

전기 광학 재료 및 응용소자¹

도정윤 · 예지명

1. 서론

1.1 전기광학유기소재 개발의 필요성

인터넷, 주문형비디오, HDTV, 데이터저장 등으로 통신 백본망의 처리용량은 3년에 10배로 증가하고 2005년 기준으로 World Wide Web은 초당 테라비트로 운용되고 있다. 이미 초당 40 Gb 처리기술을 요구하고 있으나 고속운용에 따른 가격문제로 여전히 10 Gb가 주를 이루고 있고, 이는 기존의 2.5 Gb에서 10 Gb 변화와 유사한 트렌드로 향후 저가격의 100 Gb 처리 기술이 요구될 것이다(그림 1). 이러한 대용량의 데이터 처리 기술을 위한 초고속소자의 필요성과 동시에 저가격의 소자 공급을 위한 신소재 개발이 요구된다.

전기광학소재 중 유기물소재의 가장 큰 경쟁소재로서 LiNbO₃ 결정질 소재는 현재 상용되는 대부분의 광학소자의 핵심 소재로 쓰이고 있다. 그러나 고가의 칩가격과 공정비 및 패키징비용 등으로 저가격화를 이루는데 한계가 있고 부분적으로 전계 흡수 반도체소자를 이용한 EMI 변조기가 사용되고 있는 실정이다.

LiNbO₃ 이용한 소자 중 가장 큰 시장으로 광변조기를 들 수 있는데 저속변조기와 40 GHz급 고속광변조기가 시판되고 있으나, 이것이 전기광학유기소재로 대체될 경우 가장 큰 장점으로 외부 전기장 변화에 대한 빠른(>10¹²/sec) 응답속도를 갖는 유기물 파이전자의 움직임에 의해 100 GHz 이상의 초고속 변조 혹은 스위치 구동이 가능하다는 것이며 문헌상 160 GHz도 가능하다고 발표하고 있다. 더불어 유기물질의 저유전율 등으로 인한 사용대역폭이 넓다는 장점이 있다. LiNbO₃ 사용 광변조기가 오랫동안 40 GHz 이상을 넘지 못해 전기광학유기소재의 큰 이점으로 비교되어 왔으나 최근 기술 발달로 100 GHz급의 소자개발도 가능함이 알려졌다. 유기물 소재의 이러한 초고

속에 대한 이점이 많이 약해진 반면 여전히 공정상의 이점, 저가격의 원재 및 향후 소자의 직접화시 다기능, 소형, 저패키징 비용 등의 큰 장점이 존재한다.²

1.2 세계 광변조기 시장 규모

유기소재의 잠재적 광특성으로 차세대 고기능성 광소자의 저가격화를 위해서 신규 소재 개발이 시급하다. 기존의 전기광학 고분자재료의 안정성 부재로 상용화가 더디게 진행됨으로써 소재의 안정성 확보는 고분자 광소자기술의 핵심이 되었다. 전기 광학유기소재의 광특성과 최근의 비약적 발전은 고기능성 광소자 개발을 견인하고 있다. 고분자 광재료를 이용한 소자는 향후 5년 내에 기존 광학변조기 시장을 완전 대체할 것으로(Winter Green Res. Inc.) 예측하고 있다.³ 국내의 선진 IT기술에도 불구하고 전기광학소자는 전량 수입되고 있으며 고분자 광소자 개발은 향후 수입 대체 방안이 될 수 있다.

2006년 전세계 광변조기시장 규모 6,740만\$ 중 LiNbO₃ 기반 고속변조기는 1,480만\$ 규모이고 2008년 1억 3,660만\$의 증가된 규모에서는 여전히 1,500만\$ 정도를 유지할 것으로 예상되었고 같은 해 고분자 광변조기 시장규모는 5,460만\$의 엄청난 매출이 발생할 것으로

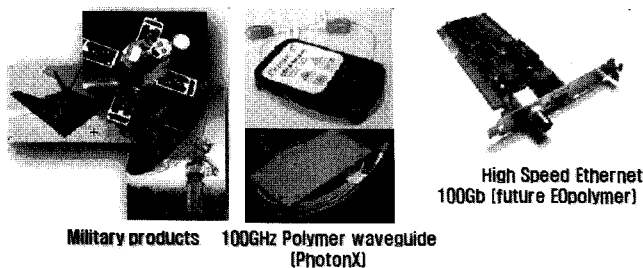
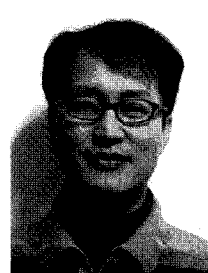


그림 1. 전기광학 소재의 응용소자.



도정윤

1991 부산대학교 화학과(이학사)
1993 한국과학기술원 화학과(이학석사)
1996 한국과학기술원 화학과(이학박사)
1996~1999 한화그룹중합연구소(선임연구원)
1999~2004 한국전자통신연구원(선임연구원)
2004~현재 부산대학교 화학교육과(부교수)



예지명

2008 전북대학교 화학과(이학사)
2008~현재 부산대학교 화학교육과(석사과정)

Electro-optic Organic Materials and Applications

부산대학교 화학교육과 (Jung Yun Do and Ji myoung Ye, Chemistry Education Major of Science, Pusan National University, San 30 Jangjungdong, Kumjunggu, Busan 609-735, Korea) e-mail: jydo@pusan.ac.kr

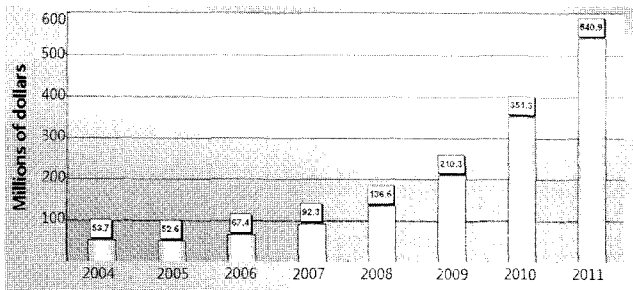


그림 2. 세계 광변조기 시장 규모 예측(Water-Green Research, Inc.).³

표 1. 광통신장비 시장규모 및 변조기의 연도별 가격 (M\$)

	2004	2005	2006	2007	2009
고속, LiNbO ₃	12	12	18	20	4
저속, LiNbO ₃	42	41	51	64	69
고속, 고분자	0	0	2	8.3	137
Total	54	53	68	92	210
광통신장비시장	2004	2005	2006	2007	2009
Total markets	1,412	1,370	1,356	1,600	2,420

전세계 광변조기 시장, WinterGreen Res. Inc.

구동속도(MHz)	20-500	>500	<500	500-1200	>1200
Price(\$/unit)	2,950	3,450	4,450	4,950	6,950

LiNbO₃ 광변조기 가격, 2005.

예측하였다(그림 2). 2008년 이후 LiNbO₃ 기반 초고속광변조기는 쇠퇴하여 2011년에는 대부분 고분자 초고속 변조기로 대체되고 전체 5억 4,100\$ 광변조기 시장 규모의 81%인 4억 4,100\$의 매출을 발생시킬 것으로 예측하였다.

LiNbO₃로 만들어진 광변조기의 1개당 소자가 가격은 저속구동소자의 경우 매년 큰 변동은 없으나 1.2 GHz 이상의 고속소자의 경우 약 6,500\$/개로 2005년 170만개의 판매가 있었다(Winter Green REs. Inc. 2005). 광변조기 시장은 2005년 이후 매년 30~40%의 급속한 수요상승이 예측되었고 LiNbO₃ 소자의 가격 변동은 크지 않음으로써 관련 변조기 시장의 매출 상승은 크지 않다. 표 1에 따르면 고분자 소재를 이용한 광변조기는 2006년 이후 매출이 발생되기 시작하여 점차적으로 LiNbO₃ 고속 광변조기 시장을 잠식할 것으로 예측되고 있다.

1.3 광변조기 연구 개발현황

미국의 National Reconnaissance Office(NRO)의 지원하에 Non-classified Director's Innovation Initiative(DII) program을 통해서 고성능 전기광학 고분자 개발을 진행하였다. DARPA(Defense Advance Research Project Agency)의 지원하에서 발의된 MORPH(Molecular Photonics)와 C2OI(Chip-to-Chip Optical Interconnects) 연구개발프로젝트; AFRL(Air Force Research Laboratory)과 NAVIR(Naval Air Warfare Center Weapons Division) 등에서도 연구가 진행되었다. NAVIR의 연구자들에 의한 초고속(광대역)기술 위한 컴퓨터 계산을 통한 전기광학소재를 디자인하였고 이 계산에 따른 결과가 최근 실험을 통해 입증된 바 있다. Third-Order Nanotechnologies사의 3세대 광학크로모포는 AFRL과 DARPA의 협력연구를 통한 결과 전기광학특성이 10배 이상 향상시킬 수 있는 기술로 인정받았다(그림 3).

GaAs, InP를 이용한 전계흡수 변조기기술은 Apogee사(40 Gb Trans-

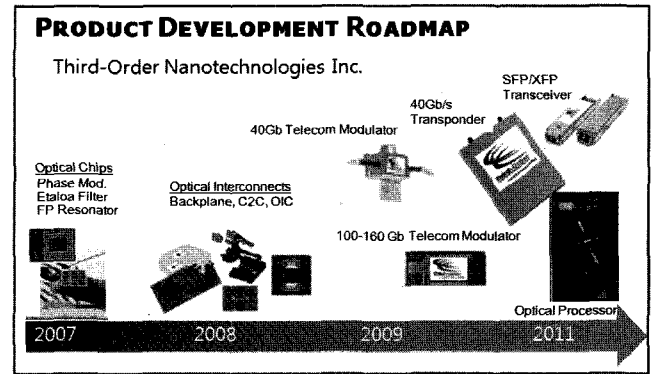


그림 3. 광소자의 기술적 로드맵.

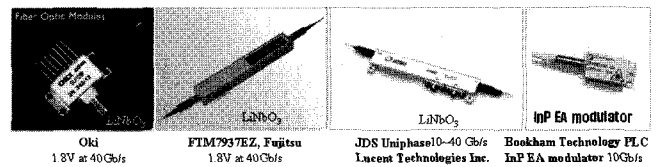
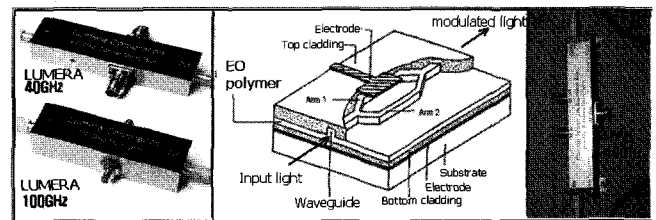


그림 4. LiNbO₃ 및 반도체 광변조기.



LUMERA polymer modulator	20 Gbps		40 Gbps		100 Gbps	
	min	max	min	max	min	max
Optical Wavelength (nm)	1528	1610	1528	1610	1528	1610
Insertion Loss (dB)	10	12	7	8	5	7
Electrical (V) V _π at 3 kHz	0.9	1.3	1.8	2.3	5	6.5

그림 5. 고분자 광변조기.

ponder 시장), OKI(일본)사의 시판 변조기(구동전압 3 V, 30 GHz)와 40 Gbps EML 광변조기가 있다. LiNbO₃ 광변조기의 경우 Fujitsu(일본)는 25 GHz(구동전압 1.8 V, 40 Gbps급)이 대표적이며 이 밖에 PhotoX, JDS Uniphase, Bookham/New Focus 등이 있다(그림 4).

Lumera는 많지 않은 고분자 변조기개발 업체 중 가장 상업화에 접근하고 있으며 20 Gbps를 muxing하여 구동전압 2 V인 40 Gbps급 광변조기(그림 5)를 시판하고 있고 Pacific Wave사는 10 GHz 고분자 광변조기 시제품을 발표하였다. 소재 개발기술로서 University of Washington(Seattle)의 L. R. Dalton 그룹과 Alex Jen 그룹은 전기광학 고분자개발을 미국내서 선두하고 있으며 Lumera를 통하여 상업적 기술실현을 하였고 최근 고효율의 소재 개발을 발표하고 있고 Third-Order Nanotechnologies사는 최근 3세대급의 광학발색단을 개발하여 6편의 관련 국제 특허를 등록하였고 열/광안정 변조기 개발의 또 다른 실현 가능성을 제시하고 있다.⁴⁻⁶

2. 본론

2.1 비선형 광학현상과 전기광학재료^{1,7}

물질 속으로 빛이 진행하면 빛과 물질의 상호 작용에 의해 물질 내부에 분극이 형성된다. 이로부터 물질의 굴절률은 작용하는 빛의 전기장의 크기에 비례하여 변화되는데, 레이저와 같은 강한 빛 사용으로 석영에서 2차 조화파 발생이 발견되었고, 1965년 유기결정성 물질에서 유사한 성질이 발견된 이래 많은 연구가 진행되어 지난 20여 년간 비선형광학 재료로서 유기물질에 대한 연구가 매우 활발히 이뤄졌다. 유기물질은 높은 감수율, 빠른 감응속도, 낮은 유전상수, 굴절률의 저분산 특성, 재료의 다양성 및 편리한 공정특성 등의 다양한 장점으로 인해 2차 조화파 발생, 광신호저장, 전기광학 스위치 및 광변조기 개발에 이용되었다. 특히, 도입되는 전위에 따라 분극이 발생되고 물질의 굴절률이 변화되는 전기광학효과로 인해 진행되는 빛의 속도를 제어할 수 있음으로써 전기광학 소자연구에 유기재료를 이용하는 많은 응용 연구가 있었다. 물질의 분극 정도는 외부에서 작용하는 전장의 세기에 비례하는데 미시적 관점의 분자의 극성변화($\Delta\mu$)와 분자를 포함하는 거시적 소재의 극성변화(ΔP)는 다음과 같은 멱급수로 간단히 표현될 수 있다. 낮은 전장에서는 선형으로 비례하지만 강한 전장에서는 2차, 3차 항의 기여가 중요하게 나타난다.

$$\Delta\mu = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots$$

$$\Delta P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots$$

전기장에 대해 선형 분극을 나타내는 $\chi^{(1)}$ 은 선형 감수율(susceptibility)이고 둘째, 셋째항의 $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ 은 비선형 감수율로서 2차 비선형광학 효과, 3차 비선형 광학효과에 해당된다. 구동 전위로부터 전기장과 빛의 전기장의 상호작용은 두 전기장의 기여로 간주될 수 있으며 $\chi^{(2)}$ 와 직접적인 관련이 된다. 따라서, 소재측면에서 선형 전기광학 현상과 이차비선형 광학현상은 유사하게 다뤄진다. 유기물이나 고분자 소재에서는 분자간의 결합이 약해서 소재(bulk)의 거시적 성질은 각각의 분자가 갖는 특성에 의해 결정되는 경향이 있다. 각 분자는 전장에 의한 분자의 변형 즉, 쌍극자가 생성되는데 분자 쌍극자 능률($\Delta\mu$)은 물질의 거시적 성질처럼 전기장에 대해 멱급수로 표현될 수 있다. α 는 선형 분자 분극률(linear polarizability), β 는 2차 분자 분극률(혹은 first order hyperpolarizability)이고 γ 는 3차 분자 분극률(혹은 second order hyperpolarizability)을 나타낸다. 공간에서 전기장과 분자의 배향에 따른 상호 작용은 tensor 값으로 표시되는데 분자가 점 대칭을 가질 경우 β 값이 영의 값을 갖게 되어 2차 분자 분극률 항의 기여가 나타나지 않는다. 유사하게 물질의 구조가 대칭성을 가질 경우 $\chi^{(2)}$ 도 사라진다. 2차 비선형성 광학특성을 이용하기 위해서는 비대칭 성을 갖는 물질이어야 하며 β 값이 큰 것일수록 좋다. 3차 비선형 광학재료에서는 분자의 대칭성에 대한 제약은 없다. 2차 비선형 광학재료는 주로 빛을 제어하는데 응용되고 있으며 2차 조화파 발생, Pockel 효과를 이용한 전기 광학변조기 및 광학 커플러(전기광학소재), 비선형 광학과 광전도 현상을 이용한 홀로그래프(광굴절 재료) 및 광메모리 등의 연구에 이용되고 있다.

2차 비선형 광학소재로서 효과적인 물질이 되기 위해서 큰 비선형 광학 계수를 가져야 하며, 미세하게는 β 값이 큰 크로모포를 포함할수록 효과적이다. 소재내 극성 크로모포의 배향은 전기장에 대한 쌍극자 방향(θ)에 의해 2차 비선형성에 중요하게 기여하는데, 배향인자로 정의되는 $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 는 쌍극자 능률(μ)와 폴링필드(E_p)의 상호작용으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \mu E_p / 5kT$$

이차 비선형광학계수는 아래와 같이 단위부피내의 크로모포수(N), 크로모포의 2차분자 분극률(β) 및 배향인자로 표시될 수 있기에 소재 내에 극성 배향되는 크로모포의 이득인자(figure of merit)는 종종 2차 분자분극률과 쌍극자능률의 곱인 $\beta\mu$ 으로 표시되고 비교된다.

$$\chi^{(2)}_{ijk} = Nf(\omega) \beta_{ijk} \langle \cos^3 \theta \rangle$$

2.2 전기광학소재 특성의 고효율화 및 안정화 기술

전기광학 유기재료의 개발은 지난 30년간 많은 발전이 있었다. 초기 재료개발의 핵심은 높은 2차 비선형광학 계수를 갖는 발색단 혹은 재료 개발에 치중되었으나 점차 소자 제작 단계에 들어서부터는 소자의 안정화에 집중되었다. 열적, 광화학적 안정성과 장기 안정성이 매우 중요시되어 소자의 안정성을 소재의 안정화 특성으로 해결하고자 하였다. 전기광학소재 특성의 고효율화 및 안정화 기술의 SWOT 요인 분석 결과 및 당면현황을 표 2에 나타내었다. 전기광학소재 특성의 고효율화 및 안정화 기술은 발색단이 포함된 무정형의 고분자로부터 분자 배열의 최적화와 배열된 분자구조의 열적 상호효과를 최소화하기 위한 거대 분자구조 상태의 나노구조물 안정화 기술로 볼 수 있다(표 3). 현실성 있는 광학 소자의 개발을 위한 열 및 전기 광학적 안정성과 장기 구동 안정성이 확보된 고효율의 전기광학 유기재료 기술을 개발하기 위해 2차 비선형 광학특성과 전기 광학특성이 매우 큰 유기 고분자재료를 개발하고, 높은 비선형성을 위한 긴 공액결합의 쌍극자형 유기분자 및 헥테로

표 2. 전기광학소재 특성의 고효율화 및 안정화 기술의 SWOT분석

Strength	Weakness
<ul style="list-style-type: none"> · 낮은 소재 원가 · 전기광학 특성의 우수성 · 분자설계기술에 따른 물질 조절 · 단순한 공정과정 및 대량생산 적합 · 광대역 사용(low dispersion) · 초고속(<160 GHz) 구동 · 다양한 응용분야 	<ul style="list-style-type: none"> · 유기 재료의 안정성(소재 기술로 극복) · 반도체 무기소재에 비해 신뢰성 검증 · 가능성에 비해 적은 연구인력 · 기존 시장에 신규 진입의 장벽
Opportunity	Threat
<ul style="list-style-type: none"> · 40 Gbps급 처리 기술 상용화 도래 · 차세대 100 Gbps급 시장 창출 · HTTP 시장에 따른 변조기 수요 급증 · 차세대 집적화(IC) 기술에 유리 · 고가격 LiNbO₃ 시장 교체 · 소형화, 고기능 및 저가격화 동시 구현 	<ul style="list-style-type: none"> · 선진 선두그룹과의 높은 기술격차 · 단순 원가 비교를 통한 시장 예측에 따른 LiNbO₃ 소자 쇠락 · 반도체 소자(EML)의 가격 하락

표 3. 전기광학 소재특성의 고효율화 및 안정화 기술의 요구사항 및 특성

핵심 세부 기술	특성 및 요구사항
2세대, 3세대 전기 광학 크로모포 기술(그림 7,8)	· NIR에서 높은 2차 비선형 광학특성의 분자구조 · 높은 배향효율
열 및 광안정성과 배향안정성 최적화 소재 기술	· Oblate형 거대발색단 나노구조물 · 크로모포 및 matrix 고분자 경화기술
저 구동전압의 고속평소자를 위한 소재 평가기술	· 고속 광변조기 제작 기술 · 진행파의 변조기술 및 측정기술
다중박막형 광도파로 형성을 위한 클레딩 소재기술	· 전장에 의한 분자배열 및 광도파로 형성을 위한 전기 전도성 클레딩 소재기술

고리형 쌍극자 분자기술과 분자배향의 최적화를 위한 편구(oblake)형 거대 나노구조체와 높은 배향 안정성을 위한 분자 경화 기술이 요구된다.

전기광학재료의 열적 광학적 불안정성과 함께 배향 안정성을 극대화하기 위하여 분자내 혹은 분자 사이의 화학적 경화를 추구하는 연구의 흐름이 지배적이다. 이와 함께 최근 Third-Order Nanotechnologies 사는 크로모포 자체의 안정성을 기준으로 크로모포를 세대별로 분류하여 초기의 간단한 크로모포를 1세대, CLD계열의 긴 공액구조를 2세대 그리고 3세대 기술로 헤테로고리형의 안정된 자사의 물질군을 제시한 바 있다(그림 6-8).

2.3 전기광학 소재 개발 동향⁸⁻¹³

전기광학 특성을 갖는 크로모포의 분자구조는 그림 6, 7에 나타난 것처럼 전자 전이에 의한 흡수대가 장파장 쪽으로 전이하는 쌍극자 형태로 변화되고 있음을 알 수 있다. Lockheed Martin Co.에서 발표된 크로모포 발색단(그림 7)과 Lumera에서 발표된 발색단 구조는 쌍극자 양쪽에 아민작용기와 TCF라는 강력한 전자 받게 작용기가 결합된 긴 공액구조를 취하고 있다. 한편, 이러한 구조는 Univ. of S. California의 Prof. W. Steier 그룹과 L. Dalton 의해 처음 도입된 분자 구조이고 PWI사의 소재개발의 주 소재가 되었다. 이후 전 세계적으로 유사한 분자 연구가 곳곳에서 진행되었고, Univ. of Washington의 A. Jen group에 의해 매우 폭넓고 응용 가능한 소재로서 한층 더

나은 구조로 변형되었다.¹⁴⁻²²

그러나 이러한 분자구조의 소재는 광학적 안정성, 열적 안정성 등의 문제가 제기되어 상업화에 매우 곤란을 겪고 있는 것으로 알려졌고 이를 해결하기 위해 최종 소자가 Hermetic Packaging을 통해 안정성을 유도할 수 있다는 보고가 있었다. 발색단 자체의 긴 공액구조와 긴 분자의 화학적 불안정성 등으로 최근 Third-Order Nanotechnologies사에서는 3세대급의 안정화 크로모포인 Perkinamine의 우수성을 발표하고 있다(그림 8).

이들은 그림 8에서 처럼 화학적, 열적, 광학적으로 안정된 구조의 분자구조를 위해 헤테로고리 형의 안정화 분자 기술을 도입하였고, 실제 열분석을 통해서도 CLD류의 크로모포에 비해 월등히 안정함을 보였다. 긴 공액구조와 고리형 안정화 따른 분자의 평면성을 유지하는 쌍극자 모양의 크로모포는 전자전이 흡수 대역이 NIR까지 뻗고 있음을 알 수 있고, 이로부터 매우 높은 비선형성이 유도될 것으로 예상된다. 2차 비선형 혹은 전기광학 특성을 나타내기 위한 non-centrosymmetry 구조의 소재 특성을 요구하는 조건 때문에 크로모포 분자의 배향 기술은 소재의 비선형성을 증가시키는 매우 중요한 요소로서 알려지고 있다.

배향효율 향상을 위한 분자구조로 쌍극자 분자간 상호작용력을 적게 하기 위하여 입체적으로 매우 큰 작용기로 크로모포를 둘러싼 구조가 매우 타당하다고 발표되고 있다. 이 접근법은 소재 개발을 한층 진보

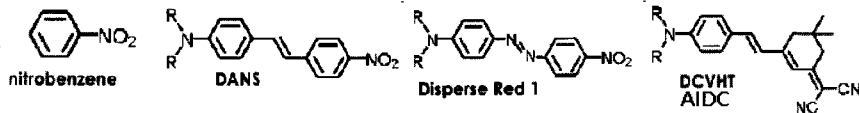


그림 6. 1세대 2차 비선형 광학 크로모포.^{14,15}

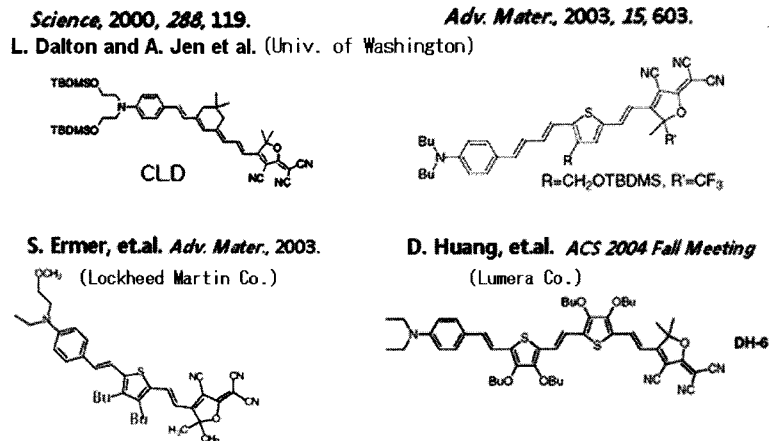


그림 7. 2세대 2차 비선형 광학 크로모포.^{21,22}

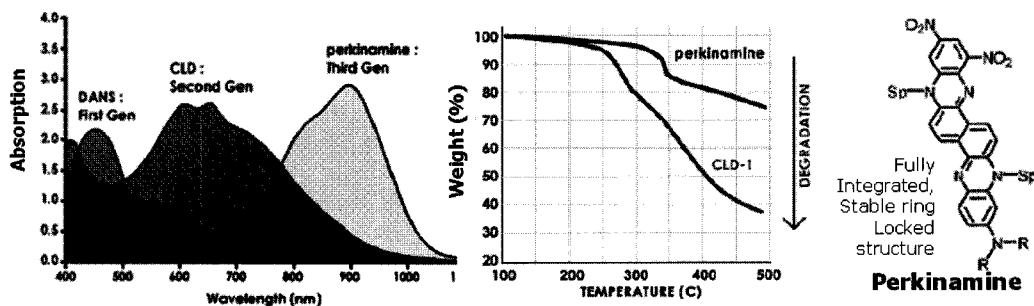


그림 8. 3세대 2차 비선형 광학 크로모포.⁸

표 4. 전기광학 크로모포의 종류

NLO chromophore	$\mu\beta$ (10^{-48} esu) at 1907 nm	$\mu\beta/M_w$	NLO chromophore	$\mu\beta$ (10^{-48} esu) at 1907 nm	$\mu\beta/M_w$
	580 $r_{33} = 13$ pm/V at 1330 nm (30 wt% in PMMA)	2.1		10600	19.8
	1300	3.9		10200	22.1
	13000	27.2		35000	45.7
	$r_{33} = 65$ pm/V at 1330 nm (20 wt% in PMMA)			$r_{33} > 60$ pm/V at 1330 nm (30 wt% in PMMA) $V_{\pi} = 0.8$ V	

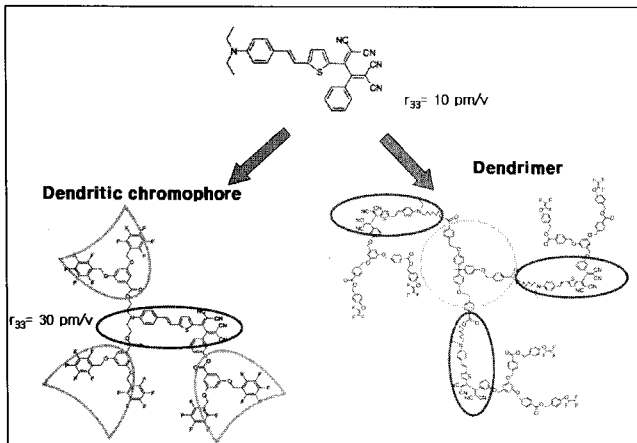


그림 9. 덴드론 치환 크로모포 분자.¹⁸

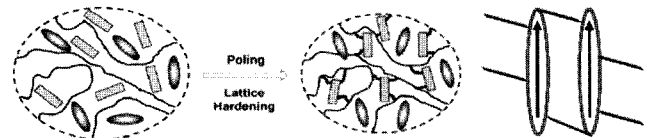


그림 11. 경화를 통한 배향안정성 향상.

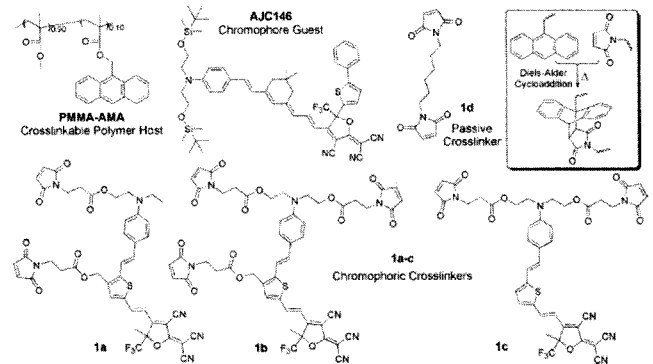


그림 12. 열 경화를 통한 배향안정 소재.^{24,25}

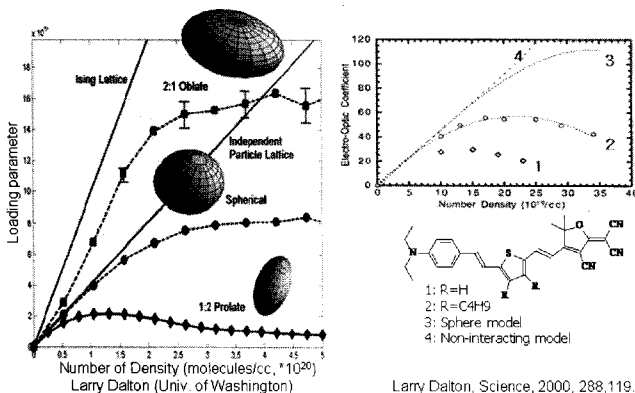


그림 10. 크로모포 분자 형태에 따른 배향효율 상관관계.²²

시켰으나 소재 합성이 매우 어려워질 수 있음을 시사한다.²³ 덴드론 기술로 이어지는 이러한 기술은 거대 나노 분자구조물을 구성하는 한층 진보된 접근방법으로 덴드러머의 다양한 특성을 접목시켜 비선형 소

재의 특이 성질을 향상시키는 방법으로 사용되고 있다(그림 9).¹⁸ 배향효율에 대한 분자구조의 이론적 연구는 이미 Dalton 등에 의해 보고된 바가 있고 Prolate 구의 형태를 띠는 기존의 단순막대형 쌍극자 분자보다는 구형의 분자가 효율적 배향을 할 수 있고, 더욱더 좋은 형태는 oblate 구의 형태를 띠는 분자의 경우 가장 이상적이 구조라고 밝혔다. 단위 부피당 존재하는 분자 밀도에 대한 전기광학 계수의 관계를 참고하면 대부분 고밀도의 조건에서 급격한 광학특성 감소가 되지만 구형 혹은 oblate형의 분자는 거의 선형으로 비례하는 관계를 보인다(그림 10).

결정성 소재가 아닌 혼합재료로서 고분자의 전기광학 특성은 분자의 효과적 배향에 의존하기 때문에 보통 강한 전기장하에서 배열고정

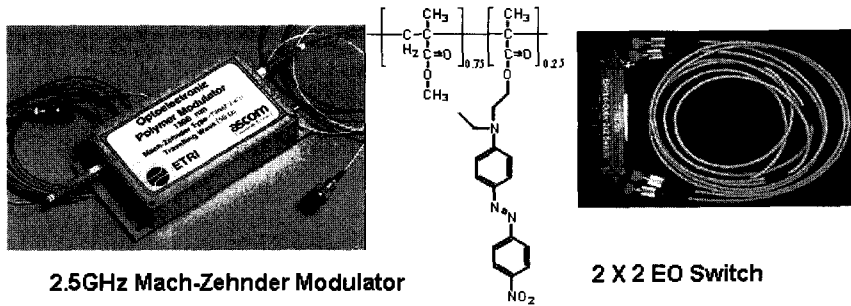


그림 13. 국내 전기광학소자 개발(ETRI).

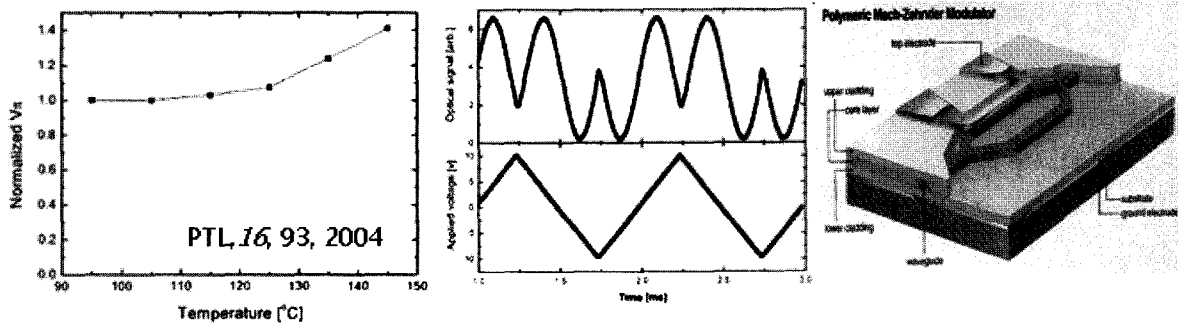


그림 14. 고분자 광변조기 열 안정성(Operation 8.5 V/Extinction Ratio~18 dB(1,550 nm)/Modulation Speed < 1 ns).

(poling) 과정을 거친다. 이러한 강제적 배향은 안정하지 못하여 시간에 따라 다시 무질서 해지려하고 또한 온도가 상승할수록 이런 현상은 가속되기 때문에 만들어진 광소자의 장기 안정성에 매우 큰 영향을 미친다. 크로모포의 배향안정성을 위해 높은 T_g 의 고분자 매질을 사용하는 과거의 연구는 매질속 극성분자의 유동성 부족으로 인한 폴링효율의 저하와 구조적 제약으로 인해 한계가 있었고, 최근 연구동향은 그림 11과 같이 배향 후 크로모포 혹은 매질의 화학적 경화반응을 통해 완전한 고정을 유도하는 형태로 진행되고 있다.

Alex Jen 그룹에서 최근 이러한 기술을 clic chemistry 소재기술을 이용하여 실험한 결과를 발표하였고 이를 통해 최고 200 pm/V(@1.3 μm) 이상의 전기광학계수를 달성하였다.¹⁹ Diels-Alder 열 화학반응을 일으키는 여러 가지 가능성 단분자를 일정비율 혼합한 재료는 유동성을 증가시켜 분자 배향율을 증가시키고 열적 경화가 가능한 분자를 설계하였다(그림 12).^{24,25}

2.4 국내기술 동향

전기광학 소재 특히 고분자 유기소재 개발에 대한 연구는 대학을 중심으로 소재 개발에 집중되어 1990년 이후로 매우 활발한 연구가 진행되었으나 실용성이 매우 낮은 논문으로 발표되는 정도에 그쳤고 실제 응용 소자 제작이 미진하였다. 지난 약 20여 년간 KIST, KAIST, 화학연구원, 한국전자통신연구원 등을 중심으로 꾸준한 연구가 진행되었으며 특히, 고려대, 연세대, 부산대 등에서도 꾸준한 연구가 진행되었으나, 최근의 비약적 발전에도 국내 연구는 주춤한 상태다. 응용 소자 개발을 위한 다양한 특성을 만족하는 소재의 부재로 인해 소자 개발은 매우 더디게 진행되고 있다.

국내 관련 소재에 대한 특허는 년간 5편 정도의 꾸준한 출원이 되고 있으나 고분자를 이용한 응용소자의 경우 최근 출원 빈도가 매우 저조한 상태이고 데이터저장 응용 기술로서 광굴절물질 개발에 대한 비선형광학소자에 대한 연구는 경제적 경쟁력 및 실용적 기술개발촉

면에서 사업성이 낮다는 인식으로 개발이 부진하다. 한국전자통신연구원에서는 지난 15여년간 전기 광학소재를 개발함과 동시에 초고속 변조기, 고속광스위치, 광필터 등의 제작을 통한 연구가 진행되었으며 국제 전시회 및 국제특허 출원 등을 통한 활발한 연구를 진행하고 있다(그림 13).

전기 광학소자에 대한 연구 개발은 학계를 중심으로 최근 3차 비선형성을 이용한 데이터 저장 및 미세구조물 제작 등에 대한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 국내 광소자 시장의 기술적 발달과 세계적인 기술 우위의 현 상태에서 장래 초고속 광소자 기술의 지속적 우위를 위해서는 고속 광변조기나 광스위치 등의 개발이 지속되어야 한다.

광소자 시장의 저가격화에 따른 기술개발의 침체와 이를 극복하기 위한 방안으로 유기재료를 이용한 대량생산 및 저가격화 연구 개발은 이미 많은 진척이 있었다. 초고속 전기광학 소자의 고성능, 저가격, 대량공정 등의 조건에 만족시키기 위해 기존의 반도체 무기질 재료를 대체하는 유기 고분자 소재는 유일한 대안임이 인정되고 있으나, 소자 개발의 필요성에 비해 소재 개발이 뒤따르지 못함으로써 소자 개발의 한계가 되고 있다.

2004년 고속 고분자 변조기의 제작을 통한 열적 안정성 측정을 소자구동을 통해서 검증한 결과를 그림 14에서 보여주고 있다. 사용된 폴리이미드 결사슬 고분자의 경우 100 °C 이상에서 배향안정성이 감소되기 시작하여 구동전압이 상승하고 있다. 여전히 높은 구동전압과 고온 장기 안정성에 대한 결과가 좋지 못한 문제가 있었고, 이 불안정성은 소재의 특성에 결정되기 때문에 좋은 소재 개발은 필수적이다. 선형고분자와 덴드론 혼합소재와 덴드리머 소재를 이용하여 비선형성 향상이 있었다. 이는 높은 배향효과와 분자 구조로부터 크로모포 함량을 극대화시킨 결과이다(그림 15).²⁶

2006년 화학연구원과 전자통신연구원의 협력 연구를 통해 전기광학소재와 이에 적합한 특성을 가진 광도파로용 전도성 크래딩 소재를

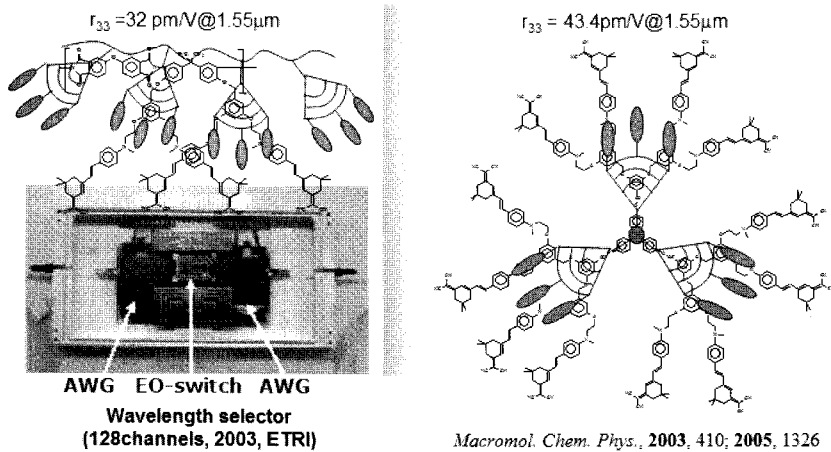


그림 15. 국내 전기광학 소재 및 소재개발(2005).²⁷

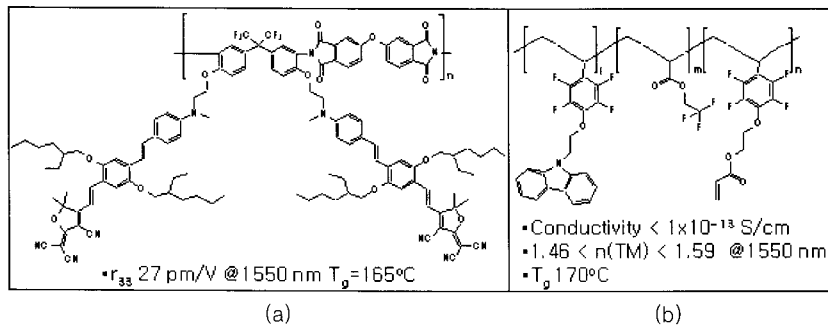


그림 16. 최근 국내 전기광학 소재 개발(2006). (a) waveguide core EO mat., KRICT and (b) e-Conducting clad mat., ETRI.

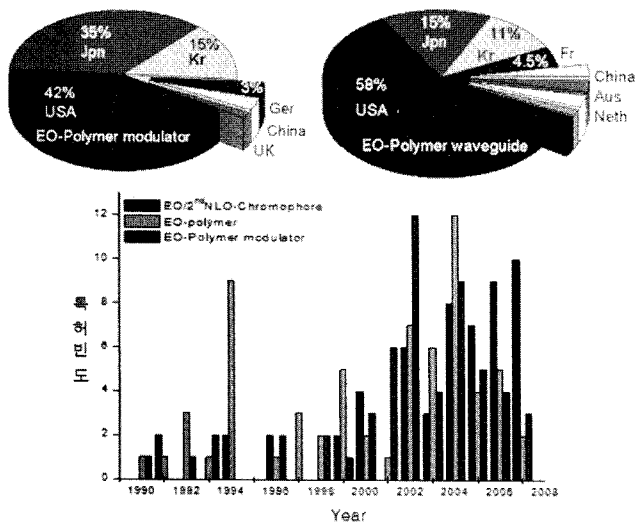


그림 17. 지역별과 연도별 전기광학 소재 개발 특허 현황(US/WO).

개발하는 프로젝트가 진행되었다(그림 16). 다층구조의 광도파로형 응용을 위해서는 비선형광학 소재와 더불어 전도성 클래딩 소재 개발이 이뤄져야 하는데, 클래딩 재료는 폴링공정과 전위 변화를 통한 소자 구동을 위해 전기 전도성이 비선형 소재의 그것보다 커야 하며 동시에 다층공정이 가능하고 저 광손실에 대한 요구를 만족해야 한다. 이를 위해 특별히 개발된 예는 국내외에 극히 희박하고 기존의 광도파로 재료를 대용하고 있는 실정이다. 따라서, 응용소자 제작을 위해서는 클래

딩 재료의 개발이 병행되어야 한다.

2.5 특허동향

전기광학 크로모포/2차 비선형 크로모포에 대한 US/WO 특허 42건과 optical polymer modulator US/WO 특허 60건 및 EO polymer waveguide US/WO 특허 65건을 분석한 결과 EO-polymer waveguide와 EO-polymer modulator에 대해 전체의 절반이 미국의 출원이었고 이어서 일본과 한국이 강세를 보이고 있다(그림 17). 연도별로 분석된 특허는 1990년 이후 꾸준히 증가되고 있음을 알 수 있다. 2000년 이후 출원수가 증가하다가 2002-2004 중에 물질특허 출원이 정점을 보이고 있고 이후 꾸준한 출원이 되고 있음을 볼 수 있다. 특히, 고분자 광변조기에 대한 특허는 2000년 이후 증가 폭이 점차 상승하고 2007년까지 계속된 증가를 보이고 있어 광변조기에 대한 수요와 고분자 소재의 장점에 대한 시장의 요구에 맞춰 많은 연구가 진행되고 있음을 보여준다. 본 특허 검색은 미국과 세계 특허 출원을 중심으로 진행되었으나, 광소자 및 광소자 시장의 비슷한 상승 현상을 보이고 있는 일본을 비롯한 한국의 자국 특허 출원도 비슷한 추세를 이루고 있을 것으로 예상된다.

지난 20여 년에 걸쳐 국내외적으로 2차 비선형 광학소재 혹은 전기 광학소재에 대한 많은 연구 발표에도 불구하고 미국 및 세계 특허 출원이 많지는 않으나, 2000년 이후 광통신 시장의 증가세가 뚜렷이 나타나고 고기능성 저가격의 새로운 시장 질서를 위한 차세대 소자용 소재의 필요성이 대두되면서 유기재료의 가능성에 많은 기업들의 관심을 받게 되었다. 초고속 데이터처리 및 전송에 대한 수요 증가와 향후 처리속도 증가에 따른 가격 상승을 동시에 해결할 수 있는 기술

로서 고분자 광변조기에 대한 특허 출원은 현재까지 급상승하고 있는 추세다. 소재측면에서 1세대 전기광학 소재의 응용은 이미 기술적 한계점에 도달하였고, 2세대 기술에 사용된 몇몇 구조는 이미 미국특허와 세계특허를 중심으로 확고히 제한되어 있으며 작용 메커니즘과 기술발전 방향이 충분히 알려져 개발될 원천기술로서는 적합하지 않다. 결국 광특성을 증가시키고 안정성을 극복할 수 있는 방법으로 2세대 소재가 변형되어야 하는데 이와 같은 연구가 최근 몇 편의 특허에 발표되었다. Lumera와 PWI의 고분자 광변조기 개발은 응용소재 부문에서 가장 앞선 기술로 평가되고 소재 개발은 Washington Univ. 소재 그룹을 중심으로 가장 좋은 결과가 발표되고 있다. 응용기술의 성공을 위해서 필요한 전도성 클래딩 소재의 개발은 Corning사의 몇몇 특허 외에 주목할 만한 발표가 없는 것도 이 분야 응용에 큰 문제점이고 새로운 소재개발의 필요성이 대두되는 부분이기도 하다. 광도파로 응용소자를 위한 저손실 광도파로로서 갖는 특성과 더불어 전기전도성을 동시에 만족하는 기술 개발은 매우 어려운 기술로 여겨지고 있다. 몇몇 특허를 제외하고 대부분의 특허가 소수의 기업에 국한되어 출원된 것은 장래 기술 및 시장의 국외 독점형태로 나타날 우려가 있다.

3. 결론

높은 비선형 광학특성과 저유전율, 쉬운 공정조건, 직접소자 형성의 용이성 등의 비선형 광학 유기재료의 장점으로 저가격화 실현과 함께 기존의 무기물 혹은 반도체 광학재료를 대체할 것으로 기대되어 많은 연구가 진행되었다. LiNbO_3 재료에 비해 수배에서 수십 배의 큰 비선형성이 분자 설계기술로 달성될 만큼 높은 잠재성과 유기물 파이전자 유동성에 따른 초고속 광대역 구동 소자의 가능성도 증명되고 있다. 그러나 유기물질이 갖는 고온 불안정성, 광산화 반응 및 광반응 등에 의한 불안정성 등 물질의 안정성에 대한 불신과 광학적 성질의 장기 안정성의 부분적 결여는 여전히 기존 무기재료를 뛰어넘지 못하는 한계로 인식되고 있다. 높은 비선형효과와 고온 안정성을 갖는 신규 크로모포 기술과 매트릭스 구조의 변화를 통한 배향효율의 극대화와 화학적 경화반응을 이용한 광특성의 장기 안정화는 최근 분자설계 기술로 극복할 수 있는 다양한 연구 결과가 계속 발표됨으로써 이 문제는 해결될 것으로 생각된다. 전기광학 소자의 최근의 이슈는 1 V 미만의 저구동 전력으로 초고속 광소자를 개발하는데 있다. 높은 광학적 특성을 갖는 비선형 고분자 재료의 사용과 더불어 도파로 설계 기술 및 새로운 전극 디자인 등을 통해 실현 가능성이 점차 높아지고 있다. 여러 국내외 광학소재 개발 업체들이 시제품으로 고분자 광소자를 제작하여 무기물, 반도체 소자와 경쟁에 뛰어들 준비를 하고 있지만 아직 기술적 완성도가 낮아 신뢰되지 못하고 있는 실정이다. 전기광학 소자로서 초고속 스위치와 초고속 광변조기의 시장은 광소자 전체 시장의 큰 부분을 차지하고 있고 FTTH 및 향후 광PC 등 광통신, 광전송기술 발전과 더불어 매우 커질 것으로 인식되고 있어 고분자 광소자의 중요성이 점점 중요해질 것이다.

비선형 광학 고분자와 함께 클래딩층의 중요성은 본문에서 잠깐 언급하였지만, 응용 측면에서 클래딩의 역할은 비선형 소재의 성능을 극대화 하는데 필수적인 역할을 함으로써 특성에 적합한 성능을 갖는 소재 개발이 동시에 연구되어야 함은 물론이다. 3차 비선형성을 이용한 광학고분자에 대한 연구도 상당히 진전되고 있으나 본문에서는 주로 2차 비선형 광학소재와 전기광학소재에 대하여 다뤘다. 후자의

경우 본문에서 다루지 않은 주요 응용분야로 광굴절 현상을 통한 정보저장이 있다. 광통신용 소자에 대한 고분자 소재의 응용은 최근 많은 결실을 이루고 있으나 아직 비선형성을 이용한 능동형 광소자 제작에 대한 고분자 응용 연구는 무기 반도체 소재에 비해 활발하지 못한 편이다. 고분자 재료가 갖는 다양한 잠재적 특성과 대량생산에 적합한 여러 장점으로 향후 응용 측면에서 그 중요성은 무기, 반도체 광학소자를 연구하는 이들도 공감하는 부분이다.²⁸

참고문헌

1. P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1991.
2. J. I. Thackara, J. C. Chon, G. C. Bjorklund, W. Volksen, and D. M. Burland, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3874 (1995).
3. *Nanotechnology Polymer Optical Modulator*, WinterGreen Research, Inc. (2005).
4. US Patents (2007-0152198, 2006-335834; Washington Univ.).
5. US Patents (2005-666319; Third-order nanotechnologies Inc.).
6. WO Patents (2004048927; Lumera Corp.).
7. M. J. Cho and D. H. Choi, *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1013 (2008).
8. S. Liu, A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S.-H. Jang, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **15**, 60 D (2003).
9. L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, and H. R. Fetterman, *Chem. Mater.*, **7**, 1060 (1995).
10. F. Pan, K. McCallion, and M. Chiappetta, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 492 (1999).
11. W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, W. H. Steier, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **7**, 1060 (1995).
12. L. R. Dalton, *Adv. Polym. Sci.*, **158**, 1 (2002).
13. W. J. Kuo, G. H. Hsiue, and R. J. Jeng, *Macromolecules*, **34**, 2373 (2001).
14. H. Ma, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 565 (2002).
15. N. Song, *et al.*, *Chem. Mater.*, **16**, 3708 (2004).
16. J. Luo, S. Liu, M. Haller, L. Liu, H. Ma, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **14**, 1763 (2002).
17. D. Briers, G. Koeckelberghs, I. Picard, T. Verbiest, A. Perreons, and C. Samyn, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 841 (2003).
18. A. Jen and L. Dalton, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8523 (2004).
19. A. Jen, *et al.*, *Macromolecules*, **39**, 1676 (2006).
20. I. D. L. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, **100**, 9714 (1996).
21. S. Liu, M. A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S. H. Jang, and A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.*, **15**, 603 (2003).
22. Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Betchel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, and W. H. Steier, *Science*, **288**, 119 (2000).
23. P. A. Sullivan, H. Rommel, Y. Liao, B. C. Olbricht, A. J. P. Akelaitis, and K. A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7523 (2007).
24. P. A. Sullivan, B. C. Olbricht, A. J. P. Akelaitis, A. A. Mistry, Y. Liao, and L. R. Dalton, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2899 (2007).
25. T. D. Kim, *et al.*, *Adv. Mater.*, **18**, 3038 (2006).
26. J. Y. Do, *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 410 (2003); **206**, 1326 (2005).
27. J. T. Ahn, S. Park, J. Y. Do, J. M. Lee, and M. H. Lee, *Photonics Tech. Lett.*, **16**, 1567 (2004).
28. 본 글은 산업자원부에서 시행하는 소재원천기술개발사업 과제기획 제안서 (2008)를 보완 및 수정한 것이다.