

능동형 광소자용 고분자 재료

박승구 · 박선택 · 주정진 · 김민수 · 김진태 · 이명현

1. 서론

21세기의 전후로 시작된 인터넷 및 휴대폰 가입자의 폭발적인 증가로 대변되는 정보통신 수단의 비약적인 발전은 초고속 대용량 광통신 전송 기술 시스템의 구축을 근간으로 하고 있다. 경제, 사회, 문화, 교육 등 생활의 다변화로 우리의 공간 개념은 무한히 확대되었으며 자연스럽게 화상통신, 인터넷 폰, 웹 TV, 전자상거래, 가상 현실, 재택근무, 원격교육 등 고품질의 멀티미디어 서비스의 급격한

요구에 따라 과거 음성 및 단순 데이터 통신에 요구되었던 단순 전송 용량은 급격히 증가하고 있다. 기 설치된 구리선 기반의 정보 전송 선로로는 이러한 초고속 대용량의 정보 전달 수요를 감당하기에 무리가 따른다. 결과적으로 유무선 복합기술을 포함한 대용량 초고속 광통신망의 구축은 필연적이다. 시기적절하게 1.55 μm 광파장을 위한 광섬유 증폭기 및 광증폭기가 개발되고, 1.55 μm 광파장의 넓은 저손실 영역의 장점과 함께 장거리 전송시 필연적으로 발생하는 손실 보상이 이루어짐에 따라 광전송 시스템의 구축이 실용화되

박승구

1986 서울대학교 섬유공학과(학사)
1993 서울대학교 섬유공학과(석사)
1997 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)
1997~2000 Dept. of Polym. Sci. & Eng.,
University of Massachusetts
Amherst(박사후 연구원)
2000~현재 한국전자통신연구원 IT융합·부품
연구소 광소자그룹 책임연구원

박선택

1995 한양대학교 물리학과(학사)
1997 한양대학교 물리학과(석사)
2001 한양대학교 물리학과(박사)
2001~현재 한국전자통신연구원 IT융합·부품
연구소 광소자그룹 선임연구원

주정진

1990 부산대학교 물리학과(학사)
1992 부산대학교 물리학과(석사)
1997 부산대학교 물리학과(박사)
1998 한국표준과학연구원(박사후 연구원)
1999~2000 포항공과대학(박사후 연구원)
2000~현재 한국전자통신연구원 IT융합·부품
연구소 광소자그룹 선임연구원

김민수

1993 KAIST 물리학과(학사)
1995 KAIST 물리학과(석사)
2002 KAIST 물리학과(박사)
2002~현재 한국전자통신연구원 IT융합·부품
연구소 광소자그룹 선임연구원

김진태

1996 인천대학교 물리학과(학사)
1998 고려대학교 물리학과(석사)
2007~현재 KAIST 전기및전자공학과 박사과정
2000~현재 한국전자통신연구원 IT융합·부품
연구소 광소자그룹 선임연구원

이명현

1985 서울대학교 금속공학과(학사)
1987 서울대학교 금속공학과(석사)
1989~1993 University of Oxford, 재료/전자
공학과(박사)
1988~1989 KIST 재료공학부(별정직연구원)
1993~2007 한국전자통신연구원 IT융합·부품
연구소 광소자그룹
2007~현재 성균관대학교, 정보통신공학부 부교수

박승구



박선택



주정진



김민수



김진태



이명현



Polymer Materials for Active Optical Devices

한국전자통신연구원 IT융합·부품연구소 광소자그룹 (Seung Koo Park, Suntak Park, Jung Jin Ju, Min-Su Kim, and Jin Tae Kim, Optical Devices Group, IT Convergence & Components Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute, 161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea) e-mail: skpark@etri.re.kr
성균관대학교 정보통신공학부 (Myung-Hyun Lee, School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, 300 Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea)

었다. 더불어 다중/역다중화기(arrayed waveguide gratings, AWG)의 개발 및 여러 파장의 동시 전송과 신호의 병렬 처리가 가능한 고밀도 파장다중분할방식(dense wavelength division multiplexing, DWDM)이 가능해짐에 따라 대용량 광전송이 현실화되었다. 이러한 대용량 광전송 방식의 바탕 위에서 전송신호의 초고속 처리는 또한 전송속도를 높이는 데 크게 기여한다. 초고속 정보통신망 구축에 있어 전기광학 고분자를 이용한 초고속 광변조기, 광스위치 등의 광신호 처리를 이용하면 핵심적인 초고속 광신호 처리를 구현할 수 있다. 현재 상업적으로는 LiNbO_3 와 GaAs과 같은 무기 결정체의 전기광학 효과를 이용한 광변조기 및 InGaAsP의 반도체 재료의 전계흡수를 이용한 직접광 변조 레이저가 사용되어 지고 있다. 전기광학 고분자 광변조기, LiNbO_3 기반이 광변조기 또는 InGaAsP 기반의 직접광 변조 레이저는 서로 대비되는 장단점을 보여 준다. 예를 들면, 전기광학 고분자 광변조기는 LiNbO_3 광변조기 또는 InGaAsP 기반의 직접광 변조 레이저에 비해 소자 안정성이 크게 부족하다. 칩의 크기에 있어서도 InGaAsP 기반의 직접광 변조 레이저에 비해 매우 크다. 하지만 공정성 관점에서 전기광학 고분자는 WDM 병렬 광신호 처리시 광변조기 및 스위치 어레이 제작을 통한 집적화가 용이하다. 기존의 LiNbO_3 및 반도체를 이용한 광소자보다 소자 공정이 간단하며 특히 어레이형 소자제작에 있어 단일 칩내에 많은 수의 광변조기 및 스위치의 제작이 가능하다.

고분자 광변조기 제작에 있어 필수적인 재료는 전기광학 고분자 및 클래딩 재료이다. 전기광학 고분자 재료 개발은 지난 20, 30년간 많은 연구자들에 의하여 수행되어져 왔다. 전기광학계수 측면에서 과거 수 pm/V의 전기광학 고분자에서 현재는 수백 pm/V를 갖는 전기광학 고분자 개발에 이르기까지 재료 측면에서 눈부신 성장이 이루어져 왔지만 이러한 괄목할 만한 재료 특성의 개선에도 불구하고 전기광학 고분자 및 비선형광학 고분자를 이용한 광소자의 상업화는 전 세계적으로 미미함이 사실이다. University of Washington Seattle의 L. R. Dalton 그룹은 전기광학 및 비선형광학 고분자 소재 개발에 있어 선도적 역할을 하고 있으나 소재개발 속도에 비해 소자 상업화 속도는 더딘 듯 하다. 재료관점에서 고분자 광변조기의 상업화에 있어 경험적으로 예상할 수 있는 많은 문제들 중에서 가장 심각하게 해결해야 할 것은 전기광학 고분자의 안정성이다. 이와 함께 소자 구동시 발생하는 DC drift 현상도 풀어야 할 숙제이다. 광도파로는 사용 중에 열적, 물리적, 화학적으로 안정하여야 하며 특히 사용 파장에 대하여 광화학적 안정성이 확보되어야 한다. 이와 함께 전기광학 고분자 재료를 이용해 제작한 소자의 경우 가한 전압이나 입사빔의 세기에 따라 출력빔의 변조 세기 등이 시간적으로 변하는 DC drift 현상을 해결해야 한다. 결국 상업화를 위해서는 재료 개발 측면에서 이러한 점들을 고려하지 않으면 안된다.

현재 전기광학 및 비선형광학 고분자의 연구는 새로운 유기색소의 개발을 통한 우수한 전기 광학 및 비선형광학성을 갖는 새로운 전기광학 및 비선형광학 고분자 개발보다는 고분자 시스템의 개선을 통한 재료의 안정성을 추구하는 경향을 보인다. 과거 수차례에 걸쳐 전기광학 및 비선형광학 고분자의 관련 이론을 포함하여 재료 연구 동향과 관련 광소자의 연구 개발 동향을 포함한 전반적인 내용을 5차례에 걸쳐 고분자 과학과 기술지에서 다루어 왔다.¹⁻⁵ 본고에서는 이전에 서술한 내용을 바탕으로 최근 전기광학 및 비선형광학 고분자 재료의 개발 현황을 정리하고 관련 광소자 특히 광변조기

상업화로의 적용에 있어 경쟁 재료들과의 경쟁력을 짚어 보며 이를 토대로 광소자 재료로서 고분자 재료의 향후 나아갈 길을 모색하고자 한다. 독자들은 앞선 특집에서의 내용을 참고하면 이후의 내용을 이해하는데 도움이 되리라 생각한다.

2. 전기광학 고분자

전기광학 고분자 및 비선형광학 고분자의 근본적인 차이는 광을 조절하는데 있어서 전기 또는 광을 이용하는 가에 따라 구분되며 재료적인 측면에서 전기광학 및 비선형광학 고분자의 구별은 없다. 따라서 본 고에서는 일괄적으로 전기광학 및 비선형광학 고분자를 전기광학 고분자로 칭한다. 전기광학 고분자는 크게 고분자와 유기색소(chromophore)로 구성되어 있다. 유기색소는 재료에 전기광학성 및 비선형광학성을, 고분자는 재료의 성형성을 부여하는 것으로 일반적으로 알려져 있다. 유기색소는 분자 구조적으로 전자가 움직일 수 있도록 공액(conjugation)을 형성하고 외부전장에 반응하기 위해 분자내 전자주개 그룹(electro donating group)과 전자받개 그룹(electro releasing group)이 도입되어져 분자내 쌍극자(dipole)가 형성된다. 이러한 유기색소를 고분자에 어떤 형태로든 도입시켜 전기광학 및 비선형광학 고분자를 만들게 된다. 2000년대 초반까지 전기광학 고분자의 발전은 유기색소 발전의 역사라 해도 과언이 아니다. **그림 1**은 2000년 초까지의 유기색소의 구조 변천을 보여 준다. 초기에는 DR1 및 DANS(**그림 1**의 **1**과 **2**)와 같은 단순한 형태의 유기색소가 개발되어 저급한 형태이지만 실제

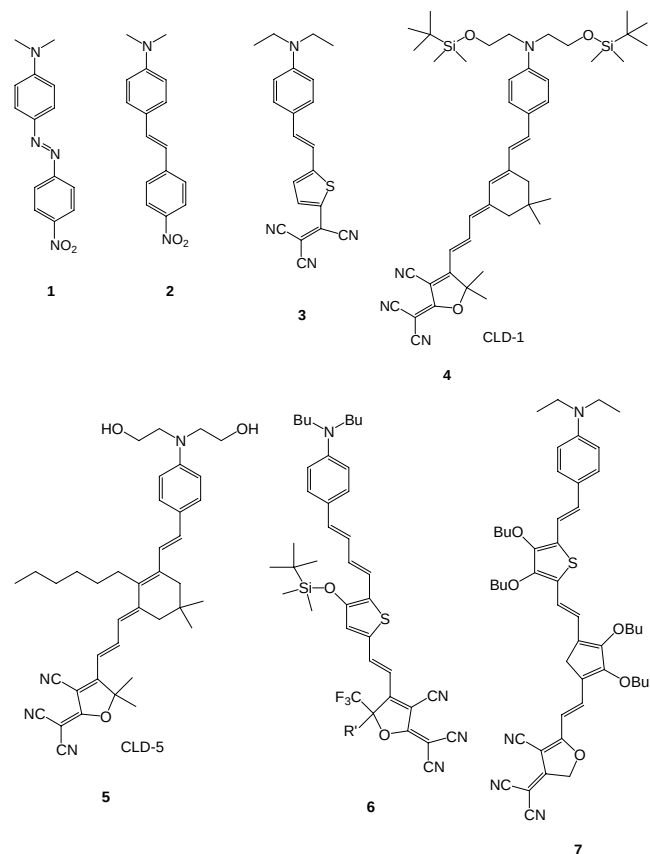


그림 1. 전기광학 고분자용 유기색소의 개발적 변천.

로 광변조기 제작에도 사용되었다.⁶ DR1을 PMMA(polymethyl methacrylate)에 30% 혼합한 주인-손님계 전기광학 고분자의 전기광학계수는 실제로 약 13 pm/V@1330 nm를 보였다. 유기색소의 비선형성을 증가시키는 방법으로는 전자주게 그룹과 전자받게 그룹의 능력을 향상시키거나 공액길이를 증가시키며 또는 3차원적으로 유기색소의 분자구조를 평면화 하는 방법이 있다. 유기색소의 비선형성을 증가시키기 위해 thiophene 등을 도입하여 공액길이를 증가시키거나 또는 새로운 tricyanovinyl 등을 도입하여 전자받게 그룹의 능력을 향상시키기도 하였다(그림 1의 3).⁷ 전자받게 그룹으로 [3-(dicyanomethylidene)-2,3-dihydro-benzothiophen-2-ylidene1,1-dioxide]와 같은 강력한 전자받게 그룹을 도입하여 합성한 유기색소를 폴리카보네이트에 20 중량% 혼합하였을 때 약 55 pm/V@1313 nm의 전기광학계수를 보였으며 또한 공액길이의 증가와 함께 시안그룹을 여러 개 도입하여 잘 알려진 CLD 계통의 유기색소가 합성되었다(그림 1의 4).⁸ 이 유기색소를 30 중량% 혼합한 PMMA 주인-손님계 전기광학 고분자의 전기광학계수는 60 pm/V@1330 nm를 보였다. 실제로 이러한 형태의 전기광학 고분자를 이용하여 push-pull 폴링공정을 통해 구동 전압 1 V 이하의 광변조기를 구현하였으며 또한 CLD 유기색소는 목적에 따라 다양한 형태로 변형되었다.^{9,10} 최근에는 전자받게 그룹으로 2,5-dihydrofuran 유도체를 사용하여 비선형광학성이 우수한 유기색소를 개발하였다(그림 1의 6).¹¹ 이 유기색소를 23 중량%를 함유하는 PMMA 주인-손님계 전기광학 고분자의 전기광학계수는 128 pm/V@1300 nm였고 폴리퀴놀린 계열의 고분자를 사용한 경우 전기광학계수는 116 pm/V@1300 nm였다. Lumara사에서 **그림 1**의 7과 같은 유기색소를 합성하여 27 중량%를 함유하는 폴리카보네이트계 주인-손님계 전기광학 고분자를 구성하여 125 pm/V@1300 nm의 전기광학계수를 얻었다.¹² 매크로한 측면에서 고분자의 전기광학 및 비선형광학계수를 증진시키는 방법으로 유기색소의 공액길이 증가, 전자주게 및 받게 그룹의 변형만으로는 한계를 보이기 시작한다. 고분자 내 유기색소의 함량이 적은 경우 그 함량이 증가한다. 전기광학계수는 직선적으로 증가하지만 함량이 점점 높아지면 고분자 내에서 유기색소들은 정전기적 작용에 의해 고분자의 매크로한 전기광학계수는 감소한다.¹³ 이러한 결과를 토대로 전기광학 고분자 필름의 매크로한 전기광학계수의 증진을 위해 유기색소 분자들 간의 상호작용 및 고분자 간의 상호작용을 중요시하는 경향이 나타나기 시작한다. 유기색소에 별기한 그룹을 도입함으로써 유기색소 간에 정전기적 영향을 줄일 수 있는데 이론적인 전산모사에 의하면 유기색소의 이상적인 모양은 구형으로 알려져 있다. 이를 바탕으로 여러 개의 덴드론을 갖는 유기색소의 개발이 진행되었으며 덴드론을 걸가자로 갖는 유기색소는 그렇지 않은 단일 유기색소에 비해 폴리카보네이트에 12 중량% 함유된 주인-손님계 고분자 필름의 경우 전기광학계수가 3~6배 정도 상승함이 보고되었다.¹⁴ **그림 1**에서도 볼 수 있듯이 전기광학계수 100 pm/V 시대는 공액길이의 증가가 아닌 기존 유기색소에 별기한 그룹을 도입함으로써 이루어 졌다. 하지만 덴드리머 형태의 유기색소를 고분자 매트릭스에 분산시켜 사용하는 경우 고분자계의 유리전이온도가 낮아 필름의 비선형성의 열안정성이 취약해진다. 따라서 유기색소의 덴드론 말단에 가교그룹을 도입하면 주인-손님형태가 아닌 덴드리머 형태의 전기광학 고분자 필름의 형성이 가능해진다. 이는 필

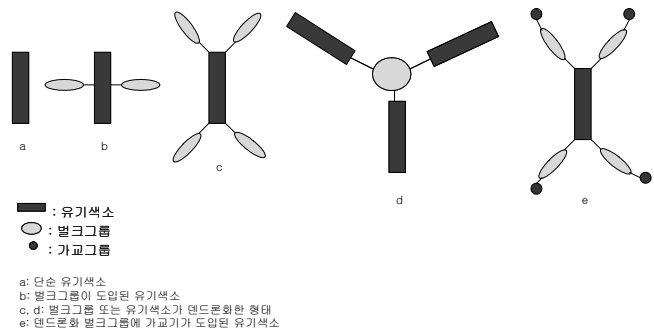


그림 2. 단순 도식화한 유기색소 구조적 변화.

름 형성후 폴링 중에 가교 반응을 통해 분자량 증진 및 분자 움직임의 제한으로 전기광학계수의 열안정성이 개선되기 때문이다.¹⁵ 최근에는 유기색소와 core tether 그룹 간을 수직으로 배치하여 폴리카보네이트와 주인-손님계 비선형 고분자의 비선형성의 열안정성을 획기적으로 개선한 내용을 보고하고 있다.¹⁶ 여러 가지 덴드리머 형태의 전기광학 고분자에 대한 결과들이 몇몇 논문에서^{17,18} 잘 reviewed되어 있다. 참고로 아조벤젠을 중심으로 한 유기색소에 대하여도 잘 정리되어 있는 논문¹⁹ 소개하니 도움이 되기를 바란다. **그림 2**는 유기색소의 구조적 변천을 단순 도식화한 것으로 앞선 설명을 이해하는데 도움이 될 것으로 생각한다.

광소자의 상용화 측면에서는 전기광학 고분자재료의 광학 비선형성의 크기보다는 안정성이 더 중요하다. 이러한 측면에서 앞서 언급한 덴드리머 유기색소는 사용에 제한을 갖는다. 전기광학 고분자는 유기색소와 고분자의 상관관계에 따라 크게 4가지 형태로 대별된다.²⁰ 첫번째는 주인-손님형 고분자계이다. 이는 고분자를 매트릭스로 하여 유기색소를 분산시키는 방법으로써 공정상 가장 간단한 형태이다. 유기색소가 고분자 매트릭스 내에 잘 분산만 되어준다면 고분자 내 유기색소 분자의 자유로움으로 인해 가장 폴링 효과를 극대화할 수 있는 시스템이나 광소자 공정 시 높은 온도에서 분자운동의 자유로움으로 광학 비선형성이 크게 감소하는 단점이 있다. 또한 유기색소의 양이 증가함에 따라 고분자계의 유리전이온도(T_g)의 감소가 발생하고 유기색소의 영김 등으로 광의 산란을 야기시켜 광손실이 발생하는 단점이 발생하게 된다. 이를 극복하는 노력으로 유기색소를 고분자에 화학적으로 결합하여 유기색소의 영김을 방지하고 더불어 고분자계의 적절한 T_g 를 확보하여 광학 비선형성의 고온 안정성을 얻는 방법이 결사슬형 고분자계이다. 이 방법으로 얻은 고분자의 T_g 는 150~200 °C 사이가 바람직한데 폴링 효율은 고분자의 분자운동이 활발한 T_g 부근에서 가장 좋으므로 150 °C 이하에서 얻은 광학 비선형성은 소자 공정 시(소자공정온도 약 80~100 °C) 손실될 가능성이 크며 200 °C 이상에서의 폴링은 유기색소의 분해를 유발할 수 있다.²¹ 세번째 방법은 주사슬형 고분자계로서 이는 광학 비선형성을 보이는 유기색소를 고분자 주사슬에 도입하는 방법이다. 예상할 수 있듯이 결사슬형 고분자계에 비해 분자유동성이 감소함으로써 폴링 효과가 좋지 않으나 광학 비선형성의 열적 안정성은 우수하다. 마지막으로 가교형 고분자계이다. 이는 폴링 후 전기광학 및 비선형광학 유기 고분자의 열적 안정성을 증대시키기 위한 시스템이다. 주인-손님형 고분자계 및 저온의 T_g 를 갖는 결사슬형 고분자계에 사용되어지고 있다. 전기광학 및 비선형광학 고분자를 폴링한 후 유기색소에서 보여지는 광학 비선형성의 고온 안

정성을 증진시키기 위하여 폴링 후 고분자 시슬을 가교시키는 방법이다. 고분자 가교 후 유기색소 분자의 움직임이 감소되어 고온에서도 높은 광학 비선형성을 유지하게 된다. 가교는 보통 열적으로 또는 광조사를 통해 이루어지는데 이를 위해서 촉매가 필요하게 되고 또한 가교가 진행됨에 따라 가교 반응기들과 촉매들이 미반응으로 남아 있게 되어 이러한 것들은 광소자 재료로서의 사용에 제한을 주게 된다. 그러나 가교 형태가 부산물을 발생시키지 않는 경우라면 광소자 적용 측면에 있어서 유리하다. 언급한 네가지 방법중에서 광소자로서의 실제 적용을 고려할 때 폴링 효과 및 광학 비선형성의 고온 안정성 측면에서 결사슬형 고분자계가 가장 적합한 것으로 보인다. 결사슬형 전기광학 고분자의 고분자 주사슬로서 여러 가지 고분자를 사용해 왔다. 폴리아릴렌에테르,²² 폴리우레탄,^{23,24} PMMA,²⁵ 폴리아미드,²⁶ 폴리아미드산 에스테르,²⁷ 폴리퀴놀린,^{28,29} 폴리아미드^{30,31} 등이 대표적인 고분자 형태이다. 전기광학 고분자의 최근 연구 동향은 새로운 유기색소의 개발보다는 폴링 효율 및 고온 안정성을 고려한 고분자와 유기색소 간의 시스템 관련 연구로 변화하는 추세로 나타난다. 최근에는 고분자내 유기색소들간의 정전기적 인력을 방지하기 위하여 덴드론 유닛을 가지는 유기색소를 고분자에 분산시키고 폴링 이후에 diels-elder 반응을 통해 결사슬 형태 또는 가교 형태를 갖는 전기광학 고분자가 발표되었는데 전기광학계수는 263 pm/V@1.31 μm 로 매우 높았으며 열안정성도 매우 우수한 것으로 알려진다.^{32,33} 전기광학계수의 열안정성은 보통 재료 차원에서 이루어지는 것이 대부분이나 실제 소자상에서의 전기광학계수의 열적 변화를 검토하는 바람직한 연구방향이 나타나고 있다.³⁴

전기광학 고분자의 최근 연구 동향은 비선형광학성이 우수한 유기색소의 개발보다는 과거 성형성을 위해 선택되어진 고분자 주사슬의 특성 개선을 통해 유기색소의 폴링 효율 및 열안정성 개선을 목적으로 하는 고분자-유기색소의 시스템 개발을 특징으로 한다고 하겠다.

3. 클래딩 재료

광소자 제작에 있어서 클래딩의 중요성을 언급하지 않을 수 없다. 전기광학 고분자 광도파로는 광도파를 위해 광도파로의 굴절률 보다 굴절률이 낮은 클래딩층 간에 위치하는 것이 일반적이다. 실리콘 웨이퍼상에 하부 클래딩 필름 층을 먼저 형성시키고 그 위에 광도파로용 고분자 용액을 도포하여 도파로층을 형성하게 된다. 적절한 방법으로 광도파로 패턴을 형성시키고 상부 클래딩을 도포하게 되는데 광도파로층은 클래딩층을 포함하여 다층을 형성하는 경우가 대부분이므로 내화학성이 우수하여야 한다. 고분자의 내화학성은 고분자 공정의 용이성과 밀접한 관계가 있다. 즉, 고분자 재료의 특징은 용매에 대한 용해성이 뛰어나 성형이 간편하다는 것인데, 이러한 특징은 최종 공정 후에는 고분자 재료의 단점으로도 작용한다. 이상적으로는 전기광학 고분자 성형시에는 용매에 대한 용해성이 우수하여 간편한 공정이 가능하고 성형 후에는 내화학성을 부여하여 용매에 안정된 특성을 보이는 것이다. 전기광학 고분자의 최근 연구 방향은 공정측면에서도 유리한 점으로 작용한다. 실제 광소자 제작중 폴링공정은 클래딩층을 포함하여 이루어진다. **그림 3**에서와 같이 폴링 중 인가된 외부전압은 상, 하부 클래딩층 및 광도파로층의 전기 전도도에 따라 각 층간에 실제 인가되는 전압차가 발생하게

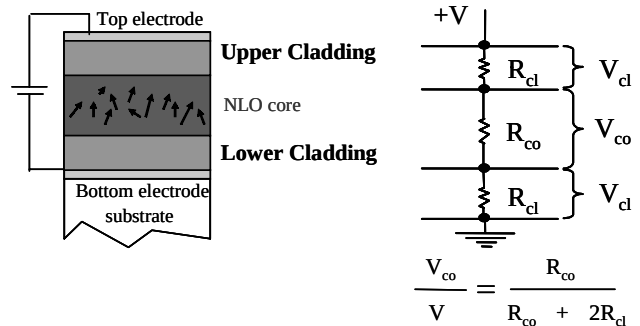


그림 3. 폴링과정 및 인가전압의 비율.

된다. 폴링 온도에서 클래딩층의 전기전도도가 전기광학 고분자 광도파로의 전기전도도에 비해 작다면 실제로 광도파로에 걸리는 전압은 실제 전체 필름 두께당 인가된 평균 전압보다 작게 되어 효율적인 폴링효과를 얻을 수 없으며 반대의 경우에는 광도파로층에 많은 전압이 인가되어 필름의 dielectric breakdown을 야기시키는 원인을 제공한다. 클래딩 재료의 전기전도도는 광도파로의 그것 보다 우수한 것이 필요하다. 광도파로층에 같은 전압을 인가하는 경우 전체 필름 두께 당 작은 외부 전기장으로도 이를 달성하기 쉽기 때문이다. 이는 전체 필름의 dielectric breakdown을 방지하는데도 유리하다. 또한 광도파로로의 광도파를 위해 클래딩층의 굴절률은 광도파로의 굴절률 보다 낮아야 하는데 그 굴절률의 조절은 광도파로를 설계하는데 있어 매우 유리하다. 현재까지는 클래딩 물질로 상용화된 몇몇 아크릴레이트계 UV 경화재료, 페놀성 수지인 Resol, 에폭시계 UV 경화재료 등을 사용하여 왔지만, 전기광학 고분자 광도파로 재료의 다양함에도 불구하고 클래딩 재료는 천편일률적인 사용이 이루어져 광도파로층의 전기광학 고분자의 비선형성을 제대로 사용하지 못하는 결과를 초래하였다. 근래 들어 poly(ethylene dioxythiophene), poly(vinylpyrrolidone), and poly(4-vinylphenol) 등의 전도성 고분자를 poly(styrenesulfonic acid) 등에 분산시킨 형태를 PVA와 혼합하여 클래딩 재료로 사용하는 연구결과³⁵⁻³⁸ 발표한 것이 그나마 연구 성과로, 전기광학 고분자 관련 연구 개발에 비해 그 연구개발 결과는 매우 미미한 편인데 광변조기용 클래딩 재료 개발은 고분자 광변조기의 상업화에 있어 간과할 수 없는 부분임을 강조하는 바이다.

4. 고분자 광변조기의 경쟁력

고분자 광변조기의 최대 경쟁상대는 LiNbO₃ 광변조기 및 In-GaAsP의 반도체 재료의 전계흡수를 이용한 전계흡수 직접변조 레이저(electroabsorption integrated-modulation laser, EML) 등이다. 광변조기 시장규모는 EletronicCast의 2003년 보도자료에 의하면 2002년 266백만 달러 규모로 이후 평균 35% 성장을 예상하여 2007년에는 1,300백만 달러 규모로 성장하고 이후 매년 19% 증가하여 2012년 3,000백만 달러의 시장 규모로 예측되고 있다. 또 다른 광산업시장 분석 기관인 WinterGreen Research, Inc.에 따르면 고분자 광변조기 시장규모는 2009년 처음으로 LiNbO₃ 광변조기 시장 규모를 앞서는 것으로 2012년에는 고분자 광변조기 시장규모가 LiNbO₃ 광변조기 시장 규모에 4배 이상 크게 되어 총



Lumera사의 20 GHz급 고분자 광변조기



Oki사의 40G Hz급 EML

그림 4. 상용화된 고분자 광변조기 및 EML.

시장 규모는 541 백만달러로 희망적인 예측을 내 놓고 있다. 고분자 광변조기나 LiNbO_3 광변조기 모두 100 GHz 이상의 변조대역폭을 갖는 연구 결과를 일찍이 발표하였지만,³⁹ 현재 광통신 환경상 100 Gbps급 전송속도는 불가능하다. 2007년 이후에는 FTTH의 본격적 도입에 따라 점차로 하부망으로 40 Gbps 시스템이 확산될 것으로 예측되며, 기존 기간망을 이용한 40 Gbps 광통신 시스템에 대한 시범 통신이 미국내에서 이루어 지고 있어 조만간 40 Gbps급 광변조기의 수요가 크게 늘어날 전망이다. 화합물 소재를 활용한 EML 경우 대부분의 광부품 전문기업에서 상용을 추진하고 있는데 기술 선도 기업으로는 일본의 Oki사가 대표적인 기업으로 구동전압 3 V, 30 GHz 대역폭의 40 Gbps급 EML 광변조기를 상용화하여 시판하고 있다.⁴⁰ LiNbO_3 광변조기의 경우 Fujitsu사는 25 GHz 대역폭의 구동전압 1.8 V, 40 Gbps급 광변조기를 시판하고 있다.⁴¹ 이에 비하여 고분자 광변조기는 상용화에 있어 그 속도가 매우 더디다. 대표적인 고분자 광소자 생산업체인 Lumera사는 20 Gbps를 muxing한 구동전압 2 V인 40 Gbps급 광변조기를 시장에 선보였다(그림 4).⁴² 객관적으로 당장은 전기광학 고분자 광변조기가 LiNbO_3 광변조기나 EML에 비해 경쟁력이 없어 보인다. 앞서 언급한 바와 같이 수 년내 형성될 40 Gbps급 광변조기 시장 선점에도 뒤쳐져 있음이 사실이다. 특성측면에서 고분자 광변조기의 안정성은 LiNbO_3 광변조기에 비해 열악하며, EML의 경우는 공정이 어렵지만 2.5인치 웨이퍼상에서 수백개의 칩이 만들어진다. 고분자 변조기의 경우는 공정에 있어서 광도파로를 몰당하여 양산하려는 연구도 있지만 그 내용이 초보단계에 있다.⁴³ 전기광학 고분자 재료의 특징으로 언급되는 공정성, 생산성, 경제성 등은 이제는 장점으로 내세울 수 없게 되었다. 전기광학 고분자 재료가 가지는 유일한 장점은 전기광학계수가 매우 크다는 점이다. 하지만 상용화에 있어서는 전기광학성이나 비선형광학성의 크기가 아닌 열적, 광학적 안정성이 우선시 된다. 만약, 안정성이 확보된 가운데 높은 전기광학성을 이용하여 구동전압을 1 V 이하로 낮추는 것은 매우 큰 의미가 있다. 경쟁상대인 LiNbO_3 나 EML의 경우도 구동전압 sub-1 V를 위한 노력이 진행 중에 있다. 이는 광변조기 시장에서 고분자 재료가 다른 경쟁 재료와 유일하게 비슷한 출발선상에 있는 분야로 보인다.

5. 맺음말

전기광학 및 비선형광학 고분자 연구는 20년 이상 전세계적으로 광범위하게 진행되어져 왔다. 수 pm/V의 전기광학 고분자에서 현재는 수백 pm/V에 이르는 이루 셀 수 없는 유기색소 및 관련 전기광학 고분자들이 개발되었지만 광소자화된 재료는 극히 드물다. 참고 문헌의 인용에서 보듯이 현재 세계적 리딩 그룹은 University of Washington Seattle의 L. R. Dalton과 A. K.-Y. Jen 그룹이다. 국내에서는 한국전자통신연구원(ETRI), 한국화학연구원, 고려대, 부산대 등에서 관련 연구가 진행되고 있지만 재료 개발 측면에서 국내 연구 수준은 세계 리딩 그룹의 1/5~1/10에 지나지 않는 것으로 보인다. 하지만 광변조기 제작 측면에서 국내 기술 수준은 ETRI의 15년 축적된 경험에 힘입어 세계적 수준에 도달한 것으로 생각되며, 국내에서의 고분자 재료 개발이 뒷받침이 된다면 LiNbO_3 광변조기나 EML에서 구현하기 어려운 광변조기의 상용화가 국내에서 이루어질 수 있다고 판단된다.

광변조기 시장에 있어 전기광학 고분자 재료가 앞서 언급한 여러 가지 이유에서 경쟁 재료들에 비해 경쟁력이 뒤지는 것이 사실이지만, 타 재료들에 비해 전기광학 고분자의 눈에 띄는 장점은 전기광학계수가 연구 성과에 따라 가변적이며 매우 높다는 점이다. University of Washington Seattle의 L. R. Dalton은 500 pm/V에서 1,000 pm/V 사이의 전기광학계수를 갖는 고분자 재료 개발이 이론적으로 가능하다고 주장한다. 전기광학 및 비선형광학성이 높고 그 특성이 열적, 광화학적으로 안정한 재료의 개발이 이루어진다면 광변조기 시장은 물론 타 분야로의 응용도 가능하다. Georgia Tech.의 S. R. Marder는⁴⁴ “Organic nonlinear optical materials: where we have been and where going” 이라는 논문에서 의학 및 보안 분야의 이미지에 사용되는 테라헤르쯔 발생기,^{45,46} 3차 비선형을 이용한 전광 신호시스템, 이미징, 센싱, 티슈엔지니어링을 포함하는 의생화학 등을 비선형광학 고분자의 미래 응용분야로 꼽고 있다. 앞으로 전기 및 비선형 고분자 광학 재료가 이러한 미래 연구 분야로의 응용을 넘어 상용화 제품으로 가장 경쟁력 있는 재료로 자리 잡았으면 한다. 국내에서도 끊임없는 연구와 함께 전기광학 고분자 분야의 활성화를 기대해 본다.

참고문헌

1. J. J. Kim, *Polym. Sci. & Tech.*, **5**, 447 (1994).
2. K. H. Park and N. J. Kim, *Polym. Sci. & Tech.*, **7**, 667 (1996).
3. K. S. Lee and K. S. Kim, *Polym. Sci. & Tech.*, **7**, 679 (1996).
4. S. G. Han, H. J. Lee, H. C. Oh, and Y. H. Won, *Polym. Sci. & Tech.*, **8**, 326 (1997).
5. M. H. Lee, Y. H. Min, and J. Y. Do, *Polym. Sci. & Tech.*, **11**, 178 (2000).
6. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1538 (1992).
7. M. Ahlheim, M. Barzoukas, P. V. Bedworth, J. Y. Hu, S. R. Marder, J. W. Perry, C. M. Stahelin, and B. Zysset, *Science*, **271**, 335 (1996).
8. C. Zhang, A. S. Ren, F. Wang, J. Zhu, and L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **11**, 1966 (1999).

9. Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson, and W. H. Steier, *Science*, **288**, 119 (2000).
10. C. Zhang, C. Wang, J. Yang, L. R. Dalton, G. Sun, H. Zhang, and W. H. Steier, *Macromolecules*, **34**, 235 (2001).
11. S. Liu, M. A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S.-H. Jang, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **15**, 603 (2003).
12. D. Huang, S. Condon, H. W. Guan, S. Cong, N. Wolf, D. Tolstedt, E. Johnson, A. Nishimoto, R. Dinu, T. Londergan, D. Jin, and T. Parker, *PMSE Preprints*, **91**, 271 (2004).
13. B. H. Robinson and L. R. Dalton, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4785 (2000).
14. X. M. Wu, J. Y. Wu, Y. Q. Liu, and A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 472 (1999).
15. H. Ma, B. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton, and A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 472 (2001).
16. P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, S. K. Lee, G. McGrew, S. K. Lee, D. H. Choi, and L. R. Dalton, *Chem. Mater.*, **18**, 344 (2006).
17. H. Ma, S. Liu, J. Luo, S. Suresh, L. Liu, S. H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L. R. dalton, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 565 (2002).
18. J. Luo, M. Haller, H. Ma, S. Liu, T.-D. Kim, Y. Tian, B. Chen, S.-H. Jang, L. R. Dalton, and A. K.-Y. Jen, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8523 (2004).
19. S. K. Yesodha, C. K. S. Pillai, and N. Tsutsumi, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 45 (2004).
20. G. A. Lindsay, "Second-Order Nonlinear Optical Polymers: An Overview", *ACS Symp. Ser.* **60**, G. A. Lindsay and K. D. Singer eds., ACS, ch. 1, 1995.
21. M.-H. Lee, Y. H. Min, J. J. Ju, J. Y. Do, and S. K. Park, *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, **7**, 812 (2001).
22. T. Ushiwata, E. Okamoto, K. Komatsu, T. Kaino, and A. K.-Y. Jen, *Opt. Mater.*, **21**, 61 (2002).
23. K. H. Park, J. T. Lim, S. Song, Y. S. Lee, C. J. Lee, and N. Kim, *React. Funct. Polym.*, **40**, 177 (1999).
24. Y. Shi, W. H. Steier, M. Chen, L. Yu, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2577 (1992).
25. S. K. Park, J. Y. Do, J. J. Ju, S. Park, M.-S. Kim, and M.-H. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 772 (2003).
26. Y. W. Kim, J. I. Jin, M. Y. Jin, K.-Y. Choi, J.-J. Kim, and T. Zyung, *Polymer*, **38**, 2269 (1997).
27. S. K. Park, J. Y. Do, J. J. Ju, S. Park, M.-S. Kim, and M.-H. Lee, *React. Funct. Polym.*, **66**, 974 (2006).
28. H. Ma, A. K.-Y. Jen, J. Y. Wu, X. M. Wu, S. Liu, C. F. Shu, L. R. Dalton, S. R. Marder, and S. Thayumanavan, *Chem. Mater.*, **11**, 2218 (1999).
29. H. Ma, X. J. Wang, X. M. Wu, S. Liu, and A. K.-Y. Jen, *Macromolecules*, **31**, 4049 (1998).
30. J. Y. Do, S. K. Park, J. J. Ju, S. Park, and M.-H. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 410 (2003).
31. W. N. Leng, Y. M. Zhou, Q. H. Xu, and J. Z. Liu, *Polymer*, **42**, 7749 (2001).
32. T.-D. Kim, J. Luo, Y. Tian, J.-W. Ka, N. M. Tucker, M. Haller, J.-W. Kang, and A. K.-Y. Jen, *Macromolecules*, **39**, 1676 (2006).
33. T.-D. Kim, J. Luo, J.-W. Ka, S. Hau, Y. Tian, Z. Shi, N. M. Tucker, S.-H. Jang, J.-W. Kang, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.*, **18**, 3038 (2006).
34. S. Park, J. J. Ju, J. Y. Do, S. K. Park, and M.-H. Lee, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, **16**, 93 (2004).
35. J. G. Grote and J. P. Drummond, *SPIE Proc.*, **3631**, 86 (1999).
36. J. G. Grote, J. S. Zetts, R. L. Nelson, F. K. Hopkins, C. Zhang, L. R. Dalton, and W. H. Steier, *SPIE Proc.*, **4114**, 101 (2000).
37. J. P. Drummond, S. J. Clarson, J. S. Zetts, F. K. Hopkins, and S. Caracci, *J. Appl. Phys. Lett.*, **74**, 368 (1999).
38. A. A. Davis, P. P. Yaney, J. G. Grote, D. E. Diggs, R. L. Nelson, J. S. Zetts, and F. K. Hopkins, *SPIE Proc.*, **4788**, 35 (2002).
39. M. Lee, H. E. Katz, C. Erben, D. M. Gill, P. Gopalan, J. D. Heber, and D. J. McGee, *Science*, **298**, 1401 (2002).
40. www.oki.com.
41. www.fujitsu.com.
42. www.lumera.com.
43. G. T. Pakoczi, Y. Huang, A. Yariv, J. Luo, and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1662 (2004).
44. S. R. Marder, *Chem. Commun.*, 131 (2006).
45. A. M. Sinyukov, M. R. Leahy, L. M. Hayden, M. Haller, J. Luo, A. K.-Y. Jen, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5827 (2004).
46. X. Zheng, A. M. Sinyukov, and L. M. Hayden, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 081115 (2005).