광반응에 의한 고분자 필름의 굴절률 변화

조정환 · 신미영 · 이종하 · 김성수 · 송기국†
경희대학교 환경 · 응용화학대학, 영상정보소재기술 연구센터
(2004년 11월 4일 접수, 2004년 11월 23일 채택)

Refractive Index Changes of Polymer Film by Photochemical Reactions

Jung Hwan Cho, Mi Young Shin, Jong Ha Lee, Sung Soo Kim, and Kigook Song†
Department of Chemical Engineering and Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, 1 Seochon-ri, Yongin, Gyunggi-do 449-701, Korea
†e-mail : ksong@khu.ac.kr
(Received November 4, 2004;accepted November 23, 2004)

초록 : 광조사에 의하여 발색단 분해를 유도함으로써 고분자의 굴절률을 변화시켜 공중합체 박막의 굴절률을 조절하고, FTIR과 UV/Vis 분광 실험으로 굴절률에 영향을 미치는 구조의 변화를 조사하였다. 광표백에 따라 공중합체 박막의 굴절률이 작아지는 것은 광반응에 의하여 발색단 내 C=C 이중결합이 끊어져 고분자의 편극률이 작아지기 때문이다. 입사되는 빛의 전기장 방향에 의존하는 선택적인 광반응에 의하여 필름 면에 평행한 방향으로 존재하는 발색단이 먼저 분해가 되면서 고분자 필름 면에 평행한 방향의 굴절률이 수직한 방향에서 보다 더 급격하게 감소하였다. 이와 같은 고분자 박막 내의 굴절률 차이를 편광 ATR-FTIR 실험에서 얻어지는 고분자 특성 피크의 변화를 조사하여 증명하였다.

ABSTRACT : The refractive index of thin copolymer film was controlled by photo-degradation of chromophores in the copolymer. FTIR and UV/Vis spectroscopy were employed to elucidate the effect of chemical structure on refractive index changes after photobleaching. The decrease of refractive index of the film by photobleaching can be ascribed to the decrease of polarizability of polymer molecules through breakage of C=C bond in the chromophore. Due to the selective photoreaction of the chromophores which align along the film plane, refractive index of the copolymer film measured in TE mode decreases faster than that in TM mode. Polarized ATR-FTIR spectroscopy was used to verify such a difference in refractive index of the film.

Keywords : *refractive index, polymer film, waveguide, photobleaching, ATR-FTIR.*

I. 서론

종래 플라스틱 등 수동적인 재료로만 사용되어 왔던 고분자 소재는 최근 전기광학 변조기, 광통신용 도파로 소자 등 전자산업에 응용이 되면서 능동적인 역할을 하는 소재로서 많은 관심을 모으고 있다. 광소자로 실리카를 사용하는 것에 비하여 고분자를 이용하게 되면 가볍고 내충격성이 뛰어나며 가공 공정이 단순하고 저가화가 용이하게 되므로, 우수한 고분자 소재와 최적화된 소자 제조 공정을 개발하여 저가의 광소자를 보급하는 것은 중요한 연구 과제로 여겨지고 있다.[1-7] 고분자를 이용한 광도파로 소자는 고분자 박막 내에서 광이 진행하는 도파 영역의 굴절률이 주변보다 높게 설계되어야 전반사에 의하여 광이 도파로를 따라 진행하게 된다. 고분자 박막 내에서 굴절률을 조절하여 광도파로를 제조하는 방법으로 광화학 반응이 가능한 발색단을 포함하고 있는 고분자 공중합체를 사용하여 특정 영역에서만 광반응을 유도하여 광전달 영역과 그 주변의 굴절률을 인위적으로 조절하는 방법이 많이 이용되고 있다.[8-11]

본 연구에서는 광화학 반응을 일으키는 발색단이 폴리(메틸 메타크릴레이트) PMMA 주사슬에 곁사슬로 붙어 있는 공중합체를 사용하여 공중합체 조성 변화에 따른 굴절률

변화와 발색단의 광표백에 의하여 발생되는 굴절률의 변화를 비교하고, 고분자 굴절률 변화에 미치는 분자 구조의 영향을 조사하였다. 광도파로 제조시 사용하는 여러 굴절률 조절 방법 중 광표백 방법은 고분자에 포함된 발색단에 빛을 조사하여 발색단이 광이성질화 또는 광분해되어 다른 구조의 화합물로 변화됨으로써 굴절률을 변화시키는 방법으로, 간단한 장비를 이용하여 쉽게 수행할 수 있으며, photo-mask를 이용하여 다양한 모양의 광도파로 제조에 적용할 수 있어 가장 많이 사용되는 방법이다. 광반응성 발색단을 포함하고 있는 공중합체를 사용하여 고분자 박막을 만든 후 광표백을 이용한 굴절률 실험 결과와 고분자 공중합체의 조성 변화에 따른 굴절률 변화를 비교하기 위하여 prism coupling 실험 방법을 이용하여 고분자 박막의 굴절률을 측정하였고, FTIR과 UV/Vis spectroscopy를 이용하여 굴절률 변화에 영향을 미치는 분자 구조의 변화를 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 공중합체는 미국 Hoechst Celanese Corp.에서 고분자 광통신 소자로 응용하기 위하여 개발한 비선형 광학 고분자로서[4-6] (비선형 광학) 메틸 메타크릴레이트 (MMA)를 반복 단위로 하는 주사슬에 발색단으로 4,4'-디메틸아미노니트로스틸벤 (DANS)을 곁사슬로 가지고 있는 MMA와 DANS의 공중합체이다 (Figure 1 : P2ANS로 명칭). 공중합체 P2ANS는 DANS와 MMA의 비율이 50:50, 35:65, 25:75 그리고 10:90인 4 종류의 서로 다른 조성의 시료를 이용하였다. UV/Vis 분광 실험을 위해서 P2ANS 공중합체를 cyclohexanone에 녹여 5 wt%의 용액을 만든 후, quartz 기판 위에 3000 rpm으로 스핀 코팅을 하여 시료를 준비하였으며, Hitachi U-2000 UV/Vis 분광기를 이용하여 실험을 수행하였다. FTIR 분광법을 이용한 실험은 20 wt%의 P2ANS 용액을 KBr 기판 위에 1500 rpm으로 스핀 코팅하여 박막 시료로 준비한 후, Perkin-Elmer System 2000 FTIR을 사용하여 4 cm^{-1} 분해능으로 32번씩 스캔하여 측정하였다. FTIR의 attenuated total reflection (ATR) 실험을 이용한 고분자 박막 시료의 표면 분석은 PIKE Technologies에서 제조한 variable angle horizontal ATR accessory를 사용하였으며 mercury cadmium telluride (MCT) 검색기를 사용하여 200번 스캔을 평균하여 스펙트럼을 얻었다. 편광 (polarized) FTIR 실험 측정은 Harrick 사에서 제조한 KRS-5 wire grid 형태 편광판을 이용하여 수직 또는 평행으로 편광된 IR 빔을 사용함으로써 각각 편광 방향에 대한 스펙트럼을 얻었다.

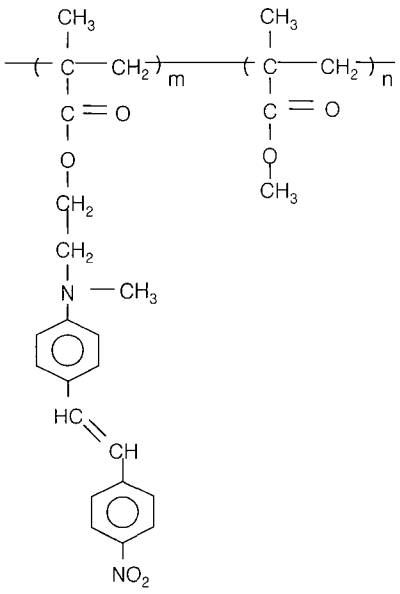

Figure 1. Chemical structure of MMA/DANS (P2ANS) copolymer.

광표백 (photo-bleaching) 실험은 500 W 고압 수은 등을 사용하여 고분자 박막에 수직으로 광조사를 수행하였으며, 고분자 박막의 굴절률은 Figure 2에 보이는 장치도의 He-Ne 레이저와 GGG 프리즘 (n=1.965)으로 실험실에서 제작한 prism coupling 장치를 이용하여 측정하였다. Prism coupling 방법을 이용한 고분자 박막의 굴절률 측정 실험에서는 P2ANS 20 wt%의 용액을 1500 rpm으로 유리 기판 위에 스핀 코팅하여 5 μm 두께의 필름으로 만든 후 150 ℃에서 24시간 건조한 후 실험에 이용하였다. Prism coupling 장치는 회전판 위에서 프리즘을 고분자 박막과 접촉시켜 특정 입사각에서 프리즘에 입사된 레이저 빔이 고분자 박막 내부로 진행할 수 있게 하는, 즉 위상결합 (coupling)이 일어나게 하는 실험 방법이다. 레이저 빔의 입사각을 회전판으로 0.005°씩 정밀하게 조절하면서 입사각에 따라 프리즘의 반대편에서 출사되는 레이저 빔의 세기를 측정하게 되면, 위상결합이 일어나지 않은 빔은 프리즘에서 전반사되어 밝은 원을 형성하게 되며 위상결합에 의하여 도파모드를 형성한 빔은 빛이 고분자 박막 내부로 전달되었으므로 원형 빔 가운데 검은 선으로 나타난다. 이러한 위상결합이 일어날 때의 입사 각도를 측정하여 박막의 굴절률을 계산하였다.

3. 결과 및 토론

광화학 반응을 일으키는 발색단이 곁사슬로 붙어있는 공중합체를 사용하여 제조한 박막의 굴절률을 공중합체

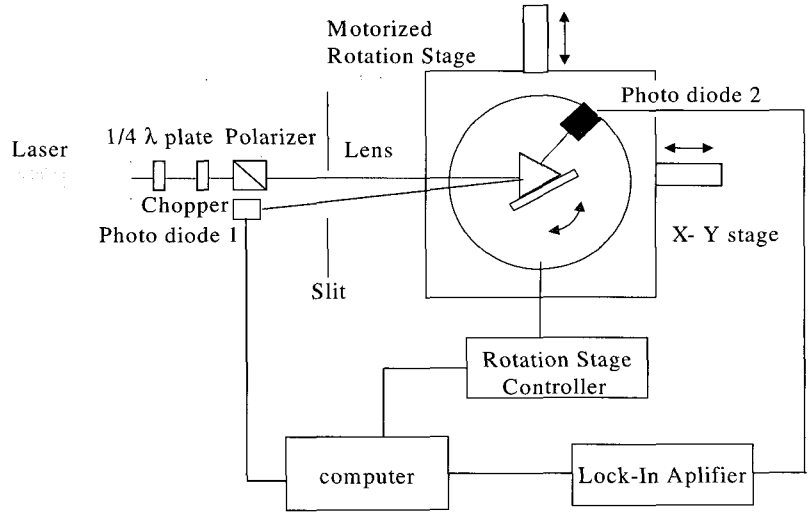

Figure 2. Experimental setup for refractive index measurements using the prism coupling method.

의 조성을 변화시키며 조절하였다. DANS와 MMA의 조성비가 서로 다른 P2ANS 공중합체들의 굴절률을 측정하고, 이 결과를 FTIR과 UV/Vis 분광학 실험을 이용하여 분석하였다. DANS:MMA 조성 비율이 50:50, 35:65, 25:75 그리고 10:90인 공중합체 용액들을 스핀 코팅하여 제조한 5 μm 두께 박막의 굴절률을 633 nm He-Ne 레이저를 사용한 prism coupling 방법으로 측정하여 공중합체 조성에 따라 Figure 3에 나타내었다. PMMA의 주사슬에 곁가지로 결합되어 있는 발색단 DANS의 함량이 증가할수록 굴절률이 빠르게 증가함을 알 수 있다. 굴절률은 분자의 편극률 (polarizability) 크기에 비례하므로, π-전자들이 공액 구조로 연결되어 있어 (Figure 1 참조) 커다란 편극률을 가지는 DANS 그룹이 곁사슬로 붙어 있는 P2ANS 공중합체의 경우 DANS 함량에 따라 고분자 굴절률이 크게 증가하는 것이다. 이는 FTIR 스펙트럼에서 얻어진 DANS 그룹의 특성 피크 1335cm^{-1} (NO_2 symmetric stretching)의 세기가 굴절률의 변화와 거의 동일하게 DANS 양에 따라 증가하는 것으로부터 확인할 수 있었다. 굴절률이 1.49인 PMMA를 DANS와 공중합체로 만들 경우 DANS 양의 증가에 따라 굴절률이 증가하여 50:50 공중합체인 P2ANS50의 경우 0.22가 증가한 1.71이 되므로, 공중합체의 조성을 조절에 의하여 고분자 박막의 굴절률을 미세 조절할 수 있는 것을 알 수 있다.

공중합체 조성을 조절하여 굴절률을 변화시킨 앞의 결과를 광조사 방법으로 고분자 박막의 굴절률을 변화시킨 경우와 비교하였다. 고분자에 UV 영역의 빛을 조사하여 발색단의 분해를 유도함으로써 고분자의 굴절률을 변화시키는 광표백 방법의 장점은 간단한 장비를 이용하여

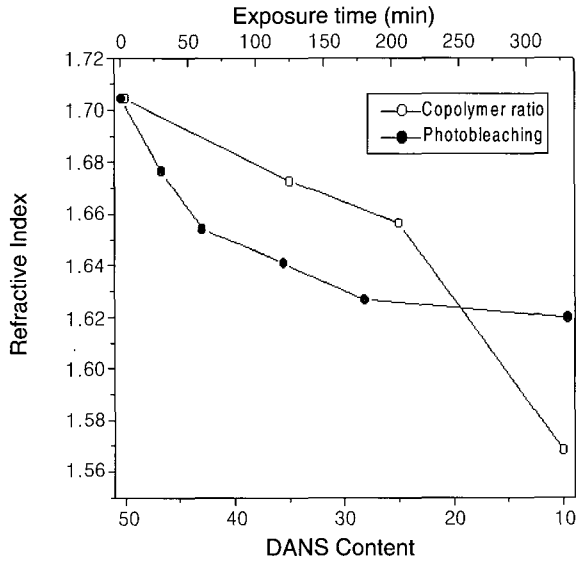

Figure 3. Refractive index changes of P2ANS copolymer films as functions of comonomer composition and photo-bleaching time.

실험을 수행할 수 있어 다양한 모양의 광도파로 제조에 적용할 수 있는 것이다. 광표백되어지는 고분자의 굴절률은 표면으로부터 점진적으로 광조사 조건에 따라 변화하므로 이를 조절하여 특정한 값을 가지는 고분자 박막으로 이용할 수 있다.[12,13] 광표백 방법으로 P2ANS 공중합체 박막의 굴절률을 조절하기 위하여 광조사 시간에 따른 굴절률 변화를을 측정하고, FTIR과 UV/Vis 분광 실험으로 광반응에 따른 구조의 변화를 분석하였다. P2ANS50 (DANS:MMA 조성이 50:50인 공중합체) 필름을 광조사하

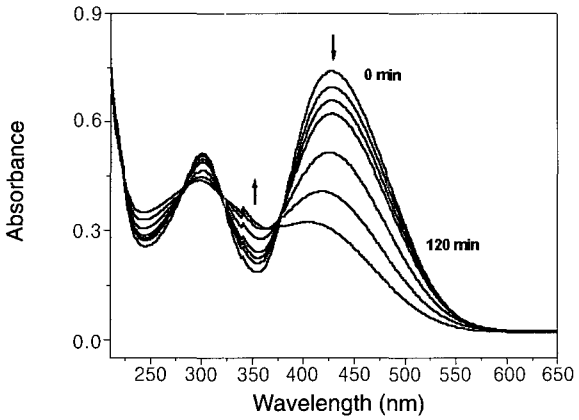

Figure 4. UV/Vis spectra changes of P2ANS50 film with photo-bleaching time.

며 관찰한 Figure 4의 UV/Vis 스펙트럼에서 π-전자들이 공액 구조로 연결된 DANS는 빛의 흡수에 의한 최외각 전자들의 들뜬 상태 전이가 $\pi^* \leftarrow \pi$의 430 nm 피크와 $\pi^* \leftarrow$ n의 300 nm 피크에서 나타나는 것이 보인다. 광조사에 의하여 발색단 DANS의 430과 300 nm 피크들의 세기가 점점 줄어들고 더 짧은 파장에서 새로운 넓은 피크가 나타나는 것을 Figure 4에서 볼 수 있다. 이러한 UV/Vis 흡수피크의 blue-shift 현상은 발색단에 포함되어 있는 공액구조의 π-결합 연결이 광반응에 의하여 끊어지기 때문이다. 광조사에 따른 이와 같은 분자 구조의 변화는 FTIR을 이용한 실험에서 DANS 그룹 내 스틸벤 이중 결합이 끊어지는 것으로부터 확인할 수 있다.[14]

공중합체 P2ANS50 박막의 광표백에 따른 굴절률 변화를 Figure 3에 공중합체의 조성 변화와 비교하여 나타내었다. 광조사 시간이 길어질수록 박막의 굴절률이 작아지는 것은 광반응에 의하여 DANS 그룹 내 스틸벤 C=C 이중 결합이 끊어지기 때문이다.[14] 광반응으로 DANS 내 π-결합 공액 구조가 사라지는 분자 구조의 변화 때문에 편극률이 작아져 굴절률이 낮아지는 것이다. 광조사에 따라 DANS 내 스틸벤 C=C 이중 결합이 끊어져 DANS 구조가 변화하는 것은 UV/Vis 분광 실험에서 DANS 특성 피크인 430 nm 세기가 줄어드는 것이 보이는 Figure 4와 P2ANS 공중합체를 광표백하며 조사한 FTIR 실험 결과에서 DANS 그룹의 특성 피크 세기가 감소하는 것으로부터 확인할 수 있었다.[14] 공중합체 조성에 따라 지속적으로 굴절률이 변화하는 경우와 다르게 광표백의 경우에는 굴절률이 초기에는 빠르게 감소하나 광조사 시간이 길어지면 일정 값에 도달하여 변하지 않는 것을 보여주었다. P2ANS50 공중합체 경우 광표백 방법으로 초기 1.71인 굴절률을 1.62까지 변화시킬 수 있었다. 광조사 양에 따라 굴절률이 변화하는 정도를 FTIR 실험에서 얻어진 DANS 그룹 특성 피크 (1335 cm^{-1})의 감소율, 즉 DANS 그룹의 공액 구조가 없어지는 정도에 비교한 결과를 Figure 5에 표시하였다. 광표백에 따른 굴절률 감소가 DANS 내 공액 구조 양의 변화율에 비례하여 감소하는 이와 같은 실험 결과에서 광조사에 의하여 나타나는 P2ANS50 박막의 굴절률 감소 대부분은 DANS 그룹의 구조 변화에 의한 기여라는 것을 알 수 있다.

빛이 고분자 필름 내 광도파로를 진행할 때, P2ANS50 필름의 굴절률을 빛의 전기장 성분이 필름 면과 평행한 TE (transverse electric) 모드와 필름 면에 수직한 TM (transverse magnetic) 모드로 나누어 광표백 시간에 따라 측정하여 Figure 6에 표시하였다. 광조사에 의하여 필름의 굴절률은 TE와 TM 모드에서 모두 감소하는데 이는 앞에서 설명하였듯이 DANS 발색단이 광반응에 의하여 분해되기 때문이다. 광조사 전에 측정한 P2ANS50 필름의 굴절

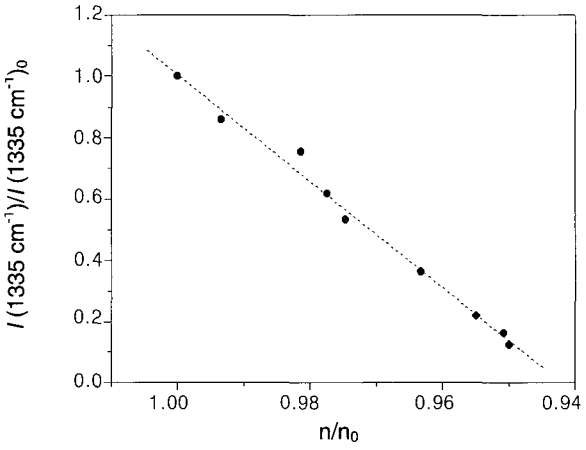

Figure 5. Plot of IR absorbance ratio against refractive index ratio of P2ANS50 films after photo-bleaching.

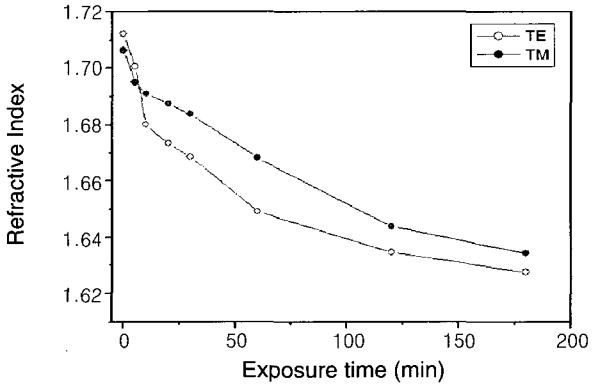

Figure 6. Refractive index (TE and TM mode) changes in P2ANS50 film with photo-bleaching time.

름은 필름 면에 평행하게 광도파로를 따라 빛의 전기장이 진행하는 TE 모드에서 측정한 굴절률 값이 전기장 성분이 필름면에 수직한 상태에서 진행하는 TM 모드로 얻은 값보다 약간 크게 관찰되었다. 이러한 굴절률의 차이는 스핀 코팅을 이용하여 고분자 박막을 제조할 경우, 고분자 사슬 내 벤젠 그룹들이 공액 구조로 연결된 부분이 단단하고 휘어지지 않아 스핀 코팅 원심력에 의하여 필름 면에 평행인 방향으로 누워서 존재하는 확률이 필름면에 수직으로 서 있는 상태보다 크기 때문이다. P2ANS 공중합체 사슬 중 단단한 부분, 즉 DANS 그룹은 편극률이 커서 굴절률 값이 사슬의 다른 부분보다 크므로 TE 모드의 굴절률 값이 크게 나오는 것이다. 원심력이 없이 필름을 만드는 bar 코팅 방법을 이용하게 되면 고분자 사슬들이 기판 평면 위에서 임의로 배열하게 되므로 bar 코팅으로 박막을 제조하여 스핀 코팅으로 얻어진 시료와 비교하였다. Prism coupling으로 측정한 bar 코팅 P2ANS50 필름의 복굴절 값 0.8×10^{-3}은 앞의 스핀 코팅법에 의해 제조된 필름의 복굴절 0.57×10^{-2}에 비하여 크게 작아져 필름 내 복굴절이 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 그러므로 P2ANS 공중합체 박막을 제조할 때 원심력에 의하여 단단한 DANS 그룹이 기판에 평행하게 배열되는 스핀 코팅 경우와는 달리 bar 코팅으로 필름을 제조하게 되면 벤젠 그룹들이 연결된 DANS 그룹도 필름 면과 수평하는 수직으로 임의로 배열하는 것이다.

P2ANS50 박막에 광조사를 하면 TE 모드 굴절률 값이 다르게 감소하여 곧 TM 모드 굴절률 값보다 작아지고, 두 값의 차이, 즉 박막의 복굴절 값이 60분 후 최대가 (Δn =0.02) 되었다가 다시 줄어드는 현상을 Figure 6에서 볼 수 있다. 광반응의 속도는 조사된 빛의 전기장 방향과 광반응기의 transition dipole의 방향이 일치하였을 때 빛의 최대 흡수가 일어나 가장 빠르게 진행을 하게 된다. 그러므로 스핀 코팅으로 제조된 P2ANS50 박막 내에서 진행되는 광반응의 경우에는 광표백을 위하여 조사하는 빛의 전기장 방향이 필름 면에 평행하게 입사하므로 광반응 속도가 필름 면에 평행하게 누워있는 DANS와 훨씬 효율적으로 이루어지게 된다. 입사되는 빛의 전기장 방향에 의존하는 선택적인 광반응에 의하여 필름 면에 평행한 방향으로 존재하는 DANS 그룹이 먼저 분해가 되면서 필름 면에 평행한 방향인 TE 모드 굴절률이 TM 모드에서보다 더 급격하게 감소하기 때문에 Figure 6의 결과가 나타나는 것이다.

TE와 TM 모드에서의 굴절률 변화에 대한 이와 같은 설명을 증명하기 위하여 ATR (attenuated total reflection) FTIR 실험을 수행하였다. UV를 P2ANS50 필름에 일정시간 조사하여 광반응을 유도한 후 필름 면에 평행하게 (TE mode) 편광된 IR 빔을 이용하여 측정한 편광 ATR-FTIR 스펙트럼 (Figure 7)과 필름 면에 수직한 편광으로 측정한 (TM mode) ATR-FTIR 스펙트럼을 얻어 각 모드에서의 광표백 속도를 비교하였다. DANS 내 스틸벤 그룹의 C=C 이중 결합이 끊어지므로 벤젠 그룹 공액 구조에 의한 특성 피크인 1584 cm^{-1} 피크 세기가 급격하게 줄어드는 것이 나타나며, 그 결과 DANS 발색단 끝에 붙어있는 NO_2 그룹이 없어져 1335 cm^{-1} 의 NO_2 그룹 sym. Stretching 진동 운동 피크가 줄어드는 것이 관찰된다. 전체적으로 비슷한 변화를 보이는 TE와 TM 모드 편광 ATR-FTIR 스펙트럼내에서 1335 cm^{-1} 피크 변화를 세밀하게 비교 관찰하였다. 스핀 코팅의 결과로 필름 면에 평행하게 배열하게 되는 DANS 그룹 내 NO_2 그룹 sym. stretching 진동 운동의 transition moment 방향은 필름 면과 평행한 TE 모드에서와 같고, 필름 면에 수직으로 배열된 DANS에 붙어있는 NO_2 그룹의 진동 운동 방향은 TM 모드 방향과 같다. 광조사 시간에 따라 각각 편광 FTIR 실험에서 얻어

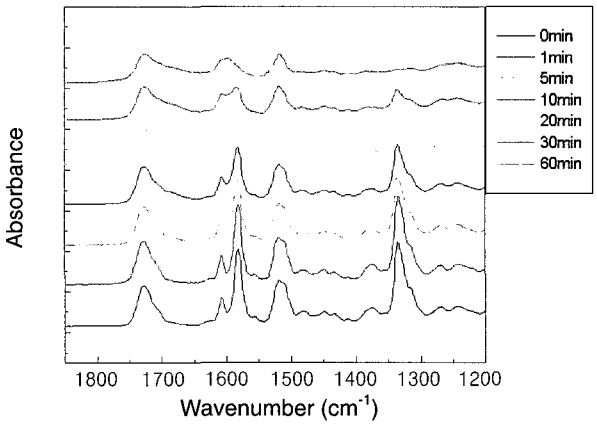

Figure 7. Polarized ATR-FTIR spectra (TE mode) change of P2ANS50 film with photo-bleaching time.

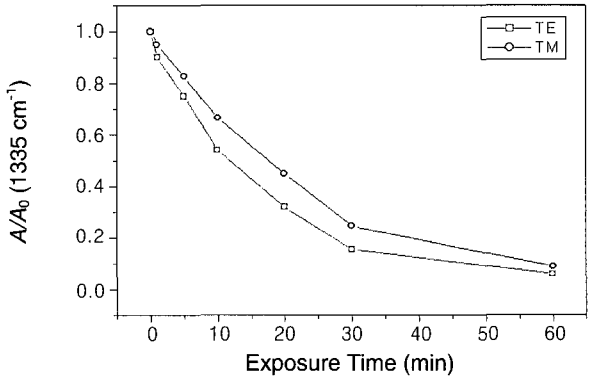

Figure 8. Decrease in 1335 cm^{-1} peak (TE and TM mode) intensity of P2ANS50 film with photo-bleaching time.

지는 1335 cm^{-1} 피크 세기의 감소 정도는 TE 모드로 얻은 ATR-FTIR 스펙트럼에서 더 빠르게 감소하는 것을 Figure 8에서 확인할 수 있다. 이는 Figure 6의 광표백에 의한 굴절률 변화 실험에서 TE 모드로 측정한 굴절률이 더 빠르게 감소하는 것과 같은 이유이다. 광조사가 필름 면에 수직 방향으로 진행되므로 빛의 전기장 방향은 필름 면에 평행하게 조사되는데, 스핀 코팅으로 인하여 필름 면 방향으로 누워있는 DANS 그룹들이 수직으로 존재하는 DANS들보다 더 빠르게 광반응을 하여 분해가 일어나며 1335 cm^{-1} 피크가 감소하게 된다. 그러므로 필름 면에 수평으로 얻은 편광 ATR-FTIR 스펙트럼에서의 DANS 특성 피크 세기 감소나 편광 prism coupling 실험에서 TE 모드로 얻은 굴절률의 감소가 각각의 TM 모드에서 얻은 결과보다 더 빠르게 나타나는 것이다.

4. 결론

광조사에 의하여 발색단의 분해를 유도하여 고분자 필름의 굴절률을 변화시키는 광표백 방법으로 P2ANS 공중합체 박막의 굴절률을 조절하고, FTIR과 UV/Vis 분광 실험으로 굴절률에 영향을 미치는 고분자 구조의 변화를 조사하였다. 광표백에 따라 P2ANS50 박막의 굴절률이 1.71에서 1.62까지 작아지는 것은 광반응에 의하여 DANS 그룹 내 스틸벤 C=C 이중 결합이 끊어져 고분자의 편극률이 작아지기 때문이다. 광조사에 따른 P2ANS50 박막의 굴절률 감소는 DANS 그룹의 구조 변화에 의한 기여가 크다는 것을 알 수 있었다. 공중합체 조성에 따라 선형적으로 굴절률이 변화하는 경우와 다르게 광표백의 경우에는 굴절률이 초기에는 빠르게 감소하나 광조사 시간이 길어지면 일정 값에 도달하여 변하지 않는 것을 보여주었다.

P2ANS 박막의 굴절률은 필름 면에 평행하게 광도파로를 따라 빛의 전기장이 진행하는 TE 모드에서 측정한 굴절률 값이 전기장 성분이 필름면에 수직한 상태에서 진행하는 TM 모드로 얻은 값보다 약간 크게 관찰되었다. 이러한 굴절률의 차이는 스핀 코팅을 이용하여 고분자 박막을 제조할 경우, 고분자 사슬 내 벤젠 그룹들이 공액구조로 연결되어 있는 부분이 단단하고 휘어지지 않아 스핀 코팅 원심력에 의하여 필름 면에 평행인 방향으로 누워서 존재하는 확률이 필름 면에 수직으로 있는 상태보다 크기 때문이다. P2ANS 박막에 광조사를 하게 되면 TE 모드 굴절률 값이 빠르게 감소하는 것을 볼 수 있다. 광반응의 속도는 조사된 빛의 전기장 방향과 광반응기의 transition dipole 방향이 일치하였을 때 가장 빠르게 진행을 하게 되므로, 스핀 코팅으로 제조된 P2ANS50 박막 내에서는 필름 면에 평행하게 누워있는 DANS와 훨씬 효율적으로 광반응이 일어나게 된다. 입사되는 빛의 전기장 방향에 의존하는 선택적인 광반응에 의하여 필름 면에 평행한 방향으로 존재하는 DANS 그룹이 먼저 분해가 되면서 필름 면에 평행한 방향인 TE 모드 굴절률이 TM 모드에서 보다 더 급격하게 감소하는 것이다. 이와 같은 TE와 TM 모드에서의 굴절률 변화를 편광 ATR-FTIR 실험에서 얻어지는 NO_2 대칭 신축운동 피크 세기의 변화를 조사하여 증명하였다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업 플라스틱 광섬유 기술개발 사업단의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. G. P. Agrawal and R.W. Boyd, "Contemporary Nonlinear Optics", Academic, Boston (1992).
2. D. Ulrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **160**, 1 (1988).
3. P. Prasad and D. Williams, "Introduction to NLO Effects in Molecules & Polymers", John Wiley & Sons, NY (1991).
4. T. Leslie, R. Demartino, E. Choe, G. Khanarian, D. Haas, and H. Yoon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **153**, 451 (1987).
5. C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1538 (1992).
6. H. Man and H. Yoon, *Adv. Mater.*, **4**, 159 (1992).
7. S. Ham, S. Choi, B. Lee, and K. Song, *Polymer(Korea),* **21**, 201 (1997).
8. K. B. Rochford, R. Zanoni, Q. Gong, and G. I. Stegemann, *Appl. Phys, Lett.*, **55**, 1161 (1989).
9. E. Tomme, P. Daele, R. Baets, and G. Mohlmann, *J. Appl. Phys.*, **69**, 6273 (1991).
10. Y. Shi, W. Steier, L. Yu, M. Chen, and L. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1131 (1991).
11. S. Imamura, R. Yoshimura, and T. Izawa, *Electron. Lett.*, **27**, 1342 (1991).
12. J. Kim, T. Zyung, and W. Hwang, *Appl. Phys. Lett.,* **64**, 3448 (1994).
13. T. Zyung, W. Hwang, and J. Kim, *Appl. Phys. Lett.,* **64**, 3527 (1994).
14. S. Choi and K. Song, *Polymer(Korea),* **23**, 158 (1999).