

# 解説

## 液晶ディスプレイの物理

竹 添 秀 男

東京工業大学工学部有機材料工学科 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(1995年6月9日受理)

### Physics in Liquid Crystal Display

Hideo TAKEZOE

Department of Organic and Polymeric Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,  
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

#### 1. はじめに

液晶の発見は19世紀にさかのぼるが、液晶がディスプレイとして使われだしてからまだ25年ほどにしかない。最初は腕時計や電卓の小さな表示のみであったのが、あっという間にワープロやテレビの画面として使われるようになった。競争相手のブラウン管と比較して、携帯性ばかりではなく、画質やコスト面でも優位性がでてくれば、市場はますます広がるであろう。画質の飛躍的な向上には、新しい分子配列構造中の光の伝播を、電場誘起の構造変化や相転移との関連で論じる必要がある。また、液晶の配向制御は画質が向上すればするほど重要になる古くて新しい問題である。本稿ではこれらの問題を中心に液晶を眺めてみたい。

#### 2. 液晶の種類と性質<sup>1-3)</sup>

通常、物質には気体、液体、固体(結晶)の3つの状態(相)が存在するといわれる。気体と液体とは密度で厳密に区別できる。液体と固体は流動性と対称性で区別できる。流動性があり、全対称(異方性がない)なのが液体であり、流動性がなく、対称性が低下したのが固体である。対称性だけで区別しようとする、アモルファスは少なくとも巨視的には全対称で、固体には分類できなくなってしまう。一方、流動性だけで区別しようすると、液晶の出る幕がなくなってしまう。液晶は液体の流動性と結晶の異方性を兼ね備えた状態である。

液晶にはいろいろな種類があるが、その配列構造から分けると図1のようなになる。位置の秩序に関して分類す

ると、3次元液体、2次元液体、1次元液体がある。3次元液体は方向の秩序だけをもった、棒状液晶のネマティック(N)相、円板状液晶のディスコティックネマティック相である。2次元液体は層構造をもったスメクティック相である。また、1次元液体はディスコティックコラムナー相である。

異方性を考慮すると、これらは1軸性と2軸性に分かれる。現在ディスプレイに使われているのは、ほとんどが棒状1軸性ネマティック液晶である。スメクティック相は分子長軸が層法線方向に平行(1軸性)であるか、あるいは傾いているか(2軸性)に分けられる。ディスコティック相には六方晶秩序をもった(D<sub>n</sub>)1軸性を示すものと、長方格子をもった(D<sub>f</sub>)ものや平板が重なり面から傾いた(D<sub>ob</sub>)2軸性を示すものがある。コラム内で秩序がある場合とない場合をordered D, disordered Dなどといって区別することもある。スメクティック相にも多くの高次構造が考えられ、分子の向きや配列の高次構造によるS<sub>Ad</sub>などのほか、層内の格子(ヘキサゴナル)やその向き(ヘキサティック)の秩序によって、多くのスメクティック相に分類される。

分子のキラリティーは構造にらせんを発生させたり、強誘電性などの物性を発現させたりする。第2種の超電導体との類似性が早くから指摘されているTGB(twist grain boundary)相もキラリティーが発現させた興味深い相である。

液晶は図1のように構造上のみから分類されるものではない。温度を変えることによって相転移するものと、濃度を変化させることによって相転移するものを、それ

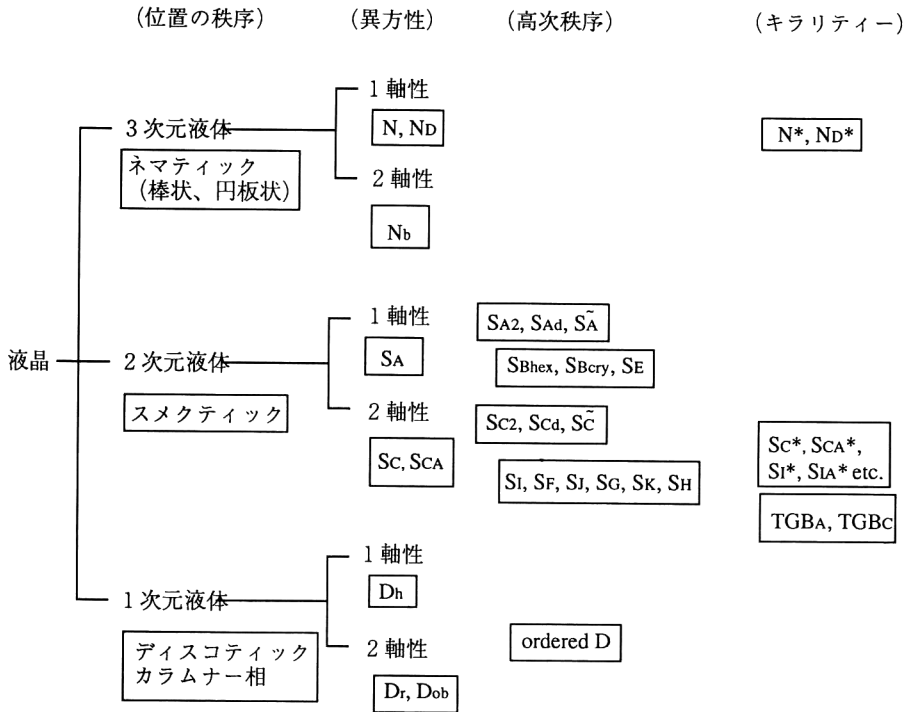


図1 配列構造による液晶の分類

表1 各種液晶デバイスとその光学的、物理的分類

| 光学現象  | デバイス    | 物理的性質                       | 光学特性の理論的取扱い        |
|-------|---------|-----------------------------|--------------------|
| 光散乱   | DSM     | 電気流体力学                      | 散乱理論               |
|       | PDLC    | 誘電異方性                       | 回折理論, 散乱理論         |
|       | N-Ch 転移 | 電場誘起 N-Ch 相転移               | 散乱理論               |
|       | 熱書き込み   | 熱誘起 S <sub>A</sub> -N-I 相転移 | 散乱理論               |
| 光吸収   | GH      | 誘電異方性                       | 偏光二色性              |
|       | 複屈折     | SBE                         | 誘電異方性              |
| ECB   |         | 誘電異方性                       | 4 × 4 行列, Jones 行列 |
| FLC   |         | 強誘電分極反転                     | 一樣複屈折板             |
| AFLC  |         | 電場誘起 AF-F 相転移               | 一樣複屈折板             |
| モード干渉 | OMI     | 誘電異方性                       | 4 × 4 行列, Jones 行列 |
| 偏光導波  | TN      | 誘電異方性                       | 4 × 4 行列, Jones 行列 |

N (nematic), Ch (cholesteric), S<sub>A</sub> (smectic A), I (isotropic), FLC (ferroelectric LC), AFLC (antiferroelectric LC), DSM (dynamic scattering mode), PDLC (polymer dispersed LC), GH (guest host), SBE (super-twisted birefringence, 270° twist), ECB (electrically-controllable birefringence), OMI (optical mode interference, 180° twist), TN (twisted nematic, 90° twist).

それ、サーモトロピック液晶、ライオトロピック液晶と  
いて区別する。また、低分子が構成単位である低分子  
液晶と、それらがつながったり (主鎖型)、それらが主  
鎖に多数結合した (側鎖型) 高分子液晶と分けることも  
ある。

### 3. 液晶ディスプレイの種類

液晶ディスプレイには大きく分けて2種類ある。偏光  
状態の変化を用いるものと光の散乱を用いるものであ  
る。前者には配向セルを後者には散乱型セルを用いる。  
試作段階のものを含め、実際のデバイスがどのような物  
理的性質に基づくどのような光学現象を使っているのか

を表1にまとめる。光学現象としては光散乱, 光吸収, 複屈折, モード干渉, 偏光導波がある。分子配向変化を起こさせる物理的性質としては通常, 誘電異方性に基づく電場誘起配向変化が用いられるが, 永久双極子と電場との相互作用, 熱による配向の破壊なども用いられる。一方, その光学特性の評価法には Jones 行列法をはじめとするさまざまな手法があるが, ここでは配向セルと散乱型セルに分けてその取扱いについて論じる。

#### 4. 異方性媒質中での光の伝播<sup>4)</sup>

偏光子にはさまれた液晶セルの光透過を議論するために, 従来, 主に3つの方法が用いられてきた。(1)一般化幾何光学法, (2)4×4行列法, (3)(拡張)Jones行列法である。このうち, 4×4行列法と拡張 Jones 行列法は斜入射に関しても適用可能なので視覚特性を含めて計算したいときには有効である。

##### 4.1 4×4行列法

光は電磁波であるから物質中での光の伝播はマクスウェルの方程式で記述できる。4×4行列法は最初, Teitler と Henvis<sup>5)</sup> によって導入され, Berreman<sup>6)</sup> によって液晶に適用された方法で, マクスウェル方程式の数値解析法である。基本的には入射電磁場と出射電磁場の4×1行列を関係づける4×4行列(伝播行列)を求め, 固有値を求めることに帰着される。 $xy$ 面では場所に依存せず,  $z$ 方向に変化する分子配列構造を考える。これらを誘電率 $\epsilon(z)$ が $z$ に依存しないと近似できる数百枚の薄膜に分解し局所伝播行列を求め, それらを次々にかけあわせる方法で伝播行列が求められる<sup>1,6)</sup>。Wöhlerら<sup>7)</sup>は局所伝播行列の一般解を求め, 計算時間を短縮することに成功した。この方法を faster 4×4行列法と呼ぶこともある。Oldanoら<sup>8)</sup>も解析的な方法で, コレステリック液晶中の4つのモードを取り扱い, 反射スペクトルを計算し, 実験と比較している。図2は筆者らのコレステリック液晶の斜め入射反射スペクトルと計算を比較したものである。モードの干渉によるビートや, セル内部での多重反射光の干渉によるフリッジなどが忠実に再現されている。

4×4行列法は入射光の進行方向, 反射方向の都合4つの固有モードを考えるので, 単色光で計算すると図2のような振動構造が現れる。実際のセルでは入射光の波長に広がりがあるので, 振動は現れない。Yang<sup>9)</sup>は振動構造を消すための対策をいくつかの方法で検討し, 空気と偏光子の屈折率のマッチングをとることが現実的であることを示した。

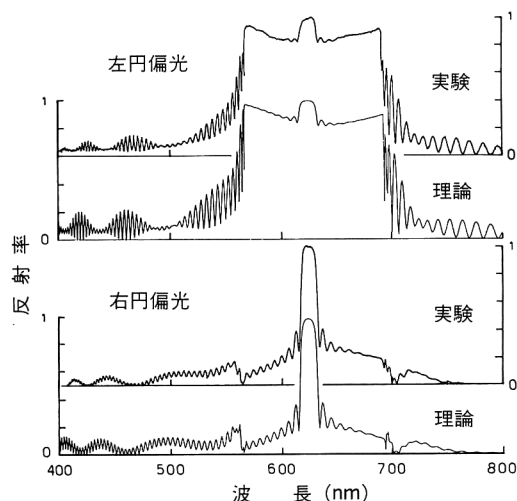


図2 コレステリック液晶の反射スペクトルの実験結果と計算結果<sup>8)</sup>

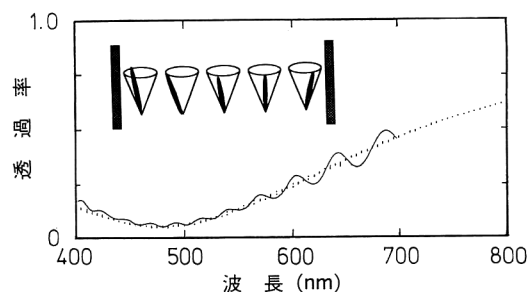


図3 4×4行列法(実線)とJones行列法(破線)による表面安定化強誘電性液晶セル(厚さ3 $\mu\text{m}$ )のツイスト状態(挿入図参照)の透過スペクトル<sup>11)</sup>

##### 4.2 拡張 Jones 行列法

Jones 行列法<sup>10)</sup>は液晶セルの垂直入射光透過を論じるには非常に優れた方法である。ねじれネマティック(TN)セルばかりではなく, 2次元的には分子配列構造が一樣で, 光の進行方向に構造が変化するあらゆる系に適用可能である。図3に表面安定化強誘電性液晶セルのツイスト状態(挿入図参照)のスペクトルを計算した結果を4×4行列法の結果と併せて示す<sup>11)</sup>。Jones 行列法では反射光を考えないので, 4×4行列法でみられる振動構造は現れない。しかし, 全体的な一致は良好である。Lien<sup>12)</sup>は Jones 行列法を拡張し, 斜入射にも一般的に適用できる表式を求めた。通常の Jones 行列法に対し, 拡張 Jones 行列法と呼んで区別する。

### 5. 散乱体の光学<sup>4)</sup>

高分子分散液晶 (PDLC) をはじめとして、散乱、非散乱の2状態を使った表示も数多くある。光散乱の取扱いは散乱体のサイズが光の波長に比べて大きい小さいかによって違ってくる。ここでは、3つの取扱いについて簡単に説明する。

$2kR \mid n_c/n_p - 1 \mid \ll 1$  の条件のもとでは Rayleigh-Gans の近似が成り立つ。ここで、 $k$  は波数、 $n_c$ 、 $n_p$  はそれぞれ液晶、ポリマーの屈折率である。 $R \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、 $n_o \sim 1.5$ 、 $n_e \sim 1.7$ 、 $n_p \sim 1.5$  なら十分この条件を満たしている。Zumer ら<sup>13)</sup> はいくつかのダイレクター配向状態に対して散乱断面積、光透過率などを散乱体の体積、体積分率の関数として求めた。

$kR \gg 1$  であつ  $n_c/n_p - 1 \ll 1$  が満たされるとき、異常回折リミットに入る<sup>14)</sup>。第1の条件は光線追跡法が使えることを意味し、第2の条件は液晶とポリマーの界面での反射が無視できることを意味する。したがって、光の進行方向に依存する位相シフトを考察すればよいことになる。Far-field 散乱分布は Fraunhofer 回折と同様な方法で求められる。

$kR \gg 1$  のときは幾何光学近似を用いることができる。光の散乱方向は主に液晶とポリマーの界面での屈折に支配されるが、液晶の屈折率異方性が大きいときには液晶ドロプレット中での光線の曲がり (bending) も影響する<sup>15)</sup>。

### 6. 液晶の弾性論<sup>1,16)</sup>

4節で述べたように、液晶の配列、すなわち一方のみに変化する屈折率楕円体が定義されれば、その中で光の伝播は計算できる。一方、液晶の配向を決めているのは液晶の弾性自由エネルギー  $F_{\text{elas}}$ 、電場による誘電的自由エネルギー  $F_{\text{die}}$ 、基板と液晶との相互作用表面エネルギー  $F_{\text{surr}}$  である。

ネマティック (またはコレステリック) 液晶の弾性自由エネルギー密度  $f_{\text{elas}}$  は

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 \{ \mathbf{n} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{n}) + q_0 \}^2 + \frac{1}{2} K_3 \{ \mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}) \}^2$$

と表すことができる。ここで、 $q_0$  はらせんの波数で、ネマティック液晶では  $q_0 = 0$  である。 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  はそれぞれスプレイ、ツイスト、バンド変形 (図4) に対する弾性定数である。誘電的自由エネルギー密度  $f_{\text{die}}$  は



図4 液晶における3つの変形

$$f_{\text{die}} = -\frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_1 E^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2$$

と表せる。ここで、 $\Delta \epsilon$  は誘電率異方性である。表面エネルギー密度は

$$f_{\text{surr}} = \frac{1}{2} W (\delta \mathbf{n}_s)^2$$

と表せる。ここで、 $\delta \mathbf{n}_s$  は表面での配向ベクトル  $\mathbf{n}_s$  と容易軸  $\mathbf{n}_e$  との差を表す。また、 $W$  はアンカリングエネルギーと呼ばれ、液晶分子と基板との結合の強さを表すものである。液晶の配向状態はこれら全エネルギー

$$F = \int (f_{\text{elas}} + f_{\text{die}}) dV + \int f_{\text{surr}} dS$$

を極小にする条件から求めることができる。ここで、第1, 2項に関しては液晶セル内での体積分分、第3項に関しては両界面での面積積分を行う。 $f_{\text{elas}} + f_{\text{die}}$  の極小  $\theta$  に関するオイラー・ラグランジュ方程式

$$\frac{\partial (f_{\text{elas}} + f_{\text{die}})}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial (f_{\text{elas}} + f_{\text{die}})}{\partial (d\theta/dz)} = 0$$

と、方位角  $\phi$  に関するオイラー・ラグランジュ方程式を、両界面での弾性力とアンカリング力とのトルクバランスの条件下で解くと、セル内での安定な分子配向状態を求めることができる。

### 7. 液晶の界面配向評価

液晶デバイスを作るとき、最も大切なことは、思い通りのむらのない分子配列構造を作ることである。このためにはガラス面上の配列方向ばかりではなく、表面からの浮き上がり角 (プレティルト角) もセル全面にわたって一様でなければならない。これを実現するため、古くから液晶の配向にはラビングという手法が用いられてきた。しかし、ラビングによる液晶分子の配向の起源についての明確な説明は与えられていない。これを明らかにするための重要な問題を整理すると、(1)ラビングによる配向膜の変化、(2)配向膜直上の液晶分子の配向、(3)いわゆるプレティルト角として観察されるバルクの配向、(4)配向膜直上の分子配列からバルク中の配列への移行の様子などがあげられる。画面サイズが大きくな

り、画質への要求が増すにつれて、これらの問題の重要性が工業的にも認識され、(1)~(3)に関しては最近多くの研究がなされてきている。(4)に関してはまだ手が付いていないが、今後の重要な問題である。

ラビングされた配向膜の評価はこれまで、複屈折、赤外吸収(IR)異方性、X線回折、表面第2高調波発生(SHG)法などによって行われてきた。複屈折、IR測定で注意すべきは、これらの測定では配向膜のすべての情報を拾ってしまうことである。実際、van Aerleら<sup>17)</sup>はさまざまな厚さの配向膜の複屈折、IR測定をさまざまなラビング条件下で行い、ラビング効果の及ぶ深さに対する検討を行った。それによれば、ラビング布と直接接している配向膜表面はラビングによってすぐ配向し、ラビング圧やラビング密度を上げたりしても最上面の配向には影響しない。それらはむしろ、ラビング効果の浸透深さの増加をもたらす。それらは10 nm以下から60 nm程度であるという。一方、Toneyら<sup>18)</sup>は最近、全反射X線回折を用い、ラビングによって配向膜の表面層のみに異方性をもたらされることを明らかにした。これによれば、ラビングの及ぶ範囲はわずか表面5 nmである。配向膜としては通常ポリイミドが用いられる。論文中では、わずかなラビング圧でこのようなガラス転移点の高い材料に異方性をもたらすことができる原因についても言及されているが、実験的確認は今後の課題である。

ラビングされた配向膜上の液晶単分子膜の配向の解析には表面SHG法<sup>19)</sup>が用いられる。筆者らはSHG活性な側鎖をもつポリイミド配向膜を用い、側鎖の配向分布に及ぼすラビングの影響を表面SHG法により調べた。

詳しい解析法は他にゆずるとして<sup>20)</sup>、ここではその手順のみを記す。4種類の入射光、倍波光の偏光の組合せに対し、試料を回転させながらSHGを観測する。それを理論式とフィッティングすることによって、すべての非線形感受率テンソル成分を決定する。その後、情報エントロピーの方法を用いて、非線形活性基の分布関数を決定する。このようにして求めた分布関数の例を図5に示す<sup>20)</sup>。ここで、ラビングによる傾き角 $\theta$ の変化に着目してみよう。ラビングをする前には $\theta=54.4^\circ$ で方位角はランダムに分布している。ラビングすると $\phi=0^\circ$ では $\theta=59.2^\circ$ 、 $\phi=180^\circ$ では $\theta=47.7^\circ$ となる。さらに、側鎖はラビング方向に揃う傾向をみせ、 $\phi=0^\circ$ の分布が高くなっているのが読みとれる。ラビングは $x$ 軸負の方向から正の方向に向かって行っているため、ラビング処理により、 $x$ 軸負の方向を向いていた分子は押し上げ

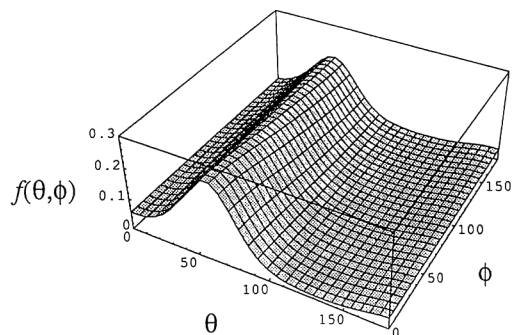


図5 表面SHG法による配向膜高分子側鎖の分布関数<sup>20)</sup>

られ、正の方向を向いていた分子は押し下げられ、分布が増す様子がわかる。このように、配向膜側鎖もラビング方向に配向することがわかる。

筆者らは、さらに、ラビングした配向膜に液晶を蒸着して、液晶単分子膜の配向を同様な方法で測定した。ラビング強度に依存して、配向膜もその上の液晶単分子膜もその分布関数を変化させることがわかった。このような情報とプレティルトとの相関を考察するのは今後の課題である。

## 8. ま と め

液晶ディスプレイの物理をおもに光学の立場からまとめてみた。偏光変化や光散乱を用いて、液晶セルを通過する光の量をコントロールするのがすべての液晶ディスプレイの基本原則である。このような液晶セルの分子配列を安定に支えているのが界面である。ここでは界面分子配向を調べた最近の実験、特に表面SHG法を用いた筆者らの実験を紹介した。紙面の都合で紹介できなかったが、強誘電性、反強誘電性液晶を用いた液晶ディスプレイにも多くの物理がある<sup>1)</sup>。多くの物理、応用物理学の研究者の参入を願いたい。

## 文 献

- 1) 福田敦夫、竹添秀男：強誘電性液晶の構造と物性（コロナ社、東京、1990）。
- 2) 竹添秀男：液晶のつくる世界（ポプラ社、東京、1995）。
- 3) 舛林成和：“液晶状態と液晶物質”，液晶の化学，日本化学会編（学会出版センター、東京、1994）。
- 4) I.-C. Khoo and S.-T. Wu: *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 1994).
- 5) S. Teitler and B. Hennis: "Refraction in stratified, anisotropic media," *J. Opt. Soc. Am.*, **60** (1970) 830-834.
- 6) D. W. Berreman: "Optics in stratified and anisotropic media: 4×4-matrix formulation," *J. Opt. Soc. Am.*, **62** (1972) 502-510.

- 7) H. Wöhler, G. Haas, M. Fritsch and D. A. Mlynski: "Faster  $4 \times 4$  matrix method for uniaxial inhomogeneous media," *J. Opt. Soc. Am. A*, **5** (1988) 1554-1557.
- 8) C. Oldano, E. Miraldi and T. Valabrega: "Comparison between measured and calculated reflectance spectra from a monodomain cholesteric liquid crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 802-809.
- 9) K. H. Yang: "Elimination of the Fabry-Perot effect in the  $4 \times 4$  matrix method for inhomogeneous uniaxial media," *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 1550-1554.
- 10) R. C. Jones: "A new calculus for the treatment of optical systems," *J. Opt. Soc. Am.*, **32** (1942) 488-499.
- 11) N. Hiji, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: "Structures of twisted states in ferroelectric liquid crystals studied by microspectro-photometry and numerical calculations," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) 8-13.
- 12) A. Lien: "Extended Jones matrix representation for the twisted nematic liquid-crystal display at oblique incidence," *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 2767-2769.
- 13) S. Zumer, A. Golemme and J. W. Doane: "Light extinction in a dispersion of small nematic droplets," *J. Opt. Soc. Am. A*, **6** (1989) 403-411.
- 14) S. Zumer: "Light scattering from nematic droplets: Anomalous-diffraction approach," *Phys. Rev. A*, **37** (1988) 4006-4015.
- 15) R. D. Sherman: "Refraction by a spherical nematic bubble," *Phys. Rev. A*, **40** (1989) 1591-1598.
- 16) P. G. de Gennes and J. Prost: *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford, New York, 1993).
- 17) N. A. J. M. van Aerle, M. Barmentlo and R. W. J. Hollering: "Effect of rubbing on the molecular orientation within polyimide orienting layers of liquid-crystal displays," *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 3111-3120.
- 18) M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands and S. K. Kumar: "Near-surface alignment of polymers in rubbed films," *Nature*, **374** (1995) 709-711.
- 19) Y. R. Shen: "Studies of liquid crystal monolayers and films by optical second harmonic generation," *Liq. Cryst.*, **5** (1989) 635-643.
- 20) K. Shirota, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda and T. Shiibashi: "Surface orientation of polyimide alignment layer studied by optical second-harmonic generation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) L316-L319.