

反強誘電性液晶局所層構造の動的電場応答  
ー時分割マイクロビーム X 線回折法による解析ー

高橋 由美子

博士（理学）

総合研究大学院大学  
数物科学研究科 物質構造科学専攻

平成 12 年度  
( 2000 )

## 目次

第 1 章 序論 -----	1
1-1 研究の目的	1
1-2 研究の背景	2
1-3 スメクチック液晶の層構造	4
1-3-1 液晶の種類	4
1-3-2 強誘電性液晶の分子配向	5
1-3-3 反強誘電性液晶の分子配向	9
1-3-4 水平配向セルにおける層構造	9
1-3-5 電場による層構造の変化	11
1-3-6 界面の影響	12
1-4 研究の方法	15
第 2 章 実験方法 -----	17
2-1 マイクロビーム X 線回折光学系	17
2-1-1 集光光学系	17
2-1-2 X 線回折プロファイルと層構造	19
2-2 時分割測定	20
2-2-1 $\omega$ 強度分布の時分割測定	20
2-2-2 $\chi$ 強度分布の時分割測定 (MCA モード)	22
2-3 試料	23
2-3-1 液晶	23
2-3-2 セル	24
2-4 実験内容	26
第 3 章 初期構造から高電場での層構造に至る不可逆過程 -----	27
3-1 AFLC における不可逆過程	27
3-1-1 偏光顕微鏡による液晶組織の観察	27
3-1-2 マクロビーム測定	29
3-1-3 マイクロビーム測定	30
3-1-4 AFLC 層構造の空間的揺らぎ	30
3-1-5 AFLC 不可逆過程 実験結果のまとめ	31
3-2 FLC における不可逆過程	34
3-2-1 マクロビーム測定	34
3-2-2 マイクロビーム測定	34
3-2-3 FLC 層構造の空間的揺らぎ	36
3-2-4 FLC 不可逆過程 実験結果のまとめ	36
3-3 検討	41
3-3-1 FLC 不可逆過程の局所層構造モデル	41
3-3-2 AFLC 不可逆過程の局所層構造モデル	43

第4章 準静的過程：電場に追従した層構造変化	49
4-1 三角波電場下での AFLC 局所層構造の応答	49
4-1-1 局所層構造変化 I	49
4-1-2 局所層構造変化 II	54
4-1-3 実験結果のまとめ	55
4-2 三角波電場下での FLC 局所層構造の応答	58
4-2-1 局所層構造変化	58
4-2-2 実験結果のまとめ	59
4-3 検討	62
4-3-1 電場に追従した層構造変化－AFLC と FLC の比較	62
4-3-2 AFLC の電場誘起相転移に伴う層構造変化	62
4-3-3 FLC の層構造変化	64
第5章 過渡的応答：動的層構造変化	72
5-1 階段波電場下における AFLC 局所層構造	72
5-1-1 F→AF 過程での局所的層構造変化	72
5-1-2 AF→F 過程での局所的層構造変化	78
5-1-3 光学応答	78
5-1-4 実験結果のまとめ	79
5-2 階段波電場下における FLC 局所層構造	83
5-2-1 高電場→0V 過程での局所的層構造変化	83
5-2-2 0V→高電場過程での局所的層構造変化	83
5-2-3 光学応答	84
5-2-4 実験結果のまとめ	84
5-3 検討	89
5-3-1 AFLC／FLC 局所層構造の過渡的電場応答	89
5-3-2 光学応答との比較	89
第6章 補遺	92
6-1 実験方法	92
6-2 層間隔の変化	93
第7章 結論	97
第8章 展望（今後の課題）	100
参考文献	101
謝辞	104
発表論文リスト	105

---

## 第1章 序論

---

### 1-1 研究の目的

本研究の目的は、時分割マイクロビーム X 線回折法を用いて反強誘電性液晶における局所層構造の電場応答を観察し、電場誘起相転移に伴う層構造変化の詳細を解明することによって、液晶の反強誘電性に対する基礎的理解を深めることを目的とする。

反強誘電性液晶の最も特徴的な物性は交流電場下での三安定スイッチング（図 1-1）という光学現象として観察される。三安定スイッチングは反強誘電相と強誘電相間の電場誘起相転移による分子配向の変化を光学的に観察したものであるが、単に液晶分子の自発分極と電場の相互作用として説明できるものではなく、隣接分子の相互作用や層構造の変形と密接に関わっている。そのため、ガラスセル内での分子配向と層構造に関する多くの研究がなされてきた。その多くは電気・光学測定や現象論、分子論等の理論的アプローチ、分子構造評価などが中心であり、（反）強誘電性液晶の大きな特徴の1つである層構造を直接観察した例は少ない。本研究においては、相転移に直接関わっている層構造の動的挙動を解明し、分子の電場応答と層構造変化の関係を考察する。これによって液晶物性における層構造の役割、層構造とそれを形成する液晶分子との関係を明確化し、液晶の（反）強誘電性に対する基礎的理解に貢献できるものと思われる。

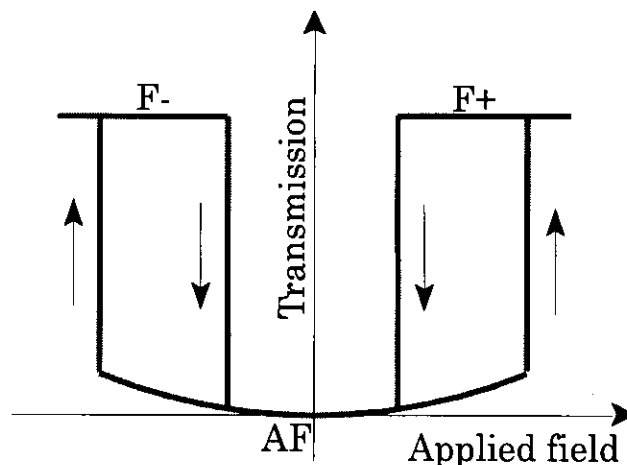


図 1-1 反強誘電性液晶のダブルヒステリシス（電圧－光透過率）

AF：反強誘電状態、F+,F-：強誘電状態

## 1-2 研究の背景

液晶は 1888 年オーストリアで植物学者ライニッツァ (F. Reinitzer) によって、コレステロールの安息香酸エステルが融解するときに観察される特異な挙動として発見された。翌年ドイツのレーマン (O. Lehmann) が偏光顕微鏡観察から、この状態が液体としての流動性と結晶の複屈折性を併せ持つ状態として“液晶”と命名した。ここから物質の新規な状態として液晶研究が盛んになり、1922 年にはフランスのフリーデル (G. Friedel) が偏光顕微鏡下での光学組織観察から液晶をネマティック (nematic)、コレステリック (cholesteric)、スメティック (smetic) の 3 種類に分類した。その後の研究でコレステリック液晶はネマティック液晶の一状態であることが確認されたが、この分類は現在も用いられている。(→1-3-1)

その後、約 30 年の空白期間を経て 1960 年代後半になると、米国を中心として液晶の表示素子への応用が提案されるとともに液晶研究が再活性化した。応用面での成果は日本の企業における時計や卓上計算器のネマティック液晶表示装置としての実用化に現れる。さらに液晶表示装置は小型・軽量・薄型・省電力等の特性から従来の CRT に双肩する地位を占めつつあり、応用技術の開発は近年、ますます盛んになっている。

液晶研究はデバイス応用とともに進歩し、現象論・分子論的立場からの液晶物性の理解も深まりつつある。

このような状況のなかで 1975 年、強誘電性を有するスメクティック液晶 DOBAMBC がマイヤー (R.B. Mayer) らによって設計・合成された[1]。これは液晶の局所的対称性の分析から、分子が長軸に垂直な双極子モーメントを持ちキラルであるとき、対称性の必然的要請によって自発分極が現れることを利用したものである。(→1-3-2) 従来のネマティック液晶による表示素子のスイッチングは誘電率の異方性に基づく電場応答を動作原理とするため、応答速度が ms オーダーであることが動画用素子開発上の問題点の一つであった。これに対し、強誘電性液晶 (ferroelectric liquid crystal; FLC) は自発分極と電場の相互作用に起因するトルクを駆動力とするため、 $\mu\text{s}$  オーダーの高速応答が可能である。このため表示素子として期待される材料となった。

通常、強誘電性はキラルス멕ティック C 相 ( $\text{SmC}^*$ ) で発現し、そのキラリティに起因してらせん構造をとる。自発分極はらせん軸に垂直な面内でらせんと共に回転していくため、巨視的な分極は平均化されて 0 になってしまう。ところがこのような液晶を極めて薄い (らせんピッチより薄い) セルにらせん軸が基板に平行になるよう封入すると界面の影響でらせんが解け、自発分極が基板面に垂直に上向き／下向きの一様状態になることがクラークとラガーヴァル (N. A. Clark & S. T. Lagerwall) によって示された[2]。これは表面安定化強誘電性液晶 (surface stabilized ferroelectric liquid crystal; SSFLC) と呼ばれる。SSFLC では電場の向きに依存して分子の傾きを 2 方向に揃える双安定スイッチング

が可能となり、低動作電圧・高速応答の表示素子へと応用されている。

このような FLC の基礎特性を解明するためにはスメクティック相の特徴である層構造および層構造とスイッチングの関係を理解する必要がある。そのような要請のもとに 1987 年リーカーらの X 線回折実験から SSFLC の基本構造の一つであるシェブロン (chevron) 構造が実験的に初めて解明された [3]。この chevron 構造と偏光顕微鏡で観察される zig-zag 欠陥の関係が福田 (A.Fukuda) らによって報告されている [4]。(→1-3-4) また SSFLC セルではストライプ状の欠陥組織が現れることが多いが、この組織は表示素子のコントラストを低下させるため、問題となっている。シャオ (R.F.Shao) ら [5] はストライプ組織の層構造モデルを提案している。(→1-3-5) さらに近年では高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設 (PF, KEK, Japan) において、放射光マイクロビーム X 線回折によって局所領域の層構造が研究され、zig-zag 欠陥やストライプの正確な認識が得られつつある。[6]-[10] (→1-3-4)

反強誘電性液晶 (antiferroelectric liquid crystal ; AFLC) は FLC の研究中に偶然発見された。1988 年、Chandani らは MHPOBC の電気光学応答、分極反転電流の測定において三安定スイッチングを観察し [11]、0V 近傍は  $\text{SmC}^*$  相における第 3 の安定状態であると認識された。古川らは DSC 測定によりこれが新しい相であることを明らかにした [12]。更に福田・竹添グループは、斜め入射光による選択反射の測定およびコノスコープ像観察から、この相が隣接するスメクティック層間で分子長軸が反対向きに傾いた反強誘電相であることを明らかにし、 $\text{SmC}_A^*$  相と命名した [13][14]。このようにして三安定スイッチングは (+) (-) の強誘電相と反強誘電相間の電場誘起相転移に起因するものであることが明らかとなった。(→1-3-3)

AFLC の三安定スイッチングを利用した表示素子は、FLC の素子同様、自発分極と電場の相互作用に起因するトルクを駆動力とするため、 $\mu\text{s}$  オーダーの高速応答が実現できる。また薄セルによる広視野角性・層構造に起因する高コントラスト等の性能を持つ等、FLC の利点を有し、FLC の欠点である液晶内部のイオンの偏りによるゴーストや焼き付きがなく、機械的強度を保てるため、次世代液晶ディスプレイへの期待が高まっている [15]。

ディスプレイ・デバイスへの技術応用が加速する反面、AFLC の基礎物性は十分に理解されているとは言えない。AFLC の電場誘起相転移は層構造の変化を伴う 1 次相転移であることが知られているが [16]、層構造の動的振る舞いについての詳細は解明されていない。また反強誘電性の出現原因についても、二量体化モデル [17] PX モデル [18] 等が議論されているが、現状では結論が出ていない。

### 1-3 スメクティック液晶の層構造

#### 1-3-1 液晶の種類

棒状低分子サーモトロピック液晶は一般に、その温度に依存して、液体（等方相；Iso）→ネマティック相（N）→スメクティック A 相（SmA）→スメクティック C 相（SmC）→結晶（Cryst.）と分子配列を変化させる。（相系列は液晶に依存し、全ての相が同様に現れるわけではないが基本的順序は同じ。）各相での分子配列の特徴を図 1-2 にまとめる。但し、ここでの層構造とは分子重心の密度分布が一定の周期構造を示すことであり、個々の分子を見ればその方位は熱的にゆらぎ、また層間での分子の移動もある。SmC 相を持つ液晶のうち、分子が不斉炭素を持ち、反転対称性がない（キラルである）ものをキラルスメクティック相（SmC\*）という。この SmC\* で分子長軸に垂直な双極子モーメントを持ち、系がラセミ体でない場合に強誘電性となり、さらに特殊なケースとして反強誘電性が現れる。

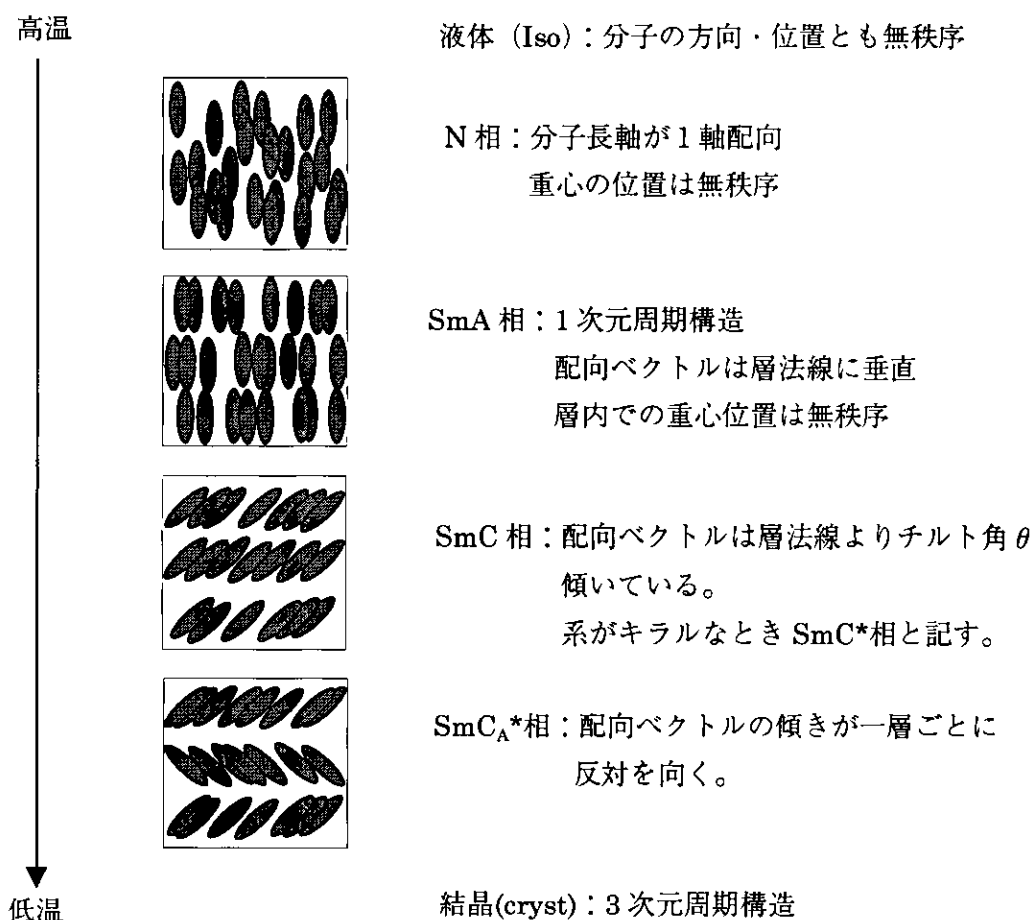


図 1-2 スメクティック液晶の分類

スメクチック相は層内、層間の秩序によりさらに多くの種類に分類される[19] (図 1-3)。層内秩序が液体的な SmA、SmC 相に対し、SmL (SmB cryst)、SmJ、SmG、SmE、SmK、SmH は 2 次元格子が形成された柔軟性結晶的状态であり、SmB hex、SmI、SmF はボンド配向秩序を形成している。

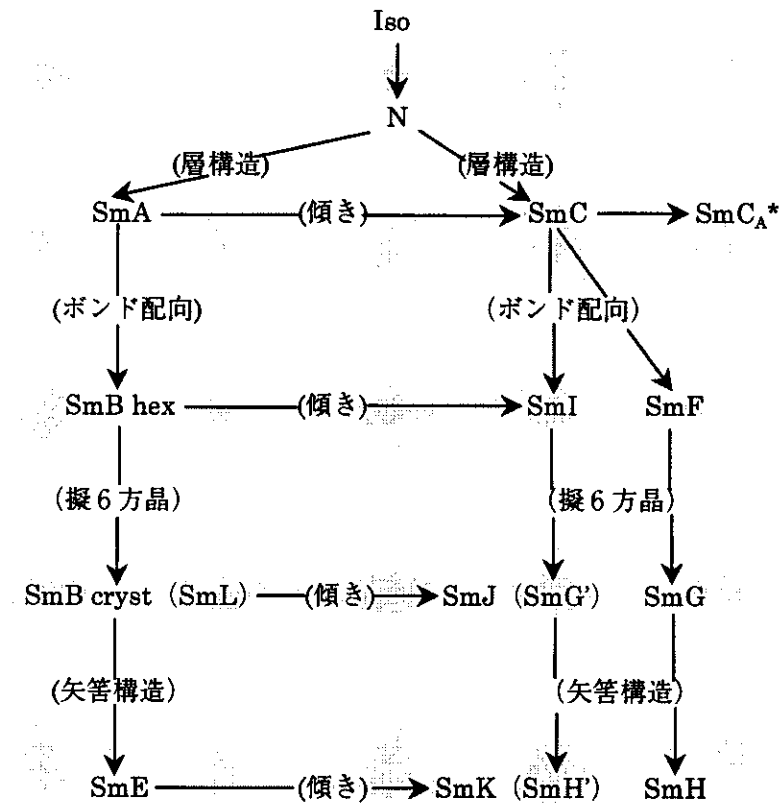


図 1-3 スメクティック液晶相の種類と出現形態

図中の矢印の向き（左から右、上から下）が、高温相から低温相への変化を示す。

### 1-3-2 強誘電性液晶の分子配向

棒状低分子液晶 (図 1-4) はベンゼン環や六員環などの環状構造を持つ剛直なコア部と柔軟なアルキル末端鎖部、および両者をつなぐ結合部からなり、強誘電性液晶では結合部のカルボニル基等が分子長軸と垂直に大きな双極子モーメントを持つ。また末端基に不斉炭素が存在するため分子長軸が層法線から傾いた SmC\* 相では対称性が  $C_2$  となり、2 回軸に沿って自発分極が現れる。



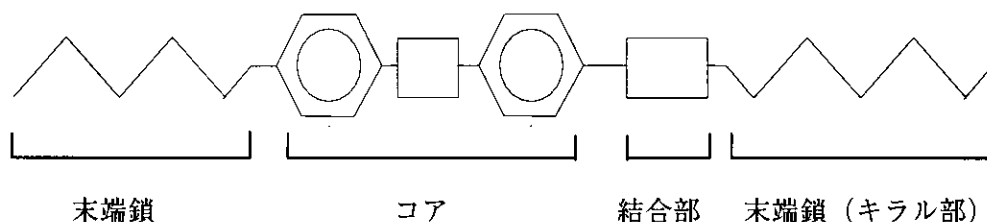


図 1-4 スメクティック液晶分子の基本構造

スメクティック層と液晶分子、および自発分極の方位関係を図 1-5 に示す。分子の平均的な配向方向を配向ベクトル、ダイレクタで現す[20]と、ダイレクタは層法線からの傾き（チルト角） $\theta$ を保ちつつ、ダイレクタを稜線とする円錐上を揺らいでいる（ゴールドストーン・モード）。またチルト角の揺らぎ（ソフト・モード）も存在する。層構造の中ではチルト角 $\theta$ はどの層でもほぼ一定であるが、方位角 $\phi$ は各層ごとに僅かずつずれ、螺旋構造となるため（図 1-6(a)）、巨視的な分極は平均化されゼロになってしまう。一様な電場を印加することによって、 $\Gamma = \mathbf{P}_s \times \mathbf{E}$  のトルクが働き、電場の方向に自発分極の向きを揃えるために分子は向きを変え螺旋が解消する。即ち強誘電状態になる（図 1-6(b),(d)）。一方、Clark と Lagerwall は基板に螺旋軸が平行、層が垂直になるようなセルを作り、そのセル厚を  $1\mu\text{m}$  位の薄さにすると螺旋構造が消滅し、電場のない状態でも自発分極の向きを揃えられることを示した（表面安定化強誘電性液晶、SSFLC）[2]。螺旋構造は弾性エネルギーを最小にする\*が、セル界面と分子の双極子-双極子相互作用である表面エネルギーを増大する\*\*。そのため、厚いセルでは界面近傍の分子は一方向に揃い、内部では螺旋構造をとる。このとき分子配向の乱れによる欠陥（転傾）が必然的に導入され、界面近傍に周期的な転傾線が現れる。セルを薄くして行くと、系全体のエネルギー（弾性エネルギー＋表面エネルギー＋転傾線生成のエネルギー）に対する転傾線生成のエネルギーの寄与が大きくなる。よって、螺旋構造を保持するより転傾線をなくして層法線方向に一様な分子配向、すなわち SSFLC となるほうがエネルギー的に安定である。SSFLC に電場を印加すると、電場の極性に依存して、Uu（uniform up）と Ud（Uniform down）（図 1-6(b),(d)）で示される一様な 2 つの状態間をスイッチングする。電場を除去しても元の分子配向状態が保持される。

\* 弾性エネルギー密度  $f_d$  は次式与えられる。

図 1-5 において X 方向が基板に垂直、Y 方向が基板に垂直として

$$f_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2\{\mathbf{n} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{n}) + q_{\parallel}\}^2 + \frac{1}{2}K_3\{\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) + q_{\perp}\mathbf{p}\}^2$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{s} \times \mathbf{c}$$

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

ここで  $K_1, K_2, K_3$  は配向弾性を表す材料定数、 $\mathbf{n}$  はダイレクタ、 $q_{\parallel}, q_{\perp}$  はそれぞれ自発的ねじれ、曲がり変形を表すスカラー量、 $\mathbf{s}$  は Z 方向の単位ベクトル、 $\mathbf{c}$  は c-ダイレクタを表す。

層内で配向が一様だとすると

$$\phi = q_0 z$$

$$q_0 = \frac{q_{\parallel} K_2 + q_{\perp} K_3 \cot \theta}{K_2 \sin^2 \theta + K_3 \cot^2 \theta}$$

のとき  $f_d$  が極小となる。すなわちピッチ  $L = 2\pi/q_0$  で一様にねじれている構造が最も安定となる。

\*\* 表面エネルギーは

$$F_s = \sum \{\gamma_n (\mathbf{n} \cdot \mathbf{g})^2 + \gamma_p (\mathbf{p} \cdot \mathbf{g})\}$$

と書ける。Σは基板上面、下面の和を表す。 $\mathbf{g}$  は基板面法線の単位ベクトルである。第 1 項は平行配向の表面相互作用で  $\mathbf{n}$  が基板面に平行なとき最小、第 2 項は極性表面相互作用で  $\mathbf{p}$  が基板に垂直のとき最小となる。第 2 項が FLC 特有の相互作用である。

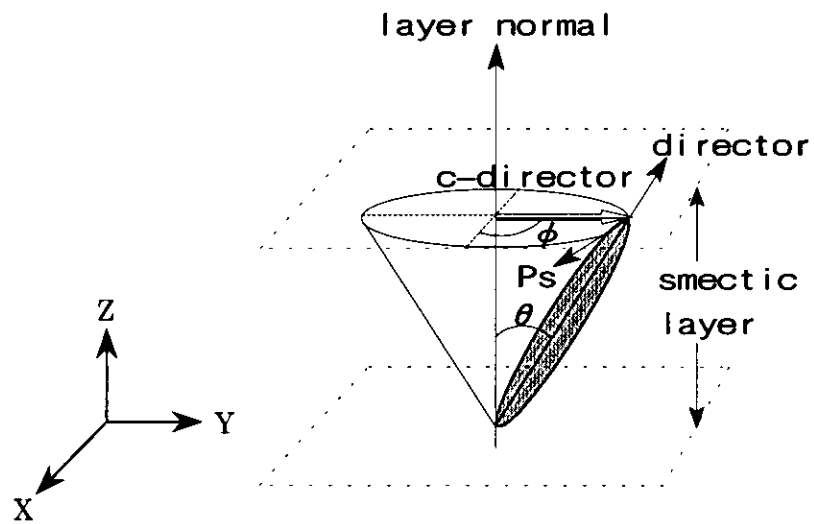


図 1-5 スメクティック液晶分子の方位関係

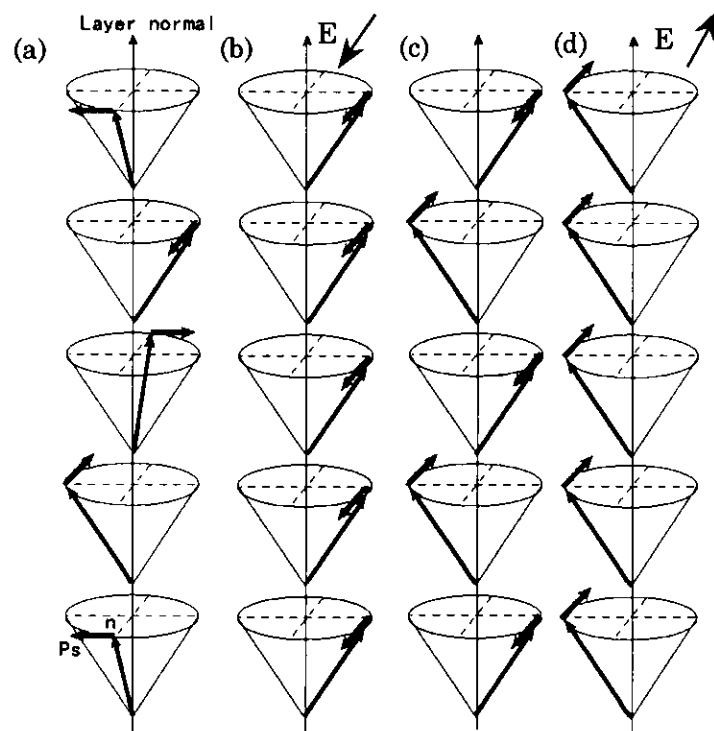


図 1-6 スメクティック液晶の分子配向

(a)螺旋を巻いた強誘電相 ( $E=0$ ) (b)螺旋の解けた強誘電相 ( $E \neq 0$ ) Uu 状態 (c)  
同反強誘電相 ( $E=0$ ) (d) 螺旋の解けた強誘電相 ( $E \neq 0$ ) Ud 状態

### 1-3-3 反強誘電性液晶の分子配向

反強誘電性液晶も分子長軸と垂直に大きな双極子モーメントを持ち末端基に不斉炭素が存在するため強誘電性液晶と同様に螺旋構造をとるが、強誘電相との違いは隣り合った層での分子の傾きがほぼ逆であり、従って分極の向きも一層ごとに反対向き (anticlinic) になることである。螺旋の解けた状態での反強誘電相の分子配向を図 1-6(c)に示す。一定電圧以上の電場を印加すると螺旋が解け、図 1-6(b)または(d)の強誘電相に転移し電場の消失により元の反強誘電状態に戻る。即ち電場誘起構造相転移が生じる。このタイプの液晶では電場の極性による 2 つの強誘電相 ( $F^+$ ,  $F^-$ ;  $Uu$ ,  $Ud$  に対応) と反強誘電相 (AF) の 3 つの安定状態が存在し、交流電場下ではこれらの安定状態間を遷移する。これが 3 安定スイッチングである。

### 1-3-4 水平配向セルにおける層構造

SSFLC では水平配向セルを用いる。水平配向セルは、試料が等方相から SmA 相に徐冷されて層構造が形成されるとき、ラビング等の配向処理によって、分子が基板に平行＝層が基板に垂直となるよう制御されている。この SmA 相における層構造を bookshelf 構造と呼び、図 1-7(a)に示すように層間隔  $d$  はほぼ分子長  $d_0$  に等しい。SmC 相 (SmC\* を含む) の層構造は、層がセル厚方向で “く” の字形に折れ曲がった vertical chevron (v-chevron) 構造 (図 1-7(b)) であることが Rieker らによって報告されている[3]。これは SmA 相から SmC 相へ転移するとき、分子長軸の層法線からの傾き (チルト角;  $\theta$ ) により層間隔が減少するので、分子長軸は基板に平行のまま層を変形させ、界面からの束縛を維持したまま ( $L = d_0$  を保ち)、chevron 構造をとることでチルトを確保しつつ密度を一定に保つことができるためである。これは層の基板法線からの傾き角  $\delta$  の温度依存性が  $\theta$  の温度依存性と類似していることから理解できる。分子が基板界面で基板に平行なとき、v-chevron の折れ曲がり方向は +X 方向も -X 方向も等価なので、この 2 種類が混在し、2 つの向きの異なる v-chevron の間には zig-zag 欠陥が生じる。偏光顕微鏡観察 (図 1-8) ではヘアピン型のブロードウォール (broad wall) (A) と稲妻型の尖端部分 (ナローウォール, narrow wall) (B) として観察され、その構造の詳細は近年、Iida らによって解明された[6]-[8]。

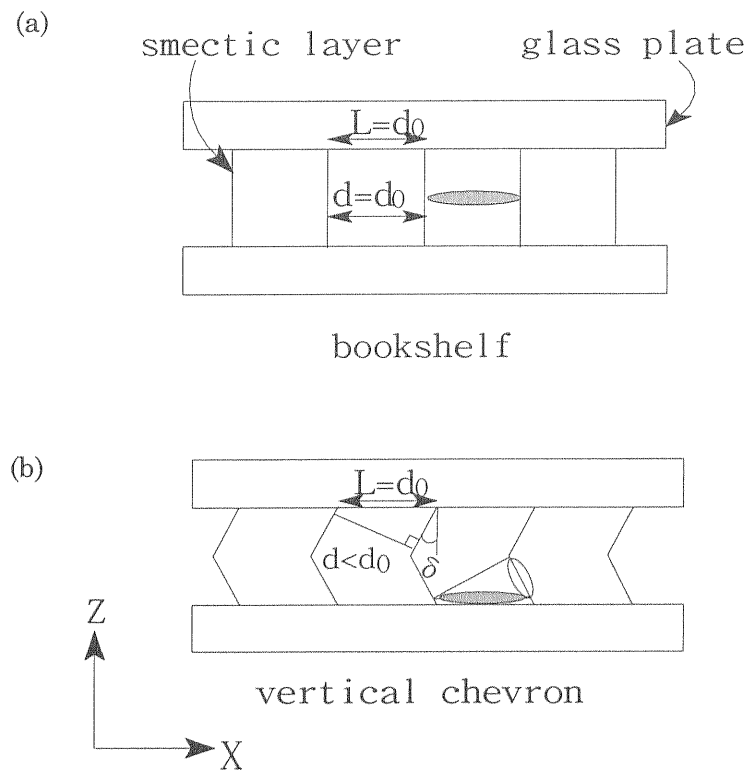


図 1-7 SSFLC セルの構造

(a)SmA 相における bookshelf 構造 (b)SmC<sup>\*</sup>相における v-chevron 構造

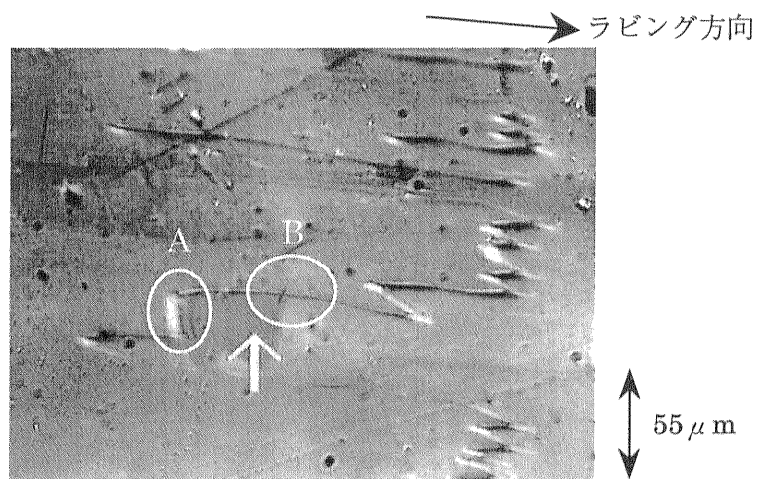


図 1-8 zig-zag 欠陥

A: ブロードウォール B: ナローウォール

### 1-3-5 電場による層構造の変化

この FLC SmC (SmC\*) 相に直流電場を印加すると液晶分子の Ps と電場によって働くトルクにより層が基板面に垂直な bookshelf 構造に変化し[21]、電場除去後も bookshelf 構造が緩和するだけで (quasi-bookshelf 構造) v-chevron 構造には戻らない。直流電場による層構造の変化と zig-zag 欠陥およびそこから発展するストライプ組織の関係を幾何学的に解析したのが Shao らの報告である[5]。その結果によると SmA 相において直流電場を印加することによってニードルライク欠陥が発達し、ストライプ組織となる。その後 SmC\*相で電場を除去してもストライプが残る。このときの層構造が図 1-9(a)の状態、v-chevron 部分と反対向きの v-chevron 部分同士を連続につなぐために導入される基板面内での層の折れ曲がり部分 (h-chevron) が共存している。今、図 1-9(d)に示すように SmA 相における層間隔を da、SmC\*相での層間隔を dc、ストライプとラビング方向のなす角を  $\gamma$ 、v-chevron 角  $\delta$ 、h-chevron 角  $\alpha$  とすると、幾何学的要請により

$$\frac{dc}{da} = \frac{\cos(\alpha - \gamma)}{\cos \gamma} = \cos \delta \quad (1)$$

が成り立つ。またストライプ幅  $w$  とセル厚  $t$  は

$$w = \frac{t \cos \gamma \sin \delta}{\sin \alpha} \quad (2)$$

の関係にある。ここで扱っている試料ではストライプがラビング方向にほぼ平行であるので  $\gamma \doteq 0$ 。よって(1),(2)式より、

$$\alpha \doteq \delta \quad (3)$$

$$w \doteq t \quad (4)$$

であることが分かる。

この SmC\*相に再び電場を印加して行くと、層を基板に垂直にするため v-chevron 部分が減少し、h-chevron 部分が増加する (図 1-9(b))。最終的には完全な h-chevron 構造となる (図 1-9(c)) が、 $\alpha$  は初期状態の値を保つ。以上が Shao らのストライプ構造の解釈であり、ストライプ組織と h-chevron 構造の関係が示唆されている。

AFLC SmC<sub>A</sub>\*相においても直流電場下の層変形は報告されている[22]。これによると、試料である MHPOBC の水平配向セルは初期状態で v-chevron 構造 ( $\delta = 18^\circ$ ) であり、直流電場の印加により bookshelf 構造に変化する。電場除去後は鈍角の v-chevron ( $\delta$

$\approx 5^\circ$  ) となる。また、電圧を漸進的に変化させ、その各電圧で X 線回折プロファイル測定すると、v-chevron から bookshelf/bookshelf から v-chevron へと変化する電圧が光学応答の閾値電圧と一致することから、層構造変化は反強誘電-強誘電相転移に起因することが分かる。電場印加前のセルでは楕円双曲線フォーカルコニクス、電場除去後では放物線フォーカルコニクスが観察されるが、高電場下ではこれらの欠陥が消失する。楕円双曲線フォーカルコニクスは相対的に層の傾き ( $\delta$ ) が大きい SmC\*相に見られる欠陥であり、放物線フォーカルコニクスは層が僅かに傾いた SmA 相で観察されることから AFLC の電場誘起層構造変化が上記のようであることが確認できる。以上の結果から三安定スイッチング状態では層構造が bookshelf (F 相)  $\leftrightarrow$  v-chevron (AF 相) と変化していると考えられる。

これらの結果は AFLC の電場誘起相転移に伴う層構造変化に関し、基礎的な認識を与えるものである。しかし静的（直流電場）測定であるため、実際のスイッチング過程における層構造変化の詳細は把握できない。また層構造の全体像を得るためには基板面内での層構造、局所的な層構造に関する情報が必要となる。

### 1-3-6 界面の影響

一般に基板界面近傍の液晶分子は界面との相互作用により束縛（アンカリング）を受ける。ラビング配向処理を行った場合のアンカリング・エネルギーは大きく、界面近傍の分子はラビング方向に固定され、容易に動かないと考えられる。SmA 相の bookshelf から SmC\* (SmC<sub>A</sub>\*) 相の v-chevron への層構造変化においてもこの条件は満足される。

しかし、高電場によって界面近傍の分子が変位するとの報告が Z. Zhuan らによってなされている[23]。この実験では、試料の FLC (CS1014, Chisso) を厚さ約  $3\mu\text{m}$  の両面ラビングセルに封入し、偏光消滅全反射法 (depolarized total internal reflection ; TIR) により界面近傍の分子配向を観察した。エバネッセント波の侵入深さ、約  $500\text{\AA}$  の範囲においては、(1)SmA 相から SmC\*相に転移した直後の状態では、ダイレクタがチルトコーン上から外れることになっても、SmA 相と同じくラビング方向に平行な向きを保つ。このときバルクは v-chevron 構造である (図 1-10(b))。 (2)DC 電場の印加により bookshelf 構造に変化すると、界面分子もバルクと同方向に揃い、ダイレクタはチルトコーン上に戻る。電場によって生じるトルクが、ラビング方向に分子を揃えようとする界面からの束縛を振り切り、配向状態を永久的に変化させる (図 1-10(c)(d))。また電圧の (+) と (-) でダイレクタのラビング方向からの傾きが異なるのは極性相互作用に起因するものと考えられる。これらの界面分子の動向は、交流電場中の分子配向を検討する上でも重要であり、層構造との関係は本論文 3-3 章で検討する。

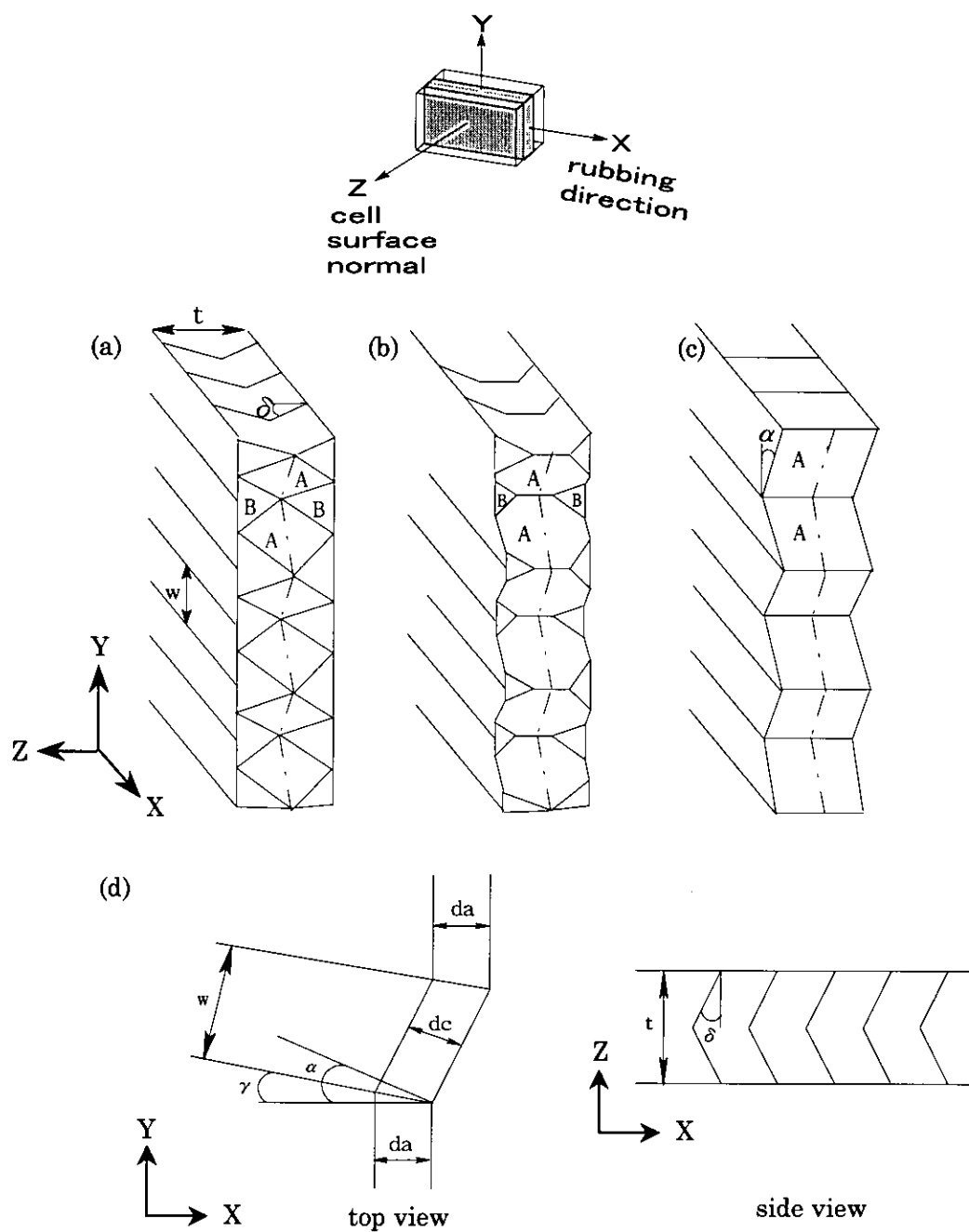


図 1-9 Shao のモデル

- (a) SmC\*相 電場印加前 A: h-chevron 部分 B: v-chevron 部分
- (b) 電場印加中 電場の増加に伴い v-chevron 部分が減少する。
- (c) 高電場下での h-chevron 構造
- (d) 層の連続性を保つための幾何学的条件  $\alpha = \delta$  ,  $w = t$



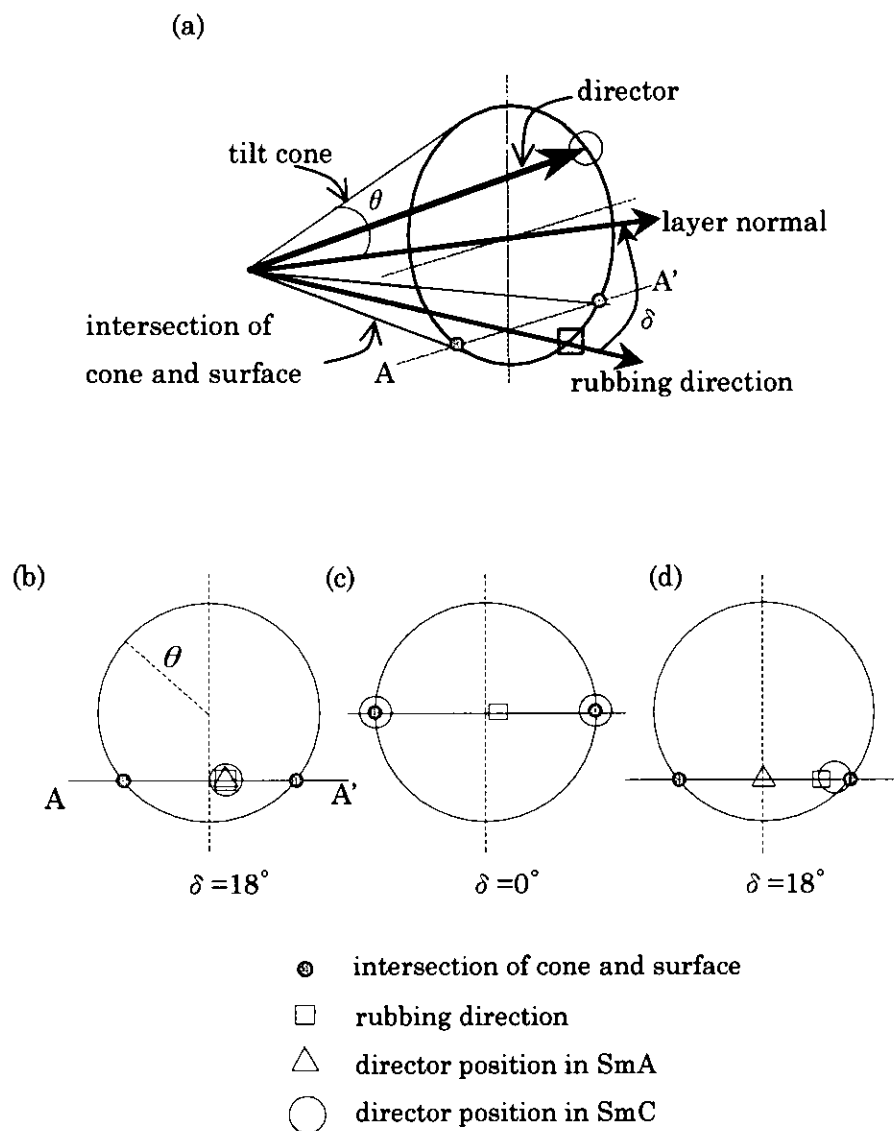


図 1-10 界面分子の配向

(a)界面分子の方位関係

(b)初期状態 (v-chevron) ダイレクタ//ラビング方向。チルトコーンから外れている。

(c)電場印加状態 (bookshelf) ダイレクタはラビング方向からずれ、チルトコーン上を移動する。

(d)電場除去後 ダイレクタはチルトコーン上にあり、ラビング方向に近い。

## 1-4 研究の方法

スメクティック液晶の電場応答は通常偏光顕微鏡による光学応答測定や分極反転電流等の電気物性の測定によって観察されているが、これらの手法からは液晶層構造の直接的な情報は得られない。直接構造観察の方法としては、固体材料に対しては電子顕微鏡が最も一般的である。しかし液晶の場合は、試料の流動性、試料がガラスセルに封入されていることから測定は困難である。これに対し X 線回折法は周期構造を直接測定できるうえ、試料形態を選ばないことから液晶層構造の観察に有効である。これまでの研究においても X 線回折法は各種スメクティック相の同定や層構造・層間隔の測定に用いられてきた。

しかし、偏光顕微鏡観察で見られる液晶組織はストライプ組織やフォーカルコニクス等数  $\mu\text{m}$  オーダーの微細構造や欠陥を有しているのに対し、市販の X 線回折装置の空間分解能は高々  $100\mu\text{m}$  程度であるため、X 線回折法によるデータは試料広域の平均化された情報である。そのため局所的な層構造が強誘電性／反強誘電性等の液晶特性に本質的な関係があることが予想されながらも詳細な検討が為されなかった。この問題を克服する方法として、近年、放射光を用いたマイクロビーム X 線回折法が液晶試料に適用され、数  $\mu\text{m}$  の空間分解能でスメクティック相のジグザグ欠陥[6]-[8]や needle-like 欠陥[10]等の局所構造を解明し、またストライプ組織における層のねじれを発見した[9]。最近話題となっているアキラルな屈曲型分子のフラストレイト構造の詳細もマイクロビームの使用によって初めて解明された[24]。

さらに、液晶層構造の電場応答を解明するためには、交流電場に対応して変化する層構造をリアルタイムで観察する必要がある。即ち、スイッチング速度(数  $100\mu\text{s}$ ～数  $\text{ms}$ )以下の時間分解能が要求される。従来の X 線回折装置では X 線強度が足りず、このような短時間での測定は困難であったが、放射光の大輝度を用いることにより可能となる。時分割 X 線回折法による液晶の動的解析の例としては、強誘電性液晶の矩形波電場に対する速い変化過程(数十  $\mu\text{s}$ 、Daresbury) [25]および非対称波形印加による層回転を観察した、遅い変化過程(数  $10\text{s}$ 、CHESS) [26]の研究があるが、ビームサイズがそれぞれ  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 、 $230\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$  のマクロ領域での測定である。

そこで本研究においては、マイクロビーム X 線回折法に時分割測定機能を付加し、数  $\mu\text{m}$  の空間分解能と数  $\text{ms}$  以下の時間分解能を有する測定系によってスメクティック液晶層構造の電場応答を直接観察する方法を確立した。

また X 線回折測定と同時に偏光顕微鏡観察を行い、測定位置のモニタリングと共に液晶組織の変化を *in situ* で観察した。これによって液晶組織と層構造の関係を直接的に把握することができた。さらに実験の後半では偏光顕微鏡の透過光強度変化を同時測定し、液晶分子の光学応答と層構造の電場応答を比較検討することが可能になった。これは本

研究において初めて実現された方法である。

本手法により、これまで調べられていなかった反強誘電性液晶の電場誘起構造相転移の実態を詳細に観察することができた。

---

## 第2章 実験方法

---

### 2-1. マイクロビーム X 線回折光学系

#### 2-1-1 集光光学系[27]

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 (KEK, PF) BL-4A において実施された。装置は大別して集光光学系、試料ステージ、検出器で構成される。

集光光学系を図 2-1 に示す。偏向電磁石による電子軌道の湾曲により生ずる放射光は臨界波長  $\lambda_c=0.31$  nm の連続 X 線である。これを Mo/Si 多層膜分光器により単色化 (8keV) する。多層膜を分光器に用いる利点は、取り込みエネルギー幅が結晶に比べて広く、強度が稼げることである。単色化した光は実験ステーション内にある Kirkpatrick-Baez 型光学素子により集光する。Kirkpatrick-Baez 型光学素子は 2 つの楕円ミラーを互いに直行させた配置に置き、縦・横の集光を独立に行う。これによって非点収差・球面収差を減少させることができる。ミラー材質は Pt コート石英ガラス基板である。試料位置でのビームサイズは約  $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ 、角度発散は水平、垂直方向とも 1.0 mrad 程度である。フォトンフラックスは  $10^8$  photons/s 程度に調整し、液晶試料の照射ダメージを軽減している。

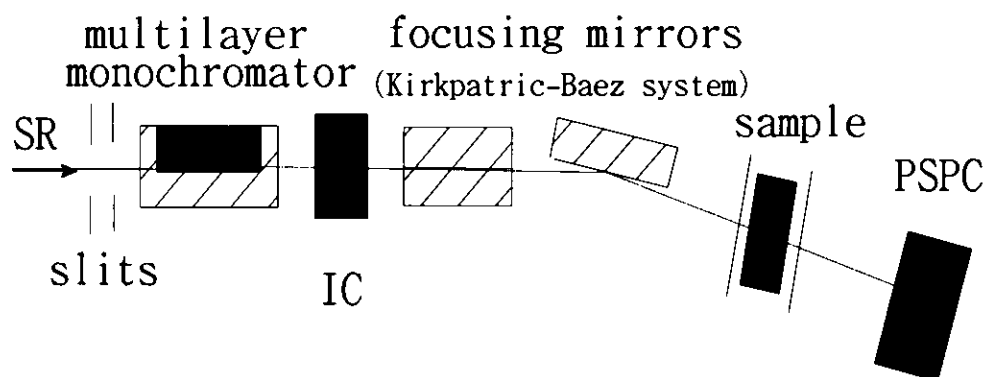


図 2-1 集光光学系

試料ステージはゴニオメータ上に XYZ ステージを設置し、ゴニオメータの回転軸を試料の  $\theta$  回転軸 ( $\omega$  軸)、XYZ ステージの移動軸を XY 並進軸とした。X、Y 軸は測定点の移動、Z 軸は試料を X 線フォーカス位置に adjust するために用いる。原則として Z 軸は試料を交換した場合にのみ使用される。また検出器である一次元位置敏感型比例計数管 (PSPC) を  $2\theta$  位置に縦置きした。垂直方向への回折を測定することは、試料の X 線入射面に垂直な軸 ( $\chi$  軸) に関する試料回転と同等である。よって試料は  $\theta$  ( $\omega$ ) 及び  $\chi$  回転軸と XY 並進軸を持つ。試料である液晶の水平配向セルは基板面が XY 面に並行に、ラビング方向が概ね X 軸に並行に設置される (図 2-2)。

また、試料の後方 (検出器側) から可視光を試料に照射し、透過光を対物レンズ-CCD によって画像表示している。このとき、偏光板を光源 (偏光子) と対物レンズ (検光子) に設置し、ほぼクロスニコルの状態にすることで、X 線照射位置での組織観察を X 線回折と同時に行っている。実験の後半では、さらにフォトダイオードを付加し、透過光強度の同時測定を行った。

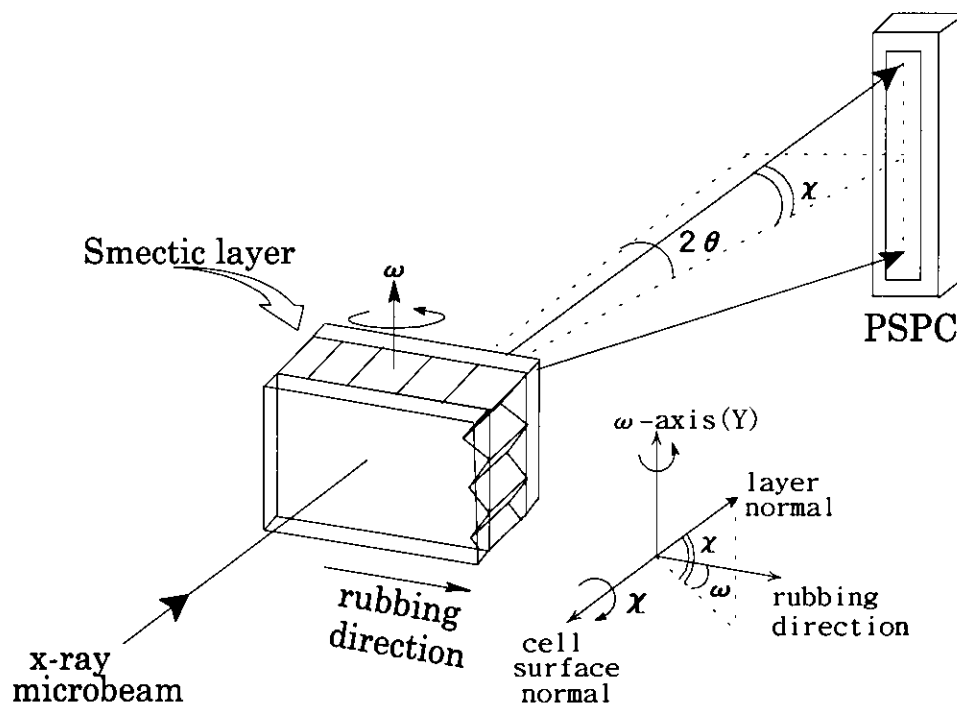


図 2-2 試料ステージ (座標系)

$\omega$  軸回りの試料回転により  $\omega$ -scan プロファイル、PSPC 上の強度分布により  $\chi$ -scan プロファイルが得られる。

## 2-1-2 X線回折プロファイルと層構造

このような光学系でスメクティック液晶の測定を行った場合の層構造と X 線回折プロファイルの関係を図 2-3 に示す。X 線回折ピークは散乱ベクトル方向の周期構造を反映しているので、散乱ベクトルの方向が層法線方向に一致する。試料の層間隔を  $d$  としたとき、Bragg 角  $2\theta$  ( $2d\sin\theta = \lambda$ ) に検出器を固定し、試料を  $\theta$  軸 ( $\omega$  軸) の回りに回転したときに得られるプロファイル (ロッキングカーブ) を本論文では  $\omega$ -scan プロファイルと呼ぶ。同様に検出器を  $2\theta$ 、 $\theta$  軸を一定の  $\omega$  角に固定したときに得られる PSPC 上の強度分布 ( $\chi$  軸回りの回折強度分布) を  $\chi$ -scan プロファイルと呼ぶ。 $\chi$ -scan プロファイルにおけるピーク位置の原点からのずれは回折面の垂直軸 (Y 軸) からの傾き  $\phi$  を示す。 $\phi$  と PSPC 上のピーク位置  $y$  との関係は、

$$\sin\phi = k \frac{y - y_0}{2L\sin\theta_B}$$

で表される。ここで、 $k$  は PSPC 上の 1ch 当たりの距離、 $y_0$  は原点 (ダイレクトビーム位置)、 $L$  は試料から PSPC までの距離、 $\theta_B$  は試料の Bragg 角である。

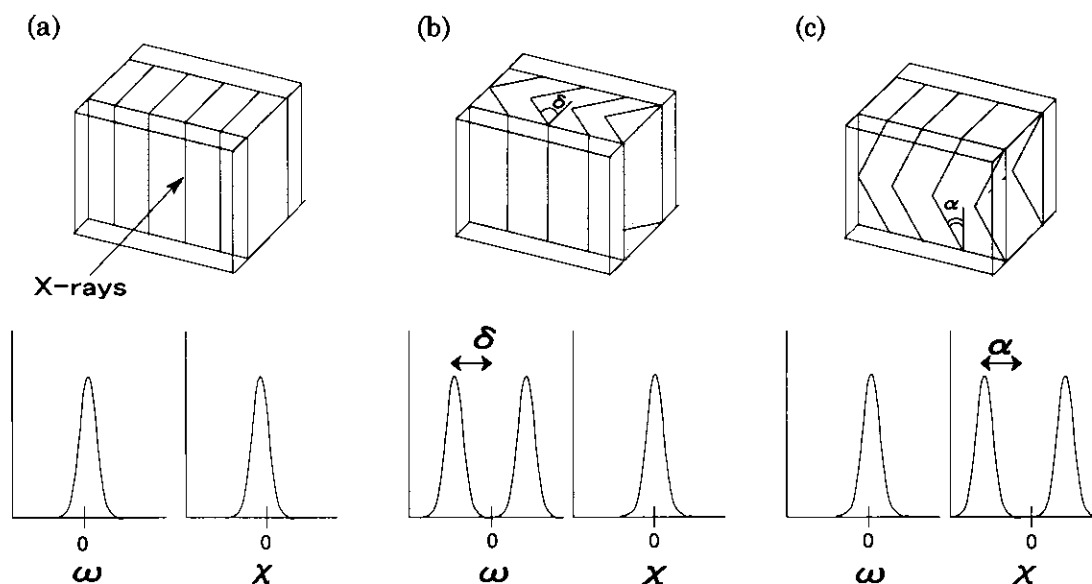


図 2-3 層構造と X 線回折プロファイル

(a)bookshelf (b)vertical chevron (c)horizontal chevron

試料が理想的な bookshelf 構造であるとき (図 2-3(a))、 $\omega$ -scan プロファイル、 $\chi$ -scan プロファイルともシングルピークを示す。層法線が基板面に垂直、水平軸 (X 軸、ラビング方向) に並行であるときのピーク位置を原点にとると、ピークの原点からのずれは層の傾き (非対称 bookshelf) を示す。試料が v-chevron 構造をとると (図 2-3(b))、 $\omega$ -scan プロファイルは chevron の 2 つの面にそれぞれ対応するペアピークとなり、ピーク位置の原点からのずれが v-chevron 角  $\delta$  を示す。このとき  $\chi$ -scan プロファイルはシングルピークのままである。h-chevron 構造 (図 2-3(c)) の試料に対しては逆に  $\omega$ -scan プロファイルがシングルピーク、 $\chi$ -scan プロファイルがペアピークとなり、ピーク位置が h-chevron 角  $\alpha$  を与える。

## 2.2. 時分割測定

回折 X 線の測定には位置敏感型比例計数管 PSPC (理学。ディレーライン方式) を用いた。PSPC からの信号処理系を図 2-4(a) に示す。時分割測定のブロックダイアグラムの全体を図 2-4(b) に示す。試料への電場は任意波形発生器 (HP, 33120A) により作製され、アンプ (NF, 4010) を介して試料に印加される。任意波形発生器からは、試料への印加電場 1 周期に対して、同期信号が同時に生成される。この同期信号を用いて、時分割測定のためのゲート信号をディレイパルサーおよび別の任意波形発生器を用いて生成する。

時分割測定には、繰り返しの効かない単発現象 (非可逆的過程や破壊的現象) を測定する場合と繰り返し測定 of 効く可逆的な現象を測定する場合があり、測定技術のポイントもそれぞれ異なるが、本測定では、繰り返し測定を前提とした測定を行った。すなわち、印加電圧 1 周期に対して時分割測定を行い、各周期毎の時分割データを積算するという方法を採用した。時分割測定のタイミングチャートを図 2-4(c) に示す。具体的な測定方法は以下の通りである。

### 2.2-1 $\omega$ 強度分布の時分割測定

#### (1) カウンタモード

任意波形発生器からの同期信号を用いて、8ch ディレイパルサー (Tsuji denshi, DLY01-A, GS5G-01) により、必要とされるディレイとパルス幅を持つゲート信号を発生させ、カウンターのゲート入力に入れる。ディレイパルサーのゲート幅の設定範囲は  $10\mu\text{s} \sim 9999\text{ms}$ 、遅延時間は  $1\mu\text{s} \sim 999.9\text{ms}$  間で設定が可能である。

この測定モードは、本研究の初期に使用し、8 個のカウンターを用いて測定を行った。従って、試料への印加波形 1 周期に対して 8 個の時間点での測定が可能である。

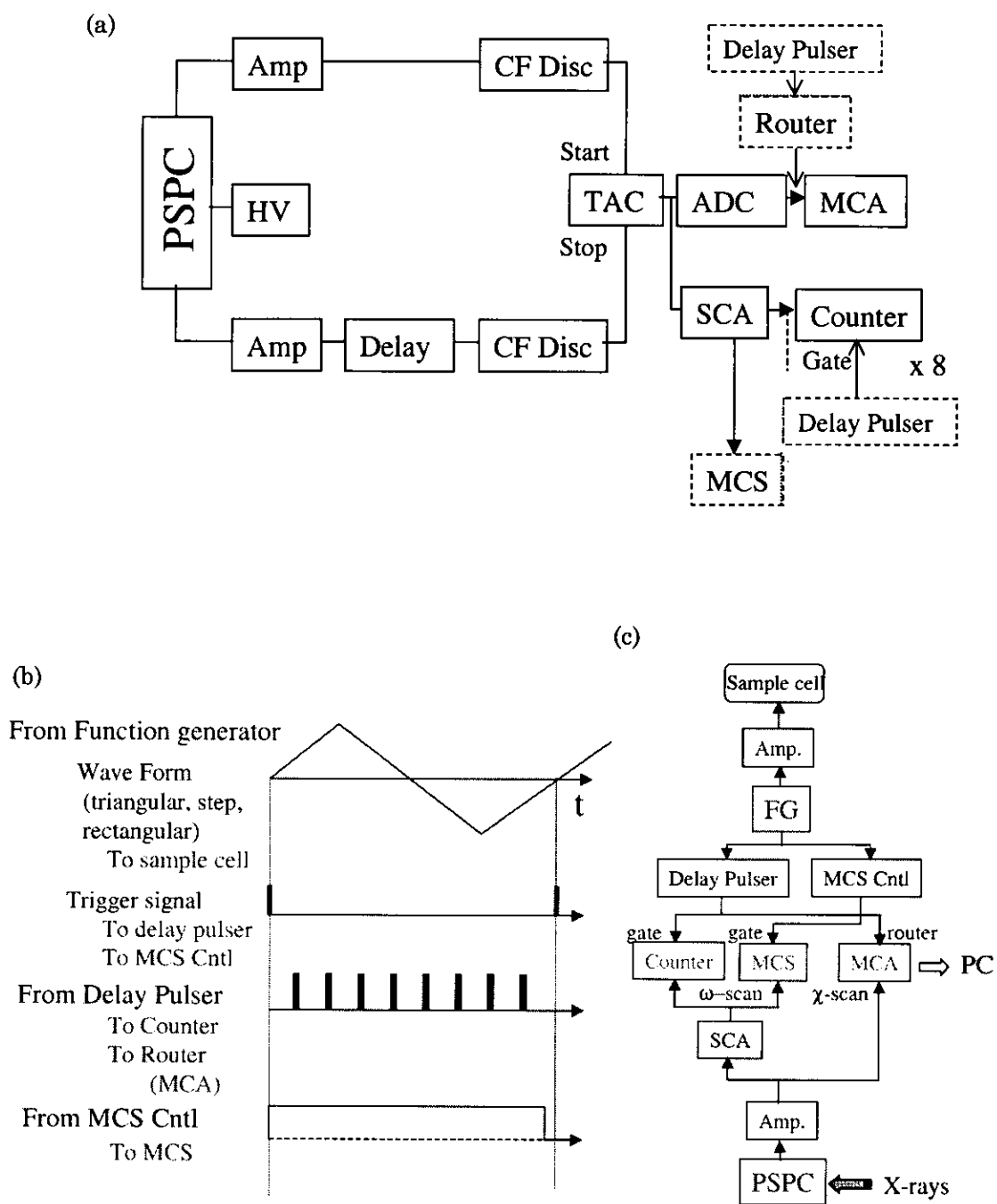


図 2-4 時分割測定系

(a)PSPC 信号処理系 (b)ブロックダイアグラム (c)タイミングチャート



## (2) MCS モード

(1)と同様に、任意波形発生器からの同期信号を利用し MCS の start/stop を制御する信号を別の任意波形発生器を用いて作製した。使用した MCS (NAIG プロセスメモリー E-562) の最小ドwellタイムは  $10\mu\text{s}$  であった。この測定モードによりほぼ連続的な時間応答が測定可能となった。本研究の半ばから使用した。

### 2-2-2 $\chi$ 強度分布の時分割測定 (MCA モード)

ルーター (セグメントコントローラー) により、AC/DC 変換されたデータにディレイパルサーからの入力に応じたセグメント情報を付加し、MCA (Seiko EG&G MCA7700) のメモリを 8 セグメント (各 2 k channel) に分割する。それぞれのセグメントにはディレイパルサーからのパルス信号に対応した時間領域のデータが蓄積される。使用した MCA の分割セグメントが 8 個までであるので、試料への印加波形 1 周期に対して 8 個の時間点での測定が可能である。

PSPC を用いた時分割測定の時間分解能は以下の要素で決まる。まず、PSPC 自体の不感時間は  $1\mu\text{s}$  程度であり、位置測定のためのディレイラインの遅れは最大 900 ns である。更に信号処理系における遅延時間は主に TAC の出力パルス幅 ( $2\mu\text{s}$ ) で決まっており、以上のことから、1 個の入射フォトン処理に全体で約  $4\mu\text{s}$  かかる。一方ゲート信号発生用のディレイパルサーはクロックで決まるシステムディレイが  $0\sim 1.5\mu\text{s}$  あるので、この部分が時間軸での誤差となる。本研究では数十  $\mu\text{s}$  までの応答を議論しているので実験上問題ない。より早い応答を測定するためには検出系を変更する必要がある。

更に、実用的な立場からは現実的な測定時間の制限も考慮する必要がある。PSPC の不感時間は約  $1\mu\text{s}$  であるので数え落としを 10% 以下にするための最大計数率は  $10^5\text{ cps}$  である。しかし、本実験の試料の場合回折強度は時間平均で 100 cps 程度であるので数え落としの問題は無い。一方先に述べたように本研究では繰り返し測定による積算を行っているので、検出効率は基本的に duty 比 (1 周期に対する取り込み時間幅の比) で決まる。時分割実験で、時間積算実験と同じ統計を得るには Duty 比の割合だけ時間がかかることになる。しかし、一方で現象に周波数依存性が有る場合には周波数をあまり上げることはできなく、duty 比が低下し効率が落ちる。本研究では、三角波に対しては準静的過程とみなされる数 Hz から数十 Hz の周波数で数 ms の分解能の測定を行っているので duty 比は 100 程度、一方階段波に対しては数十 Hz から 100 Hz に対して  $20\mu\text{s}$  から 1 ms の分解能で測定を行ったので duty 比は 100~500 程度である。以上を念頭に置きつつ、実際には測定時間の枠と必要な時間分解能を考慮して測定時間を決めた。

## 2-3. 試料

### 2-3-1 液晶

試料には代表的な反強誘電性液晶 R-（または S）-4-（1-トリフルオロメチル アルコキシ ヘプチロキシ カルボニル）フェニル 4'-オクチロキシ ビフェニル-4-カルボキシラート（4-(1-trifluoromethylheptyloxycarbonyl) phenyl 4'-octyloxybiphenyl -4-carboxylate ; TFMHPOBC）を用いた。構造式と相系列[28]を図 2-5(a)に示す。液晶分子における棒状の骨格をなすメソゲン基は 3 つのフェニル環と連結基で構成され比較的剛直である。メソゲン基の両端に連なるアルキル鎖の一方は カルボニル基によって連結されており、カルボニル基の有する大きな双極子モーメントが主に分子の極性を担っている。この双極子モーメントの向きは分子長軸にほぼ垂直であり、アルキル鎖中のトリフルオロメチル基の有するキラリティによって対称性が C<sub>2</sub> であるため（反転対称中心がない）自発分極（P<sub>s</sub>=150 nC/cm<sup>2</sup>）の出現を可能にする。

比較のために用いた強誘電性液晶は、混合液晶 TK-C101（Chisso）で P<sub>s</sub>=60 nC/cm<sup>2</sup>，相系列は図 2-5(b)に示す通りである。

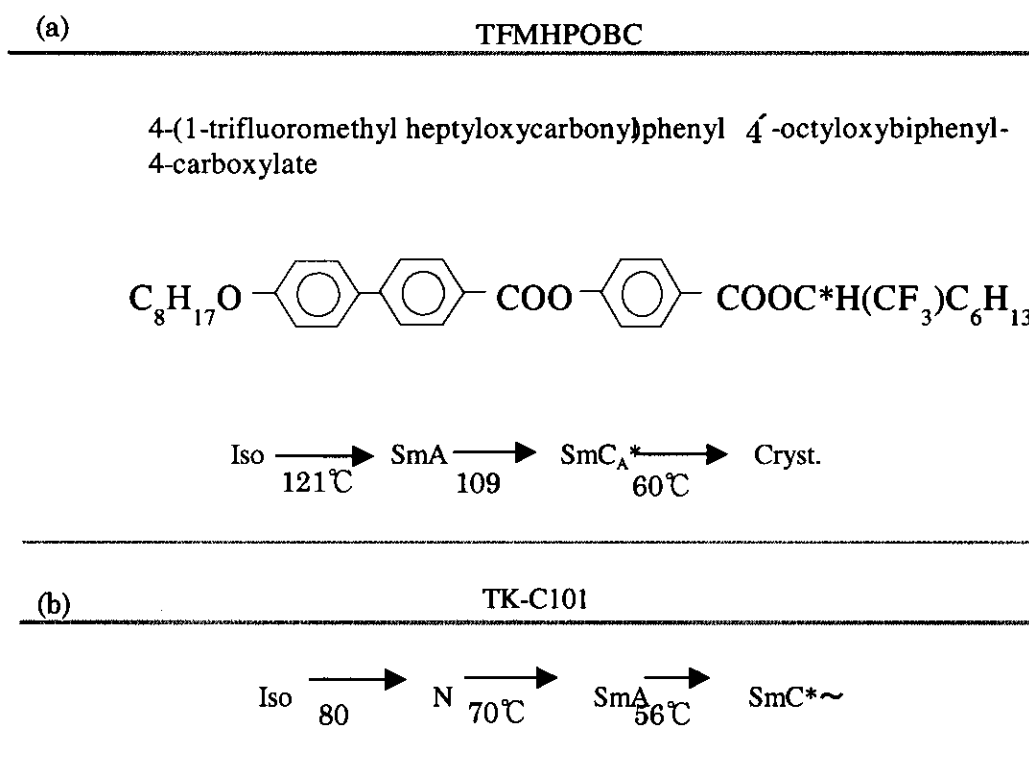


図 2-5 試料

(a)TFMHPOBC 分子構造と相系列 (b)TK-C101 相系列

### 2-3-2 セル (図 2-6)

本研究では表面安定化状態での層構造を調べるため、液晶試料はセルに封入して用いた。セルは 2 枚のガラス基板を平行に配したもので、電極として ITO を内側に塗布してある。ガラスは X 線の吸収を低減するため薄いものが望ましいが、あまり薄いとハンドリングの困難を伴うため  $150\mu\text{m}$  厚のものを使用した。セルの片側にはポリイミドをコーティングし、ラビング法で配向処理を行った (片側ラビング)。ラビング法はポリイミド等の高分子膜表面をナイロンやポリエステル等の繊維で一方向にこすり、溝をつけることによってその方向に液晶分子を並ばせる方法である。この方法で得られる液晶の配向方向は分子長軸が基板面に平行な水平配向である。本実験で扱う試料は SmA 相で層構造が形成されるため、SmA 相でのダイレクタの方向=層法線方向がラビング方向と平行に近くなる。しかし液晶分子の双極子モーメントと界面の極性相互作用により分子が傾き、ラビング方向からのダイレクタのずれが生じる。SmC<sub>A</sub>\*相でもこのラビング方向からの傾きは保存される[29]。このため、両面ラビングセルでは配向性が低下するが、片面ラビングではこの効果を低減できるので良好な配向状態を得やすい。それ故、本研究では片面ラビングセルを使用した。セル厚 (基板のギャップ) は、X 線回折強度を確保するためには厚いことが望ましいが、反面、配向性の悪化・欠陥の増加を伴う。このため、本研究では良好な配向性の得られる  $4\sim 5\mu\text{m}$  程度のものを使用した。実験に使用した試料セルを表 2-1 に示す。これらの試料は基本的には同一条件であるが、セル厚に多少のばらつきがある。そこで、セル厚によって印加電場を加減し、電場強度をほぼ

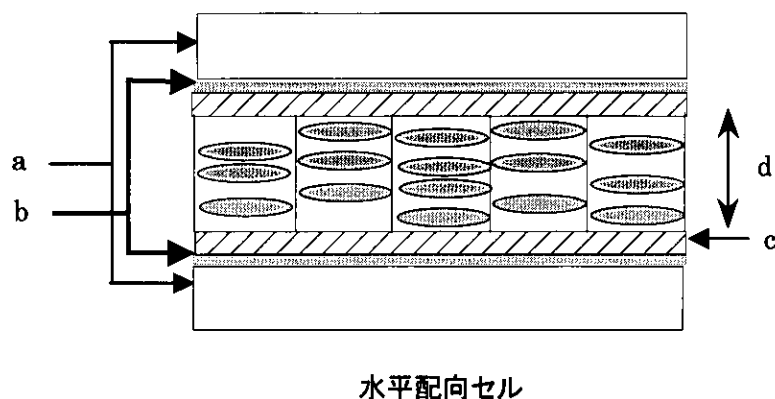


図 2-6 試料セルの構造

- a : ガラス基板 厚さ  $150\mu\text{m}$       b : 電極 ITO  
c : 配向膜 polyimide (片側ラビング)      d : セル厚:  $4\sim 5\mu\text{m}$

表 2-1 試料セル

$T_c$  は  $SmA \rightarrow SmC_A^* / SmC^*$  転移温度、 $V_{th}$  は強誘電／反強誘電転移の閾値電圧

No.	液晶	セル厚	ラビング	$T_c$	$V_{th}$
AF1	S-TFMHPOBC	4.9~6.0 $\mu m$	片面	115℃	30~45V
AF3	S-TFMHPOBC	5.2 $\mu m$	片面	121℃	33V
AF2	S-TFMHPOBC	3~4 $\mu m$	片面	121.2℃	33V
AF4	R-TFMHPOBC	6~7 $\mu m$	片面	123℃	35V
AF5	S-TFMHPOBC	5.5 $\mu m$	片面	119℃	35V
AF6	R-TFMHPOBC	4.6~5.7 $\mu m$	片面	123℃	43V
F1	TK-C101		片面		
F2	TK-C101	5~7 $\mu m$	片面		
F3	TK-C101	4.08 $\mu m$	両面		
F4	TK-C101	4.08 $\mu m$	片面		
F5	TK-C101	6~8 $\mu m$	無し		

一定に保つことによって試料セル間のばらつきを抑制している。また試料温度は試料交換ごとの熱電対の微妙な変位によって変化するので、偏光顕微鏡で観察される組織変化の時点の温度を  $SmA$  相から  $SmC_A^*$  相への相転移温度 ( $T_c$ ) とした。実験の際には、試料温度としてそれぞれの試料での  $T_c$  を基準とする相対温度を使用している。このような操作によっても試料セル間のばらつきを完全に無視し得ないので、層構造を議論する上での障害とはならないものの測定結果に影響を与える可能性を拭い去れない。このため、各測定結果には使用したセルを明記した。

実験は  $SmC_A^*$  相 (AFLC)、 $SmC^*$  相 (FLC) を対象とした。試料に用いた AFLC、TFMHPOBC の  $SmC_A^*$  相は 109℃~60℃の温度範囲にあるため、実験中加熱炉に接続された温度コントローラによって試料温度を制御し、 $T_c-10^\circ C$  (一部  $T_c-15^\circ C$ ) を保った。これらの温度は熱揺らぎによる  $SmA$  相への転移を防ぎ、低温での電場応答の鈍化が影響しない範囲に設定された。また、今回使用した FLC (TK-C101) は常温で  $SmC^*$  相であるため、FLC の測定は室温で行った。

また、配向処理方法の異なるセルやセル厚の大きく異なるセルについての予備的な実験、試料温度や電場等のパラメータを変化させた実験を参考のために行った。

## 2-4 実験内容

実験内容は大別して表 2-3 のようになる。まず試料セルに電場を印加する前の初期状態における層構造から高電場印加状態での層構造に至る過程を観察した（第 3 章）。ここでは電場に依存したロングレンジの変化を見るため、時間積算 X 線回折を用いた。また、全体の様子と局所層構造を比較するため、マクロビーム測定も行った。次に高電場での安定構造に変化した後の動的層構造変化を観察した（第 4 章）。試料に三角波電場を印加し、交流 1 周期中における電場に追従した局所層構造変化（スイッチング状態）をマイクロビーム時分割 X 線回折法によって測定した。更に、層構造変化の原因を探るため、階段波電場下での過渡的応答を同様の方法で観察した（第 5 章）。

本研究では AFLC の局所層構造の電場応答を明らかにすることが目的であるが、以下の理由から FLC についても比較検討を行った。

AFLC は FLC の特殊な場合（相）と考えられ、FLC の基本的な特性、即ち層構造（bookshelf、chevron）やストライプ組織、フォーカルコニクス等の欠陥といった現象は AFLC においても対応関係が成立すると考えられる。一方、F 相は AFLC の採りうる状態の一つであるので、AFLC の一部として FLC をとらえることもできる。また、FLC は電場に対して相転移を起こさないため、よりシンプルな系として層構造を検討することが可能である。いずれにせよ両者の構造的特性は不可分であり、その類似点／相違点を明確にすることは AFLC の理解のために必要不可欠であると考えられる。

最後に層間隔の測定結果についても触れている。この実験については分解能等の問題から未だ結論には至っていないが、層構造の変化過程を考察する上で層間隔（の変化）は重要な因子であるため、現状までの結果を補遺（第 6 章）としてまとめた。

表 2-3 実験内容

項目	方法	本論文中での章	
		AFLC	FLC
不可逆過程	時間積算マクロ／マイクロビーム X 線回折	3-1	3-2
電場に追従した変化	時分割マイクロビーム X 線回折	4-1	4-2
過渡的応答	時分割マイクロビーム X 線回折	5-1	5-2
層間隔	時間積算マイクロビーム X 線回折	6	—

---

## 第3章 初期構造から高電場での層構造に至る不可逆過程

---

### 3-1 AFLC における不可逆過程

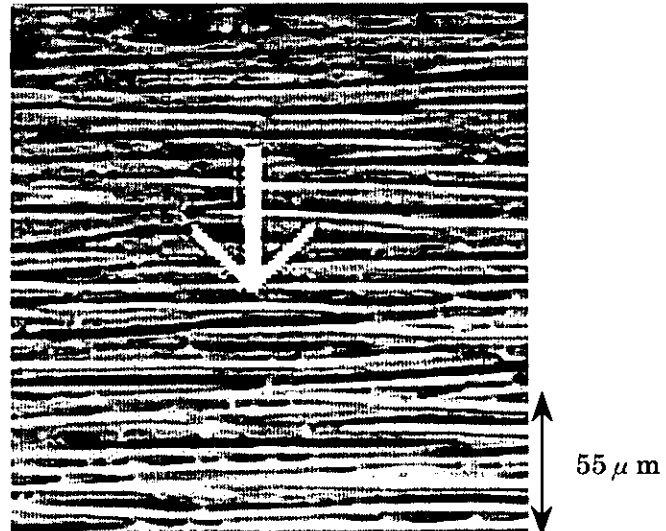
#### 3-1-1 偏光顕微鏡による液晶組織の観察

反強誘電性液晶 TFMHPOBC をガラスセルに封入後、液晶分子の均一な水平配向状態を得るため、 $\text{SmC}_A^*$ 相において三角波電場（1~60Hz,  $\pm 0 \sim 30\text{V}$ ）によって配向処理を行った。その後  $\text{SmA}$  相まで加熱して配向処理の影響を除去し、 $\text{SmC}_A^*$ 相での測定温度（ $T_c - 10^\circ\text{C}$ ）まで冷却した。この状態を本実験における初期状態とする。

図 3-1(a)に偏光顕微鏡で観察された基板面の組織を示す。試料はセル AF2 を使用した。ニードル状の組織がラビング方向に平行に見られ、幅は約  $7\mu\text{m}$  である。このような組織は AFLC セルの初期状態や高電場処理した FLC で観察されることが知られている。この構造は反対向きの v-chevron 構造どうしの間（zig-zag 欠陥）から発達した 2 本のストライプがベアをなす欠陥組織と考えられている。また、その幅はストライプ一本当たりがセル厚に相当することが知られている[5]。本試料のセル厚は  $3.5\mu\text{m}$  程度なので、ここでの組織が上記の欠陥構造に起因するものであることがわかる。ストライプの間にはフォーカルコニクスが観察される。

図 3-1(b)は図 3-1(a)と同一試料に三角波電場（5Hz,  $\pm 45\text{V}$ ）を印加中の組織で、図 3-1(a)と同じ場所で測定している。色調は電圧に応じて変化し、電場による分子配向の変化（スイッチング）を示す。ここでもラビング方向に平行なストライプが観察されるが、初期状態のストライプより均一化され、欠陥が減少している。ストライプの幅は初期状態より僅かに狭くなっているようであるが、現状では確証を得られていない。

(a)



(b)

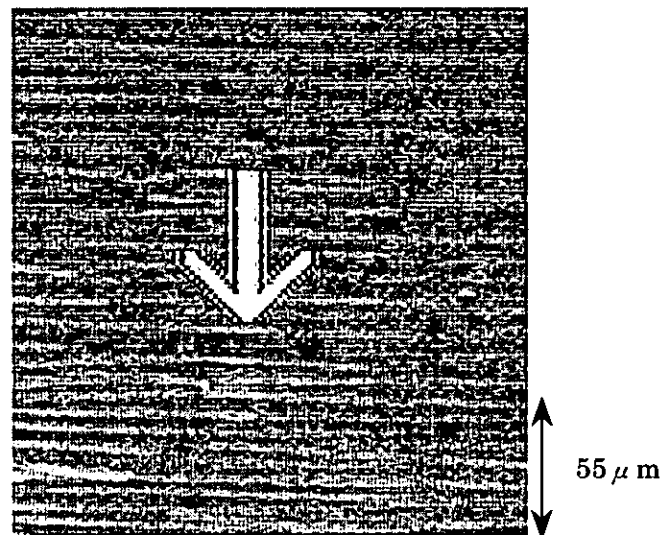


図 3-1 AFLC (TFMHPOBC) のストライプ組織 (偏光顕微鏡観察)

(a)  $\text{SmC}_A^*$  相 初期状態      (b) 三角波 5Hz,  $\pm 45\text{V}$  印加中

### 3-1-2 マクロビーム測定

まず、初期状態における全体的な挙動を調べるため、層構造をマクロビーム X 線回折で観察した。試料は AF1 を用いた。図 3-2(a)最下段が初期状態の  $\omega$ -scan プロファイルである。 $\omega \doteq \pm 14^\circ$  のシャープなペアピークと  $\omega = 0^\circ$  付近のブロードなピークよりなる。これに対応する  $\chi$ -scan のプロファイル (図 3-2(b)) は、それぞれ  $\omega \doteq 14^\circ$  で測定した  $\chi$ -scan プロファイルがシングルピーク、 $\omega = 0^\circ$  では  $\chi \doteq \pm 17^\circ$  のペアピークを示す。よって初期構造は v-chevron 角  $\delta \doteq \pm 14^\circ$  の v-chevron と h-chevron 角  $\alpha \doteq \pm 17^\circ$  の h-chevron 構造が共存したものであることがわかる。

この試料に三角波 5Hz の電場を印加し、 $\pm 1\text{V}$  から安定な F 相となる  $\pm 50\text{V}$  まで徐々に電圧を上げながら X 線回折プロファイルを測定した (図 3-2(a), (b))。  $\pm 30\text{V}$  付近までは顕著な変化が見られないが、 $\pm 30\text{V}$  以上では  $\omega$ -scan に見られる v-chevron ( $\delta \doteq \pm 14^\circ$  のペアピーク) は急激に消滅し、 $\omega = 0^\circ$  付近のシングルピークが大きくなる。このとき  $\chi$ -scan プロファイルでは  $\omega = 0^\circ$  付近のペアピークがブロードなシングルピークに変わる。しかし、詳細に見るとこのピークは  $\alpha \doteq 4^\circ$  程度の 2 つのピークが接近して現れていると考えられる。よって  $\pm 30\text{V}$  以上では bookshelf 構造に近い、層の折れ曲がり ( $\alpha$ ) の小さい h-chevron 構造になっていると推定される。

X 線回折と同時にを行った偏光顕微鏡観察から、この試料がスイッチングを始める閾値電圧  $V_{\text{th}}$  は  $30\text{V}$  程度と見積もられるので、層構造が大きく変化した原因は F 相の出現によることが分かる。但し、図 3-1(b)に見られるように、 $\pm 30\text{V}$  以上でもストライプ組織は存在する。

電場除去後の X 線回折プロファイルは  $\omega$ -scan でブロードなシングルピーク (図 3-2(a) 最上段)、 $\chi$ -scan でもブロードなペアピーク (図 3-2(b) 最上段) が得られる。 $\omega$ -scan プロファイルの初期構造との差は明白であるが、 $\chi$ -scan プロファイルでもペアピークを示すシェブロン角は  $\alpha \doteq 6^\circ$  で (電場印加状態より若干広がっているが)、初期状態の  $\alpha \doteq \pm 17^\circ$  には戻らない。

電場の除去によって初期状態の構造には戻らないことから、初期状態から高電場状態への構造変化は不可逆過程であることが分かる。この電場除去後の構造は、通常 quasi-bookshelf 構造と呼ばれ、層法線の向きにばらつき (もしくは揺らぎ) が生じていると考えられている。しかし、従来の測定は  $\omega$ -scan のみであり、“quasi-bookshelf” という名称も  $\omega$ -scan プロファイルのシングルピークがブロードになることから付けられたものであり、正確な構造を示すものではない。実際、本測定の  $\chi$ -scan プロファイルではピークの分離したプロファイルが得られており、後に詳細に検討するように h-chevron を基本とする多様な緩和構造をとる。



### 3-1-3 マイクロビーム測定

同様の過程をマイクロビームで観察し、局所層構造の変化を見た結果が図 3-3 である。試料は AF2 を使用した。この試料はセル厚が他より薄いので、実効電場を一致させるために最高電圧を $\pm 45\text{V}$ とした。ここでの $\chi$ -scan プロファイルは $\omega$ の角度( $\pm 10^\circ$ )に対して積算したものである。(  $\omega$ -scan プロファイル測定中のデータを積算した。)

全体の傾向はマクロビームと同様であるが、図 3-2 に比べプロファイルがシャープになっている。 $\chi$ -scan プロファイル(図 3-3(b))の初期状態では h-chevron の片側のピークしか観察されないが、測定場所を移動すると反対側の h-chevron ピークが現れる(次章参照)。従って $\omega$ -scan プロファイルでの $\omega=0^\circ$  付近のブロードなピークはやはり h-chevron であることがわかる。一方、 $V_{th}$  ( $\approx 33\text{V}$ ) 以上の電圧では図 3-2(b)で $\chi$  ピーク先端の僅かな分裂として観察された h-chevron が $\alpha \approx 5^\circ$  のペアピークとして明瞭に現れている。

電場除去後の $\omega$ -scan プロファイル(図 3-3(a))はブロードなシングルピーク(これは $\chi$ -scan より h-chevron に対応することが分かる)に加え、 $\delta \approx 5^\circ$  の v-chevron も見られる。ここでは $\chi$ -scan プロファイルが $\omega$ 角度積算であるため、トリプルピークになっている。低角( $P_L$ )および高角( $P_H$ )のピークが h-chevron、中心のピーク( $P_C$ )は v-chevron に対応する。

これらの結果は局所領域(約  $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ )の情報(図 3-3)と、マクロビームで得られる広い領域( $0.3 \times 0.5\text{mm}^2$ )からの平均化された情報(図 3-2)の差を明確に示している。

### 3-1-4 AFLC 層構造の空間的揺らぎ

図 3-4 はマイクロビーム X 線回折法により、局所層構造を、ストライプ組織に垂直な(Y 軸)方向に  $3 \mu\text{m}$  ステップで測定した結果である。試料には AF2 を用いた。図 3-4 (a), (d) は  $\text{SmC}_A^*$  相での初期状態の $\omega$ -scan、 $\chi$ -scan 分布をそれぞれ示す。測定領域は図 3-1(a)の白線を引いた区間に対応する。初期状態では v-chevron を示す $\omega$ -scan のペアピークは場所に依存せず観察される。一方、h-chevron を示す $\omega$ -scan での $\omega=0^\circ$  付近のピーク、および $\omega=0^\circ$  における $\chi$ -scan のペアピークは、明瞭なところ( $Y=3 \sim 9 \mu\text{m}$ ,  $27 \sim 36 \mu\text{m}$ )と不明瞭なところがある。図 3-1(a)との対応で見ると、写真上の明るいラインが h-chevron のピークが現れる領域に相当する。

図 3-4 (b), (e)は三角波、 $5\text{Hz}$ ,  $\pm 50\text{V}$  印加中、(c), (f)は電場除去後のそれぞれ $\omega$ -scan、 $\chi$ -scan 分布である。(試料は AF1 を使用した。) 高電場下で、 $\omega$ -scan プロファイル(図 3-4 (b))は場所に依存せずシングルピークとなり、層法線は基板に平行(層は基板に垂直)であることが分かる。 $\chi$ -scan プロファイル(図 3-4 (e))は初期状態に比べ $\alpha$ 角度の減少

した h-chevron を示すが、ペアピークの片側が強く、 $3\sim 6\mu\text{m}$  ごとに左右の強度が入れ替わる。これはマイクロビームが h-chevron の片側づつを照射しているためと考えられる。電場除去後、 $\omega$ -scan プロファイル (図 3-4 (c)) は全体的にはブロードになるが (quasi-bookshelf)、シングルピークを保つ場所 ( $Y=0\sim 6\mu\text{m}$ 、 $30\sim 36\mu\text{m}$  など) とペアピークに近い状態となる部分がある。一方、 $\chi$ -scan プロファイル (図 3-4 (f)) を見ると、前者の場所 ( $Y=0\sim 6\mu\text{m}$ 、 $30\sim 36\mu\text{m}$  など) では片方のピークが強いペアピークとなり、後者では二つの強度がほぼ等しいペアピーク状態で、全体的な強度も減少している。よっていわゆる quasi-bookshelf 構造は、基板に垂直な面内で湾曲した h-chevron 構造の部分と、v-chevron と h-chevron が共存する部分が混在したものであることが分かる。

### 3-1-5 AFLC 不可逆過程 実験結果のまとめ

AFLC の初期状態から高電場での層構造に至る不可逆な変化は、時間積算マクロ／マイクロビーム X 線回折の結果から、以下のようにまとめられる。

- (1) 初期構造は v-chevron ( $\delta \doteq 14^\circ$ ) と h-chevron ( $\alpha \doteq 17^\circ$ ) が共存したものである。  
h-chevron が明瞭な領域は、ストライプ組織の一部 (図 3-1 では明部) に対応する。
- (2) 電場印加後は  $\alpha \doteq 5^\circ$  程度の h-chevron 構造に変化する。空間的にはほぼ均一な状態である。
- (3) 電場を除去するとブロードなピークの h-chevron に加え、 $\delta \doteq 5^\circ$  の v-chevron も再出現する。空間的には h-chevron 構造の部分と v-chevron、h-chevron が共存した構造の部分が混在している。

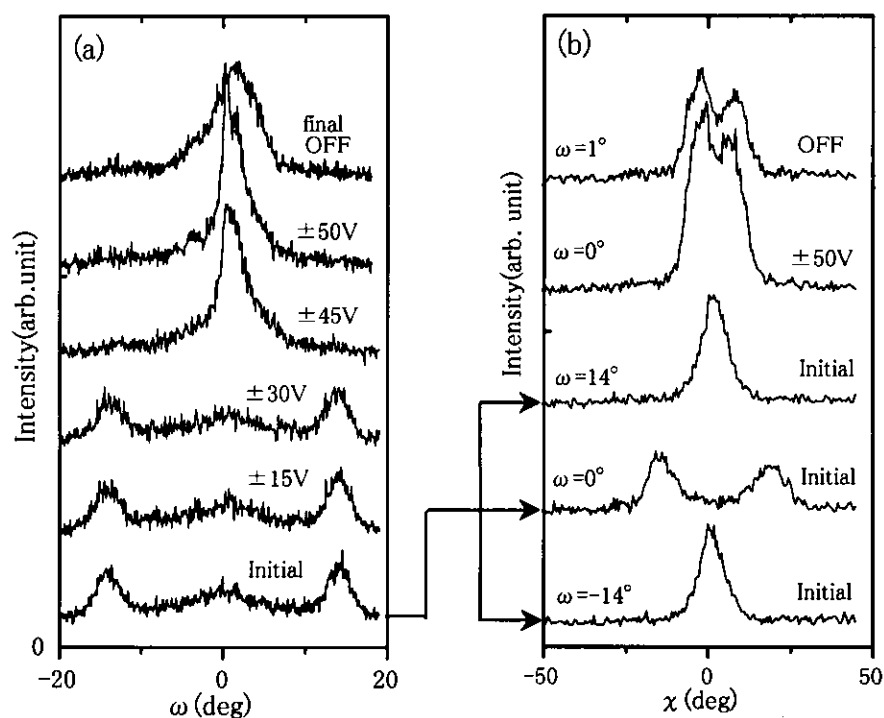


図 3-2 AFLC (No.AF1) 不可逆過程 時間積算マクロビーム X 線回折  
初期状態より三角波 5Hz, +1~50V 印加中および電場除去後のプロファイル  
(a)  $\omega$ -scan, (b)  $\chi$ -scan

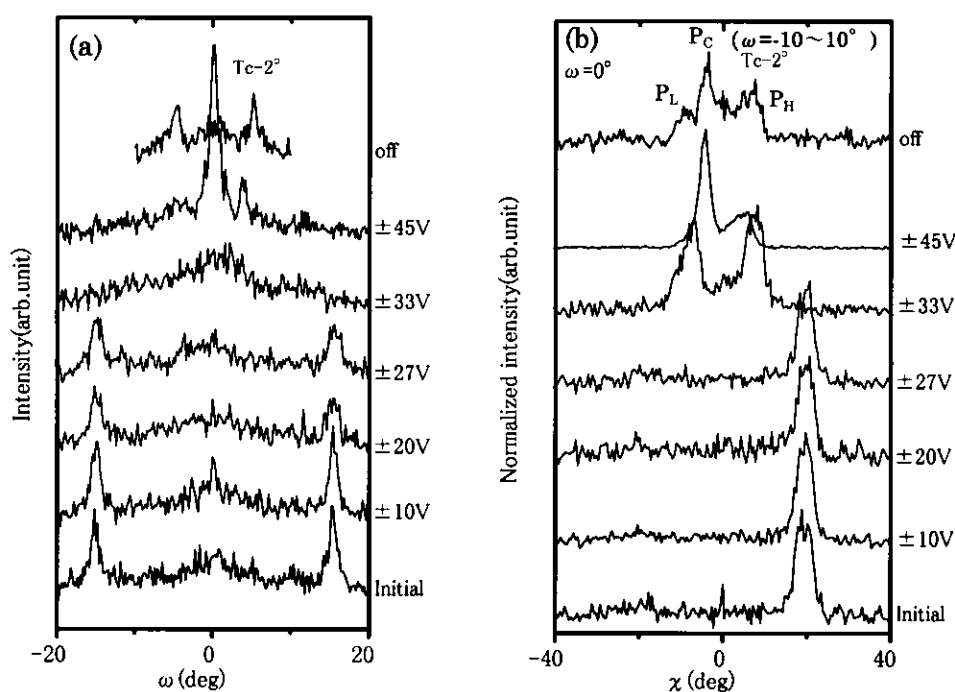


図 3-3 AFLC(No.AF2) 不可逆過程 時間積算マイクロビーム X 線回折  
初期状態より三角波 5Hz, +1~50V 印加中および電場除去後のプロファイル  
(a)  $\omega$ -scan, (b)  $\chi$ -scan

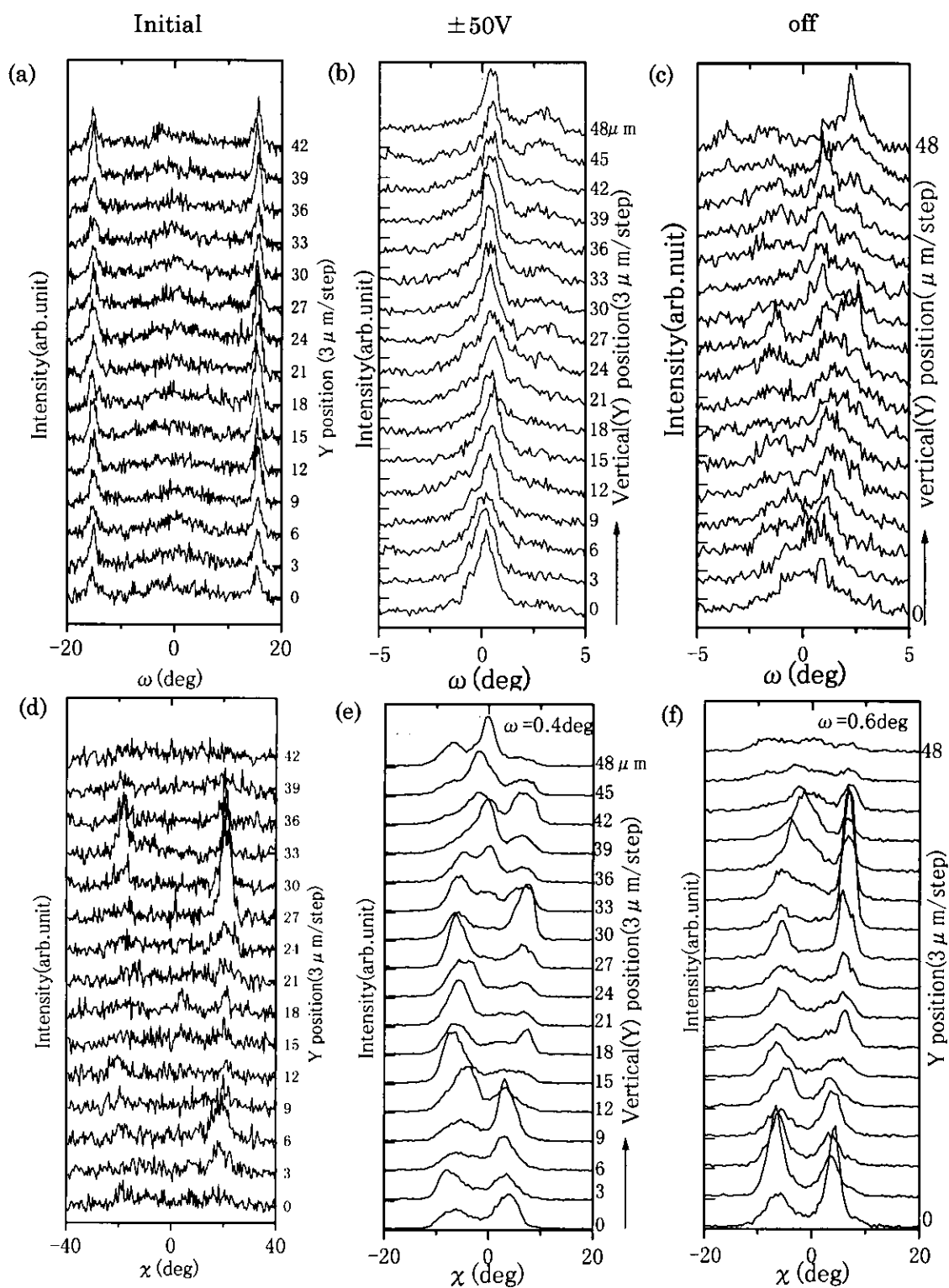


図 3-4 AFLC 空間分布 時間積算マイクロビーム X 線回折

(a),(d) 初期状態 (b),(e) 三角波 5Hz,  $\pm 50V$  印加中 (c),(f) 電場除去後のそれぞれ  $\omega$ -scan,  $\chi$ -scan。  
(a),(d)は試料 AF2、(b),(c),(e),(f)は AF 1 を使用した。

## 3-2. FLC における不可逆過程

### 3-2-1 マクロビーム測定

マクロビーム X 線回折法により広域から得られる平均的な層構造の変化過程を図 3-5 に示す。試料は強誘電性液晶 TK-C101、セルは F1 を用いた。試料の TK-C101 は室温で安定な SmC\* 相であり、配向状態も良好であるため AFLC のような電場処理は行っていない。 $\chi$ -scan (図 3-5(b)) は全て  $\omega$  を  $0^\circ$  に固定して測定した。

初期状態の  $\omega$ -scan では  $\delta \approx 19^\circ$  の v-chevron を示すシャープなペアピークが存在し、AFLC の初期状態に見られた  $\omega = 0^\circ$  付近のシングルピークは観察されない (図 3-5(a))。当然ながら、対応する  $\chi$ -scan はバックグラウンドを示すのみで h-chevron は確認されない。

三角波電場 (5Hz) を  $\pm 1V$  から連続的に増加させつつ印加して行くと、v-chevron のペアピークがブロードになり、 $\delta$  も減少する。 $\pm 14V$  近傍では  $\omega = 0^\circ$  にピークが見え始め、これに対応して  $\chi$ -scan のブロードなピークも現れる。約  $\pm 18V$  以上の  $\omega$ -scan では v-chevron のピークが消え、 $\omega = 0$  を中心としたピークのみになる。この電圧で  $\chi$ -scan はペアピークが明瞭となる。さらに電圧を上げると  $\omega$ -scan のシングルピークがシャープになり、一方  $\chi$ -scan のペアピークは  $\alpha$  を減少させ、シングルピークに至る。これらの結果は電圧の増加に従い v-chevron  $\rightarrow$   $\delta$  の減少  $\rightarrow$  h-chevron の出現  $\rightarrow$  完全な bookshelf と変化していることを示す。

電場除去直後 (数分後)、 $\omega$ -scan プロファイルはブロードになるが、 $\chi$ -scan プロファイルはほとんど変化しない。AFLC 同様、初期状態には戻らない。但し、数ヶ月単位のロングレンジの緩和過程が存在し、その最終状態は初期の v-chevron 構造に近い。

### 3-2-2 マイクロビーム測定

ここでは初期状態で (1) 均一なドメイン状態の場所における局所層構造と (2) zig-zag 欠陥のある場所での局所層構造の変化をマイクロビームで観察した。試料は F2 および F3 である。

#### (1) 均一なドメインにおける層構造変化

試料 F2 では、初期状態 (図 3-6(a)) において試料はほぼ均一な単一ドメイン状態である。zig-zag 欠陥の broad wall、narrow wall が観察されるが、測定部位は図の矢印で示され、欠陥部を避けている。三角波電場 (5Hz) を  $\pm 1V$  より印加して行くと、 $\pm 14V$  付

近で測定部位近傍からストライプが発生し、 $\pm 20$  V で全面を覆うに至る。さらに電場を上げると安定したストライプ組織となる。(図 3-6(b), (c))

AFLC と同様に、初期状態から三角波 5Hz,  $\pm 1 \sim 50$  V 印加中のマイクロビーム X 線回折プロファイルを図 3-7 に示す。初期構造は  $\omega$ -scan プロファイル (図 3-7(a)) でペアピーク、 $\chi$ -scan プロファイル (図 3-7(b)) でシングルピークであることから、 $\delta = \pm 21^\circ$  の v-chevron であると考えられる。マクロビーム測定同様 h-chevron は観察されない。

電場を上げて行くと  $\pm 10$  V 付近から  $\omega$ -scan のペアピークがブロード化して行き、同時に  $\delta$  が減少する。 $\pm 16$  V では v-chevron を示す  $\omega$ -scan ピークがほとんど消失し、ブロードな  $\chi$ -scan のピークが  $\omega \doteq 0^\circ$  付近に現れる。更に電場を上げると  $\omega$ -scan プロファイルはブロードなシングルピークからシャープなシングルピークへと連続的に変化し、それと共に  $\chi$ -scan プロファイルにはトリプルピークが出現してくる。 $\pm 40$  V 以上では  $\omega$ -scan、 $\chi$ -scan とともに電圧依存性がなくなり、安定構造が形成されたことが分かる。

電圧増加に従い、v-chevron から h-chevron に変化する過程はマクロビーム測定と同様であるが、高電場 ( $> \sim \pm 40$  V) での  $\chi$ -scan に現れるトリプルピークは、層構造が単純な bookshelf 構造にはなっていないことを示す。(時分割測定によりトリプルピークが h-chevron のペアピークと bookshelf のシングルピークの時間積算であることが分かる。3-2-2 参照。) マクロビームでは空間的平均化の効果により 3 つのピークが識別できない状態にあると思われる。

## (2) zig-zag 欠陥の関与する層構造変化

試料 F3 では測定部位の一部に zig-zag 欠陥を含んでいる。測定位置は broad wall と narrow wall の接点付近となっている。三角波 5Hz  $\pm 1$  V を印加するとすぐに明暗 2 つのドメインになる (図 3-6(d))。電圧が  $\pm 14$  V 以上になると broad wall より発生したニードルライク欠陥が伸び、 $\pm 20$  V ではほぼ全体を覆う。さらに電場を上げると試料 F2 同様の安定したストライプ組織となる。(図 3-6(e), (f))

図 3-8 にマイクロビーム X 線プロファイルを示す。 $\chi$ -scan プロファイル (図 3-8(b)) は  $\omega = \pm 23^\circ$  間の積算結果である。初期状態では  $\omega$ -scan における約  $\pm 17^\circ$  のペアピークと  $\chi$ -scan の  $0^\circ$  付近のピークが v-chevron を示し、また、 $\omega$ -scan での  $0^\circ$  付近のブロードなピークと  $\chi$ -scan での約  $7^\circ$  のピークが zig-zag 欠陥の境界 (正確には broad wall と narrow wall の接合部) を示している。三角波電場を印加して行くと電圧が  $\pm 14$  V 近傍までは v-chevron 構造が  $\delta (\doteq 17^\circ)$  をほとんど変えずに存在する。これに対し  $\chi$ -scan のピークはブロード化する。 $\pm 20$  V 近傍では  $\omega$ 、 $\chi$ -scan ピークともブロードになり、 $\pm 20$  V 以上になると  $\omega$ -scan のシングルピークが明瞭になる。対応する  $\chi$ -scan ピークはブロードなシングルピークもしくは複数のピークの重ね合わせとなり、基板面内で層の揺らぎがあることを示す。

### 3-2-3 FLC 層構造の空間的揺らぎ

AFLC と同様に、ストライプに垂直な (Y 軸) 方向に  $3\mu\text{m}$  ステップで局所層構造を測定した結果を図 3-9 に示す。試料セルは F4 を使用。図 3-9 (a), (b) は三角波  $5\text{Hz}, \pm 50\text{V}$  印加中の  $\omega$ -scan、 $\chi$ -scan 分布である。 $\omega$ -scan では場所に依存しないシングルピークが観察され、また  $\chi$ -scan ではトリプルピーク (及びその変形) が観察されることから、h-chevron 構造が全体を占めていることが分かる。 $\chi$ -scan プロファイルに見られる h-chevron のピーク ( $P_L, P_H$ ) はブロードであるが、左右のピーク強度の入れ替わり周期はストライプ幅にはほぼ対応しており、ここでもストライプ組織が h-chevron 構造に起因していることが確認された。

電場除去後の空間分布は図 3-9 (c) の  $\omega$ -scan に見られるように全体がブロードなピークに変化し、いわゆる quasi-bookshelf へと緩和していることが分かる。詳細に見ると v-chevron ( $\delta \simeq 5^\circ$ ) 状にピークが分かれている場所 ( $Y=0\sim 6\mu\text{m}, 18\sim 21\mu\text{m}$ ) と bookshelf 状のシングルピークの場所 ( $Y=9\sim 15\mu\text{m}, 24\sim 27\mu\text{m}$ ) が混在している状態である。これは AFLC と同様である。対応する  $\chi$ -scan (図 3-9(d)) では  $\omega$ -scan のシングルピーク位置で若干のピーク位置変化があるが、AFLC のように顕著なペアピーク状態は観察されず、概ねシングルピーク状態に見える。即ち、基板垂直方向での空間的揺らぎは存在するが、基板面内での層の折れ曲がりとはほとんど解消されている。

### 3-2-4 FLC 不可逆過程 実験結果のまとめ

- (1) 初期状態は  $\delta \simeq 20^\circ$  前後の v-chevron 構造である。但し、zig-zag 欠陥部分は v-chevron と h-chevron が共存した構造をとる。
- (2) 電場印加に伴う v-chevron から h-chevron (ここでは  $\chi$ -scan プロファイルのトリプル/マルチピーク状態) への変化過程は均一ドメイン部と zig-zag 欠陥部で異なるように見える。電場印加後の均一ドメイン部分では、電圧の増加とともに  $\omega$ -scan プロファイルのペアピークが連続的に  $\delta$  を減少させ、シングルピークに至る。また zig-zag 欠陥部分では、 $\delta$  を変えることなくペアピーク強度が減少し、シングルピーク強度が増加する。
- (3) 空間分布は、高電圧下では均一な h-chevron 構造である。電場除去後は  $\omega$ -scan プロファイルがブロードになり、v-chevron 状の領域と bookshelf 状の領域が混在する。更に長期 (数ヶ月) 後には初期状態の v-chevron に近くなる。

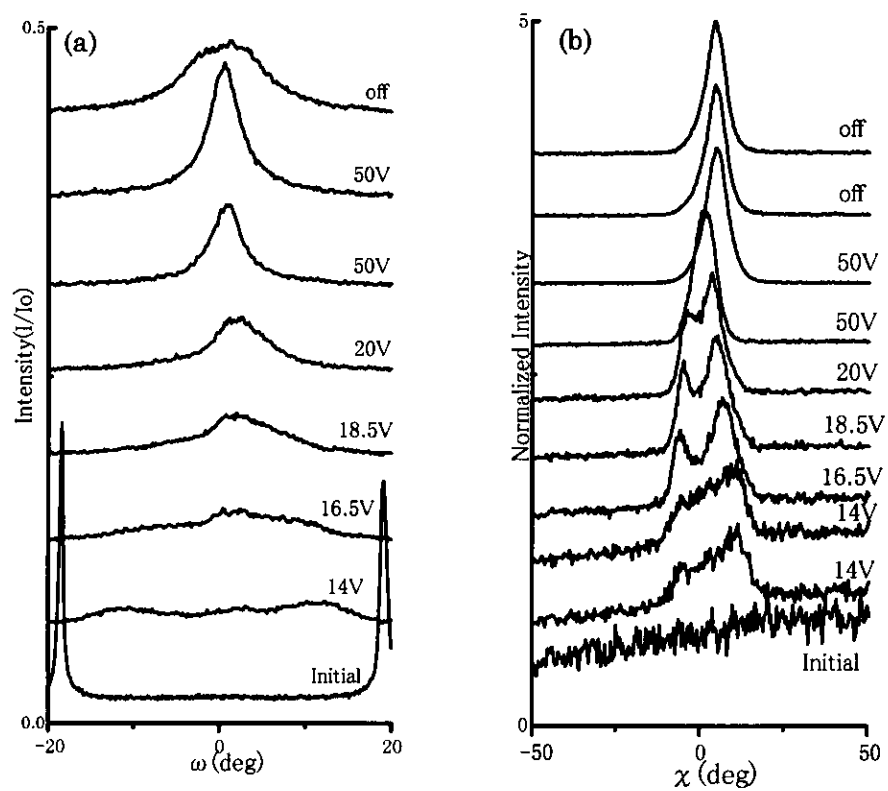


図 3-5 FLC (No.F1) 不可逆過程 時間積算マクロビーム X 線回折

初期状態より三角波 5Hz,  $\pm 1 \sim 50$ V 印加中および電場除去後のプロファイル

(a)  $\omega$ -scan, (b)  $\chi$ -scan



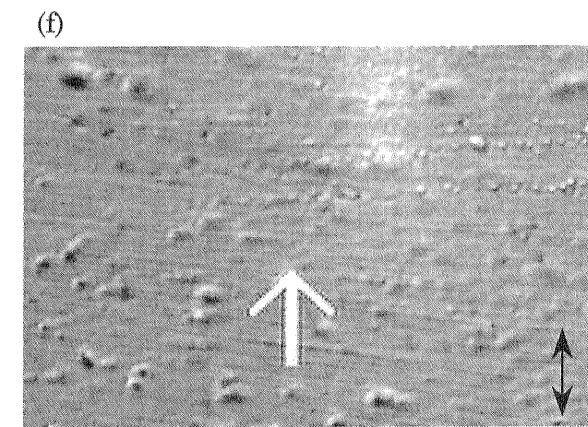
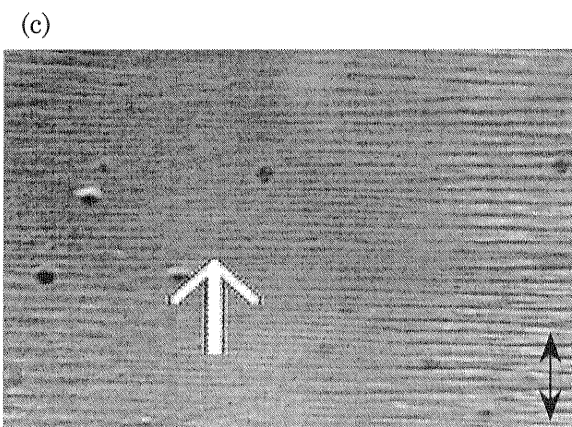
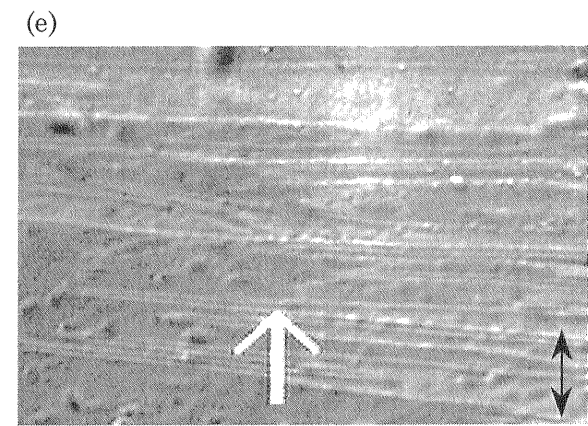
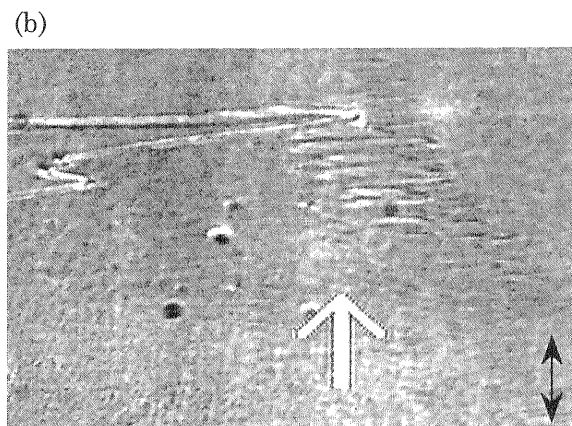
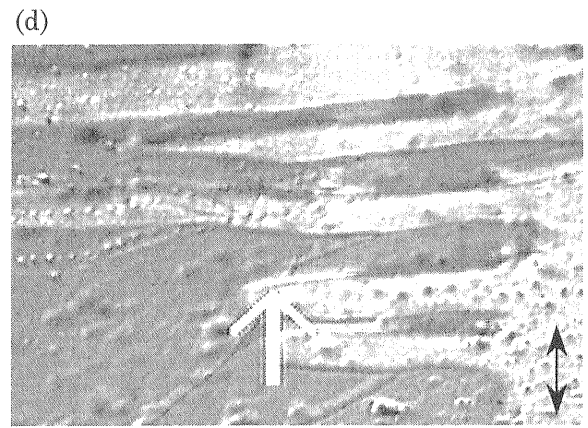
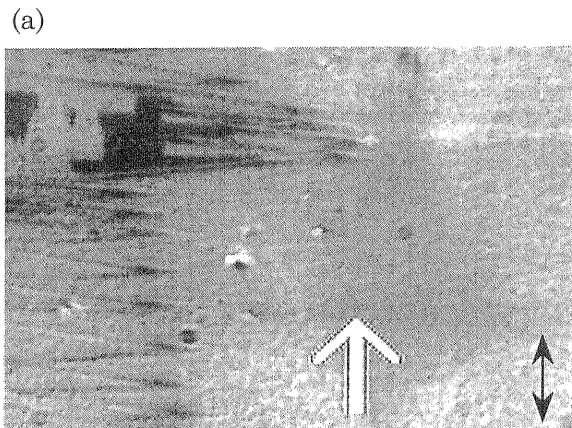


図 3-6 FLC(TK-C101)のストライプ組織（偏光顕微鏡観察）

右列：均一ドメイン部（No.F2） (a)初期状態 (b)三角波 5Hz,  $\pm 16\text{V}$  印加中 (c)三角波 5Hz,  $\pm 30\text{V}$  印加中

左列：zig-zag 欠陥部（No.F3） (d)三角波 5Hz,  $\pm 1\text{V}$  印加中 (e)三角波 5Hz,  $\pm 17\text{V}$  印加中 (f)三角波 5Hz,  $\pm 30\text{V}$  印加中 図中の矢印( $\longleftrightarrow$ )は  $55\mu\text{m}$  のスケールを示す。

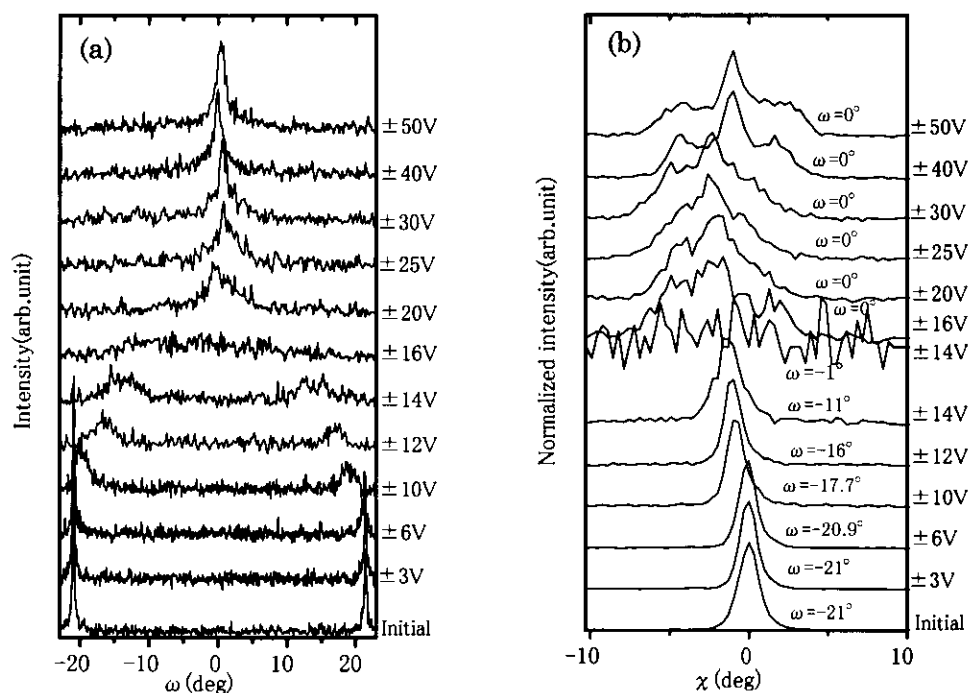


図 3-7 FLC (No.F2) 不可逆過程 時間積算マイクロビーム X 線回折  
均一ドメイン部 (a)  $\omega$ -scan (b)  $\chi$ -scan

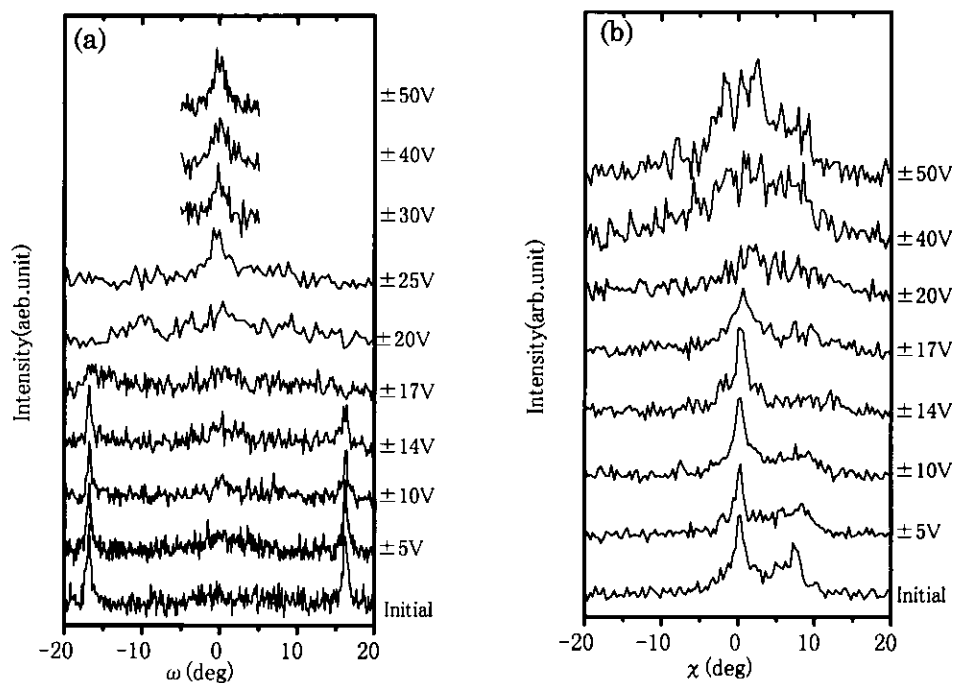


図 3-8 FLC (No.F3) 不可逆過程 時間積算マイクロビーム X 線回折  
zig-zag 欠陥部 (a)  $\omega$ -scan (b)  $\chi$ -scan ( $\omega = -23 \sim +23^\circ$  の積算)

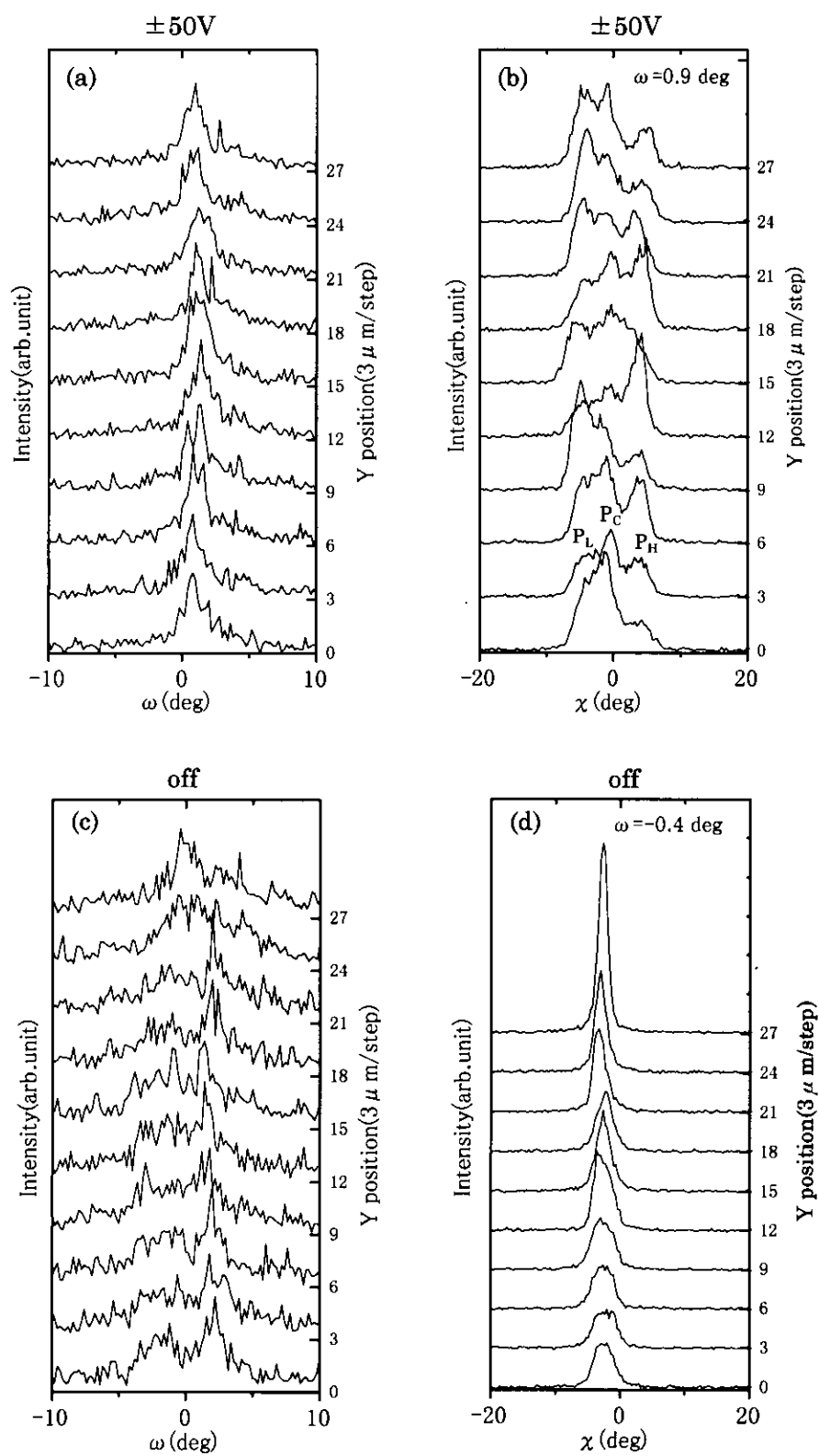


図 3-9 FLC (No.F4) 空間分布 時間積算マイクロビーム X 線回折  
(a), (b) 三角波 5Hz,  $\pm 50V$  印加中、(c), (d) 電場除去後のそれぞれ  $\omega$ -scan,  $\chi$ -scan

### 3-3 検討

AFLC は電場に対して強誘電状態・反強誘電状態間の電場誘起相転移が生じる。即ち、高電場下での挙動は FLC のそれに類似していると考えられる。更に AFLC は、分子のダイレクタが一方向に揃っている FLC の分子配向状態に対し、一層ごとにダイレクタが反対向きになった状態として認識されている。そこで AFLC の層構造を検討するに当たり、より単純な FLC の層構造変化を最初に取り上げ、次に AFLC へと発展させる。

#### 3-3-1 FLC セル不可逆過程の局所層構造モデル

FLC の初期状態は全体がほぼ均一な v-chevron 構造 (図 3-10(a)) であり、一部に zig-zag 欠陥が見られる。これは SSFLC セルにおいて一般的な構造である。従来の認識では電場の印加により、v-chevron 構造が bookshelf 構造に変化する[30]とされている。マクロビーム X 線回折の結果もこれに矛盾せず、高電場下で  $\omega$ 、 $\chi$ -scan とともにシングルピーク状態に見える。しかし、マイクロビーム X 線回折の結果から、(1)均一なドメイン内と (2)zig-zag 欠陥部では層構造変化過程が異なること、高電場下でも単純な bookshelf 構造に変化していないことが明らかになった。

多くの試料では、電場の印加により zig-zag 欠陥部分からニードルライク欠陥が発達し、試料全面を覆うストライプ組織になる。そのため、(1)と(2)が複合化された変化過程であると考えられる。ここでは現象の明確化のため、両者を区別して考える。

##### (1)均一なドメイン内での層構造変化

SmC\*相での v-chevron 構造の出現は以下のように考えられている[3]。SmA 相から SmC\*相に転移するとき、分子のダイレクタが層法線から一定角度 ( $\theta$ ) 傾くため層間隔が減少する。SmA 相での bookshelf 構造のまま層間隔を減少させるにはセル全体での分子の再配列が必要になる。一方、v-chevron 構造をとることにより体積一定の条件が満たされ、界面近傍の分子の移動も不要である。即ち、v-chevron 角  $\delta$  を分子のチルト角  $\theta$  に近い値 ( $\delta = \lambda \theta$ 、 $\lambda = 0.85-0.92$ ) にすることにより、分子のダイレクタはラビング方向にはほぼ平行のまま、分子の若干の移動により SmA 相の bookshelf 構造から v-chevron 構造に変化できる。また基板界面近傍の分子はラビングや電気的相互作用により界面に強く束縛されていると考えられるが、ここでの変化では界面近傍分子を固定したまま層変形できる。よってダイレクタの方向変化を要する bookshelf 構造よりエネルギーが低い状態になる。このような理由から v-chevron が容易に実現されていると考えられる (図 3-11(a))。この v-chevron 構造は Rieker らの放射光回折実験により明らかにされており[3]、

またその後の光学的な観察実験によっても確認されている[4]。以下の考察はこの v-chevron の安定構造から出発する。

三角波電場 (5Hz) が印加されると、電場と分子の自発分極 ( $P_s$ ) の相互作用に基づく静電エネルギー  $-P_s \cdot E = -P_s \cdot E \cos \phi$  を最小にする方向、即ち  $P_s \parallel E$  となる方向に分子の向きを揃える。実際には界面からの束縛があるため、分子の向きはあまり変わらず、層を基板に垂直な方向に立たせる方向に働く ( $\delta$  の減少)。±10V 程度までは界面近傍の分子が初期状態の束縛条件下にあり、変化は主にバルク部分で生じる。層間隔 dc 一定の条件下で  $\delta$  の減少を局所的に解消するには、基板面方向で層法線がラビング方向から僅かにズレることが必要で、 $\delta$  の減少分が  $\alpha$  の揺らぎとなって現れる (図 3-11(b))。この揺らぎがストライプとして観察される。電場がさらに増加すると Zhuang らの実験結果にも見られるように[23] (図 1-9(c))、界面近傍の分子も束縛を振り切り、 $P_s$  の向きを電場の向きに揃えるため層が基板に垂直となるよう再配列する。即ち層構造の変形が生じる。このような事が生じるためにはセル内全面に渡る分子の再配列が必要となり、エネルギー的には不利であるが、これは高電場によって実現されている。幾何学的に考えると単純な bookshelf 構造が  $P_s$  と電場の関係からは理想的であるが、実験結果からは基板面内で  $\alpha \approx 5^\circ$  の折れ曲がりを持つ h-chevron 構造であることが分かる (図 3-11(c))。その後、電場を除去しても界面の再配列状態が新たな束縛条件となるため、初期状態には戻り得ず、場所に依存して v-chevron ( $\delta \approx 5^\circ$ ) や湾曲した bookshelf 構造に緩和する。

## (2) zig-zag 欠陥の関与する層構造変化

zig-zag 欠陥 (図 3-12(a)) の narrow wall に関する詳細な構造は、Iida らによるマイクロビーム X 線回折によって検討されている[8]。narrow wall は図 3-12(b)の斜線部のように反対向きの v-chevron を接合する部分であり、層は基板に垂直、基板面内で回転している。この部分は h-chevron の片側に相当すると考えることができる。このとき層の連続性を保つための幾何学的条件から v-chevron 角は narrow wall (斜線部) の面内回転角  $\alpha_0$  とほぼ等しくなる ( $\delta_0 \approx \alpha_0$ )。図 3-8 の初期状態がこれに対応する。(ここでは  $\alpha_0$  が  $\delta_0$  の 1/2 以下になっているが、これは測定部位が narrow wall と broad wall の境界付近のためと考えられる。)

このような初期状態のところに三角波電場を印加すると、主に broad wall から、narrow wall がペアとなったニードルライク欠陥 (図 3-6(e)) が発生してくる。これは  $P_s$  と電場の相互作用により、層が基板に垂直に立った構造をとることによるもので、電場の増加に伴ってニードルライク欠陥がセルを埋め尽くす。ニードルライク欠陥は図 3-10(b)のように v-chevron と h-chevron の組み合わせ状態である[10]。この過程は Shao らのモデル[5]に示されるとおりである。しかし、その後の過程は Shao らのモデルとは異なる。Shao らのモデルでは  $\alpha$  の値が初期構造における  $\delta_0$  ( $\approx 17^\circ$ ) に等しいまま完全な h-chevron 構造に変化することになるが、実験結果の示す高電場 ( $> \pm 20$  V) における構

造は、h-chevron 角が  $\alpha \doteq 5^\circ$  に減少した h-chevron である。（図 3-8 の積算データではブロードな  $\chi$  ピークであったが、時分割測定結果からはシャープな  $\alpha \doteq 5^\circ$  の h-chevron ピークが観察される。）v-chevron と h-chevron の入れ子状態（図 3-10(b)）から h-chevron への移行には界面分子の再配列が必要となり、その条件下では  $\alpha$  の変化が必然的にもたらされると考えられる。 $\alpha$  が小さいことから、強電場下で界面付近の分子もラビング方向に対してほぼ対称なスイッチングを行うと考えられる。

### (3) FLC 層構造の空間分布

図 3-9(b)  $\chi$ -scan では、ペアピークは場所に依存した強度変化を示すが、これは高電場下における周期的な h-chevron 構造を示している。初期状態における構造の差（均一な v-chevron 部分、または zig-zag 欠陥部）に依存せず、測定領域全体に渡って均一な周期構造になる。ストライプと h-chevron の関係は、FLC の SmA 相に対する Shao らのモデル[5]や FLC、SmC 相におけるニードルライク欠陥に対する Takanishi らのマイクロビーム X 線回折実験[10]あるが、高電場下において発生するストライプ組織が h-chevron 構造と関係し、しかも h-chevron 角が初期状態とは異なったものであることが本研究において初めて確認された。

## 3-3-2 AFLC 不可逆過程の局所層構造モデル

### (1) 初期状態の構造モデル

FLC セル SmC\*相の初期構造は v-chevron 構造（図 3-10(a)）である。これは Rieker[3]らによって報告されて以来、多くの実験によって確認されている。一方、AFLC セル SmC<sub>A</sub>\*相に関しては、これまでの研究では基板に垂直な方向の測定（ $\omega$ -scan）のみの情報で層構造が議論されていた。その結果、 $\omega \doteq 0^\circ$  のピークの解釈は現状では明確でなく、2重キンク（v-chevron の中に bookshelf が埋め込まれている）または zig-zag 欠陥の可能性が指摘されている[31][32]。しかし、本研究により  $\omega \doteq 0^\circ$  のピークは h-chevron に起因し、初期構造は v-chevron と h-chevron が共存していることが明らかになった。Shao らの FLC セルに関するモデル[5]では、SmC 相でニードルライク欠陥がセル全体を埋め尽くした状態で、v-chevron と h-chevron が図 3-10(b)のように組み合わせられ、 $\delta = \alpha$ 、ストライプ幅  $w$  = セル厚  $t$  の関係が成り立つ。AFLC セルでもほぼ同様の状態と考えられるが、わずかに  $\delta < \alpha$  である。この  $\delta < \alpha$  となる原因は現時点では明確でないが、その差は界面の影響（プレティルト）、層弾性に起因したストライプ（ここではまだニードルライク欠陥状態）のラビング方向からの傾きが可能性として考えられる。また v-chevron と h-chevron の割合は図 3-10(b)のように 1:1 ではなく、v-chevron が主であることは後述の空間分布より分かる。

## (2) 不可逆過程

試料に三角波電場を印加して行くと、AFLC, FLC ともに v-chevron から h-chevron へと変化するが、その過程は両者の間に明確な差がある。図 3-3, 3-7~8 に基づき、 $\omega$ -および  $\chi$ -scan プロファイルのピーク位置の電場依存性を示したものが図 3-13 である。FLC では電圧の増加に従いほぼ連続的に  $\delta$  が減少し、閾値電圧  $V_{th}$  (15~20 V) で h-chevron に変化する場合 (均一ドメイン部, 図 3-13(a)) と  $V_{th}$  で急激に h-chevron に変化する場合がある (zig-zag 欠陥部, 図 3-13(b))。これに対し、AFLC (図 3-13(c)) では  $V_{th}$  (この場合約 33V) まで  $\delta$ 、 $\alpha$  が一定の v-chevron/h-chevron 共存状態を保ち、 $V_{th}$  以上で急激に bookshelf に近い、 $\alpha$  の減少した h-chevron 構造へと変化する。

FLC は電場と  $P_s$  によるトルクが v-chevron 構造を引き伸ばしていく過程を伴うため連続的な  $\delta$  の変化が見られる場合と、ニードルライク欠陥が高電場でストライプ組織に急激に変化する場合があることで、その変化が説明できる。連続的に  $\delta$  が減少する場合でも  $V_{th}$  近傍では若干の不連続的な変化が観察されるのは、この時点で界面からの束縛を振り切り、新しい (界面) 配向状態へと移行するためと考えられる。

一方、AFLC の変化は FLC の zig-zag 欠陥部における変化に近い様子を示す。これは AFLC の初期状態におけるストライプ構造が zig-zag 欠陥の発達したものであることから理解できるが、分子配向は FLC と異なり AF 状態 (antclinic) にある。電場を印加して行くと閾値電圧以上で F 相が出現し、AF 状態とは異なった分子配向 (synclinic) に移行するため、不連続的に変化が生じると考えられている。

図 3-13(c) から明らかなように、AFLC では高電場で  $\alpha$  が減少する。Shao のモデルによれば h-chevron 状態でも  $\alpha$  は保存されるので、ここでは幾何学的構造変化以上の変化が生じていることが分かる。FLC 同様、強い外力による分子の強制的配向により、界面分子が再配列している可能性が伺われる。電場除去後、h-chevron 構造の緩和程度の変化しにかこらず、初期状態に戻らないこともその事実を裏付けるものである。

また、h-chevron は電場印加中の AFLC, FLC に存在し、その周期はストライプの幅にほぼ一致する。h-chevron が zig-zag 欠陥 (narrow wall) から発達したものと考えると当然の帰結であるが、実験的に確認されたのは初めてである。但し Shao らの記述[5]とは異なり、高電場印加後の h-chevron は  $\alpha$  の減少により初期の  $\delta = \alpha$  の関係が成立しないという事実は上述の通りである。一様に“ストライプ”と呼ばれる組織も層構造から見ると多様な状態を持つことが分かる。

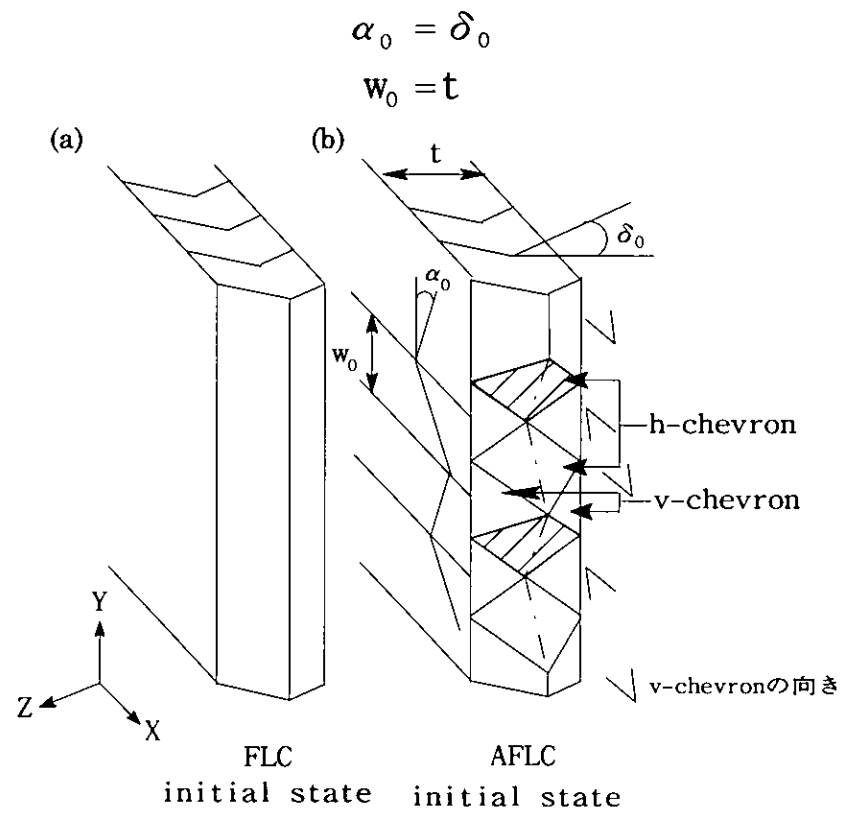


図 3-10 FLC/AFLC 初期構造

- (a) FLC : 均一ドメインに見られる v-chevron 構造
- (b) AFLC : narrow wall が発展した v-chevron と h-chevron の共存状態



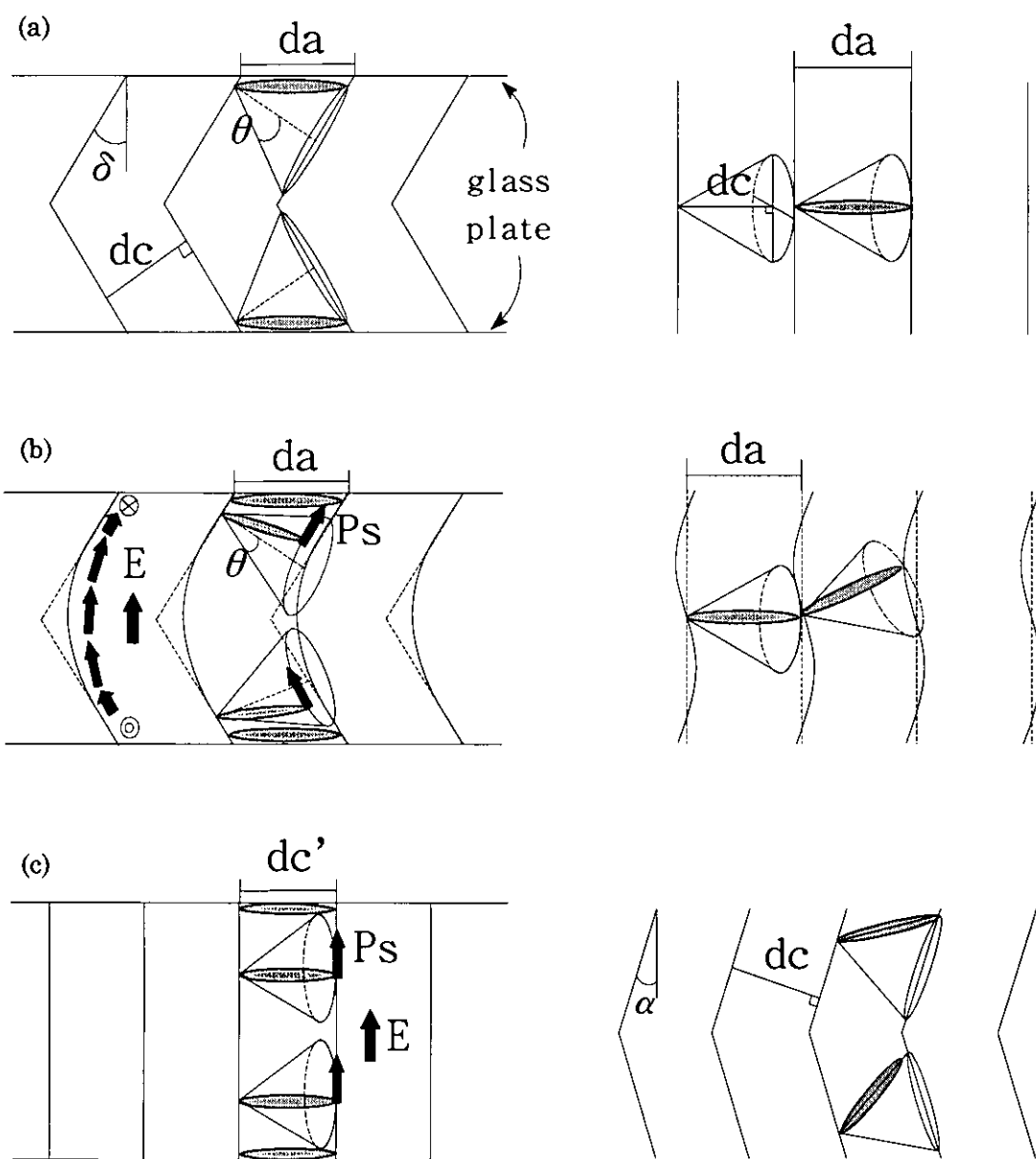


図 3-11 FLC 不可逆過程 局所層構造と分子配向

(a) SmC\*相 初期状態 v-chevron 構造

(b)  $\delta$  の減少と、それに伴う  $\alpha$  の揺らぎの増加 (三角波 5Hz,  $\pm 1 \sim 10V$ )

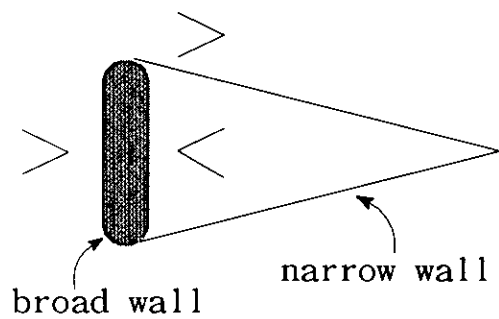
(c) h-chevron 構造 (三角波 5Hz,  $\pm 14 \sim 50V$ )

$da$ : SmA 相での層間隔 (分子長)  $dc$ : SmC\*相での層間隔 ( $dc=da \cos \delta$ )

$dc'$ : 基板側面から見た層の周期長 ( $dc'=dc/\cos \alpha$ )  $Ps$ : 自発分極  $E$ : 印加電場

$\delta$ : v-chevron 角  $\alpha$ : h-chevron

(a)



> v-chevronの向き

top view

(b)

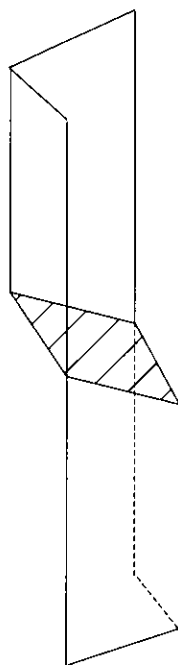


図 3-12 zig-zag 欠陥

(a) zig-zag 欠陥 (b) narrow wall の層構造

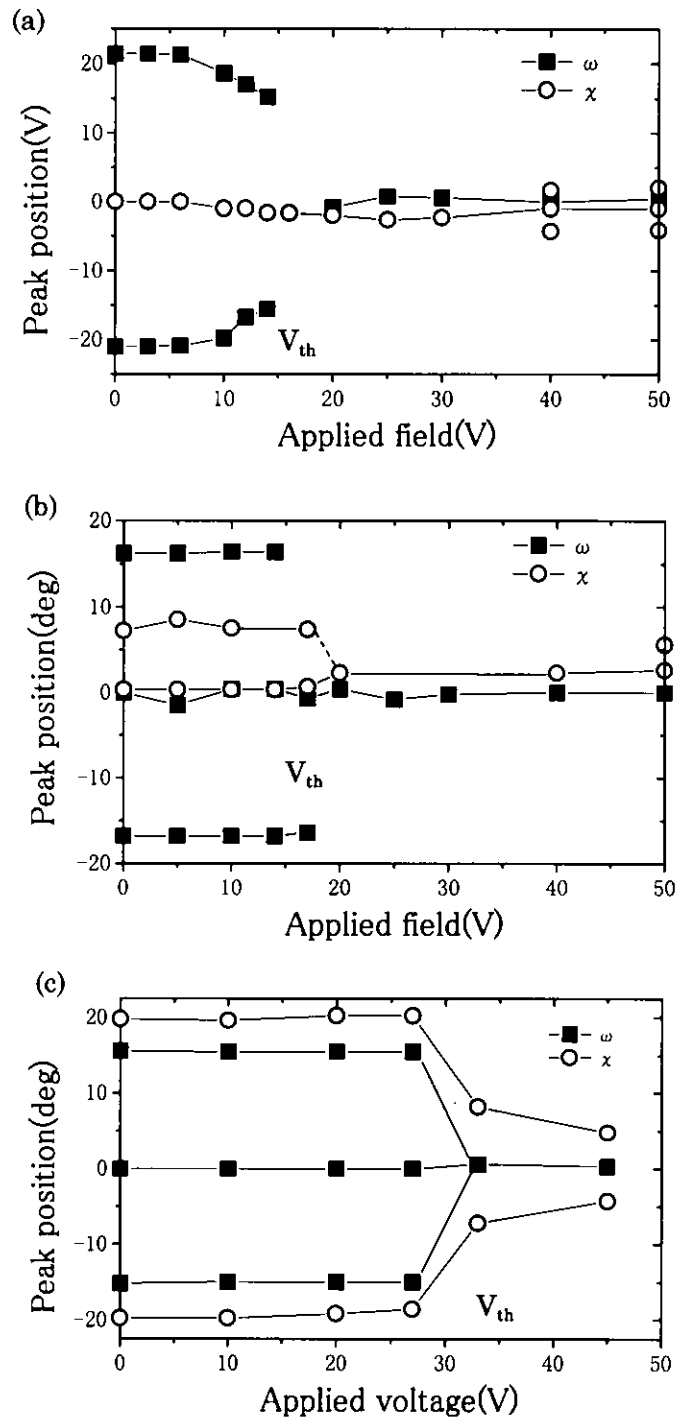


図 3-13 不可逆過程  $\omega/\chi$  ピーク位置変化の電場依存性

(a) FLC 均一なドメイン内 (図 3-7) (b) FLC zig-zag 欠陥部 (図 3-8) (c) AFLC (図 3-3)

---

## 第4章 準静的過程：電場に追隨した層構造変化

---

初期状態から三角波電場の電圧を増加させると、不可逆的層構造変化が生じることを前章で見た。本章では、不可逆的層構造変化を起こした後の電場による可逆的局所層構造の変化を把握するため、連続的に電圧が変化する三角波電場下での時分割測定を行った。十分低い周波数に対する応答は DC 電場に対する層構造応答に近いものと考えられる。

### 4-1 三角波電場下での AFLC 局所層構造

AFLC の局所層構造が電場に依存して変化する過程は、測定位置、セル等によって緩和構造・変化速度・変化量に異なる様子が観察された。ここでは典型的な変化過程として以下の 2 例を示す。Ⅰの例は F 状態と AF 状態の差が比較的小さい場合、Ⅱでは F 状態と AF 状態の差がより明瞭な場合を取り上げる。

#### 4-1-1 局所層構造変化Ⅰ

図 4-1 に時分割マイクロビーム X 線回折プロファイルを示す。試料セルは AF1、印加電場は三角波、5Hz、 $\pm 50\text{V}$ 、時間分解能 3ms である。 $\omega$ -scan プロファイル (図 4-1(a))、 $\chi$ -scan プロファイル (図 4-1(b)) はそれぞれ図 3-4(b)(c)、(e)(f)における  $Y=9\mu\text{m}$  の位置で測定した。

##### (1) 基板に垂直な方向での変化 ( $\omega$ -scan)

$\omega$ -scan プロファイルでは、低電場 ( $\approx 0\text{V}$ ) における  $\omega=0^\circ$  近傍のブロードなピークが、高電場 ( $\pm 50\text{V}$ ) ではシャープなシングルピークとなり、電圧の減少とともに再びブロード化する。この過程を可逆的に繰り返している。場所依存性を見ると、高電場でのシングルピークは場所に依存しない (図 4-2(a))。これは積算 X 線回折での空間分布 (図 3-4 (b)) と同様である。一方、低電場では図 4-2 (b)に見られるように弱いペアピーク ( $\delta=1\sim 2^\circ$ ) ( $Y=15\sim 24\mu\text{m}$ ) とブロードな シングルピーク ( $Y=0\sim 6\mu\text{m}$ ) の共存する構造であるこ

とが分かる。(図 4-2 の測定位置は図 3-4 に対応している。) 以上から、 $\omega$ -scan に対しては、高電場下では均一な構造が、緩和の過程で場所に依存した多様な構造に変化することを示している。

## (2) 基板面内での変化 ( $\chi$ -scan)

図 4-1(b)は $\omega$ -scan のピーク位置 ( $\omega=0.2^\circ$ ) における $\chi$ -scan プロファイルである。h-chevron ピークは常に存在するが電場に依存して微妙に変化している。これを明確にするため、 $\chi$ -scan のピーク位置、ピーク強度、FWHM の電圧依存性を図 4-3 にまとめる。ペアピークの低角度側を  $P_L$ 、高角度側を  $P_H$  として区別している。( $P_H - P_L = 2\alpha$ ) 図 4-3(a)から  $\alpha$  の値は高電場で約  $4^\circ$ 、低電場で約  $6^\circ$ と僅かに変化していることが分かる。同様に図 4-3(b), (c)から高電場ではピーク強度が強くなり、FWHM が若干減少する。ペアピークの角度位置と半値幅(図 4-3(a), (c))の変化は h-chevron の変化を直接反映しているが、強度(図 4-3(b))の変化は基板に垂直な方向での変化を反映していると考えられる。これらの図は電場に対する明確なヒステリシスを示している。層構造の変化がヒステリシスを示すことは、本研究により初めて明らかにされた。

図 4-1(b)における  $P_L$  と  $P_H$  の強度比は電場に依存せず、常に  $P_H$  が強いが、 $Y=0\mu\text{m}$  位置において同条件で測定した $\chi$ -scan プロファイル(図 4-4)では高電場状態(45ms (45V), 50ms (50V))で  $P_L$  と  $P_H$  の強度が入れ替わる。より詳しく見ると、三角波電場の正・負の傾きに対して、 $P_L$  と  $P_H$  の強度が反転していることが分かる。これは h-chevron の構造が印加電場の正・負の傾きに対して変化することを意味している。但し、ピーク位置および FWHM の電場依存性は図 4-3(a), (c)と同様なヒステリシスを示す。時間積分 X 線回折で見た空間分布における h-chevron の電場 on/off による違い(図 3-4(e), (f))はこの変化過程の多様性が一因であると思われる。

## (3) AF 相での局所層構造

低電場状態、即ち AF 相での局所層構造をさらに詳細に検討するために時分割 $\chi$ -scan プロファイルの $\omega$ 角度依存性を図 4-5 にまとめた。(a), (b)はそれぞれ  $Y=0\mu\text{m}$ ,  $Y=9\mu\text{m}$  でのデータである。 $\omega=0^\circ$  のデータはそれぞれ 図 4-4 0ms、図 4-1(b) 0ms に対応する。 $Y=9\mu\text{m}$  は 0V で v-chevron が出現する領域(図 3-4(c), 図 4-2(b)参照)なので $\chi$ -scan プロファイルの $\omega$ 角度依存性は複雑であるが、図 4-5(a), (b)ともに $\omega=\pm 2^\circ$  ( $\omega$ -scan プロファイルの裾野)での h-chevron 角  $\alpha$  は ( $\alpha \doteq 4\sim 5^\circ$ )  $\omega=0^\circ$  ( $\omega$ -scan ピーク位置)のそれ ( $\alpha \doteq 6^\circ$ ) より僅かに小さいことが読み取れる。

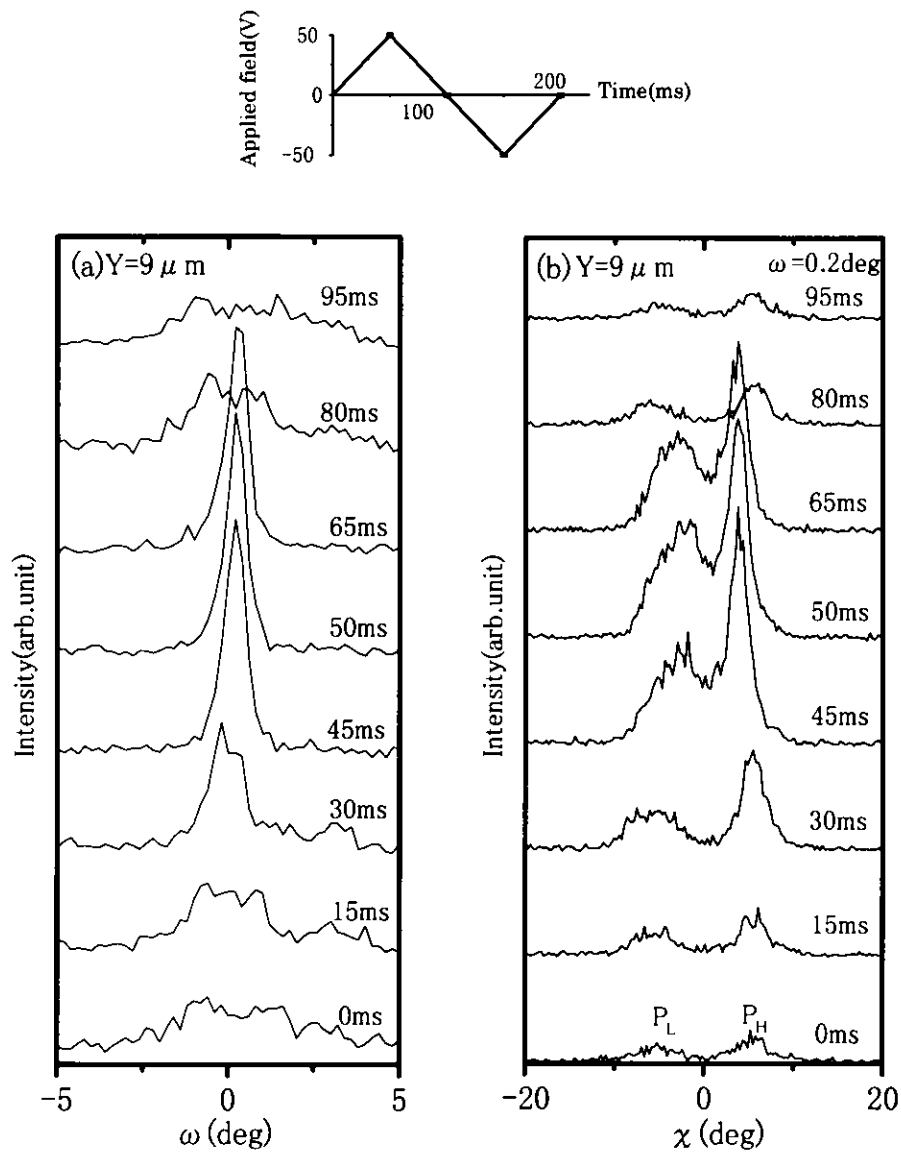


図 4-1 AFLC (No.AF1) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル

三角波 5Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中、時間分解能 3ms、図 3-4(b),(e)における  $Y=9\mu\text{m}$  の位置で測定。

(a)  $\omega$ -scan (b)  $\chi$ -scan ( $\omega=0.2^\circ$ )

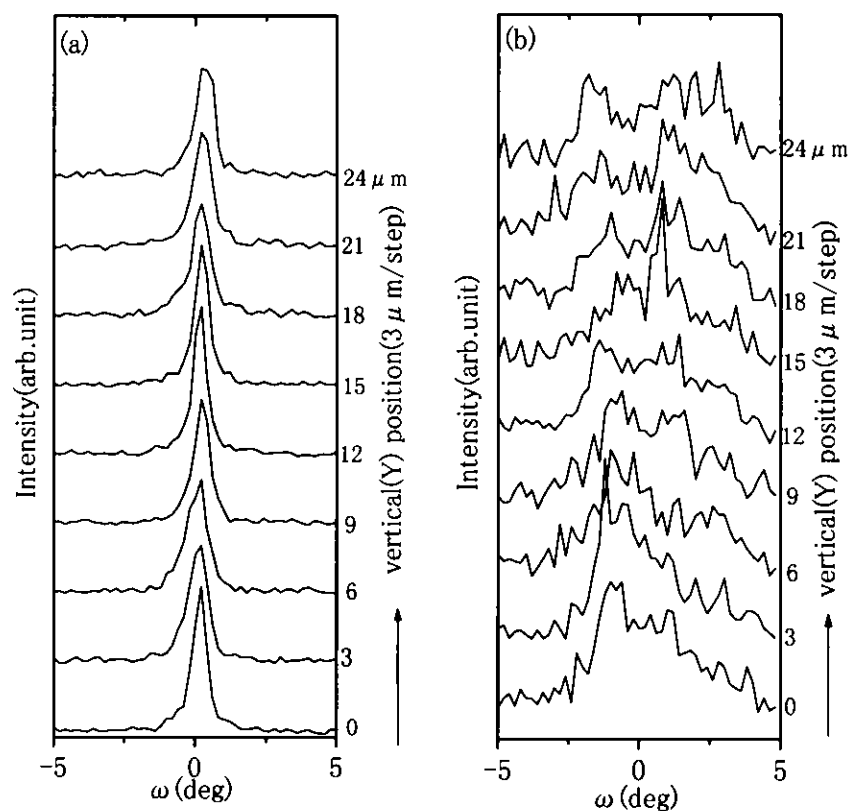


図 4-2 AFLC (No.AF1) 時分割  $\omega$ -scan プロファイルの場所依存性  
三角波 5Hz,  $\pm 50V$  印加中、時間分解能 3ms。

(a) 50ms(50V), (b) 0ms(0V)における各 Y 位置での  $\omega$ -scan プロファイル

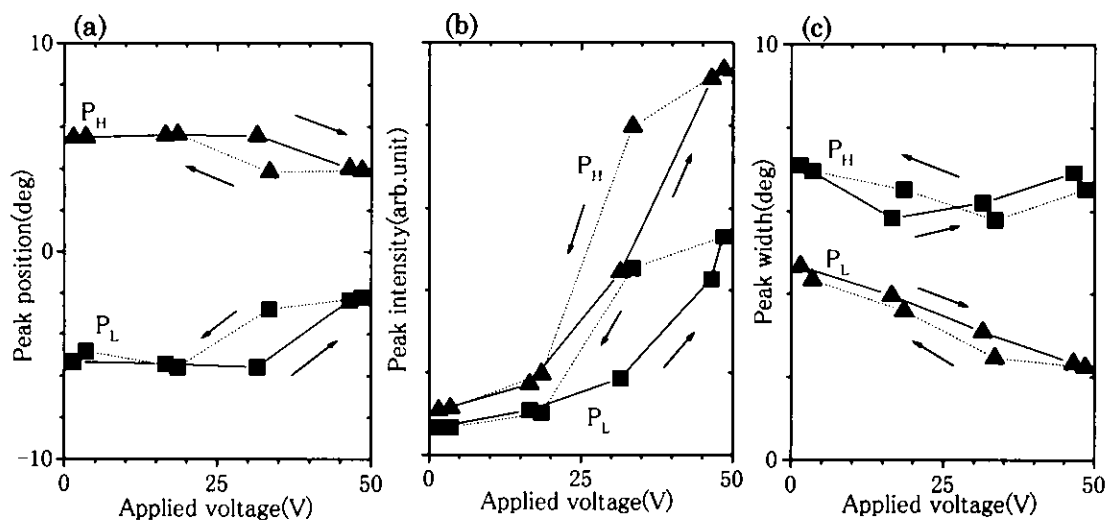


図 4-3 AFLC (No.AF1) 時分割  $\chi$ -scan プロファイル  
(図 4-1(b))の(a)ピーク位置、(b)ピーク強度、(c)FWHM

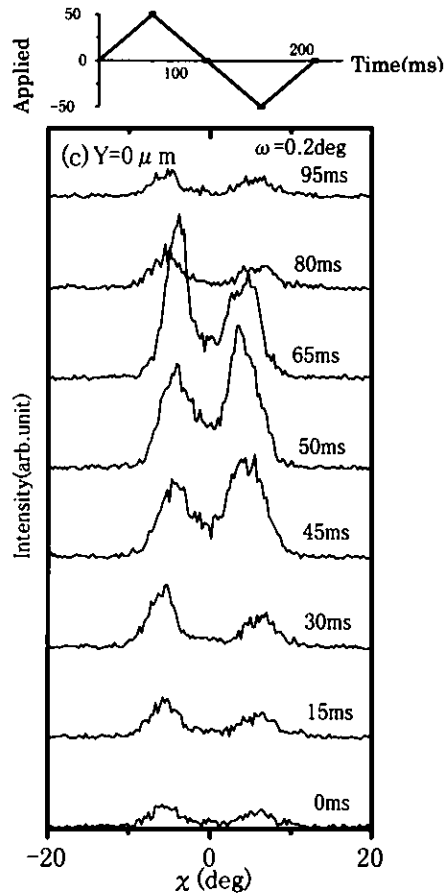


図 4-4 AFLC (No.AF1) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル ( $\chi$ -scan)  
 $Y=0\mu\text{m}$  位置、他の条件は図 4-1(b)に同じ

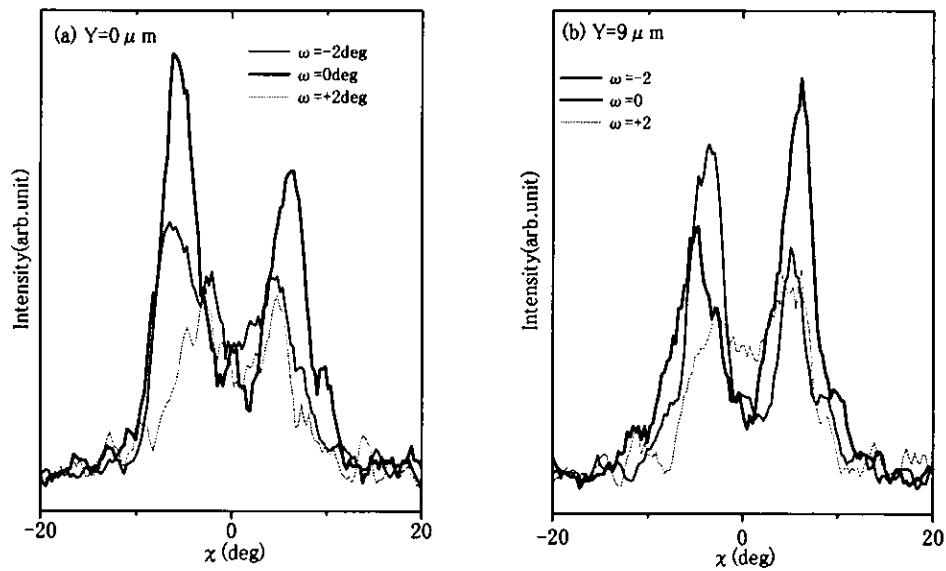


図 4-5 AFLC (No.AF1) 時分割  $\chi$ -scan プロファイルの 0ms(0V)での  $\omega$  角度依存性  
 (a) $Y=0\mu\text{m}$ (図 4-4)、(b) $Y=9\mu\text{m}$ (図 4-1(b))



#### 4-1-2 局所層構造変化Ⅱ

##### (1) 基板に垂直な方向での変化 ( $\omega$ -scan)

図 4-6(a)に MCS モード時分割マイクロビーム X 線回折プロファイルを示す。MCS モードではほぼ連続的な測定ができるため、 $\omega$ -scan プロファイルについて細かい議論が可能である。試料セルは AF6 を使用し、印加電場は三角波、5Hz、 $\pm 65\text{V}$ 、時間分解能 0.5ms で測定した。4-1-1 の例 (図 4-1) では、低電圧での  $\omega$ -scan ピークがブロードなシングルピークであるのに対し、ここでは明瞭なトリプルピーク状態 ( $P_H$ ,  $P_C$ ,  $P_L$ ) となり、 $P_H$ ,  $P_L$  より v-chevron ( $\delta \simeq 4.5^\circ$ ) の出現が示唆される。但し、ペアピーク ( $P_H$ ,  $P_L$ ) が現れるのは 0V 近傍から高電圧に向かう過程での低電圧状態 (90ms~130ms、約 10V~40V) のみで、高電圧から低電圧に向かう過程ではほとんど現れないことが分かる。ペアピークが存在する部分では  $P_C$  の強度が弱くなり、全積分強度は一定である。

$P_C$  のピーク強度を電圧に対してプロットすると図 4-6(b) のようなヒステリシスを描く。ここでは比較のため、X 線回折と同時に測定した偏光顕微鏡の透過光強度を重ねてプロットした。透過光強度は三安定スイッチングのダブルヒステリシスを示している。両者を比較すると層構造変化は光学応答に概ね対応していることが分かる。三安定スイッチングの AF 状態 (透過光強度が低い状態) が、 $\omega$ -scan のトリプルピーク出現領域 (約  $\pm 10\text{V}$  から  $\pm 40\text{V}$ ) と一致していることから、 $\omega$ -scan におけるトリプルピーク領域が AF 状態、シングルピーク領域が F 状態であることが分かる。電圧増加過程と減少過程におけるヒステリシスの非対称性は AF 状態から F 状態への変化と F 状態  $\rightarrow$  AF 状態の変化過程が異なることを示唆している。図 4-3 と共に  $\omega$ -scan プロファイルにもヒステリシスが明確に出現することは層構造全体がヒステリシスを示すことを意味し、これは本研究で初めて明らかになった点の 1 つである。

##### (2) 基板面内での変化 ( $\chi$ -scan)

$\chi$ -scan (図 4-7(a)) は  $\omega$  ピーク位置 ( $\omega = 0.2^\circ$ ) において時間分解能 5ms で測定した。4-1-1 の例よりピーク位置変化が大きいことが特徴である。高電圧状態 (50ms, 65V) や低電圧状態 (90~110ms, 約  $\pm 10\text{V}$ ) に見られる  $\chi$ -scan のペアピークは、対応する  $\omega$ -scan での  $P_C$  がシングルピークであることから、h-chevron がやはり高電圧、低電圧で実現されていることを示す。h-chevron 角  $\alpha$  は 65V の時、約  $\pm 2.5^\circ$ 、0V では約  $\pm 6^\circ$  とやはり低電圧状態の方が大きい。ここまでは 4-1-1 の例と定性的に類似している。 $\alpha$  の変化量は異なる。) しかし中間の状態では 4-1-1 の例が常に h-chevron を保っているのに対し、今回の例では  $\chi$ -scan の 60, 80, 130ms においてシングルピークに近い状態になっている。対応する  $\omega$ -scan ピークも  $P_C$  のみのシングルピーク状態なので、このときの局所層構造は bookshelf に近い。即ち、高電圧から低電圧に電場が変化するに従い、h-chevron(1)  $\rightarrow$  bookshelf  $\rightarrow$  h-chevron(2) と変化する。h-chevron(2) の状態 (90, 100, 110ms) は v-chevron

の存在する領域と一致し、AF 状態である。 よって h-chevron(1) → bookshelf は F 状態での電場依存層構造変化を意味する。

$\chi$  ピーク位置の電圧依存性 (図 4-7(b)) が示すヒステリシスはデータが離散的であるため光学応答と異なった様相を呈するが、実質は対応している。

#### 4-1-3 実験結果のまとめ

三角波電場下における AFLC の局所層構造は、電場に追従して以下のように変化する。

- (1) 高電場では場所に依存しない均一な h-chevron 構造をとる。
- (2) 低電場では、基板に垂直な面内で層が湾曲 ( $\omega$ -scan ピークのブロード化) した h-chevron 構造、v-chevron と h-chevron が共存する構造など、場所やセルに依存した変化を示す。
- (3) 高電場 (F 状態) での h-chevron 角  $\alpha$  は低電場 (AF 状態) の  $\alpha$  より数度小さい。
- (4) 層構造変化は電場に対するヒステリシスを持つ。これは光学応答に対応している。

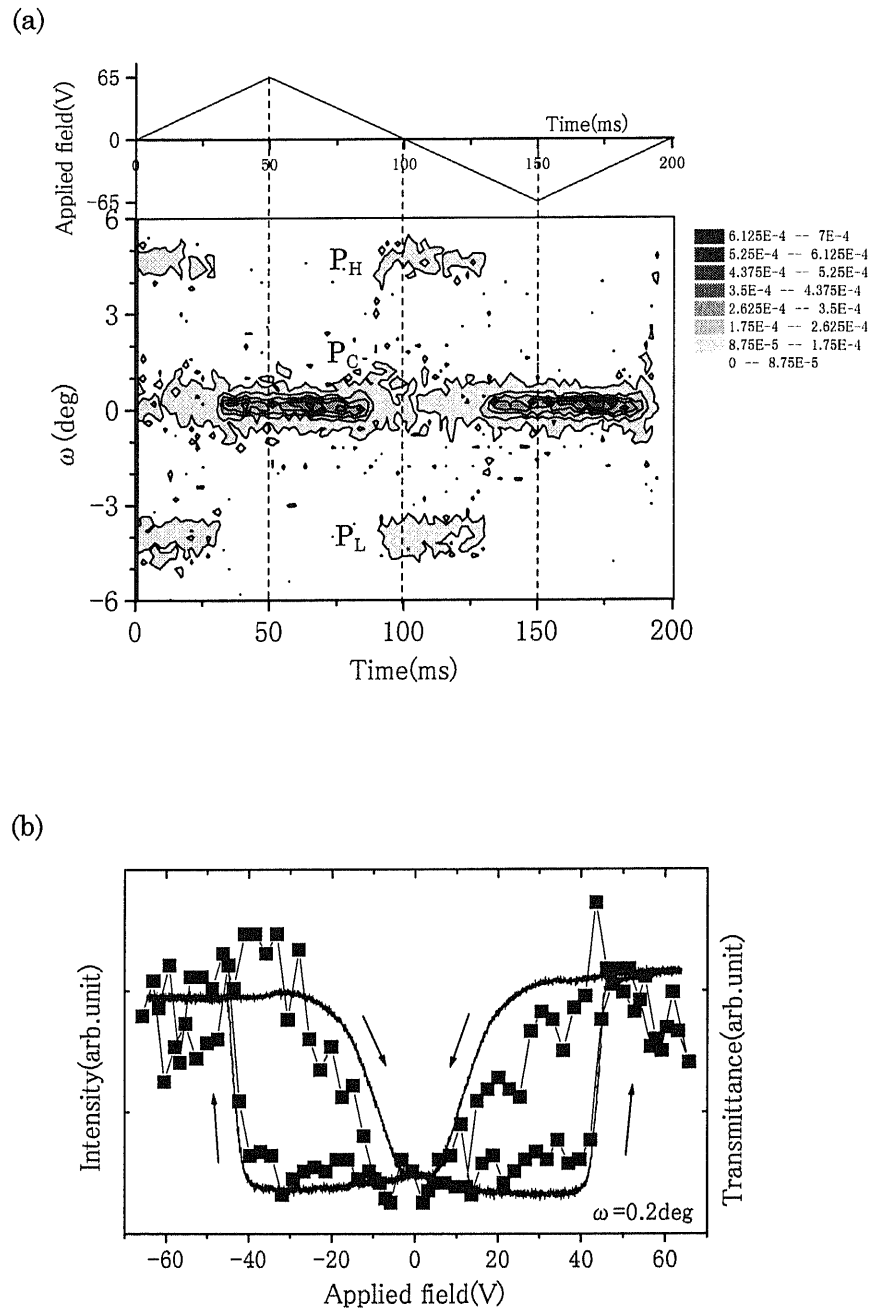


図 4-6 AFLC(No.AF6) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル  
(MCS モード  $\omega$ -scan)

三角波 5Hz,  $\pm 65\text{V}$ 、時間分解能 0.5ms。

(a)  $\omega$ -scan 強度の時間変化

(b)  $\omega$  ピーク ( $P_C$ ) 強度の電圧依存性 (—■—)。比較のため、光学応答(実線)を併記した。

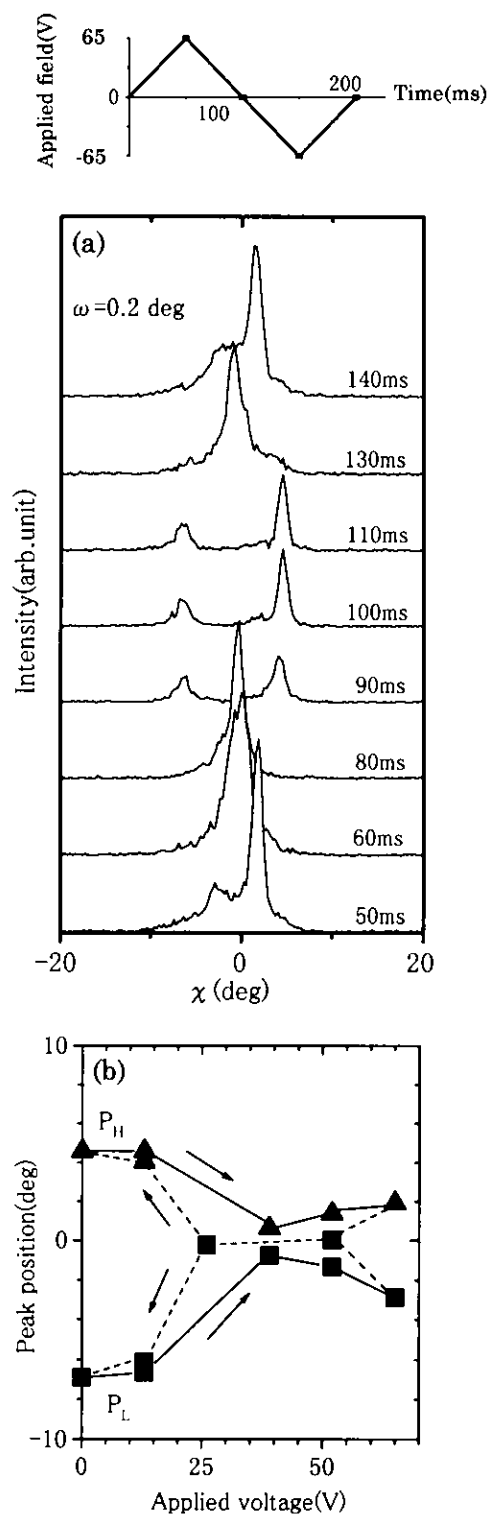


図 4-7 AFLC (No.AF6) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル( $\chi$ -scan)

三角波 5Hz,  $\pm 65$ V、時間分解能 5ms

(a)  $\omega = 0.2^\circ$ での  $\chi$ -scan (b)  $\chi$  ピーク位置

## 4-2 三角波電場下での FLC 局所層構造

### 4-2-1 局所的層構造変化

#### (1) 基板に垂直な方向での変化 ( $\omega$ -scan)

MCS モード  $\omega$ -scan プロファイルを図 4-8(a)に示す。試料セルは F2、三角波 50Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中、時間分解能 1 ms で測定を行った。高電場でのシングルピークが低電場でブロード化すると共に、ピーク位置が約  $1^\circ$  (+) 側にシフトし、層が基板垂直方向から傾くことが分かる。これが片面ラビングの影響であることを確認するため、両面ラビングセル (F3) およびラビング処理を行っていないセル (F5) についても同様の条件で測定を行った。但し、時間分解能は 0.5ms である。図 4-8(b)左の両面ラビングセルでは、低電場 ( $t \div 100\text{ms}$ ) でピーク幅が (+) (-) 両側に  $1^\circ$  程度広がり、層が湾曲していることを示す。また、ラビング処理を行っていないセル (図 4-8(b)右) ではピーク幅の広がりは見られず、ピーク強度が減少しているようである。よって図 4-8(a)でのピークシフトは、ラビング面での強い分子束縛によって層がピンニングされ、片側に傾く (湾曲している) ように変形していると言える。

$\omega$  ピーク ( $\omega = -0.2^\circ$ ) 強度の電場依存性を透過光強度と共に図 4-8(c)に示す。光学応答は幅の狭いヒステリシスを描いて高電圧から低電圧まで一定の透過率を保ち、電場の極性反転後、透過率強度も反転する (FLC の典型的な光学応答) のに対して、 $\omega$ -ピーク強度は電圧に依存して連続的に変化することが分かる。但し、 $\omega$ -ピーク位置は電圧に僅かに依存するので、ここで示したものは一定の角度 ( $\omega$ ) に対する強度変化であることに注意する必要がある。AFLC で見られた電圧上昇/下降時の差はほとんど現れていない。

#### (2) 基板面内での変化 ( $\chi$ -scan)

図 4-9 は図 4-8(a)の  $\omega$  ピーク位置 ( $\omega = 0.1^\circ$ ) での時分割  $\chi$ -scan プロファイルである。試料は F2、時間分解能 5 ms で測定した。高電場では  $\alpha \div 4^\circ$  の h-chevron を示すペアピークが、電圧減少とともに  $\alpha$  を減じ、0V 近傍ではシングルピークとなる。0V から (-) 側に電圧が増加すると再び h-chevron に変化し、その過程は高圧 (+)  $\rightarrow$  0V での過程とほぼ対称である。

$\chi$ -scan プロファイルの  $\omega$  角度依存性を図 4-10 に示す。高電場での h-chevron (図 4-10(a)) において、 $P_H$  は  $\omega = -0.3 \sim 0.7^\circ$  の範囲ではほぼ一定であるが、低角度側のピーク  $P_L$  が  $\omega$  の増加とともに低角側に僅かにシフトしている。この結果、 $\alpha$  の値は  $\omega = -0.3^\circ$  のときより  $\omega = 0.7^\circ$  の方が約  $0.8^\circ$  大きくなっている。これは弱い層のねじれと考えられるが、局所的な変形の可能性も有り、詳細な層構造を検討するためには場所依存性を考慮したデータの蓄積が必要である。低電場におけるシングルピーク (図 4-10(b)) は  $\omega$  に依

存しない。強度の変化は  $\omega$ -scan (図 4-8(a)) に見られるピークシフトを反映し、基板に垂直な面内での層の傾きを示している。

#### 4-2-2 実験結果のまとめ

三角波電場下において FLC の局所層構造は、**h-chevron** (高電圧)  $\Leftrightarrow$  基板垂直方向で層が僅かに傾いた (もしくは湾曲した) **bookshelf** 構造 (低電圧) と可逆的に変化することが分かった。低電圧での構造は弱い **v-chevron** と解釈することもできる。光学応答が双安定スイッチングを示すのに対し、層構造は電場に依存して連続的に変化している。

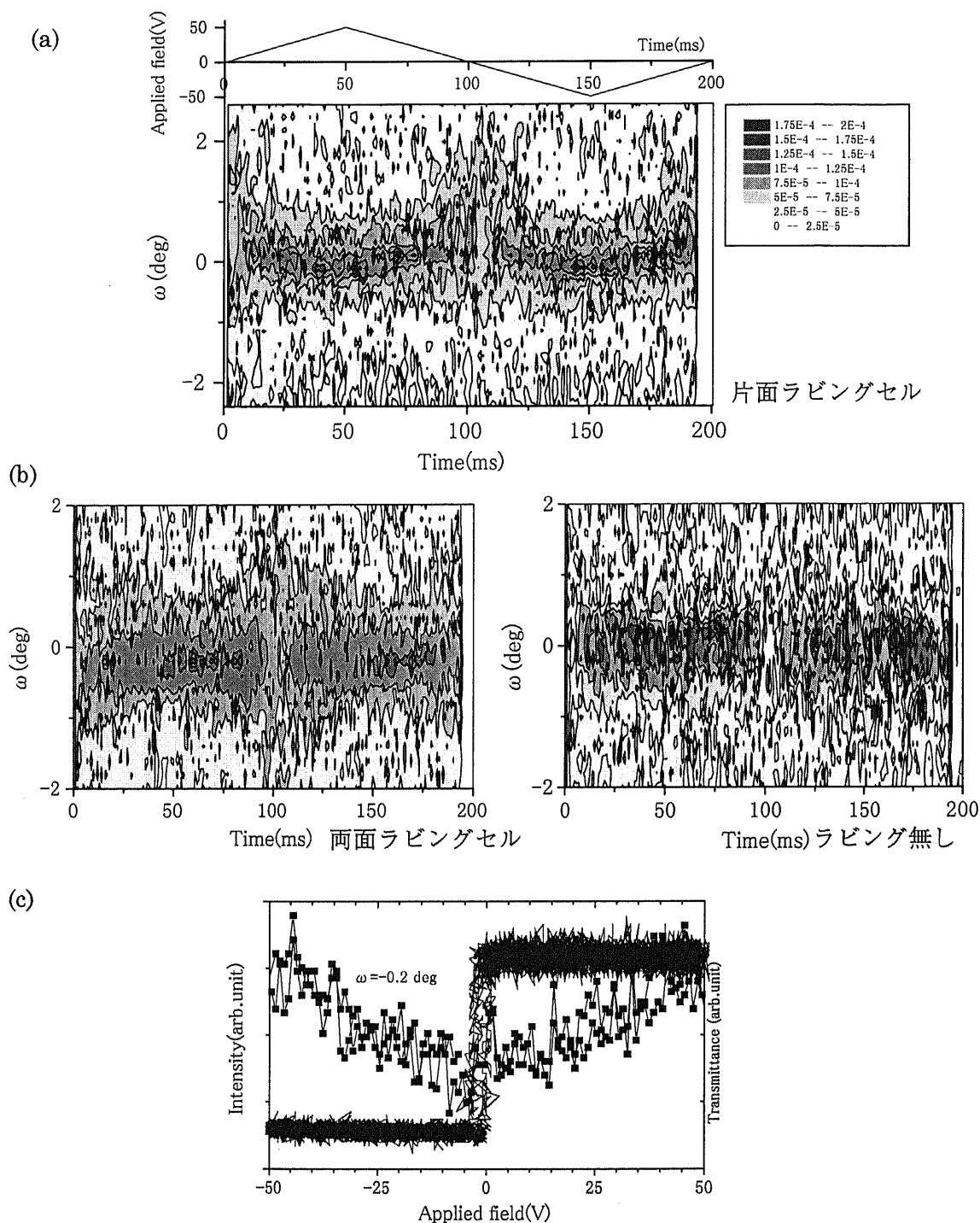


図 4-8 FLC 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル(MCS モード  $\omega$ -scan)

(No.F2,F3,F5) 三角波 5Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中、時間分解能 1ms(a) , 0.5ms(b)

(a) No.F2  $\omega$ -scan 強度の時間変化 (b) No.F3 両面ラビングセル(左)、No.F5 ラビング処理を行っていないセル(右)の  $\omega$ -scan (c) (a)から得られる  $\omega$  ピーク強度の電圧依存性と光学応答

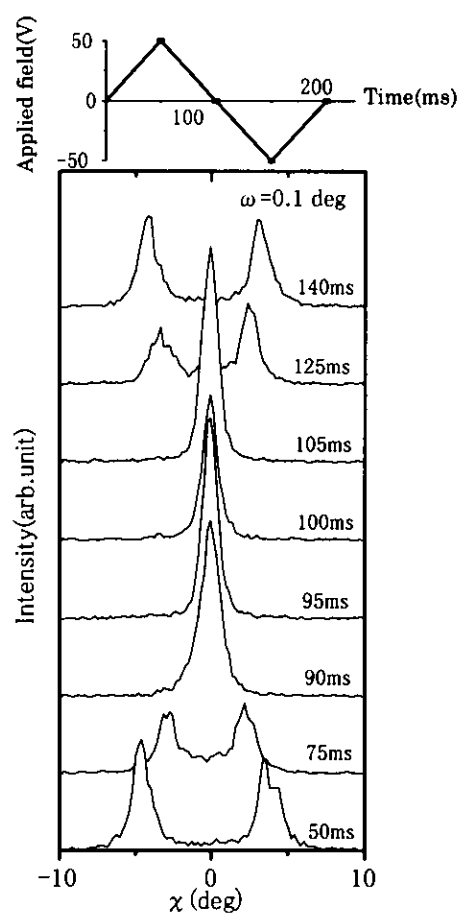


図 4-9 FLC (No.F2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル(PHA モード  $\chi$ -scan)  
三角波 5Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中、時間分解能 5ms、 $\omega=0.1^\circ$ にて測定

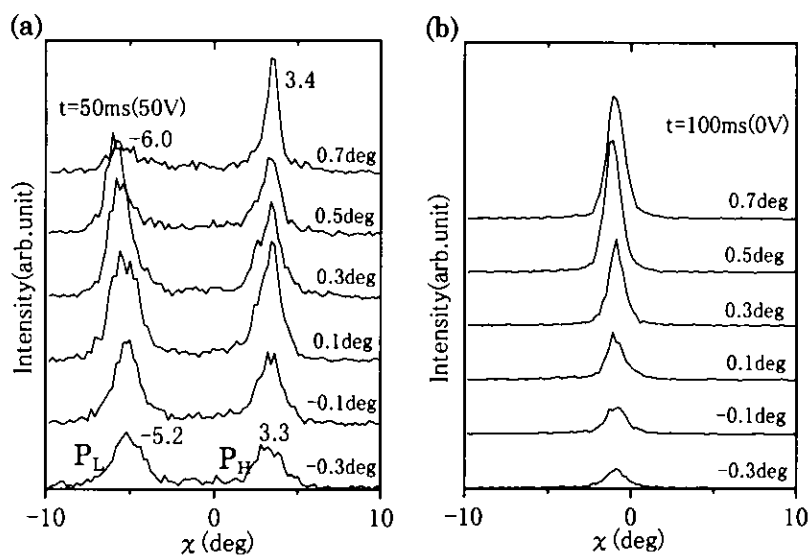


図 4-10 FLC (No.F2) 時分割  $\chi$ -scan プロファイル (図 4-9) の  $\omega$  角度依存性  
(a)t=50ms(50V) (b)t=100ms(0v)



### 4-3 検討

#### 4-3-1 電場に追従した層構造変化—AFLC と FLC の比較

AFLC では主に基板に垂直な方向の層変形が生じ、h-chevron 角の僅かな変化を伴う。この過程で AFLC 分子は電場誘起相転移を繰り返しており、高電場での h-chevron 構造(状態)と低電場での基板垂直方向で層の湾曲した h-chevron 構造、または v-chevron と h-chevron の共存状態 (AF 相状態) の間を可逆的に変化する。その様子を図 4-11 に示す。v-chevron と h-chevron が共存する構造は初期構造にも観察されるが、初期構造の h-chevron 角が  $\alpha_0 \doteq 17^\circ$  程度であるのに対し、ここでは  $\alpha \doteq 6^\circ$  となり bookshelf に近い構造となっている。

図 4-6(b)の光学応答と  $\omega$  ピーク強度の対応および図 4-7 の  $\chi$ -scan プロファイルからこの 2 つの状態間の層構造変化過程は F 相における変化と AF 転移による変化であることが分かるが、FLC の三角波電場下における局所層構造変化はこのことを確認するものである。FLC では図 4-12 のように高電場での h-chevron 構造が低電場での quasi-bookshelf 構造に連続的に変化して行く。これは AFLC の電圧が減少して行く過程における  $\alpha$  減少過程と同様である。この過程での層構造変化はセルや場所に依存して異なる。4-1-2 の例では顕著な  $\alpha$  の減少が観察されるが、4-1-1 の例は変化が小さく、高電圧での h-chevron があまり角度を変化させないまま AF 状態に転移する。このような F 相における変化の多様性および AF 相への転移に伴う  $\alpha' \doteq 6^\circ$  の h-chevron の出現については階段波電場下での過渡的応答を観察することにより、その原因を考察する。

AFLC, FLC それぞれの層構造変化の詳細は以下で検討する。

#### 4-3-2 AFLC の電場誘起相転移に伴う層構造変化

局所層構造の h-chevron(2) (AF 相) から同じく h-chevron(1) (F 相) への変化は分子の Ps と電場の相互作用によって生じるトルクによって基板に垂直に層が引き伸ばされるためである [21]。一方、逆に F 相から AF 相への層構造変化の駆動力は何か？

AFLC の安定な(初期)層構造は前章 (3-1) で述べたように、本研究によって初めて明らかにされ、v-chevron と h-chevron が共存する状態と考えられる。また、ここで問題にする不可逆過程を経た後の可逆過程における AF 状態も、chevron 角は初期状態とは異なっているものの、やはり v-chevron と h-chevron の共存状態である。更に可逆過程における FLC は h-chevron  $\rightleftharpoons$  bookshelf ( $\cdots \rightarrow$  v-chevron) の変化を示す。以上のことから AF 相の v-chevron と h-chevron の共存状態は、AF 相に固有なものと考えられることができる。

この意味で AFLC の可逆過程における  $F \rightarrow AF$  層構造変化の駆動力は電場誘起相転移そのものである。AF 相の層構造については、従来  $\omega$ -scan プロファイルのみの測定しか行われていないため、明確なモデルとその解釈は無いが、 $\omega$ -scan プロファイルの  $\omega=0^\circ$  付近に見られるピークは v-chevron の変形 (v-chevron 先端が丸まる、またはフラットになる) と考えられている。

AF 状態では h-chevron の成分が現れてくることが特徴であるが、この原因としてはいくつかの可能性が考えられている。それらは (1) AF 状態における界面の不適合、(2) v-chevron 先端部での配向、(3) 層間隔の変化である。即ち、

- (1) AF 状態において分子は層間で反対方向を向く (anticlinic) 状態になっているが、これは界面 (配向膜) での分子配向を考えると、幾何学的にも Ps と配向膜の相互作用から考えても矛盾がある。従って界面近傍で分子は強誘電的配向 (synclitic) をし、バルクでは反強誘電的配向 (anticlinic) をしていると考えられている [29]。synclitic から anticlinic への移行は層変形を伴わず、c-director の変形のみによっても可能と考えられるが (図 4-13(a))、c-director の変形エネルギーと層変形のエネルギーとの競合によっては層変形 (図 4-13(b)) が有利なことも考えられる。
- (2) 理想的な v-chevron の先端部では Ps の向き (= c-director) の不連続的变化 (図 4-14(a)) が必要である [22]。この矛盾を解決するには先端部が有限の曲率を持っていると考え、チルトコーンのコーン角も連続的に減少して行き、従って Ps も v-chevron 先端部では 0 になると考える (図 4-14(b)) [33]。この考えを進めると v-chevron は大幅に変形し、先端部はフラット (基板に垂直) となると推定できる。
- (3) 降温過程で  $SmC^*$  から  $SmC_A^*$  に転移するとき、層間隔は不連続的に僅かに減少することが報告されている [34]。この不連続的变化が、例えば 2 量体化などによって生じているとすると、界面での分子の再配列も必要になり、v-chevron 角のみの変化では対応できず、h-chevron 成分が出現する可能性がある。

等が考えられる。現時点では AF 状態での層構造出現の原因は明確ではないが、AF 相では何らかの原因でストレスを受け、層を歪ませていると考えられる。 $SmC_A^*$  相におけるフォーカルコニクスの生成はこの歪みの存在を裏付けるものである [22]。微視的に見れば、低電場における層の微細構造は局所歪み場によって作られるので、図 3-4(c)、4-2(b) に見られるように、基板垂直方向での層構造が局所的に異なる緩和条件を受けて場所依存性を示すものと考えられる。

低電場での h-chevron(2) は高電場での h-chevron(1) よりわずかに  $\alpha$  が大きい。(高電場での  $\alpha$ )  $\simeq$  (低電場の  $\delta$ ) の関係は成立しているので、不可逆過程後の新たな安定状態における幾何学条件によって層の連続性が保たれていると考えれば低電場での  $\alpha$  はより小さくなるはずである。しかし実際は低電場の  $\alpha$  は増加しており、これは AF 相の出現に起因すると思われる。

この過程は以下のように説明できる。三角波電場下において、界面近傍の分子は内部

に比べ動きにくいので、低電場における層の緩和は主に内部分子によるものと考えられる。ここで基板垂直方向の層が均一に緩やかな曲面状に緩和すると仮定する。X線回折プロファイル上でこの変化は $\omega$ -scan シングルピークのプロード化となり、ピークトップ近傍がセル中心部、ピーク裾野が界面近傍からの回折を表す。これに対応する $\chi$ -scan プロファイルは図 4-5 に見られるように $\omega$ 角度に依存した $\alpha$ の変化を示す。即ち、 $\omega=0^\circ$ （セル中心部）で $\alpha$ が大きく、 $\omega=\pm 2^\circ$ （界面近傍）で $\alpha$ が小さくなっている。つまり、セル中心部で h-chevron の折れ曲がり最大となっている（図 4-15）。低電場で v-chevron になっている場所では事情はさらに複雑であるが、このような層のねじれが低電場における $\alpha$ の増加となっていると思われる。

#### 4-3-3 FLC の層構造変化

FLC の層構造変化は AFLC の F 状態における層構造変化に対応する。

時分割測定の結果（4-2）から、高電場における FLC の局所層構造は $\alpha \approx 5 \sim 6^\circ$  の h-chevron 構造、低電場では bookshelf 構造もしくは弱い v-chevron であることが分かった。

三角波電場下で電場の増加とともに層が基板に垂直となるのは AFLC 同様トルクによる層の引き延ばし効果であり、このとき基板面内における層の折れ曲がり（h-chevron）も不可逆過程の履歴により強制的に導入されるものと思われる。電場が減少していく過程では、分子の配向は極性反転まで高電場の状態を保っているため、層構造も保存されるように思われるが、実際には連続的に変化している。この層変形の駆動力に対しては、現在、明確な結論は得られていないが、実験結果を元に以下のシナリオを検討した。

まず、高電場では界面効果を考えなければ、理想的には bookshelf 構造になると考えられる。そしてもし完全な bookshelf 構造が実現できれば、電場の有無に関わらず同じ構造を保存するはずである。しかし実際には h-chevron であることから、交流電場下では分子はラビング方向に対して $\theta \pm \alpha$ （ $\theta$ はチルトコーン角）の角度の間をスイッチングしていると考えられる。一方、低電場での層構造を、界面が存在している場合の（外場が無い状態での）安定構造と考えると、 $\omega$ -scan ピーク幅の広がり（ $\sim 1^\circ$ ）、電場除去後長時間放置すると v-chevron 構造に戻るなどから、基板垂直方向（ $\omega$ -方向）に僅かにベントした構造、もしくは（少し時間が経つと）弱い v-chevron 構造である。従って FLC の可逆的電場応答は h-chevron（高電場） $\leftrightarrow$ 弱い v-chevron（低電場）と考えることが可能である。弱い v-chevron 構造における界面での分子配向は c-ダイレクタの方位角が 0 でない（ $\phi \neq 0$ ）ことを意味している。この事を考慮すると図 4-16(b)のような層構造と分子配向の関係が想定される。

電場除去後長時間（数時間～数ヶ月）で $\delta$ の大きな v-chevron に移行するのは、界面分子が徐々にラビング方向に揃い、初期状態に近づいて行くためと考えられる。この意

味では三角波電場下での層構造の挙動は、“準”静的なものであり、長い緩和過程は見えないことになる。

低電場状態から電場が増加して行くと、層の連続性を保つための幾何学条件 ( $\alpha = \delta$ ) が律則条件となり v-chevron を h-chevron で補償することになる。

この高電場状態については既に述べた通りであるが、基板垂直方向の層構造については 2 つの可能性を検討した。1 つは界面の分子は強い束縛を受けるため、高電場でも再配列はせず、バルク部分は電場と平行に  $P_s$  の向きを描えるように変位しているため、図 4-16(a) の c-ダイレクタで示されるように界面近傍では狭い領域（特性距離）中で分子の方向が大きく変わらなければならない。このため歪みが集中する。この場合、電場の減少により強制的にバルク部分の分子配向を描える力が減少すると、歪みを開放するため v-chevron 構造に移行する。もう 1 つの可能性は、高電場では一時的に界面の分子配向も変化して基板垂直方向に一樣な層構造をとることも考えられる。この時は低電場で界面との完全性から、界面分子が一定のプレティルト（界面からの分子の傾き）を含んだ状態に移行し、それが駆動力となって v-chevron に変化する。前者のモデルでは非常に短い特性距離での層変形を要求するが、高  $P_s$  の FLC ではこのようなモデルが考えられており、しかもその場合、特性距離も数十 nm と考えられているので、高電場下でこのような状態が実現する可能性がある。一方、後者のモデルではプレティルトの存在が前提になるが、本実験で使用した配向膜では一般的にプレティルトは小さいとされている。しかし、SmC\* 相でのプレティルト角は直接測定された例は少ないこと、ある条件下では極めて高いプレティルトも実現すること、更にここで必要とされるプレティルト角は数度であることから、この可能性も否定できない。これまでの様々な報告では界面分子は動き難いとされているので、前者のモデルが妥当であるように思えるが、明確な結論を得るには界面付近の分子の挙動についての一層深い理解が必要とされている。

0V 近傍における基板に垂直な面内での層の傾き（図 4-8(a)）は、試料セルが片面ラビングであるための非対称性に起因することが配向処理方法の異なるセルとの比較（図 4-8(b)）から明らかになった。

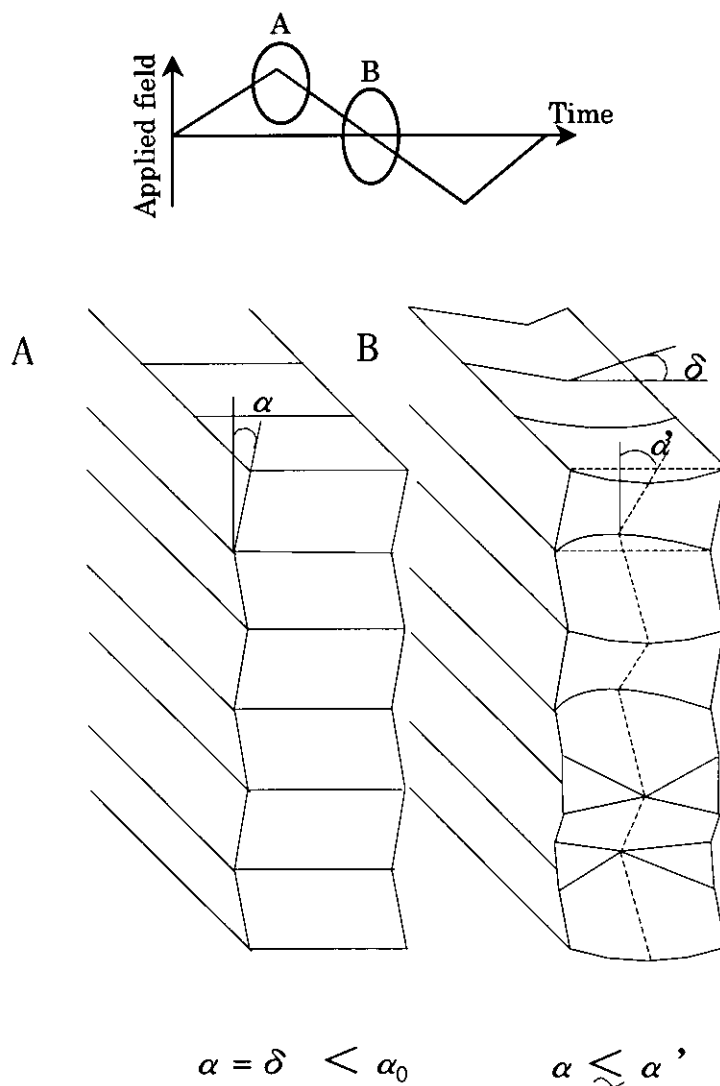


図 4-11 AFLC 準静的過程における局所層構造変化のモデル

A：高電場（F 状態） 均一な h-chevron 構造

B：低電場（AF 状態）場所に依存し、基板垂直方向で層の湾曲した h-chevron 構造、  
v-chevron と h-chevron の共存する状態が観察される。

$\alpha$ ：高電場での h-chevron 角、 $\alpha_0$ ：初期状態での h-chevron 角、

$\alpha'$ ：低電場での h-chevron 角、 $\delta$ ：（低電場での）v-chevron 角

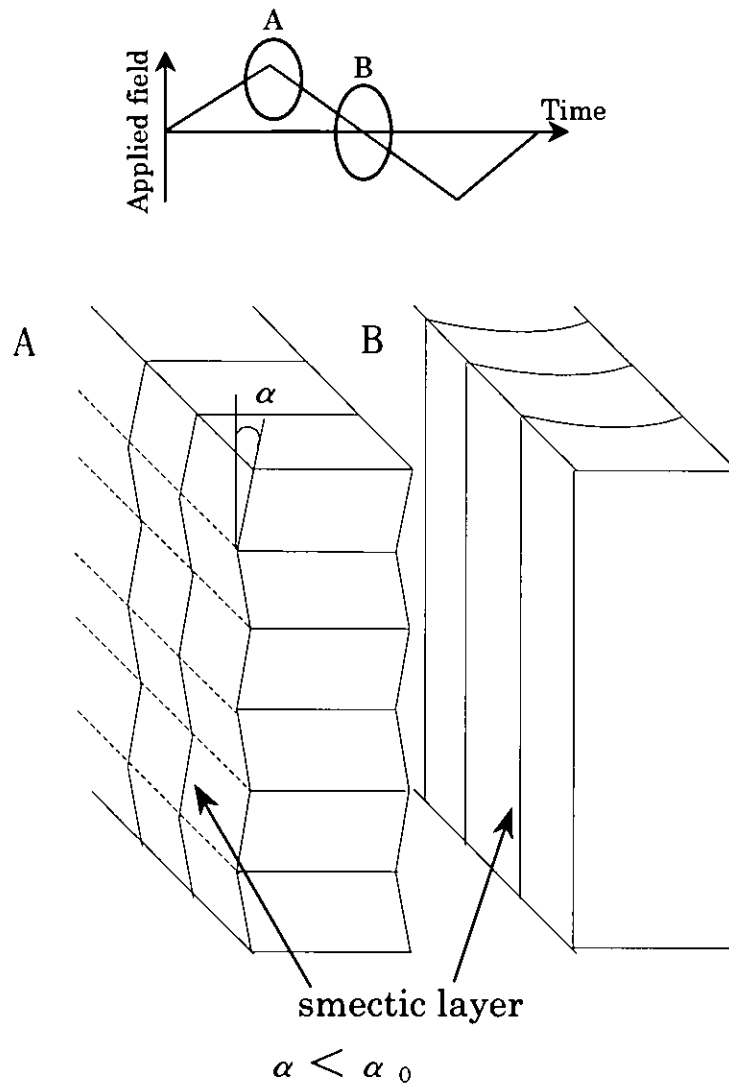


図 4-12 FLC 準静的過程における局所層構造変化のモデル

A：高電場 h-chevron 構造

B：低電場 quasi-bookshelf 構造

$\alpha$ ：高電場での h-chevron 角、 $\alpha_0$ ：初期状態での h-chevron 角

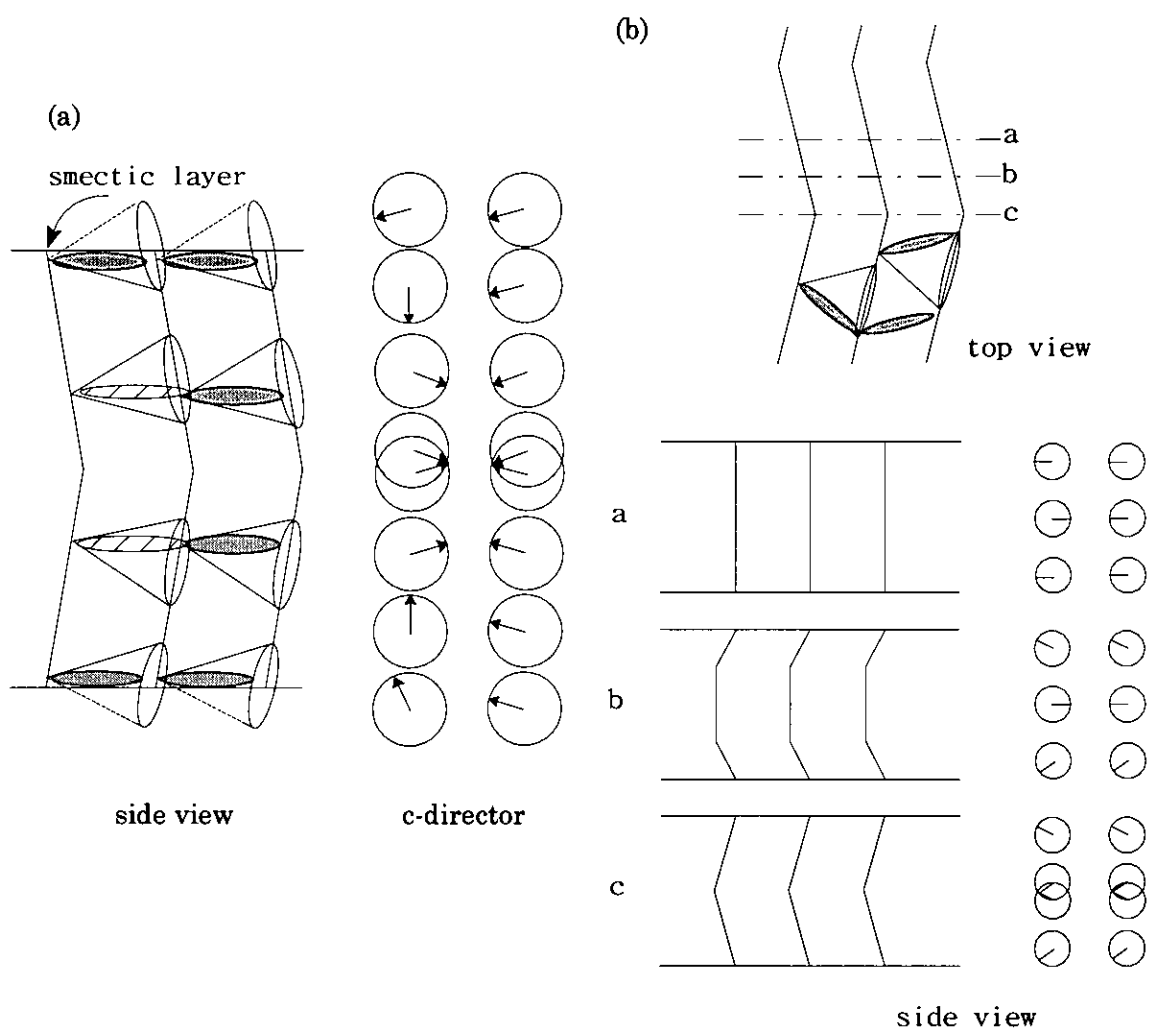


図 4-13 界面が synclinal になっている AF 状態

(a) 層構造が変化せず c-director のみが変わっている場合

(b) 層変形により v-chevron と h-chevron が共存している状態

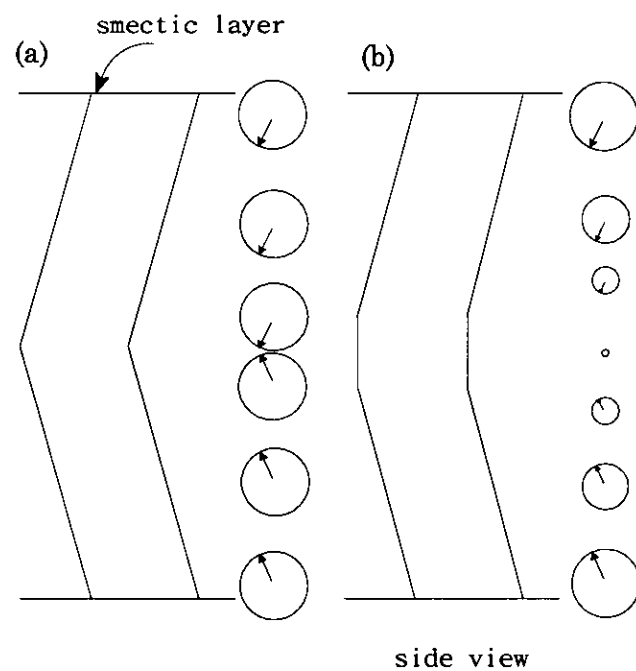


図 4-14 v-chevron 先端部の変形と c-director の向き

- (a) 先端のシャープな（通常の）v-chevron chevron 先端部で c-director は不連続になる。
- (b) 先端部がフラット（または曲面）になった v-chevron の変形構造。チルトコーン角が連続的に減少し、中央部では  $P_s=0$  になる。



rubbing direction

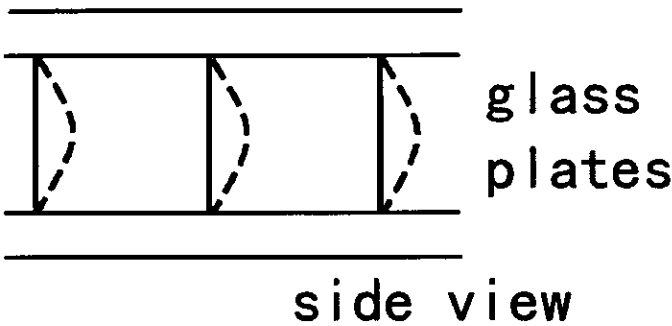
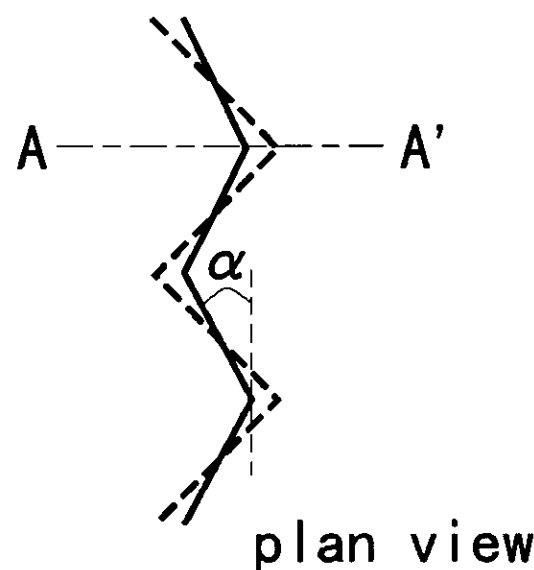


図 4-15 h-chevron 角  $\alpha$  の  $\omega$  角度依存性

セル中心部で  $\alpha$  が大きく、界面近傍では小さくなる。

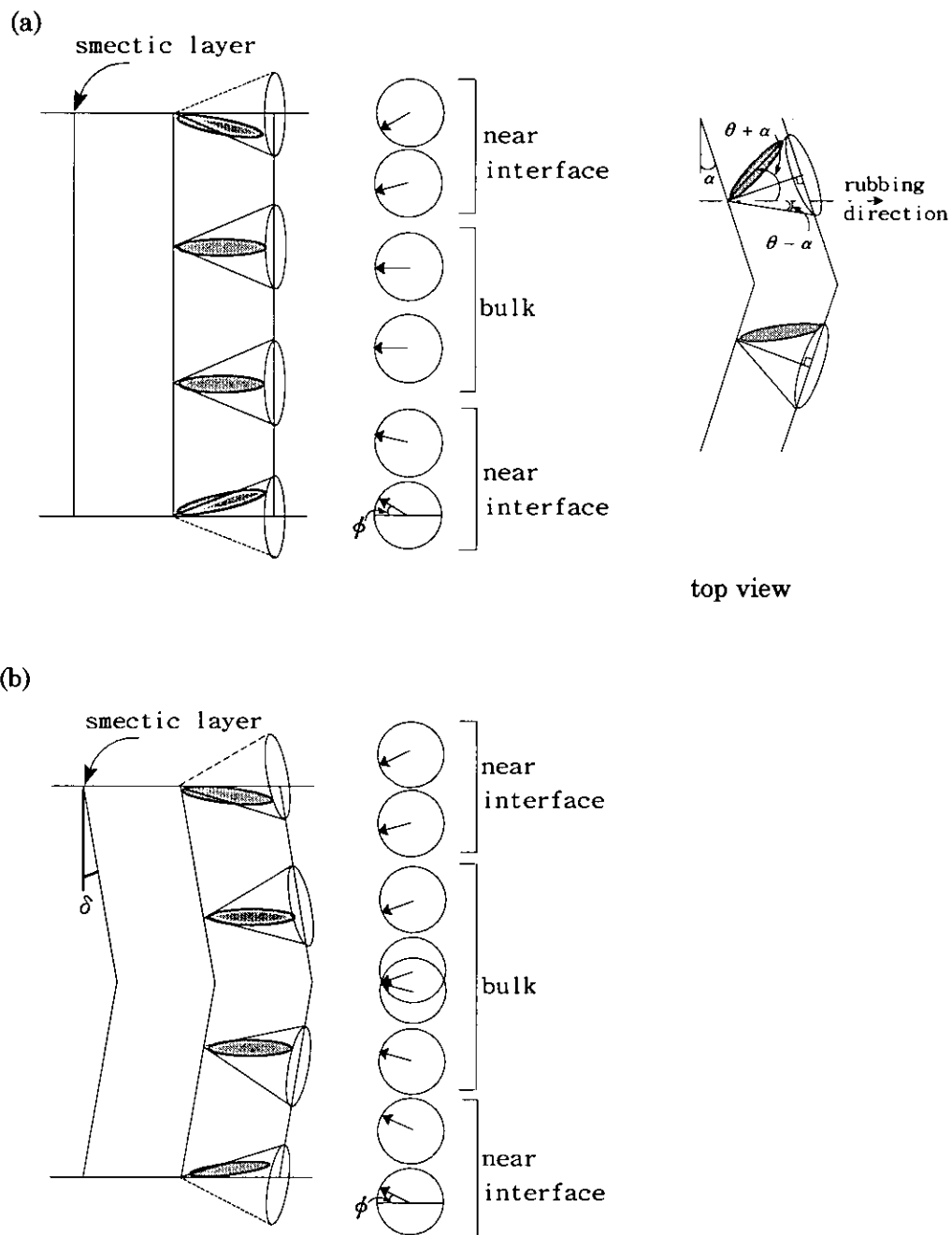


図 4-16 プレティルトを考慮した層構造モデル

- (a) 高電場における h-chevron 構造 歪みが界面近傍に集中している。
- (b) 低電場における v-chevron 構造 c-director は連続的に変化する。(chevron tip では不連続。)

---

## 第 5 章 過渡的応答：動的層構造変化

---

層構造の電場応答メカニズムを検討するため、階段波電場下での時分割測定を行った。検討する過程は前章と同様、不可逆過程を経た後の可逆過程である。高電場から 0 V へ移行する過程は F 相から AF 相への転移を含む局所層構造の緩和過程である。0 V から高電場への過程は AF 相から F 相への転移であり、外場による強制的な層変形を観察できる。層変形の時定数も考慮した。また、ここでは電場が 0 V に落ちた瞬間からの経過時間を  $T_0$ 、高電圧に立ち上がった瞬間からの経過時間を  $T_h$  で表す。さらに電場が変化してから相転移が生じるまでの時間をそれぞれ  $T_{AF}$  (F→AF 転移)、 $T_F$  (AF→F 転移) で示す。

### 5-1 階段波電場下における AFLC 局所層構造

#### 5-1-1 F→AF 過程での局所的層構造変化

##### (1) F→AF 相転移のタイミング

時分割マイクロビーム X 線回折は階段波, 50Hz,  $\pm 50V$  の電場下で測定を行った。試料セルは AF2、時間分解能は 0.02 ms ( $\omega$ -scan)、および 0.04 ms ( $\chi$ -scan) で測定した。

MCS モードによる  $\omega$ -scan プロファイルを図 5-1(a)に、また代表的な時間での  $\omega$ -scan プロファイルを図 5-1(b)-(d)に示す。更に図 5-1(a)よりピーク位置・強度・FWHM・積分強度を求めたものを図 5-2(a)-(d)に示す。高電場 (F 相) でのシャープなシングルピーク (図 5-1(b)) は電場が 0 V になった直後にブロードになる (図 5-1(c))。その後、弱い v-chevron を示すペアピーク ( $P_H$ ,  $P_L$ ) も出現してトリプルピーク状態 (図 5-1(d)) になっている。変化のタイミングは、 $T_0=0.02$  ms にはピーク幅が増加を始め (図 5-2(c))、 $T_0=0.12$  ms 以降トリプルピーク状態 (図 5-2(a), (b)) になることが分かる。このことから AF 相への転移は  $T_0 \approx 0.12$  ms で生じていると推定できる。(詳細は後述。) また積分強度 (図 5-2(d)) がほぼ一定であることから、F→AF 相転移時に層構造の大きな乱れは生じていないと考えられる。

$\omega$ -scan の  $P_C$  ピーク位置 ( $\omega=0.4^\circ$ ) で測定した時分割  $\chi$ -scan プロファイルを図 5-3 (b),

(d)に示す。F 相における  $\alpha = \pm 4.5^\circ$  のペアピークは h-chevron を示し、 $T_0 = 0.01$  ms より時間と共に  $\alpha$  が減少する。 $T_0 = 0.09$  ms ではほぼシングルピーク状態となり、 $T_0 = 0.13$  ms 以降は再び h-chevron となる ( $\alpha = \pm 6^\circ$ )。 $T_0 = 0.13$  ms 以降  $\chi$ -scan プロファイル強度が極端に減少するのは、 $\omega$ -scan における  $P_C$  (h-chevron) と  $P_H, P_L$  (v-chevron) の共存による  $P_C$  のピーク強度減少に加え、 $P_C$  のピーク位置が  $T_0 = 0.13$  ms 以降、僅かに (-) 側に変位したためであることが図 5-1 を詳しく見ることにより分かる。一方、 $P_H, P_L$  ピーク位置 ( $\omega = -3.6^\circ, +4.4^\circ$ ) における  $\chi$ -scan プロファイル (図 5-3(a), (c)) は  $T_0 = 0.13$  ms でピークが出現しており、v-chevron の生成を示す。このことは  $\omega$ -scan の挙動に対応している。ここで  $\omega$ -scan における v-chevron 生成のタイミング ( $T_0 = 0.12$  ms) との 0.1 ms のずれは測定時間間隔の違いによるものである。また、ピーク形状の非対称性、サブピークの存在は h-chevron の影響により、基板面内での層の変形が残留し、完全な v-chevron ではないことを示す。

F 相から AF 相への転移に要する時間 ( $T_{AF}$ )、即ち  $T_0 = 0$  ms から v-chevron の生成するまでの時間、あるいは  $T_0 = 0$  ms から h-chevron 角  $\alpha$  の減少から増加への転換が観察されるまでの時間は試料セルに依存したばらつきが大きい。表 5-1 にこれまでに得られた  $T_{AF}$  をまとめる。

## (2) 場所依存性

図 5-4(a)は、階段波、50Hz,  $\pm 50V$  を印加し、時間分解能 0.1 ms で測定した時分割  $\omega$ -scan におけるシングルピーク ( $P_C$ ) 強度の時間依存性を、測定場所をパラメータとしてプロットした図である。試料セルは AF3 を使用した。試料セルが前述 (AF2) とは異なっているため、 $T_{AF} = 0.3$  ms 程度である。測定場所はストライプ組織に垂直 (Y 方向) に  $3 \mu m$  間隔で移動している。 $T_0 = 0$  ms から v-chevron の出現に至るまでの過程での  $\omega$ -scan プロファイルは、場所に依存してその時間依存性が異なる。例えば  $Y = 3 \mu m$  では  $T_0 = 0$  ms から  $T_0 = 0.2$  ms まで変化が少なく、 $T_0 = 0.2 \sim 0.3$  ms において強度が減少するが、 $Y = 9, 12 \mu m$  では  $T_0 = 0$  ms 直後から速やかに減少する。 $\chi$ -scan プロファイルのピーク位置の時間依存性 (図 5-4(b)) でも場所依存性が観察され、 $T_0 = 0$  ms から  $T_0 = 0.3$  ms までの  $\alpha$  が減少して行く様子が異なる。 $Y = 6, 9 \mu m$  では  $T_0 = 0.2$  ms にペアピークが識別できるのに対し、 $Y = 12, 15 \mu m$  では  $T_0 = 0.2$  ms ではほとんどシングルピークになっている。このように  $T_0 = 0 \sim 0.3$  ms までの  $\omega$ -および  $\chi$ -scan プロファイルの変化 (F 相に相当) は場所依存性を示すが、一方、 $\omega$ -scan プロファイルにおける v-chevron ピークの出現および  $\chi$ -scan プロファイルにおける h-chevron 角  $\alpha$  の急激な増加のタイミング ( $T_{AF}$ ) は場所に依存せず、 $T_0 = 0.3$  ms に一斉変化する。

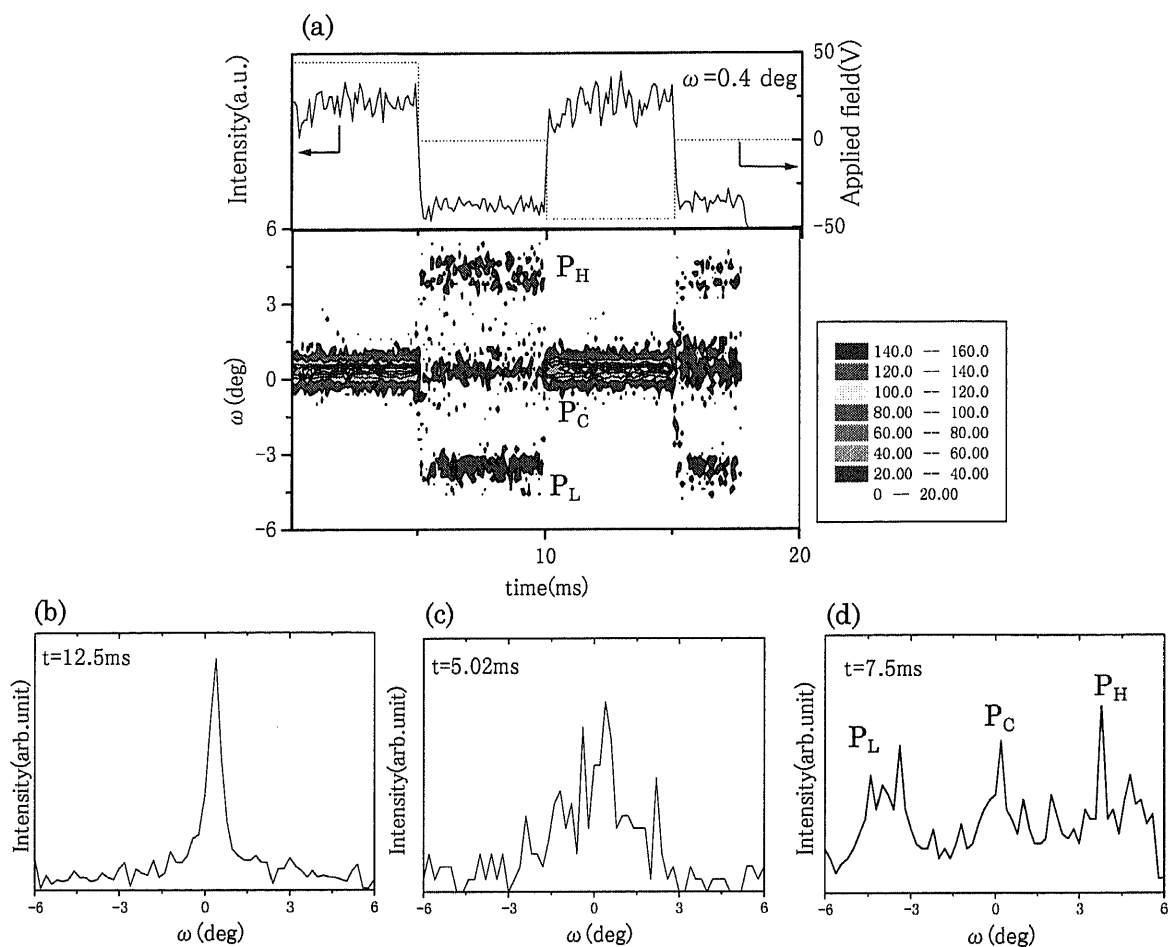


図 5-1 AFLC(N0.AF2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル

階段波 50Hz,  $\pm 45\text{V}$  印加中、時間分解能 0.02ms

(a)MCS モード  $\omega$ -scan プロファイル。(b)~(d)はそれぞれ(a)F 相 ( $T_h=2.5\text{ms}$ ,  $t=12.50\text{ms}$ )、(b)電場が 0V になった直後 ( $T_0=0.02\text{ms}$ ,  $t=0.52\text{ms}$ )、(c)緩和後( $T_0=2.5\text{ms}$ ,  $t=7.5\text{ms}$ )を示す。ここで電場が 0V に落ちた瞬間からの経過時間を  $T_0$ 、高電圧に立ち上がった瞬間からの経過時間を  $T_h$ 、実時間を  $t$  で表す。

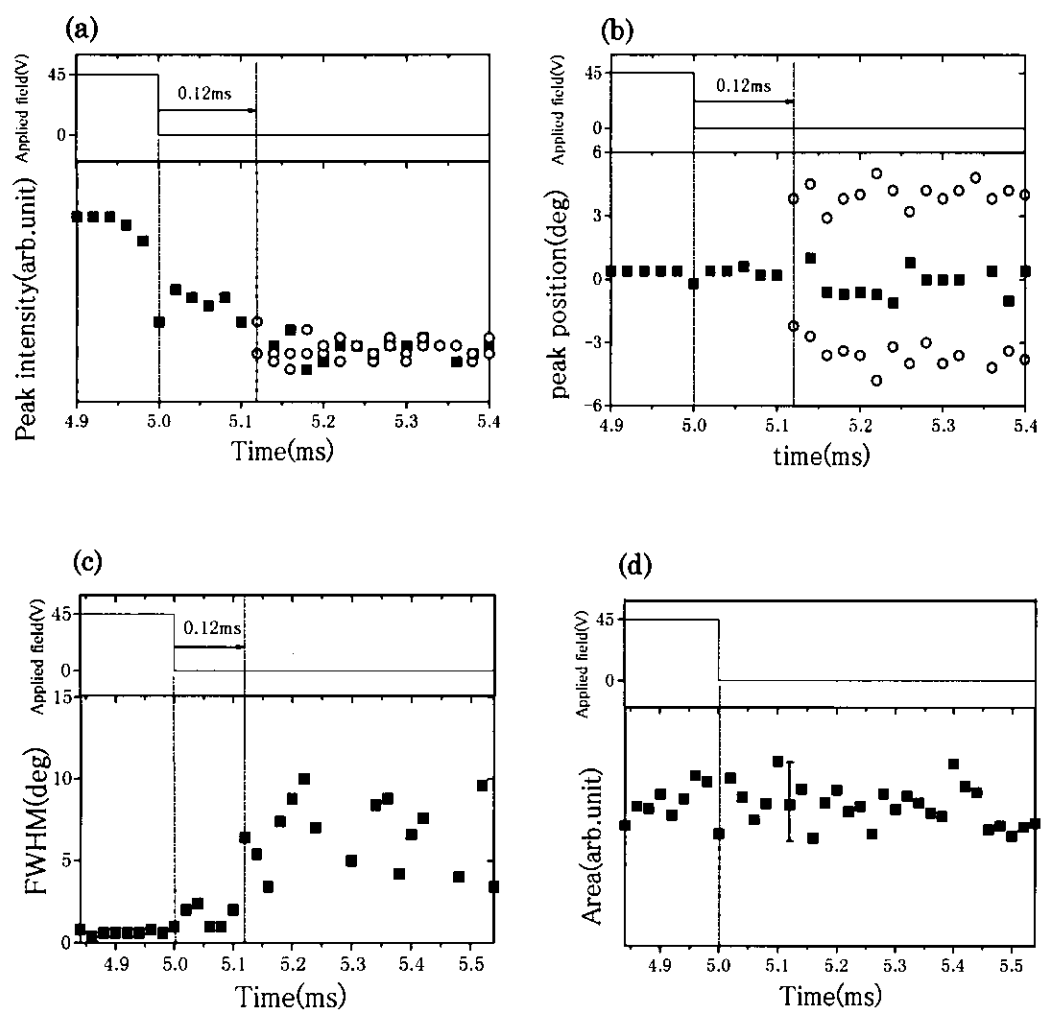


図 5-2 AFLC(No.AF2)  $\omega$ -scan ピーク強度の時間変化 (図 5-1 に対応)

- (a) ピーク強度の時間変化 ■ :  $P_C$  ( $\omega \doteq 0^\circ$ ) ○ :  $P_H, P_L$  ( $\omega \doteq \pm 4^\circ$ )
- (b) ピーク位置の時間変化 ■ :  $P_C$  ○ :  $P_H, P_L$
- (c)  $P_C$  の FWHM 時間変化
- (d) 全ピークの積分強度時間変化

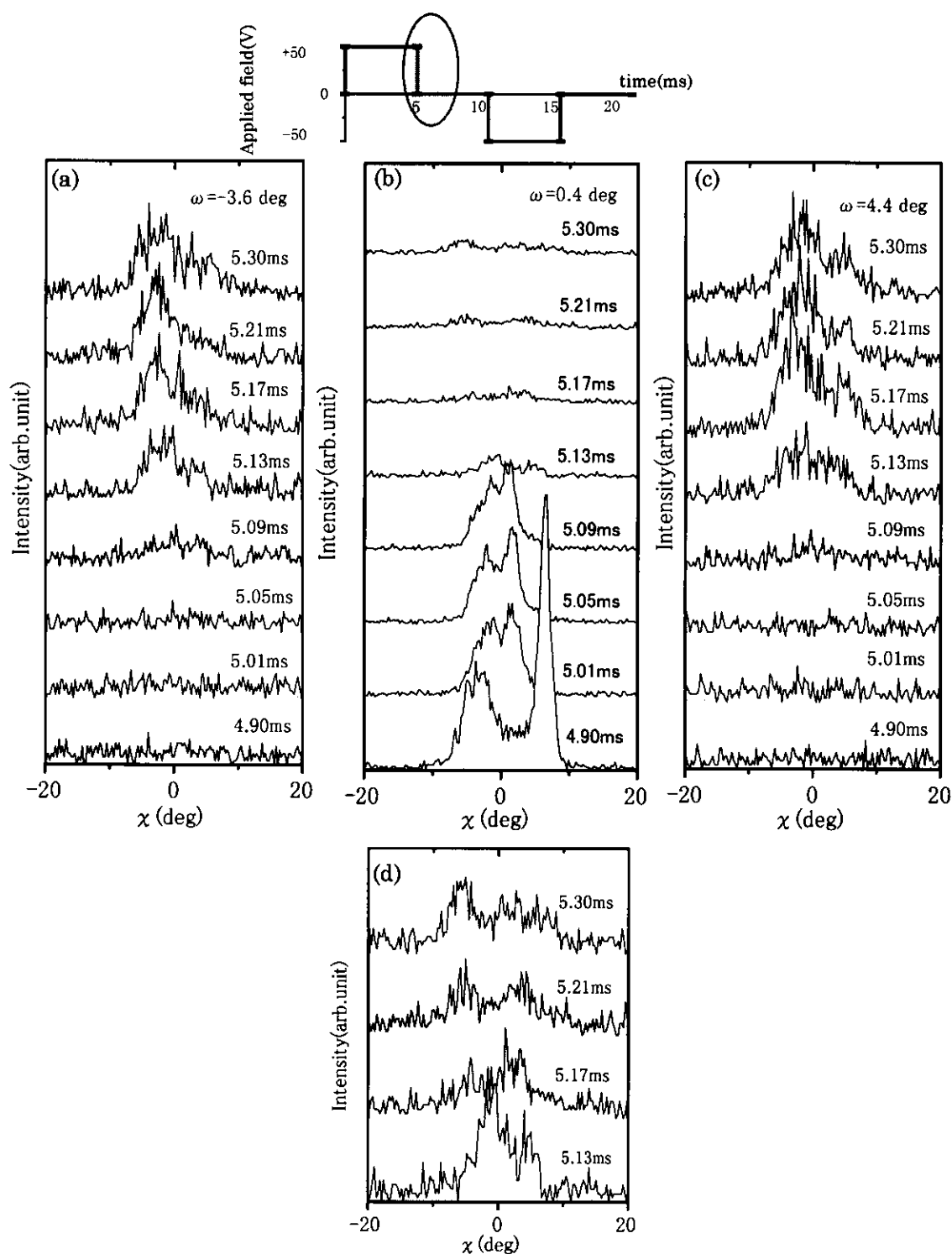


図 5-3 AFLC (No.AF2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル ( $\chi$ -scan)

階段波 50Hz,  $\pm 45$ V 印加中、時間分解能 0.04ms

(a)  $\omega = -3.6^\circ$ , (b)  $\omega = 0.4^\circ$ , (c)  $\omega = 4.4^\circ$ , (d) (b) の  $t = 5.13\text{ms} \sim 5.30\text{ms}$  部分のスケール拡大図

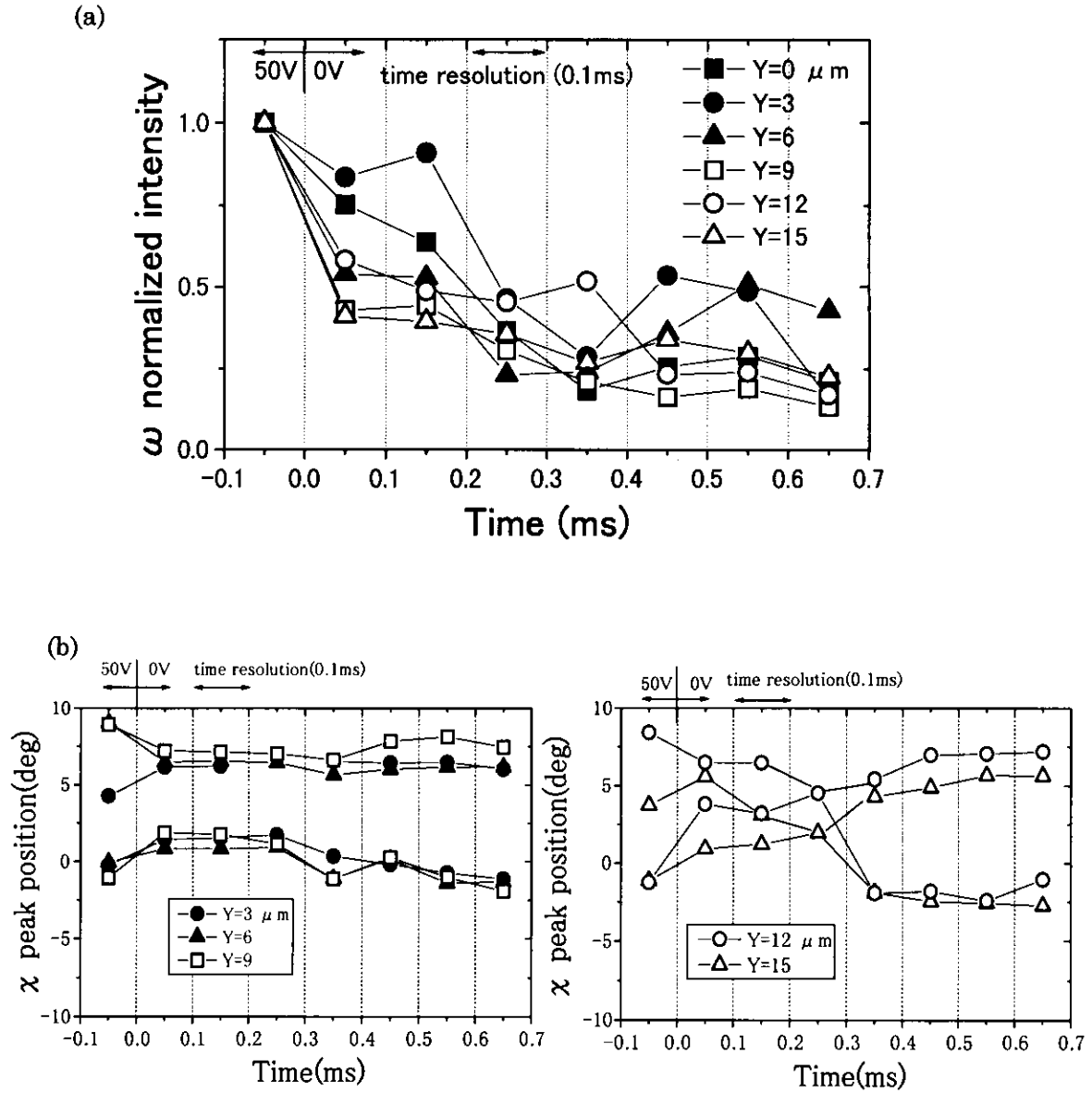


図 5-4 AFLC (No.AF3) 局所層構造変化過程の場所依存性

階段波, 50Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中、時間分解能 0.1 ms

(a)  $\omega$ -scan ピーク強度の時間変化

(b)  $\chi$ -scan ピーク位置の時間変化 左:  $Y=3\sim 9\mu\text{m}$  右:  $Y=12\sim 15\mu\text{m}$



### 5-1-2 AF→F 過程での局所的層構造変化

F→AF 過程の実験と同試料 (AF2)、同電場条件で測定を行った。時間分解能は  $\omega$ -scan、 $\chi$ -scan とも 0.02ms である。

図 5-1(a)の  $\omega$ -scan プロファイルから得られる AF→F 過程 (0V→50V) でのピーク位置および強度の時間変化を図 5-5(a), (b)に示す。弱い v-chevron のペアピーク ( $P_H$ ,  $P_L$ ) は高電場状態になると直ち ( $T_h < 0.02ms$ ) に消え、シャープなシングルピーク ( $P_C$ ) が現れる。

対応する時分割  $\chi$ -scan プロファイル ( $\omega = 0.4^\circ$  のピーク位置) を図 5-6 に示す。この  $\chi$ -scan プロファイルの時間依存性を見ると h-chevron のペアピークが時間と共に強度を増していることが分かる。さらに詳細に検討するため、h-chevron 角  $\alpha$  の時間依存性を図 5-6(a)から求めたものが図 5-6(c)である。AF 相での  $\alpha = \pm 6^\circ$  から F 相では僅かに減少し  $\alpha = \pm 4.5^\circ$  に至るが、AF→F 過程で観察されたシングルピーク化のような大きな構造の変化は見られない。またピーク強度 (図 5-6(b)) は  $T_h = 0$  直後から増加し、 $T_h = 0.06ms$  近傍ではほぼ飽和する。よって F 相への転移 ( $T_F$ ) は、 $T_F < 0.02ms$  で生じ、0.06ms 程度で完成すると考えられる。但し、 $T_F$  の絶対値も  $T_{AF}$  と同様にセルによって異なる。それらを表 5-1 にまとめて示す。表 5-1 では層構造変化の開始時刻を  $T_F$  としている。

### 5-1-3 光学応答

透過光強度の時間依存性を図 5-7 に示す。印加電場は階段波 50Hz,  $\pm 50V$  である。試料セルは AF4 を使用した。図 5-7(a)は電場に対応した透過光強度変化の全体を示す。高電場で透過光強度が増加するのは分子が F 状態に配向していることを示している。一方、0 V では AF 状態に分子配向が変化するため、透過光強度が減少する。以上のことは三角波電場に対する光学応答 (図 4-6(b)) に対応している。

図 5-7(b), (c)に図 5-7(a)の電圧変化部を拡大した様子を示す。(b)は高電圧→0 V で F→AF 転移過程に相当する。この過程では電場に対する透過光強度変化の遅れ (約 0.06 ms) が観察され、電場が 0 V になってから透過光強度が一定の AF 状態に至るまでに要する時間は約 0.4 ms である。(c)は 0 V→高電圧状態、即ち AF→F 過程である。この場合は電場に対する透過光強度の遅れはほとんど無く、約 0.1 ms で F 状態になる。

図 5-7 と同時に測定した MCS モード  $\omega$ -scan プロファイルにおけるピーク強度の時間変化を図 5-8(a)に示す。時間分解能は 0.02 ms で測定した。5-8(b), (c)は電圧変化部の拡大図である。層構造変化の過程は 5-1-1, 5-1-2 章で述べた通りであるが、この試料では図から分かるように  $T_{AF} \cong 0.02 ms$ 、 $T_F \cong 0.08 ms$  となり、F→AF 過程の方が AF→F 過程より変化が早くなっている。また F→AF 過程の層構造変化は光学応答より早くなっている。

る。AF→F 過程は層構造変化と光学応答が概ね一致している。

#### 5-1-4 実験結果のまとめ

- (1) F 相 (h-chevron) から AF 相 (v-chevron と h-chevron の共存状態) へ転移する過程では h-chevron 角  $\alpha$  が減少、または消失 (bookshelf) となる中間状態が存在する。AF 相から F 相への転移過程では、この中間状態は現れない。
- (2) F→AF 過程において、 $\alpha$  が減少する過程は場所に依存して変化の様子が異なるが、v-chevron が出現するタイミングは場所に依存しない。
- (3) 層構造変化の応答時間 ( $T_F$ ,  $T_{AF}$ ) は試料セルに依存した値のばらつきが大きい。
- (4) F→AF 過程での層構造変化速度と光学応答速度は一致しない。AF→F 過程では概ね一致する。

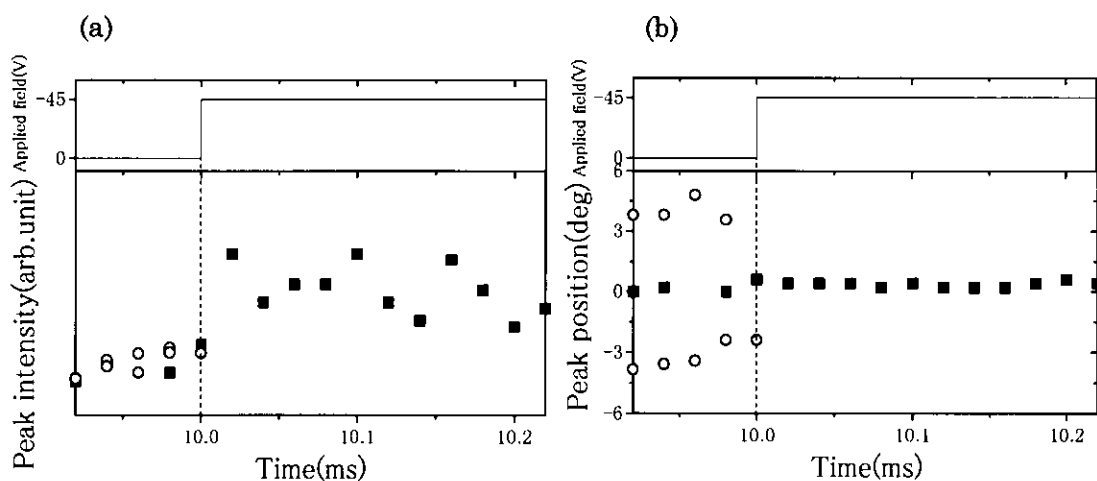


図 5-5 図 5-1(a)より得られる AF $\rightarrow$ F 過程における  $\omega$ -scan プロファイルの時間変化  
(a)  $\omega$ -scan ピーク強度の時間変化 (b)  $\omega$ -scan ピーク位置の時間変化 ■:  $P_c$ , ○:  $P_H, P_L$

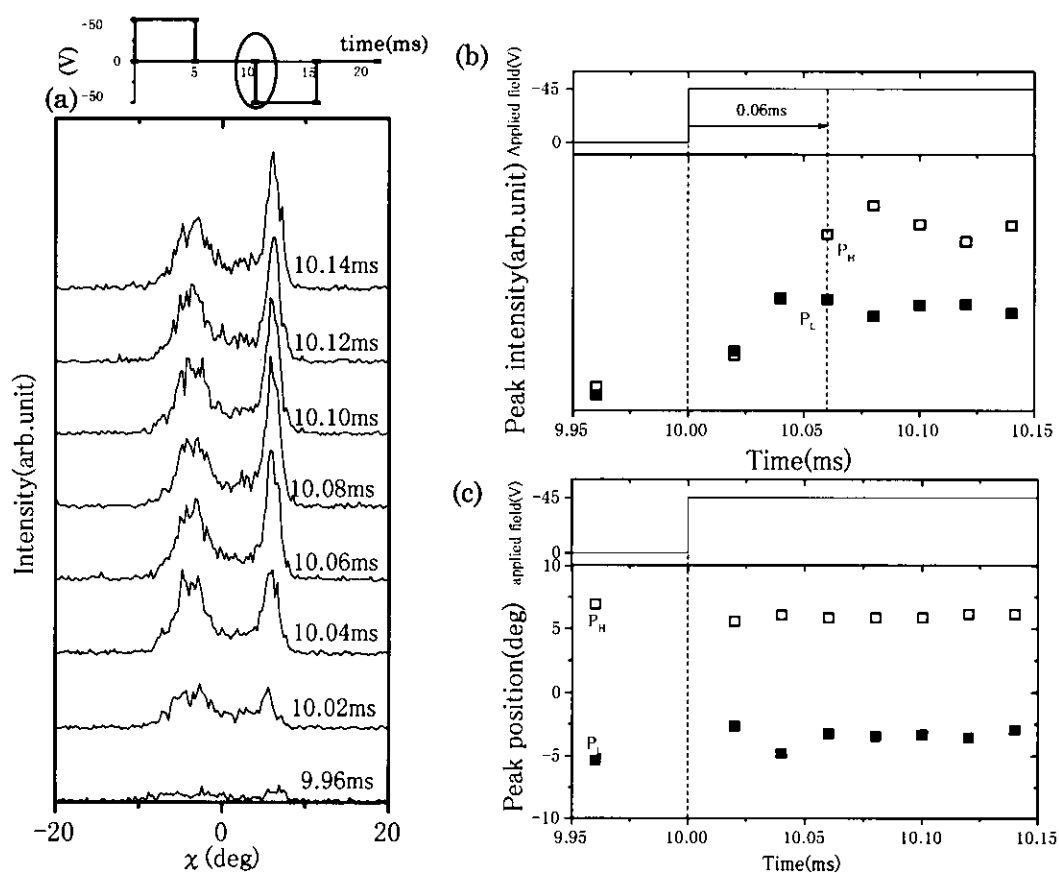


図 5-6 AFLC (No. AF2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル

階段波 50Hz,  $\pm 45$ V 印加中、時間分解能 0.02ms

(a)  $\chi$ -scan プロファイル ( $\omega=0.4^\circ$ ) (b) ピーク強度の時間変化 (c) ピーク位置の時間変化

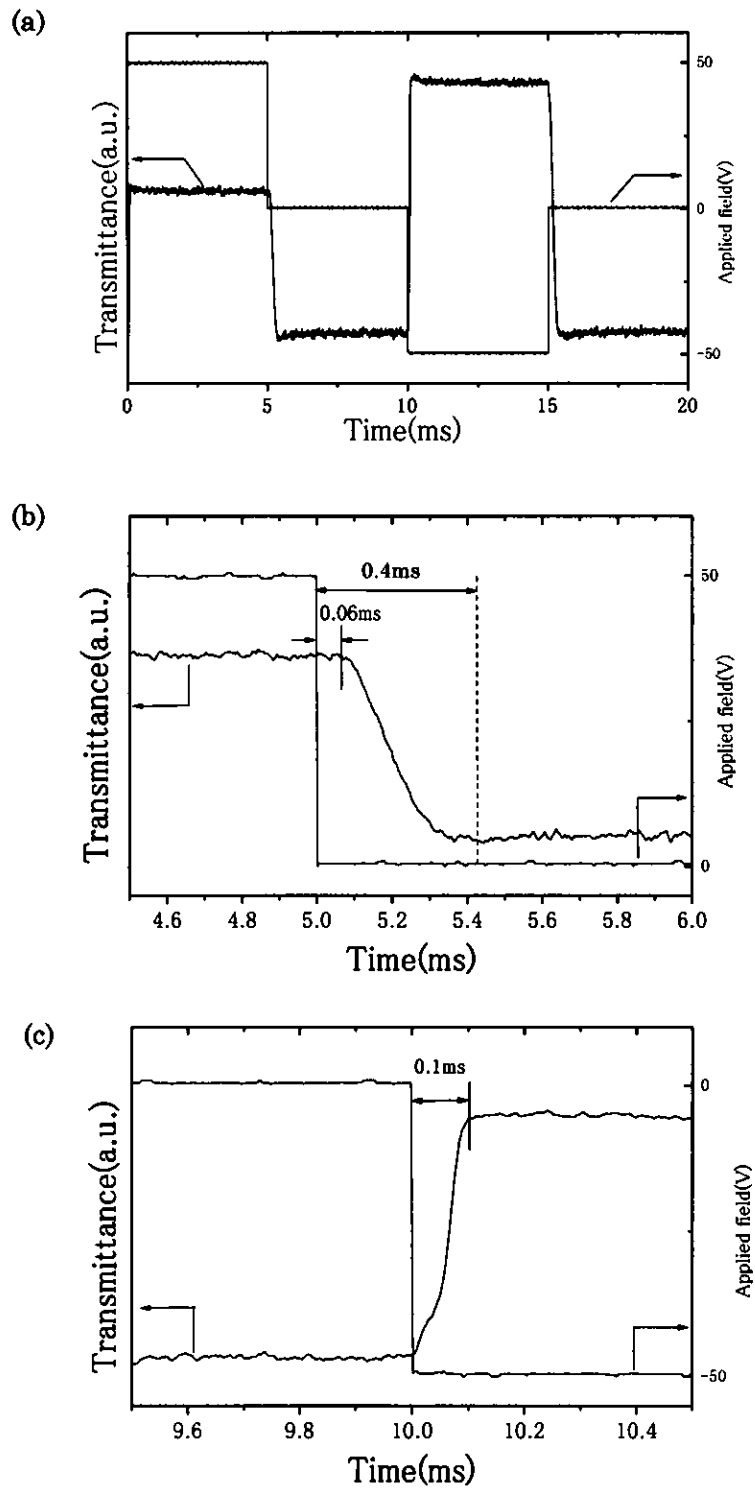


図 5-7 AFLC (No.AF4) 透過光強度の時間変化

階段波 50Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中

(a)印加電場と透過光強度 (b) $F \rightarrow AF$  過程 (c) $AF \rightarrow F$  過程 (b), (c)は(a)の部分拡大したもの

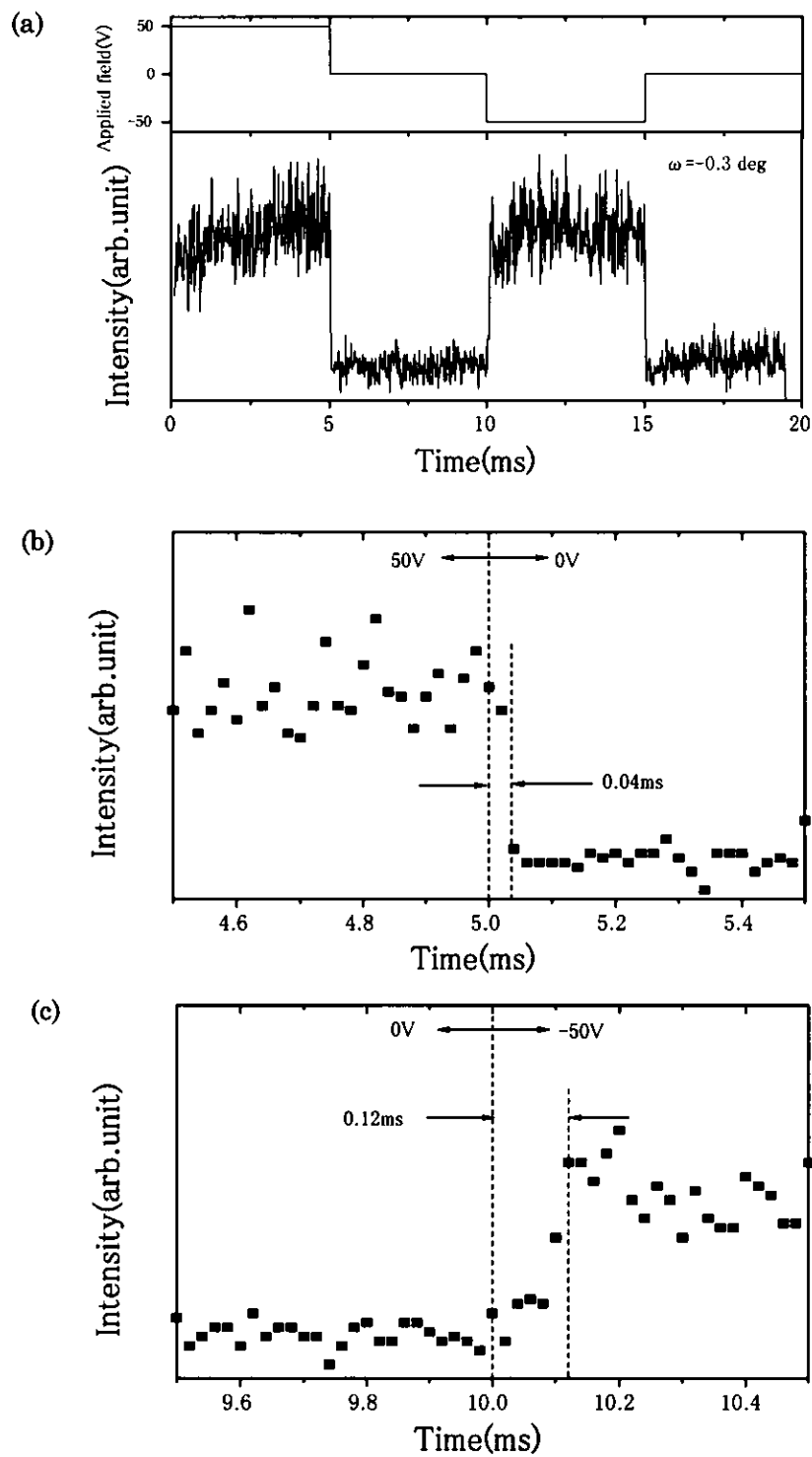


図 5-8 AFLC (No.AF4) 図 5-7 と同時に測定された  
時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル

階段波 50Hz,  $\pm 50\text{V}$  印加中 時間分解能 0.02ms (a)MCS モード  $\omega$ -scan プロファイルのピーク強度変化 ( $\omega = -0.3^\circ$ ) (b)F→AF 過程 (c)AF→F 過程 (b), (c)は(a)の部分拡大したもの

## 5-2 階段波電場下における FLC 局所層構造

### 5-2-1 高電場→0V 過程における局所的層構造変化

階段波電場下で、高電場から 0 V に変化する過程における FLC 局所層構造変化を調べた。これは AFLC における F→AF 過程に対応する。

時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル (MCS モード  $\omega$ -scan) を図 5-9(a)に示す。使用した試料は F2 である。電場は、階段波 25Hz,  $\pm 50$ V を印加し、時間分解能 0.05 ms で測定した。また  $\omega$ -scan ピーク位置 ( $\omega = 1.9^\circ$ ) における時分割  $\chi$ -scan プロファイルを図 5-10(a)に示す。時間分解能は 0.2 ms である。

三角波電場下での実験結果 (4-2 章) と同様に、高電場 ( $\pm 50$  V) での h-chevron 構造、0 V での僅かに傾いた (ここでは  $\omega \approx 0.5^\circ$ ) bookshelf 構造が観察される。図 5-9(a)において電場が +50 V から 0 V へ変わる部分を拡大して見ると (図 5-9(b))、電場の変化に伴い、 $\omega$ -scan ピーク強度が急激に変化して低電場での安定状態に移っていることが分かる。一方、 $\chi$ -scan プロファイルは、高電場における h-chevron のペアピークが、電場除去後、急激に h-chevron 角  $\alpha$  を減少させ、0.2 ms 以内にシングルピーク化する (図 5-10 (c))。シングルピークの強度は時間とともに増加し、2 ms 後でも定常状態になっていない。h-vhevron から bookshelf へ変化後、ゆっくりと bookshelf 構造を整える緩慢な過程が存在するものと考えられる。

また、図 5-9(a)では高電場 ( $\pm 50$  V) 状態で  $\omega \approx 5^\circ$  に弱いピークが観察される。

### 5-2-2 0 V→高電場過程における局所的層構造変化

0 V→高電場過程 ( $-50$  V) では高電場→0 V 過程と反対に、bookshelf から h-chevron 構造への変化が観察される。層構造は図 5-9(c)に見られるように、電場変化後、高電場での層構造 ( $\omega = 1.9^\circ$  のシングルピーク状態) が安定化するのに 1 ms 程度を要する。

対応する  $\chi$ -scan プロファイル (図 5-11) は階段波 100Hz,  $\pm 50$ V を印加し、時間分解能 0.05 ms で測定を行っている。試料は F2 である。 $\chi$ -scan プロファイルは低電場でのシングルピーク状態から約 0.1 ms で高電場でのペアピーク (h-chevron) 状態へ変化している (図 5-11(a), (c))。その後、ペアピーク強度が増加し、0.3 ms 後でも一定になっていない。図 5-9 の  $\omega$ -scan とは測定周波数が異なるため、全く同じ状況ではないが、高電場における h-chevron 構造が安定化する過程が、 $\omega$ -scan、 $\chi$ -scan プロファイルの強度変化として観察されていることが分かる。

### 5-2-3 光学応答

図 5-9 の  $\omega$ -scan と同時に測定された透過光強度の時間変化を図 5-12 に示す。高電場 ( $\pm 50$  V) が 0 V に変化しても透過光強度は変化せず、電場の極性反転によって強度変化する。いわゆる双安定スイッチング状態であることが分かる (図 5-12(a))。電場の極性が変化する部分を拡大すると、0 V  $\rightarrow$  -50 V 過程 (図 5-12(b))、0 V  $\rightarrow$  +50 V 過程 (図 5-12(c)) とともに電場変化に対して透過光強度変化がほぼ同時に生じていることが分かる。詳細を見ると、両者ともに約 0.014 ms 程度、透過光強度変化が遅れているが、これを有為な差として議論するためにはデータの再現性が現状では不十分である。

### 5-2-4 実験結果のまとめ

階段波電場下において、FLC の局所層構造は、電場が変化した直後 ( $\sim 0.2$  ms) に h-chevron から bookshelf (高電場  $\rightarrow$  0 V 過程、0 V  $\rightarrow$  高電場過程では逆の変化過程をとる) へと大きく変化し、その後、層構造が安定化するのには数 ms 以上を要する。

対応する光学応答は、高電場  $\rightarrow$  0 V の電場変化に対しては不変である。しかし電場の極性が変化するとき (0 V  $\rightarrow$  高電場) にその透過光強度を変化させる。

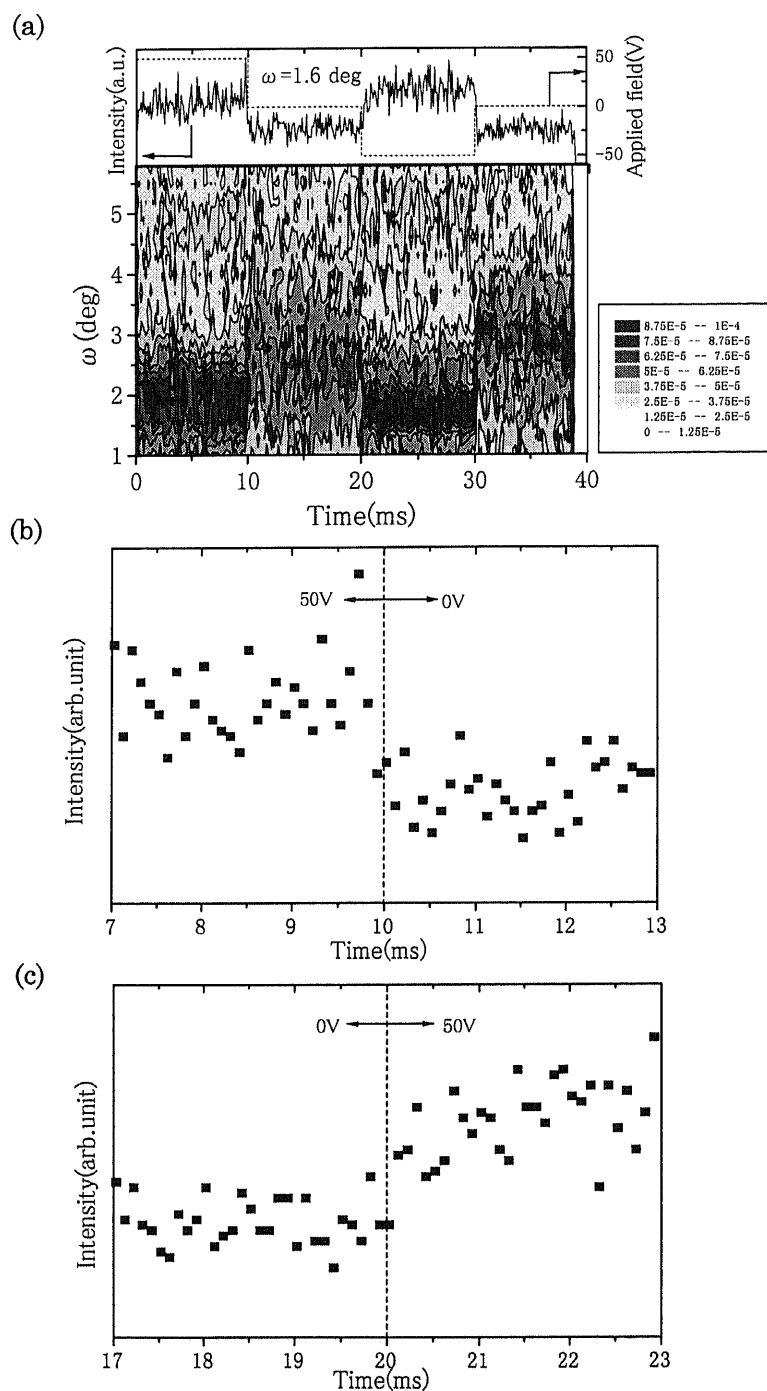


図 5-9 FLC (No.F2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル

階段波 25 Hz,  $\pm 50$  V 印加中、時間分解能 0.05 ms (a)MCS モード  $\omega$ -scan プロファイル および ピーク強度の時間変化( $\omega = 1.6^\circ$ ) (b)50 $\rightarrow$ 0 V 過程 でのピーク強度変化 (c) 0 $\rightarrow$ 50 V 過程 でのピーク強度変化。(b),(c)は(a)の部分を拡大したもの



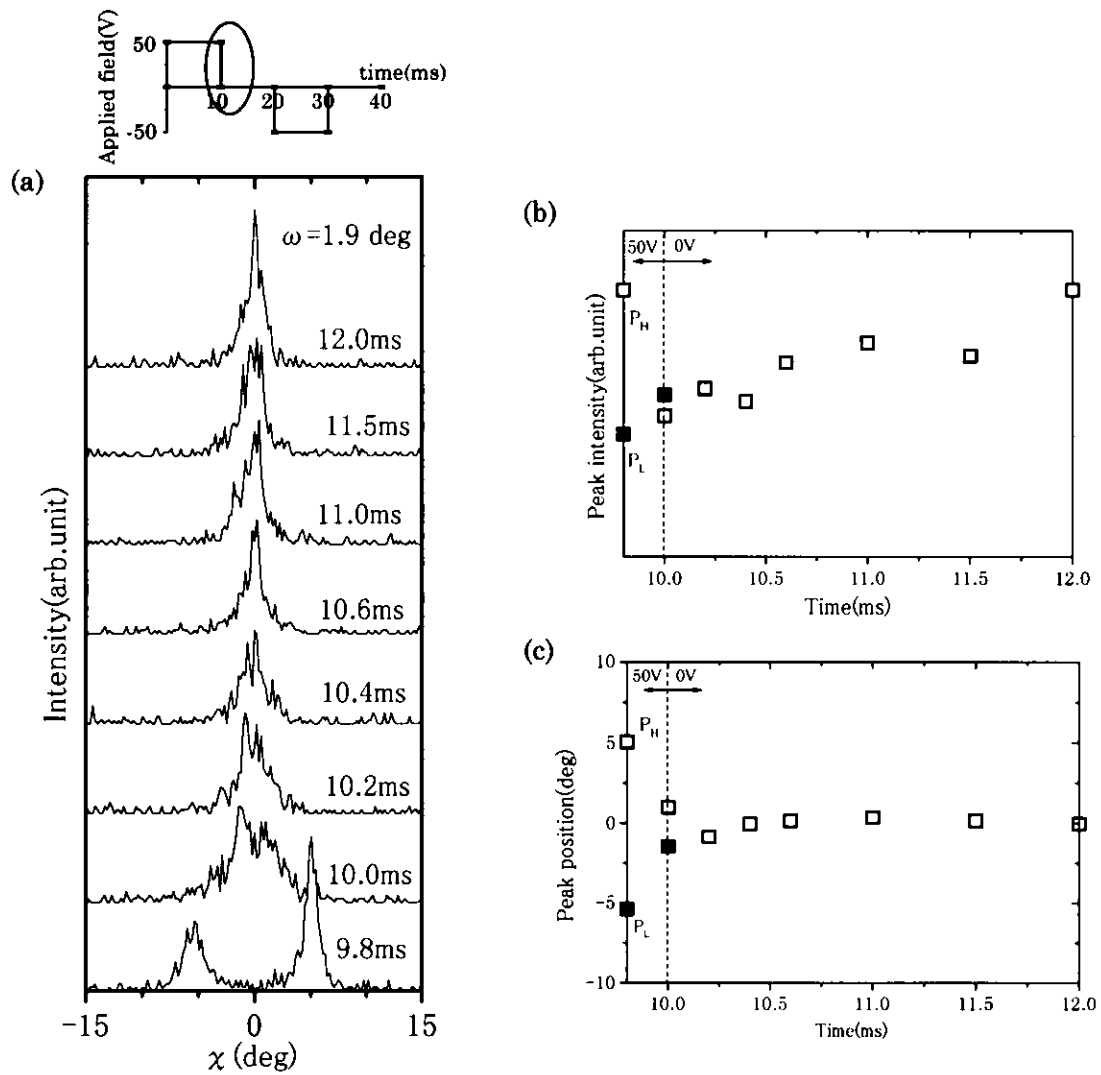


図 5-10 FLC (No.F2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル (高電場→0 V 過程)

階段波 25 Hz,  $\pm 50$  V 印加中、時間分解能 0.2 ms

(a)  $\chi$ -scan プロファイル( $\omega = 1.9^\circ$ ) (b)  $\chi$ -scan ピーク強度の時間依存性 (c)  $\chi$ -scan ピーク位置の時間依存性

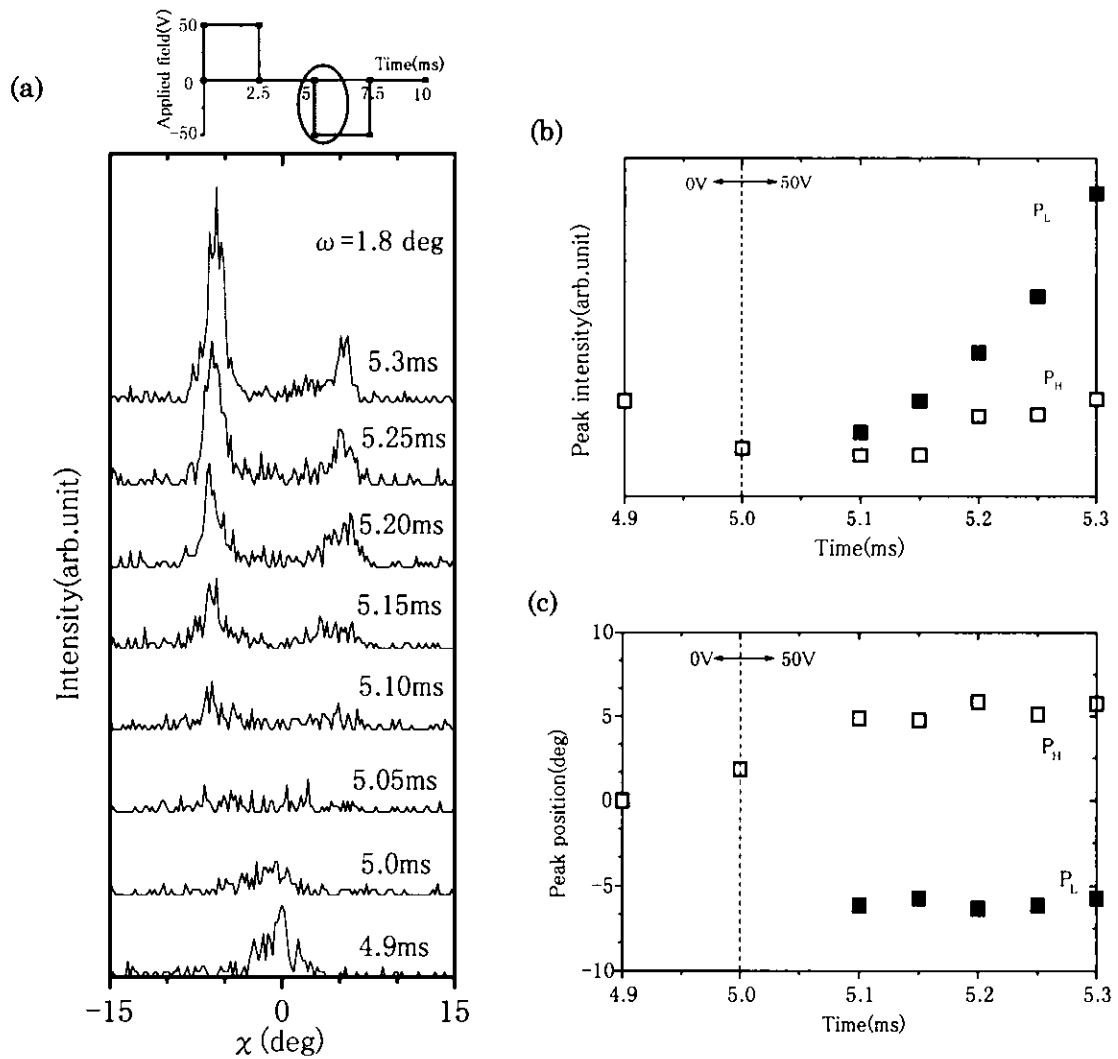


図 5-11 FLC (No.F2) 時分割マイクロビーム X 線回折プロファイル (0 V→高電場過程)

階段波 100 Hz,  $\pm 50$  V 印加中、時間分解能 0.05 ms

(a)  $\chi$ -scan プロファイル ( $\omega = 1.8^\circ$ ) (b)  $\chi$ -scan ピーク強度の時間依存性 (c)  $\chi$ -scan ピーク位置の時間依存性

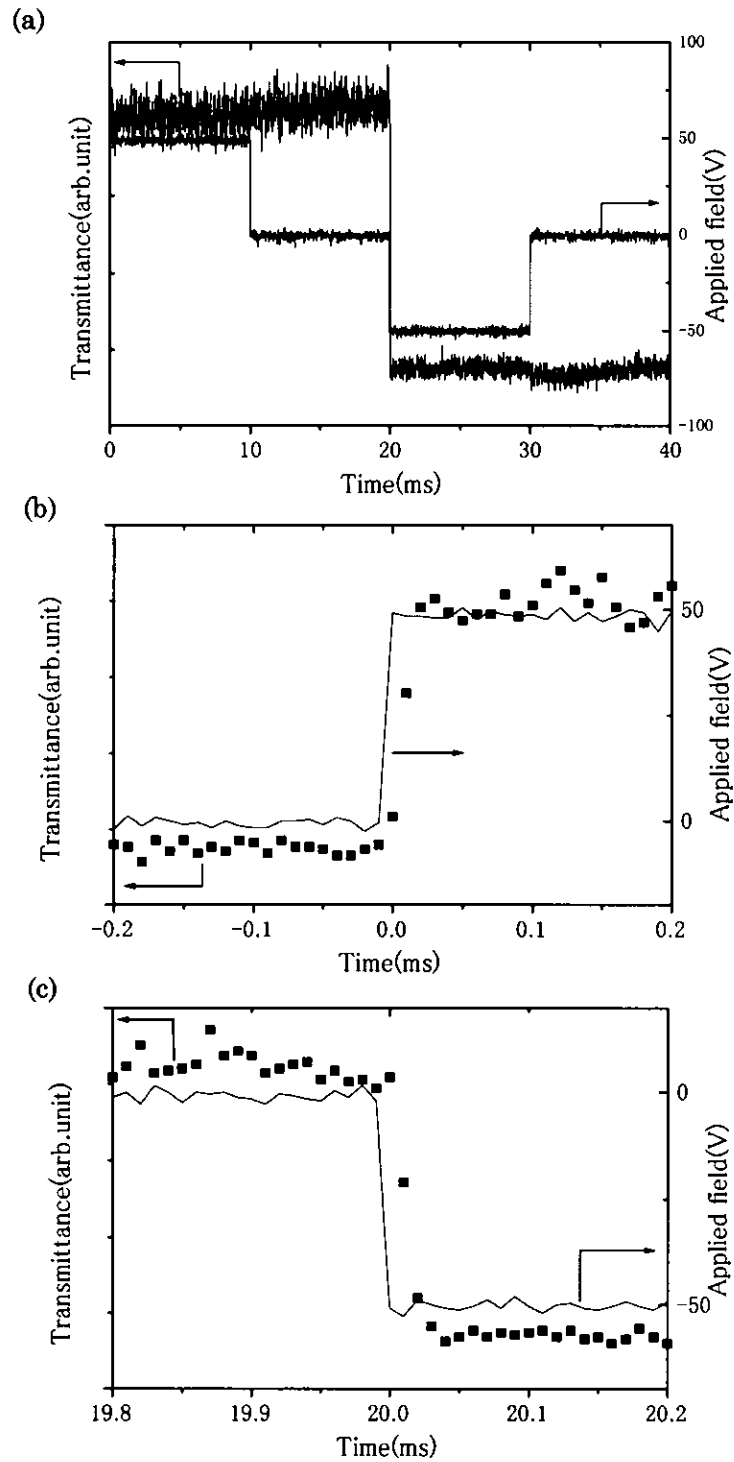


図 5-12 FLC (No.F2) 透過光強度の時間変化  
 階段波 25 Hz,  $\pm 50$  V 印加中。図 5-9 の  $\omega$ -scan と同時測定 (a)透過光強度と印加電場 (b)0 V  $\rightarrow$  -50 V 過程 (c)0 V  $\rightarrow$  +50 V 過程。(b),(c)は(a)の部分拡大したもの。

### 5-3 検討

#### 5-3-1 AFLC 局所層構造の過渡的電場応答

三角波電場下における層構造変化の結果から F 状態における局所層構造は h-chevron、AF 状態では h-chevron と v-chevron の共存状態が安定構造であることが確認された。また FLC では AFLC の F 状態に相当する高電場状態 (h-chevron) から電場の減少とともに h-chevron の消失した bookshelf (弱い v-chevron) 構造に変化することも分かった。

これらの結果をもとにここでの F→AF 過程での変化を見ると、三角波電場での応答でも見られたように、F 状態での層構造緩和過程と AF 転移の 2 段階から成ることが分かる。高電場状態から急に電場が消失するとそれまで h-chevron ( $\alpha = \pm 4.5^\circ$ ) 構造を強制していた外力が消失し、層構造は緩和を始める。T<sub>0</sub>=0.12 ms (AF2 セルの場合) 程度までは F 状態を保ち、その後 AF 状態 (h-chevron ( $\alpha = \pm 6^\circ$ )) に転移する。この F 状態での緩和の限界から AF に転移するタイミングは、試料セルに依存して T<sub>AF</sub>=0.02~0.3 ms と値を変化させる。ここで扱った AF2~AF5 のセルは同条件で作製しているが、セル厚が若干異なるため電界強度 (E) にも差がある。そこで T<sub>AF</sub> の値と E を比較したが (表 5-1)、明確な対応関係は見られなかった。T<sub>AF</sub> のばらつきの原因については未だ解決されていないが、F→AF 過程が歪みによる緩和過程であるため、界面状態・不純物等による配向性の善し悪し、印加電場の履歴等の影響を受け、T<sub>AF</sub> の値に反映されているものと考えられる。

一方、AF→F 過程は外力による直接的ダイレクタの配向・層変形の過程であるため、層変形速度は極めて速く、AF の h-chevron から F の h-chevron へと T<sub>F</sub><0.02 ms (AF2 セルの場合) で直接転移する。この場合は  $\alpha$  の減少を伴わないか、本実験の時間分解能以下の速さで変形していることを意味している。また AF→F 過程では、電界強度と閾値電界強度の差 (E-E<sub>th</sub>) が大きい程 T<sub>F</sub> は速くなる傾向が見られる (表 5-1)。これについては次章で (光学応答との対応から) 触れる。

#### 5-3-2 光学応答との比較

光学応答と本時分割 X 線回折実験での層構造緩和時間には大きな差がある。この点についてドメイン成長の観点から検討を行った。

AF⇌F 相転移は DSC, 誘電率[35], 層間隔測定[34]等の実験や現象論による理論的検討[36]から一次の相転移であることが知られている。よって相転移は核生成・ドメイン成長を伴う。過渡的光学応答、図 5-7(b), (c)のスロープ部分はそれぞれ F 相中での AF ドメインの拡大/AF 相中での F ドメインの拡大を示し、ここで観察される相転移速度はドメ

イン成長速度であると考えられる。ドメイン成長に基づく光学応答のモデルを図 5-13 に示す。初期に形成されたドメイン部分での応答（図 5-13(i)）及び成長開始の遅い部分（図 5-13(iii)）までの平均（図 5-13(ii)）が、マクロな光学応答となる。これに対し時分割マイクロビーム X 線回折法により得られる相転移速度は局所における層構造の変化速度そのものを与え、測定場所により図 5-13(i)～(iii)にそれぞれ対応することになる。図 5-7, 5-8 に見られる光学応答と X 線回折の相転移速度の違いはこのような平均化された応答と局所での応答の差と考えることも可能である。

一般にドメインはセルのエッジ部分や欠陥から発生し、層に沿って成長することが知られているが、 $F \rightarrow AF$  過程では上記の成長を示し、 $AF \rightarrow F$  過程では核生成が全面から均一に発生・成長するとの報告もある[37]。この結果を採用すると、本実験の AF4 セルにおいて  $F \rightarrow AF$  過程での層応答が光学応答より速くなっているのはドメイン成長に関連した場所依存性に起因し、 $AF \rightarrow F$  過程では場所依存性がないため光学応答と層応答が対応していると考えることができる。これらの結果は、分子の電場に対する応答と層構造の応答とに大きな時間差がなく、マイクロビームによって観察される局所層構造変化はマクロな領域の光学応答に比べ、実際の変化過程をより忠実に反映している可能性を示唆している。

また本研究に用いた試料液晶に近い構造を持つ AFLC、MHPOBC や TFMNPOBC による光学応答の実験では、 $AF \rightarrow F$  過程の光学応答が速い変化と遅い変化の二段階からなることが報告されている[38]。それによると、速い変化 ( $<0.05$  ms) は見かけのチルト角の変化に起因する電場誘起相転移の前駆現象、遅い変化 ( $>0.05$  ms) は  $SmC_A^*-SmC^*$  相転移そのものに起因し、後者は電場  $(V-V_{th})^4$  に比例して  $T_F$  を変化させる。X 線回折で得られる層構造変化の情報は、この“遅い変化”に対応する過程を観察していると考えられ、 $T_F$  の電場依存性も  $(E-E_{th})^4$  との比例関係（ここでは電圧  $V$  の代わりに電界強度  $E$  を用いた。）から大きく外れてはいない（表 5-1）。これは  $AF \rightarrow F$  転移と外場の関係を定量的に示すものであるが、絶対値を議論するためには更に多くの測定データが必要であると思われる。

因みに、本実験における光学応答（図 5-7）で“速い変化”が明瞭でないのは印加電場が大きいためであると考えられる。

本研究における光学応答に関するデータは、現状では予備的なものであり、今後より詳細なマイクロビーム X 線回折測定領域との対応データを積み重ねる必要がある。

表 5-1  $T_{AF}/T_F$  の値

試料セルについては表 2-1 を参照のこと。 $T_{AF}$ ,  $T_F$  はそれぞれ  $F \rightarrow AF$ 、 $AF \rightarrow F$  転移の応答時間を示す。各試料の電界強度 ( $E$ ) および電界強度と閾値電界強度の差 ( $E - E_{th}$ ) を併記した。

試料セル	$T_{AF}(ms)$	$T_F(ms)$	$E(V/\mu m)$	$E - E_{th}(V/\mu m)$
AF2	0.12	<0.02	12.9	3.4
AF3	0.3	<0.02	9.6	3.3
AF4	0.02	0.08	7.7	2.3
AF5	0.1	0.06	9.1	2.7

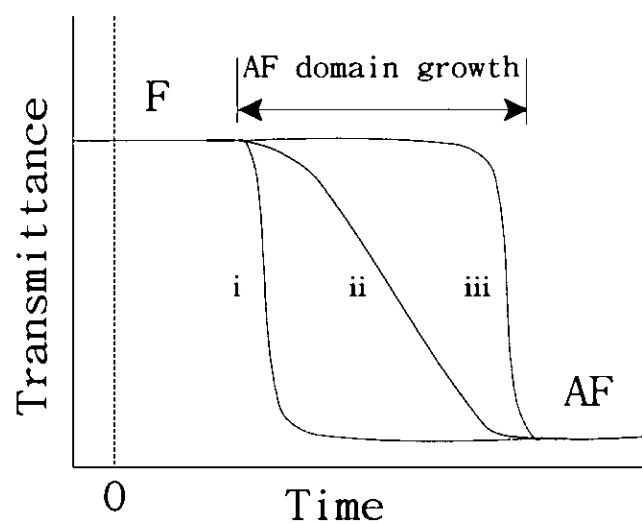


図 5-13 光学応答のモデル

---

## 第6章 補遺

---

4-3 章、5-3 章で検討したように、交流電場下における AFLC の局所層構造変化は電場誘起 F→AF 転移に伴う h-chevron 角  $\alpha$  の増加が特徴的である。この現象を説明するための層構造モデルから、F→AF 転移によって層間隔が変化することが予想される。そこで不可逆過程を経た後の可逆過程における層間隔の測定を試みた。

層間隔は Bragg の条件 ( $2d \sin \theta = \lambda$ ) を満足する回折角  $2\theta$  の精密測定から得られる。ここでは結晶における d-value との対応から回折にかかる層間隔を d-space と呼ぶ。

### 6-1 実験方法

可逆過程における層間隔変化を調べるためには、本来、時分割測定によってその電場依存性を観察する必要があるが、時分割による回折強度の減少に加え、 $2\theta$  の測定精度を確保するため PSPC にスリット (幅  $90\mu\text{m}$ ) を取り付ける必要があり、十分なピーク強度 (数 100 カウント以上) が得られない。そこで、ここでは矩形波電場印加中 (F 状態) と電場除去後 (AF 状態) の時間積算測定によって擬似的な可逆過程 d-space を測定した。試料セルは AF2 を用いた。また、バルク試料によるデバイリングの測定から原点を決定した。バルク試料は液晶試料を直接試料ホルダーにのせた、ドロップ状のものである。

測定に用いた座標系を図 6-1 に示す。回折ピーク位置 (x, y) は x が PSPC の位置であり、y は PSPC 上での回折ビーム位置 ( $\chi$ ) となる。このとき d-space は、

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} = \frac{\lambda}{2} \sec \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{2L}$$

より求まる。ここで

$\lambda$  : X 線波長 ( $1.55 \text{ \AA}$ )

$\theta_B$  : Bragg 角

L : 試料-PSPC 間の距離

である。

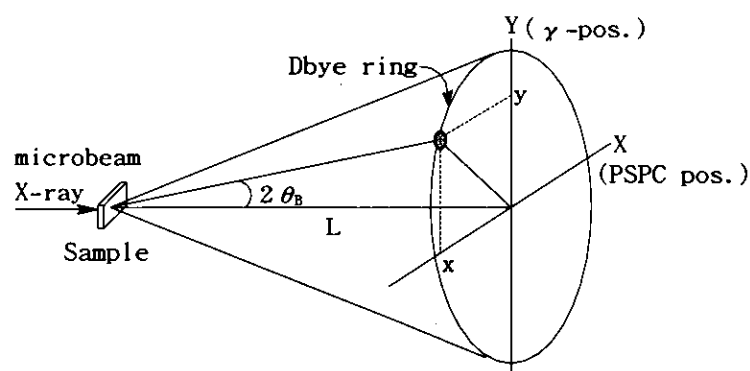


図 6-1 d-space 座標系

(x,y)：回折ピーク位置  $\theta_B$ ：Bragg 角 L：試料-PSPC 距離

## 6-2 層間隔の変化

矩形波 50Hz,  $\pm 50V$  印加中の回折点、電場除去後の回折点、およびバルク試料より得られるデバイリングを図 6-2(a)に示す。電場印加中の測定は場所依存性を考慮し、2ヶ所 (pos.1, pos.2) で測定を行った。pos.2 は pos.1 から Y 軸方向に  $3\mu m$  離れた場所である。試料セルより得られる回折点はほぼデバイリングに沿っているが、僅かにリングの内側に位置し、バルクの状態よりも d-space が広がっていることが分かる。これらの回折点のプロファイルを図 6-2(b)に示す。ここから得られる d-space の値は下表の通りである。

表 6-1 d-space

電場	測定位置	d-space (Å)
on	pos.1 $P_L$	32.16
on	pos.1 $P_H$	32.17
on	pos.2 $P_L$	32.13
on	pos.2 $P_H$	32.16
off	pos.1 $P_L$	32.11
off	pos.1 $P_H$	32.09



測定誤差が $\pm 0.03 \text{ \AA}$ 程度と見積もれるので、測定場所・ $P_L/P_H$ による差は明確ではない。電場 on (F 状態) と off (AF 状態) での d-space の差  $\Delta d$  は約  $0.06 \text{ \AA}$  であり、有意な差と見なすことに不安を覚える。但し、図 6-3 のように F $\rightarrow$ AF 転移時の層変形においても層の周期長  $dc'$  を一定に保つ傾向があり、d-space の変化を全て h-chevron 角  $\alpha$  の変化  $\Delta \alpha$  でまかなうとすると、

$$d = dc' \cos \alpha$$

から

$$\Delta d = d \tan \alpha \cdot \Delta \alpha$$

第 5 章の結果から、試料 AF2 の F/AF 相における  $\alpha$  はそれぞれ  $4.5^\circ$ ,  $6^\circ$  なので

$$\Delta d = 0.06 \text{ \AA}$$

となり、測定結果と一致する。実際には基板垂直方向の変形もあり、場所依存性等を考慮すると、単純に結論づけることは困難であるが、可逆変化過程における層間隔の変化の可能性を示唆するものであると言える。さらに実験精度を上げ、正確な d-space の測定を行う必要がある。

因みに、バルク試料では配向処理セルのように長距離に渡る周期構造（層構造）は無いが、短距離の周期性は存在し、デバイリングが得られるものと考えられる。このときの d-space は  $31.85 \text{ \AA}$  で上記の結果より小さい。層間への分子の侵入等によるものと考えられるが、興味深い現象である。

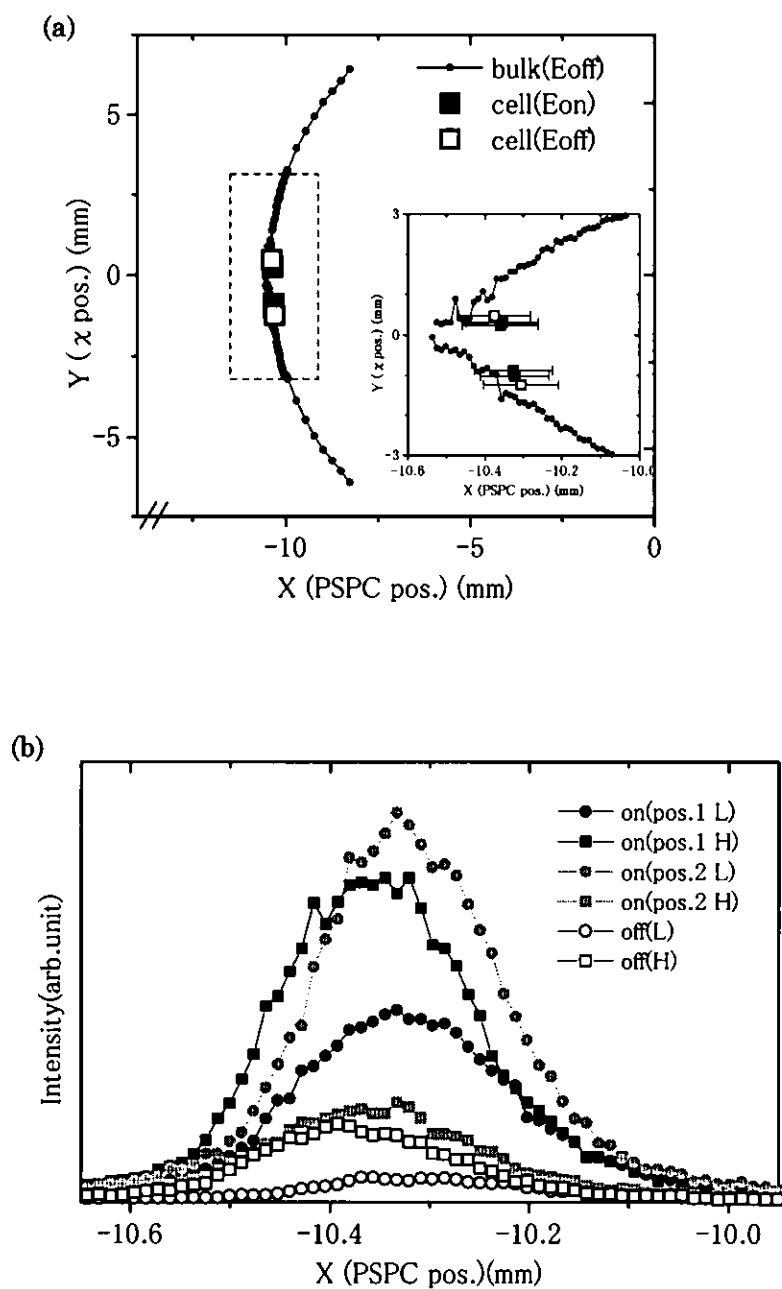


図 6-2 AFLC (No.AF2) 時間積分マイクロビーム X 線回折プロファイル

- (a) バルク試料から得られるデバイリングと試料セルからの回折ピークの位置 挿入図は回折ピーク近傍の拡大図。挿入図中のエラーバーはピークの FWHM を示す。
- (b) 回折ピークプロファイル 電場印加中・ pos.1 (■●)、電場印加中・ pos.2 (■●)、電場除去後 (□○) L: 低角側ピーク ( $P_L$ ), H: 高角側ピーク ( $P_H$ )

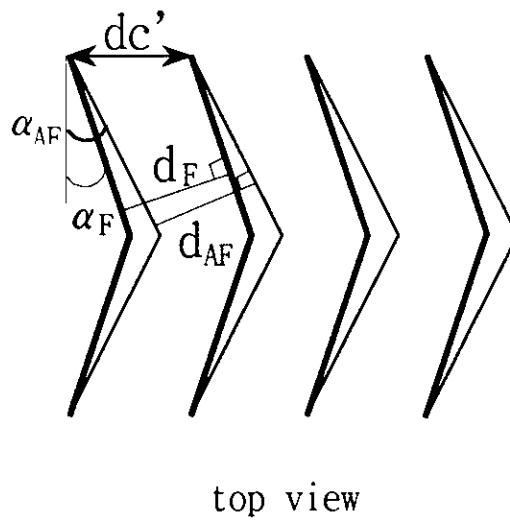


図 6-3 h-chevron 角の変化

$dc'$  : 層の周期長

$d_F$  : F 状態での d-space       $\alpha_F$  : F 状態での h-chevron 角

$d_{AF}$  : AF 状態での d-space       $\alpha_{AF}$  : AF 状態での h-chevron 角

F/AF 状態とも  $d = dc' \cos \alpha$  が成り立つ

---

## 第 7 章 結論

---

時分割マイクロビーム X 線回折法を用い、(反)強誘電性液晶の電場中での局所層構造変化過程を実時間で直接観察することができた。その結果、以下の新しい知見を得た。

### 1) 不可逆過程

AFLC の初期構造は v-chevron と h-chevron が共存し、層の連続性を保つための幾何学的条件 ( $\alpha \cong \delta$ ) を満足する。これは FLC のストライプ構造として提唱されている Shao らのモデルのうち、第一段階として理解できる。印加電場を徐々に増加して行くと閾値電圧 ( $V_{th}$ ) 以上で層構造は急激に変化して h-chevron 構造となる (F 相)。この h-chevron 構造の h-chevron 角 ( $\alpha$ ) は約  $4^{\circ}\sim 6^{\circ}$  であり、初期構造の  $\alpha=17^{\circ}$  に対して著しく減少していることから、初期構造とは全く異なった h-chevron 構造であることが分かった。その後電場を切ると v-chevron と h-chevron が共存した状態になるが、やはり chevron 角は初期構造に対して著しく減少した構造で、初期構造には戻らない。

この結果から、高電場と分子の自発分極  $P_s$  との相互作用により、F 相の分子配列が出現するとき、界面近傍の分子も界面からの束縛を振り切って F 相の配向状態となることが推察される。即ち界面での分子はラビング方向からずれ、この事により分子の再配列が生じ、新たな安定条件をもたらすと考えられる。

### 2) ストライプ組織と層構造

マイクロビームが与える局所層構造とその空間分布の情報および偏光顕微鏡観察の同時測定から、ストライプ組織は h-chevron 構造と強く関連していることが分かった。また一般に“ストライプ”として認識されている組織は、zig-zag 欠陥の発達したもの、高電場での再配向を伴った h-chevron に起因するシャープなストライプ、高電場での h-chevron が緩和した構造としてのストライプ等、多様な状態が存在することが層構造との関連から分かった。

### 3) 高電場中での可逆的变化

準静的過程、即ち三角波電場に追従した層構造変化として、時分割マイクロビーム X 線回折法の結果から、高電場 (F 相) での h-chevron 構造と、低電場 (AF 相) での v-chevron

と h-chevron が共存した構造間の可逆的变化を観察した。この局所層構造の変化過程は光学応答に対応するヒステリシスを示すことが分かった。これらの結果から電場に対する分子の挙動と層構造の関連を検討した。高電場では電場と Ps の相互作用によりチルトコーン上での分子の方位角が揃い、Ps を電場に平行とするため層が基板に垂直になる構造、即ち h-chevron 構造が実現する。このときの h-chevron は不可逆過程を経た結果得られた状態である。低電場では外場の減少とともに層構造は緩和するが、場所に依存して複雑な挙動を示す。局所的な配向状態の差や欠陥・不純物等の影響を反映していると考えられる。低電場での h-chevron は AF 転移によって実現すると考えられるが、その駆動力の可能性の一つとして AF 転移による歪みの導入によって説明を試みた。FLC の準静的過程について AFLC と同様な時分割マイクロビーム X 線回折実験を行った結果、高電場では h-chevron 構造、低電場では h-chevron を伴わない bookshelf 構造となる事実が明らかとなり、AFLC における低電場での h-chevron の出現が AFLC 固有のものであることが確認された。

分子の挙動と層構造の関係は、Ps と電場の相互作用による層変形等、一部は静的な層構造観察から予測されていたが、層変形の実時間観察によりその詳細を把握できた。特にこれまであまり観察されていなかった基板面内での層構造の挙動 (h-chevron) は電場の影響や相転移等を敏感に反映し、分子の挙動との関係を見る上で重要な情報であることが分かった。

#### 4) 電場誘起相転移と層構造

階段波電場の高電圧から 0 V、0 V から高電圧に変化する状態での層構造の応答を時分割マイクロビーム X 線回折により観察した。前者が F $\rightarrow$ AF 相転移、後者が AF $\rightarrow$ F 相転移に対応する。

F $\rightarrow$ AF 過程は外場によって強制された h-chevron 構造 (F 相) の緩和過程であり、F 相での連続的な層構造変化と AF 転移による不連続な層構造変化の 2 段階からなる。F 相での変化は h-chevron 角  $\alpha$  の減少が特徴的であり、FLC での緩和過程と同様な挙動を示すことから、この変化が F 相のものであることが確認された。AF 相への転移は  $\alpha$  が急激に増加する時点であることは準静的過程における分子挙動と層構造の関係から理解できる。

AF $\rightarrow$ F 過程は電場による層変形過程であり、h-chevron の中間状態 (一時的な  $\alpha$  の減少) を伴わず F 相の h-chevron 構造へと転移する。

#### 5) 光学応答と局所層構造の応答

過渡的層構造変化は概ねその光学応答に対応する。しかし応答速度は必ずしも一致せず、F $\rightarrow$ AF 過程では層変形の方が光学応答より速くなることもある。これは AF $\leftrightarrow$ F 相転移が一次相転移であり、核生成・ドメイン成長により構造が変化するため、マクロな領域を測定する光学応答ではドメイン成長速度が相転移速度として観測されるのに対し、マイ

クロビーム X 線回折では局所領域における層構造変化を見ていることも一因であると考えられる。この意味でもマイクロビーム X 線回折による局所層構造の変化過程を定量的に把握することは相転移のより本質的な理解につながるものである。現状では試料セルによる応答速度のばらつきが大きく支配因子の把握も充分ではないが、 $F \rightarrow AF$  への応答速度は  $0.02 \sim 0.3$  ms、 $AF \rightarrow F$  へのそれは  $0.02 \sim 0.08$  ms であった。測定結果の中には  $40 \mu s$  の応答を示すものもあり、層構造の変化は分子応答に比較して十分遅いという一般論に対して、局所層構造の電場応答が分子の応答速度に近いものであることを示唆している。

---

## 第 8 章 展望（今後の課題）

---

これまでの実験によって反強誘電性液晶のスイッチング過程における層構造の変化と分子挙動、電場誘起相転移との関係が明らかになりつつある。界面の影響や分子の揺らぎ、粘性・弾性といった物性定数等と層構造の関係は未解決であるが、これらを探求することによって液晶物性のマクロな現象論的理解とミクロな分子論的理解を融合する新たな認識が得られる可能性がある。

本研究の実験的延長としては電場・温度・配向処理等のパラメータを考慮した層応答の定量的把握が必要であると考えられる。更に層内秩序の観察手法を確立し分子の電場応答を直接観察する、時分割測定的时间分解能の向上させ、より速い層応答に対応する等の試みが層構造と分子挙動の関係をより本質的に理解するために有効であると思われる。

時分割マイクロビーム X 線回折法は局所構造の反応・変化過程を直接観察する方法として優れており、各種材料・現象を本手法を用いて研究することにより、従来の物性物理から非平衡系・非線形ダイナミクス等の新たな分野の基礎物理に貢献できるものと思われる。また、新規材料の基礎物性評価により材料開発・設計等の工業的応用も期待できる。

## 参考文献

---

### 第 1 章

- [1] R. B. Mayer, L. Liebert, L. Strzelechi and P. Keller, *J. Phys.* **36**, L269 (1975)
- [2] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899 (1980)
- [3] T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. Smith, D. S. Parmar, E. B. Sirota and C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658 (1987)
- [4] A. Fukuda, Y. Ouchi, H. Arai, H. Takano, K. Ishikawa and H. Takezoe, *Liquid Crystals* **5**, 1055 (1989)
- [5] R. F. Shao, P. C. Willis and N. A. Clark, *Ferroelectrics* **121**, 127 (1991)
- [6] A. Iida, T. Noma and H. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 160 (1996)
- [7] A. Iida, T. Noma and H. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 2845 (1999)
- [8] A. Iida, T. Noma and H. Miyata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1345 (2001)
- [9] Y. Takanishi, A. Iida, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 683 (1996)
- [10] Y. Takanishi, A. Iida, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4132 (1999)
- [11] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L729 (1988)
- [12] K. Furukawa, K. Terashima, M. Ichihashi, S. Saitoh, K. Miyazawa and T. Inukai, *Ferroelectrics* **85**, 451 (1988)
- [13] A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa and A. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1261 (1989)
- [14] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989)
- [15] 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), pp.225-271
- [16] S. Inui, S. Kawano, M. Saito, H. Iwano, Y. Takanishi, K. Hiraoka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L987 (1990)
- [17] Y. Takanishi, K. Hiraoka, V. K. Agrawal, H. Takezoe, A. Fukuda and M. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2023 (1991)
- [18] K. Miyachi, J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **52**, R2158 (1995)
- [19] 福田敦夫, 竹添秀男, “強誘電性液晶の構造と物性”(コロナ社, 1991), pp1-6, 22-25
- [20] 折原宏, 石橋善弘, *固体物理* **27**, 106 (1992)
- [21] M. Isogai, M. Oh-e, T. Kitamura and A. Mukoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, 87



(1991)

- [22] M. Johno, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima and K. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L111 (1990)
- [23] Z. Zhuang, N. A. Clark and M. R. Meadows, *Phys. Rev. A* **45**, R6981 (1992)
- [24] Y. Takanishi, T. Izumi, J. Watanabe, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Iida, *J. Mater. Chem.* **9**, 2771 (1999)
- [25] A. S. Morse and H. F. Gleeson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **302**, 121 (1997)
- [26] I. Dierking, B. Glösen, S. T. Lagerwall and C. K. Ober, *Phys. Rev. E* **61**, 1593 (2000)

## 第 2 章

- [27] A. Iida and T. Noma, *Nucl. Instrum. Methods* **B82**, 129 (1993)
- [28] Y. Suzuki, T. Hasegawa, I. Kawamura, N. Okamura, T. Kitazume, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Liquid Crystals* **6**, 167 (1989)
- [29] K. Nakagawa, T. Shinomiya, M. Koden, K. Tsubota, T. Kuratate, Y. Ishii, F. Funada, M. Matsuura and K. Awane, *Ferroelectrics* **85**, 39 (1988)

## 第 3 章

- [30] W. J. A. M. Hartmann and A. M. M. Luyckx-Smolers, *J. Appl. Phys.* **67**, 1253 (1990)
- [31] P. Cluzeau, P. Barois, H. T. Nguyen and C. Destrade, *Eur. Phys. J. B* **3**, 73 (1998)
- [32] L. S. Matkin, H. F. Gleeson, L. J. Baylis, S. J. Watson and N. Bowring, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1 (2000)

## 第 4 章

- [33] S. T. Lagerwall, "Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals" (WILEY-VCH, Weinheim, 1999), p345
- [34] A. Suzuki, H. Orihara, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakayama, Y. Suzuki, T. Hagiwara, I. Kawamura and M. Fukui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L336 (1990)

## 第 5 章

- [35] H. Orihara, T. Fujikawa, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K.

- Nakamura, Y. Suzuki, T. Hagiwara and I. Kawamura, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L333 (1990)
- [36] H. Orihara and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L115 (1990)
- [37] M. Ozaki, H. Moritake, K. Nakayama and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1620 (1994)
- [38] M. Johno, K. Itoh, Ji Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda and T. Kitazume, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L107 (1990)

## 謝辞

---

本研究は高エネルギー加速器研究機構・総合研究大学院大学教授 飯田厚夫先生のご指導のもとに実施致しました。飯田先生には基礎知識から実験技術、論文作成、その他研究活動の全てにおいて懇切なご指導をいただきました。心から感謝致します。またご多忙中、多くのお時間をいただいた議論・雑談を通して研究への熱意・誠意をお教えいただき、研究者としての姿勢を学ばせていただいたことは、何よりも貴重な財産となりました。

共同研究者の東京工業大学工学部助手 高西陽一先生には液晶に関する知識、実験方法をご教授いただいたのみならず、実験に際しては常にご助力いただき、学会発表・論文作成においても貴重なご助言をいただきました。心から感謝致します。また、共同研究者の東京工業大学工学部大学院 小笠原豊和氏 にも、その多くのご助力、有益な議論に感謝いたします。東京工業大学工学部教授 竹添秀男先生には液晶の基礎物性をご教授いただき、実験結果についての貴重なご助言を数多くいただきました。ありがとうございます。

本論文作成にあたって、高エネルギー加速器研究機構 企画調整官、総合研究大学院大学教授 松下正先生をはじめ、高エネルギー加速器研究機構主幹 総合研究大学院大学教授 大隅一政先生、同教授 野村昌治先生、同教授 河田洋先生、東京大学工学部教授 雨宮慶幸先生、同教授 木村康之先生には論文の審査をお引き受けいただき、適切なご批判と多くの有益なご助言をいただきました。衷心よりお礼申し上げます。

日本大学理工学部教授 関沢和子先生には公私に渡り、ご指導、ご助言いただきました。深謝いたします。株式会社コーワ取締役 田中明弘博士のご配慮とご助言にお礼申し上げます。理学電気株式会社主任研究員 宗川繁氏にはX線回折の技術面において多々ご指導いただきました。ありがとうございます。

筑波大学応用生物化学系 伊藤和輝博士には昼夜を問わず、液晶に関する議論をしていただきました。また、東京大学工学部助手 上エ地義徳博士は総研大の先輩としてあらゆる面でお世話になりました。ありがとうございます。常日頃から多くのご指導をいただきました高エネルギー加速器研究機構、総合研究大学院大学の諸先生に感謝致します。高エネルギー加速器研究機構 放射光研究施設スタッフ、共同利用第3係スタッフの皆様にはたいへんお世話になりました。ありがとうございます。また何かと助けていただき、励まして下さった総研大学生室の各氏、いつも美味しいコーヒーを入れてくださった物性研 片岡氏に感謝いたします。

東芝電子エンジニアリング株式会社分析評価センター部長 平尾修氏には(株)東芝在職時からご指導いただき、材料の基礎物性を理解することの重要性を教えていただきました。深く感謝いたします。山のような励ましと蜜のような遊びの誘惑を送り続けてくれた友人達に感謝致します。最後に、寛容と理解をもって支えてくれた両親に感謝します。

## 発表論文リスト

---

### (論文)

- ・ Dynamic layer response under electric field in antiferroelectric liquid crystal cells measured by synchrotron microbeam time resolved X-ray diffraction  
Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa and H. Takezoe  
submitted to Mol. Cryst. Liq. Cryst
- ・ Dynamic Behaviour of the Local Layer Structure of Antiferroelectric Liquid Crystals under a High Electric Field Measured by Time-resolved Synchrotron X-ray Microbeam Diffraction  
Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa and H. Takezoe  
Jpn. J. Appl. Phys., **40**, 3294 (2001)
- ・ Time resolved X-ray micro-diffraction measurements of the dynamic local layer response to electric field in antiferroelectric liquid crystals  
Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara and H. Takezoe  
submitted to Nucl. Instr. and Meth. A

### (口頭／ポスター発表)

- ・ 放射光マイクロビームによるスメクチック液晶の電場誘起層回転の評価  
高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一  
第 12 回 放射光学会 (つくば, 1999, 1)
- ・ 放射光マイクロビーム X 線回折法によるスメクティック層 電場応答の時分割測定  
高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一, 竹添秀男  
1999 年日本液晶学会討論会 (富山, 1999, 9)
- ・ マイクロビームによるスメクチック液晶層構造の動的電場応答解析  
高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一, 小笠原豊和, 竹添秀男  
第 13 回 放射光学会 (岡崎, 2000, 1)

- ・ Dynamic layer response under electric field in antiferroelectric liquid crystal cells measured by synchrotron microbeam time resolved X-ray diffraction  
Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa and H. Takezoe  
The 18<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference 2000 ( ILCC2000)  
(Sendai, Japan 2000, 7)
- ・ 放射光マイクロビーム時分割 X 線回折法による強誘電／反強誘電性液晶層構造の電場応答観察  
高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一, 小笠原豊和, 石川謙, 竹添秀男  
2000 年 日本液晶学会討論会 (松江, 2000, 10)
- ・ マイクロビームによる反強誘電性液晶層構造の過渡的電場応答  
高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一, 小笠原豊和, 石川謙, 竹添秀男  
第 14 回 放射光学会(広島, 2001, 1)
- ・ 反強誘電性液晶および強誘電性液晶における局所層構造の動的電場応答の対応  
高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一, 小笠原豊和, 石川謙, 竹添秀男  
第 48 回 応用物理学関係連合講演会 (東京, 2001, 3)

以上