

제 7회 국제 유기 비선형 광학 및

2003 유기 광전자 학술대회

7th International Conference on Nonlinear
Optics / International Conference on Organic
Photonics and Electronics 2003

한국고분자학회

2003

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “제 7회 국제 유기 비선형 광학 및 유기 광전자 소재 학술대회”의 개최 결과에 따른 최근 과학기술동향 연구조사보고서로 제출합니다.

2004. 2. 3.

주관연구기관명 : 한국고분자학회

주관연구책임자 : 김 낙 중

연 구 원 : 이 창 진
 : 김 장 주
 : 손 대 원
 : 이 광 섭
 : 박 수 영
 : 이 명 현
 : 김 동 유
 : 이 광 희
 : 최 정 우
 : 김 동 육

보고서 초록

과제관리번호			해당단계 연구기간	2003년 11월 4일-8일	단계 구분	구분없음
연구사업명	중 사업 명		과학기술국제화 사업			
	세부사업명		국제학술회의 국내 유치 개최 지원 사업			
연구과제명	중 과제 명		제 7회 국제 유기 비선형 광학 및 2003 유기 광전자 학술대회			
	세부(단위)과제명		제 7회 국제 유기 비선형 광학 및 2003 유기 광전자 학술대회			
연구책임자	김 낙 중	해당단계 참여연구원 수	총 : 11명 내부 : 명 외부 : 11명	해당단계 연구비	정부: 20,000천원 기업: 천원 계 : 20,000천원	
연구기관명 및 소속부서명	한국고분자학회		참여기업명	-		
국제공동연구	상대국명 : 미국외 13 개국		상대국연구기관명 :			
위 탁 연 구	연구기관명 : 한국고분자학회		연구책임자 : 김낙중			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자이내)					보고서 면수	147

- 전기광학 및 비선형광학 소재
 - 150 ~ 200 °C의 적절한 Tg를 가지면서 높은 비선형 광학 계수를 가지는 물질의 합성 및 이의 특성 조사 연구, 그리고 이를 이용한 소자 제작에 대한 연구
- 광굴절 소재
 - 정공수송체인 PVK를 기반으로 하는 고분자 복합체가 주종을 이룸.
 - 다기능성 유기 단분자나 이를 고분자 주체 혹은 측쇄에 갖는 다기능성 고분자에 대한 연구
- 이광자 흡수 소재
 - 고밀도 정보저장소자, 광자 결정, 광도파로 등으로 응용 연구
 - 소재설계 및 합성기술과 이들의 성능평가 기술 그리고 정밀한 나노패턴기술 개발 연구
- 유기 전자 소재
 - 고분자 박막을 이용한 천연색 전기발광디스플레이 개발 연구
 - 차세대 태양전지 기술로서 유기 태양전지에 대한 활발한 연구
- 나노 포토닉스 소재
 - 광자결정의 기초와 응용에 대한 연구
- 바이오 포토닉스 소재
 - 생명체의 기능을 모방하여 그것을 인공적으로 구현함으로써 고기능의 소자를 제작하려는 연구와 향후 단백질 칩 개발에 있어서 필수적인 단백질 수용체의 고정화 기술에 대한 연구
- 분자 전자 소재
 - 세계적으로 이 분야는 단위 소자에 대한 기초 연구단계에 머물러 있음.
 - 분자 단위 소자 제작 및 측정에 대한 연구

들에 대한 발표와 토론이 이루어 졌음.

색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	유기 비선형 광학, 광굴절 소재, 이광자 흡수소재, 유기 전자 소재, 나노포토닉스, 바이오 포토닉스, 분자 전자 소재
	영 어	Organic nonlinear optics, photorefractivity, two-photon absorption, organic electronics, nano-photonics, bio-photonics, molecular electronics

요약문

I. 제목

유기 비선형 광학 및 유기 광전자 소재 연구 개발 동향 조사

II. 연구 개발 동향 조사의 목적 및 필요성

초고속 인터넷의 폭발적인 보급과 정보, 전산산업의 급속한 발달로 고기능성 광전자 소자와 대용량, 초고속 정보저장장치의 개발이 시급하며, 이를 충족할 수 있는 새로운 소재의 개발이 절실한 실정이다. 유기체는 제조상의 장점뿐만 아니라 금 속 또는 반도체의 우수한 기능성을 겸비하고 있어, 현재 액정 디스플레이, 유기 EL 소자, 유기 반도체 등에 활용되고 있으며, 차세대 고기능성 유기 광소자, 대용량 정보 저장장치, 디스플레이, 초고속 정보처리장치 등에의 응용가능성이 매우 높아 선진 각국들이 연구역량을 집중하고 있다.

따라서 유기 비선형 광학 및 광전자소자 관련 소재의 이론적 및 실험적 연구동향은 국내의 관련 산업 발전 뿐 아니라 연구소 및 대학의 연구 능력 향상과 연구인력 교육에 있어 매우 중요하다. 본 동향 보고서는 최근의 유기 비선형 광학 및 광전자소재에 관한 최근 국내외 연구 개발 동향 및 주요 연구결과를 조사하는데 목적이 있다.

III. 연구개발 동향 조사의 내용 및 범위

- 가. 전기광학 및 비선형광학용 유기 결정 및 고분자소재,
- 나. 광굴절소재,
- 다. 이광자 흡수 소재,
- 라. 유기전자소재,
- 마. 나노포토닉스소재,
- 바. 바이오 포토닉스 소재,
- 사. 문자전자 소재

IV. 연구개발 동향 조사 결과

유기 전기광학 및 비선형광학소재 분야에서는 100 pm/V 이상의 전기광학 계수를 지니는 고분자가 최근에 개발되었으며 이를 이용한 40 GHz급 광변조기가 시제품 출시되는 등 상용화에 상당히 근접한 것으로 분석된다. 유기 광굴절 재료는 지금까지 정공수송체인 PVK를 기반으로 하는 고분자 복합체가 주종을 이루고 있으며, 내구성 문제, 고

분자 매질내에서의 크로모포 상분리문제, 전자 수송능의 영향 등에 대한 심층적인 연구가 진행되고 있다. 이광자 흡수소재는 최신 과학기술로서 외국과의 기술격차가 작음으로 집중적으로 신속히 연구를 진행시키면 단시간내에 선진국 기술 수준에 도달할 수 있으리라 사료된다. 유기 전자소재 분야의 연구는 아직 세계적인 수준에는 미치지 못하고 있지만 국내 학계와 기업에서 많은 노력을 기울이고 있으며 그 간격이 좁아지고 있는 상황이다. 광자결정 소자 분야는 국내의 경우 광자결정의 연구 참여시기가 선진국에 비해 많이 늦어 전반적인 연구 분야에서 뒤쳐져 있음에도 불구하고 특정 분야에서는 선진국과 경쟁할만한 수준의 연구 결과를 보고하고 있다. 바이오포토닉스 분야에서는 국내뿐만 아니라 외국에서도 연구 초기 단계의 나노, 바이오 융합 기술로 이와 연계되는 기술을 개발하여 특허를 취득하여 기술적 우위를 취함으로써 높은 로열티의 소득을 기대 할 수 있고 높은 국가 경쟁력을 얻을 수 있다. 분자소자 분야는 세계적으로 단위 소자에 대한 기초 연구단계에 머물러 있어 집중적으로 투자한다면 세계 수준을 빠른 시일 내에 따라 잡을 수 있을 것으로 판단된다. 우리나라가 21세기 광자시대에 선두 주자로 발돋움하기 위해서는 이러한 유기 광전자 분야에 대한 보다 체계적이고 종합적인 연구개발과 정부차원의 지원이 절실히 요구된다.

V. 학술회의 개최결과의 활용계획

ICONO'7 & ICOPE 2003는 전기광학 및 비선형광학, 이광자 흡수, 나노-바이오 포토닉스, 광자소자, 유기전자소자 등 비선형 광학 및 광전자 소자 관련 유기 소재분야의 국내외 저명한 연구자들이 다수 참여한 국제학술회의였다. 국내 연구진들은 이 학술회의를 통하여 선진 각국의 유기광전자 소재 분야의 최신 연구동향과 연구결과들을 접할 수 있었으며, 세계적인 전문가들과의 상호 협력 연구를 도모할 수 있었다. 또한 본 학술회의에서 발표된 최신 연구결과들을 종합 분석하여 이를 국내 광전자소자 관련 연구 개발에 접목, 활용할 계획이다.

S U M M A R Y

Organic materials for the photonic and electronic application are believed to play key roles in the information technology and biotechnology as the flexibilities of organics in molecular design and device processing provide promises for the better performances and broaden applications in these technologies. ICONO'7 & ICOPE 2003 was an international conference to provide the exchange of information among researchers in academia, government laboratories, and industries as well as to promote growth in organic photonics and electronics.

This report summarizes the recent achievement and trends of technology development in organic nonlinear optical materials & organic photonic and electronic materials, which have been presented in the conference: (1) electro-optic and nonlinear-optic organic materials for telecommunication photonic devices; (2) organic photorefractive materials for high density optical data storage; (3) two-photon absorption materials for 3-dimensional microfabrication; (4) organic electronic devices such as organic electroluminescent display, solar cell, and thin film transistor; (5) Nano-photonics such as the photonic bandgap and photonic crystal devices; (6) Bio-photonics, which combines bio-organics and photonics; (7) Molecular electronic materials such as nanowire and molecular switches for nano-electronic applications.

Electro-optic and nonlinear-optic organic materials have been developed with the high nonlinear coefficients higher than 100 pm/V. The materials have a proper Tg in the range of 150 - 200 °C for practical applications of photonic devices. The materials have been applied to a variety of devices, such as high-speed Mach-Zehnder Modulators, multi-channel arrayed photonic switches, and DFG wavelength converters. Polymeric materials based on polyvinylcarbazole (PVK) has been a major photorefractive material among others. Currently many researchers focused their studies on several issues including stability, phase separation of the chromophores in the matrix, and

effect of electron transport efficiency. Two-photon absorption (TPA) is one of the important nonlinear features in which a molecule can absorb simultaneously two photons, when irradiated by intense laser pulses, and make an electronic transition from the ground state to an excited state by the sum of the energies of the two absorbed photons. The rate of TPA scales quadratically, whereas the rate of one-photon absorption does linearly, with the intensity of the incident radiation and depends upon the TPA cross-section of the molecule. Since the facilitation of femtosecond laser in the 1990s, interests in the development of materials with large TPA cross-sections have greatly increased. Such TPA materials have accelerated various applications such as TPA fluorescence microscopy, three-dimensional optical data storage, 3-dimensional microfabrication, photo-dynamic therapy, optical power limiting, two-photon pumped up-converted lasing, etc. Therefore, in areas of information and bio-technology, TPA research can be considered the state of the art and in combination with rapidly emerging nano-sciences it is creating a new IT-BT-NT fusion technology of the future. Organic electronic materials have been investigated to apply for electroluminescent display, solar cells, and thin film transistor. Nano-Photonics, the technology of photons in nano-scale, promises to be the new century's driving force in the advancement of informational technology such as communications and computing. Photon is demanded as the best choice of carrier compared with electron by the potentiality of the new photonics era. With advent of Photonic bandgap (PBG), Photonic crystals (PCs) based on the PBG is one of the innovation of photonic technology. Bio-photonics is a fusion technology which combines bio-organics and photonics, and can be applied for the bio-chip, biocell detection system, etc. Molecular electronic materials such as nanowire and molecular switches are considered to displace the silicon chip and investigated for nano-electronic applications such as nano-computer.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction and Background of the Survey.....	1
Section 1. Electro-optic and nonlinear optic materials	1
Section 2. Photorefractive materials	4
Section 3. Two-photon absorption materials	5
Section 4. Organic electronic materials	6
Section 5. Nano-photonic materials	7
Section 6. Bio-photonic materials	9
Section 7. Molecular electronic materials	10
Chapter 2. Current Status of the Field	12
Section 1. Electro-optic and nonlinear optic materials	12
Section 2. Photorefractive materials	16
Section 3. Two-photon absorption materials	18
Section 4. Organic electronic materials	20
Section 5. Nano-photonic materials	24
Section 6. Bio-photonic materials	25
Section 7. Molecular electronic materials	29
Chapter 3. Trends in Research and Development of the Field	31
Section 1. Electro-optic and nonlinear optic materials	31
Section 2. Photorefractive materials	36
Section 3. Two-photon absorption materials	55
Section 4. Organic electronic materials	67
Section 5. Nano-photonic materials	70
Section 6. Bio-photonic materials	76
Section 7. Molecular electronic materials	85
Chapter 4. Accomplishment and Contribution of the Survey	93
Section 1. Electro-optic and nonlinear optic materials	93
Section 2. Photorefractive materials	94
Section 3. Two-photon absorption materials	95
Section 4. Organic electronic materials	96

Section 5. Nano-photonic materials	98
Section 6. Bio-photonic materials	98
Section 7. Molecular electronic materials	102
Chapter 5. Application Plans for the Survey Results	103
Section 1. Electro-optic and nonlinear optic materials	103
Section 2. Photorefractive materials	103
Section 3. Two-photon absorption materials	104
Section 4. Organic electronic materials	105
Section 5. Nano-photonic materials	107
Section 6. Bio-photonic materials	108
Section 7. Molecular electronic materials	110
Chapter 6. Recent Collected Information During the Survey	112
Section 1. Electro-optic and nonlinear optic materials	112
Section 2. Photorefractive materials	114
Section 3. Two-photon absorption materials	118
Section 4. Organic electronic materials	126
Section 5. Nano-photonic materials	128
Section 6. Bio-photonic materials	133
Section 7. Molecular electronic materials	134
Chapter 7. References	138

목 차

제 1 장 연구개발동향 조사 개요	1
제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재	1
제2절 광굴절 소재	4
제3절 이광자 흡수 소재	5
제4절 유기 전자 소재	6
제5절. 나노 포토닉스	7
제6절. 바이오 포토닉스	9
제7절 분자 전자 소재	10
제 2 장 국내외 기술개발 현황.....	12
제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재	12
제2절 광굴절 소재	16
제3절 이광자 흡수 소재	18
제4절 유기 전자 소재	20
제5절. 나노 포토닉스	24
제6절. 바이오 포토닉스	25
제7절 분자 전자 소재	29
제 3 장 연구개발동향 조사 내용 및 결과	31
제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재	31
제2절 광굴절 소재	36
제3절 이광자 흡수 소재	55
제4절 유기 전자 소재	67
제5절. 나노 포토닉스	70
제6절. 바이오 포토닉스	76
제7절 분자 전자 소재	85
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	93
제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재	93
제2절 광굴절 소재	94
제3절 이광자 흡수 소재	95
제4절 유기 전자 소재	96

제5절. 나노 포토닉스	98
제6절. 바이오 포토닉스	98
제7절 분자 전자 소재	102
제 5 장 연구개발동향 조사 결과의 활용계획	103
제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재	103
제2절 광굴절 소재	103
제3절 이광자 흡수 소재	104
제4절 유기 전자 소재	105
제5절. 나노 포토닉스	107
제6절. 바이오 포토닉스	108
제7절 분자 전자 소재	110
제 6 장 연구개발 동향 조사과정에서 수집한 해외과학기술정보	112
제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재	112
제2절 광굴절 소재	114
제3절 이광자 흡수 소재	118
제4절 유기 전자 소재	126
제5절. 나노 포토닉스	128
제6절. 바이오 포토닉스	133
제7절 분자 전자 소재	134
제 7 장 참고문헌	138

제 1 장 연구 개발 동향 조사 개요

제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재

인터넷과 더불어 시작한 21 세기는 정보의 시대로써 정보가 가치를 창출하기 시작하는 시대이다. 과거 음성 통신과 일부 데이터 통신에서 필요로 하는 전송 용량의 요구량은, 음성 및 데이터 통신은 물론 화상 통신, 인터넷 폰, 전자신문, 웹 TV 뿐만 아니라 더 나아가 전자상거래, 가상 현실, 재택 근무, 원격 교육 등이 점차 현실화되면서 폭발적으로 증가하고 있다. 이러한 요구량을 만족시키기 위해 초고속 정보통신망이 구축되고 차세대 무선 통신 기술 및 인터넷 기술 등이 연구되고 있다. 현재 유무선 복합 기술 등의 다양한 정보통신 기술을 사용하고 있으나, 궁극적으로 초고속 광통신망의 구축에 의해서만 가능한 것으로 알려져 있다.

광통신 연구는 1980년대 초기에 주로 공간분할다중 (Space Division Multiplexing, SDM) 방식과 시간분할다중(Time Division Multiplexing, TDM) 방식을 이용한 광신호의 속도를 증가하기 위한 연구가 진행되었으나, 1990년대 초기에 들어서는 대용량 정보의 통신을 위하여 여러 파장의 광을 동시에 전송할 수 있는 파장분할다중(Wavelength Division Multiplexing, WDM) 방식이 각광을 받으면서 활발한 연구가 진행되고 있다. WDM 방식에 의한 채널 수 증가로 의한 전송용량의 증가와 아울러, 초당 수 테라비트급 이상의 광신호처리를 가능하게 하면, 수백만배 이상의 데이터 전송 속도의 증가에 의한 폭발적인 전송용량의 증가라는 효과를 가져온다. 따라서, 차세대에는 초고속 광신호 처리 소자의 연구 개발도 매우 중요하게 될 것이며, 전기 광학 및 비선형 광학 고분자를 이용하면 초광대역의 초고속 광신호 처리 소자 구현에 적합하여 최근 다시 이 분야에 관한 연구가 활기를 띠기 시작했다 [1-6].

현재 전기 광학 및 비선형 광학 원리를 이용한 고속 신호처리용 광통신 광소자로서의 재료는 대부분 LiNbO_3 또는 InGaAsP 계통의 무기 결정체이다. 이미 100 GHz급 $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ 광변조기와 InGaAsP 계통의 다층양자우물 구조를 이용 40 GHz급 전계흡수 광변조기의 연구 시제품이 출시되었다. 그러나 이들은 빛과 밀리미터파 (마이크로파)간의 위상 정합, 즉 속도를 일치시키기 위하여 매우 복잡한 고도의 전극 기술을 사용하고 있으며 여러가지 문제점을 가지고 있다. 그림 1에 결정 무기물과 비정형 고분자의 주파수에 따른 유전상수의 크기 및 변화량을 도시하였다. [5] 대부

분의 결정 무기물은 주파수에 따라 유전상수의 값이 변하게 되어 빛과 마이크로파 간의 속도 정합을 이루기 매우 어렵다. 일례로 LiNbO_3 광소자에서는 빛의 속도가 마이크로파의 속도 보다 훨씬 빠르고, 반대로 GaAs 계통의 반도체 광소자에서는 마이크로파의 속도가 빛의 속도 보다 빠르다. 그러나 비정형 고분자의 경우 DC에서 광주파수 범위까지 전자에 의한 분극이 주 요인으로 작용하기 때문에, 유전상수의 변화가 거의 없어 빛과 마이크로파 간의 위상 정합을 쉽게 구현할 수 있고, 유전상수의 값도 작고 이에 수반되는 커파시턴스도 작아 초고속 신호 처리의 구현을 쉽게 이를 수 있다. 또한 이러한 반응이 전기장에 의해서 일어나므로, 열흐름이나, 전류의 주입에 의해 일어나는 반응보다 매우 빠른 동작을 가능하게 한다.

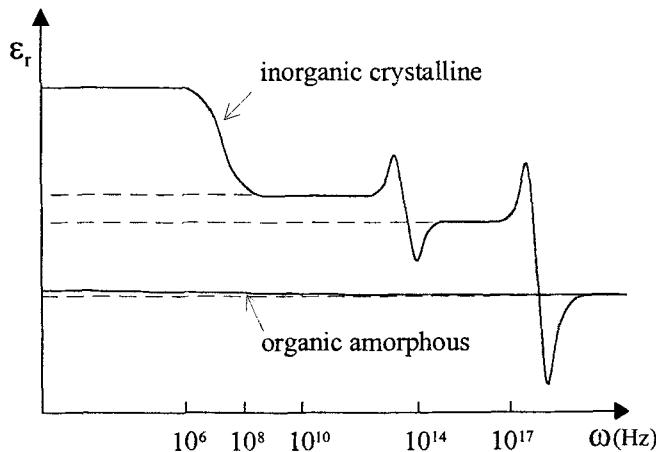


그림 1. 주파수에 따른 유전상수의 크기 및 변화량.

앞서 언급한 바와 같이 전기광학 및 비선형 광학 고분자는 DC에서 수백 기가 헤르츠 범위까지에서의 유전상수의 변화가 거의 없고 작은 값을 가진다. 이러한 특성을 이용하면 초고속 뿐만 아니라 무기물을 이용한 광소자가 구현하기 힘든 광대역(wide band)의 변조를 가능하게 한다. 실제 시판되는 2.5 GHz와 10 GHz 변조용으로 사용되는 $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ 광변조기의 경우 전극 구조가 달라 용도에 따라 각각 사용하여야 한다. 그러나 전기광학 및 비선형 광학 고분자를 이용한 광대역 광변조기에서는 동시 사용이 가능하다.

현재 광소자로써 응용되고 있는 대표적인 전기광학 및 비선형 광학 물질은 LiNbO_3 이며 가장 큰 전기광학계수 텐서는 r_{33} 로써 32 pm/V 정도의 값을 가진다. 그러나 전기광학 및 비선형 광학 고분자에서 비선형 광학 크로모포(Chromophore)는 벤젠(Benzene)이나 스틸벤(Stilbene)과 같은 π 전자의 공액 물질 양끝에 전자를 주는 그룹(donor)과 전자를 받는 그룹(Acceptor)을 불린 형태이다. [7] 강한 donor

와 acceptor 그룹의 설계나, 이들 사이에 폴리엔 부분(Polyene segments)을 넣어 공액 길이를 증가시키거나, 싸이오펜(Thiophene) 링 등을 첨가시키는 등 다양한 방법으로 비선형 광학 특성을 증가시키고 있다.[8-9] 또한 π - π 전이에 의한 최대 흡수 밴드를 장파장(Red Shift)으로 변화시킴으로써 광통신용 적외선 영역에서의 비선형 광학 특성을 증가시키고 있다. 따라서 비선형 광학 고분자는 사용 파장에서 비선형 광학 특성을 증가시키거나, 용도에 맞는 매우 다양한 설계 등 연구 발전 전망에 있어서 매우 큰 잠재력과 장점을 가지고 있다. 일례로, 최근 LiNbO_3 에서 불가능한 100 pm/V 이상의 전기광학계수를 가지는 비선형 광학 고분자와 이를 이용하고 1V_{p-p} 미만의 구동 전압을 가지는 고분자 광변조기가 발표된 바 있다.

마지막으로 전기광학 및 비선형 광학 고분자를 이용한 광소자는 무기를 광소자에 비하여 성능 대비/가격 경쟁력을 가진다. 비선형 광학 고분자에 비해, LiNbO_3 와 반도체등은 성장이 매우 힘들고, 고가의 장비가 필요하여, 물질 자체가 훨씬 고가이다. 아울러, 광소자 제작 공정에서도 전기광학 및 비선형 광학 고분자를 이용한 광소자는 대부분의 박막 공정이 스핀 코팅에 의존하는 등 공정이 간단하며, 낮은 온도에서 이루어지고 있으나, 무기물을 이용한 광소자는 공정이 매우 복잡하며, 높은 온도에서 이루어지고 있다. 또한 실제 제작 단계에 큰 영향을 미치는 광소자의 패키징에 있어서도, 특히, 광섬유 부착시, 무기물 광소자는 광섬유와 무기물의 큰 굴절률 차이와 광섬유와 광도파로의 단면 크기 차이에 의해 부착이 매우 힘들어 고도의 기술이 필요하며, 주로 레이저 용접(Laser Welding)을 하고 있다. 반면에, 전기광학 및 비선형 광학 고분자 광소자는 광섬유와 비선형 광학 고분자간에 굴절률 차이가 거의 없고 광섬유와 광도파로의 단면 크기 차이도 거의 없어 부착이 쉬우며, 에폭시 용접(Epoxy Welding)이 주로 이루어지고 있으며, 대부분 사용되는 에폭시의 굴절률은 광섬유와 비선형 광학 고분자 굴절률 사이에 있어, 접착제 뿐만 아니라 광주입 효율을 높이는 굴절률 정합 액(Index Matching Gel) 역할도 한다. 따라서 상품화시, 이러한 패키징 측면에서도 전기광학 및 비선형 광학 고분자 광소자는 무기를 광소자에 비하여 월등한 가격 경쟁력을 가진다.

전기광학 및 비선형 광학 물질은 빛이 이 물질을 통과할 때 빛과 물질의 상호 작용에 의해 물질내부에 분극이 발생하고 이로 인하여 굴절률의 변화가 생겨나게 되므로 이러한 현상을 이용하여 주파수의 변환, 광증폭, 광변조, 광스위치, 광논리 소자등의 구현이 가능하게 된다.

일반적으로 전기광학 및 비선형 광학재료에 외부의 전기장 E가 가해지면 거시적으로 나타나는 분극 P는 E에 비례하여 나타난다. 그러나 레이저와 같은 강한 전기장 하에서는 이러한 비례관계가 성립하지 않고 E의 2차 및 3차 항을 무시할 수

없게 되는데 이 경우 ΔP 와 전기장 E 의 관계는 다음의 식(1)로 표시된다.

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

여기서 $x^{(1)}$ 은 선형 감수율(Susceptibility), $x^{(2)}$ 및 $x^{(3)}$ 는 2차 및 3차 비선형 감수율을 나타내는 것으로 이들은 물질과 전기장과의 상호관계를 나타낸다. 여기서 비선형 광학이라 함은 분극이 전기장에 대하여 비선형적으로 비례하는 관계를 나타낸 용어이다. 즉, 2차 비선형 감수율에 비례하면 2차 비선형광학 효과라 하고, 3차 비선형 감수율에 비례하면 3차 비선형 광학 효과라 한다. 2차 비선형 감수율을 주파수의 함수로써 $x^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2)$ 표시할 수 있다. 10^{14} Hz 정도인 빛의 주파수에 비해, 무시할 수 있는 영역의 주파수($0 \sim 10^{11}$ Hz)의 전기장과 작용하여 상호 관계를 가질 때 $x^{(2)}(-\omega; \omega_1, 0)$ 로 나타내며, 비선형 광학 효과 대신 전기광학 효과 또는 Pockels효과라고 부르기도 한다.

본 보고서는 비선형 및 전기 광학 특성이 우수하며 광소자에 적용이 가능한 유기 고분자 소재의 개발 동향에 대한 조사를 주된 내용으로 담고 있다.

제2절 광굴절 소재

광굴절 현상은 1966년 Ashkin등에 의해 우연히 강유전성 단결정인 LiNbO₃에서 발견되었다. 1년 후에 Bell연구소의 Chen에 의해 재료를 적절한 온도까지 가열하거나 또는 균일한 레이저 빔을 다시 조사시킴으로써 재료가 원래 상태로 복원된다는 사실이 밝혀지게 됨으로 지금의 광굴절 현상을 이해하게 되었다. 이후 지속적인 연구로 인해 현재 무기결정류는 이미 소자화가 가능하나, 소자제작의 용이성이나 경제성 때문에 유기 광굴절 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 1991년에 미국의 IBM 연구팀이 처음으로 광굴절 효과를 나타내는 유기 고분자 기억소자의 가능성을 보고하였다.

광굴절 효과를 나타내는 물질은 광전도 특성과 전기광학 특성을 함께 갖고 있어 공간적으로 분포된 광패턴을 인식하여 같은 모양의 패턴을 갖는 굴절을 분포 형태로 저장할 수 있는 능력을 갖고 있다. 광굴절 효과를 나타내는 matrix에 빛을 노출시키면 물질 내의 불순물 에너지 준위에서 전도대로 여기된 자유공간 전하가 생성되고 이 자유공간 전하들은 이동, 확산, 표류하여 다른 이온화된 불순물 준위에서 도착되어 재결합하게 된다. 이때 비균질 분포의 공간 전하가 형성되고, 이 전하

분포는 내부 전기장 패턴을 형성하게 되며, 내부 전기장은 전기광학 효과를 사용하여 물질의 굴절율을 공간적으로 분포하여 변화시킴으로써 광영상 신호의 기록이 가능한 위상 홀로그램을 시킨다. 즉, 기준파형과 입력영상파형이 결합할 때 간섭된 정상파의 패턴이 형성되고, 이것은 다시 굴절율 변화 패턴으로 격자를 형성하여 물질내에 저장된다. 이때 패턴이 저장된 물질에 기준파형을 입사시키면 원래의 입력 영상파형을 재생시킬 수 있다. 또한, 중첩에 의해 한 지점에 여러 개의 홀로그램을 기록할 수 있으며, 이러한 영상저장 특성을 이용하여 실시간 holography를 가능하게 한다.

이와 같은 홀로그램 기술은 저장 재질과 저장 방법의 발전을 통하여 차세대 정보 저장에 핵심기술로 자리 잡을 것으로 판단된다.

제3절 이광자 흡수 소재

이광자 흡수 (two-photon absorption) 소재의 제조 및 응용 기술은 1990년대 후반부터 정보 및 생체기술 분야에서 관심이 집중되고 있는 최신의 기술로서 최근 나노 과학의 접목으로 급속히 발전해 나가는 신기술 분야에 해당한다. 이 기술은 3차 비선형 광학 공명과정을 보이는 이광자 흡수 화합물에 강한 레이저 빔을 조사할 때 두 개의 광자를 동시에 흡수하여 여기 상태가 되고 흡수될 때의 빛의 파장에 비하여 거의 반감된 짧은 파장의 높은 에너지 광자를 방출하며 바닥상태로 돌아오는 현상을 이용하는 특징을 지닌다 (그림 2a). 이러한 이광자 흡수 소재는 레이저를 이용, 150 nm 이하의 초미세 나노 패턴링을 실현시킬 수 있으므로 단순한 공정을 통하여 정보산업분야의 핵심소자가 될 수 있는 테라비트급 3-D 광정보 저장 소자, [10, 11] 광자 결정체 (photonic crystal), [12, 13] 광도파로등 각종 광소자를 제작할 수 있다 (그림 2b). [14] 또한 이들 이광자 소재는 강한 레이저 빔으로부터 사람의 눈과 민감한 센서를 보호할 수 있는 광세기 제한 (optical power limiting) 재료나[15-17] 공초점 형광 현미경을 통하여 실시간으로 생체조직이나 장기의 이상여부를 모니터링할 수 있는 3차원 영상처리 및 광역학 암 진단이나 치료에도 사용될 수 있다. [17, 19] 특히 이 기술이 가지는 중요한 장점은 한가지 이광자 흡수 화합물을 이용하여도 앞에서 언급된 여러 분야에 응용할 수 있으며, 더나아가 기존의 IT나 BT분야에서 정립된 응용기술을 그대로 적용하여 각종 나노 광소자 제작과 생체·의료 기술에 활용이 가능하다는 점이다. 지금까지 이광자 흡수 소재로 이용될 수 있는 후보물질로는 공액이중결합 구조를 골격

으로 하는 저분자량 유기물, [20-22] 덴드리머를 포함한 초분자형 화합물, [23-25] 고분자 화합물, [26] 유기-무기 나노 복합체[26, 27] 등이 연구되어 왔으며 연구 초기인 1990년대 중반에 비하여 이광자 흡수 활성이 현저히 향상된 여러 소재들이 속속 개발되고 있다.

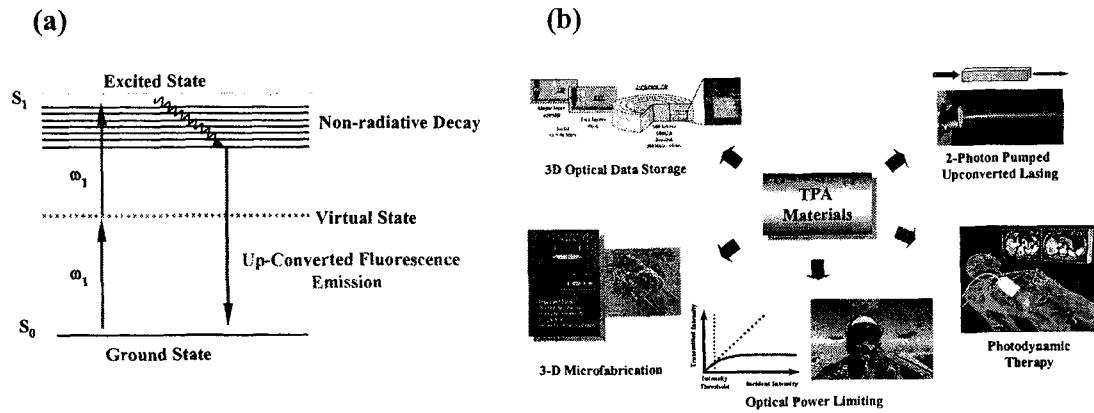


그림 2. (a) Two-photon absorption process and (b) application fields of two-photon absorbing organic materials.

그러나 아직 국내외적으로 이광자 흡수 활성의 안정성 및 효율이 실제적 응용에 적합한 수준의 재료가 개발되지 않아 혁신적인 발전을 이루지 못하고 있다. 따라서 앞으로 진행되어야 할 가장 중요한 핵심 과제는 보다 조직적으로 분자수준에서 화합물의 모델링과 설계를 통하여 광학적 안정성과 높은 이광자 흡수 활성을 보이는 신규 소재를 창출하고 신속한 특성평가를 통하여 구조를 개선, 소자화에 적용하는 기술을 개발함으로서 현재의 한계점을 극복하는 연구가 필수적이라 하겠다. 이를 위하여 본고에서는 이광자 흡수 소재와 관련된 지금까지의 연구개발 동향에 대한 사항을 면밀히 검토하고자 한다.

제4절 유기 전자 소재

현재의 기술의 한계를 뛰어넘는 새로운 미래 핵심 기술을 창출하기 위해서는 단순히 기존 소재나 제조 방법의 개량을 넘어서 과학적 원리와 현상에 대한 깊은 이해를 통해 새로운 소재 및 제조 방법을 창출하고, 이를 바탕으로 혁신적인 신소자를

개발할 필요가 있다. 이와 같은 목적에 적합한 새로운 소재로서 전도성 고분자, 유기 반도체, 유기 도체 및 초전도체, 단백질 및 DNA와 같은 생체 고분자, 생체막 등 유기체 (organic matters)가 최근 중요한 연구과제로 떠오르고 있다.

이와 같이 유기체는 제조상의 장점뿐만 아니라 전통적인 금속 또는 반도체의 우수한 기능성 - 전도성, 반도체적 성질, 광학적 특성 등을 가지고 있으며, 현대 과학의 중요한 흐름인 나노 및 바이오 과학의 주된 연구 대상이 되고 있다. 유기체는 나노 미터 영역에서 구조 및 패턴을 형성하는데 있어서 분자 단위에서 시작해서 구성 요소를 형성해 나가는 자기 조립적인 특성을 가지고 있다. 특히 이와 같은 특성을 이용하면 생물체의 나노 구조물을 화학적 방법으로 재현하고 모방할 수 있다. 또한 자기 조립 현상이 생체 조직의 주요 현상이기 때문에 이와 같은 유기체의 연구는 생명 현상을 이해하는 기반이 된다. 그리고 유기체는 분자들을 궁극적인 전기 소자의 기본단위로 이용하기 때문에 물질의 기본 성질이 결정되는 수준에서 물성, 현상, 과정을 제어 또는 조작해서 물질 또는 계의 새로운 특성을 결정할 수 있고, 이를 바탕으로 새로운 특성과 기능을 가진 신물질 및 신 소자 구조 (예, 분자 전자 소자나 분자 자석 등)를 만들어 낼 수 있다. 이미 유기 반도체를 이용한 유기 EL 디스플레이는 현재의 LCD보다 뛰어난 가장 이상적인 차세대 디스플레이 기술로 자리매김하고 있고, 유기 태양전지, 유기박막 트랜지스터 (OTFT), 전도성 고분자를 이용한 단백체 분석 기술, DNA 칩 등이 개발되고 있다. [28-31]

따라서 현재 이루어지고 있는 유기 일렉트로닉스 분야에서의 세계적인 경향을 알아보고 이를 토대로 미래의 연구 방향을 설정하는 것은 반드시 필요한 과정이다. 이를 위하여 현재 많이 연구 되고 있는 유기 EL 디스플레이, 유기 태양전지, 유기 박막 트랜지스터의 동향을 살펴보고자 한다. 이는 향후에 이루어 질 것으로 여겨지는 생체에 적합한 유기 전자재료 (전도성 고분자, 유기 반도체 · 도체 · 초전도체)의 연구와 이를 바탕으로 하는 신개념 소자의 창출에 중요한 시금석이 될 것으로 보이며, 장차 무기 반도체의 모든 영역을 유기물로 대체하기 위한 중요한 이정표가 될 것이므로 이들의 연구동향에 대한 조사의 필요성이 크다고 하겠다.

제5절 나노 포토닉스

광자결정(photonic crystal)은 그 개념이 기존의 반도체의 electronic band gap의 형성과 비슷하다. 결정 구조를 갖는 물질들은 그 물질을 구성하는 원자나 분자들의 규칙적인 배열로 인하여 주기적인 포텐셜(potential)이 생겨 전자들의 움직임에 영

향을 미친다. 이로 인하여 생기는 중요한 현상이 띠간격(band gap)의 형성이다. 이렇게 형성된 띠 간격은 특정한 에너지를 가진 전자의 진행을 막는 역할을 한다. 또한 격자(lattice)의 포텐셜 에너지가 충분히 크다면 모든 종류의 에너지를 가진 전자들의 진행을 완전히 막을 수도 있다. 그 대표적인 예가 바로 반도체(semiconductor)에서 전도띠(conduction band)와 원자가띠(valence band) 사이에 존재하는 완전한 띠간격(completely band gap)이다. 1987년 Yablonobitch과 John은 빛에 대해서도 동일한 띠간격 개념이 적용될 수 있다고 발표하였다.[32] 빛에 대하여 포텐셜로 작용하는 것이 유전체이므로 이를 주기적으로 배열하면 광자 띠간격(Photonic band gap)이 생겨 특정한 파장을 가진 전자기파를 선택적으로 통과시킬 수도 막을 수도 있다고 맥스웰 방정식(Maxwell equation)을 이용하여 이론적으로 제안한 것이다. 이러한 제안은 1989년 Yablonobitch 그룹이 이차원 구조의 광자결정에서 광자띠 간격이 존재한다는 것을 실험적으로 증명해 보임으로써 현실화되었다.[33] 그 후 1991년 같은 그룹이 마이크로파 주파수 영역에서 3차원 광자결정을 제작하여 광자결정이 실제 소자로 응용될 수 있는 가능성을 제시한 이래 여러 곳에서 활발한 연구가 이루어지고 있다.[34]

이러한 광밴드갭의 이론을 다른 관점에서 살펴보면 빛이 조사되었을 때 광자결정 내부에 각각의 규칙적인 격자 중심(Lattice Center)에 의해 산란(scatter)되는 빛들 사이에 간섭(interference)의 중첩으로 인해 광자결정의 격자 크기와 비슷한 파장을 가지는 빛이 물질 내부 즉 광자결정 내부를 투과할 수 없게 된다. 즉 물질 자체의 흡수가 없는 이상 조사된 빛은 완전히 반사될 수밖에 없는 것이다. 이러한 산란광의 간섭현상을 종합적으로 해석하는 것은 전자기파의 전파에 관한 맥스웰 방정식(Maxwell equation)을 이용함으로써 가능하다.[35]

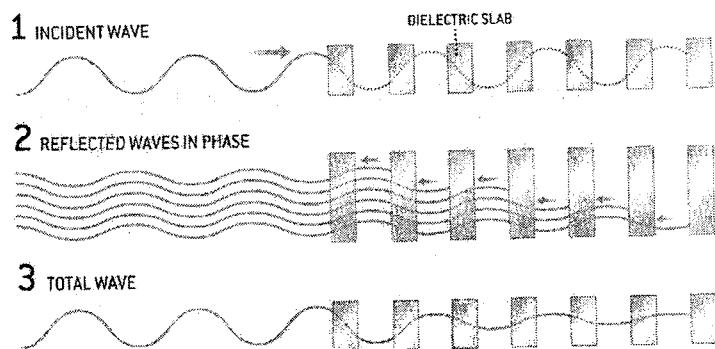


그림 4. Intuitive picture of photonic band gap.
(Yablonovitch, Scientific American Dec. 2001)

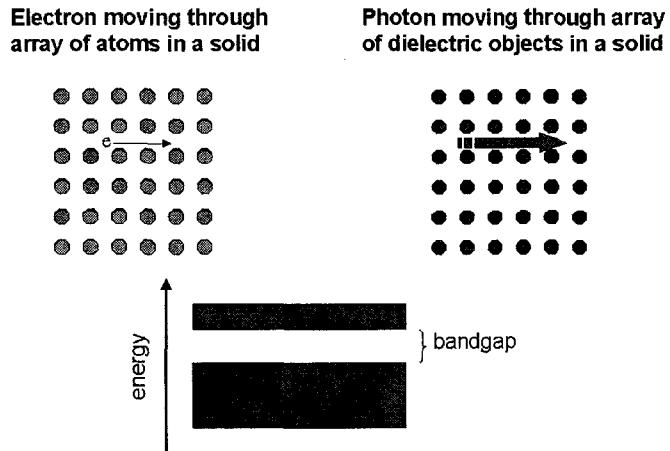


그림 3. Electronic band gap과 Photonic band gap.

광자띠간격과 함께 광자결정의 유용한 특성 중 하나는 결함 모드(defect mode)이다. 사실상 대부분의 광자결정을 이용한 응용분야는 이 결함 모드를 이용한 것으로 광자결정 내에 주기성을 국소적으로 깨뜨려 결함을 인위적으로 형성시켜 그 국소 결함 주변으로 강한 국소 결함 모드(localization of defect mode)가 발생하게 된다.[36] 이러한 결함 모드의 주파수는 결함을 어떻게 설계하는가에 따라 조절 가능하다. 이러한 결함 모드의 국소화 특성은 공진기(resonator)[37], 광도파로(waveguide)[38], 광필터(filter)[39] 등의 광자결정 응용에 중요한 특성이 된다.

그리고 광자띠간격 주위에서 분산이 강하게 왜곡되는 현상, 즉 슈퍼프리즘(superprism)[40]과 광 감속 현상(photon delay)[41] 등은 파장다중 분할 방식(Wavelength division multiplexing, WDM)[42]이나 광 감속 도파관(photon delay line)[43]등의 응용에 활용될 수 있을 것으로 예측되고 있다.

제6절 바이오 포토닉스

바이오토틱스(Biophotonics)는 생체물질과 빛의 상호작용을 이해하고 해석하는 학문적 분야로서 물리학과 바이오기술을 기반으로 이를 생체 물질간 상호작용의 해석에 이용하는 융합 학문적 (interdisciplinary) 성격을 가지고 있다[44]. 바이오토틱스는 광학적 진단이나 치료를 가능하게 하는 빛-물질간 상호작용의 응용과 광학에너지 전달을 위한 바이오소자에 응용되어 많은 기술적 진전을 이룩한 바 있다.

최근 나노기술의 대두로 바이오토틱스 또한 분자수준에서 발생하는 광학에너지의 측정 및 해석을 시도하게 되었다. 일례로 근접장 광학현미경을 이용한 이광자여기 (two-photon excitation)기술은 나노영역에서의 미생물의 생체 이미지를 얻는 기술로 검증되었다. 또한 희토류원소 나노입자(Nanoparticle)의 Up-converter 변환을 이용하여 생체물질의 고차원 이미지변환을 가능하게 하였다. nanoparticle은 근적외선 영역과 적외선 영역대의 복사선을 변환하여 인체조직에 보다 깊숙이 침투, 순차적 광자흡광과정을 이용하여 가시광선 영역대의 빛을 발산하게 하는데 이용하며, 제시된 희토류원소의 up-conversion 변환과정은 excitation intensity에 2차 의존적이기 때문에 보다 향상된 이미지의 구현이 가능하다.

현재까지 연구되고 있는 바이오토틱스의 주요 관심사는 microscopy를 이용한 생체물질의 상호작용을 검출, 해석하는 것에 국한되어 왔으나 향후 나노기술, 생물전자공학, DNA/Protein Chip과 같은 나노바이오 기술과의 융합을 통해 바이오토틱스를 이용한 상용화 기술이 개발될 수 있을 것으로 전망된다.

생체물질의 정보전달 메커니즘, 생체물질간 특이적 상호작용을 모방하고 이를 인위적으로 실현하려고 하는 노력은 생명체의 기본단위인 세포의 상호작용을 이해하고 이를 체외(in vitro) 검출, 진단하기 위한 디바이스의 제작을 필수적으로 요구한다. 따라서 바이오토틱스 분야는 현재 무기물 반도체, 디스플레이 소자의 한계를 극복하고자 노력하는 생물전자소자 (Bioelectronic Device), 임상진단, 신약스크리닝, 식품, 환경유해독소물질 검출을 실현하고자 하는 바이오칩(Biochip), 단일 세포검출, 단일 분자검출 등의 다양한 분야로의 파급이 가능하며, 기술 파급에 따른 시너지 효과로 향후 다양한 영역으로의 응용을 통해 발전이 가능할 것으로 전망된다.

제7절 분자 전자 소자

컴퓨터가 얼마나 빠르고 강력해질 수 있는가에 대한 대답은 컴퓨터 칩을 얼마나 고집적도화할 수 있는가와 직결된다고 볼 수 있다. 실제로 컴퓨터 회로를 작고 조밀하게 만들 수 있는 기술이 현재와 같은 속도로 계속 발전한다면 인식력과 교육이 가능한 인공 지능을 가지는 컴퓨터도 언젠가는 제조할 수 있을 것이다. 그러나 이러한 상상도 그 한계를 극복하여야 현실화가 가능할 것으로 생각되는데 이는 100나노미터 이하의 선폭 크기에 도달하면 양자화 효과가 크게 나타나며 또한 고집적으로 압축되어 있는 소자들에서 방출되는 열의 영향으로 인해 소자의 신뢰성을 잃기

때문이다.

위와 같은 문제점을 무시하더라도 100나노미터 이하 선폭을 갖는 소자를 제작하는 기술은 매우 어려운 기술이므로 고집적화 속도는 현재와 같은 속도로 개발되지는 않을 것이다. 더욱이 보다 더 심각하게 고려되어야 할 문제는 이러한 기술적인 문제가 해결되더라도 초고집적도를 갖는 반도체 칩을 생산하는데 천문학적인 경비가 소요된다는 것이다. 2015년 정도에 반도체 공장을 짓는데 들어가는 경비로 약 2000억 달러 이상이 소요될 것으로 많은 전문가들이 예상하고 있다. 결국 칩의 성능 향상에 그만큼 돈을 지불해야 된다는 것이며 결국 경제성의 논리로 소자의 고집적화도는 어떤 평형점을 찾을 것으로 생각된다.

인간은 속성상 더욱 빠른 속도와 소형이며 여러 가지 기능을 가진 기기를 원하고 있으며 이를 뒷받침하는 전자 산업의 발전을 위해 과학자들은 여러 가지 대안에 대해 연구해오고 있었으며 본고에서 소개하는 문자 소자는 이러한 대안의 하나이다. 초기의 문자소자에 대한 연구는 매우 미미하였으며 개념적으로 어떻게 고집적화도를 갖는 소자를 제조할 것인지에 대한 구체적인 방안이 없이 다만 유기 문자로 소자를 제작할 수 있다는 것에만 초점이 맞추어져 있었다. 그러나 최근 2-3년 동안 이루어진 연구로 초고집적화가 가능한 문자소자에 대해 여러 가지 방면에서 상당한 진척이 있었으며 이 분야가 상당한 가능성을 가지고 있다는 것을 보여주고 있다.

본 조사보고서는 21세기 핵심 전략산업으로 성장할 가능성이 큰 문자 소자에 대한 최근 국내외 연구 개발 동향 및 주요 연구결과를 조사 분석한 내용을 담고 있으며, 이를 국내 문자 소자 및 관련 분야 연구 개발에 활용하는데 그 목적을 두고 있다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재

'90년 초부터 '97년까지의 초기 전기광학 및 비선형 광학 고분자/광소자의 연구는 전기가 광을 조절하는, 2차 비선형 광학 효과의 하나인 전기광학(E0, Electro-optic)효과에 대해 주로 연구해 왔다. 초고속 신호 처리용 광소자에 사용되는 E0 고분자는 3 V_{p-p} 이하의 낮은 구동 전압을 위하여 사용 파장에서의 30 pm/V 이상의 높은 전기광학 계수, 폴링 및 공정 과정에서의 열처리에 견디기 위한 250 °C 이상의 열분해 온도, 극화(Poling)된 크로모포의 이완을 방지와 광소자 제작 공정을 고려한 150 °C 이상과 250 °C 이하의 유리전이온도 (Tg), 1.3 과 1.55 μm 파장에서 낮은 광 진행 손실 등이 요구되었다.

초기 전기광학 및 비선형 광학 고분자/광소자의 연구에 많이 사용된 대표적인 물질로 Hoechst Celanese사와 Akzo Nove1사에서 개발한 PMMA backbone에 DANS (4-dimethyl-amino-4'-nitro-stilbene) 크로모포를 공유 결합시켜 얻은 고분자(그림 5(a))와 IBM과 NTT에서는 PMMA backbone에 Azo기 계통의 DR1과 3RDCVXY 크로모포를 공유 결합시켜 얻은 고분자(그림 5(b,c))를 이용해 초기 비선형 광학 고분자/광소자의 연구에 많이 사용되었다. 미국의 Lockheed에서는 DCM (4-(dicyanomethylene)-2-methyl -6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) 크로모포 Guest에 Polyimide를 Host로 한 고분자 재료를 이용하여 광변조기를 연구 발표했다 (그림 5(d)). USC의 L. Dalton, W. H. Steier 등은 polyurethane backbone에 DR19 발색단을 공유 (가교) 결합한 고분자를 이용하여 110 GHz bandwidth를 가진 광변조기를 발표했다. 그 외 다양한 크로모포를 도입한 고분자 물질이 여러 연구진에 의해 개발되어 광소자로 제작되었지만, 이들 물질은 아직 전기 광학 계수가 낮거나, 크로모포의 함량과 안정성 등의 문제로 실제 상용화에는 접근하지 못하고 있다. 또 한 비선형 광학 고분자를 이용한 광소자의 연구에서도 고속 Mach-Zehnder 광변조기, 2X2 스위치와 같은 소자와 폴링 등에 의해 나타나는 편광에 의한 굴절률의 차 이를 이용한 편광 분리기, 편광 조절기, 편광 선택기 등의 편광소자에 국한되어 연구 되었다.

'98년부터 2001년까지의 전기광학 및 비선형 광학 고분자의 연구 개발은 미국의 L. Dalton (University of Sourthern California & University of

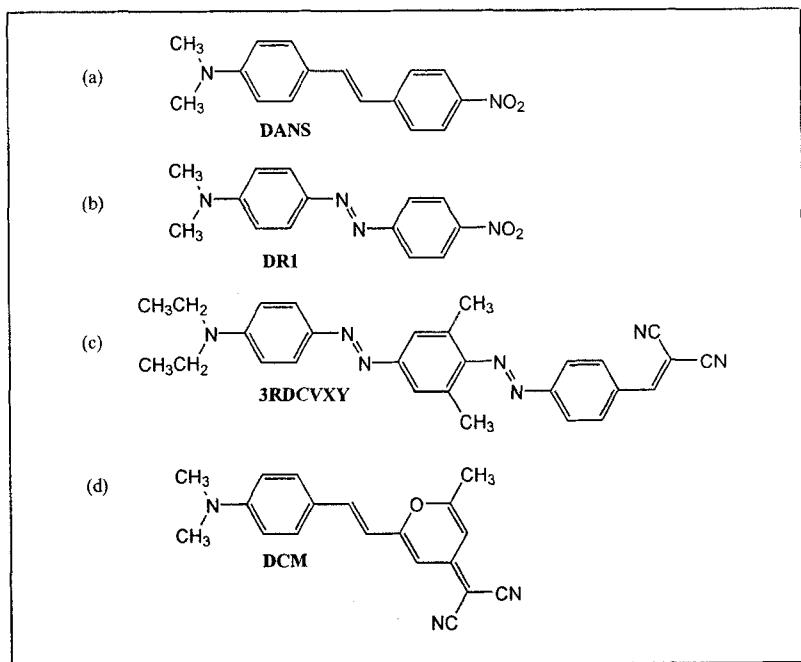


그림 5. 초기에 사용된 주요 비선형 광학 크로모포.

Washington) 교수 그룹[45, 46]과 Alex K.-Y. Jen (Northeastern University, 현재 University of Washington) 교수 그룹[8, 9, 47-49]에 의해 주도되었다.

$N(CH_3)$ 등의 donor와 double 또는 triple CN 계 등의 acceptor 그룹 사이에 폴리엔 부분(Polyene segments)을 넣어 공액 길이를 증가시키거나, 싸이오펜(Thiophene) 링등을 첨가시키는 등 다양한 방법으로 비선형 광학 특성을 증가시키고 있었다.[9] 또한 donor 그룹에서 메틸기 대신에 에틸기 및 알킬 실릴 그룹을 도입시켜 용해도를 증가시키고 있다. 분자간의 반응(intermolecular interactions)도 중요한 연구 대상이 되고 있다. 그림 6은 이 당시 연구 개발된 전기광학 및 비선형 광학 크로모포에 관하여 간략히 나타내었다. 그림 6(a)는 USC의 L. Dalton 교수 그룹에서 개발한 APTF-TC라 불리는 크로모포로 엔에 의한 긴 π 공액길이를 가지며 acceptor로서 세개의 CN 그룹을 가져 강하게 전자를 당기는 힘을 가짐과 동시에 퓨란(furan)링의 도입으로 평면 로킹하는 능력을 가지고 있다. 또한 싸이오펜 링에 알킬기 체인을 붙여 크로모포-크로모포간의 정전기적 반응(electrostatic interactions)을 방지하였다. 측정된 APTF-TC는 매우 큰 $\mu\beta_{1.9\mu m} = 17,600$ (10^{-48} esu)을 가지고 있었다. APTF-TC를 PMMA백분에 Guest/Host로 하였을 때, APTF-TC 함유량이 16.6 %일때 전기광학계수 $r_{33}(56.8 \text{ pm/V} @ 1.06 \mu m)$ 값이 최고값을 나타내었으며 그 이상에서는 크로모포-크로모포간의 정전기적 반응에 의해 r_{33} 값이 감소하였다. 그리고 APTF-TC/PMMA Guest/Host로 광변조기를 제작했을 때, 구동 전압은 1.5 ~ 1.8 V_{p-p}로 이것으로 환산된 r_{33} 값은 ~ 83 pm/V @ 1.3 μm 가 되었

다. 그러나 APTF-TC 를 폴리우레탄 (Polyurethane)에 공유 결합시켜 가교시켜 만든 물질로 광변조기를 제작했을 때, 구동 전압은 $10 \text{ V}_{\text{p-p}}$ 로 플링 효율에서 많은 문제점을 내포하고 있었다.

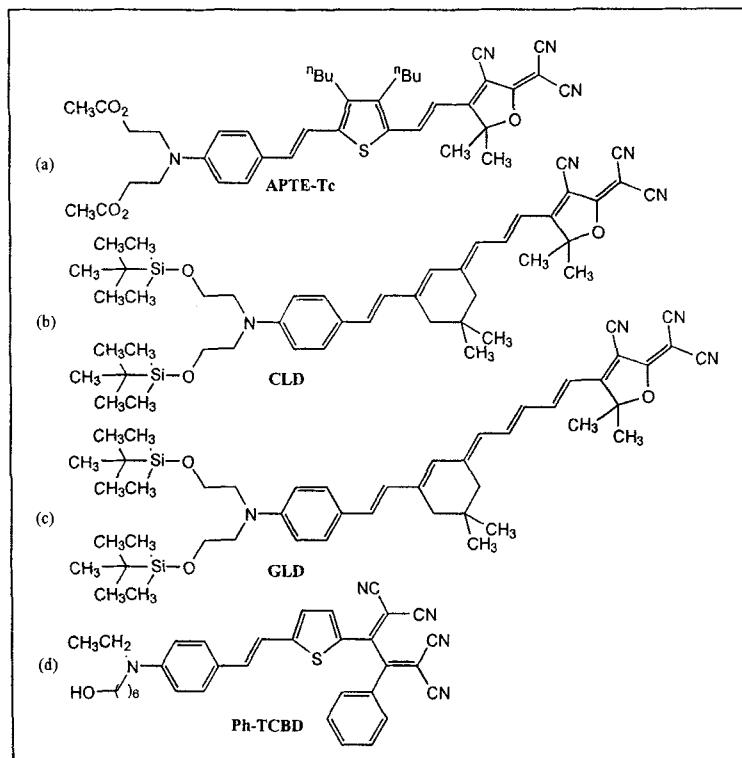


그림 6. '98년부터 2001년까지에 개발된 주요 비선형 광학 크로모포.

또한 이 그룹에서 π 공액길이를 증가시키고 donor그룹에서 아세테이트기 그룹 대신에 알킬실리그룹 이용해 용해도를 증가시킨 CLD와 GLD (그림 6 (b, c))를 개발했다. CLD와 GLD는 앞에서 언급한 것과 같이 전기광학계수를 90 pm/V ($@1.06 \mu\text{m}$) 와 110 pm/V ($@1.06 \mu\text{m}$)로 각각 얻었다. 이러한 크로모포를 이용하여 안정하면서 구동전압 $1 \text{ V}_{\text{p-p}}$ 미만을 갖는 초고속 광대역 광변조기의 연구 시제품을 제작하였다. [50, 51] 그리고 Northeastern University의 Alex K.-Y. Jen 교수 그룹에서 개발한 PhTCBD 크로모포 (그림 6 (d))를 Polyquinoline에 공유결합 시켜 비선형 side-chain 물질을 개발했다. 이 물질의 r_{33} 값은 $\sim 60 \text{ pm/V}$ @ $1.55\mu\text{m}$ 가 나왔으며, 85°C 에서 1000시간 동안 약 5 %의 감소를 보일 정도로 열적으로 안정하였다.

국내에서는 비선형 광학 유기 재료 개발에 대한 연구는 한국화학연구원, 한국과학기술연구원, 한국전자통신연구원, 경희대학교, 서울대학교, 광주과학기술원, 고려대학교등에서 비록 기초 연구 수준이지만 꾸준히 연구를 수행했거나 수행중이

며 최근 고려대학교 조봉래 교수팀에 의해 옥타풀 구조의 1,3,5-Tricyanobenzene Derivatives (그림 7)를 이용하여 큰 비선형성을 가진 유기 결정을 개발했으며, [52] 한국전자통신연구원 광대역광소자팀에서도 1.55 μm의 파장에서 > 30 pm/V인 hyper-branched와 덴드라이머형 비선형 광학 고분자(그림 8)를 개발하여 광변조기에 적용시켰다.

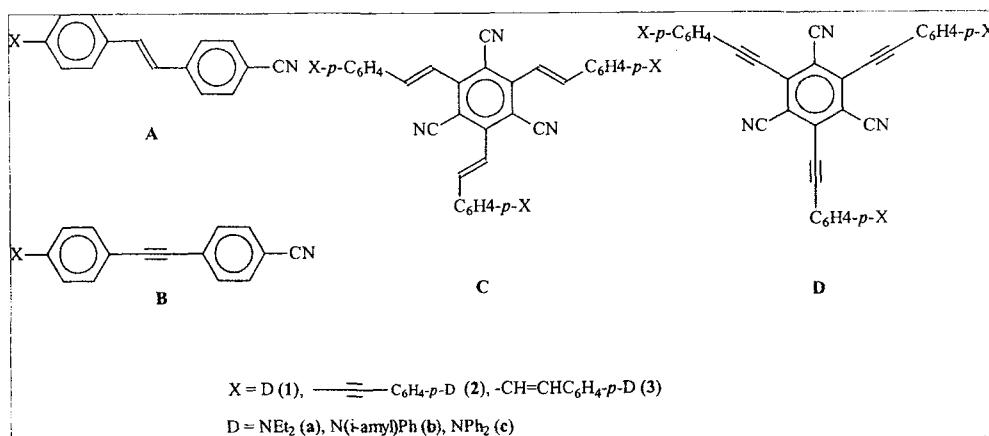


그림 7. 옥타풀 구조의 1,3,5 - Tricyanobenzene Derivatives.

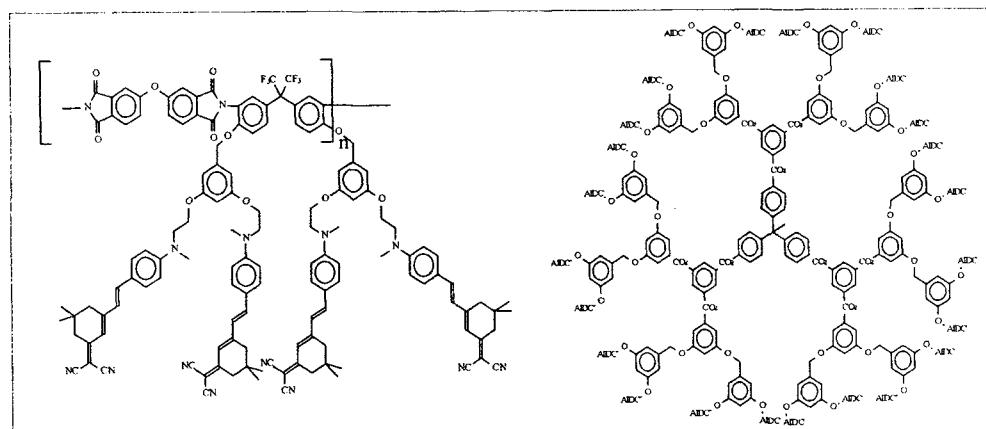


그림 8. Hyper-branched와 덴드라이머형 비선형 광학 고분자.

특히 한국전자통신연구원에서는 1995년 10월 스위스 제네바에서 열린 Telecom '95 박람회에 비선형 광학 폴리머를 이용한 광변조기(그림9)를 출품 시연 한 바 있으며, 계속하여 광변조기, 광스위치(그림10), 파장 변환기등을 연구 개발하고 있으며 최근에는 비선형 광학고분자의 낮은 유전 상수와 낮은 분산도를 이용해, Lump형 전극 구조를 가진 다채널 배열 광변조기 소자를 개발하고 이를 선형 고분자 1x16 파장 역다중화기, 16채널 배열 광변조기와 16x1 파장 다중화기와 결합, 집적화하여 채널선택소자(그림11)를 개발한 바 있다.



그림 9. ETRI에서 개발한 광변조기.

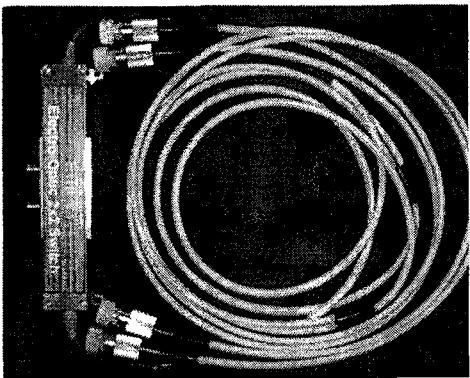


그림 10. ETRI에서 개발한 광스위치.

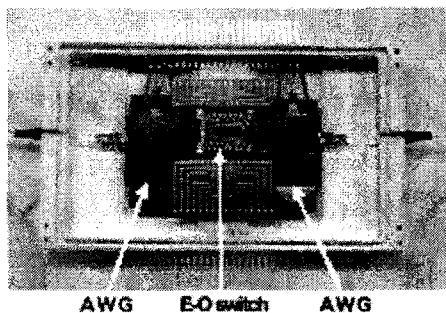


그림 11. ETRI에서 개발한 16채널 고분자 파장선택기.

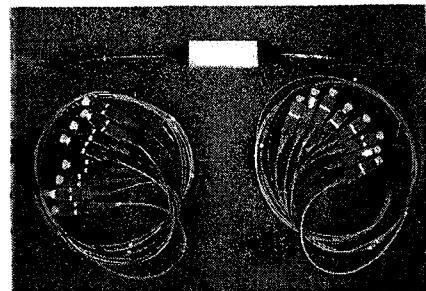


그림 12. ETRI에서 개발한 고분자 파장변환기.

최근, 한국전자통신연구원 광대역 광소자팀에서는 자체 개발한 비선형 광학 고분자와 DFG (Difference Frequency Generation) 원리를 이용하여 비록 효율은 낮고, 상업화를 위해선 많은 문제점을 가지고 있지만, 세계 최초로 고분자 도파로형 광통신용 파장 변환기 시작품(그림 12)을 선보였다.

제 2 절 광굴절 소재

컴퓨터 기술과 정보통신분야의 급격한 발달은 방대한 규모의 정보를 저장할 수단을 필요로 한다. 수천억 바이트의 용량은 CD의 저장능력을 넘어서는 것이다. 이에 따라 빛에 의해 굴절률이 달라지는 광굴절 효과를 이용하는 ‘홀로그램(Hologram)’ 정보 저장법이 새로운 대안으로 떠오르고 있다. 홀로그래피를 이용한 광메모리는 광굴절 결정체의 3차원 공간에 정보를 저장할 수 있다. 또 하나의 레이저 빔을 각도, 위

상, 파장 등으로 다중화해 고밀도의 데이터를 저장, 복원하기 때문에 속도가 매우 빠르고 저장 용량도 뛰어나다.

미국 미네소타주 오크데일에 본사를 둔 광학적 저장시스템 전문회사인 이메이션은 현재의 기술로도 DVD(Digital Video Disc)보다 6배나 많은 양의 데이터를 저장하는 디스크 기록 장치를 만들 수 있다고 최근 발표했다. 이메이션은 하나의 홀로그램 층들에 저장될 데이터 페이지들을 구축하기 위해 액정을 사용하는 홀로그래피 디스크를 개발하고 있는 독일의 바이엘 등 다른 많은 회사들과 이 부문에서 치열하게 경쟁하고 있다. 바이엘은 2004년까지 하나의 홀로디스크(Holodisc)에 1,000기가바이트(1테라바이트)를 저장할 수 있는 홀로그램 장치 개발을 목표로 하고 있다. 이메이션이 내놓을 최초의 홀로디스크는 약 125기가바이트 정도의 저장 능력을 갖게 될 것으로 알려졌다. 현재 DVD들은 저장용량이 20기가바이트에 못 미치는 수준이다. 앞으로 시판될 홀로디스크들은 약 1테라바이트의 저장 능력을 가질 것이며 DVD 속도의 25배 이상인 초당 1기가바이트의 데이터 전송이 가능할 것으로 예상되고 있다.

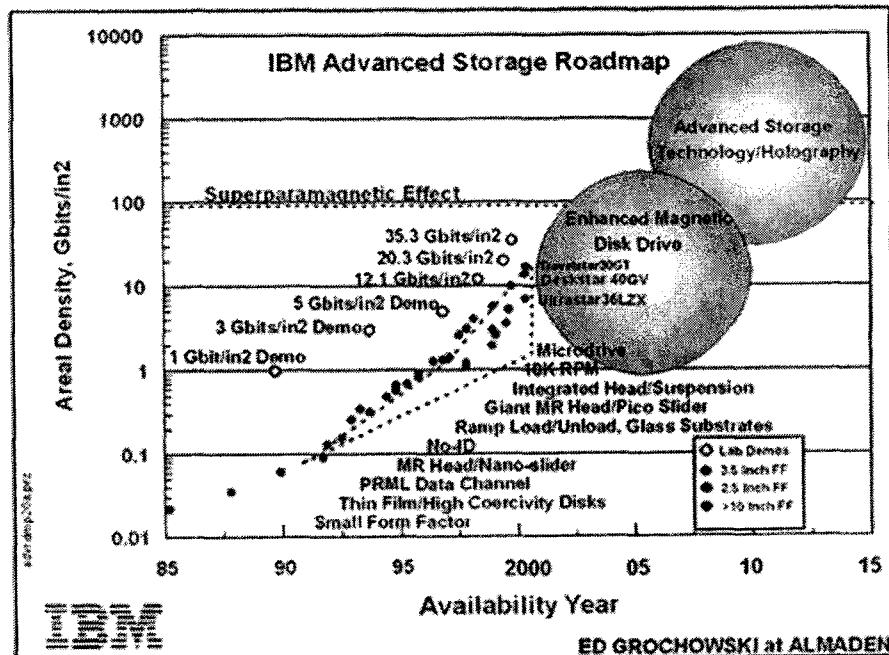


그림 13. Advanced storage Roadmap.

최근 미국의 과학 웹사이트(www.eurekalert.org)는 홀로그램 데이터 저장기술의 최근 현황을 소개하면서 조만간 홀로그램이 영화, 그림, 음악, 컴퓨터 데이터를 저

장하게 될 것이라고 전하고 있다. 그림 13의 Road-map은 IBM에서 발표한 것으로 써, 향후 Data storage의 발전 방향을 보여주는데, 앞으로 2010년 이후부터는 Holography를 이용한 정보저장장치를 사용하게 될 것으로 예상되고 있다. 홀로그램을 사용하는 정보저장장치는 in^2 당 약 100Gbit의 용량을 가질 수 있으므로, 현재의 DVD와 같은 12 cm 크기의 디스크에 Tbyte급 이상의 저장능력을 갖게 할 수 있다. 이러한 저장능력을 가질 수 있는 이유는 Holography를 사용하여 3차원의 매우 작은 부피 안에 2차원의 Data array를 기록/재생할 수 있기 때문이며, 또한 홀로그램의 특성을 이용한 다중화(Multiplexing) 방법을 사용하여 한 자리에 여러 장의 데이터를 기록할 수 있기 때문이다.

제3절 이광자 흡수 소재

이광자 흡수 소재 개발 및 응용연구는 미국, 프랑스, 일본등의 선진국에서 매우 활발히 진행되고 있다. 미국의 캘리포니아대 Irvin분교 (P. M. Rentzepis), 코넬대학 (W. Webb), 뉴욕주립대 (P. N. Prasad), 죠지아공과대학 (S. Marder, J. Bredas 및 J. Perry), U. Central Florida/CREOL (E. Van Stryland 및 K. D. Belfield), 공군군연구소 (M. Stone, S. Teng 및 P. Fleitz), Lucent Technologies 산하 벨연구소 (Z. Bao)등이 이 분야에서 앞선 연구를 진행시키고 있는데 Rentzepis 교수팀은 이광자 흡수 활성을 나타내는 spirobenzopyran 디스크판 (구경: 120 mm, 두께: 10 mm)에 3-D 패턴닝을 통하여 200 GB 용량의 광메모리 소자를 구현함으로서 앞으로 테라비트 소자의 출현 가능성을 한층 높였다.[53, 54] Webb 교수팀과 Prasad 교수팀은 생체조직의 3차원 영상화와 광역학 치료분야에서 괄목할 만한 연구결과를 내고 있다. 특히 이광자 소재를 이용한 광역학 암치료는 1994년도에 제안되었으나 이광자 흡수활성이 실제 응용할 만큼 크지 못하여 이 분야의 연구가 위축되었는데 최근 많은 개선이 이루어져 이에 대한 응용성을 밝게 하고 있다. 한 예로 Prasad 교수팀은 스틸바콜륨계 이광자 색소 APSS와 광감응제 photofrin[55]을 쥐의 SMT-F 암세포에 주사한 후 800 nm 의 레이저빔을 조사한 결과 암세포의 성장이 멎추는 결과를 얻었으며 APSS는 쥐에 독성이 없는 것으로 나타났다. 현재 Prasad 교수는 SUNY at Buffalo에 Biophotonics 연구소를 설립하여 NIH를 비롯한 여러 정부기관 및 기업으로부터 막대한 재정적 지원 아래 이 분야의 연구를 집중적으로 진행하고 있다. 또한 Prasad 교수팀은 ASPT가 도핑된 에폭시 수지 필름에 200 MW/cm²의 입사광 (1064 nm)을 투과시켜 초기빔의 세기가 약 75% 감소된 광제한 현상을 관찰한 바 있다.[55] 이 실험 결과가 시사하는 내용은 이광자

흡수 물질을 이용하여 강한 출력의 빔으로부터 눈이나 센서를 보호하는데 이용할 수 있다는 것을 보여 준다. 이와 관련된 연구로서 프랑스의 Saclay에 위치한 LETI/DEIN 핵에너지 연구소의 J. M. Nunsi 박사팀에 의해 진행되는 가시광선 영역에서의 눈의 보호를 위한 연구도 주목을 받고 있으며 이 연구과제는 프랑스 국방성에서 병사들의 보안을 위해 진행되는 콘소시움 형태의 대형과제이다. 또한 J. W. Perry 와 S. R. Marder 교수팀은 π-전자공액 구조와 전자주계/받게를 조합하여 다양한 이광자 화합물을 합성, 이들의 이광자 성질을 분석함으로서 구조와 물성 간의 관계를 정립하였고, 비닐기가 도입된 이광자 흡수 색소에 레이저를 써서 광증합을 유도하여 빠른 속도로 정밀기록을 수행, 고밀도의 3차원 패턴닝에 성공한 바 있다. [56, 57] 현재 이들은 여러 광소자 제작을 통하여 벤치마킹을 시도하고 있다. 이외에도 미공군연구소의 M. O. Stone 박사팀은 폴리펩티드에 이광자 색소를 주입하여 초고속 홀로그래피를 통해 넓은 영역의 나노 패턴ning을 성공하였으며, [58] 일본의 Kawata 교수팀은 이광자 흡수 단량체를 이용한 광증합으로 미세 패턴ning을 실시하여 그림 14와 같이 적혈구 크기만한 “micro-bull”과 “micro-oscillator”的 제조에 성공하였다. [59] 2000년대 들어 이 분야의 연구논문들이 크게 증가추세에 있으며 이광자 흡수 현상을 이용한 광제한 분야의 국제학술대회인 ISOPLE이 조직되었고 이외에도 ICONO 및 SPIE 국제학술대회에서도 이광자 소재의 개발과 응용을 다루는 특별 분과가 만들어질 만큼 관심이 고조되어 있다. 세계적으로 볼 때 지금까지의 연구를 통하여 정보·생명공학에 응용을 위한 다양한 시도는 어느정도 이루어져 있으나 실제적인 활용을 위하여는 이광자 흡수의 활성을 높이는 문제가 가장 시급하다고 판단된다.

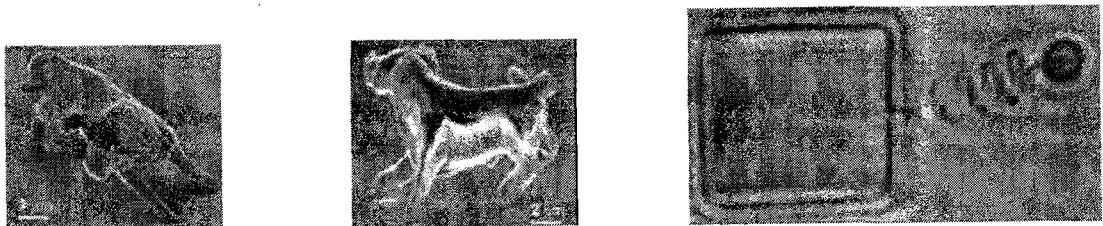


그림 14. Various 3-D Lithographic microfabrication structures.

국내에서 분야별로 괄목할 만한 연구 성과를 발표하는 곳은 다음과 같다. 서울대학교와 고려대학교 연구팀은 단분자를 중심으로한 소재합성 연구를, 부산대학교 연구팀은 이광자 흡수 횡단면값 측정 및 여기 상태에서의 흡수메카니즘 연구를, 한남대학교 연구팀은 유기물, 덴드리머, 고분자, 유기-무기 복합체등의 합성과 이들을 이용한 광세기 제한 및 미세 나노 패턴ning 연구를, KAIST 및 이화여대등에서는 미세패턴ning

을, 전자통신연구원의 원천기술연구소에서는 이광자 흡수 횡단면 값의 계산과 미셀상에서의 이광자 흡수 특성 연구를 각각 진행중에 있다. 특히 최근 국내 연구팀은 티오펜계와 플루오렌계, 그리고 팔증극자 화합물을 합성하여 매우 높은 이광자 흡수 횡단면 값을 얻었으며 광세기 제한 현상도 탁월함을 보고한 바 있다. 그러나 이 분야에 대한 전반적인 연구는 부분적인 기초연구에 머물러 있고 아직 각종 소자화에 대한 응용연구는 초보적인 수준에 있는 실정이다. 특히 미국의 NIH나 국방성등에서 국가 프로젝트화하여 막대한 연구비의 지원과 많은 인력이 투입되는 것과 비교하면 국내에서의 이 분야의 지원은 미미한 편이다. 1990년대 후반부터 본격화된 유기물에 대한 이광자 흡수 현상 연구를 시기적으로 그리고 실제 응용성 면에서 조망해 볼 때 앞으로 국내의 대학, 국가출연연구소 및 기업에서 많은 연구자들이 이 연구에 참여하리라 생각되며 현시점에서 선진국과의 기술격차가 크지 않으므로 국가적인 관심과 연구자들이 적극적으로 노력하면 국제적으로 비교우위를 점유할 수 있고 정보 및 생명·의료산업에 혁신적인 기여를 할 수 있으리라 판단된다.

제4절 유기 전자 소재

유기EL이 차세대 디스플레이로 각광받게 됨에 따라 국가차원의 지원 또한 활발하다. 일본은 이미 파이오니아 등 일부 업체가 이미 양산 체제를 구축하고 있는 상황인데다가 정부가 5년간 5천만 불을 지원하여 11개 기업의 기술개발을 지원하고 있어 가장 활발하게 개발이 이뤄지고 있다. 한편 미국은 USDC (United States Display Consortium)을 통해 지원하고 있으며, 영국은 유럽의 여러 국가의 학계와 기업이 협력하여 Brite Euram Poly LED 프로젝트를 수행 중이다.

저분자계 기술은 Eastman Kodak이 기본 특허 기술을 보유하고 있으며, 산요, 파이오니아, TDK, 미쓰비시 화학 등의 업체에 license를 부여하고 있다. 고분자계에서는 CDT를 중심으로 인텔, 필립스, OSRAM, HP 등의 여러 업체가 서로의 기술을 공유하는 형식으로 연구를 진행 중이다. 저분자계에서 Sony를 비롯해 산요, 파이오니아, TDK 등이 저온폴리 실리콘 TFT를 활발하게 개발하고 있으며 Sony는 현재 13인치 AMOLED를 개발했으며, 파이오니아는 1998년부터 PM 사업을 진행해오고 있는데, AM 사업에도 진출할 예정이다. 고분자 영역에서는 재료에 대해 극복해야 할 사안이 많이 남아있으나 CDT는 고분자 발광재료에 대한 기본 특허와 대화면 잉크젯 프린팅 기법에 대한 다양한 특허를 보유하고 있고, 타 업체와의 제휴를 추진 중이다.

시장 조사업체인 디스플레이서치에 따르면 현재 유기EL은 소형 핸드헬드 제품을 중심으로 시장을 형성하고 있는 상황으로서 전세계 시장은 올해에는 약 1억달러에 불과하겠지만 오는 2007년까지 약 28억 달러의 시장을 형성할 것으로 전망하고 있다. 디스플레이서치는 AM 유기EL이 오는 2006년 까지 전세계에 출하되는 PDA의 40%에 탑재되고 휴대폰의 경우 장착률이 8%에 달할 것으로 보고 있다.

유기태양전지의 핵심원리인 공액고분자/풀러린 복합재에서의 photoinduced charge transfer 현상의 연구 및 응용연구는 1992년 미국 UCSB의 A. J. Heeger 교수와 Sariciftci 박사 등에 의해 Science에 발표된 이래, 세계적으로 여러 선두 그룹에서 활발하게 진행되고 있다. [60] 특히 미국의 Heeger 교수팀은 최근에 C₆₀ 유도체를 개발하여 복합재에서의 C₆₀의 농도를 높이는 반면에, 이를 실제로 태양전지 개발에 응용함으로서 이의 연구에 선도적인 역할을 하고 있다. 한편 이 분야의 원래 개척자 중의 한 사람인 Sariciftci 교수는 그 이후에 오스트리아의 Johannes-Kepler 대학의 "Christian Doppler Laboratory for Plastic Solar Cells"의 소장으로 취임하여 고분자 태양전지의 개발에 집중하여, 대면적의 휘어지는 고분자 태양전지에 대한 연구를 하고 있는 중이다. 이들은 현재 Plastic Solar Cell 연구실을 Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS)로 확대하여, 고분자 태양전지에 대한 다양한 접근을 시도하고 있다. 최근에는 이 그룹에서 공액 고분자/풀러린 복합재를 이용한 태양전지에서 최고의 기록인 3%의 고분자 태양전지를 개발하는데 성공하였다. [61] 그 외에도 영국 Cambridge 대학의 Friend 교수 group에서도 이 물질을 이용한 고분자 태양전지에 대한 연구가 되어지고 있으며, 스웨덴의 Inganäs 교수팀, 일본 Osaka 대학의 K. Yoshino 교수팀이 이 물질을 이용한 유기물 태양전지에 대한 연구를 하고 있는 중이다.

이와 병행하여 고분자/무기 복합재 태양전지에 대해 살펴보자면, 우선 최근에는 UC Berkeley Alivisatos 교수 group에서는 공액 고분자의 일종인 P3HT와 CdSe 나노 크기의 막대를 넣어 만든 고분자 태양 전지를 제작하여 많은 관심을 받았다. [62] 한편, TiO₂ 복합물 태양전지 연구는 1999년 네덜란드의 Salafsky group에서 PPV precursor와 TiO₂ 나노입자를 복합화하여 태양전지를 제작하였지만, 에너지 전환 효율이 0.1 %에 훨씬 미치지 못하였다. 또한 1999년 미국의 UC-Santa Cruz 대학의 Carter 교수 group에서는 TiO₂ 나노 입자를 공액 고분자에 분산시켜서 복합물을 만들어서 태양 전지를 제작하였지만, 역시 에너지 전환 효율이 0.1 %에 미치지 못하였다. 이밖에도 2003년 네덜란드의 Janssen 교수 group에서 sol-gel 방법으로 공액 고분자와 TiO₂의 복합물을 만들어서 태양 전지를 제작한 결과 0.18 %의 에너지 전환 효율을 나타내었다. [63] 또한 탄소나노튜브를 이용한 유기 태양전지는 그

효율이 0.06 %로 보고되고 있는 실정이다. [64]

태양전지의 응용 분야로는 항로표시등, 무인 등대, 도로 지시등 휴대폰 전원 등으로 채용될 전망이고, 2005년 약 9.6억 달러, 2010년에 16억 달러의 시장 규모를 형성할 것으로 예상하고 있다.

유기 박막 트랜지스터에 관한 연구는 영국의 Cavendish Lab, 미국의 IBM, Bell Lab, 펜실바니아 주립대학, 네델란드의 필립스, 프랑스의 CNRS와 일본 미쓰비시 연구소 등에서, 유기반도체 재료로 저분자계와 고분자계를 적용하여 활발히 진행 중이다. 저분자계 유기반도체로는 phthalocyanine, perylene, pentacene, C₆₀ 등을 주로 진공충착법으로 박막을 형성하였으며, 최근에는 SAM 방법을 이용하여 유기분자의 결정화를 유도하는 연구가 많이 이루어지고 있으며 North Western Univ의 Mark 교수와 CNRS의 Garnier 그룹 등이 활발한 연구 활동을 진행 중이다. 고분자계는 poly(3-alkylthiophene), poly(thienylenevinylene) (PTV), polyacetylene 등을 사용하고 있는데, 저분자에 비해 다소 특성이 낮은 단점이 있지만 박막 형성에 있어서 ink-jet printing 또는 μCP 방법이 응용되면서 대면적화에 유리한 장점을 가지고 있다. 이 분야의 연구 초기인 1986년에는 전계효과 이동도가 10⁻⁵ cm²/V·s와 점멸비가 10²-10³ 정도의 값이었으나, 점차 발전하여 1997년 펜실바니아 주립대학의 Jackson 연구그룹에 의해서 유기반도체로 pentacene을 사용하고 결정화를 유도하기 위해서 SAM 특성이 있는 octadecyltrichlorosilane (OTS)로 SiO₂를 표면 처리하여 이동도 와 점멸비가 각각 1.5 cm²/V·s와 10⁸ 까지 증가한 꿀목할 만한 결과를 발표하였는데 이러한 값은 비정질 실리콘 (a-Si:H)에 상응하는 연구결과이다. [65]

대표적인 유기 및 고분자계 유기 절연체는 BCB, PI, Perylene C, PMMA와 CYEP 등이 개발되고 있으며, 무기계로는 SiO₂, SiN_x 및 Al₂O₃ 등이 적용되고 있다. 2003년 1월 Infineon에서 유기 반도체로 pentacene을, gate insulator로 poly(vinylphenol) (PVP)를 사용하여 이동도가 3 cm²/V·s이며, 점멸비는 10⁶의 아주 우수한 특성을 갖는 유기박막트랜지스터를 발표하였다.

국내 연구진으로는 저분자 관련해서는 주로 삼성 (전자, SDI, SNMD) LG (화학, 전자), 현대전자, 경상대 등에서 고분자 발광재료는 한국과학기술원, 한국과학기술연구원, 전자통신연구원, 서울대, 고려대, 한남대, 부산대 등에서 연구가 진행 중이다. 패턴과 TFT, 박막장치 등을 위한 공정 및 회로에 대한 연구는 삼성 SDI를 선두로 LG-Philips LCD, 삼성전자 등에서 진행 중이며, 경희대, 서울대, 홍익대 등의 학계와 전자통신연구원, 전자부품연구원 등에서 진행 중이다. 그리고 encapsulation과 장치 등의 시스템 통합을 위한 연구는 주로 LG전자, 삼성SDI, 현

대전자, 오리온전기 등 산업계가 주도하고 있다.

국내에서 유기EL의 제품화에 박차를 가하고 있는 기업으로는 삼성SDI, LG전자, LG-Philips LCD, 현대전자, 오리온 전기 등의 대기업과 엘리아테크, 네스디스플레이 등의 벤처기업이 있다. 삼성SDI는 2002년부터 세계 최초로 풀컬러 PM 유기EL의 양산화에 성공하여 25만개를 판매하였고, AM 유기 EL 사업을 본격화하였으며, 올해는 지난해보다 21배 늘어난 560만개를 판매할 계획이다. 또한 2003년부터 2005년까지 3년간 8,000억원을 투자해 유기EL 생산능력을 2배로 확장하고 2005년에 1,600만 개 수준으로 높여 2005년에 매출 1조원에 세계시장 점유율 32% 달성하여 유기EL 1위업체로 올라선다는 목표를 가지고 있다. LG전자는 유기EL을 이동 전화단말기에 상용 모델로 이미 적용하고 있으며, 구미 공장에 약 1천억원을 투자하여 2002년부터 연간 1,200만개를 생산한다.

국내 유기 태양전지 연구에는 부산대와 인하대에서 많은 연구를 수행하고 있는데, 부산대의 경우는 공액 고분자와 폴리린을 복합재화 하여 태양전지를 제작하고 인하대에서 진공증착법을 이용한 다층구조의 태양전지 개발에 중점을 두고 있는 상황이다. 최근에 화학연구원에서 공액고분자와 TiO₂를 복합재화하거나, 탄소나노튜브를 이용하여 태양전지를 제작하려는 노력을 하고 있다.

그리고 유기박막트랜지스터에 관하여서는 관련 분야의 연구가 시작된 지도 얼마 되지 않았고, 국내에서는 유기물 반도체 합성 및 박막을 고진공에서 성장시켜 유기박막트랜지스터의 소자 특성을 연구하는 그룹 등이 학계에서는 물론 정부 출연 연구소와 기업체 등에 없었다. 그러나, flexible 또는 wearable display의 중요성을 인식하면서, 최근에 전자통신연구원, 전자부품연구원, 한국화학연구원, 홍익대 와 삼성종합기술원 등 산업체 및 출연연구소와 서울대, 경상대, 동아대, 부산대 등에서 유기반도체 재료와 유기절연체에 관한 연구가 시작되었다. 최근, 삼성종합기술원에서 pentacene을 유기반도체로 사용하고 유기절연체로 여러 가지 고분자를 적용하여 pentacene의 결정화를 유도하면서 박막을 형성하여 전계효과 이동도가 약 2.0 cm²/V·s 정도인 우수한 연구 결과를 보고하였다. 앞으로 비정질 실리콘계 트랜지스터에 상용하는 성능을 나타내는 유기반도체 재료 또는 유기절연체가 개발된다면 기존의 반도체 시장뿐만 아니라 꿈의 디스플레이인 flexible 또는 wearable display의 실현을 앞당길 수 있을 것이고 생활의 방식에 있어서도 획기적인 변화를 가져올 것으로 예상된다.

제5절 나노 포토닉스

광자 결정에 대한 연구는 미국, 유럽 및 일본을 위시한 선진국들에서 정부 주도로 연구 개발이 활발히 진행 중이며 광자결정에 대한 국제 학술회의가 미국에서 92년 최초로 개최된 이래 많은 결과와 함께 그 규모가 커지고 있다. 또한 광자결정에 대한 특허건수도 미국이 150건 유럽과 일본 각각 30, 20여건이 등록되었고 광자결정에 관한 논문 역시 해마다 60% 이상씩 증가하고 있다. [66] 국내의 광자결정에 대한 연구는 97년 KAIST에서 처음 연구 결과[67]를 보고한 것을 필두로 최근 여러 대학 및 연구기관에서 광자결정에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 비록 연구 참여시기가 선진국에 비해 늦었으나 이론적 해석이나 능동소자의 광자결정 레이저와 LED부분에서는 세계적인 연구성과를 보이며 선진국과 경쟁하고 있다. 구체적인 광자결정 광소자의 국내외 기술 개발 현황은 3장과 6장의 6절에서 자세히 언급할 것이며 본 절에서는 국외의 광자결정 기술 개발 현황에 대한 국내의 현 위치를 간략히 비교해 보고자 한다.

우선 광자결정 능동소자의 경우 연구 참여 시기가 다소 늦었음에도 불구하고 현재 국내의 반도체 레이저를 이용한 광자결정 레이저나 LED에 대한 연구는 세계적인 수준으로 평가받고 있다. Caltech에서 개발된 최초의 광자결정 레이저와 국내 KAIST 나노레이저 그룹에서 개발한 광자결정 레이저를 비교할 때 Caltech 그룹의 레이저는 저온에서 발진하는데 반하여 KAIST의 레이저는 상온에서 발진하여 성능면에서 앞서며, LED의 경우 UCLA의 양자우물을 이용한 광자결정 LED에 비해 KAIST의 양자점을 이용한 광자결정 LED가 높은 발광 효율을 갖는다고 보고하여 광자결정 능동소자의 경우 세계적인 연구 수준을 갖추고 있다고 할 수 있다. 현재 광자결정 능동소자의 경우 미국의 Caltech, 영국의 St. Andrews Univ. 일본의 Tokyo Univ. 그리고 한국의 KAIST에서 주도되고 있다.

그리고 광자결정 수동소자의 경우도 상당히 활발히 연구개발이 진행되고 있는데. 광자결정 도파로와 필터의 경우 일본의 NTT, 미국의 MIT가 선두 그룹으로 자리 매김하고 있으며 광자결정 광섬유의 경우 영국의 Bath Univ.에서, 광자결정 프리즘의 경우 일본의 NEC에서 선도하고 있다. 국내의 경우 광자결정 수동소자의 이론적인 연구개발 수준은 상당한 수준으로 평가받고 있으나, 실제 광소자의 개발은 선진국에 비해 많이 뒤쳐지는 편이다. 그러나 현재 국내 많은 연구 그룹에서 공동 혹은 단독으로 이에 대한 연구 개발이 활발히 이루어지고 있어 머지않아 선진 그룹과 경쟁할 수 있는 수준에 도달할 것이라 기대해본다.

제6절 바이오 포토닉스

미국, 영국, 이탈리아 등을 중심으로 대학과 기업연구소에서 실험적인 연구개발이 수행되고 있으며, 특히 기본 원리 및 생물분자막의 특성 등이 활발히 연구되고 있다. [68, 69] 일본에서는 1986년부터 일본 통산성에서 10년 장기 프로젝트로서 바이오전자소자를 선정하여 1백억 엔을 투자해 왔다. [69] 또한 신에너지 산업 기술종합 개발 기구(NEDO)에 의해 바이오전자소자의 연구개발로서, 첫째, 바이오 아키텍쳐의 해명과 그 공학적 모방, 둘째, 바이오전자소자 기술이란 두 가지 주제의 연구개발이 수행되어지고 있다. 일본은 차세대 기술로서 2005년부터 2010년 내에 나노-바이오전자소자가 완성되리라 예상하고, 첨단기술로 집중투자하고 있다.

Biochip에 관련된 연구의 대부분은 미국에서 이루어지고 있으며, 유럽 일부 국가에서 연구가 활발히 진행되고 있다. Biochip 제작과 응용에 관련된 수많은 벤처 회사들이 생겨났으며, 여기에 기존의 거대기업들이 가세하여 거대 기업화하려는 경향이 보이고 있다. 또한 치열한 Biochip 개발경쟁에서 생존하기 위하여 Biochip 제작에 있어서 원천기술을 보유한 회사와 회사간, 또는 관련기술 보유회사간의 전략적 제휴가 가속화되고 있다.

일세대 DNA chip을 시판하고 있는 Affymetrix사는 DNA chip을 이용한 유전자 발현 모니터링 과정에 필요한 소프트웨어와 이와 관련된 장비의 개발을 완료하여, GeneChip이란 상표명으로 DNA chip을 주문제작하고 있으며, Molecular Dynamics사, Hewlett Packard사, Amersham사 등과 협정을 맺어 기술개발은 물론 판매 및 유통에서도 공조체제를 이루고 있다. 그 외에도 Packard와 Motorola, Argonne National Laboratory, 그리고 Engelhardt 분자생물학 연구소의 공동연구 및 Synteni의 Incyte 병합 등 기업간 생존 전략이 치열하다. 이들은 DNA chip을 이용한 실험결과를 데이터베이스화하여 이를 유료화하고, 특정유전자에 대한 원천특허를 획득하려는 노력을 계속하고 있는데, 이는 DNA chip이 여러 genome project로부터 축적된 방대한 양의 유전정보를 이용하여 시료를 효율적으로 분석할 수 있는 가장 주목받고 있는 방법이며, 짧은 시간 안에 수십만 개의 유전자 검색이 가능하기 때문이다. 실제로 이미 Incyte사는 DNA chip을 이용한 gene expression monitoring 실험에서 얻어진 데이터를 바탕으로 하여, 인간과 미생물 및 식물 유전자에 대한 정보를 데이터베이스화하여 이를 유료화하고 있다.

단백질 칩은 미국 하버드 대학의 Stuart L. Schreiber 박사와 Gavin MacBeath 박사의 연구팀에 의해 2000년 Science지에 보고된 알데하이드 기판상에 DNA 마이크로 어레이 제작기법을 적용하여 단백질간 상호작용을 관찰하기 시작한 것을 시초로

Mirzabekov등에 의한 다공성 3D 젤 패드 글라스 상에 silane 처리기법을 이용한 단백질 어레이 기술, 마이크로 웰(micro-well)내 단백질 교차결합을 이용한 고정화와 어레이 제작기술로 발전하고 있으며 이외에도 여러 기업연구소에서 활발히 연구되고 있다. 미국 Ciphergen Biosystems사는 SELDI(Surface-Enhanced Laser Desorption/ Ionization) 분석 기술에 토대를 둔 단백질 칩 System을 서비스하고 있으며, 전립선암에 적용하여 임상진단을 성공적으로 수행한 바 있다. 이 회사에서 판매하고 있는 단백질 칩은 단백질을 구성하고 있는 alanine, valine, leucine, isoleucine, phenylalanine, tryptophan, tyrosine과 같은 아미노산들과 소수성 기판과의 상호작용을 이용하거나, aspartic acid, glutamic acid, lysine, arginine, histidine과 같은 전하를 가지고 있는 아미노산 및 친수성 아미노산과 기판과의 정전기적 인력 및 dipole-dipole 상호작용을 이용하고 있으며, 또한 histidine, tryptophan, cysteine과 같이 금속과 친화성이 있는 아미노산과 금속과의 결합력을 이용하고 있다. 또한 미국 Zyomyx사는 Ciphergen사의 단백질 칩보다 집적도를 향상 시킨 단백질 칩을 발표하였다. Zyomyx사는 cm^2 의 면적에 10,000개의 각기 다른 단백질을 capture agent을 사용하여 고정화시킬 수 있는 단백질 칩 prototype을 개발 하였으며, 시토카인(Cytokine)측정에 성공적으로 적용한 바 있음을 보고하였다.

Lab-on-a-chip 분야는 미국의 경우 이 분야의 신기술이 곧바로 벤처기업으로 연결되어 Caliper Technologies, Aclara Bioscience 등 몇 개의 기업들이 각자 독창적인 기술을 바탕으로 설립되었고 통산성의 Advanced Technology Program(ATP)나 Defence Department's Advanced Research Projects Agency(DARPA) 등의 프로그램을 통한 국가적 재정지원을 기반으로 제약회사 등과의 전략적 제휴를 통하여 급속도로 성장하고 있다. 1995년에 설립된 Caliper사는 이 분야에서 가장 선도적인 기업으로, 1996년부터 Hoffman-La Roche사와 전략적 제휴관계를 가지고 신약탐색 기술을 연구했으며, 금년부터 Amgen사와 Neurocrine Biosciences사 등에 lab-on-a-chip 신약탐색 기술을 제공하고 있다. 또한 1998년부터는 Hewlett Packard사와 매년 2천만 달러씩 5년간 lab-on-a-chip 기술을 이용한 분석기기를 상용화하기 위한 연구 프로젝트를 수행하고 있다. Caliper사에 따르면, 현재 조합화학으로 합성한 bead 하나의 표면에 붙은 화합물로 천번의 분석이 가능한 수준에 이르렀고 하루에 10만번의 분석이 가능한 장치를 개발하고 있다. Agilent Technology 사가 상용화에 성공한 lab on a chip 중 Agilent 2100 Bioanalyzer를 그림 15.에 나타내었다. 각 channel의 너비는 50microns이며 깊이는 10microns이다.

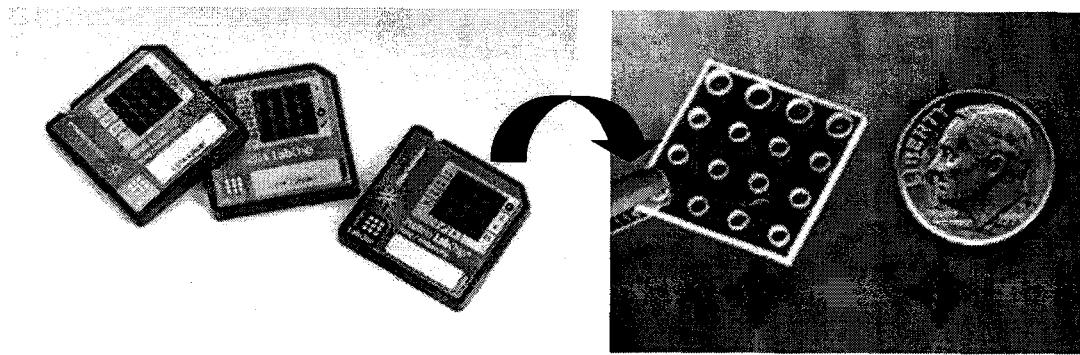


그림 15. Agilent Technology사의 Labchip (Agilent 2100 Bioanalyzer).

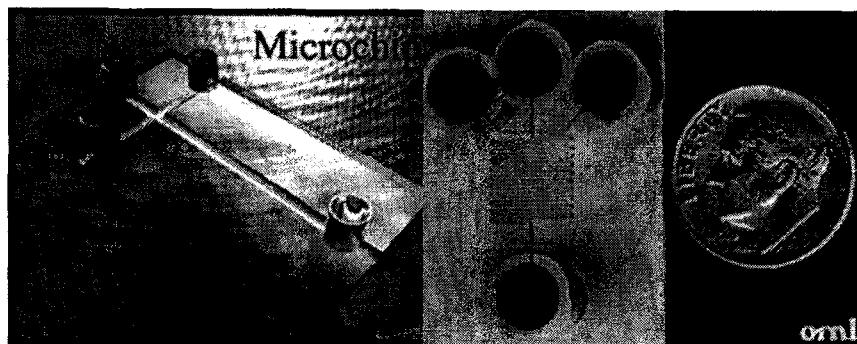


그림 16. Laser Spectroscopy and Microinstrumentation Group의 Multiplex PCR and capillary electrophoretic Analysis System.

그림 16에 나타낸 Laser Spectroscopy and Microinstrumentation Group의 Multiplex PCR and capillary electrophoretic Analysis System은 하나의 microchip안에서 cell lysis, PCR을 통한 DNA 증폭, PCR 산물의 전기영동분석을 동시에 연속적으로 수행할 수 있는 시스템이다. 이외에도 DNA Hybridization Analysis, 여러 샘플의 동시 PCR Analysis, 분석 시간 단축을 위한 Sub-Millisecond Electrophoresis, 보다 소형화를 위한 Compact Microchip Design에 대한 연구를 진행시키고 있다. 그밖에도 활발히 Lab on a chip기술을 연구하고 있는 선도적인 회사로서 Aclara사, Technology Networks사, Sandia National Laboratory, Cepheid사 등을 들 수 있으며, 대학으로는 미국의 버클리대의 Richard A. Mathies Group에서 활발히 연구를 진행 중에 있다.

광학적인 측정기술을 이용한 살아 있는 세포내의 생물분자의 정량적인 측정이 미국 Michigan대학의 M. A. Philbert 교수에 의해 수행되고 있으며, 일본의 AIST연

구소의 Miyake박사에 의해 주사탐침현미경(SPM)의 탐침에 결합된 DNA를 이용하여 단일 세포내의 DNA를 변화시키는 기술이 개발되고 있다. 이외에도 Chip Petricoin (FDA, USA, Protein chip), Gavin MacBeath (Harvard Univ., USA, Protein chip), Henry Y Wang (Univ. of Michigan, Cell Chip), Zvi Kam (The Weizmann Institute of Science, Cell Chip), F.S. Wouters (European Neuroscience Institute, Cell Biophysics), M.A. Philbert (Univ. of Michigan, nano optical chemistry), D.M. Sabatini (MIT, Cell Microarray) 등의 연구진들에 의해서도 활발히 연구가 진행되고 있다..

살아있는 단일 세포 내에서의 특정 생물분자의 전기적, 광학적 측정 기술과 생물표시자의 개발과 이들의 세포와의 결합에 대한 연구 등은 미국이 연구 선두에 있으며, 최근 일본이 최근 단일 세포 측정분야의 연구 개발을 중점적으로 수행하며 기술 수준이 향상되고 있다. 그러나 세계적으로 단일 세포 측정 및 조작은 한정적으로 가능한 정도로써 기술 개발 단계에 있다.

미국의 National Institute of Standards and Technology의 연구진들은 미세유체흐름소자를 이용하여 단일 단백질의 거동 변화를 관찰하여 구조를 파악하는 기술을 개발함. 캐나다의 Windsor대학 연구진에 의해 surface-enhanced resonance Raman scattering 기법을 이용하여 Langmuir-Blodgett 박막기법에 의해 구성된 분자막의 단일 분자를 검출하는 기술 개발되었다. 미국의 Cornell 대학 연구진은 나노 와이어를 이용하여 표적 물질을 와이어에 고정하여 전기적 변화로 단일 분자의 결합을 감지하는 센서를 개발하였으며, Minnesota대학 연구진은 NSOM 탐침으로 단일 분자의 구조를 관찰하는 기술을 개발하였다.

국내에서는 대학 및 연구소에서 90년대 중반부터 생체 유기물을 이용한 소자에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 최근 들어 나노-바이오전자소자에 대한 연구가 시작되고 있다. 바이오센서 및 바이오칩 기술과 미세유체 흐름기술 관련분야에 대한 연구는 활발히 수행되고 있으나 나노 기술과 접목된 바이오 센서기술은 극히 일부에서 진행 되고 있다. 단일 세포에 대한 세포 신호 측정, 단일 세포와 생물분자 상호작용측정에 대한 분야는 대학연구실을 중심으로 극히 일부에서 초보적인 연구가 수행되고 있다.

단일세포의 나노 생체분석의 다양한 요소 기술 중 생물분자 및 생물 표시자 고정화, 미세 유체 흐름, 생물정보학, 나노 고분자패턴 기술개발, 나노리터 칩 시스템공학 기술 등은 국내 반도체 기술과 생명공학 기술과의 접목으로 인해 빠르게 선진국의 수준의 기술을 확보해 나가고 있으나, 생체내의 미세 신호 감지기술, SPM과

나노 입자의 생물학적 측정 시스템과의 결합, 단일 세포내의 나노 수준의 광학적인 측정 기술은 아직 초보적인 단계로 연구 인프라의 확충과 인력양성이 요구되는 분야로 사료된다.

단일분자 나노 생체분석의 다양한 요소 기술 중 생물분자 및 생물 표시자 고정화, 미세 유체 흐름, 생물 정보학, 나노 고분자패턴 기술개발, 나노 리터 칩 시스템공학 기술 등은 국내 반도체 기술과 생명공학 기술과의 접목으로 인해 빠르게 선진국의 수준의 기술을 확보해 나가고 있으나, 생체내의 미세 신호 감지기술, SPM과 나노 입자의 생물학적 측정 시스템과의 결합, 단일 세포내의 나노 수준의 광학적인 측정 기술은 아직 초보적인 단계이다.

제7절 분자 전자 소자

세계적으로 가장 앞서가는 국가는 미국이며 유럽에서 관련 분야 연구를 수행하고 있다. 미국에서는 국방성의 DARPA 프로그램을 통하여 분자전자소자에 관련된 과제를 지원하고 있으며 관련 연구를 수행하는 기관을 표 1에 수록하였다.

표1. 분자전자소자 관련 연구 수행 기관

기관	과제명	비고
Rice University	Moleware and the Molecular Computer	(www.jmtour.com/publication.htm)
Vanderbilt University	Theory and Simulation of Moletronic Devices and Systems	
Hewlett Packard, UCLA	Chemically-Assembled, Defect-Tolerant Architectures for Computing and Memory Applications	
The Pennsylvania State University	Inorganic Self-Assembly Routes to Three-Dimensional Memories and Logical Mesosstructures	(http://london.mri.psu.edu/Allara-Group.htm)
University of Colorado	A Molecular And/Or Gate Pair	
MITRE Corporation	Architectural Design, Analysis, and Prototyping for Next-Generation Molecular Electronic Systems	

그외 예일대학 전자공학과의 M. A. Reed 교수는 SAM 방법으로 단위소자를 만든 후에 AFM, STM 등을 이용하여 단위소자의 특성 측정 및 단위소자를 이용한 AND/OR 로직게이트 등의 구현을 위한 연구를 하고 있다. 그리고 주요 기업으로는 HP (www.hp.com), MEC (www.molecularelectronics.com), CALMEC (www.calmec.com), Bell Lab, Lucent Technologies (www.bell-labs.com/news), MITRE Corporation (www.mitre.org) 등이 있다. 특히 MEC 사는 1K RAM 문자전자소자 시제품에 대한 연구를 추진하고 있다.

한편, 유럽에서는 European Commission 산하에서 FET-NID 프로그램(Future and Emerging Technologies - Nanoinformation devices)을 통하여 여러 나노 전자소자 연구를 지원하고 있다.

국내 연구는 주로 연구소나 대학을 중심으로 문자 다이오드나 문자스위치의 소재를 합성하고 LB 필름 혹은 자기집합체 방법을 이용하여 단위소자를 구현하는 수준의 연구가 이루어지고 있다. 2000년도에 시작한 프론티어 사업 중에 테라급 나노 소자 사업의 일부로 테라급 문자 메모리 소자 개발 과제가 처음 시작되었고, 이어서 IMT2000사업으로 추진되고 있다. 비록 국내에서는 문자전자소자 연구가 발아기지만 매년 개최되는 Molecular Electronics & Devices (MED), KJF Organic Thin Films for Electronics & Photonics, Internation Discussion & Conference on Nanointerface Controlled Electronics (IDC-NICE)를 통하여 연구자들간의 정보 교류가 활성화되고 있으며, π-공액 문자 등을 이용한 발광 소자 및 센서 등, 유기반도체에 대한 연구는 짧은 기간에도 상당히 진전되어 있어 많은 연구 결과를 내고 있다.

제 3 장 연구개발동향 조사 내용 및 결과

제1절 전기광학 및 비선형 광학 소재

1. 전기광학 및 비선형광학 고분자

20여년전 유기화합물의 π 전자를 통한 분극현상이 이론적으로 예측된 이후 지난 15여 년간 이론적 계산이 체계화되어 가고 있고, 이를 토대로 유기화학자들에 의해 새로운 구조의 크로모포 (Chromophore) 개발이 지속적으로 진행되어 왔다. 일반적으로 2차 비선형 광학 유기물질은 그림17에서 보여주는 바와 같이 벤젠이나 스틸벤과 같은 공액 이중결합 구조인 π -전자 중심체 양끝에 각각 디메틸아미노기와 같은 전자주게 (Donor) 와 니트로기와 같이 전자받게 (Acceptor)를 결합시킨 형태를 가진다. π -전자 공액물질에서는 비편재화된 전하가 존재하여 비대칭 공액 분자에 전장이 가해지면 π -전자 구름의 분극이 전자주게와 전자받게의 존재 때문에 왜곡되어 비선형 분극성이 생겨난다.

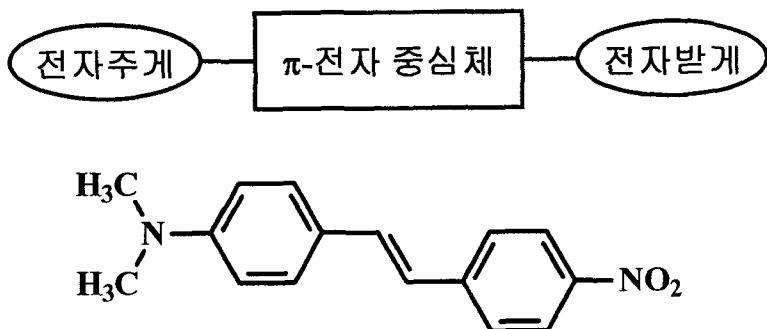


그림17. 비선형 크로모포의 기본 구조.

여기서 2차 비선형성을 증가시키기 위하여는 기본적으로 강한 전자주게와 전자받게를 사용해야 하고 이들 사이의 공액길이도 어느 정도 늘려야 한다. 따라서 이와 같은 분자설계 개념을 바탕으로 다양한 구조의 크로모포 분자가 합성되어 분자의 비선형성을 초기에 비하여 수백 배까지 증가시킬 수 있었다. 여기서 전자주게로

는 아미노기나 디메틸아미노기와 같은 아민계그룹($-NR_2$)과 히드록시그룹($-OH$)을 많이 사용하고, 전자받게로는 니트로기($-NO_2$), 시아노기($-CN$), 슬폰기($-SO_2$)등이 이용되고 있다.

또한 π -전자공액 중심체로는 벤젠, 싸이오펜, 스틸벤, 아조 단위들이 조합된 구조들이 많이 연구되어 왔다. 이때 공액길이와 더불어 π -전자구조의 동일 평면성도 중요한 요소인데 이 점에 있어서는 분자의 형태(conformation)가 크게 영향을 미치게 된다. 더욱이 비편재화된 π -전자대가 형성되면 분극의 세기를 최적화하는 전자주제와 전자받게의 세기가 존재하며 오히려 그 이상이 되면 분극의 세기가 감소한다는 사실이 알려졌다. 또한 π -전자대의 이중결합 길이 차이(band length alternation)에 의해서도 β 값이 크게 영향을 받는다는 이론적인 계산과 실험 결과들이 발표되어 2차 비선형광학 색소 설계의 새로운 지표가 되기도 하였다.

연구초기에는 2-methyl-4-nitroaniline (MNA)와 같이 큰 분극율을 가지는 비대칭성인 유기 결정을 2차 조화파 발생 재료로 사용하고자 하는 연구가 진행되었다. 그러나 유기결정은 무기결정과 같이 소자제작에 많은 소요 시간이 걸리고 녹는점이 낮으며 약한 결정강도가 단점으로 지적되었으며 또한 분자 개개의 분극율은 높을지라도 단결정으로 성장되면 점대칭성을 띠게 되어 비선형 광학특성이 소실되는 경우가 대부분이므로 실제 사용 가능한 유기물 색소는 매우 제한적이라 할 수 있다. 따라서 이러한 점대칭 구조로 결정화되는 크로모포들을 중합체에 첨가하거나 결합시켜 극성 배향시키면 고유의 비선형성을 살릴 수 있어 고분자화 하는 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 중합체에 도입할 수 있는 대표적인 광학 비선형성 크로모포를 그림18에 도시하였는데 이들 색소 중 스틸벤과 아조계가 가장 널리 사용되어 있다.

일반적으로 1.3 또는 1.55 μm 의 광통신용 파장에서 전기광학계수 또는 비선형 광학계수를 증가시키기 위한 방안으로 첫째, 분산관계식을 이용하여, 크로모포의 최고흡수치 파장을 장파장으로 천이 시키는 방안과 둘째, 크로모포 양단에 있는 전자주제와 전자받게의 세기가 큰 물질을 도입하는 방안과 셋째, 공액길이를 증가시키는 방안과 넷째, 많은 크로모포를 도입하는 방안과 다섯째, 폴링효율을 증가시키는 방안등이 있다. 그러나 이러한 방안들도 서로 Trade-off하여 최적화가 필요로 한다. 일례로, 많은 크로모포를 도입하였을 경우 폴링 효율을 저하시키는 원인이 되기도 하여, 적절한 양의 크로모포를 도입하거나, 그림19와 같이 Alex K. -Y. Jen 그룹에서는 크로모포 주위에 Dendrimer구조를 도입하여 크로모포간의 분자간 정전기 인력(Intermolecular Electrostatic interaction)을 방지하여 큰 비선형 광학 계수를 얻었다. 또한 최근에는 3-D Shape Dendrimer 구조를 도입하였다. [49]

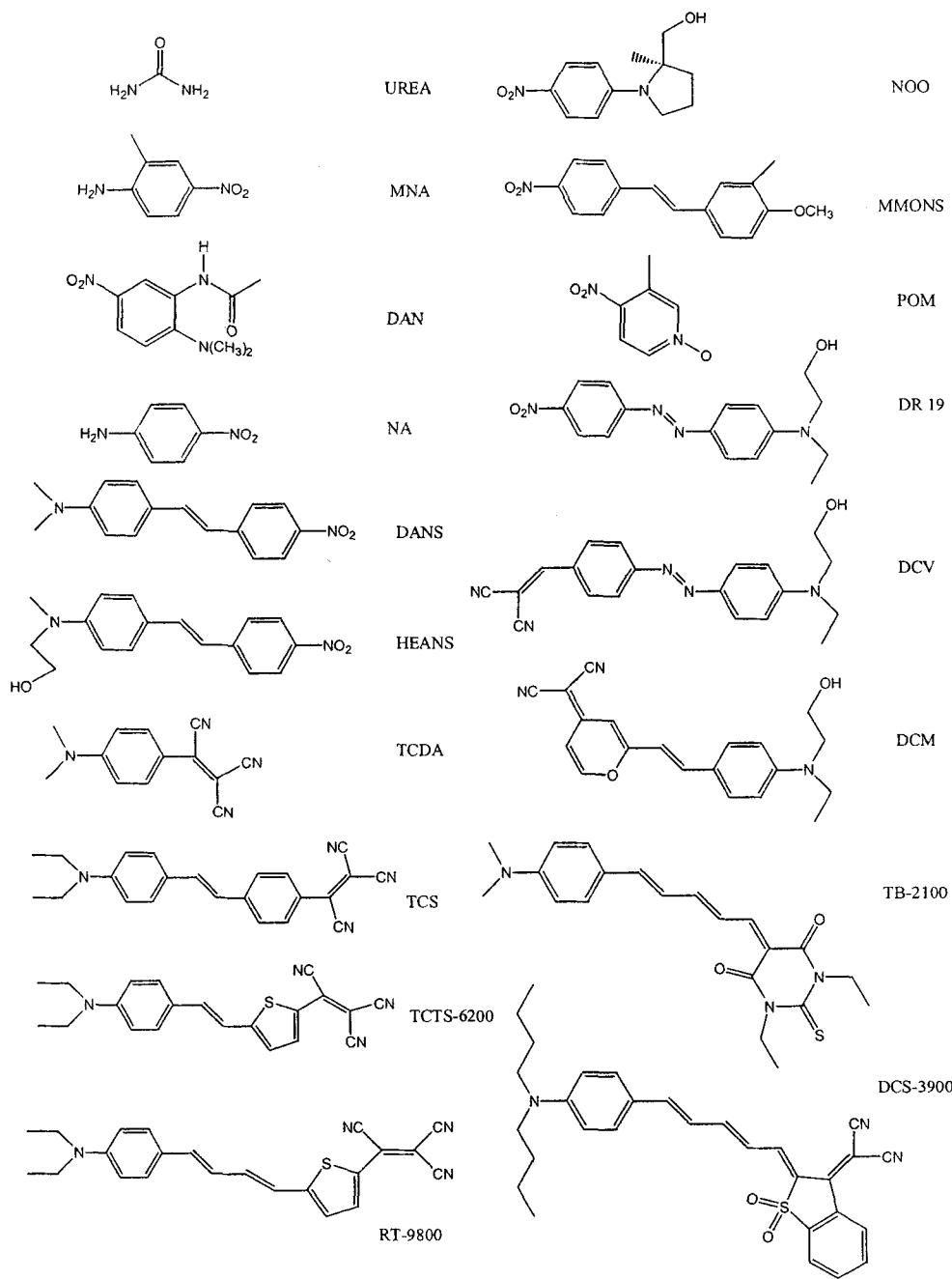


그림18. 대표적인 비선형 광학 크로모포.

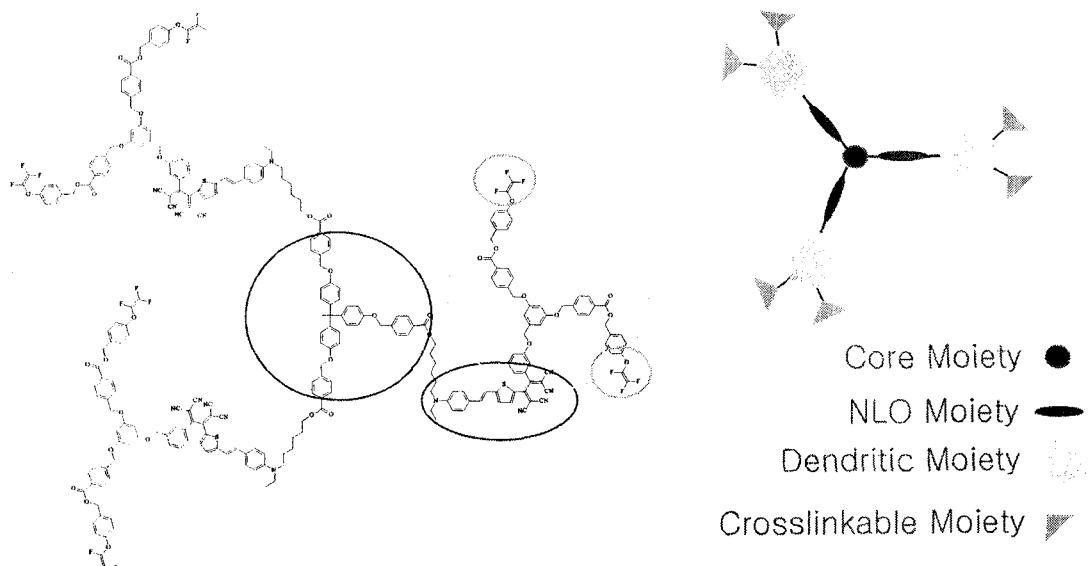


그림 19. 크로모포 주위에 도입된 Dendrimer구조.

2. 전기광학 및 비선형광학 고분자를 이용한 광소자

전기광학 및 비선형광학 고분자 소재의 연구는 90년대 초부터 매우 활발히 연구가 진행되어 괄목할 만한 결과를 얻고 있다. 최근까지 전기광학 및 비선형광학 고분자를 이용한 광소자의 연구는 주로 전기광학효과를 이용한 광변조기 제조에 집중되고 있다. 초고속 신호 처리용 광소자의 소재로 이용되기 위한 일반적인 요구 조건은 다음과 같다.

- 10, 40 GHz의 초고속 신호 처리를 위한 구동전압이 3 Vp-p 미만인 소자를 구현할 수 있는 30 pF/V 이상의 전기광학계수,
- 공정과정에서의 열처리에 견디기 위하여 250°C 이상의 열분해 온도와 높은 빛의 세기 밀도에 견디기 위해 광화학적으로 안정된 물질
- 극성 배향(poling)된 발색단의 이완방지와 광소자 제작공정을 고려한 150°C ~ 200°C의 유리전이온도
- 1.3 및 1.55 μm 파장에서 가능한 한 낮은 광진행 손실 등이다.

이러한 초고속 광변조기의 연구는 물질면에서 큰 진전이 있어 이제 거의 상용화 직전에 와 있다. 앞에서 이미 언급했듯이, 그림 5에서와 같이, PWI등에서 전기 광학 고분자를 이용한 10, 40 GHz급의 광변조기 상용 시제품이 출시되었다. [70, 71] 또한, 최근에는 전기광학 고분자의 낮은 유전 상수와 낮은 분산도를 이용하고, WDM광통신의 특

성을 이용하여, 비록 초고속은 아니지만 고속인 1 GHz급의 Lump형 전극 구조를 가진 다채널 배열 광변조기 소자를 개발하고 있다. (그림 20) 이는 1 GHz급의 LiNbO₃ 광변조기인 경우 Travelling 형 전극 구조를 가지고, 이는 부피가 큰 SMA-, K-Connector를 사용하여야 하기 때문에 실제 구현이 불가능하기 때문이다. 또한 전기광학 고분자를 이용하여 광소자 뿐만 아니라 집적화된 위상배열안테나 (그림 21)등에 응용을 시도하고 있다.[70] 또한 최근에 한국전자통신연구원 광대역광 소자팀에서는 자체 개발한 비선형 광학 고분자와 DFG (Difference Frequency Generation) 원리를 이용하여 비록 효율은 낮고, 상업화를 위해선 아직 해결하여야 할 많은 문제점을 가지고 있지만, 세계 최초로 고분자 도파로형 광통신용 파장 변환기 시작품을 선보였다. 파장변환기에 사용되는 물질은 일반적으로 전기광학 고분자에서 사용되는 물질의 특성과 아울러 2차 조화파 파장 즉 $0.78 \mu\text{m}$ 파장에서도 낮은 광손실 특성을 가져야 한다.

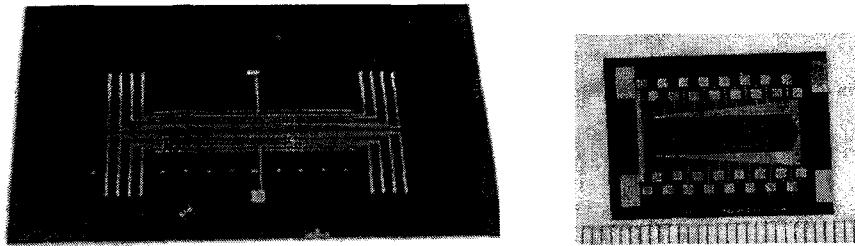


그림 20. PWI와 ETRI에서 개발한 8채널 및 16채널 전기광학 고분자 광변조기.

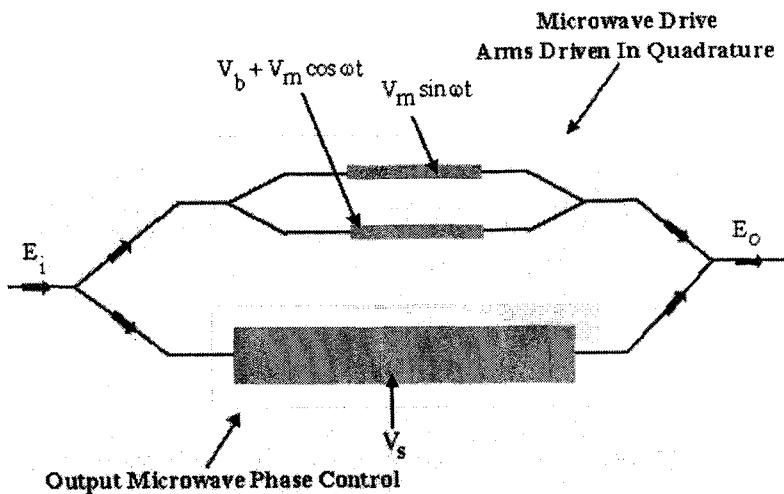


그림 21. 전기광학 고분자 광변조기를 응용한 RF 위상 천이기(PWI).

제2절 광굴절 소재

1. 광굴절 현상

Photorefractivity의 효과를 개념적으로 살펴보게 되면, PR재료에 빛을 조사하면 그 내부에 전하(hole or electron)의 분리가 일어나게 되고 이러한 전하들이 diffusion내지는 drift하게 되는데, 이때 전하들이 재료 내에 존재하는 트랩체에 의해 재결합됨으로 인해 내부 전기장이 형성되게 된다. 이러한 현상은 광전도성에 기인한다. 이 내부장은 선형 전기광학 효과를 통해 물질의 굴절율 분포를 공간적으로 변화시킨다(그림 22). 따라서 이런 효과를 발현하기 위해서는 물질의 광전도성과 2차 비선형광학 성질을 동시에 가지고 있어야만 가능하다.

PR재료의 법선에 2개의 coherent한 laser beam이 서로 교차되게 입사하게 되면 빛의 세기는 정상파를 보이게 되는데, 즉 빛의 간섭현상에 의해 이러한 공간적으로 변조된 세기패턴은 beam이 서로 교차되는 영역 전체에 걸쳐 밝고 어두운 면으로 나타나게 되고 그 주기를 표시할 수 있다. 그리고 빛의 세기는 최대인 점에서 전하(hole or electron)가 발생되며, 이렇게 생성된 전하들은 hopping 반응기구를 통해 표류 또는 확산하게 되고 재분배되어, 재료 내에 존재하는 트랩 물질들에 의해 재결합(trapping)되어 내부전기장을 형성시키게 된다.

트랩 물질들의 정확한 개념은 대개 재료의 구조적 결함이나 재료 내에 포함되어 있는 불순물로 이해되고 있다. 결국 내부 전기장은 전기광학 효과를 통해서 재료의 굴절율을 변조시키게 되고 굴절율의 변화 패턴이 공간적으로 분포하여 격자를 형성한다. 사인파 빛의 세기 패턴과 내부전기장 패턴 사이의 위상차는 F 로 표시되는데 순수한 PR효과에 의한것일 때 이것은 $p/2$ 에 근접하게 된다. 이러한 현상은 PR 현상만이 가지는 독특한 성질이다.

2. 광굴절 특성 평가

굴절율의 변화가 빛에 의해 발생된 전하들의 움직임에 그 바탕을 둔 PR 현상은 비국부적인 반응기구(nonlocal mechanism)로 일반적인 광학효과와는 구별된다. 이런 광학 효과를 측정하기 위해서 다음과 같은 측정법을 사용하여 회절효율 및 2BC 이득계수를 측정하게 된다.

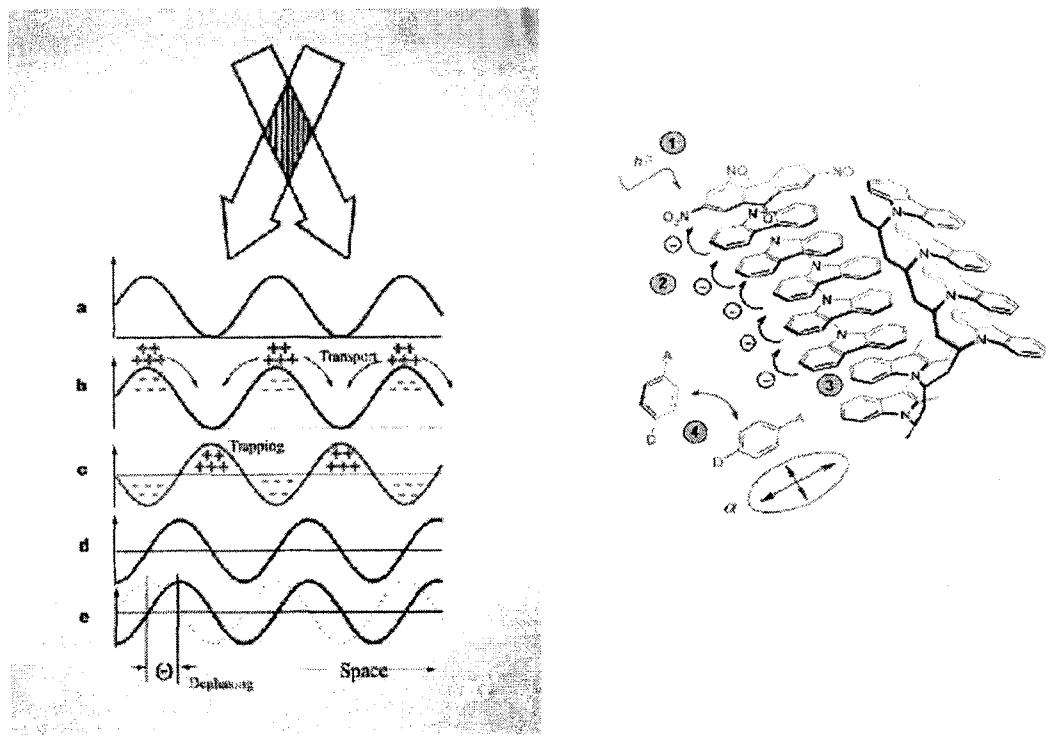


그림 22. Illustration of the photorefractive effect. The overlap of two coherent laser beams creates a spatially varying optical interference pattern(a). In the high-intensity region, charge carrier are generated (b). One type of carrier is transported and trapped (c), creating an alternating space-charge filed (d). The space-charge field induces a refractive-index grating via the electro-optic effect (e). This grating(solid curve) is phase-shifted (by θ) with respect to the initial light distribution (dotted curve).

가. Four-Wave Mixing(FWM) Grating Measurements

PR 재료에 두개의 beam이 교차되게 입사되어 상호작용하게 되면 굴절율의 격자가 형성된다. 이때 형성된 격자가 reading beam을 조사하면, 이 beam의 일부는 형성된 grating에 의해 회절되어 새로운 diffracted beam이 형성되는 것이다. Reading beam과 diffracted beam의 세기 비를 회절효율(diffractio efficiency, h)이라고 정의하며, 이는 재료가 입사하는 빛을 홀로그래픽 격자에 의해 얼마나 회절시키는가에 대한 척도로 볼 수 있다. 재료내에 형성된 격자가 PR 효과를 발생시킨다는

증거는 격자 거동 실험을 통해 알 수 있다.

그림 23에서 보는 것과 같이, 외부의 전장이 인가된 상태에서 writing beam을 재료에 입사시키면 writing beam이 차단되기 전까지 회절효율이 점차적으로 증가하다가 writing beam이 차단되면 reading beam의 존재하에 회절효율이 점차적으로 감소함을 알 수 있다. 또한 reading beam이 존재할 때 회절효율의 전장 의존성을 살펴보면, 재료에 인가된 전기장을 제거하게 되면 회절효율이 급격하게 감소하다가 다시 전기장을 인가하게 되면 회절효율이 다시 증감됨을 알 수 있다. 이러한 현상을 재료내에 배향되어 있는 NLO chromophore가 전기장이 제거됨에 따라 relaxation 됨으로 이해될 수 있다.

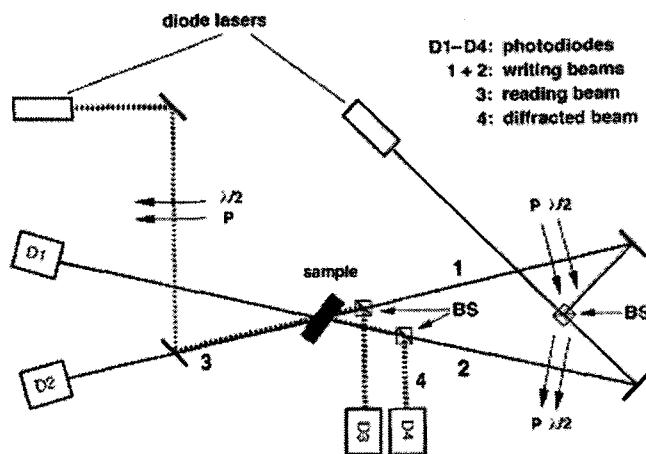


그림 23. Holographic experiment used for DFWM and 2BC studies. The reading beam(3) counterpropagates one of the writing beams. Its transmitted and diffracted components(4) are detected by photodiodes(D3, D4). P denotes a polaizer, BS a beam splitter, and $/2$ represents a half-wave plates.

나. Two-Beam Coupling Gain Simple Test for Photorefractivity

재료의 굴절율의 변화가 순수하게 PR 효과에 의한 것이라 한다면, 동일한 세기의 두 writing beam이 재료에 입사되어 서로 상호작용한 결과, 생성되어진 굴절율 격자에 의해 재료를 투과한 beam 중 하나의 beam의 세기는 증가되고 나머지 하나의 beam의 세기는 동시에 감소하게 된다. 즉, 광신호의 증폭 현상인 비대칭적 two-beam coupling 현상이 관찰된다. 이 실험을 통해서 gain coefficient(즉,

energy-transfer coefficient)를 알 수 있는데, 그것은 재료가 얼마나 효과적으로 광신호를 증폭시킬 수 있는가 하는 것을 가늠할 수 있는 척도가 된다.

이외에 PR 재료의 특성을 알아보기 위해 행해지는 실험들은 빛에 의해 전하가 생성되는 양자효율, 생성된 전하의 이동도, 재료의 전기광학 계수, 빛의 간섭패턴에 대해 굴절율 격자에 관한 위상차 실험, 또한 격자가 형성되고 지워지는 속도, 암조건에서 얼마나 빨리 신호가 감소하는가 등의 많을 실험들을 통해서 재료의 성능을 보다 잘 이해할 수 있다.

3. 광굴절 재료

광굴절효과는 광전도성과 2차 비선형 광학 성질에 의한 복합적인 현상이다. 따라서 광굴절재료는 내부전기장을 형성시키기 위해 광전하발생체, 전하수송체 또는 매질, 그리고 전하 트랩체들이 필요하게되고 굴절율의 격자를 형성시키는데 필요한 전기 광학 효과를 나타내는 2차 비선형 광학 색소들이 필요하다.

가. NLO Chromophores

일반적인 광학 재료에 전장 E가 가해질 때 발생되는 거시적인 분극 P는 E에 비례하게 된다. 하지만 레이저와 같은 강한 전계하에서는 비례 관계가 성립되지 않고 E의 2, 3차항이 무시될수 없게 된다. 따라서 2차 및 3차의 비선형 광학효과가 중요하다. 미시적인 분자 1개를 본 경우, 전장 E가 가해질 때 발생되는 induced polarization P는 다음과 같은 식으로 표기될 수 있다.

$$P = E + (1/2!) E^2 + (1/3!) E^3 \quad (2)$$

일반적인 2차 비선형 광학 유기물질은 그림 24에서 보는 것과 같이 benzene이나 stilbene과 같은 전자 공액 물질의 말단에 각각 dimethylamino와 같은 전자를 밀어주는 electron donor group과 전자를 당기는 electron acceptor group을 갖고 있는 형태이다. 전자 공액 물질에서는 비극소화된 전하가 존재하여 그림 24와 같이 비대칭 공액 분자에 전장이 가해지면 전자 구름의 분극이 donor와 acceptor의 존재 때문에 왜곡되어 비선형 분극성이 생겨난다. 이런 비선형 광학 소재의 디자인에 있어서 연구 초기에는 강한 donor와 acceptor를 사용하고 이를 사이의 공액 길이를 증가시키는 방향으로 진행되었으며, 공액 효율을 증가시키기 위하여 분자의 conformation에 있어서, donor로서는 NH₂, -N(CH₃)₂와 같은 amine group과 hydroxyl

group을, acceptor로서는 NO_2 , tricyano group, sulfone 등이 많이 사용되어 왔다.

전자 공액물질로서는 초기의 단순한 aromatic ring에서 stilbene, azo dye 등이 많이 연구되어 왔다. 그러나 최근 들어 최적의 donor와 acceptor의 세기가 존재하며 그이상 증가하면 오히려 성능이 감소한다는 연구 결과가 발표되면서 분자분극도가 결합길이 변환(bond length alternation, 그림 25)과 밀접한 관련이 있음이 보고되었다.

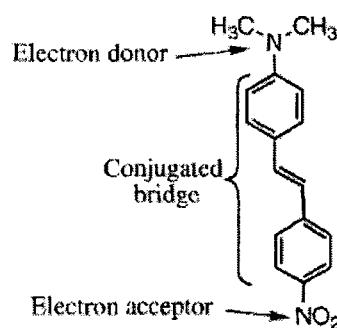


그림 24. NLO Chromophore 4-(N,N-dimethylamino)-4'-nitrostilbene (DANS).

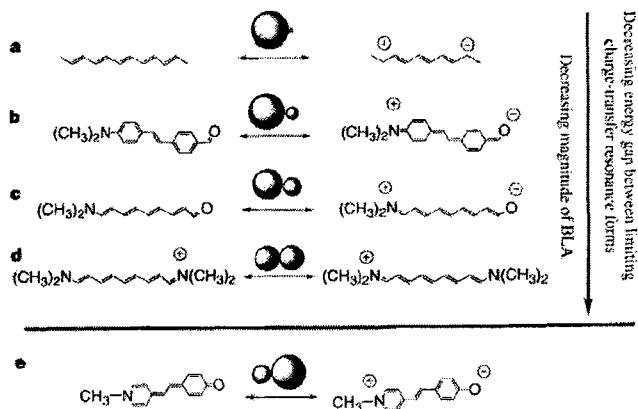


그림 25. Illustration of the decrease in bond-length alternation(BLA) as the two resonance forms contribute more equally to ground-state structure(a-d). The relative contribution of the resonance structure are schematically represented by the size of the balloons over the arrow. b, Molecule that neither gains nor loses aromatic stabilization on charge transfer; c, a molecule that loses aromatic stabilization on charge transfer; e, a molecule that gains aromatic stabilization on charge transfer and for which the sign of BLA is opposite that for the molecules in a-c.

PR을 연구하는 여러 그룹에서는 DMNPAA를 비롯하여 PR effect를 향상시키기 위해 다양한 chromophore dye를 설계하였다. 그림 26에 제시된 chromophore들은 PR composite의 취약점으로 작용하는 chemical decomposition, phase separation, thermally stability 등의 해결과 diffraction efficiency, response time등의 향상을 위해 여러 group에서 수년동안 연구해온 chromophore dye들로 이로 인해 향상된 property에 관해서는 아래에서 좀더 자세히 소개하겠다.

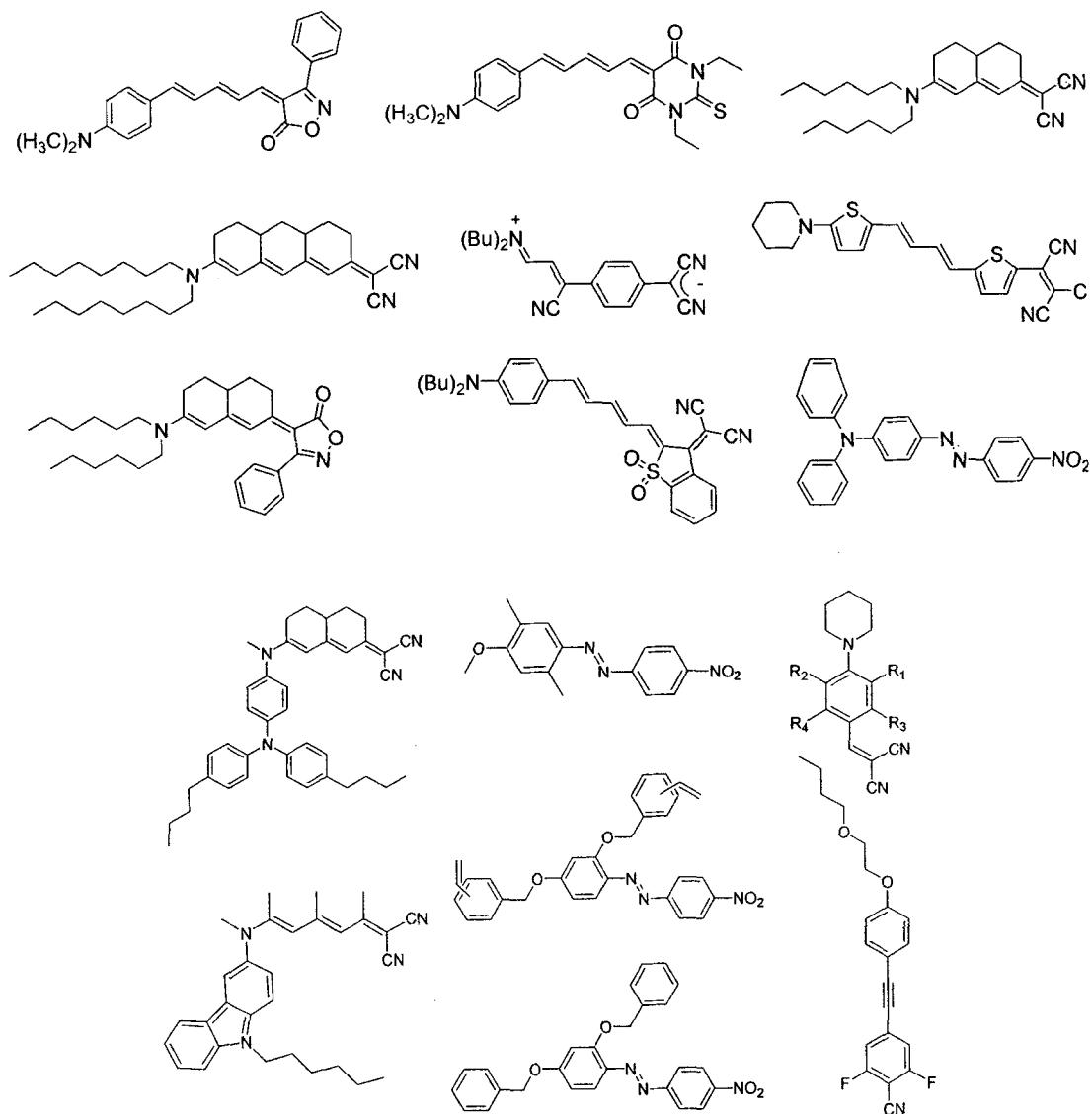


그림 26. Structures of NLO chromophores.

나. Special Properties of Organic Photorefractive Polymers

PR효과를 극대화 시키기 위해서는 PR 물질의 여러 성분들의 흡수특성을 주의깊게 선택해야 한다. 특히 NLO chromophore와 전하수송체(CT; charge transporting agent)는 비선형 광학과 전하이동을 최대화시키기 위해서 높은 농도로 사용하고 있다. PR물질의 여러 성분에 관한 HOMO와 LUMO의 에너지 차이의 최적 에너지 준위를 그림 27에 보였다. 대부분 광전도성물질 또는 NLO chromophore를 함유한 고분자들은 가시영역에서 투명하며 주로 자외선 영역에서 고분자 매질의 HOMO-LUMO 전이가 일어난다.

전하발생체(charge generating agent, CGA)는 최소의 band gap을 가져서 최대 파장에서 흡수가 일어나야 한다. 즉, PR 효과를 극대화 하기 위해 전하 발생체가 먼저 선택적 광흡수가 일어나게 해서 전하를 발생시켜야 한다. 즉, PR효과를 극대화하기 위해 전하발생체가 먼저 선택적 광흡수를 발생시킨 뒤 전하를 발생시켜야 하며, 전하수송체의 광흡수는 그림 27에 보는 것과 같이 전하 발생체보다는 높은 HOMO 에너지 준위를 가진다. 이러한 이유로 PR effect를 극대화 시키기 위해서 PR material의 여러 성분들의 흡수 특성은 주의 깊게 선택되어야 한다.

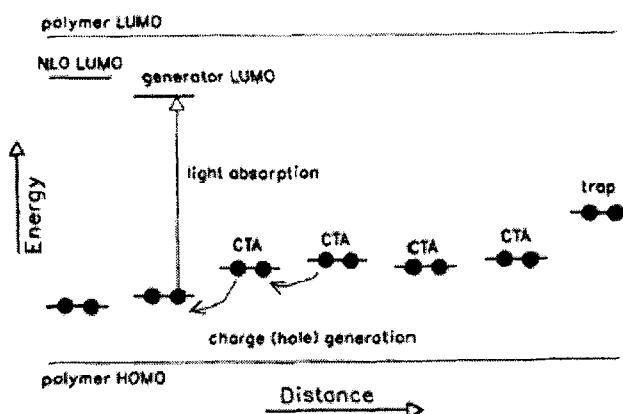


그림 27. Schematic illustration of the location of the relevant energy levels for the various components of a PR polymer in the context of hole generation, transport, and trapping processes. The HOMO-LUMO opticalabsorption of the host polymer, NLO chromophore, and charge generating agent must be at longer and longer wavelengths, respectively. The charge-transfer agent(CTA) is not optically excited, but forms a network for hopping of photogenerated holes to a trapping site.

다. Photorefractive Polymer Materials

PR 유기재료는 그림 28에서 보는 것과 같이 크게 3가지 개념으로 분류될 수 있는데,

첫번째는 비선형 광학재료에 광전도성을 도입하는 것이고,

두번째는 광전도성 재료에 비선형 광학재료를 도입하는 경우,

세번째는 비선형 광학성과 광전도성을 함께 함유하는 경우이다.

두번째 경우처럼 광전도성 고분자 재료에 비선형 광학 색소를 도핑한 system은

Arizona 대학의 Kippelen 그룹뿐만 아니라 대부분의 많은 그룹에서 연구하고 있다.

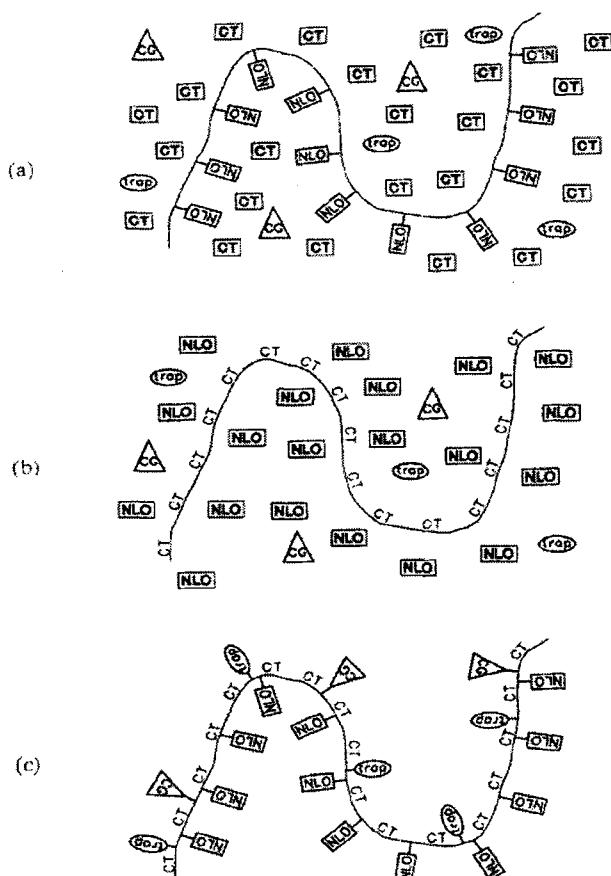


그림 28. Different approaches to creating a photorefractive polymeric material. (a) The nonlinear optical(NLO) property is incorporated into the polymer, while the functional groups responsible for charge generation(CG), charge transport(CT), and trapping are incorporated as guest molecules in the polymer matrix. (b) The CT occurs along the polymer chain the remaining functionalities are incorporated as guest in the matrix. (c) The functional groups responsible for all of the necessary elements are attached to the polymer backbone.

1994년 Kippelen group은 PVK/TNF/DMNPAA/ECZ[33:1:50:16wt%] system을 사용한 광굴절성 실험에서 86%의 회절효율과 200 cm^{-1} 이상의 2BC 이득계수의 값을 발표하여 이슈가 되기도 하였다. 하지만, 이러한 높은 수치가 실제적 응용으로 이어진다는 것을 의미하는 것은 아니다. 실제적 응용에서는 보다 복합적인 조건들이 충족되어야한다.

이러한 복합적 system에서는 NLO chromophore와 전하 수송체의 함량이 많아지면 안전성이 떨어지며, 상분리가 일어나는 등의 문제가 발생하는데 이들 문제는 polymer matrix를 사용할 경우 더욱 커진다. 복합형 system의 또 다른 결점은 전기 광학 응답속도(NLO chromophore의 농도에 비례)와 전하 수송속도(CT의 농도에 의존)의 경쟁관계에 놓인다는 것이다. 이런 문제를 해결하기 위해 2차 비선형 광학 특성과 전하수송 특성을 동시에 지니는 bi-functional 분자를 도입하여 높은 PR효과와 빠른 응답 속도를 동시에 얻을 수 있다.

하지만 이러한 복합형태의 system 역시도 근본적으로 도핑이라는 과정에 의해 dopant들이 polymer matrix에 분산되어 있는, 즉 화학결합이 아닌 상태이므로 dopant의 polymer matrix의 용해성에 한계가 있으며 제조 후에도 dopant들이 서서히 polymer matrix에 빠져나와 물성의 내구성이 문제가 된다. 따라서 모든 기능성 분자들이 polymer 주쇄에 공유 결합한 그림 28(c)와 같은 경우의 PR재료의 합성이 필요하게 되었다.

(1) Doped Materials Based on Nonlier Optical Polymer Host

그림 28(a)와 같은 구조로, 가장 초기에 시도된 전장배열 고분자는 무결정성 고분자에 비선형 광학 분자들을 분산 시킨 필름을 전장에 의하여 배열시킨 Guest-host system이다. 이 system은 소자 작동 온도가 높을 경우는 분극 완화 속도는 더욱 가속되어 버린다. 따라서 높은 유리 전이 온도를 갖는 polymer matrix를 사용하여 분극 완화현상을 최소화하려는 많은 시도가 있었다.

이 system의 단점은 발색단 함유량이 높으면 높을수록 가소화 효과에 의하여 유리 전이 온도가 현저히 낮아지는 것이다. 이러한 system은 PR 연구 초기에는 많은 group에서 연구되었으나, PVK같은 우수한 polymer matrix의 등장으로 polymer에 chromophore를 도핑하는 system으로 전환되었다.

(2) Doped Materials Based on Charge-Transporting Polymer

Guest-host system의 분극 완화를 막고 더욱 높은 활성을 실현하기 위하여 비선형 광학 분자가 측쇄로 결합된 system이다. 기본 구조는 주쇄 고분자에 측쇄로

이음 사슬과 발색단이 화학적으로 결합되어 있는 구조이다. 측쇄형 고분자는 guest-host system에 비하여 비선형 광학 발색단의 결정화, 상분리, 표면이동이 일어나지 않고 함유 농도를 높힐 수 있을 뿐 아니라 발색단의 움직임이 주위의 고분자 사슬에 의하여 제약을 받기 때문에 분극의 완화를 막을 수 있다.

(가) Nonlinear photorefractive polymers

1994년 Kippelen group에서는 PVK를 기반으로 한 photorefractive polymer composite을 발표했다. 이는 그림 29에서 보는 것과 같은 poly(N-vinyl carbazole) (PVK), 2,4,7 trinitro-9-fluorenone(TNF), N-ethylcarbazole(ECZ) 그리고 비선형 chromophore인 2,5-dimethyl-4-p-nitrophenylazoanisole(DMNPA)로 구성되며 이 구조는 guest-host class에 속한다.

이 연구에서 PVK를 기반으로 제안된 composite은 FWM, 2BC에 의해 회절효율과 이득계수를 측정하였는데, DMNPA:PVK:ECZ:TNF(50:33:16:1wt%)의 sample에 61 V/ μ m의 전장을 가하고, 675 nm의 laser를 사용하여 FWM/2BC으로 측정한 결과 86%의 회절효율과 220 cm⁻¹의 이득계수(90 V/ μ m)를 보였다. 그러나 제안된 polymer composite은 inorganic 물질에 비해 여전히 많은부분에서 개선될 필요가 있으며, 특히나 chromophore가 결정화되면서 shelf lifetime이 문제점으로 지적된다. 하지만 높은 mobility를 갖는 photoconductor와 비선형 광학성질을 갖는 유기분자를 설계한 것에 주안점을 둘 수 있다.

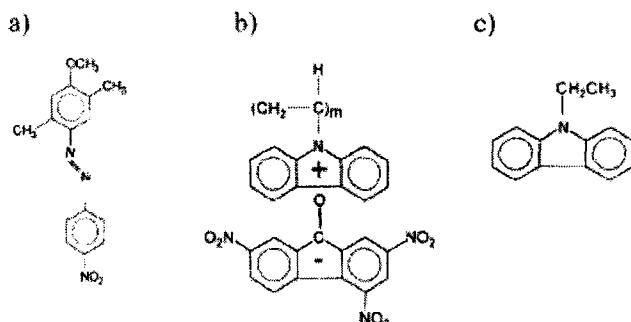


그림 29. Chemical structures (a) 2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazoanisole) (DMNPAA), (b) charge-transfer complex of poly(N-vinylcarbazole) (PVK) with 2,4,7-trinitro-9-fluorenone (TNF), (c) N-ethyl-carbazole (ECZ).

(나) Phase stability of Photorefractive Polymer

DMNPAA:PVK composite은 높은 회절 효율과 높은 2BC이득계수를 갖고 있음에도 불구하고 DMNPAA가 50wt%가 함유 될 시 낮은 shelf lifetime이 문제점으로 지적되었다. 이것을 해결하기 위해 DMNPAA 대신 새로운 chromophore를 사용하여 composite을 구성하였다.

새로운chromophore는 isomeric mixture인 NPADVBB(4-(4'-nitrophenylazo)1,3-di[(3'' or 4''-vinyl)benzyl]benzene)으로 room temperature에서 수 해 동안 보관이 가능하게 되었다. 이 연구에서 사용된 chromophore의 chemical structure는 그림 30에 나타나있다. NPADVBB chromophore를 도핑한 composite은 그림 31에서 보는것과 같은 DMNPAA chromophore composite과 유사한 회절 효율을 갖는 반면에 lifetime(by light scattering experiment)은 DMNPAA보다 우세하다는 것을 그림 32에서 볼 수 있다.

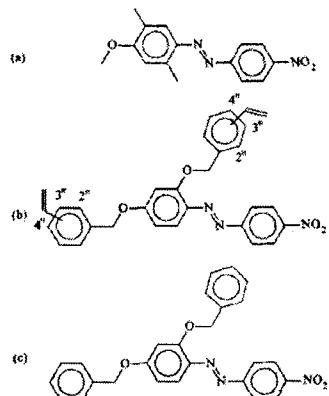


그림 30. Chemical structures of the polar dyes used in this work (a) DMNPAA, (b) NPADVBB, (c) NPDAB.

이 연구로 인해 PVK 기반의 Photorefractive polymer composite은 높은 효율과 2BC이득계수의 성능을 갖고 있음에도 불구하고 낮은 shelf lifetime이 문제점으로 지적되었으나 새로운 chromophore의 사용으로 상온에서 장시간 보존할 수 있다. 이것은 다시 말해 메모리를 저장한 상태에서 오랜 시간 후에도 정보를 readout하는 것이 가능하게 된 것이다.

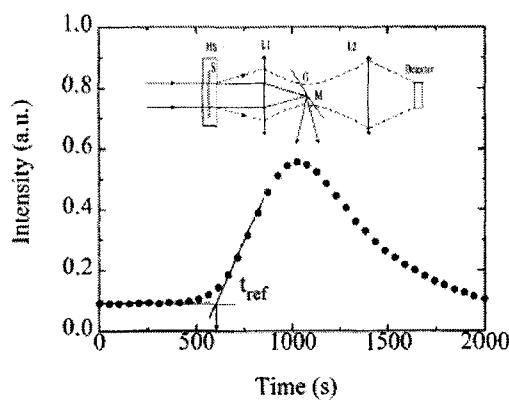


그림 31. Diffraction efficiency as a function of the applied field for samples with composition DMNPAA:PVK:ECZ:TNF(40:39:19:2wt%) and NPADVBB:PVK:ECZ:TNF(40:39:19:2wt%) measured at 633nm.

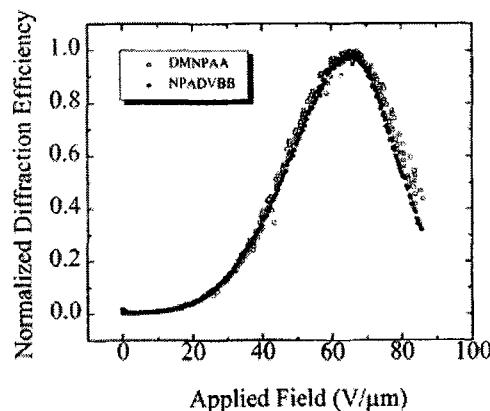


그림 32. Intensity of the scattered light as a function of time for a photorefractive polymer composite with 39% DMNPAA, PVK/ECZ 2/1 at 55%. The reference time for this sample is 9.6mi. Inset: Light scattering setup used for the determination of the sample lifetime. Broken lines: scattered light; HS: hot stage; G: glass slide; L1, L2: lenses; M: small Ag mirror(200μ m diameter); S: polymer composite sample; solid lines: unscattered transmitted light.

(다) Thermally stable high-gain Photorefractive Polymer

높은 회절효율과 2BC 이득계수, 우수한 shelf lifetime에도 불구하고, PVK를 기반으로한 PR composite은 높은 온도에서 polar dye와 apolar PVK matrix 사이에서 phase separation이 발생하게 된다. 이런 문제점을 해결하기 위해 tri-functional chromophore dye인 2-N,N-dihexylamino-7-dicyanomethylidenyl-3,4,5,6,10-pentahydronaphthalene (DHAD-MPN, 그림 33)를 도핑함으로서 보다 polar한 polymer-plasticizer matrix를 설계하여 thermally stability를 증가시켰다.

Photoconductor polymer로 PVK 대신 poly(methyl methacrylate -co-tricyclodecylmethacrylate-co-N-cyclohexylmaleimide-co-benzyl methacrylate) (PTCB)를 기반으로 한 DHADC-MPN:PTCB:DIP:TNFDM (37.6:49.7:12.5:0.18wt%) PR composite은 36 V/ μ m의 전장을 걸었을 때 external diffraction efficiency가 78%였으며, 50 V/ μ m 전장에서 225 cm⁻¹의 높은 이득계수를 보였다. 그림 34에 DHADC-MPN과 같은 tri-functional dopant로 conjugation length나 acceptor의 세기 를 증가시킨 유도체들의 구조를 보인다.

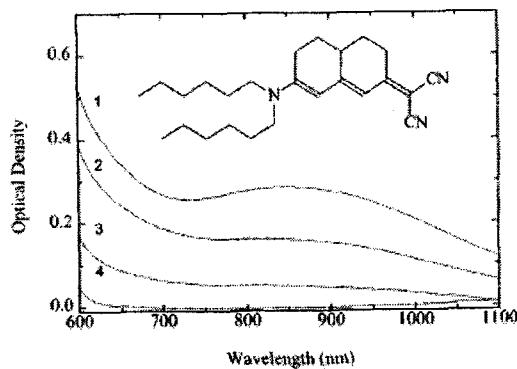


그림 33. Optical density of samples 1-4 recorded vs a reference sample that did not contain dye or sensitizer. The inset shows the molecular structure of DHADC-MPN.

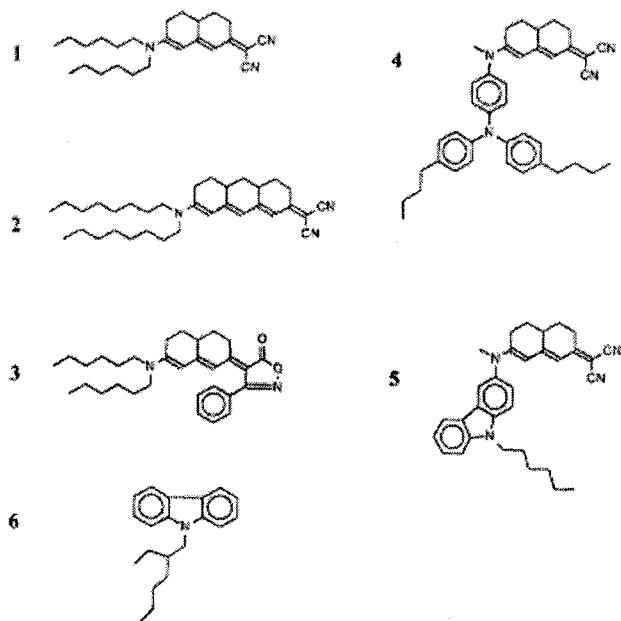


그림34. Molecular structure of the molecules used: (1) 2-diethylamino-7-dicyanomethylidene-3,4,4a,5,6-pentahydronaphthalene (DHADC-MPN); (2) 2-(3H)-dicyanomethylidene-7-dioctylamino-4,4a,5,6,10,10a-hexahydroanthracene; (3) 2-diethylamino-7-(3'-phenylisoxazol-5'-on-4'-ylidene)-3,4,4a,5,6-penta hydronaphthalene; (4) 2-N-methyl-N-(9'-hexylcarbazol-3'-ly)-7-dicyanomethylidene-3,4,4a,5,6-pentahydro naphthalene; (6) 9-(2'-ethylhexyl)carbazole(EHCZ).

(라) Highly efficient Photorefractive Polymer-dispersed Liquid Crystal

광굴절 효과를 재현하기 위해서 무기물과 유기고분자 뿐만 아니라 crystal, glasses, nematic liquid crystal, sol-gel, polymer-dispersed liquid crystal 등과 같은 다양한 방면으로 연구가 진행되었다. 고분자는 high sensitivity, large dynamic range, high resolution, relatively fast response time 등과 같은 PR에 적합한 특성과 저가로 제조가 가능한 장점을 갖고 있으나 poling을 하기 위해 높은 전장을 걸어줘야 하는 단점이 있다. 이런 단점을 해소하기 위해서 낮은 전장에도 orientational effect를 보이는 bulk nematic liquid crystal PR material을 도입했다. 기존의 bulk nematic liquid crystal PR의 경우 낮은 전장에서 높은 회절효율을 보이기 하지만 resolution이 떨어지며 response time이 수분에 이른다. Polymer matrix PMMA와 PVK에 각각 nematic liquid crystal과 chromophore dye를 도핑한 sample에 대해서 각각 FWM실험을 하여 그림 35와 같은 데이터를 얻었다.

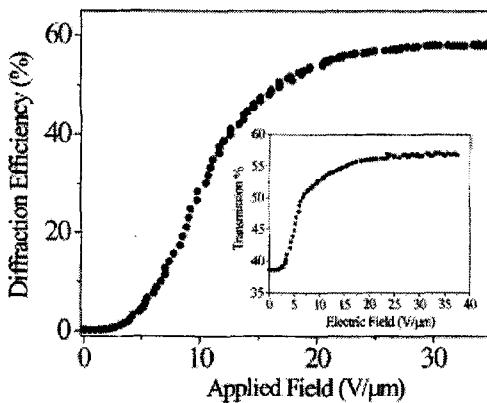


그림 35. Diffraction efficiency vs applied field measured in a $53\mu\text{m}$ thick sample of TL202:PMMA:ECZ:TNFDM(40:42:17:1wt%) at 633nm and at a grating spacing of $3\mu\text{m}$. The inset shows the variation of transmission vs applied field.

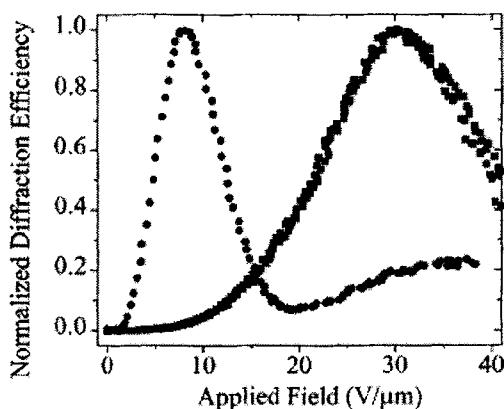


그림 36. Nomalized diffraction efficiency vs applied field measured in $105\mu\text{m}$ thick sample of the polymer-dispersed liquid crystal TL202:PMMA:ECZ:TNFDM and the photorefractive polymer DHADC-MPN:PVK:ECZ:TNF.

PMMA를 기반으로 한 polymer-dispersed liquid crystal PR composite은 $105\mu\text{m}$ thick smaple에서 100%(8 μm전장)에 가까운 회절효율과 10 V/μm의 전장에서 136 cm⁻¹의 2BC이득계수를 갖는다.(그림 36) 또한 그림 37에서 보는것과 같이 polymer matrix의 낮은 transport property로 인해 문제시 되는 response time을 100ms scale로 향상시켰다. 즉, polymer-dispersed liquid crystal PR composite(PDLCs) 은 낮은 전장에서 높은 transmission과 높은 회절효율 그리고 0.1 s scale의 response time등 기존 polymer PR composite에 비해 향상된 property가 관찰됐다.

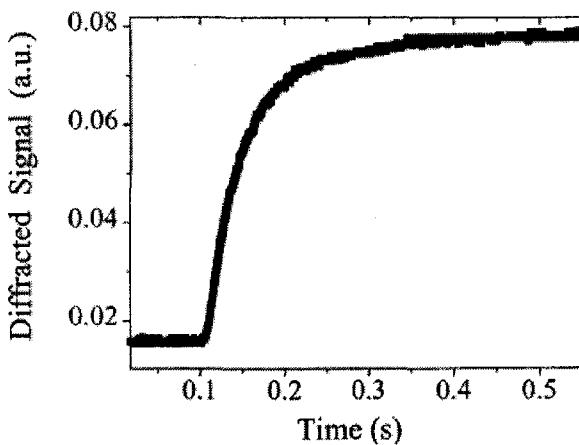


그림 37. Buildup of the diffracted signal from a $53\mu\text{m}$ thick sample of TL202:PVK:TNF at 633nm and at a grating spacing of $3\mu\text{m}$. Following the turning on of one of the two writing beam.

(마) Direct observation of orientation limit in a fast photorefractive polymer composite

Fluorinated cyano-tolane(FTCN) chromophore를 PVK에 도핑하여 charge generation과 transport property를 향상시킴으로서 기존의 chromophore를 사용한 PR composite보다 빠르게 반응하는 PR composite을 제안하였다. FTCN chromophore는 그림 38에서 보는 것과 같이 visible region에서는 absorption이 없기 때문에 원하는 spectral range에 선택적으로 sensitizer를 넣어주는 것이 용이하며, 상온에서 장기간 동안 phase separation이 없다.

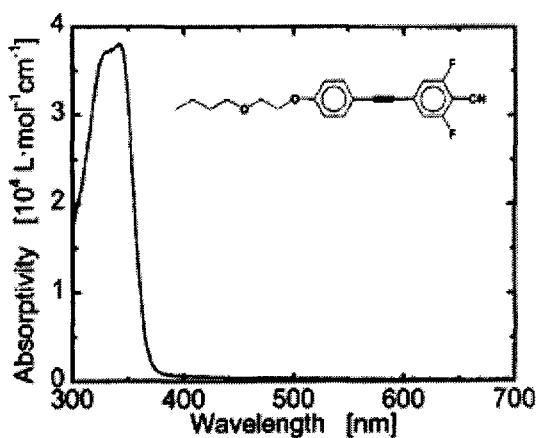


그림 38. The structure of FTCN, and its molar absorptivity measured in a 10-5M chloroform solution.

FTCN/PVK PR composite의 회절효율은 24%(at 95 V/ μ m)이고, 2BC 이득계수는 98 cm⁻¹이며, photorefractive response는 4 ms로 기존 PR composite에 비해 우수하다.

(b) PVK-based photorefractive polymer composites doped with fluorinated styrene chromophores

Fluorination의 정도가 다른 9개의 anisotropic chromophore를 합성하여 chromophore의 ionization potential이 charge-transfer complexation에 미치는 영향에 대한 연구에서는 TNFDM/ECZ, PVK/chromophore간의 charge-transfer complexation시 ionization potential과 C₆₀의 농도가 grating buildup time에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 표 2는 사용된 9개의 anisotropic chromophore의 Tg 및 extinction efficiency를 나타내고 있다.

합성된 chromophore의 ionization potential은 cyclic voltammetry로 측정하였으며, 이에 대한 결과는 표 3에 나타나있다. 표 3에서 보는 것과 같이 fluorination이 증가할수록 anodic oxidation과 cathodic reduction의 wave shift는 높은 potential을 갖는다.

이 system은 Electron-rich carbazole group을 갖고 있는 charge-transfer complex form 형성함으로서 일반적으로는 sensitizer와 hole transfer agent 사이에서 발생하여야 하나 anisotropic chromophore와 TNFDM 사이에서 electron rich ligand에서 electron poor ligand로 electron이 옮겨 가면서 charge separation과 generation이 시작됨으로 complexation된다는 것을 보여준다.

표 2. Glass transition temperatures and extinction coefficients at 633nm of the prepared PVK-ECZ-chromophore mixtures. Mixtures T1-T9 and C1-C9 had a composition of PVK-ECZ-chromophore 2:1:1wt. ratio. T10 and C10 had composition PVK-ECZ 3:2wt. ratio. TNFDM was present in 0.25wt%, C60 1wt%

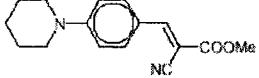
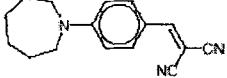
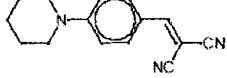
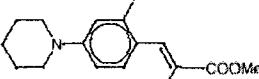
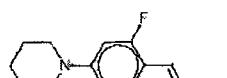
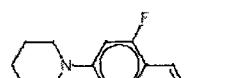
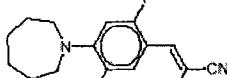
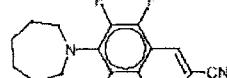
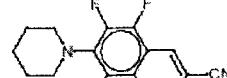
Chromophore structure	Chromophore number	TNFDM sample number	$T_g/^\circ\text{C}$	$\epsilon_{633}/\text{cm}^{-1}$	C ₆₀ sample number	$T_d/^\circ\text{C}$	τ/ns
	1	T1	35	29	C1	36	-
	2	T2	33	32	-	-	-
	3	T3	30	33	C3	34	-
	4	T4	35	28	C4	35	-
	5	T5	33	31	C5	35	-
	6	T6	40	30	C6	37	-
	7	T7	36	29	C7	35	-
	8	T8	40	27	C8	45	-
	9	T9	40	25	C9	38	-
None	None	T10	55	30	C10	60	-

표 3. Positions of the anodic oxidation($E_{p.a}$) and cathodic reduction($E_{p.c}$) current peaks observed in the cyclic voltammograms, referenced vs. the NHE

Chromophore	$E_{p.a}/\text{mV}$	$E_{p.c}/\text{mV}$
1	1390	-1220
2	1500	-1230
3	1510	-1060
4	1540	-1160
5	1630	-1090
6	1710	-990
7	1730	-860
8	1890	-780
9	1910	-790

(3) Fully Functionalized (Single component) Polymer

Guest-host system의 경우 doping이라는 과정에 의해 dopant들이 polymer matrix에 분산되어 있는 즉, 화학결합이 아닌 상태이므로 dopant들이 polymer matrix에 용해되는데 한계성이 있으며, 제조 후에도 dopant들이 서서히 고분자 매질에 빠져 나와 물성의 내구성이 문제가 된다. 이런 문제를 해결하기 위해 초기에 제시된 것이 polymer backbone에 각각의 성질을 갖는 기능단을 도입함으로써 phase separation같은 문제점을 해결하고자 했다. 하지만 기능단의 양 말단이 polymer backbone에 결합된 형태이므로 poling 전후에 chromophore의 움직임이 상당히 제약을 받게된다. 즉, poling은 어려우나 완화는 잘 일어나지 않는 특징이 있다. 하지만, 전반적으로 강직한 chromophore가 backbone에 결합되어 있기 때문에 용해도가 낮은 것이 단적으로 지적된다.

초기애 Methacrylate / acrylate form polymer backbone에 carbazole과 tricyanovinyl-carbazole(TCVK)을 도입함으로써 multifunctional PR polymer matrix(그림 39)를 제조하고자 하였다. 이 system은 polymer 자체가 photo conductivity와 electro-optic effect를 가짐으로써 NLO chromophore를 도핑하였을 시 야기되는 phase separation을 해결할 수 있으며, 높은 Tg를 갖고 있기 때문에 결과적으로 높은 poling stability를 야기시킨다. 반면에 poling시 높은 전장을 걸어줘야 하는 문제점이 도출되었다.

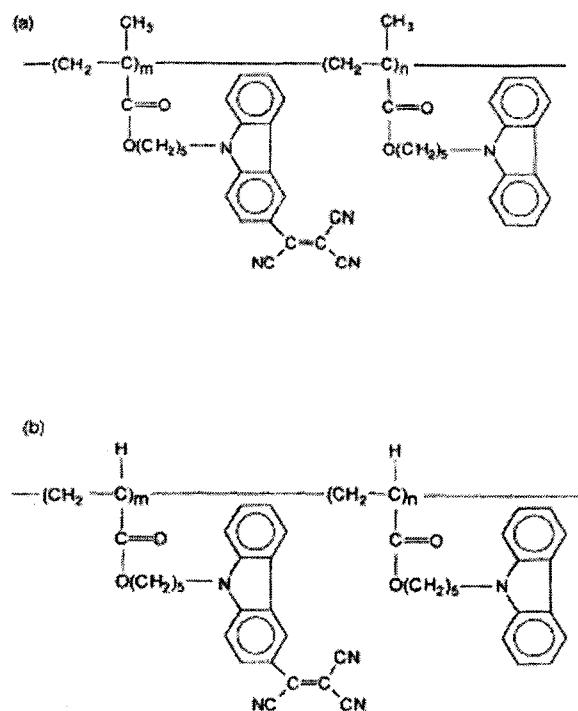


그림 39. Structure of the carbazole-tricyanovinyl-carbazole(PVK-TCVK) polymer (a) Methacrylate form (b) acrylate form.

제3절 이광자 흡수 소재

1. 비선형광학과 이광자 흡수

비선형광학은 일반적으로 강한 빛(강한 전기장)에 의해 유도된 매질에서의 광학적 성질이 비선형적으로 변화하는 것을 말한다. 이때 가해지는 빛의 세기가 고출력일 때에 나타나므로 1960년대 초 레이저가 개발된 이 후부터 비선형광학에 대한 실험들이 실행되기 시작했다.[72] 유기 물질에서의 비선형 광학현상을 미시적 관점으로 살펴보면 국소 전기장 E 의 존재하에 유도된 분자 쌍극자 모멘트(μ_i)는 식(3)과 같다.

$$\mu_i = \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}E_jE_k + \gamma_{ijkl}E_jE_kE_l + \dots \quad (3)$$

여기서 α 는 선형분극률, β 와 γ 는 각각 이차 및 삼차 초분극률로서 비선형성의 원인이 된다. β 값은 분자구조가 비점대칭이어야 하고, 여기서 쌍극자 모멘트가 클 수록, 전하의 이동거리가 길수록 더 높은 값을 가질 수 있다. 위에서 본 미시적 관점 외에 관찰이 이루어지는 거시적 관점에서 살펴보면 전기장 E 에 의해 유도된 물질의 분극 P 는 식(4)와 같이 표현된다.

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (4)$$

식(4)에서 $\chi^{(1)}$ 은 선형감수율을, $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 는 각각 이차 및 삼차 비선형감수율을 나타내며 그 이상 차수의 감수율은 값이 매우 작아 큰 의미를 가지지 않는다. 여기서 $\chi^{(2)}$ 는 이차 조화파 발생, 선형전기광학 효과, 주파수 혼합과 같은 2차 비선형광학과 관련되고, $\chi^{(3)}$ 은 비선형 전기광학효과 (Kerr 효과), 4파 혼합, 이광자 흡수 등 의 3차 비선형 광학 현상들과 연관을 갖는다. 위의 식(2)에서 $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(4)}$ 와 같은 짹수 항들은 공명과정에 기여하지 않으므로 이광자 흡수는 $\chi^{(3)}$ 항의 효과로 얻어진다. $\chi^{(3)}$ 는 물질의 비선형굴절률 $\chi^{(3)}_{\text{real}}$ 과 비선형 흡수 $\chi^{(3)}_{\text{imag}}$ 의 합이 된다. 같은 파장의 광자를 이광자 흡수의 경우 에너지 흡수 속도는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\frac{dW}{dt} = \frac{8\pi^2 w}{n^2 c^2} I^2 \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (5)$$

여기서 n 은 굴절률을 나타낸다. 이광자 흡수가 빛의 세기의 제곱에 비례하므로 이광자 흡수 광중합에 의한 미세 소자 제작에 있어서 높은 3차원적 해상도를 부여 해주는 중요한 근거가 된다. 즉 빛의 파장을 한 변으로 하는 정육면체의 부피안에 국한되어 이광자 흡광이 일어나고 조금만 벗어나도 이광자 흡광이 일어나지 않게 되기 때문이다. 어느 물질의 이광자 흡광 능력의 척도인 이광자 흡수 단면도는 다음과 같이 정의된다.

$$\frac{dn_{\text{photon}}}{dt} = \sigma_2 N F^2 \quad (6)$$

여기서 dn_{photon}/dt 는 시간당 흡수된 광자의 수이고 N 은 흡수 분자의 밀도이고

F 는 $F=I/h\nu$ 로 나타내는 광속이다. $dW/dt = (dn_{photon}/dt)h\nu$ 를 이용하면 식(6)에 따라서 이광자 흡수단면도 σ_2 (cm^4/GW)는 다음과 같이 표시된다.

$$\sigma_2 = \frac{8\pi^2 h\nu^2}{n^2 c^2 N} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (7)$$

분자 이광자 흡수 계수 β (cm/GW)와 σ_2 와의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\beta = \sigma_2 N_o = \sigma_2 N_A d_o 10^{-3} \quad (8)$$

여기서 N_o 는 분자 밀도(cm^{-3})를 의미하며 N_A 는 Avogadro수를, d_o 는 물농도를 말한다. 또한 이광자 흡수단면도 σ_2 에 입사된 광자의 에너지($h\nu$)를 곱한 σ_2' ($\text{cm}^4 \text{sec/photon molecule}$)로 나타낼 수 있다. 이광자 흡수단면도는 그 화합물의 이광자 흡수활성도를 보여주는 바로미터로서의 의미를 갖는다.

2. 이광자 흡수단면도의 측정

가. 비선형 투과법(nonlinear transmissivity)

이 방법은 투과된 빛의 세기를 입사된 빛의 세기의 합수로 측정하는 것이다. 이 관계는 비선형흡수가 일어나지 않으면 선형적이다. 만일 비선형적 투과변화가 이광자 흡수만에 의한 것이라면 비선형투과 T_i 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$T_i = \frac{I_o}{I + I_o L \beta} \quad (9)$$

여기서 I_o 는 입사광의 세기, L 은 시료용기의 두께, β 는 TPA coefficient이다. 식 (9)는 입사빔의 횡단면의 빛의 분포가 일정하다는 가정이 포함되어 있다. 매체에서 횡단면의 빛의 세기는 Gaussian 분포를 가지고 시료근처에 초점이 맞춰지는 것을 고려하면 T_i 는 다음과 같은 식으로 변형된다. [73]

$$T_i = \frac{I_o \ln(1 + I_o L\beta)}{I_o L\beta} = \frac{\ln(1 + I_o L\beta)}{I_o L\beta} \quad (10)$$

비선형 흡수계수는 주어진 시료에 대해 I_o 에 무관해야 하지만 excited state absorption이나 3광자흡광과 같은 다른 부가적인 비선형 흡광 과정이 존재하면 더 이상 β 는 일정한 값을 보이지 않을 것이다. Reinhardt 등은 실험오차범위 안에서 β 값이 일정한 것을 확인했다.[74] 이렇게 얻어진 β 를 식(8)에 적용하여 이광자 흡수단면도 σ_2 를 얻을 수 있다.[75]

나. 이광자 형광 측정법(two-photon-induced fluorescence)

이 방법은 형광의 세기가 조사되는 빛의 세기의 그 비선형의 차수에 비례한다는 개념에서 출발한다. 선형적 흡광이 무시되는 경우에 주어진 시간에 이광자 흡수로 인한 매체에서의 빛의 감소는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dI}{dz} = -\beta I^2 \quad (11)$$

z 는 빛의 진행방향이고, β 는 이광자 흡수계수이다. 식(9)를 광속($F=I/h\nu$, 단위시간과 면적당 광자의 수)으로 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\frac{dF}{dz} = -\beta h\nu F^2 \quad (12)$$

단위 시간 및 단위 부피당 흡수된 광자의 수 $n_{ph}^{(2)} = dF/dz$ 이고, 만일 이광자 흡수단면적이 $h\nu\beta/C$ (C 는 용액에서의 분자의 수밀도)로 정의되면 $n_{ph}^{(2)}$ 는 $F^2\sigma_2 C$ 와 같게 된다.[76]

여기된 분자의 수는 간단히 $1/2 n_{ph}^{(2)}$ 이 되고, 이 때 이광자 여기가 일어난 후에 가장 낮은 여기 Singlet 상태가 되고 거기에서 바닥상태로 떨어지며 형광을 낸다면 단위 시간당 방출되는 광자의 전체 밀도, $n_{(2)f}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$n_{fl}^{(2)} = \frac{1}{2}\eta n_{ph}^{(2)} F^2 \delta C \quad (13)$$

여기서 η 는 이 방출과정의 quantum yield이다. 이 방법에서 PMT에 모여진 신호의 세기 $S = \Phi \langle n_{fl}^{(2)} \rangle$ 를, Φ 는 실험장비의 전형광모집의 효율을, $\langle \rangle$ 는 레이저펄스에 걸친 평균값을 이야기한다. 이차의 시간적인 항을 도입하면, $g(2) = \langle F^2(t)/F(t) \rangle^2$, S 는 다음과 같이 표현 된다.

$$S = \frac{1}{2} \eta \phi g^{(2)} F^2 \delta C \quad (14)$$

조사하려는 시료의 η_2 은 그 값이 알려진 기준물질을 사용하여 다음의 식(15)를 통해 얻어진다. 여기서 r 과 s 는 기준물질과 시료물질을 각각 나타낸다.

$$\delta_s = \frac{S_s \eta_r \Phi_r C_r}{S_r \eta_s \Phi_s C_r} \delta_r \quad (15)$$

다. Z-scan 법

이 방법은 Sheik-Bahae 등에 의해 개발되어 시료의 비선형흡수계수(β)를 얻는 유용한 기술이다.[77] 그림 40에 Z-scan 실험장치의 개요와 스펙트럼을 나타내었다. 레이저 빔이 z축을 따라 진행하면서 초점 Z_0 에서 빛의 세기가 가장 높아지고 그 초점에서 벗어나게 되면 빛의 세기가 줄어들게 된다. 이 때 시료를 z축을 따라 움직이게 되면 시료를 통과하는 빛의 세기에 변화를 주는 것과 같은 효과가 있다. 시료가 초점 가까이 가게 되면 빛의 세기가 강해져서 비선형흡수가 일어나게 되고, 초점에서 멀어지면 빛의 세기가 낮아서 비선형흡수가 일어나지 않게 된다. Z축을 따라 시료의 위치변화에 대한 함수로 시료를 통과한 상대투과를 연속으로 기록하면 $x^{(3)}$ 의 $x^{(3)}_{real}$ (굴절률 변화)와 비선형 흡수 $x^{(3)}_{imag}(\beta, \text{빛의 세기에 비례하는 흡수계수})$ 에 관한 중요한 정보를 제공한다. 그림 40b의 윗 쪽에 굴절률만 변화하는 순수한 용매의 전형적인 신호의 모양이 있고 그림 40b의 아래에 강한 이광자 흡수를 나타내는 특징적인 V자 모양의 신호모양을 나타내었다. 비선형투과법에서와 마찬가지로 투과와 세기의 상관관계를 통해 식(10)을 이용하여 β 값을 구하고 식(8)로부터 이광자 흡수단면값 (η_2)을 구할 수 있다.

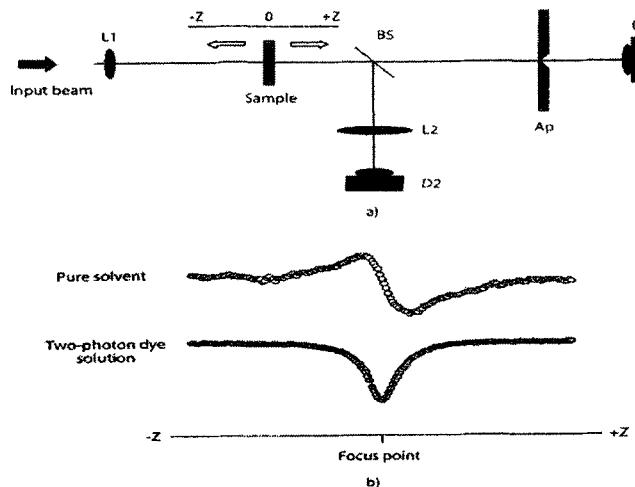


그림 40. a) Experimental set up for femtosecond z-scan. BS: beam splitter; L1, L2 : lenses; D1, D2: photo-detectors. b)Typical shapes of signals of pure solvent and non-linear dye solution.

3. 이광자 유기 물질의 설계와 새로운 TPA 유기색소들

1971년 Rapp 등과 Rentzepis 등이 유기 색소 Rodamine 6G과 Rodamine B 등에서 이광자 형광을 관찰하였다. [78, 79] 그 후 몇몇 색소들을 대상으로 간간이 실험이 수행되었으나 실제적인 응용과 더불어 조직적인 연구가 시작된 것은 1990년을 전후해서이다. 이광자 흡수현상의 실제적인 응용을 위해서는 무엇보다 높은 이광자 흡수횡단면도를 가진 유기색소들이 요구되었고, 앞 장에서 살펴본 바와 같이 이광자 흡수유기색소가 관심을 끌게 되면서 자연히 구조와 이광자 흡수단면도의 상관관계를 체계적으로 확립하고자 하는 연구들이 많이 시도되었다. 최근에 여러 연구그룹에서 다양한 전자주계(D)와 전자받계(A)들이 중앙의 연결고리(π -center)에 대칭적이거나 비대칭적으로 연결되고 공액을 이룬 유기색소들에 관해 어느 정도 체계적인 연구들을 수행하였다. 여기서는 Reinhardt와 Prasad 등과 Albota와 Perry등의 두 그룹의 연구결과들을 간략하게 소개하고 비교해 보고자 한다. 아직까지 TPA활성에 관한 절대적인 평가방법이 확립되어 있지 않으므로 서로 다른 그룹의 연구 결과들을 비교 할 때에 그 측정방법을 확인하는 등 세심한 주의가 요구된다. 같은 물질이라도 측정방법과 측정조건(측정파장, 레이저펄스길이, 용매, 농도 등)에 따라 이광자 흡광단면값이 영향을 받기 때문이다. 일반적으로 피코초의 경우 나노초일 때보다 더

작은 값을 보인다. 여기서는 필요한 경우 연구자들이 사용한 측정조건들을 언급하였다.

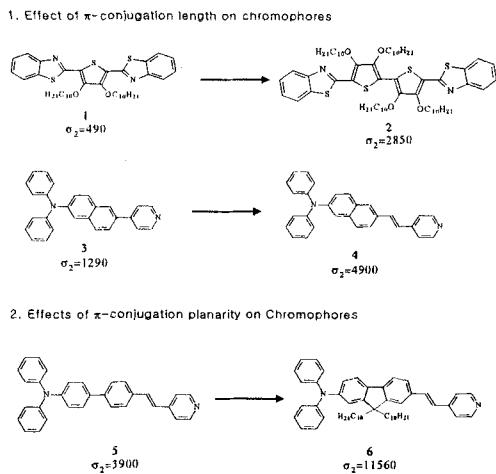


그림 41. chemical structures and optical properties (GM) of chromophores developed by Reinhardt et al. (ref. 80)

먼저 뉴욕주립대의 Prasad 등과 U.S. Air Force 연구소의 Reinhardt 등은 플로렌계와 티오펜계의 유도체들을 합성하였다.[80] 이광자 흡광활성에 미치는 두 가지 효과들을 보기위해 그림 41에서 보여주는 것과 같은 구조들을 합성하였다. 중앙에 π 골격의 가지고 양쪽 끝에 전자받게로 헤테로고리그룹이 대칭적으로 연결되어 있는 형태 (A- π -A) 와 중앙 π -다리를 중심으로 전자주게와 전자받게가 비대칭으로 (D- π -A, A- π -D) 연결된 분자들을 기본으로 두 가지의 효과를 연구하였다. 하나는 π -conjugation의 길이를 변화시키는 것이고, 두 번째는 π -conjugated 그룹들을 바꾸는 것이다. 이러한 변화에 따른 이광자 흡수단면값(σ_2)중에서 화합물6이 가장 큰 σ_2 값을 보였다. 그들의 구조변화에 따른 σ_2 에 대한 효과들을 정리하면 다음과 같은 이광자 흡광을 높일 수 있는 유기색소의 분자구조에 대한 세 가지의 정성적인 기준을 이끌어 낼 수 있다.

- (1) 이중결합이나 폐닐기를 통해 π -conjugation을 길게 한다.
- (2) 중앙의 π 골격을 평면성을 증가시킨다.
- (3) 중앙의 π 를 중심으로 양쪽 끝에 비대칭적으로 연결시킨다.

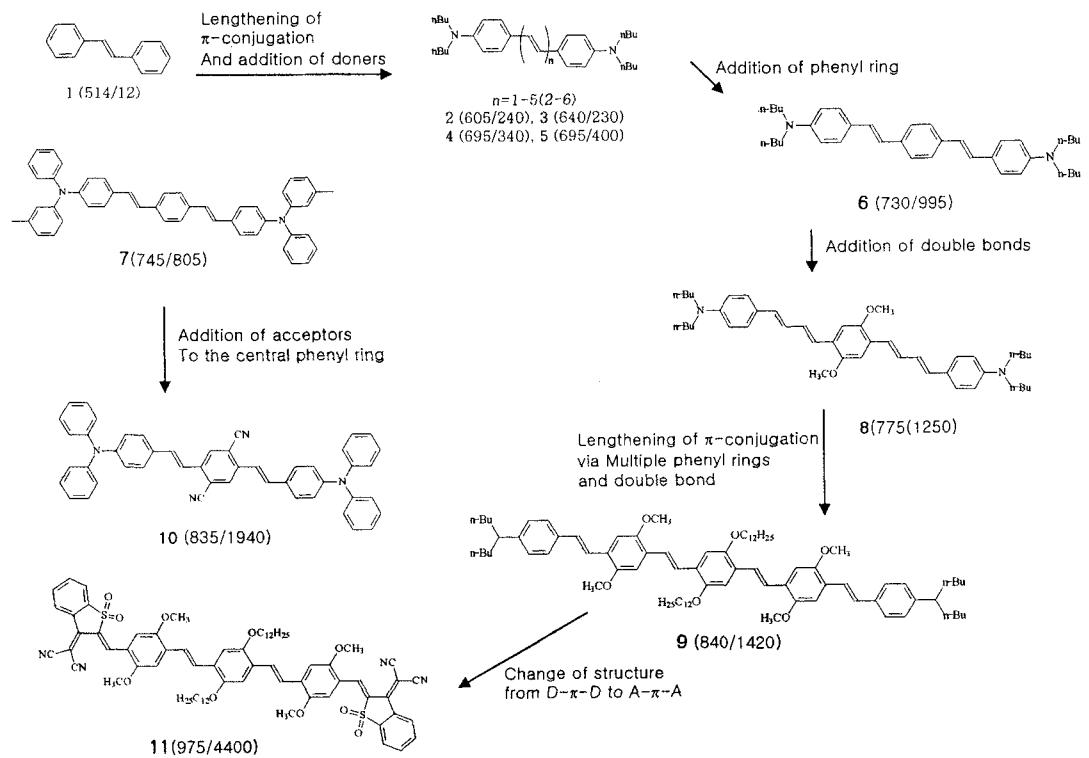


그림 42. Chemical structures and optical properties($\lambda^{(2)}_{\text{MAX}}$, nm/ σ_2 , GM) of chromophores developed by Rumi et al. (ref. 56, 81).

또한 Albota와 Perry 등은 중심 π -center로 trans-Stilbene을 사용하여 D- π -D의 구조에 대하여 π -conjugation의 길이의 변화와 더불어 π -conjugation의 페닐그룹 옆에 대칭으로 전자반계 또는 전자주계가 연결 되었을 때와, 양쪽 끝의 전자반계의 세기를 변화시켰을 때의 이광자 흡수활성에 미치는 효과들을 실험과 이론적인 계산을 통해 연구하였다. [56, 81] 그 구조와 광학적 측정결과들을 도식화하여 그림 42에 나타내었다. 먼저 π -center의 길이가 길어질수록 또 이중결합(Vinyl)보다 페닐고리가 있을 때 σ_2 가 향상되는 것을 알 수 있다. 화합물 7과 8을 보면 π -center 페닐그룹에 전자반계가 있을 때에 이광자 흡수단면값 σ_2 이 2배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 화합물 6과 7을 비교해보면 전자주계의 정도가 커지면 σ_2 이 더 커지는 것을 확인할 수 있다. 이 것은 이광자 흡수를 통해 여기될 때 양 끝에 있는 전자주계로부터 중심 π -conjugation으로의 분자 내 전하이동의 거리와 전하의 크기와 이광자 흡수단면도가 밀접한 관계가 있다는 것을 말해준다. 이들은 또한 반 경험적인 계산방법을 통해 이광자 흡수 과정에서 여기서 큰 transition dipole

moment를 갖는 것이 큰 이광자 흡수단면값과 밀접한 관계가 있다는 것을 보여주었다. 그들은 이 연구를 바탕으로 TPA유기색소의 이광자 흡수단면도를 향상시킬 수 있는 다음과 같은 구조적인 기준들을 제시하였다.

- (1) π -conjugation의 길이를 길게 한다.
- (2) 전자주계의 전자 주는 정도가 커야 한다
- (3) π -conjugation내의 폐닐고리에 전자받게가 있는 것이 좋다.
- (4) 전자주계가 π -center 양쪽에 대칭으로 연결되어 있다.

이들은 파장영역 430~700 nm 와 730~2000 nm에 걸쳐서 이광자 유도형광법으로 나노초와 피코초에서 각각 Φ_2 를 측정하였다.

위에서 소개한 두 그룹간의 결론들이 부분적으로 일치하지 않는 것은 결국 이 광자 활성을 결정하는 어떤 다른 요인이 있을 수 있다는 것을 시사한다. 최근에 한 남대에서는 π -center로 dithienothiophene(DTT)를 사용한 새로운 이광자 흡수 물질들을 합성하였다.[82] 이 유기색소들은 플루오렌계 화합물보다 10배 이상 큰 Φ_2 값을 보였다(표 4의 3과 4). 이것은 전자주계의 유사성을 고려해 볼 때 π -center의 성격이 유기색소들의 이광자 흡수활성을 높이는데 중요한 역할을 한다는 것을 말해 준다. 황을 포함하는 DTT가 π -center인 유기색소의 높은 이광자 흡광 특성에 대한 더 체계적인 연구가 필요하다. Blanchard-Desce 등은 π -center로 Dihydrophenanthrene을 가지고 양쪽에 전자주계와 전자받게가 각각 대칭적으로 연결된 새로운 유기색소를(표 4의 5와 6) 합성하여 보고하였다.[83] 이들질의 이광자 흡광단면값의 극적인 향상은 DTT와 같이 π -center가 평면성과 단단한 구조를 가지고 있고 π -electron 의 광범위한 비편재화 때문인 것으로 해석된다. 전자주계의 세기가 크고 대칭적으로 연결된 것이 더 높은 값을 보였다. ICONO'7에서는 이들 분자의 길이의 확장과 전자주계와 받게와 그들의 위치를 바꿈으로써 높은 이광자 활성을 보이는 화합물 13을 보고 하였다. 또한 Marder 그룹에서도 D-A- π -A-D, D-A-D-A-D, D-D-A-D-D 의 모양을 가지는 색소들을 합성하고 그들의 이광자활성들을 조사하여 그 중 D-D-A-D-D 구조를 가지는 화합물 14가 가장 높은 활성을 보인다고 발표하였다. Belfield 등은 플루오렌을 π -중심으로 하는 D- π -A 구조의(표 4의 7) 높은 Φ_2 값을 갖는 유기색소를 보고하였다.[84] 최근에 전자 받게로 oxadiazole과 같은 헤테로고리 구조를 가지고 π -center로 stilbene을 결합하여 Prasad그룹에서 새로운 유기색소를 보고하였다.[85] 이들은 다중가지구조를 가진 새로운 유기 분자로 표 4의 8과 7화합물을 합성하였고 그 구조와 광학성질을 표 4에서 볼 수 있다. 이것은 가지의 수를 변화시키거나 연결되는 유기색소단위를 대칭적 또는 비

대칭적으로 연결시켜서 유기색소 자체를 다양하게 변화시켜가면서 다양한 응용이 가능하므로 유기색소 설계에 새로운 가능성을 보여준다. Zhang과 Lui 등은 서로 흡수를 일으키는 파장영역이 다른 유기색소들을 공액 되지 않도록 중간에 알킬에테르 spacer를(표 4의 10) 통해 연결시켜 확장된 영역에서 이광자 흡광을 할 수 있도록 하는 연구도 시도되었다. [86] 중국의 Pan 등은 산소와 황의 전기음성도의 차이에 기초한 D-π-A-π-D형의 새로운 유기색소를 합성하여 높은 Φ 값을 보이는 것을 보고하였다. [87] 이 것은 표 4의 12 화합물로 흡광측정시 용매를 싸이클로헥산을 사용할 때보다 극성이 큰 용매인 아세토나이트릴을 사용할 때 더 큰 값을 보였다. 이 외에 유기색소 주변에 덴드리머를 붙여서 유기색소의 용해도를 향상시킴과 더불어 이광자 흡광현상을 사라지게 하는 자가뭉침현상을 줄이려는 연구도 이루어지고 있다. [23] 이외에도 이광자 흡광을 보이는 중합체들도 연구되어있다.

최근 고려대학교의 진정일 교수팀은 PPV를 골격으로 하는 공액을 이론 고분자 물질을 합성하여 이광자 특성을 조사하여 보고하였다. [88, 89] PPV골격 중합체에서 는 결 사슬그룹이 고분자사슬에서의 광학적 상호작용에 미치는 영향과 효과적인 분자내의 π 전자의 공액의 길이가 이광자 흡광 성질에 차이를 만드는 중요한 역할을 한다. 이 유도체들은 ns와 fs 레이저 펄스로 여기 될 때 강한 이광자 pumped up-conversion emission 을 보여 주었다. 대표적인 중합체들의 구조와 광학성질의 그림 43에(잘 알려진 EL물질인 MEH-PPV를 같이 포함) 나타내었다.

얼마 전 미국의 Perry 등은 최근에 은의 나노입자 프랙탈 클러스터에 유기색소를 골격으로 하는 중합체와 PTA 색소를 포함하는 alkylthiol(그림 43) 코팅하여 복합물질을 만들어 은의 나노입자 프랙탈 클러스터 부근에 있는 유기색소들의 Φ 값이 크게 증가하는 것을 보고하였다. [26] 중합체와 사이올 유기색소가 붙은 은 나노입자 클러스터 복합체들의 이광자 흡수단면도의 공간적인 평균값이 1000배와 20,000배씩 각각 증가하였다. 중합체의 경우 클러스터에 10 nm의 두께를 가진 것과 100 nm두께의 경우 평균적인 증가가 각각 1000배와 90배의 증가의 차이를 보였다. 이것은 클러스터 표면에 가까울수록 local field의 영향을 더 크게 받기 때문으로 Markel과 Shalaev 등이 주장한 이론과 잘 일치한다. [90]

표 4. The structures and optical properties of new TPA chromophores.

색소의 구조	번호	$\lambda^{(1)}$, nm [$\lambda^{(2)}$, nm]	σ_2 ($10^{-20} \text{cm}^4 \text{s}/\text{GW}$)	σ_2' ($10^{-50} \text{cm}^4 \text{s}/\text{ph}$)	Ref.
	1	386		11,560	80
	2	[975]		4,400	80
	3			119,000	82
	4			199,000	82
	5	421 [765]		1,200	83
	6	398 [730]		320	83
	7			1,300	84
	8		587		91
	9		208		91
	10	[740]		20,00	86
	11	[625]		~ 20,000	92
	12	263, 321 [532]	705.3	264,100	87
	13	[700]		5,200	93
	14	[~900]		~ 5,000	72

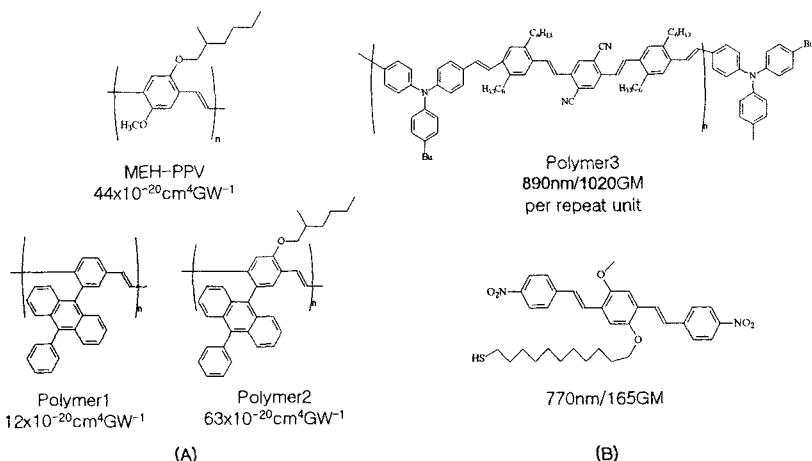


그림 43. (A) Chemical structures and TPACS(σ_2 , $10^{-20} \text{ cm}^4 \text{ GW}^{-1}$) of polymeric chromophores based on a PPV backbone [88, 89]. (B) The structures and $\sigma_2(\lambda_{\text{max}}^2 / \text{GM}, 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s/photon})$ of the polymer and thiol compound used for metal clusters.

큰 이광자 흡수단면값 만으로 그물질의 쓰임이 결정되는 것은 아니어서 유기색소들이 갖추어야 할 다른 성질들도 고려하는 것을 간과할 수 없다. 유기색소의 TPACS은 파장에 민감하다. 응용에 따른 요구되는 파장이 다르므로 적절한 파장에서 적절히 높은 TPACS을 보이는 물질에 대한 연구도 진행되고 있다. 때로는 이광자 유기 색소들이 큰 이광자 활성을 보이기 위한 π -conjugation의 길이를 길게 하는 조건의 경우 실제응용에서 유기색소의 열적, 광학적 안정성이 요구되는 응용분야에서는 장애가 되기도 해서 두 조건이 서로 상충되기도 한다. 이와 같이 효과적인 유기분자의 설계의 가능성이 장애가 되기도 하는 상황에 부딪치기도 한다.

제4절 유기 전자 소재

1. 유기 EL 디스플레이

발광재료의 기술 분석으로 적색은 발광효율이, 청색은 수명에 문제가 있으며 녹색은 실용화가 가능한 정도의 재료가 개발되었지만 그래도 효율과 구동 전압 면에서 개선의 여지가 매우 많다. 발광효율을 향상시키는 방법으로 인광을 이용하여 적색의 경우 발광효율을 획기적으로 향상시켰지만 수명에 문제가 있다. 따라서 많은 연구그룹에서 형광현상을 이용하면서 발광효율을 극대화시킬 수 있는 재료의 개발에 치중하고 있다. 특히 풀 칼라화가 가능하기 위한 발광고분자의 3원색 화소를 효과적으로 형성할 수 있어야 하기 때문에 광가교형 발광고분자를 개발하고자 하는 시도가 많은 실정이다. 그림 44는 발광재료가 가지는 성능의 현주소와 미래의 목표를 나타낸다.

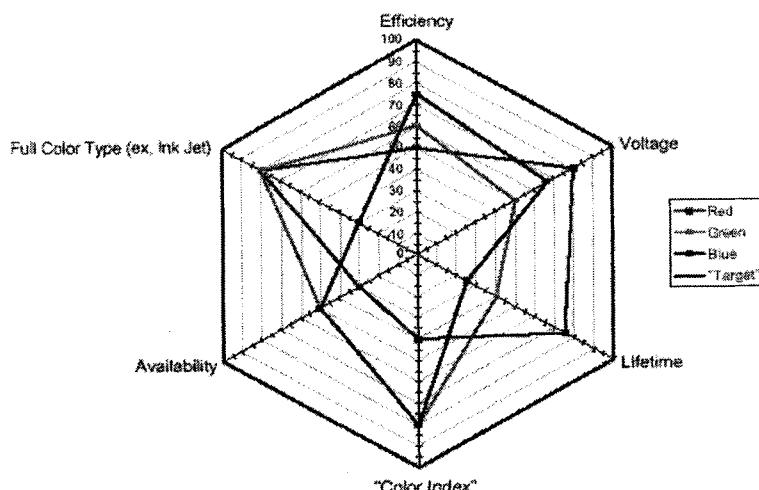


그림 44. 발광재료의 기술적 현황.

물질의 성능향상에서 많은 연구가 이루어지고 있는 것과 보조를 맞추어 상용화를 위한 노력으로는 산소나 수분에 민감한 유기물을 이용하기 때문에 유기물 디스플레이의 수명에 많은 영향을 미치는 encapsulation 기술이 많은 발전을 보이고 있으며, 주로 금속 캔과 유리를 이용하여 많은 연구가 진행 중에 있다. 또한 디스플레이의 상품화를 위하여 화소 제작방법으로 저분자계 유기물의 경우에는 진공증착 방법을 통해 드라이프로세스로 이루어지고, 고분자계에서는 잉크젯 프린팅

(ink-jet printing) 방법을 이용한 습식법이 주로 이용되고 있는 상황이다. 그러나 저분자계의 진공증착이라는 표준방식에 의한 화소 제작방법에 비해서 고분자계의 화소 제작방법은 아직까지 정해진 방식이 없는 상황이고, 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

현재 저분자계 유기 EL 디스플레이뿐만 아니라 고분자계 디스플레이도 휴대전화와 같은 소형 디스플레이에 이용되기 시작하였다. 특히, 저분자계의 경우에는 국내에서도 LG전자와 삼성전자의 휴대폰에도 이미 적용하고 있는 실정이다. 또한 현재의 유리기판에 유기물을 성막시켜 디스플레이를 만드는 것에서 더욱 진화시켜 flexible한 플라스틱 기판을 이용해서 가벼우면서도 구부릴 수 있는 대형의 디스플레이를 만들기 위해서 많은 기업에서 개발에 몰두하고 있다.

2. 유기 태양전지

현재 인류는 화석연료의 점진적인 고갈로 인해 미래의 대체에너지로서 태양전지에 많은 관심을 두고 있는 실정이다. 태양전지의 효율을 높이기 위해서는 태양광을 효과적으로 전기에너지로 전환시키는 것이 중요하다. 이를 위해서는 입사된 빛에 의해 물질 내에서 생성되는 광전하들의 생성 효율이 높아야 할 뿐만 아니라, 이들 전하들이 전기에너지로 전환되는 효율이 높은 신소재의 개발이 가장 중요한 사항이라고 할 수 있겠다. 이러한 고성능 신소재를 위하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 특히 유기/유기 혹은 유기/무기 복합물에서 높은 효율이 나오거나 나올 것을 예상하고 있다.

기존의 태양전지는 실리콘 단결정이나 비정질 실리콘, GaAs, CdS/CdTe 등의 무기반도체를 이용하였는데, 제작단가가 매우 높은 단점이 있어서 이를 극복하기 위하여 박막형 유기 태양전지 개발이 가속화 되고 있다. 저분자계 유기물을 이용하는 박막형 태양전지가 먼저 개발되었지만, 상온에서 제작 가능한 공정, 쉬운 박막형성 방법, 대면적 태양전지의 가능성 등과 같은 제작공정이 간편한 장점을 가장 잘 살릴 수 있는 고분자를 이용한 유기 태양전지 개발이 주류를 이루고 있다. 특히 고분자/풀러린 복합재를 이용한 유기 태양전지 연구는 현재 A.M 1.5 조건하에서 3%의 에너지 전환효율을 보여 상업화에 요구되는 10%에는 미치지 못하지만 거의 실용화 단계에 들어섰음을 보였다.

고분자/풀러린 복합재와 병행하여 고분자/무기 복합재 태양전지에 대해 살펴보면, 고분자/TiO₂ 복합물 태양전지 연구가 많은 관심을 모으고 있다. 특히 TiO₂는 산

업계의 다방면에 흔히 사용되는 재료로서 쉽게 구할 수 있는 장점이 많아서 이를 이용한 고효율의 태양전지 개발이 성공적으로 이루어지면 훨씬 더 가격 경쟁 면에서 우수할 것으로 보인다. 그러나 고분자와 TiO_2 나노입자를 복합화하거나 다중층을 만들어 태양전지를 제작한 결과가 0.2 % 정도의 에너지 전환효율이 나오고 있어 아직까지는 많은 개선이 필요한 실정이다. 또한 탄소나노튜브를 이용한 유기 태양 전지에 대한 연구도 진행되고 있으나 그 효율이 0.1 %에도 미치지 못하는 것으로 보고되고 있다.

위와 같이 고분자/풀러린 복합재를 이용한 태양전지를 제외하고는 효율이 극히 미미한 수준인데, 이는 아직까지 전하이동 기구의 규명이 명확하지 못한 상태이기 때문이라고 여겨진다. 그러므로 고분자- TiO_2 , 고분자-탄소나노튜브 사이에서의 광 여기 전하이동 기구에 대한 정확한 규명이 이루어 질 때 이를 기반으로 해서 고효율의 고분자 복합태양전지의 breakthrough가 일어날 것임을 세계적인 연구자들이 예측하고 있고, 이를 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 표 5에 현재까지 이루어진 무기물 및 유기물을 이용한 태양전지의 소자구조, 효율 등을 비교해 놓았다.

표 5. 무기물 및 유기물을 이용한 태양 전지의 성능비교

Type	Active area 물질	소자구조	효율	비고
무기물 태양전지	비정질 Si	다중접합	12 %	공정복잡
	결정질 Si	p-n 접합	28 %	집광장치 이용, 고비용
	GaAs	p-n 접합	28.7 %	재료 가격 높음
	CdTe	Thin film	10 %	높은 열처리 온도
유기물 태양전지	PPV, PT 유도체	Bilayer	1.9 %	전하이동 효율 낮음
	PPV 유도체 + C_{60}	Blend	3.3 %	간단한 제작 공정
	P3OT + CNT	Blend	0.06 %	연구 시작단계
유기 · 무기 복합물 태양전지	유기물 Dye/ TiO_2 결정	Gratzel Cell	10 %	Dye sensitized TiO_2
	공액 고분자 + TiO_2	Blend	0.18 %	연구 시작단계
	P3HT + CdSe nanorod	Blend	1.7 %	연구 시작단계

제5절 나노 포토닉스

1. 광자결정의 이론적 수치모사

광자결정 광소자 제작에 앞서 원하는 기능을 갖는 광자결정 광소자 구조를 이론적 방법으로 설계하는 것이다. 이 설계기술은 제작에서 필요한 시간과 비용을 줄이는 것뿐 아니라 그 소자의 특성을 이해하는데 큰 도움이 되므로 새로운 광자결정 설계 기법을 개발하는 연구 또한 실제 광소자의 제작 및 특성 평가만큼이나 중요한 분야로 각광받고 있다. 광자결정의 특성에 대한 이론적 연구를 위해서는 우선 광자결정 내에 존재하는 광모드에 관한 이해가 선행되어야 한다.

광자결정 내의 광학적 모드를 이론적으로 해석하는 방법은 크게 두 가지로 먼저 광자결정 내의 광학적 고유 모드 주파수를 전파 방향의 파수 벡터의 함수로 계산하는 주파수 영역 접근법(Frequency-domain approach)과 고유모드의 전기장 혹은 자기장의 공간분포를 시간의 함수로 계산하는 시각영역 접근법(Time-domain approach)이 있다. 주파수 영역 접근법에서는 광자결정의 광학적 모드를 기술하는 파동 방정식을 평면파 전개법(Plane wave expansion method)[94]으로, 시간영역 접근법에서는 파동방정식을 FDTD(Finite Differential Time Domain)[95]이라 불리는 방법으로 해석한다. 주파수 영역 접근방법인 평면파 전개방법을 통하여 광자결정의 고유모드뿐만 아니라 광자결정 도파로, 광자결정 표면에 존재하는 표면 모드 및 결합 모드 등을 구할 수 있다. 하지만 광자결정의 고유모드를 제외하고는 그 계산 과정 있어 상당히 많은 평면파를 고려해야 하므로 방대한 메모리 그리고 긴 계산 시간이 요구된다. 이러한 문제는 고체물리에서 전자띠(Electronic band gap) 구조 계산을 효율적으로 개선시킨 preconditioned conjugate-gradient minimization(PCGM)를 평면파 전개법에 도입시킴으로 해결할 수 있다.[96] 이러한 PCGM을 도입한 평면파 전개법은 광자결정 도파로뿐 아니라 광자결정 필터나 레이저에 있어서도 결합모드의 주파수를 해석하는데도 유용하게 적용된다. 그밖에 전달행렬법(Transfer Matrix Method, TMM) [97], 다중산란법 (Multiple Scattering Method, MSM)[98]등이 광자결정의 광특성을 예측하는데 사용되고 있다.

2. 광자결정의 제조

다음은 제작에 필요한 기술로 Top-down 방식이라 불리는 나노가공기술(LiGA;

Lithograph, Galvanoformung, Abformung)과 bottom-up 방식으로 불리는 자기조립체 기술(Self-assembly)이 있다. 기존의 반도체 공정은 top-down 방식으로 현재 광통신 영역의 주파수 대에서 작동 가능한 다소 큰 광자결정 소자의 구현은 가능하나 광자결정소자는 구조에 따라 광특성이 매우 민감하게 반응하므로 고도의 정밀도를 갖는 나노가공기술이 요구되어진다. bottom-up 방식인 자기조립법은 광자결정이 구조적 결합에 대단히 민감하므로 완전한 무결합 광자결정을 제조하고 결합을 적절히 제어하는 기술이 실용화된 광소자를 제작하는데는 아직 만족할만한 수준에 미치지 못하므로 많은 기술 연구 및 개발이 요구되고 있다.

가. Top-down 방식을 이용한 광자결정 제조

앞서도 언급하였으나 광자결정은 그 결정 주기가 사용되는 광원의 파장에 해당하는 크기로 구현되어야하므로 사용파장에 따라 수 마이크론 스케일에서 서브마이크론 (sub-micro scale) 까지 정교하게 제어할 수 있는 식각 기술이 바탕이 되어야한다. 따라서 2차원 광자결정을 구현하기 위한 대표적인 제작법으로 e-beam lithography[99]와 전기화학적 식각법인 Anodization[100]을 들 수 있다. 그림 45(a)와 (b)에서 각각의 방법으로 구현된 광자결정의 SEM 사진을 나타내었다. 그리고 그림 45(c)에서 나타낸 광자결정은 일반적인 반도체 식각공정을 이용하여 InGaAsP 웨이퍼에 박막형 2차원 광자결정을 제작한 경우로써 이는 광밴드갭이 아주 작거나 존재하지 않지만 강한 분산 특성을 가지므로 이를 이용한 광소자의 이용에 사용될 것으로 기대되고 있다.[101, 102]

그리고 3차원 광자결정의 제작에 있어도 식각법을 응용한 몇 가지 연구결과가 보고되고 있다. 그중 가장 대표적인 결과로는 2000년도에 Cuisin [103] 등이 그림 46 (a)와 같이 높은 굴절률을 갖는 유전체의 표면 위에 점원(point circle)들을 삼각배열을 이룬 격자를 이루도록 패턴을 형성시킨 후 각 점원 위에서 3개의 서로 다른 방향을 심층 x-선 식각법(deep x-ray lithography)으로 구멍을 파 그림 46(b)와 같은 광자결정을 얻을 수 있음을 보인 것이다. 이 구조는 원래 Yablonovich에 의해 처음 제안된 것으로 3개의 x-선 빔이 모아지는 부분에서 공기 구멍이 크게 형성되며 이 구멍들은 서로 연결되어 있어 가장 넓은 광밴드갭을 갖는 것으로 알려져 있는 다이아몬드 구조(탄소원자가 배열된 것과 같은 사면체(tetrahedron) 구조)와 같은 형태의 격자를 이루게 된다. 즉 위의 공기 구멍이 다이아몬드의 탄소원자의 격자 위치에 놓이게 되는 일종의 변형된 다이아몬드 구조이다. 실리콘으로 구현된 Yablonovich 구조의 광밴드갭은 이후에 언급할 것이나 면심입방체의 실리콘 역전

오팔(inverse opal)에 비하여 약 4배 이상의 넓은 광밴드갭을 보인다.

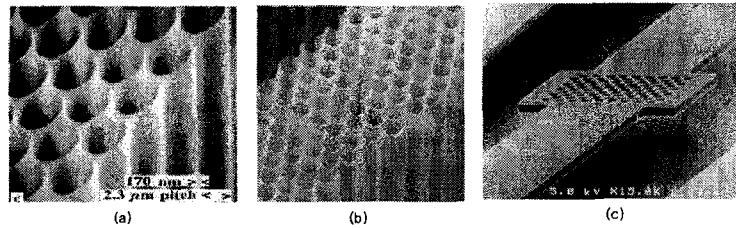


그림 45. (a) e-beam lithography (b) Anodization

방법으로 제작한 2차원 광자결정 (c) InGaAs wafer로
구현된 박막형 2차원 광자결정.

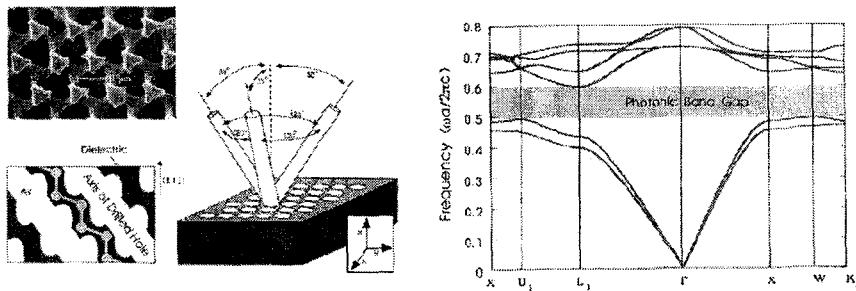


그림 46. Deep x-ray lithography를 이용한 Diamond-like 광자결정
제작 모식도와 제작된 광자 결정의 SEM 사진과 광밴드갭 다이어그램
[102].

한편 전체 구조를 빔에 의해 식각하는 방식과는 달리 층별로 적층해가면서 점 또는 선형 결함(point or line defect)을 제조하는 적층법(Layer-by-Layer) 방식도 실험적으로 발표된 바 있다. (그림 47) 이 방식은 Kotyo 대학에서 개발한 웨이퍼 용융(wafer fusion)법이 대표적인 예이다. [104, 105] 여기서는 실리콘과 같이 굴절률이 높은 유전체를 식각법을 써서 일정한 간격을 갖는 여러 개의 막대기를 만들고 이렇게 형성된 평면에 나란히 배열된 라인 패턴(막대기)을 층별로 수직으로 쌓아나가는 방식이다. 여기서 각 층의 라인 패턴이 교차하는 위치에 다이아몬드 구조의 탄소위치와 같이 배열하기 위해 세 번째 층의 막대기가 첫 번째 층의 막대기들 사이의 공간에 위치하도록 식각하고 마찬가지로 네 번째 층의 막대기들은 두 번째 층의 막대기들 사이의 공간에 위치하도록 광자결정을 구현한 것이다. 각 층을 적층할 때마다 열을 가해 서로 용융상태의 접합이 되도록 하며 이런 구조를 반복하여 다이아몬드 구조가 갖는 넓은 광밴드갭을 얻고자하는 것이다. 이 방법은 소자 공정상 점 혹은 선형 결함을 쉽게 제어할 수 있어 광자결정 광도파로와 같은 수동 소자의 용용에 용이하나 제작 공정이 복잡하고 고가라는 단점이 있어 실제 소자 적용에 어려

움이 있다. 그림 47의 (c)에서 제작된 광자결정 광도파로의 SEM 사진을 나타내었다.

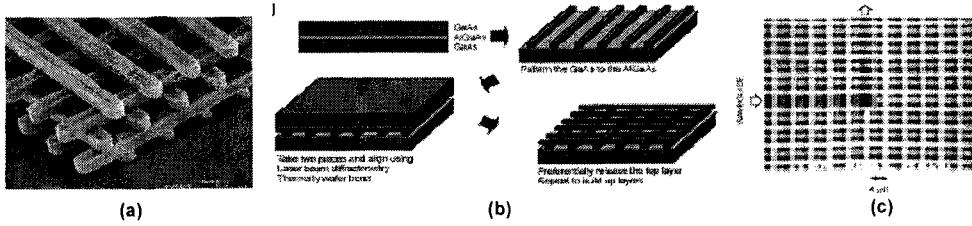


그림 47. (a) Wafer fusion method를 이용해 제작된 광자결정의 SEM 사진 (b) Wafer fusion method 공정의 모식도 (c) 광자결정 광도파로로 제작된 광소자의 SEM 사진.

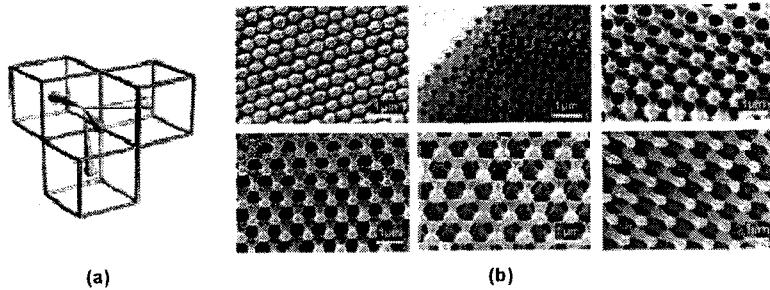


그림 48. (a) 면심입방격자(FCC) 간섭 패턴을 갖게 하는 세 빔의 배열 (b) Holographic lithography를 이용해 다른 filling ratio를 갖도록 제작된 광자결정.

그밖에 제작 공정이 간단하고 경제성이 수반되는 광자결정 제조법으로 주목받는 홀로그래피(Holography)를 이용한 식각법[106,107]을 들 수 있는데, 이 방식은 여러 광원으로부터 입사된 빔들의 상호 간섭 패턴을 감광성 고분자(photoresist, PR)에 전이시킨 후, 현상(develop) 공정을 통해 광자결정을 얻어내는 방법이다. 그림 48 (a) 와 같이 4개의 광원으로 면심입방 구조의 간섭패턴(interference pattern)을 형성시키고 이를 감광성 고분자에 투사하여 감광(광중합, photo polymerization)을 통해 간섭무늬를 전이시킨 후 감광되지 않은 부분을 현상액으로 녹여내는 전형적인 광리소그래피를 통해 광자결정을 구현한 결과이다. 여기서 사용되는 감광성 고분자(PR)의 종류 즉 양각 PR, 음각 PR에 따라 형성된 광자결정이 오팔이 될 수도 역전 오팔(inverse opal)이 될 수도 있으며 이후 콜로이드 주형법(colloid template)에서 언급할 것이나 현상되어 녹여진 부분에 CVD(Chemical

Vapor Doposition) 등을 통해 굴절률이 높은 실리콘(Si)이나 타이타니아(TiO_2)을 채우고 고분자 물질을 소결(sintering)시켜 제거하면 간단하게 광자 결정 구조를 역전시킬 수 있다. 이 기술은 결함이 없는 단결정을 얻어낼 수 있다는 장점과 함께 공정이 간단하여 향후 실용성이 클 것으로 예측된다.

나. Bottom-up 방식을 이용한 광자결정 제조

대표적인 bottom-up 방식으로 가장 널리 알려진 콜로이드 결정은 화학적 방법을 통해 제작되는 수십~수백 나노 크기의 콜로이드 구(colloidal sphere)의 자기 조립체로써 3차원 광자결정, 오팔 구조에 대한 연구 결과가 많이 보고되고 있다. 이는 특정 주파수 영역대의 광원에 대한 산란 중심들의 집합을 매질에 분산된 단분산(monodispersed) 크기의 콜로이드 입자를 침강(sedimentation)이나 증발(evaporation)을 통해 서서히 결정화시킴으로 얻을 수 있다. 앞서 3차원 광자결정에서의 콜로이드 결정에 대해서도 언급한 것처럼 콜로이드 입자의 오팔 구조는 3차원 구조이나 방향 즉 특정 결정 방향으로 입사된 빛에 따라 반사되는 빛의 주파수가 다르다. 즉 전 방향(omnidirectional)에 대해 광밴드갭을 가지는 것이 아닌 유사 밴드갭(pseudo bandgap)을 갖는다고 말할 수 있다. (그림 49)

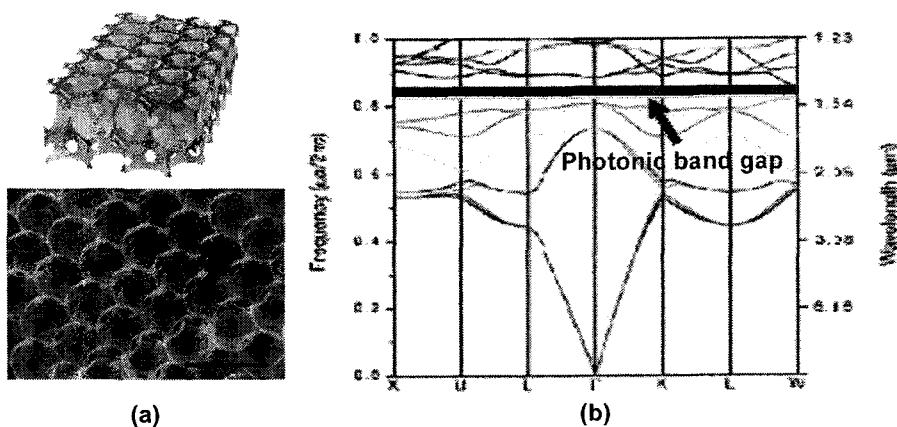


그림 49. (a) 역전된 오팔구조(inverse opaline structure)의 모식도와 실리콘 역전 오팔의 SEM 사진 (b) 실리콘 역전 오팔의 밴드 다이어그램 [29].

따라서 그림49 (a)에서 보이는 것과 같이 자기조립된 오팔의 공기구멍에 굴절률이 높은 물질을 채워 넣고 기존의 오팔 물질을 제거하는 방법으로 구조를 역전시킴과 동시에 충분한 굴절률 차를 주어 광밴드갭을 크게 하는 밴드갭 엔지니어링이

연구되어왔다. 이러한 역전된 오팔구조가 완전한 3차원 밴드캡을 갖기 위해서는 매질과 공기의 굴절률 비가 최소한 2.8이상이 되어야 하는데 그림 49(b)에서 보여 주는 것과 같이 실리콘은 굴절률이 3.4 정도로 완전한 3차원 광밴드캡을 가지며 광통신 영역인 $1.4\sim1.6\mu\text{m}$ 에서 흡수가 없으므로 (작동 파장이 가시광일 경우 타이타니아(TiO_2)를 제시) 전 방향에서 광통신 파장에서의 빛을 99% 반사시킬 수 있는 결과를 보여준다. [108, 109] 또한 현재의 전자소자가 실리콘 반도체를 기본으로 하고 있으므로 실제 응용 측면에서 가치가 높다고 할 수 있다.

이러한 역전된 오팔 구조의 3차원 광밴드캡 구현 가능성에도 불구하고 실제 광학소자에 응용되기에에는 밴드캡이 충분히 넓지 못하다는 단점이 있어 이를 극복하기 위한 새로운 물질 구조를 제안하려는 많은 시도들이 선행되어 왔다. 그 결과 앞서 언급한 바와 같이 다이아몬드의 탄소원자가 배열된 것과 같은 사면체(tetrahedron) 구조가 가장 넓은 광밴드캡을 가짐이 보고되었고 그에 따라 이러한 광자결정 구조를 다이아몬드 구조로 구현하는데 많은 연구진들이 노력을 기울이고 있다. 그림 50은 나노 로봇(Nano-robot)을 이용한 광자 결정 제조로써 그 공정 자체가 복잡하고 반복적이어서 경제적인 면에서 주목을 받지는 못하였으나 콜로이드를 이용한 첫 실험적 연구 결과라는 측면에서 의미 있는 보고라고 할 수 있다. [110]

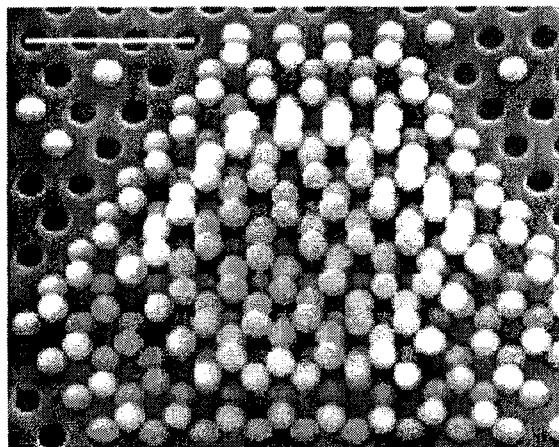


그림 50. 나노 로봇(nanorobotic)을 이용하여 Diamond 구조를 가지는 콜로이드 광자결정의 SEM 사진 (나노 입자의 직경은 $900\mu\text{m}$, Scale bar $5\mu\text{m}$)[110].

제6절 바이오 포토닉스

1. 생물전자소자 (Bioelectronic Devices)

반도체 제조기술은 무기물인 실리콘 위에 트랜지스터를 고밀도로 집적하여 상호 배선하는 것으로써 설계와 소자 제작 공정으로 이루어진다. 현재의 반도체 제조 기술을 이용하여 보다 고밀도의 칩을 제조하는 데에는 photolithography에 사용되는 광원의 해상도와 photoresist material의 물성에 기인한 공정상의 물리적 한계가 있고, 이러한 문제들을 해결하더라도 구성 요소들간의 최소간격 이하로 집적이 이루어 질 경우 고밀도에 의한 발열, 단열 물질의 두께감소에 의한 주변 회로 사이의 전자 유출과 전자의 통계적 흔들림 등에 의하여 전자의 운동 방향이 무질서해지는 등의 문제점이 발생한다 [68, 111, 112]. 이러한 무기물 반도체의 한계를 극복하기 위한 하나의 방법으로써 picosec 이내의 빠른 전달 속도, 높은 에너지 효율을 가지 광전특성 생물분자를 이용한 생물전자소자에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다 [113, 114].

이와 더불어 최근 급속하게 발전하기 시작한 나노기술(NT)의 도움으로 나노-바이오전자소자의 개발도 진행되고 있다. 나노-바이오전자소자의 실현을 위해서는 첫째, 생물분자간의 정보전달 및 처리 메커니즘, 생물분자의 에너지 전환과 전자전달 시스템, 생체막 단백질 분자의 반응 기구 및 상호관계 등을 밝혀 생체 기능성 원리의 규명, 둘째, 집적회로 형성에 생체물질을 이용한 나노크기 식각기술 개발로서 생체계의 생체막 형성과 같은 단분자막을 조합시키는 Langmuir-Blodgett(LB) 기법과 자기조합(Self-Assembly; SA)기법의 생물분자에의 응용기술 확립, 셋째, 생물분자의 분자 스위칭 메커니즘의 확립과 이의 인위적인 구성을 위한 소자의 설계와 제작이 제시되고 있다. [69, 115]

가. 나노-바이오메모리 소자 (Nano-Biomemory)

생명체의 기능성을 전기재료 또는 소자의 관점에서 보았을 때, 자기조합과 분자인식을 통한 나노수준에서의 구조형성시의 기초가 되는 전자전달, 광에너지 전달 및 전환, 이온수송은 새로운 기능소자의 개발에 응용될 수 있다. 즉 나노수준에서의 전자전달, 광에너지 전달 및 전환, 이온 수송을 인공적으로 구현함으로써 나노소자를 제작 할 수 있다. 이러한 우수한 생명체내의 신호전달 및 전환기능을 모방하여

인공시스템으로 구현하는 나노-바이오 메모리 소자가 개발되고 있다. [116]

생화학반응에 참여하는 생체분자들은 인접한 분자들과 산화-환원 상태가 다르며 이것을 구동력으로 생체분자사이에 전자를 전달하면서 미세한 전류를 일정한 방향으로 흘려보낸다. 이를 고려해 생체 내에서 전자전달 반응에 관여하는 생체분자를 일정한 방향으로 배열시킨 후 전기나 빛으로 자극하면 상태구분이 가능한 전기적 응답신호를 얻을 수 있다. 이것이 컴퓨터의 전자소자와 같은 역할을 수행하는 나노-바이오 메모리 소자이다. 즉, 서로 다른 산화-환원 전위를 지닌 단백질들을 실리콘칩위에 배열하면, 산화-환원 전위가 높은 생물분자에서 산화-환원 전위가 낮은 생물분자로 전자전달이 일어난다. 이것은 전자의 흐름에 따라 전기적 신호를 구분할 수 있는 스위칭 특성을 제공한다. 빛이나 전기 같은 외부 자극을 이용해 단백질 복합체의 산화-환원 상태를 조절하고, 구분이 가능한 상태를 규정함으로써 정보를 저장하고 전달하는 메모리 소자로 사용할 수 있는 것이다. [117]

이러한 새로운 개념의 메모리 특성을 갖는 전자소자를 구성하는데 응용하려는 시도가 되고 있는데 [118, 119], 단백질을 메모리 소자로 응용하기 위해 생물분자의 표면 전하를 측정하는 방법과 생물분자의 산화환원 상태를 직접 측정하는 방식의 메모리 기능이 제안되고 있다. (그림 51). 제시된 나노-바이오 메모리소자의 경우 일정 전압하에서 펠스 빛의 조사에 의해 일정 신호가 소자에 가해지면, 소자로부터 나오는 전하량은 일정시간동안 유지되는데 이때 유지된 전하량을 Electrostatic Force Microscopy로 측정하여 메모리의 읽기/쓰기 기능을 수행하게 된다. 또한 생물분자내에 존재하는 수많은 산화-환원 상태를 인위적으로 조절하여, 생물분자 하나의 산화 혹은 환원상태를 나노수준에서 유지한 후 이때 산화 혹은 환원된 분자들이 증성상태로 되돌아갈 때 발생하는 전류를 측정하여 나노-바이오 메모리의 읽기/쓰기를 수행한다. 이러한 소자는 현재 사용되는 디지털 방식(2진법)과 비교하면, 한 소자당 할당되는 메모리 크기가 수배로 확대될 수 있는 가능성을 지니고 있다. 따라서 좀 더 실질적인 상황을 구현하는데 훨씬 적은 양의 소자가 쓰일 수 있다.

이 외에도 생물분자를 이용한 나노사이즈의 메모리 기능을 수행하기 위한 다양한 방법들이 존재하며, 이를 위해 다양한 연구가 수행되고 있는 중이다. 나노-바이오소자의 메모리 기능은 실리콘 메모리소자의 한계를 극복할 수 있는 대안이 될 것으로 생각되며 현재에도 수많은 과학자들이 이를 연구하고 있다. 가까운 미래에는 지금 사용하고 있는 컴퓨터 속에 실리콘 칩이 아닌 단백질 칩이 들어간 바이오 컴퓨터의 등장도 예측 해 볼 수 있다.

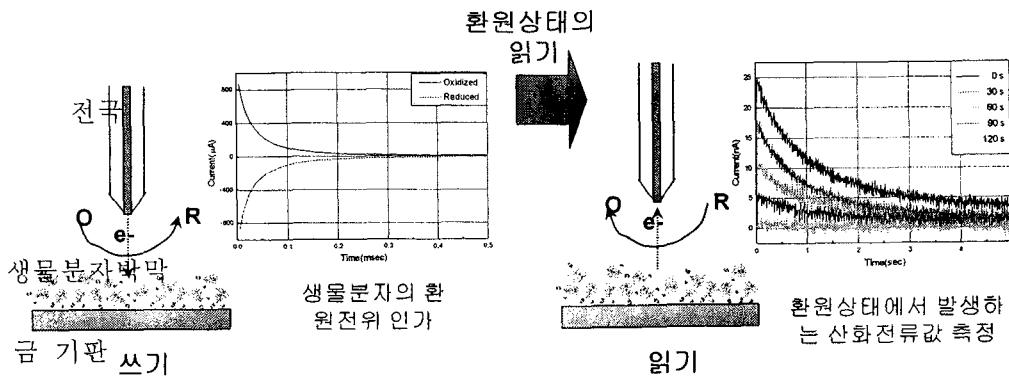


그림 51. 산화-환원전위 조절에 의한 나노-바이오 메모리 소자의 구동원리.

나. 단백질을 이용한 인공 광수용 소자(Artificial Photo-receptor using Peotein)

시각정보 입력소자에 관한 연구들은 인간이나 동물의 시각시스템을 연구하는 것으로부터 시작되었다. 동물의 망막 세포는 광에 의해 정반응을 하는 excitatory phase가 광에 의해 역반응을 하는 inhibitory phase에 감싸여져 있거나 쌍을 이루고 있기 때문에, 밀집된 세포 내에서 개개의 화소가 신호의 손실없이 고밀도의 신호를 뇌로 전달할 수 있다는 것을 의학이나 심리학의 기초 연구 분야에서 밝혀냈다.

동물의 시각세포에 존재하는 광수용기는 retinal chromophore를 가지고 있는 단백질로서, 이는 여러 다른 생물체가 가지고 있는 광수용기의 물질과 거의 흡사한 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 반응 역시 흡사하기 때문에, 여러 생물체의 광수용기 중에서 그 구조가 비교적 간단한 박테리아로부터 연구가 선행되었다. 이러한 광수용 단백질은 광에 의해 광학 이성질체 반응 (photoisomerization)이 일어나고, 이에 의해 단백질 내에 전하이동 (charge displacement)이 발생하여 단백질 양단의 전위차에 의한 전류가 발생하게 된다. 특히 호염성 박테리아의 막에 존재하는 bacteriorhodopsin은 세포내부의 수소를 밖으로 배출시켜서 수소 이온의 농도 구배를 발생시킴으로써 단백질 양단의 전위차를 더욱 증진시킨다. Bacteriorhopsin은 248개의 amino acid가 peptide bonding으로 연결된 7개의 helix 모양으로 3차원 구조를 가지고 있고, 내부에 수소 이온의 방출을 위한 channel이 형성되며, helix 구조 사이에 광수용부분인 retinal chromophore가 216번째의 lysin 과 schiff base 형태로 결합되어 있다. 이 retinal chromophore가 광에 의해 isomerization이 일어

나고 schiff base의 amino acid group에 결합되어 있는 수소 이온이 분리되면서 막 사이에 수소 이온의 농도 구배가 일어나게 되고 전하의 흐름을 유도하게 되어 광전류가 발생하게 된다. 광응답 원리의 발견은 여러 수학적 모델로써 접근되어졌으며, 효과적인 광응답 특성 분석을 위한 연구들이 보고되었다.

일본의 Fuji photo film 회사의 Miyasaka 박사 연구팀은 박테리아의 purple membrane fragment들을 이용하여, 256개의 화소를 구성하여 움직이는 물체의 운동 방향을 결정 할 수 있는 인공 광수용소자를 개발함으로써 상용화를 위한 첫걸음을 시작하였다. [120] 또한 박테리오로돕신과 스피로피란을 감광소자와 노이즈 필터로 사용하여 화상추출기능을 지닌 인공 광수용소자와 박테리오로돕신과 Flavin을 이용한 색채인식 인공 감광소자도 발표되었다. [121] 제작된 인공 광수용소자는 약25%의 화상추출효율과 40분의 처리 시간을 나타내었으며, 스피로피란 막을 2개 사용할 경우 화상추출효율은 40%로 증가한다. 제작된 광수용소자를 3×3배열로 구성하여 화상추출기능의 생물전자소자를 제작하였고, 여러가지 형상의 마스크를 통해 입사된 광에 의해 제작된 소자로부터 원하는 화상을 추출 할 수 있었다. [122]

인간의 색채인식기능을 인공계에서 구현하기 위해서는 광수용기의 역할을 수행 할 수 있는 인공감광소자를 제작하는 일이 선행되어야 한다. 색채를 인식하는 인간 시각계의 하드웨어에 해당하는 망막의 광정보 감지기능을 모방하여, 가시광선 영역에서의 기본색인 적색, 녹색, 청색의 광을 감지함으로써 전기적 신호를 발생하는 특성을 지닌 생체분자로 구성된 인공감광소자를 제작하면, 가시광선 영역에서의 물체의 고유색을 감지할 수 있는 시스템을 구현할 수 있다. 본 연구진은 박테리오로돕신과 400~500nm의 광에 의해 여기되어 전자를 전달함으로써 전류를 발생시키는 Flavin을 이용하여 인공감광소자를 제작하였다. [123] 제작된 인공감광소자는 거의 모든 가시광선 영역의 빛(400~650nm)에 의해 전기적 신호를 출력하게 되므로, 출력되는 신호의 형태와 크기를 분석함으로써 삼원색인 적색, 녹색, 청색 뿐만 아니라 보라색과 황색 등 가시광선 영역의 기본색을 감지, 구분할 수 있다. [124]

2. Biochip

1990년부터 시작된 인간계놈 프로젝트(Human Genome Project, HGP)의 진전에 힘입어 최근 30억개의 염기쌍을 읽어내는 작업인 인간지놈 프로젝트의 초안이 일반인들에게 공개되었다. 또한, 약 20개의 원핵생물 계놈 유전자 배열이 밝혀졌으며, 점점 향상되고 있는 유전자 암호 해독기술의 발달로 이들의 수는 더욱 급속히 늘어 날 것으로 예상되고 있다. 이러한 많은 수의 유전자 정보들이 공개된 후 이들 유전자의 기능을 규명하는 functional genomics 분야의 연구가 가속화되고 있는데, 유전

자를 실험재료로 사용하며 연구하는 genomics, 세포내의 총체적인 단백질군을 대상으로 연구하여 유전자기능을 규명하는 proteomics, 그리고 이 두 분야를 공통적으로 지원하는 bioinformatics로 구분되어 진행되고 있는 functional genomics에 의해 이른바 ‘포스트지놈시대(post-genomic era)’가 도래했다. [125]

바이오칩은 측정감도의 한계를 나노기술을 접목하여 제고하고자 노력하고 있으며 기존기술로 불가능하였던 스마트 기능을 수행할 수 있거나 소형화와 같은 기술 표준화를 위해 현재 미국, 유럽, 일본 등에서 벤처기업들과 거대 제약회사들을 중심으로 많은 예산을 투입하여 개발 중에 있다. 바이오칩은 현존하는 각종 생명체가 가지고 있는 방대한 양의 생체물질에 관한 정보를 효율적으로 분석, 처리할 수 있는 가장 강력한 도구로서 지금까지 알지 못했던 유전자들의 상호 연관성을 규명하는 실험적 수단이다. 이는 보건의료, 농업, 식품, 환경, 화학산업 등의 다양한 분야에서 필수적으로 사용될 것이 예측되며, 그 시장규모도 2005년경 50조원에 달할 정도로 막대하다.

가. DNA chip

DNA chip은 적개는 수백개부터 많개는 수십만개의 염기서열을 알고 있는 DNA 분자들을 아주 작은 공간에 고밀도로 집적한 분석도구이다. 즉 DNA chip이란 유전자 검색용으로서 엄청나게 많은 종류의 DNA 분자들을 고밀도로 고형체 기판위에 고정화시킴으로서 동시에 최소한 수백개 이상의 유전자를 빠른 시간 안에 검색할 수 있는 chip을 말한다. 이러한 DNA chip에 부착되어 있는 탐침들과 분석하고자 하는 DNA단편들은 상보적 결합(hybridization)을 나타내게 되며, 이를 광학적 방법, 방사능 화학적 방법들을 통해 분석, 처리함으로써 목표 DNA분자의 염기서열을 파악하게 된다.

일반적으로 DNA chip은 고정하는 유전물질의 크기에 따라 cDNA chip과 oligonucleotide chip으로 나누어 질 수 있으며, 이름에서도 알 수 있듯이 cDNA chip에는 최소한 500개 이상의 염기가 고정되어 있으며, oligonucleotide chip에는 약 15~25개의 염기들로 이루어진 oligonucleotide가 고정되어 있다. 흔히 microarray라 하면 전자를 지칭한다. 보통 전자의 경우는 후자와 비교하면 고정되는 DNA의 밀도가 훨씬 낮다. 배열하고자 하는 DNA가 올리고며인지 또는 PCR로 증폭한 이중나선 DNA 단편인지에 따라 고정 방법은 달라진다. 이중나선 DNA 단편인 경우 슬라이드 글래스를 poly-L-lysine 용액으로 코팅한 뒤 DNA를 spotting하여 정전기적 결합이 일어나게 한 다음 자외선(UV) 노광공정을 통해 lysine과 DNA간에 cross-link를 이루게 한다. 노광공정에 의해 DNA에 부분적으로 손상이 가는 것은

당연하지만 고정한 DNA의 전체에서 hybridization이 일어나는 것은 아니므로 아직 까지는 가장 널리 쓰이는 방법이다. 좀 더 많은 양의 DNA를 안정적으로 고정하는 방법에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

oligonucleotide의 경우는 5'나 3'에 -NH₂ 또는 -SH와 같은 작용기를 도입하여 올리고머를 합성한 다음 이것과 반응성이 있는 작용기를 도입한 슬라이드 글라스에 spotting하여 고정하는 방법을 많이 사용한다. -NH₂ group은 알데히드, thiocyanate 또는 succinimidyl ester와 결합이 가능하고 -SH group은 maleimide와 결합한다. 이 경우는 슬라이드 글라스와 DNA사이에 적절한 길이의 spacer가 필요하다. 그 이유는 oligomer의 경우 분자 전체에서 hybridization이 일어나므로 고정화 시킬 DNA가 슬라이드 글라스에 너무 가까이 결합해 있으면 target DNA의 접근이 어려워지기 때문이다.

DNA microarray를 제작하는 기법들은 Pin type, Inkjet type 및 electrostatic 기법을 이용한 방법등의 여러 가지가 제안되어 있으나 반도체 제조 공정의 하나인 사진 식각술(photolithography)이 가장 진보적인 기법으로 알려져 있다. UV에 의해 떨어져 나가는 protecting group을 이용하여 직접 칩 위에서 올리고머를 합성해 나가는 이 방법은 원리적으로 원하는 조합의 올리고머를 고밀도로 만들 수 있고 병렬적 합성을 할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다. 우선 UV에 의해 탈락되는 protecting group을 가진 synthetic linker를 유리판 위에 고르게 붙여 놓은 다음 특별한 패턴이 인쇄된 "photomask"를 덮은 상태에서 UV를 조인다. 이 마스크에는 합성이 개시되기를 원하는 부분이 군데군데 뚫려 있으므로 이곳을 통과한 UV는 유리판 위에 일정 영역의 linker를 활성화시킨다. 이후의 방법은 solid-phase oligonucleotide synthesis와 유사하다. 첫번째의 hydroxyl-protected nucleotide를 이 표면과 반응시켜 한종류의 베이스를 원하는 위치에 고정시킨다. 유리판 상의 모든 위치에 한 층의 염기를 붙이기 위해서 4장의 photomask가 필요하므로 만일 25-mer 길이의 probe array를 제작하고 싶다면 $4 \times 25 = 100$ 매의 포토마스크가 필요하다.

미국 실리콘 벨리에 있는 Affymetrix사는 computer 산업계에서 computer chip을 만들기 위해서 쓰는 photolithography라는 기술을 사용하여 수만개의 다른 염기들을 하나의 유리위에 직접 합성하는데 성공하였다. Affymetrix는 이 기술을 사용하여 초기에 1.28 cm^2 안에 65,000개의 다른 oligonucleotide를 가진 chip을 만들었고 지금은 400,000개의 다른 oligonucleotide를 가진 chip을 만들 수 있게 되었다.

각각의 oligonucleotide들은 15~25개의 염기로 이루어져 있다.

Oligonucleotide가 합성되는 유리의 표면은 각각의 염기들이 합성할 수 있게 보조체가 붙어 있다. 하지만 이들 보조체는 평소 빛에 민감한 화학 물질로 덮여 있어 염기들이 합성될 수 없다. 이러한 성질을 이용하여 특별히 설계된 photomask를 위에 놓고 빛을 쏘이면 구멍이 나있는 곳으로 빛이 들어가 그곳에 있는 보조체의 화학물질들을 제거한다. 이렇게 화학물질이 제거된 보조체들을 가진 chip을 한가지 염기가 있는 곳에 넣으면 모든 활성화된 보조체들에 염기가 가서 합성된다. 물론 각각의 염기들도 빛에 민감한 화학물질로 덮여 있어 한 개씩밖에 합성이 안된다. 이러한 chip을 씻은 다음 다시 다르게 설계된 photomask를 이용하여 빛을 쏘여 주면 그곳에 있는 보조체나 염기들이 활성화되어 다음 염기들과 합성할 수 있게 되는 것이다. 이와 같은 반복적인 과정을 통하여 65,000개의 다른 25개의 염기를 가진 oligonucleotide를 약 100 cycle 안에 합성할 수 있다. 앞에서 설명한 cDNA microarray chip과 이 oligonucleotide chip의 다른 점은 chip에 완전한 유전자 (full-length ORF) 대신에 25mer를 심은 것이다. 이와 같은 차이점 때문에 유전자 발현을 검색하는데 쓰이는 oligonucleotide chip을 만들 때 유전자의 어떤 부분을 선택하여 합성하는 지가 아주 중요하다. 평균 20개의 25mer들이 하나의 유전자를 대표하여 선택된다. 또한 각각의 결합 온도 (annealing temperature)가 서로 비슷해야 한다. 가장 중요한 것은 이들 25mer들이 전체 게놈에서 유일해야 한다는 것이다. 만약에 중복되어 있다면 결과를 해석할 수 없게 되기 때문이다. 이와 같은 조건 때문에 전체 게놈의 염기 서열이 밝혀진 생물의 chip을 만드는 것이 가장 수월하다

나. 단백질 칩 (Protein Chip)

DNA, 단백질이 ligand와 특이적으로 상호작용하는 생체분자의 기능이나 역할을 밝히는 연구는 생명과학, 보건 및 의료분야등에서의 주된 과제로 인식되어 왔으며, 이러한 기능 분석 연구는 자동화 기기의 출현(셀레라 지노믹스)과 기계공학, 전자 공학, 생명과학 및 화학에 의해 수행되어지는 융합 학문적 성격을 가지고 있다.

생명현상의 발생, 분화에 대한 종합적인 정보를 얻기 위해 적개는 수백개부터 많게는 수십만개의 DNA를 아주 작은 공간에 고밀도로 집적시킴으로서, 최소한 수백개 이상의 유전자들을 한번에 빠른시간 안에 검색할 수 있는 DNA칩의 개발이 시도되고 있으나, 생명체의 게놈분석은 생명체가 수행하는 기능의 이론적인 면만을 제시할 수 있음에 반해, 단백질은 생명체의 실제적 기능을 표현하는 실체이므로, 최근들어 게놈 기능연구보다는 단백질에 대한 연구로 점차 연구방향이 선회하고 있는 상황이다. 이러한 단백질 기능연구를 가능하게 하는 도구로서 단백질 칩이 주목받고 있

다. [126]

단백질 칩에서 특정 단백질을 검출하기 위해 항체와 같은 수용체를 이용하여 단백질 칩을 구성할 경우, Chip 표면에 집적되는 한종류의 생체분자의 양은 대략 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ mol 수준으로 알려져 있다. 이로부터 충분한 민감도와 분해능을 얻기 위해서는 생체분자의 방향성(orientation)을 분자수준에서 조절하는 것이 필요하다. 생체분자의 인식부위가 보존되면서 균일하고 안정적인 생체분자박막을 형성하게 되면 결합반응에서 발생되는 물리, 화학적 변화를 효율적으로 신호전달체계로 전달할 수 있으므로 노이즈(Noise)의 개입 가능성을 최소화 할 수 있다. 이와 같은 요구조건을 충족시키기 위해서는 단백질 수용체를 고체기판 위에 활성과 방향성을 유지시키면서 부착시키는 고정화(Immobilization)기법의 도입이 필요한데, 대표적으로 Langmuir-Blodgett(LB) 기법과 자기조립(Self-Assembly, SA) 기법을 들 수 있다. 여기에는 일반적으로 금속-thiol(-SH) 또는 avidin-biotin 상호작용이 이용되기도 하고, 수용체와 센서칩 표면과의 친수성, 소수성, 이온교환성 성질이 이용되기도 한다.

DNA Chip의 경우에는 극미량의 특정 유전자를 PCR(Polymerase Chain Reaction) 방법으로 증폭하여 분석 가능한 양으로 만들 수 있지만, 단백질의 경우에는 환자의 조직, 혈액, 타액 혹은 기타 생물학적 시료로부터 단백의 절대량을 증폭시키기가 현재의 기술로는 불가능하다. 따라서 극소량의 특정 단백질을 검출, 정량하기 위해서는 기존에 제시된 분석방법보다 정밀도가 높은 새로운 분석장치의 개발이 요구된다. MALDI-TOF(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time Of Flight) 방법을 적용한 질량분석기술과 SPR-BIA(Surface Plasmon Resonance based Biomolecular Interaction Analysis)기술은 표지물질의 도입을 통해 수행되는 ELISA(Enzyme-linked immunosorbent assay)와 같은 기존 면역분석 방법에 비해, 표지물질의 도입 없이 생체 고분자의 질량과 단백질 상호작용에 따른 시료의 선택적인 분석을 빠르게 수행할 수 있는 기술로 각광받고 있으며 현재 활발히 연구되고 있다.

다. Lab-on-a-Chip (LOC)

Lab-on-a-chip이란 유리, 실리콘, 또는 플라스틱을 소재로 한 cm^2 크기의 기판위에 생물학적 분석에 필요한 여러 가지 장치들을 마이크로 머시닝 기술(Micro Electro Mechanical Systems, MEMS)을 이용하여 집적시킨 마이크로 프로세서로서 DNA, RNA와 단백질 등을 포함한 바이오물질의 분석에 있어서 고속, 고효율, 저비용의 자동화가 가능한 바이오칩이다. 이 기술은 반도체 제작에 사용되는 식각

(lithography) 기술을 이용하여 유리, 실리콘, 또는 플라스틱에 필요한 분석장치들을 초소형으로 제작하고 이를 기판위에 고밀도로 집적화시킴으로서 시료의 전처리, 반응, 분리, 검출 등의 과정을 하나의 칩위에서 연속적으로 수행이 가능하도록 한 마이크로프로세서이다. (그림 52)

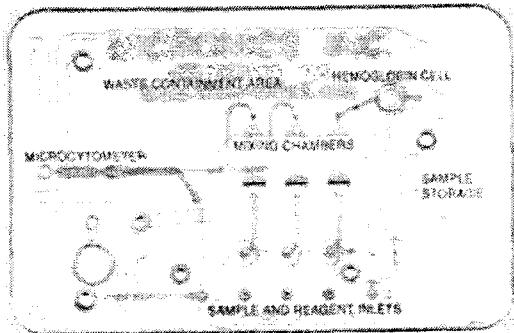


그림 52. Lab-on-a-chip 구성도.

이 기술은 1990년대 초 Harrison 등이 개발한 모세관 전기영동(Capillary Electrophoresis)의 현상 및 용액이 채워진 미세한 채널 양단에 전압을 걸어 용액의 흐름을 만드는 모세관 전기삼투(Capillary Electroosmosis)현상을 기초로 하며, 분석에 필요한 실험실내의 모든 요소를 하나의 기판위에 고밀도로 축소시킴으로서 기존의 분석방법들에 비해 다음과 같은 이점을 얻을 수 있다.

- 가. 시료 분석에 수반되는 시료 전처리, 반응, 분리, 검출 등의 모든 과정이 연속적으로 수행됨으로서 분석시간이 수초 내지 수분으로 단축시킬 수 있다.
- 나. 분석시스템을 초소형으로 제작함으로서 분석에 사용되는 시료의 양을 수십 pL 정도로 축소시킬 수 있어 시약단가가 높은 바이오산업의 분석시스템에 효과적으로 이용될 수 있다.
- 다. 다수의 시료에 대한 대용량(high throughput) 분석이 가능하며, 대량생산이 용이하고 제조에 있어서 단가가 낮은 고부가 가치성 분석기술이다.
- 라. 바이오분석 뿐만 아니라 타분야의 분석에도 이용될 수 있는 핵심원천기술이다.

상기 기술된 장점을 토대로 이 기술은 제약산업 분야에서 신약탐색에 필요한 비용과 시간을 줄일 수 있는 핵심 기술로 평가되고 있으며, 의료 진단장비, 가정이나 병상에서의 건강 검진기기, 생물공정 모니터링, 휴대 가능한 환경오염물질 분석 등 의 다양한 분야에도 응용될 수 있다.

3. Single Cell Detection

단일 세포의 나노생체분석 기술은 나노 수준에서 단일 세포내의 생물분자의 변화를 측정하는 기술이다. 이 기술은 단일 세포외부의 환경적인 변화에 따른 단일 세포의 변화를 광학적 또는 전기화학적으로 측정함으로써 세포 기능의 변화 감지 및 생화학적 대사과정을 측정하는 기술이다. 이 기술은 미래에 인류의 건강한 생명사회를 구현하기 위해서는 필수적인 기술로 질병의 예방, 질병의 정확하고 빠른 진단, 그리고 질병의 치료분야까지 인류의 생명분야 전반에 영향을 미치는 기술이라 할 수 있다.

단일세포 검출기술은 살아 있는 세포에서 발생되는 신호의 측정 기술, 세포 내에서의 생체분자의 상호작용의 분광학적인 측정 기술 및 세포벽과 생물분자간의 상호작용의 SPM을 이용하여 검출하는 기술로서 단일 세포 내의 생리변화의 측정, 생물분자의 정량적인 분석 및 정성적인 분석을 이용하여 신약개발 및 신약 스크리닝 분야에의 응용을 가능하게 할 것이며, 단일 세포 각각의 기능의 분화 및 세포 내에서의 생물분자의 변화의 측정을 통한 생화학적인 메커니즘의 규명과 이를 이용한 센서 개발 및 질병 발생 규명 등의 진단시스템에의 응용이 가능하다. 이와 같은 단일세포 검출기술은 나노기술의 도입을 통해 단백질, 호르몬, DNA 등 분석물질의 절대량의 축소 및 분석시간의 현저한 단축에 의한 실시간 측정의 실현을 가능하게 할 뿐만 아니라 실시간 측정과 감지를 통해 인간을 포함한 생물체의 질병뿐 아니라 환경변화 등에 대한 생리변화를 종합적으로 감지하고 대처할 수 있는 전문적인 지능 진단시스템 구현이 가능할 것으로 기대된다.

제7절 분자 전자 소자

1970년대 초반에 Aviram과 Ratner는 하나의 유기 분자로 전기회로를 설계할 수 있다는 제안을 하였다. [127] 결국 이러한 아이디어는 탄소를 기본으로 하는 분자 소자를 이용한 컴퓨터나 생체분자 컴퓨터의 개발을 뜻한 것이었다. 합성에 의한 유기 분자나 생체 분자를 이용하는 소자는 그 최소 소자 단위가 분자가 될 것이므로 그 자체가 나노미터 크기의 소자로 nanoelectronics에 직접 사용될 수 있다.

분자를 소자로 사용할 경우, 분자의 크기는 아주 작아서 현재 사용되고 있는 반도체 칩의 트랜지스터를 이 원고의 페이지 크기로 확대한다면 분자의 크기는 이

문장의 끝에 보이는 마침표의 크기 정도밖에 되지 않는다. 즉, 현재 사용하고 있는 실리콘에 기초한 소자보다 훨씬 더 많은 소자를 같은 면적에 집적화 할 수 있다는 것이다. 또한 이론적으로는 유기 합성 방법으로 10^{23} 개 분자를 플라스크 내에서 한번에 제조할 수 있으므로 각 분자를 소자로 사용할 경우 매우 용이하게 10^{23} 개의 소자를 생성시킬 수 있다는 장점이 있다. 물론 용액 상에 존재하는 이들 분자를 기질 상에 원하는 위치에 고정시키고 이를 전기적으로 연결하는 것이 얼마나 용이하며 가격적으로 장점이 있는지는 아직 판단할 수 없지만 분명 새로운 패러다임의 접근 방법이다.

분자를 소자로 사용할 때의 특징을 설명하기 위해서 먼저 분자 내에 전자가 어떻게 한정되어 있는가를 살펴볼 필요가 있다. 일반적으로 자유 전자는 연속적인 에너지 준위를 가질 수 있으나 분자 내에 존재하는 전자는 양자화된 에너지 준위만을 가질 수 있다. 이러한 에너지 준위는 양자 이론에 근거한 것이며 분자 내에서 전자는 오비탈이라고 부르는 전자 구름 내에서 원자간의 결합에 참여하면서 아니면 원자 내에서 정렬되어 있다고 볼 수 있다. 이러한 양자화 된 에너지 준위는 독특한 것으로 분자 내에 전자를 한정하는 역할을 한다고 볼 수 있다. 반면 현재 사용되고 있는 전통적인 마이크로트랜지스터의 경우에는 소자 내에 전자를 양자화하기에는 그 크기가 너무 크며 소자의 크기가 100나노미터 이하로 줄어들면 소자내의 밴드 구조에 한정되어 있는 전자는 다른 근접한 소자로 쉽게 이동할 수 있다. 이는 밴드 내 전자의 이동이 허여진 에너지 준위가 상당히 많으며 주변에서 흡수되는 에너지로도 이동이 가능하기 때문이다. 따라서 하나의 소자에 저장해둔 정보가 다른 소자로 새나가는 것을 막기가 매우 어렵다.

이와 같이 분자 소자 내의 전자를 한정지어주는 특징 외에 분자의 구조를 변화 시킴으로써 새로운 양자역학적인 현상을 구현할 수도 있다. 특히 지난 15년 간 비교적 값이 싼 SPM (Scanning Probe Microscopy) 등과 같은 분석 장비를 이용하여 나노미터크기의 물질을 조작하고 조사하는 여러 가지 방법이 발표되었고 과학자들은 분자 수준에서 크기와 모양을 제어할 수 방법에 대해서도 습득하였다. 결국 이러한 연구 결과들이 오늘의 분자 소자 연구에 크게 기여하였다고 볼 수 있다.

1. 전도성 분자 전선의 (conducting molecular wire) 제조와 전도도 측정

폴리아세틸렌, 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 π -공액 결합을 갖는 고분자들은 높은 전도도를 갖는 유기고분자로 알려져 있다. 이들이 전기전도성을 갖는 이유는 π -오비탈이 서로 겹쳐져 전자들이 쉽게 이동할 수 있는 경로를 만들어주기 때문이다.

이러한 π -공액 결합을 갖는 단분자 사슬들을 분자 전선으로 사용하려는 시도들이 진행되었다.

분자 전선으로는 벤젠, 티오펜 등과 같은 방향족 작용기들이 연결되어 있는 분자들이 주로 연구되어왔다. 최근 Tour 등은 3중 결합이 방향족 작용기 사이에 삽입되어 분자의 뒤틀림이나 휘어짐이 없이 π -공액 결합을 가질 수 있는 최적의 구조를 제안하였으며, 분자의 나노 구조제어 및 분자의 사슬의 길이를 조절하여 합성할 수 있는 방법을 발표하였다. [128, 129] 이들이 제안한 분자의 구조는 그림 53 과 같다.

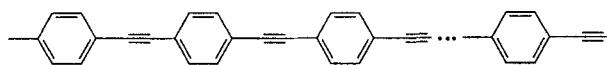


그림 53. 분자 전선용 π -공액 화합물.

분자 전선을 금 전극 위에 자기조립된 알칸티올의 박막의 격자 계면(grain boundary)에 삽입할 수 있음을 발견하였고 (그림 54 참조) 또한 이 단 분자 전선을 STM 팁을 이용하여 어드레싱(addressing)이 가능함이 보고되었다. [130, 131] 또한 그림 55에서 보여주는 것과 같이 알칸티올 자기조립 박막에 STM 팁을 사용하여 원하는 위치에 전압펄스를 가하여 자기조립된 분자를 분자 전선으로 바꿀 수 있다 고 보고하였다. [132] 즉, 이러한 기술은 분자 전선을 원하는 패턴이나 위치에 삽입 할 수 있다는 방법을 제시한 것으로 볼 수 있다.

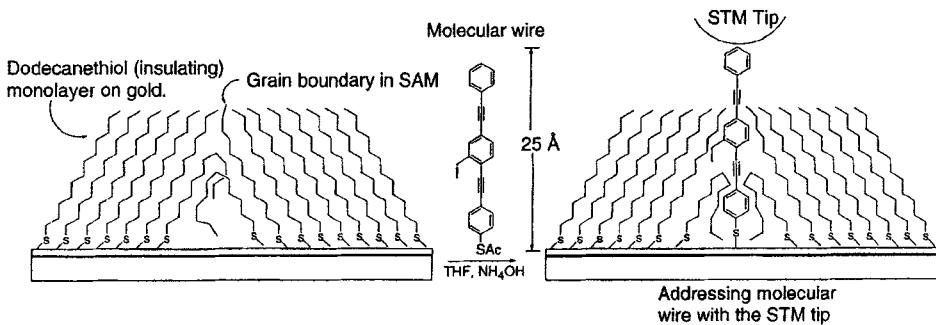


그림 54. STM을 이용한 분자전선의 Addressing.

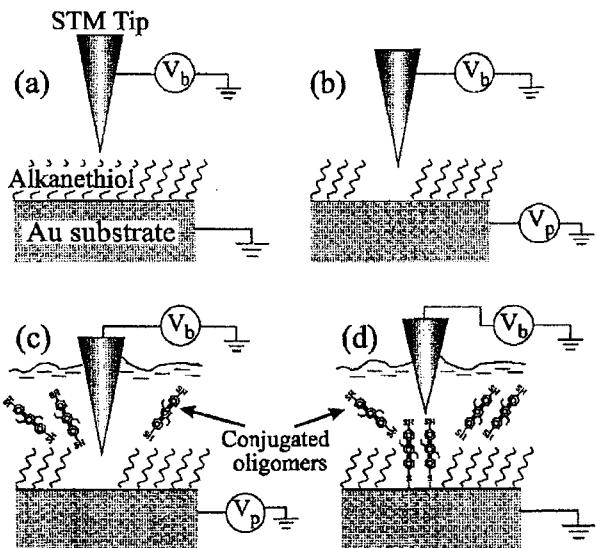


그림 55. STM을 이용한 분자 전선의 리소그래피.

상기 방법으로 자기조립된 분자전선의 전류 밀도는 약 10^{11} electrons/sec- nm^2 로 카본 나노튜브와 거의 동일한 정도의 매우 높은 전류 밀도를 가지며, 기존의 구리 전선에 비해 약 백만 배 큰 값을 가지는 것으로 보고되었다.[133] 이와는 다른 시도로 nm 크기의 기공을 갖는 기질을 형판(template)을 사용하여 기공 내에서 전도성 고분자를 증합하여 약 3nm 정도의 직경을 갖는 고분자 전선을 제조할 수 있는 방법도 발표되었다.[134, 135]

2. 분자 정류 다이오드 (Molecular rectifying diode) 와 트랜지스터(transistor)

Aviram과 Ratner는 1974년 유기분자를 이용하여 실리콘계 고체소자를 이용한 것과 같은 정류현상이 가능한 소위 Molecular Rectifier를 제안하였다. 즉, 분자의 구조가 비대칭적이어서 어느 한쪽 방향에 비해 그 역방향의 전류흐름이 매우 작아지는 현상이다.[127] 이러한 제안은 1990년대 말에 Metzger와 Reed의 두개의 연구그룹에 의하여 실험적으로 증명되었다.

Metzger등은 분자의 한쪽 끝에는 전자주게 (electron donor) 작용기를 다른 쪽에는 전자받게 (electron acceptor) 작용기를 가진 hexadecylquinolinium tricyanoquino-dimethanide (HDQ-3CNQ)를 Langmuir-Blodgett 방법으로 한층 또는 다층 박막으로 배열한 소자를 제작하여 정류 특성을 확인하였다. 이 분자 정류 다이오드의 정류률 (rectification ratio)은 최고 26.4로 측정되었다. [136] 이후

Reed 등은 4-thioacetyl biphenyl 을 자기조립 (self assembly) 방법으로 금전극 위에 배열한 후 Au-Ti 전극을 증착하여 소자를 제작하였는데 이 소자는 1V에서의 전류가 -1V에서의 전류와 비교하여 약 500배정도 크게 나타나는 정류 특성을 보였다. [137] (그림 56)

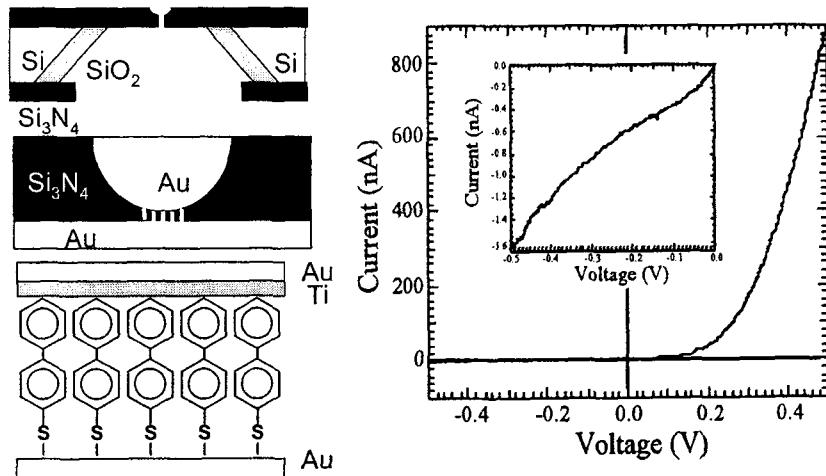


그림 56. 자기조립 박막을 이용한 분자 정류 다이오드.

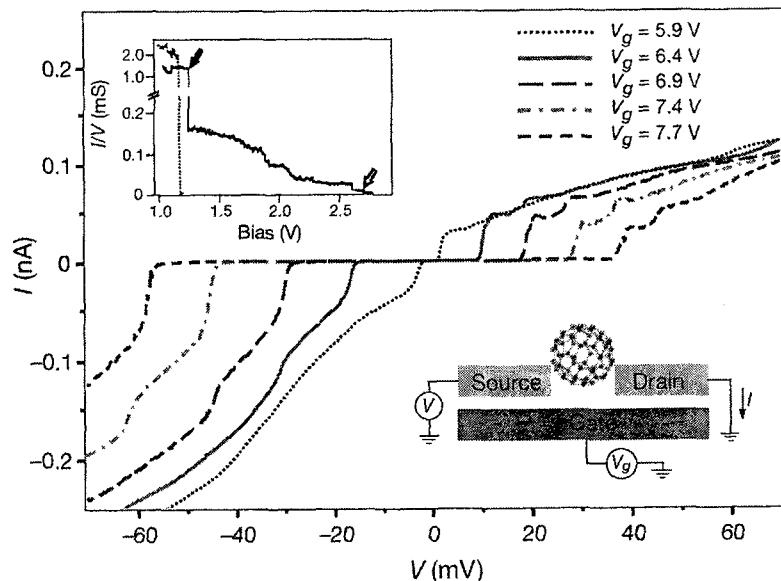


그림 57. C_{60} 단분자 트랜지스터의 구조 및 전압-전류 특성 곡선.

최근 H. Park 등은 실리콘 기판 위에 SiO_2 절연층을 형성한 후 e-beam 식각법 및 break-junction 방법으로 10nm 정도의 간격을 가지는 소스(source)와 드레인

(drain) 전극을 제조하였으며, 이 전극 사이에 C₆₀ 분자를 도포하여 단분자 트랜지스터를 제작하였다. [138] 그림 57에는 이 단분자 트랜지스터의 간략한 구조와 전압-전류 특성 곡선을 나타내었다. 이 방법은 크기가 아주 잘 조절된 분자를 전극 사이에 삽입하여 단전자 트랜지스터를 제조할 수 있는 방법을 보여준 것으로 π-공액 결합을 갖는 덴드리머 형태의 유기 분자가 합성된다면 같은 방식의 트랜지스터가 제조될 수도 있을 것이다.

3. 분자 스위치 소자

분자 스위치 소자는 크게 다음의 4가지 방향으로 연구되고 있다.

- 전기장(electrical-field)에 의해 조절 가능한 Molecular Switch 소자 : RTD, 분자 transistor 등
 - Electromechanical Molecular Switch 소자 : 전기적 또는 역학적 힘이 분자에 작용하여 분자의 conformation 변화시키거나 분자내의 일정한 작용기의 위치를 변화시키는 switch 소자.
 - Photoactive/photochromic Molecular Switch 소자 : 빛에 의해 분자의 모양, orientation 또는 전자의 configuration이 변하는 switch 소자
 - Electrochemical Molecular Switch 소자 : 전기화학적인 반응에 의해 분자의 모양, orientation 또는 전자의 configuration이 변하는 switch 소자
- 이중 처음 두 종류의 분자 switch 소자는 고체 소자로 제작이 가능하며 nanoscale로 제작이 가능 할 것으로 예상되어 그 전망이 매우 밝다. 그러나 광을 이용한 switch의 경우 빛을 나노 수준으로 제한시키기가 매우 어려운 단점이 있으며, 전기화학적 반응을 이용한 switch 소자의 경우 전해질이 필요하다는 단점이 있어 이를 극복해야 나노 수준의 소자로 제작 가능 할 것으로 예상된다

최근 미국의 HP사와 UCLA의 연구팀은 rotaxane 고리구조를 가진 분자가 전기장에 의해 스위칭이 가능하며 이러한 유기 분자를 이용하여 고체 논리 소자가 가능하다는 것을 보였다. [139] 이들 분자 스위치는 그림 58에 보인 것과 같이 rotaxane 고리가 또 다른 분자의 축에 끼어져 있는 형태로 되어있으며, 전압 인가에 따라 rotaxane 고리가 분자 축 위에서 위치를 변화하며 “0” 또는 “1”의 상태를 표시하는 분자 스위치로 작동이 가능하다. 그림 58에 나타낸 분자를 두 금속 전극 사이에 단분자 박막으로 제조하여 전기적으로 조작이 가능한 분자 switch를 제작하였고, 이로부터 논리 연산 소자를 제작하는 것이 가능함을 보고하였다. 그러나 이 분자 논리소자는 단 한번만 기록이 가능하며 스위칭에 걸리는 시간이 오래 걸린다는 단점

이 있다. 최근 이들은 그림 59에 나타낸 catenane 계의 분자 스위치를 사용하여 비슷한 논리소자를 제작하였으며, 상온에서 여러 번 기록이 가능한 논리연산 회로 제작이 가능하다고 보고하였다. [140] 이 catenane 분자는 산화 전압이 가해지면 tetrathiafulvalene 작용기가 산화되어 양이온이되고 따라서 양이온 특성을 가지는 cyclophane과 정전기적 반발로 분자고리가 이동하여 새로운 구조를 가지게되며, 환원될 경우 가역적으로 원래 모양으로 되돌아와서 분자 스위치로 작동하게된다. 산화 환원 센터를 둘러싼 고리의 영향으로 산화될 때와 환원될 때의 전압이 달라질 것이므로 이를 이용하여 분자 메모리 소자로 응용이 가능할 것으로 본다.

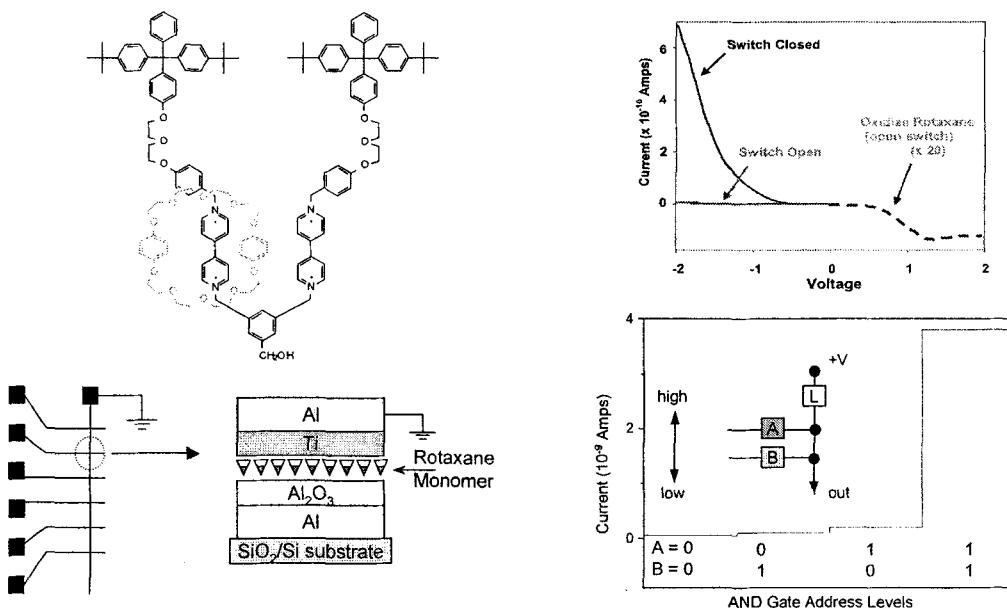


그림 58. 분자 스위치용 rotaxne 분자 구조 및 이로부터 제조된 분자 switch의 전압-전류 특성 곡선.

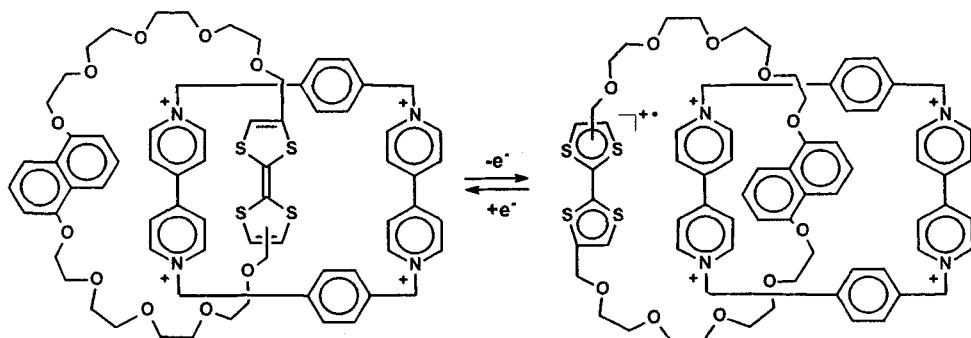


그림 59. 분자 스위치용 Catenane 분자의 구조 및 산화 상태에 따른 분자 구조의 변환 도식도.

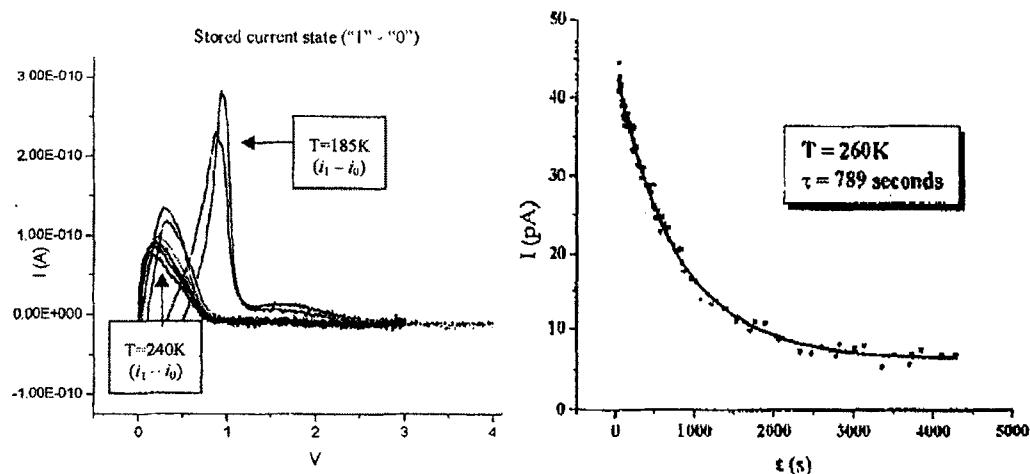
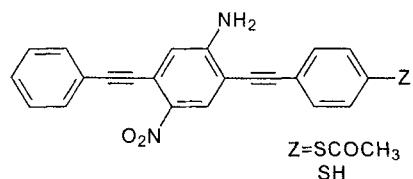


그림 60. NDR 분자의 구조 및 전압-전류 특성 곡선.

또한 Yale대학의 Reed 및 Rice대학의 Tour 등은 그림 60과 같은 phenylene acetylene 올리고머에 전자주게(electron donor) 및 전자받개(electron acceptor) 작용기가 도입된 유기분자를 금 전극에 자기조립 단분자 박막을 형성하여 peak-to-valley 비율(PVR)이 1000:1 이상인 NDR(negative differential resistance)를 갖는 소자를 제작할 수 있음을 보고하였다.[141] 이 분자 NDR은 기존의 Ga-As NDR소자 PVR이 100:1 이하인 것에 비해 매우 우수한 특성을 나타내었다. 이들은 이 단분자 박막 소자를 이용하여 분자 switch가 가능함을 보고하였다. 또한 전도도가 높은 상태를 260K에서 10분 이상 유지할 수 있어 메모리 소자로도 응용 가능 할 것으로 보고하였다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 전기 광학 및 비선형 광학 소재

ICONO'7/ICOPE 2003 학회를 통하여 전기광학 및 비선형광학 소재 및 광소자 관련하여 14편의 초청 또는 구두 논문 발표와 33편의 Poster 발표가 행하여 졌다. 특히, University of Washington의 Alex K. -Y. Jen 교수에 의해 학회 첫날 Opening으로 초청 발표된 “Nanoscale Architectural Control of Organic Functional Polymers for Photonics”는 나노 합성 기술을 이용하여 비선형 광학 크로모포에 Dendrimer 구조를 도입하고 Site isolation 영향과 재료적 특성을 규명한 발표로 현재 전기광학 및 비선형광학 고분자의 연구가 추구되어야 할 방향을 제시해 주었으며, 이어서 스위스 ETH의 Peter Gunter 교수에 의해 초청 발표된 "Electro-Optics, Integrated Optics and THz Generation in DAST Crystals"은 비선형 광학 결정인 DAST의 응용성, 특히 VLSI를 위한 소자의 집적화에 핵심적인 Add/Drop형 필터를 Planar Ring Resonator Structure 형태로 제시하여 광소자가 나아갈 방안인 집적화와 이에 대한 대안을 제시하여 이 분야의 발전 방향을 제시해 주었다.

고려대 조봉래 교수에 의해 초청 발표된 "Nonlinear Optical Properties of 1, 3, 5- Tricyanobenzene Derivatives" 어려운 결정 성장 기구의 사용없이 큰 비선형 광학 특성을 얻을 수 있는 박막 결정의 성장을 보여주어 새로운 박막 결정을 제시하였으며, 한국전자통신연구원에서 초청 발표된 "Harmonic Generation in Periodically Poled Waveguide Devices"에서는 세계 최초로 광통신 파장 영역에서 작용하는 파장변환기를 비선형광학 고분자로 구현하여 발표하였다. 또한 일본 Tohoku 대학의 Kaino 교수 등에 의해 새로운 전기광학 고분자의 합성법과 UCLA의 김승구 박사에 의해 전기광학 고분자의 광블리칭과 폴링에 의해 광도파로가 형성되고 성능이 향상된 광변조기 제작 방법 등이 발표되었다.

전체적으로 고분자와 결정을 포함한 전기광학 및 비선형 광학 물질이 향후 연구되어야 할 방향을 본 학회를 통해서 적절히 제공되었으며, 또한 물질 뿐만 아니라 광소자에의 응용도 균형을 맞추어 적절히 제공되어, 이 분야의 발전 방향 정립에 큰 기여를 하였다.

제2절 광굴절 소재

1. 열적, 광학적으로 안정한 광굴절 기능단 합성

CD나 자기 저장 방식과 같은 2-D 기억 매체의 한계를 극복할 수 있는 3-D 기억 매체를 이용한 차세대 초고속 대용량 광 정보저장 장치에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있는 시점에서 3-D 기억매체의 재료로서 광굴절 재료에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히 기존의 무기계 광유전성 결정들에 비해 상대적으로 우수한 성능과 뛰어난 가공성 그리고 가격 경쟁력을 갖춘 유기 광굴절성 재료의 연구에 대한 관심이 비약적으로 증가하고 있는 실정이다. 하지만 유기 광굴절 재료의 효율면에서는 무기물을 능가하고 있음에 반해 소자의 내구성의 문제가 실질적인 응용에 중요한 걸림돌이 되고 있어, 이에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

본 학회를 통하여 유기광굴절 재료의 단점으로 지적되는 열적, 광학적 안정성을 증가시킬 수 있는 소재를 개발하고 광전도성과 이차비선형 광학 특성을 동시에 지니는 광굴절성 기능단의 합성과 이를 측쇄로 갖는 다기능성 광굴절성 고분자의 합성을 통하여 소자의 안정성 향상을 도모할 수 있는 방향에 대하여 폭넓은 토의가 진행되었다.

2. 광전하 발생과 전하 전달이 광굴절 응답속도에 미치는 영향에 대한 연구

광굴절성 재료는 high density optical data storage, optical image processing, phase conjugated mirror 등 그 응용이 방대하여 전세계적으로 널리 관심을 모으고 있다. 특히 기존의 전자 재료와는 달리 정보를 디지털화할 필요 없이 전체 영상을 3차원 홀로그램 형식으로 저장했다가 즉각적으로 복원할 수 있는 실시간 공정이 가능하므로 정보처리의 고속화 및 고밀도화가 가능하다는 장점이 있다. 특히, 광굴절성 유기재료는 다양한 물질들을 도핑하거나 화학적 구조를 변화시킴으로써 그 성질을 손쉽게 변화시킬 수 있고, 밀도가 작아 가벼운 소자의 제작이 가능하다는 장점이 있다. 개발 초기에는 낮은 양자 효율, 전하이동도 등이 고분자 소재의 문제점으로 제기되었으나 이미 무기물 이상의 회절 효율, 두 빔 결합 이득 계수 (gain, 에너지 전이 정도를 나타내 줌), 빠른 응답 속도와 높은 감도를 갖는 유기재료들이 많이 보고되고 있다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 아직까지 유기 광굴절성 재료는 저장 정보의 안정성과 응답속도 등에서 실제 응용에 필요한

몇가지 물성을 갖지 못해서 이를 극복하기 위한 새로운 유기 광굴절 재료의 개발이 시급한 상황이다.

본 학회에서는 문자설계-합성-특성 평가의 Feed back을 통한 광굴절성 유기재료의 성능 최적화 과정과 광굴절 유기 단분자 복합체의 광굴절성 평가를 통하여 광굴절성 응답 속도를 구하고, time of flight 법에 의해 전하 수송 속도를 얻어 이를 바탕으로 광전하 발생과 전하 전달이 광굴절 응답속도에 미치는 영향에 대한 발표가 있었다.

이는 유기 광굴절 재료의 구조, 특성간의 상관관계 규명을 통한 최적의 광굴절 재료의 합성을 위하여, 다양한 광굴절성 기능단을 갖는 유기 단분자를 합성하여 문자 구조와 광굴절성 사이의 상관관계에 대한 분석함으로써 다기능성 광굴절성 기능단의 문자 설계 지침을 제시하는 것이며, application을 위해서 중요한 요소인 광굴절 응답속도의 전하수송체에 대한 의존성에 대한 분석이 가능하다고 본다.

제3절 이광자 흡수소재

이광자 흡수 소재 및 응용 기술은 1990년대 후반부터 정보 및 생체기술 분야에서 관심이 집중되고 있는 최신의 기술로서 최근 나노 과학의 접목으로 급속히 발전해 나가는 21세기 지식기반 산업을 이끌어 갈 생명·정보 산업기술분야에 해당하는 신기술이다. 이러한 이광자 흡수 소재는 레이저를 이용, 150 nm 이하의 초미세 나노 패턴닝을 실현시킬 수 있으므로 단순한 공정을 통하여 정보산업분야의 핵심소자가 될 수 있는 테라비트급 3-D 광정보저장 소자, 광자 결정체 (photonic crystal), 광도파로등 각종 광소자를 제작할 수 있다. 또한 생체·의료공학과의 융합을 통해 혁신적인 발전의 토대를 마련하고 있으며, 광통신 분야에서 요구되는 저가의 고체 청색 레이저의 개발이 가능하고, 이광자 흡수 분광광도계를 만들어 기존의 장비로 검출이 불가능하던 물리현상이나 화학구조의 확인을 가능케 할 수 있다.

따라서 이광자 흡수 소재 및 이를 이용한 나노 응용기술은 학문적으로 뿐만이 아니라 군사적, 산업적으로도 대단히 큰 잠재력이 있으며 미래 정보화 시대의 생명·정보 산업에서 주목받게 될 중요한 핵심 기술이라 할 수 있다. 특히 이 기술이 가지는 중요한 장점은 한가지 이광자 흡수 화합물을 이용하여도 앞에서 언급된 여러 분야에 응용할 수 있으며, 더 나아가 기존의 IT나 BT분야에서 정립된 응용기술을 그대로 적용하여 각종 나노 광소자 제작과 생체·의료 기술에 활용이 가능하

다는 점이다. 예를 들면, 이들 이광자 소재는 강한 레이저 빔으로부터 사람의 눈과 민감한 센서를 보호할 수 있는 광세기 제한 (optical power limiting) 재료나 공초점 형광 현미경을 통하여 실시간으로 생체조직이나 장기의 이상여부를 모니터링할 수 있는 3차원 영상처리 및 광역학 암 진단이나 치료에도 사용될 수 있다.

제4절 유기 전자 소재

현대의 과학은 지금까지 발달된 실리콘 기반의 무기 반도체를 이용하여 불과 몇 년 전에는 생각지도 못할 제품이나 기술이 등장하는 등 급격히 발달하였지만, 성능의 향상을 위해 고도의 집적도는 양자적인 한계에 봉착해져 있는 상황이다. 이러한 한계의 돌파구를 유기 일렉트로닉스 분야가 성취할 것으로 보이며, 유기물을 이용한 유비쿼터스 컴퓨터를 비롯하여 생체 소자에 이르기까지 그 응용 범위는 무한하다고 해도 과언이 아닐 것이다. 이에 사회·기술·경제적 측면에서 유기물 및 유기 일렉트로닉스가 기여할 것으로 예상되는 생활, 과학, 산업에의 기여에 대해서 간략히 서술하고자 한다.

21세기는 정보통신의 비약적인 발전으로 광범위한 영역에서 개인생활과 사회를 크게 변화시키고 있다. 이러한 사회문화적 환경에서 언제 어디에서나 정보 기기를 활용할 수 있어야 한다. 따라서 이와 같은 정보 기기의 휴대 편리성이 아주 중요한 과제가 되고 있고, 고용량 정보 저장 장치, 처리 장치, 대용량의 멀티미디어 정보를 표시하는 디스플레이 등이 필수적이다. 유기체는 문자 단위로 다이오드, 스위치, 트랜지스터 등을 만들 수 있기 때문에 정보 저장 및 처리를 획기적으로 향상시킬 수 있다. UCLA 및 HP 등에서는 defect-tolerant logic 회로를 유기 문자를 이용해서 실현해 보였다. 그리고 이미 실용화에 들어간 유기 EL 디스플레이는 초경량 박형, 고화질, 고해상도, 저 소비전력 등의 장점을 가지고 있어서 가장 이상적인 디스플레이로 주목을 받고 있다. 향후 플라스틱 기판위에 유기 EL 디스플레이를 제작한 두루마리 디스플레이가 제작되면 정보 기기의 휴대성이 획기적으로 향상되어 언제 어디에서나 멀티미디어 정보를 볼 수 있어서 인류의 문화생활은 획기적으로 윤택해 질 것이다. 또한 유기 태양전지의 상용화가 이루어지면 고갈되어 가고 있는 화석연료를 대체할 수 있을 것이고, 환경 문제와 온실 효과와 같은 생태계 파괴도 어느 정도 완화할 수 있을 것으로 기대된다.

유기 일렉트로닉스 연구에서 추진하는 유기 반도체, 유기 금속 및 초전도체, 전도성 고분자, 단백질 및 DNA와 같은 생체 고분자, 생체막 등 유기체의 물성 및

신개념 소자 연구는 현재의 기술의 한계를 뛰어넘는 새로운 미래 핵심 기술을 창출하는 것이다. 단순히 기존 소재나 제조 방법의 개량을 넘어서 물리학적 원리와 현상에 대한 깊은 이해를 통해 새로운 소재 및 제조 방법을 창출하고, 이를 바탕으로 혁신적인 신소자를 개발하는 것이다.

물질의 기본 성질이 결정되는 분자 수준에서 물성을 파악하고, 조절함으로써 새로운 특성과 기능을 가진 분자 전자 소자, 유기 트랜지스터, 광소자 등을 개발하면 정보 전자 산업의 광범위한 분야에 기술 혁신을 일으키게 된다. 분자 전자 소자는 기존 전자 소자의 동작 원리를 분자 차원에서 실현시키는 것으로 나노미터 크기 영역에서의 실험 기술의 발전을 가져온다. 또한 생물 유기체의 구조와 기능에 관한 연구를 통해 단백체 분석 기술, DNA 칩 등 바이오 칩의 개발, 인공 장기의 개발, 인공 혈액의 개발, 생체 감지 기술 개발 등의 학문적 기초를 제공한다.

또한 다양한 유기체 및 생물 유기체 네트워크를 복잡계의 관점에서 분석하면, 이는 유기물의 성질과 기능을 근원적으로 이해하는데 공헌하고, 나아가 효과적인 응용의 개발에도 도움을 주리라 기대한다. 그리고 유기체의 준 일차원 또는 준 이차원적 구조 때문에 나타나는 비선형 집단 전하수송 현상 등이 실험적으로 관찰되므로 저차원 물리계에서 일어나는 양자 물리현상과 중시계 (mesoscopic system) 물리현상 이해에 대한 이론적 연구도 촉진하게 된다.

이미 유기 반도체를 이용한 유기 EL 디스플레이는 상업화 되어 2002년 세계 시장 규모는 1.2억 달러 수준이며, 향후 연 100 % 이상 고속 성장을 하여 2008년에는 30억 달러 이상이 될 것으로 예상되고 있다. 향후 유기 TFT나 분자소자의 구현을 통해 기존의 Si기반의 반도체 소자를 대체할 경우 스위칭 속도, 초고집적도 및 소모전력 감소로 인해 가져올 경제적 파급효과는 매우 크다. 또한 현재 바이오 칩의 세계 시장 규모는 약 5억 달러 정도인데 성장률이 높아서 2008년에는 약 80억 달러 이상이 될 것으로 예측하고 있다. 현재 바이오 칩 분야는 DNA 칩이 대부분을 차지하고 있으나, 단백질 칩과 Lab-on-a-chip 제품의 비중이 높아져서 향후에는 이들 제품이 주도할 것으로 예측하고 있다. 그리고, 질병을 예방할 수 있는 새로운 예방 약이나, 치료하는 신약, 인공 장기나 인공 혈액의 개발은 그 가치를 짐작하기 어려울 정도로 매우 큰 경제적 효과를 가져 올 것이다.

제5절 나노 포토닉스

광자결정 광소자의 연구 개발의 목적은 궁극적으로 21세기 정보화 사회에서 초고속 광통신망과 대용량의 정보 처리에 있어 필수적인 고밀도 집적광학소자의 구현에 있다. 이러한 광자결정 광소자의 연구 개발에 대한 파급 효과에 대해 다음과 같이 간략히 분석할 수 있다.

우선 광자결정 광소자는 그 크기가 광원의 파장에 준하기 때문에 광소자의 고직접화 및 초소형화를 얻을 수 있는데, 이러한 광소자를 제작하기 위해서는 광원 파장의 수분의 일에 해당하는 굴절률의 변화를 주어야 하므로 $10\sim100\text{ nm}$ 스케일의 초 미세 가공기술이 선행되어야 한다. 그러므로 광자결정 광소자의 연구 개발은 이러한 최첨단의 나노 가공기술이 병행되어야 하기 때문에 이러한 나노가공 기술 발전을 가속화시킬 수 있으며 나노 가공기술의 특성상 이와 관련된 학계 및 산업계 분야에서 광범위한 파급효과 또한 기대해 볼 수 있는 것이다. 그리고 아직도 많은 부분 베일에 쌓여있는 나노 구조에서의 광자와 전자 사이의 양자 역학적 상호작용 및 무질서한 계가 아닌 국소화된 공간에서의 광자의 특성 등의 문제를 이론적 실험적인 측면에서 심도깊게 다루어 볼 수 있는 계기로 학계에 그 기여도가 적지 않을 것으로 예상된다. 또한 광자결정 광소자의 실용화는 아직 상당한 시일이 걸릴 것이나 실용화가 이루어 질 경우 고직접 광회로 기반의 초고속 정보망의 구현 및 각종 디스플레이의 저전력 고속 병렬형 광소자의 개발로 인해 그 경제적 가치를 추산할 수 없을 것이라고 기대되는 바 사회경제적인 측면에서의 그 파급효과는 엄청날 것이다.

제6절 바이오 포토닉스

1. 생물전자소자 (Bioelectronic Devices)

현재 여러 연구팀에서 단백질의 배향된 박막 제작기법과 단백질 환경에 대한 영향, 그리고 모델에 대한 연구가 계속 진행되고 있고, 광전류를 이용한 다양한 이론들이 배출되고 있는 것으로부터 기본 원리 및 현상 규명을 위한 연구가 선행되어야 함을 알 수 있다. 특히 광응답에 대한 정확한 이해와 생물학적인 원리를 열역학적으로 구현한 수학적 모델의 확립을 통한 광응답의 해석에 대한 연구는 미비한 실정이며

많은 연구가 진행되어야 할 것이다. 또한 안정성 있는 인공 생체막을 구현하기 위한 연구는 아직도 많은 부분이 해결되지 않은 상태이며 어려운 현안으로 제시되고 있다. 고밀도의 생체 박막소자를 구성하기 위해서는 궁극적으로 하나의 단백질 분자를 이용하는 시각정보 입력소자의 개발을 위한 연구가 필요하다.

나노-바이오 메모리소자의 개발은 기술선진국의 경우 2015년 국내의 경우 2020년에 가능하리라고 예상되고 있다. 그러나, 이것은 상용화가 시작되는 시점을 기준으로 한 것이 아니라, 제품의 개발을 기준으로 한 것이다. 나노-바이오 메모리소자가 상용화될 경우 기존의 실리콘 칩을 이용한 메모리 소자의 시장이 잠식당하게 될 것이라고 전망되고 있다. 바이오 메모리소자의 시장규모는 2005년에 4,000만 달러, 나노-바이오 메모리 소자가 상용화되는 2020년경에 580억 달러로 예상되고 있는데, 현재는 DNA 칩의 시장규모가 차지하는 비중이 크기 때문에 나노-바이오 메모리 소자의 초기 시장규모는 그리 크지 않으리라 예상된다. 그러나, 컴퓨터의 기본 개념이 바뀌고 주변장치의 기능이 생체시스템과 유사하게 개발되어 진다면, 나노-바이오 메모리소자의 시장규모는 기존 실리콘 칩의 시장규모를 훨씬 상회하게 될 것이다. 기술선진국의 경우에도 개발시기를 2015년 이후로 내다보고 있는 시점에서 아직까지 실증된 소자가 개발되지 않은 지금이야말로 나노-바이오 메모리소자의 개발에 집중 투자할 적기라 생각되며, 약 20~30년 후에 컴퓨터, 정보·통신분야에서 높은 시장점유율을 확보하기 위해서는 장기 계획에 기반한 연구개발에 대한 집중 투자가 필요하다. 타 분야에 비해 기술 선진국과의 격차가 비교적 적은 생물전자소자 분야에서 높은 시장점유율을 확보하는 것은 연구개발시기와 투자규모를 조속히 결정하는 데에 달렸다고도 말할 수 있을 것이다. 가까운 미래에는 이러한 나노-바이오 전자소자들이 새로운 산업분야를 창출하게 될 것이며, 기존의 전자산업 시장을 잠식하게 될 것이다. 그러므로 이러한 산업구조의 변화에 대한 대비가 절실히 요구되는 바이다.

2. Biochip

현재 선진국의 바이오칩은 대부분 DNA, RNA 등 핵산을 분석하여 인체내의 특이질병과 질환을 알아내는 것이 주종이며, 미국을 위시하여 선진국들은 DNA칩 기술 및 제조기, 분석기 등을 거의 독점하고 있으며 특히까지 다수 출원해 놓은 상태이다. 그러나, 단백질 칩은 선진국에서도 아직 DNA 칩에서와 같은 구체적인 형식에 초점을 맞춘 연구개발 그룹이 등장하지 않은 상태로, 단지 현재 극소수의 몇몇 회사에서 초기단계의 연구용 단백질 칩 판독장치나, 연구용 단백질 어레이를 판매하고 있는

수준이다. 그러나 칩제작의 핵심 원천기술을 보유한 대학/연구소 및 기업이 연계하여 활발히 연구개발이 수행하고 있으므로, 단기간내에 DNA 칩 기술 분야의 수준까지 발전되리라 사료된다. 단백질 칩은 임상진단, 신약개발, 환경모니터링뿐만 아니라 식품검사용으로까지 그 응용분야의 광범위함으로 인해, 생명공학, 보건 의료, 제약 산업 등의 분야에서 다양하게 활용될 수 있으며, 생체칩 제조의 원천기술로 이용될 수 있으리라 사료된다. 또한 총 43조원(Decision Resources, K.K. Jain, 1999) 규모의 국제 진단시약 시장의 상당부분을 점유할 수 있으리라 사료된다.

국내에서는 2000년 과학기술부가 주도하는 21세기 프론티어사업의 하나로 인간 유전체사업단을 본격 발족시켰고, 산업자원부에서 차세대 생물 산업과제로서 DNA chip 개발사업을 시작하였으며, 몇 개의 생명공학 벤처회사가 DNA chip 사업에 참여하는 등 최근에 이르러서야 활발히 연구에 참여하고 있으나, 미국 및 유럽 선진국에 비해 아직은 기술적으로 초기단계라 할 수 있다. 그러나 국내에서도 이미 어느 수준에 도달한 생화학, 반도체 제조, 산업용 로봇제어, MEMS 등의 기술이 있기에, 이들이 효율적으로 투입된다면 단시간 안에 선진국 수준으로 발돋움할 수 있으리라 사료된다.

국내에서의 단백질 칩에 대한 기술은 선진국과 마찬가지로 연구개발에 있어서 초기단계 수준이라 할 수 있으나 국내 생명공학기술에 대한 인식의 전환과 기초생명과학의 성장에 힘입어, 대학/연구소 및 선진적인 반도체, 전자정보기술을 보유하고 있는 기업연구소들을 중심으로 활발히 연구 개발의 움직임이 전개되고 있는 실정이다. 따라서 DNA칩과는 달리 단백질칩 관련시장에서의 기술우위의 선점에 있어서 매우 유리한 위치를 차지할 수 있으리라 사료된다.

Biochip 관련기술은 선진국에서도 이미 수많은 특허를 보유하고 있으며 기술이 전을 피하고 있기에 이에 대한 기술개발은 자체개발에 역점을 두어야 하며 이는 국가 차원에서의 연구개발 투자 및 효율적인 연구체계가 절실히 필요하다. 그러나, 현재 국내에서는 이에 대한 투자를 시작하였으며, 매우 우수한 생물공학 관련 인력을 보유하고 있기에 국내 고유의 DNA chip 개발 및 MEMS, microfluidics 등의 요소 기술이 동원된 Lab-on-a-chip 개념의 DNA chip 개발 등 신개념의 DNA chip 제작이 가능하다고 본다.

3 Single Cell Detection

2000년부터 genomics와 proteomics 이후의 새로운 기술적인 패러다임의 변화로써 cellomics 분야가 형성되었다. SPM과 나노입자등의 나노기술이 개발됨에 따라 2000

년 이후에 단일세포의 나노 생체분석 기술이 급속히 주목받고 있다. 또한 1990년대 후반부터 미세 유체 분야에서 유체의 제어가 가능해 지면서 Lab-on-a-chip의 기술이 발달되어 2000년대에 세포칩의 기본 플레이트가 형성되었다. 이러한 기술들은 결합되어 단일 세포내의 생물분자의 변화의 측정과 함께 세포 자체의 기능적인 변화의 측정이 가능한 기술의 발전이 예상된다.

향후 단일세포 나노 생체분석기술은 초고속, 초고분해능 바이오-나노 탐침 측정 기술로 SPM을 이용한 단일 바이오 분자의 검출 및 조작 기술개발에 파급되어 바이오칩의 감도를 향상시킬 수 있는 기술로 자리매김 할 것이며, 보다 손쉬운 Biomarker의 탐색을 가능하게 할 것이다. 또한 단일세포의 고정화 기술을 이용하여 고감도 환경 유해물질의 검출용 센서의 개발을 가능하게 할 뿐만 아니라, 나노 입자와 생물분자간의 결합 기술을 통해 미세탐침 기술개발을 가능하게 할 것이다. 제시되는 기술은 Lab-on-a-Chip을 이용한 미세유체조작기술과 결합하여 단일 나노세포의 선택적 검출을 가능하게 하는 스마트 시스템의 구현을 가능하게 할 뿐만 아니라, 단일세포내 전기화학적 변화를 측정할수 있게 될 것이다.

전 세계적으로 바이오산업 중 제약 및 의약품의 시장의 규모는 2003년 약 440 억 달러를 예상하고 있는데 이 중 진단 및 칩과 관련된 시장은 약 3억 달러이므로, 이들 기술과 연관된 단일 세포의 나노측정 기술의 시장은 1억 달러로 예상되며 향후 매년 약 30%의 성장이 예상 되고 있다. 미국에서는 이미 Cellonics Inc, Mayo Clinic과 같은 벤처기업이 창업하여 시장선점을 노리고 있다. 구체적 응용분야는 신약탐지 및 개발, 신약 스크리닝 장치, 원격 의료 진단 시스템, 생리학 및 생화학에서 반응 메커니즘의 규명, 바이오센서 및 Potable type 자가 진단기 등으로의 응용이 가능하다. 국내는 진단 기술 및 바이오칩 시장에 단일 세포의 나노측정 기술의 응용되면 약 2003년도에 10억원 규모이며, 향후 연 평균 30%의 성장이 있으리라 기대된다. 바이오 관련 시장 중 단일세포의 나노생체분석을 이용하여 의학과 제약 시장의 장비 분야에 대하여 가능성이 있으며 관련분야에 대한 파급효과 또한 크기 때문에 시장에 대한전망은 밝은 편임

제7절 분자 전자 소재

지금까지는 컴퓨터의 핵심 부품인 반도체의 고집적화를 통해 컴퓨터의 속도를 향상 시켜 왔으나, 전문가들은 현재 실리콘 무기 소재를 기반으로 제작된 컴퓨터 성능의 발전 속도는 10년 후에는 크게 둔화될 것으로 예측한다. 개인이 접하게 되는 정보의 양은 날로 기하급수적으로 증가하고 있으며 향후 10년 안에 Tera 비트급 이상의 것으로 추정되며, Tera 비트급 정보처리를 만족시키기 위해서는 현재 반도체 기술의 문제점을 극복할 수 있는 나노전자소자 개발이 필수적이다.

현재 분자 다이오드 그리고 스위칭 소재와 소자는 실험적으로 검증되어 있으며 단위 분자전자소자 어레이를 제작하기 위한 연구가 진행중이다. 고집적도를 갖는 분자전자소자의 성공적인 개발은 저전력소비, 저 생산비용 및 높은 성능을 갖는 컴퓨터 개발로 이어질 것이다. 이러한 분자전자소자 개발은 향후 2010년경에 약 6000 억 달러 정도의 규모를 가질 것으로 예상되는 반도체 시장에 큰 영향을 미칠 것이며, 장기적으로는 분자전자소자 기술의 보유 여부가 국가 IT 산업의 흥망을 좌우할 수도 있을 것으로 보인다. 특히, 세계적으로 이 분야는 단위 소자에 대한 기초 연구단계에 머물러 있어 집중적으로 투자한다면 미국, 유럽, 일본 중심의 세계 수준을 빠른 시일 내에 따라 잡을 수 있을 것으로 판단되며, 무엇보다도 원천기술 확보가 중요하다.

특히, 향후 5~10년 내에 분자전자소자 기술을 사용해서 기존의 실리콘 반도체 회로에 분자 다이오드, 스위치 등을 배선한 칩의 실용화가 가능할 것으로 예측되고 있으므로 이러한 기술이 성공적으로 확보될 경우 차세대 분자 컴퓨터의 핵심 기술을 선점하게 되므로 집중적이고 지속적인 투자가 필요할 것이다.

제 5 장 연구개발동향 조사 결과의 활용계획

제1절 전기 광학 및 비선형 광학 소재

본 연구개발동향 조사 결과는 미국 National Research Council에서 조사한 "Materials Research To Meet 21st-Century Defence Needs"의 Chapter 6, Functional Organic and Hybrid Materials - Photonics에서 밝힌 내용²¹⁾과 본 연구개발동향 조사의 결과와 연구 방향이 잘 일치한다. 따라서 이러한 전기광학 및 비선형 광학 유기물 및 이에 광소자에의 응용 연구에 대한 향후 연구 및 기술 개발의 방향을 설정하는 데 활용할 것이다.

따라서 향후 전기광학 및 비선형 광학 유기물의 개발 방향은 광소자에의 응용성을 감안하여 150 ~ 200 °C의 적절한 Tg를 가지면서 높은 비선형 광학 계수를 가지는 물질의 연구 개발이 될 것이며, 이러한 연구 개발 방향은 결국나노 스케일의 합성 즉 NT기술을 이용할 것이다. 현재 국내에서도 기술적으로 추구하는 방향이 이 방향이므로 계속적인 연구가 필요하다.

광통신용 광소자에의 응용에 대한 연구에 있어서, 현재에는 초고속 광변조기의 연구에 집중되어 있으나, 연구활동 조사에 의하면, 지금부터는 초고속 광변조기 및 이의 응용 물질의 안정성과 신뢰성 확보에 대한 연구로의 방향 전환이 필요한 시기이다. 또한, 비선형광학 유기물의 장점과 WDM 광통신용의 기본을 이용한 다채널 배열 광변조기와 파장변환기등의 응용 연구도 필요한 시기이다.

뿐만 아니라, 국방 분야로의 응용도 이 분야의 발전 방안이다. 일례로, 앞에서 언급한 "전기광학 고분자 광변조기를 응용한 RF 위상 천이기"는 향후 군사용 레이다의 핵심 부품이 될 것이다.

제2절 광굴절 소재

3-D 기억매체의 재료로써 각광을 받고 있는 유기 광굴절 재료는 지금까지 정공수송체인 PVK를 기반으로 하는 고분자 복합체가 주종을 이루고 있다. 하지만 이들 복합체는 비극성의 고분자에 극성이 큰 NLO dopant를 첨가하여 제조되기 때문에 dopant의 상분리와 재결정에 의한 내구성에 큰 단점을 지니고 있다. 최근 들어 이런 결점을 극복하기 위한 방법으로 다기능성 유기 단분자나 이를 고분자 주쇄 혹은

측쇄에 갖는 다기능성 고분자에 대한 연구가 진행되고 있다. 다기능성 광굴절 기능 단은 강한 전자 주게와 받게를 기본구조로 갖는 극성 분자이기 때문에 이들 재료에서는 기존의 PVK 복합체에서 볼 수 없었던 전자 수송에 의해 광굴절성이 발현되고 있으며, 구조-특성간의 상관에 대한 연구뿐만 아니라 광굴절현상에서 전자 수송능의 영향에 대한 체계적인 연구가 필요한 시점이라 할 수 있다. 뿐만 아니라, 비극성의 고분자 대신 강한 전자 받게 구조를 포함하여 극성이 큰 전자 수송성 고분자를 매질로 한 고분자 복합체의 사용을 통하여 고분자 매질과 dopant 사이의 상분리를 해결하고자 하는 연구도 진행 중에 있다.

기존의 연구가 정공 수송능에 초점을 맞추어 진행되어 상대적으로 연구가 부족하였던 전자 수송능 또한 광굴절성을 결정짓는 중요한 요소라는 사실을 의미하며, 이 분야에 대한 연구가 유기물에서 광굴절성을 이해하고 그 성능을 향상 시킬 수 있는 한 요소라고 생각되어진다. 따라서 앞으로는 기존의 다기능성 광굴절 유기 재료의 연구와 더불어 bipolar 수송성을 가지는 재료의 제작과 특성 평가를 통하여, 광굴절성 유기재료의 성능 최적화에 대한 연구가 필요하다고 본다.

제3절 이광자 흡수 소재

이광자 흡수 소재 및 응용 기술은 21세기 지식기반 산업을 이끌어 갈 생명·정보 산업기술분야에 해당하는 신기술로, 현재 선진국에서 집중적인 연구의 관심사가 되고 있는 고밀도 정보 저장의 소재 및 소자 개발과 맥을 같이 하며, 생체·의료 공학과의 융합을 통해 혁신적인 발전의 토대를 마련하고 있으며, 이외에도 광통신 분야에서 요구되는 저가의 고체 청색 레이저의 개발이 가능하고, 또한 이광자 흡수 분광광도계를 만들어 기존의 장비로 검출이 불가능하던 물리현상이나 화학 구조의 확인을 가능케 할 수 있다. 따라서 이광자 흡수 소재 및 이를 이용한 나노 응용기술은 학문적으로 뿐만이 아니라 군사적, 산업적으로도 대단히 큰 잠재력이 있으며 미래 정보화 시대의 생명·정보 산업에서 주목받게 될 중요한 핵심 기술이라 할 수 있다.

이러한 다양한 생명·정보 산업기술로의 활용을 위하여는 기존의 광소자 기술과 소자의 요구특성에 합당한 고효율 이광자 흡수 소재가 개발되어야 하는데 이를 위해 소재설계 및 합성기술과 이들의 성능평가 기술 그리고 정밀한 나노패턴기술 개발등의 다양하고 조직적인 노력이 필요하다. 세계적으로 볼 때 지금까지의 연구를 통하여 정보·생명공학에 응용을 위한 다양한 시도는 어느정도 이루어져 있으나

실제적인 활용을 위하여는 이광자 흡수의 활성을 높이는 문제가 가장 시급하다고 판단된다.

현재 이광자 흡수 소재 개발에 대한 연구는 초기단계에 있어 선진국과의 기술 격차가 크지 않은 상태이다. 미국, 프랑스, 일본과는 소자제조 기술 측면에서 약 2-3년간의 격차가 있는 것으로 판단되고, 소재 측면에서 이들과 1-2년간 격차로 예측되나 이미 몇몇 이광자 소재 창출 연구는 이들과 거의 대등한 수준에 이르러 현 시점에서도 국제적 경쟁력을 갖추고 있다고 생각된다.

향후 본 이광자 기술은 계속 발전해 나갈 다양한 융합기술에 적합한 기술중의 하나로서 미래 기술인 광자공학을 바탕으로 하는 정보산업에 고밀도 정보저장소자, 광자 결정, 광도파로 등으로 활용이 가능하여 수요가 크게 창출될 것으로 기대된다. 특히 이광자 홀로그램 기술은 가장 최신의 첨단기술로 광유도 미세패턴ning 기술과 더불어 테라비트급 광정보저장 소자를 제조할 수 있어 미국에서는 2005년경에 이 방법으로 꿈의 정보저장 소자인 테라비트 광소자를 시현할 수 있을 것으로 기대하고 있다. 상기의 기본적인 기술은 이광자 나노 소재로서나 또는 이를 이용한 나노 패턴ning에 기인함으로 타 산업 분야에서도 이 나노기술을 이용한 기술 수요가 발생되어 파급효과가 클 것으로 전망되며, 또한 광역학 치료 및 생체조직의 비파괴 영상화를 통한 생체 및 의료 산업에서의 활용도 매우 클 것으로 기대된다.

제4절 유기 전자 소재

전도성 고분자가 본격적으로 물리학자들에게 학문적 연구 대상으로 큰 관심을 끌게 된 것은 1970년 후반에 미국 펜실베니아 대학의 A. J. Heeger 교수와 A. G. MacDiarmid 교수 연구팀에서 일본의 H. Shirakawa 교수가 합성한 폴리아세틸렌, $(CH)_x$ 필름에 할로겐 원소들을 도핑하여 전기 전도도가 급격히 증가하는 부도체-금속 상전이 현상을 발견한 이후부터이다. 이런 고분자에 화학적 또는 전기화학적 방법으로 도핑하면 전기전도도를 부도체에서 금속에 이르는 영역에까지 조절할 수 있기 때문에 ‘전도성고분자 (conducting polymers)’ 또는 ‘합성금속 (synthetic metals)’이라고 부르기도 한다. 지난 20여 년간의 활발한 연구를 통해 금속 수준의 전기전도도, 큰 비선형 광학 특성, 솔리톤 (soliton), 폴라론 (polaron), 바이폴aron (bipolaron) 등의 다양한 물리 현상이 발견되었다. 이 연구의 중요성을 인정을 받아 A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa는 2000년도 노벨 화학상을 수상하게 되었다. 이러한 전도성 고분자는 주로 박막 형태로 트랜지스터와 같은 소자

의 기본 재료로 응용이 되고 연구되어 왔으나, 최근에는 나노튜브나 나노도선의 형태로 만드는 기술이 발달함에 따라 여러 크기를 가지는 전도성 고분자 나노튜브나 나노섬유로 만들어 져서 그 물성에 대한 연구가 행해지고 있다. 그 결과 효율은 아직 높지 않지만 소자로서 작동하기 위해 기본적으로 필요한 다이오드 특성이나 트랜지스터 특성은 이미 관측이 되고 있다.

1990년에 영국 Cambridge 대학의 R. H. Friend 교수팀에서 폴리파라페닐렌 (PPV) 박막을 이용한 고분자 전기발광소자 (LED)를 개발한 후에는 공액 고분자의 우수한 반도체적 특성을 이용한 다양한 광전자 소자를 개발하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 고분자 박막을 이용한 천연색 전기발광디스플레이인 액정디스플레이 (LCD)를 대체할 수 있는 새로운 평판디스플레이 기술로 큰 관심을 끌고 있다. 최근 도시바-마쓰시다 디스플레이에서는 발광고분자를 이용하여 잉크젯 프린팅 방법으로 17인치 크기의 천연색 디스플레이를 제작하여 발표했다. 그리고 여러 연구팀에서 휘어질 수 있는 플라스틱 발광소자를 개발하여 미래에는 두루마리처럼 둘둘 말았다가 펴서 볼 수 있는 디스플레이도 실용화가 가능하리라고 예상된다.

유기 태양전지는 저가격, 대면적화를 실현할 수 있는 차세대 태양전지 기술로 주목을 받고 있으며, 유럽을 중심으로 활발하게 연구되고 있다. 아직 고분자 박막 태양전지의 효율은 약 3 % 정도에 불과하기 때문에 에너지변환 효율의 향상 측면에서 많은 연구가 필요한 실정이지만, 상용화가 가능한 수준의 에너지변환 효율을 달성하면 낮은 가격으로 태양전지의 대량생산이 가능해지므로 대체에너지로서 태양에너지의 광범위한 이용이 가능해질 것이다.

최근에는 유기 저분자 또는 고분자를 이용한 박막 트랜지스터 (TFT)가 개발되어 여러 논리회로를 고분자 박막으로 만들 수 있다는 것을 보였다. 현재까지 문헌에 발표된 최대 전하 이동도는 p-type의 경우 이미 a-Si 수준을 넘는 약 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 까지, n-type의 경우 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 에 도달했다. 스위칭 소자로서 점멸비 ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ 전류비)는 10^6 수준에 도달하고 있다. 특히 Plastic Logic 사는 고분자를 이용하여 전극, 절연체, 유기반도체 층을 잉크젯 프린팅 방법으로 구현했는데 용액공정의 연속성 및 정밀도를 좀 더 개선한다면, 향후 파급효과가 클 것으로 기대된다. 유기 반도체는 낮은 온도 (100°C 이하)에서도 제작이 가능하므로 유기 TFT를 이용한 플라스틱 기반의 능동 구동 유기 전기발광 디스플레이, 전자 종이를 제작하려는 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 또한 현재 실리콘 반도체 공정을 기반으로 한 스마트카드에도 응용하고 있다.

위에 서술한 바와 같이 유기물을 이용한 연구는 전도성 고분자의 발견 이후 기본 물성에 대한 연구뿐만 아니라 응용에서도 눈부신 발전을 보였고, 훨씬 더 다양

한 분야로의 확대가 예상된다. 특히, 기존의 무기물을 이용한 전자소자의 거의 모든 분야를 대체하려 하고 있는 유기 일렉트로닉스 분야는 화학, 생물, 물리학과 같은 자연과학분야 뿐만 아니라 전자공학, 재료공학 등 현대 산업계의 근간이 되고 있는 모든 학문이 밀접하게 연계되어야만 하는 복합적인 연구이다. 즉, 유기체 합성과 물성분석 및 소자제작 등 모든 분야의 전문가들이 충분히 연계되어 적극적인 feedback이 활성화되어야 성공 가능한 연구이므로, 학문 간의 교류도 활발해질 것이고, 그에 따른 시너지 효과는 나노 전자공학 (Nano electronics)나 바이오 전자공학 (Bio electronics)과 같은 새로운 학문분야를 창출해 낼 수도 있으리라 예상된다. 따라서 유기 일렉트로닉스는 현재 새롭게 태동하고 있지만, 더욱 많은 연구가 계속될수록 지금까지 어떤 분야에서도 이를 수 없었던 학문적인 성취와 막대한 신산업 창출 효과를 볼 수 있을 것이다.

제5절 나노 포토닉스

최근 국내외의 산학연 등 각 분야에서 광직접화 구현의 중요한 해결책으로 제시되고 있는 광자결정에 대한 관심도가 증대되어지는데 반해, 관련된 기술의 종합적이고 체계적인 분석 정보가 부족하며 일반인들은 물론이고 관련업종에 종사하는 인력에게 있어서도 광자결정 광소자의 인지가 낮다. 따라서 계속적인 연구 개발에 대한 과감한 투자와 연구 인력의 양성을 물론 신속하고 철저한 연구 개발 조사가 필수적이다. 고밀도 광직접화를 통한 21세기 정보화시대의 구현을 위해 학계와 산업계에서의 나노 광학의 핵심인 광자결정 광소자에 대한 보다 활발한 연구 개발의 노력이 절실히 요구된다 할 수 있다. 현재 국내의 경우 그 연구 참여시기가 늦어 선진국에 비해 광자결정 기술이 상대적으로 뒤쳐져있음이 인정되므로 보다 체계적이고 조직적인 연구 개발이 무엇보다도 중요하며, 현재는 국내외적으로 광자결정의 기초연구와 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 향후 5년 후에는 산업화에 적용될 것이라는 여러 전문가들의 전망을 참고할 때 광자결정 광소자의 원천기술은 생명공학과 함께 중요한 차세대 산업의 한 분야인 광산업의 발전에 있어 더없이 중요한 분야이므로 적극적인 연구 투자 및 연구 인력의 육성 등을 통해 꼭 확보되어야 한다.

제6절 바이오 포토닉스

1. 생물전자소자 (Bioelectronic Devices)

바이오 전자소자는 생명체의 자기조직화, 신호처리, 정보전달 및 처리 등의 다양한 생체 기능을 모방하여 생체분자로 구성된 분자 수준에서 제어되는 전자소자이다. 바이오 전자소자를 제작하기 위해서는 생물 분자 박막화의 제한 요소, 주변 조건에 따른 생체 분자의 비활성화, 제조된 소자의 기계적/전기적 물성의 불안정성, 짧은 내구성 등의 다양한 문제점을 해결해야 한다. 최근 생명체의 기능을 모방하여 그것을 인공적으로 구현함으로써 고기능의 소자를 제작하려는 연구가 활발히 이루어지고 있고, 계를 이루는 분자 단위 수준에서 현상을 규명하고 제어하는 나노기술에 관련된 연구들이 점차 증가되고 있는 실정이다.

바이오 전자소자는 센서, 스윗칭 소자, 메모리 소자, 에너지 변환기, 정보처리 소자 등에 광범위하게 이용될 수 있으며, 더 발전이 되면 궁극적으로는 바이오칩과 바이오컴퓨터 및 바이오로봇의 개발에 응용되리라 예상된다. 현재까지는 생물전자 소자의 실현을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 단계이며, 이미 DNA칩이나 바이오센서는 어느 정도 상용화 되어 있는 상태이다. 그러나 최근 생체 기능의 해명, 유전공학, 단백질 공학, 신소재 기능소자 개발 등에서 연구가 활발히 수행되고 있으며, 이러한 분야에서의 연구 결과들이 집약되어 바이오 전자소자의 발전에 기여하여 우수한 기능을 갖는 소자가 개발되리라 예상되고 있다.

나노기술로서의 바이오전자소자 기술은 어느 한 학문에 의해 발전되어질 수 있는 것이 아니라 물리학, 화학, 화학공학, 생물공학, 전자공학, 기계공학등의 기술의 접합이 필요하다. 화학공학에서 연구되어지는 생체분자막의 형성 및 배열구조 특성에 대한 연구와 반도체 제조 공정 기술에 기반을 둔 lithography기술의 개발, 화학에서 연구되어지는 기능성 생물분자의 네트워크 형성과, 소자 구성시의 안정성 검토, 물리학에서 연구되어지는 생체분자간의 정보처리 및 전자전달 현상의 규명, 생물공학에서 연구되어지는 단백질 공학과 유전공학 기법을 이용한 생체분자의 설계 및 제조, 기계공학에서 연구되어지는 소자의 설계 기술 개발, 전자공학에서 연구되어지는 소자회로 구성 기술과 생체분자와 전자소자의 연결을 위한 구조설계와 이에 따른 전기적 특성에 대한 연구 등이 결합되어야만 나노-바이오 전자소자의 개발이 가능할 것이다. 나노-바이오 전자소자 개발은 단기간에 비약적으로 이루어질 수 있는 것이 아니며 여러 기술의 접합인 복합기술(Hybrid Technology)이므로, 장

기간의 학제간의 공동연구가 필요하다. 나노-바이오 전자소자의 개발 기술은 산학연의 협동에 의한 연구가 절실히 요구된다.

2. Biochip

지식기반 미래 핵심 산업인 바이오산업(BT)중 단백질 칩은 단백질과 단백질, 단백질과 DNA, 단백질과 RNA, 단백질과 리간드사이의 반응을 활용해서 수십가지 질병을 간편하고 빠른 시간내에 진단할 수 있는 미래형 바이오칩으로서, biomarker 발굴, 단백질의 발현 및 기능연구, 단백질의 상호작용 연구, 신약 개발 등 다양한 응용분야를 가지고 있다. 여러 연관기업들인 Cambridge Antibody Technology사(UK), Fujirebio사(Japan), MDS Proteomics사(Canada), Axon Instrument사(USA)등과 공동적으로 협력관계를 맺으며 보다 완성된 단백질 칩을 개발하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 현재에도 무수히 많은 바이오칩 관련 벤처들이 태어나고 있으며, 바이오칩의 기술 또한 날로 발전하고 있다. 가까운 미래에는 우리의 주변에서 바이오칩을 생산하는 기업을 쉽게 접할 수 있을 것이며, 우리의 생활 깊숙한 곳에 바이오칩이 자리를 잡게 될 것이다.

각국 정부는 바이오산업을 21세기 핵심적인 첨단 기술산업으로 인식하여 국가 경쟁력 강화차원에서 지원을 강화하여 국민의 복지증진 및 산업 경쟁력 강화를 도모하고 있다. 단백질 수용체를 고체기판 위에 활성과 방향성을 유지시키면서 효과적으로 부착시키는 고정화 기술의 개발은 향후 단백질 칩 개발에 있어서 필수적인 요구되는 핵심기술로서 계속적으로 연구되어야 할 분야이다. 그러나 DNA 어레이와는 달리 단백질 자체의 불안정성, 3차원적 구조로 인한 배열에 따른 공간적 장애, 각 픽셀들 사이의 교차 오염(cross-contamination)의 가능성 등 문제점들이 많아 앞으로도 꾸준히 연구가 요구되고 있는 실정이다. 이러한 요소기술들 중에 단백질 고정화 및 교차반응성 억제를 위한 재료 및 platform 개발, 표면가공, 생체 분자박막 제조, 분석 디바이스 개발, 단일클론 항체 대량생산 기술들은 화학공학자의 전문영역에 해당된다. 제시된 기술영역은 단백질 칩 개발에 필요한 핵심기술로서, 화학공학자의 주도하에 단백질 칩이 개발되어야 연구개발이 성공될 수 있을 것으로 생각된다.

특히 바이오칩 기술은 제작방법과 관련한 원천기술은 이미 선진국이 선점하고 있지만 응용방법과 관련된 분야의 기술은 아직 미개척인 분야가 많이 있다. 따라서 향후 우리나라의 연구방향을 제작방법보다는 진단, 예측, 모니터링, 분석 등의 개별기술에 중점을 둔 연구개발 전략을 바탕으로 특화된 영역에서의 기술리더의 위치

를 확보하게 된다면, 향후 우리나라가 BT, IT산업 선진국으로 도약하는데 많은 기여가 될 것으로 전망된다.

3 Single Cell Detection

향후 정보기술(IT)에 이어 국가의 성장엔진으로서의 BT산업의 경제적 파급효과는 고부가가치의 산업으로서 매우 유망하다. 그러한 BT의 분야 중 단일세포의 나노생체인식 분야는 휴대용 진단 시스템 및 자기 진단 시스템 등의 의학 분야의 새로운 시장의 형성과 기존의 생리학 또는 생화학적인 분석 도구의 시장을 대체하고 또한 바이오센서 분야의 파급효과로 현재의 바이오 시장의 전체적인 성장을 유도 할 수 있다.

인류의 관심이 인간의 건강한 삶에 초점이 모아지고 있는 시대에 인류를 포함한 생명체의 생명연장과 더불어 질병 예방과 질병의 조기 치료가 가능해서 실질적인 생명사회의 건설이 가능해지고 효율적인 개발비용의 절감으로 인해 인류 모두가 건강한 삶의구현이 가능해진다.

BT의 연구관련 중추적인 분석 시스템으로 의학 및 제약 분야와 생명공학 전반의 기술 수준을 한 단계 끌어올릴 것으로 기대된다.

제7절 분자 전자 소자

분자전자소자 개발기술은 21세기의 전략 사업으로 성장할 가능성이 크다. 특히 NT-IT 와 연계한 나노 기술개발 접목이 매우 절실한 상황에서 새로운 NT-IT 기술 응용을 위한 전기를 마련하고 있다고 할 수 있다. 실제로 분자전자소자 기술은 여러 분야에서 함께 합심하여 기술 개발을 해야 할 것으로 예상된다. 새로운 소재 개발을 위하여 유기분자 설계, 계산 및 합성 화학, 소자 특성 측정 및 제작을 위하여 물리학, 그리고 소자 작동 및 동작원리 개발을 위하여 전자공학 등이 필요하며 각 분야 연구자들이 함께 융합하여 개발 개척해야 할 분야라고 생각한다. 향후 2010년 경에 약 6000억 달러 정도의 규모를 가질 것으로 예상되는 반도체 시장에 큰 영향을 미칠 것이며, 장기적으로는 분자전자소자 기술의 보유 여부가 국가 IT 산업의 흥망을 좌우할 수도 있을 것으로 보인다.

세계적으로 이 분야는 단위 소자에 대한 기초 연구단계에 머물러 있어 집중적으

로 투자한다면 미국, 유럽, 일본 중심의 세계 수준을 빠른 시일 내에 따라 잡을 수 있을 것으로 판단된다. 특히 문자 단위 소자를 원하는 위치에 배열하거나 신호의 입출력을 위한 회로 배선과 시스템 운영체계에 대한 문제에 대해서는 아직 까지는 매우 제한적인 아이디어 밖에 없다. 이러한 제한적인 아이디어를 극복하기 위하여서는 화학, 생물, 물리, 재료공학, 전자공학, 컴퓨터 공학 등 모든 기술이 집약된 공동연구가 필요할 것이다.

이를 위하여 문자소자에 관한 현재까지의 국내외의 연구개발동향과 주요 연구결과를 검토한 본 보고서의 조사결과가 중요한 바탕으로 활용될 수 있을 것이다. 또한 각 분야의 전문가들의 자유로운 의견 제시와 이를 바탕으로 한 새로운 전자소자에 대한 새로운 파라다임을 창출되어야 할 것이다. 또한 이러한 연구는 단기간에 이루어질 수 있는 것이 아니므로 장기간의 학제간의 공동 및 산학연 간의 공동 연구가 필요할 것으로 사료된다.

제 6 장 연구개발 동향 조사과정에서 수집한 해외과학기술 정보

제1절 전기 광학 및 비선형 광학 소재

최근의 전기광학 및 비선형 광학 고분자의 연구 개발은 University of Washington 의 Alex K. -Y. Jen과 Larry R. Dalton 교수 그룹에서 나노스케일의 조절에 의한 3 차원적 덴드리머 구조의 전기광학 및 비선형 광학 고분자 중심으로 집중적으로 연구 개발을 진행하고 있다. [48, 49] 기존 CLD 와 Ph-TCBD 크로모포를 덴드리머 구조에 도입시킴으로서 큰 비선형 광학 효과를 얻었다. CLD와 Ph-TCBD 크로모포는 용해도 및 기타 취급상의 어려움으로 인해 다루기 어려웠지만 이를 덴드론 형태의 구조로 만들고, 더구나 안정성을 도입하기 위해 고분자 백본에의 결사슬로 이들을 도입하였다. (그림 61) 약 20%의 크로모포 함량에 약 111pm/V 의 높은 전기광학계수를 얻었다.

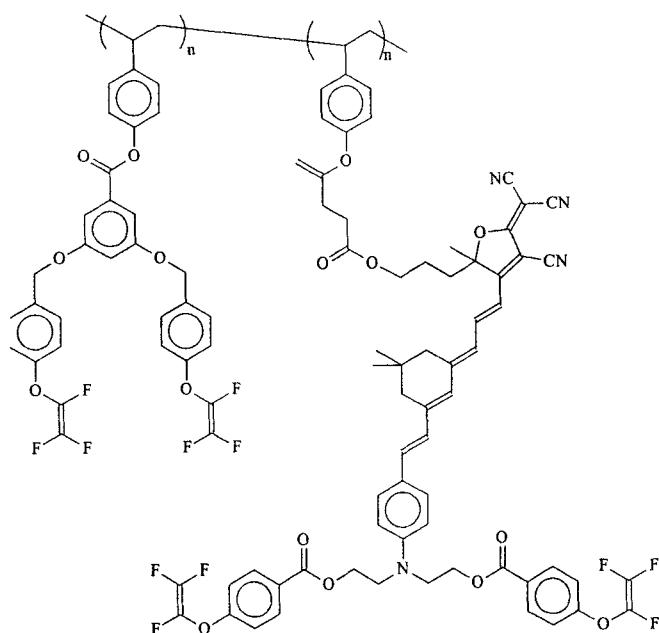


그림 61. Alex K. -Y. Jen그룹에서 개발한 전기광학 고분자 구조.

덴드리머 구조의 크로모포가 정전기적인 dipole의 배향을 억제하고

cross-linking에 의한 안정성은 약 85°C에서 수백시간에 95%이상의 안정성을 보였다. 이외에 퓨란과 maleimide의 열 경화 반응을 이용한 고분자 morphology 및 물성 변화 등을 도입하는 등 새로운 전기광학 및 비선형 광학 고분자에 열경화 방법을 도입하여 좋은 결과를 얻고 있으며, Larry R. Dalton그룹에 의해서 창업된 Lumera Co.에서 전기 광학 광변조기를 상용화를 준비하고 있다. 한편 USC/UCLA대학 연구자들의 공동 벤처인 PWI (Pacific Wave Industries, Inc)에서 10 GHz와 40 GHz 초고속 광변조기의 상용 시제품을 출시하였다.[70] 그리고 D-형의 전기광학 고분자를 코아로 가진 플라스틱 광섬유를 이용한 40 GHz급의 고분자 광섬유 광변조기의 상용화 시제품을 KVH에서 출품 전시하였다.[142] 한편 일본 Tohoku 대학의 Kaino교수 그룹에서 2RTCF (그림 62a) 크로모포를 Polyaryl-ether (PAE)에 결사슬로 붙인 측쇄 시스템 고분자에서 x_{33} 값은 ~ 42 pm/V @ 1.3μm을 얻었으며, DAST 이온 결정(그림 62b)에서 d_{33} 값은 1,010 pm/V @ 1.3μm을 얻었다.

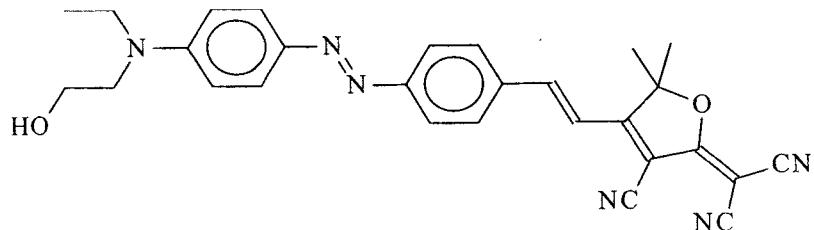


그림 62. (a) 2RTCF 크로모포의 화학 구조식.

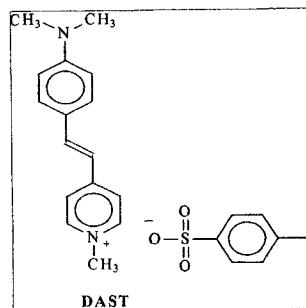


그림 63. DAST 이온 결정의 화학 구조식.

한편 스위스 ETH의 Peter Gunter 그룹은 그림 63에 나타낸 DAST 이온 결정을

이용하여 VLSI Photonics를 위한 평면 도파로형 Ring Resonator Structure를 가진
파장 다중화기 및 필터를 연구 중이다.

제2절 광굴절 소재

최근, 광굴절 결정을 millisecond response times, two-beam coupling gain coefficient, high diffraction efficiency의 특성을 갖고 있는 저비용의 광굴절성 고분자 물질로 대체하는 것이 시급한 문제이다. 하지만 현재까지의 광굴절성 고분자 물질은 low-intensity reading beam하에서 어느정도 readout시 저장된 정보의 파괴가 발생하게 되나, 2002년 kippelen group에서는 새로운 물질 도입하여 readout시에도 정보의 파괴가 발생하지 않음 증명했다.

FTCN을 도핑한 PVK를기반으로 한 PR polymer composite은 two-photon sensitizer 과 chromophore와 같은 dual function을 갖고 있으므로 TPA성질이 나타나게 된다. 새로운 복합체의 비선형 흡수 성질에 대한 연구와 two-photon photorefractive가 가능한 polymer의 설계에 대해서 논의되었다.

Photorefractive material은 wavelength에 민감하므로, Reading beam과 writing beam이 같은 파장을 갖고 있게 되면 readout process시 저장된 정보의 일부분이 지워지는 문제점이 나타난다. Readout시 발생하는 이런 문제점을 해결하기 위해서 von der Linde가 최초로 다음과 같은 이론이 제시되었다. 이 이론은 two-photon absorption을 기초로 하는데, recording시 high-intensity writing beam을 사용하고, readout시 low-light intensity beam을 사용함으로써, 중간단계의 excitation이 포함된 두단계의 resonant excitation을 통해 readout시 저장된 정보가 지워지는 것을 해결할 수 있다고 제시하였다.

또 광굴절성을 향상 시키기 위해서 inorganic물질이 갖는 다양한 기능을 polymer에 첨가시켜야 함이 밝혀졌다 (weak absorption, transport of either positive or negative carrier species, trapping, field-induced refractive index modulation mechanism) PR composite은 매우 다양한 방법에 의해서 유기분자나 고분자 물질에 위 같은 기능을 부가할 수 있다. 고분자 물질이나, 액정형태, 또는 고분자물질에 액정이 분산된 형태, sol-gel과 같은 hybrid물질이 이와 같은 경우이다.

TPA는 모든 물질내에서 관찰이 되며, non-centrosymmetric을 갖지 않는 물질에서도 비선형 광학효과가 관찰된다. TPA는 동등한 에너지 레벨 사이에서 발생하는데, 가장 낮은 excited state 1Bu은 일반적으로 one-photon을 따르며, two-photon은 보다 높은 에너지 state에서 발생하기 때문에 가리워져 있다. FTCN이 non-centrosymmetric donor-acceptor tolane이 파생되어 그림 64와 같은 3단계의 대략적인 모델이 제시되었다.

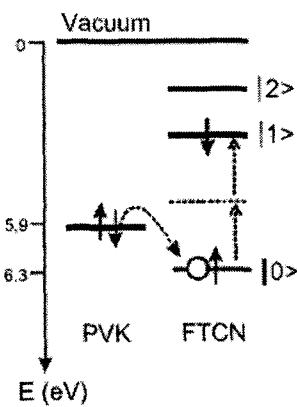


그림 64. Schematic of the relative position of the frontier orbitals of the two-photon sensitizer FTCN and the photoconducting matrix PVK. Full arrows denote electrons and their spin, dashed arrows show optical transitions and electron transfer reactions.

FTCN/PVK/BBP/ECZ sample의 absorption spectra에서 (Figure 65a) one-photon sensitizer를 넣어준 sample(dashed line)의 경우 infrared부근까지 long tail의 형상을 보이고 있는 반면, two-photon PR polymer의 경우에는 600nm이후에는 optical density를 관측되지 않았다. PR polymer composite의 two-photon absorption coefficient은 single-beam nonlinear transmission 실험(with femtosecond pulses)으로 구할 수 있다. (그림 66) 그림 67에서와 같이 620nm에서 TPA cross section =75GM이고, TPA coefficient $a_2=1\times 10^{-9}\text{cm}^2\text{W}^{-1}$ 로, high intensity 임에도 불구하고 시료 sample은 손상되지 않았으며, TPA에 의해서 excited된 FTCN 으로부터 fluorescence가 저장됨을 알 수 있었다.

Two-photon photorefractive polymer와 one-photon sensitizer인 C₆₀으로 도핑된 sample을 비교하여 cw laser diode로 reading beam을 대체하여 실험을 하면 two-photon photorefractive polymer에서 one-photon photoconductivity를 관찰할 수 없는데 반해, C₆₀로 도핑된 sample의 경우 intensity가 증가할수록 전형적인

photoconductivity의 증가를 관측할 수 있음도 알게 되었다 (그림 67). Non-destructive readout에 관한 결과는 PR polymer의 발전에 중요한 초석이 될것이며, 앞으로의 PR능력을 향상시키는 방향을 제시할 수 있다고도 본다.

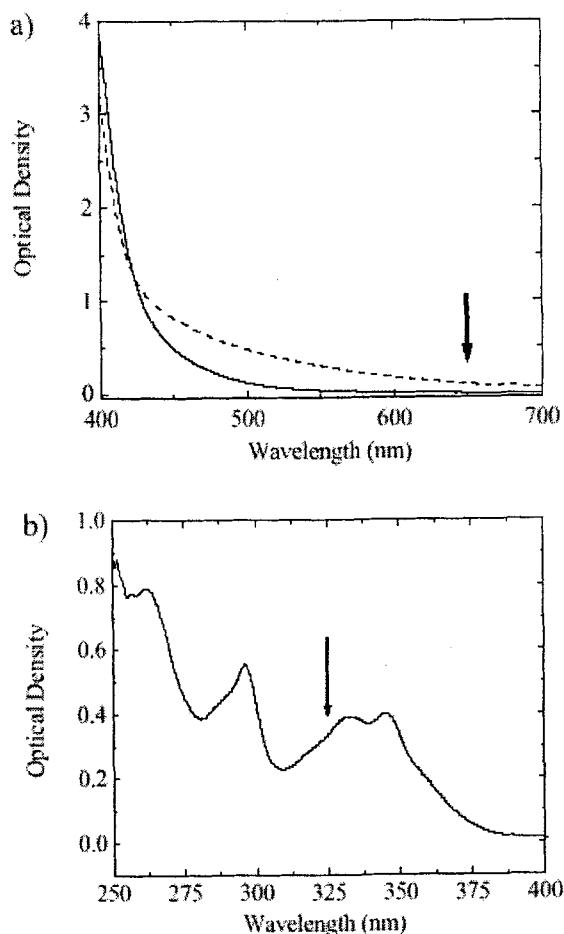


그림 65. a) Liner absorption spectra of a two-photon photorefractive polymer with composition FTCN/PVK/BBP/ECZ (full line) and that of a sample with composition FTCN/PVK/BBP/ECZ/C60 49:5:3.5:10:0.5wt% (dashed line). b) Liner absorption spectrum of a thin film of the sample with composition FTCN/PVK/BBP/ECZ. Showing the lowest excited state of the FTCN molecule. The arrow indicates the spectral position of the two-photon excitation.

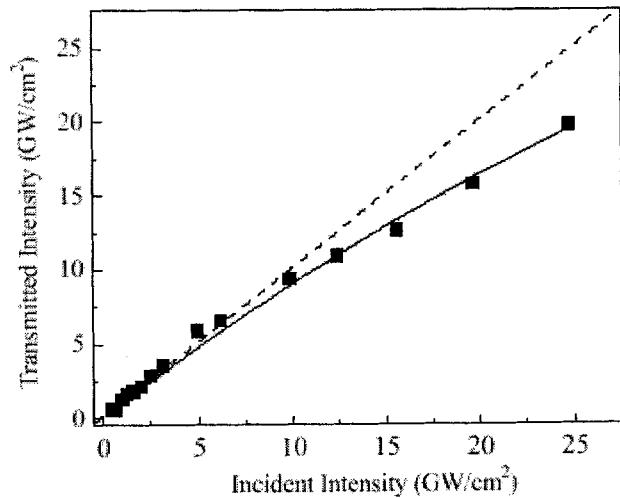


그림 66. Nonlinear transmission data measured in $105\mu\text{m}$ thick samples of FTCN/PVK/BBP/ECZ. Symbols are experimental data. The solid line is a fit using Equation 2. The dashed line shows a linear fit.

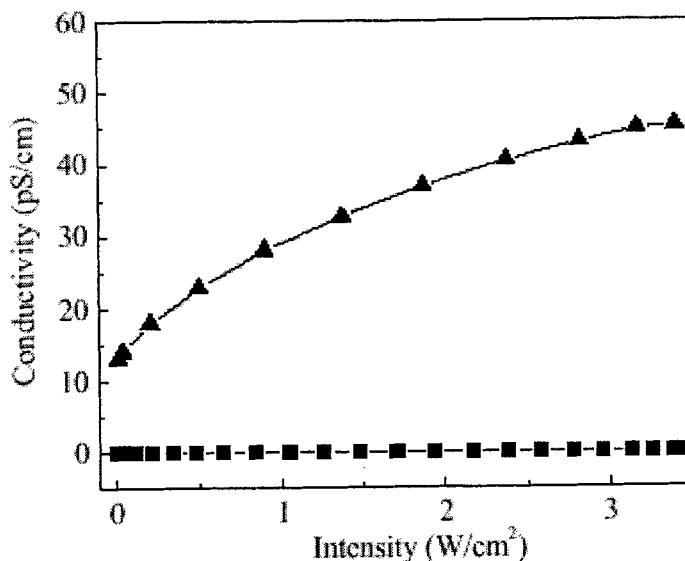


그림 67. Photoconductivity as a function of intensity measured with a cw He:Ne laser at 633nm in samples with composition PVK/FTCN/BBP/ECZ (■) and PVK/FTCN/BBP/ECZ/C60 (▲). The applied field was $38\text{V}/\mu\text{m}-1$.

제3절 이광자 흡수소재

1. 이광자 흡광의 응용

가. 광세기 제한 (Optical Power Limiting)

광세기 제한의 원리는 입력시의 큰 신호가 출력시에는 작은 신호로 변화하는 것에 그 기초를 두고 있다.[16] 이러한 광세기 제한을 일으키는 데는 몇 가지 다른 경로들이 있다. Reverse saturable absorption(RSA), 이광자 흡광(TPA), 비선형굴절과 광산란 등이 있다. Prasad 등은 그림 71(a)에서 보여준 고분자를 이용하여 광세기 제한을 연구하였다.[59] 이 화합물은 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 좋고 매우 강한 이광자 흡광을 보인다. Poly(p-phenyleneethynylene)와 PPE를 골격으로 하는 유도체들이 용액과 고체 상태에서 큰 PL quantum 효율을 보이고[91] EL소자에서 발광층으로 사용될 뿐 아니라[73] LCD에서 PL 풀라라이저로도 성공적으로 사용되고 있는 것이 보고 되어있다. Poly(2,5-dialkoxy-p-phenyleneethynylene)(EHO-OPPE)의 다른 삼차 또는 비선형 성질들은 보고 되어있다.[16] Prasad 등은 고분자의 광학성질과 광세기 제한을 조사하여 최대흡광파장 446nm에서 $\sim 196 \times 10^{-48}$ cm⁴sec 의 이광자 흡광도를 가지고 아주 뛰어난 광세기 제한 능력을 보이는 것을 보고 하였다.[143] 그림 68(b)에서 측정한 출력세기를 입력세기의 함수로 나타내었다(흑색점들). 실선은 $\beta = 14.5 \text{ cm/GW}$ 를 사용하여 식(10)으로부터 계산한 커브이다. 점선커브는 비선형흡수가 없을 때의 매질의 행동을 보여준 것이다. 여기서 입력세기가 ~ 100 에서 $\sim 600 \text{ MW/cm}^2$ 으로 증가할 때 출력세기가 일정한 값으로 수렴하는 것을 볼 수 있다. 이 것은 이 중합체가 효과적인 광세기 제한물질임을 말해준다. 이와 같은 특징 있는 형태의 출력/입력 커브는 광세기 제한뿐만 아니라 광신호 안정화에 사용될 수 있다. 이들은 $\sim 400 \text{ MW/cm}^2$ 의 평균 입력세기로 1 cm두께의 용매를 가진 튜브와 0.03 M/L 농도의 EHO-OPPE중합체 시료를 통과시켜 두 개의 출력신호의 세기를 비교하였다. 순수한 용매만 통과시켰을 때보다 중합체 용액을 통과한 신호의 섭동범위가 $\sim 50\%$ 정도 줄어드는 효과를 나타내었다. 이로서 충분히 큰 이광자 흡수단면값을 갖는 비선형 흡수 매질을 이용할 때에 광신호 안정화의 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

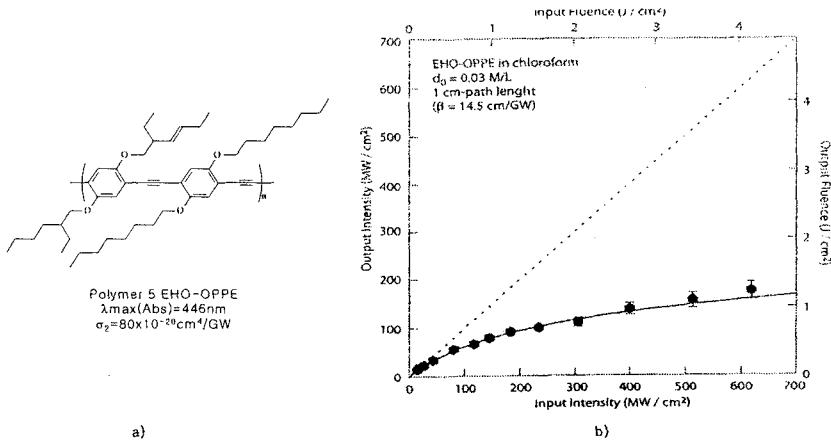


그림 68. (a) Chemical structure and (b) measured two-photon absorptivity of polymer EHO-OPPE b)OPL performance of a EHO-OPPE polymer solution(0.03 M/L in chloroform, 1 cm- path length). The solid curve is the theoretical curve with a best-fitting parameter of $\beta = 14.5 \text{ cm/GW}$. (ref. 143).

또한 Baldeck 등은 2,2'-(9,9'-dihexyl)bifluorene과 중합도 ~60(분자량 ~19,000)의 플루오렌 고분자를 합성하여 그들의 이광자 흡광과 광세기 제한 성질을 연구하였다.[144] 두 개의 플루오렌이 연결됨으로써 서로 짹지음 효과에 의해 중합체의 공액길이가 증가함으로 플루오렌보다 이광자 흡광단면도가 증가하고 흡광파장이 red-shift(from 520 to 620 nm)하는 것과 그 수가 12개가 될 때 까지 증가하다가 더 이상 증가하지 않는다는 것을 Klaerner의[92] 연구에 비추어 계산과 실험을 통해 확인하였다. 이 중합체는 특히 가시광선 영역에서 이광자에 의한 광세기 제한에 응용가능성이 기대된다. 최근에 Zhang 등은[86] 공액되지 않은 에테르사슬을 통해 두개의 서로 다른 유기색소를 연결하여 넓은 영역에서 이광자 흡광을 나타내도록 분자를 설계하고 합성하였다. 이 새로운 유기색소는 720~1020 nm의 파장영역에서 ~20,000 GM의 이광자 흡광도를 보였고 적외선 영역에서의 광세기 제한응용에 유망하다고 보고하였다.

나. 이광자 광중합 3D 리소그래픽 미세물제작

일반적으로 TPA라고 부르는 두 개의 광자를 동시에 흡수하는 현상은 두 개의 광자에 해당하는 에너지를 하나의 전자가 흡수하여 여기 되는 3차원적인 양자역학적 과정이다. 빛이 분자를 통과하면서 하나의 광자가 흡수될 때 가상의 상태가 형성되고 - 이것은 하이델베르그의 불확정성의 원리에 따라 단 몇 펌토초 동안만 존재한다 -

두 번째 광자가 이 가상의 상태가 사라지기전에 도착하게 되면 TPA가 일어나게 된다. 이 때 두 개의 광자의 진동수가 같으면 degenerate TPA이고 그렇지 않으면 non-degenerate TPA라고 부른다. 이러한 TPA를 광중합을 일으키는 에너지원으로 이용한 것이 이광자 광중합(TPA-induced photopolymerization)이다. 즉 단일광자와 이광자 광중합의 차이점은 개시제를 활성화시키는 에너지를 어떻게 얻느냐 하는데 있는 것이다. 광중합을 개시하기 위해서는 두 가지 방법이 있는데 중합체를 이루는 단량체 외에 빛을 흡수하여 레디칼이나 이온을 만드는 개시제를 사용하는 방법과, 빛을 흡수해서 개시제에 에너지를 전달해주는 광중감제를 이용하는 방법이 있다.

이러한 개시제나 광중감제가 이광자 흡광을 통해 광중합을 일으키는 것, 즉 이 광자 흡광에 의해 중합이 개시되는 것을 이광자 광중합이라고 한다. 원리상으로는 대부분의 광중합을 개시하는 파장의 두 배에 해당하는 파장의 빛을 충분히 강한 광 속 밀도로 레진에 조사하면 이광자 광중합을 일으킬 수 있지만, 실제 사용에 있어서는 레진의 이광자 효율의 크기에 따라 요구되는 출력의 세기와 누출시간의 길이 와 레진의 내광성 등에 따라 그 성공여부가 좌우된다. 이광자 효율이 낮을 경우 흡 광을 일으키기 위한 노출의 길이가 길어지거나 짧은 고출력의 레이저 펄스를 사용 해야 하는데 이러한 조건은 레진에 손상을 입히기 쉽다. 따라서 이광자 활성이 높 은 물질을 광중감제로 사용하는 이광자 up-conversion 방법이 선호되고 있다. 이를 위해서는 높은 TPACS (two-photon absorption cross-section)을 가진 물질이 이광 자 중합의 광범위한 응용을 위해 필수적이다. 이와 같은 물질들의 도움으로 고출력 펨토초의 레이저펄스를 사용하지 않고도 저가의 CW 레이저나 나노초 레이저펄스 등 을 사용한 미세물체제작이 가능하다. 높은 TPACS을 가진 광중감제를 이용한 이광자 광중합은 출력과 노출시간 조절을 통해 미세제작물의 크기와 해상도를 다양하게 변 화시킬 수 있는 범위를 확대시킬 수 있다.

이광자 광중합은 그 사용파장의 증가로 인해 3차원 미세제작 (MEMS: micro-electro-mechanical system)에서 해상도를 높이고 지금까지 사용되던 방법 들의 불편함을 해소하고 시간을 단축시킬 수 있는 길을 제공한다. 이러한 이광자 광중합이 3차원 MEMS에서 일반적인 레이저의 선형흡수방법보다 각광 받는 내재적인 특징과 장점들은 다음과 같다. 먼저 이광자 여기는 초점에 근접한 영역에서 파장의 세제곱에 해당하는 영역안에서만 제한되어 일어나는 특성 때문에 높은 해상도를 얻 을 수 있고, Voxel (the size of two-photon excited polymerized volume)의 크기 를 줄일 수 있다. 두 번째로 짧은 파장의 자외선 레이저로는 그 빛의 감쇠로 인해 물질을 통과할 수 있는 거리에 한계가 있으므로 원하는 높이의 제작물을 얻기 위 해서는 필름을 만들어 layer-by-layer로 진행하여야 하므로 과정이 매우 복잡하고 시

간이 아주 많이 걸린다. 하지만 이광자 흡광을 이용할 경우 두 배의 긴 파장을 사용하여 매질 통과 중 흡수나 산란이 훨씬 작아 충분히 레진 깊이 통과해서 들어갈 수 있다. 전체 제작물의 높이가 레이저의 매질 안의 도달거리보다 작게 되므로 레이저펄스를 픽셀처럼 사용하여 한 번에 미세제작을 할 수 있어 제작시간을 단축하고 제작물의 정확도를 높일 수 있는 것이다. 또한 마스크나 주형과 등이 필요하지 않아서 컴퓨터에 디자인된 형이 그대로 직접 실질적인 구조로 구현된다.

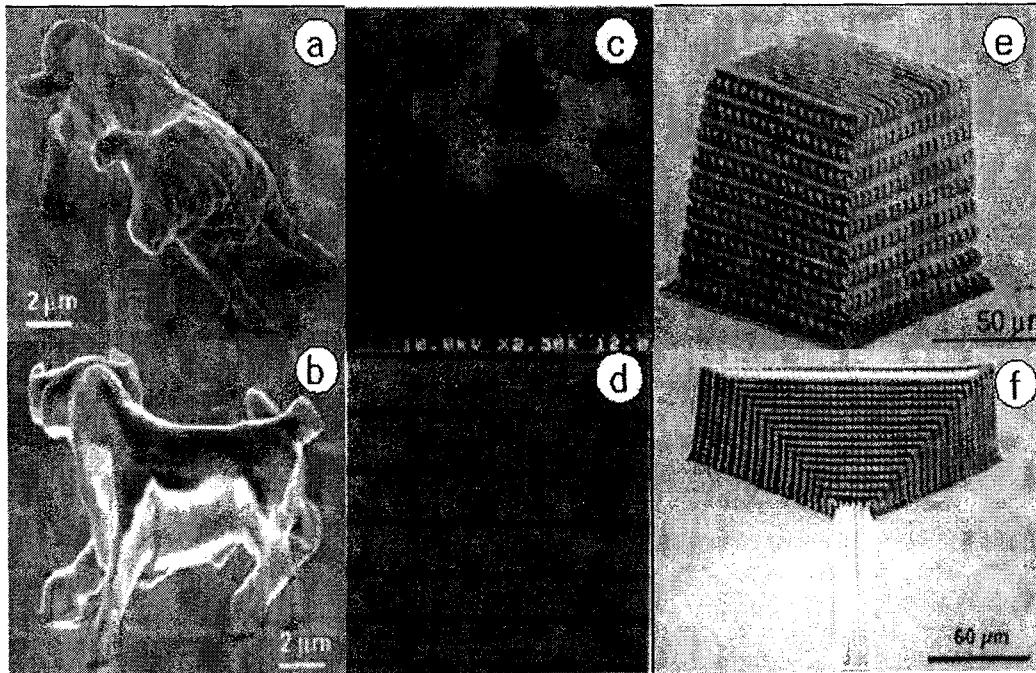


그림 69. SEM images of 3D statue of a bull: a) the top view and b) the side view. c) SEM image of microgearwheel which was observed rotatable during the developing process. d) Optical microscopy image of line spacing microstructure (ref. 145). e) and f) are SEM images of photonic crystal and waveguide structures, respectively from ref. 56.

최초의 이광자 흡광 광중합의 실험은 Pao와 Renzepis가[146] 1965년에 보고하였다. 그들은 77 K로 냉각한 스타이렌 단량체에 루비 레이저에서 나온 694 nm의 레이저펄스를 쪼인 후 처리하여 형성된 고체가 폴리스타이렌인 것을 확인하였다. 다광자 여기에 의한 광화학반응을 광중합반응에 이용한 것이다. 이들은 다광자 흡광을 높일 수 있는지 알아보기 위하여 *p*-isopropyl-styrene과 염소가 치환된 스타이렌 유도체와 같은 첨가된 기능성 그룹을 가진 단량체를 사용하였고 더 향상된 다광자 광중합을 관찰할 수 있었다. 그 후로 몇 년 전 까지 소수의 산발적인 연구만 보

고 되다가 1997년에 일본의 Kawata 연구그룹은[147] 레이저주사현미경 방법을 이용하면서 3D MEMS제작에 새로운 가능성을 보여주었고 최근에는 펨토초 레이저를 이용하여 마이크로미터 크기의 3차원 조형물을 제작하여 보고하였다.[58] 미국의 Perry 등은 3차원의 수십nm의 해상도를 가진 log-pile형태의 PhC를 이광자 광증합으로 제작하여 발표하였다 (그림 69).[56] 이광자 광증합은 펨토초 레이저펄스의 이용과 더불어 높은 이광자 흡광물질의 발견으로 3D MEMS의 유용한 도구로 그 가치를 인정받고 활발하게 연구되고 있다.

초기에 이광자 여기 광증합을 위해서 Parthenopoulos와 Renzepis는[10] 교차광선방법으로 이광자 여기에 적용하였다. 이 시스템은 매질깊이 도달 할 수는 있지만 광학적인 요소들의 배열과 레이저펄스의 시간적인 동기화의 어려움을 가지고 있다. 그 후 Webb 등은[145] single beam으로 초점을 맞추어 이광자 여기시키는 것을 레이저주사현미경방법을 적용하였다. 또 1997년 Kawata 등은 지금과 같은 이광자 광증합을 레이저주사 현미경 유사 방법을 적용하여 어느 정도 점도가 있는 액상의 레진에 실시하였다.[148] 이 방법은 진공의 조건이 필요하지 않고 유지 작동이 용이하다. 현재 대부분의 이광자 광증합시스템은 향상된 3차원의 주사능을 가진 레이저주사현미경의 형태를 취하고 있다. 전형적인 이광자 광증합 3-MEMS의 CAD-CAM 장치를 약도로 그림 70에 나타내었다.

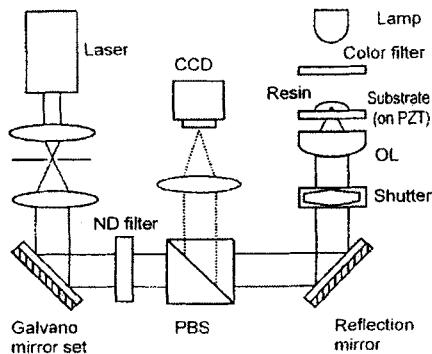


그림 70. The schematic diagram of 3D laser writing microfabrication system. Galvano mirror set is for the scanning the laser beam in the two horizontal dimensions and along the longitudinal direction by a PZT stage. The laser power was continuously adjusted by a neutral density filter (ND). The polarization beam splitter(PBS) lets pass the laser beam and reflects the illumination light to the CCD monitor for in-situ monitoring the fabrication process. OL is objective lens.

Galvano거울은 PZT스테이지에서 수평의 두 개의 방향과 한 개의 수직방향에서의 레이저 빔을 주사하기 위한 것이다. 레이저출력은 ND필터에 의해서 연속적으로 조절된다. CCD는 미세제작의 과정을 모니터링 하기 위한 것이다. 제작과정을 모니터링 하기 위해 물체를 확대하거나 빔을 한 곳으로 초점을 맞추거나 하기 위해서는 렌즈의 사용을 피할 수 없다. 주어진 물질의 해상도는 레이저파장과 그 것의 NA(Numerical Aperture)에 의해 결정 된다.[149] 결국 파장이 짧아질수록 간섭한계 초점크기가 줄어들게 되고 이광자 흡광효율과 해상도는 일반적으로 늘어난다.[150] 3차원의 미세제작에서 여기 되어 중합되는 용적(Voxel)의 크기는 NA의 4제곱에 반비례하므로, 큰 NA(~1.4) 렌즈를 선택하는 것이 해상도를 높일 수 있는 방법이다. 또한 Kawata 등은 굴절률이 다른 매질을 통과하며 생기는 있는 spherical 수차를 줄이기 위해 레진이 놓여있는 슬라이드와 높은 NA의 대물렌즈 사이에 oil을 채워서 사용했다.

제작물체의 모양에 따라 레이저를 3-D로 레진에 주사하는 방법에는 두 가지 방법이 있다. 하나는 PZT (piezoelectronic)스테이지를 상하로 움직이고 Galvano 거울을 수평으로 움직여서 3차원의 물체를 만드는 것이고[58, 151-153] 두 번째는 PZT 스테이지를 자체를 3차원으로 움직이는 방법이다.[154] 앞의 방법은 스테이지를 안정화시키는 정지해야 하는 시간이 필요 없긴 하지만 1.4-NA를 사용할 경우 주사범위가 ~20 μm 로 제한되게 된다. 두 번째의 3-D PZT 방법에서는 수백 로 그 범위가 늘어나지만 양쪽 모두 수직 방향으로의 범위는 대물렌즈의 작동거리에 따라 ~17 μm 로 제한 되게 된다. 3-D PZT방법은 각 voxel 사이의 안정화 시간이 보통 1 ms노출에 1 ms유지가 필요하고 이 경우 앞의 방법보다 약 50%정도 작업시간이 늘어남을 알았다.

Sun과 Misawa 등은[143] 시중에서 판매되는 NOA-800(Norland Products Inc.)레진을 150W Xenon lamp를 사용하여 1분간 전 처리하는 방법을 사용하여 미세물 제작을 실시하였다고 하며 레진의 적정한 점도로 인하여 기어 휠이 가운데의 축이나 기판에 붙어있지 않고도 레진에 떠있는 상태에서 제작될 수 있었다.

기존의 UV-광중합들의 우수한 화학적 물리적기계적성질 들을 이용할 수 있는 이광자 개시제를 사용하여 up-converted 이광자 형광에 의해 중합을 개시하는 방법이 선호되고 있다. 이 기술은 Joshi와 Prasad 등에 의해 논의되었는데 [86], 그들은 800 nm 파장과 100 fs 펄스의 레이저를 사용하여 splitter-type channel Waveguide를 제조할 수 있다고 하였다. 이어서 같은 방법으로 AF-380으로 도핑된 레진 NOA 72를 사용하여 이중 빔 간섭격자를 만들었다.

레디칼 중합만큼 자주 사용되지는 않지만 에폭사이드의 양이온 광중합은 MEMS에 적용할 경우 여러가지 장점이 있어 유용하다. 정보저장을 위한 3차원 정보기록에서 높은 재현성을 얻기 위해 중요한 요소인 중합 후의 수축 정도가 더 작고, 복잡한 내부구조를 만드는데 요구되는 낮은 점도와 높은 강직성을 가지기 때문이다. 이러한 레진들은 3D PhC (Photonic crystal)을 제작하는데 유용하다. 3차원적인 주기성으로 인해 생기는 충분한 자가 지지성을 가지기 때문이다. Belfield 등은[148] 상업적으로 구할 수 있는 일반적인 자외선 감응 Photo-acid generator인 diaryliodonium (CD-1020, Sartomer)와 triarylsulfonium (CD-1010, Sartomer) 염들은 다중관능기를 가진 에폭사이드와 vinyl ether 모노머의 혼합물을 중합시키는 것을 확인하였다. 개시제로(Figure 71) CD-1010 (Sartomer)를 사용하여 이광자 광중합을 실시하였다. 그들은 poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin, glycidylend-capped)와 3, 4-epoxycyclohexyl-methyl-3, 4-epoxy-cyclo-hexanecarboxylate(K126, Sartomer)와 1 wt. %의 CD-1012 (Figure 71)를 섞어 이광자 양이온 광중합으로 ~18 μm의 선 넓이와 72 μm의 선 간격을 갖는 선 굽는 작업을 하였다. 하지만 이들이 사용한 염의 이광자 흡광단면값은 $\sim 10 \times 10^{-50}$ cm⁴sec/photon으로 충분히 크지 않아 레이저빔의 노출 시간이 길어야 하거나 높은 출력의 레이저펄스를 사용해야 하므로 레진의 구조에 손상을 입히게 될 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 높은 σ_2 값과 큰 광화학적 quantum yield(H^+)를 가진 이광자 흡광 개시제의 개발이 요구된다.

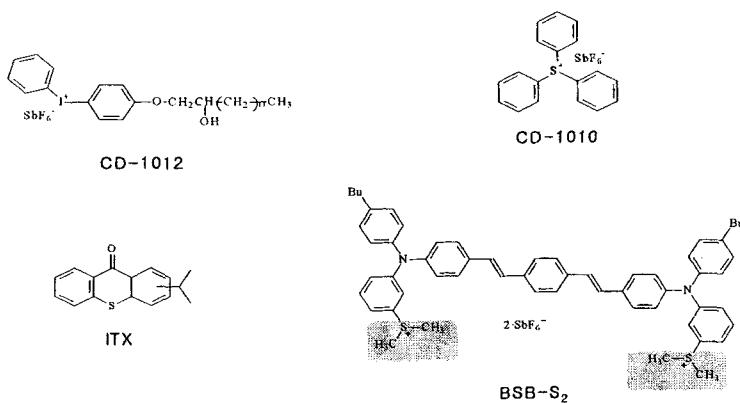


그림 71. Structures of the commercially available PAGs used in ref. 32: 4-[(2-hydroxytetradecyloxy)-phenyl]phenyliodonium (CD-1012) Hexafluoro-antimonate (CD-1010), tetraphenylsulfonium hexafluoroantimonate (ITX), isopropyl-thioxanthone, and another PAG, BSB-S₂ used in ref. 154.

최근 Zhou와 Marder 등은[154] 새로운 PAG를 합성하여 positive-tone 레지스트 방법으로 3D micro-channel을 제작하여 보고하였다. 이들이 고안한 PAG는 이광자를 흡수할 수 있는 D-π-D형의 유기색소 아릴아민에 산을 발생시킬 수 있는 moiety로서 디메틸아릴설포늄 양이온을 공유결합으로 연결시킨 구조를 가지고 있다(BSB-S₂, 그림71). Zhou와 Marder 등은 bis-[(bis-diphenyl-amino)styryl]benzene의 환원력이 커서 공유결합된 설포늄그룹에 전자를 쉽게 전이 할 수 있다는 것과 디메틸설포늄의 S-C결합이 여기상태에서 끊어져 산을 형성한다는 것에 착안하여 이 물질을 계획하고 합성하였다. 먼저 BSB-S₂의 색소 부분에서 이광자 여기가 일어나서 전자가 S-C*결합으로 옮겨간 다음 S-C결합이 끊어지고 여러 단계를 거쳐 산을 발생시키게 된다. BSB-S₂의 값은 710 nm에서 $690 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ sec}/\text{photon}$ 로 기존의 PAGs인 CD-1012/ITX에 비해 10배 이상 증가하였고 quantum yield(Φ) 또한 ~0.5로 높은 값을 나타내었다. 이들은 나노 및 펨토초 펄스를 사용하여 여러가지의 에폭사이드 모노머를 다양한 이광자 여기 조건에서 중합을 행하여 BSB-S₂가 효과적인 개시제임을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 광에 노출 된 부분이 불용성의 중합체를 형성하게 되고 남은 레진은 씻어내는 negative-tone방법과 반대로 레진의 레이저에 노출된 부분이 녹을 수 있게 되어 씻겨나가서 물체를 제작하는 positive-tone 레지스트 방법을 실시하여 3D micro-channel을 만드는데 성공하였다. 이 것은 중합에 반하는 과정이므로 depolymerization이라고 부르기도 한다. BSB-S₂를 함께 섞은 tetra-hydropyranyl-methacrylate (THPMA)와 methyl methacrylate (MMA)의 공중합체의 필름을 NIR영역의 레이저펄스에 노출시켜 미세채널의 모양으로 주사하게 되면 공중합체의 빛에 노출된 부분이 염기수용액에 녹을 수 있는 카르복실산으로 전환되어 수용액으로 처리하면 씻겨나가고 공중합체의 필름안에 미세채널구조가 생성된다. 그들이 만든 미세채널의 자세한 구조를 그림 72에 나타내었다. 이러한 제작방법은 마이크로플루이드, 생화학적 분석 그리고 광도파로의 제작과 같은 분야의 소자들을 제작하는데 있어 그 정밀도와 완성도를 높이고 효율적으로 이루어지게 할 수 있어서 그 응용 가능성이 기대가 되는 방법이다.

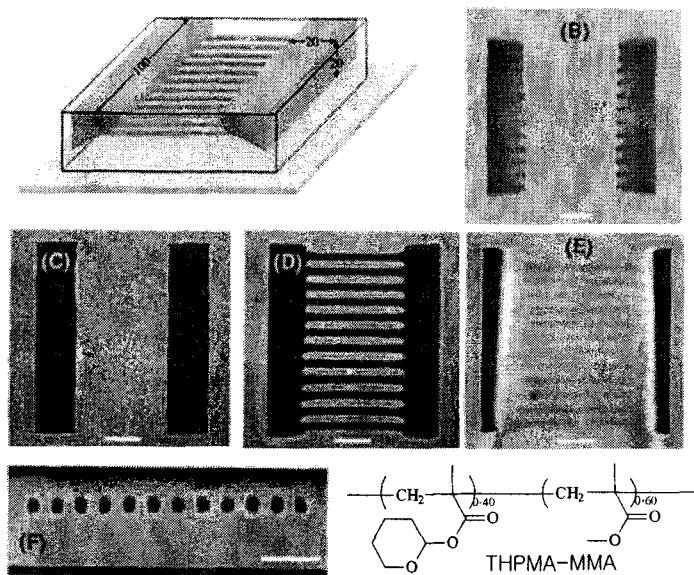


그림 72. A 3D micro-channel fabricated by two-photon depolymerization of THPMA-MMA containing BSB-S₂. (A) The target structure containing of two rectangular cavities(width, 100 μm ; length, 20 μm ; depth, 20 μm) with a sloped side wall that are connected by 12 channels(length, 50 μm ; cross section, 4 μm by 4 μm) lying 10 μm below the surface and spaced apart by 8 μm (center to center). (B) SEM micrograph of the final structure, viewed normal to the substrate. (C to E) Two photon fluorescence images of the final structure(viewed normal to the substrate) (C) at the surface of the film, (D) 10 μm below the surface, and (E) 19 μm below the surface. (F) Two photon fluorescence cross sectional image of the buried channels. The scale bar in (B) through (F) corresponds to 20 μm . From ref. 56.

제 4절 유기 전자 소재

표 6은 연구 기관별 유기박막트랜지스터에 적용된 유기물 반도체와 gate insulator에 따른 유기박막트랜지스터의 특성을 비교·분석한 것이다. 현재 유기 TFT의 반도체 활성층 재료로 thiophene, oligomer 등 고분자와 단분자로서 pentacene을 많이 활용하고 있다. 이중에서 pentacene TFT의 이동도가 1.0 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상으로 가장 우수한 성능을 나타내고 있으나 pentacene은 진공증착해야 하므로 제조비용이 높은 단점을 내포하고 있다.

Thiophene과 oligomer 고분자의 경우 spin coating 혹은 printing 등의 방법으

로 성막이 용이한 반면 이동도가 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 수준에 머무르고 있다. 이는 단일 고분자의 이동도는 최대 $1,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 정도로 우수하나, 박막상태에서는 고분자간 전하이동이 hopping으로 발생하므로 분자배열이 잘 정렬되지 않으면 이동도는 급격히 감소한다. 더욱이 기존의 spin coating법이나 printing 방법으로는 고분자의 분자배열을 통제할 수 없기 때문에 향상된 성능을 가지는 유기 TFT를 개발하기 위해서는 분자간 결합이 강화된 새로운 분자의 개발과 분자의 배열을 통제할 수 있고 대면적 성막이 가능한 새로운 성막공정 개발이 필요하다. 이를 위하여 많은 연구그룹에서 pentacene을 대체하면서 공정 단계를 축소할 수 있는 새로운 개념의 자기조립형 또는 유기-무기 hybride형 유기반도체 재료와 기존의 SiO_2 절연체로 달성할 수 있는 전계효과 이동도를 능가하는 새로운 광가교형 고분자 유기절연체를 설계하고자하는 시도에 대해 많이 토의되었다.

표 6. 연구 기관별 유기박막트랜지스터에 적용된 유기물 반도체와 gate insulator에 따른 유기박막트랜지스터의 특성 비교

연구기관	유기물 반도체	절연체	전계효과 이동도 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	점멸비
Infineon	Pentacene	PVP	3.0	10^6
Penn. State U.	Pentacene	SiO_2	1.5	10^8
Cavendish Lab.	Poly(3-alkylthiophene)	SiO_2	0.1	10^6
Philips	Pentacene	SiO_2	3.8×10^{-2}	10^5
Bell Lab.	CuPc	SiO_2	0.02	10^5
Mitsubishi	Poly(thienylenevinylene)	SiO_2	0.22	10^5
ETRI	Pentacene	PI/ Al_2O_3	0.1	-

제5절 나노 포토닉스

최근 광자결정이 미래 정보화 사회에 꼭 확보해야 할 원천기술임을 확인시키는 여러 결과들이 보고되면서 전 세계적으로 대학, 연구소, 기업 등의 많은 사람들이 광자 결정에 대한 관심을 보이고 있으며 이에 대한 연구인력도 증가하는 추세에 있다. 국내의 경우 연구 참여 시기가 선진국에 비해 다소 늦었으나 광자결정에 이론적 부분과 능동소자 부분에서 우수한 결과를 발표하고 있다. 본 절에서는 국내외의 광자 결정소자의 대표적인 개발사례에 대한 연구개발 동향을 능동소자와 수동소자로 크게 나누어 분석하고자 한다.

1. 광자 결정 능동 소자 (Photonic crystal active devices)

광자결정을 이용한 능동광소자 분야에서 가장 큰 관심사 중 하나는 Thresholdless nano-laser이다. 이는 가장 이상적인 광원으로 미래 정보화 사회에서 대용량의 정보를 초고속으로 처리하는 광 컴퓨터나 정보 통신 소자에 핵심적인 역할을 할 것이다. 그림 73은 Caltech에서 1999년 Science에 발표한 고 효율 광자결정 레이저로 기존의 양자 우물(quantum well) 반도체 레이저에 2차원 광자결정을 도입하여 광자 결정내의 국소 결합 주위에 광이 국소화되는 특성을 이용한 것이다. 결합모드의 빛은 결합 부분에 강하게 구속되어 공진율이 매우 작은 공진기를 형성한다.

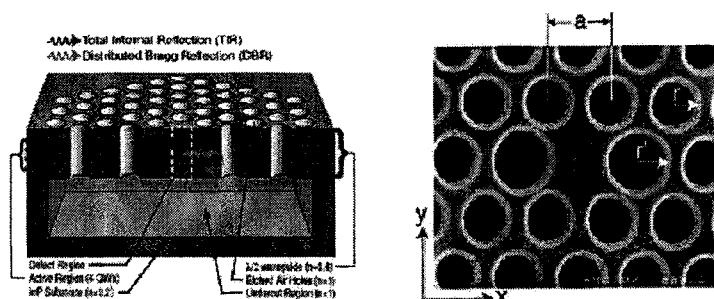


그림 73. 광자결정을 이용한 Thresholdless photonic crystal laser의 모식도와 광자결정 구조.

그림 74은 1999년 UCLA에서 발표된 광자결정을 이용한 고효율 LED의 결과[155]로써 LED에 2차원 광자결정을 도입하여 수평 방향으로는 광밴드갭에 의해 빛이 도파되지 못하고 오직 수직 방향으로만 빛이 방출되는 특성을 이용함으로써 광자결정

의 설계에 따라 기존의 LED에 비해 대략 7배나 증가된 방출 효율을 보여준다.

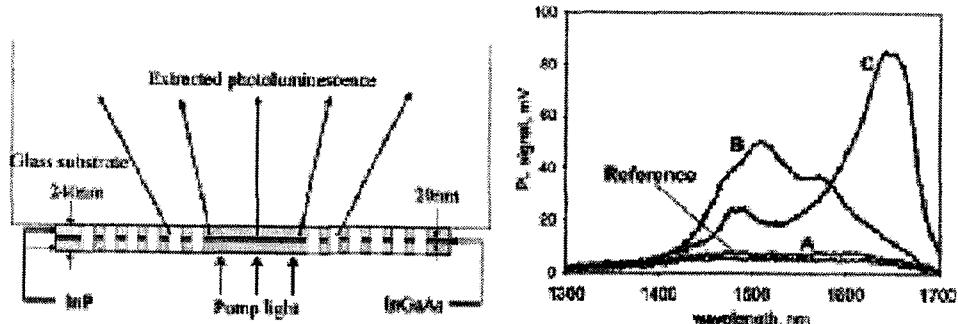


그림 74. 광자결정 LED의 측면도와 방출광의 측정결과.

2. 광자결정 수동소자 (Photonic Crystal Passive Device)

가. 광자결정 광도파로 (Photonic Crystal Waveguide)

광도파로(waveguide)는 광학 계에서 가장 기본이 되는 수동소자로써 광신호를 전달하거나 각각의 광소자들을 연결하는 역할을 한다. 광자결정 도파로는 기존의 내부 전반사를 이용한 도파로에 비해 도파 효율이 이론적으로 매우 높으며, 최근 그러한 실험적 증명에 대한 결과들이 보고되고 있다. 특히 광자결정 도파로는 전반사를 이용한 광도파로의 특성상 필연적인 꺽임 손실(bending loss)를 배제시킬 수 있다는 장점이 있다. bending 손실은 그 각도가 클수록 심한데 이는 광소자의 직접도 측면에서 공간적 효율성(bulky space)을 떨어뜨리는 가장 큰 문제점으로 지적되는데, 광자결정 광소자의 경우 90도 꺽임에도 이론상으로는 100%에 가까운 도파 성능을 가질 수 있다는 특성을 갖는다. 그림 75은 2001년 일본 연구진들에 의해 발표된 결과로 광자 결정 도파로의 폭에 따른 도파특성을 나타내고 있다. [156]

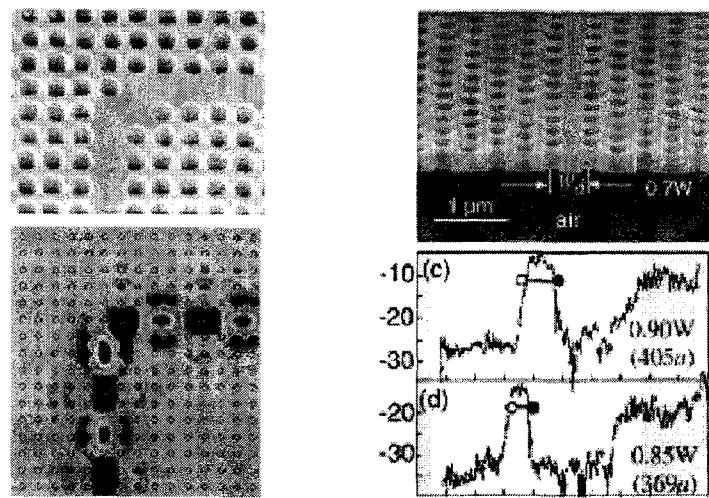


그림 75. 90도 꺽임(bending)을 갖는 광자결정 도파로와 박막형 광자결정 도파로와 도파특성.

나. 광자결정 분배기 (Photonic Crystal Beam Splitter)

광자결정 광도파로의 경우 꺽임 손실이 이론적으로 영이라는 것은 광분배기의 적용에 매우 유용하다. 그림 76는 광직접회로 구성에 적합한 박막형 Y형 광자결정 분배기로 각 방향으로 분배되어진 광의 도파특성이 거의 일치함을 보여준다. [157] 결과에서 도파효율이 낮은 이유는 수직방향의 방사(radiation)와 입출력단에서의 임피던스의 불일치로 인한 반사로 이를 해결하고자 하는 연구개발이 최근 집중적으로 진행되고 있다.

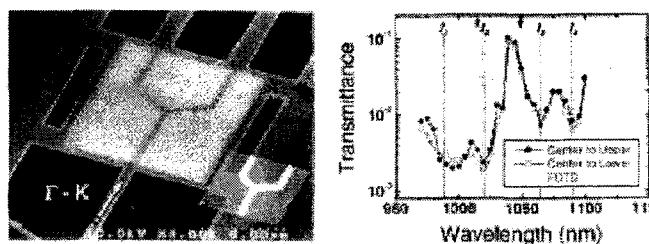


그림 76. 박막형 광자결정 광 분배기.

다. 광자결정 필터 (Photonic Crystal Optical Filter)

광필터는 광직접회로의 실현에 가장 중요한 광소자로써 박막형태의 광필터는 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다. 그림 77은 광자결정 공진기와 도파로 간의 상호작용(coupling)을 이용해 다른 도파로로 전이 시켜주거나 수직방향으로 필터링

할 수 있음을 보여주는 개념[158]으로 기존의 파장다중분할(WDM) 시스템에서의 add-drop filter로써의 기능을 가질 수 있기에 많은 연구진들에 의해 연구 개발이 지속되고 있다.

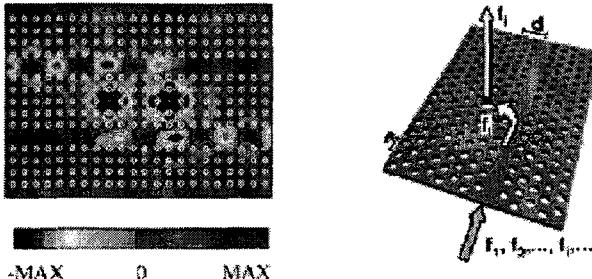


그림 77. 광자결정 add-drop filter의 모식도.

라. 광자결정섬유(Photonic Crystal Fiber, PCF)와 다공성 섬유(Holey Fiber, HF)

광섬유는 초고속 정보화 사회를 구현하기 위한 가장 중요한 광소자로써 기존의 코어와 클래드의 굴절률차에 의한 전반사로 빛이 매질을 통해 전달되어짐으로써 가지는 필연적인 손실과 분산특성 등을 EDFA(Erbium Doped Fiber Amplifier)나 분산보상소자(Dispersion Compensator)와 같은 여분의 광소자를 도입함으로써 해결하려는 노력이 계속되어 왔다. 그러나 광자결정 광섬유(photonic crystal fiber)는 2차원 광자결정과 비슷한 개념으로 코어 대신 공기구멍(결함)을, 클래드 대신 광자결정을 도입하여 결함모드 즉 공기를 통해 빛을 도파 시킨다는 것이다. 이는 매질이 공기 이므로 광손실과 분산 특성 모두 배제시킬 수 있다는 획기적인 발상이다. 그림 78은 영국의 Russel 그룹에서 1998년 science에 발표한 결과로 비록 짧은 거리(30mm)이나 공기구멍으로 광이 도파되는 것을 실험적으로 보였다.[159]

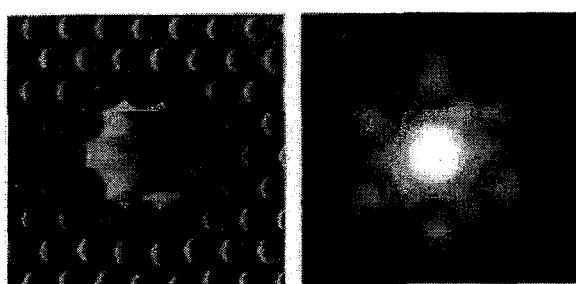


그림 78. 광자결정 광섬유의 단면과 그 도파모드.

광자결정 섬유와 비슷한 다공성 광섬유(holey fiber)는 광자결정 구조에 결함을 공기 대신 일반적인 매질로 두어 일반적인 형태의 광섬유가 가질 수 없는 특이한 광학적 현상으로 많은 관심을 불러일으키고 있다. 특이한 광학적 현상에는 넓은 파장영역에서의 단일 모드(Endless Single Mode)[160, 161] 특이한 분산특성(Abnormalous Dispersion)[162], 넓은 유효면적 등이 있고 또한 폭넓은 응용분야들이 선보이고 있다. 이는 여타의 수동 광자결정 광소자와 마찬가지로 광자결정 구조에 따라 분산특성을 제어 할 수 있으며 코어 크기를 조절하여 다른 광학 특성을 갖게 할 수 있는데, 그 중 코어의 크기를 극단적으로 작게 하여 코어에 도파되는 광에 비선형 현상과 분산을 0으로 한 (Ultrabroad supercontinuum effect)[163]등 주목할 만한 결과들이 꾸준히 보고되고 있다. 광자결정 광섬유는 기존 광섬유보다 대략 1000배정도 많은 정보량을 전달할 수 있어 21세기 정보화 시대에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되어 많은 연구가 진행 중이다.

마. 광자결정 프리즘 (Photonic Crystal Super Prism)

기존의 석영 프리즘에 비해 극단적인 분산을 갖는 광자결정의 초프리즘(superprism) 현상은 일본의 NEC 그룹에서 1998년에 보고되었다. [40] 그림 79는 광자결정의 superprism 현상을 보여주는 것으로 10nm 파장 차이에도 50나 되는 굴절각의 차이를 나타내는 것을 보여준다.

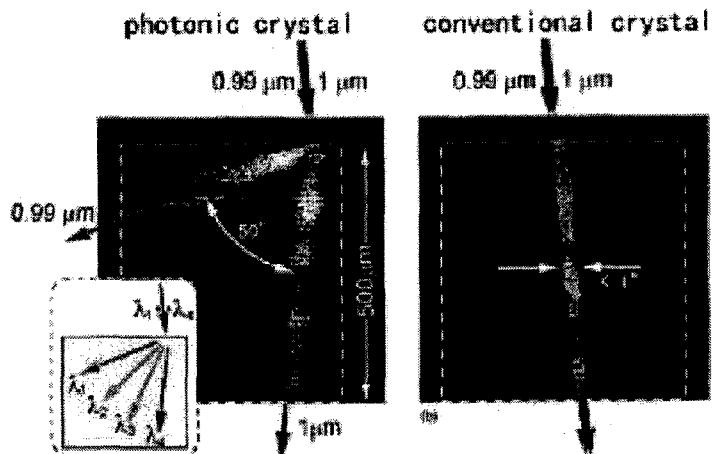


그림 82. 광자결정 프리즘과 기존 프리즘과의 비교 광 굴절.

이는 기존 WDM의 AWG(Arrayed Wavguide Gratings)을 대체 할 수 있는 차세대 광소자로서 이러한 작은 광소자로 광직접회로의 집적도의 개선에 크게 이바지 할

것으로 기대된다. 이외에도 광밴드캡을 이용한 여러 가지 광소자들에 대한 연구 개발에 대한 결과들이 많이 소개되고 있으며 다양한 구조와 재료들이 끊임없이 제안되고 있다.

본 절에서 다룬 광자결정의 특성과 광소자에의 응용에 대한 국내외의 활발한 연구는 21세기 광자시대의 전성기를 앞당길 원동력이라 할 수 있다. 이러한 광자기술은 그 핵심이 나노 광학기술, 특히 광자결정 기술에 달려 있다고 해도 무방하다. 20세기 전자 문명이 마이크로 전자공학으로 꽂을 피운 것처럼 21세기 광자문명도 나노 광자공학(Nano photonics)으로 그 기술의 성과가 가시화되어 눈부신 발전을 이룰 것이며 나노 광기술을 기반으로 한 여러 분야의 파급효과나 응용분야의 확대로 인해 우리의 생활을 더욱 풍요롭게 만들 것이라 기대한다.

제6절 바이오 포토닉스

일본 Mitsubishi electronics 중앙연구소의 Isoda연구팀은 flavin-porphyrin복합LB막으로 구성된 분자 광다이오드를 제작하였으며, 동경공업대학의 Fujihira연구팀은 ferrocene/pyrene/viologen으로 구성된 분자광다이오드를 제작하였다 [164, 165]. 본 연구진은 4가지 생체분자로 구성된 분자광다이오드를 제작하였으며, 최근에는 광합성시의 생체내 전자전달을 모방하여 이를 인위적으로 구현한 단백질로 구성된 MIM 형태의 분자광다이오드(Molecular photodiode)를 개발하였고, 이 소자를 생물분자 메모리 소자로 사용할 수 있음을 입증하였다.

먼저 전자를 높은 에너지 상태로 전환하는 전자여기단백질로는 높은 형광 양자수율을 갖는 녹색형광단백질(Green Fluorescent Protein; GFP)과, 전자수용 단백질로는 생체내의 전자전달 반응에 관여하는 Cytochrome-c를 사용하였다. Cytochrome-c와 GFP는 각각 LB기법 및 자기조립 기법으로 누적되었다(그림 80). 개발된 소자는 광조사에 의하여 광다이오드 특성을 나타내었으며(그림 81), 광스윗칭 현상도 나타나는 것으로 조사되었다.

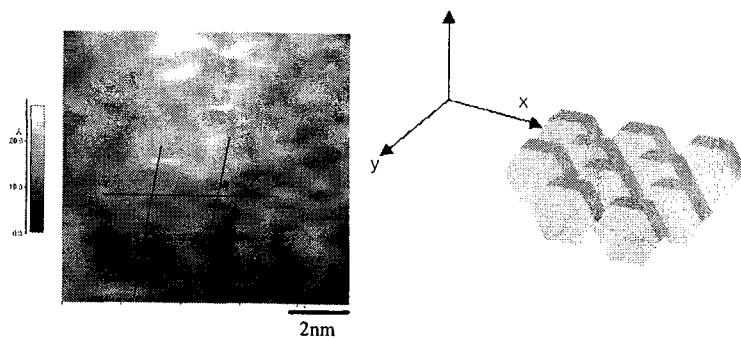


그림 80. 생체분자로 구성된 문자 광다이오드의 원자현미경 표면영상.

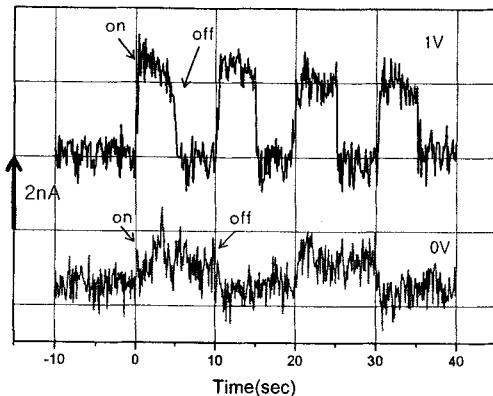


그림 81. 생체분자로 제작된 나노-바이오전자소자의 외부전압 인가 및 빛 조사에 의한 광전류 발생 특성.

제7절 문자 전자 소자

그림 82의 화합물 4-(5-Amino-2-nitro-4-phenylethyynyl-phenylethyynyl)-benzenethiol과 같은 간단한 문자전선을 이용하여 기억소자의 응용 가능성이 제시되었다. 동작원리는 벤젠과 벤센사이에 약간의 비틀림이 가능하도록 하여 전자의 흐름을 제어하도록 하기 위하여 중간 벤젠에 NO_2 나 NH_2 기를 부착하되 서로 마주보도록 설계하였다. 이 비대칭적 구조로 말미암아 전하를 문자에 주입할 때 전자구름의 비대칭적 변형이 일어나게 된다. 따라서 외부에서 전기장을 가함으로써 전자구름을 제어 할 수 있게 된다. 이러한 소자는 다른 어떤 고체상 소자보다 응답속도가 뛰어날 것으로 예상되며 정보를 읽고 쓰고 지워버릴 수 있을 뿐만 아니라 약 10 분

간 정보의 저장도 가능하다. 이는 현 실리콘 반도체 DRAM의 수 밀리 초와 비교하면 엄청난 시간으로 메모리 소자로서의 우수한 특성을 보여주는 것이다. [166]

그림 85에 문자전선의 구조와 측정결과를 나타내었다. 그림 85에 나타난 것과 같이 문자전선의 전류 흐름은 전압이 증가하면 일반적으로 증가하며 5V에서 근처에서 전류 흐름이 급격히 증가하고 높은 전도 상태를 나타내며 6 V 전압까지 유지된다. 한편 전압을 강하하여 5 V 아래로 내리더라도 높은 전도 상태로 계속 유지되다가 0 V 근처에서 전류 흐름이 급감하여 다시 낮은 전도 상태를 유지하는 hysteresis를 보인다. 따라서 0-5 V 사이의 bistability를 이용하여 기억소자로의 응용이 가능한 것이다. 그림 85b는 문자구조를 나타내며, c)는 쓰기, 읽기, 그리고 지우기 동작을 나타내고 있다.

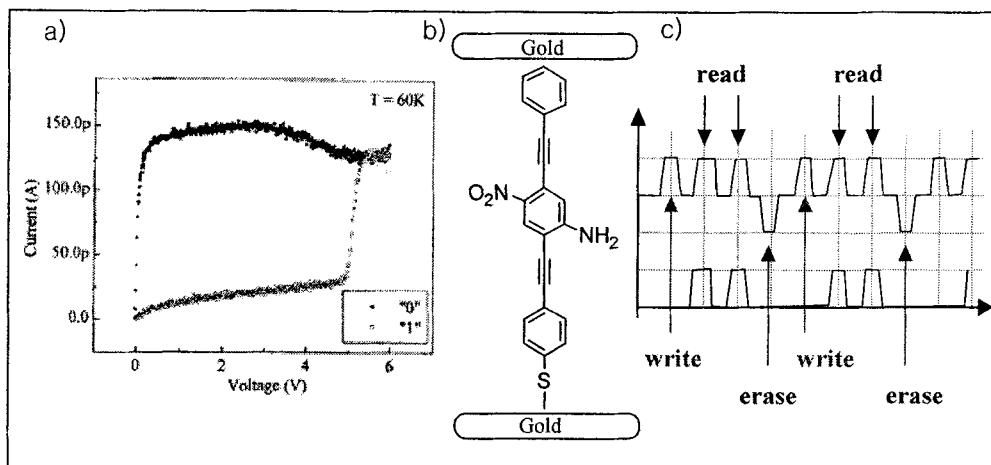


그림 82. 쓰고, 읽고, 그리고 지우기가 가능한 문자 Random access memory (RAM): a) 문자전선의 I-V 특성, b) Configurable 문자스위치 구조, c) 측정된 로직 다이아그램.

그림 83은 nanocell 개념을 도입하여 개발된 문자전자 소자 칩의 내부 모습 (a)과 그 칩을 packaging한 후의 모습(b)이다. 여기서 nanocell 개념이란 유기 분자들이 무질서하게 배열되어지고 모아진 로직 회로이다.

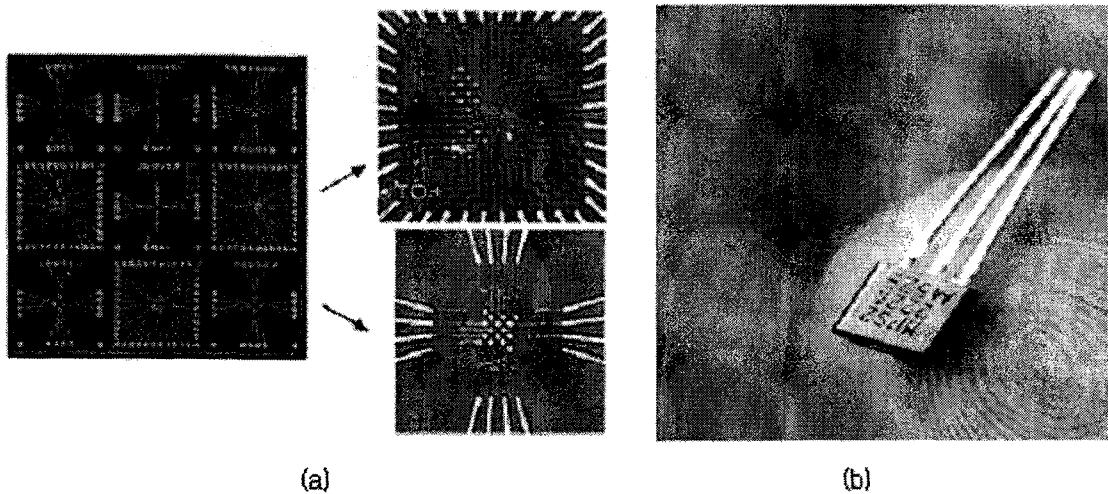


그림 83. 새로운 computing architecture인 nanocell 개념을 도입하여 개발한 문자 전자 소자 칩의 내부 모습(a)과 그 칩을 packaging한 후의 모습(b).

2. 문자전자소자 제작 방법

유기분자를 이용한 문자전자소자 개발은 STM (Scanning Tunneling Microscopy)의 발명과 LB (Langmuir-Blodgett) 필름 [167] 기술 발전 그리고 최근의 자체배열 (self-assembly) [168] 기술과 같은 과학적 성과 없이는 거의 불가능한 일이라고 할 만큼 최근 나노 기술과 접목되어 발전을 하고 있다. 이 자체배열 방식은 수 많은 문자들을 한 금속표면에 균일하게 부착시키는데 이는 마치 숲속에 있는 동일한 나무를 규칙적으로 배열하는 것과 유사하다. 황과 같은 작용기는 금 표면에 잘 부착하므로, 문자 한쪽 끝에 황을 부착하여 원하는 형태로 배열시킬 수 있다. 비커에 반응기가 부착된 문자를 넣어 녹인 후, 이 용액에 금 표면을 담그면 금 표면에 문자들이 자체 배열을 한다. 자체배열로 인한 문자전자 소자는 1996년 펜실바니아 대 Paul S. Weiss 그룹에 의해 첫 선을 보였는데, [169] 전도성 문자와 비 전도성 문자를 혼합하여 금속 표면에 입힌 뒤 STM을 사용하여 문자의 전도성을 측정하는데 성공하였다. 또한 예일 대학 연구팀에서는 정량적으로 단일 문자의 전기적 물성 계측에 성공하였다. [170]

앞서 합성된 유기물질의 물성 조사 뿐만 아니라 제작된 소자 특성 측정을 위하여 다양한 방법들이 시도되었다. 문자소자 측정을 위한 문자전자소자의 제작을 위해서는 나노 캡을 갖는 전극 제조 기술이 반드시 필요한데, 지금까지는 전자빔 식각법을 기본으로 사용하고 overhang 구조를 이용하는 방법, 양각 그림자 증착법

(double-angle shadow evaporation method) 그리고 나노기공 기술법 등이 보고되었 다 (그림 84, 85 참조). [171, 172]

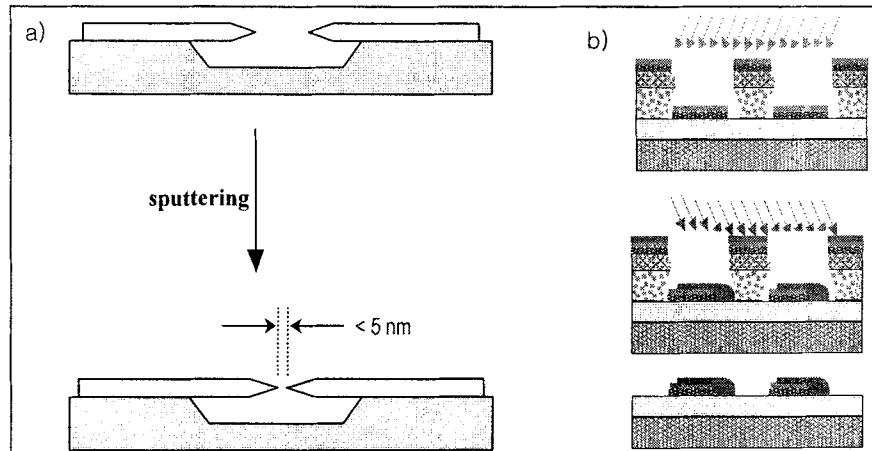


그림 84. 전자빔 식각법: a) Overhang 구조를 이용하는 방법 나노캡을 형성 후 sputtering으로 캡을 축소 b) 양각 그림자 증착법 (double-angle shadow evaporation method) 전자빔 식각, 양 방향 증착 후 lift-off.

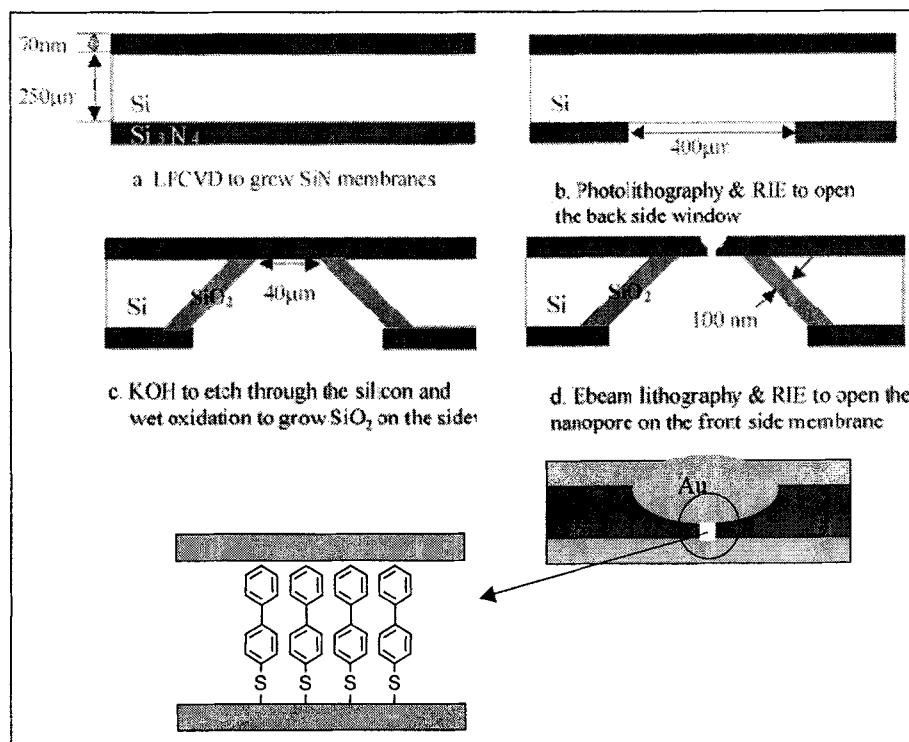


그림 85. 나노 기공 제조 법.

제 7 장 참고문헌

1. 김장주, 고분자 과학과 기술, **1994**, 5(5), 447 .
2. 박기홍, 김낙중, 고분자 과학과 기술, **1996**, 7(6), 667 .
3. 이광섭, 김경수, 고분자 과학과 기술, **1996**, 7(6), 679.
4. 한선규, 이형종, 오민철, 원용협, 고분자 과학과 기술, **1997**, 8(3), 326.
5. 이명현, 민유홍, 도정윤, 고분자 과학과 기술, **2000**, 11(2), 178.
6. 이명현, 도정윤, 주정진, 박승구, 박선택, 민유홍, 고분자 화학 심포지엄 논문집, **2001**, 14(1), 108.
7. Moylan, C. R.; Twieg, R. J.; Lee, V. Y.; Swanson, S. A.; Betterton, K. M.; Miller, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12599-12600.
8. Jen, A. K. -Y.; Cai, Y.; Bedworth, P. V.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 132-135.
9. Robinson, B. H.; Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Ren, A.; Wang, F.; Zhang, C.; Todorova, G.; Lee, M.; Anisfeld, R.; Garner, S.; Chen, A.; Steier, W. H.; Houbrech, S.; Persoons, A.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Jen, A. K. Y. *Chem. Phys.* **1999**, 245, 35-50.
10. Partenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, 245, 843.
11. Watanabe, M.; Juodkazis, S.; Sun, H.-B.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 13.
12. Straub, M.; Gu, M. *Opt. Lett.* **2002**, 27, 1824.
13. Serbin, J.; Egbert, A.; Ostendorf, A.; Chichkov, B. N.; Houbertz, R.; Domann, G.; Schulz, J.; Cronauer, C.; Fröhlich, L.; Popall, M. *Opt. Lett.* **2003**, 28, 301.
14. Kuebler, S. M.; Braun, K. L.; Zhou, W.; Cammack, J. K.; Yu, T.; Ober, C. K.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 158, 163.
15. Said, A. A.; Wamsley, C.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Reinhardt, B. A.; Roderer, P.; Dillard, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, 646.
16. He, G. S.; Givishi, R. P.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A. *Opt. Commun.* **1995**, 117, 133.
17. Ehrlich, J. E.; Wu, X. L.; Lee, I. Y.; Hu, Z. Y.; Roechel, H.; Marder,

- S. R.; Perry, J. W. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1843.
18. Fisher, A. M. R.; Murphree, A. L.; Gomer, C. J. *Laser Surg. Med.* **1995**, *17*, 2.
19. Bhawalkar, J. D.; Kumar, N. D.; Zhao, C. F.; Prasad, P. N. *J. Clin. Laser Med. Surg.* **1997**, *15*, 201.
20. Pond, S. J. K.; Rumi, M.; Levin, M. D.; Parker, T. C.; Beljonne, D.; Day, M. W.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11470.
21. Ventelon, L.; Charier, S.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2156.
22. Kim, O.-K.; Lee, K.-S.; Huang, Z.; Heuer, W. B.; Paik-Sung, C. S. *Optical materials.* **2002**, *21*, 559.
23. Adronov, A.; Fréchet, J. M. J.; He, G. S.; Kim, K.-S.; Chung, S.-J.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2838.
24. Mongin, O.; Brunel, J.; Porrès, L.; Blanchard-Desce, M. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 2813.
25. Zhang, B. J.; Jeon, S.-J. *Chemical Physics Letters* **2003**, *377*, 210.
26. Wenseleers, W.; Stellacci, F.; Meyer-Friedrichsen, T.; Mangel, T.; Bauer, C. A.; Pong, S. J. K.; Mader, S. R.; Perry, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6853.
27. Stellacci, F.; Bauer, C. A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Wenseleers, W.; Mader, S. R.; Perry, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 328.
28. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J-L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121.
29. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl , A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789.
30. B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Karz, A. J. Lovinger, and Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2229.
31. B. S. Gaylord, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *PNAS* **99**, 10954 (2002).
32. Yablonobich, E., *Phys Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059.
33. Yablonobich, E.; Gmitter, T. J. *Phys Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1950.
34. Yablonobich, E.; Gmitter, T. J.; Leung, K. M. *Phys Rev. Lett.* **1991**, *67*,

2295.

35. Jounnaopoulos, J. D.; Meade, R. D.; Winn, J. N. "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light" Princeton University Press, new Jersey (1995)
36. Yablonobich, E.; Gmitter, T. J.; Meade, R. D.; Rappe, A. M.; Brommer, K. D.; Jounnaopoulos, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 3380.
37. Painter, O.; Lee, R. K.; Sherer, A.; Yariv, J. D.; O'Brien, J. D.; Dapkus, P. D. and Kim, I. *Science*. **1999**, *284*, 1819.
38. Mekis, A.; Chen, J. C.; Fan, S.; Villeneuve, P. R.; Jounnaopoulos, J. D. *Phys Rev. Lett.* **1998**, *77*, 3787.
39. Fan, S.; Villeneuve, P. R.; Jounnaopoulos, J. D. and Haus, H. A. *Phys Rev. Lett.* **1998**, *80*, 960
40. Kosaka, H.; Kawashima, T.; Tomita, A.; Notomi, M.; Tamamura, T.; Sato, T. and Kawakami, T. *Phys Rev. B*. **1998**, *58*, R10096
41. Imhof, A. Vos, W. L.; Sprik, R. and Lagendijk, A. *Phys Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2942.
42. Kosaka, H.; Kawashma, T.; Tomita, A.; Notomi, M.; Tamamura, T.; Sato, T. and Kawakami, T. *Phys Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2942.
43. Lan, S.; Nishikawa, S.; Wada, O., *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 4321.
44. P.N. Prasad, , Introduction to Biophotonics, Wiley-Interscience, New York (2003).
45. Wang, F.; Harper, A. W.; Lee, S. M.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2285-2288.
46. Zhang, C.; Ren, A. S.; Wang, F.; Zhu, J.; Dalton, L. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1966-1968.
47. Wu, X.; Wu, J.; Liu, Y.; Jen, A. K. -Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 472-473.
48. Luo, J.; Ma, H.; Haller, M.; Jen, A. K. -Y.; Barto, R. R. *Chem. Commun.* **2002**, 888-889.
49. Ma, H.; Lie, S.; Luo, J.; Liu, S. L.; Kang, S. H.; Haller, M.; Sassa, T.; Dalton, L. R.; Jen, A. K. -Y. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 565-574.
50. Steier, W. H.; Chen, A.; Lee, S.; Garner, S.; Zhang, H.; Chuyano, V.; Dalton, L. R.; Wang, F.; Ren, A. S.; Zhang, C.; Todorova, G.; Harper, A. W.; Fetterman, H. R.; Chen, D.; Udupa, A.; Bhattacharya, D.; Tsap, B.

- Chem. Phys.* **1999**, *245*, 487-506.
51. Luo, J.; Hua, J.; Qin, J.; Cheng, J.; Shen, Y.; Lu, Z.; Wang, F.; Ye, C. *Chem. Commun.* **2001**, 171-172.
52. Cho, B. R.; Park, S. B.; Lee, S. J.; Son, K. H.; Lee, S. H.; Lee, M.; Yoo, J.; Lee, Y. K.; Lee, G. J.; Kang, T. I.; Cho, M.; Jeon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6421-6422.
53. Dvornikov, A. S.; Liang, Y.; Tomov, I. V.; Rentzepis, P. M. *SPIE* **1999**, *35*, 3802.
54. He, G. S.; Bhawalkar, J. D.; Zhao, C. F.; Prasad, P. N. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2433.
55. Albota, M.; Beljonne, D.; Bredas, J.-L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J.-Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, M. D.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Rockel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X.-L.; Xu, C. *Science* **1998**, *281*, 1653.
56. Cumpston, B. H.; Ananthavel, S. P.; Dyer, D. L.; Ehrlich, J. E.; Erskine, L. L.; Heikal, A. A.; Kuebler, S. M.; Lee, I.-Y. S.; McCord-Maughon, D.; Qin, J.; Röckel, H.; Rumi, M.; Wu X.-L.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Nature* **1999**, *398*, 51.
57. Brott, L. L.; Naik, R. R.; Pikas, D. J.; Kirkpatrick, S. M.; Tomlin, D. W.; Whitlock, P. W.; Clarkson, S. J.; Stone, M. O. *Nature* **2001**, *413*, 291.
58. Kawata, S.; Sun, H.-B.; Tanaka, T.; Takada, K. *Nature* **2001**, *412*, 697.
59. Kaiser, W.; Garret, C. G. B.; *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 229.
60. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474.
61. C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1288.
62. W. U. Huynh, J. J. Dittner, and A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425.
63. A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, and P. J. Brock, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 125205.
64. E. Kymakis and G. A. J. Amaralunga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 112.
65. Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Letters* **1997**, *18*, 606.

66. 이호신, 김경호, 강상규, 김한조, 기철식, “나노 광결정 소자 기술” 심층 정 보 분석 보고서 (2002)
67. Kee, C. S.; Kim, J. E.; Park, H. Y. *Phys Rev. E* **1997**, *56*, R6291.
68. F. Carter, *Molecular Electronic Device*, North Holland, Amsterdam (1988).
69. T. Kaminuma and G. Matsumoto, *Biocomputers*, Chapman and Hall, London (1991).
70. <http://www.pacificwaveind.com/>
71. <http://www.lumera.com/>
72. Chung S-J, Marder SR, Rumi M, Perry JW, submitted to *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.*
73. Montali, A.; Weder, C.; Smith, P. *Proc. SPIE* **1997**, *3148*, 298.
74. Ehrlich, J. B.; Wu, X.-L.; Lee, I.-Y. S.; Hu, Z. Y.; Rockel, H.; Marder, S. R.; Perry, J. W. *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1843.
75. He, G. S.; Xu, F. C.; Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A.; Bhatt, J. C.; Dillard, A. G. *Opt Lett.* **1995**, *20*, 435.
76. Dick, B.; Hochstrasser R. M.; Trommsdorff, H. P. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol.2; Chemla, D. S.; Zyss, J. Eds.; Academic Press: Orlando, **1987**; pp159-212.
77. Sheik-Bahae M, Said AA, Wei TH, Hagan DJ, Van Stryland EW, *IEEE J Quantum Electron* **1990**, *26*, 760.
78. Rapp, W.; Grouan, B. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *8*, 529.
79. Topp, M. R.; Rentzepis, P. M.; *Phys. Rev. A* **1971**, *3*, 358.
80. Reinhardt, B. A.; Brott, L. L. Clarkson, S. J.; Dillard, A. G.; Bhatt, J. C.; Kannan, R.; Yuan, L.; He, G. S.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1863.
81. Rumi, M.; Ehrlich, J. E.; Heikal, A. A.; Hu, Z.; McCord-Maughon, D.; Parker, T. C.; Rockel, H.; Thayumanavan, S.; Marder, S. R.; Beljonne, D.; Bredas, J. L. *J Am Chem Soc.* **2000**, *122*, 9500.
82. Kim, O. K.; Lee, K. S.; Woo, H. T.; Kim, K. S.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 284.
83. Ventelon, L.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M. *Chem. Commun.* **1999**, 2055.
84. Belfield, K. D.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Schafer, K. J.;

- Negres, R. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*(10), 1575.
85. Chung, S.-J.; Kim, K.-S.; Lin, T.-C.; He, G. S.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N. *J Phys Chem B* **1999**, *103*, 10741.
86. Zhang, J.; Cui, Y.; Wang, M.; Lui, Z. *Chem. Commun.* **2002**, 2526.
87. Pan, G. L.; Fan, M. G.; Wang, H. G.; Wei, Z. C.; *Chem. Commun.* **2001**, 1744.
88. Kim, Y.-H.; Jeoung, S.-C.; Kim, D.; Chung, S.-J.; Jin, J.-J. *Chem Mater.* **2000**, *12*, 1067.
89. Chung, S.-J.; Jin, J.-I.; Lee, C.-H.; Lee, C.-E. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 684.
90. Markel, V. A.; Shalaev, V. M.; Zhang, P.; Hyunh, W.; Tay, L.; Haslett, T. L.; Moskovits, M. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 10903.
91. Weder, C.; Wrighton, M. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
92. Klaerner, G.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007.
93. Porres L, Mongin O, Blanchard-Desce M, Barzoukas M, Pons T, Mertz J, submitted to *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.*
94. Ho, K. M.; Chan, C. T. and Soukoulis, C. M. *Phys Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3152.
95. Kunz, K. S, Luebbers. "The Finite-Difference Time-Doman Methods". CRC Press, 1993
96. Meade, R. D.; Rappe, A. M.; Brommer, K. D. and Jounnaopoulos, J. D.; *Phys Rev. B* **1993**, *48*, 8434.
97. Pendry, J. B.; Mackinnnon, A. *Phys Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2772.
98. Stefanou, N.; Yannopapas, V. and Modinos, A. *Comput. Phys. Commun.* **1998**, *113*, 49.
99. Krauss, T. F.; De La Rue, R. M and Brand, S. *Nature*. **1996**, *383*, 699.
100. Genereux, F.; Leonard, S. W. and van Driel, H. M. *Phys Rev. B* **2001**, *63*, R161101.
101. Sugimoto, Y.; Ikeda, N.; Carsson, N.; Asakawa, K.; Kawai, N. and Inoue, K. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 922.
102. Imada, M.; Noda, S.; Tokuda, T.; Murata, M. and Sasaki, G. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 316.
103. Cuisin, C.; Chelnokov, C.; Lourtioz, J. M.; Decanini, D.; Chen, *Appl.*

- Phys. Lett.* **2000**, *77*, 770.
104. Noda, S.; Tomoda, K.; Yamamoto, N.; Chutinan, A. *Science*. **2000**, *289*, 604.
105. Noda, S. *Physica B* **2000**, *279*, 142.
106. Campbell, M.; Sharp, D. N.; Garrison, M. T.; Denning, R. G. and Truberfield, A. J. *Nature*. **2000**, *404*, 53.
107. <http://www.itg.uiuc.edu/publications/forums/2001-12-13/2002-04-25/index.htm>.
108. Vlasov, T. A.; Bo, X. Z.; Sturm, J. C.; Noris, D. J. *Nature*. **2001**, *414*, 289.
109. Blanco, A.; Chomski, E.; Grabichak, S.; Ibáñez, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M. *Nature*. **2000**, *405*, 437.
110. Mirkin, C. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2258.
111. F. Hong, *Molecular Electronics: Biosensors and Biocomputers*, Plenum Press, New York (1989).
112. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990).
113. D. Harrer, *Nature* **1992**, *355*, 297.
114. J. Varl Brunt, *Biotechnology* **1985**, *3*, 209.
115. V. Moses and R.E. Cape, *Bioelectronics: Biochip in 'Biotechnology, The Science and Business'*, Horwood Academic Publishers, New York (1991).
116. K.S. Cho, J.W. Choi, W.H. Lee, N.W. Song and D. Kim, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, *327*, 275.
117. J.W. Choi, S.W. Chung, S.Y. Oh, W.H. Lee and D.S. Shin, *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 671.
118. M. Sugi and K. Saito, *IEICE Trans Fundamentals* **1994**, *E77-A(4)*, 688.
119. M. Sugi and K. Saito, *Bull. of the Electrotechnical Lab.* **1992**, *56(7)*, 785.
120. T. Miyasaka and K. Koyama, *Appl. Opt.* **1993**, *32(31)*, 6371.
121. J. Min, J.W. Choi, W.H. Lee and U.R. Kim, *Biosensors and Bioelectronics* **1998**, *13(10)*, 1069.
122. J. Min, H.G. Choi, J.W. Choi and W.H. Lee, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, *327*, 263.

123. H.G. Choi, J. Min, J.W. Choi and W.H. Lee, *Biosensors and Bioelectronics*, **1998**, *13*(10), 1069.
124. H.G. Choi, J. Min, J.W. Choi and W.H. Lee, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1999**, *327*, 267.
125. Carol Ezzell, "Beyond the human genome", *Scientific American*, 2000, July, 52-57.
126. Eric T Fung, Vanitha Thulasiraman, Scot R Weinberger, and Enrique A Dalmasso, *Current Opinion in Biotechnology* **2001**, *12*, 65
127. A. Aviram and. M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
128. S. Huang and J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8898
129. J. M. Tours, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537
130. L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour and P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705.
131. M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721.
132. J. Chen, M. A. Reed, C. L. Asplund, A. M. Cassell, M. L. Myrick, A. M. Rawlett, J. M. Tour, P. G. Van Patten, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 624.
133. J. C. Ellenbogen and J. C. Love, *Proceed. IEEE*, **2000**, *88*, 386.
134. J. S. Beck et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834
135. Z. Cai, Supramolecular Effects, *Chem. Mater.* **1992**, *3*, 960.
136. R. M. Metzger er al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10445.
137. C. Zhou, R. M. Deshpande, R. M. Reed and J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 611.
138. H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivistros and P. L. McEuen, *Nature* **2000**, *407*, 57.
139. C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohardsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekew, R. S. Williams and J. R. Heath, *Science* **1999**, *285*, 391.
140. C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and J. R. Heath, *Science* **2000**, *289*, 1172.
141. J. Chen, M. A Reed, A. M. Rawlett and J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*,

- 1550.
142. <http://www.photonicfiber.com/>
143. He, G. S.; Weder, C.; Smith, P.; Prasad, P. N. *IEEE J. Quantum Electronics* **1998**, *34*, 2279.
144. Najechalski, P.; Morel, Y.; Stephen, O.; Baldeck, P. L. **2001**, *343*, 44.
145. Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science* **1990**, *248*, 73.
146. Pao, Y. H.; Rentzepis, P. M. *Appl. Phys. Lett.* **1965**, *6*, 93.
147. Maruo, S.; Nakamura, O.; Kawata, S. *Opt Lett.* **1997**, *22*, 132.
148. Belfield, K. D.; Schafer, K. J.; Liu, Y.; Lui, J.; Ren, X.; Van Stryland, E. W.; *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 837.
149. Joshi, M. P.; Pudader, H. E.; Swiatkiewicz, J.; Prasad, P. N.; Reianhardt, B. A. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 170.
150. Witzgall, G.; Vrijen, R.; Yablonovitch, E.; Doan, V.; Schwartz, B. J. *Opt. Lett.* **1998**, *23*, 1745 .
151. Tanaka, T.; Sun, B. S.; Kawata, S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 312.
152. Sun, H. B.; Tanaka, T; Takada, K.; Kawata, S. *Appl. Phys. Lett* **2001**, *79*, 1411.
153. Sun, H. B.; Tanaka, T.; Kawata, S. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3673.
154. Zhou, W. H.; Kuebler, S. M.; Braun, K. L.; Yu, T. Y.; Cammack, J. K.; Ober, C. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R.; *Science* **2002**, *296*, 1106.
155. Boroditsky, M.; Krauss, T. F.; Cocciali, R.; Vrijen, R.; Bhat, R.; Yablonovitch, E. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1036.
156. Notomi, M.; Yamada, K.; Shinya, A.; Takahashi, J.; Takahashi, C.; Yokohama, I. *Phys Rev. Lett.* **2001**, *87*, 253902.
157. Sugimoto, Y.; Ikeda, N.; Carsson, N. Asakawa, K.; Kawai, N.; Inoue, K.. *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 388.
158. Noda, A.; Chuitainan, A.; Imada, M. *Nature*. **2000**, *407*, 608.
159. Knight, J. C.; Broeng, J.; Birks, T. A.; Russell, St. J. *Science*. **1998**, *282*, 1476.
160. Knight, J. C.; Birks, T. A.; Russell, P. St. J. and Atkin D. M. *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1547.
161. Birks, T. A.; Knight, J. C. and Russell, P. St. J. *Opt. Lett.* **1997**, *223*, 961.

162. Knight, J. C.; Arriaga, J.; Birks, T. A. A. Ortigosa-Blanch, W. Wadsworth, J. and Russell, P. St. J. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2000** *12*, 807.
163. Coen, S.; Chau, A. H. L.; Leonhardt, R.; Harvey, J. D.; Knight, J. C. Wadsworth, W. J. and Russell, P. St. J. *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 1356
164. S. Isoda, S. Nishikawa, S. Ueyama, Y. Hanazato, H. Kawakubo and M Maeda, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 290.
165. M. Fujihira, K. Nichiyama and K. Aoki, *Thin Solid Films* **1998**, *160*, 317.
166. M. A. Reed; J. Chen; A. M. Rawlett; D. W. Price; J. M. Tour, *Appl. Phys Lett.* **2001**, *78*, 3735.
167. B. Mann; H. Kuhn, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4398.
168. E. Delamarche; B. Michel; H. A. Biebuyck C. Gerber, *Adv. Mater.* **1996** *8*, 719.
169. L. A. Bumm; J. J. Arnold; M. T. Cygan; T. D. Dunbar; T. P. Burgin; L Jones II; D. L. Allara; J. M. Tour; P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271* 1705.
170. M. A. Reed et al., *Science* **1997**, *278*, 252.
171. V. Rousset; C. Joachim; B. Rousset; N. Fabre, *J. Phys. III* **1995**, *5* 1983.
172. M. Dorogi; J. Gomez; R. Osifchin; R. P. Andres R. Reifenberger, *Phys Rev. B* **1995**, *52*, 9071.