



Title	強誘電性液晶自己保持膜の特徴的テクスチャーと境界条件及び外力の効果
Author(s)	宇戸, 禎仁; 岡崎, 庄治; 尾崎, 雅則 他
Citation	電気材料技術雑誌. 1996, 5, p. 22-29
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81563
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

強誘電性液晶自己保持膜の特徴的テクスチャーと 境界条件及び外力の効果

宇戸 禎仁、岡崎 庄治、尾崎 雅則、吉野 勝美

大阪大学工学部電子工学科

〒565 大阪府吹田市山田丘2-1

The Effects of Boundary Condition and External Force on Specific Textures
of Free-standing Ferroelectric Liquid Crystal Film.

Sadahito UTO, Shoji OKAZAKI, Masanori OZAKI and Katsumi YOSHINO

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
Yamada-Oka, Suita, Osaka 565, Japan

Electro-optic effects in a free-standing ultra-thin (60~3000 Å) film of ferroelectric liquid crystal have been studied. The response time of the electro-optic effect in the free-standing film becomes shorter with increasing electric field and especially at a certain threshold electric field it changes abruptly. By polarizing microscopic observations of free-standing films, several kinds of unique texture pattern which depends on external force and condition are observed.

キーワード：強誘電性液晶、自己保持膜、電気光学効果、テクスチャー、外力

1. はじめに

強誘電性液晶は、大きな光学異方性と自発分極に起因する μs オーダーの高速応答性を有することから、高速光変調デバイスへの応用が大いに期待される材料であり、ディスプレイやオプトエレクトロニクスデバイスの分野において盛んに研究されている。^{1)~2)}また強誘電性液晶は、層構造、螺旋構造などの複雑な分子配列をとり、反強誘電性、フェリ誘電性液晶とともにそ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。²⁾

通常液晶はガラス等のセルに封入された状態で取り扱われることが多く、その場合セル界面の影響を受ける。そこで我々は強誘電性液晶の自己保持膜を作製し、その電気光学的特性を調べた。自己保持膜はセル界面の影響を受けないので強誘電

性液晶の持つ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膜厚が数十から数千Åと非常に薄く、それらを反映した特徴的電気光学的特性が観測される。^{3)~5)}

液晶はその分子の位置や配向の秩序によって多くの種類に分類されるが、図1に示すように分子が層構造を持つものをスメクチック液晶と呼んでいる。²⁾スメクチック液晶はさらに細かく分類でき、図1(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(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相とよび、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。このSmC*相は強誘電性を示し、強誘電相とも呼ばれている。一般に

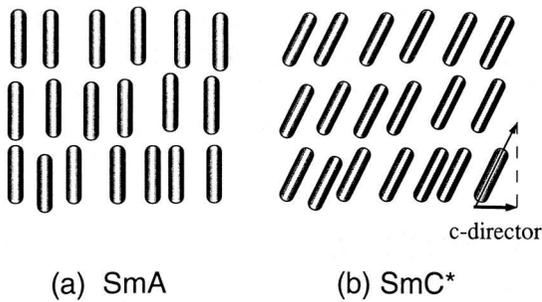


図1 スメクチック液晶の分子配列
Fig.1 The arrangement of molecules in smectic A and smectic C* phase.

SmC*層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cダイレクタと呼ばれている。(図1(b))

2. 実験

実験には、(R)-4'-(1-butoxycarbonyl-1-ethoxy)phenyl 4-[4-(n-octyloxy)phenyl] benzoate (1BC1E POPB) と称する強誘電性液晶を使用した。⁶⁾ 分子構造を図2に示す。自己保持膜は、図3に示すように2枚の金属板電極とPET (polyethylene terephthalates) シートに囲まれた領域に作製した。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PET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。膜の作製はスメクチックA相の温度領域で行い、膜厚は偏光解析法によって測定した。⁷⁾ 自己保持膜中の液晶分子は空気界面の影響によって界面にたいして垂直に配向する性質を持つ。従ってスメクチック層は自己保持膜表面と平行に並ぶ。

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3のように配置し、自己保持膜に電界を印加したときの透過光強度をフォ

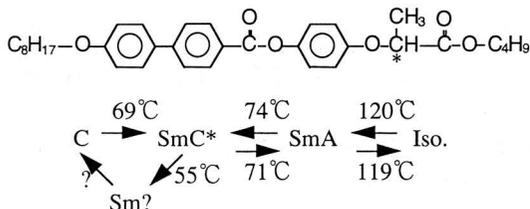


図2 使用した液晶の分子構造と相系列
Fig.2 Molecular structure of the liquid crystal used in this study and its phase sequence.

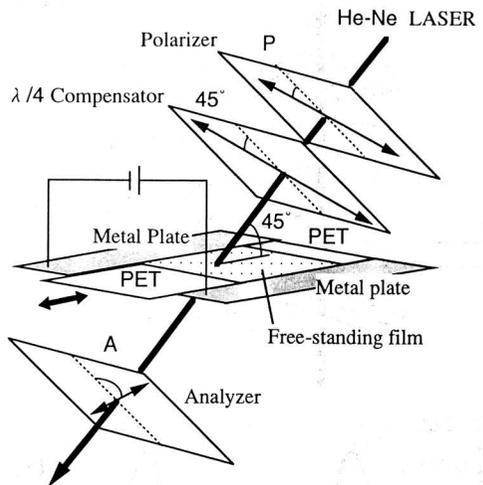


図3 測定系の概略図
Fig.3 Experimental setup for optical measurements.

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、 $\lambda/4$ 補償板の光軸を印加電界に対して 45° となるように固定し、偏光子及び検光子の角度は、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。

3. 補償板を用いたコントラスト改善方法

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4(a)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。

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内を進み、自己保持膜射出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、

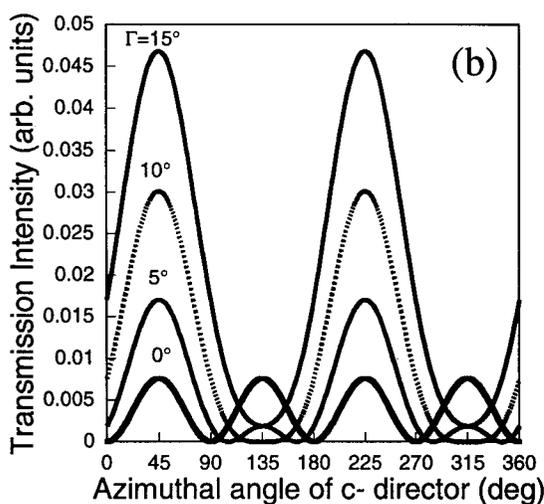
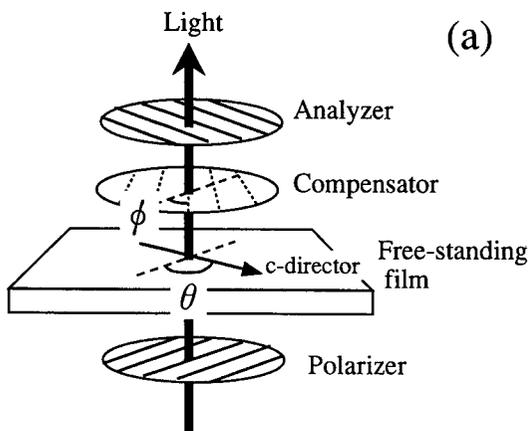


図4 補償板を挿入した光学系の透過光強度のcダイレクタ方向依存性。(a)光学系、(b)透過光強度の計算値。(Δ=10°)

Fig.4 Dependence of transmission intensity on azimuthal angle of c-director in the optical observation with a compensator: (a) setup, (b) calculated transmission intensity. (Δ=10°)

作用はジョーンズ行列によって、

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

と表記される。

式(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4(b)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4(b)のΓ=0°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。

4. 結果及び検討

図3の測定系において、印加電界の極性を負から正に反転させると、分子の配向方向の変化に起因する透過光量の増大が観測される。ステップ状に電界極性を反転させたときに観測された応答波形を図5に示す。応答波形は電界強度によって、図5(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数桁にもおよんでいる。この現象はこれまでに

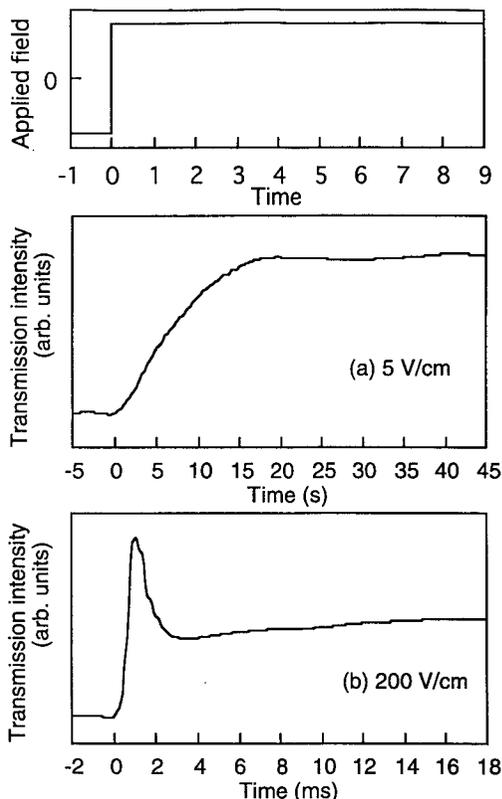


図5 電界極性反転時の透過光量の時間変化。温度65°C、膜厚41層。(a) E=5 V/cm, (b) E=200V/cm。

Fig.5 Transmission curves of free-standing film with 41 smectic layers at 65°C: (a) E=5 V/cm, (b) E=200V/cm.

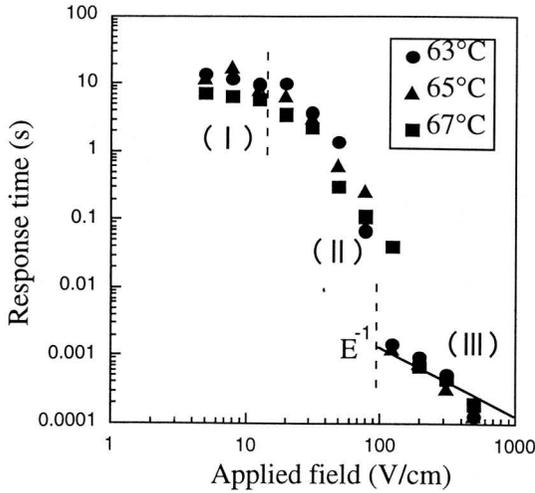


図6 応答時間の印加電界依存性。膜厚41層。
Fig.6 Applied field dependence of the response time of the free-standing film with 41 smectic layers.

サンドイッチ型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。

応答速度の印加電界強度依存性について詳細に調べると、図6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6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。

この電気光学効果における分子の再配向の様子を偏光顕微鏡で観察すると、領域 (I) においては、図7(a)に示すように環状ディスクリネーションが観測され、領域 (II) においては、図7(b)に示すように細いディスクリネーションラインが観測されたが、領域 (III) においては図7(c)に示すようにディスクリネーションは観測されなかった。図7(a)の環状ディスクリネーションは、2本の平行な暗線から構成されており、補償板を入れた偏光顕微鏡の光学系から考えると、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

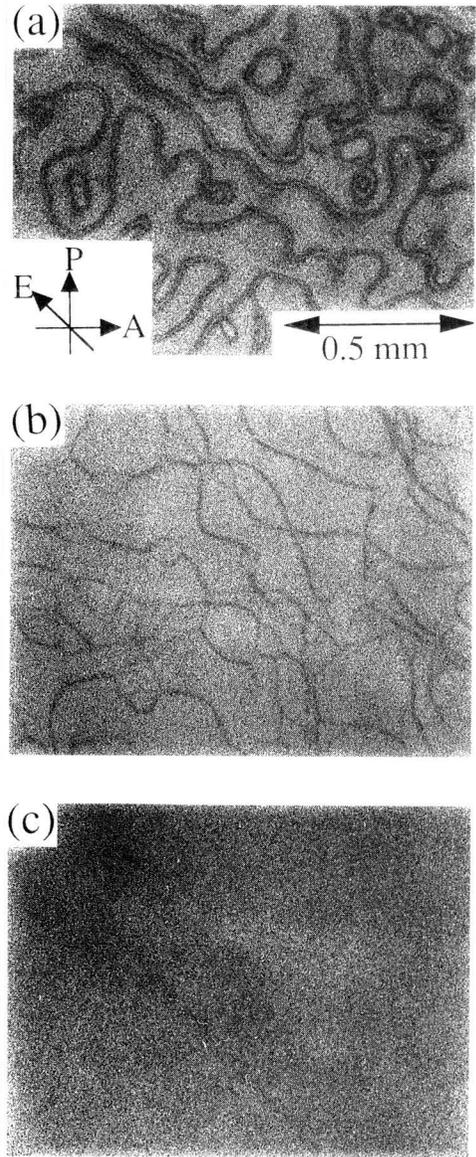


図7 電界反転から15秒経過後の偏光顕微鏡写真。(a) $E=7.93\text{V/cm}$, (b) $E=31.5\text{V/cm}$, (c) $E=500\text{V/cm}$.

Fig.7 Polarizing micrographs of the free-standing film at 15 s after from polarity reversal: (a) $E=7.93\text{V/cm}$, (b) $E=31.5\text{V/cm}$, (c) $E=500\text{V/cm}$.

ていることがわかる。このような環状ディスクリネーションが出現する理由として、液晶分子の再配向過程におけるcダイレクタの回転方向に自己保持膜面内での場所依存性が存在することが考えられる。すなわち、印加電界の極性反転によってc

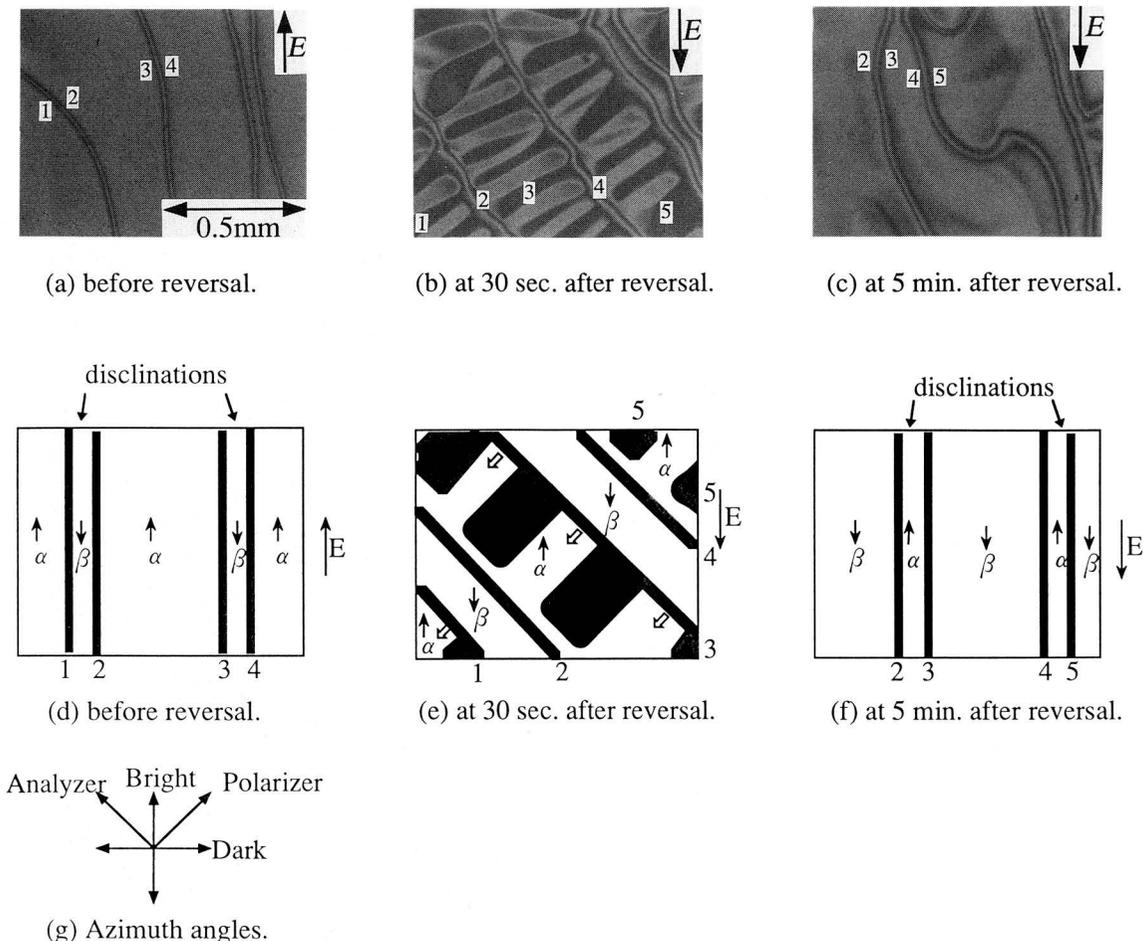


図8 再配向過程の連続写真。膜厚42層、温度60°C、 $E = 5 \text{ V/cm}$ 。

Fig.8 Sequential photographs of the free-standing film with 42 smectic layers at field reversal and schematic models. $E = 5 \text{ V/cm}$ and $T = 60^\circ\text{C}$.

ダイレクタが180度向きを変える際に、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る。回転方向の異なる領域の境界では当然cダイレクタの方向に矛盾が生じるが、cダイレクタの方向が不連続に変化することはなく、cダイレクタが捻れた準安定的な状態に落ちつき、配向の連続性は失われない。この捻れが2本の平行な暗線となって観測される。図7(b)の細いディスクリネーションは、より高い電界により、捻れがさらに絞り込まれたものと考えられるが、特筆すべき点は、細いディスクリネーションが環状ディスクリネーションと異なり互いに交わっていることである。つまり、この細いディスクリネーションは膜の表と裏の両界面に局在していると考えられる。領域(III)の高電界領域では、ディスクリネーシ

ョンは観測されない。これは高電界ゆえに捻れが断ち切れ、反対方向の膜全体にわたる一様配向が実現された結果と考えられる。また、領域(III)の電界強度で極性が等間隔で反転する方形波を印加し、偏光顕微鏡で観察すると、ある周波数で膜の中央付近に特徴的な模様が観察される。電界強度を下げるとこの閾周波数も下がることから、膜の中央部で反転の周波数に分子の再配向が追従できなくなった結果あらわれたものと考えられる。このような膜の中央と電極エッジ付近の応答速度の違いは、高分子強誘電性液晶のスピコートフィルムにおいても観測されている。⁸⁾

領域(I)にみられるような、cダイレクタの連続性を失わないスイッチング過程においては、環状ディスクリネーション以外にも条件によって

は図8に示すような特徴的なパターンも観測される。図8(a)は、極性反転前の偏光顕微鏡写真であるが、配向の捻れによるディスクリネーション(平行に並ぶ2本の暗線)と一様配向した広い領域が安定に存在している状態である。これらのディスクリネーションは図のように印加電界に対して平行にならぶ傾向がある。この初期状態から、電界の極性を反転すると、一様配向していた領域が多量のcダイレクタ回転方向の異なる領域に分割される。これらの領域の境界線は電界方向にたいしてほぼ垂直になる性質があり、初期状態の配向の捻れ(図8(a))を解く方向の回転と絞り込む方向の回転の領域が交互に存在する結果となり、図8(b)に示すようなテクスチャーがあらわれる。最終的にこの応答は、再びディスクリネーションと一様配向した広い領域が安定に存在する状態(図8(c))に落ちつく。ただし、反転後と初期状態では一様配向領域およびディスクリネーション中の細い明線中のcダイレクタの方向が正反対である。つまり、この応答は図8(d)(e)(f)に示すように、 α 領域と β 領域の縮小と拡大のスイッチングモードに他ならない。

以上の様に、強誘電性液晶自己保持膜の分子再

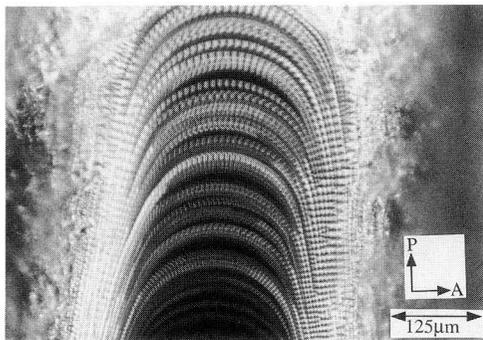
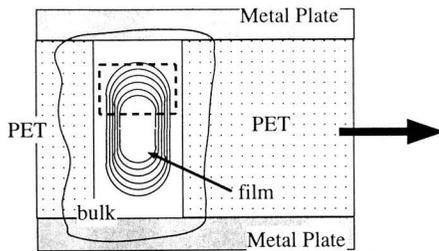


図9 バルクと膜の境界で観測される特徴的なテクスチャー
Fig.9 Unique texture observed at a border between bulk and film. smectic C* phase.

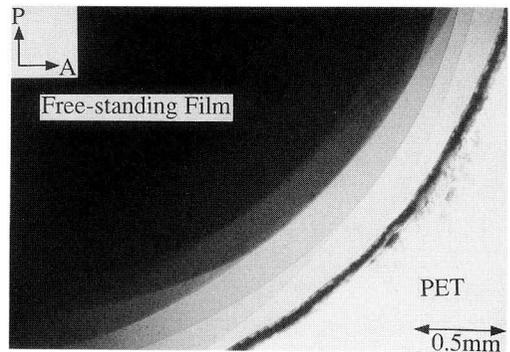
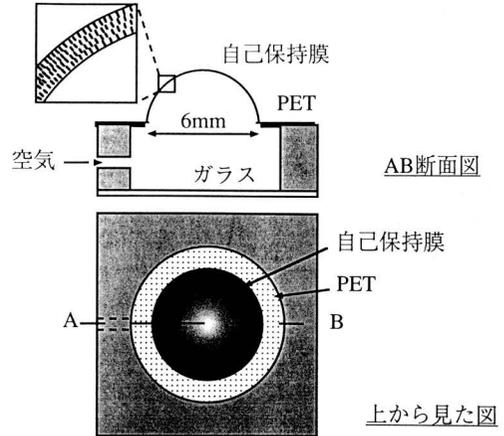


図10 空気圧によって湾曲したSmA相自己保持膜
Fig.10 Curved free-standing film in SmA phase.

配向過程においては様々なテクスチャーが観測されるが、これらの動的な配向パターン他、自発的に現れる静的な配向パターンにも興味深いものが多く観測されている。例えば図9(a)のように、SmA相でバルクを引き延ばして自己保持膜を作製する際に、自己保持膜とバルクの境界で図9(b)のような特徴的なテクスチャーが観測される。このテクスチャーは、異なる膜厚の境界で発生すると考えられる。

液晶は固体の結晶性ととも、液体の流動性も合わせ持つ。すなわち、スメクチック相においても流動性を有しており、特に層内では分子の位置に秩序が存在しないので比較的高い流動性を持つ。そのため、自己保持膜を隔てた両空間の気圧が変化すると自己保持膜は大きく湾曲する。今回の実験では、図10に示すように、PETシートに開けた直径6mmの丸い穴に自己保持膜を作製し、空気の圧力によって一方向に膨らませた膜をPETシートに

垂直な方向から偏光顕微鏡で観察した。この膜はちょうど石鹼水の泡のようなものであるが、もともとスメクチックの語源はギリシャ語の石鹼を意味する言葉にあり、スメクチック液晶と石鹼水膜はその構造が類似している。⁹⁾図10の写眞は、SmA相において通常のクロスニコル光学系で撮影された偏光顕微鏡写眞である。液晶分子の長軸が膜の法線方向を向いているためにPETシートとの境界付近が明るく見えている。また、写眞に見られるように、この明るい領域にはいくつもの筋が存在しているが、これらの筋に隔てられた各領域は各々固有の色彩を呈しており、この筋は膜厚の異なる領域の境界と考えられる。¹⁰⁾このようなスメクチック層が大きく湾曲した2次元液晶系においても強誘電性は失われず、SmC*相において外部電界を印加すると分子が応答する様子が観測できる。層の湾曲は液晶の配向に広がりや曲げの変形を与えるが、それらの変形が液晶物性に及ぼす影響についての詳細はまだ明らかにされておらず、現在詳しく研究を行っている。

更に、結晶の対称性の議論から強誘電性を持つものは焦電性および圧電性も持つことが知られており、自己保持膜の外場に敏感な性質とあわせると、新しいデバイス開発への期待がもたれる。例えば、自己保持膜は膜厚が非常に薄いために音波の照射により極めて敏感に反応し、通常の会話レベルの音声の照射であっても膜の振動する様子が肉眼で容易に観察できる。この音波に敏感な性質と圧電性を利用すれば、微弱な音波を直接電気信号に変換する素子を作製すること等も原理的には可能である。

5. ま と め

強誘電性液晶の自己保持膜を作製し、電気光学効果の測定および偏光顕微鏡観察を行い、次のような結果がえられた。1) 60~3000 Åの極めて薄い自己保持膜が作製できた。2) 自己保持膜の電気光学効果の応答速度の電界強度依存性が不連続な変化を持つことが明らかとなった。3) 偏光顕微鏡観察により、印加電界強度や周波数、温度、膜厚などの条件の違いによって様々な特徴的テクスチャーが観測されることが明らかとなった。4) 電気光学効果の応答速度とテクスチャーパターンの間に強い相関関係があることを見いだした。5) 空気の圧力により大きく湾曲した自己保持膜が安定に存在することを確認し、その膜においてSmA

相、SmC*相が発現することも確認された。

自己保持膜は強誘電性液晶の物性を研究する上で格好の研究対象であるといえるが、今後は基礎的研究にとどまらず、強誘電性液晶自己保持膜特有の性質を積極的に利用した新しいデバイス作製へ向けての応用研究にも期待が寄せられる。

参考文献

- 1) 吉野美編著：“高速液晶技術—強誘電性液晶材料とデバイス”、CMC (1986)
- 2) 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)
- 3) S. Uto, H. Ohtsuki, M. Terayama, M. Ozaki and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, (1996) L158.
- 4) S. Uto, H. Ohtsuki, M. Ozaki and K. Yoshino: Appl. Phys. Lett., Vol. 69, (1996) 1503.
- 5) S. Uto, H. Ohtsuki, M. Ozaki and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, (1996) in Press.
- 6) H. Taniguchi, M. Ozaki, K. Yoshino, K. Satoh and N. Yamasaki: Ferroelectrics, Vol. 77, (1988) 137.
- 7) Ch. Bahr and D. Fliegner: Phys. Rev. A, Vol. 46, (1992) 7657.
- 8) S. Uto, H. Moritake, K. Myojin, M. Ozaki, K. Yoshino, K. Skarp and B. Helgee: Ferroelectrics, Vol. 181, (1996) 297.
- 9) De Gennes and Prost, "The Physics of Liquid Crystals", Oxford Science Publications (1993)
- 10) E. B. Sirota, P. S. Pershan, L. B. Sorensen and J. Collett: Phys. Rev. A, Vol. 36, (1987) 2890. Figure captions

(1996年8月1日受理)

宇戸 禎 仁



昭和44年8月24日生。平成6年3月愛媛大学大学院工学研究科博士前期課程修了。大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程在籍中。強誘電性液晶の電子物性、光物性に関する研究に従事。

電気学会、日本物理学会各会員。

岡崎 庄 治



昭和48年4月16日生。平成8年3月大阪大学工学部電子工学科卒業。大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻博士前期課程在籍中。強誘電性液晶・導電性高分子複合系の電子物性に関する研究に従事。

事。



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月大阪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、平成8年大阪大学大学院工学研究科電子情報エネルギー工学専攻助教授。現在に至る。工学博士。主に強誘電性液晶、導電性高分子の電子物性、光物性に関する研究に従事。著書：「液晶とディスプレイ応用の基礎」（コロナ社、1994）。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月大阪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電子材料に関する研究に従事。著書：「高速液晶技術」（シーエムシー、1986）、「導電性高分子の基礎と応用」（アイビーシー、1988）、「電子・光機能性高分子」（講談社、1989）、「分子とエレクトロニクス」（産業図書、1991）、「液晶とディスプレイ応用の基礎」（コロナ社、1994）、「高分子エレクトロニクス」（コロナ社、1996）他15編。昭和56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、日本材料学会各会員。