C37

유기염료가 복합화된 타이타니아 박막재료의 이차비선형특성에 관한 연구

(Second-Order Nonlinear Optical Properties of Organically Modified Titania Thin Films)

국민대학교 화학과 임선진, 곽현태

한국과학기술연구원 최동훈, 박수영, 김낙중

1. 서 론

졸-겔 코팅 기술은 일반적으로 금속 또는 금속성 원소가 유기 리간드 (alkoxy)에 결합된 저분자 화합물의 용액으로부터 수화, 축합, 코팅, 건조, 열처리에 의해 해당 금속의 산화물 박막을 형성 시키는 방법으로서, 그 성막 공정이 매우 간편함은 물론, 막후 및 막특성 조절이 용이하며, 생성 박막의 순도와 투명성이 우수하여 기능성 박막 제조의 이상적 방법으로 주목되고 있다.[1-3] 특히 이 방법은 용액의 제조시 특수 기능을 갖는 유기 염료를 첨가시켜 가공함으로써 산화물 박막의 뛰어난 열안정성, 투명성과 염료의 기능성이 잘 조화된 유.무기 복합 박막을 형성 시킬 수 있는 큰 장점을 갖고 있다.

본연구에서는 이차 비선형 광학 특성을 보이는 Disperse Red-1 과 NPP 가 복합화된 타이타니아 박막의 제조 방법 및 특성에 대해 상세히 검토하였다.

2. 실 험 방 법

용액제조

타이타니아 졸을 제조하기위해 상온에서 바이알에 $Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$를 넣고 잘 교반하면서 용매 (methanol, ethanol, 1-propanol, tetrahydrofuran, dimethylformamide ;전체사용량의 1/2)을 첨가한다. 여기에 물과 , 촉매 (HCl 또는 Triethylamime), 그리고 남은 1/2의 용매를 혼합한 용액을 교반하면서 첨가한다. 이때 $Ti(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_4$에 대한 용매, 촉매의 조성을 변화시켜 졸을 제조하여 각각의 겔화 거동을 조사하였다.

가수분해 특성

Ethanol 을 용매로 묽은 용액을 조제한 후 물, 촉매(HCl, Triethylamime), 용매 (남은 1/2)혼합 용액을 첨가 한 후부터 시간이 변해감에 따라 IR Spectrum을 찍어 그 가수분해 경향성을 조사하였다.

겔화에 따른 점성도 변화

알코올을 용매로하여 졸을 제조하고 시간에 따른 점성도 변화를 일정 온도 에서 Brookfield 점도계로 측정하여 Gel time을 구하였으며 안정한 졸 을 형성하는 조건을 평가 하였다.

타이타니아 박막 제조

안정한 precursor 용액을 스핀 코팅 한 후 건조, 열처리에 의해 타이타니아 박막을 제조하였다. 박막의 두께는 stylus 장비인 Talysurf 10 으로 측정하였으며 표면 형상 및 pore 구조는 전자 현미경으로 관측하였다.

이차 비선형 광학특성을 갖는 타이타니아 박막 제조

최적화된 precursor 용액 조성에 이차비선형 광학 특성을 가지는 Disperse red-1 또는 NPP 를 혼합하여 동일한 방법으로 ITO 기판위에 복합 박막을 제조하였다. 단, 이차 비선형 광학

특성의 발현을 위하여 건조 및 열처리시 corona poling technique을 사용하여 분극 처리하였다. Poling 전후의 흡광도 변화는 UV-VIS spectrum으로 평가 하였다.

비선형 광학 특성 (Pockels 효과) 평가

Poling 된 시료의 상부에 금전극을 sputter coating 하여 전기광학 효과 측정용 소자를 제작하였다. 일차 전기 광학 효과 (Pockels 효과)의 측정은 He-Ne laser 를 이용하여 Simple Reflection Method 로 평가 하였다.[4]

3. 실험 결과 및 고찰

졸의 안정성 및 제조된 박막의 특성은 용액 조성 및 가공 시간에 따라 상이 하였다. 본 연구에서는 이러한 조건을 최적화 함으로서 methanol, ethanol, 1-propanol, tetrahydrofuran, dimethylformamide 의 용액으로 부터 투명하고, 균일한 1 μm 전후의 타이타니아 박막을 얻을 수 있었다. 특히 1-propanol 과 tetrahydrofuran 용액의 경우는 약 5% 정도의 비선형 광학 특성의 유기 염료를 첨가하여 poling 처리함으로서 이차 비선형 광학 특성을 보이는 유무기 복합 기능 박막의 제조가 가능하였다. 이들 박막은 광학적 투명성 및 열안정성이 우수하였으며 일차 전기 광학 계수 r_{33} 는 5 - 10 pm/V 로서 경시 안정성을 나타내었다.

참고문헌

1) T. Yokoo, K. Kamiya and S. Sakka, Denki Kagaku, 54, 284(1986).

2) K.A.Volotilov,E.V.Orlova and V.I.Petrovsky, Thin Solid Films, 207, 180(1992).

3) S. Sakka, K. Kamiya and Y.Yoko, ACS Symposium Ser.,360,Chap.28,345.

4) C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1734 (1990).