The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	微小振動ずり応力印加によるスメクチック及びカラムナー液晶の分子配向制御に関する研究
Author(s)	金, 載錡
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/26182
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

微小振動ずり応力印加によるスメクチック及び カラムナー液晶の分子配向制御に関する研究

金　　載　錡

2013 年 7 月

大阪大学大学院工学研究科

内容梗概

現在実用化されている液晶ディスプレイなどの液晶デバイスでは、大面積で一様な液晶の配向、すなわち一様配向を得ることにより、デバイスの機能を実現している。しかし、従来技術であるラビング法などにより一様配向が実現できる液晶はネマチック液晶などの粘度が低い液晶に限られている。一様配向制御が困難なスメクチック及びカラムナー液晶などの高次液晶相の配向が実現できれば有益であると考えられる。

スメクチック液晶は、強誘電性を示す場合があり自発分極に起因する高速応答電気光学効果が期待できる。また、層状構造に基づく2次元キャリア輸送が観測されるものもある。一方、カラムナー液晶は円盤状分子が積層してカラム構造を形成し、その積層軸方向に沿って高いキャリア移動度を有することがあり、有機半導体の新規材料として期待されている。しかしながら、これらの液晶は粘度が高いためラビング法など従来の配向方法では一様配向の実現が難しいという問題がある。

この問題に対して、機械的にずり運動を起こすことによるずり配向手法が提案されており、スメクチック相などの高い粘度を有する高次液晶相の配向を制御できることが報告されている。しかし、これまでの研究では、回転粘度計などを用いて一方向に連続的にずりを加えるものがほとんどであり、加えるせん断ずり応力パラメータなどの制御が難しく、良質な一様配向を得ることが困難であった。

そこで、本研究では圧電アクチュエータを利用して、微小振動ずり応力を精度よく制御できる新しい実験システムを構築し、スメクチック及びカラムナー液晶の配向制御に関する研究を行った。本論文は、その成果をまとめたものであり、5 章より構成されている。以下に、各章の内容を要約する。

第1章　序論

本章では、本研究を行うに至った背景、研究目的を述べ、高次液晶相の配向制御に向けた取り組みにおける本研究が占める位置づけを述べた。また、液晶の基本的な性質と配向方法、ずり配向手法の従来技術、カラムナー液晶のキャリア輸送特性について説明した。

第2章　微小振動ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向制御

本章では、本研究で用いた微小振動ずり応力印加装置の動作特性について述べたのち、層構造を有するスメクチック液晶における微小振動ずり応力印加による配向特性について調べた。セル基板表面に水平配向処理を施したスメクチック液晶セルにおいては、降温による等方相-スメクチック相転移時の層構造形成過程ならびに層構造形成後のスメクチック相内のいずれの場合においても、基板面に平行な微小振動ずり応力を印加した場合に一様水平配向状態が得られることを確認した。一方、表面配向処理を施さないセルでは、同様の微小振動ずり応力印加により層構造形成時においては水平配向、層構造形成後においてはホメオトロピック配向が得られた。いずれの場合にも、層構造が振動ずり応力印加方向に平行に形成されることを、光学的

位相補償の観察により明らかにした。さらに、振動ずり応力印加による層構造の一様配向は、240 s^{-1}以上の速度勾配が必要であることを明らかにした。

第3章　微小振動ずり応力印加によるカラムナー液晶の配向制御

本章では、板状分子が柱状に積層して配列するカラムナー液晶において、微小振動ずり応力印加による配向特性を調べた。サンドイッチセル内でホメオトロピック配向を形成するトリフェニレン誘導体を用いて、セル基板表面に平行な微小振動ずり応力印加時の配向特性を調べた結果、振動ずり応力印加方向に沿ってカラム軸が再配向することを、偏光顕微鏡観察、複屈折測定、顕微偏光赤外吸収スペクトル測定などの手法を用いて確認した。また、厚さ4 μmから38 μmのサンドイッチセルを用いた配向状態評価により、セルの厚さ方向全体にわたってカラムの一様配向が得られることを見出した。

第4章　微小振動ずり応力印加による半導体カラムナー液晶の配向制御とキャリア輸送特性

本章では、10^{-1} cm^2/Vsオーダーの移動度の電子性キャリア伝導を示すフタロシアニン誘導体カラムナー液晶を用いて、キャリア伝導に及ぼす微小振動ずり応力印加の効果を調べた。ホメオトロピック初期配向状態からセル基板表面に平行な微小振動ずり応力を印加することにより、カラム軸がずり応力印加方向に一様に十数度傾くことを、偏光顕微鏡観察、複屈折測定および顕微偏光赤外吸収スペクトル測定により明らかにした。また、その僅かなカラム軸の配向変化により、ホール移動度が10^{-1} cm^2/Vsから10^{-6} cm^2/Vsまで減少することを見出し、キャリア伝導がカラムに沿った一次元的なものであり、僅かな配向乱れによってキャリア輸送が容易に阻害されることを明らかにした。さらに、ずり応力印加後の低いキャリア移動度がイオン伝導によるものであることを、活性化エネルギーの評価により明らかにした。

第5章　結論

本章では、第2章から第4章までで得られた知見をまとめて、本論文の結論とした。

目 次

第 1 章　緒言 1
1.1　緒言 1
1.2　液晶の基礎 3
1.2.1　液晶の分類 3
1.2.2　液晶の弾性 4
1.3　液晶の配向 6
1.3.1　液晶の配向制御手法 6
1.3.2　カラムナー液晶のプラナー配向制御手法 6
1.3.3　ずり配向制御手法 7
1.4　カラムナー液晶のキャリア輸送特性 10
1.4.1　カラムナー液晶のキャリア輸送経路 10
1.4.2　カラムナー液晶におけるキャリア伝導の種類 11

第 2 章　微小振動ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向制御 13
2.1　緒言 13
2.2　微小振動ずり応力印加装置の構成 13
2.3　試料作製及び実験方法 15
2.4　水平配向膜を成膜した基板でのスメクチック液晶の配向特性 16
2.4.1　温度条件を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察 16
2.4.2　リタデーション補償によるスメクチック液晶の配向方向測定 17
2.5　水平配向膜を成膜していない基板でのスメクチック液晶の配向特性 18
2.5.1　温度条件を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察 18
2.5.2　ずり周波数を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察 20
2.5.3　ずり周波数を変えたときのスメクチック液晶の光学応答測定 21
2.5.4　ずり距離を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察 23
2.5.5　ずり距離を変えたときのスメクチック液晶の光学応答測定 24
2.6　スメクチック液晶の配向メカニズムの検討 25
2.7　結論 28

第 3 章　微小振動ずり応力印加によるカラムナー液晶の配向制御 29
3.1　緒言 29
3.2　試料作製及び実験方法 29
3.3　微小振動ずり応力印加後の C6OTP の配向特性 30
3.3.1　ずり距離を変えたときの C6OTP の偏光顕微鏡観察 30

3.3.2 リタデーション補償による C6OTP の配向方向測定 33
3.3.3 複屈折測定による C6OTP の配向特性評価 34
3.3.4 ずり周波数を変えたときの C6OTP の偏光顕微鏡観察 36
3.3.5 偏光赤外吸収スペクトル測定による C6OTP の配向特性評価 41
3.4 C6OTP の配向メカニズムの検討 45
3.5 結論 47

第 4 章 微小振動ずり応力印加による半導体カラムナー液晶の配向制御とキャリア輸送特性 48
4.1 緒言 48
4.2 試料作製及び実験方法 48
4.3 微小振動ずり応力印加後の $C10PcH_2$ の配向特性 49
4.3.1 温度条件を変えたときの $C10PcH_2$ の偏光顕微鏡観察 49
4.3.2 リタデーション補償による $C10PcH_2$ の配向方向測定 50
4.3.3 ずり応力印加時間を変えたときの $C10PcH_2$ の偏光顕微鏡観察 51
4.3.4 複屈折測定による $C10PcH_2$ の配向特性評価 54
4.3.5 偏光赤外吸収スペクトル測定による $C10PcH_2$ の配向特性評価 56
4.4 微小振動ずり応力印加後の $C10PcH_2$ のキャリア移動度変化 60
4.4.1 TOF 法によるキャリア移動度の評価 60
4.4.2 TOF 測定用液晶セルと測定系 61
4.4.3 ずり応力印加前のキャリア移動度測定 63
4.4.4 ずり応力印加後のキャリア移動度測定 66
4.4.5 活性化エネルギーの測定 68
4.5 結論 70

第 5 章 結論 71

謝辞 73

参考文献 74

研究業績 80

第1章　緒言

1.1 緒言

現代の高度情報化社会において、エレクトロニクスはその根幹をなす極めて重要な技術である。エレクトロニクスは、物質中での電子の振舞いを制御して、情報の処理、記録、伝送、変換などの機能を発揮させる技術であるが、その中枢となる材料がシリコン（Si）をはじめとする無機半導体材料である[1]。シリコン半導体における超微細加工技術や確立した製造技術は、超高速動作、高い集積度、高い信頼性を有するデバイスを可能とし、現在においても極めて高い到達度にあるといえる。

近年、有機材料を用いた有機エレクトロニクスが大いに注目され始めている。有機デバイスは、軽量・大面積・フレキシブルデバイスが構築できること、製膜プロセスに印刷法を用いることができるなどの特長を有し、安価な機能デバイス構築が可能となる[2]。その有機材料の中で、現在、テレビ、パソコンのモニター、携帯電話、携帯ゲーム機など様々な表示素子として活用されているのが液晶である。現在実用化されている液晶ディスプレイなどの液晶デバイスでは、大面積で一様な液晶の配向、すなわち一様配向を得ることにより、デバイスの機能を実現している。しかし、一様配向が実現できる液晶はネマチック液晶などの粘度が低い液晶に限られている。一様配向制御が困難なスメクチック及びカラムナー液晶などの高次液晶相の配向が実現できれば有益であると考えられる。

スメクチック液晶は、ネマチック液晶と比べて非常に高速な応答が可能であり、μs オーダーの応答時間の高速光スイッチング素子への応用が期待できる[1]。スメクチック液晶の電気光学効果を用いて様々なタイプのデバイスが提案されてきた[3-4]。一方、カラムナー液晶において、カラム積層軸方向に沿って 10^{-1} cm^2/Vs 程度というアモルファスシリコン並みの高い電荷移動度を示すことが報告されている[5]。最近、三宅らによる non-peripheral 型の液晶性フタロシアニンのなかで 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine ($C6PcH_2$)が、結晶相において正孔移動度 1.4 cm^2/Vs、かつ電子移動度 0.5 cm^2/Vs の両極性の非常に高い電荷移動度を有する報告もあり[6]、カラムナー液晶は有機半導体の新規材料として期待されている。

カラムナー液晶の有機デバイスへの応用を考えた場合、液晶分子を目的に応じた方向に配向制御することが重要となってくる。例えばカラムナー液晶の半導体素子応用を考えた場合、電界効果型トランジスタ（FET）[7]においては、酸化絶縁膜に対してカラムの軸が平行となる（電極間方向にカラム軸が並ぶ）プラナー配向をとる必要がある。これに対して、太陽電池[8]においては、2 枚の対向電極に対してカラムの軸が垂直になるホメオトロピック配向が高性能化にとって有利になると考えられる。このように、カラムナー液晶を配向制御することは、高性能素子実現にあたって不可欠である。しかしながら、カラムナー液晶は、カラム構造を形成することから、分子の並進運動の自由度が抑えられ、粘性が高くなることから、配向膜や磁場、電場の印加によっては均一に配向せず、欠陥が多数現れポリドメインになることが多い。従って、新たな配向技術の確立が望まれる。

この問題に対して、これまで様々な分子配向制御法が提案されている。ホメオトロピック配向に関しては、液晶分子へのフルオロアルキル鎖や[9]、分枝アルキル側鎖の導入[10]により良質な配向が報告されている。一方、プラナー配向に関しては、加熱溶融した液晶性材料を膜状に塗布するゾーンキャスト法[11]、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の配向性高分子を一方向に擦り付け製膜した摩擦転写高分子膜を配向膜として利用する方法[7]、偏光赤外レーザーを照射する方法[12]、レーザー直接描画法を用いて作製した微細溝構造内で配向制御を行う方法[13]等の手法が報告されている。しかし、いずれも良質な一様配向を得ることは難しい。また、バルク試料において観測されているドリフト移動度に比べてトランジスタとしての移動度は 1～2 桁低いのが現状である。これは、巨視的な一軸配向は得られているものの、よりミクロなレベルでは、チャネルを形成する一次元カラム構造にカラム軸から配向のずれなどによる微小な粒界や欠陥が多数存在しているためであると考えられる。このことから、依然としてカラムナー液晶の新規配向制御手法が望まれている。

一方、ずり応力印加によってネマチック液晶の配向が実現でき[14]、また、スメクチック相などの高い粘度を有する高次液晶相での配向制御方法としてもずり配向の有効性が示された[15-17]。最近、回転粘度計などを用いて一方向に連続的にずりを加える方法も提案されているが[18-22]、ずり距離や速度などのずりパラメータの制御及び良質な一様配向を得ることは困難であった。

そこで、本研究ではずりパラメータが制御可能な圧電アクチュエータを利用して、微小振動ずり応力を精度よく制御できる新しい実験システムを構築し、一般に配向が難しいスメクチック液晶とカラムナー液晶を用い、良質な一様配向制御を試みた。

本論文の構成は以下の通りである。本章では、液晶の基本的な性質、偏光赤外吸収を利用した配向度の評価方法、カラムナー液晶のキャリア輸送特性とプラナー配向制御手法について述べた。また、従来のずり配向手法について述べる。第 2 章では、本研究において用いた微小振動ずり応力印加装置の動作特性について述べる。また、微小振動ずり応力を印加し、液晶中に流れを生じさせることで、スメクチック液晶のプラナー配向とホメオトロピック配向を実現し、その配向特性について述べる。第 3 章では、微小振動ずり応力を印加し、液晶中に流れを生じさせることで、カラムナー液晶のプラナー配向を実現し、その配向特性について述べる。第 4 章では、微小振動ずり応力を印加し、液晶中に流れを生じさせることで、半導体カラムナー液晶の配向制御を行い、その配向制御によるキャリア輸送特性に及ぼす効果について述べる。第 5 章では、本研究で得られた知見についてまとめ、結論としている。

1.2 液晶の基礎

物質は一般に固相、液相、気相の 3 つの安定状態を持ち、これらの状態は温度や圧力に依存して変化する。しかし、液晶は固相と液相の中間状態を示し、固相のもつ異方性と液相のもつ流動性を兼ね備えた物質である[1-2]。液晶は、1888 年にオーストリアの植物学者 F. Reinitzer によって発見され、その翌年、ドイツの物理学者 O. Lehmann が偏光顕微鏡の観察において、光学的な異方性を持つことを示し、「液晶」と命名された。その後、液晶の基礎研究はなされたが、液晶そのものが重視されることはなかった。しかし、1960 年代に入ってから、その特徴的な性質が再確認され、積極的な応用に向けた研究が行われるようになった。本研究では液晶を用いているため、実験と考察に必要な液晶に関する基礎事項について述べる。

1.2.1 液晶の分類

液晶は、一般にその分子形状から、棒状の分子と円盤状の分子で区別することができる。前者を棒状あるいはカラミチック（calamitic）液晶、後者を円盤状あるいはディスコチック（discotic）液晶と呼ぶ。

カラミチック液晶は、図 1.1 に示すように、一次元秩序を有するネマチック（nematic）液晶、分子の中心の位置に秩序を持つスメクチック（smectic）液晶、一次元螺旋周期配列を有するコレステリック（choresteric）液晶などがある。

ディスコチック液晶は、図 1.2 に示すように、カラムナー（columnar）液晶、ディスコチックネマチック（discotic nematic）液晶などに分類される。カラムナー液晶は、円盤状分子が一次元に積層しカラムを形成し、このカラムが二次元的に集合した液晶である。ディスコチックネマチック液晶は、円盤状分子がカラムを形成してないが、分子平面はほぼ一様な方向に配向している液晶である。

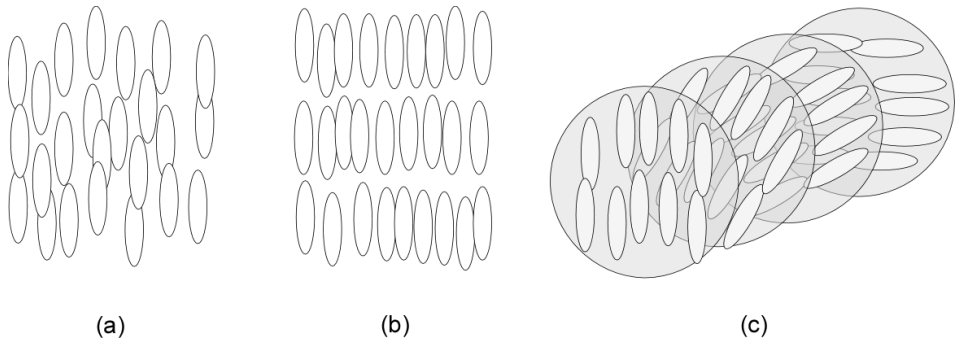


図 1.1 カラミチック液晶の分類：(a)ネマチック液晶、(b)スメクチック液晶、(c)コレステリック液晶

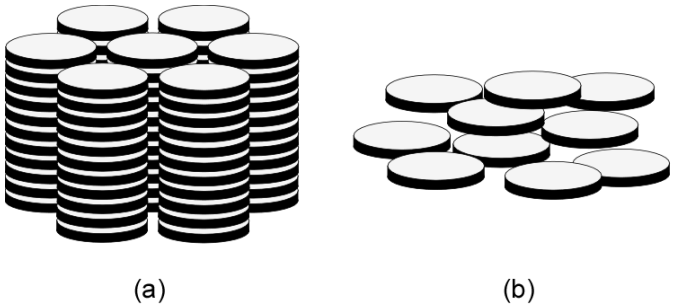


図 1.2 ディスコチック液晶の分類:(a)カラムナー液晶、(b)ディスコチックネマチック液晶

1.2.2 液晶の弾性

一般に、物質に一様なひずみを加え、物質内の隣接した分子などの 2 点間の距離に変化が生じた場合、その変化に抗する復元力が生じる。しかし、ネマチック液晶では分子の位置に関する秩序は存在せず、そのため液晶分子のダイレクタ方向の平行移動に対しては復元力が働かない。しかし、分子の方向に関する秩序は存在するため、ダイレクタに空間的不均一さが生じた時、その領域の自由エネルギーが増大し、そのダイレクタに対する復元力が生じる。すなわち、ダイレクタの局所的な変化に対する弾性は液晶の大きな特徴である。この液晶を連続体とみなし、弾性理論が展開される。ネマチック液晶の場合に、自由エネルギー(F)は

$$
\begin{aligned}
F = \frac{1}{2}K_1(\nabla\cdot\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2\{\mathbf{n}\cdot(\nabla\times\mathbf{n})\}^2 + \frac{1}{2}K_3\{\mathbf{n}\times(\nabla\times\mathbf{n})^2\} \\
+\frac{1}{2}(K_2+K_4)\nabla\cdot\{(\mathbf{n}\cdot\nabla)\mathbf{n}-(\nabla\cdot\mathbf{n})\mathbf{n}\}
\end{aligned}
\tag{1.1}
$$

で与えられる[23]。

式中に現れる$\mathbf{n}$は配向ベクトルであり、定数 K_1、K_2、K_3 はそれぞれ広がり(splay)、ねじれ(twist)、曲がり(bend)変形に対応する弾性定数である。また、K_4 は saddle-splay 弾性定数と呼ばれ、セル界面におけるダイレクタ変形を表す弾性定数である。この弾性定数を含む式1.1の最終項は、セル界面に関する弾性エネルギーであり、強いアンカリングを仮定する際は無視される。ネマチック液晶の弾性定数は、固体の弾性定数に対して極めて小さいため、大きな配向変化が比較的容易に生じる。

スメクチック A 相の場合には、配向ベクトルが層法線に平行であるため、ねじれ変形は起こらないが、層間隔の変化を伴わない層の曲がりは比較的容易に起こり得る。この場合、層内の個々の液晶分子に着目した場合、図 1.3(a)のように層の曲がりはダイレクタの広がり変形に対応する。また、図 1.3(b)のように層の広がりはダイレクタの曲がり変形に対応する。スメクチック A 相は、層の間隔を変化させるには大きなエネルギーが必要とするため、層間隔の変化を考えないとすれば、スメクチック A 相の自由エネルギー(F)は

$$F = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \tag{1.2}$$

で与えられる[23]。また、層間隔 u の変化も考慮すると

$$F = \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 \tag{1.3}$$

となる。ここで、層法線方向を z 方向とし、B は層圧縮弾性率である。

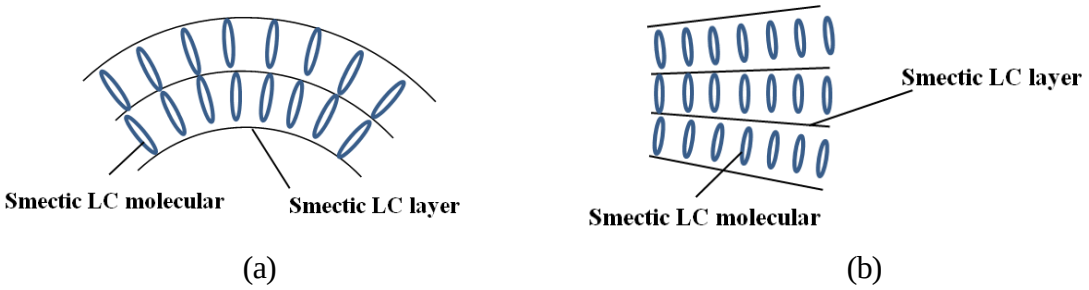


図 1.3 スメクチック A 相における層の変形:(a)層の曲がり変形、(b)層の広がり変形

カラムナー液晶は、強い分子間相互作用力により液晶分子が積層しカラム構造を形成する。カラム構造の基本的な変形には、格子変形無しのカラムの曲がりとカラムの曲がりのない格子の膨張(圧縮)がある。ここで、カラムナー液晶の場合に、カラムの広がりとねじれの変形は格子変形を伴い大きいエネルギーを要するため無視できる。そのため、自由エネルギー(F)は、カラム軸方向を z 方向とし、カラムの曲がり変形のみを考慮し、式 1.4 のように与えられる[24]。

$$F = \frac{1}{2} K_3 \left\{ \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})^2 \right\} \tag{1.4}$$

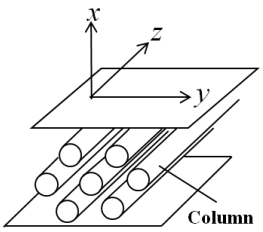


図 1.4 カラムナー液晶におけるカラムの変形

1.3 液晶の配向

1.3.1 液晶の配向制御手法

液晶の配向制御には大きく分けて 2 つの方法がある[1-2]。界面を使った配向制御法と外場による配向制御法とである。界面を用いた配向制御法は界面と液晶の相互作用を利用したもので、界面で液晶分子を配向させ、それをバルク内部につなげて行く。そのため、この方法を用いる場合には基板界面に適切な液晶配向処理を施す。界面での液晶分子を一軸配向させる最も簡単なものは、レーヨンの布などでポリイミドなどの高分子をコートした基板表面を 1 方向に擦る(rub)ことで、この方法はラビング法と呼ばれている。

これに対して、外場による配向制御法は、液晶分子と相互作用する場の中に液晶セルを入れて液晶分子を配向させる方法である。外場としては、電場と磁場、またはずりの流れ場が用いられる。

ネマチック液晶の配向制御にはラビング法が用いられている[2]。この手法はネマチック液晶に関して非常に有効で工業的にも簡便である。スメクチック液晶の配向制御にもラビング法を適用しているが[25]、スメクチック液晶は層構造を持つためラビング法により配向しにくい。

1.3.2 カラムナー液晶のプラナー配向制御手法

カラムナー液晶は粘性が高いため、液晶ディスプレイで培われてきたラビング法など従来の基板の表面処理技術では均一配向を実現することは難しい。ホメオトロピック配向に関しては、ガラス基板間において自発的なホメオトロピック配向を示す[9]。そのため、プラナー配向の実現はより難しいとされている。ここでは、これまで報告されているプラナー配向手法として摩擦転写法、ゾーンキャスト法、偏光赤外レーザー照射法について紹介する。

摩擦転写法は、図 1.5 に示すように、加熱した基板上にポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene: PTFE)板を押し付け、一方向に擦りつけることにより、基板上にテフロンの主鎖が一軸配向した超薄膜を配向膜として用いる方法である。ヘキサベンゾコロネン(hexabenzocoronene: HBC)誘導体の溶液をキャストすることにより、カラムが基板と平行に一軸配向した薄膜トランジスタはチャネル長 25 μm、チャネル幅 1.5 mm で、p 型の特性を示し、そのキャリア移動度は最大で 1×10^{-3} cm^2/Vs であったと報告されている[7]。

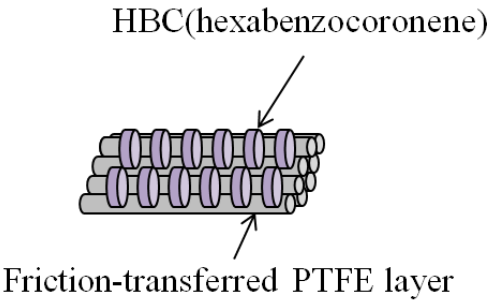


図 1.5 摩擦転写 PTFE 配向膜

ゾーンキャスト法は、図 1.6 に示すように、加熱した基板を一方向に移動させながら、ノズルからヘキサベンゾコロネン誘導体の溶液を基板上に塗布することにより、カラムが一軸配向した薄膜を作製する方法である。この手法によって得られた薄膜を用いて作製したトランジスタはチャネル長 25 μm、チャネル幅 1.6 mm で、p 型の特性を示し、その移動度は 1×10^{-2} cm^2/Vs であったと報告されている[11]。

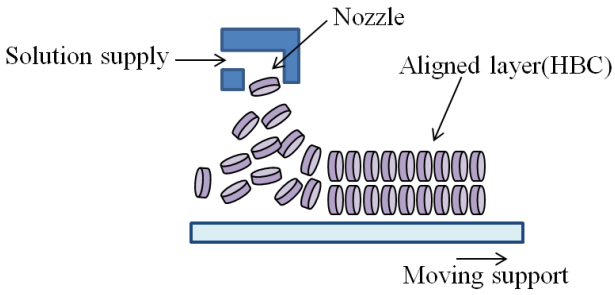


図 1.6 ゾーンキャスト法

偏光赤外レーザー照射法は、分子内の化学結合の振動エネルギー準位を、自由電子赤外線レーザーを用いて特異的に励起させ、トリフェニレン系液晶 (2,3,6,7,10,11-hexahexyloxytriphenylene: C6OTP)分子が加熱され局所的に熱的非平均状態を起こし、偏光方向に依存して赤外吸収が少ない方向へ選択的に再配向させる方法である。図 1.7 にその概念図を示す。レーザーの波長と偏光方向を選択することによってホメオトロピック配向とプラナー配向の両方の配向が実現できると報告されている[12]。

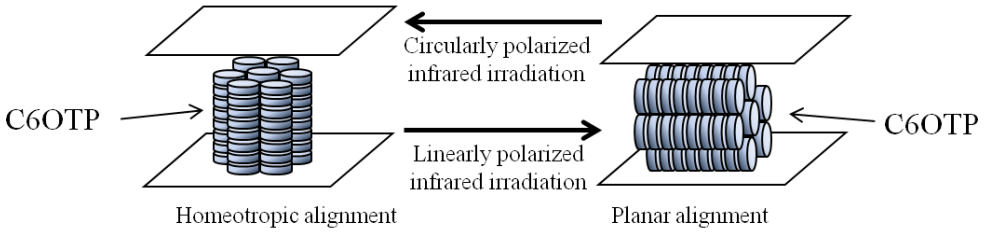


図 1.7 偏光赤外レーザー照射法

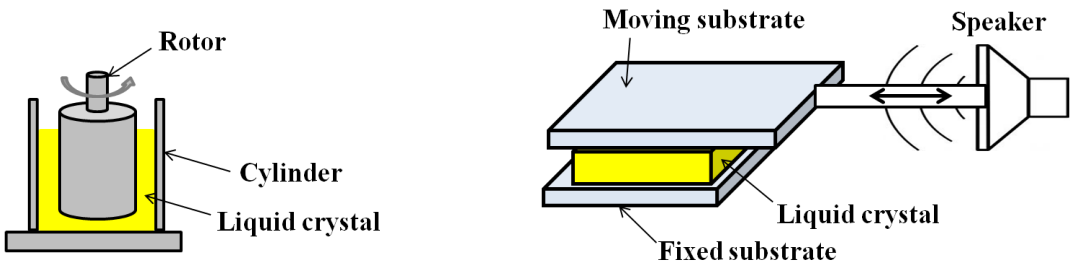
1.3.3 ずり配向制御手法

液晶分子を特定方向への一軸配向を行う手段として、ずり応力印加法がある。基板を接着せず動かせることで、液晶セルの間で流れを起こし、液晶分子のダイレクタを流れとある角度をもって均一に配向させる方法である。ずり応力印加手法として、手でずりを印加する方法と回転粘度計あるいはスピーカーを用いて機械的にずりを印加する方法が報告されている。

回転粘度計を用いる手法は、図 1.8(a)に示す様に、円筒に試料を入れてローターを回転させ、ローターに接している試料の速度と円筒に接している試料の間に速度勾配を生じさせる手法で

ある。ローターの回転速度を制御し、スメクチック液晶の配向を制御した報告がある[18-21]。

スピーカーを用いる手法は、図 1.8(b)に示す様に、下の基板は固定し、上の基板の右側にスピーカーを配置し、スピーカーの振動で上の基板を左右に振動させ、上下の基板の間に速度勾配を生じさせる手法である。スピーカーの出力を制御することでスメクチック液晶の配向を制御した報告がある[17]。



(a) (b)

図 1.8 ずり応力印加手法の例:(a)回転粘度計を用いる手法、(b) スピーカーを用いる手法

図 1.9 にずり応力印加による配向の概念図を示す。2 枚の平行な板の間に液晶を満たし、ずり応力を加えて一方の板を動かすと板の動きにつられて液晶も移動する。移動板に近い液晶ほど流れる速度は速くなり、移動板に接する液晶は速度 v で運動しているが、固定板に接している液晶の速度は 0 である。平行平板間の距離を d とすると液晶内の速度勾配は v/d で表される。一般にずり流動をしている液晶内の 1 点の速度を v、速度と直角の方向を z 軸とすると「ずり速度＝dv/dz」と書く。また、y 軸方向の流れの速度を $v_y(z)$と書く。

ネマチック液晶に y 軸方向の流れを発生させると液晶分子のダイレクタは速度勾配からトルクを受け、それによりダイレクタが回転して配向が変化する[14]。ダイレクタが図 1.9(a)のように配向した場合の粘性率(η)は、その配向角θと Leslie の粘性係数($\alpha_1 \sim \alpha_6$)を使って、式 1.5 で表される。

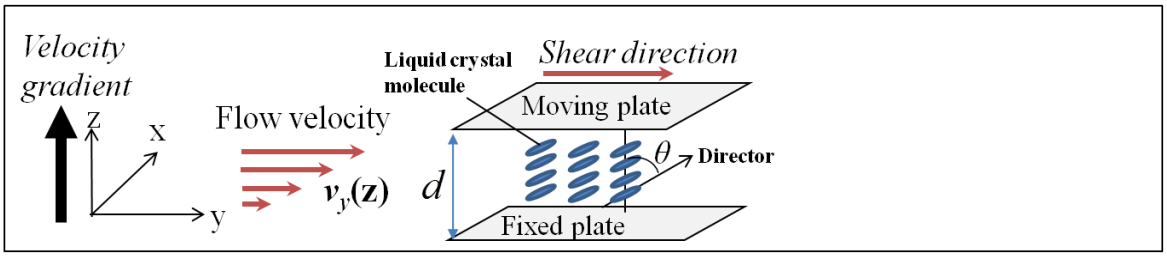
$$\eta = \alpha_1 \cos^2\theta \sin^2\theta + \frac{1}{2}\left\{(\alpha_3+\alpha_6)\sin^2\theta + (\alpha_5-\alpha_2)\cos^2\theta + \alpha_4\right\} \tag{1.5}$$

このように、ネマチック液晶分子のダイレクタは、ずり流動面(y-z 面)において配向角θで流動配向する。

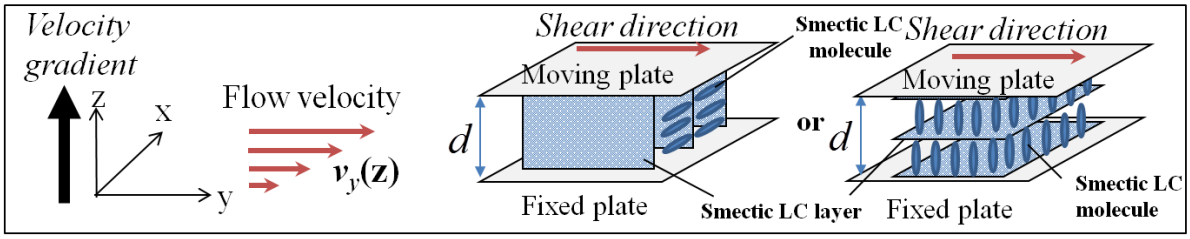
層構造を有するスメクチック A 相に y 軸方向の流れを発生させると図 1.9(b)に示すようにスメクチック A 相の層が速度勾配からトルクを受け、層が流れ配向と平行に配向するが、液晶分子の配向方向はずり速度と液晶の温度に依存し、基板に対して平行、または、垂直に配向することが報告されている[17-22]。このようにスメクチック A 相における流動配向は複雑で、実験条件によって異なる配向状態を示す。

カラム構造を示すオリゴチオフェン系液晶化合物に y 軸方向の流れを発生させると図 1.9(c)に示すようにカラムがずり方向と平行に配向することが報告されている[26]が、配向特性の詳細はまだ分かっていない。

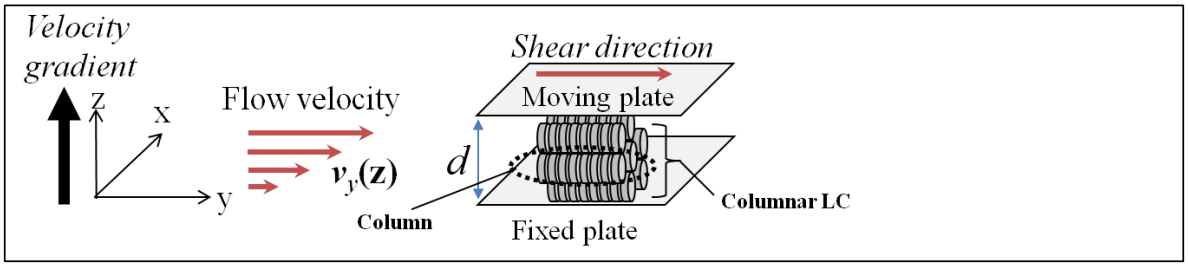
ずり応力を印加するため回転粘度計やスピーカーを用いる従来の手法は、実験室レベルで新規化合物の相同定を行う際には非常に有効な手法であるが、配向制御及び応用が難しいといった難点がある。そこで、本研究では圧電アクチュエータを利用して、微小振動ずり応力を精度よく制御できる新しい実験システムを構築し、スメクチック及びカラムナー液晶の配向制御を試みた。



(a)



(b)



(c)

図 1.9　ずり配向の概念図:(a)ネマチック液晶、(b)層構造液晶、(c)カラム構造液晶

1.4 カラムナー液晶のキャリア輸送特性

1.4.1 カラムナー液晶のキャリア輸送経路

カラムナー液晶は、π 電子共役系を分子中心に持ち、その周辺に置換基をもつ円盤状分子が積層したカラム構造を形成している液晶である。代表的なカラムナー液晶の分子構造を図 1.10 に示す。カラムナー液晶の積層構造は、カラム中心に電子的導体部を、その周りに絶縁体部を配する一次元導電性ワイヤ構造とも考えることができる。よって、カラムナー液晶の電気伝導は、図 1.11 に示すようにπ 電子共役系の積層構造が一次元的なキャリア輸送経路として機能した一次元電気伝導である。実際に、カラムナー液晶相において、カラム軸方向とその垂直方向で 10^3 以上の移動度の異方性が報告されている[27]。

カラムナー液晶の中で、フタロシアニンをコア部とするものは耐久性に優れており古くから緑色色素として用いられている材料である。この材料は半導体材料としても知られており、塗料のみならず光記録媒体や複写機の感光体としても実用化されている。最近では、フタロシアニンは優れた半導体材料であると共に、可視から近赤外領域にかけて強い吸収を有することから[28]、トランジスタや有機薄膜太陽電池への応用を目指して積極的に研究されている[29-30]。

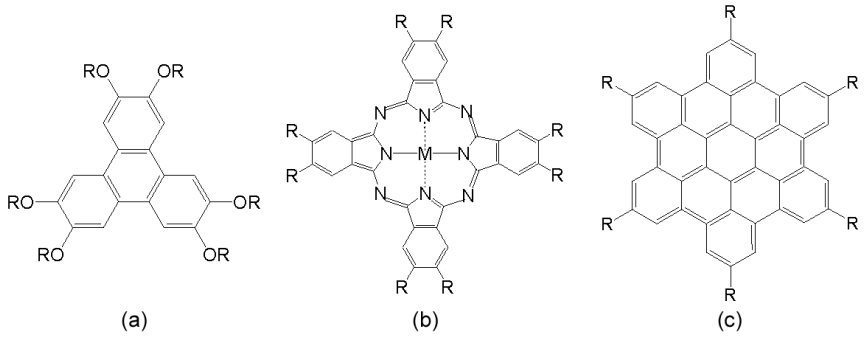


図 1.10 代表的なカラムナー液晶の分子構造：(a)トリフェニレン、(b)フタロシアニン、(c)ヘキサベンゾコロネン（R： アルキル鎖）

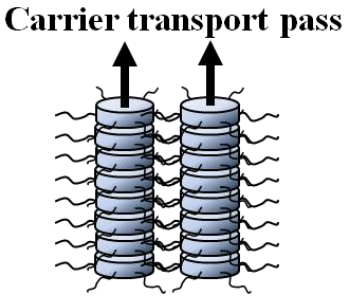


図 1.11 カラムナー液晶のキャリア輸送経路

1.4.2 カラムナー液晶におけるキャリア伝導の種類

ここでは、液晶物質において観測される 2 つの伝導、すなわち、電子伝導とイオン伝導について述べる。

<u>電子伝導</u>

電子伝導とは半導体や金属物質の中で見られる伝導で、電流を担うキャリアが正孔、あるいは、電子によるものをいう。このキャリアは、電子で占有された分子軌道の中で最も高いエネルギー準位である最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital:HOMO)と電子で占有されていない分子軌道の中で最も低いエネルギー準位である最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital:LUMO)を伝導する。

有機半導体物質では、このキャリアが分子をサイトとして分子間をホッピングすることにより起きる。この場合、移動度は分子間距離や個々の分子のπ電子雲の広がりや重なり方により決定されるトランスファー積分[31]や伝導にかかわる分子のエネルギー準位(正孔では HOMO 準位、電子では LUMO 準位)の揺らぎに依存する[32]。また、ホッピングサイトとなる分子間の距離と移動度との間には、実験的にも明らかにされているように次式に示す関係がある[31]。

$$\mu \propto r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a}\right) \tag{1.6}$$

ここで、μ は移動度、r は分子間距離、a は波動関数の減衰定数を示す。また、エネルギーレベルや分子間距離が一定ではなく揺らいでいる場合、移動度は電場や温度依存性を示し、この特性はディスオーダーモデルとして定式化されており[32]、その場合のキャリア移動度 μ は、化合物の分子重心位置の乱れの程度によって次式に表され、

$$\mu = \mu_0 \exp\left[\left(-\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right]\exp\left[C\left\{\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \sum{}^2\right\}\sqrt{E}\right], \qquad \sum \geq 1.5 \tag{1.7a}$$

$$\mu = \mu_0 \exp\left[\left(-\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right]\exp\left[C\left\{\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - 2.25\right\}\sqrt{E}\right], \qquad \sum < 1.5 \tag{1.7b}$$

となる。ここで、電場や温度に依存しない項 μ_0 は式 1.6 で示した分子間距離や波動関数の減数定数によって記述される量、σ は伝導にかかわるエネルギー準位の分布幅、$\sum$は分子間距離の揺らぎの指標、T は温度、k は Boltzman 定数、C は定数、E は電界強度である。一般に、有機半導体として用いられるアモルファス物質での σ は100~150 meV 程度で、室温付近では強い温度・電場依存性を示す。このエネルギー準位の揺らぎは、ランダムに配置された分子が持つダイポールとキャリアとの相互作用によって生じると考えられている。分子が配向した液晶相においては、アモルファス物質に比べ、σ は小さくなるものと考えられ、実際にディスオーダーモデルを適応した解析では40 ~ 60 meV の値が報告されている[33-34]。

液晶性有機半導体におけるキャリア伝導は、分子間に存在するエネルギー障壁を超えてキャリアが移動するホッピングモデルによって記述されると考えられており、液晶性有機半導体のキ

ャリア移動度は、一般的に電界依存性を示さない[27,35]。このことは、アモルファス物質よりも分子中心の位置に関する秩序性が高いという液晶状態の特性として考えられる。

これまでに、様々なディスコチック液晶におけるキャリア移動度が調べられてきており、定性的ではあるが分子配向秩序の高秩序化によって、キャリア移動度の増大が認められている[36]。また、π電子共役系が発達した分子において、高キャリア移動度が報告されている[37]。

<u>イオン伝導</u>

イオン伝導はイオン化した原子や分子が流動性を有する媒質中を移動し、電荷の移動、すなわち伝導を引き起こすものである。イオン伝導においてキャリアとなるイオンは、イオン性物質が解離して生成するばかりでなく、最初は電荷を持っていない中性分子が電荷の捕獲や光や熱などのエネルギーにより電荷を持った状態、すなわち「イオン化」することによっても生成する。後者では、電荷の安定サイトとなる分子、すなわち電荷のトラップサイトとなる分子が主要な役割を担う。液晶において報告されている 10^{-5} ～10^{-6} cm^2/Vs の移動度の多くは、トラップとなる不純物によるイオン伝導を観測している場合がほとんどである[38-41]。

イオン伝導は、ワルデン則に従い次式で表される[42]。

$$\mu_{ion} = \frac{e}{6\pi R_s \eta} \propto \frac{e}{6\pi R_s} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{1.8}$$

ここで、μ_{ion} は移動度、η は粘度、R_s はストークス半径、e は電荷素量、E_a は熱活性化エネルギーである。液晶相におけるイオン性キャリアは、分子周辺の溶融状態のアルキル鎖が形成する空間を動くと考えられ、π電子共役系を伝導する電子性キャリアとは異なる。イオン性キャリアの場合、キャリア種が同一であれば移動度は伝導媒質中の粘度に反比例する。即ち温度が上昇した場合、液晶分子の運動が活発になり粘性が低下し、正の温度依存性を示すことになる。粘性の低い*n*-hexaneなどの有機溶媒中では、イオン半径5 Åのイオンの移動度は10^{-4} cm^2/Vsの値となる[43]。これよりも粘性の高い液晶物質中では、イオン伝導は一般に10^{-5} ～10^{-6} cm^2/Vs程度の値となる[44-45]。

第2章　微小振動ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向制御

2.1 緒言

スメクチック液晶は、層(layer)構造をもつことを特徴とする。層構造をもつために、層内の秩序及び層間の秩序の程度に応じて、分子が多様な集合状態を示すことが従来から知られており、分子の集合状態に応じて、それぞれ異なるスメクチック液晶相の名称が(スメクチック A、スメクチック C など)与えられている[46-47]。

スメクチック液晶はネマチック液晶と比べて 100 倍以上の高速な応答が可能であり、高速光スイッチング素子への応用が期待できる[48-50]。しかしながら、層構造を形成するスメクチック液晶は粘性が大きく自己凝集力が強く、ラビング法などの一般的な液晶配向手法では、良質な一様配向を得ることが難しいとされる。

一方、ずり応力印加によって液晶配向制御が可能であるが、ずりパラメータ制御の難しさにより粘性が大きいスメクチック液晶及びカラムナー液晶の配向を検討した例は少ない。しかし、流体界面レオロジー研究で圧電アクチュエータが用いられており[51-58]、もし液晶に圧電アクチュエータで微小振動を誘起することによって配向制御が可能であれば非常に有意義であると考えられる。

そこで、本章では圧電アクチュエータを利用して、微小振動ずり応力を精度よく制御できる新しい実験システムを構築し、自己凝集力が強いスメクチック液晶の配向制御を試みた。

2.2 微小振動ずり応力印加装置の構成

微小振動ずり応力の発生には、本研究では積層圧電アクチュエータ(NEC/TOKIN、ASL680C801FP0LP)を用いた。このアクチュエータは長さ 92.4 mm で、共振周波数は 8 kHz である。また、負荷がない時の最大発生力は 800 N として、最大変位量(最大駆動電圧 150 V の場合)は 68 μm であるが、負荷がある場合には、発生力と変位量は負荷の増加に比例して減少する。

図 2.1 は本研究で用いた微小振動ずり応力印加装置(以下、ずり装置と呼ぶ)の構造図を示す。液晶セルは厚さ 1mm のガラス基板を用いて構成した。下の基板はずり装置に固定され、上の基板はアクチュエータによって振動させるようになっている。ずり装置にはレールが設けられており、アクチュエータの駆動により上部基板がレールに沿って往復運動することにより、試料に振動ずり応力を印加することができる。ファンクションジェネレータ(Agilent、33220A)で生成した三角波信号を、電圧増幅器(東陽テクニカ、F20A)で増幅してアクチュエータに印加すると上部基板は左側にスライドし、電圧を除去すると上部基板の左側に設置されているバネによって元の位置に滑らかに戻る。2 枚のガラス基板の間には、スペーサーとして polyethylene terephthalate (PET)

film を挟むことによって数十 μm までの厚さの液晶セルが構成できる。上部基板の上部にはバネ付きのテフロンシートを配置し、基板が振動する際に均一なセル厚を保つようにした。試料近傍に熱電対、ヒーターを取り付け、温度コントローラ(シマデン、FP21)により温度を制御した。ずり変位の測定にはレーザードップラ振動計(Ono sokki、LV-1610)を用い、上部基板の左側に設置したミラーからのレーザー光反射を測定することにより行った。上部基板の移動速度と移動距離はアクチュエータに印加する三角波電圧の周波数および振幅によって制御できる。

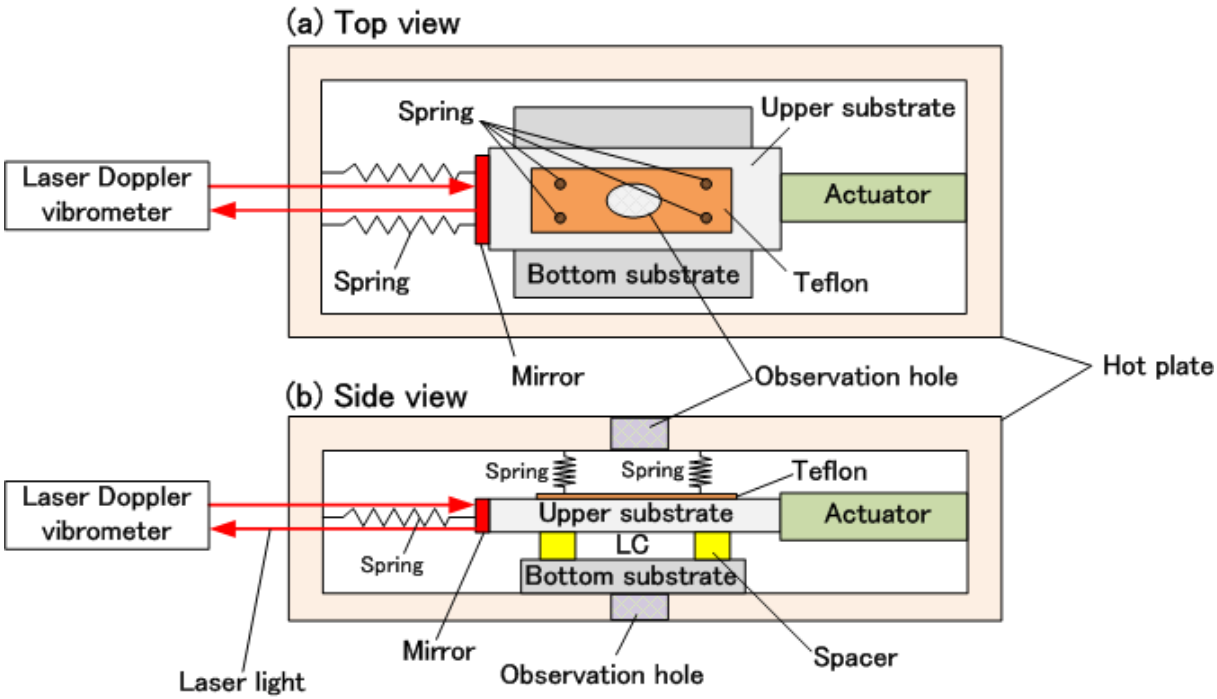


図 2.1 ずり装置の構造

アクチュエータへの印加電圧とずり装置での変位量との関係を図 2.2 に示す。負荷がない場合にはアクチュエータの変位量は、周波数に依存せず印加電圧と比例関係であったが、負荷がかかった本ずり装置では周波数によって異なる変位量を示した。また、最大変位量は 27 μm であった。

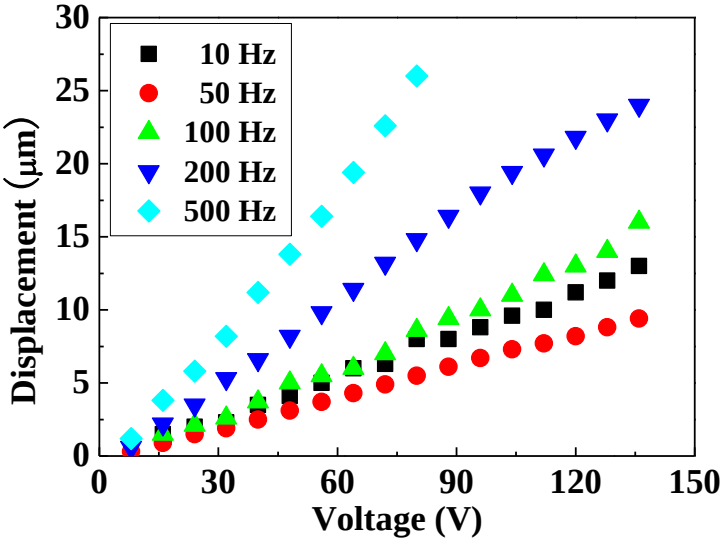
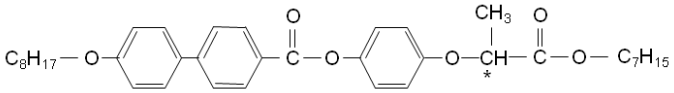
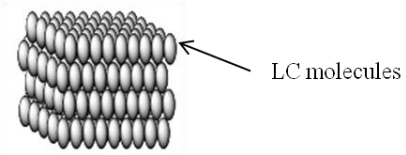


図 2.2 アクチュエータへの印加電圧とずり装置での変位量の関係

2.3 試料作製及び実験方法

本章では、スメクチック液晶のうち、スメクチック A(SmA)相を示し、シンプルな分子構造をもつ 4'-(alkoxycarbonyl-1-ethoxycarbonyl)phenyl 4-4[4-(8-alkoxy)phenyl]benzoate (1HpC1EPOPB) [59] を用いた。その分子構造および相転移温度を図 2.3(a)に示す。等方(Iso)相から SmA 相への相転移温度は 108 ºC であり、SmA 相からスメクチック C*(SmC*)相への相転移温度は 42 ºC であった。SmA 相において図 2.3(b)のように、棒状分子が分子長とほぼ同程度の間隔で層状に積み重なってできており、層構造が長距離にわたって規則正しく保たれる一方、層面内では液晶分子は自由に動くことができる。





42 ºC　　108 ºC

SmC*相 ← SmA 相 ← Iso 相　　SmA 相 LC

(a)　　(b)

図 2.3 1HpC1EPOPB の(a)分子構造および相転移温度、(b) SmA 相の分子の模式図

実験は、基板界面状態の影響を考慮し、2 つの基板条件(水平配向膜を成膜した基板と水平配向膜を成膜していない基板)で液晶セルを構成した。

水平配向膜を成膜していない場合には、ガラス基板はアセトン、エタノール、イソプロパノール

の順でそれぞれ 15 分間、超音波洗浄器（エスエヌディー、US-1）により洗浄を行った。これに対し、水平配向膜を成膜する場合には、ガラス基板を超音波洗浄後、水平配向剤としてポリイミド前駆体(Al 1254、JSR)をスピンコート(1000 rpm 5 秒、4000 rpm 30 秒間)し、イミド化するためオーブンを用いて 150 ºC で 1 時間焼成した。その後ラビングなどの表面処理は施してなかった。

2 枚のガラス基板を PET film のスペーサーを介して配置することにより、4～5 μm の厚さの液晶セルを構成した。

スメクチック液晶は Iso 相から温度を下げて SmA 相が形成されるとき(以下、層形成時と呼ぶ)に、Iso 相の中に棒状の形をした小さな組織体(バトネ)が現れてから、液晶試料の全領域で層構造をもつ SmA 相になる[46]。このバトネの特徴を利用して水平配向膜上で、プラナー配向を得る方法として温度勾配法が使われており[60-62]、SmA 相の層形成時は配向を考える際に非常に重要である。そのため、本研究でのずり応力印加温度条件を、Iso 相(110 ºC)から SmA 相(105 ºC)まで 1 ºC/min の割合で降温しながら SmA 相の層形成時と SmA 相での温度(105 ºC)に固定した時(以下、層形成後と呼ぶ)の 2 つの温度条件(層形成時・層形成後)にして、微小振動ずり応力を印加した後での配向特性を調べた。その際、ずり距離を 1～10 μm、ずり周波数を 1～100 Hz として、様々な速度勾配で振動ずり応力を印加した。

ずり応力印加後、スメクチック液晶の配向特性評価は偏光顕微鏡観察、リタデーション補償評価、コントラスト比測定により行った。

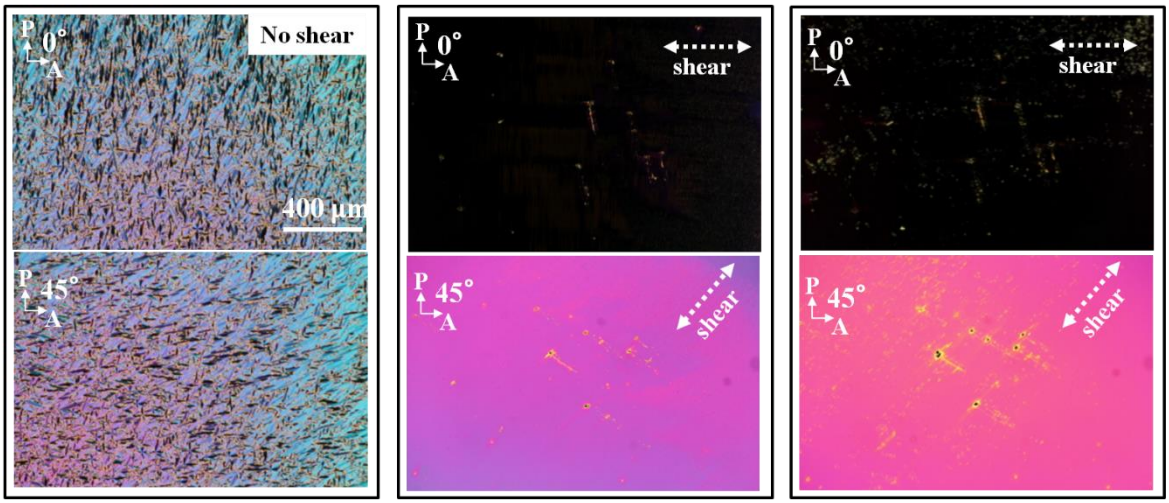
2.4 水平配向膜を成膜した基板でのスメクチック液晶の配向特性

2.4.1 温度条件を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察

水平配向膜を成膜した基板を用いた液晶セルで、層形成時と層形成後の二つのずり応力印加温度条件で、ずり距離 10 μm、ずり周波数 100 Hz としてずり応力を 10 分間印加した後での偏光顕微鏡観像を図 2.4 に示す。図中の両矢印はずり方向を表し、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。ずり応力印加前は、図 2.4(a)のように SmA 相(105 ºC)において、セル内でファン組織が観察され、液晶分子はガラス基板に対して一様に並んでないと考えられる。層形成時と層形成後にずり応力を 10 分間印加すると、図 2.4(b)～2.4(c)に示すようにずり応力印加によってステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られ、一様なプラナー配向が得られたと考えられる。

このように、水平配向膜を成膜したガラス基板上では、スメクチック液晶の層形成時及び層形成後にずり応力を印加した場合の両方で、2 枚の基板界面の水平配向しようという規制力とずりによる速度勾配に影響されてプラナー配向になった。図 2.5 にずり応力印加後の SmA 相の配向の模式図を示す。

ずり応力印加後、プラナー配向が得られた後で、ずりを止めてもプラナー配向状態は SmA 相の温度領域において維持された。



(a) (b) (c)

図 2.4 水平配向膜を成膜した場合の(a)ずり応力印加前(初期状態)、(b)層形成時にずり応力印加後、(c)層形成後にずり応力印加後の偏光顕微鏡像

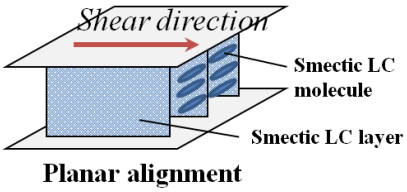


図 2.5 水平配向膜を成膜した場合の層形成時及び層形成後のずり応力印加後のスメクチック液晶の配向の模式図:プラナー配向

2.4.2 リタデーション補償によるスメクチック液晶の配向方向測定

図 2.6(a)にずり応力印加により再配向させたスメクチック液晶の偏光顕微鏡像を示す。再配向させたスメクチック液晶をベレックコンペンセータ(Nichika、No. 10544)により位相補償した偏光顕微鏡像を図 2.6(b)に示す。図中の Z'と X'はそれぞれベレックコンペンセータの回転軸方向と傾斜時の屈折率が減少する方向を示す。ベレックコンペンセータを傾斜させることでとスメクチック液晶のリタデーションが打ち消され、位相補償により 2 つの偏光子が直交している場合での透過光強度が 0 になり、液晶試料に暗線のある像が観察された。このとき、X'方向はずり方向に垂直であり、液晶分子はずり方向に垂直方向に大きな屈折率を有するのが分かる。スメクチック A 液晶は正の光学的一軸性物質(異常光屈折率(n_e)>常光屈折率(n_o))として、分子長軸方向に n_e を有することから、2.6(c)のように、スメクチック液晶分子はずり方向に対して垂直であると言える。

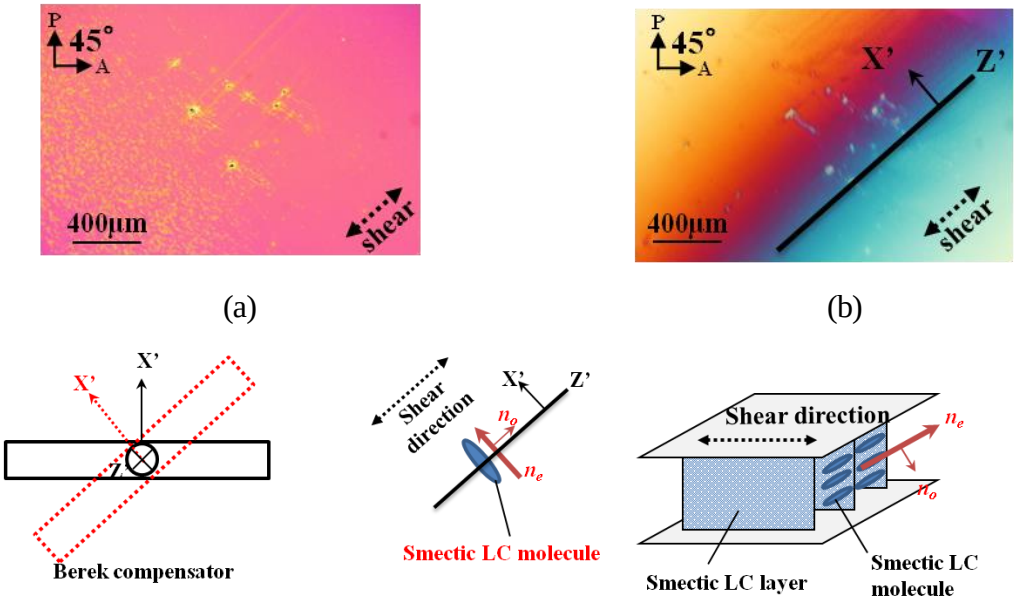


図 2.6 ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向方向測定：(a)一様配向時の偏光顕微鏡像、(b)ベレックコンペンセータによりスメクチック液晶のリタデーションが補償されたときの偏光顕微鏡像、(c)ベレックコンペンセータの軸方向とスメクチック液晶の分子配向の模式図

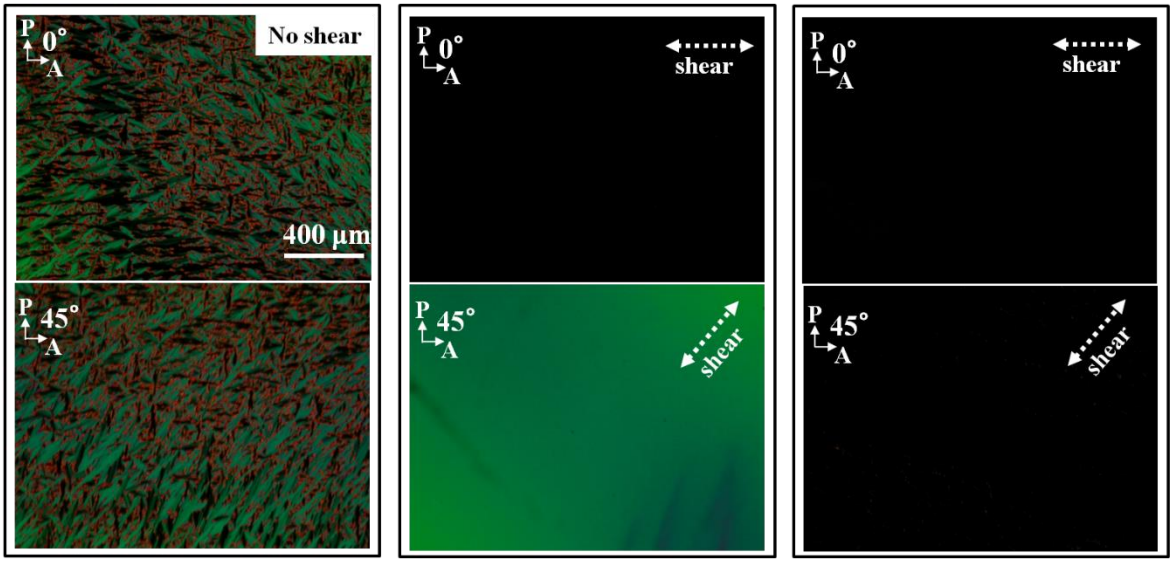
2.5 水平配向膜を成膜していない基板でのスメクチック液晶の配向特性

2.5.1 温度条件を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察

水平配向膜を成膜していない基板を用いた液晶セルで、層形成時と層形成後の二つのずり応力印加温度条件で、ずり応力を 10 分間印加した時の偏光顕微鏡像を図 2.7 に示す。図中の両矢印はずり方向を表し、10 μm と 100 Hz はそれぞれずり距離、ずり周波数を表し、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。

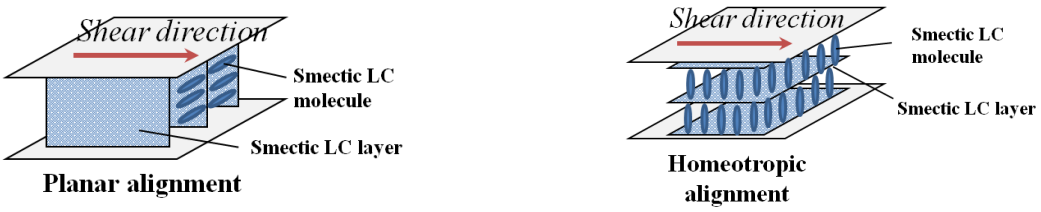
ずり応力印加前は、図 2.7(a)に示すようにファン組織が観察され、液晶分子はガラス基板に対して一様に並んでないと考えられる。一方、層形成時にずり応力を 10 分間印加すると、図 2.7 (b)に示すようにステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られ、一様なプラナー配向が得られたと考えられる。これに対し、層形成後にずり応力を 10 分間印加した場合では、図 2.7(c)に示すようにステージの角度に依らず光学的に暗視野となって液晶分子が基板に対して垂直に立っている状態、即ちホメオトロピック配向が得られたと考えられる。図 2.8 にずり応力印加後の配向の模式図を示す。ずり応力印加後、ずりを止めてもそれぞれの配向状態は SmA 相の温度領域において維持された。

前節で、水平配向膜を成膜したガラス基板上では層形成時及び層形成後共にずり応力印加によってプラナー配向が得られたことを述べた。これに対して水平配向膜を成膜していないガラス基板上では、配向膜による配向規制力はなく、ずり応力印加による液晶の流れと基板の表面張力に影響されて液晶分子の配向変化が起きた。層形成時にずり応力を印加した場合は、液晶分子がガラス基板に付着していない状態でずりによる液晶の流れによってプラナー配向になったと考えられる。一方、層形成後には、液晶分子はガラス基板に付着し、強い表面張力(200～400 nN/m)に束縛されている状態[63]でずり応力を印加するため、基板の表面張力とずりによる液晶の流れの釣り合いにより、スメクチック液晶の層は流れ方向に並ぶが液晶分子は基板に対して垂直に立つ、ホメオトロピック配向になったと考えられる。



(a) (b) (c)

図 2.7 水平配向膜を成膜していない場合の(a)ずり応力印加前(初期状態)、(b)層形成時にずり応力印加後、(c)層形成後にずり応力印加後の偏光顕微鏡像



(a) (b)

図 2.8 水平配向膜を成膜していない場合の層形成時及び層形成後にずり応力印加後のスメクチック液晶の配向の模式図 ：(a)層形成時(プラナー配向)、(b)層形成後(ホメオトロピック配向)

2.5.2 ずり周波数を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察

水平配向膜による影響ではなく、ずり周波数とずり速度を変えた場合での配向変化を調べるため、水平配向膜を成膜していないガラス基板を用いて液晶セルを構成し、層形成時にずり応力を印加した。まず、ずりパラメータはずり周波数としてずり周波数を変えながらスメクチック液晶の配向特性を調べた。ずり距離は 10 μm と固定した。

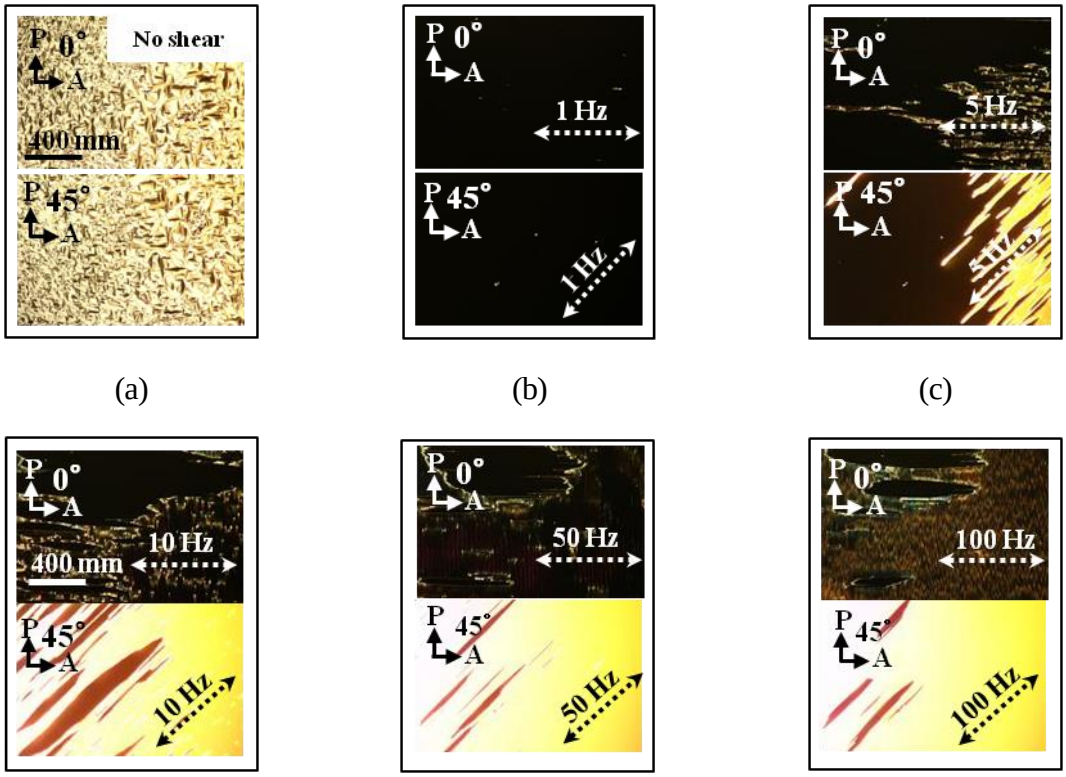
アクチュエータに 1～100 Hz の周波数の三角波電圧を印加すると上のガラス基板は 0.02～2 mm/s の速度で振動することになる。セル厚が 4 μm であるため速度勾配は 5～500 s^{-1} である。印加したずり周波数とずり速度と速度勾配の関係を表 2.1 に示す。

表 2.1 ずり周波数とずり速度と速度勾配の関係(セル厚: 4 μm)

ずり距離 (μm)	ずり周波数 (Hz)	ずり速度 (mm/s)	速度勾配 (s^{-1})
10	1	0.02	5
	5	0.1	25
	10	0.2	50
	50	1	250
	100	2	500

層形成時にずり距離 10 μm、1~100 Hz のずり周波数でずり応力を 10 分間印加した場合の偏光顕微鏡像を図 2.9 に示す。図中の両矢印はずり方向を表し、1、5、10 、50、100 Hz はずり周波数を表し、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。

ずり応力印加前は、図 2.9(a)のように SmA 相(105 ºC)において、マルチテクスチャが観察され、液晶分子はガラス基板に対して一様に並んでない。ずり周波数が 1 Hz の場合は、図 2.9(b)に示すようにステージの角度に依らず光学的に暗視野となって液晶分子が基板に対して垂直に立っている状態、即ちホメオトロピック配向が得られた。一方、ずり周波数が 5 Hz 以上の場合は周波数の増加に伴い、ステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態になる面積が広くなった。即ち、ずり周波数が高くなる(速度勾配が速くなる)につれ、プラナー配向する面積が広くなり、高いずり周波数(速い速度勾配)の方がプラナー配向に有効であり、ずり周波数と共に速度勾配がプラナー配向に重要なパラメータであることが分かった。



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

図 2.9 スメクチック液晶のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり周波数((b) 1 Hz、(c) 5 Hz、(d) 10 Hz、(e) 50 Hz、(f) 100 Hz)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

2.5.3 ずり周波数を変えたときのスメクチック液晶の光学応答測定

図 2.10 にコントラスト比測定に用いた光学応答測定系を示している。光源に He-Ne レーザー(NEC、GLG5321)を用いた。レーザーの波長(λ)は 632.8 nm である。液晶セル前後にはずり方向に対して 45 °での 2 枚の直交した偏光子を配置し、これを透過する光を後方に配置したフォトダイオードにより検出している。この信号をデジタルオシロスコープ(Tektronix、TDS 3012)に記憶することにより検出した。このとき、偏光子は消光比 10^5 のグラントムソン偏光子を用いた。

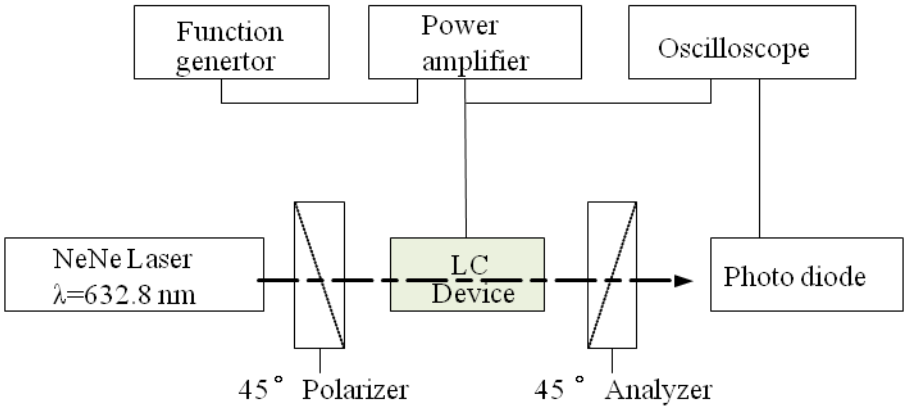


図 2.10 光学応答測定系

図 2.11 にずり距離は 10 μm、ずり周波数を 1～100 Hz として層形成時にずり応力印加時のコントラスト比変化波形を示す。この時のずり周波数とずり距離は 2.5.2 節での図 2.9 のずり条件と同様である。Iso 相から SmA 相へ相転移する時に、時間とともに Iso 相から SmA 相になる面積が増加し、ずり応力印加によって配向する SmA 相の面積も増えた。そのため、コントラスト比は 0 から始まって配向する SmA 相の面積の増加と共に増加し、完全に配向すると飽和した。コントラスト比はずり周波数と共に増加し、ずり周波数が 50 Hz と 100 Hz の場合には最大値に飽和した。このことから、プラナー配向を得るためには 50 Hz 以上のずり周波数(250 s^{-1} 以上の速度勾配)が必要であることが分かった。

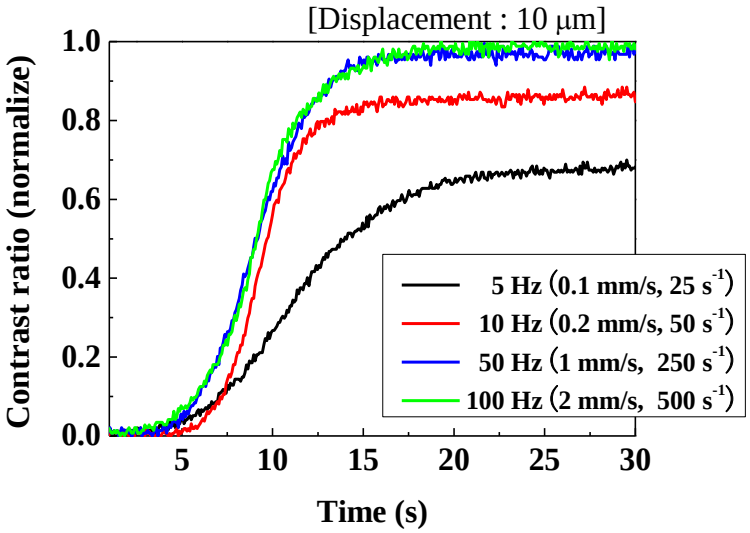


図 2.11 ずり周波数を変えたときのずり応力印加時のコントラスト比の時間依存性

2.5.4 ずり距離を変えたときのスメクチック液晶の偏光顕微鏡観察

前節では、ずりパラメータをずり周波数として、ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向特性を調べた。次に、ずり距離をパラメータとして、ずり距離を変化させながら層形成時のずり応力印加によるスメクチック液晶の配向特性を調べた。ずり周波数は 100 Hz と固定した。

アクチュエータに印加する三角波電圧を制御し 2～10 μm のずり距離を 100 Hz の周波数で振動させた。2～10 μm のずり距離を 100 Hz の周波数で振動させることは、上のガラス基板を 0.02～2mm/s のずり速度で振動させることになる。セル厚が 5 μm であるため速度勾配は 80～400 s^{-1} である。この時のずり距離とずり速度と速度勾配の関係を表 2.2 に示す。

表 2.2 ずり距離とずり速度と速度勾配の関係(セル厚: 5 μm)

ずり周波数 (Hz)	ずり距離 (μm)	ずり速度 (mm/s)	速度勾配 (s^{-1})
100	2	0.4	80
	4	0.8	160
	6	1.2	240
	8	1.6	320
	10	2	400

層形成時に 2~10 μm のずり距離でのずり応力を 10 分間印加した場合の偏光顕微鏡像を図 2.12 に示す。図中の両矢印はずり方向を表し、100 Hz はずり周波数を表し、2、4、6、8、10 μm はずり距離を表し、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。

ずり応力印加前は、図 2.12(a)のように SmA 相(105 ºC)において、マルチドメインが観察され、液晶分子はガラス基板に対して一様に並んでない。これに対し、ずり応力印加後には、ずり距離の増加と伴いステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態になる面積が広くなった。即ち、ずり距離が長くなる(速度勾配が速くなる)につれ、プラナー配向する面積が広くなり、長いずり距離(速い速度勾配)の方がプラナー配向に有効であり、ずり距離と共に速度勾配がプラナー配向に重要なパラメータであることが分かった。

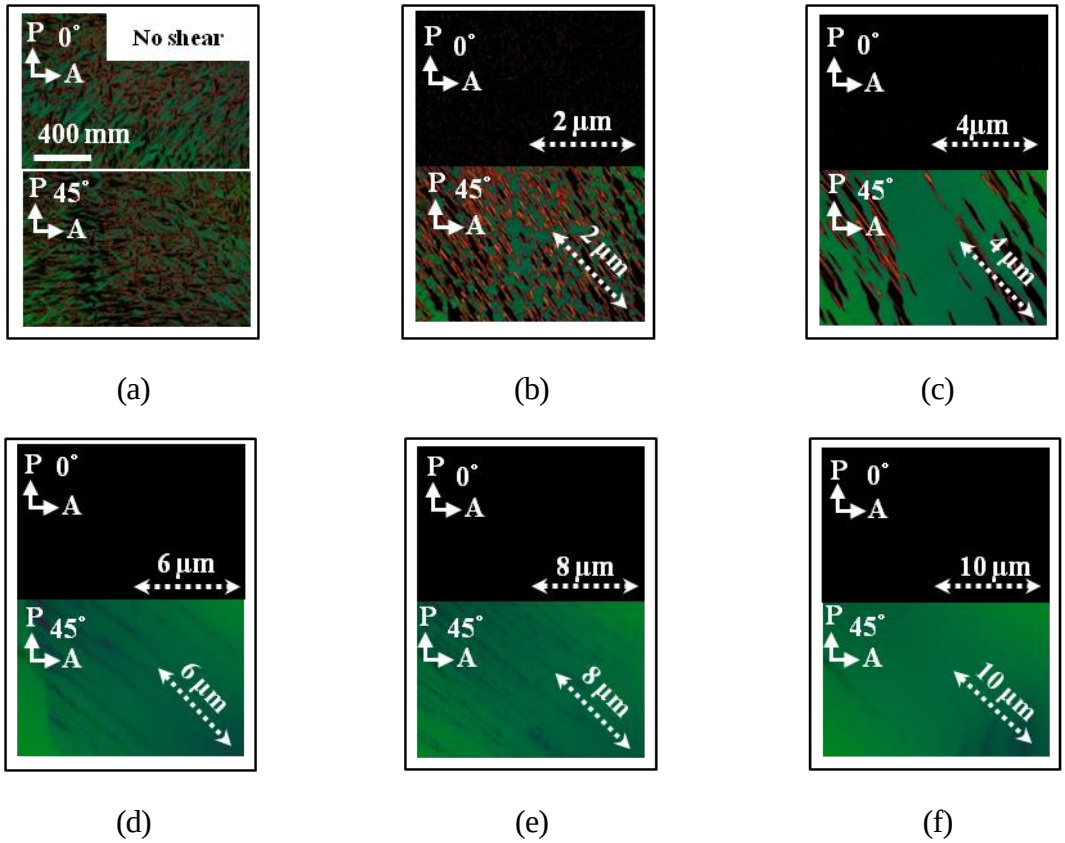


図 2.12 スメクチック液晶のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり距離((b) 2 μm、(c) 4 μm、(d) 6 μm、(e) 8 μm、(f) 10 μm)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

2.5.5 ずり距離を変えたときのスメクチック液晶の光学応答測定

図 2.13 にずり周波数を 100 Hz として、ずり距離は 2～10 μm にして、層形成時にずり応力印加時のコントラスト比変化波形を示す。この時のずり周波数とずり距離は 2.5.4 節での図 2.12 のずり条件と同様である。Iso 相から SmA 相へ相転移する時に、時間とともに Iso 相から SmA 相になる面積が増加し、ずり応力印加によって配向する SmA 相の面積も増えた。そのため、コントラスト比は 0 から始まって配向する SmA 相の面積の増加と共に増加し、完全に配向すると飽和した。コントラスト比はずり距離と共に増加し、ずり距離が 6 μm 以上の場合には最大値に飽和した。このことから、プラナー配向を得るためには 6 μm 以上のずり距離(240 s^{-1} 以上の速度勾配)が必要であることが分かった。ずり周波数とずり距離から速度勾配が求まるのでスメクチック液晶の配向に寄与しているのは速度勾配であると考えられる。

従来のずり手法では回転粘度計を用いて一つの方向での 362.4 s^{-1} 以上の速度勾配で 1 時間以上のずり応力を加える必要があったが[22]、本ずり手法では往復するずり装置を用いて 2/3 の遅い速度勾配で、しかも 10 分以内の時間でプラナー配向が得られた。すなわち、振動ずりが回転ずりより効果的であることが分かった。

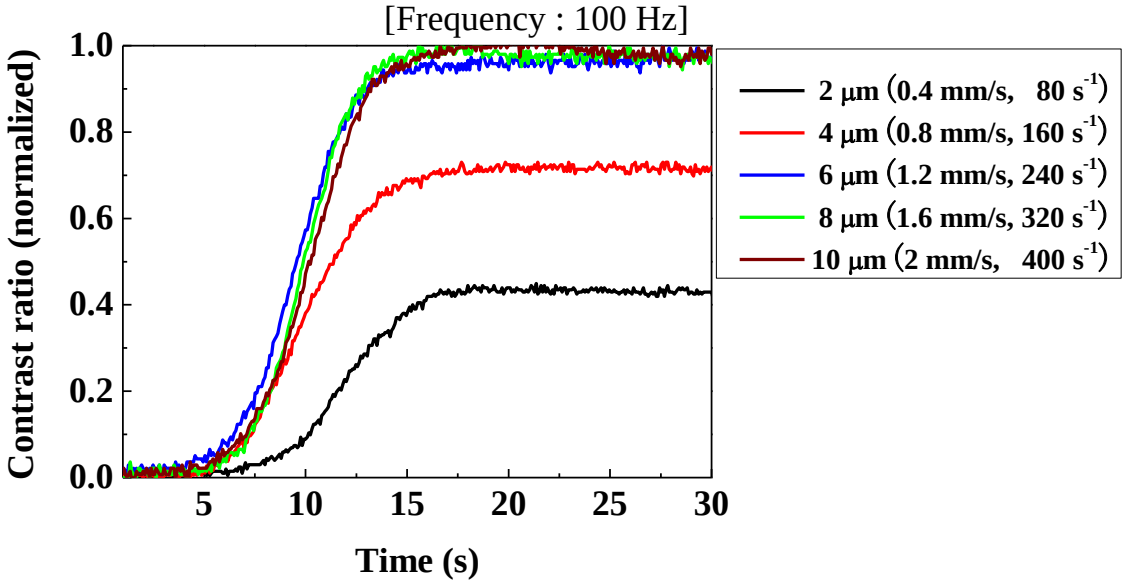


図 2.13 ずり距離を変えた時のずり応力印加時のコントラスト比の時間依存性

2.6 スメクチック液晶の配向メカニズムの検討

前章でずり応力印加時の温度条件(層形成時・層形成後)と基板の表面状態(水平配向膜有り・水平配向膜無し)によって異なる配向状態が得られることが分かった。このことを踏まえた上で、ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向メカニズムを考える。

スメクチック液晶は層構造を有するため図 2.14 に示すような平行板間に液晶を満たす場合、スメクチック層の向きは Case1 ~ 3 の 3 つの基本配置が考えられる。層は Case1 では *x-z* 平面に平行、Case2 では *y-z* 平面に平行、Case3 では *x-y* 平面に平行となる。上板に与える速度の方向は *y* 方向として、せん断流の速度は $v_y(z)$で表される。y 方向の流れに対する液晶分子の方向が *y*、*x*、z 方向の場合のそれぞれの粘性率はη_1、η_2、η_3で表される[24]。

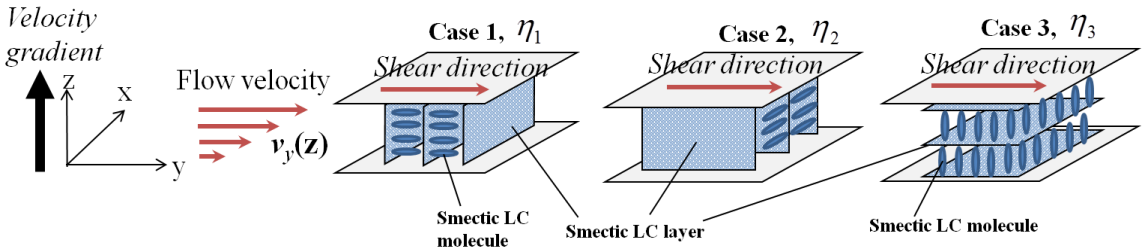
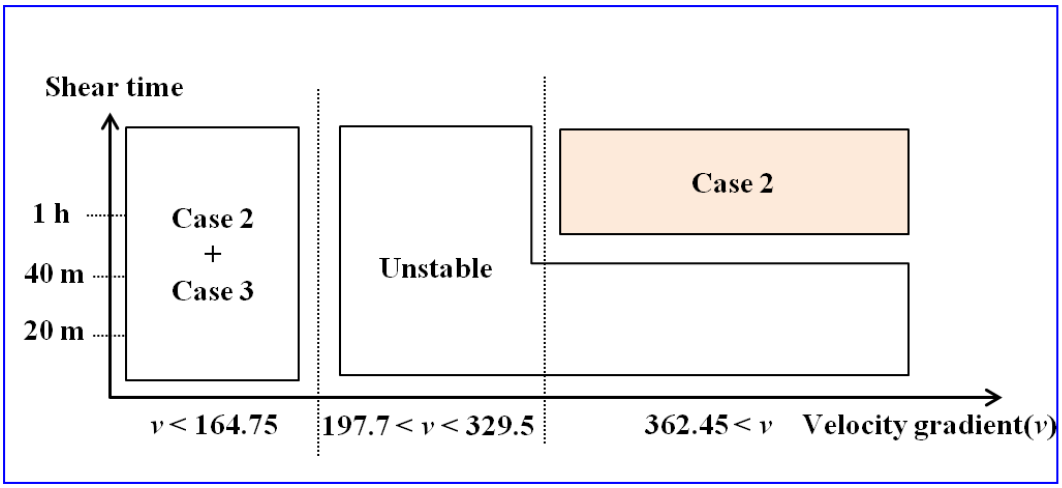


図 2.14 流れによる速度勾配とスメクチック液晶層の配置

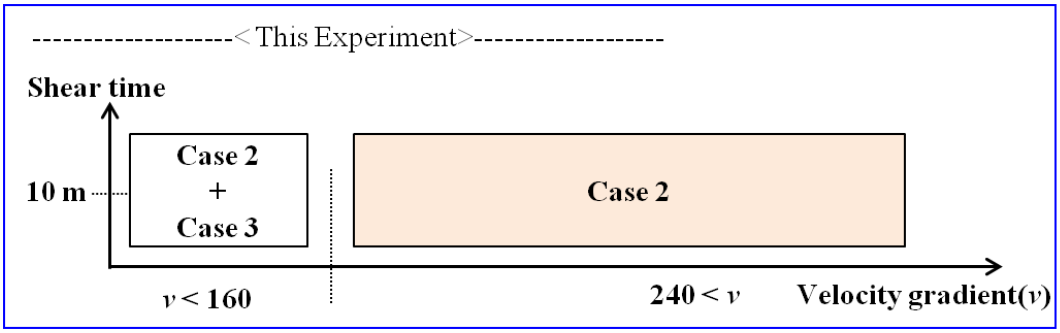
Leslie の弾性理論[64]ではスメクチック液晶の層の間隔を変える変形は起こらないと仮定している。実際、層の圧縮弾性エネルギーは他の配向歪みエネルギーに比して極めて大きい[23]。*y-z*

平面においてせん断流を与えた場合、Case1 では層間隔の変化無しに流動が生じることが不可能であり、スメクチック液晶材料は固体的に振る舞うことが予測される。Case2 および Case3 の場合、*y-z* 平面のせん断流に対して層の方向の変化は生じない。すなわち Case2、Case3 では層間隔を変えることなく流動が発生することができる。また、*y* 方向の流動に対して液晶分子の方向を考えると、Case3 での液晶分子が *z* 軸方向を向いている時の粘性率(η_3)が Case2 での液晶分子が *x* 軸方向を向いている時の粘性率(η_2)より高い。そこで、*y-z* 平面においてせん断流に対して速度勾配と粘性率を考慮すると、Case2 の状態がもっともエネルギー的に低い状態になる。しかし、本ずり応力印加実験では、層形成時にずりを印加した場合は 2 枚の基板界面の規制力によらず、ずりによる流れに強く影響されて、層は流れ方向に並び、液晶分子は粘性率が低い *x* 軸方向に並んで Case2 のようにプラナー配向になった。一方、層形成後にずりを印加した場合には基板界面の規制力とずりによる流れの釣り合いによって、水平配向膜を成膜した基板ではプラナー配向しようとする基板の規制力に強く影響され Case2 になり、水平配向膜を成膜していない基板では液晶分子と基板表面エネルギーの相互作用により液晶分子が基板に対して垂直に立つ Case3 になるなど、基板の表面状態とずり応力を印加する温度条件によって異なる配向状態を示した。

Jakli らによるスピーカーでずりを印加する実験では、水平配向膜を成膜していない基板を用いて液晶セルを構成し、スメクチック液晶に *y* 方向の流動を与えた場合に、図 2.15(a)に示すように 197.7 s^{-1} ～ 329.5 s^{-1} の速度勾配では不安定な配向状態を示すが、362.45 s^{-1} 以上の高い速度勾配では Case2 の状態になると報告している[17]。図 2.15 の *v* は速度勾配である。図 2.15(b)に示すように本研究で用いた実験方法での 240 s^{-1} 以上の速度勾配は、過去の研究で議論された速い速度勾配に相当すると考えられる。また、従来のずり手法と比べて 2/3 の遅い速度勾配、また 10 分以内の時間でプラナー配向が得られるなど、本配向手法が非常に有効であることが分かった。



(a)



(b)

図 2.15 速度勾配とスメクチック液晶の配向状態：(a)スピーカーを用いる手法、(b)本研究での配向手法

2.7 結論

本章で、微小振動ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向特性について得られた知見を要約すると以下のようになる。

1. セル基板表面に水平配向処理を施したスメクチック液晶セルにおいては、降温による等方相-スメクチック相転移時の層構造形成過程ならびに層構造形成後のスメクチック相内のいずれの場合においても、基板面に平行な微小振動ずり応力を印加した場合に一様水平配向状態が得られた。

2. 表面配向処理を施さないセルでは、基板面に平行な微小振動ずり応力印加により層構造形成時においては水平配向、層構造形成後においてはホメオトロピック配向が得られた。

3. 表面配向処理の有無に関係なく、層構造が振動ずり応力印加方向に平行に形成されることを、ベレックコンペンセータによる光学的位相補償の観察により明らかにした。また、プラナー配向時のスメクチック液晶の層はずり方向と平行であり、液晶分子はずり方向と垂直であることが分かった。

4. セル厚が 4～5 μm のスメクチック液晶のプラナー配向を得るためには 240 s^{-1} 以上の速度勾配が必要であることを明らかにし、従来のずり手法と比べて 2/3 の遅いずり速度と短い時間でプラナー配向が得られることが明らかとなり、本配向制御手法の有効性を示した。

第3章　微小振動ずり応力印加によるカラムナー液晶の配向制御

3.1 緒言

カラムナー液晶は、その積層軸方向に対して高いキャリア移動度を有している[5,6]。また、液晶が元来有する流動性と自己組織化といった性質により、構造欠陥の抑制や大面積配向を比較的容易に行える可能性があり、有機トランジスタなどの素子応用において優れた有機半導体材料となりうる。カラムナー液晶は一次元的な電気伝導を示すため、有機トランジスタへの応用を考慮すると、積層軸が基板に対して平行に並ぶプラナー配向を得ることが高性能素子実現のために必要となる[7]。しかしながら、カラムナー液晶は自己凝集力が強く、また基板に対してホメオトロピック配向しやすいため[9]、ラビング法などの一般的な液晶配向手法では、良質な一様プラナー配向を得ることが難しいとされている。

2 章で、微小振動ずり応力印加によるスメクチック液晶の配向実現について説明した。2 章で述べた微小振動ずり応力印加装置(ずり装置)は、スメクチック液晶だけでなくディスコチック液晶をはじめとする様々な高次構造液晶の配向制御にも適用できると考えられる。

そこで、本章では、ずり装置を用いて、微小振動ずり応力印加によって誘起されるカラムナー液晶の配向特性について調べた。

3.2 試料作製及び実験方法

本章では、カラムナー液晶相を発現する液晶材料として、主にトリフェニレン系液晶である 2,3,6,7,10,11-hexahexyloxytriphenylene (C6OTP)を用いた。C6OTP の分子構造を図 3.1(a)に示す。C6OTP は液晶相において図 3.1(b)のように、二次元的なカラムのパッキングがヘキサゴナルカラムナー(Col_h)相を示す。C6OTP の等方(Iso)相から Col_h 相への相転移温度は 99 ºC であり、Col_h 相から結晶(Cr)相への相転移温度は 65 ºC であった。

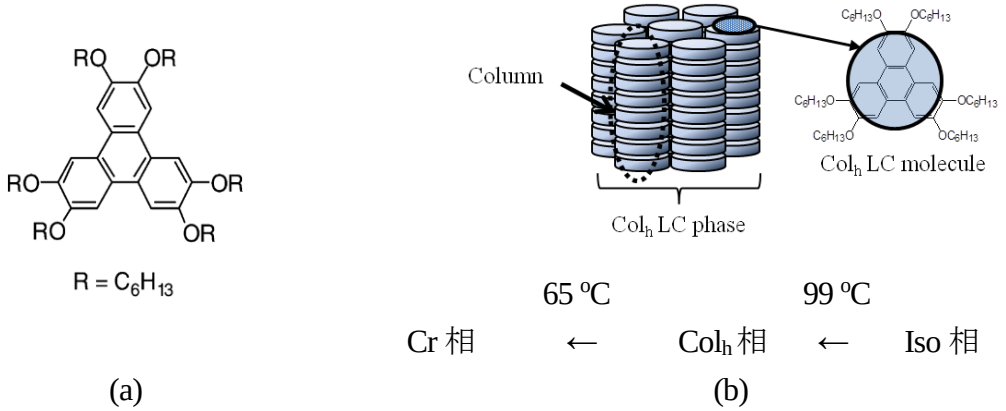


図 3.1 C6OTP の(a)分子構造、(b) 相転移温度と Col_h 相の分子の模式図

液晶セルを作製する際に、可視光での顕微鏡観察と赤外領域における C6OTP の吸収スペクトル測定を考慮し、赤外光の損失が少ない CaF_2 基板を用いた。

CaF_2 基板は、アセトン、エタノール、イソプロパノールの順でそれぞれ 15 分間、超音波洗浄器（エスエヌディー、US-1）により洗浄を行った。この CaF_2 基板 2 枚を polyethylene terephthalate (PET) film のスペーサーを介して配置することにより、4～38 μm の厚さの液晶セルを構成した。液晶セルは温度コントローラで温度制御しながら、Iso 相(102 ºC)から Col_h 相(97 ºC)まで 1 ºC/min の速度で降温した。その後、温度を Col_h 相(97 ºC)に固定してずり応力を印加した。この際、ずり距離とずり周波数をパラメータとして変化させた。

ずり応力印加後、偏光顕微鏡観察、リタデーション補償評価、複屈折測定、偏光赤外吸収スペクトル測定により C6OTP の配向特性を調べた。

3.3 微小振動ずり応力印加後の C6OTP の配向特性

3.3.1 ずり距離を変えたときのC6OTPの偏光顕微鏡観察

厚さ 4～38 μm の液晶セルにおいて、ずり周波数を 100 Hz、ずり距離をパラメータとして 1～27 μm に変化させながらずり応力を印加した。図 3.2～図 3.5 に厚さ 4～38 μm の液晶セルにおいてずり距離を変えたときの C6OTP の偏光顕微鏡像を示す。図中の両矢印はずり方向、1～27 μm はずり距離、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。ずり応力印加前には、Iso 相(102 ºC)から Col_h 相(97 ºC)まで 1 ºC/min の速度で降温すると図 3.2(a)、図 3.3(a)、図 3.4(a)、図 3.5(a)のように Col_h 相において、カラムがガラス基板に対して垂直に立って並んでいるホメオトロピック配向となった。セル厚が薄いほど均一なホメオトロピック配向状態を示したが、セル厚が厚くなると配向の不完全性により明るい部分が観察された。これに対し、ずり応力印加後にはずり距離の増加に伴い再配向が明確に観察され、図 3.2～図 3.5 に示すように、4、10、21、38 μm のセル厚において、3 ~ 4 μm 以上のずり距離でずり応力を印加することによってステージの角度が 0º のときに消光位、45º のときに明状態が得られた。このことから、C6OTP のカラムがずり方向に平行、あるいは垂直に再配向したと考えられる。

ずり距離を変えたときの厚さ 4～38 μm の液晶セルにおいて、C6OTP のカラムの再配向が得られるために必要なずり距離、ずり速度、速度勾配を表 3.1 に示す。C6OTP のカラムの再配向に必要な速度勾配がセル厚によって異なり、薄いセル厚では再配向を得るためにはより速い速度勾配が必要であった。また、ずり距離と速度勾配が再配向に重要なパラメータであることが分かった。

表 3.1 各セル厚での C6OTP の再配向に必要なずり距離とずり速度と速度勾配

セル厚 (μm)	ずり周波数 (Hz)	ずり距離	すり速度	速度勾配
4	100	4 μm 以上	0.8 mm/s 以上	200 s^{-1} 以上
10	100	3 μm 以上	0.6 mm/s 以上	60 s^{-1} 以上
21	100	3 μm 以上	0.6 mm/s 以上	28 s^{-1} 以上
38	100	4 μm 以上	0.8 mm/s 以上	21 s^{-1} 以上

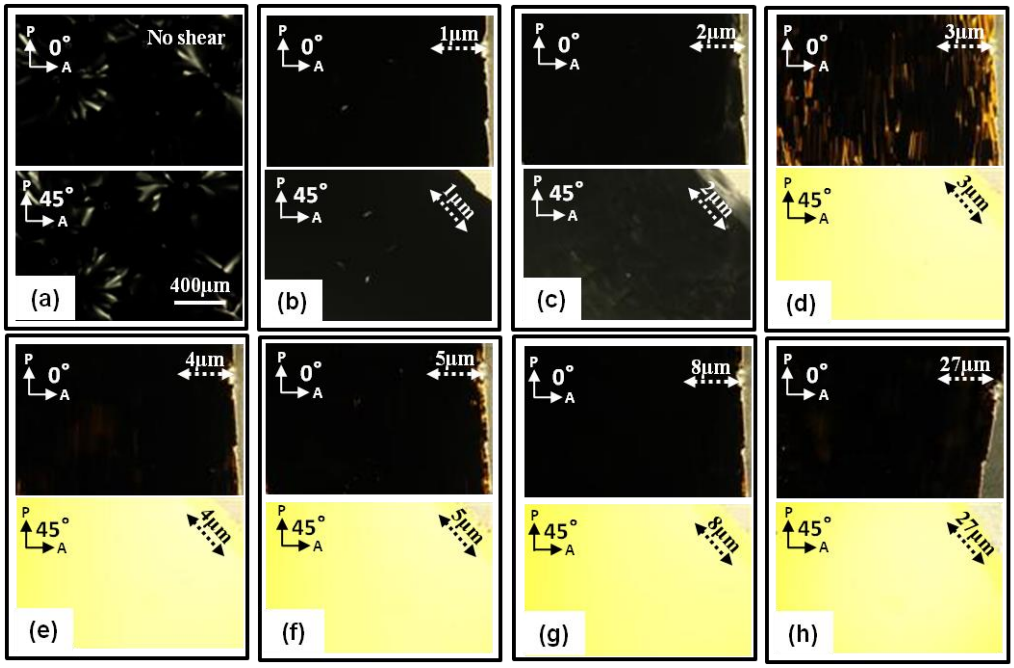


図 3.2 セル厚 4 μm の場合に C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり距離((b) 1 μm、(c) 2 μm、(d) 3 μm、(e) 4 μm、(f) 5 μm、(g) 8 μm、(h) 27 μm)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

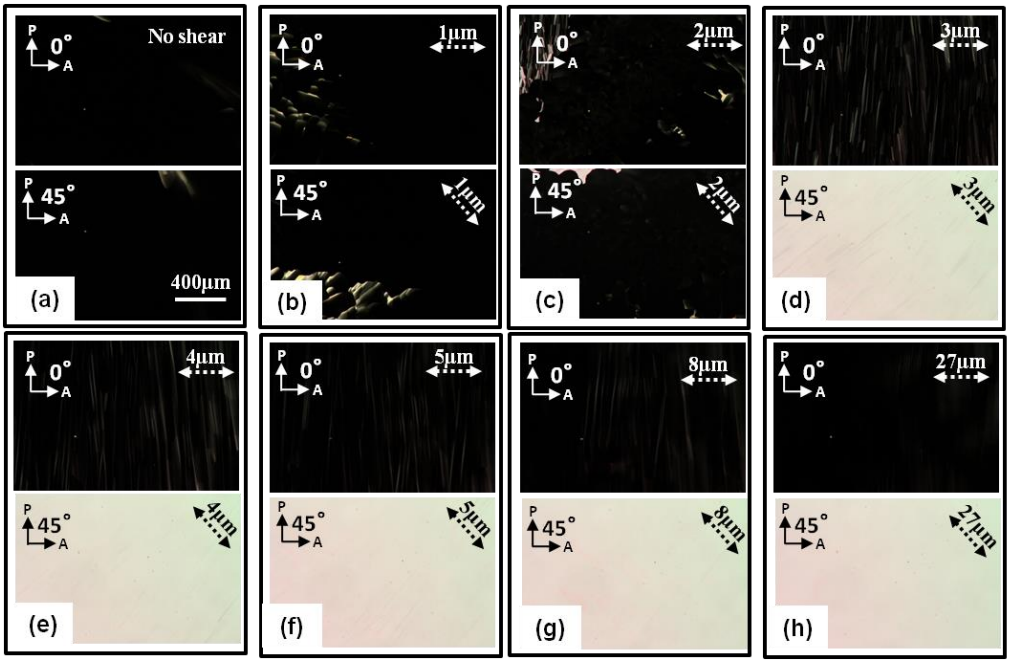


図 3.3 セル厚 10 μm の場合に C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり距離((b) 1 μm、(c) 2 μm、(d) 3 μm、(e) 4 μm、(f) 5 μm、(g) 8 μm、(h) 27 μm)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

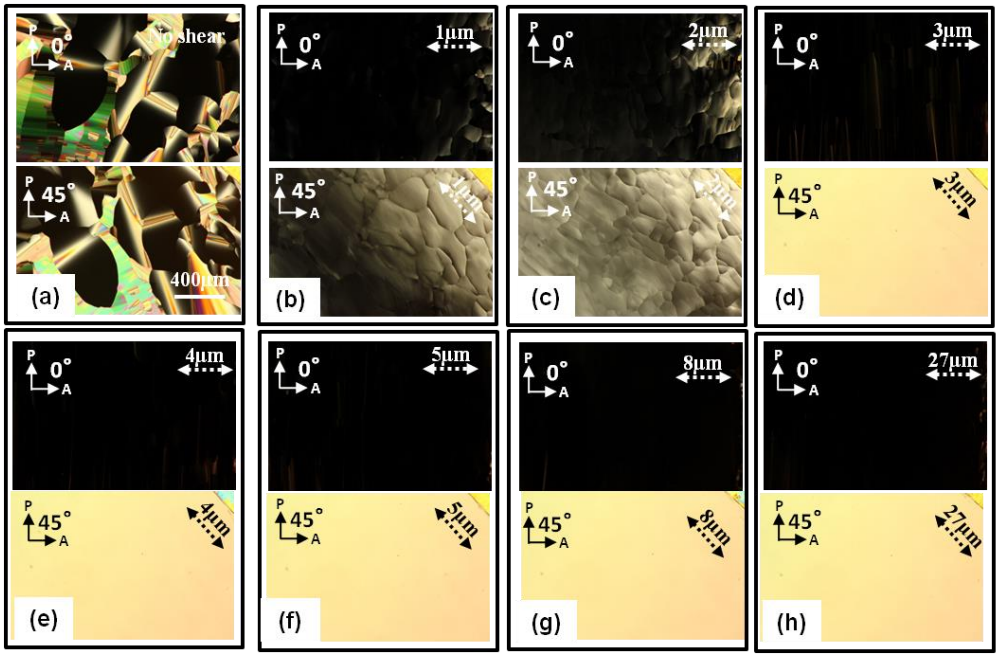


図 3.4 セル厚 21 μm の場合に C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり距離((b) 1 μm、(c) 2 μm、(d) 3 μm、(e) 4 μm、(f) 5 μm、(g) 8 μm、(h) 27 μm)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

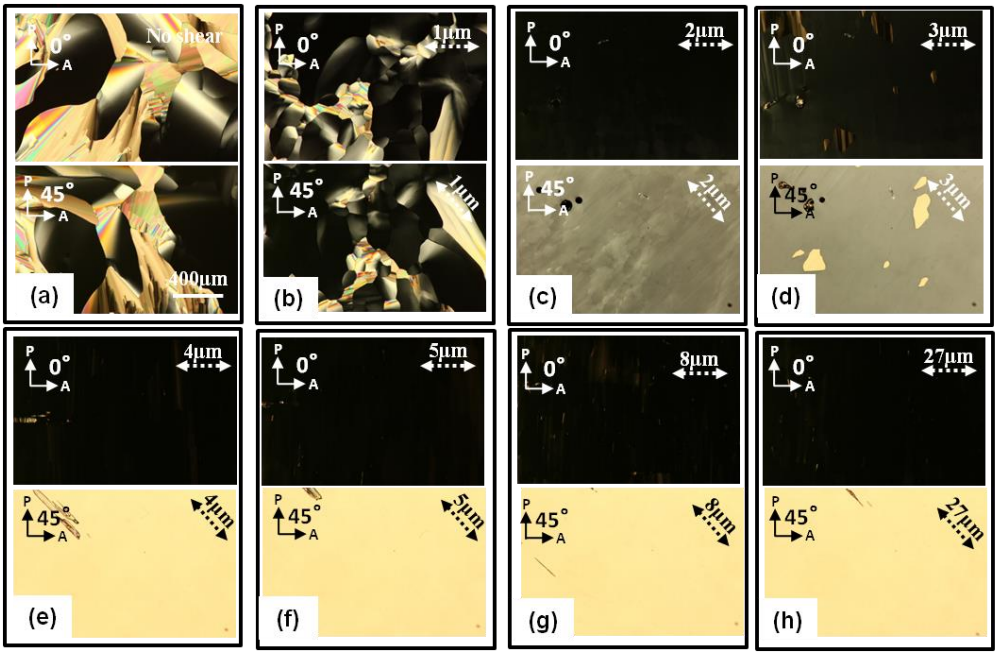


図 3.5 セル厚 38 μm の場合に C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり距離((b) 1 μm、(c)2 μm、(d)3 μm、(e)4 μm、(f)5 μm、(g)8 μm、(h)27 μm)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

3.3.2 リタデーション補償による**C6OTP**の配向方向測定

図 3.6(a)にずり応力印加により再配向させたセル厚 4 μm の C6OTP の偏光顕微鏡像を示す。再配向させた C6OTP をベレックコンペンセータ（Nichika、No. 10544）により位相補償した偏光顕微鏡像を図 3.6(b)に示す。図中の Z'と X'はそれぞれベレックコンペンセータの回転軸方向と傾斜時の屈折率が減少する方向を示す。ベレックコンペンセータを傾斜させることで C6OTP のリタデーションが打ち消され、位相補償により 2 つの偏光子が直交している場合で透過光強度が 0 になり、液晶試料に暗線のある像が観察された。このとき、X'方向はずり方向に垂直であり、液晶分子はずり方向に垂直方向に大きな屈折率を有するのが分かる。C6OTP は負の光学的一軸性物質(異常光屈折率(n_e)<常光屈折率(n_o))として、カラム軸と垂直方向に n_o を有することから、3.6(c)のように、カラム軸はずり方向に対して平行であると言える。

再配向させた他のセル厚(10、21、38 μm)の C6OTP においてもカラム軸はずり方向に対して平行であった。

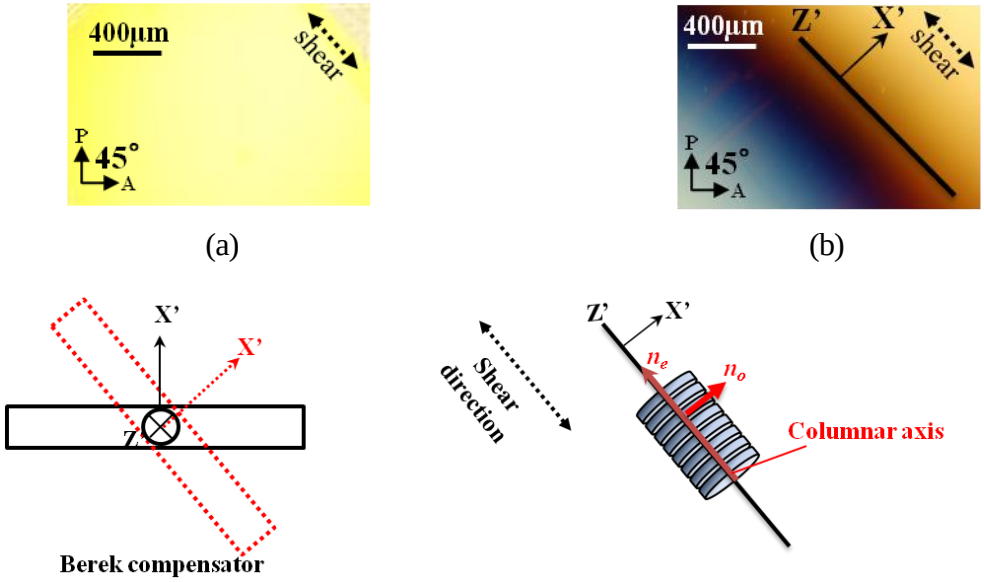


図 3.6 ずり応力印加による C6OTP の配向方向測定:(a)一様配向時の偏光顕微鏡像、(b)ベレックコンペンセータにより液晶のリタデーションが補償されたときの偏光顕微鏡像、(c)ベレックコンペンセータの軸方向と C6OTP の配向方向の模式図

3.3.3 複屈折測定によるC6OTPの配向特性評価

前節で再配向した C6OTP のカラムがずり方向に対して平行な方向に再配向することを確認した。次に、C6OTP の配向特性を複屈折(Δn)測定により評価した。Δn は分光測定機(PMA-11、浜松)を用いて透過スペクトルを測定することによって求めた。以下では透過光スペクトル測定によるΔn を求める原理について述べる。

図 3.7 のように光学軸が x 軸から光学軸から角度ψだけ傾いた、厚さ d を伝搬したときの位相差は物質の複屈折$\Delta n = |n_e - n_o|$ と厚さ d、光の波長λ によって決まる。複屈折とセル厚との積(Δnd) は、試料中を直交する 2 つの電界ベクトル波の進み(遅れ)を表したもので、リタデーション R(= Δnd)と呼ばれる。試料を挟んだ 2 つの偏光子が直交している場合、透過光強度 I [%]は以下の式で表される[1]。

$$I = 50 \cdot \sin^2 2\psi \sin^2 \frac{\pi \Delta nd}{\lambda} \tag{3.1}$$

ここで、数因子 1/2 は、ランダム偏光の光の入射に対して、偏光子で半分の光がカットされることを意味している。一軸配向した液晶を考えた場合、偏光方向がダイレクタに垂直(ψ = 90°)または平行(ψ = 0°)のとき、透過光強度 I= 0 となり、暗状態となる。一方、ψ = 45°のとき、透過光強度 I_{45} は最大となり、液晶試料を配置していない状態における 2 つの偏光子が平行な場合においての透過波形を参照波形として用い、規格化すると以下の式で表される。

$$I_{45} = 100 \cdot \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \tag{3.2}$$

ここで、数因子 100 は、ψ=45°として 2 つの偏光子が平行であることを意味している。規格化を行った透過スペクトルから液晶試料のリタデーション R(= Δnd) が求められる。また、d が固定しているとΔn が変化することで透過スペクトルの波長に対する透過光強度分布が変化する。透過スペクトルを測定し、Δn 変化と透過スペクトルの波長に対する透過光強度分布変化をフィッティングすることによりΔn を求めることができる。

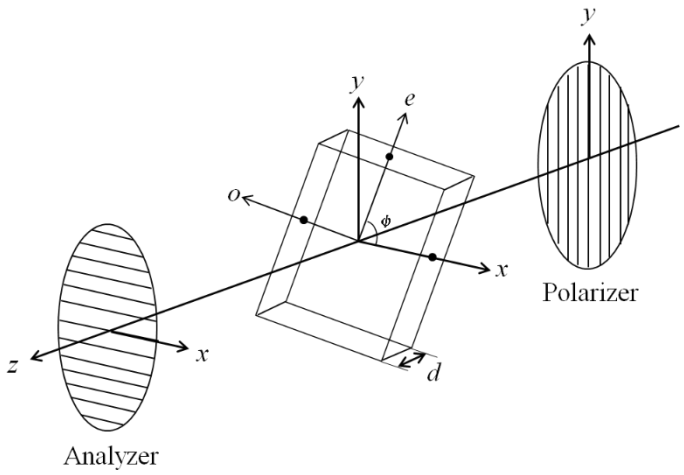


図 3.7 一軸性媒質を直交した偏光子で挟んだ場合の光の伝搬

セル厚が 4～38 μm の C6OTP において測定した透過スペクトルからリタデーション(R)を見積もった結果を図 3.8 に示す。図中の赤い直線はΔn = 0.12 の場合の R を示し、黒い点は波長 550nm での各セル厚における R の実験値を示している。この結果から R はセル厚に依存して大きくなり、Δn はセル厚に依存することなくほぼ 0.12 で一定であることが分かった。トリフェニレン系カラムナー液晶のプラナー配向時の複屈折は、0.08～0.09 であると報告されている[65]。これに比べて高いΔn が得られたことから、本配向手法によってより高い配向度を示すプラナー配向が得られたことが分かった。

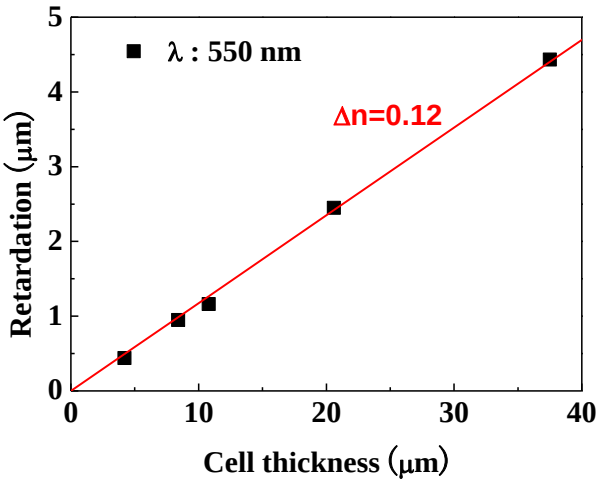


図 3.8 一様配向させた C6OTP のリタデーションのセル厚依存性

3.3.4 ずり周波数を変えたときのC6OTPの偏光顕微鏡観察

前節まで C6OTP にずり条件を 3~4 μm 以上のずり距離(200～60 s^{-1} の速度勾配)にすることにより、C6OTP のプラナー配向が得られることを確認した。次に、厚さ 38 μm の液晶セルにおいて、ずり距離を 5 μm とし、ずり周波数をパラメータとして 200、100、50、25 Hz と変えながらずり応力を印加した場合の C6OTP の配向特性を調べた。アクチュエータに 200～25 Hz の三角波電圧を印加すると 2～0.25 mm/s の速度で上部のガラス基板が振動することになる。また、セル厚が 38 μm であることから速度勾配を計算すると 52～6.5 s^{-1} である。C6OTP に印加したずり周波数とずり速度と速度勾配の関係を表 3.2 に示す。また、各ずり周波数での振動ずり回数とずり応力印加時間の関係を表 3.3 に示す。

表 3.2 ずり周波数とずり速度と速度勾配の関係

セル厚 (μm)	ずり距離 (μm)	ずり周波数 (Hz)	ずり速度 (mm/s)	速度勾配 (s^{-1})
38	5	200	2	52
		100	1	26
		50	0.5	13
		25	0.25	6.5

表 3.3 各ずり周波数(200 ~ 25 Hz)での振動ずり回数とずり応力印加時間の関係

		ずり応力印加時間			
	振動ずり回数	200 Hz	100 Hz	50 Hz	25 Hz
(a)	0	0	0	0	0
(b)	4 × 10^3 回	10 s	20 s	40 s	1 m 20 s
(c)	8 × 10^3 回	20 s	40 s	1 m 20 s	2 m 40 s
(d)	32 × 10^3 回	1 m 20 s	2 m 40 s	5 m 20 s	10 m 40 s
(e)	128 × 10^3 回	5 m 20 s	10 m 40 s	21 m 20 s	42 m 40 s
(f)	512 × 10^3 回	21 m 20 s	42 m 40 s	1 h 25 m	2 h 50 m

ずり距離を 5 μm とし、ずり周波数を 200 ~ 25 Hz にした場合の各振動ずり回数(4×10^3~ 512×10^3 回)での偏光顕微鏡像を図 3.9 から図 3.12 に示す。図中の両矢印はずり方向、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。ずり応力印加前には、Iso 相(102 ºC)から Col_h 相(97 ºC)まで 1 ºC/min の速度で降温すると図 3.9(a)、図 3.10(a)、図 3.11(a)、図 3.12(a)のようなテクスチャが観察され、カラムがガラス基板に対して垂直に立って並んでいるホメオトロピック配向となった。このときの C6OTP のカラム軸の方向は一様ではなく、配向の不完全性により明るい部分が観察された。これに対し、ずり応力印加後にはずり回数(ずり応力印加時間)の増加に伴い再配向する面積が増えて、ずり周波数が 200 Hz の場合には、図 3.9(c)-3.9(f)のように 8×10^3 回以上、ずり周波数が 100～25 Hz の場合には、図 3.10(e)-3.10(f)、図 3.11(e)-3.11(f)、図 3.12(e)-3.12(f)に示すように 128×10^3 回以上のずり応力を印加することによって 0º のときに消光位、45º のときに明状態が鮮明に得られた。表 3.4 にずり周波数を 200 ~ 25 Hz にした場合のプラナー配向に必要なずり応力印加時間とずり回数を示す。

表 3.4 ずり周波数におけるプラナー配向に必要なずり応力印加時間とずり回数

セル厚 (μm)	ずり距離 (μm)	ずり周波数 (Hz)	ずり速度 (mm/s)	速度勾配 (s^{-1})	ずり応力印加時間	ずり回数 (回)
38	5	200	2	52	20 s	8×10^3
		100	1	26	10 m 40 s	128×10^3
		50	0.5	13	21 m 20 s	128×10^3
		25	0.25	6.5	42 m 40 s	128×10^3

ずり周波数を変化させ、異なる速度勾配で 5 μm のずり距離を振動させる場合に、プラナー配向に必要なずり回数はずり周波数(速度勾配)によって異なり、低いずり周波数(遅い速度勾配)ではプラナー配向を得るためにはより多いずり回数(ずり応力印加時間)が必要であることが分かった。また、ずり周波数と速度勾配以外にずり回数もプラナー配向に重要なパラメータであることが

分かった。

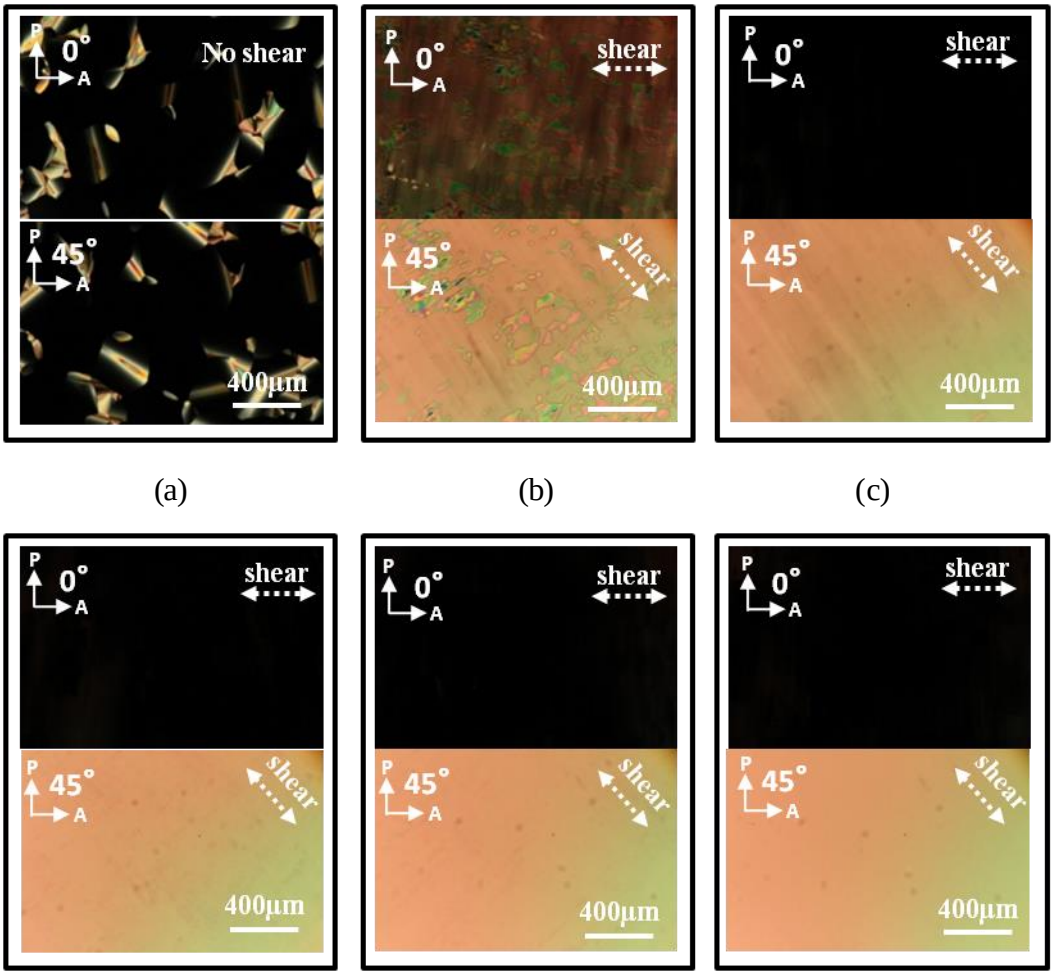


図 3.9 C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態とずり周波数を 200 Hz にした場合での各ずり回数((b) 4×10^3 回、(c) 8×10^3 回、(d) 32×10^3 回、(e) 128×10^3 回、(f) 512×10^3 回)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

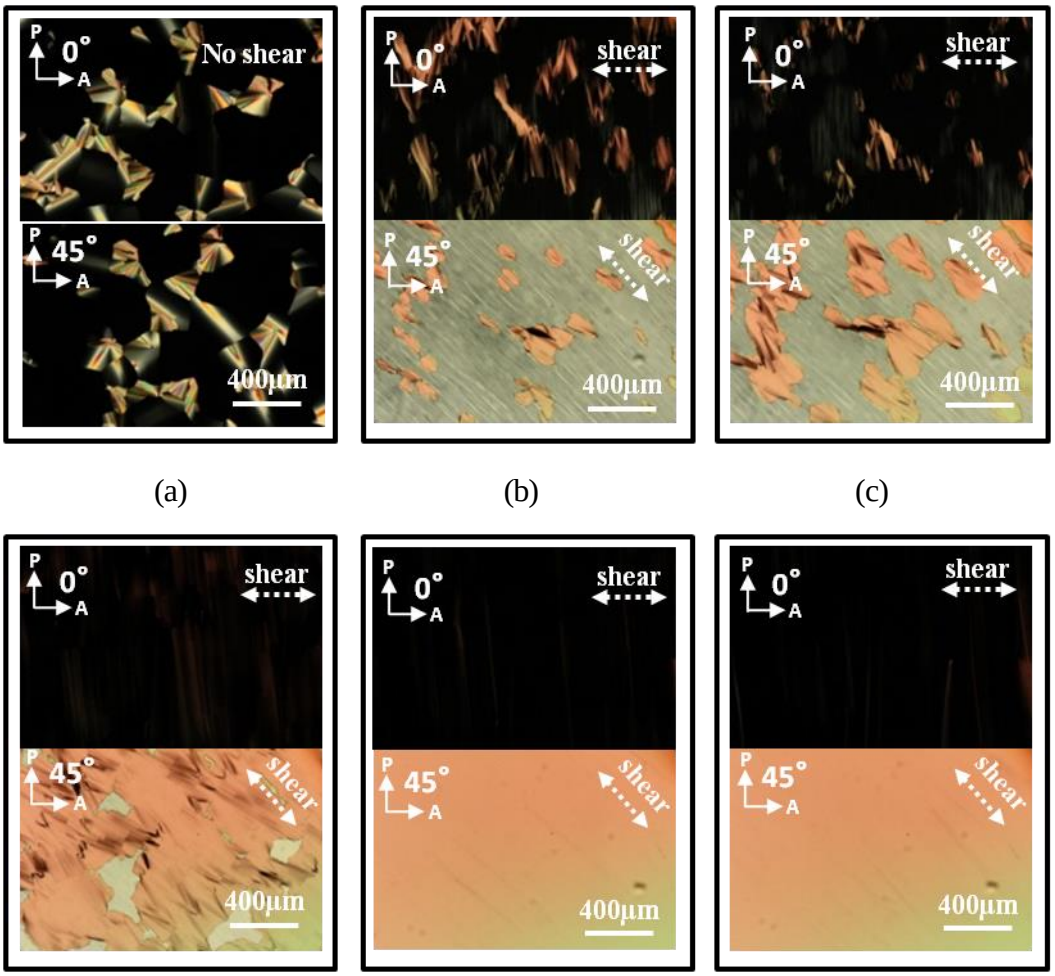


図 3.10 C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態とずり周波数を 100 Hz にした場合での各ずり回数((b) 4×10^3 回、(c) 8×10^3 回、(d) 32×10^3 回、(e) 128×10^3 回、(f) 512×10^3 回)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

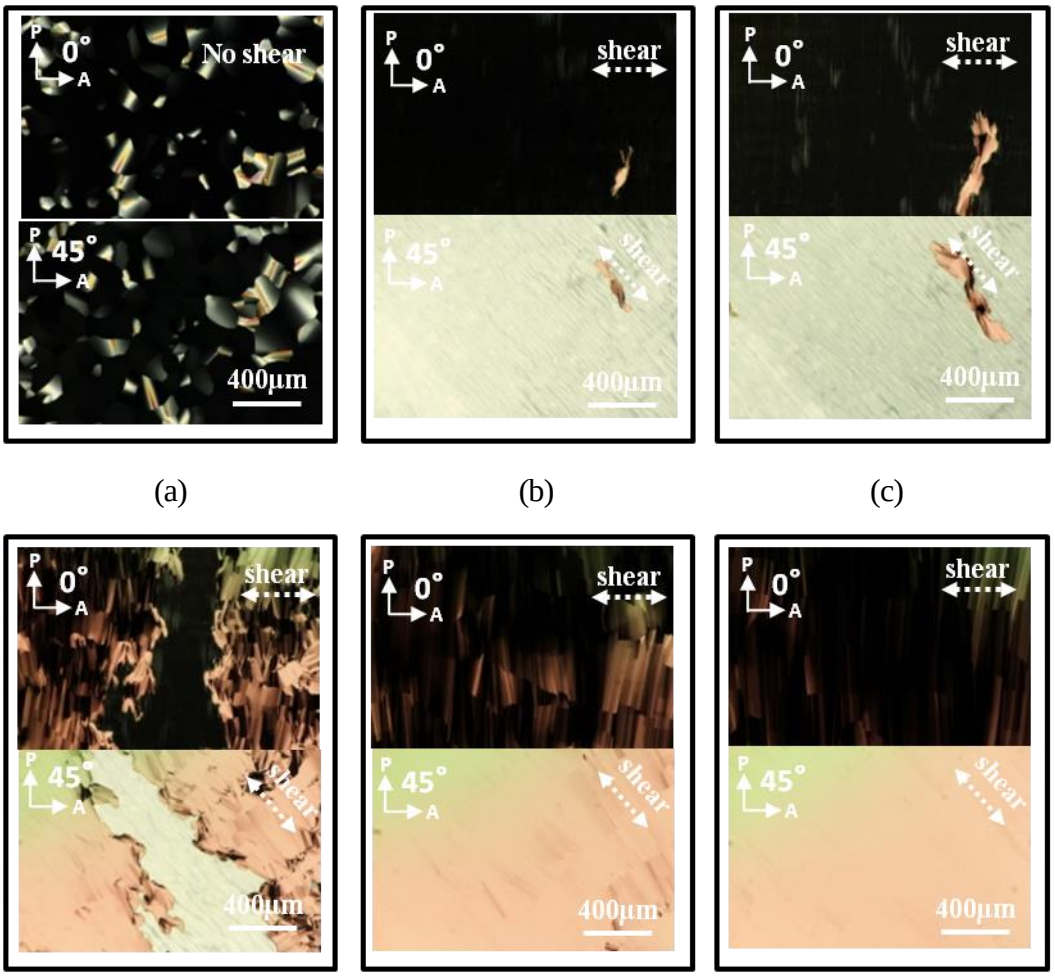


図 3.11 C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態とずり周波数を 50 Hz にした場合での各ずり回数((b) 4×10^3 回、(c) 8×10^3 回、(d) 32×10^3 回、(e) 128×10^3 回、(f) 512×10^3 回)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

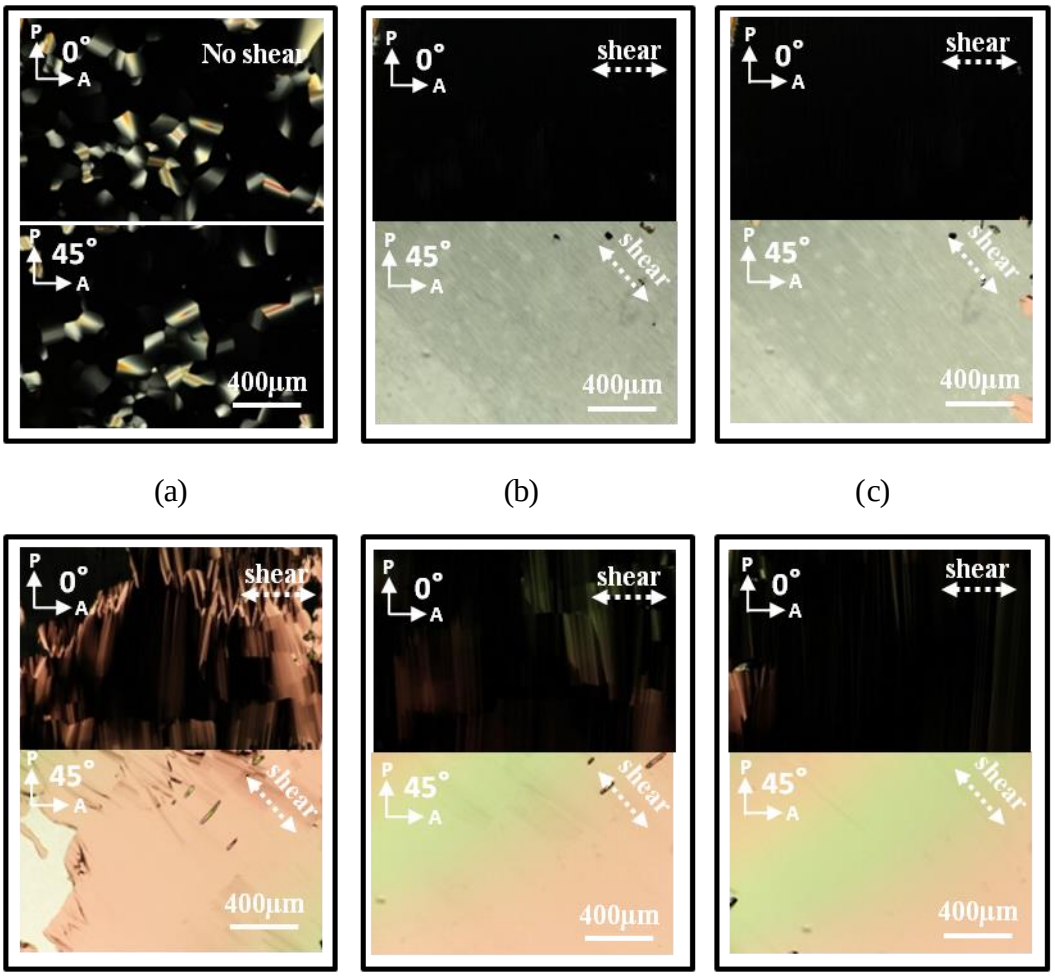


図 3.12 C6OTP のずり応力印加前の(a)初期状態とずり周波数を 25 Hz にした場合での各ずり回数((b) 4×10^3 回、(c) 8×10^3 回、(d) 32×10^3 回、(e) 128×10^3 回、(f) 512×10^3 回)でずり応力印加後の偏光顕微鏡像

3.3.5 偏光赤外吸収スペクトル測定によるC6OTPの配向特性評価

C6OTP の配向度をフーリエ変換赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR）により評価した。以下では FT-IR 測定による配向度を求める原理について述べる。

光は横波の性質を持っており、進行方向に対して垂直な平面内で振動している。一方、液晶分子が励起される場合、直線偏光による入射光の振動方向が遷移モーメントと平行であれば励起効率は最大で、直交していれば 0 になる（これを光選択という）。入射偏光方向に対する吸光度 A はランベルト・ベールの法則により、入射光強度を I_i、透過光強度を I_t として次式で表される。

$$A = -\log_{10}(I_t / I_i) \tag{3.3}$$

図 3.13 に示すように z 軸方向に進行する光を液晶試料に入射した場合を考える。偏光入射光は液晶試料の分子構造に基づいて吸収される。ここで、$A_{//}$と $A_{\perp}$はそれぞれ偏光子の角度が液晶試料の遷移モーメンの方向と平行及び垂直な時の吸光度として A_{max} と A_{min} で表される。全吸光度 A_T および吸収異方性 R は、次のように表される[66]。

$$A_T = A_{//} + 2A_{\perp} = A_{max} + 2A_{min} \text{、} \quad R = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_T} = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} \tag{3.4}$$

また、吸収二色性比(D)は $A_{//}$ (A_{max})と $A_{\perp}$ (A_{min})の比として、本論文においては次式で定義する。

$$D = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} = \frac{A_{max}}{A_{min}} \tag{3.5}$$

したがって、吸収二色性比(D)から吸収異方性(R)は次のように表される。

$$R = \frac{D-1}{D+2} \tag{3.6}$$

吸収異方性(R)は、配向特性を表す指標として使うことができるため、本論文においては吸収異方性(R)を配向度と定義する。

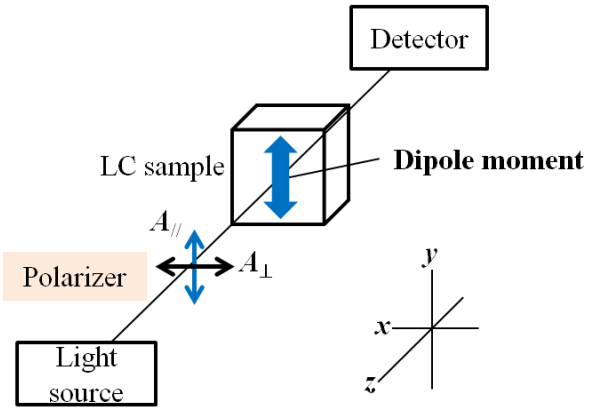


図 3.13 吸収異方性測定の模式図

配向度の測定には偏光顕微フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社、IRT-5000）を用いた。図 3.14 に、4～38 μm の厚さの C6OTP において、Col_h 相(97 ºC)におけるずり応力印加前の偏光赤外吸収スペクトルを示す。入射光の偏光方向がずり応力印加方向と平行のときを 0°、垂直のときを 90°と定義した。ここで、1510 cm^{-1} の吸収は C6OTP のベンゼン環の面内の C=C の伸縮振動によるものである[67]。すべてのセル厚(4~38 μm)において、ずり応力印加前は 0º のときと 90º のときの吸光度の差は見られなかった。このことから C6OTP のカラム軸は一様に並んでないと考えられる。また、ずり応力印加前の偏光顕微鏡像結果を考慮すると、図 3.15 に示すようにカラムが基板と垂直に立っているホメオトロピック配向になっているため、偏光子の角度による吸光度の差は見られなかったと考えられる。図中の赤い両矢印はずり方向、黒い両矢印は入射光の偏光方向を表している。

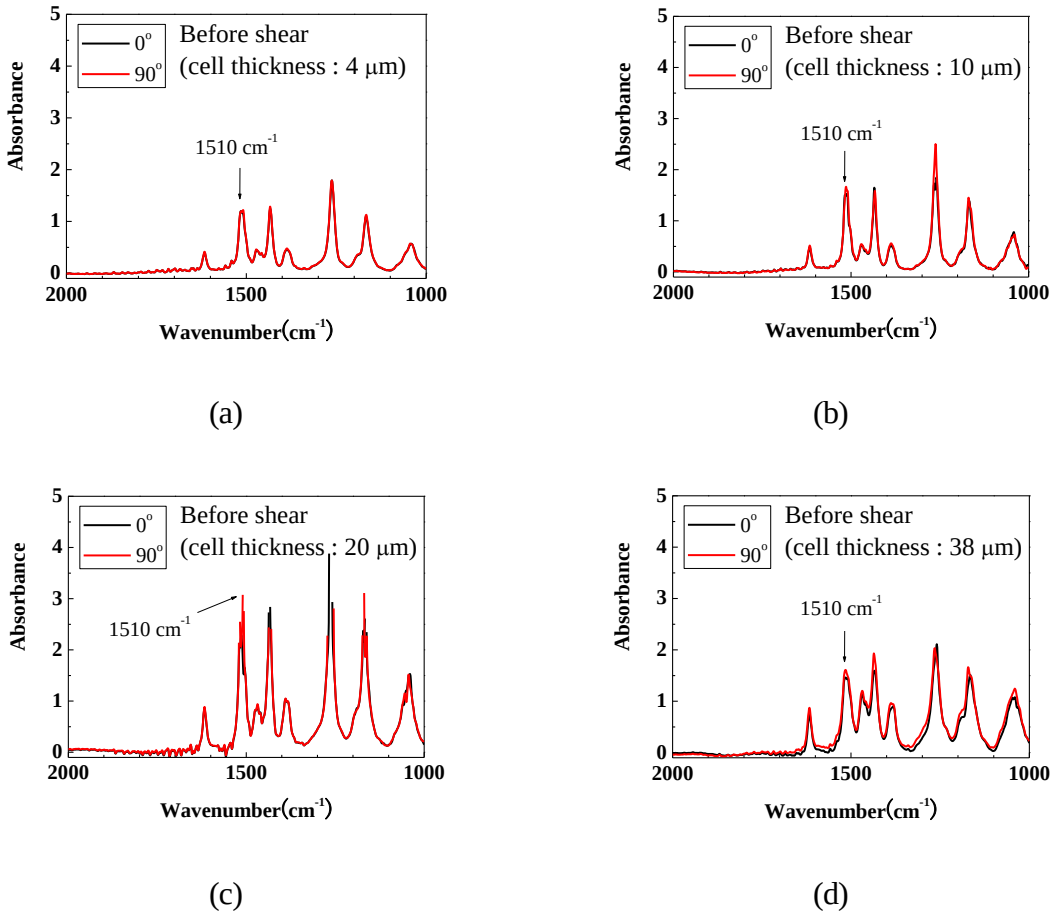


図3.14 各セル厚でのずり応力印加前のC6OTPの偏光赤外吸収スペクトル：(a) 4 μm、(b) 10 μm、(c) 20 μm、(d) 38 μm

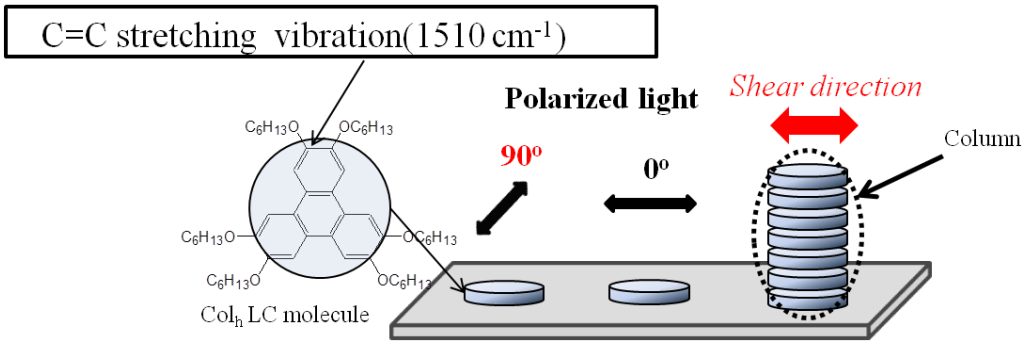


図 3.15 ずり応力印加前の C6OTP のカラムの配向方向の模式図

一方、ずり応力を印加した場合では、図 3.16 に示すように、すべてのセル厚(4~38 μm)においてベンゼン環の面内の C=C の伸縮振動によるの吸光度は、90°のときの吸光度が最大値になり、0°のときの吸光度が最小値に減少した。また、ずり応力印加後の偏光顕微鏡像を考慮すると、図

3.17 に示すようにカラムがずり方向と平行であると言える。このことは 3.3.2 節のリタデーション補償による配向方向測定の実験結果と一致した。

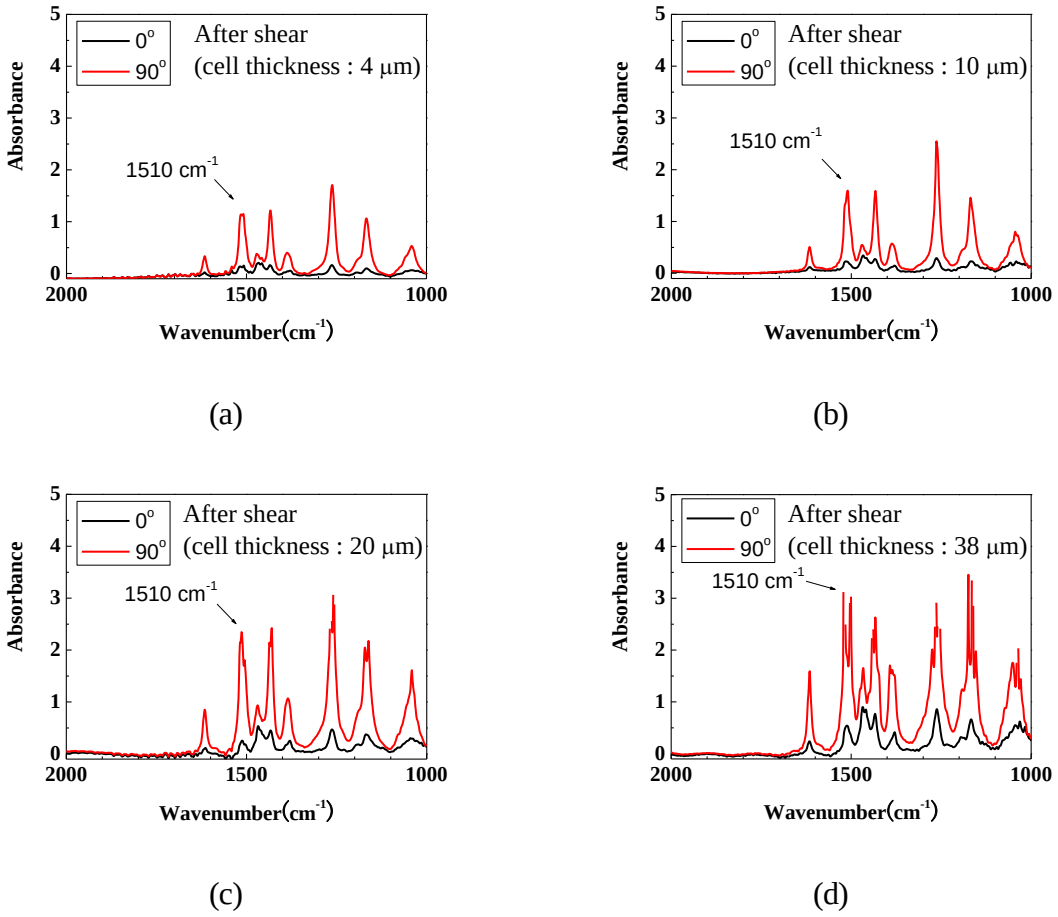


図 3.16 各セル厚でのずり応力印加後の C6OTP の偏光赤外吸収スペクトル：(a) 4 μm、(b) 10 μm、(c) 20 μm、(d) 38 μm

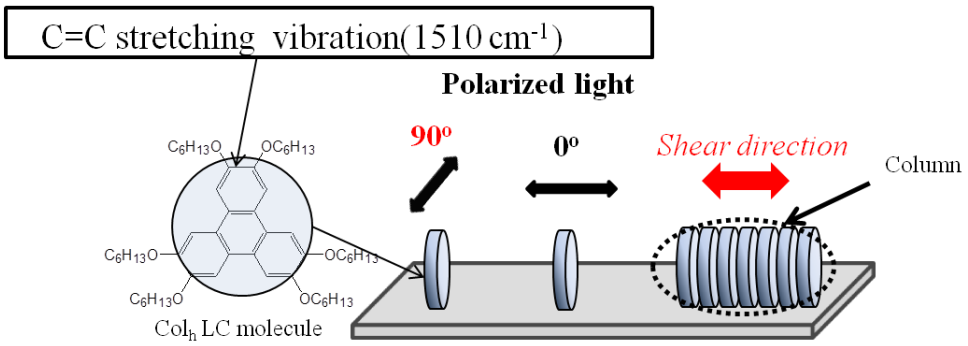


図 3.17 ずり応力印加後の C6OTP のカラムの配向方向の模式図

ずり応力印加後における入射光の偏光角度が 0º のときと 90º のときの吸光度の差から式 3.5 により二色性比(*D*)、式 3.6 により配向度(*R*)を算出した結果を表 3.5 に示す。

表 3. 5 セル厚(***d***)を変えた時の C6OTP の二色性比(***D***)と配向度(***R***)

Cell thickness (*d*)	Dichroic ratio ($D=A_{\parallel}/A_{\perp}$)	Order parameter $R=(D-1)/(D+2)$
4 μm	9.0	0.71
10 μm	9.1	0.73
20 μm	9.5	0.74
38 μm	8.9	0.72

本ずり手法で得られた配向度は0.71~0.74であり、偏光赤外レーザー照射法で同材料をプラナー配向させた場合の配向度0.57[68]より高い配向度が得られた。これは、偏光赤外レーザー照射法では、液晶分子が照射するレーザーの偏光方向と異なる方向に再配向し、熱的非平均状態を回避するため、液晶分子は必ずしも一様に配向する必要はない。しかし、本ずり方向では、すべてのカラムがずり方向と平行に一様配向したため高い配向度が得られたと考えられる。

偏光顕微鏡観察、リタデーション補償評価、複屈折測定、偏光赤外吸収スペクトル測定の結果から、図3.15のようにずり応力印加前はカラム軸が基板に対して垂直に立っているのに対し、ずり応力印加後は図3.17のようにC6OTPのカラム軸の方向がずり応力方向と平行にプラナー配向したことが分かった。

3.4 C6OTP の配向メカニズムの検討

カラムナー液晶である C6OTP は図 3.18 に示すように、分子間距離は 3.6Å であり、カラム間距離は 19.5 Å である[69]。C6OTP は、分子間相互作用力はカラム間相互作用力より大きい。この強い分子間相互作用力により液晶分子は積層しカラム構造を形成し、Col_h 構造を形成する。また、アルキル鎖を持つことによりカラム間のすべりが存在するがカラム構造は維持される[23,70]。

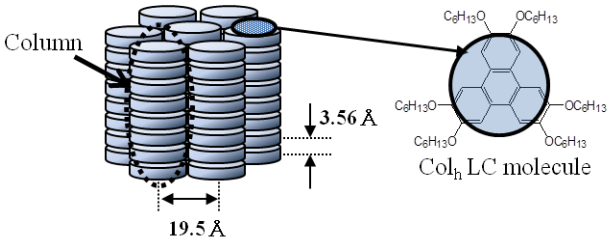


図 3.18 C6OTP の分子構造の模式図

図 3.19 に示すように平行板間を C6OTP で満たした場合、カラムの向きは Case1~3 の 3 つの基

本配置が考えられる。カラムは Case1 では z 軸方向に平行、Case2 では y 軸方向に平行、Case3 では x 軸方向に平行となる。以下の考察においていずれの場合においても上部の基板に与える速度の方向は y 方向とする。

上部の基板を y 方向に振動させることは y-z 平面においてせん断流を与えることになる。その時の速度勾配は $v_y(z)$である。Case1 では速度勾配によってカラムに回転トルクが発生し、カラムの曲がりや広がりが誘起される。この変形に対し、カラムは流れ方向と平行、または垂直に配向する Case2 と Case3 の状態のエネルギー的に低い状態に再配向する。Case2 および Case3 の場合、y-z 平面のせん断流に対してカラム構造の変化は生じない。

Case2 の場合、液晶分子に速度勾配により回転トルクが働くが、液晶分子の回転にはカラム構造変形を必要とするため液晶分子の回転は起こりにくい。この場合は、カラム構造を変えることなくアルキル鎖によるカラムの流動が発生することが出来る。

Case3 では速度勾配による流動によって下の基板界面近傍のカラムと上の基板界面近傍のカラムに働く力が異なる。そのため、Col_h 構造を変えるような変形が生じる。

以上のことから y 方向のずり応力印加に対し、カラムは Case2 の方向に配向すると考えられる。この再配向が起こるためには、一定の速度勾配とずり回数が必要である。このことは本実験結果と一致している。

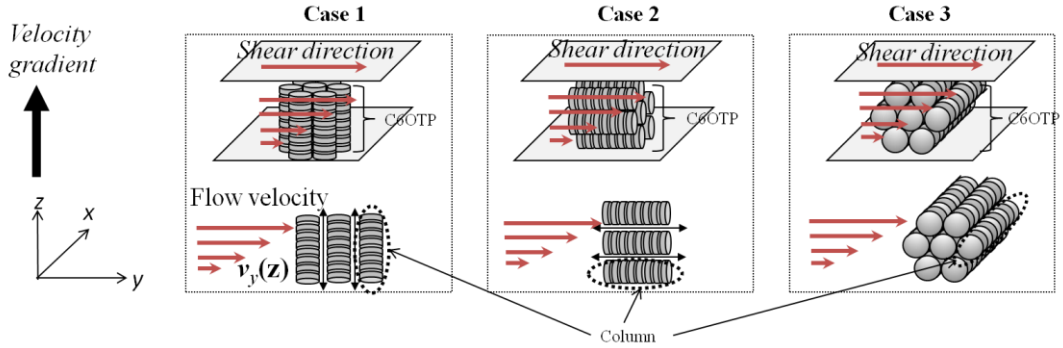


図 3.19　流れによる速度勾配と C6OTP の配置

3.5 結論

本章で、微小振動ずり応力印加による C6OTP の配向特性について得られた知見を要約すると以下のようになる。

1. セル厚 4～38 μm において 3～4 μm のずり距離(200～60 s^{-1} の速度勾配)を与えることにより C6OTP の一様なプラナー配向が得られた。

2. ベレックコンペンセータによる光学的位相補償の観察と複屈折測定により、C6OTP のカラムの配向方向がずり方向に平行であり、高い配向度を示すプラナー配向が得られていることが分かった。

3. 速度勾配が速い方がプラナー配向に要する時間が短い一方で、遅い速度勾配でもずり回数を増やすとプラナー配向が得られることが明らかになり、速度勾配と共にずり回数がプラナー配向に重要なパラメータであることが分かった。

4. FT-IR 測定により、配向度を計算し、従来の配向方法より高い 0.7 以上の高い配向度が得られ、本配向制御手法が C6OTP のプラナー配向に有効であることを示した。

第4章　微小振動ずり応力印加による半導体カラムナー液晶の配向制御とキャリア輸送特性

4.1 緒言

1990 年代になって、従来イオン伝導性と考えられてきた液晶物質がアモルファス有機半導体材料に比べて 100～1000 倍もの高速の電子伝導を示すことが半那らによって見出され[71-73]、液晶物質に「液晶性有機半導体」としての新しい視点が与えられた。将来の新しい有機デバイス材料として期待される液晶性有機半導体について、ディスコチック、および、スメクチック系材料を中心に、液晶性有機半導体のもつ普遍的な電気特性の把握、特異的な電荷輸送特性を理解するための基礎研究が行われてきた[6,74-82]。電荷輸送特性の評価方法として用いられる TOF(time of flight)法は、数μm 以上の長い距離に渡ったキャリアドリフト移動度が測定可能で、この方法により 1 cm^2/Vs を超えるキャリアドリフト移動度が測定された結果もある[6]。液晶性有機半導体でのキャリアドリフト移動度はカラムに沿った一次元的なものであり、そのカラム構造の完全性に大きく影響されると考えられる。カラム構造が移動度に及ぼす影響を調べる研究の中で、吉野らは、ホメオトロピック配向させたトリフェニレン誘導体の配向を乱すことによってキャリア移動度が減少することを報告している[83]。しかしながら、その方法では配向の乱れが十分に制御されておらず、カラムに沿った一次元キャリア輸送経路を一様に崩しているとは言えない。

そこで、本章では液晶性有機半導体の配向を微小振動ずり応力を印加することで制御し、その配向状態がキャリア移動度に及ぼす影響を調べた。

4.2 試料作製及び実験方法

本章では、高いキャリア移動度を有する半導体カラムナー液晶材料の中で液晶相の温度領域が広い 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine ($C10PcH_2$)を用いた。その分子構造と相転移温度を図 4.1 に示す。$C10PcH_2$ は液晶相において図 4.1(b)のように、二次元的なカラムのパッキングがヘキサゴナルカラムナー（Col_h）相を呈する。$C10PcH_2$ の等方 (Iso)相から Col_h 相への相転移温度は 130 ºC、Col_h 相から結晶(Cr)相への相転移温度は 62 ºC であった。

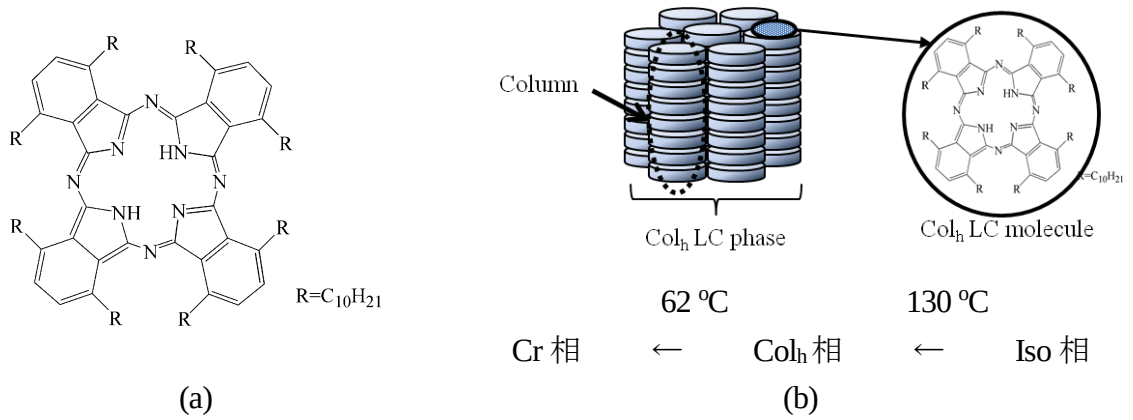


図 4.1 $C10PcH_2$ の(a)分子構造、(b)相転移温度と Col_h 相の分子の模式図

液晶セルを作製する際に、偏光顕微鏡観察及びキャリア移動度測定時には、透明電極(In-Sn Oxide：ITO)がコートされているガラス基板を用いた。また、偏光赤外吸収スペクトル測定時には、赤外光の損失が少ない CaF_2 基板を用いた。これらの基板は、アセトン、エタノール、イソプロパノールの順でそれぞれ 15 分間、超音波洗浄器（エスエヌディー、US-1）により洗浄を行った。基板 2 枚を polyethylene terephthalate (PET) film のスペーサーを介して配置することにより、4～30 μm の厚さの液晶セルを構成した。液晶セルは温度コントローラで温度制御しながら、Col_h 相を示す温度領域(130～62 ºC)においてずり応力を印加した。また、ずり応力印加後 $C10PcH_2$ の温度を変化させた。

ずり応力印加後、偏光顕微鏡観察、リタデーション補償評価、複屈折測定、偏光赤外吸収スペクトル測定により $C10PcH_2$ の配向特性評価を行った。その後、ずり応力印加後に $C10PcH_2$ の配向変化がキャリア移動度に及ぼす影響を調べた。

4.3 微小振動ずり応力印加後の $C10PcH_2$ の配向特性

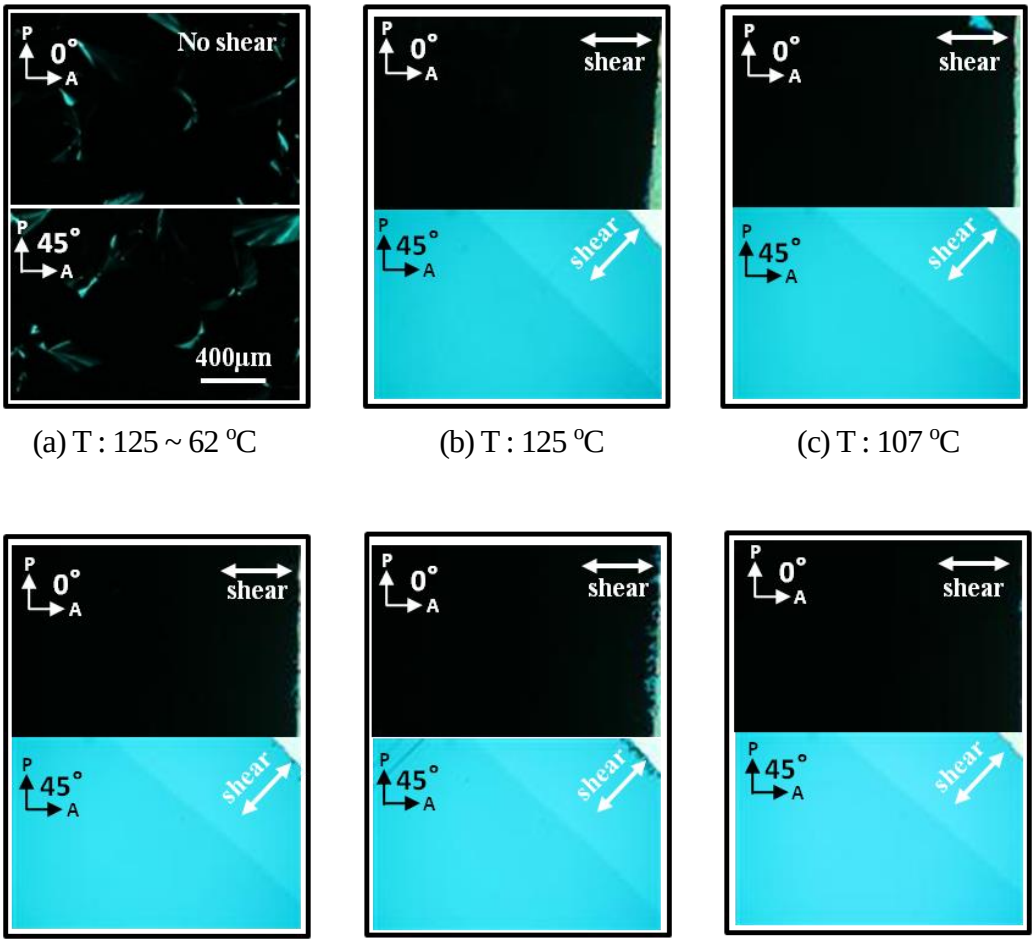
4.3.1 温度条件を変えたときの$C10PcH_2$の偏光顕微鏡観察

厚さ 4 μm の液晶セルにおいて、$C10PcH_2$ の Col_h 相の幾つかの温度(125、107、92、87、72 ºC)で、ずり距離 10 μm、ずり周波数 100 Hz として 10 分間ずり応力を印加した後での偏光顕微鏡像を図 4.2 に示す。図中の両矢印はずり方向を表し、P と A はそれぞれ偏光子、検光子の透過軸の向きを表している。また、入射光の偏光方向がずり応力方向に対して平行となるステージの角度を 0º と定義した。Iso 相(140 ºC)から Col_h 相(125、107、92、87、72 ºC)まで 1 ºC/min の速度で降温すると、Col_h 相において図 4.2(a)のようにカラムがガラス基板に対して垂直に立って並んでいるホメオトロピック配向が得られた。この配向状態は Col_h 相の温度領域(125～62 ºC)で同様であった。

これに対し、ずり応力を印加した場合では、4.2(b)~4.2(f)のようにステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られた。このことから、セル厚が 4 μm の

$C10PcH_2$ は Col_h 相の温度領域でずり応力印加によって、カラムがずり方向に平行、あるいは垂直な方向に再配向したと考えられる。

4.2(b)-4.2(f)でのステージの角度が 45º のときに右上部分の白く見える三角部分はスペーサーであり、また、その下の薄い青色は ITO がない部分、左下の濃い青色は ITO がある部分であり、配向の違いによるものではない。



(a) T : 125 ~ 62 ºC　(b) T : 125 ºC　(c) T : 107 ºC

(d) T : 92 ºC　(e) T : 87 ºC　(f) T : 75 ºC

図 4.2 $C10PcH_2$ の Col_h 相においてずり応力印加前の(a)初期状態(125 ~ 62 ºC)と各温度((b) 125 ºC、(c) 107 ºC、(d) 92 ºC、(e) 87 ºC、(f) 75 ºC)でずり応力を 10 分間印加した後の偏光顕微鏡像

4.3.2 リタデーション補償による$C10PcH_2$の配向方向測定

図 4.3(a)にずり応力印加により再配向させた $C10PcH_2$ の偏光顕微鏡像を示す。再配向させた $C10PcH_2$ をベレックコンペンセータ（Nichika、No. 10544）により位相補償した偏光顕微鏡像を図

4.3(b)に示す。図中の Z'と X'はそれぞれベレックコンペンセータの回転軸方向と傾斜時の屈折率が減少する方向を示す。ベレックコンペンセータを傾斜させることで C10PcH$_2$ のリタデーションが打ち消され、位相補償により 2 つの偏光子が直交している場合での透過光強度が 0 になり、液晶試料に暗線のある像が観察された。このとき、X'方向はずり方向に垂直であり、液晶分子はずり方向に垂直方向に大きな屈折率を有するのが分かる。C10PcH$_2$ は負の光学的一軸性物質(異常光屈折率(n_e)<常光屈折率(n_o))として、カラム軸と垂直方向に n_o を有することから、4.3(c)のように、カラム軸はずり方向に対して平行であると言える。

C10PcH$_2$ の Col$_h$ 相(125～75 ºC)の温度においてカラム軸はずり方向に対して平行であり、3 章で得られたトリフェニレン系カラムナー液晶である C6OTP のカラムの配向方向と同様であった。

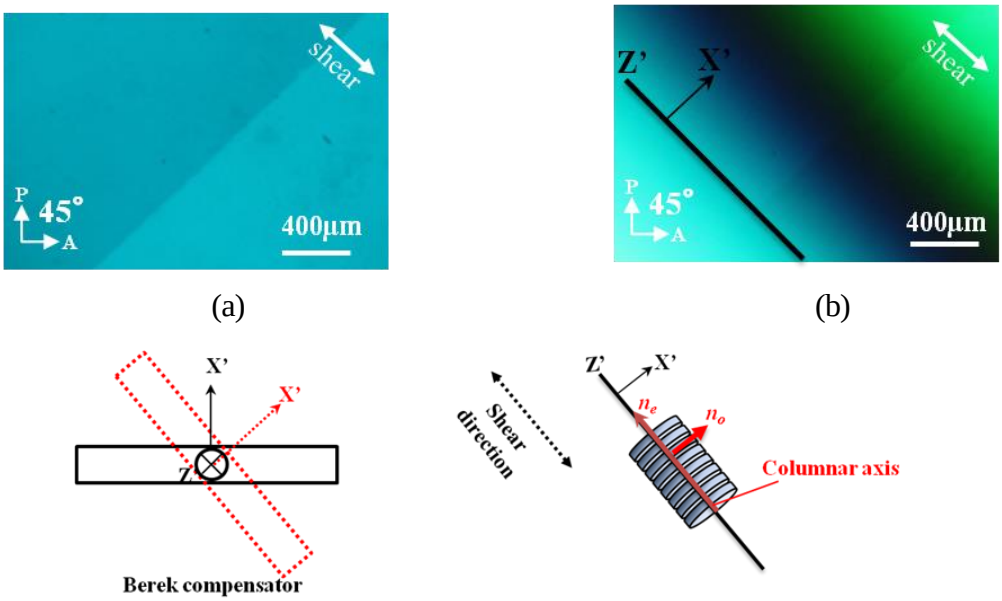


図 4.3 ずり応力印加後 C10PcH$_2$ の配向方向測定:(a)一様配向時の C10PcH$_2$ の偏光顕微鏡像、(b)ベレックコンペンセータにより C10PcH$_2$ のリタデーションが補償されたときの偏光顕微鏡像、(c)ベレックコンペンセータの軸方向と C10PcH$_2$ のカラムの配向方向の模式図

4.3.3 ずり応力印加時間を変えたときのC10PcH$_2$の偏光顕微鏡観察

前節で厚さ 4 μm の液晶セルにずり応力を印加すると、カラムがずり方向に対して平行な方向に再配向することを確認した。次に、4～30 μm の異なるセル厚の C10PcH$_2$ にずり応力を印加した場合の配向特性を調べた。ずりパラメータはずり応力印加時間とした。

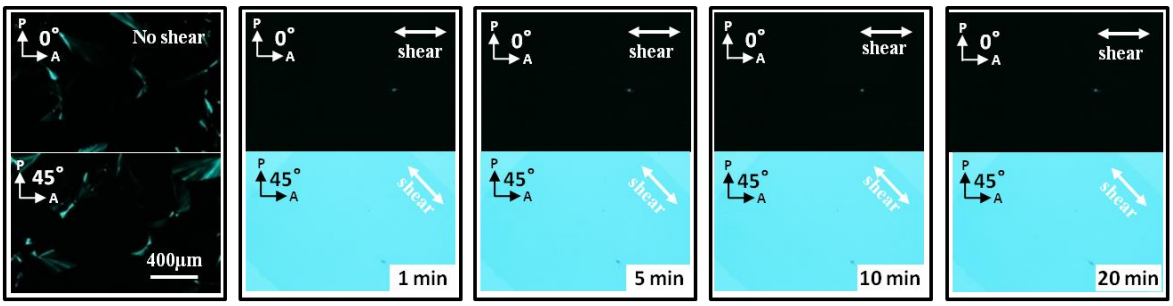
4、9.6、18.5、30 μm のセル厚において、ずり応力印加時間を変えたときの偏光顕微鏡像を図 4.4 から図 4.7 に示す。ずり周波数 100 Hz、ずり距離 10 μm として、Col$_h$ 相の温度(125 ºC)で 1、5、10、20 分間ずり応力を印加した後で観察を行った。

ずり応力印加前は、Iso 相(130 ºC)から Col$_h$ 相(125 ºC)まで 1 ºC/min の速度で降温すると図

4.4(a)、図 4.5(a)、図 4.6(a)、図 4.7(a)のように Col_h 相において、$C10PcH_2$ のカラムがガラス基板に対して垂直に立って並んでいるホメオトロピック配向となった。セル厚が薄いほど均一なホメオトロピック配向状態を示したが、セル厚が厚くなると配向の不完全性により明るい部分が観察された。

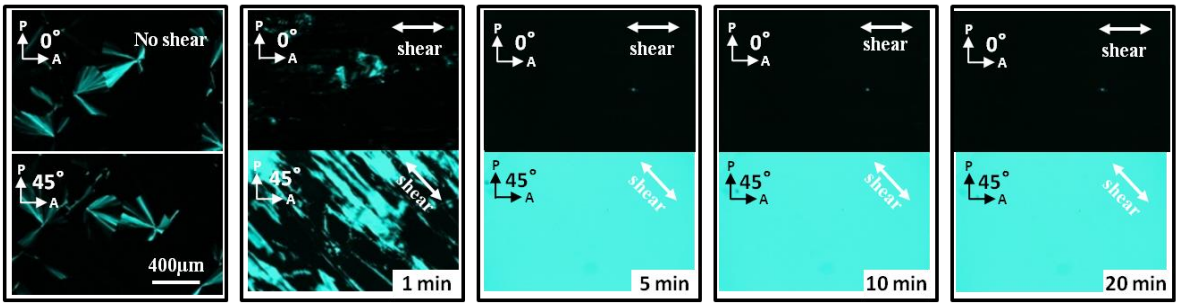
4 μm のセル厚においてずり応力を印加した場合には、1~20 分後に図 4.4(b)~4.4(e)のようにステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られた。9.6 μm のセル厚においてずり応力を印加した場合には、図 4.5(b)のように時間と共に再配向する領域が増えて、5~20 分後に図 4.5(c)~4.5(e)のようにステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られた。18.5 μm のセル厚においてずり応力を印加した場合には、図 4.6(b)~4.6(c)のように時間と共に再配向する領域が増え、10~20 分後に図 4.6(d)~4.6(e)のようにステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られた。30 μm のセル厚においてずり応力を印加した場合には、図 4.7(b)~4.7(d) に示すようにステージの角度が 45º のときにⒶ部分とⒷ部分で異なるリタデーションが観察された。ずり応力印加時間が長くなるとⒶ部分の面積は小さくなり、Ⓑ部分の面積は大きくなった。20 分後では、図 4.7(e)に示すように全領域にわたってⒷ部分のみが観察され、ステージの角度が 0º のときに消光位、ステージの角度が 45º のときに明状態が得られた。これらのことから、セル厚が 4～30 μm の $C10PcH_2$ は、ずり応力を印加することによってカラムがずり方向に平行、あるいは垂直な方向に再配向したと考えられる。各セル厚でずり距離と周波数が同一な場合、セル厚が薄いほど速度勾配が大きいため、より短い時間で再配向が起きたと考えられる。

再配向時の各セル厚での $C10PcH_2$ のカラムの配向方向は、前節のセル厚が 4 μm の場合と同様にリタデーション補償によって調べた結果、4～30 μm のすべてのセル厚においてカラムの積層軸方向がずり方向に対して平行であった。



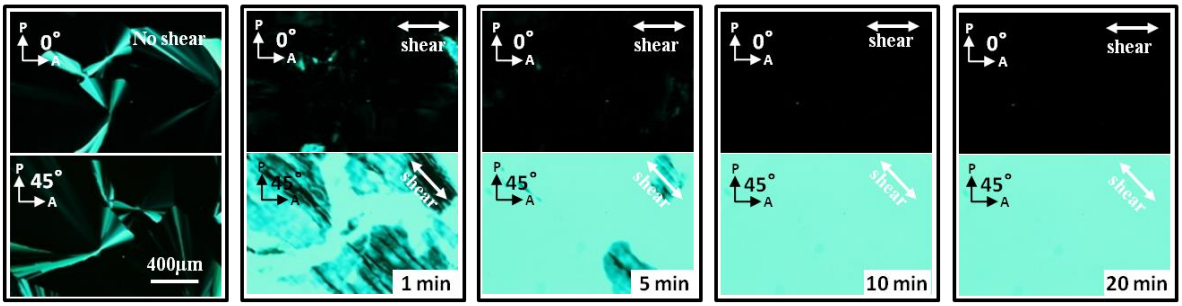
(a) (b) (c) (d) (e)

図 4.4 セル厚 4 μm における $C10PcH_2$ のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり応力印加時間((b) 1 分、(c) 5 分、(d) 10 分、(e) 20 分)後の偏光顕微鏡像



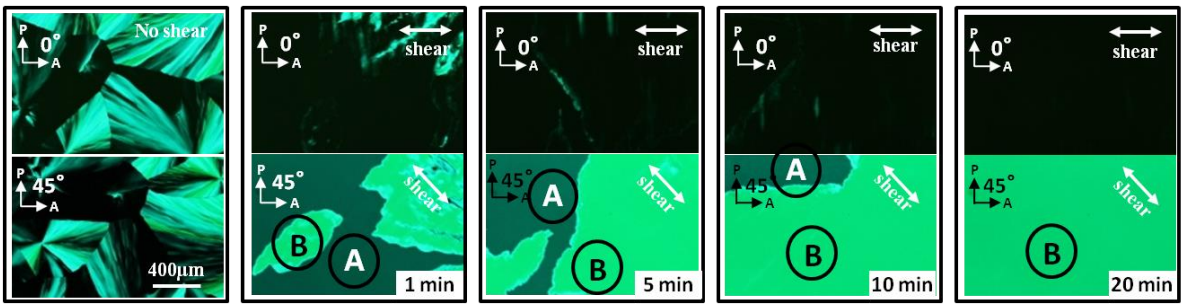
(a) (b) (c) (d) (e)

図 4.5 セル厚 9.6 μm における C10PcH$_2$ のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり応力印加時間((b) 1 分、(c) 5 分、(d) 10 分、(e) 20 分)後の偏光顕微鏡像



(a) (b) (c) (d) (e)

図 4.6 セル厚 18.5 μm における C10PcH$_2$ のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり応力印加時間((b) 1 分、(c) 5 分、(d) 10 分、(e) 20 分)後の偏光顕微鏡像



(a) (b) (c) (d) (e)

図 4.7 セル厚 30 μm における C10PcH$_2$ のずり応力印加前の(a)初期状態と各ずり応力印加時間((b) 1 分、(c) 5 分、(d) 10 分、(e) 20 分)後の偏光顕微鏡像

4.3.4 複屈折測定による$C10PcH_2$の配向特性評価

前節で$C10PcH_2$のカラムがずり方向に対して平行な方向に再配向することを確認した。次に、再配向した$C10PcH_2$の配向特性を複屈折測定により評価した。複屈折は3章で説明した方法と同様に、分光測定機(PMA-C10028、浜松)を用いて透過スペクトルを測定し、複屈折変化と透過スペクトルの波長に対する透過光強度分布変化をフィッティングすることにより求めた。

セル厚が4～30 μmの$C10PcH_2$において、ずり応力を20分間印加し再配向させた後での図4.4(e)、図4.5(e)、図4.6(e)、図4.7(e)の状態における$C10PcH_2$のリタデーション$R(=\Delta nd)$の測定結果を図4.8に示す。ここで、dはセル厚であり、Δnは複屈折である。図中の赤い直線はΔn=0.03の場合のRを示し、黒い点は波長900nmでの各セル厚におけるRの実験値を示している。この結果からRはセル厚に依存して大きくなり、Δnはセル厚に依存することなくほぼ0.03で一定であることが分かった。また、図4.7(b)-4.7(d)のⒶ部分のΔnは0.002~0.003であった。

フタロシアニン系カラムナー液晶がプラナー配向した時のΔnは、0.3であると報告されている[88]。これに比べて小さいΔnが得られたことから、本ずり応力印加によって、$C10PcH_2$はプラナー配向ではなく基板に対してチルト配向したと考えられる。この場合のΔnは基板に垂直に並んでいたカラムが初期の状態から傾いている角度をチルト角(θ)とすると式4.1で表される[1]。

$$\Delta n = \left| \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2\theta + n_e^2 \cos^2\theta}} - n_o \right| \tag{4.1}$$

Δn=0.03の場合のθは、式4.1からn_e=1.5、n_o=1.8と仮定すると約16°であった。また、Δn=0.003の場合のθは約5°であった。

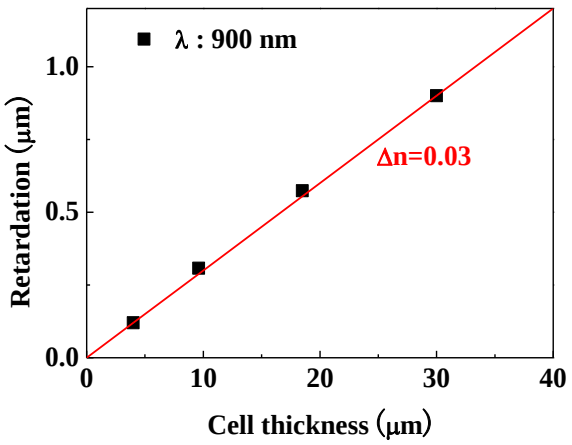


図4.8 ずり応力を印加し再配向させた$C10PcH_2$のリタデーションのセル厚依存性

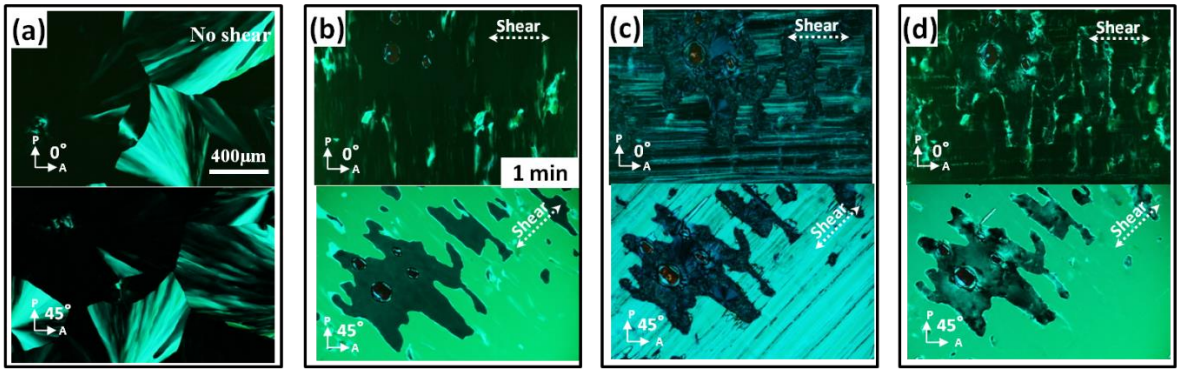
次に、ずり応力を印加し再配向させた C10PcH$_2$ が Col$_h$ 相での配向状態を Cr 相に温度を変化させた場合に維持できているかを調べた。実験方法としては、セル厚が 30 μm の C10PcH$_2$ においてずり応力を印加し、Col$_h$ 相での再配向を誘起してからずり応力印加を止め、Col$_h$ 相から Cr 相へ温度を変化させた後、再び Col$_h$ 相へ昇温した時の配向状態を観察した。まず、ずり応力を 1 分間印加し、異なるリタデーションが存在している状態でずり応力印加を止め、Col$_h$ 相から Cr 相へ降温した時の配向状態、及び降温ののち Cr 相から Col$_h$ 相へ昇温したときの配向状態を観察した。ずり応力を印加する前の Col$_h$ 相では、図 4.9(a)に示すように、カラム軸の方向が一様でないと考えられる。これに対し、ずり応力を 1 分間印加した場合では、図 4.9(b)に示すようにセルの一部分は 0º のときに消光位、45º のときに一部分明状態が得られた。

図 4.9(b)の下の図の中央部分の暗く見える部分はΔn=0.002~0.003 であった。この値は図 4.7(b)のⒶ部分のΔn と同じ値で、カラムが基板と垂直方向から約 5°傾いていると考えられる。一方、図 4.9(b)の下の図の中央以外の明るい部分はΔn=0.03 であり、図 4.7(b)のⒷ部分のΔn と同じ値で、カラムが基板と垂直方向から約 16°傾いていると考えられる。

図 4.9(b)の Col$_h$ 相(125 ºC)の状態から Cr 相(25 ºC)まで温度を降ろした場合の偏光顕微鏡像を図 4.9(c)に示す。温度を Cr 相(25 ºC)へ降ろすことによりずり方向と平行な欠陥線が生じるが、Col$_h$ 相(125 ºC)での配向状態を維持したまま結晶化していた。また、Cr 相(25 ºC)から温度を上げて Col$_h$ 相(125 ºC)に戻した時の偏光顕微鏡像を図 4.9(d)に示す。図 4.9(d)の中央の暗い部分のΔn は 0～0.002 であったが、周りの明るい部分のΔn は 0.03 であり図 4.9(b)での値と同様であった。

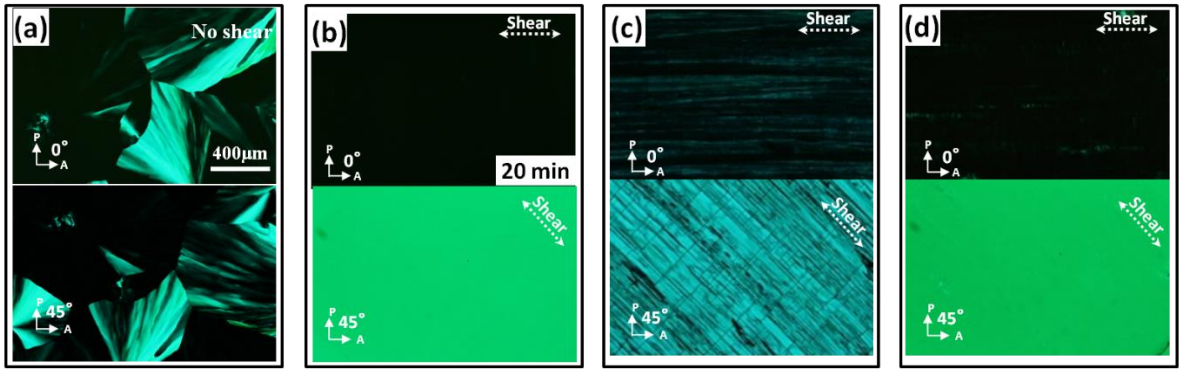
次に、Col$_h$ 相(125 ºC)においてずり応力を 20 分間印加し、液晶全体が一つのリタデーションを示す時にずり応力印加を止め、Col$_h$ 相(125 ºC)から Cr 相(25 ºC)へ降温時の配向状態及び降温ののち Cr 相(25 ºC)から Col$_h$ 相(125 ºC)での昇温した時の配向状態を観察した。20 分間ずり応力を印加すると、図 4.10(b)に示すようにセル全体で 0º のときに消光位、45º のときに明状態が得られ、その時のΔn は 0.03 として、カラムが基板と垂直方向から約 16°チルト配向した。この配向状態から Cr 相(25 ºC)まで温度を降ろした場合には図 4.10(c)に示す様に、ずり方向と平行な欠陥線が生じるが、配向状態を維持したまま結晶化することが分かった。また、図 4.10(d)に示すように Cr 相(25 ºC)から温度を上げて Col$_h$ 相(125 ºC)に戻すと、図 4.10(b)と同様の偏光顕微鏡像を示し、その時のΔn=0.03 であり、図 4.10(b)での配向状態に戻った。

これらのことから Col$_h$ 相から Cr 相に相転移する時、あるいは Cr 相から Col$_h$ 相に相転移する時に、約 5º の僅かな角度でチルトしている部分は配向の乱れが生じるが、約 16º チルトして配向している部分は Col$_h$ 相に戻した場合、初期の配向状態に戻ることが分かった。



(a) T : 125 ºC　(b) T : 125 ºC　(c) T : 25 ºC　(d) T : 125 ºC

図 4.9 $C10PcH_2$ に 1 分間ずり応力を印加→降温→昇温した時の偏光顕微鏡像：(a)初期状態(Col_h 相、T: 125 ºC)、(b)1 分間ずり応力印加後(Col_h 相、T: 125 ºC)、(c)ずり応力印加後降温(Cr 相、T: 25 ºC)、(d)ずり応力印加後降温ののち昇温(Col_h 相、T: 125 ºC)



(a) T : 125 ºC　(b) T : 125 ºC　(c) T : 25 ºC　(d) T : 125 ºC

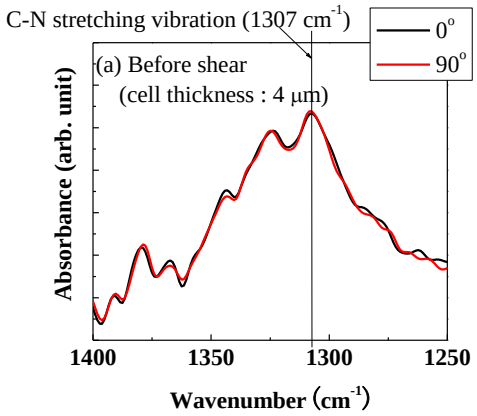
図 4.10 $C10PcH_2$ に 20 分間ずりを印加→降温→昇温した時の偏光顕微鏡像：(a)初期状態(Col_h 相、T: 125 ºC)、(b)20 分間ずり応力印加後(Col_h 相、T: 125 ºC)、(c)ずり応力印加後降温(Cr 相、T: 25 ºC)、(d)ずり応力印加後降温ののち昇温(Col_h 相、T: 125 ºC)

4.3.5 偏光赤外吸収スペクトル測定による$C10PcH_2$の配向特性評価

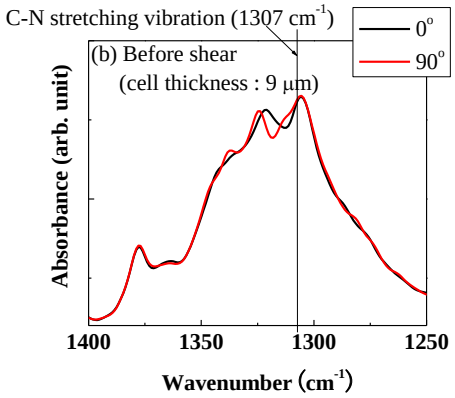
フーリエ変換赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR）で $C10PcH_2$ の偏光赤外吸収スペクトルの測定を行った。測定には 3 章で説明した方法と同様に、偏光顕微フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社、IRT-5000）を用いた。

図 4.11 に、4～18 μm のセル厚の $C10PcH_2$ において、Col_h 相(125 ºC)におけるずり応力印加前の偏光赤外吸収スペクトルを示す。入射光の偏光方向がずり応力印加方向と平行のときを 0°、垂直のときを 90°と定義した。ここで、1307 cm^{-1} の吸収は $C10PcH_2$ の分子面内の C-N の伸縮振動によるものである[67]。すべてのセル厚(4~18 μm)において、ずり応力印加前は 0º のときと 90º のときの吸光度の差は見られなかった。このことから $C10PcH_2$ のカラム軸は一様に並んでいないと考えられる。また、ずり応力印加前の偏光顕微鏡像を考慮すると、図 4.12 に示すようにカラム

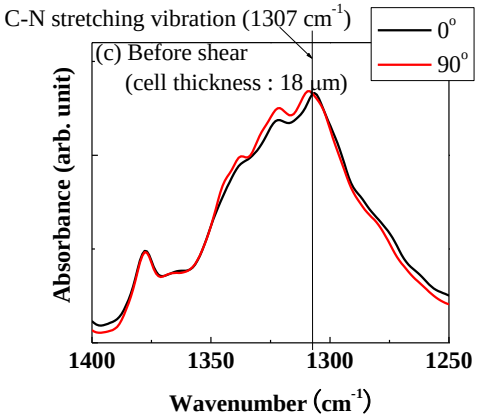
が基板と垂直に立っているホメオトロピック配向になっているため、偏光子の角度による吸光度の差は見られなかったと考えられる。図中の赤い両矢印はずり方向、黒い両矢印は入射光の偏光方向を表している。



(a) d : 4 μm



(b) d : 9 μm



(c) d : 18 μm

図4.11 各セル厚での$C10PcH_2$のずり応力印加前の偏光赤外吸収スペクトル: (a) 4 μm、(b) 9 μm、(c) 18 μm

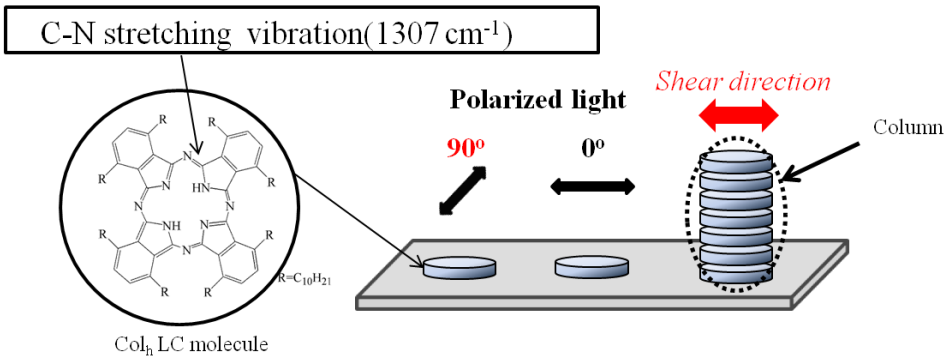
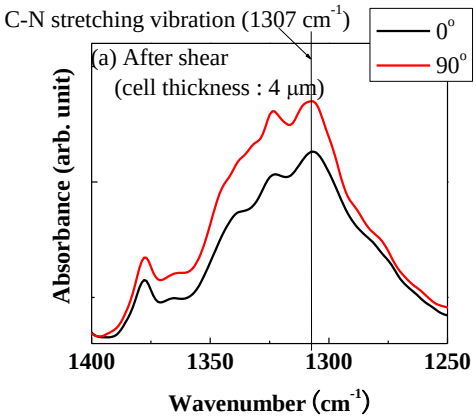


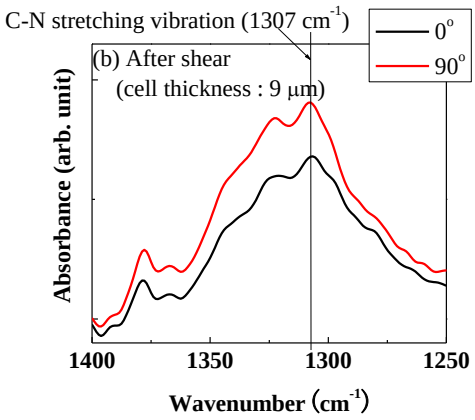
図 4.12 ずり応力印加前の $C10PcH_2$ のカラムの配向方向の模式図

一方、ずり応力印加後は、図 4.13 に示すように、すべてのセル厚において 1307 cm^{-1} の吸収は、90°のときの吸光度が最大値になり、0°のときの吸光度が最小値に減少した。このことは $C10PcH_2$ のカラムがずり方向と平行に配向したため、偏光子の角度が 0º のときと 90º のときの分子面内の C-N の伸縮振動による吸光度がそれぞれ最小及び最大値になったと考えられる。また、ずり応力印加後の偏光顕微鏡像を考慮すると、図 4.14 に示すようにカラムがずり方向とチルト配向していると言える。このことは 4.3.2 節のリタデーション補償による配向方向測定の実験結果と一致した。

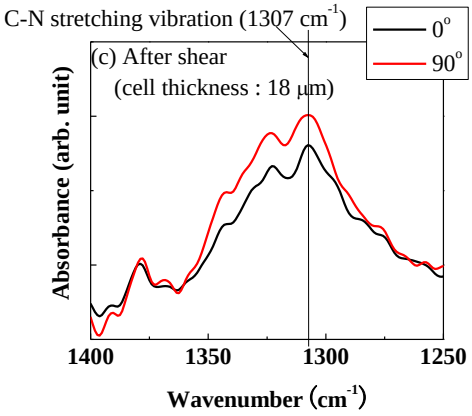
ずり応力印加後における入射光の偏光角度が 0º のときと 90º のときの吸光度の差から式 3.5 により二色性比(D)、式 3.6 により配向度(R)を算出すると、厚さ 4～18 μm の液晶セルにおいて D=1.3～1.4 であり、R=0.09～0.1 であった。この値は 3 章でのトリフェニレン系カラムナー液晶である C6OTP の D と R に比べて小さいが、これは $C10PcH_2$ のカラム軸がずり方向に配向するが平行ではなく、図 4.14 に示すように傾いて並んでいるためであると考えられる。



(a) d : 4 μm



(b) d : 9 μm



(c) d : 18 μm

図4.13 各セル厚での$C10PcH_2$のずり応力印加後の偏光赤外吸収スペクトル: (a) 4 μm、(b) 9 μm、(c) 18 μm

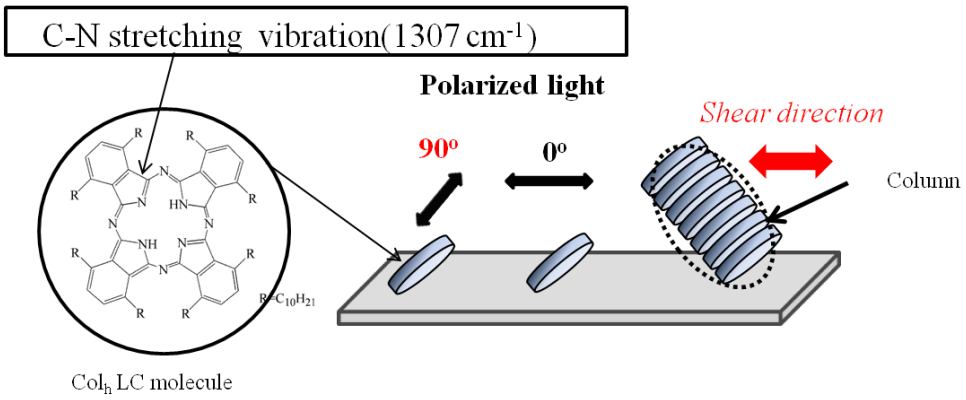


図 4.14 ずり応力印加後の $C10PcH_2$ のカラムの配向方向の模式図

4.4 微小振動ずり応力印加後の C10PcH$_2$ のキャリア移動度変化

本節では、微小振動ずり応力を印加した場合の液晶の配向変化がキャリア移動度に及ぼす影響をTOF (Time-of-flight)法により調べた。

4.4.1 TOF法によるキャリア移動度の評価

液晶物質のキャリア移動度の測定法は幾つか知られているが、そのなかで TOF 法は、1960 年に Kepler[84]および Le Blanc[85]によって独立に行われ、アントラセンの単結晶状態におけるドリフト移動度のパルス法による測定が始まりである。TOF 法は、試料のバルク移動度を評価するのに適した方法で、実際のデバイスに用いられるμm スケールでのキャリア輸送特性を評価することができる。また、測定は測定時間領域を選択することができるため、独立に伝導する移動度の異なるキャリアの輸送を観測することも可能で、液晶物質の伝導である電子伝導とイオン伝導が混在する系の測定に有効である。以下では TOF 法の測定原理について述べる。

まず、厚さ d の試料を 2 枚の電極で挟む。このとき少なくとも一方の電極は光が透過するように透明電極を用いる。試料が強い吸収を持つ波長のパルス光を透明電極側から照射して試料表面にシート状のキャリアを発生させる（図 4.15(a)）。電極間にかけた電界 E により、電子あるいは正孔のいずれか一方が対向電極まで移動して（図 4.15(b)）、時間 t_r 後に到達する（図 4.15(c)）。検出電極から流れる変位電流（過渡光電流）を負荷抵抗により電圧に変換し、オシロスコープによってその波形を得る。この波形を過渡光電流波形と呼び、キャリアが対向電極に到達し電流値が急激に立ち下がる変曲点が現れる時間をキャリアの走行時間(Transit time) t_r とする。

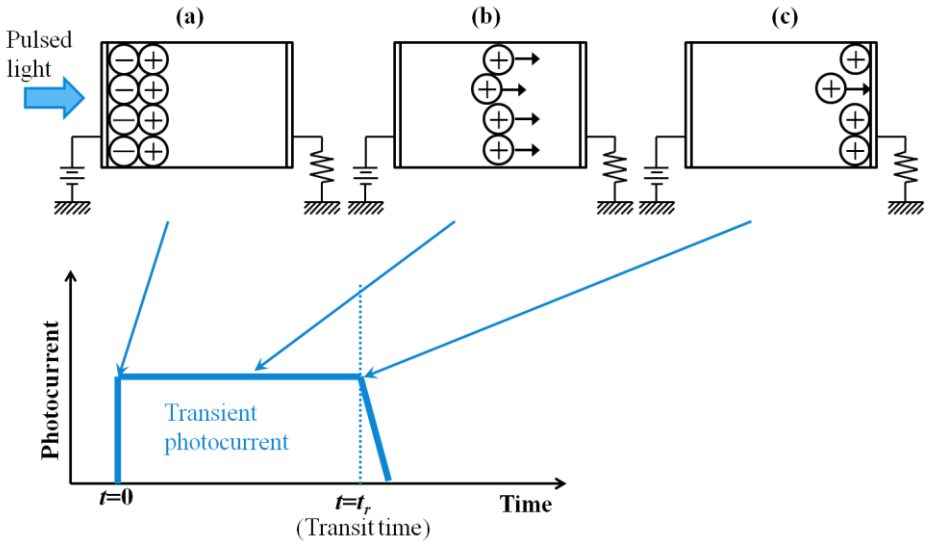


図 4.15 TOF 法の測定原理

図 4.16 に示すように光電流－時間の線形プロットグラフにおいて明確な変曲点が観測されない場合は Scher-Montroll（S-M）解析法[86-87]を用いて、光電流－時間を両対数プロットすることで現れる変曲点から、大半のキャリアが到達する時間として走行時間 t_r を求めることができる。

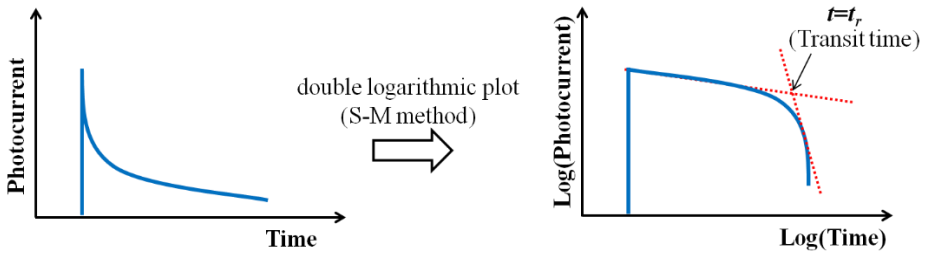


図 4.16 過渡光電流波形と S-M 解析法に基づく走行時間の決定法

得られた走行時間 t_r から、印加電界下における移動速度で定義されるドリフト移動度 μ は、式(4.2)を用いて求まる。

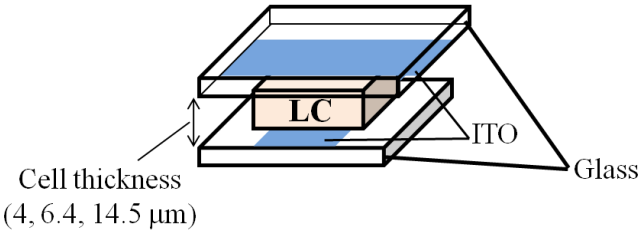
$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{d}{Et_r} = \frac{d^2}{Vt_r} \quad [\mathrm{cm^2/Vs}] \tag{4.2}$$

ここでvはキャリアのドリフト速度、V は印加電圧である。

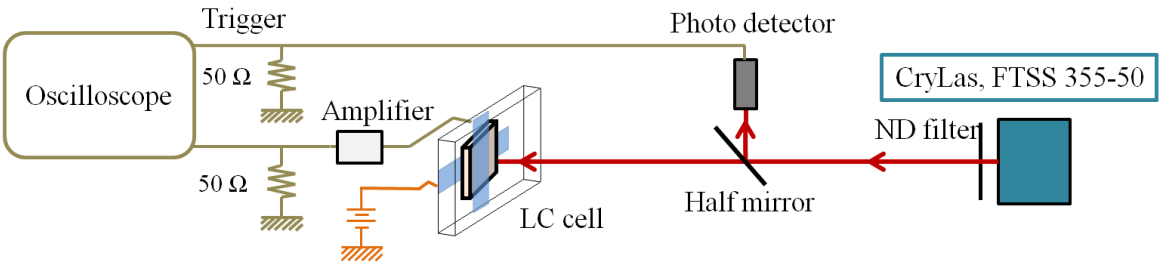
4.4.2 TOF測定用液晶セルと測定系

TOF 測定用液晶セル構造と TOF 測定系を図 4.17 に示す。液晶セルは ITO 基板 2 枚を用いて 2.2 節で説明したずり装置での液晶セルと同様に構成した。この際、セル厚は 4、6.4、14.5 μm として、基板の電極の大きさは 5×5 mm^2 にした。TOF 測定用液晶セルにパルスレーザー（CryLas、FTSS 355-50)を用い、ビーム直径 0.5 mm、波長 355 nm、幅 1 ns のパルス光を 20 Hz の周波数で液晶セルに照射した。

過渡光電流波形は電流増幅器(Femto、DHPCA-100)で増幅し、デジタルオシロスコープ（Lecroy、WaveSurfer 42Xs-A）を使用して記録した。過渡光電流波形はノイズレベルを減少させるために 500 回の測定を行い、平均した。



(a)

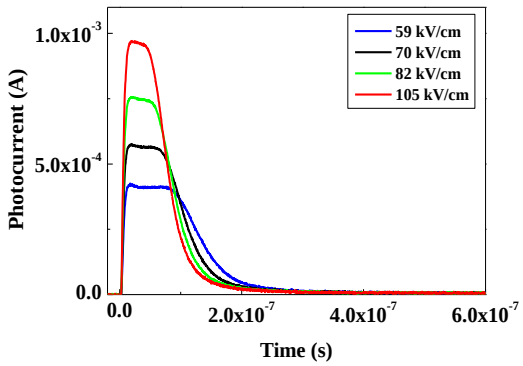


(b)

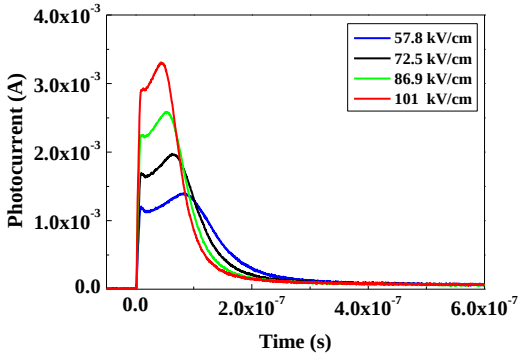
図 4.17 TOF 測定用液晶セル構造と測定系：(a)TOF 用液晶セル構造、(b)TOF 測定系

4.4.3 ずり応力印加前のキャリア移動度測定

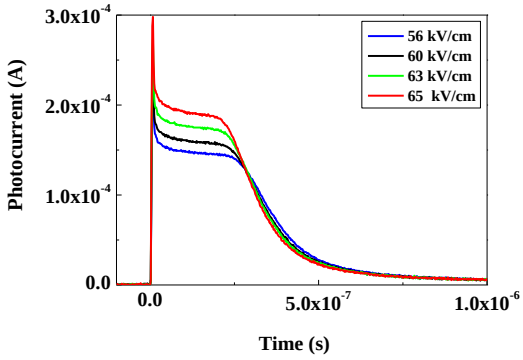
4、6.4、14.5 μmのセル厚のC10PcH$_2$のCol$_h$相(120 ºC)において、ずり応力印加前のホメオトロピック配向状態で、正の電界をかけた時に得られた過渡光電流波形を図4.18(a)-(c)に示す。得られた過渡光電流波形から明確な変曲点が観察され、その変曲点から走行時間を求め、移動度を計算した。図4.18(d)に各セル厚での、正の電界に対するキャリア移動度を示す。6.4 μmのセル厚でのキャリア移動度が最も高いものの、各セル厚においての移動度は0.7～1.1×10^{-1} cm^2/Vsであり、電界依存性は示さなかった。同じフタロシアニン系液晶であるC8PcH$_2$のCol$_h$相における正孔移動度は、1×10^{-1} cm^2/Vsであり、電界依存性を示さないと報告されている[79-80]。このことから、測定された移動度の値は正孔によるものであると考えられる。



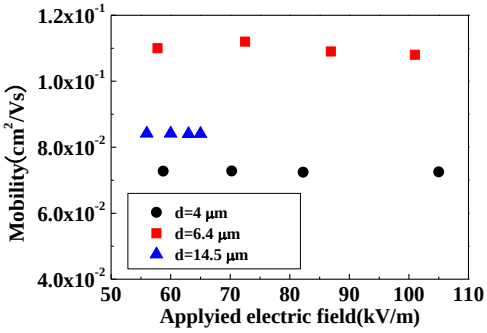
(a) d : 4 μm



(b) d : 6.4 μm



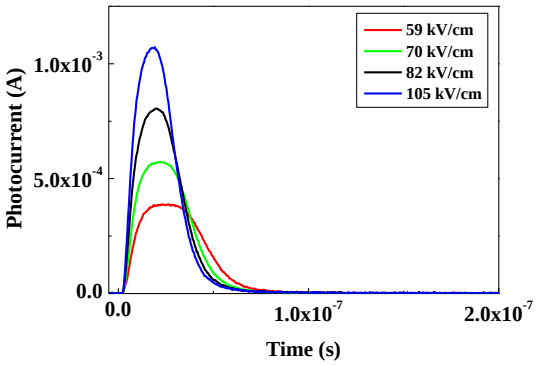
(c) d : 14.5 μm



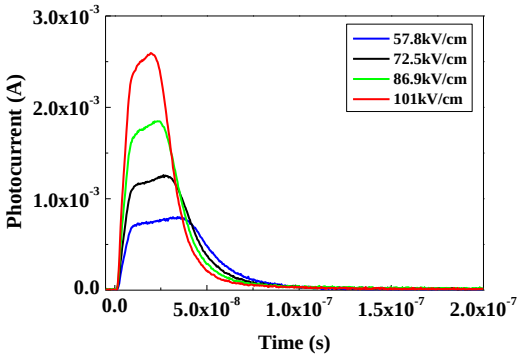
(d)

図 4.18 各セル厚でのずり応力印加前の C10PcH$_2$ に正の電界をかけたときの過渡光電流波形((a) 4 μm、(b) 6.4 μm、(c) 14.5 μm)と(d)移動度の電界依存性

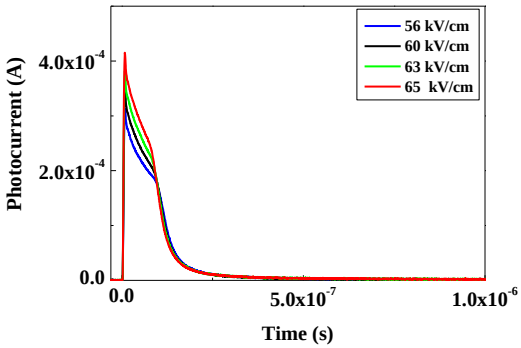
4、6.4、14.5 μmのセル厚のC10PcH$_2$のCol$_h$相(120 ºC)において、ずり応力印加前のホメオトロピック配向状態で、負の電界をかけた時に得られた過渡光電流波形を図4.19(a)-(c)に示す。得られた過渡光電流波形から明確な変曲点が観察され、その変曲点から走行時間を求め、移動度を計算した。図4.19(d)に各セル厚での、負の電界に対するキャリア移動度を示す。6.4 μmのセル厚でのキャリア移動度が最も高いものの、各セル厚においての移動度は1.7～2.5×10^{-1} cm^2/Vsであり、電界依存性は示さなかった。同じフタロシアニン系液晶であるC8PcH$_2$のCol$_h$相における電子移動度は、2×10^{-1} cm^2/Vsであり電界依存性を示さないと報告されている[79-80]。このことから、測定された移動度の値は電子によるものであると考えられる。



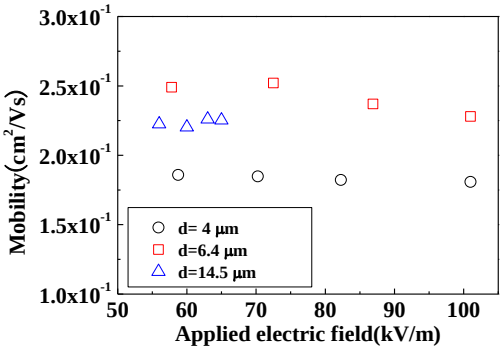
(a) d : 4 μm



(b) d : 6.4 μm



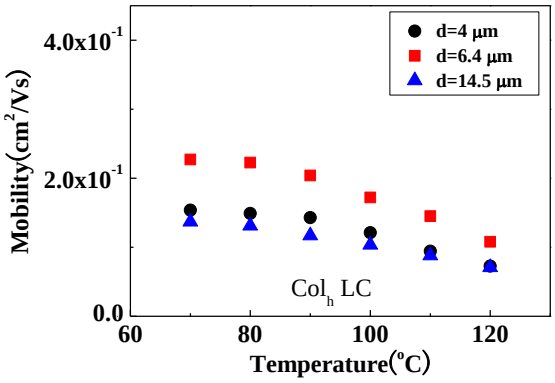
(c) d : 14.5 μm



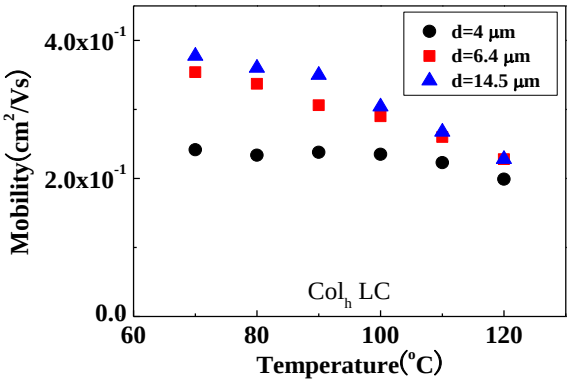
(d)

図 4.19 各セル厚でのずり応力印加前の C10PcH$_2$ に負の電界をかけたときの過渡光電流波形((a) 4 μm、(b) 6.4 μm、(c) 14.5 μm)と(d)移動度の電界依存性

図4.20に4、6.4、14.5 μmのセル厚のC10PcH$_2$において、ずり応力印加前のホメオトロピック配向の場合の電子及び正孔移動度の温度依存性を示す。C10PcH$_2$のCol$_h$相における電子及び正孔移動度は10^{-1} cm^2/Vsオーダーの移動度であり、電子移動度が正孔移動度より高い値であった。また、電子及び正孔移動度の温度依存性はどちらも弱い負の温度依存性を示した。これは、同じフタロシアニン系液晶であるC6PcH$_2$とC8PcH$_2$での移動度の温度依存性の実験結果と同様である[6,79-80]。また、温度依存性の小さいキャリア移動度は、高い秩序性を有するスメクチック相においてしばしば観測されており、温度の低下に伴って、分子揺動の減少による移動積分の上昇と熱励起によるキャリアのホッピング確率の減少が打ち消し合うことによって、温度依存性の小さいキャリア移動度を示すと考えられている[71-73]。



(a)



(b)

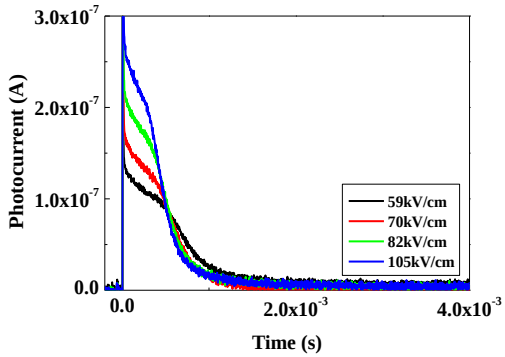
図 4.20 各セル厚でのずり応力印加前の C10PcH$_2$ の正孔及び電子移動度の温度依存性: (a)正孔移動度の温度依存性、(b)電子移動度の温度依存性

4.4.4 ずり応力印加後のキャリア移動度測定

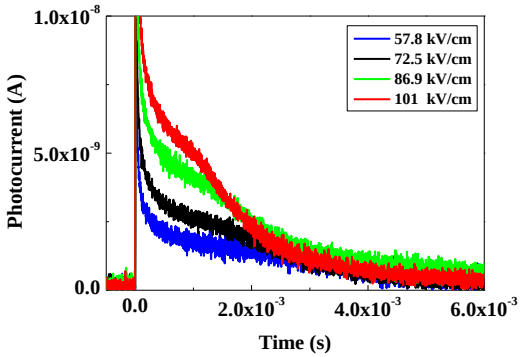
4、6.4、14.5 μm のセル厚の C10PcH$_2$ の Col$_h$ 相(120 ºC)において、ずり応力印加後、元々基板に対して垂直であったカラムが 16°傾いている状態で、正の電界をかけた時に得られた過渡光電流波形を図 4.21(a)-(c)に示す。図 4.18(a)-(c)のずり応力印加前のミリアンペアの過渡光電流値が、ずり応力印加後にはセル厚が 6.4 と 14.5 μm の場合にはナノアンペアにまで減少した。このように電流値は減少するものの、得られた過渡光電流波形から明確な変曲点が観察され、その変曲点から走行時間を求め、移動度を計算した。

図 4.21(d)に各セル厚での、正の電界に対するキャリア移動度を示す。14.5 μm のセル厚でのキャリア移動度が最も高かったものの、各セル厚においての移動度は 5～9×10^{-6} cm^2/Vs であり、電界依存性は示さなかった。

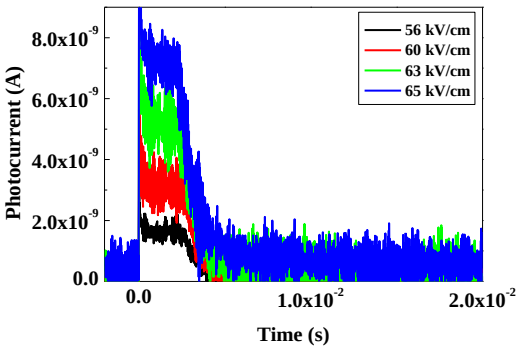
カラム構造液晶の電子伝導は、カラム軸方向の π 電子共役系の繋がり（連続性）に強く依存する[27]。そのため、ずり応力印加後では、その一次元の繋がりの乱れが発生し、電流値と移動度が劇的に減少したと考えられる。



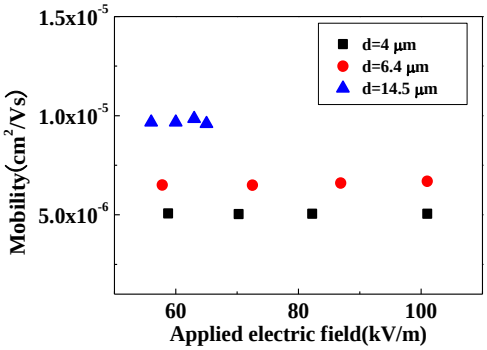
(a) d : 4 μm



(b) d : 6.4 μm



(c) d : 14.5 μm



(d)

図 4.21 各セル厚でのずり応力印加後の C10PcH$_2$ に正の電界をかけたときの過渡光電流波形((a) 4 μm、(b) 6.4 μm、(c) 14.5 μm)と(d)移動度の電界依存性

図4.22にずり応力印加後の4、6.4、14.5 μmのセル厚のC10PcH$_2$における、正の電荷のキャリア移動度の温度依存性を示す。得られた移動度は、10^{-6} cm^2/Vsオーダーであり、正の温度依存性を示した。

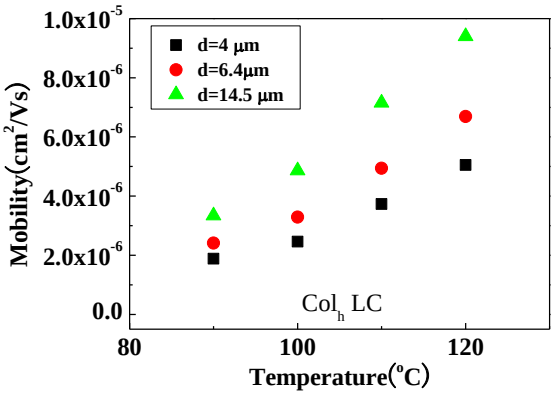
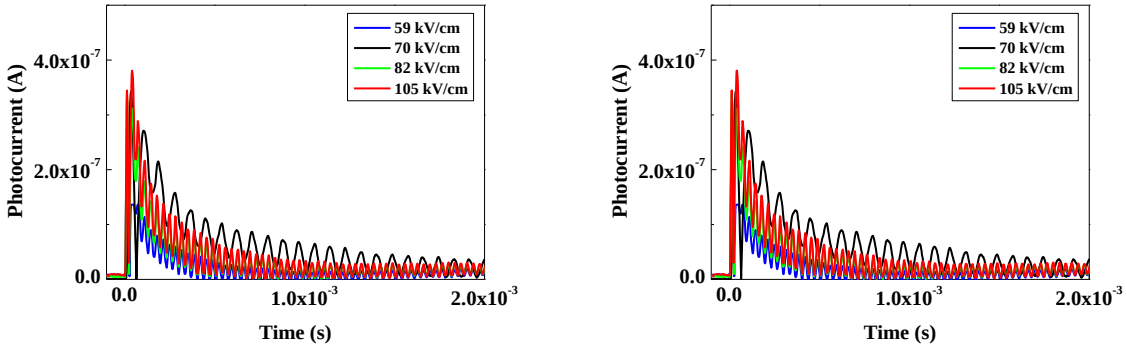


図 4.22 ずり応力印加後の C10PcH$_2$ の正の電荷の移動度の温度依存性

4、6.4 μm のセル厚の C10PcH$_2$ の、Col$_h$ 相(120 ºC)において、ずり応力印加後、元々基板に対して垂直であったカラムが 16°傾いている状態で、負の電界をかけた時に得られた過渡光電流波形を図 4.23 に示す。得られた過渡光電流値は、ずり応力を印加する前の図 4.19(a)-(b)の過渡光電流値と比較すると 1/1000 以下に減少し、雑音が多くて変曲点が観察されず、キャリア移動度を求めることはできなかった。



(a) d : 4 μm　　(b) d : 6.4 μm

図 4.23 各セル厚でのずり応力印加後の C10PcH$_2$ に負の電界をかけたときの過渡光電流波形 ((a) 4 μm、(b) 6.4 μm)

4.4.5 活性化エネルギーの測定

ずり応力印加後に測定された移動度が、電子伝導であるかまたはイオン性の伝導によるものかを調べるため、アレニウスプロットで活性化エネルギー(*Ea*)を求めた[89-90]。アレニウス式は次のように表せる。

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{4.2}$$

また、この式は次式に表され、

$$\ln \mu = \ln(\mu_0) - \frac{E_a}{k}\frac{1}{T} \tag{4.3}$$

となる。*x*軸(1/*T*)、y軸($\ln \mu$)、傾き($-\frac{E_a}{k}$)のグラフから*Ea*が求まる。

図4.20のずり応力を印加する前の正孔及び電子移動度の温度依存性のグラフと、図4.22のずり応力印加後の正の電荷のキャリア移動度の温度依存性のグラフを、*x*軸を1/*T*にしてアレニウスプロットした。ずり応力印加前後のアレニウスプロットしたグラフを図4.24と図4.25に示す。

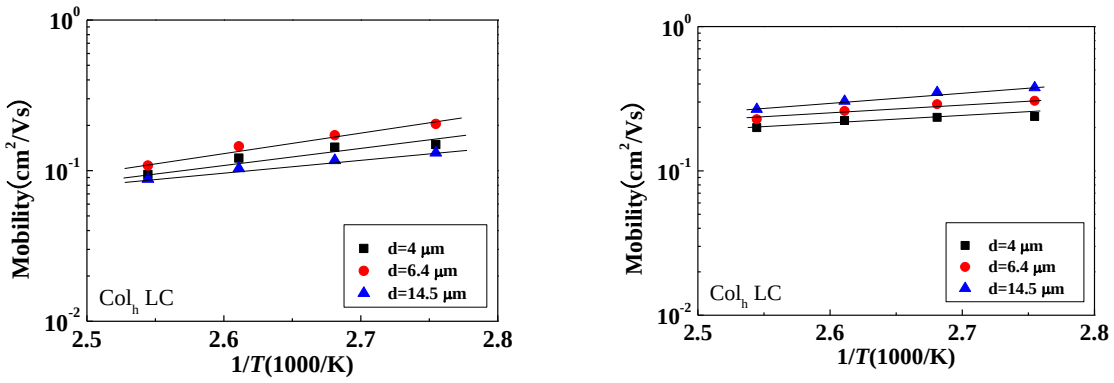


図 4.24 ずり応力印加前の C10PcH$_2$ の正孔及び電子移動度の温度依存性(μ vs 1/*T*):(a)正孔移動度、(b)電子移動度

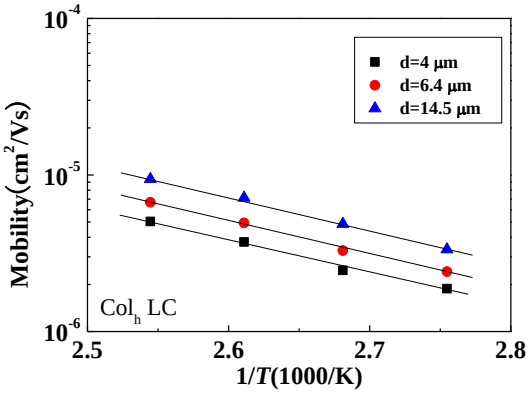


図 4.25 ずり応力印加後のC10PcH$_2$における正の電荷のキャリア移動度の温度依存性(μ vs 1/*T*)

これらのグラフから求めたずり応力印加前後のキャリア移動度の*Ea*を表4.1と表4.2に示す。ずり応力印加前のホメオトロピック配向の場合には、各セル厚において0.12～0.25 eVであり、π電子共役系を伝導する電子性キャリアだと考えられる。これに対して、ずり応力印加後の*Ea*は0.43 eVであり、イオン性キャリア伝導で観察される熱活性化挙動であった[89]。

ずり応力印加前のホメオトロピック配向したC10PcH$_2$に均一な微小振動ずり応力を印加すると、元々垂直に立ったカラムが一様に十数度傾いただけにもかかわらず、10^{-1} cm^2/Vsオーダーであった正孔及び電子の伝導は観測されなくなり、少なくとも10^{-6} cm^2/Vs以下に低下した。これは、カラム配向の乱れにより、電極上のすべての一次元カラム輸送経路が分断されたためであると考えられる。このように、ずり応力印加後に示す10^{-6} cm^2/Vsオーダーの移動度は、その低い値と正の温度依存性、そして*Ea*から、イオン伝導が支配的であると考えられる[71,76,89-90]。また、カラム構造液晶の電子伝導が、カラム軸方向のπスタックの繋がりに強く依存し、配向の乱れに対して極めて脆弱であることが分かった。

表4.1 C10PcH$_2$のCol$_h$相におけるずり応力印加前の*Ea*

セル厚	Positive carrier (eV)	Negative carrier (eV)
4 μm	0.19	0.12
6.4 μm	0.25	0.12
14.5 μm	0.16	0.14

表4.2 C10PcH$_2$のCol$_h$相におけるずり応力印加後の*Ea*

セル厚	Positive carrier (eV)	Negative carrier (eV)
4 μm	0.43	N/A
6.4 μm	0.43	N/A
14.5 μm	0.43	N/A

4.5 結論

本章で、微小振動ずり応力を印加した場合の C10PcH$_2$ の配向特性とその配向状態がキャリア移動度に及ぼす影響について得られた知見を要約すると以下のようになる。

1. C10PcH$_2$ が Col$_h$ 相の温度領域でずり応力印加によって再配向することが分かった。再配向時の C10PcH$_2$ のカラムの積層軸方向がずり方向に対して平行な方向であることが分かった。

2. C10PcH$_2$ のセル厚 4～30 μm における、ずり応力印加後の配向特性を複屈折測定により評価した結果、元々基板に対して垂直であったカラムが 16°チルトすることが分かった。また、カラムのチルト角は Cr 相に温度を変化させても維持できることが分かった。

3. ずり応力印加後の配向特性を FT-IR 測定による評価した結果より、カラムがプラナー配向ではなく僅かな角度で傾いて配向していることを確認した。

4. ずり応力印加後ではC10PcH$_2$の配向の変化によってキャリア輸送経路が阻害されて移動度が10^{-1} cm^2/Vs から10^{-6} cm^2/Vsオーダーに減少した。後者の移動度は、その温度依存性と活性化エネルギーからイオン伝導が支配的であることが分かった。

第5章　結論

本論文において、圧電アクチュエータを利用して、微小振動ずり応力を精度よく制御できる新しい実験システムを構成し、一様配向制御が困難なスメクチック及びカラムナー液晶の配向制御の可能性を検討した。第 2 章から第 4 章の結論を以下に述べる。

第 2 章では、層構造を有するスメクチック液晶を用い、微小振動ずり応力印加による配向制御の可能性を検討し、スメクチック液晶中に流動を生じさせることで、プラナー配向とホメオトロピック配向を実現した。プラナー配向時のスメクチック液晶分子の配向方向がずり方向と垂直であることが分かった。

水平配向膜を成膜した基板上では、等方相からスメクチック A 相まで降温しながらスメクチック液晶の層が形成する時(層形成時)とスメクチック A 相の温度の時(層形成後)共にずり応力印加によって一様なプラナー配向が得られた。一方、水平配向膜を成膜していない基板上では、層形成時に微小振動ずり応力を印加すると一様なプラナー配向が得られ、層形成後に微小振動ずり応力を印加すると一様なホメオトロピック配向が得られた。このように基板界面の状態が配向に影響を及ぼすことが分かった。

水平配向膜を成膜してない基板上で、スメクチック液晶の一様なプラナー配向を得るためには 240 s^{-1} 以上の速度勾配が必要であることを明らかにし、従来のずり手法と比べて 2/3 の遅い速度勾配、また 10 分以内の時間でもプラナー配向が得られることが明らかとなり、本微小振動ずり応力による配向手法の有用性を示した。

第 3 章では、微小振動ずり応力により液晶中に流動を生じさせることで、カラムナー液晶であるトリフェニレン誘導体(C6OTP)のセル厚 4～38 μm において一様なプラナー配向を実現した。また、プラナー配向時のカラムの積層軸方向がずり方向に対して平行な方向であることが分かった。

ずり条件として速度勾配が速い方がプラナー配向に要する時間が短い一方で、遅い速度勾配でもずり回数を増やすとプラナー配向が得られることが明らかになり、速度勾配と共にずり回数が再配向に重要なパラメータであることが分かった。

セル厚4～38 μmにおいて配向特性を評価した結果、0.7以上の高い配向度が得られていることを確認し、本ずり方法は、スメクチック液晶だけでなく、カラムナー液晶の配向制御にも有効であることを示した。

第4章では、微小振動ずり応力により液晶中に流動を生じさせることで、半導体性を示すカラムナー液晶であるフタロシアニン誘導体($C10PcH_2$)がCol_h相の温度領域で再配向することが分かった。また、再配向時の$C10PcH_2$のカラムの積層軸方向がずり方向に対して平行な方向であることが分かった。

セル厚4～30 μmにおける、ずり応力印加後の配向特性を複屈折測定により評価した結果、

元々基板に対して垂直であったカラムが16°チルトすることが分かった。また、カラムのチルト角はCr相でも維持していることが分かった。

Time of flight 測定によりキャリア移動度を評価した結果、ずり応力印加前は 10^{-1} cm^2/Vs であったキャリア移動度が、ずり応力印加により 10^{-6} cm^2/Vs に減少することを見出し、キャリア伝導がカラムに沿った一次元的なものであり、僅かな配向乱れによってキャリア輸送が容易に阻害されることが分かった。これは、ずり応力印加前に存在していたπスタックによるキャリア輸送経路が、ずり応力印加によって誘起されたカラムの傾きによって途切れてしまうことに起因している考えられる。また、10^{-6} cm^2/Vs オーダーの移動度は、移動度の温度依存性と活性化エネルギーからイオン伝導が支配的であることが分かった。

以上の結果より、圧電アクチュエータで微小振動ずり応力を印加することにより、配向制御が困難なスメクチック及びカラムナー液晶の配向制御に成功し、本配向手法の有効性を示すことができた。また、$C10PcH_2$ の電子伝導が、カラム軸方向の π スタックの繋がりに強く依存し、配向の乱れに極めて脆弱であることを明らかにした。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、終始御親切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学の尾﨑雅則教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり、御親切な御助言を頂きました大阪大学の森勇介教授ならびに大森裕教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。また、著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中に御懇切な御指導を賜りました、大阪大学の伊藤利道教授、片山光浩教授、栖原敏明教授、近藤正彦教授、八木哲也教授、谷口研二名誉教授、森田清三名誉教授に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始直接の御親切な御指導と御教示を賜りました大阪大学の藤井彰彦准教授、吉田浩之助教に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、御親切な御助言を頂きました防衛大学校の森武洋教授に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、有益かつ的確な御指導、御助言を頂きました産業技術総合研究所の清水洋博士、大阪大学の久保等技術専門職員、WDB(株)派遣研究員の上門敏也博士、大阪大学の Gilles De Roeo Banoukepa 博士に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行において、直接の御助力を頂き、また研究生活を過ごす上で大変お世話になりましたポリプラスチックス(株)の山﨑修幸博士、大阪大学大学院博士前期課程の片山満吉氏に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行において、数々の御助力を頂き、また研究生活を過ごす上で大変お世話になりました、パナソニック(株)の田頭健司博士、中澤元希氏、福村薫氏、津野充司氏、京都大学の井上曜博士、日東電工(株)の堀哲郎博士、JNC(株)の三宅康雄博士、シャープ(株)の森藤弘樹氏、川本晃祐氏、藤原保正氏、島津製作所(株)の坂本隼規氏、ローム(株)の福岡直輝氏、内海秀之氏、キャノン(株)の井上健太氏、(株)デンソーの山浦広大氏、(株)NTT ドコモの林健氏、三菱電機(株)の田中雄真氏、高橋雅也氏、仙波彰敏氏、ナノフォトン(株)の塩﨑祐介氏、IDEC(株)の富永翔太氏、日立ハイテクノロジーズ(株)の薮修平氏、出光興産(株)の増田哲也氏に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本研究の遂行に際し、数々の御助力を頂き、また研究生活を過ごす上で大変お世話になりました、大阪大学大学院博士後期課程の Wilzuard Yonan Wismanto 氏、小川康宏氏、熊谷孝幸氏、Dao Quang Duy 氏、東卓也氏、金會慶氏、大阪大学大学院博士前期課程の、小橋淳二氏、齋藤崇志氏、刀根央樹氏、中野翔平氏、福井斉氏、李成煥氏、朝倉啓太氏、大森雅志氏、池原成拓氏、熊田泰士氏、後藤祐輔氏、Ha Van Truc 氏、大阪大学学部生の宇野貴志氏、Anucha Konkanok 氏、河田優人氏、田中秀氏、渡辺光一氏、Ramananarivo Mihary Fiderana 氏、尾﨑研究室秘書の松本光子氏、西川千恵子氏並びに御協力頂いた諸先輩、諸氏に深く感謝の意を表します。

最後に、筆者の研究活動に惜しむことなく協力して頂いた家族に心から感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

参考文献

[1] 吉野勝美、尾崎雅則 共著 ： 液晶とディスプレイ応用の基礎 (コロナ社、1994).

[2] 内藤裕義、久保野敦史、舟橋正浩、吉本尚起 監修: 有機エレクトロニクスにおける分子配向技術 (シーエムシー出版、2007).

[3] M.Terada, S. Yamada, K. Katagiri, S. Yoshihara and J. Kanbe, "Static and dynamic properties of chevron uniform FLC", *Ferroelectrics* **149** (1993) 283.

[4] J. Beeckman, K. Neyts and P. J. M. Vanbrabant, "Liquid-crystal photonic applications", *Opt. Eng.* **50** (2011) 081202.

[5] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf and D. Haarer, "Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal" *Nature* **371** (1994) 141.

[6] Y.Miyake, Y. Shiraiwa, K. Okada, H. Monobe, T. Hori, N. Yamasaki, H. Yoshida, M. J. Cook, A. Fujii, M. Ozaki and Y. Shimizu, "High carrier mobility up to 1.4 cm^2/Vs in non-peripheral octahexyl phthalocyanine", *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 021604.

[7] A.M. van de Craats, N. Stutzmann, O. Bunk, M.M. Nielsen, M. Watson, K. Müllen, H.D. Chanzy, H. Sirringhaus and R.H. Friend. "Meso-epitaxial solution-growth of self-organizing discotic liquid-crystalline semiconductors", *Adv. Mater.* **15** (2003) 495.

[8] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie. "Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics", *Science*, **293** (2001) 1119.

[9] N. Terasawa, H. Monobe, K. Kiyohara and Y. Shimizu, "Strong tendency towards homeotropic alignment in a hexagonal columnar mesophase of fluoroalkylated triphenylenes", *Chem. Comm.* (2003) 1678.

[10] W. Pisula, Z. Tomovic, B.E Hamaous, M.D. Watson, T. Pakula and K. Müllen, "Control of the homeotropic order of discotic hexa-peri-hexabenzocoronenes", *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 893.

[11] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula and K. Müllen, "A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzocoronene", *Adv. Mater.* **17** (2005) 684.

[12] H. Monobe, K. Awazu and Y. Shimizu, "Alignment control of a columnar liquid crystal for a uniformly homeotropic domain using circularly polarized infrared irradiation", *Adv. Mater.* **18** (2006) 607.

[13] K. Tokuoka, Y. Yoshida, Y. Miyake, C. H. Lee, Y. Miura, S. Suzuki, A. Fujii, Y. Shimizu and M. Ozaki, "Planar alignment of columnar liquid crystals in microgroove structures", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **510** (2009) 126.

[14] P. Pieranski and E. Guyon, "Instability of certain shear flows in nematic liquids", *Phys. Rev.* A **9** (1974) 404.

[15] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, “Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals”, *Appl. Phys. Lett*. **36** (1980) 899.

[16] K. Skarp, T. Carlsson, S. T. Lagerwall and B. Stebler, “Effect of electric field on the rheology in the smectic and the nematic phases of cctyl cyanobiphenyl”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **163** (1997) 300.

[17] A. Jakli, I. Janossy, L. Bata and A. Buka, “A special shear method of alignment for smectic liquid crystals”, *Cryst. Res. Technol*. **23** (1988) 949.

[18] C. R. Safinya, E. B. Sirota and R. J. Plano, “Nematic to smectic-A phase transition under shear flow: A nonequilibrium synchrotron x-ray study”, *Phys. Rev. Lett*. **66** (1991) 1986.

[19] C. R. Safinya, E. B. Sirota, R. F. Bruinsma, C. Jeppesen, R. J. Plano and L. J. Wenzel, “Structure of membrane surfactant and liquid-crystalline smectic lamellar phases under flow”, *Science* **261** (1993) 588.

[20] K. Negita and H. Kaneko, “Dielectric study on the shear-induced structural changes in the nematic and the smectic-A phases of 4-n-octyl-4’-cyanobiphenyl (8CB)”, *Phys. Rev.* E **74** (2009) 051708.

[21] K. Negita and H. Kaneko, “Rheodielectric study on shear-induced structural change in the smectic- A phase of 4-n-octyl-4’-cyanobiphenyl (8CB)”, *Phys. Rev*. E **80**, (2009) 011705.

[22] P. Panizza, P. Archambault and D. Roux, “Effects of shear on the smectic A phase of thermotropic liquid crystals”, *J. Phys. II France* **5** (1995) 303.

[23] P. G. de Gennes and J. Prost : *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, New York, 1993) 2nd ed.

[24] S. Chandrasekhar : *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1992) 2nd ed.

[25] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz and J. S. Patel, “The mechanism of polymer alignment of liquid crystal materials”, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 4100.

[26] 国立大学法人東京大学、オリゴチオフェン系液晶化合物、カラムナー液晶材料およびその用途、特開 2008-7497 号、2008-1-17.

[27] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. J. Donovan and T. Kreouzis, “Mechanism of charge transport in discotic liquid crystals”, *Phys. Rev.* B **52** (1995) 13274.

[28] D. M. P. Mingos : *Functional Phthalocyanine Molesular Materials* (Springer, Heidelberg Dordrecht Nondon New York, 2010).

[29] J. Zhang, J. Wang, H. Wang and D.Yan, “Organic thin-film transistors in sandwich configuration”, *Appl. Phys. Lett*. **84** (2004) 142.

[30] D. Datta, V. Tripathi, P. Gpgpo, S. Banerjee and S. Kumar, “Ellipsometric studies on thin film CuPC: C_{60} blends for solar cell applications”, *Thin Solid films* **516** (2008) 7237.

[31] W. D. Gill, “Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole”, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 5033.

[32] H. Bassler, “Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study”, *Phys. Status Solidi B.* **175** (1993) 15.

[33] I. Bleyl. C. Erdelen, H. Schmidt and D. Haarer, “One-dimensional hopping transport in a columnar discotic liquid-crystalline glass”, *Philos. Mag. B.* **79** (1999) 463.

[34] M. Funahashi and J. Hanna, “Carrier transport in liquid crystalline semiconductors”, *Mol, Cryst. Liq. Cryst.* **410** (2004) 529.

[35] K. Yoshino, H. Nakayama, M. Ozaki, M. Onoda and M. Hamaguchi, “Electrical properties of discotic liquid crystal hexahexyloxytriphenylene”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 5183.

[36] J. Simmerer, B.Glüsen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf and D. Haarer, “Transient photoconductivity in a discotic hexagonal plastic crystal”, *Adv. Mater.* **8** (1996) 815.

[37] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer and K. Müllen, “Towards high charge-carrier mobilities by rational design of the shape and periphery of discotics”, *Nature Mater.* **8** (2009) 421.

[38] K. Yoshino, K. Yamashiro and Y. Inuishi, “Carrier transport and electro-optic effects in smectic liquid crystal”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 216.

[39] K. Yoshino, N. Tanaka and Y. Inuishi, “Anomalous carrier mobility in smectic liquid crystal”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976) 735.

[40] S. Murakami, H. Naito, M. Okuda and A. Sugimura, “Transient photocurrent in amorphous selenium and nematic liquid crystal double layers”, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 4533.

[41] A. Sawada and S. Naemura, “Mobility of ions in the nematic phase of 4-n-octyl-4’-cyanobiphenyl (8CB)”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L195.

[42] J. Robinson and R. A. Osteryoung, “An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride”, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 323.

[43] S. K. Lim, M. E. Burba and A. C. Albrecht, “Mobilities of radical cations and anions, dimer radical anions, and relative electron affinities by times of flight in n-hexane”, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 9665.

[44] Y. Shimizu, K. Shigeta and S. Kusabayashi, “Mesomorphic and photoconducting behavior of 2-(2-Hydroxy-4-alkoxybenzylideneamino)-9-methylcarbazoles”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140** (1984) 105.

[45] K. Yoshino, K. Yamashiro and Y. Inuishi, “Electrical conductivity in cholesteric liquid crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** (1974) 1471.

[46] 液晶便覧編集委員会編 ： 液晶便覧(丸善、2000).

[47] 福田 敦夫、竹添 秀男 共著 ： 強誘電性液晶の構造と物性 (コロナ社、1990).

[48] J. Lagerwall and F. Giesselmann, “Current topics in smectic liquid crystal research”, *ChemPhysChem*, **7** (2006) 20.

[49] T. Kurokawa and S. Fukushima, “Ferroelectric liquid crystal spatial light modulators and their applications”, *Ferroelectrics* **149** (1993) 245.

[50] G. Moddel, K. M. Johnson, W. Li, R. A. Rice, L. A. Pagano-Stauffer and M. A. Handschy, “High - speed binary optically addressed spatial light modulator”, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 537.

[51] J. A. Alsten and S. Granick, “Molecular tribometry of ultrathin liquid films”, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2570.

[52] J. N. Israelachivili, P. M. McGuiggan and A. M. Homola, “Dynamic properties of molecularly thin liquid-films”, *Science* **240** (1988) 189.

[53] J. Peachey, J. Van Alsten and S. Granick, “Design of an apparatus to measure the shear response of ultrathin liquid films”, *Rev. Sci. Inst.* **62** (1991) 463.

[54] S. Granick and H. W. Hu, “Nanorheology of confined polymer melts. 1: Linear shear response at strongly adsorbing surfaces”, *Langmuir* **10** (1994) 3857.

[55] S. H. J. Idziak, C. R. Safinya, R. S. Hill, K. E. Kraiser, M. Ruths, H. E. Warriner,S. Steinberg, K. S. Liang and J. N. Israelachivili, “The X-Ray surface forces apparatus - Structure of a thin smectic liquid-crystal film under confinement”, *Science* **264** (1994) 1915.

[56] S. H.Idziak, J. Koltover, J. N. Israelachivili and C. R. Safinya “Structure in a confined smectic liquid crystal with competing surface and sample elasticities”, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1477.

[57] C. D. Dushkin and K. Kurihara, “A resonance shear force rheometer modeled as simple oscillating circuit”, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 2095.

[58] C. D. Dushkin and K. Kurihara, “Nanotribology of thin liquid crystal films studied by shear force resonance method”, *Colloids Surfaces* A **131** (1997) 129.

[59] H. Taniguchi, M. Ozaki, K. Yoshino, K. Satoh and N. Yamasaki, “Dependence of spontaneous polarization on orientation and position of several bond moments near chiral parts in ferroelectric liquid crystals”, *Ferroelectrics* **77** (1988) 137.

[60] K. Ishikawa, K. Hashimoto, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze, “A practical method of preparing thin homogeneous ferroelectric smectic cells for electro-optical microsecond switches (II): SmA liquid crystal growth under a temperature gradient”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) L211.

[61] M. Reznikov, B. Wall, M. A. Handschy and P. J. Bos, “Monodomain alignment of the smectic-A liquid crystalline phase from the Isotropic phase”, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 044902.

[62] I. Dozov and G. Furand, “Quantized grain boundaries in bent smectic-A liquid crystal”, *Europhys. Lett.* **28** (1994) 25.

[63] P. Gennes, D. Quere and F. Wyart : 表面張力の物理学（吉岡書店、2008).

[64] S. P. A. Gill and F. M. Leslie., “Shear flow and magnetic field effects on smectic C, C*, C_M and C^*_M liquid crystals”, *Liq. Crystals* **14** (1993) 1905.

[65] K. Kawata, “Orientation control and fixation of discotic liquid crystal”, *The Chemical Record* **2** (2002) 58.

[66] J. R. Lakowicz : *Principles of fluorescence spectroscopy* (Springer, 2006) 3rd ed.

[67] M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh : 有機化学のためのスペクトル解析法 (科学同人、2010).

[68] H. Monobe, K. Kiyohara, N. Terasawa, M. Heya. K. Awazu and Y. Shimizu, "Infrared photoinduced alignment change for triphenylene-based columnar liquid crystal by using free electron laser", *Thin Solid Films* **418** (2003) 438.

[69] E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar and A. Wood, "Effects of side-chain length on the charge transport properties of discotic liquid crystals and their implications for the transport mechanism", *Mater. Chem.* **5** (1995) 2161.

[70] M. Cagnon, M Gharbia and G. Durand, "Column buckling instability in a discotic liquid crystal", *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 938.

[71] M. Funahashi and J. Hanna, "Fast hole transport in a new calamitic liquid crystal of 2-(4'-Heptyloxyphenyl)-6-Dodecylthiobenzothiazole" *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2184.

[72] M. Funahashi and J. Hannna, "Anomalous high carrier mobility in smectic E phase of a 2-phenylnaphthalene derivative", *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3733.

[73] M. Funahashi and J. Hannna, "High ambipolar carrier mobility in self-organizing terthiophene derivatives", *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2574.

[74] D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher and K. Siemensmeyer, "Transient photoconductivity in a discotic liquid crystal", *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 457.

[75] A. M. van de Craats, J. M. Marman, A. Fechtenkotter, J. D. Brand, M. A. Harbison and K. M üllen, "Record charge carrier mobility in a room-temperature discotic liquid-crystalline derivative of hexabenzocoronene", *Adv. Mater.* **11** (1999) 1469.

[76] H. Nakayama, M. Ozaki, W. F. Schmidt and K. Yoshino, "Measurements of carrier mobility and quantum yield of carrier generation in discotic liquid crystal hexahexyl-oxytriphenylene by time-of-flight method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1038.

[77] K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, A. M. van de Craats, J. M. Warman, I. Yamamoto and H. Shirai, "Pyrazoloquinoline derivatives as efficient blue electroluminescent materials", *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 321.

[78] H. Fujikake, T. Murashige, M. Sugibayashi and K. Ohta, "Time-of-flight analysIsof charge mobility in a Cu-phthalocyanine-based discotic liquid crystal semiconductor", *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3474.

[79] H. Iino, Y. Takayashiki, J. Hanna and R. J. Bushby, "Fast ambipolar carrier transport and easy homeotropic alignment in a metal-free phthalocyanine derivative", *Jpn. J. Appl. Phys*. **44** (2005) L1310.

[80] H. Iino, J. Hanna, R. J. Bushby, B. Movaghar, B. J. Whitaker and M. J. Cook, "Very high time-of-flight mobility in the columnar phases of a discotic liquid crystal", *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 132102.

[81] B. Mukherjee and M. Mukherjee, “Programmable memory in organic field-effect transistor based on lead phthalocyanine”, *Org. Electron.* **10** (2009) 1282.

[82] Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama and D. Guillon, “Mesophase semiconductors in field effect transistors”, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4223.

[83] K. Yoshino, H. Nakayama, M. Ozaki, M. Onoda and M. Hamaguchi, “Electrical properties of discotic liquid crystal hexahexyloxytriphenylene”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 5183.

[84] R. G. Kepler, “Charge carrier production and mobility in anthracene crystals”, *Phys. Rev.* **119** (1960) 1226.

[85] O.H. LeBlanc, “Hole and electron drift mobilities in anthracene”, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 626.

[86] E. W. Montroll and H. Scher, “Random walks on lattices. IV. Continuous-time walks and influence of absorbing boundaries”, *J. Stat. Phys.* **9** (1973) 101.

[87] H. Scher and E. W. Montroll, “Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids” *Phys. Rev.* B**12** (1975) 2455.

[88] M. K. Debe and D. R. Field, “Variable angle spectroscopic ellipsometry studies of oriented phthalocyanine films”, *J. Vac. Sci. Technol.* A **9** (1991) 1265.

[89] P. W. Atkins : *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1992) 4th ed.

[90] V. Coropceanu, J. Comil, D. Filho, Y. Oliver, R. Silbey and J. Bredas, “Charge transport in organic semiconductors”, *Chem. Rev.* **107** (2007) 926.

研究業績

学術雑誌発表論文

1. Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, and Masanori Ozaki
"Unidirectional Homogenous Alignment of Smectic Liquid Crystal under Shear Stress "
Ferroelectrics, **431** (2012) 74-80.
2. Jaeki Kim, Naoyuki Yamasaki, Takeshi Hayashi, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki
"High-Quality Planar Alignment of Discotic Liquid Crystals Using Oscillating Shear"
Appl. Phys. Express **6** (2013) 061702.
3. Jaeki Kim, Naoyuki Yamasaki, Takeshi Hayashi, Mitsuyoshi Katayama, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki
"Effect of Column Disorder on Carrier Transport in Columnar Discotic Liquid Crystal Evaluated by Applying Precisely Controlled Shear Stress"
Jpn. J. Appl. Phys. **52** (2013) (in press).
4. Hiroshi Moritake, Jaeki kim, Katsumi Yoshino, and Kohji Toda
"Director Orientation Measurement of Nematic Liquid Crystal Using Velocity Change of Shear Horizontal Wave"
Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 6780-6784.
5. Hiroshi Moritake, Jaeki Kim, Katsumi Yoshino, and Kohji Toda
"Behavior of Director Orientation near Interface of Nematic Liquid-Crystal Cell Evaluated Using Shear Horizontal Wave Propagation "
Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) 4316-4321.
6. Hiroshi Moritake, Jaeki Kim, Kohji Toda, and Katsumi Yoshino
"Director Motion Measurement of Nematic Liquid Crystal in Vicinity of Substrate Under Voltage Application Using Shear Horizontal Wave "
Mol. Cryst. Liq. Cryst. **436** (2005) 247-258.
7. Naoyuki Yamasaki, Hideyoshi Utsumi, Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki
"Uniaxial Alignment of π-Conjugated Polymer Films by Reciprocating Shering Method "
Trans. Mat. Res. Soc. Japan (in press)
8. Naoyuki Yamasaki, Takeshi Saito, Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Yo Shimizu, and Masanori Ozaki
"Monodomain Planner Alignment of 1,4,8,11,15,18,22,25-Octahexylphtalocyanine by Melt Growth Method"
Thin Solid Films (in press)

国際学会発表

1. Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Masanori Ozaki (Poster presentation SI-P-05, 30 August)
   "Unidirectional Homogenous Alignment of Smectic Liquid Crystal Using Piezoelectric Actuator"
   13th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (FLC2011), Niagara Falls, Canada, 29 August - 2 September 2011.
2. Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Masanori Ozaki (Poster presentation PT 7-12, 28 November)
   "Smectic Liquid Crystal Alignment Using Shear Stress Genetated by a Piezoelectric Transducer"
   International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society, Osaka, Japan, 28-30 November 2011.
3. Jaeki Kim, Naoyuki Yamasaki, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki (Oral presentation C-6-025-015, 25 September)
   "Mono-domain Planar Alignment of Columnar Liquid Crystals Using Piezoelectric Actuator"
   IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan, 23-28 September 2012.
4. Jaeki Kim, Naoyuki Yamasaki, Hiroyuki Yoshida, Hiroshi Moritake, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki (Oral presentation OA-07, 17 December)
   "High Quality Planar Alignment of Discotic Liquid Crystals Using Piezoelectric Actuator"
   The 1st Asian Conference on Liquid Crystals (ACLC2012), Yamanashi, Japan, 16-18 December 2012.
5. Naoyuki Yamasaki, Takeshi. Saito, Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki (Poster presentation PT-22, 13 December)
   "Monodomain Planner Alignment of 1,4,8,11,15,18,22,25- Octahexylphtalocyanine by Melt Growth Method"
   10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2012), Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, 12-14 December 2012.
6. Naoyuki Yamasaki, Hideyuki Utsumi, Jaeki Kim, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki (Poster presentation PT-23, 1 December)
   "Uniaxial Alignment of π-Conjugated Polymer Films by Reciprocating Shering Method"
   10th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2012), Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, 12-14 December 2012.

国内学会発表

1. 金 載錡、森武 洋、戸田耕司、吉野勝美（口頭発表 3D10、9 月 26 日)
「弾性波を用いたネマティック液晶の電圧印加における配向変化の測定」
2004 年日本液晶学会討論会、名古屋大学、2004 年 9 月 26 日-28 日
2. 金 載錡、吉田 浩之、森武 洋、尾﨑雅則（ポスター発表 25A-CF-4、3 月 25 日）
「ずり応力印加によるスメクティック液晶の配向制御」
平成 23 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会 神奈川工科大学 2011 年 3 月 24-27 日
3. 金 載錡、吉田 浩之、森武 洋、尾﨑雅則（ポスター発表 PA04、9 月 11 日）
「平板ずり運動によるスメクティック液晶の配向制御」
2011 年日本液晶学会討論会、東京都市大学、2011 年 9 月 11 日～13 日
4. 金 載錡、上門 敏也、吉田 浩之、森武 洋、尾﨑 雅則（口頭発表 27a-G13-5、3 月 27 日)
「振動ずり応力印加によるディスコティック液晶の配向制御」
平成 25 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会 神奈川工科大学 2013 年 3 月 27-30 日
5. 金 載錡、林 健、齋藤 崇志、山崎 修幸、上門 敏也、吉田 浩之、藤井 彰彦、森武 洋, 尾﨑 雅則（口頭発表 29a-G14-9、3 月 29 日)
「振動ずりによる半導体カラムナー液晶の配向制御とキャリア輸送特性の異方性」
平成 25 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会 神奈川工科大学 2013 年 3 月 27-30 日
6. 森武 洋、金 載錡、戸田耕司、吉野勝美（ポスター発表 P2-30、10 月 28 日）
「SH 波を用いて評価したネマチック液晶配向における液晶層厚の影響」
第 25 回 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム、北海道大学、2004 年 10 月 27 日-29 日
7. 山﨑修幸、金 載錡、内海秀之、東 卓也、吉田浩之、藤井彰彦、尾﨑雅則
「有機半導体配向膜の作製法と物性評価」
第 280 回 電気材料技術懇談会 中央電気倶楽部 2011 年 12 月 14 日
8. 山﨑修幸、齋藤崇志、金 載錡、吉田浩之、藤井彰彦、清水洋、尾﨑雅則（ポスター発表 15p-F7-12、3 月 15 日）
「融液法によるディスコティック液晶有機半導体のドメイン成長」
平成 24 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会 早稲田大学 2012 年 3 月 15-18 日

採択

公益財団法人帝人奨学会 帝人久村奨学生(博士課程)