비로 하였다. 반응시 단량체의 농도는 관능기간의 반응성 향상과 겔 효과에 의한 수율 저하를 방지하기 위하여 용매인 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Junsei Chemical Co.)에 대하여 10 wt%의 농도하에서 amine terminated polyamic acid (6FDAPA)를 합성하였다.¹² 또한 3-aminopropyltriethoxysilane [$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$]에 의한 endcapped polyamic acid (E-6FDAPA)의 합성은 전보와 같이 용액상태의 6FDAPA에 3-aminopropyltriethoxy-

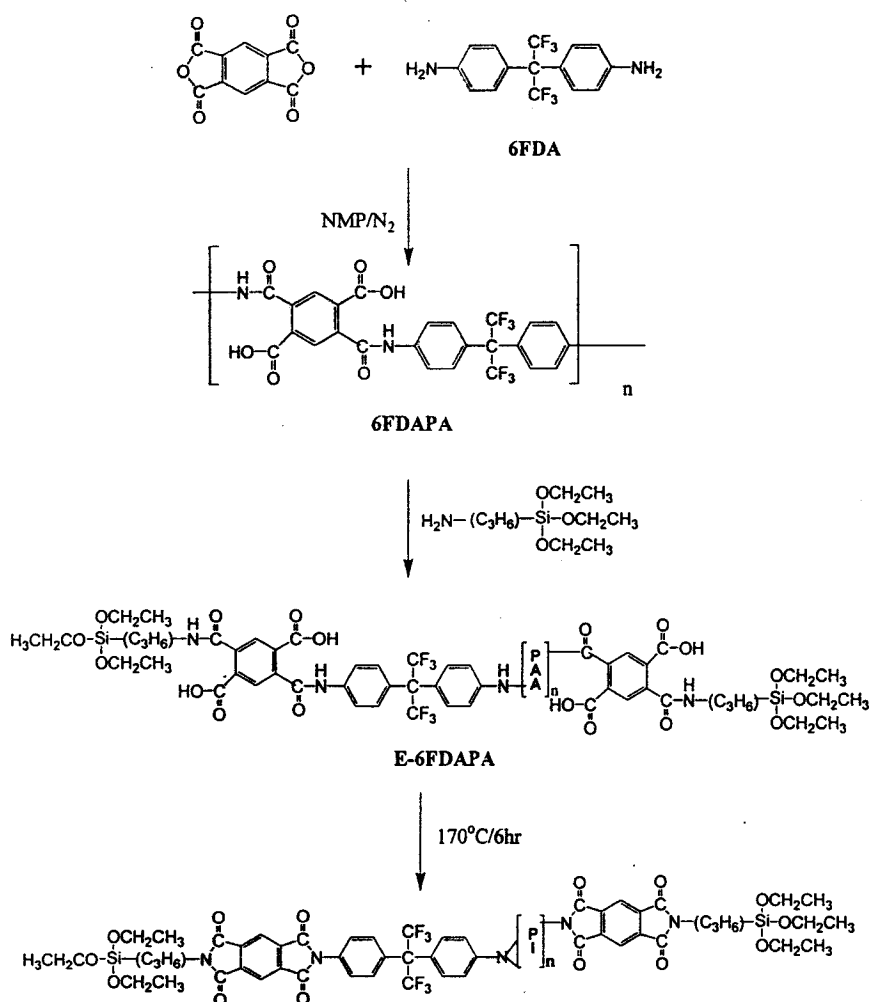
silane (APTES, 98%, Aldrich Chem. Co.)을 첨가하여 6FDAPA의 말단을 실란으로 봉지한 E-6FDAPA를 합성한 경로를 Scheme 1에 나타내었다.¹⁵

E-6FDAPA내의 이차 비선형 특성 저분자의 상용성 증가 및 졸-겔 반응을 통한 가교 결합을 형성하기 위한 DR 1이 결합된 alkoxy silane (AS-DR1)의 합성은 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (IPTEOS, 98%, Fluka Chem. Co.)를 사용하여 기존의 방법에 따라 분말 상태의 AS-DR1을 얻었다(Scheme 1).¹⁵

졸-겔법에 의한 E-6FDAPA와 AS-DR1의 혼합

용액 제조. 질소 분위기하에서 E-6FDAPA용액에 50 wt%의 AS-DR 1/NMP를 첨가하고 소량의 산 촉매하에 4시간 동안 상온에서 교반시킴으로써 가수분해와 축중합에 의한 E-6FDAPA의 사슬말단과 AS-DR 1을 화학적으로 부분 결합한 E-6FDAPA-AS-DR 1 용액을 제조하였다. 이후 용액을 수일간의 겔화 과정을 거쳐 박막을 제조할 수 있는 점도를 가지는 E-6FDAPA-AS-DR 1 용액을 얻었다.¹⁵

6FDAPA의 이미드화에 의한 열 안정성. 열중량분석(TGA, Perkin-Elmer Co.)을 이용하여 6FDAPA의 이미드화 온도 및 E-6FDAPA-AS-DR1 필름의



Scheme 1. Synthesis of polyimide used in this study.

열적 안정성을 질소 분위기에서 20 °C/분의 승온조건으로 조사하였다. 또한 E-6FDAPA-AS-DR1 용액을 spin coater (250 rpm, 30초)를 이용하여 두께 1.3 μm 의 박막을 얻어 용매를 부분적으로 제거한 후 hot stage가 장착된 IR sample cell (FENWAL Co. Model 550)을 이용하여 20 °C/분으로 승온하여 최종 160 °C에서 30분, 1시간, 2시간 동안 열처리 시간별로 이미드 결합의 생성과정을 FT-IR을 이용하여 구조 확인하였다. 그 박막을 다시 NMP 용매에 담그고 1분 후에 꺼내어 건조시킨 후에 UV-Visible spectrophotometer (HITACHI Co. U-2000)를 이용하여 각각의 박막에 대한 용해도를 조사함으로써 이미드화의 온도와 시간을 결정하였다.

전기광학 특성 시료 제조 및 특성 평가. E-6FDAPA-AS-DR1 용액을 사용하여 indium tin oxide (ITO)가 도포된 유리판에 1000-1500 rpm의 속도로 스핀 코팅하여 박막을 제조하였다. 공중합체의 굴절율은 실리콘 웨이퍼 위에 코팅하여 Metricon (Metricon Co. PC 2000 Prism Coupler)을 이용하여 광원의 각 transverse electric (TE) mode에서 측정하였다. 이때 사용된 파장은 632, 1300, 1550 nm이고 기타 파장에서의 굴절율은 위의 세 파장에서의 굴절율을 이용하여 Sellmeier's dispersion식으로 구하여 사용하였다.¹⁶

Polyamic acid 상에 DR 1이 혼합된 시료에서의 Photo-assisted poling 효과를 확인하기 위하여 먼저 아조염료에서 나타날 수 있는 광이성화 현상을 UV-VIS 흡수 스펙트럼 (HP 8453)을 이용하여 조사하였다. UV-VIS 광원용 광섬유가 장치된 고압 수은등을 이용하여 시료에 광을 조사 또는 차단의 과정을 반복하면서 연속적으로 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 집적하여 보았다. 이때 사용한 시료는 흡수도가 약 1 이하로 나오는 박막을 slide glass 위에 도포하고 63.6 mW/cm² 세기의 광원을 시료표면에 입사각이 45°가 되도록 입사하였으며, 흡수 스펙트럼은 0.5초마다 측정하였고 시간에 따른 흡수도의 변화는 483 nm에서 기록하였다.

광이성화 현상을 확인한 후 DR 1의 흡수영역 파장인 532 nm의 원편광된 광원을 시료에 조사하여 상온에서의 광유도 분극효과의 상수에 의한 선형 전기광학 효과의 증가 및 고온에서의 완화거동은 Fig. 1

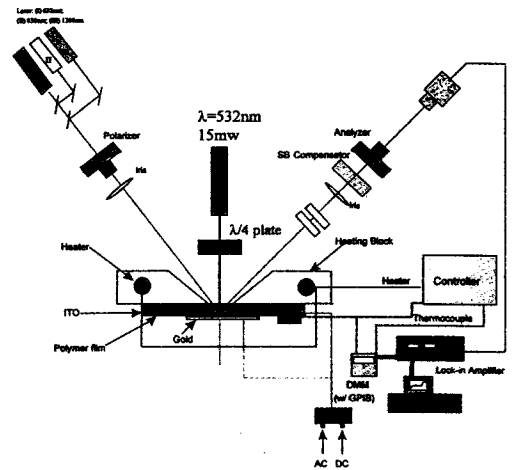


Figure 1. In-situ electro-optic coefficient measurement setup.

과 같이 제작된 광학 장치에 의해 관찰하였다. 실험에 사용된 전기광학상수 측정은 1990년에 C. C. Teng 등에 고안된 반사법을 이용하였다.¹³ 먼저 시료를 열판 위에 장착하고 광의 입사각은 45°로 하여 compensator를 이용하여 최고 반사광 세기의 반이 되도록 위상 지연을 주고 (90°) 전기광학신호 (I_m)를 계속 집적하였다.¹⁷⁻²⁰ DR 1이 광이성화가 일어날 수 있는 532 nm (216 mW/cm²) 광원을 원편광화시키고 이를 시료표면에 수직으로 입사시켜 photo-assisted 분극 효과를 관찰하였다. 고온에서의 이차 비선형 광학특성의 완화현상은 분극 처리시키고 난 후 특정 온도에서 열처리하는 과정에서 발생하는 처리시간에 따른 효과의 감소 경향을 보이는 종전의 방식과는 달리, 150 °C에서 분극 처리하고 180 °C에서 이미드화시킨 후 전기장을 건 채 온도를 완화 현상을 관찰하고자 하는 온도로 냉각한 다음 분극처리시 인가하였던 직류전원을 교류로 바꾸어 전기광학신호 (I_m/I_c)를 집적하였다. 이 방법은 가교성, 경화성 고분자인 경우 가교 후 바로 냉각하지 않고 직접 신호의 완화 거동을 살펴 볼 수 있다는 장점과 측정되는 박막위의 광조사 위치가 변화하지 않고 한 점에서 계속 측정할 수 있다는 점에서 사용되는 광파장에서의 안정성도 관찰할 수 있다는 점이 또 하나의 장점이다.

한편 실험에 사용한 고분자들의 선형 전기광학 효과 (Pockels effect)는 분극 전후 고분자박막에

modulation voltage를 변화시키면서 전기광학 변조 신호 (I_m)를 집적하여 확인하였다.²¹ 전기광학상수 r_{33} 은 C. C. Teng의 유도식 (1)에 따라 계산되었다.

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

이때 I_m 은 변조되어 나온 광의 진폭, V_m 은 주어진 교류전압, I_c 는 TE와 TM mode에서의 위상지연차가 90° 일 때의 광의 세기, θ 는 입사각, n 은 굴절율, λ 는 사용한 레이저의 파장을 나타낸다.

Photo-assisted 분극효과에 의한 전기광학 특성 관찰 시에도 일반적인 선형 전기광학 효과를 관찰할 때와 같은 광학 setup을 사용하였고 다른 점은 원편광된 여기광원 (532 nm)을 박막 표면에 수직으로 입사되도록 하여 632, 532 nm 두 가지 광을 coupling시켰다. 이때 시료에 인가된 전압은 식 (2)로 나타낼 수 있다.

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

식에서 가해진 $V_{d.c.}$ 는 60 V이고 V_o 는 9.5 V, 그리고 주파수는 1000 Hz로 하여 실험하였으며 사용된 시료 박막의 두께는 1.5 μm 이었다.

결과 및 고찰

온도와 시간에 따른 이미드화. Fig 2에서 보는 바와 같이 고온에서 열처리함에 따라 $3270 \sim 3180 \text{ cm}^{-1}$ 사이에서 이차아민 (N-H) 흡수대가 거의 사라지고 $1650 \sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ 사이의 아마이드의 카르보닐기 (C=O) 흡수도의 감소 및 $1720 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ 사이의 이미드 카르보닐기 (C=O) 흡수대의 생성과 1340 cm^{-1} 부근의 이미드 (C-N) 흡수대의 증가로 대부분의 polyamic acid가 이미드화되었음을 확인할 수 있었다.

6FDAPA의 이미드화 온도를 열중량분석 (TGA)의 측정으로 확인한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 160°C 부근에서 이미드화가 진행됨을 알 수 있으며, 이차 비선형 광학특성을 나타내는 AS-DR 1의 열분해가 시작하는 온도가 250°C 인 점을 고려하여 볼 때

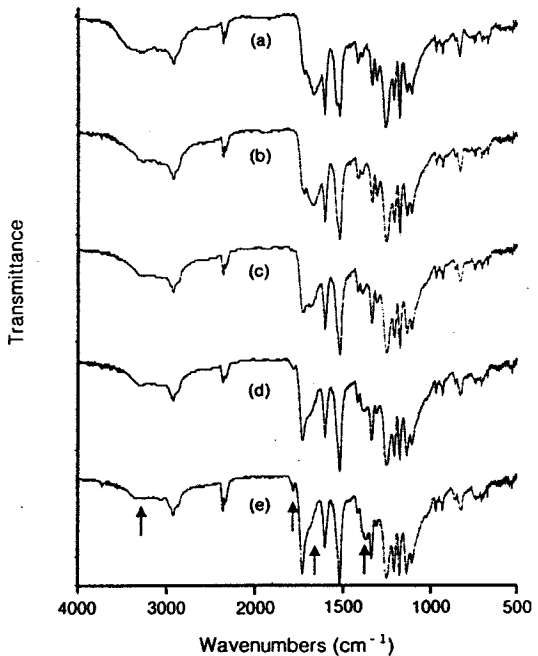


Figure 2. Infrared spectra of E-6FDAPA (a) before heating; (b), (c), (d), and (e), after heating at 130°C for 1hrs, 180°C for 1 hr, 180°C for 2 hrs, and quenched state, respectively.

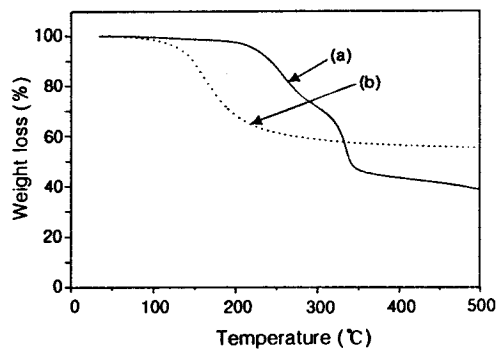


Figure 3. Effect of curing temperature on thermal stabilities of (a) AS-DR1 and (b) 6FDAPA.

이미드화시 160°C 의 온도 범위에서는 열처리에 의한 AS-DR 1의 열분해는 발생하지 않을 것이며 이미드결합의 생성과 함께 발색단의 분극처리후 분자 배향성을 유지시킬 수 있다고 판단된다. 이는 선형 전기광학 특성을 유도하는 광학적 이방성이 고온에서도 유지될 수 있는 것으로 예상되었다. 또한 전보에

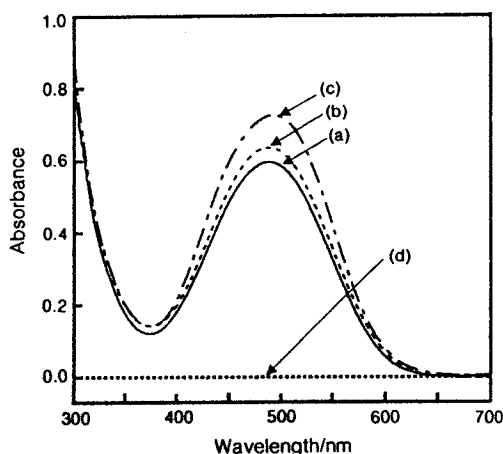


Figure 4. UV-Visible spectra of E-6FDAPA-AS-DR1 film prepared by different imidization time and solved in NMP at 160 °C for 2 hrs; (a) imidization (30 min), (b) imidization (1 hr), (c) imidization (2 hrs), and (d) non-imidization. *Imidization temperature 160 °C.

서 사용된 ODAPA의 경우 이미드화의 온도가 180 °C인 점을 고려하여 볼 때 6FDAPA의 경우가 ODAPA보다 AS-DR 1을 도입하여 분극처리후 이미드화시킬 때 이차 비선형 발색단의 분해를 최소화할 수 있는 좀더 안정한 온도에서 이미드화가 진행된다고 판단되었다.

Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 160 °C에서 열처리된 박막 시료들을 NMP에서 용해시켜 UV-VIS 흡광도를 측정함으로써도 최적화할 수 있었다. 160 °C, 2시간의 열처리에 의해서 이미드화한 시료는 흡광도의 차이를 전혀 나타내지 않았다. 이는 6FDAPA의 이미드화가 완전히 일어났다고 예측할 때 이미드결합의 생성 후에도 도입된 발색단이 농도가 유지하고 있음을 알 수 있었다. 한편 160 °C에서 30분, 1시간의 열처리에 의해서 얻은 시료는 부분적으로 용해가 일어남으로써 같은 파장에서 흡광도가 감소하는 결과를 나타내고 있어 완전한 이미드화가 일어나지 않았음을 알 수 있었으며 이미드화하지 않은 시료는 완전한 용해로 흡수가 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과를 바탕으로 각기 결정된 이미드화 온도 (160 °C)에서 2시간 동안 열처리하면 이미드결합이 형성됨을 알 수 있었다.

폴리이미드 복합박막의 전기광학 성질.

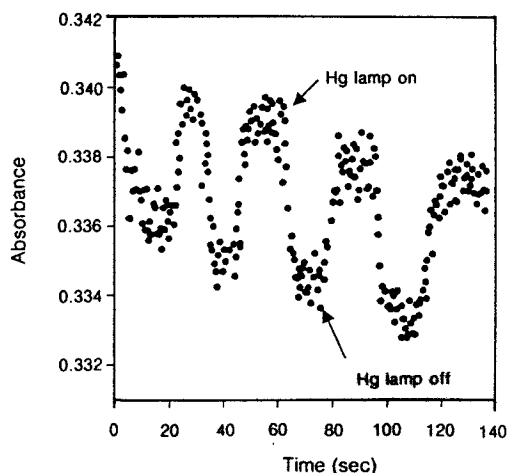


Figure 5. Change of the absorbance at 483 nm under exposure to excitation light. Light source; high pressure Hg lamp.

상온에서의 광에 의한 전기광학 특성의 변화현상: 아조벤젠계열의 염료인 DR 1이 광이성화 현상을 나타내는 것을 확인하기 위한 실험으로 고압 수은등을 박막에 조사하면서 흡수도의 변화 현상을 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 본 연구에 사용된 매질내의 DR 1은 광이성화 및 선편광된 532 nm 광원을 여기광원으로 조사하여 광유도 복굴절을 확인한 결과 광의 편광방향에 매우 민감하게 반응하는 것을 알 수 있었다. 이는 aminonitroazobenzene기의 광이성화 현상이 광조사에 따라 트란스에서 시스로 변화하는 속도와 광을 차단한 후 시스에서 트란스로의 전이 속도가 매우 빠르다고 알려져 있다. 또한 시료에 조사하는 Mercury광원은 여러 가지 파장의 광이 나오기 때문에 아조벤젠의 $\pi-\pi^*$ 와 $n-\pi^*$ 전이에 모두 영향을 미칠 수 있게 된다. 한편 시간에 따른 최소 흡수값 및 최대치의 감소가 관찰되는데 이는 광을 조사하면 수초 내에 최소 흡수값을 가지게 되고 광을 차단하면 흡수도는 증가하여 어느 정도의 값에서 수렴하게 된다. 이는 시스에서 트란스로 전이할 때 잔류 시스템분이 남아있게 되어 다시 동일 세기의 광을 조사하게 되면 광이성화를 유도하는 외부 활성화에너지는 동일하므로 같은 분율의 트란스상 아조벤젠들이 시스로 전이하게 된다. 그러므로 최소 흡수도는 점점 감소하게 되며 같은 정도의 시간 동안 다시 시스에서

트랜스로 방치하게 되므로 역반응에 참여하는 분율도 동일하게 되어 최대 흡수도도 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

한편, DR 1의 흡수영역 파장대인 532 nm의 광원을 조사하면서 직류전압을 이차 비선형 광학 박막 양단에 인가하여 주었을 때 변화하는 전기광학 효과를 본 결과 발색단의 분해는 나타나지 않고 선형 전기광학 효과의 변화 현상을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 유리전이온도가 높은 이차 비선형 광학 고분자에서는 상온에서 복합전기장을 인가하였을 때 Pockels 효과가 나타나지 않으나 polyamic acid가 매질인 경우 이미드화시키기 전에는 낮은 유리전이온도 (87~90 °C)를 나타냄으로 선형 전기광학 효과가 관찰되었다고 본다.

직류와 교류의 복합전장을 이차 비선형 광학 매질 내에 인가할 때 나타날 수 있는 효과는 Fig. 6의 (a)영역에서 볼 수 있듯이 초기단계에서 전장을 인가한 순간 매우 빠르게 신호가 증가하고 시간이 지남에 따라 매우 서서히 신호가 증가하면서 수렴하는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 단일 교류전장만 인가하였을 때는 관찰되지 않는 효과로서 전자의 신호증가는 인가된 직류전압에 의한 전기장의 제곱에 따라 변화하는 이차 전기광학 효과 ($2E_{d.c.}x^{(3)}$)가 나타나는 것이다. 그리고 후자의 작은 신호 증가는 거의 상온에서 나타날 수 있는 Pockels 효과이다. 이 실험에서 복합 전장을 인가하고 여기 광을 조사하기 전에 직류 전기장을 제거하였을 때는 전기광학 신호는 수초 안에 사라지게 된다. 이는 상온에서도 분율은 작다고 생각되지만 DR 1 분자들이 매질내에서 거동할 수 있다는 것을 의미한다. 이때 감소하는 곡선도 exponential 함수형을 나타내는데 빠른 완화는 매질의 탄성영역에서의 극성 분자완화이고 느린 완화 부분은 점성영역에 위치한 배향된 극성 분자들의 완화로 설명될 수 있다.

여기광원을 박막에 조사할 때 직류전기장만 가함으로써 배향시킬 수 없는, 매질내에 구속되어 있는 극성 아조 발색단에 광이성화 현상을 유도시키고 분자 쌍극자 방향들을 등방성으로 유도함에 따라 부분적으로 배향을 원활하게 해준다. 이로써 분극 처리에 의해 전기장 방향으로 배향될 수 없던 분자들의 적은 부분이 활성화되어 분극 배향에 참여하게 되고 Fig. 6

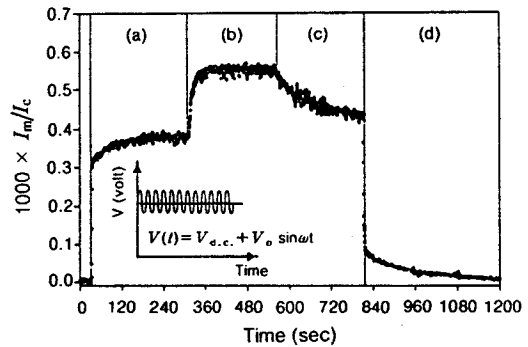


Figure 6. Change of the electro-optic signal with photoassisted poling under 532 nm. (a) under $V_{d.c.} + V_{a.c.}$, (b) under $V_{d.c.} + V_{a.c.}$ /pump beam on, (c) under $V_{d.c.} + V_{a.c.}$ /pump beam off, and (d) under $V_{a.c.}$ only.

의 (b)영역에서 볼 수 있듯이 작게나마 전기광학 효과가 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이후 여기광원을 제거시 ((c) 영역) 광에 의해 유도된 전기광학 효과의 상온에서의 완화현상을 관찰할 수 있고 마지막으로 직류전기장을 제거하면 초기에 직류와 교류전장을 복합적으로 인가하였을 때 초기 320초까지 유도되었던 전기광학 효과의 완화를 관찰할 수 있었다. 위의 실험은 매질의 유리전이온도가 낮은 경우에 아조 발색단을 함유하고 있는 경우에만 관찰될 수 있는 경우로서 전기장에 의해 극성 발색단의 배향에 광을 조사함으로써 아조염료의 광이성화 현상이 전기광학 효과를 강화시킬 수 있다는 내용을 확인하였다.

제조된 폴리이미드 매질의 전기광학 특성의 완화현상: 위의 졸-겔 방법에 의해 합성된 비선형 발색 실란 화합물과 상용화된 폴리이미드계를 이용한 복합박막의 비선형 전기광학 특성을 조사하기 전에 박막을 코로나 분극 처리하여 그들의 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 이차 비선형 광학 특성을 유도하기 위하여 코로나 분극 처리를 하여 대칭상 구조를 배제하는 분자 배향을 유도한 후 온도를 상승시켜 부분적인 이미드화를 시키고 난 다음 냉각 시킴으로써 코로나 전기장을 제거하였다. 이때 분극 처리전장은 5 kV를 인가하였고 분극처리 온도는 약 100~110 °C 영역이며 그 온도에서 약 10 분간 방치한 다음 이미드화를 위해 160 °C로 승온하여 1시간 동안 열처리하였다. 코로나 분극 처리한 박막의 UV-

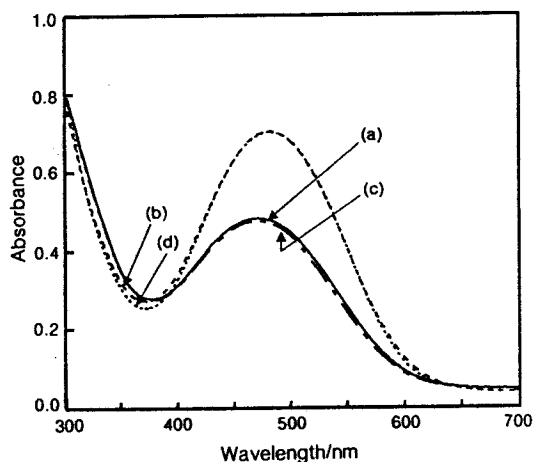


Figure 7. UV-Visible spectra of E-6FDAPA-AS-DR 1 film prepared by corona poling, imidization, and annealing test. (a) poling/imidization, (b) imidization, (c) poling/imidization/annealing (1 hr, 100 °C), and (d) imidization/annealing (1 hr, 100 °C).

VIS 스펙트럼을 관찰한 결과 발색단의 부분적인 배향에 따라 흡수도가 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이를 이용하여 Normal Incidence Method로 배향도 (Φ)를 구한 결과 0.285이었다.²² 하지만 이를 다시 100 °C에서 1시간 동안 열처리한 결과 흡수도는 거의 변화가 없으므로 배향도도 거의 변화하지 않는 점을 관찰할 수 있었다. 이로써 최종이미화 반응에 의해서 고온에서의 쌍극자 배향이 안정화되고 열처리를 하여도 발색단의 분해 현상은 일어나지 않는 것으로 확인되었다. 이로써 본 매질내의 쌍극자 배향이 고온에서 안정하다는 부분적인 실험 결과를 바탕으로 전기광학 신호 측정 및 완화거동 관찰 실험을 하였다. Sandwich형 시료를 130 °C에서 약 30분간 처리하며 50 V/ μ m의 전기장을 인가하여 10분간 분극처리하고 승온시켜 이미드화시킨 다음 전기광학상수를 측정하고 TE mode에서 측정된 매질의 굴절율과 세 가지 파장에서의 전기광학 신호를 이용하여 전기광학상수를 계산한 후 Table 1에 나타내었다. 전기광학상수의 큰 분산성은 632 nm 파장대역에서 발색단의 흡수로 인한 공명강화 효과와 함께 매질 자체의 복소 굴절율의 크기가 매우 높는데 기인한다고 볼 수 있다. 그 결과 DR 1을 사용하였을 때 기대되는 전기광학상수가 얻어졌으며 분극 및 열처리 후 시료

Table 1. Measured and Calculated Optical Parameters of EDC Polyimide/AS-DR 1

	r_{33} (pm/V)			refractive index (n_{TE})		
	632 nm	830 nm	1300 nm	632 nm	1300 nm	1550 nm
EDC						
polyimide/	33.2	12.1	7.2	1.759	1.699	1.672
ASDR1						

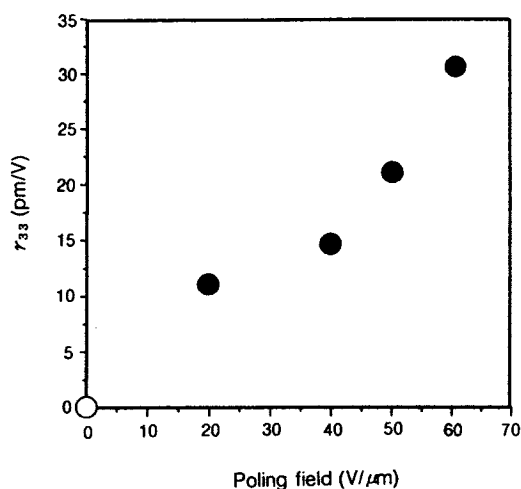


Figure 8. Poling field dependence of electro-optic coefficient r_{33} at 632 nm.

의 반사도를 측정해본 결과 광학적 투명도도 유지됨을 알 수 있었다.

또한 Fig. 8에 나타난 것은 제조된 4개의 시료를 이용하여 각각 다른 분극 전장을 이용하여 처리한 다음 그들의 전기광학상수의 변화를 관찰한 결과이다. 전기장 (20, 40, 50, 60 V/ μ m)을 가하면서 분극처리 및 이미드화를 시킨 결과 상수의 값은 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 이미드화 온도에서의 유전 파괴나 고온에서의 정전하의 이탈, 이송 등에 의해서 발생하는 매질 내부의 전류에 의한 전위차의 감소 등이 없다는 것을 나타내고 있다.

복합화된 박막이 분극 후 100, 140, 150 °C에서의 전기광학 특성의 안정성을 조사하여 Fig. 9에 나타내었다. 먼저 완화 실험을 위해 분극처리가 끝난 시료를 동일 직류전장으로 인가하고 완화 관찰을 위한 온도까지 승온하여 인가전장을 교류로 바꾸어주어 신호를 집적하였다. 예상한 바와 같이 100 °C에서의 완화

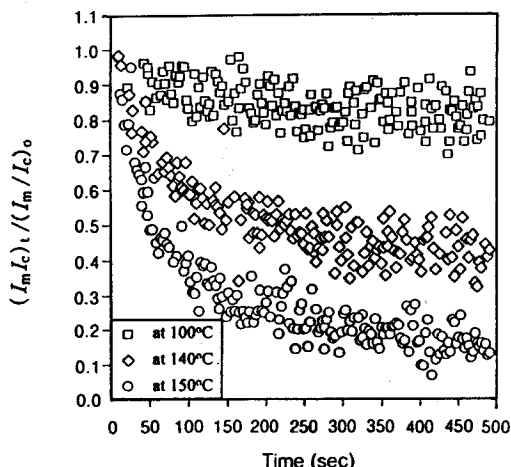


Figure 9. Decaying behaviors of electro-optic signal with the change of aging time.

는 매우 느리게 관찰되었고, 140 °C와 150 °C에서는 빠르게 감소하였다. 100, 140, 150 °C에서 약 500초가 경과한 후에 초기 신호의 약 80, 45, 18% 정도가 유지되고 있어 100 °C 온도에서의 전기광학 특성은 안정화됨을 알 수 있었다. 한편 초기신호의 감소는 이미드화에 의한 망상구조가 부분적으로 일어남에 따라 구조에 포함되지 않은 자유로운 극성 분자들의 배향 완화에 의한 것이고 이후의 느린 완화는 망상구조내의 분자들의 미세한 확산 운동으로 해석되어진다. 소자응용에 있어서 이들의 두 번째 완화거동과 시간이 실제적으로 중요시되고 있는데 완화거동에 대한 이론적인 계산은 normalized Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) stretched exponential 함수를 이용함으로써 가능하며 특히 이 경우에는 전기광학상수의 최고치로 normalized 하였으므로 다음과 같은 식으로 curve fitting이 가능하다.²³

$$\frac{(r_{33})_t}{(r_{33})_0} = A^* \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta} \right] + C \quad (3)$$

식 (3)에서 초기시간 $t=0$ 는 $A+C=0$ 의 관계가 성립되므로 무한시간에서의 잔류 분율은 C 로 나타내어진다. 140 °C에서의 완화 곡선을 curve fitting 한 결과 $A^*=0.6524$, 완화시간 $\tau=1303.93$ 초, stretching parameter는 0.6134, 잔류 분율 $C=$

0.3285로 계산되어 이와 같은 상수들을 이용하여 온도 변화에 따른 쌍극자 배향 동역학 연구에도 사용할 수 있으리라 생각된다.

결론

강직한 분자쇄를 가지는 폴리이미드를 이용하고 졸-겔 공정의 가수분해와 축합반응을 응용하여 종래의 순수 폴리이미드와 비선형 발색단이 결합되어 있는 실란화합물의 상용성을 개선하고 또한 비선형 발색단만 혼합하였을 때의 농도의 제약성을 개선하여 유/무기 복합박막을 제조하였다. 이는 폴리이미드산에 알콕시 실란을 봉지하고 부분적으로 이미드화하는 방법으로 상용성을 개선하고 또한 고온에서의 열처리에 의한 손님-주인계 경우의 광학 투명성의 저하 현상도 향상시킬 수 있었다. 상온에서 원편광 광원을 조사함으로써 이미드화 전 시료에 있어서 아조벤젠기의 광이성화 현상으로부터 분극효과의 향상 및 전기광학 효과의 증가를 관찰할 수 있었고, 분극 처리에 따라 선형 전기광학상수의 증가 현상 및 각 파장에서 상수의 값들도 DR 1 발색단에 준하여 관찰되었다. *in-situ*방법에 의한 고온에서의 전기광학 신호 및 상수의 완화거동도 다른 종래의 축쇄형 고분자들에 비해 우수하게 관찰되었다. 제조된 복합박막은 광투명성 및 분극 처리조건의 최적화를 향상시킨다면 이차비선형 광학소재로의 응용성이 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 1997년도 경희대학교 교비연구비 및 연구박사의 연구비지원에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Norwood and G. Khanarian, *Electron. Lett.*, **26**, 1265 (1990).
2. D. Girton, S. Kwiatkowski, G. Lipseomb, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1730 (1991).
3. D. Burland, R. Miller, O. Reiser, R. Twieg, and C. Walsh, *J. Appl. Phys.*, **71**, 410 (1992).
4. D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11680 (1995).
5. Z. Liang and L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **7**, 941 (1995).

6. R. D. Miller, D. M. Burland, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, J. I. Thackara, R. J. Twieg, T. Verbiest, and W. Volksen, *Macromolecules*, **28**, 4970 (1995).
7. S. Yamada, R. F. Shi, Y. M. Cai, O. Zamani-Khamiri, A. Panackal, and A. F. Garito, *Chem. Mater.*, **8**, 2412 (1996).
8. D. S. Chemla and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", vol. 1, 2, Academic Press, New York, 1987.
9. D. Williams, "In Materials for Nonlinear Optics-Chemical Perspectives", ed. by S. R. Marder, American Chemical Society, Washington, 1991.
10. C. B. Yoon and H. K. Shim, *Macromolecular Chemistry & Physics*, **199**, 2433 (1998).
11. P. H. Sung and T. F. Hsu, *Polymer*, **39**(6-7), 1453 (1998).
12. D. H. Choi, J. H. Park, T. H. Rhee, N. Kim, and S. D. Lee, *Chem. Mater.*, **10**(3), 705 (1998).
13. B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **9**(4), 1012 (1997).
14. T. Hashimoto and T. Yoko, *Materials Transactions JIM*, **37**(3), 435 (1996).
15. S.-K. Lee, K.-S. Yun, Y. T. Lee, and D. H. Choi, *Polymer(Korea)*, **22**(5), 809 (1998).
16. D. J. Williams, "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials V", *SPIE Proceeding*, vol. 1775, p. 228, 1992.
17. C. C. Teng and H. T. Mann, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(18), 1734 (1990).
18. Y. Shuto and M. Amano, *J. Appl. Phys.*, **77**(9), 1 (1995).
19. Z. Sekkat and M. Dumont, *Appl. Phys.*, **B54**, 486 (1992).
20. S. H. Chung and J. R. Stevens, *Am. J. Phys.*, **59**, 1024 (1991).
21. I. Kaminow, "An Introduction to Electro-optic Devices", Academic Press, New York, 1974.
22. M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**, 733 (1989).
23. F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss, *J. Appl. Phys.*, **80**(3), 1773 (1996).