



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0121195
(43) 공개일자 2010년11월17일

(51) Int. Cl.

C10M 125/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0040242

(22) 출원일자 2009년05월08일

심사청구일자 2009년05월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김환규

대전광역시 중구 태평2동 삼부아파트 403동 64호

오정환

충청북도 청주시 흥덕구 개신동 주공3차그린빌
302동1302호

엄유경

경기도 수원시 영통구 매탄3동 임광아파트 7동
1205호

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

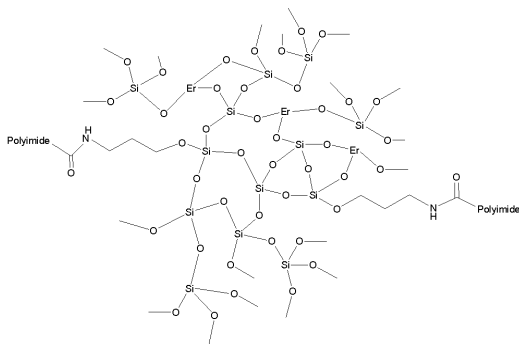
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 유-무기 혼성 광증폭 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

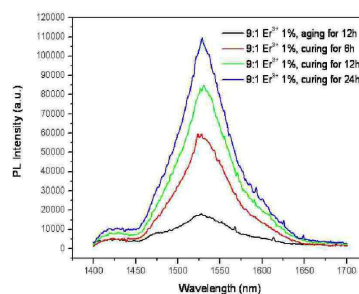
본 발명은 솔-젤 과정을 통하여 합성된 유-무기 혼성 광증폭 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 열안정성 · 내화학적성이 우수하며, 기계적 · 전기적 성질이 우수한 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 함유하고, 높은 광증폭 이득을 위한 어븀을 포함하고 있는 하기 화학식 1로 표시되는 유-무기 혼성 광증폭 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



본 발명의 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 저손실 광도파로 고분자 소재 또는 초박막 절연 고분자 소재로 요구되는 특성을 만족시키는 장점이 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M20080100081

부처명 산업자원부

연구관리전문기관

연구사업명 부품소재기술개발사업

개발 연구과제명 [1차년도]다공성 유, 무기 혼성 고분자 소재를 이용한 고효율 희토류 나노 융합 소재의

기여율

주관기관 서울대학교 산학협력단

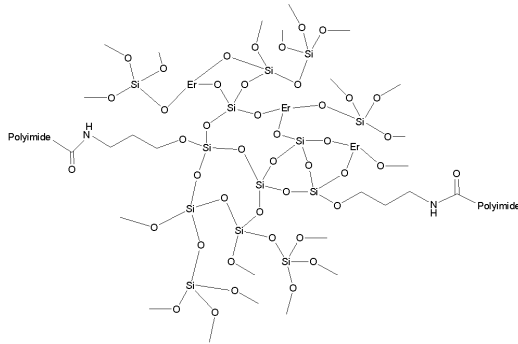
연구기간 2008년07월01일~2009년06월30일

특허청구의 범위

청구항 1

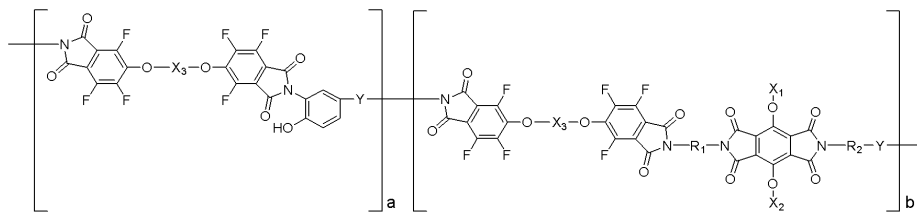
하기 화학식 1로 표시되는 유-무기 혼성 광증폭 화합물.

[화학식 1]

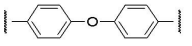
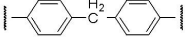
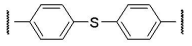
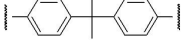
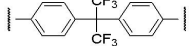


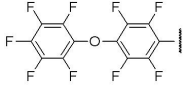
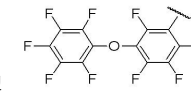
[상기 화학식 1에서, Polyimide는 솔-젤 전구체로서 하기 화학식 2의 구조로 선택된다.]

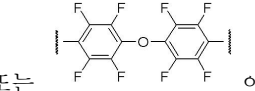
[화학식 2]

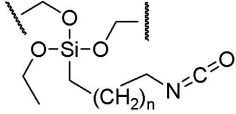


[상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2 는 , , , ,  및  에서 선택되고,

X_1 및 X_2 는 ,  및  에서 선택되며,

X_3 은  또는  이고,

Y 는  이며,

단, R_1 및 R_2 가 서로 동일하고, X_1 및 X_2 가 서로 동일하며,

a 는 10 내지 1000의 정수이고,

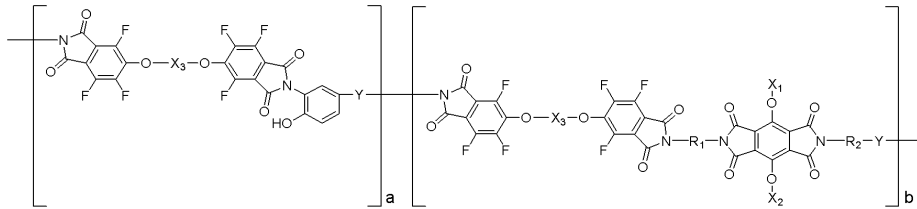
b 는 10 내지 1000의 정수이고,

n은 1 내지 5의 정수이다.]

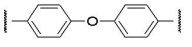
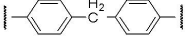
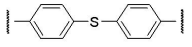
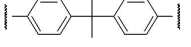
청구항 2

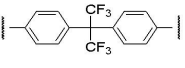
하기 화학식 2로 표시되는 폴리이미드계 솔-젤 전구체.

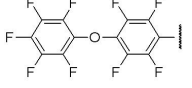
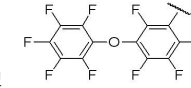
[화학식 2]

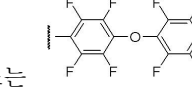


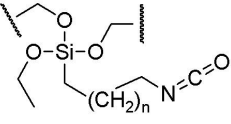
[상기 화학식 2에서,

R_1 및 R_2 는 , , , ,  및

 에서 선택되고,

X_1 및 X_2 는 ,  및  에서 선택되며,

X_3 은  또는  이고,

Y 는  이며,

단, R_1 및 R_2 가 서로 동일하고, X_1 및 X_2 가 서로 동일하며,

a 는 10 내지 1000의 정수이고,

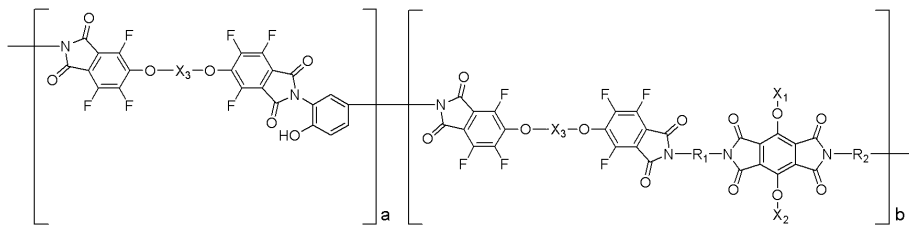
b 는 10 내지 1000의 정수이고,

n 은 1 내지 5의 정수이다.]

청구항 3

a) 하기 화학식 3의 고농도 불소치환 폴리이미드 화합물과 하기 화학식 4의 3-(트리에톡시실릴)이소시아네이트 유도체를 반응시켜 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 제조하는 단계;

[화학식 3]



[상기 화학식 3에서,

R_1 및 R_2 는 및 에서 선택되고,

X_1 및 X_2 는 및 에서 선택되며,

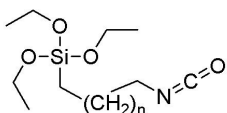
X_3 은 또는 이고,

단, R_1 및 R_2 가 서로 동일하고, X_1 및 X_2 가 서로 동일하며,

a 는 10 내지 1000의 정수이고,

b 는 10 내지 1000의 정수이다.]

[화학식 4]



[상기 화학식 4에서, n 은 1 내지 5의 정수이다.]

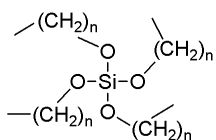
b) 상기 폴리이미드계 솔-젤 전구체와 실리카계 화합물 및 어븀이 첨가된 질산 수용액을 솔-젤 과정으로 공유 결합시켜 유-무기 혼성 광증폭 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 b) 단계의 실리카계 화합물은 하기 화학식 5의 테트라(C1-C5)알콕시실란을 사용하는 것인 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 제조방법.

[화학식 5]



[상기 화학식 5에서, n 은 1 내지 5의 정수이다.]

청구항 5

제 1항, 제 3항 또는 제 4항에서 선택되는 어느 한 항의 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 저손실 광도파로 고분자 소재 또는 초박막 절연 고분자 소재로 사용 가능한 유-무기 혼성 광증폭 화합물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 열안정성·내화특성이 우수하며, 기계적·전기적 성질이 우수한 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 함유하고, 높은 광증폭 이득을 위한 어블을 포함하고 있는 유-무기 혼성 광증폭 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 21세기의 고도 정보·통신 사회에 대응하여 대용량의 광통신 및 정보기록과 정보처리의 초고속화를 실현하기 위해서 전자기술만으로는 한계에 도달하여 광전자기술 도입이 필연적이다. 광의 전달자의 속도($\sim 10^{15}$ Hz)는 전자의 전달자 속도($\sim 10^9$ Hz)보다 훨씬 빠르므로 이러한 광의 초고속성을 사용하여 통신 시스템에 적용하면 현재의 정보 처리 능력의 한계를 극복할 것으로 예측되어 광통신 연구가 시작되었다. 수동 광소자용 고분자 물질 개발은 최근 네덜란드의 Akzo에서 자체 개발한 고분자를 이용하여 광도파로 소자를 BeamBOX란 상품명으로 시판하면서 일본 및 미국 기업들을 중심으로 개발 경쟁이 가열되고 있다. 선형 광도파로 소자용 고분자물질로 초기 연구진은 주로 기존의 PMMA를 사용하여 제작하였다. 그러나 PMMA는 근적외선 영역에서의 광 손실이 크기 때문에 이를 개선하기 위해 일본의 NTT에서는 중수소로 치환된 공중합체를 제조하여 굴절률이 잘 조절된 물질을 클래딩 및 코어로 이용하여 광 손실이 1.3 μm 에서 0.08 dB/cm로 아주 우수한 저 광 손실 광소자를 구현하였다. 그러나 PMMA계는 T_g 가 100 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 열안정성이 떨어진다. 이를 개선하기 위해 일본의 NTT에서는 중수소화된 Polysiloxane(Electron. Lett., 30, 958 (1994)), 불소화된 Polyimides를 개발하여 발표하였다. 미국의 Amoco Chemical사에서 광소자용으로 개발, 상용화한 Ultradel9000D 이라는 상품명의 불소화된 폴리이미드는 광 손실이 비교적 크고, 복굴절이 큰 단점은 있으나 광 가교(photo-crosslinking) 되도록 설계되어 포토리소그래피를 통해 쉽게 광소자를 제작할 수 있어 많은 연구가 이루어졌다. 최근 미국의 Allied Signal사에서는 UV-경화형 불소화 아크릴레이트를 이용한 광소자 개발을 발표하였다. 이와 같이 많은 광도파로 소자용 고분자 물질들이 연구되어져 오고 있지만 아직 그 실용화는 미진한 상태에 있는 것이 현실이다.

[0003] 앞으로의 광도파로 소자용 고분자 물질의 개발은 고속통신용 WDM optic network 속에 있는 단말기(port)를 약 10 ms 이하의 짧은 시간에 연결하여 주면서도 전기광학 소자의 단점인 편광의존성, 장기신뢰성(시간 및 온도에 따른 성능)의 감소, 광 손실 등의 일반적인 문제를 해결할 수 있는 새로운 광 교환 소자의 개발이 필요하다.

[0004] 현재의 광통신용 광원이 1.3 μm 를 사용하고 있으나 조만간 1.55 μm 의 레이저를 사용하게 될 것을 고려하면 고분자 내에 1.1 $\sim$ 1.6 μm 사이에서 흡수가 거의 없는 새로운 고분자의 개발이 필요하다. 일반적인 고분자들은 탄화수소(C,H)로 이루어져 있기 때문에 C-H결합 stretching의 2차 또는 3차 조화흡수 band에 대한 고려가 필요하다. 다시 말하면 이러한 흡수영역을 가지지 않으면서도 우수한 dn/dT 값을 나타내는 새로운 고분자를 개발하여야 한다. 실제로 광도파로 물질 연구 분야에서는 도파로 내의 광 진행 손실을 줄일 수 있는 방안으로 고분자내의 C-H결합을 C-D 또는 C-F결합으로 치환하여 사용한다(Makromol. Chem., 189, 2861 (1988)). 예를 들면 중수소화 또는 불소화된 PMMA, 또는 Polyimide등에 관한 연구 결과들이 발표되고 있다(Macromolecules, 27, 6665 (1994)). 이들 광흡수 특성 이외에도 신뢰성 있는 열광 소자를 제작하기 위해서는 다층박막 형성이 가능하여야 하기 때문에 내약품성, 내열성이 우수하고, 화학구조 자체에 의한 흡수 또는 산란 등이 없는 비정형 고분자이면서도 기계적 강도, 전기적 특성(dielectric properties)이 낮은 고분자의 개발이 필요하다.

[0005] 절연막의 유전상수를 낮추는 방법, 특히 이 방법은 1 $\sim$ 100 GHz 영역에서 신호전달속도가 유전상수의 루트에 반비례하므로 신호전달 속도를 증대시킬 수 있는 가장 근본적인 방법이다. 전달속도는 유전상수와 하기 수학적 1에 표시된 것과 같은 관계를 갖는다.

[0006] [수학식 1]

$$V = \frac{c}{\sqrt{\epsilon'}}$$

[0007]

[0008] [상기 수학식 1에서,

[0009] V는 전달속도(m/sec)이고, $c=3 \times 10^8$ m/sec이고, ϵ' 는 상대 절연율(유전상수)이다.]

[0010] 또한, 주어진 유전상수에서 신호선과 접지 사이의 거리는 임피던스에 의해 결정된다. 그러므로 "누화(crosstalk)"를 최소화하려면 두 개의 신호선 간의 거리가 신호선과 접지 평면의 거리보다 커야한다. 그러나, 만일 매질의 유전상수가 낮아지면 같은 임피던스에 대하여, 신호선과 접지 평면의 거리가 축소되게 된다. 이 결과로 인해 신호선들 간의 거리가 가까워지게 되어 회로가 더욱 집약되며, 신호 전달선들의 거리가 짧아지게 되어 회로 밀도(circuit density)가 증가시킬 수 있다.

[0011] 현재 사용되고 있는 EDWA(Erbium-Doped Waveguide Amplifier) 물질은 무기물(SiO_2 , Al_2O_3 etc.)과 희토류 금속 간의 낮은 용해도 때문에 발생하는 상 분리 또는 응집현상 때문에 낮은 광증폭 효율을 나타낸다. 또한 무기물 사용으로 인한 가공 시 고온 공정이 필요하기 때문에 비경제적이며 집적과 소형화하기도 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 무기물 대신 유기물인 고분자를 사용하였다. 현재 많은 고분자 물질들이 저유전체 물질로 연구되어 왔으며, 특히, 폴리 이미드는 열적, 기계적 성질이 우수하고, 선 및 박막가공성(inline processibility)이 양호하며, 좋은 다층 충전 특성(step-coverage) 장점을 가지고 있으므로 가장 유력한 저유전체 물질로 연구되고 있다. 특히 탄소-수소 결합을 탄소-불소로 치환한 불소화 폴리이미드와 같은 경우는 위와 같은 특징뿐만 아니라 광통신 영역인 1300 ~ 1550 nm 파장 대에서 흡수가 거의 없어 저 손실 광도파로 물질로 지금 까지도 각광 받고 있다.

[0012] 또한, 최근에는 유-무기 혼성 광증폭 화합물 개발에도 상당한 연구가 진행되고 있다 (Adv. Mater. 1998, 10(15), 1243). 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 유기 고분자와 무기 고분자의 장·단점을 가지고 있기 때문에, 주로 솔-젤 공정으로 합성하고 있다. 유기 고분자는 낮은 유전상수, 높은 열 팽창 계수, 높은 가공성을 갖는 반면에, 무기 고분자는 높은 유전상수, 낮은 열 팽창 계수와 높은 기계적 강도, 열적 안정성을 갖는다. 지금까지 발표된 고분자 광증폭기에 대해 정리해보면, 플라스틱 광섬유에 유기 염료인 Rhodaime계 광염료를 도핑 하여 550 ~ 650 nm 파장영역에서 25 dB 이상의 큰 증폭 이득을 얻었다. 또한 수용성 고분자인 photolime gel에 Nd^{+3} 을 도핑 하여 1.06 μm 파장에서 8.5 dB의 이득을 얻었다. 하지만 가장 필요한 통신 영역인 1.3 μm 나 1.5 μm 파장 영역에서는 고분자 광증폭기는 보고 된 바가 없다. 이러한 통신영역에서의 증폭이 이루어지기 위해서는 고분자 매질에 희토류족 이온을 효율적으로 도핑 시켜야 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

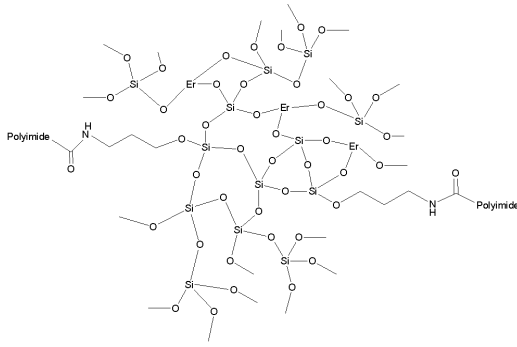
[0013] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 열안정성·내화학성이 우수하며, 기계적·전기적 성질이 우수한 폴리이미드계 솔-젤 전구체와 희토류 원소인 어븀을 솔-젤 과정으로 공유 결합시켜 고온에서도 경화가 가능하며 높은 광증폭 이득을 갖는 유-무기 혼성 광증폭 화합물을 합성하는데 그 목적이 있다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적으로는 솔-젤 과정으로 합성되는 유-무기 혼성 광증폭 화합물이 갖는 무기물 도입량의 제한 및 무기물의 도입으로 인한 균열 발생 등의 문제점을 극복하고, 유전상수가 낮으며, 열적·구조적으로 안정하고, 저손실 광도파로 고분자 소재 또는 초박막 절연 고분자 소재로 요구되는 특성을 만족시키는 유-무기 혼성 광증폭 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

[0015] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여 안출된 것으로, 열안정성·내화학성이 우수하며, 기계적·전기적 성질이 우수한 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 함유하고, 높은 광증폭 이득을 위한 어븀을 포함하고 있는 하기 화학식 1로 표시되는 유-무기 혼성 광증폭 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

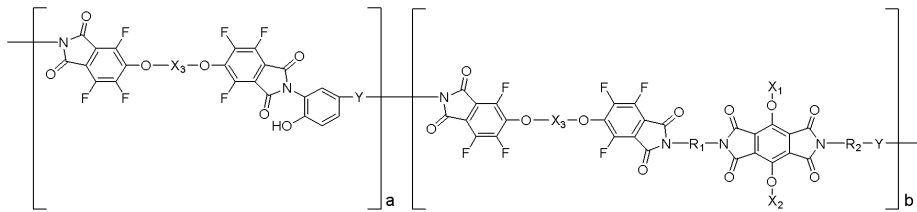
[0016] [화학식 1]



[0017]

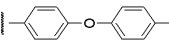
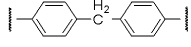
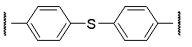
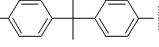
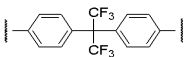
[0018] [상기 화학식 1에서, Polyimide는 솔-젤 전구체로서 하기 화학식 2의 구조로 선택된다.]

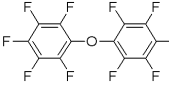
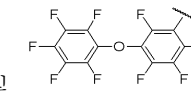
[0019] [화학식 2]

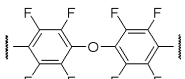


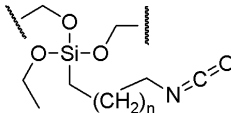
[0020]

[0021] [상기 화학식 2에서,

[0022] R_1 및 R_2 는 , , , ,  및  에서 선택되고,

[0023] X_1 및 X_2 는 ,  및  에서 선택되며,

[0024] X_3 은  또는  이고,

[0025] Y는  이며,

[0026] 단, R_1 및 R_2 가 서로 동일하고, X_1 및 X_2 가 서로 동일하며,

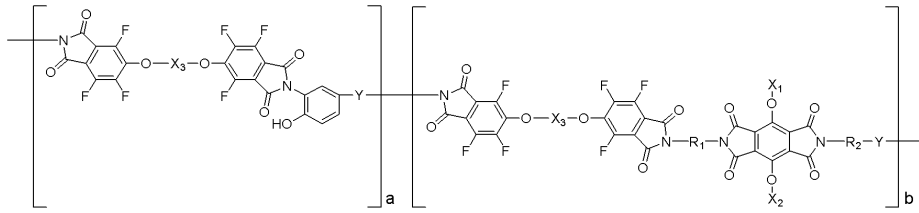
[0027] a는 10 내지 1000의 정수이고,

[0028] b는 10 내지 1000의 정수이고,

[0029] n은 1 내지 5의 정수이다.]

[0030] 상기 화학식 1의 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 열안정성·내화화성이 우수하며, 기계적·전기적 성질이 우수한 하기 화학식 2로 표시되는 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 함유한다.

[0031] [화학식 2]



[0032]

[0033] [상기 화학식 2에서,

[0034] R_1 및 R_2 는 및 에서 선택되고,

[0035] X_1 및 X_2 는 에서 선택되며,

[0036] X_3 은 또는 이고,

[0037] Y 는 이며,

[0038] 단, R_1 및 R_2 가 서로 동일하고, X_1 및 X_2 가 서로 동일하며,

[0039] a 는 10 내지 1000의 정수이고,

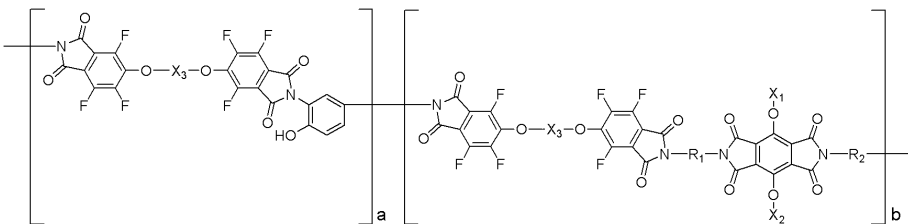
[0040] b 는 10 내지 1000의 정수이고,

[0041] n 은 1 내지 5의 정수이다.]

[0042] 본 발명의 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 제조방법은,

[0043] a) 하기 화학식 3의 고농도 불소치환 폴리이미드 화합물과 하기 화학식 4의 3-(트리에톡시실릴)이소시아네이트 유도체를 반응시켜 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 제조하는 단계;

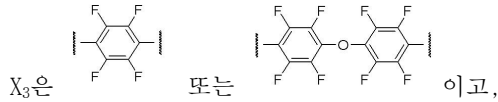
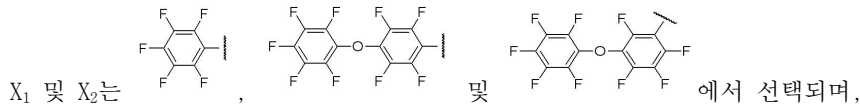
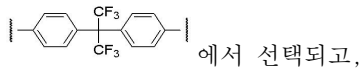
[0044] [화학식 3]



[0045]

[0046] [상기 화학식 3에서,

[0047] R_1 및 R_2 는 및 및

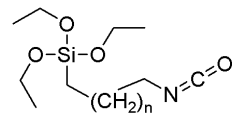


[0050] 단, R_1 및 R_2 가 서로 동일하고, X_1 및 X_2 가 서로 동일하며,

[0051] a는 10 내지 1000의 정수이고,

[0052] b는 10 내지 1000의 정수이다.]

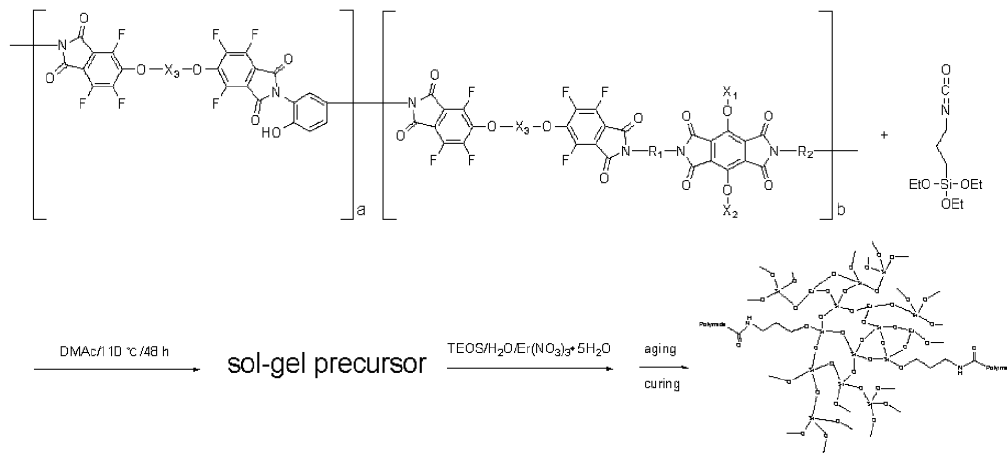
[0053] [화학식 4]



[0054] [상기 화학식 4에서, n은 1 내지 5의 정수이다.]

[0055] b) 상기 폴리아미드계 솔-젤 전구체와 실리카계 화합물 및 어블이 첨가된 질산 수용액을 솔-젤 과정으로 공유 결합시켜 유-무기 혼성 광증폭 화합물을 제조하는 단계;를 포함하며, 구체적으로 예시하면 반응식 1로 나타낼 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

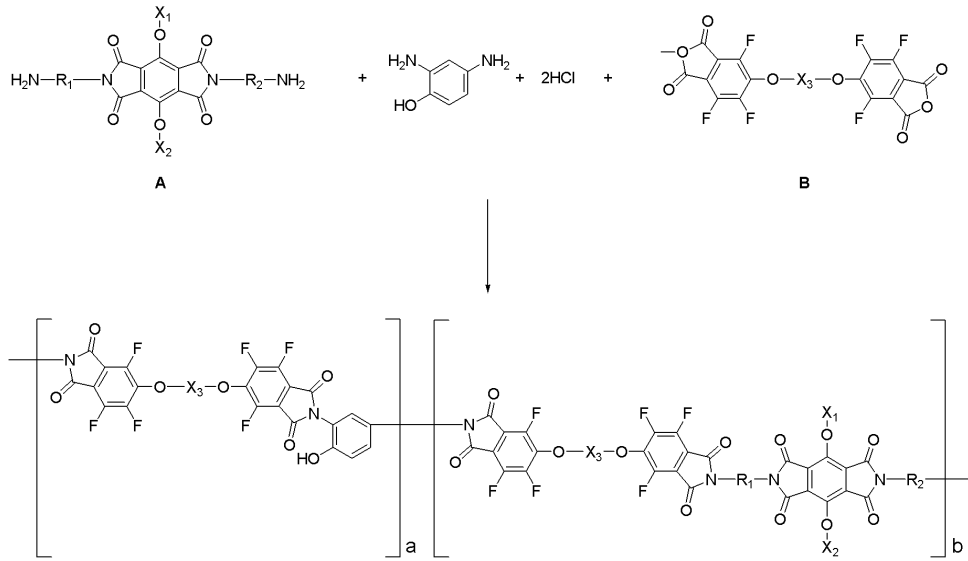
[0056] [반응식 1]



[0057] [상기 반응식 1에서, R_1 및 R_2 , X_1 내지 X_3 , a 및 b는 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[0058] 상기 a)단계의 화학식 3으로 표시되는 우수한 열적 내화화성을 갖는 고농도 불소치환 폴리아미드 화합물은 방향족 다이아민 유도체(A)와 다이안하이드라이드 유도체(B)의 반응에 의해 제조가 가능하며 구체적으로 예시하면 반응식 2로 나타낼 수 있다.

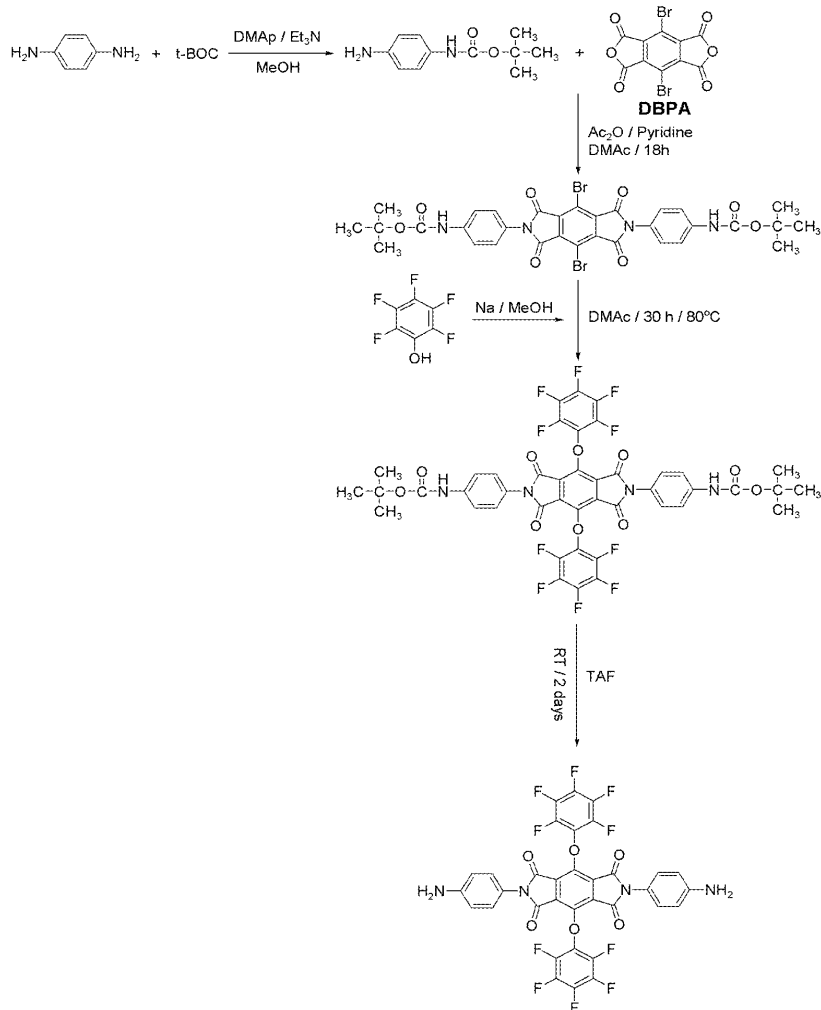
[0061] [반응식 2]



[0062]

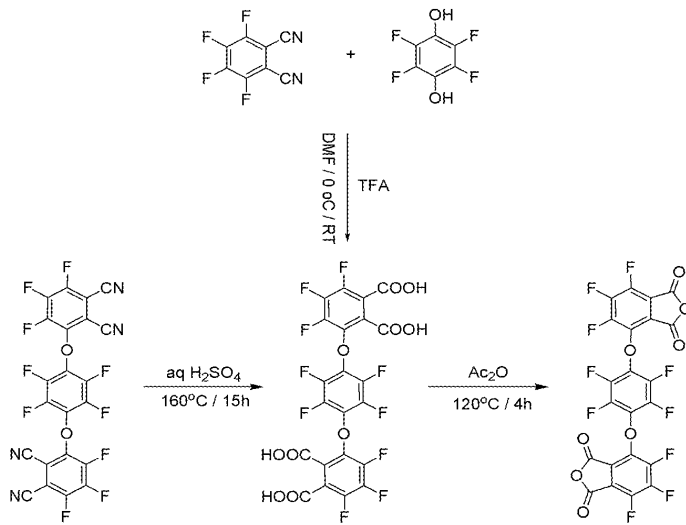
[0063] 상기 반응식 2의 방향족 다이아민 유도체(A)와 다이안하이드라이드 유도체(B) 합성을 위한 일실시예는 하기 반응식 3 및 반응식 4로 나타낼 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] [반응식 3] 방향족 다이아민 유도체 합성



[0065]

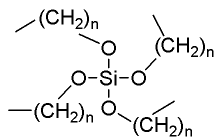
[0066] [반응식 4] 다이안하이드라이드 유도체 합성



[0067]

[0068] 본 발명의 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 제조방법에 있어서, b) 단계의 실리카계 화합물은 하기 화학식 5의 테트라(C1-C5)알콕시실란을 사용하는 것이 좋으며, 가장 좋게는 테트라에톡시실란을 사용하는 것이다.

[0069] [화학식 5]



[0070]

[0071] [상기 화학식 5에서, n은 1 내지 5의 정수이다.]

[0072] 상기와 같이 합성된 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 열안정성·내화화성이 우수하며, 기계적·전기적 성질이 우수한 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 함유하고, 높은 광증폭 이득을 위한 어블을 포함하고 있기 때문에 저손실 광도파로 고분자 소재 또는 초박막 절연 고분자 소재로 사용 가능하다.

효과

[0073] 본 발명의 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 열안정성·내화화성이 우수하며, 기계적·전기적 성질이 우수한 폴리이미드계 솔-젤 전구체를 함유함으로써, 유-무기 간 상분리현상을 방지할 수 있었으며, 탄소-불소 결합으로 탄소-수소 결합의 1500 nm 대에서 발생하는 배진동 흡수를 줄여 보다 높은 광증폭 이득을 얻을 수 있었다. 또한 고온에서도 경화를 가능 하게하여, 어블 이온의 증폭 효율을 방해하는 Si-OH 결합기의 양을 현저히 줄일 수 있었으며, 가장 좋은 증폭 효율을 얻기 위해 어블 이온의 농도 또한 제어할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0074] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 주어진 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속한 기술분야의 당업자에게 있어서 자명할 것이다.

[0075] [실시예]

[0076] 시약

[0077] 1,2,4,5-tetramethylbenzene, bromine, sodium, pentafluorophenol, acetone-d₆, dimethylsulfoxide-d₆, phenylene diamine, di-t-butyloxycarbonate (t-BOC), dimethylaminopyridine(DMAP), trifluoroacetic acid, dimethylformamide, dimethylacetamide, 3-isocyanatotriethoxysilane, 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP), tetraethoxysilane(TEOS), 2,4-diaminophenol dihydrochloride(Amidol), 3-(triethoxysilyl)propyl

isocyanate, Er(III) nitrate pentahydrate는 Aldrich사 제품을 사용하였고, tetrafluorohydroquinone, tetrafluorophthalonitrile, 4,4-oxydiaminiline(ODA)는 TCI사 제품을 사용하였다.

[0078] 모든 용매는 정제한 후 사용하였고, methanol, hydrochloric acid, acetone, potassium permanganate 등은 삼전화학 제품을 사용하였으며, pyridine, acetic acid, acetic anhydride는 동양화학 제품을 사용하였다.

[0079] 분석 방법

[0080] 모든 새로운 화합물은 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 그리고 FT-IR로 구조를 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 은 Varian 300 MHz 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸 실란(TMS)에 대해 ppm단위로 기록되었다. FT-IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다. 열 중량 분석 및 시차주사열량은 각각 951 TGA 및 910S DSC모듈이 부착된 Dupont 990 열 분석기를 사용하였으며, 가열 속도는 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 로 질소 및 air 기류 하에서 열안정성을 측정하였다. 광학적 특성은 Prism-Coupler2000 Analyzer(Sharom. Co.)를 사용하여 TM 및 TE 모드에서의 굴절율을 이용하여 Er^{3+} 의 emission peak를 관찰하였다.

[0081] 방향족 다이아민 유도체 합성

[0082] [실시예 1] 3,6-Dibromotetramethylbenzene의 제조방법.

[0083] dichloromethane 150 mL에 1,2,4,5-tetramethylbenzene(25 g, 0.18 mol)과 I_2 (1 g)을 넣고 교반한다. 이 반응 혼합물에 dichloromethane 100 mL와 브롬 24 mL의 혼합물을 1시간 동안 적하 하였다. 이 후 dichloromethane 100 mL를 첨가하여 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 환류 시켰다. 과량으로 사용된 브롬을 제거하기 위해 NaOH (5 N) 50 mL를 천천히 첨가 하였다. 반응이 끝난 후, 유기 층과 수용액 층으로 상분리가 일어나면, 유기 층은 물로 세척한 후 MgSO_4 로 건조시켰다. 얼음 중탕 하에서 냉각 시켜 결정이 형성되면, 여과한 후 상온에서 건조시켜 3,6-Dibromotetramethylbenzene을 얻었다.

[0084] 녹는점은 $206\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 수득률은 90 %이다. IR (KBr, cm^{-1}): 691 (C-Br); 825 (parasubstituted aromatic), 760, 710 (monosubstituted aromatic); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 2.46 (s, 12H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 22.26 (q, CH_3), 128.10 (s, aromatic- C^3 , C^6), 134.98 (s, aromatic- C^1 , C^2 , C^4 , C^5).

[0085] [실시예 2] 3,6-Dibromopyromellitic acid의 제조방법.

[0086] dibromotetramethylbenzene 20 g을 pyridine 500 mL와 물 200 mL에 첨가한 후, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 녹였다. KMnO_4 54.12 g을 천천히 넣어주고 9시간 동안 환류 시켰다. 이 반응용액을 여과하여 MnO_2 를 제거하고, 용매를 감압 증류하여 건조시켰다. 이물질들을 NaOH 48 g과 물 1200 mL가 들어 있는 플라스크에 넣고, KMnO_4 54.12 g을 넣어준 후 9시간 동안 환류 시켰다. 반응종결 후 ethanol 56 mL를 적하하여 과량의 KMnO_4 를 제거한 후 여과하여 감압 증류시켜 완전 건조 시켰다. 이 화합물을 acetone에 녹여 여과한 후 나온 여액을 감압 증류시킨 후 진공 건조시켜 3,6-Dibromopyromellitic acid을 얻었다.

[0087] 녹는점은 $201\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 수득률은 78 %이다. IR (KBr, cm^{-1}): 3048 (-OH), 1730 (C=O), 1215 (C-O), 736 (ring deformation); $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm): δ 11-12 (broad, -COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm) δ 117, 138, 166 ; Mass m/z [$m+2$] 376.

[0088] [실시예 3] 3,6-Dibromopyromellitic dianhydride의 제조방법.

[0089] 3,6-Dibromopyromellitic acid 15 g을 acetic acid 230 mL에 녹인 다음 acetic anhydride 13.7 mL를 넣고 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 환류 시켰다. 온도를 상온으로 내리고 침전물을 여과한 후 acetic acid로 세척하고 건조시켜 3,6-Dibromopyromellitic dianhydride을 얻었다.

[0090] 녹는점은 $187\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 수득률은 83.5 %이다. IR (KBr, cm^{-1}): 1820 (C=O_{asym}) 과 1780 (C=O_{sym}), 1220 (C-O), 749 (ring deformation); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, ppm) δ 115, 137, 166 ; Mass m/z [$m+2$] 376.

- [0091] [실시예 4] (4-Amino-phenyl)-carbamic acid t-butyl ester의 제조방법.
- [0092] 질소 기류 하에서 phenylene diamine(2 g, 18.45 mmol)을 methanol 30 mL에 녹인 후, triethylamine 0.94 g과 DMAP 0.40 g(10 wt%)을 첨가하였다. 이 반응 혼합물에 t-BOC(2.02 g, 9.25 mmol)을 소량의 methanol에 녹여 천천히 적하한 후 12시간 동안 상온에서 교반시켰다. 반응물을 감압 증류시킨 후, 관 크로마토그래피로 분리하여 노란색 결정의 (4-Amino-phenyl)-carbamic acid t-butyl ester을 얻었다.
- [0093] $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm): δ 1.41 (s, 9H, $-\text{CH}_3$), 4.70 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 6.4 (d, 2H), 7.0 (d, 2H), 9.5 (s, 1H, $-\text{NH}$).
- [0094] [실시예 5] 3,6-(Dibromo)-N,N'-diphenylpyromellitimide-carbamic acid t-butyl ester의 제조방법.
- [0095] dibromo pyromellitic dianhydride(1.33 g, 3.55 mmol)과 4-aminophenyl-carbamic acid t-butyl ester(1.55 g, 7.46 mmol)을 N,N-dimethylacetamide 20 mL에 녹인 후 12시간 동안 상온에서 교반시켰다. acetic dianhydride 2.17 mL와 pyridine 1.21 mL를 첨가한 후 50 °C에서 6시간 동안 교반시켰다. 이 반응 혼합물을 methanol에서 침전을 형성시켜 여과한 후, 진공 건조시켜 노란색 결정의 3,6-(Dibromo)-N,N'-diphenylpyromellitimide-carbamic acid t-butyl ester을 얻었다.
- [0096] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 1.50(18H, s, $-\text{CH}_3$), 7.3(4H, d), 7.5(4H, d), 9.58(2H, s, $-\text{NH}$)
- [0097] [실시예 6] 3,6-Bis(pentafluorophenyloxy)-N,N'-diphenyl pyromellitimide-carbamic acid t-butyl ester의 제조방법.
- [0098] 질소 기류 하에서 Na(0.188 g, 8.18 mmol)를 methanol에 녹인 후, pentafluorophenol(1.51 g, 8.18 mmol)을 첨가하여 1시간 동안 교반시킨 후 100 °C에서 교반시켰다. methanol을 dean-stark 장치를 이용하여 완전히 제거하였다. 또 다른 3구 둥근 플라스크에 3,6-(dibromo)-N,N'-diphenylpyromellitimide-carbamic acid t-butyl ester(2.477 g, 3.27 mmol)를 N,N'-dimethylacetamide에 녹였다. 앞서 합성한 sodium salt를 소량의 N,N'-dimethylacetamide에 녹여 반응기에 천천히 적하한 후 80 °C에서 24시간 동안 교반시켰다. 이 반응 혼합물을 methanol에 투입하여 침전을 형성시키고 여과하여 methanol로 세척한 후 진공 건조시켜 분홍색 결정의 3,6-Bis(pentafluorophenyloxy)-N,N'-diphenyl pyromellitimide-carbamic acid t-butyl ester을 얻었다.
- [0099] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 1.48 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 7.2 (d, 4H), 7.5 (d, 4H); 9.5 (s, 2H, $-\text{NH}$); $^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): -155 (d, 4F), -162 (t, 2F), -163 (t, 4F); IR (KBr, cm^{-1}): 3370, 1728, 1524, 1018.
- [0100] [실시예 7] 3,6-Bis(pentafluorophenyloxy)-N,N'-diphenyl-pyromellitic diamine의 제조방법.
- [0101] 1구 둥근 플라스크에 trifluoroacetic acid 20 mL를 넣은 후 반응기의 온도를 -15 °C까지 냉각시킨 후 3,6-bis(pentafluorophenyloxy)-N,N'-diphenylpyromellitimide-carbamic acid t-butyl ester(1 g, 2.07 mmol)를 소량씩 첨가했다. 상온에서 48시간 동안 교반시킨 후 감압증류하고 건조된 물질을 ethylacetate에 녹여 sodium bicarbonate로 중화시킨 후 MgSO_4 로 수분을 제거하고, 감압 증류하여 갈색 결정의 3,6-Bis(pentafluorophenyloxy)-N,N'-diphenyl-pyromellitic diamine을 얻었다.
- [0102] $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm): δ 5.39 (s, 4H, $-\text{NH}_2$), 6.5 (d, 4H), 6.9 (d, 4H); $^{19}\text{F-NMR}$ (acetone- d_6): -155 (d, 4F), -162 (t, 2F), -163 (t, 4F); IR(KBr, cm^{-1}): 3386($\nu_{\text{N-H}}$), 1726, 1522, 1012, Mass m/z: 762.
- [0103] 다이안하이드라이드 유도체 합성
- [0104] [실시예 8] 1,4-Bis(2,3-dicyano-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene의 제조방법.
- [0105] 0 °C 질소 기류 하에서 tetrafluorophthalonitrile(1 g, 5mmol)과, tetrafluorohydroquinone(0.23 g, 1.25 mmol)을 DMF 10 mL에 녹였다. 이 용액에 triethylamine(0.25 g, 2.5 mmol)을 30분에 걸쳐 적하한 후, 0 °C에서 20분 동안 교반시켰다. 이 후 상온에서 다시 30분 동안 교반 시켰다. 이 반응 혼합물을 HCl에 투입하여 침전물을 형성시킨 후, 이 침전물을 ethylacetate로 추출하였다. 이 후 물로 여러 번 씻어내어 중화 시켰다. 유기층을 감압 증류시킨 후 관 크로마토그래피로 분리하여 흰색 고체의 1,4-Bis(2,3-dicyano-4,5,6-

trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene을 얻었다. 수득률은 65 %이다.

[0106] IR (KBr, cm^{-1}): 2240 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1187 ($\nu_{\text{C-O}}$), 967 ($\nu_{\text{C-F}}$); ^{19}F -NMR (acetone- d_6 , ppm): δ 123.68 (t, 2F), 129.67 (q, 2F), 138.92 (q, 2F), 156.71(s, 4F).

[0107] [실시예 9] 1,4-Bis(2,3-dicarboxy-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene의 제조방법.

[0108] 1,4-Bis(2,3-dicyano-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene(5.0 g, mmol)을 냉각기가 연결된 플라스크에 넣고 60 % 황산 수용액 25 mL를 첨가하였다. 이 혼합물을 15시간 동안 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 환류 시킨 후에 상온으로 냉각하고 차가운 물에 투입시켜 침전물을 형성시켰다. 이 침전물을 감압 여과한 후 차가운 물로 세척하여 흰색 고체의 1,4-Bis(2,3-dicarboxy-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene을 얻었다. 수득률은 67 %이다.

[0109] IR (KBr, cm^{-1}): 3400 (ν_{OH}), 1680 ($\nu_{\text{C=O}}$); ^{19}F -NMR (acetone- d_6 , ppm): δ 123.67 (t, 2F), 129.65 (q, 2F), 138.93 (q, 2F), 156.71(s, 4F).

[0110] [실시예 10] 1,4-Bis(2,3-dicarboxy-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene dianhydride의 제조방법.

[0111] 질소 기류 하에서 1,4-bis(3,4-dicarboxytrifluorophenoxy)-tetrafluorobenzene 3 g을 acetic dianhydride 10 mL에 녹였다. 이 반응 혼합물을 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 교반 시킨 후, 온도를 상온으로 내리고 용매를 감압 증류시켰다. 검은색의 고체를 감압하면서 승화시켜 흰색 고체의 1,4-Bis(2,3-dicarboxy-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene dianhydride을 얻었다. 수득률은 93 %이다.

[0112] IR (KBr, cm^{-1}): 1872 ($\nu_{\text{C=O(assym)}}$), 1780 ($\nu_{\text{C=O(sym)}}$), 1221 ($\nu_{\text{C-O}}$), 994 ($\nu_{\text{C-F}}$); ^{19}F -NMR (acetone- d_6 , ppm): δ 130.72 (q, 2F), 136.63 (q, 2F), 136.96 (t, 2F), 157.33(s, 4F).

[0113] 고농도 불소치환 폴리아미드 화합물 합성

[0114] [실시예 11] 고농도 불소치환 폴리아미드 화합물의 제조방법.

[0115] 질소 기류 하에서 Dean stark과 magnetic stirrer가 설치된 50 mL 4구 둥근 플라스크에 3,6-Bis(pentafluorophenyl)-N,N'-diphenyl-pyromellitic diamine(0.52 g, 0.68 mmol)과 2,4-diaminophenol dihydrochloride(0.03 g, 0.17 mmol)를 DMAc(10 wt%)에 녹인다.

[0116] 두 물질이 완전히 녹으면 1,4-Bis(2,3-dicarboxy-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene dianhydride(0.50 g, 0.85 mmol)를 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간에 걸쳐 첨가한 후, 상온에서 12시간 동안 격렬하게 교반하였다. 이 반응 혼합물을 다시 190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8시간 교반하고, 상온으로 냉각시킨 후 메탄올에 투입하여 침전물이 형성되면, 감압증류 후 soxhlet을 이용하여 2일 동안 정제 하였다. 수득률은 89 %이다.

[0117] IR (KBr, cm^{-1}): 3600~3100 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1778 ($\nu_{\text{C=O(assym)}}$), 1728 ($\nu_{\text{C=O(sym)}}$), 1358 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1000 ($\nu_{\text{C-F}}$).

[0118] 폴리아미드계 솔-젤 전구체 합성

[0119] [실시예 12] 고농도 불소치환 폴리아미드를 포함한 폴리아미드계 솔-젤 전구체의 제조방법.

[0120] 질소기류 하에 50 mL의 3구 둥근 플라스크에 실시예 11에서 제조된 고농도 불소치환 폴리아미드 화합물 0.5 g과 DMAc 5 mL를 첨가하여 녹인다. 완전히 용해되면 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate 0.01 mL를 첨가한 후 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각하여, 마이크로 필터(0.45 μm)로 필터 한다.

[0121] IR (KBr, cm^{-1}): 2930 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1628 (ν_{urethane})

[0122] 어븀이 첨가된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 합성

[0123] [실시예 13] 폴리아미드계 솔-젤 전구체에 어븀이 첨가된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 제조방법.

[0124] 시약은 TEOS와 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하였으며, TEOS와 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량은 하기 표 3에 나타내었다.

[0125] [표 1] 솔-젤 공정 시 사용한 반응물의 첨가량.

[0126] pH=3.5

첨가 물질 FPI:SiO ₂ Er ³⁺ %		솔-젤 전구체(FPI) (g)	TEOS (g)	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (g)
9:1	Er ³⁺ 0.3%	0.059	0.017	0.0005
	0.7	0.059	0.017	0.0012
	1	0.059	0.017	0.0018
	3	0.059	0.017	0.0054
8:2	Er ³⁺ 1%	0.059	0.0452	0.002
	3	0.059	0.0452	0.006
	5	0.059	0.0452	0.010
	7	0.059	0.0452	0.015
7:3	Er ³⁺ 1%	0.059	0.082	0.002
	3	0.059	0.082	0.007
	5	0.059	0.082	0.012
	7	0.059	0.082	0.017

[0127]

[0128] 먼저 실시예 12의 방법으로 합성한 폴리이미드계 솔-젤 전구체에 TEOS와 염산 그리고 Er(NO₃)₃·5H₂O를 넣어준다. 이 반응 혼합물을 3일 동안 교반 시켜 유-무기 혼성 광증폭 화합물을 제조하였다.

[0129] 박막 제조

[0130] [실시예 14] spin-coating에 의한 박막 제조방법.

[0131] 실시예 13에서 제조된 용액은 0.45 μm 테프론 막을 통하여 여과한 다음, silicon wafer에 완전히 도포하였다. spin-coating은 800 rpm에서 15초 회전으로 실행하는 방법으로, 박막의 두께는 솔의 점도를 조정하여 조절하였으며, 회전도포 후 40 °C에서 1분 동안 pre-baking으로 박막의 유동성을 없앤 후 60 °C에서 12시간 동안 aging 후 190 °C에서 48시간 동안 경화를 수행하였다.

[0132] [비교예]

[0133] 저농도 불소치환 폴리이미드 화합물 합성

[0134] [비교예 1] 저농도 폴리이미드 화합물의 제조방법.

[0135] 3,6-Bis(pentafluorophenyloxy)-N,N'-diphenyl-pyromellitic diamine 대신 oxydiamine, 1,4-Bis(2,3-dicarboxy-4,5,6-trifluorophenoxy)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene dianhydride 대신 4,4'-hexafluoroisopropylidene-diphthalic anhydride를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하였다.

[0136] IR (KBr, cm⁻¹): 3600~3100 (ν_{O-H}), 1786 (ν_{C=O(asy)}), 1734 (ν_{C=O(sym)}), 1366 (ν_{C-N}), 1000 (ν_{C-F})

[0137] 솔-젤 전구체 합성

[0138] [비교예 2] 저농도 불소치환 폴리이미드를 포함한 솔-젤 전구체의 제조방법.

[0139] 비교예 1의 저농도 불소치환 폴리이미드 화합물을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0140] IR (KBr, cm⁻¹): 2930 (ν_{C-H}), 1626 (ν_{urethane})

[0141] 어븀이 첨가된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 합성

[0142] [비교예 3] 솔-젤 전구체에 어븀이 첨가된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 제조방법.

[0143] 시약은 TEOS와 Er(NO₃)₃·5H₂O를 사용하였으며, TEOS와 Er(NO₃)₃·5H₂O의 첨가량은 하기 표 3에 나타내었다.

[0144] [표 2] 솔-젤 공정 시 사용한 반응물의 첨가량.

[0145] pH=3.5

첨가 물질 PI:SiO ₂ Er ³⁺ %		솔-젤 전구체 (PI) (g)	TEOS (g)	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (g)
9:1	Er ³⁺ 1%	0.2000	0.0412	0.0059
8:2	Er ³⁺ 1%	0.2000	0.1377	0.0067
7:3	Er ³⁺ 1%	0.2000	0.2610g	0.0076

[0146]

[0147] 먼저 비교예 2의 방법으로 합성한 솔-젤 전구체에 TEOS와 염산 그리고 Er(NO₃)₃·5H₂O를 넣어준다. 이 반응 혼합물을 3일 동안 교반 시켜 유기-무기 광증폭 혼성 소재를 제조하였다.

[0148] 박막 제조

[0149] [비교예 4] spin-coating에 의한 박막 제조방법.

[0150] 비교예 3에서 제조된 용액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 실시하였다.

[0151] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예 13에 따라 제조된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 Er³⁺의 경화시간 증가에 따른 Er³⁺의 발광세기(경화온도, 190℃)를 나타낸 것이다. 도 1 및 도 2는 유기물과 실리카의 농도비가 9:1이고, 도 2 및 도3은 유기물과 실리카의 농도비가 8:2이며, 도 5 및 도 6은 유기물과 실리카의 농도비가 7:3인 것이다. 도 1 내지 도 6을 통하여 Er³⁺의 농도가 일정할 때, 경화 시간이 증가함에 따라 Er³⁺의 발광 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0152] 따라서 도 1 내지 도 6을 통하여 전반적으로 묵혔을 때(aging)가 경화했을 때보다 발광세기가 낮다는 것을 확인할 수 있었다.

[0153] 도 7 및 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예 13에 따라 제조된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 Er³⁺ 농도에 따른 Er³⁺의 발광세기(경화온도, 190℃)를 나타낸 것이다. 도 7 및 도 8을 통하여 유기물과 실리카의 농도비가 8:2일 때는 Er³⁺의 농도가 5 %일 때의 발광 세기가 가장 크며, 7:3일 경우에는 Er³⁺의 농도가 3 %일 때 발광 세기가 가장 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 Er³⁺의 농도가 증가할수록 Er³⁺ 간의 응집 현상이 발생하여 비발광 현상에 의해 발광 세기가 감소하기 때문이다. 따라서 각각 유기물과 실리카가 혼합된 농도비에 따라 Er³⁺이 균일하게 분포되어 있는 경우 발광 세기가 가장 센 것을 확인할 수 있었다.

[0154] 도 9 내지 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예 13 및 비교예 3에 따라 제조된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 C-F bond 농도에 따른 PL(photoluminescence) intensity 비교 그래프를 나타낸 것이다. 도 9 내지 도 11을 통하여 고농도 불소치환 폴리이미드를 포함한 Er³⁺ 첨가 유-무기 혼성 광증폭 화합물은 1530 nm 근적외선 영역에서 Er³⁺ 이온이 강한 발광을 보이는 반면, 저농도 불소치환 폴리이미드를 포함한 Er³⁺ 첨가 유-무기 혼성 광증폭 화합물에서는 비불소화 폴리이미드에 다량 포함된 C-H기의 overtone band가 1530 nm와 겹쳐 발광세기가 상쇄되기 때문에 발광이 보이지 않는 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

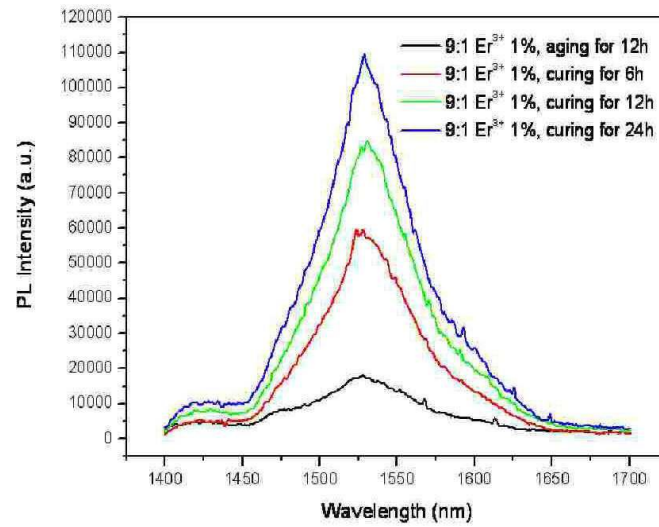
[0155] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예 13에 따라 제조된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 Er³⁺의 경화시간 증가에 따른 Er³⁺의 발광세기(경화온도, 190℃)를 나타낸 것이다.

[0156] 도 7 및 도 8은 본 발명의 바람직한 실시예 13에 따라 제조된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 Er³⁺ 농도에 따른 Er³⁺의 발광세기(경화온도, 190℃)를 나타낸 것이다.

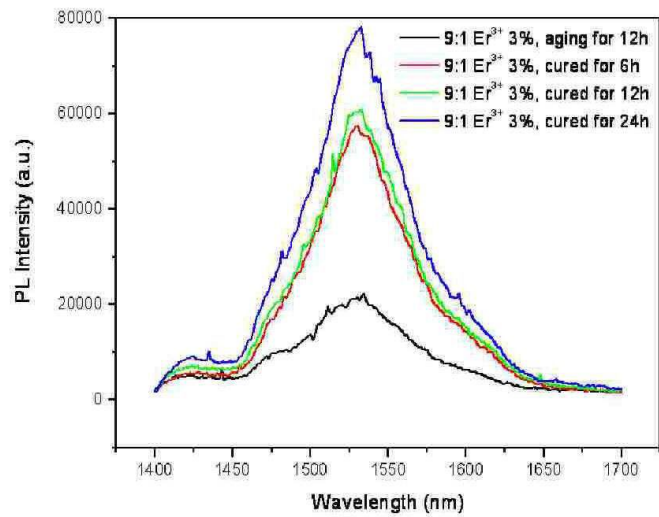
[0157] 도 9 내지 도 11은 본 발명의 바람직한 실시예 13 및 비교예 3에 따라 제조된 유-무기 혼성 광증폭 화합물의 C-F bond 농도에 따른 PL(photoluminescence) intensity 비교 그래프를 나타낸 것이다.

도면

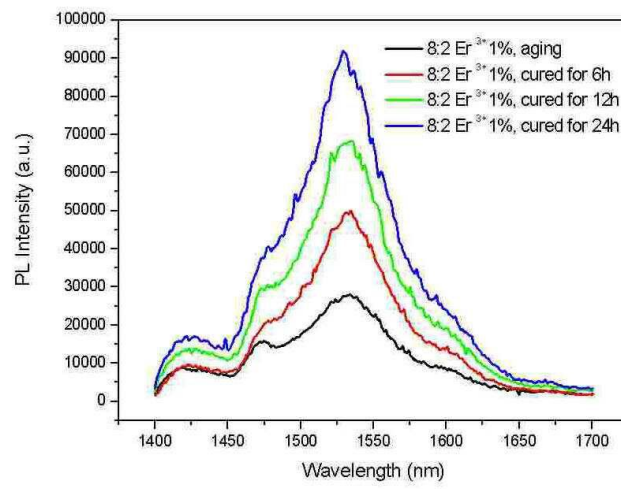
도면1



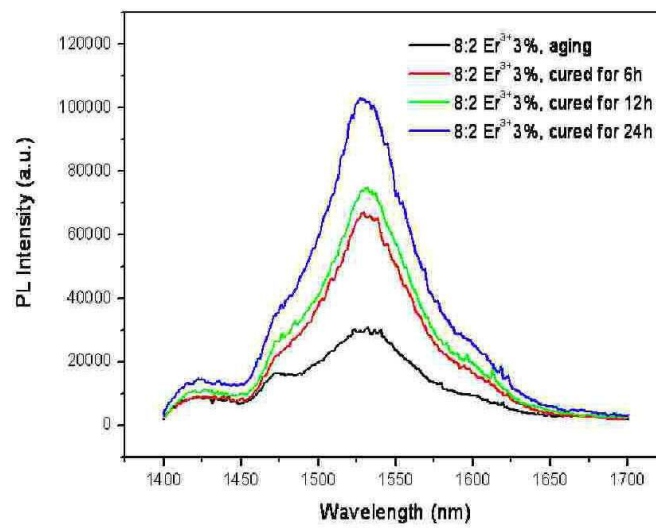
도면2



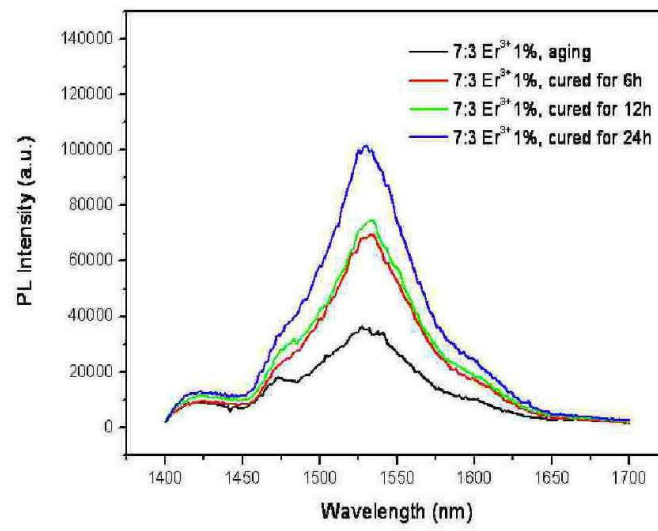
도면3



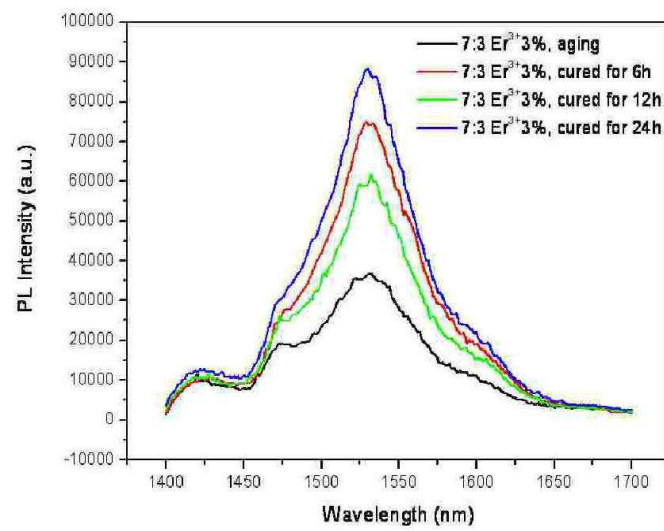
도면4



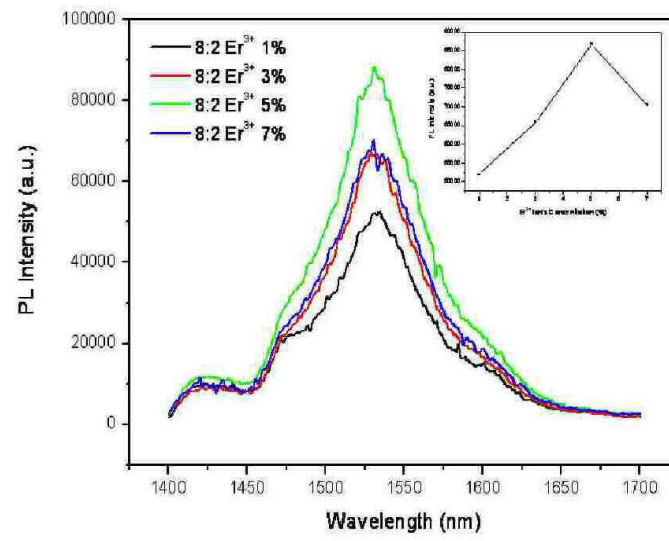
도면5



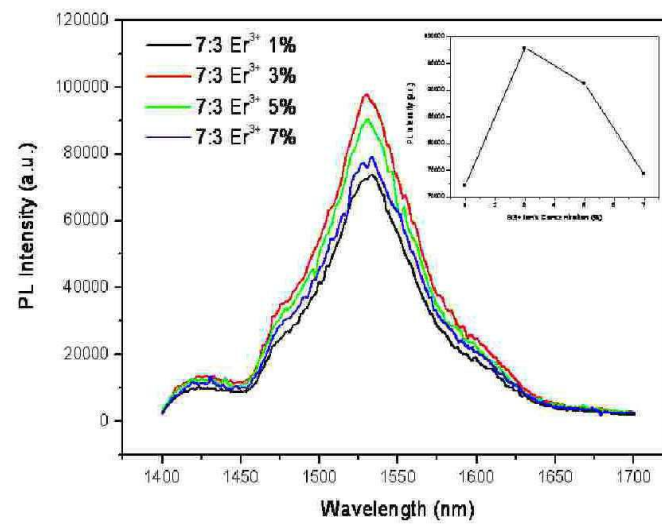
도면6



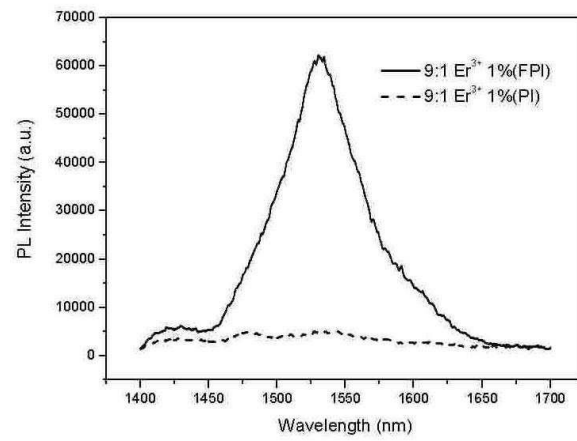
도면7



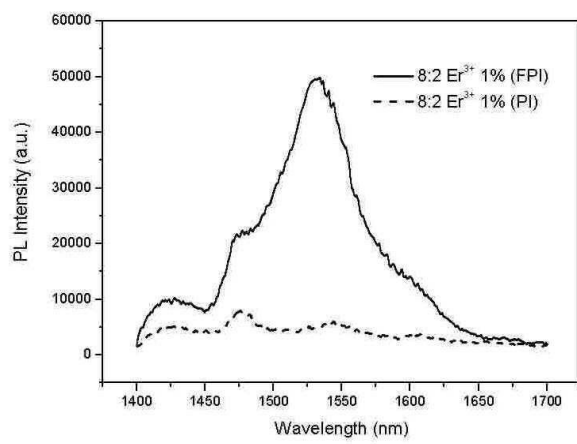
도면8



도면9



도면10



도면11

