

# 解説

## 液晶における諸現象とその光学素子への応用の可能性

佐藤 進

秋田大学鉱山学部電子工学科 〒010 秋田市手形学園町 1-1

(1983年2月28日受理)

### Some Phenomena in Liquid Crystals and Possibility as the Application to Optical Devices

Susumu SATO

Department of Electronics, Mining College, Akita University,  
1-1, Tegatagakuen-machi, Akita 010, Japan

#### 1. ま え が き

1968年に Heilmeyer らによりネマチック液晶に直流または低周波の電圧を印加すると液晶が白濁するという、いわゆる液晶の動的散乱現象が見いだされ<sup>1)</sup>、これを応用した平面形表示素子が発表されてからすでに10余年経過した。この液晶による表示素子は自らは発光しない受動形、すなわち低電力で動作するという特長があることから、以来各地で注目を集め、液晶の応用研究が活発に行なわれるようになった。現在では携帯用の表示素子として、電卓、腕時計、電子ゲームなどのほかに、パソコンや自動車における各種表示素子、さらには薄形テレビジョン等へと応用の範囲が広がっている。

一方、コレステリック液晶のらせんピッチが温度によって変化することを利用して温度分布を色彩の変化として表示する試みがより以前にすでに報告されており<sup>2)</sup>、マイクロ波の強度分布を色の変化として表示したり、人体等における各部の温度計測などへ応用されている。これら液晶の諸特性やその応用に関して邦文による一般的な解説書が出版されており<sup>3-6)</sup>、液晶によるカラー表示に関する解説<sup>7)</sup>や表示素子への応用についてまとめた総合報告も見られる<sup>8)</sup>。また、液晶の各種センサへの応用に関する研究も数多く行なわれており、それらは最近の展望としてまとめられている<sup>9)</sup>。ここでは液晶における各種の電気光学効果や分子配向等の諸現象およびその応用として、表示素子やセンサ等に限定せず、より広い意味での光学素子への応用として筆者らにより行なわれてい

る最近の研究を中心に概説する。

#### 2. 非平行平面構造ネマチック液晶セルにおける分子配向と光学的特性

液晶を表示素子等へ応用する場合には、通常透明導電膜をコートした2枚のガラス板の間に適当な厚さのスペーサをはさみ込んで液晶を入れた平行平面形構造のセルとして動作させている。このような構造の素子における液晶分子の配向効果や光学的諸特性等に関してはこれまで数多くの研究が行なわれているが、2枚のガラス基板が互いに傾いているくさび形セルや、曲面となっている場合(レンズ)など、非平行平面構造の液晶セルにおける研究報告はさきわめて少ない。ここまではまず初めにくさび(プリズム)形液晶セルの特性について述べる。

Fig. 1に示すようなネマチック液晶分子の長軸方向がくさびの頂辺に平行に配列しているくさび形の液晶セル<sup>10)</sup>において、液晶層の見掛けの屈折率は入射光の偏光方向が液晶分子の配列方向に平行な場合(異常光に相当)は $n_e$ となり、垂直方向の場合(常光に相当)は $n_o$ となる。ここで $n_e - n_o = \Delta n$ は液晶の屈折率異方性(複屈折)である。したがって、入射光の偏光方向を常光または異常光それぞれの方向に切り換えることにより、セルに入射する光ビームを2方向に偏向させることができる<sup>10)</sup>。透明導電膜をコートした2枚のガラス板および誘電異方性が正のネマチック液晶を用いて作成したくさび形液晶セルでは、外部電圧印加により入射光の偏向方向を連続的に変化させることが可能である<sup>11)</sup>。また、偏光子とく

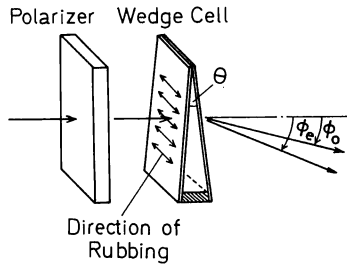


Fig. 1 Light deflection by a nematic wedge cell and the direction of a molecular orientation.<sup>10)</sup>

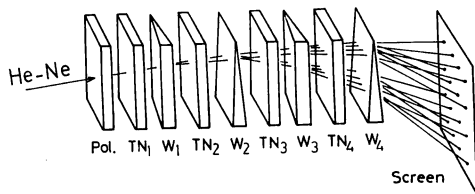


Fig. 2 Digital light deflector by the multilayered structure of liquid-crystal cells.<sup>10)</sup>

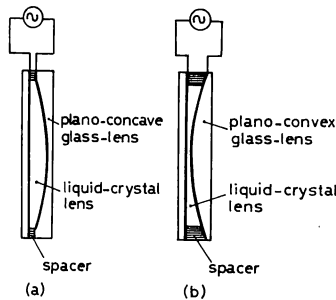


Fig. 3 Structure of the liquid-crystal lens-cells.

- (a) plano-convex cell,
- (b) plano-concave cell.<sup>14)</sup>

さび形セルの間に TN (twisted nematic) 液晶セル<sup>12)</sup>を入れ、Fig. 2 に示すようにこれらの液晶セルの組を  $n$  段直列に重ねると  $2^n$  の偏向角の選択が可能なデジタル光偏向素子が実現される<sup>10)</sup>。

一方、平行配向処理をした曲面状の電極を用いて作成したレンズ形の液晶セルでは、入射光の偏光方向を切り換えてレンズの見掛けの屈折率を  $n_e$  から  $n_o$  まで変化させ、焦点距離をそれぞれ  $f_e$  から  $f_o$  に切り換えることができる<sup>13,14)</sup>。誘電異方性が正のネマチック液晶として MBBA (*p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline), EBBA (*p*-ethoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline), EBAB (*p*-ethoxybenzylidene-*p'*-aminobenzonitrile)

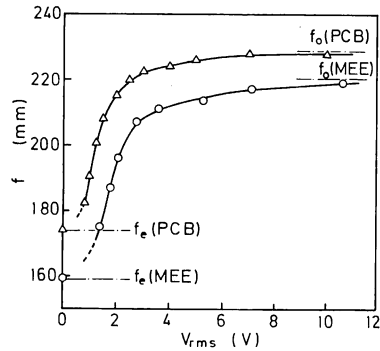


Fig. 4 Change of focal length of the plano-concave lens-cell as a function of applied ac voltage (1 kHz).<sup>14)</sup>

を重量比で 2 : 2 : 1 の割合で混合した MEE 液晶、または PCB (*p*-pentyl-*p'*-cyanobiphenyl) を用いて Fig. 3 に示すような液晶レンズ (曲率半径  $R=121$  mm) を作成した。この液晶レンズの焦点距離は Fig. 4 に示すように、印加電圧により  $f_e$  から  $f_o$  までほぼ連続的に変化できることがわかる<sup>13,14)</sup>。白内障などのような眼の疾病により水晶体が摘出された場合には、それぞれ焦点距離の異なる多数の眼鏡を用意しなければならないという日常生活における不便さを解消するものとして、このような軽量で電力消費の少ない液晶による焦点可変レンズの応用が期待される。

しかし、くさび形液晶セルやレンズ形の液晶セルでは液晶層の厚みが表示素子等に使用されている通常の液晶セルに比べてきわめて厚くなる部分が生じる。印加電圧に対する液晶セルの応答・回復特性は液晶セル厚の 2 乗に依存して長くなり、またセル厚の増加とともに透過率も減少する<sup>13,14)</sup>。このことが実用上の大きな問題点となっていたが、液晶セル厚を実効的に薄くすることにより、その特性をかなり改善することができる。また、くさび形液晶セル内に電位分布をもたせるような構造により、電圧印加の方法を変えることで凸レンズにも凹レンズにもなる焦点可変レンズの可能性が示されている<sup>15,16)</sup>。

### 3. 液晶の散乱状態とけい光現象

液晶 (ホスト) 中に 2 色性色素 (ゲスト) を溶解し、電圧印加により液晶分子および色素分子の配向方向を制御して色素による吸収特性を変化させるゲスト・ホスト効果<sup>17)</sup>は表示の視角依存性が少ないという特長をもち、各種の表示素子に応用されつつある<sup>18)</sup>。一方、液晶中の

けい光現象を応用した表示素子は鮮かな色彩が得られ、暗所でも使用でき、視角依存性がなく、セル厚の不均一による表示むらが少ない等の利点があるにもかかわらず1973年のLarrabeeによる報告では最大で3程度の小さなコントラスト比が得られただけであり<sup>19)</sup>、この分野の研究はあまり行なわれていなかった。1977年Labelesらはコレステリック(散乱状態)・ネマチック(透明状態)相転移形液晶において、紫外光励起により赤色けい光を発生する非2色性の希土類キレート化合物を用いて偏光フィルタなしに比較的高いコントラスト比が得られることを報告した<sup>20)</sup>。このような液晶の散乱状態において、ゲストとして2色性比の大きなけい光物質を用いることにより、より高いコントラスト比をもつ素子を作成することができる<sup>21)</sup>。また、このけい光液晶セルを紫外光のシャッター素子として用い、外部に受動素子として別のけい光層を置くという構造で2色のけい光表示素子とすることも可能である<sup>21)</sup>。2色性比の高いけい光性ゲストとして液体シンチレーション用試薬 BOQP (4,4'-di-2-butyl-octyloxy-*p*-quaterphenyl), PBBO (2-4'-biphenyl-6-phenylbenzoxazole), BBOT (2,5-bis-5'-*tert*-butyl-2'-benzoxazolyl-thiophene), BisMSB (*p*-bis-*o*-methylstyryl-benzene); 青色のけい光を発生する, DPOT (1,8-diphenyl-1,3,5,7-octatetraene); 緑色のけい光を用い、外部のけい光層には Eu キレート化合物(赤色のけい光)または Tb キレート化合物(緑色のけい光)を用いた場合の発光のコントラスト比をシャッターセルの吸光度に対してプロットした結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す<sup>22)</sup>。使用した液晶は TN100 (エステル系ネマチック液晶) にコレステリック液晶(ノナン酸コレステロール(CN):塩化コレステリル(CC)=4:1)を30wt%を加えたものであり、らせんピッチは約0.5 $\mu$ mである。なお、Fig. 6で TbTTA (terbium-thenoyltrifluoroacetate) は非2色性の化合物であり、シャッター用ゲストとして用いている。シャッターセルのけい光のコントラスト比は吸光度が増加するに従って減少するが、逆に外部けい光層のコントラスト比は増加することがわかる。またいずれの場合も、けい光ゲストのオーダパラメータが大きいものほどコントラスト比が高くなっている。

さらに Fig. 7 に示すような3層構造の液晶セル<sup>21)</sup>により、赤、緑、青の3色をそれぞれ表示できる多色けい光表示素子とすることも可能である。セル1(青)としてBOQP, セル2(緑)としてDPOT, セル3(赤)としてEuTTA (europium thenoyltrifluoroacetate)を用いたときのけい光スペクトルを Fig. 8 に示す<sup>22)</sup>。セル1

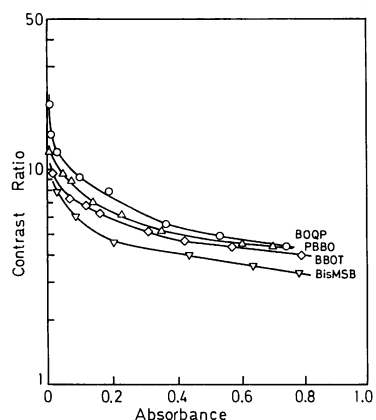


Fig. 5 Contrast ratios of the guest fluorescence as a function of absorbance for the homeotropic on-state.<sup>22)</sup>

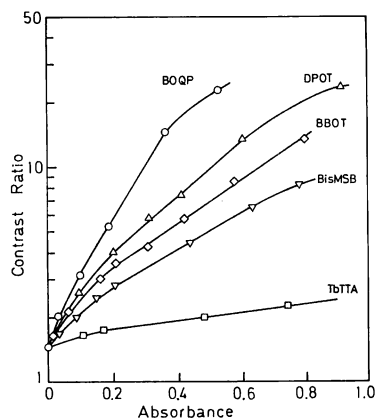


Fig. 6 Contrast ratios of the fluorescence of the external cell as a function of absorbance for the homeotropic on-state.<sup>22)</sup>

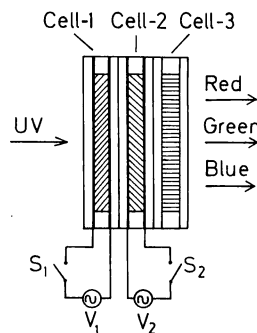


Fig. 7 Structure of the triple-layered cell for the three-color fluorescent display.<sup>21)</sup>

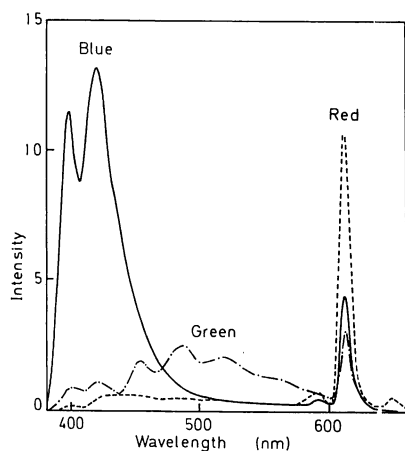


Fig. 8 Fluorescence spectra for the multicolor display cell.<sup>22)</sup>

off: セル 2 on で青, セル 1 on: セル 2 off で緑, セル 1 on: セル 2 on で赤それぞれのけい光が得られる。なお, コlestリック液晶における散乱状態のみならず, 動的散乱効果を示すネマチック液晶やら旋ピッチのきわめて長い補償液晶においても同様にけい光強度を変化させることができる<sup>23)</sup>。補償液晶とは互いに逆回りのら旋ねじり力をもつコlestリック液晶 (たとえば CN と CC など) を適当な割合で混合したもので, ある温度でら旋ピッチが無大のネマチック液晶となり, 他の液晶には見られない特有の分子配向効果を示すことがある<sup>24, 25)</sup>。このような液晶におけるけい光現象は色彩表示への応用のみならず, けい光分子の電子状態やオーダーパラメータ, さらに液晶の散乱状態等を解析する場合に有効な情報を与えるものとして注目される。

#### 4. 液晶における光起電効果

ネマチック液晶に紫外光線を照射すると, 光照射側が負の極性となる光起電力が発生することがあり<sup>26)</sup>, この効果は液晶中に生成した正・負のキャリアの移動度が異なることよるとして説明されている<sup>27)</sup>。しかし, 可視光線の波長領域では一般に液晶の吸収が少ないので, きわめて小さな光起電力しか得られなかったが, 液晶中にメチルレッド等の色素を溶解させると可視光線照射に対して大きな増感効果があることが筆者らによって見いだされた<sup>28, 29)</sup>。ネマチック液晶 MBBA にメチルレッドを溶解して作成した液晶セルにプロジェクタ光 (150W) を連続して照射したときの光起電圧の時間変化を Fig. 9 に示す。光起電圧は光照射側電極に対して初めに正極性の小さなピークが現われたのち負極性へと変化してい

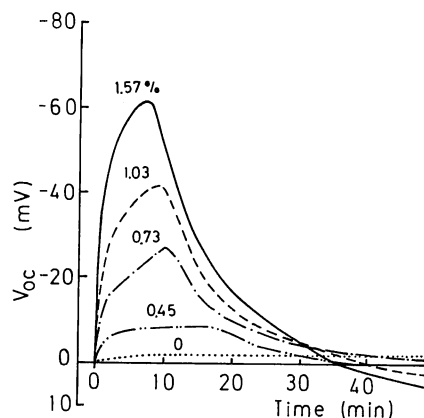


Fig. 9 Time response of open-circuit voltage ( $25 \mu\text{m}$ ).<sup>29)</sup>

る。短絡光起電流特性においても同様の変化が得られた。応答特性の速い増幅器を用いてパルス光励起による過渡特性を詳細に測定した結果, この増感光起電効果は ms 程度のさらに応答の速い成分を含む負・正・負の 3 成分から成っていることがわかった<sup>30, 31)</sup>。ここで光起電流の第 2 および第 3 成分は拡散機構により支配されていることが示されている。MBBA 以外にもスメクチック液晶相をとる COB (*p*-cyano-*p'*-octylbiphenyl)<sup>31)</sup> やメチルイエローなどの色素においても同様の光起電効果が得られている。

このような液晶における光起電効果は液晶のみによる光入力・光出力素子としての応用が考えられるが, そのためにはもう少し高い光起電圧を発生する色素等の組合せが必要とされる。

#### 5. 液晶における光化学反応の応用

よう化コlestリルを含むコlestリック液晶<sup>32)</sup>またはアゾベンゼン<sup>33)</sup>やエルゴステロール<sup>34)</sup>などのような光化学反応物質を添加したコlestリック液晶に紫外線を照射するとら旋ねじり力が変わり, ら旋のピッチすなわち選択反射波長が変化することが報告されており, 光照射による色彩表示素子への応用が注目される。とくに紫外線照射によりトランス・シスの異性化反応が, また可視光線照射によりシス・トランスの逆の反応が起こるアゾベンゼンの場合には可逆的な変化が得られる。このアゾベンゼンを CC : CN = 60 : 40 の割合で混合した補償液晶に溶解したときの紫外線照射時間に対するコlestリック・ネマチック相転移温度  $T_{CN}$  の変化を Fig. 10 に示す<sup>35)</sup>。紫外線照射により  $T_{CN}$  が低下することがわかる。逆に, 紫外線を照射した試料に波長が 440 nm の

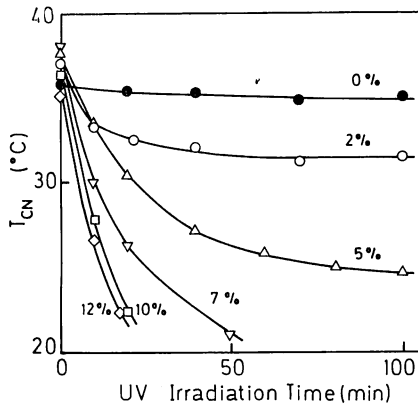


Fig. 10 Change of  $T_{CN}$  with time for the cell irradiated with UV.<sup>35)</sup>

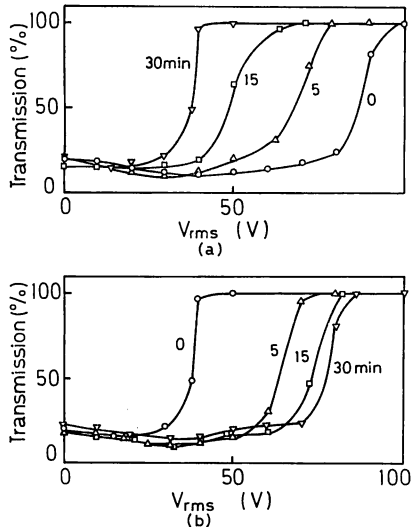


Fig. 11 Dependence of transmission light intensity upon the applied voltage (temperature of the liquid crystal cell is 22°C).<sup>35)</sup>  
 (a) UV light irradiation,  
 (b) 440 nm light irradiation.

可視光線を照射すると  $T_{CN}$  が上昇する。液晶セルの温度を一定に保てば、紫外線または可視光線照射によりら旋ピッチを変化させて透過光強度の印加電圧依存性を変えることが可能である。Fig. 11 に液晶セル温度を紫外線照射前の  $T_{CN}$  よりも低温側に設定した場合の特性を示す。Fig. 11(a) では紫外線を照射すると  $T_{CN}$  が低下し、ら旋ねじり力が弱くなり、電圧印加によるコレステリック・ネマチック相転移の閾電圧が減少する。一方可視光線を照射すると同(b) に示すように逆に閾電圧が増加することになる。液晶セル温度を  $T_{CN}$  よりも高温側

に設定すると、Fig. 11 とは逆の変化が得られる。このように光照射により書き込みおよび消去ができる表示素子へ応用することができる。また、電圧印加により読出しが可能な光量計への応用も考えられる。同様に、コレステリック液晶や補償液晶におけるら旋ねじり力に及ぼす  $\gamma$  線等の放射線照射効果を用いて、電圧印加により光学的に測定できる放射線量計が考案されている<sup>36)</sup>。

## 6. 弾性表面波による液晶分子配向効果

液晶における分子配向や光学的特性に対する超音波印加の効果に関する研究はこれまで数多く行なわれており、液晶素子を超音波像の2次元表示素子として応用する試みもまた報告されている。ところで、ネマチック液晶セルに弾性表面波(SAW)を印加した場合の分子配向効果として、筆者らは配向処理をした液晶セルにおいて見られる周期ドメインとセル厚や表面波の周波数との関係について実験検討を行なった<sup>37)</sup>。すなわち、平行配向処理をしたネマチック液晶セルにSAWを印加したときに見られる周期ドメインは、ネマチック液晶セルに直流または低周波の交流電圧を印加した場合に見られるウィリアムスドメインと類似した特徴をもち、ドメイン間隔はSAW周波数に依存しないこと、また垂直配向したネマチック液晶セルでは周期ドメインの間隔はSAWの周波数によって変化するが、液晶層の厚さには依存しないことなどが見いだされている。

また、垂直配向処理を行なった補償液晶セルにおいてコレステリック・ネマチック相転移温度近傍でSAW除去後液晶セルに交流電圧を印加することによりコントラストのきわめて高い周期ドメインを得ることができた<sup>38)</sup>。このような弾性表面波と液晶との相互作用に基づく分子配向効果は、液晶薄膜光導波路<sup>39)</sup>等に関連した素子への応用が期待される。

## 7. あとがき

液晶における各種の現象とその光学素子への応用の可能性として、筆者らによる研究を中心にとめてみた。これらは、いずれもいまずぐに実用できるというものではないが、薄形軽量で、かつ低電圧・低消費電力で容易にその分子配向状態や光学的諸特性を変えることができるという液晶の特長を生かした種々の応用が期待される。また、この他にも液晶の光学素子への応用として、光入力に対して論理機能を有する光双安定素子や光論理表示素子なども提案されており<sup>40,41)</sup>、光情報処理用の素子として今後重要になるものと思われる。

## 文 献

- 1) G. H. Heilmeyer, *et al.*: Proc. IEEE, **56** (1968) 1162.
- 2) J. Ferguson: Sci. Am., **211** (1964) 77.
- 3) 小林駿介: 液晶—その性質と応用— (日刊工業, 1970).
- 4) 中田一郎, 堀 文一: 液晶の製法と応用 (幸書房, 1974).
- 5) 立花太郎, ほか: 液晶 (共立出版, 1977).
- 6) 佐々木昭夫編著: 液晶エレクトロニクスの基礎と応用 (オーム社, 1979).
- 7) 和田正信, 内田龍男: 応用物理, **45** (1976) 1153.
- 8) 内田龍男, 和田正信: 応用物理, **49** (1980) 530.
- 9) 佐々木昭夫: 応用物理, **50** (1981) 1216.
- 10) 佐藤 進, 菊地 明: 応用物理, **45** (1976) 938.
- 11) 田中亨子, 佐藤 進: 昭56電気関係学会東北支部連合大会, 2F8 (1981).
- 12) M. Schadt and W. Helfrich: Appl. Phys. Lett., **18** (1971) 127.
- 13) 佐藤 進: 電子通信学会電子デバイス研, **ED79-30** (1979).
- 14) S. Sato: Jpn. J. Appl. Phys., **18** (1979) 1679.
- 15) 田中亨子, 佐藤 進: 第29回応物連合講演会, 4a-W-8 (1982).
- 16) 田中亨子, 佐藤 進: TV学会技術報告, ED 672, IPD 70-13 (1982).
- 17) G. H. Heilmeyer, *et al.*: Appl. Phys. Lett., **13** (1968) 91.
- 18) T. Uchida and M. Wada: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **63** (1981) 19.
- 19) R. D. Larrabee: RCA Rev., **34** (1973) 329.
- 20) L. J. Yu and M. M. Labes: Appl. Phys. Lett., **31** (1977) 719.
- 21) S. Sato and M. M. Labes: Appl. Phys. Lett., **37** (1980) 678.
- 22) S. Sato and M. M. Labes: J. Appl. Phys., **52** (1981) 3941.
- 23) 菅原純子, 浅野賢一, 佐藤 進: 電子通信学会電子デバイス研, ED82-15 (1982).
- 24) S. Sato and M. Wada: Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1972) 1566.
- 25) 佐藤 進, 上田宏子: 電子通信学会論文誌, **J61-C** (1978) 571.
- 26) H. Kamei, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1972) 1385.
- 27) S. Kurita, *et al.*: 8th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, I-7p (1980).
- 28) 佐藤 進, 上田宏子: 第6回液晶討論会予稿集, 2R-13 (1980).
- 29) S. Sato: Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 1989.
- 30) 小林正行, 福田 悟, 佐藤 進: 第7回液晶討論会予稿集, 3U-17 (1981).
- 31) S. Sato and S. Fukuda: 9th International Liquid Crystal Conference, Bangalore, J-4 (1982).
- 32) J. Adams and W. Haas: J. Electrochem. Soc., **118** (1971) 2026.
- 33) E. Sackman: J. Am. Chem. Soc., **93** (1971) 7088.
- 34) 佐藤 進, 和田正信: 第35回応物学術講演会, 8p-A-7 (1974).
- 35) 佐藤 進, 上田宏子: 電子通信学会論文誌, **J62-C** (1979) 179.
- 36) 佐藤 進, 楊 惠三: 第30回応物連合講演会, 7a-Y-11 (1983).
- 37) S. Sato and H. Ueda: Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) L511.
- 38) 佐藤 進: 電子通信学会論文誌, **J65-C** (1982) 945.
- 39) M. Kawachi, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982) L162.
- 40) U. K. Sengupta, *et al.*: Opt. Lett., **3** (1978) 199.
- 41) 佐藤 進, 山口邦彦: 昭57電気関係学会東北支部連合大会, 2C9 (1982).