

유기 광증폭 소재 및 소자의 동향 및 전망

노수균 · 김용희 · 김환규

1. 서론

현재 정보화 사회에서 기하급수적으로 증가하는 이동전화 및 인터넷 통신을 통한 음성 및 동영상 등 다양한 대용량 정보의 형태를 하나의 통신망으로 통합시켜 제공하는 광대역초고속정보망의 구축이 절실히 요구되고 있다. 아울러 양질의 다양한 멀티 서비스 제공 및 인터넷의 사용량이 급격한 증가에 따른 대용량의 데이터를 처리하기 위해서는 수십 Tb/s~수백 Tb/s 급의 초고속광전자 기술이 확보가 되어야 한다. 이러한 대용량의 광통신 및 정보기록과 정보처리의 초고속화를 구현하기 위해서는 신개념의 광증폭 소재 및 소자 기술이 필요하다.

1987년에 높은 이득이면서 저 잡음인 Er^{3+} (어븀) 이온이 도핑된 광섬유 레이저와 광섬유 증폭기가 제안됨으로써 실제적인 실용화가 시작되었다.¹ 유리 광섬유에 Er^{3+} 이온을 도핑하여 1.55 μm 파장(광손실 0.18 dB/km)을 증폭할 수 있는 Er^{3+} -첨가 광증폭기(EDFA: erbium-doped fiber amplifiers)의 개발은 기존의 광통신의 개념을 바꾸어 놓은 하나의 혁명으로 장거리 광통신에서의 주된 파장이 1.3 μm (약 0.5 dB/km 이하의 광손실 한계)에서 광손실이 최소인 1.55 μm 파장 대역으로 바꾸게 되는 계기가 되었다. 이는

다수의 광채널을 통해 전송하는 파장분할 다중전송 방식인 WDM(wavelength division multiplexing) 기술로 발전하고 있고 장거리 광통신에서 현저히 저하되는 광신호를 증폭하기 위해 개발된 것이 광증폭기이다. 하지만 현재 다수의 파장대의 신호를 한 개의 광섬유에 전송함으로 광섬유의 분산에 의한 문제가 새로이 제기된다. 또한 Er^{3+} 이온이 도핑된 광섬유 증폭기는 길이가 수 내지 수십 미터의 길이를 갖는 광섬유 내에서 충분한 광증폭이 가능하지만 광도파로와 같은 소형의 광소자에서 짧은 거리의 광증폭기로 사용하기에는 디자인 및 손실 보전이 어렵기 때문에 실용화가 쉽지 않다. 광증폭에 직접적으로 기여하는 기존의 광섬유 실리카에 도핑되는 Er^{3+} 이온농도가 100



노수균

1987 대구대학교 화학과(학사)
 1989 경북대학교 화학과(석사)
 1994 프랑스 파리 6 대학 화학과(박사)
 1994~1996 경북대학교 교육부 기초과학 박사후 연구원
 1996~1997 한국과학기술원 자연과학연구소 연수연구원
 1997~1998 포항공과대학교 지능초분자연구단 위촉 및 선임연구원
 1998~2001 경북대학교, BK21 박사후 연구원
 2002~2003 한남대학교 창의연구단 전임연구원
 2003~현재 한남대학교 집광나노소재연구센터 연구교수



김용희

1987 충남대학교 화학과(학사)
 1989 충남대학교 화학과(석사)
 1996 충남대학교 화학과(박사)
 1996~2000 한국표준과학연구원 박사후 연구원
 2000~2003 (주) 아하사이언스 선임연구원
 2003~현재 한남대학교 집광나노소재연구센터 연구교수



김환규

1980 울산공과대학 공업화학과(공학사)
 1982 한국과학기술원(KAIST) 화학과(이학석사)
 1982~1986 한국화학연구원 연구원
 1990 Carnegie-Mellon University 화학과(이학박사)
 1991~1993 Cornell University 재료공학과 박사후 연구원
 1993~1994 한국전자통신연구원 선임연구원
 1994~2007 한남대학교 신소재공학과 조교수, 부교수, 교수
 2001~2005 한남대학교 신기능성 집광소재 연구단 단장
 2004~2007 한남대학교 집광나노소재 연구센터 센터장
 2007~현재 고려대학교 과학기술대학 신소재화학과 교수

Recent Trends and Prospects on Luminescent Lanthanide Materials and Devices for Optical Amplification

고려대학교 과학기술대학 신소재화학과(Hwan Kyu Kim, Department of Chemistry, Korea University, Seochang-ri 208, Jochiwon-eup, Yeongi-gun, Chungnam 339-700, Korea) e-mail: hkk777@korea.ac.kr
 한남대학교 집광나노소재연구센터(Soo Gyun Roh and Yong Hee Kim, Center for Smart Light-Harvesting Materials(NRL), Hannam University, 133, Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-791, Korea) e-mail: sg02431@hannam.ac.kr

~1,000 ppm 정도로 한정되며 그 이상이 되면 Er^{3+} 이온 간의 상호작용에 의해 비발광 과정이 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어진다. 이러한 이유로 기존의 실리카 광섬유에 Er^{3+} 이온을 도핑하는 방법으로 고이득 광증폭 및 평면도파로형 광집적회로 형태로는 30 dB 정도의 광증폭은 기대하기가 어렵다.² 이에 고분자매질에 희토류 이온을 도핑한 물질이 그 해결책으로 생각하게 되었다.

현재 일본, 미국, 유럽 등의 선진국들에서는 고분자 소재에 단순한 희토류 이온 착화합물을 고분자 매질에 도핑시킨 평면도파로형 광증폭 소재에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있으나 아직 개발 초기 단계이기 때문에 정확한 개념조차 확립되지 않은 상태이며, 소재의 구조-광특성 상호 연관성이 체계적으로 정립되지 않고 있다. 따라서 희토류 이온과 배위자 구조 변화에 따른 광증폭 수명 시간, 여기자 거동 등의 증폭 원리에 관한 체계적인 연구와 이를 기초로 한 분자공학에 의한 고효율 희토류 금속 착화합물의 설계 및 합성이 필요하다. 또한 희토류 이온을 고농도로 도입할 때 발생하는 비발광 효과를 없애는 방안과 제한한 희토류 착화합물의 광증폭 효과가 감소되지 않고 고농도로 함유할 수 있는 고분자 매질 개발 등의 총괄적인 연구가 절실히 요구된다.

현재의 폭발적으로 증가하는 대용량의 정보는 초고속 광통신을 통해 가능하며 광증폭 소자가 광통신망의 설치 및 운영에 있어서 차지하는 비중이 점차 증가되고 있으며, 차세대 정보화 기술은 광통신 소재 및 소자가 한 차원 높은 신기술이 필연적으로 요구된다. 반도체 증폭기는 편광 및 누화음(cross talk)이 없고, 소모 전력이 적어서 광통신 시스템에 높이 평가받고 있으나 성능이나 특성에 관한 연구가 많이 이루어지고 있으나 소자 제작 및 특성에 대한 결과들은 아직 미비한 실정이다. 하지만 가까운 미래에 다가올 FTTH (fiber to the home)를 위한 WDM-PON(wavelength division multiplexing-passive optical network) 시스템을 위하여 고효율, 소형화, 직접화된 저가의 EDWA(erbium-doped waveguide amplifiers) 등의 PON이나 메트로망 등에 분배기(splitter)로 집적화되어 사용될 것이다. 평면도파로형 유기 광증폭 소재 및 소자 기술의 연구는 NT-IT 융합하여 광통신 소재-소자 기술로서 현존 광대역 초고속 정보통신망이 갖지 못하는 새로운 기능의 정보 통신망을 가능하게 하는 광통신 시스템의 새로운 영역을 창출하거나 기존제품의 고성능화로 이끌 수 있는 21세기 정보화 시대를 주도할 핵심 융합 기술이 될 것이다.

본 총설에서는 희토류 금속의 일반적인 성질 및 분광학적 성질을 이용한 광증폭의 원리, 평면도파로형 유기 광증폭 소재 및 소자에 대한 기본적인 개념과 개발 현황을 소개하고자 한다.

2. 희토류 이온의 광증폭원리의 기본 개념

2.1 희토류 이온의 분광학적인 원리

희토류 이온(Ln^{3+})의 전자구조는 [Xe] 구조로부터 전자가 한 개씩 $4f$ 궤도함수에 순서대로 채워지는 $4f^n$ 및 $4f^{n-1}5d^1$ ($n=1\sim 14$)의 구조를 갖으며 전자들이 채워지면서 원자 반경이 줄어드는 희토류 수축이 있다. 이들 $4f^n$ 궤도함수는 바깥궤도 함수인 $5s^2$ 와 $5p^6$ 에 의해 비교적 효과적으로 차폐되기 때문에 주위 음이온 및 쌍극자 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 거의 없고 정전기적

결합성만을 띠게 된다. 이러한 $4f^n$ 궤도함수의 특성으로 인하여 희토류 이온 및 이들 착화합물의 분광학적 특성은 전이금속과는 다르며 전이금속에서 흔하지 않은 희토류 이온의 고유 발광이 나타나는 특성을 갖고 있다. 수용액 및 결정상태에서 대부분의 희토류 이온의 착화합물이 보여주는 흡수 스펙트럼은 $4f$ 전자배치로부터 생기는 다중도의 바닥상태와 들뜬상태간의 전이에 해당한다. 일반적인 전기 쌍극자에 의한 $4f \rightarrow 4f$ 간의 전이는 선택규칙에 의해 금지되지만, 실험적으로 $4f \rightarrow 4f$ 간의 전이 흡수 스펙트럼이 관찰되었다. 이에 대한 이론적인 고찰이 60년대 중반에 Judd와 Ofelt에 의해 발표되었다.³ Judd-Ofelt 이론의 기본적 골격은 상이한 반전성(parity)을 가진 궤도 함수와 $4f^n$ 궤도 함수 간에 결정장 포텐셜에 의하여 혼합이 일어나는 섭동이론이다. 즉 희토류 금속의 $4f^n$ -전자껍질의 에너지 준위는 같은 parity를 갖고 있어서 $4f^n-4f^n$ 간의 전이는 금지되어 있다. 이와는 반대로 $4f^n$ -전자껍질의 에너지 준위가 odd-parity 파장 함수와의 혼합으로 $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ 전이 또는 charge-transfer 전이($4f^n-4f^{n-1}L^1$, $L=$ ligand)와 혼합이 일어나서 일부 허용상태로 바뀌게 된다. 따라서 고체상에서는 흡수와 발광의 복사 단면적(absorption and emission cross-section)이 작고, 그에 따른 발광시간은 10 ms 정도로 매우 길다. 또한, 희토류 이온 주위의 전기장 영향으로 축퇴되어진 $4f$ 에너지 준위가 이로 인해 Stark-splitting이 일어난다. 그러나 $5s^2$ 와 $5p^6$ 의 바깥 궤도함수에 의한 차폐로 인해 갈라짐의 크기가 작고, 그 결과로서 선폴이 좁은 발광이 일어나게 된다. 또한 이러한 전이는 희토류 이온 주위에 배위하고 있는 배위자의 환경에 매우 민감하며 일반적으로 단순한 배위 환경에서보다는 강한 염기성 배위자나 비대칭인 복잡한 배위자의 계와 만날 때 매우 강한 흡수전이나 방출전이를 나타내는 특징을 보여주고 있다. 이러한 전이를 초과민 전이(hypersensitive transition)이라 하고 희토류 이온의 에너지 준위는 항기호(term symbol)로 나타낸다.

2.2 희토류 이온의 광증폭 원리

앞서 설명하였듯이 희토류 이온은 발광 특성에 따라 크게 가시광선 영역(Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} : 강한 발광; Pr^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} : 약한 발광)과 근적외선 영역(Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+})에서 각각 발광한다. Er^{3+} 과 Nd^{3+} 이온이 발광하는 1.53과 1.34 μm 파장은 광통신에서 기본파장으로 이용되고 있으며, 특히 1.55 μm 영역은 광섬유에서 최저손실의 파장이다. Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} 과 같은 희토류 이온은 가시광선 영역에서 발광이 일어나기 때문에 발광다이오드(LED)로 이용이 가능할 것이다. 본 연구에서 다루는 Er (III) 착화합물의 1.53 μm 발광은 $^4I_{13/2}$ 에너지 준위보다 더 높은 준위에서 전달된 에너지가 $^4I_{13/2}$ 까지 비발광성 전이를 한 후에 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 발광성 전이가 일어나는 것으로 알려져 있다(그림 1(a)). Er^{3+} 이온의 광증폭 원리는 그림 1(b)에 나타내었듯이 Er^{3+} 이온에 조사된 펌프 레이저(0.488, 0.98 또는 1.48 μm)의 광자(photon)를 흡수하여 $^4I_{13/2}$ 에너지 준위보다 더 높은 에너지 상태로 들뜨게 되고, $^4I_{13/2}$ 에너지 준위보다 더 높은 준위에서 전달된 에너지가 준안정 들뜬상태(metastable excited state)의 $^4I_{13/2}$ 까지 비발광성 전이를 하게 된다.

이때 준안정 들뜬상태의 에너지와 동일한 신호광(1.55 μm)이 입사하게 되면 들뜬상태의 에너지는 신호광의 파장과 평행상태가 동일한 특성의 광으로 유도방출(stimulated emission)되어 신호

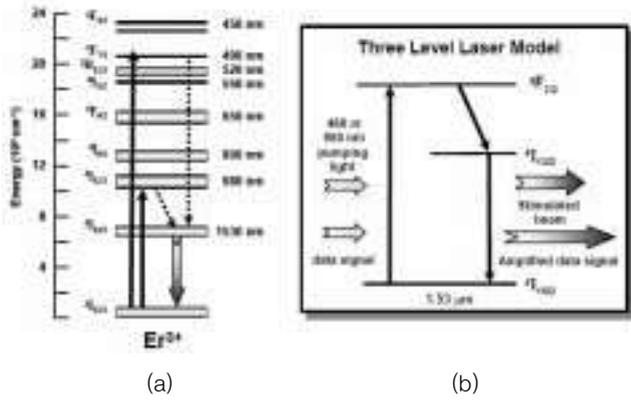


그림 1. 희토류 이온의 Er^{3+} 이온의 광증폭 원리.

가 증폭되고 전자들은 바닥상태로 떨어지게 된다($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, 발광성 전이). 결과적으로 입사된 신호광과 유도방출된 광($1.55 \mu\text{m}$)이 합쳐져서 신호광이 증폭이 되는 원리이다.

3. 유기 광증폭 소재의 개발 현황

앞에서 설명하였듯이 기존의 광섬유 실리카에 도핑되는 Er^{3+} 이온의 농도는 100~1,000 ppm 정도이며, 그 이상이 되면 Er^{3+} 이온 간의 상호작용에 의해 비발광 과정이 주로 일어나서 광증폭 발광 효율이 급격히 떨어지게 된다. 이러한 이유로 실리카 광섬유에 Er^{3+} 이온을 도핑시키는 방법으로는 고이득 광증폭이 불가능하고, 따라서 평면도파로형 광증폭소자(EDWA: erbium-doped waveguide amplifiers) 형태로 30 dB 정도의 광증폭을 기대하기가 어렵다. 본 연구단에서는 이와 같은 문제를 해결하고 평면도파로형 직접 광증폭 소재 및 소자를 구현하기 위한 새로운 소재로서 유기 배위자에 광안테나 및 강한 여기성 배위를 가진 킬레이트 배위자가 도입된 희토류 착염형 화합물과 고분자에 희토류 착염형 화합물을 도핑시킨 물질에 관심을 갖고 있다.

3.1 유기 광증폭 소재의 기본 개념

기존의 무기계 광증폭 소재에 사용되는 SiO_2 와 Al_2O_3 등의 무기계에서 희토류 이온의 자체의 낮은 흡광계수와 용해도로 인해 발광 세기가 약하며, 광증폭 이득을 높이기 위해 Er^{3+} 이온의 농도를 높이면 Er^{3+} 이온 간의 응집으로 비발광 경로(energy migration, upconversion, excited state absorption)를 통해 발광 세기가 급격하게 감소하면서 낮은 광증폭 이득을 야기시킨다. 또한 충분한 광증폭 이득을 얻기 위해선 Er^{3+} 이온이 도핑된 광증폭 소자의 구조가 선형이 아닌 긴 loop 형태의 구조를 가지게 되어 소자 집적화 및 소자 제작공정에 어려운 단점이 있다. 최근 유기 배위자를 이용한 광증폭 소재로 이러한 문제점을 해결하기 위해 Er^{3+} 이온을 외부환경(단분자, 용매 등)으로부터 효과적으로 단절시키고 흡광계수가 높은 유기 배위자를 도입하려는 연구가 진행되고 있다.

유기 광증폭 소재의 기본 개념은 유기 배위자에서 빛 에너지를 흡수하여 단일항-단일항 전이(singlet-singlet transition; $S_0 \rightarrow S_1$)로 여기된 단일항의 에너지가 계간교차(intersystem crossing, ISC)에 의하여 삼중항 상태(triplet state)로 여기 에너지가 이동되

며, 배위자의 삼중항 상태에서 희토류 이온으로 비복사성 에너지 전달(nonradiative energy transfer; nonradiative ET)이 이루어진다. 이러한 유기계 광증폭 소재는 Er^{3+} 이온과 착물을 형성할 수 있는 유기 배위자로부터 에너지를 흡수하여 Er^{3+} 이온으로 에너지를 전달시킴으로써 Er^{3+} 이온을 직접 여기 시키는 것보다 효과적으로 밀도반전(population inversion)을 높일 수 있어 외부광의 세기(pump power)를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 이런 유기계 광증폭 소재는 앞서 살펴본 바와 같이 유기 증폭용 소재로서의 응용성을 고려하여 희토류 금속 착화합물의 근적외선 발광에 대한 연구가 중요하게 인식되었다. 희토류 금속 착화합물의 발광은 배위자의 가장 낮은 삼중항이나 단일항에서 희토류 중심 이온으로 에너지가 전달됨으로서 일어난다고 알려져 있다. 하지만, 최근 본 연구단에서 개발한 유기 광증폭 소재중 에너지 전달 경로가 여기된 단일항 상태 및 삼중항 상태 뿐 아니라 배위자의 분자간 전하 전이(ICT: intramolecular charge transfer) 상태에서도 희토류 중심 금속 이온에 에너지가 전달되는 것을 처음으로 밝혔다.

3.2 유기 광증폭 소재의 에너지 전달 경로

평면도파로형 광증폭 소자를 구현하기 위해서는 우수한 유기 광증폭 소재가 필요하며, 새로운 유기 광증폭 소재를 개발하는데 배위자가 희토류 중심 금속 이온으로 에너지 전달되는 경로에 관한 연구는 중요하다. 이러한 것은 높은 발광 효율을 갖는 유기 광증폭 소재를 얻는데 매우 중요하다. 하지만, 지금까지 많은 희토류 유기 광증폭 소재의 연구에도 불구하고 배위자의 여기에 의해 에너지가 전달되는 희토류 이온의 감응에 대한 에너지 전달의 경로는 아직까지 정립되어 있지 않았다.

희토류 착화합물에서 배위자로부터 감응된 희토류 이온에 관한 가능한 에너지 전달경로는 그림 2에서 나타내었다. 첫 번째는 배위자의 삼중항 상태를 통한 희토류 이온으로 에너지 전달되는 경로가 있으며, 두 번째는 배위자의 단일항 상태에서 희토류 이온으로 직접 에너지 전달되는 경로가 있다. 세 번째는 최근 본 연구단에서 여기된 배위자가 분자간 전하 전이를 통해 희토류 이온에 전달되는 새로운 에너지 전달 경로를 밝혔다.

3.2.1 배위자의 삼중항 상태를 통한 희토류 중심 금속 이온에 에너지 전달되는 경로

일반적으로, 유기 광증폭 소재에서 배위자의 삼중항 상태는 무기 희토류 이온의 효과로 인해 계간교차 과정을 거치는 속도가 빠르기 때문에 광감응(ET(t))이 있다. 유기 광증폭 소재의 감응 과정은 여기된 안테나의 단일항으로부터 계간교차 과정을 거쳐 삼중항

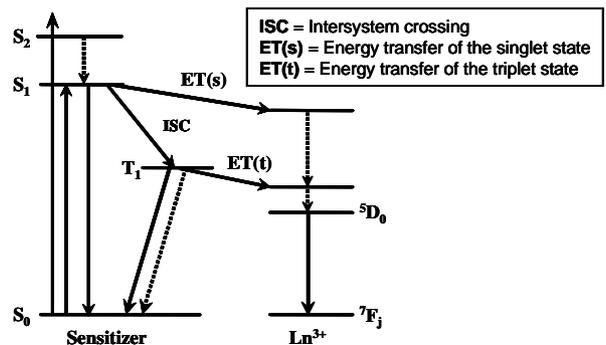


그림 2. 가능한 두 가지 에너지 전달 경로에 대한 모식도.

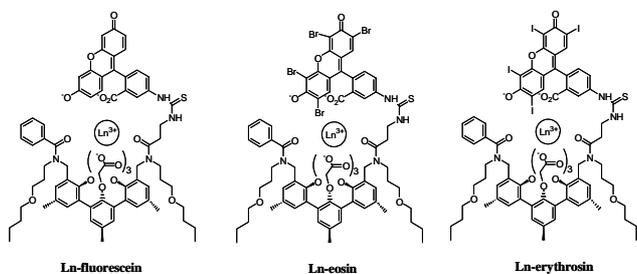


그림 3. 삼중항 상태의 경로로 에너지 전달되는 유기 광증폭 소재.

상태가 희토류 이온으로 에너지가 전달되며, 효과적인 에너지 전달이 삼중항 상태에서 희토류 이온으로 전달된다. 유기 광증폭 소재의 개발은 발색단이 포함된 배위자의 삼중항 상태가 효과적으로 받아들일 수 있는 희토류 이온의 에너지 준위에 맞추어 새로운 배위자를 디자인 하였다.⁵

van Veggel 등은⁶ 킬레이트 배위자로 β -diketonate 유도체, 1,10-phenanthroline, tetraazatriphenylene, triphenylene, fluorescein, eosin 및 erythrosine와 같은 여러 가지 감응제에 의해 근적외선 발광에 대한 감응 양자효율을 조사하였다(그림 3). 이러한 착화합물들은 감응제의 형광이 자유 배위자(free ligand)의 형광보다 줄어들며 희토류 이온에서의 형광이 증가되는 것을 보여주었다. 감응제(배위자)에서 희토류 이온으로 에너지 전달되는 Gd(III)-킬레이트 및 다른 희토류 착화합물들은 여기 후에 계간교차 과정을 거치기 때문에 감응제의 형광이 감소한다. 감응제가 삼중항 상태로 희토류 이온에 에너지가 전달되어 높은 발광이 나타나는 희토류 착화합물들은 높은 계간교차 양자효율, 높은 흡광계수 및 효과적인 에너지 전달 경로를 갖는다. 또한 그들은 계간교차 양자효율과 fluorescein, eosin 및 erythrosine를 이용하여 근적외선 희토류 발광에 관한 감응 효율의 관계를 조사하였으며, 이들 물질들은 고유의 계간교차 양자효율이 있었다.

Fluorescein, eosin 및 erythrosine을 포함하는 다원자 주계의 희토류 킬레이트 착화합물에서 감응제(유기분자)의 형광 양자효율은 감소되었고, 안테나의 발색단을 여기서킴으로 희토류 이온의 근적외선 발광이 나타났었다. Gd(III) 및 Eu(III) 착화합물에서 염료(감응제)의 형광은 거의 같은 정도로 감소하였다. 이러한 결과는 염료(안테나)의 형광 감소는 희토류 이온에 의해 계간교차 과정이 증가되었다. 인광은 Gd(III) 및 Eu(III) 착화합물에서 보였고 다른 희토류 착화합물에서는 볼 수 없었다. 다른 종의 희토류 착화합물에서 형광이 없다는 것은 삼중항 상태로 Nd^{3+} , Yb^{3+} 이나 Er^{3+} 이온에 에너지가 전달되었기 때문이다. Fluorescein의 감응 양자효율은 fluorescein의 ISC 양자효율(2%)이 이지만, eosin(18%) 및 erythrosin(82%)에 비해 감응제의 양자효율이 낮더라도 희토류 착화합물에서는 양자효율이 가장 높았다. 주된 에너지 전달되는 에너지 준위가 fluorescein의 Nd(III) 착물은 Nd^{3+} 의 $^4F_{9/2}$ 이었고, 이러한 이유는 fluorescein의 삼중항 상태와 받아들여지는 Nd^{3+} 이온의 에너지 준위와의 틈(gap)이 보다 컸기 때문에 역에너지 전달(back energy transfer)이 줄어든 것이다. 최근 본 연구단은 삼중항 상태의 생성에 대한 직접적인 증거는 Pt(II)-포르피린 배위자의 인광스펙트럼, Pt(II)-포르피린의 Er(III)-킬레이트 착화합물, 그리고 실온에서 산소화가 제거된 THF 용액상의 Er(III) 착

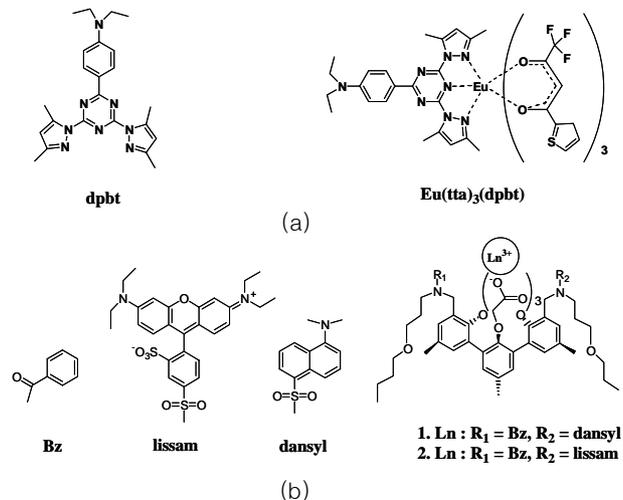


그림 4. 단일항 상태의 경로로 에너지 전달되는 유기 광증폭 소재.

화합물에 대한 발광수명시간의 측정으로 확인되었다. 이와 같은 Pt(II)-포르피린이 포함된 Er(III) 착화합물의 경우는 배위자의 여기 삼중항 상태에서 희토류 이온으로 효과적인 에너지 전달이 일어나는 것을 보고하였다.^{7,8}

3.2.2. 배위자의 단일항 상태를 통한 희토류 중심 금속 이온에 전달되는 에너지 전달 경로

van Veggel 등은⁶ dansyl-과 lissamine-작용기화된 Nd(III) 착화합물에 대한 에너지 전달 경로를 조사하였으며, 그들은 감응제의 단일항 상태가 Nd^{3+} 중심 이온으로 에너지 전달이 일어난다는 것을 보고하였다(그림 4(a)). 이러한 희토류 착화합물들의 감응된 근적외선 발광은 dansyl이나 lissamine을 직접 여기 시켜 관찰하였고, 산소가 제거된 조건하에서 Nd^{3+} 이온의 감응 발광은 증가되지 않았다. 일반적으로, 여기된 삼중항 상태는 산소가 존재하면 소멸되기 때문에 에너지 전달 경로가 삼중항 상태로 일어난다면 배위자의 여기된 삼중항 상태와 희토류 이온 사이의 에너지 전달 효율에 영향을 미칠 것이다. 하지만, 위의 물질에서 삼중항 상태가 존재하지 않았기 때문에 에너지 전달 경로는 단일항 상태로 전달된다. 더구나 Gd(III) 착화합물에서 염료의 형광 양자효율 및 반감기는 dansyl과 lissamine이 외부적인 중원소 효과에 영향 없이 자유 배위자와 같다. 이러한 희토류 착화합물에서 감소된 양자효율은 단일항 상태의 에너지 전달의 경로를 갖는다.

Zhang 등은⁹ 배위자의 단일항 상태를 통한 에너지 전달되는 희토류 착화합물을 보고하였고, 그는 그림 4(b)에서 보여준 것과 같이 {4-[4,6-bis(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-[1,3,5]-triazin-2-yl]-phenyl} diethylamine(dpbt)의 Eu(III) 착화합물에 관한 에너지 전달 경로를 조사하였다. 펄스 여기 시킨 착화합물은 620 nm까지 넓게 확장된 스펙트럼이 나타났고, 배위자의 $S_1 \rightarrow S_0$ 발광에서 430 nm 근처의 넓은 스펙트럼을 얻었고, Eu^{3+} 이온의 $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ 전이 발광은 580 nm에서 띠가 나타났다. 여기서 배위자의 S_1 상태에서 Eu^{3+} 이온의 5D_1 상태로 직접 에너지 전달이 일어나는 S_1 상태의 반감기(1.8 ns)는 5D_1 의 증가되는 발광수명시간인 1.8 ns와 일치한다. $^5D_1 \rightarrow ^7F_{1-3}$ 발광 신호(387 ns)의 감소와 614 nm(392 ns)에서 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 발광 증가의 상호관계는 Eu^{3+} 이온의 5D_1 상태에서 5D_0 상태로 여기된 상태의 반전

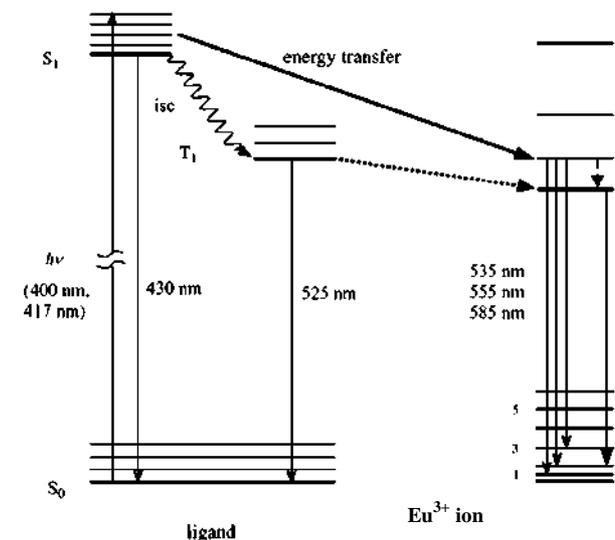


그림 5. $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpbp})$ 착화합물에 대한 에너지 전달 모식도.

밀도가 곧 에너지 전달을 나타낸다. 배위자의 인광을 525 nm에서 관찰하였고 T_1 상태의 발광수명시간은 3.9 s임으로 5D_0 상태의 발광수명시간보다 훨씬 길었다. 따라서, 삼중항 상태에서부터 여기 에너지 전달은 매우 낮은 확률을 가지며 이러한 결과로 희토류 착화합물은 단일항 에너지 전달 경로를 통해 Eu^{3+} 이온에서 발광한다 (그림 5).

Polylysin 덴드리머의 희토류 착화합물은¹⁰ 자유 배위자보다 상당히 크게 소멸되는 형광이 나타났다. 하지만, Gd(III) 착화합물의 연구에서 인광이 나타나지 않았고, 다른 희토류 착화합물에서 나타난 큰 소멸효과는 dansyl의 S_1 여기된 상태의 계간교차로부터 온 것도 아니었다. 이러한 결과로 dansyl이 포함된 희토류 polylysin 덴드리머 착화합물은 polylysin 덴드리머에서 희토류 이온으로 에너지 전달되는 것은 polylysin 덴드리머의 단일항 상태를 통해서 일어났다는 것을 예측할 수 있다.

3.2.3 배위자의 분자간 전하 전이 상태를 통한 희토류 중심 금속 이온에 전달되는 에너지 전달 경로

대부분 유기 배위자는 광여기에 의한 여기 상태에서 기하학적인 변화, 전하 전이 및 전자 전이에 매우 민감하다. 여기 상태에서 전하 전이 상태에서부터 쉽게 형성되는 유기 배위자는 $S_1 \rightarrow T_1$ 전이 및 ISC 과정의 경쟁으로 크게 금지된 특성을 갖는다. 전하 이동 전이는 ISC 속도보다 빠름으로 전하 이동 상태는 에너지 전달 속도로 고려되어야 한다. 하지만, 광여기 상태에서 에너지 전달 속도는 여기된 상태에서 보다 쉽게 전하 전이 상태가 생성한다. 이러한 종류의 배위자를 이용한 희토류 착화합물의 에너지 전달 개발은 아직 수행하지 않았다.

본 연구단에서는 그림 6에서와 같은 4-naphthalene-1-ylbenzoic acid(naph-C1) 및 4-[4-(4-methoxyphenyl)naphthalene-1-yl]benzoic acid(naph-C2)의 배위자와 그를 이용한 희토류 착화합물을 개발하였다.⁴ Naph-C1 및 naph-C2 배위자의 형광 스펙트라는 용매의 극성이 증가함에 따라 강한 Stoke's shift가 보였고, Lippert-Mataga 모델의 근거로 강한 Stoke's shift를 갖는 여기 상태에서 분자간 전하 전이(ICT)의 생성이 지배적이다. 유사한 관계로 $[\text{Eu}(\text{naph-C1})_3(\text{terpy})]$ 및 $[\text{Eu}(\text{naph-C2})_3(\text{terpy})]$

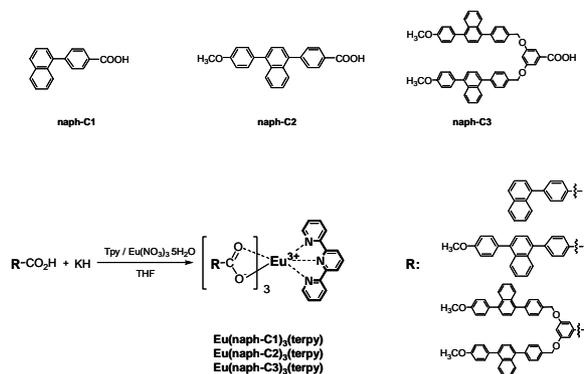


그림 6. 분자간 전하 전이 상태의 경로를 통해 에너지 전달되는 유기 광증폭 소재.

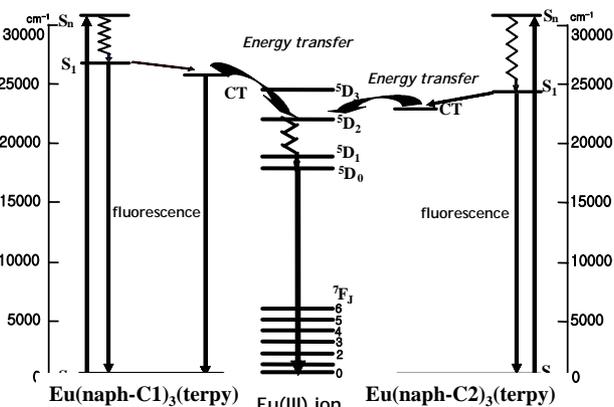


그림 7. $[\text{Eu}(\text{naph-C1})_3(\text{terpy})]$ 및 $[\text{Eu}(\text{naph-C2})_3(\text{terpy})]$ 의 에너지 전달 모식도.

(terpy)]의 착화합물은 용매의 극성에 따라 형광이 달라진다. 이러한 착화합물은 극성용매에서 배위자를 광여기 시켜주면 Eu^{3+} 이온에서 강한 발광이 나타났고, 비극성 용매에서는 감응된 Eu^{3+} 이온의 발광이 나타나지 않았다. 또한 희토류 착화합물에서 배위자의 형광이 감소함에 따라 Eu^{3+} 이온의 강한 발광이 나타났다. 하지만, Gd(III) 착화합물에서는 형광을 볼 수가 없었고, 이 착화합물에서 배위자의 인광은 산소에 의존하지 않으므로 삼중항의 여기 상태가 존재하지 않는다. 광물리화적인 연구에서, ICT 착화합물은 배위자에서 희토류 이온으로 에너지 전달하는 경로 과정이 매우 중요하다. 본 연구단에서 제시한 $\text{Eu}(\text{III})$ 착화합물은 배위자가 희토류 이온으로 ICT를 통해 에너지 전달되는 첫 번째 예이다.

3.3 유기 광증폭 소재의 개발현황

희토류 이온들은 몰흡광계수가 낮기 때문에 Er^{3+} 이온을 직접 여기 시키는 방법으로는 증폭된 발광을 얻기가 힘들다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 Er^{3+} 이온을 외부환경(단분자, 용매 등)으로부터 효과적으로 단절시키고 몰흡광계수가 높은 유기 배위자나 양자효율이 좋은 안테나를 도입하여 에너지 전달 현상을 이용한 유기 광증폭 소재의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.

3.3.1 β -diketonate 및 8-hydroxyquinoline 계 유기 광증폭 소재

유기 광증폭 소재중에 β -diketonate 유도체가 처음 보고되었고¹¹, 여기 과정이나 에너지 전달 효율은 β -diketonate의 골격에 첨가

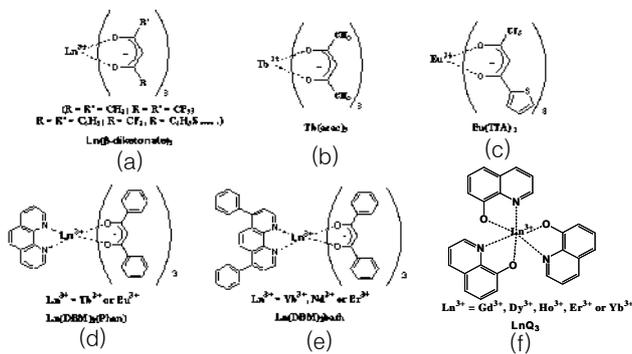


그림 8. β -Diketonate 및 hydroxyquinolate 계 착화합물의 화학적 구조.

되는 치환기에 영향을 받으며, 즉, β -diketonate 착화합물의 감응된 발광세기는 메틸, 트리플루오르메틸, 페닐, 펜타플루오르페닐, 치오페닐, 폴리 방향족 단위체 등과 같은 여러 가지 치환체에 크게 영향을 받는다(그림 8(a)).

Kido 등은¹² Tb-tris(acetylacetonato) (그림 8(b))을 포함하는 OLED(organic light emitting diodes)로부터 밝은 초록색 발광을 관찰하였고 Eu-tris(thenoyl-trifluoroacetylacetonato)¹³ (그림 8(c))로부터 붉은 발광을 관찰하였다. 또한 그들은 Eu(DBM)₃(Phen) (그림 8(d)), Tb(DBM)₃(Phen) (그림 8(e)) 및 TPD로부터 백색 전자발광 소자를 제작하였다.¹⁴ Yanata 등은^{15,16} tris(di-benzoylmethanato) 배위자를 이용하여 희토류 착화합물을 합성하였고 유기 LEDs로부터 근적외선 전기발광을 관찰하였다. Adachi 등은¹⁷ 진공증착에 의해 Eu(DPM)₃:BCP를 합성하였고 여기서 DPM(bis(dipivaloylmethanato))의 거대한 *tert*-부틸기는 희토류 이온의 농도 소멸을 이완하였고 배위자의 BCP 흡수 과장 영역을 여기서킴으로 BCP에서 희토류 이온으로 효과적인 에너지 전달이 일어나는 것을 관찰하였다.

희토류 금속의 근적외선 발광에 대한 연구에서는 광증폭용 소재로서의 응용성 뿐만 아니라 근적외선 영역 전계발광 소자로서 응용성도 타진하고 있다. 이러한 연구는 영국 London 대학의 W. P. Gillin과 R. J. Curry에 의해 이루어졌다.¹⁸ 이들은 실리콘 원소에 도핑할 수 있는 tris(8-hydroxyquinoline) 계통의 ErQ₃ (그림 8(f))를 합성하고, 351과 457 nm의 Ar⁺ 이온 레이저로 여기시켜서 가시광선과 근적외선 영역에서의 발광현상을 관찰하였다. 이들은 300 K에서 1.54 μ m의 근적외선 영역을 관찰하였고 ITO/TPD/ErQ₃/Al의 유기 소자를 제작하여 근적외선 영역에서의 전기발광현상(electroluminescence, EL)을 관찰하였다. Thompson 등은¹⁹ LnQ₃(Ln=Gd, Dy, Ho, Er, and Yb)의 착화합물을 광학 및 진동적인 특성을 상세히 연구하였다.

3.3.2 Hemispherand 계 유기 광증폭 소재

근래에 들어와서 유기용매에서 tetraazamacrocyclic의 배위자를 이용한 Yb³⁺ 과 Nd³⁺ 이온의 착화합물에서 적외선 영역의 전기 발광현상이 나타났고, 그 외에도 Yb³⁺ 단백질 착화합물의 발광에 대한 보고가 있다. 광증폭용 희토류 착화합물의 근적외선 발광에 관한 주된 연구는 네덜란드 Twente 대학의 Reinhoudt 연구팀에 의해 이루어졌다. 이 그룹은 그림 3의 (a)와 (b) 형태의 polydentate hemispherands 배위자²⁰를 이용하여 환형(그림 3(c), (d))과 비환형(그림 8(e)) 형태의 착화합물을 합성하고, 488 nm의 Ar⁺ 이

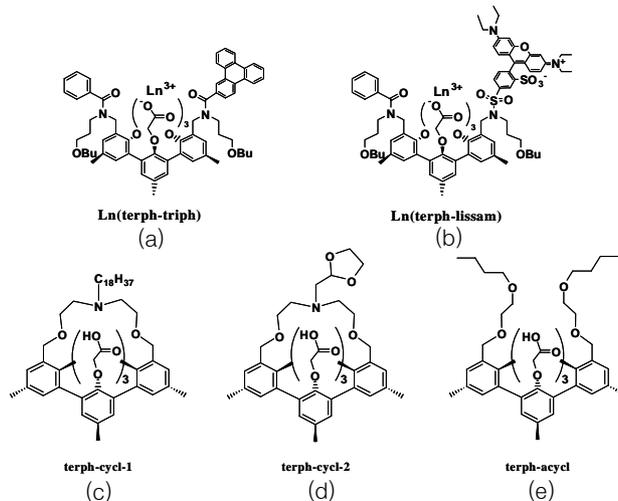


그림 9. Hemispherand계 착화합물의 화학적 구조.

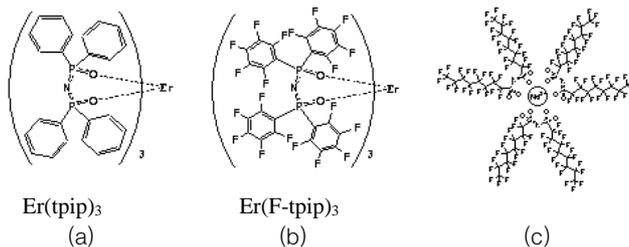


그림 10. Phosphinate 및 sulfonylaminato계 착화합물의 화학적 구조.

온 펌프 레이저를 사용하여 Er³⁺ 이온의 직접 여기에 의한 1.53 μ m에서의 발광현상을 관찰하였다. 또한 337 nm의 N₂ 레이저를 사용하여 유기 배위자를 광여기시켜 희토류 이온에 에너지가 전달되어 근적외선 영역에서 발광현상이 일어남을 관찰하였다.

앞서 설명한 polydentate hemispherand 배위자 구조에 terphenylene(그림 9(a))²¹ 혹은 lissamine(그림 9(b))²² 안테나를 도입하여 근적외선 영역에서의 발광현상을 관찰하였다. 이러한 terphenylene나 lissamine 등은 안테나 발색단(chromophore)으로 작용한다. 즉 이들은 비교적 높은 계간교차 양자효율(ISC quantum efficiency)을 나타내기 때문에 발색단의 삼중항에 의해 희토류 금속이 쉽게 여기될 수 있도록 하였다. 또한 단일 환형구조인 polydentate hemispherand 배위자(그림 9(c)와 (d))의 희토류 착화합물은 열린 polydentate hemispherand 배위자(그림 9(a))의 희토류 착화합물보다 용해도 및 발광이 컸다. 이러한 것은 단일 환형구조가 휘어짐이 적어 보다 안정한 형태로 존재함으로 발광소멸이 줄어든 것 같다.

3.3.3 Phosphinate 및 sulfonylaminato 계 유기 광증폭 소재

근적외선 영역에서 C-H 결합을 갖는 물질 대신에 낮은 에너지 C-F 진동자를 갖는 phosphinate 킬레이트를 이용한 유기 광증폭 소재는 현재 상당히 흥미를 갖는다. 흔히 C-H 결합은 발광세기를 감소시키고, 여기 상태를 소멸시켜 여기 상태의 발광수명을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 최근에 Long 등은^{23a} 플루오르로 치환된 것과 치환되지 않은 phosphinate 킬레이트 배위자^{23b-d}를 이용한 Er-유기 광증폭 물질을 합성하여 발광수명시간을 상대적으로 비교하였다(그림 10). 그들은 플루오르로 치환된 Er 착화합물의 발광수

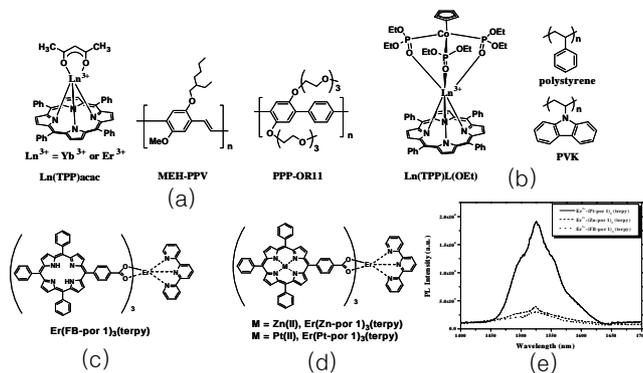


그림 11. 포르피린 계 착화합물 및 고분자 매질의 화학적 구조와 근적외선 발광 스펙트럼.

명시간은 그렇지 않은 것보다 용액에서는 10배, 고체상에서는 30 배, 얇은 박막 상태에서는 50배 정도 증가되는 것을 보고하였다(**그림 10(c)**).

특히, 플루오르 원자가 포함하는 sulfonylamine 키레이트 배위자를 이용한 희토류 착화합물은²⁴ 3%의 높은 양자효율 나타낸다. 이는 고에너지의 진동과 용매분자를 완전히 배제하였기 때문에 외부 환경에 의해서 발광소멸이 크게 줄어든 것으로 보여 진다.

3.3.4 Porphyrin 계 유기 광증폭 소재

Harrison 등은²⁵ 기존에 알려져 있던 포르피린에 Er³⁺ 이온을 도입하여 Er(TPP)acac 착화합물(**그림 11(a)**)을 합성하고 광학적 특성이 잘 알려져 있는 MEH-PPV와 PPP 계통의 고분자 매질(PPP-OR 11)에 도핑하여 전색 발광 소자의 응용 가능성을 확인 하였다(**그림 11(b)**). 특히 포르피린은 계간교차 양자효율이 거의 100%로 나타나는 물질이고, 이는 발색단의 삼중항에 의해 희토류 금속을 쉽게 여기시킬 수 있는 증감제(sensitizer)로 작용하기 때문이다.

본 연구단에서 개발한 배위자 교환반응(Ligand Exchange Reaction)을²⁶ 통해 널리 알려진 초분자 화합물이다 약간의 화학적인 구조를 변형시켜 메탈로포르피린을 이용한 희토류 착화합물을 합성하였다. 이는 고분자 매질에 도핑시킨 기존의 연구방법과는 달리 광을 흡수하여 복합체 중심계로 에너지 전달하는 집광 효과를 고려한 것으로 구조 변환에 따른 여기자 수명, 여기자 거동 및 에너지 전달 등의 증폭원리에 관한 체계적인 연구를 하였다.

포르피린은 다양한 전이금속(Zn, Fe, Co, Ni, Pt)들과 착화합물을 형성하며, Pt 금속을 포함한 착화합물은 Pt 금속의 중원자 효과(heavy atom effect)에 의해 단일항(S1)의 계간교차(intersystem crossing, ISC) 효율 증가로 포르피린의 삼중항 상태가 많이 생성된다. 생성된 포르피린 배위자의 삼중항에서 희토류 이온으로 효과적인 비복사성 에너지 전달(nonradiative energy transfer)이 일어나는 포화된 8- 및 9-배위 착화합물은 불포화된 6-배위체 착화합물의 발광세기와 비교에서 1.53 μm 영역 부근에 아주 강한 발광세기가 보였다. 이는 고체상에서 Zn(II)-와 Pt(II)-포르피린의 포화된 9-배위체 착물(**그림 11(c), (d)**)을 메탈로포르피린의 최대흡수위치의 여기 파장으로부터 준안정 들뜸상태에서 바닥상태로 4f 겹집내 전자전이에 의해 발광된 것이다.

삼중항 상태에서의 여기 에너지는 안정한 분자상태의 삼중항 산소(triplet oxygen)가 활성이 큰 단일항 산소로 전환되면서 비발광

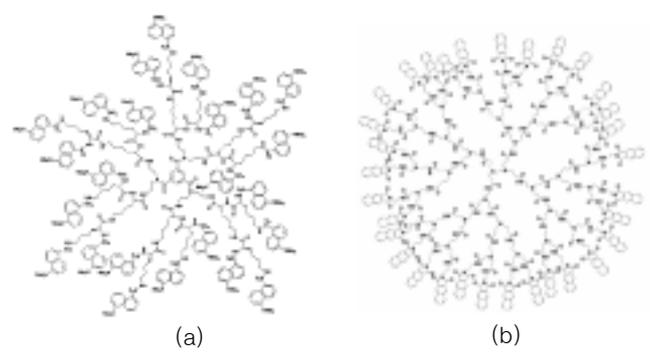


그림 12. Dansyl (a) 및 2,3-naphthalimide (b) 기를 말단으로 한 덴드리머형 유기 광증폭 소재.

과정이 일어나는데, Er³⁺-(Pt-por1)₃(terpy)보다 Er³⁺-(G2-Pt-por1)₃(terpy)의 경우 외부 안테나로 인한 비발광 물질(용매, 산소)과 Er³⁺ 이온의 상호작용을 감소시키고, 외부 안테나에서 빛을 흡수하여 여기된 에너지를 중심 금속 이온으로 전달시키는 집광 현상으로 근적외선에서의 강한 발광현상을 관찰할 수 있었다(**그림 11(e)**).

3.3.5 덴드리머 계 유기 광증폭 소재

앞서 설명한 유기 단분자 배위자나 플루오르 원자로 치환된 덴드리머 형태의 초분자체 배위자를 사용한 희토류 착화합물은 비교적 외부의 환경에 크게 영향을 받는다. 이러한 외부 환경에 대한 발광 손실을 줄이기 위해 덴드리머형 키레이트 배위자를 도입시켜 희토류 착화합물을 합성하고 가시광선 및 근적외선 영역에서 발광을 조사하였다. 또한 플루오르로 치환된 폴리에스터 덴드론에 키레이트 배위자를 합성한 후, 이를 이용한 덴드리머-희토류 착화합물로 근적외선영역에서 발광을 조사하였으나 좋지 않았다. 그 외에도 독일 본대학의 Vögtle은 희토류 금속과 강한 배위를 하는 것으로 알려진 강한 염기성을 갖는 카르보시어미드(carboxyamide)기로 이루어진 덴드리머를²⁷ 합성하였는데, 이 덴드리머의 경우는 말단에 24 개의 dansyl기를 포함하고 있어서 희토류 금속에 에너지 전달해주는 효과가 있으며(**그림 12(a)**), 이들은 산소를 제거한 용액상에서 근적외선 영역에서의 발광을 관찰하였다. 또한 덴드리머 말단에 2,3-naphthalimide를 이용하여 희토류 금속과 적정을 통해서 에너지 전달을 조사하였으나 이물질은 상대적으로 낮은 효율이 나타났다고 보고되어 있다(**그림 12(b)**).²⁸

3.3.6 신개념의 유기 광증폭 소재

현재 일본, 미국, 네덜란드 포함한 유럽 등의 선진국들은 새로운 물질로서 기존에 널리 알려진 초분자 화합물에 유기 안테나를 도입하여 에너지 전달현상을 이용한 희토류 착염형 화합물의 개발과 잘 알려진 고분자에 희토류 착염형 화합물을 도핑시킨 물질에 대한 연구를 중점적으로 하고 있다. 단순한 안테나를 이용한 에너지 전달 모델은 희토류 이온의 중심 배위 환경에 따라 발광세기와 발광수명에 영향을 받으며, 양자효율이 여전히 낮은 특성과 주계와 반계와의 거리에 따라 발광 특성이 크게 변한다는 단점을 나타낸다.

본 연구실에서는 앞서 언급한 단순한 희토류 이온의 고분자 매질의 도핑이 아닌 초분자 화합물을 이용한 구조-특성간의 상호관계를 규명하기 위해 **그림 13**에 나타난 안트라센(**그림 13(a)**) 및 포르피린(**그림 13(b)**) 착화합물과 집광 효과를 부여한 덴드리머형 초분

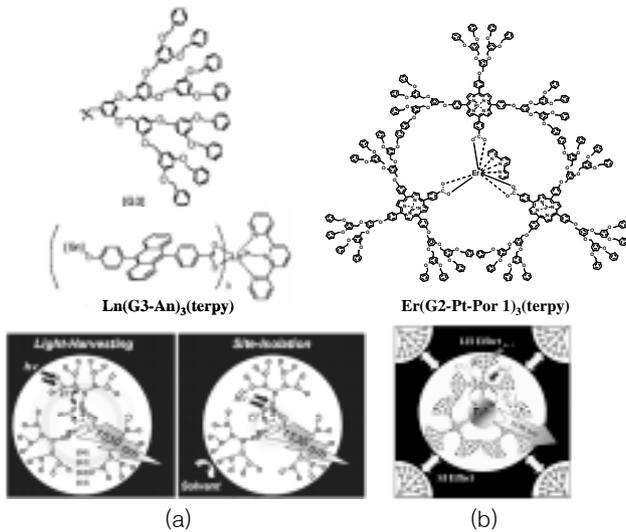


그림 13. 덴드리머형 안트라센 (a) 및 포르피린 (b) 착화합물의 화학적 구조와 집광 효과 및 자리 분리 효과.

자 물질을 설계 합성하고 그에 따른 여기자 거동, 여기자 평균수명, 에너지 전달 메커니즘과 광증폭 원리에 관한 체계적인 연구를 하고 있다. 유기 희토류 착염형 화합물은 희토류 이온의 배위수와 외부 환경(단분자, 용매 등)에 영향을 받는다. 이에 포함된 9-배위체의 희토류 착염형 화합물은 집광 효과가 좋은 포르피린 및 안트라센 유도체와 배위수를 포화시켜주는 terpyridine을 도입하여 외부 환경에 대한 영향을 최소화하는 자리 고립 효과(site-isolation effect)와 이온-이온 간의 상호작용이 없는 희토류 이온이 캡슐화된 희토류 이온 착염형 초분자 물질에 집광 효과를 부여한 덴드리머형 집광 착염형 광증폭 소재를 합성하였다.^{8,29,30}

본 연구실에서는 분자공학으로 자리 분리 효과와 집광 효과를 부여한 덴드리머형 초분자 물질의 설계 및 합성과 효과적으로 빛을 흡수하는 초분자 배위자에서 Er^{3+} 이온으로의 에너지 전달하는 덴드리머형 집광 착염형 광증폭 소재를 연구하고 있다. 이러한 물질은 덴드리머형 안테나에서 받은 에너지를 유기 배위자에 전달하고 받은 유기 배위자의 에너지를 Er^{3+} 이온으로 에너지를 전달시킴으로써 Er^{3+} 이온을 직접 여기 시키는 것보다 효과적으로 밀도 반전(population inversion)을 높일 수 있어 외부광의 세기(pump power)를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 이런 에너지 구배를 통한 광집광 현상은 신개념의 평면도파로형 유기 광증폭 소재 뿐 아니라 다른 응용분야에서도 적용이 가능하리라 생각된다.

4. 평면도파로형 유기 광증폭 소자

1975년 미국 AT&T사가 세계 최초로 45 Mb/s급 광섬유의 전송 시스템이 개발된 이래 광통신 기술은 엄청난 발전을 거듭하면서 광통신 전송용량은 매년 10배씩 증가하고 있다. 한편, 현재 기하급수적으로 증가하는 대용량의 정보를 빠른 속도로 주고받는 기술을 요구하고 있다. 이러한 대용량의 정보는 초고속 광통신을 통해 가능하며 광증폭 소자가 광통신망의 설치 및 운영에 있어서 차지하는 비중이 점차 증가되고 있다. 차세대 정보화 기술은 광통신 소재 및

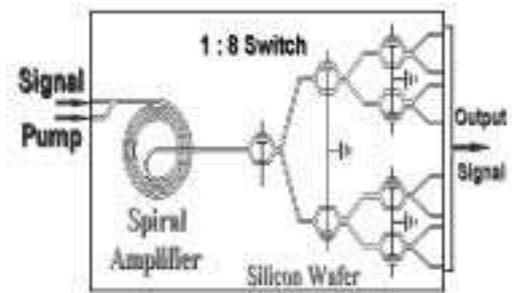


그림 14. WDM-직접화된 평면도파로형 증폭기의 도식도.

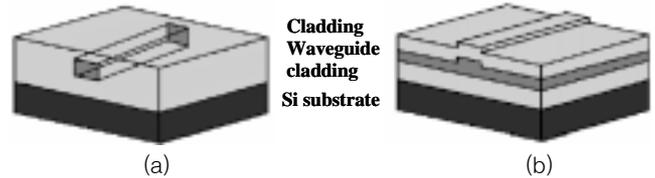


그림 15. 평면도파로형 광소자. (a) 채널(channel)형 광도파로, (b) 릿(rib)형 광도파로형.

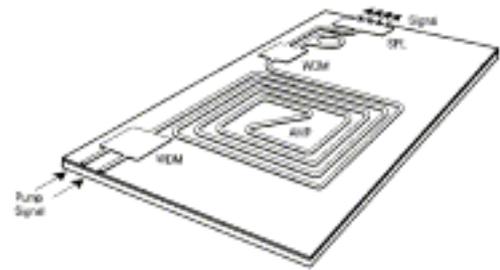


그림 16. EDWA의 구조도.

소자가 한 차원 높은 신기술이 필연적으로 요구되고 있다. 반도체 증폭기의 경우는 편광 및 누화율(cross talk)이 없고, 소모 전력의 특성이므로 인하여 광통신 시스템에 높이 평가 받고 있으나 성능이나 특성에 관한 연구가 많이 이루어지고 있으나 소자 제작 및 특성에 대한 결과들은 아직 미비한 실정이다. 하지만 가까운 미래에 다가올 FTTH를 위한 WDM-PON 시스템을 위하여 고효율, 소형화, 직접화된 저가의 평면도파로형 광증폭 소자 등에 그림 14과 같은 분배기와 집적화되어 사용될 것이다. 평면도파로형 유기 광증폭 소재 및 소자 기술은 NT-IT 융합하여 광통신 소재-소자 기술로서 현존 광대역 초고속 정보통신망이 갖지 못하는 새로운 기능의 정보 통신망을 가능하게 하는 광통신 시스템의 새로운 영역을 창출하거나 기존제품의 고성능화로 이끌 수 있는 21세기 정보화 시대를 주도할 핵심 융합 기술이 될 것이다.

4.1 평면도파로형 광증폭 소자의 구조

평면도파로형 광증폭 소자는 SiO_2 등의 무기물 광증폭기와 같은 모양을 갖으며 제작과정은 무기물질보다 간단하고, 소자의 크기가 Er^{3+} 이온이 도핑된 광섬유 증폭기보다 훨씬 작으며, 고밀도 직접화가 가능하다.

평면도파로형 광소자는 그림 15과 같은 채널(channel) 형태나 릿(rib) 형태로 실리콘 기판 위에 제작할 수 있으며 굴절률이 클래딩(cladding)층 사이에 놓이게 되어 광신호 등이 이곳에 갇혀 진행할 수 있다. 또한 이 광도파로층에 Er^{3+} 이온이 도핑되어 있어 또한 광

증폭의 기능을 하게 된다. 이러한 Er^{3+} 이온이 도핑된 평면도파로형 광증폭 소자의 구조를 그림 16에서 보여주고 있다. 평면도파로형 광증폭 소자 구조도에서 펌프광(0.98 또는 1.48 μm)과 신호광(1.55 μm)이 WDM으로 도파되어 들어가서 평면 광증폭 소자 안으로 동시에 입사됨으로 신호광이 증폭된다. 이러한 평면도파로형 소자는 신호광이 WDM과 1×4 광분할기(SPL: splitter)를 통해 출력될 때 그 세기가 1/4배로 줄어드는 손실을 보상하기 위해 사용되어 진다.

4.2 유기 광증폭 소자의 개발 현황

최근에 광통신의 급격한 증가로 인하여 대용량 통신이 가능한 광통신망 구축이 필수적으로 요구되며, 이를 해결하기 위해 각종 통신 시스템과 연동이 가능한 광통신 부품개발이 중요해지고 있으며, 이로 인한 광통신 부품의 수요도 증가할 전망이다. 광통신 시스템에서 장거리 전송을 하는 경우 광섬유를 통한 광신호는 산란과 흡수 등에 의하여 약 40~80 km를 전송한다고 할 때 약 1/10~1/100로 감소함은 물론 분산에 의한 파형외곡이 발생한다. 이와같은 감쇄와 파형외곡에 따른 광신호가 감소된다. 이를 보상하기 위해서 중간에 광신호를 증폭해야 하는데 이런 작업을 해주는 것이 광증폭기이다.

광신호를 증폭하기 위해서 크게 두 가지 방식이 있는데 첫 번째는 광신호를 전기신호로 변환하여 증폭한 후 다시금 광신호로 변환하는 방식이 있는데 이는 장치가 복잡하고 커서 기하급수적으로 증가하는 통신량을 감당하려면 상당히 많은 비용이 소요된다. 두 번째는 광증폭기를 사용하여 광신호를 전기적인 신호로 변환하지 않고 직접 광신호를 증폭하는 것이다. 광증폭기는 증폭원리에 따라 반도체 광증폭기(semiconductor optical amplifier: SOA)와 광섬유 증폭기로 구분된다. 그 중 광섬유 증폭기는 EDFA(erbium-doped fiber amplifier), EDWA(erbium-doped waveguide amplifier),

라만 증폭기(RAMAN Amplifier), 툴리움 첨가 증폭기(thulium-doped fiber amplifier), PDFFA(praseodymium-doped fluoride fiber amplifier) 등으로 구분된다.

반도체를 이용한 광증폭기는 크기가 작고 다른 광전회로들과 직접 접합이 가능하나 삽입손실(coupling loss)과 편광감도(polarization sensitivity)가 크고 이득포화(gain saturation)나 비선형 효과로 인하여 신호누화가 발생하기 때문에 파장변환에 국한되어 사용하고 있다.

표 1은 광통신 시스템에서 광신호를 증폭하기 위해 많이 연구되어지고 있는 광섬유 증폭기 중 EDFA, EDWA 및 SOA에 대해 광증폭 이득(OA gain), 잡음지수(noise figure) 등에 관하여 기술적인 비교를 보여준다. SOA의 경우는 편광 및 누화율이 없고, 소모 전력이 적어서 광통신 증폭기의 응용성이 우수하다고 평가되고 있다. 표 1에서는 EDWA 및 EDFA를 제작하여 판매하는 국내외 업체들의 기술에 대하여 보여준다. 표 1과 2에서 보여주듯이 EDFA는 큰 이득을 얻을 수 있으나 크기가 크고 가격이 비싼데 비하여 EDWA는 EDFA에 비해 크기가 작고 가격이 저렴한데 비하여 작은 이득을 얻게 된다. 본 연구단에서는 두 가지의 장점을 얻기 위해서 SiO_2 와 같은 무기물 광증폭기 대신에 자리 분리 효과와 집광 효과가 있는 초고효율 유기 광증폭 소재를 이용하여 Er^{3+} 이온 농도를 10.0 wt% 이상이 되도록 하여 이득을 30 dB 이상이 되도록 하고 있다.

5. 맺음말

평면도파로형 광증폭 직접회로형 소자의 개발은 대용량 광통신, 정보저장 및 정보처리의 초고속광통신 시스템의 구현에 필요하다. 현재 Er^{3+} 이온이 도핑된 실리카 광증폭기가 널리 사용하고 있지만 중래의 무기-유기 매개체에서 Er^{3+} 이온의 낮은 용해도로 인하여 낮은 광증폭이 일어난다. 기존의 광섬유 실리카에 도핑하는 Er^{3+} 이온의 농도는 100~1,000 ppm 정도이며, 그 이상이 되면 Er^{3+} 이온 간의 상호작용에 의해 비발광 과정이 주로 일어나서 광증폭 효율이 급격히 떨어지게 된다. 이러한 이유 때문에 실리카 광섬유에 Er^{3+} 이온을 도핑 시키는 방법으로는 고이득 광증폭이 불가능하고 평면도파로형 광 집적회로 형태에서 30 dB 정도의 광증폭을

표 1. 광증폭 방식에 따른 기술적 비교³¹

| | EDFA | EDWA | SOA |
|--------------|----------|--------|------------|
| Power | 15dBm | 7 dBm | 10 dBm |
| Gain | 15~20 dB | 10 dB | 10~20 dB |
| Noise Figure | 5.5 dB | 5~6 dB | 7~9 dB |
| Size | Medium | Small | Very Small |
| Arrays | No | Yes | Yes |
| Integratable | No | Yes | Yes |

표 2. 국내외의 광증폭기의 개발현황³²⁻³⁶

| Operating Wavelength | Input Power dBm | Output Power (min) dBm | Small Signal Gain(min) dB | Noise Figure (max) dB | Operating Return Loss (dB) | Dimension (W×L×H) mm ³ | Type | Company (Nation) |
|----------------------|-----------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------------------|------|-------------------------|
| 1530-1560 | -15 to 0 | 10 | 13 | <7.0 | 30 | 81×35×12 | EDWA | Teem Photonics (France) |
| 1534-1550 | -30 | 10 | 20 10 | <4.5 | -60 | 80×9×6 | EDWA | Fi-ra Photonics (Korea) |
| 1529-1562 | -30 to 0 | 15 | 24 | 6.0 | | 70×90×12 | EDFA | JDS Uniphase (USA) |
| 1530-1560 | -30 | | 30 | 5.0 | -40 | 150×125×21 | EDFA | Agere Systems (USA) |
| 1530-1565 | -12 to 0 | 14 | 14 | 6.0 | 30 | 300×180×38 | EDFA | Gemfire (USA) |

기대하기가 어렵다. 이와 같은 문제를 해결하고 평면도파로형 광증폭 소자를 구현하기 위해 현재 일본, 미국, 유럽의 선진국들은 새로운 물질로서 기존에 널리 알려진 초분자 화합물인 유기 배위자를 사용하여 에너지 전달을 통한 희토류 착염형 화합물의 개발과 고분자에 희토류 착화합물을 도핑 시킨 물질에 대한 연구가 많이 행해지고 있다. 그러나 이러한 연구는 아직 초기 단계여서 발광에 대한 개념조차도 확립되지 않은 상태로 소재의 구조-광특성 상호 연관성은 체계적으로 정립되어 있지 않다. 본 연구단에서는 단순한 희토류 이온 착화합물의 합성과 이를 고분자 매질에 단순하게 도핑시킨 기존의 연구방법과는 달리, 광을 흡수하여 복합체 중심체로 에너지 전달하는 집광 효과를 고려해 광물질적인 특성, 고분자 매질의 좋은 용해도, 이온-이온 간의 상호작용이 없는 희토류 이온이 캡슐화된 초분자 착물 및 희토류 이온 착염형 초분자 물질에 집광 효과를 부여한 덴드리머형 집광 착염형 광증폭 소재를 설계 및 합성하였다. 또한 희토류 이온의 착화합물의 구조 변환에 따른 여기자 평균수명, 여기자 거동, 에너지 전달 등의 증폭 원리에 관한 체계적인 연구를 통해 유기 광증폭 소재의 구조-광특성 상호 연관성을 정립하였다. 이러한 결과의 토대로 광통신용 광증폭을 위한 신기능성 고효율 에너지 변환을 이용하여 신소재인 광소자(평면도파로형 광증폭 직접소자, 플라스틱 레이저 및 광바이오 화학센서) 및 분자 광전자 소재(인공 광합성 모델 제시, 태양에너지, 광스위칭 소자, 분자 트랜지스터, 전기발광 표시광자 등)에 응용할 수 있는 획기적인 소재 및 소자의 개발을 창출하고자 한다. 그러므로 본 연구단의 결과에 따라서 반도체 산업에서 트랜지스터가 집적화(Integrated Circuit)됨으로서 현재의 정보산업혁명이 가능하였듯이, 광통신을 비롯한 광산업에서도 개개의 광소자를 집적하여 광집적 회로를 구현함으로써 광산업의 획기적 발전과 이로 인하여 생활양식의 변화를 일으킬 수 있다. 이러한 점에서 현재 사용되고 있는 광섬유형 광증폭기를 매우 작게 집적화시킬 수 있는 형태, 즉 평면광도파로 형태로 구현하는 것은 과학 기술적 가치가 매우 크다고 할 수 있다. 특히 평면도파로형 광증폭 집적 신소재 개발을 위해 필요한 초고효율 평면도파로형 광증폭 소재가 개발된다면 이와 관련된 분야에 일대의 재료혁명을 불러일으킬 수 있다. 또한 초고효율 평면도파로형 광증폭 고분자 소재의 구조 변형과 광증폭 원리를 응용·활용하여, 1.55 μm 파장 영역에서의 레이저 개발에 돌파구를 제시할 수 있을 것이고, 아울러 평면도파로형 광증폭 소재 기술에 비선형 광학 색소를 도입하게 되면, 지금까지 상용화를 막았던 비선형 광학소재의 광전송 손실이라는 문제점을 일시에 해결하게 되어서 고속 스위칭 광소자용 소재 및 소자의 기술로 상용화가 앞당길 수 있을 것이다. 이에 따라 지금까지 제한적으로 사용되었던 유기 고분자 재료를 초고속 정보·통신 산업분야에서 무한한 응용성을 갖도록 확장할 수 있다.

참고문헌

- (a) S. B. Poole, D. N. Payne, R. J. Mears, M. E. Fermann, and R. L. Laming, *IEEE J. Light. Technol.*, **LT-4**, 870 (1986). (b) L. Reekie, R. J. Mears, S. B. Poole, and D. N. Payne, *IEEE J. Light. Technol.*, **LT-4**, 956 (1986). (c) R. J. Mears, L. Reekie, S. B. Poole, and D. N. Payne, *Electron. Lett.*, **22**, 159 (1986). (d) R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, and D. N. Payne, *Electron. Lett.*, **23**, 1026 (1987).
- (a) H. K. Kim, S. G. Roh, K.-S. Hong, J.-W. Ka, N. S. Baek, J. B. Oh, M. K. Nah, Y. H. Cha, and J. Ko, *Macromol. Res.*, **11**, 133 (2003) and see references cited therein (b) H. K. Kim, J. B. Oh, N. S. Baek, S. G. Roh, M. K. Nah, and Y. H. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 201 (2005) and see references cited therein. (c) S. G. Roh, Y. H. Kim, and H. K. Kim, "Handbook of Organic Electronics and Photonics", American Scientific Publishers, in press (2007). (d) S. G. Roh, N. S. Baek, J.-W. Ka, D. L. Joo, J. C. Lee, M. K. Nah, S. M. Ma, J. B. Oh, K. L. Paik, Y. H. Cha, J. H. Jo, and H. K. Kim, *Polymer Sci. & Technol.(PSK)*, **13**, 783 (2002). (e) E. Desurvire, "Erbium-doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- (a) B. R. Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962). (b) G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
- Y. H. Kim, N. S. Baek, and H. K. Kim, *ChemPhysChem.*, **7**, 213 (2006).
- (a) S. I. Klink, L. Grave, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. van Veggel, M. H. V. Werts, F. A. J. Geurts, and J. W. Hofstraat, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5457 (2000). (b) M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruel, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, and D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 138 (1997).
- G. A. Hebbink, L. Grave, L. A. Woldering, D. N. Reinhoudt, and F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 2483 (2003).
- J. B. Oh, K. L. Baik, J.-W. Ka, S. G. Roh, M. K. Nah, and H. K. Kim, *MRS Symp. Proc. Ser.*, **771**, 195 (2003).
- J. B. Oh, Y. H. Kim, M. K. Nah, and H. K. Kim, *J. Luminescence*, **111**, 255 (2005).
- C. Yang, L. M. Fu, Y. Wang, J. P. Zhang, W. T. Wong, X. C. Ai, J. P. Qiao, B. S. Zou, and L. L. Gui, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5010 (2004).
- V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, and F. Vogtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6461 (2002).
- L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, and J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5125 (1964).
- J. Kido, K. Nagai, and Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, 657 (1990).
- (a) J. Kido, K. Nagai, and Y. Okamoto, *Chem. Lett.*, 1267 (1991). (b) J. Kido, K. Nagai, and Y. Okamoto, *J. Alloys Compd.*, **192**, 30 (1993).
- J. Kido, W. Iketa, M. Kimura, and K. Nagai, *Jpn. J. Appl.*, **35**, 394 (1996).
- Y. Kawamura, Y. Wada, Y. Hasegawa, M. Iwamuro, T. Kitamura, and S. Yanagita, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3245 (1999).
- Y. Kawamura, Y. Wada, M. Iwamuro, T. Kitamura, and S. Yanagita, *Chem. Lett.*, 280 (2000).
- T. Oyamada, Y. Kawamura, T. Koyama, H. Sasabe, and C. Adachi, *Adv. Mater.*, **16**, 1082 (2004).
- (a) W. P. Gillin and R. J. Curry, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 798 (1999). (b) R. J. Curry and W. P. Gillin, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1380 (1999). (c) R. J. Curry and W. P. Gillin, *Syn. Met.*, **111**, 35 (2000).
- J. Thompson, R. I. R. Blyth, G. Gigli, and R. Cingolani, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 979 (2004).

20. (a) M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, J. W. Hofstra, F. A. J. Geurts, and D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 2275 (1997). (b) M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Ruel, J. W. Hofstra, F. A. J. Geurts, and D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 141 (1998). (c) L. H. Slooff, A. Polman, M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstra, *J. Appl. Phys.*, **83**, 497 (1998).
21. S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, and L. H. Slooff, *J. Appl. Phys.*, **86**, 1181 (1999).
22. (a) L. H. Slooff, A. Polman, S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstra, *Opt. Mater.*, **14**, 101 (2000). (b) L. H. Slooff, A. Polman, F. Cacialli, R. H. Friend, G. A. Hebbink, F. C. J. M. van Veggel, and D. N. Reinhoudt, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2122 (2001).
23. (a) G. Mancino, A. J. Ferguson, A. Beeby, N. J. Long, and T. S. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 524 (2005). (b) T. Q. Ly and J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.*, **176**, 451 (1998). (c) S. W. Magennis, S. Parsons, A. Corval, J. D. Woollins, and Z. Pikramenou, *Chem. Commun.*, 61 (1999). (d) S. W. Magennis, S. Parsons, and Z. Pikramenou, *Chem. Eur. J.*, **8**, 5761 (2002).
24. Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, Y. Kawamura, Y. Wada, N. Nakashima, and S. Yanagida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 357 (2000).
24. (a) B. S. Harrison, T. J. Foley, M. Bouguettaya, J. M. Boncella, J. R. Reynolds, K. S. S. Schanze, J. Shim, P. H. Holloway, G. Padmanaban, and S. Ramakrishnan, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3770 (2001). (b) T.-S. Kang, B. S. Harrison, T. J. Foley, A. S. Knefely, J. M. Boncella, J. R. Reynolds, and K. S. Schanze, *Adv. Mater.*, **15**, 1093 (2003).
26. (a) K. L. Paik and H. K. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **370**, 185 (2001). (b) N. S. Baek, M. K. Nah, Y. H. Kim, S. G. Roh, and H. K. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 443 (2004). (c) S. G. Roh, N. S. Baek, K.-S. Hong, and H. K. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 343 (2004). (d) N. S. Baek, S. G. Roh, Y. H. Kim, M.-K. Nah and H. K. Kim, *J. Nonlinear Optical Physics & Materials*, **13**, 627 (2004). (e) S. G. Roh, J. B. Oh, M. K. Nah, N. S. Baek, Y. Lee, and H. K. Kim, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 1503 (2004). (f) S. G. Roh, M. K. Nah, J. B. Oh, N. S. Baek, and H. K. Kim, *Polyhedron*, **24**, 137 (2004).
27. (a) F. Vögtle, M. Gorka, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, and V. Balzani, *ChemPhysChem*, **12**, 769 (2001). (b) V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6461 (2001).
28. J. P. Cross, M. Lauz, P. D. Badger, and S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16278 (2004).
29. J. B. Oh, K. L. Paik, J.-W. Ka, S. G. Roh, M. K. Nah, and H. K. Kim, *Mat. Sci. Eng. C*, **4**, 257 (2004).
30. (a) H. K. Kim, N. S. Baek, J. B. Oh, S. G. Roh, Y. H. Kim, M. K. Nah, K.-S. Hong, B. J. Song, and G. Zhou, *J. Nonlinear Optical Physics & Materials*, **14**, 555 (2005). (b) N. S. Baek, Y. H. Kim, S. G. Roh, B. K. Kwak, and H. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1873 (2006). (c) J. B. Oh, M. K. Nah, Y. H. Kim, M. S. Kang, J.-W. Ka, and H. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 413 (2007).
31. <http://www.np-photonic.com>
32. <http://www.teemphotonics.com>
33. <http://www.fi-ra.com>
34. <http://www.jdsu.com>
35. <http://www.agere.com>
36. <http://www.gemfire.com>