

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 強誘電性液晶の電気的光学的性質と高速電気光学効果に関する研究  |
| Author(s)    | 尾崎, 雅則  |
| Citation     | 大阪大学, 1988, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/1166">https://hdl.handle.net/11094/1166</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

強誘電性液晶の電氣的光学的性質と  
高速電氣光学効果に関する研究

尾 崎 雅 則

# 目 次

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
|           | 内 容 梗 概   | (4) ~ (7) |
| 第1章       | 序 論   | 1         |
| § 1. 1    | 緒 言   | 1         |
| § 1. 2    | 強誘電性液晶の一般的考察                                    | 5         |
| § 1. 2. 1 | 強誘電性液晶の一般的性質                                    | 5         |
| § 1. 2. 2 | S <sub>m</sub> A-S <sub>m</sub> C*相転移の群論的考察と現象論 | 6         |
| § 1. 2. 3 | 誘電特性  | 10        |
| § 1. 2. 4 | 現象論における問題点                                      | 11        |
|           | 参考文献  | 17        |
| 第2章       | DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC系強誘電性液晶の誘電的特性              | 21        |
| § 2. 1    | 緒 言   | 21        |
| § 2. 2    | 試料及び実験方法  | 21        |
| § 2. 2. 1 | 試料  | 21        |
| § 2. 2. 2 | セルの作成   | 22        |
| § 2. 2. 3 | 自発分極の測定   | 23        |
| 1.        | ペピンスキー・ブリッジ法                                    | 23        |
| 2.        | 三角波法  | 24        |
| § 2. 2. 4 | 誘電率の測定  | 25        |
| § 2. 2. 5 | ヘリカルピッチの測定                                      | 26        |
| § 2. 3    | 結果及び検討  | 27        |
| § 2. 3. 1 | 自発分極  | 27        |
| § 2. 3. 2 | 誘電率   | 28        |
| § 2. 3. 3 | DOBA-1-MPCの光学異性体の混合効果                           | 31        |
| § 2. 3. 4 | DOBA-1-MPCの誘電異常                                 | 32        |
| § 2. 4    | 結 言   | 36        |
|           | 参考文献  | 38        |
| 第3章       | 大きな自発分極を持つ強誘電性液晶の誘電的特性                          | 40        |
| § 3. 1    | 緒 言   | 40        |
| § 3. 2    | 試料及び実験方法  | 41        |
| § 3. 3    | 結果及び検討  | 41        |
| § 3. 3. 1 | 自発分極  | 41        |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| § 3. 3. 2 | セル厚効果による誘電異常                                      | 43 |
| § 3. 3. 3 | 誘電率の周波数分散   | 49 |
| § 3. 3. 4 | 現象論的検討  | 51 |
| § 3. 4    | 結 言   | 52 |
|           | 参考文献  | 53 |
| <br>      |   |    |
| 第4章       | S <sub>m</sub> A-S <sub>m</sub> C*相転移点近傍における誘電的特性 | 55 |
| § 4. 1    | 緒 言   | 55 |
| § 4. 2    | 試 料   | 56 |
| § 4. 3    | 実験結果及び検討  | 56 |
| § 4. 3. 1 | 周波数効果   | 56 |
| § 4. 3. 2 | DCバイアス効果  | 58 |
| § 4. 3. 3 | セル厚効果   | 58 |
| § 4. 3. 4 | ピークの周波数特性   | 59 |
| § 4. 3. 5 | ピークの電界依存性   | 60 |
| § 4. 4    | 結 言   | 62 |
|           | 参考文献  | 63 |
| <br>      |   |    |
| 第5章       | 強誘電性液晶の誘電異常と圧力効果                                  | 65 |
| § 5. 1    | 緒 言   | 65 |
| § 5. 2    | 実験方法  | 67 |
| § 5. 3    | 2MBACBCの誘電異常                                      | 67 |
| § 5. 3. 1 | 自発分極の反転   | 67 |
| § 5. 3. 2 | 誘電率の温度依存性   | 69 |
| § 5. 3. 3 | 誘電異常に及ぼす側鎖の効果                                     | 71 |
| § 5. 4    | 誘電異常への圧力効果  | 73 |
| § 5. 4. 1 | 3M2CPOOBの誘電特性に及ぼす圧力効果                             | 73 |
| § 5. 4. 2 | 2MBNCBCの誘電特性に及ぼす圧力効果                              | 76 |
| § 5. 5    | 結 言   | 76 |
|           | 参考文献  | 78 |
| <br>      |   |    |
| 第6章       | ヘリカル構造変歪型電気光学効果                                   | 80 |
| § 6. 1    | 緒 言   | 80 |
| § 6. 2    | 実験方法  | 82 |
| § 6. 3    | 電界-透過光量ヒステリシス                                     | 83 |

|            |                             |            |
|------------|-----------------------------|------------|
| § 6. 4     | DHS型電気光学効果の波長特性             | 90         |
| § 6. 5     | 自発分極の大きな強誘電性液晶によるDHS型電気光学効果 | 91         |
| § 6. 6     | 電界-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果 | 95         |
| § 6. 7     | 温度-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果 | 98         |
| § 6. 8     | 結 言                         | 100        |
|            | 参考文献                        | 102        |
| <b>第7章</b> | <b>強誘電性液晶の過渡光散乱型電気光学効果</b>  | <b>104</b> |
| § 7. 1     | 緒 言                         | 104        |
| § 7. 2     | 基本動作                        | 105        |
| § 7. 3     | 試料及び実験方法                    | 106        |
| § 7. 4     | 結果及び検討                      | 107        |
| § 7. 4. 1  | TSM電気光学効果の立上り時間             | 107        |
| § 7. 4. 2  | TSM電気光学効果の立下り時間             | 113        |
| § 7. 4. 3  | コントラスト                      | 114        |
| § 7. 4. 4  | 駆動波形依存性と連続パルス駆動             | 117        |
| § 7. 4. 5  | 波長依存性                       | 121        |
| § 7. 4. 6  | パルス駆動による高透過光状態の維持           | 122        |
| § 7. 5     | 結 言                         | 125        |
|            | 参考文献                        | 128        |
| <b>第8章</b> | <b>結 論</b>                  | <b>130</b> |
|            | 謝 辞                         | 135        |
|            | 研究業績                        | 136        |

# 内 容 梗 概

本論文は著者が大阪大学大学院工学研究科在学中に行なった「強誘電性液晶の電気的・光学的性質と高速電気光学効果に関する研究」の成果をまとめたもので、本文8章及び謝辞から構成されている。以下、各章ごとに順を追って内容の概要を述べる。

## 第1章 序 論

本章では強誘電性液晶が物性論的に非常に重要な問題であると同時に、高速表示素子への応用という観点からも、その電気的・光学的性質の解明が極めて重要な意義を持つこと、とりわけ自発分極の大きな強誘電性液晶の重要性を述べ本論文の目的を明らかにしている。更に、これ迄の強誘電性液晶の研究報告を現象論を中心に総括しその背景と問題点を述べ各章における主題の意義を明らかにしている。

## 第2章 DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC系強誘電性液晶の誘電的特性

本章ではカイラル源に二級アルコールを用いたDOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC系強誘電性液晶の誘電的特性について述べている。従来の強誘電性液晶の自発分極は、固体強誘電体や強誘電性液晶分子個々の持つ双極子能率から計算される値に比べて遙かに小さく、その原因として双極子-カイラル間の相対的分子内運動、並びに分子長軸周りの自由回転が考えられる。特に前者の抑制を目的にカイラル部分と双極子部分とを接近させたDOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC系強誘電性液晶において、自発分極が最大 $42 \text{ nC/cm}^2$ であり、DOBA-MBCに比べて1桁大きな値であることを報告している。この大きな自発分極に対応して誘電率も数十から百数十と大きく、分散周波数はDOBA-1-MBCで数kHzと非常に高い事も述べている。特にDOBA-1-MPC系の強誘電性液晶の誘電率の温度依存性は従来の強誘電性液晶のそれとは大きく異なり、セル厚並びに測定電界に依存することを明らかにしている。また、DOBA-1-MPCの光学異性体混合効果を調べ、(S)体の混合によりヘリカルピッチが増大し誘電率の分散周波数が低下することを明らかにしている。

### 第3章 大きな自発分極を持つ強誘電性液晶の誘電的特性

本章では主に3M2CPOOBの誘電的特性を測定しその自発分極が $300 \text{ nC/cm}^2$ とこれ迄に報告されている強誘電性液晶の中で最大の値を示し、それから算出される個々の分子のダイポールモーメントが約 $0.4 \text{ Debye}$ であることを示している。また、その極めて大きな自発分極による、これ迄の強誘電性液晶においては観測されなかった特異な誘電率の温度依存性を見だし、セル界面と分子との相互作用によるヘリカル構造形成の抑制という視点から検討を行っている。誘電率の分散機構は単一でデバイの分散則に従い、分散周波数がアルコキシ基の長さに大きく依存し奇偶性を示すことを見だしている。また、Landau-de Gennesの現象論に基づきセル界面からの相互作用の存在しない理想的な状態での誘電率の温度依存性を計算し、その最大値が10000を越えることを明らかにしている。

### 第4章 $S_mA-S_mC^*$ 相転移点近傍における誘電的特性

以前から誘電率の温度依存性において相転移点近傍に僅かなピークが観測されていたが、その詳細は自発分極が小さい事もあり不明であった。そこで本章では、前章で報告した3M2CPOOB、並びにダイポールとしてフッ素を導入し $150 \text{ nC/cm}^2$ の自発分極を示す強誘電性液晶ETFPPOPBを用いて、相転移点近傍の誘電率のピークに関してその詳細を検討している。強誘電性液晶の大きな誘電率の原因であるGoldstone modeの寄与は高周波域、DCバイアス印加、並びに薄セルを用いた測定において抑えられ、相転移点近傍のピークのみが顕著となり、ピークの分散周波数が数十kHz以上であることからそれがSoft modeの寄与によるものであると結論している。更に、DCバイアス電界印加によりピーク温度 $T_m$ は $T_m - T_0 \propto E^{2/3}$ に従い高温側にシフトし、ピークの誘電率 $\Delta \epsilon$ は $\Delta \epsilon (= \epsilon_r - \epsilon_\infty) \propto E^{-2/3}$ に従って減少することを見だし、これがDevonshire型の現象論により導かれる2次の相転移の関係を満たし、従来の熱的測定等と一致する事を明らかにしている。

## 第5章 強誘電性液晶の誘電異常と圧力効果

従来、強誘電性液晶の自発分極の絶対値は相転移後温度の降下に伴って単調に増大し、その極性は物質に単一固有のものと考えられてきた。本章では、温度により自発分極の極性の反転する新しいエステル系(2MBACBC)の強誘電性液晶を用いて、その電気的光学的特性を考察している。2MBACBCは約30°Cにおいて自発分極が消失し、それより高温域で自発分極の極性が負、低温域で正を示す。この場合ヘリカル構造には何等変化はなく、この極性反転の温度並びに極性は末端のアルキル基の長さには依存せず、コア一部分又はカイラル部分に起因するものと考えている。

以上の自発分極の極性反転、及び第3章で述べた3M2CPOOBの誘電率のセル厚効果に及ぼす圧力の影響を調べ、それらと分子間相互作用との関係を検討している。特に、3M2CPOOBでは $p = 5.2 \text{ kbar}$ でSmC\*相が消失し三重点が観測されるものと見積っている。

## 第6章 ヘリカル構造変歪型電気光学効果

本章では強誘電性液晶に特有のヘリカル構造の外部電界による変歪に基づいた電気光学効果(ヘリカル構造変歪型電気光学効果: DHS)について述べている。特に、電界印加によるヘリカル構造消失過程が、閾値電界以下での高速な透過光量減少成分と応答の遅い主要な増大成分とに分離できる事を示している。前者はセル界面近傍でのヘリカル構造の予め解けた領域での分極反転に起因し、後者はバルク内でのヘリカル構造消失によるものである事を簡単なモデルを用いて説明している。また、従来の強誘電性液晶を用いた場合のDHS型電気光学効果はヘリカル構造を予め形成している為、応答速度が遅く閾値電界が高かったのに対して、自発分極の大きな強誘電性液晶材料を用いることにより $\mu\text{sec}$ のオーダーの高速応答と、 $100 \mu\text{m}$ セルで数Vという低電圧駆動が可能である事を述べている。更に、自発分極の大きな強誘電性液晶を用いて、電界-透過光量ヒステリシス並びに自己バイアス効果の利用と、温度-透過光量ヒステリシスを利用した2つの新しい双安定電気光学効果を提案し、その特性を報告している。



## 第7章 強誘電性液晶の過渡光散乱型電気光学効果

本章では、印加電界の極性反転時における分極反転に伴う過渡的な光散乱現象を報告し、過渡光散乱型 (TSM) 電気光学効果と命名すると同時に強誘電性液晶の新たな電気光学効果としてその光学的性質を明かにしている。特に、特殊な配向処理、並びに偏光子を必要としない簡単な構造でありながら、DOBAMBCにおいても $\mu\text{sec}$ のオーダーの高速応答を実現すると共に、応答速度が粘度に大きく支配され高温域では数 $\mu\text{sec}$ の応答をする事や、セル厚により影響を受ける事を述べている。また、コントラストは液晶材料や温度に大きく依存するが、DOBAMBC等ではかなり大きな値であり、ヘリカルピッチや駆動電圧波形等にも影響を受ける事を明らかにしている。更に、2000nm程度の長波長域でもかなりのコントラストを示し、連続パルス駆動した場合の最適駆動パルス幅が波長依存性を示す事も報告している。最後に、直流電圧に代わり、パルス電圧印加でも高透過光状態の維持が可能であり、省電力、劣化防止などの実用面に有効である事にも言及している。

## 第8章 結 論

強誘電性液晶の電氣的光学的性質、並びに高速電気光学効果に関する第2章から第7章までの研究結果を総括して本研究の結論としている。

# 第1章 序 論

## § 1. 1 緒 言

現在のコンピューターを機軸とした情報化社会において、電子装置の持つ情報を視覚を通して人間に伝達するインターフェース、即ち、マンマシンインターフェースとしての表示素子の果たす役割は重大である。その表示素子も電気電子技術の発達、とりわけIC、LSIの発達に伴い急速に進歩し、電子装置の小型軽量化、並びに低電圧低電力化にマッチしたものが要求されている。表示素子は自ら発光する能動型と自らは発光しない受動型に分類される。前者として発明以来90年にも及ぶブラウン管(CRT)を初め発光ダイオード(LED)、プラズマディスプレイ(PD)等が、また、後者には液晶(LCD)、エレクトロクロミックディスプレイ(ECD)等が挙げられる。中でも小型、軽量、省電力、低価格、長寿命といった現在のニーズに答え得るものとして液晶表示素子が最も注目されている。

液晶は1888年にオーストリアの植物学者 F.Reinitzerによりコレステリル安息香酸の加熱溶融実験の際に発見され<sup>1)</sup>、翌年ドイツの物理学者 O.Lehmannにより複屈折性が示され液晶と命名された<sup>2)</sup>。

液晶は一般に棒状分子または板状分子から成っている。棒状分子からなる液晶は、層構造をとるか否かでネマチック相とスメクチック相とに分けられる。ネマチック相では分子長軸の方向が揃うのみで重心についての秩序は存在しない。この為、流動性に富み粘度は小さい。一方、層構造を成すスメクチック相は、①分子長軸が層法線に対して傾いて(チルトして)いるか否か、②層内で分子の重心の秩序が存在するか否か、③層間にどのような相関があるかにより細分化される。また、層内でヘキサゴナルな秩序を持った相はそのチルトする方向により更に分類される<sup>3)</sup>。それらをまとめると表1-1の様になる。命名法は発見順にアルファベットが付けられている<sup>4)5)</sup>。但し、SmD相は層構造を崩している為ここでは省いた。

以上述べた液晶分子がカイラルである場合、螺旋構造が生じ、ネマチック相はカイラル・ネマチックN\*(コレステリック相)となり、スメクチック相ではチルトした相

|     | 2次元秩序<br>ランダム    | 2次元秩序ヘキサチック      |                  |                  | チルト方向<br>(ヘキサゴナル<br>に対して) |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------|
|     |                  | 2次元結晶            | 3次元的相关(小←→大)     |                  |                           |
| 垂直  | S <sub>m</sub> A | S <sub>m</sub> B | S <sub>m</sub> L | S <sub>m</sub> E |                           |
| チルト | S <sub>m</sub> C | S <sub>m</sub> I | S <sub>m</sub> J | S <sub>m</sub> K | 対角線方向                     |
|     |                  | S <sub>m</sub> F | S <sub>m</sub> G | S <sub>m</sub> H | 辺方向                       |

表1-1 スメクチック液晶の配向秩序による分類

が螺旋構造を形成し、S<sub>m</sub>C\*、S<sub>m</sub>I\*、S<sub>m</sub>F\*、S<sub>m</sub>J\*、S<sub>m</sub>G\*、S<sub>m</sub>K\*、S<sub>m</sub>H\*となり、これらが強誘電性液晶となり得る。

液晶の発見から既に100年近くになるが、表示素子への応用が初めて成されて20年にも満たない。1968年に相転移型の電気光学効果が発表され<sup>6)</sup>、その後DSM (Dynamic Scattering Mode)<sup>7)8)</sup>、GH (Guest Host)<sup>9)10)</sup>、TN (Twisted Nematic)<sup>11)</sup>、ECB (Electrically Controlled Birefringence)<sup>12)13)14)</sup>、SBE (Supertwisted Birefringence Effect)<sup>15)</sup>等と次々に開発応用されてきた。しかしながら、その殆どはネマチック液晶であり、誘電率の異方性から生じるトルクを駆動力とすることから、その応答速度は数十~数百msec止まりである<sup>16)</sup>。この為、2周波駆動<sup>17)</sup>等の技術を導入し高速化が計られているが、問題点が多い。そこで、自発分極Psを持った強誘電性液晶は、大きなPs・Eトルクを駆動力とした高速応答性により大いに期待される。

さて、永久双極子を持つ誘電体に外部電界を印加すると永久双極子が電界方向に揃い配向分極が現われるが、電界を取り除けば熱擾乱により配向分極は消失する。しかしながら、物質によっては外部電界が存在しなくとも永久双極子が揃う、即ち、自発分極Psを持つ場合がある。多くの場合、外部電界をPsと逆向きに印加してもPsは逆転しないが、中には外部電界によりPsの向きが反転可能な物質がある。これを強誘電体という<sup>18)</sup>。

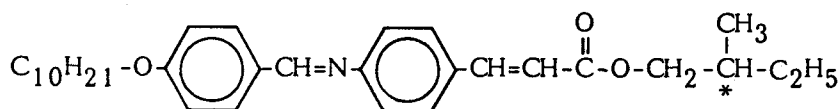
結晶学に従うと<sup>19)</sup>、すべての結晶は対称性によって32の結晶族(点群)に分類されるが、このうち11の結晶族は対称中心を持ち分極は存在し得ない。対称中心を持

たない残りの21の結晶族のうちただ一つを除き20の結晶族は圧電性を示し、その中の10は自発分極を持ち焦電性を示す。強誘電体となるのはこの焦電性を示す物質の中で自発分極の方向が外部電界により反転可能なものである。即ち、点群 $C_1$ 、 $C_s$ 、 $C_n$ 、 $C_{nv}$ 、( $n=2,3,4,6$ )に属することが強誘電性発現の必要条件とすることになる。

以上の議論からもわかるように、強誘電性の発現にはある特定の対称性を必要とし、結晶以外の流動体で可能であるかは大きな問題となってきた。そうした中で、液晶においても強誘電性の可能性が考えられ、一時ネマチック相でも報告されたが<sup>20)</sup> 結局は否定的なものであった。1969年にMeyerは flexoelectric effect について自発分極の可能性を理論的に検討した<sup>21)</sup>。即ち、液晶の多くは永久双極子を持つが、その形状により楔形とバナナ形とに類別される。そして、自発分極が存在するには楔形の液晶では spray 変形を、また、バナナ形の液晶では bend 変形を必要とする。ところが、欠陥を作らずに全空間を spray 変形で埋めることは不可能である。また、ネマチック相では bend 変形を生じるような相互作用は存在せず、なおかつ、分子長軸周りの自由回転により自発分極は現われない。

そこでMeyerはネマチック相、 $S_{\square}A$ 相等の一軸性の相から更に対称性を下げることによりバナナ形の液晶分子の分子長軸周りの回転にバイアスを与えることを考えカイラル・スメクチックC相の検討を行なった<sup>22)</sup>。即ち、 $S_{\square}A$ 相は $D_{\infty h}$ であり、 $S_{\square}C$ 相では分子が層法線からチルトすることにより $C_{2h}$ となる。ここで、分子がカイラルでありラセミ体でなければ反転中心、鏡映面を欠き、層に平行で分子長軸に垂直な2回回転軸のみを持った $C_2$ 対称となり 自発分極が存在し得る。こうした検討の末1975年に強誘電性液晶DOBAMBC (図1-1) が初めて合成され、その強誘電性が確認された<sup>23)</sup>。

DOBAMBC



p-decyloxybenzylidene-p'-amino-2-methylbutyl cinnamate

図1-1 DOBAMBCの分子構造と名称

こうして強誘電性液晶は世に出たわけであるが、これは固体以外の初めての強誘電体である。更に、流動性と複屈折とを兼ね備えた液晶であると同時に強誘電体であることから液晶研究者と誘電体研究者のどちらからも極めて注目され、現象論を軸として様々な研究が盛んに繰り広げられた<sup>24)-35)</sup>。

一方、Yoshino等は強誘電性液晶を用いた高速表示素子が可能であることに着目し、厚セル、薄セルを用いて様々なタイプのデバイスを提案してきた<sup>35)-39)</sup>。

その中で1980年にN.A.ClarkとS.T.Lagerwall<sup>40)-42)</sup>によりSSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) が広く紹介されることにより、表示素子への応用という観点から更に注目を集めることとなった<sup>43)-47)</sup>。ところが、これ迄の研究は、主にDOBAMBCとその同族体を中心に行なわれ<sup>48)-49)</sup>、強誘電性液晶の数は多くはなかった。更に、DOBAMBCの自発分極は固体強誘電体のそれや個々の分子のダイポール・モーメントから見積られる値に比べて極めて小さく<sup>32)35)50)-52)</sup>、このことは基礎物性の面からは勿論のこと応用面からも大変興味深いことである。そこで、第1章では小さな自発分極の原因の検討の末生まれたDOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC等を用いて、これらがそれ迄に報告されている強誘電性液晶の中で最大の自発分極を示すことを明らかにした。

それ以後、新しい強誘電性液晶の開発が進み千を越える数の強誘電性液晶が合成され、自発分極の大きな強誘電性液晶も数多く合成された。これに伴いこれまでの強誘電性液晶では観測されなかったような現象が現われるようになった。第3章ではこれまでに合成されている強誘電性液晶の中で最大の自発分極を示す3M2CPOOBの持つ特異な誘電的特性について述べる。

強誘電性液晶の誘電率の温度依存性の測定において、相転移点近傍に小さなピークの出現がかなり以前から指摘されていたが、これまでの自発分極の小さな強誘電性液晶ではその詳細は不明であった。第4章では前章までに述べた自発分極の大きな強誘電性液晶を用いてその相転移点近傍のピークの解明を試みた。

自発分極の絶対値と共に、自発分極の向きが近年応用的な見地から重視されているが、様々な強誘電性液晶が合成される中で自発分極の温度による極性反転を示す特異な強誘電性液晶が発見された。第5章ではその詳細と、第3章で述べた現象も併せて

これらの特異現象の圧力効果を調べた。

先にも述べたようにこれまでのネマチック液晶を用いた表示素子はその応答速度が遅く強誘電性液晶を用いた電気光学効果に期待が掛かっている。第6章では強誘電性液晶の電気光学効果として初めて発見されたヘリカル構造変歪型(DHS型)の電気光学効果の詳細と、自発分極の大きな強誘電性液晶を用いたその高速化及び低駆動電圧化と新しい電気光学効果について述べる。更に、第7章ではそれ迄に提案されているDHS型及びSSFLC型電気光学効果の他に、まったく新しいタイプの電気光学効果として過渡光散乱型(TSM)電気光学効果の提案とその光学特性及び実用デバイスへの基礎特性の検討を行なった。

最後に、第8章で以上の結果を総括する。

## § 1. 2 強誘電性液晶の一般的考察

### § 1. 2. 1 強誘電性液晶の一般的性質

強誘電性液晶となる為には次の条件が必要となる<sup>22)23)</sup>。

- ①分子内に不斉炭素を含み(分子がカイラル)、系が全体でラセミ体とならない。
- ②分子長軸に垂直な永久双極子成分を持つ。
- ③分子長軸が層法線から有限の角度 $\theta$ だけチルトしたスメクチック相を形成する。

実際、カイラル・スメクチック相(S<sub>m</sub>C\*相)では図1-2に示すようなヘリカル構造を形成している。即ち、チルト角 $\theta$ は一定で層法線z方向に進むに従って、方位角 $\phi$

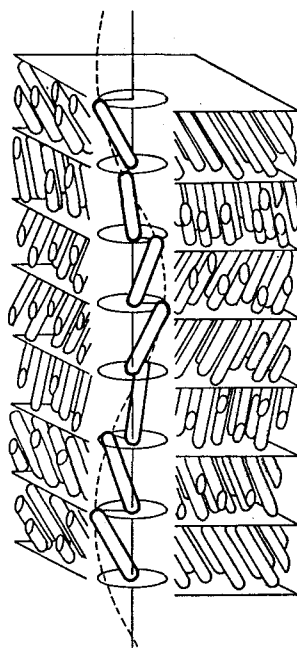


図1-2 強誘電性液晶のヘリカル構造

が徐々に変化し螺旋構造を成し、約1000層で $\phi$ が $2\pi$ だけ変化する。この時のz軸方向の長さを強誘電性液晶のヘリカルピッチpと呼ぶ。このピッチpは強誘電性液晶の種類により様々であり、壁面の影響により長めに測定されることもあるが<sup>25) 29) 53) 54)</sup>、十分に厚いセルで測定した場合多くは約1~数 $\mu\text{m}$ で<sup>55) -58)</sup>、螺旋軸に垂直な方向から偏光顕微鏡で観測した場合、pに対応した間隔の縞模様が確認できる<sup>34) 59) 60)</sup>。また、ピッチは後で述べるように温度により特異な挙動を示し、その原因は現在でも不明であり、盛んに議論されている<sup>61)</sup>。

上述のように、ヘリカル構造を形成し全体として自発分極Psが相殺された形になっていることからこの種の物質を反強誘電体と見るべきではないかとの疑問も残る。しかし、次の2点からこの疑問は否定される。即ち、①螺旋の回転方向及びPsの大きさの異なる2つの強誘電性液晶を混合しpを無限大とした液晶でもPsが残り<sup>55)</sup>、②セル基板の壁面からの相互作用によりヘリカル構造を消失させた強誘電性液晶においてもPsが存在することが確認されている<sup>62)</sup>。

### § 1. 2. 2 $S_{mA}$ - $S_{mC}^*$ 相転移の群論的考察と現象論

Pikin, Indenbom等は群論的考察により次のように議論を進めた<sup>28) 63) 64)</sup>。

$S_m$ 相の中で $S_{mA}$ 相が最も対称性が高い。したがって、 $S_{mA}$ 相から相転移可能な相はより対称性の低い相であり、 $S_{mA}$ 相が属する点群 $D_{\infty h}$ の既約表現で分類可能である<sup>65)</sup>。ところで、前述の通り強誘電性の発現には分子がカイラルでラセミ体でないことが必要である。この場合、 $S_{mA}$ 相は点群 $D_{\infty}$ に属する。 $D_{\infty}$ の対称操作は ①分子長軸( $C_{\infty}$ 軸)周りの角度 $\phi$ の回転 $C_{\infty}(\phi)$ と、②分子長軸に垂直な面内にありx軸と角度 $\phi$ を成す $C_2$ 軸周りの覆転 $U_2(\phi)$ であり、 $D_{\infty}$ の既約表現は一次の $A_1$ 、 $A_2$ 、及び二次の $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_m$  ( $m \geq 3$ )である。この中で強誘電体と成り得るのは $A_2$ と $E_1$ であるが、 $A_2$ は楔型となり存在し得ない。したがって、 $E_1$ のみが $C_{\infty}$ 軸を失ってそれに垂直な $C_2$ 軸のみとなり、強誘電体と成り得る。

この表現 $E_1$ によってダイレクターnの成分( $n_x, n_y, n_z$ )と自発分極Psの成分( $P_x, P_y, P_z$ )はそれぞれ( $n_z n_y, -n_z n_x$ )、( $P_x, P_y$ )へと変換される。そこで、相転移のオーダーパラメータとして①分子長軸の配向を表わすダイレクターの成

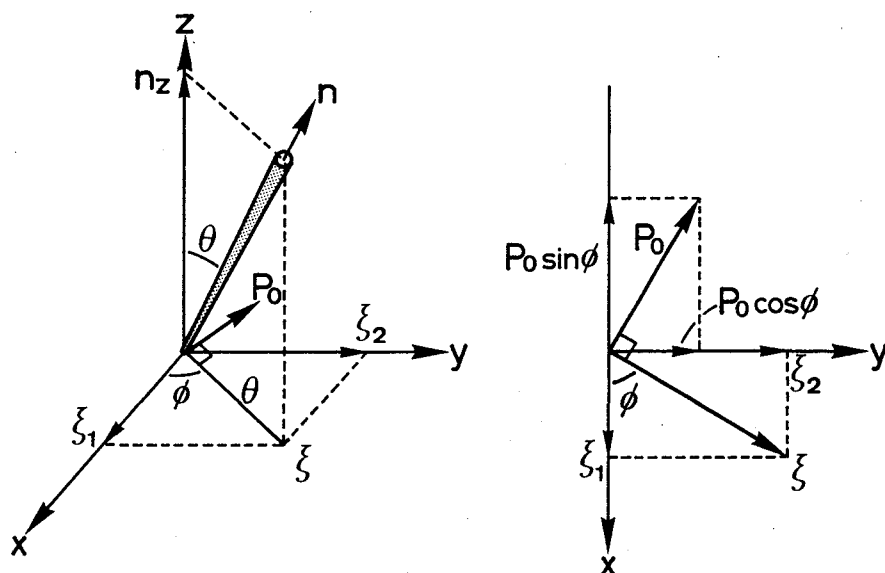


図 1-3 自由エネルギーの座標系

分の2次の組合せである  $\xi_1 = n_z n_x$ 、 $\xi_2 = n_z n_y$  と、②分子長軸に垂直なダイポールの配向を表わす層内のPsの成分 ( $P_x, P_y$ ) とが考えられる。ここで、 $(\xi_1, \xi_2)$  と  $(P_x, P_y)$  とは同等であり、 $P_x = \text{const.} n_z n_y$ 、 $P_y = -\text{const.} n_z n_x$  の関係がある。しかしながら、強誘電性液晶では観測されるPsが小さい事<sup>32) 50) 51) 52)</sup>、同じ化合物でカイラルとラセミ体とでのSmA-SmC相転移温度の差が小さい事<sup>23) 66)</sup>、等から、この相転移では分子のチルトが本質的であり分極Psは二次的なオーダーパラメータに過ぎないと考えられる<sup>30)</sup>。つまり、Psは分子のチルトにより誘起されたものであり強誘電性液晶は間接型の強誘電体<sup>67)</sup>であるといえる。

以上の検討から、この相転移のオーダーパラメータとして分子の配向を表わす

$$\xi_1 = n_z n_x, \quad \xi_2 = n_z n_y \quad (1-1)$$

を採用し、Landau-de Gennesの自由エネルギー密度を考えてみる<sup>65)</sup>。ここで、Indenbom等はこのオーダーパラメータに関して3次の不変式は自由エネルギーの中に存在しないことからこの相転移が2次であるとしている<sup>63) 65)</sup>。

しかしながら、カイラル分子からなる為Lifshitz項は存在し不変式としてまず



$$\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \quad (1-2)$$

が考えられる。更に、高温相の対称性より分子のチルトとダイポールとの間に2つの結合が存在する。その1つがダイポールとチルトを直接結ぶbilinearな”piezoelectric”な結合であり、

$$P_x \xi_2 - P_y \xi_1 \quad (1-3)$$

また、もう一つはダイポールとダイレクターのツイスト及びベンドとを結ぶ”flexoelectric”な結合であり、

$$P_x \frac{\partial \xi_2}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \quad (1-4)$$

である。

すると、自由エネルギー密度 $g$ は

$$\begin{aligned} g = & g_A + \frac{1}{2}a(\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{1}{4}b(\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 - \lambda(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z}) \\ & + \frac{K_3}{2} [(\frac{\partial \xi_1}{\partial z})^2 + (\frac{\partial \xi_2}{\partial z})^2] + \frac{1}{2}\mathcal{E}(P_x^2 + P_y^2) + \mu_p(P_x \xi_2 + P_y \xi_1) \\ & - \mu_f(P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z}) \end{aligned} \quad (1-5)$$

となる。ここで、 $g_A$ はSmA相における自由エネルギー密度、 $a$ 、 $b$ はLandauの相転移理論に従って<sup>65)</sup>2次の転移を示すことから、 $a = \alpha(T - T_0)$ 、 $\alpha > 0$ 、 $b > 0$ 。 $\lambda$ は捩れの効果を示すLifschitzの係数、 $K_3$ は弾性定数、 $\mathcal{E}$ は電気感受率、 $\mu_p$ 、 $\mu_f$ はpiezo効果を表わす定数であり、前者は分極とチルトを結びつけるpiezoelectric定数で、後者は分極とツイスト及びベンドを結びつけるflexoelectric定数である<sup>21)</sup>。

図1-2に示すように座標系を設定すると

$$\begin{aligned} \xi_1 &= n_z n_x = \frac{1}{2} \sin 2\theta \cos \phi \doteq \theta \cos \phi \\ \xi_2 &= n_z n_y = \frac{1}{2} \sin 2\theta \sin \phi \doteq \theta \sin \phi \\ P_x &= -P \sin \phi \\ P_y &= P \cos \phi \end{aligned} \quad (\theta \ll 1) \quad (1-6)$$

であり、 $\phi = qz$ より式(1-5)は

$$g = g_A + \frac{1}{2} a \theta^2 + \frac{1}{4} b \theta^4 - \lambda q \theta + \frac{K_3}{2} q^2 \theta^2 + \frac{1}{2\epsilon} P^2 + \mu_p P \theta - \mu_f q P \theta \quad (1-7)$$

と書ける。ここで、Pに関してgが最小となるようにすると

$$P = \epsilon (\mu_p + \mu_f q) \theta \quad (1-8)$$

が得られる。更にqについて整理すると

$$g = g_A + \frac{1}{2} \{ \alpha (T - T_0) - \epsilon \mu_p^2 - K_3 q_c^2 \} \theta^2 - \frac{1}{4} b \theta^4 + \frac{1}{2} \tilde{K}_3 \theta^2 (q - q_c)^2 \quad (1-9)$$

と書ける。ここで、

$$\tilde{K}_3 = K_3 - \epsilon \mu_f^2 \quad (1-10)$$

$$q_c = \frac{\epsilon \mu_p \mu_f + \lambda}{K_3 - \epsilon \mu_f^2} \quad (1-11)$$

となり

$$T_c = T_0 + \frac{1}{\alpha} \{ \epsilon \mu_p + \tilde{K}_3 q_c^2 \} \quad (1-12)$$

で2次の転移をし、 $T < T_c$ において、有限の $\theta$

$$\theta^2 = \frac{\alpha}{b} (T_c - T) \quad (1-13)$$

が存在する。

外場の影響を考えてみる。まず始めに、磁場Hが螺旋軸に垂直にx軸方向に印加された場合を考えると<sup>68)-70)</sup>、式(1-5)の自由エネルギー密度に

$$g_H = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 n_x^2 \quad (1-14)$$

を加えればよい。ここで、 $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ は磁化率の異方性であり、これにより液晶分子は配向されヘリカル構造は歪められる。更に、 $H > H_c$ においてSmC相へと転移し、SmC\*、SmA、SmC相の三重点(Lifschitz点)が次のようにあらわれる。

$$T_L = T_0 + 4\tilde{K}_3 \frac{q_c^2}{\alpha} \quad (1-15)$$

$$H_L = 2(\lambda + \epsilon \mu_f \mu_p) \frac{1}{\sqrt{K_3 \chi_a}} \quad (1-16)$$

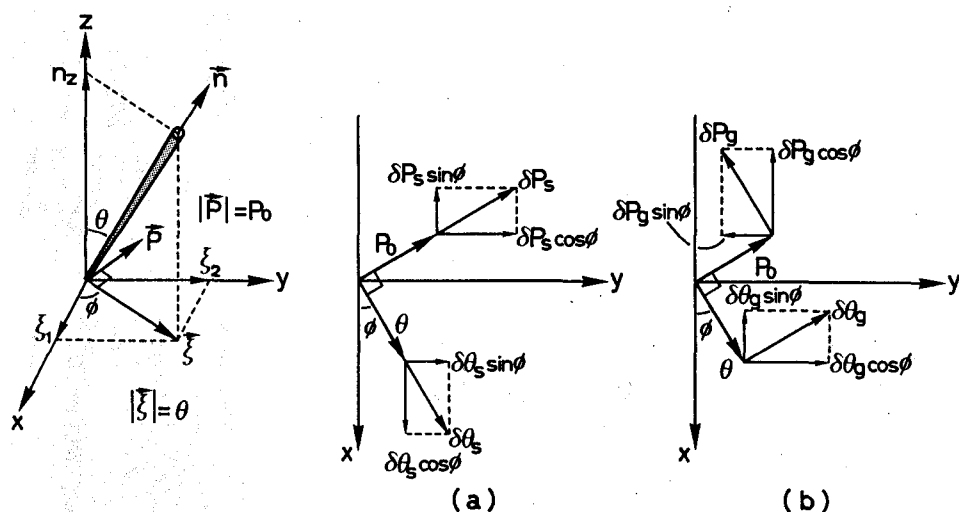


図1-4 (a)Soft mode成分と (b)Goldstone mode成分

### § 1. 2. 3 誘電特性

層に平行に電界を印加した場合の誘電率には2つの緩和機構が存在する①オーダーパラメータ $\xi$ の方位角 $\phi$ のゆらぎに対応したGoldstone mode<sup>(71)</sup>と、②オーダーパラメータ $\xi$ の大きさ、即ちチルト角 $\theta$ のゆらぎに対応したSoft modeである<sup>(72)(73)</sup>。これらのx-y平面内成分を図1-4に示す。

それぞれの誘電率への寄与を簡単に見積ってみる。Goldstone modeは図1-5(a)にあるように $P_s \times E$ トルクが最大、即ち $P_s \perp E$ の時に寄与が最大となる。この場合の方位角のゆらぎ $\delta\phi$ は弾性トルク、粘性トルク、 $P_s \cdot E$ トルクとのバランス

$$\tilde{K} \alpha_c^2 \theta^2 \delta\phi + \eta \theta^2 \frac{\partial\phi}{\partial t} = P_s \cdot E \quad (1-17)$$

から求められる。ここで、DC電界への応答を考えてみると、 $\partial\phi/\partial t = 0$ より、

$$\tilde{K} \alpha_c^2 \theta^2 \cdot \delta\theta = P_s \cdot E = P_0 \cdot E$$

$$\delta P_s = P_s \cdot \delta\phi = (P_0^2 / \tilde{K} \alpha_c^2) E$$

したがって、Goldstone modeの寄与は

$$\epsilon_G = 4\pi \frac{\delta P_s}{E} = 2\pi \frac{\chi^2 (\mu_f \alpha_c + \mu_p)^2}{K \alpha_c^2} \quad (1-18)$$

となる。

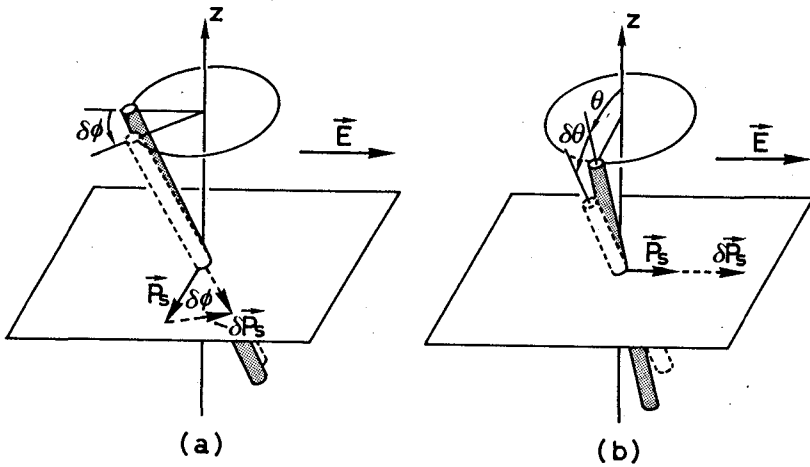


図1-5 (a)Goldstone modeと(b)Soft mode

また、図1-5(b)に示すように、 $P_s$ と $E$ が平行の時、 $E$ により $P_s$ は $\delta P_s$ だけ増加する。ここで $P_s = P_0 \theta$ の関係より $\theta$ も $\delta \theta$ だけ増加することになる。したがって

$$\delta P_s \cdot E \propto B (\delta \theta)^2$$

ここで $\delta P_s = \chi \mu_p \delta \theta$ より $\delta P_s \propto (\chi \mu_p)^2 E / B$ となり、 $B \propto \alpha (T - T_c)$ より、

$$\epsilon_s \propto \frac{\chi^2 \mu_p^2}{\alpha (T - T_c)} \quad (1-19)$$

このような関係をMartinot-Lagarde等はLandau-Khalatnikovの式から次のように求めた<sup>74)</sup>、

$$\epsilon = \frac{\epsilon^2 \mu_p^2}{\alpha (T - T_c) + K_3 q_c^2} + \epsilon_\infty \quad (T > T_c) \quad (1-20)$$

$$\epsilon = \frac{1}{2} \epsilon^2 \mu_p^2 \left\{ \frac{1}{\alpha (T - T_c) + K_3 q_c^2} + \frac{1}{K_3 q_c^2} \right\} + \epsilon_\infty \quad (T < T_c) \quad (1-21)$$

また、Ostrovskii等は<sup>29)</sup> 交番電界 $E = E_0 e^{j\omega t}$ を印加した場合に

$$\tilde{K}_3 \theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - \gamma_1 \theta \frac{\partial \phi}{\partial t} + \epsilon \mu_p E \sin \phi = 0 \quad (1-22)$$

なるトルクバランスの方程式から分子の電界応答を検討した。ここで、 $\gamma_1$ は粘性係数

である。その結果

$$\varepsilon = \varepsilon_{\omega} + \frac{2\pi \varepsilon^2 \mu_p |\mu_p + \mu_f q_c|}{\gamma_1 \sqrt{1/\tau^2 + \omega^2}} \quad (1-23)$$

ここで、 $\tau$ は誘電緩和時間であり、

$$\tau = \frac{\gamma_1}{K_3 q_c^2} \quad (1-24)$$

である。

S<sub>3</sub>A相では

$$\varepsilon = \varepsilon_{\omega} + \frac{4\pi \varepsilon^2 \mu_p^2}{\gamma_1 \sqrt{1/\tau^2 + \omega^2}} \quad (1-25)$$

$$\tau = \frac{\gamma_1}{2\alpha (T - T_c) + K_3 q_c^2} \quad (1-26)$$

となる。

先にも述べたようにPsは2つの変形の寄与による。1つは piezoelectricな効果 ( $\mu_p$ )で、もう1つは flexoelectricな効果 ( $\mu_f$ )である。このうちどちらが支配的であるかということも大きな問題である。Ostrovskii等はIndenbom, Pikinの現象論に基づき $\varepsilon$ の測定により、 $\mu_f$ が支配的であると結論した<sup>29)</sup>。また、Blinc等は初めは $\mu_f = 0$ としたが<sup>30) 75) 76)</sup>、後に、Zeksは $\mu_f$ がTc近傍で $\varepsilon$ の大きさにも緩和時間にも影響を与えたとし<sup>77)</sup>、Levstik等は実験的に示した<sup>78)</sup>。一方、Martinot-Lagarde等は $\mu_f$ の $\varepsilon$ への寄与は殆どなくNematic程度であるとしている<sup>74)</sup>。

#### § 1. 2. 4 現象論における問題点

以上述べたようなLandau型の現象論で、ある程度実験事実が説明できる。しかしながら、実験事実と一致しない点も多い。

図1-6はDOBAMBCのPsと $\theta$ の温度依存性を示したものであり従来の強誘電性液晶の典型的な形である<sup>25) 50) - 54) 79) - 80)</sup>。確かに、ほぼ $Ps \propto \theta$ となり式(1-8)を満たしているが、詳細な実験から式(1-8)が成り立たないとする報告もある<sup>81) 82)</sup>。また、臨界係数 $\beta$ はUemoto等は0.38<sup>49)</sup>、Martinot-Lagardeは0.4<sup>50)</sup>、Ostro

vskii等は $0.37^{51)}$ 、Hoffmann等は $0.30^{52)}$ と報告しており、何れも式(1-13)の $\beta=0.5$ とも一致しない。

式(1-11)から現象論による予測ではヘリカルピッチ $p$ は温度に依存せず一定で

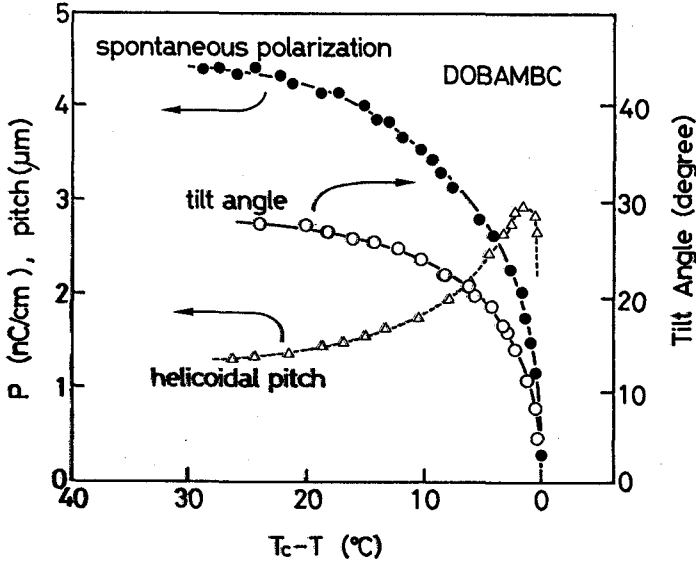


図1-6 DOBAMBCの自発分極、チルト角、及びヘリカルピッチの温度依存性

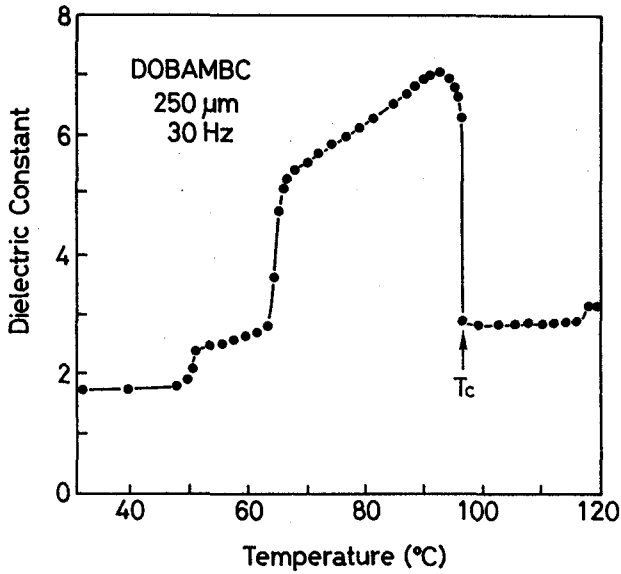


図1-7 DOBAMBCの誘電率の温度依存性

あるが、図1-6に示すように実験結果は温度の上昇に伴って $p$ が次第に増大し $T_c - T \approx 0.5^\circ\text{C}$ で最大値を示した後急激に減少している<sup>53)54)57)</sup>。また、 $T_c$ 近傍の詳細な観察により $T_c$ において $p$ はゼロとは成らず有限の値に落ちつくという報告もある<sup>61)</sup>。

図1-7はDOBAMBCの誘電率の温度依存性である<sup>32)33)83)84)85)</sup>。これも式(1-17)、(1-18)から導かれるような $T_c$ におけるピークは示さず、 $T_c - T \approx 2^\circ\text{C}$ で最大値をとる。Hoffmann等やOstrovskii等はこの最大値を相転移点としたが<sup>29)52)53)</sup>、この最大値は相転移点 $T_c$ ともピッチ $p$ のピークとも一致しない。

この他、 $T-H$  diagramにおける問題点<sup>69)</sup>をも含めてまとめると表1-2の様になる。中でも、ヘリカルピッチの温度依存性の相転移点近傍での特異現象は早くから盛んに議論され、この実験事実との食い違いを説明する為に次のような議論が成されている。

(I) Yamashita<sup>86)87)</sup>は $T_c$ 近傍のチルト角 $\theta$ のゆらぎを指摘した。即ち、 $T_c$ 近傍では平衡状態のチルト角 $\theta$ に比べチルト角のゆらぎ $\delta\theta$ が大きくなり、チルトの巻き込みにより方位角 $\phi$ が $2\pi$ だけ増加し、その結果、急激な $p$ の減少が起こるといふものである。この場合は、ピッチは $p \propto \theta^2$ の関係で $T_c$ においてゼロとなるが、これは $T_c$ で有限なピッチ $p_0$ が存在するというMusevic等の報告<sup>61)</sup>と一致しない。

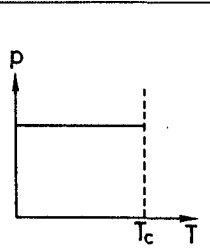
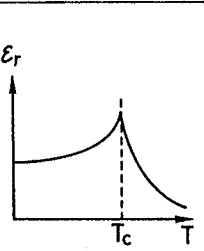
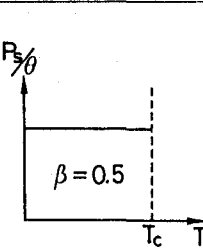
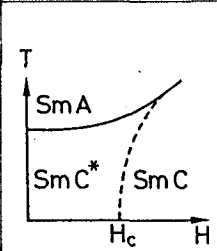
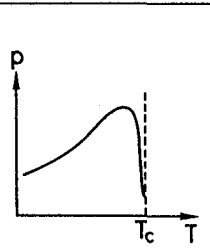
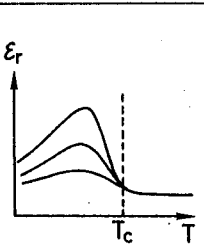
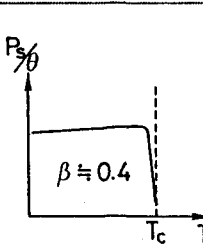
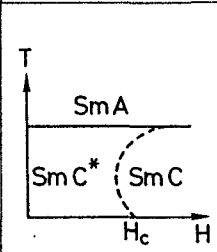
|          | ヘリカルピッチ   | 誘電率   | $P_s/\theta$  | T-H相図  |
|----------|---|---|---|--|
| 現象論による予測 |  |  |  |  |
| 実験結果     |  |  |  |  |

表1-2 現象論と実験結果との不一致

(II) Osipov等は分子論の立場から検討した<sup>88) 89)</sup>。即ち、バナナ形をした分子の立体障害によりflexo効果の係数 $\mu(\theta)$ が異常なチルト角依存性を示すというもので、Tcにおいては小さな値を示した $\mu$ が、 $\theta \sim \varepsilon$ となる温度範囲まで急激に増大するというもので、これより $p = p_0 (1 + B \theta^2)$ という関係を導いている。ここで、 $\varepsilon$ はバナナ形の分子の両端の成す角度で小さな値である。

この他、式(1-5)の自由エネルギー密度の拡張によるアプローチも幾つかある。

(III) Zeksはquadrupolarな配向を表わす項、及び更に高次の項を加えて検討した<sup>90) 91)</sup>。まず、カイラルとノンカイラル体とでTc-Tに大きな差がない事<sup>23) 66)</sup>や、NMRによる観察によってもカイラルとラセミ体とで分子長軸に対する横方向の配向に大きな差が出ない事を考え、分極Pはカイラルな系にのみ存在する横方向の極性をもつ配向を表わすのに対して、 $P^2$ はカイラルな系にもラセミ体にも存在するquadrupolarな配向を表わすことから、NMRの結果は式(1-5)の自由エネルギー密度の表式にquadrupolarな配向を誘起する項を加えることにより説明できる。その式はノンカイラルな4次のP- $\theta$ カップリングである、

$$g_a = -\frac{1}{2} \Omega (P_x \xi_2 - P_y \xi_1)^2 + \frac{1}{4} \eta (P_x^2 + P_y^2)^2 \quad (1-27)$$

但し、第2項は系を安定化する為に付け加えた。

また更に、ピッチにチルト角依存性を付加する意図でLifschitz項 $\lambda$ を $\lambda + \theta^2$ に置き換える為に、高次の項

$$g_b = -d (\xi_1^2 + \xi_2^2) \left( \xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) \quad (1-28)$$

を加え、ヘリカルピッチの温度依存性、H-Tダイアグラム、誘電率の温度依存性<sup>85)</sup>等をかなりよく説明している<sup>92)</sup>。

(IV) 更にHuang等<sup>81) 93) 94)</sup>はZeksの拡張した自由エネルギー密度の式にLandauの高次の項

$$g_L = \frac{1}{6} c \theta^6 \quad (1-29)$$

を加えた。これは $\mu_f$ 、 $\mu_p$ 、 $\lambda$ の項の寄与が小さいことからの導入である。彼ら



はこれにより  $P/\theta$  の異常<sup>81)82)</sup>を説明している。

(V) また、 $S_{\square}C$ 相では分子のチルトにより分子の2軸性秩序が誘起される<sup>95)</sup>わけであるが Goossens等<sup>96)</sup>は2軸性秩序を持つ $N^*$ 相におけるピッチの温度依存性<sup>97)</sup>と同様に、 $S_{\square}C^*$ 分子の2軸性秩序の存在がピッチの異常を引き起こしているとしている。但し、この場合  $T_c$ 近傍で  $\theta^2$ に比例してピッチが  $T_c$ でゼロとなり、Musevic等のデータ<sup>61)</sup>と一致しないが、実験データの数が少ないこともありその信頼性にも疑問の余地が残る。

## 参 考 文 献

- 1) F.Reinitzer: Z.Physik.Chem. 4 (1889) 462.
- 2) O.Lehmann: Z.Krist. 18 (1890) 464.
- 3) J.Doucet, P.Keller, A.M.Levelut and P.Porquet: J.de Phys.(Paris) 39 (1978) 548.
- 4) D.Demus, J.W.Goodby, G.W.Gray and H.Sackmann: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 56 (1980) L-311.
- 5) J.W.Goodby: "Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures" (1984) Leonard Hill, Glasgow.
- 6) J.J.Wysocki, J.Adams and W.Haas: Phys.Rev.Lett. 20 (1968) 1024.
- 7) G.H.Heilmeier, L.A.Zanoni and L.A.Barton: Proc.IEEE. 56 (1968) 1162.
- 8) G.H.Heilmeier, L.A.Zanoni and L.A.Barton: IEEE. Trans. ED-17 (1970) 22.
- 9) G.H.Heilmeier and L.A.Zanoni: Appl.Phys.Lett. 13 (1968) 91.
- 10) D.L.White and G.N.Taylor: J.Appl.Phys. 45 (1974) 4718.
- 11) M.Schadt and W.Helfrich: Appl.Phys.Lett. 18 (1971) 127.
- 12) M.F.Schiekel and K.Fahrenschon: Appl.Phys.Lett. 19 (1971) 391.
- 13) R.A.Soref and M.J.Rafuse: J.Appl.Phys. 43 (1972) 2029.
- 14) S.Matsumoto, M.Kawamoto and K.Mizunoya: J.Appl.Phys. 47 (1976) 3842.
- 15) T.J.Scheffer and J.Nehring: Appl.Phys.Lett. 45 (1984) 1021.
- 16) E.Jakeman and E.P.Raynes: Phys.Lett. A 39 (1972) 69.
- 17) M.Schadt: Phys.Lett. 41 (1982) 697.
- 18) 川辺和夫: 「強誘電体」(共立出版、1971)
- 19) ランダウ、リフシッツ: 「統計物理学」-第3版、第13章(岩波書店、1980)。
- 20) G.H.Heilmeier: "Liquid Crystals" Gordon and Breach, Science Pub. (1967) 85.
- 21) R.B.Meyer: Phys.Rev.Lett. 22 (1969) 918.
- 22) R.B.Meyer: Mol.Cryst.Liq.Cryst 40 (1977) 33.
- 23) R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelecki and P.Keller: J.de Phys.(Paris) 36 (1975) L-69.
- 24) P.Pieranski, E.Guyon and P.Keller: J.de Phys.(Paris) 36 (1975) 1005.
- 25) Ph.Martinot-Lagarde: J.de Phys.(Paris) 37 (1976) C3-129.
- 26) A.Michelson, L.Benguigui and D.Cabib: Phys.Rev. A 16 (1977) 394.

- 27) S.Garoff and R.B.Meyer: Phys.Rev.Lett. 38 (1977) 848.
- 28) S.A.Pikin and V.L.Indenbom: Sov.Phys.Usp. 21 (1978) 487.
- 29) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin and B.A.Strukov: Sov.Phys.JETP 47 (1978) 912.
- 30) R.Blinc and B.Zeks: Phys.Rev. A 18 (1978) 740.
- 31) K.Kondo, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 22 (1983) L43.
- 32) K.Yoshino, T.Uemoto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 16 (1977) 571.
- 33) K.Yoshino, T.Urabe and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 22 (1983) suppl.22-2,115.
- 34) M.Glogarova and J.Pavel: J.de Phys.(Paris) 45 (1984) 143.
- 35) 上本勉: 強誘電性液晶の電気的光学的性質に関する研究(学位論文) 1981.
- 36) K.Yoshino, K.G.Balakrishnan, T.Uemoto, Y.Iwasaki and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 17 (1978) 597.
- 37) Y.Iwasaki, K.Yoshino, T.Uemoto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) 2323.
- 38) K.Yoshino, T.Uemoto, T.Urabe and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 20 (1981) suppl. 20-4, 215.
- 39) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Agawa and Y.Shigeno: Ferroelectrics 58 (1984) 283.
- 40) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Appl.Phys.Lett. 36 (1980) 899.
- 41) N.A.Clark, M.A.Handschy and S.T.Lagerwall: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 94(1983)213.
- 42) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Ferroelectrics 59 (1984) 25.
- 43) M.A.Handschy and N.A.Clark: Appl.Phys.Lett. 41 (1982) 39.
- 44) M.A.Handschy, N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Phys.Rev.Lett. 51 (1983) 471.
- 45) K.Flatischler, K.Skarp, S.T.Lagerwall and B.Stebler: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 131 (1985) 21.
- 46) J.Wahl and S.C.Jain: Ferroelectrics 59 (1984) 161.
- 47) J.Pavel: J.de Phys.(Paris) 45 (1984) 137.
- 48) P.Keller, L.Liebert and L.Strzelecki: J.de Phys. 37 (1976) C3-27.
- 49) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) 1261.
- 50) Ph.Martinot-Lagarde: J.de Phys.(Paris) 38 (1977) L-17.
- 51) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and N.I.Chernova: JETP Lett. 25 (1977) 70.
- 52) J.Hoffmann, W.Kuczynski and J.Malecki: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 44 (1978) 287.

- 53) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and S.A.Taraskin: *Ferroelectrics* 20 (1978) 189.
- 54) Ph.Martinot-Lagarde, R.Duke and G.Durand: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 75 (1981)249.
- 55) K.Yoshino, T.Uemoto, Y.Iwasaki, S.Yanagida and Y.Inuishi: *J.Phys.Soc.Jpn.* 49 (1980) suppl.B, 116.
- 56) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 67 (1981) 137.
- 57) K.Kondo, F.Kobayashi, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: *Jpn.J.Appl.Phys.* 19 (1980) 2293.
- 58) K.Kondo, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: *Jpn.J.Appl.Phys.* 21 (1982) 224.
- 59) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.* 18 (1979) suppl. 18-1, 427.
- 60) K.Kondo, A.Fukuda and E.Kuze: *Jpn.J.Appl.Phys.* 20 (1981) 1779.
- 61) I.Musevic, B.Zeks, R.Blinc, L.Jansen, A.Seppen and P.Wyder: *Ferroelectrics* 58 (1984) 71.
- 62) S.Kai, M.Nakagawa, Y.Narushige and M.Imasaki: *Jpn.J.Appl.Phys.* 22 (1983) L488.
- 63) V.L.Indenbom, S.A.Pikin and E.B.Loginov: *Sov.Phys.Crystallogr.* 21 (1976) 632.
- 64) S.A.Pikin and V.L.Indenbom: *Ferroelectrics* 20 (1978) 151.
- 65) ランダウ、リフシッツ: 「統計物理学」-第3版、第14章(岩波書店、1980)。
- 66) S.C.Lien, C.C.Huang and J.W.Goodby: *Phys.Rev. A* 29 (1984) 1371.
- 67) V.Dvorak: *Ferroelectrics* 7 (1974) 1.
- 68) A.Michelson: *Phys.Rev.Lett.* 39 (1977) 464.
- 69) I.Musevic, B.Zeks and R.Blinc: *Phys.Rev.Lett.* 48 (1982) 192.
- 70) I.Musevic, B.Zeks, R.Blinc, Th.Rasing and P.Wyder: *Phys.Stat.Sol.(b)* 119 (1983) 727.
- 71) Orsay Liquid Crystal Group: *J.Chem.Phys.* 51 (1969) 816.
- 72) R.Blinc, S.Lugomer and B.Zeks: *Phys.Rev. A* 9 (1974) 2214.
- 73) G.Durand and Ph.Martinot-Lagarde: *Ferroelectrics* 24 (1980) 89.
- 74) Ph.Martinot-Lagarde and G.Durand: *J.de Phys.(Paris)* 41 (1980) L43.
- 75) R.Blinc: *Phys.Stat.Sol.(b)* 70 (1975) K29.
- 76) R.Blinc: *Ferroelectrics* 14 (1976) 603.

- 77) B.Zeks, A.Levstik and R.Blinc: J.de Phys.(Paris) 40 (1979) C3-409.
- 78) A.Levstik, B.Zeks, I.Levstik, R.Blinc and C.Filipic: J.de Phys.(Paris) 40 (1979) C3-303.
- 79) M.V.Loseva, B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and N.I.Chernova: JETP Lett. 28 (1978) 375.
- 80) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, E.L.Sorkin, B.A.Strukov and S.A.Taraskin: Ferroelectrics 24 (1980) 309.
- 81) S.Dumrongrattana and C.C.Huang: Phys.Rev.Lett. 56 (1986) 464.
- 82) S.Dumrongrattana, C.C.Huang, G.Nounesis, S.C.Lien and J.M.Viner: Phys.Rev. 34 (1986) 5010.
- 83) A.Levstik, B.Zeks, C.Filipic, R.Blinc and I.Levstik: Ferroelectrics 58 (1984) 33.
- 84) M.Glogarova, J.Fousek, L.Lejcek and J.Pavel: Ferroelectrics 58 (1984) 161.
- 85) A.Levstik, T.Carlsson, C.Filipic, I.Levstik and B.Zeks: Phys.Rev. A 35 (1987) 3527.
- 86) M.Yamashita and H.Kimura: J.Phys.Soc.Jpn. 51 (1982) 2419.
- 87) M.Yamashita and H.Kimura: J.Phys.Soc.Jpn. 52 (1983) 333.
- 88) M.A.Osipov and S.A.Pikin: Sov.Phys.JETP 55 (1982) 458.
- 89) M.A.Osipov: Ferroelectrics 58 (1984) 305.
- 90) B.Zeks: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 114 (1984) 259.
- 91) B.Zeks: Ferroelectrics 53 (1984) 33.
- 92) R.Blinc, B.Zeks, I.Musevic and A.Levstik: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 114 (1984) 189.
- 93) C.C.Huang and S.Dumrongrattana: Phys.Rev. A 34 (1986) 5020.
- 94) C.C.Huang: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 144 (1987) 1.
- 95) T.E.Lockhart: Phys.Rev. A 25 (1982) 2262.
- 96) W.J.A.Goossens: Liq.Cryst. 1 (1986) 521.
- 97) R.G.Priest: Phys.Rev. A 9 (1974) 893.

## 第2章 DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC系強誘電性液晶の誘電的特性

### § 2. 1 緒言

1975年にR. B. Meyer等によって報告されて以来<sup>1)</sup>、DOBAMBCは基礎的な研究に広く用いられてきた。ところが、従来の固体強誘電体の自発分極が例えばBaTiO<sub>3</sub>で $2 \times 10^{-5} \text{ C/cm}^2$ 、ロッシェル塩で $10^{-7} \text{ C/cm}^2$ であったのに対して<sup>2)</sup>、DOBAMBCの自発分極は $10^{-9} \text{ C/cm}^2$ のオーダーとたいへん小さい<sup>3)-6)</sup>。

この原因としては、次のように考えることができる<sup>7)</sup>。S<sub>m</sub>C\*相における強誘電性の発現は分子のカイラル性により分子の長軸回りの回転を束縛されダイポールが配向することにより実現するが、DOBAMBCでは、①分子長軸回りの回転が十分に抑制されておらず、②分子内部でもカイラル部分に対してダイポールが振動振れによって運動しておりダイポールの配向度が低くなっている可能性がある。その結果分子個々のダイポールが理想的に並んだとして評価される自発分極に比べて3桁近く小さな値となっている<sup>8)</sup>。

これ迄にも②の効果を抑える目的でカイラル炭素に直接Clを結合させたAOBACPC (p-alkoxybenzilidene-P'-amino-2-chloropropylcinnamate) 系の強誘電性液晶が合成され<sup>9) 10)</sup>、その自発分極が $1 \sim 2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ であることが報告された<sup>11) 12) 13)</sup>。しかしながら、この場合、比較的大きなダイポールモーメント(1.46D)を持つC-Clを導入したにも関わらず期待された大きな自発分極は得られていない。これはC-ClとC=Oとがお互いに相殺する方向に寄与している為と考えられる。

そこで②の効果を抑えるという発想からカイラル部とダイポール部との距離を縮めた液晶がいくつか開発された<sup>14) 15)</sup>。本章ではこれらの強誘電性液晶を用いてその誘電的特性を調べた。

### § 2. 2 試料及び実験方法

#### § 2. 2. 1 試料

実験に用いた試料<sup>14) 15)</sup>の分子構造及び名称を図2-1に示す。DOBA-1-MPC

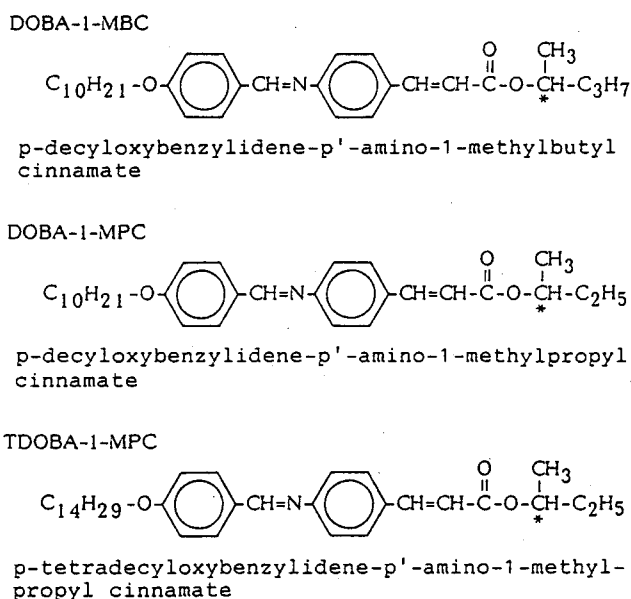


図 2-1 分子構造及び名称

は DOBAMBC と似た相系列を示しスメクチック C\* 相の下にスメクチック I\* 相と  
考えられる相が現われる<sup>16)</sup>。また、DOBA-1-MBC のスメクチック C\* 相は過冷  
却状態で出現する。

### § 2. 2. 2 セルの作成

I TO (In-Sn Oxide) をコートしたガラス(ネサガラス)に、塩酸を用いてパターン  
をエッチングして透明電極とした。この電極を PET (Polyethylenetelephthalate)  
をスペーサーとして用いて適当な電極間隔を保つように対向させ張り合わせて、測定  
用のセルとした。電極面はアセトン及びエタノールを用いて超音波洗浄を注意深く施  
し、ホモジニアス配向を得るために綿布を用いてラビング処理を施した<sup>17)</sup>。作成した  
測定用セル内に液晶材料を Isotropic 状態で毛細管現象を利用して封入した。出来上が  
ったサンプルセルは銅製の加熱バスまたはホットステージ(メトラー、FP-82)に入れ  
て偏光顕微鏡にセットした。Isotropic 状態からスメクチック A 相へは、大面積のモノ  
ドメインを得る為に 10 °C/hour 程度の割合で徐冷した。

### § 2. 2. 3 自発分極の測定<sup>18)</sup>

強誘電体の自発分極を測定する方法には焦電性を利用する方法<sup>19)-21)</sup>、D-Eヒステリシスを利用する方法<sup>3)-5)22)23)</sup>、反転電流を観測する方法<sup>24)25)</sup>、圧電性を利用する方法<sup>26)</sup>、誘電率のDCバイアス依存性から求める方法<sup>27)</sup>等があるが、本実験では、簡単で直接的な ①ソーヤ・トーヤ法<sup>22)</sup> (ペピンスキー・ブリッジ法<sup>23)</sup>)、及び高分子強誘電体<sup>28)</sup>において用いられた ②三角波法<sup>6)29)</sup>のいずれかを用いた。

#### 1. ペピンスキー・ブリッジ法<sup>23)</sup>

図2-2 (a) にソーヤ・トーヤ法<sup>22)</sup> の測定回路図を示す。C<sub>0</sub>は既知固定容量である。C<sub>0</sub>をC<sub>x</sub>より十分に大きく選ぶことによりVは殆ど試料にかかり、それはCRTのx軸に加えられるため、CRTのx軸の振幅は試料内の電場Eに比例する。C<sub>x</sub>を流

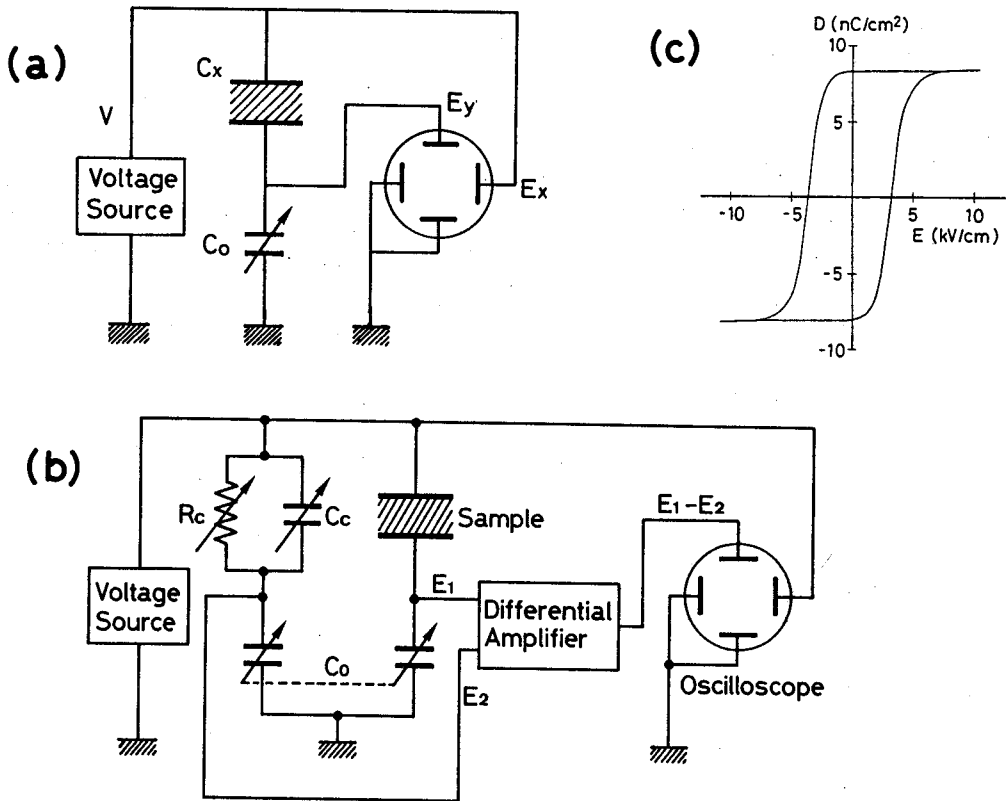


図2-2 (a)ソーヤ・トーヤ法、(b)ペピンスキー・ブリッジ法  
(c)その代表的波形



れた電流は $C_0$ に流れ込むため、 $C_x$ 上の電荷の変化は $C_0$ 上の電荷の変化に等しく、それは $C_0$ の電圧の変化の $C_0$ 倍である。従って、CRTのy軸は $C_x$ の電気変位 $D$ を表わすことになり、CRT上の図形は $D-E$ 曲線を表わし、 $P_s$ は、飽和部分を $E=0$ へ外挿した時の $D$ として得られる。そこで $E=0$ の時の外挿電圧を $V_0$ とすると、

$$P_s = C_0 \cdot V_0 / S \quad (2-1)$$

として自発分極が求められる。ここで $S$ は電極面積である。

ところが、実際の試料には、強誘電分極成分 $P$ の他に、空セルの容量による常誘電成分 $C_r$ 、イオン電流等の寄与による導電成分 $R_r$ が存在するため、 $C_0$ 上の電荷 $Q$ は、印加電圧 $V$ に対して、

$$Q = P + C_r V + \int V dt / R_r \quad (2-2)$$

となる。ここで、 $V = V_0 \sin \omega t$  とおくと、

$$Q = P + \frac{C_r}{\cos \phi} V_0 \sin(\omega t - \phi), \quad \tan \phi = \frac{1}{\omega R_r C_r} \quad (2-3)$$

となり、 $\phi$ だけの位相のずれが生じる。

そこで、この $\phi$ のずれを補償したのがペピンスキー・ブリッジである。図2-2(b)にその回路図を示す。ここで $R_c = R_r$ 、 $C_c = C_r$ となるように調整してやると左の $C_0$ には式2-2の第2項及び第3項の成分のみが現れ( $E_2$ )、それを差動アンプで $E_1$ から差し引くことによってCRTのy軸上には強誘電性成分のみが観測される。その代表的なヒステリシス曲線を図2-2(c)に示す。

## 2. 三角波法<sup>28) 29)</sup>

本来、分極反転による $P_s$ の測定では、ステップ状に印加電界を反転することになる。その際流れる電流 $I$ は、

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{dP}{dt} + C_r \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R_r} \quad (2-4)$$

となる。ところが、強誘電性液晶の場合は $P_s$ が小さく、イオン電流により $R_r$ が小さい為、 $I$ の中で分極電流成分 $I_p$ を分離することは困難であり、 $dV/dt$ が非線形となるため誤差が大きい。ところが三角波電圧を用いると $dV/dt$ の項が直線となり全電

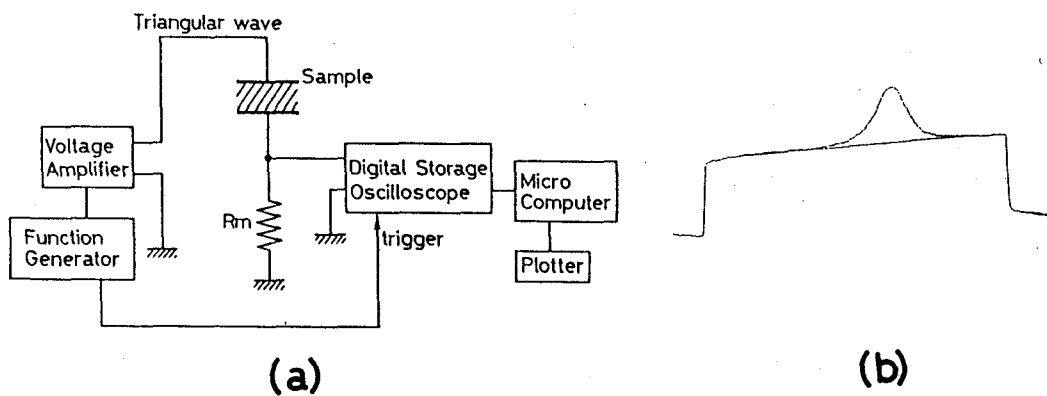


図 2-3 三角波法とその代表波形

流  $I$  から  $I_p$  を分離することが容易となる。その測定系を図 2-3 (a) に示す。試料を流れる電流  $I$  は標準抵抗  $R_m$  の両端に電圧降下  $V$  として現れ、

$$P_s = \frac{1}{2} \int \frac{V}{R_m} dt \quad (2-5)$$

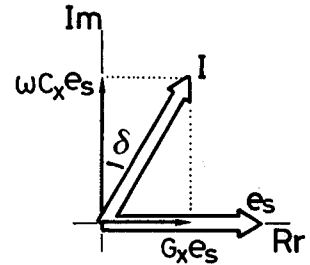
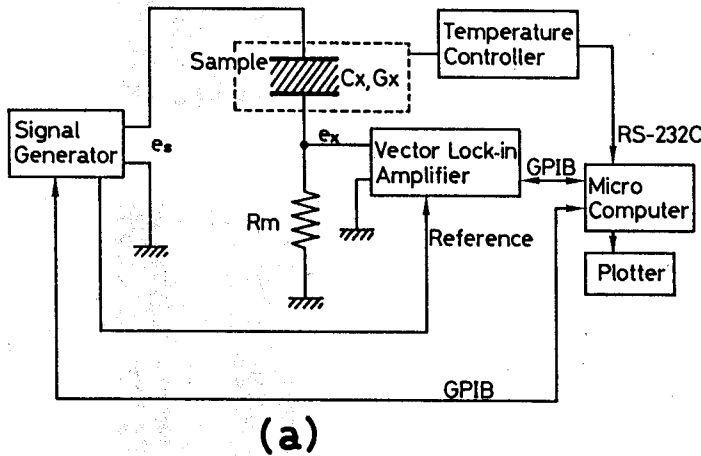
として求められる。そのときの代表的な波形を図 2-3 (b) に示す。この三角波法で求めた自発分極は前述のペピンスキー・ブリッジ法より求めた値とよく一致した。

### § 2. 2. 4 誘電率の測定

誘電率の測定には主に ①変成器ブリッジ (安藤電気、TR-10C)、②ベクトル・ロックインアンプ (PAR、5204)、③インピーダンス・アナライザ (YHP、4192A) を用いた。中でも②のベクトルロックインアンプを用いた方法<sup>3) 30)</sup>は、10 Hz から 10 kHz 程度までかなりの微小測定電圧 ( $> 1 \text{ mV}_{p-p}$ ) における測定が可能であり、マイクロコンピュータとの接続により自動計測を行なった。その測定系を図 2-4 (a) に示す。§ 2. 2. 3 でも述べたように、試料はキャパシタンス  $C_x$  とコンダクタンス  $G_x$  とからなる並列等価回路と見なせる。そこで、周波数  $\omega$  の電圧  $e_s$  を印加すると、 $C_x$  成分により図 2-4 (b) に示すように電流に位相進みが生じ、電流  $I$  は

$$I = (G_x + j \omega C_x) e_s \quad (2-6)$$

となり、標準抵抗  $R_m$  の両端には



(a)  
図2-4 ロックインアンプによる誘電率測定

$$e_x = R_m G_x e_s + j \omega R_m C_x e_s \quad (2-7)$$

が現われる。従って、これをベクトル・ロックインアンプを用いてベクトルの絶対値  $M_G$  (実効値) 及び位相  $\delta$  を測定してやれば  $C_x$  は

$$C_x = \frac{\sqrt{2} M_G \cos \delta}{\omega R_m e_s} \quad (2-8)$$

と求められる。但しこの場合、高周波域の測定では直列抵抗の寄与が大きくなり、本システムでは10 kHz程度まで測定可能である。

### § 2. 2. 5 ヘリカルピッチの測定

ホモニアス配向したセルを用いてヘリカルピッチ  $p$  を測定する方法には2通りある。第1は偏光顕微鏡下で観察されるヘリカルピッチに対応した縞模様の間隔を直接読みとる方法<sup>(2) (31) (32)</sup> 但し、この方法はピッチが小さいときには測定が困難である。第2の方法はレーザ光の回折を利用したものである<sup>(33) (35)</sup>。即ち、図2-5に示すようにヘリカルピッチを間隔  $p$  の回折格子と考え、波長  $\lambda$  の光を入射した時の  $\theta$  だけ離れたスクリーン上に出来た回折像の間隔を  $x$  とするとヘリカルピッチは、 $p = \lambda / x$  となる。この方法ではかなり小さなピッチまで測定が可能である。

本論文におけるヘリカルピッチは、すべて後者のレーザ回折により求めた。この時、光源としてはHe-Neレーザを用い、測定セルは壁面からの影響を避ける為に  $350 \mu\text{m}$

程度の厚いものを使用した<sup>34)</sup>。

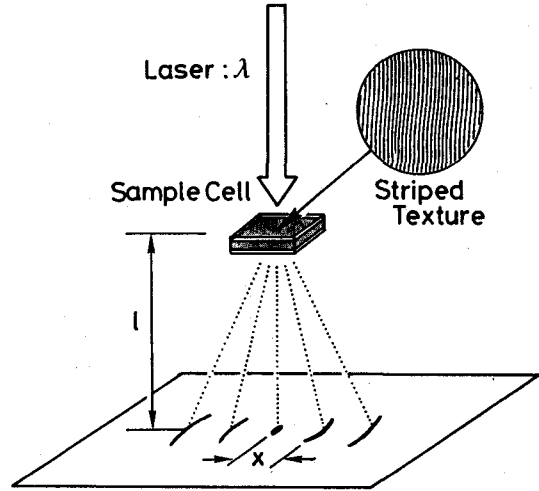


図2-5 ヘリカルピッチのレーザによる測定

## § 2. 3 結果及び検討

### § 2. 3. 1 自発分極

水酸基(OH)が結合している炭素原子に2個のアルキル基が結合したアルコールを2級アルコールという。この2級アルコールをもとにしてカイラル部を作るとカイラル部分とカルボニル基が隣接した液晶が合成される。この2級アルコールが2-butanolのときがDOBA-1-MPCであり、2-pentanolのときがDOBA-1-MBCである。

図2-6はDOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC、TDOBA-1-MPCの自発分極Psの温度依存性である。DOBA-1-MBCの自発分極は $4.2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ <sup>14)15)</sup>とDOBAMBC<sup>3)-6)</sup>に比べてほぼ1桁大きな値となっ

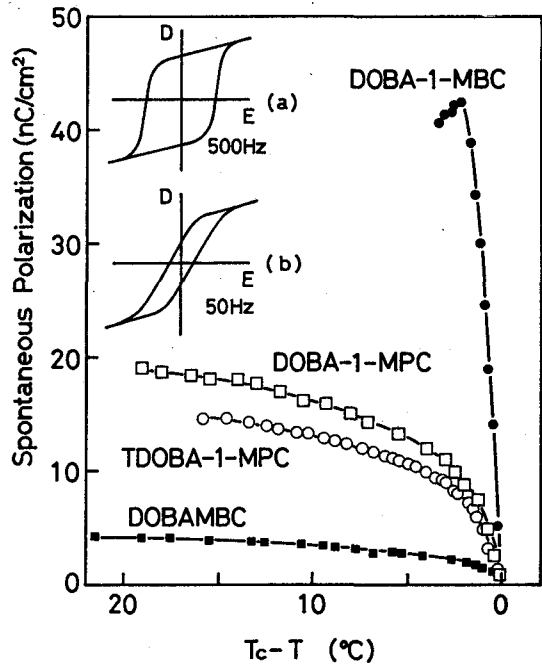


図2-6 自発分極の温度依存性

た。これは予想通りカイラル部分と双極子部分とを接近させたことにより分子内部の振動や回転が低減された為であると考えられる。これまでもダイポールをカイラル部分に直接結合させたDOBACPCで $1.2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ という値が報告されているが<sup>10)11)</sup>、期待されたほどの大きなPsが観測されていない。これは先にも述べたように、カルボニル基の双極子モーメントとC-C1とが相殺して小さく抑えられた可能性がある。これを考えると、ダイポール部分とカイラル部分との距離を縮めるといった単純な発想が非常に大きな効果をもたらしたことが理解できる。そして、この考え方はPsの大きな強誘電性液晶を合成するにあたって今後の大きな分子設計の指針となるであろう。

DOBA-1-MPCもDOBA-1-MBC同様大きなPsを示しているが、DOBA-1-MBCに比べると若干小さい。DOBA-1-MBCとDOBA-1-MPCとを比べるとカイラル部についた側鎖（アルキル基）の長さがDOBA-1-MBCの方が長くなっている。この為、分子の長軸回りの回転に対する抑制力がDOBA-1-MBCの方が大きくなり、大きなPsを示したものと考えられる。

### § 2. 3. 2 誘電率

図2-7、図2-8にDOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC、TDOBA-1-MPCの誘電率の温度依存性を示す。DOBA-1-MBCでは $S_{mC}^*$ 相の低温部が準安定状態になっており、過冷却状態で出現するため、不安定であり、本来であればさらに低温域でより大きな誘電率を示すものと推測される。また、カイラル部に結合した側鎖を $C_4H_9$ としたDOBA-1-MPCでは $S_{mC}^*$ 相全体が非常に不安定な準安定状態でのみ出現する。即ち、カイ

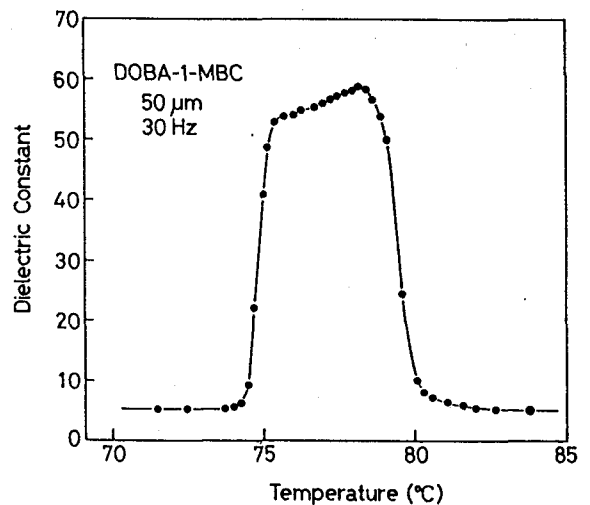


図2-7 DOBA-1-MBCの誘電率の温度依存性

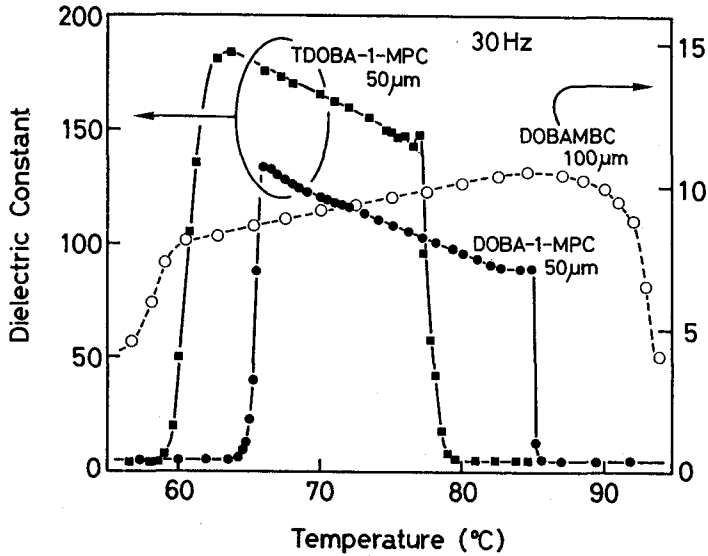


図2-8 DOBA-1-MPC系及びDOBAMBCの誘電率の温度依存性

ラル部の側鎖が長くなると $S_{mC}^*$ 相の安定度が減少するものと考えられる。

図2-7、8を見ると分かるように、どれもDOBAMBCに比べて大きな誘電率を示している。これはこれらの大きな $P_s$ に対応しているといえるが、 $P_s$ の小さなTDOBA-1-MPCの方がDOBA-1-MPCよりも誘電率が大きくなっており、関係が逆転している。即ち、単純に $P_s$ が大きいものが誘電率が大きいとは言えないことになる。

もう一点、図2-8で注目すべきことはDOBA-1-MPC、TDOBA-1-MPCの温度依存性の形である。即ち、第1章で述べたようにDOBAMBCの誘電率の温度依存性の形は $S_{mA}$ 相から $S_{mC}^*$ 相へと温度を下げた場合相転移後、急激に上昇し、いったんピークを示した後単調に減少している<sup>5) 33) 36) 37)</sup>。ところが、DOBA-1-MPC等では温度の降下と共に $S_{mC}^*$ 相内で単調に、かつ直線的に上昇して下の相に相転移している。この形の違いは§2.3.4で詳しく検討する。

図2-9は誘電率の周波数分散を示したものである。DOBAMBCの分散周波数が200Hz程度<sup>5) 27) 36) 38) 39)</sup>であるのに対してDOBA-1-MBCでは約8kHzと2桁近くも高い値となっている。このことはD-Eヒステリシスの形にも現われてい

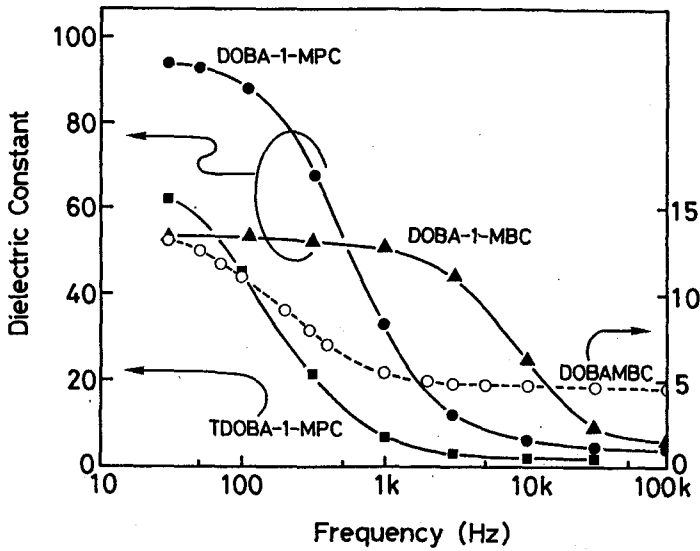


図 2-9 誘電率の周波数分散

る。固体強誘電体のD-Eヒステリシスはドメイン壁の移動を妨げる力が原因となっている<sup>2)</sup>。ところが、強誘電性液晶は流動体であるためその力が弱く周波数が低い場合、残留分極が小さくなる。確かに、誘電率のDCバイアスのヒステリシスから算出されたD-Eヒステリシスでは残留分極は極めて小さな値となっている<sup>27)</sup>。しかし、DOBAMBC等では50Hzの電界には分極の戻りが追従せず図2-6の挿入図(a)にあるように矩形となる。ところが、DOBA-1-MBCでは500Hzで矩形のヒステリシスが観測されるが、50Hzにおいては電界が小さくなってゼロに向かうと分極もそれに追従して小さくなり残留分極が小さな値として評価される(図2-6(b))。これは電界によって解かれたヘリカルがもとのヘリカル構造に戻る時間、つまりヘリカル構造の方位角方向の運動(Goldstone mode)の緩和時間が電界の周期よりも短いためであると考えられ、図2-9で分散周波数が高いことに対応する。また、DOBA-1-MPCもDOBAMBCよりも高い周波数である。ところがTDOBA-1-MPCの分散周波数はDOBAMBCと同程度である。

このようにカイラル部分に結合したアルキル鎖や、末端のアルコキシ鎖の長さのほんの僅かな違いが大きく誘電率の分散周波数に影響を与える。

### § 2. 3. 3 DOBA-1-MPCの光学異性体の混合効果

不斉炭素を持つ分子にはその絶対配置の違いにより (R) 体、(S) 体の光学異性体が存在する。強誘電性液晶は光学活性であることからヘリカル構造をとっているわけであるが、この (R) 体、(S) 体を混合することによりヘリカルピッチは増大し<sup>40)</sup>、Psの大きさが同じである場合Psの値は減少し、混合比が50%の時、即ちラセミ体の時、Psは消失する。これ迄述べてきたDOBA-1-MPCは (R) 体であるが<sup>16)</sup>、ここでは、これに (S) 体を混合した場合の誘電的光学的特性を調べた。

図2-10は (R)-DOBA-1-MPCにその (S) 体を混合した場合のPsの変化の様子を示したものである。確かに、(S) 体の混合によりPsが低下しているのがわかる。これは同一化合物で不斉炭素の絶対配置が異なることにより、Psの絶対値は同じであるにも関わらずPsの向きが逆であること<sup>41)</sup>からお互いのPsが相殺して小さく抑えられることによる。また、絶対配置の違いはPsの極性だけではなく、ヘリカルの巻き方、即ち右巻か左巻かにも表れる<sup>42)</sup>。その結果 (R) 体、(S) 体の混合によりヘリカルピッチは増大する。同図にその様子も示すように、(S) 体50%でヘリカルピッチが発散し、S<sub>m</sub>C相と成っているのがわかる。

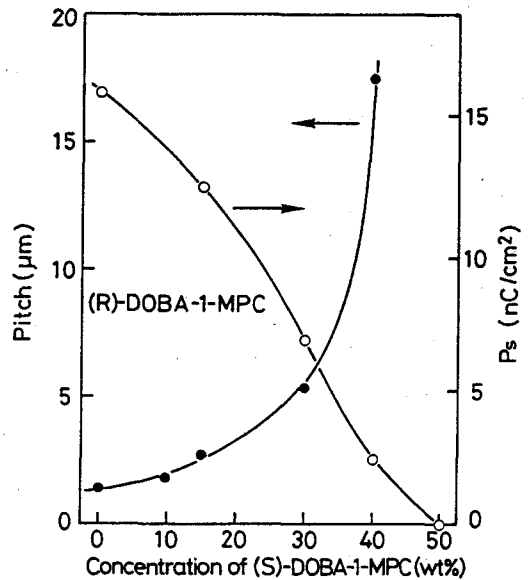


図2-10 自発分極及びヘリカルピッチの光学異性体混合効果

次に、誘電率の温度依存性に及ぼす (S) 体混合効果を示したのが図2-11である。(S) 体の混合によるPsの低下にともなって誘電率が減少しているのがわかる。更に、注目すべき点は (R) 体100%で見られた特異な形、即ち温度の降下と共に直線的に誘電率が上昇する形は、(S) 体の混合により丸みを帯びて低温部における上昇が



抑えられたような形となっている。

誘電率の周波数分散は図 2-1 2 に示すようにその分散周波数が (S) 体の混合に伴って急激に低下している。これは第 1 章の式 (1-2 4) から分散周波数  $f$  が

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{Kq_c^2}{2\pi\eta} \quad (2-9)$$

で表わされることから<sup>36)</sup>、(S) 体の混合によりヘリカルピッチ  $p$  が増大し、波数  $q_c$  ( $=2\pi/p$ ) が減少することから  $f$  が低下するとして理解できる。また、ヘリカルピッチの増大により弾性定数  $K$  が低下している可能性もある。

また、(S) 体の混合により分散周波数の温度依存性も小さくなっている。

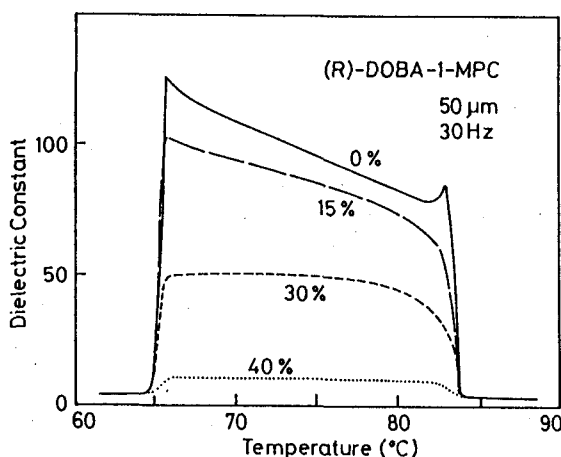


図 2-1 1 DOBA-1-MPC の誘電率の  
光学異性体混合効果

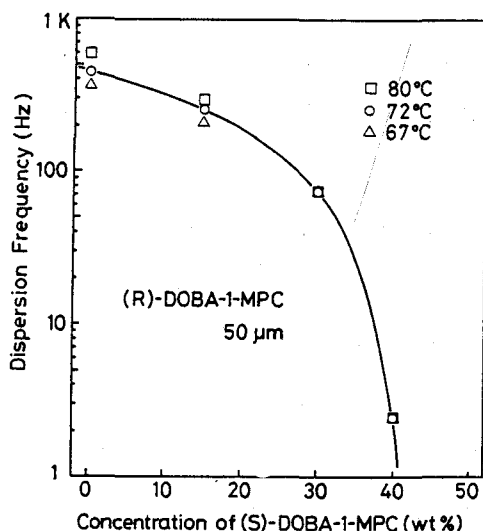


図 2-1 2 DOBA-1-MPC の誘電率の分散  
周波数の光学異性体混合効果

### § 2. 3. 4 DOBA-1-MPC の誘電異常

先にも述べたように DOBA-1-MPC 系の強誘電性液晶の誘電率の温度依存性は DOBAMBC 等の従来の強誘電性液晶のそれとは大きく異なり、温度の降下と共に直線的に誘電率が増大する。本節ではこの異常現象について詳しく調べた。

図 2-1 3 は誘電率の温度依存性に及ぼすセル厚効果を示したものである。これ迄の測定は主に 50 μm セルを用いて行ってきたが、セル厚が薄い場合は  $T_c$  から数°C 下

がったTaまでは誘電率は増加するがそれより低温域では減少し始める。また、セル厚を厚くした場合は低温領域での誘電率の上昇が抑えられ、250  $\mu\text{m}$ セルではDOBA-MBC等に類似してくる。このように誘電率に異常がみられるのはセル厚が20  $\mu\text{m}$ か

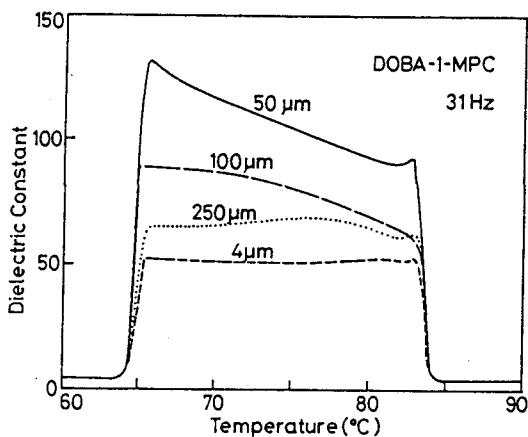


図 2 - 1 3 DOBA-1-MPCの誘電率のセル厚依存性

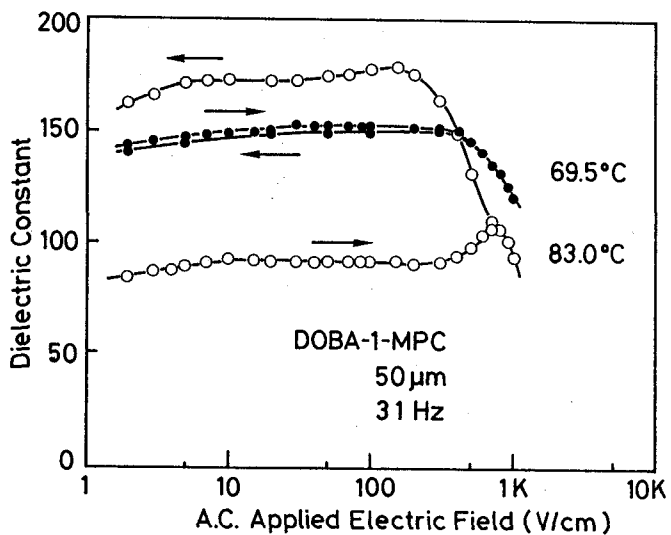


図 2 - 1 4 DOBA-1-MPCの誘電率の測定電界依存性

ら数十 $\mu\text{m}$ の範囲においてであり、約50 $\mu\text{m}$ あたりを境にして様相が大きく異なってくる。

図2-14はDOBA-1-MPCの誘電率の測定電界依存性である。初め低い測定電界で測定し、徐々に測定電界強度を増加していき、ヘリカル構造が完全に乱されるような電界に達した後、再び電界を減少した場合の誘電率の変化を示したものである。相転移温度近傍の83 $^{\circ}\text{C}$ では、測定電界の増加に伴って500V/cmあたりから誘電率が増大し一旦ピークを示した後、再び減少する。電界を下げた場合には基に戻らず高い誘電率を維持している。これに対して、低温域の69.5 $^{\circ}\text{C}$ では増加時も減少時も相違は現れない。その結果、初めは図2-8の結果に対応して高温域で誘電率が高かったのに対して、一旦、高い測定電界を印加した場合にはその関係は逆転して従来の強誘電性液晶の挙動に一致する。

この結果は分子を擾乱させるような比較的高い測定電界での誘電率の温度依存性の測定では、高温域の誘電率の抑制された部分が上昇して従来の強誘電性液晶と同様の挙動を示すことを示唆している。図2-15は高い測定電界での誘電率の温度依存性を示したものである。図2-14から予想されるように高い測定電界では高温部の誘電率が持ち上がった形となり従来の強誘電性液晶の挙動と類似している。

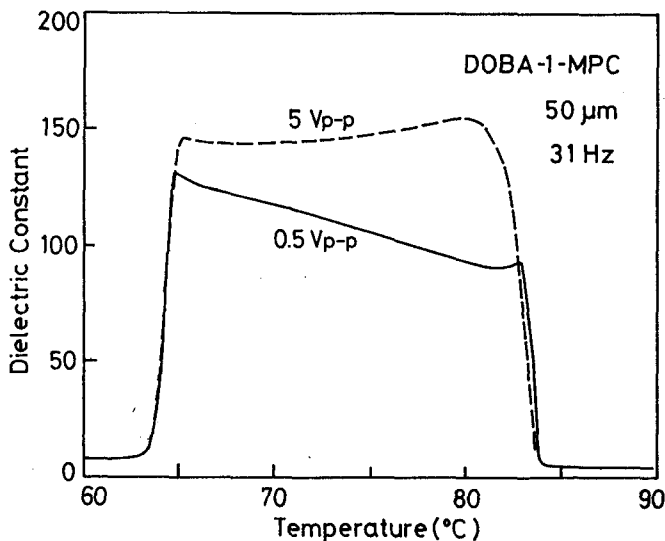


図2-15 DOBA-1-MPCの誘電率の温度依存性の測定電界効果

これらのDOBA-1-MPCの誘電率の異常現象について2つの検討を試みた。まず第1は、壁面の効果によりGoldstone modeの寄与が抑制されて、誘電率が高温部で小さく抑えられているとするものである。第1章でも述べたように強誘電性液晶の誘電率に主に寄与するものとして、ヘリカル構造の方位角方向のゆらぎに対応するGoldstone modeがあるが、高周波での測定やDCバイアス印加状態下では、ヘリカル構造が測定電界に追従しなかったりヘリカル構造が解かれていたりしてその寄与は抑えられる。同様に、セル界面からの相互作用によってもヘリカル構造は解かれGoldstone modeは抑えられる。したがって、液晶分子とセル界面との相互作用が強い場合には比較的厚いセルでもヘリカル構造は解かれる。ところが、温度の降下に伴ってヘリカル構造を巻こうとする力が増加して次第にGoldstone modeの寄与が増大し誘電率が増加するものと考えられる。この考えは第3章で述べる3M2CPOOBの場合とよく類似している。しかしながら、説明できない点は、高温域でも縞模様は鮮明に観測され、更に、3M2CPOOBでは誘電率が温度ヒステリシスを描くのに対してDOBA-1-MPCの場合は極めて再現性よく降温時と昇温時の誘電率は一致することである。また、温度の効果と共に、徐々に誘電率が増大している点も3M2CPOOBとは異なる。

次に、第2の可能性はDOBAMBCで観測されたような誘電率の温度依存性のピークのセル厚効果との関連である。以前、Yoshino等はDOBAMBCで、セル厚を十分厚い状態から徐々に薄くした場合に、誘電率のピーク温度が低温側にシフトし、更に薄くしていくと再び高温側にシフトする現象を観測し、誘電率の分散周波数のセル厚依存性から説明している<sup>43)</sup>。この場合の境界セル厚は10  $\mu\text{m}$ 程度であった。

これと比較して、DOBA-1-MPCの場合には、この境界セル厚が数十 $\mu\text{m}$ でありこれより厚くした場合は誘電率のピークが高温側にシフトし、逆に薄くした場合も高温側にシフトしていくものと考えられるかも知れない。しかしながら、4  $\mu\text{m}$ でのピークはピークと言うよりも急激に変化しているように見られ、更に、このような誘電率の分散周波数からのアプローチはDOBA-1-MPCの分散周波数がDOBAMBCに比べて比較的高いことに基づくが、分散周波数の低いTDOBA-1-MPCでも同様の誘電異常が観測されることから、特に高い分散周波数に関係するものではないで

あろう。また、第3章で述べる図3-4の3M2CPHpOBの様に自発分極並びに誘電率が大きく、かつ誘電率の分散周波数が極めて高い材料でも従来の誘電率の温度依存性を示すものもあり、説明できない。

以上、2つの解釈を試みたが、いずれも実験結果と矛盾する点を含み十分な説明は現時点ではできない。但し、この誘電異常がDOBA-1-MPCにのみ起こる特異なものではなく、第3章の図3-7に示したように3M2CBOOBにおいても観測されることから、ある条件下で起こり得る一般性を持った現象であることは確かである。また、特に、この現象が安定して起こり、温度に関して直線的に変化し、その傾きが材料やセル厚により大きくは変化しない点がいへん興味深い。

#### § 2. 4 結 言

本章で述べたDOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC系強誘電性液晶の誘電的特性に関して得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) DOBAMBCに比べカイラル部とダイポール部との距離を縮めることによりDOBA-1-MBCで $4.2 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2$ 、DOBA-1-MPCで $2.0 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2$ 、TDOBA-1-MPCで $1.5 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2$ と大きな自発分極が観測され、カイラル部とダイポール部との距離を縮めることによりそれらの間の相対的な内部運動が抑えられたものと考えられる。
- (2) DOBA-1-MBCとDOBA-1-MPCとの比較によりカイラル部に結合したアルキル基の長さが自発分極の大きさに影響を与えることが判明した。
- (3) 大きな自発分極に対応して誘電率も大きな値が観測された。但し、DOBA-1-MPCとTDOBA-1-MPCとの関係のように必ずしも自発分極の大きな強誘電性液晶の誘電率が大きいとは結論できない。
- (4) DOBA-1-MPC系の誘電率の温度依存性の形は、DOBAMBC等の従来の現象論により説明された形とは異なり、相転移後、温度の降下と共に直線的に増加する。
- (5) DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPCの分散周波数はそれぞれ約8 kHz

z、600HzとDOBAMBCに比べてかなり高いのに対して、TDOBA-1-MPCは160Hzと低く、誘電率の分散周波数は僅かな分子構造の違いに左右される。

- (6) (R)-DOBA-1-MPCに光学異性体である(S)体を混合することによりヘリカルピッチは増大し自発分極は減少する。更に、誘電率の分散周波数は低下し、ヘリカルピッチの増大によるものと考えられる。
- (7) DOBA-1-MPCの誘電率の温度依存性における異常現象はセル厚依存性を示し、更に、測定電界を増大することにより異常は抑えられる。

## 参 考 文 献

- 1) R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelecki and P.Keller: J.de Phys.(Paris) 36 (1975) L-69.
- 2) 三井利夫、達崎達、中村英二:「強誘電体」(槇書店、1969)
- 3) K.Yoshino, T.Uemoto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 16 (1977) 571.
- 4) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and N.I.Chernova: JETP Lett. 25 (1977) 70.
- 5) J.Hoffmann, W.Kuczynski and J.Malecki: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 44 (1978) 287.
- 6) S.Dumrongrattana, C.C.Huang, G.Nounesis, S.C.Lien and J.M.Viner: Phys.Rev. 34 (1986) 5010.
- 7) R.B.Meyer: Mol.Cryst.Liq.Cryst 40 (1977) 33.
- 8) 上本勉: 強誘電性液晶の電氣的光学的性質に関する研究(学位論文) 1981.
- 9) P.Keller, S.Juge, L.Liebert and L.Strzelecki: C.R.Acad.Sci.(Paris) 282-C (1976)639.
- 10) 吉野、岩崎、上本、柳田、岡原: 応用物理 49 (1980) 876.
- 11) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto, Y.Inuishi, S.Yanagida and M.Okahara: Jpn.J.Appl.Phys. 19 (1980) 1439.
- 12) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 67 (1981) 137.
- 13) J.Wahl and S.C.Jain: Ferroelectrics 59 (1984) 161.
- 14) K.Yoshino, M.Ozaki, T.Sakurai, M.Honma and K.Sakamoto: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L175.
- 15) T.Sakurai, K.Sakamoto, M.Honma, K.Yoshino and M.Ozaki: Ferroelectrics 58 (1984) 21.
- 16) T.Sakurai, N.Mikami and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985)suppl.24-3, 56.
- 17) J.A.Castellano: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 94 (1983) 33.
- 18) 沢田:「電気測定」
- 19) L.J.Yu, H.Lee, C.S.Bak and M.M.Labes: Phys.Rev.Lett. 36 (1976) 388.
- 20) L.M.Blinov, L.A.Beresnev, N.M.Shtykov and Z.M.Elashvili: J.de Phys. 40 (1979) C3-269.
- 21) L.A.Beresnev and L.M.Blinov: Ferroelectrics 33 (1981) 129.
- 22) C.B.Sawyer and C.H.Tower: Phys.Rev. 35 (1930) 269.

- 23) H.Diamant, K.Drenck and R.Pepinsky: Rev.Sci.Instrum. 28 (1957) 30.
- 24) C.F.Pulvari and W.Kuebler: J.Appl.Phys. 29 (1958) 1315.
- 25) Ph.Martinot-Lagarde: J.de Phys.(Paris) 38 (1977) L-17.
- 26) P.Pieranski, E.Guyon and P.Keller: J.de Phys.(Paris) 36 (1975) 1005.
- 27) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) 1261.
- 28) T.Furukawa, M.Date and E.Fukada: J.Appl.Phys. 51 (1980) 1135.
- 29) K.Miyasato, S.Abe, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 22 (1983) L661.
- 30) D.Meyerhofer: J.Appl.Phys. 46 (1975) 5084.
- 31) Ph.Martinot-Lagarde: J.de Phys.(Paris) 37 (1976) C3-129.
- 32) K.Kondo, F.Kobayashi, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 19 (1980) 2293.
- 33) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and S.A.Taraskin: Ferroelectrics 20 (1978) 189.
- 34) K.Kondo, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 21 (1982) 224.
- 35) I.Musevic, B.Zeks, R.Blinc, L.Jansen, A.Seppen and P.Wyder: Ferroelectrics 58 (1984) 71.
- 36) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin and B.A.Strukov: Sov.Phys.JETP 47 (1978) 912.
- 37) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Agawa and Y.Shigeno: Ferroelectrics 58 (1984) 283.
- 38) A.Levstik, B.Zeks, I.Levstik, R.Blinc and C.Filipic: J.de Phys.(Paris) 40 (1979) C3-303.
- 39) L.Benguigui: J.de Phys.(Paris) 43 (1982) 915.
- 40) K.Yoshino, T.Uemoto, Y.Iwasaki, S.Yanagida and Y.Inuishi: J.Phys.Soc.Jpn. 49 (1980) suppl.B, 116.
- 41) J.W.Goodby, E.Chin, T.M.Leslie, J.M.Geary and J.S.Patel: J.Am.Chem.Soc. 108 (1986) 4729.
- 42) G.W.Gray and D.G.McDonnell: Mol.Cryst.Liq.Cryst.Lett. 34 (1977) 211.



## 第3章 大きな自発分極を持つ強誘電性液晶の誘電的特性

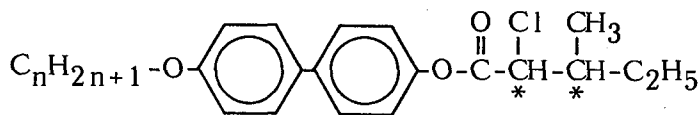
### § 3. 1 緒言

光学素子への応用、特にSSFLC<sup>1)</sup>への応用を考えた場合<sup>2)</sup>、強誘電性液晶材料を開発する上で特に望まれる特性は、①自発分極 $P_s$ が大きいこと、②粘度 $\eta$ が小さいこと、③ヘリカルピッチ $p$ が長いこと、④チルト角 $\theta$ が適当(即ち、SSFLCでは $\theta = 22.5^\circ$  GHでは $\theta = 45^\circ$ )であること、⑤熱・光・化学的に安定であり広い温度範囲で $S_m C^*$ 相を示すこと<sup>3) 4)</sup>等が挙げられ、①、②は応答速度、③は双安定性、④はコントラストを決定する重要な要因である。中でも自発分極が大きいことは必要条件であり、実際の応用においてはピッチの増大や温度範囲の拡大などの目的で混合液晶を使用する<sup>5)</sup>ことから、もとなる材料の自発分極が十分に大きいことが重要である。

また、応用面ばかりでなく基礎研究の面からも自発分極の大きな強誘電性液晶は大いに興味を持たれている。もともと、強誘電性液晶は自発分極が小さいことから間接型強誘電体と考えられ、ダイポールは2次的なものと考えられてきた<sup>6)</sup>。しかしながら、固体並の自発分極を示す材料が出現すれば双極子相互作用に基づいた、これ迄には見いだされなかった様な現象が観測される可能性もあり、非常に興味深い。

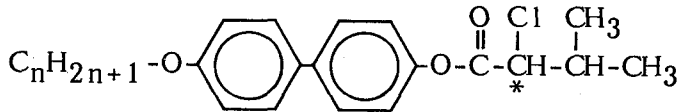
こうした応用面並びに基礎的な面からの要望が強まる中、前章でも述べたようなダイポールとカイラル部分との距離の短縮<sup>7) 8)</sup>を初めとして、ダイポール・モーメントの大きな部位の導入<sup>9) - 11)</sup>などの指針を基に分子設計が進み、数多くの自発分極の大きな強誘電性液晶が合成されてきた<sup>12) - 14)</sup>。

そこで本章では、これまでに報告された強誘電性液晶の中で最大の自発分極を示す $3M2CPOOB$ <sup>14)</sup>を用いてその特異な誘電特性を測定した<sup>15) 16)</sup>。



(2S,3S)-3-methyl-2-chloropentanoic acid  
4',4''-alkoxybiphenyl ester

n=7:3M2CPHpOB, n=8:3M2CPOOB,  
n=9:3M2CPNOB, n=10:3M2CPDOB



(S)-3-methyl-2-chlorobutanoic acid  
4',4''-alkoxybiphenyl ester

n=10:3M2CBDOB

図3-1 3M2CPAOb系及び3M2CB00Bの分子構造と名称

### § 3. 2 試料及び実験方法

図3-1に3M2CPOOBとその同族液晶の分子構造と名称を示す<sup>15)</sup>。どれも比較的低温域で強誘電性を示す。3M2CPOOBではSmC\*相より低い温度域に、さらにオーダーの高いスメクチック相が観測されたが、現段階ではその相の同定はなされていない。従ってここではSm\*相と呼ぶこととする。測定セル及び自発分極、誘電率、ヘリカルピッチ等の測定方法は前章で述べた通りである。

### § 3. 3 結果及び検討

#### § 3. 3. 1 自発分極

図3-2にSmC\*相における自発分極Psの温度依存性を示す。どれも非常に大きなPsを示しており、特に3M2CPOOBでは図3-3に示すように、35°CでSmC\*相からさらに下のSm\*相に相転移して、300nC/cmにも及ぶ値を示している。このPsの値はこれ迄に報告されている強誘電性液晶の中で最大のものである。このPsから個々の液晶分子1個当りのダイポール・モーメントを計算してみると、比重を1g/cm<sup>3</sup>として<sup>17)</sup> 0.4Dとなる。これはC-Cl、C=Oのダイポール・モーメントがそれぞれ1.46D、2.3Dであり<sup>18)</sup>、DOBAMBCのそれが0.007Dであること

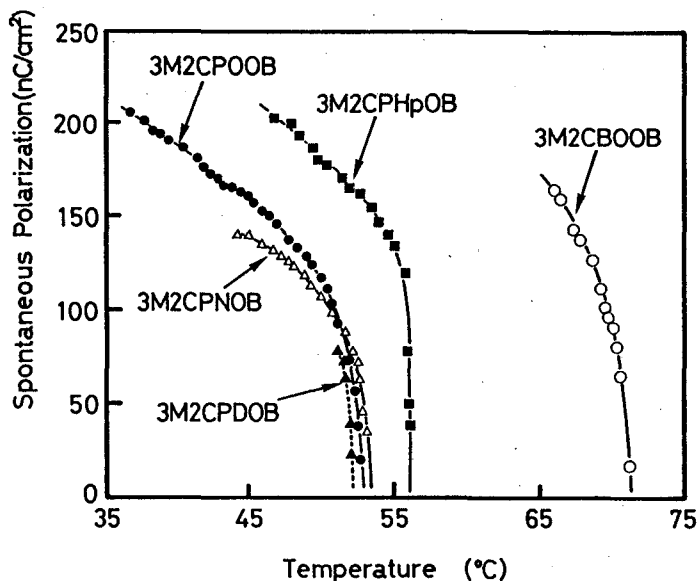


図3-2 3M2CPA0B系及び3M2CBO0Bの自発分極の温度依存性

を考えると、分子内の内部回転や振動及び分子自身の回転がかなり抑えられているといえる。

$P_s$ の温度依存性は  $P_s \propto (T_c - T)^\beta$  (但し  $T_c$ : キューリー温度) の関係を示しているが、3M2CPOOBの臨界係数  $\beta$  の値はおよそ0.37である。これはDOBAMB C等でこれまでに報告されている値0.38<sup>19)</sup>-21) とほぼ同じである。この場合も第1章での現象論から得られた  $\beta = 0.5$ <sup>6)</sup>22) とは一致していない。やはり、この様な

自発分極の大きな強誘電性液晶についても現象論に修正が必要であるか、または、現象論には無理があり分子論による考察を待つ必要があるかも知れない。

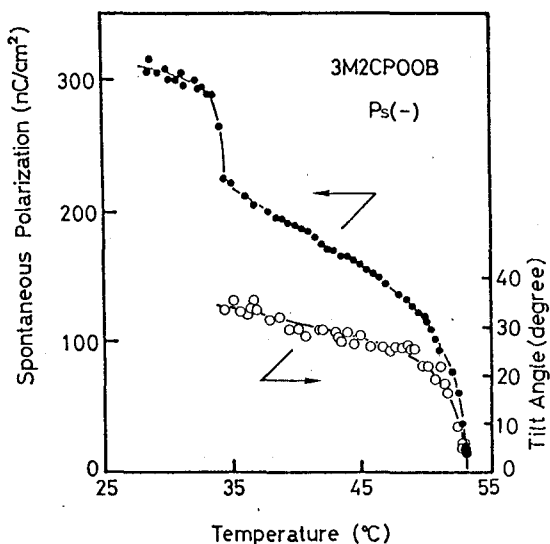


図3-3 3M2CPOOBの自発分極及びチルト角の温度依存性

### § 3. 3. 2 セル厚効果による誘電異常

図3-4から図3-7に3M2CP AOB系及び3M2CBOOBの強誘電性液晶の誘電率の温度依存性を示す。すべてのデータは降温時にロックインアンプを用いて測定したものである。どれも前述の大きな $P_s$ に対応して固体強誘電体<sup>23)</sup>と同じように数千という大きな値を示している。

図3-4に示した3M2CPHpOBはDOBAMBCと類似した形<sup>17) 24) 25)</sup>を示している。即ち、SmA相から徐々に温度を下げていくと相転移前駆現象<sup>26)</sup>としてSoftmodeの寄与により誘電率が徐々に増加する。そして $T_c$ に達するとGoldstone modeの寄与により<sup>27)</sup>誘電率が急激に増加し、一旦ピークを示した後、再び徐々に減少していく。

ところが他の材料では異なった形をしている。特に3M2CPOOBではその異常が顕著であり、図3-6

から分かるように、強誘電相は3つの領域に分けることができる。即ち、SmA相からキューリー点 $T_c$ でSmC\*相に相転移して誘電率が急激に上昇し小さなピークを示した後、 $\epsilon_r = 1500$ 程度のほぼ一定値に落ちつく(領域(I))。更に温度を下げていくと、温度 $T_s$ で再び誘電率が上昇し最大値を示した後、 $T_{c2}$ まで大きな誘電率を維持する(領域(II))。そして、 $T_{c2}$ で急激な減少が起こり数十程度の小さな値を示し(領域(III))、最後に急峻なピークを示して $T_{c3}$ にて固相となる。 $T_s$ では、 $P_s$ 、 $P_i$

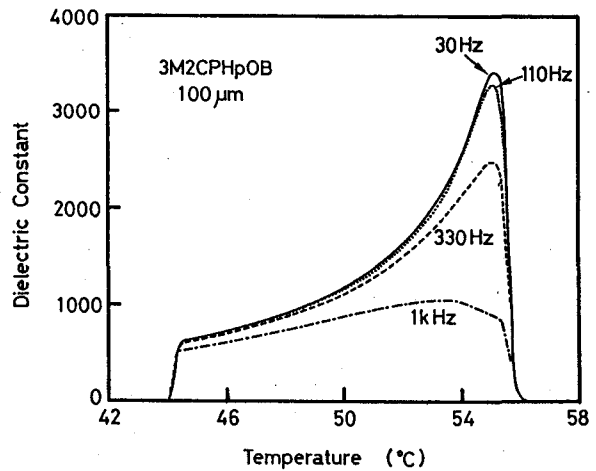


図3-4 3M2CPHpOBの誘電率の温度依存性

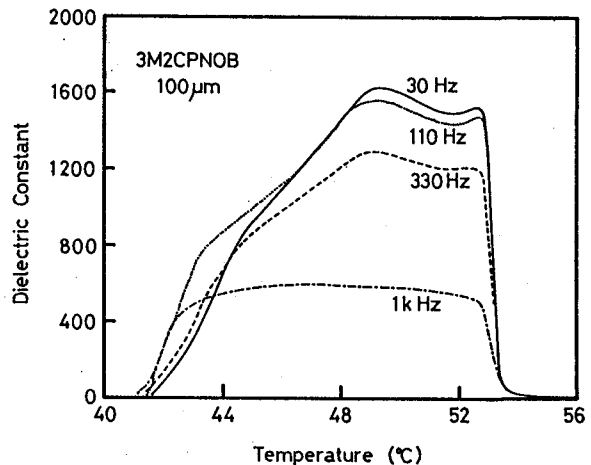


図3-5 3M2CPNOBの誘電率の温度依存性

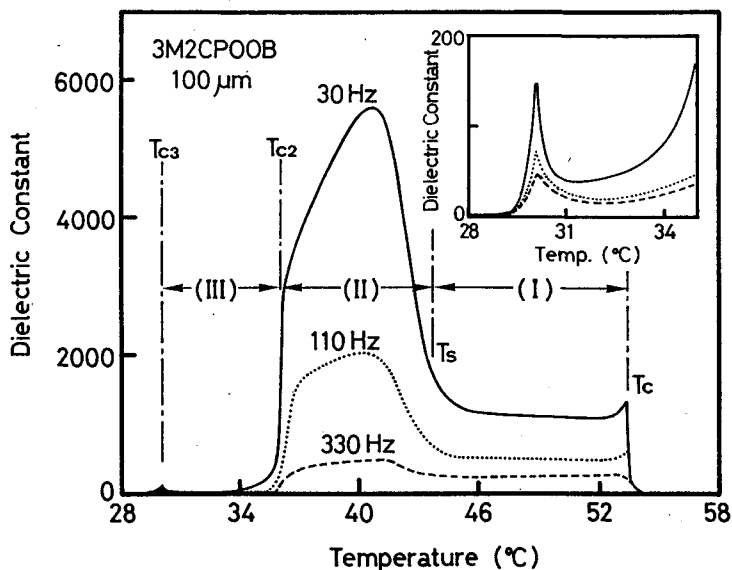


図3-6 3M2CPOOBの誘電率の温度依存性

ッチの測定、並びにDSC等の熱分析によっても相転移は観測されていないが、 $T_{c2}$ では明かに相転移が観測され領域(III)は $S_m C^*$ 相よりもオーダーの高い $S_m^*$ 相である。このような相では粘度の急激な上昇にともなって誘電率が小さく見積られる。こうした小さな誘電率はDOBAMBCやHOBACPCの $S_m I^*$ 相においても観測されている<sup>21)28)</sup>。

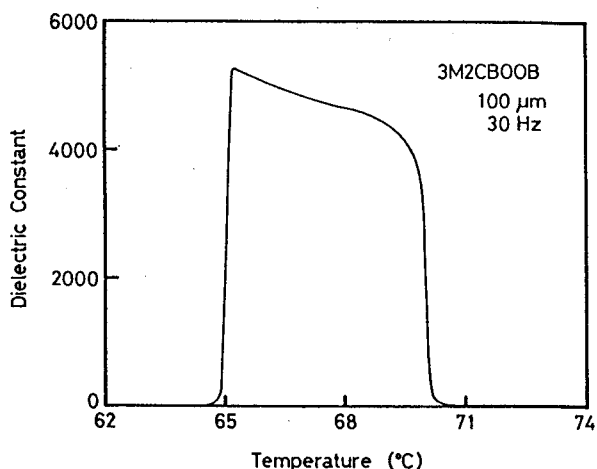


図3-7 3M2CB00Bの誘電率の温度依存性

厚いセルに詰めてホモジニアスに配向した強誘電性液晶を偏光顕微鏡下で観察すると、一般に、ヘリカル構造の周期性にともなう縞模様 (disclination line) が観測される<sup>29)-32)</sup>。ところが、3M2CPOOBの領域(I)では縞模様が殆ど観測されない。しかしながら、温度を下げていくと、 $T_s$ 以下の領域(II)において縞模様が観測されるようになり、これと同時に誘電率が

上昇する。即ち、領域(I)で解けていたヘリカル構造が、温度の降下に伴って領域(II)で形成されるようになったと考えられる。

そこで一旦ヘリカル構造が形成された状態で再び温度を上げてみたのが図3-8である。まず、Isotropic相から $S_{mA}$ 相、 $S_{mC}^*$ 相へと温度を下げていき、領域(III)まで温度を下げた。この場合、先にも述べたように領域(I)では誘電率が小さく抑えられ、 $T_s$ 以下(領域(II))で増大する。ところが、続いて領域(III)から昇温した場合は、 $T_s$ 以上(領域(I))になっても誘電率は下がらず、 $T_c$ 付近までほぼ単調に増大する。そして $T_c$ の手前でピークを示した後、 $T_c$ で激減して $S_{mA}$ 相の誘電率となる。即ち、誘電率のヒステリシスが観測される。この昇温時の誘電率の温度依存性のカーブはDOBAMB C等と類似しており、典型的な強誘電性液晶の誘電率の温度依存性となっている。また、この場合は領域(I)でも縞模様が観測され、ヘリカル構造の出現と誘電率の増大とが一致している。

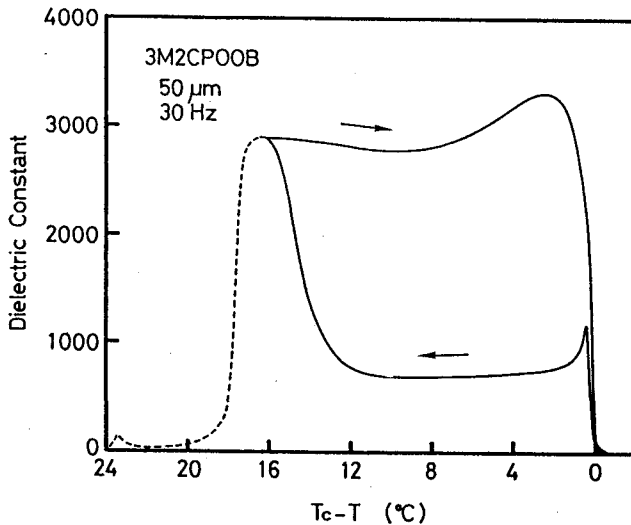


図3-8 3M2CPOOBの誘電率の温度ヒステリシス

上述のヒステリシスは何等かのピニング効果により降温時のヘリカル構造の形成が抑えられていたため観測されたと考えられる。このピニング効果をもたらす原因を調べるために、誘電率の温度依存性のセル厚効果を調べた。その様子を図3-9に示す。これを見ると明かに $T_s$ がセル厚の増大に伴って高温側にシフトしている。言い換える

と、降温時にヘリカル構造の形成を抑えようとする力が、セル厚が薄いほど低温域まで有効に働いていると言うことであり、セル厚が薄いほどピニング効果が強いと言える。このことはヘリカル構造の形成を抑えている力がセル界面からの力であることを示唆している。

以上の結果から次の事が言える。即ち、領域(I)では、液晶分子とセル界面との相互作用が強く、ヘリカル構造が殆ど（特にセル界面近傍で）解けており、強誘電相での大きな誘電率の起源であるダイレクターの方位角のゆらぎであるGoldstone modeの寄与が少なくなっている。その結果誘電率は小さく抑えられ、なおかつヘリカル構造の周期性による縞模様も観測されない。ところが、領域(I)から領域(II)へと温度を下げた場合、分子のカイラリティーに起因するヘリカル構造を形成しようとする力が次第に増大し、ヘリカル構造を解こうとするセル界面からの相互作用を上回るようになり、ヘリカル構造を取り得るようになる。その結果、Goldstone modeの寄与の増大により、誘電率が増加しそれと同時に縞模様が観測されるようになる。つまり、臨界温度 $T_s$ とはセル界面と液晶分子との相互作用（ヘリカル構造を解こうとする力）と、分子のカイラリティー（ヘリカル構造を形成しようとする力）との間のバランスによって決まる温度ということになる。

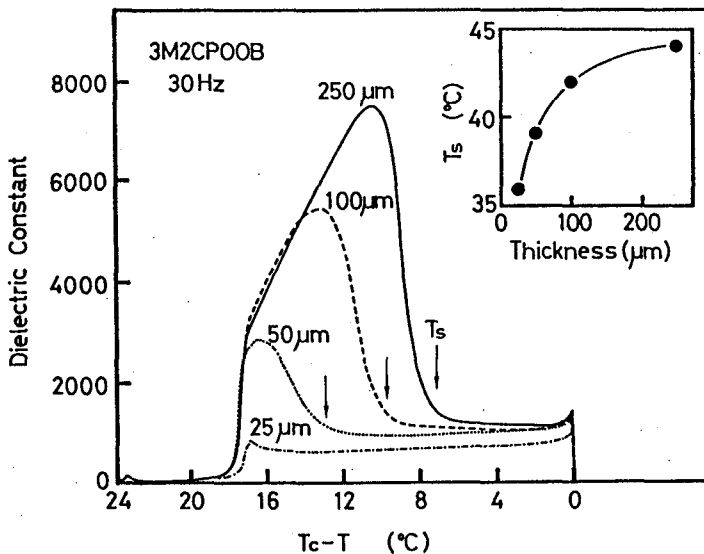


図3-9 3M2CPOOBの誘電率のセル厚効果

ある温度でセル界面と分子との相互作用が及ぶ距離が一定であると考え、厚いセルほどその相互作用が及ばない部分の厚さが大きくなり、ヘリカル構造を巻こうとする力が強いと考えられる。従って、セル厚が厚いほど  $T_s$  が高い結果となる。

一旦、 $T_s$  以下の温度でヘリカルを解けば、その後再び温度を上昇させてもヘリカルを巻いた状態がピン止めされ、誘電率の大きな状態が維持される。従って、例えば図 3-8 の  $50 \mu\text{m}$  のセルでは、昇温時に誘電率の値が最大でも領域(II)の時の値をあまり大きく越えない。これは領域(II)において界面からの影響から解放された部分の効果のみに留まるためである。

では、界面からの力によって維持されたヘリカル構造の解けた状態が外場によって影響を受けないものだろうか。そこで、誘電率の測定の測定電界を大きくしてその電場による影響を調べてみたのが図 3-10 である。これを見ると  $5 \text{ V/cm}$  で測定した値に比べて  $50 \text{ V/cm}$  で測定した場合は全体的に若干大きな値となっている。特に領域(I)と  $T_s$  近傍において著しく、 $T_s$  も高温側へシフトした結果となっている。更に、この場合領域(I)でも、所々縞模様が観測される。これは界面からの力によってその形成が抑えられていたヘリカル構造が、外部交流電界の影響によって解放された為であると解釈される。

このことを更に詳しく調べるために誘電率の測定電界依存性<sup>25)</sup>を調べた。図 3-11 にその様子を示す。  $50^\circ\text{C}$ 、 $42^\circ\text{C}$ 、 $38^\circ\text{C}$  の3点の温度についての

測定であるが、それぞれ領域(I)、 $T_s$  近傍、領域(II)における値である。まず、領域(I)及び  $T_s$  近傍では低電界域 ( $< 10 \text{ V/cm}$ ) では誘電率は小さいが、測定電界  $E_{ac}$  を高くしていくと電界  $E_1$  以上から次第に誘電率が増加していき、 $E_2$  に達すると逆に急激に減少し始める。このとき顕微鏡下での観察によると、 $E_1$ - $E_2$  間で

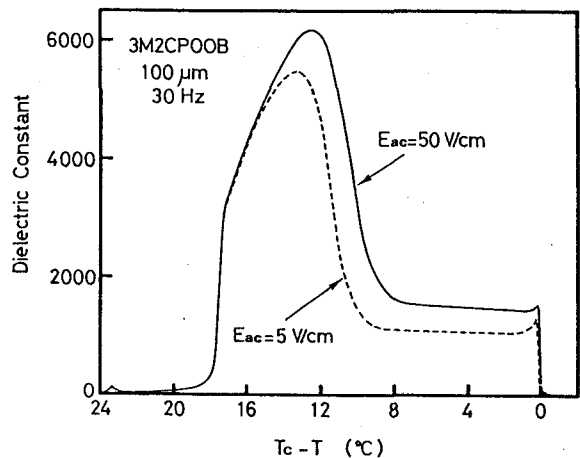


図 3-10 誘電率の測定電界効果



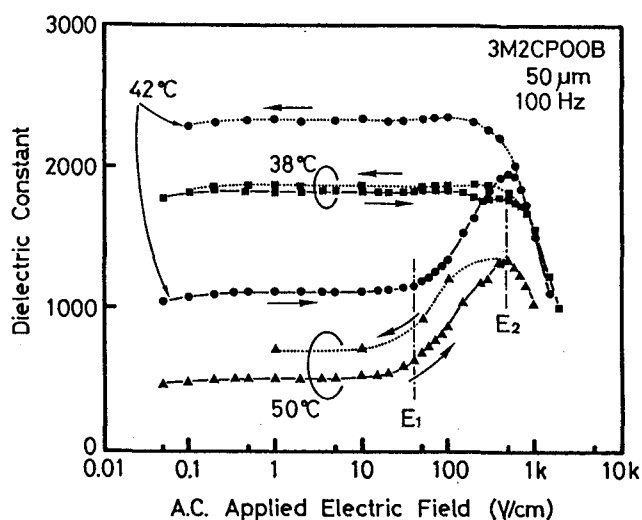


図3-11 誘電率の測定電界依存性

縞模様が所々に見え始め、僅かに動き始める。そして  $E_2$  以上になると縞模様は激しく動きだし完全に擾乱された状態となる。次に、一旦、 $E_2$  以上に測定電界  $E_{ac}$  を上げた後連続して再び徐々に  $E_{ac}$  を下げていくと領域(I)の  $50^\circ\text{C}$  では元の値よりも若干大きいが再び減少していく。しかしながら、 $T_s$  近傍の  $42^\circ\text{C}$  では、元の値よりもかなり大きな値に落ちつき、元には戻らない。この値は、領域(II)の  $38^\circ\text{C}$  の時の値より大きくなる。また、領域(II)の  $38^\circ\text{C}$  の値は、 $E_{ac}$  の増加によっても  $E_2$  まで殆ど変化なく、 $E_2$  で初めて減少する。そして、続けて再び  $E_{ac}$  を下げても元の値に再現性よく戻る。

このことを今までの結果をも考慮に入れて考えると次のように解釈できる。 $S_{\square}A$  相から領域(I)に降温した場合セル界面からの相互作用によりヘリカル構造がある程度解けた状態となり、誘電率は小さく抑えられる。測定電界  $E_{ac}$  が弱い場合、そのヘリカル構造の解けた状態は  $E_{ac}$  によって影響を受けず、誘電率には変化が生じない。ところが、 $E_{ac}$  が高い場合、 $E_{ac}$  とダイポールとの相互作用によりヘリカル構造の解けた分子が影響を受け、界面からの拘束力から解放されてヘリカルを巻いた状態が実現する。即ち、 $E_{ac}$  によりヘリカル構造が修復され、その結果誘電率が増大するものと考えられる。また、一旦、このヘリカル構造の修復された状態が実現されると、再び

$E_{ac}$ を下げても元のヘリカル構造の解けた状態には戻らないで誘電率の大きな状態が維持される。但し、相転移点近傍では $E_{ac}$ を下げると、再び界面からの力が打ち勝ち誘電率がある程度低下する。また、 $E_2$ 以上での誘電率の激減は、電界が高過ぎるため  $P_s \cdot E$  トルクが強く、測定電界の半周期の間にダイポールが電界方向に完全に配向してしまい結果的に一周期当りの分極の割合が低下し誘電率が小さく見積られる為であると考えられる。従ってこの場合ヘリカル構造は電界によって完全に解かれ電界に追従した激しい運動を行なう。

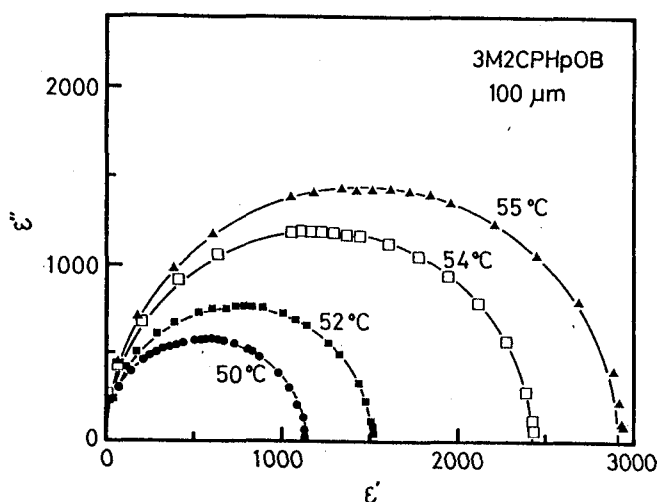


図3-12 3M2CPHpOBの誘電率のコール・コール・プロット

### § 3. 3. 3 誘電率の周波数分散

これまでに述べた図3-4、図3-5、図3-6から分かるようにどれも誘電率に周波数分散が観測される。図3-12に3M2CPHpOBのコール・コール・プロットを示す<sup>33)-39)</sup>。

$$\epsilon_r'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_r' - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta}$$

において $\beta = 1$ であり、単純なデバイの分散則に従っていることが分かる。したがって、周波数分散の測定時間内における温度変化や、劣化、相転移温度の低下による影響をのぞけば分散の機構は測定周波数範囲内で単一であると考えられる。他の3M2

CPOOB及び3M2CPNOBも同様の結果である。

図3-13に3M2CPHpOB, 3M2CPOOB, 3M2CPNOBの誘電率の分散周波数の温度依存性を示す。ここでまず注目すべき点は、アルコキシ基の長さ $n$ が7と9である3M2CPHpOB及び3M2CPNOBの分散周波数が極めて高いのに対し、 $n=8$ である3M2CPOOBの分散周波数はそれらに比べてたいへん低い。ここで $n$ に関する奇偶則が成り立つか否かはこれだけのデータからでは何とも言えないが、前章で述べたDOBA-1-MPC( $n=10$ )とTDOBA-1-MPC( $n=14$ )との関係にもあるように、アルコキシ基の長さが分散周波数に大きく影響を与えることは確かである。また、同じく前章で述べたようにDOBA-1-MBCとDOBA-1-MPC<sup>7)</sup>とDOBAMBCとの関係をも含めて、分子構造のほんの僅かな違いで分散周波数が大きく左右されることはたいへん興味深い。

更に、もう一点注目すべき点がある。図3-13(b)に示されたように3M2CPOOBの分散周波数には測定電界 $E_{ac}$ 依存性が存在する。しかも、それは領域(I)においてのみ顕著である。即ち、領域(I)で低電界において測定した場合、分散周波数は比較的高く温度に大きくは依存しない。ところが、高電界での測定では、分散周波数は、低く温度に大きく依存する。

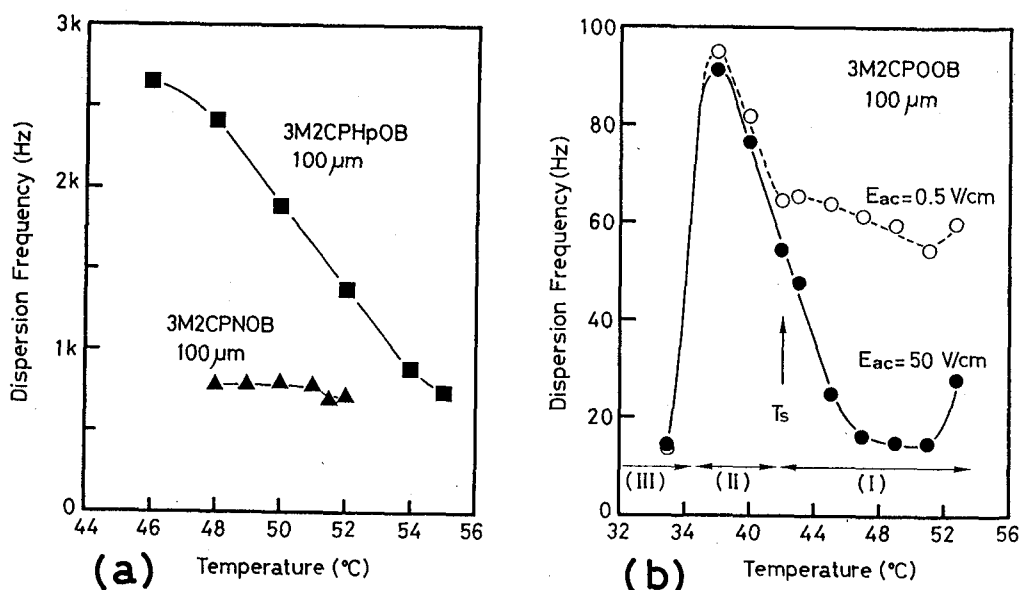


図3-13 誘電率の分散周波数の温度依存性

このことも前述の界面からの相互作用とヘリカルを巻く力とのバランス及びその測定電界依存性から説明できる。低い電界  $E_{ac}$  での測定では領域 (I) においては界面からの相互作用によりヘリカル構造が解けた状態にある。この為分散周波数は高くなる。ところが、高い電界  $E_{ac}$  の場合は、ヘリカル構造が界面からの拘束力から解放され、巻いた状態にあり、この場合の分散周波数はその完全に巻いたヘリカル構造全体の運動の分散に対応するため低いものとなっているものと考えられる。

分散周波数の温度依存性も分子構造によって大きく異なっているが、今のところその原因は分かっていない。また、どの場合も相転移点近傍における緩和時間の発散 (critical slowing down) の兆候が観測されている<sup>17) 36) - 41)</sup>。

### § 3. 3. 4 現象論的検討

これ迄に述べてきた誘電特性は、有限の電極間距離内に充填された強誘電性液晶の挙動を扱ってきた。したがって、第 1 章で述べた現象論により予測される誘電率の温度依存性は、その自由エネルギーの中に壁面からの相互作用の項が含まれていないことから、実験データを十分に説明していない。そこで、3M2CPOOB において壁

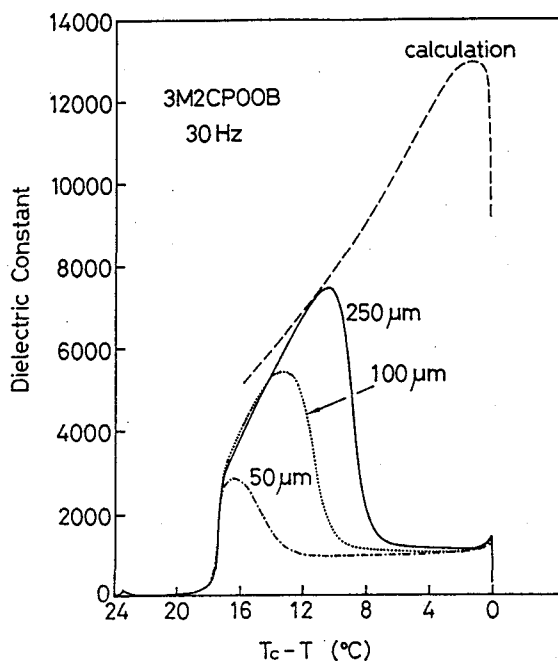


図 3-1 4 3M2CPOOB の誘電率の計算曲線

面からの相互作用がない理想的な状態での誘電率の温度依存性を、第1章での現象論に基づいてシュミレートした。その結果を図3-14に示す。これによると、3M2CPOOBは壁面からの影響がない場合には、その誘電率が10000を越えることが明かとなった。

### § 3. 4 結 言

本章で述べた自発分極の大きな強誘電性液晶の誘電特性に関して得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 3M2CPOOBの自発分極は $300 \text{ nC/cm}^2$ にも達し、これまでに報告されている強誘電性液晶の中で最大の値を示した。この自発分極の値から見積られる個々の分子のダイポール・モーメントは $0.4 \text{ D}$ となり、分子の内部回転、振動がかなり抑えられていることを示唆している。
- (2) 3M2CPOOBの自発分極の臨界係数は約 $0.37$ であり、DOBAMBCとほぼ同じである。この値は現象論から導かれる $0.5$ とは一致せず現象論の再検討が必要であることが分かる。
- (3) 3M2CPAOB系の誘電率は、自発分極の大きさに対応して数千と大きな値を示した。また、3M2CPOOBの誘電率の温度依存性は、セル厚依存性を持ち、ヒステリシスを描くなど特異な振舞いを示し、その原因がセル壁面の影響であることが明かとなった。
- (4) 誘電異常の原因となる壁面からの拘束力はAC電界の印加によって解放されることが分かった。
- (5) 誘電率の周波数分散は単純なデバイの分散則に従い、その分散機構は測定周波数範囲内で単一である。また、3M2CPHpOB( $n=7$ )及び3M2CPNOB( $n=9$ )の分散周波数はたいへん高いのに対して、3M2CPOOBのそれは $100 \text{ Hz}$ 以下と低く、アルコキシ基の長さが分散周波数に大きく影響を及ぼす。
- (6) 3M2CPOOBの誘電率の温度依存性に関して、壁面の影響を受けない理想的な場合の値を現象論に基づいて評価した。

## 参 考 文 献

- 1) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Appl.Phys.Lett. 36 (1980) 899.
- 2) N.A.Clark and S.T.Lagarwall: Ferroelectrics 59 (1984) 25.
- 3) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, E.L.Sorkin, B.A.Strukov and S.A.Taraskin: Ferroelectrics 24 (1980) 309.
- 4) A.Hallsby, M.Nilsson and B.Otterholm: Mol.Cryst.Liq.Cryst. Lett. 82 (1982) 61.
- 5) J.P.Le Pesant, J.N.Perbet, B.Mourey, M.Hareng, G.Decobert and J.C.Dubois: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 129 (1985) 61.
- 6) R.Blinc and B.Zeks: Phys.Rev. A 18 (1978) 740.
- 7) K.Yoshino, M.Ozaki, T.Sakurai, M.Honma and K.Sakamoto: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L175.
- 8) T.Sakurai, K.Sakamoto, M.Honma, K.Yoshino and M.Ozaki: Ferroelectrics 58 (1984) 21.
- 9) P.Keller, S.Juge, L.Liebert and L.Strzelecki: C.R.Acad.Sci.(Paris) 282-C (1976) 639.
- 10) 吉野、岩崎、上本、柳田、岡原: 応用物理 49 (1980) 876.
- 11) T.Sakurai, N.Mikami, M.Ozaki and K.Yoshino: J.Chem.Phys. 85 (1986) 585.
- 12) T.Inukai, S.Saitoh, H.Inoue, K.Miyazawa, K.Terashima and K.Furukawa: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 141 (1986) 251.
- 13) K.Mohr, S.Kohler, K.Worm, G.Pelzl, S.Diele, H.Zaschke, D.Demus, G.Andersson, I.Dahl, S.T.Lagerwall, K.Skarp and B.Stebler: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 146 (1987) 151.
- 14) T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi, M.Honma, M.Ozaki and K.Yoshino: Chem.Soc. Chem.Comm. (1986) 978.
- 15) M.Ozaki, K.Yoshino, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi: J.Chem.Phys. 86 (1987) 3648.
- 16) K.Yoshino, M.Ozaki, S.Kishio, T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi and M.Honma: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 144 (1987) 87.
- 17) J.Hoffmann, W.Kuczynski and J.Malecki: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 44 (1978) 287.
- 18) 日本化学会編: 「化学便覧・基礎編II」-改訂2版-(丸善、1975)

- 19) Ph.Martinot-Lagarde: J.de Phys.(Paris) 38 (1977) L-17.
- 20) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and N.I.Chernova: JETP Lett. 25 (1977) 70.
- 21) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) 1261.
- 22) S.A.Pikin and V.L.Indenbom: Sov.Phys.Usp. 21 (1978) 487.
- 23) 三井利夫、達崎達、中村英二: 「強誘電体」(横書店、1969)
- 24) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin and B.A.Strukov: Sov.Phys.JETP 47 (1978) 912.
- 25) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Agawa and Y.Shigeno: Ferroelectrics 58 (1984) 283.
- 26) S.Garoff and R.B.Meyer: Phys.Rev.Lett. 38 (1977) 848.
- 27) G.Durand and Ph.Martinot-Lagarde: Ferroelectrics 24 (1980) 89.
- 28) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto, Y.Inuishi, S.Yanagida and M.Okahara: Jpn.J.Appl.Phys. 19 (1980) 1439.
- 29) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) suppl. 18-1, 427.
- 30) Ph.Martinot-Lagarde, R.Duke and G.Durand: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 75 (1981)249.
- 31) K.Kondo, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 20 (1981) 1779.
- 32) M.Glogarova and J.Pavel: J.de Phys.(Paris) 45 (1984) 143.
- 33) K.S.Cole and R.H.Cole: J.Chem.Phys. 9 (1941) 341.
- 34) L.M.Blinov: Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals (John Wiley and Sons, 1983).
- 35) 川辺和夫(共著): 「誘電体現象論」・第2章(電気学会、1978)。
- 36) A.Levstik, B.Zeks, I.Levstik, R.Blinc and C.Filipic: J.de Phys.(Paris) 40 (1979) C3-303.
- 37) L.Benguigui: J.de Phys.(Paris) 43 (1982) 915.
- 38) A.Levstik, T.Carlsson, C.Filipic, I.Levstik and B.Zeks: Phys.Rev. A 35 (1987) 3527.
- 39) R.J.Cava, J.S.Patel, K.R.Collen, J.W.Goodby and E.A.Rietman: Phys.Rev. A 35 (1987) 4378.
- 40) 岡野光治 他(共著): 「液晶」-基礎編-・第4章 (培風館、1980)
- 41) 山田安定: 「固体の構造相転移と中性子散乱」-物理学最前線- (共立出版、1984)

## 第4章 $S_{MA}-S_{MC}$ \*相転移点近傍における誘電的特性

### § 4. 1 緒 言

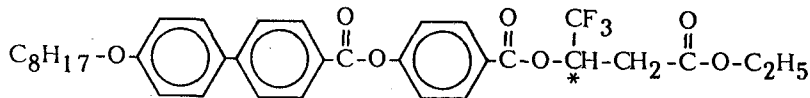
強誘電性液晶が強誘電相で大きな誘電率を示すのは、これまでも述べてきたように液晶分子の層法線に対してチルト角 $\theta$ を頂角とするコーンの面上を液晶分子が方位角 $\phi$ 方向にゆらぐ運動即ち、Goldstone modeの寄与が大きいものと考えられてきた。それでは、チルト角 $\theta$ のゆらぎに対応するSoft modeの効果はどうなのであろうか。

今から10年ほど前、まだ強誘電性液晶の研究が始められて間もない頃、Yoshino等はDOBAMBCの誘電率の温度依存性において相転移点近傍に小さなピークを観測し報告した<sup>1)-3)</sup>。しかしながら、DOBAMBCという誘電率も自発分極も小さな強誘電性液晶であった事と測定技術の問題から十分な解析がなされずその正体は不明のままであった。

ところが、最近になって、前章までも述べてきたように、自発分極、誘電率の値がDOBAMBCに比べて3桁以上も大きな強誘電性液晶が合成されるようになり、その誘電特性にも興味深い現象が多く見られるようになってきた<sup>4)-9)</sup>。

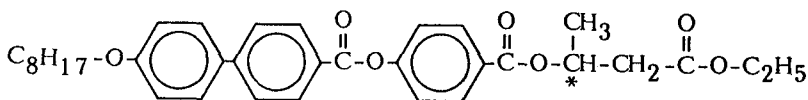
そこで、本章ではこうした新しい自発分極の大きな強誘電性液晶を用いて相転移点近傍の誘電特性を調べた。

ETFPPPB



(S)-4'-(3-ethoxycarbonyl-1,1,1-trifluoro-2-propoxy carbonyl)phenyl 4-[4-(n-octyloxy)phenyl] benzoate

EPPOPB



(S)-4'-(3-ethoxycarbonyl-2-propoxycarbonyl)phenyl 4-[4-(n-octyloxy)phenyl] benzoate

図 4-1 ETFPPPB、EPPPBの分子構造



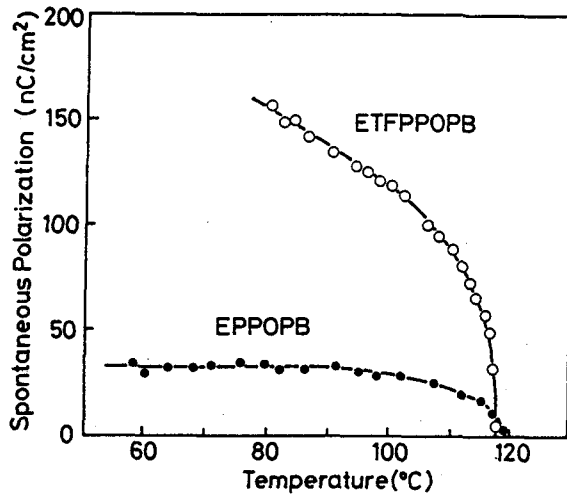


図4-2 ETFPPOPB、EPPOPBの自発分極

#### § 4. 2 試料

この実験に用いた強誘電性液晶は第3章で取り上げた3M2CPOOB<sup>4)-6)</sup>及びETFPPOPB<sup>7)-9)</sup>である。ETFPPOPBは図4-1にその分子構造を示すようにダイポールとしてカルボニル基の他に双極子能率の大きなCF<sub>3</sub>を導入したもので、尚かつこれがカイラル炭素原子に直接結合している。その結果3M2CPOOB同様150 nC/cm<sup>2</sup>を越える大きな自発分極を示す。参考としてCF<sub>3</sub>をCH<sub>3</sub>で置換したEPPOPBの自発分極も併せて図4-2に示す<sup>9)</sup>。

#### § 4. 3 実験結果及び検討

##### § 4. 3. 1 周波数効果

各周波数におけるETFPPOPBの誘電率の温度依存性を図4-3に示す。この図からも明らかなように高周波域ではではS<sub>m</sub>C\*相の誘電率は小さく抑えられている。また、第2章で述べたDOBA-1-MPC<sup>10)-12)</sup>、並びに第3章で述べた3M2CPOOB<sup>4)-6)</sup>でも、それぞれ図2-9、図3-6に見られるように高周波域では誘電率が小さく抑えられる。このようにこれらの強誘電性液晶の分散周波数は数十から数百Hz程度であり<sup>5)10)</sup>、このことは既に第2章、第3章で述べたように強誘電性液晶にお

ける大きな誘電率が分子の方位角方向のゆらぎに対応するGoldstone modeに起因していることに対応している。即ち、Goldstone modeの分散周波数は数十から数百Hzということである<sup>3) 13) - 16)</sup>。

このように高周波域でGoldstone modeからの寄与が抑えられ、誘電率が小さくなるにしたがって、相転移点近傍にみられる鋭いピークが顕著になってくる。このピーク

は今回の実験に用いたすべての材料にみられ、DOBAMBCでも高周波での測定で小さいながらも観測されている<sup>1) 2) 17)</sup>。即ち、この相転移点近傍のピークはすべての強誘電性液晶に共通の現象であると推測できる。

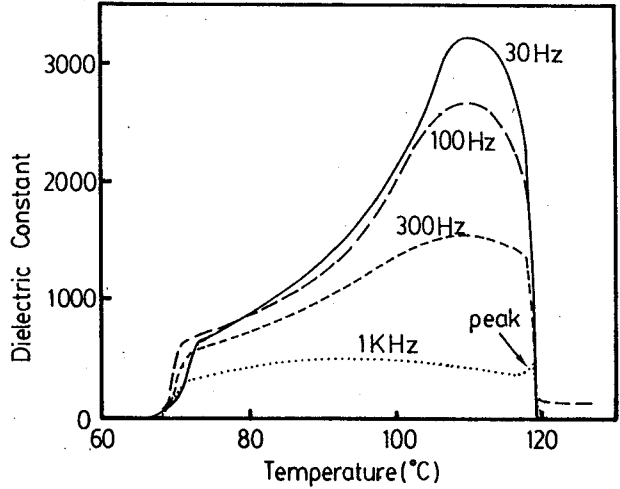


図 4-3 ETFPPOPbの誘電率の周波数効果

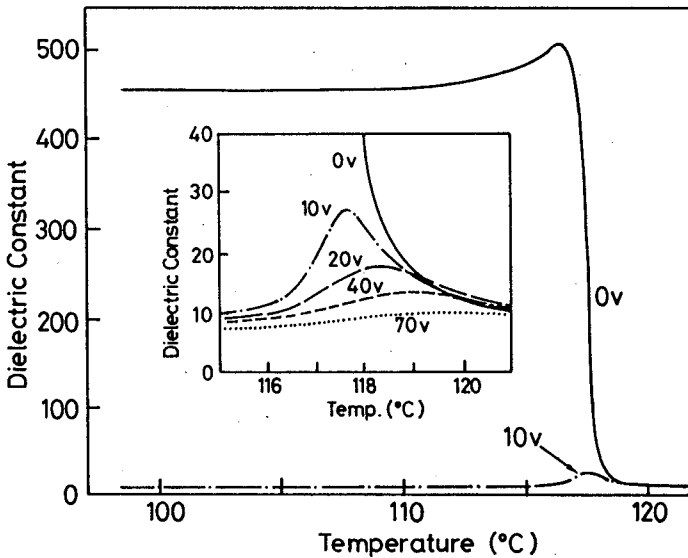


図 4-4 ETFPPOPbのDCバイアス効果

### § 4. 3. 2 DCバイアス効果

以上では、周波数を上げることによってGoldstone modeの寄与を押えピークを顕著にすることに成功した。そこで、次にDCバイアスを印加することによってGoldstone modeの寄与を抑えることを考える<sup>3) 15) 18)</sup>。即ち、Goldstone modeは簡単に言えば、ヘリカル構造を巻いたり解いたりする運動に対応しており、DCバイアスを印加することによりヘリカル構造を完全に解いてやれば、この運動の効果を排除することが可能となるわけである。図4-4はETFPPOPBでのDCバイアス印加時の誘電率の温度依存性である。確かに、高電界を印加した状態では $S_{\parallel}C^*$ 相での誘電率も $S_{\parallel}A$ 相の誘電率と殆ど等しくなっている。そして、相転移点近傍におけるピークのみがその影響をあまり受けずに顕著となってくる。同様の現象は3M2CPOOBにおいても見られる。

### § 4. 3. 3 セル厚効果

Goldstone modeの寄与を抑える方法として、周波数を上げたりDCバイアスを印加したりする他に、第3章でも述べたように、セル厚を薄くすることによってGoldstone modeの寄与を抑えることが可能である<sup>5) 6)</sup>。つまりDCバイアスを印加した時と同様にセル界面と分子との相互作用によりヘリカル構造を解こうというものである。図4-5にETFPPOPBの誘電率の温度依存性に及ぼすセル厚効果を示す。これか

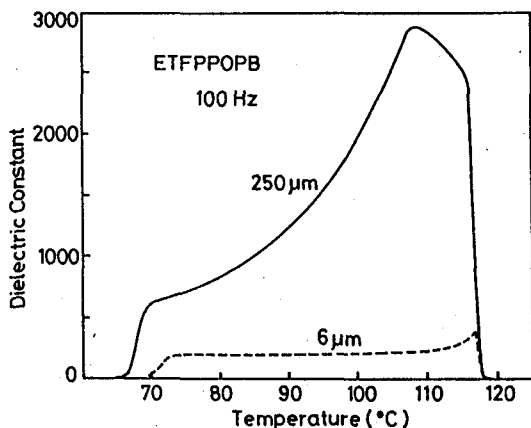


図4-5 ETFPOP Bの誘電率のセル厚効果

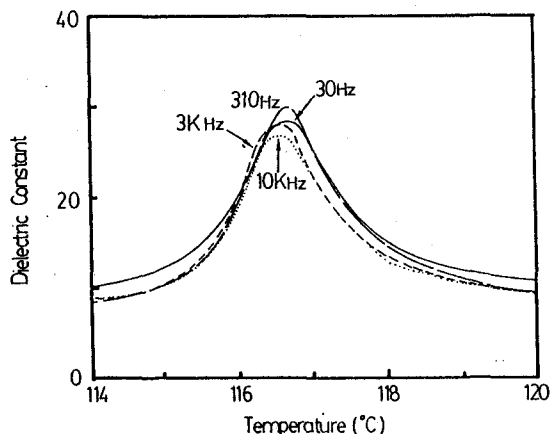


図4-6 ETFPOP Bの誘電率ピークの周波数依存性

らも壁面の影響によってヘリカル構造が解けてGoldstone modeの寄与が抑えられ、誘電率が小さく抑えられていることが分かる。この場合も高周波測定時及びDCバイアス印加時と同様にGoldstone modeとは別のメカニズムと考えられる相転移近傍のピークが際立っている。

このようなセル厚の効果は従来のDOBAMBC等ではその効果の及ぶ範囲がたいへん小さく $1\mu\text{m}$ 程度のセルを必要とした。ところが、ETFPPOPBや3M2CPOOB等のPsの大きな強誘電性液晶では壁面の効果がかなりの深さまで及び、比較的厚いセルでもかなりGoldstone modeが抑えられる。このことは第3章で述べたように、3M2CPOOBでは特に顕著であり、 $250\mu\text{m}$ の十分に厚いセルにおいてさえも、高温域ではヘリカル構造が解け相転移点近傍でのピークが明瞭となる<sup>5)6)</sup>。

#### § 4. 3. 4 ピークの周波数特性

さて、相転移点近傍におけるピークであるが、その周波数特性を調べてみた。図4-6はETFPPOPBの $16\mu\text{m}$ セルに $10\text{V}$ のDCバイアスを印加しヘリカル構造を解いた状態での各周波数での誘電率の温度依存性である。これを見るとピークの分散周波数が $10\text{kHz}$ 以上でありこのことからこのピークがGoldstone modeによるものではないことが明かである。

実験的には強誘電性液晶の研究の初期に相転移前駆現象として、Garoff等<sup>19)20)</sup>がDOBAMBCのelectroclinic effectの測定を行なっているが<sup>21)22)</sup>、これからDOBAMBCのSoft modeの分散周波数が $10\text{kHz}$ 程度であることがわかる。また、Beguni等もSmA相及びSmC\*相での分散周波数を測定し、Soft modeの分散が極めて高いことを報告している<sup>16)</sup>。筆者等はSmA相内でSoft modeの分散周波数がTcに近づくに従って数十kHzから数十Hzに低下していき、TcでGoldstone modeが出現する様子を観測している。また更に、最近になって、Levstik等はTcの極めて近傍のSmC\*相内でGoldstone modeとSoft modeとを観測し、小さなものではあるがピークを報告している<sup>23)</sup>。

これらのことから、今回の分散周波数の高い相転移近傍のピークはSoft modeの寄与によるものであると考えることができる。

### § 4. 3. 5 ピークの電界依存性

これまで、高周波、DCバイアス、薄セル等での測定により、Goldstone modeを抑えたSoft modeの寄与らしい相転移点近傍でのピークについて述べてきたが、そのピークはDCバイアスの増大と共に高温側へシフトしている。図4-7にその様子を示す。ピーク温度 $T_m$ はDCバイアス電界 $E$ の増加にともなって高温側にシフトし、その大きさは小さくなっている。これらの $T_m$ のシフトが比較的大きいのはこれらの材料の $P_s$ が大きいことに関係していると考えられるかも知れない。

ここでDCバイアス電界を印加していないときの $S_m A$ 相での誘電率を $\epsilon_A$ として、これを $S_m C^*$ 相での誘電率 $\epsilon_r$ から差し引いた $\Delta \epsilon (= \epsilon_r - \epsilon_A)$ の逆数の温度依存性を調べた。図4-8に、3M2CPOOBについてのデータを示す。 $T_m$ より高温側での $1/\Delta \epsilon$ のカーブは $E$ に依存していないのに対して、 $T_m$ より低温側での $1/\Delta \epsilon$ のカーブは $E$ に依存している。また、 $1/\Delta \epsilon$ と $T$ のカーブの $T_m$ 近傍における接線の傾き $n$ は、電界を印加しない時には $T_m$ より低温側の方が $T_m$ より高温側より遙かに小さい。ところが、電界を印加すると、この関係は逆転し $T_m$ より低温側の方が大きくなる。このことは固体強誘電体におけるキューリー則と類似しており、これらの結果はDevonshire型の現象論<sup>24)</sup>に基づく計算<sup>25) 26)</sup>と定性的に一致する。

先に挙げた図4-8からもわかるように $T_m$ は電界と共に高くなっており、無電界時

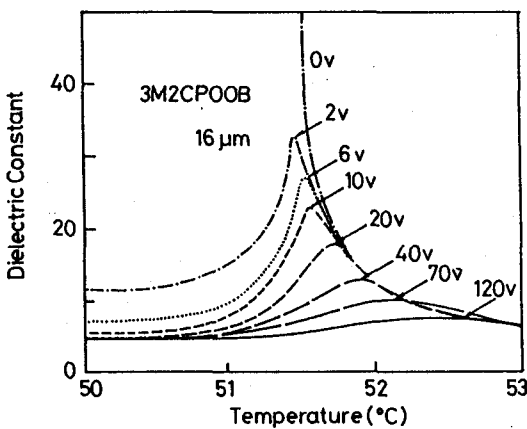


図4-7 3M2CPOOBの誘電率のDCバイアス電圧効果

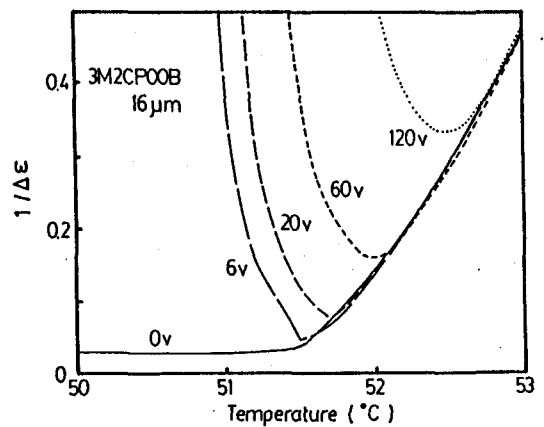


図4-8  $1/\Delta \epsilon$ の温度依存性

の相転移温度 $T_0$ からのシフト値 $T_m - T_0$ は図4-9に示すようにほぼ $E^{2/3}$ に比例している。また、 $\Delta \epsilon$ は電界と共に小さくなり図4-10に示したようにほぼ $E^{-2/3}$ に比例している。これらは固体強誘電体が2次の相転移を示す場合の、熱力学的現象論から導かれる誘電率ピークとその現れる温度の電界依存性に対する関係式<sup>25)26)</sup>

$$T_m - T_0 \propto E^{2/3}$$

$$\Delta \epsilon \propto E^{-2/3}$$

と一致する。即ちこれらの強誘電性液晶の相転移は2次の相転移であると言える。このことは潜熱が相転移点で観測されないという実験事実と一致している<sup>27)~30)</sup>。

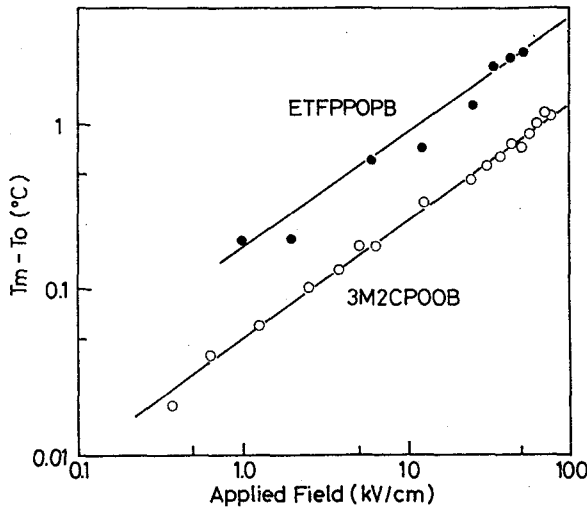


図4-9  $T_m - T_0$ の電界依存性

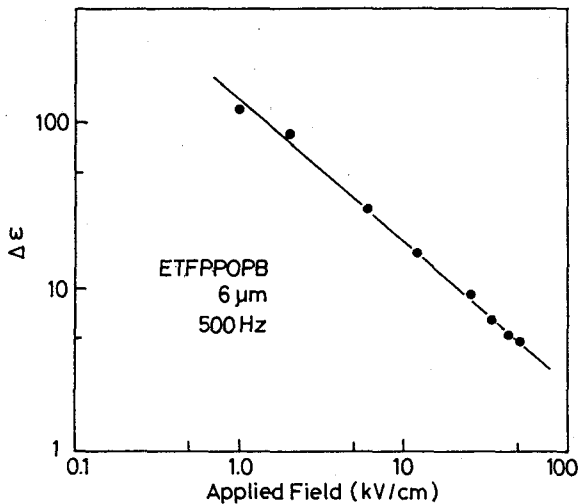


図4-10  $\Delta \epsilon$ の電界依存性

#### § 4. 4 結 言

本章で述べたS<sub>m</sub>A-S<sub>m</sub>C\*相転移点近傍における誘電特性に関して得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 相転移点近傍に現われる鋭いピークは、自発分極の大きな強誘電性液晶で、その大きさが顕著になった。更に、高周波、D Cバイアス印加、薄セルにおける測定では特に際立つことが明らかになった。これは強誘電性液晶の大きな誘電率の原因であるGoldstone modeの分散周波数が低いことや、D Cバイアス下及び薄セルにおいてはヘリカル構造が解けていることから、Goldstone modeの寄与が抑えられた結果である。
- (2) T<sub>c</sub>近傍のピークは分散周波数が高いことや、D Cバイアスやセル壁面の影響を受けないことからGoldstone modeとは異なったSoft modeの寄与によるものであると考えられる。
- (3) 相転移点近傍のピークはキューリー則に類似した振舞いを示すことが明らかとなった。
- (4) ピークの温度T<sub>m</sub>のシフト、及びピークの大きさ $\Delta\epsilon (= \epsilon_r - \epsilon_a)$ はそれぞれ電界Eに対して、 $T_m - T_0 \propto E^{2/3}$ 、 $\Delta\epsilon \propto E^{-2/3}$ の関係を満たしている。これらはDevonshire型の熱力学的現象論から結論される固体強誘電体の2次の相転移を示す関係にあり、これより強誘電性液晶の相転移が2次の相転移であるといえる。

## 参 考 文 献

- 1) K.Yoshino, T.Uemoto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 16 (1977) 571.
- 2) K.Yoshino, T.Uemoto, K.G.Balakrishnan, S.Yanagida and Y.Inuishi: Proc. 1st Meet. Ferroelectric Materials and Their Application, Kyoto, (1978) 115.
- 3) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) 1261.
- 4) T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi, M.Honma, M.Ozaki and K.Yoshino: Chem.Soc. Chem. Commun. (1986) 978.
- 5) M.Ozaki, K.Yoshino, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi: J.Chem.Phys. 86 (1987) 3648.
- 6) K.Yoshino, M.Ozaki, S.Kishio, T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi and M.Honma: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 144 (1987) 87.
- 7) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Taniguchi, M.Ito, K.Satoh, N.Yamasaki and T.Kitazume: Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) L77.
- 8) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Taniguchi, M.Ito, K.Satoh, N.Yamasaki and T.Kitazume: Chem.Express 2(1987)53.
- 9) H.Taniguchi, M.Ozaki and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) suppl. 26-2, in press.
- 10) K.Yoshino, M.Ozaki, T.Sakurai, M.Honma and K.Sakamoto: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L175.
- 11) T.Sakurai, K.Sakamoto, M.Honma, K.Yoshino and M.Ozaki: Ferroelectrics 58 (1984) 21.
- 12) T.Sakurai, N.Mikami and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl.24-3, 56.
- 13) J.Hoffmann, W.Kuczynski and J.Malecki: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 44 (1978) 287..
- 14) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin and B.A.Strukov: Sov.Phys.JETP 47 (1978) 912.
- 15) A.Levstik, B.Zeks, I.Levstik, R.Blinc and C.Filipic: J.de Phys.(Paris) 40 (1979) C3-303.
- 16) L.Benguigui: J.de Phys.(Paris) 43 (1982) 915.
- 17) K.Yoshino, K.Nakao, H.Taniguchi and M.Ozaki: J.Phys.Soc.Jpn. 56 (1987) in press.



- 18) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) suppl. 18-1, 427.
- 19) S.Garoff and R.B.Meyer: Phys.Rev.Lett. 38 (1977) 848.
- 20) S.Garoff and R.B.Meyer: Phys.Rev. A 19 (1979) 338.
- 21) A.Michelson and L.Benguigui: Phys.Rev. A 18 (1978) 2736.
- 22) S.Garoff and R.B.Meyer: Phys.Rev. A 18 (1978) 2739.
- 23) A.Levstik, T.Carlsson, C.Filipic, I.Levstik and B.Zeks: Phys.Rev. A 35 (1987) 3527.
- 24) 川辺和夫: 「強誘電体」 (共立出版、1971)
- 25) E.Fatuzzo and W.J.Merz: Ferroelectricity (North Holland, Amsterdam, 1967).
- 26) M.E.Lines and A.M.Glass: Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford Univ. Press, London, 1979).
- 27) B.I.Ostrovskii, S.A.Taraskin, B.A.Strukov, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin and N.I.Chernova: Sov.Phys.Solid State 19 (1977) 2153.
- 28) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin, B.A.Strukov and S.A.Taraskin: Ferroelectrics 20 (1978) 189.
- 29) S.Dumrongrattana, C.C.Huang, G.Nounesis, S.C.Lien and J.M.Viner: Phys.Rev. 34 (1986) 5010.
- 30) C.C.Huang, S.Dumrongrattana, G.Nounesis, J.J.Stofko, Jr. and P.A.Arimilli: Phys.Rev. A 35 (1987) 1460.

## 第5章 強誘電性液晶の誘電異常と圧力効果

### §5.1 緒言

分子長軸に垂直にダイポールを持つチルトしたカイラルスメクチック液晶の系がラセミ体でないとき、 $C_2$ 対称となりその2回回転軸に平行に自発分極が存在し得ること<sup>1)</sup>は第1章で述べた。この2回回転軸はダイレクターに垂直かつスメクチック層に平行であることから図5-1に示したように2通りの可能性が考えられる。この場合分子がカイラルであるため鏡映面が存在せず、(a)及び(b)はエネルギー的に等価でなく個々の分子は(a)または(b)のどちらかを向く確率が高くなり、(a)の方向に $P_s$ が向く場合と(b)の方向に $P_s$ が向く場合とがでてくるわけである。ここで(a)の様に層法線 $\bar{z}$ 、ダイレクター $\bar{n}$ 、自発分極 $\bar{P}_s$ とが右手系を成す場合を正の自発分極を持つといい、 $P_s(+)$ と書き、左手系を成す場合、負の自発分極といい $P_s(-)$ と書くことにする<sup>2)</sup>。

材料により $P_s$ の極性が正のものと負のものが存在することはかなり以前から報告されていたが<sup>3) 4)</sup>、その後しばらくの間はあまり注目されなかった。ところが、近年、SSFLCを用いた表示素子に用いる材料にとって、ピッチが長く自発分極の大きな材料が望まれることから、 $P_s$ の向きが同じで螺旋の巻き方が逆である材料の混合の必

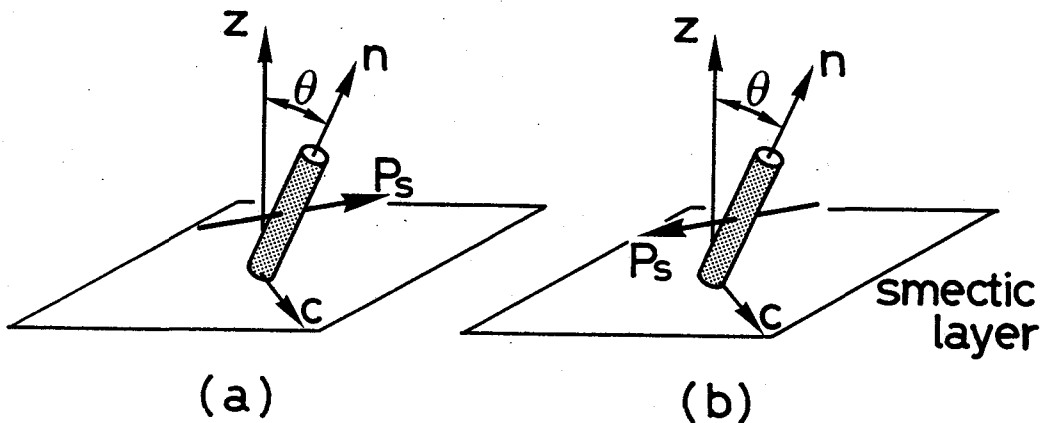


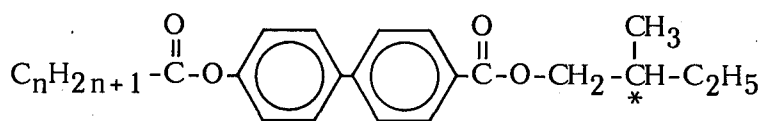
図5-1 自発分極の極性 (a)正極性  $P_s(+)$  (b)負極性  $P_s(-)$

要性が生じてきている。こうした事から液晶材料の物質定数として螺旋の巻き方<sup>5)6)</sup>、即ち、右巻か左巻かということと共に、Psの極性(向き)というものが注目されるようになり盛んに研究されている<sup>7)-12)</sup>。

第1章でも述べたように、DOBAMBCを初め、これまでに本論文で用いた材料も含めて従来の強誘電性液晶はキューリー一点Tcで相転移が起きると分子が連続的にチルトし、単調にその大きさを増大させ、低温域のさらにオーダーの高い相または固相に相転移する(図1-4)。その結果Psもそれにほぼ比例してTcから連続かつ単調に増大し、Psの極性は一定で物質に固有のものと考えられてきた。ところが、図5-2に分子構造並びに名称を示した強誘電性液晶ではそのPsの極性が温度の変化に伴い反転し、従来の強誘電性液晶とは異なった特異な挙動を示した<sup>13)14)</sup>。

一方、液晶研究において圧力効果の研究はたいへん興味深く様々な興味深い報告がされてきた<sup>15)</sup>。強誘電性液晶においてもこれ迄にいくつか報告されているが、そのほとんどがDOBAMBC等に関してである<sup>16)-20)</sup>。

そこで本章ではPsの極性の反転する2MBACBC系の強誘電性液晶の誘電特性の詳細を調べ、更に、2MBNCNCと第3章で述べた特異な誘電特性を示す3M2CPOOBの誘電特性に及ぼす圧力効果について調べた<sup>21)</sup>。



(S)-2''-methylbutyl 4'-n-alkylcarboxyloxy-(1,1'-biphenyl)-1-carboxylate

n=7:2MBHpCBC, n=8:2MBOCBC, n=9:2MBNCBC,  
n=10:2MBDCBC, n=11:2MBUDCBC

図5-2 2MBACBC系の分子構造

## § 5. 2 実験方法

今回の実験に用いた強誘電性液晶の分子構造並びに名称を図5-2に示す<sup>13)</sup>。3M 2CPOOBについては第3章で述べた。測定に用いたセルはこれまでに述べてきたものと同様である。但し、スペーサーとしてテフロンを用い、内部に気泡が入らぬように十分に注意してエポキシ接着剤で完全にシールした。誘電率、自発分極並びにピッチの測定は前章までに用いた方法と同様である。

圧力効果の測定は、図5-3に示すようにシリコンオイル (KF96L-1cs) 中に測定用セルを浸し、2 kbarまでの静水圧を印加した<sup>22)</sup>。圧力はマンガニンゲージを用いて、± 1.5 %の精度で測定された。加圧下での誘電率の測定には、LCRメーター (YHP 4274A) を用いた。

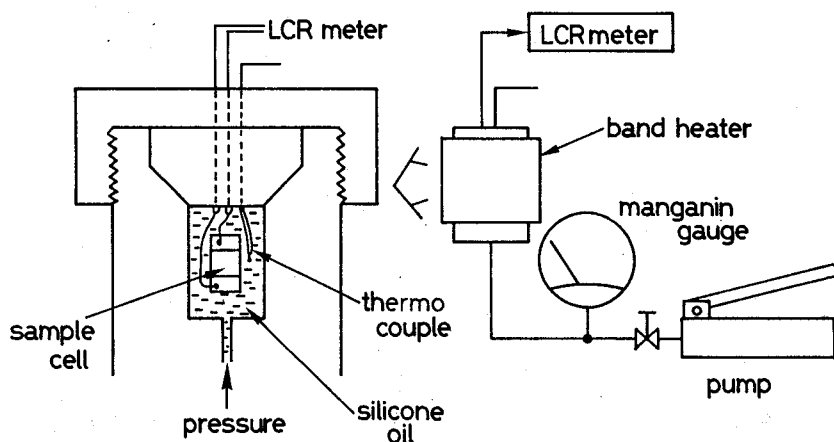


図5-3 圧力効果の測定系

## § 5. 3 2MBACBCの誘電異常

### § 5. 3. 1 自発分極の反転

図5-4にアルキル基の長さ $n$ が9の2MBNCBCの自発分極 $P_s$ の温度依存性を示す。これから分かるように $T_c$ で相転移し、温度の降下に伴い一旦は $P_s$ が連続的に上昇するが、 $41^\circ\text{C}$ 付近で最大値を示した後、次第に減少しついには $T_0$ において $P_s$ がゼロとなる。ところが、さらに温度を下げていくと再び $P_s$ が現れ単調に増大し、最終的に $T_2$ において固相となる。この場合の $P_s$ はペンスキー・ブリッジ法<sup>23)</sup>及び三

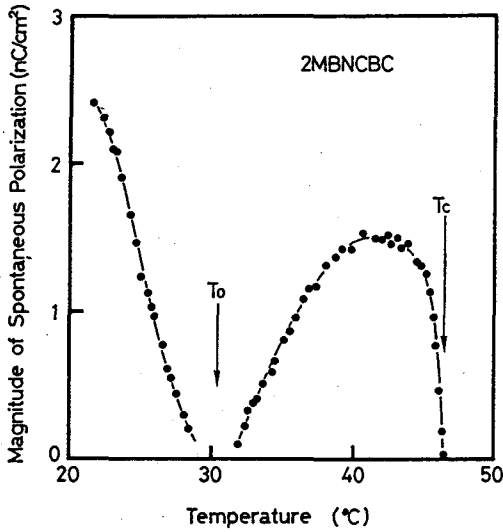


図 5-4 2MBNCBCの自発分極の絶対値の温度依存性

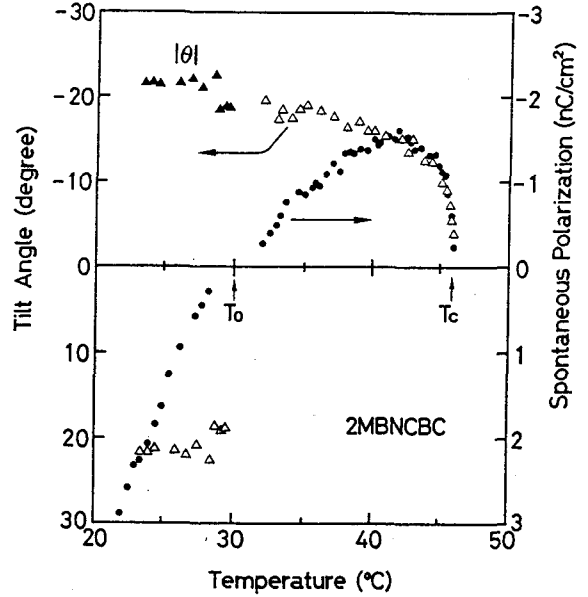


図 5-5 2MBNCBCの自発分極及びチルト角の温度依存性

角波法<sup>24)</sup>において測定したものであり、その絶対値のみを示してある。次にチルト角の測定を行なった。それを図5-5に示す。測定に際しては $T_0$ 近傍で $P_s$ が極めて小さくなる為、真のチルト角を得るためにはかなり高い電界を必要とし、そのため $50 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 及び $1 \mu\text{m}$ 以下（スペーサー無し）のセルで $50 \sim 100 \text{ kV/cm}$ 以上の電界を印加した。これからわかるように $T_0$ を境にしてチルトの方向が逆転している事が分かる。即ち、ホモジニアス配向したプレーナー形のセルで、層に平行に一定方向に十分な電界を印加した場合に分子が層法線に対して倒れる方向が $T_0$ を境にして逆になるわけである。このことは $T_0$ を境にして $P_s$ の極性が反転していることを意味している。そこで図5-5に $P_s$ をその極性も考慮して再プロットしてみた。領域 $T_c - T_0$ では $P_s(-)$ であり図5-1(b)に相当し、領域 $T_0 - T_2$ では $P_s(+)$ で(a)に相当している。

図5-6は2MBNCBCのヘリカルピッチの温度依存性である。これは従来の強誘電性液晶と同様な振舞いを示し<sup>25)</sup>  $T_0$ に対応する $30^\circ\text{C}$ では、なんら変化を示さず、ヘリカル構造に変化はないといえる。このことは偏光顕微鏡下で観測される縞模様には、 $T_0$ においてなんら変化は観測されない事からも確認された。更に、 $1 \mu\text{m}$ 以下の

セルを用いて電界を印加せずに顕微鏡下で観測した際にも、消光位の位置は $T_0$ で特に変化しない。これ等のことは、図5-5からわかるように、チルト角が $T_0$ にてその符号は反転するが、その絶対値は連続的に変化していることとも矛盾しない。

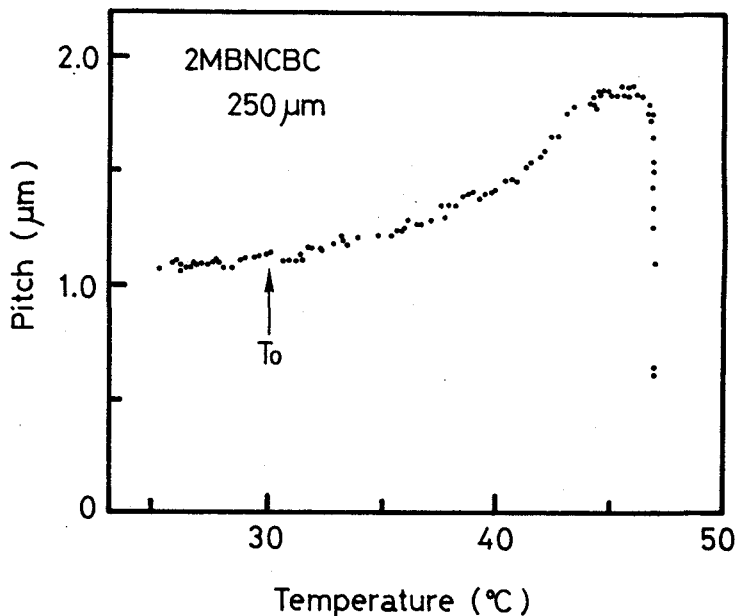


図5-6 2MBNCBCのヘリカルピッチの温度依存性

### § 5. 3. 2 誘電率の温度依存性

図5-7に各周波数での2MBNCBCの誘電率の温度依存性を示す。Psの減少に対応して誘電率の値も減少し、Psの消失する $T_0$ で誘電率も最小値を示した後、再び低温域で増大している。第1章でも述べたように強誘電性液晶における誘電率に寄与するものには主に2つの異なったメカニズムが考えられる。1つはチルト角 $\theta$ のゆらぎに対応するSoft modeで、もう1つは方位角 $\phi$ のゆらぎに対応するGoldstone modeであるが、強誘電性液晶の強誘電相における大きな誘電率は後者の寄与による。このGoldstone modeの分散周波数は数百Hzであり<sup>26) 27)</sup>、高周波域では強誘電相特有のGoldstone modeの寄与は抑えられ、SmA相の誘電率と同じとなる。図5-7から明らかのように $T_0$ での誘電率の値は、高周波域におけるGoldstone modeの寄与の消失した場合の値と一致している。

Goldstone modeはDCバイアスの印加によってもその寄与を抑えることが可能であ

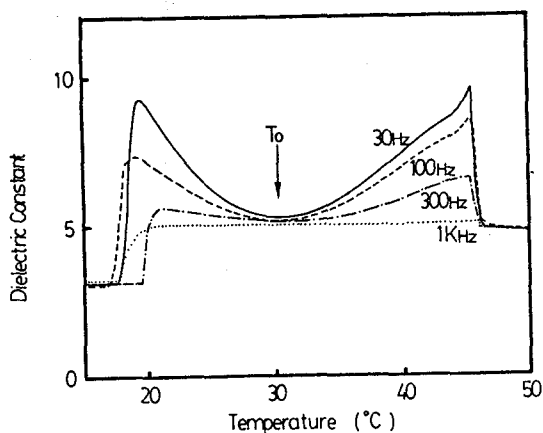


図5-7 2MBNCBCの誘電率の各周波数での温度依存性

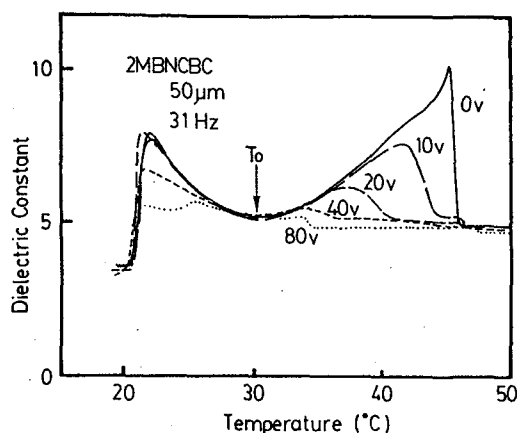


図5-8 2MBNCBCの誘電率のDCバイアス効果

る<sup>26)27)</sup>。2MBNCBCのDCバイアス電圧印加状態での誘電率の温度依存性を図5-8に示す。DCバイアス電圧を次第に増加した場合、 $P_s$ が大きくかつ粘度の低い高温部ではヘリカル構造が低い電界で解けることから、まず高温部で、Goldstone modeの寄与が消失し誘電率が小さく抑えられる。そして、DCバイアス電圧を高くした場合、 $T_2$ 近傍の低温部でも誘電率は小さく抑えられる。ところが、十分に高いDCバイアス電圧印加によっても $T_0$ 近傍の $P_s$ の小さな部分では完全にヘリカルが消失せずGoldstone modeによる若干の誘電率の増大が観測され、完全に全領域にわたり誘電率を抑えることは極めて高い電界が必要であることが理解できる。

このように $T_0$ では $P_s$ の方位角方向のゆらぎに起因する誘電率の増大も消失しており、 $T_0$ において $P_s$ がゼロと成っていることが裏付けられた。

以上の結果から次の事が結論される。 $T_0$ では層法線に対する分子長軸のチルト及び螺旋構造はなんら変化を受けずに、 $P_s$ のみが現われない状態である。この原因としては、①系がラセミ体となっている、②分子長軸の回転を抑制するバイアス効果の低減、③分子内のダイポールの分子長軸に垂直成分で、互いに逆方向の成分が相殺している、等が考えられる。この中で、①、②は分子間の相互作用、③は分子内での相互作用に

起因するものである。そこで次の節で圧力印加による分子間相互作用の変化の効果を調べた。

### § 5. 3. 3 誘電異常に及ぼす側鎖の効果

さて、次にアルキル側鎖の長さによるこの誘電異常に及ぼす影響を調べた。図5-9に2MBACBCの $n=7\sim 11$ の $P_s$ の温度依存性を示す。アルキル基の長さ $n$ の短い2MBHpCBC( $n=7$ )では、 $T_0$ より低温部のみしか観測されず、逆に、 $n$ の長い2MBUDCBC( $n=11$ )では $T_0$ より高温部のみが観測される。

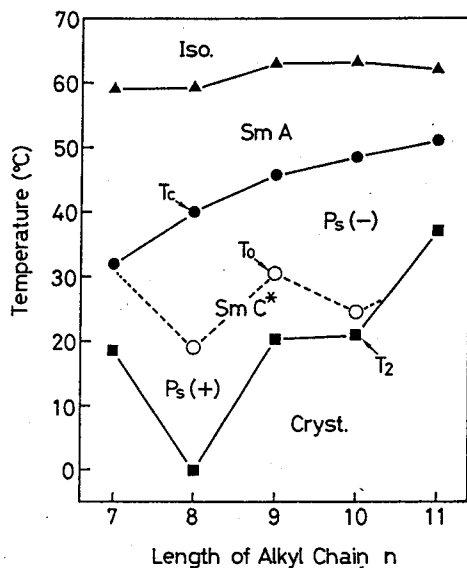
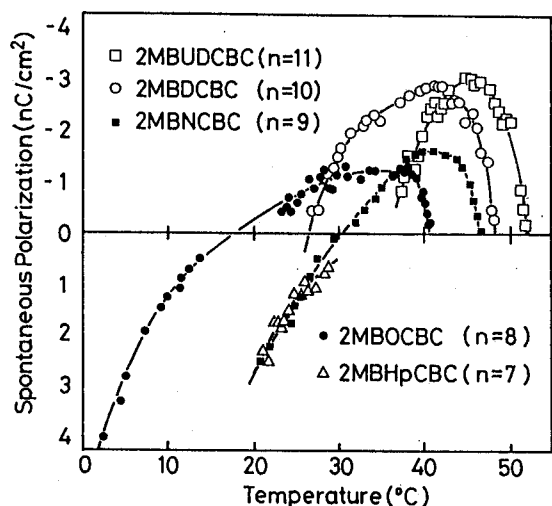


図5-9 2MBACBC系の自発分極の温度依存性 図5-10 2MBACBC系の相転移温度のアルキル側鎖長依存性

このアルキル基の長さ $n$ と相転移温度及び $T_0$ との関係を図5-10に示す。これから次の事が言える。まず、 $T_0$ の値はアルキル基の長さによる奇偶効果があるものの、全体として $20\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲内にある。更に、アルキル基の長さによらず高温部では極性が負で低温部では正の極性を示している。このことから $P_s$ の極性反転という異常現象が液晶分子のコア一部分またはカイラル部分を中心として起こるものであると



考えられる。これに対して、アルキル基が長くなるに従って分子量が大きくなり全体的に( $T_c$ 及び $T_2$ )高温側にシフトしている。その結果、 $n$ が小さい場合には $Ps(+)$ の温度領域が広く、 $n$ が大きくなるに従って $Ps(-)$ の温度領域が広がってくるものといえる。

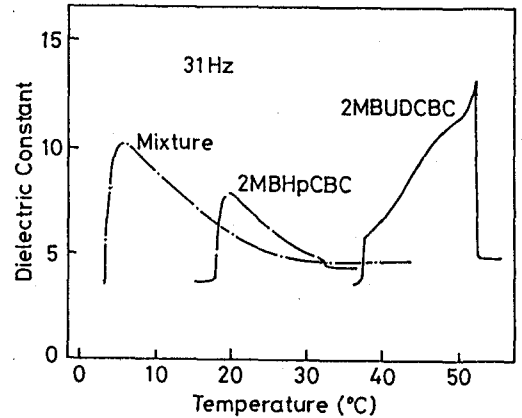
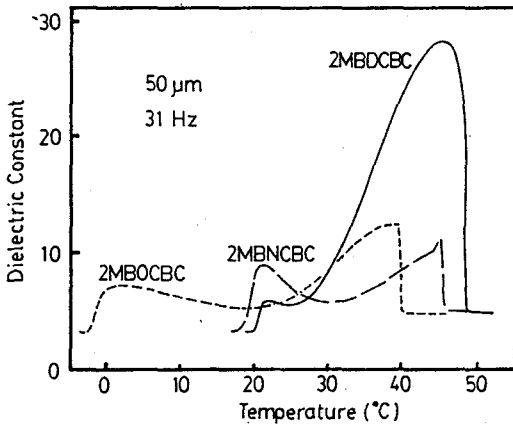


図5-11 2MBACBC系の誘電率の温度依存性 図5-12 2MBACBC系及び2MBHpCBC-2MBUDCBC混合液晶の誘電率

アルキル基の長さが7~11の2MBACBC系列の強誘電性液晶の誘電率の温度依存性を図5-11、5-12に示す。どれも2MBNCBC( $n=9$ )と同様に $Ps$ の増大に伴って誘電率が増加しており、 $Ps$ の消失する温度では誘電率の値が $S_mA$ 相のそれと同じ値となっている。また、図5-12には2MBHpCBC( $n=7$ )と2MBUDCBC( $n=11$ )との混合液晶の誘電率も示した。2MBHpCBCでは先にも述べたように $Ps(+)$ を示す $T_0$ 以下の温度範囲のみが現われ、2MBUDCBCでは $Ps(-)$ を示す高温域のみが現われている。しかし、その両者を混合した場合 $Ps(+)$ を示す低温域のみが現われている。このことは次のように解釈できる。即ち、2成分の液晶を混合した場合全体に相転移温度は下がるが、 $Ps$ の消失する温度 $T_0$ は影響を受けず、その結果 $T_0$ より低温部のみが現われてくるものと理解できる。

このことから $Ps$ の極性反転の温度 $T_0$ がコア一部分またはカイラル部分に関係し

ているといえる。また、Goodby等もいくつかの強誘電性液晶で同様のPsの極性反転現象を報告しているが<sup>10)</sup>、それらもエステル系の強誘電性液晶であり、この異常現象とコア一部分との関係を考察するうえで参考となる。

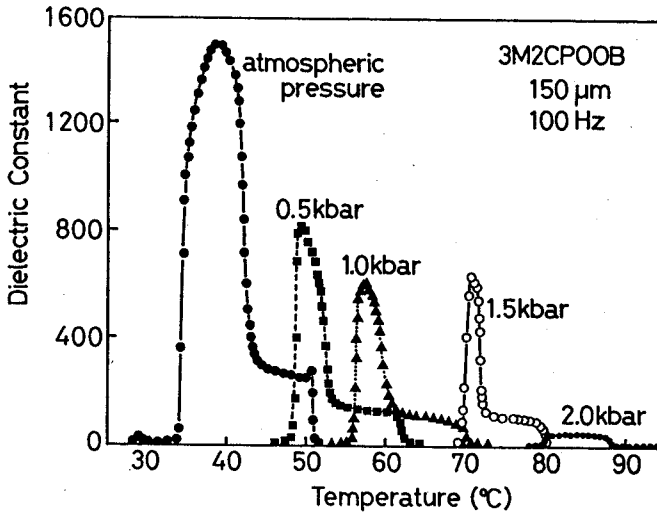


図5-13 3M2CPOOBの誘電率の温度依存性への圧力効果

#### § 5. 4 誘電異常への圧力効果

##### § 5. 4. 1 3M2CPOOBの誘電特性に及ぼす圧力効果

3M2CPOOB<sup>28)</sup>がその誘電率の温度依存性において特異な現象を示すことは第3章で述べた<sup>29)30)</sup>。この誘電異常が圧力印加による分子間の相互作用の変化によりどのような影響を及ぼされるかを調べた。図5-13に3M2CPOOBの誘電率の各圧力下での温度依存性を示す。すべて降温時のデータであり、降温速度は0.5°C/min程度である。常圧時の測定では、Isotropic相から降温した場合62.5°CでS<sub>M</sub>A相になり、キュリー温度 $T_c = 51.5^\circ\text{C}$ でS<sub>M</sub>C\*相となる。これに伴って誘電率は急激に増加して小さなピークを示して、一旦、一定値に落ち着く。しかしながら、さらに温度を下げていくとT<sub>s</sub>で再び急激に誘電率が増加し極大値を示す。その後、徐々に減少していきT<sub>c2</sub>で誘電率は小さな値となる。さらに降温すると、T<sub>c3</sub>で小さなピークを示した後、それより低温側では固相となり $\epsilon_r = 3$ 程度に落ち着く。T<sub>s</sub>では自発分極の測定や熱分析等においても、なんら相転移は観測されずT<sub>c</sub>-T<sub>c2</sub>間(領域(I))及び領

域(II))は同一のSmC\*相であり、セル厚依存性、電界依存性等の測定により第3章では、このTsがセル界面と液晶分子との相互作用によるものであると結論した。

圧力を印加した場合、圧力の増加に伴って誘電率の温度依存性は全体的に高温側にシフトし、その大きさも全体的に減少している。ここで特に注目すべき点は、領域(II)の温度範囲が高圧側ほど減少している点で、2kbarに至っては消失していることがわかる。

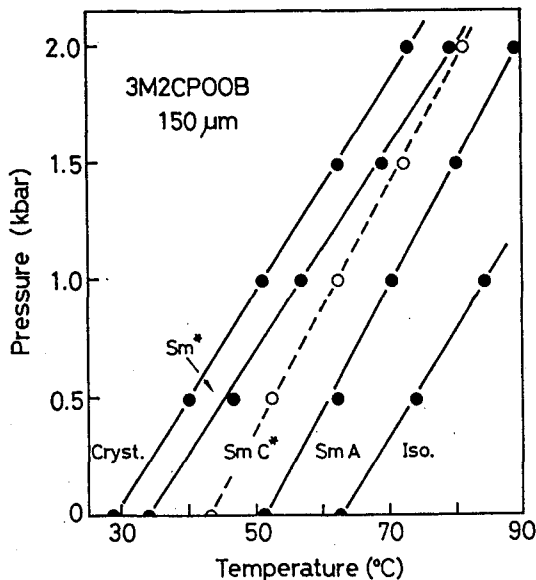


図5-14 3M2CPOOBの温度-圧力相図

図5-14は3M2CPOOBの圧力と温度の相図を示したものである。T<sub>Ac</sub>、T<sub>c</sub>、T<sub>c2</sub>、T<sub>s</sub>、T<sub>c3</sub>はそれぞれd T<sub>Ac</sub>/dp = 22.0、dT<sub>c</sub>/dp = 19.8、dT<sub>s</sub>/dp = 19.7、dT<sub>c2</sub>/dp = 23.3、dT<sub>c3</sub>/dp = 22.2 (°C/kbar)で増加している。図5-13で観測された領域(II)の温度範囲の減少が確かにみられるが、p = 2 kbarでも完全には消失していない。これは、相転移温度が誘電率の増減のみで評価されたものではなく、ε'並びにtan δの変化からも評価されたものであることによる。しかし、図5-14から計算するとp = 2.54 kbarで領域(II)は完全に消失する。また、dT<sub>c2</sub>/dpの値も大きくSmC\*相の温度範囲が次第に狭くなっていることもわかる。図5-14から計算するとp = 5.21 kbarでSmC\*相は消失し三重点<sup>19)</sup>が出現するものと考えられる。

これまでもDOBAMBC等を用いてその圧力効果が調べられてきた<sup>16) - 20)</sup>。それによると、DOBAMBCのdT<sub>c</sub>/dpはおおよそ20°C/kbar程度である<sup>19) 20)</sup>。即ち、今回測定した3M2CPOOBの場合とほぼ同じである。第1章でも述べたように強誘電性液晶のキューリー温度は簡単な現象論によると<sup>31)</sup>

$$T_c = T_0 + \frac{1}{\alpha} \left( \frac{(2\chi\mu_p\mu_f - \lambda)^2}{4(K - \chi\mu_f^2)} + \chi\mu_p^2 \right)$$

で表わされるが、第2項即ちカイラルによる寄与は $T_0$ に比べて小さく、実験によっても同一物質でカイラル物質とラセミ体とで $T_c$ の違いは殆ど見られない<sup>1)32)</sup>。このことは強誘電性液晶の $T_c$ がその強誘電的性質により影響を受けず、非強誘電性 $S_{NA-S_{NC}}$ \*相転移の特性が支配的であることを示している。ここで、3M2CPOOBの様な $P_s$ の大きな強誘電性液晶においても $dT_c/dp$ がDOBAMB C等の $P_s$ の小さな強誘電性液晶と殆ど同じであることから、この場合も $P_s$ が $T_c$ に与える効果が小さいと言えるかもしれない。

同様な現象論から $\epsilon_r$ の温度依存性も

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{\chi^2 \mu_p (\mu_p + \mu_f q_c)}{2\gamma \sqrt{(1/\tau)^2 + \omega^2}}$$

と書ける<sup>33)</sup>。ここで緩和時間 $\tau$ は

$$\tau = \gamma / \tilde{K} q_c$$

であり、粘性係数 $\gamma$ は圧力の増加と共に増大する。したがって、圧力が増すと $\tau$ が長くなり $\epsilon_r$ は減少する。このことは実験結果を定性的に説明しているといえる。但し、3M2CPOOBの場合壁面の効果により理想的な誘電率の温度依存性を示しておらず、詳しい議論は自由エネルギーの式に壁面からの相互作用の項<sup>34)</sup>を入れて考える必要がある。

第3章で、3M2CPOOBの $T_s$ における誘電異常が壁面の効果によるものであり、 $T_s$ が分子-壁面間の相互作用と分子のカイラリティとのバランスによって決定されることを述べた。図5-13を見ると、領域(I)の温度範囲は圧力の増大によってあまり大きな影響を受けないのに対して、領域(II)は圧力の増加にともなってその温度範囲が狭くなり最終的には消滅してしまう。言い換えれば、ヘリカル解けている温度範囲は圧力によって影響を受けず、 $T_s$ 、即ち壁面と分子の相互作用と分子のカイラリティとのバランスはこの実験での2kbar程度の圧力によっては、少なくとも影響を受けていないことになる。

### § 5. 4. 2 2MBNCBCの誘電特性に及ぼす圧力効果

図5-15は、2MBNCBCの常圧及び750 bar印加時の誘電率の温度依存性を示したものである。750 bar印加した場合、全体的に高温側にシフトしており、大きさも小さくなっている。 $dT_c/dp = 20.9^\circ\text{C}/\text{kbar}$ である。

図5-16に2MBNCBCの相図を示す。これを見ると750 barの圧力では $T_0$ は何等影響を受けていない。したがって、この程度の圧力では十分な議論はできないが、 $T_0$ は分子間の相互作用からは影響を受けず分子内部の相互作用に支配される可能性がある。

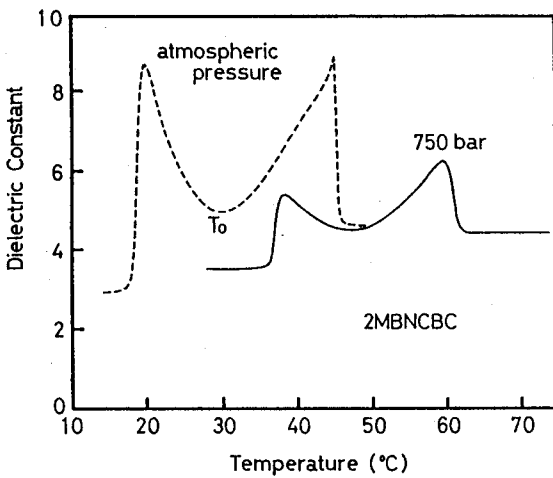


図5-15 2MBNCBCの誘電率の温度依存性への圧力効果

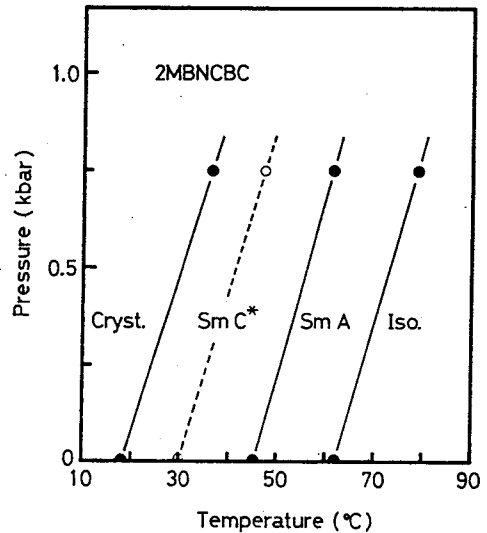


図5-16 2MBNCBCの温度-圧力相図

### § 5. 5 結 言

本章で述べた自発分極の極性反転を示す2MBACBC系の強誘電性液晶の誘電特性と、3M2CPOOB及び2MBNCBCの圧力効果に関して得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) エステル系強誘電性液晶2MBACBCは $S_{\square}C^*$ 相内のある温度 $T_0$ を境にして自発分極の極性が反転し、 $T_0$ より高温側では $P_s(-)$ 、低温側では $P_s(+)$ となる。この場合、ヘリカル構造にはなんら変化はなくチルト角 $\theta$ の絶対値は連

続的に変化して、 $T_0$ で $\theta = 0$ とは成らない。

- (2)  $T_0$ における $P_s$ の消失に伴って誘電率も $T_0$ で最小値を示しGoldstone modeの寄与は存在せず、高周波や $S_m A$ 相での測定値と一致した。
- (3)  $T_0$ は分子末端のアルキル基の長さに対して若干の奇偶性は示すものの、大きく影響は受けず、 $T_0$ 及び自発分極の極性はコア一部分またはカイラル部分により決定されるものと考えられる。
- (4) アルキル基の長さ $n$ が7の2MBHpCBCでは低温側の $P_s(+)$ 部分のみが、また、 $n = 11$ の2MBUDCBCでは高温側の $P_s(-)$ 部分のみが観測される。ところが、その混合液晶では低温部のみが現れ、低温域の効果が支配的であると考えられる。
- (5) 3M2CPOOBの誘電率の温度依存性に対する圧力効果を測定した結果、第3章で述べた壁面との相互作用による誘電異常の臨界温度 $T_s$ は2kbarまでの圧力印加によっては大きく影響を受けない。しかし、 $p = 2.5$  kbarで $T_s$ 以下の温度域(領域(II))は消失し、 $p = 5.2$  kbarで $S_m C^*$ 相も消失して3重点が観測されるものと見積られた。
- (6) 2MBNCBCの圧力効果の測定において、750 barの範囲内では $T_0$ は影響を受けない。

## 参 考 文 献

- 1) R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelecki and P.Keller: J.de Phys.(Paris) 36 (1975) L-69.
- 2) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Ferroelectrics 59 (1984) 25.
- 3) Ph.Martinot-Lagarde: J.Phys.(Paris) 37 (1976) C3-129.
- 4) Ph.Martinot-Lagarde, R.Duke and G.Durand: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 75 (1981)249.
- 5) G.W.Gray and D.G.Mcdonnell: Mol.Cryst.Liq.Cryst. Lett. 34 (1977) 211.
- 6) J.W.Goodby and T.M.Leslie: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 110 (1984) 175.
- 7) J.W.Goodby, E.Chin, T.M.Leslie, J.M.Geary and J.S.Patel: J.Am.Chem.Soc. 108 (1986) 4729.
- 8) J.W.Goodby and E.Chin: J.Am.Chem.Soc. 108 (1986) 4736.
- 9) K.Terashima, M.Ichihashi, M.Kikuchi, K.Furukawa and T.Inukai: Mol.Cryst.Liq. Cryst. 141 (1986) 237.
- 10) J.W.Goodby, E.Chin, J.M.Geary and J.S.Patel: Abstract of 11th Inter.Liq. Cryst.Conf.(Berkeley, USA, 1986)  $\theta$ -030-FE.
- 11) 松本、中川、郡島、武居: 第11回液晶討論会講演予稿集 (1985) 128.
- 12) T.Matsumoto, Y.Endo, Y.Nakagawa, T.Gunjima and R.Muto: Jpn.DISPLAY '86, 468.
- 13) N.Mikami, R.Higuchi, T.Sakurai, M.Ozaki and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 25 (1986) L833.
- 14) K.Nakao, M.Ozaki, K.Yoshino, N.Mikami, R.Higuchi, T.Sakurai: Jpn.J.Appl. Phys. 26 (1987) suppl. 26-2 in press.
- 15) P.E.Cladis, R.K.Bogardus, W.B.Daniels and G.N.Taylor: Phys.Rev.Lett. 39 (1977) 720.
- 16) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 19 (1980) 1467.
- 17) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 67 (1981) 137.
- 18) D.Guillon, J.Stamatoff and P.E.Cladis: J.Chem.Phys. 76 (1982) 2056.
- 19) S.Krishna Prasad, B.R.ratna, R.Shashidhar and V.Surendranath: Ferroelectrics 58 (1984) 101.
- 20) N.Yasuda, S.Fujimoto and S.Funado: J.Phys.D: Appl.Phys. 18 (1985) 521.
- 21) M.Ozaki, N.Yasuda and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) in press.
- 22) N.Yasuda, S.Fujimoto, S.Funado and K.Tanaka: J.Phys.D: Appl.Phys. 17 (1984)

1283.

- 23) H.Diamant, K.Drenck and R.Pepinsky: *Rev.Sci.Instrum.* 28 (1957) 30.
- 24) K.Miyasato, S.Abe, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: *Jpn.J.Appl.Phys.* 22 (1983) L661.
- 25) K.Kondo, F.Kobayashi, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: *Jpn.J.Appl.Phys.* 19 (1980) 2293.
- 26) T.Uemoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.* 18 (1979) 1261.
- 27) A.Levstik, B.Zeks, I.Levstik, R.Blinc and C.Filipic: *J.de Phys.(Paris)* 40 (1979) C3-303.
- 28) T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi, M.Honma, M.Ozaki and K.Yoshino: *Chem.Soc. Chem.Comm.* (1986) 978.
- 29) M.Ozaki, K.Yoshino, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi: *J.Chem.Phys.* 86 (1987) 3648.
- 30) K.Yoshino, M.Ozaki, S.Kishio, T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi and M.Honma: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 144 (1987) 87.
- 31) S.A.Pikin and V.L.Indenbom: *Sov.Phys.Usp.* 21 (1978) 487.
- 32) S.C.Lien, C.C.Huang and J.W.Goodby: *Phys.Rev. A* 29 (1984) 1371.
- 33) B.I.Ostrovskii, A.Z.Rabinovich, A.S.Sonin and B.A.Strukov: *Sov.Phys.JETP* 47 (1978) 912.
- 34) T.Carlsson and I.Dahl: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 95 (1983) 373.



## 第6章 ヘリカル構造変歪型電気光学効果

### § 6. 1 緒言

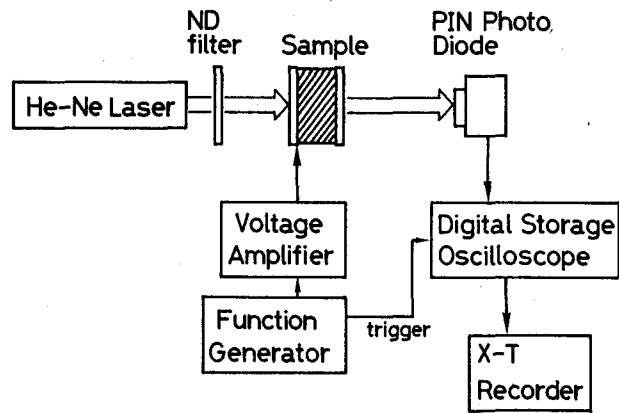
強誘電性液晶は分子長軸が層法線からチルト角 $\theta$ だけ傾いた螺旋構造を取っている。この為、螺旋軸が電極面に平行になるようにプレナー形のセル内に配向させ、螺旋軸に垂直方向から顕微鏡で観察するとヘリカルピッチに対応した等間隔の縞模様が観測され、これにより光が散乱され透過光量が減少する。また、層に平行に閾値以上の電界を印加するとヘリカル構造は解けてモノドメイン構造となり光の散乱が減少し透過光量が増加する。この現象は強誘電性液晶の電気光学効果としてYoshino等により初めて報告され<sup>1)-3)</sup>ヘリカル構造変歪型(DHS: Deformation of Helicoidal Structure)電気光学効果と名付けられた<sup>4)</sup>。また、閾値以下の電界印加により透過光量が逆に低下する現象も彼らにより報告されているが<sup>1)-3)</sup>、その詳細並びに原因は解明されていない。

この特異な現象はヘリカル構造の電界による変形ばかりではなく表面近傍の分極の配向とそこでの分極反転のメカニズム即ち、核形成とドメインの成長といった挙動との関連も予想され、強誘電性液晶のダイナミクスを考えるとという観点からたいへん興味深い<sup>2,6)</sup>。

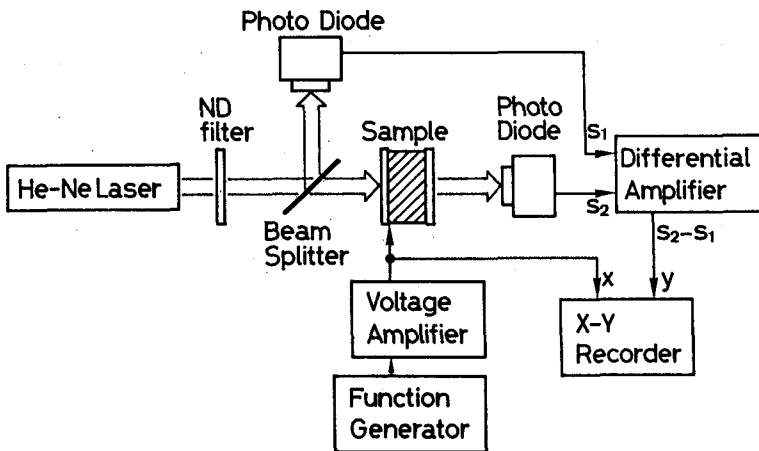
一方、この電気光学効果は、デバイスとしての応用を考えた場合、比較的厚いセルを用いること、セル厚の均一性に応答速度やコントラストが大きくは依存しないこと、特殊な配向処理が要求されないこと等から、セル作成が非常に容易であり、更に、偏光子を必要としないことから視角特性などの問題も少ないといった利点を兼ね備えている。しかし、その反面、初期状態においてヘリカル構造を取っているため自発分極がマクロには相殺され有効に利用されず十分に強誘電性液晶の特徴を生かしていない。この為、従来の強誘電性液晶を用いた限りでは応答速度が遅く、なおかつ閾値電界が比較的高いという欠点を持っている。

ところが、第2章、第3章でも述べたように、近年、自発分極の大きな強誘電性液晶が数多く合成されるようになり<sup>5)-9)</sup>、そういった強誘電性液晶を用いることにより

低閾値電界及び高速応答が十分に期待できる。そこで、本章では、電界によるヘリカル構造変歪に関して、その詳細な特性とメカニズムを調べると共に、閾値電界以下での透過光量の減少の原因の究明を試みる<sup>10)</sup>。更に、前章までにも述べてきた自発分極の大きな強誘電性液晶を中心に高速かつ低電圧駆動の電気光学効果の検討を行い<sup>11)</sup>、更にこれらの強誘電性液晶に特有な性質を応用した新しい電気光学効果の提案を行なう<sup>12)-14)</sup>。



( a )



( b )

図 6-1 光学測定系

## § 6. 2 実験方法

本論文の光学実験では、誘電特性の測定に用いたものと同様なホモジニアス配向を施したプレナー形のセルを用い、スメクチック層に平行に光を入射した。過渡応答測定用の光学系を図6-1(a)に示す。光源としては主にHe-Neレーザ(NEC, GLG5023)を用い、透過光はPINフォト・ダイオード(浜松フォトニクス, S1723)により検出し、デジタル・ストレージ(理研電子, TCJ-2000A、川崎エレクトロニカ, KDS-102)に記録した。この際、液晶の応答時間が $\mu\text{sec}$ のオーダーであるため液晶セルに電圧を供給する駆動系及びフォト・ダイオードの応答速度に注意を要する。更に、この場合パワー・アンプ(HP, 6827A)の立上り時間が数十 $\mu\text{sec}$ であるため100 $\mu\text{sec}$ を割るような応答に際してはファンクション・ジェネレータ(ウエーブテック, MODEL145)から直接電圧を供給した。

定常的な透過光量の電圧及び温度依存性の測定には、光源の光量のドリフト及びリップルを除去するために図6-1(b)に示すように差動増幅器を用いて、試料内での透過光量の変化分のみを検出した。

この他、波長依存性の測定には自記式スペクトロメータ(日立, 330)を用い、特に赤外域の測定にはネサガラスの代わりにITOをコートしたZeSe基板(松崎真空皮膜㈱)を用いて、スペクトロメータ(日立, 260)を使用した。

本章の実験に用いた試料はDOBAMBC、3M2CPOOB、ETFPPOPB、HDOBAC-3-MPC<sup>15)</sup>である。図6-2にHDOBAC-3-MPCの分子構造を示す。この材料のPsの最大値は62 $\text{nC}/\text{cm}^2$ 、誘電率の最大値は1100(30Hz)である。

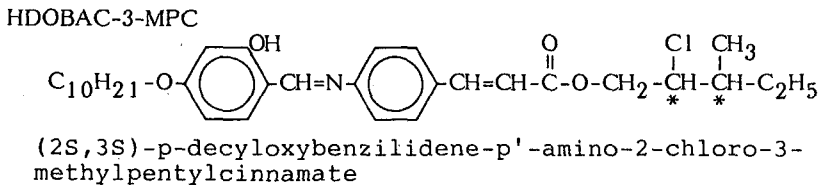


図6-2 HDOBAC-3-MPCの分子構造

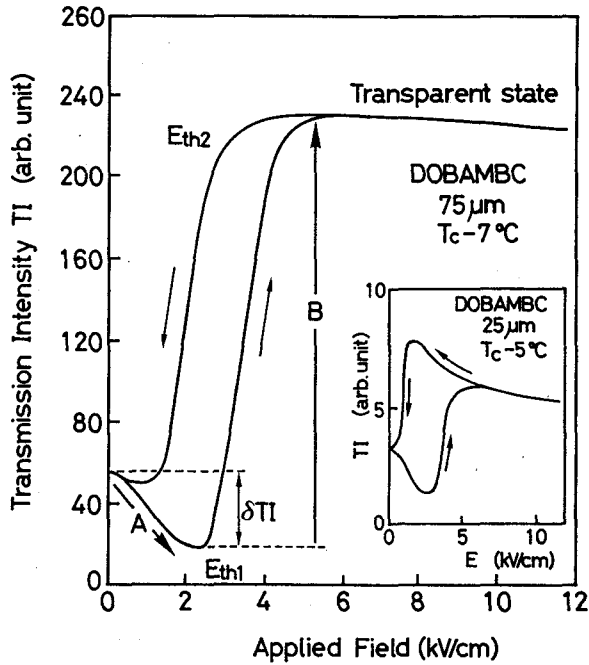


図 6-3 DOBAMBCの透過光量TIの印加電界 E 依存性

### § 6. 3 電界-透過光量ヒステリシス

図 6-3 に DOBAMBC の透過光量  $TI$  の印加電界依存性を示す。  $E = 0$  から一定速度で連続的に電界を増加しヘリカル構造が解ける電界を大きく上回る電界に達した後、再び電界を減少したものである。まず  $E = 0$  から電界を増加した場合  $E_{th1}$  まで  $TI$  は僅かに減少する（成分  $\langle A \rangle$ ）。ところが、  $E_{th1}$  を越えると急激に増加し（成分  $\langle B \rangle$ ）、一定の飽和値に落ちつく。この場合の成分  $\langle B \rangle$  はヘリカル構造消失に伴う透過光量の増加であると考えられる。その後、引続き電界を下げた場合、  $E_{th1}$  より低い電界  $E_{th2}$  まで高透過状態が維持され、  $E_{th2}$  を下回ったときに急激に減少する。即ち、電界 ( $E$ )-透過光量 ( $TI$ ) ヒステリシスを描いている。このヒステリシス及び  $E_{th1}$  に達するまでの透過光量の減少  $\delta TI$  は以前から報告されている。

このヒステリシスはセル厚、温度等の条件によりその形が大きく影響を受ける。その一例を図 6-3 の挿入図に示す。これは  $25 \mu\text{m}$  セル  $90^\circ\text{C}$  での  $E-TI$  ヒステリシスである。このようにセル厚が比較的薄くなおかつ高温域で、  $E_{th2}$  にピークが観測される。また、閾値電界  $E_{th1}$  もセル厚により、その温度依存性に影響を受ける。図 6-4 に

その様子を示す。ここで、 $E_{th}$ は透過光量が最小となる電界であり、厳密な意味でのヘリカル構造消失電界を示しているのではない。50  $\mu\text{m}$ を越える比較的厚いセルでは、高温域で若干非線形的に上昇するものの、後は温度に比例して上昇する。ところが、50  $\mu\text{m}$ 以下の比較的薄いセルでは、高温域においてある温度 $T_{th}$ まで閾値電界の上昇は見られず、 $T_{th}$ で急激に上昇する。

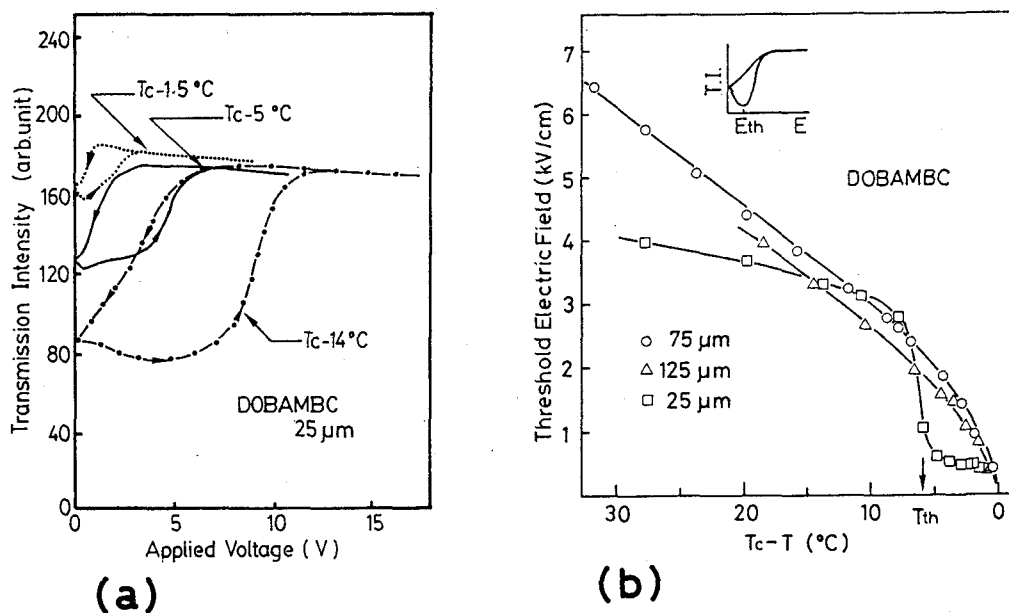


図6-4 DOBAMBCの閾値電界の温度依存性

図6-3のヒステリシスは75  $\mu\text{m}$ セルにおけるものであるが、 $T_c$ 近傍から比較的低温域までヒステリシスの形状には大きな差異は認められず、透過光量が最小になる電界の大きさも図6-4に示すように $T_c$ から温度の降下に伴って直線的に上昇する。この傾向はさらに厚い125  $\mu\text{m}$ セルでも同様である。これに対して、25  $\mu\text{m}$ セルでは、 $T_c$ 近傍で透過光量の減少(成分<A>)が少なく、またその温度依存性も小さい。更に、温度が下がるとヒステリシスの形状が図6-4に示すように膨張し、これにより、透過光量が最小となる電界の値が大きく変化し、低温領域では厚いセルの場合と同様になる。35  $\mu\text{m}$ のセル厚でも $T_c$ 近傍では同様の異常が観測されるが、その温度範囲は25  $\mu\text{m}$ セルに比べて狭くなっている。このように成分<A>はセル厚の効果をも十分に受けているといえる。

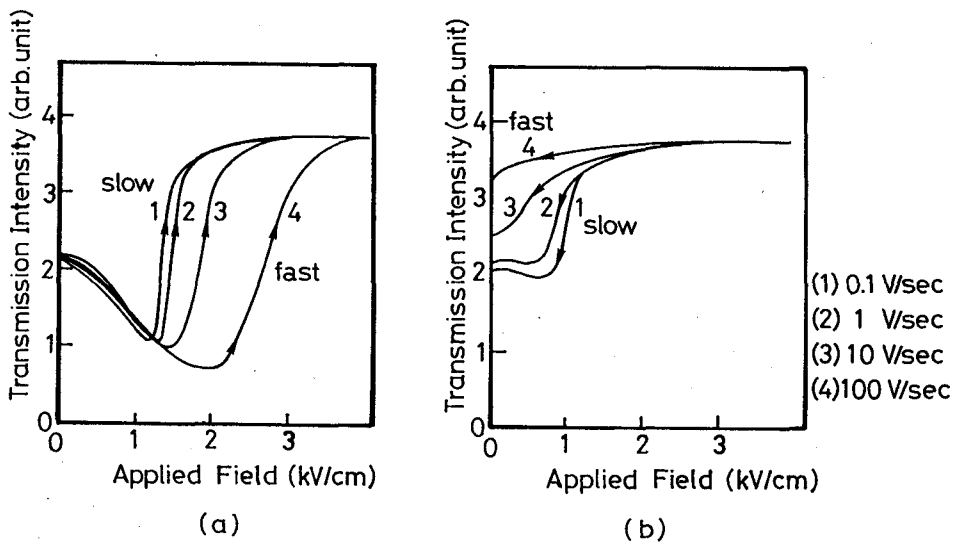


図 6-5 DOBAMBCの透過光量-電界依存性の掃引速度効果

セル厚や温度ばかりでなく、印加電界の掃引速度によってもヒステリシスの形が大きく変化する。図 6-5 は各掃引速度における E-T I を示したものである。まず、電圧を上昇させる際には、掃引速度が速いほど  $E_{th1}$  は高い、ところが、電圧を降下させる場合には、掃引速度が遅いほど  $E_{th2}$  が高くなる。これは初めの僅かな透過光量の減少（成分 < A >）は電圧上昇速度が速くてもそれに十分に追従し得るのに対して、後の主要な透過光量の増大（成分 < B >）は掃引速度が速い場合にはそれに追従していないことを表わしており、降下する場合も同じである。即ち、成分 < A > 及び成分 < B > は応答速度の異なった別のメカニズムであることが想像される。

印加電圧を連続的に上昇させるのではなくステップ状に  $E_{th1}$  を十分に上回る電界を印加した場合、図 6-6 (a) に示すように、一旦、透過光量 T I が減少し、その後 T I が大きく増大する。この場合の初めの T I の減少は図 6-3 の成分 < A > に対応するものと考えられ、後半の T I の増大は成分 < B > に対応しヘリカル構造の消失による T I の増大であると考えられる。また、図 6-3 の  $E_{th1}$  以下の電界をステップ状に印加した場合は図 6-6 (b) に示すごとく T I の減少のみが観測される。これに対して、図 6-6 (c) に示すように予め  $E_{th1}$  の電界を印加しておきこれに重畳して電界をステップ状

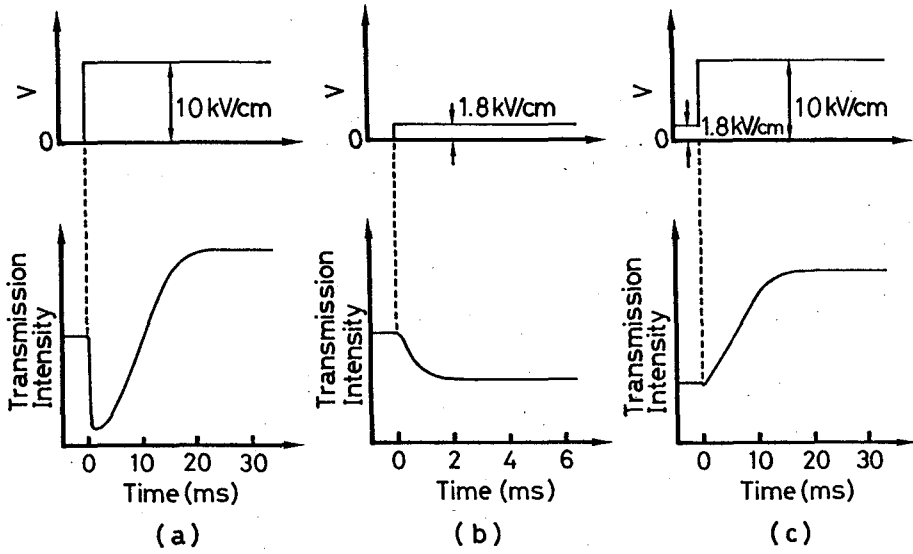


図6-6 ステップ電界印加によるDOBAMBCの透過光量変化  
 (a)ヘリカル消失電界以上、(b)閾値電界以下、  
 (c)バイアス印加時

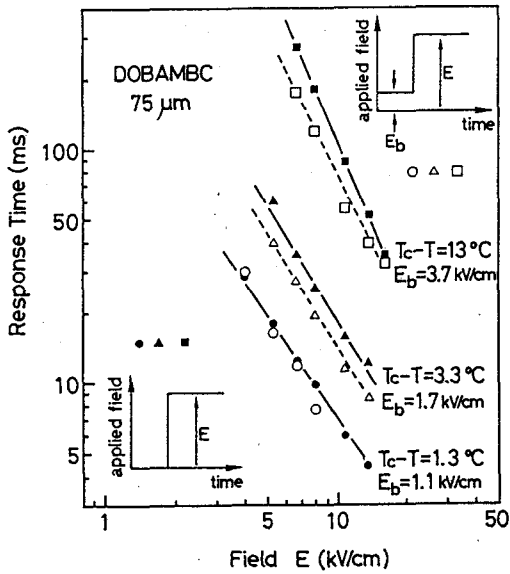


図6-7 透過光量の主要変化成分  
 (図6-6の(a)(c))の応答速度

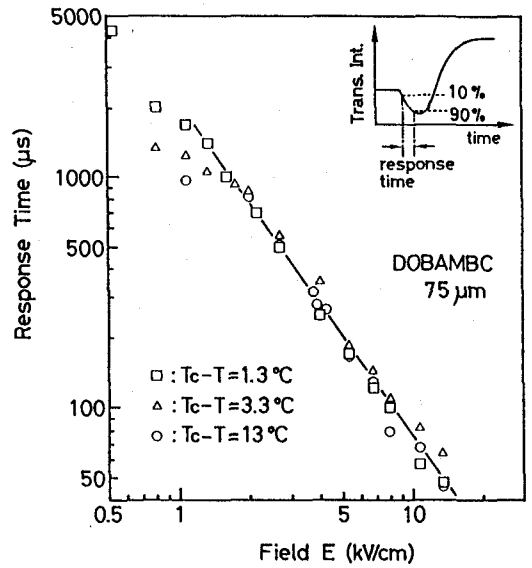


図6-8 透過光量の減少成分  
 (図6-6の(b))の応答速度

に印加した場合は確かに図6-3の成分<B>のみの応答に対応し、後半の主要な応答、即ち、ヘリカル構造消失によるTIの増大のみが観測される。

図6-7は図6-6(a)及び(c)の主要なTIの増大成分<B>の応答速度の電界依存性であり、明かに同一の応答であることがわかる。即ち、成分<A>の応答が完了した $E_{th}$ においては、まだ、ヘリカル構造は大きく変形されておらず、ヘリカル構造の消失はそれ以降の成分<B>の応答において起こっているものと考えられる。このことは偏光顕微鏡における観察でも確かめられた。したがって、もともとヘリカル構造を形成しており自発分極Psがマクロに相殺されていることから、これらの応答はどちらも遅く、なおかつ、粘度の温度依存性を反映して、低温域で急激に遅くなる。

一方、成分<A>の応答時間の電界依存性を示したのが図6-8であり、極めて高速に反応していることがわかる。これは図6-5のヒステリシスの掃引速度依存性において成分<A>の応答が、成分<B>の応答に比べて高速であることと一致している。更に、もう一点注目すべき点は、この応答が温度に殆ど依存していない点である。そこで、この応答の温度依存性を図6-9に示す。相転移点近傍でピークを示した後、低

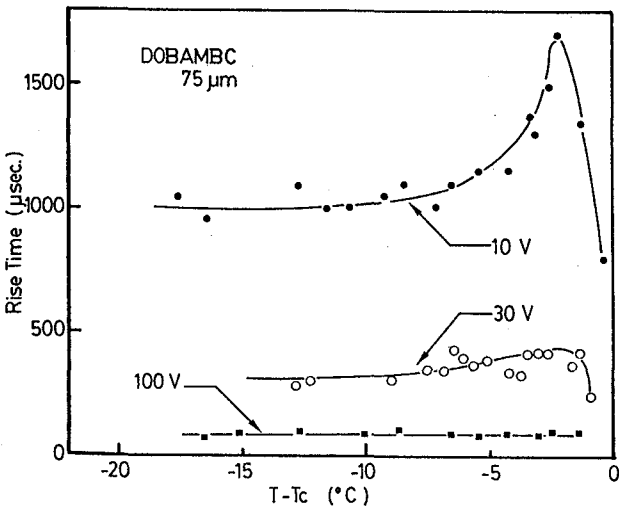


図6-9 減少成分<A>の応答速度の温度依存性

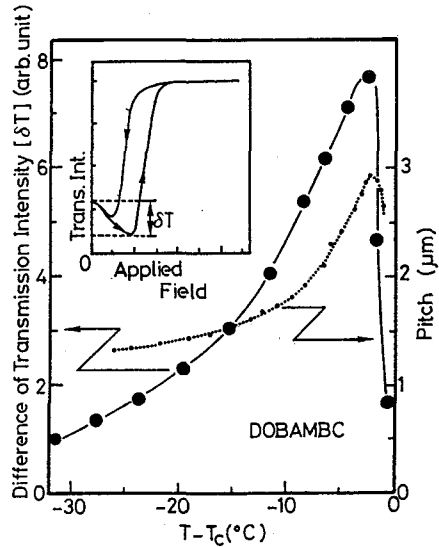


図6-10 減少成分<A>の温度依存性



温域ではほぼ一定となっている。特に低電界においては、ヘリカルピッチの温度依存性に類似した形<sup>16)</sup>となっている。

同様な現象は、成分<A>の減少量 $\delta T I$ の温度依存性でも観測され、図6-10に示すように、ヘリカルピッチの温度依存性と類似した挙動を示す。

以上の実験結果から結論すると、 $E_{th}$ 以下で起こる透過光量の減少（成分<A>）はセル界面でのヘリカル構造の解けた領域の応答であると考えられる。その理由として、ヘリカル構造消失に伴う透過光量の変化は、 $E_{th}$ 以上の電界が印加された成分<B>ではじめて起こっており、更に、ヘリカル構造をとっている場合、図6-8に示されるような高速応答が可能であるとは考え難いことが挙げられる。

一般に、電極の近傍では電極界面のダイポールや、空間電荷により図6-11(a)の様にヘリカル構造が解けていると考えられる<sup>17)</sup>。したがって、この領域での光の散乱は少なく透過光量の減少は少ない。ところが、電界の印加により印加電界と反対方向に配向していたダイポールの反転、即ち、分極反転が起こる。この時、SSFLC<sup>18)</sup>との比較から考えると、まず、逆分極ドメインの核形成が起こり（図6-11(b)）、これが電界増加に伴ってセル表面に沿って成長する（(c)）<sup>19)-22)</sup>。これに伴う空間

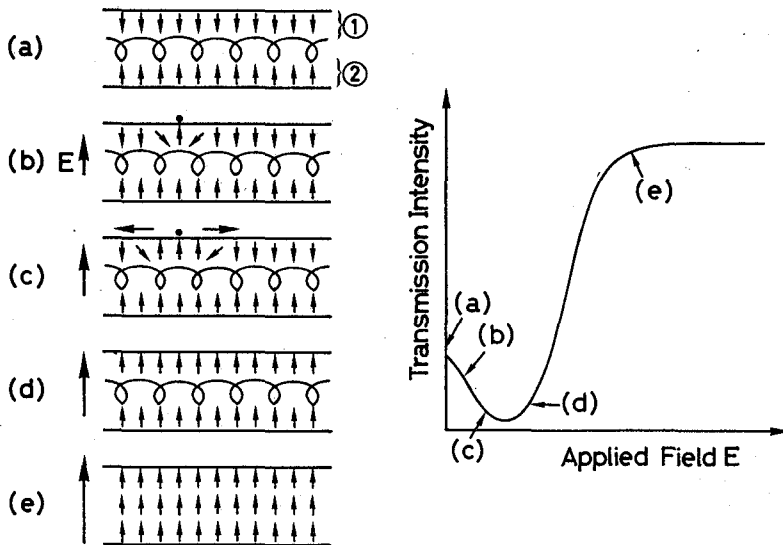


図6-11 電界印加によるヘリカル構造消失時の界面近傍でのダイポールの挙動のモデル

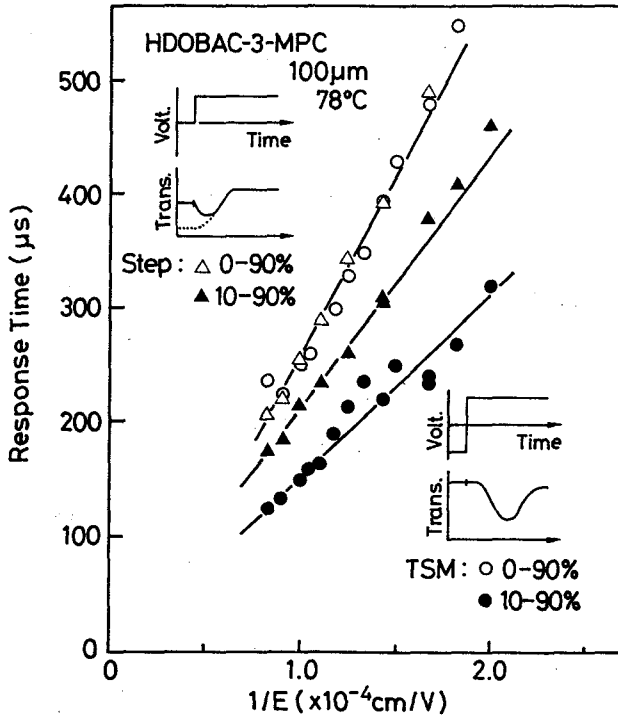


図6-12 HDOBAC-3-MPCのDHS型電気光学効果の成分<A>及びTSM電気光学効果の応答速度

的な不均一性の増大により光散乱が起こり、透過光量が減少するものと考えられる。この現象は次章で述べる過渡光散乱型電気光学効果<sup>23)24)</sup>の原理と類似している。図6-12はHDOBAC-3-MPCにおけるDHS型電気光学効果の成分<A>と、TSM電気光学効果の立上り時間とを示したものである。どちらの電界依存性もほぼ同じ応答をしていることがわかる。

また、セル界面でヘリカル構造の解けた領域の深さ $z$ はヘリカルピッチに比例していると言われており<sup>20)</sup>、この為、この応答の温度依存性はヘリカルピッチのそれを反映しているものと理解できる。

この他にも界面近傍の配向領域の厚さの変化や、配向領域とバルク内でのヘリカル構造を形成した領域との境界での分子配列の歪みによる効果等の可能性が考えられる。

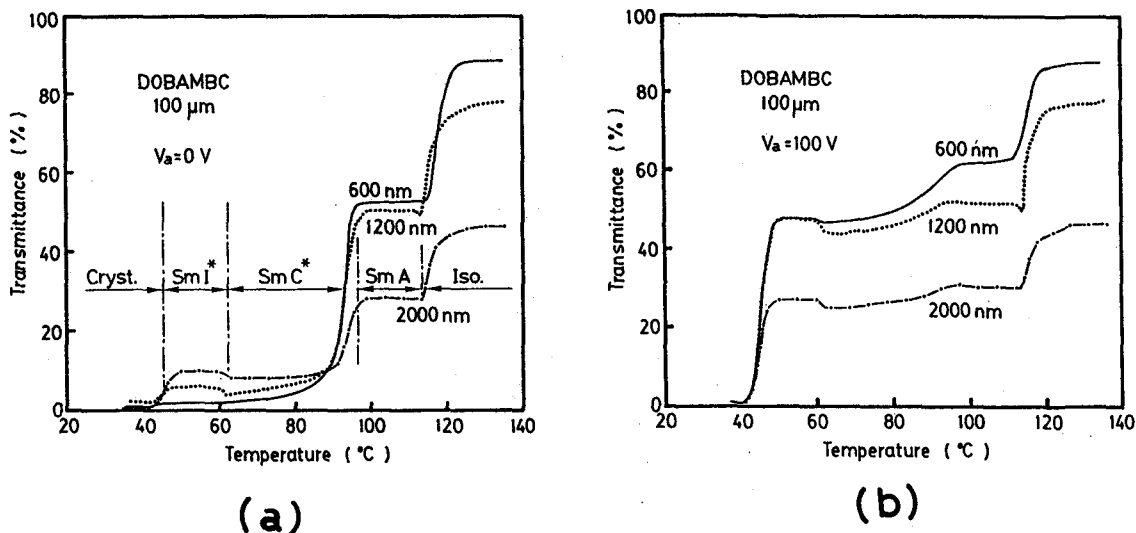


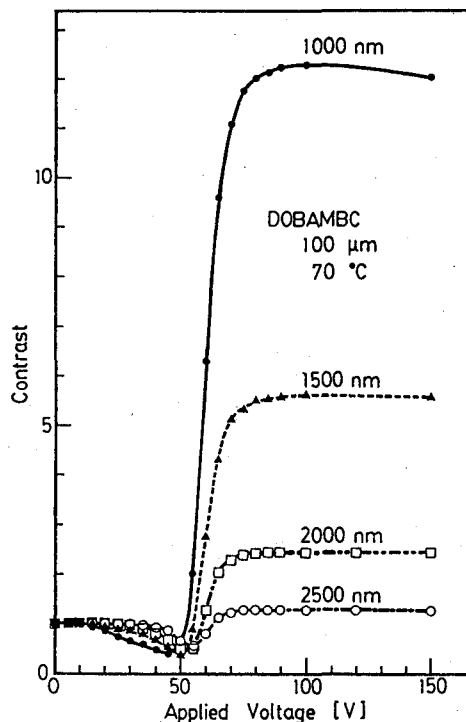
図 6-13 DOBAMBCの透過光量の温度依存性  
(a)電界無印加、(b)電界印加時

#### § 6. 4 DHS型電気光学効果の波長特性

これまでの実験は、すべて、He-Neレーザ (632.8nm) の単色光における電気光学効果である。そこで、このDHS型電気光学効果の波長依存性を調べた。図6-13(a)(b)にDOBAMBCの100 μmセルにおいて電界を印加せずにヘリカル構造の存在している状態と、電界印加によりヘリカル構造を解いた状態とでの各波長の透過率の温度依存性をそれぞれ示す。Isotropic相及びSm A相では電界印加の有無の影響は殆どなく、可視域で最も透過率が高く、長波長となるに従って次第に透過率が減少している。ところがSm C\*相、Sm I\*相では電界印加の有無により状態が大きく変化する。即ち、電界印加によりヘリカル構造を解いた場合 (図6-13(b)) には、若干の減少はあるもののSm A相における透過率とほぼ同じであるのに対して、電界を印加しないでヘリカル構造が存在する状態 (図6-13(a)) においては、全体的に透過率が低下すると同時に透過率の大きさが逆転している。つまり、短波長ほど透過率の低下が大きくなっている。これはヘリカル構造における空間的なゆらぎの大きさ、即ち、散乱体の大きさが可視光の波長に近いことを示唆しているものと考えられる。

図6-14に各波長におけるDHS型電気光学効果のコントラストの電圧依存性を示す。かなり長波長域まで十分なコントラストを持ったスイッチが可能であることがわかる。ここで、閾値電界以下でコントラストが1以下となる領域は前述の通り界面でヘリカルの解けた領域での応答であり、低電圧では短波長ほど大きく透過光量の低減が観測されている。これは低電圧において生成された逆分極ドメインのサイズが、1000nm以下であることを示唆している。

図6-14 DHSの各波長でのコントラスト



### § 6. 5 自発分極の大きな強誘電性液晶によるDHS型電気光学効果<sup>11)</sup>

前節で述べたヘリカル構造変歪型電気光学効果は光学スイッチング素子として応用が可能であり、更に電界-透過光量ヒステリシスを応用すればメモリー効果も利用できる。ところが、応答速度はヘリカル構造をとることから強誘電性液晶特有の自発分極Psを十分に利用していないためネマチック等の電気光学効果と同程度であり、強誘電性液晶の可能性を十分に引き出してはいない。また、閾値電圧も高く実用面から甚だ都合が悪い。そこでPsの大きな強誘電性液晶を用いてDHS型の電気光学効果を調べた。

図6-15の挿入図に3M2CPOOB 75 μmセルの39°Cにおける透過光量の電界依存性を示す。この場合も図6-3のDOBAMBCと同様のヒステリシスが観測されるが、閾値電界はDOBAMBCに比べてかなり小さい。図6-15に閾値電圧の温度依存性を示すがTc-20°Cでほぼ数百V/cmの閾値電界である。これは、DOBA

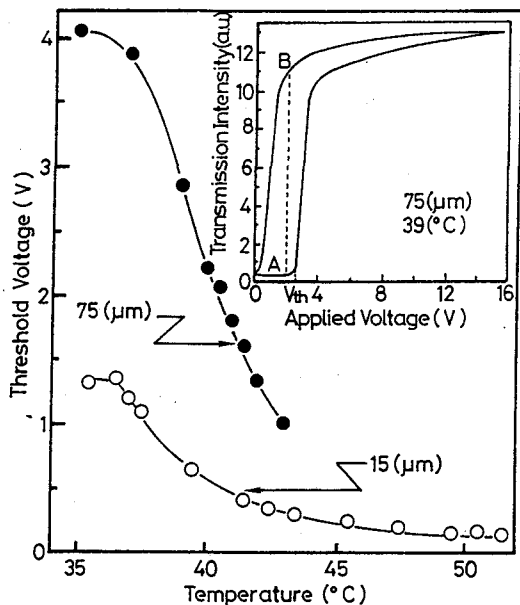


図6-15 3M2CPOOBの透過光量の電圧依存性及び閾値電圧の温度依存性

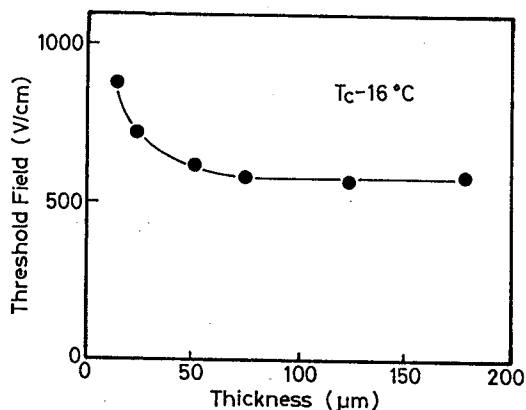


図6-16 3M2CPOOBの閾値電界のセル厚依存性

MBCが同じ $T_c = 20^\circ\text{C}$ で $5\text{ kV/cm}$ であることを考えると、一桁低い閾値である。また、図6-16から分かるようにこの閾値電界はセル厚依存性を示す。即ち、セル厚が薄い場合には若干高い閾値電界となっている。この理由として次の2つが考えられる。まず第1は、 $P_s$ が大きいことからセル界面との相互作用が強く、薄いセルほど壁面のアンカーリングの及ぶ深さのセル全体の厚さに占める割合が大きくなりその結果高い閾値電界になっている可能性がある。第2の理由はセル界面近傍のヘリカル構造の解けた領域では配向したダイポールによって内部電界が生じ、その結果実効的にバルクに加わる電界が弱められ、見かけ上閾値電界が薄いセルほど上昇している可能性も考えられる。

第3章でも述べたように3M2CPOOBは $S_mC^*$ 相においても高温部( $T_s$ 以上)では、少なくとも偏光顕微鏡下の観察ではヘリカル構造は認められず、誘電率の測定からも、壁面の影響によりかなりヘリカル構造の形成が抑えられていることが示されている<sup>25)</sup>。75  $\mu\text{m}$ セルでは $T_s \approx 45^\circ\text{C}$ であり、15  $\mu\text{m}$ に至っては $S_mC^*$ 相全体で殆どヘリカル構造が観測されない。ところが、この $T_s$ より高い温度域でも電界印加により透過光量の上昇が起こる。図6-17に75  $\mu\text{m}$ セルの各温度での電界-透過光量ヒ

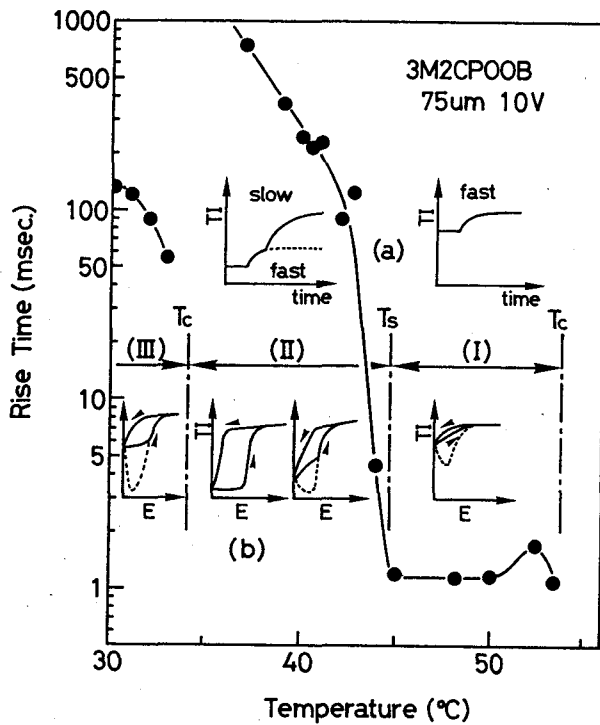


図6-17 各温度における3M2CPOOBの電界-透過光量ヒステリシス、ステップ電圧に対する透過光量変化、並びにその応答速度

ステリシス、並びに、ステップ電圧に対する透過光量の応答と、その応答速度を示した。ヘリカル構造の解けていると考えられる領域(I)においても電界印加により透過光量が増大しており、その応答速度は比較的高速である。更に、DOBAMBCにおける図6-3の成分<A>の応答と同様に、温度に殆ど依存していない。

領域(II)ではヘリカル構造が出現するわけであるがそれに対応して $E=0$ における透過光量も低下し、電界印加による透過光量の変化の割合が大きくなる。そして領域(I)で見られたDOBAMBCの成分<A>に対応すると見られる高速な応答に加えて、ヘリカル消失に対応する遅い成分(数十~数百msec)が重畳するため全体として応答速度が急激に遅くなる。

この領域(I)と(II)の応答を見てDOBAMBCと異なる点は図6-3の成分<A>に相当する透過光量の低下が見られず、逆に高速な成分は透過光量が僅かに増大している点にある。さきに、成分<A>の高速応答はセル界面のヘリカル構造の解けた領域の分極反転に伴う空間的な不均一性の増大に起因する光散乱が原因であるとしたが、この場合はその分極反転が起こっていないものと考えられる。本来、DOBAMBCでは、無電界状態でITOに対してダイポールが内側を向いて配向する傾向にある<sup>17</sup>

。つまり図6-11の①と②が対称となる。ところが、3M2CPOOBの様にPsの大きな強誘電性液晶では、図6-17の電界-透過光量ヒステリシスのようにE=0から単一極性の電界のみを印加（つまり、 $0 \rightarrow +V \rightarrow 0 \rightarrow +V \rightarrow$ 、のような三角波電圧を印加）するような条件下では、逆方向の電界を印加しない限り界面近傍のPsがもとに戻らず、自己バイアス効果により常に図6-11の(d)の状態にあるものと考えられる。その結果、図6-11の(a)(b)(c)の過程を経ない為に透過光量の低下が起こらないものと考えられる。確かに、電界-透過光量を正負のヒステリシスとして観測した場合、DOBAMBCと同様の形となる。

以上のように、3M2CPOOBにおいても、界面での予めヘリカル構造の解けた部分にでの高速応答成分とヘリカル構造消失を伴う主要な応答とに分離できる。

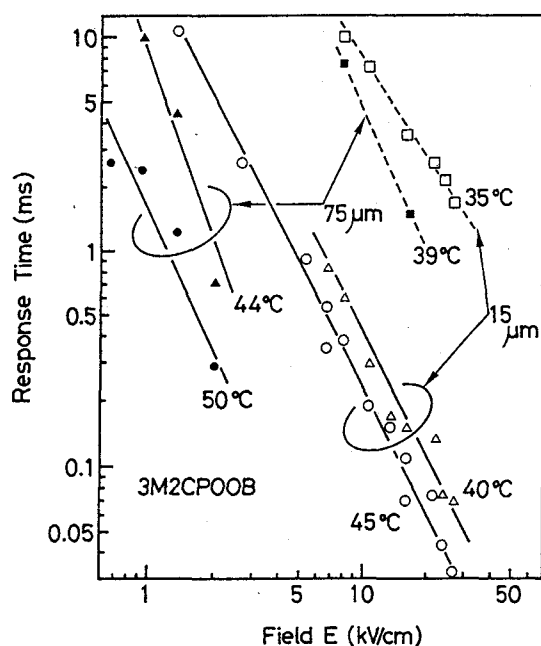


図6-18 3M2CPOOBのDHSの応答速度の電界依存性

図6-18に3M2CPOOBを用いたDHS型電気光学効果の応答速度の電界依存性を示す。ここで、応答速度とは0Vからステップ状にDC電圧を印加した時、最終的な全体の透過光量の変化の90%に達するまでの時間と定義した。これを見るとヘリカル消失に対応する低温部での応答でさえ数msec以下の高速応答をしていることが

わかる。

既に述べたようにDHS型電気光学効果は特殊な配向処理を必要としない簡単な構造であり、偏光子も不要である為、それによる視角特性に制限を受けないなどの長所がある反面、もともとヘリカル構造を取っている為、従来のPsの小さな強誘電性液晶では閾値電圧が高く応答速度も遅いという短所もあった。ところが、3M2CPOOB等のPsの大きな強誘電性液晶を用いることで低い閾値特性を示し、高速応答が可能な素子の実現できるといえる。

### § 6. 6 電界-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果<sup>13)</sup>

図6-15の挿入図に示したように電界-透過光量ヒステリシスの状態[A]と状態[B]は双安定である。この2状態間の遷移を利用してメモリー効果を持った光スイッチが可能となる。 $V_{th1} > V_b > V_{th2}$ を満たすバイアス電圧 $V_b$ を印加した場合ヘリカル構造は解けず暗状態[A]である。この状態から $V_b$ に重畳して $V_b + V_p \gg V_{th1}$ の条件を満たすパルス電圧 $V_p$ を印加することによりヘリカル構造が消失し、暗状態[A]から明状態[B]へと遷移させることが可能である。その様子を示したのが図6-19(a)である。確かに暗状態[A]から明状態[B]に高速にスイッチした後、明状態[B]が維持されているのが分かる。

一方、バイアス電圧 $V_b$ を印加せずにパルス電圧 $V_p$ のみでのスイッチした場合を図6-19(b)に示した。 $V_b$ が印加されていない状態では、明状態[B]にスイッチした後徐々に暗状態[A]に戻る。図6-19(b)の状態では外部回路は短絡された状態である。それに対して、図6-19(c)に示したようにバイアス電圧のない状態でパルス電圧 $V_p$ を印加した後回路を開放した場合、明状態[B]から暗状態[A]への戻りが僅かな量に抑えられている。このことは回路を高抵抗で短絡した場合も同様である。この現象は強誘電性液晶のセル自身に蓄積された電荷によるラッチとして説明できる。即ち、3M2CPOOB等のPsの大きな強誘電性液晶では誘電率が数千を越える<sup>25)</sup>。したがって、セルのキャパシタンスはかなり大きなものとなり、この大きなキャパシタンスに蓄積された電荷による内部電界がバイアス電圧 $V_b$ に対応した働きをしている。この為外部回路を短絡した状態では蓄積された電荷が解放され、バイアス電圧 $V_b$ の効



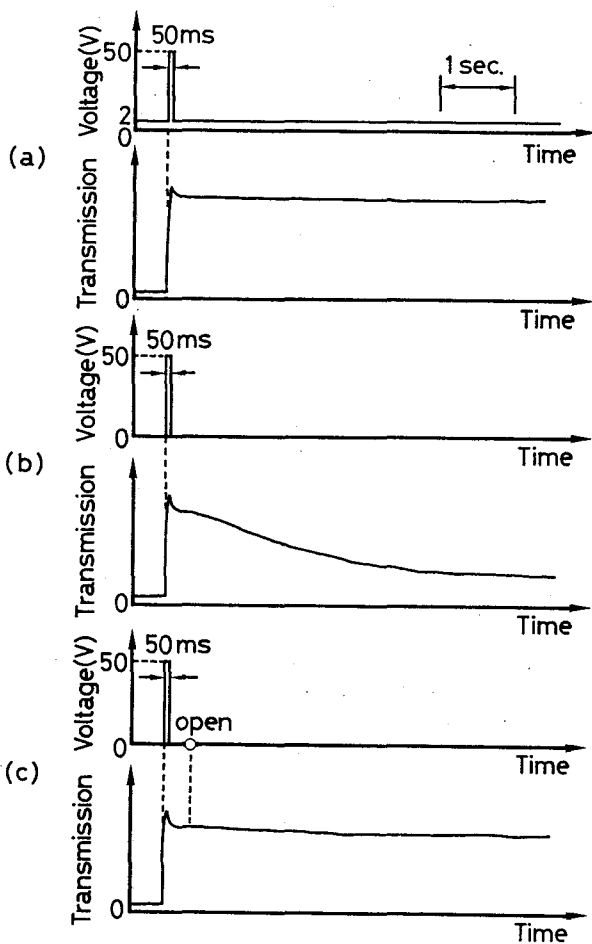


図6-19 3M2CP00Bの透過光量のパルス電界印加によるメモリー効果  
 (a) バイアス印加時  
 (b) バイアス無印加  
 (c) 外部回路オープン時

果を失い、明状態 [B] が維持されないものと考えられる。

暗状態 [A] から明状態 [B] へのスイッチに必要なパルスのパルス幅  $T_p$  はパルス電圧  $V_p$  が高くなるほど短くなり、例えば、 $75 \mu\text{m}$  のセルの場合  $50 \text{ V}$  のパルス波高値であれば  $30 \text{ msec}$  程度のパルス幅でよい。 $75 \mu\text{m}$  のセルで  $39^\circ\text{C}$  において  $V_b = 2 \text{ V}$ 、 $T_p = 50 \text{ msec}$  の場合の暗状態 [A] から明状態 [B] へのスイッチングの応答速度のパルス波高値  $V_p$  依存性を図6-20に示す。挿入図は透過光量変化の典型的な波形であり、パルス電圧除去後若干の透過光量の減少が観測される。しかし、全体の透過光量変化  $\Delta t_1$  に対する透過光量の減少  $\Delta t_2$  の比率  $R_t (= \Delta t_2 / \Delta t_1)$  は  $2 \sim 4 \%$  程度である。また、 $R_t$  は  $V_p$  が高くなるに従って小さくなり、 $V_p$  が低い場合や  $T_p$  が短い場合にはヘリカル構造の完全な消失が完了せず明状態 [B] は安定化されない。

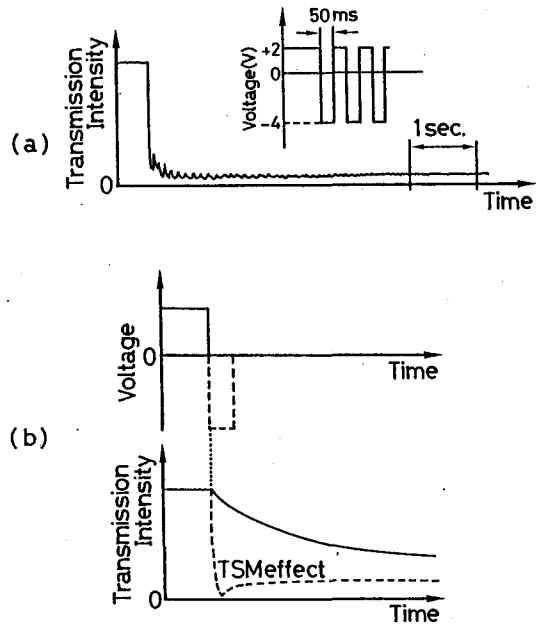
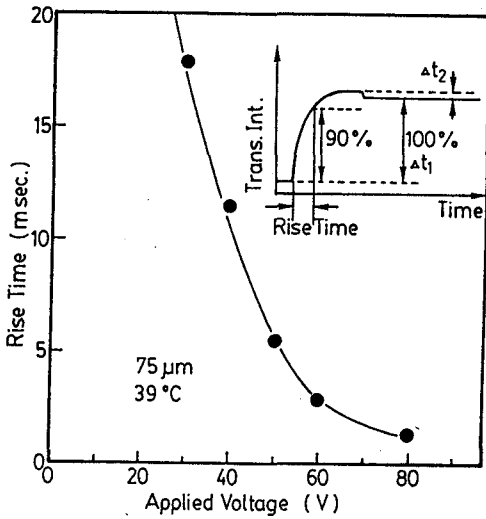


図6-20 応答速度の電圧依存性 図6-21 (a)パルス電圧印加による明状態から暗状態へのスイッチングと(b)TSM

これまで暗状態 [A] から明状態 [B] へのパルス電圧によるスイッチングについて述べた。逆に明状態 [B] から暗状態 [A] へのスイッチングを考えてみる。明状態 [B] から暗状態 [A] へのスイッチングには外部回路を短絡してやればよいことは既に述べたがこの場合の応答速度は図6-19(b)からも分かるように遅い。また、逆(負)極性パルス電圧をバイアス電圧に重畳しても暗状態 [A] に戻すことが可能である。しかし、暗状態 [A] から明状態 [B] へのスイッチングのような単一のパルスではかなり長いパルス幅と高いパルス波高値を必要とし、かつ、応答時間も遅い。そこで負極性パルス列の重畳を試みた。その結果を図6-21に示す。(a)に示すようにパルス幅及びパルス波高値を適当に調節することによって明状態 [B] から暗状態 [A] へ高速にスイッチすることが可能であることが分かる。また、この場合、暗状態 [A] へのスイッチングの後、その状態を維持するために必要なパルス列の繰り返し回数はパルス幅の関数となっている。

この明状態 [B] から暗状態 [A] への遷移はヘリカル構造が解けて分子が配向した状態から、ヘリカル構造への遷移である。この場合の上述のパルス列による高速の

遷移は次章で述べるTSM効果<sup>23)24)</sup>に対応しているものと考えられる。(図6-21(b))

§ 6. 7 温度-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果<sup>12)</sup>

第3章で3M2CPOOBはその誘電率の温度依存性においてヒステリシスを描き、誘電率の大小はヘリカル構造の有無に対応していることを述べた<sup>25)</sup>。従って、ヘリカル構造の有無に伴う光散乱の変化により透過光量も温度によりヒステリシスを描くことが予想される。その様子を図6-22に示す。即ち、SmA相から温度を下げた場合、3M2CPOOBでは壁面との相互作用によりTsに至るまでヘリカル構造が解けていることから光の散乱が少なく高透過光状態(明状態[B])が維持される。ところが、

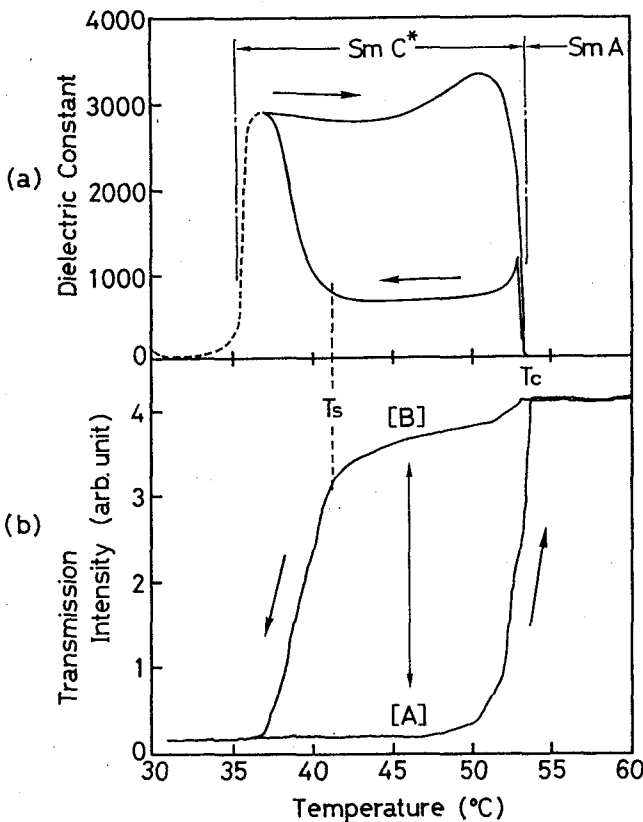


図6-22 3M2CPOOBの透過光量及び誘電率の温度ヒステリシス

T<sub>s</sub>まで降温するとヘリカル構造の形成が始まり光散乱が増大し透過光量は減少して暗状態 [A] となる。一旦、暗状態 [A] に達すると、その後再び昇温しても T<sub>c</sub> 近傍までヘリカル構造が存在し暗状態 [A] は維持される。この2状態 [A] [B] は双安定であり、この2状態間を遷移させることにより、メモリー効果を持つ光スイッチングが可能となる。

2状態間のスイッチングの方法としては温度による方法の他に電界の印加による方法がある。第3章の図3-12でも述べたように壁面からのピン止め効果によりヘリカル構造が解かれた状態でヘリカル構造を擾乱するのに十分なAC電界を印加すると、壁面からの拘束力から分子が解放されて、ヘリカル構造を巻いた状態が実現される。逆にヘリカル構造を巻いた状態からDC電界を印加すると、ヘリカル構造は解けその後DC電界を切ってもヘリカル構造の解けた状態は維持される。このように、ACパルス電界及びDC電界により、[A] [B] 2状態間のスイッチングが可能となる。その様子を模式的に示したのが、図6-23である。即ち、明状態 [B] でAC電

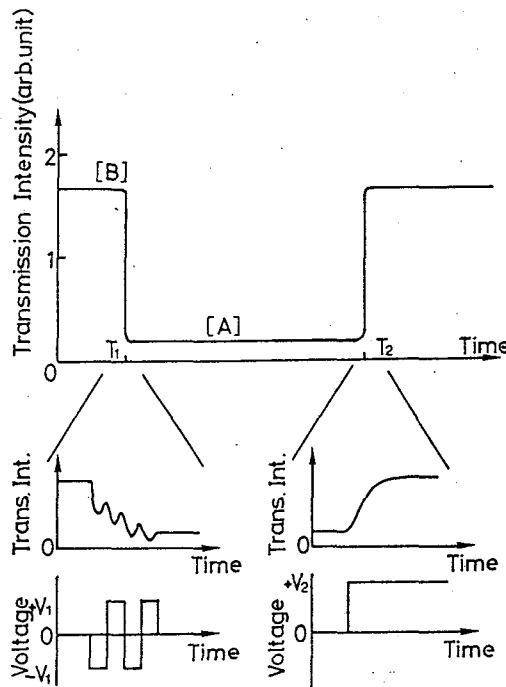
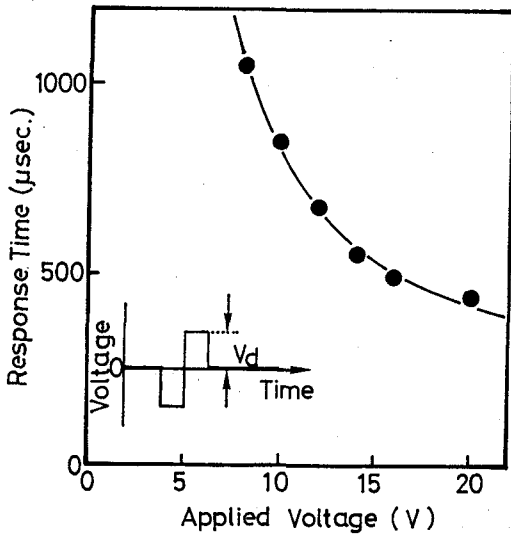
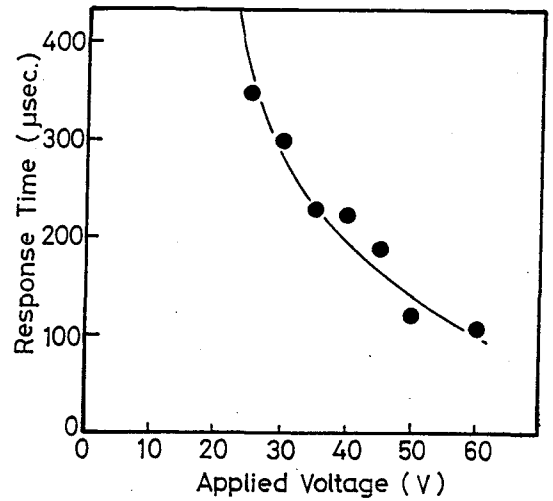


図6-23 透過光量-温度ヒステリシスを利用した双安定スイッチングの模式図



(a)



(b)

図 6-2 4 双安定電気光学効果の応答速度

界を印加することにより暗状態 [A] が実現され、その暗状態 [A] において DC 電界を印加することにより再び明状態 [B] に戻ることが可能となる。

この 2 状態間のスイッチングの応答時間を図 6-2 4 に示す。DC 電界印加による暗状態 [A] から明状態 [B] への応答は非常に速い。これは § 6. 4 における DHS 型電気光学効果の応答時間に対応している。また、AC パルス電界印加による明状態 [B] から暗状態 [A] への応答時間も比較的高速である。

以上、温度-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果について述べたが、2 状態 [A] [B] 間の遷移の方法には、この他に、レーザによる加熱を利用したスイッチングが考えられる。これを利用すれば消去可能なレーザを用いた熱書き込みデバイスへも応用が可能となる。

## § 6. 8 結 言

本章で述べたヘリカル構造変歪 (DHS) 型電気光学効果に関して得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 比較的厚いプレーナ型のセルにホモジニアス配向された強誘電性液晶の層に平行に電界を印加した時のヘリカル構造消失に伴う透過光量の変化は、ヘリカ

ル構造消失の閾値電界以下の透過光量の減少する成分と、閾値以上の透過光量の増大の成分との2つの成分に分離できる。前者はセル界面近傍のヘリカル構造の予め解けた領域における逆分極ドメインの生成及び成長に伴う空間的な不均一性の増大によるもので、その応答は $\mu\text{sec}$ のオーダーで極めて高速である。後者はヘリカル構造消失による光散乱の減少によるものであり、もともとヘリカル構造の形成により自発分極が相殺されていることから、応答時間は数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\text{msec}$ と遅い。また、前者の高速な応答の応答時間の温度依存性は極めて僅かであり、透過光量の減少の程度の温度依存性と共にヘリカルピッチの温度依存性と類似している。

- (2) DHS型電気光学効果は1000nm以上の波長域においてもかなりのコントラストが得られ、赤外域での使用の可能性が認められた。また、ヘリカル構造の形成下での光散乱の散乱体のサイズは可視光の波長以下であると考えられる。
- (3) 自発分極の大きな3M2CPOOB等を用いることによって、DHS型電気光学効果においても高速かつ低閾値電圧の駆動が可能であることが明らかとなった。
- (4) 電界-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果が可能であることを示した。特に自発分極の大きな3M2CPOOB等では大きなキャパシタンスによる自己バイアス効果を利用した双安定なスイッチングが可能である。
- (5) 3M2CPOOBに特有の温度-透過光量ヒステリシスを利用した新しい双安定な電気光学効果を提案した。

## 参 考 文 献

- 1) K.Yoshino, K.G.Balakrishnan, T.Uemoto, Y.Iwasaki and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl. Phys.* 17 (1978) 597.
- 2) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto and Y.Inuishi: *Jpn.J.Appl.Phys.* 18 (1979) suppl. 18-1, 427.
- 3) 上本勉: 強誘電性液晶の電气的光学的性質に関する研究 (学位論文) 1981.
- 4) 吉野勝美 編・著: 「高速液晶技術」-第9章- (CMC,1987) .
- 5) K.Yoshino, M.Ozaki, T.Sakurai, M.Honma and K.Sakamoto: *Jpn.J.Appl.Phys.* 23 (1984) L175.
- 6) T.Sakurai, K.Sakamoto, M.Honma, K.Yoshino and M.Ozaki: *Ferroelectrics* 58 (1984) 21.
- 7) T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi, M.Honma, M.Ozaki and K.Yoshino: *Chem.Soc. Chem. Commun.* (1986) 978.
- 8) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Taniguchi, M.Ito, K.Satoh, N.Yamasaki and T.Kitazume: *Jpn.J.Appl.Phys.* 26 (1987) L77.
- 9) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Taniguchi, M.Ito, K.Satoh, N.Yamasaki and T.Kitazume: *Chem. Express* 2 (1987) 53.
- 10) S.Kishio, M.Ozaki, K.Yoshino and A.Sakamoto: *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 144 (1987) 43.
- 11) K.Yoshino, S.Kishio, M.Ozaki, T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi and M.Honma: *Jpn.J.Appl.Phys.* 25 (1986) L416.
- 12) K.Yoshino, S.Kishio, M.Ozaki, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi: *Jpn.J. Appl.Phys.* 25 (1986) L976.
- 13) S.Kishio, M.Ozaki, K.Yoshino, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi: *Jpn.J. Appl.Phys.* 26 (1987) 513.
- 14) M.Ozaki, S.Kishio: *Jpn.J.Appl.Phys.* in press
- 15) T.Sakurai, N.Mikami, M.Ozaki and K.Yoshino: *J.Chem.Phys.* 85 (1986) 585.
- 16) K.Kondo, F.Kobayashi, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: *Jpn.J.Appl.Phys.* 19 (1980) 2293.
- 17) M.Glogarova and J.Pavel: *J.de Phys.(Paris)* 45 (1984) 143.
- 18) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: *Appl.Phys.Lett.* 36 (1980) 899.

- 19) M.A.Handschy, N.A.Clark: Appl.Phys.Lett. 41 (1982) 39.
- 20) M.A.Handschy, N.A.Clark: Ferroelectrics 59 (1984) 69.
- 21) H.Orihara and Y.Ishibashi: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) 1274.
- 22) H.Orihara and Y.Ishibashi: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl. 24-2, 902.
- 23) K.Yoshino and M.Ozaki: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L385.
- 24) M.Ozaki, S.Kishio and K.Yoshino: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 146 (1987) 251.
- 25) M.Ozaki, K.Yoshino, T.Sakurai, N.Mikami and R.Higuchi: J.Chem.Phys. 86 (1987) 3648.
- 26) S.Kai, Y.Narushige, K.Nishida and M.Imasaki: Jpn.J.Appl.Phys. 22 (1983) L236.



## 第7章 強誘電性液晶の過渡光散乱型電気光学効果

### § 7. 1 緒言

強誘電性液晶を用いたDHS型電気光学効果<sup>1) 2)</sup>は、自発分極と電界との相互作用を利用している為、誘電率の異方性を応用したネマチック液晶等の電気光学効果に比べて高速であることを前章で述べた。しかしながら、強誘電性液晶特有のヘリカル構造においては、一種のマルチドメイン構造を形成している為、個々のドメインの自発分極が相殺され、マクロには自発分極が有効に利用されていない。

この他に強誘電性液晶を用いた電気光学効果としてはSSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) がある<sup>3) 4)</sup>。ホモジニアス配向した強誘電性液晶セルのセル厚を次第に薄くした場合、例えばDOBAMBC等では数 $\mu\text{m}$ 程度のセル厚でヘリカル構造は消失し、分子長軸が層法線を挟んで角度 $2\theta$  ( $\theta$ :チルト角)をなし、界面に平行な2状態のみをとり得るようになる。この2状態は印加電界の極性反転によりスイッチングが可能である。更に、セル厚を薄くしていくとこの2状態は双安定となる。このようなセルを直交した偏光子で挟んでやると、印加電界の反転による分子の2状態間のスイッチに伴う複屈折の変化により透過光量が制御できる。この電気光学効果をSSFLCと呼び、現在広く研究され<sup>5) - 9)</sup>、実用的素子もいくつか発表されている<sup>10) - 12)</sup>。

この電気光学効果は応答速度が高速であり双安定であるという長所を持つ反面、偏光子を必要とすることから視角特性、明状態の透過光量という点で問題があり、特に、実用面では双安定性を示す大面積で均一なモノドメイン配向実現<sup>13) 14)</sup>の困難さが技術的な障害となっている。更に、コントラスト、応答速度がセル厚に敏感であることも大きな問題である。

一方、電界によりヘリカル構造を解きモノドメインを形成した状態で、ステップ状に電界の印加方向を反転すると、これに伴って液晶分子の自発分極が反転し分子のダイレクターの向きが反転する。この際、過渡的に光の散乱が起こり透過光量が減少する現象を発見し、過渡光散乱型 (TSM: Transient Scattering Mode) 電気光学効果

と名付けた<sup>15)-17)</sup>。

この電気光学効果はヘリカル構造の解けた状態で起こる為、応答が高速であり特殊な配向処理や偏光子を必要としない事から、応用面からも極めて興味深いばかりでなく、その応答速度やコントラストが強誘電性液晶の自発分極、誘電率とその分散、ヘリカルピッチ、チルト角を始めとする諸物性と深く関係し、セル厚や液晶の分子構造等に強く依存する等物性的にもたいへん興味深い<sup>18)-20)</sup>。

そこで本章では、このTSMの動作原理を説明し、立上り時間、立下り時間、コントラスト等へ及ぼすセル厚、分子構造、駆動電圧波形等の影響について述べる。

## § 7. 2 基本動作<sup>17) 19)</sup>

前章で述べたように強誘電性液晶をホモジニアス配向させたセルに、スメクチック層に平行にある閾値以上の電界を印加した場合、電界  $E$  と自発分極  $P_s$  との相互作用

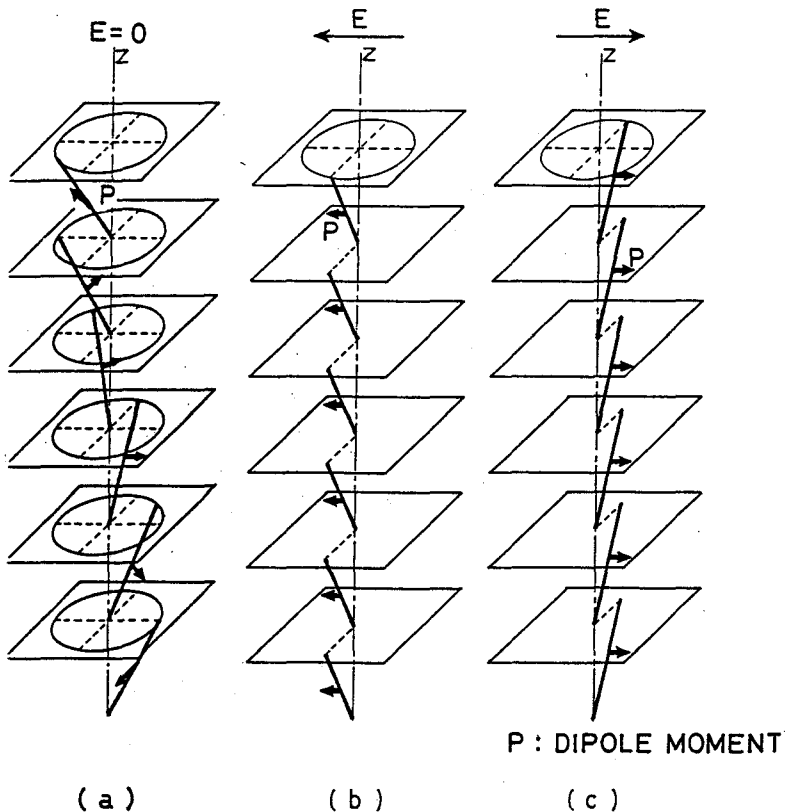


図 7-1 過渡光散乱型 (TSM) 電気光学効果の動作原理

$P_s \cdot E$ によりヘリカル構造が消失し光の散乱が減少して高透過状態が実現される<sup>1)</sup>。

(図7-1(b)) ここで印加電圧の極性を逆転させ電界の向きを反転させると、図7-1(c)の様に自発分極の向きが反転し液晶分子が再配向して強誘電体ドメインの反転が起こる。こうして得られた配向状態はやはり高透過状態である。ところがドメイン反転過程においては、過渡的な光の散乱が生じ透過光量が減少する。図7-2(a)はDOBAMBCで観測された例である。確かに電圧の極性反転に伴い透過光量が減少している事がわかる。

しかし、この光散乱は過渡的なものであり連続的な透過光量の制御はできない。そこで、連続パルス電圧を印加してみる。この場合パルス電圧の波高値、パルス幅、パルス間隔を調整することにより光の散乱状態を任意時間維持することが可能となる。その様子を図7-2(b)に示す。任意時間だけ散乱状態すなわち暗状態が維持されている事がわかる。

### § 7. 3 試料及び実験方法

本章で用いた試料はDOBAMBC、DOBA-1-MPC、DOBA-1-MBC<sup>21)</sup>、3M2CPOOB<sup>22)</sup>、ETFPPOPB<sup>23)</sup>、HDOBAC-3-MPC<sup>24)</sup>及びHOBACPC<sup>25)</sup>である。実験方法は第6章で述べた通りである。

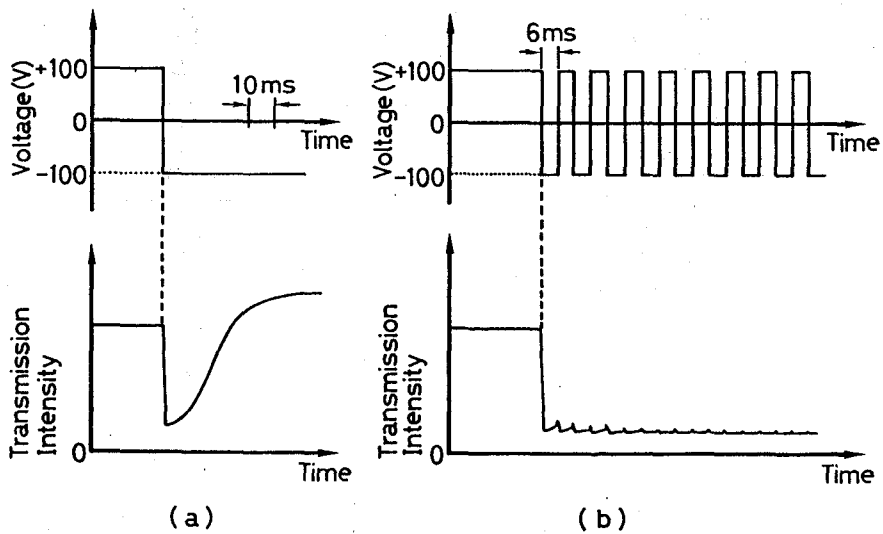


図7-2 DOBAMBCにおけるTSMの動作例 (a)単発パルス、(b)連続パルス列

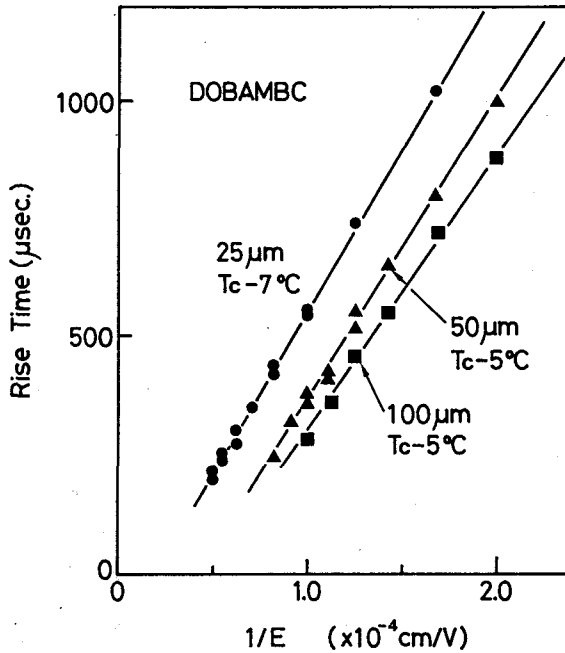


図7-3 DOBAMBCの立上り時間の電界依存性

## § 7. 4 結果及び検討

### § 7. 4. 1 TSM電気光学効果の立上り時間

図7-3はDOBAMBC 100 μm、50 μm、25 μmセルにおけるTSMの立上り時間の電界依存性である。ここで立上り時間とは全透過光量変化の10～90%の変化に要する時間である。図から分かるように応答速度はμsecのオーダーと極めて高速であり、電界の逆数に比例している事がわかる。このことは、TN素子が誘電率の異方性に基づく力を駆動力としているのに対して、TSMではPsに起因するトルク、Ps・Eを駆動力としていることを示している。

ここで、一方向に配向した自発分極に逆方向の電界Eが印加された場合の分子の運動を分子の慣性モーメントを無視した簡単なモデルで考えてみる。この時、トルクバランスの式

$$K_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} - \eta \frac{\partial \phi}{\partial t} - PsE \sin \phi = 0 \quad (7-1)$$

が成立<sup>5)</sup>。ここで、K<sub>3</sub>は弾性定数、ηは回転粘度である。これから分子反転の応答

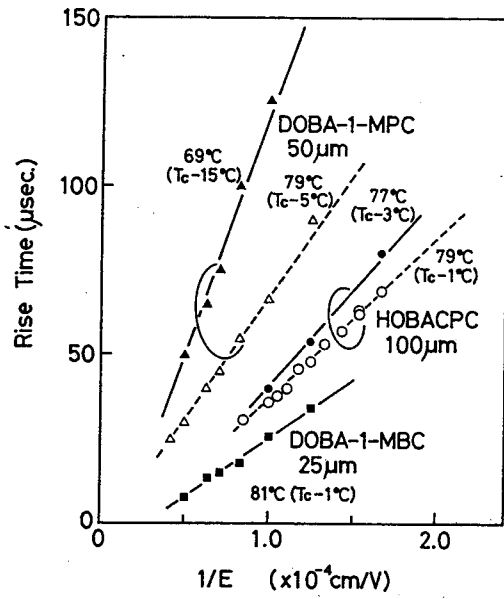


図 7-4 DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC並びに HOBACPCの立上り時間

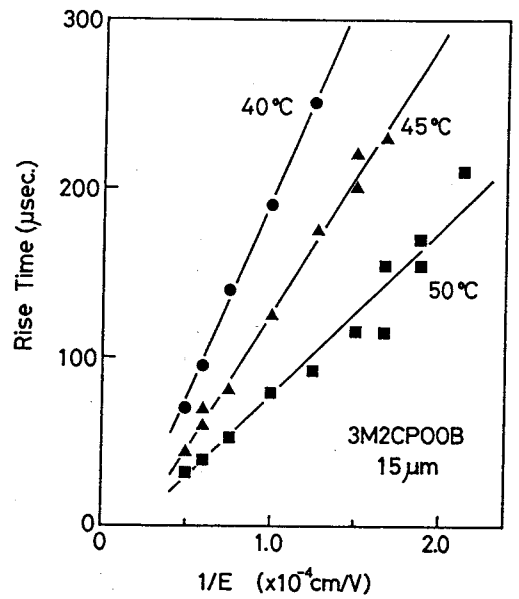


図 7-5 3M2CPOOBの立上り時間の電界依存性

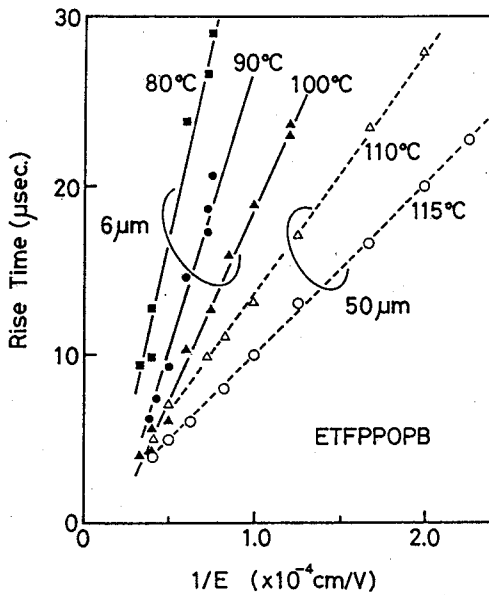


図 7-6 ETFPPOPBの立上り時間の温度依存性

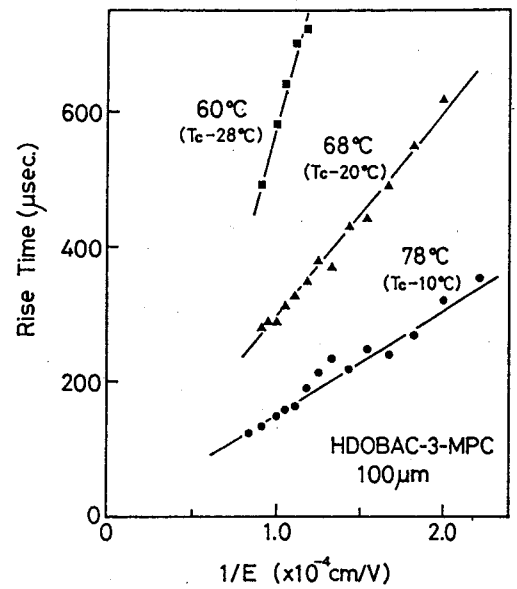


図 7-7 HDOBAC-3-MPCの立上り時間の温度依存性

時間 $\tau$ は、波数を $q$  ( $q=2\pi/p$ 、 $p$ :ヘリカルピッチ)とすると、

$$\tau = \frac{\eta}{K_3 q^2 + P_s \cdot E} \quad (7-2)$$

で与えられる。ここで、DOBAMBCにおける典型的な値 $p=2\mu\text{m}^{26)}$ 、 $P_s=5\text{ nC/cm}^{27)}$ 、 $K_3=3\times 10^{-12}\text{ N}^{28)}$ 、及び $E=10\text{ kV/cm}$ を代入すると、

$$K_3 q^2 = 30\text{ N/cm}^2, \quad P_s \cdot E = 50\text{ N/cm}^2$$

特に、相転移点近傍では $P_s$ が小さいため $K_3 q^2$ の項が無視できない。しかし、十分に $E$ が大きければ、

$$\tau \simeq \eta / P_s \cdot E \quad (7-3)$$

と近似できる。そこで $P_s$ の更に大きな強誘電性液晶を用いれば比較的低い電界 $E$ でも式(7-3)の近似が成り立ち、更に速い応答が得られることが期待される。

そこで、DOBAMBCに比べて $P_s$ の大きなHOBACPC、DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC、HDOBAC-3-MPC、3M2CPOOB及びETFPPOPBの立上り時間の電界依存性を図7-4、7-5、7-6、7-7に示す。どれもDOBAMBCと同様に $1/E$ に比例して立上り時間が速くなっており、DOBAMBCに比べて全体に高速となっている。これらの結果もTSMが $P_s \cdot E$ トルクを駆動力とし、式(7-3)が成立し得ることを示している。

ここで注意が必要なのは、立上り時間が温度の影響を大きく受けていることである。即ち、高温域で強誘電相を示すETFPPOPBが $10\mu\text{sec}$ を割るような高速応答をするのに対して、3M2CPOOBでは温度域が低いために比較的立上り時間が遅い。また、DOBA-1-MBCの様に、相転移点近傍での立上り時間は極めて速い。

図7-8は、DOBAMBCにおける立上り時間の温度依存性である。温度に大きく依存し高温側で高速であり、低温になるにしたがって遅くなっているのがわかる。特に、 $20\text{ V}$ 印加時に見られるS字形の曲線は他の強誘電性液晶でも見られる特徴的な形である。即ち、相転移点近傍では温度の降下に伴って急激に応答時間が増大するが $T_c-10^\circ\text{C}$ 付近で、一旦落ち着きかけるが、再び低温域において急激に遅くなる。この形は複数の要素の温度依存性を反映しているものと考えられる。つまり、立上り時間に寄与するものとして式(7-3)から自発分極 $P_s$ 及びコーン内の回転粘度 $\eta$ が考

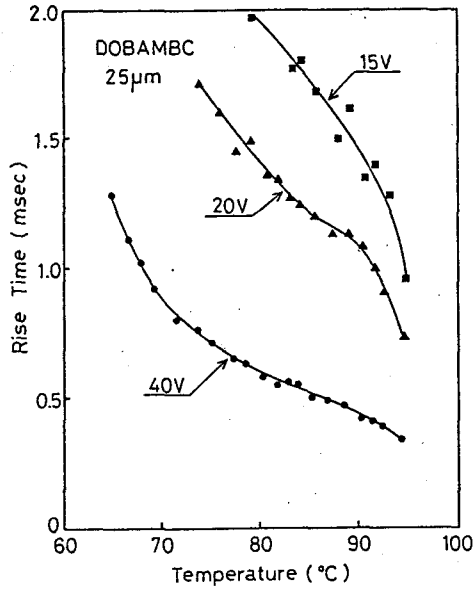


図 7-8 DOBAMBCの立上り時間の温度依存性

|   | T<br>(°C)   | $\eta/Ps$<br>(Vs/m) | Ps<br>(nC/cm <sup>2</sup> ) | $\eta$<br>(cp) | $\theta$<br>(deg) | $\eta/\sin\theta$<br>(Ns/cm <sup>2</sup> ) |
|---|-------------|---------------------|-----------------------------|----------------|-------------------|--|
| DOBAMBC<br>(100 μm)<br>(50 μm)<br>(25 μm) | 90 (Tc-5)   | 580                 | 2.8                         | 16.2           | 19.5              | 0.048                                      |
|   | 90 (Tc-5)   | 640                 | 2.8                         | 17.9           | 19.5              | 0.054                                      |
|   | 88 (Tc-8)   | 700                 | 3.3                         | 23.1           | 22.5              | 0.060                                      |
| DOBA-1-MPC<br>(100 μm)                    | (Tc-5)      | 72                  | 12.6                        | 9.1            |                   |  |
|   | 0 %         | 245                 | 5.8                         | 14.2           |                   |  |
|   | 30 %        | 795                 | 2.0                         | 15.9           |                   |  |
|   | 40.6%       | 7600                | 0.2                         | 15.2           |                   |  |
|   | 0 %         | 142                 | 19.0                        | 27.0           |                   |  |
|   | (Tc-15)     | 420                 | 8.3                         | 34.9           |                   |  |
| DOBA-1-MBC (25 μm)                        | 81 (Tc-1)   | 34                  | 38                          | 12.9           |                   |  |
|   | 79 (Tc-1)   | 47                  | 4                           | 1.9            | 6.7               | 0.016                                      |
|   | 50 (Tc-3)   | 94                  | 110                         | 103.4          | 24                | 0.254                                      |
| 3M2CPOOB<br>(15 μm)                       | 45 (Tc-8)   | 132                 | 155                         | 204.6          | 30                | 0.409                                      |
|   | 40 (Tc-13)  | 236                 | 185                         | 436.6          | 33                | 0.802                                      |
|   | 110 (Tc-7)  | 15                  | 88                          | 12.8           | 21.5              | 0.035                                      |
| ETFPPOPB<br>(6 μm)                        | 100 (Tc-17) | 23                  | 115                         | 26.2           | 25.5              | 0.061                                      |
|   | 90 (Tc-27)  | 41                  | 136                         | 55.1           | 26.5              | 0.123                                      |
|   | 80 (Tc-37)  | 47                  | 155                         | 71.9           | 27.5              | 0.156                                      |
|   | 115 (Tc-2)  | 10                  | 71                          | 7.0            | 15.5              | 0.026                                      |
|   | 100 (Tc-17) | 14                  | 115                         | 16.0           | 25.5              | 0.037                                      |
| HDOBAC-3-MPC<br>(100 μm)                  | 78 (Tc-10)  | 155                 | 40                          | 62.0           |                   |  |
|   | 68 (Tc-20)  | 300                 | 50                          | 150.0          |                   |  |
|   | 60 (Tc-28)  | 1020                | 57                          | 581.0          |                   |  |

表 7-1 TSMより求めた回転粘度 $\eta$

えられるが、 $\eta$ はコーンの頂角、即ち、チルト角 $\theta$ とネマチック相の粘度に相当する $\eta_0$ とにより

$$\eta \propto \eta_0 \sin \theta \quad (7-4)$$

と表わせ得る<sup>29)</sup>。したがって、Ps、 $\eta_0$ 並びに $\theta$ の温度依存性を考慮する必要がある。一般に、 $\eta$ が $e^{-B/T}$ なる関係を示すことから<sup>30)</sup>、図7-8では相転移点近傍においては $\theta$ の温度依存性を反映し、低温部では $\eta_0$ の温度依存性を主に反映しているものと推測できる。

式7-3に基づいて粘度 $\eta$ が見積られるわけであるが<sup>31)-33)</sup>、図7-3~7-7から求めた $\eta$ を表7-1に示す。やはり、3M2CPOOBはPsが極めて大きい、温度範囲が低いこともあってかなり大きな $\eta$ となっている。それに対して、ETFPPO PBでは、温度範囲が高いこともあり小さな $\eta$ を示し、その結果10  $\mu$ secを割る高速応答を実現している。

第2章でも述べたようにカイラル物質にはそのカイラル部分の立体配置の違いにより(R)体と(S)体が存在する。本論文中で使われているDOBA-1-MPCは

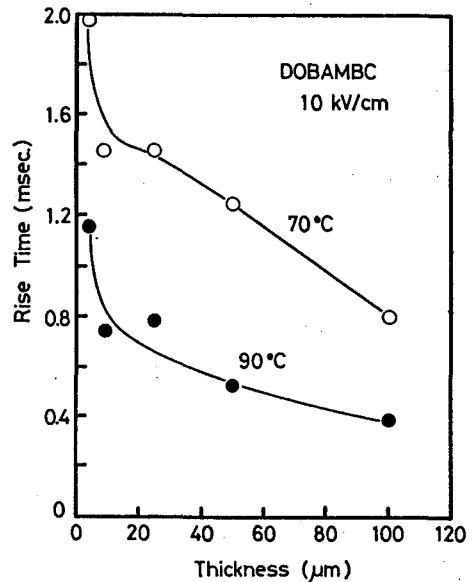
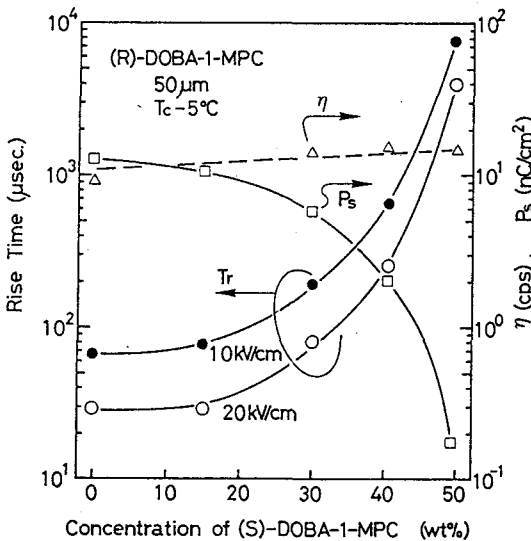


図7-9  $\eta$ の光学異性体混合効果

図7-10 立上り時間のセル厚依存性



主に(R)体である。また、同一強誘電性液晶においては光学異性体間でヘリカル巻き方が逆であり、(R)体に(S)体を混合していくとヘリカルピッチが伸び、同時に、 $P_s$ が減少し、誘電率の緩和時間が増大することは第2章で既に述べた。そこでこの光学異性体の混合によってTSMの立上り時間に如何なる影響が及ぼされるかを示したのが図7-9である。(S)体の混合に伴って立上り時間は急激に遅くなる。ところが式(7-3)に基づいて算出された $\eta$ の値は(S)体の濃度によらず殆ど一定であり、即ち、 $\eta$ はヘリカルピッチの変化に殆ど依存しないことがわかる。したがって、光学異性体の混合による立上り時間の増大は主にラセミ化に伴う $P_s$ の低下によるものであり、回転粘度 $\eta$ は殆ど寄与していないといえる。

図7-10にDOBAMBCの立上り時間のセル厚依存性を示す。これからセル厚が厚いほど同一電界において速い立上りを示していることがわかる。これは液晶分子の反転過程において薄いセルではセル界面からのアンカーリングが強く分子の反転速度が抑えられているものと考えられる。同様のことはDOBA-1-MPCにおいても確認された<sup>28)</sup>。

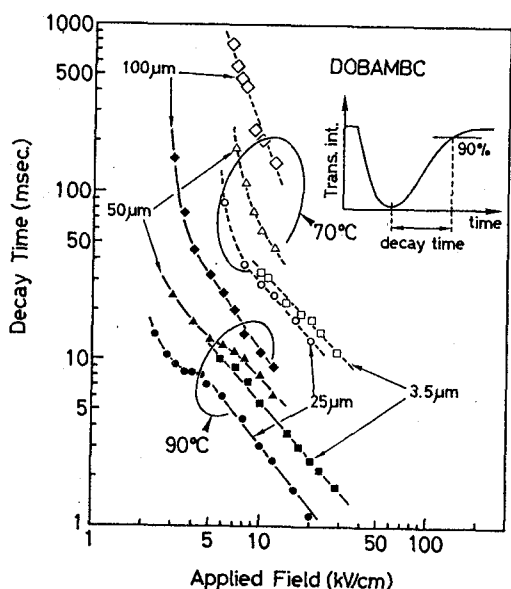


図7-11 DOBANBCの立下り時間

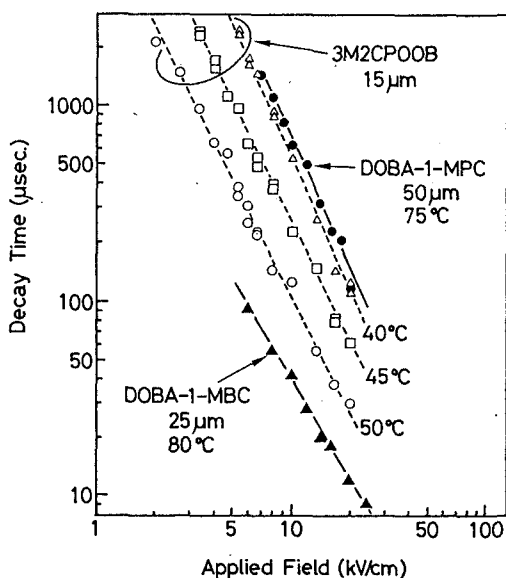


図7-12 3M2CPOOB, DOBA-1-MBC, DOBA-1-MPCの立下り時間

## § 7. 4. 2 TSM電気光学効果の立下り時間

電気光学効果を表示素子として応用する際に、立上り時間とともに立下り時間も重要な要素である。即ちTSMの場合の暗状態から明状態へのスイッチングである。前掲の図7-2(a)から分かるようにDOBAMBCでは立下り時間が立上り時間に比べてかなり遅い。図7-11はDOBAMBCの立下り時間の電界依存性である。電界の増加に伴って速くなり、また高温ほど短くなっている。

DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPC及び3M2CPOOBの立下り時間の電界依存性を図7-12に示す。DOBAMBCに比べて3桁も速い応答を示している。ここで、TSMの立下り時間とは液晶分子の擾乱の減衰過程に対応しており、ヘリカル構造の運動と多少なりとも関係しているものと推測できる。言い換えると、一様な配向が電界によって反転する過程で、ヘリカル構造の特性を反映している可能性がある。

図7-13は立下り時間の温度依存性であり、立上り時間のそれとたいへん類似した形となっている。即ち、粘度の温度依存性がかなり支配的であるといえる。

立下り時間は電界の増加や温度の上昇と共に速くなる点など立上り時間と特性がか

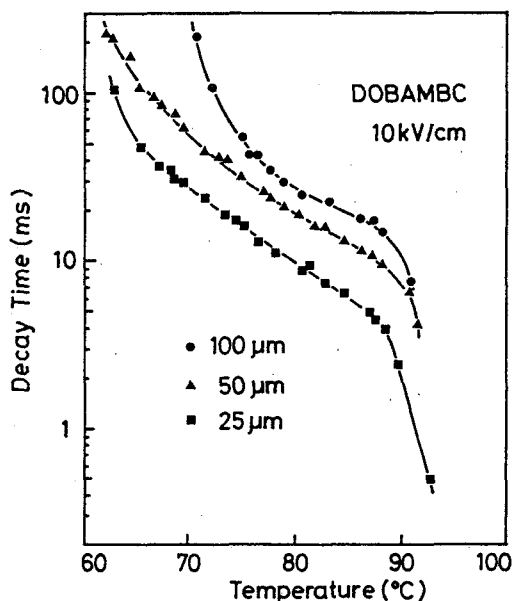


図7-13 立下り時間の温度依存性

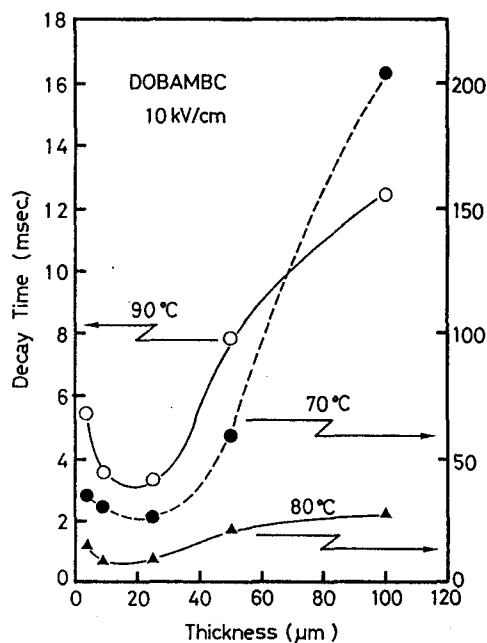


図7-14 立下り時間のセル厚依存性

なり類似しているが、大きな相違点の一つがそのセル厚依存性である。図7-14はDOBAMBCの立下り時間のセル厚依存性を示したもので、この場合は立上りの場合とは異なり、単調に変化せず複雑である。即ち、 $25\ \mu\text{m}$ を境にして挙動が異なり、 $25\ \mu\text{m}$ よりも厚い場合（領域Ⅰ）には、セル厚が厚くなるにしたがって立下り時間は遅くなっているのに対して、 $25\ \mu\text{m}$ より薄い場合（領域Ⅱ）には、セル厚が薄くなるに従って遅くなっている。このことはDOBA-1-MPCでも観測される<sup>20)</sup>。領域Ⅱでは、電界の反転により分子が再配向される際、それに伴う分子の擾乱がセル厚が薄いほどセル壁面の束縛力によって安定化し易くなっているものと考えられる。このように立下りは分子自体の運動そのものの本質的な特性の他に、種々の外的因子の影響を大きく受けていると言える。

#### §7.4.3 コントラスト

図7-15はDOBAMBCのコントラストの電圧依存性である。この場合のコントラストとは、明状態における透過光強度 $I_0$ と単発パルス印加時の散乱状態における透過光強度の最小値 $I_m$ との比 $I_0/I_m$ をいう。どちらも従来のネマチック液晶を用いた素子やSSFLC型の素子に比べて高いコントラストを示している。また、TSMが光の散乱効果を利用していることから、セル厚が厚いほどコントラストが大きいことも理解できる。閾値電界は $25\ \mu\text{m}$ セルで $7.5\ \text{kV/cm}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ セルでは $5\ \text{kV/cm}$ とセル厚が薄い方が低くなっている。この閾値電界はヘリカル構造が消失し高透過光状態が実現でき得る電界であり、第6章で述べたDHS型電気光学効果の閾値電界に対応している<sup>1)2)</sup>。

DOBAMBCにおけるコントラストの温度依存性を図7-16に示す。低温側ほどコントラストは大きくなっている。これには、複数の要因が関係していると考えられるが、一つには、チルト角の温度依存性の効果が考えられる。即ち、チルト角が温度降下と共に増大し、それに伴って分子が反転した際の屈折率の異方性も大きくなり、電界を反転したときの分子の運動に伴う屈折率のゆらぎが大きくなる。その結果、光散乱が増大しコントラストが大きくなったと考えられる。その他には、温度降下にとまなうPsの増大によって空間的な逆分極ドメインの核生成密度が増加し光学的不均一

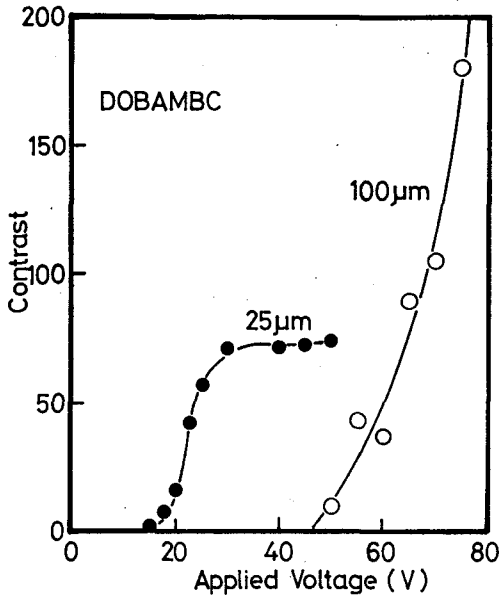


図7-15 DOBAMBCのコントラストの電圧依存性

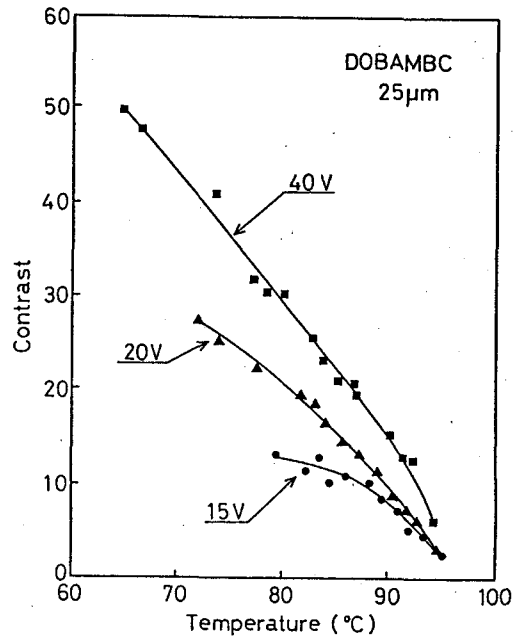


図7-16 DONAMBCのコントラストの温度依存性

性が増大した可能性も考えられる。但し、SSFLCでは分極反転の核生成密度が温度の降下と共に減少するという報告もあり<sup>35)</sup>、今後の検討を要する点である。

強誘電性液晶の配向状態のコントラストに及ぼす影響も調べた<sup>19)</sup>。即ち、良好な配向を得るために10 kGの磁場中で<sup>36)</sup>アイソトロピック相からスメクチックA相にかけて10°C/hの割合で徐冷した場合と、磁場を印加しないで120°C/hの割合でアイソトロピック相からスメクチックA相まで降温して粗い配向を得た場合とにおいてそのコントラストを測定した。これによると配向の良好なセルよりも悪いセルの方がコントラストが良く、また、立上り時間も配向の悪いものの方が高速となっている。つまり、TSM型電気光学効果を用いた素子では配向にとりわけ注意を払う必要がなくセル作成が容易であるといえる。

セル内の分子の配向状態の粗悪さとはマルチドメイン構造を形成しているということであり、その結果分極反転ドメインの核生成密度の増大が考えられる。それにより光学的不均一性が増大しコントラストが高くなっているものと考えられる。尚、配向状態が良好なほどヘリカル構造の消失した高透過光状態での透過光量が大きいことを

考慮すると、上に述べた要因がかなり大きいものと推測される。また、立上り時間の短縮も核生成密度の増大と関連があるものと考えられる。

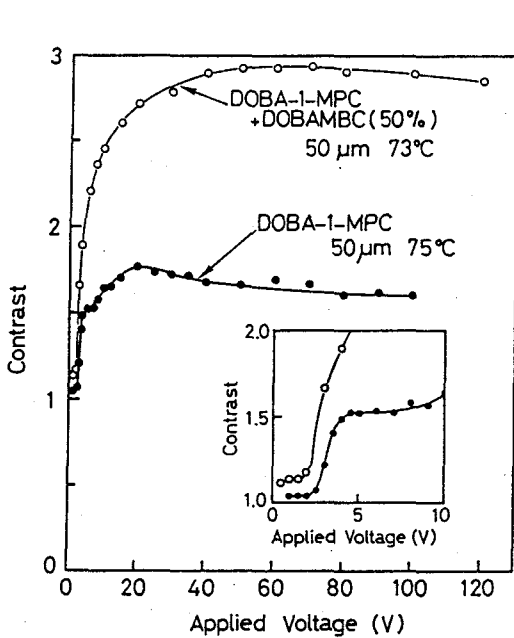


図7-17 DOBA-1-MPCのコントラストの温度依存性

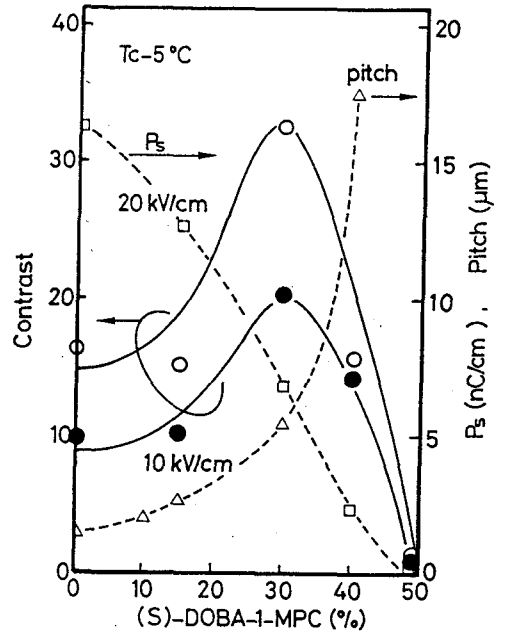


図7-18 DOBA-1-MPCのコントラストの光学異性体混合効果

DOBAMBCではかなり大きなコントラストが得られたが、材料に大きく依存する。図7-17はDOBA-1-MPCのコントラストの電圧依存性を示したもので、閾値電圧は極めて低いがコントラストは小さい。同図にあるようにDOBAMBCとの混合によって若干増大している<sup>37)</sup>。また、色素等のドーピングによりコントラストが増大することもわかっている<sup>38)</sup>。

ヘリカルピッチとTSMのコントラストとの間の関係を調べるために、先に立上り時間のところでも行った光学異性体の混合を試みた。図7-18は(R)-DOBA-1-MPCに(S)体を混合を混合した場合のコントラストの変化を示したものである。図からわかるようにヘリカルピッチの増大にともなってコントラストが増加している。しかし(S)体の混合比が過剰である場合、ラセミ化に伴うPsの減少により再びコン

トラストが低下する。即ち、ある程度ヘリカルピッチが長い方がコントラストがよいことがわかる。

上述のコントラストの電圧依存性の結果から電圧の増加によってコントラストが増大することがわかるが、更に電圧を上げていった場合再びコントラストが下がってくる。その様子を示したのが図7-19であり、同時に高透過光状態及び散乱状態の透過光量も示した。これを見ると、透過状態は電圧の増加によっても殆ど変化を受けていないが、散乱状態の散乱程度が電圧の上昇に伴って減少していることが分かる。この減少はDOBAMBC等でも観測されるが、この3M2CPOOBにおいて顕著である。これは電圧が高いため分子の反転がかなり多くの分子の集まりからなる集団運動として起こり、そのため空間的なゆらぎが小さくなっている可能性が考えられ、Psが大きな3M2CPOOBではこの効果が更に大きい。

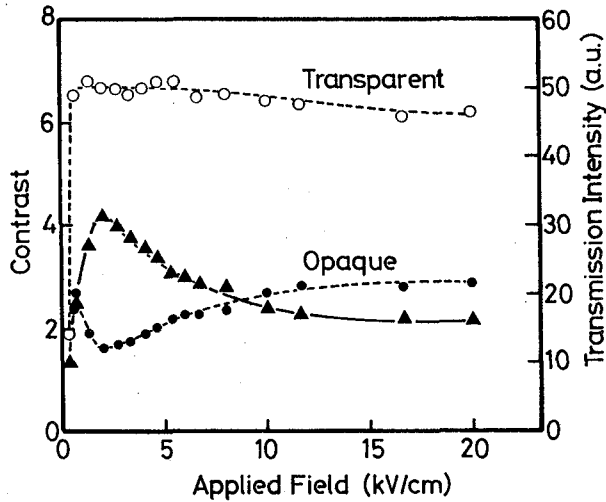


図7-19 3M2CPOOBのコントラストの印加電界依存性

#### § 7. 4. 4 駆動波形依存性と連続パルス駆動

これ迄の応答速度、コントラストの測定ではすべて正負対称の反転ステップ電圧を印加した。そこでここでは印加電圧波形の応答速度、コントラストへの影響を調べた。

図7-20は電界反転前の状態の電圧 $V_1$ の立上り及び立下り時間に与える影響を示

したものである。(a)の立上り時間は $V_1$ に殆ど依存せず、(b)の立下り時間は初めの状態での印加電圧 $V_1$ が高いほど高速となっている。一般に電圧印加によりヘリカル構造の解けた状態においてもダイポールを電界の方向に完全に揃えること、即ち分子をセル界面に対して平行にするにはかなり高い電界を必要とする。したがって、 $V_1$ が低い場合電界反転前の状態で分子が集団として十分に揃っておらず、反転する場合ある程度のゆらぎを持った状態で反転する。その結果、分子が反転途中の瞬間にはPsが若干抑えられ、逆方向電界が印加されていてもそれに伴うトルクを有効に利用できない可能性がある。したがって、立下り時間が $V_1$ に依存してくるものと考えられる。

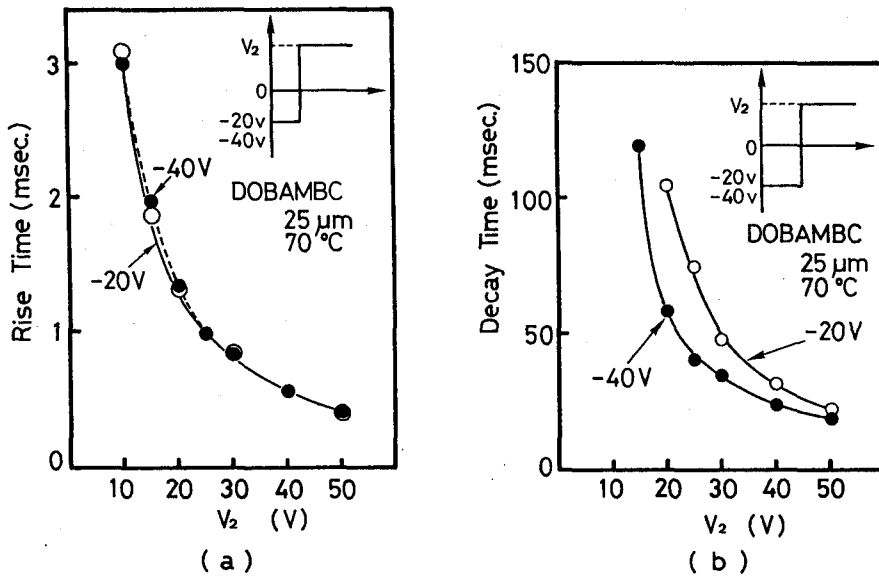


図7-20 応答時間の印加電圧波形依存性

また、ステップ電圧の代わりに三角波を印加した場合の透過光量の変化を示したのが図7-21である。すべてDOBAMBCの $25 \mu\text{m}$ セルに $\pm 25 \text{V}$ の反転電圧を印加しているがその反転完了までの時間を $T = 0 \sim 10 \text{ msec}$ と変化した。Tの増加に伴い立上り時間は遅くなり、なおかつコントラストも低下している。特に注目すべき点は、 $T \neq 0$ の場合、即ち、三角波の場合、電圧が $0 \text{ V}$ を越えても光の散乱が始まらず、

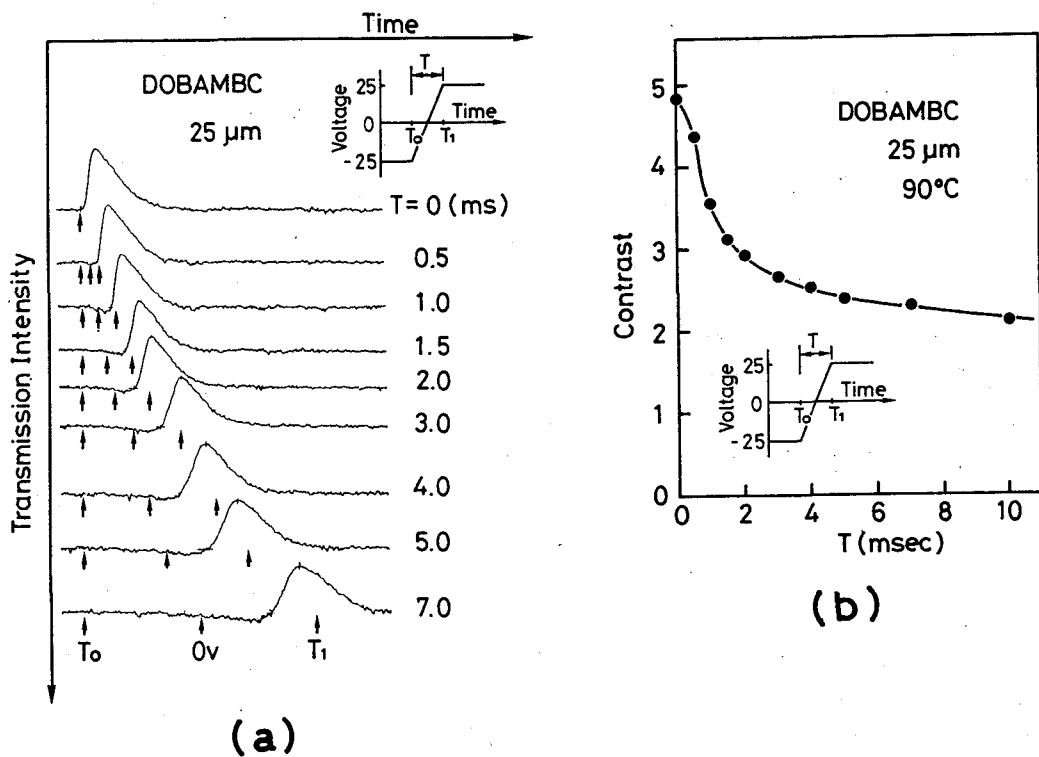


図7-21 三角波印加時の応答波形

その代わりに、極僅かではあるが透過光量の増加が観測される。また、 $T > 2$  msecにおいては電圧が25 Vに達する以前に散乱がピークに達している。

これ迄に述べた特性はすべて図7-1(a)に示すような単発パルスであった。しかしながら、これでは過渡的な光の散乱のみであり、実際の光スイッチ素子として利用する場合にはある程度の時間この散乱状態（暗状態）を維持する必要がある。そこで図7-1(b)に示すように連続パルスの印加により任意時間暗状態を維持した場合の特性について調べた。

図7-22はDOBAMBCの $50\ \mu\text{m}$ セル、 $80^\circ\text{C}$ での連続パルス駆動時のパルス幅を変化した場合の透過光量変化を示したものである。(a)の様にパルス幅が立下り時間に比べて十分に長い場合には、1回の電圧反転による光散乱はそのパルス幅の時間内に完了し、印加電圧の反転にそれぞれ対応した光散乱が観測される。ところが、(b)(c)の様にパルス間隔を次第に短くしていき立下り時間より短くした場合は、印加電圧の反転2回に光散乱周期が対応した2重周期構造となってくる。更に、パルス



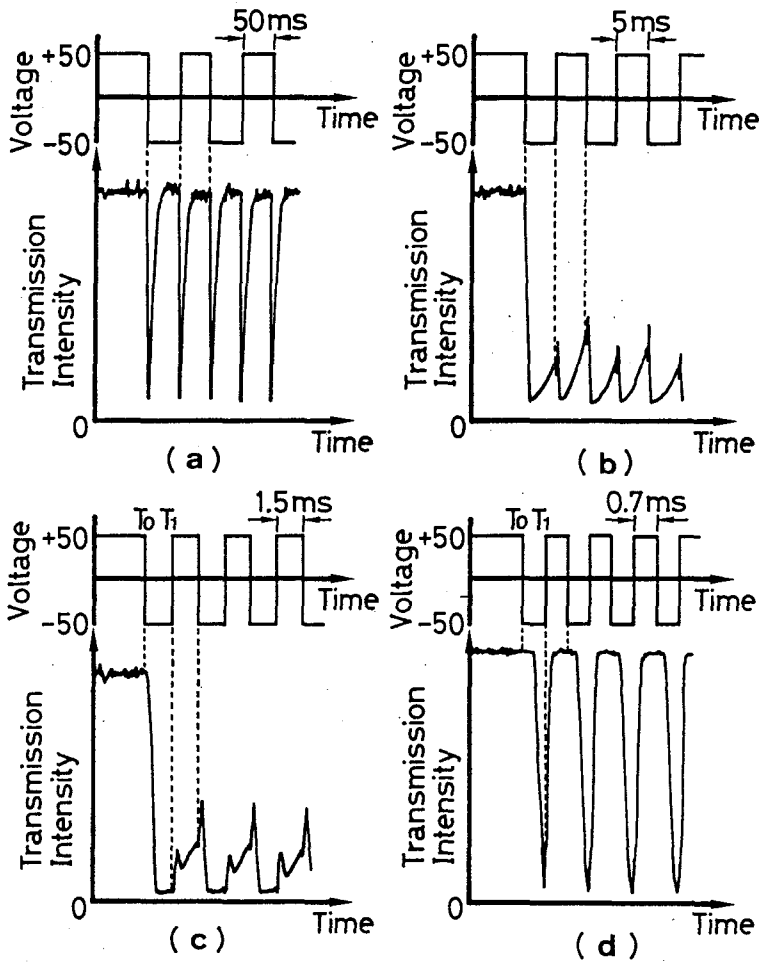


図7-22 連続パルス駆動時のパルス幅依存性

幅を短くすると、(d)の様に完全な2重周期の応答となり、個々の散乱も十分に起こらなくなる。偏光顕微鏡下での観察によると、(a)では完全に縞模様は消失した状態である。ところが、(b)(c)では間隔 $10\ \mu\text{m}$ 程度の縞模様が激しく運動している様子が観測される。そして(d)では $2\ \mu\text{m}$ 程度のはっきりした縞模様が静止して観測される<sup>18)</sup>。

これらの現象の解釈として次のようなことが考えられる。予め正電圧印加によりダイポールが+方向を向いていたとすると、そのダイポールの揃った状態( $T_0$ )での(負電圧への)印加電圧の極性反転においてはPsが十分に揃っているため、電界による

トルクが有効に利用され高速で大きな光散乱が誘起される。それに比べて、まだ十分に分子が（-方向への）再配向が完了せず散乱が納まっていない状態 $T_1$ における（正電圧への）極性反転では、ダイポールが十分に一方向に揃っておらず自発分極が有効に利用されない為、正電圧印加による散乱が初めの状態ほど誘起されないものと考えられる。

§ 7. 4. 5 波長依存性

これまでの実験は光源としてHe-Neレーザを用いている。そこでここではTSM電気光学効果の波長特性を調べるにより、その赤外域での応用の可能性を検討するとともに、光の散乱体のサイズなどの知見を得た<sup>18) 39)</sup>。

図7-23はDOBAMBCの100 $\mu$ mセルでの各波長におけるコントラストの電圧依存性である。2500nm迄の長波長域で十分なコントラストが得られていること

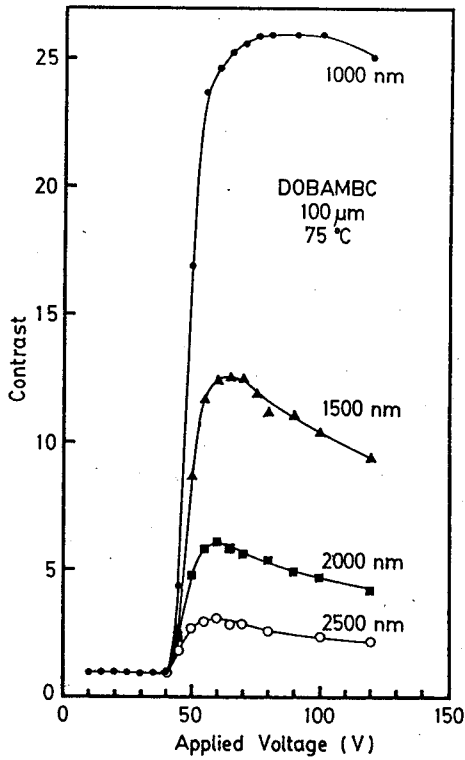


図7-23 各波長におけるTSMのコントラスト

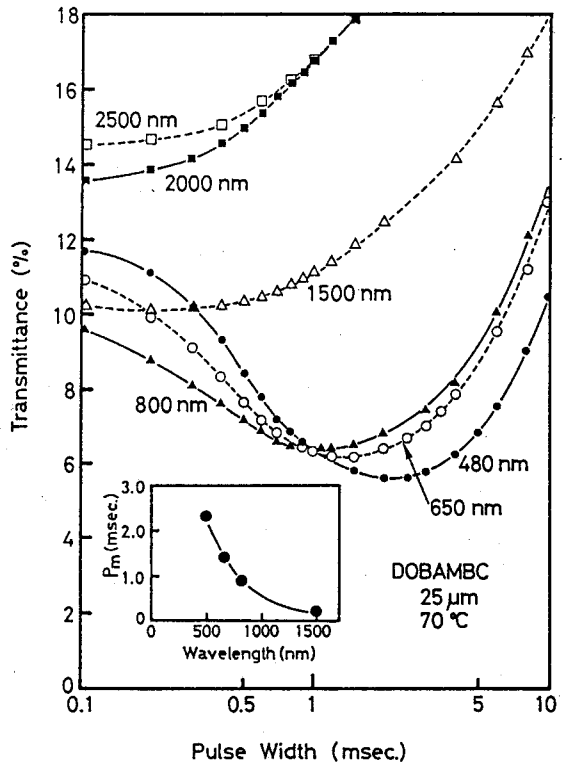


図7-24 TSMの透過光量の駆動電圧パルス幅依存性

がわかる。但し、ここでの測定は連続パルス駆動によるものである。

そこでパルス幅を変化して各波長における透過率を測定した。それを図7-24に示す。これを見ると各波長ごとに光散乱が最大を示す最適パルス幅 $P_m$ が存在することが明かであり、その $P_m$ は長波長となるにしたがって短くなっていることがわかる。これは各波長での最適パルス幅 $P_m$ における駆動時の散乱体の大きさが各波長と一致していることを示唆している。

#### § 7. 4. 6 パルス駆動による高透過光状態の維持

厚セルの強誘電性液晶で高透過光状態（明状態）を得るためには、バイアス電圧を印加してヘリカル構造を解く必要がある。しかしながら、バイアス電圧として直流電圧を印加した場合、イオン電流に伴う電力損失が増大し、また、液晶の劣化にもつながる。これを避けるために繰り返しの連続パルス電圧の印加を考案した<sup>19)</sup>。即ち、ヘリカル構造の解けた状態からヘリカル構造が自然に復帰するにはヘリカル構造を解く場合に比べてかなり長い緩和時間を必要とする為<sup>40) 41)</sup>、その時間内で適当なタイミングでパルス電圧を印加してやればヘリカル構造への復帰が抑制され、ヘリカル構造の解けた高透過光状態が長時間維持されることになる。特にヘリカル構造の解けた状態では $P_s$ が現われているので、電界 $E$ 印加によるトルク $P_s \cdot E$ が大きく、ヘリカル構造を完全に巻いた状態からそれを解くのに要する電界に比べて、低い電界で高透過光状態を維持できるものと考えられる。

図7-25は直流電圧を印加してヘリカル構造の解けた状態からパルス電圧に切り換えたときの透過光量の変化を示したものである。ここでパルス波高値 $V_p$ は直流電圧と同じであり、パルス間隔 $T_d$ はどちらも10msである。(a)はパルス幅 $T_p = 6$ msで、透過光量は次第に減少し高透過光状態を維持することはできない。これに対して、 $T_p$ を6.5ms以上とすると高透過光状態が保持される、(b)は $T_p = 1.5$ msで高透過光状態が維持されている様子を示したものである。このように $T_d$ と $T_p$ をうまく調節することにより高透過光状態つまりヘリカル構造の解けた状態を維持することが可能であることがわかる。

上に述べたように直流バイアスからパルス電圧に切り換えて高透過光状態を維持す

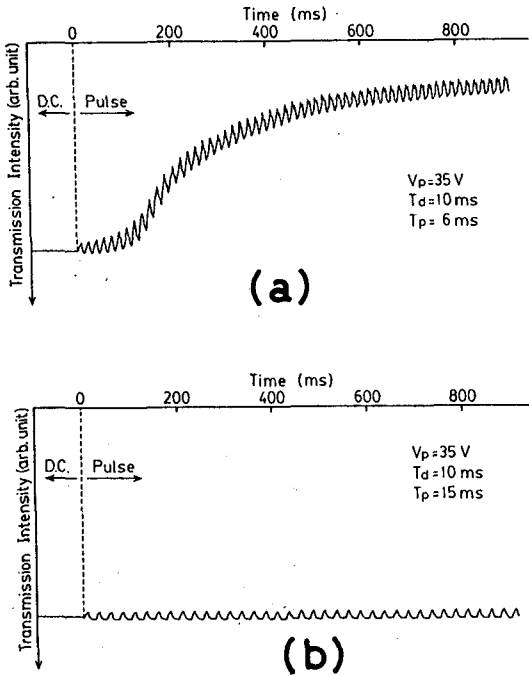


図 7-25 パルス電圧印加による高透過光状態維持

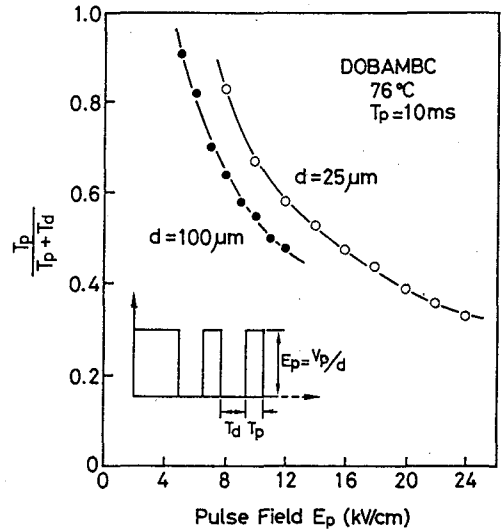


図 7-26 高透過光状態維持に必要なパルス幅のパルス波高値依存性

るのに必要なパルス幅  $T_p$  及びパルス間隔  $T_d$  は、温度、セル厚、パルス波高値などに依存している。図 7-26 は、 $T_d$  を一定とした場合に高透過光状態を維持するために必要な最小の  $T_p / (T_p + T_d)$  比とパルス波高値  $V_p (= E_p / d)$  との関係を示したものである。即ち、この比が小さいほど実用的には有利であるといえる。これを見ると高透過光状態を維持するために必要な臨界パルス幅は  $V_p$  が高くなるほど小さいことが分かる。これは分子を配向させるためのトルクが  $P_s \cdot E$  であり、電界に比例してその運動が速いことから理解できる。

次に、予め直流電圧を印加するのではなく、初めからパルス電圧を印加した場合の透過光量の変化を考える。図 7-27 (a) が印加パルス波形で、(b) が透過光量の変化である。図から明らかなように予め直流電圧を印加するのではなく、パルス電圧のみでも高透過光状態が実現できることが分かる。即ち、パルスの on 時、off 時の液晶分子の応答速度が異なり、on 時の方が速いためパルス波高値がある値以上であれば時間の経過と共に次第に高透過光状態となりその状態が維持される。

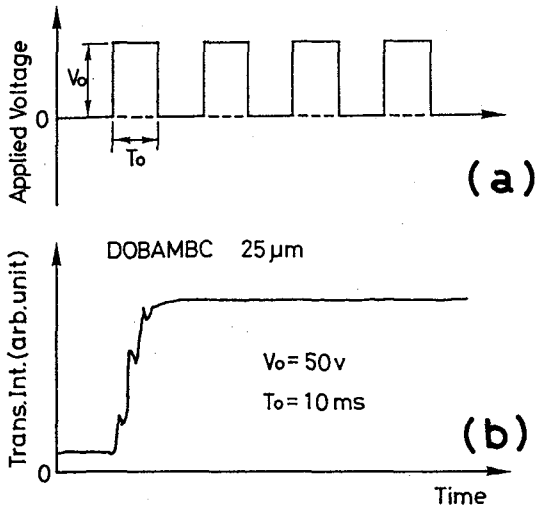


図 7-27 パルス電圧による高透過光状態の実現

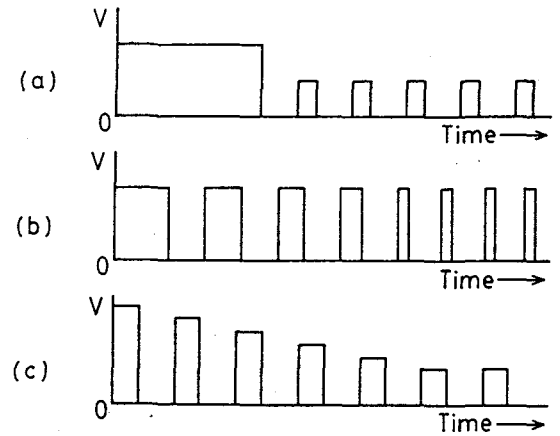


図 7-28 連続パルスによる高透過光状態維持の印加波形例

ところが、パルス電圧のみで高透過光状態を実現するには、予め直流バイアスを印加しておいた場合に比べかなり高いパルス波高値を必要とする。これは初期状態においてヘリカル構造を巻いており自発分極がマクロには現われていないために、 $P_s \cdot E$  トルクが有効に使われていないためである。そこで、図 7-28 (a) に示すように予めヘリカル構造を解くのに十分な直流電圧  $V_0$  を印加していったんヘリカル構造を解いておき、続いてそれよりも低いパルス波高値  $V_p$  で駆動するような方法を考えた。この駆

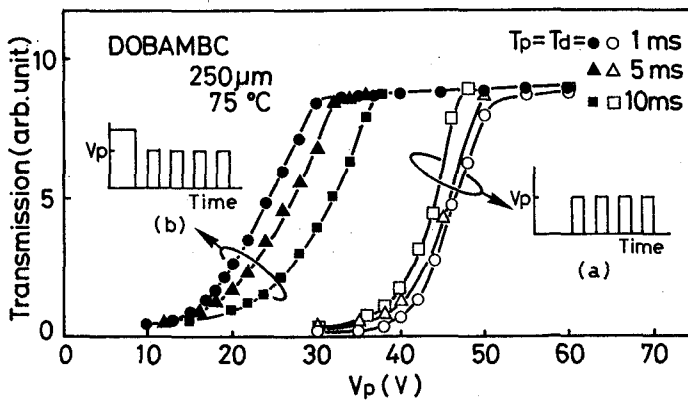


図 7-29 予め直流電圧を印加した場合(a)と初めからパルス駆動を行った場合(b)の透過光量のパルス電圧依存性

動方法と初めからパルスのみによる駆動方法との違いを示したのが図7-29である。初めからパルス電圧駆動した場合(a)は、 $T_p = 1\text{ ms}$ 、 $T_d = 1\text{ ms}$ のときに高透過光状態を維持するのに $V_p = 50\text{ V}$ を必要とする(直流電圧で高透過光状態を実現するにはこの場合15Vでよい)。これに対して図7-28(a)の様に、予めヘリカル構造を解くのに十分な直流電圧(この場合60Vとした)を印加しておき、続いてパルス波高値 $V_p$  ( $V_p \leq 60\text{ V}$ ) のパルス電圧に切り換えた場合(b)、 $T_p = T_d = 1\text{ ms}$ のとき、 $V_p = 30\text{ V}$ でも高透過光状態を維持することが可能である。即ち、いったん直流電圧でヘリカル構造を解いておけば $P_s \cdot E$ トルクが有効に利用できパルス波高値30Vでもヘリカル構造の解けた高透過光状態が維持できる。

この他にも図7-28(b)の様にヘリカル構造を解くのに十分なパルス幅を持ったパルス波形を印加して高透過光状態を実現した後に、パルス幅を狭くしていった場合や、(c)に示すように直流電圧の代わりにヘリカル構造を解くのに十分なパルス波高値を持つパルス波形を印加しておき、その後、その波高値を下げていった場合にも高透過光状態は実現できる。

以上述べたように、TSM電気光学効果を実際に応用する場合に必要なヘリカル構造の解けた高透過光状態は必ずしもDCバイアスを印加する必要はなく、連続パルス電圧の印加で十分であることが明かである。このことは省電力、劣化防止といった面から大いに有効である。

## § 7. 5 結 言

本章で述べた過渡光散乱型(TSM)電気光学効果に関して得られた結果を要約すると次の様になる。

- (1) 電界印加によりヘリカル構造を解いた状態下で印加電界の極性を反転した場合、分極反転に伴い過渡的な光散乱が生じることを発見し、この現象を過渡光散乱型(Transient Scattering Mode)電気光学効果と命名した。
- (2) この過渡的光散乱のメカニズムとして、①分極反転に伴う逆分極ドメインの核形成とその成長による空間的な光学的不均一性の増大と、②逆分極ドメイン

の成長課程における液晶分子の集団的な反転運動によるゆらぎとが考えられ、これらはヘリカル構造の特性を大きく反映しているものと考えられる。

- (3) TSM電気光学効果の立上り時間は、10 kV/cmの電界でDOBAMBCで数百 $\mu$ secと高速であり、自発分極の大きなETFPPOPB等では数 $\mu$ secの極めて高速の応答を示す。また、応答時間 $\tau$ は $\tau = \eta / P_s \cdot E$ の関係を示し、特に粘度 $\eta$ の効果は大きい。
- (4) 立上り時間の電界依存性から回転粘度 $\eta$ が評価でき、 $\eta / \sin\theta$ はネマチック液晶のそれと類似している。また、 $\eta$ は光学異性体の混合によるラセミ化によるヘリカルピッチの増大の影響は殆ど受けない。
- (5) 立下り時間はDOBAMBCでは立上り時間に比べて遙かに遅い(数~数百 msec)が、DOBA-1-MPC等では立上り時間と同程度(数十~数百 $\mu$ sec)であり、立上り時間とは異なりヘリカル構造の特性を含んだ複雑な外的要因によるものと考えられる。
- (6) 立上り及び立下り時間共に大きな温度依存性を示し、温度の低下と共に急激に遅くなる。これは粘度とチルト角の温度依存性が支配的であることを示唆している。
- (7) 立上り及び立下り時間共にセル厚依存性を示し、前者はセル厚の増加に伴って単調に高速となるのに対して、後者は臨界セル厚 $d_c$ を境にして様相が異なる。即ち、 $d_c$ よりも厚い場合にはセル厚の増大にともない立下り時間は遅くなり、 $d_c$ 以下ではセル厚が薄いほど遅くなる。DOBAMBC、DOBA-1-MPC共に $d_c$ は20  $\mu$ m程度である。
- (8) TSM電気光学効果は極めて大きなコントラストを示し、セル厚が厚く低温ほど大きな値を示す。また、配向状況がある程度悪いほど大きな値を示した。更に、コントラストは材料により大きく異なるが、小さな値を示すDOBA-1-MPCでもDOBAMBC、色素の混合やヘリカルピッチの増大によってコントラストをかせぐことが可能である。
- (9) 駆動波形依存性も検討され、電界反転前の初期電界は立上り時間には影響を与えず、立下り時間に関係する。また、三角波においても光散乱は観測され、

$dV/dt$ の増加はdead timeの増大とコントラストの低下をもたらす。

- (10) 連続パルス駆動において、パルス幅が短い時に2重周期が観測された。また、透過光波長により連続パルス駆動の際の最適パルス幅 $P_{opt}$ が異なり、 $P_{opt}$ を旨く選ぶことにより2500nm程度まで十分に使用可能である。
- (11) 高透過光状態がDCバイアスの代わりに連続パルス電圧印加により実現でき、実用面での省電力、劣化防止に有効であることが明かとなった。



## 参 考 文 献

- 1) K.Yoshino, K.G.Balakrishnan, T.Uemoto, Y.Iwasaki and Y.Inuishi: Jpn.J.Appl. Phys. 17 (1978) 597.
- 2) K.Yoshino, S.Kishio, M.Ozaki, T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi and M.Honma: Jpn.J.Appl.Phys. 25 (1986) L416.
- 3) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Appl.Phys.Lett. 36 (1980) 899.
- 4) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Ferroelectrics 59 (1984) 25.
- 5) M.A.Handschy, N.A.Clark: Ferroelectrics 59 (1984) 69.
- 6) J.Wahl and S.C.Jain: Ferroelectrics 59 (1984) 161.
- 7) J.Pavel: J.de Phys. 45 (1984) 137.
- 8) H.Orihara and Y.Ishibashi: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) 1274.
- 9) Y.Ouchi, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) 1.
- 10) T.Umeda, Y.Hori and A.Mukoh: Proc.SID 27 (1986) 19.
- 11) T.Harada, M.Taguchi, K.Iwasa and M.Kai: SID'85 DIGEST (1985) 131.
- 12) 吉野、尾崎 (共著): 「高速液晶技術」吉野勝美 編・著-第10章-(CMC,1987)。
- 13) K.Ishikawa, Y.Ouchi, T.Uemura, T.Tuchiya, H.Takezoe and A.Fukuda: Mol.Cryst. Liq.Cryst. 122 (1985) 175.
- 14) J.S.Patel, J.W.Goodby and T.M.Leslie: Ferroelectrics 59 (1984) 137.
- 15) 吉野、尾崎: レーザー研究 12 (1984) 141.
- 16) K.Yoshino and M.Ozaki: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L385.
- 17) K.Yoshino and M.Ozaki: Ferroelectrics 59 (1984) 145.
- 18) K.Yoshino and M.Ozaki: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl. 24-2, 130.
- 19) 尾崎、岸尾、吉野: 電気学会論文誌 A 106 (1986) 399.
- 20) M.Ozaki, S.Kishio and K.Yoshino: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 146 (1987) 251.
- 21) K.Yoshino, M.Ozaki, T.Sakurai, M.Honma and K.Sakamoto: Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L175.
- 22) T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi, M.Honma, M.Ozaki and K.Yoshino: Chem.Soc. Chem. Commun. (1986) 978.
- 23) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Taniguchi, M.Ito, K.Satoh, N.Yamasaki and T.Kitazume: Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) L77.
- 24) T.Sakurai, N.Mikami, M.Ozaki and K.Yoshino: J.Chem.Phys. 85 (1986) 585.

- 25) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto, Y.Inuishi, S.Yanagida and M.Okahara: Jpn.J. Appl.Phys. 19 (1980) 1439.
- 26) K.Kondo, F.Kobayashi, H.Takezoe, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 19 (1980) 2293.
- 27) S.Dumronrrattana, C.C.Huang, G.Nounesis, S.C.Lien and J.M.Viner: Phys.Rev. A 34 (1986) 5010.
- 28) C.Rosenblatt, R.Pindak, N.A.Clark and R.B.Meyer: Phys.Rev.Lett. 42 (1979) 1220.
- 29) C.Rosenblatt, R.B.Meyer, R.Pindak, N.A.Clark: Phys.Rev. A 21 (1980) 140.
- 30) S.Garoff and R.B.Meyer: Phys.Rev.Lett. 38 (1977) 848.
- 31) K.Skarp, I.Dahl, S.T.Lagerwall and B.Stebler: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 114 (1984) 283.
- 32) K.Flatischler, K.Skarp, S.T.Lagerwall and B.Stebler: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 131 (1985) 21.
- 33) G.Andersson, I.Dahl, S.T.Lagerwall and K.Skarp: Mol.Cryst.Liq.Cryst. 144 (1987) 105.
- 34) S.Kimura, S.Nishiyama, Y.Ouchi, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) L255.
- 35) H.Orihara and Y.Ishibashi: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl. 24-2, 902.
- 36) K.Kondo, F.Kobayashi, A.Fukuda and E.Kuze: Jpn.J.Appl.Phys. 20 (1981) 1733.
- 37) K.Yoshino, M.Ozaki, T.Sakurai and M.Honma: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl. 24-3, 59.
- 38) M.Ozaki, S.Kishio, Y.Shigeno and K.Yoshino: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl. 24-3, 63.
- 39) K.Yoshino, M.Ozaki and S.Kishio: Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) suppl. 24-3, 45.
- 40) K.Yoshino, Y.Iwasaki, T.Uemoto and T.Inuishi: Jpn.J.Appl.Phys. 18 (1979) suppl. 18-1, 427.
- 41) K.Yoshino, M.Ozaki, H.Agawa and Y.Shigeno: Ferroelectrics 58 (1984) 283.

## 第8章 結 論

本論文では、第2章から第5章にわたり種々の強誘電性液晶を用いてその電気的特性並びに光学的特性を調べた。特に、自発分極の大きな強誘電性液晶のもつ誘電異常、 $S_{m}A-S_{m}C^*$ 相転移点近傍における臨界現象、自発分極の極性に関する異常現象、並びにこれらの特異現象に及ぼす圧力効果に関して数多くの知見を得た。更に、第6章、第7章ではこれらの成果を基に、強誘電性液晶の電気光学効果について検討し、高速電気光学効果を可能とする新しい高速電気光学効果を提案すると共に、そのメカニズム並びに諸物性に関して多くの成果を挙げた。以上の実験結果を要約して総括すると以下の様になる。

- (1) カイラル部とダイポール部との距離を縮めることにより DOBA-1-MBC で  $4.2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ 、DOBA-1-MPC で  $2.0 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$ 、TDOBA-1-MPC で  $1.5 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2$  といった大きな自発分極が観測され、カイラル部とダイポール部との間の相対的な内部自由度が抑えられたものと考えられる。更に、カイラル部に結合したアルキル基の長さが自発分極の大きさに影響を与えることが明かとなり、これらの結果は今後の分子設計における指針となるものと考えられる。
- (2) 自発分極の増大に対応して誘電率も大きな値が観測されたが、DOBA-1-MPC系の誘電率の温度依存性の形は DOBAMBC 等の従来の現象論により説明された形とは異なり、相転移後温度の降下と共に直線的に増加する。この特異現象はセル厚依存性を示す。また、DOBA-1-MPC と TDOBA-1-MPC との関係のように必ずしも自発分極の大きな強誘電性液晶の誘電率が大きいとは言えないことも明かとなった。
- (3) DOBA-1-MBC、DOBA-1-MPCの分散周波数はそれぞれ約 8 kHz、600 Hz であり、DOBAMBC に比べてかなり高いのに対して TDOBA-1-MPC は 160 Hz と低く、誘電率の分散周波数が僅かな分子構造の違いに左右されることが明かとなった。また、光学異性体の混合によるヘリカルピッチの増大に伴い分散周波数が低下することも判明した。
- (4) 3M2CPOOBの自発分極は最大値  $300 \text{ nC/cm}^2$  で、これまでに報告され

ている強誘電性液晶の中で最大の値を示した。この値から見積られる個々の分子のダイポールモーメントは0.4 Dとなり、分子の内部回転、振動がかなり抑えられていることを示唆している。更に、自発分極の臨界係数は約0.4で、DOBAMBC等とほぼ同じであり、この値は現象論から導かれる0.5とは一致せず現象論の再検討または分子論による検討が必要であるものと考えられる。

- (5) 3M2CPAOB系の誘電率は自発分極の大きさに対応して数千と大きな値を示し、その中の多くは従来の強誘電性液晶とは異なった特異な温度依存性を示した。特に、3M2CPOOBにおいては、 $S_{mC}$ \*相が2つの領域に分離可能であり、その臨界温度は大きなセル厚依存性を示し、ヒステリシスを描くことが明かとなった。この誘電異常はセル界面と分子との相互作用によるGoldstone modeの抑制が原因であり、臨界温度はその相互作用と分子のカイラリティーとのバランスにより決定されるものと考えられる。
- (6) 誘電率の周波数分散は単純なデバイの分散則に従い、その分散機構は単一であることが判明した。また、3M2CPHpOB ( $n=7$ )及び3M2CPNOB ( $n=9$ )の分散周波数はたいへん高いのに対して、3M2CPOOBのそれは100 Hz以下と低く、アルコキシ基の長さが分散周波数に大きく影響することが分かった。
- (7) 3M2CPOOBの誘電率の温度依存性に関して、壁面の影響を受けない理想的な場合の値を現象論に基づいて評価した。その結果10000以上の値を示すことが明かとなった。
- (8) 相転移点近傍に現われる鋭いピークが自発分極の大きな強誘電性液晶においては顕著になった。更に、高周波、DCバイアス印加、薄セルでの測定においては特に際立つことが明らかになった。これは強誘電性液晶の大きな誘電率の原因であるGoldstone modeの分散周波数が低いこと、DCバイアス下、及び薄セルにおいてはヘリカル構造が解けていることから、Goldstone modeの寄与が抑えられた為であると考えられる。
- (9)  $T_c$ 近傍のピークは分散周波数が高いことや、DCバイアスやセル壁面の影響を受けないことからGoldstone modeとは異なったSoft modeの寄与によるものであると考えられる。

- (10) 相転移点近傍のピークはキューリー則に類似した振舞いを示し、DCバイアス電界印加によりピーク温度 $T_m$ は高温側にシフトし、ピークの大きさ $\Delta\epsilon$ は減少する。この $T_m$ のシフト並びに $\Delta\epsilon$ は電界 $E$ に対して、それぞれ、 $E^{2/3}$ 、 $E^{-2/3}$ の関係を満たしており、Devonshier型の熱力学的現象論から結論される固体強誘電体の2次の相転移を示す関係を満たし、 $S_m A-S_m C^*$ 相転移が2次の相転移であるという今迄の報告と一致する。
- (11) エステル系強誘電性液晶2MBACBCは $S_m C^*$ 相内のある温度 $T_0$ を境にして自発分極の極性が反転し、 $T_0$ より高温側では $P_s(-)$ 、低温側では $P_s(+)$ を示す。この時、ヘリカル構造には何等変化はなくチルト角の絶対値は連続的に変化して、 $T_0$ において $\theta=0$ とは成らない。更に、 $T_0$ における $P_s$ の消失に伴って誘電率も $T_0$ で最小値を示し、Goldstone modeの寄与が存在しない高周波や $S_m A$ 相での測定値と一致した。
- (12)  $T_0$ は分子末端のアルキル基の長さ $n$ に対して若干の奇偶性は示すものの、大きくは影響を受けず、 $T_0$ 及び自発分極の極性はコア一部分またはカイラル部分により決定されるものと考えられる。 $n=7$ の2MBHpCBCでは低温側の $P_s(+)$ 部分のみが、また、 $n=11$ の2MBUDCBCでは高温側の $P_s(-)$ 部分のみが観測される。ところが、その混合液晶では低温部のみが現れ低温域の効果が支配的であると考えられる。
- (13) 3M2CPOOBの誘電率の温度依存性に対する圧力効果を測定した結果、第3章で述べた壁面との相互作用による誘電異常の臨界温度 $T_s$ は2kbarまでの圧力印加によっては大きく影響を受けない。しかし、 $p=2.5$  kbarで $T_s$ 以下の温度域(領域(II))は消失し、 $p=5.2$  kbarで $S_m C^*$ 相全体も消失して3重点が観測されるものと見積られた。また、2MBNCBCの $T_0$ は750kbarまでの圧力には影響を受けないことが明らかにたった。
- (14) 比較的厚いプレーナ型のセルにホモジニアス配向された強誘電性液晶の層に平行に電界を印加した時のヘリカル消失に伴う透過光量の変化には、ヘリカル消失の閾値電界以下の透過光量の減少する成分と、閾値以上の領域における透過光量の増大の成分との2つの成分に分離できる。前者はセル界面近傍のヘリカル構造の予め解けた領域における逆分極ドメインの生成及び成長に伴う空

間的な不均一性の増大によるもので、その応答は $\mu\text{sec}$ のオーダーで極めて高速である。後者はヘリカル構造消失による光散乱の減少によるものであり、もともとヘリカル構造の形成により自発分極が相殺されていることから、応答時間は数 $\text{m}$ ~数百 $\text{sec}$ と遅い。また、前者の高速な応答の応答時間の温度依存性は極めて僅かであり、透過光量の減少量の温度依存性はヘリカルピッチのそれと類似している。また、DHS型電気光学効果は1000nm以上の波長域においてもかなりのコントラストが得られ、赤外域での使用の可能性が認められた。また、ヘリカル構造の形成下での光散乱の散乱体のサイズは可視光の波長以下であると考えられる。

- (15) 自発分極の大きな3M2CPOOB等を用いることによって、DHS型電気光学効果においても高速かつ低閾値電圧の駆動が可能であり、電界-透過光量ヒステリシスを利用した双安定電気光学効果が可能であることを示した。特に自発分極の大きな3M2CPOOB等では大きなキャパシタンスによる自己バイアス効果を利用した双安定なスイッチングも可能である。また、3M2CPOOBに特有の温度-透過光量ヒステリシスを利用した新しい双安定な電気光学効果を提案した。
- (16) 電界印加によりヘリカル構造が解けた状態下で印加電界の極性を反転した場合、分極反転に伴い過渡的な光散乱が生じることを発見し、この現象を過渡光散乱型 (Transient Scattering Mode) 電気光学効果と命名した。この過渡光散乱のメカニズムとして、①分極反転に伴う逆分極ドメインの核形成とその成長による空間的な光学的不均一性の増大と、②逆分極ドメインの成長課程における液晶分子の集団的な反転運動によるゆらぎとが考えられ、これらはヘリカル構造の特性を大きく反映しているものと考えられる。
- (17) TSM電気光学効果の立上り時間は、10kV/cmの電界でDOBAMBCで約数百 $\mu\text{sec}$ と高速であり、自発分極の大きなETFPPOPB等では数 $\mu\text{sec}$ の極めて高速の応答を示す。また、応答時間 $\tau$ は $\tau = \eta / P_s \cdot E$ の関係を示し、特に粘度 $\eta$ の効果は大きい。この関係式に基づき回転粘度 $\eta$ が評価でき、 $\eta / \sin \theta$ はネマチック液晶のそれと類似しており、また、 $\eta$ は光学異性体の混合によるラセミ化によるヘリカルピッチの増大の影響は殆ど受けない。

- (18) 立下り時間はDOBAMBCでは立下り時間に比べて遙かに遅い(数~数百msec)が、DOBA-1-MPC等では立上り時間と同程度(数十~数百 $\mu$ s)である。立上り時間とは異なりヘリカル構造の特性を含んだ複雑な外的要因によるものと考えられる。
- (19) 立上り及び立下り時間共に大きな温度依存性を示し、温度の低下と共に急激に遅くなる。これは粘度とチルト角の温度依存性が支配的であることを示唆している。更に、どちらもセル厚依存性を示し、前者はセル厚の増加に伴って単調に高速となるのに対して、後者は臨界セル厚 $d_c$ を境にして様相が異なる。即ち、 $d_c$ よりも厚い場合にはセル厚の増大にともない立下り時間は遅くなり、 $d_c$ 以下ではセル厚が薄いほど遅くなる。DOBAMBC、DOBA-1-MPC共に $d_c$ は20 $\mu$ m程度である。
- (20) TSM電気光学効果は極めて大きなコントラストを示し、セル厚が厚く低温ほど大きな値を示す。また、配向状況がある程度悪いほど大きな値を示した。更に、コントラストは材料に大きく依存し、小さな値を示すDOBA-1-MPCでもDOBAMBC、色素の混合やヘリカルピッチの増大によってコントラストを上げることが可能である。
- (21) 駆動波形依存性も検討され、電界反転前の初期電界は立上り時間には影響を与えず、立下り時間に関係する。また、三角波においても光散乱は観測された。連続パルス駆動においては、パルス幅が短い時に2重周期が観測され、透過光波長により連続パルス駆動の際の最適パルス幅 $P_m$ が異なり $P_m$ を旨く選ぶことにより2500nm程度まで十分に使用できる。一方、高透過光状態はDCバイアスの代わりにパルス電圧印加によっても実現でき、実用面での省電力、劣化防止に有効であることが明かとなった。

以上、種々の強誘電性液晶を用いて自発分極、誘電率などを中心にその誘電的 optical 基礎物性並びに誘電異常に関して有益な知見が得られた。更に、それらの知見を基にして幾つかの新しい電気光学効果を提案をし、その物性並びに応用への可能性について検討した。強誘電性液晶の工学的応用において最も注目されるものはその電気光学効果の高速表示素子への応用である。本研究で得られた知見は強誘電性液晶のそうした高速表示素子への応用に大きく貢献するものと考えられる。

## 謝 辞

本論文を結ぶにあたり、御懇切な御教示と御指導を賜った大阪大学藤井克彦教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究を直接に御指導頂き、研究の遂行、論文の作成に当り、御懇篤な御教示と御指導ならびに、大学院生活全般までも格別の御厚情と数多くのご助言を頂きました大阪大学吉野勝美助教授に衷心より深く感謝の意を表わします。

筆者が大阪大学大学院工学研究科に在学中、御指導を賜った大阪大学鈴木胖教授、白藤純嗣教授、平木昭夫教授、山中龍彦教授、加藤義章教授、黒田英三教授、中島尚男教授に深く感謝致します。

本論文につき、御指導と励ましのお言葉を頂いた大阪大学犬石嘉雄名誉教授、木下仁志名誉教授、山中千代衛名誉教授に深く感謝の意を表わします。

実験の遂行に際し終始、御指導、御教示ならびに、生活全般までも格別の御厚情を頂きました大阪大学金藤敬一助教授、並びに種々の御指導、御鞭撻を頂いた大阪工業大学井上正崇教授、奈良工業高等専門学校京兼純助教授に深く感謝致します。

試料の合成などにおいて御協力を頂いた味の素(株)中央研究所本間正男氏、桜井孝男氏、坂本一民氏、樋口量一氏、三上直子氏、ダイセル化学工業(株)総合研究所伊藤正則氏、佐藤和夫氏、山崎則次氏に感謝致します。

実験結果の検討に当たり貴重な御指導御教示を頂いた近畿大学坂本昭彦助教授、貴重な時間を裂いて装置を貸して頂き有意義な御助言を頂いた岐阜大学工学部安田直彦助教授に感謝致します。

直接実験、解析等に御協力頂いたダイセル化学工業(株)谷口寛樹氏、星電器製造(株)滋野安広氏、近畿日本鉄道(株)阿川弘氏、関西電力(株)岸尾伸一氏、大阪大学大学院修士課程中尾健次氏に深く感謝の意を表わします。更に、実験の課程において種々の有益な御討論を頂いた松下電器産業(株)林重徳氏、大阪大学大学院博士課程の具轄本氏、上野秀樹氏、朴大熙氏、並びに御協力頂いた第四講座の諸先輩、諸氏に深く感謝の意を表わします。

最後に、本研究の完成は両親ならびに家族の理解と援助によるものであり、ここから心から感謝致します。



## 研 究 業 績

### (I) 学会誌発表論文

- 1、 Ferroelectric Liquid Crystal with Extremely Large Spontaneous Polarization  
Jpn. J. Appl. Phys. 23 No.3(1984)L175-L177
- 2、 New Electro-Optic Effect of Microsecond Response Utilizing Transient Light Scattering in Ferroelectric Liquid Crystal  
Jpn. J. Appl. Phys. 23 No.6(1984)L385-L387
- 3、 Synthesis and Ferroelectric Properties of New series of Ferroelectric Liquid Crystals  
Ferroelectrics 58 (1984)21-32
- 4、 Transient Light Scattering by Domain Switching in Ferroelectric Liquid Crystal and Its Application as Fast Opto-Electronics Device  
Ferroelectrics 59 (1984)145-160
- 5、 Thickness and Temperature Dependences of Dielectric Property and Electro-Optic Effect in Ferroelectric Liquid Crystal  
Ferroelectrics 58 (1984)283-304
- 6、 強誘電性液晶を用いたTSM型高速光スイッチ素子  
レーザー研究 12 No.3(1984)141-145
- 7、 Characteristics of Transient Light Scattering in Ferroelectric Liquid Crystals as Functions of Molecular Structure, Cell Thickness and Temperature and Their Applications  
Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985)Suppl.24-2 130-133
- 8、 Characteristics of Electro-Optic Effect of Ferroelectric Liquid Crystals in Infrared Range  
Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985)Suppl.24-3 45-48
- 9、 Dependence of Switching and Memory Times of Optical Switching Element Utilizing Ferroelectric Liquid Crystals on Thickness of Cell and Material  
Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985)Suppl.24-3 59-62
- 10、 High Speed Colour Switching Element Utilizing Ferroelectric Liquid Crystal  
Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985)Suppl.24-3 63-65

- 1 1、 New Series of Ferroelectric Liquid Crystals with Large Spontaneous Polarization and Dielectric Constant  
J. Chem. Phys. 85 No.1 July (1986) 585-590
- 1 2、 Synthesis of New Ferroelectric Liquid Crystals and Their Novel Ferroelectricity  
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986) 978-979
- 1 3、 Low Threshold Field of Electro-Optic Effect in Ferroelectric Liquid Crystal with Extremely Large Spontaneous Polarization  
Jpn. J. Appl. Phys. 25 No.5 (1986) L416-418
- 1 4、 強誘電性液晶の過渡光散乱を利用する高速光スイッチ素子の特性と液晶材料依存性  
電気学会論文誌 A 106 No.9 (1986) 399-406
- 1 5、 Dielectric Properties of New Stable Ferroelectric Liquid Crystals with Large Spontaneous Polarization  
J. Chem. Phys. 86 (6) (1987) 3648-3654
- 1 6、 Characteristics of Optical Switching and Memory Effects Utilizing Deformation of Helical Structure of Ferroelectric Liquid Crystals with Large Spontaneous Polarization  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 No.4 (1987) 513-516
- 1 7、 Anomalous Dielectric Behaviour in Biphenyl Ester Series of Ferroelectric Liquid Crystals  
Jpn. J. Appl. Phys. 25 No.10 (1986) L833-835
- 1 8、 New Ferroelectric Liquid Crystals with Spontaneous Polarization Exceeding  $10^{-7}$  C/cm<sup>2</sup> and Their Electrical and Optical Properties  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 144 (1987) 87-103
- 1 9、 Characteristics of Transient Light Scattering in Ferroelectric Liquid Crystals  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 146 (1987) 251-264
- 2 0、 Hysteresis of Optical Transmission in Ferroelectric Liquid Crystal by Winding and Unwinding Motions of Helical Structure  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 144 (1987) 43-56
- 2 1、 New Bistable Optical Switching Element Utilizing Wound and Unwound States of Ferroelectric Liquid Crystal  
Jpn. J. Appl. Phys. 25 No.12 (1986) L976-978

- 22、 Fluorinated Ferroelectric Liquid Crystal and Its Dielectric Properties  
Chem. Express 2 No.1 (1987) 53-56
- 23、 Novel Ferroelectricity in Fluorinated Ferroelectric Liquid Crystal  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 No.2 (1987) L77-78
- 24、 Characteristics of Dielectric Behaviour of Ferroelectric Liquid  
Crystal at Smectic-A and Chiral Smectic-C Transition  
J. Phys. Soc. Jpn. 56 No.11 (1987) in press
- 25、 Influence of Electric Field and Cell Thickness on Dielectric Behaviour  
of Ferroelectric Liquid Crystal at Phase Transition  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987)Suppl.26-2, in press
- 26、 Electrical and Optical Properties of Fluorinated Ferroelectric Liquid  
Crystal  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987)Suppl.26-2, in press
- 27、 Reversal of Spontaneous Polarization Direction in Ferroelectric Liquid  
Crystal with Temperature  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987)Suppl.26-2, in press
- 28、 Bistability of Electro-Optic Effects in Ferroelectric Liquid Crystals  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987)Suppl.26-2, in press
- 29、 Effect of Molecular Structure of the Chiral Part on Spontaneous  
Polarization and Dielectric Properties of Ferroelectric Liquid Crystals  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 No.9 (1987) L1558-L1560
- 30、 Dependence of Spontaneous Polarization on Orientation and Position of  
Several Bond Moments near Chiral Parts in Ferroelectric Liquid Crystals  
Ferroelectrics 67 (1987) in press
- 31、 Pressure Studies on Anomalous Dielectric Behavior in Ferroelectric  
Liquid Crystals  
Jpn. J. Appl. Phys. 26 No.11 (1987) in press
- 32、 Novel Dielectric Behavior of Ferroelectric Liquid Crystals and High  
Field Effect  
IEEE Trans. Elect. Insulation EI in press

## (II) その他の論文

- 1、 Characteristics of High Speed Electro-Optic Device Utilizing Ferroelectric Liquid Crystal and Effect of Space Charge  
Technol. Repts. Osaka Univ. 35 No.1788 March (1985)53-60
- 2、 Optical Harmonic Generation in Ferroelectric Liquid Crystal  
Technol. Repts. Osaka Univ. 37 No.1898 Octb. (1987)283-287

## (III) 国際学会発表

- 1、 Characteristics of Transient Light Scattering in Ferroelectric Liquid Crystal as Functions of Molecular Structure, Cell Thickness and Temperature and Their Applications (B4-3)  
6th International Meeting on Ferroelectricity  
Kobe, Japan, 12-16 August 1985
- 2、 New Ferroelectric Liquid Crystals with Spontaneous Polarization Exceeding  $10^{-7}$  C/cm<sup>2</sup> and Their Electrical and Optical Properties (FE-01)  
11th International Liquid Crystal Conference  
Berkeley, San Francisco, USA, July 1986
- 3、 Hysteresis of Optical Transmission in Ferroelectric Liquid Crystal by Winding and Unwinding Motions of Helical Structure( $\theta$ -010-FE)  
11th International Liquid Crystal Conference  
Berkeley, San Francisco, USA, July 1986
- 4、 Characteristics of Transient Light Scattering in Ferroelectric Liquid Crystals( $\theta$ -011-FE)  
11th International Liquid Crystal Conference  
Berkeley, San Francisco, USA, July 1986
- 5、 Novel Dielectric Behaviour of Ferroelectric liquid Crystals and High Field Effect  
9th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids  
Salford, U.K., August 1987

## (IV) シンポジウム発表

- 1、 強誘電性液晶の開発と高速光表示素子への応用 (S1-8)  
昭和59電気関係学会関西支部連合大会 (59/11/10-11) 姫路工大

- 2、 強誘電性液晶を用いた電気光学効果の赤外域での特性 (30-L-1)  
第5回強誘電体応用会議 (60/5) 京大会館
- 3、 強誘電性液晶を用いた光スイッチ素子のスイッチング時間及びメモリー時間の  
分子構造及びセル厚依存性 (30-L-5)  
第5回強誘電体応用会議 (60/5) 京大会館
- 4、 強誘電性液晶を用いた高速カラスイッチ素子 (30-L-6)  
第5回強誘電体応用会議 (60/5) 京大会館
- 5、 強誘電性液晶の電気的光学的特性と過渡光散乱 (2N02)  
第11回液晶討論会 (60/10) 金沢大
- 6、 強誘電性液晶の赤外域でのスイッチ特性 (2N03)  
第11回液晶討論会 (60/10) 金沢大
- 7、 極めて自発分極の大きな強誘電性液晶とその性質 (VI-4)  
第19回絶縁材料シンポジウム (61/10) 中央電気クラブ
- 8、 強誘電性液晶のヘリカル変歪と電気光学効果 (P-13)  
第19回絶縁材料シンポジウム (61/10) 中央電気クラブ
- 9、 極めて大きな自発分極を持つ強誘電性液晶の誘電特性 (2F08)  
第12回液晶討論会 (61/10) 名工大
- 10、 極めて大きな自発分極を持つ強誘電性液晶の電気光学効果 (2F09)  
第12回液晶討論会 (61/10) 名工大
- 11、 強誘電性液晶の相転移近傍における誘電特性に及ぼす電界及びセル厚効果  
第6回強誘電体応用会議 (62/6) 京大会館 (3-L-1)
- 12、 強誘電性液晶における双安定電気光学効果 (3-L-5)  
第6回強誘電体応用会議 (62/6) 京大会館
- 13、 フッ素化強誘電性液晶の電気的光学的性質 (3-L-2)  
第6回強誘電体応用会議 (62/6) 京大会館
- 14、 強誘電性液晶の自発分極の温度による反転 (3-L-3)  
第6回強誘電体応用会議 (62/6) 京大会館
- 15、 フッ素化強誘電性液晶の電気的性質と電気光学効果 (P-12)  
第20回絶縁材料シンポジウム (62/9) 名大工

## (V) 研究会発表

- 1、 強誘電性液晶材料と高速電気光学効果  
情報科学用有機材料第142委員会A部会（液晶部会）第31回研究会  
（60/1/17-18） 大磯アカデミーハウス
- 2、 新しい強誘電性液晶と超高速光機能素子（EIM-86-80）  
絶縁材料研究会(61/8) 中央電気クラブ
- 3、 強誘電性液晶のヘリカル構造のダイナミックス（EIM-86-81）  
絶縁材料研究会(61/8) 中央電気クラブ
- 4、 強誘電性液晶の相転移点近傍での物性と機能性  
有機エレクトロニクス研究会(62/12) 中央電気クラブ
- 5、 強誘電性液晶の分子構造と強誘電性  
有機エレクトロニクス研究会(62/12) 中央電気クラブ

## (VI) 学会一般講演

- 1、 液晶の強誘電性とスイッチング特性に及ぼす分子構造、温度及びセル厚の影響  
昭和58日本物理学会秋の分科会（58/10/11-14）岡山大（14p-Q-10）
- 2、 自発分極の大きい新しい強誘電性液晶とその性質（2p-YA-6）  
昭和59日本物理学会秋の分科会（59/10/2-5）富山大
- 3、 新しい強誘電性液晶とその電気的性質及び電気光学効果（14p-D-3）  
第45回応用物理学会学術講演会（59/10/12-15）岡山大教養部
- 4、 強誘電性液晶のドメイン反転に伴う光散乱を利用する電気光学効果素子  
（14p-D-4）  
第45回応用物理学会学術講演会（59/10/12-15）岡山大教養部
- 5、 強誘電性液晶の高速電気光学効果（30a-P-1）  
第32回応用物理学関係連合講演会（60/3/29-4/1）青山学院大
- 6、 強誘電性液晶と高速電気光学効果（3a-D4-1）  
昭和60日本物理学会年会（60/3/31-4/3）京成大
- 7、 強誘電性液晶の性質と印加電圧波形（1a-P-6）  
昭和60日本物理学会秋の分科会（60/10/1-4）千葉大
- 8、 強誘電性液晶の分子構造と、その誘電的性質及び電気光学効果（30p-EA-12）  
昭和61日本物理学会年会（61/3/29-4/1）青山学院大

- 9、 強誘電性液晶の電気光学効果 (30a-EA-13)  
昭和61 日本物理学会年会 (61/3/29-4/1) 青山学院大
- 10、 強誘電性液晶のヘリカル変歪の電気光学効果と分子構造セル厚依存性 (1p-G-5)  
第33 回応用物理学関係連合講演会 (61/4/1-4) 日本大生産工学部
- 11、 強誘電性液晶の過渡光散乱特性 (300)  
昭和61 電気学会全国大会 (61/4) 日本大
- 12、 自発分極の大きな強誘電性液晶の誘電的性質 (29p-QA-1)  
昭和61 日本物理学会秋の分科会 (61/9/27-30) 関西学院大学
- 13、 自発分極の大きな強誘電性液晶の電気光学効果 (29p-QA-2)  
昭和61 日本物理学会秋の分科会 (61/9/27-30) 関西学院大学
- 14、 強誘電性液晶の特異な誘電的性質と高速電気光学効果 (G5-18)  
昭和61 電気関係学会関西支部連合大会 (61/11/23-24) 立命館大
- 15、 特異な振舞を示す強誘電性液晶の誘電的光学的特性 (27a-JA-7)  
昭和62 日本物理学会年会 (62/3/27-30) 名古屋工大
- 16、 強誘電性液晶の誘電特性と電界、セル厚効果 (27a-JA-8)  
昭和62 日本物理学会年会 (62/3/27-30) 名古屋工大
- 17、 自発分極の大きな強誘電性液晶の双安定電気光学効果 (405)  
昭和62 電気学会全国大会 (62/4/1-3) 東北大教養部
- 18、 強誘電性液晶の合成と光学特性 (407)  
昭和62 電気学会全国大会 (62/4/1-3) 東北大教養部
- 19、 不斉部分に多くの双極子を持つ強誘電性液晶とその物性 (26a-J-4)  
昭和62 日本物理学会秋の分科会 (62/9/26-29) 東北大学
- 20、 強誘電性液晶の誘電的光学的特性と圧力効果 (26a-J-5)  
昭和62 日本物理学会秋の分科会 (62/9/26-29) 東北大学
- 21、 温度により自発分極の極性反転する強誘電性液晶の誘電特性 (26a-J-6)  
昭和62 日本物理学会秋の分科会 (62/9/26-29) 東北大学
- 22、 強誘電性液晶の誘電特性に及ぼす電界、セル厚及び圧力効果 (G5-8)  
昭和62 電気関係学会関西支部連合大会 (62/11/22-23) 大阪府立大