

저손실 플라스틱 광섬유(POF) 재료

김 동 유 · 김 지 은 · 이 득 상 · 김 미 정

1. 서 론

고도 정보화 사회에 따른 정보 슈퍼하이웨이의 실현을 위한 핵심소재로서 플라스틱 광섬유 (POF)에 대한 관심이 집중되고 있다. 현재 기간통신망에서는 유리광섬유가 사용되고 있지만 유리광섬유는 깨지기 쉽고 연결이 어렵기 때문에 근거리 통신망에서는 유리광섬유와 구리케이블의 장점을 결합한 형태인 플라스틱 광섬유의 개발이 요구된다. 정보 전달 매체로서의 플라스틱 광섬유는 설치가 쉽고

가격이 저렴하기 때문에 자동차, 공장 자동화, digital 기기, interface, medical lighting, LAN 등에 적용될 수 있다.¹ 이와같은 정보전달 매체로서의 POF는 높은 투명성을 요구하여, PMMA, PS, 불소나 중수소 치환된 고분자 등의 다양한 고분자 소재를 이용한 플라스틱 광섬유가 개발되고 있다.²

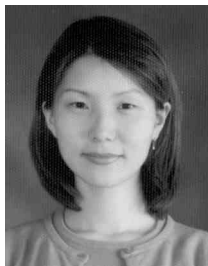
1970년대 중반에 듀폰에서 개발한 567 nm 파장에서 약 300 dB/km의 광손실을 갖는 poly-methylmethacrylate(PMMA) SI-POF 코어의 발명을 발단으로 중수소 치환에 의한 C-H기의 진동



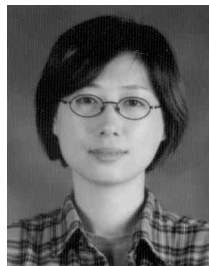
김동유
1986 서울대학교 공업화학과 (학사)
1988 서울대학교 공업화학과 (석사)
1989~1991 KIST 고분자화학 연구실 연구원
1991 Univ. of Massachusettes Lowell 화학과 (박사)
1997 Univ. of Massachusettes Lowell Center for Advanced Materials (Post Doc)
1999 광주과학기술원 신소재공학과 조교수
현재



이득상
2000 경상대학교 고분자공학과 (학사)
2000 광주과학기술원 신소재공학과 (석사)
2002 테크노세미켄 기술연구소
현재



김지은
2001 중앙대학교 화학공학과 (학사)
2001 광주과학기술원 신소재공학과 (석사)
현재



김미정
1996 부산대학교 화학과 (학사)
1998 한국과학기술원 화학과 (석사)
2000 한국과학기술원 신소재공학과 박사과정
현재

Materials for Low Loss Plastic Optical Fibers (POF)

광주과학기술원 신소재공학과 (Dong - Yoo Kim, Ji - Eun Kim, Deug - Sang Lee, and Mi - Jeong Kim, K - JIST, Photonics Polymer Lab., 1 Orong - dong, Buk - gu, Kangju 500 - 712, Korea)

흡수를 줄임으로써 790 nm에서 200 dB/km이하의 광손실을 갖는 P(MMA-d8)를 개발하였고, 1983년 이후에는 SI-POF의 광손실을 100 dB/km이하로 낮춤으로써 플라스틱 광섬유의 적용 가능성을 보여주었으며 현재 P(MMA-d8) 코어 광섬유는 660 nm에서 20 dB/km의 광손실을 가진다.³⁻⁶ 한편 1992년 일본 Keio대학에서 계면 겔 중합법을 통한 광대역 POF 설계 및 제조에 관한 기술을 발표하였고 다양한 종류의 GI-POF가 개발되고 있다.⁷ 또한, 일본의 Asahi Glass에서는 전불소화에 의한 저손실 광섬유인 Cytop®을 개발하여 가시광부터 근적외선의 넓은 영역에서 50 dB/km의 저손실이 가능함을 보이고 있다.⁸ 그러나 이와같은 중수소치환 또는 전불소화 고분자들은 높은 제조가격으로 인하여 상업화에 어려움을 겪고 있으며, 따라서 가격을 포함한 열적, 기계적 성질을 만족시키는 저손실 POF용 고분자의 개발이 강력히 요구되고 있는 실정이다. 본고에서는 근거리 초고속 통신매체로서 기대되고 있는 POF 관련 저손실 고분자 개발의 현황과 발전 가능성에 대하여 간략히 기술하고자 한다.

2. POF의 광손실 특성

POF는 광학적 투명성이 요구되므로 광산란 손실이 적어야 하며 코어 물질은 무정형상으로 결정성이 없고 유연하여 구조적으로 쉽게 제어, 조절할 수 있어야 한다. 이러한 물질 중에서 PMMA는 순도 높은 단량체를 다량으로 얻기 쉽고 무정형 구조이면서 라디칼 중합에 의하여 불순물 형성이 없으므로 매우 투명하기 때문에 POF 코어 물질로서 적당하다. Polycarbonate(PC)는 무정형상이며 높은 열안전성을 가졌기 때문에 코어 물질로의 사용이 점차 증가되고 있으나 축합중합시 발생하는 불순물의 제거가 힘들기 때문에 투명성이 낮다는 단점을 가지고 있어 저손실 보다는 열적, 화학적 안정성이 요구되는 특별한 광섬유로서 적용되고 있다.

광섬유의 큰 수차를 얻기 위해서는 클래딩 물질의 굴절률이 코어 물질의 굴절률보다 2-5% 작아야 하므로 PMMA나 불소고분자는 PS나 PMMA 코어의 클래딩으로 사용되고 있다. POF의 광손실은 코어 물질의 성질과 깊은 관련이 있으며 클래딩 물질의 성질은 많은 영향을 미치지 않는다.

광산란은 코어안의 불순물 입자에 의하여 야기되

며 광섬유에서 손실의 주된 원인이다. 그러므로 코어 물질을 선택함에 있어 중합방법의 선택 또한 중요하다. 단량체만을 투입하여 중합 개시제나 사슬 전달제와 같은 첨가제를 가지고 중합을 하는 과상 중합법이 순도 높은 고분자를 얻고 저손실 POF를 제작하는데 적당하다. 순도 높은 고분자를 얻기 위해서는 단량체의 순도가 가장 중요하며 부반응 물질이 생성되지 않는 라디칼 중합법이 가장 좋은 중합방법으로 손꼽히고 있다.

POF의 광손실 요인으로는 내적 손실과 외적 손실을 들 수 있다. 외적 손실은 전이 금속과 유기물 오염에 의한 흡수손실과 불순물, 섬유 부형에 의한 구조부정에 의한 산란(a_i) 등이 손실의 원인이고 내적 손실로는 C-H기에 의한 적외진동 흡수, 전자 전이에 의한 흡수, 레일레이 산란에 의한 손실 등이 있다. 적외진동 흡수(a_v)와 레일레이 산란(a_R)은 내부산란의 주요소이고 코어 직경 변화나, 코어-클래딩 부정에 의한 손실은 외부광손실의 주요소이다. 그림 1에서는 PMMA를 코어로 한 POF의 광손실 요소를 나타내었다.¹ 500 nm부터 515 nm에서는 a_v 의 광손실은 관찰되지 않으므로 a_i 와 a_R 의 광손실을 측정할 수 있다. a_i 의 세기는 전파장에서 동일하므로 식 (1)을 이용하여 a_R 을 계산함으로써 a_v 의 광손실을 알 수 있다.⁹

$$a_R = 13 \times (633/\lambda)^4 \quad (1)$$

$$a_v = \text{total loss} - (a_R + a_i) \quad (2)$$

$$a_v(\text{PMMA}) = 1.10 \times \exp(8.0 \times 10^3/\lambda) \quad (3)$$

그림 1을 통해서 장파장 영역에서는 분자진동

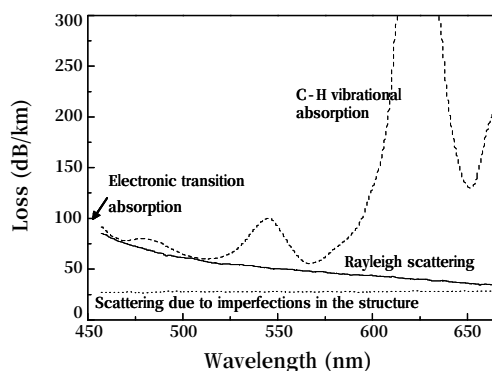


그림 1. PMMA 코어 POF의 전송손실과 광손실 요인.

고조파 흡수에 의한 적외선축 진동흡수의 배율 및 진동흡수의 결합이 고분자의 투명성 저하를 일으키는 주원인임을 알 수 있다. 이 경우에 자외 전자전이에 의한 단파장에서 흡수손실은 식 (3)을 통하여 알 수 있으며 위에서 서술한 분석방법으로부터 고분자들의 손실 한계를 계산할 수 있다. 광손실 창에서 PMMA와 PS의 최종 손실값을 표 1에서 요약하였다. 최소값이 존재하는 광손실 창은 PMMA 코어 POF가 PS 코어 POF보다 단파장에서 관찰되며 PS의 α_R 값은 PMMA의 값보다 4배 컸으나 방향족 C-H 흡수가 좁은 흡수폭을 가지기 때문에 광손실 창에서 진동 흡수의 영향은 비슷하였다. 이것은 PMMA에서 존재하는 메틸기와 메틸렌기가 넓고 강한 흡수 피크를 만들지만 PS의 aliphatic과 aromatic C-H 흡수 피크는 비교적 분리되어 나타나기 때문이다. 또한 방향족의 C-H 진동 흡수는 aliphatic C-H 진동 흡수보다 단파장에서 나타나므로 670 nm에서 PS의 광손실이 650 nm에서 PMMA보다 더 낮다. 그림 2에서는 적외영역에서 PMMA의 C-H기의 진동 흡수를 나타내었다.¹⁰ PMMA를 코어로 하는 POF는 우수한 광학적 성질과 저렴한 가격으로 실용화 단계에 이르렀지만 그

림 2에서 본 바와 같이 C-H기의 적외진동에 의하여 사용할 수 있는 광원이 제한되어 있다.

3. 저손실 POF 고분자 재료

광통신 매체로 POF를 사용하기 위해서는 빠른 속도, 높은 출력의 광원이 있는 장파장 영역에서 낮은 광손실을 가지는 광섬유가 필요하다. 일반적으로 고분자재료를 구성하고 있는 수소원자를 좀 더 무거운 중수소 원자나 불소원자로 치환하면 진동흡수는 아래 식에서와 같이 장파장 쪽으로 이동하므로 가시영역에서 C-D결합의 손실치는 C-H결합의 10^{-2} 배, C-F결합의 경우 10^{-10} 배로 크게 감소된다.^{11,12}

$$V = 1/2 \pi c \times (f/m)^{1/2} \quad (4)$$

f : force constant

m : reduced mass ($m_1 m_2 / m_1 + m_2$)

c : light constant

레이레이 산란으로 인한 손실은 고분자 굴절률의 8승에 비례하므로 그 저감에는 굴절률이 낮은 고분자가 중요하며 이러한 의미에서 저굴절률에 무거운 원자를 갖는 불소화 고분자가 특히 유용하다. 불소화 고분자의 경우 PMMA에 비하여 레일레이 산란 손실이 크게 저하되어 650 nm에서 58 dB/km의 플라스틱 광섬유가 얻어진다.

3.1 중수소 치환에 의한 저손실 POF

수소는 현존하는 원자 중 가장 가벼운 원자이기 때문에 3.2 mm의 짧은 파장에서 aliphatic C-H 진동이 일어나고 가시광선 영역에서 이들 선축진동의 overtone 흡수를 일으킨다. 수소를 더 무거운 원자로 대체함으로써 원자간 진동수를 줄일 수 있다면 기본진동의 파장을 증가시킬 것이고 이로 인해 발생하는 overtone 흡수는 더 장파장으로 이동할 것이다. 또한 광손실 창도 장파장으로 이동하여 레일레이 산란에 의한 광손실도 낮아질 수 있을 것이다.

코어 물질에서 C-H 진동흡수를 줄이기 위하여 수소를 중수소로 대체한다면 고분자의 성질을 변화시키지 않으므로 적절한 방법으로 고려되었다.¹³ 수소를 중수소로 대체한 물질은 적외영역에서 C-H 진동 흡수를 줄이고, near-IR 영역에서 가시광선

표 1. PS 와 PMMA 의 광손실 한계

Loss Factor	Wavelength (nm)							
	PMMA				PS			
	516	568	650	580	624	672	734	784
Total Loss	57	55	126	148	129	114	446	445
IR Absorption	11	17	96	4	22	24	390	377
UV Absorption	0	0	0	11	4	2	1	0
Rayleigh Scattering	26	18	10	78	58	43	30	23
Structural Imperfections	20	20	20	45	45	45	45	45
Loss Limit	37	35	106	94	84	69	421	400

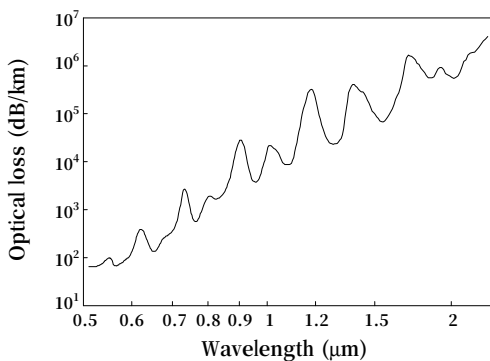


그림 2. PMMA의 C-H기의 흡수에 의한 적외진동 흡수.

영역까지 overtone에 의한 손실을 줄일 것이다. 그림 3에서는 PMMA와 중수소 치환된 PMMA의 광손실을 나타내었다. 중수소 치환에 의하여 분자 진동 흡수가 장파장으로 이동하였고 흡수세기가 감소함을 알 수 있다. 광손실 또한 650-680 nm에서 20 dB/km로 현저한 감소를 보인다. 표 2에서는 P(MMA-d8)의 광손실 창에서 손실요소와 손실한계를 보여준다. P(MMA-d8)에 대하여 광섬유의 외적 광손실 요인을 제거한다면 10 dB/km이하의 손실을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 P(MMA-d8) 코어 광섬유는 습도가 높은 분위기에서 흡습에

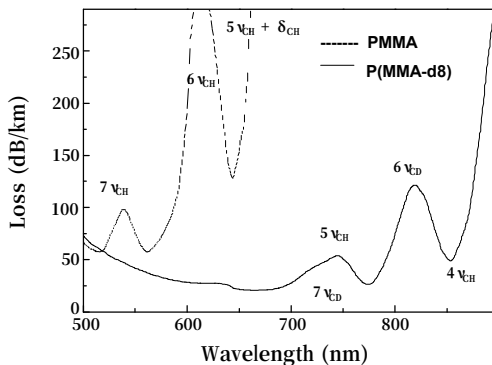


그림 3. PMMA 코어 POF와 P(MMA-d8)의 광손실 비교.

표 2. P(MMA-d8)의 광손실 한계

Loss Factor	Wavelength (nm)		
	680	780	850
Total Loss	20	25	50
Absorption	1.6	9	36
Rayleigh Scattering	7.5	6	4
Structural Imperfections	10	10	10
Loss Limit	9.1	15	40

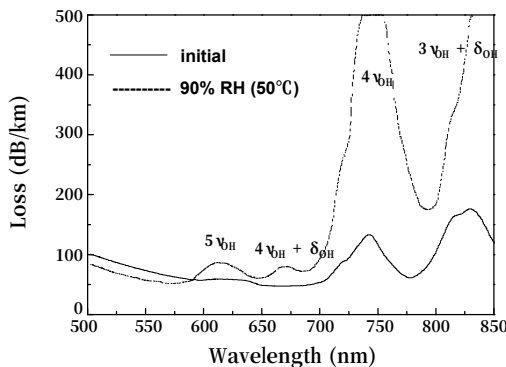


그림 4. 흡습으로 인한 P(MMA-d8)의 광손실 증가.

의하여 4U_{OH} 영역인 748 nm에서 O-H 진동 흡수가 현저하게 나타난다.¹⁴ 그림 4에서는 흡습에 의한 광섬유의 광손실 차이를 보여준다. OH기의 강한 진동 흡수에 의하여 손실이 뚜렷한 증가를 보이며 780 nm에서 100 dB/km, 850 nm에서 300 dB/km 이상의 광손실을 보였다. 수분 흡수에 의한 P(MMA-d8)의 광손실 증가는 적절한 코팅을 통하여 수분 흡수를 막는다 하더라도 장기적인 면에서 볼 때 안전성이 떨어지므로 광섬유로의 적용을 저해하는 요소가 될 수 있다.

3.2 불소 치환에 의한 저손실 POF

기존 PMMA보다 우수한 고기능성 광학재료로서 듀폰에서 개발한 Teflon AF[®]와 아사히 글라스의 Cytop[®] 등과 같은 전불소화계 고분자가 저손실 코어재로 주목받고 있다.^{8,15}

PTFE가 듀폰에서 1938년에 개발되어 상업화된 이래 다양한 불소 고분자가 발명되고 있다.¹⁶ 불소화 고분자 재료는 무기재료에 비하여 분자 화학에 의하여 물질의 성능을 쉽게 제어, 합성할 수 있다. 또한 다른 원소보다 큰 이온화 에너지와 전자 친밀도, 전기음성도를 가지며, 수소 다음으로 원소 크기가 작으면서 원소 분극성이 가장 작기 때문에 불소화 되었을 때 전기적 효과가 크다. 또한 탄소와 결합을 할 때 $d^+C \rightarrow F^{d-}$ 의 형태로 전자를 이끌기 때문에 결합상태가 강한 극성을 가지게 되어 이온 결합의 성격을 가지며 다른 C-X 결합보다 더욱 강한 결합상태가 된다. 이러한 불소의 독특한 성질 때문에 불소화 된 고분자는 광학적 투명성, 저유전상수, 수분흡수에 대한 저항력, 열적 안정성, 화학 반응에 대한 저항력, 낮은 상호작용, 낮은 표면 에너지, 낮은 굴절률과 같은 성질을 가지게 된다.

표 3에서처럼 PFC (saturated perfluorocarbon)를 HC(hydrocarbon)와 비교함으로써 불소의 물리적 성질이 수소와 다름을 알 수 있다.^{17,18} 불소화되었을 때 밀도는 2.5배 증가하며, 높은 점도와 압축률을 가지며 유전율, 굴절률, 표면 장력 등이 낮아짐을 알 수 있다. PFC의 끓는점은 전불소화 원소의 낮은 상호인력 때문에 이상액체처럼 행동하기 때문에 분자량을 기초로 예상했을 때보다 더 낮으며 불소화된 단량체의 굴절률은 불소화되지 않은 단량체에 비하여 항상 굴절률이 작다.¹⁹

불소 고분자는 표 4에서처럼 여러 범위로 나눌 수 있다. 최근에 개발된 Teflon AF[®]와 Cytop[®]는

표 3. *n*-hexane 에서 불소화 되었을때 물리적 성질의 비교

Property	C ₆ F ₁₄	F(CF ₂) ₃ -(CH ₂) ₃ H	C ₆ H ₁₄
B _p (°C)	57	64	69
T _c (°C)	174	200	235
d (g/cm ³)	1.672	1.265	0.655
h (cP)	0.66	0.48	0.29
g (dyn cm ⁻¹)	11.4	14.3	17.9
b (10 ⁻⁶ atm ⁻¹)	254	198	150
n	1.252	1.290	1.372
e	1.69	5.99	1.89

T_c : Critical temperature. d : Density. h : Viscosity. g : Surface tension. b : Compressibility at 1 atm. n : Refractive index. e : Dielectric constant.

표 4. 불소고분자의 범위

		부분 불소화	전불소화
결정구조	Resin	ETFE PVDF PVF PCTFE	PTFE PFA FEP
무정형구조	Resin	LUMIFLON [®]	TEFLON [®] AF CYTOP [®]
	Elastomer	FKM AFLAS [®]	KALREZ [®]

전불소화 단량체에서 출발한 고분자로 광학적 성질이 우수하며 모두 링구조를 갖는 무정형 고분자 소재이다 (그림 5). 화학적 성질과 내열성, 전기적 성질이 PTFE나 PFA와 같은 기존의 전불소 고분자보다 우수하며 링구조로 인한 무정형 구조에 의하여 고투명성과 높은 용해도를 보인다. 이들 두 구조만이 현재 전불소화되어 있으며, 무정형이고 100 °C 이상의 T_g를 가지므로 POF에 적용 가능한 상업화된 고분자이다. Teflon AF[®]는 TFE와 perfluoro-2,2-dimethyl dioxole (PDD)의 공중합에 의하여

표 5. 불소화된 Dienes 의 중합

단량체	개시제	온도 (°C)	시간	수득률 (%)	점도 (dL/g)	T _g (°C)	Remarks
CF ₂ =CFOCF ₂ CF=CF ₂	(C ₃ F ₇ COO) ₂	25	24h	90	0.5	69	Tough
CF ₂ =CFO(CF ₂) ₂ CF=CF ₂	IPP	40	20h	85	0.5	108	Tough
CF ₂ =CFO(CF ₂) ₃ CF=CF ₂	IPP	65	20h	4	<0.1	84	Brittle
CF ₂ =CFOCF ₂ CF=CFCF ₃	PBIB	60	1day	13	-	-	Grease
CF ₂ =CFOCF ₂ CF ₃ CF=CF ₂	-	-	-	-	-	-	Unstable
CF ₂ =CFO(CF ₂) ₂ CF=CFCF ₃	IPP, PBIB	25 - 70	2day	0	-	-	-
CF ₂ =CFOCF ₂ CF ₃ CF=CF ₂	IPP	40	2day	40	<0.1	118	Brittle
CF ₂ =CFO(CF ₂) ₂ CH=CH ₂	(C ₃ F ₇ COO) ₂	20	1h	>90	1	90	Tough
CF ₂ =CFOCF ₂ CF ₃ CH=CH ₂	(C ₃ F ₇ COO) ₂	25	15h	81	>1.0	108	Tough
CF ₂ =CF(CF ₂) ₂ CH=CH ₂	IPP	60	4h	40	-	120	Crosslinked
CF ₂ =CF(CF ₂) ₂ CH=CF ₂	IPP	40	48h	5	-	27	Crosslinked

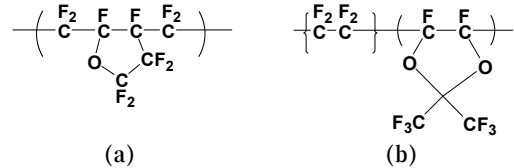


그림 5. 무정형 전불소화 고분자의 구조. (a) 아사히 글라스에서 개발한 Cytop[®], (b) 듀폰에서 개발한 Teflon AF[®].

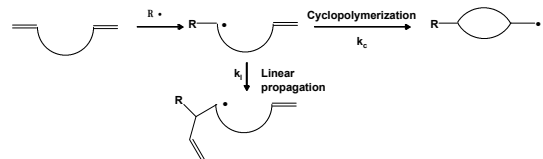


그림 6. 고리화 성장과 선형 성장이 동시에 일어나는 고리화 중합의 모식도.

얻어지며 PDD의 함량에 따라 성질을 조절할 수 있으므로 상업적 적용이 유리하다.²⁰ Teflon AF[®]의 코어 재료로서의 적용은 Boston Optical Fiber를 중심으로 연구되었으나 최근 발표에 의하면 최소 광손실이 수천 dB/km를 상회하는 것으로 알려져, 아직까지 적용이 어려운 것으로 알려져 있다.²¹ Cytop[®]은 perfluoro-butenyl vinyl ether (BVE)의 고리화중합에 의하여 중합되어진다.²² 그림 6에서는 중간상태에서 선형중합이 일어날 때와 고리화중합이 일어났을 때의 구조를 보여준다.²³ 개시제에 의하여 중합이 될 때 선형성장에서 pendant기의 형성이 가교결합의 원인이 되므로 링구조의 고분자가 되기 위해서는 고리화 성장상수가 선형 성장상수보다 훨씬 커야 한다 ($k_c \gg k_l$).

표 5에서는 불소화되었으며 nonconjugated diene을 가진 단량체의 중합을 보여준다.²³ 단량체 1, 2, 8, 9는 괴상중합하여도 100% 고리화되며($k_l=0$)

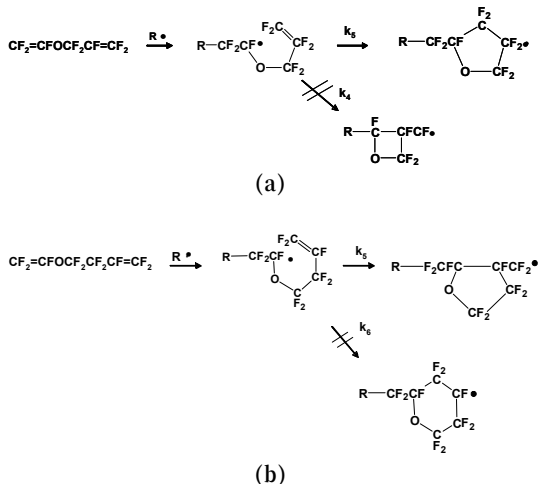


그림 7. 고리화중합 방법. (a) perfluoro-allyl vinyl ether(AVE)의 5각형 고리형성, (b) perfluoro-butenyl vinyl ether(BVE)의 5각형 고리형성.

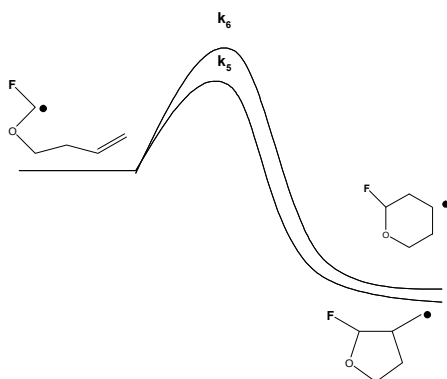


그림 8. Semi-empirical molecular orbital로부터 계산된 BVE 단량체의 열역학적 고리화 반응속도, Gibbs 자유에너지 변화(ΔG)로 인한 5각형 고리의 형성.

용매에 잘 녹고 단단하며 높은 분자량을 가진 고분자를 형성한다. 특히, 단량체 8, 9의 중합 속도는 다른 단량체보다 빠르는데 그 이유는 $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ 와 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 의 교대 중합능력으로 이해되고 있다. 반면에 산소가 없는 단량체 10, 11은 선형 성장과 고리화 성장을 동시에 하기 때문에 용매에 녹지 않는 고분자가 형성된다. 그림 7에서 단량체 1(perfluoro-allyl vinyl ether: AVE)과 단량체 2(perfluoro-butenyl vinyl ether: BVE)의 중합 모식도를 나타내었다. 두 단량체 모두 두가지의 고리구조를 형성할 수 있으나, 두 경우 모두 중합 시 5각형 고리를 형성하는 것으로 알려져 있다.²⁴ 그 이유는 BVE의

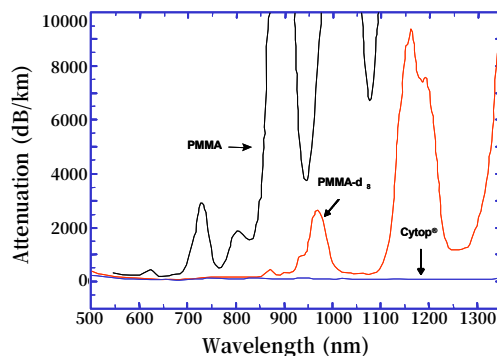


그림 9. PMMA, P(MMA-d8)와 Cytop®의 광손실 비교.

경우 처음상태에서부터 전이상태로의 Gibbs 자유에너지변화 (ΔG)는 5각형이 6각형보다 더 낮은 활성화 에너지를 가져서 안정하므로 링 형성시 5각형의 구조를 가지는 것으로 알려져 있다(그림 8).²⁵ 절대 반응속도에 의한 계산에서도 5각형 고리 형성과 속도상수가 6각형 고리 형성과 속도상수보다 128배 크다는 결과가 보고되었다.

단량체 2를 중합한 고분자 Cytop®은 다른 전불소화 고분자보다 열적, 기계적 성질이 우수하며, 특히 높은 광학 투명성을 가지고 있어 이미 POF코어재로 응용되어 아사히 글라스에 의하여 Lucina™라는 상품명으로 출시되고 있다. 그림 9에서 보듯이 Cytop®의 광손실은 가시광에서 근적외영역까지 매우 낮음을 알 수 있다. 그러나 POF로 적용하는데 있어서 전불소화 고분자 특유의 낮은 polarizability로 인해 아직 열적, 기계적 성질이 미약하며, 무엇보다도 유리 광섬유의 제조비 및 연결에 소요되는 비용을 고려할 때 현재 광통신에 이용되고 있는 석영 글라스 섬유의 가격을 상회할 수 있기 때문에 근거리 통신매체로의 적용에 문제가 되고 있다.

4. 결 론

이상에서 기술한 바와 같이 근거리 통신매체로서의 플라스틱 광섬유는 그 시장성과 필요성이 급격히 증대됨에도 불구하고 여러 가지 재료의 문제점으로 인하여 개발이 지연되고 있다. 현재 저손실 측면에서 가장 바람직한 고분자재료로 불소화된 고분자가 부각되고 있으나, 그 합성의 어려움 및 높은 제조비용으로 인하여 개발 및 상용화에 어려움

을 보이고 있다. 따라서, PMMA의 전송가능거리보다 최소한 몇 배 이상 증가된, 그와 동시에 저가격을 실현할 수 있는 광섬유용 물질의 개발이 우리의 집과 사무실까지 광 network를 형성하는 근거리 초고속 광통신망 구현에 필수적인 과제라고 하겠다.

참 고 문 헌

1. T. Kaino, "Polymer optical fibers, in Polymers for lightwave and integrated optics", ed. by L. A. Hornak, chap. 1, Mercel Dekker, New York, 1992.
2. Y. Koike, *Polymer*, 32, 1737 (1991).
3. M. H. Schleinitz, *Int. Wire & Cable Symp.*, 26, 352 (1997).
4. T. Kaino, M. Fujiki, S. Oikawa, and S. Nara, *Appl. Opt.*, 20, 2886 (1981).
5. S. Fujimoto, *SPIE Proc.*, 799, 139 (1987).
6. T. Kaino, K. Jinguji, and S. Nara, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 567 (1983).
7. Y. Ohtsuka, E. Nihei, and Y. Koike, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 120 (1990).
8. R. A. Darby, US Patent 3418302 (1968).
9. T. Kaino, *Kobunshi Ronbunshu*, 42, 257 (1985).
10. T. Kaino, *Rev. Electr. Commun. Lab.*, 32, 478 (1984).
11. P. Kasser, A. R. Tynes, and H. W. Astle, *J. Opt. Soc. Am.*, 63, 1141 (1973).
12. W. Groh, *Makromol. Chem.*, 189, 2861 (1988).
13. T. Kaino, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, 25, 37 (1987).
14. T. Kaino, *Appl. Opt.*, 24, 4192 (1985).
15. P. R. Resnick, *Poly. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Poly. Chem.*, 31, 312 (1990).
16. D. P. Carson and W. Schmiegel, "Fluoropolymers", vol. A11, p. 39, Verlag Chem., Weinheim, 1988.
17. A. Maciejewski, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 51, 87 (1990).
18. R. E. Banks, B. E. Smart, and J. C. Tatlow, "Organo Fluorine Chemistry", chap. 1, p. 58, Plenum Press, New York, 1994.
19. T. M. Reed III, "Fluorine Chemistry", ed. by J. H. Simons, vol. 5, chap. 2, Academic Press, New York, 1964.
20. W. E. Gibbs and J. M. Barton, "Vinyl Polymerization, Kinetics and Mechanism of Polymerization Series", vol. 1, part 1, p. 59, Marcel Dekker, New York, 1967.
21. *The International POF Technical Conference*, Cambridge, MA, USA, 2000.
22. L. A. Wall, "Fluoropolymers" ed. by L. A. Wall, p. 127, Wiley, New York, 1972.
23. K. Oharu, N. Sugiyama, M. Nakamura, and I. Kaneko, *Peports Pes. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.*, 41, 51 (1991).
24. M. Nakamura, US Patent 4897457 (1997).
25. N. Sugiyama and M. Nakamura, *Abstracts of 18th Symposium on Fluorine Chemistry (JPN)*, 37 (1993).