液 晶 の 応 用

堀 文 一*

1. は じ め に

現在の液晶産業の隆盛を誰が予想したであろうか。液晶材料には今日の液晶ディスプレイ産業の隆盛の因となっているネマティック液晶と温度計などに用いられているコレステリック液晶, さらには今後の応用が期待されているスメクティック液晶の三種類がある。

液晶が初めて発見されたのは約1世紀前の1888年であり, 発見者はオーストリアの植物学者の F. Reinitzer¹⁾ であった。彼はコレステリルベンゾエートを合成し, その融点を調べていたところ異様な色に輝くことを見出したのである。この異様な色は不純物の影響によるものと推定した。そこで, 何度も精製をくりかえしたけれども結果は同じであった。以後しばらくの間は, 研究のみで応用分野がなく実用化に致らなかったのである。

ところが, 1968年になって RCA の Heilmeyer ら²⁾ によって液晶を表示材料とした新型の表示デバイスが発表されて俄然注目を集め, 急激に液晶の用途開発, 応用研究が進められた。液晶は有機化合物であるため, 当初その実用化に不安を述べる人がかなりいた。それは初期に発表された表示デバイスが, 液晶中に含まれる微量の不純物により電流が流れる結果, 分子の配向が乱されて表示される機構であったからである。すなわち, 電界印加により発生したドメインは, 印加電圧を大きくするとゆらゆら動き出す。電圧をさらに増すとドメインは小さくなり, 目にもとまらぬ速さで激しくじょう乱が起り乱流状態となる。この状態に至ると今まで透明であった液晶が乳白色となって, 数字や文字の表示が可能となる。電卓や腕時計に初めて実用化された液晶デバイスはこのような表示機構であったが, これらは従来の発光形表示

デバイスに比べて低電圧駆動が可能で, CMOS と組合せることにより, 機器の小形化, 薄形化が可能となり市場に受入れられた。その後, ねじれたネマティック表示方式の出現³⁾ により, 液晶表示デバイスの市場が開かれたのである。そして市場の拡大と共に, 液晶材料に対する不安は完全に払拭されて, 当初の不安を見事に克服し, 今日の隆盛を極めるに致ったのである。しかしながら, このねじれた表示方式にも満足せず, カラー化液晶の要求が高まりつつあり, さらにその上, 表示機能の多様化の要請がなされている。

一方, コレステリック液晶は, ノーカーボン紙などに応用されているマイクロカプセル化法を用いることによって実用化された。さらに今後耐光性の改善がはかられるならばその応用分野の拡大が大いに期待される。

以下に液晶の表示方法, 応用面に重点をおき紹介する。

2. 応 用

2.1 ネマティック液晶の電子工業への応用

液晶表示デバイスは, 従来のいわゆる自ら発光するブラウン管, ケイ光表示管, EL, 発光ダイオード, プラズマなどの表示デバイスと異なり, 暗いところでは見えない受光形のデバイスであり, 外部光を必要とする。そして外部光は明るいほど良好なコントラストが得られる。

液晶デバイスの特徴としては, 次のようなことがあげられるであろう。

(1) 消費電力が極めて少ない。

〔氏名〕 ほり ふみかず

〔現職〕 特殊品製造室長 〔趣味〕 ゴルフ 〔経歴〕 昭和36年日本大学工学部工業化学科卒, 東京応化工業(株)入社, 現在に至る。社会保険労務士。

昭和 59. 11. 20 受理
Some Applications of Liquid Crystals
Fumikazu Hori

* 東京応化工業株式会社特殊品製造室
神奈川県高座郡寒川町田端 1590 (〒253-01)

- (2) 駆動電圧が 1 V から数 10 V でかなり低い。
- (3) CMOS IC と直結することができる。
- (4) 表示素子が数ミリの厚みでしかもフラットであるため、デバイスの小形化が可能である。
- (5) 低価格である。

液晶表示素子の構造は非常に簡単である。 In_2O_3 または SnO_2 の透明導電膜をつけた 2 枚の導電ガラスの間に約 $10\ \mu\text{m}$ の厚さになるように液晶層を設けてサンドウィッチ状にしたものであり、実験室的には誰にでも簡単にできる。しかしながら、商品化するには種々の問題が生じてくる。第一は信頼性であり、これは液晶素子を構成しているガラスによって左右される。ソーダガラスはガラス中の Na イオンが液晶中に溶出してきて、液晶を徐々に分解して N-I 点（ネマティック液晶から等方性液体への転移点）の降下の原因となり、液晶分子の配向を乱す。また液晶表示素子の透明性を損なう原因となる。このようなトラブルの対策としては、Na を含まないようなガラスを使うかあるいはソーダガラスの表面に SiO_2 の薄膜を塗布したものを用いると良い。この薄膜を塗布する方法には透明電極をつける前に塗布する法と透明電極をつけてパターン化した後に塗布する法の 2 通りがある。後者の場合、電極部分と無電極部分のギャップがなくなり、その後の斜方蒸着も均一に行われ、さらに液晶分子の配向が乱れないなどの利点がある。 SiO_2 膜はスパッタリングにより形成する方法もあるが、溶液法による方がより薄膜で均一な膜ができ絶縁性も良好である。いずれにしても、 SiO_2 薄膜を塗布することにより、ガラス中の Na イオンは溶出しないため信頼性は一段と向上する。

液晶には、電気双極子モーメントの方向が液晶の分子軸の方向にはほぼ垂直である負の誘電異方性をもつ物質（Nn 液晶という）とほぼ平行である正の誘電異方性をもつ物質（Np 液晶という）がある。この 2 種類のタイプの液晶をそれぞれあるいは両者を混合して使用している。

液晶の電気光学効果の主なるものを表-1 に示す。

これらの表示方式は、その素子製造時にはすべての透明電極基板表面を物理的手法や化学的手法により処理して、液晶分子を一定方向に配向整列させている。そして配列方法はそれぞれの表示方式により異なっている。

〔記号表示〕

CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor

EL: Electro Luminescence

IC: Integrated Circuit

N-I 点: Nematic Isotropic transition point

表-1 液晶の主な電気光学効果

電流効果	動的散乱効果
電界効果	DAP 効果（分子軸の回転の利用） TN 効果（ねじれた構造の利用） ゲストーホスト効果

図-1 透過率の電圧依存性

以下、それらの表示方式について述べる。

2.1.1 動的散乱効果 (Dynamic Scattering Mode)²⁾

本表示方式は、液晶産業発展の超源となった方式であり、微量の不純物を添加した液晶を用いている。素子内で一定方向に配列した液晶は、電圧を印加しないときは光をほとんど散乱せず透明であるが、これに電圧を印加すると液晶中にイオンが走りだす。この電圧以上になると、液晶分子の集団（ドメイン）が衝突し合い、小さな領域内でじょう乱状態となり乳白色となる（これをしきい値電圧という）。このじょう乱状態は、印加電圧の度合いに依存する。同様に透過率も左右される（図-1）。

素子内の液晶分子は一定方向に配列させると、分子の配向ムラがなくなり、表示される数字の鮮明度が良くなる。

液晶分子の配向整列方法には、次の 2 通りの方法がある。

- (1) 液晶分子の長軸が電極壁面に対して平行の場合（ホモニアス配向という）
- (2) 液晶分子の長軸が電極壁面に対して垂直の場合（ホモトロピック配向という）

動的散乱効果を利用する表示装置には透過型、反射型

図-2 素子内の液晶分子の配列状態

図-3 直交ニコルに挟まれた垂直配向液晶素子の特性
 試料: MBBA+EBBA (1:1)
 セル厚: $20\mu\text{m}$
 温度: 20°C
 光源: ナトリウムランプ

および投影型の3通りがある。このうち反射型(鏡面反射板を設けてある)は時計や電卓に、透過型はガソリンスタンドの表示板に採用され商品化された。

DSM方式は、TN方式(ねじれた構造の利用)に比べて動作電圧が高くしかも消費電力も大きく、さらに視角の範囲も狭いなどの欠点がある。そのため、現在ではDSM方式を利用した製品は市場から姿を消した。

2.1.2 DAP 効果(分子軸の回転の利用)^{4,5)}

本方式は、液晶分子の長軸を電極壁面に対して垂直に配列させた素子を偏光子と検光子の間に配置し、一方よ

図-4 透明電極の組立構造

り光を入射させてその透過光を観察する表示装置である。これは、液晶が光学的に一軸性であり、複屈折性を示す性質を利用している。すなわち、液晶分子の傾きを電界によりコントロールして、複屈折の異方性変化を利用しているのである。図-2に素子内の液晶分子の配列状態を示す。電圧を印加すると、図-3に示すように約5Vのところで透過光量は急に増加する。図の領域1では電圧が小さいために液晶分子は回転しない。領域2では液晶分子は回転して入射光は透過し、領域3では液晶分子は一定の回転が生じている。さらに電圧が高くなると液晶分子は乱れてDSM効果となる。これが4の領域である。

本方式は光の干渉を利用することにより、さまざまな色を表示することができる。しかしながら、その効果は液晶の膜厚に依存するため、同一素子内で均一な表示色にするのがむずかしいという欠点がある。ステレオの出力インジケータとして応用された。

2.1.3 TN 効果(ねじれた構造の利用)^{3),6)}

本方式は、Schadtらにより考案されたもので、今日の液晶産業の主流であり、時計、電卓、各種の計器類に使用されている。特にその消費電力は非常に小さく、これまで考案された種々の表示方式の中でも抜群にすぐれており、電池電圧は1.5~3Vで駆動する方式が採用されている。ここで用いられる透明電極は SiO_2 の絶縁膜を塗布してあり、電卓用では $800\sim 1,200\text{\AA}$ 、腕時計では $1,500\text{\AA}$ 程度の膜厚にすると良い。図-4に示すように、2枚の透明導電性ガラスを木綿などで一定方向にこする。この際、液晶分子をガラス壁面にはほぼ平行に配列させるような処理剤と一緒にこすると、効率的に平行に配列できる。この2枚の電極をそれぞれのこすった方向が互いに直交するように組合せ、その中にNp形液晶を $10\mu\text{m}$ 程度の膜厚になるように挟みこむ。その結果、液晶分子はこすられた方向に沿って配列し、液晶層中で丁度 90° ねじれた構造を示す。液晶中にはラセンのピッチが $1/4$ になるように微量のコレステリック液晶を添加しておくことこのねじれ構造が一定の方向に維持され、均一な素子ができる。これを偏光方向が互いに直角

図-5 ねじれた構造を利用した液晶ディスプレイの原理
(2枚の偏光軸が直交している時)

- (a) 偏光が液晶の中を通ると偏光面が 90 度回転する。
(b) 電界を印加すると液晶のねじれが除かれ、偏光面は、回転しなくなる。

図-6 ねじれた構造を利用した液晶の光学的性質の変化⁷⁾

になるように配置した偏光板の間に置いて光を入射させ、透過光を観察する。電界が 0 のとき光は通過し明るく見えるが、電界を印加するとその強さに応じて透過光は遮ぎられるために暗くなる (図-5)。20 Hz の矩形波を用いたときの結果を図-6 に示す。液晶の電場による再

図-7 ねじれた構造を利用した液晶の電界による再配列

配列の模様を説明すれば、電界 0 のときは液晶分子はすべて電極壁面に対して平行に配列している。電界を印加すると電極壁面付近以外の液晶分子は電界の強度に応じて電極壁面に対して垂直に配向しようとする。この再配列の模様を図-7 に示す。

TN 効果型素子のカラー化は、その偏光板をカラー偏光板 (赤や青などの 2 色性染料をポリビニルアルコールなどの有機高分子中に分散し、一方向に延伸したもの) に取替えることにより可能となる。

カラー表示の方法としては、

- (1) 2 枚の同色の偏光板の組合せ
- (2) 異なった色の偏光板の組合せ
- (3) ニュートラル偏光板とカラー偏光板の組合せ
- (4) ニュートラル偏光板またはカラー偏光板と部分的に異なったカラー偏光板との組合せ

などがある。この中で多く利用されているのが (3) と (4) であり、(1) と (2) の方法はコントラストや見映えが悪くあまり用いられない。カラー偏光板の原理を図-8 に示す。図-8 の (a) のように 2 枚の偏光板の偏光軸が平行のときは、ニュートラル偏光板を通過した光はそのまま偏光板を通過するため、透過光は白色光である。

一方、(b) のように 2 枚の偏光板の偏光軸が直交しているときは、ニュートラル偏光板を通った光は赤色カラー偏光板によって赤成分以外の光を吸収し、赤色光のみ通過して赤色になって見える。この偏光板の間に TN

(a) 2枚の偏光軸が平行の時

(b) 2枚の偏光軸が直交している時

図-8 カラー偏光板の原理

形液晶素子を入れて観察すると、図-8の(b)の場合は電界0のとき無色で電界を印加すると赤色に表示される。

2.1.4 ゲスト-ホスト効果

本方式は、Heilmeyer らによって見出されたもの⁹⁾であり、電界0のときと電界を印加したときの液晶分子の配向が異なる現象を利用している。Nn 形または Np 形液晶中に少量の2色性染料を添加し溶解する。このとき液晶をホスト、2色性染料をゲストと呼ぶ。

2枚の透明電極板の間に少量の染料を含んだ液晶を、その分子が一定の方向に配列するように注入し、偏光板を通して光を入射する。電界0のときは液晶分子と染料分子の配向は、図-9(a)のようになり染料の色に着色している。電界を印加すると液晶分子は電極壁面に対してほぼ垂直に配列する。この動きに追従して染料分子の動きも(b)のようにホメオトロピック状になり、光の吸収が小さくなるので表示することができる。

Np 形液晶を用いた場合をネガタイプのゲスト-ホスト表示といい、図-9(a)に示したようにホモジニアス

〔記号表示〕

DSM: Dynamic Scattering Mode

TN: Twisted Nematic

DAP: Deformation of Aligned Phase

NP 形液晶: Nematic Liquid Crystal with Positive Dielectric Anisotropy

MBBA: *p*-Methoxy Benzyldiene-*p'*-*n*-Butyl Aniline

EBBA: *p*-Ethoxy Benzyldiene-*p'*-*n*-Butyl Aniline

(a) ゲスト-ホスト系-電界なし

(b) ゲスト-ホスト系-電界印加

図-9 液晶中の多色染料の動きと光学的変化^{7,8)}

に配列させる。このようにすると、背景色は染料の色に着色しているが、電圧印加部分は図-9(b)のようにホメオトロピック状となり、光の吸収が小さく淡色となってコントラストがつき表示される。これに対し、Nn 形液晶を用いた場合はポジタイプといい、電極壁面に対しホメオトロピックに配列させる方法がとられる。

2色性染料の代表例を表-2に示す^{9,10)}。アゾ染料は2色性比が大きいためコントラストは良い。反面、耐光性に難点がある。最近、アントラキノン系の染料が登場してきた。この系の染料は耐光性に優れているので実用に供されている。

2.2 コレステリック液晶の応用

コレステリック液晶は、2種類以上混合して融解するとあざやかな虹色に変化する。この虹色は混合比を適当に変えると特定の温度域で呈色させることができる。このタイプの液晶は、ネマティック液晶より粘度が高くどろどろしておりまた固化しやすいので、そのままの状態では使用できない。そこで考えられたのが、既にノーカーボン紙でおなじみのマイクロカプセル化技術の応用であった。その結果、今日のような市場が開けたのである。

コレステリック液晶は、特定の波長の光に対して選択性散乱を示す。この散乱光は円偏光の一分成分であり、他の成分の光はすべて透過する。このような性質のために、背景は黒色にする必要がある。このタイプの液晶は微量の有機溶剤によっても影響を受けて微妙に色変化する。そのため、背景の黒色インキに含まれる溶剤にも十分注意をはらう必要がある。そうでないと液晶が破壊されてしまい、所望の温度で色変化しなくなってしまう。

以下にマイクロカプセル化技術及び応用についての紹

図-12 マイクロカプセル化工程

介する。

2.2.1 マイクロカプセル化技術

コレステリルノナノエートに他の液晶を添加したときの散乱波長の変化を図-10に示す¹¹⁾。一般にコレステリック液晶は、温度上昇につれて長波長の赤色から黄、緑、青、靑色と波長の短い領域へと虹の色のように連続的に変化する。ところが、特定のネマティック液晶を添加すると図-11に示すように異なる温度域で呈色させることも可能である¹²⁾。

液晶はマイクロカプセル化すると、本来呈していたようなあざやかな色を示さなくなってしまう。この欠点を補なう例として、コレステリック液晶にMBBAなどのネマティック液晶を添加する方法が報告され^{13,14)}、採用されている。ネマティック液晶の添加は、緑から青の温度幅が一定であるのに対して、赤から緑に至るまでの温度幅が広がり、長波長側の領域が長くなる。その結果、呈色強度が大となり、あざやかさは一段と増す。

液晶のマイクロカプセル化技術については、多くの原理や手法が報告されているが、水溶液系からの複合コアセルベーション法が適しており採用されている¹⁵⁾。先にも述べたように、液晶は粘度が高いので簡単には乳化分散されず、小さな油滴から大きな油滴となればらつきカプセルサイズが一定しない。このような欠点をなくするための工夫がいくつかなされている。

第一の方法は低沸点の溶媒を用いる方法であり、乳化

分散が早くしかも呈色輝度が良くなる¹⁶⁾。そのマイクロカプセル化工程を図-12に示す。第二はマイクロカプセル化温度の工夫である。一般に粘度は温度の影響を受ける。したがって、温度を高くすると短時間でしかも均一に乳化分散できる。第三は乳化促進剤を用いる方法である。

2.2.2 応用

マイクロカプセル化液晶は、水溶性高分子物質をバインダーとして添加混合してインキにすることができる。そうすることにより、紙、フィルム、金属などのいろいろな支持体に塗布することが可能である^{17,18)}。

応用製品群の例としては、液晶簡易温度計がある¹⁹⁻²¹⁾。これは長期にわたって臨床テストの繰返しが行われ、その製造法も確立されて長期間にわたり使用に耐えるようになった。その結果、厚生省の認可を受けることができたのである。数秒のうちに体温の高低の判定ができ、患者の多い大病院などでは省力化手段として重宝である。また、インテリア用室内温度計、バスサーモメーター、哺乳びん用温度計などにも使われている。特に、肉、魚、果実等の鮮度を保つために各食品別に温度設定し、冷凍冷蔵を目的とした低温用温度計は食品保存用として重宝がられている。さらに温度場の可視化も検討されている。そして種々の条件下で変化する伝熱面の温度分布パターンの可視化に成功し使用されている²²⁻²⁴⁾。この他呈色のあざやかさを利用してペンダント、ネクタイピン、キーホルダーなどのアクセサリ、インテリア用品、ディスプレイ、ステッカー、シール等の印刷物に広く用いられている。

3. あ と が き

液晶の応用に関し、ネマティック液晶とコレステリック液晶に分けて実用上の基礎的事項を含め概説した。ネマティック液晶は、最近テレビにも採用され市場に登場し始めており、低消費電力の特性を生かしてさらに多くの応用面が開けることが期待される。一方、コレステリック液晶も温度指示媒体としてこれを電子機器と組合せることにより、さらに広い用途が期待されるところである。

参考文献

- 1) F. Reinitzer: *Wiener Monatsch. Chem.*, 9, 421 (1888)
- 2) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton: *Appl. Phys. Letters*, 13, 46 (1968)
- 3) M. Schadt, W. Helfrich: *Appl. Phys. Letters*, 18, 127 (1971)
- 4) M. F. Schiekel, K. Fahrenschon: *Appl. Phys. Letters*, 19, 391 (1971)
- 5) G. Assouline, M. Harenz, E. Leiba: *Electro-*

〔記号表示〕

Nn 形液晶: Nematic liquid crystal with negative dielectric anisotropy

- nis Letters*, 7, 699 (1971)
- 6) A. Boller, H. Scherrer, M. Schadt: *Proceedings of the IEEE (Lett.)*, 60, 1002 (1972)
 - 7) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni: *Appl. Phys. Letters*, 13, 91 (1968)
 - 8) G. H. Heilmeyer, J. A. Castellano, L. A. Zanoni: *Mol. Cryst.* 8, 293 (1969)
 - 9) 関 秀広, 内田龍男, 矢戸千代子, 和田正信: 電気通信学会技術報告, CPM 77-14 (1977)
 - 10) BDH社カタログ
 - 11) J. L. Fergason: *Mol. Cryst.* 1, 309 (1966)
 - 12) 特開昭 52-131985
 - 13) 特開昭 47-17680
 - 14) 特許第 1,075,282 号
 - 15) *Brit. P.* 1,138,590
 - 16) 久保走一, 荒井宏子: 千葉大学工学部研究報告, (40), 21, 163 (1970)
 - 17) 植田正也, 堀文一, 加藤凡平, 有馬信夫: 印刷雑誌, 55 [2], 11 (1972)
 - 18) 小野寺英雄: 印刷雑誌, 55 [2], 3 (1972)
 - 19) 特公昭 52-9395
 - 20) *Fr. P.* 2,051,423
 - 21) 実開昭 47-36084
 - 22) 木村竜治: 第2回流れの可視化シンポジウム (昭49-7), 99
 - 23) 笠木伸英: 流れの可視化 (Vol.2)7, 647 (1982)
 - 24) 笠木伸英: 日本機械学会誌, 87, 145 (1984)

色 材 協 会 誌 Vol.58 No.7 (予告)

報 文

カーボンブラックの低温プラズマ酸化処理一分解生成物とその抑制……………(近畿大) 井原 辰彦, 他
 高速回転霧化式静電塗装機による塗料の微粒化……………((株)豊田中央研究所) 館 和幸, 他

テーマ資料 (テーマ/電子線硬化樹脂とその応用 (1))

電子線化樹脂……………(千葉大) 山岡 亜夫, 他

資 料

雲母チタン顔料……………(帝国化工(株)) 西原 正躬, 他

色彩講座 (第X講)

塗料と色彩……………(関西ペイント(株)) 山田 順一

色材サロン

FSCTの年会に参加して……………(職業訓練大学校) 吉田 豊彦