

고분자 반응을 이용한 Maleic anhydride계 비선형 광학 고분자의 합성 및 전기광학 특성

박 이 순[†] · 금 창 대 · 송 재 원* · 김 광 태* · 김 기 현** · 강 신 원***

경북대학교 고분자공학과, *경북대학교 전자전기공학부, **동경공업대학 자원화학연구소, ***경북대학교 센서기술연구소
(1998년 3월 26일 접수, 1998년 6월 8일 채택)

Synthesis and Properties of Nonlinear Optical Polymer Derived from α -Methyl Styrene/Maleic Anhydride by Polymer Reaction

Lee Soon Park[†], Chang Dae Keum, Jae Won Song*, Kwang Taek Kim*, Gi Heon Kim**, and Shin Won Kang***

Department of Polymer Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226, Japan

***Sensor Technology Research Center, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received March 26, 1998; Accepted June 8, 1998)

요 약: α -Methyl styrene과 maleic anhydride를 공단량체로 사용하여 유리전이온도가 높고 내열성이 우수한 poly(α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA) 기재 고분자 (substrate polymer)를 합성하고 여기에 니트로기를 가진 발색단을 고분자반응을 이용하여 도입하는 반응 및 생성된 비선형 광학 고분자의 전기 광학 특성에 대해 조사하였다. MSMA 기재 고분자에 hydroxyl기를 가지는 azo계 발색단 (chromophore) 2-[4-(4-nitrophenylazo)-N-ethylphenylamino]ethanol (DR1)을 고분자 반응 (polymer reaction)으로 maleic anhydride에 ester 결합으로 도입할 때 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 촉매만을 쓴 것 (MSMA-D)보다 DMAP와 3-dicyclohexyl carbodiimide (DCC)를 동시에 사용한 경우 (MSMA-DC)가 DR1 발색단의 도입율이 높게 나타났다. 비선형 광학 고분자 (MSMA-DC)의 전기광학계수 (r_{33})는 파장이 632.8 nm인 광원에서 18 pm/V의 값을 나타냈으며 열적 안정성도 유리전이 온도 (T_g)가 175 °C 이상으로 우수하게 나타났다.

Abstract: Non-linear optical polymer based on poly(α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA) substrate polymer was prepared by polymer reaction method and its thermal and electro-optic properties were examined. In the polymer reaction between MSMA substrate polymer and 2-[4-(4-nitrophenylazo)-N-ethylphenylamino]ethanol (DR1) chromophore, the degree of substitution of DR1 into MSMA was higher with the 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as catalyst and 3-dicyclohexyl carbodiimide (DCC) as dehydrating agent (sample, MSMA-DC) than the one with just 4-dimethylaminopyridine as catalyst (sample, MSMA-D). The synthesized NLO polymer (MSMA-DC) exhibited electro-optic coefficient of 18 pm/V (632.8 nm) and glass transition temperature (T_g) of about 175 °C.

Key words: Nonlinear Optical Polymer, Poly(α -methylstyrene-co-maleic anhydride), NLO Properties, NLO Polymer Synthesis

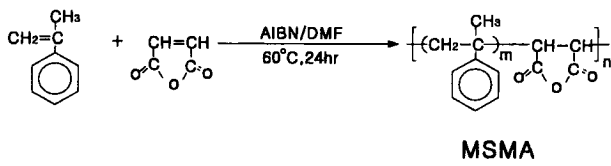
1. 서 론

비선형 광학 (non-linear optic) 물질은 광신호를 처리하기 위한 스위치, 변조기 등의 능동형 광소자에 필수적이며 2, 3차 고주파 발생을 위한 광주파수 변환 매질로도 쓰인다. 여러 가지 비선형 광학 물질 중에서도 비선형 광학 유기물 또는 고분자 물질 및 이를 이용한 소자가 최근 많은 관심을 끌고 있다[1-5]. 이는 이 물질들이 높은 2차 비선형 광학 성질을 지니고 있을 뿐만 아니라 소자 제작에 유리한 물리적 특성을 지니고 있기 때문이다. 비선형 광학특성을 나타내는 고분자 재료는 LiNbO_3 와 같은 무기물에 비해 전기광학 계수가 크고 유전상수가 작으며 소자 제작 공정이 간단하고 다른 소자와의 집적화가 유리한 장점이 있다[4-9]. 그러나 비선형 광학

고분자를 이용하여 광학소자를 제조할 때는 높은 전기광학계수 외에도 열적 안정성, 광안정성[10], 저 광손실, 우수한 제작성 등이 요구되며 이러한 특성을 만족시키기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

현재 상용으로 개발된 비선형 광학 고분자중에 poly (methyl methacrylate) (PMMA)의 유도체인 P2ANS가 있는데, 이것은 발색단(chromophore) 함유 methylmethacrylate 단량체의 라디칼 중합으로 얻어지는데 발색단에 포함된 니트로기의 중합 지연 효과[11]에 의해 비교적 높은 분자량의 비선형 광학 고분자를 얻기가 어렵다. 이러한 현상은 트리시아노 (tricyano)기를 포함하는 발색단을 가진 PMMA 유도체형 비선형 광학 고분자[12]에서도 관찰되었다. 분자량이 낮은 비선형 광학 고분자는 강인성이 떨어져 수 micrometer 두께의 광학소자를 제조할 때 막막에 균열(crack)이 생기는 문제점이 나타나게 된다[13-14]. 따라서 기재 고분자(substrate polymer)를 먼저 합성한 후에 고분자반응(polymer reaction)을 이용하여 발색단을 측쇄(side-chain)에 도입하는 방법이 개발되었다.

[†] 주 저자 (e-mail: lspark@bh.kyungpook.ac.kr)



Scheme 1. Synthesis of poly(α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA).

본 연구에서는 α -methylstyrene과 maleic anhydride를 공단량체로 사용하여 기재 고분자를 합성하고 여기에 니트로기를 가진 발색단을 고분자반응을 이용하여 도입하는 반응 및 생성된 비선형 광학 고분자의 전기광학 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Poly (α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA) 공중합체의 합성에 사용된 maleic anhydride (Junsei Chemical)는 chloroform에 재결정하여 사용하였으며 α -methylstyrene은 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)은 Wako사의 시약급을 methanol에 재결정하여 사용하였다. 비선형 광학성을 부여하는 발색단(chromophore)으로는 Disperse Red1 (DR1)이라는 통칭명으로 불리우는 Aldrich Chemical사의 2-[4-(4-nitrophenylazo)-N-ethylphenylamino]ethanol를 정제없이 사용하였다.

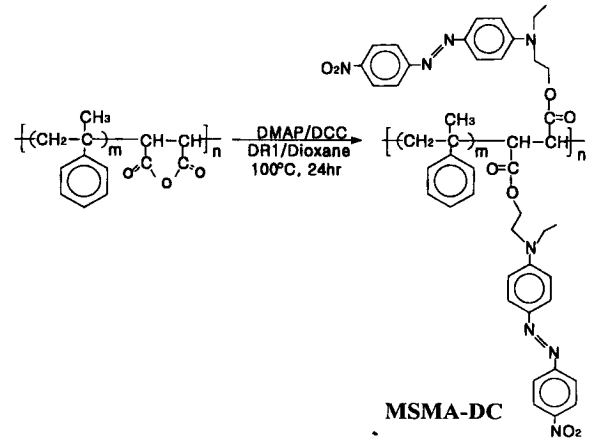
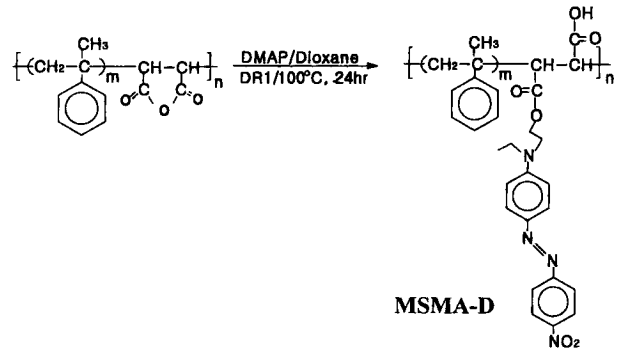
2.2. Poly(α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA) 공중합체의 합성

100 mL 3구 플라스크에 α -methylstyrene 3.5 g (29.6 mmol), maleic anhydride 1.45 g (14.8 mmol), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 0.073 g (단량체대비 1 mol %), dimethylformamide (DMF) 11.7 g를 넣고 질소 기류 하에서 교반하면서 60 °C에서 24시간 반응시켜 얻은 반응생성물에 THF를 가해 약 5 wt %의 용액으로 희석시킨 후 이를 500 mL의 methyl alcohol에 교반하면서 서서히 부어 중합체를 침전시키고 이를 여과 및 진공 건조 (60 °C, 48시간)의 순으로 2회씩 반복하여 정제된 poly (α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA)를 얻었으며 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다. 이 외에도 α -methylstyrene과 maleic anhydride의 mol 비를 달리하여 MSMA 공중합체 시료를 얻었다.

2.3. 고분자 반응을 이용한 MSMA계 비선형 광학 고분자의 합성

합성된 MSMA 공중합체 2.5 g과 비선형 광학 발색단 DR1 3.8 g을 100 mL 2구 flask에 투입한 후 dioxane 25 g을 넣고 50 °C에서 1시간 동안 교반하여 용해하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 내린 후 촉매로서 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 3 g을 넣은 후 100 °C에서 24시간 반응시켰다. 반응물의 온도를 실온으로 내리고 ethyl acetate에 부어 침전시키고 여과한 후 건조하여 DR1 발색단이 ester 결합으로 MSMA에 도입된 비선형 광학 고분자 시료 (MSMA-D)를 얻었다(Scheme 2 참조). 이 비선형 광학 고분자의 정제를 위하여 MSMA-D를 다시 THF와 acetic acid 1:1 mol 비의 혼합용액에 녹인 후 methyl alcohol에 재침전 시킨 다음 여과 건조하였다. 이상의 과정을 2회 반복하여 정제한 후 마지막으로 DMF에 녹이고 이를 다시 diethyl ether에 재침전 시키고 침전물을 여과하여 회수한 다음 80 °C에서 24시간 진공 건조하였다.

합성된 MSMA 공중합체 2.5 g, 비선형 광학 발색단인 DR1 3.8 g을 100 mL 2구 flask에 투입한 후 dioxane 25 g을 넣고 50 °C에서



Scheme 2. Synthesis of MSMA-D and MSMA-DC non-linear optic polymers.

1시간 동안 교반하여 용해하였다. 실온으로 내린 후 DMAP 3 g과 3-dicyclohexyl carbodiimide (DCC) 3.8 g을 넣은 후 100 °C에서 24시간 반응시켰다. 온도를 실온으로 내리고 반응물을 methyl alcohol에 침전시켜 여과한 후 THF에 다시 녹여 methyl alcohol에 침전, 여과 및 진공건조 (60 °C, 48시간)의 순으로 2회씩 반복하여 정제된 최종 생성물을 얻었다. 이를 MSMA-DC라 칭하였으며 그 반응과정을 Scheme 2에 나타내었다.

2.4. 기기분석

기재고분자의 중합 여부 및 비선형 광학 고분자의 합성확인을 위해서 적외선 스펙트럼은 Midac FT-IR 분광 광도계를 사용하였으며 spectrum은 2 cm⁻¹ resolution으로 얻었으며 시료는 KBr을 이용하여 준비하였다. NMR spectroscopy는 300 MHz ¹H-NMR(Bruker AM 300)을 사용하였으며 CDCl₃와 DMSO-d₆를 사용하였다. GPC를 이용한 MSMA의 분자량 분석은 THF를 eluent로 하여 1 mL/min의 flow rate 조건에서 얻어졌으며 polystyrene standard를 사용하였다. 중합체의 열적 거동은 DSC (Dupont TA 2000)을 사용하였으며, 시료 5.0 mg을 20 °C/min 속도로 승온하며 유리전이온도를 측정하였으며 DuPont 951 thermogravimetric analyzer를 사용하여 10mg 내외의 시료를 질소 기류 하에서 30 °C/min의 속도로 승온시키며 온도에 대한 중량의 감소를 측정하였다.

2.5. 박막시료의 제조 및 전기 광학 계수 (Electro-optic Coefficient, r₃₃)의 측정

합성된 비선형 광학 고분자 시료를 cyclohexanone 용매에 20 wt % 용액으로 용해시킨 다음 투명 전극으로 인듐 틴 옥사이드 (indium

Table 1. Characterization Data of MSMA Substrate Polymers

Sample No.	Monomer Feed Ratio ^a [M ₁]/[M ₂]	Copolymer Composition ^b [M ₁]/[M ₂]	T _g (°C)	Yield (%)	M _w (×10 ⁴)
MSMA	67/33	52.1/47.9	213.9	54.5	2.9
MSMA-1	50/50	49.3/50.7	226.0	72.8	3.4
MSMA-2	33/67	48.2/51.8	230.0	49.0	4.1
MSMA-3	25/75	47.8/52.2	238.4	41.5	4.5
MSMA-4	20/80	47.7/52.3	239.5	50.0	5.2
MSMA-5	9/91	47.1/52.9	236.0	35.0	4.0

^a [M₁] : α -methylstyrene ; [M₂] : maleic anhydride

^b Determined by elemental analysis.

tin oxide)가 입혀져 있는 유리 (ITO glass) 위에 spin coater를 이용하여 박막으로 도포하였다.

잔류 용매를 제거하기 위하여 비선형 광학 고분자가 박막으로 도포된 ITO유리를 100 °C 오븐에서 24시간 상압에서 건조하였다. ITO 위에 건조된 고분자 박막의 두께는 resolution 0.1 μ m인 Taylor Hobson사의 Talysurf model 10을 사용하여 측정하였다.

이차 비선형 광학 효과를 기대하기 위해서는 고분자 사슬에 결합된 발색단의 비점대칭적인 균일한 배열이 요구된다. 따라서 ITO 위에 박막으로 형성된 비선형 광학 고분자 층에 높은 전장을 가하는 분극처리(poling)가 필요하다. 이러한 목적으로 비선형 광학 고분자 박막 위에 sputtering 방법으로 알루미늄(Al) 박막을 형성하여 contact poling을 위한 전극으로 사용될 수 있도록 하였다.

선형 전기 광학 계수의 측정에는 Teng[15] 등에 의해 발표된 단순 반사법(simple reflection technique)을 이용하였다. 광원으로는 He-Ne (파장: 632.8 nm)레이저를 사용하였고, 분극처리된 각 박막 시료는 약 500 Hz에서 파장 변조전압 27 V의 조건으로 측정되었다. 선형 전기 광학 계수 (r_{33})는 다음과 같은 식 (1)에 의해 계산되었다.

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

여기에서 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 중간 값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비선형 광학 고분자의 분석 및 확인

비선형 광학 고분자 합성을 위한 중간체 및 최종 합성물의 확인 및 분석을 위하여 ¹H-NMR, FT-IR, UV, 원소분석 및 GPC 분자량 측정 등을 하였으며 그 결과를 합성 조건과 비교 검토하였다.

먼저 Table 1에 MSMA 기재 고분자 들의 합성에 관한 data를 나타내었다. MSMA 고분자는 α -methylstyrene과 maleic anhydride의 mol비를 바꾸면서 중합하여도 생성되는 고분자는 거의 50/50의 조성을 가지는 것이 확인되었으며 공중합체의 수율은 50/50의 단량체 공급비에서 최대로 나타났다. MSMA공중합체의 조성 분석은 C, H의 원소 분석 결과로부터 다음 식 (2)를 사용하여 계산되었다.

$$\frac{W_H}{W_C} = \frac{10x + 2(1-x)}{108x + 48(1-x)} \quad (2)$$

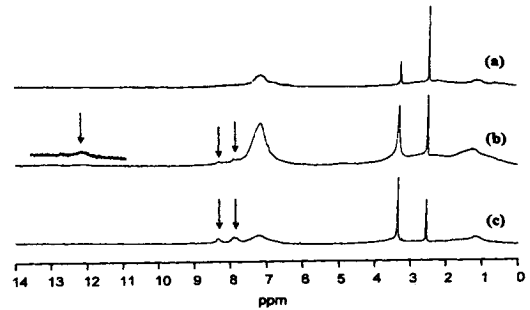


Figure 1. ¹H-NMR spectra of (a) MSMA (b) MSMA-D and (c) MSMA-DC.

여기에서, W_H = MSMA내 hydrogen 의 total weight

W_C = MSMA내 carbon 의 total weight

x = MSMA내 α -methylstyrene의 mole fraction

$(1-x)$ = MSMA내 maleic anhydride의 mole fraction

MSMA 고분자 시료 들의 DSC분석 결과 T_g는 maleic anhydride의 함량이 높은 MSMA-4에서 가장 높게 나타났다. 이들 MSMA 시료 들 중에서 DR1 발색단을 도입하는 데는 α -methylstyrene과 maleic anhydride를 67/33의 공급비로 하여 합성된 MSMA를 사용하였는데 이것은 photobleaching에 의해 적절한 굴절률은 나타내었기 때문이다.

다음 단계로 azo기를 가지는 발색단 DR1의 hydroxyl기를 MSMA의 maleic anhydride 반복단위에 고분자 반응을 통하여 도입하기 위하여 DMAP를 촉매로 사용하였으며 DR1 발색단이 ester 결합으로 측쇄에 도입된 비선형 광학 고분자 (MSMA-D)를 얻었다. 그리고 DMAP 및 DCC를 이용하여 DR1 발색단을 MSMA의 측쇄에 도입한 비선형 광학 고분자 (MSMA-DC)시료를 얻었으며 각 중간체 및 최종 생성물에 대한 분석 결과는 다음과 같다.

Figure 1에 MSMA, MSMA-D, MSMA-DC의 ¹H-NMR 분석결과를 나타내었으며 이들 시료는 모두 DMSO-d₆를 용매로 하여 얻어졌다. 먼저 Figure 1(a)에 MSMA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 7.2 ppm 부근의 피크는 MSMA의 α -methylstyrene 반복단위에 포함된 방향족환의 수소이며 1.2 ppm에는 α -methylstyrene의 메틸기의 수소 피크가 나타났다. 2.5 ppm 부근의 피크는 DMSO-d₆ 용매에 의한 것이고 3.4 ppm 부근의 피크는 용매중에 존재하는 H₂O에 의한 피크이다. Figure 1(b)에는 MSMA-D의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. α -Methylstyrene의 방향족환의 수소가 7.2 ppm에서 나타났으며 maleic anhydride의 개환반응에 의해 생긴 carboxylic acid의 수소 피크가 12.3 ppm 부근에서 나타났다. 또한 7.8 ppm과 8.2 ppm에서 니트로 패닐기를 가지는 DR1의 방향족환 수소 피크가 나타났다. Figure 1(c)에는 MSMA-DC의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었는데 α -methylstyrene의 방향족환의 수소가 7.2 ppm에서 나타났으며 Figure 1(b)와는 달리 maleic anhydride의 개환반응에 의해 생긴 carboxylic acid의 수소 피크가 사라졌다. 이는 carboxylic acid가 DCC에 의해 DR1과 반응하여 ester로 전환된 것에 기인한 것으로 생각되었다.

Figure 2는 MSMA계 고분자 들의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. Figure 2(a)에서 MSMA의 anhydride 중의 C=O의 신축진동에 기인하는 피크가 1860 cm⁻¹와 1780 cm⁻¹부근에서 나타났다. Figure 2(b)에서 MSMA-D의 ester 결합의 C=O의 신축진동에 기인하는 피크가 1735 cm⁻¹ 부근에서 새롭게 나타나고 있는 것으로 보아 DR1 발색단이 도입이 되었음을 알 수 있었다. 그러나 1860 cm⁻¹와 1780 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 anhydride 중의 C=O의 피크

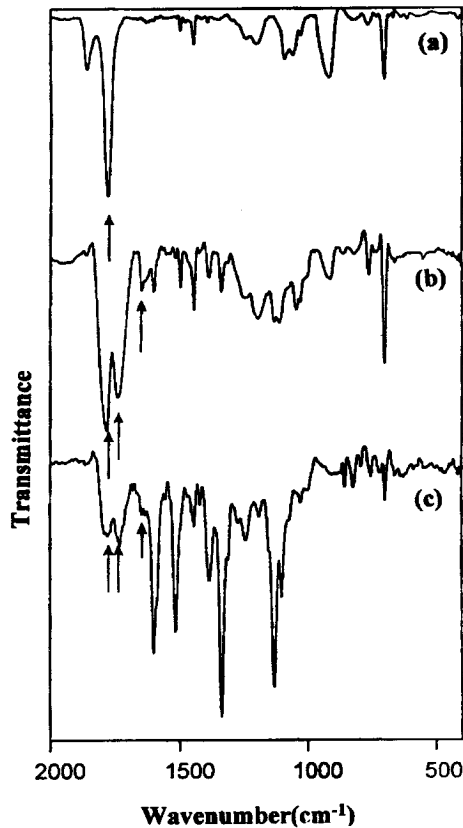


Figure 2. IR-spectra of (a) MSMA (b) MSMA-D and (c) MSMA-DC.

크가 여전히 나타나고 있는 것으로 보아 DR1 발색단이 완전히 도입되지는 않았음을 알 수 있었다. 그리고 1650 cm⁻¹에서 MSMA-D의 carboxylic acid의 분자간 수소결합에 의한 C=O peak가 확인되었다. Figure 2(c)에서는 1735 cm⁻¹ 부근에서 MSMA-DC의 ester 결합의 C=O의 신축진동에 기인하는 피이크의 크기가 anhydride 중의 C=O의 피이크(1780 cm⁻¹)에 비해 크게 나타났다. 그리고 1650 cm⁻¹에서 나타났던 MSMA-D의 carboxylic acid의 C=O 피이크가 거의 사라진 것으로 보아 DCC에 의해 MSMA-D의 carboxylic acid와 DR1의 OH가 재반응하여 ester로 전환된 것을 알 수 있었다.

3.2. 비선형 광학 고분자에 도입된 DR1 발색단 도입량의 결정

고분자 반응을 이용한 비선형 광학 고분자의 합성 및 응용에 있어서 기재 고분자에 도입된 발색단의 정량은 매우 중요하다. 발색단 도입량의 결정에는 몇 가지 방법이 있으나 여기에서는 절차가 간단하고 정확도가 높은 UV 분광 분석법을 사용하였다. 이를 위하여 먼저 발색단 DR1의 용액 만으로 검정선을 확립하였다. MSMA에 도입된 DR1 발색단의 함량은 각 고분자 용액의 UV 흡광도 측정치를 검정선과 대비하여 구하였으며[16], 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 MSMA를 기재 고분자로 한 비선형 광학 고분자의 합성에 있어서는 DMAP만을 촉매로 쓴 MSMA-D에 비해 DCC를 동시에 쓴 MSMA-DC의 경우가 발색단의 도입율이 증가하였다.

3.3. 비선형 광학 중합체들의 열적 성질

비선형 광학 고분자는 전장하의 분극처리 (poling) 후에 발색단의

Table 2. Characterization Data of MSMA Substrate Polymers and the Non-linear Optic Polymers

Sample No.	Content of Chromophore ^a (mole %)	T _g (°C)	T _i (°C) ^b
MSMA	-	214	328
MSMA-D ^c	5.8	140	349
MSMA-DC ^c	30.4	175	280

^a Determined by UV spectroscopy.
^b Initial decomposition temperature
^c Based on initial maleic anhydride unit.

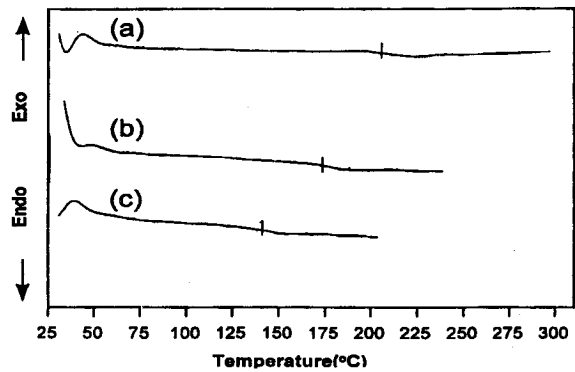


Figure 3. DSC thermograms of (a) MSMA (b) MSMA-DC and (c) MSMA-D.

배열이 장시간 유지되어야 하며 따라서 열적 안정성이 중요한 변수가 된다. 이러한 열적성질의 조사는 시차 열분석 장치 (differential scanning calorimetry) 및 열 중량 분석장치 (thermo gravimetric analyzer)를 통해 수행되었다.

먼저 poly (α -methylstyrene-co-maleic anhydride) (MSMA) 기재 고분자의 합성에 있어서 α -methylstyrene과 maleic anhydride의 공급비를 달리하여 얻어진 MSMA 고분자 시료 들의 maleic anhydride 공급비에 따른 T_g와 분자량의 변화를 Table 1에 나타내었다.

α -Methylstyrene과 maleic anhydride의 feed ratio가 1:4일 때 MSMA 시료는 가장 높은 T_g와 분자량을 나타내었는데 이것은 maleic anhydride 반복단위가 증가됨에 따라 고분자 사슬의 stiffness가 증가하는 것이 하나의 원인이고 다른 하나는 maleic anhydride 공급비가 증가함에 따라 생성되는 MSMA 공중합체의 분자량이 증가되기 때문으로 생각된다.

MSMA 기재 고분자 및 여기에 DR1 발색단을 도입하여 얻은 MSMA-D 및 MSMA-DC 비선형 광학 고분자의 DSC 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 MSMA의 T_g가 220 °C 부근이었으나 MSMA-DC는 175 °C로 낮아졌으며 MSMA-D의 T_g는 140 °C로 더욱 낮아졌다. 이는 DR1이 도입됨에 따라 고분자의 자유부피가 증가하여 주쇄 및 측쇄의 운동도가 증가하였기 때문이며 이 중에서 MSMA-D가 MSMA-DC 보다 T_g가 더 낮은 것은 MSMA-DC의 경우 DR1이 maleic anhydride 반복단위당 두 개씩 도입되는 구조가 생기는데 기인한다고 해석할 수 있다.

Figure 4에는 DR1 발색단, MSMA 기재 고분자 및 MSMA에 DR1이 도입된 MSMA-DC 비선형 광학 고분자의 열 중량 분석 (TGA) 결과를 나타내었다. MSMA는 초기분해 온도 (T_i)가 328 °C 부근으로서 비교적 열안정성이 높은 고분자에 속한다. DR1 및 이

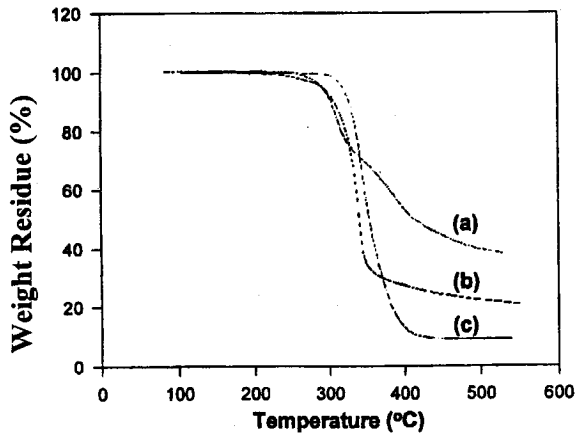


Figure 4. TGA thermograms of (a) MSMA-DC (b) DR1 and (c) MSMA.

를 MSMA에 측쇄로 도입한 MSMA-DC의 TGA 곡선을 보면 MSMA 기재 고분자보다 초기 분해 온도가 낮으며 280 °C 정도에서 분해가 약 10% 정도 진행되었는데 이것은 DR1의 열안정성이 낮은 것에 기인한 것으로 볼 수 있다. 그러나 이러한 열 분해 온도는 polyacrylate형의 비선형 광학 고분자 보다는 훨씬 높은 것이다.

3.4. 전기 광학적 특성

3.4.1. 분극처리 (poling)조건의 설정

비선형 광학 고분자를 광변조기 또는 스위치 등 능동소자에 응용하려고 하면 비선형 광학 고분자를 박막으로 광도파로 소자에 형성한 다음 비선형 광학 고분자에 결합된 발색단을 비점대칭적인 조건이 만족되면서 일정 방향으로 배열시켜야 한다. 이러한 배열 방법으로는 일정 온도 조건하에서 박막으로 도포된 비선형 광학 고분자의 아래 (보통 ITO glass) 및 위 (Al 또는 Au 박막) 전극에 직류 전계를 가하여 분극처리 (poling)를 하는 과정이 많이 사용된다. 이때 측쇄에 도입된 발색단은 고분자 주쇄의 회전에 의해 배열이 되므로 비선형 광학 고분자 박막에 가해지는 온도 및 전장의 세기가 변수가 된다.

먼저 Figure 5에 나타난 것은 비선형 광학 고분자 MSMA-DC를 130 °C로 유지시키면서 5분간 직류 전기장을 가하여 poling시키고 난 뒤 직류 전기장을 5초간 제거한 상태에서 교류 전기장을 가해 전기광학계수를 측정하고 다시 직류 전기장을 높여 poling을 시켰다. 이때 전기광학계수를 측정하기 위한 교류전압은 27 V의 sine파를 500 Hz의 주파수로 가하였다. Figure 5에서 알 수 있듯이 poling 전기장의 증가에 따라 비례적으로 전기광학계수가 증가하였으며 130 MV/m이상의 전기장을 가한 경우 유전파괴가 일어났다.

Figure 6의 실험에서는 MSMA-DC를 130 °C에서 5분간 100 MV/m의 직류 전기장을 가해 poling시킨 후 직류 전기장을 유지한 상태로 상온까지 온도를 내렸다. 상온에서 직류 전기장을 제거한 상태에서 전기광학계수를 측정한 결과 전기 광학 계수 r_{33} 값은 18 pm/V 정도로 나타났다. 이 상태에서 직류 전기장을 증가시키면서 전기광학계수 측정을 위한 교류 전기장을 동시에 인가하여 전기광학 계수를 측정하였다. 여기에서도 교류전장은 27 V의 sine파를 500 Hz의 주파수로 인가하였다. Figure 6에서 보듯이 poling된 비선형 광학 고분자의 전기광학계수는 외부 직류 전기장에 의해 매우 민감하게 변화 됨을 알 수 있었으며 이는 비선형 광학 재료에 가해진 직류 전기장의 전자 유발 효과 때문인 것으로 생각되었다. 이것은 또한 실제 biased voltage가 인가된 상태에서 사용되는 팽스위치/변조기 등에서 고려 되어야 할 현상으로 평가되었다.

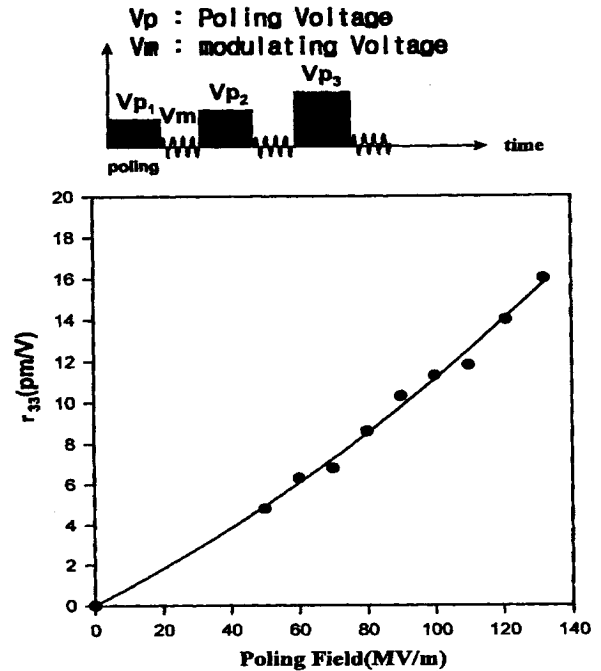


Figure 5. Change of r_{33} in MSMA-DC with poling electric field.

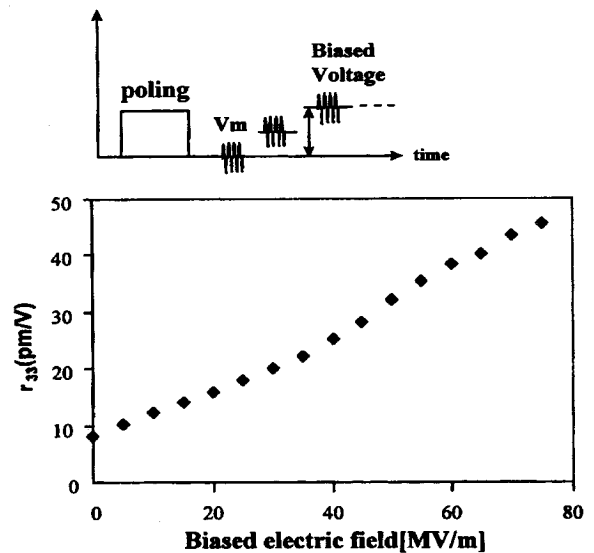


Figure 6. Change of r_{33} in MSMA-DC with biased electric field.

Figure 7에는 비선형 광학 고분자인 MSMA-DC를 사용하여 poling 전기장의 세기를 100 MV/m로 고정하고 10 °C/3 min의 승온 속도로 온도를 증가시키면서 전기광학계수의 변화를 측정한 결과를 나타내었다. Figure 7에서 알 수 있듯이 비선형 광학 고분자 박막의 온도가 증가함에 따라서 전기광학계수가 비례적으로 증가하다가 유리전이온도 부근에서 그 증가 기울기가 급격히 커졌다. 이것은 유리 전이 온도에서 고분자 사슬의 자유회전이 시작되므로 외부 전기장에 의한 발색단의 배열이 용이하게 되는데 기인한 것으로 생각되었다. 그리고 유리 전이 온도보다 약 40 °C 높은 온도에서는 전기광학계수가 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 유리전이온도보다 약 40 °C 이상의 온도에서는 고분자 분자 사슬의 열운동이 외부 전기장에 의한 배열력을 능가하게 되므로 발색단의 배열이 흐트

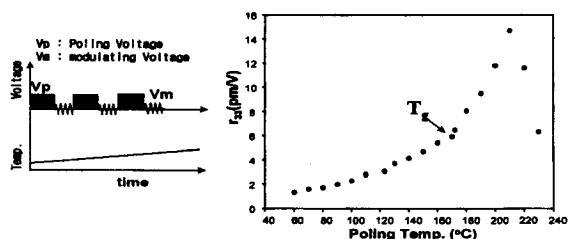


Figure 7. Change of r_{33} in MSMA-DC with poling temperature under constant poling field (100 MV/m).

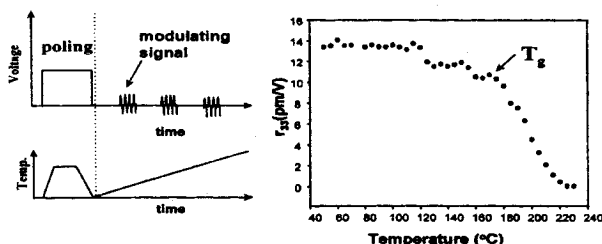


Figure 8. Relaxation of r_{33} in poled MSMA-DC with temperature.

러져 전기광학 계수가 감소하게 된다. 따라서 poling을 위한 최적의 온도는 $T_g \sim T_g + 40$ °C의 범위에 있음을 알 수 있었다.

3.3.2. 분극처리 (poling)된 비선형 광학 고분자의 온도 의존성

앞 절에서는 비선형 광학 고분자의 분극처리 (poling) 조건의 설정에 대해 조사하였다. 여기에서는 분극처리된 비선형 광학 고분자의 전기광학 특성이 외부 온도 및 시간에 따라 어떻게 변화하는지에 대해 조사를 하였다. 이러한 전기광학 특성의 온도 의존성은 비선형 광학 고분자 재료의 장기 사용성과 관련하여 중요성이 있다.

Figure 8에는 비선형 광학 고분자인 MSMA-DC를 175 °C에서 poling 전기장의 세기를 100 MV/m로 고정하고 5분간 poling 한 후 상온까지 온도를 내린 뒤 10 °C/3 min의 승온속도로 온도를 증가시키면서 전기광학계수를 측정하는 결과를 나타내었다. Figure 8에서 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라서 전기광학계수가 서서히 감소하다가 유리 전이 온도 부근에서 급격한 감소를 나타내었다. 이것은 유리 전이 온도 부근에서 고분자의 분자사슬의 자유회전이 가능하게 되므로 발색단의 배열도가 감소한 것에 기인한다. 따라서 비선형 광학 고분자의 특성에는 유리 전이 온도가 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 이차 비선형 광학 현상 중 전기광학효과가 우수한 새로운 기능성 고분자들의 합성법 및 물성에 대해 조사하였다. 이차 비선형 광학 효과의 척도가 되는 전기광학계수 (r_{33})는 파장이 632.8 nm인 광원에서 20 pm/V의 값을 나타냈으며 합성된 비선형 광학 고분자의 열적 안정성도 우수하게 나타났으며 일반적인 용매를 사용하여 spin coating 방법으로 박막을 제조할 수 있었다. 비선형 광학 고분자의 합성 및 전기광학 특성 중에서 중요한 결과들은 다음과 같다.

1) MSMA 기체 고분자에 hydroxyl기를 가지는 azo계 발색단

(chromophore) 2-[4-(4-nitrophenylazo)-N-ethylphenylamino]ethanol (DR1)을 고분자 반응 (polymer reaction)으로 maleic anhydride에 ester 결합으로 도입할 때 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 촉매만을 쓴 것 (MSMA-D)보다 DMAP와 3-dicyclohexyl carbodiimide (DCC)를 동시에 사용한 경우(MSMA-DC)가 DR1 발색단의 도입율이 높게 나타났다.

2) 합성된 고분자들의 열분석 결과 발색단인 DR1이 도입되기 전 기재 고분자들의 유리전이온도는 200 °C 이상이었으며 DR1이 도입된 비선형 광학 고분자들의 유리전이온도는 175 °C의 정도로 매우 우수한 열안정성을 나타내었다.

3) 비선형 광학 고분자의 전기광학특성 측정 실험에서 poling 온도를 증가시키면서 전기광학상수 (r_{33})를 측정하는 결과 유리전이온도 부근에서 전기광학상수 (r_{33})의 증가 폭이 급격히 상승하였으며 $T_g + 40$ °C 이상의 온도에서는 r_{33} 의 감소가 관찰되었다.

4) Poling된 비선형 광학 고분자를 온도를 높이면서 전기광학상수의 변화를 측정하는 결과 유리전이온도 이상에서 급격한 감소가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 시행한 산·학·연 공동기술개발 사업의 지원으로 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Heeger, J. Orenstein, and D. Ulrich, "Nonlinear Optical Properties of Polymers", Proc. MRS 10, (1988).
2. G. Khanarian Ed., "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III", Proc. SPIE 1227 (1990).
3. D. J. Williams, "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials", ASC Symp. Ser, No. 233 (1983).
4. S. Marden, J. Sohn, and G. Stucky, "Materials for Nonlinear Optics", ASC Symp. Ser, No. 455 (1991).
5. S. Tripathy, E. Cavicchi, J. Kumar, and R. Kumar, *Chemtech*, Oct., p. 620 (1989).
6. T. Leslie, R. Demartino, E. Choe, G. Khanarian, and D. Haas, H. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 153, 451(1987).
7. P. Prasad and D. Willams, "Introduction to NLO Effects in Molecules & Polymers", John Wiley & Sons, NY (1991).
8. H. Man and H. Yoon, *Adv. Mater.*, 4, 159(1992).
9. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1538(1992).
10. K. Song, M. Mortazavi, and H. Yoon, ACS Symp. Series No. 601, chap. 24, 333(1995).
11. G. Odian, "Principles of Polymerization", McGraw-Hill (1970).
12. K. J. Drost, A. K.-Y. Jen, and V. P. Rao, *Chemtech*, Sept., 16 (1995).
13. K. Song and N. Kim, *Mol. Crystal. Liq. Cryst.*, 280, 11(1996).
14. I. McCulloch, H. Man, K. Song, and H. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 665(1994).
15. C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1734(1990).
16. L. S. Park, G. H. Kim, K. R. Ha and J. G. Chang, *Polymer (Korea)*, 17, 372(1993).