

비선형 광학 고분자 소재 및 소자

김 장 주

1. 서 론

정보 전달 매체로서 빛을 사용하게 되면 빛이 가지고 있는 고속성, 광대역성, 병렬성때문에 종래의 전자에 의한 것보다 고속·대용량의 정보처리가 가능하다. 빛에 의한 정보처리 시스템을 구현하는데 가장 핵심적인 요소로는 빛을 발생시키는 발광소자, 빛을 검출하는 수광소자 그리고 광신호를 처리하는 광신호처리 소자를 들 수 있다. 비선형 광학 물질은 광신호를 처리하기 위한 스위치, 변조기 등의 능동형 광소자에 필수적이며 2, 3차 고주파 발생을 위한 광주파수 변환 매질로도 쓰인다.

여러가지 비선형 광학 물질 중에서도 비선형 광학 유기물 또는 고분자·물질과 소자가 최근들어 많은 관심을 끌고 있다. 이는 이 물질들이 높은 2차 광학적 비선형성과 전기 광학 성질을 지니고 있을 뿐만 아니라 소자 제작에 필요한 선형광특성, 구조적, 기계적 특성을 지닌 물질들이 속속 개발되고 있기 때문이다. 전기광학 유기물은 무기물에 비하여 전기광학계수가 크고 유전상수가 작으며 소자제작 공정이 간단하고 다른 소자와의 집적화가 유리한 장점이 있다. 기존에 많이 사용되어온 LiNbO_3 나 GaAs 와 전계배열된 전기광학 고분자의 몇가지 주요 특성이 표 1에 비교되어 있다. LiNbO_3 에 비하여 전기광학고분자가 지닌 가장 큰 장점은 유전상수가 작아서 라디오 주파수와 광파의 진행속도가 서로 비슷해지기 때문에 LiNbO_3 보다 10배 이상의 대역폭을 가지는 고속 광변조기를 제작할 수 있다는 점이다. 이들의 상호비교는 이제까지 많이 발표되었다.^{1~3}

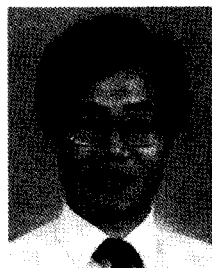
3차 비선형의 경우는 반응시간(sub psec), 흡수율, 확산길이($\sim 10\text{\AA}$) 등에서 유기물 3차 비선형 매질의 큰 장점이 있는 반면에 비선형 계수가 10^{-10}esu 정도로서 무기물 3차 비선형 매질($1\sim 10^{-3}\text{esu}$)보다 현재로서는 매우 낮은 상태이므로 비선형 계수를 증가시키기 위한 연구가 필요한

표 1. 광도파로 전기광학 물질들의 특성비교

	LiNbO_3	GaAs	NLO polymer
유전상수	16.5	13.1	3.2
굴절률	2.2	3.4	1.62
전기광학계수(pm/V)	30.8	1.6	34
유전손실($\tan \delta$)	0.0005	0.002	0.007
열팽창계수(ppm/K)	9.4	5.7	250
대역폭길이(GHz-cm)	10	80	120
변조전압 길이(V·cm)	5.6	13	5.4
광진행손실(dB/cm@1.3 μm)	0.3	0.2	0.1
안정성	fair	good	?

상태에 있다.^{3~9} 본 내용에서는 가까운 시일 내에 응용가능성이 높은 유기물의 2차 비선형을 중점으로 기술하고자 한다.

제 2, 3, 4장에서는 비선형 광학의 기초와 유기물에서 비선형성에 대하여 기술하며, 5장에서는 전계배열된 비선형 광학 고분자의 연구 동향, 제 6장에서는 광도파소자에 대하여 기술한다. 제 7장에서는 국내의 연구결과를 본인이 아는 한도에서 서술하고 마지막으로 종합한다.



김장주

1973~ 서울대학교 화학공학과 학사
1977
1978~ 서울대학교 화학공학과 석사
1980
1980~ 스탠포드대학교(Stanford University) 박사
1986
1986~ SRI International, Post Doctoral Fellow
1987
1987~ 한국전자통신연구소, 책임연구원 현재

Nonlinear Optical Polymer and Devices

한국전자통신연구소, 책임연구원(Jang-Joo Kim, Electronics and Telecommunications Research Institute Research Department, P. O. Box 8, Yusung, Daejeon, 305-600, Korea)

2. 비선형 광학

물질속으로 빛이 진행하면 빛과 물질의 상호작용에 의하여 물질내부에 분극이 형성하게 된다. 이 상호작용은 여러 가지 형태로 나타나며 이들은 광정보 처리에 중요한 역할을 한다. 이들 상호작용을 이용하여 주파수 변환 광증폭, 광변조, 광스위치, 광논리 소자 등의 구현이 가능하게 된다. 물질 내부의 분극은 밖에서 가해주는 전기장의 세기에 멍급수 형태로 표시된다.

$$P_i(\omega) = P_i^0 + \chi_{ij}^{(1)}(-\omega)E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2) + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) + \dots \quad (1)$$

여기에서 P_i 는 분극, χ 들은 선형 및 비선형 광학 감수율(susceptibility)을 나타내는 tensor량으로 이들이 전기장과 물질과의 상호작용을 나타내고 있다.

비선형 광학이라 함은 분극이 전기장에 비선형적으로 비례하는 관계를 이용한다. 즉 2차에 비례하면 2차 비선형 광학, 3차에 비례하면 3차 비선형 광학이라 한다. 여기에서 홀수 rank tensor(짝수차)는 대칭성에 대한 고려에서 절대 청성이 없을 때에만 값을 가질 수 있다.¹⁴

2차 조화파 발생에서는 (1) 식의 ω_1 과 ω_2 의 전기장이 축퇴(degenerate)되어 있기 때문에 $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ 는 j 와 k 에 대하여 대칭적이며 2차 조화파 발생계수(d_{ij})는 다음과 같이 정의된다.

$$d_{ij}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (2)$$

여기에서 지수 i 는 마지막 2개의 지수를 압축한 것으로서 $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 은 각각 $xx, yy, zz, zy=yz, zx=xz, xy=yx$ 를 나타낸다.

선형 전기 광학 계수 r_{ij} 는 굴절률 타원과 관계하여 정의되며 전기장을 가했을 때 굴절률 변화량은 전기장에 대하여 다음과 같이 정의한다.

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij}E_j \quad (3)$$

여기에서 $j=1, 2, 3$ 에 대하여 합해지며 i 는 위에서 정의된 것과 같이 1에서 6까지이다. 이와같이 정의된 선형 전기광학 계수는 2차 비선형 광학 감수율과 다음의 관계가 성립한다.

$$-n_u^2(\omega)n_v^2(0)r_{uvw}(-\omega; \omega, 0) = 2\chi_{uvw}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \quad (4)$$

여기에서 굴절률은 해당 주파수에서의 값을 취한다.

광학적 비선형성이 광 신호 처리에 이용되는 것의 이해를 돕기 위하여 전기광학 변조기를 예를 들어 설명한다. 일반

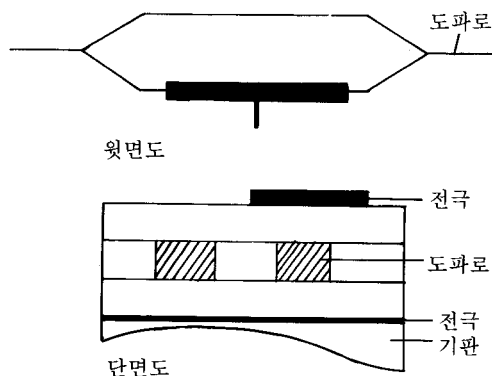


그림 1. Mach-Zehnder형 전기광학변조기의 개략도.

적인 전기광학 변조기의 구조는 그림 1과 같다. 광도파로를 진행하는 빛이 Y-splitter에 2개로 나뉘어 진행하다 다른 쪽에서 서로 다시 합쳐 간섭하도록 되어 있다. 광 도파로가 전기광학 물질일 때 한쪽 팔에 전기장을 가해주면 (3) 식에서 보는 바와 같이 굴절률이 바뀌게 되고 따라서 빛의 진행속도가 바뀌게 된다. 이렇게 되면 빛이 합쳐지는 지점에서 양쪽 팔에서 진행되어온 빛의 위상이 서로 다르게 된다. 만약 두 빛의 위상차이가 π 가 되면 서로 상쇄간섭을 일으켜 빛의 강도가 0이 되는 off 상태가 되고 서로 위상이 같게 되면 보강간섭을 일으켜 on 상태가 된다. 즉 외부에서 가해주는 전기장에 의하여 빛을 변조시킬 수 있게 된다. (3) 식에 선형 전기광학 계수가 크면 클수록 굴절률의 변화가 크기 때문에 낮은 전압에서도 변조가 가능하게 되어 되도록이면 높은 선형 전기광학 계수를 가진 물질의 필요성이 나타난다.

3. 미시적 분극의 근원

유기물이나 고분자 소재에서는 분자간의 결합력이 매우 약하여 개개 분자들의 특성이 bulk에서 거의 그대로 나타나게 되며 거시적 분극 또한 분자 수준의 미시적 분극들로 나타낼 수 있다. 빛과 분자가 상호작용을 하게 되면 분자에 나타나는 분극은 bulk에서와 마찬가지로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_i = \mu_i + \alpha_{ij}F_j + \beta_{ijk}F_jF_k + \gamma_{ijkl}F_jF_kF_l + \dots \quad (5)$$

여기에서 μ 는 쌍극자 모멘트, α, β, γ 는 각각 분자감수율을 나타내며 F 는 국부전기장을 나타낸다. 거시적인 감수율에서와 마찬가지로 분자에서도 대칭성에 대한 고려에서 홀수 rank tensor(짝수차, 예를 들어 β_{ijk})가 값을 가지기 위해서는 비점대칭구조를 요구한다.

일반적인 2차 비선형 광학 유기물은 그림 2에서 보여 주

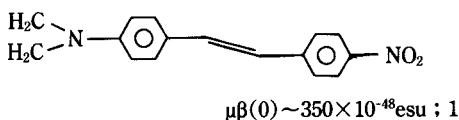


그림 2. 비선형 광학 색소의 분자구조.

는 바와 같이 벤젠이나 stilbene과 같은 π 전자 공액 물질의 양끝에 각각 dimethylamino와 같은 전자를 주는 그룹(donor)과 nitro와 같은 전자를 받는 그룹(acceptor)을 붙인 형태를 가지고 있다. π 전자 공액 물질에서는 비국소화된 전하가 존재하여 위와 같이 비대칭 공액 분자에 전장이 가해지면 π 전자 구름의 분극이 donor와 acceptor의 존재때문에 왜곡되어 비선형 분극성이 생긴다.

이제까지 많은 이론적인 계산과 실험을 통하여 β 값이 큰 분자구조에 대한 이해가 심도있게 진행되었다. 상세한 β 값의 계산은 양자역학을 통하여 가능하지만,⁹ 이들 계산과 실험 결과에서 β 값은 two-level model에 의하여 잘 설명됨을 알 수 있었다. 이 모델에서 β 값은 대체적으로 기저상태와 가장 낮은 여기 분자 전자 상태(lowest lying excited molecular electronic state)와 전자기장의 상호작용으로 결정된다는 것에서 출발된 것이다. 즉

$$\beta_{xxx}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{e^3 |\mu_{01}|^2 (\mu_{11} - \mu_{00})}{\hbar^2} \times \frac{3\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2)} \quad (6)$$

여기에서 μ_{01} 은 두 상태 사이의 전이모멘트, μ_{00} 과 μ_{11} 은 각각 기저와 여기 상태의 쌍극자 모멘트 ω_0 는 여기 상태에너지 $\hbar\omega_0$ 에 해당하는 주파수이다.

좀더 현상적으로 위 식에 기초하여 β 값을 증가시키기 위한 기본 전략은 강한 donor와 acceptor를 사용하고 이들 사이의 공액 길이를 증가시키는 방향으로 진행되었으며 이에 대한 기본적인 데이터들이 많이 축적되어 있다.⁴⁻¹⁹ 이와 같은 '분자공학'에 의하여 비선형성을 초기에 비하여 100배 이상 증가시킬 수 있었다.⁹ 공액 효율도 중요한 요소이며 이점에서 분자의 conformation 또한 고려해야만 하는 요소이다. 이제까지 donor로서는 $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 와 같은 amine 그룹과 hydroxy그룹, acceptor로서는 NO_2 나 trycyano그룹 또는 sulfone기가 많이 사용되어 왔다. π 공액 물질로서는 초기의 단순한 aromatic ring에서 stilbene, azo dye 등이 많이 연구되어 왔다.

하지만 최근들어 공액다리가 주어지면 $\mu\beta(0)$ 값을 최대한하기 위한 최적 acceptor와 donor의 세기가 존재하며 그 이상 증가하면 오히려 $\mu\beta(0)$ 값이 감소한다는 이론적인 계산 결과가 발표되었다. 또한 $\beta(0)$ -frequency normalized 분자분극도-값이 결합 길이 변환(bond length alternation)이라는 매개변수와 밀접히 관련지을 수 있음을 보였

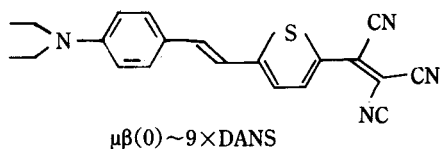


그림 3. 하나의 benzene ring이 heterocyclic ring으로 대체된 분자의 예.

다.⁷⁶ 이에 근거하여 stilbene이나 azo dye에서 benzene ring 하나를 thiazole이나 thiophene과 같은 탄소 5개의 heterocyclic ring을 사용하여 이제까지 상당히 비선형성이 크다고 알려져 왔던 DANS(그림 2)에 비하여 $\mu\beta(0)$ 값이 10배⁷⁸에서 40배⁷⁷정도 큰 물질을 얻을 수 있었다(그림 3). Marder 등이 최근 제시한 이 이론은 2차 비선형 광학 색소의 설계에 하나의 이정표가 되리라 생각된다.

4. 미시적 분극과 거시적 분극의 관계

앞에서 언급한 대로 분자 소재들은 분자들이 Van der Waals힘에 의하여 약하게 결합되어 있기 때문에 bulk의 분극은 개개 분자들이 가지고 있는 분극의 단순한 벡터 합으로 표현될 수 있다.

$$P_i = \frac{1}{V} \left(\sum_i P_i(t) \right)_i \quad (7)$$

여기에서 i 는 실험적 좌표이며 I 는 분자좌표이다. 즉 단위 부피당 분자들이 가지고 있는 분극 방향을 실험실 좌표에 투영시켜 더한 값으로 표현된다. 이것을 2차 비선형성에 대하여 좀더 정량적으로 표현하면

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N f_i f_j f_k \sum_{ijk} \sum_{IJK} \cos(i, I) \cos(j, J) \cos(k, K) \beta_{IJK} \quad (8)$$

여기에서 N 은 비선형 광학 분자 밀도, f 는 국소전기장 factors를 나타낸다. $\cos$ 항들은 분자좌표를 실험실좌표로 변환시키기 위함이며 방향성 항이라고 부른다. 단결정에서는 단위셀당 분자들의 방향성을 고려하여 단위체적당 단위셀의 수만 곱해주면 된다. 하지만 전체배열된 계의 경우는 앙상블 평균을 취해야 되며 이것이 열역학적 평균으로 대체하였을 때 3차 Langevin function으로 표시됨을 보였다. 즉

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N F \beta_{IJK} \Theta \quad (9)$$

여기에서 F 는 국소전기장 요소, Θ 는 배열정도를 나타낸다. 이 식에서 알 수 있는 바와 같이 높은 거시적 비선형성을

얻기 위해서는 β 값이 커야 될 뿐만 아니라 분자밀도가 높아야 되고 배열이 잘 되어야 된다. 이제까지의 물질 연구도 이와 관련지어 많이 수행되었다.

2차 광학적 비선형성을 지니기 위해서는 분자가 비점대칭구조를 지녀야 될 뿐만 아니라 그 분자들이 비점대칭적으로 배열되어야 한다. 분자를 비점대칭적으로 배열시키는 방법은 단결정성장법, Langmuir-Blodgett법, 그리고 전기장배열법이 있다. 이 중에서 단결정성장법은 2차 조화파 형성 등에 유리하며 일부 단결정은 상품화되어 쓰이고 있다. 하지만 일반적으로 결정성장 자체가 쉽지 않으며 많은 비선형 광학 분자들은 비점대칭으로 성장되지 않은 문제가 있다. 또한 분자설계 단계에서가 아니라 결정을 성장해 보아야만 비대칭적으로 성장되는지 않는지를 알 수 있는 문제가 있다. 최근에는 비점대칭구조를 가진 분자단결정이 얻어지고 결정의 이상광산(extraordinary)축을 따라 분자분극성이 최대로 되는 분자설계법칙을 발견하려는 노력이 진행되고 있다.⁷⁹

또한 molten zone 방법으로 원하는 방향으로 결정을 성장하고자 하는 시도도 진행되고 있다. 이것은 2차 조화파 발생시 위상접합을 위하여 매우 중요하다.

Langmuir-Blodgett법은 다양한 분자들을 넓은 면적에 걸쳐 균일하게 입힐 수 있고 분자배열도가 높은 장점이 있지만 광 도파로를 형성할 때 필요한 수 μm 정도의 두꺼운 막을 입히기가 어렵고 두꺼워지면 비점대칭구조가 유지되지 못하는 단점이 있다.⁸⁰

고분자를 이용한 전계배열법은 그 과정이 매우 간편하고 넓은 면적에 걸쳐 균일한 박막이 얻어지기 때문에 가장 널리 이용되는 방법이다.

5. 전계배열고분자

고분자를 이용한 전계배열법은 2차 비선형 광학 유기물을 고분자에 함유시킨 후 고분자의 유리전이온도 근처에서 전기장을 가하여 색소들을 전기장 방향으로 배열시킨 후 전기장이 가해진 상태에서 온도를 낮추어 유기물의 배열을 동결시키는 방법으로 이의 도식적인 공정이 그림 4에 제시되어 있다. 유리전이온도 근처 또는 이상에서는 고분자가 고무상상태로 유연하기 때문에 비선형 광학 유기물이 가지고 있는 전기쌍극자와 외부에서 가해진 전기장이 상호 작용하여 분자가 전기장 방향으로 배열되는 성질을 이용한 것이다. 이때 가해지는 전기장이 작을 경우 분자배열 정도 θ 는 가해지는 전기장에 선형적으로 비례하며 전기장 방향으로

$$\theta \sim \frac{\mu E}{5kT} \quad (10)$$

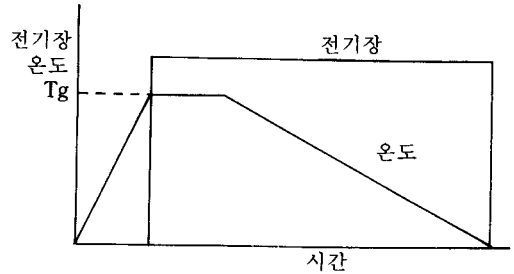


그림 4. 전계배열과정의 도식적인 표현.

로 표현된다. 여기에서 kT 는 열에너지, E 는 외부에서 가해주는 poling field, μ 는 분자가 가지는 전기쌍극자 모멘트이다.

이 전계배열법은 소자 제작 과정에서 다양한 유연성을 제공하고 공정이 매우 간단하다. 비선형 광학 물질도 원하는 기판위에 단순히 spin coating하여 양질의 막을 얻을 수 있고 전극의 자유로운 배치에 의하여 원하는 분극 방향을 자유자재로 바꿀 수 있다. 띠 도파로 형성 등의 공정은 반도체 제조공정을 그대로 활용할 수 있으며 공정온도도 $2\sim 300^\circ\text{C}$ 정도로 낮다. 또한 무기물에서는 표면에서만 소자가 가능한 반면 여기에서는 충분히 쌓아갈 수 있기 때문에 아파트와 같이 다층의 소자가 가능해진다.

전계배열 2차 비선형 고분자 특히 전기광학 고분자는 고속변조기, 스위치, 광집적회로 등 응용 가능성이 무척 높다. 예를 들어 미래의 광대역 종합 통신망에서는 화상회의, 양질의 HDTV 전송과 같은 화상 통신이 전화 통신망과 결합될 것이고 이 경우 장거리 통신망에 사용되어 온 광섬유가 가청과 사무실을 포함한 Local area network에도 사용되리라 예상된다. 이때에 요구되는 소자와 이를 구현하기 위한 물질의 요구사항은 참고문헌 1에 잘 서술되어 있다. 전기광학 고분자가 광도파 소자에 이용되기 위해서 고려해야 할 사항으로는 (1) 전기광학 계수, (2) 광진행손실, (3) 열안정성 등을 꼽을 수 있다. 광통신에 활용하기 위해서는 전기광학 계수가 70 pm/V 이상이 요구되고 $1.55 \mu\text{m}$ 대역에서 광진행손실을 1 dB/cm 이하로 줄이고 80°C 에서 안정한 물질이 요구된다. 물론 이와 같이 고성능이 아닌 소자의 활용도도 많지만 여기에서는 위의 기준에 기초하여 이제까지 진척되어온 물질 연구를 검토해 본다.

전계배열된 전기광학 고분자의 전기광학 계수는 식 (4)와 (9)로부터 전기광학 계수는

$$\gamma_{zzz} = \frac{N f^0 \epsilon^0}{n^4} \beta_{zzz}(-\omega; 0, \omega) \theta$$

로 표현된다.

만약 배열전기장이 크지 않으면 θ 는 식 (10)으로 표현되어 전기광학 계수는 배열전기장에 비례하게 된다. 이 식

으로부터 전기광학 고분자의 합성은 $\mu\beta(0)$ 값이 큰 색소를 많이 함유하고, 배열된 색소들의 방향성이 높은 온도에서도 견디는 물질을 창출하는 방향으로 모아졌다. 광도파로 소자 제작시 요구되는 광진행손실이 낮아야 된다. $\mu\beta(0)$ 값이 큰 물질에 대해서는 앞에서 언급했기 때문에 이 장에서는 비선형 광학 색소의 농도와 방향성유지(열적·시간적 안정성)에 대하여 기술한다.

앞에서 언급한 바와 같이 전계배열법에 의해 제작된 비선형 박막은 폴링전장이 제거된 상태에서 비선형 색소의 움직임을 동결시킨 상태이기 때문에 열역학적인 평형상태에 있지 않다. 따라서 온도를 올리거나 장기간 방치하게 되면 색소 배열이 흐트러지는 경향을 지닌다. 이에 따라 열적안정성 향상은 연구초기부터 초미의 관심사였다. 실제로 처음 시도된 전계 배열(poling) 고분자는 손님-주인계로서 여기에서는 DR1(Disperse Red 1)과 같은 비선형 분자(손님)를 PMMA와 같은 고분자(주인)에 녹여 고체 용액을 만들었다(그림 5(a)). 하지만 이 계의 문제로 비선형 분자들의 용해도가 낮고 열적·시간적 안정성이 나쁜 점이 있다. 이 시스템에서는 배열 후 상온에서도 분자의 배열이 흩어져 2차 비선형 값이 작아지는 경향을 보였다.⁶

열적 안정성을 향상시키기 위하여 지난 몇 년 동안 몇가지의 방법이 제시되었고 최근 들어서는 실제 사용하기에 부족함이 없는 물질들이 속속 개발되어 있다.

5.1 염사슬 고분자

이 계통은 손님-주인계에서 열적안정 문제가 대두된 후 바로 시도된 방법으로 비선형 광학 고분자를 doping시키는 대신에 spacer를 이용하여 주사슬에 공유결합으로 붙인 형태이다(그림 5(b)). 시험 소자 제작에 가장 많이 활용되는 고분자인 DANS를 PMMA에 붙인 전기광학 고분자도 이 계통에 속한다. 이 계에서는 비선형 광학 색소가 공유결합으로 붙어 있기 때문에 색소의 밀도를 많이 높일 수 있고 열적 안정성도 매우 향상된 특성을 보여준다. 소자제작 공정도 후에 언급될 계에 비하여 간단하며 광학적 손실도 매우 작은 우수한 성능을 보여준다. DANS를 PMMA에 염사슬로 붙인 고분자는 색소가 50% 함유되고 충분히 배열시키면 LiNbO_3 와 대등한 $>30\text{pm/V}$ ($1.3\mu\text{m}$)의 전기광학 계수를 보여준다.

이 계통의 물질을 이용하여 40 GHz 변조기를 제작하는 등 아직까지 만들어진 물질중에서 소자제작에 가장 접근된 것 중의 하나이다. 열적 안정성면에서는 많이 향상되었지만 아직도 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 정도의 한계를 보인다. 하지만 전계배열 후에 T_g 이하에서 장시간 열처리하면 박막내의 자유공간이 매우 작아지고 따라서 100°C 에서 장시간 방치하여도 초기 전기광학 계수의 80%가 유지된다고 보고되었다.⁸¹

T_g 가 높은 고분자를 backbone으로 이용하여 열적 안정성을 향상시키려는 연구가 진행중이다. 실제 $T_g > 160^\circ\text{C}$ 이면 80°C 에서도 거의 문제가 없는 것으로 알려져 있다. 이

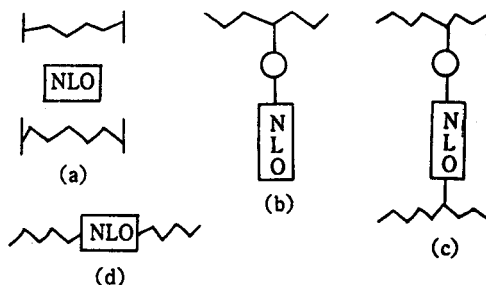


그림 5. 여러가지의 형태의 전계배열비선형광학고분자계. (a) 손님-주인계, (b) 염사슬고분자계, (c) 가교고분자계, (d) 주사슬계

제까지 많이 쓰여진 PMMA나 polystyrene 대신에 urethane계 등의 연구도 진행중이다.

열적 안정성이 좋은 염사슬 고분자 연구는 고분자의 유리전이온도를 올리는 방향으로 진행되었다. 최근 Robello 등은 vinylcyanosulfonyl acceptor를 이용하고 MMA 공중합에 의하여 분자량이 큰 물질을 합성하여 유리전이온도가 162°C 인 물질을 얻었고 80°C 에서 전기광학 계수가 60일 후에도 90%가 유지되었다. γ_{33} 값도 830 nm 파장에서 22pm/V 로서 큰 값을 얻었다.⁴⁹ Wu 등은 styrene-maleide 고분자 염사슬 계에서 유리전이온도가 245°C 정도가 얻어졌고 열적으로 안정한 card-고분자들에 NLO Chromophore를 붙여 유리전이온도 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 정도까지 얻어졌다.⁵⁰

5.2 열적으로 안정한 손님/주인계

2차 비선형 광학 물질로 초기에 시도되었던 손님-주인 물질 계에서는 전기장에 의하여 배열되었던 비선형 분자들이 상온에서도 분자 배열이 흩어져서 2차 비선형성이 감소하는 경향을 보였다. 이때 주인으로서 PMMA 등과 같이 유리전이온도가 150°C 이하로 낮은 고분자들이 사용되었다. 그후 1991년 J. W. Wu(우정원) 등^{20, 21, 22}에 의하여 Polyimide(PI)와 같이 높은 온도에서도 화학적으로 안정한 고분자를 사용하여 전기광학 반응이 150°C 까지 안정한 것이 밝혀졌다. 이에 따라 최근 손님-주인계에 대한 연구가 부활되어 연구되고 있다.

특히 PI는 400°C 정도까지 열적으로 안정할 뿐만 아니라 광진행손실이 작고 열팽창 계수가 실리콘과 대등하며 기존 반도체 공정에서 실장 재료로서 이미 사용되고 있는 등 소자 제작상에 유리한 점을 가지고 있다.²⁰ 최초의 연구에서 사용된 손님 분자는 Eriochrome black T(3-hydroxy-4-[(1-hydroxy-2-naphthalenyl)azo]-7-nitro-1-naphthalene-sulfonic acid monosodium salt),²⁰ Disperse Red 1²²이 사용되었다. 색소의 용해도는 20 wt% 정도였고 전기광학 계수는 수 pm/V 로 낮았지만 열적으로는 150°C 정도까지 안정하여 이제까지의 다른 물질 계보다는 매우 향상되었다. 이때의 열적 안정도는 분자 배열의 흩어짐보다는 색소 분자의 분해나 승화에 의한 색소의 손실이 안정성의 저해 요

표 2. Polyimide에 기초한 비선형광학 유기재료

System	Material	Dye conc. (%)	Tg(°C)	γ_{33} (pm/V)	Stability (°C)	Loss($\lambda\mu$ m) (dB/cm)	Ref.
G/H	DCM/Ultradel	20	<200	3.4(0.83nm)	Excellent	1.5(0.83)	24
G/H	DADC/Ultradel	15	250	1	Excellent	2(0.83)	25
G/H	Lophin/Ultem	16	180	10.5(1.047)	Good	—	26
G/H	TCHA/PI	12	—	10(1.52)	Excellent	2~4	27
G/H	Cyanodye or oxazole/PI	25	300	Small	300	2(1.3)	28
Side	Azo/PI	56	140~180	15~25(1.3)	135~165	<2	29
Side	Azo/PI	50	220~250	15(1.3)	90	—	30
Side	DAN/BADP+BMI	—	250	—	85	—	31

인으로 알려졌다.²³

이에 따라 최근에는 PI와 잘 어울리고 열적으로 안정한 색소의 개발에 많은 노력을 기울였고 팔목할 만한 진전이 있었다. 색소 설계에서 고려하여야 할 사항으로는 (1) 비선형 광학 특성 (2) 열적 안정성 (3) 고분자 모체에 대한 용해도 (4) 색소 첨가에 의한 흡수 (5) 빛 산화에 대한 안정성 (6) 공정의 용이성 등을 꼽을 수 있다. 이에 따라 색소 합성 및 시험 과정은 비선형성이 큰 색소를 설계하고 계산한 후에 합성하고 EFISH법이나 hyper Rayleigh법에 의하여 원하는 파장에서 2차 분자 분극도(β)를 측정한다. β 값이 얻어지면 DSC나 TGA에 의하여 열적 안정성을 시험하여 분해 온도와 승화 온도를 결정하고 좋은 특성이 얻어지면 폴리이미드와 같이 열적으로 안정한 고분자 물질과 섞어서 용해도를 결정하고 박막을 제작하여 광진행손실과 전기광학 계수를 측정하였다. 여기에서 선택된 물질에 대하여 시험 소자를 제작한다. 일반적으로 수백개의 물질 설계와 합성중에서 하나 정도가 시험 소자 제작에 성공적으로 활용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

최근의 연구 결과가 표 2에 요약되어 있다. 대부분의 색소들은 열적 안정성을 증가시키기 위하여 aromatic 구조를 선택하였고 주인 매체는 공정의 용이성을 위하여 빛에 반응하는 polyimide(예를 들면 Ultradel 9000) 등을 사용하기로 하였다. 하지만 색소들의 용해도는 25% 미만으로 낮고 따라서 전기광학 계수도 10pm/V 이하로 낮다. 이를 해결하기 위하여 polyimide에 염료들을 염사슬로 부착시킨 시스템이 연구되어 색소의 농도가 50%이상 되면서 전기광학 계수가 15pm/V 이상인 물질이 몇군데에서 발표되었다.^{28~30}

손님-주인 계보다는 염사슬 PI계가 보다 나은 특성을 보이는 것이 표 3에서 알 수 있다.

5.3 가교 고분자 계

가교 고분자 계는 전기광학 고분자의 열적 안정성을 향상시키기 위하여 1989년 IBM에서 처음으로 제안되었다.^{31,32}(그림 5(c)). 이 계에서는 가교기를 지니고 있는 비선형 광학 그룹과 prepolymer를 용액으로 만든 후 전기장 하에서 온도를 서서히 올리면 NLO group이 전기장에 의하여 배열되면서 가교 반응이 일어나게 된다. 이 가교에

의하여 NLO 분자들의 움직임이 제한을 받아 85°C에서도 2차 조화파 발생의 강도가 줄지않고 안정한 것이 발표되었다.³² 색소로는 4-Nitro-1,2-phenylenediamine이 사용되었고³² 에폭시 계인 Bisphenol A와 가교되었다. 그후 PPNA,³³ 4-amino-4-nitrotolane,³⁴ NNDN과 NAN을 가교시킨 계³⁵ 등으로 다양화되었다. 특히 NAN+NNDN 계에서는 가교망에 염료(NAN)가 하나의 공유 결합으로 부착되었는데도 80°C에서 안정한 시스템이 제안되었다. 전기광학 계수는 633 μ m에서 γ_{13} =8pm/V 정도의 값을 얻었다.³⁵ 그후 Maudal 등³⁶이 광화학 반응에 의한 가교계(CNNB-R+PVCN)을 이용하여 가교에 소요되는 시간을 줄였다(d33~5.1pm/V@1.54 μ m, 60°C에서 안정). 하지만 이 물질들을 이용한 광 도파 소자는 발표되지 않았다. 이는 광진행손실이 큰 것에서 기인하는 것으로 알려져 있다.

표 3. 가교 고분자계 비선형 광학 고분자

Material	Td (°C)	$\gamma_{33}(\lambda : \mu\text{m})$ (pm/V)	Stability (°C)	Loss (dB/cm)	Ref.
NPT/epoxy	—	d ₃₃ =54(1.06)	80	—	36
PUR/DR19	>270	5(0.83)	90(70%)	—	40
Azo/PMMA	315	10(1.3)	170	Guiding	42
Isocyanate	—	3.6	100	0.9	43
CNNB-R/ PVCN	—	d ₃₃ =5.1(1.54)	>60	—	36
AEANP/BE	—	0.1(0.63)	—	TE guiding	39
PUR/AZO (MC)	—	d ₃₃ =40(1.06)	RT	—	37
PUR/AZO	—	d ₃₃ =20(1.06)	90(70%)	—	41

표 4. 고분자 전기광학 변조기

Material	V _n (V)	γ_{33} (pm/V)	Bandwidth (GHz)	Ext. ratio (dB)	Loss (dB/cm)	Ref.
DANS/MMA	9	18	20	10	—	60
DANS/MMA	6	27	40	20	—	61
DR19/PUT	35	12	0.84	—	—	62
Isocyanate	19	7.8	20	11	10	63
DADC/PI	93	1(0.83)	—	20	2	64
Orangel-MMA	16	6.5	—	—	—	65
Cardo SC	16	13	—	15	—	68
DANS-MMA	4.7	—	—	30	<1.5	66
DCM/PI	24	3.4	—	>10	1.5(0.83)	65

최근에도 이 분야 연구는 계속되어 광진행손실을 상당히 줄일 수 있었다(표 4). 화학 증착법에 의하여 Epoxy-amine 고분자(2-(2-amino-ethylamine)-5-nitropyridine + tetraethyl-tetramethyl-biphenyl epoxy)를 이용하여 제작된 도파로에서 빛이 잘 진행되었다.^{38,39} DR19이나 Sulfone을 acceptor로 한 AZO계통의 색소를 polyurethane 계 고분자에 엮사슬이나,^{40,41} 주사슬로 붙이거나 PMMA에 엮사슬로 붙인 후⁴² 가교제를 이용하여 가교시킨 것이 발표되었다. 170°C에서도 안정하고 $\gamma_{33}=10\text{pm/V}$ 이면서 광도파가 관찰되었다.⁴² 아직 진행손실에 대한 정량적인 보고는 없지만 진전된 형태라 생각된다.

3-amino-5[4'-(N-ethyl-N-2'-hydroxyethyl)amino benzylidene]-rhodamine을 가교시킨 계에서 이제까지의 결과 중에서 가장 좋은 광진행 특성(손실 0.9dB/cm)을 보였다.⁴³ 특히 이 물질을 이용하여 Mach-Zehnder 변조기를 제작하여 $V_{\pi}=19\text{V}$ 이면서 속도가 20 GHz 이상인 소자가 얻어졌다. 이 물질은 75°C에서 3개월 후에도 2차 조화파 발생 계수가 88%가 유지되어 열적으로도 매우 안정하였다.⁴⁴

5.4 기타 시스템

주사슬 계(그림 5(d))에서 Gulotty 등⁴⁵은 nitrophenyl hydrazone 색소를 이용하여 phenoxy 공중합체를 합성하고 최고 100°C까지 안정하고 γ_{33} 값이 약 10 pm/V(배열 전계 100V/ μm), 광손실이 1 dB/cm 정도가 얻어졌으며 이 물질로 제조된 Mach-Zehnder 변조기가 140°C까지 안정하였다. 이제까지의 주사슬 계에서 문제가 되었던 전계 배열이 잘 안되는 점은 주사슬에 유연한 부분을 집어 넣어서 해결하였다.³⁷ 고분자 내의 색소가 가지는 쌍극자 방향을 머리-머리가 되도록 배열한 소위 sierrulate 주사슬 고분자가 발표되었다. 여기에서 유리전이온도가 192~208°C 정도로 높고 d_{33} 가 약 10 pm/V 정도였다.^{46,47} N-phenylated aromatic polyurea 주사슬에서 요소가 가지고 있는 비선형성과 투명성을 이용한 고분자를 형성하였다. 이 물질에서는 비선형 광학 pendant 그룹이 없이 전계 배열에 의하여 $\gamma_{33}\sim 3.6\text{ pm/V}$ 였고 손실이 1 dB/cm 이하로 작았다. 특히 cutoff 파장이 307 nm로서 SHG에 매우 좋은 점이 있다.⁴⁸ 열적으로도 상온에서 1000시간이 지날 때까지 안정하였다. 이 시스템에서의 열적 안정성은 수소 결합에서 찾을 수 있다. 총 쌍극자 모멘트는 쌍극자가 한 방향으로 배열되었을 때 생기는 수소 결합에서 발생하며 수소 결합이 poling에 의한 배열을 안정화시켜 주는 것으로 생각된다.⁴⁸

6. 광도파소자

6.1 소자 제작 공정

일반적으로 광 도파 소자는 빛이 진행하는 도파로와 빛이

외부로 빠져나가지 못하게 하는 완충층으로 구성되어 있다. 고분자 광 도파 소자에서는 기판 위에 전극층을 진공 증착이나 스퍼터링법에 의하여 입히고 고분자 완충층/도파층/완충층을 차례로 입힌 후 상부 전극을 입혀서 완성한다. 이 도중에 도파층에서 도파도를 형성하는 과정과 poling하는 과정, 소자 동작을 위한 전극 형성 과정이 포함된다. 다층막 형성에는 화학 증착법^{38,39} 등이 발표된 적이 있으나 spin coating이 주로 쓰이고 있다.

도파층에서 띠 도파로를 형성하는 방법에는 광 표백법,^{52~54} photolocking,^{55~57} poling법,⁵⁸ 반응 이온 식각법⁵⁹ 등이 있다. 광 표백법에 의한 제작공정은 그림 6에 표시되어 있다. 광 표백법은 비선형 광학 색소들이 자외선에 노출되면 표백이 되면서 굴절률이 낮아지는 특성을 이용한다. 이때의 굴절률 변화와 표백이 진행되면서 형성되는 굴절률 분포는 물질과 파장에 따라 차이가 있다.⁹¹

이 방법은 간편한 장점이 있으나 시간이 오래 걸리는 단점이 있다.

Photolocking법은 수동 고분자 물질이나 능동 고분자 물질에 광 반응 물질(photosensitizer)을 넣고 빛을 쬌어 주게 되면 photosensitizer의 반응에 의하여 굴절률이 높아지거나(수동물질) 낮아지는(능동물질) 특성을 이용한다. 이 방법에 의하여 PMMA나 폴리이미드 수동 소자를 제작하였고^{55,56} 능동 소자에도 적용하였다.⁵⁷ 이 방법도 photobleaching과 마찬가지로 공정이 단순하고 반응 시간이 적게 걸리는 장점이 있다. 막이 균일하지 않아 진행 손실이 높아질 가능성이 있고 비선형 고분자에 적용할 경우 비선형 고분자와 photosensitizer가 반응하여 비선형이 낮아지는 단점이 있다.

Poling에 의한 도파로 형성은 비선형 고분자가 전계 배열이 되면 poling 방향과 수직방향 사이에 굴절률이 변화되는 특성(birefringence)을 이용한다. 이 방법을 초기에 시도되었으나 poling에 의하여 형성된 굴절률 특성이 분자 배열이 이완되면서 변화하고 다른 방법에 비하여 불안정하기 때문에 최근에는 많이 사용되지 않고 있다.

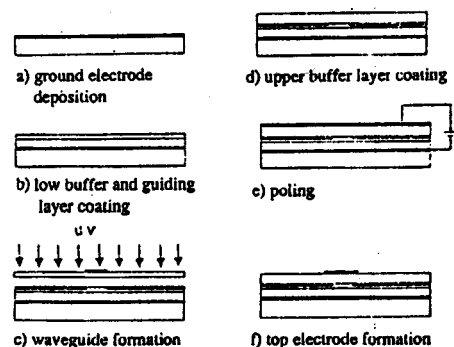


그림 6. 광표백법에 의한 띠 도파로 형성과정.

반응 이온 식각법은 도파층을 원하는 형태로 깎아낸 후에 주위를 완충층으로 다시 둘러싸는 방법이다. 모든 완충층의 굴절률이 동일하게 만들 수 있기 때문에 도파로를 통과하는 빛의 모드 형태를 원형으로 만들기가 용이하여 광섬유와 모드 부적결합에 의한 결합 손실을 최소화할 수 있는 장점이 있으나 식각을 위한 리소그래피 공정이 들어가는 복잡성이 있다.

최근 고분자 소자 제작에서는 제작의 용이성과 막의 균일성, 굴절률의 조절가능성 등의 이유때문에 광 표백법이 가장 많이 쓰이고 있다. 물질을 설계하고 합성할 때도 예를 들어 polyimide를 사용한 손님/주인 계에서 어떠한 방법으로 굴절을 변화를 주며 신뢰성 있게 제작할 수 있는지가 고려되어야 한다.

6.2 완충(Cladding)층

완충층 물질 선택에서 고려되어야 할 사항으로는 도파층과의 굴절률 차이, 진행손실, 도파층과의 다층막 형성 가능성 등을 들 수 있다. 완충층의 기능은 빛이 도파로를 진행할 때 빛이 도파로 내에서만 한정되지 않고 옆으로 약간 빠져 나가(evanescent wave) 손실이 되는 것을 방지하기 위한 것이다. 이때 evanescent파는 도파층과 완충층의 굴절률 차이가 클수록 완충층에 적게 침투하지만 모드 형태가 광섬유가 매우 달라지게 되어 광섬유와 연결시킬 때 모드 불일치에 의한 결합 손실이 커지게 된다. 광섬유와 모드 일치에 적합한 굴절률 차이는 0.01 정도로 알려져 있다.

빛의 evanescent wave가 완충층에 침투하여 진행하기 때문에 완충층에서의 빛의 진행 손실도 소자의 진행 손실에 지대한 영향을 미친다. 많은 고분자 중에서 PMMA나 polyimide가 빛의 진행 손실이 작기 때문에 많은 경우 이 물질들에 기초한 물질들이 완충층으로 사용되고 있다.

굴절률 차이가 약 0.01정도일 때 요구되는 완충층의 두께로 약 4~5 μ m 정도인데 그 위에 도파층과(약 2 μ m 두께) 또 다른 완충층을 입히게 되면 막에서 균열 문제가 심각해진다. 이것은 용매 균열이나 열 팽창 계수의 차이에서 기인하는 것으로 알려져 있는데,⁵¹ 이 문제 또한 소자 성능과 제작에 지대한 영향을 미친다. 균일한 막을 입히는 것 또한 광진행손실을 줄이는데 중요하다.

이제까지 비선형 광학 고분자에 대한 물질은 많이 연구되었으나 상대적으로 완충층에 대한 고려는 적었다. 하지만 소자의 성능면을 고려하면 능동층 못지 않게 완충층이 미치는 영향이 크다.

6.3 소자 연구

고분자 전기광학 변조기가 LiNbO₃나 화합물 반도체 소자에 비하여 물리적으로 높은 대역폭을 가지는 것은 일찍부터 예견되었고 1991년도 D. G. Girtton 등⁶⁰과 C. C. Teng⁶¹에 의하여 20 GHz와 40 GHz 변조가 증명되었다. 특히 C. C. Teng은 변조 전압이 6V이고 소멸률(extinction ratio)이 20 dB로서 실제적으로 사용될 수 있을 정도의

성능이 증명되었다. 이때 사용된 물질은 DANS를 비선형 광학 색소로 이용한 π -6-트릴레이트 염산을 고분자였다.

그 후 가교 고분자,^{62,63} Guest/PI 계,^{64,65} 보다 안정한 염사슬^{66,67,68} 등과 같이 열적으로 안정한 물질로 만든 소자를 제작하였고 이 결과는 표 4에 요약되어 있다. 현재 가장 낮은 변조 전압을 가지고 있는 소자는 DANS를 기초로 한 염사슬 고분자이고 열적으로 안정한 물질에서는 반파장 전압이 높게 나타난다.

소자 구조에서도 유기물이 가지는 장점을 살린 다층 소자들이 시도되었다. 두개의 전기 광학 변조기를 층으로 쌓은 소자⁶⁹와 수직으로 결합되도록 제작한 방향성 결합기⁷⁰ 등이 시험되었다. 또한 optical tap,⁷¹ optical coupling,⁷¹ 방향성결합기⁷³ optical interconnection⁷⁴ 등이 1990년대 초반에 선보였다. 소자를 실용적인 시스템에 적용하여 1 GHz 데이터 전송을 시범해 보이기도 했다.⁷⁵ 하지만 아직까지 시험 소자 수준에 머물러 있고 가장 실용적으로 접근한 것은 전기 광학 변조기이다. 이 소자의 경우도 아직 열적, 시간적 안정성과 변조 전압이 만족할 만한 수준에는 접근하지 못하고 있다.

7. 국내의 전기배열 비선형광학고분자 연구

국내에서도 지난 수년간 비선형 특히 2차 비선형 광학 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다. 먼저 열안정성을 향상시키기 위한 연구로서 Poly(phenylene vinylene) 유도체를 이용한 결과가 발표되었다.^{82,83,84} PPV 계통의 고분자는 그것의 precursor 고분자가 film을 잘 형성하는 반면에 pyrolysis되면 300°C 정도까지 안정한 특성을 이용하고자 하는 아이디어에 기초하고 있다. PPV의 phenyl기에 donor와 acceptor를 붙인후 pyrolysis시키면서 동시에 전기배열을 시켰다. 이렇게 하여 형성한 막은 100°C에서도 전혀 이완현상을 발견할 수 없었다. 다만 poling 과정의 최적화가 용이하지 못한 관계로 전기광학 계수가 낮은 문제점이 있다.

“수소 결합을 이용하여 열적 안정성을 향상시킨 결과도 발표되었다.^{85,86} Polyamides나 polyurethane에 비선형 광학색소를 붙여 주사슬의 수소 결합에 의하여 안정화시키는 형태이다. 이 방법에 의하여 100°C에서 안정한 결과가 얻어졌다. 배열도 잘 되어 2차 비선형 값도 컸지만 진행손실을 향상시킬 필요성이 있다.

폴리이미드계통의 계에서 문제가 되는 낮은 용해도를 전기광학 색소에 긴 알킬그룹을 붙임으로서 향상시켜 40wt%까지 색소의 용해도를 높이고 전기광학 계수를 13pm/V까지 올렸다.⁸⁷ 유리전이온도도 160°C 이상으로서 열적 안정성도 높으리라 예상된다.

Triple bond를 crosslinking moiety로 활용하여 가교시

킨 가교고분자가 94년 고분자학회에서 발표되었다. 색소는 DANS나 DASS(dimethylamino-sulfone stilbene)을 이용하여 20pm/V 정도의 값을 얻었다. 광진행손실에 대한 보고는 없었다.⁸⁸

KIST에서는 유리상 고분자인 α -methylstyrene 계의 반용성 단량체에 주계에 pipeazine계를 도입하고 전자받게 니트로기⁹³나 스티비졸리움^{94,95} 염기계를 도입하여 2차 비선형 활성 단량체를 합성하여 이들을 다른 유리상 고분자와 공중합체를 합성하였다. 주로 그들의 전기광학 상수는 분극처리시의 조건에 의존하나 대개 632 nm 파장영역에서, 15~50pm/V로 측정되었다. 공중합에 사용된 단량체는 methylmethacrylate, N-vinylcarbazole을 도입하였고, 또한 최근 강조되고 있는 열적 안정성을 개선하기 위해서 maleimide계를 도입하여 유리전이온도를 200°C까지 나타내는 고분자도 합성하여 고온에서도 우수한 전기광학 상수를 그리고 2차 비선형 활성도의 지속성을 향상시킬 수 있었다.⁹⁶ 축색형 고분자 외에도 열적 안정성이 뛰어난 무기계 매질에 비선형 광학 활성단을 분산시키거나, 공유결합에 의해 매질에 도입하는 방법도 시도되고 이는 sol-gel 방법에 의해 가능할 수 있었다.⁹⁷

소자연구에서는 Y-spitter, 3dB 결합기 등의 수동도파로 소자와 전기광학 변조기, 열광학 변조기가 제작되었다. 전기광학 변조기의 변조전압은 18V, 소멸비 ~10dB 정도로서 아직은 향상되어야 될 점이 많이 있다.⁸⁹ 물질특성조사에서는 coplanar-electrode 측정법을 이론적인 계산과 실험을 통하여 고찰하였고,⁹⁰ 공정상에서 광표백에 의하여 형성된 굴절을 분포를 이론과 실험을 통하여 결정하였다.^{91,92}

이외에도 sol-gel법 등 많은 연구결과가 있고 저자가 알지 못하는 좋은 결과도 많겠지만 짧은 지식으로 소개치 못함을 유감스럽게 생각한다.

8. 결 론

최근에 열적으로 안정하고 전기 광학계가 큰 물질이 속속 연구 발표되고 있어 이 물질을 이용한 소자 제작이 기대된다. 10 GHz 또는 그 이상의 광통신 시스템에 활용되기 위해서는 변조전압이 2~3V, 점멸비가 10dB, 총 광손실이 10dB이하 요구되고 있다. 이를 위해서는 $\gamma_{33} > 70$ pm/V 이상이고 80°C 정도에서 안정하며 1.55 μ m 대역에서 광손실이 현재보다 적어져야 되는데,¹ 아직까지 이 조건을 만족시키는 물질은 없다. 또한 최근에 문제되고 있는 1.3 μ m 대역에서의 광산화(photo-oxidation) 안정성 문제도 해결되어야 될 부분이다. 소자의 관점에서도 작동중에 발생하는 직류표류(dc drift) 현상의 이해와 해결 방안도 중요하다.

참 고 문 헌

1. J. -J. Kim and E. -L. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **277**, 71 (1993).
2. R. Lytel, G. F. Lipscomb, E. S. Binkley, J. T. Kenney, and A. J. Ticknor in "Materials for Nonlinear Optics", Eds. by S. R. Marden, J. E. Sohn, and G. D. Stucky, ACS Symposium Series, 455, 113 (1991).
3. R. Lytel, *Proc. SPIE.*, **1216**, 30 (1990).
4. D. S. Chemla and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, New York, 1987.
5. 황월연, 김장주, ETRI 주간기술동향, 91-07, 29 (1991).
6. K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Shon, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz, and M. L. Schilling, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
7. R. N. Demartino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Hans, T. Leslie, T. Nelson, J. B. Stamatoff, D. Stuetz, C. C. Teng, and H. N. Yoon, "Nonlinear Optical and Electro-optic Polymers", Ed. by Prasad and Ulrich, p.169, Plenum Press, 1990.
8. H. E. Katz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6561 (1987).
9. "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Vol. 1 and 2, Eds. by D. S. Chemla and J. Zyss, Academic Press, Orlando, 1987.
10. "Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials", Ed. by J. D. Williams, ACS Symposium Series 233, American Chemical Society, Washington DC, 1983.
11. "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers", Eds. by P. N. Prasad and D. R. Ulrich, Plenum Press, New York, 1988.
12. "Nonlinear Optical Properties of Polymers", Eds. A. J. Heeger, J. Orenstein and D. R. Ulrich, p.109, Proc. Materials Research Society, 1988.
13. "Macromolecular Host-Guest Complexes : Optical Optoelectronic and Phorefractive Properties and Applications", Ed. by S. A. Jenekhe, p.277, Proc. Materials Research Society, 1992.
14. P. N. Prasad and D. J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1991.
15. "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials I", Ed. by G. Khanarian, *Proc. SPIE.*, 971 (1988).
16. "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II", Ed. by G. Khanarian, *Proc. SPIE.*, 1147 (1989).
17. "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials III", Ed. by G. Khanarian, *Proc. SPIE.*, 1227 (1990).
18. "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV", Ed. by K. Singer, *Proc. SPIE.*, 1560 (1991).
19. "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials V", Ed. by D. J. Williams, *Proc. SPIE.*, 1775 (1992).
20. J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 225 (1991).
21. J. W. Wu, E. S. Binkley, J. T. Kenney, R. Lytel, and A. F. Garito, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7366 (1991).
22. J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, J. F. Valley, J. W. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. S. Binkley, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 160 (1992).
23. H. H. Hujimoto, J. F. Valley, M. Stiller, L. Dries, E. S. Binkley, J. C. Nurse, and J. T. Kenney, "Organic Thin Films for Photonic Applications", 1993 OSA Technical Digest Series, 17, 9258 (1993).
24. S. Ermer, J. F. Valley, R. Lytel, G. F. Lipscomb, T. E. Van Eok, D. G. Garton, D. S. Leung, and S. M. Lovejoy, *Proc.*

- SPIE., 1853, 183 (1993).
25. S. Ermer, J. F. Valley, R. Lytel, G. F. Lipscomb, T. E. Van Eek, and D. G. Girtton, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(19), 2272 (1992).
 26. R. D. Miller, K. M. Betterton, D. M. Burland, V. Y. Lee, C. R. Moyland, R. J. Twieg, C. A. Walsh, and W. Volksen, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 54 (1993).
 27. V. P. Rao, A. K. -Y. Jen, K. Y. Wong, K. Drost, R. M. Mininni, *Proc. SPIE.*, 2025(in Press).
 28. P. A. Cahill, C. H. Seager, M. B. Meinhardt, A. J. Beuhler, T. Z. Kosc, K. D. Singer, *Proc. SPIE.*, 2025(in Press).
 29. B. Zysset, M. Ahlhem, M. Stahelin, F. Lehr, P. Pretre, P. Kaatz, P. Gnnter, *Proc. SPIE.*, 2025(in Press).
 30. L. R. Dalton, C. Xu, B. Wu, Y. Shi, P. M. Ranon, and W. H. Steier, *Proc. SPIE.*, 2025(in Press).
 31. T. J. Marks, M. A. Hubbard, A. K. Kakkar, J. T. Lin, S. B. Roscoe, S. Y. Tzchaik, J. Wang, L. Lin, and G. K. Wong, *Proc. SPIE.*, 2025(in Press).
 32. M. Eich, B. Reck, C. G. Wilson, D. Y. Yoon, and G. C. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3241 (1989).
 33. M. Eich, A. Shen, H. Looser, G. C. Bjorklund, J. D. Swalen, R. Twieg, and D. Y. Yoon, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2559 (1989).
 34. D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Wilson, and J. D. Swalen, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2610 (1990).
 35. D. Jungbauer, I. Teraoka, D. Y. Yoon, B. Reck, J. D. Swalen, R. Twieg, and C. G. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **69**, 8011 (1991).
 36. B. Mandal, Y. M. Chen, J. Y. Lee, J. Kumar, and S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2459 (1991).
 37. P. M. Ranon, Y. Shi, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2605 (1993).
 38. S. Tatsuura, W. Sotoyama, and T. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1158 (1992).
 39. S. Tatsuura, W. Sotoyama, and T. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1661 (1992).
 40. Y. Shi, W. H. Steier, M. Chen, L. Yu, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2577 (1992).
 41. L. Yu, W. Chan, S. Dikshit, Z. Bao, Y. Shi, and W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1655 (1992).
 42. Y. Shi, P. M. Ranon, W. H. Steier, C. Xu, B. Wu, and L. R. Dalton, *Proc. SPIE.*, 2025(to be published).
 43. C. V. Francis, K. M. White, C. T. Boyd, R. S. Moshrefzadeh, S. K. Mohapatra, M. D. Radcliffe, J. E. Trend, and R. C. Williams, *Chem. Mater.*, **5**, 403 (1993).
 44. R. S. Moshrefzadeh, K. M. White, C. V. Francis, M. W. Kleinschmit, S. K. Mohapatra, G. T. Boys, R. C. Williams, K. H. Hahn, and D. W. Dalfi, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 325 (1993).
 45. R. J. Gulloty, D. J. Brennan, M. A. Chartier, J. K. Gille, A. P. Haag, K. A. Hazard, M. N. Inbasekaran, P. R. Ashley, and T. A. Tumillo, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 8 (1993).
 46. G. A. Lindsay, J. D. Strenger-Smith, R. A. Henry, R. A. Nissan, L. H. Merwin, A. P. Chafin, R. Y. Lee, W. N. Herman, and L. M. Haydon, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 14 (1993).
 47. J. D. Stranger-Smith, G. A. Henry, G. A. Lindsay, W. N. Herman, L. M. Haydon, S. Brower, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 18 (1993).
 48. H. S. Nalwa, T. Watanabe, A. Kakuta, A. Mukoh, and S. Miyata, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3223 (1993).
 49. D. R. Robello, J. S. Schildkraut, C. S. Willand, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 279 (1993).
 50. C. Wu, K. Beeson, P. Ferm, C. Knapp, M. J. McFarland, A. Nahata, J. Shan, and J. T. Yardley, *Proc. Materials Research Society*, 328 (1994).
 51. H. N. Yoon, Personal Communication.
 52. K. B. Rochford, R. Zanoni, Q. Gong, and G. I. Stegemann, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1161 (1989).
 53. M. B. J. Diemer, F. M. M. Suyten, E. S. Trommel, A. McDoanach, J. M. Coperland, L. W. Jenneskends, and W. H. G. Horthuis, *Electron. Lett.*, **26**, 379 (1990).
 54. E. Van Tomme, P. Van Daele, R. Baets, G. R. Mohlmann, and M. B. J. Diemer, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6273 (1991).
 55. H. Frank, *Appl. Opt.*, **23**, 2729 (1984).
 56. K. K. Chakravorty, *Appl. Opt.*, **32**, 2331 (1993).
 57. T. Zyung, W. Y. Hwang, and J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3527 (1994).
 58. J. I. Thackara, G. F. Lipscomb, M. A. Stiller, A. J. Ticknor, and R. S. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1031 (1988).
 59. S. Imamura, R. Yoshimura, and T. Izawa, *Electron. Lett.*, **27**, 1342 (1991).
 60. D. G. Girtton, S. L. Kwiatkowski, G. F. Lipscomb, and R. S. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1730 (1991).
 61. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1538 (1992).
 62. Y. Shi, W. H. Steier, P. M. Radon, W. Weng, D. Chen, and H. R. Fetterman, *OSA Technical Digest Series*, **17**, 302 (1993).
 63. S. K. Mohapatra, C. V. Francis, K. Hahn, and D. W. Dolfi, *J. Appl. Phys.*, **73**, 2569 (1993).
 64. D. G. Girtton, S. Ermer, J. F. Valley, and T. E. Van Eck, *OSA Technical Digest Series*, **17**, 70 (1993).
 65. S. Ermer, J. F. Valley, R. Lytel, G. F. Lipscomb, T. E. Van Eck, and D. G. Girtton, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992).
 66. J. A. Yardly, K. W. Beeson, P. M. Ferm, K. A. Horn, C. W. Knapp, M. J. McFarland, A. Nahata, and C. Wu, *Proc. SPIE.*, 2025 (1994).
 67. C. P. J. M. Van Der Vorst, W. H. G. Horthuis, and G. R. Mohlmann, "Nonlinear Optical Side-Chain Polymers and Electro-Optic Test Devices", in "Polymers for Lightwave and Integrated Optic", Ed. by L. H. Hornak, Marcel Dekker, Inc, New York, 1991.
 68. J. Liang, R. Levenson, J. Zyss, 1993 OSA Technical Digest Series, **17**, 99 (1993).
 69. T. A. Tumobillo, Jr. and P. R. Ashley, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3068 (1993).
 70. M. Hikita, Y. Shuto, M. Aano, R. Yoshimura, S. Tomura, and H. Kozawaguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1161 (1993).
 71. T. E. Van Eck, A. J. Ticknor, R. S. Lytel, and G. F. Lipscomb, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1588 (1991).
 72. J. I. Thackara, G. C. Bjorklund, W. Fleming, M. Jurich, B. A. Smith, and J. D. Swalen, to be published in *Proc. SPIE*, 2025 (1994).
 73. E. Van Tomme, P. Van Daele, R. Baets, G. R. MÖhlmann, and M. B. J. Diemer, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6273 (1991).
 74. R. T. Chen, H. Lu, D. Robinson, Z. Sun, T. Jansson, D. V. Plant, and H. R. Fetterman, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 536 (1992).
 75. S. Tatsuura, W. Sotoyama, and T. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1158 (1992).
 76. S. R. Marder and J. W. Perry, *Science*, **263**, 706 (1994).
 77. S. R. Marder et al., *Science*, **263**, 511 (1994).
 78. P. Rao, A. K. -Y. Jen, K. Y. Wong, and K. J. Prost, *Chem. Commun.*, **1993**, 1118 (1993).
 79. Y. S. Pu, Presented at ICSM '94.
 80. 김장주, 대한화학회 93년계학술대회 고분자분과회 특별강연 논문집, 48-57 (1993).

81. H. T. Man and H. N. Yoon, *Adv. Materials*, **4**, 159 (1992).
82. J. -J. Kim, S. -W. Kang, D. -H. Hwang, and H. -K. Shim, *Synthetic Metals*, **55-57**, 4024 (1993).
83. J. -I. Jin and Y. -H. Young, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 67 (1994).
84. D. -H. Hwang, J. -I. Lee, H. -K. Shim, W. -Y. Hwang, J. -J. Kim, and J. -I. Jin, *Macromolecules(to be published)*, 1994.
85. K. -S. Lee, K. -J. Moon, H. -K. Shim, J. Zieba, and P. N. Prasad, to be published *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1994).
86. 김영운, 진문영, 최길영, 진정일, 김장주, 장태형, 94년도 고분자학회 추계초록, p.299 (1994).
87. H. K. Kim, M. H. Lee, H. -Y. Kim, H. J. Lee, K. H. Kang, and Y. H. Won, *ACS Polymer Preprint*, **34**, 144 (1994).
88. H. -J. Lee, S. -J. Kang, H. K. Kim, H. -N. Cho, J. -W. Wu, and S. K. Choi, *Polymer Preprint*, **94**, 142 (1994).
89. J. -J. Kim, W. -Y. Hwang, and T. -H. Zyung, to be published in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1994).
90. J. W. Wu, to be published in *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1994).
91. J. -J. Kim, T. Zyung, and W. -Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3488 (1994).
92. T. Zyung, W. -Y. Hwang, and J. -J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3527 (1994).
93. D. H. Choi, H. M. Kim, W. M. K. P. Wijekoon, and P. N. Prasad, *Chem. Materials(ACS)*, **6**, 234 (1994).
94. D. H. Choi, D. Kim, S. Y. Park, and N. Kim, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, **247**, 81 (1994).
95. D. H. Choi, S. Song, S. J. Lim, S. Y. Park, and N. Kim, *Synthetic Metals(in Press)* (1994).
96. C. W. Yeo, J. W. Chang, M. J. Han, D. H. Choi, S. Y. Park, and N. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **15(7)**, 531 (1994).
97. S. J. Lim, D. H. Choi, S. Y. Park, and N. Kim, *J. Korea Material Society*, **4**, 466 (1994).