

Polyvinylcinnamate 광배향막의 액정 배향 안정성

임지철* · 최시혁* · 김환기 · 김성수 · 송기국†
경희대학교 영상정보소재기술연구센터, *LG.Philips LCD
(2005년 5월 9일 접수, 2005년 6월 1일 채택)

Liquid Crystal Alignment Stability of Polyvinylcinnamate Photoalignment Layer

Ji-Chul Lim*, Sie-Hyug Choi*, Whanki Kim, Sung Soo Kim, and Kigook Song†

Materials Research Center for Information Display,
Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 449-701, Korea
*LG.Philips LCD, Gumi 730-726, Korea
(Received May 9, 2005; accepted June 1, 2005)

초록 : LCD 배향막으로 응용하기 위하여 광반응성 polyvinylcinnamate 필름 위에서 액정 분자들의 배향에 관한 연구를 수행하였다. 선편광 UV를 polyvinylcinnamate 필름에 노광하면 선택적인 광반응에 의하여 필름 내에 이방성이 형성되고, 필름 표면에 인접한 액정 분자는 고분자와 분자간 상호작용으로 고분자 배향 방향과 동일한 방향으로 늘어선다. 광배향막을 사용한 액정 셀의 열 및 빛에 대한 안정성은 배향막에 UV를 다시 노광하고 열을 가한 후 유도된 액정 배향 변화를 측정하여 조사하였다. 선편광 UV를 여러번 노광한 필름의 경우 처음 노광 방향에 관계없이 최종으로 노광한 편광 UV의 방향에 따라 액정 배향이 유도되었다.

Abstract: Orientations of liquid crystal molecules on a surface of a film of photoreactive polyvinylcinnamate were investigated in order to apply as an alignment layer of LCD. When the polyvinylcinnamate film was exposed to linearly polarized UV light, optical anisotropy was induced in the film through a selective photoreaction. Liquid crystal molecules on a surface of the film was aligned along the oriented polymer chain direction through intermolecular interactions. Thermal and light stability of the photoaligned LC cell were studied by investigating LC alignment changes after the alignment layer was treated with heat and UV light. When the film was exposed with linearly polarized UV several times, the LC alignment was induced only along the final UV exposure direction.

Keywords: liquid crystal, alignment, photoreaction, stability, polyvinylcinnamate.

1. 서론

정보화 시대의 핵심 평판(flat panel) 디스플레이 소자인 liquid crystal display(LCD)는 얇고 가벼우며 구동에 소요되는 전력 소모가 작아 기존의 cathod ray tube(CRT)를 대체하는 평판디스플레이 가운데 가장 많은 수요가 있을 뿐만 아니라 이를 응용하여 새로운 분야에서 수요를 창출하고 있는 중요한 디스플레이 소자이다. 본 연구에서는 LCD 모듈을 제작할 때 필수공정인 액정 배향에 관한 연구를 수행하였다. 현재 LCD 제조 공정에서는 나일론 등의 천을 이용하여 유리기판에 코팅된 polyimide(PI) 필름을 한쪽 방향으로 일정하게 문질러주어(rubbing) 필름 내 PI 고분자 사슬들을 일정하게 배향함으로써 필름 위 액정 분자들의 배향을 유도하는 방법을 사용하고 있다.^{1,2} 이러한 rubbing법은 넓은 면적의 고분자 필름에 안정적으로 적용할 수 있는 장점 때문에 현재 공정에 적용되고 있지만 접촉 공정으로 인하여 수반되는 먼지, 정전기 등의 문제점과 LCD의 좁은 시야각 문제를 해결하기 어려운 공정이어서 이를 대체할 수 있는 액정 배향

공정의 개발에 많은 관심이 모이고 있다. 광반응성 고분자를 액정 배향막으로 이용한 광배향 방법은 비접촉 방법이어서 기존의 rubbing 방법이 가지는 여러 문제점들을 해결할 수 있는 장점을 가지고 있어 이를 이용한 액정 배향 연구가 진행되고 있다.^{3,5}

광반응성 고분자를 LCD의 액정 배향 공정에 적용하기 위해서는 광반응에 의하여 고분자 필름 내에 형성되는 구조 변화가 필름 위 액정분자들과 상호작용에 의하여 액정 분자의 배열을 특정한 방향으로 유도하여야 하며, 액정분자들을 필름 표면에서 적당한 각을 가지고 세워야하는 pretilt angle을 형성할 수 있어야 한다. 현재까지 알려진 광반응성 고분자를 액정 셀의 배향막으로 이용하는 광배향법에는 고분자 사슬에 포함된 광반응 그룹이 광조사에 의하여 cycloaddition 반응을 일으켜 필름 내에 이방성을 생성하는 방법,⁶⁻¹⁵ 광조사로 광반응성 그룹의 분해를 유도하는 법, trans-cis 광이성화 변화를 이용하는 방법 등이 주로 이용되고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 본 연구에서는 polyvinylcinnamate 유도체를 배향막으로 사용하여 광배향으로 액정 분자들이 고분자 필름 표면에서 배열이 유도되는 메카니즘에 대하여 조사하고 광배향된 액정의 열 및 빛에 대한 배향 안정성을 연구하였다.

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

2. 실험

본 연구에서는 polyvinylcinnamate 말단에 fluorine이 치환된 PVCN-F를 사용하여 고분자 광배향막을 제조하였으며, Merck의 ZLI-3449 액정을 사용하여 액정 셀(LC cell)을 제조하였다. PVCN-F는 monochlorobenzene과 dichloroethane을 1:1로 혼합한 용매에 녹여 2 wt%의 용액으로 만든 후, 기판 위에 1800 rpm으로 스핀코팅을 한 다음 60 °C로 30분간 건조시켰다. PVCN-F 필름을 500 W high-pressure mercury lamp를 이용하여 50 mW/cm² 세기의 UV 영역 빛으로 광조사하여 필름 내 PVCN-F의 광반응을 유도하였는데, 선편광이 된 UV 빛이 필요할 경우는 Glan-Taylor polarizer를 사용하였다. PVCN-F 필름이 입혀진 두 개의 유리 기판을 50 µm 두께의 양면 테이프로 접합하여 셀을 제조한 후, 액정을 모세관 효과(capillary effect)를 이용하여 셀 내로 주입하였다. 액정을 셀에 주입할 때는 예상되는 액정 배향 방향과 수직 방향으로 주입하여 모세관 효과에 의하여 나타날 수 있는 액정 배향 효과를 제거하였다.

50 µm 셀 간격의 액정 셀을 사용한 UV/Vis 분광 실험에서는 액정에 의한 흡수가 너무 커서 250 nm에서 관찰되는 액정 분자의 흡수 피크를 직접 측정할 수 없다. 그러므로 액정의 배향을 UV/Vis 분광 실험으로 관찰하기 위하여 액정과 섞여서 동일하게 배열하는 이색성 염료(dichroic dye) 1 wt%를 액정에 혼합하여 셀을 제조한 후 이색성 염료의 배향을 관찰함으로써 액정의 배향 방향을 유추하였다. 본 연구에서는 557 nm 흡수피크를 가지는 이색성 염료인 methylene violet를 사용하였는데, 분자 구조 simulation 프로그램인 HyperChem을 이용하여 계산을 한 결과 methylene violet 분자의 장축과 transition dipole moment가 이루는 각이 6°로 거의 평행하여 UV/Vis 분광 실험 결과를 장축 방향으로 해석할 수 있었다. UV/Vis 분광 실험은 Hitachi U-2000 double beam UV/Vis spectrometer를 사용하였고, 편광 UV/Vis 분광 실험에서는 sheet 형태의 선형 편광판을 이용하였다.

직교하는 두 편광판 사이에 위치한 필름 또는 액정 셀을 투과하여 나오는 레이저의 세기를 측정하여 시료의 광학 이방성을 측정하였다. Uniphase의 10 mW He-Ne laser (632.8 nm), Oriel의 Glan-Thomson 편광판과 Newport사의 818-SL silicon detector를 사용하였고, silicon detector의 신호 증폭을 위해 EG&G의 trans-impedance preamplifier와 Hewlett-Packard의 E3630A DC power supply를 사용하였으며, 투과도를 측정하여 이방성을 측정한 실험 장치의 구성을 Figure 1에 나타내었다.

3. 결과 및 토론

PVCN-F의 UV 노광에 따른 광반응 메커니즘은 Figure 2에서 보듯이 고분자 사슬에 붙어있는 cinnamoyl 그룹이 [2+2] cycloaddition 반응을 일으키는 것으로 알려져 있는데,^{8,10} 이와 같은 고분자 구조의 변화가 액정 분자들의 배열을 특정한 방향으로 유도하는 것이다. 선편광 UV 빛을 PVCN-F 필름에 노광하면 UV의 편광 방향과 평행한 cinnamoyl 그룹들은 UV를 흡수하여 cycloaddition 반응을 일으키는 반면 수직으로 위치한 cinnamoyl 그룹들은 빛의 흡수가 어려워 광반응을 일으키지 않은 상태로 남아있게 된다. 그러므로 광조사 전에는 등방성이던 PVCN-F 필름 내에 광조사에 따라 cinnamoyl 그룹 분포의 이방성(anisotropy)이 형성된다. 액정들이 PVCN-F 필름 위에서 선편광 UV 방향과 수직으로 배향이 유도되는 것은 선택적

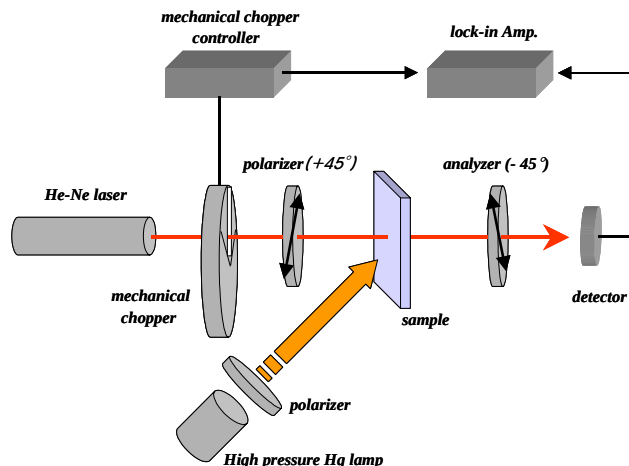


Figure 1. Schematic diagram of the experimental set-up for film anisotropy measurements.

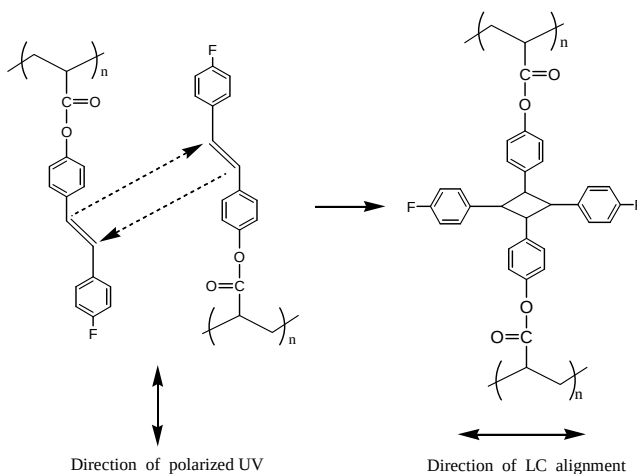


Figure 2. [2+2] cycloaddition reaction model of PVCN-F.

광반응에 의하여 필름 내 cinnamoyl 그룹의 분포가 UV와 평행한 방향보다 수직 방향에 더 많이 존재하게 되는 고분자 필름의 이방성 때문이다. PVCN-F 필름 표면에 인접한 액정 분자가 van der Waals 힘과 같은 분자 사이의 상호작용에 의하여 고분자의 cinnamoyl 그룹과 같은 방향으로 늘어서게 된다. 필름 표면에 인접하여 있지 않은 액정 분자들도 액정 분자들 사이 상호작용에 의하여 표면에서 유도된 액정 분자의 배향 방향과 같은 방향으로 배열하게 되어 전체적으로 모든 액정 분자들이 노광된 선편광 UV 방향과 수직으로 늘어서는 것이다.

PVCN-F 필름에 선편광 UV를 노광하며 필름 내에 형성되는 광학 이방성을 Figure 1 실험장치를 이용하여 측정하였다. 선편광 UV 빛의 편광 방향에 따라 필름 내 cinnamoyl 그룹들이 선택적인 광반응을 진행하면 등방성이던 필름 내에 이방성이 형성되어 복굴절이 나타나게 된다. 필름이 등방성일 때는 레이저 빛이 서로 수직으로 교차된 두 편광판을 통과하지 못하다가 필름 내에 복굴절이 형성되면 통과하는 레이저의 세기가 증가하므로, 이를 측정하여 필름 내 이방성 형성 정도를 조사하였다. 선편광 UV 노광 초기에는

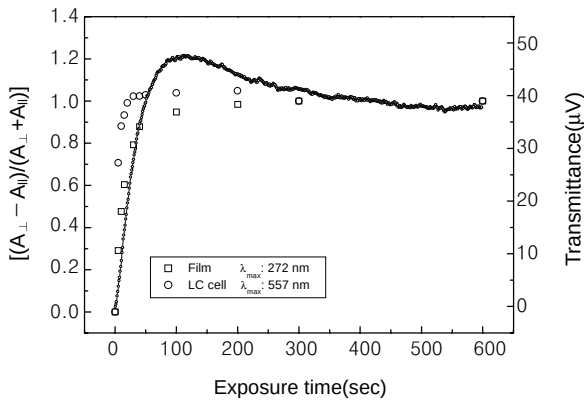


Figure 3. Changes in order parameter and transmittance of films and cell with UV exposure time.

PVCN-F 필름의 이방성이 급격히 증가하다가 100초를 지나서는 큰 변화가 없는 것을 UV 노광과 동시에 필름 투과도를 측정된 실험 결과인 Figure 3에서 볼 수 있다. 이와 같은 투과도 측정 결과는 노광 UV의 편광 방향에 대하여 수평과 수직으로 각각 실험하여 얻어진 편광 UV/Vis 분광 실험 결과와 동일하였다. PVCN-F 필름들에 대하여 노광 UV 방향과 수평 및 수직으로 각각 얻은 편광 UV/Vis 스펙트럼의 cinnamoyl 그룹 피크(272 nm) 흡수도의 차이($A_{\perp} - A_{\parallel}$)를 노광 시간에 따라 Figure 3에 표시하여 투과도 실험 결과와 비교하였다. 편광 UV/Vis 스펙트럼의 흡수도 차이도 필름 투과도 측정 결과와 동일하게 노광 초기에 급격하게 증가한 후 더 이상은 필름에 이방성이 증가하지 않고 일정한 값을 유지하는 결과로부터 필름 내 이방성의 변화가 cinnamoyl 그룹의 변화에 의하여 크게 영향받는 것을 확인할 수 있다.

선편광 UV를 노광한 PVCN-F 필름을 배향막으로 사용하여 액정 셀을 제조한 후 셀 내 액정 분자들의 배열 방향을 편광 UV/Vis 분광 실험으로 측정하여 Figure 3에 필름에 대한 실험 결과와 비교하여 나타내었다. 앞에서 설명한 바와 같이 액정 분자들은 배향막 내 고분자 사슬들과 상호작용에 의하여 고분자 사슬이 유도하는 방향으로 배향되는데, 광조사된 필름을 배향막으로 사용한 경우 액정은 UV 노광 방향에 수직으로 배향되며 필름의 노광시간에 따라 배향 정도가 증가하는 것을 셀의 흡수도 차이($A_{\perp} - A_{\parallel}$) 증가로부터 알 수 있다. 노광시간에 따라 필름의 이방성과 그 필름을 배향막으로 사용한 셀의 이방성, 즉 액정 배향성이 같이 증가하는 것은 필름 내 고분자 사슬의 배향이 액정의 배향을 유도한다는 것을 의미한다. 하지만 Figure 3에서 노광에 의한 필름 내 배향 변화보다 셀 내 액정의 배향 변화가 초기 광조사 후 훨씬 빠르게 이루어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 고분자 배향막 내에 이방성이 조금만 존재하더라도 액정 분자들은 쉽게 배향막의 고분자 사슬들이 유도하는 방향으로 배열되기 때문이다.

광배향법으로 제조한 액정 셀의 열 및 빛에 대한 안정성을 조사하고자 광배향된 배향막에 UV를 다시 노광하고, 열을 더 가하는 Figure 4의 조건에서 액정 배향의 변화를 조사하였다. 처음(step 1)에 PVCN-F 필름에 선편광 UV를 노광한 후 필름 내 형성된 고분자의 이방성을 측정하고, 이 필름을 배향막으로 액정 셀을 제조하여 셀 내에 유도된 액정들의 배향 방향을 측정하였다. 필름 내 고분자들의

배향과 셀 내 액정의 배향 방향은 편광 UV/Vis 분광 실험에서 각각 필름의 cinnamoyl 피크와 셀 내 이색성 염료 피크에서의 흡수도를 측정하여 조사하였는데, 노광 UV 편광 방향을 기준으로 필름 또는 셀을 10°씩 돌려가며 측정하여 Figure 5에 각도에 따른 흡수도를 나타내었다. PVCN-F 필름에 처음(step 1) 선편광 UV를 노광한 경우는 앞에서 설명한 바와 같이 필름 내에서 선택적인 광반응이 진행되어

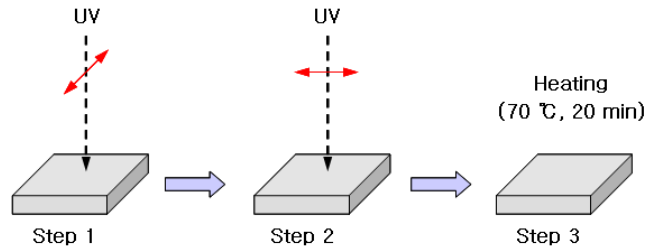


Figure 4. Experimental conditions for the LC alignment stability test.

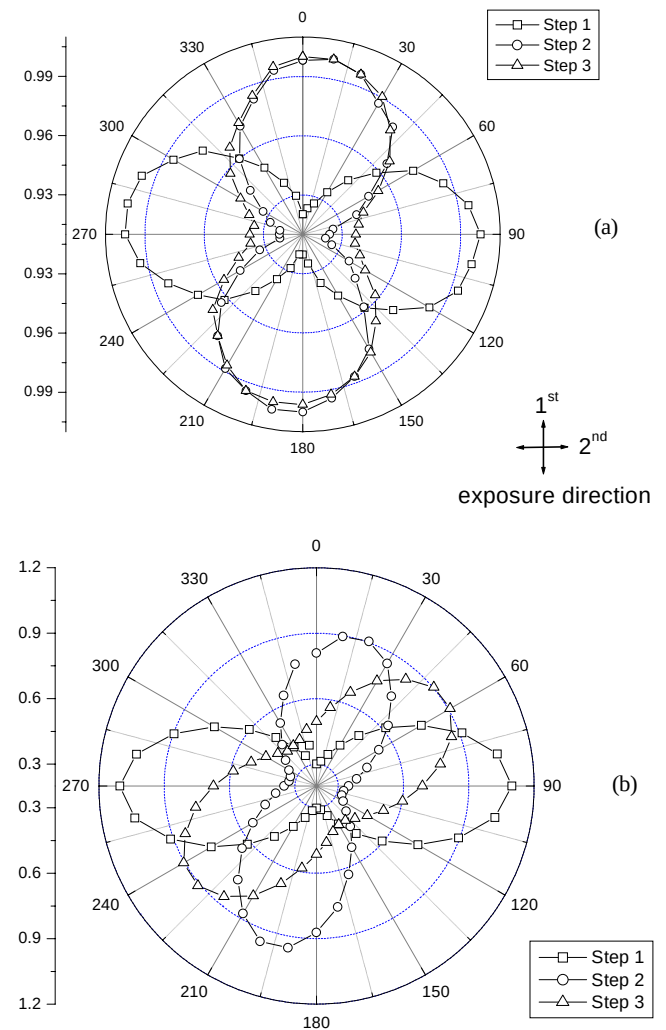


Figure 5. Angular dependence of UV/Vis absorbance of (a) PVCN-F film ($\lambda_{\max} = 272$ nm) and (b) LC cell with dichroic dye ($\lambda_{\max} = 557$ nm).

UV 노광과 수직인 방향 90°에서 cinnamoyl 피크 흡수가 최대인 반면에 평행한 방향 0°에서는 최소인 것을 Figure 5(a)에서 볼 수 있다. 이 필름을 배향막으로 사용하여 제조한 액정 셀 내의 액정 배향 방향도 필름의 경우와 동일하게 노광 방향에 수직으로 나타나는 것을 Figure 5(b)에서 알 수 있다. 액정 배향의 빛에 대한 안정성은 Figure 4의 step 1과 step 2를 모두 거친 PVCN-F 필름과 이 필름을 배향막으로 사용한 액정 셀의 배향을 측정하여 조사하였다. 처음(step 1) 광조사한 PVCN-F 필름에 처음 노광 방향과 수직인 방향으로 선편광 UV를 다시 노광해주면(step 2) 처음에 형성된 필름 내 cinnamoyl 그룹의 분포가 달라져 step 2에서 노광한 UV 방향에 수직인 방향으로 cinnamoyl 피크 세기가 최대가 된다. 이 필름을 배향막으로 사용한 액정 셀에서도 최종 노광 방향에 수직으로 액정의 배향이 이루어져 step 1에서 90°에서 보이던 최대 흡수도가 15° 부근으로 옮긴 것을 Figure 5(b)에서 볼 수 있다. Step 2에서 필름 배향 방향과 액정 방향이 약간 차이를 보이는 것은 step 1의 영향을 완전하게 지우지 못하였기 때문으로 여겨진다. 이와 같이 연속적으로 선편광 UV를 노광한 경우에는 필름 내 cinnamoyl 그룹의 분포가 처음의 노광에 관계없이 최종으로 노광된 편광 UV의 방향에 수직으로 더 많이 존재하게 되며, 그 결과 액정의 배향도 고분자 사슬의 cinnamoyl 그룹과의 상호작용에 의하여 최종 UV 노광 방향에 수직으로 배열되는 것이다. PVCN-F 필름에 선편광 UV를 여러 번(10회 이상) 계속하여 노광할 때 홀수 번째는 노광을 0° 방향에서 그리고 짝수 번째 노광은 홀수 번째와 수직인 90° 방향에서 번갈아 가며 하였을 때에도 앞의 경우와 같이 항상 최종으로 노광된 UV의 방향에 수직으로 필름의 cinnamoyl 그룹이 많이 존재하였고 액정도 최종 UV 노광 방향에 수직으로 배향이 되었다.

액정 배향의 열 안정성은 광조사(step 1과 step 2)한 필름을 PVCN-F의 유리전이온도 78 °C보다 약간 낮은 70 °C에서 20분간 가열하여(step 3) 조사하였다. 필름을 유리전이온도 이상으로 가열하면 광조사로 형성된 필름 내 이방성이 전부 사라지지만, 광조사한 필름을 step 3의 조건으로 가열 처리하면 step 2에서 유도한 필름 내 이방성이 그대로 존재하는 것이 Figure 5(a)에 보인다. 하지만 이 필름을 배향막으로 사용한 액정 셀에서는 액정의 배향 방향이 필름 내 cinnamoyl 그룹의 배향 방향과 완전히 다르게 50°로 옮긴 것을 볼 수 있다. 열 처리 후에도 필름의 배향 방향은 변하지 않았는데 셀 내 액정의 배향 방향이 변한 것은 고분자 필름 표면에서의 유리전이온도가 bulk 상태보다 낮기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다.^{19,20} 배향막에서 액정 배향을 실제로 유도하는 고분자는 필름 표면에 존재하는 유리전이온도가 낮은 사슬들이므로 유리전이온도 이하인 70 °C에서 필름을 가열하였어도 필름 표면에 위치한 사슬들의 배향은 열 이완(thermal relaxation)에 의해 사라지게 된다. 하지만 배향막의 대부분을 차지하는 필름 내부의 bulk 고분자들은 가열 후에도 배향이 유지되므로, 필름 전체적으로 얻어진 UV/Vis 실험 결과는 열 처리 전과 큰 변화 없이 나타나는 것이다. 필름 표면 고분자의 배향이 없어진 이와 같은 필름으로 액정 셀을 제조하면 배향막에 의한 0° 방향의 액정 배향 유도는 어려운 반면 셀에 액정을 모세관 현상으로 주입할 때 형성된 90° 방향의 flow effect에 의한 미미한 배향 효과가 나타나 중간인 60° 부근에서 액정의 배향이 이루어지는 것으로 생각된다.

선편광 UV로 노광한 PVCN-F 필름을 배향막으로 사용한 액정 셀을 제조하여 기존 LCD 공정에서 이용하는 rubbing 방법으로 제조한 PI 필름 배향막의 액정 셀과 전기광학 특성을 비교하였다. 130

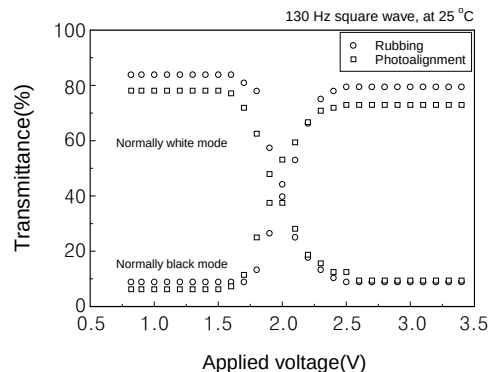


Figure 6. Electro-optical characteristics of twisted nematic LC cells.

Hz의 AC 전압을 twisted nematic 액정 셀에 인가하며 편광판을 통과하여 나온 빛의 세기를 전압의 세기에 따라 측정하였다. PI 배향막을 rubbing한 액정 셀이나 광배향법으로 제조한 셀 모두 비슷한 전기광학 특성 결과를 Figure 6에서 보여주는데, 임계전압이 1.7 volt로 나타났으며 투과되는 빛의 세기가 normally white mode나 normally black mode에서 모두 큰 차이가 없이 나타나 광배향된 PVCN-F 필름을 사용한 액정 셀이 rubbing된 배향막의 액정 셀과 동일한 전기광학 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

4. 결론

광반응성 고분자를 LCD의 액정 배향 공정에 적용하기 위하여 광조사 후 고분자 필름 내에 형성되는 구조 변화와 액정 분자 배향의 상관관계를 조사하였다. PVCN-F는 UV 노광에 따라 고분자 사슬에 붙어있는 cinnamoyl 그룹이 [2+2] cycloaddition 반응을 일으켜 액정 분자들의 배향을 유도하게 된다. 선편광 UV를 PVCN-F 필름에 노광하면 편광 방향과 평행한 cinnamoyl 그룹들은 cycloaddition 반응을 일으켜 없어지는 반면 수직으로 위치한 그룹들은 광반응을 일으키지 않은 상태로 남아있어 광조사 전에는 등방성이던 필름 내에 이방성이 형성된다. 필름 표면에 인접한 액정 분자는 van der Waals 힘에 의하여 고분자의 cinnamoyl 그룹과 같은 방향으로 늘어서게 되므로 필름 내 cinnamoyl 그룹 배향 방향인 선편광 UV와 수직 방향으로 액정이 배열하는 것이다.

광배향막을 사용한 액정 셀의 열 및 빛에 대한 안정성을 조사하고자 셀에 UV를 다시 노광하고 열을 가한 후 액정 배향 변화를 조사하였다. 편광 UV를 서로 수직하게 두 번 노광한 필름의 경우 cinnamoyl 그룹의 분포가 처음의 노광에 관계없이 최종으로 노광한 편광 UV의 방향에 수직으로 더 많이 존재하게 되며, 그 결과 액정의 배향도 최종 UV 노광 방향에 수직으로 나타났다. 액정 배향의 열 안정성은 광조사한 필름을 PVCN-F 유리전이온도보다 약간 낮은 온도에서 가열하여 조사하였다. 광조사된 필름을 유리전이온도 이상으로 가열하면 필름 내에 형성된 이방성이 전부 사라지지만 유리전이온도보다 약간 낮은 온도에서 가열하면 필름 내 이방성은 그대로 존재하였다. 하지만 이 필름을 배향막으로 사용한 액정 셀에서는 액정의 배향 방향이 필름 내 cinnamoyl 그룹의 배향 방향과 완전히 다르게 나타나는데, 이는 고분자 필름 표면에서의 유리전이온도가 bulk 상태보다 낮기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부 차세대정보디스플레이기술개발 사업단 지원(과제번호 : AOD-3/F0004041)에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. T. Sugiyama, S. Kuniyasu, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **231**, 199 (1993).
2. S. Kobayashi and Y. Iimura, *SPIE Proc.*, **2175**, 122 (1994).
3. K. Ichimura and Y. Hayashi, *Thin Solid Films*, **235**, 101 (1993).
4. W. Lee, J. Lim, S. Paek, K. Song, and J. Chang, *Korea Polym., J.*, **9**, 339 (2001).
5. M. Schadt, H. Seiberle, and A. Schuster, *Nature*, **381**, 212 (1996).
6. M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
7. M. Schadt, H. Seiberle, A. Schuster, and S. Kelly, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3240 (1995).
8. M. Obi, S. Morino, and K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **11**, 656 (1999).
9. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
10. H. Tomita, K. Kudo, and K. Ichimura, *Liq. Cryst.*, **20**, 171 (1996).
11. Y. Iimura, T. Satoh, S. Kobayashi, and T. Hashimoto, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **8**, 258 (1995).
12. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, Y. Hayashi, and K. Kudo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L992 (1996).
13. N. Kawatsuki, K. Matsuyoshi, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **33**, 1698 (2000).
14. B. Lee, S. Choi, Y. Kim, and K. Song, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 197 (1998).
15. B. Lee, S. Ham, J. Lim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **21**, 1059 (1997).
16. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
17. K. Ichimura, H. Akiyama, K. Kudo, N. Ishizuki, and S. Yamamura, *Liq. Cryst.*, **20**, 423 (1996).
18. K. Ichimura, *Liq. Cryst.*, **3**, 67 (1996).
19. J. L. Keddie, R. A. Jones, and R. A. Cory, *Europhys. Lett.*, **27**, 59 (1994).
20. T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takabara, *Macromol.*, **28**, 3482 (1995).