

고분자 광굴절 재료 (Polymeric Photorefractive Materials)

전현애 · 김낙중

한양대학교 화학과

kimnj@email.hanyang.ac.kr

1. 서론

최근 널리 보급된 인터넷 통신, 웹TV, 전자 상거래 등 정보통신 기술의 발전에 따라 폭발적으로 증가되는 전송요구량을 맞추기 위해서는 거대용량의 광통신, 광정보 처리 및 저장의 초고속화의 조속한 실현이 요구되고 있다. 광 기술(optical technology)은 광대역의 광 변조기/광 스위치 등의 광소자 제작이 가능하고, highly parallel interconnects, 전자기파의 간섭을 배제할 수 있는 장점들로 인하여 대용량의 정보를 전송 및 처리가 가능하기 때문에, 미래 정보 처리망에 대한 광 기술의 기여도가 더욱 중요해 질 전망이다. 따라서 21세기 고도의 정보통신세계를 실현하기 위해서는 새로운 정보통신 기술의 개발과 더불어 새로운 개념의 광소재(material) 개발의 필요성이 증대되고 있다.

광굴절(photorefractivity)은 비선형 광학성질을 이용하는 광학성질 중의 하나로써, 홀로그래프 등 다양한 광학분야에 응용 가능하므로 현재 매우 활발히 연구되는 분야이다^[1,2]. 비선형 광학성질(optical nonlinearity)과 광전도성(photoconductivity)을 동시에 갖고 있는 재료에서 관찰되는 광굴절(photorefractive effect) 현상은 빛에 의해 발생된 전하의 재분포로 인하여 재료의 굴절율이 공간상에서 주기적으로 변화(spatial modulation of refractive index)하는 것을 말한다. 1966년 전기광학성질을 가진 LiNbO₃에서 광굴절 현상이 최초로 발견되었을 당시는 빛에 의한 굴절을 변화를 레이저에 의한 재료의 손상으로 간주되었었다^[3]. Ashkin 등은 강유전체 무기결정(ferroelectric crystal)을 이용한 비선형 광학적실험을 하던 중, 레이저 빔이 조사된 부분의 굴절율이 변화되어 결정을 투과하는 레이저 빔의 wavefront가 변형되어, 무기결정의 광학적 응용에 방해가 되는 현상을 보고 하였다. 그러나 그 다음해 굴절율이 변화된 재료에 균일한 빔을 조사하거나 어느 일정온도 이상으로 가열을 하면 굴절율이 복원되는, 즉 가역적인 굴절을 변화로 밝혀지면서 Ashkin의 발견은 광굴절이라 불리는 새로운 광학 현상

의 하나로 인식되기 시작했다^[4].

광굴절 재료는 high density optical data storage, image processing technique, optical correlator, novelty filter 등 첨단 광학 재료로의 응용에 아주 유용한 광학 특성들 때문에, 지난 몇 십년 년간 LiNbO₃, BaTiO₃ 같은 강유전체 결정, 세라믹, 반도체 등 주로 무기재료를 중심으로 매우 활발히 연구되어 왔다^[1,2,5]. 예를 들면 광굴절효과에 의해 재료에 형성된 격자(grating)는 장기간 보존될 만큼 안정하지만, 균일한 세기의 빛을 단순히 조사 하면 재료에 저장된 정보를 가역적으로 손쉽게 지울 수 있다. 그리고 다른 광학현상에 비해 매우 예민(photo-sensitivity)하여 *mW* 정도의 작은 세기의 레이저를 이용하여도 큰 굴절율의 변화를 유도할 수 있다. 또한 광굴절현상은 non-local response, 즉 빛에 의해 유도되는 굴절을 변화가 광의 분포(light distribution)와 일치하지 않고 공간상으로 이동된 곳에 나타나는 독특한 성질 때문에, 조사되는 두 레이저 빔간의 에너지 전이(2-beam coupling)가 발생하여 한쪽 빔의 에너지가 다른 쪽 빔으로 전이되는 성질을 보여 준다. 무기 재료를 이용한 광굴절 현상에 대한 부단한 연구 결과 high density optical data storage^[6], optical correlators^[7], optical novel filters^[8] and holographic interferometers^[9] 등을 포함한 다양한 광학재료로의 응용가능성이 증명되었으나, 무기 광굴절 재료의 상업화가 성공한 예는 현재까지 보고 된 바가 없다. 그 이유는 충분히 큰 광굴절 성능을 가진 무기결정을 재현성 있게 생산하기가 어려웠을 뿐만 아니라, 기존의 integrated circuit technology를 비싼 광학시스템으로 대체하기에는 가격경쟁력이 부족했기 때문이다. 무기결정 이외에도 광굴절현상은 유기 고분자, 액정, polymer dispersed liquid crystal, organic glass 등 다양한 재료에서도 관찰되었다^[2]. 유기재료에서는 1990년 7,7,8,8-tetracycloquinodimethane을 포함한 유기 결정인 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine 에서 최초로 발견되었고^[10], 그 다음해 diethylamino-benzaldehyde diphenylhydrazone(DEH)이라는 전하수송체분자가 첨가된 가교된 에폭시계 비선형 고분자재료에서도 광굴

절효과가 관찰되었다[11]. 유기광굴절 재료는 LiNbO₃ 같은 기존의 무기결정에 비해 가격 및 가공 측면에서 훨씬 유리하며, 회절효율 및 에너지 전이등의 광굴절 특성 면에서도 우수한 결과를 보여주고 있다[12]. 뿐만 아니라 유기광굴절재료는 여러 응용분야에 적합하도록 화학적 성분 및 구조를 손쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있어, 무기결정재료를 대체할 수 있는 최첨단재료로 관심이 집중되고 있다.

따라서 본 고에서는 유기 광굴절 고분자 재료에 대한 전반적인 이해를 돕기 위하여, 광굴절현상의 원리, 측정방법 및 현재까지 연구된 유기 광굴절재료의 종류 및 특성등에 대해 간략하게 살펴보고자 한다.

2. 광굴절현상의 원리

이번 절에서 논의 할 광굴절 현상을 개념적으로 살펴보면 다음과 같다[1,13]. 두 빔의 간섭(interference)에 의해 형성된 주기적으로 반복되는 빛(spatially modulated light intensity)을 재료에 조사하면 보강간섭이 일어난 곳에서 광전하들이 생성된다. 생성된 광전하들이 확산이나 표류(drift)를 통해 이동하다 재료 내에 존재하는 트랩(trap)에 의해 고정되면, 이로 인해 전하분포가 불균일해진다. 전하의 재분포는 재료 내에 주기적으로 변화하는 내부전기장(internal space-charge field)을 유도한다. 비선형성을 가진 재료가 이와 같은 내부 전기장하에서 노출되면, 전기광학효과(electro-optic effect)를 통하여 굴절율이 공간상에서 일정한 간격으로 변화(spatial modulation of refractive index) 되어, 재료 내부에 광굴절 격자가 생성되는 것이다.

그림 1과 같이 동일파장의 두개의 coherent한 빛이 재료에 조사되면 간섭현상(interference)에 의해 일정한 간격으로 변화하는 빛의 분포(spatially modulated light intensity)를 갖는다. 이때 빛의 세기가 주기적으로 변화하는 간격, 즉 격자간격(Λ)은 사용 파장과 두 빔 사이 각에 의해 결정되는 데, 가시광선을 사용하는 대부분 경우 μm 범위이다. 재료의 광전하 생성율(rate of photogeneration)은 빛의 강도에 의존하므로, 보강간섭이 일어난 밝은 부분에서 전하(charge carrier)가 생성된다[13]. 이렇게 생성된 전하들은 광학적으로 활성 되어 어두운 곳으로 이동하는 데, 무기결정에서 전하이동의 원동력은 일반적으로 전하농도차이에 의한 확산이지만, 유기재료에서는 외부에서 인가된 전기장에 의한 표류(drift)가 더 큰 역할을 한다[1]. 이동중인 전하가 재료에 내재해 있는 트랩을 만나면 고정되는 데, 트랩에 잡힌 전하로 인해 재료내의 전하분포($\rho(x)$)가 불균일 해진다. 유기재료의 트랩 메커니즘은 현재까지도 정확히 이해되고 있지 않지만, 시료 중에 존재하는 불순물이나 구조 결함 등이 트랩으로 작용한다고 알려져 있다. 전하의 재분포로 인해 유전상수(ϵ)를 가진 재료 내에 주기적으로 반복되는 내부전기장이 생성되는 데(Poisson 식), 광굴절현상에서는 이와 같이 유도된 내부전기장을 space-charge field(E_{sc})라고 명명한다.

$$\frac{dE_{sc}}{dx} = \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (1)$$

광굴절성질을 설명하는 기본적인 모델을 제안한 Kukhtarev에 의하면[14], 생성된 space-charge field(E_{sc})의 값은 아래식과 같이 주어진다.

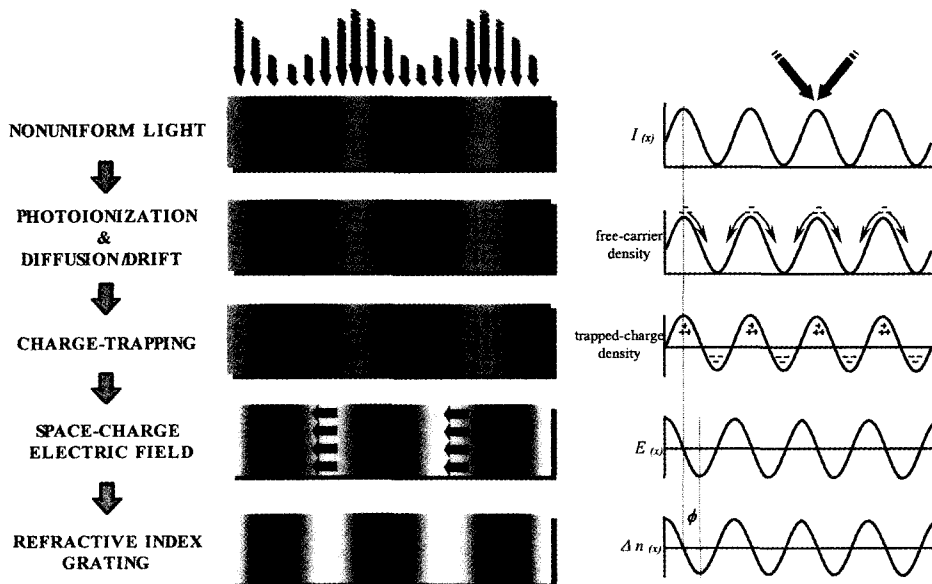


그림 1. Mechanism of photorefractive effect.

$$E_{sc} = m \left[\frac{(E_0^2 + E_D^2)}{\left(1 + \frac{E_D}{E_q}\right)^2 + \left(\frac{E_0}{E_q}\right)^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

여기서 E_0 는 외부 전기장의 grating vector 방향 성분이고, E_D 는 확산에 의해 이동된 전하에 의해 생성된 확산전기장(diffusion field)이고, E_q 는 trap-limited field 이다. 비선형 광학성질을 가진 재료의 굴절율은 전기장하에서 변화하므로(Pockels effect), 주기적으로 변화하는 내부전기장(spatially modulated internal field)은 광굴절 재료 내에 주기적으로 변화하는 굴절율의 변화(Δn)를 유도한다(그림 1)^(1,2,13).

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{eff} E_{sc} (x) \quad (3)$$

여기서 n 은 재료의 평균 굴절율이고, effective electro-optic coefficient인 r_{eff} 는 이차비선형감수율(second-order nonlinear susceptibility, $\chi^{(2)}$) 등에 의해 결정된다. 광굴절재료에 유도된 굴절율 분포는 빛 분포와 일치하지 않고 위상차이(phase shift, θ)를 보이는 데, θ 는 아래 식과 같이 주어진다(그림 1).

$$\tan \Theta = \left(\frac{E_D \left(1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right)}{E_0 \left(1 + \frac{E_D}{E_q} + \frac{E_0^2}{E_D E_q} \right)} \right) \quad (4)$$

θ 는 전하이동이 확산에 의한 경우에만 $\pi/2$ 로 최대값을 보이며, 고분자 같이 전하이동이 확산보다는 주로 인가된 전장하에서의 표류에 의해 일어나는 경우 위상차이는 $\pi/2$ 보다 작다.

여기서 광굴절은 다른 광학 현상과 구별되게 non-local response, 즉 빛에 의해 유도되는 굴절율 변화가 광의 분포(light distribution)와 일치하지 않고 공간상으로 이동된 위상차이(phase difference)를 보인다는 것은 주목할 만한 사실이다. (참고로 화학적 변화 등으로 인한 다른 광학현상은 local response를 보인다. 따라서 빛이 조사되는 바로 그 위치에서 재료의 굴절율이 변화하므로 빛의 강도가 최대인 곳에서 재료의 굴절율 역시 최대로 변한다.) 광굴절재료는 이 같은 위상차이(phase difference)로 인해 조사되는 두 레이저 빔간의 에너지 전이(2-beam coupling), 즉 한쪽 빔의 에너지가 다른 쪽 빔으로 전이되는 독특한 성질을 갖게 된다. 위상차로 인해 생기는 두 조사 빔 간의 에너지 전이(two-beam coupling)는 식에서 알 수 있듯이 두 빔 간의 위상차가 90° 일때 최대 에너지전이가 일어난다.

굴절율의 변화(Δn) 및 위상차이(θ)에 의해 결정되는 재료의 광굴절 특성은 이득계수(gain coefficient, Γ) 및 회절효율(diffraction efficiency, η)에 의해 결정되는 데, 다음 절에서 기술할 2-beam coupling법 및 four wave mixing(FWM)법을 이용하여 측정된다.

3. 광굴절 성질의 측정

3.1. Two-beam coupling(2BC) 측정법

앞 절에서 설명했듯이, 두 빔간의 에너지 전이현상은 nonlocal response를 보이는 광굴절 재료만의 독특한 현상이므로^(1,2), 2BC실험은 광굴절현상을 증명하는 직접적인 증거로 사용된다. 두 빔간의 에너지전이의 크기는 이득계수(gain coefficient, Γ)는 굴절율의 modulation(Δn) 및 위상변이의 크기(phase shift, θ)에 의해 결정된다⁽¹³⁾.

$$\Gamma = \frac{4\pi}{\lambda} (\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2^*) \Delta n \sin \Theta \quad (5)$$

2BC 측정에는 일반적으로 약 $100\mu\text{m}$ 정도의 후막 시료를 사용하며, 그림 2와 같은 실험장치를 이용한다. 가장 많이 사용하는 광원은 632.8nm파장의 He-Ne laser이고, 두 빔간의 사이각은 $10\sim 30^\circ$ 사이의 값을 사용한다. 두개의 p-polarized light을 기울인 시료에 조사한 후 투과되는 빔의 세기를 측정하는 데, 에너지 전이에 의한 gain빔의 세기의 변화는 coupling gain(γ)

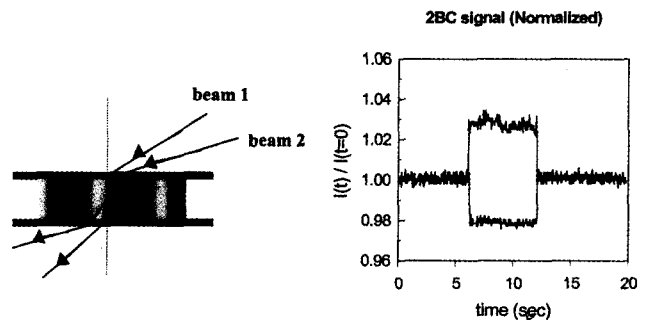
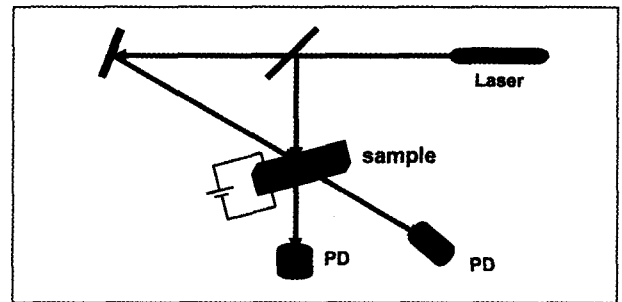


그림 2. Two-Beam Coupling Experiment.

이라 부르며 다음 식과 같이 정의된다.

$$\gamma = \frac{I_1(I_2 \neq 0)}{I_1(I_2 = 0)} \quad (6)$$

(조사하는 빔으로 s-polarized light을 사용하는 경우, 에너지 전이량은 p-polarized light을 사용했을 경우 보다 작으며, 에너지 전이의 방향이 반대로 바뀐다.) 이득계수(Γ)는 coupled-wave equation 에서 유도된 다음 식을 이용하여, 실험적으로 측정된 γ 로부터 구한다.

$$\Gamma = \frac{1}{L} [\ln(\gamma\beta) - \ln(1 + \beta - \gamma)] \quad (7)$$

여기서 $\beta = (I_2/I_1)$ 이고, L 은 beam path length이다.

3.2 Four-wave mixing(FWM) measurement:

FWM법은 2BC법과 더불어 재료의 광굴절성질을 측정하기 위해 널리 사용되는 방법이다. Kogelnik가 제안한 coupled-wave theory에 의하면, 회절효율(η)은 다음 식에서 보여 주듯이 재료의 굴절을 변화에 의해 결정된다^[13].

$$\eta = \sin^2 [C_{DFWM} \Delta n] \quad (8)$$

여기서 Δn 은 광굴절 변화율이고, C_{DFWM} 는 사용 파장 및 시료의 geometry에 관계된 상수이다($C_{DFWM} = \pi d / \{\lambda_0 \cos[(\alpha_1 + \alpha_2)/2]\}$)

FWM법에서는 교차된 두개의 빔(writing beam)에 의해 형성된 광굴절격자에 제3의 빔(reading beam)을 조사하여 회절되는 빔의 세기를 측정하여 회절효율(diffraction efficiency, η)를 결정하며, 그림 3과 같은 측정장치를 사용한다. Writing beams 간의 에너지전이를 최소화하기 위해서 일반적으로 writing beam으로는 s-편광 빔을 사용한다. 빛 분포가 균일한 reading beam은 writing beam에 의해 생성된 광굴절 격자를 지우므로,

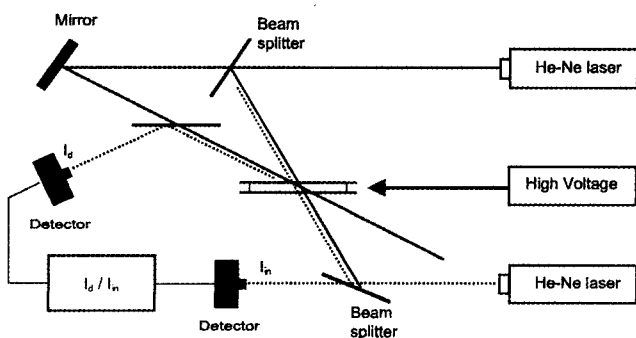


그림 3. Setup for Four-Wave Mixing Experiment.

이를 최소화하기 위해 reading beam은 writing beam에 비해 1/1000 정도로 낮은 세기의 빛을 이용한다. Reading beam의 파장은 writing beam과 같은 파장을 사용해도 되지만 입사되는 reading beam의 방향은 Bragg condition을 만족하도록 조정해야 한다. 회절효율은 회절된 reading빔의 세기($I_{R, diffracted}$)를 측정하여 아래와 같이 얻을 수가 있다.

$$\eta_{int} = I_{R, diffracted} / (I_{R, diffracted} + I_{R, transmitted}) \quad (9)$$

여기서 한가지 유의해야 할 점은 회절효율 측정실험은 광굴절 현상에 대한 직접적인 증거는 되지 못한다는 것이다. 먼저 2BC측정을 통하여 에너지전이가 관찰된 재료의 경우에만 reading beam의 회절이 다른 광학현상에 의한 것이 아니고 광굴절격자에 의한 것임을 확신할 수가 있다.

4 유기광굴절 재료

앞 절에서 설명했듯이, 광굴절재료는 광전도성 및 비선형 광학성질을 동시에 포함하고 있어야 한다. 현재까지 보고된 광굴절재료는 이 같은 구성성분을 조합하는 방법에 따라 크게 다관능성 고분자 재료계(multifunctional polymeric system)와 주인-손님계(guest-host system)로 분류할 수가 있다. 그림 4에서 보여 주듯이 다관능성 고분자재료는 비선형 전기광학 분자와 광전도성 분자를 고분자의 주쇄나 곁가지에 화학결합으로 연결시켜 만든다^[15,16,17]. 1992년 University of Arizona의 Peyghambarian그룹^[15]은 polyacrylate backbone에 carbazole 그룹과 전기광학성질을 갖는 tricyanovinylcarbazole을 측쇄에 치환한 fully functionalized side chain polymer(그림 5(a))을 발표하였는데, 이 고분자는 광전도성과 전기광학성질은 각각 보였지만, 2-beam coupling 실험결과 광굴절현상은 관찰되지 않았다. 이 분야에 대한 연구는 University of Chicago의 Yu

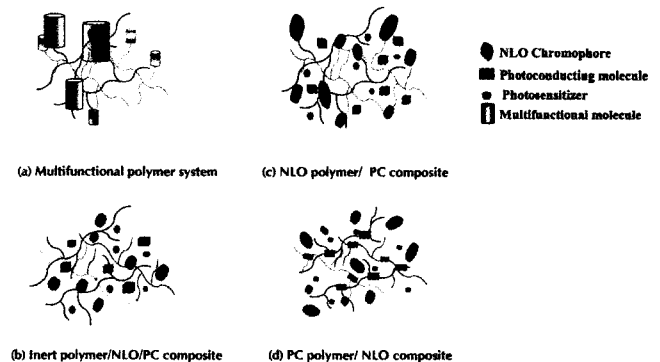


그림 4. Materials Classes used for polymeric photorefractive materials.

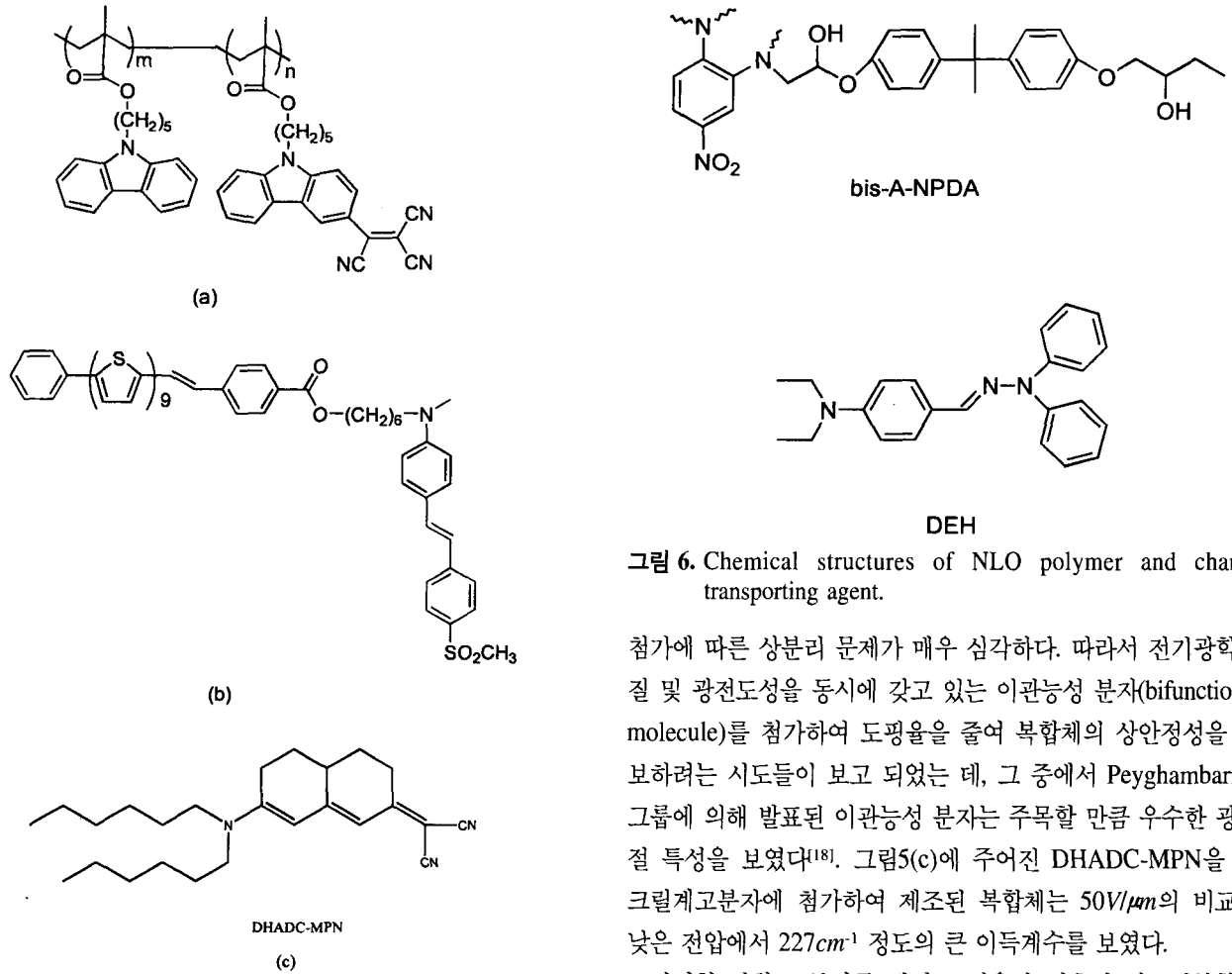


그림 5. Chemical structures of multifunctional molecules.

그림 16)에 의해 가장 활발하게 연구되어, 광개시제로 전이금속 착화합물을 포함한 광굴절고분자의 경우 비교적 높은 이득계수를 갖는 것으로 발표되기도 했다(그림 5(b)). 이같은 다관능성 광굴절 고분자재료의 가장 큰 장점은 구성 성분간의 상분리 문제를 근본적으로 해결하였다는 것이다. 그러나 분자구조 선택이 제한되고 합성의 어려움에도 불구하고 우수한 광굴절 특성을 얻기가 일반적으로 어렵기 때문에, 현재 다관능성 광굴절 재료에 대한 연구는 매우 제한적으로 수행되고 있다.

광굴절재료를 제조하는 데 또 다른 방법인 주인-손님계(host-guest system)는 (1) PMMA나 polycarbonate(PC) 같은 inert polymer에 광전도성 분자와 비선형 광학분자를 첨가하는 방법, (2) 비선형 광학 고분자매질에 광전도성 분자를 첨가하는 방법, (3) 광전도성 고분자 매질에 비선형 색소를 첨가하는 방법으로 분류된다(그림 4). 먼저 첫번째 방법의 경우, 많은 양의 inert한 고분자매질(약 30 - 40wt% 이상 사용됨)을 사용하게 되는 데, 이로 인해 광전도성 및 전기광학 성질이 낮아져, 우수한 광굴절 재료의 제조가 쉽지 않다. 뿐만 아니라, 많은 양의 도핑제

그림 6. Chemical structures of NLO polymer and charge transporting agent.

첨가에 따른 상분리 문제가 매우 심각하다. 따라서 전기광학적 질 및 광전도성을 동시에 갖고 있는 이관능성 분자(bifunctional molecule)를 첨가하여 도핑율을 줄여 복합체의 상안정성을 확보하려는 시도들이 보고 되었는데, 그 중에서 Peyghambarian 그룹에 의해 발표된 이관능성 분자는 주목할 만큼 우수한 광굴절 특성을 보였다¹⁸⁾. 그림 5(c)에 주어진 DHADC-MPN을 아크릴계고분자에 첨가하여 제조된 복합체는 50V/ μm 의 비교적 낮은 전압에서 227 cm^{-1} 정도의 큰 이득계수를 보였다.

비선형 광학 고분자를 매질로 이용한 최초의 광굴절복합체는 bis-A-NPDA에 전하수송체인 diethylamino-benzaldehyde diphenylhydrazone(DEH)를 첨가하여 제조하였다¹¹⁾(그림 6). 이 재료는 2-beam coupling(2BC)의 이득계수(gain coefficient)가 약 1 cm^{-1} 정도이고 수 분 정도의 반응속도(1 W/ cm^2)를 보이는 등 매우 낮은 광굴절특성을 보였다. 지금까지 보고된 비선형 고분자를 이용한 복합체들은 일반적으로 광굴절을 변화(Δn)가 매우 작아서, 충분한 회절효율(diffraction efficiency)나 순이득 계수(net gain coefficient)가 관찰되지 않았다(여기서 순이득 계수란 이득계수(Γ)에서 흡수에 의해 감소된 에너지(α)를 뺀 값임). 현재까지 보고된 비선형 고분자를 이용한 광굴절 복합체들이 우수한 성질을 갖지 못하는 가장 큰 이유는 비선형 색소가 고분자사슬에 화학적으로 결합되어 비선형색소의 배향이 제약을 받기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 비선형색소의 유동성이 확보되지 않는 한, 우수한 광굴절 성질을 갖는 비선형 고분자 복합체를 제조하기는 어렵다고 생각한다.

2BC실험의 순이득 계수는 광전도성 고분자를 매질로 하는 복합체에서 1993년에 최초로 발견되었다. 널리 알려진 광전도성 고분자인 poly-N-vinylcarbazole(PVK)에 3-fluoro-4-N,N-

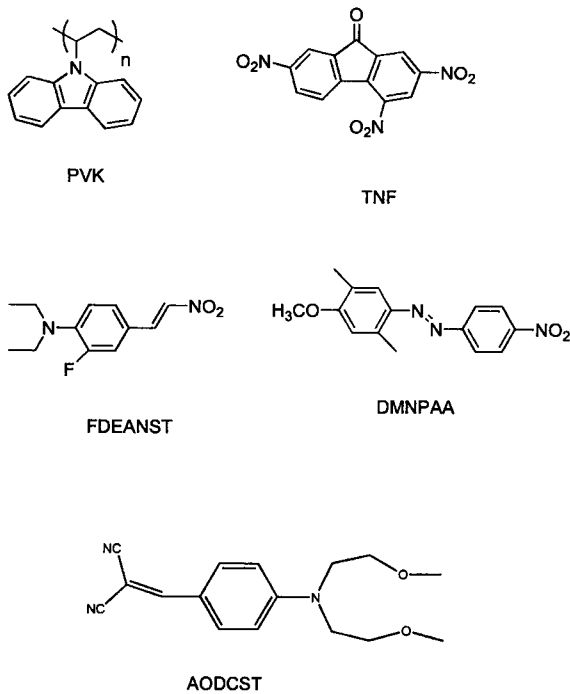


그림 7. Chemical structure of PVK, TNF and NLO chromophores.

diethylamino-β-nitrostyrene(FDEANST)과 2,4,7-trinitrofluorenone(TNF, PVK와 착화합물을 형성하여 전하발생체로 작용)을 도핑하여 7cm^{-1} 의 net gain을 관찰하였다(그림 7)^[19]. 그리고 이듬해 University of Arizona의 Peyghambarian 그룹^[20]은 가소제를 첨가하여 유리전이온도를 낮춘 광전도성 고분자 복합체(PVK/ 2,5-dimethyl-4-(p-phenylazo)anisole(DMNPAA)/N-ethyl-carbazole/TNF)를 제조하여, 순이득 계수가 $90\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 200cm^{-1} 이상이고 회절 효율(diffraction efficiency)이 $60\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 100% 정도로 매우 우수한 광굴절재료를 얻었다. 광굴절재료설계에 중요한 이정표가 된 이 재료의 가장 중요한 특징은 가소제인 N-ethyl-carbazole를 첨가하여 복합체의 유리전이온도(T_g)를 상온으로 감소시켰다는 것이다. 낮은 T_g 를 가진 복합체의 장점은 상온에서도 유동성이 크므로, 재료 내에 생성된 내부전기장(spatially modulated space-charge field)에 의해 색소가 재배열 할 수가 있다는 것이다. 광굴절재료의 비선형 색소는 그림 8와 같이 외부에서 걸어준 전압과 내부전기장의 합으로 결정된 주기적으로 변화하는 total field를 받게 되므로, 유동성이 있는 색소는 total field의 방향으로 재배열하게 된다. 이로 인한 굴절률의 변화는 orientational enhancement^[21]라고 하는 데, 순수한 전기광학효과(Pockels effect)보다 광굴절현상에 대한 기여가 크다고 보고되어 있다. 이 연구결과 이후로 낮은 유리전이온도를 갖는 광전도성 고분자 복합체계가 광굴절 재료로 가장 폭 넓게 사용되기 시작했으며, 이 시스템을 이용하여 2BC의 이득계수가 200cm^{-1} 이상의 고 효율 광굴

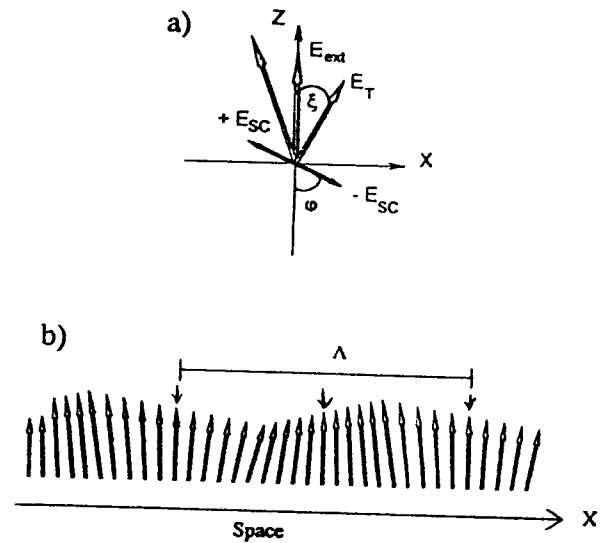


그림 8. (a) Total poling field of PR composite with low T_g ; (b) spatially modulated poling in PR sample.

절 재료들이 발표 되었다. 1998년 Science에 발표된 DHADC-MPN/PVK/ECZ/TNF 복합체^[22]는 $50\text{V}/\mu\text{m}$ 의 비교적 낮은 전압에서 이득계수가 200cm^{-1} 이었고, $30\text{V}/\mu\text{m}$ 에서 회절 효율이 피크를 보일 정도로 우수한 광굴절 특성을 보였다. 또한 1998년 Moemor group^[23,24]에 의한 PVK/ AODCST(35 wt %)/butyl benzyl phthalate(15 wt %)/ C_{60} (0.5 wt %)복합체의 경우(그림 7) 높은 이득계수(230cm^{-1} at $100\text{V}/\mu\text{m}$) 뿐만 아니라 매우 빠른 반응 속도($\tau_g \approx 5\text{ms}$ at $1\text{W}/\text{cm}^2$)를 보여, video-rate optical processing application. 유기광굴절재료의 광전자재료의 응용가능성을 한층 높여 주었다.

5. 광굴절재료의 performance

1991년 고분자재료에서 최초로 광굴절효과가 관찰될 당시는 gain coefficient(Γ)가 1cm^{-1} (net gain < 0)이고, 회절효율이 10^{-6} 정도로 그 성능이 매우 낮았으나^[11], 광굴절재료에 대한 꾸준한 연구결과 현재는 ($= 100 \sim 200\text{cm}^{-1}$ 의 높은 성능을 보이는 물질들이 많이 보고되고 있다. 유기광굴절재료가 이와 같이 높은 성능을 보이는 것은^[25] (1)재료의 유리전이온도가 낮은 경우 내부전기장에 의한 재배열로 인한 비선형성의 증가, 즉 orientational enhancement effect 및 (2) 무기결정에 비해 높은 트랩농도로 인한 높은 내부전기장 값 및 비교적 낮은 유전상수 등에 크게 기인하는 것으로 알려져 있다.

광굴절 재료에서 변조된 광굴절률(modulated refractive index)의 크기는 비선형색소의 전기광학성질에 의해 크게 영향을 받으므로, 우수한 비선형 색소의 분자 설계가 높은 performance를 갖는 광굴절재료 제조의 가장 핵심적인 단계이다. 기존 전

기광학 용 색소의 특성은 이차 비선형 감수율(second order susceptibility $\sim \mu \cdot \beta / M$)에 의해 평가되었지만, 주로 낮은 유리전이온도를 가진 복합체들이 높은 성능을 보이는 것이 관찰된 이래로 다음과 같은 식으로 비선형 색소의 특성의 평가한다 [26].

$$F = [9\mu\beta + 2\mu^2 \Delta\alpha/kT]/M \quad (10)$$

여기서 μ 는 dipole moment, β 는 hyperpolarizability, $\Delta\alpha$ 는 polarizability anisotropy($\alpha_{//} - \alpha_{\perp}$), M 은 분자량이다. 현재까지 연구된 대부분의 분자들 경우, 두번째 항 즉 birefringence의 전기광학효과에의 기여도가 훨씬 더 큰 것으로 보고 되었으므로, 큰 β 값을 지닌 분자보다는 $\Delta\alpha$ 와 μ 의 값이 큰 비선형 분자가 더 우수한 광굴절 성능을 보이는 것으로 알려져 있다.

5.1. 광굴절 재료의 반응 속도

무기결정의 광굴절현상을 설명하기 위해 Kukhtarev^[27] 등이 제안한 광굴절이론(standard model)에 의하면, 광굴절 홀로그래프의 생성 및 소멸(decay) 속도를 결정하는 가장 결정적인 변수는 광전도성이다. 홀로그래프 response time(τ_1)은 확산을 무시할 수 있는 경우(예를 들면, 시료에 고전압을 가한 경우) 다음과 같이 주어지는 데, 이식에서 알 수 있듯이 광전도성(σ)이 증가할수록 광굴절 격자의 생성속도는 빨라진다^[28].

$$\tau_1 = (\epsilon\epsilon_0/\sigma) (1 + (K\mu\tau_{\text{life}})^2 E_0^2) \quad (11)$$

여기서 ϵ 와 ϵ_0 는 각각 relative dielectric constant와 dielectric constant이고, $K(=2\pi/\lambda)$ 는 광굴절 격자의 wave vector이다.

Moerner등은 유기고분자복합체 재료에서 광굴절반응 속도를 결정하는 요인을 찾기 위해 여러 범위의 전압 및 intensity에서 전도도와 2BC build-up 속도를 측정했다^[23]. 그림 9에서 보여 주듯이 무기재료에서와 같이 유기재료에서도 광굴절 격자형성 속도는 전도도에 크게 의존하며, 광전도도가 반응속도를 결정하는 가장 중요한 변수라고 보고 되었다. 그러나 Harre등이 지적하였듯이 무기결정과 유기재료와의 근본적인 차이 때문에 두 재료의 격자형성 과정을 동일한 메커니즘으로 설명하기는 어렵다^[29,30]. 첫째로 광굴절 속도에 가장 큰 영향을 주는 광전도성이 무기결정에서는 인가된 전압에 무관하지만, 유기고분자재료에서는 전하운반체의 생성효율 및 mobility가 전압에 크게 의존한다. 또한 새로운 내부 전기장하에서 전기광학 효과에 의해 재료의 굴절율이 변화되는 단계에서 두 재료가 다른 메커니즘을 보인다. 즉 무기결정에서의 굴절율 변화는 매우 반응이 빠른 Pockels effect에 의해서만 결정되므로 내부전기

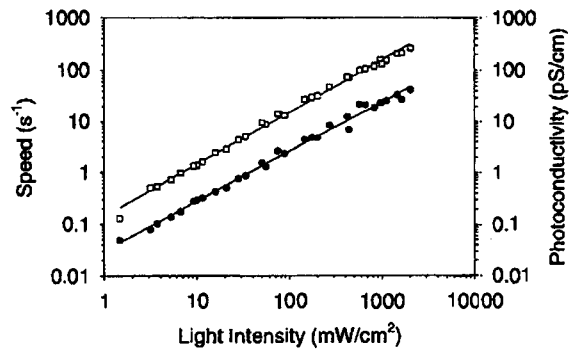
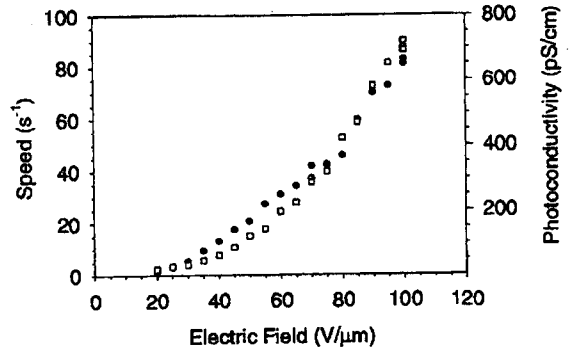


그림 9. 인가된 전압/ laser intensity 가 고분자복합체의 광전도도 및 광굴절 형성 속도((-1)에 미치는 영향 [Data is taken from ref 23].

장의 형성과정은 광굴절 격자 형성속도를 지배한다. 반면, 유기재료(특히 낮은 유리전이온도를 갖는 물질)에서는 Pockels effect 및 분자의 재배열에 의한 birefringent effect가 동시에 작용을 하므로, 광굴절 속도는 내부전기장 형성과정 및 분자의 reorientational freedom에 동시에 영향을 받을 것으로 기대되고 있다.

유기광굴절재료에서와 같이 전하의 운반이 정공(hole)의 hopping 메커니즘을 통해 이루어지는 경우, 광전도성은 $\sigma_{ph} = pe\mu$ 로 표시된다. 여기서 e 는 기본 전하량이고, μ 는 전하의 이동성(hole mobility)이다. p 는 빛 조사에 의해 생성된 광전하(mobile holes)의 갯수로써 전하발생효율(photogeneration efficiency) 및 사용파장에서의 흡광도 등에 의해 결정된다. 따라서 효율적인 광전도성 재료를 설계하기 위해서는 높은 광전하생성율을 갖는 전하 발생체(photogenerator) 및 빠른 전하의 이동성을 갖는 전하 수송체(charge transporter)를 동시에 고려해야 한다. 현재까지 보고된 전하운반체 중 가장 많이 쓰이는 고분자는 PVK이고, 전하 발생체로는 C_{60} 나 TNF와 carbazole unit와의 charge complex가 가장 널리 사용된다(사용 파장, $\lambda = 632.8nm$ 일 경우)^[1,13]. PVK 다음으로 고분자 복합체에 많이 사용되는 광전도성 고분자는 PVK와 같은 hopping unit를 가

진 carbazole substituted polysiloxane(PSX-Cz)이다³¹⁾. PSX-Cz는 PVK보다 우수한 optical clarity 및 low optical scattering characteristics 을 가지고 있다. 또한 유리전이온도(51°C)가 낮기 때문에 복합체 제조시 가소제를 첨가할 필요가 없으므로 광굴절 재료의 상안정성이 PVK복합체에 비해 크게 향상 되었다. 최근에는 carbazole 계 고분자 보다 hole mobility가 우수한 polysilane 등을 이용한 고분자 복합체들이 보고 되기는 했으나, 합성상의 어려움뿐만 아니라 우수한 광굴절 성능을 얻지는 못했기 때문에 새로운 전도성 고분자를 이용한 광굴절연구는 매우 제한적으로만 보고되고 있다. 마지막으로 한가지 지적해야 할 사항은 전하운반체의 유동성이 전기광학효과를 위해 첨가해 주는 비선형 색소에 의해서도 크게 영향을 받는다는 사실이다. 광굴절 재료의 30 ~ 50 wt %에 해당하는 많은 양의 비선형 색소는 전하운반체의 유동성을 크게 저하시키므로, 광굴절 재료의 격자형성 속도는 비선형색소의 분자구조에 의해서도 크게 영향을 받는다²⁵⁾.

6. 결론

본 고에서 논의한 유기 광굴절 고분자재료는 10년이라는 짧은 연구기간에도 불구하고, 정보재료 소자로의 응용이 가능할 정도의 고 효율 광굴절 재료의 개발 등 많은 긍정적인 연구결과를 보이고 있다. 지금까지 보고된 여러 유기광굴절 재료 중에서 가장 널리 연구되고 있는 분야는 높은 효율성을 보이는 광전도성 고분자를 매트릭스로 하는, 낮은 유리전이온도를 가진 고분자 복합체 시스템이다. 현재 이 분야의 연구동향을 살펴보면, (1) PVK보다 전하수송능력이 우수한 광전도성 고분자의 설계 및 광전하생성효율의 향상을 통하여 반응속도를 증가시키고, (2) 고분자 매트릭스와 상용성이 우수하고 높은 광학성질을 갖는 비선형색소의 개발로 광굴절특성을 높이려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나 아직도 real-time application 등에 적용하기에는 느린 반응속도, 높은 인가 전장, 많은 양의 첨가제사용으로 인한 상분리, 색소(chromophore)의 배향 완화 등으로 인한 안정성의 저하 등 해결해야 할 많은 문제를 갖고 있다. 이와 같은 문제들은 광굴절재료분야의 현재의 연구진행속도를 감안해보면 짧은 기간 내에 해결되어, 홀로 그래피 등 광전자소자로의 응용개발이 실현될 것으로 기대한다.

참고문헌

1. W. E. Moerner and S. C. Silence, *Chem. Rev.*, **94**, 127(1994).
2. P. Gunter and J.-P. Huignard, "Photorefractive Materials and their Applications", vols. 1 and 2, (Springer-Verlag, Berlin, 1988/1989).

3. A. Ashkin, G. D. Boyden, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, and J. J. Levenstein, K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72(1966).
4. F. S. Chen, *J. Appl. Phys.*, **38**, 3418(1967).
5. P. C. Yeh, "Intorduction to Photorefractive Nonlinear Optics"(John Wiley, New York, 1993).
6. P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M.-P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox, *Optics Lett.*, **21**, 890(1996).
7. B. L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholtz, B. Javidi, N. Peyghambarian, *Nature*, **383**, 58(1996).
8. M. Sedlatschek, T. Rauch, C. Denz, T. Tschudi, *Opt. Mater.*, **4**, 376(1995).
9. S. Schloter, D. Haarer, *Adv. Mater.*, **9**, 991(1997).
10. K. Sutter, J. Hulliger, and P. Gunter, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 2274(1990).
11. S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846(1991).
12. S. I. Stepanov, *Rep. Progr. Phys.* **57** 39(1994)
13. B. Kippelen, K. Meerholz, and N. Peyghambarian, "Nonlinear Optics of Organic molecules and Polymers", ed. by H. S. Nalwa and S. Miyata, Chap.8,(CRC press, Boca Raton, 1997).
14. N. V. Kukharev, *Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.*, **2**, 114(1976).
15. K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1803(1992)
16. L. Wang, Q. Wang, and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(18), 2546 (1998)
17. L. P. Yu, W. K. Chan, Z. N. Bao, S. Cao, *Macromolecules* **26**, 2216(1993).
18. E. Hendricks, J. Herlocker, J. L. Maldonado, S. R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(14), 1679(1998).
19. M. C. J. M. Donckers, S. M. Silence, C. A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W. E. Moerner and R. J. Twieg, *Opt. Lett.*, **18**, 1044(1993).
20. K. Meerholtz, B. L. Volodin, B. Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Nature*, **371**, 497(1994)
21. W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, and G. C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 320(1994)
22. B. Kippelen, S. R. Marder, E. Hendrickx, J. L. Maldonado, G. Guilletmet, B. L. Volodin, D. D. Steele, Y. Enami, Sandalphon, Y. J. Yao, J. F. Wang, H. Rockel, L. Erskine, and N. Peyghambarian, *Science*, **279**, 54(1998)
23. D. Wright, M. A. Diaz-Garcia, J. D. Casperson, M. DeClue, W. E. Moerner and R. J. Twieg, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(11), 1490(1998)
24. A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg and W. E. Moerner, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(12), 1515(1997).
25. M. A. Diaz-Garcia, D. Wright, J. D. Casperson, B. Smith, E. Glazer, W. E. Moerner, L. I. Sukhomlinova and R. J. Twieg, *Chem. Mater.*, **11**, 1784(1999).
26. S. Beckmann, K. Eitzbach, P. Kramer, K. Lukaszuk, R. Matschiner,

- A. J. Schmidt, P. Schuhmacher, R. Sens, G. Seybold, R. Wortmann, and F. Wurthner, *Adv. Mater.*, **11**(7), 536(1999).
27. N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vineskii, *Ferroelectrics*, **22**, 949(1979) ,(2) N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vineskii, *Ferroelectrics*, **22**, 961(1979).
28. G. C. Valley, J. F. Lam, in P. Gunter, J.-P. Huignard Eds., "Photorefractive Materials and Their Applications I", v.61, pp75-98(Springer, Berlin, 1988).
29. G. Bauml, S. Schloter, U. Hofmann, and D. Haarer, *Optics Commun.*, **154** 75(1998).
30. S. Ducharme, SPIE Proc. **2526**, 144(1995).
31. C. Poga, P. M. Lundquist, V. Lee, R. M. Shelby, R. J. Twieg, and D. M. Burland, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(8), 1047(1996).

저자약력

성 명 : 김낙중
 근 무 처 : 한양대학교 화학과
 최종 학력 : 1973, 서울대학교 화학과, 학사
 1978, 서울대학교 화학과, 석사
 1983, The University of Texas, 화학과
 주요경력 : 1983-2000, 한국과학기술연구원 책임연구원
 2000-현재, 한양대학교 화학과 교수

성 명 : 전현애
 근 무 처 : 한양대학교 화학과
 최종 학력 : 1987, 서울대학교 화학교육과, 학사
 1989, 서울대학교 화학과, 석사
 1997, The University of Akron, 고분자공학과, 박사
 주요경력 : 1989-1991. (주)SK 인천고분자기술연구소 연구원
 1997-1998. 포항공과대학교 화학공학과 위촉연구원
 1999-2000. 한국과학기술연구원 Post-Doc
 2000-현재, 한양대학교 화학과 Post-Doc