

옥사디아졸 결합의 유기 발색단이 도입된 이차비선형 광학 이미드 고분자

도정윤[†] · 김봉건 · 권지윤

부산대학교 첨단정보 및 디스플레이소재학과
(2006년 11월 23일 접수, 2006년 12월 28일 채택)

Second Order Nonlinear Optical Polyimides Containing Organic Chromophores with an Oxadiazole Segment

Jung Yun Do[†], Bong Gun Kim, and Ji-Yun Kwon

Department of Advanced Materials for Information and Display and Department of Chemistry Education, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 23, 2006; accepted December 28, 2006)

2차 비선형 광학 소재는 광 도파로 응용을 위해 조화파 파장영역에서 낮은 광 진행 손실을 가져야 한다. 이를 위하여 분자에 전자 당김 작용기로 니트로기, 시안기 및 알킬술폰기가 각각 도입된 세 가지의 쌍극자형 발색단 물질이 합성되었다. 시안기 및 술폰기를 갖는 발색단의 자외-가시 흡수 스펙트럼은 니트로기를 갖는 발색단에 비해 단파장으로 이동하였다. 또한, 크로모포 분자에 옥사디아졸 연결기를 도입한 결과 광흡수 스펙트럼이 단파장으로 이동하는 유사한 특성을 관찰하였다. 이러한 단파장으로 이동하는 특성은 2차 조화파의 낮은 광손실을 유도할 것이다. 합성된 크로모포는 이미드 고분자에 결사슬기 형태로 도입하였다. 합성된 고분자의 비선형 광학 성질은 1.55 μm 파장 영역에서 전기광학계수를 측정하고 변환을 통하여 결정하였다. 시차열량 분석계와 열중량 분석계를 이용하여 이들 고분자의 물성 측정을 진행한 결과 185 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 유리전이 온도와 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열적으로 안정함을 보였다.

It is essential that second order nonlinear optical materials have low optical propagation losses in the wavelengths of second harmonic generation for practical applications in waveguides. Three dipolar chromophores substituted with nitro, cyano, and alkyl sulfone as an electron withdrawing group were prepared. The UV-Vis absorption spectra of the cyano and alkylsulfone chromophores showed a blue-shift compared to the nitro chromophore. The introduction of oxadiazole segment in the chromophore structure led to similar spectral shift. The blue-shift can produce low optical losses at second harmonics. The chromophores were successfully attached to a polyimide, yielding side chain polymers. The nonlinear optical property of the prepared optical polymers was determined by measuring electro-optic coefficient at 1.55 μm . The polymers exhibited high glass transition temperature of over 185 $^{\circ}\text{C}$ and thermal stability to 300 $^{\circ}\text{C}$ through differential scanning calorimeter analysis and thermal gravimetric analysis.

Keywords: dipolar chromophore, nonlinear optic polymer, low optical loss, side chain polyimide

1. 서 론

비선형 광학현상을 이용한 광신호 처리 기술은 최근 정보통신 용량의 확대에 의해 매우 많은 발전을 이루고 있다. 기존의 무기 결정물 혹은 반도체 소재 등에 기초하여 개발된 이러한 기술은 근래에 대량 생산과 저가격화 및 직접화 등 시장의 요구조건을 만족하기 위해 유기소재 및 고분자 소재에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있다[1]. 유기 물질을 이용한 응용 기술은 이차 조화파 발생 및 전기광학 효과를 이용한 광변조기 혹은 초고속 스위치 개발 등에 적용되어 많은 기술적 발전을 이뤘다. 분자 구조를 변화시킴으로써 기존의 무기소재에 비해 매우 큰 비선형광학 계수를 얻을 수 있음이 발표되었고 이를 이용한

우수한 광변조기가 꾸준히 발표되고 있다[2]. 한편, 초고속 광통신 기술 구현을 위한 파장 변환기(wavelength converter) 소재개발에 이차 비선형 광학 현상을 나타내는 유기소재를 이용하는 연구가 진행되고 있다[3]. 파장 변환 효율을 증가시키기 위해 평면도파로 형태의 광소자 구조가 개발되었고 진행파의 위상정합(phase matching) 방법과 더불어 소재의 이차 비선형성이 소자의 효율을 결정하는 매우 중요한 요소가 되었다[4]. 유기물질의 높은 이차 비선형 광학계수로부터 우수한 파장 변환기 제작이 가능함에도 불구하고 아직까지 효율적인 광변환기가 발표되지 않고 있다. 이의 주요 원인으로 소재의 큰 광진행 손실을 들 수 있다. 평면도파로형 광소자에 영향을 주는 광손실에는 크게 광도파로 제작과 관련된 광손실과 물질의 흡수 및 불순물에 의한 손실로 나눌 수 있다. 소재 측면에서 불가피한 흡수 손실을 고려할 때,

[†] 주 저자 (e-mail: jydo@pusan.ac.kr)

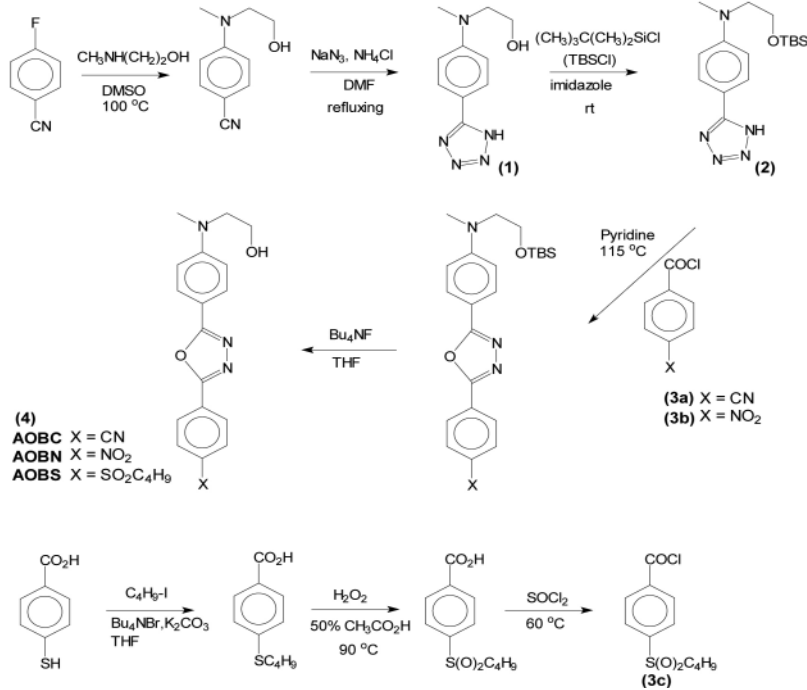


Figure 1. Synthetic procedures of three chromophores.

광통신에 주로 사용되는 파장영역(1100 nm~1550 nm)에서 유기 소재에 의한 광흡수는 매우 낮게 나타나 흡수 손실은 적을 것으로 예측되나 파장변환을 위해 사용되는 펌프광(pumping light) 혹은 발생된 이차 조화파는 780 nm 보다 짧은 영역의 파장 특성을 가지므로써 소재는 이 영역에서 낮은 광전행 손실 특성을 가져야 된다[5]. 기존에 알려진 큰 2차 비선형성을 보이는 발색단 물질은 외부 전장에 의해 쉽게 전자들이 교란될 수 있도록 유도하기 위해 낮은 에너지로 전자 전이가 가능하게 길게 공액된 파이전자 구조를 갖고 큰 쌍극자 능력을 갖는 구조로 되어 있다. 좋은 성능을 보이는 발색단 분자는 가시광선영역에서 나타나는 광흡수 스펙트럼이 점점 더 긴 파장으로 이동하게 설계되었고 이로 인해 흡수 스펙트럼의 장파장 말단(cut-off)이 780 nm까지 영향을 주었다. 이러한 이유로 높은 비선형성을 갖는 발색단 구조와 광흡수가 관련된 발색단 구조는 항상 양립되지 못하는 특성을 갖는다[6]. 가급적 장파장의 흡수 특성을 가지면서 장파장 흡수 말단이 빠른 감소로 진행되는 구조의 발색단이 가장 이상적이지만 이러한 구조의 발색을 얻기는 매우 어렵다. 잘 알려진 비선형 발색단 DANS (diethylaminostilbene)는 스티렌 양 말단에 강력한 전자주개 아민 그룹과 전자 받개 니트로 작용기가 달려있는 전형적인 쌍극자형 분자 구조를 갖고 있는 물질로써 432 nm의 최대흡수 파장의 특성을 갖는다. 최근 알려진 물질에 비해 큰 비선형 계수라고 볼 수 없지만 광손실이 약 -40 dB/cm (780 nm)를 보임으로써 광도파로용 소재로서 매우 부적합하다[7]. 특히 광흡수 스펙트럼에서 장파장 말단이 570 nm에서 나타났지만 이것만으로도 광도파로에서는 매우 심각하게 영향을 받아 큰 흡수 손실을 발생시켰다. 그러므로 이차 비선형 광학 소재는 이보다 더 짧은 흡수 파장을 보이는 발색단 분자가 필요하다. 한편, 스티렌 구조의 벤젠 작용기를 연결하는 이중결합은 불안정하여 진행과의 세기가 증가하거나 장시간 광에 노출될 때 파괴되어 광학적 기능을 상실할 가능성이 있다[8]. 이러한 이유로 이 연구에서는 소재의 광학적 안정을 위해 노출된 이중결합을 갖지 않은 새로운 발색단을 개

발하고자 하며 최종적으로 고분자에 발색단을 결합시킨 광학고분자를 얻고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

폴리이미드 고분자 합성에 사용될 단분자 4,4'-oxydiphthalic anhydride와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoro propane (ODPA)는 Aldrich Chemical Co.에서 구입하여 승화법을 통한 정제 후 사용하였다. 용매로 사용된 tetrahydrofuran (THF)는 Na를 이용하여 수분 제거 후 사용하였고 그 외 다양한 용매는 구입 후 특별한 정제 없이 바로 사용하였다. 미쯔노부(Mitsunobu) 에테르 결합반응을 위한 triphenyl phosphine은 에탄올에 재결정하였고, diethylazodicarboxylate (DEAD)는 Lancaster 제품을 사용하였다.

2.2. 분석 기기

고분자의 열특성 측정을 위해 differential scanning calorimeter (DSC, Dupont DSC 2920)를 이용하여 10 °C/min의 가온 조건에서 유리전이 온도를 결정하였고, thermal gravimetric analysis (TGA, Mettler Toledo 851)를 이용하여 열 안정성측정을 하였다. 고분자의 분자량은 THF 용매를 이용하여 gel permeation chromatography (GPC, Agilent 1100) 통해 결정하였고, 광흡수 스펙트럼을 얻기 위해 자외선-가시광선 분광분석기(Shimadzu UV-3100)를 이용하였으며, 얻어진 분자의 구조분석을 위해 핵자기 공명분광(nmr, Bruker 400 MHz) 분석과 적외선흡수 분광 분석(IR)을 실시하였다.

2.3. 소재 합성

2.3.1. 광학발색단 합성(Figure 1)

(2)의 합성: 4-fluorobenzonitrile와 N-methylaminoethanol을 이용하

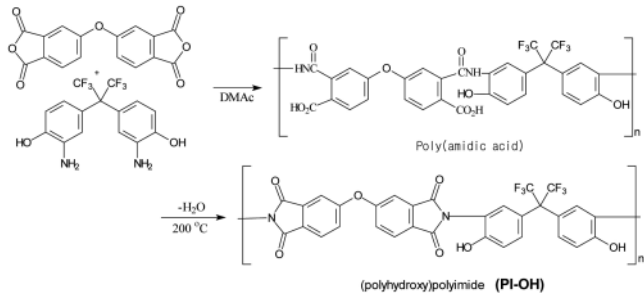


Figure 2. Synthesis of a hydroxy-containing polyimide.

여 합성된 4-(N-methyl-N-hydroxyethylaminobenzonitrile (7.1 g, 40.3 mmol)을 dimethylformaldehyde (DMF, 80 mL)에 녹이고 sodium azide (41.5 g)와 염화암모늄(34.2 g)을 가하여 150 °C 조건에서 10 h 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 후 200 mL의 물을 첨가하고 200 mL의 ethyl acetate (EA)로 세 번 반복하여 추출하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거하고 감압하에서 용매를 제거하였다. 농축된 이 용액을 100 mL의 DMF로 희석시키고 이미다졸(2.2 g, 32 mmol)을 가하고 0 °C 조건에서 tert-butyldimethylsilyl chloride (TBSCl, 4.8 g)을 가하여 교반하였다. 상온에서 약 2 h 반응시킨 다음 200 mL의 물을 첨가하고 200 mL EA로 생성물을 두 번 추출하였다. 얻어진 유기층을 무수 MgSO₄를 이용하여 수분을 제거하고 감압하에서 용매를 제거하였다. 실리카겔을 이용한 판크로마토그래피를 이용하여 TBS 작용기로 보호된 tetrazole 유도체 (2)를 분리하였다 (전체 수율 : 65%).

¹H NMR (CDCl₃, ppm) : δ = 0.00 (s, 6H), 0.83 (s, 9H), 3.01 (s, 3H, CH₃N), 3.49 (t, J = 5.6 Hz, 2H, CH₂N), 3.76 (t, J = 5.6 Hz, 2H, CH₂O), 6.70 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 9 Hz, 2H). ¹³C NMR (ppm, CDCl₃): δ = -5.44, 17.80, 25.83, 39.26, 54.42, 60.47, 109.60, 111.77, 128.83, 151.40, 155.94.

AOBC 합성 : 위에서 합성된 tetrazole 유도체(2) 1.70 g (5 mmol)을 20 mL 피리딘에 녹이고 4-cyanobenzoyl chloride (0.85 g, 5 mmol) 첨가하여 135 °C에서 6 h 가열하였다. 상온으로 식힌 용액을 100 mL 물을 이용하여 고체 생성물을 석출시켰다. 고체물을 분리하고 건조하여 1.63 g (75%)의 밝은 노란색 고체 생성물을 얻었다. 이 고체를 THF (15 mL)에 녹이고 tetrabutylammonium fluoride (4.2 mL, 1.0 M in THF)를 첨가하였다. 약 1 h 동안 상온에서 교반 후 용매를 감압하에서 전체 용액량이 절반 될 때까지 제거하고 20 mL의 메탄올을 첨가하여 고체물질을 석출시켰다. 10 °C에서 1일간 유지한 후 분리된 고체물질을 진공 건조시켜 발색단 AOBC 고체물질(1.1 g, 90%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ = 3.02 (s, 3H, CH₃N), 3.49 (m, 2H, CH₂N), 3.57 (m, 2H, CH₂O), 4.78 (t, J = 5 Hz, 1H, OH), 6.82 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 8 Hz, 2H). ¹³C NMR (ppm, DMSO-d₆): δ = 38.65, 53.79, 58.04, 108.78, 111.46, 113.52, 118.19, 126.91, 127.61, 128.17, 133.25, 151.70, 161.58, 165.34.

4-Nitrobenzoyl chloride을 사용하여 AOBC합성과 동일한 합성과정을 통하여 발색단 AOBN (전체 합성 수율 70%)을 합성하였다. ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ = 3.01 (s, 3H, CH₃N), 3.48 (m, 2H, CH₂N), 3.58 (m, 2H, CH₂O), 4.85 (br, 1H, OH), 6.82 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.26 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 9 Hz, 2H). ¹³C NMR (ppm, DMSO-d₆): δ = 38.64, 53.79, 58.06, 108.69, 111.46,

124.50, 127.48, 128.20, 129.20, 148.74, 151.74, 161.38, 165.52.

AOBS 합성 : 4-mercaptobenzoic acid와 4-iodobutane를 반응시켜 얻은 4-butylsulfanylbenzoic acid 7.15 g을 50% 초산 수용액(40 mL)에 녹이고 과산화수소(6.5 mL, 35% 용액)를 가하여 상온에서 10 min간 교반 후 90 °C에서 3 h 반응시키고 다시 6.5 mL의 과산화수소를 첨가한 다음 16 h 동안 90 °C에서 반응 시켰다. 상온으로 식힌 용액을 다공성 유리관을 통과시켜 고체 생성물을 분리하고 물로 충분히 고체를 씻었다. 얻어진 고체를 고온(80 °C) 진공 건조하여 4-butanesulfonylbenzoic acid의 전체 45% 수율로 얻었다. 이 고체물질을 2.4 g 취하여 30 mL의 thionyl chloride에 첨가하고 2 h 동안 60 °C에서 교반 하였다. 이 용액에 남아 있는 과량의 thionyl chloride를 감압하에서 모두 제거하여 4-(butane sulfonyl)benzoyl chloride를 생성시켰고 이를 4.3 g의 tetrazole 유도체 (2)를 포함하는 피리딘(40 mL) 용액에 넣어 120 °C로 가열하여 반응시켰다. 약 12 h 동안 가열한 다음 상온으로 식히고 물에 부어 고체를 석출 시켰다. 공기 건조된 고체물질을 THF (20 mL)에 녹이고 tetrabutylammonium fluoride (10 mL, 1.0 M in THF)를 가하여 실릴 제거 반응을 진행시켰다. 용액으로부터 용매의 양을 2/3 정도 제거하고 이 용액에 메탄올(50 mL) 가하여 고체를 석출시켰다. 진공 건조된 최종 고체 생성물 AOBS 2.9 g (70%)을 얻었다.

¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ = 0.82 (t, 3H, CH₃), 1.28-1.36 (m, 2H, CH₂), 1.49-1.57 (m, 2H, CH₂), 3.03 (s, 3H, CH₃N), 3.16 (m, 2H, CH₂SO₂), 3.49 (m, 2H, CH₂N), 3.58 (m, 2H, CH₂O), 4.09 (br, 1H, OH), 6.85 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.88 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 9 Hz, 2H). ¹³C NMR (ppm, DMSO-d₆): δ = 13.37, 20.73, 24.24, 38.64, 54.18, 58.00, 108.78, 111.47, 127.14, 128.17, 128.71, 141.18, 151.73, 161.67, 165.37.

2.3.2. 폴리이미드 고분자 합성(Figure 2)

승화 정제된 4,4'-oxydiphthalic anhydride (6.204 g)와 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoro propane (7.325 g)을 무수 용매 N,N-dimethylacetamide (100 mL)를 이용하여 23 °C에서 20 min간 교반하여 녹였다. 이 용액을 500 mL 물속에 천천히 부어 젤형태 물질을 형성시켰고 이를 분리하여 저압에서 2 h 동안 가열 (0.1 torr / 200 °C)하여 탈수 반응을 시켜 폴리이미드를 얻었다. 약간 노란색을 띠는 이 고분자를 THF에 녹여 15 wt% 용액을 만들고 이를 격렬히 교반되는 메틸알콜(400 mL)과 물(200 mL)의 혼합용액에 천천히 첨가하였다. 얻어진 섬유형태의 고분자를 걸러내고 24 h 동안 진공건조(0.1 torr/100 °C) 하여 75%의 수율로 (polyhydroxy)polyimide (PI-OH)을 얻었다. 이 고분자의 분자량은 GPC 분석을 통하여 결정하였고 중량평균 분자량 (Mw)이 약 22,000이고 수평균 분자량과 중량 평균 분자량의 비에 의한 분자량 분포가 약 2.2로 나타났다.

¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ = 7.07 (d, 2H), 7.21 (ss, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.59 (s, 4H), 8.00 (d, 2H), 10.47 (s, 2H).

2.3.3. 광학 폴리이미드 합성(Figure 3)

전형적 합성방법: (polyhydroxy)polyimide (1.0 g)과 발색단 분자 AOBC (1.09 g, 3.4 mmol)을 triphenylphosphine (0.90 g)과 함께 환류 콘덴서를 갖춘 50 mL 이구 플라스크에 넣어 질소 조건을 형성시키고 무수 THF (21 mL)를 넣어 완전히 녹였다. 상온에서 이 용액 속에 diethylazodicarboxylate (0.53 mL, 3.4mmol)를 1 h 동안 천천히 첨가하였다. 6 h 더 반응시킨 후 여분의 triphenylphosphine (0.45 g)과 diethylazodicarboxylate (0.26 mL)을 첨가하여 12 h 반응을 시켰다. 얇은

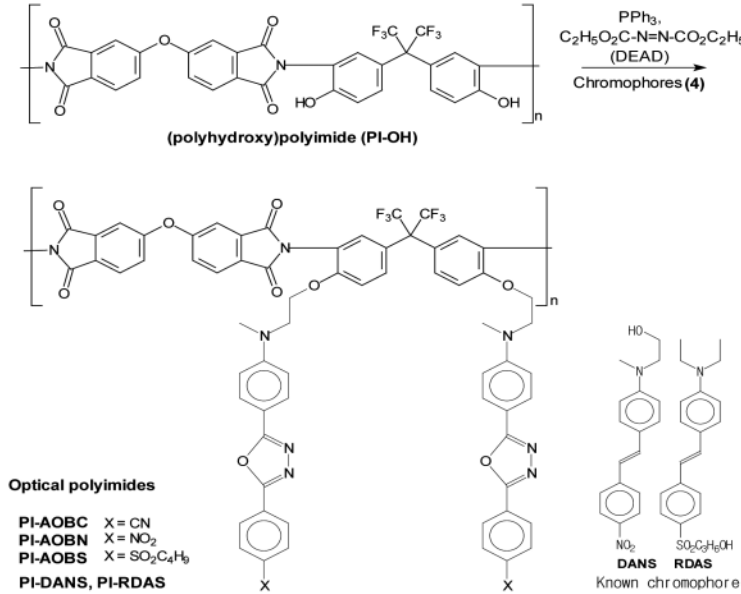


Figure 3. Chromophores attached side chain polyimides.

막크로마토그래피를 이용하여 발색단 분자가 소모되는 정도를 추적하여 반응의 종결점을 결정하였다. 최종 반응물을 메탄올 150 mL에 서서히 떨어뜨려 고분자를 석출시켰다. 얻어진 고분자의 정제를 위해 끓는 메탄올로 연속적으로 씻어주는 Soxhlet 장치를 사용하여 2일간 정제하였다. 얻어진 고분자는 진공 건조하여 섬유상의 광학고분자 PI-AOBC (1.4 g, 70%)를 얻었다. 광학 고분자 PI-AOBN과 PI-AOBS의 합성은 PI-AOBC와 동일한 과정으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 발색단 및 광활성 폴리이미드

이차 비선형 광학효과를 나타내는 유기 발색단 분자는 대체로 파이 전자 공액 구조의 분자 말단에 큰 쌍극자 능력을 유도할 수 있는 치환체를 갖고 있다. 큰 쌍극성을 유도하기 위해 아민 그룹과 같은 강력한 전자 주개와 니트로 그룹 등과 같은 효과적인 전자 받개 작용기를 도입하는 것이 타당하다고 알려져 있다. DANS는 이러한 특성을 갖는 대표적인 유기 발색단 분자이지만 광도파로형 이차 비선형 광학 소재로서는 적합하지 않다. 이는 전자 전이 흡수에 의한 가시광선 영역의 흡수띠 중 장파장 말단 부분이 길게 늘어져 결국 조화파 발생영역인 780 nm에 까지 영향을 미쳐 광진행에 심각한 손실을 발생시키기 때문이다. 이러한 이유로 본 연구에서는 이 보다 짧은 파장의 흡수 특성을 갖는 발색단 분자를 개발하고자 하였다. 전자 주개 물질은 아민을 사용하고 니트로(-NO₂) 그룹 보다 약한 전자 받개 작용기를 도입하고자 시안(-CN)과 알킬술폰(-SO₂-alkyl)을 선택하였다. 또한, 공액구조의 연결을 위해 흔히 도입되는 이중결합의 광학적 불안정을 해결하기 위해 헤테로 고리화합물인 oxadiazole 구조의 안정된 작용기를 도입하고자 하였다. Oxadiazole 형성은 문헌에 나와 있는 합성 방법인 tetrazole (2)과 acid chloride (3)의 고온 결합 반응을 통하여 진행하였다[9]. 유기발색단의 특성 평가와 광학소재로서의 응용을 위한 고분자 도입을 쉽게 하기 위해, 발색단 끝부분은 알코올 작용기를 갖는 분자 구조를 설계하고 합성하였다. 4-Cyanobenzoyl chloride (3a)와 4-nitrobenzoyl

chloride (3b)는 쉽게 구입할 수 있는 반면, 4-butylsulfone 유도체(3c)는 일련의 합성 경로를 통하여 얻을 수 있었다. 4-Mercaptobenzoic acid에 부틸기를 도입하고 과산화수소에 의한 산화를 통하여 술포작용기로 변화시켰으며 최종적으로 티오닐클로라이드를 이용하여 3c를 형성시켰다. 발색단을 고분자에 도입하기 위하여 선형 고분자인 폴리이미드를 선택하였다. 열적, 광학적, 화학적 측면에서 비교적 안정된 소재인 폴리이미드는 낮은 용해도로 인해 가공이 문제가 되기도 하지만 본 연구에서는 불소치환 디아민 단분자와 에테르 결합을 갖는 무수 디카르복실산을 사용하여 용해도가 좋은 폴리이미드를 합성하여 사용하였다. 결사슬 도입 반응을 위하여 페놀성 OH를 갖는 단분자를 사용하였고 얻어진 고분자는 반복단위당 두 개의 OH가 있어 두 개의 발색단 치환을 할 수 있게 하였다. 상온에서 두 단분자의 결합을 통하여 폴리이미드 전구체인 poly(amidic acid)를 형성시켰고 200 °C에서 가열하여 탈수반응을 시키고 감압 조건에서 물 제거를 통하여 폴리이미드를 형성 시켰다. 고분자의 분자량은 poly(amidic acid) 생성을 위한 반응 시간을 제어하여 중량평균 분자량이 22,000 g/mol이 되게 하였다. 고분자에 발색단 도입은 미쯔노브 반응 조건을 이용하여 페놀성 OH와 1차 알코올성 OH를 결합하는 에테르 형성을 통하여 진행하였다[10,11]. 고분자와 발색단 분자 및 triphenyl phosphine이 포함된 용액속에 주입되는 DEAD의 첨가 속도가 연결 반응의 수율을 크게 변화시킬 수 있음을 관찰하였으며 폴리이미드 결사슬 구조로 발색단이 완벽하게 결합 되었음을 핵자기 공명 분광분석을 통해 알 수 있었다 (Figure 4). 폴리이미드(PI-OH)의 스펙트럼에서 9.9 ppm (DMSO-d₆)에 나타나는 강한 흡수 밴드는 OH로부터 특징적인 수소 흡수밴드로서 발색단 도입 후 완전히 사라졌음을 3가지 광학 고분자의 스펙트럼에서 확인할 수 있다. 이를 통해 치환반응이 거의 정량적으로 일어났음이 증명되었다. 또한 이 스펙트럼으로부터 치환된 발색단에 의해 나타나는 흡수 밴드의 위치와 적분 값으로부터 최종 광학 폴리이미드의 구조를 해석할 수 있었다.

얻어진 고분자는 GPC 분석을 통하여 분자량과 분자량 분포를 결정하였다. 발색단이 결합되지 않은 초기 이미드 고분자의 분자량에 비

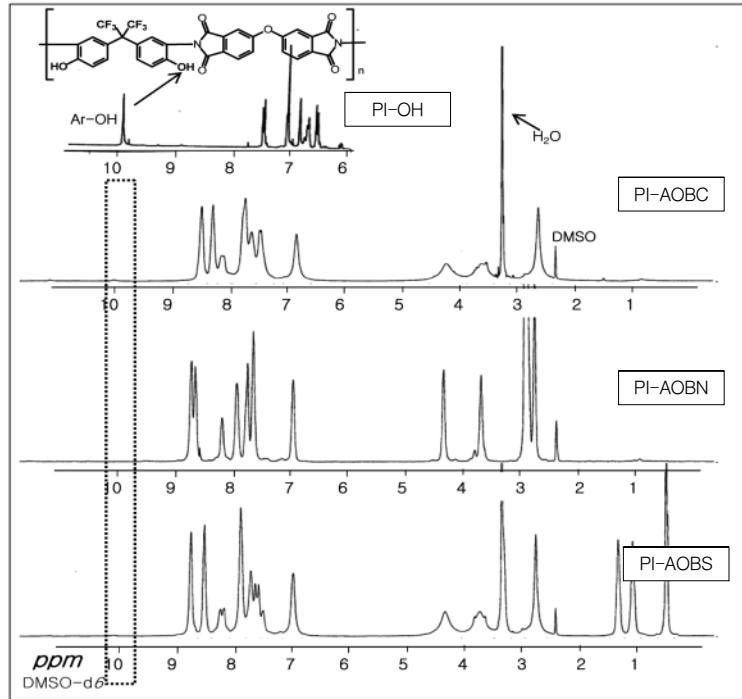


Figure 4. The comparison of ¹H-nmr spectra viewing complete substitution of the chromophores on the polyimide.

Table 1. Molecular Weight and Thermal Characteristics of the Prepared Optical Polyimides

Polymer	Mw*10 ³ (g/mol) ^a	Mw/Mn ^a	T _g (°C) ^b	T _d (°C) ^c
PI-OH	22	2.2	-	-
PI-AOBC	41	1.8	185	370
PI-AOBN	38	2.2	205	310
PI-AOBS	45	1.7	191	370

^aDetermined by GPC analysis with polystyrene standards. ^bGlass transition temperature was measured with a differential scanning calorimeter. ^cOnset temperature of degradation observed through thermal gravimetric analysis.

해 광학고분자의 분자량은 상당히 증가하였고 중량 평균 분자량이 약 38,000~45,000 g/mol로 결정되었고 분자량 분포는 처음 고분자 보다 다소 좁은 범위로 나타났다. 이는 치환 반응 후 고분자로부터 부산물을 제거하기 위해 반복된 정제 과정 중 저 분자량의 분자 손실 때문인 것으로 판단된다. 고분자의 열적 특성 평가를 위하여 DSC를 측정할 결과 유리 전이 온도가 185~205 °C 내에서 발견되었다(Figure 5). 고분자에 결합된 발색단은 고분자의 무정형성에 의해 방향성을 잃은 상태가 되기 때문에 이차 비선형 효과를 나타내기 위해 극성이 한 방향으로 배열(non centrosymmetry) 필요가 있다[12]. 특히, 고분자 박막을 형성하였을 때 이들 발색단의 배열은 보통 강한 외부 전장에 의해 재배열 과정을 겪게 되는데 효과적인 재 배열은 고분자의 유리 전이 온도 부근에서 일어난다고 알려져 있다. 고분자의 유리 전이온도는 2차 비선형광학 소재에 있어 매우 중요하다. 너무 높은 온도는 물질의 파괴를 유도하기도 하고 다층박막을 이용하는 응용에서 공정을 어렵게 할 수도 있고 너무 낮은 온도는 배향된 발색단이 시간에 따라 방향성을 손실할 수 있기 때문이다. 광학 고분자의 열적 안정성을 관찰하

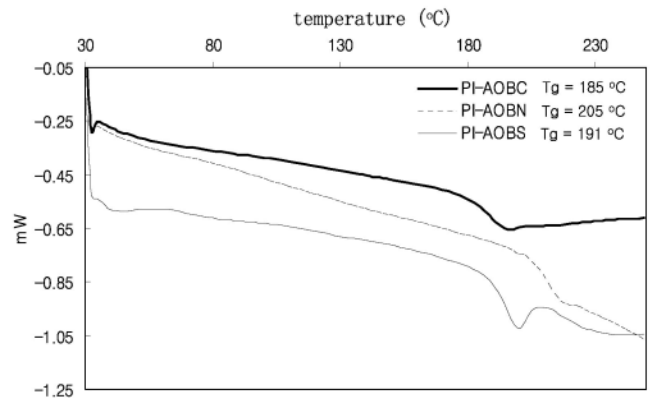


Figure 5. DSC analysis for the glass transition temperature.

기 위해 TGA 분석을 한 결과 PI-AOBC와 PI-AOBS는 약 370 °C까지 안정하였고, PI-AOBN의 경우 310 °C 근처에서 불안정하여 약 6% 정도의 질량감소가 우선 관찰됨으로써 발색단 분자내에 NO₂가 떨어져 나갔을 것으로 예상된다(Figure 6). 합성된 광학 고분자의 분석과 열거동 특성에 대한 결과는 Table 1에 정리하였다.

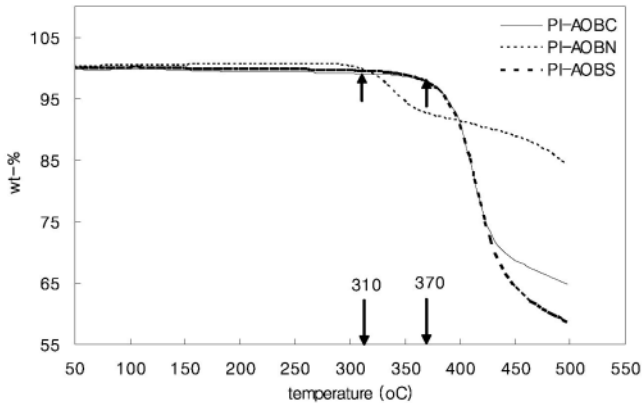
3.2. 광활성 폴리이미드의 광학적 성질

발색단 구조의 광학적 안정성을 위해 비닐 작용기 대신 도입된 oxadiazole의 공액 파이전자의 비편재 능력은 오히려 비닐기에 비해 떨어지는 것으로 나타났다. DANS와 같이 전자받개 그룹으로 니트로기를 갖는 발색단인 AOBN의 경우 전자전이 흡수스펙트럼이 단파장으로 이동되었다. PI-DANS의 λ_{max}가 432 nm인 반면 PI-AOBN의 λ_{max}는 394 nm로 나타남으로써 연결 그룹인 oxadiazole의 도입만으로 광흡수손실을 크게 줄일 수 있을 것으로 판단된다. λ_{max}의 단파장으로

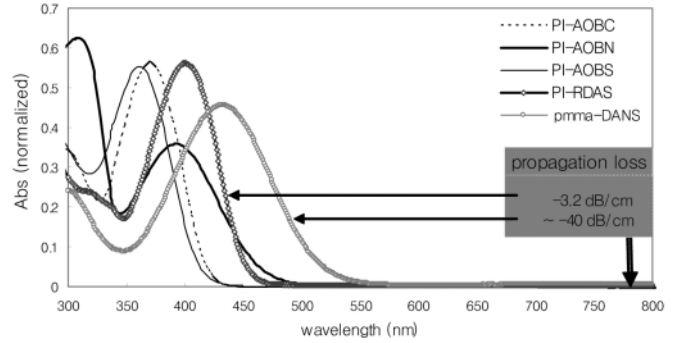
Table 2. Optical Properties of Polyimides

Optical polymers	UV-Vis Absorption wavelength (nm) ^a		T _p (°C) ^b	(pm/V) at 1.55 μm	
	max	cut-off		r ₃₃ ^c	d ₃₃ ^d
PI-AOBC	370	448	193	6.2	11.2
PI-AOBN	394	516	220	7.1	13.5
PI-AOBS	362	448	195	5.4	9.8
PI-DANS	432	570	220	11.5	23.0

^aIn chloroform solution. ^bGlass transition temperature for optimum poling (DC-150 V/mm). ^cElectro-optic coefficient. ^dSecond order nonlinear optical coefficient.

**Figure 6. Thermal stability of the optical polyimides through TGA measurement.**

이동과 함께 장파장 흡수말단 파장인 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 도 줄어들어 기존에 발표된 **pmma-DANS**의 -40 dB/cm (780 nm) 광손실 특성을 개선할 것으로 보인다[7]. 그러나 -3.2 dB/cm (780 nm) 광손실 특성을 보이는 **PI-RDAS** (RDAS를 결사슬로 갖는 이미드 고분자)로 알려진 물질의 흡수 스펙트럼과 비교했을 때 여전히 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 가 장파장 쪽에서 길게 늘어져 있으므로 여전히 큰 광손실이 예상된다[13]. 이러한 oxadiazole 효과는 **PI-RDAS**와 **PI-AOBS**의 흡수 스펙트럼을 비교할 때 동일한 효과가 있음을 관찰할 수 있다. 니트로 작용기 대신 슬폰과 시안기를 도입한 **PI-AOBS**와 **PI-AOBC**의 경우 **PI-AOBN**에 비해 흡수 스펙트럼이 20 nm 이상 단파장으로 이동하였다. 이 두 고분자의 경우 **PI-RDAS**에 비해 짧은 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 를 가짐으로써 -3.2 dB/cm 보다 적은 광손실을 보일 것으로 판단된다. Figure 7에 도식된 UV-Vis 흡수 스펙트럼 결과를 Table 2에 정리하였다. 광학 고분자의 비선형 광학 특성 평가를 위하여 ITO (indium-tin oxide) 유리 위에 1~2 μm 두께로 고분자 박막을 입혔으며 그 위에 약 0.1 μm 금 박막전극을 도입하였다. ITO와 금 전극에 직류 전압(150 V/μm)을 가하여 고분자 박막에 강한 전기장을 도입하고 고분자의 유리전이 온도 근처에서 발색단 분자의 배향을 유도하였다[14]. 잘 알려진 반사법에 의해 배향된 고분자의 전기광학 계수 (r_{33})가 측정되었고[15] 이로부터 다음의 식을 사용하여 2차 비선형 광학계수를 계산하였다[16]. 파장 $\lambda=1.55 \mu\text{m}$ 에서 **PI-AOBC**와 **PI-AOBN**은 1.8 그리고 **PI-AOBN**과 **PI-DANS**는 각각 1.9와 2.0배만큼 r_{33} 에 곱하여 d_{33} 을 구하였고 Table 2에 이들 결과를 정리하였다. 세가지 합성된 광고분자의 비선형성은 알려진 **PI-DANS**와 비교했을 때 낮은 값으로 측정되었다.

**Figure 7. UV-Vis absorption spectra of the optical polymers and comparison for low optical propagation loss.**

$$d_{33}\left(\frac{\lambda}{s}; \lambda, \lambda\right) = -\frac{n_z^4(\lambda) f_z^{2w}}{4 f_z^0} \frac{3(\lambda^2 - \lambda_0^2)\lambda^2}{(3\lambda^2 - \lambda_0^2)(\lambda^2 - 4\lambda_0^2)} r_{33}(-\lambda; \lambda, 0)$$

n_z = refractive index(n_{TM}), $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$, λ_0 = maximum absorption wavelength (μm)

f_z^{2w} = Lorenz-Lorentz local field factor, f_z^0 = Onsager local field factor

이는 발색단에 도입된 전자 받게 작용기 종류에 의해 예측되는 비선형성과 잘 일치한다. 즉, 약한 전자 받게 인 슬폰기와 시안기가 강력한 받게인 니트로기에 비해 낮은 비선형성을 나타내었다. 하지만, 이러한 약한 작용기는 광 손실은 크게 개선할 것으로 판단된다.

4. 결 론

2차 비선형 광학특성을 갖는 유기 고분자를 광도파로 소재로 이용하고자 할 때 2차 조화파 파장영역에서 낮은 광 흡수손실 특성이 요구 된다. 발색단 분자에 공액 파이전자 구조를 위한 연결자로 안정한 oxadiazole을 사용하고 다양한 전자 받게 작용기를 도입함으로써 광흡수 특성이 개선된 3가지 발색단을 합성하였다. 이들 발색단은 기존의 **DANS**와 같은 물질에 비해 낮은 2차 비선형 특성을 나타내었지만 흡수스펙트럼의 장파장 말단부분이 짧은 파장으로 이동하여 광흡수 손실이 개선될 수 있는 구조가 되었다. 쌍극자 구조의 발색단으로부터 높은 2차 비선형성과 낮은 광흡수 손실에 대한 요구는 동시에 만족될 수는 없으나, 약간의 비선형성의 감소를 통해 낮은 광손실 특성을 보이는 발색단 개발은 매우 바람직한 연구 방향이라 판단된다. 발색단은 폴리이미드에 결사슬 형태로 도입되었고 핵자기 공명 분광분석을 통해 매우 높은 수율로 결합되었음이 확인되었다. 얻어진 고분자는 185 °C 이상의 높은 유리전이 온도 특성을 보였고 300 °C까지 열적으로 안정하였다. 그러나 광도파로용 비선형광학 소재로서 작은 비선형 광학 계수는 상당히 개선되어야 될 것으로 보인다.

감 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. G. Martin, O. Alibart, R. Hierle, D. Josse, P. Baldi, and J. Zyss, *J. Appl. Phys.*, **96**, 7112 (2004).
2. Y. Q. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, and W. H. Steier, *Science*, **288**, 199 (2000).
3. B. Ramamurthy and B. Mukherjee, *IEEE J. Sel. Areas Commun.*, **16**, 1061 (1998).
4. J. J. Ju, S. Park, J. Y. Do, S. K. Park, and M.-H. Lee, *Optical Materials*, **21**, 549 (2002).
5. A. Otomo, M. Jger, G. I. Stegeman, M. C. Flipse, and M. Diemeer, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1991 (1996).
6. M. S. Kim, J. J. Ju, S. K. Park, J. Y. Do, and M. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 277 (2005).
7. A. Otomo, M. Jger, G. I. Stegeman, M. C. Flipse, and M. Diemeer, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1991 (1996).
8. A. Galvan-Gonzalez, K. D. Belfield, G. I. Stegeman, M. Canva, S. R. Marder, K. Staub, G. Levina, and R. J. Twieg, *J. Appl. Phys.*, **94**, 756 (2003).
9. N. Tamoto, C. Adachi, and K. Nagai, *Chem. Mater.*, **9**, 1077 (1997).
10. O. Mitsunobu, *Synthesis*, 1 (1981).
11. J. Y. Do, S. K. Park, J. J. Ju, S. Park, and M. H. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 410 (2003).
12. L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, and M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 8 (1999).
13. J. J. Ju, S. K. Park, S. Park, J. Kim, M. S. Kim, M. H. Lee, and J. Y. Do, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241106 (2006).
14. H. J. Lee, M. H. Lee, S. G. Han, H. Y. Kim, J. H. Ahn, E. M. Lee, and Y. H. Won, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **36**, 301 (1998).
15. C. C. Teng, *Appl. Opt.*, **32**, 1051(1993).
16. C. Bosshard, K. Sutter, P. Prtre, J. Hulliger, M. Flrsheimer, P. Kaatz, and P. Gnter, *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, Chapter 3 (1995).