



Title	反強誘電性液晶の誘電的光学的性質
Author(s)	森武, 洋; 尾崎, 雅則; 吉野, 勝美
Citation	電気材料技術雑誌. 1993, 2, p. 45-56
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81547
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

反強誘電性液晶の誘電的光学的性質

森 武 洋、尾 崎 雅 則、吉 野 勝 美

大阪大学工学部電子工学科

〒565 吹田市山田丘 2 - 1

Dielectric and Optical Properties in Antiferroelectric Liquid Crystals

Hiroshi Moritake, Masanori Ozaki and Katsumi Yoshino

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University

2-1, Yamada-Oka, Suita, Osaka, 565

The study of detailed dielectric and optical properties in antiferroelectric liquid crystals such as (R)-4'-(3-methoxycarbonyl-2-propoxycarbonyl)phenyl 4-(4-(n-octyloxy)phenyl)benzoate (3MC2PCPOPb) and 4-(1,1,1-trifluoromethyl-heptyloxycarbonyl)phenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate (TFMHPOBC) have been carried out. T(temperature)-E(electric field) phase diagram of 3MC2PCPOPb is obtained on the basis of the apparent tilt angle measurements. It has been found that the phase sequence in this compound is novel and has never been reported. In the antiferroelectric phase under no bias field in TFMHPOBC, the relaxation due to the soft mode and the molecular rotation around the short axis are observed. Under dc bias field in this compound, a new relaxation is observed in the $Sm C_A^*$ phase. The dielectric strength of this relaxation depends on the bias field, while the relaxation frequency is not affected by the dc bias field. This relaxation may be due to the contribution of the Goldstone mode induced by the bias field. In 3MC2PCPOPb, on the contrary, the relaxation of the Goldstone mode has not been observed in the $Sm C_A^*$ phase even though dc bias field is applied.

キーワード：反強誘電性液晶、誘電率、誘電分散、電界誘起相転移

1. はじめに

p-decyloxybenzylidene-p'-amino-2-methyl-butyl-cinnamate(DOBAMB C)⁽¹⁾での液晶における強誘電性の発見以来、数多くの強誘電性液晶が合成されており、それに伴い、興味深い性質も数多く報告されている⁽²⁾。我々は、これまでに多くの強誘電性液晶を合成し、それらにおける新しい誘電的光学的性質を報告してきた⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。一方、数年前、4-(1-methylheptyloxycarbonyl)phenyl 4'-octyloxy-biphenyl-4-carboxylate (MHPOBC)において反強誘電性が確認され⁽⁶⁾、強誘電性液晶の中には反強誘電性を示す相が存在ものがあることが明らかになった。その後、物性面では反

強誘電相の誘電的光学的性質⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾やフェリ誘電相の存在⁽¹⁰⁾などの研究が報告されており、応用面では三状態間のスイッチングを用いたディスプレイデバイスなども報告されており⁽¹¹⁾、物性面、応用面の両面から活発な研究が行われている。

我々は、強誘電性液晶における反強誘電性が確認される以前に(R)-4'-(3-methoxycarbonyl-2-propoxycarbonyl)phenyl 4-(4-(n-octyloxy)phenyl)benzoate (3MC2PCPOPb)において誘電率の温度依存性、自発分極が特異な振る舞いを示すことを報告し⁽¹²⁾⁽¹³⁾、更にその後、それが反強誘電相によるものであることを報告した⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

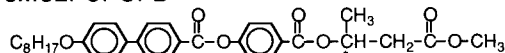
そこで、本論文では、まず、3MC2PCPOPbにおける反強誘電相における誘電的光学的性

質を報告し、その反強誘電的性質を明らかにすると共に本液晶が特異な相系列を有することを明らかにする。次に、4-(1,1,1-trifluoromethyl hept-lyoxy carbonyl)phenyl 4'-octyloxy-biphenyl-4-carboxylate(TFMHPOBC)⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾における誘電分散の測定を行った結果から、反強誘電相で見られる緩和を明らかにするとともにバイアス電界を印加した際に観測される電界によって誘起されたゴールドストーンモードについて報告する。また、最後に3MC2PCPOP Bの誘電分散測定の結果もあわせて述べ、TFMHPOBCとの比較を行う。

2. 試料及び実験

本研究に用いた試料は、反強誘電相であるカイラルスメクチックC_A(Sm C_A*)相を有し相系列の異なる3MC2PCPOP BとTFMHPOBCと称するものである。その分子構造ならびに正式名称を図1に示す。試料は、ITO(In-Sn oxide)をコートしたガラスの表面を測定に応じて処理し、スペーサーを介して挟んだ構造のセルの間に毛細管現象を利用して封入した。ホモジニアス配向を必要とするセルは、ITOガラスの表面をアセトンで洗浄し、更に光学測定に用いるものは、ポリイミド配向膜(日産化学工業、RN-305)をスピコート法により形成した。一方、ホメオトロピック配向を必要とするセルは、エタノールで洗浄した後シラン系カップリング剤(東レ・ダウコーニング・シリコン、AY43-021)で表面を処理した。スペーサーには厚さが6-25mmのポリエチレンテレ

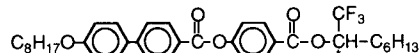
3MC2PCPOP B



(R)-4'-(3-methoxycarbonyl-2-propoxycarbonyl)phenyl
4-[4-(n-octyloxy)phenyl]benzoate

Iso. — SmA — SmC_A* — SmC₇* — Sm* — Cryst.

TFMHPOBC



4-(1,1,1-trifluoromethyl-heptyloxy-carbonyl)phenyl
4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate

Iso. — SmA — SmC_A* — Cryst.

図1 本研究に用いた試料の分子構造及び相系列
Fig.1 Molecular structures and phase sequences of the antiferroelectric liquid crystals used in this study.

フタレートフィルムを用い、容量測定により正確なセルの厚さを特定した。

誘電測定は、温度コントローラ(千野製作所、D P1150)で温度を制御した銅製のバスの中に試料を設置し、インピーダンスアナライザ(YHP、4192)を用いて行った。本研究では、誘電分散測定は100-10MHzの周波数範囲で測定を行った。見かけのチルト角の電界依存性測定は、偏光顕微鏡下でホモジニアス配向試料に電界を印加し、その時の消光方向と層法線方向との間の角度を測定した。また層法線方向は常誘電相であるスメクチックA(Sm A)相における消光方向とした。

3. 結果及び検討

3-1 3MC2PCPOP Bの反強誘電的性質

図2に6mmセルにおける3MC2PCPOP Bの誘電率の温度依存性を示す。Sm A相から温度を下げていくと、強誘電相であるカイラルスメクチックC(Sm C*)相に転移し誘電率は一旦大きく上昇する。この誘電率の上昇は、ゴールドストーンモードの寄与によるものである。すなわち、Sm C*相では、液晶分子はスメクチック層の法線からある角度 θ だけ傾いているが、この傾く方向は任意であるため、層法線を中心に自由に回転しうる。その結果、自発分極が存在する場合、この運動(ゴールドストーンモード)に基づく配向分極の寄与により大きな誘電率が

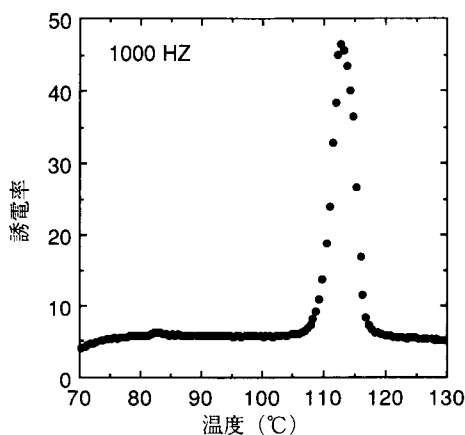


図2 3MC2PCPOP Bの6 μmセルにおける誘電率の温度依存性

Fig.2 Temperature dependence of the dielectric constant in 6mm-thick cell of 3MC2PCPOP B.

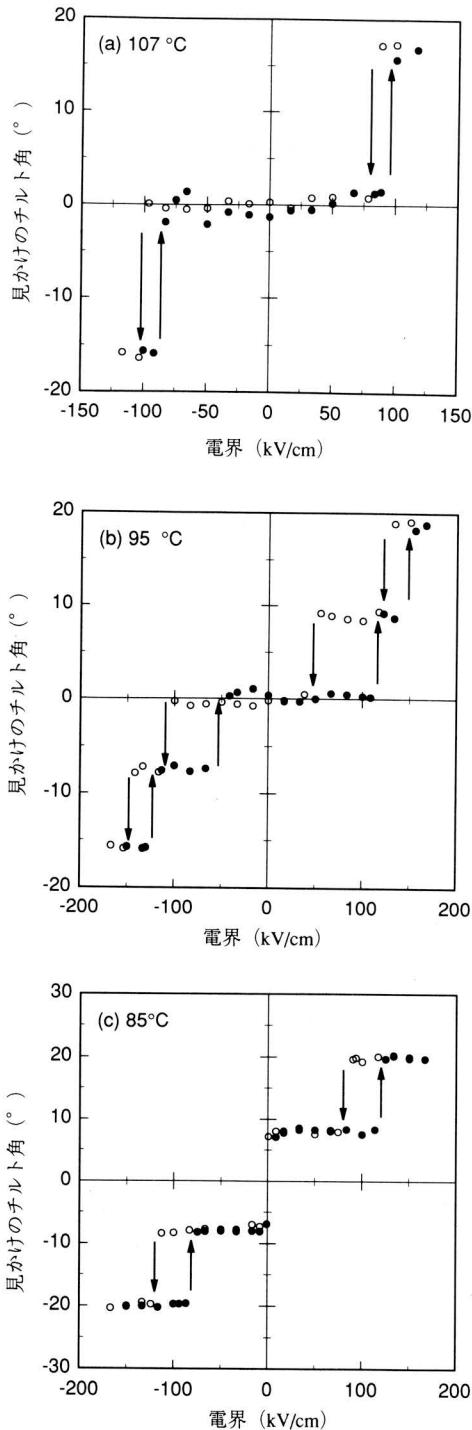


図3 見かけのチルト角の電界依存性
 ((a) 107°C, (b) 95°C, (c) 85°C)

Fig.3 Electric field dependences of apparent tilt angle at various temperatures.

(a) 107°C, (b) 95°C and (c) 85°C.

観測される。ところが、更に温度を下げていくと、誘電率はすぐに低下し、ほぼSm A相と同じ大きさとなる。この誘電率の低下は、ゴールドストーンモードの寄与の消失によるものと考えられる。

この誘電率の低く抑えられている温度域における見かけのチルト角の電界依存性を図3に示す。図3(a)はこの温度域の高温部におけるものであるが、見かけのチルト角は印加電界に対して三つの安定な状態として観測される。すなわち、印加電界が低い場合には、消光方向は層法線方向と同じ方向に観測され、高電界を印加した場合には消光方向はその極性に対応した強誘電相の一樣状態の方向に観測される。このスイッチングはMHPOBC等の反強誘電相であるSm C_A*相で観測される三安定スイッチング⁽¹⁸⁾と同じ挙動である。すなわち、電界が低い場合には隣接した層内の液晶分子は逆方向に傾いており、巨視的な光学軸が層法線方向を向いていると解釈できる。また、この場合、隣接層間での自発分極は逆方向を向き相殺されていることから、ゴールドストーンモードの誘電率への寄与は消失し、図2で示した結果が説明できる。したがって、3MC2PCOPBのこの温度域はSm C_A*相であると考えられ、電界印加によるSm C_A*-Sm C*電界誘起相転移により見かけのチルト角が3つの安定な状態をとっていると考えられる。この相転移を偏光顕微鏡で観察すると、層に沿ったストライプ状のドメインの生成により相転移が起こっており、また、相転移時



図4 ホモニアス配向セルの反強誘電相における電界誘起相転移時の偏光顕微鏡写真

Fig.4 The micrograph of a homogeneous aligned cell at the field-induced phase transition between the Sm C_A* and Sm C* phases.

の電界で印加電界を保持すると、図4に示したように反強誘電相と強誘電相のドメインが共存する。すなわちこの電界誘起相転移は一次転移である。

温度を下げて見かけのチルト角の電界依存性の測定を行った結果を図3(b)に示す。図3(a)と比べ、中間の印加電圧(70–120kV/cm)で新たに2つの安定な状態が増え、印加電圧に対して5つの安定な状態を示している。このとき新たに増えた2つの状態は、見かけのチルト角が強誘電相の一樣状態のおよそ半分の値である。また、この5つの安定な状態の間のチルト角の変化は先ほど示した反強誘電相–強誘電相電界誘起相転移と同様にすべてストライプ状のドメインの生成を伴って起こることが偏光顕微鏡観察により確認された。また、この5つの安定な状態をとる温度域よりも更に低温部で見かけのチルト角の電界依存性を測定した結果を図3(c)に示す。図3(b)の5状態のうち、0V付近の光学軸が層法線方向を向いた状態、すなわち反強誘電状態が消失し、印加電界に対して4つの安定な状態をとっていることがわかる。

図3(b)、(c)では見かけのチルト角がSmC*相の一樣状態より小さな角度で安定な状態が観測されているが、このように一樣状態より小さな角度で、見かけのチルト角が安定に存在するものとして、フェリ誘電相であるカイラルスメクチックC_γ(SmC_γ*)相が考えられる。

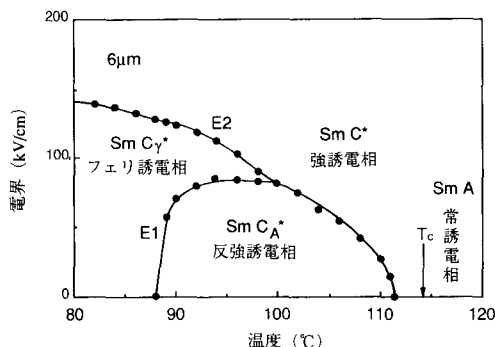


図5 見かけのチルト角測定から得た温度–電界相図

Fig.5 T-E phase diagram of 3MC2PCPOPb obtained on the basis of apparent tilt angle measurement.

3MC2PCPOPbにおけるSmC_A*、SmC_γ*相の温度域と電界誘起相転移の閾値電界を調べるため、更に詳細な偏光顕微鏡観察を行い、

その結果から得た温度–電界相図を図5に示す。SmC*–SmC_A*相転移温度(111°C)から温度を下げるにしたがって、SmC_A*相とSmC*相の間の相転移電界は単調に増加している。この温度域(111–100°C)では、ただ一つの相転移電界が観測されている。更に温度を下げ100°C以下になると、相転移電界は二つに分離する。この二つのうち電界の低いものはSmC_A*相とSmC_γ*相の間の相転移電界であり、電界の高いものはSmC_γ*相とSmC*相との間の相転移電界である。ここでは便宜上前者をE1とし、後者をE2とする。電界E1は90°C以下の温度で急激に減少し、88°C以下の温度では0となり消失する。一方、E2は高温部と同じように観測され続け、温度を下げるにしたがって徐々に増加している。電界E1の消失した温度域(88–80°C)ではE2のみが観測されており、電界によりSmC_γ*相からSmC_A*相へ転移している。以上の結果より、電界0の時には111–88°Cの温度域がSmC_A*相となり、88–80°Cの温度域がSmC_γ*相となっていることがわかる。

見かけのチルト角の電界依存性測定における安定な状態の数が図3に示したように3から5、そして4状態へと変化することは温度–電界相図(図5)から説明できる。また見かけのチルト角の安定な状態は、印加電界に対して消光位が特定の角度で静止することによって生じているものであるから、透過光強度の変化としても観測されるはずである。図6に三角波電界に対する透過光強度変化を示すが、高温側から温度を下げるにしたがって、安定な状態の数が3、5から4へと変化しており、見かけのチルト角測定の結果と同様の結果が得られていることがわかる。この安定な状態の変化を温度–電界相図(図5)によって説明すると次のようになる。すなわち、3MC2PCPOPbにおいてSmC_γ*相はSmC_A*相の低温側に存在する。また、SmC_A*–SmC_γ*相転移温度は電界増加と共に高温側へシフトしており、そのためSmC_A*相の高温部(111–100°C)ではSmC*→SmC_A*→SmC*相転移による3状態であるのに対して、低温部(100–88°C)ではSmC*→SmC_γ*→SmC_A*→SmC_γ*→SmC*相転移による5状態となる。更に低温部のSmC_γ*相(88–80°C)ではSmC*→SmC_γ*→SmC_γ*→SmC*相転移による4状態となる。

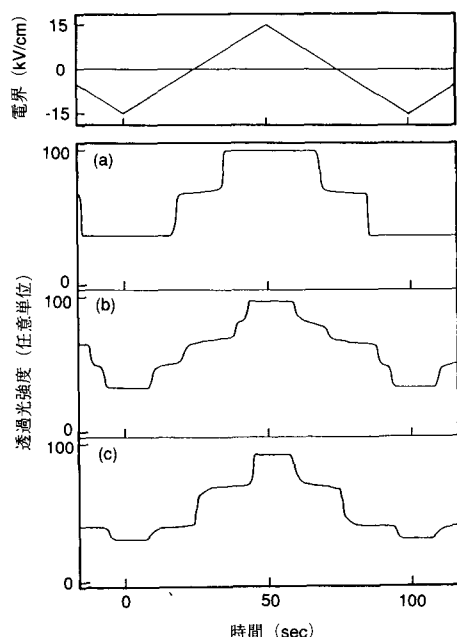


図6 三角波電界に対する透過光強度波形
(a)106°C、(b)92°C、(c)86°C

Fig.6 Transmission intensity changes under triangular field wave.

(a) 106°C, (b) 92°C and (c) 86°C.

Sm C_γ*相はMHPOBCにおいて初めて報告された⁽¹⁰⁾相であり、MHPOBCではSm C*相とSm C_A*相の間に観測される。MHPOBCにおいてSm C_γ*→Sm C_A*相転移温度は、電界を増加させていくと3MC2PCPOP Bとは異なり低温側へシフトするため、相転移点以下のSm C_A*相のごく短い温度域において印加電界に対してSm C*→Sm C_γ*→Sm C_A*→Sm C_γ*→Sm C*の相転移をし、5状態を示す⁽¹⁹⁾。更にその低温部では印加電界に対して、Sm C*→Sm C_A*→Sm C*の相転移により3状態を示す。このようにSm C_A*相の高温側にSm C_γ*相が存在するものは、他の材料でも報告されているが、3MC2PCPOP BのようにSm C_A*相の低温側にSm C_γ*相が存在するこのような相系列はこれまでは報告されておらず、本液晶は特異な相系列を有する反強誘電性液晶であると考えられる。

次に、Sm C_γ*相の誘電率について考える。Sm C_γ*相はフェリ誘電相であるため、自発分極は完全には相殺されず、巨視的な分極が存在するた

め、本来、誘電率は分極が完全に相殺されているSm C_A*相と比べ上昇する。ところが、図2の誘電率の温度依存性では、Sm C_γ*相の温度域(88–80°C)においても誘電率は全く上昇していない。この誘電測定の結果は、これまでに述べてきた光学測定の結果との間に矛盾を生じている。誘電測定と光学測定でセルに対して行った操作の違いは印加電圧の大きさが挙げられる。すなわち、誘電測定ではセルに対して0.1V以下の低電圧しか印加していないのに対して、光学測定ではセルに対してSm C*相へ相転移する数十V以上の高い電圧を印加している。そこでこのセルに対する印加電圧の違いにより両測定の結果の相違を生じていると考え、まずSm C_A*相から電圧を印加せずに温度を下げながら偏光顕微鏡観察を行った。その結果、先ほどの光学測定でSm C_γ*相であると考えられている温度域においても、消光方向は層法線方向を維持し続け、Sm C_A*相を維持していることがわかった。したがって、この温度域は電界を一度も印加しないときにはSm C_A*相を維持することがわかった。

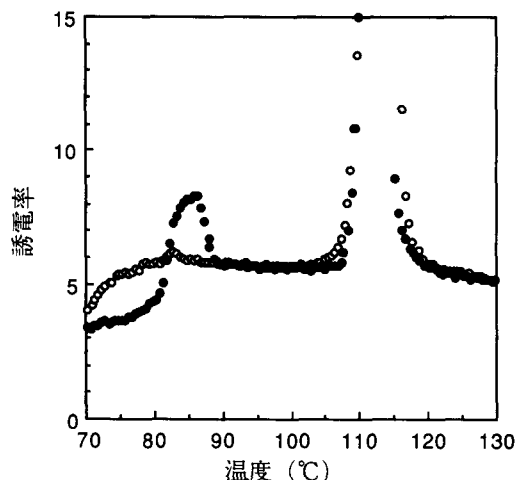


図7 各温度で一旦バイアス電界を印加した後
に測定した誘電率の温度依存性

Fig.7 Temperature dependence of the dielectric constant after the application of the bias field in 6 mm thick cell (closed circles). Open circles denote the dielectric constant of virgin sample.

3MC2PCPOP BのSm C_γ*相の発現には高い電界の印加が必要であることを確認するため、誘電測定において次のような測定を行った。すなわち、誘電率の温度依存性を測定する際に、各温度で一旦53kV/cmの直流電界を印加し、

その後の誘電率を測定することにより、電界によりフェリ誘電相が誘起されるかの測定を行った。その結果を図7に示す。この図には、図2に示した通常の測定の結果も比較のために合わせて示している。図7を見ると、光学測定において特定したSm C_γ*相の温度域(88–80°C)に完全に一致した温度域において誘電率の上昇が明瞭に観測されている。この結果から、この温度域は、電界によって誘起されるSm C_γ*相であることがわかった。このようなSm C_γ*相の発現はこれまでに報告されておらず、3MC2PCPOP Bにおいて初めて観測されたものである。

3-2 TFMHPOBCの誘電分散

次に、反強誘電性液晶における誘電分散について考える。図8にTFMHPOBCの25mmのホモジニアス配向セルにおける誘電率の周波数依存性から求めた誘電強度 $\Delta\epsilon$ と緩和周波数の温度依存性を示す。等方相から温度を下げていくとSm A相に転移し、緩和が一つ観測される。この緩和は温度を下げてSm C_A*相への相転移温度T_c(116.4°C)に近づくにつれて誘電強度は図8(a)に示したように増大し、また緩和周波数は図8(b)に示したように数MHzから100kHz付近まで低下する。この緩和は、その誘電強度や緩和周波数の振る舞いからソフトモードであると考えられる。

更に温度を下げ、Sm C_A*相に入ると二つの緩和が観測される。ここでこの二つの緩和を、図8(a)に示したようにそれぞれ $\Delta\epsilon_s$ と $\Delta\epsilon_i$ とする。これら二つの緩和は共に誘電強度が小さいが、誘電率の周波数依存性において明瞭に分離することができる。 $\Delta\epsilon_s$ 、 $\Delta\epsilon_i$ に対応する緩和周波数を図8(b)に示したようにそれぞれf_sとf_iとする。緩和周波数が高いf_sは相転移温度T_cから温度を下げるにしたがって周波数が増大し、1MHz付近に達するが、更に温度を下げていくと、f_sは徐々に減少し数100kHz程度まで下がる。この緩和は、誘電強度 $\Delta\epsilon_s$ や緩和周波数f_sの挙動から考えて、Sm C_A*相におけるソフトモードであると考えられる。相転移点T_cにおいて図8(a)、(b)に示したように誘電強度や緩和周波数にとびが見られる。これは、Sm A–Sm C_A*相転移が一次転移であるためであると考えられる。

Sm C_A*相では、ソフトモードの他にもう一つの緩和が観測される。この緩和をここではCA1

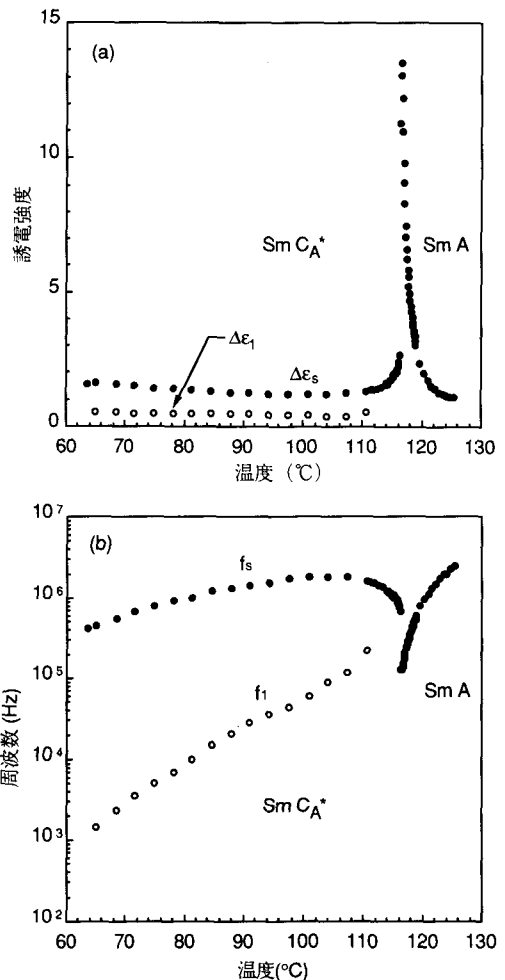


図8 TFMHPOBCのホモジニアス配向セルにおける(a)誘電強度の温度依存性と(b)緩和周波数の温度依存性

Fig.8 Temperature dependences of (a) dielectric strength $\Delta\epsilon$ and (b) the relaxation frequency under no bias field in homogeneously aligned cell of TFMHPOBC.

とする。この緩和CA1の緩和周波数f_iは、相転移点T_cから数°C下がったところで100kHz付近に観測され、その後温度低下に伴い単調に減少し、結晶への転移点付近では1kHz付近まで低下する。また緩和CA1の誘電強度 $\Delta\epsilon_i$ は、図8(a)に示したように温度には依存せずほぼ一定で、しかもその大きさは0.5程度と $\Delta\epsilon_s$ と比べ小さい。相転移点T_c付近では、f_iとf_sは緩和周波数が近く、またその付近では $\Delta\epsilon_s$ の方がかなり大きい。したがって、この緩和CA1は、相転移から数°C下がったところで発現するのではなく、相転移直後から存在するが、相転移点付近ではソフトモー

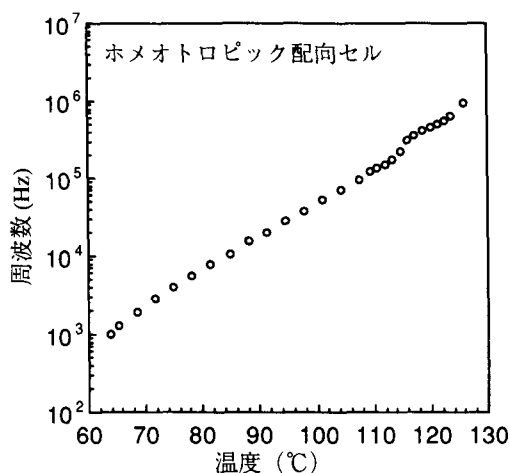


図9 ホメオトロピック配向セルにおける緩和周波数の温度依存性

Fig.9 Temperature dependence of relaxation frequency in homeotropically aligned cell.

ドに隠されて観測されなかった可能性がある。

ホモジニアス配向セル測定、すなわち層が電極面に対して垂直であり、層に沿って電界が印加された場合、Sm C_A*相で観測される緩和としては、ソフトモードの他に、分子長軸及び短軸回りの回転運動や分子内部の回転運動によるものがある⁽²⁰⁾。しかし、これらの緩和のうち分子長軸回りの回転運動や分子内部の回転運動によるものは、一般には10⁸Hz以上の周波数で観測され、緩和CA1がそれらによるものであるとは考えられない。一方、分子短軸回りの回転であれば緩和CA1の観測されている周波数帯に緩和が観測される可能性がある。分子短軸回りの回転運動による緩和は、分子長軸方向に電界を印加したときに観測されるものであるから、ホメオトロピック配向したセルにおいても観測される。そこでこの緩和CA1が分子短軸回りの回転運動によるものかどうかを確認するために、ホメオトロピック配向させたセルを用いて誘電分散の測定を行った。この測定から得た緩和周波数の温度依存性を図9に示す。この図を見ると、測定した周波数範囲(100Hz–10MHz)にはSm A相、Sm C_A*相の両相を通して緩和は一つだけ観測されている。この緩和は、Sm A相、Sm C_A*相の両相で観測され、Sm A–Sm C_A*相転移には影響を受けていない。また、この緩和は周波数の対数に対して温度低下とともに直線的に減少しており、活性化エネルギーを計算すると1.20

eVという結果が得られた。この緩和の観測される周波数域や活性化エネルギーから考えて、この緩和は分子短軸回りの回転運動によるものであると考えられる⁽²¹⁾。この分子短軸回りの回転運動による緩和の周波数(図9)は、ホモジニアス配向セルにおいて観測された緩和CA1の周波数(図8(b))の温度変化と完全に一致する。したがって、緩和CA1も分子短軸回りの回転運動による緩和であると考えられる。また、この緩和は、前述したように分子長軸方向に電界を印加したときに観測されるものであるから、シェブロン構造や欠陥がない完全なホモジニアス配向セルのSm A相では本質的に観測されない。逆に、シェブロン構造や欠陥等の存在するホモジニアス配向セルではSm A相においてもこの緩和が観測されるはずである。しかし、本液晶では、Sm A相の温度範囲が狭く、等方相からの相転移直後から比較的大きなソフトモードが観測されており、緩和CA1がSm A相で存在していたが、ソフトモードに隠されて観測できなかった可能性もある。

次にDCバイアス電界印加による誘電特性の変化を調べるため、DCバイアス電界印加において誘電分散の測定を行った。その結果から得た緩和周波数と誘電強度 $\Delta\epsilon$ の温度依存性を図10に示す。図10(a)において、ソフトモードと分子短軸回りの回転運動の二つの緩和が、図8(b)に示したバイアス電界を印加しない時と同様に観測されている。しかし、その二つの緩和に加えて、相転移点T_c以下のSm C_A*相においてもう一つの緩和が数kHz観測される。その新しい緩和が観測されている温度において、バイアス電界を印加しないときと14kV/cmのバイアス電界を印加したときのコールローププロットを図11に示す。この図からわかるように、バイアスを印加しない状態ではソフトモードによるただ一つの円弧が観測されているのに対して、バイアス電界下では明瞭に二つの円弧が観測されている。このバイアス電界の印加により誘起された新しい緩和をCA2とする。この緩和CA2の誘電強度 $\Delta\epsilon_2$ は、図10(b)に示したように分子短軸回りの回転による緩和の誘電強度 $\Delta\epsilon_1$ よりも小さい。それゆえ、緩和CA2はSm C_A*相の低温部では観測されないものと考えられる。

図12にDCバイアス電界によって誘起される緩和CA2の、誘電強度 $\Delta\epsilon_2$ と緩和周波数 f_2 の印

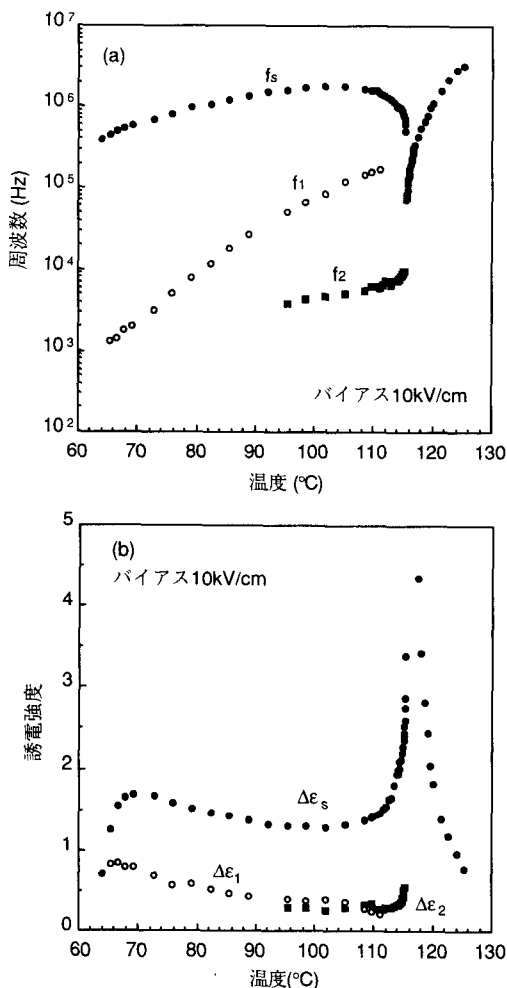


図10 10kV/cmのバイアス電界を印加したときのホモジニアス配向セルにおける(a)緩和周波数の温度依存性と(b)誘電強度の温度依存性

Fig.10 Temperature dependences of (a) relaxation frequency and (b) dielectric strength under dc bias field of 10 kV/cm in homogeneously aligned cell.

加バイアス電界に対する関係を示す。この図に示したように、誘電強度 $\Delta\epsilon_2$ はバイアス電界増加と共に増加するが、一方緩和周波数 f_2 はバイアス電界によっては変化しない。

Sm C*相では、ゴールドストーンモードの寄与による誘電率の増大が観測される。ところが、Sm C_A*相においては、隣接した層間でお互いの分極を相殺するため巨視的な分極は生じない。このため、ゴールドストーンモードの寄与は誘電測定では観測できない。しかし、バイアス電

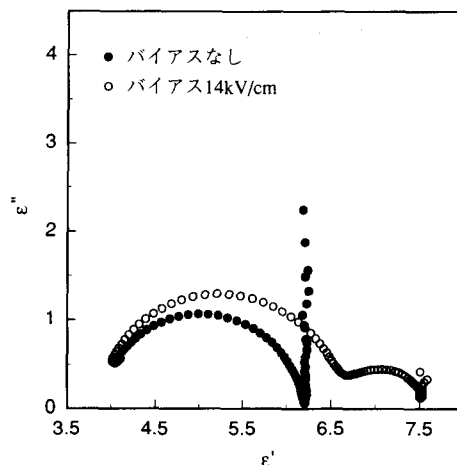


図11 バイアス電界を印加しないときと14kV/cmのバイアス電界を印加したときの116.0°Cにおけるコール・コールプロット

Fig.11 Cole-Cole diagrams under no bias (closed circles) and under bias field of 14kV/cm (open circles) at 116.0°C.

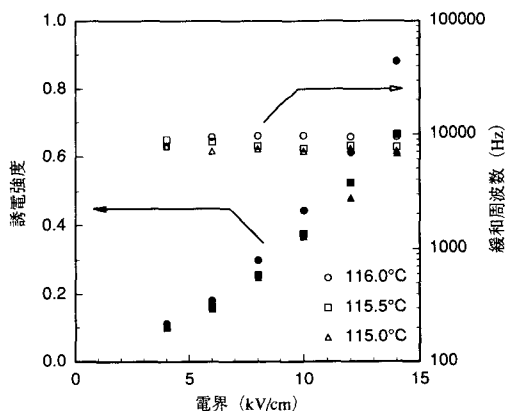


図12 Sm C_A*相における誘電強度と緩和周波数のバイアス電界依存性

Fig.12 Bias field dependences of dielectric strength and relaxation frequency in the Sm C_A* phase.

界印加時のSm C_A*相において観測される緩和CA2の緩和周波数の温度依存性は、Sm C_A*相において観測されるゴールドストーンモードのそれと非常に類似している。したがって、Sm C_A*相でバイアス電界によって誘起される緩和CA2は電界によって誘起されたゴールドストーンモードであると考えられる。この現象の詳細は解明されていないが、DCバイアス電界の印加に

より、Sm C_A*相における二重螺旋構造が、誘電率の非等方性や相転移前駆現象により変歪され、その結果、巨視的な分極が誘起され、ゴールドストーンモードが誘電測定で検出されたと考えられる。

3-3 3MC2PCPOP Bの誘電分散

3-1節ですでに報告したように3MC2PCPOP BはSm AからSm C*相を経てSm C_A*相へ転移する反強誘電性液晶であり、Sm A相からSm C_A*相へ直接転移するTFMHPOBCとは相系列が異なる。3MC2PCPOP Bの反強誘電相における特異な振る舞いについてはすでに報告したのでここでは誘電分散の測定結果のみについて考える。

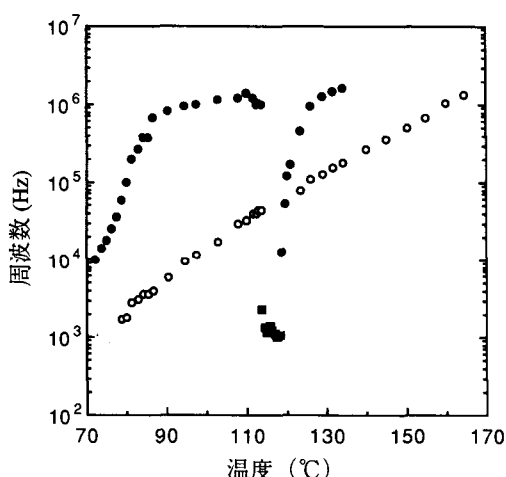


図13 3MC2PCPOP Bにおける緩和周波数の温度依存性

Fig.13 Temperature dependence of relaxation frequency of 3MC2PCPOP B.

図13にバイアス電界の印加なしに測定した結果から得た緩和周波数の温度依存性を示す。等方相から温度を下げていくと、Sm A相に入り、緩和が一つ観測される。この緩和はSm C*相に入りいったん観測されなくなるが、Sm C_A*相に入ると再び観測される。この緩和は、温度に対して緩和周波数の対数が直線的に下がるという変化を示しており、この直線から求めた活性化エネルギーは0.83eVである。この温度依存性は、前節で示したTFMHPOBCの分子短軸回りの回転運動による分散と同じ挙動を示しており、したがって、この緩和は分子短軸回りの回転運

動によるものであると考えられる。前節でも述べたように、完全なホモジニアス配向のSm A相では、分子短軸回りの緩和は、本来観測されないが、シェブロン構造やドメイン境界の配向の不完全な部分の寄与により、Sm A相においてもこの緩和が観測されたものと考えられる。Sm A相ではこの緩和の他にSm C*相への相転移点より15°Cぐらい高温部からもう一つの緩和が観測される。この緩和は、相転移点に近づくにつれて緩和周波数が急速に減少しており、ソフトモードによる緩和であると考えられる。Sm C*相に転移すると1kHz以下の低い周波数にゴールドストーンモードによる緩和が観測される。Sm C*相ではゴールドストーンモード以外の緩和は観測されない。更に温度を下げていきSm C_A*相に入ると緩和は数10kHzと1MHz付近に二つの緩和が観測される。この二つの緩和のうち低周波側の緩和は、先程述べたSm A相で観測された分子短軸回りの回転運動による緩和である。この緩和は、本来Sm C*相でも観測されるはずであるが、ゴールドストーンモードによる緩和の誘電強度が大きいため観測できなかったのものであると考えられる。Sm C_A*相の高周波側の緩和は、TFMHPOBCのSm C_A*相と比較して考えると、ソフトモードによる緩和であると考えられるが、Sm C*相でソフトモードが観測されておらず、この段階では特定できない。また、この分散の緩和周波数は、85°C付近から急速に減少している。

次に、10kV/cmのバイアス電界を印加したときの誘電分散測定から得た緩和周波数の温度依存性を図14に示す。Sm A相では分子短軸回りの回転による分散とソフトモードによる分散の二つの緩和が、バイアス電界を印加しないとき(図13)と同様に観測される。ところがSm C*相ではバイアス電界を印加しないときとは異なり、二つの緩和が観測される。この二つの緩和のうちの低周波側の緩和は図14に示したようにSm A相からの相転移点で30kHzに観測され、温度低下とともに緩和周波数は徐々に増加している。この緩和は、ゴールドストーンモードであると考えられるが、バイアス電界を印加しないときと比べ緩和周波数が高くなっている。そこで、この緩和がゴールドストーンモードによるものであることを確認するために、Sm C*相で、ゴールドストーンモードの緩和周波数のバイアス電界依

存性を調べた。その結果を図15に示す。

図15に示したように、ゴールドストーンモードはバイアス電界印加とともに、緩和周波数が増加することがわかった。したがって、図14のSm C*相における低周波側の緩和は、バイアス電界により抑えられたゴールドストーンモードであると考えられる。バイアス電界を印加したSm C*相ではもう一つの緩和が観測される。この緩和はSm C*相からの転移点では100kHz付近であるが温度低下とともに急速に緩和周波数が

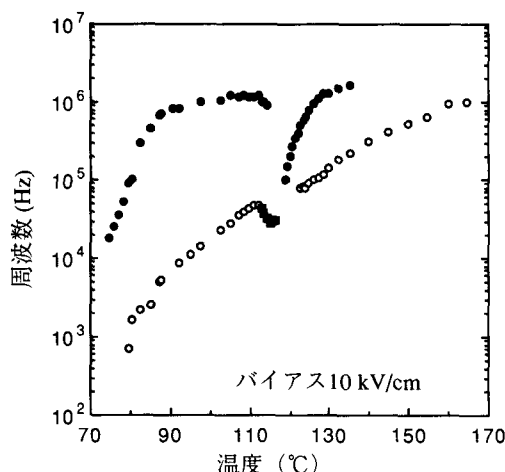


図14 10kV/cmのバイアス電界を印加したときの緩和周波数の温度依存性

Fig.14 Temperature dependence of relaxation frequency under dc bias field of 10kV/cm.

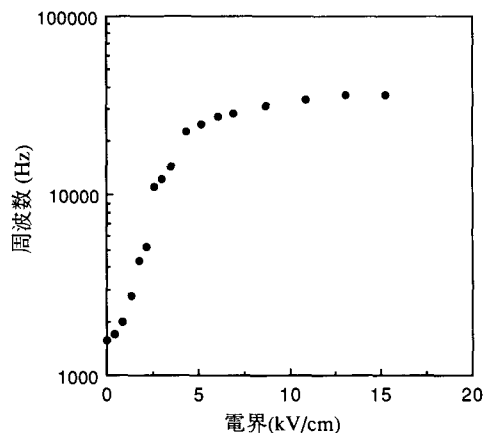


図15 ゴールドストーンモードの緩和周波数のバイアス電界依存性

Fig.15 Bias field dependence of the relaxation frequency of the Goldstone mode of 3MC2 PCPOP B in the Sm C* phase.

増大し、Sm C_A*相への転移点付近では1MHz程度となる。この緩和は、その緩和周波数の挙動から考えて、ソフトモードである。このソフトモードは、バイアス電界を印加しない時にはゴールドストーンモードにより隠されていたものが、バイアス電界を印加することによりゴールドストーンモードが抑えられ、その結果観測されたものであると考えられる。このようなバイアス電界印加によるSm C*相でのソフトモードの観測は、強誘電性液晶においては既に報告されており⁽²²⁾、同様の現象が反強誘電性液晶でも観測されたと考えられる。

Sm C*相から更に温度を下げ、Sm C_A*相へ転移すると、分散はバイアス電界を印加しないときと同様に二つ観測される。低周波側の分散は、分子短軸回りの回転運動によるものであるが、高周波側の分散は、Sm C*相でのソフトモードの緩和周波数が相転移点でほぼ連続的に変化していることから考えて、Sm C_A*相におけるソフトモードであると考えられる。したがって、バイアスを印加しない図13のSm C_A*相における高周波側の分散も、ソフトモードによるものであることが確認された。

TFMHPOBCにおいては、バイアス電界印加による測定で、Sm C_A*相において電界によって誘起されたゴールドストーンモードが観測されたが、3MC2PCPOP BのSm C_A*相では同じ強度のバイアス電界を印加したにも関わらず、ゴールドストーンモードは観測されなかった。この原因については、3MC2PCPOP BとTFMHPOBCの相系列の違いも挙げられが、それ以外にもそれぞれの反強誘電性液晶におけるSm C_A*-Sm C*電界誘起相転移の閾値電界の大きさの違いや、相転移前駆現象の違いなどもあり、現時点では特定できない。しかし、TFMHPOBCは3MC2PCPOP Bと比べ、見かけのチルト角や透過率の電圧依存性において観測されるSm C_A*相での相転移前駆現象が大きく、そのこととSm C_A*相における電界によって誘起されるゴールドストーンモードと関係がある可能性が指摘できる。

3-4 反強誘電性液晶素子を用いた応用

反強誘電性液晶素子を用いた応用としては、反強誘電相の3状態スイッチングを用いた表示

素子が考えられており、ディスプレイが既に試作されている⁽¹¹⁾。このディスプレイは、液晶パネルを挟む2枚の直交した偏光子を、反強誘電相で暗状態となるよう片側の偏光子を層法線方向に平行または垂直になるように設置しており、正負両極の電圧を印加したとき、強誘電相へ転移し明状態となる。このとき、印加電圧が正あるいは負の両領域の電圧-透過率曲線は0 Vに対して対称となる。基本的には反強誘電相-強誘電相転移時に生じるヒステリシス(図3(a))を利用し、双安定領域のある電圧をバイアス電圧とし、その電圧に両極のパルス電圧を重ねることにより、パルス駆動により明状態、暗状態間のスイッチングを行っている。また、このディスプレイでは、0 Vに関して対称な二つのヒステリシスを交互に用いる駆動を行っており、これによりある画素に常時同極性の電圧が印加されることをなくしており、画素の焼き付き防止をはかっている。この反強誘電性液晶を用いたディスプレイは、交流駆動による焼き付き防止と、反強誘電性液晶の機械的ショックに対する安定性が強誘電性液晶を用いたものより優れており、移動型のディスプレイへの応用が期待されている。このディスプレイは基本的には明、暗状態間のスイッチングを用いているので2階調であり、多階調にするためには強誘電性液晶ディスプレイと同様に多画素を集めて1画素とするか、あるいは時間的にon、offの比率を変えるなどを行わなければならない。ディスプレイへ応用する素子としては、素子自体が多階調を実現できる方が有利であり、そのような素子の開発が期待されている。

反強誘電性液晶の中には反強誘電相-フェリ誘電相の相転移温度が電界によってシフトするため、印加電圧に対して透過率が5状態をとることがあることは、3-1節で既に報告した。また、3MC2PCPOP Bの場合、5状態をとる温度域がかなり広範囲であることも合わせて報告している。この5状態は、反強誘電相、正負極のフェリ誘電相、正負極の強誘電相から構成されており、直交した2枚の偏光子を反強誘電相で暗状態となるように設置することにより、0 Vに関して対称な正負両極で3状態をとる電圧-透過率曲線となる。したがって、このような電圧-透過率曲線を利用することにより、3階調の階調を持つ素子となる。このような素

子をディスプレイに用いることにより、素子自体が階調を持つディスプレイを構成することが可能となり、これまでの2階調の素子を用いるよりも簡単に多階調ディスプレイを構成することができる。

また、ディスプレイ以外への応用としては、光論理素子や光演算素子への応用が考えられる。この中で光双安定は、反強誘電性液晶素子に電気的なフィードバックを施したものが既に報告されている⁽²³⁾。この光双安定では、先述のディスプレイの例と同様に3状態スイッチングを用いており、交流駆動により実現している。しかし、このような素子構成では、大容量化することは困難である。そこで、この反強誘電性液晶素子と光導電性材料を組み合わせることにより、電気的なフィードバックを施すことなく、光双安定を実現することが可能であり、実現が期待される。

4. おわりに

3MC2PCPOP Bにおける誘電的光学的性質の測定から、反強誘電性液晶における誘電的光学的性質を明らかにするとともに、本液晶がSmC*相-SmC_A*相-SmC_γ*相の新しい相系列を有する反強誘電性液晶であることを明らかにした。また、本液晶のSmC_γ*相は、電界によって誘起される特異なものであることが明らかとなった。

反強誘電性液晶における誘電分散の測定から、反強誘電性液晶において観測される緩和を明らかにした。この測定により、相系列に関わらず、SmC_A*相ではソフトモードと分子短軸回りの回転運動による緩和が比較的低い周波数範囲内(<10⁷Hz)観測されることが明らかとなった。また、DCバイアス電界を印加した誘電分散の測定から、TFMHPOBCにおいてバイアス電界によって誘起されるゴールドストーンモードが観測されることを初めて明らかにした。

参考文献

- (1) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller: "Ferroelectric Liquid Crystals", J. Phys. (France), 36, L69 (1975)
- (2) J. W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino and B. Zeks: "Ferroelectric Liquid Crystals", Gordon and Breach Science Publishers, (1991)
- (3) M. Ozaki, K. Yoshino, T. Sakurai, N. Mikami and R. Higuchi: "Dielectric Properties of New Stable Ferroelectric Liquid Crystals with Large Spontaneous Polarization" J. Chem.

- Phys., 86, 3648 (1987)
- (4) N. Mikami, R. Higuchi, T. Sakurai, M. Ozaki and K. Yoshino: "Anomalous Dielectric Behaviour in Biphenyl Ester Series of Ferroelectric Liquid Crystals", Jpn. J. Appl. Phys., 25, L833 (1986)
 - (5) H. Taniguchi, M. Ozaki, K. Yoshino, K. Satoh and N. Yamasaki: "Dependence of Spontaneous Polarization on Orientation and Position of Several Bond Moments Bear Chiral Parts in Ferroelectric Liquid Crystals", Ferroelectrics, 77, 137 (1988)
 - (6) A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: "Antiferroelectric Chiral Smectic Phases Responsible for the Tristable Switching in MHPOBC", Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1265 (1989)
 - (7) Y. Yamada, K. Mori, N. Yamamoto, H. Hayashi, K. Nakamura, M. Yamawaki, H. Orihara and Y. Ishibashi: "Phase Transitions and Switching Behavior in a Fluorine-Containing Ferroelectric Liquid Crystal", Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1606 (1989)
 - (8) M. Fukui, H. Orihara, A. Suzuki, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki and I. Kawamura: "Dielectric Dispersion in the Antiferroelectric Liquid Crystal MHPOBC", Jpn. J. Appl. Phys., 29, L329 (1990)
 - (9) K. Hiraoka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: "Dielectric Studies on Antiferroelectric Liquid Crystals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 199, 197 (1991)
 - (10) E. Gorecka, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: "Molecular Orientational Structures in Ferroelectric, Ferrielectric and Antiferroelectric Smectic Liquid Crystal Phases as Studied by Conoscope Observation", Jpn. J. Appl. Phys., 29, 131 (1990)
 - (11) Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, H. Orihara and Y. Ishibashi: "Ferroelectric Liquid Crystal Display Using Tristable Switching", Jpn. J. Appl. Phys., 29, 1757 (1990)
 - (12) K. Yoshino, H. Taniguchi and M. Ozaki: "Ferroelectric Liquid Crystals with Large Spontaneous Polarization and High Speed Display $\Delta\epsilon$ Devices", Ferroelectrics, 91, 267 (1989)
 - (13) M. Ozaki, T. Hatai, A. Tagawa, K. Nakao, H. Taniguchi and K. Yoshino: "Dynamics and Pressure Effect of the Helix in Ferroelectric Liquid Crystal with Small Pitch", Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 28-2, 130 (1989)
 - (14) H. Moritake, N. Shigeno, M. Ozaki and K. Yoshino: "Antiferroelectric Properties and Their Surface Effect in Ferroelectric Liquid Crystal 3MC2PCOPB", Jpn. J. Appl. Phys., 31, 3193 (1992)
 - (15) H. Moritake, N. Shigeno, M. Ozaki and K. Yoshino: "Optical and Dielectric Properties of Antiferroelectric Liquid Crystal and Their Surface Effects", Liq. Cryst., 14, 1283 (1993)
 - (16) K. Yoshino, M. Ozaki, K. Nakao, H. Taniguchi, N. Yamasaki and K. Satoh: "Magnitude and Direction of the Spontaneous Polarization of Ferroelectric Liquid Crystals with Several Bond Moments", Liq. Cryst., 5, 1203 (1989)
 - (17) H. Orihara, T. Fujikawa, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki, T. Hagiwara and I. Kawamura: "Experimental Studies of Phase Transitions in an Antiferroelectric Liquid Crystal", Jpn. J. Appl. Phys., 29, L333 (1990)
 - (18) A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H.

Takezoe and A. Fukuda: "Tristable Switching in Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals with a Large Spontaneous Polarization", Jpn. J. Appl. Phys., 27, L729 (1988)

- (19) K. Hiraoka, A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: "Electric-Field-Induced Transitions among Antiferroelectric, Ferrielectric and Ferroelectric Phases in a Chiral Smectic MHPOBC", Jpn. J. Appl. Phys., 29, L1473 (1990)
 - (20) F. Gouda, K. Skarp and S. T. Lagerwall: "Dielectric Studies of The Soft Mode and Goldstone Mode in Ferroelectric Liquid Crystals", 113, 165 (1991)
 - (21) L. Benguigui: "Dielectric Relaxations in a Liquid Crystal with Helicoidal Dipole Ordering", 43, 915 (1982)
 - (22) M. Ozaki, H. Hatai and K. Yoshino: "Soft Mode Contribution around Sm A-Sm C* Phase Transition Temperature under DC Bias Field in Ferroelectric Liquid Crystal", Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1996 (1988)
 - (23) H. Moritake, A. Tagawa, M. Ozaki and K. Yoshino: "Hybrid Optical Bistability Using Antiferroelectric Behaviour in Ferroelectric Liquid Crystal", Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2377 (1991)
- (1993年5月20日受理)



森 武 洋

昭和43年5月22日生。平成3年3月大阪大学工学部電子工学科卒業。平成5年3月同大学大学院修士課程修了。現在、同大学院博士課程在学中。強誘電性液晶の電気的光学的性質の研究に従事。電子情報通信学会会員。



尾 崎 雅 則

昭和35年2月26日生。昭和58年3月大阪大学工学部電気工学科卒業。昭和63年3月同大学大学院博士課程修了。同年大阪大学工学部電子工学科助手。工学博士。液晶の電気・光物性と電気光学効果、有機非線形光学効果に関する研究に従事。電気学会、電子情報通信学会、日本物理学会、応用物理学会各会員。



吉 野 勝 美

昭和16年12月10日生。昭和39年3月大阪大学工学部電気工学科卒業。昭和44年3月同大学大学院工学研究科博士課程修了。大阪大学工学部電気工学科助手、講師、助教授を経て、昭和63年大阪大学工学部電子工学科教授、現在に至る。工学博士。主に導電性高分子、光機能性高分子、強誘電性液晶等の有機機能性材料に関する研究に従事。昭和59年応用物理学会賞受賞、平成2年大阪科学賞受賞。電気学会、電子情報通信学会、日本物理学会、応用物理学会、高分子学会、レーザー学会各会員。