광통신용 고분자 소재

–광기록 및 저장용 광학고분자 재료–

하승규 심사관 · 권오식 변리사

1. 최신 기술개발 및 산업 동향

1.1 개요

최근 컴퓨터 및 정보 통신 산업의 급격한 발달에 따라 처리되는 정보의 용량 및 속도는 기하급수적으로 증가하고 있다. 이에 따라 이들 대용량의 정보를 초고속으로 효과적으로 저장할 수 있는 저장매체의 요구는 날로 증대되고 있다. 특히, 멀티미디어의 발달로 인한 초고속 대용량 저장매체의 기술 개발도 가속화되고 있는 추세이다. 그러나 향후의 이러한 요구를 충족시키기에는 기존 기록 방식 및 매체로는 한계를 지니고 있어 전혀 다른 기록 방식으로서 3차원인 volume holographic 방식 등이 제안되었다. 즉, 자기 기록 방식이나 기존 광기록 방식인 CD(compact disk) 및 DVD(digital video disk)의 경우 수십 giga byte(GB) 정도의 저장 용량 및 수 msec 정도의 처리속도가 그 한계인데 반해 3차원 이상의 다차원 저장방식의 경우 tera byte(TB) 이상의 고집적 저장 밀도와 동시에 μsec 정도의 초고속 병렬 처리 속도로 인해 차세대 저장 매체 방식으로 주목 받고 있다. 그러나, 이러한 다차원 저장 방식이 가능하기 위해서는 이러한 저장 방식이 가능한 특수 소재의 재료가 필요하며 이에 따라 매체용 재료의 개발이 필수 선결 조건이라 할 수 있다.

표 1. 광디스크의 분류

광디스크	재생전용형 (ROM, Read Only Memory)	CD-DA, CD-ROM, CD-I CD-ROM XA, Video CD
		Laser Disc
		DVD
	추가기록형 (WORM, Write Once Read Many)	Magneto Optical Disc
		Phase Change Disc
		CD-R, Photo CD
	재기록형 (Rewritable)	Magneto Optical Disc
		Phase Change Disc

(출처 : "광기능성 고분자 재료" 이정선(2002. 5. 28.))

1.2 광디스크와 광기록 재료

광디스크의 기판 재료로 유리재, PMMA(poly(methyl methacrylate)), PC(polycarbonate), epoxy수지 등이 검토되었으나, 레이저 디스크에는 PMMA가 사용되며, CD 계열의 디스크에는 대부분 PC를 사용하고 있다.

DVD는 CD와 같은 지름의 디스크에 텔레비전 방송 수준의 화질로 영화를 담을 수 있다. 1996년 가을부터 DVD 플레이어와 영화 소프트웨어가 발매되기 시작하였다. DVD 1매의 현재 기록용량은 일반 CD의 6~8배 정도나 된다. 광원으로는 CD용의 적외선 반도체 레이저(파장 780 nm 정도)보다도 파장이 짧은 적색 반도체 레이저(파장 635 nm~650 nm)를 사용하여 레이저를 집광하는 대물렌즈의 개구수를 높이는 등 기록 용량을 증가시켜왔다. 영상 데이터는 국제 표준 방식인 MPEG 2로 압축한다.

DVD는 고화질의 영화를 담을 수 있는 영상 매체로서 뿐만 아니라 판독 전용 컴퓨터 기억장치인 CD-ROM의 차세대판인 DVD-ROM으로서도 사용될 수 있기 때문에 개인용 컴퓨터나 게임기기, 소프트웨어 제작 업계에서도 주목하고 있다. DVD-ROM 장치도 1996년에 등장하였다.

처음에는 멀티미디어 CD(MMCD)라는 방식과 초밀도(SD) 방식이라는 두 가지 방식의 DVD가 제안되었다. 일본의 소니사와 네덜란드의 필립스사가 공동 제안한 MMCD는 기존의 CD와의 호환성의 확보가 용이한 반면, 일본의 도시바 등 7개 사가 공동 제안한 SD는 기록 용량을 높이는 것이 용이하기 때문에, 디스크 구조는 SD 방식으로 하고 변조 방식의 일부에 MMCD 방식을 채용함으로써 양 진영이 DVD의 규격을 통일하였다. DVD는 처음에는 디지털 비디오 디스크를 가리키는 일반적인 약어였다. 이 용어는 일반적 명칭으로 여전히 사용되고 있다.

표 2. 유기계 광기록매체를 이용한 광메모리 디스크의 구성

광메모리 디스크	기판	고정밀도 사출성형 기판(미세 패턴·기판 일체형)
		자외선 경화수지 전사형 기판(미세패턴+기판)
	기록막	색소 단일체형
		색소+바인더 혼합형
		다층막형(기록막, 반사막, 단열층, 반사방지막 등)

(출처 : 2000 신기술동향조사 보고서)

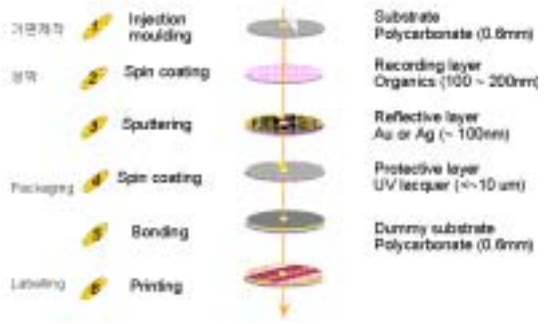

그림 1. 광디스크 제작공정(출처 : 2000 신기술동향조사 보고서).

1.3 광디스크의 구성요소 및 제작공정

광디스크 구성은 디스크 구조에 따라 다르며, 대개 4~6부재로 구성되는 것이 일반적이다. **표 2**에서 요약한 바와 같이 기판, 기록막, 봉지재료(접착제), 스페이서, 마그허브, 카세트 케이스이다. 모든 부재가 광디스크라고 하는 관점에서는 동일한 중요성을 가지고 있기 때문에 각 구성부재 모두 같은 비중으로 선택 또는 개발할 필요가 있다.

광디스크 제작공정은 디스크종류에 따라 다소 다르나 대개 기판제작공정, 성막공정, 봉지·디스크화 공정의 3단계로 나뉘어진다. 미세패턴형상의 금속 스탬퍼로부터 자외선 경화수지를 이용하여 미세패턴을 전사하여 기판으로 하든가, 고정밀도 사출성형에 의해 기판화하는 것이 기판제작공정이다. 이 기판상에 기록막을 붙이는 공정이 성막공정이며, 유기색소를 기록막에 사용하는 경우의 성막공정은 주로 스핀코팅공정이다. 색소 자체를 소정의 용매에 소정의 농도로 용해시키고 이 용액을 여과하여 코팅원액으로 한다. 앞에서의 기판을 스피너 위에 설치하고, 원액을 적하한 후 고속회전 시키고 잔존용매를 가열 등의 방법으로 제거하면 성막공정이 완료된다. 이 기판을 취급상 지장이 없도록 디스크화 하는 것이 봉지 디스크화 공정이며 디스크 제작은 청정공간에서 이루어진다.

1.4 기판 및 재생전용 고분자

1980년대초 필립스 및 소니에 의해 음악용 CD로서 등장한 이래 광디스크는 자기기록매체에 비하여 고밀도, 장수명, 양산성, 내환경성 등의 특성이 우수하여 비약적인 발전이 이루어지고 있다. 광디스크의 종류는 정보의 재생만 가능한 ROM, 한번 정보 기록 후 지워지지 않는 WORM(write once read many), 플로피 디스크와 같이 기록 후 재기록이 가능한 E(erasable), RW(rewritable), RAM(random access memory)등이 있다.

오디오에서 많이 사용되어지는 CD는 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 원판 상에 요철메모리(피트)를 형성한다. 피트의 치밀도가 면기록밀도로 표시되며, 보통 12 cm 직경의 CD원판 상에 50억 개 정도의 피트가 형성된다. 이러한 피트는 ROM형에서는 비가역적으로 생성되며 기록면을 재생하려면 레이저광을 조사하여 피트가 있는 곳과 없는 곳의 반사율 차이로 피트 메모리를 인식하게 된다. 이들 오디오용 CD는 현재 780 nm 광원을 이용하며, 기록 밀도는 650 MB이다. 음악을 저장한 오디오 CD와 달리, 영화를 담는 비디오 CD는 정보량이 많아 2시간 정도의 영화 한편을 담으려면 2장의 CD가 필요하다. 또한 영상의 질이 떨어지는 것에 대한 대안으로 개발된 것이 DVD(1996년, 일본 도시바사, 마쯔시타사, 소니사 등)로서 광기록 매체의 신세대를 예고하고 있다. 원래 DVD는 한 편의 영화를 고화질로 한 장의 디스크에 저장하는 것이 목표였으며, 이를 위해 CD와 같은 크기의 디스크에 약 7배(CD는 650 MB, DVD는 4.7 GB)의 정보를 저장할 수 있도록 용량을 늘렸다. DVD는 이를 위해 정보를 표시하는 표면의 홈을 미세하게 만들어 공간효율을 높인 다음, 그래도 모자라는 공간을 MPEG-2라는 영상 압축 기술로 정보를 압축함으로써 대용량을 실현했다. DVD 역시 정보를 저장, 재생하는 원리가 CD와 기본적으로 같아 DVD 오디오, DVD 비디오, DVD롬 등으로 용도가 다양하다. 최근 들어 Data 전송속도가 1 Gbps(giga bit per second) 이상 되면서 정보저장매체도 오디오에서 동화상, 그리고 HDTV (high definition TV)용으로 요구가 변화되고, HDTV용 기록밀도는 2시간 분량의 정보에 대하여 15 GB 이상을 요구하고 있다. 이러한 매체에서 기본적으로 요구되는 재료는 기판소재이다. 광디스크 기판 재료에 요구되는 성질로서는 (1) 사용 파장 광에 대해 투명할 것, (2)복굴절률이 적을 것, (3)기계적 강도가 충분할 것, (4)온도, 습도의 변

화 등 외부 환경에 강할 것, (5)장기적으로 안정할 것, (6)저비용으로 제작 가능할 것 등이다.

따라서 투명플라스틱소재들이 사용되며 폴리머 자체의 신호 변환기능은 없고 광기질(optical media)로서 사용되므로 소재의 투명성, 기계적 강도, 저광손실성, 저복굴절(low birefringence), 가공성 등이 개발의 핵심이 되고 있다. 투명성이 우수한 PMMA, PC, 투명 에폭시, 폴리올레핀 등이 기판소재로 연구되었으나, 가격적인 면에서 PMMA와 PC가 가장 많이 사용되고 있다.

PMMA는 기판재료 중 가장 먼저 개발된 것으로서 경도가 높고 성형성이 용이하며 사출성형 이 외에도 압출, 주형 등이 가능하다. 또한 착색이 자유롭고 광선 투과율이 93% 이상 되는 수지로서 주로 LD(laser disc) 매체로서 응용되고 있다. 그러나 내습성이 약하여 뒤틀림이 일어나므로 이를 해결하기 위해 메틸메타크리레이트와 비닐단량체를 공중합시키거나 다관능성 폴리사이클릭(메타)아크릴산 에스테르 화합물로부터 중합시키는 방법 등이 알려져 있다. 그러나 근본적으로 아크릴유도체의 흡습성 문제 해결을 위하여 폴리올레핀이나 폴리카보네이트 수지가 개발되기 시작하였다.

PC는 투명성과 내열성이 우수하여 대부분의 CD에 기판재료로서 사용되고 있다. 그러나 PC는 PMMA에 비해 내열성, 흡수성 등에서 우수하나 내약품성, 성형성(유동성), 기판의 강도(내마모성)가 취약하다. 특히 사출 성형 시 내부 스트레스 및 PC의 방향족 분자배열과 관계가 깊은 복굴절성은 누화율(crosstalk)을 유발시키고, 결과적으로 SNR(signal-to-noise ratio)를 크게 한다. 저장용량이 비교적 낮은 재생 전용형에서는 큰 문제가 없으나 동화상이나, HDTV용 고밀도 광기록에서는 근본적으로 복굴절의 문제가 해결되어야 한다.

기판재료의 복굴절 문제는 사용광원의 파장이 짧아질 때 더 큰 문제가 된다. 광기록에서는 레이저를 받은 부분이 기록의 단위가 되므로 광기록 밀도는 빛의 회절한계(diffraction limit)에 의해 제한된다. 일반적으로 빛의 굴절직경(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 오디오용에서는 780 nm, HDTV용 HDVD에서는 400~415 nm 청색레이저로 감소하고 있는 추세이다. 따라서 선밀도 증가, track pitch 감소, 고밀도화에 따른 기록소거방법, 재생 특성을 최적화하기 위한 투명광학기판 소재가 요구되고 있다. 또한 청색 레이저를 이용하는 고밀도 정보저장 시스템에서는 복굴절률이 매우 낮아야 하며, 유리전이온도는 높아져야 하므로 신규 PC소재들이 설계되고 있다. 단량체 구조를 변화시킨 신규 폴리카보네이트 및 제법들이 특허화되고 있다. 즉 알킬치환 또는 다양한 비스페놀 타입의 단량체로부터 제조되는 폴리카보네이트 제조방법들이 알려져 있는데, dineopentyl glycol bisallyl-carbonate, 4,4'-dihydroxytetraphenylmethane, 1-phenyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, hydric phenolic 화합물과 bisphenol M 등의 구조를 가진 PC 등이 개발되었다. 최근까지도 aliyclic bisphenel 및 그 유도체, acyclic 유도체로 및 그 유도체로부터 제조되는 PC를 비롯하여 복굴절률을 낮추어 고밀도 기판소재로 응용하기 위한 기술들이 계속 연구되고 있다.

그러나 PC가 가지는 경도의 취약성을 극복하면서, PMMA의 내습성 문제를 근본적으로 해결하는 소재로서는 비정질 폴리올레핀이 개발되고 있으며, 대표적으로 JSR에서 개발된 폴리올레핀계 중합체를 들 수 있다. JSR의 폴리올레핀계계 중합체는 polycyclic 불포화 화합물을 metathetic 촉매와 수소화 촉매에 의해 개환시켜 제조된다. 특히 투광도를 향상시키기 위해 환상 올레핀계 랜덤 공중합체의 제조법이 발표되고 있다. 이외에도 특수 아크릴계수지(OZ-1000), 투명 ABS, 폴리아릴레이트(PAR), 폴리술폰(PSF), 폴리에테르술폰(PES), 투명 에폭시 수지, 폴리(4-메틸펜텐)(TPX), 불소화 폴리이미드(OPI), 투명 불소수지, 우레탄계, 실란/실록산, PVA, 기타 폴리에스터 공중합체, 블렌드 등이 발표되고 있으나 내열성, 투광성, 내화학성, 내습성, 경도, 저복굴절 등 기판소재의 모든 요구 특성을 만족시키지는 못하고 있다. 특히 PMMA, ABS, 폴리올레핀, PET, PBT, 폴리아미드와의 alloy화를 통해 상기 문제점을 해결하려는 연구가 활발하며, 중합법, 분자구조개선, 성형법 개선 등의 연구들이 소개되고 있다.

1.5 추가기록형 광디스크(WORM)

유기재료를 이용하는 추가기록형 광디스크는 1회 기록용 광디스크로서 폴리카보네이트 기판 위에 시아닌(cyanine)과 같은 염료로 만들어진 기록층, 금 또는 은으로 만들어진 반사층, 유기 보호층으로 구성된다. 염료가 빛을 흡수하면 온도가 약 300 ℃ 이상으로 올라가 기판에 국부적인 변형이 일어나고, 염료가 분해돼 주변 영역과 반사율 차이가 생기게 된다. 정

보를 재생할 때는 약한 레이저빔을 쏘아 염료가 분해된 곳과 그렇지 않은 곳의 반사율 차이를 검출한다. 레이저에 의한 기록층의 열화를 이용하는 방식은 무기계의 요철 형성법보다 기록 밀도를 높일 수 있고, 유기 분자구조 제어에 의한 물성 및 디스크 특성의 제어가 용이하며, 제조 단가가 낮은 장점이 있고 디스크 구조는 보호막/반사막/기록층/기판(PC)으로 되어 있다. 기록 층 유기재료는 사용광원에서 빠르게 열화되어야 하며, 1000 Å 이하의 박막제조가 가능해야 한다. 유기 분자로는 750 nm 광원에 응답하는 pyrylium, thiopyrylium, selenapyrylium, naphthoselenapyrylium 등 pyrylium 화합물, 최대 흡수파장이 700~900 nm인 프탈로시아닌 고분자, *N*-dimethyl-dicyanoindo naphthol 이 특허에 발표되고 있다. 이외에도 시아닌, 트리페닌메탄계, 아줄렌계, 스쿠아릴륨계 등 50여종 이상 된다. 이들 재료는 비교적 낮은 온도에서 레이저광에 의해 열화 되면서 기록부의 반사율을 떨어뜨리고, 이 부분이 저파워 레이저로 읽혀지게 되는 것이다. 그 중 실용화된 시아닌계 색소는 스핀코트 방식으로 바인더 없이 박막 제조가 가능하고, 메탄위치의 구조변화가 용이하여 분광특성을 제어할 수 있으며, 금속막에 대한 반사도가 우수하며, 독성이 없는 장점을 가지고 있다.

상기의 방법이 광감성 염료를 이용하는 방법이라면 광화학 반응을 이용하여 기록 마크로도 이용할 수 있다. 기록재료로는 주사슬에 cyclobutane ring이 있는 광고분자, 측쇄기가 이탈하여 공액화되는 전구체를 이용하는 고분자 등이 알려져 있으며, 이러한 기록재료는 3차원 정보 저장재료로 응용연구 되고 있다.

1.6 상전이를 이용하는 재기록용 광디스크

재기록용 고분자 재료는 광에 조사된 부분이 산란도 변화, 상변화 등이 신호로 인식되어 기록/저장되는 것으로서 이들 변화가 가역적으로 제어될 수 있는 소재이다. 초기에는 빛에 의해 수분 존재 하에 부풀어 지며, 빛이 차단되면 다시 축소되는 원리에 의해 기록에 응용한 경우가 알려졌으나 최근에는 주로 액정고분자의 상변화를 이용하는 기록방법이 제시되고 있다. 액정분자가 치환 또는 도핑된 고분자 소재의 경우 레이저의 열에 의한 액정의 배향 변화가 레이저를 받지 않은 부분과 투과도의 차이를 가져오므로 기록에 응용될 수 있다. 즉 전기장에 의해 액정고분자막을 일정한 방향으로 배열시킨 후 고파워 레이저로 조사시키면, 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 배향시킴으로써 기록마크가 지워질 수 있으므로 재기록 가능형 매체가 될 수 있다.

1.7 정보 기록용 광변색 고분자

광변색 기록은 분자나 결정의 분광 특성이 빛이나 특정 파장의 광선에 의해서 가역적으로 변하면서 그에 따라 가시적으로 색 변화가 일어나거나 굴절률, 형광 등의 변화를 기록 신호로 이용하는 것으로서 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 기록매체 및 분자 전자 소자로의 응용 가능성이 연구되어 오고 있다. 현재 연구되고 있는 광변색화합물은 아조벤젠계, 디아릴에텐계, 스피로벤조피란계 등 빛에 의해 구조적 변화가 쉽게 일어나는 화합물들이다. 아조벤젠 유도체가 고분자 곁가지에 치환되어 있는 아조고분자는 열역학적으로 안정한 트란스 이성체가 자외선에 노출되면 순간적으로 시스 이성체로 바뀌면서 전자 전이에 변화가 생겨 착색된다. 착색된 시스 이성체는 빛을 차단하거나 가시광을 조사하면 다시 트란스 이성체로 바뀌면서 소색된다. 이러한 트란스-시스 이성화는 아조벤젠단 사이의 거리 및 각도가 빛에 의해 가역적으로 크게 변화하므로 그에 따라 고분자의 점도 및 골격 구조에 변화를 가져오게 된다. 아조벤젠 고분자의 트란스-시스 이성화는 광 변색뿐만 아니라 분자 구조내에 dipole moment를 유발하는 특성으로 아조벤젠 유도체가 포함된 매체에 특정파장의 편광빛을 조사하면 아조그룹의 쌍극자 모멘트들의 상호 인력으로 인하여 편광면에 수직으로 배열하는 원리를 이용하여 정보를 기록할 수 있다. 스피로피란이나 spiro-oxazine은 광에 노출되면 C-O결합이 깨지고 전하 이동이 일어나 merocyanine이 생성되면서 착색된다. 대부분 메로시아닌은 가시광선에 조사되면, 스피로피란으로 돌아가면서 고분자 박막은 다시 엷은 노란색을 띄게 된다. Merocyanine형은 열적으로 불안정하여 암흑상태에도 스피로피란형으로 돌아가므로 기록매체로서 이용할 수 없었으나 분자집합체를 이용하거나 안정화제를 첨가하여 메로시아닌형을 안정화시키는 방법이 개발되면서 광기록재료로서 연구되고 있다. 디아릴에텐은 자외선에 조사되면 고리화 반응이 일어나면서 붉은색으로 착색된다. 붉은

색의 착색된 상태는 열적으로 매우 안정하며, 가시광선을 조사할 경우에만 다시 소색된다. 디아릴에텐은 분자 내 전자주게와 전자받게 구조로 형성되어있고 전자 주게 측의 치환기와 에텐부분의 전자 받게 부분의 치환기가 흡광도, 반복성, 안정성, 응답성 등 광변색 특성에 영향을 미친다. 디아릴에텐의 광변색 가역성은 벤조티오펜이 치환된 디아릴에텐 유도체가 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 기록 매체는 diarylethene 분자 결정을 이용하는 경우와 고분자 막에 분산시켜 박막을 제조하는 방법, 그리고 고분자 곁가지에 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 비파괴성 판독(non-destructive readout) 방법으로 판독된다.

1.8 기타 고분자 및 소자

고분자 기록층을 이용하는 기타 기술로는 광화학 홀-버닝, 이광자 기록, 형광기록 등이 있다.

1.8.1 광화학 홀-버닝

광화학 홀-버닝(spectral hole burning) 현상은 이 현상이 처음 발견된 고분자 물질에서는 주로 외부의 강한 빛에 의한 고분자 물질의 화학적인 변화에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다. 특히, 이런 광에 의한 화학적인 변화에 의한 것을 광화학 홀 버닝(PHB : photo-chemical hole burning)현상이라고 하며, 화학적 상태의 변화에 따라 고분자 물질의 경우 특정 파장에서의 흡수가 줄어든 양 만큼 다른 파장대에서 흡수가 늘어나는 특징을 보이기도 한다. 이에 반해, 재료의 물리적인 변화에 의해 일어나기도 하는데, 이것은 주로 외부 광원에 의해 흡수를 일으키는 물질 주변이 변하거나 물질 자체의 orientation이 변화하는 등 주로 재료내의 물리적 환경의 변화에 기인하며 이를 non-photo-chemical hole burning이라고 한다.

1.8.2 근접장기록

종래의 광학계(즉 optical pick-up)에서는 광원의 스팟(spot) 직경을 파장의 반 이하로 줄이지 못하는 특성(광의 회절한계)으로 인하여 기록 밀도를 높이는데 한계가 있으므로 이러한 광의 회절현상에서 기인하는 기록밀도의 한계를 극복하기 위해서는 새로운 방식의 광 기록 기술을 필요로 하는데, 그 방법의 하나로써 근접장(near-field) 광학을 사용하게 되면 이러한 물리적인 회절 한계에 제약받지 않고 아주 미세한 스팟(수십 나노미터)을 만들 수가 있다. 따라서 이와 같은 근접장 응용기술을 저장장치에 적용할 경우 기존의 광기록 저장장치에 비하여 현격히 높은 저장밀도(50~100 Gbit/in²)를 구현할 수 있다.

디아릴에텐화합물의 높은 열안정성과 반복성은 새로운 개념의 광기록에 응용되고 있는데, 일례로 근접장 광기록(near-field optical recording)의 개념은 crowie에 의해서 개발된 개념으로서, 기록마크사이즈가 100 nm 이하까지 가능하여 고밀도 정보저장 매체에 응용연구 되고 있다. 광변색 화합물은 소거 가능한 잇점을 가지고 있으므로, 근접장이론과 접목하면, 소거형 근접장 광기록이 가능하다.

1.8.3 3차원 저장소재

2차원 저장 매체(2-dimensional storage)에서는 기록 밀도를 높이기 위해 비트 사이즈를 줄이려는 방법이 개발되고 있으나, 차세대 대용량 정보 저장장치로서 3차원 저장 매체(3-dimensional storage)를 개발하여 기록의 차원을 늘려 기록 밀도를 높일 수 있다. 3차원 정보저장 방법으로는 layered 3-D storage, holographic data storage, spectral hole burning storage 등이 있다.

홀로그래피는 대상 물체로부터의 물체광(object beam=signal beam)을 기록하고, 후에 기준광(reference beam)을 이용하여 재현하도록 하는 방법으로 정보의 기록/재생 원리 중 체적 홀로그램(volume hologram) 방법을 이용하면, 각각 다른 기준광을 가지고 저장 물질의 같은 장소에 많은 hologram을 중첩 기록하므로써 작은 입방체 내부에 방대한 data를 저장하는 것이 가능하다. 동일 장소에 많은 데이터를 페이지단위로 기록, 재생하므로써 이론적으로는 1 Tb/cm^3이라는 엄청난 저장 밀도 및 1 Gb/s이상의 빠른 데이터 전달율을 갖는 기록 및 재생이 가능하게 된다. 이때 사용 가능한 저장소재로는 광굴절성 단결정 및 광굴절폴리머와 광고분자가 있다.

2. 특허기술분류체계 및 분석범위

본 분석에서는 분석 대상기간이 1999년부터 2001년까지의 3년간으로 짧기 때문에 더 이상 세분류를 하지 않고, 2000년 당시 분석결과보고서의 분석범위인 1978~1998년의 결과와 연계하여 최근 3년간의 결과를 비교하였으며 한국, 일본, 유럽의 공개특허와 미국의 등록특허들을 대상으로 분석하였다.

2.1 분석의 관점

분석 대상으로 검색된 특허는 한국, 일본, 유럽의 경우 공개특허이고 미국의 경우는 등록특허가 대상으로 되었으며, 검색된 특허 중에 본 분석의 취지에 맞는 특허를 각 특허의 요약내용을 중심으로 선정하였다(일본 : 245건, 미국 : 47건, 유럽 : 19건).

2.2 광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료

2.2.1 4개국 상호 비교

2.2.1.1 국가별 기간별 출원건수(4개국)

광기록 관계 광학 고분자 재료에 관련된 특허의 출원에서 일본이 압도적으로 많은 출원을 하다 1980년대 말을 정점으로 감소하는 경향을 보였으나 일본이 한국, 미국, 유럽에 비하여 매우 큰 차이를 보이며 많은 출원을 한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 분석 시점과 관점에서 오는 차이도 크겠지만, 최근의 광통신 등 광기술의 발전이 비약적으로 이루어지고 또 이 기술들이 일본을 중심으로 이루어지고 있다는 추측을 가능하게 한다.

1980년대에 들어서면서 시작된 일본에서의 광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료에 관한 특허는 이후 계속 압도적인 점유율을 유지하였는데 한국에서의 출원이 증가하면서 감소하던 점유율이 다시 압도적인 점유율로 나타났다.

2.2.1.2 출원사별 출원 점유율 비교(4개국 전체)

광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료에 관련된 4개국 전체의 출원건수 상위 5개 출원인을 살펴보면 앞에서 언급된 바와 같이 일본에의 출원이 타 국가보다 압도적으로 많았다. 상위 5개 출원인별 점유율에서도 1998년 이전의 기간에는 1위에서 3위까지 일본의 출원사인 Daicel Chem.(34%), Mitsubishi Rayon(21%), Mitsui Petrochem(16%), Bayer(15%), 삼성전자(14%)의 순으로 점유율을 갖고 있었는데, 1999년부터 2001년까지의 기간에는 1위에서 5위까지가 모두 일본의 출원인으로 Teijin Chem(35%), Fuji Photo Film(20%), Mitsubishi Gas Chem.(16%), Dainippon Ink(15%), Mitsui Chem(14%)순의 점유율을 갖고 있다. 즉 1998년 이전에는 화학, 고분자, 석유화학, 전자 등의 관계 기업인 출원인이 1999년부터 2001년까지의 기간에는 화학과 고분자 관계의 기업 출원인으로 폭이 좁아졌음을 알 수 있다.

2.2.2 한국

2.2.2.1 기간별 출원건수

광기록 및 저장과 관계된 광학 고분자 재료 관련으로 한국에 출원된 건수의 증가 경향을 **그림 3**에 나타내었다.

2.2.2.2 출원사별 출원 점유율 비교

광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료 관련 특허를 한국에 출원한 출원건수 상위 5개 출원사를 비교하면 1998년 이전에는 삼성전자(36%), 새한(26%), 엘지전자(26%), Corning(6%), 한국화학연구소(6%)의 순으로 36~6%의 점유율을 차지하며 5개 출원사 중 4개 출원인이 한국의 전자 또는 자기 tape 관계 기업과 연구소인데 비하여 1999년부터 2001년까지의 기간에는 삼성전자(24%), 시바 스페셜티(16%), 이데미쓰 세키유가가쿠(15%), 제이에스알(15%), 클라이언트 파이넌스(15%), 한국과학기술원(15%)의 순으로 점유율을 갖고 삼성전자와 한국과학기술원을 제외하고는 외국의 출원인이 한국에 출원을 한 것이다.

2.2.3 일본

2.2.3.1 기간별 출원건수

광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료 관련으로 일본에 특허를 출원한 건수는 2000년도 분석시(**그림 2**) 1981년부터 출원이 증가하다 1980년대 말을 정점으로 감소하는 경향을 보였으나 여기서는 1999년부터 2001년까지의 기간에 대폭적으로 증가된 건수실적을 보인다. 이러한 현상은 분석 시점과 관점의 차이에서 오는 영향도 있겠지만 1990년대 말부터 전 세계적으로 광기록 및 저장과 관련된 제품들이 실용화되면서 관련된 특허의 출원도 급격하게 증가한 것으로 사료된다(**그림 4**).

2.2.3.2 출원사별 출원 점유율 비교(일본, 광기록)

일본에 있어서 광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재

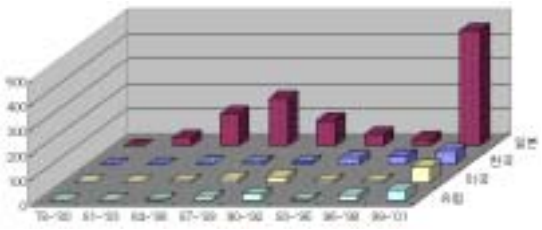

그림 2. 기간별 출원건수(2000년도 분석).

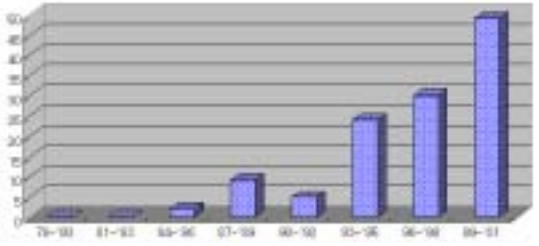

그림 3. 기간별 출원건수(한국).

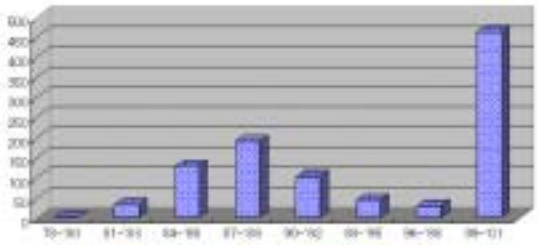

그림 4. 기간별 출원건수(일본).

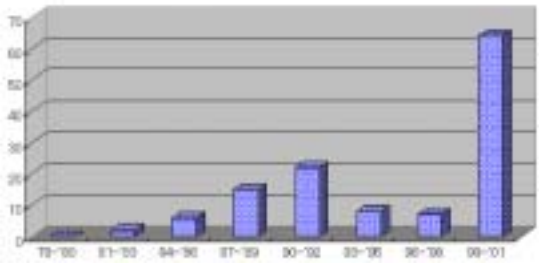

그림 5. 기간별 출원건수(미국).

료에 관련된 특허의 출원은 출원건수 상위 5개 출원인이 모두 일본의 기업들로 1998년 이전에는 Daicel Chem(32%), Hitachi(17%), Mitsubishi Rayon (16%), Mitsui Petrochem. Ind(13%), Matsushita(11%), Canon(11%)의 순으로 점유율을 보였는데, 1999년부터 2001년까지의 기간에는 Teijin Chem.(35%), Fuji Photo Film(20%), Mitsubishi Gas Chem.(16%), Dainippon Ink(15%), Mitsui Chem(14%).의 순으로 점유율을 갖고 모두 새로운 출원인으로 바뀌었다.

2.2.4 미국

2.2.4.1 기간별 출원건수

광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료 관련으로 미국에 출원된 기간별 특허건수는 2000년도 분석 (**그림 2**) 결과와 연계시켜 정리한 결과를 **그림 5**에 나타내었다. 미국에는 1982년부터 출원이 시작된 후 1990년대 초를 정점으로 감소하는 경향을 나타내었으나 다시 대폭 증가한 것으로 나타났는데 이러한 결과는 분석의 시점과 관점의 차이에서 오는 영향도 있지만 광기록 및 저장에 관련된 제품들이 실용화되면서 관련된 특허출원도 급격히 증가한 결과라고 할 수 있을 것이다.

2.2.4.2 출원사별 출원 점유율 비교

광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료에 관련된 미국에의 특허 출원건수 상위 3위까지의 출원인들의 점유율을 비교하면, 1998년 이전에는 Bayer AG(26%), Nippon Zeon(21%), General Electric(21%), Mitsui Toatsu Chem(16%), AKZO Novel(16%)의 순으로 점유율을 갖고 있었으나, 1999년부터 2001년까지의 기간에는 General Electric(24%), Mitsui Chem.(20%), Bayer AG(7%), Corning(7%), Elsicon(6%)외 6개 출원인이 24~6%의 점유율을 나타내고 있어 Bayer AG와 General Electric은 계속 출원건수 상위를 유지하고 타 업체들은 신규 출원인으로 교체되었다.

2.2.5 유럽

2.2.5.1 기간별 출원건수

유럽에의 광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료 관련 특허 출원건수를 2000년도 분석 결과(**그림 2**)와 연계시켜 기간별로 정리하여 보면 1980년 출원이 시작되어 증가를 하다가 1990년대 초를 정점으로 감소하였다 1996년부터 다시 출원이 증가하는 경향을 나타내고 있다(**그림 6**).

2.2.5.2 출원사별 출원 점유율 비교

광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료 관련으로 유럽에 특허를 출원한 출원사들 중 출원건수 3위까지를 살펴보면 1998년 이전까지는 Bayer AG(45%), Toray(16%), Hall-Alan-William(13%), Secretary of State for Defence(13%), Mitsubishi Rayon (13%)등 5개 출원인이 45~13%의 점유율을 나타내었는데, 1999년부터 2001년까지인 본 분석 기간에는 Eastman Kodak(31%), Teijin(21%), Teijin Chem (16%), Hoya Corp(16%), Idemitsu Petrochem (16%) 등 5개 출원인이 31~16%의 점유율을 나타내었다. 출원건수가 많지 않았던 영향도 있지만 출원건수 상위의 출원인이 모두 바뀌었다.

3. 특허권리 분석 및 전망

3.1 기술의 전개 및 발전

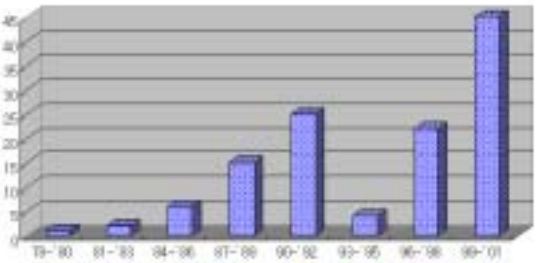

그림 6. 기간별 출원건수(유럽).

2000년도 분석 시 광기록 및 저장 관계 광학 고분자 재료에 관련된 특허의 출원에서 일본이 압도적으로 많은 출원을 하다 1980년대 말을 정점으로 감소하는 경향을 보였으나 본 분석에서는 일본이 한국, 미국, 유럽에 비하여 매우 큰 차이를 보이며 많은 출원을 한 것으로 나타나서 이 분야 기술들이 일본을 중심으로 이루어지고 있다는 추측을 가능하게 한다.

3.2 광기록용 고분자 재료의 핵심기술 현황과 발전동향

가) 광기록용 기판 소재로 사용되고 있는 PC 나 PMMA에 있어서 PC가 가지는 경도의 취약성을 극복하면서, PMMA 의 내습성 문제를 근본적으로 해결하는 소재로서 비정질 폴리올레핀이 개발되고 있으며, 특히 투광도를 향상시키기 위해 환상 올레핀계 랜덤 공중합체의 제조법이 발표되고 있다.

나) PMMA, ABS, 폴리올레핀, PET, PBT, 폴리아미드와의 alloy화를 통해 내열성, 투광성, 내화학성, 내습성, 경도, 저복굴절 등 기판소재의 모든 요구 특성을 만족시키려는 연구가 활발하며, 중합법, 분자구조개선, 성형법 개선 등의 연구들이 소개되고 있다.

다) 기록재료로 주사슬에 cyclobutane ring이 있는 photopolymer, 측쇄기가 이탈하여 공액화되는 전구체를 이용하는 고분자 등이 알려져 있는데, 이러한 기록재료는 3차원 정보 저장재료로 응용연구 되고 있다.

라) 광화학 홀 버닝(PHB : photo chemical hole burning)은 폴리머 매질 안에 염료를 분산시켜, 극저온으로 냉각하면 염료와 매체와의 상호작용이 고정되어 매우 좁은 흡수스펙트럼을 나타내게 되는데, 이를 파장 가변의 색소 레이저로 조사하면 흡수 스펙트럼 영역에 홀이 생기고, 이 홀의 유무를 1과 0으로 각각 대응시켜 기록의 신호로 이용하는 것이다. 광화학 홀 버닝 현상은 희토류 금속염류의 무기 색소와 porphyrin, anthraquinone, phthalocyanine, oxazine 등 유기색소에서 발견되는데 유기색소의 고분자 매체로는 polyvinylalcohol, PMMA, polyolefin, polysiloxane 등 투명 광학 고분자 소재들이 연구되고 있다.

마) 삼성전자는 일본의 국립 산업기술 종합연구소와 공동으로 레이저광과 특수박막을 조합해 50 nm 크기의 광디스크용 미세 패턴을 만드는데 성공했다고 2003년 9월 초에 밝혔다. 이 기술은 빛을 직접 이용하지 않고 특수 박막 내에서 빛이 흡수된 후의 온도 상승에 따른 부피 팽창을 이용해 청색 DVD의 10배로 광디스크 용량을 확대할 수 있는 제4세대 기록 기술이다. 이 기술을 적용하면 직경 12 cm의 디스크 한 장에 100 GB 이상을 기록할 수 있다.

바) 루센트사(Lucent Technology)에서는 250~500 μm 두께의 홀로그램 기록층을 목표로 다양한 아크릴계 모노머 및 이를 이용한 기록시스템을 개발하고 있으며, di(urethaneacrylate)-oligomer를 포함한 홀로그램 기록용 조성물은 후막제조가 용이함을 발표하였다. 루센트사에서는 현재 개발된 저장물질 중 가장 높은 동적특성(dynamic range)을 갖는 acry-

표 3. 기간별 특허공고와 내용

기간	기술내용	특허
1978~1983	· 사이클릭 올레핀계 고분자 제조-에폭시 수지, 유기 안하이드라이드, 경화촉진제, 탈색방지제 포함 에폭시 경화 수지 · 피리리움 화합물 및 박막 제조법	일본공고 1990-9619 일본공고 1991-18257 일본공고 1990-11140
1984~1988	· 폴리올레핀계 고분자 재료 · 폴리카보네이트계 고분자 재료 · 추기용 고분자 재료 · 재기록용 폴리에스터계 고분자 재료	일본등록 2825157 한국등록 200032 일본공고 1992-57694
1989~1993	· 스피로벤조피란계 등 광변색 고분자 · 광도전성 카바졸 등으로 구성되는 광굴절 고분자 · 액정측쇄 함유 광정보 저장용 재료 · 사이클릭 올레핀 등 포함 올레핀계 공중합체	일본등록 2778117 미국등록 5326661 일본등록 2509714
1994~1998	· 코폴리카보네이트 등 폴리카보네이트계 재료 · 메조겐기 측쇄 결합 액정 고분자 재료 · 전기광학 소자 제조방법 · 스피로계 광변색 화합물 및 중합체	미국등록 6069225 한국등록 170684 한국공개 1999-44288
1999~2001	· 폴리카보네이트계 광학용 성형재료 및 성형품 · 광반응성 고분자 소재 및 추기형 광디스크 기판 · 광기록형 매체 및 광디스크 기판용 재료	일본공개 2000-232586 일본공개 2001-219201 일본공개 2001-238830

late-based photo-polymer의 개발과 더불어 초고밀도 기록이 가능한 correlation multiplexing 기법을 개발하여 2001년경 5.25″ 디스크 기준 125 GB의 저장용량을 갖는 WORM 홀로그래픽 디지털 데이터 스토리지를 상용화할 수 있는 기술을 개발하였고, 뒤이어 1 TB급 rewritable 시스템을 상용화하기 위한 기술을 개발하였다. 또한 photo-polymer-nanoporous glass composite를 연구하여 dimensional stability를 증가시키거나 이광자 여기에 의한 효율적인 광경화를 유도함으로써 기록밀도와 신뢰성을 높이려는 연구들도 추진되고 있다.

사) 보스톤칼리지(Boston College)의 '유겐 F. 머컷 화학센터'의 연구원들은 평범한 소재로 만들어진 광학 매체를 사용해 현재 표준적인 DVD에 비해 약 20배의 정보량을 저장하는 방법을 발견했다. Nature Materials 2002년 12월호에 보고된 연구결과에 따르면 이 새로운 소재는 안정하고 저렴하며 고밀도로 3D 데이터를 저장할 수 있는 형광성 물질이다. 이 연구결과는 막대한 양의 참고자료를 저장할 수 있는 저장장치로부터 데스크탑 컴퓨터에 이르기까지 컴퓨터의 저장용량을 크게 늘릴 수 있음을 암시한다.

보스톤칼리지 화학교수 존 퍼카스(John Fourkas)와 동료들이 만들어 낸 이 저장매체는 레이저광을 사용해 재료의 특정한 위치에 존재하는 형광점(fluorescent spot)에 기록하는 방식으로 작동한다. 데이터는 다중광흡수(multiphoton absorption)로 알려진 프로세스에 의해 기록되며 상대적으로 낮은 레이저 강도에서 효율적으로 읽을 수 있다.

이전의 다중광흡수 데이터 저장은 고가의 레이저 시스템을 필요로 하거나 데이터를 읽을 때 망가져 장기간 데이터를 저장하는 데는 불안정했다. 그러나 이번의 새로운 형광성 물질은 반복적으로 스캔해 정보를 읽을 수 있으며 1백만 번의 사이클 후에도 거의 망가지지 않는다.

아) TDK는 2003년에 청자색(靑紫色) 레이저 다이오드를 사용해서 한 장의 디스크에 100 GB의 용량을 저장할 수 있는 기술을 선보였다. 이번에 선보인 레이저 다이오드는 현행의 청색 레이저 기술과 같은 파장을 사용하지만, 특별히 개발된 4개 층의 레이어를 갖는 디스크에 데이터를 기록할 수 있다. 이를 통해서 한 장의 디스크에서 최대 100GB의 용량을 저장할 수 있으며, 최대 기록속도는 144 Mbps(18 MB/s)에 달한다.

4. 향후 전망

현재 고도 정보화 추세에 대응하기 위해서는 빛의 회절한계라는 이론적 벽을 돌파하는 새로운 고밀도 광정보저장기술 개발이 필수적인데, 주로 광학계를 대상으로 고밀도화의 돌파구를 모색하고 있으나 이러한 기술들은 수 nm~수십 nm 정도의 헤드/매체간 정밀 간격 제어, optical probe의 가열에 의한 수차, 낮은 광효율, 고속구동기술 문제 등 개별 구성 기술들이 내포하고 있는 근원적 난제로 인해 실용화에 난관이 예상되고 있을 뿐만 아니라 이들 기술 제품이 개발되더라도 far-field optics를 기반으로 하는 현행 광 기록 시스템과의 호환성이 없고 광디스크 최대 강점 중에 하나인 removability의 확보가 거의 불가능하여 시장 확대의 필수적 요소인 저가격화 달성이 용이하지 않을 것으로 예상된다.

참고문헌

위 글은 2000년도 특허청 신기술동향조사보고서의 Up-date 부분 중 광기록 및 저장용 광학고분자 재료만 간추린 것이다.

제 목	광통신용고분자소재
저 자	
특허청 정밀화학과	김현숙 심사관
한국화학연구원	김은경 박사
한남대학교	김환규 교수
서울대학교	박수영 교수
한남대학교	이광섭 교수
(주)포인텍	이태형 사장
한국화학연구원	진문영 박사