

## 유기염료가 복합화된 타이타니아 박막재료의 이차비선형광학특성에 관한 연구

임선진 · 광현태 · 최동훈\* · 박수영\* · 김낙중\*

국민대학교 화학과  
\*한국과학기술연구원

### Second-Order Nonlinear Optical Properties of Organically Modified Titania Thin Film

Sun Jin Lim, Hyon Tae Kwak\*, Donghoon Choi\*, Soo Young Park\*, Nakjoong Kim\*

Department of Chemistry, Kookmin University

\*Frontier Polymer Laboratory, KIST

**초 록** 타이타니움이소프로폭사이드의 가수분해로 타이타니아 졸용액을 제조하고 그 특성을 조사하였다. 용매, 촉매 그리고 물의 양이 졸의 안정도에 미치는 영향을 조사하고, 서로 다른 온도에서 졸용액의 전단점도를 측정하여 그 각각의 gel time을 알아보았다. 안정한 조성의 졸용액을 이용하여 광학적으로 투명하고 균일한 타이타니아 박막을 제조할 수 있었다. 또한, 이차비선형 활성단을 도입한 후에도 좋은 박막을 제조할 수 있었다. 제조된 박막은 3~5kV, 50~100°C 온도범위에서 코로나 분극 처리 하였다. 632.8nm He-Ne레이저를 이용하여 측정한 일차 전기 광학 상수,  $r_{33}$ 는 1.5~5pm/V로서 경시 안정성을 나타내었다.

**Abstract** The polymeric titania sol was prepared via partial hydrolysis of titanium isopropoxide and its characteristics were investigated. The effect of solvent, catalyst and water content on the sol stability was investigated. The shear viscosities of sol solution at different temperatures were measured to determine the gel time. Employing the spin coating technique, optically clear and transparent titanium oxide thin film was fabricated. Even after doped with second-order nonlinear optical(NLO) active monomers, the film quality was maintained very homogeneous. The film was corona-poled under 3~5kV at 50~100°C range. The electro-optic coefficient,  $r_{33}$ , was measured to be 1.5~5pm/V using the wavelength, 632.8nm from He-Ne laser.

### 1. 서 론

졸-겔 공정<sup>1~12)</sup>은 용액을 이용하여 세라믹스를 합성하는 방법으로 간단한 실험설비로 분말, 박막, 섬유, 덩어리 등의 여러 형태를 제조할 수 있다. 1930년경에 시작되어 1970년경부터는 본격적으로 코팅막의 제조, 합성 과정, 표면상태, 박막구조 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다<sup>16)</sup>. 졸-겔 코팅 기술은 일반적으로 금속 또는 금속성 원소가 유기리간드(alkoxy)에 결합된 저분자 화합물의 용액으로부터 수화, 축합, 코팅, 건조, 열처리에 의해 해당 금속의 산화물 박막을 형성시키는 방법으로서, 그 성막 공정이 매우 간편함은

물론, 막후 및 막특성 조절이 용이하며, 생성 박막의 순도와 투명성이 우수하여 기능성 박막 제조의 이상적 방법으로 주목되고 있다<sup>9)</sup>. 특히 이 방법은 용액의 제조시 특수 기능을 갖는 유기 염료를 첨가시켜 가공함으로써 산화물 박막의 뛰어난 열안정성, 투명성과 염료의 기능성이 잘 조화된 유기-무기 복합박막을 형성시킬 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다.

본 연구에서 진행되고 있는 전기 광학 변조 장치에 응용될 새로운 유기-무기 복합시스템<sup>13~14)</sup>의 개발은 이미 선진 각국에서도 그 중요성을 인정받고 있다. 이에 본 연구에서는 무기계, 타이타니움옥사이드를 출발물질로 하

여 줄-겔 공정을 거쳐 균일한 박막을 제조하고, 이를 매질로 하여 비선형성을 조사할 수 있는 유기 비선형 단량체를 투입하여 그 비선형성에 관하여 전기 광학 효과에 의해 현상을 관찰 분석하여 그 효과와 안정성을 극대화하는데 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서 사용한 재료는

(a) Precursor : titaniumisopropoxide(TTIP, Aldrich Chem. Co., 97%)

(b) Solvent : methanol(MeOH, J.T. Baker. Inc.), ethanol(EtOH, Merk Co.), 1-propanol(PrOH, J.T. Baker. Inc.), butanol(BuOH, Cica reagent), chloroform(Orient. Chem. Ind.), tetrahydrofuran(THF, Orient. Chem. Ind.), N, N-dimethylform amide(DMF, Kanto Chem. Co.),

(c) Catalyst : hydrochloric acid(Junsei Chem. Co.), triethylamine(TEA, Junsei Chem. Co.)

(d) 유기염료 : Disperse Red-1(DR-1, Aldrich Chem. Co.), N-(4-Nitrophenyl)-(L)-prolinol(NPP)

(e) 기타 : polymethyl methacrylate(PMMA, Yoneyama Chem. Ind.)

이외에도 가수분해를 위하여 증류수를 사용하였다.

### 2.2 타이타니아졸의 제조 및 특성조사

#### 2.2.1. 용액제조

타이타니아졸을 제조하기 위해, 상온에서 유리병에 타이타니움이소프로폭사이드(TTIP)를 넣고 잘 교반하면서 용매(전체 사용량의 1/2)를 첨가한다. 여기에 H<sub>2</sub>O, 촉매(HCl, TEA), 그리고 용매(남은 1/2)을 혼합한 용액을 교반하면서 첨가한다. 이때 TTIP에 대한 용매, 촉매, 물의 양을 변화시켜 졸을 제조하여 각각의 겔화 거동을 조사하였다.

#### 2.2.2. gel time측정을 위한 전단점도(shear viscosity)거동

Brookfield viscometer(model LVTDV-II)를 사용, 식 1과 같은 전단속도와 전단응력 사이의 관계를 이용하여 전단점도를 구하여 온도 변화에 따른 gel time의 변화를 관찰하였다. 같은 물조성의 졸용액(TTIP : BuOH : H<sub>2</sub>O : HCl=1 : 0.025 : 3.7 : 0.8)을 제조하여 각각 20°C, 30°C, 38°C의 항온조에서 전단점도를

측정하였다. 온도에 따른 전단점도의 변화를 측정하여 gel time을 구하였으며, 안정한 졸을 형성하는 조건을 평가하였다.

$$\text{전단점도} (\eta) = \frac{\text{전단응력(shear stresses)}}{\text{전단속도(shear rate)}} \quad (1)$$

#### 2.2.3. 일차 전기 광학(linear electro-optic)성질에 대한 연구

##### 2.2.3.1. 이차 비선형 시료 제조

DR-1, NPP를 1-propanol에 녹여 titania sol 용액(TTIP : 1-PrOH : H<sub>2</sub>O : HCl=1 : 8 : 1 : 0.08)에 잘 혼합하여, 이 용액을 ITO glass위에 스핀 코팅 방법(800~1000rpm)에 의해 약 0.5~1 $\mu$ m 두께의 박막을 형성시킨다. 제조된 박막은 모두 이차 비선형 광학 특성의 발현을 위하여 건조 및 열처리시 wire-plane 구조로 설계된 코로나 분극장치를 이용하여 박막을 3~5kV, 50~100°C 온도범위에서 분극처리하였고, 분극처리 전후의 흡광도 변화는 Shimadzu UV 240을 이용하여 UV-VIS spectrum으로 평가하였다.

##### 2.2.3.2. 전기 광학 상수(electro-optic coefficient, r<sub>33</sub>)의 측정

본 연구실에서는 1990년에 C.C. Teng<sup>15)</sup>등에 의해 발표된 바 있는 "simple reflection technique"을 응용하여 전기광학 상수를 측정하였다. 632.8nm He-Ne 레이저(power=10mW)을 사용하였고, Fig. 1에 측정장치에 대한 설명도를 나타내었다. 먼저 시료를 분극처리한 다음 PMMA박막(~0.1 $\mu$ m)을 입혀 보호막을 형성하고, ITO전극 반대편에 진공 증착 방법으로 금전극을 형성시켜 샌드위치형의 마지막 시료를 제조하였다. 그 시료를 측정장치에 고정시키고, 레이저빔의 입사각도를 22.5도로 조정하였다. 일반적으로 광이 유전체를 통과할 때 "TE(transverse electric)"모드와 "TM(transverse magnetic)"모드 각각에 있어서의 위상차가 일어난다. 이들 각각의 위상변화의 차이로 전기 광학 상수를 계산할 수 있는데 이는 편광자(polarizer)와 검광자(analyzer) 사이의 각도의 차이를 90도로 고정하여 그 차이를 측정할 수 있다. 이와 같은 측정의 원리에 따라 편광자와 검광자의 각도의 차를 90도로 조정하였다. 입사된 광이 금전극에서 반사되어, quarter wave plate, 검광자를 통과하여 검출기에 광이 들어가게 된다. 변조된 광원의 작은 신호는 lock-in-amplifier (Stanford Research Model 510)를 사용하여

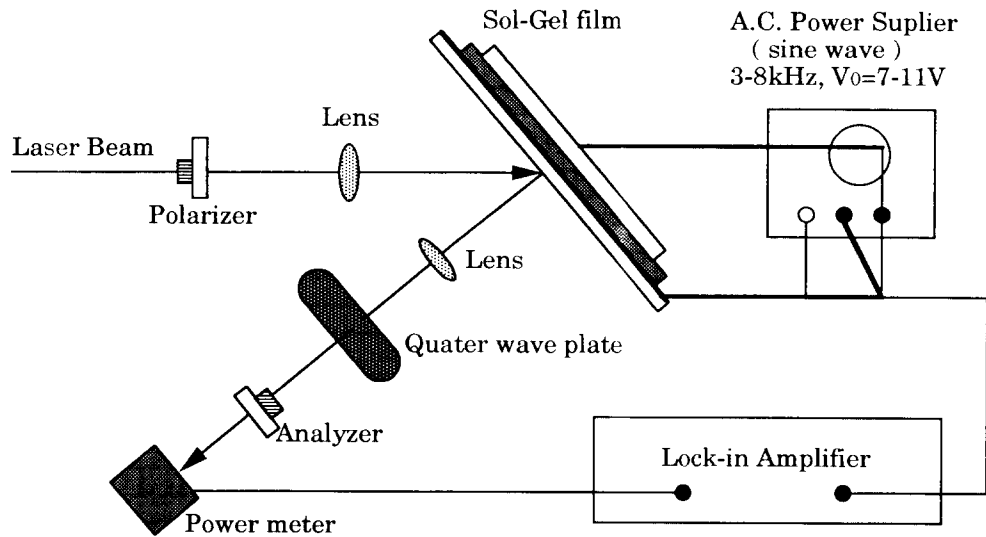


Fig. 1. Simple reflection technique for measuring the linear electro-optic coefficient,  $r_{33}$ .

측정할 수 있었다. 반사되어 나오는 빔을 90도 위상변화 장치를 이용, 빔의 최고세기의 반으로 조절하여 선형 전기 광학 성질이 극대화할 수 있는 조건으로 맞추어 놓는다. 이때 출력전압이 7~11V이고, 주파수는 3~8kHz인 sine파형의 교류전압을 전극양단에 걸어준다. 이때 매질을 통해 변조되어 나오는 작은 신호를 lock-in amplifier로 측정하여 다음에 명시한 식 2와 3으로 전기 광학 상수를 구할 수 있다. 이때 33으로 표시된 것은 분극처리된 방향, 즉 표면에 수직인 방향의 tensor요소로 분류된다. 여기서  $I_m$ 은 변조되어 나온 빔의 진폭을 나타내고,  $V_m$ 은 주어지는 교류전압이고,  $I_c$ 는 최고 빔세기의 반값을 나타낸다.

$$I_m/I_c = \delta\psi_{sp} \quad (2)$$

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

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 타이타니아졸의 제조

본 실험에서는 물과 촉매 그리고 용매의 양을 변화시켜 가면서 안정한 타이타니아 졸용액을 제조하기 위한 조성을 찾고자 하였다. 박막 코팅시 사용되는 졸용액에서는 물과 촉매의 양이 균일한 필름을 만드는데 중요한 요인으로 작용한다. 즉, 물의 양에 따라 투명한

용액이 되기도 하고 산화물이나 수산화물의 침전이 생기기도 하며 또는 급격히 겔화되기도 한다. 적당한 조건을 찾기 위해 다양한 조성으로 제조된 졸용액을 상온에서 일주일 이상 방치하여 숙성시킨후 편광현미경으로 그 투명성을 확인하였다. 이들 용액제조시 사용되었던 촉매, 물의 양 등 그 자세한 조성은 다음 Table 1에서 볼 수 있다. U는 불안정한 졸을,

Table 1. Experimental Composition for Sol Solution  
(1-PrOH:1-propanol, THF:tetrahydrofuran)  
(mol ratio)

TTIP	1-PrOH	H <sub>2</sub> O	HCl	TEA	
1	1	1	0.08		U
1	4	1	0.08		S
1	8	1	0.08		S
1	0.5	3.7	0.8		S
1	8	3.7	0.8		S
1	6.4	0.615		0.129	S
1	8	1		0.05	S
TTIP	THF	H <sub>2</sub> O	HCl	TEA	
1	8	1	0.02		U
1	8	1	0.08		U
1	0.5	3.7	0.8		S
1	1	3.7	0.8		S
1	2	3.7	0.8		S
1	8	3.7	0.8		S
1	6.4	0.615		0.129	U
1	8	1		0.05	U

S는 안정한 졸을 의미한다. 또한 일반적으로 졸-겔법에 사용되어왔던 methanol, ethanol, 1-propanol, butanol 등의 알코올 이외에 유기극성 용매로 THF, DMF를 사용하여 안정한 졸상태를 유지하는 조건을 확립하고자 하였다. 이는 본 연구에서 수행될 이차 비선형 활성 염료를 혼합하여 박막을 제조할 때 이러한 염료들이 일반적으로 알코올에는 용해성이 나쁘기 때문에 이를 개선하고 박막제조후 분극처리시 빠른 건조로 인한 균열을 방지하기 위해 용매의 증기압과 끓는점등을 고려한 다양한 용매의 개발이 필요하기 때문이다.

**3.2. gel time 측정을 위한 전단점도(shear viscosity) 거동**

본 실험에서는 졸용액이 겔화되기까지의 시간인 gel time을 측정하여 졸용액의 성질을 알아보기 위해 장시간의 점도의 경시 변화를 linear recorder로 집적하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 이와같은 실험은 용액을 가수분해시키고 숙성과정에 들어가서 그 안정된 졸용액을 어느 온도에서 얼마나 오래동안 유지하는가에 대한 정보가 된다. Fig. 2의 결과로부터 2000분 이내에서는 어느 온도에서든 충분한 숙성후에 광학적으로 투명하고 균일한 필름을 제조할 수 있었다.

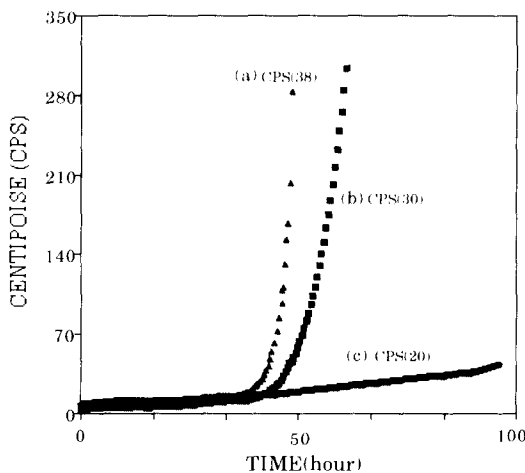


Fig. 2. Relationship between the shear viscosity and aging time in sol-gel process using TTIP.  
(a) 20°C (b) 30°C (c) 38°C

**3.3 이차 비선형 특성에 관한 고찰**

**3.3.1. UV-VIS 흡광 스펙트럼 결과**

통상적으로 전기장을 걸고 온도를 높여서 분자배열을 조절하는 공정을 “분극처리(poling process)”라 한다. 주로 분자구조에서 유도될 수 있는 쌍극자 모멘트의 벡터성분을 원하는 방향으로 크기를 증가시키는 방법으로 이차 비선형 물질 이외에 고분자 압전성의 유도에도 이용되었다. 보통 고분자 구조는 그 결정상이 점대칭 구조로 배열되어 있다고 알려져 있다. 이차 비선형 활성단의 분자 개개의 일차 분자 초분극률(first molecular hyperpolarizability,  $\beta$ )은 매우 높더라도 그를 포함하는 거대구조, 즉 고분자 구조에서는 이들의 결정상의 형태에 따라 그 정도가 의존된다. 점대칭상으로 가정하면 우리가 최종적으로 구하려는 이차 비선형 계수 또는 감수율이 0값이 나오게 된다. 그러므로, 이러한 대칭성을 파괴하여 이방성 구조로 변화시키기 위하여 이와같은 분극처리가 필요한 것이다. 졸-겔법에 의하여 제조되어진 박막들은 모두 투명하며 눈으로 보기에 모두 등방성 구조라 할 수 있다. 이러한 등방성 상태에서는 이차 비선형 구조를 관찰할 수가 없으므로 본 연구실에서 만들어진 모든 박막은 코로나 분극처리하였다. 분극처리 후 그 투명도나 어떤 상해도 가해지지 않은 점을 미루어 보아 성공적인 시료제조가 행하여졌음을 알 수 있었고 물론 더욱 높은 전장과 높은 온도에서 오래 처리하면 그 비선형성은 극대화될 가능성이 크지만 이차 비선형 유기 단량체의 손상을 막고, 박막의 광학적 투명성을 유지하기 위하여 온화한 조건에서 처리하여 이차 비선형 성질을 관찰하고자 하였다. 분극처리후 분자구조의 변화를 연구하기 위하여 UV와 Visible영역에서 흡광 스펙트럼을 기록하였다. 박막을 분극처리하여 이차 비선형성 유도여부를 확인하는 방법으로 주로 이 UV-Vis 흡광 스펙트럼을 이용하였다. 이차 비선형성 발현 원리에 따라  $\pi-\pi^*$ 에너지 전이되는 피크를 가지고 그 전자의 비편재 효과의 정도를 가늠할 수 있는데, 분극처리하지 않은 DR-1 박막을 측정하였을때 흡수 최고치는 500nm에서 나타나고, 분극처리된 후에는 그 분자 배향 구조가 변함에 따라, 에너지 준위가 준 안정적인 상태가 된다. 그러면서 흡광 스펙트럼상에서 흡수 최고치가 나오는 파장이 장파장쪽으로 1~2nm이동하며 강도가

낮아짐을 관찰할 수가 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 분극처리후에  $\pi-\pi^*$ 에너지 전이되는 피크의 위치변화와 그 흡광도가 감소하는 현상이 관찰되었다. 이로써 일단은 박막의 구조가 점대칭상 결정구조에서 비대칭상, 다시말해서 이방성 구조로 전이되었다는 증거를 얻

을 수 있었다. NPP박막의 경우도 마찬가지로 분극처리에 흡수 최고치는 400nm에서 나타나고, 분극처리된 후에는 흡수 최고치가 나오는 파장의 장파장쪽으로 이동과 그 강도가 낮아짐을 관찰할 수가 있었다.

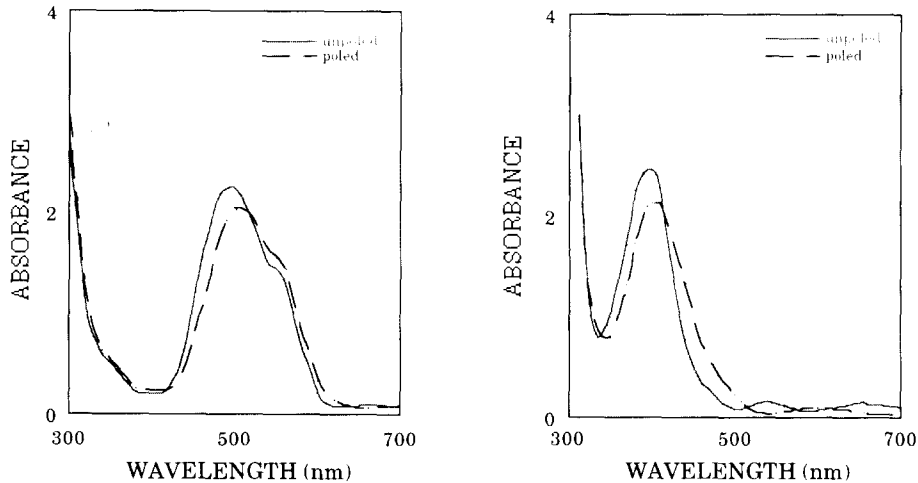


Fig. 3. UV-VIS absorption spectra of unpoled and poled film doped with 6wt.% DR-1, NPP.

### 3.3.2. 유기염료가 복합화된 타이타니아 박막의 이차 비선형 광학 특성 연구

안정한 졸용액을 형성하는 조성을 이용하여 제조된 타이타니아 박막은 그 투명도나 균일한 박막 형성능에 있어 기존의 고분자 박막에 비교하였을때 아주 우수한 것으로 알려져 있다. 이것은 이차 비선형 활성단을 도입한 후에도 그대로 유지되었다. 졸-겔 공정에 의하여 제조된 박막은  $1\mu\text{m}$ 이하의 두께를 가지므로 전기 광학 측정용 sandwich형의 시료를 제작하는데 어려움이 있어 코로나 분극처리된 박막위에 보호막으로 polymethyl methacrylate (PMMA) 박막층을 입혀주어 그 단점을 극복할 수 있었다. 마지막으로 그 위에 금을 증착하여 "simple reflection method"에 의하여 선형 전기 광학 상수를 측정할 수 있었다. 전기 광학 상수 측정 결과 동일한 분극처리조건, 동일한 용액 조성에 의해 제조된 분극처리하지 않은 박막과 분극처리한 박막은 그 효과면에서 차이를 보였다. 분극처리하지 않은 박막은 역시 전기 광학 효과를 보이지 않았고, 분극처리한 박막은 작은 변조 신호를 lock-in amplifier로 집적할 수 있었다. 이로부터 데이

타들과 광학상수들을 얻어 각각의 상수들을 식 2, 3에 대입하여 최종  $r_{33}$ 상수를 계산할 수 있었다. 이때 굴절율은 1.5~1.6으로 가정하여 계산하였으며 상수의 오차영역은 3% 정도가 된다. Table 2에 그 값을 나타내었는데 1.5~5pm/V영역으로 비교적 낮은 값을 보이나 이

Table 2. The Calculated Electro-optic Coefficient,  $r_{33}$  (pm/V)

	$I_m(\mu\text{V})$	$I_r(\text{mV})$	$I_m/I_r \times 10^3$	$r_{33}(\text{pm/V})$
6%DR-1	0.76	58	0.013	1.5~2
6%NPP	1.97	37	0.053	4~5

는 이차 비선형 활성 단량체의 낮은 농도나 분극처리지 낮은 전기장에 기인한 것으로 본다. 이는 이차 비선형 활성 물질의 농도를 증가시키고, 코로나 전장을 높이면 개선될 것으로 보인다. 일차 전기 광학 상수는 분극처리 직후 필름상의 표면전하를 완전히 사라지게 한 후 측정하였고 측정된 상수의 안정성을 보기 위하여 1주일, 2주일 그리고 한달후 측정 한 상수에 있어서 그 안정성을 살펴본 결과 한달후 측정 한 상수 값이 처리직후의 상수와

동일하게 측정된 바 고분자계에서의 guest-host system보다 그 안정성이 매우 좋다고 평가되었다. UV-Vis spectrum의 변화도 그대로 유지되었다. 고분자계 guest-host system에서는 고온에서 고분자계의 자유 부피가 증가하여 분극처리된 분자들의 배향이 다시 원위치로 randomization되는 현상을 보인다. 그에 반해 졸-겔 공정에서의 박막은 이차 비선형 활성 단량체의 분해온도 아래에서는 처리 온도가 높으면 그 내부구조가 더욱 치밀하여져 유기물질의 배향성을 더욱 고정화 해준다. 앞으로 타이타니아 박막을 매질로하여 더 큰 이차 비선형성을 갖는 화합물을 이용하여 그 농도, 코로나 분극처리시 높은 전압을 걸어주면 전기 광학 상수는 훨씬 개선될 것이라 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 졸-겔 방법을 이용하여 타이타니아 박막을 제조하고, 그 유기염료 복합체의 이차 비선형 광학 성질에 관하여 알아보았다. 이와같은 결과로 얻은 안정한 조성을 택하여 스핀 코팅 기술에 의하여 균일하고 투명도가 좋은 타이타니아 박막을 제조할 수 있었으며, 이차 비선형 활성단을 도입한 후에도 안정성을 나타내었다. 제조된 약 6wt.% 이차 비선형 활성단이 복합된 졸-겔 박막은 3~5kV, 50~100°C의 비교적 온화한 조건에서 코로나 분극처리하였으며, simple reflection method에 의하여 632.8nm의 He-Ne 레이저를 사용하여 전기 광학 상수를 측정하였다. 전기 광학 상수,  $r_{33}$ 는 1.5~5pm/V로서 경시 안정성을 보였다. 이는 이차 비선형 활성단의 농도나 분극처리 전압을 높여주면 좋은 효과를 얻을 수 있으리라 기대된다. 타이타니아 매질을 사용하면 기존의 유기 고분자 매질에서의 guest-host system과 비교하였을때 이차 비선형 활성도가 온도에 관계없이 매우 안정하다는 결론을 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science" : Academic Press, (1990)
2. L.C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes", (1988)
3. S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, **48** 31 (1982)
4. J. Martinsen, R.A. Figat and W. Shafer, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **32**, 145 (1984).
5. N.D.S. Mohallem and M.A. Aegerter, J. Non-Cryst. Solids, **100**, 526 (1982)
6. H.W. Lee, G.D. Kim, H.J. Jung and C.E. Kim, J. Korean Cer. Soc., **28**, 60 (1991)
7. T. Yokoo, K. Kamiya and S. Sakka, Denki Kagaku, **54**, 284 (1986)
8. S. Sakka, K. Kamiya and Y. Yoko, ACS Symposium Ser., **360**, 345 (1988).
9. 김경용, 김왕섭, 선호님, 박진채, 강선모, "산업전자기기용 첨단 부품소재 실용화 개발", 한국과학기술연구원, (1991)
10. S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids, **73**, 651 (1985)
11. J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, **100**, 162 (1988)
12. D.R. Ulrich, J. Non-Cryst. Solids, **100**, 174 (1988)
13. C. Claude, B. Garatz, Y. Okamoto and S.K. Tripathy, Polymer Preprints, **34** (1), 709 (1993)
14. H. Schmidt and H. Wolter, J. Non-Cryst. Solids, **121**, 428 (1990)
15. C.C. Teng and H.T. Man, Appl. Phys. Lett., **56**(18), 1734 (1990)
16. H. Schroeder, "Physics of Thin Films", **5**, pp.87, Academic Press, New York, (1969)