



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월17일
(11) 등록번호 10-0839184
(24) 등록일자 2008년06월11일

(51) Int. Cl.

G02F 1/37 (2006.01) G02F 1/35 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0004439

(22) 출원일자 2007년01월15일

심사청구일자 2007년01월15일

(56) 선행기술조사문헌

US20020046998 A1

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김세현

제주 제주시 아라1동 제주대학교 교수아파트
B-309호

이철의

서울 종로구 평창동 350-2 아름마을 을동 201호

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 9 항

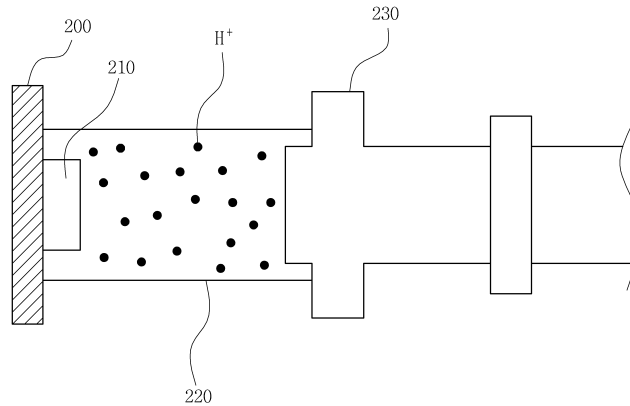
심사관 : 최창락

(54) 양성자 빔 조사에 의한 비선형 광학물질 DKDP의 물성제어방법

(57) 요약

DKDP 단결정의 격자상수(d)와 유전상수(χ) 값이 증가하게 되며, 이는 추후 DKDP를 레이저에 적용할 경우 2차 조화파 또는 3차 조화파의 광세기를 획기적으로 증가 시킬 수 있는 비선형 광학물질 DKDP($\text{KH}_{2-x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어 방법이 제공된다. 본 발명에 따른 DKDP 비선형 광학물질의 물성제어는 1MeV의 에너지와 $10^{15}/\text{cm}^2$ 의 선량을 가진 양성자 빔을 이용하여 DKDP에 조사해주는 방법에 의해 이루어지며, 그 결과 격자상수(d)와 유전상수(χ) 값이 약 10% 이상으로 증가하게 됨을 알 수 있었다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

수용액법에 의해 제조된 비선형 광학물질인 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정에 양성자빔을 조사하여 격자상수와 유전상수(χ)를 증가시켜주는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 양성자빔의 에너지는 0.5~2MeV인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 양성자빔 에너지는 1MeV인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정에 조사되는 양성자 선량은 $10^{13} \sim 10^{17}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정에 조사되는 양성자 선량은 $10^{15}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 양성자 빔 조사 후 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정의 격자상수는 $a \neq b \neq c$ 이고, a , b , c 의 값은 $0.748 \pm 0.001 \sim 0.750 \pm 0.001$ nm의 범위에서 결정되는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 양성자 빔 조사 후 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정의 유전상수(χ)는 상온에서 75 ± 3 의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 양성자 빔 조사 후 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정의 상전이온도(T_c)는 5K 증가하는 것을 특징으로 하는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한항의 방법에 의해 제어되는 고유 격자상수와 유전상수가 5~15% 증가된 DKDP 단

결정.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 비선형 광학물질의 물성 제어방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 양성자 빔 조사에 의한 비선형 광학물질, 특히 레이저의 파장 변환 물질로 잘 알려진 $\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$ 의 유전상수 및 거시적 구조의 제어방법에 관한 것이다.
- <11> 선형성(線型性, linearity)이란 어떤 물체에서 나타나는 반응이 외부에서 가한 변화에 선형적(linear)으로 비례하며 일어난다는 것을 의미한다. 즉, 중첩(重疊; superposition)의 원리가 성립함을 의미한다.
- <12> 그러나 실제 자연에서 관찰되는 많은 현상이 항상 이러한 선형성을 만족하는 것은 아니며, 때론 비선형(nonlinear)적인 물리량을 가지는 것이 관찰되는데, 이러한 비선형성이 광학(optic)현상에서 관찰될 때 이를 비선형광학(nonlinear optic)이라고 한다.
- <13> 이러한 비선형광학현상은 여러 가지 물질에서 관찰된다. 기체나 액체에서 관찰됨은 물론이고 여러 형태의 응집체에서 그 현상이 관찰된다.
- <14> 특히, 결정체의 많은 경우 중심대칭성이 깨어져 있기 때문에 제2차 비선형광학을 쉽게 볼 수 있다.
- <15> 대표적인 예가 제2고조파 발생(second harmonic generation)이다.
- <16> KDP(KH_2PO_4) 결정체의 경우 펄스레이저용 제2고조파 발생장치가 이미 상용화되어 있고, LiNbO_3 결정체의 경우 결정체의 도메인(domain)을 주기적으로 바꾸어 극화시켜서 CW용 광매개발생기(optical parametric oscillator)에 사용하고 있는 실정이다.
- <17> 또한, 고분자폴리머의 경우 빠른 응답속도 때문에 여러 비선형광소자에 널리 쓰이고 있다.
- <18> 이와 같은 비선형 광학물질은 주로 수소결합으로 이루어져 있는데, 특히 비선형광학물질의 대표적인 DKDP($\text{KH}_2\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)는 KDP 분말원료를 물(H_2O)에 녹여 이를 샬레(Schale)에서 건조 육성시켜 단결정 형태로 시료를 얻는다.
- <19> 그 후 KDP 단결정 시료를 다시 중수(heavy water; D_2O)에서 단결정을 성장시키면서 상기 KDP 구조의 수소를 중수소(D)로 치환하여 DKDP 시료를 얻게 된다.
- <20> 이와 같은 방법을 수용액법이라고 하는데, 이러한 수용액법에 의해 제조된 DKDP 단결정 시료는 상온에서 정방정계(tetragonal)구조($a=b \neq c$)를 갖게 되고, 격자상수는 $a=b=7.4697 \text{ \AA}$, $c=6.9766 \text{ \AA}$ 의 값을 가지게 되며, 상온에서 유전상수(χ)는 약 68(a-축 방향)정도의 값을 가진다.
- <21> 이와 같은 비선형 광학물질은 자체가 가진 물성 중에서 격자상수(lattice parameter)와 유전상수(χ)의 제어에 의해 2차 조화파 또는 3차 조화파의 세기가 조절될 수 있는데, 종래의 수용액법으로 성장시킨 DKDP 시료는 그 물질자체의 고유한 물리적 성질, 즉 격자상수, 유전상수와 같은 물리량을 갖는다. 따라서, 이를 레이저의 광학 부품용 재료로 사용할 경우 특정 파장에서 레이저의 광세기가 고정되고 가변시킬 수 없다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <22> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 비선형 광학물질의 대표적인 DKDP 단결정의 거시적 구조를 변경시키고 유전상수를 증가시킬 수 있는 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법을 제공하는데 있다.
- <23> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 구성 및 작용

<24> 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법은 비선형 광학물질인 ($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)에 소정의 에너지와 소정의 선량을 가진 양성자빔(proton beam)을 조사하는 것을 특징으로 한다.

<25> 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.

<26> 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

<27> 일반적으로 광학물질에 전기장을 조사하게 되면 그것에 비례하여 내부에 전기 분극이 생기는데 이는 하기 식 1로 표현된다.

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (\text{식 1})$$

<29> 이때, χ 는 전기감수율 또는 상대유전상수이며, P와 E는 선형적으로 비례한다.

<30> 외부 전기장이 일정 세기 이상이 되면 전기분극(P)은 포화상태가 되며, 즉 분극은 전기장이 증가하면서 선형적인 아닌 비선형적인 형태를 가지게 되는데 이는 아래 식 2로 표현된다.

$$P = \epsilon_0 (\chi E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots) \quad (\text{식 2})$$

<32> 선형 전기감수율(상대유전상수) χ 는 비선형항인 χ_2 , χ_3 보다 훨씬 더 큰값을 가진다.

<33> 레이저의 파장이 " $E = E_0 \sin \omega t$ "와 같은 형태의 에너지를 가지면서 매질에 입사될 때,

<34> 상기 전기분극(P)은, 아래 식 3과 같이 표현될 수 있는데,

$$P = \epsilon_0 \chi E_0 \sin \omega t + \epsilon_0 \chi_2 E_0^2 \sin^2 \omega t + \epsilon_0 \chi_3 E_0^3 \sin^3 \omega t \quad (\text{식 3})$$

<36> 이를 다시 바꾸어 쓰면,

$$P = \epsilon_0 \chi E_0 \sin \omega t + \frac{\epsilon_0 \chi_2}{2} E_0^2 (1 - \cos 2\omega t) + \frac{\epsilon_0 \chi_3}{2} E_0^3 (3 \sin \omega t - \sin 3\omega t) \quad (\text{식 4})$$

<38> 와 같이 표현될 수 있다.

<39> 이때 식(4)를 보면 입사파에 내부 분극에 의한 매질의 higher-order term에 의한 분극 조화파가 형성된다.

<40> 즉, 식(4)에서 입사파에 대한 2배, 3배의 전기 분극 주파수가 생성되는데, 이를 2차조화생성(second-harmonic generation), 3차조화생성(third-harmonic generation)이라고 한다.

<41> 이때, 2차 조화파 또는 3차 조화파의 세기(intensity)는 아래 식 5에서 나타내는 바와 같이 유전상수(χ)와 밀접한 관계가 있다.

$$I_{2\omega} \propto \frac{\sin^2 2\pi(\eta_\omega - \eta_{2\omega})l/\lambda_0}{(\eta_\omega - \eta_{2\omega})^2} \quad (\text{식 5})$$

<43> ω 의 파장을 가진 광파가 매질의 내부로 입사되면 2ω 파장을 가진 2차 조화파가 형성된다.

<44> 이때, 굴절률(n)은 선형전기감수율(상대유전상수; χ)의 제곱근에 비례하므로 제 2차조화파의 세기는 유전상수

에 의해 결정됨을 알 수 있다.

- <45> 따라서, 비선형 광학물질의 유전상수를 변화시킬 수 있다면 2차조화파의 세기(intensity)의 콘트롤이 가능하게 된다.
- <46> 그러나, 종래의 수용액법으로 성장시킨 DKDP 시료는 그 물질자체가 고유한 물리적 성질, 즉 격자상수, 유전상수 등의 값을 가지는 것으로, 이를 레이저 광학부품으로 사용할 경우 특정 파장에서 레이저의 광세기가 고정되어, 이를 가변시키는 것은 물리적으로 불가능하다.
- <47> 이에 본 발명에서는 이러한 DKDP의 고유한 물리적 성질을 양성자 빔(proton beam)을 조사해주는 방법에 의해 가변(증가)시키는 기술을 제시하고자 한다.
- <48> 본 발명에서 사용되는 DKDP 시료는 수용액법에 의해 제조하였으며, 이를 도 1의 공정흐름도에 나타내었다.
- <49> 본 발명의 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정 시료를 제작하기 위해서는 먼저, KDP(KH_2PO_4) 분말을 물에 녹여 포화용액을 제조한다(S110).
- <50> 그 후, 상기 포화용액을 샬레(Schale)에 부어 장시간 건조해줌으로써 KDP 종자결정(seed)을 제조한다(S120).
- <51> 이때 건조는 상온건조가 바람직하며 건조속도를 높여주기 위하여 상온보다 높은 온도에서 건조해주거나 주변 환경을 진공상태로 해주게 되면 건조속도가 높아지게 된다.
- <52> 이와 같이 제조된 KDP 종자결정은 소금(salt)과 같은 외형을 가진 투명한 형태를 지니고 있으며, 단결정(single crystal)이다.
- <53> 그 후, 상기 KDP 종자결정을 상기 포화용액에 완전히 잠기도록 투입하여 상기 KDP 종자결정을 결정성장시켜 KDP 단결정을 제조한다(S130).
- <54> 그 후, 상기와 같이 성장된 KDP 단결정을 중수(D₂O)에 담귀 제2차 결정성장을 시켜준다(S140).
- <55> 이 과정에서 KDP의 수소(H)와 중수의 수소(D)는 서로 치환이 이루어져 결국 최종적으로 DKDP($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$) 단결정이 제조된다(S150). (완전히 치환이 이루어질 경우엔 KD_2PO_4 단결정이 만들어짐)
- <56> 이하에서는 본 발명의 실시예들에 따른 비선형 광학물질($\text{KH}_{2x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법에 의할 경우 격자상수(d)와 유전상수 값이 커지게 된다는 것을 것을 구체적인 실시예를 들어 설명한다. 다만, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- <57> <실시예>
- <58> 1. DKDP 단결정 시료의 제작
- <59> 상기와 같이 제조된 DKDP 단결정을 $1 \times 10 \times 10\text{mm}$ 의 크기로 연마하여 DKDP 단결정 시료를 제작한 후, 이와 같이 제작된 DKDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하여 준다.
- <60> 2. DKDP 시료에 양성자 빔을 조사
- <61> 도 2는 DKDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- <62> 도 2에 도시된 바와 같이, 상기와 같이 제작된 DKDP 단결정 시료(210)는 기판(200)에 단단하게 고정되어 양성자 가속기 튜브(230)가 연결되어 있는 챔버(220)에 로딩되어 있다.
- <63> 이때 챔버(220)는 기판(200)에 의해 밀폐되며, 그 내부는 로타리 펌프에 의한 진공상태 이상의 고진공상태로 유지되어 있다.
- <64> DKDP 단결정 시료(210)는 상기에서 설명한 바와 같이 기판(200)의 일면에 단단하게 고정되어 챔버(220) 내부에 로딩되어 있다.
- <65> 이와 같은 준비가 완료되면, 양성자 가속기 튜브(230)를 열어주게 되면, 가속된 양성자(H⁺)가 상기 챔버(220) 내부로 유입되게 된다.
- <66> 유입된 양성자(H⁺)는 챔버(220) 내부에 로딩되어 있는 DKDP 단결정 시료에 조사(irradiation)된다.
- <67> 이때, 사용되는 양성자 빔에너지는 0.5~2MeV, 바람직하게는 1MeV이고, 양성자의 선량(단위면적당 갯수)는

$10^{13} \sim 10^{17} / \text{cm}^2$, 바람직하게는 $10^{15} / \text{cm}^2$ 이다.

<68> 양성자 빔의 조사는 a-축 방향으로 이루어졌으며, 사용된 기기는 탄뎀 가속기(최대 1.7MeV)이다.

<69> 3. 양성자 조사 전-후의 격자상수 변화측정

<70> 도 3은 상기와 같이 DKDP 단결정시료에 양성자 빔을 조사하기 이전과, 조사한 이후의 격자상수(d) 값의 변화를 알아보기 위하여 DKDP 단결정 시료에 대한 X-선 회절 실험($2\theta < 80^\circ$)을 한 결과 그래프이다.

<71> 도 3에 도시된 바와 같이, DKDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하게 되면, DKDP 단결정 시료의 주된 면인 (200)면에 대한 X선 회절 피크가 다소 낮은 각도(2θ)로 이동(shift)되어 있음을 알 수 있다.

<72> 이와 같이 X선 회절에 의해 주된 면의 피크가 낮은 각도로 이동 되었다는 것은 격자상수(d)가 증가하였음을 의미한다.

<73> 따라서, 상기의 X-선 회절실험에 의해 본 발명의 방법을 사용한 결과 DKDP 단결정 시료의 격자상수(d)는 증가하게 됨을 알 수 있다.

<74> 구체적으로 증가하게 된 값을 계산해보면, $a \neq b \neq c$ 이고, a, b, c의 값은 $0.748 \pm 0.001 \sim 0.750 \pm 0.001 \text{nm}$ 로 증가한 것이다.

<75> 4. 양성자 조사 전-후의 유전상수(χ) 변화측정

<76> 양성자 빔 조사 전-후 유전상수(χ)의 변화를 측정하기 위하여 은풀(silver paste)를 DKDP 단결정 시료 양측 표면에 직경 6mm 크기로 발라주어, 평행판 축전기 형태로 제작하였다.

<77> 그 후, Quadtec 7600 계측장비를 사용하여 $10 \sim 300\text{K}$ 의 온도, $2 \sim 10\text{MHz}$ 의 주파수 범위에서 DKDP 단결정 시료의 유전상수를 측정하였다.

<78> 도 4는 상기와 같이 DKDP 단결정시료에 양성자 빔을 조사하기 이전과, 조사한 이후의 유전상수(χ) 값을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

<79> 도 4를 참조하면, 양성자 빔을 조사하기 이전의 DKDP 단결정 시료의 상온에서의 유전상수(χ)값은 약 68 정도이고 온도가 내려가면서 상기 유전상수(χ) 값은 서서히 증가하고 있다.

<80> 그러나, 양성자 빔을 조사한 이후의 DKDP 단결정 시료의 상온에서의 유전상수(χ)는 약 $75(\pm 3)$ 정도이고, 상전이 온도(T_c) 이전까지 상기 양성자 빔을 조사하지 않은 시료보다 항상 높은 값을 가지면서 서서히 증가하고 있음을 알 수 있다.

<81> 따라서, 상기 도 4는 결과적으로 DKDP 단결정 시료에 본 발명에서 제시하는 조건의 양성자 빔을 조사하게 되면, 상전이 온도(T_c) 이후의 유전상수(χ)값이 10%정도 증가한다는 것을 알 수 있다.

<82> 도 4를 다시 참조하면, 본 발명에 의한 DKDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하게 되면 상전이 온도(T_c)가 약 5K 정도 증가함을 알 수 있으며, 상전이 온도 이하의 온도에서는 오히려 양성자 빔을 조사한 DKDP 단결정 시료의 유전상수(χ)가 더 급격하게 감소하고 있음을 알 수 있다.

상기 내용으로 볼때, 본 발명에 의하여 양성자빔이 조사된 DKDP의 경우 경우 고유 격자상수와 유전상수가 5~15% 정도 증가된다는 것을 알 수 있다. 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상기에서 설명한 내용에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

<83> 삭제

발명의 효과

<84> 본 발명의 실시예에 따른 양성자 빔 조사에 의한 비선형 광학물질 DKDP($\text{KH}_{2-x}\text{D}_{2-2x}\text{PO}_4$)의 물성 제어방법에 의하면 DKDP 단결정의 격자상수(d)와 유전상수(χ) 값이 증가하게 되며, 이는 추후 DKDP를 레이저에 적용할 경우 2차

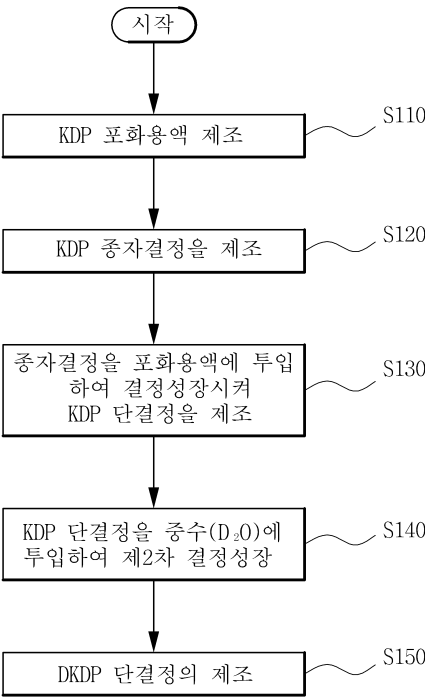
조화파 또는 3차 조화파의 광세기를 획기적으로 증가 시킬 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

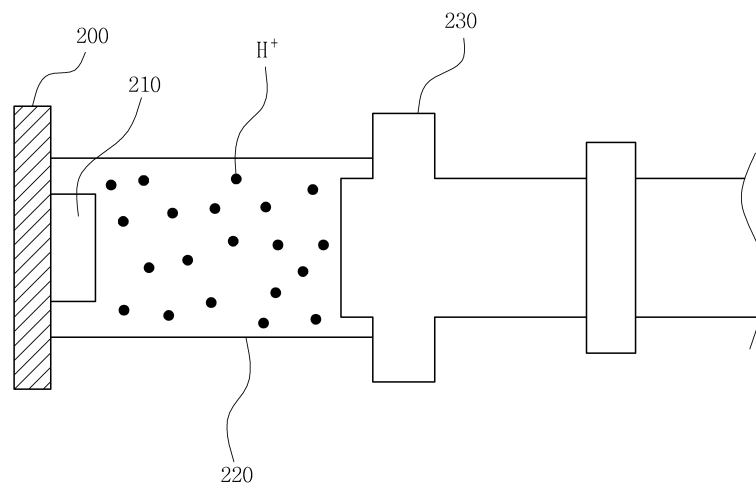
- <1> 도 1은 본 발명에서 사용되는 DKDP 단결정 시료를 수용액법에 의해 제조하기 위한 공정흐름도이다.
- <2> 도 2는 DKDP 단결정 시료에 양성자 빔을 조사하는 과정을 설명하기 위한 도면이다.
- <3> 도 3은 상기와 같이 DKDP 단결정시료에 양성자 빔을 조사하기 이전과, 조사한 이후의 격자상수(d) 값의 변화를 알아보기 위하여 DKDP 단결정 시료에 대한 X-선 회절 실험($2<2\theta<80$)을 한 결과 그래프이다.
- <4> 도 4는 상기와 같이 DKDP 단결정시료에 양성자 빔을 조사하기 이전과, 조사한 이후의 유전상수(χ) 값을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- <5> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <6> 200: 기판
- <7> 210: DKDP 단결정 시료
- <8> 220: 챔버
- <9> 230: 양성자 가속기 튜브

도면

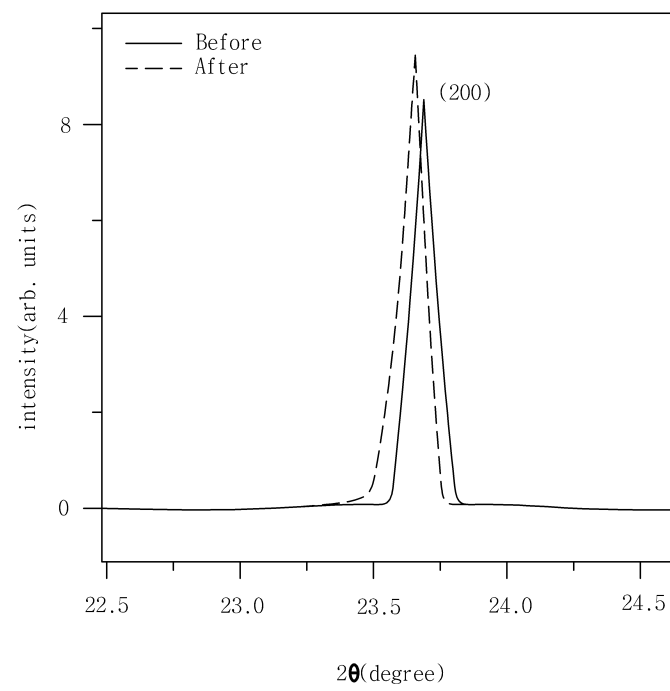
도면1



도면2



도면3



도면4

