

유기 비선형 광학 재료

박기홍¹ · 이철주[†] · 김낙중¹

1. 서 론

최근 광통신을 이용하여 보다 많은 정보를 신속하게 전송할 수 있는 시대가 왔다. 광정보 처리 시스템을 구현하는데 핵심 요소 중의 하나인 광신호 처리 소자가 바로 비선형 광학 특성을 이용한 것이다. 현재의 광신호 처리 소자에 사용되는 비선형 광학 재료는 거의 무기 결정이 차지하고 있다. 그러나 그 결정 제조의 어려움으로 인하여 가격이 매우 비싼게 큰 단점이다. 앞으로 각 가정에 광통신망이 구축되는 21세기에는 광처리 소자의 막대한 수요가 예측된다. 이에 따라 보다 저가격으로 제조할 수 있는 광소자 재료로서 유기 비선형 광학 재료가 주목받고 있다.

유기 비선형 광학 분자의 구조는 염료 및 색소의 구조와 매우 흡사하여 섬유 관계자에게는 친숙한 화학 구조를 가지고 있다. 유기 비선형 광학 재료에는 유기 결정, 액정, 단분자막, 고분자, 유기-무기 복합 재료 등이 있지만 본고에서는 유기 결정과 고분자에 대해서만 언급하기로 한다. 이 중 비선형 광학 특성 유기 고분자는 광도파로(waveguide)의 제조도 비교적 간단하고, 무기 결정보다 소자의 다층화 및 집적화에도 유리한 장점을 가지고 있다. 특히 유기 고분자 재료는 무기 재료에 비하여 유전 상수가 상대적으로 작아서 고속 광변조기를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 최근 미국의 USC에서 고분자를 이용하여 110 GHz 이상의 광변조기가 시연되었고, 반파장 구동 전압도 3 V 이하로 낮아지면서 더욱 전망이 밝아지고 있다.

유기 비선형 광학 재료에 대해서는 국외에 많

은 저서와 논문이 출간되어 있고[1-5], 국내학술지에서도 재료와 소자에 대한 총설 및 특집이 나와 있으니 참고하길 바란다[6-8].

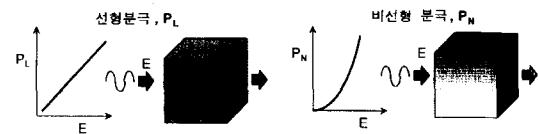
2. 비선형 광학

2.1. 비선형 광학 특성과 응용

어떤 광학 재료에 광이 입사하면 그 전장(electric field) E 에 비례하는 분극(polarization) P 가 발생하게 된다($P = \chi^{(1)}E$). 이러한 재료를 선형 광학 재료라고 한다. 그러나 비선형 광학 재료에서는 그 비례 관계가 성립되지 않고 전장의 증가에 따라 P 가 비선형성을 갖게 된다. 이 경우의 P 와 E 의 관계는 다음 (1)식으로 표기할 수 있다.

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (1)$$

여기에서 $\chi^{(1)}$ 은 선형감수율, $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 은 각각 2차 및 3차 비선형 감수율이다.



한편 재료를 구성하는 분자 1개를 생각하면, 전장 E 가 가해질 때 유기되는 미시적 분자 분극 p 도 거시적인 재료와 마찬가지로 선형적으로 비례하나 이 역시 강한 전장하에서는 2, 3차항을 무시할 수 없게 되어 다음 (2)식으로 표기된다.

$$p = p_0 + \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (2)$$

Organic Nonlinear Optical Materials / Ki Hong Park¹, Chul Joo Lee[†], and Nakjoong Kim¹

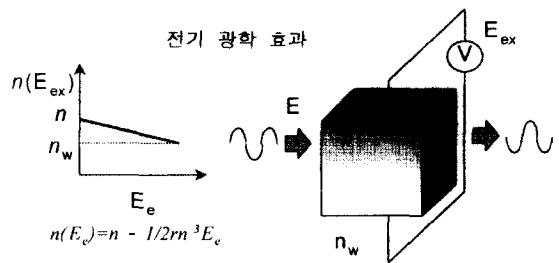
¹한국과학기술연구원 정보재료·소자연구센터 책임연구원, (136-130) 서울 성북구 하월곡동 39-1, Phone: 02) 958-5353, Fax: 02) 958-5309, e-mail: chjlee@kist.re.kr

[†]한국과학기술연구원

여기에서 p_0 는 영구 쌍극자, α, β, γ 는 각각 1차, 2차, 3차의 분자 분극률이다. 2차 이상의 비선형 분극률을 분자 초분극률(hyperpolarizability)이라고 하여 β, γ 는 각각 1차 및 2차 분자 초분극률이라고도 한다.

(1)과 (2)식에서 알 수 있듯이 2차 비선형 광학 특성을 효과적으로 이용하기 위하여는 β 가 큰 분자로 이루어진 $\chi^{(2)}$ 의 값이 큰 물질이 유리하다. 그러면 어떠한 재료가 과연 2차 비선형 광학 특성을 갖게 되는가 하면 비점대칭성(non-centrosymmetry)을 가져야 한다. 즉 2차 비선형 광학 재료의 분자 설계는 분극의 전체 쌍극자 벡터가 어느 한 방향을 향하고 있는 중심 비대칭인 물질을 제조하는 것이다.

$\chi^{(2)}$ 의 값이 큰 2차 비선형 광학 재료는 과연 어떤 특성을 가지고 있는가? 이러한 2차 비선형 광학 효과를 이용하여 제 2 고조파 발생(2nd harmonic generation; SHG) 재료를 만들 수 있다. 즉 각주파수 ω 를 갖는 레이저를 2차 비선형 광학 재료에 입사시키면, E^2 항에 의한 입사시킨 빛의 2배 주파수(2ω)를 갖는 레이저가 출력되는 재료이다. 이러한 2배 주파수 재료는 광학 측정 및 광기록용 레이저 등과 같은 광학 응용면에서 주목을 받았다. 최근 단파장의 반도체 레이저가 속속 개발되면서 2차 비선형 광학 재료의 중요성은 점점 전기 광학 재료로 초점이 이동하게 되었다. 2차 비선형 광학 효과중에는 선형 전기 광학(Pockels) 효과가 있다. 전기 광학 효과는 레이저와 같은 빛이 비선형 광학 재료를 투과할 때, 이 재료에 전장을 가하면 재료의 굴절률의 변화를 초래하는 효과이다. 즉 빛의 진행 속도의 감소를 유발시키는 효과이다. 이 효과는 빛을 전기적 신호로 on/off 시키거나 빛의 특성을 제어하는 광학 스위치 및 광학 변조기에 응용되고 있다. 이러한 비선형 광학 재료의 대부분은 현재 LiNbO₃나 GaAs와 같은 무기 결정이 주로 사용되고 있고, 거의 중국에서 생산, 제조되고 있고, 아주 고가에 판매되고 있다. 따라서 가공성이 우수한 유기 고분자를 이용하여 보다 저렴하게 2차 비선형 광학 재료를 제조하고자 하는 연구가 주목을 받게 된 것이다.



2차 비선형 광학 특성 계수에는 크게 제 2 고조파 발생(SHG) 계수(d_{33})와 선형 전기 광학(EO) 계수(r_{33})가 있다. SHG 계수의 측정에는 기판위에 박막(수 μm)을 코로나 분주처리한 시료가 이용되고, 입사되는 p 편광의 기본파에 의하여 출력되는 p, s 편광 성분의 제 2 고조파 강도를 측정한다. EO 계수는 필름의 수직 방향으로 전장을 가했을 때 일어나는 유전율 혹은 글

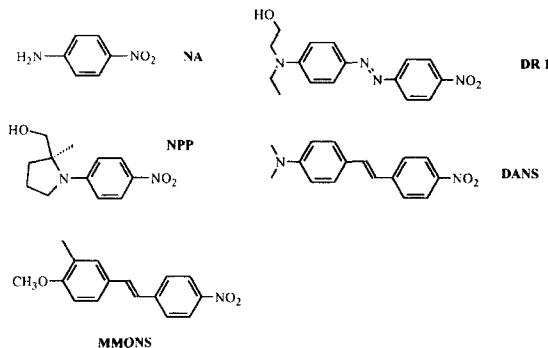
을 측정하여 구할 수 있는데, 제안된 여러 가지 방법 중 Teng이 제안한 simple reflection 방법은 측정 시료의 제조가 용이하므로 가장 널리 사용되고 있다. 참고로 LiNbO₃의 d_{33} 는 30 pm/V, r_{33} 는 31 pm/V의 값을 나타내고 있다.

3. 유기 비선형 광학 재료

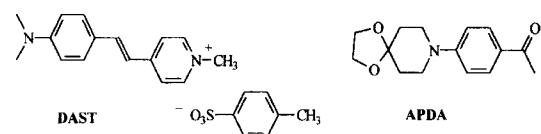
3.1. 유기 결정

무기 결정과 달리 유기 물질들은 π -전자들에 의한 변위가 훨씬 크기 때문에 큰 분극을 유도할 수 있다. 즉 유기 물질의 비선형 광학 특성은 π -전자들에 기인한다고 할 수 있다. 유기 결정은 공유 결합을 주로 한 강한 결합으로 형성된 분자가 약한 반데르 발스력에 의하여 응집된 분자성 결정이다. 따라서 거시적인 분극률은 각 분자의 배향성과 크게 관계하고 있다. *p*-nitroaniline(NA)이나 N,N-dimethylamino-4-nitrostilbene(DANS)는 결정이 서로 대칭으로 성장하기 때문에 그 유기 결정 전체로는 비선형 광학 특성이 없다. 따라서 유기 결정이 중심 대칭성이 없도록 하기 위하여 MMONS와 같이 폐닐기에 치환기를 도입하거나, NPP와 같이 키랄 탄소를 도입하거나, 혹은 수소 결합을 이용하는 등 여러 가지 방법으로 유효한 비선형 광학 특성을 갖는 유기

결정들이 제조되었다. 그러나 유기 결정이 요구대로 크게 성장하지 않는 경우가 많고, 많은 시간을 소요하고, 융점이 낮거나, 쉽게 부서지는 경우도 많아 실로 상업적으로 가치가 있는 비선형 광학 특성 유기 결정은 그다지 많지 않다.



비선형 광학 유기 결정은 일본에서 꾸준히 연구가 진행 중인데, 특히 일본의 동북 대학의 Kaino 그룹에서는 비교적 제조가 쉬우면서 무기 결정인 KDP보다 높은 비선형 광학 활성을 갖는 N,N-dimethylamino-stilbazolium(DAST)를 제조하여 많은 연구가 진행중이다[9]. 아직 결정의 광투명성, 표면 물성 등 아직 개선해야 할 점이 있다. 최근 Hitachi사에서 보고된 APDA는 d_{33} 가 1064 nm에서 50 pm/V, 그리고 광투명성도 우수한 비선형 광학 특성을 나타내었다[10].



3.2. 유기 고분자

높은 β 를 갖고 있으나 결정상에서 중심 대칭성을 갖는 물질(예를 들어 DANS)은 고분자를 매질로 이용하여 그 비선형 광학 특성을 발현할 수 있다. 즉 발색단을 고분자에 분산시키거나, 고분자 측쇄 혹은 주쇄에 공유 결합 등 여러 형태로 도입하여 필름화한 후 고분자의 유리 전이 온도 부근에서 전장을 가하여 발색단의 분극을 한 방향으로 배열한 후 냉각하여 비대칭성으로 만드는 방법이 현재까지 가장 많이 사용되는 방법이 분극(poling) 처리이다. 이를 위하여 쌍극자

모멘트, μ 가 큰 분자를 분극시키는데 유리하기 때문에 결국 2차 비선형 광학 고분자에서는 $\mu\beta$ 의 값이 큰 유기 비선형 광학 분자가 요구된다.

유기 비선형 광학 분자 : 앞의 유기 결정에서도 언급했지만, 유기 고분자와 함께 사용될 비선형 광학 분자들은 결정 성장이 비대칭적일 필요가 없기 때문에 분자 설계의 폭이 훨씬 넓다. 유기 비선형 광학 분자의 기본 구조는 NA나 DANS과 같이 전자 주계와 받계의 사이에 π -공액다리가 있고 π -전자가 $\pi-\pi^*$ 전이에 의해서 한 방향으로 정렬할 수 있는 구조가 더욱 높은 β 를 갖게 된다.

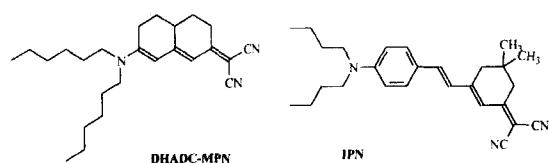


비선형 광학 분자는 $\pi-\pi^*$ 전이에 의하여 대부분 가시광선에 강한 흡수가 있어 색깔을 띠기 때문에 이를 발색단이라고도 부른다. 실제 비선형 광학 분자중에는 섬유의 염료로 사용되고 있는 것도 있다. 전자 주계로서 $-NH_2$, $-N(alkyl)_2$, $peridinyl$, $-O-alkyl$ 및 $-S-alkyl$ 기가, 전자 받계로서 $-NO_2$, $-SO_2CH_3$, $-CN$, $-CH=C(CN)_2$, $-C(CN)=C(CN)_2$, 4-methylidene-3-isoxazolone 및 4-methylidenediethylbarbituric acid 등을 사용할 수 있다. 그리고 π -공액다리로서 스틸벤계 및 아조벤젠계가 대표적이다. 높은 비선형 광학 특성을 위하여 전하 이동의 효과를 잘 이용할 필요가 있다. 예를 들어 NA의 경우 전자 주계와 전자 받계의 위치가 파라 위치의 경우는 β 값이 $34.5 \times 10^{-30} esu$, 오르소의 경우 $10.2 \times 10^{-30} esu$, 그리고 공액이 성립되지 않는 메타 위치의 경우 $6.00 \times 10^{-30} esu$ 의 값을 갖는다.

β 값이 큰 분자를 합성하는 분자 설계에는 크게 3가지 방법이 대표적이다. 첫째, 전자 주계 혹은 전자 받계의 세기를 조절하는 법인데, 일반적으로 강도가 클수록 β 값은 증가한다. 그러나 너무 β 값이 큰 발색단을 합성하면 최대 흡수 파장 (λ_{max})가 장파장 쪽으로 이동하게 된다. 그러면 광도파로충이 사용 광원인 1.3 혹은 $1.55 \mu m$ 에서 광흡수로 인하여 결과적으로 광손실을 초래하게 된다. 즉 β 가 큰 발색단의 설계도 중요하지

만 전기 광학용 재료의 실용적인 면을 생각하면 1.3 및 1.55 μm에서 흡수 꼬리가 걸리지 않도록 하는 분자 설계가 필요하다. 특히 2배 주파수 변조용 재료는 더욱 λ_{max} 가 낮게 설계하여 532 nm 이하에서 광흡수가 적은 발색단이 필요하게 된다. 둘째, π -공액 다리로서 주로 사용하는 벤젠을 퓨란, 티오펜 등과 같은 방향족 복소환으로 치환하여 방향성을 감소시키면 기저 상태의 에너지 준위가 상대적으로 높아져 여기 에너지 준위와의 차이가 작아지게 되고 되고 이로써 초분극률, β 가 증가하게 된다[26]. 방향성과 전자 주제-전자 받게가 분자 초분극률에 미치는 영향을 정량적으로 분석한 보고도 나와 있다[11]. 또한 이러한 복소환계 방향족보다도 단순한 -(CH=CH)_n의 polyene 구조의 경우가 더 높은 β 가 얻어진다[12]. 그러나 이러한 polyene의 경우 대부분 열이나 광에 불안정하게 되는 경우가 많아 너무 긴 공액다리는 바람직하지 않다.

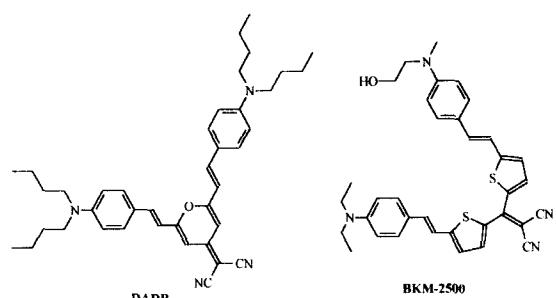
최근 Marder 등이 제안한 pentahydronaphthalene 발색단(DHADC-MPN)[13], 그리고 Ermer 등이 제안한 cyclohexene 발색단(IPN)의 구조는 아주 흥미롭다[14]. 즉 방향족을 가급적 피한 polyene 구조는 취하면서 열안정성을 위하여 환구조를 갖게 한 독특한 발색단을 제안하여 전기 광학 혹은 광굴절 재료 등으로 응용하고 있다.



셋째, 기저상태의 에너지 준위와 여기 상태의 에너지 준위의 차이를 적게 함으로써 β 가 큰 분자를 얻을 수 있다. 예를 들어 N,N-dimethylaminoindoaniline이 그 경우인데 기저 상태에도 벤젠이 하나가 있고 여기 상태에도 벤젠이 존재하게 됨으로써 두 에너지 차이를 줄일 수 있다.

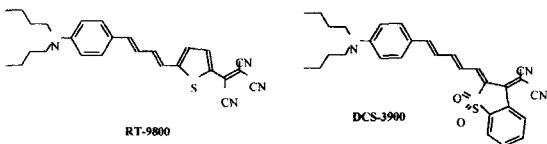
그외 유기 비선형 광학 분자 설계에서 감안하여야 할 것은 내열성 및 광안정성이 있다. 특히 최근 폴리이미드와 같은 높은 유리 전이 온도를 갖는 고분자 매트릭스를 사용하면서 높은 전장

배열 온도에서 안정한 열 안정성 발색단들이 주목을 끌게 되었다. π -공액다리로서 기존의 스틸벤 및 아조벤젠기 대신 방향족 복소환계(이미다졸[15], 벤즈이미다졸[16], 벤즈옥사졸[17], 퀴놀린 등)를 사용하여 발색단의 열안정성을 향상시킨 연구도 보고되었다. 특히 π -공액기로서 방향족 복소환계를 사용한 경우 기존의 스틸벤계, 아조 벤젠계 발색단에 비하여 광적 안정성을 향상시킬 수 있어서 기대를 모으고 있다. 그 외 pyran 구조의 발색단(DADB), λ 자형 발색단, L자형 발색단 등의 흥미로운 구조를 가진 발색단을 고안하여, 보다 높은 $\chi^{(2)}$ 를 얻기 위한 노력이 계속 진행중이다[18].

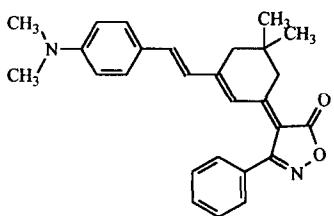


유기 비선형 광학 고분자 : 유기 비선형 광학 고분자에는 주인-손님계, 측쇄 고분자, 주쇄 고분자, 가교 고분자, 측쇄 가교 고분자 등 다양한 방법이 시도되었다. 사용된 고분자 매트릭스는 비결정성 고분자이어야 하며 주로 PMMA, 폴리스틸렌, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리퀴놀린 등 다양하다. 가장 초기에 시도된 전장 배열 고분자는 무결정성 고분자에 비선형 광학 분자들을 분산시킨 필름을 전장에 의하여 배열시킨 주인-손님계 고분자이다. 예를 들어 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)에 Disperse Red 1을 최고 15 wt%까지 분산시켰으나 비선형 광학 특성은 낮은 값이 관측되었다. 그 후에도 여러 가지 고활성 비선형 광학 분자를 도핑하게 되었고, 예를 들어 최근 폴리이미드외에 열안정성 고분자로 잘 알려진 폴리퀴놀린에 RT-9800을 20 wt% 도핑한 경우 r_{33} 가 45 pm/V(1.3 μm)의 높은 활성을 나타내었고, 80 °C, 2,000시간 후 26

pm/V를 유지하는 것으로 보고된 바 있다[43]. 최근 연구보고중 폴리카보네이트와 DCS-3900의 주인-손님계로서 r_{33} 가 LiNbO_3 보다 훨씬 높은 55 pm/V(1.3 μm)가 달성되어 있다[28].



이와 같이 주인-손님계에서는 단분자 발색단을 사용하기 때문에 분극처리에 의하여 비교적 높은 2차 비선형 광학 특성을 얻을 수 있는 것이 큰 장점이다. 그러나 발색단의 함량이 증가하면 발색단들끼리 결정화를 일으킬 수 있고, 고분자 매질의 유리 전이 온도를 감소시키기 때문에 발색단 함량을 높일 수 없는 것이 단점으로 지적된다. 최근 USC의 Dalton그룹과 Steier그룹에서 보고한 주인-손님계의 연구 결과는 흥미롭다. 고분자로써 PMMA를 사용하였고, 발색단은 $\mu\beta$ 값이 3160×10^{-48} esu의 isophorone계를 45 wt% 사용하였을 경우, r_{33} 가 1.064 μm에서 30 pm/V의 값이 재현성있게 얻어졌으며, 광변조기의 반파장 구동 전압(V_x)을 1.57 V까지 낮춘 주목할 만한 연구 결과가 발표되었다[21].

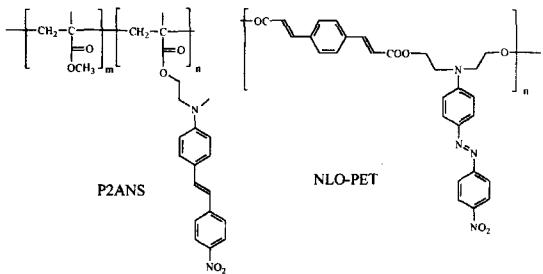


Isophorone Chromophore

특히 이러한 주인-손님계 비선형 광학 고분자를 이용한 계의 가장 큰 문제점 중의 하나는 분극처리한 후 초기의 비선형 광학 활성이 시간이 지남에 따라 점점 감소하는 완화 현상이다. 분극 완화 현상을 최소화하려는 목적으로 많이 시도된 방법 중 가장 효과적인 것은 가교 고분자를 이용하는 것이다. 고분자 주쇄와 주쇄 혹은 주쇄와 측쇄간의 화학적으로 공유 결합을 만들어 발색단 분자들의 움직임을 최대한 결박하기 때문에

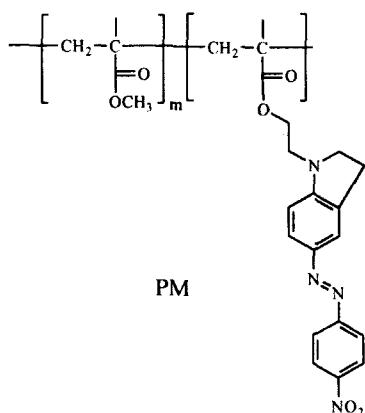
분극 완화 거동을 자연시키는데 아주 효과적이다. 그러나 고온의 분극처리 도중 가교 반응이 일어날 수도 있어 분자 설계에 주의가 필요하다. 즉 바람직한 열 경화 반응으로는 분극처리 온도에서는 가교가 일어나지 않고 그보다 높은 온도에서 가교가 일어나는 분자 설계가 중요하다. 이러한 문제를 배제하기 위하여 광학학적 가교 반응을 이용하여 가교시키는 방법도 제안되었다. 이 외에도 비선형 광학 가교 고분자계에서는 가교의 불균일도, 역학적 스트레스, 용매 제거, 재현성 등 제조 공정시 고려해야 할 문제가 많다.

현재까지 비선형 광학 고분자에서 가장 주목을 끌어 온 계는 측쇄 고분자형이다. 측쇄형 비선형 광학 고분자는 전술한 주인-손님계와 가교 고분자계의 장, 단점을 결충할 수 있는 계라고 할 수 있다. 측쇄형 고분자는 주인-손님계에 비하여 비선형 광학 발색단의 결정화, 상분리, 표면 이동 등이 일어나지 않고 함유 농도를 높일 수 있을 뿐 아니라 발색단의 움직임이 주위의 고분자 사슬에 의하여 제약을 받기 때문에 분극의 완화를 막을 수 있다. 또한 분극처리에 의하여 비교적 높은 활성을 실현시킬 수 있었기 때문이다. 미국의 Hoechst-Celanese사를 비롯하여 국내에서도 소자 제작에 가장 많이 사용된 물질은 PMMA 주사슬에 HEANS가 결사슬로 붙어 있는 고분자(P2ANS, $T_g=138$ °C)로서 전기 광학 계수는 16~20 pm/V(1.3 μm)의 값을 갖는다. 또한 DR 19의 아조계 발색단을 함유하는 폴리에스테르(NLO-PET)에서 d_{33} 가 250 pm/V의 아주 높은 2차 비선형 광학 특성을 나타낸 보고가 있다. 폴리에스테르의 경우 250 pm/V의 값은 λ_{max} 가 470 nm으로 공명 효과에 의한 증대된 값이기 때문에 two-level model의식에 의하여 광



장 분산이 없는 $d_{33}(0)$ 를 계산하여도 44 pm/V 로 아주 큰 활성을 예상할 수 있다.

최근 인돌린 아조벤젠 발색단이 함유된 PMMM 공중합체(PM, Hoecht Celanese사)가 1.9 MV/cm 의 전장으로 분극처리하였을 때 r_{33} 가 42 pm/V ($1.3 \mu\text{m}$)로서 기존의 무기 결정의 물성을 능가하는 비선형 광학 특성을 나타내었다[45]. 이 외에도 $\mu\beta$ 가 큰 발색단들이 많은 화학자들의 의해서 합성되어 측쇄 고분자에 도입되었다.



최근 측쇄형 폴리이미드 혹은 폴리퀴놀린을 [24,25] 사용하여 열안정성을 개선시킨 연구가 주목을 받고 있다. 특히 폴리이미드는 분자 설계에 따라 고내열성과 200°C 이상의 높은 유리 전이 온도를 갖고 있기 때문에 분극 완화를 현저히 줄일 수 있고 게다가 CF_3 기 함유 단량체들을 사용하는 등의 방법으로 광학 진행 손실을 줄일 수 있어 아주 유망한 광학 재료이다[26-28]. L-형태의 발색단을 갖는 ROITech사에서 최근 개발한 폴리이미드(Optimer)는 r_{33} 가 12 pm/V 의 비선형성을 갖고 있다. 전기 광학 상수가 아주 크지는 않지만 주쇄가 전방향족으로 250°C 의 유리 전이 온도를 갖고 내열성이 아주 우수하다[29]. 시카고 대학의 Yu 그룹에서 비선형 광학 폴리이미드의 연구가 활발히 이루어져[30-32] 최근 결과로는 아조계 발색단을 측쇄에 둔 폴리이미드(NLO-PI)는 r_{33} 가 35 pm/V 의 우수한 특성과 열안정성을 나타내었다[33].

4. 결 론

유기 비선형 광학 특성, 응용 및 재료에 대하여 간략히 요약하여 보았다. 그동안 오랜 연구가 진행되어 왔지만 모든 필요 조건과 특성을 만족하는 물질은 많지 않았다. 전장 배열 고분자는 결정 재료와 다르게 계의 내부가 무질서한 상태에서 배열된 상태의 재료를 얻고자 하기 때문에 어려운 점이 많았다. 소자화한 후 광특성의 신뢰성을 확보하기 위해서는 보다 검증되고 확실한 물질이 개발되어야 할 것이다. 분명한 것은 유기 재료의 분자 설계에 따른 무한한 가능성이다. 합성 기술이 뒷받침되어 최근에는 기존 재료의 물성을 능가하는 재료가 조금씩 선 보이고 있다. 많은 연구의 결과, 기본 문제점들이 많이 개선되었고, 앞으로도 더욱 물성의 극대화, 광안정성 향상, 그리고 저광학 손실을 위하여 연구가 진행되고 있다. 최근 국외에서 고분자를 이용한 고속 광변조기가 시연됨과 발맞추어 국내의 몇 연구진들에 의해서도 광소자화 연구도 훌륭한 성과를 거두고 있어[34-36] 앞으로 재료 연구팀과의 공동 연구가 절실히 요구된다.

참고문헌

1. D. Chemla and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials and Crystals", Academic Press, Orlando, FL, 1987.
2. P. Prasad and D. Williams, "Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1991.
3. D. Williams in "Materials for Nonlinear Optics-Chemical Perspectives" (S. R. Marder Ed.), American Chemical Society, Washington, 1991.
4. D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31(1994).
5. T. J. Marks and M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 155(1995).
6. 박기홍, 김낙중, 고분자 과학과 기술, **7**(6), 667 (1996).
7. 김장주, 고분자 과학과 기술, **5**(5), 447(1994).
8. 한선규, 이형종, 오민철, 원용협, 고분자 과학과 기술, **8**(3), 326(1997).
9. T. Kaino, "International Symposium on Chemical Reaction Science'98", p. 10, 1998.
10. H. Kagawa, M. Sagawa, T. Hamada, and A. Kakuta, *Chem. Mater.*, **8**, 2622(1996).

11. I. D. L. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6575(1997).
12. T. Brotin, C. Andraud, I. Ledoux, S. Brasselet, J. Zyss, M. Perrin, A. Thozet, and A. Collet, *Chem. Mater.*, **8**, 890(1996).
13. B. Kippelen, B. L. Volodin, D. D. Steele, E. Hendrickx, S. Y. Enami, J. L. Maldonado, J. F. Wang, A. Golemme, H. Rockel, S. R. Marder, B. Javidi, and N. Peyghambarian, *SPIE*, **3144**, 176(1997).
14. S. Ermer, S. M. Lovejoy, D. S. Leung, H. Warren, C. R. Moylan, and R. J. Tweig, *Chem. Mater.*, **9**, 1437(1997).
15. R. D. Miller, K. M. Betterton, D. M. Burland, V. Y. Lee, C. R. Moylan, R. J. Tweig, C. A. Walsh, and W. Volksen, *SPIE*, **2042**, 354(1994).
16. E. M. Cross, K. M. White, R. S. Moshrefzadeh, and C. V. Francis, *Macromolecules*, **28**, 2526 (1995).
17. K. H. Park, W. S. Jahng, S. J. Lim, S. Song, D.-H. Shin, and N. Kim, *Reactive & Functional Polymers*, **30**, 375(1996).
18. C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I-H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, and R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12950(1996).
19. Y. M. Cai and A. K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(3), 299(1995).
20. M. Ahlheim *et al.*, *Science*, **271**, 335(1996).
21. A. Chen, V. Chuyanov, S. Garner, H. Zhang, W. H. Steier, J. Chen, J. Zhu, F. Wang, M. He, S. S. H. Mao, and L. R. Dalton, *Optics Letters*, **23**, 478(1998).
22. M. Chen, L. Yu, L. R. Dalton, Y. Shi, and W. H. Steier, *Macromolecules*, **24**, 5421(1991).
23. I. McCulloch, H.-T. Man, B. Marr, C. C. Teng, and K. Song, *Chem. Mater.*, **6**(5), 611(1994).
24. T-A. Chen, A. K-Y. Jen, and Y. Cai, *Chem. Mater.*, **8**, 607(1996).
25. A. K-Y. Jen, X. Wu, and H. Ma, *Chem. Mater.*, **10**, 471(1998).
26. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 5001(1991).
27. H. Franke and J. D. Crowe, *SPIE*, **651**, 102 (1986).
28. K. Horie and T. Yamashita, "Photosensitive Polyimides: Fundamentals and Application", Technomic Publishing Co., Inc, 1995.
29. R. Dagani, *C & EN*, March, 22(1996).
30. Z. Peng and L. Yu, *Macromolecules*, **27**, 2638 (1994).
31. D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *Macromolecules*, **28**, 784(1995).
32. D. Yu and L. Yu, *Macromolecules*, **27**, 6718 (1994).
33. H. Saadeh, A. Gharavi, D. Yu, and L. Yu, *Macromolecules*, **30**, 5403(1997).
34. D. Chen, H. Fetterman, A. Chen, W. H. Steier, L. R. Dalton, W. Wang, and Y. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3335(1997).
35. J.-J. Kim, T. Zyung, W.-Y. Hwang, and M.-C. Oh, *Korean J. of Chem. Eng.*, **13**, 187(1996).
36. S.-S. Lee, S.-W. Ahn, and S.-Y. Shin., *Optics Communications*, **138**, 298(1997).