The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶薄膜の電子・光物性と電気光学効果に関する研究
Author(s)	宇戸, 禎仁
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3129056
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶薄膜の電子・光物性と電気光学効果に関する研究

１９９７年

宇　戸　禎　仁

3157

強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶薄膜の電子・光物性と電気光学効果に関する研究

１９９７年３月

宇　戸　禎　仁

目　次

内容梗概 ・・・

第３章　強誘電性液晶自己保持膜における特徴分子配向パターンの形成 ……48
§3.1 緒言 ……48
§3.2　実験方法 ……48
§3.2.1　試料，自己保持膜の作製及び膜厚の測定方法 ……48
§3.2.2　位相補償による偏光顕微鏡観察におけるコントラストの改善法 ……49
§3.3　結果及び考察 ……51
§3.3.1　準静的な電界極性反転過程の組織観察 ……51
§3.3.2　印加電界の極性反転に伴う分子再配向過程の組織観察 ……57
§3.4　結言 ……67
参考文献 ……67

第４章　高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気的光学的性質と特徴的分子配向パターンの形成 ……68
§4.1　緒言 ……68
§4.2　実験方法 ……68
§4.2.1　試料 ……68
§4.2.2　自己保持膜の作製 ……69
§4.2.3　サンドイッチセルの作製 ……70
§4.2.4　電気光学効果の測定 ……71
§4.3　結果及び考察 ……72
§4.3.1　相転移温度 ……72
§4.3.2　電気光学効果におけるヒステリシス曲線の測定 ……73
§4.3.3　テクスチャ観察 ……75
§4.4　結言 ……82
参考文献 ……82

第５章　高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムの物性と電気光学効果及び非線形光学効果 ……83
§5.1　緒言 ……83
§5.2　実験方法 ……83
§5.2.1　試料 ……83
§5.2.2　スピンコートフィルムの作製 ……85
§5.2.3　膜厚の測定 ……86
§5.2.4　電気光学効果の測定 ……88
§5.2.4.1　光散乱を利用した電気光学効果 ……88

§5.2.4.2　複屈折を利用した電気光学効果……88
§5.2.5　自発分極，誘電率，チルト角の測定……89
§5.2.6　非線形光学効果の測定……91
§5.3　結果及び考察……93
§5.3.1　自発分極，誘電率，チルト角の測定結果……93
§5.3.2　光散乱を利用した電気光学効果……95
§5.3.2.1　SmC*相における電界無印加時の光散乱……95
§5.3.2.2　電界反転時の分子再配向に伴う動的光散乱……98
§5.3.3　複屈折を利用した電気光学効果……102
§5.3.3.1　光を基板に対して垂直に入射した場合……102
§5.3.3.2　光を基板に対して斜めに入射した場合……106
§5.3.4　光第2高調波の発生……111
§5.4　結言……112
参考文献……113

第6章　高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムにおける電気光学効果スイッチング特性の解析……114
§6.1　緒言……114
§6.2　解析……114
§6.2.1　平等電界中でのスイッチングモデル……115
§6.2.2　不平等電界中でのスイッチングモデル……118
§6.3　結言……122
参考文献……122

第7章　エレクトロクリニック効果による常誘電相での光第2高調波……123
§7.1　緒言……123
§7.2　実験方法……124
§7.2.1　試料……124
§7.2.2　セルの作製……124
§7.2.3　非線形光学効果の測定……124
§7.3　結果及び考察……126
§7.4　結言……131
参考文献……131

第8章　結論……133

謝辞……136

研究業績……138

内容梗概

本論文は，著者が大阪大学大学院工学研究科博士後期課程在学中に行った，「強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶薄膜の電子・光物性と電気光学効果に関する研究」の成果をまとめたもので，本文８章及び謝辞から構成されている．以下，各章ごとに順を追って内容の概要を述べる．

第１章　序論

本章では，強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶の基礎学術的，工学応用的などに関する現在迄の研究背景について述べるとともに，固体との界面を持たない液晶薄膜の電気光学的物性の研究の重要性についてもふれ，本研究の目的と意義を明らかにしている．さらに，強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶の一般的性質と，これまでに報告されている強誘電性液晶の電気光学効果について述べるとともに，液晶自己保持膜が持つ一般的性質についても述べ，各章における主題の意義を明らかにしている．

第２章　強誘電性液晶自己保持膜の電気的光学的性質

本章では，強誘電性液晶の自己保持膜を作製し，この自己保持膜では，サンドイッチセルにみられた電気光学効果のヒステリシス現象が観測されないことを示し，自己保持膜ではガラス基板のアンカリングの影響によって分子再配向運動が妨げられることなく，理想的な挙動を示すことを明らかにしている．また，印加電界の極性を瞬時に反転させたときの透過光量の時間変化をサンドイッチセルと比較し，自己保持膜の方がサンドイッチセルよりも約２桁ほど高速であることを示し，ガラス基板の影響により液晶分子の応答速度が著しく遅くなることを明らかにしている．

さらに，印加電界の極性反転に伴う透過光量の変化の電界依存性を調べ，電界強度によって，波形と応答速度が著しく異なる３つの領域に分類されることを示し，低速応答が膜の空気との界面効果に起因することを明らかとした．

第３章　強誘電性液晶自己保持膜における特徴的分子配向パターンの形成

本章では，強誘電性液晶自己保持膜の偏光顕微鏡観察を行い，自己保持膜に見られる特徴的な分子配向組織の形成について詳しく考察を行った．その結果，分子配向パターンと電気光学応答との関係が明らかとなった．また，２πウォールが存在する状態で電界を反転した時に見られる特徴的なテクスチャを伴う分子再配向過程について定性的な説明を行い，印加電界の反転周波数を変えると環状２πウォールを伴う分子再配向過程が現れることも見いだした．さらに，高速応答と低速応答は，電界強度のみによって決まるのではなく，２πウォールの有無も重要な要因であることを明らかにしている．

第４章　高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気的光学的性質と
特徴的分子配向パターンの形成

本章では，高分子強誘電性液晶の自己保持膜を作製し，その偏光顕微鏡観察によって電界反転分子再配向過程に見られる特徴的分子配向パターンの形成過程について述べている．電界を反転するとｃダイレクタの回転方向の違いにより多くの２πウォールが発生することを見いだし，電界を何度も反転すると同心円状や渦巻き状に２πウォールが密集したテクスチャが発生することを明らかにした．分子配向の注意深い考察により，同心円状２πウォールではｃダイレクタのスプレイとベンドが隣り合って渦巻き状に配列し，渦巻き状２πウォールではスプレイとベンドが隣り合って同心円状に配列していることを指摘した．さらに，２πウォールが密集している場合と，２πウォールが存在していない状態での電気光学応答を測定し，両者の波形の違いを明らかにした．

第５章　高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムの物性と
電気光学効果及び非線形光学効果

本章では，高分子強誘電性液晶でスピンコートフィルムを作製しその物性について調べた．その結果，電界反転による分子の応答が，スピンコートフィルムでは電極近傍から電極中央に向かって進む様子が観測されるが，サンドイッチセルでは観測されないことがわかった．また，SmC*相で観測される透過光量の散乱を原理とした電気光学効果についても述べた．

さらに，スピンコートフィルムにおける光第２高調波の発生をも確認した．

第６章　高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムにおける
電気光学効果スイッチング特性の解析

本章では，印加電界反転によりゴールドストーンモードの分子再配向過程における液晶分子の運動方程式を，自発分極に起因する駆動トルクと，粘性による制動トルクから導き，その式から透過光の変化を理論計算した．さらに印加電界の不平等性を考慮した方程式を導き，観測結果の説明を行った．

第７章　エレクトロクリニック効果による常誘電相での光第２高調波

本章では，常誘電相 SmA 相において，エレクトロクリニック効果による光 SHG を観測した．また，タイプＩの位相整合を行い，位相整合曲線の理論値との良い一致を確認した．その結果 SmA 相の SHG 強度は印加電界の２乗に比例しており，d_{eff} が電界に比例することが明らかとなった．

第８章　結論

強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶薄膜の電子・光物性と電気光学効果に関する第２章から第７章までの研究結果を総括して本研究の結論としている．

第1章　序論

§1.1　緒言

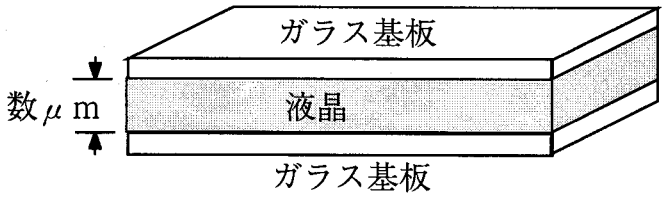
物質は通常固体，液体，気体の三つの状態に分類されるが，棒状あるいはディスク状の分子形態を持つ有機化合物の中には固体と液体の中間的な状態を持つものがあり，この状態は液晶 (liquid crystal)あるいは中間相 (mesophase)と呼ばれている[1]．ある温度領域で液晶性を示すものをサーモトロピック液晶と呼び，ある濃度になると液晶性を示すものをリオトロピック液晶と呼ぶ．液晶の研究は，1888 年にライニッツアーによって生体物質の観察において発見されたことに端を発するが[2, 3]，その後，その構造に関する基礎的研究がいくつかなされた程度で，物理，化学はもちろん，工学の研究対象としてはあまり重視されることがなかった．ところが 1960 年代に入ると，時代はエレクトロニクスの勃興期にあり，液晶の特異な振る舞いが注目を浴び[4]，積極的な応用研究が始まった．現在では数万にのぼる有機分子が液晶になることが知られており，小型ディスプレイデバイスの主役を担っている．

液晶は流動性を持つ流体であり，かつ固体結晶のようにその分子の配向や配列には明確な規則性があり，その結果，機械的，電気的，磁気的，光学的に明確な異方性を示す．液晶の工学分野への応用には，液晶ディスプレイに代表されるような電気的異方性と光学的異方性を利用した電気光学効果の応用例が圧倒的に多い．これらは液晶に電界を印加したときの，液晶分子の配向の状態の変化による電気光学効果を利用するものである．液晶デバイスの利点は，小型，省電力，低動作電圧等にある．また，液晶は液体と固体の中間相ではあるが，これらの異方性に起因する物性の多くは液晶特有のものが多く，物理学や化学などの基礎学術的分野においても盛んに研究が行われている[5]．

液晶は流動性を持つため，液晶デバイスには通常図 1-1(a)に示すようなガラス基板の

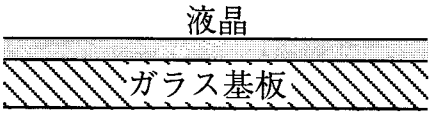
間に液晶を流し込んだサンドイッチセルが用いられることが多い．この場合，分子はガラス基板界面の影響を強く受け，ガラス表面に施した配向剤やラビング等の配向処理によって液晶の配向方向をある程度制御することが可能である．現在実用化されているねじれネマチック (twisted nematic: TN) 型や超ねじれネマチック (super twisted nematic: STN) 型，及び表面安定(surface stabilized ferroelectric liquid crystal: SSFLC) 型ディスプレイのいずれも基板界面の影響を積極的に利用したものである[6]．

ところが，スメクチック液晶と呼ばれる層構造を持った液晶は，図 1-1(b)に示すような，両面に空気界面を持ち厚さが数十～数千Åと極めて薄い自己保持膜の形成が可能であり，しかもこの膜は空気中で半永久的に安定に存在する．また，高分子液晶においては基板上に薄くスピンコートすることが可能であり，図 1-1(c)に示すような片面に空気界面を持つスピンコートフィルムとして安定に存在することを新たに見いだした．



（a）サンドイッチセル

（b）自己保持膜



（c）スピンコートフィルム

図 1-1　液晶薄膜の界面条件の違いによる分類

本論文では，両面に自由界面を持つ自己保持膜，片面に自由界面を持つスピンコートフィルム，両面に基板との界面を持つサンドイッチセルの３つの異なる液晶薄膜の物性について詳しく調べた．これは，自由界面を持つことや薄膜化により初めて顕在化する液晶の物性を調べる上で基礎物理学的に非常に重要な研究テーマであると共に，工学的

にも，液晶の新しい利用形態を提案するものであり，自由界面を積極的に利用した従来とは全く異なる新しいデバイス開発にもつながる大変興味深い研究テーマである．

本論文第２章では，両面に空気界面を持ち，厚さが数十から数千Åの極めて薄い強誘電性液晶自己保持薄膜を作製し，主にその電気的光学的性質について詳しく述べる．自己保持膜の電気光学効果にみられるサンドイッチセルと異なる多くの特徴的な現象を見いだし，液晶の空気界面あるいは薄膜化が電気光学効果に及ぼす影響について考察を行った．また，本論文第３章では強誘電性液晶自己保持膜の偏光顕微鏡観察で見いだした特徴的なテクスチャの分子配向状態と形成過程について詳しい考察を行い，第２章で述べる電気光学効果にみられる自己保持膜特有の現象と対比させて空気界面の影響について論じた．また第４章では高分子強誘電性液晶自己保持膜を作製し，その電気的光学的性質について調べた．強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気光学効果に関する研究はこれまでに殆ど報告されておらず，この研究によって得られた多くの新しい知見は，工学的にも基礎学術的にも興味深いものである．

本論文第５章では，高分子強誘電性液晶溶液をガラス基板上にスピンコートすることによって，片面だけに自由界面を持つスピンコートフィルムを作製し，その電気的光学的性質について詳しく調べた．さらに，このスピンコートフィルムによって，光第２高調波発生の確認をも行った．本論文第６章では，このスピンコートフィルムにおける電界誘起分子再配向過程のダイナミクスを解析し，理論との比較を行った．液晶は流動性を持つため，デバイス応用には液晶の保持方法が問題となる．スピンコートフィルムは良配向，大面積が容易に作製でき，しかも機械的ショックに極めて強い等の長所を持ち，新しい液晶の利用形態として工学的にも関心が持たれる．

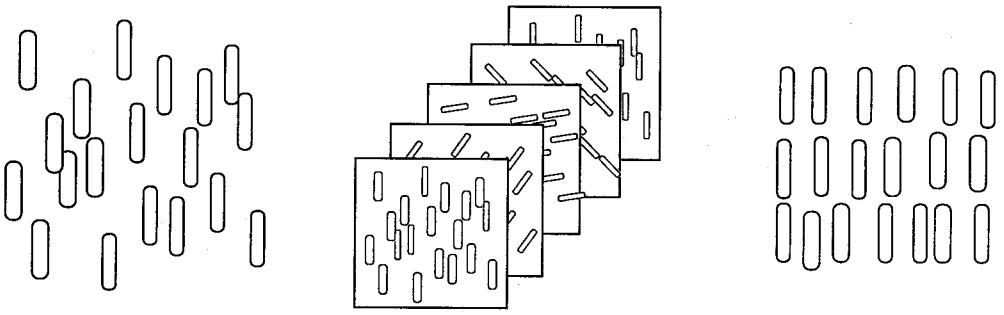
更に，第７章では，両面ともガラス基板のサンドイッチセルにおける非線形光学効果として，常誘電相であるSmA相においてエレクトロクリニック効果によって誘起される光第２高調波発生（ＳＨＧ）について述べた．エレクトロクリニック効果によるＳＨＧの観測はこれまでに報告がなく基礎学術的に興味深い内容であると共に，これまでにない液晶非線形光学素子の開発につながる研究でもある．

最後に第８章で，以上の結果を総括する．

§1.2　強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶の一般的考察

§1.2.1　強誘電性液晶

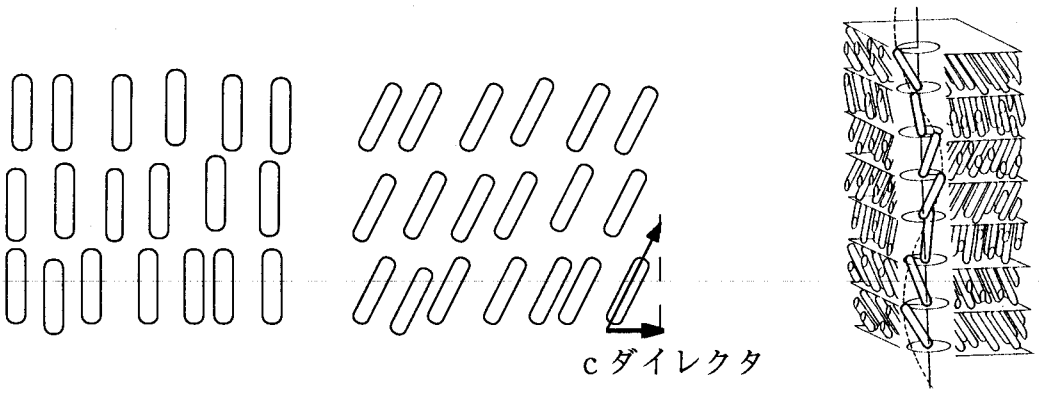
液晶は，その分子の配向及び配列によって細かく分類されているが，フリーデル(G.Friedel)の分類法に基づいて図 1-2 に示す様に大きくネマチック，コレステリック，スメクチックに分類される[7]．ネマチック液晶は分子の長軸方向が揃っているだけの最も単純な構造を持っている．“ネマチック(nematic)”という言葉は‘糸’を意味するギリシャ語'νημα'=thread からフリーデルによって名付けられたが，これはネマチック液晶に見られる糸状のテクスチャに由来している．一般的にネマチック液晶はNと表記される．ネマチック液晶にカイラル分子を混ぜると，分子は図 1-2(b)のように螺旋構造をとる．このような螺旋構造は純粋なコレステロールエステル（カイラルである）にも見られるので，この液晶をコレステリック(cholesteric)液晶とよぶ．一般的にコレステリック液晶はN*と表記される．スメクチック液晶は明確な層構造を有しており，ネマチックよりも分子配向の規則性は高い．スメクチック(smectic)という言葉はネマチック同様フリーデルによって名付けられ，石鹸を意味するギリシャ語'σμηγμα'=soap が語源となっている．



（a）ネマチック液晶（b）コレステリック液晶（c）スメクチック液晶

図 1-2　液晶の構造と分類

スメクチック液晶はさらに詳しく分類されており、図 1-3(a)のような、スメクチック層内での分子の位置に秩序が存在せず、分子の配向方向が層に垂直なものをスメクチックＡ (SmA)とよぶ．また図 1-3(b)のような、分子の位置の秩序は SmA 相と同じであるが分子の配向方向が層垂直方向からある角度だけ傾いたものをスメクチックＣ (SmC)相とよび，このとき分子がカイラルである場合には特にカイラルスメクチックＣ (SmC*)相と呼ぶ．カイラルスメクチック相は図 1-3(c)の様な螺旋構造を持ち，螺旋軸に垂直な方向に２回回転軸を持ったC_2の対称性を持ち強誘電性を示す．SmC 相において液晶分子長軸方向のスメクチック層への投影単位ベクトルは一般にｃダイレクタと呼ばれている（図 1-3(b)）．スメクチック液晶は，このほかに層内の分子配向に秩序をもった SmI 相，SmF 相等がある[6]．



（a）ＳｍＡ　　（b）ＳｍＣ　　（c）ＳｍＣ＊

図 1-3　スメクチック液晶

強誘電性液晶は固体以外で初めての強誘電体であり，固体強誘電体とはその発現のメカニズムが異なる[8]．液晶における強誘電性発現には，１）分子が傾いたスメクチック相であり，２）分子長軸方向に垂直な双極子モーメントを有し，３）分子内に不斉炭素を有し系がラセミでない，という条件を満たさなければならない．R.B.Meyer 等は 1975 年にこの条件を満たす液晶を実際に合成し，その強誘電性を示した[9]．その液晶の分子構造を図 1-4 に示す．この液晶は名称の頭文字をとって DOBAMBC と名付けられた．

この液晶は分子が層法線から傾いたスメクチック相を持ち，不斉炭素を有している．さらに，分子長軸に垂直な永久双極子としてはカルボキシル基の（C=O）を有していることから，上に挙げた３つの条件を満たしている．現在ではアミノ酸やフッ素を不斉源としたものや，極性部にトリフルオロメチル（CF_3）を用いたものなど，多数の強誘電性液晶材料が合成されている[7]．

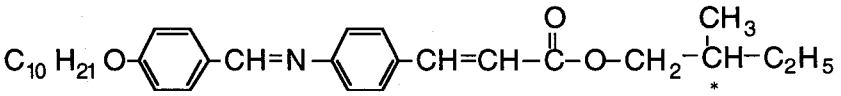


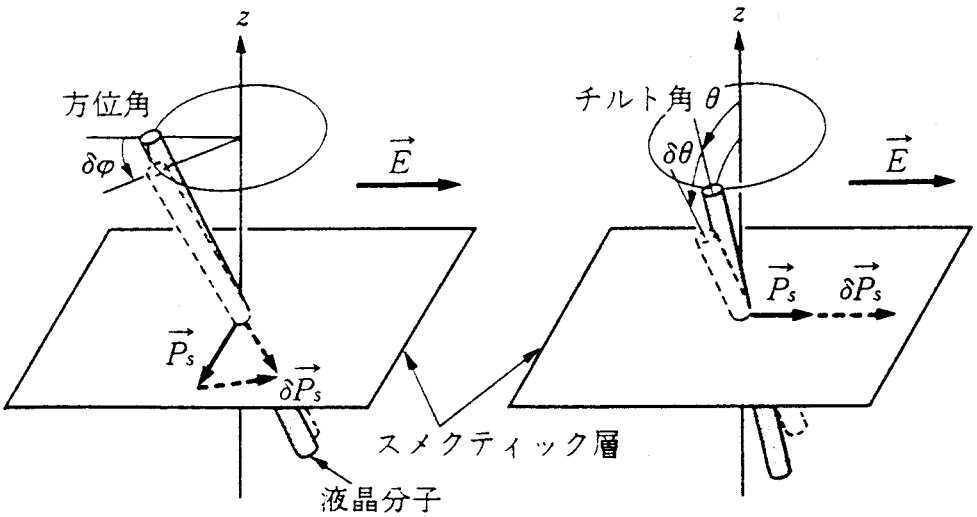
図 1-4　強誘電性液晶（DOBAMBC）の分子構造

液晶ディスプレイデバイスで現在主流となっているのはネマチック液晶であるが，ネマチック液晶の電気光学効果は分子の長軸方向と短軸方向の誘電率異方性を駆動トルクとしており，その応答速度はせいぜい数 ms であり，ディスプレイデバイスとしては決して速いとはいえない．そこで，大きな光学異方性と自発分極に起因する μ s オーダーの高速応答性を有する強誘電性液晶の、高速光変調デバイス等への応用が大いに期待され，現在盛んに研究されている．また強誘電性液晶は，層構造，螺旋構造などが多様であり複雑な分子配列をとる．強誘電性液晶のほか反強誘電性、フェリ誘電性液晶なども発見されたが，これら３種の液晶の特徴的な誘電性発現のメカニズム等については不明な点が多く、基礎科学にも非常に興味を持たれている．[6]

§1.2.2　強誘電性液晶の電気光学効果と非線形光学効果

§1.2.2.1　電気光学効果[6, 10]

強誘電性液晶分子の集団的な運動モードには，図 1-5 に示すようなゴールドストーンモードとソフトモードが存在する．ゴールドストーンモードは図 1-5(a)に示すように螺旋構造の方位角Φの揺らぎに対応し，ソフトモードは図 1-5(b)に示すようなチルト角 θ の揺らぎに対応するものである．強誘電性液晶の電気光学効果は，このいずれかのモー



（a）コールドストーンモード　　（b）ソフトモード

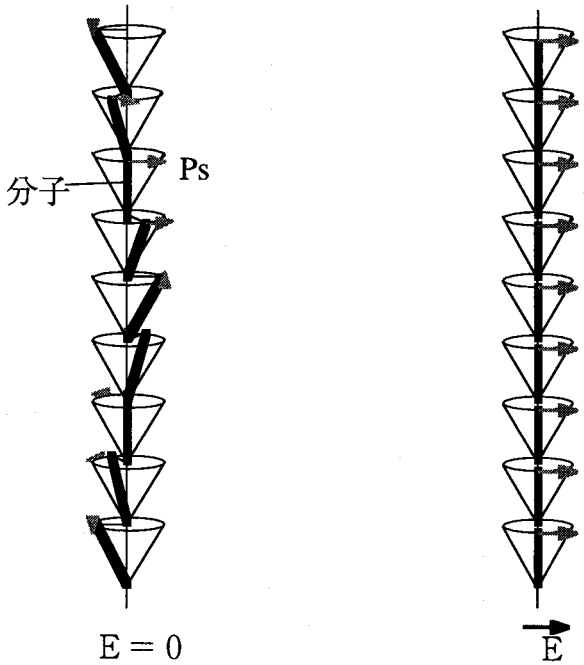
図 1-5　ゴールドストーンモードとソフトモード

ドに関係したものである．

次に，強誘電性液晶の電気光学効果としてこれまでに報告されているいくつかのものについて述べる．

(1) DHS 電気光学効果[11)]

強誘電性液晶は図 1- 3(c)に示したような螺旋構造を形成しているために，透過光は散乱を受ける．ところがDC電界の印加により図 1-6のようにこの螺旋を解くことによって散乱が減少し，透過光の増加が観測される．この原理を利用した電気光学効果が，ヘリカル構造変歪型 (Deformation of Helicoidal Structure: DHS) 電気光学効果である．この方式はガラス基板界面に特殊な表面処理を施す必要が無く，また，偏光子を使用しない為視野特性も優れている．ところが，螺旋を巻いた状態では自発分極に起因するトルクが有効に働かないために動作閾値電界は比較的高く応答速度も遅いという欠点を持つ．しかしながら，自発分極の大きな液晶を使用することで閾値電界と応答速度は大幅に改善され，μｓオーダーの応答が可能である[12)]．



（a）電界無印加時　　（b）電界印加時

図 1-6　ＤＨＳ電気光学効果

(2) SSFLC 電気光学効果[13, 14]

図 1-7 に示すように，厚さ数ミクロンの極めて薄いサンドイッチセルに強誘電性液晶を封入し，スメクチック層が基板に対して垂直なホモジニアス配向させた場合，ガラス界面の影響によりヘリカル構造が解かれ，液晶分子は基板に対して平行で，層法線に対して＋θか－θのチルト角分だけ傾いた２状態のみをとるようになる．しかもこの２状態は外部電界によりスイッチング可能である．この原理を利用したものを表面安定化(Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal: SSFLC)型電気光学効果という．この場合，自発分極の向きが揃っているために低い動作電圧で，高速応答が可能である．また，基板界面の強制力によるメモリー性も有している．つまり，高速で，双安定性を持つという長所がある．一方．大規模面積に渡る配向の困難性や，自発分極による配向絶縁層に空間電荷が生じ，これが双安定性を妨げる，シェブロン構造の影響によりスイッチング特性が複雑になるなど，問題点も多数残されている．

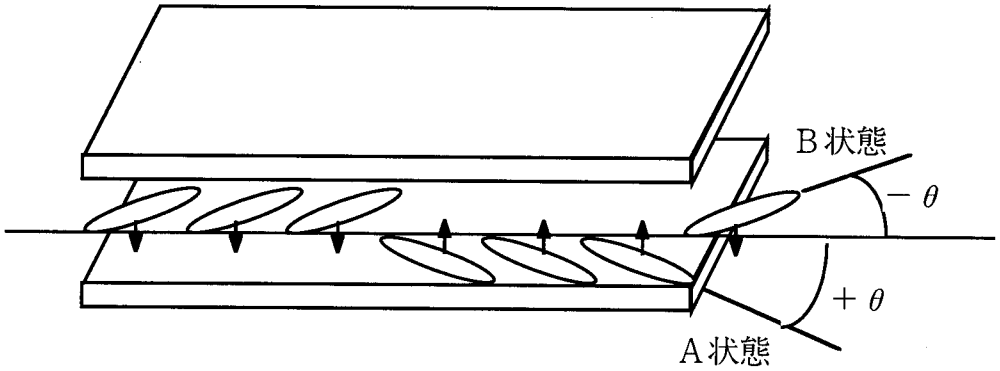


図 1-7　ＳＳＦＬＣ電気光学効果

(3) TSM 電気光学効果[17)]

印加電界を反転すると，図 1-8 に示すように配向状態が変化するが，この自発分極に伴う分子配向の反転時に激しい分子運動が生じ，透過光が過渡的に散乱される．これが，過渡光散乱 (Transient Scattering Mode: TSM)型電気光学効果である．

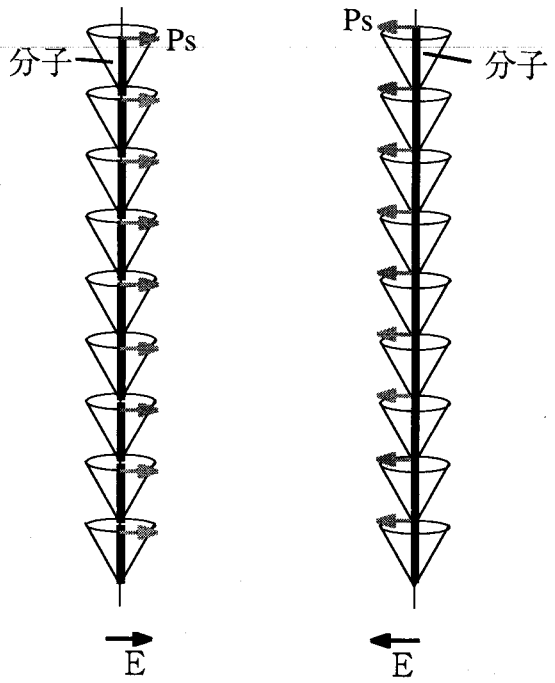


図 1-8　ＴＳＭ電気光学効果

1回の反転でパルス的に光散乱が生じるが，繰り返し極性反転を行うことで任意の時間光散乱を起こし，暗状態を維持することが可能である．光散乱を基本としているために厚いセルを用いることにより良好なコントラストが得られる．また勿論偏光子は不要である．この場合，自発分極の向きが揃っているために応答速度はμｓオーダーと高速である．

(4) ソフトモードを利用した電気光学効果[16, 17]

SSFLC 型と同様に薄いセル内で分子長軸すなわち光軸の方向を制御するものにソフトモード(soft mode ferroelectric liquid crystal: SMFLC)型がある．SmA 相では分子はスメクチック層に垂直に立っており，チルト角 $\theta = 0$ である．ところが，SmA 相から SmC*相への相転移点に近づくとソフトモード，すなわちチルト角の揺らぎが発散的に増大する[18]．このソフトモードは層内の分極 P_s と結合しており，層内に電界を印加すると，図 1-9 に示すように，その電界に垂直方向に分子のチルトを誘起することが出来る．これを Garoff と Meyer らはエレクトロクリニック(electroclinic)効果と呼んだ．実際の素子は SSFLC と同じ形態であり，チルト角 θ の変化に伴って透過光量が変化する．

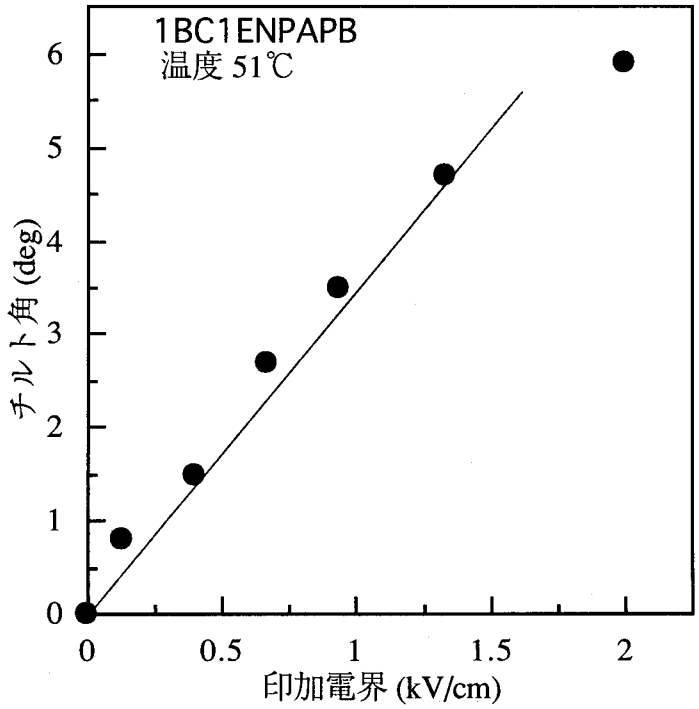


図 1-9　チルト角の印加電界依存性

§1.2.2.2　非線形光学効果[6, 19, 20]

一般に電界，磁界，応力などの外場に対する分極（電気分極，磁気分極），歪み等の応答は，加えた外場が弱い範囲内であればそれに比例する．すなわち線形な応答を示すが，外場の強度が強くなってくると，比例せず，非線形な応答を示す．すなわち，外場の２乗，３乗などに比例する応答が顕著に現れてくる．光についてこの非線形現象が現れたのが非線形光学効果である．具体的には第２高調波発生(second harmonic generation: SHG)，第３高調波発生(third harmonic generation: THG)，光混合などの波長変換をはじめ，光リミッティング効果[21]など種々の現象が見られるが，通常，電気光学効果といわれるポッケルス(Pockels)効果，カー(Kerr)効果なども広義にはこの非線形光学効果の範疇に含むことができる．

もちろん，外場が弱い範囲内では非線形応答は無視でき線形応答とみなされ，非線形応答は極めて強い外場になって初めて目立ってくるので，光に関連する非線形現象である非線形光学効果は高強度のレーザが実現されて初めて観測されるようになった．

電界 $\boldsymbol{E}$ を印加した物質の分極 P は一般的に次式で与えられる．

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_o + \varepsilon_o\left(\chi^{(1)}\boldsymbol{E} + \chi^{(2)}\boldsymbol{EE} + \chi^{(3)}\boldsymbol{EEE} + \cdots\right) \qquad (1\text{-}1)$$

P_o は電界 E がなくても存在する分極で，強誘電体の自発分極に対応する．そのほかは誘起分極であるが，$\chi^{(1)}E$ は通常の線形応答による分極，$\chi^{(2)}EE$，$\chi^{(3)}EEE$ 等はそれぞれ２次，３次の非線形分極である．係数 $\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$，$\chi^{(3)}$ などは分極のしやすさを表し，分極率，電気感受率と呼ばれるが，$\chi^{(1)}$ を線形感受率，$\chi^{(2)}$，$\chi^{(3)}$ をそれぞれ２次，３次の非線形感受率などと呼ぶ．$\chi^{(1)}$ に比べて $\chi^{(2)}$，$\chi^{(3)}$ は非常に小さいので，電界 E が強くない限り $\chi^{(2)}EE$，$\chi^{(3)}EEE$ は小さく，２次，３次の非線形分極は無視できる．逆にいえば E が強い場合に非線形分極が現れてくることになる．

E が光の電界であれば，光の振動数 ν の２π 倍すなわち，周波数 ω（＝２$\pi\nu$）を用いて $\boldsymbol{E}$ は交番電界で表される．

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_o e^{i\omega t} \tag{1-2}$$

したがって，この場合，分極 $\boldsymbol{P}$ は次式で表されるように時間変化する形となる．

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_o + \varepsilon_o\left(\chi^{(1)}\boldsymbol{E}_o e^{i\omega t} + \chi^{(2)}\boldsymbol{E}_o^2 e^{i2\omega t} + \chi^{(3)}\boldsymbol{E}_o^3 e^{i3\omega t} + \cdots\right) \tag{1-3}$$

周波数 ω で振動する分極からは周波数 ω の電磁波を放出する事は明らかである．したがって，式(1-3)のように非線形応答する物質には ω，2 ω，3 ω などの周波数の分極が誘起されるので，この物質からは周波数 ω の基本波のみならず，2 ω，3 ω などの周波数の電磁波を放出することになり，第2高調波，第3高調波等が発生することになる．もちろん，光速度は一定であるので，第2高調波，第3高調波の波長は元の入射光の波長の2分の1，3分の1になり，波長変換が生じたともいえる．

例えば第2高調波などの2次の非線形光学効果が生ずるためには，その非線形物質に反転対称中心が存在しないようにする必要がある．強誘電性液晶は本質的に反転対称中心を欠くことから2次の非線形光学効果に適する物質といえる．SmC*相であっても強誘電性液晶は一般に螺旋構造を形成していることから各層内で発生した2次の非線形分極はマクロには相殺されてしまう．したがって，等方相，SmA 相と同様に SmC*相でも光第2高調波は認められない．ところが，強誘電性液晶の螺旋構造を電界を印加する事によって消失させると，光第2高調波の観測が可能となる．[22-28]

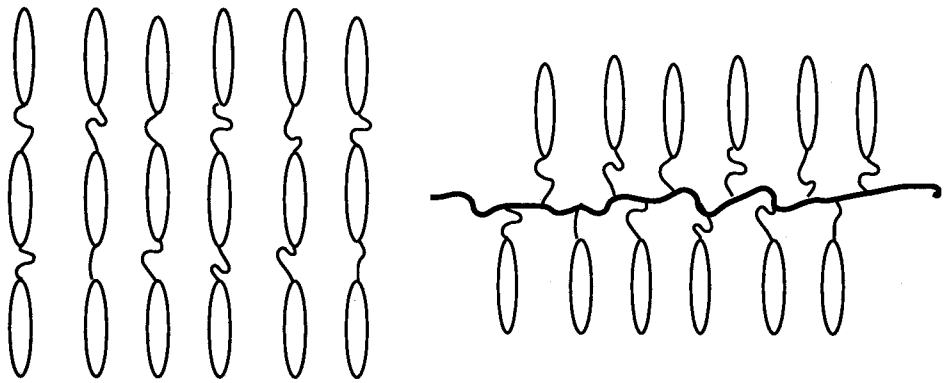
§1.2.3　高分子強誘電性液晶

高分子の中にも液晶相を示すものがあり，高分子液晶あるいは液晶高分子と呼ばれている[6, 29]．高分子液晶には，低分子と同じくサーモトロピック液晶とリオトロピック液晶がある．通常高分子液晶は，液晶性をもつメソゲン基を屈曲できるスペーサーを介してつなげた構造をもち，図 1-10 に示すような主鎖型高分子液晶と側鎖型高分子液晶

に分類できる．主鎖型高分子液晶はメソゲン基とスペーサーを交互につなげて高分子主鎖を形成したものであり，側鎖型高分子液晶は液晶性を示さない高分子主鎖にスペーサーを介してメソゲン基をペンダント状にぶらさげたものである．

高分子液晶は非常に粘度が高く電界応答性は極めて遅いため，主にリオトロピック液晶の流動配向を生かした液晶紡糸法として利用されていた．ところが，不斉源を含んだメソゲンを主鎖または側鎖に有する高分子強誘電性液晶が合成され，従来の高分子液晶に比べて応答速度が２～３桁以上高速であることが見いだされた[30, 31]．もちろん，低分子の強誘電性液晶に比べればまだ２桁ほど遅いが，従来のネマチック液晶並の高速応答が可能であることからディスプレイなどへの応用が期待されている．

近年では，液晶性を持たない高分子主鎖に液晶性を持つメソゲン基をペンダント状にぶら下げた側鎖型高分子強誘電性液晶の合成が盛んにおこなわれ，主鎖とメソゲン基の注意深い選択により，大きな自発分極や，非線形光学定数を有する高分子強誘電性液晶，反強誘電性，焦電性，圧電性等を有する高分子液晶の合成が行われ，関心を集めている[32]．また，高分子液晶は，長い高分子主鎖の影響により，耐機械的ショック性が格段に優れている等の利点も持つ．



（a）主鎖型　　（b）側鎖型

図 1-10　高分子液晶

§1.3　液晶自己保持膜の一般的考察

液晶自己保持膜の研究は，1922 年に G.Friedel [7] がスメクチック液晶の自己保持膜が空気中で安定に存在することを報告したことに端を発する．その後 1970 年代になると，N.A.Clark と R.B.Meyer 等は，2 層のスメクチック層からなる極めて薄い自己保持膜が，数カ月の間安定に存在する事を報告し，このような極めて薄く（2～1000層）しかも両界面が気体と接しているスメクチック液晶自己保持膜が，空気界面効果や 2 次元閉じこめ効果の影響を調べるには格好の研究対象であることを提案し，示した[33, 34]．彼らの研究が引き金となり，自己保持膜に関する研究はその後，基礎物理学分野において大きな関心が寄せられ，これまでに多くの研究が報告されている．しかし，強誘電性液晶自己保持膜の電気光学効果に関する報告は殆どなく，その電気的光学的な物性はこれまで全くと言って良いほど明らかにされていない．先に述べたように，液晶の電気光学効果は液晶の工学応用と直接関係しており，強誘電性液晶自己保持膜の電気光学的性質に関する研究は工学的にも基礎学術的にも非常に興味の持たれる研究テーマである．

スメクチック液晶は空気界面とスメクチック層が平行に並ぶ性質を持っており，自己保持膜においてはスメクチック層が膜表面と平行に配列する．また，SmC*相は図 1-3(c) に示す様な螺旋構造をもつが，この螺旋は通常数百層から数千層で一回転と比較的緩やかなものであるため，薄い自己保持膜においては螺旋構造を無視する事が出来る．そのため，自己保持膜中の分子の配向状態は，図 1-11 に示すように，膜に平行な c ダイレクタの 2 次元分布として取り扱うことが出来る．

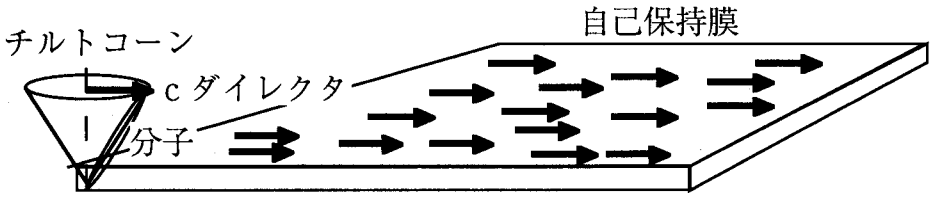
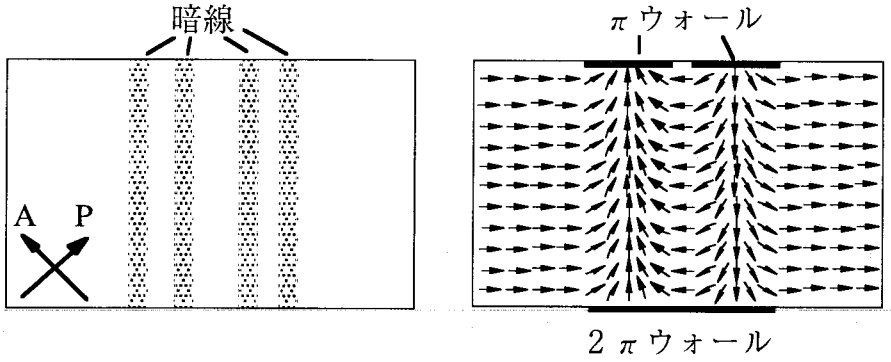


図 1-11　自己保持膜の分子配向

自己保持膜に垂直に入射した光は，ｃダイレクタに平行な偏光成分異常光線と，垂直な偏光成分常光線に分かれて膜を通過する．この複屈折によって，膜を偏光顕微鏡で観察するとｃダイレクタ方向に依存した明暗のテクスチャが観測される．そのテクスチャには，自由界面や２次元配向分布を反映した特徴的なものが多く，例えば，図 1-12(a)に示すような平行な明暗のラインがしばしば観測される[35, 36]．このようなテクスチャ中では，ｃダイレクタが図 1-12(b)に示すように２πねじれた分布をしており，このドメインウォールを２πウォールと呼んでいる．また，ｃダイレクタがπだけねじれたドメインウォールをπウォールと呼び，２πウォールは２本のπウォールから構成されている．



（ａ）偏光顕微鏡観察像　　（ｂ）ｃダイレクタの分布

図 1-12　２πウォールとπウォール

参考文献

1）　S.チャンドラセカール：“液晶の物理学”，原書第２版，吉岡書店（１９９５）
2）　F.Reinitzer : Monatsch.Chem., 9(1889)421.
3）　O.Lehmann : Z.Physik.Chem., 4(1889)462.
4）　R.Williams : Nature, 199(1963)273.
5）　P.G.deGennes and J.Prost : “The Physics of Liquid Crystals”, second edition, Oxford Science Publications, New York (1993).

6） 吉野勝美，尾崎雅則：“液晶とディスプレイ応用の基礎”，コロナ社 (1994)
7） G.Friedel : Ann.Phys., 18(1922)273.
8） 福田敦夫，竹添秀男：“強誘電性液晶の構造と物性”，コロナ社 (1990)
9） R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelechi and P.Keller : J.dePhys., 36(1975)L-69.
10） L.M.Blinov, V.G.Chigrinov : “Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials”, Springer-Verlag, New York (1994).
11） K.Yoshino, S.Kishio, M.Ozaki, T.Sakurai, N.Mikami, R.Higuchi and M.Honma : Jpn.J.Appl.Phys., 25(1986)L416.
12） S.Kishio, M.Ozaki, K.Yoshino and A.Sakamoto : Mol.Cryst.Liq.Cryst., 144(1987)43.
13） Y.Iwasaki, K.Yoshino, T.Uemoto and Y.Inuishi : Jpn.J.Appl.Phys., 18(1979)2323.
14） N.A.Clark and S.T.Lagerwall : Appl.Phys.Lett., 36(1980)899.
15） K.Yoshino and M.Ozaki : Jpn.J.Appl.Phys., 23(1984)L385 ; Ferroelectrics 59(1984)145.
16） G.Andersson, I.Dahl, P.Keller, W.Kuczynski, S.T.Lagerwall, K.Skarp and B.Stebler : Appl.Phys.Lett., 51(1987)640.
17） S.Nishiyama, Y.Ouchi, H.Takezoe and A.Fukuda : Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L1787.
18） S.Garoff and R.B.Meyer : Phys.Rev.Lett., 38(1977)848 ; Phys.Rev., A19(1979)338.
19） N.Bloembergen : “Nonlinear Optics”, Benjamin (1965).
20） Y.R.Shen : “The Principles of Nonlinear Optics”, John Wiley & Sons (1984).
21） K.Yoshino, T.Akashi, S.Morita, M.Yoshida, M.Hamaguchi, K.Tada, A.Fujii, T.Kawai, S.Uto, M.Ozaki, M.Onoda and A.A.Zakhidov : Synthetic Metals 70 (1995) 1317-1320.
22） A.N.Vtyurin, V.P.Ermakov, B.I.Ostrovskii and V.F.Shabanov : Phys.Stat.Sol.(B), 107(1981)397.
23） N.M.Shtykov, M.I.Barnik, L.A.Beresnev and L.M.Blinov : Mol.Cryst.Liq.Cryst., 124(1985)379.
24） K.Yoshino, S.Kishio, M.Ozaki, A.Yokotani, T.Sasaki and C.Yamanaka : Technol.Rept.Osaka Univ., 37(1987)283.
25） M.Ozaki, K.Mimoto and K.Yoshino : Technol.Rept.Osaka Univ., 39(1989)217.
26） A.Taguchi, Y.Ouchi, H.Takezoe and A.Fukuda : Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L997.
27） M.Ozaki and K.Yoshino : Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L1830.
28） J.Y.Liu, M.G.Robinson, K.M.Johnson and D.Doroski : Opt.Lett., 15(1990)267.
29） 吉野勝美　編著：“電子・光機能性高分子”，講談社 (1989)
30） V.P.Shibaev, M.V.Kozlovsky, L.A.Beresnev, L.M.Blinov and A.Plate : Polym. Bull., 12(1984)299.
31） G.Decobert, F.Soyer and J.C.Dubois : Polym. Bull., 14(1985)179.
32） B.Helgee, T.Hjertberg, K.Skarp, G.Andersson and F.Gouda : Liquid Crystals, 18(1995)871.
33） C.Y.Young, R.Pindak, N.A.Clark and R.B.Meyer : Phys.Rev.Lett. 40(1978)773.
34） R.B.Meyer and P.S.Pershan : Solid State Communications, 13(1973)989.
35） Ch.Bahr and D.Fliegner : Liquid Crystals, 14(1993)573.
36） S.Uto, H.Ohtsuki, M.Ozaki, K.Yoshino : Jpn.J.Appl.Phys., 35(1996)5050.

第２章　強誘電性液晶自己保持膜の電気的光学的性質

§2.1　緒言

極めて薄く（２～１０００層），しかも両界面が気体と接している液晶自己保持膜は，空気界面効果や２次元閉じこめ効果が液晶の諸物性に与える影響を調べるには格好の研究対象であり，基礎物理学分野において大きな関心が寄せられ，現在盛んに研究が行われているが，その電気光学的性質に関しては殆ど研究されていない．[1-6]

折しも，優れた（高速，鮮明，広視野角等）液晶ディスプレイの研究開発が非常に盛んに行われており，高速応答が期待される強誘電性液晶の電気光学効果の研究に対する関心は非常に高い．[7-13] ところが，これまでに報告されている強誘電性液晶の電気光学効果に関する殆どの研究は，液晶を２枚のガラス基板の間に封入した，いわゆるサンドイッチセルに関するものばかりである．サンドイッチセルに封入された液晶分子は，基板界面の影響を大きく受けていることが予想される．[14]

そこで本研究では，強誘電性液晶の自己保持膜を作製し，その電気光学的性質について調べた．自己保持膜はガラス基板界面の影響を受けないので強誘電性液晶の本質的な性質を明らかにするのに有効であるばかりでなく，空気界面効果や２次元閉じこめ効果等を反映した特徴的な電気光学効果や物性が期待される．

§2.2　実験方法

§2.2.1　試料

実験には，(R)-4'-(1-butoxycarbonyl-1-ethoxy) phenyl 4-[4-(*n*-octyloxy)phenyl]benzoate (1BC1EPOPB) と称する強誘電性液晶を使用した．その分子構造とバルクでの相系列を

図 2-1 に示す．この液晶は乳酸を不斉源とし，不斉炭素に近いカルボキシル基の双極子が有効に働くとともに，コアと不斉炭素の間のエーテル(o)の寄与もこれに加算されるように働いていると考えられる．この強誘電性液晶は，大阪大学工学部とダイセル化学工業（株）の共同研究で開発されたものである．[15]

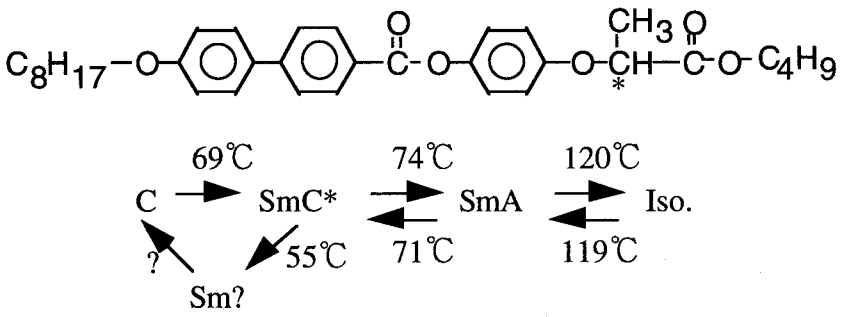


図 2-1　1BC1EPOPB の分子構造と相系列

§2.2.2　層間隔の測定

スメクチック層の層間隔の測定には，X線回折法を用いた．間隔 d の層構造を有する試料に，波長 λ の細いX線を照射すると，ブラッグ条件

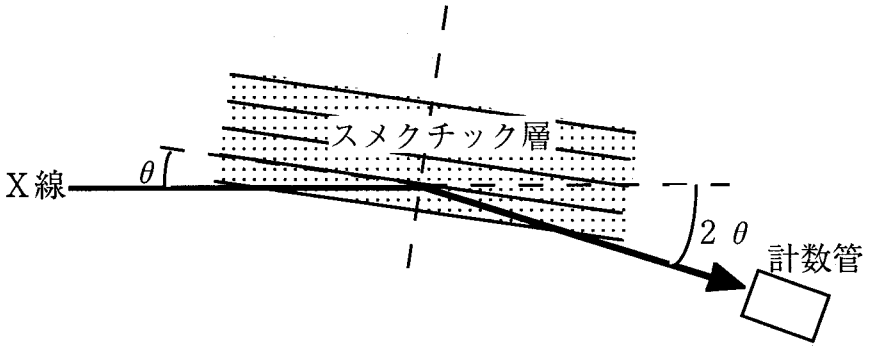


図 2-2　X線回折測定系の概略

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2\text{-}1)$$

を満たす方向に強い回折線が観測される．ここでnは正の整数であり，θは層法線と入射X線の間の角度である．X線回折には，Rigaku製のX線回折装置（RINT-1500，λ = 1.5405Å）を用いた．図 2-2にX線回折装置の概略図を示す．試料を中心とした円周に沿って計数管を回転させると，X線強度が計数管の角度2θの関数として記録されるので，式(2-1)により層間隔dを求めることができる．[16]

§2.2.3　自己保持膜の作製

自己保持膜は，図 2-3に示すような2枚の金属板電極とPET(polyethylene terephthalates)シートによって構成される膜張器によって作製した．自己保持膜の面積は，一方のPETシートをスライドすることによって変えることができ，膜を作製する際には2枚のPET間の領域を閉じた状態で隙間に液晶を流し込み，PETシートをスライドさせて液晶を薄く引き延ばした．

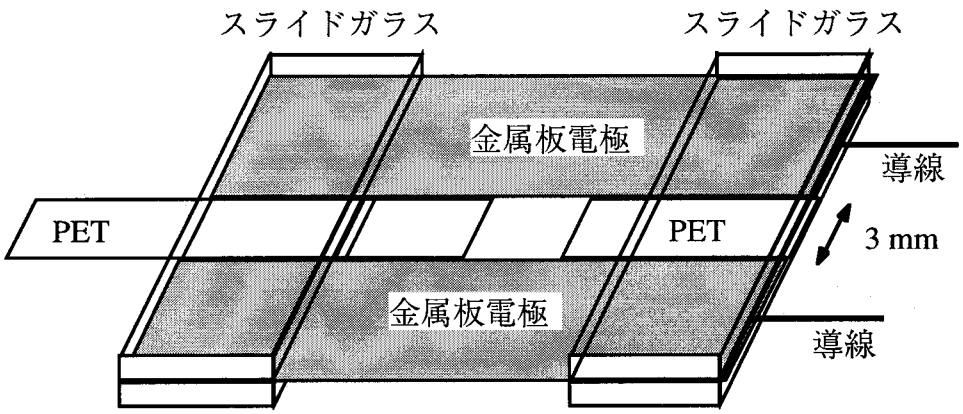


図 2-3　膜張器

この金属板電極には市販の剃刀の刃（フェザー製：厚さ２５０μm）を利用し，PET シートは厚さ１８８μmのものを使用した．剃刀の刃の先は非常に細く，ここに膜を張るのは難しいので，刃先を紙ヤスリで丸めたものや，刃の背の部分に膜を張った．自己保持膜は，メニスカス(meniscus)を介して保持されるので[17]，数百μmの厚さの刃と PET シートであっても，数層の自己保持膜を作製することが出来る．この膜張器は，たわみが少なくエッヂの直線性に富む剃刀刃をスライドガラスで挟んでおり，極めてゆがみの少ない自己保持膜を作製することが出来る．

自己保持膜作製の詳細を以下に順を追って述べる．

（1）図 2-4 に示すように膜張器を温度コントローラ（千野製作所，ＤＰ１１５０）によって温度制御された銅製のバスの中に入れ，温度を１００℃（SmA 相)に保つ．このバスは，電気光学効果の測定や顕微鏡観察が可能なように２枚のガラス窓がついており，電極に電圧を印加するための導線をバスの外に引き出すこともできる．

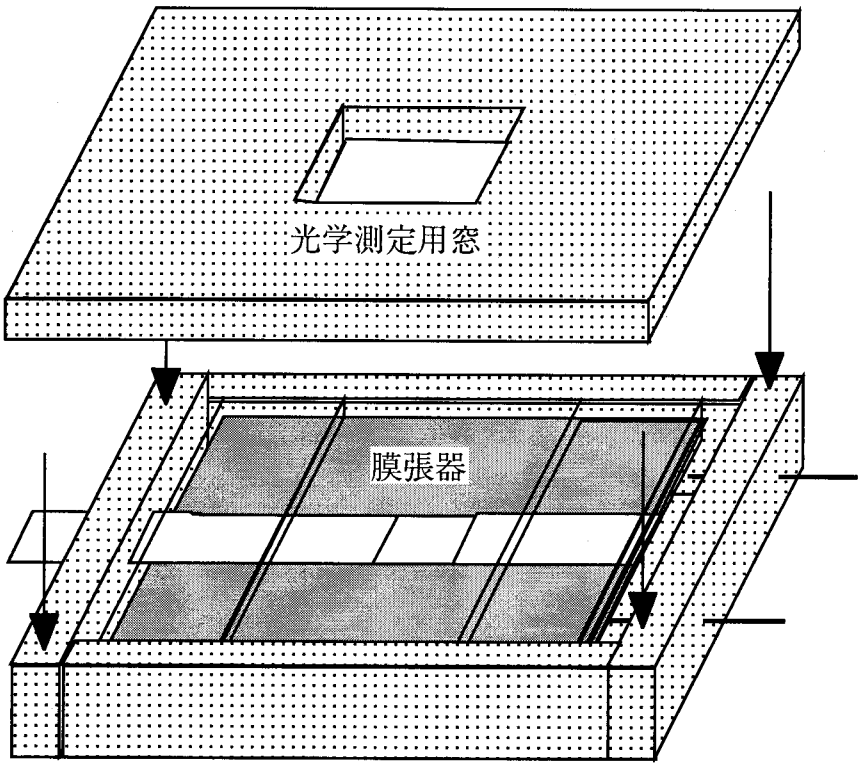


図 2-4　温度可変バス

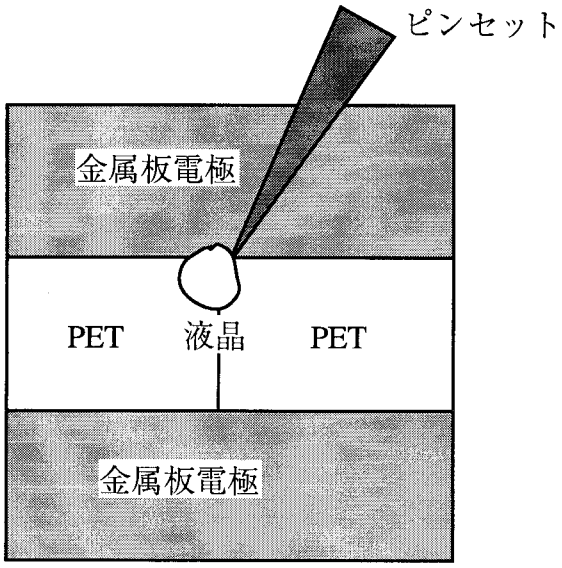


図 2-5　液晶を付ける位置

（2）膜張器のガラス窓を開け，図 2-5 に示すように液晶を膜張器につける．液晶が PET の隙間に行き渡ったことを確認して，一方の PET シートをゆっくり動かし PET 間の隙間を徐々に広げると，その領域に自己保持膜が出来る．

（3）こうして作製した自己保持膜を斜めから観察すると，厚さに依存した色彩が観測されるが[18]，大抵の場合は膜全体で膜厚が均一にはならない．膜厚が一様でないと，電界を印加した際に膜厚の異なる部分がアイランド状に膜内を動き回り測定の妨げとなるため，膜厚を一様にする必要がある．膜厚を一様にする確かな方法は今の所ないが，膜厚を一様にするのに有効であった方法を次に述べる．

i) 膜厚が一様でない状態から PET シートを徐々に動かし自己保持膜の面積を小さくしていくと，薄い部分の面積から先に小さくなり，やがて厚い部分のみが残り一様な膜となる．この状態から徐々に膜を広げていくと，一様な厚さの膜がそのまま広がる．

ii) 膜を鉛直方向に立てた状態では，重力の影響によって厚い部分が下に，薄い部分が上に集まり，厚さが不均一になりやすい．そこで，膜を水平にし一晩放置すると自然に厚さが均一になる．均一な膜を垂直に立てても，再び不均一な膜に戻ることは少なく，

安定に存在する．

（4）作製する膜の層数を完全に制御することは今の所出来ないが，経験的に見いだした傾向を次に述べる．

i) PET シートを速く引くと薄い膜が出来やすい．

ii) 膜張器につける液晶の量が膜厚に影響する．つまり液晶の量が少なければ薄い膜が出来やすい．

§2.2.4　偏光解析と膜厚の測定方法

強誘電性液晶の主屈折率及び膜厚の測定には，透過光型の偏光解析法を用いた．[19-21] 自己保持膜に４５°の角度で単色の直線偏光が入射し，入射光の偏光方向が光の入射面に対して４５°傾いている場合を考える．この光の，入射面に垂直な方向に電気ベクトルが振動しているｓ偏光成分と，入射面に平行な方向に電気ベクトルが振動しているｐ偏光成分を考えると，その位相は等しく($\Delta_s=\Delta_p$)，振幅も等しい ($|T_s|=|T_p|$)．すなわち，二つの偏光解析変数

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s \tag{2-2}$$

と

$$\Psi = \tan^{-1}\left(\frac{|T_p|}{|T_s|}\right) \tag{2-3}$$

はそれぞれ$\Delta=0$，$\Psi=45°$となる．この光が膜を透過すると，$\Delta\neq0$，$\Psi\neq45°$の楕円偏光となる．透過光のΔとΨの値は偏光解析によって測定することができ，理論式と比較することによって膜厚を求める．以下に偏光解析法と，理論式について詳しく述べる

§2.2.4.1　偏光解析法

図 2-6 に偏光解析の光学系を示す．光源には He-Ne レーザ（λ=632.8 nm）を使用した．光源が直線偏光であるため$\lambda/4$板によって円偏光に変換している．この円偏光レーザビ

ームは，偏光子（グラン－トムソン・プリズム），λ/4 補償板を透過した後に，自己保持膜に入射角４５°で入射し，検光子（グラン－トムソン・プリズム）を透過し，フォトマルによって検出される．これらの光学系は，図 2-6 に示すように２本の腕を持ち，一方の腕が回転台の回転軸を中心に回転する偏光解析装置上に配置され，膜への入射角や出射光の観測角が変えられるようになっている．

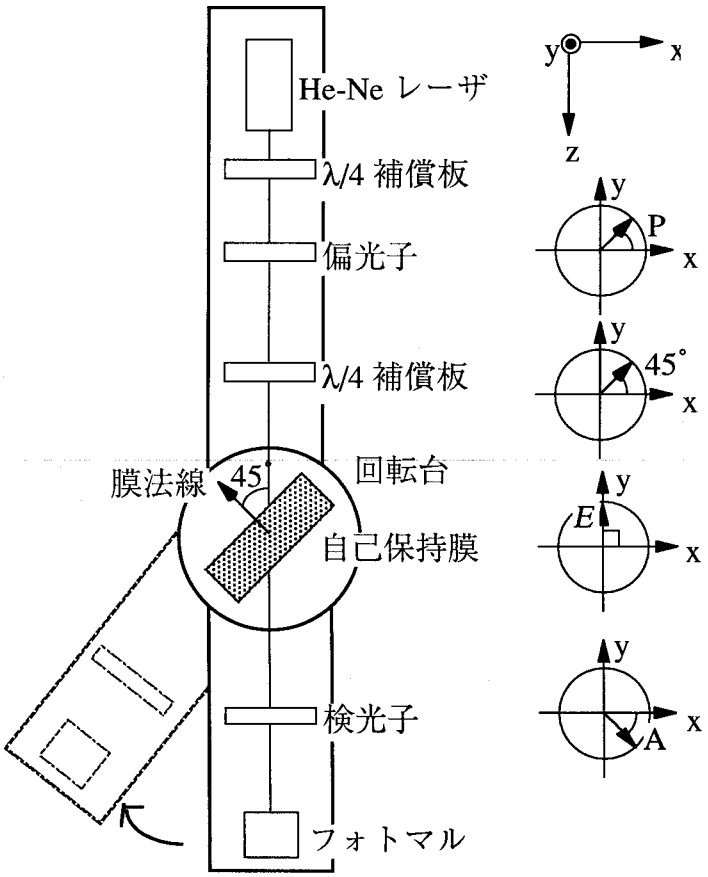


図 2-6　偏光解析の光学系

偏光解析装置のセッティングにおいて最も重要な点は，膜への入射角が４５°であること，λ/4 補償板の光軸が膜への入射面に対して４５°であることの２点である．この条件を満たす為のセッティングの手順を，偏光子，λ/4 補償板，検光子の光軸の方位角の設定方法と合わせて，以下に述べる．

１）セッティングには偏光解析装置の角度目盛りを利用するため，まず He-Ne レーザビームが偏光解析装置の回転台上で回転軸に直角に交わるようにする．

２）円偏光に変換するためのλ/4 補償板（偏光解析用λ/4 補償板と区別するため以下では補償器と呼ぶ）と偏光子を取り付け，偏光子の方位角に透過光量が依存しないような補償器の方位角を見つける．このとき補償器の光軸と光源の偏光面とが４５°であり偏光子に入射する光は円偏光となっている．

３）フォトマルを載せた偏光解析装置の腕を９０°回転させる．回転台の回転軸上で光が反射するようにスライドガラス等の反射物を回転台上に置き，反射光がフォトマルに入射するように反射面の仰角及び回転台の角度を調整する．このときスライドガラスの反射面は，入射面が偏光解析装置の回転軸に垂直であり入射角が４５°の条件を満たしている．

４）回転台の角度目盛りによって入射角をブルースター角（空気：ガラス，約 56.3°）に設定し[22]，フォトマルを載せた腕をブルースター角の２倍の角度に設定する．この条件においてフォトマルに入射する反射光はｓ偏光成分だけであるから，フォトマルへの入射光強度が最小となる偏光子の角度が，ｐ偏光成分のみを透過する偏光子の方位角となり，この方位を基準の方位角０°と定義する．

５）偏光子の方位角はそのままで，スライドガラスを取り去りフォトマルを載せた偏光解析装置の腕を１８０°に設定し，検光子を取り付ける．フォトマルに入射する光の強度が最小となるように検光子の方位角を調整すると，このときの検光子の方位角は基準方位に対して９０°となり，偏光子と検光子は直交ニコルの状態となる．

６）偏光子と検光子の方位角はそのままで，偏光解析用のλ/4 補償板を取り付ける．フォトマルの入射光強度が最も大きくなるように，λ/4 補償板の方位角を調節すると，そのときのλ/4 補償板のｓ軸（低速軸）あるいはｆ軸（高速軸）の方位角は基準方位に対して４５°となっている．膜厚を測定するにはｓ軸かｆ軸かは問題にはならず，どちら

でもよいが，後で述べる理論計算値と比較することによってｓ軸かｆ軸かを特定することが出来る．

７）次に自己保持膜を回転台の上に設置する．３）と同様に，フォトマルを載せた偏光解析装置の腕を９０°回転させる．回転台の回転軸上で光が反射するように自己保持膜を回転台上に置き，反射光がフォトマルに入射するように自己保持膜の仰角及び回転台の角度を調整する．このとき自己保持膜の入射面は基準方位と平行になり，入射角は４５°となる．フォトマルを載せた偏光解析装置の腕を元に戻すとセッティングが完了する．

次に偏光解析方について述べる．

光の進行方向をｚ軸とし，入射面内すなわち基準方位角０°の方向にｘ軸をとり，右手系の直交座標系を定義する．λ/4 補償板の低速軸（ｓ軸）のｘ軸からの角度を４５°に固定する．この状態で膜の透過光が直線偏光になるまで偏光子を回転（つまり入射光のΔを変化させる）すると，検光子の角度を調節ことによって検光子からは光が透過できなくなる．つまり，消光位が得られる．このときの，膜を透過した光をジョーンズ行列で表すと，

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_p e^{i\frac{\Delta}{2}} & 0 \\ 0 & t_s e^{-i\frac{\Delta}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(45^\circ) & -\sin(45^\circ) \\ \sin(45^\circ) & \cos(45^\circ) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i(45^\circ)} & 0 \\ 0 & e^{i(45^\circ)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(45^\circ) & \sin(45^\circ) \\ -\sin(45^\circ) & \cos(45^\circ) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(P) \\ \sin(P) \end{pmatrix}$$
$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \begin{pmatrix} t_p e^{i(\Delta/2-P)} \\ -it_s e^{-i(\Delta/2-P)} \end{pmatrix} \tag{2-4}$$

と表示される．[20] ここで t_p と t_s はそれぞれ膜への入射光のｐ偏光成分とｓ偏光成分に対する振幅透過率をあらわしている．ここでＰの角度を

$$P = \frac{\Delta}{2} + 45^\circ \tag{2-5}$$

とし，式(2-4)に代入すれば，

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \frac{e^{-i(45^\circ)}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} t_p \\ t_s \end{pmatrix} \tag{2-6}$$

となり，x 成分と y 成分の位相の揃った直線偏光が得られる．さらに，入射光が $\Psi=45^\circ$ であれば，透過光の振幅 T_p，T_s は振幅透過率 t_p，t_s にそれぞれ等しくなるので，式(2-3)から

$$\tan\Psi = \frac{t_p}{t_s} \tag{2-7}$$

となり，この関係を式(2-6)に代入すると，

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{t_s^2 + t_p^2}{2}} e^{-i(45^\circ)} \begin{pmatrix} \sin\Psi \\ \cos\Psi \end{pmatrix} \tag{2-8}$$

となる．検光子の方位角はこの直線偏光と直交関係にあるので，

$$A = \tan^{-1}\left(\frac{E_y}{E_x}\right) - 90^\circ \tag{2-9}$$

を式(2-8)に代入すれば，

$$\Psi = -A \tag{2-10}$$

が得られる．また，式(2-5)からは，

$$\Delta = 2P - 90^\circ \tag{2-11}$$

が得られる．すなわち，式(2-10)(2-11)からわかるように，消光位の時の偏光子の角度 P と検光子の角度 A から偏光解析変数 Ψ と Δ が求まる．

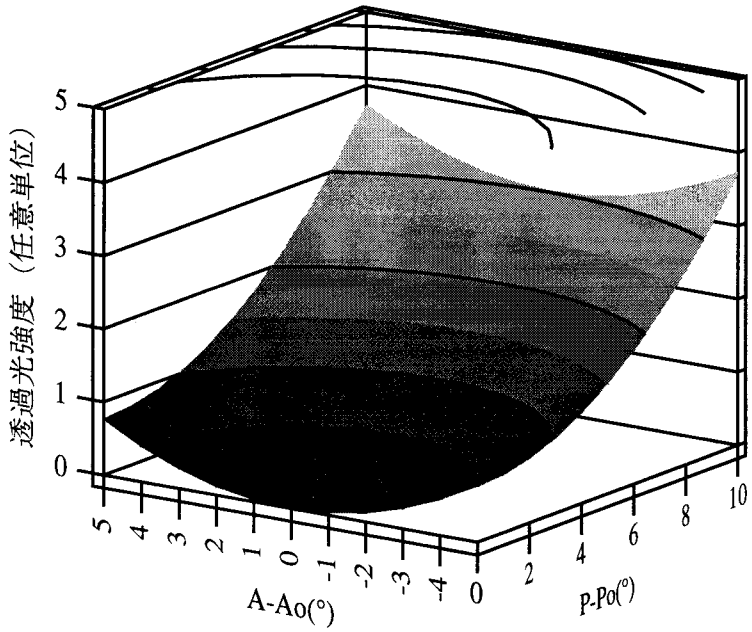


図 2-7　透過光量の方位角依存性の計算結果
Po と Ao は偏光子と検光子の消光位

図 2-7 に示すように，透過光量は唯一の極小点（消光位）を持ったＰとＡの関数になっているので，実際の測定では，検光板からの透過光が最も暗くなるように偏光板と検光板の角度を交互に回転させる操作を繰り返し行うことによって消光位を得た．偏光子と検光子には自動回転偏光子ホルダー（シグマ光機，MINI-60GTPC，分解能 0.005°）を使用し，フォトマルの出力電圧はデジタル電圧計（KEITHLEY, 195A)で検出しＧＰＩＢボードを介してパーソナルコンピュータ（ＮＥＣ，PC9801UV）に取り込み，自動偏光解析を行った．このシステムで消光位を求めるのに要する時間は，膜の状態にも依存するが数分以内である．

§2.2.4.2　偏光解析変数の理論式[19, 22]

次にΔとΨを，主屈折率n_o n_e，膜内の層数Ｎの関数として記述する理論式を求める．自己保持膜の存在する空間の屈折率を n=1 とする．入射光のｓ偏光とｐ偏光成分の透過振幅T_sとT_pは，

$$T_{s,p} = \left|T_{s,p}\right| e^{i\Delta_{s,p}} = \frac{t_{01s,p} t_{10s,p} e^{-i\beta_{s,p}}}{1 + r_{01s,p} r_{10s,p} e^{-2i\beta_{s,p}}} \tag{2-12}$$

と表される．ここで $t_{01s,p}$ と $r_{01s,p}$ は，フィルム界面でのフレネルの透過係数と反射係数を示し，添字の０１は空気から膜への入射，１０は膜から空気への出射界面を示し，ｓとｐはそれぞれｓ偏光成分の光とｐ偏光成分の光を表している．$t_{10}= -t_{01}$ と $r_{10}= -r_{01}$ の条件を代入すると，式(2-12)の振幅及び偏角はそれぞれ，

$$\left|T_{s,p}\right| = \frac{t_{01s,p}^2 \sqrt{(r_{01s,p}^2 - 1)^2 \cos^2(\beta_{s,p}) + (r_{01s,p}^2 + 1)^2 \sin^2(\beta_{s,p})}}{(1 - r_{01s,p}^2 \cos(2\beta_{s,p}))^2 + (r_{01s,p}^2 \sin(2\beta_{s,p}))^2}, \tag{2-13}$$

$$\Delta_{s,p} = -\beta_{s,p} - \tan^{-1}\left(\frac{r_{01s,p}^2 \sin(2\beta_{s,p})}{1 - r_{01s,p}^2 \cos(2\beta_{s,p})}\right) \tag{2-14}$$

となる，式(2-13) (2-14)中の変数は，それぞれ

$$\left.\begin{aligned}
r_{01s} &= \frac{\cos\theta_1 - (n_o^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{\cos\theta_1 + (n_o^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}} \\
t_{01s} &= \frac{2\cos\theta_1}{\cos\theta_1 + (n_o^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}} \\
\beta_s &= \frac{2\pi h}{\lambda}(n_o^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2} \\
r_{01p} &= -\frac{n_o^2\cos\theta_1 - \frac{n_o}{n_e}(n_e^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{n_o^2\cos\theta_1 + \frac{n_o}{n_e}(n_e^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}} \\
t_{01p} &= \frac{2\cos\theta_1 (n_e^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{\cos\delta\left((n_e^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2} + n_o n_e \cos\theta_1\right)} \\
\cos\delta &= \frac{n_e (n_e^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{\left(n_e^4 + \left(n_o^2 - n_e^2\right)\sin^2\theta_1\right)^{1/2}} \\
\beta_p &= \frac{2\pi h}{\lambda}\frac{n_o}{n_e}(n_e^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}
\end{aligned}\right\} \tag{2-15}$$

で与えられる．ここで，θ_1 は入射角，n_o と n_e は屈折率，λ は入射光の真空中での波

長，hは膜厚を示す．2.2.2節で述べたX線回折法で求めた層間隔dに層数Nをかけると膜厚h＝dNとなる．式(2-12)-(2-15)に適当な屈折率の値を代入し，層数Nを媒介変数とすれば，Δ-Ψ平面にその屈折率での理論曲線を描くことができる． 実験曲線にこの理論曲線があうように屈折率の値を選べば，その値が液晶分子の主屈折率n_o n_eであり，この理論式から液晶の屈折率を求めることが出来ることがわかる．しかし，この理論式は各光学素子の方位角や性能などが理想的なものであると仮定して導出したものであり，一方の実験結果は様々な誤差を含んだものであるので，ΔとΨの両方を実験結果と一致させ，液晶の屈折率を特定するにはこの式では不十分であると考えられる．[21]

§2.2.4.3 実際の膜厚評価

強誘電性液晶は，層構造を持つため膜厚が離散的に変化するため，膜厚の特定には上で求めた理論式は十分有効である．分子構造から類推される適当な屈折率の値n_o= 1.49, n_e= 1.65を使用して理論曲線を描き，Δについてのみ実験結果と比較を行った．[19]

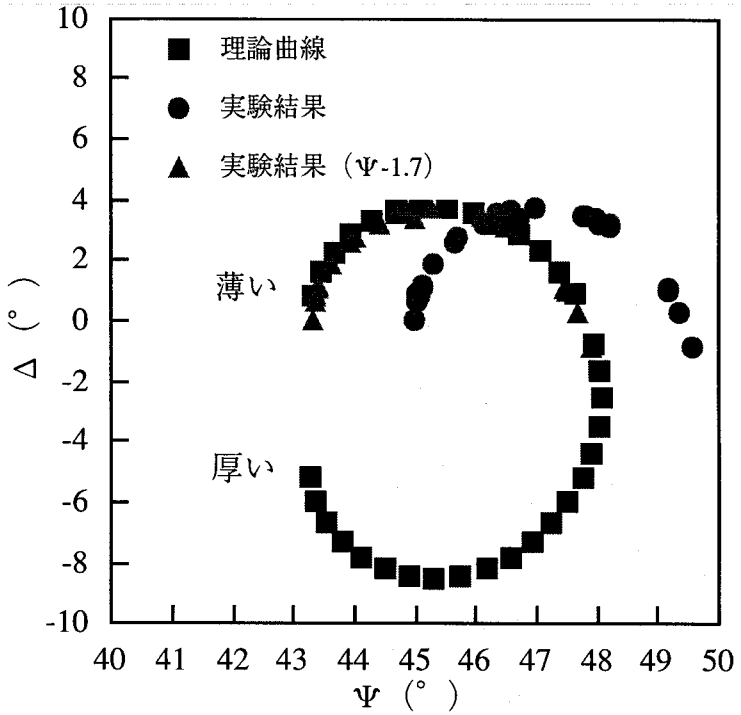


図 2-8 Δ−Ψ曲線と測定結果

層数を変化させたときの Δ–Ψ 曲線を上の理論式で計算し，実験結果との比較をすると図 2-8 に示すように Ψ 方向にシフトしているものの，それ以外は一致している．Ψ 方向のシフトの原因としては，先に述べたように実験誤差が考えられる．

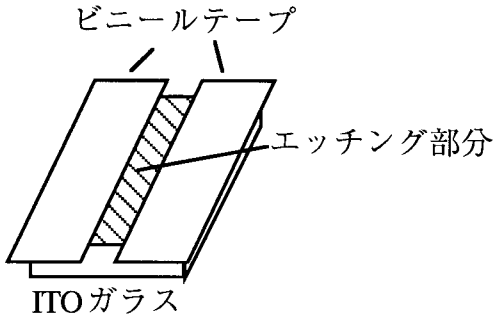
さらに，自己保持膜を適当な方向から観察すると膜厚に依存した固有の色彩が観測され，[18] この色によっておおよその膜厚の見当をつけることができる．この色彩は室内の普通の照明の下で肉眼で容易に観察できる．また，十層以下の色彩を呈さない薄いフィルムの場合には，レーザ光の反射光を８０～９０ｃｍ離れた白紙にあて，その強度を肉眼で観察すると，数層の誤差で見当が付く．[23] これらの肉眼による観察は，非常に簡便であるにも関わらず誤差がそれほど大きくないため，正確な膜厚依存性を調べる必要のない実験においては有効な手段である．

§2.2.5　サンドイッチセルの作製

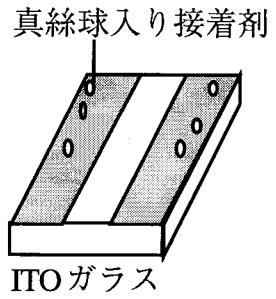
本研究では，スメクチック層とガラス基板が平行に配向したホメオトロピック配向のサンドイッチセルと自己保持膜との比較を行っており，そのサンドイッチセルの作製方法を次に述べる．

（１）ガラス基板の準備

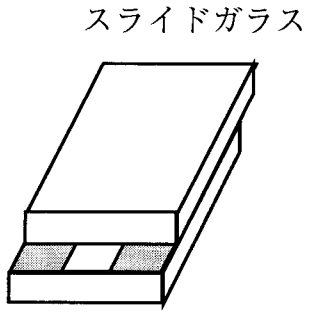
ITO (In-Sn Oxide) ガラス（並ガラス，抵抗１０Ω/□）を１０ｍｍ×１５ｍｍの大きさに切り，導電面全体にビニールテープを張り付けマスキングする．図 2-11(a)に示すように電極パターンに合わせてビニールテープにカッターナイフで切り込みをいれ，エッチング部分のビニールテープを剥がす．この基板を塩酸の中に室温で２０分～３０分放置しエッチングを行った後に，炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）を用いて塩酸を中和する．基板を取り出し，エッチング部分の導電性が失われていることを確認した後に，ビニールテープを剥がす．基板に付着しているビニールテープの粘着剤等の汚れを取り除くために，エタノールとアセトンの混合溶液に基板をいれ超音波洗浄をおよそ１０分間行った．この ITO ガラス基板と通常のスライドガラス基板とでサンドイッチセルを作製する．スライドガラスは ITO ガラス基板と同様１０ｍｍ×１５ｍｍの大きさに切り，ITO



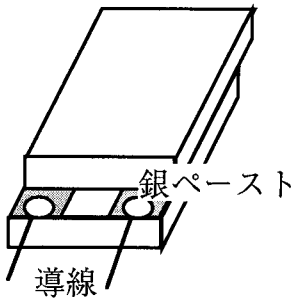
（a）ITO基板のマスキング



（b）エッチング後のITO基板



（c）スライドガラスを被せる



（d）サンドイッチセル

図 2-9　ITO ガラスのエッチングパターンとサンドイッチセルの概略図

ガラス基板と同様の超音波洗浄を行った.

次に, 配向剤溶液の中にこの ITO ガラス基板とスライドガラス基板を入れ蓋をして約半日ほど放置し, 溶液から取り出した基板を直ちにエタノールで軽く濯いで自然乾燥させた. 配向剤溶液は, シラン系配向剤(AY43-021, Toray Dow Corning Silicone)原液１ｇとエタノール１９ｇを混合したものを使用した.

（2）基板の重ね合わせ.

サンドイッチセルのスペーサーには直径１μｍの真絲球を使用した. 清潔なテフロン板の上で真絲球とエポキシ樹脂系接着剤（アラルダイト, チバガイギー・リミテッド）を混合し, 図 2-9(b)に示すように ITO ガラス基板上に極微量付け, その上から, スライドガラス基板を図 2-9(c)に示すようにかぶせる. ２枚の基板をクリップで挟み, 接着剤

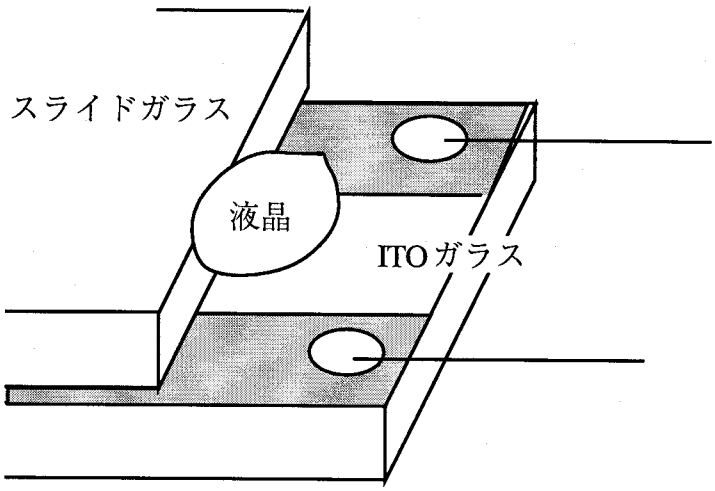


図 2-10　液晶の挿入

が硬化するまで待つ．接着剤が硬化したらクリップをはずし，図 2-9(d)に示すように導線を銀ペーストでつける．

（3）液晶の挿入と配向

サンドイッチセルを図 2-4 と同じ銅製の温度バスの中にセットする．図 2-10 に示すように少量の液晶をスライドガラス基板のエッヂ付近につけ，温度を液晶が液体に相転移する温度（１２０℃）まであげると，毛細管現象で液晶は２枚のガラスの隙間に流れ込む．この状態から，徐々に（毎分１℃程度）温度を下げると，層が基板に平行なスメクチック相が現れる．

§2.2.6　電気光学応答の測定

自己保持膜は非常に薄いため，複屈折が通常のサンドイッチセルに比べて弱く，図 2-11 に示すようなサンドイッチセルの実験によく使われている通常の直交偏光板間に挟んだ光学系では測定が困難である．そこで，自己保持膜の電気光学効果の測定では，偏光子，$\lambda/4$ 補償板，自己保持膜，検光子を図 2-12 のように配置し，膜に電界を印加

したときの透過光強度をフォトマルによって測定した．He-Ne レーザの自己保持膜への入射角は 45°とし，λ/4 補償板の光軸を入射面に対して 45°となるように固定し，印加電界の方向は入射面に対して直角になるようにした．偏光板及び検光板の透過軸の方位角は，2.2.4.1 節で述べた消光法で，負の電界を膜に印加した状態で透過光強度が最も小さくなる角度に設定した．

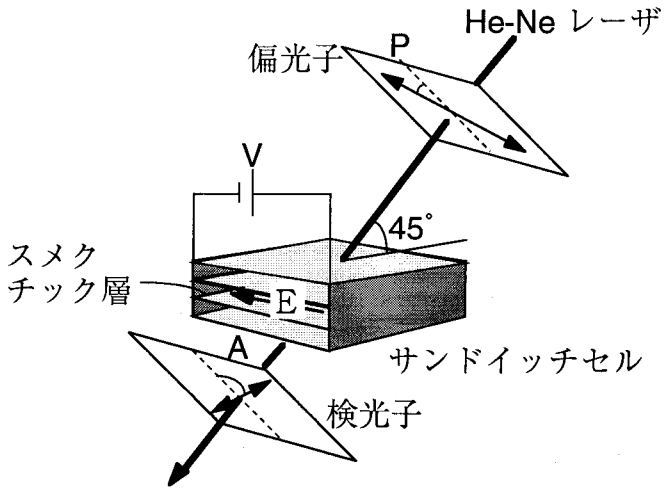


図 2-11　直交偏光子を使用した電気光学効果の測定系

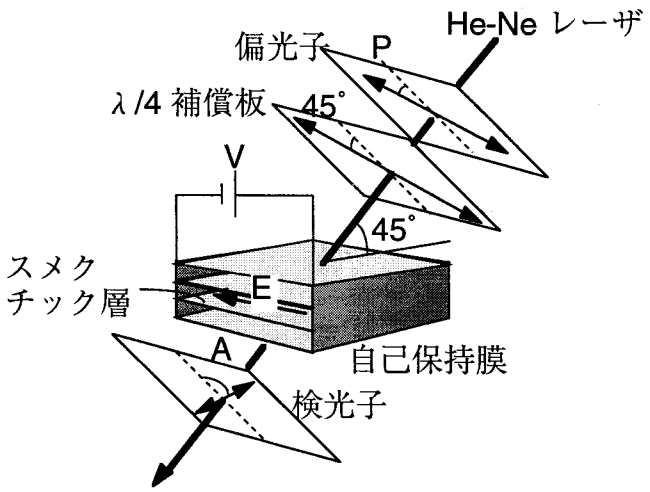


図 2-12　λ/4 補償板を挿入した電気光学効果の測定系

§2.2.7　強誘電性液晶の誘電率，自発分極の測定

強誘電性液晶の性質を特徴づける基本物性値である誘電率，自発分極を次の方法で測定した．[24]

測定は，スメクチック層がITOガラスに対して垂直に配向したサンドイッチセルで行った．誘電率にはインピーダンスアナライザを使用し，自発分極の測定にはソーヤ・トーヤ法（ペピンスキーブリッジ法）および三角波法を用いた．ソーヤ・トーヤ法（ペピンスキーブリッジ法）および三角波法を次に述べる．[16]

（1）ソーヤ・トーヤ法（ペピンスキーブリッジ法）

図 2-13(a)にソーヤ・トーヤ法の測定回路図を示す．Co は既知固定容量である．Co を Cx より十分に大きく選ぶことにより印加電圧Vはほとんど試料にかかり，それはCRTのx軸に加えられるため，CRTのx軸の振幅は試料内の電界Eに比例する．Cxを流れた電流はCoに流れ込むため，Cx上の電荷の変化はCo上の電荷の変化に等しく，それはCoの電圧の変化のCo倍である．従って，CRTのy軸はCxの電気変位Dを表すことになり，CRT上の図形はD-E曲線を表す．自発分極は，CRT上のヒステリシスの飽和部分をE=0へ外挿したときのDの値として得られる．そこでE=0のときの外挿電圧をVoとすると，

$$P_s = \frac{C_o V_o}{S} \tag{2-16}$$

として自発分極が求められる．ここでSは電極面積である．

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

$$Q = P_s + C_r V + \int \frac{V}{R_r} dt \tag{2-17}$$

となる．ここで，

$$V = V_o \sin \omega t \tag{2-18}$$

とおくと，

$$Q = P_s + \frac{C_r}{\cos\phi} V_o \sin(\omega t - \phi), \tan\phi = \frac{1}{\omega R_r C_r} \tag{2-19}$$

となり，Φだけの位相のずれが生じる．

そこで，このΦのずれを補償したのがペピンスキーブリッジである．図 2-13(b)にその回路図を示す．ここで Rc=Rr, Cc=Cr となるように調整してやると図の左の Co には式(2-17)の第 2 項及び第 3 項の成分のみが現れ(E_2)，それを差動増幅器で E_1 から差し引くことによって CRT の y 軸上には強誘電性成分のみが観測される．その代表的なヒステリシス曲線を図 2-13(c)に示す．

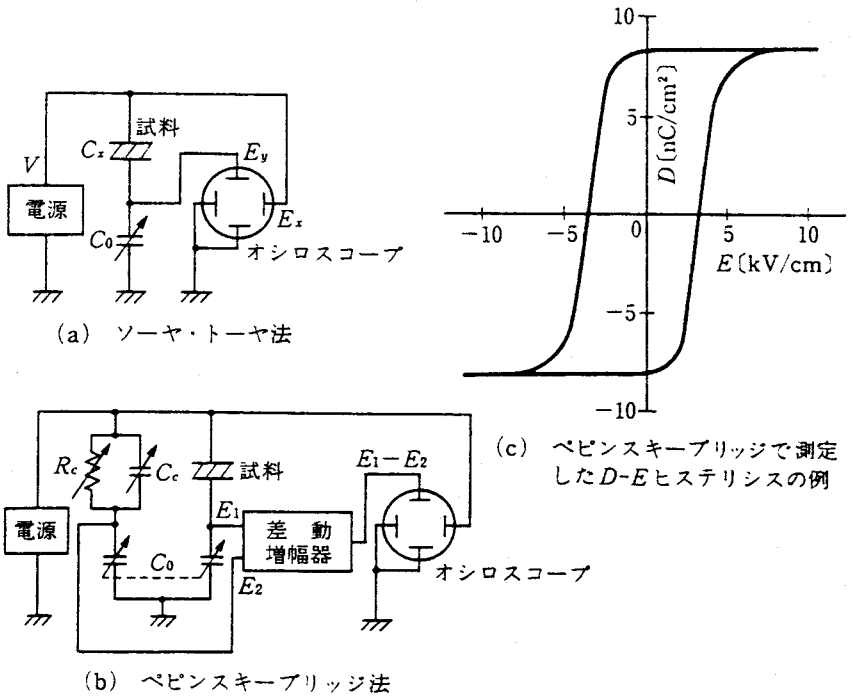


図 2-13　ブリッジ法を用いた自発分極の測定系と測定波形の例

（2）三角波法

本来，分極反転による自発分極の測定では，ステップ状に印加電界を反転する．その際，流れる電流Ｉは，

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{dP_s}{dt} + C_r \frac{dV}{dt} + \frac{V}{R_r} \tag{2-20}$$

となる．ところが，強誘電性液晶の場合は自発分極が小さく，イオン電流が大きく Rr が小さいため，Ｉの中で分極電流成分 Ip を分離することは困難であり，dV/dt が非線形となるので誤差が大きい．ところが三角波電圧を用いると dV/dt の項が直線となり，全電流 I から Ip を分離することが容易となる．試料を流れる電流 I は，試料に直列に挿入された標準抵抗 Rm の両端に電圧降下 V として現れ，自発分極は

$$P_s = \frac{1}{2S}\int \frac{V}{R_m} dt \tag{2-21}$$

として求められる．そのときの代表的な波形を図 2-14 に示す．

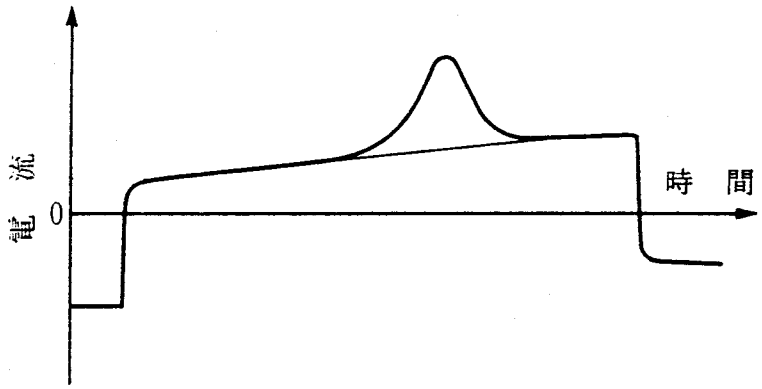


図 2-14　三角波電圧に対する分極反転電流の例

§2.3　結果及び考察

§2.3.1　誘電率と自発分極の測定[24)]

強誘電性液晶 1BC1EPOPB の誘電率及び自発分極の温度依存性を図 2-15 に示す．温度を常誘電相 SmA から徐々に下げていくと，常誘電－強誘電相転移温度付近で，ソフトモードの発散に起因する誘電率のピークが観測される．強誘電相 SmC*で温度が下がるに従って自発分極が増大していき，自発分極のピークはおよそ 240 nc/cm^2 と強誘電性液晶では最大級の自発分極を有している．

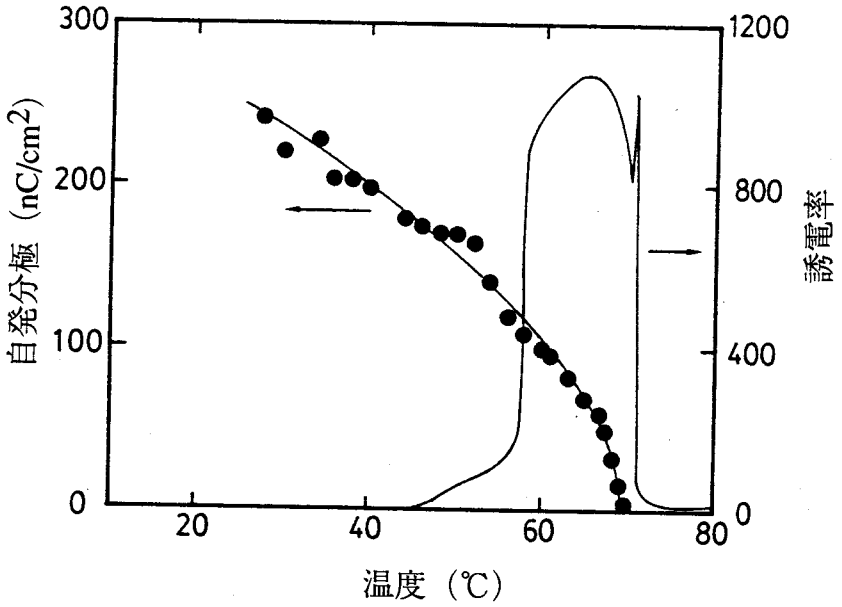


図 2-15　1BC1EPOPB の誘電率及び自発分極

§2.3.2　相転移温度

自己保持膜に電界を印加した状態で温度をゆっくりと変化させ，偏光解析変数Δの温度変化を調べた結果を図 2-16 に示す．

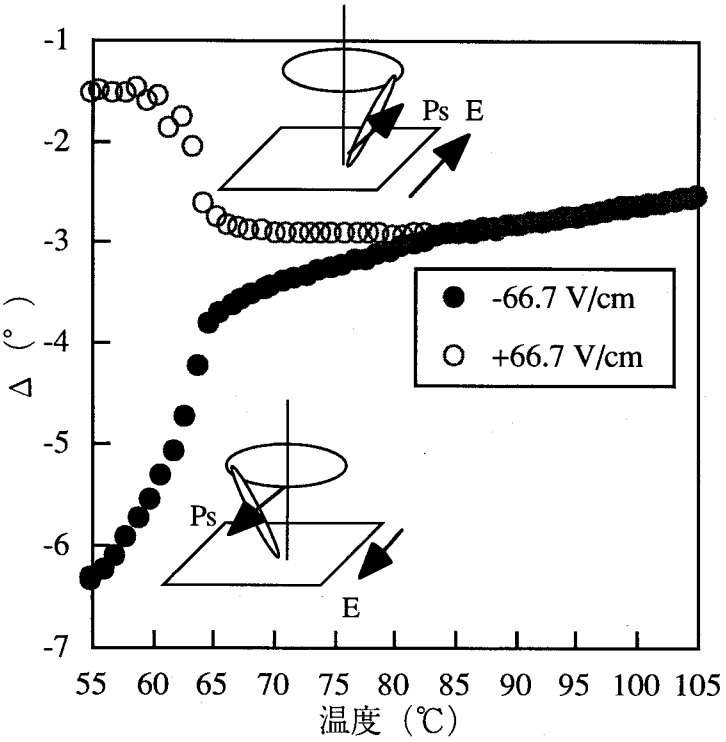


図 2-16　電界印加時の偏光解析変数の温度依存性（厚さ約３６層）

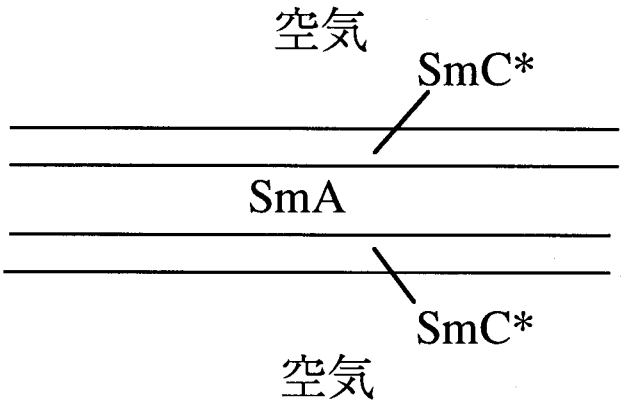


図 2-17　自己保持膜の界面と内部の３層構造

この実験は，異なる電界強度の正負両極性で行った．低温側のSmC*相では，ゴールドストーンモードに対応する印加電界極性依存性が観測され，高温側のSmA相では，印加電界依存性が無いことがわかる．６５℃付近で印加電界極性依存性が急激に変化しているが，これはSmC*相での分子のチルト角がSmA相への転移温度付近で急激に減少することに対応すると考えられる．６５℃から８３℃の領域，すなわちSmA相とSmC*相の間の温度領域には明らかな電界極性依存性が存在する．これは，自由界面を持ち極めて薄い自己保持膜のみで観測される特有の現象である．この極性依存性は電界強度には依存しておらず，しかも印加電界は非常に弱いのでエレクトロクリニック効果とは考えらない．したがって，膜の一部がSmC*相を高温側まで維持しているものと考えられる．この温度領域はバルクではSmA相の温度領域であることから，図 2-17に示すように内部層ではバルクと同様にSmA相で，両界面では空気との相互作用によってSmC*相を維持していると考えるのが妥当である．この考えは，BahrやGoodbyの自己保持膜の膜厚を変えた実験結果による結論とも一致する．[1, 19]

§2.3.3　透過光量の印加電界依存性

図 2-18は，自己保持膜に，非常に低い周波数の三角波電界を印加（5.6 V/sec.）したときの透過光量の変化を示している．この測定では図 2-12ように$\lambda/4$補償板を使用し，膜に負の電界を印加したときに，偏光板と検光板の方位角を調整して消光位をとった光学系で行った．そのため，図 2-18の実験結果は負の電界が印加されているときには透過光量が最小になっている．図から明らかに印加電界の極性が反転する瞬間，つまり電界強度0 V/cmで，透過光量が突然変化していることがわかる．つまり電界誘起分子再配向の閾電界は，無視できるほどに極めて小さいといえる．

一方，図 2-11の直交ニコルの測定系で，サンドイッチセルについて同様の実験を行うと，図 2-19の実験結果に示すように，明らかなヒステリシスが観測され，分子の運動が抑制されていることがわかる．

自己保持膜における分子配向の印加電界依存性をより詳しく調べるために，偏光解析

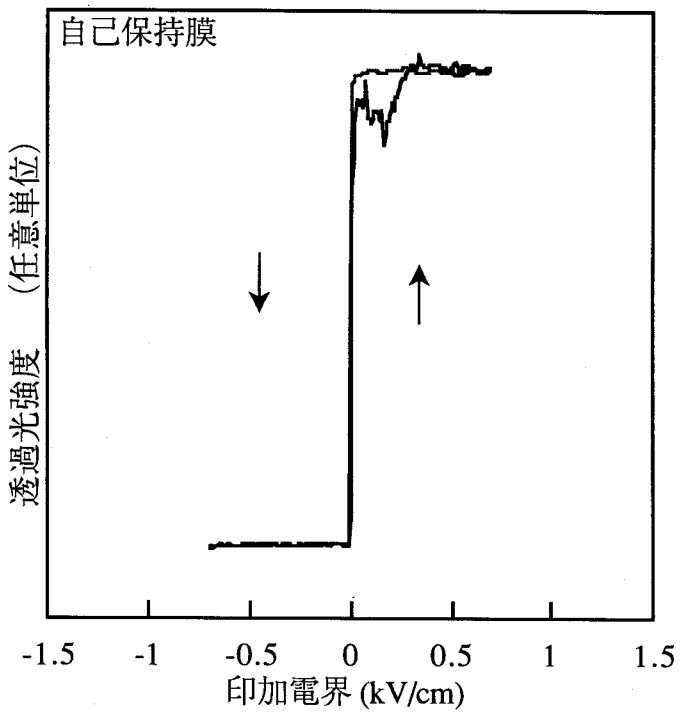


図 2-18　自己保持膜における透過光強度の印加電界依存性

(厚さ約１２０層，温度６５℃)

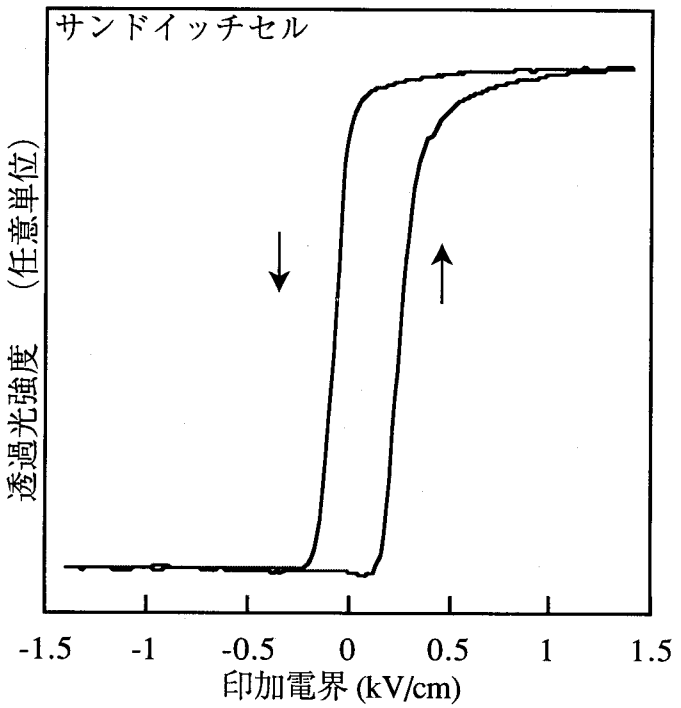


図 2-19　サンドイッチセルにおける透過光強度の印加電界依存性

(厚さ１μm，温度６６℃)

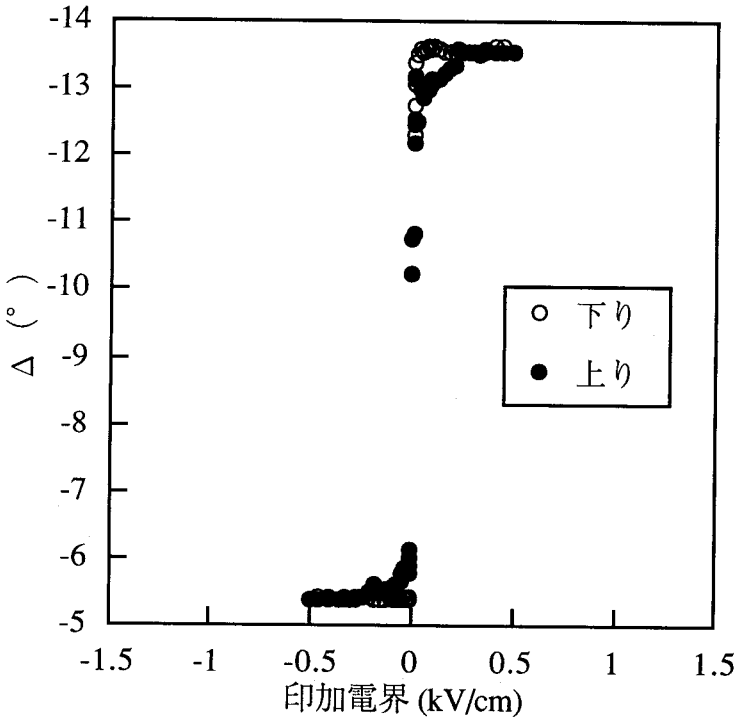


図 2-20　偏光解析変数Δの印加電界依存性

（厚さ約１２０層，温度６５℃）

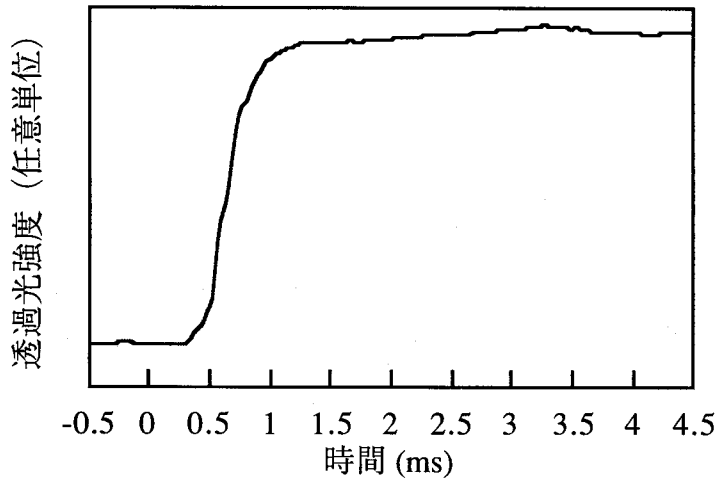
を行った．印加電界強度を僅かに変える度にその電圧で偏光解析を行った．その結果を図 2-20 に示す．

偏光解析では，透過光量の変化は二つの偏光解析変数Δと Ψ の変化におきかわる．[21] 図 2-20 は，約１２０層の膜厚の自己保持膜の結果である．印加電界を+0.5 kV/cm から-0.5 kV/cm まで順番に少しづつ電界を変化させて，各印加電界で偏光解析を行い，その後直ちに-0.5 kV/cm から+0.5 kV/cm まで逆方向に少しづつ電界を変化させて，各電界で偏光解析を行った．図より明らかなように，偏光解析においても 0 kV/cm で急峻な変化が観測されている．すなわち，ガラス界面からのアンカリング効果を全く受けない自己保持膜では，閾電界がゼロであるか，あるいは全く無視できるほど小さいことがわかる．

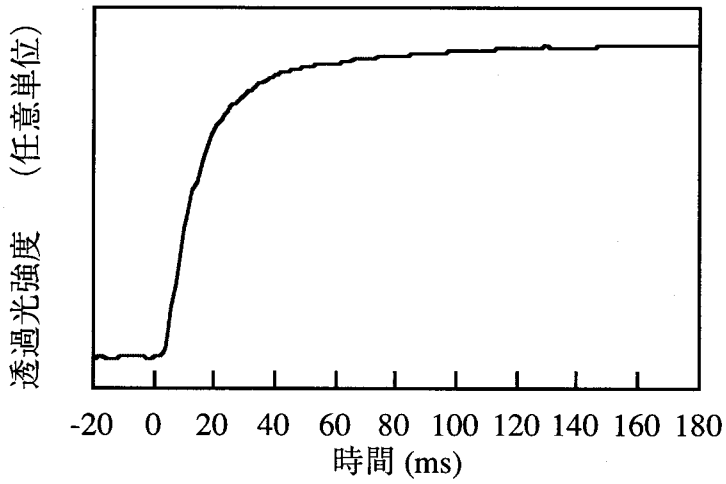
これらの実験結果は，サンドイッチセルにみられるヒステリシスが，ガラス界面の影響により液晶分子がアンカリングされていることに起因することを示唆している．

§2.3.4　電界極性反転時の電気光学応答特性

印加電界の極性を瞬時に反転させると，液晶分子の再配向に伴い，図 2-21 に示すような応答波形が観測される．図 2-21(a)は，およそ８０層の厚さの自己保持膜の応答波形であり，図 2-21(b)は，１μmの厚さのサンドイッチセルの応答波形である．この実験では，-0.5 kV/cm から+0.5 kV/cm に電界を切り替えた時の応答を測定している．自己保持膜の測定には，図 2-12 に示すλ/4 補償板を使用した光学系を用い，サンドイッチ



（a）自己保持膜（厚さ約８０層）



（b）サンドイッチセル（厚さ１μm）

図 2-21　電気光学応答波形（温度６５℃）

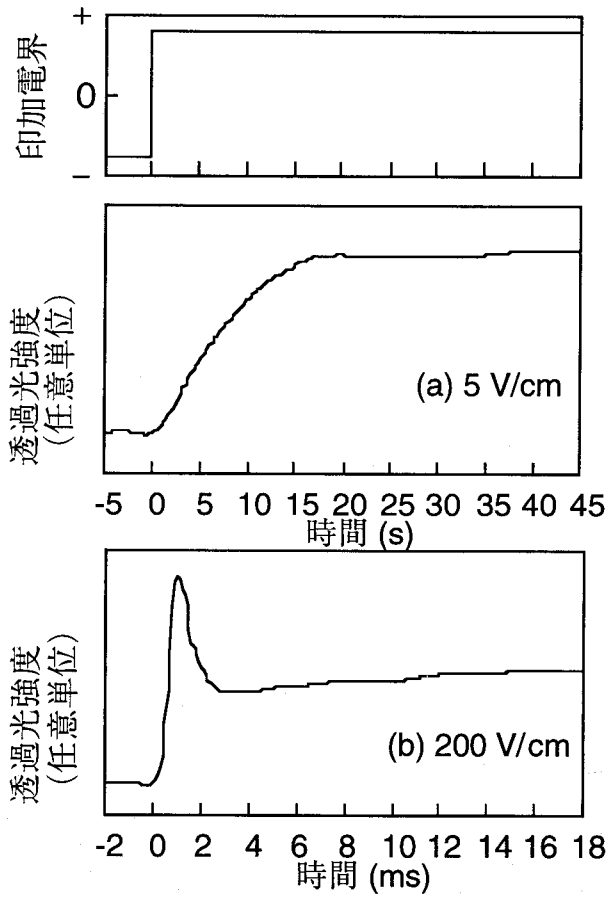


図 2-22　電界極性反転時の透過光量の時間変化.

セルの測定には，図 2-13 に示す通常のクロスニコル光学系を使用した．どちらも，正の電界を印加すると，透過光量は明らかに増大するが，自己保持膜の方がサンドイッチセルよりも高速に応答していることがわかる．応答時間を，全光量変化の１０％から９０％変化する間の時間と定義すると，自己保持膜の応答時間は約 510 μs で，サンドイッチセルは約 33 ms であり，両者の応答速度の違いは二桁にも及んでいる．この結果から，サンドイッチセルのガラス界面の影響により，明らかに応答速度が遅くなっていることがわかる．つまり，ガラス界面は液晶分子のダイナミクスにも強い影響を与えていると言える．

次に自己保持膜の電気光学効果を，より詳細に調べた．電界を反転する度ごとに消光位を取り直し，丁寧に電気光学応答を調べた結果，図 2-22(a)(b)に示すような二つの典型波形に分類することができ，しかもこの２種類の応答速度の違いは桁にもおよんでいることがわかった．この現象はこれまでにサンドイッチセル等では報告されておらず，自己保持膜特有の現象である．図 2-22(b)に見られる反転直後のインパルス状の透過光量の増大については，高速反転にともなう分子の動揺によって光が散乱を受け，偏光状態が変化したことが原因であると思われる．この実験では図 2-12 に示す光学系を使い，負の電界を印加した状態で消光位をとっているため，偏光状態がどのように変化しても透過光量は増大する．

この応答速度の印加電界強度依存性について実験を行うと，図 2-23 のような結果が得られた．ここでの応答速度は，電界極性の反転から透過光量が 90%変化するまでに要する時間と定義されている．応答速度は印加電界強度の変化にたいして単調に変化しておらず，図 2-23 に示すように概ね３つの領域（Ⅰ）（Ⅱ）（Ⅲ）に分類することができる．最も低電界側の領域（Ⅰ）では応答速度が最も遅く，電界強度にたいする応答速度の変化は小さい．領域（Ⅱ）では，応答速度が電界強度に強く依存しており，電界が大きくなると急激に応答速度が速くなる．更に電界が大きくなると，ある電界強度で応答速度が不連続に変化し，領域（Ⅲ）が現れる．この最も高速な領域では，応答速度が電界の強度にほぼ反比例している．

図 2-24 は，異なる膜厚のいくつかの自己保持膜の応答速度について調べた結果である．領域（Ⅰ）及び領域（Ⅲ）では，応答速度は膜厚に殆ど影響されないことがわかる．しかしながら，領域（Ⅱ）では応答速度は明らかに膜厚に強く依存しており，領域（Ⅰ）と領域（Ⅱ）をわける閾電界 E_1 ならびに領域（Ⅱ）と領域（Ⅲ）をわける閾電界 E_2 の両方とも，薄い自己保持膜ほど高電界側に存在することがわかる．2.3.2 節で述べたように，自己保持膜は両界面層と中間層の３層にわけて考えることができるが，薄い膜ほど界面層のしめる割合が高くなり界面の物性が顕著に現れてくるはずである．すなわちこの実験結果から，領域（Ⅰ）の低速応答は，空気界面の影響に起因したものと考えられる．

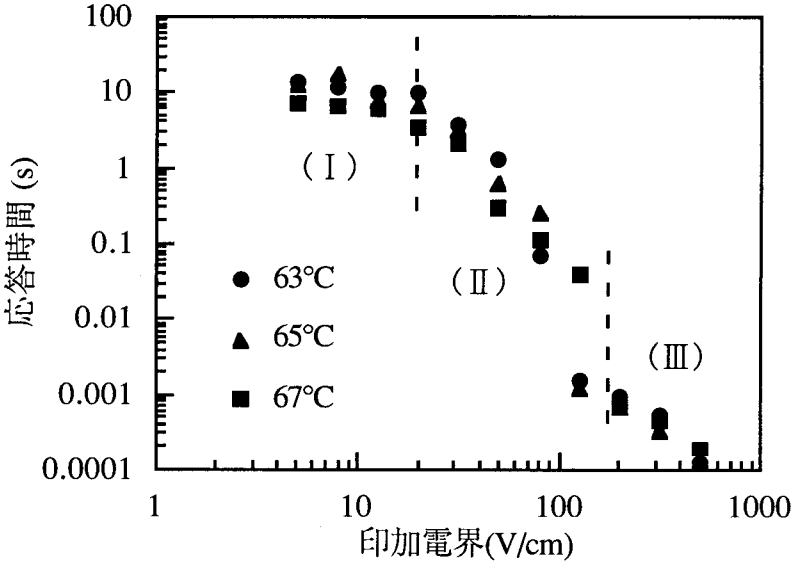


図 2-23　応答時間の印加電界依存性

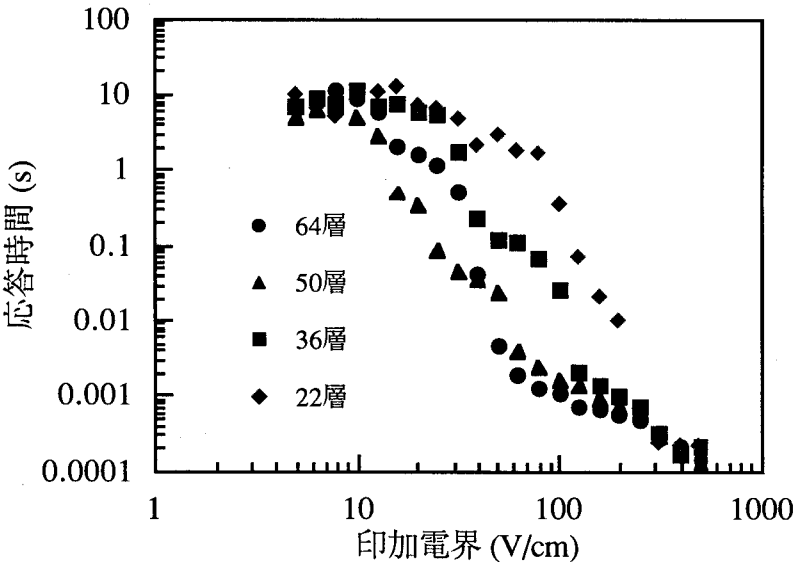


図 2-24　応答速度の電界依存性の膜厚による変化

§2.4 結言

本章で述べた，強誘電性液晶自己保持膜の電気光学的性質に関して得られた結果を要約すると，次のようになる．

（1）印加電界を＋から－，－から＋にゆっくりと(0.002 Hz)掃引したときの透過光量の変化を測定すると，サンドイッチセルにみられたヒステリシス現象が観測されなかった．この結果より，通常のサンドイッチセルでは，分子再配向が，ガラス基板のアンカリングの強い影響によって妨げられていることが明らかとなった．

（2）印加電界の極性を瞬時に反転させたときの，透過光量の時間変化を，サンドイッチセルと比較すると，自己保持膜の方が，サンドイッチセルよりもおよそ2桁ほど高速であった．この結果より，ガラス基板の影響により液晶分子の応答速度が著しく遅くなることがわかった．

（3）印加電界の極性反転に伴う透過光量の変化の電界依存性を調べると，電界強度によって，波形と応答速度が著しく異なる3つの領域に分類されることが明らかとなった．

（4）膜厚を薄くすると低速応答領域が高電界側に広がることから，低速応答が膜の界面効果に起因することがわかった．

参考文献

1） I.Kraus, P.Pieranski, E.Demikhov, H.Stegemeyer and J.Goodby : Phys.Rev., E48(1993)1916.

2） Ch.Bahr, D.Fliegner, C.J.Booth and J.W.Goodby : Phys.Rev., E51(1995)R3823.

3） E.I.Demikhov, E.Hoffmann, H.Stegemeyer, S.A.Pikin and A.Strigazzi : Phys.Rev., E51(1995)5954.

4） E.I.Demikhov, S.A.Pikin and E.S.Pikina : Phys.Rev., E52(1995)6250.

5） J.Maclennan : Europhs.Lett., 13(1990)435.

6） R.Pindak, C.Y.Young, R.B.Meyer and N.A.Clark : Phys.Rev.Lett., 45(1980)1193.

7） K.Yoshino, K.G.Balakrishnan, T.Uemoto, Y.Iwasaki and Y.Inuishi : Jpn.J.Appl.Phys., 17(1978)597.

8） M.Ozaki, S.Kishio, K.Yoshino, N.Mikami, R.Higuchi and T.Sakurai : "Proc.6th Meet.Ferroelectric Materials and Their Applications", Kyoto 1987, Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)Suppl.26-2, p.110.

9） K.Yoshino and M.Ozaki : Jpn.J.Appl.Phys., 23(1984)L385.
１０） N.A.Clark and S.T.Lagerwall : Appl.Phys.Lett., 36(1980)899.
１１） G.Andersson, I.Dahl, P.Keller, W.Kuczynski, S.T.Lagerwall, K.Skarp and B.Stebler : Appl.Phys.Lett., 51(1987)640.
１２） L.A.Beresnev, L.M.Blinov and D.I.Dergachev : Ferroelectrics, 85(1988)173.
１３） M.Ozaki, A.Tagawa, Y.Sadohara, S.Oda and K.Yoshino : Jpn.J.Appl.Phys., 30(1991)2366.
１４） M.Ozaki, S.Kishio and K.Yoshino : Mol.Cryst.Liq.Cryst., 146(1987)251.
１５） H.Taniguchi, M.Ozaki, K.Yoshino, K.Satoh and N.Yamasaki : Ferroelectrics, 77(1988)137.
１６） 吉野勝美，尾崎雅則：“液晶とディスプレイ応用の基礎”，コロナ社，(1994)
１７） I.Kraus, Ch.Bahr and P.Pieranski : Mol.Cryst.Liq.Cryst., 262(1995)1289.
１８） E.B.Sirota, P.S.Pershan, L.B.Sorensen and J.Collett : Phys.Rev., A36(1987)2890.
１９） Ch.Bahr and D.Fliegner : Phys.Rev., A46(1992)7657.
２０） 鶴田匡夫：“応用光学Ⅱ”培風館，(1990)
２１） R.M.A.Azzam and N.M.Bashara : “Ellipsometry and Polarized Light”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1987).
２２） 工藤恵栄，上原富美哉：“基礎光学＜光線光学・電磁光学＞”，現代工学社，(1990)
２３） C.Rosemblatt and N.M.Amer : Appl.Phys.Lett., 36(1980)432.
２４） H.Taniguchi, M.Ozaki, K.Yoshino, N.Yamasaki and K.Satoh : Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987)L1558.

第３章　強誘電性液晶自己保持膜における特徴的分子配向パターンの形成

§3.1　緒言

液晶を偏光顕微鏡で観察すると，特徴的な分子配向パターンが数多く観測される．[1-9] そのパターン形成は，液晶の流動性と配向を反映して，幾何学的に整然と配列したものから，カオス的な複雑模様にいたるまで様々であるが，その詳しい観測と解析及びメカニズムについては明らかではない．本研究では，強誘電性液晶自己保持膜において印加電界反転時に見いだした特徴的パターンの形成過程について詳しく調べ，その特徴的パターンと電気光学効果との関連についても言及する．

§3.2　実験方法

§3.2.1　試料，自己保持膜の作製及び膜厚の測定方法

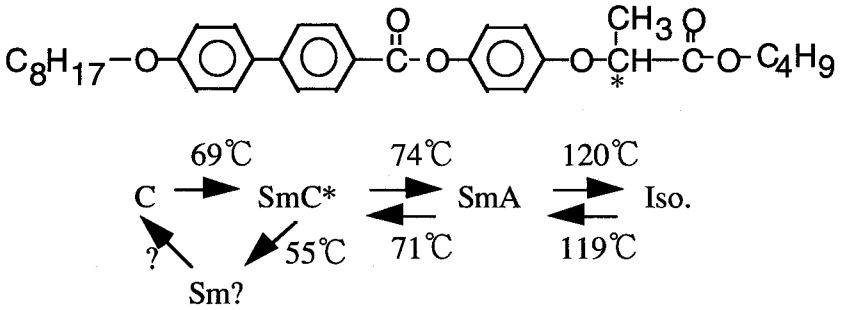


図 3-1　1BC1EPOPB の分子構造及び相系列

実験には，(R)-4'-(1-butoxycarbonyl-1-ethoxy) phenyl 4-[4-(*n*-octyloxy)phenyl]benzoate (1BC1EPOPB) と称する強誘電性液晶を使用した．その分子構造とバルクでの相系列を図 3-1 に示す．この強誘電性液晶は，第２章で使用した液晶と同じ材料であり，大阪大学工学部とダイセル化学工業（株）の共同研究により開発されたものである．

自己保持膜の作製及び膜厚の測定は，第２章で述べた方法によって行った．

§3.2.2 位相補償による偏光顕微鏡観察におけるコントラストの改善法[1)]

自己保持膜のテクスチャー観察には偏光顕微鏡を用いたが，自己保持膜の膜厚が薄くなると通常のクロスニコルの偏光顕微鏡では観察に十分なコントラストが得られなくなる．そこで，図 3-2 に示すように，自己保持膜と検光子の間に僅かな複屈折を持つ補償板を，その光軸の方位角が４５°になるように設けることによってコントラストの改善を図った．ここで，方位角は偏光子の光軸方向を基準としている．

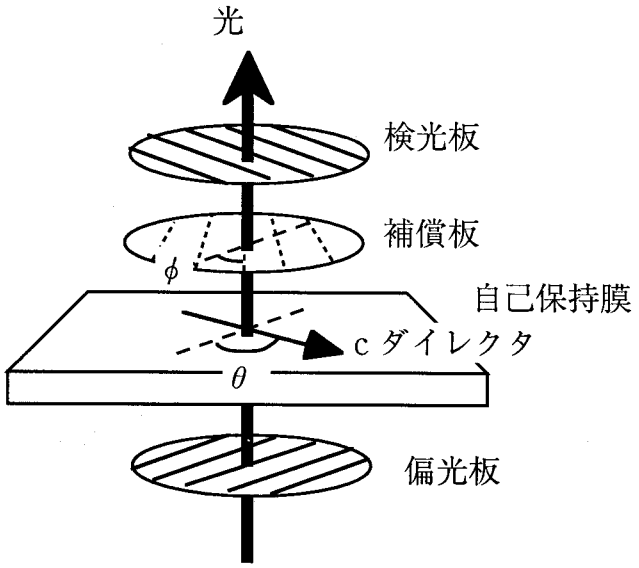


図 3-2 位相補償を行った偏光顕微鏡の光学系

自己保持膜に入射した光は，液晶の光学異方性により，ｃダイレクタに平行な偏光面を持つ異常光と垂直な偏光面を持つ常光に分かれて膜中を進み，自己保持膜出射時には伝播速度の違いによる位相差が両光線の間に生じる．この自己保持膜による位相差および挿入した補償板の位相差をそれぞれΔ，Γとおき，ｃダイレクタの方位角をθ，補償板の方位角をϕとおくと，この偏光光学系の作用はジョーンズ行列によって，

$$
\begin{aligned}
E = &\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos(90^\circ) & \sin(90^\circ) \\ -\sin(90^\circ) & \cos(90^\circ) \end{pmatrix} \\
&\times\begin{pmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\frac{\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \\
&\times\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\frac{\Delta}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\Delta}{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \\
&\times\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{3-1}
$$

と表記される．[10)]

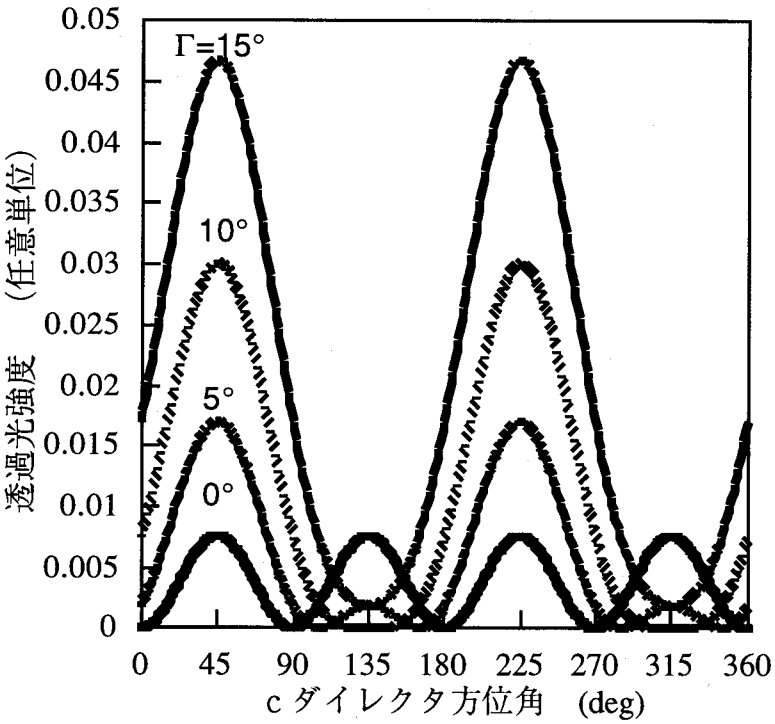
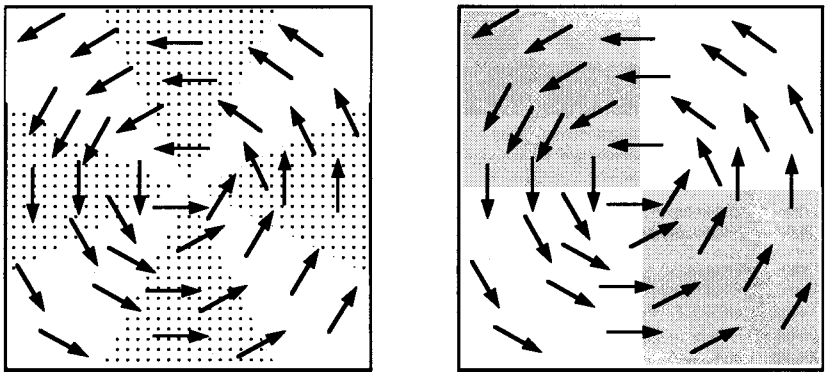


図 3-3　位相補償を行った光学系の透過光量の計算値（Δ＝１０°）

式(3-1)をもとに，c ダイレクタの方位角 θ に対する透過光強度を計算した結果を図 3-3 に示す．補償板の位相差 Γ が液晶の複屈折による位相差 Δ に近い値の場合に，通常の偏光顕微鏡つまり図 3-3 の $\Gamma = 0^\circ$ の場合よりもコントラストが良くなることが明らかとなった．

ただし，図 3-3 からわかるように，明暗の周期が通常の偏光顕微鏡の半分であり，例えば m=1 の c ダイレクタの回位を観察した場合，図 3-4 に示すように，暗線の数が通常のクロスニコル観察の半分になるので，解析には注意が必要である．



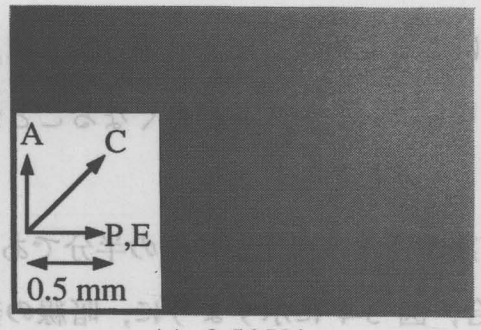
（a）クロスニコル　　（b）位相補償後

図 3-4　m=1 のシュリーレン組織の 観察イメージ

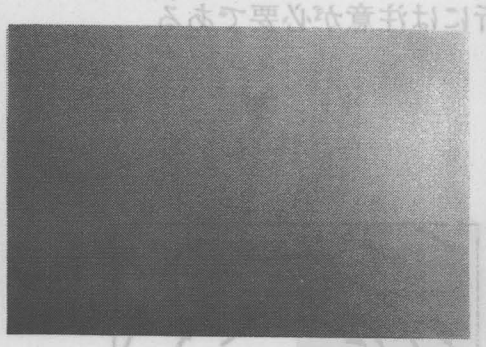
§3.3　結果及び考察

§3.3.1　準静的な電界極性反転過程の組織観察

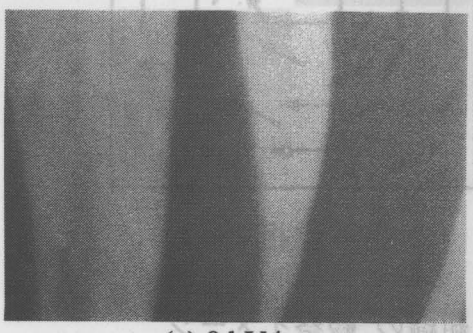
2.3.3 節の図 2-18 の実験のように，十分に長い時間をかけて，徐々に電界の極性を反転させる過程における自己保持膜の偏光顕微鏡写真を図 3-5 に示す．図 3-5(a)は，-0.5 kV/cm の電界を印加したときの写真であるが，液晶分子が電界により一様配向している様子が分かる．この一様配向の状態から印加電界を徐々に下げると，図 3-5(b)の



(a) -0.5 kV/cm

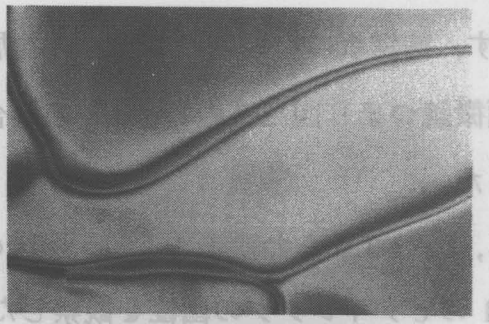


(b) -0.01 kV/cm



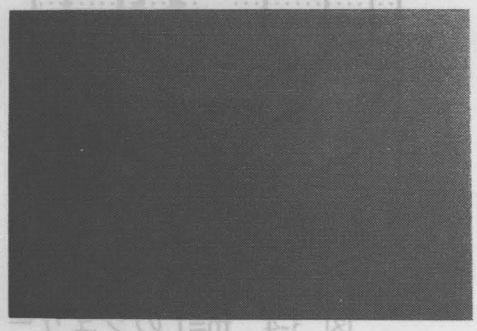
(c) 0 kV/cm

(d) +0.01 kV/cm

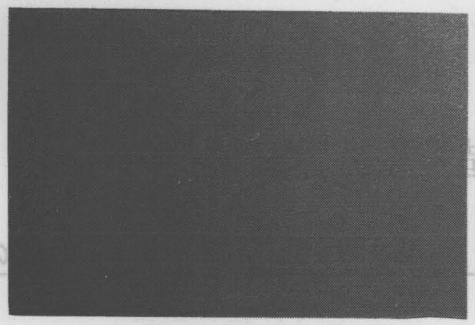


(e) +0.01 kV/cm（数分後）

(f) +0.05 kV/cm



(g) +0.2 kV/cm



(h) +0.5 kV/cm

図 3-5　準静的な電界極性反転過程の連続偏光顕微鏡写真

（温度６５℃）

ように，電界がゼロになる直前まで一様配向状態は維持され，電界がゼロになると図3-5(c)のように，突然電界にほぼ垂直な方向に境界線を持ったストライプ状のテクスチャーが現れる．このストライプ状テクスチャーは，わずかな正の電界の印加によって図 3-5(d)に示すように変化し，この印加電界のままで数分後には図 3-5(e)に示すような，電界に平行なライン状テクスチャへと変化する．電界強度を強めると，図 3-5(f)に示すようにこのラインの幅は細くなり，さらに電界を強めると，約 0.2 kV/cm 付近でライン状テクスチャは消滅し，再び図 3-5(g)(h)に示すような一様配向状態が現れる．この状態から徐々に電界強度を下げていくと，電界方向はもちろん反対であるが図 3-5(a)から図 3-5(h)への過程を繰り返す．

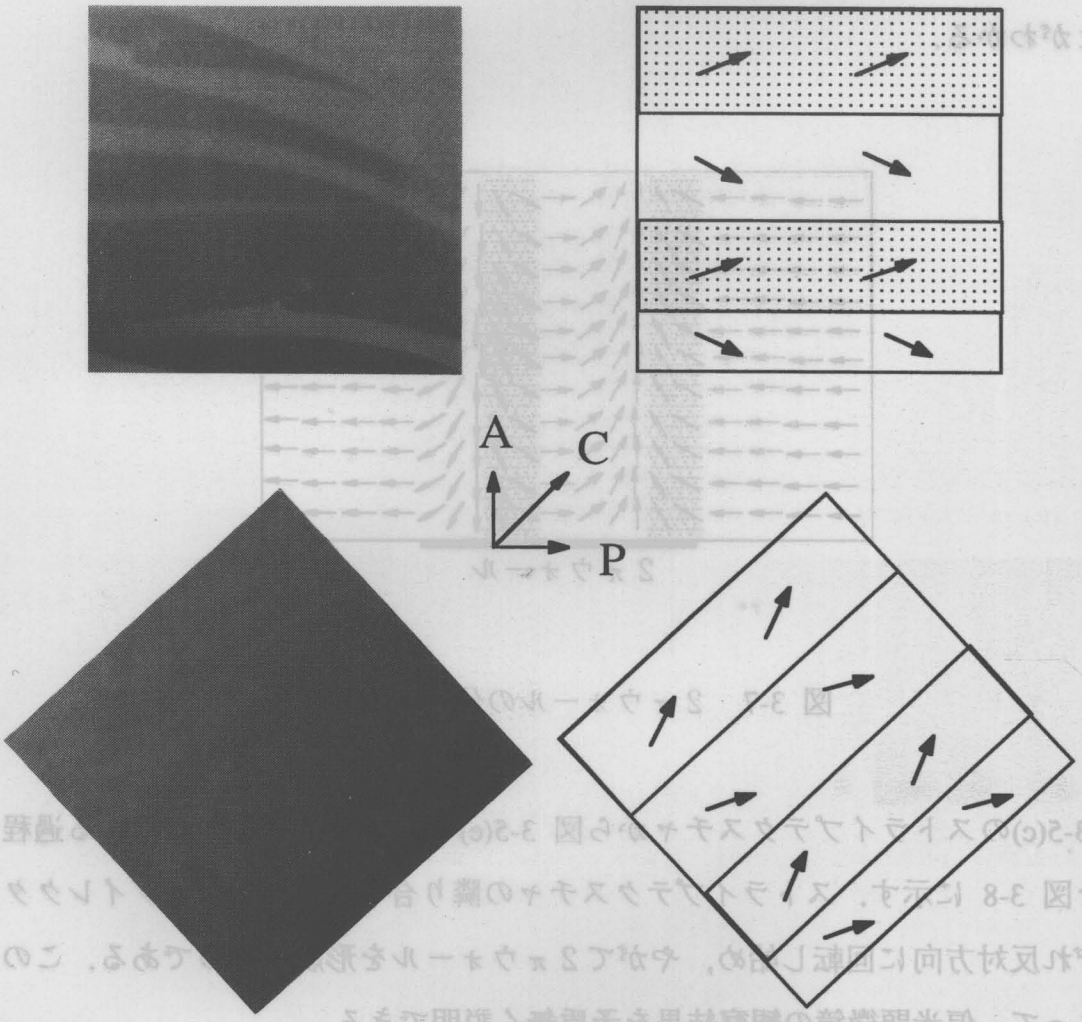


図 3-6　ストライプテクスチャーの偏光顕微鏡写真と分子配向モデル

図 3-5(c)のストライプテクスチャーの分子配向方向を調べるために,位相補償を施した偏光顕微鏡下で自己保持膜を回転させ明暗の変化の様子を調べた．その結果，図 3-6 に示すような明暗の変化が観測された. 印加電界が偏光板の透過軸Ｐと平行な状態で印加電界を０にしたときに現れるストライプテクスチャ（図 3-6(a)）を，４５°回転して観察すると図 3-6(b)に示すように，明暗の区別が付かなくなる．このコントラストの変化は，図 3-6(c)に示すように，ｃダイレクタが時計方向に少し回転したドメインと反時計方向に少し回転したドメインとが交互に存在しているモデルでうまく説明できる．

図 3-5(e)(f)のライン状テクスチャは２本の暗線から構成されていることから，図 3-7 に示すようなラインを横切るとｃダイレクタが２π回転している２πウォールであることがわかる．

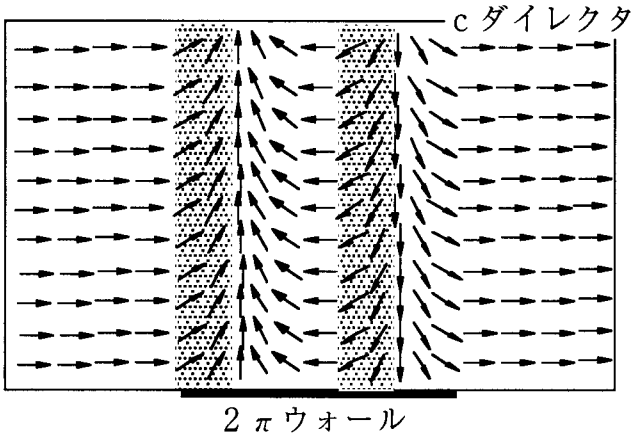


図 3-7　２πウォールの分子配向モデル

図 3-5(c)のストライプテクスチャから図 3-5(e)の２πウォールへ移行する過程のモデルを図 3-8 に示す．ストライプテクスチャの隣り合うドメインのｃダイレクタが，それぞれ反対方向に回転し始め，やがて２πウォールを形成するのである．このモデルによって，偏光顕微鏡の観察結果を矛盾無く説明できる．

高電界で２πウォールが図 3-5(f)に示すように細くなり，さらに電界をあげると消滅

するのは，2πウォールが電界によって絞りこまれ，やがて電界によってねじれが断ち切られてしまうことによると考えられる．

図 2-18 において，約 0.2 kV/cm 以下の電界領域の Δ の値が電界上昇過程では不安定であり，電界下降過程では 0 kV/cm まで非常に安定しているのは，図 3-5(d)(e)(f)が電界上昇過程のみに存在することに関係していると考えられる．

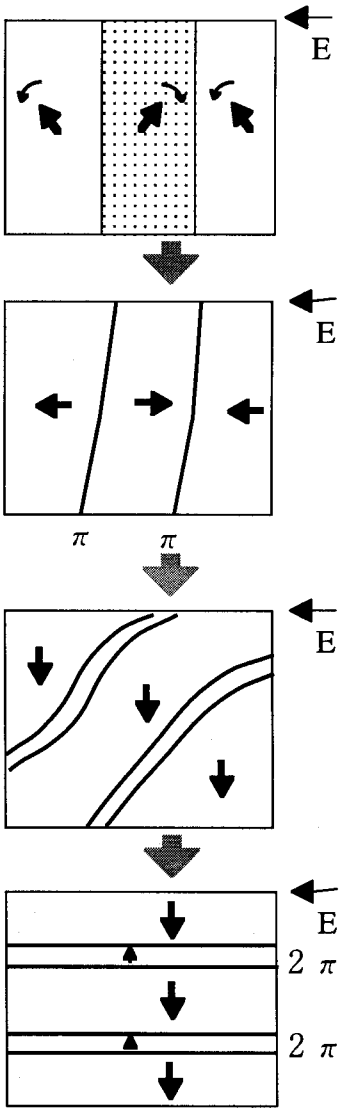


図 3-8　ストライプテクスチャから 2 πウォール形成までのモデル

さらに，図 2-23 の応答速度の印加電界依存性における，低速応答領域（Ⅰ）と高速応答領域（Ⅲ）の間の領域（Ⅱ）がちょうど 0.2 kV/cm 付近に存在していることから，応答速度の印加電界依存性と，2 π ウォールの消滅電界との間に何らかの関係があることが示唆される．

ストライプテクスチャが現れる原因については，現在解明されていないが，印加電界に垂直な方向に境界を持つ理由について多少の考察を行う．c ダイレクタと自発分極 P_s は直角であるため，電界に垂直な境界の付近では図 3-9(a)に示すように，c ダイレクタのスプレイと P_s のベンド変形が起き，境界が仮に電界に平行であれば図 3-9(b)に示すように，c ダイレクタのベンドと P_s のスプレイ変形が起きることがわかる．つまり，電界に垂直か平行かでは，自発分極の配向が大きく異なることがわかり，これが垂直に境界線が出来る原因に何らかの関係があると考えられる．

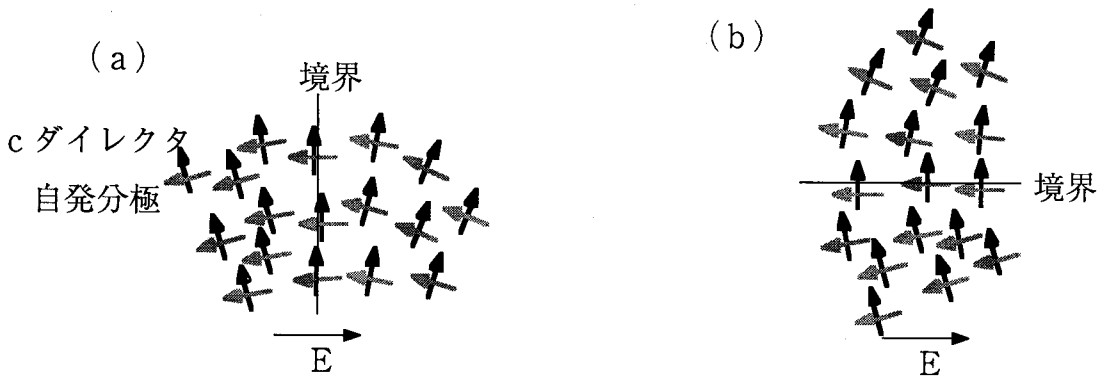


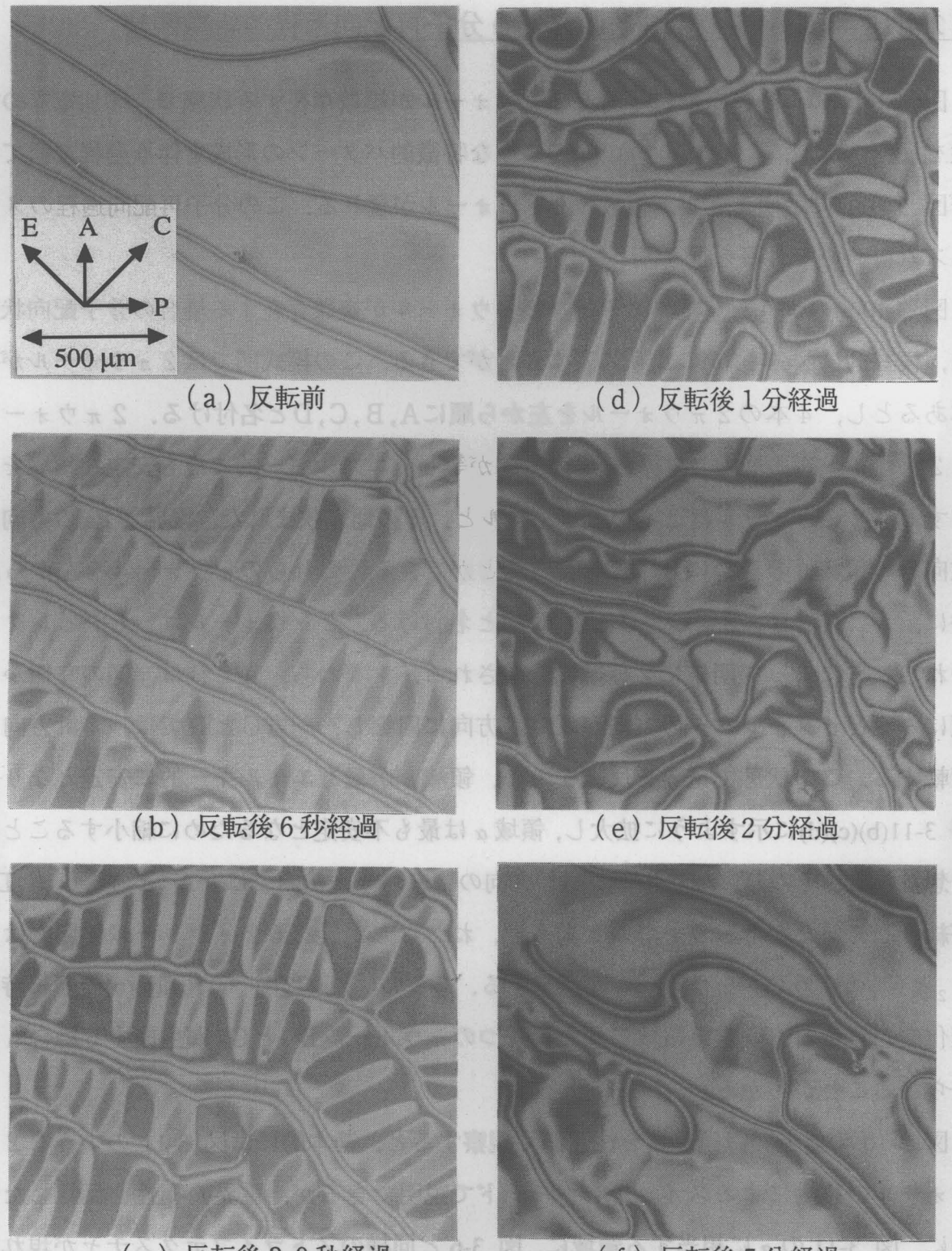
図 3-9　ストライプテクスチャにおける c ダイレクタと P_s の配向

§2.4.1　印加電界の極性反転に伴う分子再配向過程の組織観察

図 3-10(a)のように電界に平行な２πウォールが複数存在する状態で，印加電界の極性を反転すると，図 3-10(b)(c)(d)(e)のような特徴的パターンの形成を伴う過程を経て再び図 3-10(f)に示すような，複数の２πウォールが現れる．この分子再配向過程のメカニズムについて考察を行う．

図 3-10(a)のような，電界に平行な２πウォールが複数存在する場合の分子配向状態は，模式的に図 3-11(a)のように表すことができる．この模式図では２πウォールが４本あるとし，４本の２πウォールを左から順にA,B,C,Dと名付ける．２πウォールと２πウォールの間の，電界とPsの方向が等しくエネルギー的に最も安定な領域をαとする．２πウォールは２本のπウォールと，その間に挟まれた，電界とPsの方向が逆向きの領域βの三つに分けて考えることができる．これらのπウォールを左から順番に，$A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2, D_1, D_2$と名付ける．２πウォールは，ｃダイレクタのねじれ方によって明確に２種類に分類される．すなわち，ＡとＢは，図の左側から順にみるとｃダイレクタの方向が反時計方向に回転し，一方ＣとＤでは，時計方向に回転する．この状態で電界を反転すると，領域βが最もエネルギー的に安定となり，図 3-11(b)(c)(d)に示すように拡大し，領域αは最も不安定となるために縮小することが予想される，その際，ねじれ方が同じ方向の２πウォール間では，A_2とB_1,C_2とD_1が結合して新たな２πウォールとなるが，ねじれ方が異なる２πウォールの間では，B_2とC_1のように，πウォールが消滅する．あるいは，逆に図 3-11(d)(c)(b)の順に時間変化をたどると，安定な領域に新たに二つのπウォールB_2とC_1が生成する場合も考えられることがわかる．

図 3-10 の偏光顕微鏡写真を注意深く観察すると，基本的には図 3-11 のような２πウォールの移動によるスイッチングモードで説明できるが，電界の極性を反転した直後に，図 3-11 のαに相当する領域に，図 3-6 と同様のストライプテクスチャが現れる．つまり，πウォールの移動によって領域αが縮小するよりも早く，ストライプテクスチャを形成してｃダイレクタが回転を始めてしまうのである．そのため，特徴的なテクスチャが現れる．



（a）反転前　（d）反転後１分経過

（b）反転後６秒経過　（e）反転後２分経過

（c）反転後３０秒経過　（f）反転後５分経過

図 3-10　電界反転による分子再配向過程の連続偏光顕微鏡写真

(厚さ約４２層，温度６０℃，電界 5 V/cm)

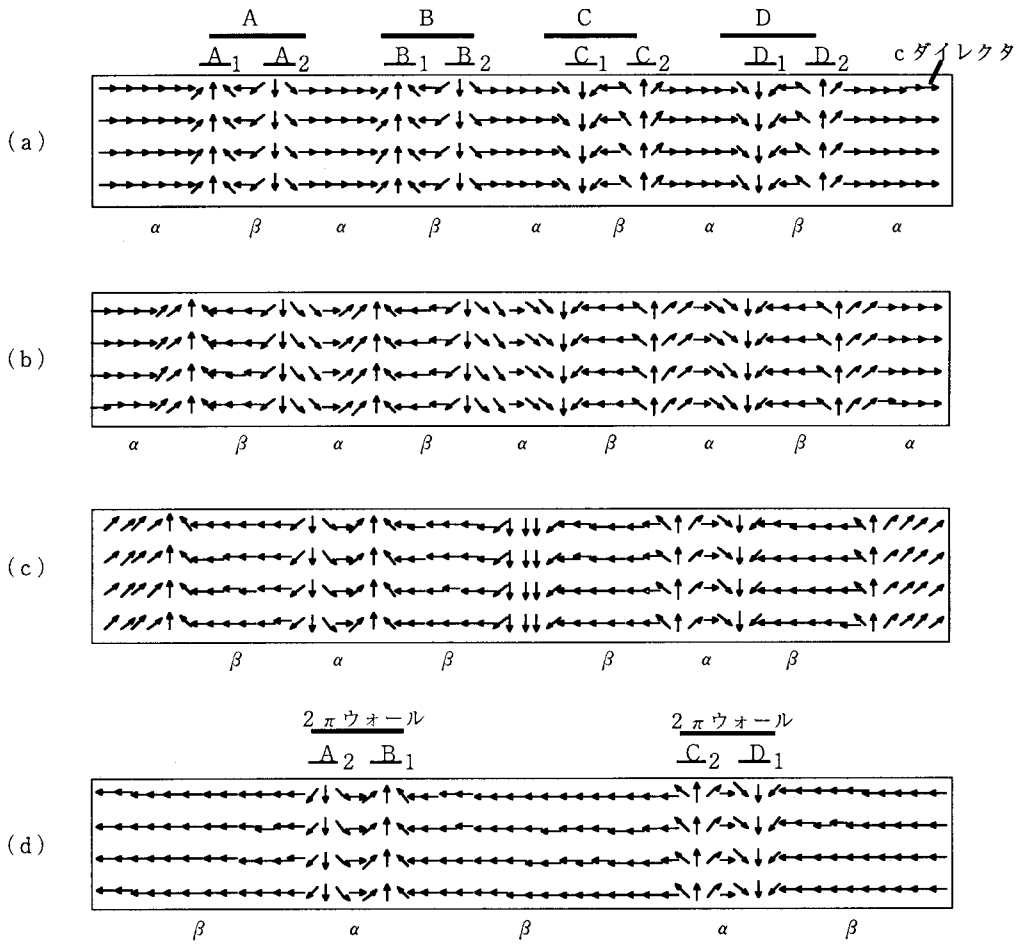


図 3-11　2πウォールの移動によるスイッチングモード

ストライプテクスチャの発生も取り入れた実際の再配向過程の概略図を図 3-12 に示す．電界反転前の，2πウォールの分子配向状態を図 3-12(a)に示す．説明を簡単にするために，cダイレクタの方位を45°おきに八つの方位で表し，それぞれの方位をa～hで表すことにする．電界を反転すると，ただちにストライプテクスチャが現れるが，ストライプテクスチャは，3.3.1 節で述べたように反対方向に少しだけ回転した領域が交互に並んだものであり，図 3-12(a)のdを緩和させfを絞り込む領域と，dを絞り込みfを緩和させる領域が交互に並び，図 3-12(b)のようにd，fが交互に広がったテクスチャが現れる．図 3-12(c)に示すように2πウォールは時間と共にさらに緩和され，cとgの領域も交互に広がる．やがて，図 3-12(d)に示すようにgの領域（cの領域でも構わない）が支配的になり，図 3-12(e)，図 3-12(f)のような過程をへて，最

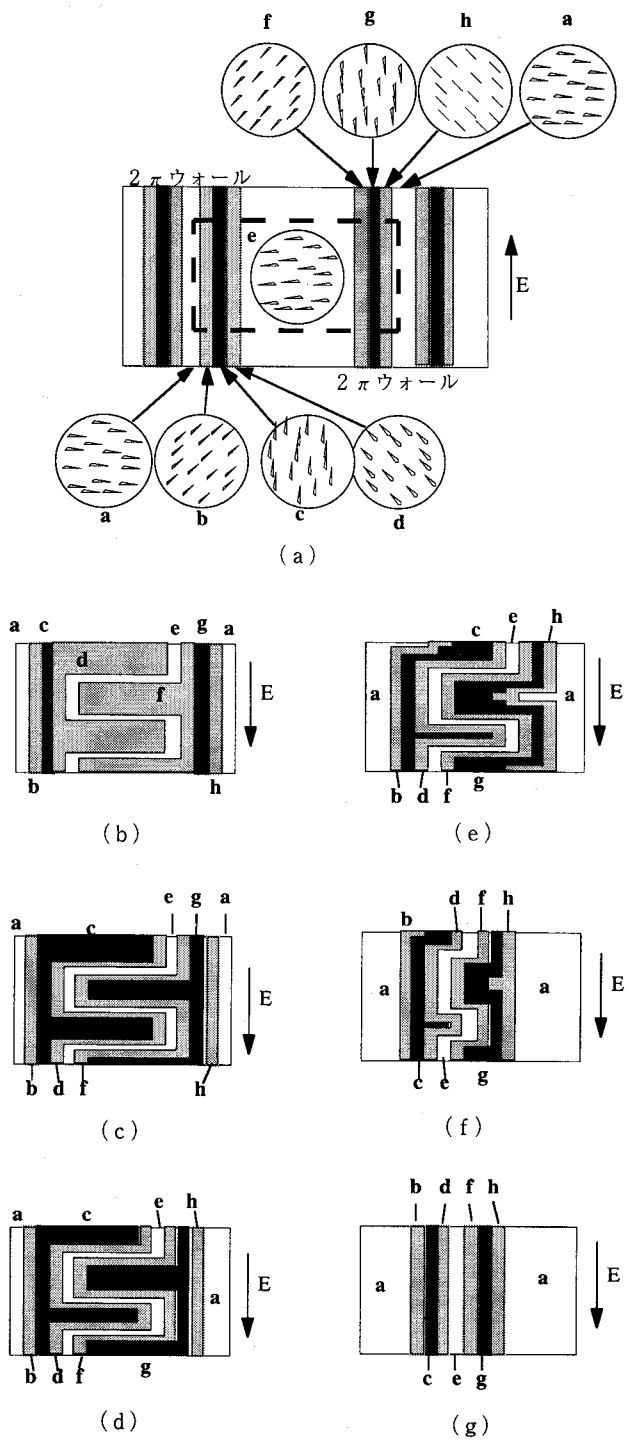


図 3-12　2πウォールが存在する場合の分子再配向過程のモデル

終的に図 3-12(g)のような，2πウォールが再形成される．この過程を注意深く観察すると，図 3-11 のモデルで説明したπウォールの消滅と発生も確かに確認される．

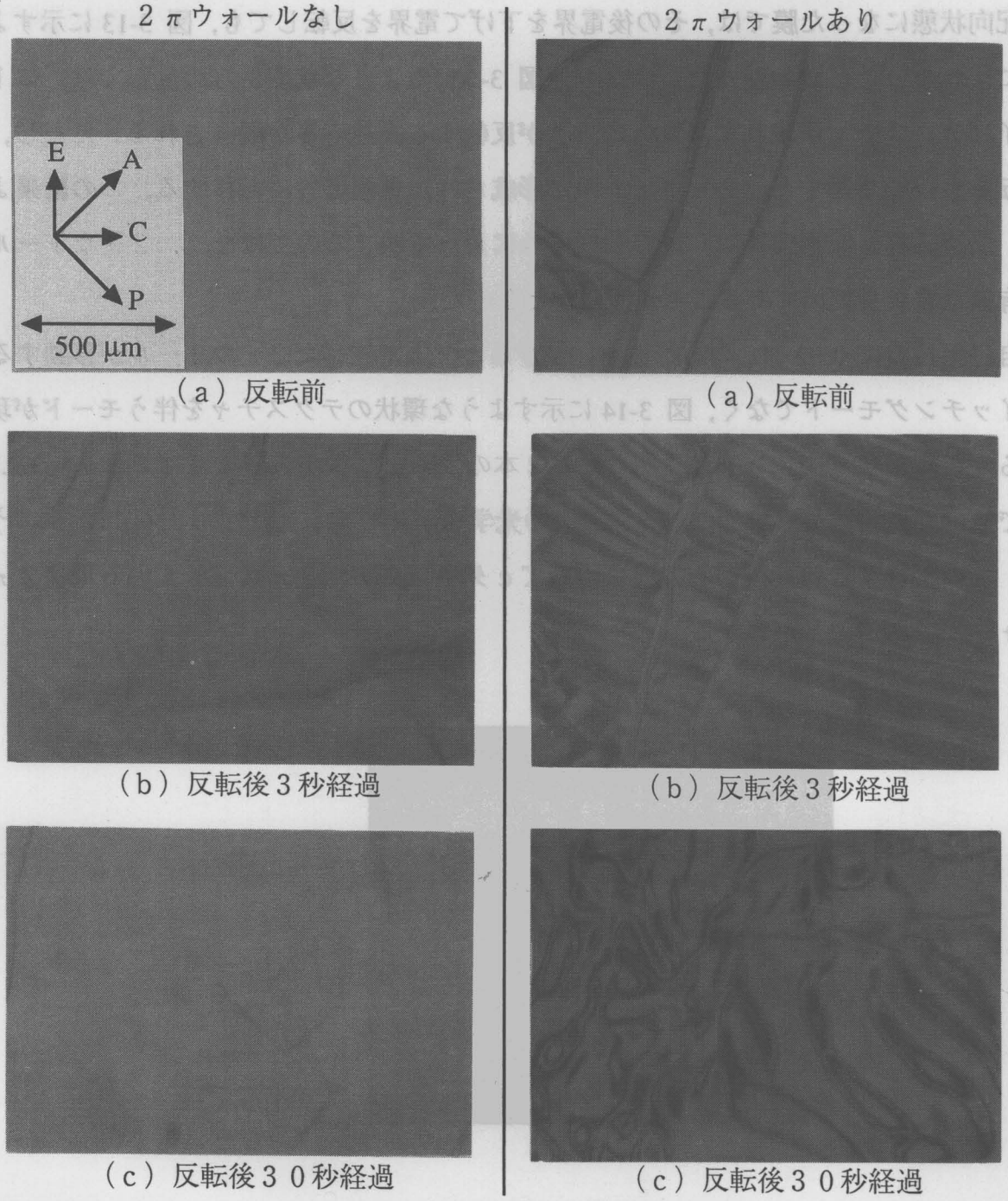


図 3-13　2πウォールの有無による配向過程の違い
(厚さ約５６層，温度６０℃，電界 10 V/cm)

つまり，一見カオス的で複雑な変化にみえる図 3-10 の再配向過程が，図 3-12 のような簡単なモデルで説明できることが明らかとなった．

さらに，この応答過程で現れるストライプテクスチャは，印加電界を一度あげて一様配向状態になった膜では，その後電界を下げて電界を反転しても，図 3-13 に示すように現れないことがわかった．つまり，図 3-5(b)のような状態からの反転では，ストライプテクスチャが現れず，瞬時に分子が反転する高速応答が観測される．ただし，反転を数回繰り返すと，２πウォールが形成され，低速応答に転移する．この結果より，高速応答と低速応答は，電界強度のみによって決まるのではなく，２πウォールの有無も重要な要因であることが明らかとなった．

自己保持膜に 0.02 Hz の方形波を印加すると，上で述べた２πウォールが移動するスイッチングモードでなく，図 3-14 に示すような環状のテクスチャを伴うモードが現れる，この環状テクスチャは，明らかに２本の平行な暗線から構成されており，3.2.2 節で述べた位相補償を施した偏光顕微鏡の光学系から考えると，図 3-15(a)に示すように，この平行な暗線を横切る方向に沿ってｃダイレクタが２π回転している環状２πウォールであることがわかる．

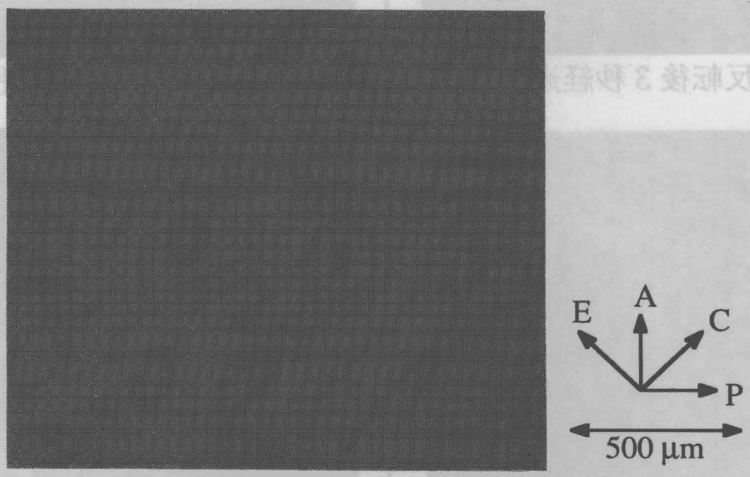
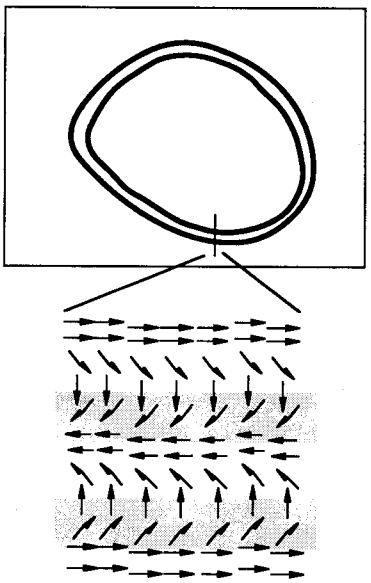
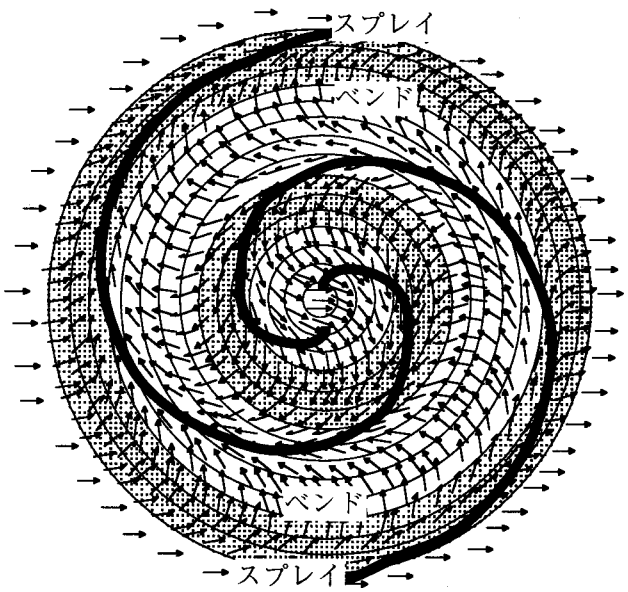


図 3-14　環状テクスチャ
(厚さ約４２層，温度６５℃，電界 5 V/cm，反転後１５秒経過)



（a）環状２πウォール



（b）環状２πウォールの分子配向状態

図 3-15　環状２πウォール

さらに詳しく環状２πウォールの分子配向を考察すると，図 3-15(b)に示すように，cダイレクタのベンド変形とスプレイ変形が，交互に並んだ状態で渦巻いていること

がわかる．また，環状２πウォールの内側の一様配向領域が，２π時計回りに回転すれば，環状２πウォールのねじれがほどけ，消滅することも図 3-15(b)の分子配向の様子からわかる．この環状２πウォールの形成過程は，図 3-15(b)分子配向の様子から，定性的に説明することができる．つまり，印加電界の極性反転によってｃダイレクタが１８０度向きを変える際に，図 3-16 に示すように，その回転方向が右回りと左回りの領域が自己保持膜中に現れ，その領域の境界が環状２πウォールになるのである．

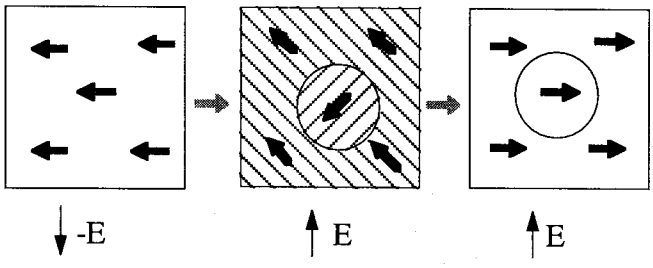


図 3-16　環状２πウォールの形成過程モデル

右回りと左回りの領域の割合の時間変化を調べるために，偏光顕微鏡写真のある一定領域を，２πウォールを境界に白と黒にぬりわけ，その面積比の変化を調べた．その結果，図 3-17 のように時間の経過に伴い緩やかになる傾向が見られる．白の領域と黒の領域のどちらが右回りか左回りかについては，膜の表と裏に違いがない限り物理的に意味はなく，それゆえに，反転初期の，どちらの領域が支配的になるかが決定される過程にはカオス的な要素が含まれているものと考えられる．

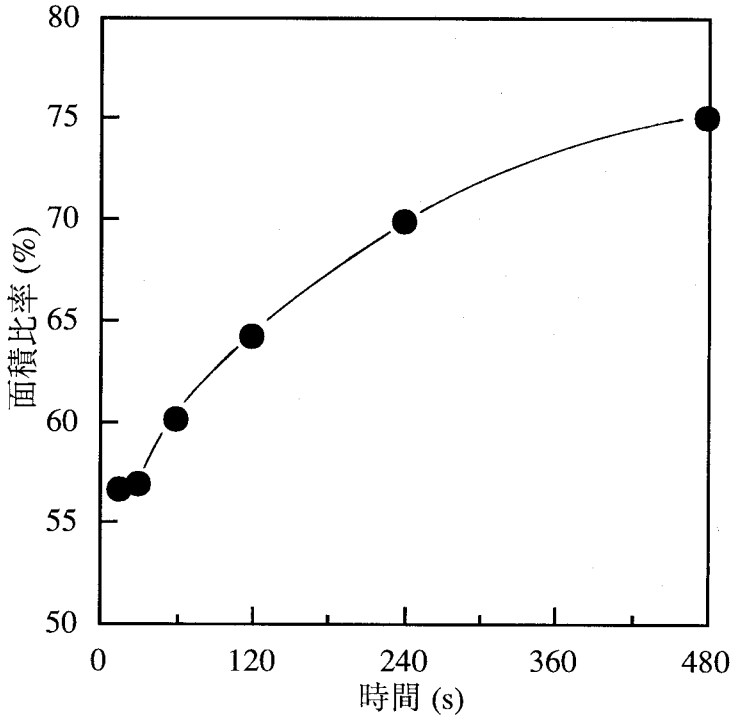
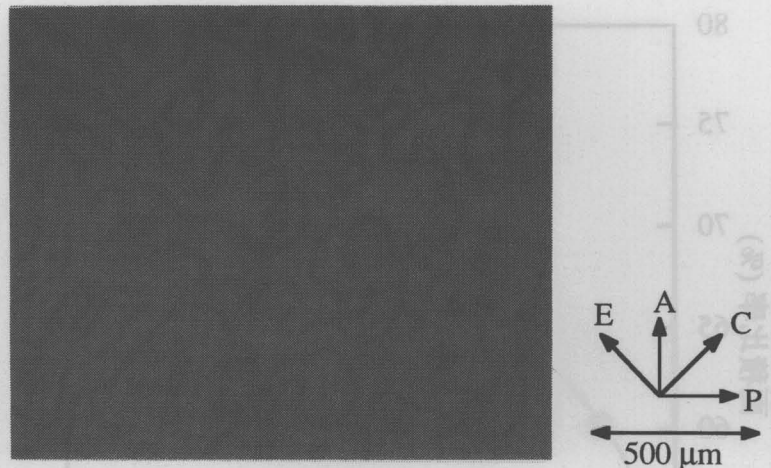


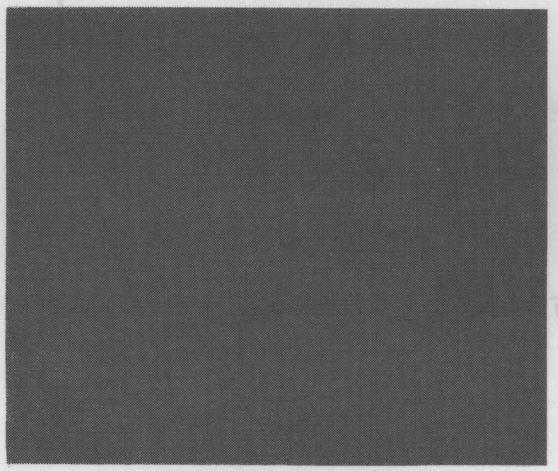
図 3-17　回転方向の異なる領域の面積比率の時間変化

また，印加電界を変化させると，図 2-23 の領域（Ⅰ）に相当する電界強度 7.93 V/cm では，図 3-18(a)に示すようにいくつもの環状テクスチャが観測され，領域（Ⅱ）に相当する電界強度 31.5 V/cm では，図 3-18(b)に示すように細いライン状のテクスチャが多数観測された．しかし領域（Ⅲ）に相当する電界強度 500 V/cm では，図 3-18(c)に示すようにテクスチャは観測されず反転直後の短い時間で液晶分子が一様配向していることがわかる．

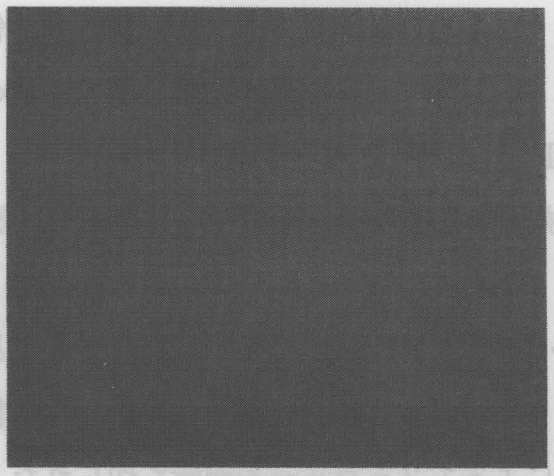
高電界側の図 3-18(b)(c)については，3.3.1 節の結果から説明することができる．つまり，図 3-18(b)の細いディスクリネーションは 2 π ウォールがさらに絞り込まれたものであり．図 3-18(c)では，電界によって 2 π ウォールが断ち切られたことにより，高速に分子の一様配向が達せされたものと考えられる．すなわち，分子再配向過程におけるテクスチャと応答速度の間には密接な関係があることが明らかとなった．



(a) E= 7.93 V/cm



(b) E= 31.5 V/cm



(c) E= 500 V/cm

図 3-18　電界反転後の偏光顕微鏡写真

(厚さ４２層，温度６５℃，電界反転後１５秒経過)

§3.4 結言

本章で述べた，強誘電性液晶自己保持膜における特徴的分子配向パターンの形成に関して得られた結果を要約すると．次のようになる．

（1）印加電界を0にした直後や，電界反転直後に，電界に垂直な方向に境界を持って，cダイレクタが右回りに少し回転した領域と，左回りに少し回転した領域が交互に並ぶ現象を見いだした．

（2）2πウォールが消滅する電界強度が，電気光学応答の電界依存性における，高速応答領域と低速応答領域に対応していることを明らかにした．

（3）2πウォールが存在する状態で電界を反転した時に見られる，特徴的なテクスチャを伴う分子再配向過程について，定性的な説明を行った．

（4）印加電界の反転周波数かえると，テクスチャも変化し，0.02 Hzでは環状2πウォールを伴う分子再配向過程が現れることを見いだし，そのテクスチャがcダイレクタの回転方向の場所依存性によるものであることを明らかとした．

（5）高速応答と低速応答は，電界強度のみによって決まるのではなく，2πウォールの有無も重要な要因であることが明らかとなった．

参考文献

1） 宇戸禎仁，岡崎庄治，尾崎雅則，吉野勝美：電気材料技術雑誌，5 (1996) 印刷中

2） R.B.Meyer and P.S.Pershan : Solid State Communications, 13(1973)989.

3） J.E.Maclennan, U.Sohling, N.A.Clark and M.Seul : Phys.Rev., E49(1994)3207.

4） J.V.Seligner, R.L.B.Seligner : Phys.Rev., E51(1995)R860.

5） E.I.Demikhov, E.Hoffmann, H.Stegemeyer, S.A.Pikin and A.Strigazzi : Phys.Rev., E51(1995)5954.

6） J.Maclennan : Europhs.Lett., 13(1990)435.

7） P.E.Cladis, Y.Couder and H.R.Brand : Phys.Rev.Lett., 55(1985)2945.

8） Y.Tabe and Yokoyama : Langmuir, 11(1995)699.

9） S.Nasuno, O.Sasaki and S.Kai : Phys.Rev.Lett., A46(1992)4954.

１０） 鶴田匡夫：“応用光学Ⅱ”培風館，(1990)

第４章　高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気的光学的性質と特徴的分子配向パターンの形成

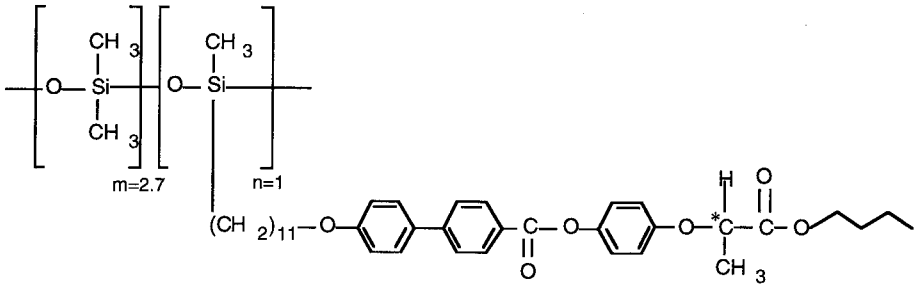
§4.1　緒言

本研究では，高分子強誘電性液晶で自己保持膜を作製しその分子再配向過程を偏光顕微鏡で観察し，更に電気光学効果の測定を行った．長い主鎖を持つ高分子強誘電性液晶は高い粘性を持つため，その自己保持膜は，機械的な強さが期待される．高分子強誘電性液晶の自己保持膜作製の報告はこれまでになく，自己保持膜を作製することじたいも非常に興味深い．

§4.2　実験方法

§4.2.1　試料

本研究に用いた高分子強誘電性液晶の分子構造及び相系列を図 4-1 に示す．この液晶は第２章，第３章で使用した強誘電性液晶 1BC1EPOPB を側鎖として，シロキサン主鎖につけた側鎖型の高分子強誘電性液晶であり，PSi-1BC1EPOPB と呼ぶ．この高分子強誘電性液晶はヘルゲイ(B.Helgee)等によって初めて合成されたものである．[1] この高分子強誘電性液晶の合成方法の詳細については 5.3.1 節で述べている．また強誘電性液晶の基本物性値である自発分極，誘電率，チルト角については 5.3.1 節に述べている．



SmC* ⟷ SmA ⟷ Iso.
105℃ 135℃

図 4-1 高分子強誘電性液晶 PSi-1BC1EPOPB の分子構造と相系列

§4.2.2 自己保持膜の作製

高分子強誘電性液晶自己保持膜の作製は，2.2.3 節で述べた強誘電性液晶自己保持膜の作製方法と基本的に同じである．図 2-3 に示すの膜張器を，図 2-4 のように温度可変バスの中に入れ，温度を１４５℃にする．この温度は，液体相の温度であり，低分子液晶の場合（SmA 相）とは異なる．これは，高分子強誘電性液晶は主鎖の影響で高い粘性を持つため，液晶相では膜が張りにくいため，より粘性の低い液体相で膜を張るためである．図 2-5 に示すように，ピンセットあるいはテフロン棒の先に高分子強誘電性液晶を取り，温められている膜張器に液晶をつける．液晶が PET シートの隙間全体に行き渡ったことを確認した後に，PET シートを徐々に引っ張り自己保持膜を作製する．温度をゆっくりと（毎分１℃程度）SmC*相の温度（１０５℃以下）まで下げると，スメクチック層が自己保持膜に平行に配列した高分子強誘電性液晶の自己保持膜となる．高分子の場合には膜全体を一様な膜厚にするのは極めて難しい．これは高い粘性のために液晶の流動性が低下していることが原因と思われるが，逆にそのために，低分子のように電界を印加したときに膜厚の異なる部分がアイランド状に膜内を動き回ることが無いので，高分子の場合，膜厚が不均一であっても測定に大きな影響を与えることは少ない．

§4.2.3　サンドイッチセルの作製

本研究では，スメクチック層とガラス基板が平行に配向したホメオトロピック配向のサンドイッチセルと自己保持膜との比較を行っており，そのサンドイッチセルの作製方法を次に述べる．サンドイッチセルの作製方法はスペーサーに厚さ６μｍのpolyethylentelephthalate (PET)シートを使用している2.2.5節で述べたものと同じである．

（１）ガラス基板の準備

ITOガラス（並ガラス，抵抗１０Ω/□）を１０ｍｍ×１５ｍｍの大きさに切り，導電面全体にビニールテープを張り付けマスキングする．図 2-16(a)に示すように電極パターンに合わせてビニールテープにカッターナイフで切り込みをいれ，エッチング部分のビニールテープを剥がす．この基板を塩酸の中に室温で２０分～３０分放置しエッチングを行った後に，炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）を用いて塩酸を中和する．基板を取り出し，エッチング部分の導電性が失われていることを確認した後に，ビニールテープを剥がす．基板に付着しているビニールテープの粘着剤等の汚れを取り除くために，エタノールとアセトンの混合溶液に基板をいれ超音波洗浄をおよそ１０分間行った．このITOガラス基板と通常のスライドガラス基板とでサンドイッチセルを作製する．スライドガラスは１０ｍｍ×１５ｍｍの大きさに切り，ITOガラス基板と同様の超音波洗浄を行った．

次に，配向剤溶液の中にこのITOガラス基板とスライドガラス基板を入れ約半日ほど放置し，溶液から取り出した基板を直ちにエタノールで軽く濯いで自然乾燥させた．配向剤溶液は，シラン系配向剤(AY43-021, Toray Dow Corning Silicone)原液１ｇとエタノール１９ｇを混合したものを使用した．

（２）基板の重ね合わせ

サンドイッチセルのスペーサーには厚さ６μｍのPETシートを使用した．PETシートを２×７ｍｍの長方形に切り，エタノールとアセトンの混合液で１０分ほど超音波洗浄した後にITOガラス基板上におき，その上から，スライドガラス基板をかぶせる．２枚の基板をクリップで挟み，ストラクトボンドをセルの側面につける．この状態であらかじめ１５０℃に熱して置いたオーブンに１０分間入れるとストラクトボンドが硬化す

る．セルをオーブンから出し，クリップをはずし，導線を銀ペーストでつける．

（3）液晶の挿入と配向

サンドイッチセルを図 2-10 に示すような銅製の温度可変バスの中にセットする．図 2-10 に示すように少量の液晶をスライドガラス基板のエッヂ付近につけ，温度を液晶が液体に相転移する温度（１４５℃）まであげると，毛細管現象で液晶は２枚のガラスの隙間に流れ込む．この状態から，徐々に（毎分１℃程度）温度を下げると，層が基板に平行なスメクチック相が現れる．

§4.2.4　電気光学効果の測定

電気光学効果の測定には図 4-2 に示す第２章で述べた偏光解析の光学系と同じものを使用した．自己保持膜に電界(333V/cm)を印加して分子の配向方向を揃えた状態で消光位をとり，偏光子，検光子をその状態にしたままで透過光量の変化を測定した．サンドイッチセルの電気光学効果も自己保持膜と同様に図 4-2 に示す光学系を使用した．サンドイッチセル内ではスメクチック層がガラス基板に平行であり，自己保持膜と同様に光はスメクチック層法線にたいして４５°の角度で入射する．

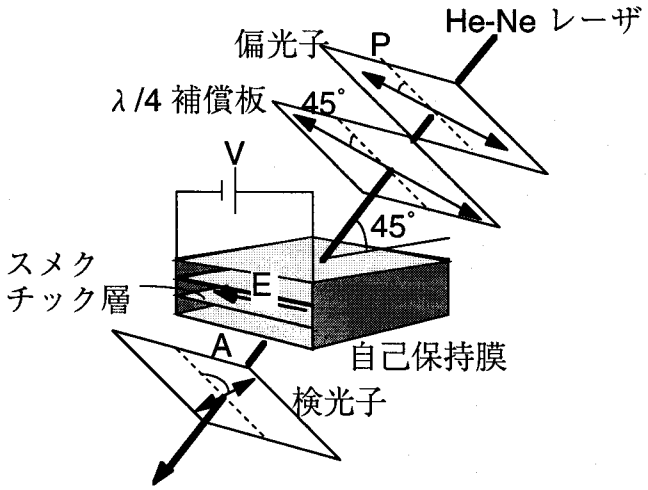


図 4-2　電気光学効果の測定系

§4.3　結果及び考察

§4.3.1　相転移温度

高分子強誘電性液晶の自己保持膜を作製し，第２章で述べた偏光解析を行った結果を図 4-3 に示す．[2] 図 4-1 に示したバルクの相系列と対応させて考えると，およそ１０５℃以下の領域は SmC*相であり，ゴールドストンモードによる分子の揺らぎによって明らかな電界依存性が観測されている．１０５℃より高温になると，電界に応答しない SmA 相があらわれ，１３０℃から１４０℃の比較的幅広い温度領域で SmA 相から液相への転移が起き，１４０℃以上の液相では分子の流動により膜が比較的不安定になっている様子がわかる．つまり，高分子強誘電性液晶は，自己保持膜とバルクの相転移温度に顕著な差が現れないといえる．

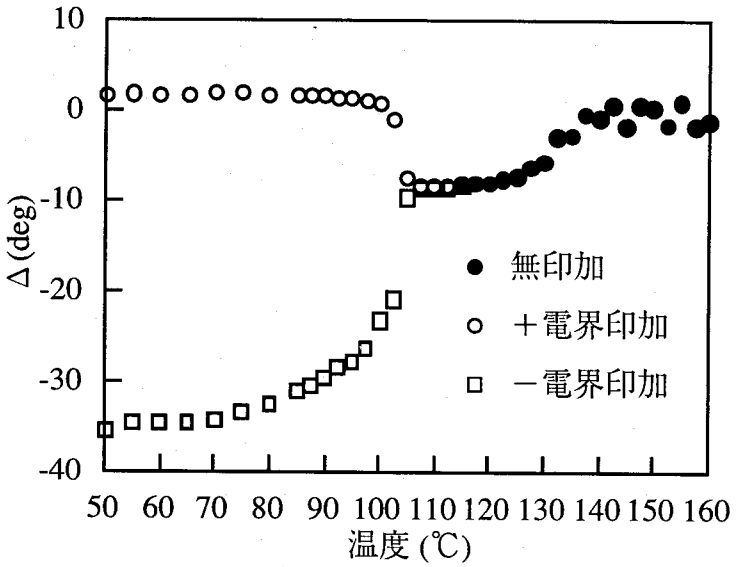


図 4-3　偏光解析変数Δの温度変化

§4.3.2　電気光学効果におけるヒステリシス曲線の測定

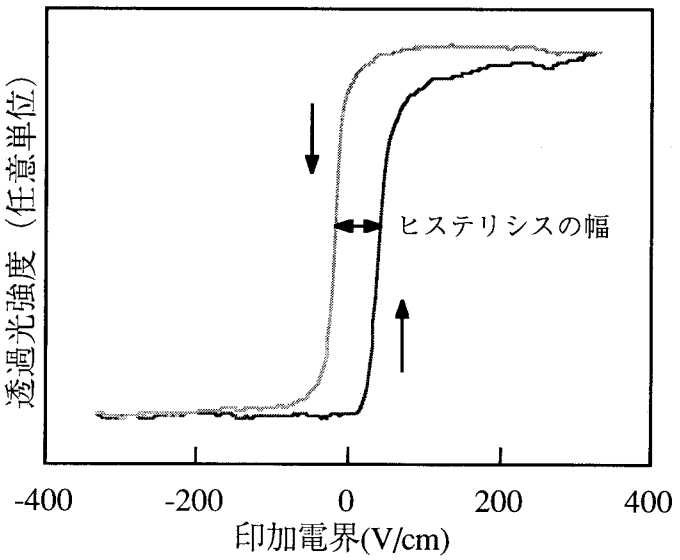


図 4-4　高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気光学効果におけるヒステリシス曲線

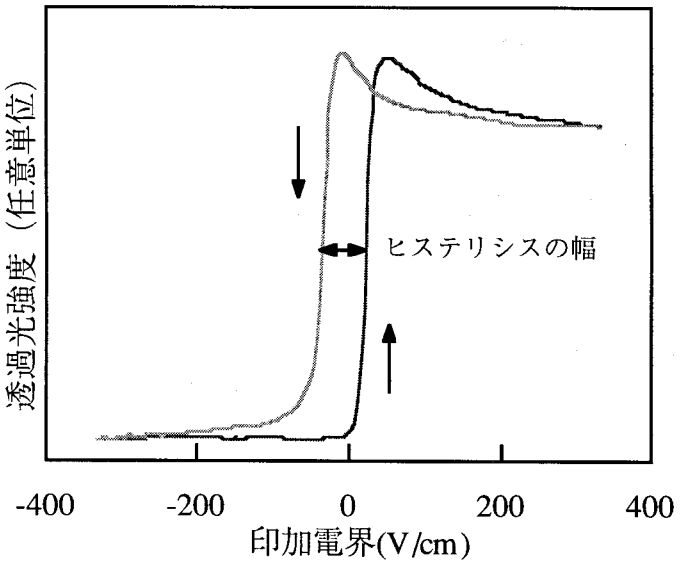


図 4-5　高分子強誘電性液晶サンドイッチセルの電気光学効果における
ヒステリシス曲線

高分子強誘電性液晶自己保持膜に，±100V，0.001 Hz の三角波電界を印加したときの透過光強度の変化を図 4-4 に示す．2.3.3 節で述べたように，低分子強誘電性液晶ではヒステリシスは見られなかったが，高分子強誘電性液晶自己保持膜では，明確なヒステリシスが観測されている．しかも，図 4-5 に示す高分子強誘電性液晶サンドイッチセルのヒステリシス曲線と比較すると波形が類似しており，第 2 章で述べた，低分子強誘電性液晶自己保持膜とサンドイッチセルの比較結果と大きく異なる．すなわち，高分子強誘電性液晶では界面の影響が顕著に現れていない．

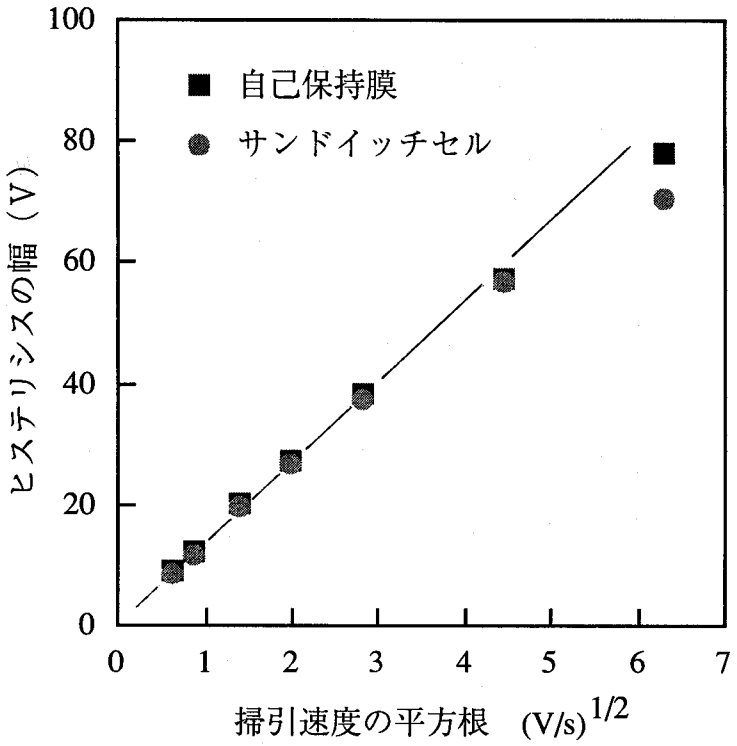


図 4-6　ヒステリシスの掃引速度依存性

次に，三角波の掃引速度を変えたときのヒステリシスの幅の変化を調べると，図 4-6 に示すような結果がえられた．自己保持膜とサンドイッチセルの結果はよく一致しており，掃引速度が速くなると，ヒステリシスが大きくなることがわかる．この測定結果を外挿すると，応答速度 0 の極限ではヒステリシスの幅が 0 になり，ヒステリシスが消滅

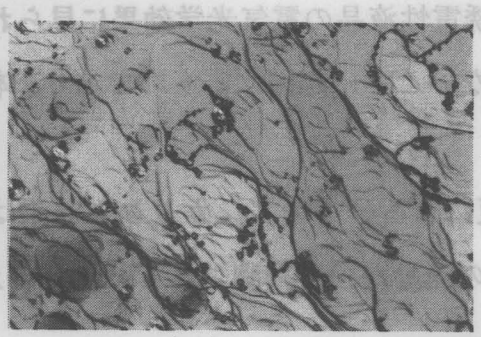
することがわかる．この結果から，高分子強誘電性液晶の電気光学効果に見られるヒステリシスは，分子が掃引印加電界に追従出来ないことに起因するものであり，本質的な閾値は存在しないと言える．

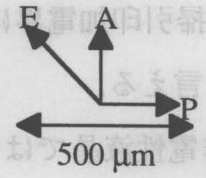
つまり高分子強誘電性液晶ではガラス基板による分子のアンカリング効果は比較的弱く，主鎖に起因する高い粘性によって分子の運動が強く抑制されているといえる．

§4.3.3　テクスチャ観察

高分子強誘電性液晶自己保持膜の SmC*相における電界反転分子再配向過程を偏光顕微鏡観察により調べた．電界反転による分子再配向過程の連続偏光顕微鏡写真を図 4-7 に示す．偏光顕微鏡は，通常のクロスニコル光学顕微鏡を使用している．この実験では膜厚の測定は行っていないが 3.2.2 節で述べた位相補償をしなくても十分明るくコントラストもよいことから，比較的厚い膜である．厚さの不均一性による色の違いが，赤色と緑色であることから考えると，およそ１２０～１３０層の膜である可能性が高い．[3)] 図 4-7(a)は，SmA 相から+33.3V/cm の電界を印加し，そのまま SmC*相まで温度を徐々にさげた時の偏光顕微鏡写真である．この場合，電界によりｃダイレクタが一定の方向を向いた状態で分子がチルトするので，膜内にはｃダイレクタが２π回転している２πウォールは存在しないはずである．この一様配向の状態で印加電界を反転すると，図 4-7(b)(c)(d)に示すように，たくさんの２πウォールが発生する．これは，ｃダイレクタが時計回りに回転する領域と，反時計回りに回転する領域が膜内に存在するためである．ただ，この写真では２πウォールの幅が狭く一本の暗線にしか見えないが，倍率を上げた顕微鏡観察で２πウォールであることの確認は行っている．図 4-7(d)の状態から，再び電界を反転すると，図 4-7(e)(f)(g)のように変化し，多数の環状２πウォールが現れ，始めの２πウォールが存在しない状態には戻らない．

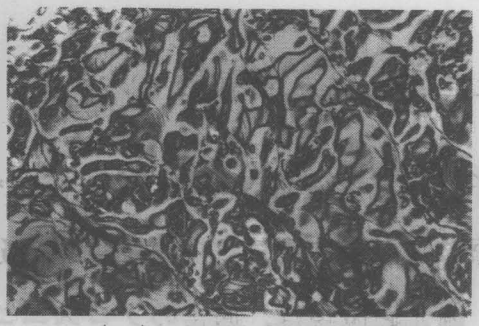
図 4-7 の過程を概略図を用いて説明する．１度目の電界反転によって生じる図 4-7(d)の状態は，図 4-8(a)に示すようなｃダイレクタが時計回りに回転した領域と，反時計回りに回転した領域が２πウォールによって明確に区別され，ほぼ５０％の面積比で存在





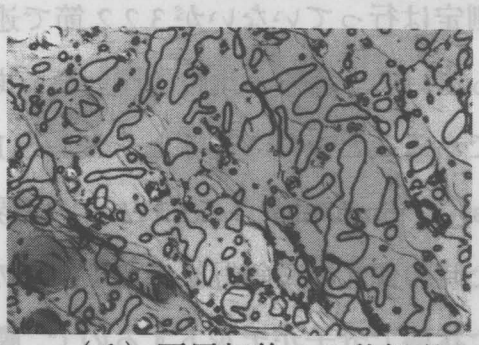
（a）反転前

（b）反転後５秒経過

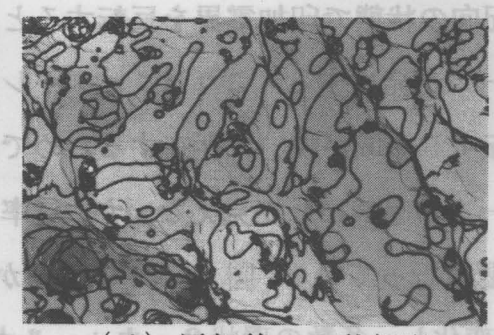


（e）再反転後５秒経過

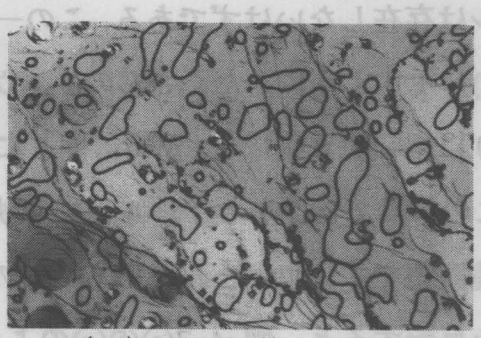
（c）反転後２０秒経過



（f）再反転後２０秒経過

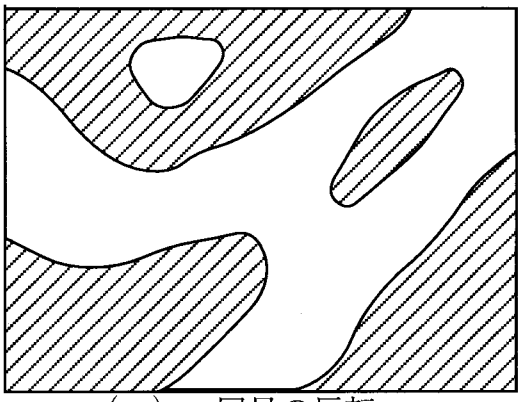


（d）反転後９０秒経過

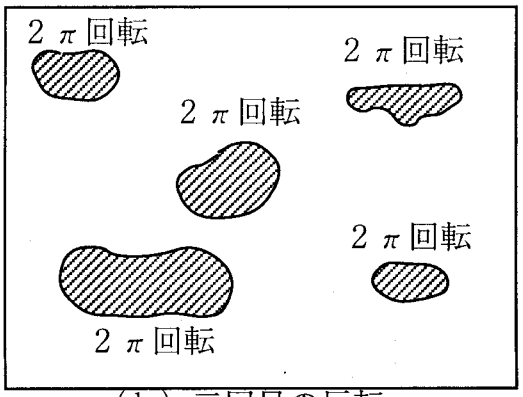


（g）再反転後９０秒経過

図 4-7　印加電界反転による分子再配向過程の偏光顕微鏡写真
（温度 90℃，電界 33.3 V/cm）



（a）一回目の反転



（b）二回目の反転

図 4-8　分子再配向過程のモデル

している状況である．この状態から電界を反転すると，図 3-11 で説明したようなπウォールの移動がおき，となり合うπウォール同士が衝突するが，この時のπウォールのねじれ方を考えると，衝突したπウォールは必ず消滅することがわかる．このようなπウォールの消滅過程だけならば，元の一様配向状態に戻るが，同時にπウォールの生成過程も起きる．つまり，図 4- 8(a)の一様配向領域がさらに時計回転と反時計回転の領域に分かれて２度目の反転が起こるのである．その結果生じた図 4- 7(g)は，図 4- 8(b)に示すように，ｃダイレクタの回転角度が０度の領域と３６０度の領域が２πウォールによって隔てられた状態である．

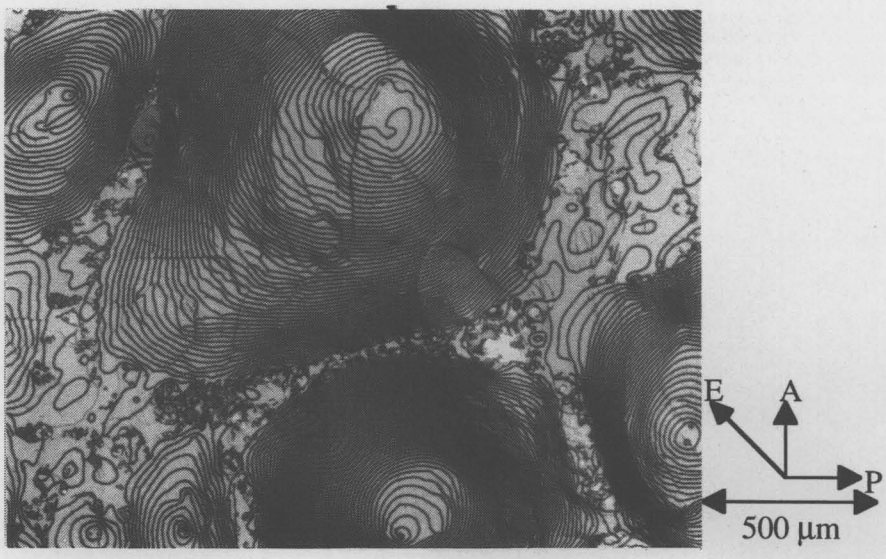
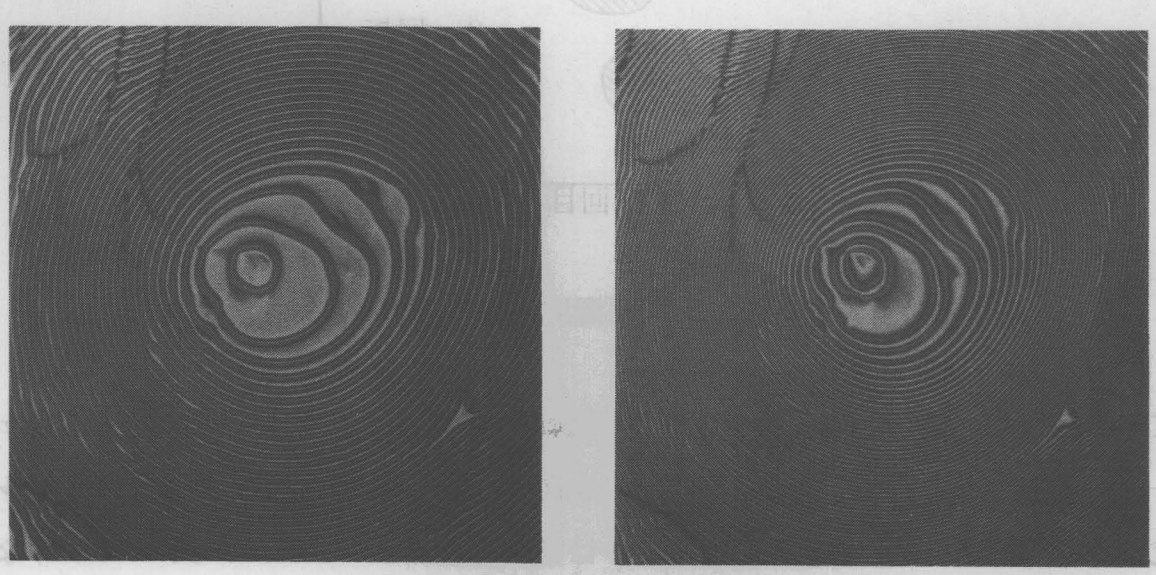


図 4-9　電界反転の繰り返しによって生じる特徴的なテクスチャ
（温度９０℃，電界 33.3 V/cm）



（a）E＝33.3 V/cm　　（b）E＝0 V/cm
（１０秒後）

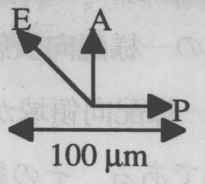


図 4-10　同心円状テクスチャ（温度９０℃）

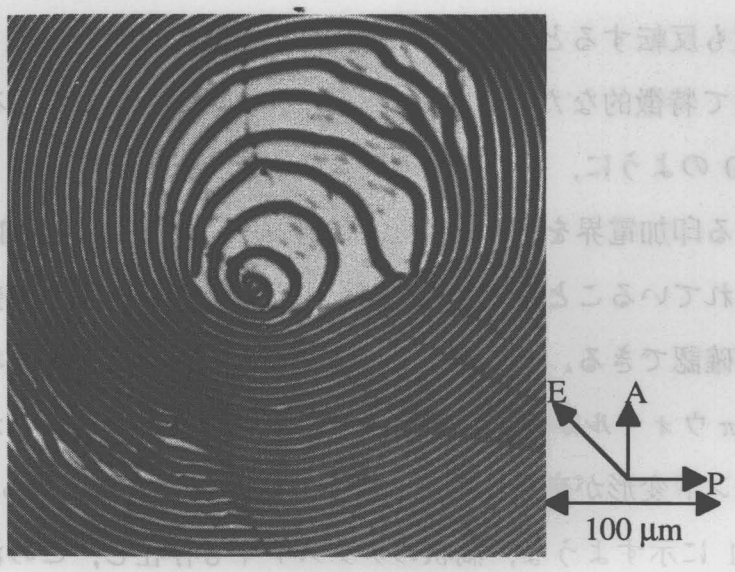


図 4-11　渦状テクスチャ（温度９０℃，電界 33.3 V/cm）

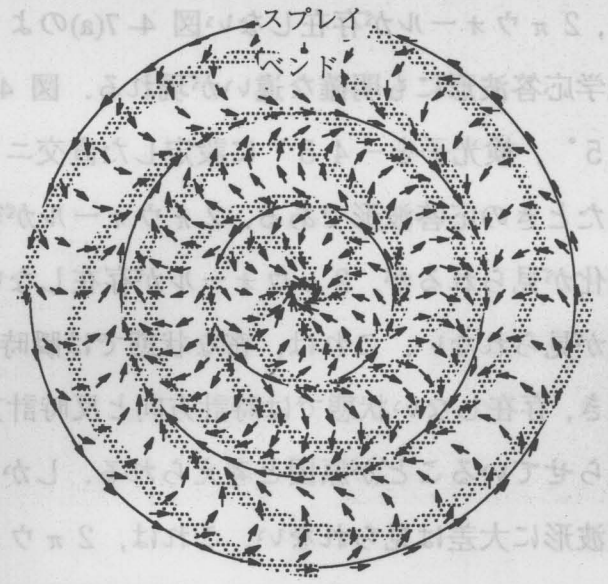
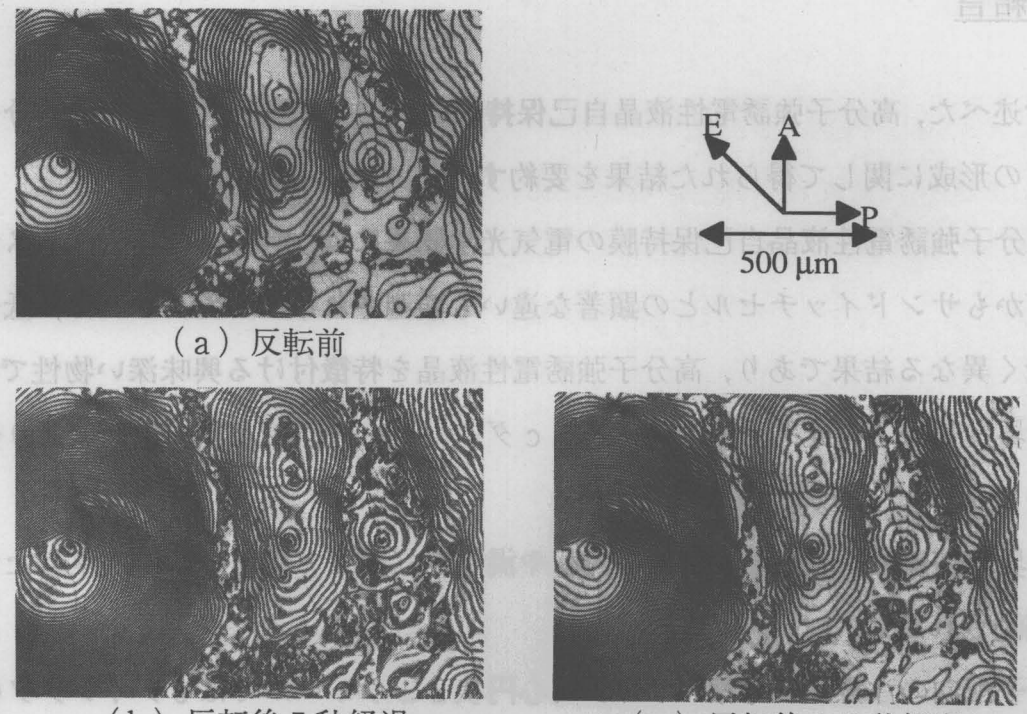


図 4-12　渦状２πウォールの分子配向状態

印加電界を何度も反転すると，図 4-8 で説明した過程が何度も繰り返され，図 4-9 に示すような極めて特徴的なたくさんの２πウォールから構成されるテクスチャが形成される．図 4-10 のように，同心円状のテクスチャを拡大して観察し２πウォールを細く絞り込んでいる印加電界を取り除くと２πウォールが徐々に緩和され，確かに４本の暗線から構成されていることがわかり，同心円状に２πウォールが幾重にも配列したものであることが確認できる．この同心円状２πウォールの分子配向状態を考察すると，図 3-15 の環状２πウォールが幾重にも重なったものであることがわかり，ｃダイレクタのスプレイとベンド変形が交互に並び，渦を巻いていることが明らかとなった．

さらに，図 4-11 に示すような，渦状のテクスチャも存在し，この渦状２πウォールの分子の配向状態を考察すると，図 4-12 に示すように，スプレイとベンドの変形が同心円状に配向したものであることが明らかとなった．

２πウォールが密な図 4-9 のような状態で電界を反転する図 4-13 に示すような，隣り合う２πウォール間で，πウォールの移動を伴うスイッチングが行われる．このようなスイッチング過程と，２πウォールが存在しない図 4-7(a)のような状態でのスイッチング過程では，電気光学応答波形にも明確な違いが現れる．図 4-14 は，図 4-2 に示す光学系で，偏光子を４５°，検光子を－４５°に設定した直交ニコル状態で，自己保持膜の印加電界を反転したときの応答波形である．２πウォールが密な状態では反転直後に急激な透過光量の変化が見られるが，２πウォールが存在しない状態では反転直後の急激な透過光量の変化が見られない．これは，密な状態では瞬時に図 3-11 で説明したπウォールの移動が起き，存在しない状態では時計方向と反時計方向の逆むきの回転トルクの拮抗が応答を遅らせていることが原因と考えられる．しかしながら，応答が完了するまでの時間には両波形に大差は見られない．これは，２πウォールが密な状態では，２πウォールを再び絞り込むのに時間が費やされ，応答の後半の速度が遅くなったためと考えられる．



（a）反転前

（b）反転後５秒経過

（c）反転後１０秒経過
（スイッチングはほぼ完了）

図 4-13　２πウォールが密な状態の再配向過程
（温度９０℃，電界 33.3 V/cm）

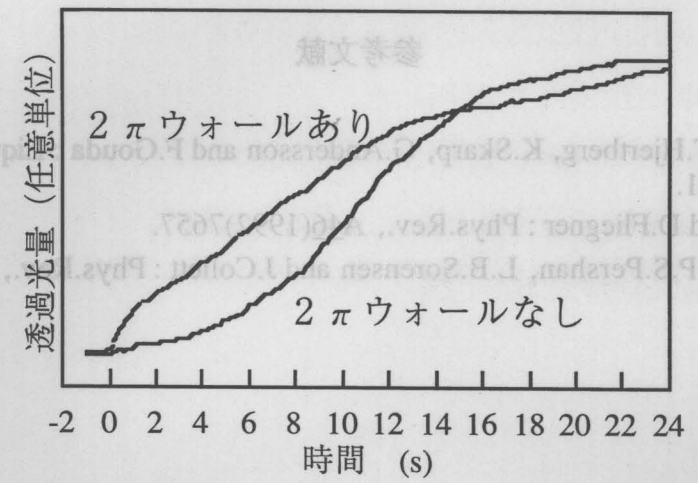


図 4-14　テクスチャによる電気光学応答波形の違い
（温度９０℃，電界 33.3 V/cm）

§4.4 結言

本章で述べた，高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気的光学的性質と特徴的分子配向パターンの形成に関して得られた結果を要約すると，次のようになる．

（1）高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気光学効果には，明確なヒステリシスが観測され，しかもサンドイッチセルとの顕著な違いも観測されなかった．これは，低分子の場合と全く異なる結果であり，高分子強誘電性液晶を特徴付ける興味深い物性である．

（2）電界反転分子再配向過程において，cダイレクタの回転方向の違いにより発生した多くの2πウォールが観測された．

（3）電界を何度も反転すると，同心円状や渦巻き状に2πウォールが密集したテクスチャが観測された．

（4）分子配向の注意深い考察により，同心円状2πウォールではcダイレクタのスプレイとベンドが隣り合ってスクロール状に配列し，渦巻き状2πウォールではスプレイとベンドが隣り合って同心円状に配列していることが明らかとなった．

（5）2πウォールが密集している場合と，2πウォールが存在していない状態での電気光学応答を測定し，両者の波形の違いを明らかにした．

参考文献

1） B.Helgee, T.Hjertberg, K.Skarp, G.Andersson and F.Gouda : Liquid Crystals, 18(1995)871.

2） Ch.Bahr and D.Fliegner : Phys.Rev., A46(1992)7657.

3） E.B.Sirota, P.S.Pershan, L.B.Sorensen and J.Collett : Phys.Rev., A36(1987)2890.

第５章　高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムの物性と電気光学効果及び非線形光学効果

§5.1　緒言

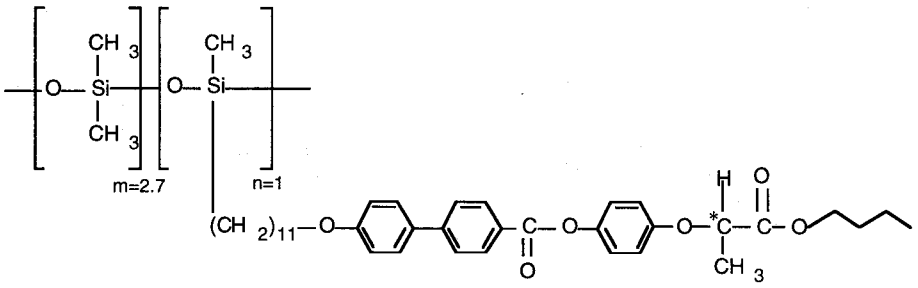
良配向の高分子強誘電性液晶フィルムを作製することは，デバイス応用を考える際に非常に重要な問題となる．そこで，高分子強誘電性液晶の溶液を基盤上にスピンコートし，厚さ１～１０μmのフィルムを作製する方法を考案した．このフィルムの温度を等方相になるまであげ，その後ゆっくりとスメクチック相まで温度を下げると，膜表面に平行にスメクチック層が並んだ極めて良配向のフィルムができる．このフィルムは，高分子強誘電性液晶の高い粘性のために丈夫であり，重力によって流動することもなく安定に存在する．[1)]

この章では，高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムの電気的光学的性質について調べ，さらに非線形光学効果等の測定結果についても述べる．このスピンコートフィルムは一方がガラス基板と接し，他方の面が空気と接する自由表面であり，サンドイッチセルあるいは自己保持膜の特性とどう異なるのか非常に興味深い．

§5.2　実験方法

§5.2.1　試料

本研究に用いた，高分子強誘電性液晶の分子構造及び相系列を図 5-1 に示す．この液晶は第２章，第３章で使用した強誘電性液晶 1BC1EPOPB を側鎖として，シロキサン主鎖につけた側鎖型の高分子強誘電性液晶であり，PSi-1BC1EPOPB と呼ぶ．この高分子強誘電性液晶はヘルゲイ(B.Helgee)等によって初めて合成されたものである．[2)]



$$\mathrm{SmC^*} \underset{105℃}{\longleftrightarrow} \mathrm{SmA} \underset{135℃}{\longleftrightarrow} \mathrm{Iso.}$$

図 5-1 高分子強誘電性液晶 PSi-1BC1EPOPB の分子構造と相系列

次に，この高分子強誘電性液晶 PSi-1BC1EPOPB の合成方法を簡単に述べる．[2)]

1） 側鎖強誘電性液晶 (+)(R)-4'-(Butoxycarbonyl-1-ethoxy)phenyl 4-[4-(undec-10-enyloxy)phenyl]benzoate の合成

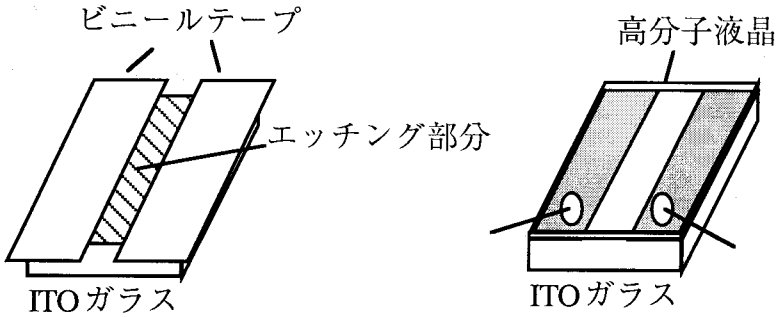
まず，1.1 g (3.0 mmol)の 4'-(undec-10-enyloxy)biphenyl-4-carboxylic acid と，1.43 g (6 mmol)の (+)(R)-2-(4-hydroxy-phenoxy)propanoic acid butyl ester と，10 mg の 4-(N,N-dimethylamino)pyridine を 50 ml の dry methylene chloride に溶かす．この溶液を氷浴で冷やし，0.75 g (3.6 mmol)の dicyclohexylcarbodiimide を加え反応させる．この反応溶液を室温でさらに一晩撹拌する．生成した尿素化合物を濾過し，溶媒を蒸発させる．残留物をエタノールに溶かして再結晶することにより，収率 68%で純粋な生成物が得られる．

2） 高分子強誘電性液晶 PSi-1BC1EPOPB の合成

まず，0.59 g (1.0 mmol)の側鎖強誘電性液晶と 0.26 g（Si-H 1.0 mmol と当量）の dimetylsiloxane-methylhydrosiloxane copolymer（共重合比 2.7/1，重合度＞30）を 10 ml の dry toluene に溶かす．反応開始時に 0.08 mg の dichlorodicyclopentadienylplatinum を触媒として使う．窒素雰囲気下で１００℃に加熱し，２４時間温めた後に再び同様に触媒を加え，４８時間後，ポリマーをエタノール中に沈殿させる．ポリマーをクロロホルムで２倍に希釈し，再びメタノール中で沈殿させる．最終的にポリマーをクロロホルムに溶かし，0.2 μm のテフロンフィルターで濾過する．溶媒を真空中でとばせば，ポリマーだけが残る．

§5.2.2　スピンコートフィルムの作製

高分子強誘電性液晶のスピンコートフィルムは，電界を印加するための電極パターンがエッチングされている ITO (In-Sn Oxide) ガラス基板上に作製した．作製方法の詳細を以下に順を追って述べる．



（a）ITO基板のマスキング　　（b）エッチング後のITO基板

図 5-2　スピンコートフィルムの作製

（1）ガラス基板の準備

ITO ガラス（並ガラス，抵抗１０Ω/□）を１０mm×１０mmの大きさに切り，導電面全体にビニールテープを張り付けマスキングする．図 5-2(a)に示すように電極パターンに合わせてビニールテープにカッターナイフで切り込みをいれ，エッチング部分のビニールテープを剥がす．この基板を塩酸の中に室温で２０分～３０分放置しエッチングを行った後に，炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）を用いて塩酸を中和する．基板を取り出し，エッチング部分の導電性が失われていることを確認した後に，ビニールテープを剥がす．基板に付着しているビニールテープの粘着剤等の汚れを取り除くために，エタノールとアセトンの混合溶液に基板をいれ超音波洗浄をおよそ１０分間行った．

次に，配向剤溶液の中にこの基板を入れ約半日ほど放置し，溶液から取り出した基板を直ちにエタノールで軽く濯いで自然乾燥させた．配向剤溶液は，シラン系配向剤(AY43-021, Toray Dow Corning Silicone)原液１ｇとエタノール１９ｇを混合したものを使用した．

（2）スピンコーティング

容量５ｃｃのスクリュー管の底に約 740 mg の高分子液晶を入れ，次にその中に約 2.5 cm^3 のクロロホルムを入れスクリュー管に蓋をし，室温でしばらく放置すると液晶がクロロホルムに溶け，溶液が出来る．この溶液をスピンコーター上に置いた基板に滴下し，溶液を基板全体に行き渡らせる．基板を 250 rpm で 1 s 回転させた後に間をおかずに続けて 1500 rpm で 15 s 回転させ，余分な溶液をとり除くと，厚さ約５μｍのフィルムが基板上に出来る．高分子強誘電性液晶溶液の濃度を変えて，同様にフィルムを作製すると異なる厚さのフィルムが出来る．例えば，試料 740 mg をクロロホルム 10 cm^3 に溶かした溶液では，約１μｍのフィルムができる．次に図 5-2(b)に示すように電圧印加用の導線を銀ペーストで取り付ける．

（3）配向

スピンコートした直後のフィルム内ではメソゲンは一様配向していないアモルファス的な状態であり，偏光顕微鏡下では明確な消光位を確認することは出来ない．しかし，スピンコートフィルムの温度を等方相の１４５℃付近まで上げ，その後毎分１℃程度のスピードで温度を下げると，基板に平行にスメクチック層が並んだ良好なスメクチック相が現れる．スピンコートフィルムの温度を変化させるために，スピンコートフィルムを図 2-4 に示すような銅製の温度可変バスの中に入れた．このバスは，様々な光学測定及び偏光顕微鏡観察が可能なようにガラス窓がとりつけられており，また，液晶に電界を印加するための電極端子も備えられている．

§5.2.3　膜厚の測定

膜厚の測定には分光計を使用し，透過率スペクトルにあらわれる干渉縞から膜厚を計算した．図 5-3 に示すように，均一な厚さｄの膜に入射した光は，その一部が膜内で多重反射をし，光路差に対応した位相差が生じる．[3] 反射を繰り返す度に反射光の強度は指数関数的に減衰するため，一度も反射せずに透過する成分 α と２度の反射後に透過する成分 β，すなわち光路差が２ｄの光の干渉のみを考えると，ｍを整数として

$$\frac{2\pi n3d}{\lambda}-\frac{2\pi nd}{\lambda}=2\pi m-\pi \tag{5-1}$$

の条件を満たすときに透過光が極小となる．ここで，nは膜の屈折率，λは光の波長を示す．この式より，透過率スペクトルに見られる干渉縞の隣り合う極小波長をλ_1 λ_2とすると，膜厚dは，

$$d=\frac{1}{2n}\frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_2-\lambda_1} \tag{5-2}$$

によって求められる．

膜厚の測定は，スピンコート直後に室温で行った．実際の干渉縞を図 5-4 に示す．透過光が極小となる波長を，短波長側から順にλ_1，λ_2，λ_3，・・・とし，隣り合う二つの極小波長から式 (5-2)を用いて膜厚を計算しそれらの平均値をとった．

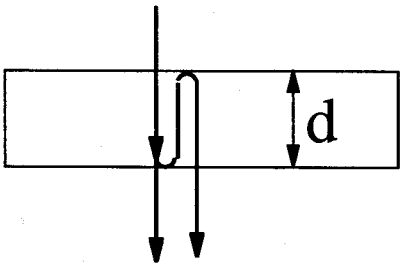


図 5-3　膜に入射した光の経路

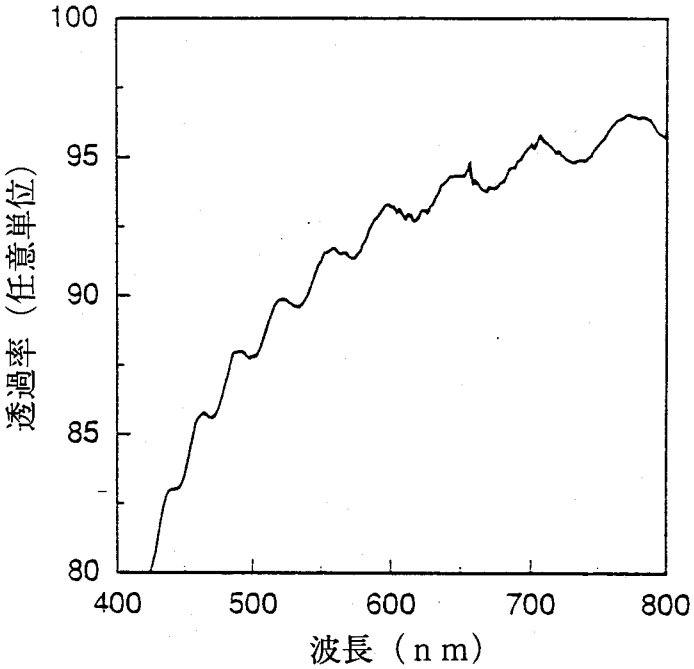


図 5-4　スピンコートフィルムの干渉縞

§5.2.4　電気光学効果の測定

§5.2.4.1　光散乱を利用した電気光学効果

光散乱を利用する電気光学効果の測定には図 5-5 に示すような，He-Ne レーザとフォトダイオードからなる極めて簡単な光学系を使用し，フォトダイオードからの信号は，X-Y レコーダやストレージオシロスコープで読みとった．

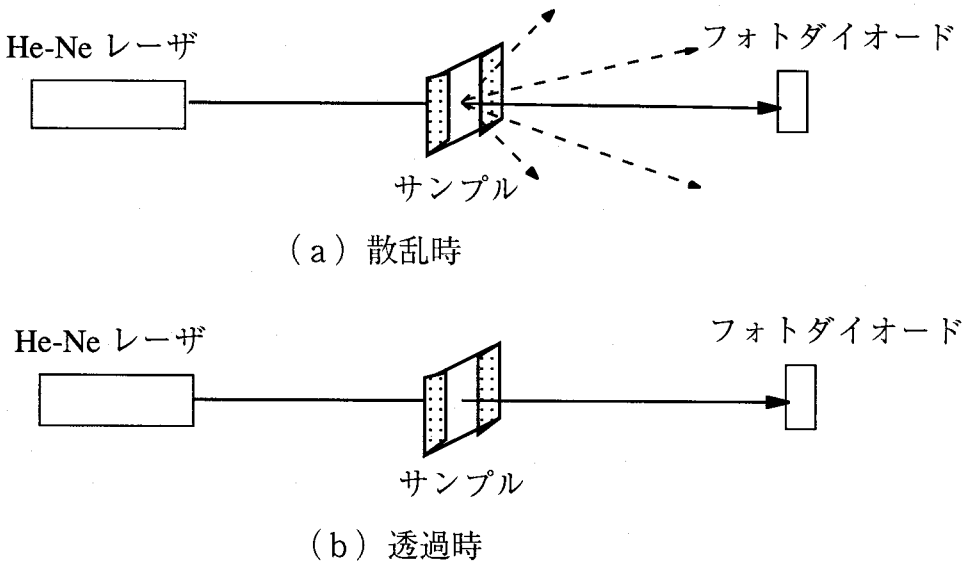


図 5-5　散乱を利用した電気光学効果の測定系

§5.2.4.2　複屈折を利用した電気光学効果

複屈折を利用した電気光学効果の測定系を図 5-6 に示す．スピンコートフィルムは直交偏光子間に配置する．凸レンズ(f = 60 mm)で He-Ne レーザを絞り，スピンコートフィルムに入射する光のスポットをおよそ 0.1 mm 以下にすることによって，電気光学応答の場所依存性を測定した．スピンコートフィルムに印加する電界の方向が偏光子の透過軸に対して４５°の角度になるように配置した．測定によっては，凸レンズを使用せずに測定を行う場合もある．透過光量はフォトダイオードで検出し，フォトダイオードからの信号は，X-Y レコーダやストレージオシロスコープで読みとった．また，スピンコートフィルムを保持している回転台を回転させることによって，光の入射角を変化させることが出来る．

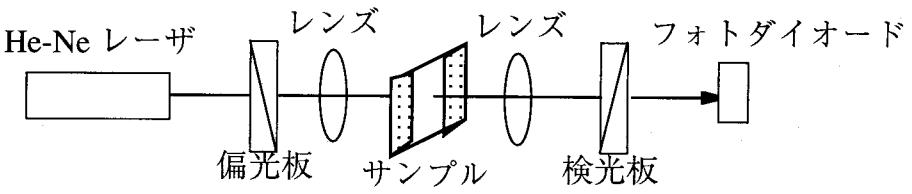


図 5-6　複屈折を利用した電気光学効果の測定系

§5.2.5　自発分極，誘電率，チルト角の測定

強誘電性液晶の基本物性である，自発分極，誘電率，チルト角の測定は次のような方法で行った．[4)]

（1）自発分極，誘電率の測定[2)]

自発分極の測定にはシェアリング・サンドイッチセルを使用した．ITO ガラス基板の上に試料を載せ，等方相まで温度をあげて試料を液体にし，基板全体を試料で覆い，その上から ITO ガラス基板をかぶせる．液晶の配向は上下の基板をずらす（シェアリング）ことによって行った．シェアリングは SmA 相の温度で行い，スメクチック層の法線がシェアリング方向に垂直に配向する．基板にはスペーサーとして 2 μm の SiO_2 が蒸着され，ITO 表面を保護するために 1000Å の SiO_2 も蒸着されている．また，上下の基板の電極パターンは，基板をずらしても平行平板電極の面積が 16.8 mm^2 と一定になるようなっている．このセルの温度制御には，Mettler FP52 ホットステージを使用した．自発分極の測定には，2.2.7 節で述べたブリッジ法と三角波法を用いた．

誘電率の測定には，配向剤ポリイミドをコーティングした市販のサンドイッチセル（EHC，基板間隔 4 μm，電極面積 16 mm^2）を使用した．試料は等方相の温度で毛細管現象を利用して流し込み，徐々に温度を下げるとスメクチック層がガラス基板に垂直に配向する．誘電率の測定は，直流電界 10V/4μm を印加して螺旋を解き，ゴールドストーンモードの寄与を抑えた上で，1 Vpp の交番電界を重畳してソフトモードの寄与分の測定を行った．

（2）チルト角の測定

チルト角はスピンコートフィルムで測定を行った．スピンコートフィルムを図 2-4 に示すような温度可変バスに入れ，図 5-5 に示す光学系の直交ニコル間に印加電界と偏光子の光軸が４５°になるように配置する．液晶に電界を印加すると分子がチルト角だけ傾いて一方向に配向するため，複屈折が生じ検光子からの透過光が観測されるが，スピンコートフィルムを図 5- 7 に示すように，光の進行方向と分子長軸方向が一致するように傾けると，透過光は常光成分のみとなり，検光子からの透過光は観測されない．このときの回転角 θ_1 と，電界の極性を反転させた時同様に透過光量が０になる回転角 θ_2 から，チルト角は $\theta = (\theta_1 - \theta_2)/2$ で求まる．ただし，ガラスと空気の界面で光は屈折しているため，さらに補正を加えた．

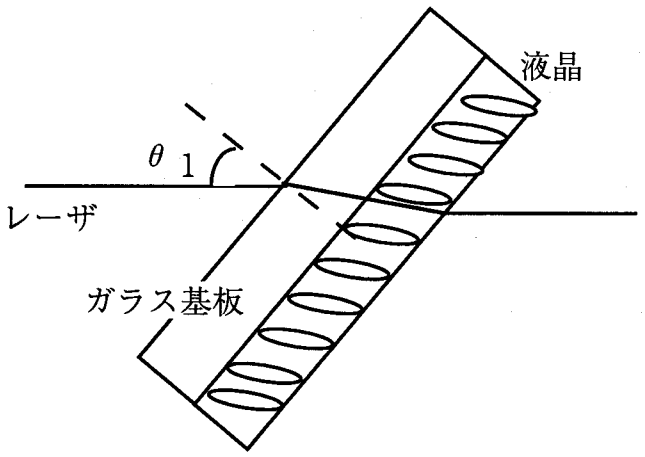


図 5-7　チルト角の測定

§5.2.6　非線形光学効果の測定

図 5-8 に示すように，サンプルを電界に平行なｙ軸を中心に回転し，SHG の基本波入射角依存性の測定を行う．基本波はｙ軸に垂直に入射し，ｘｚ平面内を伝播する．フィルム法線方向にｚ軸をとり，基本波の入射方向（ポインティングベクトル）とｚ軸の

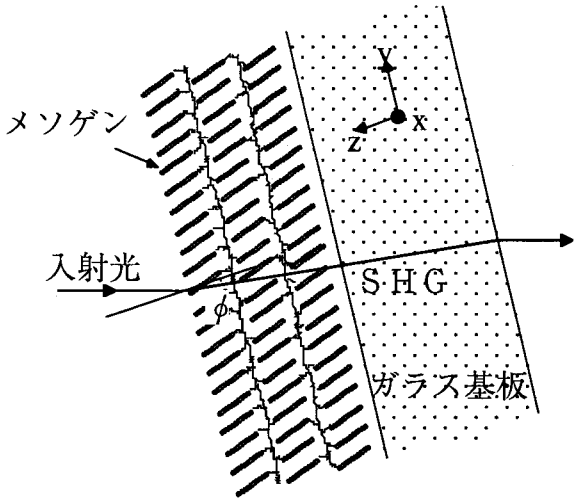


図 5-8　SHG の測定の座標系

間の角度を θ と定義する．基本波の入射角度を θ_{in} とし基板ガラスの屈折率を n_g（波長 1064 nm に対して n_g =1.51）とすると，$\theta=\mathrm{Sin}^{-1}(\theta_{in}/n_g)$で与えられる．ガラス基板と液晶の間の屈折は無視した．[4)]

SHG の測定に使用した測定系を図 5-9 に示す．基本光には，Ｑスイッチ Nd-YAG レーザ（波長 1064 nm，パルス幅 10 ns）を使用し，可視光カットフィルタ，偏光子 λ/2 板を透過し，凸レンズ (f = 300 mm)によって絞られた後にフィルムに入射する．発生した高調波 (532 nm)は，フィルムの後ろの検光板を透過した後にフォトマルによって検出した．

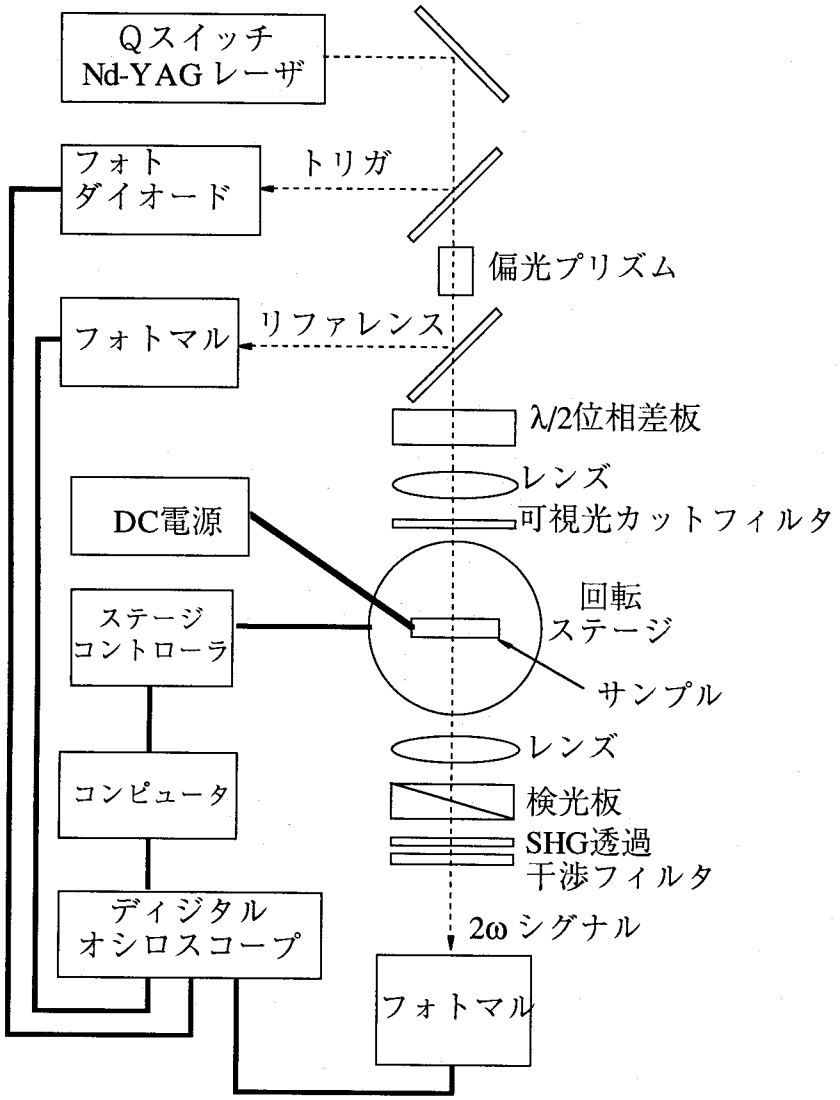

Qスイッチ
Nd-YAGレーザ
フォト
ダイオード
トリガ
偏光プリズム
フォトマル
リファレンス
λ/2位相差板
レンズ
DC電源
可視光カットフィルタ
回転
ステージ
ステージ
コントローラ
サンプル
レンズ
コンピュータ
検光板
SHG透過
干渉フィルタ
ディジタル
オシロスコープ
2ω シグナル
フォトマル

図 5-9　SHG の測定系

§5.3　結果及び考察

§5.3.1　自発分極，誘電率，チルト角の測定結果

高分子強誘電性液晶及び，側鎖の強誘電性液晶の自発分極の測定結果を図 5-10 に示す．常誘電性 SmA 相から SmC*相への転移によって自発分極が生じ，温度の降下とともに増大していく様子が分かる．ポリマー化よって自発分極が弱くなっているが，これは共重合による自発分極密度の低下に起因するものと思われる．ソフトモードの寄与による誘電率の測定結果を図 5-11 に示す．相転移点でのソフトモードの発散に起因するピークが相転移温度付近に観測されている．SmC*相での温度降下に伴うチルト角の増大も図 5-12 に示すように観測されている．

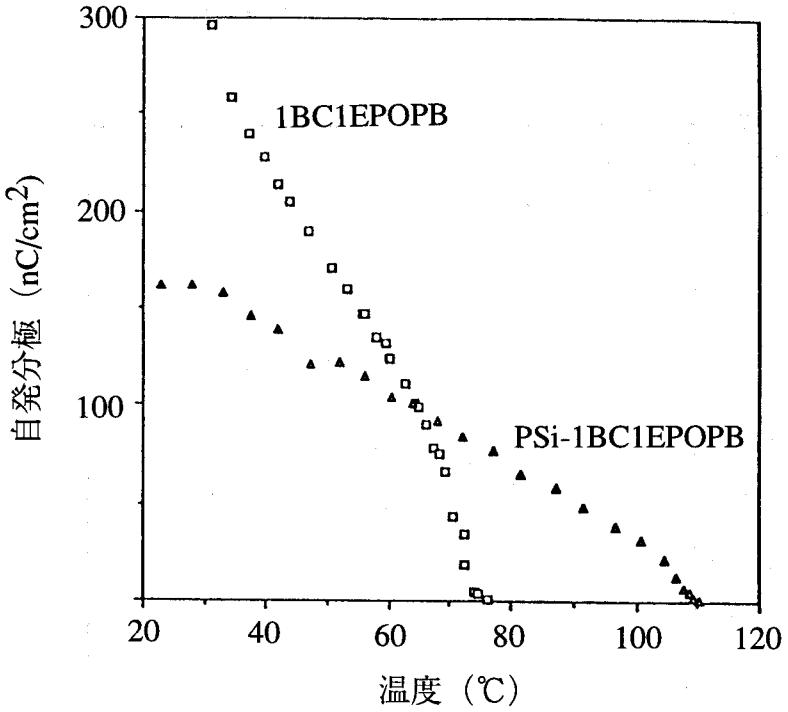


図 5-10　自発分極の温度依存性

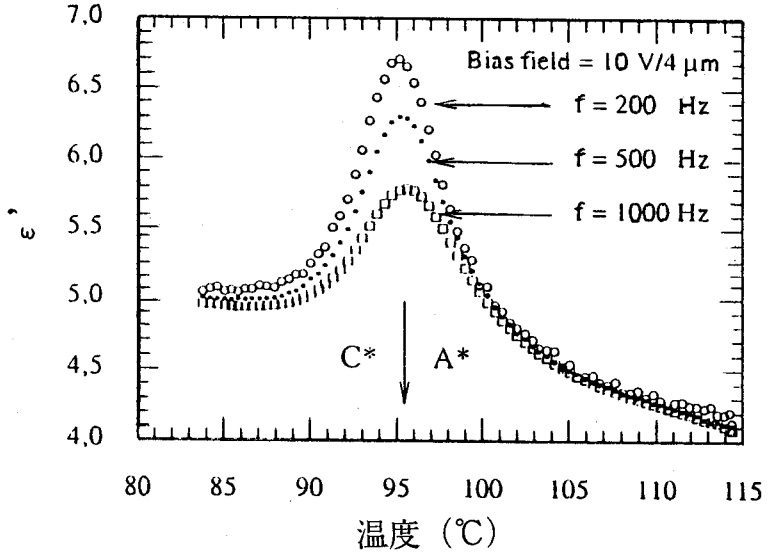


図 5-11　ソフトモード誘電率の温度依存性

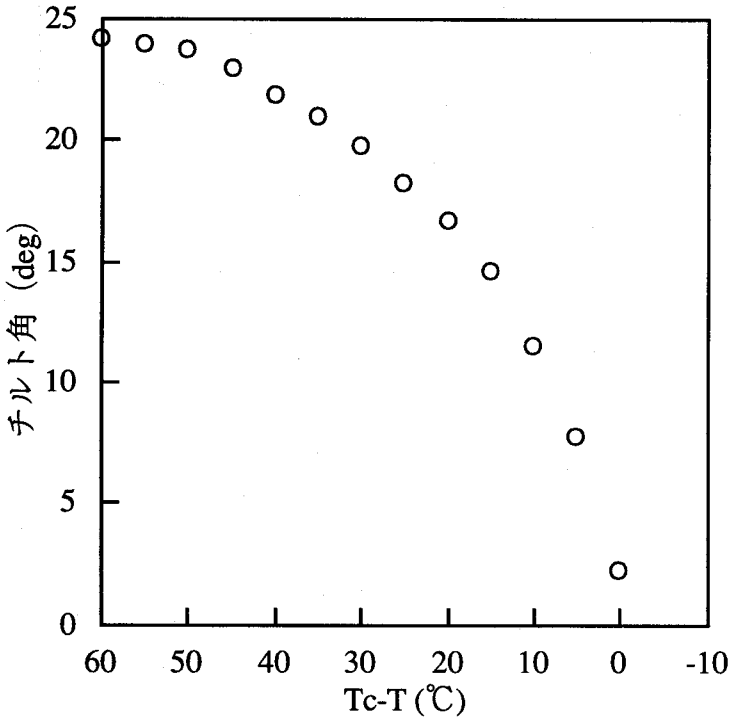


図 5-12　チルト角の温度依存性

§5.3.2　光散乱を利用した電気光学効果

§5.3.2.1　SmC*相における電界無印加時の光散乱

図 5-5 に示す偏光子を用いない光学系において、スピンコートフィルムの透過光量を測定すると、図 5-13 のような温度依存性が測定される。１３５℃以上では液晶分子の配向および配列が分子レベルでランダムな等方相であり，膜は光学的に均質である．この場合，光はほとんど散乱されず、比較的大きな透過光量が観測される。液晶相では，分子の配向及び配列に秩序が生じ，その揺らぎや欠陥などの影響によって光が散乱され，透過光量の減衰が観測される．等方相から SmA 相の転移温度付近（１３０℃）では大きな透過光の減衰が見られるが，これより，Iso.-SmA 相転移が場所による不均一性を伴っていると考えられる．SmC*相では，図 5-14 の偏光顕微鏡写真に見られるように，c ダイレクタによるシュリーレン組織が多数観測される．[3] SmC*相での透過光量の減衰は，この組織による光学的不均一性による光の散乱に起因したものと思われる．

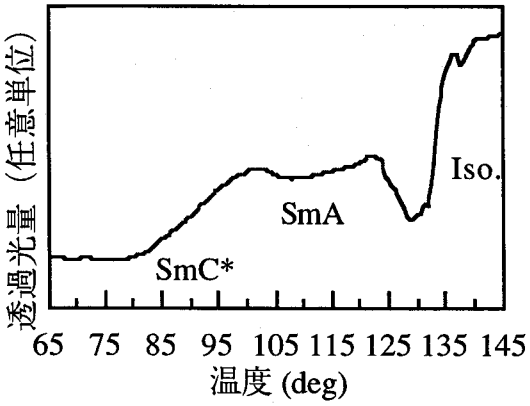


図 5-13　電界無印加時の透過光量の温度依存性

（厚さ約 7.3 μm）

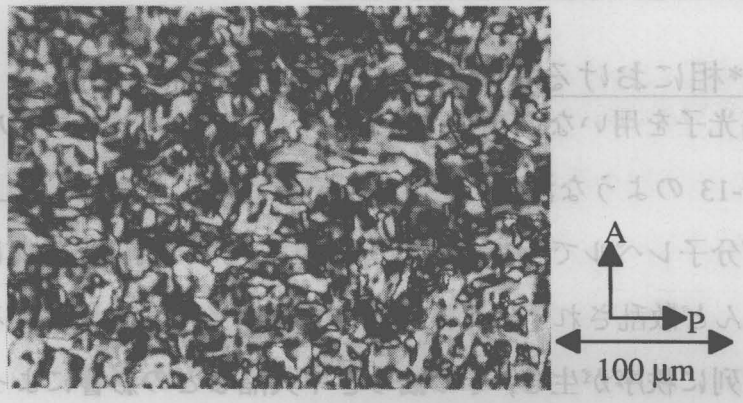


図 5-14　電界無印加時の SmC*相の偏光顕微鏡写真
（厚さ約 5 μm）

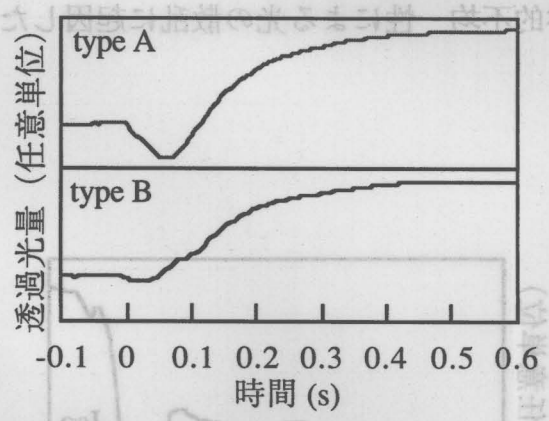


図 5-15　電界印加に伴う透過光量の変化
（厚さ約 16 μm，温度 140℃，電界 2.8 kV/cm）

フィルムに電界を印加すると，メソゲンが一様に配向するので，図 5-14 のような状態から光学的により均質な状態に転移し，図 5-15 に示すような透過光量の変化が観測される．この応答における透過光の時間変化は二つのタイプに分類される．一つは図 5-15 の type A のカーブであり，電界の印加と同時にまず透過光量が減衰し，その後直ちに透過光量が元の値よりも大きくなる．他方は図 5-15 の type B のカーブであり，透過

光量は単調に増加する．type A の過渡的な減衰は，おそらく TSM によるものであると考えられる．つまり，図 5-14 のような不均一な状態で電界を印加すると，分子の動きによる過渡的な光散乱が大きい場所と，小さい場所が存在し，大きい場所が type A に，小さい場所が type B にそれぞれ対応していると考えられる．

タイプＢの応答について，その立ち上がり時間の印加電界依存性を調べると，図 5-16 のような結果がえられた．ここで，立ち上がり時間は，透過光量の全変化量の９０％まで変化するのに要する時間と定義されている．立ち上がり時間は，1.5 kV/cm 付近を境に低電界側では電界強度に強く依存しているが，高電界側ではほとんど変化しない．また，電界印加に伴う透過光量の変化の大きさは，図 5-17 に示すような印加電界依存性を持ち，やはり 1.5 kV/cm より高電界側ではほぼ電界に依存していない．この結果から，1.5 kV/cm 以上の電界では．電界によるメソゲンの一様配向が完全に達成されるが，1.5 kV/cm より低い電界ではメソゲンが完全に配向していないと考えられる．

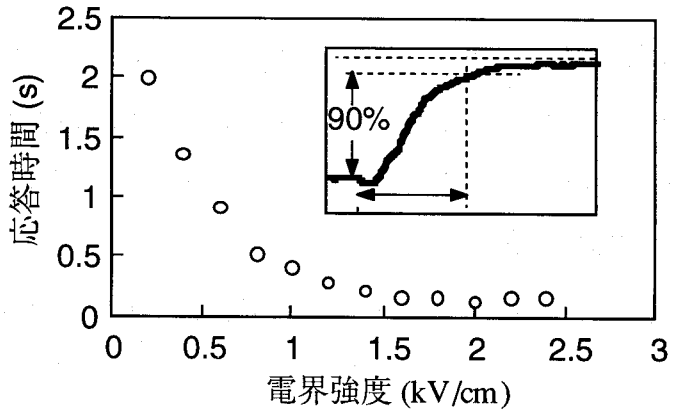


図 5-16　応答時間の印加電界依存性
（厚さ約 7.3 μm，温度 80℃）

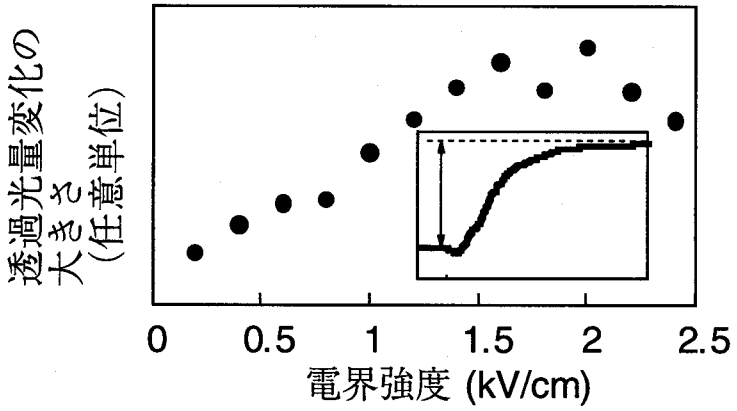


図 5-17　透過光量変化の印加電界依存性
(厚さ約 7.3 μm，温度 80℃)

§5.3.2.2　電界反転時の分子再配向に伴う動的光散乱

TSM (Transient Scattering Mode) 電気光学効果の測定を行った．図 5-5 に示す偏光子を用いない光学系において印加電界の極性を反転すると，図 5-18 に示すように分子再配向時の動的な光散乱に伴う過渡的な透過光の減衰が観測されるが，その波形は光が透過する位置に依存して多様に変化する．この波形と光の透過位置には明確な規則性は見られずランダムに変化する．これは，4.3.3 節の高分子強誘電性液晶自己保持膜で説明したような，2πウォールを伴った複雑なスイッチング過程がスピンコートフィルムにおいても起きていることが原因と考えられる．

図 5-19 にスピンコートフィルムの偏光顕微鏡写真を示す．図 5-19(a)は，等方相から SmC*相まで電界無印加で温度を下げ，初めて電界を印加して分子の方向を揃えた状態であり，2πウォールは存在していないが，電界を反転させると，図 5- 19(b)に示すように細い 2πウォールが観測される．また，スピンコートフィルム表面に見られる凹凸も TSM 波形を変化させる原因の一つと考えられる．

図 5-18 の(a)の波形に近い波形で TSM の立ち上がり時間を調べた結果を，図 5-20 に示す．ここで立ち上がり時間とは，透過光量が１０％から９０％変化するのに要する時間と定義する．横軸を印加電界の逆数でプロットし直したものを，図 5-21 に示す．

サンドイッチセルとスピンコートフィルムの応答速度を，比較すると図 5-22 に示す．応答速度は殆ど同じである．また電極ギャップの中央付近と，電極エッヂ付近では図 5-23 に示すように応答速度が異なり，エッヂ付近の方が 2 倍から 3 倍高速である．ITO

ガラスの厚さはおよそ 0.1 μm とスピンコートフィルムの厚さに比べて非常に薄く，電極近傍ではエッヂ効果により電界が強められ，応答速度がギャップ中央よりも速くなっているものと考えられる．

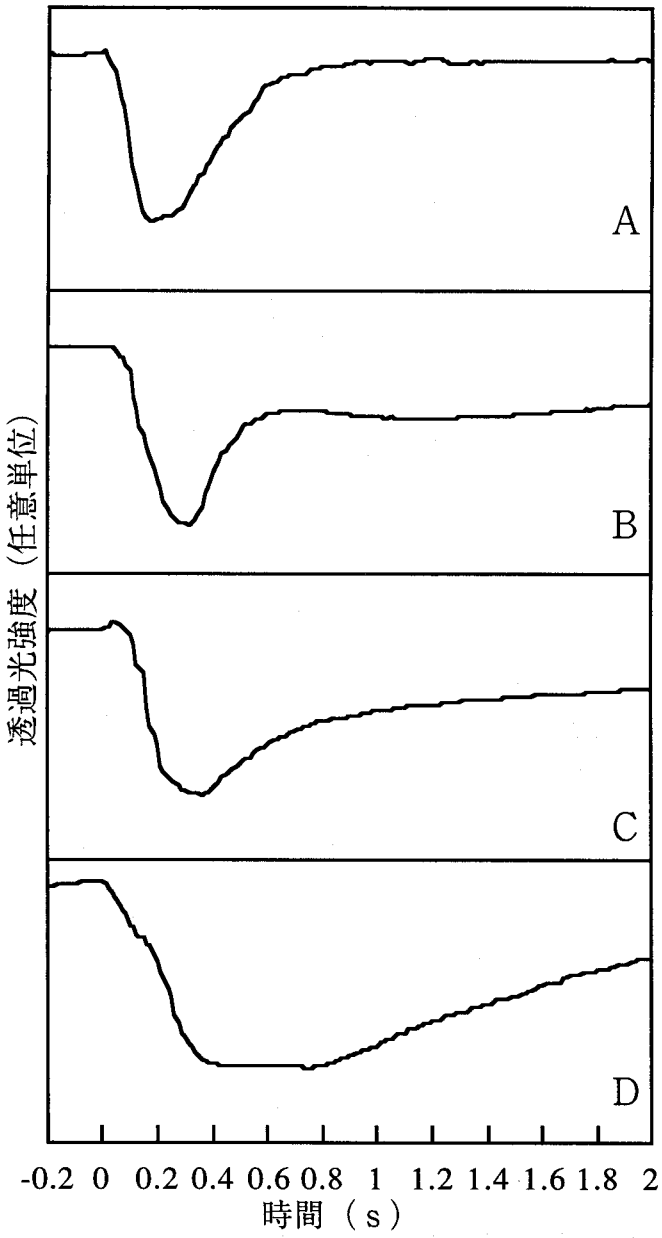
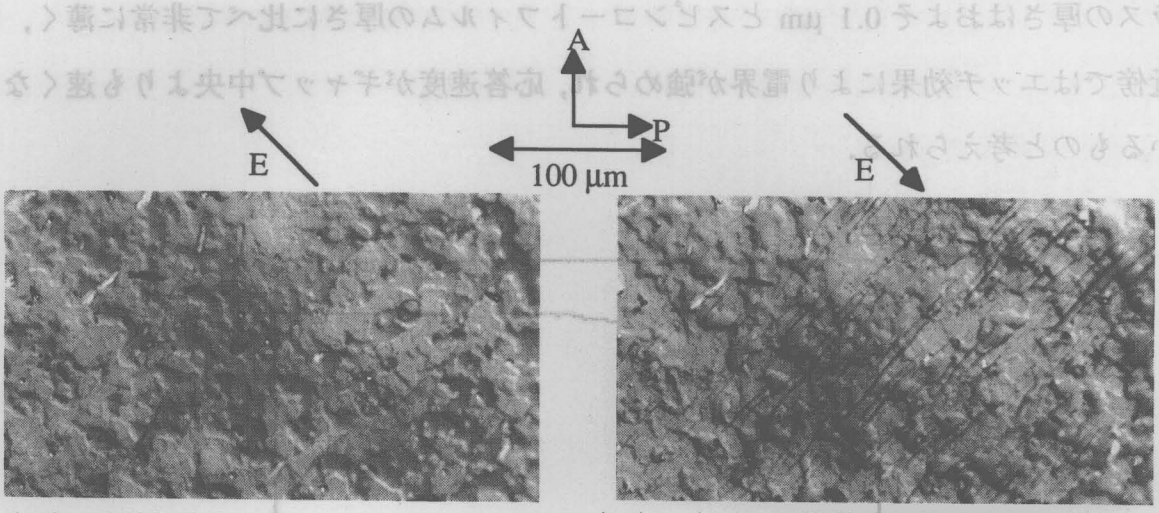


図 5-18　スピンコートフィルムの TSM 波形
（厚さ約 5.1 μm，温度 80℃，電界 2 kV/cm）



（a）電界無印加でSmAからSmC*まで温度を下げ，初めて電界を印加した状態

（b）（a）の状態から，電界を反転させた時にあらわれる２πウォール

図 5-19　スピンコートフィルムの偏光顕微鏡写真
（厚さ約５μm，温度８０℃，2 kV/cm）

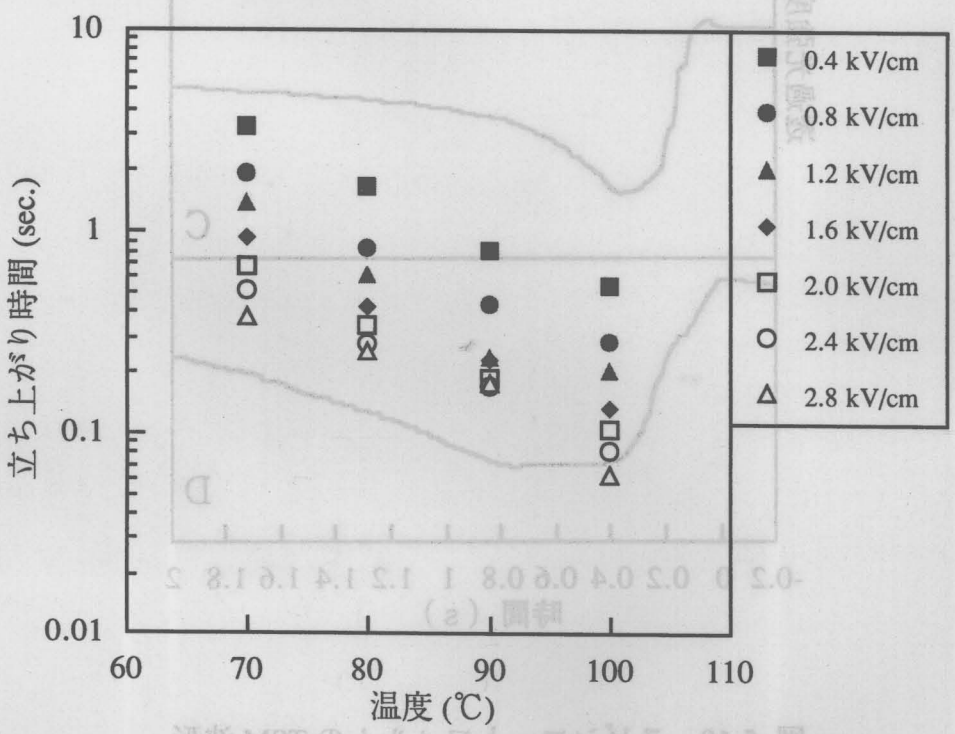


図 5-20　TSM の立ち上がり時間の温度依存性
（厚さ約５μm）

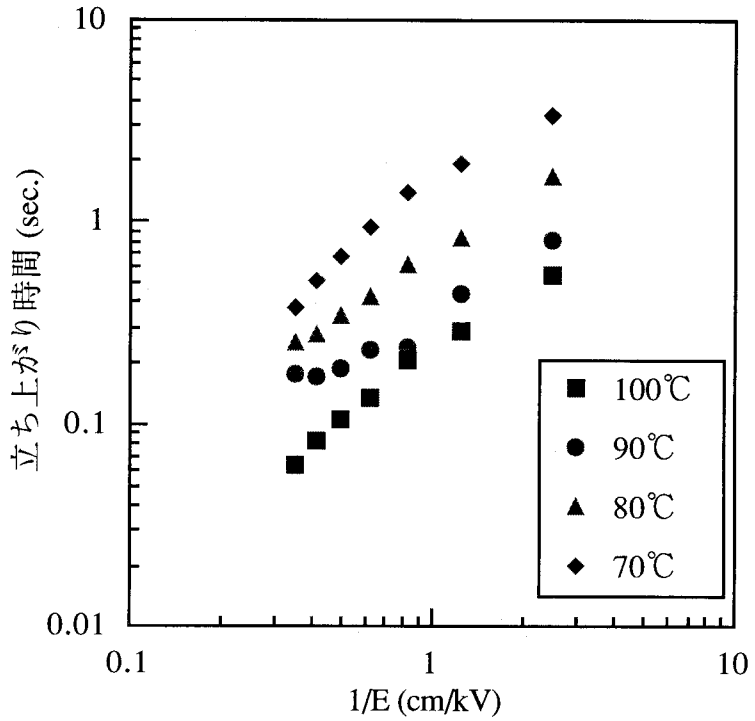


図 5-21　TSM の立ち上がり時間の印加電界依存性
（厚さ約 5 μm）

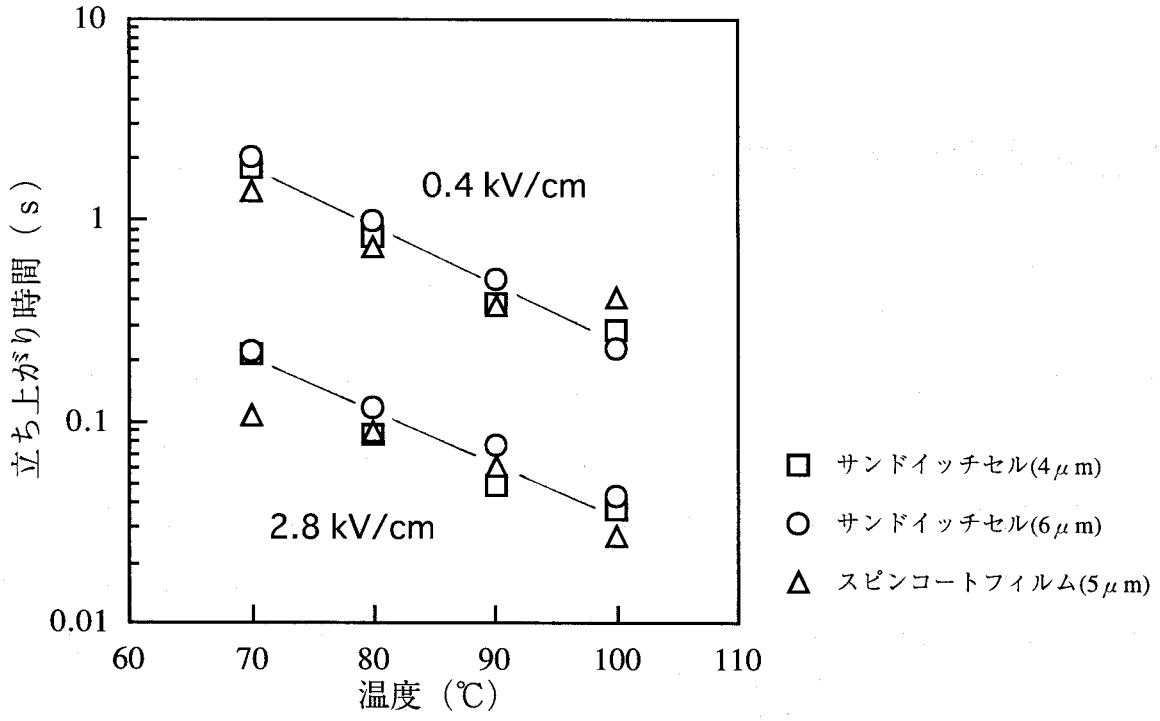


図 5-22　TSM のサンドイッチセルとスピンコートフィルムの比較

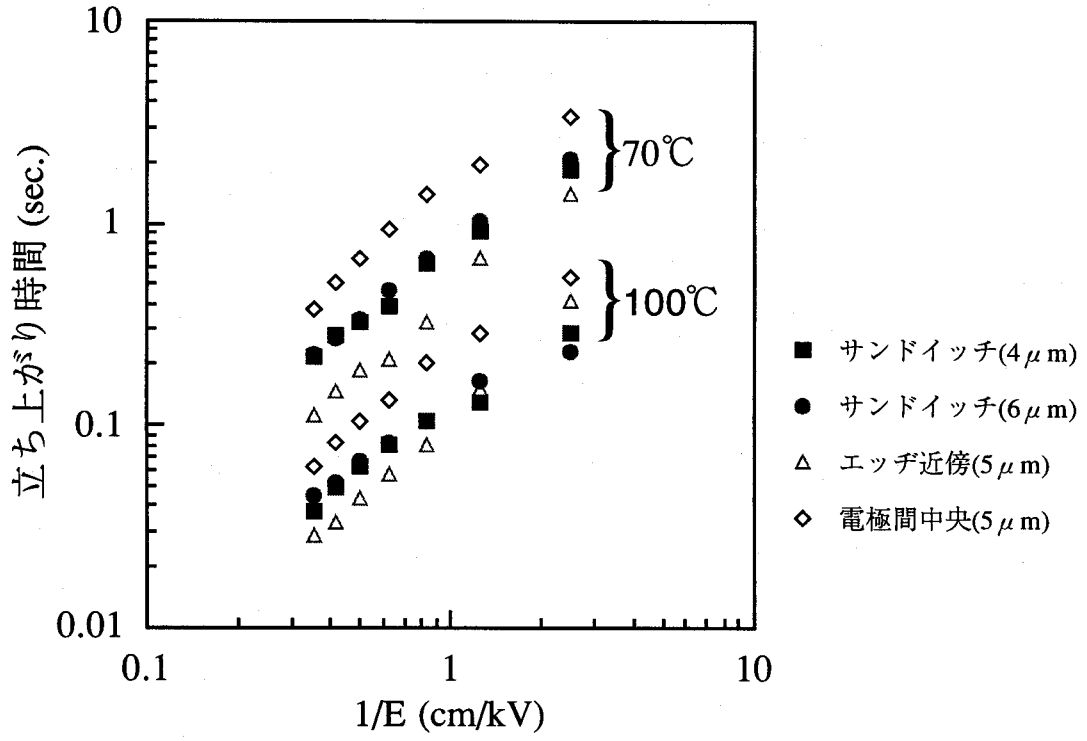
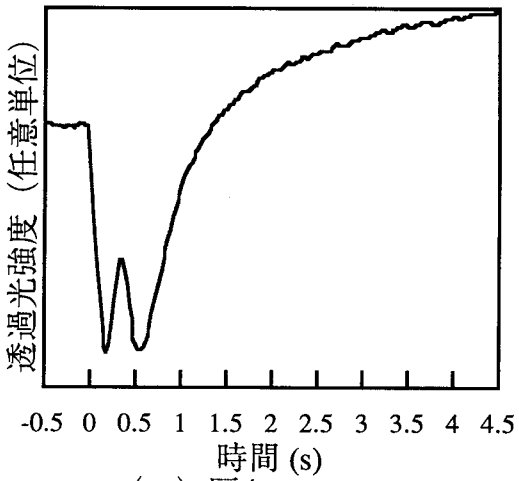


図 5-23　TSM の応答速度の位置による違い

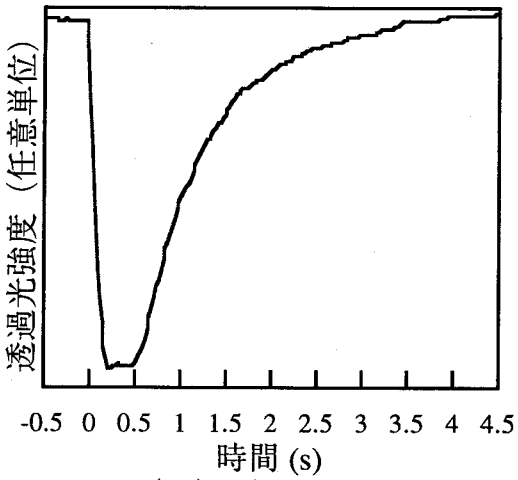
§5.3.3　複屈折を利用した電気光学効果

§5.3.3.1　光を基板に対して垂直に入射した場合

図 5-6 に示す直交ニコルを用いた光学系において光が基板に垂直に入射するようにセッティングし，印加電界の極性を反転したときの電気光学応答を調べた．その結果を図 5-24 に示す．図 5-24(a)は厚さ 1 μm のフィルム，図 5-24(b)は厚さ 5.3 μm のフィルムでの測定結果であり，電極ギャップは共に約 0.5 mm で，温度は 80℃，印加電圧は 60V である．電界反転の前後での透過光量の違いは 2 π ウォールの存在によるものと考えられる．この光学系は偏光状態に関する限り直交ニコルの偏光顕微鏡と全く同じであり，スピンコートフィルムを偏光顕微鏡観察すると電界反転時に図 5-25 に示すような過渡的な暗状態が観測される．この図から，分子の応答が電極近傍から始まり電極間中央部へ向かって進んでいる様子がわかる．スピンコートフィルムおよびサンドイッチセルに



（a）厚さ1 μm



（b）厚さ5.3 μm

図 5-24　直交偏光子間に挟んだ状態で印加電界の極性を反転した際に観測される透過光量の変化（温度 80℃，電界 1.2 kV/cm）

おける電極間の各場所での電気光学効果を調べると，図 5-26 に示すような結果が得られた．この結果より応答速度を求めると図 5-27 のようになる．ITO 電極の厚さが約 0.1 μm と非常に薄く，電極エッヂ近傍ではエッヂ効果によって高電界となっていることを考慮すると，エッヂ近傍ではスピンコートフィルムのように応答速度が速くなるはずであるが，サンドイッチセルでは応答速度がほぼ一定である．これは，電極間中央付近よりもエッヂ付近のほうがスピンコートフィルムとサンドイッチセルでの応答速度の差が大きいことから考えると，サンドイッチセルではガラス基板の影響によってエッヂ近傍の高電界での高速応答が抑制されている結果と考えられる．

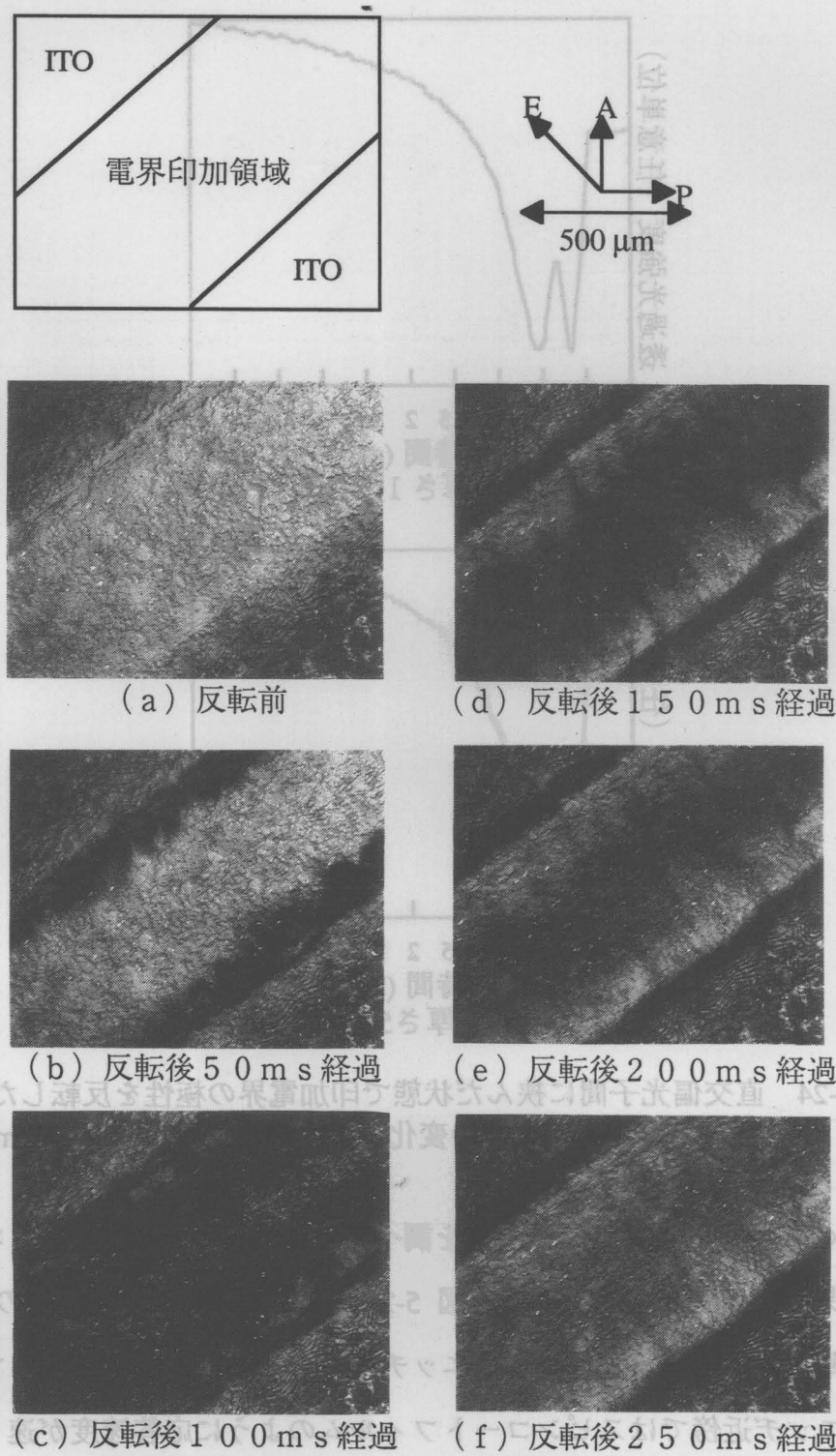


図 5-25　電界極性反転に伴う分子再配向過程の偏光顕微鏡写真
（厚さ約 5.3 μm，温度 90℃，電界 1.2 kV/cm）

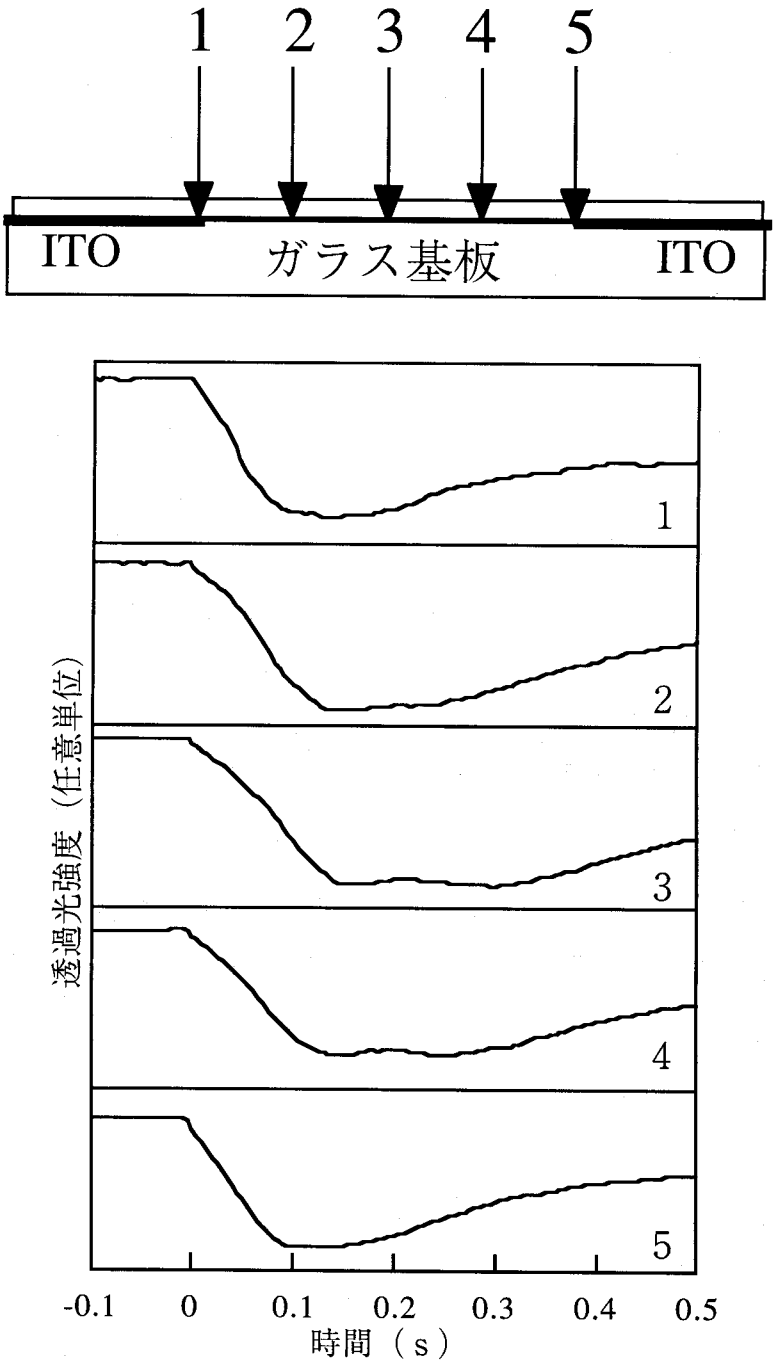
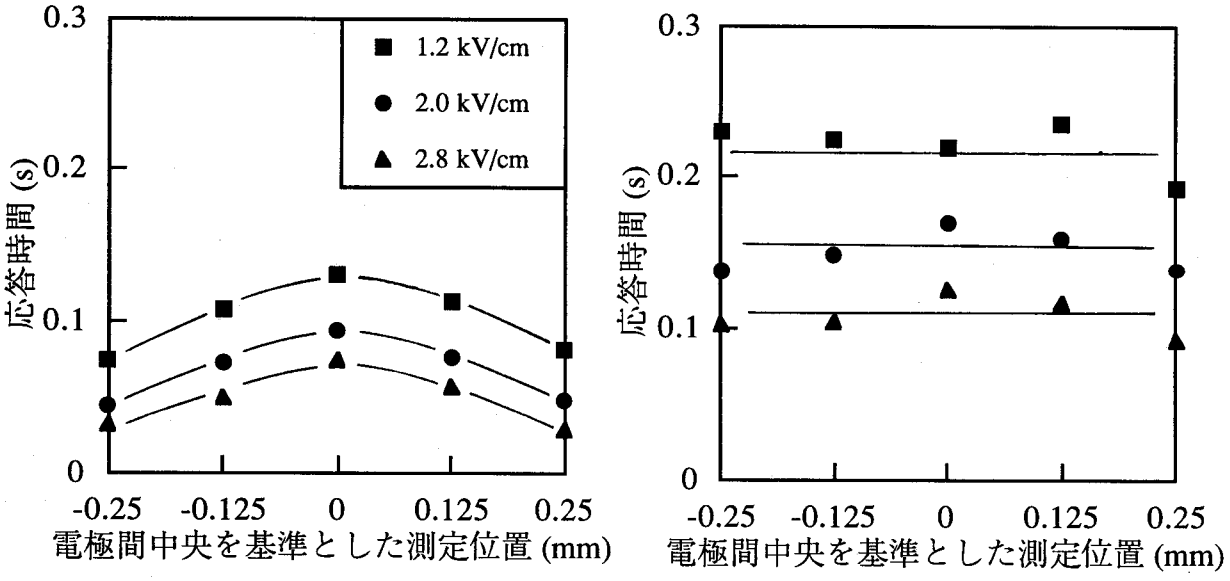


図 5-26　複屈折型電気光学効果の場所依存性
（厚さ約 5.3 μm，温度 90℃）



（a）スピンコートフィルム
（厚さ約5.3μm）

（b）サンドイッチセル
（厚さ6μm）

図 5-27　複屈折型電気光学効果の応答速度の場所依存性（温度 90℃）

§5.3.3.2　光を基板に対して斜めに入射した場合

図 5-6 に示す直交ニコルを用いた光学系において光がチルト角に等しい入射角で入射するようにセッティングし，印加電界の極性を反転したときの電気光学応答を調べた．この場合，電界の印加によって図 5- 28(a)に示す方向に分子が揃うと，光の複屈折は起こらないので光は検光子を通過することが出来ず，透過光は観測されない．つまり暗状態となる．しかし電界を反転すると分子は図 5- 28(b)に示す状態となり，光の複屈折によって透過光量の増加が観測され，明状態となる．この２状態間のスイッチングによる透過光量の変化を図 5-29 に示す．暗状態から明状態へのスイッチングと，明状態から暗状態へのスイッチングを重ねて表示している．応答は単純ではなく，特に低温側では波形が複雑で，応答が複数の要素を含んでいることを示唆している．

次に，応答波形の各ピークの応答時間を調べた．まず，暗状態から明状態への応答波形を考える．電界反転直後に透過光量が僅かに増加したのち，小さなディップを経て大きく透過光量が増大している．図 5-29 に示すように，電界反転から小さなディップまでの時間を A とし，大きな透過光量変化の１０％から９０％までの変化時間を B とし詳しく調べた．

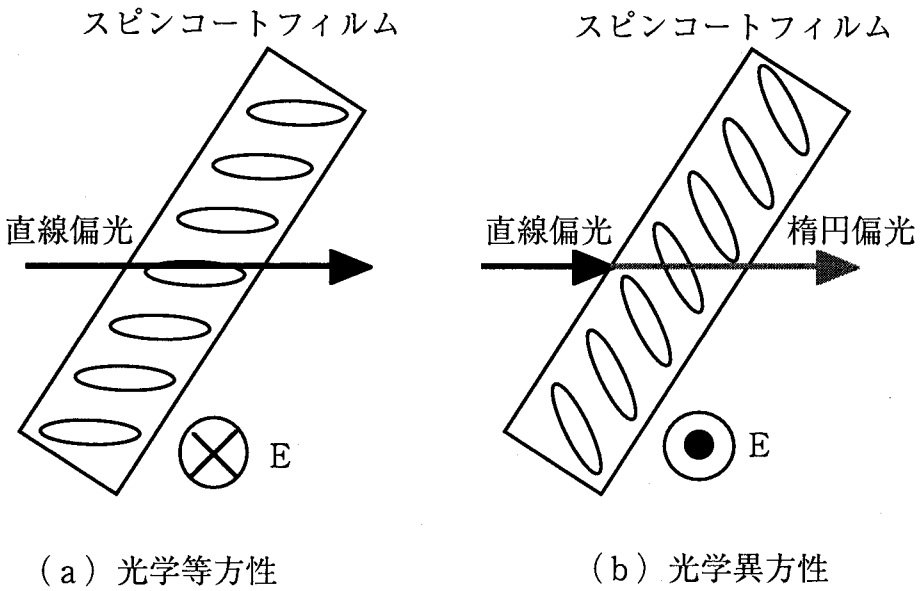
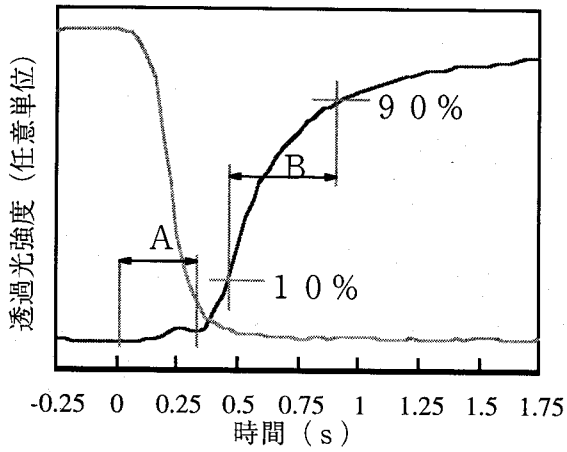


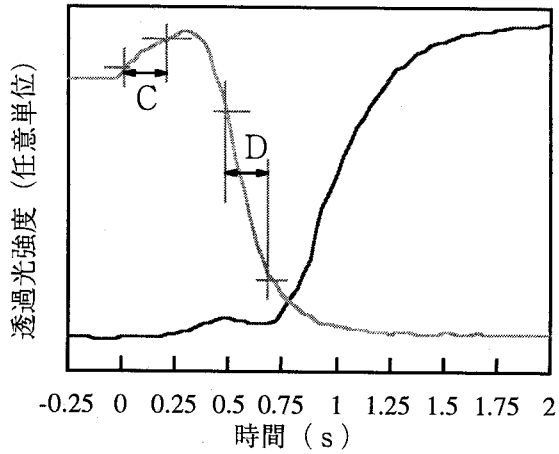
図 5-28　光スイッチングの原理

その結果，応答時間 A が，図 5-30 に示すように TSM 電気光学応答の立ち上がり時間と良く一致することがわかった．つまり，この小さな透過光量の増加は電界反転直後の分子の急激な運動によって光が散乱され検光子を漏れてきた成分であることがわかった．続いて B について調べた結果を図 5-31 に示す．応答時間は印加電界の逆数に比例しており，自発分極に起因するトルク Ps・E による応答であることがわかる．またこの応答速度が温度にほとんど依存していないのは，低温になるにつれて粘性が増して応答を遅くする効果と，自発分極が増して応答を速める効果がうまくバランスしていること等がその理由として考えられる．

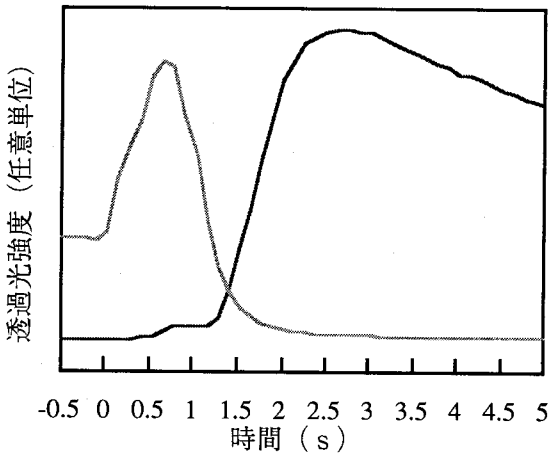
続いて，明状態から暗状態へのスイッチングについて考える．分子の運動自体は，明から暗も，暗から明も全く同じであるが，透過光量は分子の方向にたいして非線形に変化するため，暗から明状態へスイッチングに見られるピークとは異なるピークが観測される．図 5-29 に示すように電界反転直後の透過光量の増加が１０％から９０％変化するのに要する時間を C とする．このピークは 100℃では観測されない．このピークから



（a）100℃



（b）90℃



（c）80℃

図 5-29　電界反転に伴う透過光量の変化
（厚さ約8 μm，電界 0.8 kV/cm）

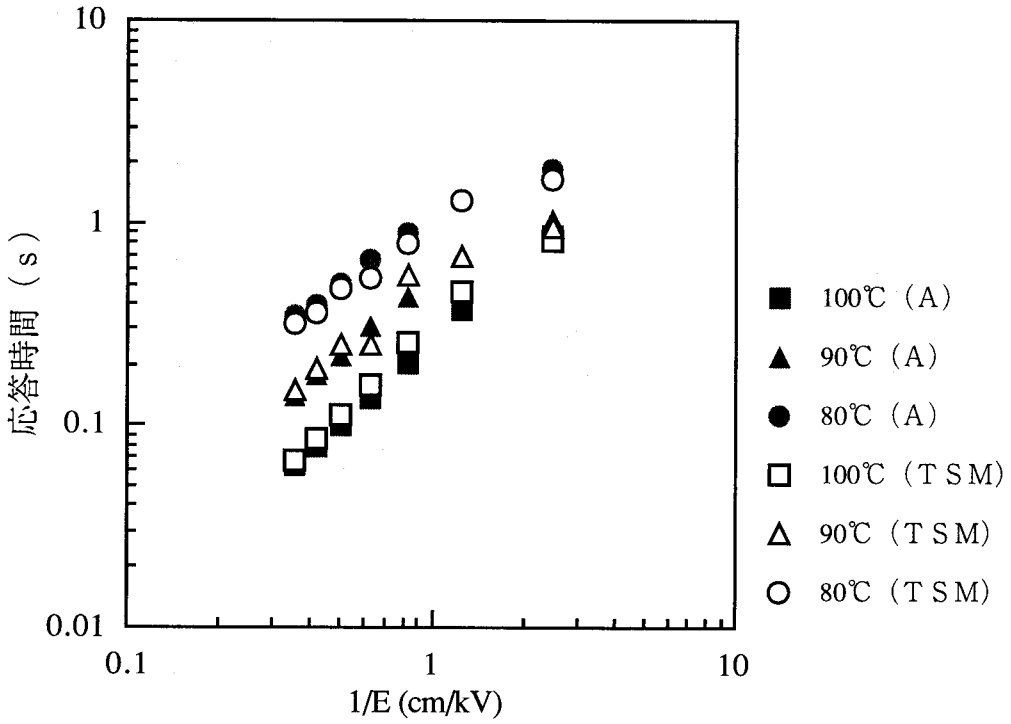


図 5-30　応答時間 A と TSM の応答時間（厚さ約 8 μm）

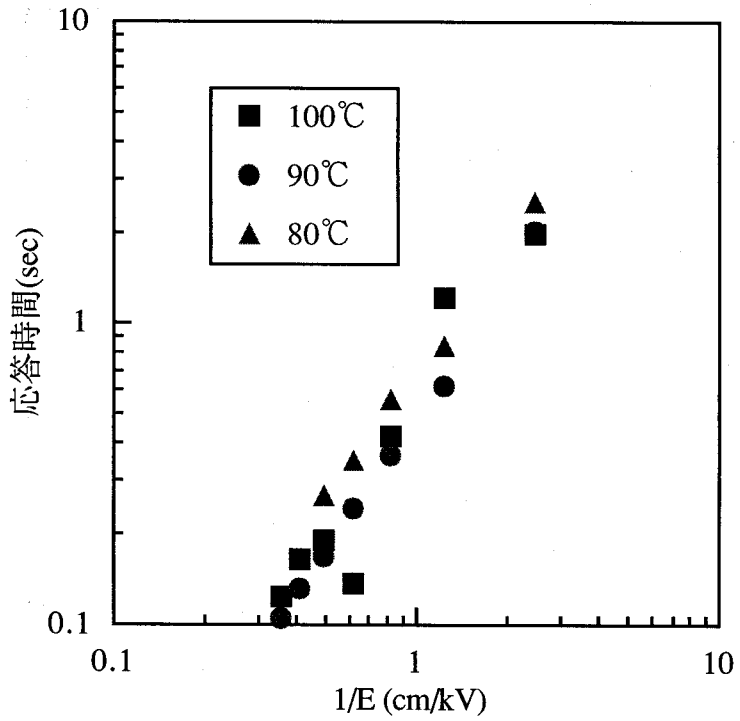


図 5-31　応答時間 B の電界依存性（厚さ約 8 μm）

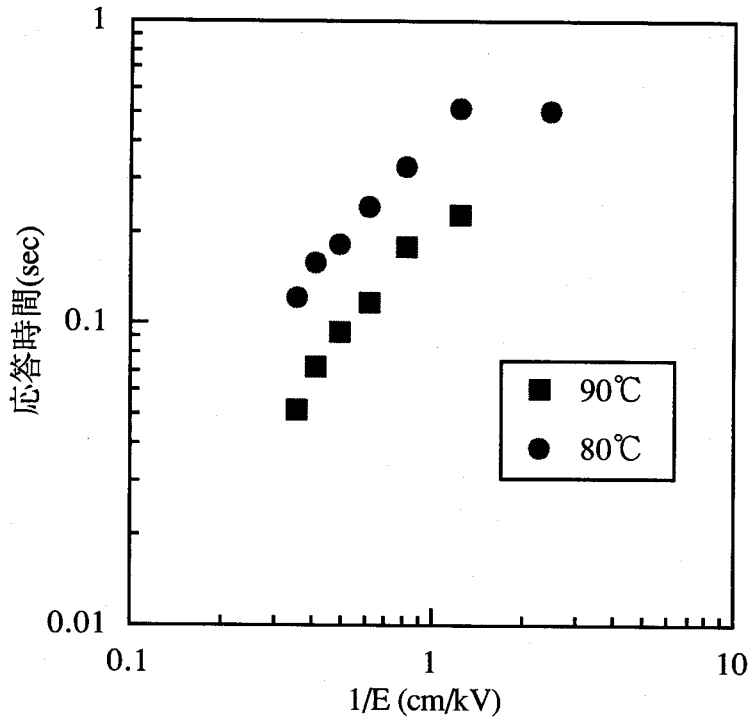


図 5-32　応答時間 C の電界依存性（厚さ約 8 μm）

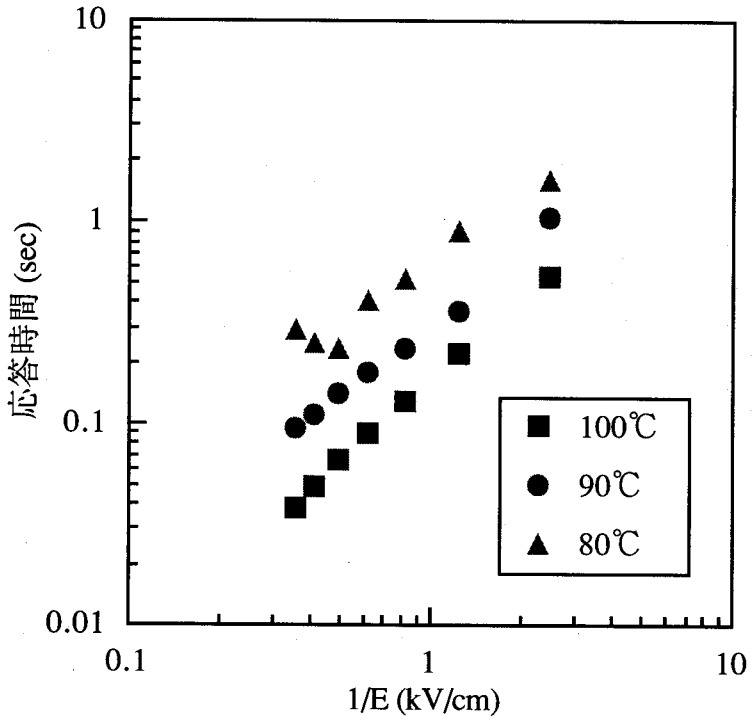


図 5-33　応答時間 D の印加電界依存性（厚さ約 8 μm）

暗状態までの透過光量変化の１０％から９０％の変化に要する時間をＤとする．応答時間Ｃの電界依存性を図 5-32 に示す．この応答ｃも反転初期の応答であり，図 5-30 と近い印加電界依存性を示している．応答時間Ｄの電界依存性を図 5-33 に示す．応答時間Ｂと同じく電界の逆数にほぼ比例しているが，応答時間Ｂとはことなり明らかな温度依存性を持っている．このように，複屈折を利用した斜め入射の電気光学効果では，非常に複雑な応答を示すことがわかった．

§5.3.4　光第２高調波の発生

SmC*相において，SHG の入射角依存性を測定した結果を図 5-34 に示す．

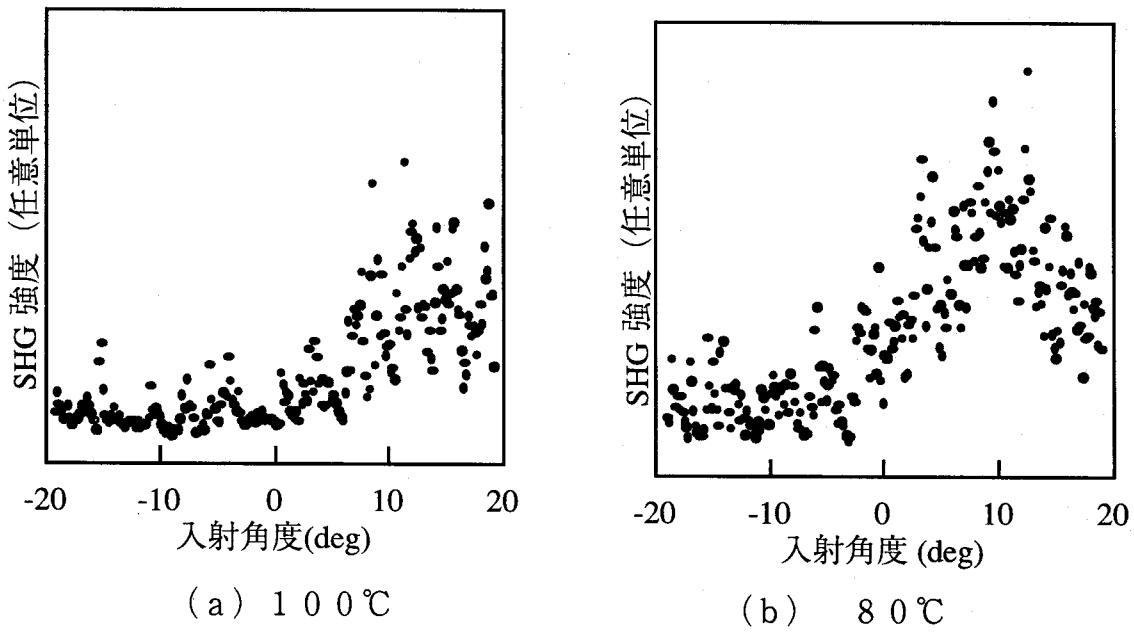


図 5-34　SHG の角度依存性（電界 2 kV/cm）

自己保持膜は，表面がガラスほどなめらかでは無いために光が散乱されやすく，サンドイッチセルでの測定と比べると，SHG 信号にノイズが多いものの，SHG の角度依存性は確認された．その非線形光学定数をサンドイッチセルでの測定と比較すると，表 5-1 に示すようにその差はほとんどなく，メソゲンの配向がサンドイッチセルと同程度であることがわかる．

表 5-1　実効非線形光学係数

温度（℃）	スピンコートフィルム 8 μm (pm/V)	サンドイッチセル 6 μm (pm/V)	サンドイッチセル 15 μm(pm/V)
100	5.83×10^{-3}	4.02×10^{-3}	1.78×10^{-3}
80	7.70×10^{-3}	5.55×10^{-3}	2.10×10^{-3}

§5.4　結言

本章で述べた，高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムの電気的光学的・非線形光学的性質に関して得られた結果を要約すると，次のようになる．

（1）高分子強誘電性液晶のスピンコートフィルムを提案し，作製した．

（2）高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムの散乱によるものと複屈折によるものの，種々の電気光学効果が可能である事を示した．

（3）電界反転による分子の応答が，スピンコートフィルムでは，電極近傍から電極中央に向かって進む様子が観測されたが，サンドイッチセルでは観測されなかった．この理由については，サンドイッチセルではガラス基板の影響によって電極エッヂ近傍での電界集中によって高速に分子が応答出来ない為だと考えられる．

（4）SmC*相で観測される透過光量の散乱を報告し，電界印加による散乱の減少を原理とした電気光学効果について調べた．

（5）スピンコートフィルムにて光第 2 高調波の発生が確認された．

参考文献

1） K.Skarp, K.Myojin, H.Moritake, M.Ozaki, K.Yoshino and B.Helgee : J.Soc.Electr.Mater.Eng., 3(1994)69.

2） B.Helgee, T.Hjertberg, K.Skarp, G.Andersson and F.Gouda : Liquid Crystals, 18(1995)871.

3） 工藤恵栄，上原富美哉：“基礎光学＜光線光学・電磁光学＞”，現代工学社，(1990)

4） 吉野勝美，尾崎雅則：“液晶とディスプレイ応用の基礎”，コロナ社，(1994)

第6章　高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムにおける電気光学効果スイッチング特性の解析

§6.1　緒言

強誘電性液晶のスメクチック相に平行な方向に電界を印加するとゴールストーンモードの分子配向が起こる．高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムにおいても同様であるが，この場合，高分子主鎖の影響による高い粘性を持つために，分子の回転の制動トルクが顕著にあらわれる．また，スピンコートフィルムは片面に空気界面を持つためにガラス基板の影響を受けにくく，分子の挙動を解析するには格好の研究対象となる．そこで，自発分極に起因する駆動トルクと粘性による制動トルクを考慮して分子の運動方程式を導き，5.3.3.1 節で述べた複屈折を利用した電気光学効果の実験結果の解析を行った．

§6.2　解析

自発分極に起因する駆動力とそれに対抗する粘性トルクのみに立脚した現象論的モデルを使用して，5.3.3.1 節で述べた複屈折を利用した電気光学効果の解析を行った．スピンコーティングフィルムは二つの異なる界面，すなわち基盤－液晶，液晶－空気を持ち，分子のダイナミクスに与える影響が予想されるが，ここで扱うフィルムは厚さが，数μmあり，界面付近の薄い層が透過光に与える影響は無視できると考えられるので，界面の影響はここでは考慮しないことにする．またcダイレクタの回転方向の違いに伴うドメイン形成による光の散乱も考えられるが，複屈折による透過光量の変化に比べればそれらは非常に小さいので，散乱は無視することにする．

§6.2.1　平等電界中でのスイッチングモデル

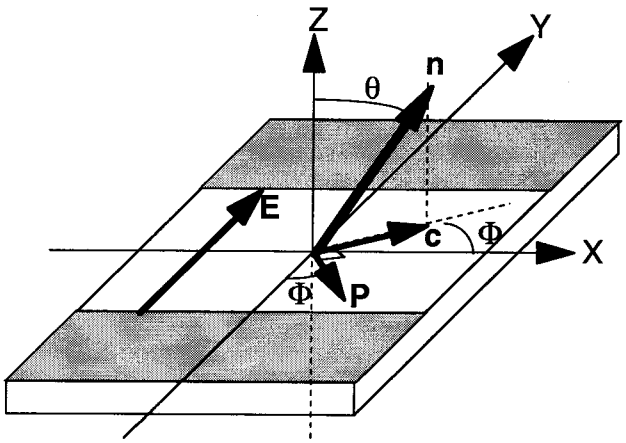


図 6-1　スピンコートフィルムの座標及び各ベクトルの定義

まず簡単なモデルとして，平等電界がフィルムに印加された状態から瞬時に逆方向の平等電界に切り替わった時のダイナミクスモデルについて考える．ここで平等電界とは，電界の強度と方向が場所に依存しない一様な電界を表す．図 6-1 は電界反転後の時間 t における各ダイレクタの方向及び座標軸を示している．ダイレクタ n は x 軸に対して角度Φだけ傾いており，自発分極 P は y 軸に対して同じく角度Φだけ傾いている．n の x y 平面への投影は，スメクチックダイレクタ c である．スメクチックチルト角は θ で表され，電界 **E** は y 軸の正の方向にそって示されている．このような場合には，c ベクトルおよび P ベクトルは，P ベクトルが **E** とになるまで，反時計方向に回転することが予想される．この回転は自発分極に起因するものであり，そのトルクは，

$$\Gamma^F = P \times E \times \sin\Phi \tag{6-1}$$

と表すことができる[1]．このトルクは，Φが 0 かまたは π のときにゼロとなり，Φが $\pi/2$ のときに最大値をとる．したがって，メソゲンがこのトルクによって回転を始めるためには，ゼロ以外の初期角度 Φ_0 を仮定する必要がある．回転を抑制する粘性トルクは，

$$\Gamma^V = -\gamma_\Phi \times \frac{\partial \Phi}{\partial t} \tag{6-2}$$

と表すことができる．ここで，γ_Φは回転粘性係数を表す．上で述べたように，強誘電トルクと回転粘性トルクのみを考慮したモデルを考えると，トルクバランスの式として，

$$\Gamma^F + \Gamma^V = 0 \tag{6-3}$$

が成立し，c ダイレクタの運動方程式，

$$P \times E \times \sin\Phi = \gamma_\Phi \times \frac{\partial \Phi}{\partial t} \tag{6-4}$$

が得られる[1)]．この方程式を，時間 t で積分すると，初期角度の変数Φ_0を含むΦと t の関係式，

$$t = \frac{\gamma_\Phi}{P \times E} \times \ln \frac{\tan(\Phi/2)}{\tan(\Phi_o/2)} \tag{6-5}$$

が得られる．さらに，後の便宜を考え，Φを t の関数で表すと，

$$\Phi(t) = 2\arctan\left[e^{t/\tau} \times \tan(\Phi_o/2)\right] \tag{6-6}$$

となる．ここで$\tau = \gamma_\Phi/PE$ は，電界反転に伴いダイレクタがコーン運動をする際の応答時間である．直交偏光子間にスピンコートフィルム膜を配置した光学系における，透過光量は，偏光子の光軸と x 軸の間の角度をαとすると，

$$T(t) = \sin^2[2\Phi(t) + 2\alpha] \times \sin^2(\delta/2) \tag{6-7}$$

で表される．ここで，$\delta = 2\pi d \Delta n/\lambda$ は常光と異常光の位相差に関する因子であり，δ が π（$\lambda/2$ 位相差板）のときに透過光量はもっとも大きくなる．式(6-7)の第２番目の因数を定数 A とおくと，

$$T(t) = A \times \sin^2[2\Phi(t) + 2\alpha] \tag{6-8}$$

となり，この式に式(6-6)を代入すると

$$T(t) = A \times \sin^2\left[2\alpha + 4\arctan\left\{e^{t/\tau} \times \tan(\Phi_o)\right\}\right] \tag{6-9}$$

が得られる．

最も一般的なクロスニコルのセッティング角 α は，0 か $4/\pi$ であるが，5.3.3.1 節の実験では，$\alpha = 4/\pi$ を採用している．図 6-2 は，式(3-9)によって計算された T(t)の曲線である．初期角度変数 Φ_0 は２度とし，時間は無次元の変数 t/τ で表されている．図に見られるように，c ダイレクタの角度 $\Phi = \pi/4$ および $\Phi = 3\pi/4$ に対応する対称な二つの極小点が存在する．電界の極性を反転させてから，透過光が変化し始めるまでの遅延時間は，Φ_0 の値に強く依存し，対称な二つの減衰の幅は，τ の値に強く依存する．

図 6-2 に示されている曲線と，実験によって得られた曲線（図 5-24）を比較すると，実験曲線には対称な二つの極小点の間に目立った極大点は見られず，比較的幅の広い透過光量の減衰，あるいは，二つの極小点の間にわずかな増大が観測されている．この実験結果を説明するために，次の 6.2.2 節では電極ギャップ間の印加電界の不平等性を考慮した解析を行う．

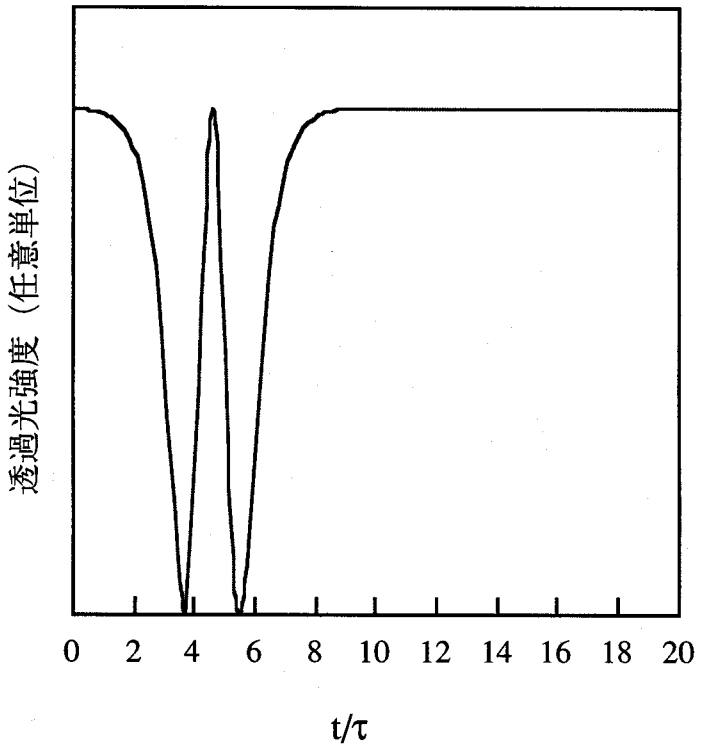


図 6-2　電界反転時の透過光量の変化の計算曲線

§6.2.2　不平等電界中でのスイッチングモデル

スピンコートフィルムに電界を印加するための電極には，非常に薄い（約 1000Å）ITO 電極を使用しているため，電気力線は原理的には yz 平面（図 6-1）にも存在し，電極のエッヂ付近では電極ギャップの中心付近よりも電界が強くなると考えられる．ただし，電極の長さは無限大と仮定し，有限電極の両端でのエッヂ効果は無視する．この電界の不均一性は，5.3.3.1 節で述べたスイッチング時間 $\tau=\gamma_{\Phi}/PE$ の場所依存性に関する実験結果と一致する．スピンコートフィルムの厚さは通常１－１０μmの範囲であり，電極間の長さ５００－１０００μmに比べると非常に薄いので，z 軸方向の電界の不均一性は無視して，y 軸方向の不均一性のみを考慮してモデルを考える．電界強度の分布を記述する関数 E(y)の決定には様々な方法があるが，解析を簡単にするためには

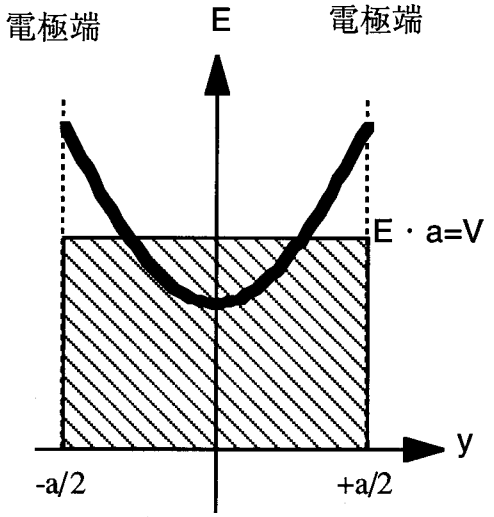


図 6-3　仮定した電界強度分布

$$E(y) = E_m \times \left[1 - \varepsilon \times \cos(\pi y / a)\right] \tag{6-10}$$

，あるいはその第二近似式，

$$E(y) = E_m \times \left[1 - \varepsilon \times \left\{1 - (2y/a)^2\right\}\right] \tag{6-11}$$

を使用するのが適当である．ここで，E_m は電極エッヂでの電界強度，ε は電界の不均一性を記述する変数である．式(6-10)による電界強度の分布を図 6-3 に示す．図 6-3 において，E を y=-a/2 から y= a/2 まで積分すると印加電圧Vがもとまる．すなわち，

$$\int_{-a/2}^{a/2} E(y)dy = V \tag{6-12}$$

と表される．

平等電界の場合には，式(6-12)は a×E=V と簡単な計算になるが，式(6-10)の不平等電界について式(6-12)の積分を施すと，

$$E(y)=\frac{V}{a}\frac{1}{1-\frac{2\varepsilon}{\pi}}\left[1-\varepsilon\times\cos(\pi y/a)\right] \tag{6-13}$$

が得られる．この式は ε が小さければ，

$$E(y)=(V/a)(1+2\varepsilon/\pi)\left[1-\varepsilon\times\cos(\pi y/a)\right] \tag{6-14}$$

と近似することができる．

電界が空間的に変化すると，スイッチング過程における透過光量にも空間的な変化 T=T(y,t)が生じる．実験において，$y=y_1$ と $y=y_2$ の間の小さな領域内の透過光を測定したとすれば，透過光量の時間変化 T(t)は，各時間において $y=y_1$ から $y=y_2$ の空間的な積分

$$T(t)=\int_{y_1}^{y_2}T(y,t)dy \tag{6-15}$$

$$T(y,t)=A\times\sin^2\left[2\alpha+4\arctan\left\{e^{t\times(P/\gamma_\Phi)\times E(y)}\times\tan(\Phi_o)\right\}\right] \tag{6-16}$$

を行わなければならない．

電界の不均一性を記述する変数 ε の値をかえて，式(6-16)の積分を行った曲線を図 6-4 に示す．この図から明らかに，不平等電界を考慮したモデルによって導出された式により，透過光量の時間変化を計算すると，大きくその形が変化することがわかる．

図 5-24 の実験結果において，膜厚の薄いスピンコートフィルムの方が厚いスピンコ

ートフィルムより明確な透過光量変化のピークが観測されされているが，薄いスピンコートフィルムの方が，厚さ方向の電界の変化が小さく変数 ε がより小さいと考えれば，この膜厚による波形の違いが説明できる．ε が小さければ，測定スポット内での応答速度がほぼ一様に分布するからである．このモデルはスイッチング波形のピークの形をも説明することができるのである．このモデルでは，しかし，式(6-16)が $0<\Phi<\pi/4$ と $3\pi/4<\Phi<\pi$ の時間領域で対称であるために．図 5-24 の実験結果にみられる，Φ が $\pi-\Phi_0$ に近づいたときの非常に遅い過程は再現されていない．この非対称性が発生する原因としては，液晶分子の誘電異方性に起因する駆動トルクの影響が考えられる[2]．

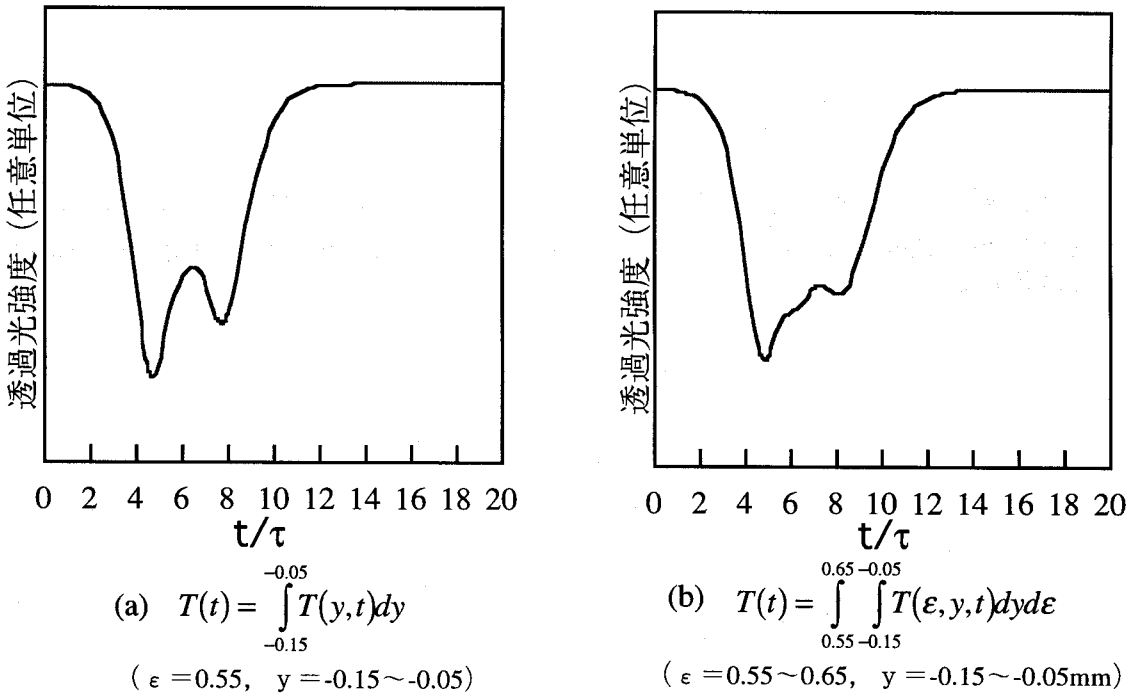


図 6-4　不平等電界を考慮した透過光量変化の計算曲線

§6.3　結言

本章で述べた，高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムにおける電気光学スイッチングの解析に関して得られた結果を要約すると，次のようになる．

（1）印加電界反転によりゴールドストーンモードの分子再配向過程における液晶分子の運動方程式を，自発分極に起因する駆動トルクと，粘性による制動トルクから導き，透過光の変化を理論計算した．これは実験結果をある程度説明できるが，波形の一部に説明しきれない所があった．

（2）さらに印加電界の不平等性を考慮した方程式を導き解析すると，実験結果をうまく説明できることがわかった．

参考文献

1）　吉野勝美，尾崎雅則：“液晶とディスプレイ応用の基礎”，コロナ社 (1994)

2）　K.Skarp, S.Uto, M.Ozaki, K.Yoshino, M.Svensson, B.Helgee : J. Appl. Phys., to be published.

第7章　エレクトロクリニック効果による常誘電相での光第2高調波

§7.1　緒言

SmA 相では分子は図 1-3(a)に示すようにスメクチック層にたいして垂直に立っている．ところが，SmA 相から SmC*相への相転移点に近づくとソフトモード，すなわち，チルト角の揺らぎが発散的に増大する．[1] このソフトモードは層内の分極 P_s と結合しているため，層内に電界を印加すると，その電界に垂直方向に分子のチルトが誘起される．これをエレクトロクリニック効果（電傾効果）と呼ぶ．[2, 3] 誘起されるチルト角 θ_t と印加電界Eとのあいだには，

$$\theta_t = t\chi_p \frac{E}{A} \tag{7-1}$$

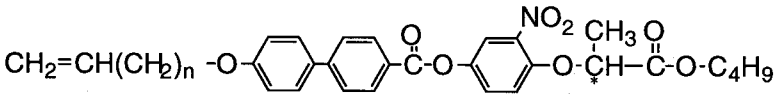
の関係があり，チルト角は電界に比例する．ここで，t はエレクトロクリニック結合定数，χ_p は一般化した感受率，A は温度によって決まる変数である．

通常 SmA 相は $D_{\infty h}$ の対称性を持ち反転対称中心が存在するため SHG は起こらないが，電界を印加しエレクトロクリニックにより分子がチルトすると，C_2 の対称性となるため反転対称中心が消滅し，SHG が期待される．これまでに強誘電性液晶による SHG に関する多くの報告があるが，[4-12] それらはどれも SmC*相での報告であり，SmA 相での SHG の測定例は無い．従って，エレクトロクリニックによる SmA 相での SHG の観測は，基礎科学的立場からも，また液晶を用いた非線形光学素子の応用研究分野においても，非常に興味の持たれる研究である．

§7.2　実験方法

§7.2.1　試料

非線形光学効果の測定に使用した液晶は，4'-(1-butoxycarbonyl-1-ethoxy)-3'-nitrophenyl 4-[4-(ω-alkenyloxy)phenyl]benzoate (1BC1ENPAPB)と称する強誘電性液晶であり，その分子構造と相系列を図 7-1 に示す.



Iso. $\xrightarrow{65℃}$ SmA $\xrightarrow{47℃}$ SmC*

図 7-1　1BC1ENPAPB の分子構造と相系列

§7.2.2　セルの作製

非線形光学効果の実験には，4.2.3 節で述べたような，層と基板が平行なホメオトロピック配向セルを使用した．スペーサー及び電極には厚さ３０μmのアルミニウムシートを使用し，電極間隔は１mmとした．このセルを，光学測定用の窓の開いた銅製の温度可変バスにいれ，SmA 相の温度で第２高調波の測定を行った，

§7.2.3　非線形光学効果の測定

図 7-2 に示すような座標系を考える．サンプルを電界に平行な y 軸を中心に回転させ，SHG の基本波入射角依存性の測定を行う．基本波は y 軸に垂直に入射し，x z 平面内を伝播する．フィルム法線方向に z 軸をとり，基本波の入射方向（ポインティングベクトル）と z 軸の間の角度を θ と定義する．基本波の入射角度を θ_{in} とし基板ガラスの屈折率を n_g（波長 1064 nm に対して n_g =1.51）とすると，$\theta=\mathrm{Sin}^{-1}(\theta_{in}/n_g)$で与えられる．ガラス基板と液晶の間の屈折は無視した.

SHG の測定には図 5-9 に示す測定系と同じものを使用した．基本光には，Qスイッチ Nd-YAG レーザ（波長 1064 nm，パルス幅 10 ns）を使用し，可視光カットフィルタ，偏光子 λ/2 板を透過し，凸レンズ (f = 300 mm)によって絞られた後にフィルムに入射する．発生した高調波 (532 nm)は，フィルムの後ろの検光板を透過した後にフォトマルによって検出した．

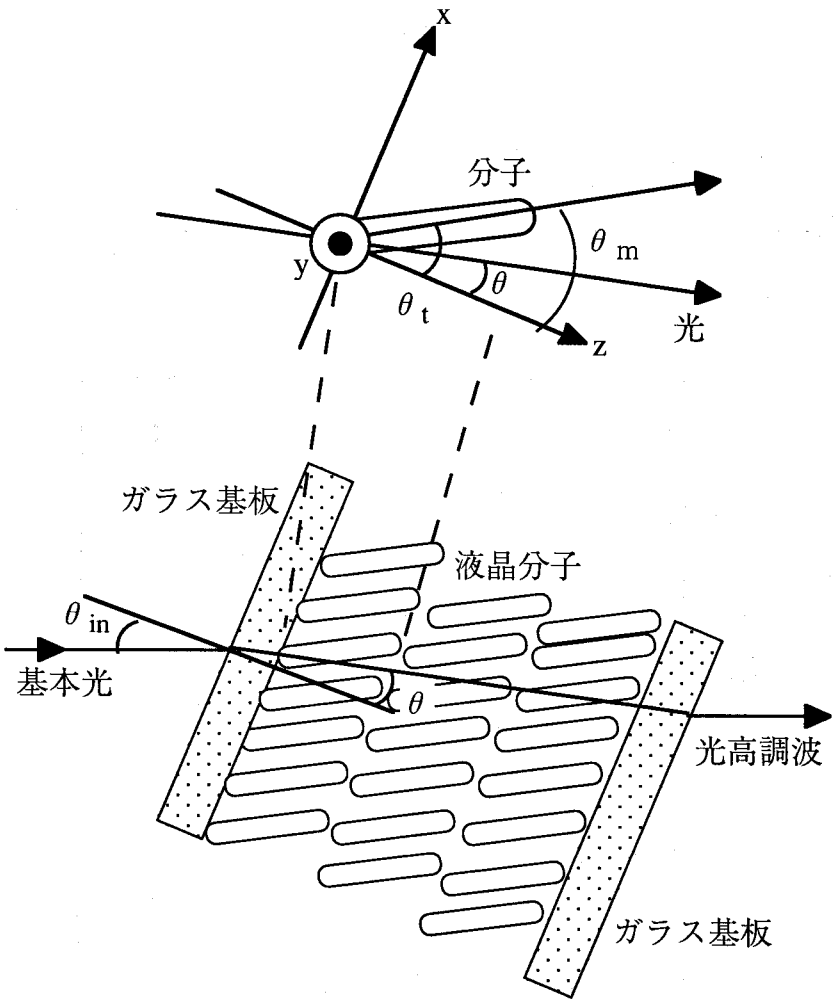


図 7-2　SHG の座標系

§7.3　結果及び考察

５１℃（SmA 相）において液晶に電界を印加すると，図 7-3 のようなチルト角の変化が観測された．チルト角は電界に対して線形に変化しており，このチルト角が電傾効果いわゆるエレクトロクリニック効果により誘起されたものであると考えられる．また，高電界域においては高次の非線形項の影響が強く現れ，[13] チルト角の線形性が失われているのもわかる．この温度において SHG 強度の入射角依存性を測定すると，印加電界強度に応じて図 7-4 に示す結果がえられた．電界無印加の状態では SHG は全く観測されないが，電界強度を増すに従い徐々に SHG 強度が増大している．これは，SmA 相の $D_{\infty h}$ の対称性が電傾効果によって破れ，反転対称中心を持たない C_2 対称に転移した結果 SHG が観測されたと考えられ，電傾効果による光第二高調波の観測といえる．SHG の位相整合角に対応する SHG 強度のピークが，電界の増加に従って低角度側にシフトしているが，これは図 7-3 のようにチルト角が変化したためである．

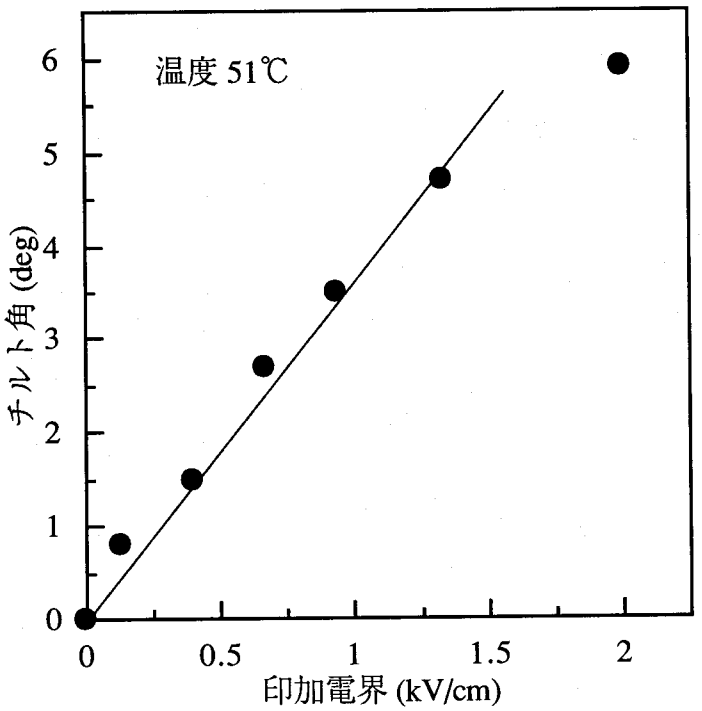


図 7-3　チルト角の電界依存性

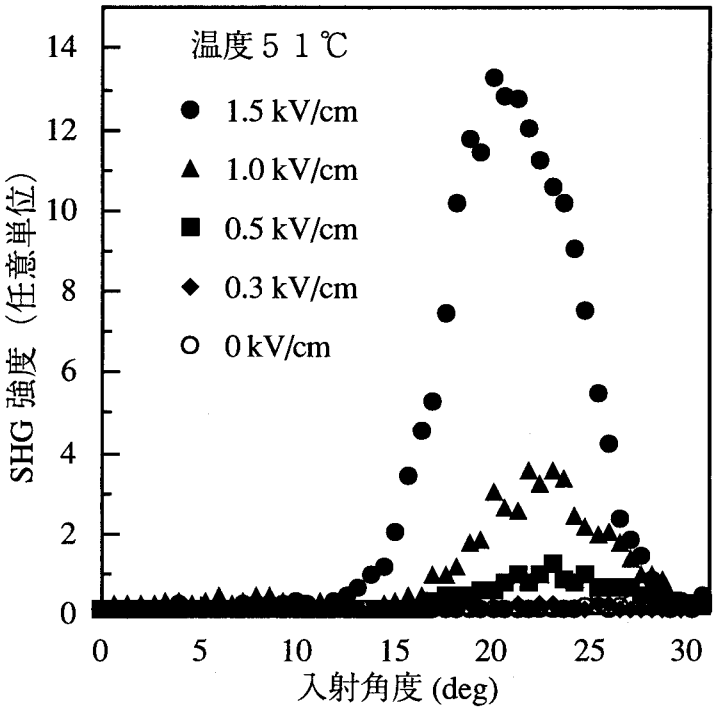


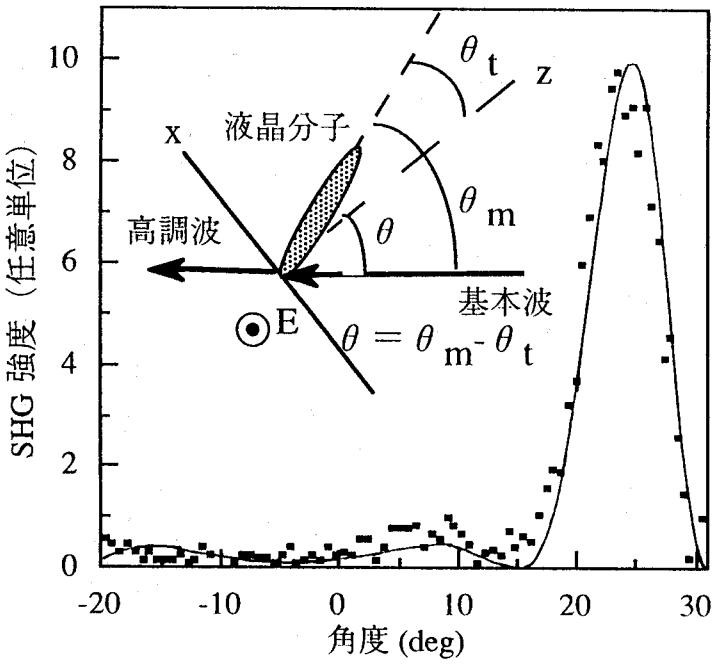
図 7-4　SmA 相における SHG 強度の角度依存性

+1.0 kV および-1.0 kV を印加したときの SHG 強度の角度依存性を図 7- 5(a)(b)に示す．図 7- 5(a)に示されている曲線は，式

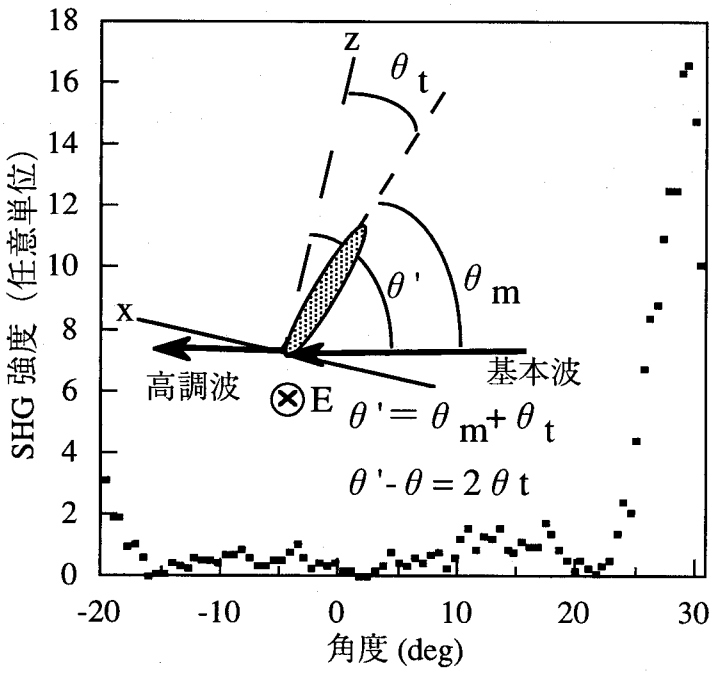
$$P_{2\omega} = 2\left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{P_\omega^2 d_{eff} \omega^2 l^2}{A n_\omega^2 n_{2\omega}} \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)^2} \tag{7-2}$$

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{2\omega}{c}\left(n_{2\omega} - n_\omega\right) \tag{7-3}$$

によって求められた理論曲線である．ここで，$P_{2\omega}$が基本光のパワーであり，d_{eff}は実効的非線形光学定数，lは作用長，Aは入射ビームの断面積，n_ωと$n_{2\omega}$はそれぞれ基本波ならびに第二高調波の屈折率，ε_0とμ_0はそれぞれ真空中の誘電率と透磁率，ωは基本波の角振動数，cは光速である．[14] 図 7- 5(a)では，$\theta_t = 3.8^\circ$，$l = 30\ \mu\mathrm{m}$，



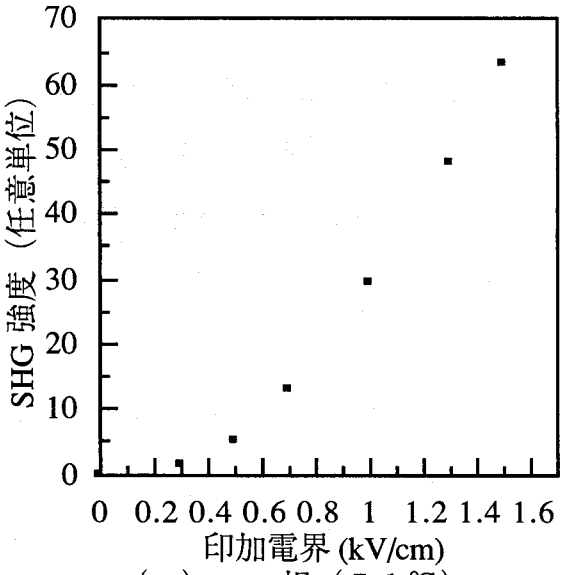
（a） E＝1.0 kV/cm



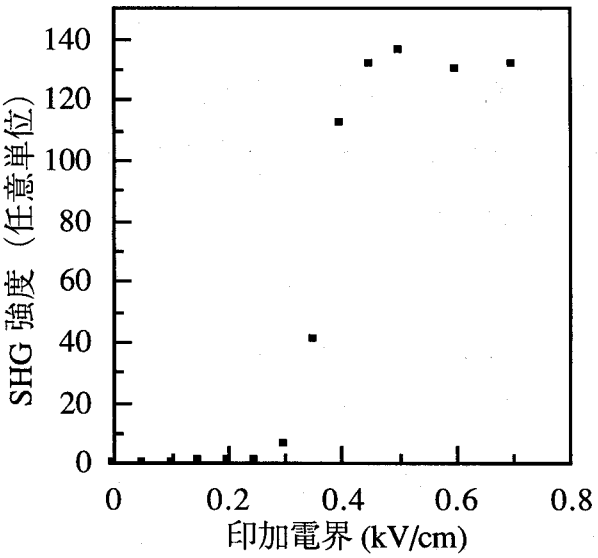
（b） E＝-1.0 kV/cm

図 7-5　SHG の印加電界極性依存性

常光線，異常光線のn_{ω}をそれぞれ1.49, 1.65，常光線の$n_{2\omega}$を1.52として計算を行った．式(7-2)によって求められた理論曲線と実験結果が良く一致することがわかる．印加電界の極性が反転すると，図 7- 5(b)に示すように，SHGの位相整合角が，高角度側にシフトしている．このシフトは，印加電界の極性による分子のチルト方向の違いによって説明することができる．図 7- 5(a)の挿入図からわかるように，液晶分子の長軸方向と基本光の伝播方向の間の角度をθ_mとすると，位相整合角θは$\theta=\theta_m-\theta_t$となり，また図 7- 5(b)の挿入図からは，位相整合角$\theta'=\theta_m+\theta_t$となる．すなわち両方の位相整合角の差は$\theta'-\theta=2\theta_t$で表されることがわかる．これに，図 7-3の結果から得られるチルト角を代入すれば，印加電界が 1.0 kV/cm のときに，位相整合角の差がおよそ7.6° となり，実験結果とよく一致する．さらに，図 7- 5(b)の -20° 付近にわずかなSHGの増加が観測されているが，これは図 7- 5(a)のSHGピークに対応するSHGの増加が，電界極性を反転したためにマイナスの角度側に現れたものである．



（a）SmA相（５１℃）



(b)SmC*相（４５℃）

図 7-6　SHGピーク強度の印加電界依存性

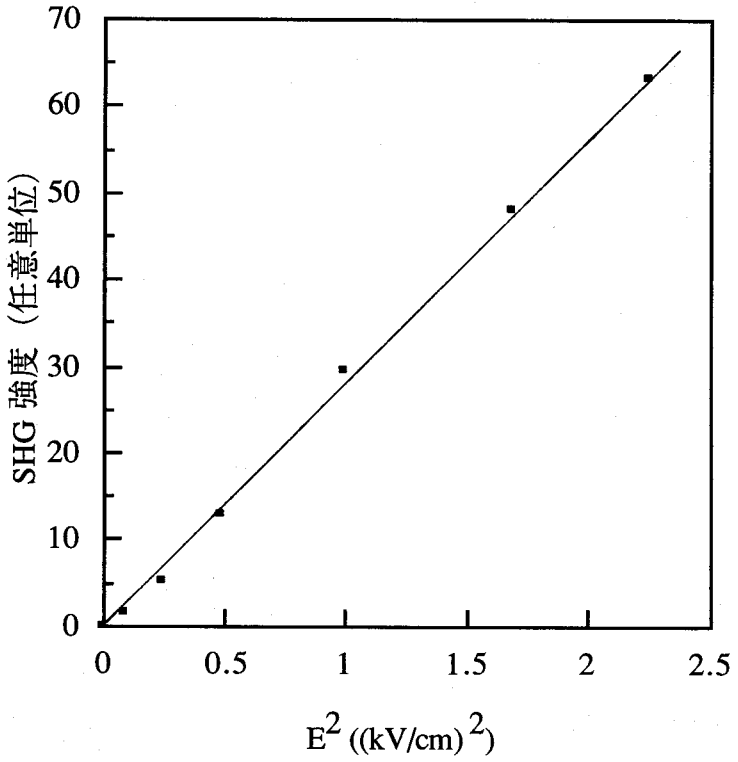


図 7-7　SHG ピーク強度のE^2依存性（５１℃）

SmA 相における SHG ピーク強度の印加電界依存性を図 7-6(a)に示す．SHG 強度が，電界の増加に伴い単調に増加していることがわかる．一方，SmC*相における SHG は，図 7-6(b)に示すように，閾電界で急激な SHG の増大が観測され，高電界側は飽和し，一定の値をとる．この閾電界は強誘電性液晶の螺旋を解く電界に対応する．また，SmA 相の SHG 強度は，図 7-7 に示すように，明らかに電界の２乗に比例していることがわかる．P_ωと l が一定なので，位相整合時の SHG 強度$P_{2\omega}$はd_{eff}のみに依存し$P_{2\omega} \propto d^2_{eff}$が成り立つ．すなわち，$d_{eff} \propto E$が成立する．先に述べたようにチルト角$\theta_t$も電界$E$に比例するので，結果として，$d_{eff} \propto \theta_t$が SmA 相では成り立つ．この関係は，分子のチルトによる分子長軸回りの回転の抑制と関係付けて考えることができる．

SHG の測定に際して，基本光には異常光線を使用し，第二高調波の常光成分を観測した．すなわち，タイプＩの位相整合が確認できた．印加電界が 1.5 kV/cm の時にはおよそ 22°付近に位相整合角が観測されている．このときの液晶分子長軸と入射ビームとの間の角度θ_mはおよそ２７°と計算される．この場合の位相整合時の実効的非線形光

学定数 d_{eff} を $LiNbO_3$ の観測との比較によって見積もると，およそ 0.01 pm/V となった．SmC*相における図 7-6(b)の結果から見積もられた d_{eff} の値 0.055 pm/V と比べるとSmA 相での値は小さいが，d_{eff} が電界に比例するので，高電界ではより大きな d_{eff} がえられるはずである．

§7.4 結言

本章で述べたエレクトロクリニック効果による常誘電相であるSmA相での光SHGに関して得られた結論を要約すると，次のようになる．

（1）常誘電相 SmA 相において，エレクトロクリニック効果による光 SHG を観測した．

（2）タイプＩの位相整合を行い，位相整合曲線の理論値との良い一致を確認した．

（3）SmA 相の SHG 強度は印加電界の 2 乗に比例しており，d_{eff} が電界に比例することが明らかとなった．

（4）SmA 相で 1.5 kV/cm の電界を印加したときの d_{eff} の値は 0.01 pm/V であった．

参考文献

1） 吉野勝美，尾崎雅則：“液晶とディスプレイ応用の基礎”，コロナ社 (1994)

2） S.Garoff and R.B.Meyer : Phys.Rev.Lett., 38(1977)848.

3） S.Garoff and R.B.Meyer : Phys.Rev.A, 19(1979)338.

4） A.N.Vtyrin, V.P.Ermakov, B.I.Ostrovskii and V.F.Shabanov : Phys.Status Solidi, b107(1981)397.

5） N.M.Shtykov, M.I.Barmik, L.M.Blinov and L.A.Beresnev : Mol.Cryst.&Liq.Cryst., 124(1985)379.

6） M.Ozaki and K.Yoshino : Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L1830.

7） A.Taguchi, T.Ouchi, H.Takezoe and A.Fukuda : Jpn.J.Appl.Phys., 28(1989)L997.

8) M.Ozaki, M.Utsumi, T.Gotou, Y.Morita, K.Daido, Y.Sadohara and K.Yoshino : Ferroelectrics, 121(1991)259.

9) K.Yoshino, M.Utsumi, Y.Morita, Y.Sadohara and M.Ozaki : Liq.Cryst., 14(1993)1021.

10) M.Ozaki, M.Utsumi, Y.Uchiyama and K.Yoshino : Ferroelectrics, 148(1993)337.

11) J.Y.Liu, M.G.Robinson, K.M.Johnson, D.M.Walba, M.B.Ros, N.A.Clark, R.Shao and D.Doroski : J.Appl.Phys., 70(1991)3426.

12) K.Schmitt, R.P.Herr, M.Schadt, J.Fufschilling, R.Buchecker, X.H.Chen and C.Benecke : Liq.Cryst., 14(1993)1735.

13) S.D.Lee and J.S.Patel : Appl.Phys.Lett., 55(1989)122.

14) J.Jerphagnon and S.K.Kurtz : J.Appl.Phys., 41(1970)1667.

第８章　結論

強誘電性液晶及び高分子強誘電性液晶の自己保持膜，スピンコートフィルム等の電気的性質，光学的性質，電気光学効果，非線形光学効果等を通常のサンドイッチセルに保持されたものの物性と比較し，議論した．本論文で得られた知見を要約して総括すると以下のようになる．

（１）　強誘電性液晶の自己保持膜の電気光学効果にヒステリシスは見られないことが明らかとなった．

（２）　サンドイッチセルの電気光学効果に見られるヒステリシス特性は，ガラス基板界面の強制力の影響が顕著に現れたものであり，サンドイッチセルにおける電気光学効果の応答速度はガラス基板の影響をうけて２桁ほど遅くなっていることが明らかとなった．

（３）　強誘電性液晶自己保持膜における印加電界反転に伴う電気光学効果の応答速度は，複雑な印加電界強度依存性を示し，低速応答と高速応答の領域とその中間の領域の３つに分類して考えることが出来ることが明らかとなった．

（４）　自己保持膜内に発生するｃダイレクタの配向のねじれ２πウォールは，印加電界が閾値を越えると消滅し，この閾値電界が電気光学応答の電界依存性における，高速応答領域と低速応答領域を分ける電界に対応していることが明らかとなった．

（５）　印加電界を０にした直後や，電界反転直後に，電界に垂直な方向に境界を持って，ｃダイレクタが右回りに少し回転した領域と，左回りに少し回転した領域が交互に並ぶ現象が偏光顕微鏡によって観測される．この現象は２πウォールが存在する状態で電界を反転した時に見られる特徴的なテクスチャの形成に直接的

に関わっていることがわかった.

（6） 印加電界の反転周波数をかえるとそれに対応した特徴的テクスチャが観測される. ある周波数では環状2πウォールを伴う分子再配向過程が現れることを見いだし, そのテクスチャがcダイレクタの回転方向の場所依存性によるものであることを明らかとした.

（7） 高速応答と低速応答は, 電界強度のみによって決まるのではなく, 2πウォールの有無も重要な要因であることが明らかとなった.

（8） 高分子強誘電性液晶自己保持膜の電気光学効果には, 明確なヒステリシスが観測され, しかもサンドイッチセルとの顕著な違いも観測されなかった. これは, 低分子の場合と全く異なる結果であり, 高分子強誘電性液晶を特徴付ける興味深い物性である.

（9） 高分子強誘電性液晶自己保持膜において, 電界を何度も反転すると, 同心円状や渦巻き状に2πウォールが密集したテクスチャが発生する. 2πウォールが密集している場合と, 2πウォールが存在していない状態では電気光学応答の波形にも大きな違いが現れる.

（10） 分子配向の注意深い考察により, 同心円状2πウォールではcダイレクタのスプレイとベンドが隣り合って渦巻き状に配列し, 渦巻き状2πウォールではスプレイとベンドが隣り合って同心円状に配列していることが明らかとなった.

（11） 高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムを提案, 作製した.

（12） 高分子強誘電性液晶スピンコートフィルムで, 散乱を利用した電気光学効果と, 複屈折を利用した電気光学効果について詳しく調べた.

（13） スピンコートフィルムにおいて光第2高調波の発生が確認された.

（14） スピンコートフィルムの複屈折を利用した電気光学効果を, 自発分極に起因する駆動トルクと粘性による制動トルクから, 不平等電界を考慮して導いた方程式で解析を行った. 解析の結果, 分子挙動をある程度説明できた.

（15） 常誘電相SmA相において, エレクトロクリニック効果による光SHGを観測した. タイプⅠの位相整合を行い, 位相整合曲線の理論値との良い一致を確認し, SmA相のSHG強度は印加電界の2乗に比例しており, d_{eff}が電界に比例すること

が明らかとなった．また，SmA 相で 1.5 kV/cm の電界を印加したときの d_{eff} の値は 0.01 pm/V であった．

以上，強誘電性液晶・高分子液晶薄膜の電気的光学的性質に関して多くの新しい知見がえられた．本研究で得られた知見は，基礎学術的に重要なものであるが，自由界面を利用したこれまでにない強誘電性液晶デバイスの提案にも大きく寄与するものと考えられる．

謝辞

本論文を結ぶにあたり，御懇切な御教示と御指導並びに御鞭撻を賜り，また公私に亙り御教示，御指導並びに励ましの御言葉を頂戴いたしました大阪大学吉野勝美教授に衷心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます．

著者が大阪大学大学院工学研究科後期課程に在学中，御指導，御高配を賜りました大阪大学濱口智尋教授，西原　浩教授，尾浦憲治郎教授，森田清三教授に深く感謝の意を表します．

本論文につき，御指導と励ましの言葉を頂いた大阪大学名誉教授児玉慎三教授に深く感謝の意を表します．

著者が愛媛大学に在学中以来，公私に亙り御指導，御教示並びに励ましの御言葉を頂戴いたしました愛媛大学有井清益教授に深く感謝の意を表します．

本研究を終始御指導頂き，研究の遂行に当たり直接御指導，御教示頂きました大阪大学尾崎雅則助教授に衷心より深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するに当たり，特にスピンコートフィルムに関する研究において，試料の提供から直接的な御指導，御教示を頂きましたチャルマース工科大学ケント・スカープ教授に深く感謝の意を表します．

本研究を遂行するに当たり，液晶の物性から実験方法の詳細にいたるまで御指導，御教示を頂きましたロシア科学アカデミーL.M.ブリノフ博士に深く感謝の意を表します．

研究の遂行に際し終始，御指導，御教示を頂きました大阪大学大森　裕助教授，河合壯助手，荒木　久博士，東郷　剛技官に深く感謝の意を表します．

研究の遂行に際し，種々の御指導，御鞭撻並びに大学院生活全般にまでも格別の御厚情と数多くの御助言を頂きました奈良工業高等専門学校京兼　純教授，姫路工業大学小野田光宣助教授に深く感謝の意を表します．

実験の遂行に際し，試料の合成等においてご協力頂いたダイセル化学工業（株）谷口寛樹氏，佐藤和夫氏に感謝いたします．

直接実験，解析等に御協力頂いた防衛大学校森武　洋助手，関西電力（株）明神功記氏，松下電工（株）小林健太郎氏，東京電力（株）不破由晃氏，大阪大学医学部4年寺山元和氏，三菱電機（株）大槻英世氏，日本電気（株）渡邊崇志氏，修士課程の鷺岡克洋氏，中山敬三氏，岡崎庄治氏に深く感謝の意を表します．更に実験の過程において種々の有益な御討論を頂いた博士課程の殷暁紅氏，濱口眞基氏，藤井彰彦氏，多田和也氏，金　東郁氏並びに御協力頂いた吉野研究室の諸先輩，諸氏に深く感謝の意を表します．

最後に，本研究は両親宇戸一夫，宇戸繁子並びに家族の理解と援助によるものであることを記し，心から感謝の意を表します．

研究業績

（Ｉ）学会誌発表論文

1． K. Yoshino, T. Akashi, S. Morita, M. Yoshida, M. Hamaguchi, K. Tada, A. Fujii, T. Kawai, S. Uto, M.Ozaki, M. Onoda and A. A. Zakhidov
" Photophysical properties of fullerene-conducting polymer system" ,
Synthetic Metals 70 (1995) 1317-1320.

2． M. Ozaki, K. Myojin, S. Uto, H. Moritake, K. Yoshino and J. S. Patel
" Field Induced Second-Harmonic Generation in Cholesteric Liquid Crystal" ,
Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L628-L630.

3． K. Skarp, S. Uto, K. Myojin, H. Moritake, M. Ozaki, B. Helgee and K. Yoshino
"Electrooptical and Nonlinear Optical Effects in Free-Surface Films of Polymeric Ferroelectric Liquid Crystals Prepared by Spin-Coating Method",
Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5433-5437.

4． 森武 洋，寺山元和，宇戸禎仁，不破由晃，尾崎雅則，吉野勝美
"強誘電性液晶自己保持超薄膜の構造と性質"
電気学会論文誌Ａ 116-A (1996) 503-509

5． K. Kobayashi, T. Watanabe, S. Uto, M. Ozaki, K. Yoshino, M. Svensson, B. Helgee and K. Skarp
"Second-Harmonic Generation in Smectic A Phase of Ferroelectric Liquid Crystal Induced by Electroclinic Effect",
Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L104-L107.

6． S. Uto, H. Moritake, M. Ozaki, K. Yoshino, K. Skarp and B. Helgee
"Electro-optic switching in spin-coated ferroelectric mesomorphic polymer films and its analysis",
J. Appl. Phys. 79 (1996) 4444-4449.

7． S. Uto, H. Ohtsuki, M. Terayama, M. Ozaki and K. Yoshino
"Electrooptic Behavior of Free-Standing Ferroelectric Liquid Crystal Film",
Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L158-L160.

8． S. Uto, K. Myojin, H. Moritake, M. Ozaki, K. Yoshino, J.S.Patel

"Second-harmonic generation induced by flexoelectric effect in cholesteric liquid crystal", Ferroelectrics 179 (1996) 241-247.

9. S. Uto, H. Moritake, K. Myojin, M. Ozaki, K. Yoshino, K.Skarp, B.Helgee
"Property and electro-optic effects in spin-coated polymeric ferroelectric liquid crystals", Ferroelectrics 181 (1996) 297-306.

10. S. Uto, H. Ohtsuki, M. Ozaki, K. Yoshino
"Dynamic response of electrooptic effect in free-standing ferroelectric liquid crystal film", Applied Physics Letters 69 (1996) 1503-1505

11. S. Uto, H. Ohtsuki, M. Ozaki, K. Yoshino
"Characteristics of Ultra-thin Ferroelectric Liquid Crystal Film and Optical Switching", Jpn.J.Appl.Phys 35 (1996) 5050-5053

12. S. Uto, H. Ohtsuki, M. Ozaki, K. Yoshino
"Electrooptic Characteristics of Free-standing Chiral Smectic Ultra-thin Film", Mol. Cryst. Liq. Cryst., to be published.

13. 宇戸禎仁，岡崎庄治，尾崎雅則，吉野勝美
"強誘電性液晶自己保持膜にみられる特徴的テクスチャーにあたえる境界条件及び外力の効果"
電気材料技術雑誌，5 (1996) 印刷中

14. K. Skarp, S. Uto, M. Ozaki, K. Yoshino, M. Svensson, B. Helgee
"Mechanism for Asymmetric Side-chain Re-orientation in Ferroelectric Mesomorphic Polymer Films",
J. Appl. Phys., to be published.

15. 不破由晃，宇戸禎仁，尾崎雅則，吉野勝美
"強誘電性液晶を用いた電界センサ"
電気学会論文誌Ｂ，投稿中

（Ⅱ）その他の論文

1. M. Terayama, S. Uto, H. Moritake, M. Ozaki, K. Yoshino
"Preparation and Property of Free-Standing Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystal Films",
Technol. Repts. Osaka Univ. 45 (1995) 181.

（Ⅲ）国際会議発表

1． K. Yoshino, T. Akashi, S. Morita, M. Yoshida, M. Hamaguchi, K. Tada, A. Fujii, T. Kawai, S. Uto, M.Ozaki, M. Onoda and A. A. Zakhidov
" Photophysical properties of fullerene-conducting polymer system" ,
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, July 24-29, 1994, Seoul, Korea

2． S. Uto, K. Myojin, H. Moritake, M. Ozaki, K. Yoshino, J.S.Patel
"Second-harmonic generation induced by flexoelectric effect in cholesteric liquid crystal",
5th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, July 23-27, 1995, Cambridge, UK

3． S. Uto, H. Moritake, K. Myojin, M. Ozaki, K. Yoshino, K.Skarp, B.Helgee
"Property and electro-optic effects in spin-coated polymeric ferroelectric liquid crystals",
5th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, July 23-27, 1995, Cambridge, UK

4． K. Yoshino, S. Uto, K. Myojin, K. Nakayama, K. Kobayashi, X. H. Yin, H. Moritake and M. Ozaki
"Nonlinear optical properties of ferroelectric liquid crystal",
First Asian Meeting on Ferroelectrics, October 5-8, 1995, Xi'an, China

5． K. Yoshino, Y. Fuwa, K. Nakayama, S. Uto, H. Moritake and M. Ozaki
"Static and dynamic properties of ferroelectric liquid crystal and their novel applications",
First Asian Meeting on Ferroelectrics, October 5-8, 1995, Xi'an, China

6． S. Uto, H. Ohtsuki, M. Ozaki, K. Yoshino
"Electrooptic Characteristics of Free-standing Chiral Smectic Ultra-thin Film",
16th International Liquid Crystal Conference, June 24-28, 1996, Kent, Ohio, USA

7． K. Skarp, S. Uto, M. Ozaki, K. Yoshino, M. Svensson, B. Helgee
"In-plane Switching in Spin-coated Polymer Liquid Crystals: Materials Aspects and Applications",
16th International Liquid Crystal Conference, June 24-28, 1996, Kent, Ohio, USA

（Ⅳ）研究会発表

1． 鷺岡克洋，不破由晃，宇戸禎仁，森武　洋，尾崎雅則，吉野勝美，黄　振球

「高分子強誘電性液晶の散乱型電気光学効果」

電子情報通信学会ー発光型・非発光型ディスプレイ合同研究会,

仙台　１９９６年2月２０日

（V）学会発表

1．　宇戸禎仁、明神功記、森武 洋、尾崎雅則、吉野勝美、J.S.Patel

「コレステリック液晶の光第二高調波発生」

物理学会第５０回年会、横浜　１９９５年3月２８日

2．　宇戸禎仁、明神功記、森武 洋、尾崎雅則、吉野勝美、K.Skarp

「スピンコート法による高分子強誘電性液晶薄膜の電気光学効果と非線形光学効果の測定」

第１２回強誘電体応用会議、京都　１９９５年5月２５日

3．　宇戸禎仁、森武 洋、尾崎雅則、吉野勝美

「強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶超薄膜の電気的光学的性質」

第２１回液晶討論会、仙台　１９９５年9月２９日

4．　宇戸禎仁、森武 洋、尾崎雅則、吉野勝美、K.Skarp

「スピンコーティング法による高分子強誘電性液晶薄膜の物性と電気光学効果」

第２１回液晶討論会、仙台　１９９５年9月２９日

5．　宇戸禎仁、森武 洋、尾崎雅則、吉野勝美、K.Skarp

「高分子強誘電性液晶超薄膜の電気光学効果と偏光解析」

物理学会 1995 年秋の分科会、堺　１９９５年9月３０日

6．　宇戸禎仁，大槻英世，尾崎雅則，吉野勝美

「自己保持強誘電性液晶超薄膜の電気光学応答」

電気学会全国大会，東京　１９９６年3月２８日

7．　宇戸禎仁，大槻英世，尾崎雅則，吉野勝美

「強誘電性液晶自己保持膜の電気光学的性質」

物理学会第５１回年会、金沢　１９９６年3月３１日

８．　宇戸禎仁、大槻英世、尾崎雅則、吉野勝美

「強誘電性液晶超薄膜の物性と光スイッチング」

第１３回強誘電体応用会議，京都　１９９６年5月３０日

９．　宇戸禎仁，岡崎庄治，尾崎雅則，吉野勝美

「強誘電性液晶自己保持膜における再配向過程の組織観察」

物理学会 1996 年秋の分科会，山口　１９９６年１０月２日

１０．宇戸禎仁，岡崎庄治，尾崎雅則，吉野勝美

「低分子・高分子強誘電性液晶自己保持膜中の分子再配向ダイナミクス」

第２２回液晶討論会，福岡　１９９６年１０月７日

１１．宇戸禎仁，岡崎庄治，尾崎雅則，吉野勝美

「自由界面を持つ強誘電性液晶の電気光学的特性」

平成８年電気関係学会関西支部連合大会，滋賀県草津　１９９６年１１月２４日