強誘電性液晶自己保持超薄膜の構造と性質

正員 森武 洋 (大阪大)、 非会員 寺山元和 (大阪大)、
 学生員 宇戸禎仁 (大阪大)、 学生員 不破由晃 (大阪大)、
 正員 尾崎雅則 (大阪大)、 正員 吉野勝美 (大阪大)

Structure and Property of Free-Standing Ultra Thin Film of Ferroelectric Liquid Crystal

Hiroshi Moritake, Member, Motokazu Terayama, Non Member,

Sadahito Uto, Student Member, Yoshiaki Fuwa, Student Member,

Masanori Ozaki, Member, Katsumi Yoshino, Member (Osaka University)

Free-standing ultra thin films of ferroelectric liquid crystal of 7nm to 150nm in thickness have been prepared. The structure and electro-optical properties of these free-standing films have been studied by means of ellipsometry and electro-optical measurements. The Sm A and Sm C* phases have been observed in the free-standing films. The phase transition temperature between the Sm A and Sm C* phases has shifted to higher temperature with decreasing thickness of free-standing film. The molecular tilt angle in the induced Sm C* phase of free-standing film is independent of the thickness of the film and is smaller than that of bulk. The electro-optical response has been observed in the Sm C* phase of this free-standing film.

キーワード： 超薄膜、自己保持膜、強誘電性液晶、電気光学効果、楕円偏光解析、エリプソメーター

1. まえがき

強誘電性液晶は、1975年にR.B.Meyer等によって初めて報告されて以来⁽¹⁾、その特異な物性に対する興味と、現在用いられているネマチック液晶に代わる μs オーダーの高速応答性を有するディスプレイ素子への応用の期待から盛んに研究されている。これらの研究の多くは、適当な厚さのスペーサを介してガラス基板を対向させたサンドイッチ型のセルを用いて行われてきた。強誘電性液晶の電気光学効果の中で現在最も盛んに研究されているのは表面安定化型電気光学効果(SSFLC)であるが、これは強誘電相のSmC*相で本来有している螺旋構造を数 μm 程度の非常に薄いセルを用いることにより消失させるなど、積極的に界面の影響を利用している電気光学効果である⁽²⁾。その他ほとんどの電気光学効果において液晶分子と基板界面の相互作用は大きな影響を及ぼしている。

一方、自己保持膜は、界面がガラス基板などではなく空気であるため液晶分子と界面との相互作用をなくすることができ、理想的な配向状態に近い液晶分子の性質の研究に有効であるばかりでなく、サンドイッチ型のセルでは実現できない数分子層の厚さを持つ超薄膜も形成することが可能であり、強誘電性液晶の超薄膜状態での諸物性を調べるの

に対しても極めて有効である。これまでに強誘電性液晶の自己保持膜を用いた研究も行われているが⁽³⁾⁽⁴⁾、その形成条件と性質については不明な点が多く、自己保持膜そのものの電気光学効果に関する研究は皆無である。

そこで本研究では、反強誘電性が確認されている4-(1-methylheptyloxycarbonylphenyl) 4'-octylbiphenyl-4-carboxylate (MHPOBC)⁽⁵⁾と称する液晶を用い、厚さが数層から数十層の自己保持膜を形成し、その構造がバルク状態とどのように異なるかを調べると共に、その自己保持超薄膜における電気光学応答について調べた。

2. 試料及び実験方法

<2・1> 試料及び自己保持膜の作製

実験に用いた液晶MHPOBCの分子構造及びバルク状態における相系列、相転移温度⁽⁶⁾を図1に示す。

自己保持膜は、図2(a)に示したように、厚さ75 μm のポリエチレンテレフタレート(PET)板に形成された2×10mm²の面積の長方形の穴の上に作製した。このPETの長方形の穴の長辺には、電界印加時の電極としてアルミニウムが蒸着してある。また、このPET板は温度制御用の銅製の容器内に保持できるようになっており、温度コントローラを用いて0.05℃の精度で制御できる。自己保持膜は

MHPOBC

図1 本研究に用いた試料の分子構造及びバルク状態での相転移温度

Fig. 1. Molecular structure and phase transition temperature of the bulk of material used in this study.

図2 (a) 自己保持膜を形成したPET板の構造及び (b) 自己保持膜がスメクチック相を示すときの配向状態

Fig. 2. (a) Schematic of PET sheet used in this study and (b) schematic of molecular orientation in the smectic phase of free-standing ferroelectric liquid crystal film.

次の方法を用いて作製した。まず、銅製容器内に設置したPET板の穴の短辺の一方に、室温状態で液晶試料を適量のせた。その後、PET板の温度を140℃まで上昇させた。この温度はバルク状態におけるSmA相の温度である。最後に、厚さ100μmのPET板で液晶試料を穴に沿ってなぞると穴に液晶の自己保持膜が形成された。このとき形成された自己保持膜の厚さは、のせた液晶の量及び膜を形成する温度等に依存した。また、自己保持膜が層構造を有するスメクチック相を示すとき、層は図2(b)に示したように自己保持膜と空気の界面に平行に配向する。

< 2・2 > 実験方法

自己保持膜の膜の厚さ、スメクチック層の数は楕円偏光解析法により特定した⁽⁴⁾。また、分子が層法線からチルトしているチルト角も、直流電界を印加したときの楕円偏光解析により決定した。楕円偏光解析は、図3(a)の光学系

図3 (a) 楕円偏光解析の測定系及び (b) 電気光学応答の測定系

Fig. 3. (a) Schematic of ellipsometer and (b) schematic of electro-optic response measurement.

を用いて行った。ここでは光線の進む方向をz軸とし、試料の回転軸をy軸とする。He-Neレーザから出射された光は偏光子によって、x軸から45°の角度を持った直線偏光に偏光され、補償板であるλ/4板を透過した後、試料に入射する。このとき、自己保持膜に対する光の入射角は45°となるように調節されている。また、λ/4板は偏光子と同様にx軸から45°の角度を持つように調節されている。試料を透過した光は、検光子によって直線偏光となる。今、補償板を初期状態の方位角45°に固定し、偏光子を初期状態である45°から回転すると、ある角度で試料を透過した光が直線偏光となる。このような状態で検光子を調節してやると試料を透過した光は、検光子を透過できなくなる。このときの偏光子の方位角をPとすると、位相差ΔはΔ=2P-90°で与えられる。即ち、偏光子と検光子を回転させ、透過光が最も弱くなるときの偏光子の方位角を測定することにより、試料の位相差Δを求めることができる。本研究では、正負両極の直流電界(10 V/mm)を印加したときの位相差を、温度を変化させて測定した。この測定で得られた位相差Δと、液晶分子の異常光及び常光に対する屈折率 n_e 、 n_o 、一分子層の厚さdから自己保持膜の層の数Nとチルト角θを求めた。一分子層の厚さdはバルク状態のX線回折から求めたSmA相の値を用い、液晶分子の屈折率は $n_e=1.63$ 、 $n_o=1.50$ を用いた⁽⁷⁾。

電気光学応答は、図3(b)の光学系を用いて測定した。He-Neレーザを光源とし、互いに直行した2枚の偏光子の間に自己保持膜を設置し、その透過光強度をフォトダイオードで検出することにより測定した。このとき、自己保持膜はy軸のまわりに回転できるようになっており入射角は0°から10°の間で変化させた。このとき、入射面はx-z面であるが、2枚の偏光子は、x軸からそれぞれ方位角+45°、-45°となるように設置した。このような光学系を用いて、自己保持膜に対して各温度で三角波電圧を印加したと

きの透過光強度の変化をフォトダイオードを用いて検出した。

3. 結果及び検討

図4にバルク状態のMHPOBCのX線回折から得た層間隔の温度依存性を示す。図に示したように、Sm A相では層間隔は一定である。本研究では、後で解析上必要となるMHPOBCの単分子の長さをSm A相における層間隔である3.49 nmとした。層間隔は温度を下げると121 °C以下で急激に減少する。この温度は、バルク状態において分子がSm A相から分子が層法線から傾いたスメクチック相、Sm C*相へ転移する温度に一致する。ここで、MHPOBCは不斉分子であることからスメクチックC (Sm C) 相の中でも特にカイラルスメクチックCと呼ばれSm C*と表される。即ちこの結果は、分子が傾くことにより、層間隔が減少していることを示している。この時、分子の層法線からの傾きであるチルト角 θ は、

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{d_{\text{SmC}^*}}{d_{\text{SmA}}} \right)$$

によって与えられる。ここで、 d_{SmC^*} はSm C*相における層間隔であり、 d_{SmA} はSm A相における層間隔である。この式を用いて図4の層間隔の温度依存性から計算したチルト角の温度依存性を図5に示す。この図よりチルト角は温度低下とともに上昇し、16°で飽和していることがわかる。このチルト角の大きさは、既に報告されている光学測定から求めた値と一致している⁽⁷⁾。

次に、自己保持膜の楕円偏光解析の結果を示す。図6に34分子層の自己保持膜に10 V/mm、-10 V/mmの電界を印加したときの位相差の温度依存性を示す。高温側から温度

図4 X線回折測定から求めたバルク状態の層間隔の温度依存性

Fig. 4. Temperature dependence of layer spacing of the bulk under X-ray diffraction measurement.

図5 計算されたバルク状態のチルト角の温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of calculated tilt angle of the bulk.

を下げて測定を行ったが、135 °C以上の温度域では正負どちらの電界を印加しても位相差に変化は見られなかった。便宜上ここでは、この温度域を温度域 [A] とする。温度域 [A] から温度を下げていくと、135 °Cから123 °Cの温度域において、正の電界と負の電界を印加したときの位相差に変化を生じている。この温度域を温度域 [B] とする。温度域 [A] 及び [B] の位相差を拡大した図を図6 (b) に示す。この図を見ると、正電界と負電界を印加したときの位相差には、温度域 [B] において0.3°程度の差が生じていることがわかる。このように、電界の極性によって位相差に変化を生じる原因としては、液晶分子が電界によって層法線から傾いた配向状態をとっていることが考えられる。123 °C以下の温度域を温度域 [C] とするが、温度域 [C] では図6 (a) に示したように温度域 [A]、[B] とは大きく異なった位相差を示す。しかしこの温度域では、温度域 [A]、[B] とは異なり、位相差測定において明瞭な暗状態を確認することはできなかった。

図6と同様の測定を、5分子層から37分子層の厚さの自己保持膜を用いて行ったが、すべての厚さの自己保持膜において、温度域は異なるが図6と同様の挙動が観測された。

次に温度域 [A] ~ [C] の液晶分子の層構造について議論する。まず、温度域 [A] であるが、この温度域では印加電界の極性により位相差に差はない。これは電界には液晶分子が応答しない、即ち電界によって配向状態が変化していないことを示していると考えられる。この温度域 [A] は、バルク状態では常誘電相のSm A相であるが、Sm A相では一般には液晶分子は電界に対して応答せず、従って位相差も変化しない。従ってこの自己保持超薄膜に於いても、温度域 [A] はSm A相であると考えられる。

図6 34分子層自己保持膜の位相差の温度依存性 (a) 全温度域、(b) 温度域 [A] と [B] の拡大図)
Fig. 6. Temperature dependence of phase difference Δ of 34 layers free-standing film in (a) all temperature range and (b) temperature range [A] and [B].

温度域 [B] では電界の極性によって位相差に変化を生じており、液晶分子が電界の印加により異なった方向に傾いていると考えられる。この様な挙動に対応するものとしては、分子が層法線方向からある角 θ 傾き電界の方向に自発分極の向きが揃う強誘電相の Sm C* 相、あるいは強誘電相へ転移する近傍の Sm A 相において観測される電傾効果 (エレクトロクリニク効果) が考えられる。通常バルクの強誘電相である Sm C* 相での電界に対する液晶分子の応答では、液晶分子の層法線からの傾き角であるチルト角 θ の大きさは、電界強度によらず一定であり、チルト方向のみ電界の極性に依存する。一方、Sm A 相における電傾効果では、分子のチルト方向は電界の極性によって決まり、チルト角 θ の大きさも印加電界強度に比例する。温度域 [B]

図7 7分子層自己保持膜の135 °Cにおける位相差の印加電界依存性
Fig. 7. Applied field dependence of phase difference Δ at 135 °C of 7 layers free-standing film.

が強誘電相の Sm C* 相であるのか、あるいは Sm A 相における電傾効果であるかを特定するために、温度域 [B] において、位相差の印加電圧依存性の測定を行った。図7に7分子層の自己保持膜を用い、135 °Cにおいて測定した印加電圧に対する位相差を示す。この図に示したように、位相差は電界の強度ではなく極性にのみ依存していることがわかる。このことから、温度域 [B] は Sm A 相ではなく、強誘電相の Sm C* 相であることが確認された。図6に示したように、34分子層の自己保持膜における Sm A - Sm C* 相転移温度は135 °Cであり、バルク状態での Sm A 相からの転移温度と比べ15 °C程度高い。そこで、Sm A - Sm C* 相転移温度の自己保持膜の層の数に対する変化を調べた結果を図8に示す。この図では自己保持膜の層の数が減少するにつれて相転移温度が上昇していることがわかるが、40層程度の厚さにおいてもバルクの相転移温度と比べ15 °C以上高い。これと同様の挙動は、類似の液晶材料を用いた研究でも観測されている⁽⁸⁾。

Sm C* 相におけるチルト角 θ の大きさは、正負両極性の印加電界に対する位相差の差から計算により求めることができる。種々の層の厚さに対して行った楕円偏光解析の結果から計算したチルト角を図9に示す。この図を見ると、この範囲の厚さではチルト角の大きさは自己保持膜の厚さには依存せず、温度域 [B] ではおよそ3°程度で一定である。この値は、図4に示したバルク状態のX線回折測定から求めたチルト角である16°と比べ非常に小さい。これは、相転移温度の上昇と共に自己保持超薄膜における興味深い現象のひとつであると考えられる。

温度域 [C] において測定された位相差は、温度域 [A]、

図8 Sm A - Sm C* 相転移温度と自己保持膜の層数の関係

Fig. 8. Relation between number of layers of free-standing film and Sm A - Sm C* phase transition temperature.

図9 Sm C* 相におけるチルト角と自己保持膜の層数の関係

Fig. 9. Relation between number of layers of free-standing film and tilt angle.

[B] と比べ 4~10° と大きく異なっている。この温度域で、分子が一様な配向状態を保っていたとすると分子のチルトでは説明できず、自己保持膜の厚さが温度域 [A]、[B] と比べ変化していると考えなければ説明できない。しかし、温度をいったん温度域 [C] の温度まで下げた後、温度を温度域 [B] まで上昇したところ位相差は一回目の測定と同じ値を示した。このことは、温度域 [C] における位相差の大

きな飛びは、自己保持膜の層の数の変化によって起こっているのではないことを示している。温度域 [C] では先程も述べたように温度域 [A]、[B] と比べ明瞭な暗状態が観測されておらず、一様な配向状態をとっていないと考えられる。一つの可能性としては、温度域 [C] に入り Sm C* 相から別の相へ相転移が起こったが、今回の測定電界ではその電界強度では一様な配向状態をとらせることができず、そのため明瞭な暗状態が観測できなかったという解釈が考えられる。しかし、これ以上の電界を印加すると自己保持膜が乱れてしまうため印加することができず、本研究ではこの相を特定することはできなかった。尚、むしろ温度域 [B] の Sm C* が通常バルク液晶の Sm C* 相と大きく異なった相と考える必要がある可能性もある。

次に、この自己保持膜の電気光学効果について述べる。図 10 は 32 層の厚さの自己保持膜に、三角波電界を印加したときの電界に対する透過光強度を示している。この測定では入射角は 10°、印加電界の振幅は 10 V/mm、周波数は 0.05 Hz である。この図に示したように、負の電界と正の電界で透過光強度に差が生じていることがわかる。また、電界増加時と減少時でヒステリシスがあり、透過光強度が変化する電界が異なっており、双安定性を示している。この電界に対する光学応答は、次のように説明できる。自己保持膜における分子の配向方向と入射光線の関係の概念図を図 11 に示すが、正の電界では液晶分子の長軸と入射光線との角度は小さく、負の電界では大きい。この時、図 3 (b) の光学系に示したように偏光子と検光子は互いに直行しており、共に入射面から 45° の角度を有するように調節されている。今、液晶分子の膜の厚さは He-Ne レーザの波長に比べ十分に薄いので、液晶分子長軸と入射光線のなす角

図10 入射角を 10° にしたときの 32 層自己保持膜の Sm C* 相における三角波電界下での電界と透過光強度の関係

Fig. 10. Field dependence of transmission intensity under application of triangular field in the Sm C* phase of 32 layers free-standing film for 10° incidence.

図 11 Sm C* 相における液晶分子の配向方向の概念図

Fig. 11. Schematic of molecular orientation in the Sm C* phase.

が大きいほど、位相差が大きくなり、検光子を透過する光量も大きくなる。従って、液晶分子長軸と入射光線のなす角が大きくなる負の印加電界で透過光強度は増大する。

この測定において、入射角を減少していくと、入射角が 3° までは図 9 に示したのと同様な波形が得られた。このことは、本温度域において偏光解析から得られたチルト角が 3° 程度であることに一致している。入射角を 0° にしたときの電圧に対する透過光強度の変化を図 12 に示す。この図では正負両極の電界下で同一の透過光強度を示しているが、これは、入射角が 0° のときには液晶分子長軸と入射光線との角度はどちらも同じであり、従って、二つの配向状態の自己保持膜を透過した光の位相差も全く同一となるた

図 12 入射角を 0° にしたときの 32 層自己保持膜の Sm C* 相における三角波電界下での電界と透過光強度の関係

Fig. 12. Field dependence of transmission intensity under application of triangular field in the Sm C* phase of 32 layers free-standing film for 0° incidence.

めである。この時、0 V 付近で一瞬透過光強度が増大しているが、これは二つの一様な配向状態間の転移をするとき

に、一瞬配向が乱れた状態をとることによるものであると考えられるが、その詳細は現在のところ明らかではない。

4. まとめ

MHPOBC における 5~40 層自己保持膜を作製することに成功した。この自己保持膜における Sm A - Sm C* 相転移温度は、バルク状態と比べ 10°C 以上高く、また自己保持膜の厚さが減少するにつれて上昇し、数層の厚さの自己保持膜では 20°C 以上上昇することがわかった。一方、このバルクの Sm C* 相より高温域で現れた Sm C* 相のチルト角はバルク状態の値である 16° と比べて非常に小さな値である約 3° で、自己保持膜の厚さによらず一定であることを見出した。自己保持超薄膜の電界に対する光学応答を調べたところ、Sm C* 相において電界に対する応答が観測された。入射角を変化させたときの応答から、電気光学測定からも誘起 Sm C* 相のチルト角はバルク状態と比べ非常に小さな値であることが確認された。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、反強誘電性液晶 MHPOBC をご提供いただきましたチッソ石油化学株式会社に感謝いたします。

(平成 7 年 4 月 26 日受付、同 7 年 12 月 8 日再受付)

文 献

- (1) R. B. Meyer, L. Libert, L. Strzelecki and P. Keller : "Ferroelectric Liquid Crystal", J. Phys. (Paris) , 36, L69 (1975)
- (2) N. A. Clark, S. T. Lagerwall : "Submicrosecond Bistable Electro-Optic Switching in Liquid Crystals", Appl. Phys. Lett., 36, 899 (1980)
- (3) S. Heinekamp, R. A. Pelcovits, E. Fontes, E. Y. Chen, R. Pindak and R. B. Meyer : "Smectic-C* to Smectic-A Transition in Variable-Thickness Liquid-Crystal Films : Order-Parameter Measurements and Theory", Phys. Rev. Lett., 52, 1017 (1984)
- (4) Ch. Bahr and D. Fliegner : "Behavior of a First-Order Smectic-A - Smectic-C Transition in Free-Standing Liquid-Crystal Films", Phys. Rev. A, 46, 7657 (1992)
- (5) 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)
- (6) K. Hiraoka, A. Taguchi, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda : "Observation of Three Subphases in Smectic C* of MHPOBC by Dielectric Measurements", Jpn. J. Appl. Phys., 29, L103 (1990)
- (7) 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)

- (8) Ch. Bahr and D. Fliegner: "Free-Standing Films of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals", Ferroelectrics, 149, 1 (1993)

森武 洋

(正員) 平成3年大阪大学工学部電子工学科卒業。平成7年同大学院博士後期課程修了。同年4月日本学術振興会特別研究員。同年10月防衛大学校電子工学科助手。博士(工学)。強誘電性液晶・反強誘電性液晶の電気的光学的性質とその応用に関する研究に従事。電気学会、電子情報通信学会、応用物理学会会員。

寺山元和

(非会員) 平成7年大阪大学工学部電子工学科卒業。現在同大学医学部に在学中。工学部在学中は強誘電性液晶自己保持膜の研究に従事。

宇戸禎仁

(学生員) 平成4年愛媛大学工学部電気工学科卒業。平成6年同大学院博士前期課程修了。現在大阪大学大学院博士後期課程在学中。強誘電性液晶・高分子強誘電性液晶の電気的光学的性質の研究に従事。電気学会、日本物理学会会員。

不破由晃

(学生員) 平成6年大阪大学工学部電子工学科卒業。現在同大学院博士前期課程在学中。強誘電性液晶の電気的光学的性質の研究に従事。

尾崎雅則

(正員) 昭和58年大阪大学工学部電気工学科卒業。昭和63年同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。平成6年同助教授。工学博士。液晶の電気・光物性と電気光学効果、有機非線形光学の研究に従事。電気学会、電子情報通信学会、日本物理学会、応用物理学会会員。

吉野勝美

(正員) 昭和44年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。昭和63年大阪大学工学部電子工学科教授。工学博士。主として、導電性高分子、絶縁性高分子、光機能性高分子、液晶、液体、強誘電体、超伝導体などの電気電子材料に関する研究に従事。昭和59年応用物理学会賞、平成2年大阪科学会賞受賞。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、レーザー学会会員。