

이차 비선형 광학 특성 염료 및 그의 응용

최동훈 · 박기홍¹

1. 서 론

최근 컴퓨터를 이용한 인터넷을 통하여 전 세계 각국으로 신속한 정보 교환이 가능하게 되어 정보통신의 국제화가 도래하였다. 이러한 초고속 정보 통신망을 실현할 수 있도록 한 것은 정보 전달 매체로서 전자가 아닌 광을 이용하는 광통신의 채택이라 할 수 있다. 빛은 광섬유를 통하여 10¹⁴ Hz 정도로 매우 빠르게 진동하면서 전자(electron)보다 훨씬 빠른 속도로 전파하기 때문에 이 매체에 많은 정보를 실어 신속히 전송하는 광통신은 현대의 필수적인 정보 통신 방법으로 부각되고 있다. 광 정보 처리 시스템을 구현하는데 핵심 소자 중에 광학 스위치 및 광학 변조기가 있다. 2.5 Gbps까지의 광전송 시스템에서는 반도체 레이저를 직접 변조하여 사용하였으나 미래의 화상 회의, 고품위 TV와 같은 초고속 화상 통신에는 10 Gbps 이상의 변조 속도가 요구되기 때문에, 이 경우에는 연속 발진 레이저와 외부 광 변조기를 결합하여 사용하여야 한다. 현재의 외부 광변조기로 사용되는 LiNbO₃와 같은 무기 결정은 소재의 성장 및 그 소자의 생산 공정의 어려움으로 인한 고가격 때문에 다가오는 21세기에 요구되는 정보 소자의 수요를 감당하기에는 한계가 있다고 인식되고 있다. 무기소재보다 가공성이 우수하고 저 가격으로 제조할 수 있는 광소자로서 유기 비선형 광학 재료가 가장 주목받고 있다. 이중 이차 비선형 광학 특성 유기 소재는 유기 용매에 용해시킨 후 원하는 기판 위에 여러

가지 방법에 의해 도포하여 넓은 면적의 균일한 박막을 제조할 수 있고 소자내의 광도파로도 매우 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 이러한 우수한 소자 가공성을 활용하여 차세대 광소자의 다층화 및 집적화에도 아주 유리한 장점을 가지고 있다. 또한 유기 고분자 재료는 무기 재료에 비하여 유전 상수가 작아서 LiNbO₃보다 10배 이상 큰 250 GHz-cm의 대역폭(bandwidth)을 갖는 광변조기를 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

유기 이차 비선형 광학 재료에 대해서는 국외에 많은 저서가 출간되어 있고[1] 학술지에도 여러번 review된 바 있다[2,3]. 본고에서는 주로 이차 비선형 광학 특성을 나타내는데 주된 역할을 하는 염료들의 어제와 오늘을 조명해보고 또한 그들을 함유하는 고분자를 이용한 비선형 광학 연구들을 재료 설계 측면에서 소개할까 한다. 또한 이차 비선형 광학 특성을 응용하여 광학 변조기 이외의 기타 용도로의 응용 예로서 광굴절 효과에 대한 내용과 그에 사용될 수 있는 기능성 염료 군을 간단히 예시하고자한다.

2. 이차 비선형 광학

2.1. 이차 비선형 광학 특성과 응용

일반적인 광학 재료에 전장 E가 가해질 때 유도되는 거시적인 분극밀도 ΔP는 E에 비례하게 된다. 그러나 고체 레이저와 같은 강한 전장하에서는 비례 관계가 성립되지 않고 E의 고차 항인 2, 3차항의 값을 무시할 수 없게 된다. 이 경우의

Second-order Nonlinear Optical Active Dye and its Application/Dong Hoon Choi and Ki Hong Park¹
 경희대학교 환경·용융화학부 부교수, (449-701) 경기도 용인시 기흥읍 서천리 1, Phone: 031)201-2921, Fax: 031)202-9484, e-mail: dhchoi@khu.ac.kr
¹한국과학기술연구원 정보재료소자연구센터

ΔP 와 E 의 관계는 다음 (1)식으로 표기된다.

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

여기에서 $\chi^{(1)}$ 은 선형감수율, $\chi^{(2)}$ 와 $\chi^{(3)}$ 은 각각 2차 및 3차 비선형 감수율이다. 4차 이상의 항은 너무 작기 때문에 무시되어 일반적으로 2차 및 3차 비선형 광학 효과를 고려한다.

한편 미시적으로 분자 1개를 본 경우 전장 E 가 가해질 때 유도되는 분자 쌍극자 변화 $\Delta\mu$ 는 광학 재료인 분자 집합체와 같이 다음 (2)식으로 표기된다.

$$\Delta\mu = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (2)$$

여기에서 α 는 선형 분자 분극률, β , γ 는 각각 2차 및 3차 분자 초분극률(hyperpolarizability)이다. 이 때 중요한 점은 재료의 구조가 중심 대칭일 경우 β 와 $\chi^{(2)}$ 는 영의 값을 갖는다는 것이다. 따라서 이차 비선형 광학 특성을 발현시키기 위해서는 β 가 큰 분자와 $\chi^{(2)}$ 가 큰 물질이 유리하고, 분자내부의 전기적인 전하나 쌍극자의 분포가 비대칭성 물질이어야 한다.

선형 광학 재료는 광통신에서 빛을 전달하는 광 섬유, 광 도파로에 응용되고 있는 반면 2차 비선형 광학 재료에는 통과하는 광의 속도가 변화하게 되며 즉 광의 주파수 등이 변화하게 된다. 그러므로 주로 광 자체가 광을 제어하는데 응용성이 크다. 즉 이차 비선형 광학 효과중 제 2 고조파 발생(second harmonic generation; SHG)을 이용한 레이저의 이배 주파수로의 응용(주파수 변조 재료), Pockels 효과를 이용한 전기 광학(Electro-optic; EO) 변조기 및 광학 커플러(전기 광학 변조 재료), 그리고 이차 비선형 광학(전기 광학)과 광전도 현상을 이용한 홀로그래프(광굴절 재료) 으로의 응용이 현재까지 가장 주목을 받아 많은 연구가 되고 있다[4,5].

특히 이중 유기물을 이용한 전기 광학 변조 재료가 가장 실용화 가능성이 높다. 전기 광학 효과는 레이저와 같은 빛이 비선형 광학 재료를 통과할 때, 이 재료에 전장을 가하면 굴절률의 변화를 초래, 즉 빛의 진행속도를 변화시키는 효과

이다. Pockels 효과는 그중 인가 전장과 굴절률의 비례하는 관계를 말한다. 이를 이용하여 빛의 차단 및 빛의 특성을 제어하는 광학 스위치 및 광학 변조기에 응용되고 있다.

2.2. 이차 비선형 광학 특성의 측정

이차 비선형 광학 특성을 측정하는데 현재까지 여러 가지 방법이 제안되어 있다. 대표적인 제 2 고조파 발생(SHG) 계수(d_{33})의 측정에는 기관 위에 박막(수 μm)을 코로나 분극 처리한 시료가 이용되고, 입사되는 p 편광의 기본 파에 의하여 출력되는 p, s 편광 성분의 제 2 고조파 강도를 측정한다[6]. 절대값 측정에는 기본파(보통 1064 nm의 YAG 레이저)와 발생하는 제 2 고조파(532 nm)의 강도를 정확히 측정할 필요가 있기 때문에 d 값이 잘 알려져 있는 비교 시료로서 석영, 혹은 LiNbO_3 가 사용되고 있다. 가장 많이 사용되는 y-cut quartz의 d_{11} 은 1064 nm에서 1.2×10^{-9} esu(0.49 pm/V) 이나 연구자에 따라 d_{33} 값 대신 이차 비선형 감수율, $\chi^{(2)}$ 로 발표하는 경우도 있다. 그 값들간의 변환에는 $d_{33} = 1/2 \chi^{(2)}$ 라는 식이 이용된다[6].

이차 비선형 광학 특성의 근원이 되는 염료 자체의 이차 분자 초분극률(β)은 파장 분산성을 매우 크게 나타낸다. 따라서 측정 파장이 분자의 여기 상태의 에너지 준위에 근접하면 β 값은 공명 효과에 의하여 더욱 증대되어 d_{33} 가 실제 값보다 큰 값을 나타내게 된다. 따라서 흡수 스펙트럼이 다른 이차 비선형 광학 염료를 함유하는 재료의 특성을 비교할 때는 공명에 의한 증대 효과를 배제하고 진값을 이용하여 논의되어야 한다. 이를 위하여 파장 분산 효과를 배제한 SHG 계수, $d_{33}(\omega \rightarrow 0)$ 는 two-level model에 의하여 간편히 다음 식으로부터 계산될 수 있다 [10].

$$d_{33}(\omega \rightarrow 0) = \frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega_0^2)} d_{33} \quad (3)$$

여기에서 ω 는 기본파 주파수, ω_0 는 $2\pi c/\lambda_{\text{max}}$, c는 광속, λ_{max} 는 흡수 최대 파장이다.

이차비선형 광학 특성으로부터 나타나는 선형 전기 광학에서 그를 대표하는(EO) 계수(r_{33})는 필름의 수직 방향으로 전장을 가했을 때 일어나는 유전율 혹은 굴절률을 측정하여 구할 수 있는데, 방법으로는 simple reflection method[7], electro-optic amplitude modulation[8], interferometric method[9], prism coupling method[10] 등 여러 가지 측정 방법들이 제안되었다. 이들 중 Teng이 제안한 simple reflection 방법은 측정 시료의 제도가 용이하므로 가장 널리 사용되고 있고 그 후 수정된 다음 식으로부터 r_{33} 를 계산된다. 먼저 반사 층으로 금 전극이 증착된 샌드위치형 박막 시료를 제조한다. 그 시료에 레이저빔의 입사 각도를 45도로 조정하여 입사시키고 반사되어 나오는 s, p 편광 파의 위상차를 Soleil-Babinet 보상기를 이용하여 측정한다. 그리고 전극에 전장을 가하여 그 주파수에서 변조된 빛의 세기를 lock-in amplifier로 측정한다.

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

여기서 I_m 은 변조되어 나온 빔의 진폭, V_m 은 주어진 교류 전압, I_c 는 최고 빔세기의 반값, θ 는 입사각, n 은 굴절률, λ 는 사용한 레이저의 파장을 나타낸다.

3. 유기 비선형 광학 특성 염료 및 고분자 재료

3.1. 유기 비선형 광학 염료 분자

유기 비선형 광학 재료의 대표적인 LiNbO_3 나 KDP, KTP 결정 등은 속박된 전자들이 원자 내에서 분극 변위를 일으키기 때문에 그 변위의 크기가 제한되어 있는 반면, 유기 물질들은 π -전자들에 의한 분극 변위가 훨씬 크기 때문에 큰 분극을 유도할 수 있다. 유기 비선형 광학 발색단의 기본 구조는 요소(urea)와 같이 양 말단에 각각 전자 주계와 전자 받계가 있는 구조이고, p-니트로아닐린(pNA)과 같이 전자 주계와 받계의 사이에 π -공액이 있는 구조는 π - π^* 전이에 의해서 더욱 높은 β 를 갖게 된다(urea의 78배). 따라서 초기에는 러시아 연구자들이 발표한 2-메틸-4-니트로아닐린(MNA)와 같이 큰 β 를 나타내면서 비대칭성인 유기 결정을 이차 조화파 발생 재료로 응용하고자 하는 많은 연구가 진행되었다[11]. 그 후 많은 유기 물질들이 분말 SHG법 혹은 EFISH (electric field-induced second harmonic)법에 의하여 이차 비선형 광학 특성이 측정되었다[12]. 그 중 Figure 1의 3-메틸-4-메톡시-4'-니트로스틸벤(MMONS)는 스틸벤계 유도체 염료중에서 가장 큰 분말 SHG값(urea의 1250 배)과, d_{33} 가 68 pm/V의 큰 활성을 나타내고 있고, 게다가 1 cm³

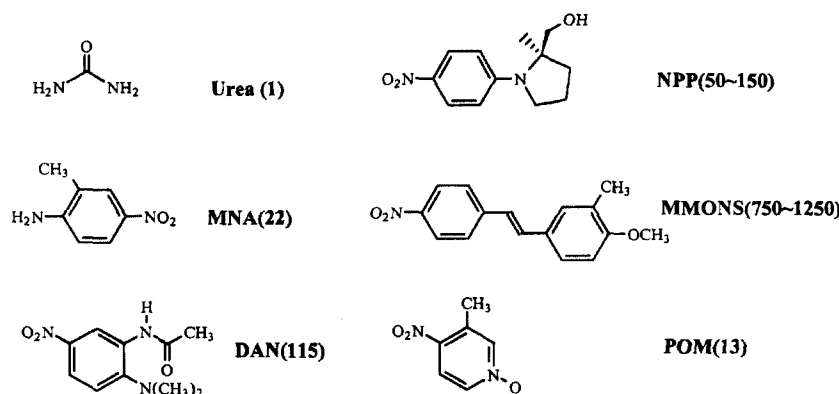


Figure 1. 대표적인 비선형 광학 유기 결정(괄호안 값은 urea에 대한 powder SHG 신호의 상대값).

이상의 큰 결정을 클로로포름에탄올 용액에서 성장시킬 수 있다[13,14]. 또한, 3-메틸-4-니트로피리딘-N-옥사이드(POM) 염료는 분말 SHG값(urea의 13배)이 그다지 크지 않으나 결정 성장이 쉬운 유기 결정이다[15].

높은 β 를 갖고 있으나 결정 상에서 점대칭 성을 갖는 염료 물질(예를 들어 NA, DANS)은 고분자에 도입하여 그 비선형 광학 특성을 살릴 수

있다. 즉 발색단을 고분자에 분산시키거나, 고분자 측쇄 혹은 주쇄에 공유 결합 등 여러 형태로 도입하여 박막화한 후 전장에 의하여 발색단의 분극을 한 방향으로 배열하는 방법이 현재까지 가장 많이 사용되는 방법이다.

이차비선형 광학 특성을 나타내는 대표적인 염료들의 화학 구조를 Figure 2에 나타내었다. 전자 주계로서 $-NH_2$, $-N(alkyl)_2$, $-O-alkyl$ 및 $-S-alkyl$ 기

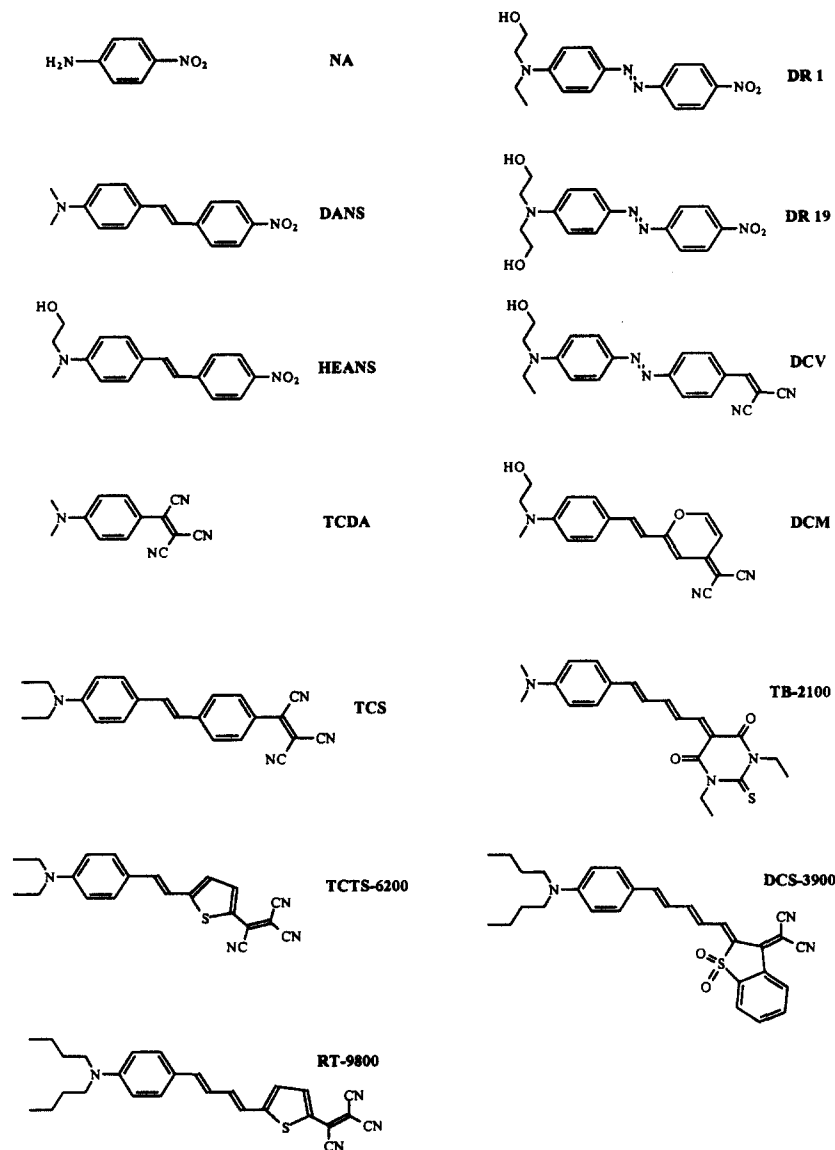


Figure 2. 대표적인 이차 비선형 광학 특성 염료군.

가, 전자 받게로서 $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 및 $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$, 그리고 π -공액으로서 스틸벤계 및 아조벤젠계가 대표적이다. 발색단중 이미 염료로서 상업화된 DR 1과 DR 19, 그리고 합성이 비교적 쉬운 DANS와 HEANS가 가장 많이 사용되고 있다. 스틸벤계와 아조벤젠계 염료는 Eastman Kodak사의 Robello 연구진에 의하여 다양하게 개발되었다[16-19].

이차비선형 광학 특성 발색단에서는 벤젠을 푸란, 치오펜 등과 같은 방향족 복소환으로 치환하여 방향성(aromaticity)을 감소시키면 기저 상태의 에너지 준위가 상대적으로 높아져 여기 에너지 준위와의 갭이 좁아지게 되고 이로써 초분극률 β 가 증가하게 된다[20]. 예를 들어 Figure 2의 TCS에 비하여 치오펜이 하나 치환된 TCTS-6200은 $\mu\beta$ 가 2.5배 큰 6200×10^{-48} esu의 값을 나타내고 있다[21]. 또한 복소환계 전자 받게를 사용하고 공액 길이를 늘린 TB-2100이나 DCS-3900과 같은 발색단도 각각 높은 $\mu\beta$ 를 나타내고 있다[22,23]. 그러나 대부분 $\mu\beta$ 가 아주 큰 발색단을 사용할 경우 λ_{max} , $\lambda_{\text{cut-off}}$ 도 red-shift하여 소자로 사용할 때 통신소자 사용 광원인 1.30 혹은 1.55 μm 에서 흡수로 인하여 큰 광손실을 초래하게 된다. 즉 β 가 큰 염료의 설계도 중요하지만 전기 광학용 재료의 실용적인 면을 생각하면 1.3 및 1.55 μm 에서 흡수 band가 중첩되지 않도록 염료를 설계하는 것이 중요하다.

폴리이미드와 같은 높은 유리 전이 온도를 갖는 고분자를 사용하여 분극 후의 쌍극자 배향의 안정성을 추구하기 위해 높은 전장 배열 온도에서 안정한 열 안정성 발색단들이 중요시되기 시작했다(Figure 3). 전자 주게로서 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 대신 $-\text{N}(\text{phenyl})_2$ 이 도입된 폴리이미드는 열 안정성은 현저히 증가하였으나 연결 사슬(spacer)이 너무 강직하여 높은 이차비선형 광학 특성은 나타내지 못했다[24]. EniChem사에서 많은 연구를 한 전자 받게로서 트리시아노비닐기를 도입된 발색단 TCTS-6200은 높은 비선형성 뿐만 아니라 열적, 화학적 안정성이 상당히 개선되었다고 할 수 있다[23]. π -공액으로서 기존의 스틸벤 및 아조벤젠

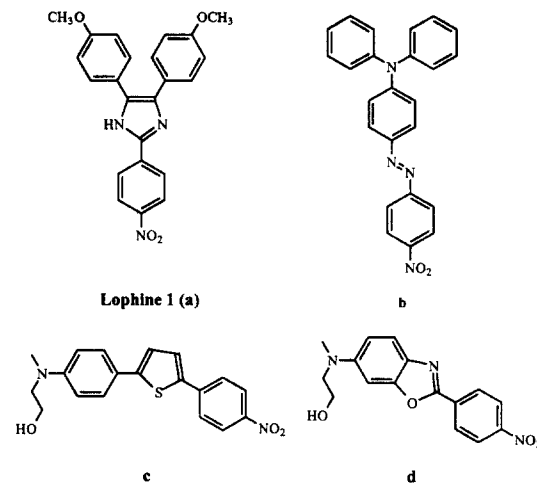


Figure 3. 열안정성 이차 비선형 광학 염료군.

기 대신 방향족 복소환계(이미다졸[25], 벤즈이미다졸[26], 벤즈옥사졸[27], 치오펜[28] 등)를 사용하여 발색단의 열안정성을 향상시킨 연구도 보고되었다. 특히 π -공액기로서 방향족 복소환계를 사용한 경우 기존의 스틸벤계, 아조벤젠계 발색단에 비하여 광화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. 이상의 결과를 종합하여 최적의 이차 비선형 광학 특성 염료는 높은 β , 낮은 λ_{max} 와 $\lambda_{\text{cut-off}}$, 우수한 열적 및 광적 안정성, 양호한 용해성, 합성의 용이성 등을 모두 갖추어야 한다.

유기 고분자는 스핀 코팅에 의하여 넓은 면적의 박막을 대량으로 생산할 수 있기 때문에 전기 광학 소자의 도파로를 제조하기에 아주 유리하다. 방법으로는 주인-손님계, 측쇄 고분자, 주쇄 고분자, 가교 고분자, 측쇄 가교 고분자 등 다양한 방법이 시도되었고, 사용된 고분자 매트릭스로서 폴리메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리퀴놀린 등 다양하다.

전술한 바와 같이 이차 비선형 광학 특성을 갖기 위하여는 고분자내의 염료 분포에 의해 쌍극자 전배향이 비점대칭성을 갖고 있어야 한다. 이를 위하여 발색단들이 움직일 수 있는 온도 즉 고분자 매질의 유리 전이 온도 부근에서 직류 전 기장을 가하여 분극 배열시킨 후 전장의 인가 하

에서 냉각시켜 배향된 분극을 고정시키는 전장 배열법(분극처리)이 이용되고 있다. 고분자 필름을 가운데 두고 양면에 직접 전극을 두어 분극 처리하는 접촉 전극 분극처리(contact electrode poling), 코로나 분극처리(corona poling)를 예로 들 수 있다.

고분자를 이용한 이차 비선형 광학 재료의 가장 큰 단점 중의 하나는 분극 처리한 후 초기의 이차 비선형 광학 활성이 시간이 지남에 따라 상온 또는 고온에서 점점 감소하는 완화 현상이다. 즉 염료를 함유하는 일반적인 고분자들의 유리전이 온도가 상온 이상이기 때문에 상온에서 분자의 움직임이 동결되어 있다고는 하나 고분자내의 자유 부피는 존재하고 점탄성적인 고분자의 본성은 강제로 배향된 분극을 무질서화하려고 한다. 분극 완화 거동은 초기의 비선형 광학 계수($r_{33}(0)$)와 시간 경과에 따른 비선형 광학 계수($r_{33}(t)$)의 변화를 측정하여 $r_{33}(t)/r_{33}(0)$ 의 시간에 따른 변화 현상으로 간단히 관찰할 수 있다. 최근 분극 완화를 개선하기 위하여 높은 유리전이 온도 고분자 혹은 가교 고분자를 이용한 연구가 가장 많이 진행되고 있다. 그러나 가교형 고분자인 경우에 고온에서 분극처리 후, 또는 자외선 광원하에서 경화 후 고분자 박막 표면의 불균일도의 증가현상 및 빛의 산란 손실 증가 등으로 많은 문제점이 대두되었다. 여기서는 가장 많은 응용 범위로 적용 가능한 측쇄형 고분자 시스템에 대해서만 언급하도록 한다.

과거에 많이 사용되었던 주인-손님계의 단점인 분극 완화 현상을 지연시키고 더욱 높은 비선형 광학 특성을 구현하기 위하여 이차 비선형 광학 염료가 측쇄로 결합된 측쇄 고분자가 가장 많은 주목을 받고있다. 기본적인 화학구조는 무정형 주쇄 고분자에 측쇄로 연결 사슬과 염료가 화학적으로 결합되어 있는 구조이다. 측쇄형 고분자는 주인-손님 계에 비하여 비선형 광학 발색단의 결정화, 상분리, 표면 이동(migration)이 일어나지 않고 함유 농도를 높일 수 있을 뿐 아니라 발색단의 움직임이 주위의 고분자 사슬에 의하여 제약받기 때문에 분극의 완화를 막을 수 있다.

측쇄 고분자 계에서도 손님-주인 계에서도 같이 발색단의 함유량이 많아질수록 일반적으로 고분자의 유리전이 온도의 감소를 초래하나 염료구조가 거대 분자 구조로 주쇄에 결합되어있는 경우는 높은 유리전이 온도를 유지할 수도 있다. 과거 미국의 Hoechst-Celanese사를 비롯하여 국내에서도 전기광학 소자 제작에 가장 많이 사용된 물질은 폴리메타크릴레이트 주사슬에 HEANS가 결사슬로 붙어 있는 고분자(P2ANS/MMA=50/50, $T_g=138^\circ\text{C}$)이었다. PMMA 공중합체의 발색단의 배열도는 주인-손님계에 뒤떨어졌지만 실온에서의 시간 안정성은 현저히 증가하였다. 전기 광학 계수는 일반적으로 16~20 pm/V(@1.3 μm)이지만 분극처리 조건에 따라 약 40 pm/V까지 가능하다고 한다[24]. 그러나 P2ANS 공중합체는 고온에서 장시간 후 전기 광학 계수가 감소되는 점, 1.3 μm 에서 광표백되는 점, 그리고 스틸벤계 발색단의 광전도 현상으로 인한 DC drift가 문제시되고 있었다. 아조계 염료로서 최근 발표된 인돌린 아조벤젠 발색단이 함유된 MMM 공중합체(Hoechst-Celanese사)가 1.9 MV/cm의 전장으로 분극처리 하였을 때 r_{33} 가 42 pm/V(@1.3 μm)의 높은 비선형 광학 활성을 나타내었다[30].

한편 보다 높은 r_{33} 를 갖는 고분자를 제조하기 위해서 많은 고효율 발색단들이 합성되어 측쇄 고분자에 도입되었다. 높은 $\mu\beta$ 값을 갖는 TCTS가 도입된 비닐 단량체를 사용하여 PMA 공중합체가 시도되었으나 트리시아노 비닐기의 라디칼 트랩 효과에 의하여 고분자를 얻기 어려웠다[31]. PMMA 공중합체에 중합체 합성 후 트리시아노 비닐기를 나중에 도입하는 방법이 시도되어 r_{33} 가 23 pm/V(@1.3 μm)가 측정되었으나 발색단 함량 12%에 그친 것이 단점이었다[32]. 그 외 DR 19가 도입된 폴리에스테르[33], 폴리포스파젠[34], 폴리말레이미드[35] 등이 보고되어 있다. 그리고 가장 문제시되고 있는 분극 완화 거동을 지연시키기 위하여 폴리우레탄이나 폴리아미드에서 물리적인 결합인 수소 결합도 자주 도입되어 이용되었다[36]. 그러나 -OH, -NH와 같이 수소 결합을 형성할 수 있는 관능기는 광학 손실을 유도하

는 인자이기도 하다[37]. 그 외에 고분자 반응, 즉 고분자 주쇄에 발색단을 그래프트시켜 얻는 방법이 있다[38].

측쇄형 폴리이미드를 사용하여 이차 비선형 광학 특성의 열안정성을 개선시킨 연구가 주목을 받고 있는데 특히 폴리이미드는 분자 설계에 따라 고내열성과 200 °C 이상의 높은 유리 전이 온

도를 갖고 있기 때문에 분극 완화를 현저히 줄일 수 있고 게다가 CF₃기 함유 단량체들을 사용하는 등의 방법으로 광학 진행 손실을 줄일 수 있어 아주 유망한 광학 재료이다[39-41]. 비선형 광학 폴리이미드의 합성에는 Figure 4에서 보는 바와 같이 크게 3가지 방법이 있다.

1) 비선형 광학 발색단을 함유하는 이무수화물

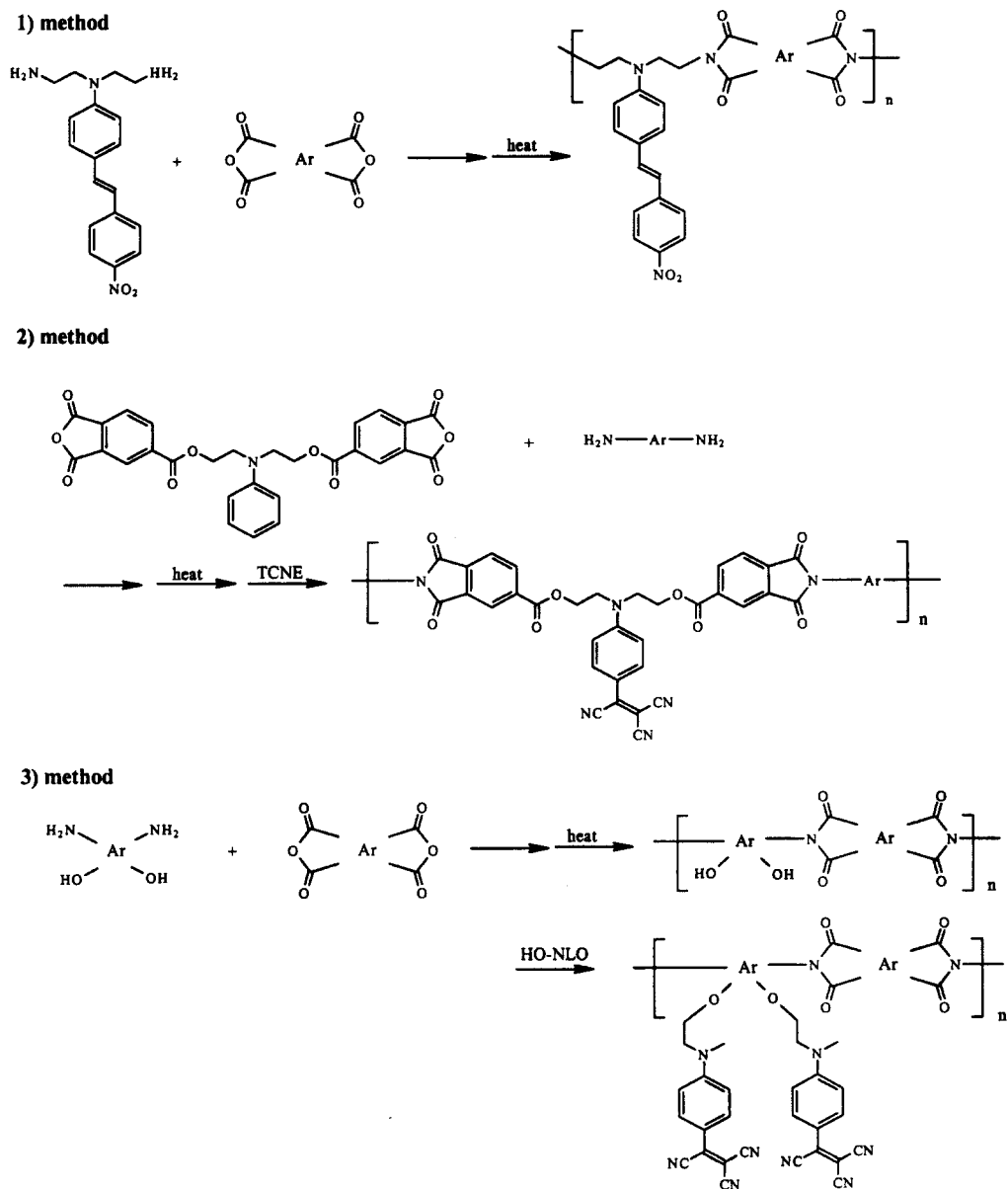


Figure 4. 이차 비선형 광학 활성 폴리이미드의 합성 방법.

혹은 디아민으로부터 중합하는 방법,

2) N,N-치환 아닐린을 함유한 폴리이미드를 테트라시아노에틸렌(TCNE)과 반응시켜 전자 받게로서 트리시아노비닐기를 도입하는 방법,

3) 히드록시기를 함유하는 폴리이미드를 합성한 후 발색단의 지방족 히드록시기와 미쯔노부 반응(Mitsunobu reaction)에 의하여 발색단을 도입하는 방법 등이 알려져 있다.

1)의 방법은 가장 전형적인 2단계 폴리이미드 합성법으로 가장 확실한 구조를 갖는 폴리이미드가 얻어질 수 있다. 그러나 만일 화학적 이미드화 후의 폴리이미드가 용매에 녹지 않을 경우에는 폴리이미드산을 필름 캐스팅한 후 고온에서 이미드화를 하여야 하는데 이때 스티벤 발색단의 분해를 초래할 수 있다는 게 단점이다. 발색단 함유 단량체들의 합성을 간략히 소개한다. 이 무수화물의 합성은 비선형 광학 활성 디올과 trimellitic anhydride chloride를 축합 반응하여 쉽게 얻을 수 있으나 단량체의 정제는 그다지 쉽지 않다 [42]. 비선형 광학 활성 디아민의 합성은 시카고 대학의 Yu 연구팀이 많은 성과를 올렸는데, 먼저 디올과 프탈릭 이미드를 미쯔노부 반응시킨 후 hydrazinolysis하여 만드는 방법 [43], 디아민 화합물을 이미드로 보호시킨 후 미쯔노부 반응으로 발색단을 도입하고 탈보호하는 방법 [44], 디니트로 화합물을 미쯔노부 반응으로 발색단을 도입하고 환원하는 방법 [45] 등이 알려져 있다. 위에서 보는 바와 같이 미쯔노부 반응은 비선형 광학 활성 디아민이나 폴리이미드 합성에 아주 유용한 합성 방법이다.

2) 방법은 고분자 반응에도 불구하고 트리시아노비닐기의 치환율은 아주 높다. 예를 들어 2) 방법에 의한 폴리이미드의 전기 광학 계수는 8~16 pm/V(@0.83 nm)의 범위이었고 시간 안정성도 아주 우수하였다 [23,31]. 이들중 열 이미드화 대신 화학적 이미드화한 몇가지 폴리이미드는 유기 용매에 용해도가 우수하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

그리고 3)의 방법은 미국 ROITech사에서 주력한 방법으로, 어려웠던 단량체 합성 단계를 피할

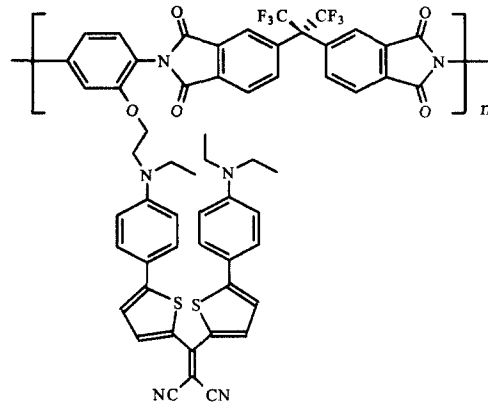


Figure 5. 열안정성 이차비선형 광학 특성 폴리이미드, optimer의 화학 구조.

수 있고, 도입할 수 있는 여러 가지 발색단의 선택의 폭이 커진 점, 게다가 치환율도 아주 높고 발색단을 치환한 후에 이미드화할 필요가 없기 때문에 아주 진보된 제법으로 평가된다 [46]. L-형태의 발색단을 갖는 ROITech사에서 개발한 "Optimer" (Figure 5)는 r_{33} 가 12 pm/V의 비선형 광학 특성을 나타낸다. 전기 광학 상수가 매우 크지는 않지만 주축이 전방향족으로 250 °C의 유리 전이온도를 갖고 내열성이 가장 우수한 비선형 광학 재료로 평가된다 [47]. 그리고 최근 디올과 디이미드간의 미쯔노부 반응에 의하여 비선형 광학 폴리이미드를 합성한 바 있는데 이 방법은 직접 한 단계로 폴리이미드를 얻을 수 있는 점이 큰 특징이다 [48].

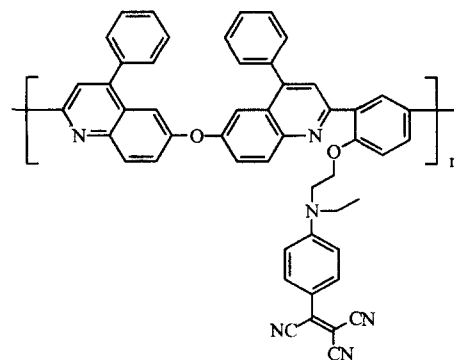


Figure 6. 이차비선형 특성 비선형 광학 활성 polyquinoline.

폴리이미드외의 내열성 고분자로서 *Figure 6*과 같이 최근 polyquinoline을 이용한 측쇄형 비선형 광학 재료도 발표되었다[49]. 위의 폴리이미드 2) 제법과 같이 고분자 중합 후 트리시아노비닐을 도입하였는데 90% 이상의 치환도를 나타내었다. 위 고분자는 200 °C 부근의 높은 유리전이온도를 갖고 r_{33} 도 16 pm/V(@0.83 μm)의 적당한 값을 나타내었고 이 값은 80 °C, 500시간 후에도 80%가 유지되었다.

그외 측쇄형 고분자로서 액정 고분자[50]와 LB 단분자막 등[51]은 전자에 의해 분극처리시킬 필요가 없는 것이 큰 장점이지만 광산란, 복잡한 제조 공정 때문에 실용성은 전장 배열 고분자보다 멀다고 판단된다.

이차비선형 광학 소자 및 특성 염료의 최근 동향 : 최근의 이차비선형 광학 고분자와 광학 소자의 동향에 대해서는 금년 대한화학회 고분자화학 심포지움에서 한국전자통신연구소 이명현 박사 연구팀에 의해 보고된 바 있다[52]. 과거 많은 연구에 의해 합성되고 사용되었던 이차비선형 광학 고분자에서 이차비선형 광학 특성을 나타내는 발색단(chromophore)은 벤젠이나 스티렌, biphenyl과 같은 π 전자의 공액물질 양 끝에 전자를 주는 그룹과 받는 그룹을 붙인 형태이다. 최근에는 강한 전자 주개 및 받개 분자단의 설계나 이들 사이에 polyene segments를 삽입하여 공액결합의 길이를 증가시키거나, furan이나, thiophene 환 등을 첨가시키는 등 다양한 방법으로 이차 비선형 광학 특성을 증가시키고 있다. 또한 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 최대 흡수 밴드를 장파장으로 변화시킴으로써 광통신용 적외선 영역에서의 비선형 광학 특성을 증가시키는 시도도 연구되고 있다. 최근에는 LiNbO₃에서 실현 불가능한 100 pm/V 이상의 전기광학 계수를 가지는 이차비선형 광학 고분자가 개발되었고 이를 사용하여 1 V_{pp} 미만의 구동 전압을 나타내는 이차비선형 광 특성 고분자 광 변조기가 제작 그 성능이 2000년 4월 C&EN에 발표되고 근거 자료는 그 해 Science 지에도 보고되었다. UCLA와 USC의 연구팀과 PWI Inc.(Pacific Wave Industries, Inc.)사 연구진들에

의해 초고속 광대역 고분자 광변조기의 실제 응용을 위한 prototype device를 시연하였다. 현재 전기광학 효과를 이용하여 상품화되고 가장 많이 이용되고 있는 것은 LiNbO₃를 이용한 광소자이지만 이들 연구진에 의해 시작된 모형 소자는 그 성능이 매우 우수하게 보고되었다. 놀랄만하게도 전기적 신호를 110 GHz 보다 높은 속도로 광학적으로 전송하는데 이는 1초당 110 billion byte의 용량을 의미한다. 이와 같은 magic compound에 관한 연구는 최근에 많은 성과를 거두고 있는데, 특히 이차 비선형 광학 고분자의 연구개발은 미국의 L.R. Dalton(USC) 교수 연구팀과 Bruce H. Robinson, Alex K.-Y. Jen(University of Washington) 교수 연구팀에 의해 많은 업적이 발표되고있는데 dimethylamino기등의 donor와 두개 또는 세개의 시아노계 등의 전자 받개 그룹 사이에 polyene segments를 넣어 공액 결합 길이를 증가시키거나, thiophene 환등을 첨가시키는 등 다양한 방법으로 이차 비선형 광학 특성을 증가시키고 있다. 또한, 전자 donor 그룹에서 메틸기 대신에 에틸기 및 알킬 실릴 group을 도입시켜 염료 및 그를 함유한 고분자의 용해도를 증가시키고 있다. 염료를 포함하는 매질 내에서의 분자간 상호작용도(intermolecular interaction)도 특성의 안정화를 위해 많은 연구가 집중되고 있다[53]. *Figure 7*은 최근 연구 개발된 것이나 개발 중인 이차 비선형 광학 발색단에 관해 간략히 나타내었다. *Figure 7(a)*는 USC의 L.R. Dalton 교수 연구팀에서 개발된 APTF-Tc라 불리는 발색단의 염료 분자의 화학구조인데 이 염료는 π -conjugation length가 기존의 염료보다 매우 길고, 전자 받개로서 세개의 CN 기를 도입하여 electron withdrawing force를 향상시켰으며 furan 환을 도입으로 염료구조의 평면성을 개선하였다[54]. APTF-Tc와 PMMA의 Guest-Host system에서 APTF-Tc 함유량이 16.6%일 때 전기광학 계수 r_{33} 56.8 pm/V @1.06 μm) 값이 측정되어 보고되었으며 그 이상에서는 chromophore-chromophore 간의 dipole-dipole interaction에 의해 분극효율의 감소로 인해 r_{33} 값이 감소한다고 보고되었다. 그러나

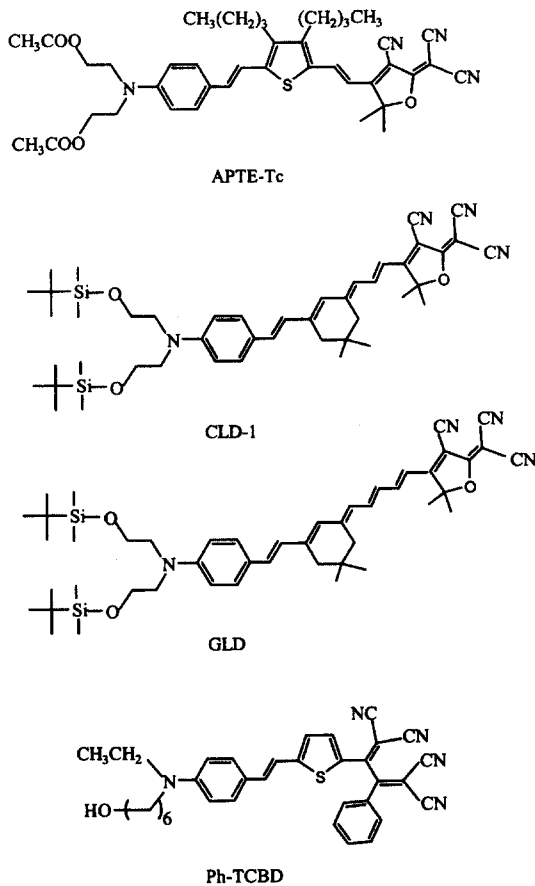


Figure 7. 최근 전기광학 소자로의 응용이 실현되고 있는 고성능 이차비선형 광학 염료군.

본 구조에서의 단점으로 지적할 수 있는 점은 고온이나 광화학적 반응에 의해 전자 주개 부분의 에스테르 결합의 불안정성등을 들 수 있다. 그 단점을 개선하기 위하여, 2000년도에 APTF-Tc의 conjugation length를 증가시키고 전자 donor에 acetate 그룹 대신에 alkylsilyl group을 도입하여 염료의 용해도를 증가시킨 CLD-1와 GLD 발색단을 새롭게 합성하여 발표되었다. Dalton 교수와 Washington 대학의 Robinson 교수는 이론적인 계산에 의해 chromophore 구조에서 중간을 두껍게 하여, 즉 화학구조를 ellipsoid 형태로 설계하여 electrostatic interaction을 최소화할 수 있는 소재를 합성하였다. CLD-1과 GLD은 각각 90 pm/V(@1.06 μm)와 110 pm/V(@1.06 μm)의 매우

큰 전기광학 상수를 보였으며 이들 chromophore를 사용하여 안정하면서도 구동 전압 1 V_{p-p} 미만을 갖는 초고속 광대역 광변조기를 제작하였고 또 다른 성능이 거의 두배정도 되는 dendritic 구조 화합물도 합성하여 소자 제작에 매진하고 있다고 발표되었다. 또한 phenyl-tetracyanobutadienyl(Ph-TCBD) chromophore를 polyquinoline에 공유결합시킨 측쇄형 이차 비선형 광학 고분자를 개발했다. 이 물질의 r₃₃ 값은 60 pm/V(@1.55 μm)로 발표되었으며 85°C에서 1000시간동안 약 5%의 감소를 보여 매우 열적으로 특성이 안정한 물질로 발표되었다[55].

아울러 USC의 L.R. Dalton 교수 연구팀에 의해 꾸준히 제기되어온 분자내의 쌍극자 상호작용의 감소를 위해 입체적인 구조를 가진 dendrimer 구조를 H. Ma 등에 의해 발표되었다[56]. 여기서 이차 비선형 광학 염료구조로는 Ph-TCBD를 사용하였다. 그들은 세가지 matrix system을 사용하였는데 가교형 dendrimer, guest/host polymer, 비가교성 dendrimer인데 이중 역시 가교형 dendrimer에서 우수한 특성을 발견하였다. chromophore density를 33%wt로 도입하였을 때 1.5 μm의 파장에서 60 pm/V정도의 큰 전기광학 계수값을 얻을 수 있었으며 85 °C에서 1000시간 이상 초기값의 90% 이상을 유지하는 매우 우수한 열적 안정성을 보였다.

이러한 이차비선형 광학 고분자 물질의 연구 개발은 한동안 별 진전이 보이지 않다가, 최근 2-3년동안 활발히 연구가 진행되어 좋은 결과를 얻고 있는데 최근 Anaheim에서 개최된 OFC2001에서 고분자를 이용한 광변조기가 연구 결과 논문과 함께 모형소자형태로 그 성능이 발표, 전시되었다. USC의 W. H. Steier 교수 연구팀에서 발표된 광변조기는 CLD-1 chromophore를 이용하고 고분자 주쇄로는 amorphous polycarbonate를 사용하였고 구동 전압이 1.3과 1.5 μm 파장영역에서 각각 2.2, 3.7 V_{p-p}이며, 40 GHz의 3-dB 정도 손실의 대역폭을 얻었고 광화학적 안정성도 해결하여 우수한 특성의 안정성을 발표하였다[57].

이차비선형 광학 특성 염료의 기타 응용성: 광굴절 효과 : 광굴절성 재료(photorefractive materials)는 초고속, 대용량 광정보 및 영상처리는 물론 고밀도 대용량 광정보 저장을 위한 홀로그래프 기술의 핵심소재로서 미래의 실시간 삼차원 입체 영상에 관계된 dynamic hologram과 삼차원 holographic optical memory의 실현을 위해 고성능 소재의 개발이 매우 중요하다. 광굴절 효과란 재료에 조사된 빛의 강도 분포를 광전도성과 이차 비선형 광학 특성중의 하나인 전기광학(Pockels) 효과의 결합에 의해서 국부적인 굴절률 분포로 변환시키는 효과로 통상 두 빛의 간섭에 의한 홀로그래프 재료 내부에 형성되어 이에 의한 회절제어와 삼차원 광메모리의 구현이 가능하다.

Figure 8은 광굴절효과의 매질 내에서의 발현 mechanism을 설명해주고 있다[58]. 광굴절 재료에 두개의 coherent한 laser 광이 서로 교차하여 입사하게 되면 빛의 간섭 현상에 의해서 빛의 세기의 패턴이 형성된다. 공간적으로 변조된 패턴은 빔이 서로 교차되는 영역 전체에 걸쳐 밝고 어두운 면으로 나타나게 된다. 이때 빛의 세기가 최대인 점에서 전하(전하와 정공)가 발생하는데 생성된 전하들은 hopping 반응기구에 의해 표류, 또는 확산하며, 재료 내에 존재하는 trap 물질들

에 의해 quenching됨으로써 내부 전기장(E_{sc})을 형성한다. 내부전기장이 형성된 후 Pockels effect에 의해 물질의 굴절률이 변하면서 굴절률 격자가 형성된다. 그 굴절률 변화의 크기는 내부 전기장의 크기에 비례하고, 이때 빛의 세기 패턴과 굴절률 격자 사이에 $\pi/2$ 정도의 위상차가 생기게 되며 이는 광굴절 효과만이 나타내는 독특한 성질이다.

위와 같은 특성을 발현하기 위해서는 광전도성과 이차 비선형 광학 성질을 동시에 지니고 있어야 하기 때문에 광굴절성 재료는 이들 각각의 성질을 나타내기 위해서 필요한 구조적인 요소들을 모두 포함하고 있어야 한다. 즉 내부 전기장을 형성하기 위한 광전하 발생체, 전하 수송체 또는 매질, 그리고 전하 트랩체들이 필요하고 굴절률의 주기적인 격자를 형성하기 위해서는 전기광학 효과를 나타내는 이차비선형 광학 염료의 구조가 필요하다.

앞서 언급한 바와 같이 광굴절성 재료를 얻기 위해서는 전하의 발생, 수송을 위한 광전도성 물질과, 물질의 굴절률 변화를 유도하기 위하기 위한 이차 비선형 광학 염료가 필요하다. 고분자를 이용한 최초의 광굴절성 재료는 1991년도 IBM에서 개발되었는데 이는 고분자 matrix에 의한 전하 발생체, 전하 수송체, 이차 비선형 광학 색소를 doping하여 제조되었다[59]. 광굴절성 유기재료는 크게 각각의 성질이 각각의 구성 요소에 의해 구현되는 다 요소 방식과 모든 기능을 하나의 다 기능성 색소에 부여하여 상분리, 결정화 등의 문제점을 해결하고자 한 방식으로 나눌 수 있다. 다 요소 방식은 비선형 광학 고분자에 광전도성 물질을 doping한 경우, 광전도성 고분자에 비선형 광학 색소를 doping한 경우, 모든 기능기들을 고분자 주쇄에 결합시킨 경우로 나눌 수 있어 전자는 매질 내에 물리적으로 혼합되어 있는 기능기들의 수가 많은 경우이고, 다기능성 화합물을 이용하는 방식에는 다기능성 색소를 고분자 내에 doping한 경우와 고분자 주쇄에 직접 연결한 경우가 있다. 이 경우는 매질 내에 존재하는 혼합물의 수가 적은 점이 장점으로 부각될 수 있다.

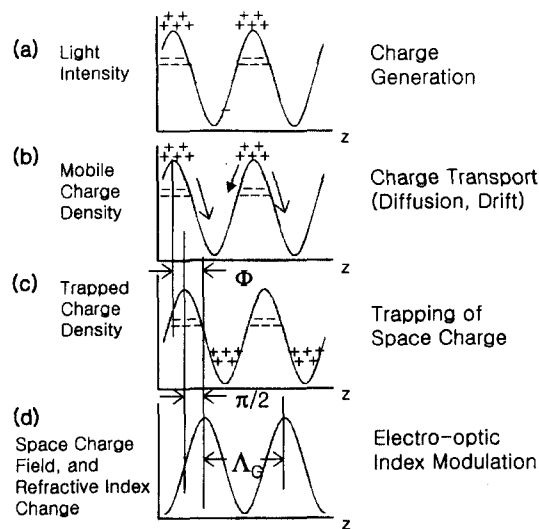


Figure 8. 광굴절 현상 발현 메카니즘.

최근에는 고분자 재료 외에 분자량이 매우 큰 무정형 저분자 또는 기능성 액정을 이용한 광굴절성 재료에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 기본적으로 광굴절에 사용되는 기능성 염료는 이차 비선형 광학 현상을 나타내어야 하며 물론 고분자 매질 내에서 분극처리에 의한 분자 재배열 현상이 동반되어야 한다(Figure 9)[57,59]. 이를 위해서는 전장하에서 분극률과 1차 초분극률이 높은 물질이 유리하고 또한 고분자 매질 내에서 결정화나 상분리가 유도되는 분자들은 단점으로 지적되게 된다. 또한 광학 변조기와는 달리 후막을 이용하는 소자에서의 문제점으로 용해도와 그들의 고분자 매질과의 상용성이 매우 중요하게 대두된다. 위와 같은 단점을 극복하기 위해 charge transporting 특성과 이차 비선형 광학 특성을 동시에 지니는 이 관능성 염료군들도 설계되고 합

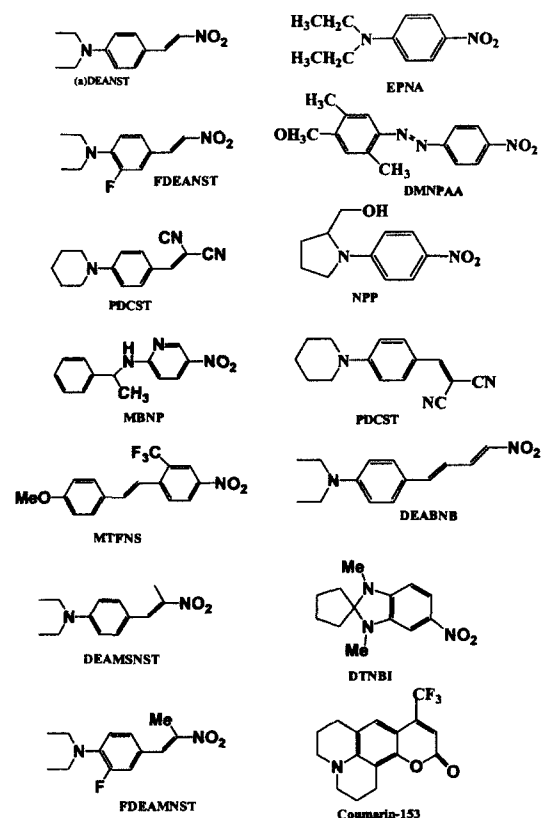


Figure 9. 광굴절 재료에 사용되는 일반적인 이차비선형 광학 염료군.

성되었다(Figure 10)[59]. 이들을 이용하면 dopant로서의 매질내의 농도 제한 문제와 매질 내에서의 dye aggregation 및 phase separation 문제를 해결할 수 있는 장점을 지닌다. 이와 같은 많은 요소를 고려하여 설계되고 발표된 이차 비선형 광학 염료들은 다음과 같이 열거할 수 있다. 광굴절은 물론 이차 비선형 광학 염료의 전기광학 특성도 매우 높아야하지만 광전도에 의한 space charge field의 효율적인 형성도 매우 중요한 요소로 고려되어야 한다. 그러므로 광굴절 소자를 위한 이차 비선형 광학 염료는 앞에서 기술한 광 변조기용의 염료와는 화학구조상에서 차별화되는 염료군으로 개발되어야 한다. 이 연구는 최근 국내외적으로 소수의 연구팀에서 연구가 매진되고 있고 국제경쟁력을 가질 수 있는 연구영역이라고 할 수 있다.

위와 같이 이차 비선형 광학 염료가 다양한 광소자 분야에 응용되고 연구범위가 확대되어 가면서 관련 광소자에 대한 향후 전망을 매우 밝게 하고 있다. 위에서 소개한 것 외에도 다양한 용도의 광소자와 이에 적합한 이차 비선형 광학 고분자의 개발이 계속해서 이루어질 것으로 예측된다. 특별히 열광학 고분자와 비선형 광학 고분자 그리고 반도체 소자의 hybrid형 집적화를 비선형 광학 고분자 연구가 궁극적으로 지향해야 할 목표로 간주하고 있으며 이 목표를 위해 국내 비선형 광학 고분자를 구현하기 위한 근원이 되는 기능성 염료에 관한 많은 관심과 연구가 뒤따라야

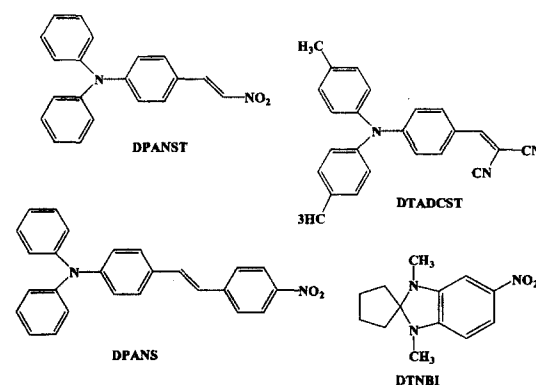


Figure 10. 광굴절 재료에 사용되는 다기능성 염료군.

한다고 생각한다. 기존의 물질들의 문제점들을 면밀히 파악하여 보다 개선된 새로운 물질을 창출, 그중 가능성 있는 재료를 선정하고, 곧바로 소자에 적용하여 좀 더 개선되어야 할 점들이 다시 새로운 분자 설계로 feedback되는 연구 조건이 절실히 요구되는 시점이라 생각한다. 그 동안 국내외 여러 연구진들이 이러한 물질 개발 및 소자 분야의 연구가 활발히 이루어져 최근에는 거의 세계적인 수준에 거의 접근되어 있다고 판단된다.

참고문헌

- (a) D. Chemla and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials and Crystals", Academic Press, Orlando, FL, 1987. (b) P. Prasad and D. Williams, "Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1991. (c) D. Williams in "In Materials for Nonlinear Optics-Chemical Perspectives" (S. R. Marder Ed.), American Chemical Society, Washington, 1991.
- (a) D. M. Burland, R. D. Miller, and C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, **94**, 31(1994). (b) T. J. Marks and M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 155(1995).
- 김장주, *고분자 과학과 기술*, **5**(5), 447(1994).
- Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, and M. K. Casstevens, *Adv. Mater.*, **8**(2), 111(1996).
- L. Yu, W. K. Chan, Z. Peng, and A. Gharavi, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 13(1996).
- J. Jerphagnon and S. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1667(1970).
- (a) C. C. Teng and H. T. Man, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(18), 1734(1990). (b) Y. Shuto and M. Amano, *J. Appl. Phys.*, **77**(9), 4632(1995).
- R. Wu *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **59**(12), 1574(1969).
- J. L. Stevenson *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, L13(1973).
- W. H. G. Horsthuis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(7), 616(1989).
- (a) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, and J. L. Bernstein, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523(1979). (b) G. F. Lipscomb, A. F. Garito, and R. S. Narang, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1509(1981).
- D. F. Eaton, *Science*, **253**, 281(1991).
- W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese, and S. H. Stevenson, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 93(1989).
- J. D. Bierlein, N.-K. Cheng, Y. Wang, and W. Tam, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 423(1990).
- J. Zyss, D. S. Chemia, and J. F. Nicoud, *J. Chem. Phys.*, **74**, 4800(1981).
- (a) D. R. Robello, *J. Polym. Sci.*, **28**, 1(1990). (b) A. Ulman, C. S. Willand, W. Kohler, D. R. Robello, D. J. Williams, and L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7083(1990). (c) D. R. Robello, P. T. Dao, J. Phelan, J. Revelli, J. S. Schildkraut, M. Scozzafava, A. Ulman, and C. S. Willand, *Chem. Mater.*, **4**, 425(1992). (d) D. G. Robello, P. T. Dao, J. S. Schildkraut, M. Scozzafava, E. J. Urankar, and C. S. Willand, *Chem. Mater.*, **7**, 284(1995).
- S. M. Risser, D. N. Bertan, and S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7719(1993).
- (a) S. R. Marder and J. W. Perry, *Science*, **263**, 706(1994). (b) S. R. Marder *et al.*, *Science*, **263**, 511(1994). (c) C. B. Gorman and S. R. Marder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **90**, 11297(1993).
- C. B. Gorman and S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **7**, 215(1995).
- L.-T. Cheng in "Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics" (J. Messier *et al.* Eds.), Kluwer Academic Press, pp.121-136, 1991.
- P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, and S. R. Marder, *Chem. Commun.*, **115**, 7719(1993).
- (a) M. Ahlheim *et al.*, *Science*, **271**, 335(1996). (b) S. Gilmour, A. K.-Y. Jen, S. R. Marder, A. J. Neissink, J. W. Perry, J. Skindhoj, and Y. M. Cai, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **328**, 485(1994).
- A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. J. Drost, Y. Cai, R. M. Mininni, J. T. Kenny, E. S. Binkley, and L. R. Dalton, *SPIE*, **2285**, 49(1994).
- T. Verbiest, D. M. Burland, M. C. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, and W. Volksen, *Science*, **268**, 1604(1995).
- 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).
- E. M. Cross, K. M. White, R. S. Moshrefzadeh, and C. V. Francis, *Macromolecules*, **28**, 2526(1995).
- (a) K. H. Park, W. S. Jahng, S. J. Lim, and N. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 27(1996). (b) K. H. Park, W. S. Jahng, S. J. Lim, S. Song, D.-H. Shin, and N. Kim, *Reactive & Fuctional Polymers*, **30**,

- 375(1996).
28. D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11680(1995).
 29. S. Jacobson, P. Landi, T. Findakly, J. Stamatoff, and H. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 649(1994).
 30. I. McCulloch, H.-T. Man, B. Marr, C. C. Teng, and K. Song, *Chem. Mater.*, **6**(5), 611(1994).
 31. K. J. Drost, A. K.-Y. Jen, and V. P. Rao, *Chemtech*, Sept., 16(1995).
 32. K. J. Drost, A. K.-Y. Jen, V. Pushkara, and R. M. Mininni, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 517(1994).
 33. Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, and L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1131(1991).
 34. H. Allcock, A. Dembek, C. Kim, R. Devine, Y. Shi, W. Steier, and C. Spangler, *Macromolecules*, **24**, 1000(1991).
 35. D. H. Choi, S. Song, T. S. Lee, S. Y. Park, and N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 9(1996).
 36. (a) I. McCulloch, R. DeMartino, R. Keosian, T. Leslie, and H.-T. Man, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 687(1996). (b) D. R. Robello, R. J. Perry, and E. J. Urankar, *Macromolecules*, **26**, 6940(1993).
 37. Y. Takezawa, N. Taketani, S. Tanno, and S. Ohara, *J. Polym. Sci. Part B: Poly. Physics*, **30**, 879(1992).
 38. (a) C. Weder, P. Neuenschwander, U. W. Suter, P. Pretre, P. Kaatz, and P. Gunter, *Macromolecules*, **27**, 2181(1994). (b) N. Nemoto, F. Mitata, and Y. Nagase, *Chem. Mater.*, **8**, 1527(1996).
 39. T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, and F. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 5001(1991).
 40. H. Franke and J. D. Crowe in *Integrated Optical Circuit Engineering III* (R. T. Kersten Ed.), *SPIE*, **651**, 102(1986).
 41. K. Horie and T. Yamashita, "Photosensitive Polyimides; Fundamentals and Application", Technomic Publishing Co., Inc., 1995.
 42. (a) S. Yokohama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 295(1993). (b) S. Yokohama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, **9**, 1086(1993).
 43. Z. Peng and L. Yu, *Macromolecules*, **27**, 2638(1994).
 44. D. Yu, A. Gharavi, and L. Yu, *Macromolecules*, **28**, 784(1995).
 45. D. Yu and L. Yu, *Macromolecules*, **27**, 6718(1994).
 46. T.-A. Chen, A. K.-Y. Jen, and Y. Cai, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7295(1995).
 47. R. Dagani, *C&EN*, March, 22(1996).
 48. K.-S. Lee, K.-J. Moon, and H.-K. Shim, 1st Asian Symposium on Organized Molecular Films for Electronics and Photonics (ASOMF'1), Abstracts, p.55, 1996.
 49. T.-A. Chen, A. K.-Y. Jen, and Y. Cai, *Chem. Mater.*, **8**, 607(1996).
 50. M. Trollsas *et al.*, *Macromolecules*, **29**, 2590(1996).
 51. 이정혁, 도정윤, 주정진, 박승구, 박선택, 연유흠, 고분자 화학 심포지움 논문집(대한화학회), **14**, 108(2001).
 52. T. Yamada, S. Yokohama, K. Kajikawa, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Langmuir*, **10**, 1160(1994).
 53. I. Liakatas, C. Cai, M. Bosch, M. Jager, C. Bosshard, P. Gunter, C. Zhang, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(11), 1368(2000).
 54. F. Wang, *Polymer Preprints*, **39**(2), 1065(1998).
 55. H. Ma, A. K.-Y. Jen, J. Wu, X. Wu, S. Liu, C.-F. Shu, L. R. Dalton, S. R. Marder, and S. Thayumavan, *Chem. Mater.*, **1**, 2218(1999).
 56. H. Ma, B. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 986(2001).
 57. W. H. Steier *et al.*, OFC 2001, Anaheim, California, USA, March 19, 2001, Technical Digest MJ1-1~3.
 58. W. E. Moerner and S. M. Silence, *Chem. Rev.*, **94**, 127(1994).
 59. S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1846(1991).
 60. Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal, and M. K. Martin, *Adv. Mater.*, **8**(2), 111(1996).