

정보저장용 고분자 소재

김 은 경

1. 서 론

정보 저장 매체는 정보를 매체에 기록(Recording) 하여 고정화 시키는 정보기록과 이를 기억(Memory)해내는 매체로서 자기테이프, 플로피 디스크, 광자기 디스크(MO), 콤팩트 디스크(CD), DVD(Digital Video Disk) 등이 있다. 세계적인 정보화 및 다중 매체(multimedia)화 추세에 힘입어 컴퓨터, 휴대전화, 정보 기기 등의 시장이 급속히 확대되면서 각종 정보와 자료를 문자, 음향, 화상의 다중매체에 저장할 수 있는 시스템은 급격히 발전하고 있다. 특히 최근 들어 컴퓨터 상에서 동화상을 여러 형태로 가공해야 하는 경우가 많아짐에 따라 대용량의 정보를 저장하는 시스템에 대한 요구가 급증하고 있다.

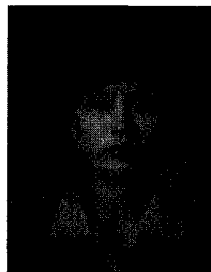
이러한 매체에서 정보 기록방식은 자기 기록 방식과, 열에 의해 유도되는 상변화에 의해 광학 특성이 변화하는 현상을 이용하는 방식, 광화학적 방식, 광에 의해 고분자 내에서 염료 분자들의 색이 변화되는 성질(광변색성), 광전도성 및 비선형 광학특성을 이용한 광굴절 방식 등이 있다.¹⁻⁴ 자기기록 방식에서는 고분자 재료가 주로 바인더용 수지로 사용되고 있어 내마모성이나 유연성, 분산성 등과 같은 기계적 특성이 요구되었으나, 광기록의 경우 바인더로서의 요구 특성 외에도, 투광성 및 기록/저장을 위한 흡광도변화, 굴절률제어 등 광기능성이 요구되어 소재의 특성은 소재의 정보저장 능력의 핵심이 되고 있다. 본 고에서는 자기기록용 바인더, 광디스크 기판재료, 추가기록용(WORM) 유기 광기록 재료, 재

기록용 고분자 광기록 재료 및 3차원 정보기록 재료에 관하여 정리하고자 한다.

2. 본 론

2.1 자기기록 방식에서의 고분자 재료

자기기록기술은 자성 물질의 자기이력 현상을 이용하여 비휘발성 정보를 저장하는 것으로서 핵심 부품으로는 정보를 기록하거나 재생하기 위한 자기헤드와 하드디스크, 플로피 디스크, 오디오 및 비디오 테이프와 같은 정보 저장 매체가 있다. 기록할 전기적 신호를 디스크나 테이프 기재면에 자기 헤드에 의해 자기 신호로 변환시킨 후, 자성층 내의 자성 미립자의 방향이 변환되는 원리를 정보 기록에 이용한다. 자성 층 재질은 자성 미립자로 형성되어 있으며, 대부분 산화철, 철, 니켈, 크롬 또는 이들의 페라이트, 합금 등의 입자를 바인더 수지에 분산시켜 기질면에 도포하여 제조되고 있으며, 적자색을 띠고 있는 자성 테이프의 경우 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 사용된다. 자기



김은경

1982 연세대학교 화학과(학사)
 1984 서울대학교 화학과(석사)
 1990 Univ. of Houston(박사)
 1990~ Univ. of Houston(Visiting
 1992 Assistant Professor)
 1992~ 한국화학연구소 화학소재부 책
 현재 임연구원

Polymers for Information Storage

한국화학연구소 화학소재부(Eunkyoung Kim, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

표 1. 자성체 바인더 수지의 종류 및 특성

수지의 종류		주요 특성					응용품종 ^a
		접착성	분산성	내마모성	마찰	유연성	
비닐 공중합계	염화비닐·초산비닐	△	△	×	△	△	A
	염비·초비·비닐알콜	×	○	×	○	×	A,V
	염화비닐·염화비닐리덴	△	△	×	○	×	A
	염화비닐·아크리로나이트릴	△	△	△	△	△	A,D
	비닐부티랄	×	○	×	△	△	A,V
	비닐포르말	×	○	×	○	×	A,V
섬유 소계	니트로 셀룰로오스	×	○	×	○	×	V,D
	셀룰로오스아세토부틸레이트	×	△	×	○	×	V,D
축중합계	포화폴리에스테르수지	○	△	○	△	○	A,V,D
	폴리우레탄수지	○	△	○	×	○	A,V,D
	폴리아미드수지	△	○	△	△	○	V,D
	에폭시수지	△	△	△	△	△	V,D
합성고무계	부타디엔아크리로나이트릴	○	△	○	×	○	A
가교제	이소시아네이트 화합물	-	-	-	-	-	A,V,D

^a A=오디오, V=비디오, D=디지털.

기록은 단위 면적당 저장 능력이 크고, 기록 및 재생이 용이하고, 반복성이 뛰어나서 광기록 방식이나 비휘발성 메모리 반도체에 비하여 장점이 있다. 이러한 자성 매체에서 자성입자가 미세화 되면 자화 단위가 증가되고, 노이즈가 낮아지며, 고밀도를 이룰 수 있다. 보통 자성 미립자의 입경은 1 μm~10 nm이다. 따라서 바인더 수지는 자기 미립자의 분산성을 높이고, 헤드와 친밀도를 높이며, 기계적 특성이 우수한 소재가 요구되고 있다. 자기 테이프에서는 도막의 기계적 강도를 향상시키기 위해 폴리우레탄이나 폴리 아미드를 이용하여 이소시아네이트 화합물로 가교시킨다. 염화비닐, 비닐 부티랄 등 비닐 공중합체 바인더용 수지는 분산성이 양호하여 오디오 용으로 많이 사용되어 왔으나, 내마모성이 떨어지고, 접착성에 문제가 있다. 비디오용 및 디지털 용으로 많이 사용되는 셀룰로오스계 섬유소재의 경우, 분산성 및 마찰 특성은 우수하나 내마모성이 취약하고 유연성에 문제가 있다. 폴리에스테르계, 우레탄계, 폴리아미드계, 및 에폭시 등의 축중합계 바인더 수지는 분산성, 내마모성 유연성이 우수하여 오디오 뿐만아니라, 비디오, 디지털용으로 널리 사용되고 있다. 이외에도 부타디엔 아크리로나이트릴과 같은 합성고무계 바인더 수지는 내마모성이 우수하나 마찰성에 문제가 있다. 표 1에는 자성체 바인더 수지의 종류 및 특성을 정리하였다.

2.2 광 디스크 기재재료

광기록은 집속된 레이저빔을 이용하여 디스크의

국부적인 부분에 변화가 일어나는 것을 이용하여 정보를 기록하거나 읽어내는 방식이다. 광기록은 자기 기록에 비하여 고밀도, 장수명, 양산성, 내환경성 등의 특성이 우수하여 1980년대초 필립스 및 소니에 의해 음악용 CD(compact disk)로서 등장한 이래 비약적인 발전이 이루어지고 있다. 광디스크의 종류는 정보의 재생만 가능한 CD-ROM(Read Only Memory), 한번 정보 기록후 지워지지 않는 WORM(Write Once Read Many, 추가기록형), 플로피 디스크와 같이 기록 후 재기록이 가능한 CD-E, RAM(Erasable, 또는 CD-R, Rewritable) 등 다양하다. 광디스크와 광기록 재료에 대하여 96년에 이미 정리된 바 있으므로 광디스크 기록 원리나 핵심 재료는 96년도 고분자 과학과 기술을 참고하기 바란다.⁴ 본 절에서는 재생전용형에서부터 추가기록형 및 DVD(Digital Versatile Disc) 등 다양한 디스크의 기재재료로 사용되어 오고 있는 투명광학 고분자재료 대하여 정리하고자 한다.

오디오에서 많이 사용되어지는 콤팩트 디스크(CD)는 아날로그파형의 정보신호를 시간 간격마다 신호표본의 일부를 펄스로 취하여 표본화 한 후 이를 양자화 하여 디지털 전기 신호로 처리한다. 이러한 디지털 전기신호는 디지털 레이저 신호로 변환해서 레이저로 원판상에 요철메모리(피트)를 형성한다. 피트의 치밀도가 면기록 밀도로 표시되며, 보통 12 cm 직경의 CD원판상에 50억개 정도의 피트가 형성된다(그림 1). 이러한 피트는 ROM 형에서는

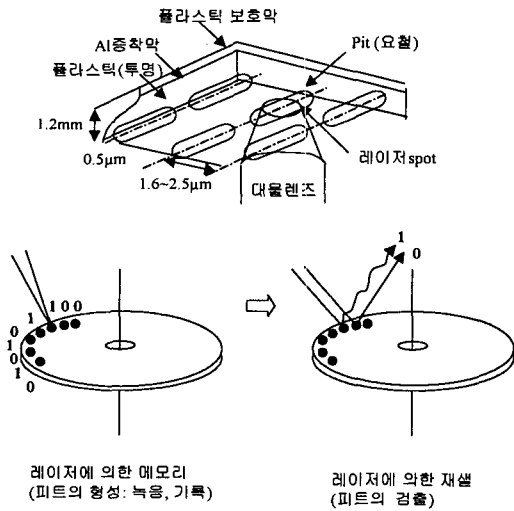


그림 1. 콤팩트 디스크의 구조.

비가역적으로 생성되며 기록면을 재생하려면 레이저 광을 조사하여 피트의 유무에 의해 레이저광의 반사 정도 차이로 피트 메모리를 인식하게 된다.

광디스크 기판 재료는 유리 및 투명플라스틱소재들이 사용되며 플라스틱소재들의 경우 폴리머 자체의 신호 변환기능은 없고 기질(Optical Media)로서 사용되므로 소재의 투명성, 기계적 강도, 저광손실성, 저복굴절(low birefringence), 가공성 등이 요구되고 있다. 투명성이 우수한 PMMA, polycarbonate(PC), 투명 epoxy, polyolefin 등이 기판소재로 연구되었으나, 가격적인 면에서 PMMA와 PC가 가장 많이 사용되고 있다. PMMA는 경도가 높고 성형성이 용이하며 사출 성형 이외에도 압출, 주형 등이 가능하다. 또한 착색이 자유롭고 광선 투과율이 93% 이상되는 수치로서 LD(laser disc) 매체로서 응용되어 오고 있다. 일본의 주요 PMMA 제조사는 미쓰비시 레이온, 旭化成, 구라레, 佳友化學으로서 광디스크용 PMMA가격은 kg당 600엔 정도이다. 그러나 PMMA는 흡수성이 크고 내열성이 낮아 디스크 제조 후 변형이 크므로 광디스크 기판 재료로서 사용되기 위하여 공중합, 블렌딩, 하드코팅 등의 방법으로 물성 개량을 위한 연구가 진행되고 있다.

PC는 투명성과 내열성이 우수하여 대부분의 CD에 기판재료로서 사용되고있다. PC는 PMMA에 비해 내열성, 흡수성 등에서 우수하나 내약품성, 성형성(유동성), 기판의 강도(내마모성)가 취약하다. 특히 사출 성형시 내부 스트레스 및 PC의 방향족 분

자배열과 관계가 깊은 복굴절성은 crosstalk을 유발시키고, 결과적으로 SNR(signal-to-noise ratio)를 크게한다.⁵ 저장용량이 비교적 낮은 재생 전용형에서는 큰 문제가 없으나 고밀도 광기록에서는 근본적으로 복굴절의 문제가 해결되어야 한다. 주요 PC 제조사는 GE plastics, Bayer, Dow Chemical, 테진(帝人) 화성, 미쓰비시 등이며, CD-ROM, CD-Video 및 DVD 시장이 급속히 증가함에 따라 이들 업계에서는 광학매질(optical media) 분야에서 PC의 용도 개발에 주력하고 있다. 또한 DVD는 CD-ROM 등에 비해 대용량이며 피트가 조밀하고 작기 때문에, DVD용 PC는 높은 투명성과 고유동성이 요구되고있으며, Dow Plastics에서 DVD용 PC를 시판하고 있다.

광기록에서는 레이저를 받은 부분이 기록의 단위가 되므로 광기록 밀도는 빛의 diffraction limit에 의해 제한된다. 일반적으로 빛의 diffraction 직경(d)은 파장에 비례하고 렌즈의 NA(numerical aperture)에 반비례하므로($d = \lambda/NA$) 단파장의 빛을 사용할 때 기록밀도는 높다. 이에 따라 광디스크에 사용되는 레이저 파장이 780 nm에서 청색레이저로 감소하고있는 추세이며, 선밀도 증가, Track pitch 감소, 고밀도화에 따른 기록소거방법, 재생 특성을 최적화 하기 위한 투명광학기판 소재가 요구되고 있다. 또한 청색 레이저를 이용하는 고밀도 정보저장 시스템에서는 복굴절률이 매우 낮아야 하며, 유리전 이온도는 높아져야 하므로 신규 PC소재들이 설계되고 있다.⁶ 특히 PMMA, ABS, 폴리올레핀, PET, PBT, 폴리아미드와의 alloy화를 통해 상기 문제점을 해결하려는 연구가 활발하며, 중합법, 분자구조개선, 성형법 개선 등의 연구들이 소개되고 있다.

PMMA나 PC외에도 투명 폴리프로필렌(PP), α -methylstyrene과 cyclohexylmethacrylate 등의 공중합체 형인 특수 아크릴계수지(OZ-1000), 투명 ABS, 폴리아릴레이트(PAR), 폴리술폰(PSF), 폴리에테르술폰(PES), 투명에폭시 수지, 폴리(4-메틸펜텐) (TPX), 불소화 폴리이미드(OPI), 투명불소 수지 등이 알려져 있으며 이외에도 현재 사용되고 있는 광디스크 기판재료의 특성을 향상시키기 위하여 신규 수지들이 개발되고 있다. 몇 가지 예를 들면 다음과 같다.

폴리올레핀계 수지 APO는 三井石油化學에서 개발된 수지로 흡수율이 0.01이하이고, 복굴절성이 낮은 장점을 가지고 있어 광디스크 투명재료로서 관심

표 2. 광학재료의 요구 특성 및 각종 고분자의 특성

요구특성	glass	PMMA	PC	ABS PS	PES	APO	ARTON (JSR)	ZEONE X	CR-39 ^a	O-PET ^b	OZ-1000 ^d	에폭시 ^c
광선투과율	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	◎	◎
복굴절	◎	◎	×	×		◎	◎			◎		◎
굴절률	◎	△	○	○	○	△	△	△	×	○		△
내열성	◎	×	○	△	○	○	○	○	○	○	△	△
내충격성	×	△	◎	△		△				◎		
양산성	×	◎	◎	◎		◎	◎	◎	×	◎		×
비중	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
흡수율	◎	×	△		△		△	◎	◎	△	×	×
연필경도	◎	△	×			△	△	△		×		

^a Tokayama제품. ^b Opticalpolyethyleneerephthalate. ^c 특수아크릴계. ^d 투명 에폭시 수지.

을 끌고 있으며, JSR에서 개발된 ARTON은 T_g 가 171 °C가 되면서 PMMA만큼 표면경도가 높다. ZEONEX는 일본 ZEON사가 개발한 비정질 폴리에테렌으로서 1991년에 상업화가 개시되었다. 흡수율은 PMMA보다 1/50배 적으며, 복굴절률이 낮고, 투명성이 우수하며 열변형온도는 123~124 °C로서 PC 보다 약간 높은 편이다.

플라스틱 렌즈 및 광섬유의 실용화이후 다양한 주형중합용 투명 플라스틱소재들도 소개되고있으며, 대표적인 것으로 CR-39가 있다. 또한 열/광 경화성 아크릴계소재들은 기존기판의 코팅층으로도 사용되며 주로 표면 경도향상 및 굴절률 특성 제어용으로 연구되고 있다. 본 연구실에서는 CR-39의 광학특성을 개선한 경화성 방향족 아크릴계를 개발하고있으며, 향후 투명플라스틱 수지는 광디스크, 광카드, 광테이프 등의 광정보저장 기판재료외에도 광섬유, 플라스틱 렌즈, 광연결소자, 광집적소자, 디스플레이, 전극, optical binder 등 다양한 광학 소재로 응용 가능하므로 관련업계에서는 여러가지 접근방법으로 연구개발 중이다. 표 2에 광디스크 및 기타 광학재료용 고분자의 특성을 유리 및 CR-39와 비교하여 정리하였다.

2.3 추가기록용 유기 고분자 재료

유기재료를 이용하는 추기형(WORM) 광디스크는 집속된 고파워 레이저빔을 이용하여 광디스크의 유기층에 레이저에 의한 국부적인 화학반응을 일으켜 기록하고 반응이 일어난 부분과 일어나지 않은 부분의 산란도 혹은 굴절률 차이를 저파워의 레이저로 읽어내는 방식이다. 열화 또는 화학반응이 일어나 기록되므로 일단 기록한 후 지우거나 수정이 불가능하다. 레이저의 열에 의해 기록층의 승화 또는

상이 변화되는 것을 이용하는 방식과 레이저 광에 의한 기록층의 경화에 따라 발생하는 굴절률차를 이용하는 방법이 WORM에 해당한다.

레이저에 의한 기록층의 열화를 이용하는 방식은 1985년 Ricoh와 Pioneer에 의해 개발된 방식으로 무기계의 요철 형성법보다 기록 밀도를 높일 수 있고, 유기 분자구조 제어에 의한 물성 및 디스크 특성의 제어가 용이하며, 제조 단가가 낮은 장점이 있다. 디스크 구조는 보호막/반사막/기록층/기판(PC)으로 되어있다. 기록 층 유기재료는 사용광원에서 빠르게 열화되어야 하며, 1000 Å 이하의 박막제조가 가능해야한다. 추가기록형 광디스크에는 780~830 nm의 레이저광원이 사용되고 이러한 파장에 감응하는 유기 색소계는 시아닌, 트리페닐메탄계, 아졸렌계, 스쿠아릴륨계, 퀴논계, 프탈로시아닌계 등 50여종 이상된다.⁷ 이들 재료는 비교적 낮은 온도에서 레이저 광에 의해 열화되면서 기록부의 반사율을 떨어뜨리고, 이 부분이 저파워 레이저로 읽혀지게 되는 것이다. 그 중 실용화된 시아닌계 색소는 스피코트 방식으로 바인더없이 박막 제조가 가능하고, 메탄위치의 구조변화가 용이하여 분광특성을 제어할 수 있으며, 금속막에 대한 반사도가 우수하며, 독성이 없는 장점을 가지고 있다. 기본 구조는 그림 2에 나타난 바와 같이 인돌린이 공액화된 분자내 전하이동 착물 타입이며, 치환기와 사용용매에 따라 최대 흡수파장이 730~760 nm에 이른다. 박막 상태에서는 수십 nm 이상 장파장으로 이동하여 near IR영역에서의 감도가 높아진다. 시아닌계 색소는 빛과 열에 대한 안정성이 취약하여 광디스크에 사용되려면, 안정제와 보호층을 도포해야하고, 제어신호의 반사율 차이가 크도록 박막 두께 및 균일도를 제어하

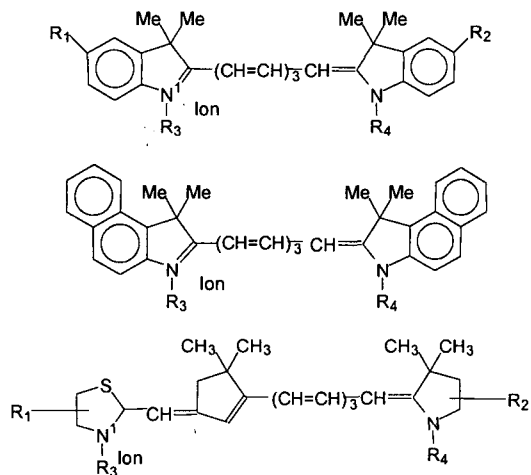


그림 2. 시아닌의 구조 ($R^1, R^2=H, F,$ 또는 Cl ; $R^3, R^4=$ alkyl, alkylester, alkylene).

는 것이 중요하다.

프탈로시아닌 또는 나프토티아닌 골격을 가진 유기색소는 빛과 열안정성이 뛰어나 기록의 보존시간이 길고, 판독횟수를 증가시킬 수 있으므로 흥미를 끌어들였다.⁸⁻¹⁰ 프탈로시아닌(Pc) 중심환에 수소가 치환되어있는 H2Pc과 바나딜프탈로시아닌(VOPc)이 텔루륨 박막의 감도를 증가시킬 수 있으므로 많이 이용되어 왔으며, 이외에도 프탈로시아닌환에 알킬 또는 알킬에스터기가 치환된 형태, Al, Cu, Ni, Co, V, Fe, 등의 금속 또는 희토류 금속 및 다양한 산화 금속들이 치환된 형태들이 알려져 있다(그림 3). 그림 4에는 VOPc를 기록층으로 한 광디스크의 구조를 나타내었다. He-Ne laser를 사용한 경우 정적(static) 기록 파워는 10 mW이하이고, 동적(dynamic) 광기록 결과 carrier-to-noise(CNR)이 45 dB이하로 발표되어있다. 그러나 광기록에 사용되는 프탈로시아닌 또는 나프토티아닌의 경우 용매에 대한 용해성이 매우 떨어져서 스피코트방식으로 박막을 제조할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 최근 들어 기록밀도를 높이기 위하여 테트라벤조포피린(ZnTBP)이 셀룰로즈아세이트프탈레이트(CAP)에 분산된 형태의 박막이 Sony에 의해 발표되고 있다. 이 경우 Ar laser(476.5 nm)에 대해 직경 0.25 μ m이하의 피트가 형성되는 것으로 알려져 청색 레이저 영역에서의 광기록이 가능함을 보여주었다.¹¹

2.4 상전이를 이용하는 재기록용 고분자 재료

재기록용 고분자 재료는 광에 의한 색의 변화, 굴

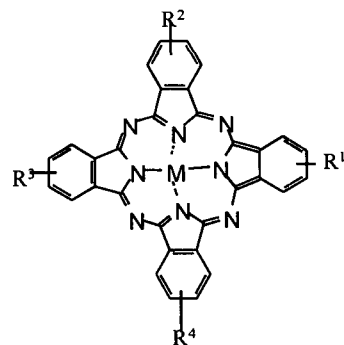


그림 3. 프탈로시아닌의 구조 ($R^1 \sim R^4=$ 알킬 또는 알킬렌 옥시 치환기, $M=Al, Cu, Ni, Co, V, Fe$ 등의 금속 및 산화 금속).

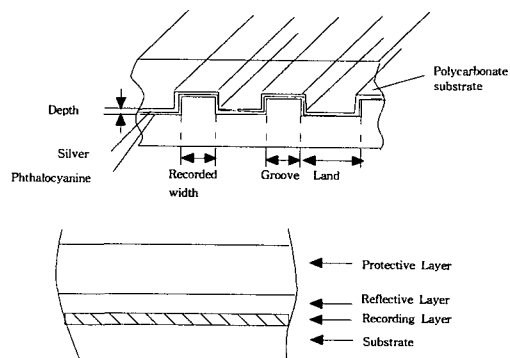


그림 4. VOPc를 사용한 광디스크의 구조.

절변화, 상변화 등이 신호로 인식되어 기록/저장되는 것으로서 이들 변화가 가역적으로 제어될 수 있는 소재로 도포된 기록층은 기록의 저장 및 소거, 재기록이 가능하게 된다. 색의 변화를 이용하는 것에는 광변색 고분자 재료가 있으며, 굴절을 변화를 이용하는 경우는 광고분자의 화학반응에 의한 홀로그래프, 액정재료, 비선형 및 광전기 특성에 의한 광굴절재료로 세분된다. 상변화를 이용하는 기록매체는 1)액정을 이용하여 산란도 차를 기록에 응용하는 방법, 2)형상기억수지와 NIR 감광재를 이용하여 수지의 상변화를 기록에 응용하는 방법, 3)상의 변화에 따른 굴절을 차를 이용하는 경우가 있다. 굴절을 차를 이용하는 경우는 광변색 고분자와 함께 이용되므로 광변색 기록에서 다루도록 하겠다.

레이저의 열에 의한 액정의 배향 변화는 레이저를 받지 않은 부분과 투과도의 차이를 가져오므로 기록에 응용될 수 있다. 즉 전기장에 의해 액정고분자막을 일정한 방향으로 배열시킨 후 고과워 레이저로 조

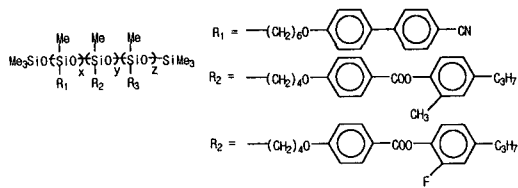


그림 5. 광기록용 액정고분자.

사시키면, 레이저를 받은 부분은 열에 의해 등방성 (isotropic) 상태로 되고, 이를 급냉시키면, 레이저를 받은 부분만 등방성을 유지한다. 레이저를 받지 않은 부분과의 반사율에 차이가 생기는 것으로 기록을 판독할 수 있는데, 기록 부분은 다시 전기장을 가하여 일정방향으로 배향 시킴으로써 기록마크가 지워질 수 있으므로 재기록 가능형 매체가 될 수 있다. 그림 5의 액정 고분자는 실온에서 smectic 상을 갖고 85.9 °C에서는 균일 상으로 전이하는 특성을 가지고 있다. 30 μm 정도의 간격을 둔 ITO 셀에 위 고분자를 넣고 85 °C에서 고주파전장 (>300 Hz)를 걸면 이 고분자막은 투명한 상태가 된다. 이를 70 °C 이하로 냉각시킨다음 전장을 제거하고 방치한 후 아르곤이온레이저(514 nm)를 조사하면 레이저광 가열에 의하여 1~2 μm의 선이 입력되는 것을 볼 수 있으며 이러한 광기록은 높은 대조율(103 : 1)과 2년 정도의 장기간 안정성을 가진다.

최근 연구되고 있는 액정 고분자 중 원판상 액정을 광기록에 응용한 경우도 알려져 있다. 균일하게 배향된 원판상 결정형 액정을 Ar 레이저로 조사하면 레이저를 받은 부분은 재배열이 일어나게 되어 액정의 광학 특성이 변화된다. 특히 상온에서 원판상 액정성을 보이는 metallomesogenic 화합물이 분산되어있는 고분자막의 기록 에너지는 약 3.5 J/cm²이다. 저장된 기록은 열에 의해 쉽게 지워질 수 있다.

액정의 배향을 보다 정밀하고 효과적으로 제어하기 위하여 아조벤젠 및 스피로벤조피란계 등 광변색 분자의 구조 변환에 의한 배열 변화를 기록신호로 이용할 수도 있다. 이러한 액정성은 3차원 정보저장에도 응용하려는 연구들이 발표되고 있다.

한편 형상기억수지를 이용하여 추가기록형 또는 재기록형 광기록매체에 응용하려는 연구가 발표되고 있다. 형상기억수지를 이용하는 매체 구조는 그림 6에 나타낸 바와 같이 기판/색소층/수지층으로 구성되어있다. 색소는 NIR 영역의 레이저에 의해 열을 낼 수 있는 NIR 감지용 색소로서 주로 프탈로시아

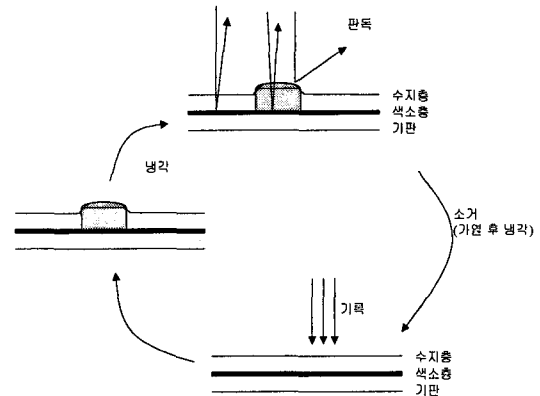


그림 6. 형상수지를 이용한 기록층의 구조 및 기록-소거 방법.

닌 유도체들이 많이 이용된다. 레이저 광에 의해 색소층에서 열이 발생되면 바로 위의 수지층에서 상변화가 일어나 빛을 받지 않은 부분과 반사도의 차이가 생기게 된다. 레이저를 받으면 팽창되는 수지를 이용하는 경우는 기판/팽창층/기억층으로 구성되어 있으며 팽창층에는 820-860 nm에 감응하는 색소가 사용되고, 기억층에는 780 nm에 감도를 가지는 색소를 포함시킨다. 기록과 판독은 820-860 nm의 광을 이용하고, 소거는 775-785 nm의 고파워 레이저를 이용한다.

2.5 광화학 Hole Burning 메모리

광화학 홀 버닝(PHB : Photo Chemical Hole Burning)은 1974년 소련에서 발견되고, 1978년 미국 IBM사에 의해 광자기 디스크의 100배 이상인 1 Gbit/cm² 이상의 초고밀도기록으로서 제안됨으로써 주목을 받기에 이르렀다. 그 원리는 유리 또는 폴리머 등 고체매질 안에 염료를 분산시켜, 20 K 정도의 극저온으로 냉각하면 염료와 매체와의 상호작용이 고정되어 매우 좁은 흡수스펙트럼을 나타내게 되는데, 이를 파장 가변의 색소 레이저로 조사하면 흡수 스펙트럼영역에 홀이 생기고(그림 7), 이 홀의 유무를 1과 0으로 각각 대응시켜 기록의 신호로 이용하는 것이다.

PHB 현상이 발견되는 색소는 희토류금속염류의 무기 색소와 porphyrin, anthraquinone, phthalocyanine, oxazine 등 유기색소가 있으며(그림 8) 유기색소의 host로 사용되는 고분자 매체로는 폴리비닐알코올, PMMA, polyolefin, 폴리실록산 등 투명 광학 고분자 소재들이 연구되고 있다.¹³⁻¹⁴ 그림 8에 보인 프탈로시아닌(H₂Pc)은 분자 핵내의 수소를

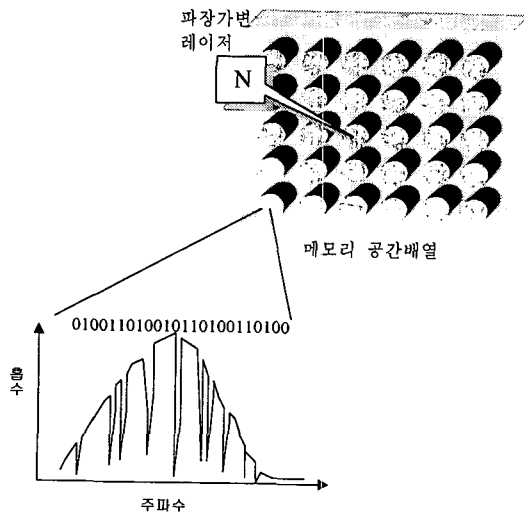


그림 7. PHB식 고밀도 기록 개념도.

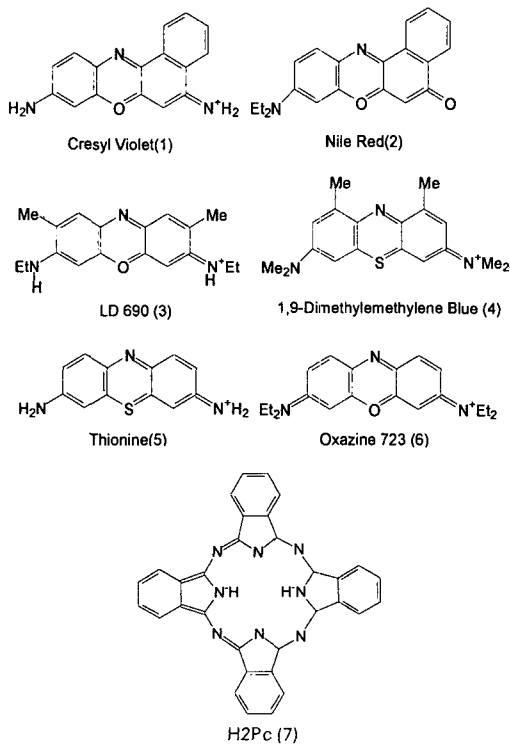


그림 8. PHB용 유기색소의 분자구조.

90° 회전시키면, 상호 등가인 두 개의 안정된 배치를 이룰 수 있고, 그 흡수 스펙트럼에는 각각의 위치에 대응해서 2개의 흡수대가 존재하게 된다. 일반적으로 염료의 흡수대가 n개의 좁은 연속선폭을 갖는 흡수 스펙트럼의 집합으로 구성되어 있을 때, 좁은 선

폭에 해당되는 레이저 광원에 의해 염료분자가 여기되어 준안정 상태로 되면, 원래 진동수에서의 흡수가 소거되어 홀이 생긴다. 홀은 관측용의 약한 광에 의해 관측할 수 있으며, 흡수 스펙트럼에서 예리한 골짜기(谷)형으로 나타난다.

광화학적 Hole Burning 효과는 극저온에서만 발견할 수 있고, 홀 발생, 효율, 속도, 보존안정성, 기록안정성 등의 문제를 해결해야 실용화가 가능하리라 본다. 최근 일본의 도레이는 폴리피린유도체 매체로서 100 K(-173 °C)에서 PHB 현상을 발현시켰고, 도쿄대학에서는 phenoxazine과 phenothiazine 유도체가 분산된 PVA(poly(vinyl alcohol))에서 홀버닝 효과가 지속되는 것을 발표하고 있으며,¹⁴ Eu³⁺, Sm²⁺ 등으로 도핑된 무기계재료에서는 홀버닝이 상온에서 일어나는 예가 발표되어있다.^{14b}

2.6 정보 기록용 광변색 고분자

광 변색은 광의 작용에 의하여 단일의 화학종이 분자량은 변화하지 않고 화학결합의 조성을 변화시켜서 흡수스펙트럼이 다른 한쌍의 이성체를 가역적으로 생성하는 현상이다. 분자나 결정의 분광 특성이 빛이나 특정 파장의 광선에 의해서 가역적으로 변하면서 그에 따라 가시적으로 색 변화가 일어나는 것이다.



일반적으로 광 변색 물질은 자외선에 노출되면 착색되고 빛을 차단하거나 가시광선에 조사되면 본래의 옅은 색을 띄게 된다. 이러한 광 변색은 1956년 Hirshberg에 의하여 최초로 광변색 반응을 광기록에 이용하는 것이 제안된 이후 1978년 Heller에 의해 강도, 내구성의 문제를 해결 할 수 있는 fulgides 유도체가 소개되면서 고밀도 정보 저장 매체로서 기록 매체 및 분자 전자 소자로의 응용 가능성이 연구되어오고 있다.¹⁵

광변색성 화합물의 광착색/소색의 특징은 분자 자신의 구조변화에 기인하므로 분광특성의 조절이 용이하고, 해상도가 매우 좋으며, 광을 광반응의 에너지로서 이용하는 photon mode 기록으로서 서환형의 광기록에 적합하다. photon mode 광기록인 경우 광 특성인 파장, 위상, 편광성 등을 통해 기록광에 의해 색소분자의 전자상태 변화로서 기억시키고 측정광의 특성을 이용하여 읽고 출력한다. 광변색성 유기화합물을 이용한 photon mode 광기록의 특징

은 1)다중기록 가능, 2)기록의 고속화(광 반응은 전자 여기상태의 수명으로 완료됨), 3)고해상성, 4)기록층의 열화현상(fatigue)이 비교적 적음(열화산, 물질이동을 수반하지 않기 때문임), 5)저독성, 저공해 등이다. 그러나 광-광 기록의 경우 기록의 입력 및 소거를 위하여 2종의 광원을 필요로 하고, 여러번 입력과 출력후에 재기록효율이 감소되는 문제가 있다. 최근, 레이저기술의 진보, 특히 광선파로를 이용한 고효율 SHG재료의 개발로 인해 하나의 광원에서 두가지 파장의 광을 생성하는 것이 가능해졌으며 조판시 내구성 있는 기록재료가 개발되어 기록효율의 감퇴상을 제거할 수 있게 되어 상기 문제점은 다소 해결되어 가고 있다.

광변색성 화합물을 광기록매체로 이용하는 데는 상기의 특징 이외에도 화합물자체에 1)기록의 보존안정성(실온에서 10년이상), 2)조판시 내구성(10회⁵ 이상), 3)반도체 레이저에 대한 감광성(680~400 nm), 4)비파괴 읽기, 출력기능, 5)고감도성, 6)빠른 응답속도(10^{-9} sec), 7)고분자 매질과의 상용성 등과 같은 문제점이 해결되어야 한다. 위 요건들을 만족하는 것을 목표로 하여 현재 연구되고 있는 광변색 화합물은 다음과 같이 정리 될 수 있다.

2.6.1 Fulgides 및 Diarylethene계 광변색 재료

1900년 초에 H. Stobbe는(그림 9, 구조식 1)과 같은 일련의 화합물 발표하였고 R¹~R⁴ 중 적어도 하나이상 페닐기가 있는 경우 광변색성을 나타냄을 보고하였다.¹⁶ 풀기드 관련 연구는 무치환 페닐기를 갖는 화합물에 대한 연구가 대부분이었고 이 경우 폐환체에서 비가역적인 [1,5]수소이동이 일어나 조판시 내구성 있는 광변색 반응은 기대하기 어려웠다. [1,5]수소이동을 억제하기 위해 수소를 메틸기로 치환시킨 화합물(그림 7, 구조식 2)에서 처음으로 열적으로 안정한 광변색 반응이 관찰되었다. 그러나 상기 화합물은 광 반응 양자효율이 낮으므로 감도를 향상시키고, 열안정성을 부여하기 위해 분자 골격 자체에 열적인 비가역성을 갖도록 설계한 것이 fulgide유도체이다. 이와 관련된 구조로 최근 큐슈대학의 이리에(M. Irie) 팀에 의해서 개발된 diarylethene(그림 10)계 화합물들이 있으며 디아릴에텐 유도체는 광변색 화합물들 중에서 열 안정성이 가장 우수하고 가역성(cyclability)이 높아서 광기록에 응용하려는 연구가 발표되고 있다.¹⁷

디아릴에텐은 그림 11에 정리된 바와 같이 자외선에 조사되면 고리화 반응이 일어나면서 붉은색으로

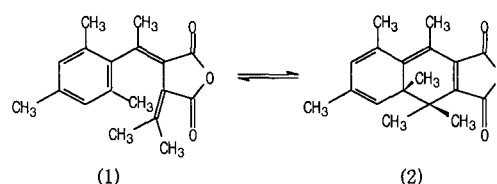


그림 9. Fulgides계 화합물의 광변색 반응.

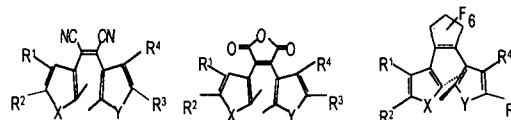


그림 10. Diarylethene derivatives.

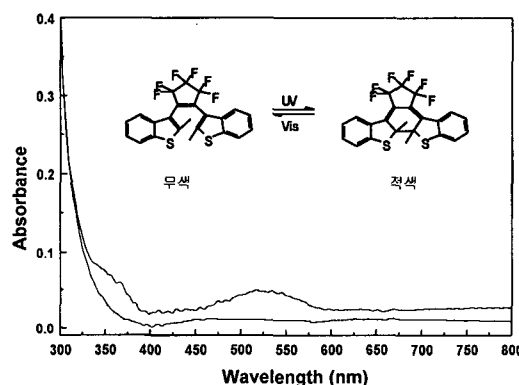
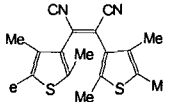
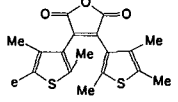
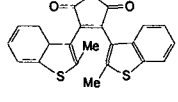
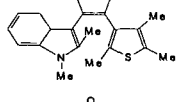
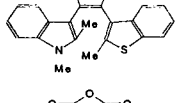
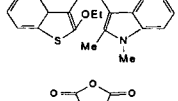
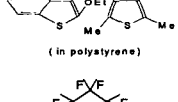
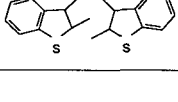


그림 11. Diarylethene계 화합물의 광변색반응 및 UV 스펙트럼 변화.

착색된다. 붉은색의 착색된 상태는 열적으로 매우 안정하며, 가시광선을 조사할 경우에만 다시 소색된다. 디아릴에텐은 분자내 전자주개(electron donor)와 받개(acceptor) 구조로 형성되어 있고 전자주개 측의 치환기와 에텐부분의 전자 받개부분의 치환기가 흡광도, 반복성, 안정성, 응답성 등 광변색특성에 영향을 미친다. 디아릴에텐의 광변색 가역성은 벤조티오펜이 치환된 디아릴에텐 유도체가 가장 우수한 것으로 알려져 있다(표 3).

기록 매체는 diarylethene 분자 결정을 이용하는 경우와^{17b} 고분자 막에 분산시켜 박막을 제조하는 방법, 그리고 고분자 결가지에 치환된 형태로 제조되는 박막이 있으나, 분자 결정은 대면적화 하기가 쉽지 않아 고분자 박막으로 매체를 제조하는 방법들이 실용화면에서 추진되고 있다. 광변색 디아릴에텐 화합물은 기록 후 열안정성이 우수하므로 비파괴성판독(non-destructive readout) 방법으로 판독되는

표 3. Diarylethene의 광변색 반복특성

화합물	반복회수	
	공기중	진공
 (1)	10	-
 (2)	70	120
 (3)	3.7×10^3	1.0×10^4
 (4)	-	8.7×10^3
 (5)	-	$> 1.1 \times 10^4$
 (6)	$> 8.0 \times 10^3$	-
 (7)	5.0×10^4	-
(in polystyrene)		
 (8)	$> 1.3 \times 10^4$	-

데, 기록 및 판독장치 구조는 그림 12에 나타난 바와 같다. 비파괴성 판독원리는 광변색의 가역성에 근거를 두는데, 파장 1(λ_1)영역에서 흡수되는 화합물 A를 1의 레이저로 조사하면 화합물 B로 변화되면서 새로운 파장 영역 2(λ_2)에서 흡수된다. 판독은 λ_2 의 광을 이용하여 기록된 부분과 기록되지 않은 부분의 투과도 차이로 판독될 수 있으나, 판독시 λ_2 에 의해 화합물 B가 화합물 A로 변화될 수 있으므로 몇 번 반복하여 읽다보면 기록신호가 사라져 버리게 된다. 이러한 파괴적인 판독방법의 문제점을 해결하기 위하여 비파괴적인 판독 방법이 연구되고 있는데, 그 중 한가지 방법은 광변색 매체의 문턱온도(Threshold Temperature, T_c)를 상온보다 높게 하는 방법이다. 즉 광에 의한 A에서 B로의 변화가

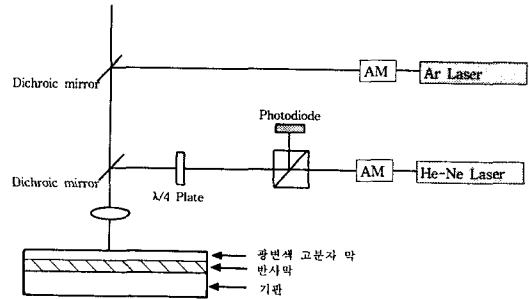


그림 12. 광변색 고분자 막을 이용한 기록 및 판독장치 (AM=Acousto-optic Modulator).

상온보다 훨씬 높은 온도에서 일어나는 광변색 재료를 이용하는 것이다. 기록시 높은 파워의 빛을 이용하면, T_c 이상의 열이 발생하므로 기록이 가능하고, 판독시 저파워 빛을 이용하면 열의 발생이 크지 않으므로 기록부는 지워지지 않고 오랜동안 판독이 가능하게 된다. 이와같은 비파괴적인 판독방법이 광변색 기록에서는 필수적이나, 일반적으로 광변색 반응은 온도에 의한 영향이 크지 않은 것으로 알려져 있다. 그러나 디아릴에텐의 경우 상온이상에서 T_c 가 존재하는 것으로 알려져 상기의 비파괴적인 기록이 가능하다. 예를 들어 표 3의 구조식6 화합물의 경우 폴리스티렌에 도핑 되었을 때 온도의존성이 매우 큰 것으로 알려져 있으며, 그림 12와 같은 2파장 기록/판독 시스템을 이용할 경우 10^6 이상의 판독회수를 갖게 된다.^{17c} 한편 디아릴에텐화합물의 높은 열안정성과 반복성은 새로운 개념의 광기록에 응용되고 있는데, 일례로 근접장 광기록(Near-Field Optical Recording)의 개념은 Crowie에 의해서 개발된 개념으로서,¹⁸ 기록마크사이즈가 100 nm 이하까지 가능하여 고밀도 정보저장 매체에 응용연구 되고 있다. 광변색 화합물은 소거 가능한 잇점을 가지고 있으므로, 근접장이론과 접목하면, 소거형 근접장 광기록이 가능하다. 그림 13은 구조식 8의 화합물을 폴리스티렌에 도핑 시켜 제조한 박막의 근접장 광기록 특성을 나타낸 그림이다. Ar 레이저(529 nm, 5 mW)로 박막을 조사하면 착색되며, 여기에 He-Cd 광을 조사하면 마크가 형성되는 것이 나타나 있으며, 전면적에 UV광을 조사하면 기록부분이 지워지는 것이 나타나 있다. 박막 두께를 제어할 경우 100 nm까지 기록사이즈가 축소되는 것이 보고 되어 있으며, 소거가능하면서도 기록밀도를 기존의 기술보다 60배이상 높였다는데서 주목할 만하다.¹⁹

디아릴에텐은 여기상태의 구조가 매질에 의해 크

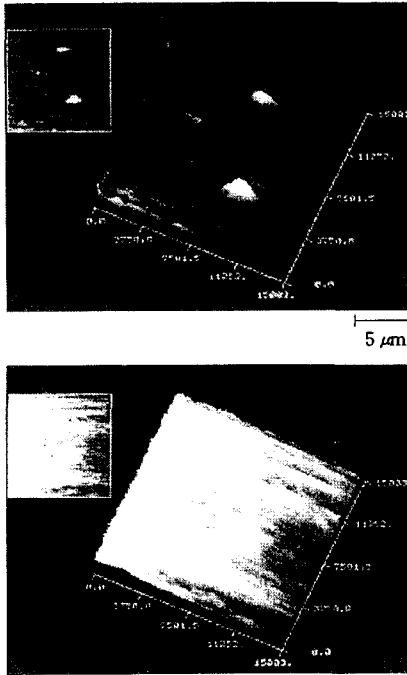
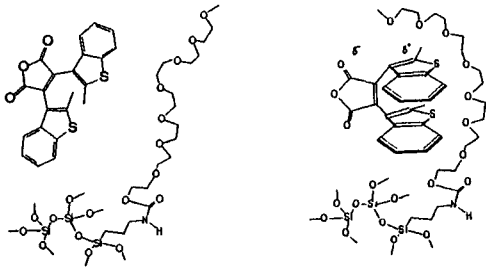


그림 13. 구조식 8(표 3)의 화합물을 폴리스티렌에 도핑시켜 제조한 박막의 근접장 광기록의 특성.

게 영향을 받으며 일레로 극성이 높은 폴리실록산에서는 다음과 같이 twisted structure를 갖게되어 Stokes shift가 커지게 된다.²⁰



따라서 평면형의 구조에서 유도되는 광변색 특성을 높이기 위하여는 비극성매질이 설계되어야 하며, 특히 디아릴에텐 화합물간의 응집 및 매질과의 상분리 현상을 억제하기 위해서는 고분자 주쇄에 치환된 형태의 고분자가 개발되어야 한다. 본 연구실에서는 그림 14에 정리된 바와 같이 디아릴에텐계 고분자를 합성하여 광기록막 특성을 연구 중이다.²¹ 상기의 고분자는 30~40중량%까지 디아릴에텐이 치환되어도 상분리나 응집현상이 없으며, 투명성이 우수하고, 용매에 대한 용해성이 우수하여 용액 가공이 가능하

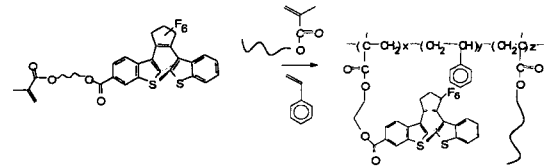


그림 14. 디아릴에텐고분자의 합성.²¹

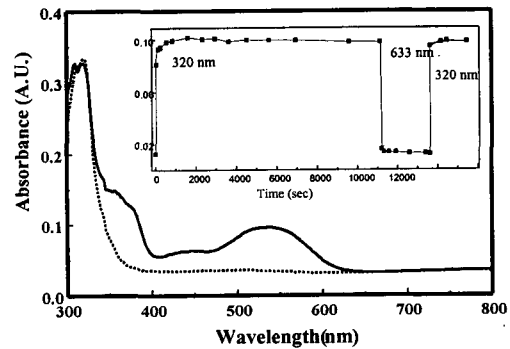


그림 15. 디아릴에텐고분자의 광변색 특성.²¹

다. 상기고분자로 제조된 박막은 자외선과 가시광에 의해 무색-적색으로 가역적인 광변색 특성을 나타내며, 그림 15에 나타난 바와 같은 분광특성을 나타낸다. 이와 같은 광변색성을 이용하여 디아릴에텐 고분자막에 700 nm이상의 광을 이용하여 비파괴적인 방법으로 기록을 읽을 수 있는데 그림 16에 토판 마스크로 기록된 상의 800배 확대 사진이다. 또한 상기 고분자는 광변색에 따른 굴절률 변화를 나타내며, 광유도굴절률 변화를 이용하여 비파괴적으로 광기록에 응용할 수 있다.

디아릴유도체는 광변색 염료(Photochromophore) 중에서 최근발표된 염료이어서 유도체 개발, 섬유고분자 및 박막 재료로 흥미로우나 이성체 분리나 합성 방법이 까다로와 실용화에는 상당시간이 소요 될 것으로 보인다. 또한 Photochromic 기록에서 요구되는 기술적 사항은 광이성체의 열안정성, 광효율 또는 감도 향상, 내구성향상 등이며, 이러한 요구조건을 만족시키기 위해서는 광변색 특성을 극대화 할 수 있는 분자단을 설계하고 신뢰성 확보 및 고밀도 기록막 제작을 위한 device를 개발해야 한다.

2.6.2 아조벤젠 고분자

아조 벤젠 유도체가 고분자 결가지에 치환 되어 있는 아조 고분자는 열역학적으로 안정한 트란스 이성체가 자외선에 노출되면 순간적으로 시스 이성체로 바뀌면서 전자 전이에 변화가 생겨 착색된다. 착

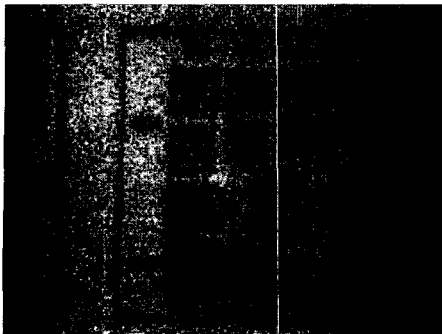


그림 16. Diarylethene 고분자 박막에 기록된 마스크의 800배 확대사진 (판독광원 : 700 nm).

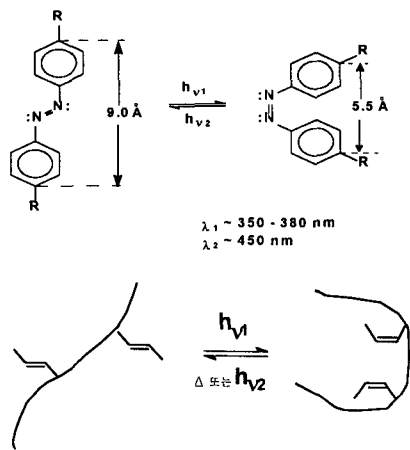


그림 17. 아조 고분자의 시스-트랜스 이성화에 따른 골격구조의 변화.

색된 시스 이성체는 빛을 차단하거나 가시광을 조사하면 다시 트랜스 이성체로 바뀌면서 소색된다. 이러한 트랜스-시스 이성화는 그림 17에서와 같이 아조벤젠단 사이의 거리 및 각도가 빛에 의해 가역적으로 크게 변화하므로 그에 따라 고분자의 점도 및 골격 구조에 변화를 가져오게 된다.^{22,23} 폴리아크릴레이트 아조 고분자나 폴리메타아크릴레이트 아조 고분자는 T_g 이하에서도 자외선이 조사되면 시스 이성체로의 구조변화가 일어나 착색된다. 역반응에서는 고분자 골격이 회전되거나 위치가 뒤틀어지면 트랜스 이성체로 돌아가 소색되는데, 이에 따라 소색 속도가 고분자 구조에 따라 많은 영향을 받게 된다.²⁴

아조벤젠 고분자의 트랜스-시스 이성화는 광 변색 뿐만 아니라 분자 구조내에 dipole moment를 유발하는 특성으로 아조벤젠 유도체가 포함된 매체에 특

정과장의 편광빛을 조사하면 아조그룹의 쌍극자 모멘트들의 상호 인력으로 인하여 편광면에 수직으로 배열하는 원리를 이용하여 정보를 기록할 수 있다.²⁵⁻²⁷ 즉 정보기록단계에서 광학적 성질변화를 일으키는 아조벤젠 고분자 박막(thin film)에 편광된 기록광원을 조사하면, 빛을 받은 부분의 아조 분자들은 조사된 빛의 편광면에 수직하게 배열되고 빛을 받지 않은 부분은 무질서 상태로 있게 되어 정보가 기록된다(기록단계). 저장된 정보를 읽으려면 판독광을 조사하여 판독광(probe beam)을 투과하는 부분으로 읽혀지게 된다(정보판독단계). 빛을 받지 않은 부분은 원래의 무질서한 분자배열을 유지하여 판독광의 빛을 산란시켜 투과되지 않으므로 빛의 투과도 차이로 인하여 정보를 기록한다. 그림 18은 구조식 1과 같이 아조결가지를 가진 PVA($n=1, x=0.29$)을 사용하여 제조된 액정-광 변색 소자의 광 투과도를 나타낸다. 이러한 기록,소거의 내구성은 2000회 정도이며, 아직 기록의 보존안정성(열 안정성)이 취약하다.

최근 정보의 저장밀도를 향상시키기 위하여, 단과장의 기록광에 민감한 그림 19와 같은 아조 벤젠 분자들이 측쇄에 치환된 고분자물질이 개발되고 있으며 가격이 저렴하고 파장의 변조가 가능한 반도체 물질로서 발견되는 소형의 상용화된 아르곤이온(파장 : 457, 488, 또는 514 nm) 레이저를 정보저장의 기록광원으로 응용하려는 연구가 활발히 수행되고 있다. 특히 아조벤젠고분자는 합성이 용이하고 액정성, 비선형성 등이 발현될 수 있는 유도체의 합성이 용이하여 광유도 상변화법, 광굴절성고분자를 이용한 3차원 화상 기록법, 전광폴링(all-optic poling)에 의한 광기록법, 이광자흡수법 등에 응용하려는 연구가 활발하다.²⁸⁻³⁰

2.6.3 Spirobenzopyrane계 분자

스피로피란이나 스피로옥사진(spiro-oxazine)은 그림 20과 같이 광에 노출되면 C-O결합이 깨지고 전하 이동이 일어나 메로시아닌(merocyanine)이 생성되면서 착색된다. 대부분 메로시아닌은 가시광선에 조사되면, 스피로피란으로 돌아가면서 고분자 박막은 다시 옅은 노란색을 띄게 된다. merocyanine형은 열적으로 불안정하여 암흑상태에도 스피로피란형으로 돌아가므로 기록매체로서 이용할수 없었으나 분자집합체를 이용하거나 안정화제를 첨가하여 메로시아닌형을 안정화시키는 방법이 개발되면서 광기록재료로서 연구되어지고 있다. 예를 들어 NTT연구 그

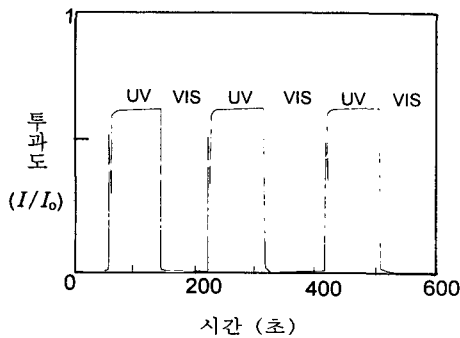
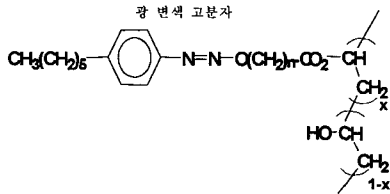
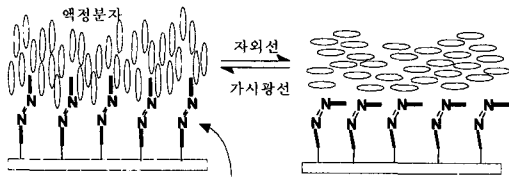


그림 18. 아조벤젠고분자를 이용한 광변색 박막의 광투과도 변화.

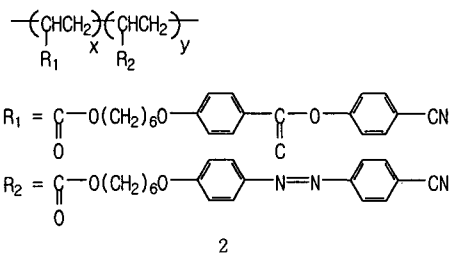
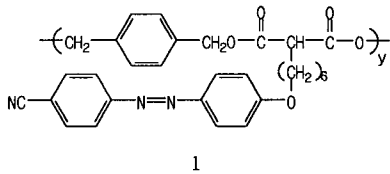


그림 19. 액정성 아조벤젠고분자.

붉은 메로시아닌의 수소결합화를 피하였는데, 그림 21의 하이드록시 스피로벤조피란(6-hydroxy spirobenzopyrane)의 개환체는 용액중에서는 불안정하여 열적으로도 스피로피란형으로 되돌아가지만 승착막

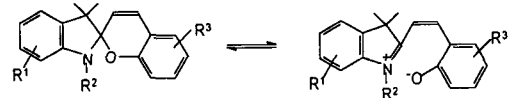


그림 20. 스피로벤조피란의 광변색 반응 ($R^1 \sim R^2$, H, 치환 또는 비치환 알킬, 아릴기, $R^3 = \text{NO}_3, \text{CN}, \text{CO}_3\text{R}^1, \text{COR} \dots \text{etc}$).

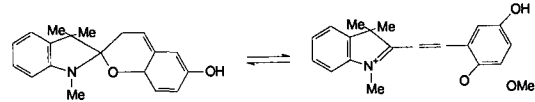


그림 21. 수소결합형 스피로벤조피란.

에서는 수소결합을 통해 이중체를 형성하고 안정화된다. 따라서 기록은 보존될 수 있는데, 상기의 6-hydroxy spirobenzopyrane의 승착박막에 Al층을 도포하고 10 mW의 He-Ne레이저로, 200nsec의 광조사시 20%이하의 반사율 변화가 측정된다. 또한 아르곤이온레이저(360 nm)와 He-Ne레이저(633 nm) 두가지 광원을 이용하여 900 rpm 으로 회전시킨 상태에서 30 db이하의 기록, 소거가 가능하다는 것이 밝혀졌다. 이때 소거는 자외광으로 가능하다. 상기의 수소결합 방법 외에도 메로시아닌구조를 안정화시키는 안정화제를 첨가하는 경우도 있으며 Ni^{2+} , Cu^{2+} 와 같은 금속이온과의 킬레이트를 형성하여 개환상태의 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

최근의 개발 예로는, Sony에서 벤조치오피란환을 갖는 스피로벤조피란 유도체(그림 22)가 장파장영역에서 흡수를 갖는 것을 발견하였다. 자외광을 조사하면 녹색으로 발색하여, 700 nm파장 부근에 흡수극대를 갖는 開環體로 이성화 하는데, 그 흡수파장은 900 nm에 까지 달해 있고 장파장영역에 흡수를 갖고 있다. 이때의 기록매체는 그림 23의 구조로 구성되어 있으며, 유전체인 ZnS , MgF_2 층은 레이저광의 간섭을 강화시켜, 기록층에서의 광흡수를 높인다. 파장 780 nm, 출력 20 mW의 레이저를 이용, $NA=0.4$ 인 대물렌즈로 직경 약 2 μm 로 맞추어 펄스를 조사할 경우, 20%의 반사율 변화를 위해 80 mJ/cm^2 를 필요로 하였다. 레이저 출력 9 mW, 디스크 선속도 2.6 m/s, 캐리어 주파수 1 MHz 조건에서 기록하였을 때 재생신호의 C/N(정상신호/잡음)비는 54 dB이상(밴드 폭 30 kHz)으로 보고 되어 있다.

Merocyanine 개환체의 J 회합체 형식을 이용해 열 안정성을 향상시키는 연구도 알려져 있다.松下電器 연구 그룹은 그림 24의 장쇄 알킬기를 갖는 스

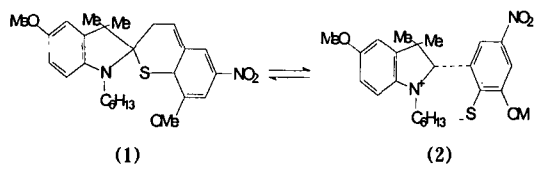


그림 22. 장파장 흡수용 스피로벤조피란의 광변색 반응.

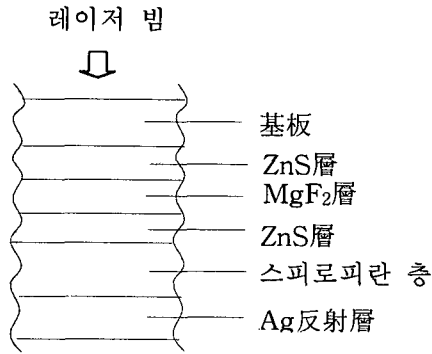


그림 23. 스피로벤조피란을 이용한 광변색 기록층의 구성.

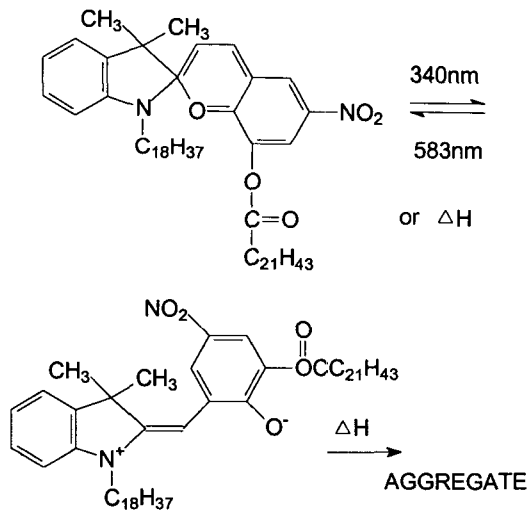


그림 24. J 회합체 형성 및 광가역반응.

피로벤조피란 유도체를 합성해 n-hexadecane과 혼합하여 LB 막을 제조하였다. 이 LB막에 340 nm의 자외광을 조사하면 메로시아닌형으로 이성화되며 메로시아닌은 실온에서 불안정하여 다시 본래의 스피로벤조피란형으로 돌아가지만 35 °C 이상의 온도를 유지하면 J 회합체로 변화하여 618 nm에서 날카로운 피크를 갖는 흡수스펙트럼을 나타낸다. J 회합체는 열적으로 안정되고, 내광성이 있으며, 고온이 되

지 않는 한 스피로벤조피란형으로 되돌아 가지 않기 때문에 기록의 보존이 가능해진다. J 회합체를 이용한 기록은 광화학적으로 안정되어 있으므로, 재생시의 열화가 적고, 또한 장기 보존 안정성이 우수하지만, 아직 반도체 레이저의 파장 영역(700~900 nm)에 흡수를 갖는 것은 개발되지 않고 있다.

상기의 스피로벤조피란계 J 회합체는 분자배열 제어 및 응답 속도에 문제가 있으며 가공이 어려운 반면 스피로피란 고분자나 스피로옥사진(spiro-oxazine) 고분자는 단분자를 고분자에 치환 또는 분산시킴으로서 제조되며 박막으로 쉽게 가공될 수 있는 장점이 있다. 대부분 스피로피란 고분자는 T_g 이상의 온도에서 자외선에 조사되면 착색되며, 메로시아닌 이중체에 해당하는 흡수 띠가 $\lambda_{max}=560$ nm에서 나타난다. 특히 액정 분자와 함께 치환되어 배향의 효과를 높이기 위해 연구되고 있다. 가장 많이 연구되고 있는 시스템은 폴리아크릴 혹은 폴리실록산 골격을 갖는 스피로피란 고분자에 액정단을 결가지로도 도입한 경우이며 이 경우 광변색과 액정성을 함께 갖게된다.³¹ 특히 폴리실록산 골격을 갖는 스피로피란 고분자(그림 25)는 비닐 고분자들과 폴리실록산의 공중합 후 스피로피란을 도입함으로써 합성되는데 상온에서 액정성을 나타내며, 조사 광선과 온도에 따라 여러 색상을 나타낸다.³² 즉 -20 °C에서 고분자 박막에 가시광이 조사되면 옅은 노란색을 띄고 자외선으로는 청색을 띄는데, -10 °C 이상의 온도에서는 짙은 적색을 띤다. 이와 같은 광 조절과 온도 조절에 의해 다 변색성을 나타내는 고분자 재료는 새로운 화상 기술로의 응용이 가능하다.

스피로피란에 대한 대부분의 연구가 6 위치에 니트로기가 함유된 6-니트로스피로벤조피란(6NSP)에 대한 연구가 주류를 이루었으나 6NSP를 함유하는 고분자나 고분자 복합체의 경우 니트로기 자체가 열안정성이 떨어져 고온 공정을 요구하는 응용분야에는 사용할 수 없었다. 최근들어 6NSP와 유사한 광변색 특성을 가지면서 열안정성과 광안정성이 향상된 6-(Alkyloxyphenyl)carbonyl 유도체(그림 26. COSP)가 본 연구실에서 합성되었다.³³ COSP유도체는 다양한 단량체와 공중합이 가능하며, 일레로메타아크릴기가 치환되어있는 6-(Alkyloxyphenyl)carbonyl 유도체, Styrene 및 Butylmethacrylate를 라디칼반응에 의해 공중합시켜 제조한 고분자는 열안정성이 230 °C까지 유지되며 용액 가공법으로 광변색 박막제조가 가능하였다. 제조된 박막은 자외

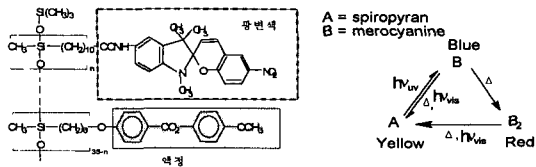


그림 25. 액정성 스피로벤조피란 고분자 및 변색 특성.

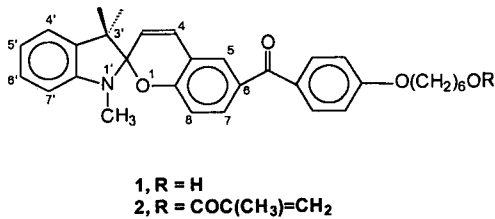


그림 26. 열안정성이 향상된 스피로벤조피란화합물 (COSP).

선 또는 햇빛에 의해서 푸른빛을 띠게되며 어두운 곳에 방치하면 원래의 투명한 무색으로 돌아온다.

그림 27은 COSP가 치환된 고분자 박막에 340 nm의 파장을 가지는 빛을 쬐었을 때 일어나는 흡수스펙트럼의 변화와 어두운 곳에 방치할 때 소색되는 경우의 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸다. 박막의 두께 및 조성성분에 따라 큰 차이가 있으나 자외선에 의한 착색은 수초내에 이루어지며, 역반응은 상온에서는 수분에 걸쳐 일어난다.

한편 위의 COSP고분자는 빛에 의한 굴절률 변화가 0.0005~0.001 정도로 기존의 전기광학 소재나 열광학 소재보다 훨씬 높은 변화를 보인다. 박막 특성과 고분자 매트릭스 구조 및 스페이서를 조절함으로써 향후 전광 스위치(all-optic switch) 소자에 응용하려는 연구가 최근 발표되어 신개념의 광소자 개발이라는 점에서 관심을 끌고 있다.

2.7 3차원 정보기록재료

상기의 유기재료가 도포된 기록층의 구성은 박막의 2차원적 평면 기록으로써 기록밀도가 단위 면적당 피트 형성에 비례하므로 기록밀도의 증가에는 한계가 있다. 이의 해결방안으로 제안된 것이 입체적 기록 방법인 홀로그래피에 의한 정보저장 방법으로서 평면형보다 100배 내지 1,000배 이상의 기록밀도가 가능하다.

광홀로그래피는 광이 투명한 매질내에 깊이 침투할 수 있다는 특성 즉 광이 고유적으로 가지고 있는 공간적인 병렬성을 이용하여 물체의 amplitude와 위상정보(Phase information)를 저장하는 것이다. 또

한 홀로그래피는 빛의 amplitude와 phase를 modulate 하여 빛에 의한 3차원적 이미지 기록과 표시를 할 수 있는 기술로서 실시간 화상 및 정보 통신 소자 등에 응용된다. 3차원 입체 정보저장이 가능하므로 홀로그래피에 의한 정보저장은 이론적으로 1미크론의 레이저광원을 이용할 경우 단위 cm³당 1 G bit (10⁹ bits) 이상의 정보를 저장할 수 있다.

홀로그래피 기록은 object와 reference의 coherent 광을 조합하여 이루어진다. 간섭패턴의 세기를 변조시키면 매질의 표면 profile 또는 굴절률을 주기적으로 변조시킬 수 있고, 그 결과로 phase grating이 형성된다. 기록된 정보는 또 다른 coherent 광을 조사하여 판독된다. 홀로그래피 기록은 매질의 재료에 따라 기록된 정보를 한번 쓰고 재생만 가능한 WORM 형과, 소거 및 수정이 가능한 재기록형이 있다.

2.7.1 추가기록(WORM)용 3차원 정보기록재료

WORM 형에서는 주로 광에 의해 경화가 일어나는 부분과 경화되지 않은 부분과의 굴절률 차이로부터 발생하는 위상차를 기록 신호로 이용하며 포토폴리머재료를 이용한다. 광정보 저장매체로 사용되기 위해서는 80% 이상의 회절 효율과 5000 line/mm 이상의 고분해능이 요구되고있으며, 가장 오래 연구되어온 소재는 DCG(Dichromated Gelatin)로서³⁵⁻³⁷ IBM, America Holography 등에서는 소자화하여 판매하고 있다. DCG에 유기 색소를 첨가하면 DCG의 감광영역을 확대시킬 수가 있는데, 일례로 메틸렌블루(MB)를 첨가한 MBDCG의 경우 제작공정이 까다로워지지만, 적색파장에서도 감광되며, 평면 기록 특성이 우수하다.

광경화를 이용하는 포토폴리머는 굴절률차이가 크고, 회절 효율이 높으며, 제작공정이 간단하고, 저가로 공급될 수 있는 장점이 있다. 포토폴리머의 주요 구성성분은 광중합반응에 의해 고분자화 되어 매질내에서 주기적 구조를 형성하는 단량체, 바인더수지, 감광제(photosensitizer), 개시제 등이다. 가장 많이 사용되어온 단량체는 아크릴아미드계와 epoxy계, 비닐 단량체 등이 있고, 바인더로는 폴리비닐알코올이 주로 사용된다. 감광제는 단량체의 광중합반응이 특정파장영역에서 선택적으로 일어날 수 있도록 조절하기 위하여 사용되며 아크릴계에서는 Etythrosine B, Methylorange, 메틸렌블루(MB) 등이 있고 경우에 따라 triethanolamine과 같은 전자주개(electron doner)와 혼합되어 사용되기도 한다. 에폭시계 단량체를 사용하는 경우의 광화학 반응은

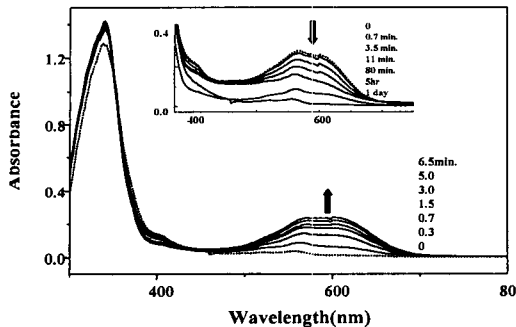


그림 27. COSP로 치환된 고분자의 광변색 특성.

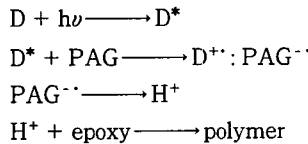


그림 28. 에폭시유도체 (D) 를 포함하는 홀로그래프재료의 광 중합반응.

그림 28에 정리된 바와 같이 산 촉매가 필수적이며, 이에 따라 홀로그래프기록재에는 감광제외에 PAG (photoacid generator)가 첨가된다.

홀로그래프재용 포토폴리머로서 개발되어 판매되고 있는 것은 듀폰(DuPont)의 포토폴리머 및 폴라로이드의 홀로그래프기록재가 대표적이다. 듀폰사에서 개발되고있는 시스템은 아크릴계통이나, 박막 두께를 150 마이크로이상으로 하기 어렵고, 중합 수축율(4-10%)이 커서 고밀도 광정보 저장매체로 응용되는데는 한계가 있다. 폴라로이드 제품은 비닐 단량체나 에폭시계를 함유하고 있으나 역시 후막제조는 어렵다. 최근 루센트에서는 250~500마이크론 두께의 홀로그래프 기록층을 목표로 다양한 아크릴계 모노머 및 이를 이용한 기록시스템을 개발하고³⁸⁻⁴⁰ 있으며, 그림 29에 보여진 구조의³³ di(urethane-acrylate)oligomer를 포함한 홀로그래프기록용 조성물은 후막제조가 용이함을 발표하였다.³⁹ 또한 photopolymer-nanoporous-glass composite를 연구하여 dimensional stability를 증가시키거나⁴¹ 이광자 여기에 의한 효율적인 광경화를 유도함으로써 기록밀도와 신뢰성을 높이려는 연구들도 추진되고 있다. 다양한 종류의 포토폴리머와 그 구성 성분에 대해서 참고문헌 42에 정리되어 있다.

2.7.2 광변색 및 액정을 이용한 재기록가능 3차원 광기록 재료

상기의 WORM형에서는 정보를 지우고 다시 고쳐

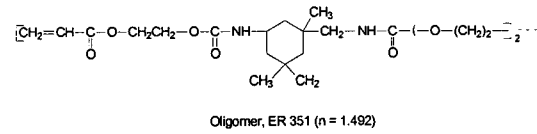


그림 29. Lucent Tech.에서 개발되고 있는 acrylate oligomer 구조.

쓸수 없는 문제점이 있어 실시간 화상정보 기록에는 응용할 수 없다. 가역적인 광변색 고분자를 이용하거나 광굴절 소재를 이용할 경우 가역적으로 굴절률을 변조시킬 수 있으므로 재기록가능 3차원 광기록 매체가 가능해진다. 광굴절 원리와 고분자 재료에 대하여 이미 고분자 과학과 기술에 정리되어 있으므로 이를 참고하기 바란다.⁴³

광변색 소재를 이용할 경우 광변색에 따른 굴절률 변화 개념이 도입된다. 특히 광변색/액정매질에서는 광변색 분자가 액정의 배향을 제어함으로써 3차원 기록이 가능해진다. 회절 효율을 높이기 위하여 광변색 액정을 이용하는데 액정이 분산된 형태나 치환된 광변색 고분자가 연구되고 있다. 그림 19의 아조벤젠 고분자는 액정성이 있으며, 구조식 1의 고분자는 94 °C에서 smectic A → nematic, 104 °C에서 isotropic상으로 전이한다. 이 고분자를 7 μm의 간격을 갖는 투명전극에 삽입하고 전장을 가하여 얻은 배향막은 투명한 상태가 되며 여기에 514 nm의 아르곤이온 레이저광을 조사하면 굴절률변화가 생겨서 광정보가 기록된다. 기록된 마크는 104 °C 이상으로 승온시켜서 재배향 시킴으로서 소거시킬 수 있다. 즉, 직선 편광시킨 아르곤이온 레이저광을 이용하여 간섭선(폭 ~1 μm)을 액정막에 써넣고 He-Ne레이저광의 회절로 기록을 읽고 출력하는 형태로 광기록에 응용할 수 있으며, 이때 회절효율은 약 4%가 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 굴절률변화는 아조벤젠기가 아르곤이온 레이저광에 의하여 트란스에서 시스형으로 이성화하면서 유도되는 것이며, 이에 의해 분자주변의 환경이 변화되어 발생하는 것이다. 굴절률 변화는 아조벤젠기가 시스에서 트란스로 열에 의해 이성화한 후에도 보존된다.

액정분자와 아조벤젠유도체가 결합지에 함께 치환된 형태의 고분자 역시 아조벤젠유도체의 광이성화에 의한 효율적인 액정배향을 유도할 수 있다. 일례로 그림 19의 구조식 2의 고분자를 이용한 홀로그래프 광기록 특성은 3000 lines/mm (~0.3 μm)의 해상도와 1 G bit/cm²까지의 기록밀도가 가능하다. 최근에

는 유사한 구조의 폴리 메타아크릴계 고분자가 홀로그래픽 저장 시스템에 응용된 예가 발표되었는데, 기록신호는 70도이하에서 안정성을 보이는 것으로 알려져 있다. 아조벤젠을 이용한 홀로그래피 재료에 관해서는 Natansohn, Tripathy 등의 연구발표를 참조하기 바란다.⁴⁴⁻⁴⁷

동적 홀로그래피에서는 기록, 판독, 소거가 실시간 이루어지는 것으로서 광에 의한 굴절을 변화가 매우 빠르고(ms 이하), 가역적이어야 한다. 주로 연구되고있는 재료로는 아조벤젠이나 스피로벤조피란 등의 광변색 분자를 포함하는 고분자 액정 소재들이다. 아조벤젠의 경우 네마틱-등방상(N-I)상변화가 가능한 액정과 함께 사용될 경우 트랜스 형은 막대형으로써 네마틱 상을 안정화 시키나, 시스형은 굽어진 형이어서 네마틱상을 불안정화 시키는 원리를 이용하여 홀로그래피에 응용된다. 즉 아조벤젠의 시스-트랜스 이성화가 액정의 상변화를 유도하므로 광이 고분자 액정막에 주기적으로 광변색을 유도할 때 N-I 상전이가 주기적으로 일어나게 되고, 결과적으로 굴절을 변화가 가역적으로 빠르게 일어나 홀로그래피가 형성된다. 최근 아조벤젠형 고분자 액정 막에서 광변색 상변이는 200 μ s 이하에서 일어나며, 굴절을 변화는 10^{-2} 정도, grating 형성 및 소거 속도는 각각 50, 190 ms에 도달하는 것이 발표되어 있다.⁴⁸

아조염료가 도핑된 고분자의 광전도성과 비선형성을 이용한 광굴절성 광기록에는 신규 아조 염료들이 고안되고 있으며, 홀로그래픽 기록과 광컴퓨터로 연구되고 있다. 최근에는 신규 아조염료들이 도핑된 PMMA 박막을 편광 홀로그래픽 기록에 응용하여 회절효율이 10%에 도달하는 것도 발표되고 있다.⁴⁹

스피로벤조피란 역시 광변색성과 액정성을 이용하여 3차원 정보저장에 응용하려는 연구들이 최근들어 활발히 추진되고 있다. 또한 광변색 물질로 잘 알려진 박테리오로돕신(BR) 역시 광변색성을 이용하여 홀로그래픽 기록에 응용한 예도 알려져 있다. 이 경우 광변색 P(490)상태를 열변형 없이 유지시킴으로써 가능한데, 박테리오로돕신분자를 폴리머에 치환시킨 고분자 박막에서 회절효율의 안정성을 얻을 수 있다는 보고도 있다.⁵⁰

2.7.3 이광자 여기법을 이용한 재기록형 3차원광 저장장치

3차원 광정보기록 및 저장 시스템에서는 앞서 언급하였듯이 기록시나 판독시 빛의 간섭을 이용하므로 광원이 많이 필요하고 광학 시스템이 복잡하다.

또한 광변색성이나 광굴절성 등 기록을 위한 광효율 향상을 위하여 소재 자체의 개발뿐만 아니라 가공, 광원, 소자 구성 등 다양한 각도에서 연구되고 있다. 이광자법은 동일한 레이저에서 발생하는 두 개의 다른 펄스를 이용하여 기록하므로 시스템 구성상 하나의 레이저만 필요하다.^{51,52}

두빔이 상호 작용 하는 곳에서 광의 흡수가 일어나 분자의 물리, 화학적 변화를 유도하여 여기된 부분과 여기 되지 않은 기타 부분과의 차이를 가져와 기록신호로 인식된다. 판독광은 기록광보다 더 긴파장의 광원을 사용하여 판독시에 기록이 일어나는 일이 없도록 해야한다. 기록된(여기상태의) 분자들은 형광을 내고, 형광 파장은 대체로 기록광이나 판독광보다 장파장영역에서 나타나므로 방출에너지는 광다이오드(photodiode)나 CCD(Charge coupled device)로 검출된다. 따라서 이광자법에 사용되는 재료는 흡수파장이 넓은 영역에서 잘 분리되어 있어야 한다. 기록된 정보를 지우려면, 온도를 올리거나 기록광 또는 판독광과는 다른 파장의 광을 조사한다. 그림 30에는 이광자법을 이용한 3차원 기록의 원리 및 휴대형 ROM 시스템을 소개한다.

이광자-3차원 광기록 재료로서 가장 많이 응용되는 유기 재료는 광변색 화합물이나 다음과 같은 요구조건이 있어 제한된 재료만이 이광자법 기록에 소개되고 있다. 1)이광자 흡수가 높을 것, 2)광화학반응 효율이 높을것, 3)기록된 형태가 높은 형광효율을 가질 것, 4)기록 및 판독된 소재가 반드시 상온에서 안정할 것, 5) 10^6 이상의 기록-판독-소거 횟수, 6)기록된 부분들의 누화율(crosstalk)을 최소화 하기 위하여 흡수파와 방출파 에너지가 넓게 분리되어야 함, 7)비파괴적 판독법이 가능해야 함 등이다.

상기의 조건을 모두 만족하는 물질을 위해 다양한 분자들이 설계되고 개발되어야 하나 아조벤젠계, 스피로벤조피란계와 안트라센유도체가 가장 많이 연구되고 있다. 특히 개환/폐환 상태의 흡수파장이 크게 분리되어 있어 스피로벤조피란계는 열안정성을 향상시킨다면 매우 유망한 소재로 여겨되고 있다.

광굴절성 재료 역시 이광자 여기(two-photon excitation) 특성을 이용하여 재기록형 3차원광저장장치로 이용 가능하다.⁵³ 지난해 처음으로 Day D. 등이 발표한 연구결과에 의하면, 2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole, 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, 9-ethylcarbazole, 그리고 poly(N-vinylcarbazole)으로 구성된 광굴절 고분자를 이용하여 800 nm파장

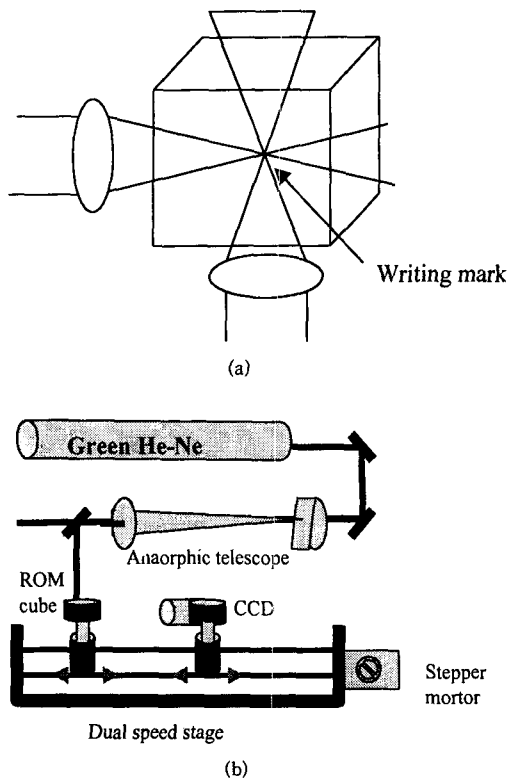


그림 30. (a) Memory volume내에서의 이광자 기록, (b) 휴대용 ROM소자의 구조도.

으로 5 Gbits/cm³까지 기록하고, 자외선에 의해 지워지는 3차원 광저장 장치를 발표했다. 이광자법으로 비트를 기록하고, 기록된 페이지를 형광법으로 읽는 2.5D램토초 광정보 저장시스템도 가능한데, 기록-판독-재생이 가능하도록 광변색 고분자를 이용하여 층(layer)당 기록밀도는 50 Mbit/cm²가 되는 것으로 알려져 있다.⁵⁴

3. 결 론

컴퓨터의 정보저장 요구가 커지게 됨에 따라 대량의 정보를 기록, 저장, 판독, 소거, 재기록 하거나 표시할 수 있는 고집적 고속 정보처리 매체가 더욱 절실해 지고 있다. 또한 동화상 및 대량의 정보가 전달되는 다중매체 초고속 광통신 시스템에서는 Tera bit 이상의 정보저장 용량이 요구되고 있다. 이에 따라 기존의 자성 매체(magnetic media)를 이용한 자기 기록 방식의 한계를 넘어서는 새로운 정보 기록 매체 및 방법의 개발이 요구된다. 특히

무기금속계 자기 기록 방식은 정보를 단순히 기록하거나(ROM) 또는 기록된 정보를 여러 번 판독하는 비가역적 정보 기록 방식으로서(WORM), 정보를 수정하거나 매체를 재 사용할 수 없는 문제점이 있다.

최근 기존의 기록방식의 단점인 정보기록 밀도를 높이고, 매체와 판독장치의 손상이 없으며, 저장된 정보를 소거하거나 재기록 할 수 있는 가역적 광학적 정보 저장 방법인 광자기 기록방식이 개발되었으나 역시 기록재료로서 무기자성체를 사용하기 때문에 가공성이 떨어지며 또한 기록방법의 원리상 기록 밀도가 10⁹ bit/cm²가 한계이다. 따라서 향후 요구되는 고집적 정보기록 매체의 개발을 위하여 유기계 기록재료들이 연구되고 있으며, 광에 의한 변조를 통해 고집적화 되는 기술들이 연구되고 있다. 또한 유기고분자에 의한 분자메모리 방식(photon mode)이 제안되어 기존 무기금속 재료 및 저분자 액정물질 보다 가공성이 우수하며, 분광학 및 광화학 반응을 이용한 매체의 상전이, 굴절을 변화 또는 분광학적 흡광도의 변화 또는 이들의 복합특성 제어 등 광학적 특성 제어방법들이 개발되고 있다. 주요 고분자 재료로는 광기판 및 바인더용 투명 광학 고분자와 광변색, 액정, 광굴절, 광화학흡버닝 재료등이 연구되고 있다. 이들이 기록 매체로 실용화 되기 위해서는 안정성, 기록성, 응답성, 효율등 기본적인 특성이 만족될 수 있는 폴리머 변색 소재 및 광기능 소재의 합성 기술이 요구되고있으며, 기록밀도의 향상을 위해 나노 수준에서 기록 특성이 제어되는 기술 및 3차원 정보저장 기술이 요구되고 있다. 따라서 차세대를 선도할 유기계 광기록 기술의 실용화를 위해 소재개발 및 현상 규명, 응용성 등 핵심 기술에 투자가 요망된다.

참 고 문 헌

1. 정보시스템의 기능재료, 小門 宏, 高田 久夫 共著, 1987.
2. 월간 세라믹스 자료집 II, 1996년, 2000년 세라믹스전 자재료 및 관련 기술은 이렇게 된다, 기술예측과 시장 예측, 월간 세라믹스사.
3. 情報記録とその材料の新展開, 株式会社 東レサ-チセンター, 1993.
4. J. S. Kim, *Polym. Sci. & Tech.*, 7(6), 646 (1996).
5. K. Narita, T. Kawano, and H. Takeshima, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes &*

- Review Papers*, **36**, 495 (1997).
6. F. Bruder, *Jpn. J. Applied Phys.*, **37**, 2120 (1998).
 7. 광기능재료고분자 기능재료시리즈-6, 일본고분자 학회 편저, 공립출판주식회사, 1991.
 8. P. Kivits, R. de Bont, and J. van der Veen, *Appl. Phys., A*, **26**, 101 (1981).
 9. K. Tanikaawa, U.S. Patent 4458004 (1984).
 10. (a) D. Gu, Q. Chen, J. Shu, X. Tang, F. Gan, S. Shen, K. Liu, and H. Xu, *Thin Solid Films*, **257**, 88 (1995). (b) D. Gu, Q. Chen, J. Shu, X. Tang, F. Gan, S. Shen, K. Liu, and H. Xu, *Optics Communications*, **121**, 125 (1995).
 11. J. Seto, S. Tamura, N. Asai, N. Kishii, Y. Kijima, and N. Matsuzawa, *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1429 (1996).
 12. S. Forget and H. S. Kitzerow, *Liquid Crystals*, **23**, 6 (1997).
 13. (a) W. E. Moener, *Persistent Spectral Hole-Burning: Since and Application*, Springer-Verlag, Berlin, 1998. (b) R. Jankowiak, J. M. Hayes, and G. J. Small, *Chem. Reviews*, **93**, 1471 (1993). (c) S. Machida and K. Horie, "Polymers as Electroptical and Photooptical media", ed. by V. Shibaev, Chapter 1, Springer Pub., 1996. (d) S. Tauaka, S. Machida, T. Yamashita, and K. Horie, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 4095 (1996).
 14. (a) S. Nishiyama, S. Machida, T. Yamashita, and F. Horie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1731 (1998). (b) M. Nogami, T. Hayakawa, and T. Ishikawa, *Appl. Physics Lett.*, **75**, 3072 (1999).
 15. Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2304 (1956).
 16. (a) H. Stobbe, *Chem. Ber.*, **37**, 2232 (1904). (b) *ibid.*, **38**, 368 (1905).
 17. (a) M. Irie, *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1367 (1996). (b) M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, and H. Tsuzuki, *Chem. Lett.*, 899 (1995). (c) F. Tatezono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara, and M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3987 (1993).
 18. D. G. Crowe, *Appl. Opt.*, **30**, 4480 (1991).
 19. M. Hamano and M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1764 (1996).
 20. E. Kim, K. Choi, and S. B. Rhee, *Macromolecules*, **31**, 5726 (1998).
 21. E. Kim, Y. K. Choi, and M. H. Lee, *Macromolecules*, **32**, 4855 (1999).
 22. (a) M. Irie, K. Hirano, S. Hashimoto, and K. Hayashi, *Macromolecules*, **14**, 262 (1981). (b) M. Irie and K. Hayashi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A13**, 511 (1979).
 23. (a) H. S. Blair, H. I. Pague, and J. E. Riordan, *Polymer*, **21**, 1195 (1980). (b) G. S. Kumar, P. DePra, and D. C. Neckers, *Macromolecules*, **17**, 1912, 2463 (1984).
 24. C. D. Eisenbach, *Photogr. Sci. Eng.*, **23**, 183 (1979).
 25. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 121 (1988).
 26. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, and K. Aoki, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 5 (1989).
 27. T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, Y. Kawanishi, K. Aoki, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **22**, 3505 (1989).
 28. V. P. Pham, T. Galstyan, A. Granger, and R. A. Lessard, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **36**, 429 (1997).
 29. G. Xu, Q. G. Yang, J. H. Si, X. C. Liu, P. X. Ye, Z. Li, and Y. Q. Shen, *Optics Communications*, **159**, 88 (1999).
 30. (a) L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, and P. S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448 (1999). (b) M. Hasegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Chem. Mater.*, **11**, 2764 (1999).
 31. (a) E. Goldburt and V. Krongauz, *Macromolecules*, **19**, 246 (1986). (b) S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Buchholtz, and V. Krongauz, *Macromolecules*, **23**, 707 (1990).
 32. I. Cabrera, V. Krongauz, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1178 (1987).
 33. Y. K. Choi, S. R. Keum, and E. Kim, *Tetrahedron Letters*, **39**, 8861 (1998).
 34. (a) E. Kim, Y. K. Choi, M. H. Lee, and S. G. Han, and S. R. Keum, *J. Korea Physics Society*, **35**, S615 (1999). (b) E. K. Kim, *Fiber Tech. & Ind.*, **2**(3), 396 (1998).
 35. G. M. Naik, A. Mathur, and S. V. Pappu, *Appl. Opt.*, **29**, 5292 (1990).
 36. Y. Z. Liang, D. Zhao, and H. K. Liu, *Appl. Opt.*, **22**, 3451 (1983).
 37. J. Oliva, P. G. Boj, and M. Pardo, *Appl. Opt.*, **23**, 196 (1984).
 38. L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Campbell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos, and A. Harris, *Optics Letters*, **23**, 1710 (1998).
 39. M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A. Hale, L. L. Blyler, and C. Boyd, *Chem. of Materials*, **11**, 247 (1999).
 40. L. Dhar, A. Hale, H. E. Katz, M. L. Schilling, M. G. Schnoes, and F. C. Schilling, *Optics Letters*, **24**, 487 (1999).
 41. M. G. Schnoes, L. Dhar, M. L. Schilling, S. S. Patel, and P. Wiltzius, *Optics Letters*, **24**, 658 (1999).
 42. (a) J. P. Fouassier, and F. Morletsavary, *Optical Engineering*, **35**, 304 (1996). (b) K. T. Weitzel, U. P. Wild, V. N. Mikhailov, and V. N. Krylov, *Optics Letters*, **22**, 1899 (1997).
 43. H. K. Kim and J. H. Lee, *Polym. Sci. & Tech.*, **7**(6), 655 (1996).
 44. (a) P. Rochon, E. Batalle, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995). (b) C. J. Barrett, A. L. Natansohn, and P. L. Rochon, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8836 (1996).
 45. D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, and J. Kumar,

- Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995).
46. D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **28**, 8835 (1995).
 47. J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, and S. K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2096 (1998).
 48. M. Hsegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Chem. Mater.*, **11**, 2764 (1999).
 49. V. P. Pham, T. Galstyan, A. Granger, and R. A. Lessard, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **36**, 429 (1997).
 50. J. D. Downie, D. Timucin, D. T. Smithey, M. Crew, and *Optics Letters*, **23**, 730 (1998).
 51. A. S. Dvornikov, I. Cokgor, M. Wang, F. B. McCormick, S. C. Esener, and P. M. Rentzepis, *IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part A20*, 203 (1997).
 52. H. Ishitobi and S. Kawata, *Proceedings of the Conference on Lasers and Electro-Optics*, 49 (1998).
 53. D. Day and M. Gu, *Optics Letters*, **24**, 948 (1999).
 54. N. I. Koroteev, S. A. Krikunov, S. A. Magnitskii, D. V. Malakhov, and V. V. Shubin, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **37**, 2279 (1998).