液晶とその表示材料への応用

解説

艸 林 成 和 (福井工業大学応用理化学科)

1. はじめに

液晶が発見されたのは1888年といわれている。それ以来、液晶は多くの科学者の興味を引き、優れた研究を生み出してきた。特に1968年新電気光学効果が発表されると一躍脚光を浴び、物理、化学、生物などの分野で研究が進むとともに、画期的な表示材料として電気関連分野で発展した。この液晶を用いた表示はその後の軽薄短小の時代要請にも合致し、時計、電卓などの表示をほぼ制したといってよい。現在、ワープロ、パソコン、テレビなどの表示として広く用いられ、さらに表示品質の改善、表示容量の増大が行われつつあり、マルチメディア時代の高機能平板ディスプレイの材料として大きな期待が寄せられている。

本稿は液晶の基本的な事項を概観するとともに、応用的な立場から、表示材料としての物性と、それに必要な液晶の設計開発に対する考え方の現状を述べようとするものである。

2. 液晶とその分類および構造

液晶状態は結晶と通常の液体の中間で生じる。結晶は構成する分子の重心位置に関しては三次元の周期性をもち、いわゆる長距離秩序が存在する。一方、通常の液体は分子の重心位置はランダムで短距離秩序しかもたないといわれている。ところが異方的な形の分子では位置の秩序のみで結晶を特徴づけることは不十分で、分子の配向についても考慮しなければならない。すなわち、多くの有機結晶は加熱時、融点で分子の位置と配向の二つの秩序は共に消失し、通常の液体、すなわち等方性液体になる。

しかし、ある種の物質では加熱時、融点で直ちに等方性液体にならず、分子の位置の秩序は完全に、また

はいくつかの方向のみが失われるが、配向の秩序は残っている中間的な状態をつくる。これが液晶相である。このため液晶相は巨視的な性質として液体の流動性ととともに結晶と同様な異方性のある物性を示す。このほか、中間の状態として分子の配向の秩序は失われているが、位置の秩序は残っている状態も考えられるが、このようなものは柔粘性結晶といわれている。

液晶は通常二つに分類されており、上記のように加熱、冷却などの温度変化により生ずる液晶はサーモトロピック液晶と呼ばれている。一方、溶媒を作用させることにより、すなわち濃度変化で液晶相を出現させるものをライオトロピック液晶といっている。

ライオトロピック液晶は、一つの分子中に親水性基と親油性基を併せもつ両親媒性物質（例えば界面活性剤など）に溶媒を加えた系で見られる。一般に、溶媒が水なら、その分子の親水性部分のみが水に向かい、親油性部分は互いに凝集しようとする。したがって両親媒性物質に水を作用させると次のような変化がみられる（→は水を加える方向、←は水を減らす方向）。

固体 $\longleftrightarrow$ ラメラ相 $\longleftrightarrow$ キュービック相 $\longleftrightarrow$

ヘキサゴナル相 $\longleftrightarrow$ ミセル $\longleftrightarrow$ 均一溶液

ラメラ相は両親媒性分子の親油性部分が向かいあつて二重層を形成し、これと水層が交互に重なり合った層状構造をしている。キュービック相は親水性部分を外側にし、親油性部分を内側にした球状の分子集合体が立方格子状に配列したものである。また、ヘキサゴナル相は両親媒性分子からなる長い円柱が二次元六方格子状に配列された構造で、各円柱では分子は中心軸の回りに放射状に配列し、親水性部分を円柱表面に向けている。これらは濃度や溶媒の種類により親水性部分と親油性部分の向きが逆になった構造もありうる。

このようなライオトロピック液晶は、界面活性剤などのほか、生体膜を構成するリン脂質などの系で見られる。またある種の高分子物質、例えば蛋白質のモデル物質である合成ポリペプチドも同様な液晶状態をと

Liquid Crystals and Their Applications for Display Materials.
By Shigekazu Kusabayashi (Fukui Institute of Technology,
Department of Applied Physics and Chemistry).

キーワード：液晶の構造、液晶表示、表示用液晶材料

点線はらせん構造になるときのらせん軸の方向

図 1 棒状分子からなる液晶相の分子配列モデル

る。また航空機などに用いられている複合材料の構成繊維の一種であるアラミド繊維は、元の芳香族ポリアミドがある種の溶媒中で液晶になり、液晶状態から紡糸できるので高強度、高弾性繊維になるといわれている。

サーモトロピック液晶は、温度により

結晶 $\rightleftharpoons$ 液晶 $\rightleftharpoons$ 等方性液体

と変化する。このような液晶を形成する可能性のある物質はおおよそ2種に分けられる。一つは比較的固い棒状あるいは平板状の形の分子からなるものである。2番目は円盤状の形に基づいたディスコチック液晶といわれるものである。後者は1977年に見いだされた新しい液晶のグループである。代表的な構造は円盤状の分子が積み重なり円柱を形成し、この円柱が六方格子状に配列したものである。しかし、これにも円盤の積み重なり方、円柱のパッキングの仕方などの異なるものや、別種の配列をとるものなどが報告されている。

以下では、表示用材料との関連で、サーモトロピック液晶の中の棒状分子の液晶についてのみ述べる。

なお、参考のため液晶について邦文で書かれた最近の単行本の一部を文献(1)～(9)に示す。

棒状分子からなる液晶相の分子配列は図1に示すように層を形成しないネマチック(N)相と分子が層構造を形成するスメクチック(S)相に分けられる。またS相は分子長軸の平均的な方向(この方向の単位ベクトルを配向ベクトルまたはダイレクタといい $\mathbf{n}$ で表わす)がS層の法線方向を向いている S_A 、 $S_B(\text{hexatic})$ 、 $S_B(\text{crystal})$ 、 S_E と配向ベクトルがその法線方向から傾いている S_C 、 S_F 、 S_I 、 S_G 、 S_J 、 S_H 、 S_K が見いだされている⁽¹⁰⁾(表1参照)。

N相では重心位置については短距離秩序しかないが、棒状分子の長軸方向が配向ベクトルの方向にある程度揃っており、分子配向の長距離秩序をもっている(図1)。この分子配向の秩序パラメータ S は

$$S = (3/2) \langle \cos^2 \theta - (1/3) \rangle$$

で与えられる。ここで θ は液晶分子の長軸方向が配

表 1 スメクチック相の構造⁽¹⁰⁾

スメクチック相	分子長軸の層面に対する方向	層内での分子の重心位置	ボンド配向の秩序	相の特徴
S_A	垂直	ランダム	なし	流動性
S_C	傾斜	ランダム	なし	流動性
$S_B(\text{hexatic})$	垂直	六方晶状	あり	ヘキサチック
S_I	傾斜 (六角形の頂点方向)	擬六方晶状	あり	ヘキサチック
S_F	傾斜 (六角形の辺方向)	擬六方晶状	あり	ヘキサチック
$S_B(\text{crystal}), (S_L)$	垂直	六方晶状	あり	結晶的
S_J	傾斜 (六角形の頂点方向)	擬六方晶状	あり	結晶的
S_G	傾斜 (六角形の辺方向)	擬六方晶状	あり	結晶的
S_E	垂直	斜方晶状	あり	結晶的
S_K	傾斜	単斜晶状	あり	結晶的
S_H	傾斜	単斜晶状	あり	結晶的

S_0 は立方格子構造の柔粘性結晶状で光学的に等方性である。

向ベクトルの方向となす角である。記号 $\langle \rangle$ は熱平衡状態での統計的平均値を表わす。液晶分子の長軸方向が配向ベクトルの方向に完全に揃ったとき $S=1$ になり、完全にランダムなとき $S=0$ である。通常、融点付近で $S=0.8$ 程度、透明点(液晶-等方性液体転移温度)で約0.4である。

S_A 、 S_C 相では層内の分子の重心位置は無秩序であり、N相と同様に分子配向の長距離秩序があるほか、S層の法線方向に一次元の密度波が存在する。

層の法線方向を z 軸とする密度波 $\rho(\mathbf{r})$ は

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(qz)$$

で近似される。ここで $q=2\pi/d$ は密度波の波数、 d は層間隔である。この場合、振幅 ρ_1 がスメクチックの秩序パラメータである。ただし、この位置の秩序は準長距離秩序である。

S_C 相ではさらに配向ベクトルの方向が層の法線方

向から傾いているので (図 1), この傾きを表わす量 θ がもう一つの秩序パラメータとなる。

以上の N, S_A, S_C 相が最も典型的な液晶相である。表 1 の S_{B(hexatic)}, S_F, S_I などは分子間の方向の秩序であるボンド配向の準長距離秩序をもっており, S_{B(crystal)} 以下は層面内についても長距離秩序が生じてくる。

次にこれら液晶相を形成する分子がキラル炭素 (不斉炭素) をもつ光学活性体である場合, N, S_C 相などは, それぞれカイラル N(N*) 相, カイラル S_C(S_C*) 相などといい, その中の N* 相, S_C* 相, S_F* 相, S_I* 相はらせん構造をもつ (図 1 参照)。N* 相はコレステリック相ともいう。N* 相のらせん軸は N 相の配向ベクトルに垂直方向であり, らせん軸に沿って進むにつれ n がらせん回りを回転する。また S_C* 相はスメクチック層法線方向がらせん軸で, この軸に沿って進むと配向ベクトルが頂角 2θ のコーン上を回転するらせん構造をしている。なお, S_C*, S_I*, S_H*, S_K* の各層も同様ならせん構造をとる可能性が考えられるが, 層間の相互作用が強く, らせん構造をとらないといわれている。

さらに細かくいうと, S_A 相にも, ①層の厚みが分子長とほぼ同じである S_{A1} 相, ②分子が頭と頭をつきあわせ, 対をなして二重層となる S_{A2} 相, ③分子が互いに反平行で入り込み合い, 層厚が 1~2 分子長の S_{A3} 相, ④二重層であるが層面内方向に長波長の密度変化のある S_A 相などが見いだされている。S_C 相についても同様である。

ところで, 物質が液晶であることはどのようにして判定するのであろうか。簡単には次の二つで行われている。第一は液晶の定義のように融点で融解し, さらに上のある温度で透明な等方性液体になることを確認する。この融点と透明点の間, すなわち液晶状態での粘度, 濁度, 色の違いで N, S をある程度区別できる。第二は, 液晶が異方性液体であることを利用し, 偏光顕微鏡で確認する。すなわち, 液晶は液体でありながら偏光顕微鏡のオルソスコープ観察により明るく見える。これは, 例えば一軸性 N 液晶の試料薄膜で膜厚 d , 分子配向が薄膜面に平行で液晶の複屈折率を Δn とすると, 振幅 A , 波長 λ の入射偏光の振動方向が分子長軸方向となす角を θ とすると, 顕微鏡を出た光の明るさは,

$$A^2 \sin^2(2\theta) \sin^2(\pi d \Delta n / \lambda)$$

で表わされるからである。また, オルソスコープ観察で各液晶に特有な複屈折性の模様が見られるのでこれで区別する。この光学模様は配向ベクトルや層構造の

乱れによる欠陥の集まりとみなされている。さらには N 相は一軸性で正の光学性をもち, S 相のうち S_A, S_B は一軸性で正, S_C, S_F, S_I などは二軸性で正であることが知られているので, 偏光顕微鏡のコノスコープ観察により光学的な軸性および光学性の正負で確認する。

また, 二つの液晶相があらゆる組成において完全な混和性を示す場合, この二つの液晶相は同一のタイプの相であるという混和性テストを利用して, 2 成分の状態図を作製することにより S_A, S_C などを同定している。そのほか, 熱データの検討, X 線の構造解析などで確認している。

3. 表示用液晶材料の現状と課題

表示用液晶材料にとってまず重要なことは, 室温を含む実用的な温度範囲で必要な液晶相を示すことである。単一の液晶化合物でこのような条件を満たすものは少ない。したがって, 適当な液晶化合物を組み合わせて多成分混合液晶を調製し, 共融点を利用することなどにより必要な温度範囲を実現する。次いで表示素子の動作モードに適した液晶材料が必要である。主な動作モードの種類, 用いられる液晶材料と重要な物性を表 2 に示す。表示素子を実現するためには重要な物理量が目的とする値になるよう液晶材料を調製しなければならない。そのためには分子設計の上から液晶の物性と分子構造との関係をできるだけ正確に知っておく必要がある。

以下, 表 2 の中でも特に重要な動作モードである, ねじれネマチック (TN) 型, 超ねじれネマチック

表 2 代表的な液晶表示素子の動作モードと液晶材料

動作モード	液晶材料	重要な物性
ねじれネマチック型 (TN 型) 電界制御複屈折型 (ECB 型)	ネマチック液晶 (N 液晶)	誘電率異方性 屈折率異方性 弾性定数 粘性係数 体積固有抵抗
超ねじれネマチック型 (STN)	カイラルネマチック液晶 (N* 液晶) ネマチック液晶と カイラル化合物の混合液晶	屈折率異方性 らせんピッチ 粘性係数 弾性定数 誘電率異方性
強誘電性液晶型 (SSFLC 型)	カイラルスメクチック C 液晶 (S _C * 液晶) スメクチック C 液晶と カイラル化合物の混合液晶	傾き角 自発分極 粘性係数 らせんピッチ 相系列
熱書き込み型	スメクチック A 液晶 (S _A 液晶)	比熱 潜熱 相系列

(STN) 型, 表面安定化強誘電性液晶 (SSFLC) 型を必要な液晶材料と必要物性との関連で説明し, 次のこれらに用いられる液晶材料である N, N*, Sc, Sc* の各液晶の設計・開発について記述する。

3.1 液晶表示モード

(1) TN 型表示モード

2 枚の平行な透明電極の間に N 液晶の分子長軸が電極面に平行となるように入れ, かつ一方の電極から他方の電極にいく間に液晶分子が 90 度ねじれるように配列させる。さらに, このセルの上下にそれぞれの面の配向分子に平行な偏光軸をもつ偏光板を置く。

$$2d\Delta n/\lambda \gg 1$$

が満足されるか, または

$$2d\Delta n/\lambda = \sqrt{3}, \sqrt{15}, \dots$$

のときには, 入射偏光は分子のねじれにそって回転して出口の偏光板を通り, 明るく見える。ここで Δn は N 液晶の複屈折で, d はセルの厚み, λ は光の波長である。このとき, 液晶の誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ が正ならば, 電圧を印加すると液晶はしきい値電圧以上で分子長軸を電界方向に揃え, 入射偏光は直進し, 出口の偏光板を通過できず暗く見える。これが表示の原理である。このとき, しきい値電界 E_c は

$$E_c = (\pi/d) \{K/(\epsilon_0 \Delta\epsilon)\}^{1/2}$$

であり⁽¹¹⁾, 応答時間は

$$\tau_{on} = \gamma d^2 / \{\epsilon_0 \Delta\epsilon (V^2 - V_c^2)\}$$

$$\tau_{off} = \gamma d^2 / (\pi^2 K)$$

である⁽¹²⁾。ここで K は弾性定数, γ は回転粘性係数, V_c はしきい値電圧, V は印加電圧である。

TN モードを用いた液晶パネルの実用化は, その特徴である低電圧・低消費電力や量産適合性から腕時計, 電卓用をはじめ, 計測器, 家電製品などの小型表示素子の分野で広く用いられている。電極構造は単純マトリックス形であるが, TN モードはその電気光学特性のしきい値特性が急しゅんでないため, マルチプレックス駆動の度数を高くすることができず, 大容量の表示装置には不適當である。そのため, 大容量, 高品質の用途には各表示画素に電気的スイッチング素子を付加した, いわゆるアクティブマトリックス構造と組み合わせた液晶パネルとして応用され, カラーテレビジョンや VTR モニタに使用されている。

(2) STN 型表示モード

TN モードの電気光学特性の急しゅん性を向上させる方法として, 液晶分子のねじれ角 ϕ を 90 度以上にすると効果的であることが明らかになった。N 液晶では 90 度以上ねじれた状態は安定でないから, ピッ

チの長い N* 液晶を用いて $d/p = \phi/2\pi$ になるようにらせんのピッチ p を調整している。 ϕ が大きいほど分子の傾き角の電圧依存性はシャープであり, 通常 ϕ は 240~270 度が用いられる。この効果とリターデーション R (Δn と d との積) による干渉色表示効果を組み合わせた STN 型表示⁽¹³⁾は, 今や単純マトリックス型の大容量表示の主流となっている。しかしこの表示は干渉色を用いているので, 表示面が黄緑色や青色に着色し, 視認性やカラーフィルタと組み合わせて多色表示を行う上で問題があった。最近では R を調整する光学的位相差補償板方式により高いコントラストの白黒表示が得られるようになり⁽¹⁴⁾, ラップトップ型パソコンやワープロに利用されるようになった。また STN は ϕ が大きいため τ_{on} が遅くなるので, R を一定とした上で Δn の大きい液晶を用いて d を薄くし, 応答速度の改善とともにコントラストの向上も考えられている。

(3) SSFLC 型表示モード

Sc 相は Sc* 相になると対称要素の鏡面および反転中心が消え, 2 回回転軸のみが残る。このため 2 回回転軸に平行, すなわち分子長軸に垂直な永久双極子モーメントが存在すると層内で自発分極が現われ, これが外部電界に応答して反転できると Sc* 相は強誘電性といえる。強誘電性を用いた電気光学の効果についてはいくつかあるが, 現在, 商品化されつつあるのが SSFLC 型表示方式である⁽¹⁵⁾。

Sc* 相はらせん構造をもっており, そのままでは自発分極は平均化され 0 である。しかし厚さが 1~2 μm 程度の薄いセルに入れると, らせん構造が消失し, 層はセル基板に対し垂直で, 分子が層法線から時計回りに θ 傾いている領域と $-\theta$ 傾いている領域とが混在するようになる。それらの領域では自発分極 P_s はそれぞれ上向き, 下向きになる。したがって, 電圧を上向きに印加すればセル全体を θ 傾いた領域に揃えることができ, 逆電圧では $-\theta$ 傾いた領域に揃えることができる。また, これらの状態は電圧を切っても保持される。すなわちメモリ性がある。この 2 状態は 2 枚の偏光板により明暗として表わすことができる。このセルの応答時間 τ は $\tau = \eta/P_s E$ で表わされ, P_s と電界 E との相互作用による μs 程度の高速応答が期待されている。 η は粘性係数である。

上記の SSFLC の層構造はブックシェルフ構造で層内の液晶分子は均一に配向できる。しかし実際には, 層が「く」の字に折れ曲がったシェブロン構造になり分子は均一配向できずデバイスの複雑である。

3.2 液晶材料

(1) 液晶性と分子構造⁽¹⁶⁾

近年、液晶の研究が盛んになるにつれ、従来から知られている液晶性と分子構造の関係については再検討を余儀なくされている。しかし、経験的に、①分子の幾何学的な形状が細長い棒状あるいは平板状であること、②分子の平行配列を保持させるための適当な分子間力を与えるグループを分子内にもつこと、つまり直線性、剛直性および極性が液晶生成のために必要であり、またその熱安定性、すなわち液晶-等方性液体転移温度に寄与するという考えは実用的に有効である。融点については上記の関係を参考にするほか、分子の充填状態などを考慮することが必要である。

液晶の基本的な分子構造は $R_1-A-X-B-R_2$ であり、 $A-X-B$ で代表されるコア部分と、 R_1, R_2 の末端部分から成っている。コア部分は通常 2～3 個のベンゼン環 (C_6H_4) で代表される芳香環、シクロヘキサン環 (C_6H_{10}) のような飽和環やピリミジン環 ($\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2$) のような複素環などの環構造とこれらを結合する基 X から成っている。 X はエステル結合 ($-\text{COO}-$) やジメチレン結合 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) などである。末端基 R_1 や R_2 はアルキル ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$)、アルコキシ ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}-$)、シアノ ($-\text{CN}$) などである。

また一つの化合物で N 相と S 相の両相を示すもの、あるいは各種 S 相を示すものが多数あることからわかるように、N 相と S 相のそれぞれに特有な分子構造を完全に区別して考えることは困難である。ただ、N, S_A 相については分子の形、極性を考えることにより、ある程度分子設計は可能である。また、S_C 相でなぜ分子が傾くかについて完全に説明できるものはないが、末端炭素鎖長や分子軸を横切る双極子の重要性は経験的に認められている。

(2) ネマチックならびにカイラルネマチック液晶材料

代表的な表示用 N 液晶材料とその物性を表 3 に示す。 T_m は融点、 T_{N-I} はネマチック-等方性液体転移温度、 $\Delta\epsilon$ は誘電率異方性、 γ は粘性係数、 Δn は屈折率異方性、 K は弾性定数である。

(i) 誘電率異方性と分子構造 TN, STN モードは前述のどおり $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ が正である N 液晶が用いられる。ここで $\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$ は、それぞれ液晶の配

表 3 表示用ネマチック液晶材料とその物性⁽¹⁶⁾⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²⁸⁾

	T_m °C	T_{N-I} °C	$\Delta\epsilon$	γ cP	Δn	$\frac{K_{33}}{K_{11}}$
① $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	45	57	20.7	46	0.16	1.67*
② $\text{C}_8\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	24	35	11.0	26	0.18	1.24
③ $\text{C}_8\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	30	55	9.9	23	0.12	1.80
④ $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	71	83	4.5	78 cSt	0.06	1.21
⑤ $\text{C}_8\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	38	45	11.4	20	0.11	2.08*
⑥ $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	44	50	16.0			0.93
⑦ $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	54	53	11.0		0.09	1.55*
⑧ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	60	74	13.1		0.13	2.56
⑨ $\text{C}_8\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$	39	41	12.8	9	0.18	1.8
⑩ $\text{C}_8\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	70	(18)	35.9			
⑪ $\text{C}_8\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_4\text{H}_9$	18	32	-0.5	10	0.09	
⑫ $\text{C}_8\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	18	46	-0.26	13	0.07	1.06
⑬ $\text{C}_8\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	40	71	-1.3	17	0.09	1.20
⑭ $\text{C}_8\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	34	164	0.4	20	0.18	
⑮ $\text{C}_8\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{19}$	37	62				0.56
⑯ $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	54	80		19*	0.30*	
⑰ $\text{C}_8\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}_2$	62	128	8.8	29	0.08	

*同族体 2～3 成分混合物の値。

向ベクトルに平行な成分とそれに垂直な成分である。一方、電界制御複屈折 (ECB) モードではホモジニアス配向セルに対して正の $\Delta\epsilon$ の N 液晶が、そしてホメオトロピック配向セルに対しては負の $\Delta\epsilon$ の N 液晶が必要である。また、前述のしきい値電界の式から $|\Delta\epsilon|$ が大きいほど動作電圧は低くなる。一方、 $\Delta\epsilon$ については次式が近似的に成立する⁽¹⁷⁾。

$$\Delta\epsilon \propto [\Delta\alpha - C\mu^2(1 - 3\cos^2\beta)/2kT]S$$

ここで $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ は液晶分子の分極率異方性、 μ は双極子モーメント、 β は μ の方向が分子長軸となす角、 S は配向の秩序パラメータ、 C は定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。棒状液晶分子の形から、 $\Delta\alpha$ は大抵の場合正であり、したがって、無極性の液晶分子では $\Delta\epsilon$ の値は小さいが正である。また双極子モーメントをもつ液晶の場合、その μ が分子の長軸に対してどの方向を向いているかで $\Delta\epsilon$ は

正にも負にもなり、 β が54.7度の時第2項は0である。それゆえ、 $\Delta\epsilon$ が正でその値が大きな液晶としては、分子長軸方向に向いている大きな双極子モーメント、例えばシアノ基などをもち、さらに $\Delta\alpha$ に寄与するベンゼン環などの共役系を含む化合物が考えられる(表3①～⑨)。また、化合物⑩は T_{N-I} を減少させるとともに、 $\epsilon_{\parallel}$ 、 $\epsilon_{\perp}$ 、 $\Delta\epsilon$ を上昇させ、 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ を低下させる。通常、分子末端にシアノ基のような極性基があると2章で述べた S_{A2} 、 S_{Ad} と同様な反平行な分子対ができやすい。ところがシアノ基のオルト位置にFを入れ、⑩の構造にすると分子対の割合を減らすことになり $\Delta\epsilon$ などを大きくすると考えられている⁽¹⁸⁾。

$\Delta\epsilon < 0$ でその絶対値が大きい液晶を得たい場合には分子の短軸方向に大きい極性基を導入すればよい。

実際に、 $\Delta\epsilon$ に関してはその大きさと符号を分子構造とかなりの程度関連づけることができる。

(ii) 屈折率異方性と分子構造 TN、STNモードやECBモードではコントラスト、視角特性、リターデーションなどに関係する Δn は重要な物性となる。 $\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp}$ である。ここで、 n_e は異常光屈折率、 n_o は常光屈折率、 $n_{\parallel}$ は配向ベクトルの方向に偏っている光に対する屈折率、 $n_{\perp}$ は配向ベクトルに垂直な方向に偏っている光に対する屈折率である。一方、 n は光学領域の周波数に対する ϵ と $n_i^2 = \epsilon_i$ 、 $i=x, y, z$ の関係があるから $n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2 = \Delta\epsilon$ となり、この場合の $\Delta\epsilon$ は先に述べた式から $\Delta\alpha$ と S に比例することになる⁽¹⁷⁾。これは Δn が液晶分子の $\Delta\alpha$ に依存することを示し、したがって Δn は液晶分子中に共役 π 結合がどの程度つながっているかによって決まることになる。逆にいえば芳香環を飽和環に変えていくと Δn は小さくなる(化合物②～④)。最近、STN用液晶として三重結合をもつトラン系の化合物が高い T_{N-I} 、高 Δn 、低粘度で注目されている(化合物⑩)⁽¹⁹⁾。以上のように Δn と分子構造の関係は相対的にほぼ予測に近いと考えられる。

(iii) 弾性定数 弾性定数 K は液晶に電界を印加したときに生ずる配向の変形を決定する物理量であり、既述のように表示素子のしきい値電界や応答時間に関係している。この K は分子の配向の仕方により異なり、ホモジニアス配向セルでは K_{11} 、ホメオトロピック配向セルでは K_{33} 、TNセルでは $K_{11} + (K_{33} - 2K_{22})/4$ である。ここで K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} はそれぞれ、広がり、ねじれ、曲がりの弾性定数である。

また、TNモードでの電気光学特性の立ち上がりの鋭さは $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ とともに K_{33}/K_{11} の値に依存する⁽²⁰⁾。したがって、単純マトリックス方式でコントラストを

良くするには、できるだけ K_{33}/K_{11} の値が小さい液晶が用いられ、アクティブマトリックス方式で画像表示をするときには、中間調をきれいに出すため K_{33}/K_{11} の値が適当な大きさであるN液晶が望まれる。

弾性定数は分子構造だけに依存するものではなく、分子間力によって決定される性質であるから、分子構造と対応づけることは難しい。液晶分子の形を長さ L 、幅 D の円柱棒状と見なした分子統計理論によれば $K_{11}:K_{22}:K_{33}=1:1:(L/D)^2$ となり、そのような例も見いだされている⁽¹⁷⁾。しかし K_{33}/K_{11} が L/D に比例する例も見いだされている⁽²¹⁾、また表3から K_{33}/K_{11} は極性の弱い液晶のほうが極性の強い液晶より小さいと考えられ、また複素環の入ったものは小さく、アルケニル基をもつ化合物⑧は特に大きい⁽²²⁾。このほか、極性の強いN液晶に極性の弱いN液晶を混ぜると K_{11} 、 K_{22} では成分液晶の K の加重平均になるが、 K_{33} では混合液晶の K_{33} のほうが小さくなること、また、強い極性のN液晶どうし、あるいは弱い極性のN液晶どうしを混合した場合、混合液晶の K はいずれも成分液晶の K の加重平均的な値であることが明らかになっている⁽²³⁾。

(iv) 粘性係数 液晶表示素子の応答時間は既述のように近似的に回転粘性係数 γ に比例し、 K に反比例する。それゆえ、応答時間を短くするためには K が大きく、できるだけ γ の小さい液晶材料が望まれることになる。しかし、 γ と液晶の分子構造との間には明確な対応は得られていない。ただ数種のN混合液晶について、良い近似で、

$$\log \gamma \propto 1/(T - T_g + 50)$$

が成り立つことが見出されている⁽²⁴⁾。したがって、ガラス転移温度 T_g が低い液晶は小さい γ を示す可能性がある。 T_g は液晶分子の凝集エネルギーに比例し、自由度に反比例する。また上記の関係式は高分子化学の分野で知られているWLF式と同じであり、高分子での分子の構成単位と T_g との関係が利用できると思われる。換言すれば、 T_g を通じて粘性と液晶の分子構造に関連を見出すことが可能になると思われる。これらのことは、表3に見られるように、低粘性のためにはベンゼン環よりシクロヘキサン環が用いられ、結合基としてジメチレン結合などを含む化合物が有効であり、さらには極性化合物より非極性化合物が有効であるという実験結果を支持していると思われる。表3の粘性係数の値は必ずしも回転粘性係数ではない。

なお、応答速度は d^2 に比例するのでセル厚を薄くするのは有効であるが技術的に限界がある。

(v) らせんのねじれ方向、ピッチの大きさと温度

依存性 N* 液晶分子の中の光学活性基とらせんのねじれ方向との関係については、キラル炭素が分子のコア部のベンゼン環から何番目の位置にあるかということとそのキラル炭素の絶対配置 (R と S) により決められるとの報告がある⁽²⁵⁾。

既述のように液晶層の厚さ d とらせんのピッチ p との比の値は動作モードによって選ばれる。必要な値の p は用いられる N 液晶にカイラル化合物を混合して調製する。カイラル化合物の濃度 x_B が小さい領域では $px_B = \text{一定}$ という関係が成り立つ。 px_B の逆数をねじり力といい、右巻きのねじれ方向のものを正、左巻きのねじれ方向のものを負で表わしている。二つ以上のカイラル化合物を混合したとき、符号も含めてねじり力に加法則が成立する⁽²⁶⁾。一般にキラル炭素が分子のコア部に近いほどねじり力は大きくなる。

STN モードの液晶パネルの動作電圧は温度によって変化する。これは弾性定数とピッチの温度依存性によるが、特に後者の影響が大きい。実験的にはピッチの温度依存性の異なる右巻きと左巻きの 2 種のキラル化合物を混合することでピッチを調整するとともにピッチの温度依存性を軽減することなどが行われている。

ピッチの温度依存性と分子構造についての報告⁽²⁷⁾ などもあるが、この (v) 項に関しても分子構造との一般的な関係づけは難しい。

(vi) 体積固有抵抗 アクティブマトリックス TN 用材料として、しきい値電圧が低いことなどのほかに、駆動の点から電圧保持率が高く、かつその温度依存性が小さいことが要求されている。しかし従来からのシアノ系材料では $\Delta\epsilon$ は大きい、抵抗値が不十分で電圧保持率の温度依存性が大きく、さらにその濃度変化や UV 照射時間に対する変化も大きい。最近-CN の代わりに -F、-CF₃、-OCF₃、-CHF₂などを導入した各種の化合物において $\Delta\epsilon$ は小さくなるが、高抵抗で温度依存性も小さく、高信頼性につながる材料が報告されている⁽²⁸⁾ (化合物例⑪)。

(3) カイラルスメクチック C 液晶材料

SSFLC 型表示には S_c* 液晶または S_c 液晶とキラル物質の混合物が用いられる。

S_c* 液晶は S_c の分子構造にキラル基を導入して合成するが、液晶性のほか、既述のように高速応答性のため大きな自発分極 P_s と低い粘性が必要である。その他 SSFLC を作製する上でピッチが長いこと、傾き角が適当であるなどの性質も重要である。

大きな P_s を得るためには分子長軸の垂直方向に大きな双極子をもつ基を入れ、さらに分子は長軸周りに

表 4 S_c*相を示す液晶物質と自発分極^{(15)(16)(29)~(32)}

	構 造 式	$P_s(\text{nC/cm}^2)$
①	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	3
②	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{Cl})-\text{C}_6\text{H}_5$	15
③	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}=\text{N}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	42
④	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{CO}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	60
⑤	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\langle\bigcirc\rangle-\text{CO}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	145
⑥	(S,S) $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{OC}-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	300
⑦	(S,S) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{OCH}_2-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{OC}-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	378
⑧	(S,R') $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COO}-\langle\bigcirc\rangle-\text{OCH}_2-\langle\bigcirc\rangle-\text{COO}-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	320
⑨	(R,S) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OCH}^*(\text{CH}_3)-\text{CO}-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-\text{CO}-\langle\bigcirc\rangle-\text{CH}^*(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13}$	1,130

*はキラル炭素

自由に回転しているのでこれを抑え、立体的な結合方向などを考慮して、一方向にできるだけ双極子を揃える必要がある。このため永久双極子としてはカルボニル基 (-CO-) やハロゲン、シアノ基などが用いられ、分子設計の方針として次のようなことが行われている。表 4 にそれらを例示する^{(15)(16)(29)~(32)}。

最初に報告された強誘電性液晶化合物 (表 4 の①) から考えると、キラル炭素に双極子基を入れる②、キラル炭素を双極子に近付ける③、キラル炭素と双極子をコアに近づける④、キラル炭素に着いたアルキル基の長鎖化⑤、キラル炭素を二つ入れる⑥、二つのキラル炭素の間に双極子を挟む⑦、環構造の中にキラル炭素と双極子を組み込む⑧、これらの指針の総合⑨、などが行われ、現在、 P_s は初期の値に比べ 300 倍以上のものまで報告されている。もちろん、上記の分子設計の実行に際してはキラルな置換基の空間的配置や置換基近傍の空間における相対位置などが重要で考慮されている。

またピッチ長はキラル炭素の位置がコアから離れるほど長くなるが、これは P_s を小さくする。

一方、S_c 液晶にカイラル化合物を添加し、S_c* 液晶を誘起させるドーパント法がしばしば用いられる。これはキラルでない S_c を使用するので低粘性、相系列、温度範囲などの点から液晶の選択幅が広がり、また非液晶のカイラル化合物が使用できるので材料の合成や選択が容易になり、例えば潜在的に大きな P_s をもつカイラル化合物を用いれば、母体の S_c 液晶に対する添加量がわずかで適当な P_s を現わし、低粘性で、長

ピッチの Sc^* 液晶材料になる可能性がある⁽³³⁾。

SSFLC 材料は配向の点で $I-N^*-S_A-Sc^*$ の相系列が望ましいといわれている。またデバイスとして偏光板を用いる関係上、傾き角およびその温度依存性は重要で、これらについては相系列により特徴が見られるが分子構造との関係は明らかでない。ただ、 Sc 相の傾き角は S_A 相に対する Sc 相の熱安定性に依存しているとの報告がある⁽³⁴⁾。

先に SSFLC のシェプロン構造のことを記したが、本質的にブックシェルフ構造をとる Sc^* 液晶材料の開発も行われている⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾。

なお、 Sc^* 液晶の中には反強誘電性相を示すものが見い出され、これを用いたディスプレイも開発され⁽³⁷⁾、この相と分子構造の研究も多く行われている⁽³⁸⁾。

4. おわりに

上記以外に、ポリマー中に分散された N 液晶材料を用いた表示も偏光板不要で明るく、視野角が広く、大画面可能などの特徴から大きな期待をもって多くの研究開発が進んでいることを付記しておく⁽³⁹⁾。

以上、表示用液晶材料の現状を述べてきたが、詳細にみればほとんどが定性的であり、問題点を多く残している。しかし、振り返ってみれば液晶は学際的な研究の結果として発展してきたものであり、液晶材料についても電気、物理、化学の共同研究に負うところが大きい。今後とも電気関係の研究技術者がこの分野に興味をもち、積極的に関与され、問題点を理論的にも実際的にも解決に導いてくれることを期待している。

(平成 5 年 4 月 7 日受付)

文 献

- (1) 岩柳茂夫：“液晶”（昭 59）共立出版
- (2) 岡野光治・小林駿介編：“液晶——基礎編”（昭 60）培風館
- (3) 飯村一賀・浅田忠裕・安部明広編：“液晶高分子”（昭 63）シグマ出版
- (4) 小出直之・坂本輔：“液晶ポリマー”（昭 63）共立出版
- (5) 日本学術振興会第 142 委員会編：“液晶デバイスハンドブック”（平 1）日刊工業新聞社
- (6) 日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会・液晶部会編：“液晶辞典”（平 1）培風館
- (7) 福田敦夫・竹添秀男：“強誘電性液晶の構造と物性”（平 2）コロナ社
- (8) 松本正一・角田市良：“液晶の基礎と応用”（平 3）工業調査会
- (9) 舛林成和編：“液晶材料”（平 3）講談社
- (10) G. W. Gray & J. W. Goodby: “Smectic Liquid Crystals” (1984) Leonard Hill
- (11) M. Schadt & W. Helfrich: *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 127 (1971)
- (12) E. Jakeman & E. P. Raynes: *Phys. Lett.*, **39A**, 69 (1972)
- (13) T. J. Scheffer & J. Nehring: *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1021 (1984); *J. Appl. Phys.*, **58**, 3022 (1985)
- (14) S. Matsumoto, H. Hatoh, A. Murayama, T. Yamamoto, S. Kondo, & S. Kamagami: *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-36**, 1905 (1989)
- (15) 吉野勝美・尾崎雅則：電学誌, **111**, 685 (平 3-8)
- (16) 舛林成和：*Petrotech*, **11**, 383 (1988)
- (17) W. H. de Jeu: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 83 (1981)
- (18) M. Sasaki, K. Takeuchi, H. Sato, & H. Takatsu: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **109**, 169 (1984)
- (19) H. Takatsu, K. Takeuchi, Y. Tanaka, & M. Sasaki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **141**, 279 (1986)
- (20) G. Bauer: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **63**, 45 (1981)
- (21) F. Leenhouts, A. J. Dekker, & W. H. de Jeu: *Phys. Lett.*, **72A**, 155 (1979)
- (22) M. Schadt, M. Petrziika, P. R. Gerber, & A. Villiger: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **122**, 241 (1985)
- (23) Hp. Schadt & M. A. Osman: *J. Chem. Phys.*, **79**, 5710 (1983)
- (24) Hp. Schadt & H. R. Zeller: *Phys. Rev. A*, **26**, 2940 (1982)
- (25) G. W. Gray & D. G. McDonnell: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **34**, 211 (1977)
- (26) M. Tsukamoto, T. Ohtsuka, K. Morimoto, & Y. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1307 (1975)
- (27) N. Emoto, M. Tanaka, S. Saito, K. Furukawa, & T. Inukai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L121 (1989)
- (28) H. J. Plach, E. Bartmann, E. Poetsch, K. Kobayashi, A. Sawada, & B. Rieger: *Proc. of the 6th Liquid Crystal Seminar* by Merck Japan Ltd., p. 37 (1992)
- (29) 宮沢和利・潮田 誠・井上博道・大野晃司・斎藤伸一・古川 顕治・犬飼 孝：第 14 回液晶討論会 1B 119 (昭 63)
- (30) 野平博之：有機合成化学, **49**, 467 (平 3)
- (31) J. Nakauchi, M. Uematsu, K. Sakashita, Y. Kageyama, S. Hayashi, T. Ikemoto, & K. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1258 (1989)
- (32) S. Kobayashi, S. Ishibashi, & S. Tsuru: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **7**, 111 (1990)
- (33) M. Koden, T. Kuratake, F. Funada, K. Awane, K. Sakaguchi, & Y. Shiomi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 79 (1990)
- (34) M. Koden, T. Anabuki, K. Nakagawa, & K. Awane: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1129 (1991)
- (35) Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, A. Mochizuki, & M. Nakatsuka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L984 (1990)
- (36) A. Yokoyama, A. Yoshizawa, & T. Hirai: *Ferroelectrics*, **121**, 225 (1991)
- (37) 竹添秀男・大内幸雄・福田敦夫：応用物理, **59**, 1332 (1990)
- (38) I. Nishiyama & W. Goodby: *J. Mater. Chem.*, **3**, 149 (1993)
- (39) H. Takatsu, K. Takeuchi, & Y. Umezu: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **225**, 81 (1993)

舛 林 成 和

大正 15 年 5 月 10 日生。昭和 25 年 3 月大阪大学工学部応用化学科卒業。45 年 10 月山口大学工学部教授，54 年 4 月大阪大学工学部教授，平成 2 年 4 月福井工業大学教授，現在に至る。この間，導電性有機化合物の合成と物性，液晶の性質と分子構造など有機機能材料の物理化学および有機化学的研究に従事。工学博士。