

광굴절 고분자 재료 및 응용의 최근 동향

Recent Trends on Polymeric Photorefractive Materials and Applications

문인규*, 김한규*, 윤춘섭**, 문준호**

*한남대학교 고분자학과, **한국과학기술원 물리학과

hwankkim@eve.hannam.ac.kr

광굴절 효과를 가지는 물질의 응용성은 광영상 신호처리소자, 완전광통신 소자, 실시간 영상 신호전송소자, 3차원 영상 광메모리 소자 등 실로 그 응용은 분야는 방대하다. 주요 광굴절 물질로서 지금까지는 무기 재료인 $BaTiO_3$, $Bi_{12}SiO_{20}$, $LiNbO_3$, $KNbO_3$, GaAs, (Sr, Ba) Nb_2O_6 (SBN) 등이 널리 사용되고 있으나, 무기재료는 결정 형태를 갖는 것이 많아 제작 상 어려운 점이 있다⁽¹⁾. 최근 들어 이러한 문제를 해결하기 위해 유기 광굴절 고분자 재료를 이용하여 광정보처리 소자, 기억소자 및 완전 광소자로서의 응용 가능성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁽²⁾. 유기고분자 재료는 다양한 종류와 크기를 가진 분자들이 비교적 쉽게 도핑 되어질 수 있고, 게다가 응용에 용이한 얇은 박막으로 만들 수 있어 다양한 응용이 가능하다. 특히, 이러한 유기 재료는 큰 비선형 성질과 높은 damage threshold, 그리고 낮은 유전상수 등 소자로의 응용에 많은 장점을 제공할 수 있다. 따라서 향후 정보 산업에 있어서 정보처리의 고속화 및 고밀도화 실현시키기 위해서는 중요한 기술의 하나인 광굴절성 재료의 개발이 시급하다.

본 논문에서는 뛰어난 광전도성과 이차 비선형 광학 특성을 가지는 poly(1,6-heptadiyne) 유도체들을 바탕으로 기존의 복합체 형태의 여러 문제점 (상분리, 전기광학특성의 불안정성 등)을 극복할 수 있는 비교적 합성이 용이하고, 광전도성과 비선형 광학의 기능성 분자들이 고분자 주쇄 [poly(1,6-heptadiyne)]⁽³⁾에 공유결합 되어져 있으며, 또한 다양한 조성비로 합성할 수 있는 poly(N-carbazolyl)-n-hexyldipropargyl acetate (정공수송 유도체; poly[CHDPA])와 poly[4-(dimethylamino)-4'-(6-dipropargyl acetoxy hexylsulfonyl) stilbene (비선형 색소; poly[DASS])의 poly(1,6-heptadiyne) 공중합체⁽⁴⁾를 근거로한 광굴절 고분자 재료를 합성하였다 이들의 화학구조는 그림 1-(a)와 같다. 특히 합성한 광굴절 고분자는 어떠한 전하발생체가 필요하지 않으며 고분자 내에서 전하착체 (charge transfer complex)를 형성할 수 있어 화학적 구조를 보다 단순하게 할 수 있는 장점이 있다. 먼저 광굴절성 현상의 중요한 원리 중의 하나인 광전도성 현상을 살펴보면, 전장의 세기와 빛의 세기가 증가함에 따라 광전류가 선형적으로 증가함을 알 수 있었고, photoconductivity/dark conductivity ($\sigma_{photo}/\sigma_{dark}$)의 비가 $10^3 - 10^5$ V/cm에서 약 30 - 50배에 달함을 알 수 있었다. 또한 이차 비선형 광학 특성을 조사해 보기 위해 극화 되어진 고분자 박막의 전기 광학 계수 (r_{33})를 $1.3 \mu m$ 파장에서 단순 반사법 (simple reflection technique)으로 측정하였으며, $161V/\mu m$ 에서 극화되어진 50 mole %의 DASS유도체를 가진 copolymer의 경우 $10.1 pm/V$ 의 큰 전기광학 계수를 가졌으며, 이 값은 실내 온도에서 이완 현상이 일어나지 않았다. 이들 결과로부터 우수한 광굴절 효과를 나타내고 있음을 확인하였으며, 현재는 합성한 물질의 광굴절성에 대한 구체적인 광굴절 특성 조사와 응용에 대한 연구를 4파혼합 방법으로 연구를 진행 중이다.

또한 nitro group을 acceptor로 하는 스틸벤계(DANS)의 비선형 광학 유기 색소 말단에 spacer를 포함하는 두개의 amine기를 도입된 다양한 dianhydride의 단량체와 광전도성 특성을 가지는 diamine 유도체의 단량체들의 합성과, 두 단량체를 축중합 반응시켜 신규한 side chain계 광굴절 폴리이미드를 합성 및 그의 화학구조와 화학적, 물리적 성질을 조사하였으며, 고온중합시에 비선형 광학 (NLO) 색소의 붕괴와 광전송 특성의 재현성 결여를 야기하는 경화 단계 없이 직접 축중합하여 광특성을 향상되었음을

확인되었다. 이 광굴절 폴리이미드는 전하발생체 (0.2 wt. %)와 전하 착체 형성이 용이함을 UV/Vis. 분광기로 확인되었으며 또한 폴리이미드의 구조 변화와 광전도 특성을 가지는 diamine 유도체의 단량체 구조 변화에 따른 광굴절 특성을 고찰하고 있다. 이상의 일련의 체계적인 연구를 통하여, DANS계나 DASS계의 NLO 색소 유도체와 광전도성 특성을 나타내는 정공 수송층을 폴리이미드에 옆사슬에 도입하여 높은 온도에서도 광굴절 효과의 이완이 일어나지 않는 새로운 옆사슬계 광굴절 고분자 소재의 개발을 하고, 또한 광정보처리소자의 응용에 요구되는 재료 특성에 만족하는 광굴절 고분자 소재의 개발에 연구 목적을 두고 있다.

최근에는 광굴절 고분자를 개선·발전시켜 굴절을 회절격자의 불안정성을 해결하고자 신개념의 옆사슬계 광굴절 고분자 소재의 개발에 중점을 두고 있다. 이 새로운 시스템은 새로운 정공수송 분자를 고분자 주사슬에 도입하거나 동시에 다른 정공수송 유도체를 옆사슬에 도입하여 전하트랩의 이완현상도 관찰하며 비선형 광학 색소를 side chain계의 도입·단순화하여 합성의 용이성을 높였다. 또한 높은 유리전이온도를 가지는 폴리이미드계를 도입하여 비선형 광학 색소의 이완효과를 억제하여 굴절을 변화를 최소화하고 전하 트랩의 이완효과를 분자적 해결방안을 제시할 예정이다. 이는 장기간 정보저장을 위한 필수적인 요소로서 형성된 회절격자(전하트랩)가 장시간 유지하도록 화학적 분자설계로 접근하여 현재의 문제점인 굴절을 회절격자의 불안정성을 해결하는 것이 주된 목적이기도 하다. 또한 전하발생체가 정공수송분자와 전하복합체를 잘 형성하면서도 원하는 영역에서 빛을 흡수하여 다른 구성요소 (비선형 광학 색소와 정공수송분자)에서는 흡수가 없도록 개량 발전시킬 것이다. 이가 실현될 시에는 정보 처리의 고속화 및 고밀도화를 실현시키기 위해 핵심 소재를 국내 처음으로 개발·창출하여 국내·외 특허는 물론 그 연구 결과를 바탕으로 실제의 광정보처리 소자 및 3차원 영상신호 광메모리 소자에 응용함으로써 정보산업을 선도해 갈 수 있을 것으로 기대된다.

본 논문에서는 합성되어진 광굴절 고분자들의 연구결과 와 최근 연구 추세 및 동향을 발표하겠다.

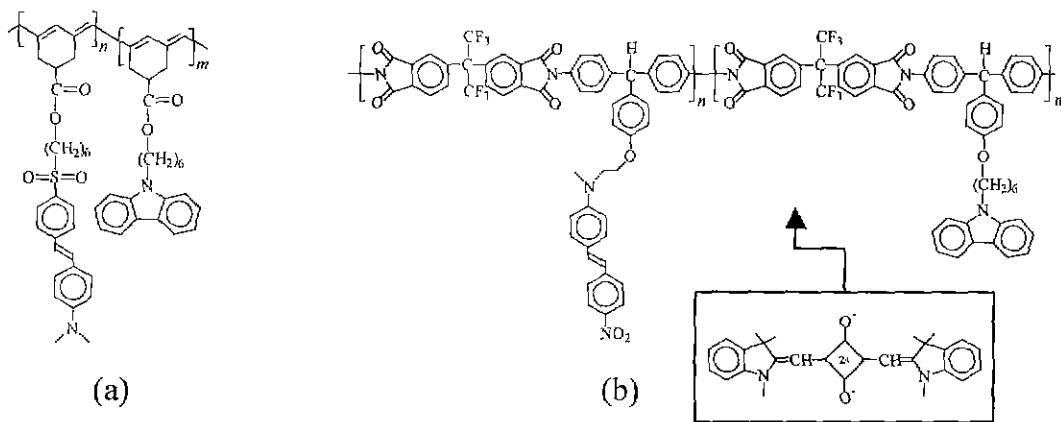


그림 1. (a) Poly(1,6-heptadiyne) 광굴절 고분자의 화학구조.
(b) poly(hydroxy imide) 광굴절 고분자의 화학구조

참고문헌

1. Günter, P., Huignard, J.-P., Eds. *Photorefractive Materials and Their Applications I and II*; Springer Verlag: Berlin: 1988.
2. Moerner, W. E.; Silence, S. M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127.
3. Kim, H. K.; Moon, I. K.; Lee, J. H.; Choi, S. K., *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, in press (1998).
4. Lee, J. H.; Moon, I. K.; Kim, H. K.; Choi, S. K., *Polym. Bull.*, accepted (1998/3).

