

Polyvinylfluorocinnamate 광배향막 표면에서의 액정배향에 관한 연구

이 병현·한성근·임지철·송기국†

경희대학교 공과대학 화학공학과, 경희대학교 재료과학연구소

(1997년 8월 26일 접수)

Studies of Liquid Crystal Alignment on the Surface of Polyvinylfluorocinnamate Photoalignment Layer

Byung-Hyun Lee, Sung-Keun Ham, Ji-Chul Lim, and Kigook Song†

Department of Chemical Engineering and Institute of Materials Science and Technology,

Kyung Hee University, Yongin, Kyunggi-do 449-701, Korea

(Received August 26, 1997)

요약: 광배향에 의하여 액정의 방향자가 유도되는 메카니즘을 이해하기 위하여 광반응성 고분자인 polyvinylfluorocinnamate의 UV 조사에 따른 구조변화를 FTIR과 UV/Vis spectroscopy를 이용하여 조사하였다. 선편광이 된 UV를 등방성의 고분자 필름에 조사하여 필름 내에 광학적 anisotropy가 형성되는 것을 확인하였고 이러한 배향막의 anisotropy에 의하여 액정의 방향자가 결정되는 것을 알 수 있었다. 광조사에 의하여 UV의 편광방향과 수직으로 늘어서게 된 고분자 사슬내의 group들이 분산력에 의하여 액정분자의 배향을 조사된 UV의 편광방향과 수직인 방향으로 유도하는 것이다.

ABSTRACT: In order to understand the induction mechanism of the liquid crystal director, structural changes of photosensitive polyvinylfluorocinnamate with UV irradiation were investigated using FTIR and UV/Vis spectroscopy. It was found that optical anisotropy was induced in the film by irradiation of linearly polarized UV light onto the isotropic polymer film, and such anisotropy in the film determined the direction of the liquid crystal director. The groups in the polymer, which are preferentially aligned perpendicular to the polarization direction after the UV exposure, induce liquid crystal alignment perpendicular to the polarization direction of UV via dispersive intermolecular interactions.

Keywords: liquid crystal, photoalignment, polarized light, spectroscopy.

서 론

최근 고도의 정보화 시대를 맞이하여 정보산업의 발전을 이룰 수 있는 중요한 소자로써 반도체와 함께 인간과 기기의 인터페이스를 담당하는 디스플레이 소자의 역할이 중요한 위치를 차지하게 되었다. 급속한 LCD (liquid crystal display)의 발전은 멀티미디어 시대가 요구하는 새로운 디스플레이의 기준에 가장 적합하기 때문인데, LCD는 얇고 가벼우며 평판이고

구동에 소요되는 전력 소모가 작아 기존의 CRT (cathod ray tube)로는 적용하기 어려운 여러 분야에서의 수요를 창출하고 있다. 미래의 디스플레이 시장에서 주도적인 역할을 담당하리라 기대되는 LCD 분야는 이미 대규모의 투자가 이루어지고 있고 이에 관한 많은 연구가 진행 중에 있다.

본 연구에서는 LCD를 제작할 때 필수공정인 액정 분자들의 배향을 제어하는 고분자 배향막의 액정배향 메카니즘에 관한 조사를 수행하였다. 지금까지

LCD 제조에서는 polyimide 막을 면이나 나일론 등 의 천으로 일정하게 한쪽 방향으로 문질러 주는 rubbing 방법을 이용하여 액정을 배향시켜 왔다.^{1,2} 하지만 rubbing 방법에 수반되는 먼지 제거를 위한 여러 단계의 세정 공정의 필요성, TFT층의 파괴, 그리고 좁은 시야각 등의 문제점들을 해결하기 위하여 비접촉 방법인 광반응성 고분자를 이용한 액정의 배향 제어에 많은 관심이 모아지고 있다.³⁻⁵ 현재까지 알려진 빛을 이용한 액정배향 방법들에는 고분자의 사슬에 포함된 cinnamoyl group이 UV 조사에 의해 [2+2] cycloaddition을 일으키는 반응을 이용한 방법과⁶⁻¹³ azo group의 광조사에 따른 trans-cis 변화를 이용한 방법 등이 대표적으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁶ 이와 같은 UV 광배향법을 LCD의 제조에 적용하기 위해서는 액정분자들의 배향 방향을 제어하는 것과 더불어 적당한 pretilt angle의 형성이 요구되는데 현재까지 액정 배향의 유도와 pretilt 생성 메카니즘에 관하여 명확하게 이해가 되고 있지 않다.

고분자 배향막의 액정 배향을 유도하는 메카니즘은 두 가지로 설명이 되고 있는데, 하나는 rubbing에 의하여 만들어진 groove 또는 광조사에 의하여 일어난 고분자 표면의 topology 변화에 의한 것이고,¹⁷⁻¹⁹ 또 다른 메카니즘은 고분자의 배향 또는 구조가 변하여 액정분자와의 분자간 상호작용의 변화에 의한 이유로 설명이 되고 있다.^{13,20-23} 본 연구에서는 FTIR, UV/Vis spectroscopy, 편광현미경 등을 이용하여 고분자 배향막의 광조사에 따른 구조 및 배향 변화를 조사하고, 이 배향막을 이용하여 제작된 LC cell의 준비조건에 따라 액정분자들의 배향이 고분자 배향막의 표면에서 어떻게 유도되는지에 관하여 조사를 하였다. 이러한 실험들을 통하여 편광된 UV 조사에 의한 고분자 광배향막 내의 분자배향과 액정분자배향 사이의 상관관계를 규명하여 보고자 하였다.

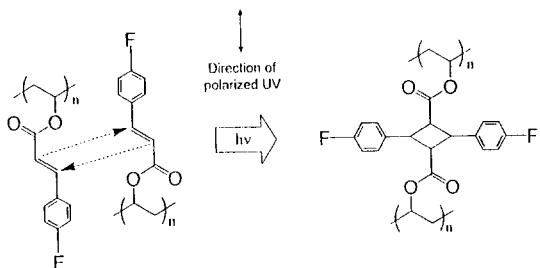
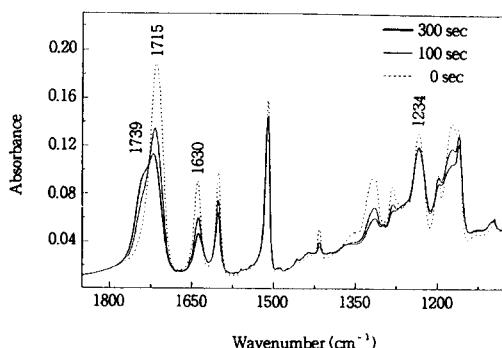
실험

본 연구에서는 광반응성 고분자인 polyvinylfluorocinnamate (PVCN-F)를 사용하여 고분자 광배향막을 제조하였으며 LC cell을 준비할 때 Merck ZLI-3449 액정을 사용하였다. 고분자를 dichloroethane과 monochlorobenzene의 1:1 혼합용액에 녹여

2 wt%의 용액으로 만든 후 silicon, quartz 또는 유리기판 위에 1800 rpm의 속도로 30초 동안 spin coating하고, 60 °C에서 30분간 건조시켜 약 100 nm 두께의 박막을 준비하였다. 기판 위에 입혀진 고분자 필름의 UV 노광은 Altech에서 제조한 500 W high-pressure mercury lamp를 이용하여 50 mW/cm²의 세기로 조사하여 주었으며, 선편광이 된 UV를 얻기 위하여 Glan-Laser polarizer를 사용하였다. LC cell은 고분자 배향막이 입혀진 두 유리기판을 50 μm의 cell gap을 얻을 수 있는 양면 tape으로 접합한 후 액정을 주입하여 제조하였다. Zeiss의 현미경을 (X40) 사용하여 crossed polarizer 사이에 놓인 cell을 관찰하였으며 Mettler FP82HT hot stage를 이용하여 온도변화에 따른 액정거동을 살펴보았다. FTIR 실험은 Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrometer와 DTGS detector를 사용하였으며 편광실험은 KRS5 wire-grid polarizer, 그리고 Fenwal 550 IR heating block을 이용하여 온도에 따른 IR 스펙트럼을 얻었다. UV/Vis 실험은 HP 8453 UV/Vis spectrometer를 사용하였고 Oriel 27320 UV linear polarizer를 이용하여 편광실험을 수행하였다.

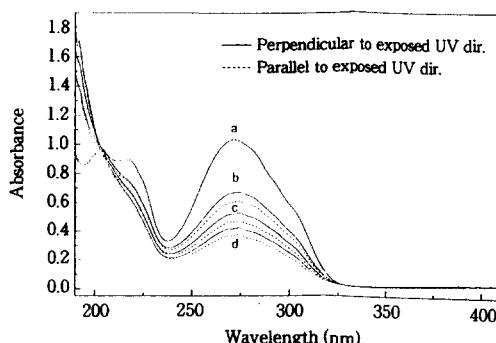
결과 및 고찰

Negative-type의 photoresist 물질로 사용이 되고 있는 polyvinylcinnamate의 UV 조사에 의한 광화학 반응은 이미 많은 연구가 되어 반응 메카니즘이 잘 알려져 있다.²⁴⁻²⁷ 그러므로 본 연구에서 사용된 물질인 polyvinylcinnamate의 결사슬 끝에 불소원자가 하나 더 붙어있는 polyvinylfluorocinnamate (PVCN-F)의 UV 조사에 따른 광화학 반응도 polyvinylcinnamate의 광반응과 비슷한 메카니즘에 의하여 고분자 사슬에 붙어있는 cinnamoyl group이 [2+2] cycloaddition을 일으킬 것으로 예측된다 (Fig. 1).²⁸ 광조사에 따른 이러한 구조의 변화를 Fig. 2에 보여진 FTIR 스펙트럼에서 확인할 수 있었다. Silicon 기판 위에 입혀진 PVCN-F 필름의 광조사 전 스펙트럼에서 cinnamoyl group에 포함된 C=O와 C=C 결합의 피크가 1715 cm⁻¹와 1630 cm⁻¹에서 각각 보여지는데 UV조사 시간이 길어짐에 따라 이

**Figure 1.** Cycloaddition reaction model of PVCN-F.**Figure 2.** FTIR spectra of UV exposed PVCN-F film.

피크들의 세기는 줄어들고 1739 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타나는 것이 보여진다. 이러한 변화는 Fig. 1에서 보여준 메카니즘에서와 같이 cinnamoyl group의 C=C 결합이 끊어져 1630 cm^{-1} 피크의 세기가 줄어든 것이고, 또 C=C 결합이 끊어짐으로써 carbonyl group과의 conjugation이 형성되지 않아 conjugation에 의하여 단일결합의 성격을 조금 지녔던 C=O 진동운동이 다시 이중결합의 성격을 띠어 C=O 피크가 에너지가 더 큰 1739 cm^{-1} 로 옮겨졌기 때문이다. 조사된 UV를 PVCN-F가 흡수하여 cinnamoyl group의 π -전자들의 conjugation이 끊어지는 것은 Fig. 3에 나타낸 광조사에 따른 PVCN-F 필름의 UV/Vis 스펙트럼의 변화에서도 확인할 수 있었다. Cinnamoyl group의 흡수피크인 275 nm 피크의 세기가 광조사 시간에 따라 줄어드는 것은 cinnamoyl group의 conjugation이 끊어져서 전자들이 들뜬 상태로의 전이에 더 큰 에너지가 필요하게 되어 피크가 190 nm 로 blue-shift 하였기 때문이다.

선편광이 된 UV를 PVCN-F 필름에 조사하여 주

**Figure 3.** UV/Vis spectra of PVCN-F film irradiated with linearly polarized UV light: (a) unexposed, (b) 100 sec, (c) 300 sec, and (d) 600 sec.

게 되면 UV의 편광방향과 평행하게 위치한 cinnamoyl group들은 UV를 흡수하여 [2+2] cycloaddition을 일으키게 되는 반면 UV의 편광방향과 수직으로 위치한 cinnamoyl group들은 조사되는 UV의 흡수가 어려워 광반응을 일으키지 않은 상태로 남아있게 되어 등방성의 PVCN-F 필름 내에 광학적 anisotropy가 형성되게 된다. 이와 같은 고분자 배향막 내의 anisotropy를 확인하기 위하여 Fig. 4에 보여진 polarized FTIR 실험을 이용하여 PVCN-F 필름을 편광이 된 IR beam의 방향에 대하여 10° 씩 돌려가면서 스펙트럼을 얻었다. 광조사를 하지 않은 필름의 polarized FTIR 스펙트럼에서는 시료를 회전함에 따라 피크 세기가 변화하지 않았으나 선편광된 UV에 노광이 된 필름의 스펙트럼은 회전 각도에 따라 피크 세기가 변하는 dichroism을 보여주었다. 1234 cm^{-1} 에서 나타나는 cinnamoyl group의 제일 끝에 위치한 C-F 신축운동 피크의 세기 변화를 시료의 회전 각에 대하여 Fig. 5에 도시하였는데, 그림에 표시된 화살표 방향은 조사된 UV의 편광방향을 의미한다. 광조사 전의 그림은 원으로 표시되는 것에 비하여 300초 동안 선편광 UV에 노광된 필름은 UV의 편광방향과 수직한 방향으로 긴 타원모양을 나타냈다. 이러한 관찰은 Fig. 1에 보여준 광반응 메카니즘에 의하여 설명되는데, UV가 조사되기 전의 필름에서는 C-F group이 불규칙하게 배열되어 있었으나 편광이 된 UV를 조사하게 되면 UV의 편광방향에 수평한 방향의 C-F group들은 광반응에 의한 [2+2] cycloaddition에 의하여 rigid한 cyclobutane에 부착

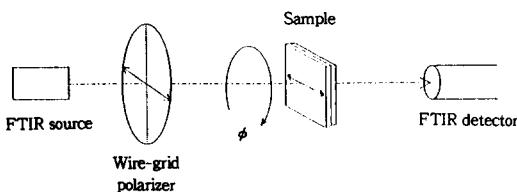


Figure 4. In-plane sample rotation measurement diagram for polarized FTIR experiment.

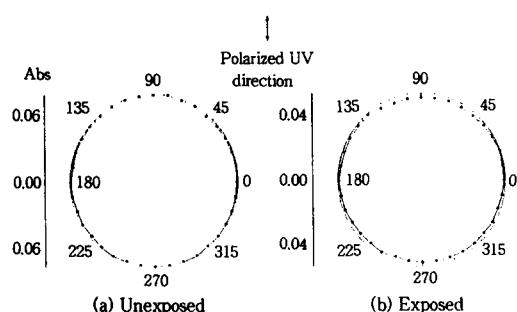


Figure 5. IR peak intensity plot for 1234 cm^{-1} band against rotation angle of the sample.

된 group들의 장축방향, 즉 UV의 편광방향에 수직한 방향에 위치하게 되어 이 방향에서의 C-F 피크 세기가 수평인 방향보다 크게 나오는 것이다.

조사된 UV의 편광방향과 수평 또는 수직인 UV/Vis beam을 이용하여 얻어진 polarized UV/Vis 실험 (Fig. 3)에서도 UV의 조사에 의하여 필름에 anisotropy가 증가하는 것을 알 수 있다. 빛에 노광되기 전에는 dichroism을 보이지 않던 PVCN-F 필름이 선편광 UV의 노광시간이 증가할수록 조사된 UV의 편광방향과 수직인 polarized UV/Vis 스펙트럼의 275 nm 피크 세기가 수평인 UV/Vis beam을 이용하여 얻은 피크 세기보다 커지는 것이 보인다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 cinnamoyl group의 conjugated된 π -결합들이 조사된 UV의 편광방향과 수평으로 배열되었을 때 수직한 경우보다 더 쉽게 광반응을 일으켜 없어지게 되므로 선편광 UV 조사 후 PVCN-F 필름 내에는 UV의 편광방향과 수직한 방향으로 cinnamoyl group이 더 많이 존재하기 때문이다. UV 노광시간에 따른 PVCN-F 필름의 anisotropy 증가는 조사된 UV의 편광방향과 수직 그리고 수평일 때의 피크 흡수도 차, 즉 dichroic ratio를

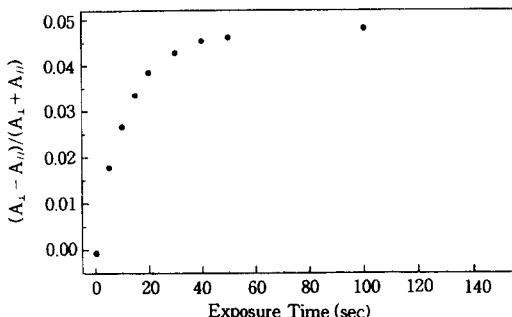


Figure 6. UV/Vis dichroism in linearly polarized UV exposed PVCN-F film.

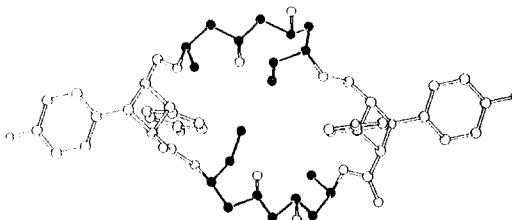


Figure 7. Geometry of optimized structure of a crosslinked PVCN-F model as calculated with molecular mechanics (dark lines denote the polymer backbone).

UV 조사시간에 따라 표시한 Fig. 6에서 확실하게 보여지는데, 약 50 mW/cm^2 의 빛을 조사하였을 때 초기에는 필름 내의 anisotropy가 급격하게 증가하다가 40초 정도 지나서 부터는 더 이상 증가하지 않았다.

액정들이 광배향막 표면 위에서의 일정한 방향으로 배향이 유도될 수 있는 것은 선편광 UV에 의하여 고분자 배향막 내에 anisotropy가 형성되기 때문이다. 불규칙하게 배열이 되어 있던 PVCN-F의 주사슬도 광반응에 의하여 [2+2] cycloaddition이 일어나게 되면 rigid한 cyclobutane에 부착된 group들의 장축 방향, 즉 UV의 편광방향과 수직으로 늘어서는 것이 안정한 구조의 형태인 것을 HyperChem 5.0의 MM2 force field를 사용한 molecular mechanics 계산에서 확인하였다 (Fig. 7). 그러므로 UV의 편광방향과 수직으로 위치하여 광반응이 일어나지 않은 cinnamoyl group, [2+2] cycloaddition에 의하여 비동방적으로 배열된 cyclobutane에 부착된 group,

그리고 고분자 주사슬 등 3가지 고분자 group들의 장축이 모두 광반응 후 UV의 편광방향과 수직으로 늘어서게 된다. 액정들의 배향은 이 group들과 액정 분자 사이의 분산력 또는 Van der Waals 상호작용에 의한 것으로 액정분자의 장축방향이 이 3가지 group들의 장축방향과 일치하게 되면 분자 사이의 상호작용이 증가하게 되어 액정들이 조사된 UV의 편광방향과 수직인 방향으로 배향이 되는 것이다.^{5,6} Rubbing에 의한 액정배향에서는 분자 사이의 상호작용과 더불어 배향막 표면의 topology 변화에 의하여 액정의 배향이 유도되는 메카니즘도 제안되었는데,¹⁷⁻¹⁹ 본 실험에서도 광조사에 따른 배향막 표면의 변화를 확인하기 위하여 atomic force microscope (Park Scientific Instruments)를 이용하여 PVCN-F 필름의 UV 조사 전과 후의 표면을 비교하였으나 큰 차이를 발견하지 못하였다.

이와 같은 광조사에 따른 고분자 배향막의 구조 및 배향 변화가 어떻게 액정의 배향에 영향을 주는지 확인하기 위하여 액정을 두 배향막 사이에 모세관 효과로 주입한 LC cell을 제조하여 액정의 배향에 관한 조사를 하였다. Photomask를 사용하여 고분자 배향막의 일부분만 선편광된 UV에 노광시킨 후 이 배향막들을 이용하여 제작한 LC cell의 온도를 변화시키며 얻은 편광현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 그림 (a)의 검은 부분과 밝은 부분으로 나누어진 두 구역은 각각 광조사가 된 부분과 광조사가 되지 않은 부분이다. 윗 부분의 균일하게 검은 부분은 모든 액정분자들이 고분자 배향막에 의하여 한 방향으로 배향이 되어 있기 때문에 그 배향방향이, 즉 액정의 방향자 (director)가 현미경의 수직한 두 편광판 중 하나의 방향과 일치하기 때문에 빛이 통과하지 못하여 어둡게 나타나는 것이다. 이 cell의 온도를 액정의 상전이 온도 (87 °C : nematic to isotropic) 이상으로 올렸을 때 그림 (b)에서 보여지듯이 액정의 배향이 흐트러지기 시작하여, 결국은 모든 부분이 isotropic한 상태가 되어 두 편광판 사이로 빛이 통과하지 못하였다. 이 cell을 다시 상온으로 냉각하여 얻은 편광현미경 사진 (c)에서 UV에 노광된 부분의 액정들은 원래의 방향자를 계속 유지하였으나 노광되지 않은 배향막 위의 액정들은 nematic 액정 상에서 보여지는 schlieren texture가 일부 형성됨을 알 수 있

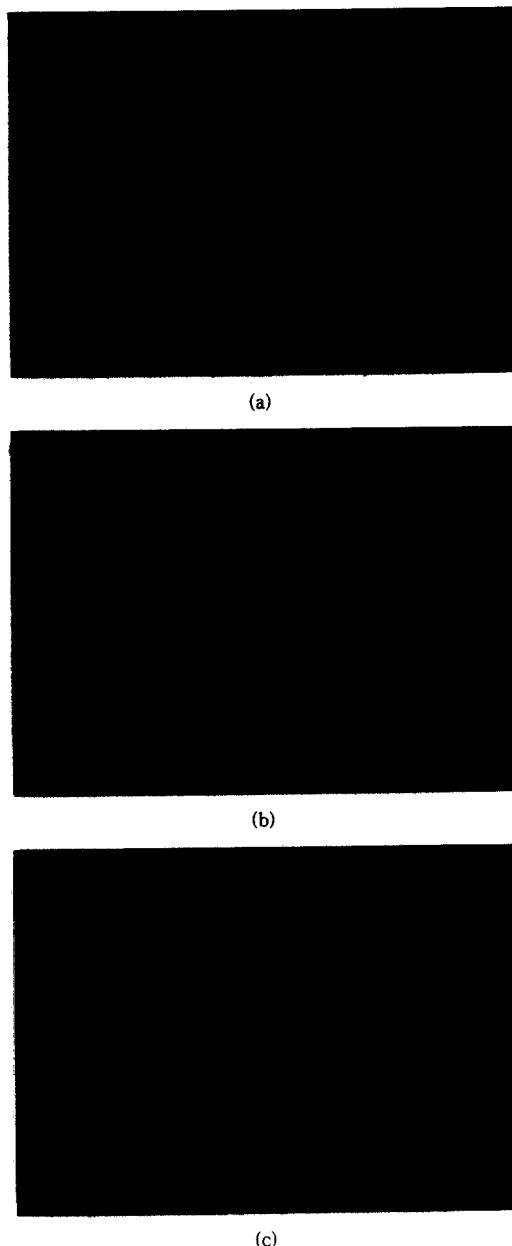


Figure 8. Micrographs of LC cell between crossed polarizers: (a) RT (before heating), (b) at 94 °C, and (c) RT (after heating).

었다. 노광된 배향막 사이의 액정들은 isotropic phase를 거친 후에도 다시 고분자 배향막에 의하여 일정한 방향으로 배향이 유도되는 것에 반하여 노광이 되지 않은 부분에서는 가열 전과는 다르게 액정의

방향자가 전체적으로 균일하지 않을 때 형성되는 schlieren texture가 나타났다. 이는 액정을 모세관 효과로 cell에 주입할 때 flow effect에 의하여 노광이 되지 않은 부분에서도 액정들의 배향이 유도되어 cell을 가열하기 전에는 일정한 배향을 유지하였기 때문이다.

본 실험에 사용한 액정혼합물(Merck ZLI-3449) 중 biphenyl에 $C\equiv N$ group이 붙어있는 액정분자가 포함되어 있어 이를 FTIR을 이용한 액정배향의 측정에 이용하였다. $C\equiv N$ group의 신축운동 방향은 액정분자의 장축방향과 평행을 이루고 있으므로 polarized FTIR 실험방법을 이용하여 LC cell 내에서 액정의 방향자에 관한 정보를 얻을 수 있었다. 유리기판에 입혀진 PVCN-F 필름을 선편광 UV로 조사한 후 이 기판들 사이에 액정을 모세관 현상으로 주입하여 준비된 LC cell의 polarized FTIR 스펙트럼을 Fig. 9에 나타내었다. 2238 cm^{-1} 에서 보여진 $C\equiv N$ 피크의 세기가 고분자 배향막에 조사되었던 UV의 편광방향과 수직일 때 훨씬 큰 dichroism을 보이는 것은 액정의 방향자가 앞에서 설명하였던 것처럼 조사된 UV의 편광방향과 수직인 방향으로 놓여졌기 때문이다. 이러한 현상은 UV가 노광된 부분과 노광되지 않은 부분 모두에서 보여지는데 이는 편광현미경 실험결과에서와 같이 액정이 주입될 때 flow effect에 의하여 노광되지 않은 부분에서도 액정분자들이 배향되었기 때문이다. LC cell의 온도를 상전이온도 이상으로 올렸을 때 (105°C)는 액정이 isotropic 한 상태이므로 IR 피크의 dichroism이 보이지 않았으나 이를 다시 상온으로 내렸을 때 UV가 노광되지 않은 배향막 위의 액정들의 배향정도는 isotropic 상태를 거치기 전에 비하여 많이 떨어진 것이 보여진다. 이러한 FTIR 실험결과는 편광현미경에서 보여진 결과와 동일한 것이다. Flow effect를 제거하기 위하여 액정을 cell에 모세관 효과를 이용하여 주입하지 않고 배향막 위에 점적한 후 다른 배향막 기판을 위에 겹쳐 cell을 준비하여 위와 같은 FTIR 실험을 수행하였다. 선편광 UV가 노광이 된 부분은 위와 비교하여 변화가 없었으나 노광이 되지 않은 부분에서의 IR 피크는 dichroism을 거의 보여주지 않아 선편광의 UV가 조사되지 않고서는 액정의 배향이 전혀 이루어지지 않음을 보여주었다.

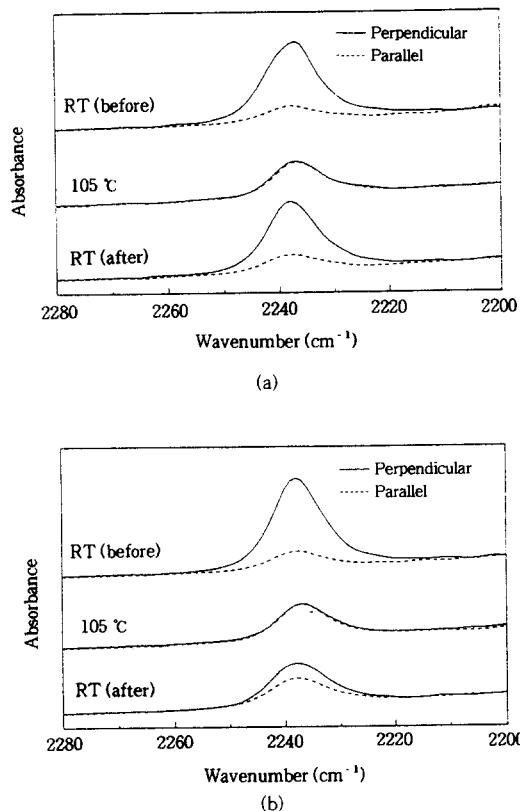


Figure 9. FTIR spectra of LC cell: (a) UV exposed area and (b) unexposed area.

결 론

본 연구에서는 LCD를 제작할 때 필수공정인 액정분자들의 배향을 유도하는 메카니즘에 관한 조사를 수행하기 위하여 광반응성 고분자인 PVCN-F를 이용하여 액정의 광배향 관련 연구를 하였다. UV에 의한 광화학 반응으로 PVCN-F 사슬에 붙어있는 cinnamoyl group의 [2+2] cycloaddition이 일어나는 것을 FTIR과 UV/Vis 실험에서 확인하였다. 선편광이 된 UV를 PVCN-F 필름에 조사하여 주게 되면 UV의 편광방향과 평행하게 위치한 cinnamoyl group들은 UV를 흡수하여 [2+2] cycloaddition을 일으키게 되는 반면 UV의 편광방향과 수직으로 위치한 cinnamoyl group들은 노광된 UV의 흡수가 어려워 광반응을 일으키지 않은 상태로 남아있게 되어 등방성의 PVCN-F 필름 내에 광학적 anisotropy가 형성되

게 된다. 이와 같이 고분자 배향막 내에 anisotropy 가 형성되어 액정들이 배향막 표면 위에서의 일정한 방향으로 배향이 유도될 수 있는 것이다.

Polarized UV/Vis 실험을 이용하여 광반응이 일어나지 않은 cinnamoyl group들, polarized FTIR 실험에서는 [2+2] cycloaddition에 의하여 비등방적으로 배열된 cyclobutane에 부착된 rigid group 들, 그리고 molecular mechanics 계산에 의하여서 고분자의 주사슬들 등 3가지의 group 모두 광조사 후 조사된 UV의 편광방향과 수직으로 위치하여 있음을 알아내었다. 액정들의 배향은 노광 후 UV의 편광방향과 수직으로 위치하게 된 이 3가지 고분자 group들과 액정분자 사이에 분산력 등의 상호작용에 의한 것이다. 광조사에 의하여 UV의 편광방향과 수직으로 늘어서게 된 고분자 group들이 분자 사이의 상호작용에 의하여 고분자 배향막 표면에 위치한 액정분자들의 장축방향을 고분자 group들의 장축방향으로 유도하고, 배향막 표면의 이 액정분자들이 다시 인접한 액정분자의 방향을 유도하여 전체 액정의 방향자를 조사된 UV의 편광방향과 수직인 방향으로 유도하는 것이다. 이와 같은 선편광 UV에 의하여 유도된 액정의 방향자를 LC cell의 polarized FTIR 실험에서 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- T. Sugiyama, S. Kuniyasu, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **231**, 199 (1993).
- N. van Aerle, M. Barmentlo, and R. Hollering, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3111 (1993).
- K. Ichimura and Y. Hayashi, *Thin Solid Films*, **235**, 101 (1993).
- J. Kim, K. Yoon, J. Wu, Y. Choi, M. Nam, J. Kim, S. Kwon, and H. Soh, *SID 96 Digest*, **27**, 634 (1996).
- M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, **381**, 212 (1996).
- M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
- M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, and S. Kelly, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3240 (1995).
- M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, and S. Kelly, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L764 (1995).
- J. Wu, K. Yoon, J. Kim, and S. Kwon, *ASID Digest*, **33** (1995).
- K. Yoon, J. Wu, J. Kim, and S. Kwon, *ASID Digest*, **208** (1995).
- T. Hashimoto, T. Sugiyama, K. Katoh, T. Saitoh, H. Suzuki, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *SID 95 Digest*, **26**, 877 (1995).
- B. Lee, S. Choi, Y. Kim, and K. Song, *submitted to Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (1997).
- J. Chen, B. Cull, P. Bos, D. Johnson, and M. Schadt, *SID 95 Digest*, 528 (1995).
- K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
- K. Ichimura, H. Akiyama, K. Kudo, N. Ishizuki, and S. Yamamura, *Liquid Crystals*, **20**, 423 (1996).
- K. Ichimura, *Liquid Crystals*, **3**, 67 (1996).
- H. Wu, J. Tang, Q. Luo, Z. Sun, Y. Zhu, Z. Lu, and Y. Wei, *Appl. Phys.*, **B62**, 613 (1996).
- B. Cull, Y. Shi, and S. Kumar, *Phys. Review*, **51**, 526 (1995).
- A. Pidduck, G. Bryan-Brown, S. Haslam, R. Bannister, and I. Kitely, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(3), 1723 (1996).
- E. Lee, P. Vetter, T. Miyashita, and T. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1339 (1993).
- K. Sawa, K. Sumiyoshi, Y. Hirai, K. Tateishi, and T. Kamejima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6273 (1994).
- M. Murata, Eiichi Yoshida, M. Uekita, and Y. Tawada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L676 (1993).
- K. Lee, S. Paek, A. Lien, C. Durning, and H. Fukuro, *Macromolecules*, **29**, 8894 (1996).
- A. Reiser and L. Egerton, *Photo. Sci. Eng.*, **23**, 144 (1979).
- P. Egerton, E. Pitts, and A. Reiser, *Macromolecules*, **14**, 95 (1981).
- P. Egerton, J. Trigg, E. Hyde, and A. Reiser, *Macromolecules*, **14**, 100 (1981).
- M. Cohen, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 386 (1975).
- A. Dyaduyshe, A. Khizhnyak, T. Marusii, V. Reshetnyak, Y. Resnikov, and W. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1000 (1995).