

強誘電性液晶セルにおける層構造とその電界誘起変形

二宮 徳博, 村城 勝之*, 寺沢 孝志**
桑原 道夫***, 女川 博義, 宮下 和雄

1. はじめに

強誘電性液晶は高速応答材料として、今注目を浴びている。強誘電性液晶の材料が合成されてから¹⁾16年、表面安定化構造が高速応答光スイッチング素子としての応用の可能性が示されてから²⁾11年が経た。近年は材料の温度範囲を広げ、分極反転電流による駆動回路への負担を軽減させるために自発分極を大きくせずに粘度を下げるなど材料面での進展が目ざましい。ネマティック液晶を用いたアクティブマトリックスのパネルの次の世代を担うフラットパネルのホープとして期待されている。

我々は強誘電性液晶セルにおけるコントラスト比の向上の観点からブックシェルフ層構造を目標とし、配向処理法と分子配列、及び層構造との関係について研究を行っている。

本報告では強誘電性液晶セルにおける各種配向処理と層構造の関係、X線回折による電界誘起層変形の実験結果、及びX線回折検討結果について述べる。

本研究でおこなった実験は、これまでは上下基板の配向処理を変えて実験を行ってきたが、今回は1) 液晶材料の自発分極(Ps)の大きさの異なる液晶で層構造を調べた。2) TiO₂斜方蒸着膜の膜厚を変え層構造を調べた。また同一のセルにて電界印加徐冷を行い層構造を調べた。これまで^{3),4)}直流電界印加徐冷についてはいくつかの発表があるが、本研究では交流印加徐冷を行った。3) ハイブリットセルに於ける⁵⁾層構造と電界印加による層構造の変化について調べた。

2. 作製セル及び配向処理

本研究では、4種類のセルを作製した。使用したガラス基板は、X線の減衰を避けるためすべて厚さ60 μ mのものを使用した。セル厚はすべて約2 μ mとした。

2-1 PPOセル：セルの構造を図1に示す。配向処理にポリイミドの配向剤を用い、配向剤を基板にスピコートした後ラビング処理を行った。使用した配向剤はPSI-A-2001JO1で、以後PPOと略す。貼り合わせはラビング方向が平向となるパラレルセルを作製した。またPsの大きさが異なる3種類の液晶を使用した。

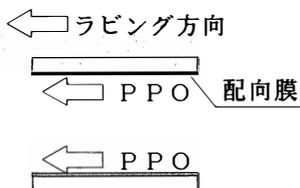
2-2-① TiO₂セル：セルの構造を図2に示す。蒸着はすべて基板法線に対して80°の角度で斜方蒸着し、それぞれのセルの上下基板の膜厚は10, 20, 30nmとした。蒸着膜表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察したところ、カラムの形成は確認されたがその傾斜角度まではわからなかった。

2-2-② 交流印加徐冷セル：2-2-①で作製したTiO₂セルに於いて、膜厚20nmのものについて交流電界印加徐冷を行った。これは液晶をもう1度等方性相になるまで加熱し、電極間に100Hz, 5MV/mの交流を印加しながら徐冷を行った。

*チッソ石油化学株式会社

**富山県工業技術センター

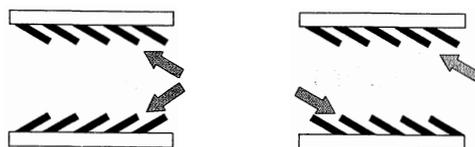
***富山高等専門学校



パラレルセル

使用液晶	Ps (nC/cm ²)	チルト角
TM-C100	8.9	31°
TM-C101	4.1	26.2°
TM-C102	8.7	22.8°

図1 PPOセル



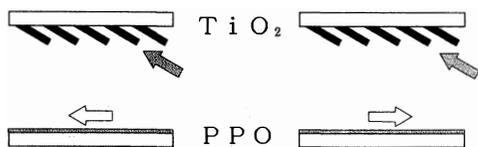
蒸着方向

蒸着膜厚 10 nm
20 nm
30 nm

蒸着角度 80°

使用液晶 CS-1011

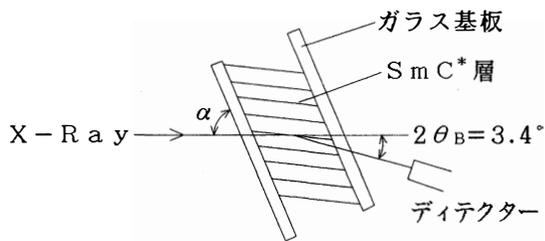
図2 TiO₂セル



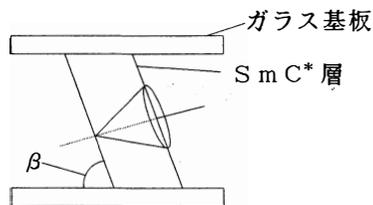
蒸着方向
ラビング方向

蒸着膜厚 20 nm
蒸着角度 80°
使用液晶 CS-1011

図3 TiO₂+PPOセル



スメクチック層のX線回折



層傾斜角度： $\beta = \alpha - \theta_B$

図4 X線回折

2-3 TiO₂+PPO ハイブリッドセル：セルの構造を図3に示す。片側がTiO₂、片側がPPOのセルを作製した。TiO₂は蒸着膜厚20nmとした。

3. X線回折の測定法

X線回折の原理を図4に示す。X線回折では、 2θ を液晶固有のブラッグ反射角 $2\theta_B$ に固定し、基板法線が反射面内に含まれるように試料を回転してX線回折を行った。基板からの層の角度は、層の傾斜角度を β 、X線回折ピーク角度を α とすると、 $\beta = \alpha - \theta_B$ となる。

4. 実験と考察

4-1 PPOパラレルセルで、Psの大きさが異なる3種類の液晶TM-C100, 101, 102を用いて層構造を調べた。X線回折結果を図5(a)に示す。それぞれPsの大きさはTM-C100, 101, 102の順に89, 41, 8.7 [nC/cm²]である。Psの大きさが小さくなるにつれ、第1ピーク、第2ピークの間隔が狭まり層が立ってきていることがわかる。これより層構造モデルは図5(b)のようになる。

4-2-① TiO₂アンチパラレルのX線回折結果を図6(a)に示す。蒸着膜厚を10, 20, 30nmと変え、X線回折を行った。X線回折ピーク角度は蒸着膜厚が10, 20, 30nmの順に30°, 24°, 18°である。層構造モデルを図6(b)に示す。層構造は、図のようなチルト構造になる。蒸着膜厚が薄くなるにつれ層が立ってきていることがわかる。

パラレルセルについても同様な実験を行ったが、ピークは見られなかった。

4-2-② 引き続きTiO₂斜方蒸着セルにおいて蒸着膜厚が20nmのものについて交流電界印加徐冷を行った。パラレルセルのX線回折結果を図7(a)に示す。パラレルセルは、電界印加徐冷前はX線回折ピークは見られなかったが、電界印加徐冷後は2つのピークが現れ、これは層がシェブロン構造となったことを示している。これにより層構造モデルは図7(b)のようになる。電界印加徐冷後はシェブロン構造となり、層の角度は73°, 72°となった。電界印加徐冷前は偏光顕微鏡観察より、液晶分子がほぼ壁面に対して垂直であること、コノスコープ像で2軸性の像がみられ平面的には均一であることから、層構造は基板にほぼ平行であると考えられる。

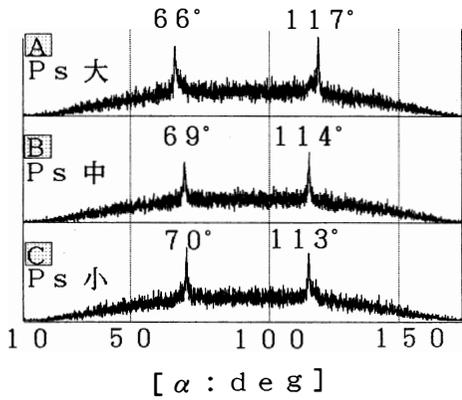
次にアンチパラレルセルのX線回折結果を図8(a)に示す。X線回折ピークは徐冷前の22°に対し、徐冷後は56°付近に緩やかなピークが現れた。層構造モデルは図8(a)のようになる。電界印加徐冷後はピークが緩やかであったことより、基板界面ではアンカリングの影響を強く受け、セル内部では電界の影響を強く受けるためバンドを含む構造になっているものと考えられる。

4-3 TiO₂+PPOハイブリットセルで、交流電界印加状態における層構造をX線回折で調べた。パラレルセルのX線回折結果を図9(a)に示す。使用した液晶はCS-1011, 蒸着角度は80°, 膜厚20nmとした。初期状態では、2つのX線回折ピークが見られるが電界を印加していくと2つのピークが小さくなってなくなり、90°付近に1つのピークが徐々に現れてくる。このあと電界を切った状態でX線回折を行ってもピークは元には戻らず90°付近に緩やかなピークとして残った。これにより層構造モデルは図9(b)のようになる。40V印加時のような層構造はブックシェルフ構造と呼称されている。電界の印加によってブックシェルフ構造になり、電界を切った後も1日程度は準ブックシェルフ構造のままであった。

アンチパラレルセルのX線回折結果を図10(a)に示す。パラレルセル同様電界の印加に対しX線回折ピークが90°付近に現れ、電界を切った後もピークは戻らなかった。層構造モデルは図10(b)のようになる。チルト構造から準ブックシェルフ構造となる。しかし、パラレルセルほど層は立ってこなかった。これはパラレルセルでは、層の歪エネルギーが層をたてる方向に働くのに対し、アンチパラレルセルでは基板界面のアンカリングの影響を強く受けるためと考えられる。

5. まとめ

我々は、電圧印加による明暗のコントラスト比を向上させるためブックシェルフ構造の実現を目指してきたが、本研究の結果よりブックシェルフ構造に近づけるものとして、TiO₂蒸着セルにおいては膜厚の薄いもの、さらに交流電界印加徐冷をおこなったものがよかった。TiO₂は無極性であるが片側



PPOパラレルセル

	使用液晶	Ps
A	TM-C100	89nC/cm ²
B	TM-C101	41nC/cm ²
C	TM-C102	8.7nC/cm ²

図5 (a) X線回折結果

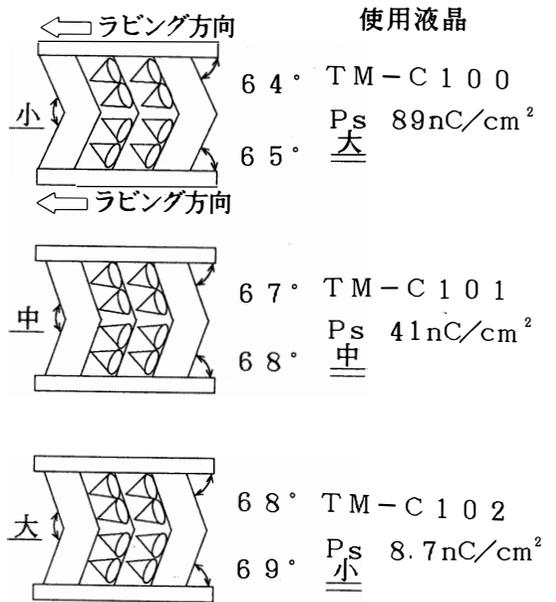
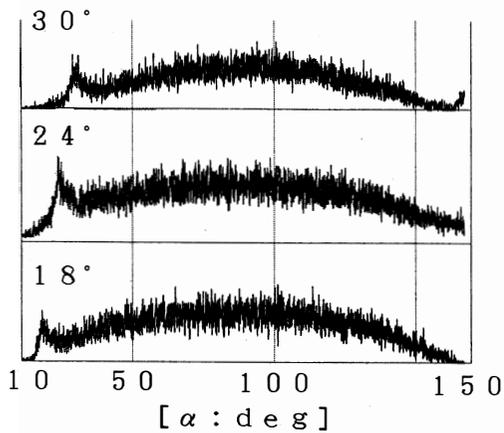


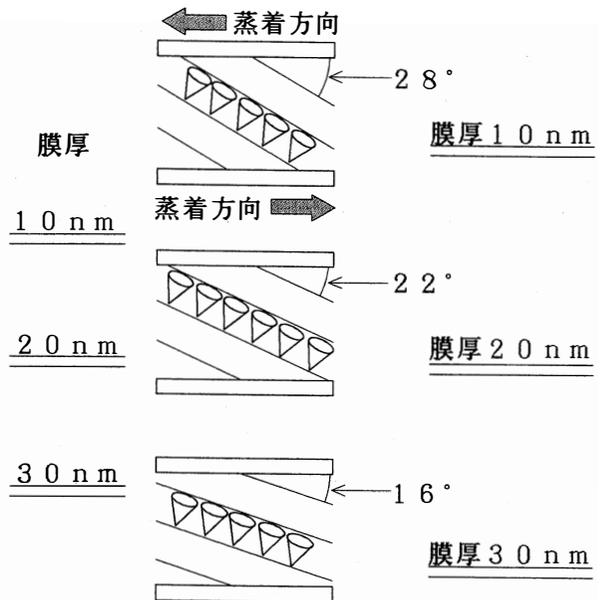
図5 (b) 層構造モデル



TiO₂アンチパラレルセル

使用液晶 CS-1011

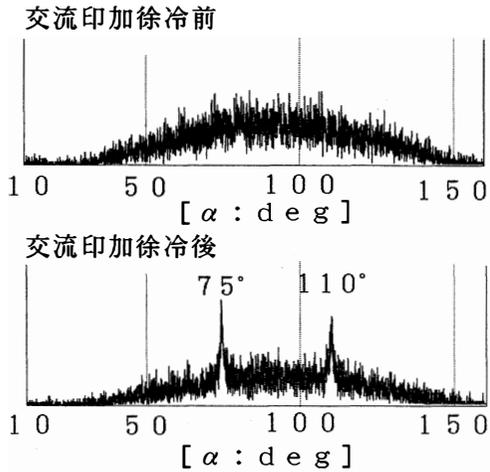
図6 (a) X線回折結果



TiO₂アンチパラレルセル

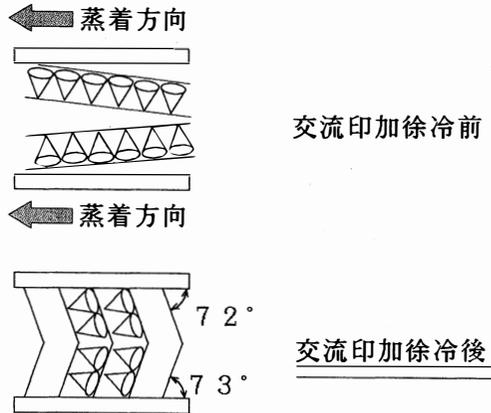
使用液晶 CS-1011

図6 (b) 層モデル



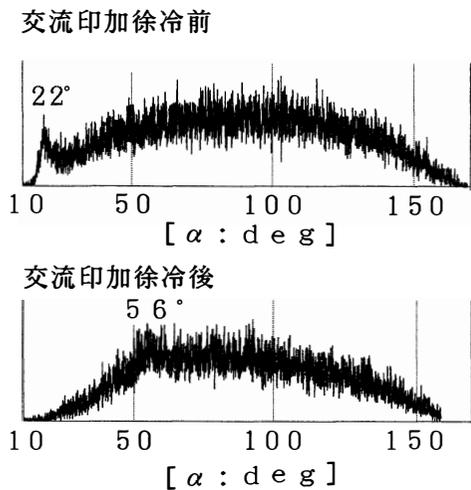
TiO₂ パラレルセル
 膜厚 20 nm
 使用液晶 CS-1011
 電界印加徐冷 (5MV/m, 100Hz)

図7 (a) X線回折結果



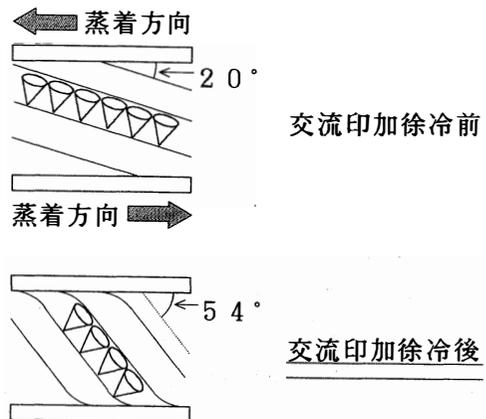
TiO₂ パラレルセル
 膜厚 20 nm
 使用液晶 CS-1011

図7 (b) 層構造モデル



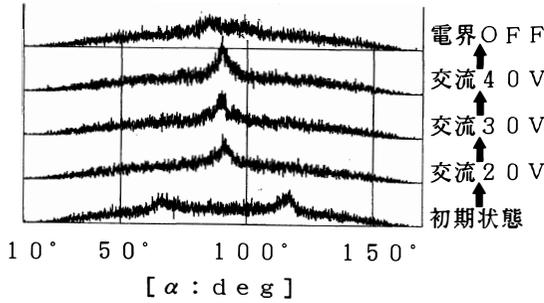
TiO₂ アンチパラレルセル
 膜厚 20 nm
 使用液晶 CS-1011
 電界印加徐冷 (5MV/m, 100Hz)

図8 (a) X線回折結果



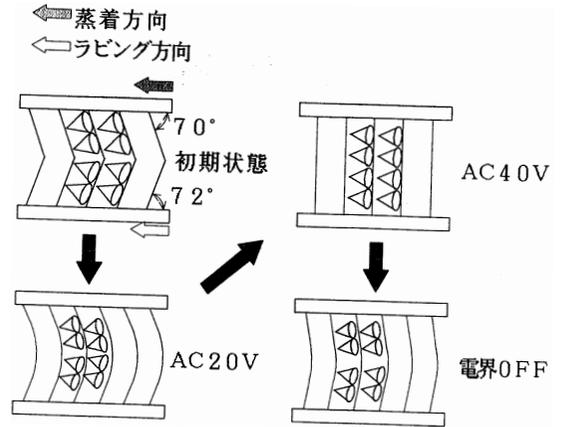
TiO₂ アンチパラレルセル
 膜厚 20 nm
 使用液晶 CS-1011

図8 (b) 層構造モデル



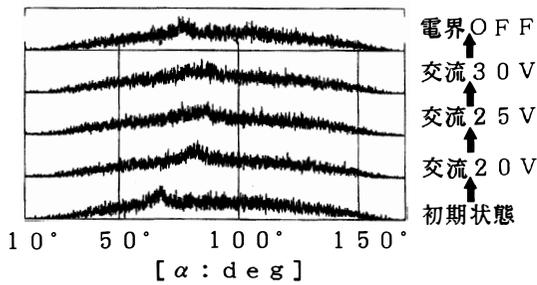
TiO₂+PPOパラレルセル
初期状態ピーク角度 (72°, 110°)
液晶 CS-1011

図9 (a) X線回折結果



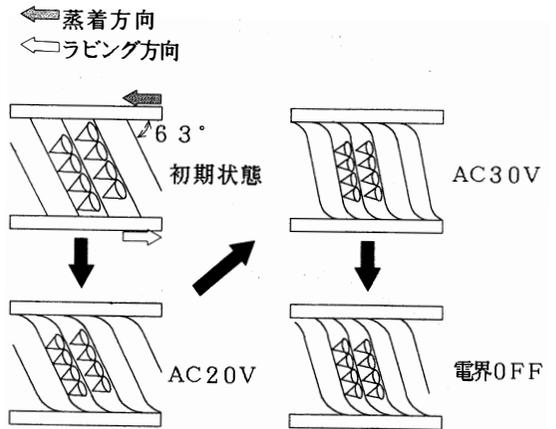
TiO₂+PPOパラレルセル
使用液晶CS-1011

図9 (b) 層構造モデル



TiO₂+PPOアンチパラレルセル
初期状態 (65°)
液晶 CS-1011

図10 (a) X線回折結果



TiO₂+PPOアンチパラレルセル
使用液晶CS-1011

図10 (b) 層構造モデル

にポリイミド配向膜を用いたハイブリッドセルでは層傾斜角は大きくなり、また交流実効値で20V以上という電界を印加する事により準ブックシェルフ構造となった。これにより低い電界でよいコントラスト比が得られるようになった。

謝 辞

本研究を行うにあたり実験に協力頂いた院生の加藤英明君，4年生の倉林裕之君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) Meyer, R.B., Liebert, L., Strzelecki, L. and Keller, P. : "Ferroelectric Liquid Crystals", J.Phys. (France) ,36,L69 (1975)
- 2) Clark, N.A. and Lagerwall, S.T. : "Submicrosecond Bistable Electro Optic Switching in Liquid Crystals", Appl. Phys. Lett., 36. p.899 (1980)
- 3) 桑原道夫：“斜方蒸着と電界印加徐冷による強誘電性液晶セルの分子配向制御”，テレビジョン学会誌，P 1042 (1988)
- 4) 桑原，田代，女川，宮下：“強誘電性液晶の配向制御—斜方蒸着と電界印加徐冷による配向効果—”，信学技報，87，363，P. 69 (Feb.,1988)
- 5) 川田，桑原，女川，宮下：“斜め蒸着処理と直流電界印加による強誘電性液晶の配向制御”，第34回応物春季予稿集，30 P-D-8，P. 616 (1987)
- 6) 大江昌人，磯貝正人，北村輝夫，向尾照夫：強誘電性液晶の電界誘起層構造，第17回液晶討論会予稿集，P. 392 (1991)
- 7) 大黒清吾：富山大学修士論文 (1989)
- 8) 加藤道輝：富山大学修士論文 (1990)
- 9) 寺沢孝志：富山大学修士論文 (1991)

強誘電性液晶セルの層構造を，液晶材料 (Psの大きさ)，配向処理 (TiO₂蒸着膜厚)，電界印加 (電界印加徐冷，高電界印加) によりその制御を試みた。実験結果は，ブックシェルフ構造に近づくものとして液晶材料ではPsの小さなもの，TiO₂斜方蒸着では膜厚の薄いもの，また電界印加徐冷を行ったほうがよい，ハイブリッドセルで，駆動電界に対しかなり高い電界を印加することにより準ブックシェルフ構造が得られた。

Smectic Layer Structure in a Ferroelectric Liquid Crystal Cell and its Electric Field Induced Deformation

Norihiro Ninomiya, Katsuyuki Murashiro, Takashi Terasawa
Michio Kuwahara, Hiroyoshi Onnagawa and Kazuo Miyashita

It is well known that a layer structure in a ferroelectric liquid crystal cell has direct effect upon electro-optic characteristics, and, the book-shelf structure is good for a high speed response and high contrast display panel. In this paper the experimental results and considerations are described about influences on the layer structure of the intensity of spontaneous polarization of liquid crystal materials, methods and materials of surface treatment and applied electric fields during both the cooling process and the panel-driving. The layer structure was checked with method of the X-ray diffraction analysis.

[英文和訳]

強誘電性液晶セルにおけるスメクチック層の構造と その電界誘起変形

二宮 徳博, 村城 勝之, 寺沢 孝志
桑原 道夫, 女川 博義, 宮下 和雄

強誘電性液晶セルにおけるスメクチック層の構造はその電気光学的特性に直接的な影響を及ぼし、高速応答性と高コントラストの表示パネルにはブックシェルフ構造が良いことは良く知られている。この論文では層構造に及ぼす液晶材料の自発分極の大きさ、セル内表面処理の方法と材料、そして冷却中の電界印加とパネル駆動電界の影響についての実験検討結果が述べられている。層構造の解析にはX線回折法を用いた。