

홀로그래프 기록 및 표시 소자용 광굴절성 고분자 소재

손지원¹ · 박수영[†]

1. 서 론

실리콘 반도체와 이의 초미세 가공을 통한 고밀도 집적소자의 개발은 정보의 연산, 처리 및 기록의 성능을 획기적으로 향상시켜 이를 중심으로 하는 미세 전자기술이 현대 정보화 산업의 중추적 역할을 담당해 왔다. 그러나 향후의 화상통신을 포함한 초고속 정보통신망의 구축과 같은 고도 정보화 사회의 실현에는 전자를 정보의 담체(carrier)로 하는 기존 기술은 전자가 갖는 제한된 정보처리속도와 집적도, 병렬 처리의 난이성 등으로 인해 한계가 드러나고 있다. 따라서 신호의 고속 전송, 무지연성, 공간 접속의 초병렬성, 광대역성등을 특징으로 하는 광기술이 미래 정보산업의 궁극적 해결책으로 등장하고 있다. 광기술의 발전 단계는 1990년대에 들어서 이미 광전자(optoelectronics) 기술을 기치로 하여 그 기술

적 진보가 시작되었는데, 광섬유를 이용한 고속 광통신, 광자기 디스크와 같은 고밀도 대용량 정보기록, 그리고 반도체 부품의 광접속(optical interconnect)등에서 부분적으로 기술 개발과 상용화가 활발히 이루어지고 있으며 보다 고차적인 신개념의 광정보처리와 통신, 기록에 대한 기초 연구도 의욕적으로 이루어지고 있다. 특히, 디지털 또는 아날로그 광정보를 실시간으로 기록 또는 저장 할 수 있는 실시간 홀로그래프(hologram)용 광학 부품이 광저장 및 3차원 동영상 등의 분야에서 유망시 되고 있어 여기에서는 이러한 홀로그래프용 고분자 소재에 대해 설명하고자 한다.

2. 홀로그래프의 응용

홀로그래프 기술이란 기준광과 물체에 부딪친 후 나오는 물체광의 간섭 패턴을 매개로 하여 물체의 상을 저장 또는 기록하는 것으로 여기에 기준광과 같은 광을 조사함으로써 물체의 상을 복원하는 것을 말하는데[1,2] 이러한 과정을 홀로그래피, 이 상이 저장된 물질 자체를 홀로그래피라 한다[3]. 홀로그래프를 이용하면 재생시 기계적인 동작이 개입되지 않기 때문에 실시간 공정 처리가 가능하고 기준광과 파장, 위상, 입사각이 다른 광에 의해서는 반응하지 않기 때문에 매체의 한 지점에 다중의 홀로그래프를 기록할 수 있어 소자의 밀도를 높일 수 있다는 장점이 있다[4,5]. 현재 개발된 소자로는 1 cm³에 1 Gbyte까지 저장이 가능하며 재생 속도(read out rate)는 1~10 Gb/sec에 이른다[6]. 이는 CD ROM 한 장에 현재의 200배 정도의 정보를 저장할 수 있다는

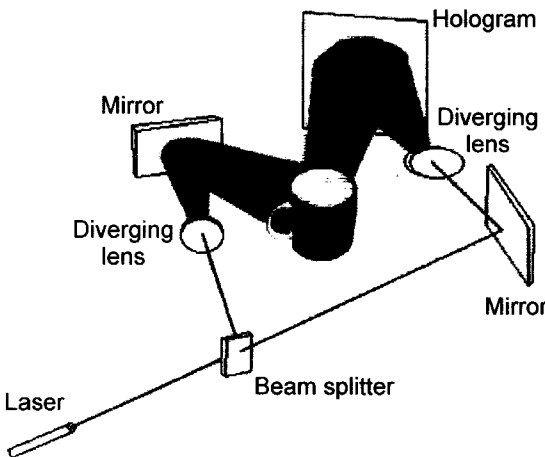


Figure 1. 홀로그래프의 원리.

Photorefractive Polymers for Holographic Recording and Display / Jiwon Sohn¹ and Soo Young Park[†]

¹서울대학교 섬유고분자공학과 조교수, (151-742) 서울 관악구 신림동 산 56-1, Phone: 02)880-8327, Fax: 02)886-8331, e-mail: parksy@plaza.snu.ac.kr

[†]서울대학교 섬유고분자공학과

뜻이며 이론적으로는 1 Tb/cm^3 까지 저장 가능성이 있다고 한다[7]. 또한 종전의 기록-재생 방식으로는 한번에 한 건의 정보씩을 access하지만 홀로그래프 기록 방식을 이용할 경우 한 쪽씩 저장되기 때문에 병렬 처리가 가능하므로 random access time이 microsecond 단위에 이른다. 이는 기존의 자기 기록 방식 재료의 경우가 millisecond 단위임을 고려할 때 정보 처리의 고속화에 크게 기여할 수 있음을 나타낸다[4]. 그 밖에도 저장 매체에 결합이 발생했을 경우에 정보가 완전히 손실되는 것이 아니라 홀로그래프가 조금 어두워지는 정도로서 원래의 정보를 복구할 수 있다는 면에서 높은 신뢰도를 보장할 수 있는 특징이 있다[5].

홀로그래프는 이미 실생활의 여러 부문에서 사용되고 있고 미래의 첨단 유망 산업으로도 새롭게 등장하고 있다. 가까이는 위조 방지를 위해 신용카드나 신분증 등에 쓰이고 있고 유럽 등지에서는 홀로그래프 전화카드를 이용하여 이를 전화에 넣으면 일정 금액이 감소되도록 하고 있으며 슈퍼마켓의 계산대에서는 홀로그래프 렌즈를 이용한 스캐너가 쓰이고 있다. 초고속, 대용량 정보처리의 장점을 이용하여 일본에서는 지문 인식 시스템을 개발해 놓은 상태이고, 대형 도서관의 운용, 군정보망 등 대용량의 정보 처리가 필요한 곳에 사용할 수도 있다[3]. 특히 영상 처리면에서의 응용 분야는 실로 다양하고 획기적인데 흔히 생각할 수 있는 3차원 디스플레이 외에도 반투명한 물질-구름, 해수 등을 통과한 후에도 홀로그래프 영상의 재생이 가능하다는 장점을 이용해 레이더(radar)나 소나(sonar) 대용으로 쓰일 수 있는데 이 경우 파장이 짧은 빛을 사용하기 때문에 더 높은 해상도를 얻을 수 있다[8]. 고대 유물을 복원하거나 기록하는 일에도 홀로그래프가 안성맞춤이며[3], 외과 수술에서 CT, MR 촬영으로 얻은 정보를 바탕으로 수술 부위에 대한 3차원 영상을 만들어 수술시 사용하기도 한다. 이러한 경우 CT, MR 등 여러 가지 자료를 보고 행할 때에 비해 한가지의 영상으로 처리되어 있어 혼란을 막을 수 있으며 여러 가지 각도에서 볼 수 있고 실제 필요한 크기로 정확히 재

생할 수 있으며 반투명한 영상으로 수술 진행과 동시에 제대로 진행되고 있는지 확인이 가능하다는 이점이 있다[9]. 또한 음파나 전자기파, X선, UV와 같은 여러 종류의 빛을 이용할 수 있다는 점을 이용해 가시 광선으로는 불가능한 원자나 분자의 영상도 재생할 수 있고 충격파를 기록하여 비행기 날개나 터빈의 설계에 이용하기도 한다. 보다 대중적인 분야에서는 홀로그래프를 이용한 비디오 게임을 일본의 Sony사가 제작하고 있는 중이다[3].

3. 홀로그래프용 소재

홀로그래프용, 특히 실시간 홀로그래프용 광학 소자 제작에 있어서 가장 중요한 이슈가 되고 있는 것이 홀로그래프용 소재의 개발인데 그 중에서도 빛에 의해 굴절을 격자를 생성시킬 수 있는 광굴절성 재료들에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 빛에 의한 굴절을 변화는 광변색 현상, 광이성질화 현상, 광표백 현상, 열변색 현상, 열굴절 현상, 3차 비선형 광학 성질 등 여러 가지의 메카니즘들에 의해서도 일어날 수 있지만 여기서 다루고자 하는 전하들의 움직임에 의한 광굴절 현상은 국부적인 현상이 아닌 비국부적 현상이라는 점, 가열이나 화학적 처리 없이 균일한 광조사만으로 지울 수 있어 기록-소거의 가역성이 뛰어나다는 점[10], 적분 효과로 인해 약한 레이저로도 강한 비선형성과 우수한 감도를 가진다는 점[11, 12], 그리고 빛의 간섭에 의한 광 패턴과 생성된 굴절을 격자 사이에 위상 차가 일어난다는 면에서 이들과 구분된다. 위상 차가 일어난다는 것은 두 빛 사이에 비대칭적인 에너지 전달이 일어날 수 있다는 것인데 이 점이 중요한 이유는 영상 확대, novelty filtering, self-pumped phase conjugation[13], beam fanning optical limiters, 신경망의 시뮬레이션 등 새롭게 대두되고 있는 응용 분야들이 이 성질에 의존하고 있기 때문이다[14].

Figure 2는 광굴절 현상의 기본 원리를 보여주고 있다[15]. 물질에 두 개의 빛이 조사되면 간섭 현상에 의해 광패턴이 형성되고 빛의 세기가 최

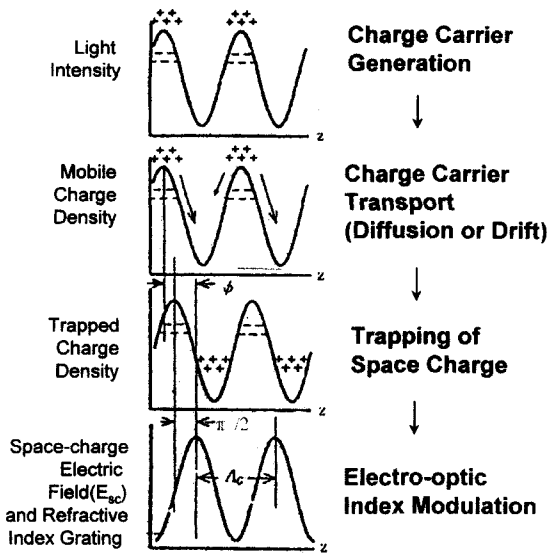


Figure 2. 광굴절성의 원리.

대인 점에서 전하가 분리되어 전자와 정공(hole)이 발생한다. 생성된 전하들은 확산 또는 표류(drift)에 의해 움직이다가 물질 내의 트랩에 포획되어 내부 전기장을 형성한다. 내부 전기장이 형성되면 2차 비선형 광학 성질에 의해 물질의 굴절률이 변화하는데 이러한 현상을 광굴절 현상이라 한다. 따라서 광굴절 재료가 되기 위해서는 우선 물질 특성이 전도체가 아닌 부도체 또는 반도체여야 하고, 전하가 광에 의해 생성되고 이동하여 내부 전기장을 생성시키기 위한 광전도성과, 생성된 내부 전기장에 의해 굴절률을 변화시키기 위한 2차 비선형 광학 성질을 동시에 갖추고 있어야 한다.

광굴절 현상은 1966년 강유전성 단결정인 LiNbO₃에서 처음 발견된 뒤 지난 30여년간 주로 LiNbO₃, LiTaO₃, BaTiO₃와 같은 강유전성 결정들, GaAs, InP, CdF₂와 같은 화합물 반도체, 그리고 Bi₁₁SiO₂₀와 같은 sillenite를 위주로 하여 집중적으로 연구되어져 왔고, 최근에는 수 Gbyte 급의 삼차원 holographic 광메모리의 초기 개발품이 제작되고 있는 상황이다. 그러나 이러한 무기 단결정들을 이용할 경우 대면적 소자의 제작이 어려울 뿐더러 소형 소자의 경우에도 가격이 매우 높아, 가격이 저렴하고 소자 제작이 용이한

고분자를 이용한 광굴절성 재료에 대한 관심이 부각되고 있다. 특히, 광굴절성 고분자는 다양한 물질들을 도핑하거나 화학적 구조를 변화시킴으로써 그 물성을 손쉽게 변화시킬 수 있고 밀도가 작아 가벼운 소자의 제작이 가능하다는 장점이 있다. 광굴절성의 figure-of-merit은 $n_o^3 r_{eff} / \epsilon$ 로 표시되는데 여기서 n_o 는 굴절률, r_{eff} 은 전기광학 계수, ϵ 는 유전상수이다. 무기물은 전기광학 계수가 커지면 유전상수도 같이 증가하는데, 이에 비해 유기 고분자 재료는 유전상수가 낮다는 이점이 있어 높은 figure-of-merit을 달성할 수 있다. 종전에는 낮은 양자 효율, 전하이동도 등이 고분자 소재의 문제점으로 제기되었으나 이미 무기물 이상의 회절 효율, 두 빔결합 이득계수(에너지 전이 정도를 나타내 줌), 빠른 응답 속도와 높은 감도를 갖는 고분자 재료들이 많이 보고되고 있다[16].

4. 광굴절성 고분자 재료

고분자를 이용한 최초의 광굴절성 재료는 1991년 IBM에서 개발되었는데 이는 고분자 매트릭스에 전하 발생체, 전하수송체, 비선형 광학 색소를 도핑하여 만들어 졌다[17]. 고분자를 이용한 광굴절성 재료는 크게 비선형 광학 고분자에 광전도성 물질을 도핑한 경우, 광전도성 고분자에 비선형 광학 색소를 도핑한 경우, 모든 기능단을 고분자 주쇄에 결합시킨 경우로 나눌 수 있고 최근에는 glass molecule이나 텐드리머 형태의 고분자, 액정을 이용한 광굴절성 재료에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

4.1. 비선형 광학 고분자 Host

비선형 광학 고분자에 광전도성 분자를 도핑한 소재의 장점은 현재 충분히 연구되어 있는 비선형 광학 고분자에 대한 지식과 연구 결과를 그대로 적용할 수 있다는 것이다. Figure 4에 보인 비선형 광학 고분자인 bisA-NPDA에 DEH를 도핑한 것으로부터 시작하여 최근에는 bisA-NAS에 29 wt%의 DEH를 도핑한 시스템에서 비교적 큰 값인 50 cm⁻¹의 결합 이득 계수를 얻었다

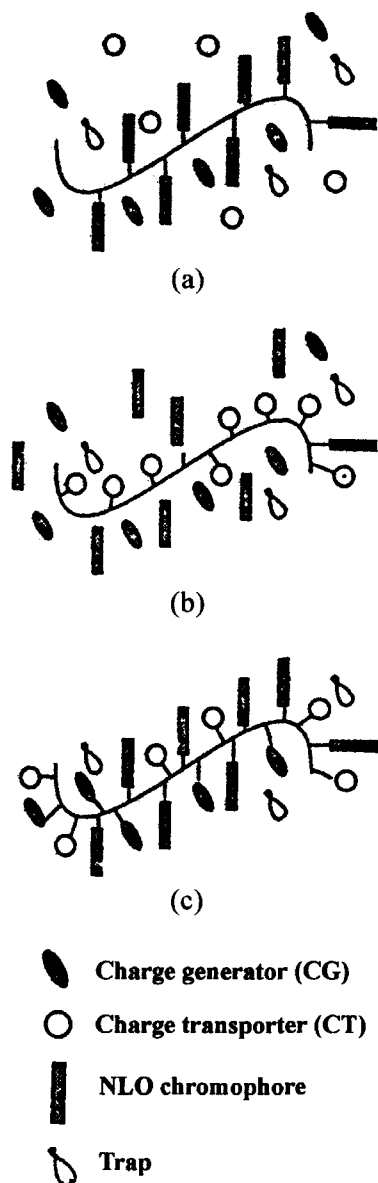


Figure 3. 광굴절성 고분자의 분류. (a) 비선형 광학 고분자 host, (b) 광전도성 고분자 host, (c) 다기능성 고분자.

[18]. 그러나 비선형 광학 고분자의 흡광 계수가 커서 실제 net gain은 0 이하거나 매우 작다는 단점이 있다.

4.2. 광전도성 고분자 Host

광전도성 고분자에 비선형 광학 색소를 도핑

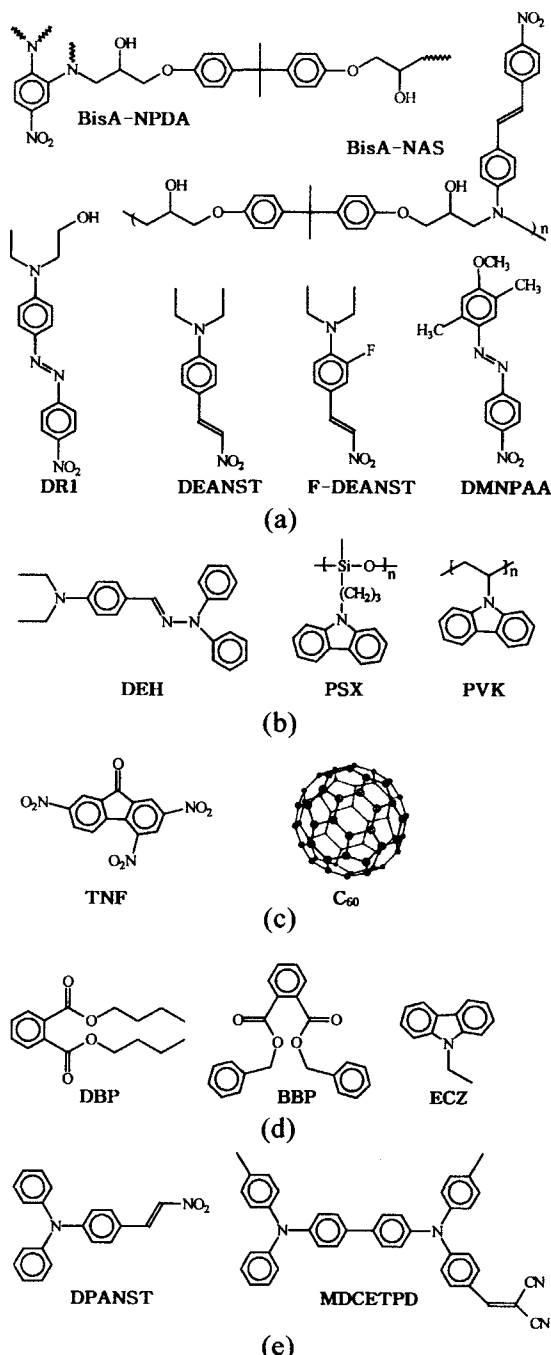


Figure 4. (a) 비선형 광학 물질, (b) 광전도성 물질, (c) 전하 발생체, (d) 가소제, (e) 광전도성과 비선형 광학 성질을 겸비한 물질.

하는 경우가 지금까지 가장 우수한 성질을 보이고 있는 소재이며 응답 속도가 빠르다는 이점이

있다[10]. 광전도성 물질로는 전하 밀도가 크고 이온화 에너지가 작은 카바졸과 같은 방향족 아민 계의 고분자가 주로 쓰이는데 PVK가 고유의 광전도성과 비선형 광학 색소와의 상용성, 우수한 기계적 안정성 때문에 널리 쓰인다. PVK에 소량의 TNF를 첨가하여 전하를 발생시키며 여기에 각각 FDEANST, DEANST, DMNPAA와 같은 다양한 비선형 광학 색소들을 도핑한다. PVK-FDEANST-TNF 시스템은 BaTiO₃ 같은 무기물의 성능을 능가한다고 보고되어 있다[20].

유리 전이 온도를 낮춰 색소 배향을 용이하게 하고 가공성을 높이며 in-situ poling시 orientational enhancement effect로 성능을 향상시키기 위한 연구가 진행 중인데 유리 전이 온도를 낮춰 주는 가소제로는 BBP, DBP와 같은 일반적인 가소제와[21] ECZ과 같은 광전도성을 띠고 있는 가소제가[22] 사용되고 있다. 그러나 ECZ 같은 경우 농도가 너무 높으면 상분리가 일어난다는 단점이 있어 액상인 가소제를 개발하고 있다. 유리 전이 온도가 51 °C로 낮고 우수한 광학적 성질을 가지며 광산란이 적은 PSX을[23] 매트릭스를 이용한 PSX(56 wt%)-DMNPAA(43 wt%)-TNF(1 wt%) 시스템에서 60%의 회절 효율과 220 cm⁻¹의 높은 net gain을 보였다고 보고되어 있다. 또한 광이성화 현상을 보이는 아조 염료를 도핑하여 광굴절 효과를 높이는 방법에 대해서도 보고된 바 있는데 특히 DR1은 0.5 wt%의 소량만 첨가하여도 강한 광이성화 현상을 보이면서 굴절을 격자 형성에 도움을 준다고 한다[24].

한편, 비선형 광학 색소의 농도가 높아지면 응답 속도가 빨라지고 광전도성 물질의 농도가 증가하면 전하 수송 속도가 빨라지는데 주인-손님 계의 경우 두 가지의 농도가 서로 경쟁 관계에 놓이기 때문에 두 가지 성질을 한 분자 내에 가지고 있는 분자 구조의 설계가 시도되고 있으며 DPANST, MDCETPD 등 여러 구조가 소개되었다[10].

4.3. 다기능성 고분자

앞서 설명한 주인-손님계들은 근본적으로 상

용성의 한계로 인하여 안정성과 내구성이 떨어지고 상분리가 일어난다는 약점을 가지고 있다. 따라서 모든 구성 요소가 고분자 주쇄에 연결되어 안정성이 뛰어난 다기능성 고분자의 개발에 연구의 초점이 맞춰지고 있는데 측쇄에 광전도성을 가지는 카바졸과 비선형 광학 색소, 가소제 역할을 하는 aliphatic chain이 도입되어 있는 PMMA 계열의 고분자와[25], 카바졸이 주쇄에 도입된 다기능성 고분자들이 보고되어 있다[26]. 한편 전도성 고분자에 ruthenium 콤플렉스를 도입한 구조에서도 빠른 응답 속도와 200 cm⁻¹의 gain을 보인다고 하나 회절 효율은 낮았다[27].

4.4. 기 타

Sol-gel을 이용한 광굴절성 재료는 상온에서 색소를 배향하고 유지시키는 데 유리하고 뛰어난 광학적 성질을 가지므로 앞으로의 광굴절성 재료 기대된다[28].

액정의 배향을 통해서 굴절을 격자를 얻는 방법에 대해서도 여러 가지 시도가 행해지고 있는데 액정에 염료를 도핑하여 50%의 회절 효율을 얻은 경우[29], PDLC에 전하발생체인 C₆₀을 도핑한 경우, 액정에 electron donor와 electron acceptor를 도핑하여 1.5 V의 매우 낮은 전장만으로 640 cm⁻¹의 높은 값을 얻은 예와[30] 광전도성 필름 사이에 액정을 넣은 경우[31] 등이 보고되었다.

최근 가장 관심을 끌고 있는 분야는 host가 되는 고분자를 사용하지 않고 100% 기능성을 갖는 분자만으로 필름 제작이 가능한 glass molecule, supramolecule과 덴드리머의 분야이다. 2BNM과 같은 glass molecule을 이용할 경우 광학적 성질이 향상되며, 굴절을 격자 형성 속도가 현저히 증가한다고 한다[32]. Sasabe에 의해 보고된 카바졸 트리머는 소량의 TNF 도핑으로 18%의 회절 효율과 80 cm⁻¹의 결합이득계수를 가지며 우수한 필름 형성능을 보였고 상분리가 일어나지 않는다고 한다[33]. 덴드리머 구조를 가지는 광굴절성 재료에 대한 연구는 아직 초기 단계이며 성장핵이나 성장 단위를 적절히 선택함으로써 또는 각 성장 단계를 다양화함으로써

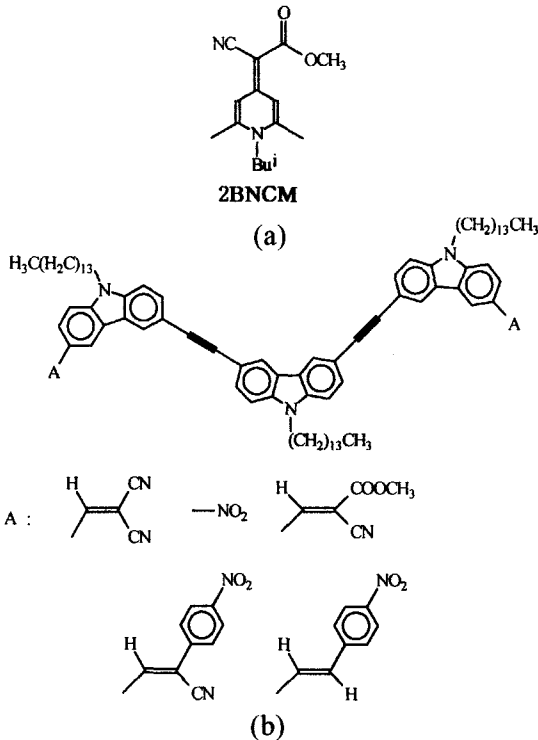


Figure 5. (a) glass molecule, (b) 카바졸 트리머.

만족스러운 광굴절성을 얻을 수 있으리라 기대되고 있고 특유의 구형 구조에 기인한 특별한 성질을 보이리라 예측되고 있다.

5. 전 망

현재 우수한 성능을 갖는 광굴절성 고분자 재료들이 개발되어 있으며 연구의 초점도 실제 소자의 제작 및 응용의 문제로 점차 옮겨가고 있는 추세이다.

소자 제작 면에서 비선형성을 해치지 않고 두꺼운 시료를 제작하기 위해 여러 겹의 광굴절성 고분자층 사이에 dielectric spacer 층을 도입한 multilayer sample과 홀로그래프 기록시 각도의 선택성을 높여 주기 위한 rod-shaped sample이 개발되고 있다[34].

유기 재료에서 초기에는 주목받지 못하던 트랩에 관해서도 연구가 시작되고 있는데, 저장 수명을 늘리기 위해 트랩의 농도와 깊이를 조절하

고[14], 장시간 연속적으로 재생하는 동안 회절 효율을 감소시키지 않기 위해 적절히 트랩을 만들어 주는 연구가 진행되고 있다[34]. 또한 재생 중에는 기록 내용에 손상이 되지 않고, 소거는 쉽게 이루어지도록 하기 위해 재생 시에는 light insensitive 상태로, 소거시에는 light sensitive 상태로 만들어 주는 방법이 개발되는 중이다[34].

그 외 개선되어야 할 점으로는 물리적, 화학적 내구성, fixing mechanism, beam fanning, 반복되는 저장-재생 동안의 광표백 문제 등이 있다. 실제적인 응용을 위해서는 좀더 응답 속도가 빠르고 net gain이 클 필요가 있으며, 매우 적은 외부 전장, 또는 전혀 외부 전장이 필요하지 않은 시스템에 관해서도 개발이 필요하다. 그리고 화학적 구조와 성질간의 관계에 대해서도 더 많은 연구가 요구되고 있다.

참고문헌

1. <http://www.optitek.com/tech.html>.
2. <http://www.shadow.net/~holodi/chap1.html>.
3. <http://www.holophile.com/about.html>.
4. <http://www.nml.org/Publications/Technical-Reports/TechnologyAssessments/SolidState-MemoryStudy/holographic.html>.
5. <http://myhome.netsgo.com/kim771/hologram.html>.
6. <http://bsuve.bsu.edu/~KWCUTCLIFF/tech.html>.
7. <http://jansky.gsfc.nasa.gov/hollis/htmls/hos.html>.
8. <http://www.lsr.ph.ic.ac.uk/femto/research/medical/turbid.html>.
9. <http://www.voxel.com/More/Press/970915.html>.
10. Y. Zhang, T. Wada, and H. Sasabe, *J. Mater. Chem.*, **8**(4), 809(1998).
11. <http://polysg2.chem.rug.nl/~birdie/Miscellaneous/photoref.html>.
12. <http://www.atip.or.jp/~johan/thesis/CH3/KNSBN3.html>.
13. <http://www.laurin.com/Content/Sep97/techPolymer.html>.
14. W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, and C. L. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 585(1997).
15. 김환규, 이지훈, *고분자과학과 기술*, **7**, 655(1996).

16. <http://www.workpage.com/f/82/296f.html>.
17. S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846(1991).
18. M. Liphardt, A. Goonesekera, B. E. Jones, S. Ducharme, J. M. Takacs, and L. Zhang, *Science*, **263**, 367(1994).
19. Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, and M. K. Casstevens, *Adv. Mater.*, **8**, 111(1996).
20. P. Yeh, *Appl. Opt.*, **26**, 602(1987).
21. M. E. Orczyk, J. Zieba, and P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.*, 8699(1994).
22. Z. J. Chen, L. F. Xu, Z. W. Huang, Q. H. Gong, Z. J. Zhang, Y. K. He, and H. Y. Chen, *Chin. Phys. Lett.*, in press.
23. O. Zobel, M. Eckel, P. Strohhriegl, and D. Haarer, *Adv. Mater.*, **7**, 911(1995).
24. Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Lyon, A. B. Padias, and H. K. Hall, *Opt. Lett.*, **19**, 68(1994).
25. C. Zhao, C. Park, P. N. Prasad, Y. Zhang, S. Ghosal, and R. Burzynski, *Chem. Mater.*, **7**, 1237(1995).
26. Y. D. Zhang, T. Wada, L. Wang, T. Aoyama, and H. Sasabe, *Chem. Commun.*, 2325(1996).
27. Z. H. Peng, A. R. Gharavi, and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4002(1996).
28. R. Burzynski, M. K. Casstevens, Y. Zhang, and S. Ghosal, *Opt. Eng.*, **35**, 443(1996).
29. G. Montemezani and M. Zgonik, *Phys. Rev.*, **E 35**, 1035(1997).
30. G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, and M. R. Wasielewski, *Science*, **270**, 2794(1995).
31. H. Ono and N. Kawatsuki, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1162(1997).
32. P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, and D. M. Burland, *Science*, **274**, 1182(1996).
33. L. Wang, Y. D. Zhang, T. Wada, and H. Sasabe, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 728(1996).
34. S. M. Silence, D. M. Burland, and W. E. Moerner in "Photorefractive Effects and Materials" (D. D. Nolte Ed.), Kluwer, Dordrecht, pp. 297-302, 1995.