

광학소자 제조를 위한 비선형광학 Polycarbonate의 합성 연구

함 성 근·최 시 혁·이 병 현·송 기 국[†]

경희대학교 공과대학 화학공학과, 재료과학연구소

(1997년 2월 10일 접수)

Synthesis of Nonlinear Optical Polycarbonate for Optical Device Applications

Sung-Keun Ham, Sie-Hyug Choi, Byung-Hyun Lee, and Kigook Song[†]

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science, Kyung Hee University

Yongin-gun, Kyunggi-do 449-701, Korea

(Received February 10, 1997)

요약: 비선형광학 고분자를 이용하여 광학소자를 제조할 때 나타나는 문제점들인 열적 안정성, 박막 형성시의 crack 형성, 광 손실 등의 문제점들을 해결하기 위하여 고분자의 주사슬을 축중합에 의한 polycarbonate로 바꾸고 발색단으로 disperse red 1을 부착시킨 비선형광학 고분자를 합성하였다. 합성된 비선형광학 polycarbonate는 매우 우수한 열 안정성을 보였고 일반적인 용매를 사용하여 spin coating 방법으로 박막을 제조할 수 있었다. 비선형광학 polycarbonate를 50 V/ μm 로 poling 하였을 때 633 nm와 1.3 μm 에서 각각 14 pm/V와 4 pm/V의 전기광학계수 값을 얻었다.

ABSTRACT: In order to solve the problems, such as thermal stability, crack formation in thin films, and optical loss, occurring when optical devices are made of nonlinear optical (NLO) polymers, a new NLO polymer of polycarbonate with disperse red 1 as a chromophore was synthesized. The new NLO polymer exhibits excellent thermal stability and good solubility for common solvents for spin coating. The new NLO polymer has values of electro-optic coefficient of 14 pm/V and 4 pm/V at 633 nm and 1.3 μm , respectively, when the polymer was poled at 50 V/ μm .

Keywords: NLO polymer, polycarbonate, optical device fabrication, electro-optic coefficient.

서 론

전자통신산업 분야가 발전하면서 새로운 소재의 개발에 대한 필요성이 증가하는 것과 더불어 고분자에 관한 연구가 발전함에 따라 종래에 수동적인 기초소재로써만 사용이 되어지던 고분자를 능동적인 첨단소재로써 사용하고자 하는 연구에 최근 관심이 모아지고 있다. 고분자를 능동적인 첨단소재로 응용을 한 대표적인 경우가 비선형광학 고분자 (nonlinear optical polymer)인데 이 고분자는 기존의 전자재료에 비하여 여러 장점을 지니고 있어 통신산업의 발전을

위하여 필요한 새로운 첨단소재로 여겨지고 있다.¹⁻⁵ 비선형광학 소재로써 고분자 재료를 사용하게 되면 유기물질 특유의 장점인 분자구조의 설계에 따른 새로운 물질의 제조가 가능하여 원하는 물리적 성질을 가지는 재료를 얻을 수 있게 된다. 또한 고분자를 이용하여 광학소자를 만들게 되면 기존의 반도체 제조 공정에서 사용하고 있는 공정들을 이용하여 손쉽게 박막의 광학소자를 제작할 수 있고, 대량 생산이 가능해져서 저렴한 가격에 광학소자들을 제조할 수 있다.^{4,9} 그러나 고분자를 이용하여 광학소자를 제작할 때 고분자는 최종 광학소자가 응용이 되고자 하는 목

적에 맞는 여러 광학적 성질을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라 제조공정 중 그리고 시스템에서 사용 중에 고분자의 성질이 변질됨이 없는 물리적 및 기계적 성질, 열 및 광학적 안정성¹⁰ 등을 함께 지니고 있어야 성공적으로 광통신 시스템에서 응용을 할 수 있게 된다.

현재 연구가 되고 있는 대부분의 비선형광학 고분자는 주사슬로 polymethylmethacrylate (PMMA)를 사용하고 있는데, PMMA와 같이 radical 중합에 의하여 얻어지는 비선형광학 고분자는 발색단에 포함이 된 nitro 그룹 등이 중합반응의 지연제로 작용을 하여 높은 분자량의 고분자를 얻기가 어려워진다.¹¹ 그 결과로 chain entanglement를 형성하기 어려워 고분자의 강인성이 떨어지게 되어 수 micrometer 두께의 광학소자를 제조할 때 crack이 형성되는 문제점이 나타나게 된다.^{12,13} 또한 PMMA 주사슬에는 많은 aliphatic C-H 그룹을 포함하고 있어 C-H stretching 진동운동의 overtone과 combination mode에 의한 흡수가 광통신에서 사용 중인 빛의 파장인 1.3과 1.55 μm 부근에서 일어나게 되어 광손실의 문제를 야기시키고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 그러므로 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 주사슬에 aliphatic C-H 그룹이 적으며 투명성이 뛰어나고, 또한 강인성이 좋아 engineering plastic으로 사용이 되고 있는 polycarbonate를 주사슬로 이용한 비선형광학 고분자를 합성하였다. 이와 같은 비선형광학 polycarbonate는 기존의 비선형광학 고분자를 이용하여 광학소자를 제조하였을 때 나타나는 문제점이었던 crack 형성, 열 안정성, 광손실 등의 문제를 해결할 수 있을 것으로 여겨진다.

실 험

시 약. 본 실험에서 사용된 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric acid, acetic anhydride, dimethyl aminopyridine (DMAP), 2-chloro-1-methylpyridinium iodide, cesium carbonate (Cs_2CO_3) 등은 모두 Aldrich Chemical Co.의 시약으로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. Disperse Red 1 (DR1)은 methylene chloride에 녹인 후 hexane에 재결정을 하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 용매

는 문헌에 나오는 기존의 정제방법에 따라 증류과정을 거친 후 사용되었다. Ethyl acetate, methylene chloride는 MgSO_4 를 넣어 하루 정도 건조시킨 후 증류를 통해 정제하였고, THF는 MgSO_4 로 건조시킨 후 benzophenone 존재 하에서 증류하여 정제하였다.

기기분석. 단량체 합성의 확인 및 고분자의 중합 여부를 판단하기 위하여 시료의 적외선 스펙트럼은 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용하였고, resolution은 4 cm^{-1} 로 실험하였으며 시료는 KBr을 이용하여 준비하였다. NMR spectroscopy는 Varian-Gemini 200 spectrometer를 사용하여 측정하였고, 용매로는 CDCl_3 과 DMSO-d_6 를 사용하였다. 합성된 고분자의 유리전이온도를 측정하는 데는 Perkin-Elmer의 DSC 7을 사용하였으며 소량의 시료를 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 가열속도로 $30\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 실험하였다. 고분자의 열 안정성은 Perkin-Elmer TGA 7을 사용하여 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 가열속도로 $30\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 실험하였다.

단량체의 합성.

4,4-Bis(4-acetoxyphenyl)valeric acid (2)의 합성: 2-Neck-round bottom flask에 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric acid (1) 28.6 g (0.1 mol), acetic anhydride 24.5 g (0.24 mol), ethyl acetate 50 mL를 넣어 교반시켜주면서 DMAP 1.2 g (0.01 mol)과 ethyl acetate 50 mL의 용액을 dropping funnel을 사용하여 flask 내부로 느린 속도로 떨어뜨리면서 온도를 실온으로 유지하며 반응을 진행하였다. Dropping이 끝난 후 공기 중의 수분과 접촉을 피하기 위해 argon 가스를 반응조 내부에 계속 주입시켜주며 18시간 반응을 지속시켰다. 반응이 끝난 반응물은 증류수 (200 mL)로 washing하였고 MgSO_4 로 건조시킨 후 반응에 사용된 용매를 감압증류하여 농축시킨 후, *n*-hexane과 ethyl acetate의 1:1용액으로 elution을 하여 column chromatography를 통해 미반응물을 제거하고 건조시켜 40.5% (15.0 g)의 수득율을 얻었다.

DR1-4,4-bis(4-acetoxyphenyl)valeric ester (3)의 합성: 2-Neck-round bottom flask에 methylene chloride 20 mL와 2-chloro-1-methylpyridinium iodide 3.06 g (0.01 mol)을 넣어 교반시켜 주었다.

여기에 DR1 3.14 g (0.01 mol), 4,4-bis(4-acetoxyphenyl)valeric acid (2) 3.7 g (0.01 mol), tri-*n*-butylamine 4.4 g (0.02 mol)을 methylene chloride 30 mL 속에 용해시킨 용액을 만들어 dropping funnel을 통해 느린 속도로 떨어뜨렸다. 이 혼합물을 환류시키며 argon 가스를 주입시켜 주면서 12시간 동안 반응을 유지시켜 주었다. 미반응물은 hexane과 ethyl acetate의 1:1 혼합용매를 사용하여 column chromatography (silica gel)를 통해 제거하였고 감압건조 과정을 거치며 사용된 용매를 완전히 제거한 후 28.4% (1.8 g)의 수득율을 얻었다.

DR1-4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric ester (4)의 합성: 2-Neck-round-bottom flask에 Cs₂CO₃ 1.8 g (0.005 mol)을 THF 30 mL에 넣고 70 °C로 온도를 유지시키며 교반을 시켜 주었다. DR1-4,4-bis(4-acetoxyphenyl)valeric ester (3) 1.6125 g (0.002 mol)을 THF 20 mL에 용해시킨 용액을 dropping funnel을 이용하여 반응조 속으로 느린 속도로 떨어뜨려 주었다. 이 반응조에 환류콘덴서를 장착하여 사용한 용매의 손실이 생기지 않도록 유지시켜주면서 argon 가스를 주입을 시켜주어 12시간 반응을 지속시켰다. 반응이 종료된 후 사용된 용매는 제거하고 증류수를 사용하여 세척과정을 거치고 MgSO₄를 이용하여 건조시켰다. 이렇게 얻어진 반응물을 hexane과 ethyl acetate를 2:1로 섞은 전개용매를 사용하여 column chromatography를 통해 미반응물을 제거하였다. 이것을 건조시켜 56.8% (0.8 g)의 수득율을 얻었다.

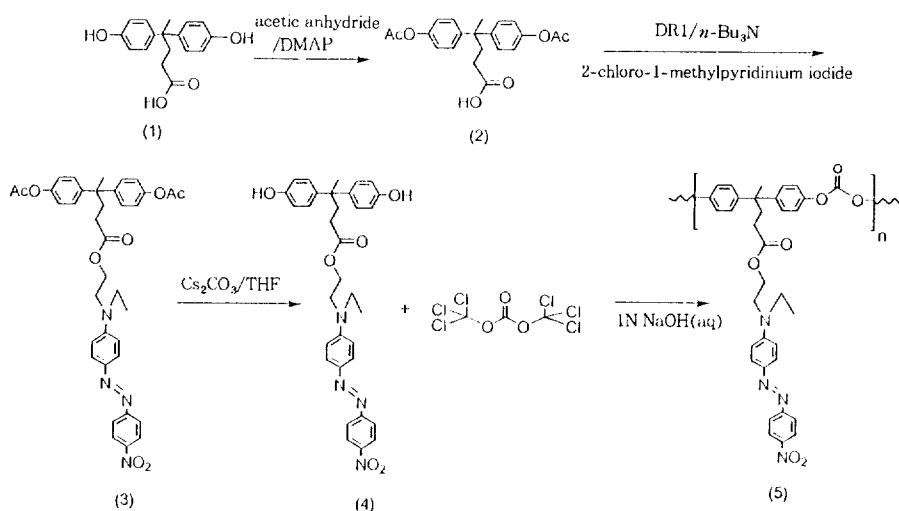
고분자의 합성. Triphosgene을 유기용매에 녹여 1N NaOH 수용액상에서 반응을 진행시켜 계면에서 중합이 일어나는 반응 mechanism를 이용하여 비선형광학 특성을 지니는 고분자를 얻었는데 중합과정은 다음과 같다. 2-Neck-round bottom flask에 0.7 g (0.001 mol) DR1-4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric ester (4)를 15 mL 1N NaOH (aq)로 녹인 후 0 °C에서 격렬하게 교반을 시켜주며 dropping funnel을 이용하여 0.14 g (0.0005 mol) triphosgene과 20 mL methylene chloride의 용액을 천천히 반응조 속으로 넣어 주었다. 반응이 진행되면서 발생하는 HCl 가스의 제거는 NaOH를 이용하였으며 acetone과 드라이아이스를 섞은 냉각제를 사용하여 반응조를

냉각시켰다. 이 반응을 0 °C에서 교반을 시켜주며 40분 동안 유지시켰다. 반응이 끝난 후 반응용액 부피의 약 5배의 methanol에 반응물을 서서히 떨어뜨리며 합성된 고분자를 침전시켰다. 침전을 통해 얻어진 과립형태의 침전물을 THF에 녹인 후 thin layer chromatography를 이용하여 단량체의 잔존여부를 판단하고, 잔존하는 단량체는 다시 methanol과 THF를 이용하여 재침전 과정을 거치면서 제거하였다. 세 번의 침전과정을 거친 후 얻어진 고분자를 감압건조 과정을 거치며 잔존하던 용매를 완전히 제거하였으며 건조된 고분자의 수득율은 57.1% (0.35 g)이었다.

결과 및 고찰

본 실험에서 얻어진 비선형광학 polycarbonate의 합성과정은 Scheme 1에 요약하였다. Polycarbonate를 합성하기 위하여 diol을 가지는 물질로는 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric acid (1)를 선택하였다. 화합물 (1)의 carboxylic acid 그룹에 비선형광학 발색단으로 DR1을 부착할 때 (1)의 hydroxyl 그룹과 DR1과의 반응이 일어나는 것을 방지하기 위하여 먼저 hydroxyl 그룹을 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 존재 하에서 acetic anhydride와 반응시켜 acetyl 그룹으로 protection시켰다. 4,4-Bis(4-acetoxyphenyl)valeric acid (2)가 얻어진 것은 ¹H-NMR을 이용하여 (1)의 hydroxyl 그룹이 acetyl 그룹으로 치환되면서 2.3 ppm에서 acetyl 그룹의 methyl proton 피크가 나타남을 관찰하여 확인하였다. FTIR을 이용하여서는 3300 cm⁻¹에서 나오던 OH stretching 피크가 사라지고 acetyl 그룹의 CO stretching 피크가 1757 cm⁻¹에서 나타남을 관찰하였다.

4,4-Bis(4-acetoxyphenyl)valeric acid (2)를 methylene chloride 용매 내에서 2-chloro-1-methylpyridinium salt (Mukaiyama reagent) 촉매와 혼합하여 분산용액을 만들었다. 2-Chloropyridinium 양이온은 condensing reagent로서 carboxyl 그룹을 활성화시켜 condensation을 촉진시키기 위하여 사용하였고, 염기성 촉매인 tri-*n*-butylamine을 사용하여 친핵체 반응성을 갖는 DR1과의 esterification 반응을 진행시켰다. 반응 초기에 분산용액 상태에서 tri-



Scheme 1. Synthesis scheme of nonlinear optical polycarbonate.

n-butylamine을 주입시키고 2분간 격렬하게 교반시켰을 때 반응계는 투명한 혼합상으로 변화하였다. 반응을 12시간 지속시켜 DR1이 도입된 4,4-bis(4-acetoxyphenyl)valeric ester (3)를 합성하였다. ¹H-NMR을 이용하여 얻어진 화합물 (3)을 확인하였는데 화합물 (2)의 aromatic proton 피크들이 반응 후 upfield로 shift를 일으켰으며, DR1 고유 proton 피크들이 (3)의 스펙트럼에서 나타남을 관찰하였다. 또한 FTIR을 이용하여 화합물 (2)의 기존 피크와 비교해 볼 때 DR1의 특성 피크들이 화합물 (3)에 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

전 단계에서 protection시킨 acetyl 그룹을 deprotection시키기 위하여 4,4-bis(4-acetoxyphenyl)valeric ester (3)를 THF 용매 내에서 10% 과량의 Cs₂CO₃ 촉매와 반응시켰다. THF 용매 내에서 Cs₂CO₃ 촉매는 acetyl 그룹과 착화합물을 형성하게 되는데 증류수로 세척하여 deprotection시켜 중합 전 단계의 단량체인 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric ester (4)를 얻을 수 있었다. 이 화합물의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 화합물 (3)의 스펙트럼에서 나오던 2.27 ppm의 acetyl 그룹 피크가 사라지고, 5.80 ppm에서 deprotection되어 부착된 hydroxyl 그룹의 proton 피크가 나타났으며, benzene ring에 hydroxyl 그룹이 붙게 되어서 aromatic proton 피크들이 upfield 쪽으로 shift가 일어남을 관찰할 수

있었다. 적외선 스펙트럼에서는 hydroxyl 그룹의 특성 밴드가 다시 나타남을 관찰하였다.

이와 같이 얻어진 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric ester (4)를 triphosgene과 계면중합을 시킴으로써 최종적으로 비선형광학 특성을 갖는 polycarbonate (5)를 얻었다. Polycarbonate의 합성에는 일반적으로 기체상태의 phosgene을 이용한 연속식 반응이 주로 활용되는데 본 실험에서는 보다 안전한 고체상태의 triphosgene을 사용한 회분식 반응을 사용하였다. 화합물 (4)와 1N NaOH 희석용액이 혼합된 반응조 내부로 triphosgene을 methylene chloride에 용해한 상태로 dropping funnel을 통해 주입하였다. 반응 중 발생하는 HCl 가스에 대한 scavenger로 1N NaOH 희석용액이 사용되었으며, 반응 도중 발생할 수 있는 phosgene 가스를 응축시키기 위해 반응조 내부 온도를 0 °C로 낮추어 진행시켰다. 합성된 고분자는 THF, DMF, NMP, cyclohexanone과 같은 일반적으로 spin coating에 사용이 되는 용매들에 좋은 용해성을 나타내었다. 비선형광학 polycarbonate (5)의 합성은 FTIR과 ¹H-NMR 스펙트럼의 분석으로부터 확인할 수 있었는데, Fig. 1의 IR 스펙트럼에서 중합반응 이후 3400 cm⁻¹ 부근에서 나오던 OH 그룹의 흡수 band와 1750 cm⁻¹에서 나오던 acetyl 그룹의 C=O 흡수 피크가 사라지고 1775 cm⁻¹에서 carbonate 그룹에 존재하는 C=O

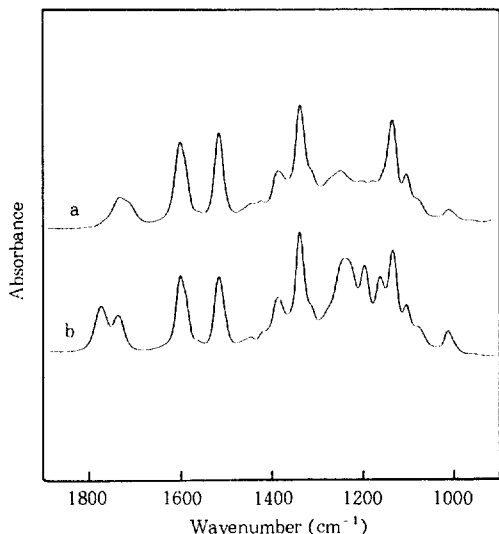


Figure 1. IR spectrum of (a) 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric ester(4) and (b) nonlinear optical polycarbonate(5).

흡수 피크가 새롭게 나타난 것을 알 수 있다. Fig. 2 에서는 DR1-4,4-bis(4-hydroxyphenyl)valeric ester (4)가 triphosgene과 중합을 이루면서 주사슬에 존재하는 aromatic proton 피크들이 shift하여 6.7

ppm과 7.0 ppm에서 나오던 피크들이 7.16 ppm에서 singlet으로 나타남을 관찰할 수 있었다.

계면중합에 의하여 합성된 고분자는 주사슬에 polycarbonate가 존재함으로 인하여 열적 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 일반적인 polycarbonate의 열분해 온도는 400 °C가 넘는 것으로 보고되었으나, 본 연구에서 합성된 비선형광학 polycarbonate는 20 °C/min으로 질소 분위기 아래에서 TGA 실험을 수행한 결과 290 °C에서 시료의 무게가 감소하기 시작하였다. 이는 비선형광학 발색단으로 사용이 된 DR1의 열분해가 Fig. 3에서 보여지듯이 290 °C 아래에서 일어나므로 DR1의 분해에 의한 것으로 알 수 있다. 합성된 비선형광학 특성을 갖는 polycarbonate의 유리전이온도는 10 °C/min으로 실험한 DSC thermogram에서 113 °C로 관찰되었다.

비선형광학 polycarbonate의 전기광학계수 측정을 위하여 고분자의 cyclohexanone 용액을 ITO (indium tin oxide)가 입혀진 유리기판 위에 약 2 μm 정도의 두께로 spin coating하여 입힌 후 그 위에 금 박막을 thermal evaporator로 증착시켰다. 고분자 박막의 두께는 IR 스펙트럼의 interference pattern 을 조사하여 측정하였다. Mettler hot stage를 이용

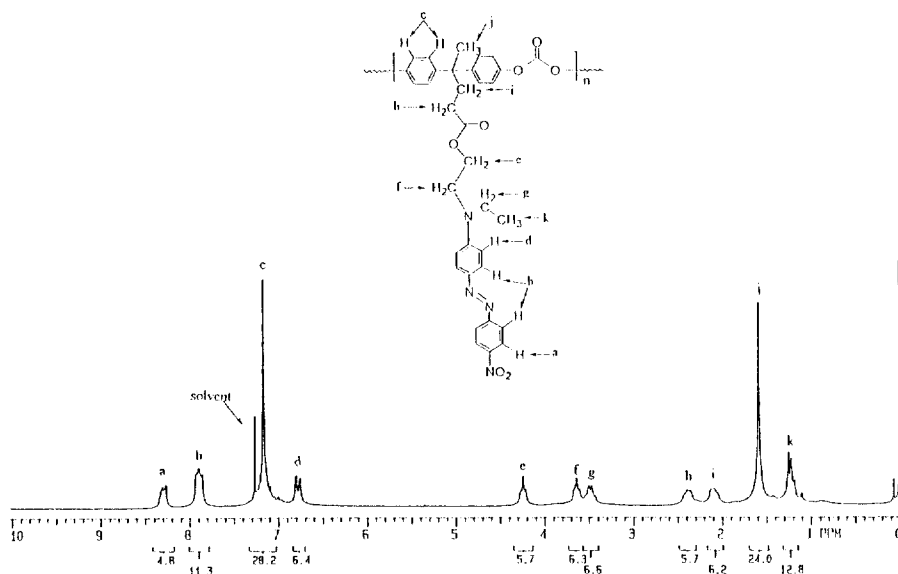


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of nonlinear optical polycarbonate.

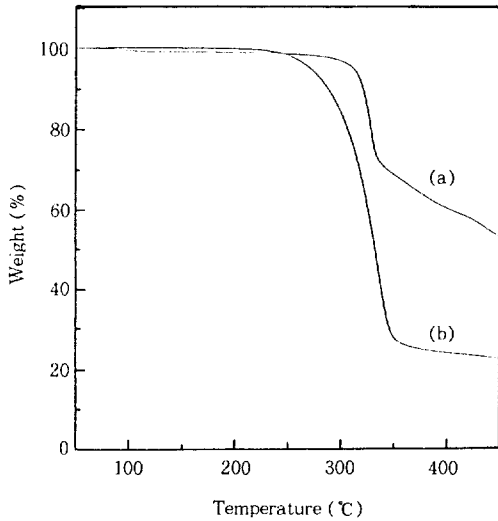


Figure 3. TGA thermograms of (a) nonlinear optical polycarbonate and (b) disperse red 1.

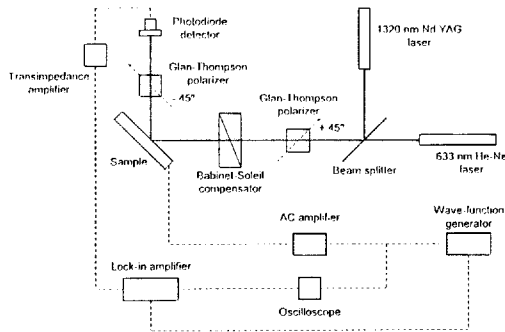


Figure 4. Layout of a setup to determine the electro-optic coefficient using the reflection method.

하여 고분자를 유리전이온도 부근의 110 °C로 올린 상태에서 ITO와 금을 전극으로 하여 50 V/ μm 의 전기장을 가하여 10분간 poling을 한 후 전기장을 계속 유지한 상태로 온도를 서서히 내렸다. 이렇게 준비된 시료의 전기광학계수는 Fig. 4와 같은 실험장치를 이용하여 측정하였다. 그림에 보여진 reflection 방법을^{9,17} 이용하여 얻어진 비선형광학 polycarbonate의 전기광학계수 값은 50 V/ μm 로 poling하였을 때 633 nm와 1.3 μm 에서 각각 14 pm/V와 4 pm/V이었다.

결론

비선형광학 고분자를 이용하여 광학소자를 제조할 때 나타나는 문제점들인 열적 안정성, 박막 형성시의 crack형성, 고분자에 의한 광 손실 등의 문제점은 비선형광학 고분자의 주사슬로 PMMA를 사용하기 때문으로 여겨진다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 비선형광학 고분자의 주사슬을 축중합에 의한 polycarbonate로 바꾸고 발색단으로 DR1을 부착시킨 비선형광학 고분자를 합성하였다. 합성된 비선형광학 polycarbonate는 매우 우수한 열 안정성을 보였고 일반적인 용매를 사용하여 spin coating 방법으로 박막을 제조할 수 있었다. 기존의 비선형광학 고분자에 비하여 20 °C 정도 낮은 유리전이온도는 polycarbonate 주사슬의 구조를 변화시켜 쉽게 증가시킬 수 있으리라 여겨진다. 얻어진 비선형광학 polycarbonate를 50 V/ μm 로 poling하였을 때 633 nm와 1.3 μm 에서 각각 14 pm/V와 4 pm/V의 전기광학계수 값을 얻을 수 있었다. 앞으로 polycarbonate를 주사슬로 하여 비선형광학 발색단을 바꾸면서 실험을 수행하면 높은 전기광학계수를 가지면서도 광학소자 제조 및 사용시에도 문제점이 없는, 즉 실제 광통신 시스템에서 소자로 제조되어 이용이 될 수 있는 새로운 구조의 비선형광학 고분자의 개발이 가능하리라고 보여진다.

감사의 글: 본 연구는 96년도 정보통신부 대학기초 연구지원사업에 의하여 이루어졌기에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. S. Tripathy, E. Cavicchi, J. Kumar, and R. Kumar, *Chemtech.*, Oct., p. 620 (1989).
2. S. Marden, J. Sohn, and G. Stucky, Eds., "Materials for Nonlinear Optics", ACS Symp. Ser. No. 455, 1991.
3. D. J. Williams, "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", ACS Symp. Ser. No. 233, 1983.
4. G. Khanarian Ed., "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III", Proc. SPIE 1227, 1990.

5. A. Heeger, J. Orenstein, and D. Ulrich, "Nonlinear Optical Properties of Polymers", Proc. MRS 109, 1988.
6. P. Prasad and D. Williams, "Introduction to NLO Effects in Molecules & Polymers", John Wiley & Sons, NY, 1991.
7. T. Leslie, R. Demartino, E. Choe, G. Khanarian, and D. Haas, H. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 451 (1987).
8. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1538 (1992).
9. H. Man and H. Yoon, *Adv. Mater.*, **4**, 159 (1992).
10. K. Song, M. Mortazavi, and H. Yoon, ACS Symp. Series No. 601, chap. 24, p. 333, 1995.
11. G. Odian, "Principles of Polymerization", McGraw-Hill, 1970.
12. I. McCulloch, H. Man, K. Song, and H. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 665 (1994).
13. K. Song and N. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 11 (1996).
14. W. Groh, *Makromol. Chem.*, **189**, 2861 (1988).
15. P. Klocek and M. Sparks, *Optical Engineering*, **24** (6), 1098 (1985).
16. I. McCulloch and H. Yoon, *J. Polym. Sci. Part A*, **33**, 1177 (1995).
17. C. Teng and H. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1734 (1990).