

측색결합 폴리머 필름의 전기광학 특성 측정

김광택 · 이소영 · 이남권 · 송재원

경북대학교 전자전기공학부

박이순 · 금창대

경북대학교 고분자공학과

(1998년 4월 8일 받음, 1998년 7월 21일 수정본 받음)

전기광학 폴리머(electro-optic polymer)의 다양한 전기광학 특성을 동시에 측정하기 위한 실험장치와 기법을 제안하였다. 제안된 실험장치를 이용하여 폴링(poling)전 측색(side-chain)결합형 전기광학 폴리머 필름에 강한 dc 및 ac 전기장을 인가 시 발생하는 전기광학 효과와 복굴절을 관측하였다. 다양한 폴링조건에 따른 전기광학 계수의 의존성을 실시간으로 측정하였다. 폴링후의 폴리머 필름의 열적 안정성을 평가하기 위하여 전기광학 효과의 이완현상을 측정하여 잘 알려진 전기광학 폴리머와 특성을 비교하였다. 이 실험장치는 실험과정과 시간을 줄일 수 있다.

I. 서 론

전기광학 효과를 지닌 기능성 폴리머는 집적광학 소자의 도파로 물질로 응용시 재료의 가격이 저렴하고 제작과정이 간단하여 대량생산에 유리하고, 광파와 마이크로파간의 속도 차이가 작아 쉽게 초고속 변조가 달성될 수 있는 등 많은 장점 때문에 재료의 특성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다. 지금까지 알려진 전기광학 폴리머는 PMMA나 폴리이미드(polyimide) 등의 주축폴리머에 비선형 광학특성을 지닌 색소를 다양한 형태로 합성하여 얻어지는 재료로서 손님/주인(guest/host)형, 측색(side-chain)형, 상호연결(cross-link)형, 주쇄(main-chain)형 등이 알려져 있다.^[1] 이러한 전기광학 폴리머를 이용한 광변조기,^[2] 다층구조 광소자,^[3] 편광조절기^[4] 등의 연구 결과가 보고된 바 있다. 전기광학 폴리머에 포켈(pockels) 효과를 부여하기 위해선 폴링(poling) 과정이 필요하다. 일반적으로 폴링은 유리전이온도 부근에서 폴리머에 강한 dc 전기장을 인가하여 불규칙하게 배열된 비선형 쌍극자들을 특정방향으로 재배열 시킨후 동결시키는 방법을 많이 이용한다. 이때 전기광학 폴리머는 광학적 단축매질로 변하게 된다. 폴링으로 형성된 전기광학 효과의 크기는 폴링전기장의 세기나 폴링온도 등에 따라 달라진다. 또한 폴링후의 폴리머 필름은 열역학적으로 평형상태가 아니기 때문에 시간이 경과함에 따라 폴링효과가 줄어든다. 따라서 광소자에 이용될 전기광학 폴리머의 특성을 측정하는 것은 소자개발에 앞서 수행해야 할 매우 중요한 과정이다. 지금까지는 전기광학 폴리머의 특성과 관계되는 변수들 즉 전기광학 계수, 복굴절, 전기광학 효과의 이완 등을 서로 다른 실험 장치를 이용하여 측정했기 때문에 이들 모두를 측정하기 위해서는 많은 실험과정과 시간이 소요된다.^[5,6]

우선 전기광학 계수를 측정시 초기에는 폴링을 수행한 전기광학 폴리머 필름을 이용하여 주로 측정하였다. 그러나 이

러한 측정방법은 폴링 전기장의 세기나 폴링온도 등에 따른 전기광학 계수의 변화를 측정하기 위해서는 폴리머 필름의 가열시간과 냉각시간을 포함해 1시간 이상 요구되는 폴링과정이 반복적으로 수행되어야 한다. 최근에 폴링과 동시에 전기광학 효과를 측정하는 방법으로 F. Michelotti^[7] 등이 제안한 폴리머 필름의 온도를 제어하면서 폴링을 위한 dc와 전기광학 계수 측정을 위한 ac를 10초씩 교대로 폴리머 필름에 인가하는 방법과 S. Aramaki^[8] 등이 제안한 폴링을 위한 dc와 전기광학 효과 관측을 위한 ac를 동시에 폴리머 필름에 인가하는 방법이 발표되었다. 이들 방법은 전기광학 효과의 생성과 소멸과정을 실시간으로 관측하기에는 매우 유용한 방법이다. 하지만 전자의 경우는 연속적인 dc 전기장에 의한 폴링보다 전기광학 효과가 작고 후자의 경우 dc 유기 전기광학 효과(dc induced electro-optic effect)^[9] 때문에 dc를 제거했을 때와 전기광학 계수의 크기가 다르다.

따라서 본 논문에서는 폴링과 동시에 더 정확한 전기광학 계수를 측정할 수 있는 실험장치와 기법을 제안하였다. 실험장치는 기본적으로 C. C. Tang^[6] 이 제안한 전기광학 계수를 측정하기 위한 광학계와 더불어 폴링과 전기광학 계수 측정을 동시에 수행할 수 있도록 온도제어 기능과 다양한 형태의 전기신호를 폴리머 필름에 인가할 수 있는 회로를 추가하였다. 이 실험장치로 폴링이 정상상태에 도달했을 때 dc 전기장을 제거하고 곧바로 ac를 수 초동안 인가하는 방법으로 전기광학 계수를 측정하였다. 또한 이 실험장치로 전기광학 폴리머에 전기장을 인가시 발생하는 복굴절을 추정할 수 있는 측정기법을 소개하였다. 일반적으로 복굴절 특성은 프리즘 결합장치를 많이 이용한다. 이 장치를 이용하면 폴링조건을 변화시키면서 전기광학 계수를 측정시 폴링후 전기광학 계수를 측정하는 방법보다 실험시간과 실험과정을 줄일 수 있다. 실험에 사용하기 위하여 DR1(disperse-red1)색소를 이용하여 측색(side-chain)결합형 전기광학 폴리머를 합성하였다. 제안된

실험장치를 이용하여 폴리머의 전기광학 특성을 파악하기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다.

첫째, 폴링을 하기전 전기광학 폴리머의 전기광학 효과의 존재 유무를 파악하였다. 폴링을 하기전의 폴리머는 중앙 대칭적 구조 때문에 선형 전기광학 효과는 존재하지 않는다. 그러나 강한 dc 전기장하에 놓이면 색소가 가지는 비선형 쌍극자(nonlinear dipoles)의 변형으로 인하여 전기광학 효과가 나타난다. 이 효과를 "dc 유기 전기광학 효과"라 한다. 이 효과는 전기장이 제거되면 즉시 사라지며 온도와는 무관한 것으로 알려져 있다. 폴링전의 폴리머 필름에 인가한 dc 전기장으로 형성된 dc 유기 전기광학 효과와 복굴절을 전기장의 세기를 변화시키면서 측정하였다. 한편 폴링하지 않은 폴리머 필름에 강한 ac 전압을 인가하면 굴절률의 변화는 전기신호의 두배의 주파수가 됨을 확인하였다.

둘째, 폴링온도를 일정하게 설정하고 폴링 전기장을 일정한 간격으로 증가시키면서 전기광학 계수의 변화과정을 측정하였다. 또한 폴링 전기장을 일정하게 놓고 폴링온도를 서서히 증가시키면서 전기광학 계수의 변화과정을 측정하였다. 이러한 실험으로 최적의 폴링조건을 찾을 수 있다.

셋째, 폴링후 폴리머 필름의 열적 안정성을 검토하기 위하여 전기광학 효과의 이완과정을 실온에서 유리전이 온도이상까지 서서히 증가시키면서 측정하였다. 이 측정결과를 이미 알려진 전기광학 폴리머의 열적 안정성과 비교검토하였다.

II. 전기광학 효과 및 복굴절 측정원리

그림 1의 광학계에서 폴링으로 영구적인 복굴절성이 이미 존재하는 폴리머 필름에 변조전기신호를 인가하면 전기광학 효과에 의해 굴절률이 변하며, 전기광학 계수는 다음과 같다.

^[10] 이때 폴링후 복굴절은 매우 작고, $r_{33}/r_{13}=3$ 으로 가정되었다.

$$r_{33} = \frac{3\lambda_m}{4\pi V_m I_c} \frac{(n^2 - \sin^2\theta)^{3/2}}{n^2 \sin^2\theta} \quad (1)$$

여기서, r_{33} 는 전기광학 계수, λ 는 광원의 파장, V_m 는 인가된 구동전압의 진폭, θ 는 빛의 진행방향과 시료표면이 이루는 각, I_m 은 변조된 레이저빛의 교류성분, I_c 는 레이저빛의 dc 성분을 의미한다.

본 논문에서는 그림 1과 같은 광학계로 폴링후 전기광학 계수 측정뿐만 아니라, 폴링하기전 강한 dc 전기장하에 있는 폴리머필름의 전기광학 계수와 복굴절을 측정할 수 있는 기법을 제안하였다. 폴리머 필름 양쪽에 두 개의 전극이 형성되어 있으며 레이저빔은 ITO(indium tin oxide) 전극에서는 반사없이 통과하며 금(gold) 전극에서는 완전히 반사가 된다고 가정하였다. 레이저빔의 수평성분(p파)과 수직성분(s파)의 세기가 동일하도록 편광기(polarizer)를 조정한다. 폴링전 전기광학 폴리머 필름은 등방성 물질이며, 중앙대칭적 분자구조를 지니기 때문에 2차 비선형광학 효과는 나타나지 않는다. 그러나 전극양단에 dc 전압을 인가하면 dc 유기 전기광학 효과가 발생하며 광학적 양단축(positive uniaxial) 구조의 굴절률 타원체로 바뀐다. 이때 p파와 s파의 굴절률이 다른 크기로 바뀌게

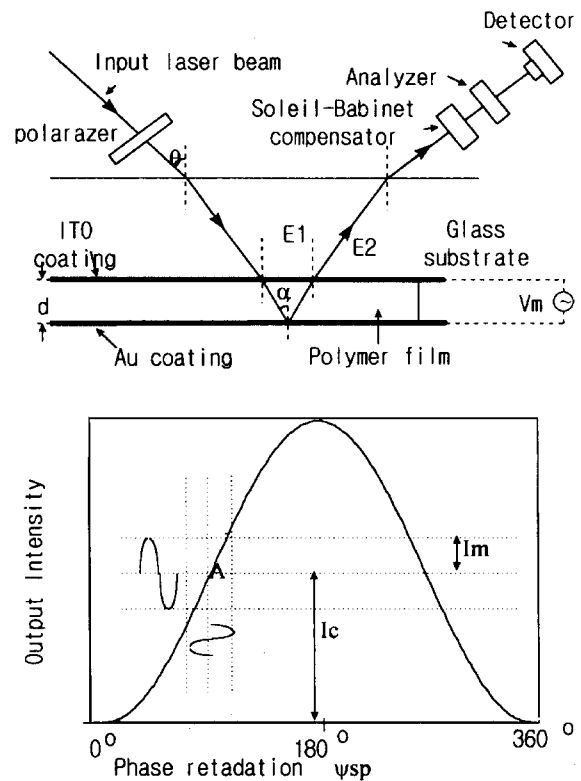


그림 1. 반사기법을 이용한 전기광학 효과를 측정하기 위한 광학장치 동작원리.

되며 p파와 s파 사이의 위상지연($\delta\Psi_{sp}$)을 발생시킨다. 전압을 제거하면 즉시 원래 상태로 돌아간다. 솔레일 바비넷 보상기(soleil-babinet compensator)는 위상을 제어하는 광학소자로서 전기장을 인가하기전 p파와 s파 사이의 위상차를 90° 가 되도록 설정하면 레이저 빔이 보상기를 통과한 후 원형편파로 바뀌게 된다. 만약 폴리머 필름에 전기장이 인가되면 복굴절에 의해 위상지연이 추가되어 원형편파에서 타원편파로 약간 바뀌게 된다. 이러한 편파상태의 변조를 빛의 세기변조로 바꾸기 위하여 분석기(analyzer)가 사용된다. 여기서 분석기로 편광기가 사용된다. 변조신호에 의해서 유기되는 위상지연이 미소할 경우 선형적인 빛의 세기변화로 관측된다.

그림 1에서 선형 동작점 A에서는 전기장에 의한 p파와 s파 사이에 위상지연($\delta\Psi_{sp}$)과 빛의 세기 변조와의 관계는 다음과 같이 주어진다.

$$I_m / I_c = \delta\Psi_{sp} \quad (2)$$

한편 G. Khanarian 등이 유도한 식에 의하면 폴리머필름이 복굴절 특성을 가질 때 일으키는 p파와 s파 사이의 위상지연($\delta\Psi_{sp}$)은 급수형태로 표현된다.^[11]

$$\delta\Psi_{sp} = \frac{4\pi d}{\lambda} \left[\frac{x \sin^2\theta}{2(n_o^2 - \sin^2\theta)^{3/2}} - \frac{x^2 \sin^4\theta}{8(n_o^2 - \sin^2\theta)^{3/2}} + \dots \right] \quad (3)$$

여기서 $x=(n_e^2 - n_o^2)/n_e^2$ 이며, d는 폴리머 필름의 두께, n_e 는 비정상파 굴절률(extraordinary refractive index), n_o 는 정상파 굴절률(ordinary refractive index)을 각각 의미한다. 식(3)의 오른쪽

쪽 2차 교정항이 1차항에 비해서 매우 작으므로 2차 교정항을 무시하면 x 값을 구할 수 있다. 전기광학 폴리머를 둘러싼 평행한 두 전극 사이에 dc 전기장을 인가하면 비정상과 굴절률의 증가분은 정상과 굴절률 감소분의 두배가 된다는 이론적 분석^[12]과 실험적 검증^[13]이 보고된 바 있다. 이들 이론에 의하면 폴리머의 복굴절은 아래와 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} n_e &= n + 2\Delta n, \\ n_o &= n - \Delta n \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 n 은 전기장을 인가하기전의 굴절률이다. 식(4)로부터 정상파와 비정상파의 굴절률 차이는 $3\Delta n$ 된다. χ 값과 식(4)를 조합하면 $3\Delta n$ 은 아래식으로 주어진다.

$$3\Delta n = \frac{1}{2n} [(n^2 + 4n\Delta n + 4(\Delta n)^2)\chi - 3(\Delta n)^2] \quad (5)$$

식(5)에서 Δn 이 n 보다 매우 작다고 가정하면 회귀분석법으로 $3\Delta n$ 을 구할 수 있다. 이러한 과정으로 dc 전기장이 폴리머 필름에 인가시 일으키는 복굴절 특성을 측정할 수 있다.

III. 측정용 시료제작

본 논문에서 사용된 전기광학 폴리머의 분자구조는 그림 2와 같다. 이 전기광학 폴리머는 MSMA(α -methyl styrene maleic anhydride copolymer) matrix 폴리머에 비선형 광학 색소인 DR1이 에스테르 결합으로 도입된 구조이다. DR1 색소는 Sigma Aldrich사에서 구입했으며 물질합성은 본 논문에서 수행하였다. 편의상 MSMA-DC로 명명하였다. 이 전기광학 폴리머는 측쇄결합(side-chain)형으로 분류될 수 있다. 이 재료의 유리전이 온도는 DSC(differential scanning calorimeter)로 측정한 결과 180°C였다. 굴절률은 프리즘 결합법으로 측정한 결과 파장 6328Å에서 1.61로 나타났다.

먼저 분말 형태의 폴리머를 용매인 다이옥산(dioxane)에 20wt%로 녹인후 약 60°C에서 12시간 정도 교반시킨다. 폴리머가 용매에 잘 용해되지 않으면 코팅이 양호하지 못하다. 그

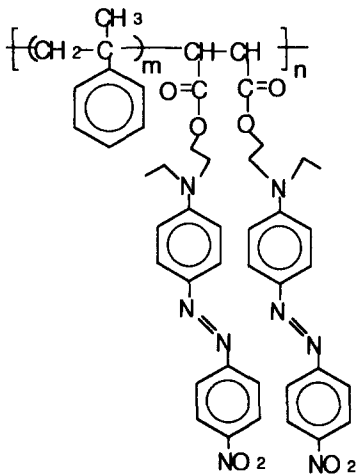


그림 2. 실험에 사용한 MSMA-DC 측쇄결합 전기광학 폴리머의 분자구조.

후 ITO(indium tin oxide)가 코팅된 유리기판 위에 스핀코팅 후 90°C에서 2시간 이상 건조하여 용매를 제거한다. 용매를 충분히 제거하지 않으면 폴링시 표면에 균열이 발생하기 쉽다. 코팅된 폴리머 필름의 두께는 약 1 μm 정도로 양호한 표면특성을 보였다. 그후 진공열증착으로 약 2000Å의 금을 증착시켜 측정용 샘플을 완성했다. 스핀코팅된 폴리머 필름의 표면이 양호하지 못하면 두 전극이 단락될 수 있다.

IV. 실험장치

전기광학 폴리머의 다양한 전기광학적 특성을 측정하기 위한 실험장치가 그림 3에 나타나 있다. 이 실험장치로 폴링전의 dc 전기장이 일으키는 전기광학 효과와 복굴절, 폴링하는 동안 전기광학 효과의 생성과정 및 폴링후의 전기광학 효과의 이완특성까지 측정할 수 있다. 그림 3에서 광원은 He-Ne 레이저를 이용하였고, 솔레일 바비넷 보상기 대신에 $\lambda/4$ 플레이트(plate)를 사용했다. 폴링시 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 제어가 가능한 온도조절기를 이용하여 금속상자내의 시료의 온도를 설정하였다. 레이저 빔이 지나가는 경로의 일부분만 공기중에 개방되도록 하였다. switch/bias tee회로는 필요에 따라 폴리머 필름에 dc와 ac를 각각 인가하거나, 이들을 더해서 인가할 수 있는 기능을 가지고 있다. 폴링시 원하는 온도로 폴리머 필름을 가열후 고전압 전원으로 전기장을 인가할 수 있다. 외부의 전기신호에 의해 변조된 광신호의 크기는 매우 작아서 오실로스코프 등으로는 측정하기 힘들기 때문에 Lock-in 증폭기를 사용하였다. 폴리머 필름이 두껍고, 레이저 출력이 매우 클 때는 강한 ac 전기장에 의해 변조된 광출력파형을 오실로스코프로 관측할 수 있었다.

V. 측쇄결합 폴리머의 전기광학 특성 측정 및 결과분석

5.1. 폴링전의 전기광학 특성 측정

폴링전의 폴리머는 중앙대칭적(centrosymmetric) 구조를 지니기 때문에 선형 전기광학 효과인 pockel 효과를 갖지 않

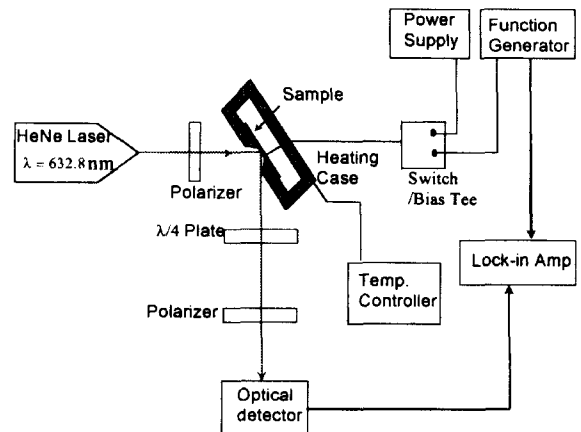


그림 3. 전기광학 폴리머의 특성을 측정하기 위한 실험장치.

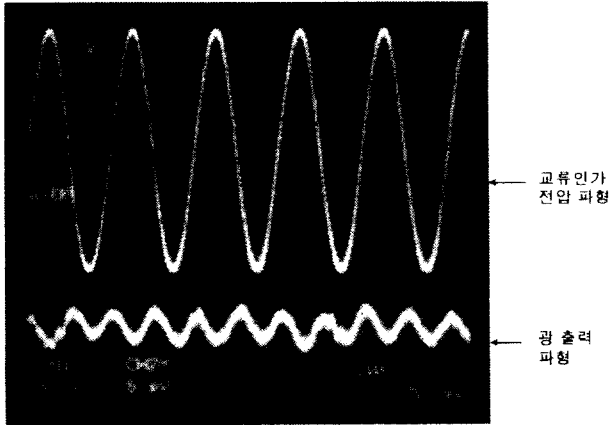


그림 4. 폴링전 폴리머 필름에 인가한 고전압 ac 파형과 변조 광출력파형.

만 실온에서도 폴리머필름의 전극양단에 강한 전기장을 인가하면 비선형 쌍극자의 변형에 의하여 굴절률 변화가 일어난다. 강한 ac 전기장을 인가하면 굴절률 변화는 인가된 전기장의 방향에 대칭적으로 변하기 때문에 그림 1과 같은 광학계에서 검출되는 변조광신호의 주파수는 인가한 ac 전기신호 주파수의 두배가 된다. 100V 이상의 ac 전압을 인가하여 변조된 광신호의 파형을 오실로스코프로 검출한 결과를 그림 4에서 보여준다. 변조된 광출력 성분은 dc 광출력 성분에 비해 매우 작기 때문에 ac 성분만 결합하여 오실로스코프에 나타내었다. 그림 4에서 위쪽 파형은 인가한 전압을 축소한 파형이며 아래 파형은 변조된 광출력 파형이다. 변조된 광출력의 주파수는 인가한 전압신호의 주파수보다 두배가 높은 것을 알 수 있다.

dc 전기장이 의한 복굴절과 전기광학 계수를 독립적 편파를 이용한 프리즘 결합법으로도 측정할 수 있지만 이 경우 측정용 시료를 제작하는 과정과 실험과정이 복잡하다는 단점이 있다.^[5,14] 여기서는 dc에 ac 변조신호를 더하여 폴리머 양단의 전극에 인가하여 dc 유기 전기광학 효과와 복굴절을 측정하였다. dc 성분은 전기광학 효과와 복굴절을 발생시키며, ac 성분은 전기광학 계수를 측정하기 위한 신호이다. 복굴절률($n_e - n_o$)을 측정하기 위해선 dc 전기장을 인가하기전과 인가후의 광출력의 세기변화를 측정해야한다. 이를 직접 측정하기 위해선 안정된 광원이 필요하다. dc를 빠른속도로 단속시켜 Lock-in 증폭기로 측정할 수도 있다. 식(1)과 식(5)를 이용하여 폴링전 폴리머 필름에 dc 전기장을 인가시 발생하는 전기광학 효과와 복굴절을 측정하였다.

그림 5는 폴리머 필름에 인가되는 dc 전기장의 세기에 따른 폴리머의 복굴절과 전기광학 계수를 측정된 결과이다. 여기서 복굴절은 비정상파와 정상파간의 굴절률 차이를 의미한다. 이 결과로부터 dc 전기장에 의해서 형성되는 복굴절과 전기광학 계수는 인가된 전기장의 세기에 각각 제곱과 선형비례관계에 있다는 사실을 알 수 있다. 이 결과는 프리즘 결합법으로 측정했던 전형적인 전기장 폴링시 형성되는 복굴절과 선형 전기광학 효과와 잘 일치한다.^[5,14]

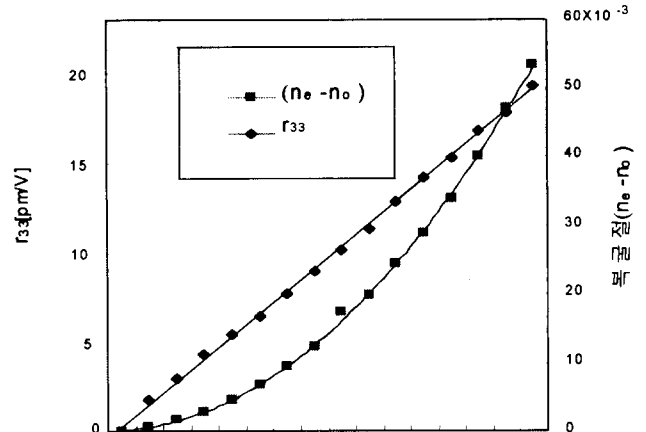
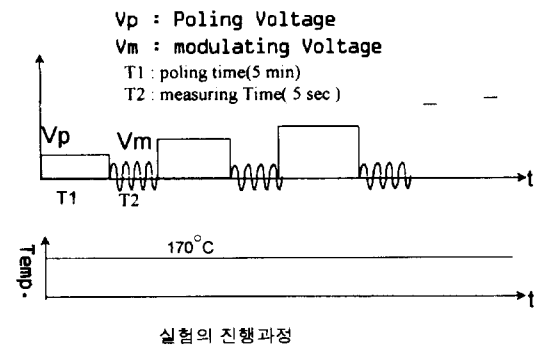


그림 5. 폴링전의 폴리머 필름의 dc 유기 전기광학 효과와 복굴절.

5.2. 폴링시 생성되는 선형 전기광학 효과의 실시간 측정

폴링이란 폴리머내에서 불규칙하게 배열된 비선형 쌍극자의 방향을 특정한 방향으로 정렬시키는 것을 의미한다. 폴링 후 전기광학 폴리머는 광학적 단축매질로 바뀌며 거의 영구적인 포켈효과가 유기된다. 최근에 F. Michelotti 등이 폴링을 위한 dc와 전기광학 계수 측정을 위한 ac를 10초씩 교대로 폴리머 필름에 인가하는 방법으로 전기광학 효과의 생성과 이완과정을 보고한바 있다.^[7] 그러나 이 방법은 ac 측정 주기동안의 이완효과로 연속적인 dc 폴링보다 전기광학 효과가 작으며, 최적의 펄스주기를 설정하는 것이 까다롭다.

본 실험에서는 폴링시 비선형 쌍극자의 정렬이 정상상태에



실험의 진행과정

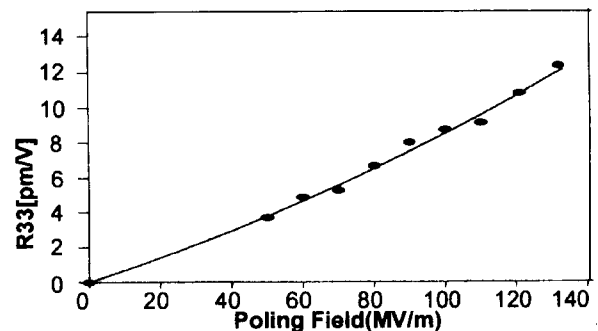


그림 6. 일정한 온도에서 폴링 전기장의 세기에 따른 전기광학 계수의 변화.

이르렀을 때 폴링전기장을 제거하고 ac를 수초동안 인가하여 전기광학 계수를 측정하는 방법을 이용하였다. 이러한 방법을 이용하면 실제 연속적인 dc 전기장을 이용해서 폴링을 수행한 후 실온에서 측정했을 때와 거의 일치하는 전기광학 계수를 측정할 수 있다. 먼저 폴링시 인가되는 전기장의 세기에 따른 전기광학 계수의 변화과정을 측정하였다. 이때 온도는 유리전이 온도보다 10°C정도 아래로 고정하고 일정한 폴링전압을 5분 인가한후 ac 변조신호를 인가하여 전기광학 계수를 측정한다. 폴링이 정상상태에 도달하는 시간은 유리전이 온도에 가까울수록 짧아진다. 그후 폴링전압을 단계별로 증가시키면서 전기광학 계수를 측정하였다. 그림 6은 이러한 실험을 수행하기 위해 인가되는 전기신호의 형태 및 폴리머의 온도상태 그리고 측정결과를 나타낸 것이다. 이 결과에서 이미 알려진 보고들과 같이 폴링전기장의 세기에 거의 선형적으로 전기광학 계수가 증가함을 볼 수 있다. 이때 실험과정에서 전기광학 효과를 가능한 빨리 측정하는 것이 더 정확한 결과를 얻을 수 있다. 왜냐하면 유리전이 온도부근에서는 폴링전기장을 제거하면 전기광학 효과의 이완이 진행되기 때문이다. Lock-in 증폭기로 미소하게 변조된 광신호의 측정에 필요한 시간은 레이저 광의 안정성에 따라 매우 유동적이며 5초 정도가 소요되었다.

다음은 폴링전기장의 세기를 일정하게 놓고 폴리머필름의 온도를 서서히 증가시키면서 실시간으로 전기광학 계수의 온도 의존성을 측정하였다. 그림 7은 폴링시 폴리머 필름의 온도에 따른 전기광학 계수를 측정하기 위해 인가되는 전기신호 및 온도의 상태와 실험결과를 나타낸 것이다. 폴링시 인가되는 전기장을 80 MV/m로 일정하게 유지시키면서 온도를 1°C/

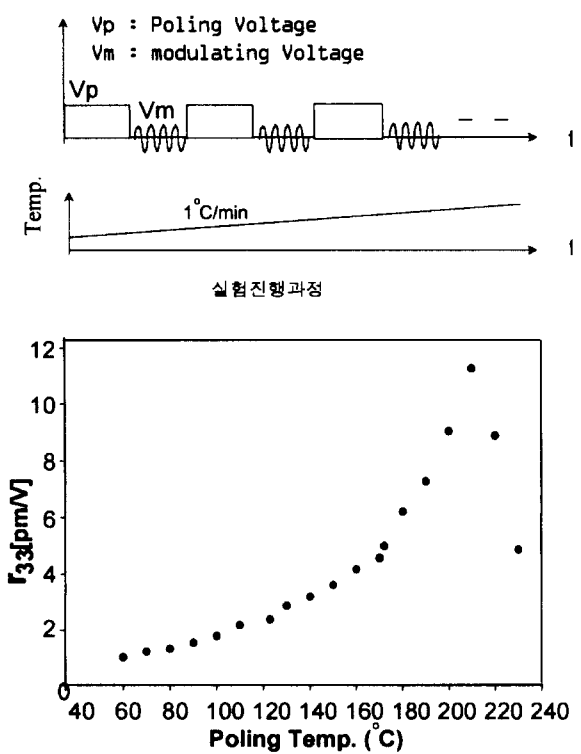


그림 7. 일정한 전기장하에서 폴링온도에 따른 전기광학 계수의 변화.

min 속도로 서서히 증가시켰다. 전기광학 효과는 5°C 간격으로 측정하였다. 일반적으로 폴링은 유리전이 온도 부근에서 실행하지만 이 실험의 결과로 볼 때 가장 높은 전기광학 계수는 유리전이 온도보다 약간 높은 온도에서 나타났다. 하지만 유리전이 온도보다 40°C 이상의 온도부터 전기광학 계수가 급격히 감소하였으며 이것은 강한 분자의 열운동이 비선형 쌍극자의 정렬을 방해하기 때문이라고 추정된다. 이러한 방법으로 하나의 측정용 시료를 이용하여 5분마다 폴링조건을 달리 하면서 전기광학 계수 측정가능 하기 때문에 폴링을 따로 수행한 후 전기광학 계수를 측정하는 방법보다 최적의 폴링조건을 찾는 데 필요한 실험시간과 실험과정을 줄일 수 있다. 일반적으로 한번의 폴링과정에 필요한 시간은 시료를 가열하는 시간과 냉각하는 시간을 포함해 1시간 이상 요구된다.

5.3. 전기광학 효과의 이완특성

폴링후 폴리머 필름은 비선형 쌍극자의 배열로 열역학적 평형상태가 아니기 때문에 원래의 평형상태로 돌아가려는 경향을 지니게 된다. 그래서 폴링후 시간이 경과됨에 따라 비선형 쌍극자의 배열이 이완되고 전기광학 효과의 감소를 초래하게 된다. 그러나 이완현상을 실온에서 관측하기 위해서는 매우 긴 시간이 요구된다. 따라서 비교적 짧은 시간내에 상대적인 열 안정성을 파악하기 위하여 온도를 3°C/min 속도로 증가시키면서 전기광학 계수의 변화를 관측하는 방법을 이용하였다. 이와같은 방법으로 열적특성이 알려진 손님/주인계형 PMMA/DR1, 폴리이미드와 DR1 색소로 구성된 손님/주인계형 DR1/2200,^[15] 그리고 Styrene-maleic anhydride copolymer에 DR1색소를 측색결합한 AM3-0095.11^[16]등과 특성을 비교하였다.

본 실험에 사용한 전기광학 폴리머 MSDA-DC의 유리전이 온도는 DSC(differential scanning calorimeter)로 측정한 결과 180°C였다. PMMA/DR1, AM3-0095.11의 유리전이 온도는 각각 80°C, 140°C로 보고되었다. 이들 전기광학 폴리머 물질의 색소로 DR1이 모두 이용된 공통점을 가지고 있다. 그림 8의 결과에서 손님/주인계형 DR1/2200는 주인폴리머로 사용된 폴리이미드의 유리전이 온도가 300°C이상 되기 때문에 앞서 발표된 세 물질중 열적 안정성은 가장 우수했다. 본 논문에서 사용한 MSMA-DC 전기광학 폴리머의 열적 안정성은 DR1/

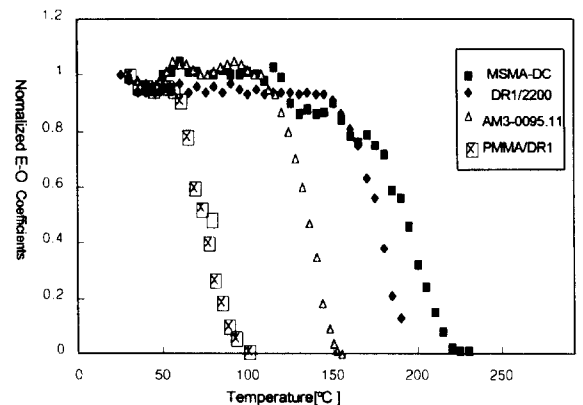


그림 8. 전기광학 폴리머 재료의 열적 안정성 비교, 3°C/min 속도로 온도를 증가시켰을 때 전기광학 계수의 변화.

2200 물질과 견줄 수가 있었다. 한편 앞에서 언급된 손님/주 인계형 폴리머는 색소의 밀도가 낮기 때문에 전기광학 계수의 크기가 측쇄형 물질보다 작게 보고되었다. PMMA/DR1의 전기광학 계수(r_{33})는 90 MV/m로 폴링시 2.6 pm/V 그리고 DR1/2200의 전기광학 계수(r_{13})는 2 pm/V로 각각 보고되었다. 측쇄결합형인 AM3-0095.11의 전기광학 계수(r_{33})는 100 MV/m의 전기장으로 폴링시 18 pm/V로 보고되었고, 본 논문에서 사용한 MSMA-DC 전기광학 폴리머는 100MV/m의 전기장으로 폴링시 r_{33} 값은 9 pm/V 부근이었다.

VI. 결 론

본 논문에서는 전기광학 폴리머의 다양한 특성을 동시에 측정이 가능한 측정장치와 기법을 제시하였다. 폴링과 전기광학 계수 측정을 동시에 수행할 수 있기 때문에 하나의 측정용 시료를 가지고 여러 가지 폴링조건을 달리하면서 실험이 가능하다. 이 장치는 기존의 전기광학 계수를 측정하기 위해 이용되었던 광학계에 폴링기능을 추가한 것이다. 이 측정장치로 측쇄결합형 전기광학 폴리머의 특성을 측정하였다. 폴링하기 전의 폴리머 필름은 강한 ac 전기장에 의해 굴절률이 변화했으며 인가한 전기신호의 두배의 주파수로 변조됨이 확인되었다. 그리고 비선형 쌍극자의 배열이 실온에서도 dc 전기장에 의해서 일어남을 확인할 수 있었다. 실험결과 dc 전기장에 의해 유기된 전기광학 효과는 전기장의 세기에 선형적으로 증가했고, 복굴절은 전기장의 제곱에 비례하였다. 이는 전형적인 전기장 폴링효과와 일치하는 것이다. 폴링과정에서 형성되는 전기광학 효과의 동적 변화과정을 관측하기 위해 폴링과정에서 수초내에 전기광학 계수를 관측하는 방법을 이용하였다. 이 방법을 이용하여 온도와 인가되는 전기장의 세기에 따른 전기광학 계수 의존성을 측정하였다. 폴링후 폴리머필름의 온도를 서서히 증가시켜 전기광학 효과의 이완과정을 측정하여 열적 안정성을 기존에 알려진 전기광학 폴리머와 비교 검토하였다. 제안된 실험장치와 기법은 전기광학 폴

리머의 다양한 특성을 측정하는데 편리하게 이용될 수 있다.

참고문헌

- [1] 김장주, 고분자과학과 기술, **5**, 447 (1994).
- [2] W. Wang, IEEE Photon. Tech. Lett., **7**, 638 (1995).
- [3] T. A. Tumolillo, and P.R. Ashley, appl. phys. Lett., **62**, 3068 (1993).
- [4] M. C. Oh, S. S. Lee S. Y. Shin, and J. J. Kim, Appl. Phys. Lett., **67**, 1821 (1995).
- [5] S. Herminghaus, Barton A. Smith, and J. V. Swalen, J. Opt. Soc. Am. B, **8**, 2311 (1991).
- [6] C. C. Teng and H. T. Man, Appl. Phys. Lett., **56**, 1734 (1990).
- [7] F. Michelotti E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, and J. Zyss, Appl. Phys. Lett., **67**, 2765 (1995).
- [8] S. Aramaki, Y. Okamoto and T. Murayama, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 5757 (1994).
- [9] Lawrence A. Hornak, *Polymers for Lightwave and Intergrated Optics* (Marcel Dekker, INC, pp. 385-386 (1992)
- [10] S. H. Han and J. W. Wu, J. Opt. Soc. Am. B, **14**, 1131 (1997).
- [11] G. Khanarian, J. Jounik, D. Allen, S. F. Shu, C. Walton, H. Goldberg, and J. B. Stamatoff, J. Opt. Soc. Am. B, **13**, 1927 (1996).
- [12] J. W. Wu, J. Opt. Soc. Am. B, **8**, 142 (1991).
- [13] C. C. Tang, M. A. Mortazavi, and G. K. Boudoughian, Appl. Phys. Lett., **66**, 667 (1995).
- [14] Winfried H. G. Horsthuis and Gijs J. M. Krijnen, Appl. Phys. Lett., **55**, 616 (1989).
- [15] K. M. White and E. M. Cross, J. Appl. phys., **77**, 833 (1995).
- [16] J. F. Vally, J. W. Wu, S. Ermer, M. Stiller, E. S. Binkley, J. T. Kenner, Appl. Phys. Lett., **60**, 160 (1992).

The electro-optic properties measurement of the side-chain polymer film

Kwang Taek Kim, So Young Lee, Nam Gwon Lee and Jae Won Song
School of Electronic and Electric, Kyungpook National University, Taegu 702-701

Lee Soon Park and Chang Dae Keum
Department of Polymer Science, Kyungpook National University

(Received April 8, 1998, Revised manuscript received July 21, 1998)

We proposed an *in situ* measurement set-up and technique to measure the various electro-optic(E-O) properties of the E-O polymer. Using the proposed measurement set-up, the electro-optic effect and birefringence of unpoled side-chain E-O polymer induced by the strong dc and ac electric field were observed. The dependence of the E-O coefficients on the various poling conditions were measured with real time. To evaluate the thermal stability of the poled polymer the relaxation of the E-O effect was measured and the result was compared with well known polymer materials. The proposed measurement reduces the number of experimental steps and saves measurement time