

Sol-Gel법을 이용한 (0.8PPV+0.2DMPPV)/Silica Glass, Borosilicate Glass 복합체의 합성과 그 특성

이병우 · 김병호 · 윤영권* · 한원택*

고려대학교 재료공학과

*한국생산기술연구원

(1997년 8월 16일 접수)

Synthesis and Their Properties of (0.8PPV+0.2DMPPV)/Silica Glass, Borosilicate Glass Composites by Sol-Gel Process

Byung Woo Lee, Byong Ho Kim, Young Kwon Yoon* and Won-Taek Han*

Department of Materials Engineering, Korea University, Seoul, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Chonan, Korea

(Received August 16, 1997)

요 약

Sol-Gel법을 이용하여 (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer와 silica 유리 및 borosilicate계 유리가 hybrid의 형태로 존재하는 유기 무기 복합체를 제조하였다. 유기 성분의 원료인(0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer precursor와 유리성분의 원료인 TEOS 및 TMB를 사용하여 유기·무기 복합용액을 합성하였다. 준비된 복합용액을 50°C의 진공에서 7일간 건조한 후 소성온도 150~300°C, 소성시간 2~72시간, 소성 승온속도 0.2°C/min 및 1.8°C/min의 조건으로 소성하여 유기·무기 복합체를 제조하였다. DSC분석을 통하여 polymer precursor의 elimination 반응 및 polymer의 퇴화반응을 관찰하였고, IR spectroscopy 결과로부터 Si-O 및 trans C=C 흡수 peak를 관찰하였다. 이로부터 polymer와 유리의 복합화를 확인하였으며, 이는 복합체의 UV/VIS 흡수 spectrum상에서의 conjugated polymer에 의한 흡수 peak 및 TEM 관찰로도 확인되었다. 복합체 시편에서의 흡수 peak는 순수한 polymer에서의 흡수 peak보다 단파장에서 나타났으며, 소성온도가 높을수록, 소성시간이 길수록, 소성 승온속도가 낮을수록 단파장으로 이동하였다.

ABSTRACT

The (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer and silica/borosilicate composites were synthesized by sol-gel process. The organic-inorganic hybrid solution was prepared by using of (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer precursor solution as a raw material for organic components and TEOS and TMB for glass components. Then by drying the solution in vacuum at 50°C for 7days and subsequent heat treatment in vacuum at 150°C~300°C for 2h~72h with heating rate of 0.2°C/min and 1.8°C/min, the organic-inorganic composites were synthesized. Microstructural evolution of the composites was characterized by DSC, IR spectroscopy, UV/VIS spectroscopy, and TEM. Elimination of the polymer precursor and degradation of the polymer were observed by DSC and Si-O and trans C=C absorption peaks were identified by IR spectra. The polymer was found to be successfully incorporated into the glass matrix and it was confirmed by the absorption peaks from the polymer in the UV/VIS spectra and the TEM results. The absorption peak of the composites was found to shift toward short wavelength side compared to that of the pure polymer and the amount of the blue shift increased with increasing the heat treatment temperature and heat treatment time and with decreasing the heating rate.

Key words : Sol-gel processing, PPV+DMPPV copolymer, Organic-inorganic composites, Conjugated polymer, Silica glass, Borosilicate glass.

1. 서 론

대량의 정보를 고속으로 전송하고 처리할 수 있는 광통신 및 정보처리 시스템의 구축에 필수적인 광소자 및 광전소자들의 핵심 소재인 비선형 광학재료에 최근 많은 관심이 집중되고 있다.¹⁻⁹⁾ 비선형 광학재료는 굴절률과 같은 광학적 특성이 인가되는 전기장의 세기 혹은 입사되는 빛의 강도에 따라 변화하는 등의 비선형 광학현상을 나타내는 재료를 말한다. 이러한 재료에서는 입사광의 진동수와 출력광의 진동수가 달라지거나, 재료 내에서 빛의 진행 특성이 다른 빛에 의하여 변화되는 비선형 광특성을 기대할 수 있어 SHG(Second Harmonic Generator), THG(Third Harmonic Generator) 등의 주파수 변환소자나, 광switching소자, 광modulation소자 등으로 응용이 가능하다.^{4,7)} 이러한 비선형 광학재료 중의 하나로 최근 비선형 광특성을 나타내는 유기물(polymer)과 유리를 복합화한 유기·무기 복합체가 새로운 재료로서 활발히 연구가 진행 중이다.^{8,9)}

일반적으로 유기물 비선형 광학재료는 광학적 비선형성이 크고 응답속도도 빠르나 열안정성이 나쁘고 광손실도 크다는 단점을 가지고 있다.¹⁰⁾ 상대적으로 유리재료는 광투과성과 열안정성은 우수하나 비선형 광특성이 낮다는 단점이 있다. 그런데 이 두 재료를 유리가 매질이 되고 여기에 유기 비선형 광학재료가 미세한 크기로 매질내에 분산되어 있는 형태의 복합체를 제조하면 유리의 우수한 열안정성 및 낮은 광손실 특성과 유기 비선형 광학재료의 우수한 비선형 광특성 및 응답특성을 기대할 수 있는 물질을 얻을 수 있다.¹¹⁾ 높은 온도에서 쉽게 퇴화(degradation)되는 유기비선형 광학재료를 유리내에 분산시켜야 하기 때문에 유기 무기 복합체의 제조 방법으로는 주로 저온 공정으로 복합체를 얻을 수 있는 Sol-Gel법이 이용된다.¹²⁻¹¹⁾ Sol-Gel법을 이용하여 유기 무기 복합체를 얻기 위하여 먼저 유기성분이 될 원료용액과 유리가 될 원료용액을 혼합하여 균질한 Sol을 얻은 후 이를 겔화반응, 건조 및 소성하여 복합체를 제조한다.

본 연구에서는 제3차 비선형 광특성이 우수한 것으로 알려진 PPV(poly(p-phenylene vinylene))와 DMPPV(di-methyl poly(p-phenylene vinylene))의 copolymer인 (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer를 유기성분으로 선택하고, 먼저 유리의 원료 성분인 금속 알콕사이드와 균질하게 혼합될 수 있는 (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer precursor용액을 제조하였다. Conjugated polymer중 $\chi^{(3)}$ 가 큰 것으로 알려진 DMPPV는 precursor 용액 상태에서는 상온에서 불안정하여 PPV를 0.8 mole 비로 혼합하여 precursor용액을 합성하였다.¹⁵⁾ 또한 매질

유리로는 가시광선영역에서 투광성이 우수한 silica 및 borosilicate계 유리를 이용하였으며, 원료로 silica의 경우는 TEOS(tetraethylorthosilicate), borosilicate계 유리의 경우는 TEOS와 TMB(trimethylborate)를 이용하였다. 매질유리로 borosilicate계 유리를 이용하면, 소성온도를 낮출 수 있어 유기성분 퇴화의 역제를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

복합체의 Sol-Gel 제조공정 변수가 최종 복합체의 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 매질유리의 조성, 금속알콕사이드 용액에 대한 polymer precursor용액의 첨가비, 소성 온도, 시간 및 승온속도를 변화시켜가면서 복합체 시편을 제조 하였으며, 합성된 복합체의 열특성, 결합구조특성, 광특성 및 미세구조를 DSC, IR spectroscopy, UV/VIS spectroscopy, TEM등을 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 복합체의 제조

먼저 TEOS 및 TMB등 유리의 원료가 되는 금속 알콕사이드를 용매인 에탄올, 증류수 그리고 촉매인 염산과 함께 혼합하여 금속알콕사이드 용액을 만든 후 준비된 polymer precursor용액을 혼합하여 복합용액을 합성하였다.

매질유리가 silica 유리인 경우 TEOS:C₂H₅OH:HCl의 몰비를 1:1:0.024로 혼합하여 금속알콕사이드 용액을 만든 후 (0.8PPV+0.2DMPPV) polymer precursor용액을 전체 용액에 대하여 0, 12.8, 22.7, 30.6, 37.0vol%가 되도록 변화시키면서 첨가하고 1시간 동안 교반하여 혼합하였다. 매질유리가 borosilicate계 유리인 경우에는 TEOS:C₂H₅OH:HCl의 몰비를 1:1:0.02로 혼합하여 금속알콕사이드 용액을 만든 후 polymer precursor용액을 전체 용액에 대하여 10.0vol%가 되도록 혼합한 후 1시간 동안 교반하였다. 그리고 여기에 SiO₂:B₂O₃의 몰비가 9:1, 8:2, 7:3이 되도록 TMB를 첨가한 후 1시간 동안 더 교반시켰다. 매질유리로 borosilicate계 유리를 이용한 경우, polymer precursor용액을 10.0vol% 이상 첨가하면 polymer precursor용액내에 존재하는 많은 양의 H₂O가 TMB첨가시 TMB와 반응하여 H₃BO₃를 형성하여¹⁶⁾ 백색 침전이 생기므로 polymer precursor용액의 조성은 10.0vol%로 고정하였다.

Fig. 1에 유기·무기 복합체의 제조 공정도를 나타내었다. 시편 제조를 위한 모든 공정은 상대습도가 20%이하로 유지되는 glove box내에서 수행하였으며, 합성된 용액을 petridish용기에 4 ml정도를 넣고 테프론 film으로 밀봉하여 진공 데시케이터에 넣고 50°C로 유지되는

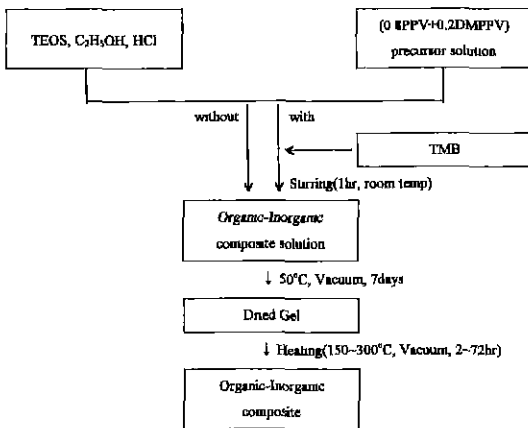


Fig. 1. Flowchart for preparation of organic-inorganic composites.

항온기에서 7일간 젤화 반응시켜 투명한 bulk건조체를 제조하였다. 이렇게 제조된 건조체는 소성온도 150, 200, 250 및 300°C, 소성시간 2, 10 및 72시간, 그리고 소성 승온속도 0.2°C/min 및 1.8°C/min 등의 조건으로 소성하여 유기·무기 복합체를 제조하였다.

2.2. 특성 분석

제조된 복합체의 열특성을 관찰하기 위하여 DSC를 이용하여 열분석 하였다. DSC 분석을 위한 시편은 50°C에서 7일간 진공 건조한 bulk형태의 시편을 마노유발에서 미분쇄하여 준비하였다. 측정은 질소 가스가 20 ml/min의 속도로 공급되는 분위기에서 승온속도 10°C/min로 하였다.

제조된 복합체내의 유기물 존재여부를 확인하기 위하여 IR spectroscopy를 이용하여 결합구조 특성을 분석하였다. 소성을 마친 bulk형태의 시편을 마노유발에서 미분쇄하여 얻은 분말과 KBr 분말을 혼합하여 pellet형태로 성형한 후 400~4000 cm⁻¹의 파장 영역에서 IR spectrum을 측정하였다.

매질유리내에 polymer가 분산되어 있는지의 여부를 확인하고 제조공정에 따른 복합체의 광특성을 분석하기 위하여 UV/VIS spectrum을 측정하였다. 소성온도, 소성시간, 소성 승온속도를 변화시켜 준비된 두께가 0.2~0.35 mm 정도의 후막 형태의 시편을 이용하여 파장 영역 200~800 nm, scanning속도 480 nm/min, slit간격 2 nm의 조건으로 광흡수도를 측정하였다. 또한 spectrum 상에 나타난 흡수 peak의 위치는 외삽법을 이용하여 결정하였다.

또한 복합체의 미세구조를 관찰하기 위하여 TEM 분석하였다. 소성을 마친 박막 형태의 시편을 ion milling

하고 carbon coating한 후 가속전압 200 kV의 조건으로 명시야상 이미지를 관찰하였다.

3. 결 과

3.1. DSC 분석

Polymer precursor 용액의 첨가비를 달리하여 준비된 silica와 (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer의 복합용액을 진공 데시케이터에 넣고 50°C로 유지되는 항온기에서 7일간 건조한 시편으로부터 얻은 DSC 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Polymer precursor를 첨가하지 않은 시편에서는 132°C 부근에서 강한 흡열 peak가 나타나는데 비하여 polymer precursor를 첨가한 시편에서는 140°C 부근에서 흡열 peak가 나타났다. 이 흡열 peak의 높이는 polymer precursor 첨가량의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 polymer precursor 용액을 첨가한 경우에는 polymer precursor 용액을 첨가하지 않은 시편에서는 관측되지 않던 발열 peak가 356~375°C 부근에서 관측되었다. 그리고 이 발열 peak의 높이는 흡열 peak의 경우와 마찬가지로 polymer precursor의 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다.

3.2. IR spectroscopy

소성이 완료된 복합체의 IR spectrum를 관찰하면 PPV+DMPPV 및 silica가 가지고 있는 trans C=C 및 Si-O 등의 화학결합 구조가 시편내에 동시에 존재하는지

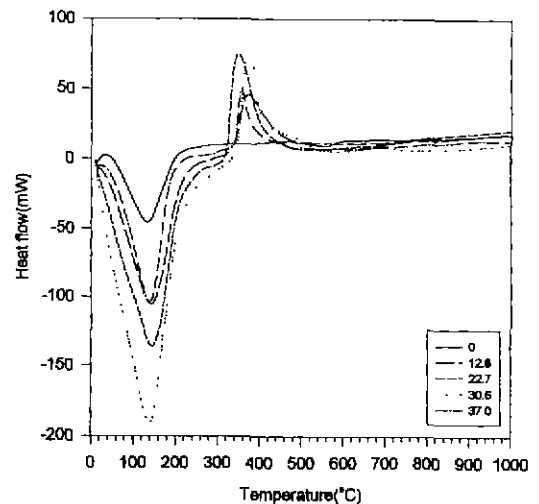


Fig. 2. DSC curves of the dried gel for (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composites with different addition of precursor solution in volume percent.

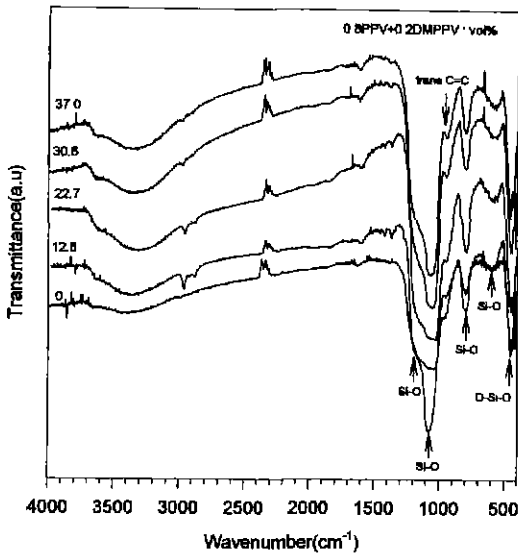


Fig. 3. IR-spectra of the (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composites with different precursor addition heat treated at 250°C for 2hr heating rate of 1.8°C/min.

의 여부를 알 수 있고 이를 통하여 유기물과 무기물의 복합화가 이루어졌는지의 여부를 간접적으로 확인할 수 있다.

Polymer precursor 용액의 첨가비를 12.8, 22.7, 30.6, 37.0vol%로 변화시켜 준비된 silica성분과 (0.8PPV+0.2DMPPV) polymer성분의 복합용액을 50°C 진공에서 7일간 건조 후 1.8°C/min의 승온속도로 250°C에서 2시간 동안 소성한 시편의 IR spectrum을 Fig. 3에 나타내었다. 460 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, 800 cm⁻¹, 1090 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹에서 나타나는 흡수 peak은 Si-O결합에 의한 흡수 peak으로 Sol-Gel공정에 의한 silica유리에서 흔히 관찰되는 흡수 peak이다.^{17,18)} 963 cm⁻¹부근에서 나타나는 흡수 peak은 유기물이 첨가됨에 따라 생성되는 trans C=C에 의한 흡수 peak으로서^{19,20)} 이 trans C=C 결합에 의한 흡수 peak이 관찰되는 것으로부터 복합체내에 유기물인 PPV+DMPPV가 존재함을 간접적으로 확인할 수 있다. 또한 polymer precursor용액의 첨가량이 증가함에 따라 관찰되는 trans C=C에 의한 흡수 peak의 높이도 증가함을 알 수 있다.

3.3. UV/VIS spectroscopy

Polymer precursor용액의 첨가비를 변화시키면서 준비된 복합체의 광흡수 spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. 이때 이용된 매질유리의 조성은 silica이고, polymer precursor용액의 첨가량은 전체용액에 대하여 0, 12.8,

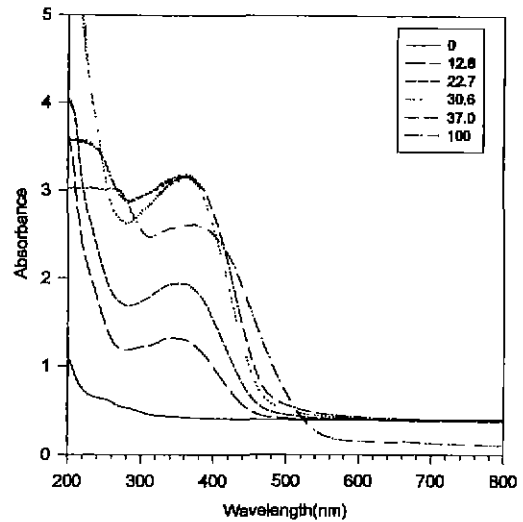


Fig. 4. UV/VIS spectra of the (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composites with different addition of precursor addition heat treated at 250°C for 2hr with heating rate of 1.8°C/min.

22.7, 30.6, 37.0, 100vol%로 변화시켰으며, 승온속도 1.8°C/min, 소성 온도 250°C, 소성 시간 2시간의 조건으로 시편을 준비하였다. 그림에서 순수한 polymer의 경우 흡수 peak가 405 nm에서 나타났으며, polymer precursor용액을 첨가하지 않은 순수한 silica시편에서는 흡수 peak가 관측되지 않았다. 이때 polymer에서 관찰되는 흡수 peak는 conjugated main chain상의 이중결합에 의한 흡수 peak인 것으로 알려져 있다.^{21,22)} 복합체 시편에서는 conjugated main chain상의 이중결합에 의한 흡수 peak가 순수한 polymer의 경우에서 관찰되는 흡수 peak보다 단파장인 360 nm부근으로 이동되어 나타났으며, polymer precursor용액의 첨가량이 증가함에 따라 흡수 peak의 높이가 증가하는 경향을 나타내었다. 이로부터 복합체 내에도 conjugated main chain구조를 갖는 유기 비선형 광학재료가 존재함을 확인하였다.

소성온도를 달리하여 준비된 복합체의 UV/VIS spectrum을 Fig. 5에 나타내었다. Silica성분에 (0.8PPV+0.2DMPPV) polymer precursor 용액을 12.8vol% 첨가한 복합용액을 0.2°C/min의 속도로 가열하여 200, 250, 300°C에서 각각 2시간씩 소성하여 복합체 시편을 준비하였다. 소성을 거치지 않은 건조 시편에서는 380 nm부근의 conjugated main chain상의 이중결합에 의한 peak와 함께 260 nm 및 290 nm 부근의 polymer precursor에 의한 흡수 peak도 약하게 관찰 되었는데, 이 흡수 peak는 소성시 잔류한 polymer precursor중 각각 sulphonium group과 trans-stilbene group에 의한 흡수 peak인 것으

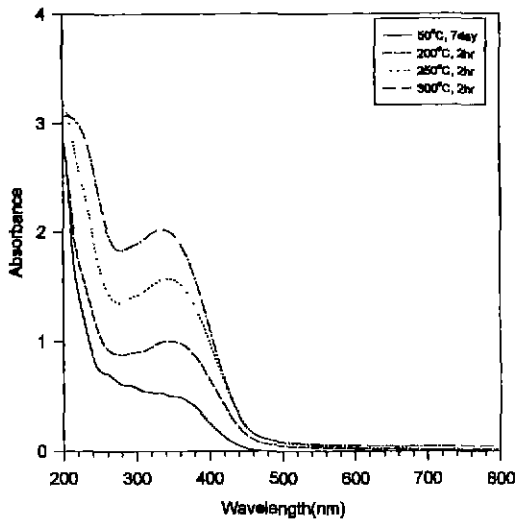


Fig. 5. Effect of heat treatment temperature on UV/VIS spectra of the (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composites with precursor addition of 12.8vol% with heating rate of 0.2°C/min.

로 알려져 있다.^{19,20)} 건조 시편을 200°C, 250°C 및 300°C에서 소성한 시편에서는 소성온도가 증가함에 따라 380 nm 부근의 흡수 peak의 높이는 점점 더 높아지는 반면에 260 nm와 290 nm 부근의 흡수 peak는 소멸되는 것을 확인 할 수 있다. 또한 380 nm 부근의 흡수 peak의 위치는 소성온도가 200°C에서 300°C로 증가함에 따라 362 nm에서 357 nm로 이동함을 확인 할 수 있다.

소성시간을 달리하여 준비된 복합체의 UV/VIS spectrum을 Fig. 6에 나타내었다. Silica성분 (0.8PPV+0.2DMPPV) polymer precursor 용액을 12.8vol% 첨가한 복합용액을 승온속도 0.2°C/min로 가열하여 250°C에서 2, 10, 72시간 동안 소성하여 UV/VIS spectrum을 측정 하였다. 모든 소성시간에서 polymer에 의한 흡수 peak가 관찰되며, 소성시간이 2시간에서 72시간으로 증가함에 따라 위치는 360 nm에서 350 nm로 이동됨을 알 수 있었다.

소성 승온속도를 0.2°C/min, 1.8°C/min로 달리하여 제조된 유기·무기 복합체의 UV/VIS spectrum을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 승온속도가 낮은 0.2°C/min 경우 시편의 흡수 peak의 위치가 약간 단파장 쪽에 위치함을 알 수 있다.

매질유리의 조성에 따른 복합체의 특성을 조사하기 위하여 매질유리의 조성을 silica, 90SiO₂-10B₂O₃, 80SiO₂-20B₂O₃ 및 70SiO₂-30B₂O₃(mole%)로 변화시켜 복합체를 제조하였다. 이때 silica인 경우 polymer precursor 용액을 전체 용액에 대하여 12.8vol% 첨가하였

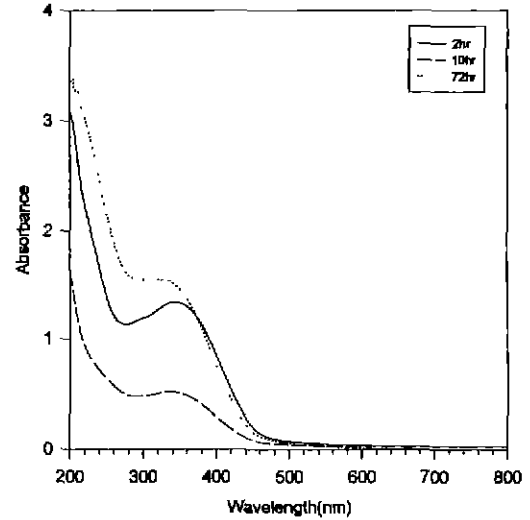


Fig. 6. Effect of heat treatment time on UV/VIS spectra of the (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composites with precursor addition of 12.8vol% heat treated at 250°C with heating rate of 0.2°C/min.

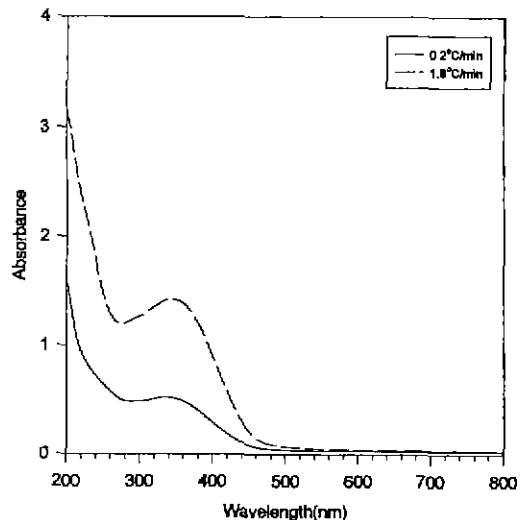


Fig. 7. Effect of heating rate on UV/VIS spectra of the (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composites with precursor addition of 12.8vol% heat treated at 250°C for 10hr.

으며, borosilicate인 경우에는 10.0vol% 첨가하였다. 모든 시편에서 소성조건은 승온속도 0.2°C/min, 소성온도 250°C, 소성시간 2시간 이었다. 준비된 시편으로부터 측정된 UV/VIS spectrum을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 silica유리에서 뿐만 아니라 borosilicate유리에서도 polymer에 의한 흡수 peak가

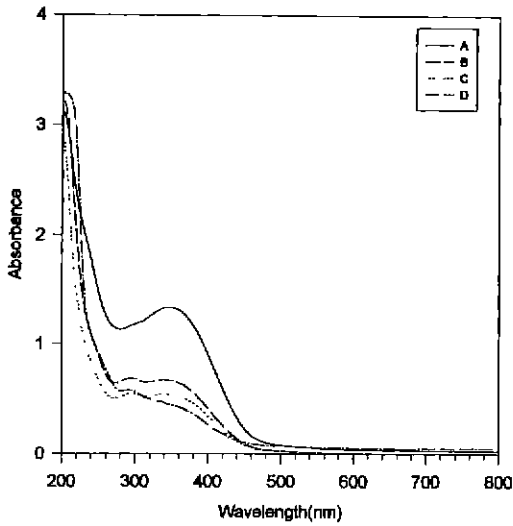


Fig. 8. UV/VIS spectra of the composites with different matrix compositions heat treated at 250°C for 2hr with heating rate of 0.2°C/min.
 A : (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ with 12.8vol% precursor
 B : (0.8PPV+0.2DMPPV)/90SiO₂-10B₂O₃(mol%) with 10.8vol% precursor
 C : (0.8PPV+0.2DMPPV)/80SiO₂-20B₂O₃(mol%) with 10.8vol% precursor
 D : (0.8PPV+0.2DMPPV)/70SiO₂-30B₂O₃(mol%) with 10.8vol% precursor

360 nm부근에서 관찰되고 있으며, silica 시편에서의 polymer에 의한 흡수 peak가 borosilicate 시편에서의 흡수 peak 보다 높은 것을 알 수 있다. 그리고 boron첨가량이 많을 수록 polymer에 의한 흡수 peak(360 nm)가 낮아졌다. 360 nm에서 관찰되는 polymer에 의한 흡수 peak와 함께 polymer precursor에 의한 흡수 peak가 260 nm와 290 nm에서 관찰되는데, 모든 시편에서 polymer precursor에 의한 흡수 peak가 관찰되는 것으로 보아 시편 내에는 elimination이 완료되지 않고 잔류한 polymer precursor가 존재함을 알 수 있다. 또한 매질유리가 silica인 시편에 비해서 polymer precursor에서 나타나는 흡수 peak가 borosilicate 시편에서 더 높게 나타났으며, boron의 첨가량이 증가할 수록 peak 높이가 증가하였다.

3.4. TEM 분석

Silica성분에 (0.8PPV+0.2DMPPV) polymer precursor 용액을 전체 용액에 대하여 37.0vol% 첨가한 복합용액으로부터 얻은 건조체를 1.8°C/min의 승온속도로 가열하여 300°C에서 2시간 소성하여 제조된 복합체 시

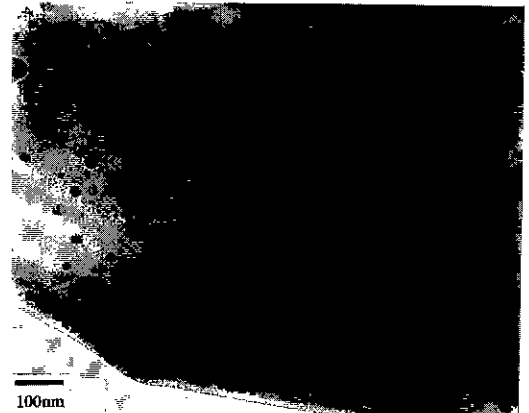
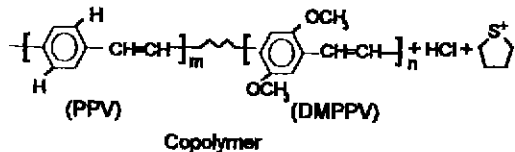
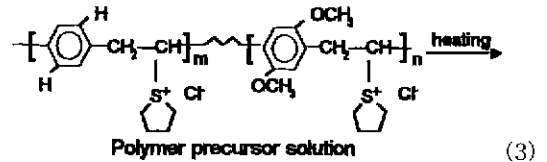
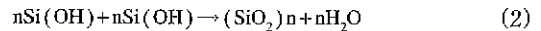
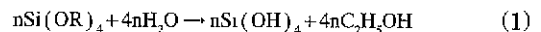


Fig. 9. TEM micrograph of the (0.8PPV+0.2DMPPV)/SiO₂ composite with precursor addition of 37.0 vol% heat treated at 300°C for 2hr heating rate of 1.8°C/min.

편으로부터 측정된 TEM이미지를 Fig. 9에 나타내었다. 직경 15~30 nm의 (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer가 구형의 형태로 silica 유리기지 내에 분산되어 존재함을 알 수 있다. 유리의 망목구조와 polymer가 서로 network 형태의 구조로 결합된 것이 아니고 단순히 물리적으로 혼재되어 있음을 알 수 있다.²¹⁾

4. 고 찰

Polymer precursor를 silica용액에 첨가할 경우 polymer precursor가 silica용액과 균일하게 혼합된 투명하고 균질한 복합용액을 이루게 된다. 이 용액이 젤화되면서 건조 및 소성과정을 거치면 silica매질 내에 polymer가 분산된 유기·무기 복합체가 제조된다. 이와 같은 유기·무기 복합체 제조 과정은 다음과 같은 반응 mechanism에 의해 일어난다.



식 (1)과 (2)는 TEOS의 Sol-Gel 공정 반응을 거쳐 silica유리가 되는 반응을 나타낸 것이며¹⁹⁾, (3)은 PPV+DMPPV copolymer precursor에서 PPV+DMPPV copolymer로 진행되는 반응을 나타낸 것이다.²⁰⁾ 위 반응식에서 볼 수 있는 바와 같이 TEOS는 가수분해반응(1) 및 중합반응(2)을 거쳐 silica유리가 되며, polymer precursor는 HCl과 tetrahydrothiophene이 precursor로부터 분리되는 elimination반응(3)을 거쳐 polymer화 된다. 이들 반응이 일어나면 필수적으로 열출입이 따르므로 반응의 발생 여부를 DSC 결과로부터 관측할 수 있다.

DSC분석으로부터 polymer precursor를 첨가하지 않은 시편에서 관찰되는 132°C부근에서의 흡열 peak는 silica 망목구조가 형성되는 Sol-Gel 중합반응(2)에 의하여 나타나는 것이다. Polymer precursor를 첨가한 시편에서 관찰되는 138~147°C 부근에서의 흡열 peak는 silica유리의 Sol-Gel 중합반응에 의해서 나타나는 132°C 부근에서의 흡열 peak와 유기성분으로 첨가된 polymer precursor가 polymer화 되는 elimination반응에 의해서 나타나는 것으로 알려졌다²¹⁾ 230°C 부근에서의 흡열 peak가 중첩되어 나타난 것으로 생각된다. Silica와 polymer복합체 시편에서 관찰되는 DSC 흡열 peak의 위치가 polymer precursor첨가량에 따라 고온으로 이동하는 경향을 보인 것은 precursor의 elimination반응에 의하여 발생하는 반응열이 precursor의 첨가량이 증가함에 따라 흡열peak에 더 많은 영향을 끼치었기 때문으로 생각된다. 또한 복합체 시편에서만 관측되는 356~375°C 부근의 발열 peak는 precursor의 elimination반응을 통하여 생성된 polymer자체가 퇴화²⁰⁾ 되면서 나타난 것으로 생각된다.

PPV+DMPPV copolymer는 단일결합과 이중결합이 반복되는 구조를 가진 conjugated polymer의 일종이다. 이러한 polymer에서는 이중결합의 결과로 존재하는 π 전자가 단일결합과 이중결합이 반복되는 polymer backbones을 자유롭게 돌아다닐 수 있는 특성을 갖는다. 이러한 π 전자가 존재하는 conjugated polymer에 특정 파장의 빛이 입사되면 입사광의 에너지를 흡수하면서 결합분자궤도에 존재하는 π 전자가 반결합 분자궤도의 π^* 전자로 전이한다.²²⁾ 따라서 특정 파장에서의 광흡수도는 시편내에 존재하는 π 전자의 수에 따라 결정된다. Fig. 4에서 precursor 첨가량이 증가함에 따라 광흡수도가 증가하는 경향을 보이는 것은 같은 공정 조건에서 많은 양의 polymer가 생성되고 이에 따라 많은 양의 π 전자가 존재하게 되기 때문으로 생각된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 광흡수도가 증가하는 경향을 보이는 것도 polymer precursor의 elimination이 진행되어 결과적으로 많은 양의 polymer가 시편내에 존재하기 때문

으로 생각된다.

Conjugated polymer에서의 단일결합(C-C)은 상온에서 열에너지에 의해 비틀리거나 회전할 수 있으며, 이러한 구조의 변화는 π 전자의 conjugation양을 감소시켜 흡수되는 빛의 파장이 짧아진다. 또한 소성온도 및 소성시간이 증가하면 conjugated polymer chain내에 결함이 발생하여 effective conjugation length를 감소시키고, 이는 결과적으로 흡수가 일어나는 파장을 단파장으로 이동시킨다.²²⁾ Fig. 4로부터 순수한 polymer에 비해서 복합체에서의 흡수 peak가 단파장 쪽에서 나타난 것은 매질유리내에 polymer가 tight하게 trapping되어 conjugated polymer의 chain length가 순수한 polymer chain length보다 더 짧아졌기 때문인 것으로 생각된다.¹¹⁾

또한 소성 온도와 소성시간이 변화함에 따라 polymer에 의한 흡수 peak의 위치도 변화하였다. 즉 열처리 온도가 50°C, 200°C, 250°C, 300°C까지 증가함에 따라 polymer에 의한 흡수 peak의 위치가 380 nm, 362 nm, 360 nm, 357 nm로 이동 하였으며, 소성시간이 2시간, 10시간, 72시간으로 길어짐에 따라 polymer에 의한 흡수 peak의 위치는 360 nm, 355 nm, 350 nm로 이동 하였다. 이는 매질유리의 소성이 진행됨에 따라 polymer를 trapping하는 정도가 증가하여 결과적으로 polymer의 conjugation 길이가 감소되었기 때문으로 생각 된다.

매질유리가 borosilicate인 경우 360 nm 부근의 polymer에 의한 흡수 peak가 silica에 비하여 낮게 나타났다(Fig. 8). 이는 매질유리가 borosilicate계 유리인 경우 첨가된 polymer precursor용액의 양이 전체 용액에 대하여 10.0vol%로 silica인 경우의 12.8vol%보다 작아 결과적으로 복합체 성분 내에 polymer의 함량이 낮기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 그러나 borosilicate 시편과 silica 시편에서의 polymer에 의한 흡수 peak의 높이가 0.5 이하로 precursor 첨가량비 0.78에 비하여 현저히 작은 값을 나타냈으며, 뿐만 아니라 polymer precursor에 의한 흡수 peak(290 nm)는 borosilicate계 유리의 경우가 silica의 경우에 비하여 더 크게 나타났고 boron의 첨가량이 증가할 수록 증가하였다. 이는 borosilicate계 유리를 매질유리로 이용한 경우가 silica의 경우에 비하여 상대적으로 많은 양의 precursor가 elimination되지 않고 시편 내에 잔류하고 있음을 의미하고 그 정도는 boron의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 의미한다. 따라서 borosilicate계 유리를 매질유리로 이용한 경우의 polymer에 의한 흡수 peak가 silica의 경우에 비하여 낮은 것은 precursor첨가량이 작기 때문일 뿐만 아니라 첨가된 precursor의 elimination반응 진행 정도도 낮기 때문으로 생각된다. 이는 borosilicate계 유

리가 silica에 비하여 같은 소성 조건에서 소성속도가 빨라 polymer precursor의 elimination이 완료되기 전에 개기공이 폐기공화 되는 확률이 크고, 그에 따라 시편 내에 더 많은 precursor가 잔류하였기 때문으로 생각된다. 또한 boron의 첨가량이 증가할 수록 매질유리의 소성속도가 빨라져 같은 조성 조건에서 precursor의 잔류량이 증가한 것으로 생각된다. 따라서 매질유리를 borosilicate계 유리로 이용하기 위하여는 two-step 열처리 등 polymer precursor의 elimination 반응이 완료된 후 매질유리가 소성될 수 있는 열처리 조건을 모색하여야 할 것으로 생각된다.

5. 결 론

(0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer와 silica 유리 및 borosilicate 유리 복합체를 Sol-Gel법을 이용하여 합성하였다. 유기 성분의 원료인 (0.8PPV+0.2DMPPV) copolymer precursor와 유리 성분의 원료인 TEOS 및 TMB를 사용하여 유기·무기 복합용액을 합성하였다. 준비된 복합용액을 50°C의 진공에서 7일간 건조한 후 소성 온도 150, 200, 250, 300°C, 소성 시간 2, 10, 72시간, 소성 승온속도 0.2°C/min 및 1.8°C/min 등의 조건으로 유기·무기 복합체를 합성 하였다.

복합체의 DSC분석으로부터 polymer precursor의 첨가에 따른 흡열 peak의 고온 이동과 356~370°C 부근에서 나타난 polymer의 퇴화에 따른 발열 peak를 관찰하였으며, IR분석결과 Si-O 및 trans C=C 흡수 peak를 관찰하였다. 이로부터 유기·무기 복합체가 합성되었음을 간접적으로 확인할 수 있었으며 이는 UV/VIS spectrum상의 conjugated polymer내의 π 전자에 의한 흡수 peak로부터 확인되었다. 또한 복합체의 TEM이미지 관찰 결과 polymer가 기지유리내에 직경 15~30 nm정도 크기의 구형의 형태로 분산되어 혼재함을 알았다.

복합체의 UV/VIS분석결과 silica 및 borosilicate계 매질유리의 조성에 따른 복합체 시편에서 polymer에 의한 흡수 peak가 관찰되었으며, 복합체 시편에서의 흡수 peak는 순수한 polymer에서의 흡수 peak보다 단파장에서 나타났다. 또한 precursor용액 첨가량이 증가할수록 polymer에 의한 흡수 peak의 높이가 증가하였으며, 소성온도가 증가할수록, 소성시간이 길수록, 소성 승온속도가 늦을수록 polymer에 의한 흡수 peak가 단파장 쪽으로 이동하였다.

소성중 polymer의 퇴화를 억제하기 위하여 borosilicate계 유리를 매질유리로 이용한 복합체 시편에서의 UV/VIS 분석결과 polymer에 의한 흡수 peak가 관측되었으나 silica매질유리에 비하여 polymer precursor의

elimination반응이 완료되지 않아 polymer에 의한 흡수 peak뿐만 아니라 polymer precursor에 의한 흡수 peak도 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구를 위하여 polymer precursor를 합성해 주신 한남대학교 이광섭 교수님과 TEM관찰에 도움을 주신 경상대학교 김철진 교수님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. W.-T. Han and Y.K. Yoon, "Observation of two Z_2 excitation resonances in CuCl-doped non-linear optical glass," *J. Non-Cryst Solids*, **196**, 84-89 (1996).
2. Y.K. Yoon, W.-T. Han and S.J. Chung, "Effect of Phase Separation on Precipitation Characteristics of CuCl Quantum Dots in the Borosilicate Glass System," *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, 195-201 (1996).
3. Y.K. Yoon and W.-T. Han, "Temperature Dependent Optical Resonances of Quantum Confined CuCl Nanocrystals in Borosilicate Glasses," *J. Appl. Phys.*, **82**(5), 2584 (1997).
4. T. Kobayashi, "Nonlinear Optics: Principles, Materials, Phenomena, and Devices," *Nonlinear Optics*, **1**, 91 (1991).
5. S. Sudo, "Applications of Nonlinear Optical Materials to Optical Communication Devices," *Nonlinear Optics*, **1**, 213 (1990).
6. P.W.E. Smith and S.D. Benjamin, "Materials for All-Optical Devices," *Opt. Eng.*, **34**(1), 189 (1995).
7. D.H. Auston *et al.*, "Research on Nonlinear Optical Materials: an assessment," *Appl Optics*, **26**(2), 221 (1987).
8. H. Schmidt and M. Popall, SPIE, Sol-Gel Optics, **1328**, 249 (1990).
9. H. Huang, G. L. Wilkes and J. G. Carlson, "Structure-Property Behavior of Hybrid Materials Incorporating Tetraethoxysilane with Multifunctional Poly(Tetramethyleneoxide)," *Polymer*, **30**, 2001 (1989).
10. C. Li, J.Y. Tseng, K. Morita, C. Lechner, Y. Hu and J. D. Mackenzie, "Proceedings SPIE-The International Society for Optical Engineering; Sol-Gel Optical II," **1758**, 410 (1992).
11. C.J. Wung, Y. Pang and P. N. Prasad, "Poly(p-Phenylene Vinylene)-Silica Composite: A Novel Sol-Gel Processed Non-linear Optical Material for Optical Waveguides," *Polymer*, **32**(4), 605 (1991).
12. H. Schmidt, "New Type Non-Crystalline Solids between Inorganic and Organic Materials," *J. Non-Cryst Solids*, **73**, 681 (1985).
13. W.R. Tompkin, R.W. Boyd, D.W. Hall and P.A. Tick, "Nonlinear Optical Properties of Lead-Tin Flu-

- orophosphate Glass Containing Acridine Dyes," *J. Opt. Soc. Am.* **B. 4**, 1030 (1987).
14. F.W. Embs, E.L. Thomas, C.J. Wung and P.N. Prasad, *Polymer*, **34**(22), 4607 (1993).
 15. 이광섭, Private Communication.
 16. S.P. Mukherjee, "Homogeneity of Gels and Gel-Derived Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 35-43 (1984).
 17. B. Kumar, "Sol-Gel Processing of SiO₂-B₂O₃ Glasses," *Mat. Res. Bull.*, **19**, 331 (1984).
 18. N. Tohge, A. Matsuda, and T. Minami, "Coating Film of SiO₂-B₂O₃ by the Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), C-13-C-15 (1987).
 19. D.R. Gagnon, J.D. Capistran, F.E. Karasz, R.w Lenz and S. Antoun, "Synthesis, Doping and Electrical Conductivity of High Molecular Weight Poly(P-Phenylene Vinylene)," *Polymer*, **28**, April, 567 (1987).
 20. Jung-Il Jin and Chi-Kyun Park, "Synthesis and Electrical Conductivity of Poly(1,4-Phenylenevinylene-co-2-n-n-Butoxy-5-Methoxy-1,4-Phenylenevinylene)s and Poly(1,4-Phenylenevinylene-co-2-n-Dodecyloxy-5-Methoxy-1,4-Phenylenevinylene)," *Polymer*, **35**(3), 480 (1994).
 21. F.W. Embs and E.L. Thomas, "Structure and Morphology of Sol-Gel Prepared Polymer-Ceramic Composite Thin Films," *Polymer*, **34**(22), 4608 (1993).
 22. J.L. Bredas and R. Silbey(eds), "Conjugated Polymers," Kluwer Academic Publisher, (1991).