

고굴절률 고분자의 개발

Development of Highly Refractive Index Polymers

유남호¹ · Mitsuru Ueda² | Nam-Ho You · Mitsuru Ueda

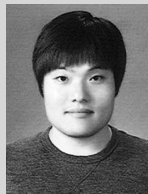
¹Carbon Convergence Materials Research Center, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Eunhari san 101, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 565-905, Korea

²Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, H-120, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan
E-mail: polymer@kist.re.kr

1. 서론

첨단 광학 기기들의 개발을 위하여 새로운 신 기능성 소재들의 중요성이 증가되고 있다.¹⁻² 최근까지, 고굴절률 고분자(HRIP)는 첨단 디스플레이 소자용 기판(substrate) 재료,³ OLED 소자용 광학접착제 또는 캡슐소자,⁴ 첨단 광학 기기용 반사방지 코팅,⁵ 193nm 액침 리소그래피(immersion lithography)를 위한 포토레지스트,⁶ CCD용 마이크로렌즈, 또는 금속 산화막 반도체(CMOS) 이미지 센서(CIS) 등,⁷ 첨단 광전자 제조에서의 응용 가능성으로 인해 큰 주목을 받고 있다. 기존 고분자들의 일반적인 굴절률(n)은 1.30~1.70 범위 안에 있는 경우가 많다.⁸ 그러나 실제 응용소자들 예를 들어, CMOS 이미지 센서용 고분자 마이크로렌즈의 경우 고굴절률($n=1.70\sim1.80$, 또는 그 이상)이 요구되는 경우가 많다. 다시 말해, 고광도 LED 제조의 경우, 반도체 다이($n=2.50\sim3.50$)와 고분자 캡슐소자($n=1.40\sim1.60$) 사이의 n 값(굴절률) 격차는 특정 입사각에서 빛이 다이를 지나 캡슐 소재를 투과할 때 내부 전반사를 유발하며, 이로 인해 기기의 광추출 효율이 저하되는 경우가 많다. 캡슐층에 요구되는 n 값은 최소 1.80으로 전체 가시 구역보다 높으며, 1.80~2.50 범위가 선호된다.⁴ 많은 광전자 소자들이 고굴절률을 가지는 소재에 기반하기 때문에, 새로운 고분자의 디자인과 합성기술이 매우 중요하다. 최근 HRIP 수요증가로 인하여 해당 분야에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 지난 수십년간 과학적, 기술적인 성과를 이루었다. 예를 들어, 1.76의 고굴절률 고분자가 2004년 니토 덴코사(Nitto Denko Corp.)에 의해 보고되었으며, 그 이후 그와 비슷한 또는 더 높은 굴절률을 가진 고분자들이 보고되었다.⁹ 그러나, 현재까지 문헌상으로 보고된 유기 고분자의 굴절률 상한선은 대체로 1.80이다. 최근, 나노과학 및 기술의 빠른 발전과 함께 보다 효과적인 HRIP 제조공정이 개발되었다. 고굴절률 무기 나노입자와 유기 고분자 매트릭스로 구성된 나노복합물들은 쉽게 1.80 이상의 굴절률을 달성할수있다. 그러나 이러한 고분자 나노복합물은 때때로 저장 안정성에 문제가 있으며, 광손실이 높고, 가공성(processability)이 낮은 단점을 가지고있다. 굴절률뿐만 아니라, 아베수(Abbe number), 복굴절(birefringence), 광투과성(optical transparency), 기타 물리적 특성들이 다양한 광학 응용소

Author



유남호

2003 한남대학교 고분자공학과 (공학사)
2005 서강대학교 화학과 (이학석사)
2006-2007 한국화학연구원 (연구원)
2007-2010 Tokyo Institute of Technology 유기고분자공학과 (공학박사)
2010-2011 Cornell University 재료공학과 (Post-Doc.)
2011-현재 한국과학기술연구원 전북분원 선임연구원



Mitsuru Ueda

1978 Tokyo Institute of Technology 고분자공학과 (공학박사)
1978-1979 University of Alabama (Post-Doc.)
1980-1989 Yamagata University 고분자공학과 조교수/교수
1989-현재 Tokyo Institute of Technology 유기고분자공학과 교수, Japan Science and Technology Agency (JST), Research Adviser

자들을 위한 HRIP 설계에 중요한 요소이다.¹⁰ 예를 들어, 안과 기기용 렌즈들의 경우, 고굴절률 및 고광확산이 모두 요구되는 경우가 많다. 또한 193 nm 포토리소그래피를 위한 포토레지스트의 경우, 고굴절률과 193 nm 자외선에 대한 높은 광투과성이 동시에 요구된다. 다양한 광학 기기들에 따라 그러한 다양한 물리적 속성들이 요구되는데도 불구하고, 가장 중요한 것은 높은 굴절률이다. 이 보고서에서, HRIP 연구 개발의 최근 상황을 분석하고, 주로 고분자의 굴절률 수치 증가를 위한 방법론을 제안하고 몇 가지 대표적인 분야들의 HRIP 응용소자들을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 HRIP 개발 방법

로렌츠-로렌츠 방정식(1)은 고분자의 굴절률을 예측하는데 자주 사용된다. 이 방정식은 고분자 분자 굴절(molecular refraction)(R), 분자 무게(m), 분자 부피(V)를 이용하여 고분자 반복 단위의 굴절률(n)을 표현한다. 방정식 (1)에서, R/M 은 또한 몰 굴절(molar refraction)(R_M)로 칭할 수 있으며, 이는 고분자 반복 단위를 구성하는 구성요소들의 원자 및 원자군 굴절률의 합이다. 마찬가지로, M/V 는 몰 부피(mole volume)(V_M)의 역수로 표현될 수 있다.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{R}{M} \rho = \frac{R}{M} \cdot \frac{M}{V} = \frac{R_M}{V_M} \quad (1)$$

따라서, 식 (1)로부터 식 (2)를 풀 수 있다.

$$n = \sqrt{\frac{1+2(R_M/V_M)}{1-(R_M/V_M)}} \quad (2)$$

식 (2)를 통해, 높은 분자굴절률과 낮은 몰 부피를 가진 치환기(substituent)를 도입할 경우 고분자의 굴절률을 효율적으로 증가시킬 수 있다. 표 1은 일반적인 원자 또는 원자군들의 몰 굴절을 보여준다. 표 1의 오른쪽에서 보듯, 고리형 방향족, 불소(fluorine)를 제외한 할로겐 원자들, 황 원자들이 고분자의 굴절률을 증가시키는데 효과적이다. 또한, 금속원자들과 편광성이 높은 P-결합(P-conjugated) 기능기들 역시 고분자의 굴절률을 높이는데 도움이 될 수 있다. 실제로 위에 언급한 치환기들은 일반적으로 하나의 고분자에 결합되고, 그것의 n 값은 원자군들의 시너지 효과에 의해 증가될 수 있는 경우가 많다.

2.1.1 황 함유 HRIP

선형 티오에테르(thioether)와 설펜(sulfone), 고리형(원형)

표 1. 원자들 및 유기 원자군들(Organic Groups)의 굴절률

Atom, Bond	Atomic refraction [R]	Atomic dispersion [ΔR]	Atom, Bond	Atomic refraction [R]	Atomic dispersion [ΔR]
-H	1,100	0,023	(C)-N=(C)	4,10	0,16
-C1	5,967	0,107	N=N=(C)	3,46	0,19
(-C=O)-C1	6,336	0,131	>C<	2,418	0,025
-Br	8,865	0,211	-CH ₂ -	4,711	0,072
-I	13,900	0,482	-CN	5,415	0,083
-O-(H)	1,525	0,006	-NC	6,136	0,129
-O-	1,623	0,012	C=C	1,733	0,138
=O	2,211	0,057	C≡C	2,336	0,114
-O-O-	4,035	0,052	5 members ring	0,04	-
(C)-S(II)-(C)	7,80	0,22	7 members ring	-0,10	-
(C)-S(IV)-(C)	6,98	0,14	8 members ring	-0,47	-
(C)-S(VI)-(C)	5,34	-0,02	15 members ring	-0,62	-
(O)-N=(C)	3,901	0,167			

티오펜(cyclic thiophene), 티아디아졸(thiadiazole), 티안트렌(thianthrene)은 폴리머 굴절률 증가를 위해 가장 흔하게 사용되는 원자군들이다. 최근, 우에다(Ueda) 교수팀은 황 원자군이 고분자의 굴절률과 광확산에 미치는 영향을 밝혔다.¹¹⁻¹⁹ 먼저, 고분자의 n 값을 증가시킬 목적으로 일련의 황 함유 폴리이미드(PIs)가 개발되었다. 표 2에 제시된 바와 같이, 평균 n 값들(n_{av})은 모두 1.7200 이상이며, PI의 황 함유를 증가시킬수록(n_{av} 값이) 증가되었다. 또한, PI에서 유연 티오에테르 또는 설폰닐(sulfonyl)의 도입은 0.01 이하의 낮은 복굴절(Δn)을 가능하게 만들었다. PI-6와 PI-12는 각각 반복 단위에 황 원자를 2~4개 이상 포함하는 티안트렌(thianthrene)과 테트라티안트라센(tetrathiaanthracene) 반복단위들을 포함한다. 따라서, 이들은 가장 높은 n_{av} 값을 보여주었다. 1.7600을 넘는 값들로 인해 이들은 문헌상 가장 굴절률이 높은 고분자들이다. 황 함유량이 고분자의 굴절률에 영향을 미치는 결정적 요인이지만, 그 외의 다른 요인들도 있다. PI의 분자 패킹 수준 역시 n 값에 영향을 미친다. 예를 들어, PI-5는 황 함유량이 21.68%이며, 이는 PI-1보다 높다. 그러나, PI-5(1.7374)의 n_{av} 는 PI-1보다 낮은 1.7482이다. 이는 벌키한 설폰닐기로 인한 분자 패킹의 방해로 인해 상대적으로 PI-5가 낮은 굴절률 값을 가진다. 이와같은 이유로, 플루오렌-브릿지 PI-4는 매우 높은 방향족 요소들을 보유하고 있음에도 상대적으로 낮은 n 값(1.7258)을 보여준다. 마찬가지로, 플루오렌 그룹은 일반적인 고분자들의 굴절률을 높이는 데 널리 사용되어 왔다. 예를 들어, 타카타(Takata)교수팀은 poly(arylene thioether)s, polyester, poly(thioether ketone)s를 포함한 일련의 플루오렌-기능화된 HRIP를 보고했다.²⁰⁻²²

복굴절은 광학 고분자의 또 다른 중요한 변수이다. 예를 들어, 어느 광학 고분자의 높은 복굴절률은 렌즈를 통한 포커싱 또는 입사광의 편광상태 유지를 필요로 하는 광학 소자들의 성능을 떨어뜨리는 경우가 많다. 고분자의 복굴절률은 평면 내(in-plane)(분자축에 평행한, n_{TE})와 평면 외(out-of-plane)

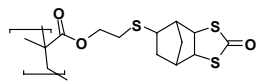
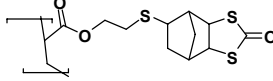
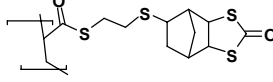
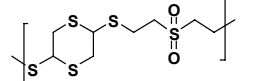
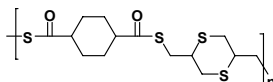
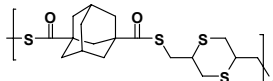
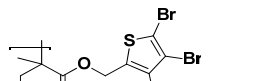
표 2. 고굴절률의 황-함유 PI

	Polyimides	S(%)	n_{AV}	Δn	ref
PI-1		20.48	1,7482	0,0068	11
PI-2		19,29	1,7135	0,0076	12
PI-3		19,81	1,7326	0,0077	13
PI-4		14,96	1,7258	0,0059	14
PI-5		21,68	1,7374	0,0084	13
PI-6		23,20	1,7600	0,0084	15
PI-7		19,20	1,7499	0,0080	16
PI-8		19,20	1,7456	0,0066	16
PI-9		22,93	1,7521	0,0074	17
PI-10		18,10	1,7594	0,0081	17
PI-11		30,04	1,7677	0,0072	18
PI-12		28,48	1,7691	0,0093	19

(분자축에 수직, n_{TM})에서 고분자 굴절률의 차이로 정의된다. 복굴절률은 두 가지 주된 요인들, 즉 고유 분자구조와 고분자의 가공 방법에 의해 좌우된다. 높은 고유편광성, 막대 (rigid-rod) 형태, 높은 배향성(orientation)을 가진 요소들의 결합이 고분자의 복굴절률 증가로 이어지는 경우가 많다는 것은 잘 알려진 사실이다.²³ 다른 한편으로, 사출 성형(injection-molding), 압출(extrusion), 인발(drawing) 가공에서 용융 시간 동안 고분자의 분자 사슬의 배향 역시 고분자의 복굴절을 유도한다. 분명, 복굴절은 고분자 분자 사슬 배향이 전적으로 무작위인 경우에 한해서만 제어될 수 있을 것이다.

고분자에서 무작위 분자 배향을 형성하는 효과적인 방법 중 하나는 고분자의 주 사슬에 대해 수직으로 배향하는 경향이 있는 유연 세그먼트 또는 치환기를 도입하는 것이다. 표 2에서 보는 바와 같이, 높은 n 값과 낮은 Δn 값의 고분자를 합성하기 위해 PI에 유연 티오에테르 와 플루오렌군을 도입했다. 예를 들어, PI-6는 poly(pyromellitic dianhydride-co-4,4'-oxydianiline) (0.0780)²⁴보다 상대적으로 낮은 Δn 값(0.0084)을 보였다. Δn 값 또한 보다 유연한 티오에테르의 도입을 통해서 조절이 가능하다. 디아민(diamine)그룹에서 하나 이상의 티오에테르 군을 가진 PI-1은 PI-6 보다 낮은 Δn 값(0.0068)을 갖는다.

표 3. 굴절률과 아베수가 높은 황 함유 HRIP

Polymer	S(%)	n_D	v_D	ref
	29	1.61	44.5	25
	30	1.62	40.2	25
	37	1.64	42.1	25
	52	1.686	48.6	26
	36	1.627	30.0	27
	31	1.614	32.9	27
	7.14	1.64	31.0	28

더 나아가, PI-4는 가장 낮은 Δn 값을 가지며, 이는 고분자 주 사슬에 대해 수직으로 배향한 플루로렌 치환체에 기인한다.

최근, 우에다(Ueda) 교수팀은 아베수(v)가 높은 여러 황 함유 HRIP를 보고했다.²⁵⁻²⁷ 아베수는 굴절률의 광학산성(optical dispersion)을 반영하며, 광학(geometrical optics)에 사용되는 고분자의 중요한 특성 중 하나이다. 고분자의 높은 광학산, 즉 낮은 v 값은, 초점 거리의 변화와 이미지 변형을 유발하기 때문에 광학 렌즈에 사용하기에는 한계가 있다. 반면, v 값이 크다는 것은 광학산이 낮다는 것, 즉 색수차(chromatic aberration)가 낮음을 의미한다. 아베수는 일반적으로 굴절률(n), 분자굴절(R), 분자확산(DR)을 통해 표현되며, 식 (3)에 의하여 얻어진다.

$$v_D = [6nD / (nD + 2)(nD + 1)] \cdot [RD] / [\Delta RD] \quad (3)$$

식 (3)으로부터 굴절률이 클수록 아베수는 작아지고, 또한 그 역수도 성립함을 알 수 있다. 일반적으로 $n=1.70$ 이상인 유기 고분자들은 20.0 이하의 아베수를 갖는다. 높은 아베수를 가진 것으로 보고된 HRIP들은 표 3에 제시돼 있다.

마츠다(Matsuda)와 오쿠보(Okubo)의 연구팀은 황 함유 지방족고리(alicyclic ring)가 높은 굴절률을 유지하면서도 고분자의 아베수를 증가시키는데 효과적이라는 연구결과를 발표했다. 마츠다는 티오펜 함유 폴리메타크릴레이트의 제조를 보고했다. 표 3에서 보는 바와 같이, 브롬이 치환되어진

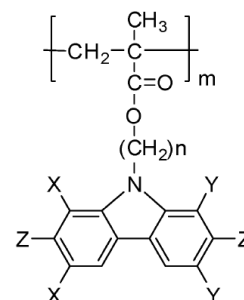
poly(thiophene methacrylate)는 굴절률이 1.6450, 아베수가 31이다.²⁸ 오쿠보는 디티안 고리(dithiane rings)를 포함한 일련의 HRIP를 제조했으며 2,5-bis(2-thia-3-butenyl)-1,4-dithiane(TBD)를 기반으로 개발된 고분자는 높은 n 값과 높은 v 값을 보였다. 최근 광학 고분자의 n 값과 v 값을 더욱 증가시키기 위해, 우에다(Ueda) 교수팀은 두 종류의 황 함유 고분자, polythiomethacrylates 와 poly(thioether sulfone)s 를 개발했다.²⁵⁻²⁶ 전자는 42.1의 높은 v 값을 갖고 있지만, n 값은 약 1.6400이다. 후자는 우수한 물리적 특성들을 보였으며, n 값은 1.6859, v 값은 48.6, 유리전이온도 152 °C, 가시광선 구역 400-800 nm에서 광투과율은 >99%였다. 또한, 기존의 캐스트 성형(cast molding) 공정을 통해 가공이 가능하기 때문에 첨단 광학 응용기기들을 위한 좋은 소재가 될 것으로 기대된다.

2.1.2 할로겐 함유 HRIP

할로겐 원자들, 특히 브롬(Br)과 요오드(I)은 HRIP 개발을 위해 최초로 사용된 물질들이다. 1992년, 민스(Minns)와 과디아나(Guadiana)는 수평방향 브롬화 및 요오드화 카바졸(carbazole) 고리를 포함한 폴리메타크릴레이트 유도체를 개발했다.

그림 1에서 보는 바와 같이, 고분자들의 굴절률은 1.67~1.77 범위이며, 할로겐 치환기들의 구성요소들과 수, 그리고 메틸렌 스페이서(methylene spacers)를 통해 굴절률을 조절할 수 있다.²⁹

브롬화와 요오드화가 고분자의 n 값을 증가시키에도 불구하고



- X=Y=-Br; Z=-H; n=4; $n_{589.3}=1.68$
- X=Y=-Br; Z=-H; n=6; $n_{589.3}=1.67$
- X=Y=Z=-Br; n=4; $n_{589.3}=1.74$
- X=Y=Z=-Br; n=6; $n_{589.3}=1.72$
- X=Y=Z=-Br; n=6; $n_{589.3}=1.72$
- X=-I; Y=-H; Z=-H; n=4; $n_{589.3}=1.74$
- X=Y=-I; Z=-H; n=4; $n_{589.3}=1.77$

그림 1. 할로겐 치환 폴리메타크릴레이트의 구조.

표 4. 고굴절률의 폴리포스파진

R	n_D	T_g
	1.750-1.755	90.3 °C
	1.682-1.684	64.8 °C
	1.664-1.666	111.4 °C

하고, 해당 원자들의 사용은 광학특성을 손상 시키는 경우가 많다. 한편, 최근 마이크로전자 소자들 중 할로젠 치환 물질들의 환경오염 가능성으로 인해 EU가 제정한 WEEE 지침(WEEE directive)와 RoHS 법률로 인해 상당한 제한을 받고 있다. 할로젠을 포함하는 광소자들이 많은 관심을 받고 있음에도 불구하고, LED용 고굴절(high- n) 캡슐소자 같은 일부 광학 분야에서는 여전히 사용에 한계가 있다.

2.1.3 인 함유 HRIP

포스포네이트(phosphonates)와 포스파젠(phosphazenes)과 같은 인 함유 그룹들은 가시광선 영역에서 높은 광투과성을 보이는 경우가 많다. 따라서, 인 함유 고분자들은 광학 응용을 위한 HRIP의 좋은 후보들이 될 수 있다. 알코크(Allcock) 등이 개발한 고굴절률(high- n) 폴리포스파젠(polyphosphazenes),³⁰ 그리고 맥그라스(McGrath) 등이 보고한 폴리포스포네이트(polyphosphonates)는 좋은 고굴절 재료로 사용 되어질 수 있다.³¹ 폴리포스파젠은 무기성 인-나이트로젠 주쇄(backbone)를 포함하고 있으며, 반복 단위의 높은 분자 패킹과 높은 분자 굴절을 제공한다.

표 4에서 보는 바와 같이, 고분자 겉가지에 요오드가 치환된 폴리포스파젠은 1.70 이상의 n 값을 가지고 있다. 또한, 고분자 필름은 최대 흡수 파장이 약 270-280 nm로 양호한 광투과성을 보인다. 최근에, 알코크(Allcock)는 측면 사슬에 황을 포함한 사이클로트리포스파젠(cyclotriphosphazenes)을 개발했다. 황 치환기와 -P = N- 반복 단위들의 시너지 효과를 통하여 높은 광 굴절률과 낮은 광 분산성을 가지는 고분자 물질을 개발할 수 있었다.

폴리포스포네이트는 폴리카보네이트와 유사한 화학구조를 갖는다. 그러나, 폴리포스포네이트의 경우 고분자 반복단위에 인을 함유하고 있어 전체적인 고분자의 굴절률 상승에 도움을 줄 수 있다(표 5). 또한, 폴리포스포네이트는 높은 용융 안정성, 광투과성, 난연성(fire retardancy) 등의 특징을 가지고 있기 때문에 플라스틱 렌즈의 제조를 위한 좋은 재료가 될 수 있다.

표 5. 고굴절률의 폴리포스포네이트

Polymers	n_D	T_g
	1.60	124 °C
	1.639	145 °C
	1.606	130 °C
	1.623	186 °C

3.1 HRIP의 첨단 응용소자들

HRIP이 빠르게 발전하게 된 원인은 계속해서 증가하는 첨단 광전자 재료의 수요 때문이다. 광 디스크의 커버 레이어, 회절 격자, 성형 마이크로렌즈(molded microlens), 평판 디스플레이, 평면 도파관(planar waveguide), 이미지 센서, 광자 회로(photonic circuits), 고선명 LED와 같은 광전자 소자들의 성능이 고굴절 코팅을 사용함으로써 향상될 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 첨단 광학 분야에서 최근의 첨단 소재와 HRIP 응용소자들은 다양하게 사용되어질 수 있다.

3.1.1 CMOS 이미지 센서(CIS)를 위한 마이크로렌즈

마이크로렌즈 어레이는 정보 프로세싱, 광전자, 광커뮤니케이션, 3차원 디스플레이를 위한 중요한 광학 재료이다.³²⁻³³ 고분자 마이크로렌즈(polymeric microlens)는 유연성, 간단한 제조 공정, 낮은 비용으로 인해 특히 많은 연구가 진행되고 있고 최근, CMOS 이미지 센서 제조를 위한 고굴절률 고분자 마이크로렌즈의 응용소자들이 많은 관심을 받고 있다. 널리 활용되는 CCD 이미지 센서와 달리, CIS는 낮은 전력 소모량, 보다 작은 크기, 대량 생산의 용이성, 낮은 가격으로 인해 디지털 시장에서의 수요가 증가하고 있는 추세이다. 그러

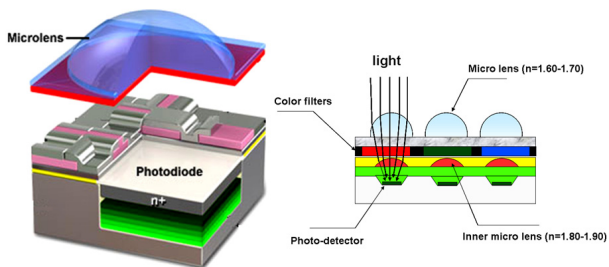


그림 2. CMOS 이미지 센서의 마이크로렌즈 어레이.

나, CCD에 비해 상대적으로 낮은 CIS의 민감도는 이미지 품질을 최우선으로 하는 분야에서의 사용이 제한적으로 이루어지고 있다. 공정을 개선하기 위해서는, 광 신호를 집중시키고 그에 따른 소자들의 민감성이 증가할 수 있도록(그림 2) CIS의 광검출기에 고굴절률을 가지는 마이크로렌즈 어레이를 사용해야 한다.

최근 우에다(Ueda) 교수팀은 굴절률이 1.80 이상인 고굴절 PI-T-티타니아 나노복합물질을 보고했다. 하이브리드 고분자 복합체는 일반적인 포토리소그래피 공정에 의해 마이크로렌즈로 제조될 수 있다. 또한, 도레이사는 CIS의 렌즈 레이어를 위한 포지티브-톤(positive-tone) 감광성 PI 코팅을 보고했다. 감광성 PI(PSPI)는 높은 n 값, 가시광선 구역에서 높은 광투과성(400-700 nm 파장에서 > 85%), i-line (365 nm)에 대한 높은 감도를 가지는 것이 특징이다.

3.1.2 LED용 캡슐소자

LED는 일반적인 조명에 사용할 수 있는 가장 유망한 고체상 조명으로, 전통적인 백열전구들과 형광램프를 대체할 잠재력을 가지고 있다. LED가 야외 디스플레이, 교통신호등, 액정 디스플레이의 백라이트 등에 이미 광범위하게 사용되고 있음에도 불구하고, 고선명 LED(HBLED)를 제조하기 위해서는 해결해야 할 과제들이 남아있다. HBLED의 상대적으로 낮은 광추출효율(LEE)이 기술적 장애물이며, 이는 주로 무기물인 LED 다이(GaN, $n=2.5$)와 유기 캡슐소자(에폭시 또는 실리콘, $n \sim 1.5$) 사이의 굴절률 격차가 원인이다. 몽트(Mont) 등은 LED의 LEE 비율과 캡슐소자의 굴절률 사이의 관계에 대해 연구했으며, 그림 3에 나타난 바와 같다.³⁴ 캡슐소자의 굴절률이 높을수록, LEE 비율이 빠르게 증가한다. 1.80 이상의 캡슐 레진(resin)을 제조할 수 있다면, LEE가 크게 증가될 것이다.

HBLED의 캡슐소자로서, 높은 굴절률, 높은 광투과성, UV 및 온도 안전성이 기본적으로 요구된다. 일반적인 광학

고분자들은 그러한 요구조건들을 충족시키기 어렵기 때문에 고굴절률을 가지는 금속산화물과의 복합체를 제조함으로써 이러한 문제를 해결할 수 있다. 몽트(Mont) 등은 고굴절 에폭시-TiO₂ 캡슐소자를 보고했다. 나노복합물의 광산란을 억제하기 위해, 에폭시 매트릭스와의 친화성을 향상시킬 수 있도록 TiO₂ 나노입자들의 표면을 계면활성제(surfactant)로 변성시켰다. 에폭시-TiO₂ 캡슐소자는 500 nm에서 1.67의 n 값을 보였으며, 기존의 에폭시들($n=1.53$)보다 높은 굴절률을 가지고 있다. 이론적으로 50% 이상의 광추출률 상승이 이루어졌다.³⁵

Chau 연구팀은 에폭시와 아세트산 기능화된 TiO₂ 나노입자들을 통한 나노복합물을 보고했다.³⁶ 기능화된 TiO₂ 나노입자들은 입자의 뭉침이 없이 에폭시 매트릭스로 쉽게 분산될 수 있다. 투명 하이브리드 박막의 n 값은 2.18-2.38 범위였으며, LED 캡슐소자의 좋은 후보물질이 될 수 있다.

4. 결론

지금까지 HRIP 개발을 위한 다양한 방법론들과 첨단 광학 응용소자들을 검토했다. 일반적으로 말해서, HRIP와 관련하여 고굴절률의 달성은 본질적으로 화학적인 문제이다. 그러나, 첨단 광학 소자로의 응용을 위해서는 굴절률 변수뿐만 아니라, 복굴절률, 아베수, 특정 스펙트럼 범위에서의 광투과성 등의 다른 변수들이 고려되는 경우가 많다. 높은 굴절률과 광투과성을 가진 고분자재료는 미래의 고선명 LED(HBLED)를 위한 재료로 사용 되어질 수 있고 고굴절률과 높은 아베수를 가지는 고분자 렌즈들은 미래의 산업용 또는 소비자용으로 폭넓게 응용될 수 있다. 굴절률이 높고, 복굴절률이 낮거나 제로이며, 광손실이 적은 고분자가 미래의 광섬유 통신을 위한 이상적인 도파관(waveguide) 소재이다. 광감성 고굴절률 고분자들은 45 nm 또는 그 이하 반도체 부품들의 제조를 가능하게 할 것이다. 또한, 광반응을 통해 굴절률 조절이 가능한 고굴절률 고분자는 볼륨 홀로그래픽 레코딩(volume holographic recording)에서 폭넓은 관심을 받고 있다.

나노기술 또한 고굴절률을 달성할 수 있는 효과적인 방법이기도 하지만 새로운 고분자재료의 개발이 선행되어야 위에 언급한 목표들을 해결할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. H. Ma, A. K. Y. Jen, and L. R. Dalton, *Adv. Mater.*, **14**, 1339 (2002).
2. M. C. Choi, Y. K. Kim, and C. S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 581 (2008).
3. T. Nakamura, H. Fujii, N. Juni, and N. Tsutsumi, *Opt. Rev.*,

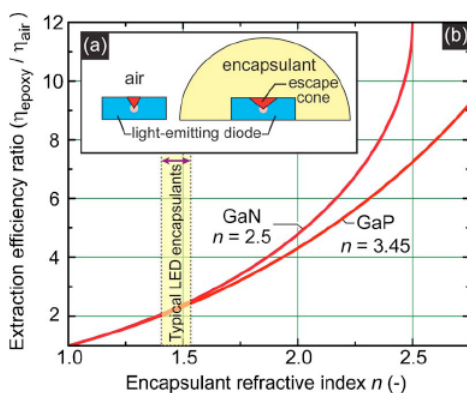


그림 3. (a) 캡슐이 있을 때와 없을 때 LED의 탈출원뿔(escape cone), (b) 캡슐 굴절률의 함수로서 GaN과 GaP에 대한 광추출 효율 비율.

- 13, 104 (2006).
4. D. W. Mosley, K. Auld, D. Conner, J. Gregory, X. Q. Liu, A. Pedicini, D. Thorsen, M. Wills, G. Khanarian, and E. S. Simon, *Proc. SPIE*, **6910**, 691017 (2008).
 5. K. C. Krogman, T. Druffel, and M. K. Sunkara, *Nanotechnology*, **16**, S338 (2005).
 6. R. D. Allen, G. M. Wallraff, D. C. Hofer, and R. R. Kunz, *IBM Res. Develop.*, **41**, 95 (1997).
 7. J. L. Regolini, D. Benoit, and P. Morin, *Microelectron. Reliab.*, **47**, 739 (2007).
 8. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Gruike, A. Abe, and D. R. Bloch, *Poly. Handbook, 4th ed.*, John Wiley & Sons, New York, 2005.
 9. N. Sadayori and Y. Hotta, U. S. Pat. 20040158021 (2004).
 10. T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, T. Yamamoto, and T. Takaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 50 (2000).
 11. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 5606 (2007).
 12. N. H. You, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 656 (2010).
 13. N. H. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *Polymer*, **50**, 789 (2009).
 14. C. A. Terraza, J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1510 (2008).
 15. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 4614 (2007).
 16. N. H. You, Y. Nakamura, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4886 (2009).
 17. N. H. You, N. Fukuzaki, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4428 (2009).
 18. N. Fukuzaki, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **43**, 1836 (2010).
 19. N. H. You, Y. Suzuki, D. Yorifuji, S. Ando, and M. Ueda, *Macromolecules*, **41**, 6361 (2008).
 20. S. Seesukphronrarak, S. Kawasaki, K. Kobori, and T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3073 (2007).
 21. S. Seesukphronrarak, S. Kawasaki, K. Kobori, and T. Takata, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2549 (2008).
 22. S. Matsumura, N. Kihara, and T. Takata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1869 (2004).
 23. H. G. Rogers, R. A. Gaudiana, W. C. Hollinsed, P. S. Kalyanaraman, J. S. Manello, C. McGowan, R. A. Minns, and R. Sahatjian, *Macromolecules*, **18**, 1058 (1985).
 24. J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, *Polym. J.*, **39**, 543 (2007).
 25. R. Okutsu, S. Ando, and M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 4017 (2008).
 26. R. Okutsu, Y. Suzuki, S. Ando, and M. Ueda, *Chem. Mater.*, **20**, 4017 (2008).
 27. N. H. You, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, *Polym. Chem.*, **1**, 480 (2010).
 28. T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, and T. Takata, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A36**, 1271 (1999).
 29. R. A. Minns and R. S. Gaudiana, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A29**, 19 (1992).
 30. M. A. Olshavsky and H. R. Allcock, *Macromolecules*, **28**, 6188 (1995).
 31. H. K. Shobha, H. Johnson, M. Sankarapandian, Y. S. Kim, P. Rangarajan, D. G. Baird, and J. E. Mcgrath, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2904 (2001).
 32. H. W. Ren, Y. H. Lin, and S. T. Wu, *Opt. Commun.*, **261**, 296 (2006).
 33. Y. Sun and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **100**, 073106 (2006).
 34. F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, and R. W. Siegel, *J. Appl. Phys.*, **103**, 083120 (2008).
 35. F. W. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, L. Hong, E. F. Schubert, and R. W. Siegel, *Proc. SPIE*, **6486**, 64861 (2007).
 36. J. L. H. Chau, Y. M. Lin, A. K. Li, W. F. Su, K. S. Chang, S. L. C. Hsu, and T. L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908 (2007).