

고분자 / 액정 복합막의 Guest-Host 효과

박관선 · 최성부* · 정노희** · 남기대** · 카지야마***

삼성종합기술원
*용인대학교 보건환경과
**충북대학교 공업화학과
***큐슈대학 응용물질화학과

The Guest-Host Effect of the Polymer / Liquid Crystal Composite Films

Park, K. S. · Choi, S. B.* · Jeong, N. H.** · Nam, K. D.** and T. Kajiyama***

*Material & Devices Research Center, Samsung Advanced Institute of Technology Youngin,
Kyongki-do 449-900, Korea*

**Dept. of Environmental health, Youngin University, Youngin, Kyongki-do*

***Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 360-763*

****Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University Fukuoka 812, Japan*

(Received July, 28, 1996)

ABSTRACT

The phase separated structure and the electro-optical properties of the polymer / liquid crystal(LC) composite films including a dye were investigated. The phase separated structure of the polymer / LC / dye composite film(GH composite film) including below 2wt% dye against LC was almost same with the composite film which does not include dye. But the electro-optical properties of the GH composite film strongly depended on weight fraction of the dye against the LC. The response time of the GH composite film increased with the increase of the dissolved dye in LC because the dye acts as a resistivity for the orientation of LC molecules by the electric filed.

I. 서 론

1979년 일본의 Kajiyama¹⁾ 등에 의하여 개발된 고분자 액정 복합막은 삼차원의 망상구조를 갖는 매트릭스 고분자 내에서 액정이 연속상을 하고 있으며, 이 막에서의 액정의 높은 분자운동성이 물질 확산에 반영되어 기체 선택적 투과성을 나타낸다. 한편, 이 복합막에 도전성 투명 전극을 연결하여 외부로부터 전기장을 인가(印加)-무인가(無印加)하면 광투과-광산란의 광스위치 기능이 가능하게 된다²⁾. 이 고분자/액정 복합막은 수면 전개법에 의하여 수백 μm 두께의 막 제조가

가능하며, 용매 증발법에 의하면 수 μm 두께의 막 제조가 가능하다³⁾.

최근 수년 동안 새로운 액정디스플레이 소자로서 고분자/액정 복합막을 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 제법을 달리하는 독특한 연구들이 보고되고 있다. 그 예로서 nematic curvilinear aligned phase(NCAP)⁴⁾와 polymer dispersed liquid crystal(PDLC)⁵⁾ 등이 있다. 이들 복합막은 twisted nematic(TN) 디스플레이 시스템과는 달리 편광판을 사용하지 않기 때문에 시야각이 넓은 대면적이 홀렉시블(flexible)한 디스플레이로서도 가능하다. 또한 이 복합막은 두장의 편광판을 사용한 디스플레이로서도 사

용이 가능하며, 이를 polymer dispersed LCD with crossed nicols(PDN)이라고 하여 직시형 디스플레이에 응용할 수도 있다⁷⁾. 이 복합막은 원리적으로는 90% 이상의 빛을 그대로 사용할 수 있어서 고휘도, 높은 콘트라스트(전기장 인가시의 광투과율/전기장 무인가시의 광투과율)의 디스플레이가 가능하다. 이 복합막의 디스플레이 메카니즘은 전기장 무인가시의 광산란에 기인하고 있는데, 전기장 무인가시의 광산란의 원인으로서는 액정과 고분자의 계면에서의 굴절을 차이 및 네마틱액정 다이렉타(director)의 공간적 비틀림과 불연속성이 제안되어졌다^{8,9)}.

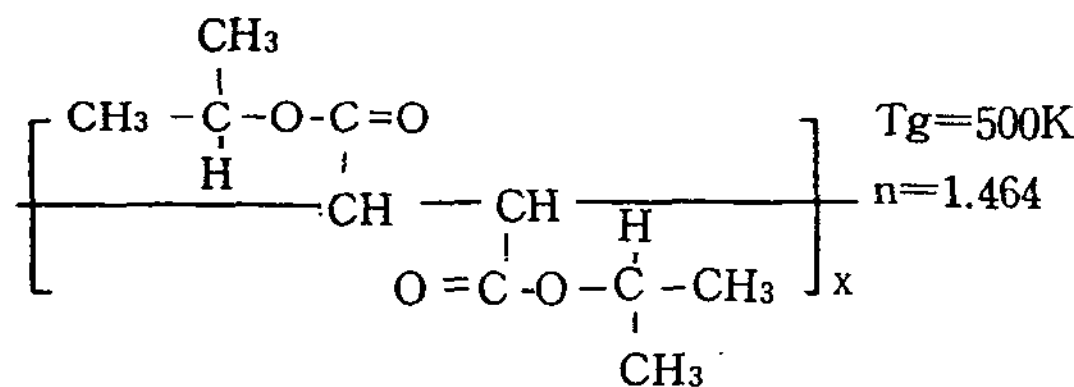
복합막은 전기장 무인가시의 광산란 정도가 콘트라스트에 가장 크게 관여하는데, 현재의 산란 모드에 2색성 색소를 도입시킨 GH 복합막을 제조함으로써 전기장 무인가시 광산란과 광흡수의 복합 효과를 가져올 것으로 기대된다. GH 복합막에서 가장 중요한 것은 2색성 색소의 선택이다. 특히 높은 2색성비와 열 및 빛에 대하여 안정성이 우수한 것이 요구된다.

본 연구에서는 복합막의 콘트라스트를 향상시키기 위하여 복합막의 제조시 2색성 색소를 첨가한 GH 복합막의 상분리 구조 변화 및 전기광학 특성에 대하여 검토하였다.

II. 실험방법

Polymer

1) Poly(diisopropylfumarate)(Pdi-ipF)



2) Poly(methylmethacrylate) (PMMA)

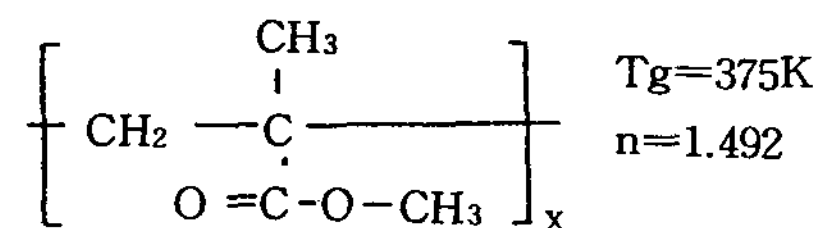

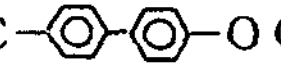
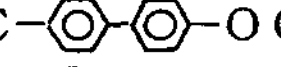
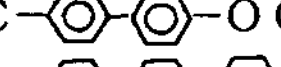



Fig. 1은 고분자/액정 복합막을 구성하는 고분자, 액정 및 2색성 색소의 화학적 구조와 물성을 나타내고 있다. 본 연구에서 매트릭스 고분자로서는 무정형의 투명성이 우수한 poly(methylmethacrylate) [PMMA: 평균분자량 50,000]와 poly(diisopropylfumarate)[Pdi-ipF: 평균분자량 150,000]를 사용하였다. 특히 Pdi-ipF는 PMMA에 비하여 거대한 측쇄기로 인하여 강직한 봉상 구조를 가지며 이로 인하여 유리전이 온도, T_g가 PMMA의 것(375K)보다 훨씬 높은 500K를 나타냈다. 액정은 서모트로픽(thermotropic) 네마틱 액정으로서 정(正)의 유전율을 이방성을 갖는 시아노바이페닐계 혼합 액정(E8, Merck)을 사용하였다. 액정 E8의 결정에서 네마틱으로의 상전이 온도, T_{KN}과 네마틱에서 등방성으로의 상전이 온도, T_{NI} 그리고 T_g는 differential scanning calorimeter(DSC: Rigaku DSC-8230)를 이용해서 측정하였다. DSC 측정조건은 가열속도(heating rate)를 5°C/min로 하였다. 액정내에서의 색소의 흡광도는 자외선 흡광광도계 MPS-2000(shimazu)를 사용하여 측정하였다. 액정과 색소의 유전적 측정은 임피던스 측정장치를 사용하여 측정하였다.

복합막은 고분자와 액정 및 색소를 녹인 클로로포름 혼합용액을 도전성 indium tin oxide(ITO) 코팅 유리 위에 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 코팅한 다음, 실온에서 용매를 증발시켜 제막하였다. 막

Liquid crystal : E8(nematic mixture)

Code	Chemical structure	Wt. (%)
K-5	NC-  -C ₅ H ₁₁	45%
M-9	NC-  -O C ₃ H ₇	16%
M-15	NC-  -O C ₅ H ₁₁	12%
M-24	NC-  -O C ₈ H ₁₇	16%
T-15	NC-  -C ₅ H ₁₁	11%

T_{KN}=261K, T_{NI}=345K

n_H=1.774, n_L=1.527, Δn=0.247

n_{AVE}=1.609

Fig. 1. Chemical structures and physical properties of polymers and LC.

의 두께는 닥터 블레이드를 사용하여 코팅 두께를 조절함으로써 조절하였다. 제작된 막에서 잔여 용매를 제거하기 위하여 상온에서 48시간 이상 방치하여 용매를 건조시킨 다음 시료로 사용하였다. 복합막 제작시 용액의 농도는 10wt%였으며, 액정의 분율은 60-80wt%로 하였다. 제작된 복합막의 상분리 구조는 scanning electronic microscopy(SEM: Hitachi S-430)을 사용하여 관찰하였다. 복합막의 상분리 구조의 SEM 관찰을 위하여 복합막 시료를 액체 질소 내에서 절단한 다음 노르말헥산으로 액정을 추출하고 데시케이터 속에서 진공 건조시킨 것을 사용하였다. 복합막의 전기광학 특성을 측정하기 위하여 복합막에 ITO 투명전극을 연결한 다음 Fig. 2와 같은 장치를 사용하여 측정하였다. 전기광학 특성 측정을 위한 광원은 He-Ne에 레이저(632.8nm)를 이용하였다. Fig. 2의 측정장치에서 복합막을 통과한 빛의 강도를 포토다이오드(photodiode: PD)에 의해서 검량하여 투과율을 계산했다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 고분자/액정 복합막의 상분리 구조와 광산란
 Fig. 3은 Pdi-iPF/E8=20/80wt% 복합막의 액정

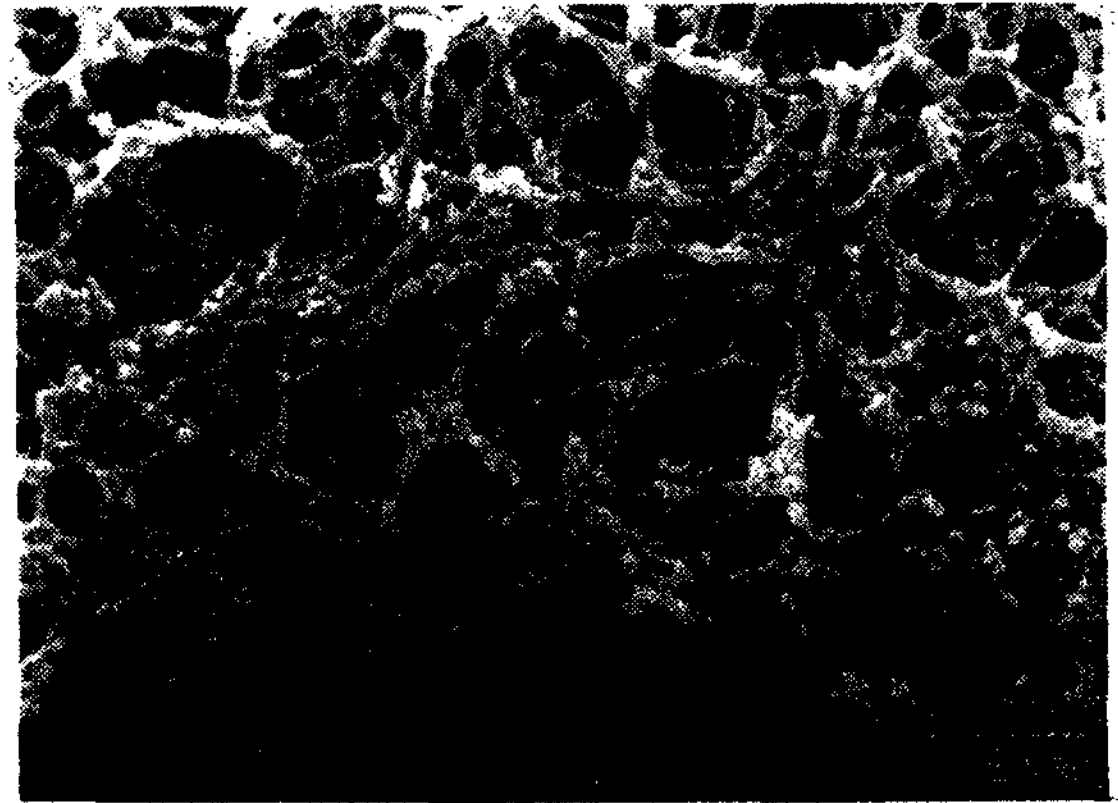


Fig. 3. SEM photograph of Pdi-iPF/ E8=20:80 wt% composite film after extraction of E8.

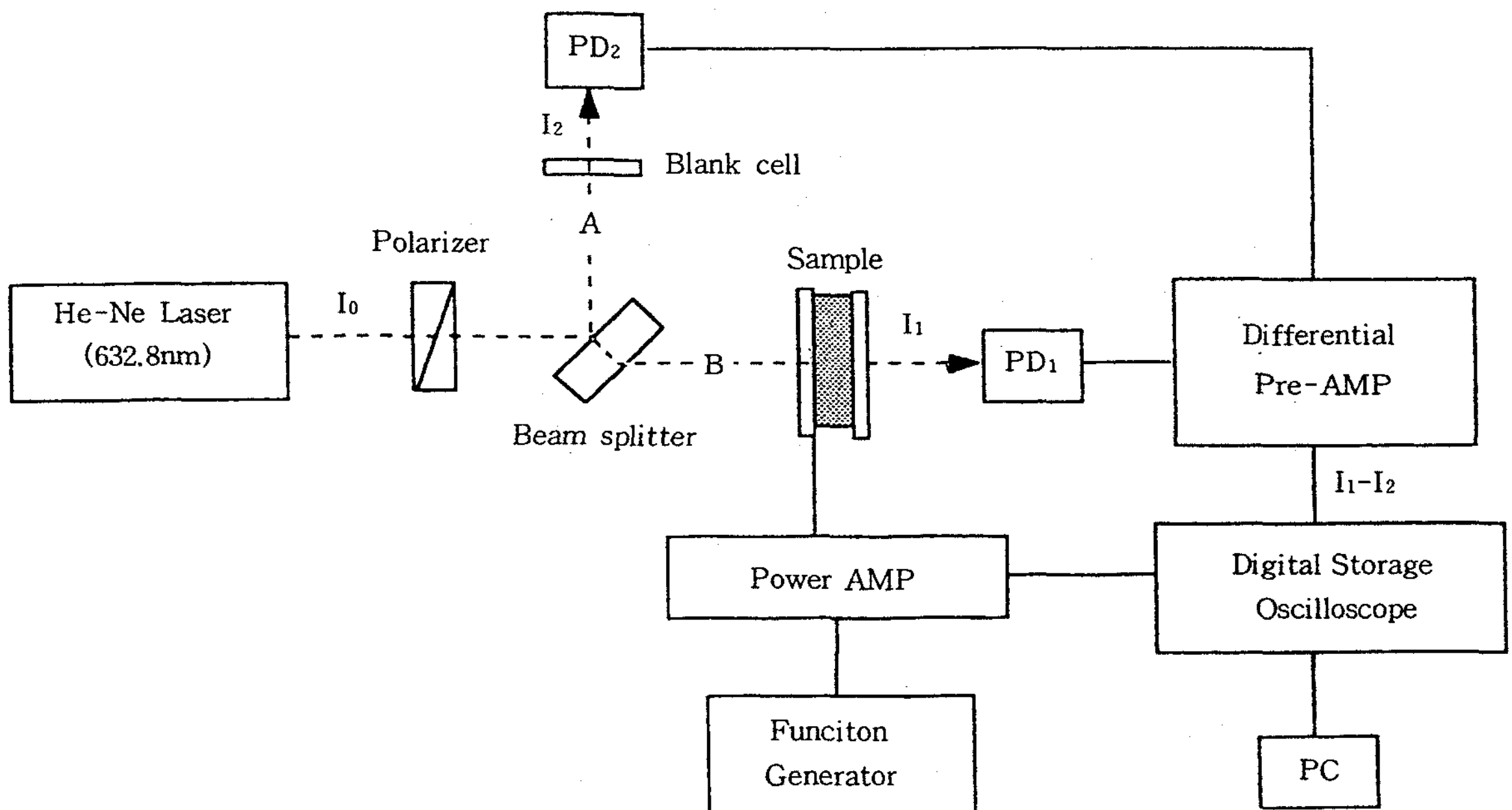


Fig. 2. Schematic diagram of the measuring system for electro-optical properties.

I_0, I_1, I_2 : intensity of light

A, B : intensity of I_0 , PD₁, PD₂ : photodiodes

추출 후의 SEM 관찰 사진이다. 여기서 매트릭스 고분자는 삼차원적인 망상구조를 하고 있으며 액정상(검은 부분)은 완전한 연속상을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 복합막의 액정 추출전과 후의 중량변화를 측정 한 결과 제막시 첨가한 액정의 양과 복합막에서 추출된 액정의 양은 거의 같은 것으로 나타났다. 이 결과는 용매에 의해서 막 내부의 액정이 완전히 추출된 것을 말해주며, 액정이 연속상으로 되어 있다는 것을 나타내 주는 결과라 하겠다.

복합막의 상분리 구조는 액정의 분율에 크게 의존하게 되는데, 대체로 액정의 물분율이 40wt%를 넘게 되면 액정이 연속상으로 나타나게 되고 고분자는 망상구조를 하게 되는데, 복합막의 상분리 구조와 광산란 관계에서는 액정이 연속상으로 되는 상분리 구조를 한 것이 전기장을 인가하지 않은 상태에서 강한 광산란을 나타냈다. Fig. 3에서 처럼 액정과 고분자가 서로 삼차원의 복잡한 연속상을 갖는 복합막에서의 네마틱 액정의 배향은 매트릭스 고분자에 의해서 장거리적인 질서를 갖지 못하고 비틀리거나 불연속으로 되게 된다. 이 때의 액정의 배향은 고분자의 상분리 구조, 고분자와 액정과 표면장력 관계 및 고분자의 액정에 대한 앵커링 파워(anchoring power)에 의존하게 된다. Fig. 3의 복합막은 광투과율 1% 이하의 강한 광산란 상태를 나타냈는데, 이 강한 광산란은 고분자와 액정의 계면에서의 굴절율의 차이 및 상분리 구조에 기인하는 액정의 다이렉타의 비틀림과 불연속성이 원인으로 생각된다. 이 복합막의 전기장 인가, 무인가에 의한 광투과율 차이에 의해서 생기는 광스위치 효과를 이용하여 조광용 창이나 디스플레이가 가능하다. 여기서 높은 콘트라스트를 얻기 위해서는 전기장을 인가하지 않은 상태에서의 강한 광산란이 가장 중요하다. 복합막의 광산란 상태는 막내에서 고분자와 액정이 상분리 상태에 크게 의존하게 되며 파장 의존성을 나타내게 된다.^{10, 11)}

Fig. 6에서 보는 바와같이 전기장을 인가하지 않은 상태에서 광투과율의 파장 의존성은 입사광의 파장이 길수록 높은 광투과율, 즉 낮은 광산란을 나타낸다. 결과적으로 복합막의 콘트라스트는 파장 의존성을 나타내게 된다. 복합막에서 콘트라스트의 파장 의존성을 감소시키거나 특정파장의 광을 강하게 산란시켜 콘트라스트를 조절하는 데는 복합막에 2색성 색소를 첨가하

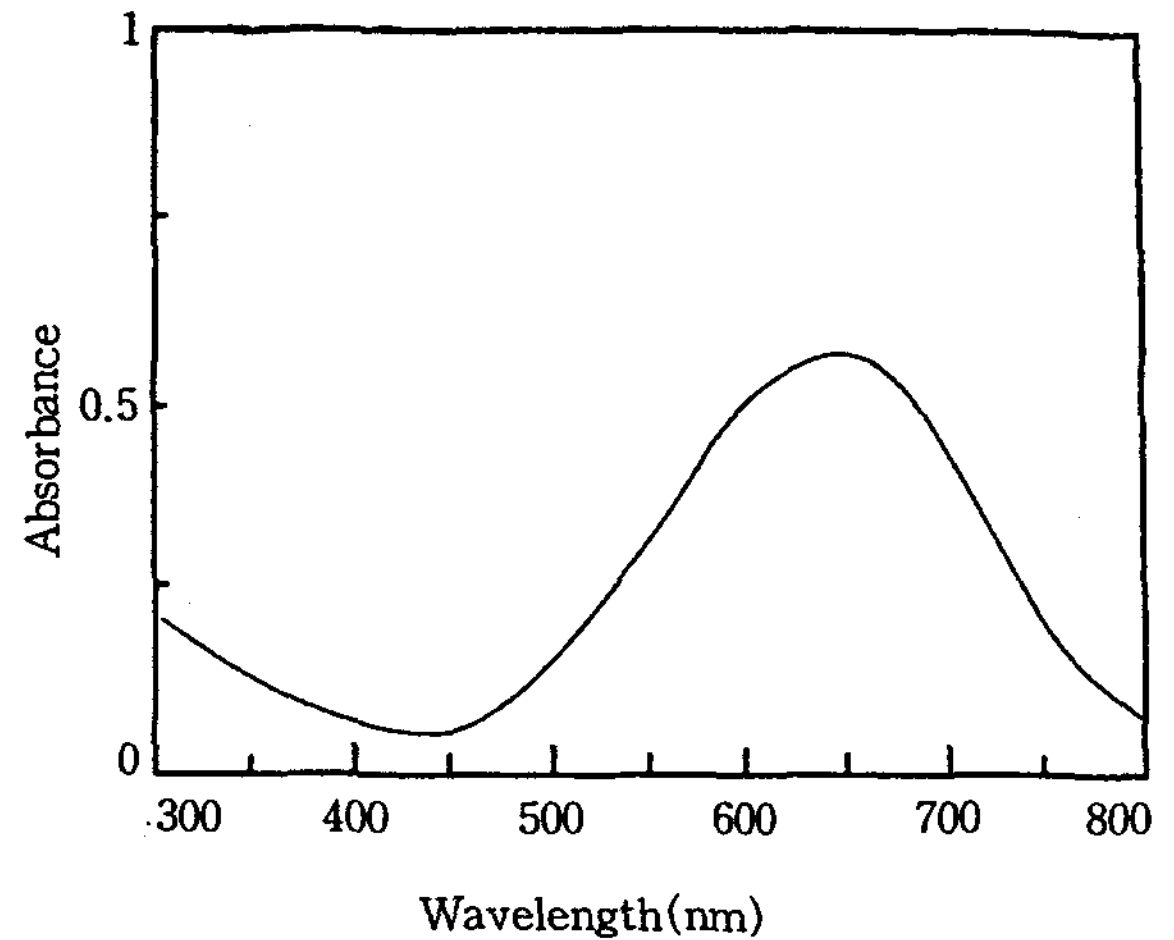


Fig. 4. Absorbance properties of dye SI-497 2 wt% in E8.

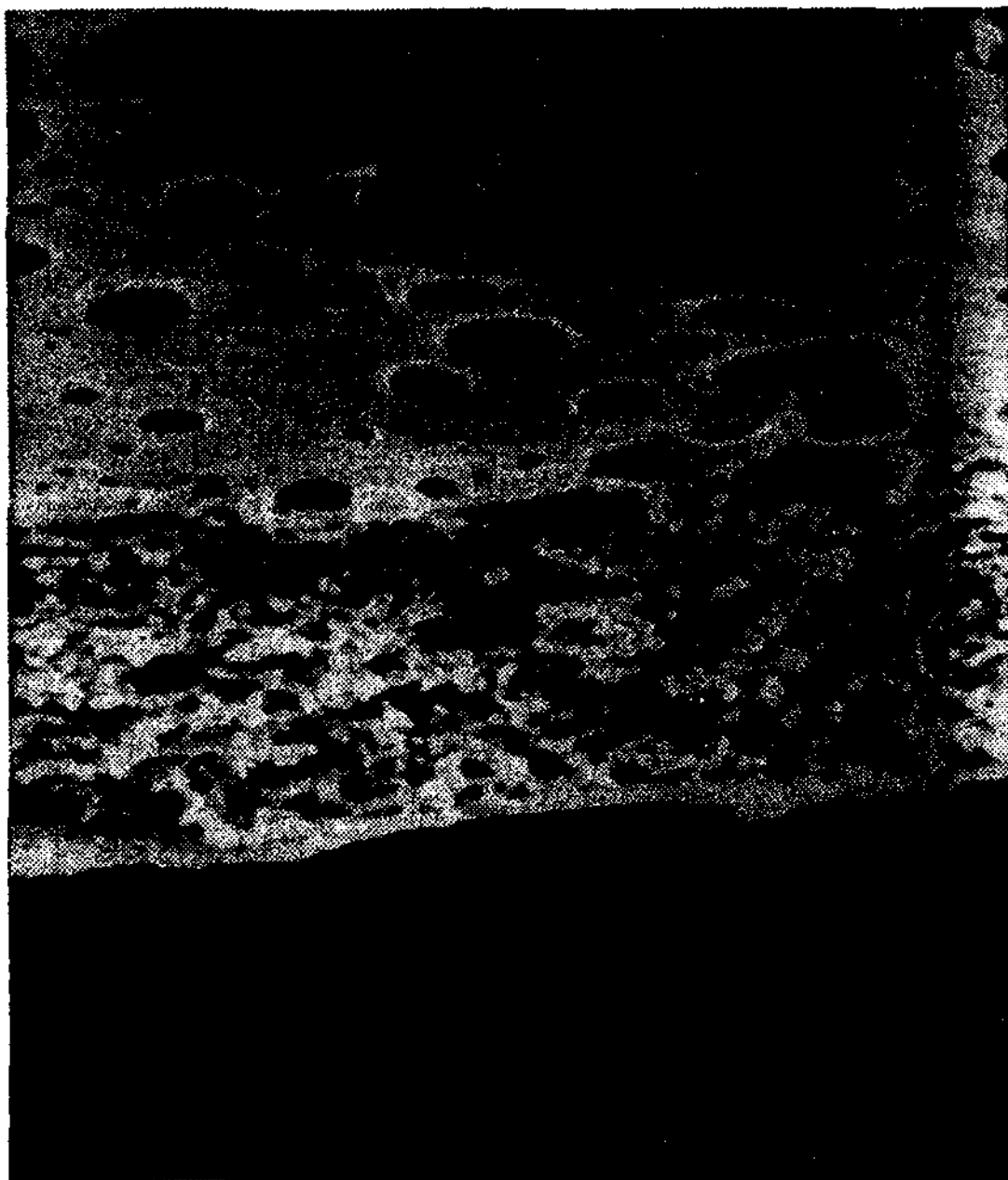
여 GH효과를 이용하는 것이 효과적이라 하겠다.

2. GH형 고분자/액정 복합막의 상분리 구조

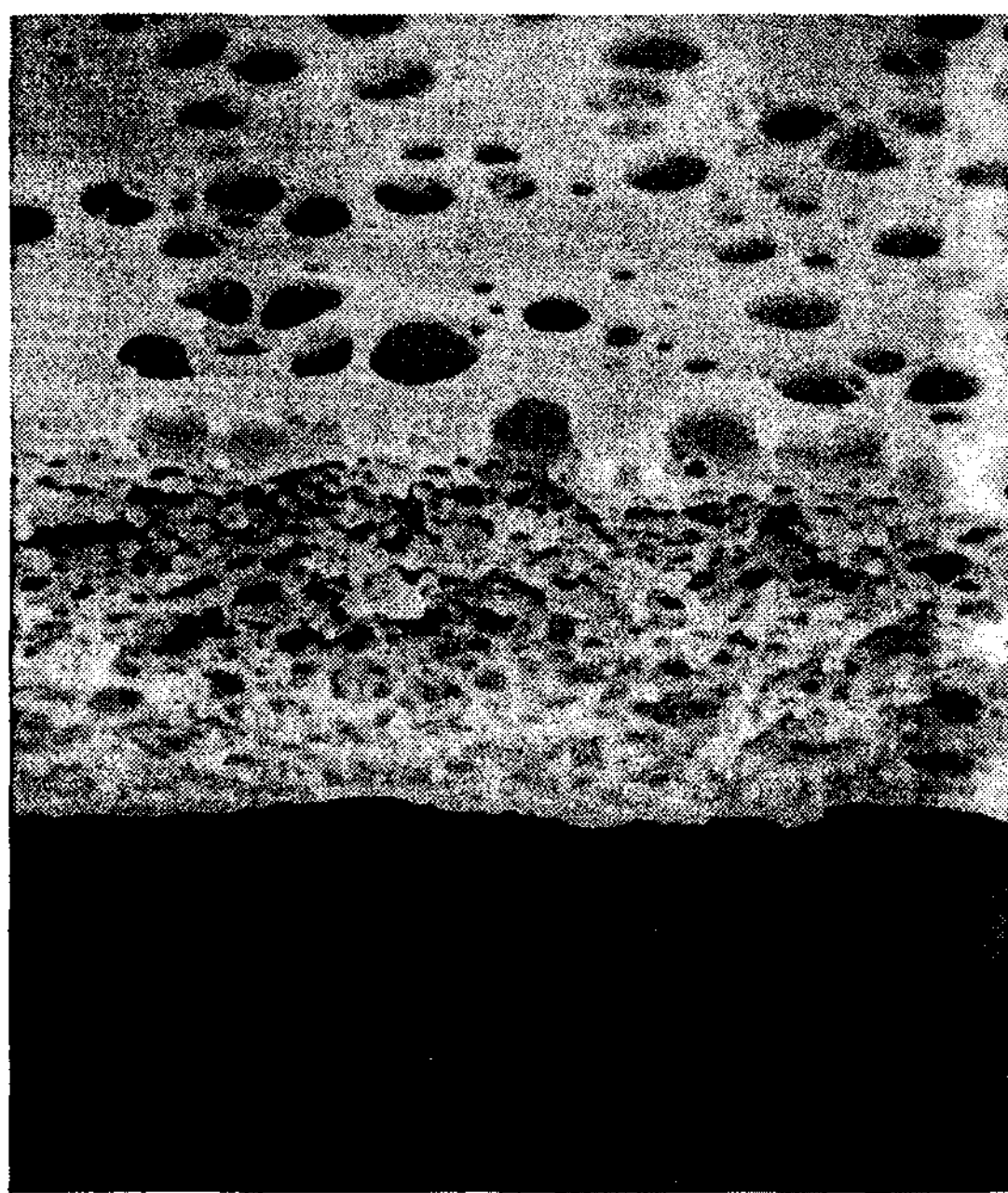
Fig. 4는 자외선 흡광광도계를 이용하여 측정한 2색성 색소 SI-497를 2wt% 포함하는 액정 E8의 자외선 흡수 피크이다. 액정 내에서 색소의 최대 흡수파장은 650nm(청색)이었다. 액정 내에서 색소의 최대 흡수파장은 650nm는 본 연구에서 이용한 광원 파장 632.8nm에 대하여 GH효과를 검토하는데 적절한 것이라고 하겠다.

Fig. 5는 복합막 A[Pdi-iPF/E8(40:60 중량비)]와 GH복합막 B[Pdi-iPF/E8/SI-497(40:60:1 중량비)]의 액정 추출 후 파단면의 SEM 관찰 사진이다. Fig. 5에서 보는 바와같이 복합막 A와 복합막 B의 상분리 구조는 거의 같은 구조를 하고 있다. 복합막 A와 복합막 B의 SEM 사진을 확대하여 단면에서의 액정 도메인의 평균크기를 계산한 결과 차이가 없었다.

GH 복합막에서 2색성 색소양을 변화시켜 제조된 복합막의 상분리 구조를 관찰한 결과, 액정에 대한 2색성 색소의 양이 2wt% 이하의 복합막에서의 2색성 색소의 첨가량 변화에 따른 상분리 구조의 변화는 관찰되지 않았다. GH복합막에서 2색성 색소의 첨가량이 2wt%를 넘는 경우의 복합막의 상분리 구조는 액정 도메인의 크기가 증가하는 경향을 나타냈다. 2색성



(A)



(B)

10 μ m

Fig. 5. SEM photograph of (A) Pdi-iPF/ E8=60:40 weight ratio and (B) Pdi-iPF/ E8/ SI-497/ 60/ 1 weight ratio composite films after extraction of E8.

색소의 첨가량이 증가함에 따라서 복합막의 액정 도메인의 크기가 커지는 것을 상분리시 2색성 색소에 의한 고분자와 액정의 점성 등의 물성변화가 그 원인으로 생각된다. 액정에 대하여 2색성 색소의 양을 과량(5 wt% 이상) 첨가한 복합막은 제막성이 나쁘고 상분리 균일성이 좋지 않다.

3. GH형 고분자/ 액정 복합막의 전기 광학 특성

Fig. 6은 자외선 흡광광도계를 이용하여 측정된 PMMA/E8 복합막과 SI-497 2색성 색소를 첨가한 PMMA/E8/SI-497 GH 복합막에 대한 전기장 인가, 무인가시의 광투과율의 파장 의존성을 나타낸 것이다. 전기장 무인가시 복합막은 가시광 영역의 전 파장을 강하게 산란시키고 있으며, 높은 콘트라스트를 나타내고 있다. 복합막에서는 광의 파장이 짧을수록 산란이 강하다(광투과율이 낮다)는 것을 알 수 있다. 위와 같은 결과는 액정의 복굴절은 입사광의 파장이 작을수록 크며 광산란은 파장의 4승에 반비례하는 레일리 산란(rayleigh scattering)에서 기인한 것으로 생각된다. 이 결과는 Pdi-iPF/E8/SI-497 복합막의 경우에서도 비슷하게 나타났다. 이 결과로부터 GH 효과에 의해서 복합막의 콘트라스트를 크게하기 위해서는 장파장의 광을 흡수하는 색소를 첨가하는 것이 효과적이라고 하겠다.

분자의 단축방향과 장축방향에 대한 가시광의 흡수가 다른 2색성 색소(guest)를 일정배열의 액정(host)에 용해하면, 일반적으로 봉상의 형태를 취하고 있는 2색성 분자는 액정의 장축과 평행하게 배열한다. 따라서 액정의 분자배열을 전기장 등의 외부의 힘에 의하여 변화시키면 2색성 색소 분자도 연동적으로 그 배열이 변하게 된다.

Fig. 6에서 보는 바와같이 전기장 무인가시 색소를 첨가한 GH 복합막의 광투과율은 2색성 색소를 첨가하지 않은 복합막의 광투과율 보다 전 파장영역에서 낮게 나타났다. 이와같이 전기장을 인가하지 않은 상태에서 GH 복합막의 광투과율이 2색성 색소를 첨가하지 않은 복합막보다 낮은 것은 색소를 포함하지 않는 복합막의 광투과율은 광산란에만 의존하지만, GH 복합막의 광투과율은 광산란과 2색성 색소에 의한 광흡수의 복합적인 효과에 의해서 낮아지는 것으로 생각된다. GH 복합막의 전장을 인가하면 유전율 이방성이

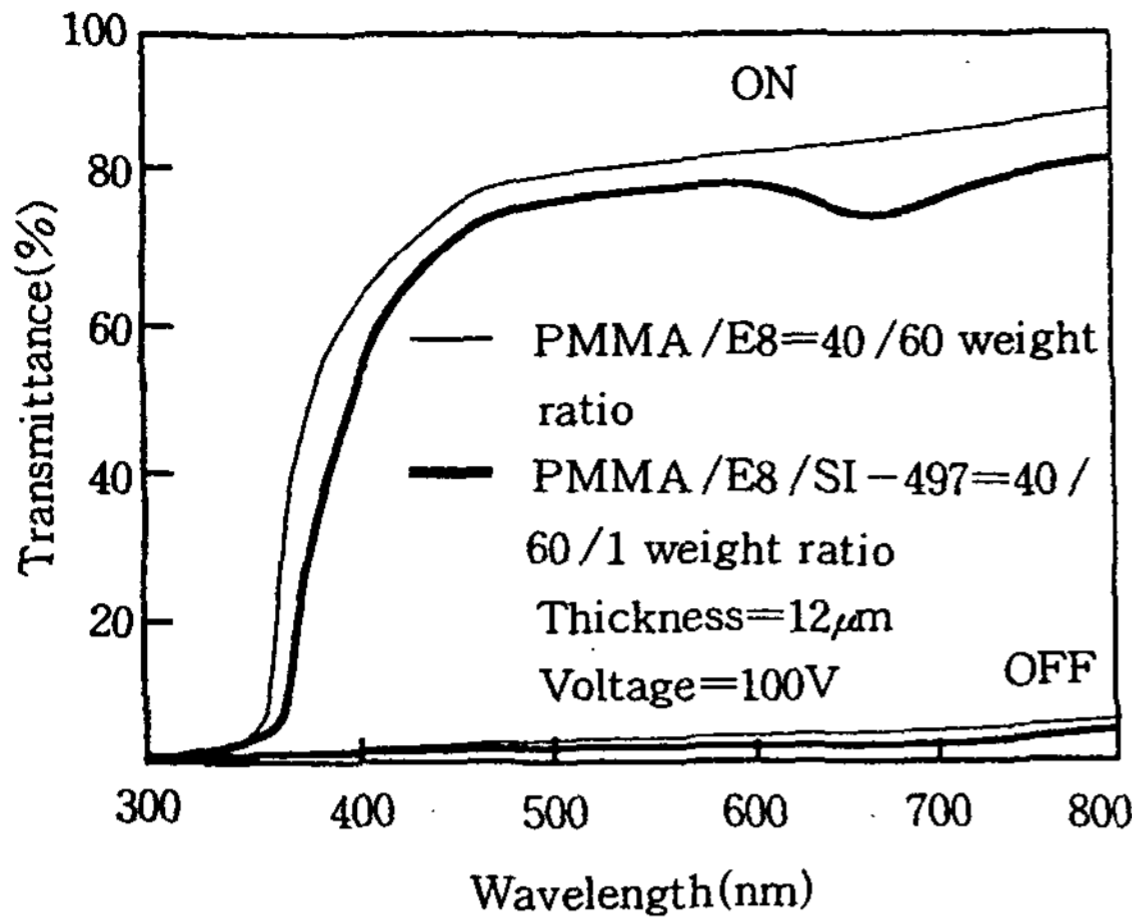


Fig. 6. Wavelength dependence of transmittance of the PMMA/ E8 and PMMA/ E8/ SI-497 composite film.

정(正)인 액정 E8 분자들의 장축이 전기장의 방향으로 배향함에 따라서 막대모양의 2색성 색소 분자들은 액정의 장축방향으로 배열하게 된다.

전기장 인가시 GH 복합막의 광투과율이 2색성 색소를 첨가하지 않은 복합막의 광투과율 보다 낮고, 특히 액정 내에서의 2색성 색소의 최대 흡수피크인 650nm 부근에서 광투과율이 감소한 것은 상분리 과정에서 2색성 색소의 일부가 고분자 내에 속박되어 전기장 인가시 액정과 함께 전기장 방향으로 배향되지 못한 것이 그 원인으로 생각되어 진다. 그러나 전기장인가시 GH 복합막의 광투과율이 색소를 포함하지 않은 복합막의 광투과율 보다 낮아졌음에도 불구하고 이들 두 막에 대한 He-Ne 레이저에 의한 각각의 콘트라스트(=전기장인가시의 광투과율/전기장무인가시의 광투과율)는 Fig. 6의 결과에서 보면 전기장 무인가시의 광투과율이 낮은 GH 복합막의 것이 크게 나타났다. 2색성 색소의 첨가에 의해서 복합막의 콘트라스트를 높이기 위해서는 복합막 내의 고분자 내에 속박되는 색소의 양을 줄이기 위하여 액정에 대하여 용해도가 높고, 액정과 고분자의 상용성이 낮은 소재를 이용하는 것이 바람직하다고 하겠다. 2색성 색소가 GH 복합막에 사용되기 위해서는, 1) 2색성비가 클 것, 즉 색소 분자의 장축과 단축의 흡광비가 클 것, 2) 액정에의 용해성이 양호할 것, 3) 화학적, 광학적으로 안정할 것 등과 같은 특성이 요구된다.

Fig. 7은 Pdi-iPF와 PMMA계 복합막에 대한 전기장 인가시의 응답시간(rise time)을 나타내고 있다. GH 복합막에서 2색성 색소의 첨가량이 증가할수록 응답시간이 느려지고 있음을 알 수 있다. 이와같이 GH 복합막에서 2색성 색소의 양이 증가함에 따라서 응답시간이 느려지는 이유로서는 1) 액정상에 색소가 용해됨으로서 액정의 유전율이 변화되어 전기장 인가시 액정에 인가되는 전장의 감소 2) 액정상에 색소가 용해됨으로서 액정의 점도가 증가 등이 원인으로 생각되어질 수 있다. 고분자/액정 복합막은 유전적 성질이 서로 다른 액정과 고분자가 복잡한 상분리 구조를 하고 있는 유전적으로 불균일한 계이다. 이와같이 유전적으로 불균일한 유전체에 외부에서 전계를 인가할 경우 고분자와 액정에 인가되는 전계 강도는 각각 다르게 된다. 따라서 어떤 주파수(ω)의 인가전압에서 고분자와 액정의 유전율이 변하는 경우에 액정에 인가되는 전계강도도 변한다고 생각할 수 있다. 복합막에서 외부전계 E_{EXT} 에 대한 액정에 인가된 전계강도 $E_{LC}^{8,9)}$ 는

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \{E_{LC}/E_{EXT}\} = \sigma_p / \{\Phi \sigma_p + (1-\Phi) \sigma_{LC}\} \dots (1)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \{E_{LC}/E_{EXT}\} = \epsilon_p / \{\Phi \epsilon_p + (1-\Phi) \epsilon_{LC}\} \dots (2)$$

로 된다. 여기서 σ_p , σ_{LC} Φ 는 각각 고분자와 액정의 전기전도도, ϵ_p , ϵ_{LC} 는 각각 고분자와 액정의 유전율, Φ 는 복합막 내 고분자의 체적분율이다. 식(1)과 (2)로부터 액정에 인가되는 전계강도는 저주파 영역에서는 복합계 소재의 전기전도도에, 고주파 영역에서는 유전율에 의존하게 된다. 고분자/액정 복합막에서는 액정이 색소에 대하여 용매로서 작용하고, 액정의 분율이 고분자의 분율에 비하여 높기 때문에 고분자와 상용하는 2색성 색소의 분율은 액정상에 녹는 분율은 적을 것으로 생각된다. 따라서 복합막에서 색소에 의한 유전율의 변화는 액정에서 크게 나타나게 될 것이다.

Fig. 8은 2wt%의 색소를 녹인 액정 E8의 호모지니어스(homogeneous)배향 셀의 유전율의 주파수 의존성을 나타내고 있다. 본 실험에서 광투과율 측정에 사용한 주파수 1KHz에서는 액정 E8과 색소를 포함한 액정의 유전율이 거의 같은 것을 알 수 있다. 따라서 2색성 색소를 포함하는 GH 복합막의 응답시간이 2색성 색소를 포함하지 않는 복합막보다 느린 이유로서

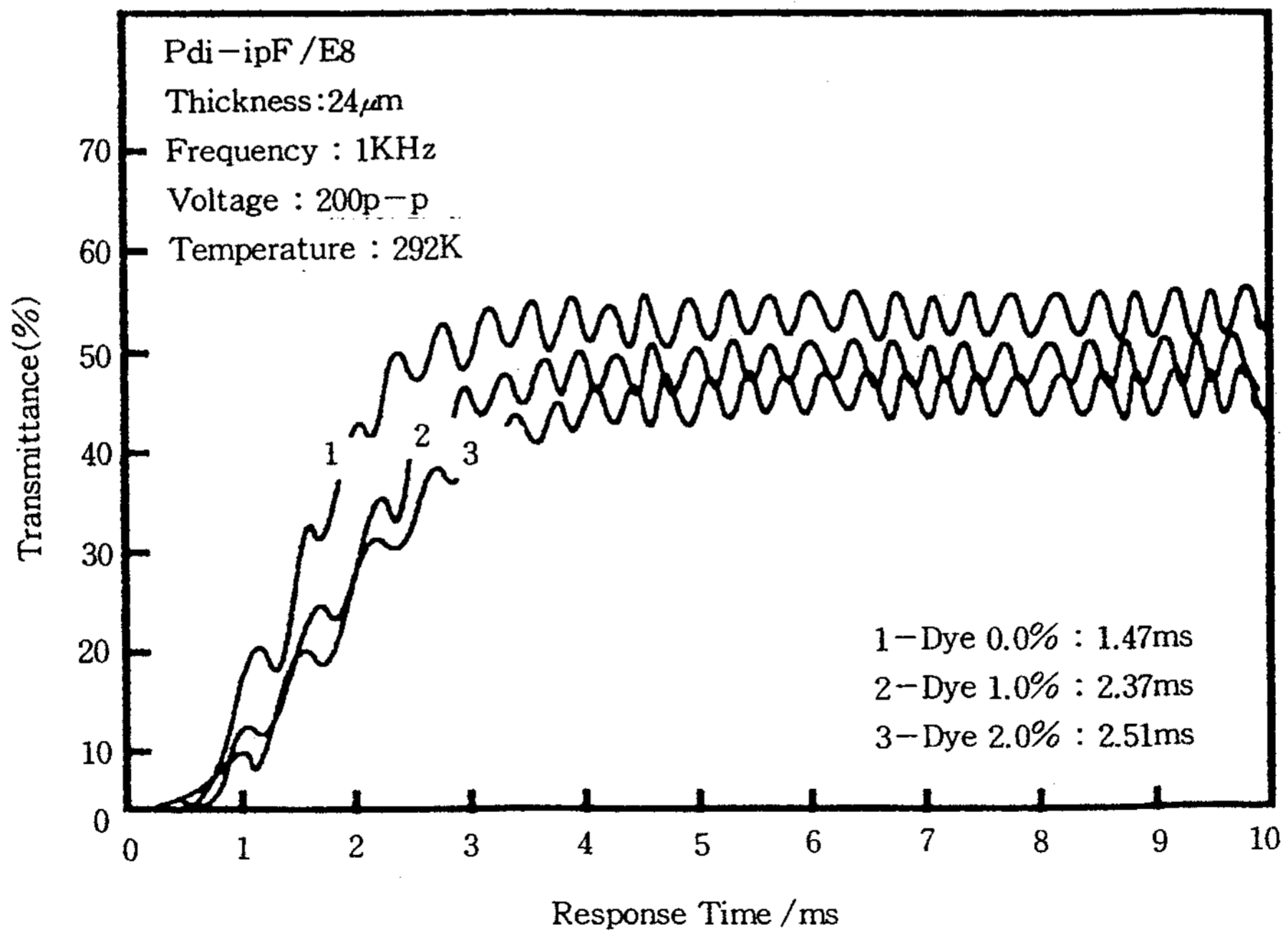
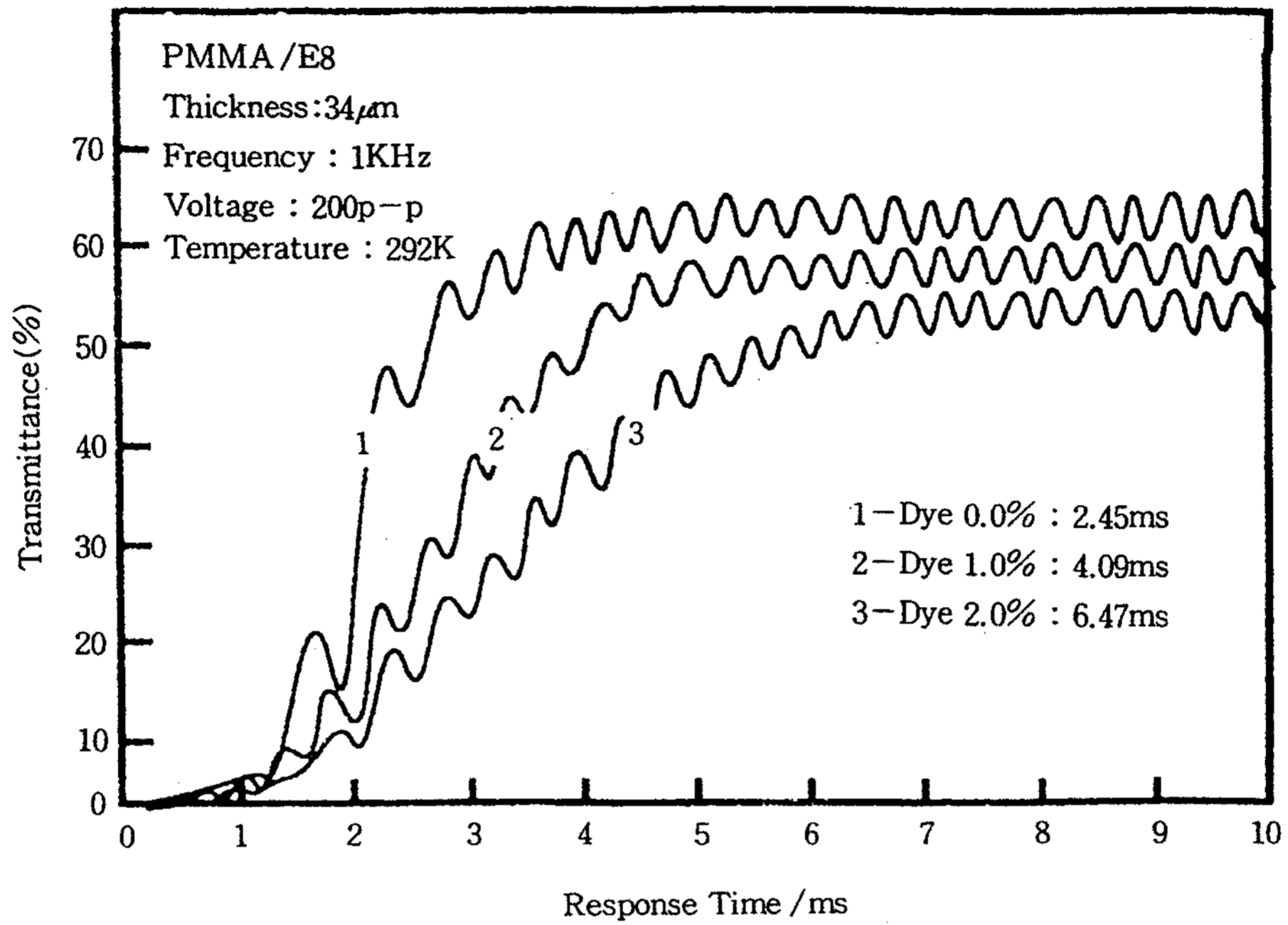


Fig. 7. Variations of response time of the composite film with dye.

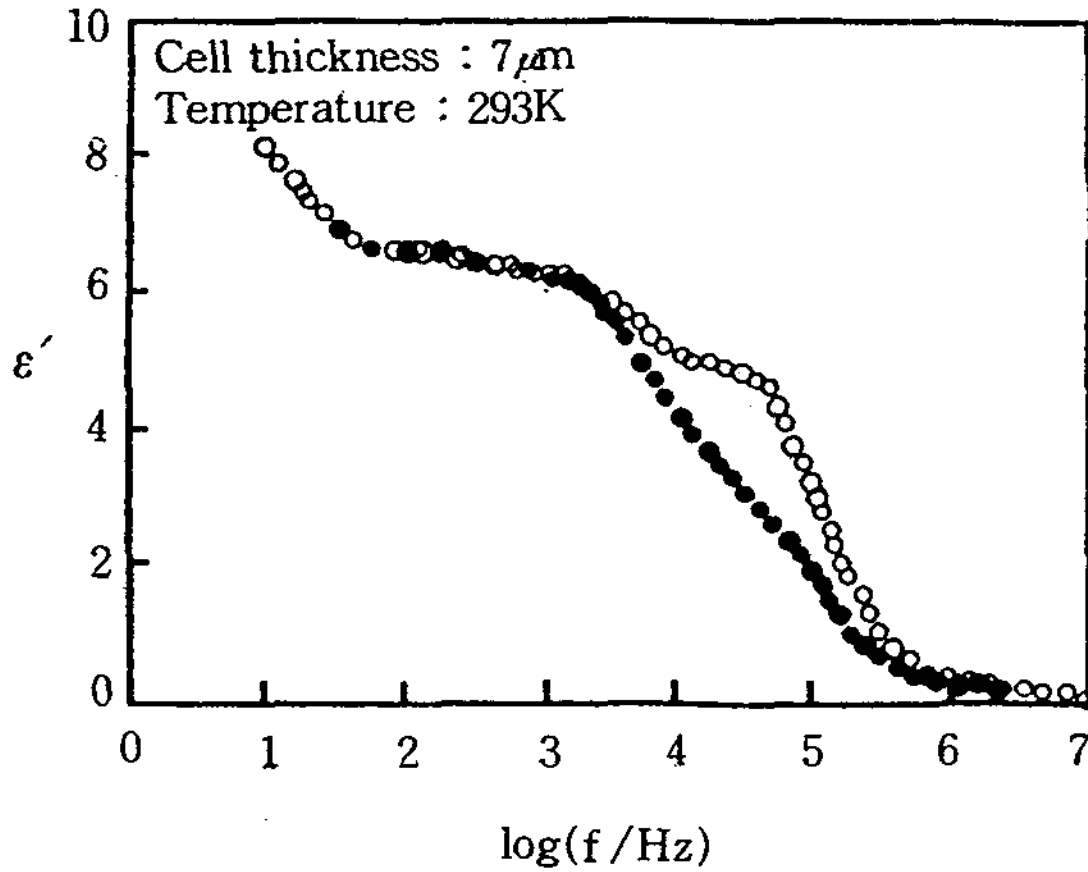


Fig. 8. Frequency dependence of the dielectric constant of the E8 and E8 including 2 wt% SI-497 in a homogeneous cell.
○ : E8 ● : E8 including SI-497 2 wt%

색소의 첨가에 의한 액정의 유전율이 변화하기 때문이라는 가정은 적합하지 않다고 생각된다. 결과적으로 GH 복합막의 응답속도가 느려지는 이유로서는 액정에 색소가 녹음으로서 액정의 점성이 증가하는 것이 주요한 원인이라는 결론이 가능하다. 일반적으로 GH 셀은 일반셀에 비하여 색소에 의한 액정의 점성이 증가하기 때문에 rise time(τ_R)은 약 3배 decay time(τ_D)은 약 3배, decay time(τ_D)은 약 1.5배 증가한다. 액정셀의 응답시간은 다음의 식으로 구해진다.¹²⁾

$$\tau_R = \eta_i d^2 (\epsilon_0 \Delta\epsilon V^2 - \kappa_{ii} \pi^2)^{-1} \dots \dots \dots (3)$$

$$\tau_D = \eta_i d^2 / \kappa_{ii} \pi^2)^{-1} \dots \dots \dots (4)$$

여기서 η_i 와 κ_{ii} 은 액정의 점탄성과 탄성파라메타, d 는 셀의 두께, $\Delta\epsilon$ 은 유전율 이방성, V 는 인가전압이다. 따라서 고분자/액정 복합막에서 τ_R 을 작게 하기 위해서는 $\Delta\epsilon$ 가 크고, η_i 와 κ_{ii} 이 작은 액정을 써야 한다. τ_D 를 작게 하기 위해서는 η_i 가 작고 κ_{ii} 가 큰 액정을 쓸 필요가 있다. GH 복합막에서 색소가 복합막의 응답속도에 영향을 미치지 않도록 하기 위해서는 액정의 점성이나 탄성에 영향을 적게 주는 2색성 색소의 개발이 선결되어야 하겠다. 또한 복합막의 응답속도를 빠르게 하기 위해서는 2색성을 갖는 새로운 액정의 응용이 검토될 필요가 있다고 생각된다.

IV. 결 론

1. 고분자/액정 GH 복합막에서 첨가한 2색성 색소 SI-497의 양이 액정에 대하여 2wt%이하인 경우, 복합막의 상분리 구조는 색소의 첨가 유·무 또는 첨가량에 대하여 크게 영향을 받지 않았다. 2색성 색소의 첨가량이 증가함에 따라서 복합막의 전기응답 속도는 느려지게 되는데, 색소의 첨가에 따른 액정의 점성증가가 가장 큰 원인으로 검토되었다.
2. 복합막의 광투과율 파장 의존성은 파장이 길수록 광투과율이 높고 콘트라스트는 광투과율이 낮을수록 높게 나타나므로써, GH 복합막의 콘트라스트를 높이기 위해서는 2색성 색소의 광흡수 파장이 가시광이 긴 파장영역을 흡수하는 색소를 첨가하는 것이 바람직하다.
3. GH 복합막에 사용되는 2색성 색소는 액정에 대한 용해도가 좋고, 고분자와의 상용성이 적어서 고분자 내에 속박되지 않는 색소를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 액정에 의해서 쉽게 배열될 수 있는 액정과 비슷한 봉상구조를 갖는 2색성비가 큰 색소를 선택할 필요가 있다.

문 헌

1. T. Kajuyama, Y. Nagata, X. Maemura and M. Takayanagi, *Chem. Lett.*, 1979, 679(1979).
2. T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi and Y. Morimura, *Chem. Lett.*, 1989, 813(1989).
3. T. Kajiyama, H. Kikuchi, M. Katayose and S. Shinkai, *New Polym. Mater.*, 1, 99(1988).
4. J. L. Ferguson, *SID Int. Symp. Dig. Technol.*, 16, 85(1985).
5. J. W. Doan, N. V. Vaz, B. G. Wu and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.* 48, 269(1986).
6. M. Schadt and W. Helfrich, *Appl. Phys. Lett.*, 16, 127(1971).
7. 電子技術, 36, No. 6, 36(1994).
8. A. Myamoto, H. Kikuchi, Y. Morimura and T. Kajiyama, *New Polym. Mater.*, 2, 27 (1990).

9. T. Kajiyama and H. Kikuchi, *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. & Ind. Chem.*, 10, 1019(1992).
10. K. Park, H. Kikuchi and T. Kajiyama, *Transact. of Mater. Resear Sco. Jpn*, 13, 17(1993).
11. K. Park, h. Kikuchi and T. Kajiyama, *Polm. J. Jpn.*, 26, 895(1994).
12. 松本正一, 角田市良; '工業調査會, 液晶의 基礎와 應用' p. 89(1992).