

폴리(실록산 신나메이트)의 광배향 메커니즘 연구

최지원[†] · 임지철 · 송기국

경희대학교 환경응용화학대학 · 영상정보소재기술연구소
(2006년 6월 2일 접수, 2006년 9월 21일 채택)

Photo-Alignment Mechanism Study of Poly(siloxane cinnamate)

Jiwon Choi[†], Jichul Lim, and Kigook Song

Materials Reserach Center for Information Display Department of Chemical Engineering,
Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea
(Received June 2, 2006;accepted September 21, 2006)

초록 : 신나모일 그룹의 광배향 메커니즘과 공정 조건들과의 관계를 이해하기 위하여 폴리(실록산 신나메이트) (PSCN)를 이용한 광배향 연구를 진행하였다. DSC와 편광현미경 실험에서 PSCN의 등방성 온도는 105 °C 이상이였으며 액정 온도 구간에서 한 번 배열된 분자들은 저온이나 고온의 등방성 온도 구간에서도 없어지지 않는 열안정성을 보였다. UV/Vis 흡수 실험을 통해서 광이량화 반응이 주된 광배향 반응이며 신나모일기가 스스로 배열되는 경향이 강하여 광이량화 반응의 효율을 높인데 기여하지만 광조사가 지나칠 경우 경쟁 관계에 있는 photo-fries 반응이 증가하여 오히려 광배향 성질이 떨어짐을 알 수 있었다. 한편, photo-fries 반응은 UV의 파장을 조절하여 억제할 수 있었다.

Abstract : Photo-alignment of poly(siloxane cinnamate) (PSCN) was studied to better understand the alignment mechanism of cynnamoyl groups under various process conditions. DSC and polarized microscope studies showed that the isotropic temperature of PSCN was about 105 °C and the liquid crystallinity, once formed, did not completely disappear even when the temperature went into the isotropic regions. UV/Vis absorption study suggested that the photo-dimerization was the main photo-alignment mechanism and it's efficiency could be enhanced through the self-alignment of PSCN. It was also found that photo-dimerization was in competition with photo-fries reaction and the photo-alignment of PSCN was interfered with the excessive UV because of the strong photo-fries reaction. However, photo-fries reaction could be suppressed by adjusting the UV wavelength.

Keywords : liquid crystal, photo-alignment, photo-dimerization, poly(vinyl cinnamate), poly(siloxane cinnamate).

서 론

유기 물질의 액정 거동 현상이 발견된 이후로 이를 이용한 디스플레이 산업은 많은 발전을 거듭해 왔다. 다양한 모드의 액정들이 개발되어 제품 개발에 반영되고 있으며 액정의 성능 향상을 위해 끊임없이 화학적 구조의 개선이나 물리 화학적 물성의 연구가 이루어지고 있다. 이러한 액정을 올바르게 작동시키기 위해서 디스플레이 제작단계에서부터 액정의 배향을 유도하는 배향막이 많이 사용되고 있으며, 대표적으로 폴리이미드계 막을 이용한 rubbing 법,¹⁻³ 평행 배향의 경향을 갖는 액정을 흡을 따라 배향을 유도하는 grating 법,⁴⁻⁶ 그리고, UV 등의 조사에 의한 광반응을 이용해 배향을 유도하는 광배향법 등이⁷⁻¹⁹ 있다.

광배향법은 rubbing 법에 수반되는 공정상의 문제들, 예를 들어 먼지나 정전기 등을 방지할 수 있는 비접촉 방법으로서 많은 연구

가 진행되었으며, 쿠마린이나 신나모일기를 이용한 광이량화법(photo-dimerization),⁸⁻¹⁴ 아조벤젠기를 이용한 광이성화법(photo-isomerization),¹⁵⁻¹⁷ 폴리이미드 등의 UV 분해를 이용한 광분해법(photo-decomposition) 등이^{18,19} 있다.

이 중에서 poly(vinyl cinnamate) (PVCi)는 광이량화법을 이용한 대표적 배향막 재료로서, negative type의 포토레지스트로도 광범위하게 연구되어 왔다. PVCi의 경우, 배향막이나 포토레지스트의 특성을 나타내는 주요 메커니즘은 광이량화 반응이나 광이성화 반응도 일부 일어나고 있음이 확인이 되고 있으며 이런 광반응의 이해를 돕기 위해 PVCi 이외에도 신나모일기를 갖는 다양한 고분자의 연구가 이루어져 왔다. 특히 액정의 배향성 향상과 배향막의 열 안정성, 막 접착성 향상 등을 목적으로 실록산(siloxane) 사슬을 고분자 주사슬로 사용한 몇몇 기초적 연구가 있었는데²⁰⁻²⁵ 본 연구에서는 신나모일기를 결사슬형 가지로 갖는 새로운 구조의 poly(siloxane cinnamate) (PSCN)을 이용하여 보다 체계적인 광배향 메커니즘 연구를 진행하고자 하였다. 광이량화 반응이 효과적으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: g1choi@khu.ac.kr

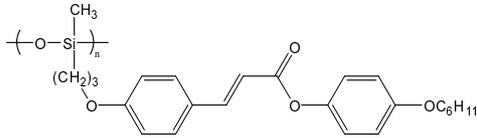


Figure 1. Structure of poly (siloxane cinnamate) (PSCN).

로 일어나기 위해서는 신나모일기 두 개가 서로 평행하게 접근해야 하는데, 신나모일기가 붙어있는 주변의 분자 구조가 뺏뺏하거나 입체 장애 효과가 있다면 신나모일기의 움직임이 제한되어 광이량화 반응도 제한적일 수밖에 없다.^{11,22} 이 점에 착안하여, 본 연구에서는 실록산 폴리머 주사슬이 갖는 본연의 유연성 이외에도 실록산 주사슬과 신나모일기 사이에 프로판기의 스페이서를 넣음으로써 분자 수준의 유동성 향상을 유도하였다. 이 논문에서는 PSCN의 온도에 따른 상변화를 우선 관찰한 후 UV 조사에 의한 PSCN 필름 내에서의 광반응을 살펴보았다. 그리고 광이량화 반응과 photo-fries 반응이 PSCN의 광배향에 어떤 영향을 주는지 고찰하였다.

실 험

본 연구에서 사용된 광반응 액정 고분자 poly (siloxane cinnamate) (PSCN)는 LG 전선에서 제공되었으며 그 구조는 Figure 1에 나타나 있다. PSCN의 온도에 따른 상변화 특성 파악을 위해서 DSC (Perkin-Elmer, DSC 1)가 사용되었으며, 고체 시료 5 mg을 10 °C/min의 속도로 가열하면서 열의 출입을 기록하였다. 온도에 따른 액정 상의 변화를 직접 관찰하기 위해서는 편광현미경을 사용하였는데, 우선 PSCN을 monochlorobenzene과 1,2-dichloroethane의 1 : 1 혼합 용액에 6 wt%로 녹인 용액을 1800 rpm으로 유리 기판에 스핀 코팅한 후 오븐에서 24시간을 건조시켜 테스트 시편을 만들었다. 이 시편들은 가열 기능이 장착된 편광현미경에 올려놓고 상하 편광판을 조절하여 가장 어두운 상태로 만든 후, 온도를 올리면서 PSCN 막으로부터 빛이 새어 나오는지 관찰하였다. 이때 관찰 온도의 선정은 DSC로부터 얻어진 액정 상전이 온도를 참고로 하였다.

필름과 용액상태에서의 UV/Vis 흡수 현상을 비교하기 위해 PSCN을 2 wt%로 monochlorobenzene과 1,2-dichloroethane의 1 : 1 혼합 용액에 녹인 용액 시료 및 이 용액을 quartz 위에 spin coating한 후 건조시킨 시료를 각각 준비하여 상온에서 UV/Vis spectrometer (Hitachi U-2000)로 측정하였다. 광조사 시간에 따른 PSCN 필름의 광반응 진행의 관찰을 위해서는 앞서 준비한 필름에 선편광 UV(LP-UV)를 정해진 시간별로 조사한 후, UV/Vis spectroscopy로 빛의 흡수도를 측정하였다. LP-UV 조사는 high pressure Hg lamp (Nanotech)을 사용하였고 365 nm 필터를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 두 가지로 나누어서 실험하였다.

결과 및 토론

PSCN의 온도에 따른 상변화 특성. PSCN의 온도 변화에 따른

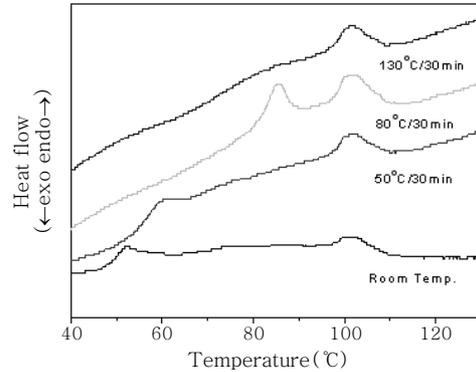


Figure 2. DSC results of PSCN with various annealing temperatures.

상변화를 살펴기 위해서 DSC를 이용하여 열의 출입이 일어나는 온도를 파악하였다. 필름들을 상온, 50, 80 °C 및 130 °C의 4개 온도에서 30분간 열처리 (annealing)를 한 후 상온까지 급냉각 (quenching)시킨 샘플들을 다시 130 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 열의 출입을 기록한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

위의 결과를 살펴보면, 우선 130 °C의 경우를 제외한 세 온도의 경우에는 열처리 온도 근처에서 열의 흡수 피크가 나타남을 볼 수 있다. 즉, 상온, 50, 80 °C로 열처리 온도가 상승함에 따라 처음 나타나는 피크가 50, 60, 85 °C로 변하고 있으며 그 크기는 80 °C 열처리의 경우가 가장 크다. 이러한 현상은 PSCN 분자가 열처리 과정에서 결정을 형성하게 되고, 냉각 후 다시 가열하는 과정에서는 이 결정이 녹기 때문에 열이 흡수되는 것으로 생각된다. 그리고 80 °C에서 흡수 피크가 가장 큰 것은 이 온도가 유리 전이 온도(85 °C)와 가장 가까워서 결정이 크고 배열이 규칙적이라 녹는 데에도 열이 많이 필요한 것으로 생각된다. 열처리 온도가 유리 전이 온도보다 높을 것으로 생각되는 130 °C의 경우에는 결정이 형성되지 않기 때문에 이 피크가 관찰되지 않는다.

위의 그래프가 나타내는 두 번째의 특징은 열처리 온도에 상관없이 모든 경우에 105 °C 근처에서 또 다른 열의 흡수 피크가 관찰되고 있는 것으로, 이것은 PSCN의 cinnamate side chain이 일정한 방향으로 배열된 액정 상태에서 등방성 상태 (isotropic phase)로 바뀌면서 생기는 열의 흡수 피크, 즉 액정 상전이 온도 (isotropic temperature)를 나타낸다고 생각된다. 그렇다면, 이러한 DSC의 결과로부터 85~100 °C 정도의 온도 범위에서 cinnamate side chain의 배열에 의해 액정상이 생겨날 것으로 추측되는데, 이 점은 편광현미경을 이용한 다음의 실험에서 확인되었다. 사실, PSCN을 이용한 앞선 연구들은 유리 전이 온도와 액정 상전이 온도 사이에서 smectic LC가 관찰된다고 보고하고 있다.^{20,23}

PSCN이 액정 상을 갖는 직접적인 증거는 편광현미경을 이용한 빛의 통과 실험으로부터 얻을 수 있었다. 가열판이 장착된 편광현미경의 stage에 PSCN 필름을 올려놓고 상하 두 편광판을 돌리면서 가장 어두운 상태로 만든 후, 온도를 올리면서 필름의 변화모습을 관찰한 사진을 Figure 3에 나타내었다. 이때 사진을 찍은 대표적 온도는 DSC의 결과를 참고로 하였다.

상온에서 PSCN은 등방성 물질로 존재하며 직교된 두 편광판 사

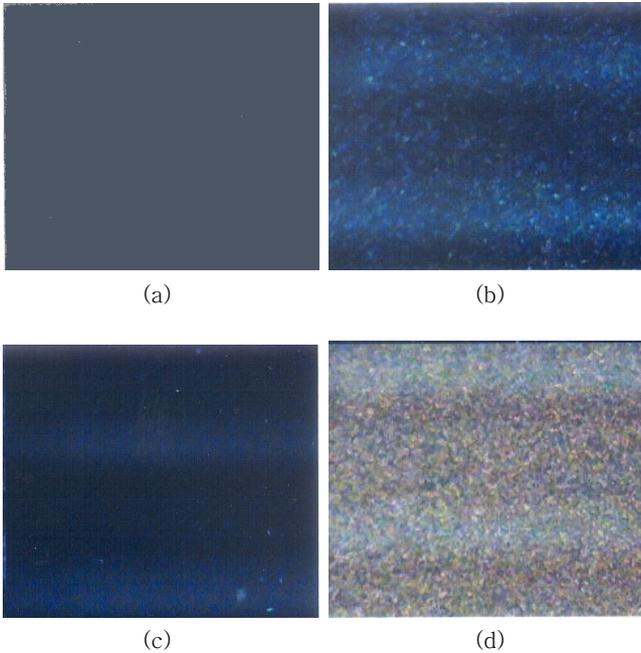


Figure 3. Phase changes of PSCN between liquid crystal and isotropic state. (a) room temp., (b) 95 °C on heating, (c) 130 °C, and (d) 95 °C on cooling.

이에 위치했을 때 그 층을 통과하는 빛은 방향을 바꾸지 않아 현미경상으로 어두운 화면이 보이게 된다(Figure 3(a)). 하지만, 온도가 점점 올라가서 유리 전이 온도를 넘어가게 되면 분자들의 유동성이 생겨 액정의 배열이 나타나게 되고 PSCN 층을 통과하는 편광 빛은 특정 방향으로 회전하게 되어 2번째 편광판에 의해 차단되지 못하고 새어나오게 된다. 결과적으로 점차 밝아지는 화면이 관찰되게 된다. Figure 3(b)에는 대표적 온도 95 °C에서 관찰된 밝은 화면이 나타나 있다. 이러한 액정의 규칙적 배열은 105 °C를 넘어가면서부터 다시 흐트러지고 빛이 통과하지 못하는 등방성 상태로 돌아와 어두운 화면이 나타나게 된다. Figure 3(c)는 130 °C에서 관찰된 어두운 등방성 상태를 보여주고 있다. 그러나 이 화면에서는 약간의 빛이 새어나오는 것이 보이는데, 이것은 액정의 배열이 완전하게 사라지지 못하고 일부 남아 있기 때문이다.

PSCN 필름을 130 °C에서 냉각시키며 앞에서와 같이 편광현미경으로 관찰하였다. 냉각 시에는 가열할 때 보다 많은 빛이 통과되는 것이 관찰되었는데, Figure 3(b)와 (d)를 비교해 보면 그 차이가 분명하게 드러난다. 이 현상은 액정의 배열이 일어나는 같은 온도일지라도, 높은 온도에서 천천히 냉각되어 올 때에는 분자의 규칙적 배열이 더 잘 일어 날 수 있기 때문이며, 이는 일반적으로 유기 분자들이 가열보다는 냉각 시에 결정을 잘 형성한다는 열역학적 현상과 공통점을 갖는다고 할 수 있다. 이렇게 증가된 액정의 배열은 유리 전이 온도 아래의 액정상이 사라지는 온도까지 냉각되어도 완전히 없어지지 않고 일부 남아있는 것이 관찰되었다. 즉, 상온으로 냉각되어도 약간의 빛이 새어 나왔다. 이런 현상은 PSCN 분자가 한번 액정 상태로 배열되면 열에너지만으로는 액정 배열을 완전히 흐트러뜨릴 수 없다는 것을 보여준다. PVCi를 이용한 우리의 선행 연

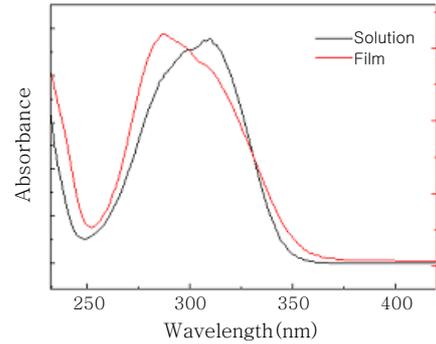


Figure 4. UV/Vis spectra of PSCN in solution and spin-coated film.

구에서도²⁶ UV에 의해 한 방향으로 배열된 배향막의 분자들은 열처리만으로는 완전히 방향성이 없어지지 않는다고 보고한 바 있다. 즉, 대부분의 방향성이 없어지더라도 bulk film 내에 일부만이라도 방향성을 유지한다면 편광현미경 상에서는 빛이 통과하는 것이 관찰될 것이다.

UV/Vis Spectra의 관찰. PSCN의 UV/Vis 흡수 특성은 우선 용액과 필름 상태에서 각각 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 이 2개의 흡수 스펙트럼을 비교하면, 우선 필름의 경우는 흡수의 최대치가 나타나는 파장이 용액의 경우보다 작은 파장쪽으로 움직여 있으며 스펙트럼의 모양도 약간 넓게 나타나는 것을 알 수 있다. 이에 비해 용액의 경우는 흡수 스펙트럼이 훨씬 대칭성을 보인다. 이러한 차이는 필름의 경우 분자간 응집(aggregation)이나 액정의 mesogen group이 스스로 배열하기 때문에 흡수 파장 영역이 변하기 때문이며, 이런 분자의 응집은 350 nm 이상의 영역에서 빛의 산란에 의해 tailoring이 지는 현상을 유발하기도 한다.¹⁰⁻¹⁴ 많은 선행 연구들에서도 비슷한 현상이 발견되는데, 주목할 점은 aromatic mesogen group이 있는 경우 분자간 응집이 강하게 일어난다고 보고되고 있다.^{10,27} 이것은 액정 분자가 스스로 배열하고자 하는 힘과 π 시스템의 π - π stacking 현상이 맞물려 응집력이 증폭되기 때문이다. 특히 본 연구에서 사용된 PSCN 분자는 실록산 주사슬과 알킬 스페이서에서 기인한 분자의 구조적 유연성 때문에 필름상에서도 분자의 움직임이 비교적 활발하여 응집이 쉽게 생겼을 것으로 생각된다. PSCN 용액의 경우에는 분자간 거리가 멀고 움직임이 자유로워 응집현상이 일어나지 않아서 흡수 스펙트럼이 비교적 대칭적으로 나타난다.

PSCN 필름의 UV 광조사 시간에 따른 광반응의 진행을 UV/Vis absorption spectroscopy를 이용하여 관찰하였다(Figure 5). 문헌에 따르면 PSCN에서 기대되는 주요 광반응은 [2+2] cycloaddition(광이량화 반응)과 photo-fries 반응이며^{10-11,25,28} E/Z-광이성화 반응도 일어나기는 하지만 필름의 경우 C=C 결합의 회전이 제한되어 전체 광반응에서 차지하는 비율이 작다.¹⁴ PSCN의 광이량화 반응과 photo-fries 반응을 Scheme 1에 나타낸다.

선행광된 UV의 전 파장의 빛을 조사하였을 때의 조사 시간에 따른 PSCN의 흡수 스펙트럼(Figure 5(a))은 크게 2가지의 특징을 보인다. 첫 번째, 신나모일기 흡수는 약 280~290 nm의 파장 영역에서 나타나며¹²⁻¹⁴ 광조사가 진행됨에 따라 흡수가 급격히 줄어

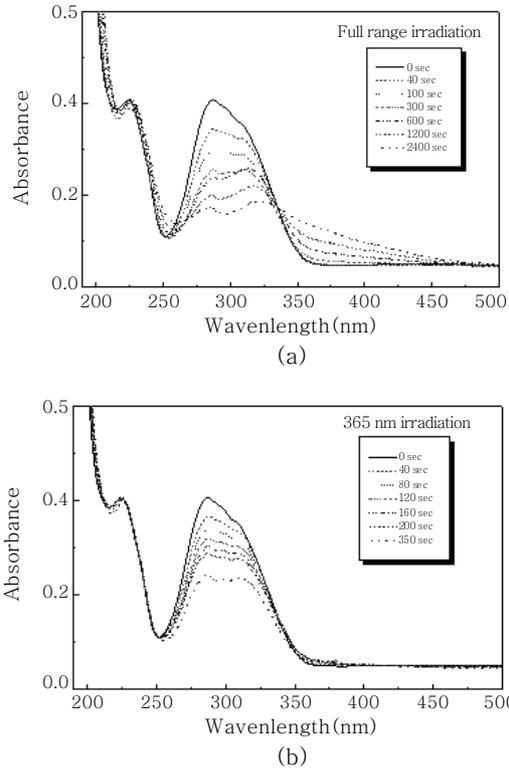
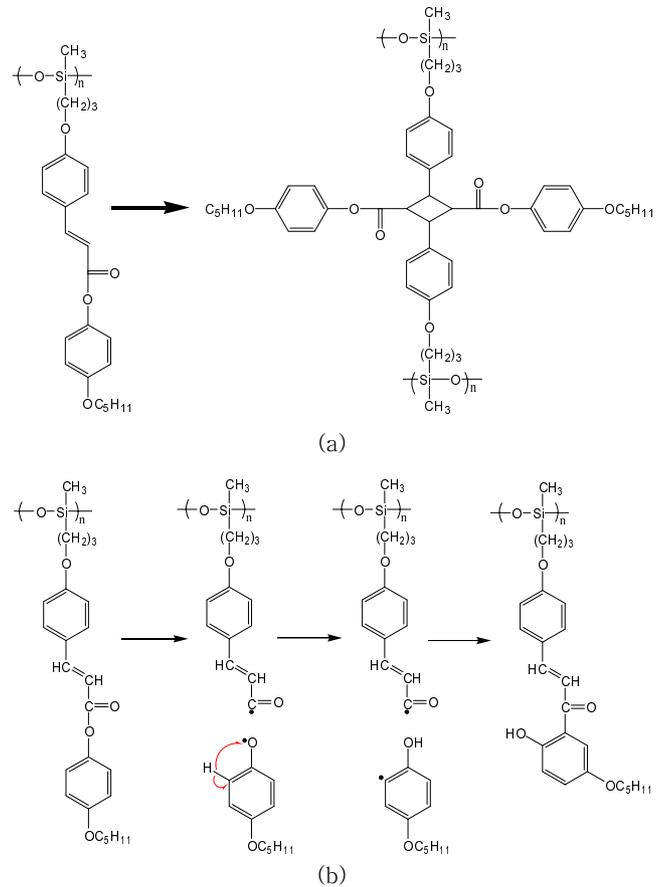


Figure 5. UV-vis spectra of PSCN Film as a function of LP-UV irradiation time. (a) Full-wavelength irradiation and (b) with 365 nm filter.

든다. 그러나 흡수 곡선이 완전히 없어지지 않고 330 nm 정도에서 새로운 최대치가 나타난다. 이 현상은 신나모일기의 π - π conjugation 때문에 나타나는 흡수가 광이량화 반응이 진행됨에 따라 분자 구조가 바뀌어 점차 없어지기 때문이며(Scheme 1(a)) 벤젠고리나 카보닐기(C=O)가 반응 후에도 여전히 존재하기 때문에 UV 흡수가 완전히 없어지지 않고 새로운 파장에서 흡수가 일어나게 된다. 그리고 앞서 논의한 액정 분자의 자기 배열, π - π stacking 그리고 PSCN 분자의 구조적 유연성까지 고려해 보면, 광이량화 반응은 신나모일기가 어느 정도 나란하게 배열된 상태에서 UV 조사가 이루어 졌기 때문에 필름상태에서도 반응 효율이 높았을 것으로 생각되며 이는 초기 흡수값의 50% 이상이 감소하였다는 것에서 확인할 수 있다.

두 번째, 340 nm 이상의 파장에서는 광조사가 진행됨에 따라 흡수도가 점차 증가하는 모습을 보인다. 이 현상은 aryl cinnamate ester에서 흔하게 일어나는 photo-fries 반응 때문이며^{10-11,25,28} (Scheme 1(b)), 광조사에 따라 광이량화 반응과 동시에 일어난다. 이 photo-fries 반응은 신나모일기의 배열을 흐트러뜨려 광이량화 반응을 방해하기 때문에 광이량화 반응과는 경쟁관계에 있다고 할 수 있다. 한편, 광조사 시간이 충분히 긴 경우(약 2000초 이상) photo-fries 반응에 의해 생겨나는 UV 흡수도는 광이량화 반응에 의한 UV 흡수도와 비슷한 정도로 증가하는 것을 볼때 photo-fries 반응을 억제하지 않으면 PSCN의 광이량화 반응에 의한 광배향 특성은 현저히 감소할 것으로 생각된다.



Scheme 1. Photo-reactions of PSCN (a) [2+2] cycloaddition (photo-dimerization) and (b) photo-fries reaction.

Photo-fries 반응을 억제하는 한 가지 방법으로 UV조사 파장을 조절하여 보았다. Figure 5(b)는 365 nm 필터를 사용하여 UV를 조사한 경우의 흡수도를 보여준다. 이 결과에서는 photo-fries 반응이 억제되는 것을 알 수 있는데, 이것은 광이량화 반응을 일으키는 흡수 영역이 365 nm 근처이며 photo-fries 반응은 이 영역에서 극히 제한적이기 때문이다.¹⁰⁻¹² 한편, 모든 파장을 조사한 경우와 비교하여 광조사 시간이 길어진 것은 필터를 사용한 경우 UV 에너지가 그만큼 감소하여서 오랜 시간이 필요하기 때문이다.

결론

분자 구조의 유연성을 증가시킨 PSCN은 특정한 온도 구간에서 액정 거동 현상을 보였으며 한번 방향성을 띤 액정 분자들은 저온이나 고온의 등방성 구간에서도 완전히 방향성을 잃지 않는 열 안정성을 보여주었다. 이런 PSCN 분자의 액정 거동 현상은 UV에 대한 높은 광반응성의 한 원인으로 생각되는데, 다시 말해 신나모일기의 π - π stacking 및 PSCN 분자의 구조적 유연성에 의해 신나모일기가 나란하게 배열되기 때문에 광이량화 반응이 효과적으로 일어나는 것이다. 액정 배향과 관계되는 광배향의 주 메커니즘은 광이량화 반응이며 photo-fries 반응은 경쟁적으로 일어나지만 액정 광배향에 대한 영향은 미미하다. 그러나 photo-fries 반응은 신나

모일기의 배열을 방해할 수 있기 때문에 효과적인 광배향을 위해서는 억제하는 것이 바람직하는데 이는 UV의 파장을 조절하여 가능하였다. 이러한 결과들은 액정 배향막 물질의 설계 및 공정의 중요한 요소 몇 가지를 알려준다. 즉, PSCN의 광반응을 최적화하기 위해서는 분자의 유연성 및 액정 거동 현상을 조절하는 것이 필요하며 열 안정성을 높이기 위해서는 열에 강한 분자 구조, 예를 들어 실록산을 포함시키는 것이 유리하다. 한편 불필요한 photo-fries 반응을 억제하기 위해서는 UV 조사 시 파장을 조절하는 방법을 생각해 볼 수 있다. PSCN 필름의 배향막으로서의 적합성 실험은 아직 진행 중에 있으며 LC cell 실험을 포함한 결과는 따로 발표될 것이다.

감사의 글 : 이 연구는 2006년도 경희대학교 연구비 지원의 결과입니다(KHU-20060607).

참 고 문 헌

1. Y. B. Kim, H. Olin, S. Y. Park, J. W. Choi, L. Komitov, and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2218 (1995).
2. A. J. Pidduck, G. P. Bryan-Brown, S. D. Haslam, R. Bannister, and I. Kitely, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A14**, 1723 (1996).
3. S. H. Paek, C. J. Duming, K. W. Lee, and A. Lien, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1270 (1998).
4. K. C. Kim, H. J. Ahn, J. B. Kim, B. H. Hwang, and H. K. Baik, *Langmuir*, **21**, 11079 (2005).
5. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
6. N. Kishida and S. Kikui, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 541 (1982).
7. K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
8. C. Kim, A. Trajkovska, J. U. Wallace, and S. H. Chen, *Macromolecules*, **39**, 3817 (2006).
9. M. W. Kim and A. Rastegar, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3332 (2001).
10. R. M. Tejedor, L. Oriol, M. Pinol, J. L. Serrano, V. Strehmel, B. Stiller, and J. Stumpe, *J. Polym. Sci.; Part A*, **43**, 4907 (2005).
11. M. J. Whitcombe, An Grilbert, and G. R. Mitchell, *Polymer*, **34**, 1347 (1993).
12. I. Assaid, D. Bosc, and I. Hardy, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2801 (2004).
13. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 911 (1997).
14. B. Chae, W. W. Lee, M. Ree, Y. M. Jung, and S. B. Kim, *Langmuir*, **19**, 687 (2003).
15. C. Ruslim, M. Hashimoto, D. Matsunaga, T. Tamaki, and K. Ichimura, *Langmuir*, **20**, 95 (2004).
16. C. C. Jung, R. Rosenhauer, M. Rutloh, C. Kempe, and J. Stumpe, *Macromolecules*, **38**, 4324 (2005).
17. S. Furumi, M. Kidowaki, M. Ogawa, Y. Nishiura, and K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9245 (2005).
18. M. Hasegawa and Y. Taira, *J. Photopolymer Sci. Tech.*, **8**, 241 (1995).
19. M. Nishikawa, B. Taheri, and J. L. West, *SID'98 Digest*, 131 (1998).
20. O. Yaroshchuk, G. Pelzl, G. Pirwitz, Y. Reznikov, H. Zhschke, J. Kim, and S. B. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5693 (1997).
21. J. Lui, X. Liang, and H. Gao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 1221 (2000).
22. H. Gu, P. Xie, P. Fu, T. Zhang, and R. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 125 (2005).
23. P. Keller, *Chem. Mater.*, **2**, 3 (1990).
24. J. Lui, X. Liang, H. Tang, S. Xu, and H. Gao, *Thin Solid Films*, **384**, 212 (2001).
25. R. Sinsersuksakul and S. Bualek, *J. Mol. Struct.*, **348**, 175 (1995).
26. B. Lee, S. Ham, J. Chul, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 1059 (1997).
27. R. W. Data, A. H. Fawcett, T. Geue, J. Haferkorn, R. K. Malcolm, and J. Stumpe, *Macromolecules*, **31**, 4935 (1998).
28. J. Stempe, Ch. Selbmann, and D. Kreysig, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **58**, 15 (1991).