

## 졸-겔공정에 의해 실리카 구조체에 도입된 유기 NLO 물질의 특성

정미원 · 문정호\* · 설용건 · Tatsuo Wada\*\*

성신여자대학교 자연과학대학 화학과

\*연세대학교 공과대학 화학공학과

\*\*Biopolymer Physics Laboratory, Frontier Research Program, Riken, Japan  
(1992년 10월 20일 접수, 1993년 5월 13일 채택)

### Characteristics of Organic NLO Materials in Silica Matrix Prepared by Sol-gel Process

Mie-Won Jung, Jeong-Ho Mun\*, Yong-Gun Shul, and Tatsuo Wada\*\*

Dept. of Chemistry, Sungshin Univ., Seoul 136-742, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

\*\*Biopolymer Physics Laboratory, Frontier Research Program, Riken, Japan  
(Received October 20, 1992, Accepted May 13, 1993)

**요 약 :** 반응성과 성형성이 우수한 졸-겔법을 이용하여 비선형 광학물질인 MNA(2-Methyl-4-nitro-aniline), Carbazole 1(5-Nitro-9-hydroxyethyl Carbazole), Carbazole 2(5-Nitro-9-ethyl Carbazole) 그리고 DR1(Disperse Red 1)을 Silica matrix에 조합시킨 유-무기계 복합박막을 제조하였다. 이들 유-무기계 복합박막의 열적 안정도와 분해정도를 비교한 결과 -OH기를 갖는 Carbazole 1과 DR 1이 열분해에 대한 안정성이 우수하다는 것을 알았다. Carbazole 1의 편극화 처리로 UV 흡광도의 현저한 감소가 일어났고 상온에서 전기장을 제거하자 UV 흡광도의 느린 회복이 발견되었다.

**Abstract:** Organic nonlinear optical materials such as MNA(2-Methyl-4-nitro-aniline), Carbazole 1(5-Nitro-9-hydroxyethyl Carbazole), Carbazole 2 (5-Nitro-9-ethyl Carbazole) and DR 1(Disperse Red 1) were incorporated into silica matrix to form a composite thin films. The thermal stability and degree of degradation were compared to these organic-inorganic composite film. Among those films, Carbazole 1 and DR 1 which have terminal -OH group showed enhanced stability for thermal degradation. The effect of polarization and degree of relaxation for the composite thin films incorporated with Carbazole 1 were measured by the absorbance change of UV spectra with time. With polarization treatment of Carbazole 1 incorporated composite film, the intensity of UV absorbance was remarkably reduced. And slow relaxation of Carbazole 1 molecule was suggested from the slightly recovered intensity of UV absorbance after removing the electric field at room temperature.

### 1. 서 론

비선형 광학물질은 Photon이 핵과 전자 사이에 107eV의 인력을 갖고 있을때 104eV 이상의 세기를 가진 빛을 조사하면 비선형적인 현상을 발생하는데

이러한 현상을 나타내는 물질을 지칭한다. 비선형 광학물질의 제조는 현재까지 두 가지 방향으로 이루어지고 있다. 과거 구미 선진국에서는 photorefractive 한 무기계 결정질을 이용하여 waveguide, 이미지 프로세스 등에 응용하여 왔고, 최근에는 높은 비선형

특성치를 가진 유기물을 실용화하는 연구와 함께 광 기능성 재료로서의 비선형 광학 재료의 연구도 시도 되고 있다[1-4].

졸-겔법은 용액상에서 가수분해 및 중축합을 거친 졸화 그리고 생성된 졸의 겔화 과정을 거쳐 탈수 및 탈리를 위한 소결 처리를 행하여 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다[5-8]. 이 방법은 각종 복합 재료, 세라믹 신소재를 제조하는 방법으로 많은 연구가 되어 왔다[9]. 이 법을 비선형 물질제조에 이용하면 높은 비선형 특성치를 갖는 유기체를, 광학 특성치가 높고 열적 안정성이 높으며 기계적 강도가 좋은 무기체에 도입시켜 양자의 장점을 극대화 시킨 유-무기 복합 재료를 얻을 수 있는 가능성이 있다[10, 11, 12]. 특히 이 공정은 기존의 분말-혼합물 용융법보다 낮은 온도에서 분자 수준의 혼합에 의해 수용액상에서 반응을 시킬 수 있는 장점이 있다[13]. 조합되는 비선형 재료로는  $\pi$ 전자로 편재화된 유기물질이나 고분자물질을 사용할 수 있으며 이때 치환되는 관능기 및 편재화된 정도를 변화시킴으로써 다양한 유-무기 복합 재료를 만들 수 있다. 뿐만 아니라 열처리를 하기 전에 높은 유동도를 지닌 겔상에서 전기장을 가해 분자들을 효과적으로 배향시켜 고정시킬 수 있기 때문에 유기계 비선형재료의 단점인 배향된 유기물의 빠른 이완과 자연적인 분해를 줄일 수 있는 장점이 있다.

이제까지 졸-겔방법에 의해 유기 및 고분자물질이 시도된 일이 있으나 이에 대한 열적 안정성에 관한 보고는 거의 전무한 형편이다. 본 실험에서는 Tetra-ethyl-ortho-silicate에 비선형 특성치를 갖는 MNA (2-methyl-4-nitro-aniline), DR 1(Disperse Red1) 및 여러 가지 작용기로 치환된 Carbazole을 졸-겔법을 이용하여 실리카 구조에 도입시킨 뒤 유-무기 복합 박막을 만들어, 편극화 특성 및 열적 안정성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실리카 졸의 제조

Tetra-ethyl-ortho-silicate(TEOS) 1mol을 10배의 Ethylalcohol(EtOH)에 희석한뒤 0.05mol의 염산 촉매하에서 2mol의 물을 첨가시켜 교반하였다(A 용액). 비선형 유기 염료로는 MNA(2-Methyl-4-nitro-aniline), Carbazole 1(5-Nitro-9-hydroxyethyl Carbazole), Carbazole 2(5-Nitro-9-ethyl Carbazole)

및 DR1(Disperse Red 1) 을 사용하였으며(Fig. 1), 비선형 유기염료는 TEOS에 대해 10wt%를 취하여 dimethyl-formamide에 녹인 뒤 계속 교반하였다(B 용액). A 용액과 B 용액을 혼합하면서 첨가제로 hexylene-glycol(HG, 2-methyl-2, 4-pentanediol)과 hydroxypropyl-cellulose (HPC)를  $0.5 \times 10^{-4}$ mol씩 첨가하여 비선형광학특성을 가진 유기물을 실리카 졸에 도입시킨 혼합용액을 만들었다(TET 졸).

2.2. NLO 복합박막의 제조

비선형 광학특성을 가진 유기물이 도입된 실리카 박막(NLO 복합박막)은 TET 졸의 점도가 1-5 centipoise 일 때 dip coater 또는 spin coater를 이용하여 수  $\mu$ m정도의 박막을 형성시켰다. Dip coating은 속도조절 모터에 linear head를 달아 시료를 상하 운동시키면서 인출속도를 5 cm/min로 유지시켜 유리 시편 위에 코팅을 행하였다. Spin coating의 경우는 2000rpm으로 회전수를 일정하게 유지시켜 코팅을 행하였다. 제조된 NLO 복합박막은 데시케이터에서 진공 배기로 30분 건조시킨 뒤 추가적인 측정 및 처리를 하였다.

2.3. NLO 복합박막의 편극화

NLO 복합박막 내에 도입된 비선형 특성을 가진 유기물은 직류전원에 의해 15kV로 유지시키면서 전

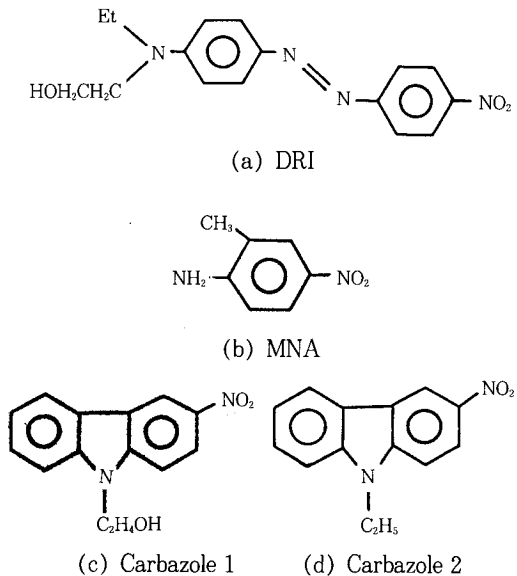


Fig. 1. Molecular structure of NLO dye.

기장을 가하여 편극화 처리를 행하였다. 이때 필요에 따라 가열은 시편 아래의 전기히터로 하였고 냉각은 냉각공기를 사용하였다.

2. 4. 측정방법

점도 측정 : 점도계는 concentric cylinder viscometer(Model Rotovisco RV 3, HAAKE Mess-Technic Gmb Co.)를 사용하였다.

UV 흡광도 측정 : UV는 Shimadzu-160A를 사용하여 550nm에서 350 nm 사이의 범위에서 도입된 유기물의 흡광도를 측정하였다.

IR 투과 스펙트럼 : Shimadzu-440R을 사용하여 400-4000cm<sup>-1</sup>에서 IR 스펙트럼을 측정하였다. 고체 시료는 KBr을 사용하였고, 용액의 경우 1cc 용액을 KBr window 사이에 주입시켜 측정하였다.

비선형광학특성의 측정(second harmony generation(SHG)의 측정) : (Nd : YAG) Laser를 사용하여 SHG를 측정하였다. 시편의 회전각을 -80°에서 80°로 유지시켰으며, 레이저 출력은 10MW/cm<sup>2</sup>이며 측정 가능한 광 응답속도는 picosecond 이었다.

3. 결과 및 토의

3. 1. 투명한 실리카 박막의 제조

시간에 따르는 실리카 졸의 구조 변화를 나타내는 IR spectra를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 초기 졸(0.

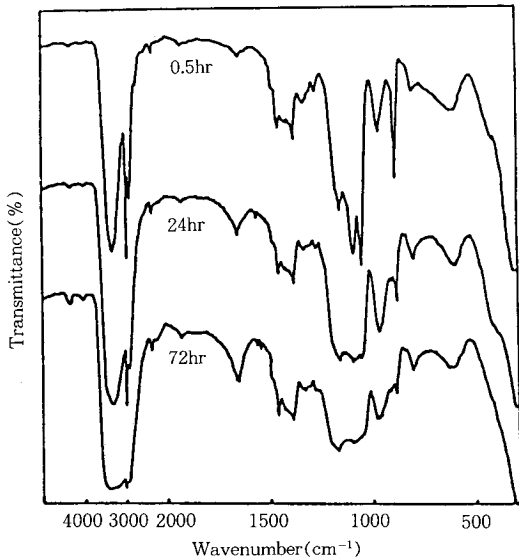


Fig. 2. IR Spectra of silica sol during the sol-gel reaction.

5hr)안에서는 tetraethoxy silane중의 Si에 부착되어 있던 ethoxy기의 C-O 신축 진동에 기인하는 강하고 날카로운 1100cm<sup>-1</sup>와 1150cm<sup>-1</sup>의 피크가 나타나며 반응이 진행됨에 따라 ethoxy 피크가 상대적으로 감소되기 때문에 이 영역에서 점차 넓어지고 약해짐을 알 수 있다. 성장하는 silanol기의 피크는 3400cm<sup>-1</sup> 영역에서 강하고 넓어지는 -OH 신축 진동 피크로부터 알 수 있다[14]. 또한 시간이 경과함에 따라 축합 반응의 산물인 Si-O-Si의 asymmetric 신축 진동 피크가 성장함을 알 수 있는데 1090-1160cm<sup>-1</sup>에서의 넓어지는 피크로부터 전체적으로 Si 그물구조가 성장함을 알 수 있다. Si 그물구조의 성장을 의미하는 830cm<sup>-1</sup>과 600cm<sup>-1</sup>의 피크들은 시간이 경과함에 따라 뚜렷하게 증가하는데 이는 Si-O-Si의 구조 성장이 전형적인 4-fold ring의 망목 구조를 가진다는 것을 예측할 수 있다.

TEOS/EtOH의 몰비를 변화시키면서 측정된 시간에 따른 점도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 초기에는 점도의 증가가 완만하지만 겔화점에 이르러서는 점도가 급격히 상승됨을 알 수 있다. 코팅이 가능한 점도의 구간을 점선으로 나타내었으며, 에탄올의 몰비가 증가할수록 박막에 코팅 가능한 시간이 길어지거나 유기계와의 반응성 및 실리카 그물구조 형성에 미치는 영향을 고려하여 TEOS/EtOH의 몰비는 10으로 고정하였다. 첨가제로 HG를 첨가했을 때 매우 균일하고 깨끗한 박막을 제조할 수 있었다. 그리고 HPC는 TET 졸 초기의 점도를 높여 첨가제를 사용하지 않은 용액보다 막의 두께를 1회 코팅당 50Å 정도 더 두껍게 형성시킬 수 있었다.

3. 2. 유기 NLO 물질이 도입된 실리카 박막의 특성

TET 졸에 비선형 유기염료인 MNA, Carbazole 1

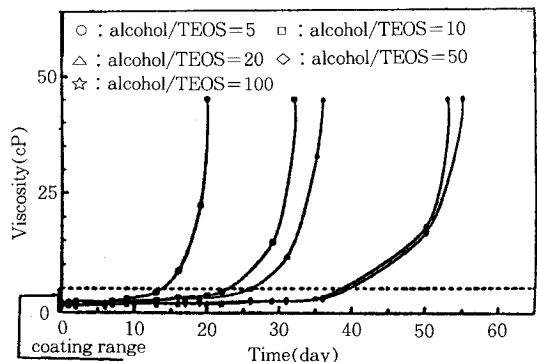


Fig. 3. Viscosity change of silica sol with time.

그리고 Carbazole 2를 첨가하여 만든 복합 필름의 UV 흡광도 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. MNA가 도입된 복합박막의 최대 흡광도는 383nm에서 나타나며, Carbazole 2는 380nm 에서 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH group이 부착된 Carbazole 1은 420nm 에서 나타났고, DR 1은 452nm에서 나타났다. Carbazole이 도입된 실리카 박막에서 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH 기가 부착된 Carbazole 1이 좀더 장파장으로 이동하였다.

또한 이들 시료를 공기중에서 100℃로 열처리하여 조합된 유기물질들이 열적으로 퇴화되는 정도를 UV 흡광도로 측정하여 Table 1에 나타내었다. 여기서 A<sub>0</sub>는 열처리 전 복합필름의 흡광도이며 A는 열처리 후의 흡광도이다.

100℃ 열처리 후, 흡광도의 감소는 Carbazole 1 > MNA >> DR 1 > Carbazole 2의 순이었으며 이는 NLO 유기물질이 승화나 열분해에 의해 복합박막 중에서 NLO 유기물질의 함량이 감소하기 때문으로 사료된다. MNA의 경우는 표면에 승화되어 석출된 MNA 분말을 확인할 수 있었다. 비슷한 구조를 갖는 Carbazole 1과 Carbazole 2의 경우, 열적 안정도의 이러한 차이는 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH 관능기를 갖는 Carbazole 1은 겔화 과정에서 실리카 졸과 화학 결합을 할 수 있으나, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>의 관능기를 가진 Carbazole 2는 실리카 졸과 화학결합을 형성할 수 없기 때문이다. 특히 DR

Table 1. Absorbance Change of NLO Dye Incorporated Silica Films

NLO dye	Absorbance Change(A/A <sub>0</sub> )
Carbazole 1	0.49
MNA	0.69
DR 1	1.15
Carbazole 2	1.20

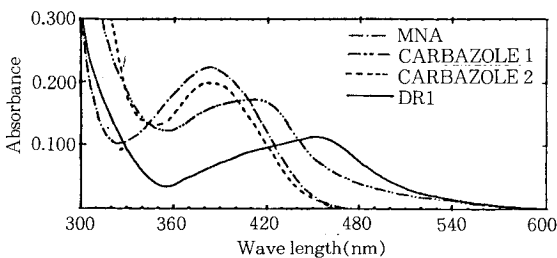


Fig. 4. UV Spectra of organic compounds incorporated silica films.

1과 Carbazole 1이 조합된 실리카 박막은 안정한 흡광도를 가졌고 열처리 후 흡광도도 약간 증가하였다. 이는 DR1과 Carbazole 1이 모두 말단에 -OH기를 가지고 있는 것과 관계있다고 사료되며 여기서 제공된 실리카 구조의 열안정성과 열처리하는 동안에 다공성 실리카구조의 치밀화에 의해 복합박막의 광학적 투과성이 증가된 결과로 설명이 가능하다[7].

Fig. 5는 Carbazole 1이 조합된 필름을 100℃에서 15kV 로 corona 편극화한 후 2차적인 완화 과정을 거치는 동안에 얻어진 UV 스펙트럼이다. 편극화 후 5분 뒤에 얻어진 그림 5-(b)를 살펴보면 편극화 하기전(a)과 비교하여 10% 감소하였는데, 이는 실리카 망상구조에 결합된 Carbazole 1이 전기장에서 극성을 가진 상태로 배열을 하였기 때문이다. 또 전기장을 제거시킨 후 상온에서 12시간 방치 후 흡광도가 약간 회복된 것을 알 수 있는데(c), 이는 Carbazole 1이 시간이 지남에 따라 비규칙적으로 이완되어 가고 있기 때문이다.

졸-겔법에 의해 제조된 비선형 광학 재료의 편극화 및 완화과정을 보다 자세히 살펴보기 위해 in-situ로 편극화를 하여 이를 Fig. 6에 나타내었다. 온도를 실온에서부터 85℃까지 변화시키면서 전기장을 가한 뒤 흡광도의 변화를 관찰하였다. 전기장을 걸었을 때는 즉시 유기염료가 일정한 배향을 하므로 자외선 흡광도가 감소하나, 전기장을 제거시키면 같은 온도에서 다시 자유배향을 하므로 흡광도가 회복된다는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 초기 상온에서의 흡광도 0.144에 비하여 85℃로 가열한 뒤의 흡광도가는 0.135로 감소하는 반면 이완되는 속도는 느리다는 것을 알 수 있다. 따라서 온도를 상승시켜 전기장을 걸

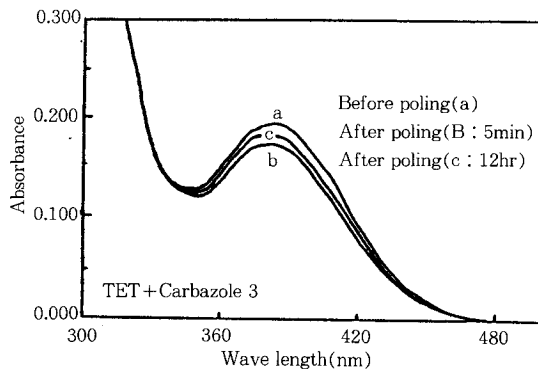
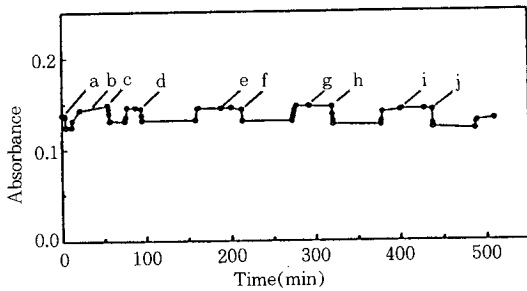


Fig. 5. UV Spectra variation of NLO film with polarizing time.



- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| a: H. V. on(R. T.) | f: H. V. on(60°C)  |
| b: Heater on(42°C) | g: Heater on(78°C) |
| c: H. V. on(42°C)  | h: H. V. on(78°C)  |
| d: H. V. on(42°C)  | i: Heater on(85°C) |
| e: Heater on(60°C) | j: H. V. on(85°C)  |

Fig. 6. The change of UV absorbance in Carbazole 1 incorporated silica film.

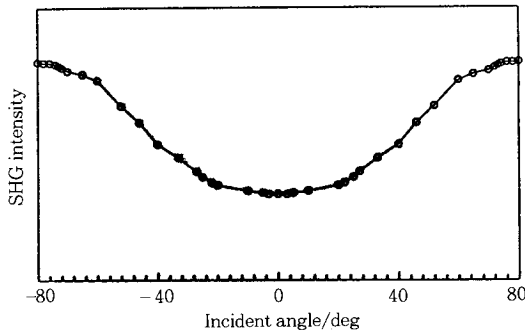


Fig. 7. SHG intensity change for incident angle in DR1 incorporated silica film.

어주면 이완 속도가 감소하므로 유기 염료의 열 분해가 일어나지 않는 온도까지 상승시켜 전기장을 가한 뒤 유기 염료를 일정하게 배향된 상태로 고정시켜 졸-겔법을 이용해 복합박막을 만들면 편극이 유지된 상태로 비선형 특성치를 갖는 광학 재료를 만들 가능성이 있으나, 좀더 이완이 적은 내열성 유기물질에 대한 개발 및 검토가 필요하리라 사료된다.

복합필름에 배향된 유기물의 비선형 광학특성을 레이저를 입사광으로 사용하여 입사각을 회전시키면서 second harmony generation (SHG)를 측정하여 Fig. 7에 실었다. DR 1이 조합된 박막의 경우 입사각의 변화에 따라 SHG 강도가 변화했으며, 이로부터 유기물이 도입된 실리카 복합박막에서도 비선형 광학적 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다[15]. 그러나 Carbazole 1으로부터는 SHG 측정이 불가능

하였다. 이는 DR 1이 Carbazole 1 보다 SHG 값이 크기 때문에 보여지며 측정을 위해서는 좀더 높은 농도의 NLO 복합박막을 제조해야 할 것이다.

#### 4. 결 론

1. 졸-겔공정에 의해 비선형 광학물성을 가진 MNA, Carbazole 및 DR1 을 실리카 박막구조에 도입이 가능하였다.
2. 실리카 박막에 도입된 유기물질 중 말단기에 -OH 관능기를 가진 NLO 유기물질의 내열성이 우수하였다.
3. DR 1 이 도입된 실리카 복합박막에서 SHG의 측정이 가능하였다.

#### 참고문헌

1. N. Bloembergen, "Nonlinear optics", Benjamin, N. Y. (1965).
2. G. I. Stegeman, *J. Opt. Soc. Am. Bull*, **6**, 652 (1989).
3. B. Clymer, *J. of Opt. Eng.*, **24**, 74 (1985).
4. D. J. Williams, "NLO properties of organic and polymeric materials", Am. Chem. Soc.(1983).
5. S. P. Moulick and B. N. Gosh, *J. Ind Chem. Soc.*, **40** (1963).
6. D. W. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1597 (1985).
7. D. E. Clark, "Ultrastructure processing of ceramics glass and composites", Wiley, New York (1984).
8. J. Wenzel, *J. of Non-cryst. Solids*, **73**, 693 (1986).
9. D. S. Chermia, "NLO properties of Organic molecules and Crystals", Academic Press, Vol 1, 2 (1987).
10. T. Yamada, N. Niizeki, and H. Toyoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 151 (1967).
11. M. Ito, S. Hosino, and H. Yokota, Proc. of 1st International Workshop on NLO Active Materials, Oct. (1991).
12. K. S. Lee, Korea-Japan Joint Forum 91 Organic Thin Film, Oct. (1991).

13. C. W. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad, and F. E. Karasz, *Polymer*, **32**, 60 (1991).
14. U. B. Utigam, *J. of Non-cryst. Solids*, **110**, 163 (1989).
15. H. Sasabe, *Polymer Journal*, **23**, 147 (1991).