

強誘電性液晶の組織変化の観察

那 波 信 彦*・其木徳舎楞**

Observation of Texture Change in Ferroelectric Liquid Crystals

by Nobuhiko Nawa and Qimudesheleng

We have observed the phase transition in ferroelectric liquid crystals by using an optical microscope. A large size homogeneous domain is formed when the sample (CS-1011) is gradually cooled down to the chiral smectic C phase through the cholesteric phase. The phase sequence plays an important role in the formation of the monodomain. The effect of electric field upon the molecular arrangement has also been studied. In surface stabilized ferroelectric liquid crystals, the memory effect occurs when a pair of electrodes coated with different materials is used. From the observation, the model of molecular arrangement is proposed.

1. はじめに

物質を構成する粒子の位置や配向の無秩序化の度合により、結晶と液体の間でいくつかの中間相が現れる。粒子の配向になんらかの意味で、秩序が残っている中間相を液晶(相)と呼んでいる。

液晶を大別すると分子長軸方向の配向秩序を持つネマチック (N) 液晶および配向秩序に加え、層構造という位置の秩序を持つスメクチック (S) 液晶に分類される。ネマチック液晶にラセン構造が誘起された相をコレステリック (Ch) 液晶と呼ぶことがある。スメクチック液晶はさらにいくつかの相に分類されている。分子が層に垂直に並んでいる相をスメクチック A (S_A) 液晶、分子が層内である方向に傾いている層をスメクチック C (S_C) 液晶と呼んでいる。

基本的な液晶の分類は以上のとおりであるが、層法線に対して傾いている分子が不斉炭素原子を持つとき、分子間の不斉な立体的相互作用によりラセン構造が出現する。この相をカイラル・スメクチック C (S_C^*) 液晶と呼んでいる。 S_C^* 液晶の分子配向モデルを Fig. 1 に示す¹⁾。分子長軸は層 (xy 面に平行) の法線 (z 軸) と傾き角 θ をなし、傾く方向は層から層へわずかずつつずれている。 S_C^* 液晶のピッチは数 μm の程度である。

多くの液晶分子には永久双極子モーメントが存在するが、N, S_A , S_C 液晶はその対称性から強誘電性とはなりえない。しかし、 S_C^* 液晶が永久双極子を持つときには自発分極が出現し、これが電場の印加により反転できるほど大きいときに強誘電性となることが知られている²⁾。Fig. 1 において、自発分極は xy 面内にあり、分子軸に垂直である。

* 理工学部物理学科教授 応用光学

** 理工学部物理学科研究員 中国内蒙古師範学院

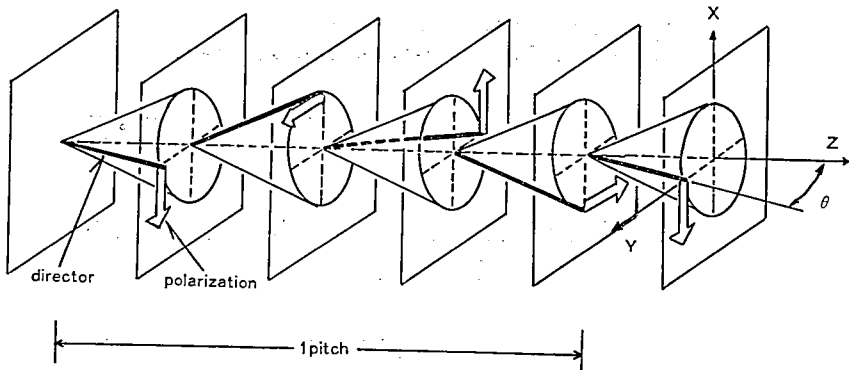


Fig. 1 Schematic illustration of molecular arrangement in ferroelectric liquid crystals. The layers are parallel to the x - y plane. The director is parallel to the average molecular long axis, and lies on a cone making an angle θ with z axis. The polarization is in the plane of the layers, and perpendicular to the director.

最初の強誘電性 Sc^* 液晶は R. B. Meyer らにより 1975 年に合成されている³⁾。1980 年に Clark と Lagerwall が薄膜化した強誘電性液晶 (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal: SSFLC) の高速スイッチング現象を見出したため⁴⁾、その応用が目まがいてきている。

ネマチック液晶にくらべ、強誘電性スメクチック液晶の相変化の観察、分子配向変化の観察に関する詳細な報告は少ない^{5,6)}。我々はいくつかの試料を用いて組織変化を観察し、電気光学効果を測定したのでその結果を報告する。

2. 実 験

実験に用いた強誘電性液晶は MBRA-8 (帝国化学産業製) と CS-1011 (チッソ製) である。これらの試料は冷却過程において次のような相系列を示した。

MBRA-8: 液体— S_A 相— S_C^* 相
58°C 51°C

CS-1011: 液体—Ch 相— S_A 相— S_C^* 相
91.6°C 78.2°C 55.9°C

モノドメインを得るために、次のような基板 (ITO) 表面処理法による分子配向の制御を試みた。

① polyvinylalcohol (PVA) を塗布した基板表面のラビング (ラビング方向への 1 軸性平行配向処理)

② 基板表面への SiO の 60° 斜蒸着 (蒸着方向と垂直な方向への 1 軸性平行配向処理)
このような配向処理を施した基板とルミラーフィルム (2.5 μm あるいは 25 μm 厚: 東レ製) を用いてサンドイッチ型セルを作成し、液体状態にした試料を注入した。

顕微鏡用ホットステージ (Mettler FP-52) にセルを入れ、直交偏光状態の偏光顕微鏡で相変化あるいは電気光学効果を観察した。冷却速度は 0.2°C/min である。組織変化に伴う透過光強度の変化を x - y 記録計で記録し、容量変化を LCR メーター (YHP-4261A)

で測定した。また過渡的現象をオシロスコープで観測した。

3. 結果と考察

3-1. MBRA-8 の組織変化

SiO の斜め蒸着を施した基板で作成した $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚のセルに試料を入れ、液体まで加熱した後徐冷すると、液体 $-S_A$ 相転移温度近傍で、液晶中のごみなどを核として棒状の種液晶 (bâtonnets) が形成された (Fig. 2a)。種液晶は成長し互いに融合しつつ次第に大きな S_A 相の島を形成するが、これらが融合する際に多くの欠陥が発生した (Fig. 2b)。さらに温度が下がると、 $S_A-S_C^*$ 相転移が生じ、 S_C^* 相のラセン構造を表わす縞模様が現れた (Fig. 2c および 2d)。この縞模様はラセン構造のピッチに対応しており、屈折率がラセン軸に沿って周期的に変化するために生じる。

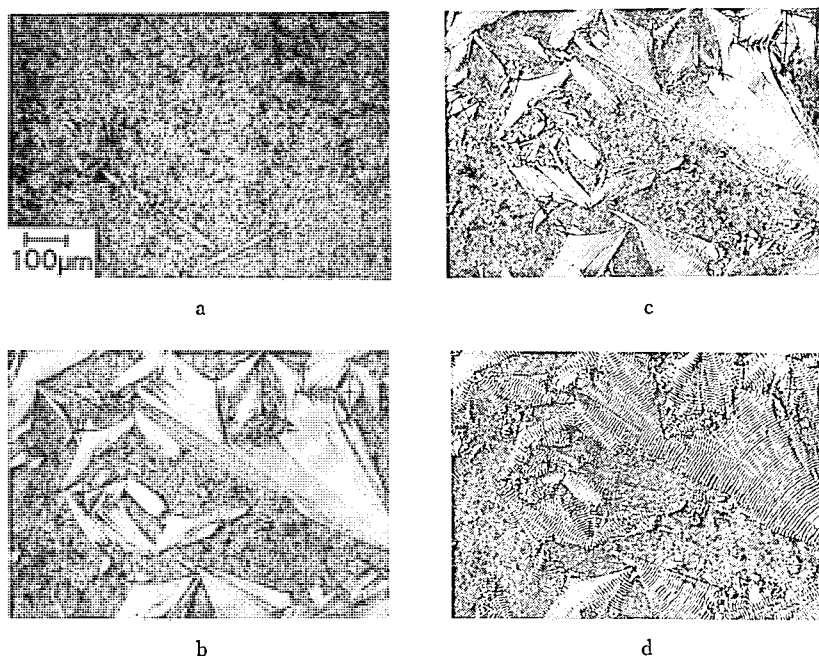


Fig. 2 Sequence of micrographs of MBRA-8 in a $25\text{ }\mu\text{m}$ thick cell taken at various temperatures: (a) bâtonnets coexisting with isotropic liquid at 57.7°C , (b) fan-shaped texture of smectic A phase at 56.1°C , (c) appearance of lines at 50.9°C , (d) fan-shaped texture of chiral smectic C phase at 50°C .

同種基板で作成した $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚の試料でも、同じ組織変化を示して S_A 相が形成された。しかしながら、 S_C^* 相では大部分の領域で縞模様が形成されなかった。この結果は、セル厚が薄くなると、分子を基板に平行に配向させようとする界面の力がねじれを引き起こす弾力的な力に打ち勝つため、 S_C^* 相のラセン構造がほどけることを示している。

液体から S_A 相に変化する MBRA-8 では、種液晶がランダムな方向に成長するため、良好なモノドメインは形成されなかった。また、組織変化は配向処理法および基板の組み合わせに依存しなかった。

3-2. CS-1101 の組織変化

SiO の斜め蒸着を施した基板で作成した 25 μm 厚の試料を液体まで加熱した後徐冷すると、相転移温度で Ch 相が析出した (Fig. 3a)。Ch 相では分子が基板に平行なプレーナ組織 (Fig. 3b) が形成され、温度の降下とともに、ラセンピッチの増加に対応するドメインの形成・消滅を繰り返しながら、 S_A 相に変化した。 S_A 相でもプレーナ組織が形成された (Fig. 3c)。

さらに温度が下がると、縞模様の方角の揃った S_C^* 相が得られた (Fig. 3d)。この試料に直流電界を印加すると、縞の間隔が拡がり 2V 程度で順次消滅した。この組織変化は、双極子が電界に平行に配列し、ラセンがほどけるために生じる。電界を除去すると縞模様が再び現れた。同種基板を用いた試料では、縞模様の消滅後も消光状態を示すモノドメインが形成されなかった。

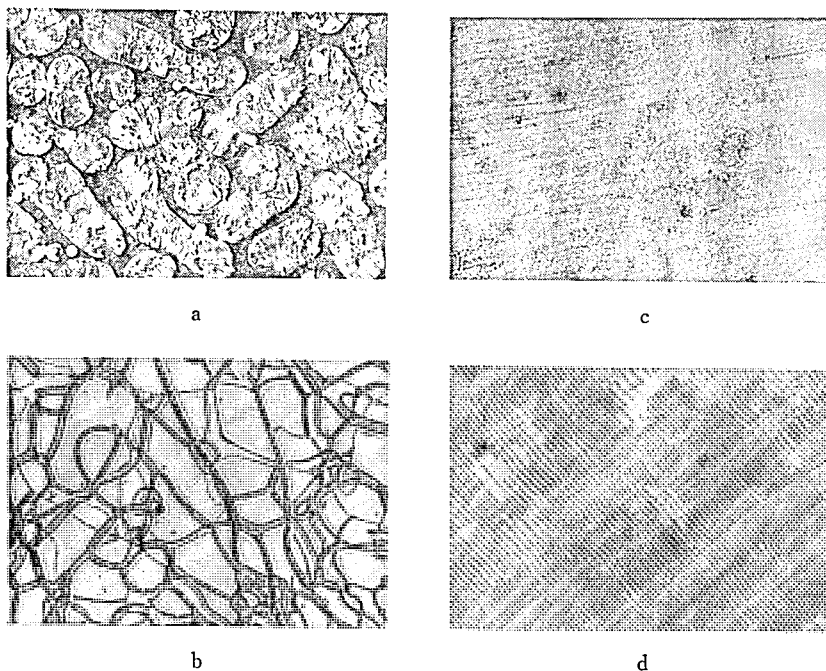


Fig. 3 Sequence of micrographs of CS-1011 in a 25 μm thick cell taken at various temperatures: (a) cholesteric bubbles coexisting with isotropic liquid at 91.7°C, (b) planar texture of cholesteric phase at 85°C, (c) planar texture of smectic A phase at 70°C, (d) system of parallel lines in chiral smectic C phase at 53°C.

一方、SiO の斜め蒸着を施した基板と PVA 塗布膜をラビング処理した基板を組み合わせた試料では、電界の印加によりラセンがほどけた S_C^* 相において良好な消光状態が見出された。しかしながら、広い領域で均一なドメインを形成することは困難であった。セルが厚いとバルクの中でラセン構造による歪みが生じたり、基板表面がラセン構造を乱すために構造欠陥が生じやすいと考えられる。そこで、ラセン構造が消失する薄いセルを用いて、異種基板における組織変化の観察を行なった。

異種基板を組み合わせた 2.5 μm 厚の試料を冷却すると良好な S_A 相のプレーナ組織が

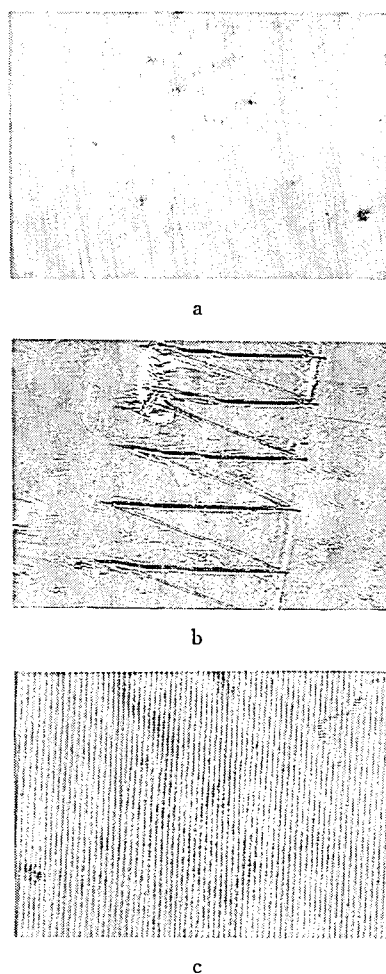


Fig. 4 Typical domains of chiral smectic C phase observed in a $2.5\mu\text{m}$ thick cell of CS-1011: (a) planar-like texture (SSFLC), (b) characteristic defect lines, (c) system of parallel lines.

形成された。プレーナ組織における分子配向の一様性は消光位を観察することにより確認した。分子の配向方向は斜め蒸着あるいはラビングにより規定される方向（互いに平行）に一致した。

さらに温度が下がると、プレーナ状組織を保ったまま消光位が変化し、良好な S_0^* 相のモノドメインが形成された (Fig. 4a)。このとき S_0^* 相固有の構造欠陥（層構造の転位）が現れることがある (Fig. 4b)。セル厚が薄いため、大部分の領域ではラセンがほどけ、見かけ上 S_0 相と同じ分子配列が得られるが、部分的に縞模様が形成されることがある (Fig. 4c)。Fig. 3d に比較し、Fig. 4c では縞が規則正しく配列していることがわかる。

液体から Ch 相に変化する CS-1011 では、界面の処理が液晶の分子配向に大きな影響を及ぼすことが見出された。また、セル厚が薄いとき、配向の歪みや不均一性の発生が押

さえられ、良好なモノドメインが形成されることがわかった。

3-3. 薄膜試料における分子配向

CS-1011 の $2.5\ \mu\text{m}$ の試料に対する、基板の組み合わせと消光位の関係を Table 1 に示す。蒸着あるいはラビングにより規定される方向を角度の基準とし、観察方向から見て時計回りを負、反時計回りを正とした。消光位の測定温度 T は、 $S_A-S_C^*$ 相転移温度を T_c とすると、 $T-T_c=-3.0^\circ\text{C}$ である。異種基板の場合、上側が SiO 基板、下側が PVA 基板である。

Table 1. Angle between preferential direction and extinct direction

Surface Treatment	Phase or State			
	S_A	S_C^*	$S_C^*(-)$	$S_C^*(+)$
SiO, PVA	0°	-3°	-10°	$+10^\circ$
PVA, PVA	0°	\triangle	-8.4°	$+11^\circ$
SiO, SiO	0°	\triangle	-10.5°	$+11.5^\circ$

(SiO, PVA): One surface coated with SiO and the other surface coated with PVA.

$S_C^*(-)$: State when negative voltage applied.

$S_C^*(+)$: State when positive voltage applied.

When the extinction is not clear, \triangle is used.

いずれの組み合わせの場合にも、 S_A 相では分子の向きは基板表面が規定する方向 (Fig. 5 の \rightarrow 印) に一致している。 S_A 相におけるセルの断面の分子配向を Fig. 5a に示す。

異種基板を用いた試料において、SiO 基板に負極性の電圧を印加したときの状態を $S_C^*(-)$ 、正極性のときのそれを $S_C^*(+)$ で表わす。それぞれの消光位は S_A 相の消光位の方角に対して対称の位置に現れた。この結果は、層の法線方向が変化していないことを示している。温度をゆっくりと変化させると、層構造を乱すことなく分子が傾き、 S_A から S_C^* への相変化が生じるのであろう。電圧印加時の分子配向を Fig. 5b および Fig. 5c に示す。電圧除去時の応答については次章で述べる。

すでに述べたように、異種基板を用いると、冷却過程の初期 S_C^* 相でも消光位が観測される。したがって、初期 S_C^* 相では、分子は界面から浮き上がった均一な配向をしており、両界面で永久双極子が非対称になっていると考えられる (Fig. 5d)。

一方、同種基板を用いた試料は S_C^* 相で良好な消光状態を示さなかった (Table 1 の \triangle 印)。同種基板では、上下の基板で同等の極性相互作用が働いたため、両界面で永久双極子が対称になり、規定される分子配向が異なると推察される。このとき、分子配向は Fig. 5e のようなねじれた配向になると考えられる²⁾。この場合でも充分大きな電圧を印加すると、極性に対応した消光位が観察されたが、電圧を除去すると初期の配向に戻った。

3-4. 電気光学効果

異種基板を用いて作成した試料の SiO 基板側に負極性の電圧 ($-15\ \text{V}$) を印加すると Fig. 5b に示されるような分子配向が得られる。このとき永久双極子は SiO 基板を向いて

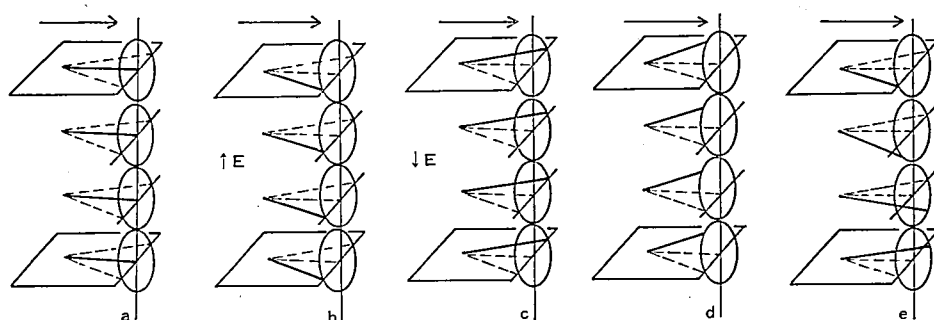


Fig. 5 Possible molecular arrangement in the sample confined between parallel electrodes: (a) smectic A phase, (b) up state of polarization, (c) down state of polarization, (d) original state, (e) twisted state. Arrow indicates the preferential direction of the molecular alignment. E is the electric field applied to the sample.

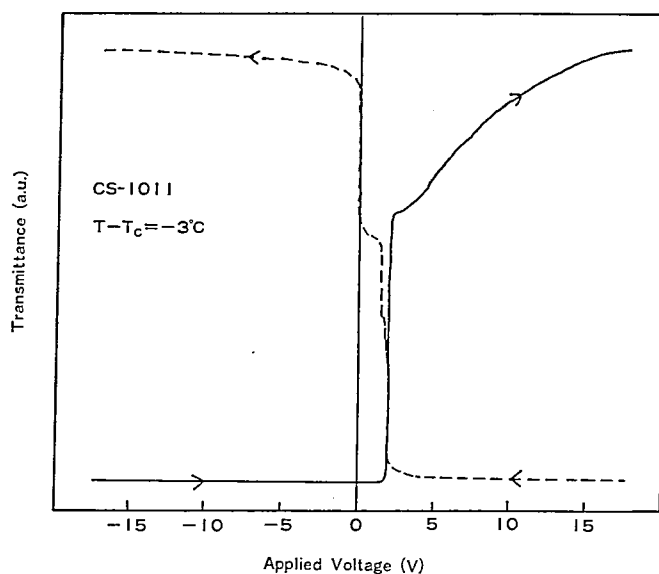


Fig. 6 Voltage dependence of transmittance through a $2.5 \mu\text{m}$ thick cell between crossed polarizers. Crossed polarizers are set to give an extinction to initial state at -15 V or $+15 \text{ V}$.

いる。分子長軸方向と偏光軸を一致させて消光状態にし、電圧に対する透過光強度を測定した結果を Fig. 6 の実線で示す。

電圧が減少し 0 V になっても透過光強度は変化しなかった。この結果は、電界を除去しても永久双極子の向きが変化しないことを意味し、電気光学効果に記憶効果があることを示している。電圧を正の方向に増加させると、双極子の向きが変わるため組織変化が生じ、透過光強度が増加した。

SiO 基板に正極性の電圧 ($+15 \text{ V}$) を印加すると、双極子が PVA 基板を向いた分子配向 (Fig. 5c) が得られる。この状態を消光位に設定し電圧を減少させたときの透過光強度の変化を Fig. 6 の点線で示す。 0 V に達するまえに透過光強度の変化が生じた。従って、

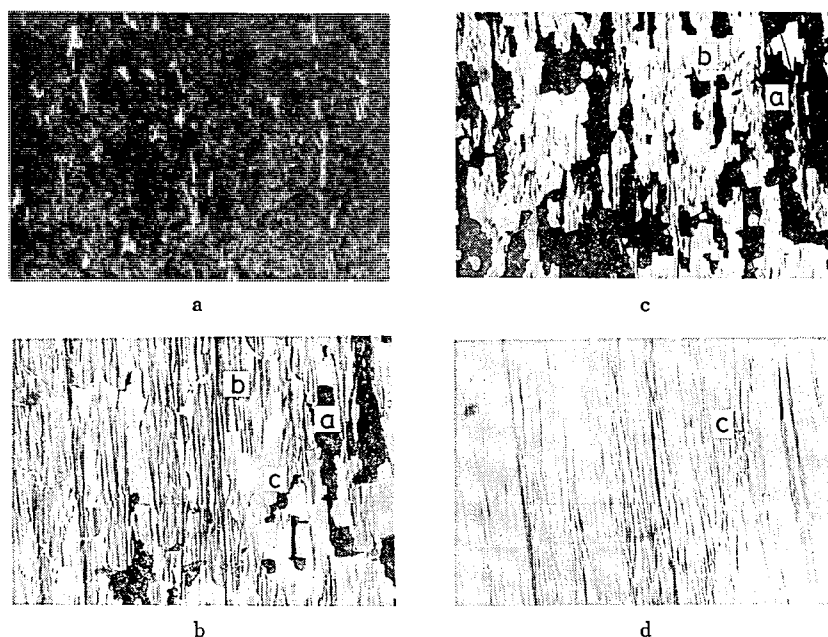


Fig. 7 Sequence of micrographs of CS-1011 in a $2.5\ \mu\text{m}$ thick cell taken at various voltages (a) appearance of bright domain in dark domain at 2.7 V, (b) growth of bright domain at 1.5 V, (c) coexistence of three domains at 1.3 V, (d) final domain at 0 V.

この試料は双安定な動作を示さないことがわかる。

透過光強度の変化 (Fig. 6 の点線) に対応する組織変化を Fig. 7 に示す。電圧を減少させると +2.5 V 程度で消光状態の組織(a)の中に双極子の向きの変化した組織(b)の領域が現れ、ドメイン壁の移動による組織変化が進んだ (Fig. 7a-7c)。電圧の減少に伴い新たな組織(c)が出現し、同様な過程で全領域に広がった。電圧を除去すると組織(c)が安定に存在した (Fig. 7d)。消光位の測定により、組織(c)は双極子が SiO 基板を向いた状態 (Fig. 5b) であることが確認された。

ITO 基板と液晶分子の相互作用は大きいことが知られているので、SiO を蒸着した基板と液晶分子の相互作用も大きいと推測される。SiO 基板が正の電荷を引き付け双極子の方向を規定するため、電圧を除去すると双極子が反転し安定な配向に戻ると考えられる。このとき、まず界面近傍の双極子の向きが変わり (Fig. 7 の組織 b)、次いでバルク内で変化が生じると考えられる (Fig. 7 の組織 c)。Fig. 5d に見られる初期分子配向がなぜ再現されないのかは明らかでない。

直流バイアス電界による容量変化の様子を Fig. 8 に示す。図中の数字は測定順序を表わしている。SiO 基板に正極性の電圧を印加すると、+4 V 程度で容量が最大値に達した。この変化は、初期配向から分子が円錐上を回転し、基板に対する傾きが最大の位置に達するために生じると考えられる。電圧が増加すると、容量は +15 V 程度で最小になった。これは分子が基板と平行になることを示している。

電圧を減少させると逆の変化をたどり、+2 V 程度で再び最大値に達した。さらに電圧を減少させ、ついで極性を反転させると、-2 V 程度で容量は再び最小になり -15 V ま

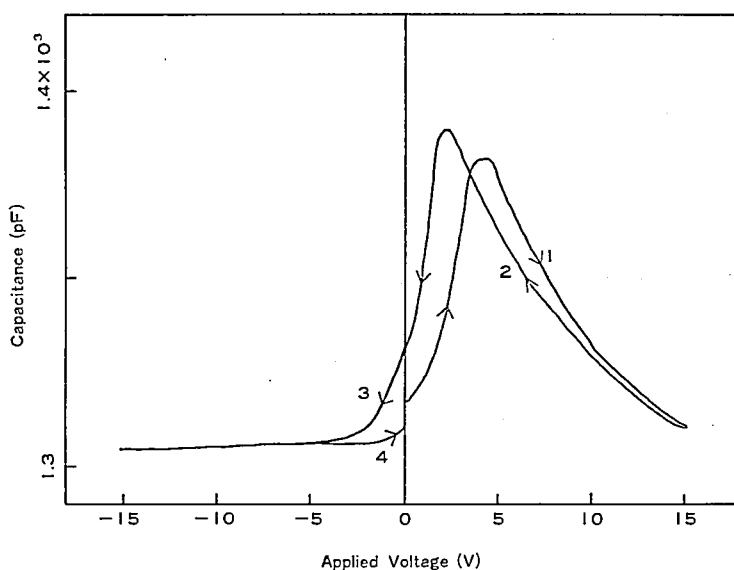


Fig. 8 Voltage dependence of capacitance of CS-1011 in chiral smectic C phase. The number indicates the order of measurement.

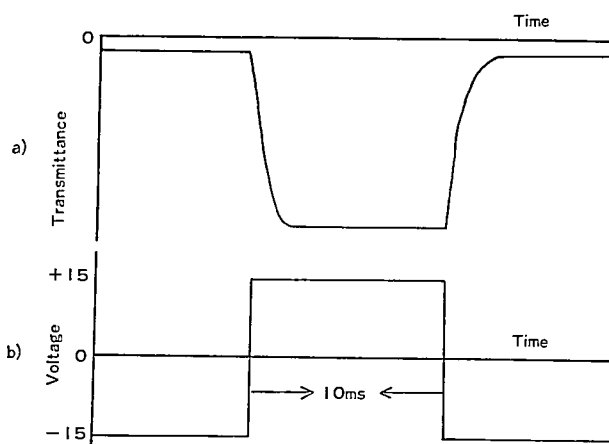


Fig. 9 Change of transmittance through a $2.5\ \mu\text{m}$ cell of CS-1101 by the polarity reversal of applied voltage: (a) optical response and (b) applied voltage wave. Crossed polarizers are set to give an extinction when negative voltage is applied.

で変化しなかった。この結果は、分子が逆方向に回転し、双極子が反転した状態で基板と平行になることを示している。

これらの測定結果は光学的な消光位の観察結果と一致する。容量が最大値をとる電圧の 0V からのずれは、セルに内在する内部バイアスに対応すると考えられる。

電気光学的スイッチング特性を Fig. 9 に示す。 $S_0^*(-)$ の状態を消光位とし双極子の反転に要する時間を測定した。この例では双極子の反転に 2msec 程度を要している。

S_C^* 液晶の電気光学効果では、 S_A 液晶の場合と異なり、層構造の変化を用いず、層内の分子の回転を用いるため応答が非常に速いことがわかる。試料の薄膜化、ドメインの均一化を進めれば、応答時間をさらに短縮することは可能であると考えられる。

本報告では、単安定な動作にとどまったが、引続き双安定動作が可能な配向処理法を検討する予定である。

4. 謝 辞

本研究は、明星大学特別研究費の助成のもとで行なわれた共同研究である。其木徳舎楞 内蒙古教育学院助手（中国内蒙古自治区政府派遣研究員）に研究の機会を与えられた児玉三夫学長ならびに御援助いただいた鈴木辰三郎物理学科主任教授、山岡義人理工学部長に深謝します。

試料を提供していただいたチッソ株式会社および東レ株式会社に感謝します。

参考文献

- 1) 福田敦夫, 竹添秀夫: 応用物理 54 (1985) 412.
- 2) S. T. Lagerwall and I. Dahl: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 114 (1984) 151.
- 3) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strezelecki and P. Keller: J. Phys. (France) 36 (1975) L-69.
- 4) N. A. Clark and S. T. Lagerwall: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 899.
- 5) K. Kondo, F. Kobayasi, A. Fukuda and E. Kuze: Japan. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1773.
- 6) N. A. Clark, M. A. Handschy and S. T. Lagerwall: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 94 (1983) 213.