

온도에 따른 반응성 액정의 분자 배열 및 경화 반응 연구

이몽룡 · 배진우 · 송기국[†]

경희대학교 정보전자신소재공학과 영상정보소재기술연구센터
(2014년 10월 24일 접수, 2014년 10월 28일 수정, 2014년 10월 29일 채택)

Temperature Dependence of Molecular Arrangements and Curing Reactions of Reactive Mesogen

Mongryong Lee, Jin Woo Bae, and Kigook Song[†]

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics, Materials Research Center for Information Display,
Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received October 24, 2014; Revised October 28, 2014; Accepted October 29, 2014)

초록: LC242와 같이 분자량이 큰 광반응성 액정 물질은 온도를 낮출 때 액정상에서 결정으로의 변화가 빠르지 못하여 액정분자를 재결정을 할 때는 충분한 시간이 필요하다. 액정 상태에서 분자의 배열 정도가 온도에 따라 영향 받는 것을 알 수 있는데, 액정상의 LC242는 온도가 높아짐에 따라 액정 배열을 한 방향으로 계속 유지하고 있어도 온도에 따른 LC242 분자들의 움직임에 의하여 조금씩 배열이 달라져 복굴절의 변화를 가져오는 것을 알 수 있다. 광반응성 액정을 경화할 때 액정 상의 온도에서 광조사를 하면 고체상의 경우보다 반응 속도가 빠르고 경화도가 훨씬 많이 진행되는 것을 Photo-DSC 실험과 FTIR을 이용하여 정량적으로 분석하였다.

Abstract: Since a transition from liquid crystal to crystal state is slow for the large photo-reactive liquid crystal molecules, it needs a long time for recrystallization of LC242 molecules when lowering the temperature of the liquid crystal. Although liquid crystals usually align along one direction, the directions of individual liquid crystal molecules are little different from one another with increasing temperature, resulting in changes of birefringence of the liquid crystal films. When the photo-reactive liquid crystals are photo-cured, faster curing kinetics and much larger curing degrees are observed for the films cured at the liquid crystal phase.

Keywords: photo-curing, liquid crystals, transition, arrangements, curing degree.

서 론

액체의 유동성과 고체 결정의 규칙성을 동시에 가지고 있는 액정상(liquid crystal phase)을 보이는 물질 가운데 분자 말단에 광반응을 하는 acrylate 반응기가 붙어 있는 물질이 reactive mesogen(반응성 액정)이다.¹⁻⁵ 일반적으로 액정분자들은 거시적 집합체로써 분자 배열이 고체 특성의 방향적 질서 규칙성을 보여주므로, 반응성 액정을 배향하여 모든 분자들이 동일한 방향으로 규칙적 배열을 하도록 유도한 후 광 조사를 통하여 박막의 액정필름을 제조한다.^{6,7} 이렇게 전체 영역에서 같은 방향으로 완벽하게 규칙적으로 배열하여 경화된 액정필름은 이론적으로 개별 액정분자의 복굴절 값과 동일한 값을 가질 수 있게 된다. 그러나 액정분자들의 배열이 완전

하지 않거나 온도가 올라가 액정분자들의 배열이 흐트러지게 되면 액정분자 자체의 복굴절은 변하지 않지만 액정 집합체의 규칙성이 깨지게 되어 액정필름의 복굴절이 줄어들게 된다.

액정의 배향은 고분자 배향막을 기판 위에 코팅하고 레이온 벨벳 등을 이용하여 배향막을 한 방향으로 리빙하는 물리적 방법이나 편광된 빛을 배향막에 조사하여 필름의 광화학 반응이 방향에 따라 다르게 유도되는 광배향 방법을 사용한다.⁸⁻¹² 이와 같은 배향 유도 방법에 의하여 배향막 내에 이방성이 형성되면 액정분자들과 배향막 내 고분자들 사이에 π - π interaction 등의 분자간 상호작용에 의하여 배향막 내 이방성을 따라 액정분자들이 한 방향으로 배열되는 것이다. 복굴절 물질인 reactive mesogen의 배향을 유도한 후 광경화하여 박막의 액정필름으로 제조하면 위상차 필름 등의 중요한 광학 부품으로 이용할 수 있는데, 액정분자의 배열 상태에 따라 복굴절 값을 조절할 수 있는 액정필름을 제조할 수 있다. 그러므로 광반응성 액정분자를 이용하여 액정필름을 제작할

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

때 액정 배향 조건과 공정 또는 경화 온도는 필름의 광학 특성을 결정하는 중요한 조건임을 알 수 있다. 본 연구에서는 온도에 따라 변하는 액정 배열과 이를 액정필름으로 경화시킬 때 공정인 광반응 과정에서 온도에 따른 공정 조건 변화가 액정필름의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

반응성 액정 단량체로 실험에 사용된 LC242는 분자의 양쪽 말단에 아크릴레이트 반응기를 포함하는 네마틱 액정으로 독일 BASF사에서 구입하여 사용하였다(Figure 1). 광반응 개시제로는 BASF사 Irgacure 907을 2 wt% 농도로 사용하였고, 20 wt% LC242를 toluene에 녹인 후 1시간 동안 stirring하여 균일하게 섞어주었다. 2×2 cm 크기로 절단한 0.7 mm 두께의 유리기판을 60 °C에서 5 wt% NaOH solution으로, 90 °C에서 DI water로 세척한 후 건조시켰다. 이렇게 준비된 기판들은 사용 전 O₂ plasma 처리를 하였다. 고분자 배향막으로 사용되는 polyimide(PI, Nissan Chemical SE-7492K)를 스펀코터로 3000 rpm, 40초 코팅하고, 80 °C와 220 °C에서 각각 15분, 30시간 열처리를 해주어 이미드화 반응을 유도하였다. 기판에 PI 배향막을 입히고 영도벨벳의 레이온 러빙포가 장착된 러빙기를 사용하여 회전속도 1000 rpm, rubbing depth 0.3 mm, stage speed 500 cm/min으로 PI 필름을 러빙하였다. 러빙된 PI 필름이 입혀진 기판 위에 20 wt% LC242 용액을 3000 rpm, 60초 코팅하고, 90 °C에서 60초 열처리 과정을 거친 후, Ar 분위기 그리고 80 °C로 열을 가해준 상태에서 high pressure mercury lamp의 365 nm UV를 300초 광조사하여 경화된 LC242 액정필름을 제조하였다. 액정 셀은 PI 배향막이 코팅된 2개의 유리기판을 겹쳐서 만든 셀에 LC242를 130 °C에서 모세관 효과를 이용하여 셀 내부로 주입하여 제조하였다.

DSC(differential scanning calorimetry) 실험과 photo-DSC 실험은 TA instrument사의 DSC Q100을 사용하였고 질소 분위기 하에서 10 °C/min으로 시료의 온도를 변화시키며 측정하였다. 편광 FTIR 실험은 KRS-5 wire grid 편광판과 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer를 사용하여 4 cm⁻¹ resolution으로 스펙트럼을 얻었고, FTIR 실험을 위한 LC242 시료는 유리기판 대신 ZnSe 기판 위에 위의 실험 방법과 동

일하게 준비하여 사용하였다. 편광현미경을 이용한 LC242 액정필름의 배향 관찰 실험은 Nikon사 Optiphot-2 microscope를 40배의 배율로 고정된 후에 관찰하였고, 액정필름의 복굴절 측정은 Otsuka사의 필름 위상차 측정 장비 RETS를 사용한 회전 검광자법(rotation analyzer method)을 이용하여 필름의 복굴절 값을 얻었다.

결과 및 토론

액정은 액체와 고체의 중간상으로 액체의 유동성과 고체 결정의 규칙성을 동시에 가지는 물질을 의미하는데, 이와 같은 액정 분자의 말단에 광 반응기가 붙어 있어 경화에 의하여 고분자 필름을 만들 수 있는 물질이 반응성 액정(reactive mesogen)이다.¹⁻⁵ 대표적 반응성 액정인 독일 BASF사의 LC242는 상온에서 고체상으로 존재하는데, 온도를 올리면 처음에 nematic 액정으로 상전이가 일어나고 그 후 액정에서 액체상으로 변이가 일어난다. 이러한 LC242의 열적 변화를 DSC를 이용하여 조사한 thermogram을 Figure 2에 나타내었다. 시료를 구매하여 받은 상태 즉, 아무 열 처리를 하지 않은 분말 상태의 LC242를 -20에서 180 °C까지 온도를 올려가며 측정한 DSC thermogram을 (1st heating) 보면 78 °C의 커다란 흡열 피크($\Delta H=38.7$ kJ/mol)와 123 °C의 작은 흡열 피크($\Delta H=2.2$ kJ/mol) 두 개를 관찰할 수 있다. 78 °C에서의 흡열 과정은 LC242가 결정상에서 액정으로 상전이를 그리고 123 °C의 작은 크기의 변화는 액정에서 액체상으로 상전이가 일어나는 현상이다. 따라서 78 °C와 123 °C에서 나타난 흡열 피크는 각각 LC242의 T_{kn} (crystal to nematic LC) 전이온도와 T_{ni} (nematic LC to isotropic) 전이온도를 의미하며, 이 온도 구간에서 액정상이 발현되는 것을 알 수 있다.

LC242를 180 °C까지 가열하여 등방상으로 완전히 변화된 상태에서 냉각을 시작하면 (1st cooling) 등방상 전이온도 T_{ni} 부근인 120 °C에서 작은 발열 피크가 나타난 후 -20 °C까지 아무 피크가 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 DSC 결과는 액체상의 LC242가 120 °C에서 액정으로 변화한 후 액정상에서 다시 결정상으로 미처 변화하지 못하여 재결정 피크가 나타나지 않는 것으로, T_{kn} 전이온도인 78 °C를 지나 -20 °C까지 액정상의 배열을 유지하며 서서히 고체상으로 변화하는 것을 의미한다. LC242와 같이 분자량이 큰 액정 물

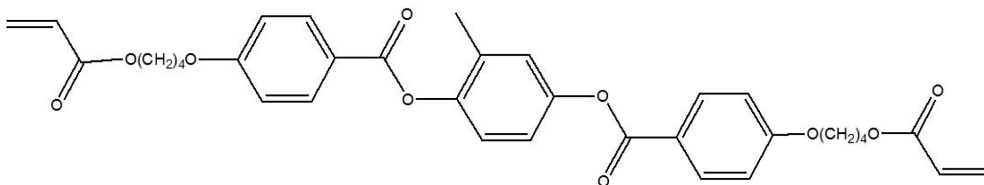


Figure 1. Chemical structure of reactive mesogen LC242.

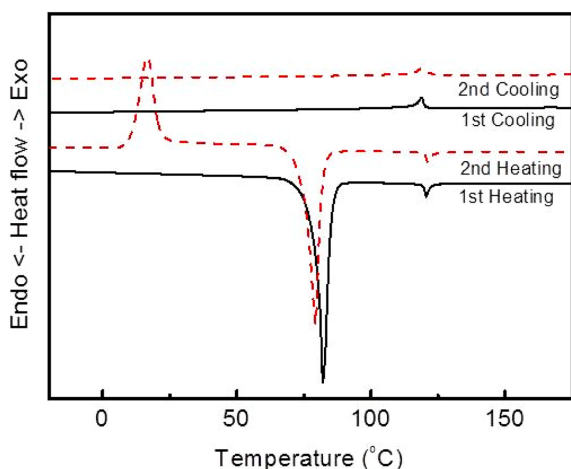


Figure 2. DSC Thermogram of LC242.

질은 액정상에서 결정 형태로의 변이가 빠르지 못하여, 액정상에서 다시 재결정을 할 때는 결정화에 충분한 시간이 필요하다는 것을 알 수 있다. 이렇게 미처 결정을 형성하지 못한 LC242 시료를 다시 온도를 올려가며 DSC 측정을 하면 (2nd heating) 앞의 1st heating 실험 결과와 마찬가지로 결정에서 액정 그리고 액정에서 액체로 변화하는 두 개의 흡열 피크가 나타나는 것과 더불어 20 °C에서 커다란 발열 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 발열 피크는 DSC 실험 1st cooling 에서 나타나지 않았던 재결정 피크로써, DSC cooling 과정에서 결정을 형성하지 못하고 고체상으로 굳어진 LC242가 다시 온도를 올리는 2nd heating 과정 중 annealing 현상에 의해 안정한 구조의 결정으로 변화하며 열을 방출하는 것이다. 계속 온도를 올리면 앞에서 설명하였듯이 결정이 다시 액정으로 그리고 액정이 등방성의 액체로 변화하는 두 개의 흡열 전이가 일어나게 된다. 이 LC242 시료를 다시 냉각하게 되면 (2nd cooling) 앞의 1st cooling 과정에서 나타난 현상이 반복되는 것을 볼 수 있다.

DSC 실험으로 관찰한 LC242의 열적 특성을 편광현미경을 이용한 액정상의 이미지 관찰 실험에서도 볼 수 있었다. 125 °C에서 액체 상태를 유지하고 있는 LC242의 온도를 낮추어 가며 편광현미경으로 액정의 상전이 및 복굴절 특성 변화를 조사한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 서로 직교하는 두 편광판 사이에 러빙한 PI 배향막이 입혀진 기판 위에 LC242를 배향시킨 액정 셀을 위치하고, 액정의 배향 방향을 편광판 축과 45°로 위치시킨 후 LC242가 액체상을 유지하는 온도인 125 °C부터 서서히 온도를 낮추어 가며 편광현미경 이미지를 관찰하였다. 분자 배열이 랜덤한 등방의 액체상에서는 LC242 셀의 복굴절이 '0'이 되기 때문에 빛의 투과가 전혀 이루어지지 않아서 현미경의 이미지가 검은색을 나타내지만, 온도를 낮추어 액체가 액정상으로 변하는 120 °C를 지나가면 랜덤하게 배열된 액체상의 LC242 분자들이 액정으로 바뀌면서

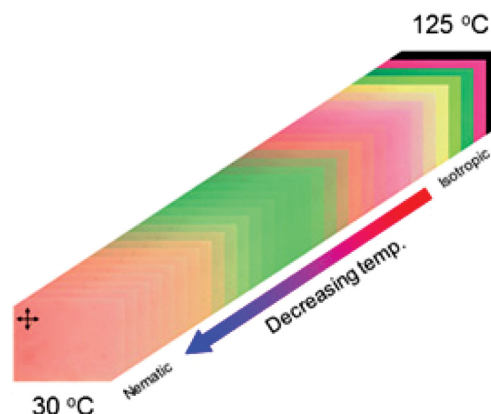


Figure 3. Polarized microscope images of LC242 film with decreasing temperature.

셀 배향막의 러빙 방향을 따라 모든 분자들이 한 방향으로 배열되면서 셀 내에 복굴절이 형성되고, 그 결과 서로 직교하는 두 편광판을 빛이 투과하게 된다.¹³⁻¹⁶ 액정 셀의 온도를 더 낮추면 LC242 액정분자들의 배열이 조금씩 변화하여 셀의 복굴절이 달라지며, 이에 따라 빛의 투과도가 파장에 따라 다르게 되므로 셀을 투과하는 빛의 색이 변화하는 것을 Figure 3에서 볼 수 있다. 그러므로 액정상에서는 LC242 분자들의 배열이 계속 일정하게 고정되어 유지되는 것이 아니라, 전체적으로는 액정 배열이 한 방향을 계속 유지하고 있어도 온도에 따른 LC242 분자들의 움직임 변화에 의하여 조금씩 배열이 달라져 복굴절의 변화를 가져오는 것을 알 수 있다. 이러한 온도에 따른 변화는 Figure 2의 DSC 실험 결과에서와 같이 T_{kn} 전이온도인 78 °C를 지나서 바로 결정이 형성되지 않고 액정상을 유지하는 것을 보여주고 있다.

편광현미경을 이용한 이미지 관찰로부터 LC242가 액정상일 때 분자의 배열 정도가 온도에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 온도가 높아짐에 따라 액정분자 사이의 거리가 멀어지게 되어 분자간의 상호작용을 약화시키고, 결과적으로 분자가 액정 배열 내에서 움직임이 활발해져 분자의 배열이 조금씩 분자의 장축 방향과 평행한 액정 director로부터 벗어나게 된다. 온도가 등방상 전이온도 T_m 를 넘어가면 분자의 움직임은 더 커져 액정 형태를 유지하던 분자간 상호작용 힘을 이겨내게 되므로 액정의 배열은 완전히 사라지고 랜덤한 배열을 하게 된다. 이러한 온도에 따른 액정분자들의 미세한 배열 변화를 편광 FTIR spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 러빙한 PI 배향막 위에 LC242를 코팅하여 러빙한 방향과 평행 그리고 수직으로 LC242 필름의 편광 FTIR 스펙트럼을 얻었다(Figure 4). 1605 cm^{-1} 에서 나타나는 benzene ring C=C 신축운동의 transition dipole 방향이 LC242 분자의 장축 방향과 평행하므로 러빙 방향에 평행한 스펙트럼의 1605 cm^{-1} 피크가 수직인 스펙트럼에서 보다 훨씬 큰 것을 볼 수 있다. 러빙한 LC242 필름의 편광 FTIR 스펙트럼에서 러빙 방향과

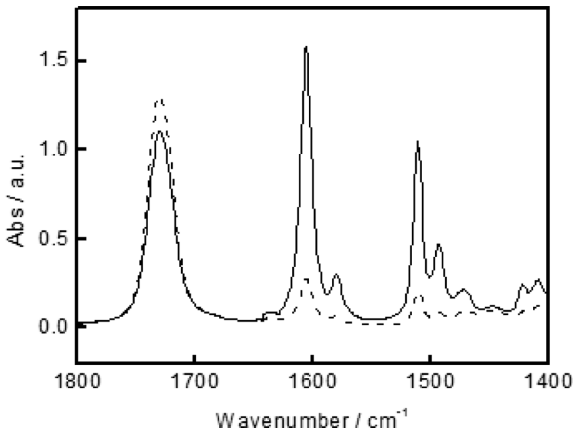


Figure 4. Polarized FTIR spectra of LC242 film coated on a rubbed polyimide layer (solid line: parallel to rubbing direction, broken line: perpendicular to rubbing direction).

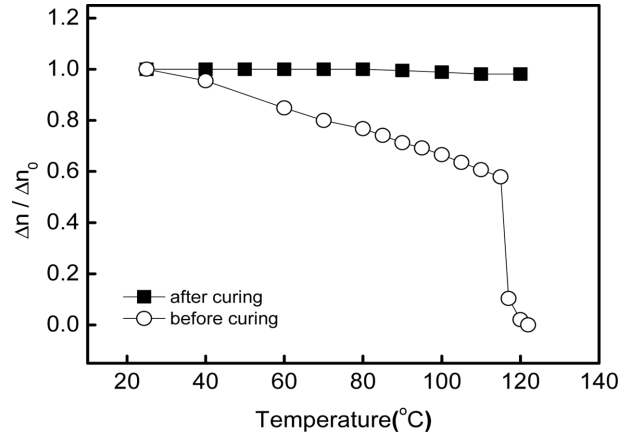


Figure 6. Temperature effects on relative birefringence of LC242 film before and after curing.¹⁷

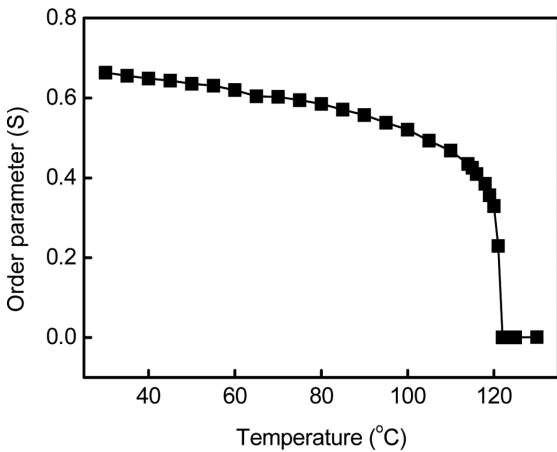


Figure 5. Order parameter changes with temperature derived from polarized FTIR spectra of LC242 films.

평행한 스펙트럼의 1605 cm^{-1} (A//) 피크와 수직인 1605 cm^{-1} (A⊥) 피크로부터 order parameter $(A// - A⊥) / (A// + A⊥)$ 값을 얻었는데, 온도에 따라 LC242 필름의 order parameter 값이 변화하는 것을 Figure 5에 표시하였다. Order parameter로부터 분자의 배열 정도에 관한 정보를 알 수 있는데, 그 값이 “1”은 러빙 방향으로 완전한 배향을 의미하며 “0”은 액정 분자의 배향이 사라진 랜덤 배열상태를 의미한다. Figure 5를 보면 액정상이 시작되는 80 °C에서는 0.6이던 order parameter 값이 LC242 필름의 온도가 높아질수록 배향도가 떨어지면서 서서히 감소하다가, T_m 전이온도인 123 °C에서 액정분자의 배향이 완전 사라지며 급격하게 0이 되는 것을 확인할 수 있다.

LC242 필름의 온도에 따른 복굴절 변화를 측정된 실험 결과에서도 편광 FTIR 결과와 같은 경향성을 확인할 수 있다.¹⁷ PI 배향막이 입혀진 기판을 러빙한 후 LC242를 코팅하고 UV

로 LC242 필름을 경화하기 전과 후의 복굴절을 상온에서 등방상까지 온도를 올려가며 측정하였다(Figure 6). 광경화 전 액정필름의 복굴절은 상온에서부터 온도가 상승함에 따라 서서히 감소하다가 등방상 전이 온도 T_m 123 °C 부근에서 급격하게 줄어들어 액체가 되는 nematic 액정의 특성을 보인다. 하지만, 광경화 후의 LC242 액정필름의 복굴절은 상온에서부터 등방상 전이온도를 지나서까지 변화가 없었다. 광경화를 하지 않은 LC242 액정의 경우는 앞에서 설명하였듯이 온도가 증가하면 액정분자의 움직임이 활발해져 액정 배열의 규칙성이 무너지므로 복굴절이 감소하는 반면, 반응성 액정인 LC242 필름에 UV를 조사하여 경화하면 분자들이 네트워크 구조를 형성하여 온도가 증가하여도 액정분자들의 배향이 그대로 유지되어 필름의 복굴절에 변화가 없는 것을 Figure 6에서 볼 수 있다.

코팅된 LC242에 UV를 조사하여 광경화를 시킬 때 LC242가 어떠한 상에 있는지, 즉 결정, 액정, 또는 액체상에 따라 광반응 속도가 어떻게 달라지는지 조사하였다. LC242 코팅의 온도를 변화하며 광경화를 하였을 때 반응열을 Photo-DSC를 이용하여 측정하여 Figure 7에 나타내었다. LC242가 고체상으로 존재하는 20, 60 °C 경우는 반응열이 매우 작아 경화 반응이 제대로 진행되지 않는다는 것을 알 수 있고, 액정상으로 존재하는 100 °C에서는 광경화 반응열이 크게 나타났으며, 등방인 액체상에서 광경화를 진행한 경우인 140 °C에서는 반응열이 다시 약간 작아지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 LC242 필름의 광경화를 진행할 때 액정 상태인 온도에서 광조사하면 경화 반응속도가 빠르게 그리고 훨씬 많이 진행되는 것을 보여주는 것이다.

이와 같은 광경화 액정의 온도에 따른 경화도 차이를 FTIR spectroscopy를 이용하여 정량적으로 조사하였다. LC242 분자 밀단에 붙어 있는 반응기인 acrylate 그룹은 광조사를 하면 C=C 결합이 끊어지며 옆 분자들과 반응하여 네트워크 구

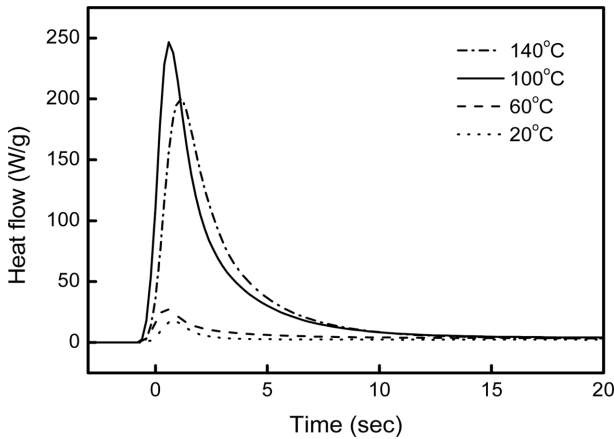


Figure 7. Photo-DSC thermograms of LC242 cured at different temperatures.

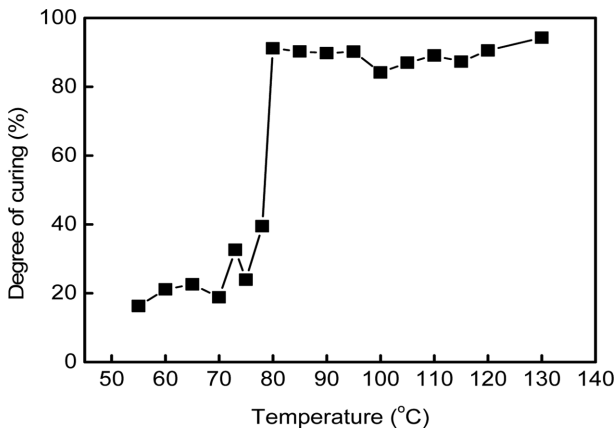


Figure 8. Degree of curing derived from FTIR 1635 cm^{-1} peak of LC242 films at different temperatures.

조를 형성하게 된다. 그러므로 광경화를 할 때 acrylate 그룹의 C=C 신축운동 피크(1635cm^{-1})가 온도에 따라 줄어드는 정도를 측정하여 LC242의 경화도를 정량적으로 분석하였다. 반응 진행에 관한 FTIR 실험 결과를 온도에 따라 나타낸 Figure 8을 보면, 고체상으로 존재하는 80°C 이하 구간에서는 경화도가 30% 이하로 광경화가 제대로 진행되지 않는 반면에 액정으로 상전이가 되는 80°C 이상에서는 경화도가 85% 이상으로 나타나 액정상에서는 LC242 분자들이 충분히 광경화에 참여할 수 있는 것을 알 수 있다. 고체상에서는 분자 사이 거리가 고정되어 있어 LC242 말단의 acrylate 그룹들이 서로 반응 진행이 가능한 충분히 가까운 거리에 존재하기가 어려워 전체 LC242 분자 가운데 약 20%의 분자만이 광반응을 진행하는 것을 볼 수 있다. 이에 반하여 분자들의 움직임이 허용되는 액정상에서는 분자들 사이의 반응이 가능해져 약 90%의 분자들이 경화반응에 참여하고 촘촘한 네트워크 구조를 형성하는 것이다.

결론

광반응성 액정인 LC242를 등방상 T_m 전이온도인 123°C 를 지나 액체상으로 완전히 변화된 상태에서 다시 냉각을 하면, 액체상의 LC242가 T_m 전이온도 부근에서 다시 액정으로 변화한 후 결정 형태로는 미처 변화하지 못하고 -20°C 까지 액정상의 배열을 유지하며 서서히 고체상으로 변화하는 것을 볼 수 있었다. LC242와 같이 분자량이 큰 액정 물질은 액정상에서 결정으로의 변화가 빠르지 못하여 액정상에서 다시 재결정을 할 때는 충분한 시간이 필요하다는 것을 알 수 있었다. DSC를 사용한 실험에서 관찰한 LC242의 이와 같은 열적 특성을 편광현미경을 이용한 액정상의 이미지 관찰 실험에서도 확인할 수 있었다.

LC242 액정상에서 분자의 배열 정도가 온도에 따라 영향 받는 것을 편광현미경을 이용한 이미지 관찰로부터 알 수 있는데, 이러한 온도에 따른 액정분자들의 미세한 배열 변화를 IR dichroism 실험을 이용하여 정량적으로 조사하였다. 액정상의 LC242는 온도가 높아짐에 따라 분자 사이의 거리가 멀어져 분자간의 상호작용이 작아지게 되고, 결과적으로 분자가 액정 배열 내에서 움직임이 활발해져 액정분자의 배열이 조금씩 액정 director로부터 벗어나게 된다. 그러므로 액정상에서는 LC242 분자들의 배열이 계속 일정하게 고정되어 유지되는 것이 아니라, 전체적으로는 액정 배열이 한 방향을 계속 유지하고 있어도 온도에 따른 LC242 분자들의 움직임 변화에 의하여 조금씩 배열이 달라져 복굴절의 변화를 가져오는 것을 알 수 있다. LC242 필름의 온도에 따른 복굴절 변화를 측정된 실험 결과에서도 편광 FTIR 실험 결과와 같은 경향성을 확인할 수 있었다.

LC242 필름에 UV를 조사하여 광경화를 시킬 때 LC242가 어떠한 상에 있는지, 즉 고체, 액정, 또는 액체인가에 따라 광반응의 속도가 달라지는 것을 조사하였다. LC242 분자가 광경화를 진행할 때 액정 상태인 온도 구간에서 광조사하면 경화 반응 속도가 빠르게 훨씬 많이 진행되는 것을 Photo-DSC 실험과 FTIR을 이용한 정량적 분석으로 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 경희대학교 지원(KHU-20120822)과 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(과제번호: 2013058642).

참고 문헌

1. Z. Suna, A. Qina, Z. Chena, and Y. Wanga, *Liq. Cryst.*, **37**, 345 (2010).
2. A. Y.-G. Fuh, C.-K. Liu, K.-T. Cheng, C.-L. Ting, C.-C. Chen, P. C.-P. Chao, and H.-K. Hsu, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 161104 (2009).
3. D. Coates, O. Parri, M. Verrall, K. Slaney, and S. Marden, *Macromol. Symp.*, **154**, 59 (2000).

4. L. H. Wu, S. Luo, C. S. Hsu, and S. T. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5899 (2000).
5. F. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, **37**, 5321 (1996).
6. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
7. P. Yeh and C. Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, John Wiley & Sons, Canada, 1999.
8. B. Lee, S. Ham, J. Lim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 1059 (1997).
9. C. D. Hoke, H. Mori, and P. J. Bos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L642 (1999).
10. J. Lim, S. Shoi, W. Kim, S. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **29**, 413 (2005).
11. W. Lee, J. Lim, S. Paek, J. Chang, and K. Song, *Korea Polym. J.*, **9**, 339 (2001).
12. W. Warta, R. Stehle, and N. Karl, *Appl. Phys. A*, **36**, 163 (1985).
13. V. G. Chigrinov, H. S. Kwok, W. C. Yip, V. M. Kozenkov, E. K. Prudnikova, B. Tang, and F. Salhi, *SPIE*, **4463**, 117 (2001).
14. S. G. Kim, S. M. Kim, Y. S. Kim, H. K. Lee, S. H. Lee, G.-D. Lee, J.-J. Lyu, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 261910 (2007).
15. Y. J. Lee, Y. K. Kim, S. I. Jo, J. S. Gwag, C. J. Yu, and J. H. Kim, *Opt. Express*, **17**, 10298 (2009).
16. W. S. Chu, S. M. Kim, J. W. Kim, K. J. Kim, and M. C. Oh, *J. Opt. Soc. Kor.*, **15**, 289 (2011)
17. M. Lee, M. Y. Shin, S. H. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **35**, 493 (2011).