

2차 비선형 광학 고분자

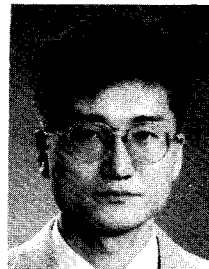
박 기 홍 · 김 낙 중

1. 서 론

최근 컴퓨터의 인터넷을 통하여 세계 각국간의 신속한 정보 교환이 가능하게 되어 정보통신의 세계화를 실감시킨다. 이러한 초고속 정보 통신망을 가능케 하는 것은 정보 전달 매체로서 광을 이용하는 광통신의 혜택이라 할 수 있다. 빛은 광섬유를 통하여 10^{14} Hz 라는 상상하기 어려울 만큼 빠르게 진동하면서 전자보다 훨씬 빠른 속도로 진행하기 때문에 이 빛에 많은 정보를 입력하여 신속히 전송하는 광통신은 현대의 필연적인 정보 통신 방법으로 자리를 잡고 있다. 광 정보 처리 시스템을 구현하는데 핵심 요소 중에 광학 스위치 및 광학 변조기가 있다. 2.5 Gbps까지의 광전송 시스템에서는 반도체 레이저를 직접 변조하여 사용하였으나 미래의 화상 회의, 고품위 텔레비전과 같은 초고속 화상 통신에는 10 Gbps 이상의 변조속도가 요구되기 때문에 이 경우에는 연속 발진 레이저와 외부 광변조기를 결합하여 사용하여야 한다. 현재의 외부 광변조기로 사용되는 LiNbO_3 와 같은 무기 결정은 그 소자의 생산 공정의 어려움으로 인한 고가격 때문에 다가오는 21세기의 막대한 정보 소자의 수요를 감당하기에는 한계가 있다고 예상된다. 보다 가공성이 우수하고 저가격으로 제조할 수 있는 광소자로서 유기 비선형 광학 재료가 가장 주목받고 있다. 이 중 2차 비선형 광학 특성 유기 고분자는 유기 용매에 용해시킨 후 원하는 기판위에 스핀 캐스팅에 의하여 넓은 면적의 균일한 박막을 제조할 수 있고 소자내의 광도파로의 제조도 매우 다양한 방법이 적용될 수 있다. 이러한 우수한 소자 가공성을 활용하여 차세대 광소자의 다층화 및 집적화에도 아주 유리한 장점을 가지고 있다. 또한 유기 고분자 재료는 무기 재료에 비하여 유전 상수가 작아서 LiNbO_3 보다 10배 이상 큰 250 GHz-cm의 대역폭 (bandwidth)을 갖는 광변조기를

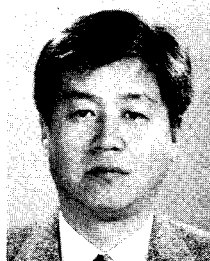
제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

유기 2차 비선형 광학 재료에 대해서는 국외에 많은 저서가 출간되어 있고¹ 학술지에도 수차례 review된 바 있다.^{2,3} 본고에서는 고분자를 이용한 비선형 광학 연구들을 재료 설계 측면에서 초기부터 최근까지 간략히 소개할까 한다. 본고의 2장에서 비선형 광학 특성, 응용, 그리고 측정법을 설명하고 3장에서 비선형 광학 고분자 재료의 그 동안의 발달사와 현황을 정리하여 보았고 4장에서 결론을 맺는다.



박기홍

1981~ 한양대학교 섬유공학과 학사
1985
1985~ 한양대학교 섬유공학과 대학원
1987 석사
1987~ 한국과학기술연구원 고분자연구
1990 구부 연구원
1990~ 동경공업대학(TIT) 유기재료
1994 공학과 박사
1995~ 한국과학기술연구원 고분자연구
현재 구부 Brain pool, 선임연구원



김낙중

1969~ 서울대학교 화학과 학사
1973
1976~ 서울대학교 화학과 대학원
1978 석사
1978~ Univ. of Texas at Austin
1983 박사
1983~ 한국과학기술연구원 고분자연구
현재 구부 선임연구원, 책임연구원
고분자설계 연구팀장

Second-order Nonlinear Optical Polymers

한국과학기술연구원 고분자연구부(Ki Hong Park and Nakjoong Kim, Division of Polymer Science, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

2. 2차 비선형 광학

2.1 2차 비선형 광학 특성과 응용

일반적인 광학 재료에 전장 E 가 가해질 때 유기되는 거시적인 분극 P 는 E 에 비례하게 된다. 그러나 레이저와 같은 강한 전계하에서는 비례 관계가 성립되지 않고 E 의 2, 3차항이 무시할 수 없게 된다. 이 경우의 ΔP 와 E 의 관계는 다음 (1)식으로 표기된다.

$$\Delta P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (1)$$

여기에서 $\chi^{(1)}$ 은 선형감수율, $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 은 각각 2차 및 3차 비선형 감수율이다. 4차 이상의 항은 너무 작기 때문에 무시되어 2차 및 3차 비선형 광학 효과가 중요하다.

한편 미시적으로 분자 1개를 본 경우 전장 E 가 가해질 때 유기되는 분자 쌍극자 에너지 $\Delta\mu$ 는 위의 분자 집합체와 같이 다음 (2)식으로 표기된다.

$$\Delta\mu = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (2)$$

여기에서 α 는 선형 분자 분극율, β , γ 는 각각 2차 및 3차 분자 초분극율이다. 이 때 중요한 점은 재료가 중심 대칭일 경우 β 와 $\chi^{(2)}$ 는 영의 값을 갖는다는 것이다. 따라서 2차 비선형 광학 특성을 이용하기 위하여는 β 가 큰 분자와 $\chi^{(2)}$ 가 큰 물질이 유리하고, 비대칭성 물질이어야 한다. 3차 비선형 광학 재료에서의 γ 와 $\chi^{(3)}$ 는 이러한 대칭성 제한이 없다.

선형 광학 재료는 광통신에서 빛을 전달하는 광 섬유, 광 도파로에 응용되고 있는 반면 2차 비선형 광학 재료는 주로 빛을 제어하는 데 응용성이 크다. 즉 2차 비선형 광학 효과 중 제 2고조파 발생 (Second Harmonic Generation; SHG)을 이용한 레이저의 이배 주파수의 응용 (주파수 변조 재료), Pockels 효과를 이용한 전기 광학 (Electro-optic; EO) 변조기 및 광학 커플러 (전기 광학 변조 재료), 그리고 비선형 광학과 광전도 현상을 이용한 홀로그램 (광굴절 재료)으로의^{4,5} 응용이 현재까지 가장 주목을 받아 많은 연구가 되고 있다.

특히 이중 유기물을 이용한 전기 광학 변조 재료가 가장 실용화 가능성이 높다. 전기 광학 효과는 레이저와 같은 빛이 비선형 광학 재료를 투과할 때, 이 재료에 전장을 가하면 굴절률의 변화를 초래, 즉 빛의 진행속도를 변화시키는 효과이다. Pockels 효과는 그 중 인가 전장과 굴절률이 비례하는 관계를 말한다. 이를 이용하여 빛의 차단 및 빛의 특성을 제어하는 광학 스위치 및 광학 변조기에 응용되고 있다.

비선형 광학 고분자를 사용하여 어떻게 광학 스위치로

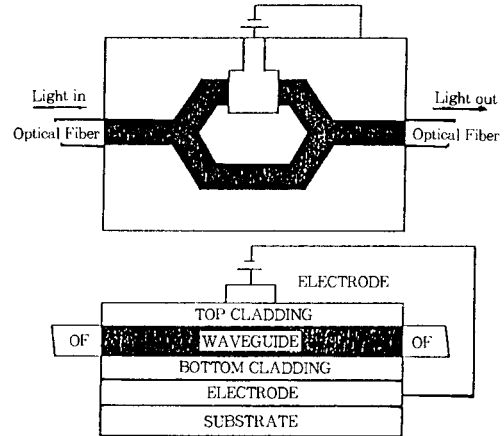


그림 1. Mach-Zehnder 간섭계형 도파로 변조기의 개략도 (상면 및 단면도).

이용되는지 그림 1의 일반적인 Mach-Zehnder 간섭계형 도파로 변조기의 개략도를 예를 들어 설명하면 이해가 쉽다. 일반적으로 광도파 소자는 빛이 진행하는 도파로와 빛의 전반사를 유도하는 완충층 (cladding layer)으로 구성되어 있다. 이를 위하여 비선형 광학 고분자를 전극층 위에 스핀 캐스팅하여 완충층/도파층/완충층으로 차례로 박막화한 후 광표백법⁶ 등과 같은 방법으로 광 도파로를 형성시킨다. 이것을 고분자의 유리 전이 온도 (T_g) 근처에서 외부 전장을 가하여 발색단의 분극을 한 방향으로 전장 배열시킨 후 전장을 가한 상태에서 냉각하여 그 배열된 분극을 동결시키는 방법으로 비선형 광학 특성을 갖는 광 도파로를 제조한다. 그 후 전극 형성 과정과 광 섬유를 접합하여 최종 소자를 제작한다. 광 도파로는 그림 1에서 보는 바와 같이 하나로 진행하다가 두 경로로 나뉘어져 다시 하나로 합쳐 진행하도록 제작되고, 두 경로의 도파로 중 한쪽 상층에만 전극을 만든다. 그 상-하층 전극에 전장을 가하지 않았을 경우 입사된 빛은 도중 두 경로로 나누어져 다시 합쳐지면서 서로 위상이 같으면 보강 간섭으로 빛의 강도는 입사광의 강도와 같게 진행된다 (switch on). 그러나 그 경로의 전극에 전장을 가하면 비선형 광학 재료의 Pockels 효과에 의하여 굴절률이 바뀌어져, 진행하는 빛의 진행 속도를 바꾼다. 어떤 세기의 전장 (V_π) 이 갈라진 두 도파경로에서 나온 빛의 위상차를 π 로 만들어 주면 합쳐진 두 빛은 서로 상쇄 간섭을 일으켜 출력되는 빛의 강도는 영이 된다 (switch off). 결국 전장에 의하여 빛의 진행을 switching할 수 있다. 이러한 빛의 on-off를 이용하여 빛에 정보를 실어 고속, 대용량으로 전송할 수 있게 된다. 광학 변조기의 반 파장 전압, V_π 는 일반적으로 다음 식으로 표기된다.^{7,44}

$$V_\pi = (\lambda/n^3 r_{33}) (t/LI) \quad (3)$$

여기에서 λ 는 사용 광원의 파장, n 은 굴절율, r_{33} 는 전기 광학 계수, l 는 전극간의 거리, L 은 전극의 거리, 그리고 Γ 는 overlap factor이다. 도파로 물질의 비선형성이 크면 클수록 π 의 위상차를 만드는 전압 (V_π)을 낮출 수 있고 L 도 짧게 할 수 있기 때문에 가격도 낮출 수 있다. 따라서 가능한 높은 비선형 광학 특성을 갖는 재료가 요망된다. 대략 V_π 는 5-15 V, L 은 1.5-3.0 cm의 범위에 있다.

2.2 2차 비선형 광학 특성의 측정

2차 비선형 광학 특성을 측정하는데 현재까지 여러 가지 방법이 제안되어 있다. 대표적인 제 2 고조파 발생 (SHG) 계수 (d_{33})의 측정에는 기판위에 박막 (수 μm)을 코팅한 시료가 이용되고, 입사되는 p 편광의 기본파에 의하여 출력되는 p, s 편광 성분의 제 2 고조파 강도를 측정한다.⁸ 절대값 측정에는 기본파 (보통 1064 nm의 YAG 레이저)가 발생되는데 제 2고조파 (532 nm)의 강도를 정확히 측정할 필요가 있기 때문에 d 값이 잘 알려져 있는 참조 시료로서 석영, 혹은 LiNbO_3 가 사용되고 있다. 가장 많이 사용되는 석영의 d_{11} 은 1064 nm에서 1.2×10^{-9} esu (0.49 pm/V)⁹이나 연구자마다 사용하는 값이 다소 다른 경우가 있어 주의를 요한다. 그리고 연구자에 따라 d_{33} 값 대신 2차 비선형 감수율, $\chi^{(2)}$ 로 발표하는 경우도 있다. $d_{33} = 1/2 \chi^{(2)}$ 라는 식이 이용된다.⁹

2차 비선형성의 기원이 되는 2차 분자 초분극율 (β)은 큰 광장 분산성을 갖는다. 따라서 측정 광장이 분자의 여기 상태의 에너지 준위에 근접하면 β 는 공명 효과에 의하여 더욱 증대되어 d_{33} 가 실제 값보다 증대된 값을 나타내게 된다. 따라서 흡수 스펙트럼이 다른 비선형 광학 재료의 특성을 비교할 때는 공명에 의한 증대 효과를 배제하여 논의하여야 한다. 이를 위하여 광장 분산 효과를 배제한 SHG 계수, $d_{33}(\omega \rightarrow 0)$ 는 two-level model에 의하여 간편히 다음 식으로부터 계산할 수 있다.¹⁰

$$d_{33}(\omega \rightarrow 0) = \frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2)} d_{33} \quad (4)$$

여기에서 ω 는 기본파 주파수, ω_0 는 $2\pi c/\lambda_{max}$, c 는 광속, λ_{max} 는 최대 흡수 파장이다.

전기 광학 (EO) 계수 (r_{33})는 필름의 수직 방향으로 전장을 가했을 때 일어나는 유전율 혹은 굴절율을 측정하여 구할 수 있는데, 방법으로는 simple reflection method,¹¹ electrooptic amplitude modulation,¹² interferometric method,¹³ prism coupling method¹⁴ 등 여러 가지 측정 방법들이 제안되었다. 이 중 Teng이 제안한 simple reflection 방법은 측정 시료의 제조가 용이하므로 가장 널리 사용되고 있고 그 후 수정된 다음 식으로부터

r_{33} 가 계산된다. 먼저 반사층으로 금 전극이 증착된 샌드위치형 박막 시료를 제조한다. 그 시료에 레이저 빔의 입사 각도를 45도로 조정하여 입사시키고 반사되어 나오는 s, p 편광파의 위상차를 Soleil-Babinet 보정기를 이용하여 측정한다. 그리고 전극에 전장을 가하여 그 주파수에서 변조된 빛의 세기를 lock-in amplifier로 측정한다.

$$r_{33} = \frac{3 \lambda I_m}{4 \pi V_m I_c n^2} \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\sin^2 \theta} \quad (5)$$

여기서 I_m 은 변조 되어 나온 빔의 진폭, V_m 은 주어진 교류 전압, I_c 는 최고 빔세기의 반값, θ 는 입사각, n 은 굴절율, λ 는 사용한 레이저의 파장을 나타낸다.

참고로 LiNbO_3 의 d_{33} 는 30 pm/V,¹⁵ r_{33} 는 31 pm/V의 값을 나타내고 있다.¹⁶

3. 유기 비선형 광학 재료

3.1 유기 비선형 광학 분자

무기 비선형 광학 재료의 대표적인 LiNbO_3 나 KTP 결정 등은 속박된 전자들이 원자내에서 변위를 일으키기 때문에 그 변위의 크기가 제한되어 있는 반면, 유기 물질들은 π -전자들에 의한 변위가 훨씬 크기 때문에 큰 분극을 유도할 수 있다. 유기 비선형 광학 발색단의 기본 구조는 요소 (urea)와 같이 양 말단에 각각 전자 주개와 전자 받개에 있는 구조이고, *p*-니트로아닐린 (NA)과 같이 전자 주개와 받개의 사이에 π -공액이 있는 구조는 π - π^* 전이에 의해서 더욱 높은 β 를 갖게 된다 (urea의 78배). 따라서 초기에는 러시아 연구자들이 발표한 2-메틸-4-니트로아닐린 (MNA)과 같이 큰 β 를 나타내면서 비대칭성인 유기 결정을 2차 조화파 발생 재료로 응용하고자 하는 많은 연구가 진행되었다.¹⁷ 아쉽게도 MNA는 큰 결정을 성장시키는게 쉽지 않았다. 그 후 많은 유기 물질들이 분말 SHG법 혹은 EFISH (Electric Field-Induced Second Harmonic)법에 의하여 2차 비선형 광학 특성이 측정되었다.¹⁸ 그 중 그림 2의 3-메틸-4-메톡시-4'-니트로스티벤 (MMONS)은 스티벤계 유도체 중에서 가장 큰 분말 SHG값 (urea의 1250배)과, d_{33} 가 68 pm/V의 큰 활성을 나타내고 있고, 게다가 1 cm³ 이상의 큰 결정을 클로로포름/에탄올 용액에서 성장시킬 수 있다.^{19,20} 또한 3-메틸-4-니트로피리딘-*N*-옥시드 (POM)는 분말 SHG값 (urea의 13배)이 그다지 크지 않으나 결정 성장이 쉬워 상업적으로 가치있는 유기 결정이다.²¹ 유기 결정을 제조를 위하여 solution, melt, vapor phase, Brigeman 등의 여러 가지 결정 성장법이 제안되어 있다. 그러나 유기 결정은 무기 결정과 같이 제조하는데 많은 시간을 소

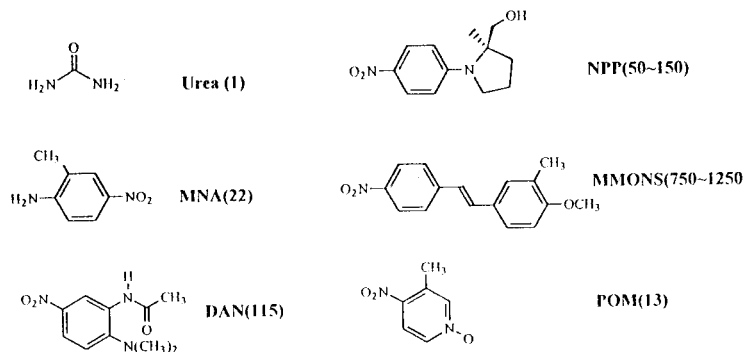


그림 2. 대표적인 비선형 광학 유기 결정 (괄호는 urea에 대한 분말 SHG 상대값).

요한다는 점, 낮은 용점 등이 단점이고 실제 분자 하나 자체는 높은 β 를 갖고 있으나 결정상태에서 점대칭성을 갖게 되어 결국 비선형 광학 특성이 소실되는 분자가 더욱 상당수이다.

높은 β 를 갖고 있으나 결정상에서 점대칭성을 갖는 물질 (예를 들어 NA, DANS)은 고분자와 함께 이용하여 그 비선형 광학 특성을 살릴 수 있다. 즉 발색단을 고분자에 분산시키거나, 고분자 측쇄 혹은 주쇄에 공유 결합 등 여러 형태로 도입하여 필름화한 후 전장에 의하여 발색단의 분극을 한 방향으로 배열하는 방법이 현재까지 가장 많이 사용되는 방법이다.

대표적인 발색단들의 화학 구조를 그림 3에 나타낸다. 전자 주개로서 $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{alkyl})_2$, $-\text{O-alkyl}$, 및 $-\text{S-alkyl}$ 기가, 전자 받개로서 $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$, 및 $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, 그리고 π -공액으로서 스티렌계 및 아조벤젠계 대표적이다. 발색단 중 이미 염료로서 상업화된 DR 1과 DR 19, 그리고 합성이 비교적 쉬운 DANS와 HEANS가 가장 많이 사용되고 있다. 스티렌계 및 아조벤젠계 발색단은 Eastman Kodak사의 Robello 연구진에 의하여 다양하게 개발되었다.²²

β 값은 양자 역학에 의하여 계산, 혹은 EFISH에 의하여 측정할 수 있고 이러한 data를 바탕으로 새로운 고효율 비선형 광학 발색단이 다수 제안되고 합성되었다. 그리고 최근 들어 $\mu\beta(0)$ 를 최대화하기 위하여는 전자 주개와 받개 세기의 각각 적절한 조합이 있다는 이론적 보고와 bond length alternation에도 밀접한 관계가 있다는 보고가 발색단 분자의 설계 측면에서 많은 관심을 끌었다.²³⁻²⁵ 발색단의 벤젠을 퓨란, 치오펜 등과 같은 방향족 복소환으로 치환하여 방향성 (aromaticity)을 감소시키면 기저 상태의 에너지 준위가 상대적으로 높아져 여기 에너지 준위와의 갭이 좁아지게 되고 이로써 초분극율, β 가 증가하게 된다.²⁶ 예를 들어 그림 3의 TCS에 비하여 치오펜이 하나 치환된 TCTS-6200은 $\mu\beta$ 가 2.5배 큰 6200×10^{-48} esu의 값을 나타내고 있다.²⁷ 또한 복소환계 전자 받개를 사용하고 공액 길이를 늘린 TB-2100이나

DCS-3900과 같은 발색단도 각각 높은 $\mu\beta$ 를 나타내고 있다.²⁸⁻³⁰ 그러나 대부분 $\mu\beta$ 가 아주 큰 발색단을 사용할 경우 λ_{max} , $\lambda_{\text{cut-off}}$ 도 장파장화하여 소자로 사용할 때 사용 광원인 1.31 혹은 1.55 μm 에서 흡수로 인하여 큰 광손실을 초래하게 된다. 즉 β 가 큰 발색단의 설계도 중요하지만 전기 광학용 재료의 실용적인 면을 생각하면 1.3 및 1.55 μm 에서 흡수 꼬리가 걸리지 않도록 하는게 중요하다. 특히 SHG용 재료에서는 더 낮은 532 nm 혹은 410 nm 영역에서 광 흡수가 없도록 가능한 λ_{max} 및 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 가 낮은 발색단을 사용하는게 바람직하다. 가시광 영역에서의 투명성과 비선형성이 우수한 발색단으로서 π - π^* 공액 대신 Si-Si 결합의 σ - σ^* 공액계를 이용한 예도 보고되었다.

최근 폴리이미드와 같이 높은 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스를 사용하면서 높은 전장 배열 온도에서 안정한 열 안정성 발색단들이 중요시되기 시작했다 (그림 4). 전자 주개로서 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 대신 $-\text{N}(\text{phenyl})_2$ 이 도입된 폴리이미드는 열안정성은 현저히 증가하였으나 이음사슬 (spacer)이 너무 강직하여 높은 활성은 나타내지 못했다.²⁹ EniChem사에서 많은 연구를 한 전자 받개로서 트리시아노비닐기를 도입된 발색단, TCTS-6200은 높은 비선형성뿐만 아니라 열적, 화학적 안정성이 상당히 개선되었다 할 수 있다.³⁰ π -공액으로서 기존의 스티렌 및 아조벤젠계 대신 방향족 복소환계 (이미다졸,³¹ 벤즈이미다졸,³² 벤즈옥사졸,³³ 치오펜³⁴ 등)를 사용하여 발색단의 열안정성을 향상시킨 연구도 보고되었다. 특히 π -공액계로서 방향족 복소환계를 사용한 경우 기존의 스티렌계, 아조벤젠계 발색단에 비하여 광적 안정성을 향상시킬 수 있어서 기대를 모으고 있다. 실제 광안정성 측면에서 아조벤젠계는 이성화에 의한 문제점이 제시되고 있고, 스티렌계에서도 1.3 μm 에서 서서히 표백 (bleaching)되는 문제점을 안고 있었다.

이상의 결과를 종합하여 최적의 발색단은 높은 β , 낮은 λ_{max} 와 $\lambda_{\text{cut-off}}$, 우수한 열적 및 광적 안정성, 양호한 용해성, 합성의 용이성 등을 모두 갖추어야 한다.

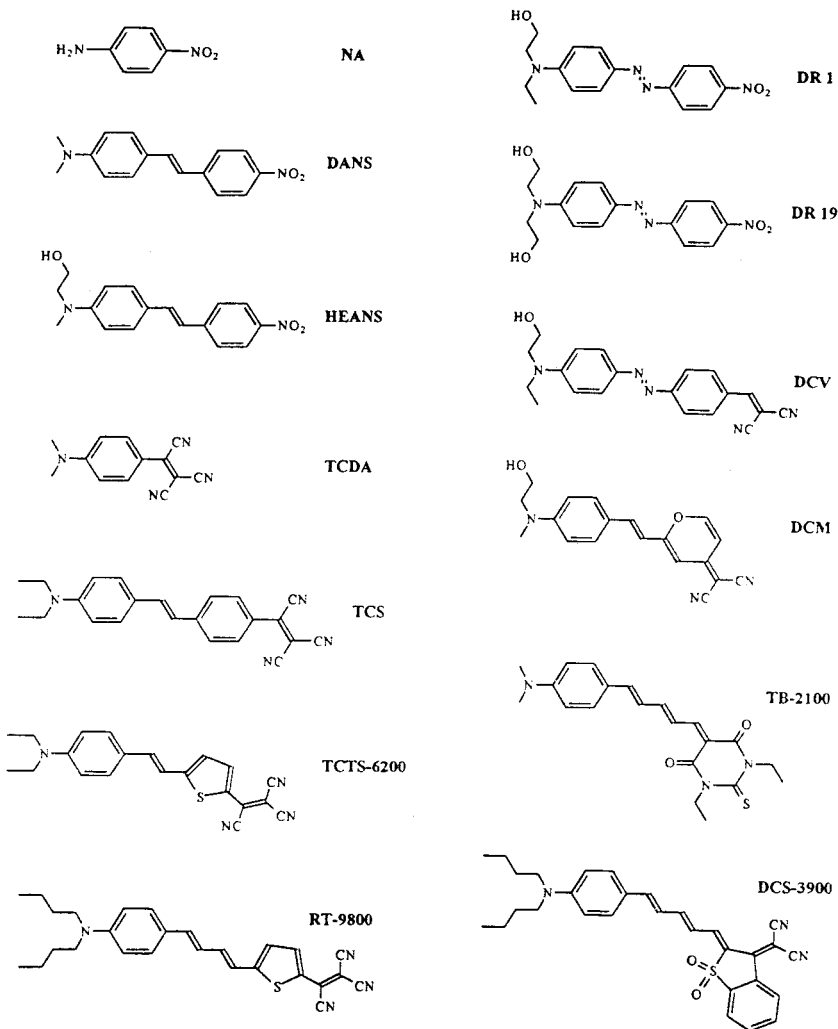


그림 3. 대표적인 비선형 광학 발색단.

3.2 전장 배열 고분자

유기 고분자는 스핀 캐스팅에 의하여 넓은 면적의 박막을 대량으로 생산할 수 있기 때문에 전기 광학 소자의 도파로를 제조하기에 아주 유리하다. 방법으로는 주인-손님계, 측쇄 고분자, 주쇄 고분자, 가교 고분자, 측쇄 가교 고분자 등 다양한 방법이 시도되었고, 사용된 고분자 매트릭스로서 PMMA, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리퀴놀린 등 다양하다.

바람직한 비선형 광학 고분자의 분자 설계를 위하여 앞에서 설명한 β 와 $\chi^{(2)}$ 의 다음 관계식을 살펴보자.

$$\chi_{zzz}^{(2)} = N f_z^{2w} f_z^w f_z^w \beta_z \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (6)$$

여기에서 N 은 비선형 광학 분자 밀도, f 는 국소 전기장

요소, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 는 폴링에 의한 영구 쌍극자 모멘트의 전장 방향으로의 배향도 ($= \mu E / 5kT$)로 표기되며 여기에서 kT 는 열에너지, E 는 poling field, μ 는 분자의 전기 쌍극자 모멘트이다. 결국 위 식에서도 알 수 있듯이 큰 $\chi^{(2)}$ 를 갖는 비선형 광학 고분자의 분자 설계는 큰 $\mu\beta(0)$ 값을 갖는 발색단을 사용하여 그 함유량을 올리면서 그들이 한 방향으로 잘 배열되도록 하는 것이 아주 중요하다.

3.2.1 전장 배열법

전술한 바와 같이 2차 비선형 광학 특성을 갖기 위하여는 전체의 계가 비점대칭성을 갖고 있어야 한다. 이를 위하여 발색단들이 움직일 수 있는 온도 즉 고분자 매질의 유리 전이 온도 부근에서 직류 전기장을 가하여 분극 배열시킨 후 전장의 인가하에서 냉각시켜 배향된 분극을 고정시키는 전장 배열법(폴링)이 이용되고 있다. 고분자 필름을 가운데 두고 양면에 직접 전극을 두어 폴링하는

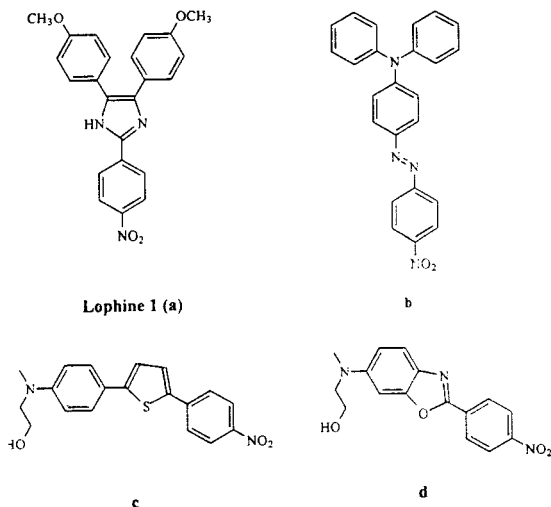


그림 4. 열안정성 비선형 광학 발색단.

접촉 전극 폴링 (contact electrode poling)에서는 주로 아래 전극으로 인듐-틴옥사이드 (ITO)가 증착된 유리판 위에 필름을 코팅한 후 그 위에 금을 증착하여 위 전극을 만드는게 일반적이다. 인가 전장의 세기는 매질 혹은 완충층의 종류에 의존하지만 대개 0.5-2.0 MV/cm이다. 전극 폴링에 사용하는 전극은 전기 광학 소자에서의 전극으로도 사용될 수 있기 때문에 제조 공정상 다음의 코로나 폴링 (corona poling)보다 유리하다. 코로나 폴링은 고분자 필름의 약 0.5-2.0 cm 위에 코로나 바늘 전극이나 선 전극 (팅스텐, 몰리브덴 등)을 놓고 아래 전극과의 사이에 5-15 kV의 전장 (폴링 전류 < 0.1 mA)을 가하여 필름 위에 이온을 코로나 방전시켜 필름에 전장을 가하는 방법이다. 폴리아미드산의 경화반응 (이미드화)과 같이 부산물이 발생하는 경우는 코로나 폴링이 적합하다. 이 코로나 폴링으로 접촉 전극 폴링으로는 얻을 수 없는 4 MV/cm의 고전장까지 가할 수 있다고 보고되어 있다.³⁵ 그외 실온에서 아조벤젠기의 트랜스-시스의 이성화를 이용하여 폴링하는 드문 예도 보고되었다.³⁶ 폴링 정도의 측정 은 자외선 분광계에 의한 폴링 전후의 흡광도 측정³⁷ 혹은 복굴절 측정법으로 다음 (7), (8)식에 의하여 각각 측정할 수 있다.³⁸

$$\Phi = 1 - (A_p/A_0) \quad (7)$$

여기에서 A_0 는 폴링전의 λ_{max} 의 흡광도, A_p 는 폴링후의 λ_{max} 의 흡광도이다.

$$\Phi = (n_{||} - n_{\perp}) / (n_{||} + 2n_{\perp} - 3n_0) \quad (8)$$

여기에서 $n_{||}$ 는 폴링 방향에 대하여 평행한 굴절율,

$n_{\perp}$ 는 폴링 방향에 대하여 수직인 굴절율, 그리고 n_0 는 폴링전의 등방성의 굴절율이다.

고분자를 이용한 비선형 광학 재료의 가장 큰 문제점 중의 하나는 폴링한 후 초기의 비선형 광학 활성이 시간이 지남에 따라 점점 감소하는 완화 현상이다. 즉 사용하는 고분자들의 유리 전이 온도가 상온 이상이기 때문에 상온에서 분자의 움직임이 동결되어 있다고는 하나 고분자내의 자유 체적은 존재하고 점탄성적인 고분자의 본성은 강제로 배향된 분극을 무질서화 하려고 한다. 분극 완화 거동은 초기의 비선형 광학 계수 ($r_{33}(0)$)와 시간 경과에 따른 비선형 광학 계수 ($r_{33}(t)$)의 변화를 측정하여 $r_{33}(t)/r_{33}(0)$ vs. 시간의 그래프로 간단히 관찰할 수 있다. 그리고 폴링후의 냉각 속도나 후 숙성 처리 (aging) 여부에 따라서도 완화 거동에 차이를 가져오므로 실험시 주의를 하여야 한다. 장기간 신뢰성 있는 소자로 사용하기 위하여 이러한 완화 현상은 필히 극복하여야 할 문제로 최근 분극 완화를 개선하기 위하여 높은 유리 전이 온도 고분자 혹은 가교 고분자를 이용한 연구가 가장 많이 진행되고 있다.

3.2.2 주인-손님계

가장 초기에 시도된 전장 배열 고분자는 무결정성 고분자에 비선형 광학 분자들을 분산시킨 필름을 전장에 의하여 배열시킨 주인-손님계 고분자이다. 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)에 DR 1을 최고 15 wt% 까지 분산시켰고 d_{33} 는 2.5 pm/V (1.58 μ m), r_{33} 는 2.5 pm/V (632 nm)의 낮은 값이 관측되었다.³⁹ 그후 여러 가지 비선형 광학 분자를 도핑하게 되었고 예를 들어 PMMA에 전자받개로 디시아노비닐기를 갖는 DCV를 사용한 경우 d_{33} 를 74 pm/V (1.58 μ m)까지 향상시켰다.⁴⁰ 그러나 배향된 분자를 속박하는 결합력이 빈약한 결과 실온에서 몇일 경과후 19 pm/V로 감소되어 소자로 이용하기에 치명적이다. 특히 소자 작동 온도가 높을 경우는 분극 완화 속도는 더욱 가속되어 버렸다. 따라서 높은 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스를 사용하여 분극 완화 현상을 최소화하려는 많은 시도가 있었다. 예를 들어 Amoco사의 Ultradel 4212의 폴리아미드산에 DR 1보다 $\mu\beta$ 가 1.6배 큰 DCM (그림 3)을 25 wt% 도핑한 후 폴링과 동시에 이미드화시켰을 경우 r_{33} 가 3.4 pm/V (830 nm)의 예상밖의 낮은 값이 관측됐지만 단시간에는 전기 광학 계수가 감소하지 않을 정도 열안정성이 향상되었다.⁴¹ 주인-손님계의 단점은 발색단 함유량이 높으면 높을수록 가소화 효과에 의하여 유리 전이 온도가 현저히 낮아지는 것이었다. 예를 들어 370 $^{\circ}$ C의 유리 전이 온도를 갖는 폴리아미드 (Hitachi사의 LQ-2200의 폴리아미드산으로부터)는 DR 1 발색단을 50 wt% 함유한 경우 133 $^{\circ}$ C까지 감소된다.^{41,42}

그리고 전술한 바와 같이 비선형 광학 고분자로서 폴리

이미드가 이용되면서 열에 안정한 내열성 발색단이 아주 중요하게 부각되었다. 폴링 및 이미드화할 때 200 °C 이상의 고온에서 발색단이 안정하여야 하기 때문이다. IBM 연구진들이 처음 제안한 열안정성 발색단이 **그림 4**의 Lophine 1이다. GE 사의 용해성 폴리에테리미드, Ultem ($T_g=210$ °C)에 Lophine 1을 20 wt% 도핑하여 170 °C에서 폴링한 경우 d_{33} 가 12 pm/V (1.06 μm)이었다. 그러나 아쉽게 Lophine 1은 200 °C 이상에서 승화성을 갖고 있었고, 이것 역시 26 wt% 함량에 유리 전이 온도가 150 °C로 감소하였다.

최근 폴리이미드외에 열안정성 고분자로 잘 알려진 폴리퀴놀론에 RT-9800 (**그림 3**, $\mu\beta=9800 \times 10^{-48}$ esu)을 20 wt% 도핑한 경우 r_{33} 가 45 pm/V (1.3 μm)의 높은 활성을 나타내었고, 80 °C, 2000 시간후 26 pm/V를 유지하는 것으로 보고된 바 있다.⁴³ 현재까지 보고된 것 중 가장 높은 전기 광학 계수는 폴리카보네이트와 DCS-3900 (**그림 3**, $\mu\beta=3900 \times 10^{-48}$ esu)의 주인-손님계로서 r_{33} 가 LiNbO_3 보다 훨씬 높은 55 pm/V (1.3 μm)가 달성되어 있다.²⁸ 그러나 폴리카보네이트의 유리 전이 온도(약 80 °C)가 낮기 때문에 열안정성에 문제점이 많다.

3.2.3 측쇄 고분자

주인-손님계의 분극 완화를 막고 더욱 높은 활성을 실현하기 위하여 비선형 광학 분자가 측쇄로 결합된 측쇄 고분자가 가장 많은 주목을 끌었다. 기본적인 구조는 주쇄 고분자에 측쇄로 이음 사슬과 발색단이 화학적으로 결합되어 있는 구조이다. 본고에서는 편리상 발색단의 양쪽 말단이 주쇄에 결합되어 있는 주쇄 고분자외에는 모두 측쇄형 고분자로 분류하였다. 측쇄형 고분자는 주인-손님계에 비하여 비선형 광학 발색단의 결정화, 상분리, 표면 이동(migration)이 일어나지 않고 함유 농도를 높일 수 있을 뿐 아니라 발색단의 움직임이 주위의 고분자 사슬에 의하여 제약을 받기 때문에 분극의 완화를 막을 수 있다. 측쇄 고분자계에서도 손님-주인계에서와 같이 발색단의 함유량이 많아질수록 고분자의 유리 전이 온도의 감소를 초래한다. 미국의 Hoechst-Celanese사를 비롯하여 국내에서도 소자 제작에 가장 많이 사용된 물질은 PMMA 주사슬에 HEANS가 결사슬로 붙어 있는 고분자(P2ANS/MMA=50/50, $T_g=138$ °C)이었다. PMMA 공중합체의 발색단의 배열도는 주인-손님계에 뒤떨어졌지만 실온에서의 시간 안정성은 현저히 증가하였다. 전기 광학 계수는 일반적으로 16-20 pm/V (1.3 μm)이지만 폴링에 따라 약 40 pm/V까지 가능하다고 한다.⁴⁴ 그러나 P2ANS 공중합체는 고온에서 장시간후 전기 광학 계수가 감소되는 점, 1.3 μm 에서 표백되는 점, 그리고 스티벤벤계 발색단의 광전도 현상으로 인한 DC drift가 문제시되고 있다.

아조계로서 최근 발표된 인돌린 아조벤젠 발색단이 함유

된 MMM 공중합체(Hoechst Celanese 사)가 1.9 MV/cm의 전장으로 폴링했을 때 r_{33} 가 42 pm/V (1.3 μm)의 높은 활성을 나타내었다.⁴⁵

한편 보다 높은 r_{33} 를 갖는 고분자를 제조하기 위해서 많은 고효율 발색단들이 합성되어 측쇄 고분자에 도입되었다. 높은 $\mu\beta$ 값을 갖는 TCTS가 도입된 비닐 단량체를 사용하여 PMMA 공중합체가 시도됐으나 트리시아노비닐기의 라디칼 트랩 효과에 의하여 고분자를 얻기 어려웠다.⁴⁶ 라디칼 중합에서는 니트로기를 비롯한 전자 받개기들이 라디칼과 반응하기 때문에 고분자량을 얻기가 어려운게 단점이라 할 수 있다. 따라서 비선형 광학 고분자의 중합은 통상의 라디칼 중합 조건보다 개시제의 양을 약간 많이 투입하여야 한다. 결국 PMMA 공중합체에 트리시아노비닐기를 나중에 도입하는 방법이 시도되어 r_{33} 가 23 pm/V (1.3 μm)가 측정되었으나 발색단 함량 12%에 그치게 아쉽다.⁴⁷ 그 외 DR 19가 도입된 폴리에스터,⁴⁸ 폴리포스파젠,⁴⁹ 폴리말레이미드⁵⁰ 등이 보고되어 있다. 그리고 가장 문제시되고 있는 분극 완화 거동을 막기 위하여 폴리우레탄이나 폴리아미드의 수소 결합도 자주 이용되었다.⁵² 그러나 -OH, -NH와 같이 수소 결합을 할 수 있는 관능기는 광학 손실을 고려하여 피하는게 바람직하다. 그외에 고분자 반응, 즉 고분자 주쇄에 발색단을 그라프트시켜 얻는 방법이 있다.⁵¹

최근 측쇄형 폴리이미드를 사용하여 열안정성을 개선시킨 연구가 주목을 받고 있다. 특히 폴리이미드는 분자 설계에 따라 고내열성과 200 °C 이상의 높은 유리 전이 온도를 갖고 있기 때문에 분극 완화를 현저히 줄일 수 있고 게다가 CF_3 기 함유 단량체들을 사용하는 등의 방법으로 광학 진행 손실을 줄일 수 있어 아주 유망한 광학 재료이다. 비선형 광학 폴리이미드의 합성에는 **그림 5**에서 보는 바와 같이 크게 3가지 방법이 있다.

- 1) 비선형 광학 발색단을 함유하는 산무수화물 혹은 디아민으로부터 중합하는 방법,
- 2) *N,N*-치환 아닐린을 함유한 폴리이미드를 테트라시아노에틸렌(TCNE)과 반응시켜 전자 받개로서 트리시아노비닐기를 도입하는 방법,
- 3) 히드록시기를 함유하는 폴리이미드를 합성한 후 발색단의 지방족 히드록시기와 미쯔노부 반응(Mitsunobu Reaction)에 의하여 발색단을 도입하는 방법 등이 알려져 있다.

1)의 방법은 가장 전형적인 2 단계 폴리이미드 합성법으로 가장 확실한 구조를 갖는 폴리이미드가 얻어질 수 있다. 그러나 단일 화학적 이미드화후의 폴리이미드가 용매에 녹지 않을 경우에는 폴리이미드산을 필름 캐스팅한 후 고온에서 이미드화를 하여야 하는데 이때 스티벤벤 발색단의 분해를 초래할 수 있다는게 단점이다. 발색단 함유 단량체들의 합성을 간략히 소개한다. 산무수화물의 합성

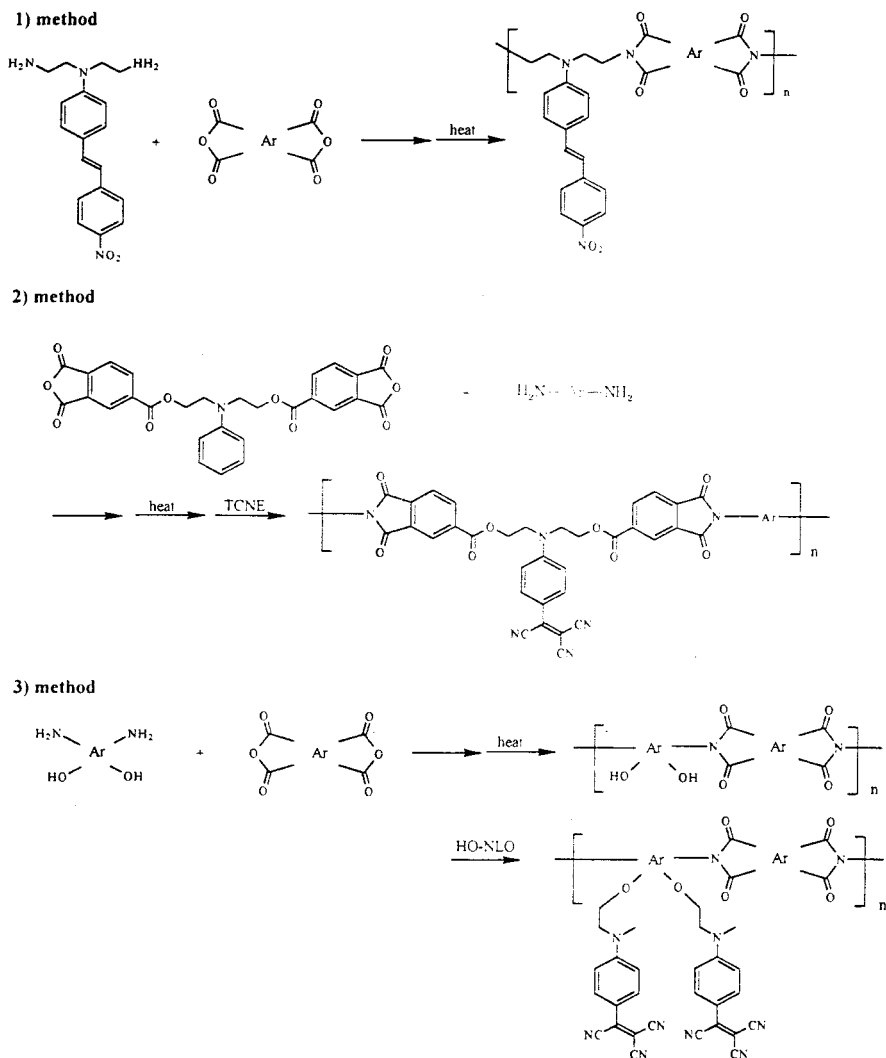


그림 5. 비선형 광학 활성 폴리이미드의 합성 방법.

은 비선형 광학 활성 디올과 trimellitic anhydride chloride를 축합 반응하여 쉽게 얻을 수 있으나 단량체의 정제는 그다지 쉽지 않다.⁵³ 비선형 광학 활성 디아민의 합성은 시카고 대학의 Yu 연구팀이 많은 성과를 올렸는데, 먼저 디올과 프탈릭 이미드를 미쯔노부 반응시킨 후 hydrazinolysis하여 만드는 방법,⁵⁴ 디아민 화합물을 이미드로 보호시킨 후 미쯔노부 반응으로 발색단을 도입하고 탈보호하는 방법,^{34,55} 디니트로 화합물을 미쯔노부 반응으로 발색단을 도입하고 환원하는 방법⁵⁶ (전자 받게로서 니트로기는 불가) 등이 알려져 있다. 위에서 보는 바와 같이 미쯔노부 반응은 비선형 광학 활성 디아민이나 폴리이미드 합성에 아주 유용한 합성 방법이다.

2) 방법은 고분자 반응에도 불구하고 트리시아노비닐기의 치환율은 아주 높다. 예를 들어 2) 방법에 의한 폴

리이미드의 전기 광학 계수는 8-16 pm/V (0.83 μm)의 범위이었고 시간 안정성도 아주 우수하였다.^{30,46} 이들 중 열 이미드화 대신 화학적 이미드화한 몇 가지 폴리이미드는 유기 용매에 잘 용해하여 곧바로 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 그리고 3)의 방법은 미국 ROITech사에서 주력한 방법으로, 어려웠던 단량체 합성 단계를 피할 수 있고, 도입할 수 있는 여러 가지 발색단의 선택의 폭이 커진 점, 게다가 치환율도 아주 높고 발색단을 치환한 후에 이미드화할 필요가 없기 때문에 아주 진보된 제법으로 평가된다.⁵⁷ L-형태의 발색단을 갖는 ROITech사에서 최근 개발한 "Optimer" (그림 6)는 r_{33} 가 12 pm/V의 비선형성을 갖고 있다. 전기 광학 계수가 아주 크지는 않지만 주쇄가 전 방향으로 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 유리 전이 온도를 갖고 내열성이 가장 우수한 비선형 광학 재료로 평가된

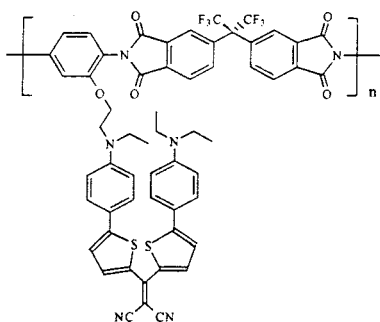


그림 6. 폴리이미드, Optimer의 화학 구조.

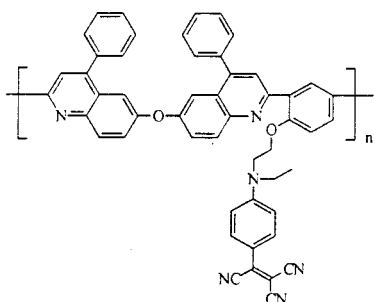


그림 7. 비선형 광학 활성 폴리퀴놀린.

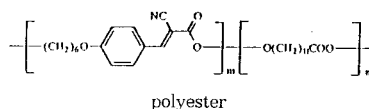
다.⁵⁸ 그리고 최근 디올과 디이미드간의 미쯔노부 반응에 의하여 비선형 광학 폴리이미드를 합성한 바 있는데 이 방법은 직접 한 단계로 폴리이미드를 얻을 수 있는 점이 큰 특징이다.⁵⁹

폴리이미드와의 내열성 고분자로서 그림 7과 같이 최근 폴리퀴놀린을 이용한 축쇄형 비선형 광학 재료가 흥미롭다.⁶⁰ 위의 폴리이미드 2) 제법과 같이 나중에 트리시아노비닐을 도입하여 ¹H-NMR로 확인한 결과 90% 이상 치환되었다. 200 °C 부근의 높은 유리 전이 온도를 갖고 r_{33} 도 16 pm/V (0.83 μ m)의 양호한 값을 나타내었고 이 값은 80 °C, 500 시간후 80%가 유지되었다.

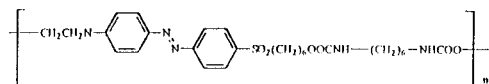
그외 축쇄형 고분자로서 액정 고분자와⁶¹ LB 단분자막⁶² 등은 폴링시킬 필요가 없는 것이 큰 장점이지만 광산란, 복잡한 제조 공정 때문에 실용성은 전장 배열 고분자보다 멀다고 판단된다.

3.2.4 주쇄 고분자

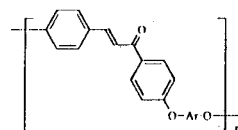
주쇄 고분자는 그림 8에서 보는 바와 같이 발색단의 양 말단이 고분자의 주쇄에 결합된 형태이므로 폴링할 때나 폴링한 후에도 발색단의 움직임이 상당히 제약을 받게 된다. 즉 폴링은 어려우나 완화는 잘 일어나지 않는 특징이 있다. 또한 고분자 사슬의 선형성이 우수하기 때문에 축쇄 고분자에 비하여 필름의 역학적 특성이 우수하다. 강직한 발색단이 주쇄에 결합되어 있기 때문에 용해도가 낮은 것이 단점이다. 그림 8의 폴리에스테르나 폴리우레탄과 같이 긴 지방족 단량체와 공중합하여 배열도와 용해성



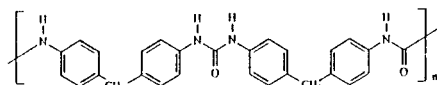
polyester



polyurethane



polyether



polyurea

그림 8. 비선형 광학 활성 주쇄 고분자.

을 향상시키고자 하였다. 합성은 AA와 BB형의 단량체, 혹은 AB형의 단량체로부터 중부가 혹은 중축합에 의하여 폴리에스테르,⁶³ 폴리에테르,⁶⁴ 폴리우레탄,⁶⁵ 폴리우레아⁶⁶ 등이 얻어진다. 이들 중 폴리에테르는 $\lambda_{cut-off}$ 가 410 nm, 폴리우레아는 $\lambda_{cut-off}$ 가 300 nm 이하로서 광학적으로 아주 투명하기 때문에 SHG용 재료로서 많이 연구되고 있다.

3.2.5 가교고분자

분극 완화 현상을 최소화하려는 목적으로 많이 시도된 방법중 가장 효과적인 것은 가교 고분자를 이용하는 것이다. 고분자 주쇄와 주쇄 혹은 주쇄와 측쇄간의 화학적으로 공유 결합을 만들어 발색단 분자들의 움직임을 최대한 결박하기 때문에 완화 거동을 막는데 아주 효과적이다. 그러나 가교로부터 발생될 수 있는 가교의 불균일도, 수축, 접착, 역학적 스트레스, 용매 제거 등 제조 공정시 고려해야 할 제반 문제는 그만큼 증가한다는 것을 숙지하여야 한다. 가교 방법으로는 열 혹은 광에 의한 방법으로 구분된다.

열가교로서 에폭시-아민계, 에폭시-히드록시계, 히드록시-이소시아네이트 가교계 등이 많이 이용되었다. 초기의 가장 간단한 에폭시계로서 비스페놀 A형의 비스에폭시와 다관능 디아민 (경화제)에 DANS와 함께 경화시키는 손님-주인계이었다.⁶⁷ 열안정성은 현저히 향상하였지만 d_{33} 는 0.4 pm/V (1.06 μ m) 정도로 작았다. 이러한 가교 고분자에서도 손님-주인계는 여전히 발색단의 농도

를 높이기 어렵고 발색단의 속박이 물리적이어서 결국 분극 완화 현상이 서서히 일어나는 단점이 있었다. 그 후 발색단이 화학적으로 공유 결합되어 있고 히드록시기 함유 측쇄 고분자를 비스에폭시로 사슬간 가교 다리를 만들어 주는 방법으로 d_{33} 가 실온에서 350 시간후 10% 감소 (손님-주인계에서는 30%)되는 등 더욱 개선되었다.⁶⁸ 또한 발색단이 화학적으로 결합될 수 있도록 아민 함유 발색단-에폭시 가교제를 사용하여 발색단의 함량을 올릴 수 있었고 아조 벤젠계 발색단을 사용한 경우 d_{33} 가 14.3 pm/V (1.06 μm)까지 향상시켰다.⁶⁷ 그러나 이것 역시 발색단의 $\mu\beta$ 값에 의한 잠재력과 함유량을 고려할 때 예상치에 못미치는 특성으로 평가된다. 그 후 SHG 계수와 열안정성은 꾸준히 향상되었고 DR 19가 68% 함유된 열가교형 폴리우레탄에서 d_{33} 가 223 pm/V의 아주 높은 값을 기록하였다.⁶⁹ 그외에 에틸닐 (ethynyl) 기를 함유한 폴리아미드의 열가교제,⁷⁰ 폴리말레안하이드리드간의 디아민 가교제에 의한 폴리말레아미드의 열가교제도 보고된 바 있다.⁷¹

열경화 반응에서는 풀링을 시키는 온도 혹은 그 이하의 온도에서도 열 경화 반응이 동시에 일어날 수 있으므로 분극 배열을 최대화시키기 어려운 점이 지적되었다. 즉 바람직한 열 경화 반응으로는 풀링 온도에서는 가교가 일어나지 않고 그보다 높은 온도에서 가교가 일어나는 분자 설계가 중요하다. 최근 가교제를 투입하지 않은 1성분계 자기 가교형 글리시딜 메타아크릴 공중합체는 가교 온도가 유리 전이 온도 이상이기 때문에 풀링할 때는 가교 반응이 느려서 전장 배열을 극대화시킬 수 있었다.⁷²

전술한 바와 같이 풀링하면서 배열이 되기 전에 일어나는 열 가교 반응을 가능한 최대 억제시키기 위하여 그리고 가교할 때의 고온에서 가급적 발색단의 열 분해를 최소화시키기 위하여 광화학적 가교 방법이 아주 유망하다. 광화학적 가교도 초기에는 손님-주인계로 시작하였고, 그 후 발색단이 결합된 다관능성 아크릴레이트 혹은 메타아크릴레이트가 사용되었고, 발색단 함량을 늘리기 위하여 이관능성 메타아크릴레이트 발색단으로부터 호모 폴리머도 시도된 바가 있다. 그 후 메타크릴레이트를 함유한 디올 발색단과 diacid 혹은 diisocyanate를 중합하여 이로부터 얻어지는 폴리에스테르와 폴리우레탄을 나중에 광가교하는 방법으로 $\chi^{(2)}$ 가 60 pm/V가 측정되었고 열안정성도 아주 우수하였다.⁷³ 그리고 2+2 부가에 의한 광가교 반응으로는 잘 알려진 신나모일기를 이용한 예가 다수 보고되어 있다. 예를 들어 폴리비닐시나메이트와 신나모일기 함유 발색단의 혼합계,⁷⁴ 측쇄 신나모일기 함유 PMMA 공중합체, 주쇄 신나모일기 함유 폴리에스터 등이다. 예를 들어 DR 19의 발색단과 주쇄에 신나모일기를 함유한 그림 9의 광가교형 폴리에스터의 경우 d_{33} 가 250 pm/V의 아주 높은 값을 기록하였고 풀링 후 1000

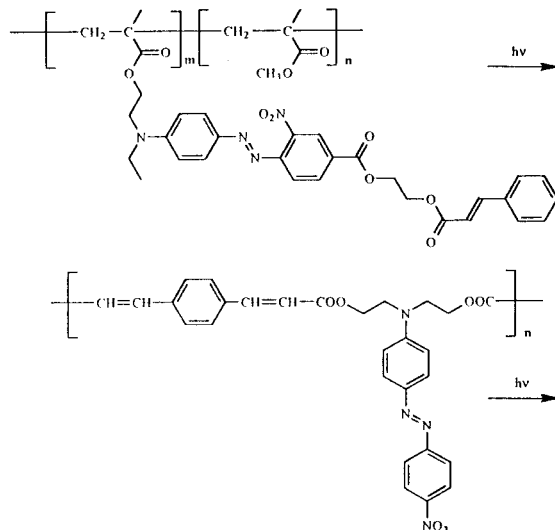


그림 9. 비선형 광학 활성 광가교 고분자.

시간 경과후 80-90% 그 값이 유지되는 우수한 열안정성을 보였다.⁶⁹ 이 값은 고분자의 λ_{max} 가 470 nm으로 공명 효과에 의한 증대된 값이기 때문에 two-level model의 (4)식에 의하여 과장 분산이 없는 $d_{33}(0)$ 를 계산하여도 44 pm/V로 아주 큰 활성을 예상할 수 있다. 라디칼 중합의 경우 그림 9와 같이 발색단과 신나모일기를 동시에 함유한 비닐 단량체로부터 중합한 예가 최근 보고되었다.⁷⁵ 이러한 광가교에서 주의하여야 할 점은 광조사시 발색단의 변색 즉 분해를 야기하는 경우가 있으므로 광조사 시간을 단축하거나 여과된 장파장 광원을 사용하는 점등을 충분히 고려하여야 한다.

그외 가교 고분자로서 졸-겔 방법에 의한 유리상의 비선형 광학 재료가 많이 연구되고 있다.⁷⁶ 졸-겔 방법으로 비교적 저온에서 3차원 가교 구조의 유리질 고분자가 제조되므로 비선형 광학 발색단의 분극완화를 막는데는 유리한 제법이다.

4. 결 론

간단히 그동안의 2차 비선형 광학 고분자의 연구 결과와 문제점들을 정리하여 보았다. 비선형 광학 고분자에 대한 10년 이상의 다각적인 물질 연구를 통하여 초기 연구 결과에 비해서는 기본적인 물질들이 상당히 개선되었다. 그동안의 연구는 경쟁 상대인 LiNbO_3 에 비하여 높은 비선형 광학 계수 (>30 pm/V)와 열안정성의 개선으로만 연구 방향이 치우쳐 있었다. 그 두 가지 특성이 가장 중요한 것은 사실이나 그외에도 풀어야 할 많은 문제점들이 남아 있다. 특히 광안정성 (광굴절, 광전도, 광산화가

없어야 함), 1.31과 1.55 μm 에서의 광학 손실 등의 문제들을 해결하여 장기간 신뢰성 있는 재료가 요망된다. 그리고 우수한 고분자 광학 재료와 함께 이를 뒷받침할 packaging기술 또한 절실히 필요하다. 기존의 물질들의 문제점들을 면밀히 파악하여 보다 개선된 새로운 물질을 창출, 그 중 가능성 있는 재료를 선정하고, 곧바로 소자에 적용하여 좀 더 개선되어야 할 점들이 다시 새로운 분자 설계로 되먹임(feedback)되는 연구 조건이 절실히 요구되는 시점이라 생각한다. 그동안 국내의 여러 연구진들이 이러한 물질 개발 및 소자 분야의 연구가 활발히 이루어져 최근에는 거의 세계적인 수준에 도달되어 있다고 판단된다. 다가오는 21세기에 국내에서 개발된 고분자 광학 변조 소자가 세계의 광통신을 연결하는 역할을 담당하게 되기를 기대한다.

참 고 문 헌

- (a) D. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials and Crystals*, Academic Press, Orlando, FL, 1987. (b) P. Prasad and D. Williams, *Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1991. (c) D. Williams, *In Materials for Nonlinear Optics-Chemical Perspectives*, S. R. Marder Eds, American Chemical Society, Washington, 1991.
- (a) D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31 (1994). (b) T. J. Marks and M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 155 (1995).
- J. Z. Kim, *Polym. Sci. and Tech.*, **5**(5), 447 (1994).
- Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, and M. K. Casstevens, *Adv. Mater.*, **8** (2), 111 (1996).
- L. Yu, W. K. Chan, Z. Peng, and Ali Gharavi, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 13 (1996).
- J.-J. Kim, T. Zyung, W.-Y. Hwang, and M.-C. Oh, *Korean J. of Chem. Eng.*, **13** (2), 187 (1996).
- A. Buckley, J. P. Riggs, J. B. Stamatoff, and H. N. Yoon, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, J. Messier et al. Ed., Kluwer Academic Press, p. 447-459, (1991).
- J. Jerphagnon and S. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1667 (1970).
- (a) J. Jerphagnon and S. Kurtz, *Phys. Rev. B*, **1**, 1739 (1970). (b) T. Wada, *Kobunshi*, **45**, 682 (1996).
- M. Kaurannen, T. Verbiest, C. Boutton, M. N. Teerenstra, K. Clays, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, and A. Persoons, *Science*, **270**, 966 (1995).
- (a) C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (18), 1734 (1990). (b) Y. Shuto and M. Amano, *J. Appl. Phys.*, **77** (9), 4632 (1995).
- R. Wu. et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **59** (12), 1574 (1969).
- J. L. Stevenson et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, L13 (1973).
- W. H. G. Horsthuys et al., *Appl. Phys. Lett.*, **55** (7), 616 (1989).
- M. Choy and R. Byer, *Phys. Rev. B*, **14**, 1693 (1976).
- I. Kaminow, *An Introduction to Electrooptic Devices*, Academic Press, New York, p. 56, 1974.
- (a) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, and J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523 (1979). (b) G. F. Lipscomb, A. F. Garito, and R. S. Narang, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1509 (1981).
- D. F. Eaton, *Science*, **253**, 281 (1991).
- W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese, and S. H. Stevenson, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 93 (1989).
- J. D. Bierlein, N.-K. Cheng, Y. Wang, and W. Tam, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 423 (1990).
- J. Zyss, D. S. Chemia, and J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4800 (1981).
- (a) D. R. Robello, *J. Polym. Sci.*, **28**, 1 (1990) (b) A. Ulman, C. S. Willand, W. Kohler, D. R. Robello, D. J. Williams, and L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7083 (1990). (c) D. R. Robello, P. T. Dao, J. Phelan, J. Revelli, J. S. Schildkraut, M. Scozzafava, A. Ulman, and C. S. Willand, *Chem. Mater.*, **4**, 425 (1992). (d) D. G. Robello, P. T. Dao, J. S. Schildkraut, M. Scozzafava, E. J. Urankar, and C. S. Willand, *Chem. Mater.*, **7**, 284 (1995).
- S. M. Risser, D. N. Bertan, and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7719 (1993).
- (a) S. R. Marder, J. W. Perry, *Science*, **263**, 706 (1994). (b) S. R. Marder et al., *Science*, **263**, 511 (1994). (c) C. B. Gorman and S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 11297 (1993).
- C. B. Gorman and S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **7**, 215 (1995).
- L.-T. Cheng, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, J. Messier et al. Ed., Kluwer Academic Press, p. 121-136, 1991.
- P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, and S. R. Marder, *Chem. Commun.*, **115**, 7719 (1993).
- (a) M. Ahlheim et al, *Science*, **271**, 335 (1996). (b) S. Gilmour, A. K.-Y. Jen, S. R. Marder, A. J. Neissink, J. W. Perry, J. Skindhoj, and Y. M. Cai, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **328**, 485 (1994).
- T. Verbiest, D. M. Burland, M. C. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, and W. Volksen, *Science*, **268**, 1604 (1995).
- A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, Y. Cai, R. M. Mininni, J. T. Kenny, E. S. Binkley, and L. R. Dalton, *SPIE*, **2285**, 49 (1994).
- R. D. Miller, K. M. Betterton, D. M. Burland, V. Y. Lee, C. R. Moylan, R. J. T. Weig, C. A. Walsh, and W. Volksen, *SPIE*, **2042**, 354 (1994).
- E. M. Cross, K. M. White, R. S. Moshrefzadeh, and C. V. Francis, *Macromolecules*, **28**, 2526 (1995).
- (a) K. H. Park, W. S. Jahng, S. J. Lim, and N. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 27 (1996). (b) K. H. Park, W. S. Jahng, S. J. Lim, S. Song, D.-H. Shin, and N. Kim, *Reactive & Functional Polymers*, **30**, 375 (1996).
- D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11680 (1995).
- A. Knoesen, N. Molau, D. Yankelevich, M. Mortazavi, and A. Dienes, *Int. J. Nonlinear Opt. Phys.*, **1**, 73 (1992).
- (a) Z. Sekkat C.-S. Kang, E. F. Aust, G. Wegner and W. Knoll, *Chem. Mater.*, **7**, 142 (1995). (b) Z. Sekkat, and

- M. Dummont, *Appl. Phys. B*, **54**, 486 (1992).
37. R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. J. Tweig, J. D. Swalen, G. C. Bjorklund, and C. G. Wilson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1239 (1990).
38. R. Page, M. Jurich, B. Reck, A. Sen, R. Tweig, J. Swalen, G. C. Bjorklund, and C. Wilson, *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1239 (1990).
39. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 968 (1987).
40. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schilling, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
41. S. Ermer, J. Valley, R. Lytel, G. Lipscomb, T. Vanack, D. Girtton, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2272 (1992).
42. J. Valley, J. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. Binkley, J. Kenney, G. Lipscomb, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 160 (1992).
43. Y. M. Cai and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (3), 299 (1995).
44. S. Jacobson, P. Landi, T. Findakly, J. Stamatoff, and H. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 649 (1994).
45. I. McCulloch, H.-T. Man, B. Marr, C. C. Teng, and K. Song, *Chem. Mater.*, **6** (5), 611 (1994).
46. K. J. Drost, A. K.-Y. Jen, and V. P. Rao, *Chemtech, Sept.*, **16** (1995).
47. K. J. Drost, A. K.-Y. Jen, V. Pushkara, and R. M. Mininni, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 517 (1994).
48. Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, and L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1131 (1991).
49. H. Allcock, A. Dembek, C. Kim, R. Devine, Y. Shi, W. Steier, and C. Spangler, *Macromolecules*, **24**, 1000 (1991).
50. D. H. Choi, S. Song, T. S. Lee, S. Y. Park, and N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 9 (1996).
51. (a) C. Weder, P. Neuenschwander, U. W. Suter, P. Pretre, P. Kaatz, and P. Gunter, *Macromolecules*, **27**, 2181 (1994). (b) N. Nemoto, F. Mitata, and Y. Nagase, *Chem. Mater.*, **8**, 1527 (1996).
52. (a) I. McCulloch, R. DeMartino, R. Keosian, T. Leslie, and H.-T. Man, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 687 (1996). (b) D. R. Robello, R. J. Perry, and E. J. Urankar, *Macromolecules*, **26**, 6940 (1993).
53. (a) S. Yokohama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 295 (1993). (b) S. Yokohama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, **9**, 1086 (1993).
54. Z. Peng and L. Yu, *Macromolecules*, **27**, 2638 (1994).
55. D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *Macromolecules*, **28**, 784 (1995).
56. D. Yu and L. Yu, *Macromolecules*, **27**, 6718 (1994).
57. T.-A. Chen, A. K.-Y. Jen, and Y. Cai, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7295 (1995).
58. R. Dagani, *C & EN*, March, 22 (1996).
59. K.-S. Lee, K.-J. Moon, and H.-K. Shim, *1st Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics (ASOMF 1)*, abstracts p. 55 (1996).
60. T.-A. Chen, A. K.-Y. Jen, and Y. Cai, *Chem. Mater.*, **8**, 607 (1996).
61. M. Trollsas et al., *Macromolecules*, **29**, 2590 (1996).
62. T. Yamada, S. Yokohama, K. Kajikawa, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, **10**, 1160 (1994).
63. (a) G. D. Green, J. I. Weinschenk, III, J. E. Mulvaney, and H. K. Hall, Jr., *Macromolecules*, **20**, 722 (1987). (b) F. Fuso, A. B. Padias, and H. K. Hall, Jr., *Macromolecules*, **24**, 1710 (1991).
64. X. T. Tao, T. Watanabe, K. Kono, T. Deguchi, M. Nakayama, and S. Miyata, *Chem. Mater.*, **8**, 1326 (1996).
65. C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, P. M. Ramon, Y. Shi, and W. H. Steier, *Macromolecules*, **25**, 6716 (1992).
66. (a) K. Kajikawa, H. Nagamori, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Ukishima, Y. Takahashi, M. Iijima, and E. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.*, **30**, 1737 (1991). (b) H. Nalwa, T. Watanabe, A. Hukuda, A. Mukoh, and S. Miyata, *Electron. Lett.*, **28**, 1409 (1992).
67. M. A. Hubbard, N. Minami, C. Ye, T. J. Marks, J. Yang, and G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **1**, 167 (1989).
68. J. Park, T. J. Marks, J. Yang, and G. K. Wong, *Chem. Mater.*, **2**, 229 (1990).
69. M. Chen, L. Yu, and L. R. Dalton, *Macromolecules*, **24**, 5421 (1991).
70. (a) L. Yu, W. Chan, and Z. Bao, *Macromolecules*, **25**, 5609 (1992). (b) L. Yu, W. Chan, S. Dikshit, Z. Bao, Y. Shi, and W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (14), 1655 (1992).
71. Z. Liang, L. R. Dalton, S. M. Garner, S. Kalluri, A. Chen, and W. H. Steier, *Chem. Mater.*, **7**, 941 (1995).
72. T. S. Lee, S. Y. Park, D. H. Choi, and N. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 59 (1995).
73. X. Chenzeng, B. Wu, L. R. Dalton, Y. Shi, P. M. Ranon, and W. H. Steier, *Macromolecules*, **25**, 6714 (1992).
74. B. K. Mandal, J. Kumar, J. -C. Huang, and S. Tripathy, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 63 (1991).
75. M. Kato, K. Kanda, T. Kimura, H. Matsuda, and H. Nakanishi, *Polymer Bulletin*, **36**, 407 (1996).
76. (a) S. Marturunkakul, J. I. Chen, L. Li, R. J. Jeng, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **5**, 592 (1993). (b) S. Marturunkakul, J. I. Chen, R. J. Jeng, S. Sengupta, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **5**, 743 (1993). (c) R. J. Jeng, Y. M. Chen, A. K. Jain, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Chem. Mater.*, **4**, 1141 (1992).