

X線回折で4ピークを示す強誘電性液晶セルの層構造

浅野 純太, 岡田 裕之, 女川 博義,*宮下 和雄

1. はじめに

表面安定化強誘電性液晶 (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal, 略称SSFLC) の原理が Clark と Lagerwall によって提唱されて以来,¹⁾この液晶の物性および応用に関する研究が多くの研究グループによってなされてきた。²⁻²⁷⁾SSFLCは自発分極を有しているため、ネマチック液晶に比べてはるかに速い応答速度が実現できる。メモリー性によりディスプレイの単純マトリクス駆動も可能であり、コストの低減や大画面化が可能であるといった利点を持っている。しかし、SSFLCの層構造は、温度、応力、強電界などによって壊れ易い。したがって強誘電性液晶の実用化を目指すためには、様々な角度からの層構造の解析が必要となってくる。層構造解析の結果としては、Riekerらによるシェブロン構造の発見以来、¹⁰⁾液晶材料、配向処理、電界印加処理の工夫によりチルト、^{13,15,16,19,20)}及びブックシェルフ^{18,21)}等の構造が見いだされている。また、層構造の歪みに伴う欠陥としてもジグザグ欠陥、¹²⁾ストライプ欠陥、^{23,28,29,30)}マウンテン欠陥、²⁷⁾などが報告されている。我々は、液晶材料の自発分極、及び配向膜の持つプレチルト角が層構造に及ぼす影響を中心に研究を進めてきた。³¹⁾今回、X線回折により従来報告されていない4ピークを示すセルを見出したのでその詳細を報告する。

2. 実験

実験には、混合液晶 TM-C106 (Chisso, チルト角 31° , 自発分極 $33\text{nC}/\text{cm}^2(25^\circ\text{C})$, $S_c^*(69.1^\circ\text{C})$ $S_A(84.1^\circ\text{C})$ $N^*(89.2^\circ\text{C})$ I_{so}) を用いた。配向剤は、典型的ネマチック液晶である ZLI-1132 (Merck) に対し、 14° の高プレチルト角を与える PSI-A2401 (Chisso) を用いた。サンプルのセル厚は $2\ \mu\text{m}$ で、ラビング方向は平行方向の組み合わせとした。液晶材料は、等方相状態 (100°C 以上) に加熱してセルに導入し、 $0.33^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度で徐冷した。

液晶の層構造の解析にはX線回折法を用いた。その原理を図1に示す。実際の測定は、RiekerらのCell-Rotation法に従った。¹⁰⁾X線測定システムはRINT-1100 (Rigaku: 60kV , 50mA) を用いた。ブラッグ角 $2\theta_B$ は液晶材料によって決まる値であり、 3.4° に固定した。セルの回転角 α に対し層傾斜角 δ_0 を $\delta_0 = \pi/2 - (\alpha - \theta_B)$ によって求めた。

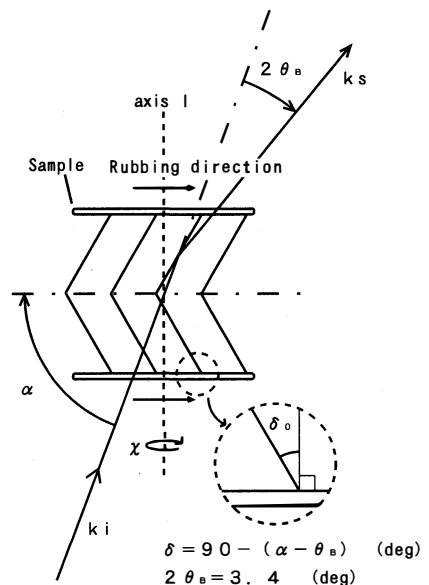


図1 X線回折測定システム

*富山工業高等専門学校

層構造を3次的にとらえるため、セル面に垂直な軸1を中心にセルの回転を行ない、各回転角 χ において“ α 回転”を行うことで具体的な層の方向を考えた。この回転を以降“ χ 回転”と呼ぶことにする。この操作によって出てくるピークによると、層傾斜角は緩やかに変化する。しかし、実際の層傾斜角との対応については不明であり、我々はこれを“見かけの層傾斜角”と呼んでおり、それを $\delta = \pi/2 - (\alpha - \theta_B)$ として考えた。

実験には、今回見出された(4つのピークを示す)セルに対し、同一の条件でかつ同時に作製したシェブロン構造(2つのピークを示す)のセルを用いた。以降それぞれを2ピークセル、4ピークセルと呼ぶことにする。

3. 結果と考察

α 回転の結果($\chi = 0$)を図2に示す。4ピークセルでは、2ピークセルと同位置に大きなピークを示し、残り2つのピークが層傾斜角を大きくとる位置に重なって現れているのが分かる。 χ 回転の結果を図3(a), (b)に示す。2ピークセルの場合、図3(a)から分かるように左右の χ 回転に対して対称に、ピーク強度が減少し、かつ位置が緩やかに変化している。4ピークセルの場合、図3(b)のようにピーク強度は回転角が増すに連れ緩やかに変化している。ピークの位置は、特に小さい方のピークが、 χ 回転に対して $\pm 15^\circ$ でピークがいったん消え、さらに回転するとまた現れた。

図3の結果を考察するために、ピーク位置の変化に注目し、それを回転角 χ に対して見かけの層傾斜角としてプロットした。図4(a)は2ピークセル、(b)は4ピークセルのそれぞれ低角側の α より求めた結果を示す。2ピークセルの場合、見かけの層傾斜角は緩やかに連続して変化している。4ピークセルの場合、ピーク位置は3つの曲線に分かれて変化した。この2つの比較より、4ピークセルは、3つの層法線方向を持つドメインが混在した状態であると考えられる。

このことを視覚的に確認するために、偏光顕微鏡観察を行った。写真を図5(a)~(c)に示す。偏光板をクロスニコルに配置し、ラビング方向をアナライザに平行に置く。明らかに3つの領域が確認された。図5(a), (b)はクロスニコル下で暗となることより、液晶分子が各々ラビング方向から 12° と 7° ずれ、双極子の向きが上向き、または下向きの均一配向状態と考えられる。また(c)はアナライザをクロスニコル配置から 6° ずらした方向で暗となるツイスト状態であった。この写真は、電界無印加時のものであるが、電界を印加した際も領域に変化は見られず3つの領域に分かれたままであった。また、分子挙動による消光位にはわずかな変化(数度程度)が見られたが、コーン角に対応する動きは見られなかった。以上より、層法線方向の確定はできなかった。さらに、3種類のドメイン境界には顕著な欠陥(例えばジグザグ欠陥や、ストライプ欠陥等)は見られなかった。

この3種類のドメインがセル作製時に現れる様子を知るため、4ピークセルの温度に対する変化を

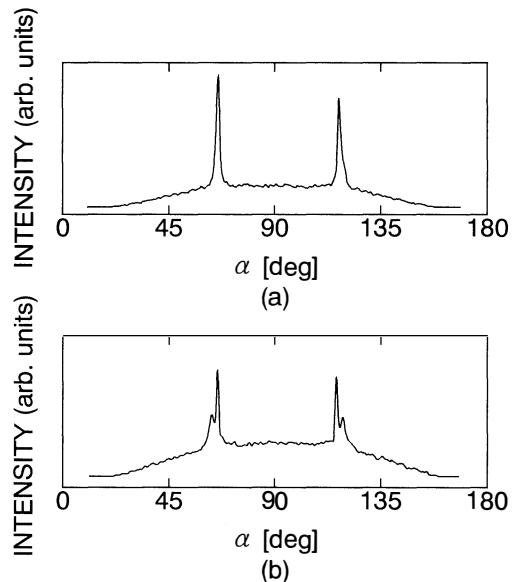
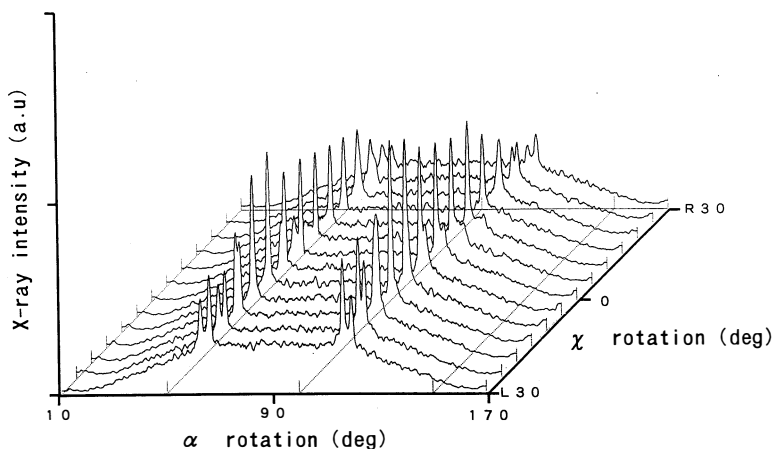
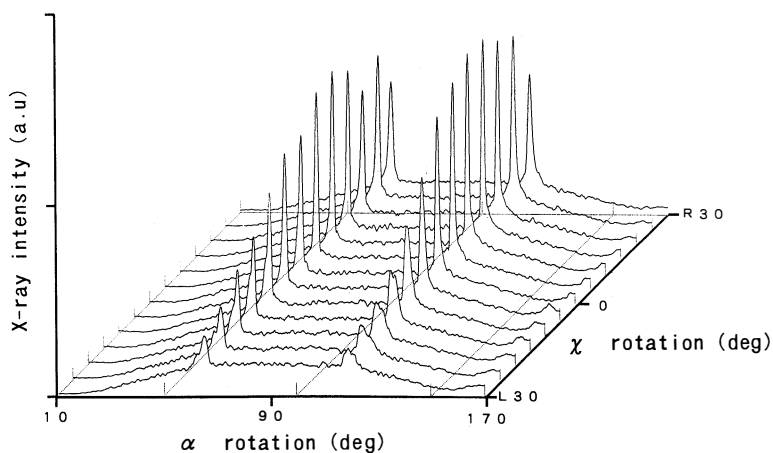


図2 X線回折測定結果
(a) 2ピークセル. (b) 4ピークセル.

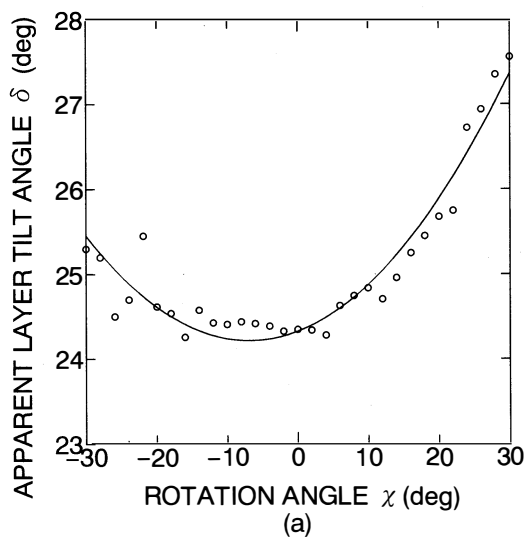


(b)

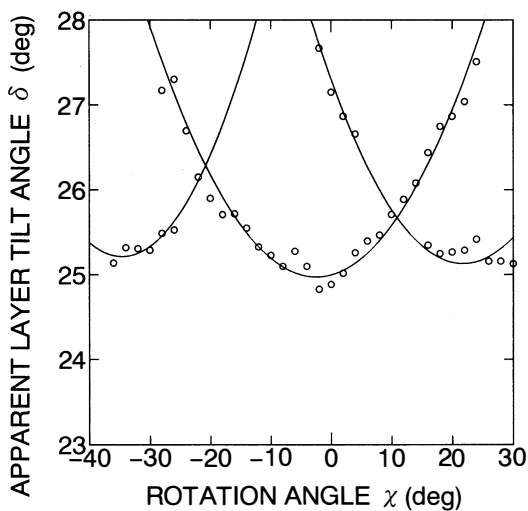


(a)

図3 X線回折面内回転測定結果 (a) 2ピークセル. (b) 4ピークセル

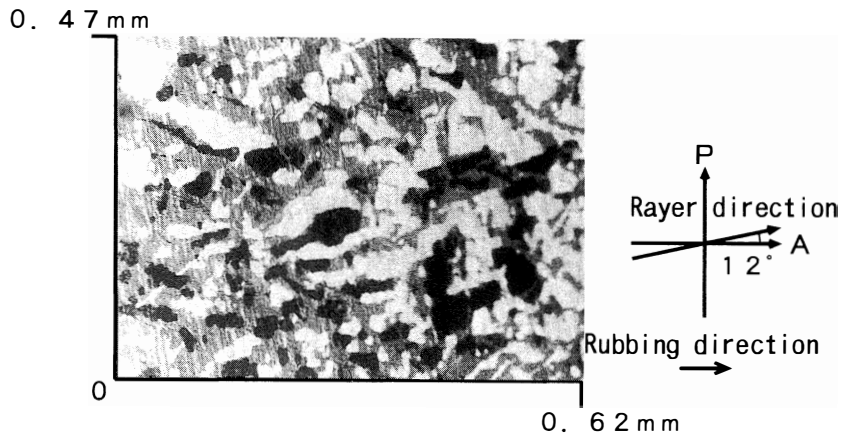


(a)

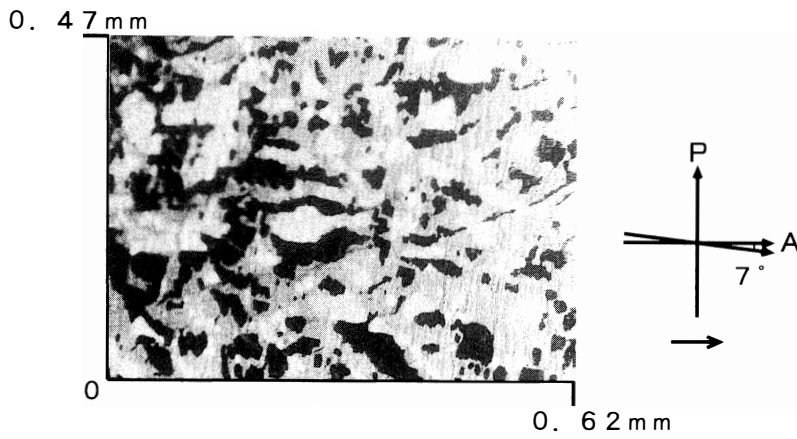


(b)

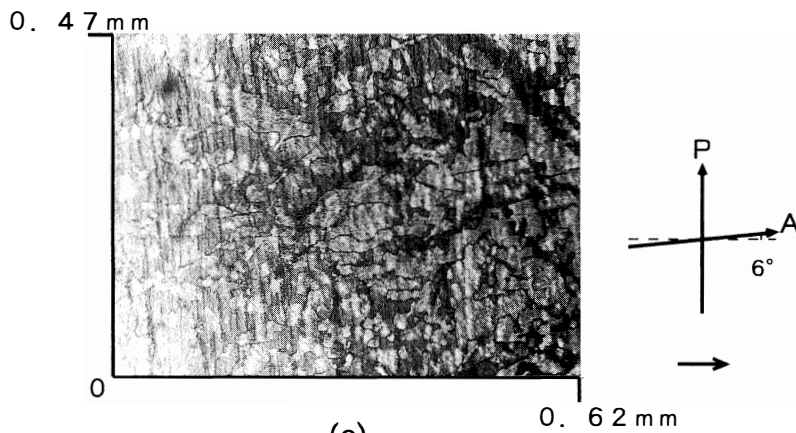
図4 見かけの層傾斜角の面内回転による変化 (a) 2ピークセル. (b) 4ピークセル



(a)



(b)



(c)

図5 4ピークセルの顕微鏡写真 (a)反時計回りに 12° 回転 (クロスニコル). (b)時計回りに 7° 回転 (クロスニコル). (c)反時計回りに 6° 回転 (アナライザー反時計回りに 6° 回転)

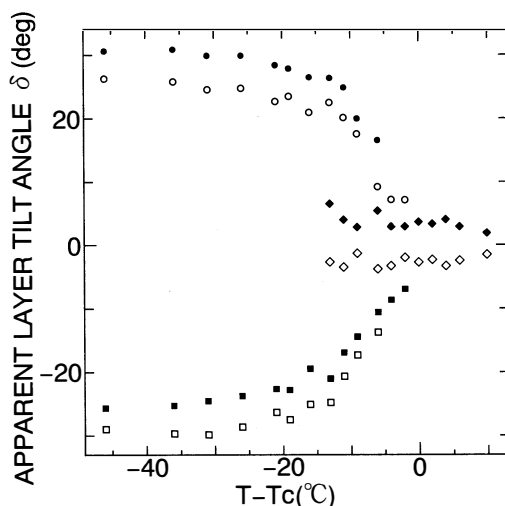


図6 4ピークセルの見かけの層傾斜角の温度依存性

0. 4 7 mm

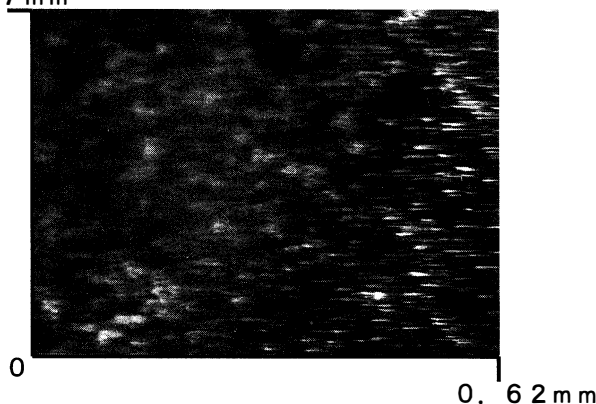


図7 4ピークセルの S_A 相状態

調べてみた。その結果は、図6に示してあるとおりで、 S_c^* 相において4つあったピークは、 S_A 相に入ると層傾斜角が $2 \sim 3^\circ$ の二つのピークとなった。顕微鏡観察においてもドメインは1種類であった。 S_A 相での写真を図7に示しておく。以上より、層方向が違う3種類のドメインを持つのはセルの徐冷過程で S_c^* 相に入ってからであり、 S_A 層の段階ではドメインは1種類であることが解る。

4. 結 論

我々は、4ピークを持つSSFLCセルの層構造を解析した。それは、層方向の違う3種類のドメインが混在したセルであった。そのドメインは、 S_A 相の段階では確認されず、 S_c^* 相に入ってから分かれることが解った。応用の観点からは、今回のような構造が生ずる理由、及びドメイン境界での微細構造の究明が課題である。

液晶材料、配向剤を提供いただいたチソン石油化学㈱、及びメルク社に感謝いたします。

参考文献

- 1) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Appl. Phys. Lett., 36, 899 (1980).
- 2) M.A.Handschy, N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Phys. Rev. Lett., 51, 471 (1983).
- 3) H.Takezoe, K.Kondoh, K.Miyasato, S.Abe, T.Tsuchiya, A.Fukuda and F.Kuze: Ferroelectrics, 58 p.50 (1984).
- 4) J.S.Patel, T.M.Leslie and J.W.Goodby: Ferroelectrics, 59, 137 (1984).
- 5) K.Flatischer, K.Sharp, S.T.Lagerwall, and B.Stebler: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 131,21 (1985).
- 6) K.Ishikawa, T.Uemura, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 24, L230 (1985).
- 7) T.Shingu, T.Tsuchiya, Y.Ohuchi, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys., 25, L206 (1986).
- 8) T.Hatano, K.Yamamoto, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 25, 1762 (1986).
- 9) Y.Ohuchi, H.Takano, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L21 (1987).
- 10) N.A.Clark and S.T.Lagerwall: Proc. 6th Int. Display Research Conf. Tokyo (1986), 456.
- 11) T.P.Rieker, N.A.Clark, G.S.Smith, D.S.Parmar, E.B.Shirota and C.R.Safinya: Phys. Rev. Lett. 59, 2658 (1987).
- 12) Y.Ohuchi, H.Takano, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1 (1988).
- 13) Y.Ohuchi, J.Lee, H.Takezoe A.Fukuda, K.Kondoh, T.Kitamura and A.Mukoh: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L725 (1988).
- 14) Y.Ohuchi, H.Takezoe A.Fukuda, K.Kondoh, T.Kitamura and A.Mukoh: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L733 (1988).
- 15) Y.Ohuchi, J.Lee, H.Takezoe A.Fukuda, K.Kondoh, T.Kitamura and A.Mukoh: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1993 (1988).
- 16) Y.Yamada, N.Yamamoto, T.Inoue, H.Orihara and Y.Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 28, 50 (1989).
- 17) N.Yamamoto, Y.Yamada, K.Mori, H.Orihara and Y.Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 28, 524 (1989).
- 18) Y.Sato, T.Tanaka, H.Kobayashi, K.Aoki, H.Takeshita, Y.Ohuchi, H.Takezoe and A.Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L483 (1989).
- 19) H.Orihara, A.Suzuki, Y.Ishibashi, K.Gouhara, Y.Yamada and N.Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L676 (1989).
- 20) M.kuwahara, S.Daikuro, H.Onnagawa, K.Miyasita: Proc. 9th Int. Display Reseach Conf. Kyoto (1989), 360.
- 21) Y.Takanishi, Y.Ohuchi, H.Takezoe, A.Fukuda, A.Mochizuki and M.Nakatsuka: Jpn. J. Appl. Phys. 29, L984 (1990).
- 22) J.Kanbe, H.Inoue, A.Mizutome, Y.Hanyuu, K.Katagiri and S.Yoshihara: Ferroelectrics, 114, 3 (1991).
- 23) R.F.Shao, P.C.Willis and N.A.Clark: Ferroelectrics, 121, 127 (1991).
- 24) T.P.Rieker, N.A.Clark and C.R.Safinya: Ferroelectrics, 113, 245 (1991).
- 25) S.Kondoh and T.Akahana: Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1659 (1991).
- 26) P.C.Willis, N.A.Clark and C.R.Safinya: Liq. Cryst., 11, 581 (1992).
- 27) Z.Zhuang, A.G.Rappaport and N.A.Clark: Liq. Cryst., 15, 417 (1993).
- 28) V.P.Vorfiusev, Yu.P.Panarin, S.A.Pikin and V.G.Chigrinov: Liq. Cryst. 14, 1055 (1993).

- 29) N.Itoh, M.Koden, S.Miyoshi, T.Wada and T.Akahane: Jpn. J. Appl. Phys. 33, L241 (1994).
- 30) J.pavel and M.Glogarova: Liq. Cryst. 9, 87 (1991).
- 31) H.Okada, N.Ninomiya, K.Murashiro, H.Onnagawa and K.Miyashita: J. SID, 1/3, 277 (1991).

Layer Structure of Ferroelectric Liquid Crystal Phase in the cells with Four X-Ray Diffraction Peaks

Junta Asano, Hiroyuki Okada, Hiroyoshi Onnagawa, *Kazuo Miyashita.

*Toyama National College of Technology

We investigated the layer structure of ferroelectric liquid crystals cells which showed four peaks by X-ray diffraction analysis. We confirmed that the liquid crystal layer is made from three types of domains with polarization microscope. To confirm the formation process of three types of domains, we researched temperature dependence of apparent layer tilt angle and confirmed that three types of domains are formed in S_c^* phase.

〔英文和訳〕

X線回折で4ピークを示す強誘電性液晶セルの層構造

浅野 純太, 岡田 裕之, 女川 博義, *宮下 和雄.

*富山工業高等専門学校

強誘電性 $S_m C^*$ 液晶セルの層構造の X 線回折測定において 4 つのピークを示すセルについて実験検討した。本セルでは、顕微鏡観察によって種類の領域が確認された。ドメイン形成プロセスを知るため、温度に対する見かけの層傾斜角の変化を調べ、 S_c^* 相で 3 種類の領域が形成されることを確認した。