

광변색 폴리머를 이용한 광소자 연구

김은경

한국화학연구소 화학소재부 1팀

ekkim@pado.kriect.re.kr

1. 서론

광 변색은 분자나 결정의 분광 특성이 빛이나 특정 파장의 광선에 의해서 가역적으로 변하면서 그에 따라 가시적으로 색 변화가 일어나는 것이다. 이러한 광 변색은 광의 작용에 의하여 단일의 화학종(A)이 분자량은 변화하지 않고 화학결합의 조성을 변화시켜서 색이 변화되며, 흡수스펙트럼이 다른 이성체(B)를 가역적으로 생성하는 현상이다(1).



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 fulgides유도체가 소개되면서 고밀도 정보 저장 매체, 광스위치, opto-optic 소자, 분자 전자 소자로의 응용 가능성이 연구되어오고 있다.^[1-3]

광변색 폴리머는 고분자 골격 내에 광 변색 유기화합물을 도입한 것으로서 무기 재료에 비해 구조 변경에 따른 색 변화가 자유롭고 변색 속도나 가공성이 우수한 장점이 있다. 광 변색 고분자들 중에서 광 변색 특성이 우수하고 실용화에 대한 연구가 많이 되어 있는 몇 가지 예를 유기 광 변색단의 구조별로 정리 해보면 fulgide(dimethylenesuccinic anhydride), diarylethene, azobenzene, spiropyran계 고분자가 있다. 이들 광변색 그룹은 측쇄형 또는 가교형, 주사슬형, 혹은 Guest-Host type으로 고분자화 되어있는데 고분자 backbone은 폴리메타아크릴계, 폴리실록산계, 폴리카보네이트, 폴리에스터 등으로 다양하다.^[3] 광변색 분자가 고분자 마인더에 도핑되거나 또는 주쇄에 치환될 때 농도는 착색되는 이성체의 분광흡수도 및 aggregation 정도에 따라 조절되며, 광변색 폴리머막의 두께는 응용분야에 따라 수 마이크론 정도에서 100 마이크론 이상의 후막으로 제조되기도 한다.

이러한 광 변색 재료는 색의 변화를 임의로 제어할 수 있으므로 방사량 측정계, 인쇄, 광 필터, 광 데이터 저장, 그리고 장식용 페인트나 기능성 의류에 응용 된다.^[4-5] 광변색 폴리머를 이용한 정보소자는 색의 변화 자체 뿐만아니라, 색변화로 동반되는 굴절률, 두께, 극성, dichroism, 배향성, 비선형성 등 다양한 특성의 변화를 이용한다. 특히 정보기록 막은 기존의 pit 형태의 기록형식에서도 소거형으로 응용가능하나, 기록막내의 광변색 분자 자신의 구조변화에 기인하므로 분광특성의 조절이 용이하고, 해상도가 매우 좋으며, photon mode로서 pit가 없는 기록 형식으로도 설계될 수있다.

본 고에서는 정보기록 및 광스위치에서 광변색 고분자를 이용한 폴리머 광소자에 관하여 정리하고자 한다.

2. 광변색폴리머의 종류 및 특성

광소자로 응용 연구되고 있는 광 변색 고분자들은 흡수파에 해당하는 광에 노출되면 구조변화 및 공액길이 변화가 일어나 변색이 된다. 각 화합물의 구조변화를 정리하면 다음과 같다.

Fulgides계 화합물은 그림 1에 나타난 바와 같이 UV광에 의해 고리화 반응이 일어나면서 착색되고 가시광을 조사하면 본래의 옅은 노랑 색으로 돌아오는 화합물이다. 대표적인 구조로는 1981년 Heller로부터 연구가 시작된 3-furylfulgide(1, X = O)가 있으며, 광변색 효율이 우수하고, 열에 의해 소색되지 않는 특징을 가져 fatigue resistance 가 높다.^[2]

Fulgides계 분자들은 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA),

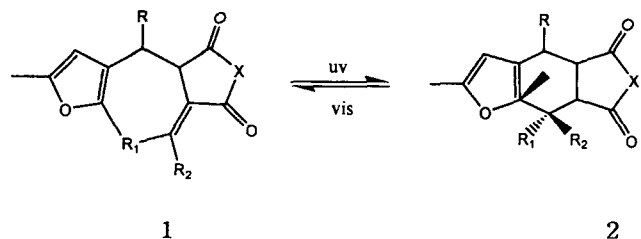


그림 1. Fulgides계 화합물의 광변색 반응.

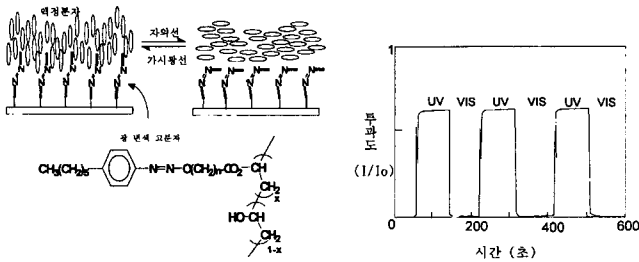


그림 6. 아조벤젠고분자를 이용한 광변색 박막의 광투과도 변화.

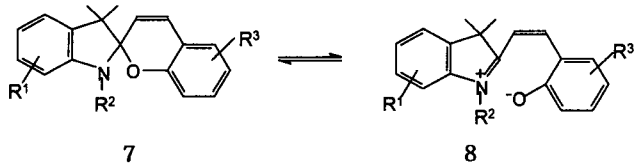
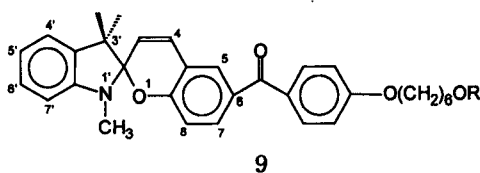


그림 7. 스피로벤조피란의 광변색 반응(R¹-R², H, 치환 또는 비치환 알킬, 아릴기, R³=NO₂, CN, CO₂R¹, COR¹...etc).

인하여 편광면에 수직으로 배열하는 원리를 이용하여 정보를 기록할 수 있다.^[17-19] 또한 그림 6에서와같이 주변의 액정분자의 배향을 제어할 수 있으므로 광변색 액정 효과를 이용하여 투과도 변화를 유도할 수 있다.

spiropyran 고분자나 spiro-oxazine 고분자는 광에 노출되면 C-O 결합이 깨지고 전하 이동이 일어나 merocyanine 이 생성되면서 착색된다(그림 7). 대부분 spiropyran 고분자는 상온에서 자외선에 조사되면 착색되며, merocyanine 이종체에 해당하는 흡수 띠가 $\lambda_{max} = 560 \text{ nm}$ 에서 나타난다. 가시광선에 조사되면, spiropyran으로 돌아가면서 고분자 박막은 옅은 노란색을 띠게 된다. 또한 indolino-spirobenzothiopyrans을 비닐클로리드-비닐리덴클로리드 공 중합체와 혼합하여 제조한 고분자 박막은 장파장 영역에서의 흡수가 가능하여 빛에 노출되기 전에는 500 - 900 nm 영역에 흡수가 없지만, 자외선(360 nm)으로 조사되면 가시광 영역에 흡수 띠가 나타난다.

spiropyran에 대한 대부분의 연구가 6위치에 니트로기가 함유된 6NSP(7, R¹= H, R² = CH₃, R³ = NO₂) 에대한 연구가 주류를 이루었으나 니트로기로 인해 열안정성이 떨어져 고온 공정을 요구하는 응용분야에는 사용할 수 없었다. 최근들어 6NSP와 유사한 광변색 특성을 가지면서 열 안정성과 광 안정성이 향상된 6-(Alkyloxyphenyl)carbonyl 유도체(9)가 본 연구실에서 합성되었다.



위의 6-(Alkyloxyphenyl)carbonyl 유도체는 다양한 단량체

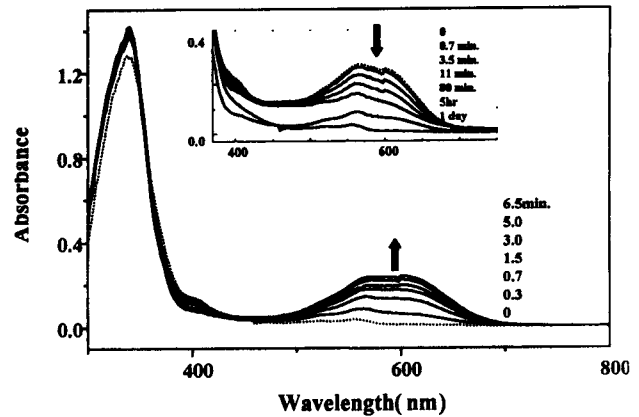


그림 8. Spectral changes of polymer film of 11 upon irradiation of a light of 340 nm. Inset shows bleaching of the irradiated file for 1 day under dark condition. Time intervals are given.

와 공중합이 가능하며, 일례로 메타아크릴기가 치환되어있는 유도체(10, R=-C(=O)-C(=CH₂)CH₃), Styrene 및 Butyl-methacrylate를 라디칼 반응에 의해 공중합 시켜 제조한 고분자(11)는 열 안정성이 230도까지 유지되며 용액 가공법으로 광변색 박막제조가 가능하다.^[20] 제조된 박막은 자외선을 쬐었을 때 푸른빛을 띠며 햇볕에 의해서도 푸른빛을 띠게되며 어두운 곳에 방치하면 원래의 투명한 무색으로 돌아온다. 그림8은 고분자 11로부터 제조된 박막에 340nm의 파장을 가지는 빛을 쬐었을 때 일어나는 흡수스펙트럼의 변화와 어두운 곳에 방치할 때 다시 원래의 상태로 소색 되는 경우의 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸다. 박막의 두께 및 조성성분에 따라 큰 차이가 있으나 자외선에 의한 착색은 수초 내지 수 분내에 이루어지며, 역반응은 수 시간에 걸쳐 일어난다.

이와 같이 광 반응에 의해 직접적으로 구조의 변화 또는 화학 반응에 의해 착색되는 경우 외에도 간접적으로 고분자의 광변색이 유도되는 예도 알려져 있다. 예를 들어 가공성이 높은 폴리아닐린 유도체 중에서 폴리(o-톨루이딘)은 광 반응에 의해 생성되는 산에 의해 도핑 되어 청색에서 진 녹색으로 변한다.^[21] 또한 폴리티오펜은 triphenyliodoniumtetrafluoroborate 이 빛을 받아 방출한 BF₄⁻이온에 의해 도핑 되면서 적색으로 광변색을 나타내는 예도 알려져있다.^[22] 변색 속도가 5분 정도로 비교적 느린 편이나 광 감성 도판트와 전도성 고분자를 적당히 조절함으로써 변색 속도 및 색 대비를 향상시킨다면 광 기록 장치나 표시 소자로서 응용이 가능할 것으로 본다.

3. 광변색 폴리머를 이용한 optical data recording

광변색 폴리머 박막은 광에 의한 색의 변화, 굴절률변화, 상

변화 등이 신호로 인식되어 기록/저장될 수 있으며, 이들 변화가 가역적으로 제어될 수 있으므로 기록의 저장 및 소거, 재기록이 가능하게 된다. 흡광도 변화(색대비)를 이용하는 것에는 앞서 언급한 광변색 폴리머 재료가 대부분 연구되고 있으며, 이들 소재는 흡광도 또는 구조 변화에 따른 굴절률을 이용하여 비파괴적인 방법으로 신호 기록/재생이 가능하도록 연구되고 있다. 광변색에 따른 상 변화를 이용하는 기록매체는 1) 액정을 이용하여 산란도 차를 기록에 응용하는 방법, 2) 상의 변화에 따른 굴절률 차를 이용하는 경우가 있다.

3.1. 광변색 고분자 기록막

광변색성 화합물의 외부광에 의한 착색/소색 특성은 photon mode 기록에 바로 도입할 수 있으며, erasable 광기록에 적합하다. photon mode 광기록인 경우 광 특성인 파장, 위상, 편광성 등을 통해 기록광에 의해 색소분자의 전자상태변화로서 기억시키고 측정광의 특성을 이용하여 읽고 출력한다. 광변색성 유기화합물을 이용한 photon mode 광기록의 특징은 1) 다중기록 가능, 2) 기록의 고속화(광 반응은 전자 여기상태의 수명으로 완료됨), 3) 고해상성, 4) 기록층의 열화현상(fatigue)이 비교적 적음(열 확산이나 물질이동을 수반하지 않기 때문임), 5) 저독성, 저 공해 등이다.

diarylethene의 착색된 상태는 열적으로 매우 안정하며, 가시광선을 조사할 경우에만 다시 소색되는 원리로 광기록에 응용된다. 기록 매체는 diarylethene 분자 결정을 이용하는 경우와 고분자 막에 분산시켜 박막을 제조하는 방법, 그리고 고분자 결정자에 치환된 형태로 제조되는 박막이 있으나, 분자 결정은 대면적화 하기가 쉽지 않아 고분자 박막으로 매체를 제조하는 방법들이 소거형 광디스크 타입으로 발표되고 있다.^[23] 광변색 diarylethene 화합물은 기록 후 열안정성이 우수하므로 비파괴성판독(non-destructive readout) 방법으로 판독되는데, 기록 및

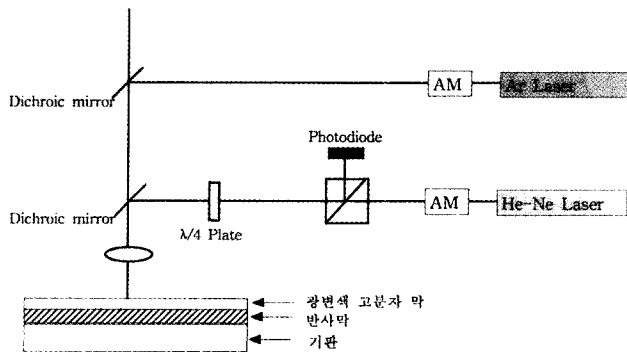


그림 9. 광변색 고분자 막을 이용한 기록 및 판독장치(AM=Acoustooptic Modulator).

판독장치 구조는 그림9에 나타난 바와 같다.

비파괴성 판독원리는 광변색의 가역성에 근거를 두는데, 파장 1(λ_1)영역에서 흡수되는 화합물 A를 1의 레이저로 조사하면 화합물 B로 변화 되면서 새로운 파장 영역 2(λ_2)에서 흡수된다. 판독은 λ_2 의 광을 이용하여 기록된 부분과 기록 되지 않은 부분의 투과도 차이로 판독될 수 있으나, 판독 시 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 판독방법이 연구되고있는데, 그 중 한가지 방법은 광변색 매체의 문턱온도(Threshold Temperature, T_c)를 상온보다 높게 하는 방법이다. 즉 광에 의한 A에서 B로의 변화가 상온보다 훨씬 높은 온도에서 일어나는 광변색 재료를 이용하는 것이다. 기록 시 높은 파워의 시을 이용하면, T_c 이상의 열이 발생하므로 기록이 가능하고, 판독시 저파워 λ_2 를 이용하면 열의 발생이 크지 않으므로 기록부는 지워지지 않고 오랫동안 판독이 가능하게 된다. 이와 같은 비파괴적인 판독방법이 광변색 기록에서는 필수적이나, 일반적으로 광변색 반응은 온도에 의한 영향이 크지 않은 것으로 알려져 있다. 그러나 diarylethene의 경우 상온이상에서 T_c 가 존재하는 것으로 알려져 상기의 비파괴적인 기록이 가능하여 그림 9와 같은 2파장 기록/판독 시스템을 이용할 경우 106이상의 판독회수를 갖게된다.^[23] 한편 diarylethene화합물의 높은 열안정성과 반복성은 새로운 개념의 광기록에 응용되고있는데, 일례로 근접장 광기록(Near-Field Optical Recording)의 개념은 Crowie 에 의해서 개발된 개념으로서,²⁴ 기록마크 사이즈가 100 nm 이하까지 가능하여 고밀도 정보저장 매체에 응용연구 되고 있다. 광변색 화합물은 소거 가능한 이점을 가지고 있으므로, 근접장이론과 접목하면, 소거형 근접장 광기록이 가능하다. 그림 10은 구조식 3의 화합물을 폴리스티렌에 도핑시켜 제조한 박막의 근접장 광기록 특성을 나타낸다. Ar 레이저(529 nm, 5 mW)로 박막을 조사하면 착색되며, 여기에 He-Cd 광을 조사하면 마크가 형성되고, 전 면적에 UV광을 조사하면 기록부분이 지워지는 것이 나타나 있다. 박막 두께를

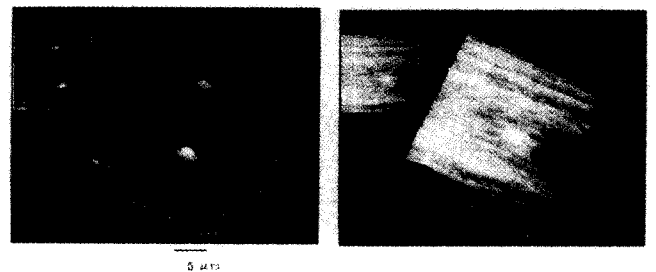


그림 10. 구조식 3의 화합물을 폴리스티렌에 도핑시켜 제조한 박막의 근접장 광기록의 특성.

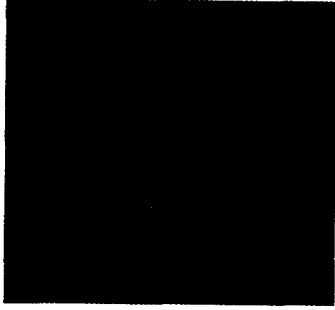


그림 11. Diarylethene 고분자 박막에 기록된 마스크의 확대 사진 (판독광원 : 700 nm).

제어할 경우 100nm까지 기록사이즈가 축소되는 것이 보고 되어있으며, 소거 가능하면서도 기록밀도를 기존의 기술보다 60 배 이상 높였다는데서 주목할 만하다.^[25]

본 연구실에서는 diarylethene이 22 중량 %로 치환된 고분자(6)를 이용하여 스피린 코팅 방법으로 박막을 제조하거나 광교성 diarylethene 고분자 막을 이용하여 기록막을 제조하는 방법을 연구 중이다. UV 로 기록하고 700nm이상의 광을 이용하여 비파괴적인 방법으로 기록 재생시키도록 하고 있다. 그림 11은 토판 마스크를 이용하여 기록된 상의 확대 사진이다.

spiropyran이나 spiro-oxazine은 광에 노출되면 merocyanine 이 생성되면서 착색된다. 대부분 merocyanine form은 열적으로 불안정하여 암흑상태에도 spiropyran형으로 돌아가므로 기록매체로서 이용할 수 없었으나 분자집합체를 이용하거나 안정화제를 첨가하여 merocyanine form을 안정화시키는 방법이 개발되면서 광기록재료로서 연구되어지고 있다. 예를 들어 NTT연구 그룹은 merocyanine의 수소 결합화를 피하였는데, 6-hydroxyspirobenzopyrane의 개환체는 용액중에서는 불안정하여 열적으로도 spiropyran형으로 되돌아가지만 승착막에서는 수소결합을 통해 이중체를 형성하고 안정화된다. 6-hydroxy spiropyrane의 승착박막에 Al층을 도포하고 10mW의 He-Ne레이저로, 200nsec의 광조사시 20%이하의 반사율변화가 측정된다. 또한 아르곤이온레이저(360nm)와 He-Ne레이저(633nm) 두가지 광원을 이용하여 900rpm으로 회전시킨 상태에서 30db이하의 기록, 소거가 가능하다는 것이 밝혀졌다. 이때 소거는 자외광으로 가능하다. 상기의 수소결합 방법 외에도 merocyanine구조를 안정화시키는 안정화제를 첨가하는 경우도 있으며 Ni²⁺, Cu²⁺와 같은 금속이온과의 킬레이트를 형성하여 개환 상태의 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

Sony에서는 벤조치오피란 환을 갖는 스피로벤조피란 유도체가 장파장 영역에서 흡수를 갖는 것을 발견하였다. 자외광을 조사하면 녹색으로 발색하여, 700nm파장 부근에 흡수극대를 갖는 開環體로 이성화 하는데, 그 흡수파장은 900nm에 까지

달해 있고 장파장영역에 흡수를 갖고 있다. 파장 780nm, 출력 20 mW의 레이저를 이용, NA=0.4인 대물렌즈로 직경 약 2 μ m로 맞추어 펄스를 조사할 경우, 20%의 반사율 변화를 위해 80 mJ/cm²를 필요로 하였다. 레이저 출력 9 mW, 디스크 선 속도 2.6 m/s, 캐리어 주파수 1MHz 조건에서 기록하였을 때 재생 신호의 C/N(정상신호/잡음)비는 54dB 이상(밴드 폭 30kHz)으로 보고 되어있다.

merocyanine 개환체의 J 회합체 형식을 이용해 열 안정성을 향상시키는 연구도 알려져 있다. 松下電器 연구 그룹은 장쇄 알킬기를 갖는 스피로벤조피란 유도체를 합성해 n-hexadecane 과 혼합하여 LB 막을 제조하였다. 이 LB막에 340 nm의 자외광을 조사하면 merocyanine형으로 이성화되며 merocyanine은 실온에서 불안정하여 다시 본래의 스피로벤조피란형으로 돌아가지만 35°C이상의 온도를 유지하면 J 회합체로 변화하여 618nm에서 날카로운 피크를 갖는 흡수스펙트럼을 나타낸다. J 회합체는 열적으로 안정되고, 내광성이 있으며, 고온이 되지 않는 한 스피로벤조피란형으로 되돌아가지 않기 때문에 기록의 보존이 가능해진다.

3.2. 광변색 액정 폴리머 기록막

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 조사시키면, 레이저를 받은 부분은 열에 의해 등방성(isotropic) 상태로 되고, 이를 급랭시키면, 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. 구조식 12(그림 12)의 실록산 주쇄에 치환된 액정 고분자는 실온에서 smectic 상을 갖고 85.9°C에서는 균일 상으로 전이하는 특성을 가지고 있다. 30 μ m 정도의 간격을 둔 ITO 셀에 위 고분자를 넣고 85°C에서 고주파전장(>300Hz)를 걸면

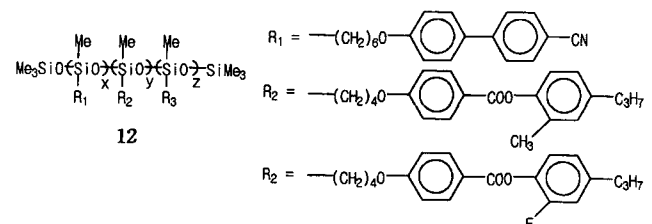


그림 12. 광기록용 액정고분자.

이 고분자막은 투명한 상태가 된다. 이를 70°C 이하로 냉각시킨 다음 전장을 제거하고 방치한 후 아르곤이온레이저(514nm)를 조사하면 레이저광 가열에 의하여 1 ~ 2m의 선이 입력되는 것을 볼 수 있으며 이러한 광기록은 높은 대조율($10^3 : 1$)을 보이고, 2년 정도의 장기간 안정성이 유지된다.

아조벤젠 고분자의 트란스-시스 이성화는 분자 구조내에 dipole moment를 유발하는 특성으로 특정파장의 편광 빛을 조사하면 아조그룹의 쌍극자 모멘트들의 상호 인력으로 인하여 편광면에 수직으로 배열하는 원리를 이용하여 정보를 기록할 수 있다.^[17-19] 그림 13과 같이 아조벤젠 고분자 박막에 편광된 기록광원을 조사하면, 빛을 받은 부분의 아조벤젠 분자들은 조사된 빛의 편광면에 수직하게 배열되고 빛을 받지 않은 부분은 무질서 상태로 있게 되어 정보가 기록된다(기록단계). photoinduced birefringence에 의해 기록되는 원리인데, 이러한 현상은 아조벤젠 분자가 편광선에 의해 여기 되는 동안 여기분자의 angular photo selection(angular hole burning)으로 설명된다. 즉, 편광선의 전기장의 방향과 평행으로 있는 transition dipole moment를 가진 trans 분자가 선택적으로 여기되어, cis form으로 바뀌어지며, angular redistribution이 일어나게 된다. 이때 등방성으로 분포되어 있는 분자들은 cis form으로 바뀌어지거나 역반응(cis→trans)이 일어나기도한다. hole burning process 만 일어난다면, cis form이 없어진 후에는 anisotropy도 사라져야 하지만, photo-isomerization 동안 분자들이 자유롭게 회전할 수 있으므로 anisotropy가 유지 될 수 있는 것이다.^[26-27] 저장된 정보를 읽으려면 판독광을 조사하여 판독광(probe beam)을 투과하는 부분으로 읽혀지게 된다(정보판독단계). 빛을 받지 않은 부분과의 투과도 차이로 인하여 정보를 판독하게 된다. 최근 정보의 저장밀도를 향상시키기 위하여, 단파장의 기록광에 민감한 아조 벤젠 분자들이 측쇄에 치환된 고분자물질이 개발되

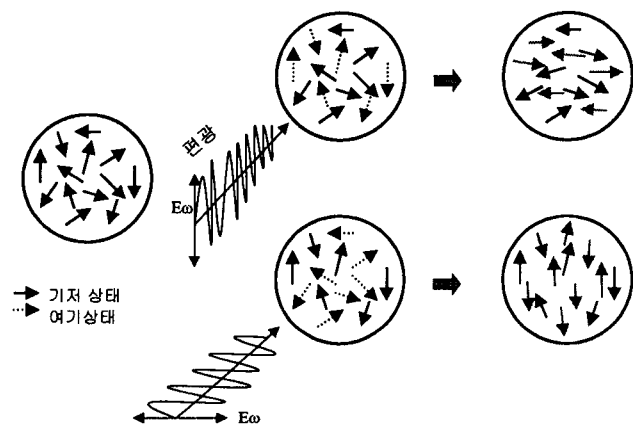


그림 13. Anisotropy 생성 원리. 편광선에 여기된 분자들이 편광면에 수직인 방향으로 배열.

고 있으며 가격이 저렴하고 파장의 변조가 가능한 반도체 물질로서 발전되는 소형의 상용화된 아르곤이온(파장 : 457, 488, 또는 514nm) 레이저를 정보저장의 기록광원으로 응용하려는 연구가 활발히 수행되고 있다.^[28-30]

4. 3차원 정보기록재료

상기의 유기재료가 도포 된 기록층의 구성은 박막의 2차원적 평면 기록으로써 기록밀도가 단위 면적 당 피트 형성에 비해하므로 기록밀도의 증가에는 한계가 있다. 이의 해결방안으로 제안된 것이 입체적 기록 방법인 홀로그래피에 의한 정보저장 방법으로서 평면정보보다 100배 내지 1,000배 이상의 기록밀도가 가능하다.

광 홀로그래피는 광이 투명한 매질내에 깊이 침투할 수 있다는 특성 즉 광이 고유적으로 가지고있는 공간적인 병렬성을 이용하여 물체의 amplitude와 위상정보(Phase information)를 저장하는 것이다. 또한 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 cm^3 당 1G bit(109 bits) 이상의 정보를 저장할 수 있다.

홀로그래피 기록은 매질의 재료에 따라 기록된 정보를 한번 쓰고 재생만 가능한 WORM 형과, 소거 및 수정이 가능한 재기록형이 있다. WORM 형에서는 주로 광에 의해 경화가 일어나는 부분과 경화되지 않은 부분과의 굴절률 차이로부터 발생하는 위상차를 기록 신호로 이용하며, 포토폴리머재료를 이용한다. 이러한 WORM형에서는 정보를 지우고 다시 고쳐 쓸 수 없는 문제점이 있어 실시간 화상정보 기록에는 응용할 수 없다.

광변색 소재를 이용할 경우 가역적으로 굴절률을 변조시킬 수 있으므로 재기록가능 3차원 광기록 매체가 가능해진다.^[31] 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 14의 구조식 13의 고분자는 94°C에서 smectic A → nematic, 104°C에서 isotropic상으로 전이한다. 이 고분자를 7 μm 의 간격을 갖는 투명전극에 삽입하고 전장을 가하여 얻은 배향막은 투명한 상태가 되며 여기에 514nm의 아르곤이온 레이저광을 조사하면 굴절률변화가 생겨서 광정보가 기록된다. 기록된 마크는 104 °C이상으로 승온시켜서 재배향 시킴으로서 소거시킬 수 있다. 즉, 직선 편광시킨 아르곤이온 레이저광을 이용하여 간섭선(폭 ~ 1 μm)을 액

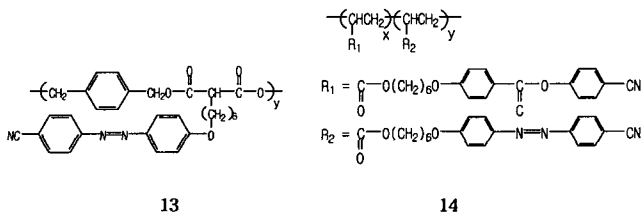


그림 14. 액정성 아조벤젠고분자.

정막에 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 발생되는 것이다. 굴절률 변화는 아조벤젠기가 시스에서 트란스로 열에 의해 이성화한 후에도 보존된다. 구조식 14(그림 14)의 고분자를 이용한 홀로그래프 광기록 특성은 3000 lines/mm(~ 0.3 μ m)의 해상도와 1G bit/cm²까지의 기록밀도가 가능하다. 최근에는 유사한 구조의 폴리 메타아크릴계 고분자가 홀로그래피 저장 시스템에 응용된 예가 발표되었는데, 기록 신호는 70°C 이하에서 안정성을 보이는 것으로 알려져 있다. 아조벤젠을 이용한 홀로그래피 재료에 관해서는 Natansohn, Tripathy 등의 연구발표를 참조하기 바란다.^[32-35]

동적 홀로그래피에서는 기록, 판독, 소거가 실시간 이루어지는 것으로서 광에 의한 굴절률 변화가 매우 빠르고(ms 이하), 가역적이어야 한다. 아조벤젠의 경우 네마틱-등방상(N-I) 상 변화가 가능한 액정과 함께 사용될 경우 트란스 형은 막대형으로써 네마틱 상을 안정화시키나, 시스형은 굽어진 형이어서 네마틱상을 불안정화 시키는 원리를 이용하여 홀로그래피에 응용된다. 즉 아조벤젠의 시스-트란스 이성화가 액정의 상변화를 유도하므로 광이 고분자 액정막에 주기적으로 광변색을 유도할 때 N-I 상전이가 주기적으로 일어나게 되고, 결과적으로 굴절률 변화가 가역적으로 빠르게 일어나 홀로그래피가 형성된다. 최근 아조벤젠형 고분자 액정 막에서 광변색 상 변이는 200us 이하에서 일어나며, 굴절률 변화는 10⁻² 정도, grating 형성 및 소거 속도는 각각 50, 190ms에 도달하는 것이 발표되어 있다.^[22]

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

있다.^[36]

그러나 광-광 기록의 경우 기록의 입력 및 소거를 위하여 2종의 광원을 필요로 하고, 여러 번 입력과 출력 후에 재기록효율이 감소되는 문제가 있다. 최근, 레이저기술의 진보, 특히 광선파로를 이용한 고효율 SHG재료의 개발로 인해 하나의 광원에서 두가지 파장의 광을 생성하는 것이 가능해졌으며(이광자법) 조판 시 내구성 있는 기록재료가 개발되어 기록효율의 감소현상을 제거할 수 있게 되어 상기 문제점은 다소 해결되어 가고 있다.

이광자(two photon)-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 높을 것, 3) 기록된 형태가 높은 형광효율을 가질 것, 4) 기록 및 판독된 소재가 반드시 상온에서 안정할 것, 5) 10⁶이상의 기록-판독-소거 횟수, 6) 기록된 부분들의 crosstalk을 최소화하기 위하여 흡수파와 방출파 에너지가 넓게 분리되어야함, 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 열 안정성을 향상시킨다면 매우 유망한 소재로 여겨되고 있다.

5. 광변색 고분자 재료를 이용한 정보 처리소자

광변색성을 이용하여 광파 제어 부품에 응용 가능성을 나타낸 것은 1980년대 초반에 시작되었으나 광변색 물질의 불안정성으로 인해 많은 연구가 진전되지는 못하였다. 그러나 1990년대에 이르러 대용량, 초고속의 정보처리 시스템의 개발과 더불어 초고속, 저소비에너지의 전광형 광스위치, 광변조기 등 정보 통신소자 부품에 이용될 수 있는 핵심 소재가 필요하게 되었다. 광변색 폴리머는 색의 변화 뿐만 아니라 dichroism, birefringence, photoinduced surface gratings, photoassisted orientation/disorientation, nonlinear optical(NLO) response 의 photoswitching 등의 특성을 이용하여 정보처리소자에 응용될 수 있다.^[27] 전기 광학 소자에서 후 표백처리의 목적으로 광변색 고분자가 도입되었으며, 또한 비선형성과 광변색성이 혼합된 특성에 의하여 전기 광학 소자가 제안되기도 하였다. 광변색 소재의 굴절률 변화를 이용하는 photo-optical switching device는 전기 광학이나 열광학 소자에서 가지는 폴링, 기판, 복잡한 제어 메카니즘 등의 문제를 극복할 수 있는 대안으로

제시되었다.^[37-38]

1994년 Hoshino group이 발표한 Self-holding Mach-Zehnder optical switch는 구조식 3(10 wt %)의 화합물을 fluoroethyl-methacrylate 공중합체(PTFEM)에 도핑시켜 광변색 cladding을 제조하고, 다른 한 쪽의 cladding에는 polytera-fuloroethylene을 사용하여 제작한 것이다.^[38] diarylethene의 구조에 따라 0.13 μm 의 광이 도파 되었을 때 UV에 의한 굴절률 변화가 0.004~0.0012 정도로 나타나며, 이를 이용하여 그림 15와 같은 Mach-Zehnder interferometer 구조의 optical switch를 제조하였다. 자외선이 조사되어 광변색 고분자 cladding이 굴절률 변화를 일으키면 광변색 분자가 도핑 되어 있지 않은 다른 한쪽 arm과 굴절률 차이를 가져와 신호 광을 제어하게 되는 원리이다. 특히 광변색 소재로서 도핑 되어 있는 diarylethene 화합물이 열에 의해 안정하므로, self-holding이 가능해 진다. 이러한 self-holding Mach-Zehnder optical switch는 외부에서 전기나 열이 없이도 UV/VIS 광에 의해 1.55 μm 의 광을 제어하는 것으로 나타났다. UV/VIS 광에 의한 phase shift($\Delta\phi_{pc}$)는 다음 식 (2)로 표현되며, 광변색 cladding에서의 굴절률 변화가 0.00014 이면 충분한 switching 이 가능한 것으로 발표하였다.^[37]

$$\Delta\phi_{pc} = 2\pi\Delta n_{eff}L/\lambda \quad (2)$$

상기식에서 Δn_{eff} 는 effective refractive index change, L은 polymer cladding의 arm의 길이, λ 는 propagating light 의 파장에 해당한다. 그러나 313nm(5mW/cm²)에서의 응답시간은 95초, 500 nm(10 μW /cm²)의 경우 50초로서 스위칭이 너무 느리기 때문에 실용화에는 문제가 되었다. NTT에서는 이러한 광 변색 switch를 optical fiber의 router를 수리하는 optical switch

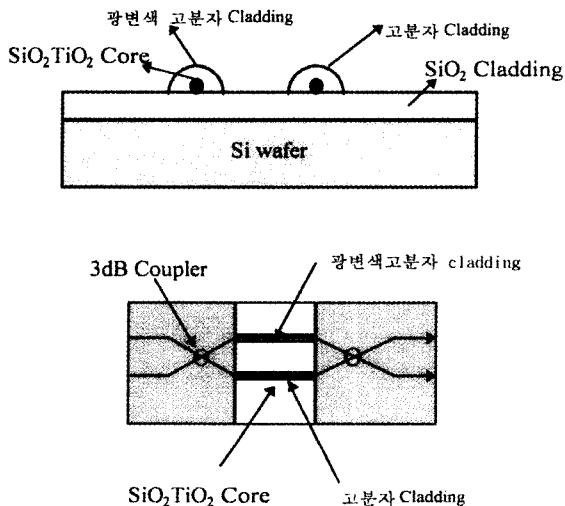


그림 15. 광변색 고분자를 이용한 광스위치의 도식도.

로 응용하는데는 문제가 없는 것으로 발표하였다. 또한 광변색 스위치는 self-holding optical switch, frequency filter, optical attenuator 등으로 응용 가능하다.

한편 diarylethene이 도핑되어있는 폴리머 소재를 이용한 photo-optical switch에서는 He-Cd(325nm) 또는 Ar(488 nm)를 사용하여 프리즘 커플링된 He-Ne laser의 강도 변화를 두배로 향상시키는 효과가 나타났다. pulsed YAG laser(8 ns, 532 nm, 15 mJ/pulse)에 대한 스위칭 응답성은 100 μs 이하로 나타나 광변색 고속 photo-optical switch도 가능성이 있게 끌게 되었다.^[39-40]

Optical parallel data processing에서는 2차원적 구조를 가져야 하며, 이를 위해 Surface Plasmon Resonance(SPR), guided wave mode, Fabry Perot(FP) resonance 등이 제안되어왔다. 유기소재를 이용한 All optical photoaddressed spartial light modulator(SLM)로는 methyl-orange가 도핑되어있는 PVA film을 이용한 것으로서 1993년 Okamoto group에서 제안하였다.^[41] 이 경우 유기염료의 photothermal 효과를 이용한 것으로서 rise와 fall time이 각각 10초와 2초로 나타났다. ATR 구조를 가진 FP resonance shifting에서는 아조벤젠 고분자를 사용한 경우에 응답속도가 50-200ms로서 상기의 methyl-orange 시스템보다 더 빠르게 나타났는데, 이 역시 기존의 SLM Switch 보다 응답속도가 느린 것이 문제이다.^[42]

투과모드로 사용되는 광변색 optical switch나 modulator와 같은 optical passive device에서는 probe beam이 역반응을 유도하여 광착색 상태를 지우게 된다. 따라서 switched 상태가 오래 유지 될 수 없게되어 power를 계속 가하여 주어야 한다. 그러나 반사모드를 이용하면, 매우 빠르고, 단순한 소자를 제작할 수있게 된다. Nagamura 가 발표한 All optical switch에서는 스피로벤조피란이 폴리스티렌에 도핑되어있는 광변색고분자 박막의 굴절률 변화를 이용한 것으로서 그림 16과 같은 구조로 구성되어 있다.^[43-44]

프리즘을 통해 도파된 probe beam이 광변색 박막을 통과하면서 광변색 박막의 굴절률에 따라 probe beam의 강도가 변화되게 된다. 광변색 박막의 굴절률은 pumping light에 의해 제어될 수 있으며, pumping light의 파장에 따라 probe beam의 강도를 나타내었다. 상기구조의 전광스위치의 응답특성은 μs laser에 대해서도 비교적 빠른 응답성을 나타냈다. 아직 시제품은 발표되고 있지 않지만, 스위치 구조 개선을 통해 optical data communication과 optical parallel data processing에 응용될 것으로 기대되고 있다.

아조벤젠의 cis-trans isomerization 효율이 고분자 매질 내에서도 매우 높고(disperse red-1 /PMMA: $\phi_{cis\rightarrow trans}=0.70$, $\phi_{cis\rightarrow$

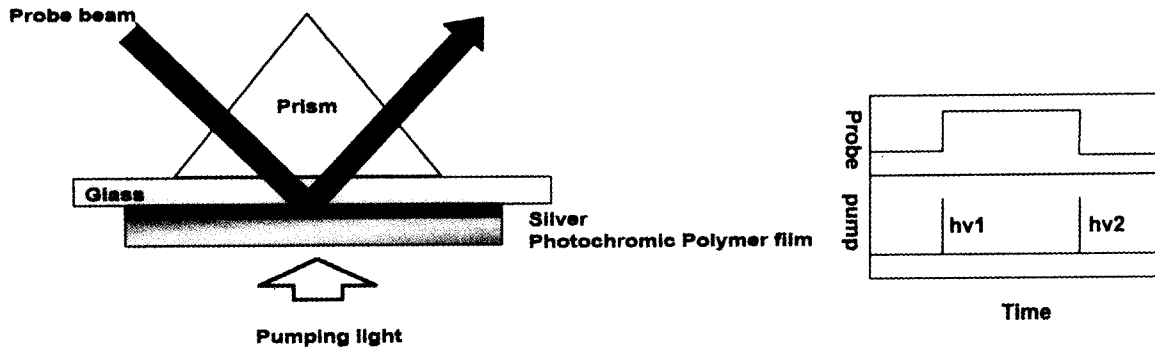


그림 16. 광변색고분자 박막의 굴절률 변화를 이용한 반사형 all-optical 스위치.

$t_{trans} = 0.11$) 액정의 배향성을 제어할 수 있으므로 이를 이용하여 photoinduced dichroism, birefringence, surface grating, photoassisted orientataion, photoswitching 등을 유도할 수 있다. photoinduced dichroism과 birefringence는 아주 염료가 녹아있는 고점도 용액에 편광을 조사하면, trans-cis isomerization에 의해 나타나는 현상으로서(Weiger effect) 폴리머 수지 내에서도 일어나게 된다. photoinduced birefringence의 효과를 높이기 위하여 아주 분자단이 고분자 주쇄에 결합되어 있는 고분자들이 많이 연구되고 있다. 원리는 앞서 그림 13에 설명한 바와 같다. 부연하면, trans form의 아주 분자는 편광선에 수직인 방향으로 흡광도와 굴절률이 증가하게되며, 이러한 현상은 그림 13과 같이 편광선에 의해 여기 되는 동안 여기분자의 angular photo selection으로 설명된다. DR1(5wt%)/PMMA소재의 경우 pumping light의 세기가 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 일 때 광배향성이 나타나며, pump light을 제거한 후에도 메모리 효과가 있어 지속되는 것으로 알려져 있다.^[27]

아조벤젠 유도체의 photoisomerization은 photoinduced surface grating 에도 응용되는데, 이는 아조벤젠분자들이 편광선에 의해 이성화 할 때 생성되는 clear fringe와 dark fringe로 인해, 아조벤젠분자들이 clear fringe에서 dark fringe로 확산해가기 때문에 생기는 것이다. 폴리머의 Tg에 따라 grating의

thickness modulation은 수백 나노미터 수준에 이른다.^[27]

광변색에 따른 비선형광학 특성의 변화는 dipole moment의 변화에 따라 나타나는 현상이다. 이론적으로 광변색 화합물은 표 1에 정리된 바와 같이 1st order 비선형광학계수(β)의 변화를 가져올 수 있다. DR1에 비해 6NSP 가 dipole moment나 비선형 광학계수의 변화가 큰 것으로 나타났으나, DR1 및 6NSP는 thermally reversible 하여, 열에 의해 쉽게 역반응이 일어나므로 SHG signal이 시간이 지나면서 감소하는 문제를 가지고 있다. ring cyclization에 의해 광변색성이 나타나는 fulgide나 diarylethene은 열적으로 안정한 장점이 있으나, 광유도 비선형 광학 계수의 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 photoassisted poling 및 photoswitching 연구에는 아조벤젠 유도체 및 spirocyanine 계열이 주로 연구되고 있으며, diarylethene 및 풀기드에서는 파장의 선택, 매트릭스의 변화, 치환기 변화 등으로 비선형 광학 특성의 향상을 도모하고 있다.

한편 아조벤젠의 시스-트랜스 이성화에 의한 편광배향성은 전기장 없이도 poling을 가능하게 하므로 all optical poling이 가능하게 된다. 이러한 방법은 편광방향에 상관없이 빛을 변조시킬 수 있는 non centrosymmetric media를 만드는데 중요한 기술이며, 실제로 octupoles 을 배향하는데 사용된다.

표 1. 광변색 화합물의 1st order 비선형광학계수(β)의 변화

광변색 화합물	condition	μ (D)	β (esu)	$\Delta\mu$ (D)	$\Delta\beta$ (esu)
DR1	drak(trans)	9	$44.6 \cdot 10^{-30}$	3	$26.2 \cdot 10^{-30}$
	photo(cis)	6	$8.4 \cdot 10^{-30}$		
6-nitrospirobenzo pyran(6NSP)	drak	7.5	$1.0 \cdot 10^{-30}$	6.1	$41 \cdot 10^{-30}$
	photo	13.6	$-40 \cdot 10^{-30}$		
furylfulgide	drak	7.2	$6.6 \cdot 10^{-48}$	0.6	$84.4 \cdot 10^{-48}$
	photo	6.6	$91 \cdot 10^{-48}$		
diarylethene(3)	drak		$13 \cdot 10^{-48}$		$42 \cdot 10^{-48}$
	photo		$55 \cdot 10^{-48}$		

5. 결론

광변색 폴리머의 종류와 이를 이용하는 광소자에 대하여 정리하였다. 광변색 고분자는 fulgide(dimethylenesuccinic anhydride), diarylethene, azobenzene, spiroopyran계 등 광변색 분자가 도핑 또는 화학적 결합의 형태로 고분자 골격 내에 도입된 것으로서 무기 재료에 비해 구조 변경에 따른 색 변화가 자유롭고 변색 속도나 가공성이 우수한 장점이 있다. 광변색 폴리머의 특징은 광변색 분자 자신의 구조변화에 기인하므로 분광특성의 조절이 용이하고, 해상도가 매우 좋으며, 가공성이 우수하고, 광을 제어 에너지로서 이용하는 photon mode로서 다양한 소자가 설계될 수 있다.

최근 기존의 기록방식의 단점인 정보기록 밀도를 높이고, 매체와 판독장치의 손상이 없으며, 저장된 정보를 소거하거나 재기록 할 수 있는 고집적 정보기록 매체의 개발을 위하여 유기계 기록재료들이 연구되고있으며, 주요 응용분야로는 소거형 광디스크, 3차원 기록매체, 광카드 등이다. 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 3차원 정보저장 기술이 요구되고 있다.

또한 광정보의 처리에 필수적인 광스위치 분야에서도 광변색 폴리머 소재는 dichroism, birefringence, photoinduced surface grating, photoassisted orientataion/ disorientation, 비선형성의 photoswitching 등의 특성을 이용하여 연구되고 있다. 광에 의한 광파 제어를 이용한 광스위치는 빛을 이용하므로 원격조절(remote control)이 가능해지고, 구조가 간단하고, 소형화, 저소비전력 등의 장점이 있다. 따라서 현재 전계-광학 소재 및 열-광학소재로 광스위치, 광변조기등 주요 정보처리 소자의 개발이 실용화 가능성을 나타내면서 앞으로 현 기술이 가지고 있는 문제점을 해결하기 위하여 photon mode의 광스위치 개발은 더욱 중요해지리라 예견된다. 또한 전기광학고분자소재를 이용한 스위치에도 이용가능하여, 소자 제작후 광 진행 초기 상태를 교차 방향으로 조절시켜주기위해(후기 광 표백법) 이용될 수도 있다. 현재까지 수많은 광변색 고분자 재료가 알려져 있으나 이러한 재료들의 광 도파 가능성은 새로운 개념으로서 이론 정립을 위한 연구가 시작되고있는 정도이다. 따라서 차세대를 선도할 폴리머 광 변색소재 기술의 실용화를 위해 소재개발 및 현상 규명, 응용성 등 핵심 기술에 투자가 요망된다.

참고문헌

1. Y. Hirshberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2304(1956).

2. H. G. Heller, P. J. Darcy, J. Strydom, J. Whittal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 202(1981).
3. *Applied Photochromic Polymer Systems*, Ed. by C. B. McARDLE, Chapman & Hill, New York, 1992.
4. A. E. Wilson, *J. Phys. Technol.*, **15**, 232(1984).
5. (a) C. A. Wagner, *US patent, Appl. 3,666,352*(1972). (b) R. J., Hovey, N. Y. C., Chu, P. G., Piusz, and C. H. Fuchsman, *US Patent. Appl. 4*, 215, 010(1980); *US Patent Appl. 4*, 342, 668 (1982).
6. G. Smets, V. Deblauwe, *Makromol. Chem.* **189**, 2503(1988).
7. S. Kurita, A. Kashiwagi, Y. Kurita, H. Miyasaka, N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 553(1990).
8. R. Matsushima, H. Suzuki, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3569(1988).
9. K. Ulrich, H. Port, P. Bauerle, *Chem. Phys. Letts*, **155**, 437(1989).
10. (a) M. Irie, *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1367(1996).(b) M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, H. Tsuzuki, *Chem. Lett.*, 899(1995).
11. E. Kim, *unpublished*.
12. E. Kim, K. Choi, S. B. Rhee, *Macromolecules*, **31**, 5726(1998).
13. E. Kim, Y.-K. Choi, M. H. Lee, *Macromolecules*, **32**, 4855(1999).
14. L. Dhar, K. Curtis, M. Tackitt, M. Schilling, S. Campbell, W. Wilson, A. Hill, C. Boyd, N. Levinos, A. Harris, *Optics Letters*, **23**, 1710(1998).
15. M. L. Schilling, V. L. Colvin, L. Dhar, A. L. Harris, F. C. Schilling, H. E. Katz, T. Wysocki, A. Hale, L. L. Blyler, C. Boyd, *Chem. of Materials*, **11**, 247(1999).
16. (a) H. Stobbe, *Chem. Ber.*, **37**, 2232(1904), (b) *ibid.*, **38**, 368(1905).
17. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 121(1988).
18. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, K. Aoki, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **10**, 5(1989)
19. T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, Y. Kawanishi, K. Aoki, K. Ichimura, *Macromolecules*, **22**, 3505(1989).
20. Y.-K. Choi, S.-R. Keum, E.Kim, *Tetrahedron Letters*, **39**, 8861 (1998).
21. J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, S. K. Tripathy., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096(1998).
22. M. Hsegawa, T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **11**, 2764(1999).
23. F. Tatzono, T. Harada, Y. Shimizu, M. Ohara, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3987(1993).
24. D. G. Crowe, *Appl. Opt.* **30**, 4480(1991).
25. M. Hamano, M. Irie, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1764(1996).
26. S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.*, **4**, 403(1993).
27. Y. Atassi, J. Chauvin, J. A. Delaire, J. F. Delouis, I. Fanton-Maltesy, K. Nakatani, *Pure & Appl. Chem.* **70**, 2157(1998).
28. V. P. Pham, T. Galstyan, A. Granger, R. A. Lessard, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **36**, 429(1997).
29. G. Xu, Q. G. Yang, J. H. Si, X. C. Liu, P. X. Ye, Z. Li, Y. Q. Shen, *Optics Communications*, **159**, 88(1999).
30. (a) L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam, *Macromolecules*, **32**, 448(1999). (b) M. Hasegawa,

- T. Yamamoto, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, *Chem. Mater.* **11**, 2764(1999).
31. T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, Y. Kawanishi, K. Aoki, K. Ichimura, *Macromol.* **22**, 3505(1989)
32. S. Arakawa, H. Kondo, J. Seto, *Chem. Lett.*, 1805(1985).
33. (a) E. Goldburt, and V. Krongauz, *Macromol.* **19**, 246(1986). (b) S. Yitzchaik, I. Cabrera, F. Buchholtz, V. Krongauz, *Macromol.* **23**, 707(1990).
34. I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 1178(1987).
35. G. Venugopal, X. Quan, G. E. Johnson, F. M. Houlihan, and E. Chin, *Polymer Mater. Sci. Eng.* **68**, 36(1993). "고분자 과학과 기술", **7(6)**, 655(1996).
36. J. D. Downie, D. Timucin, D. T. Smithey, M. Crew, *Optics Letters*, **23**, 730(1998).
37. M. Hoshino, F. Ebisawa, T. Yoshida, K. Sukegawa, *J. Photochem. & Photobiology A-Chemistry*, **105**, 75(1997).
38. F. Ebisawa, M. Hoshino, K. Sukegawa, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2919(1994).
39. N. Tanio, M. Irie, *Jpn. Appl. Phys.* **33**, 1550(1994).
40. N. Tanio, M. Irie, *Jpn. Appl. Phys.* **33**, 3942(1994).
41. T. Okamoto, T. Kamiyama, I. Yamaguchi, *Opt. Lett.* **18**, 1570(1993).
42. A. Yacoubian, T. M. Aye, *Appl. Opt.* **32**, 3073(1993).
43. K. Sasaki, T. Nagamura, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 434(1997).
44. K. Sasaki, T. Nagamura, *J. Appl. Phys.* **83**, 2894(1998).
45. E. Kim, *unpublished*.

저자약력

성 명 : 김은경
 근 무 처 : 한국화학연구소 화학소재부 1팀
 최종 학력 : 1990. Univ. of Houston 화학과, Ph.D.
 1984. 서울대학교 자연과학대학원 화학과, M.S.
 1982. 연세대학교 화학과, B.S.
 주요경력 : 1992 - 현재 한국화학연구소 화학소재부(책임연구원)
 1990 - 1992. Univ. of Houston 화학과(visiting Assistant Professor)
 1983 - 1985. KIST 응용화학부(위촉연구원)
 Email : ekkim@pado.kRICT.re.kr