

## ねじれネマチック液晶表示素子の高速化と広視角化に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2012-01-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 笠嶋, 康史 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00006358">https://doi.org/10.14945/00006358</a>

静岡大学 博士論文

ねじれネマチック液晶表示素子の  
高速化と広視角化に関する研究



平成20年 12月

静岡大学 理工学研究科

物質科学専攻

笠嶋 康史

## 論文要旨

近年、液晶表示素子において VA (Vertical Alignment) モード、IPS(In-Plane Switching)モード、OCB(Optical compensated Bend)モード等様々な動作モードが提案されているが、30 年以上前に開発されたツイストネマティック(Twisted Nematic: TN)方式は現在でも多くの製品に用いられており、未だに主流の方式となっている。TN 方式が普及したその理由としては、i.高コントラスト、ii.応答速度が比較的速いこと、iii.低電圧駆動などが挙げられる。

TN 液晶素子は、その用途を拡大し発展してきたが、視野角依存性、応答速度などまだ表示品質の上で改善する必要がある。また、この TN 方式は、先に述べたように 30 年以前に開発され、現在まで液晶ディスプレイ産業の中心として存在してきている理由としては、その他のモードに比べ、生産性が良いことも理由の一つと考える。

我々は、これまでにTN方式を応用したハイブリッドツイストネマティック(Hybrid Twisted Nematic: HTN)方式を提案し、その特性について検討してきた。

第二章では、液晶の光学特性や液晶分子の配向状態のシミュレーション方法について解説している。フランク弾性理論とエリクセン・レズリーの粘性方程式に基づくシミュレーションにより、液晶素子内の液晶分子の配向状態を計算し、さらにジョーンズマトリックス法を用い、液晶素子を透過した光の強度や偏光状態を計算し、液晶素子の電場応答と時間応答についてシミュレーション方法を解説する。

第3章では、第2章の理論に基づくシミュレーションと実験結果と比較することにより、液晶素子の配向状態がどのようになっているのかを推定し、HTNセルは、平行配向処理基板と垂直配向処理基板を組み合わせたハイブリッド配向

に加えて、TNセルと同様に90度のねじれを持たせた構造を有していることがわかった。また、このねじれ構造を持たせるためにはラビング等の基板の配向処理だけではなく、ねじれ構造を持っているコレステリック液晶を数%混合する必要がある。ただし、コレステリック液晶の含有率によって、コントラスト等の光学特性が変わるため、この混合率の見積もりも十分必要になる。このコレステリックの含有率についても、シミュレーションを行い検討した。

HTNセルは電場印加に伴う配向変化をTNセルよりも小さくすることにより高速応答と低駆動電圧を実現している。しかし、HTNセルはTNセルと同様に視野角が狭いという問題点をもつ。また、同様にラビング処理も必要である。TNでは狭い視野角特性を解決するために、高価な光学補償板を用いる手法が一般的に行われているが、他にもアモルファスTNと呼ばれる方法も提案されている。アモルファスTNは従来のTN液晶セル作製時に行うラビング処理を施さないことで平行配向膜上での液晶分子にランダム配向を与え、微小領域毎に液晶分子の配向方向が異なるという性質を利用して視野角の広角化を実現している。

第4章では、このアモルファスTNをHTNに応用することでHTNにおいても広視野角が実現できることを明らかにした。ラビングレスで欠陥のない連続的なランダム配向を与えることが知られているヒドロキシプロピルセルロース (hydroxypropyl cellulose: HPC)配向膜を利用することにより、面内で転傾などの欠陥やドメイン境界をもたず、透明性に優れたアモルファスHTN素子が作製できた。

第5章では、HTNセルがTNセルに比べ電場除去時の応答時間が遅いといった問題点についても解決策を検討した。これは、液晶層内に高分子鎖を形成させ、液晶分子の配向を安定化することにより電場除去時の応答の高速化を期待し高分子安定化型HTN(Polymer Stabilized-HTN: PS-HTN)セルの評価を行った。

結果、ラビングレスで欠陥のない連続的なランダム配向を与えることが知られている HPC を利用することにより、面内で転傾などの欠陥やドメイン境界のないアモルファス HTN 素子を作製することに成功した。このラビングレスの HPC 配向膜を用いたアモルファス HTN 液晶素子が従来の HTN 液晶素子と同様、低い駆動電圧と速い応答時間を示すことが確認され、さらに、平行配向膜上でランダム方向に液晶分子が配向することにより、微小領域毎に存在していた視野角依存性が巨視的に見た際相殺され、視野角依存性が小さくなることも確認された。

また、初期配向を安定化させた高分子安定化型 HTN 液晶素子が従来の TN 液晶素子と比較して低い駆動電圧、速い応答時間を示すことが確認された。さらに、液晶－高分子間の相互作用により従来の HTN 液晶素子では実現が困難だった電場除去時の応答時間の改善も可能とした。

これら二種類の新しい HTN 液晶素子を提案し、表示特性に及ぼす影響について検討した。一方の HTN 液晶素子は高分子により液晶分子を配向させ、もう一方の HTN 液晶素子は高分子鎖により液晶分子の配向を安定化させた結果、従来の HTN 液晶素子に比べ、視野角特性及び電場除去時の応答時間を改善することに成功した。

# 目次

## 第一章 緒論

1-1 緒言	1
1-2 各種表示方式	5
1-3 液晶の配列及び配向	
1-3-1 液晶の配列状態	9
1-3-2 液晶の配向状態	11
1-3-3 液晶の配向処理法	13
1-4 液晶分子配向と界面状態	
1-4-1 配向層の分子構造と液晶配向効果	17
1-4-2 表面張力と分子配向様式	20
1-4-3 非平滑面と分子配向様式	22
1-5 ハイブリッドツイストネマティック (HTN) 液晶素子	
1-5-1 HTN 液晶素子の概要	24
1-5-2 HTN 液晶素子の動作原理	25
1-6 本研究の目的	27

## 第二章 理論

2-1 はじめに	29
2-2 液晶の粘弾性	
2-2-1 ダイレクタひずみ	32
2-2-2 フランク弾性	39
2-2-3 レズリー粘性	41
2-2-4 エリクセン・レズリーの理論	42

2-3 配向変化を表す方程式	
2-3-1 平衡状態と過渡状態	45
2-3-2 静的挙動	45
2-3-3 動的挙動	51
2-4 微分方程式の数値解法	
2-4-1 差分法	54
2-4-2 陽解法	55
2-4-3 陰解法	56
2-4-4 その他の方法	57
2-5 プログラミングの実際	
2-5-1 Visual Basic	58
2-5-2 極座標系と直交座標系	58
2-5-3 各点での電場	59
2-5-4 計算処理速度向上の工夫	59
2-6 デモンストレーション	62
第三章 実験値とシミュレーションとの比較	
3-1 概要	65
3-2 $\Delta n$ 及びカイラル材による影響	
3-2-1 コントラスト	69
3-2-2 V-T 特性	73
3-2-3 応答特性	76
3-2-4 偏光特性	77

第四章 面内ランダム配向を利用したハイブリッド TN 素子の視野角特性	
4-1 概要	81
4-2 実験方法	83
4-3 結果・考察	
4-3-1 カイラル材添加量	94
4-3-2 ポリビニルアルコール(PVA)配向膜	96
4-3-3 ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)配向膜	102
4-3-4 視野角特性シミュレーション	110
第五章 紫外線硬化型モノマーを用いたハイブリッド TN 素子の応答特性	
5-1 概要	113
5-2 実験方法	115
5-3 結果・考察	120
第六章 総括	129
参考文献	133
発表論文および口頭発表リスト	137
謝辞	139

# 第一章 緒論

## 1-1 緒言

液晶 (liquid crystal) は液体の有する流動性と固体結晶の持つ異方性を兼ね備えた物質であり、一般には細長い分子あるいは板状の分子から構成されている。そもそも液晶の研究は 1888 年生体物質の観測中に発見されるにその端を発するが、その後、その構造に関する基礎的研究がいくつかなされた程度で、物理、化学はもちろん、工学の研究対象としてはあまり重視されることがなかった。ところが 1960 年代に入り再び顕微鏡観察を通じてその特異な振舞いが再確認され、学術的興味を引くとともに、折からエレクトロニクスの勃興期でもあったことから、その積極的な応用が検討され始めた。

いったんエレクトロニクス応用が原理的に可能であることが明らかとなると、多くの研究者が液晶研究に参画し、液晶の性質に関する理解が急速に進むとともに、つぎつぎと新しい性質が発見され、それを利用する新しい応用が提案され始めた。

液晶は主としてディスプレイに応用されているが、当初、液晶が有機分子であることから、寿命、安定性が危惧されていた。しかし、これらの問題も解決され、また、高度に進歩した半導体技術と融合することによって、従来からのブラウン管を用いるディスプレイとその主役を交替しようとするほどになりつつある。これは一般的には小型、薄型、軽量、省電力をはじめとして、きわめて優れたディスプレイ特性を有しているからである。しかし、液晶にはまだまだ未知の計り知れない物性が潜んでいると考えられ、研究が進展するにつれて、現在の常識からは予想もできないような新しい応用が可能となると考えられる。

1)

また、各種の電子機器の高性能化・高機能化に伴って、操作の手順や動作状

態を表示するマン・マシン・インターフェースとして、ディスプレイの役割はますます重要になり、特に情報機器では高精細の見やすいディスプレイが強く要求されてきている。一方、テレビなどの画像表示器ではますます鮮明で美しいディスプレイが要求されている。このようにディスプレイは第2世代を迎え、用途によって、見やすく疲れにくいディスプレイと美しい画像を表示するディスプレイに二極化していくものと考えられる。このような目的によって、当然ディスプレイに要求される性能が異なってくるが、それらは次のようにまとめることができる。

① 映像ディスプレイ：表示の美しさを必要とし、コントラスト、階調、輝度などが重要である。

② 情報ディスプレイ：コントラストや輝度はそれほど重要ではないが、解像度、視野角、見やすさなどの点で印刷物にできるだけ近いことが望ましい。

液晶ディスプレイ(LCD)には多用な表示モードが存在し、上述の用途にはじまらず、表示モードを適宜選択することによって大幅にその特徴を活かすことができるものと考えられる。

近年では、TNモードに限らず、IPSやVAモードといった新たな表示モードによって、視野角依存性の改善やまた、液晶の表示モードそのものだけでなく、さまざまな偏光板や位相差フィルムといった光学的な機能性フィルムを組み合わせることで、特性を改善させる方法も盛んに行われている。

また、液晶表示素子を電氣的に駆動させる際の駆動方式を改善し、さらには画像処理技術を向上させることにより、表示品質を改善させる方法も行われている。

様々な表示モードがある中で、Twisted Nematicモード(ねじれネマティックモード・TNモード)は、

- (1) 高コントラスト
- (2) 応答速度が比較的速い
- (3) 低電圧駆動
- (4) 透過率の波長依存性が少ない

などの特徴がある。このために現在もっとも広く実用されている。<sup>2)</sup>

TN 液晶素子は、その用途を拡大し発展してきたが、視野角依存性、応答速度などまだ表示品質の上で改善する必要がある。

そこで、我々は従来の TN 液晶素子の配向を改良した新しい液晶表示素子を提案した。従来の TN 液晶素子が上下基板界面で液晶分子を平行配向させているのに対し、我々が提案した方式は一方の基板に平行配向処理、もう一方の基板に垂直配向処理を施して、さらに 90° のねじれを加えたハイブリッドツイストネマティック(Hybrid Twisted Nematic: HTN)液晶方式である。この HTN 液晶素子では、従来の TN 液晶素子と比較して、応答の高速化、しきい電圧の低下などの面で大きな可能性を期待できる。

これまでの研究で、この HTN 液晶素子は、従来の TN 液晶素子と比較して、高速に応答し、かつ低電圧で駆動できることを示した。

しかし、従来の TN 液晶素子と同様にこの HTN 液晶素子でも視野角特性に問題がある。また、ラビング処理を施すことにより、静電気や粉塵の発生などの問題点もある。さらに、電場除去時の応答時間が改善されていないなどの問題点も持つ。

一般的に、液晶表示素子の光学・応答特性は様々な要素によって左右されるが、界面での液晶配向を制御する配向膜、液晶層内のねじれ構造なども影響する。<sup>3)</sup>

そこで、本研究では、HTN 液晶素子の基板、液晶層内に様々な処理を施し、その際に液晶－高分子間の相互作用によって、液晶の配向状態の異なる微小領域の集合体、いわゆるアモルファス状態を実現可能となり、その液晶素子の光学・応答特性に及ぼす影響について検討し考察する。

## 1-2 各種表示方式<sup>3),4)</sup>

液晶の表示方式にはその用途により現在様々な種類が存在している。古くから開発され、実用化されている TN、STN 方式と STN 方式を改善した方式、近年大型パネルで普及し始めている VA 方式や IPS 方式を下記に説明する。また、これら以外にも、高速応答化、広視野角化、あるいは低消費電力化やメモリー性を持たせた液晶などの開発も進んでいる。

### i. TN 型

Twisted Nematic の略称でもっとも一般的に用いられている液晶の表示方式である。TN 型液晶は上下ガラス基板内側にある配向膜のラビング方向が互いに直交し、電圧をかけていないとき液晶分子の方向が上下基板間で約 90° 回転している。早くから実用化され、液晶といえば TN 型が用いられているという時代が長く続いた。現在でも時計や家電製品、カーエアコン等に用いられるセグメント表示などの簡易な液晶表示部は、TN 型が主流である。特徴として、構造が簡易で表示品位も比較的高いことが上げられる。セグメント表示に対し、簡単なマトリクス表示を行う場合には、単純マトリクス駆動（デューティー駆動）が利用されることもあるが、非選択部分にも若干電圧がかかり、クロストークといった現象のため、コントラストが低下する問題も合った。そのため、透過率-電圧曲線の明暗変化に当たる部分の傾きをできるだけ急峻にすることが求められている。また、表示ドット数の大きいドットマトリクス表示を行うためには、TFT 素子などを用いたアクティブマトリクス駆動を行う必要がある。また、応答速度が比較的早いという特徴もある。その反面、視野角が狭く、色度変位が大きい。主に表示品位より消費電力を優先する用途（ノート型パーソナルコンピュータなどの小型の機器）に用いられる。

## ii. STN 型

Super Twisted Nematic。液晶分子のねじれを 180~270 度程度まで深めたもので、透過率-電圧曲線における急峻性が良くなり、TN 型では難しいハイデューティ駆動を可能にし、TFT 等のアクティブ素子を用いなくてドット数の多い表示が可能となる。ただし、コントラストが TN よりも低くなる。

TN 型と同様 NB と NW があり、NB は黒と黄色、NW は白と青の表示になる。

## iii. DSTN 型

Dual scan STN の略。上述の用に STN はハイデューティ駆動を可能にしているが、その着色性やコントラストの低さを改善するため、駆動する STN パネルの光学補償をさせるもう一枚の STN パネルを重ね合わせたもの。

## iv. FSTN 型

Film-compensated STN。位相差（液晶の屈折率の波長分散）を補償する高分子フィルムを貼ることで画面の色づきを減らしたもの。

STN 型が開発された背景として、1990 年代初頭までは、TN 型液晶でアクティブマトリクス駆動をおこなってドット数を増やすために必要なアクティブ素子（TFT 素子）の量産性が低く、産業としての成立性が危ぶまれていたことが挙げられる。一方、各種機器のポータブル化などにより、TN 型のアクティブマトリクス駆動に代わる量産性の高い低コストの駆動方式（表示方式）に対するニーズも高まっていた。そういった中で、STN 型が開発され、ハイデューティ駆動が可能であり、アクティブ素子が不要なことから携帯電話やその他ポータブル機器の市場で幅広く利用された。特に、アクティブマトリクス駆動の TN 型ディスプレイが高価な時期には、FSTN 型とカラーフィルターを組み合わせることでカ

ラ表示に利用された。このように、アクティブ素子のない廉価さが最大の利点であったが、TFT 液晶の低価格化、視野角特性や応答特性が TN 型に比べて劣るなどの理由により、最近は徐々に利用されなくなっている。ただし、TN 方式同様、古い技術であり、生産性は高く、新たな開発テーマとして取り上げられることは少ないが、まだまだ液晶市場の多くを占めている。

#### v .IPS 型 <sup>5),6),7)</sup>

In-Plane Switching の略称である。IPS モードは、その名の通り液晶変形を主として基板面内で生じさせて表示を行う。TFT 基板に形成した一对の櫛型電極により横方向の電界を発生させ、液晶分子配列の方位角変化を引き起こすことで動作する。動作時の液晶配向が主として方位角成分のみであるため、LCD としては極角方向依存性が原理的に小さいという特徴を有している。従って、均一配向モードとしては視角特性が最も広い。この方式は、従来から用いられてきた対向電極および TFT 基板上の画素電極としての ITO が不要という利点もある。唯一の改善を要する点は、開口率に起因する透過率の低下であり、高精細化を進める際には課題となる。この課題に関して、表示電極（画素電極と共通電極）を絶縁膜上に形成することで透過率を向上できる。ただ、従来の構造に比べ、プロセスステップ数の増加を伴う。このモードは、どこから見ても正面方向と同様な画像を見ることができ、これは、良好なコントラスト特性を有し階調と輝度の関係である特性が、見る角度を変えてもほとんど変化しない特性を持っているためである。

## vi.VA 型 <sup>5),8),9),10)</sup>

Vertical Alignment の略称である。このモードは、基板表面と液晶分子の長軸とがなす角を変化させ輝度を制御する。TN 型とは異なり、電圧を印加しないときの液晶配向を基板に垂直になるように配置し、電圧印加時に液晶が基板法線方向に対して傾くようにするものである。液晶分子が垂直に並ぶ OFF 状態の光遮蔽性に優れている。したがって、正面コントラスト比が極めて高く、1000:1 以上の値が実用化されている。また、OFF 状態の斜め方向の光漏れは IPS モードに比べ少ないのが特徴である。他方、製造の観点からはラビング処理が不要になる利点もある。液晶材料としては、他のモードと異なり、配向方向が電界に対して傾くような誘電的性質を有する液晶（ネガ型の液晶）が必要となる。

## 1-3 液晶の配向<sup>11),12)</sup>

### 1-3-1 液晶の配列状態

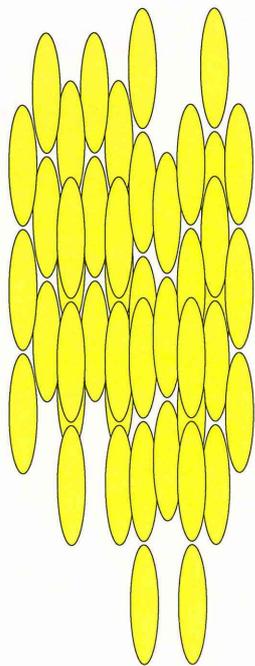
一般に、物質の温度を上げると、固相、液相、気相の順に三つの状態を取ることが知られている。ところが、ある種の有機化合物(コレステロール化合物など)では、固体結晶が溶解して液体になる前に、固体結晶や液体のいずれとも異なる状態をとる場合がある。これが「液晶」と呼ばれる状態である。

液晶は結晶のように分子が規則正しく並んでいるわけではないが、全く不規則である液体と比較するとある程度の規則性がある。つまり、液晶は液体と同じく流動性を持つが、方向によって屈折率や誘電率が異なる値をもつ異方性を示す。

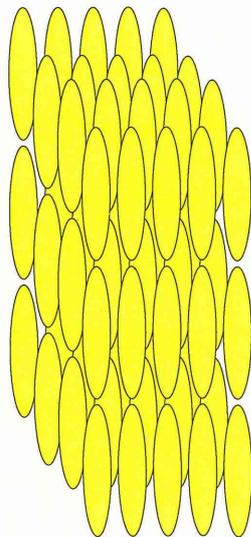
液晶には、温度変化により液晶状態をとるサーモトロピック(Thermotropic)液晶と、水や有機溶媒と共存することによって液晶状態をとるリオトロピック(Lyotropic)液晶の二つに分類することができる。

また、液晶を配列状態の違いから、ネマティック(Nematic)液晶、スメクティック(Smectic)液晶及びコレステリック(Cholesteric)液晶の三つに分類することができる。

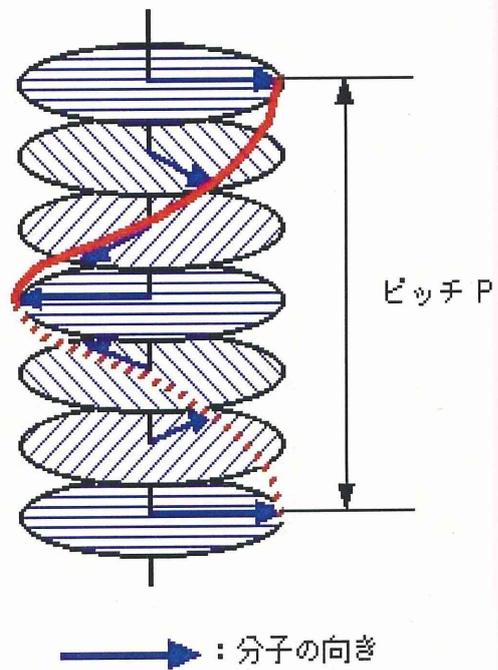
ネマティック液晶は、棒状の分子が一定方向に揃っているが、分子の重心の位置はランダムである。スメクティック液晶は、棒状の分子の重心が揃っている点がネマティック液晶とは異なり、層状構造を持っている。コレステリック液晶は、カイラルネマティック液晶とも呼ばれる。層状構造を持っており、層内だけで見ると分子の長軸が一定方向に揃ったネマティック液晶に似た状態であるが、隣り合う層では分子の長軸の方向が少しだけねじれているので、全体として螺旋構造が形成されている。これは、ネマティック液晶に少量のキラル分子もしくは他のコレステリック液晶を入れることで発現する。(Fig.1-3-1a)



Nematic



Smectic



Cholesteric(Chiral Nematic)

Fig.1-3-1a 液晶の配列状態

### 1-3-2 液晶の配向状態

液晶はその配列状態から三種類に分類されているが、液晶セルを構成する二枚のガラス基板の表面に配向処理を施すことで、液晶分子の配向状態を制御することができる。これは、液晶分子が基板と接触したとき、液晶分子と配向膜分子との相互作用により界面での液晶分子が束縛されるからであると考えられる。この界面で液晶分子に束縛力を及ぼす現象をアンカリングと呼び、そのエネルギー密度をアンカリング強度と呼ぶ。

界面における液晶分子と基板との相対的な位置関係は、Fig.1-3-2a に示すように基板から液晶分子が立ち上がっている角度 $\theta$ と、基板面への射影方位角 $\phi$ とで表せる。一般的な定義に基づき本研究においても $\theta$ はプレチルト角（極角）、 $\phi$ は方位角と定義する。

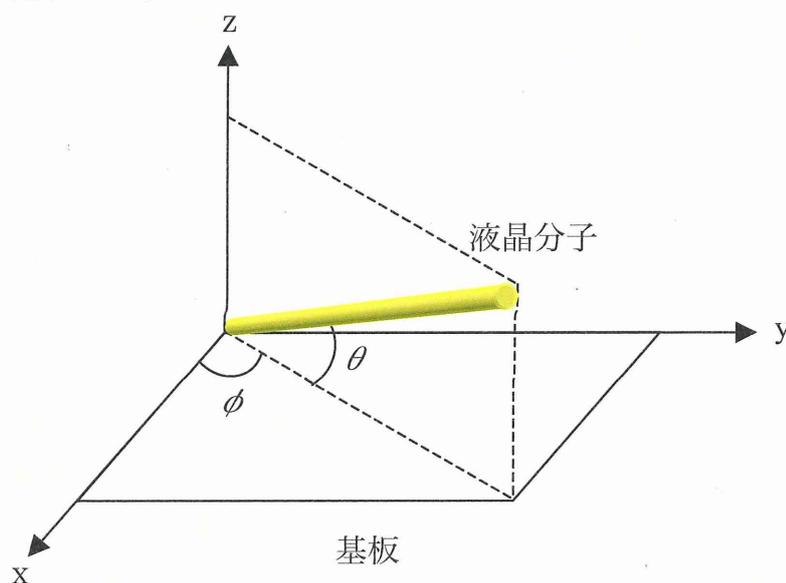


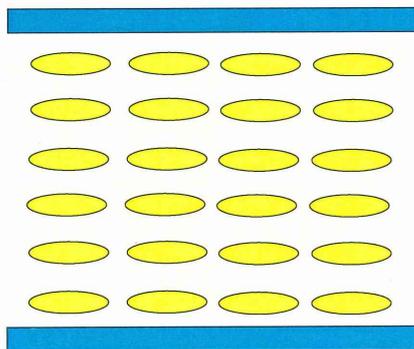
Fig.1-3-2a 液晶分子と基板との相対関係

基本的な配向状態は、平行(Homogeneous)配向、垂直(Homotropic)配向、ハイブリッド(Hybrid)配向、ツイスト(Twist)配向がある(Fig.1-3-2b)。

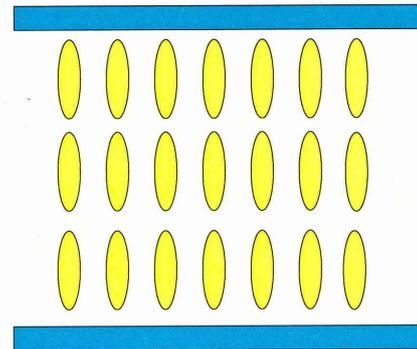
平行配向は、液晶分子の長軸方向が基板に対して平行に並んでいる分子配向

である。垂直配向は、液晶分子の長軸方向が基板に対して垂直に並んでいる分子配向である。ハイブリッド配向は、一方の基板は平行配向、もう一方の基板は垂直配向をしている。ツイスト配向は、両基板とも液晶分子の長軸方向が基板に対して平行に並んでいるが、その方向が $90^\circ$  ねじれている。

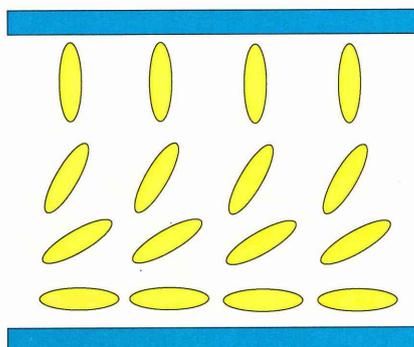
本研究の HTN 液晶素子は、ハイブリッド配向とツイスト配向を組み合わせたものである。



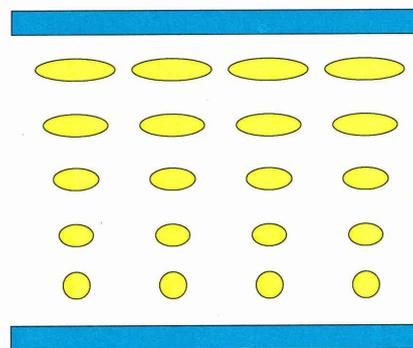
**Homogeneous**



**Homeotropic**



**Hybrid**



**Twist**

Fig.1-3-2b 液晶の配向

### 1-3-3 液晶の配向処理法

液晶分子は自発的に並ぶ性質があるが、特にネマティック液晶はその配列状態から、他の液晶と比較して容易に動くことができる。したがって、液晶素子を構成する二枚のガラス基板の表面に配向処理を施すことで、界面での液晶の配向状態を制御することができる。ここで、ネマティック液晶の配向処理について説明する。

#### (1) 平行配向処理法

液晶の平行配向方法として、最も広く用いられているのがラビング法である。これは、ガラス基板上にポリビニルアルコール(PVA)やポリイミド(PI)などの高分子膜を塗布して、その表面を布で一方向に擦ることで、広い面積で一様な平行配向状態を得ることができる。ラビング法で液晶分子を配向させた場合、一軸配向性とプレチルト角の発現を得ることができる。(Fig.1-3-3a)

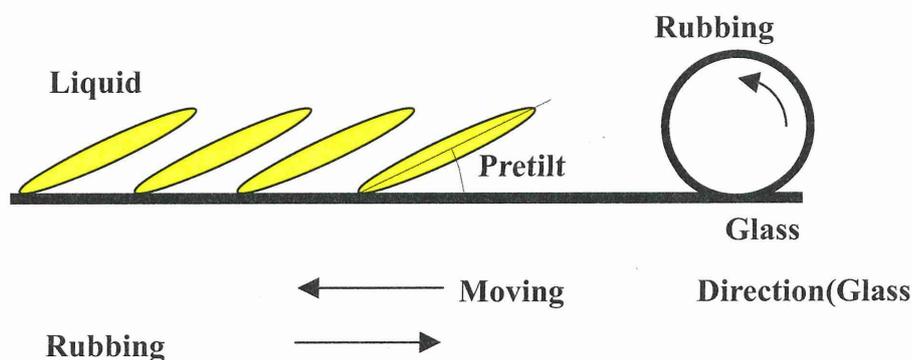


Fig.1-3-3a ラビング法による液晶分子の配向

## (2) 垂直配向処理法

液晶セルを構成する透明導電膜付きのガラス基板を硫酸や硝酸、または重クロム酸カリの酸性溶液などに浸してその表面を洗浄すると、液晶分子は基板に対して垂直に配向することがあることが液晶研究の初期の段階ですでに知られていた。また、ガラス基板をレシチンやヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等の有機溶媒に浸すか、これらの物質を液晶中に溶解すると、大部分の液晶で垂直配向状態が得られることも知られている。このような方法は簡単に行うことができ、また良好な分子配向状態が得られるので、実験室的にはよく用いられている。

実用的には、ガラス基板を長鎖アルキル基を持つ有機シランカップリング剤や一塩基性カルボン酸クロム錯体などの溶液で処理して、基板上に化学結合による配向層を形成させる方法や、ヘキサメチルジシロキサンの重合膜などを形成することで、きわめて安定な垂直配向の液晶セルをつくることができる。これは Fig.1-3-3b のように、配向剤分子の構造中の長鎖アルキル基が基板に垂直に並び、液晶分子がこのアルキル基の影響を受けて基板に垂直に配向するものと説明されている。

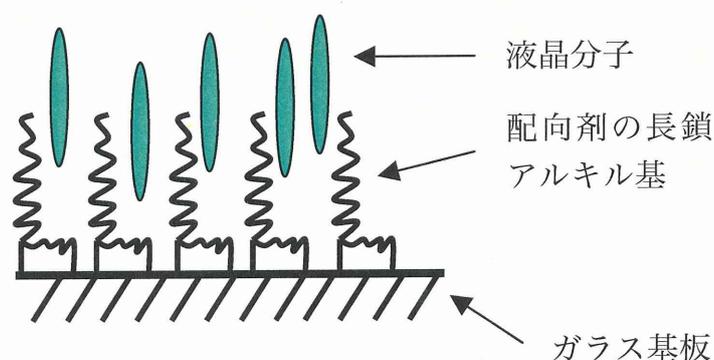


Fig.1-3-3b 長鎖アルキル基による垂直配向効果

### (3) 傾斜配向処理法

Fig.1-3-3c に示したように、基板を傾ける角度 $\theta$ が $80^\circ$  から  $85^\circ$  となるようにして SiO を蒸着すると、液晶分子が基板表面に対してある角度傾いた傾斜配向が得られるが、この蒸着面に対して垂直配向処理を行うと、液晶分子の傾斜角度が大きく、垂直方向に傾斜した傾斜配向状態が得られる。また、基板を傾けて回転し、回転の速度を周期的に変化させて蒸着しても、同様に垂直方向からある程度傾斜した液晶分子配向とすることができる。さらに、基板表面に  $85^\circ$  の方向から一度斜めに蒸着を行った後、基板を  $90^\circ$  回転して再度基板表面に  $60^\circ$  の角度で蒸着する二重蒸着法を行うと、基板に対して数度程度傾いた傾斜配向が得られる。

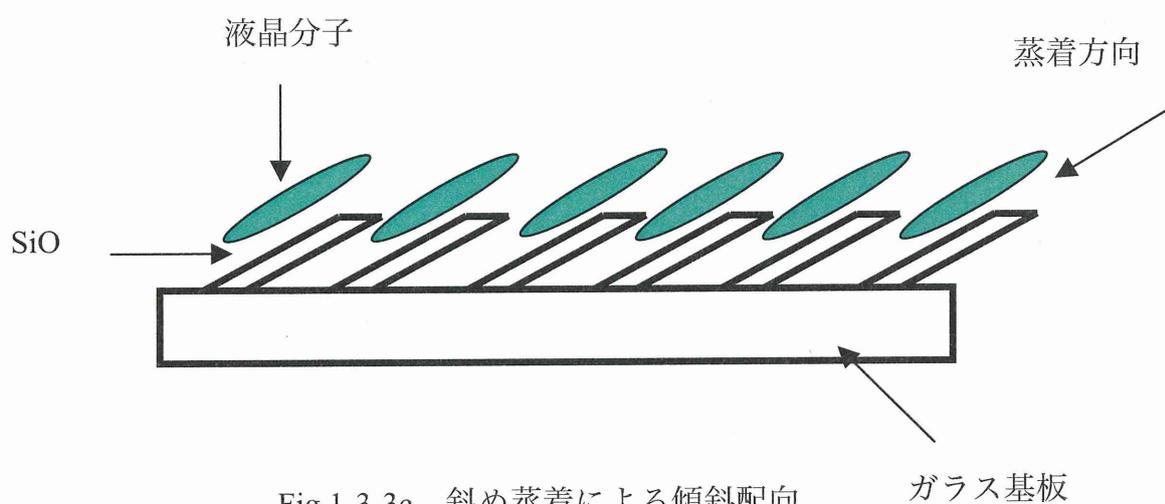


Fig.1-3-3c 斜め蒸着による傾斜配向

ラビング法により、

(a) 配向膜表面に微細な溝を形成されてそこに液晶分子が配向する

(b) 高分子が延伸してその高分子鎖に沿って液晶分子が配向する

などのメカニズムで液晶が並ぶと考えられているが、完全に解明されていない。

ラビング法は簡便で大面積の基板を短時間で処理できるという利点を持つが、問題点として、接触法であることから粉塵や静電気の発生等の問題が挙げられる。

そこで、非接触法で新しい平行配向処理法が提案されている。

例えば、ラビングレスで配向膜表面上に微細な溝構造を形成する方法や、偏光紫外線照射により配向膜の高分子を制御して液晶分子を配向させる方法などがある。

## 1-4 液晶分子配向と界面状態<sup>12)</sup>

### 1-4-1 配向層の分子構造と液晶配向効果

物理吸着性の配向剤によって得られる液晶配向効果の安定性や耐久性は、一般的に強固なものではない。なぜなら、物理的に吸着している配向剤は基板面から容易にはずれ、その面に液晶分子配向を妨害する異種物質の吸着が生じやすくなるからである。このことから、基板面に化学的に吸着する配向剤が必要となる。たとえば、有機シランカップリング剤やカルボン酸クロム錯体が実用液晶セルの配向剤として使用されている。以下、後者の配向剤を例に取り、基板表面の配向層の分子構造と液晶配向効果について述べる。

カルボン酸クロム錯体は、Fig.1-4-1 に示す分子構造をもつカルボン酸を配位子とする水溶性多核金属錯体である。そして、カルボン酸が一塩基性の場合には酸分子1個に対しクロム原子が2個 (Fig. 1-4-1 (a))、二塩基性の場合には酸分子1個に対しクロム原子が4個 (Fig. 1-4-1 (b)) の割合で結合した錯体である。

これらのカルボン酸クロム錯体の水溶液で、極性基を有する基板面を処理すると、クロム錯体は基板表面の極性基と化学結合（化学吸着）するとともに、錯体間で橋かけ重合する。そして Fig. 1-4-2(a)、(b)にそれぞれ示すような構造の液晶配向能を有する薄膜層が基板表面に形成される。

Fig.1-4-2 (a)の薄膜層の構造から分かるように、ステアリン酸などの一塩基性カルボン酸のクロム錯体で配向処理した場合は、長いアルキル鎖からなるカルボン酸基 R が基板面から突出した状態となり、基板面は疎水性となる。このような面に液晶が配向する場合、液晶分子は主に分子の中央部に極性基、末端にアルキル鎖を有していることから、垂直配向の方が平行配向に比べ表面自由エネルギーが小さくなり、安定化することになる。これにより、一塩基性カルボン酸クロム錯体は垂直配向力を発揮する。

一方、ブラシル酸などの二塩基性カルボン酸のクロム錯体で配向処理した場合は、Fig.1-4-2 (b)に示すように、長いメチレン鎖からなるカルボン酸基が基板表面に平行に配置した薄膜構造を形成する。この特殊構造によって、二塩基性カルボン酸クロム錯体が液晶分子の平行配向を誘起するものと考えられる。

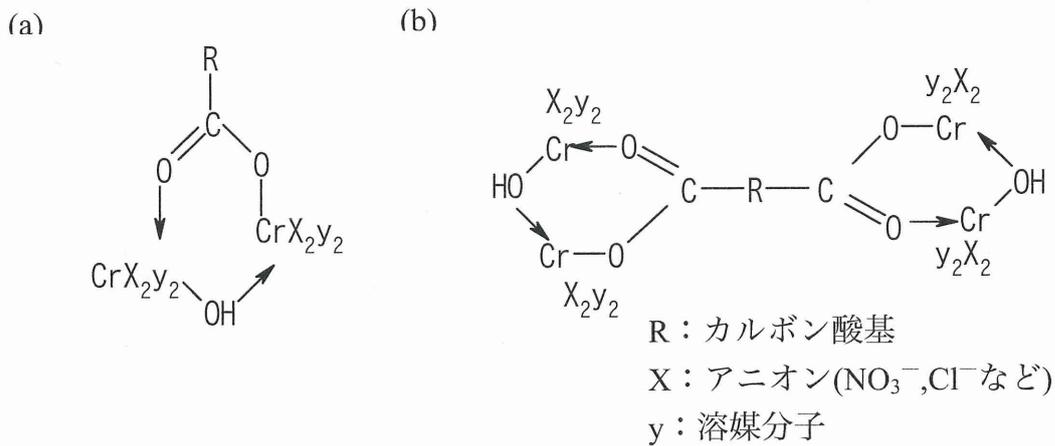
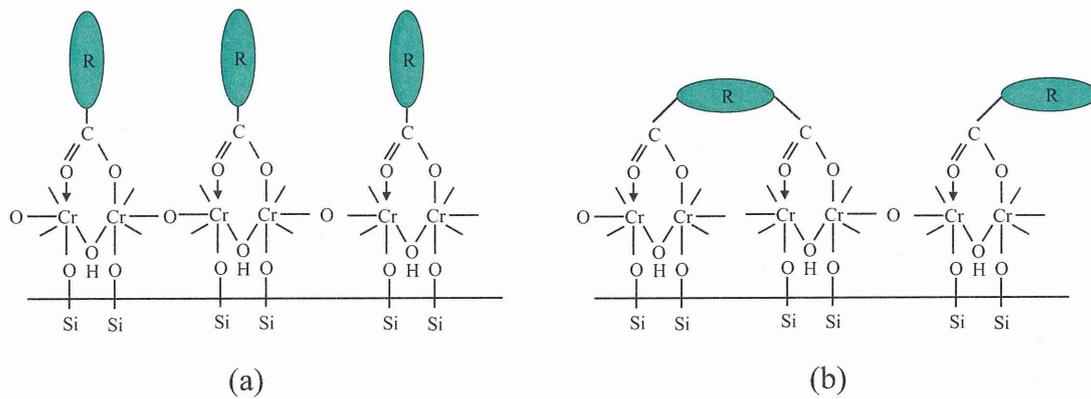


Fig.1-4-1 カルボン酸クロム錯体の分子構造

- (a) 一塩基性カルボン酸クロム錯体  
 (b) 二塩基性カルボン酸クロム錯体



R : カルボン酸基、基板 : ガラス板

Fig.1-4-2 基板表面に重合形成されたカルボン酸クロム錯体の液晶配向層の分子構造

- (a) 一塩基性カルボン酸クロム錯体  
 (b) 二塩基性カルボン酸クロム錯体

#### 1-4-2 表面張力と分子配向様式

固体表面上体を表す物性値の1つに、臨界面張力  $\gamma_S$  が存在する。ある液体の表面張力を  $\gamma_L$  とすると、 $\gamma_L < \gamma_S$  の場合は、その液体は固体表面を濡らし、その表面に均一に拡がる。一方、 $\gamma_L > \gamma_S$  の場合は、液体は固体表面に拡がらないで、その表面に球状にまとまる。この様な界面現象に立脚して、基板表面の  $\gamma_S$  と液晶の  $\gamma_L$  の相対的な大小関係から液晶分子の配向様式を経験的に予知することが示された。

すなわち、

$$\Delta \gamma = \gamma_L - \gamma_S \quad (1)$$

で示される  $\Delta \gamma$  が正の場合、液晶はホメオトロピック配向を形成し、 $\Delta \gamma$  が負の場合には、液晶はホモジニアス配向をすることを見いだした。この様な現象が生じるのは、 $\gamma_L > \gamma_S$  の場合には、液晶同士の分子間力が基板表面と液晶分子の相互作用より大きくなるため、表面エネルギー的に見て液晶分子の垂直配向が有利となるからである。一方、 $\gamma_L < \gamma_S$  の場合は、逆にそれらの力の関係が逆転するので、液晶分子の平行配向が形成しやすくなるためと考えられる。

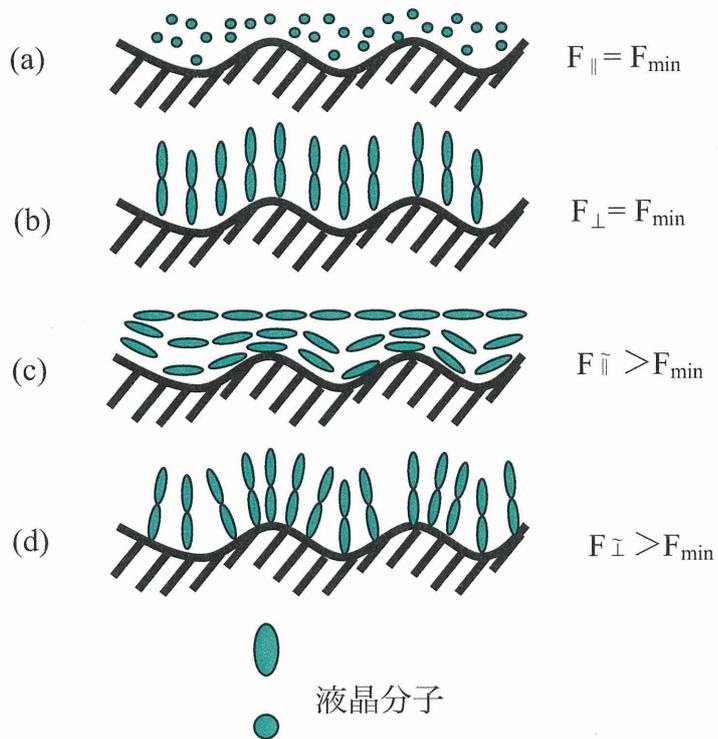


Fig.1-3-3 溝構造を有する基板面での液晶配向様式と配向弾性自由エネルギー

### 1-4-3 非平滑面と分子配向様式

前述の表面張力と液晶配向の関係は、基板表面が平滑な場合にはそのまま適用できる。しかしながら、Fig.1-4-3 に示すような溝構造などの非平滑な表面を有する基板に対しては、Frank-Oseen 連続体理論に基づく液晶の配向弾性自由エネルギー（フランクの自由エネルギー）を考慮する必要がある。なぜなら、液晶分子長軸の局部配向ダイレクタ  $\bar{n}$  が bend、splay、twist (Fig.1-4-4) のいずれの弾性歪みも受けない配向状態の時に、フランクの自由エネルギー  $F$  が最小となり、その配向状態が最も安定に形成されるからである。

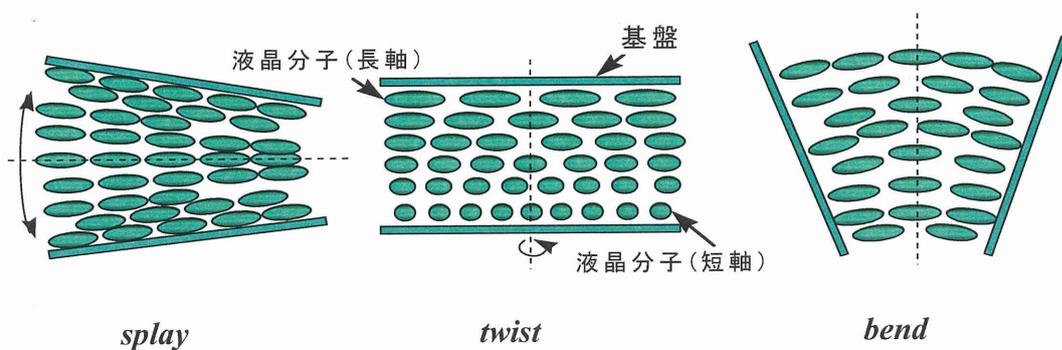


Fig.1-4-4 ネマティック液晶の3つのダイレクタ歪み

Fig.1-4-4 を用いて、その様子を具体的に説明する。液晶が全く弾性歪みを受けない配向状態の  $F$  を  $F_{\min}$  とし、溝構造を有する基板表面での液晶分子の各種配向様式(a)から(d)の場合の  $F$  をそれぞれ  $F_{\parallel}$ 、 $F_{\perp}$ 、 $F_{\parallel}$ 、 $F_{\perp}$  とすると、それらのエネルギーの大小関係は Fig.1-4-3 に示すようになる。

すなわち、4種類の配向様式の中では、配向弾性自由エネルギー的には、液晶

分子が溝沿いに平行に並んだ配向(a)と液晶分子同士が平行でかつ基板面内に垂直に並んだ配向(b)が最も安定である。そして、どちらの分子配向が形成されるかは、前に述べた液晶と基板間の表面張力の大小関係  $\Delta\gamma$  ( $=\gamma_L-\gamma_S$ ) で規定される。ただし、垂直配向の場合は、一般的に、

$$|\gamma_L-\gamma_S|>F_{\parallel}-F_{\perp} \quad (2)$$

となるので、配向(b)よりも液晶分子が基板表面に正確に垂直に並ぶ配向(d)が形成されやすいと見られる。

液晶分子長軸が配向(c)のように溝に対して直交に配向することは、大きな bend の配向歪みが生じるので、現実にはあり得ない。なぜなら、配向(a)と配向(c)の場合の自由エネルギーの差  $\Delta F$  ( $=F_{\parallel}-F_{\perp}$ ) は、

$$\Delta F=\pi^3\cdot\left(\frac{K}{2}\right)\cdot\left(\frac{2A}{\lambda}\right)^2\cdot\left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (3)$$

で表現でき、 $\Delta F$  の値は数  $10\text{erg}/\text{cm}^2$  にも達するからである。(3)式 の  $A$  と  $\lambda$  はそれぞれ溝の深さと幅を示し、 $K$  はフランクの弾性定数を示す。

## 1-5 ハイブリッドツイストネマティック(HTN)液晶素子

### 1-5-1 HTN 液晶素子の概要

HTN 液晶セルは、一方の基板に平行配向処理、もう一方の基板に垂直配向理を施して、正の誘電率異方性を持つネマティック液晶とねじれの効果を誘起するためにカイラルネマティック液晶をごく少量入れて作製する。

液晶セルの外側には偏光軸を直交させた偏光板を配置する。(Fig.1-5-1a)

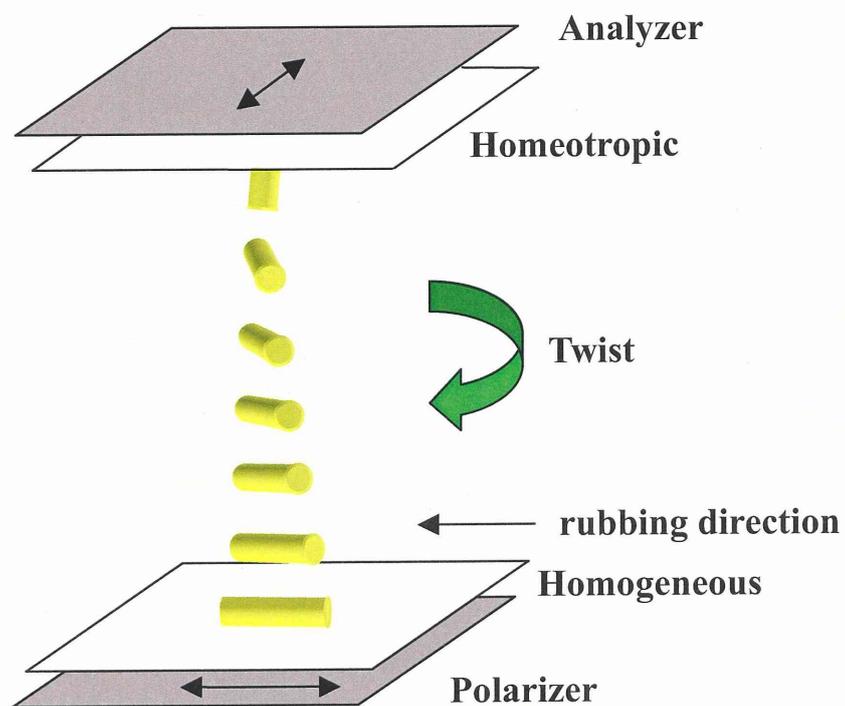


Fig.1-5-1a HTN 液晶セルの概要

### 1-5-2 HTN 液晶素子の動作原理

HTN 液晶素子の動作原理は、基本的に TN 液晶素子と同様である。電場を印加していない時、偏光子を透過した直線偏光は、液晶分子が空間的にねじれているため偏光面が  $90^\circ$  回転し、直交した偏光板の下で透過する。しきい値電圧 ( $V_{th}$ ) 以上の電場を印加した時、正の誘電率異方性を持つ液晶を用いているため、液晶分子の長軸が電場方向に配列して、基板に対しほぼ垂直に配向する。このため、ねじれの構造は失われ、偏光子を通過した光の偏光面は回転しないため光は透過せず遮断される。したがって、TN 液晶セルと同様に無電場状態では明視野、電圧印加時に暗視野をとる。(Fig.1-5-2a)

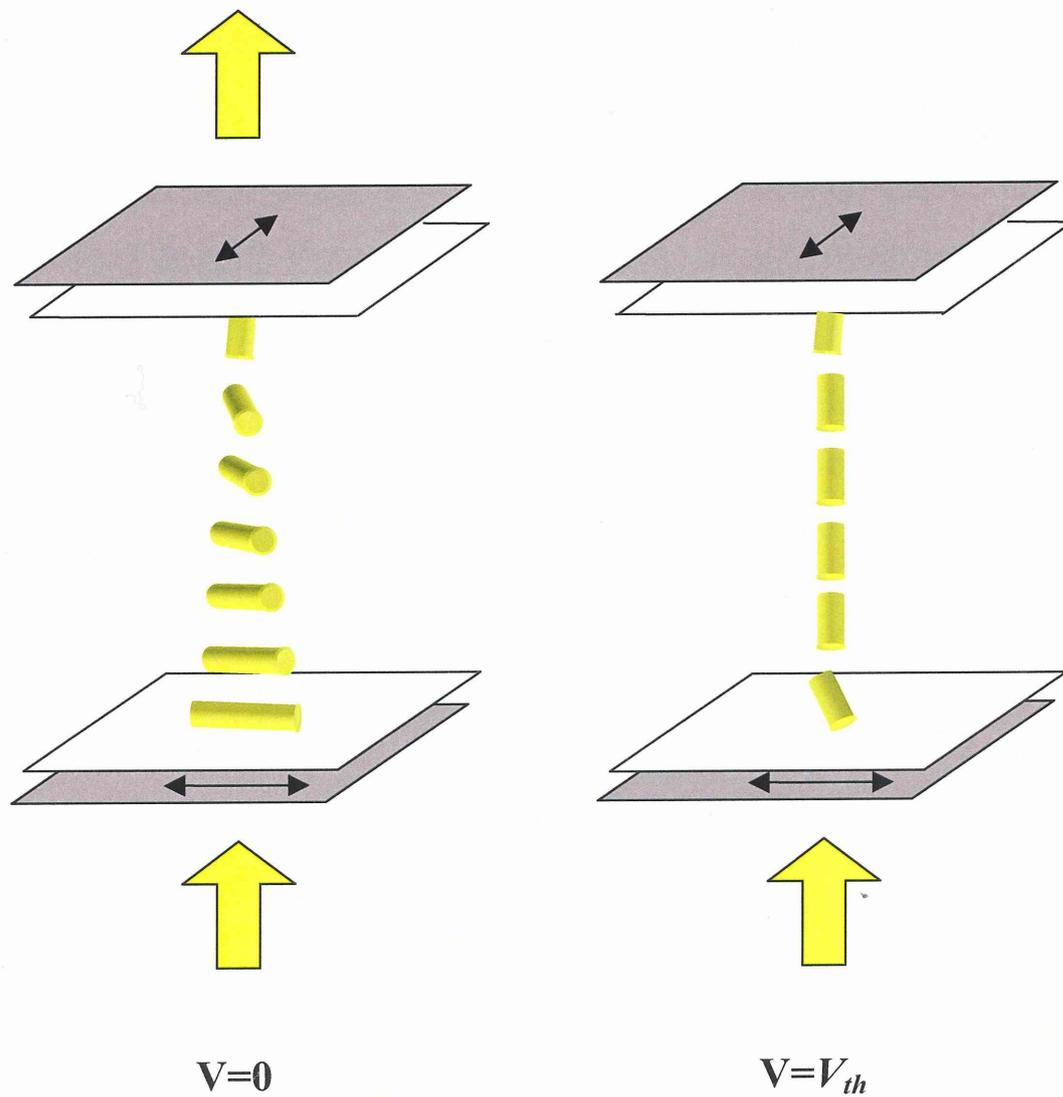


Fig.1-5-2a HTN 液晶素子の動作原理

## 1-6 本研究の目的

これまでの研究で、HTN 液晶素子は、従来の TN 液晶素子と比較して、高速に応答し、かつ低電圧で駆動できることを示した。

しかし、従来の TN 液晶素子と同様に HTN 液晶素子は視野角依存性の問題を持つ。さらに、電場除去時の応答時間が遅いなどまだまだ研究の余地がある。

そこで、本研究では以下の二種類の HTN 液晶素子を提案した。

①アモルファス HTN(amorphous-HTN:  $\alpha$ -HTN)液晶素子

②高分子安定化型 HTN(Polymer Stabilized-HTN: PS-HTN)液晶素子

そして、それぞれの液晶素子において液晶－高分子間の相互作用が素子の光学・応答特性に及ぼす影響について検討して考察する。また、液晶素子の電場応答と時間応答について、フランク弾性理論とエリクセン・レズリーの粘性方程式に基づくシミュレーションを行い、実験結果と比較した。

## 第二章 理論

### 2-1 はじめに

高性能の液晶セルを作製する際には、液晶材料を選択しセルパラメータを最適化することが非常に重要である。すなわち、液晶の弾性定数などの物性値やセル厚などのパラメータから、閾値電圧や応答速度を見積もる必要がある。実際の TN セルにおいては、以下の単純な式<sup>(14,15)</sup>による設計を行うことが多い。

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad (1)$$

$$\tau_{on} = \frac{\gamma d^2}{\epsilon_0 \Delta \epsilon (V - V_{th})^2} \quad (2)$$

$$\tau_{off} = \frac{\gamma d^2}{\pi^2 K} \quad (3)$$

ここで、 $V_{th}$  はしきい電圧、 $\tau_{on}$  は立ち上がり時間、 $\tau_{off}$  は立ち下がり時間、 $V$  は印加電圧、 $\gamma$  は回転粘性係数、 $\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $\Delta \epsilon$  は誘電異方性、 $d$  はセル厚、 $K$  は実効的な弾性定数であり、TN セルの場合には  $K = k_{11} + (k_{33} - 2k_{22})/4$  で表される。ただし、 $k_{ij}$  は用いている液晶物質に固有な定数であり、フランク弾性定数（後述）と呼ばれている。

しかし、比較的単純な TN 型液晶セルにおいても、特に応答速度については、計算値と実測値が大きく異なることも多い。そこで、実際の液晶配向状態、すなわち配向ベクトル（ダイレクタ）の分布と、その電圧印加による変化（フレデリクス転移）挙動を知ることが必要となってくる。しかし、ダイレクタ分布の変化を直接観察することは困難であり、何らかのシミュレーションにより配向状態を求めるのが現実的である。一般に、液晶中のダイレクタ配向は、Oseen、Zöcher、Frank によって導かれた配向の曲率弾性に関連する自由エネルギー密度<sup>(16,17,18)</sup>を用いて求めることができる。これに、電圧印加による自由エネルギー密度の変化分を考慮することで、系の自由エネルギーが最小になるような平衡状

態の配向を求めることができる。しかし、実際にはプレチルト角や界面でのアンカリング強度による寄与も考慮する必要があり、解析的に解くことは特殊な例を除いて容易ではない。

一方、電場印加に伴うダイレクタ配向の時間的な変化については、異方性流体の挙動を解析することが必要になってくるが、そのためには液晶の流動とダイレクタの回転とが結合している複雑な系を考慮しなければならない。Ericksen<sup>(19,20)</sup>と Leslie<sup>(21)</sup>は、この効果を取り入れて現象を定式化した。しかしその一連の方程式は複雑であり、6成分のレズリー粘性（独立成分は5つ<sup>(22)</sup>）がすべて測定されているような液晶材料が限られていることもあって、ふつうは回転粘性のみを考慮した近似式で計算することが多い。ただし、この近似式においては、液晶の流れの効果を見逃しているため、実際の挙動を再現することはできない。特に、電圧除去時に一度大きく透過率が変化し、そのあと最終的な値へと戻る特異な現象（光学的反跳(optical bounce)）の原因となる背流 (backflow)<sup>(23,24)</sup>によるダイレクタ配向の蹴返し(kick-back)効果<sup>(24)</sup>については、このような計算で得ることは不可能である (Fig.2-1-1)。また、近年注目されている

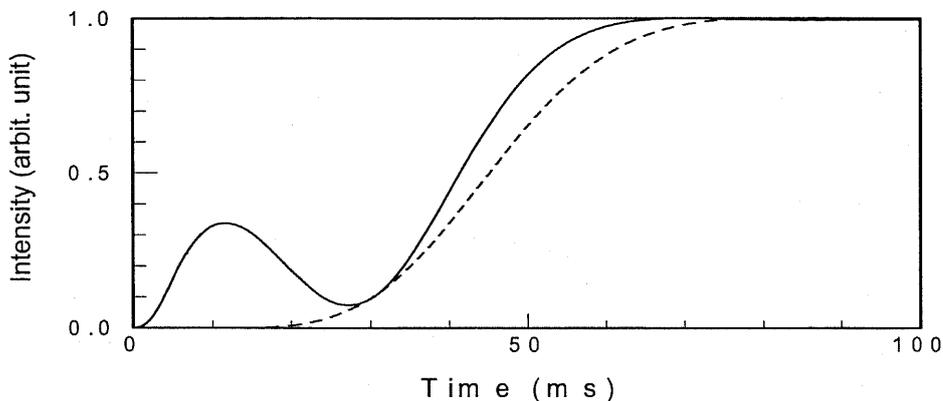


Fig.2-1-1 TNセル (5CB, セル厚 7.5 $\mu$ m, プレチルト 5°, 強アンカリング) の電場除去時 (5V  $\rightarrow$  0V) における透過光強度の時間変化。実線：Ericksen-Leslie の式による optical bounce を示す計算結果 破線：流れを見逃して回転粘性のみを考慮した計算結果

optically-compensated bend (OCB)モードの高速応答性に、背流が関与<sup>(25)</sup>していることも明らかになってきた。

Berreman<sup>(26)</sup>や van Doorn<sup>(27)</sup>らは、Ericksen-Leslieの粘弾性理論に基づいた考察を行い、回転粘性のみを考慮した近似計算では得られない蹴返し効果をシミュレーション計算で再現した。当時（約30年前）、このような複雑な計算を行うためには、大型コンピュータ上でフォートランの数値計算ライブラリを用いて偏微分方程式を解かなければならなかったが、テクノロジーの進歩のおかげで、現在では卓上のパーソナルコンピュータでも短時間で解が得られるようになってきた。

## 2-2 液晶の粘弾性

### 2-2-1 ダイレクタひずみ

物体に力を加えると、その形状は変化する。例えば固体物質に力を加えると、伸縮、屈曲などの変形が生じ、それに応じた弾性的な復元力を示す。一方、液体（流体）は固有の形状を持っていないため、流動に伴う変形を示すものの、一般の非圧縮性液体の場合には復元力が存在するような弾性的挙動は示さない。

液晶は流体であるから、このような意味では弾性を示すことはできない。しかし、液晶には配向秩序が存在し、その配向方向をできるだけ平行にそろえようとする性質があるため、配向が平行からずれた際に配向を平行に戻そうとする復元力が働く。この性質は配向弾性と呼ばれている。配向弾性について定量的に議論するためには、まず配向の状態を数学的に表現する必要がある。ここでは、液晶中の配向形態を、Oseen、Zöcher、Frank にならって、ダイレクタのひずみ、すなわちダイレクタベクトルの局所的な空間変化（変化率）によって表すことにする。

一般に、スカラー量が空間的に変動する様子は、位置による微分の値で表すことができる。1次元で考えれば傾きに対応する。ダイレクタのようなベクトル量が位置によって変化している場合の概要を、Fig2-2-1 及び Fig2-2-2 に示す。まず、原点にあるベクトル  $\mathbf{n}$  が  $z$  軸に平行となるように座標系を決める。次に、原点から  $x$  軸方向に微小距離  $\Delta x$  だけ離れたところにあるベクトル  $\mathbf{n}_1$  を考える。 $\mathbf{n}_1$  が  $x$  軸方向に傾いている場合、元のベクトル  $\mathbf{n}$  から離れるとともにベクトルの方向が開いていくことから、このような変形はスプレイ（広がり）と呼ばれ、 $\Delta n_x / \Delta x$  で特徴づけられる。ここで、 $\Delta x$  は微少量であるから、結局  $\partial n_x / \partial x$  なる偏微分を考えていることになる。また、 $\mathbf{n}_1$  が  $y$  軸方向に傾いている場合、元のベクトル  $\mathbf{n}$  から離れるとともにベクトルの方向がねじれていくことから、この

ような変形はツイスト (ねじれ) と呼ばれ、 $-\partial n_y/\partial x$  で特徴づけられる。ここで、右回りのねじれを正と定義したため、負号がついていることに注意する必要がある。同様に  $y$  軸方向に  $\Delta y$  離れたところにあるベクトル  $\mathbf{n}_2$  について考えると、 $\partial n_x/\partial y$  がツイスト、 $\partial n_y/\partial y$  がスプレイに対応することは明らかである。このように  $\mathbf{n}_1$  と  $\mathbf{n}_2$  は、ともにスプレイとツイストの混合変形となる。それに対し、 $z$  軸方向に  $\Delta z$  だけ離れたところにあるベクトル  $\mathbf{n}_3$  については、前の二つとは異なり、 $x$  軸と  $y$  軸のどちらの方向に傾いた場合でも、離れるとともにベクトルの方向が曲がっていくことから、このような変形はベンド (曲がり) 変形と呼ばれ、 $\partial n_x/\partial z$ 、 $\partial n_y/\partial z$  で特徴づけられる。このように、液晶ダイレクタのひずみ変形は3つのモードに分けて考えることができ、一般に任意の方向での変形は、スプレイ、ツイスト、ベンドが混合していることになる。

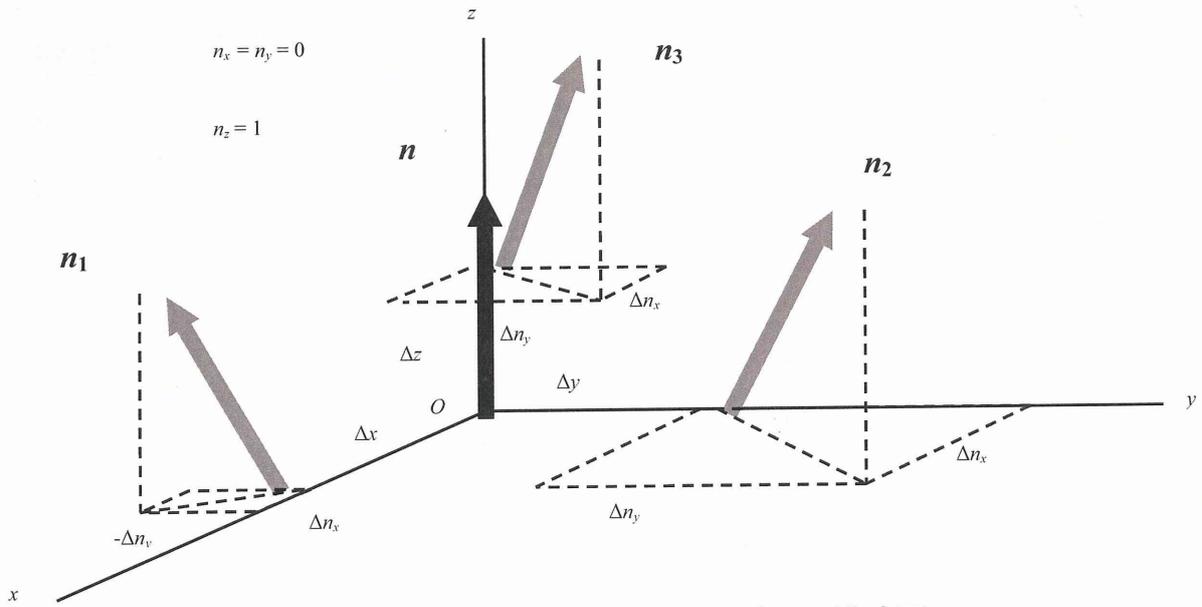


Fig.2-2-1 3種類のダイレクタひずみの模式図。

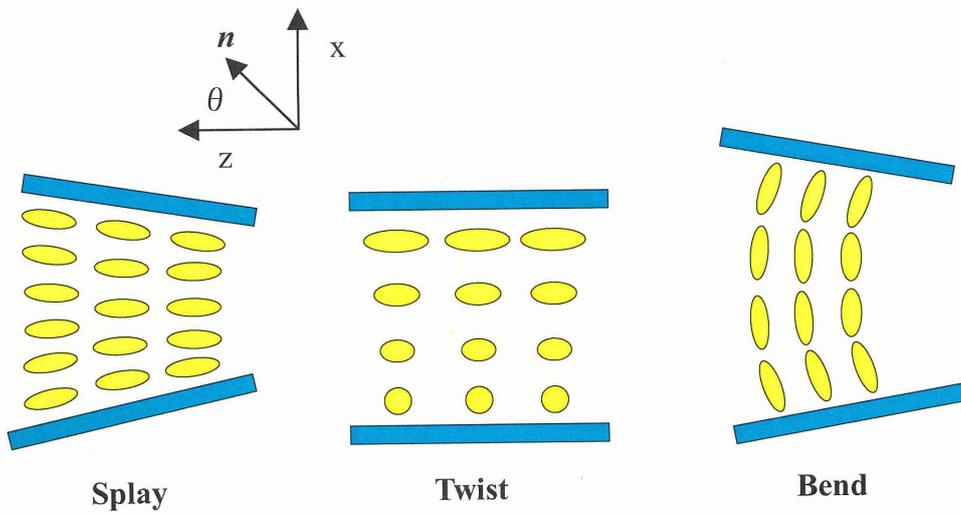


Fig.2-2-2 ネマティック液晶の3つのダイレクタ歪み模式図

ここまでの議論では、 $z$  軸に平行なダイレクタの近傍における変化を考えたが、より一般的な議論をするためには任意の方向を持つダイレクタ近傍での様子を調べなくてはならない。そのためには座標変換を行えばよいが、その計算は煩雑である。ここでは、その結果のみを示すことにする。ただし、各ひずみ量を整理して表現する際には、ベクトル解析の表記法を用いるのが便利である。そこで、まずこの表記に必要なベクトル解析の基礎知識について簡単に説明する。

まず、3次元のスカラー場、すなわち3次元の各点に対してある決まったスカラー量が与えられる場合を考える。そのスカラーを  $f(x,y,z)$  とすると、その空間変化の様子は  $\text{grad } f = \nabla f$  で与えられる。ここで  $\nabla$  はナブラと呼ばれる微分演算子ベクトルであり、直交座標系の場合  $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$  という成分を持つ。関数にナブラを作用させることにより、空間的な変化率（スカラー場の空間微分）を求めることができることになる。一方、ベクトル場、すなわち3次元の各点に対して、ある決まったベクトル量  $A$  が与えられる場合には、ベクトル  $A$  の3成分を3つの座標（直交座標の場合  $x, y, z$ ）でそれぞれ偏微分することによって得られる9つの微係数を用いて、場の変動の様子を表すことができる。ベクトル解析においては、スカラー場の場合と同様にナブラを元のベクトルに作用させることで、空間的な変化率を求めることができる。一般にこのようなベクトル場の変化率（ベクトル場の空間微分）は、二種類に分けて表される。一つは発散と呼ばれるもので、 $\text{div } A$  と表記される。これは、 $\nabla \cdot A$  というスカラー積（内積）で与えられる。もうひとつは回転と呼ばれており  $\text{rot } A$  で表され、 $\nabla \times A$  というベクトル積（外積）で与えられる。

このようなベクトル場の空間微分を用いることで、スプレイ、ツイスト、バンドに対応する3種類の歪みの大きさは、それぞれ、 $\text{div } n$ 、 $n \cdot \text{rot } n$ 、 $|n \times \text{rot } n|$  で与えられることが知られている。位置の関数としてダイレクタ（配向ベクト

ル)  $n$  が与えられれば、その発散と回転を計算することで、任意の座標における変形を各モードに分けて求めることができる。

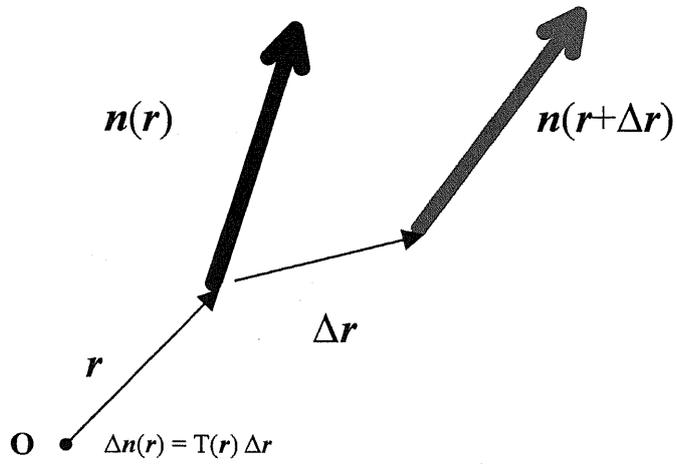
以上のように、数学的に単純な形で表現することはできたが、そのイメージをつかむことは容易ではない。そこで、ここでは数学的な厳密さをある程度犠牲にして、直感的な説明を行う。まず、ベクトル場の微分について物理的意味を考えてみる。

閉曲面で囲まれた無限に小さな領域を考える。その表面を通りぬけるベクトルの表面に平行な成分（スカラー）に微小面積を乗じたものを足し合わせ、それを微小領域の体積で割った値を発散と呼ぶ。すなわちある点を含む無限に小さな領域において表面流出していく、単位体積あたりのベクトル成分と考えることができる。

また、閉曲線で囲まれた無限に小さな曲面を考え、その周囲を一周しながらベクトルの閉曲線に平行な成分に微小線素を乗じて足し合わせ、微小曲面の面積で割った値（スカラー）を回転と呼ぶ。すなわち、ある点を含む無限に小さな曲面の周囲における、単位面積あたりのベクトル回転成分と考えることができる。ここで、3次元において微小曲面は様々な方向にとることができるため、その方向によって回転の値は異なる。したがって回転は方向に依存する量となり、ベクトルで表される。ここで  $\text{rot } A$  の方向は微小面積の法線方向であり、回転方向に右ねじが進む方向を正とするのが一般的である。

以上のことを頭に置いて Fig.2-2-4 を眺めると、3種類のダイレクタひずみとベクトル場の微分  $\text{div } A$  と  $\text{rot } A$  との関係が容易に理解することができる。

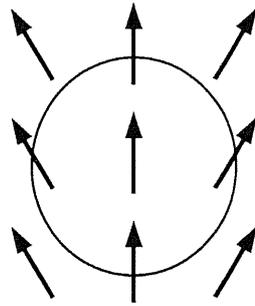
$$\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r} + \Delta \mathbf{r}) - n(\mathbf{r})$$



$|\Delta \mathbf{r}| \rightarrow \infty :$

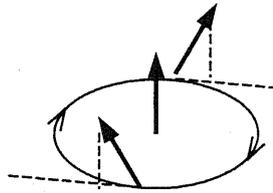
位置  $\mathbf{r}$  における歪みテンソル  $T_{ij}(\mathbf{r}) = \partial n_i(\mathbf{r}) / \partial r_j$

Fig.2-2-3 歪みテンソル



スプレイ

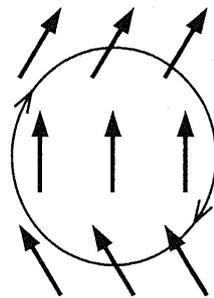
$$\text{div } \mathbf{n} \neq 0$$



ツイスト

$$\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n} \neq 0$$

( $\mathbf{n}$  に平行な  $\text{rot } \mathbf{n}$  の成分)



ベンド

$$|\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}| \neq 0$$

( $\mathbf{n}$  に垂直な  
 $\text{rot } \mathbf{n}$  の成分)

Fig.2-2-4 各変形モードとベクトル解析における表記法の対応

## 2-2-2 フランク弾性

2-2-1 で述べたように、ダイレクタひずみに対しては、復元力が働く。すなわち、近傍のダイレクタを互いに平行に配向させようとするトルクが働くことになる。したがって、ダイレクタが平行なときと比べて、スプレイ、ツイスト、ベンドなどの変形が存在するとエネルギー的に不利になる。

ダイレクタ変形の形態は空間的に一様ではないため、系全体のエネルギーだけではなく、局所的な変形の持つエネルギーを考える必要がある。そのためには、ある点近傍の微小領域を考え、その領域の持つ自由エネルギー $F$ を考えればよい。しかし、このままでは微小領域の大きさによりエネルギーが変化してしまい不都合である。そこで、単位体積あたりの自由エネルギーとして定義される自由エネルギー密度 $f$ が用いられる。ここで微小領域は、その内部でダイレクタひずみが増えないような大きさを取る必要があり、数学的には微小領域の体積 $\Delta v \rightarrow 0$ なる極限として与えるのが合理的である。この局所的なひずみは場所によって異なるため、自由エネルギー密度は位置ベクトル $\mathbf{r}$ （直交座標系においては $x, y, z$ ）の関数となっている。各領域における自由エネルギー $f\Delta v$ を系全体の空間にわたって足し合わせることで、系全体の自由エネルギーが得られる。すなわち、系全体の空間にわたって積分すればよい。

$$F = \int_V f(\mathbf{r}) dv = \iiint_V f(x, y, z) dx dy dz \quad (4)$$

ただし、ここでは、表面（界面）自由エネルギーの寄与を無視してある。次に、自由エネルギー密度を3種類のダイレクタひずみ $\text{div } \mathbf{n}$ 、 $\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n}$ 、 $|\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}|$ を用いて表すことを考える。これらのひずみ量で弾性に関する自由エネルギー $f$ を展開すればよい。ネマティック液晶の対称性および微小変形であることを考慮すると、2次の項のみで次のように書ける。

$$f = \frac{1}{2} [k_{11}(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + k_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + k_{33}|\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}|^2] \quad (5)$$

ここで、 $k_{11}$ 、 $k_{22}$ 、 $k_{33}$ は、それぞれスプレイ、ツイスト、バンド変形に対する弾性定数と考えることができる。このようにして定義された弾性定数をフランク弾性定数と呼ぶ。ここでは、2次のひずみに関する係数であることを明確にするため、 $k_{ij}$ のように添字を二つつけて表しているが、 $K_i (= k_{ii})$ のように一つの添字で表すことも多い。また、系がらせんピッチ  $P$  の自発的なねじれをもつ場合には、らせんの波数  $q_0 (= 2\pi/P)$  を用いて、右辺[ ]内の第2項を  $k_{22}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} + q_0)^2$  と置き換える必要がある。

### 2-2-3 レズリー粘性

一般に、流体に応力を加えると流れが生じ、逆に流れによって応力が発生する。このような作用を粘性と呼ぶ。ここで、流動せず静止しているときには応力が発生しないことから、流動に伴う応力は弾性変形のような復元力ではなく、あくまで流動に対する抵抗力として働いていることに注意しなくてはならない。すなわち粘性には変形量そのものではなく、その時間微分が関わってくることになる。圧縮を無視できるような流体の変形が剪断ひずみ（ずり）によるものであることを考慮すると、粘性とは剪断応力と剪断ひずみ速度との相関を示すものだと考えられる。これらが比例するような粘性をニュートン粘性と呼び、その比例定数として粘性係数が定義されている。

ここで、剪断ひずみは各点での変位の位置微分であるから、剪断ひずみ速度は変位を位置と時間で微分したものとなる。また、変位を時間で微分したものは流れの速度であり、これを位置で微分すると速度勾配が得られる。普通の流れでは、微分の順番を入れ替えることができるため、剪断ひずみ速度と速度勾配は等しくなる。

液晶のような異方性をもつ流体の場合、その流動方向によって粘性が異なるであろうことは容易に予想できる。また流動によってダイレクタの回転が生じたり、また逆にダイレクタの回転によって流動が生じたりすることも起こり得るだろう。したがって、ダイレクタの向きおよび回転方向と流れの状態の組み合わせによって、複数の粘性係数が存在することになる。Leslieはその関係を詳細に検討し、ネマティック液晶のような異方性流体では、Fig.2-4-1 に示すような6つの粘性係数 ( $\alpha_1 \sim \alpha_6$ ) が存在し得ることを明らかにした。ただし、一般に  $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$  の関係 (Parodi の関係<sup>(14)</sup>)があるため、独立な成分は5つに限られる。

#### 2-2-4 エリクセン・レズリーの理論

ネマティック液晶の運動は、並進運動とダイレクタの回転運動で表される。また、流体に加わる力は、粘性による力、弾性による力、電場などの外場による力および界面から受ける力である。これらの応力およびそれによるトルクを考えることで、並進ならびに回転に関する運動方程式を立てることができる。これはそれぞれ運動量保存則と角運動量保存則ということもできる。これらの方程式に加えて他の保存則も考慮して導かれた一連の方程式はエリクセン・レズリーの方程式と呼ばれ、液晶の流動やダイレクタ配向の時間変動を解析するための基礎的な理論骨格となっている。

まず、ある点における単位体積あたりの並進と回転の運動方程式を考える。以下の式において、 $i, j, k$  などの添字は3方向  $x, y, z$  のどれかを表すものとし、応力の働く面の向きは、その法線方向で表すものとする。また、コンマのあとの添字はその方向での偏微分を表すものとし (e.g.  $n_{x,z} = \partial n_x / \partial z$ )、変数を表す文字上のドットは時間微分を意味する。また、1つの項に同じ添字が複数回現れる場合には、3方向についての和をとるものとする (アインシュタインの縮約。e.g.  $a_{ij}b_j = a_{ix}b_x + a_{iy}b_y + a_{iz}b_z$ )。

密度を  $\rho$ 、速度ベクトルの  $i$  方向成分を  $v_i$ 、重力のような体積全体に加わる力の  $i$  方向成分を  $F_i$ 、応力テンソル (ある点において  $i$  方向に垂直な面に加わる  $j$  方向の単位面積あたりの力) を  $\sigma_{ij}$  とし、応力の勾配が単位体積あたりに加わる力となることを考慮すると、単位体積の流体に関する並進の運動方程式は次のように表される。

$$\rho \dot{v}_i = F_i + \sigma_{ji,j} \quad (6)$$

ダイレクタの単位体積あたりの慣性モーメントを  $\rho_1$  とし、単位体積あたりのダイレクタベクトルにはたらくトルクのうち、電場によるトルクのように系の外

部からはたらく  $i$  方向のトルクを  $G_i$ 、内在的な  $i$  方向のトルクを  $g_i$  とする。また、表面トルク ( $j$  方向に垂直な面に加わる表面力によって単位面積あたりにはたらく  $i$  方向のトルク) を  $\pi_{ji}$  とすると、回転の運動方程式は次のように表される。

$$\rho_i \ddot{n}_i = G_i + g_i + \pi_{ji,j} \quad (7)$$

また、非圧縮性という条件から次式が得られる。

$$v_{i,i} = 0 \quad (8)$$

次に、応力テンソルやトルクを粘弾性と流れを用いて表すことを考える。圧力を  $p$ 、フランクの弾性エネルギーを  $f$ 、任意の定数を  $\gamma$ 、回転および旋みに関する粘性をそれぞれ  $\gamma_1 (= \alpha_3 - \alpha_2)$ 、 $\gamma_2 (= \alpha_6 - \alpha_5)$  とすると、

$$\begin{aligned} \sigma_{ji} = & -p\delta_{ij} - \frac{\partial f}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} + \alpha_1 n_k n_p A_{kp} n_i n_j + \alpha_2 n_j N_i \\ & + \alpha_3 n_i N_j + \alpha_4 A_{ij} + \alpha_5 n_j n_k A_{ki} + \alpha_6 n_i n_k A_{kj} \end{aligned} \quad (9)$$

$$g_i = -\gamma n_i - \frac{\partial f}{\partial n_i} - \gamma_1 N_i - \gamma_2 n_j A_{ji} \quad (10)$$

$$\pi_{ji} = \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \quad (11)$$

と表される。ここで、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタ記号であり、流れを表す量  $A_{ij}$  と  $N_{ij}$  は、Fig2-4-1 のような旋みと回転に対応し、それぞれが数学的には速度勾配テンソルの対称テンソル部分と反対称テンソル部分で表される (式(12), (13))。

$$A_{ij} = \frac{1}{2}(v_{i,j} + v_{j,i}) \quad (12)$$

$$N_{ij} = \dot{n}_i - \frac{1}{2}(v_{i,j} - v_{j,i}) n_j \quad (13)$$

速度勾配テンソルは速度ベクトル  $\mathbf{v}$  の 3 成分を 3 つの座標 (直交座標の場合  $x, y, z$ ) でそれぞれ偏微分することによって得られる 9 つの微係数で表されるが、詳細については成書<sup>(18)</sup>に譲る。

ここで、慣性が無視できる場合には、加速度や角加速度の寄与 (慣性力) が

無くなり、単純に力（応力，トルク）の釣り合いで考えることができる。

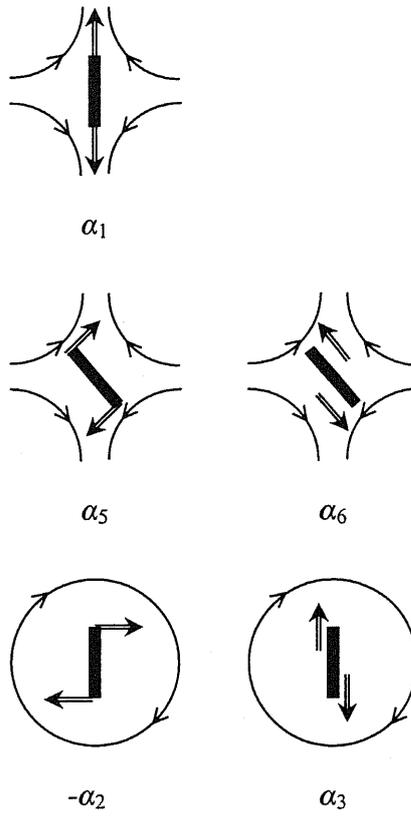


Fig.2-4-1 流れとダイレクタとの相対配置、およびそれに対応するレズリー粘性係数

## 2-3 配向変化を表す方程式

### 2-3-1 平衡状態と過渡状態

ある電場を印加した状態で充分時間が経過したあとでは、すでにダイレクタの配向変化や流動が終了した静止状態になっていると見なすことができる。すなわちこのような平衡状態には、流動に関わる粘性は関与しない。したがって、このような平衡状態はフランクの弾性エネルギーと静電場によるエネルギーのみを考えればよいことになる。

一方、配向の時間変化を求める際には、粘性が関与してくるため、エリクセン・レズリーの理論を用いる必要がある。

### 2-3-2 静的挙動

平衡状態は、フランクの弾性エネルギーと静電場のエネルギーの和、すなわち系の自由エネルギーが最小となるような配向状態で実現する。この節では、このような配向状態を求める方法について考える。

まず、変数によって決定される一般の関数に対し、関数によって決定される関数、すなわち汎関数を導入する。次に、この汎関数が極値をとるような関数を見つける必要がある。そのためには変分法と呼ばれる手法が用いられる。微分が変数の関数に対する極値問題の解法であるのに対し、変分法は関数の関数に対する極値問題であるということができる。

その最も簡単な例を示す。いま、 $x$ を独立変数、 $y$ をその関数とし、その微分を $y(x)' = dy/dx$ とする。この $x, y, y'$ を形式的（明示的）な変数とする関数 $f$ を考え、その $x$ に関する定積分を汎関数 $F$ とする。

$$F = \int_{x_1}^{x_2} f(x, y, y') dx \quad (14)$$

ただし、本当の独立変数が  $x$  のみであり、 $y, y'$  とともに  $x$  の関数であることを考慮すると、結局  $f$  は  $x$  の関数となる。したがって、その定積分  $F$  は定数になる。さて、ここで  $F$  を最小にするような関数  $y(x)$  の形を求めることにしよう。そのためには、次の式を解けばよいことが知られている。

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) = 0 \quad (15)$$

この式はオイラー・ラグランジュの式と呼ばれ、変分原理のもとになる方程式である。

この変分法によって液晶セル中のダイレクタ配向を求めるために、まずフレック弾性エネルギーと静電場のエネルギーを書き出すことにしよう。いま、二枚の基板が  $xy$  平面と平行になるように座標系を決める。ここで、ダイレクタの方向に関しては、Fig.2-3-1 のように極座標を用いる。ただし、ダイレクタは大きき 1 の単位ベクトルであるため、極座標系での独立な成分は極角  $\theta$  と方位角  $\varphi$  の 2 つになる。

$$\begin{aligned} n_x &= \cos\theta \cos\varphi \\ n_y &= \cos\theta \sin\varphi \\ n_z &= \sin\theta \end{aligned} \quad (16)$$

また、セル面内ではダイレクタの分布が無く一様に変形しているものと考え、ダイレクタベクトルはセルの厚み方向  $z$  のみの関数であるとみなすことができる。したがって、ダイレクタの極角  $\theta$  と方位角  $\varphi$  は  $x, y$  には依存せずに  $z$  のみの関数となり、弾性の自由エネルギー密度  $f_{\text{clast}}$  は極角  $\theta(z)$  と方位角  $\varphi(z)$  を用いて表せることになる。

式(5), (16)を用いて、 $x, y$  に関する偏微分が 0 になることに注意して計算すると、次のように表される。

$$f_{\text{elast}} = \frac{1}{2} \left[ (k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \theta'^2 + \cos^2 \theta (k_{22} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \varphi'^2 - (2k_{22} q_0 \cos^2 \theta) \theta' \varphi' + k_{22} q_0^2 \right] \quad (17)$$

ここで、 $\theta' = \partial\theta/\partial z$ ,  $\varphi' = \partial\varphi/\partial z$  である。

また、電場による自由エネルギー密度  $f_{\text{elect}}$  の変化は以下のように表される。

$$f_{\text{elect}} = -\frac{D^2}{2\varepsilon_0(\varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta)} \quad (18)$$

ここで、 $D$  は電束密度 (電気変位)、 $\varepsilon_{\parallel}$ ,  $\varepsilon_{\perp}$  はそれぞれ液晶のダイレクタに平行な誘電率と垂直な誘電率  $\varepsilon_0$  は真空の誘電率である。

ただし、電場の効果については注意が必要である。我々が求めたいのは、ある電圧  $V$  を印加した際の液晶ダイレクタの配向状態であるが、この式においては、セル内の電束密度  $D$  が一定、すなわち電極の電荷が一定という条件になっている。そのため、実際には液晶の配向が変化すると  $z$  軸方向の実効的な誘電率が変化し、各点での電場  $E$  が変化してしまうことになる。したがって、その積分値である上下基板間 ( $z = 0, d$ ) の電位差も変化してしまう。そこで、各点における電位  $\psi$  を導入して考え、静電エネルギーも電位を用いて表す必要がある。電場、電位ともに  $z$  のみの関数であるから、

$$E(z) = \frac{D}{\varepsilon_0(\varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta)} = -\frac{d\psi}{dz} \quad (19)$$

$$f_{\text{elect}} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta) \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2 \quad (20)$$

と表される。

以上のようにして導かれた二つの自由エネルギー密度の和を、セル内で積分した値 (セル中にある液晶の全自由エネルギー) が最小となるような関数  $\theta(z)$  と  $\varphi(z)$  を変分法によって求めればよい。ここで、これらが  $z$  のみの関数であるこ

とを考慮すると、式(4)のような体積積分(三重積分)を考える代わりに、基板上の単位面積を底面とするセル厚方向の筒を考え、それについてのエネルギーを考えればよいことになる。すなわち、 $z$ に関する積分 $F$ は単位面積あたりの自由エネルギーに対応し、上下基板が、それぞれ $z=0, d$ の位置にある場合、

$$F = \int_0^d f(z) dz \quad (21)$$

と、表されることになる。

この積分値 $F$ を最小にする関数 $\theta(z)$ と $\varphi(z)$ を求めるためには、オイラー・ラグランジュの式を考えればよい。

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi'} \right) = 0 \quad (23)$$

式(17), (20) を(22), (23)に代入して各項を計算し、静電場に関する項を式(19)を用いて $D$ で表すと、以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \theta} = \sin \theta \cos \theta & \left[ (-k_{11} + k_{33}) \theta'^2 \right. \\ & + k_{33} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \varphi'^2 + 2k_{22} ((\cos^2 \theta) \varphi' - q_0) \varphi' \\ & \left. + \frac{D^2 (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})}{\epsilon_0 (\epsilon_{\parallel} \sin^2 \theta + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta)^2} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) = 2 \sin \theta \cos \theta & (-k_{11} + k_{33}) \theta'^2 \\ & + (k_{11} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \theta'' \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = 0 \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial f}{\partial \varphi'} \right) = 2 \sin \theta \cos \theta & (k_{22} \cos^2 \theta + k_{33} (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta)) \varphi' \varphi'' \\ & + \cos^2 \theta (k_{22} \cos^2 \theta + k_{33} \sin^2 \theta) \varphi'' \\ & + 2k_{22} \sin \theta \cos \theta ((\cos^2 \theta) \varphi' - q_0) \varphi' \end{aligned} \quad (27)$$

ここで、 $\theta'' = d^2\theta/dz^2$ 、 $\varphi' = d^2\varphi/dz^2$ である。また、式(26)がゼロとなることより式(27)の左辺もゼロとなるから、 $\partial f/\partial\varphi'$ は定数  $T$  となる。

$$\frac{\partial f}{\partial\varphi'} = 2\cos^2\theta(k_{22}\cos^2\theta + k_{33}\sin^2\theta)\varphi' - 2k_{22}q_0\cos^2\theta = T \quad (28)$$

また、電位  $\psi$  に関してオイラー・ラグランジュの式を解くと、

$$\frac{d}{dz}\left[\varepsilon_0(\varepsilon_1\cos^2\theta + \varepsilon_1\sin^2\theta)\left(\frac{d\psi}{dz}\right)\right] = -\frac{dD}{dz} = 0 \quad (29)$$

となり、セル内で  $D$  は一定値をとる。これは、セル中に真の電荷がないことに対応している。セルの上下基板に印加した電圧（電位差）は、以下の式で与えられる。

$$V = \int_0^d E dz = \int_0^d \frac{D dz}{\varepsilon_0(\varepsilon_1\cos^2\theta + \varepsilon_1\sin^2\theta)} \quad (30)$$

式(22), (24), (25), (28)を整理すると、 $\theta(z)$ と  $\varphi(z)$ の連立常微分方程式となるので、これを適当な境界条件（界面の配向等で決まる）のもとで解くことにより、配向状態を得ることができる。ただし、一般には解析的に解けないため、数値解法に頼ることになる。この種の常微分方程式の数値解法に関しては、一般の参考書を参考にされたい。また、電束密度  $D$  が一定の条件で計算していることから、そのときの電位は式(30)で計算する必要があることに注意しなければならない。

さて、以上のような数学的手続きで配向状態を求められることはわかったが、それぞれの式の物理的なイメージは湧きにくい。そこで以下に具体的な説明を試みる。

液晶の自由エネルギー密度に関するオイラー・ラグランジュの式は、エリクセン・レズリーの方程式において粘性の効果を無視した結果と一致する。すなわちトルクバランスの式と考えることができる。実際、式(24)は、ある極角  $\theta$  を

もった配向に起因する（単位体積あたりの）弾性によるトルクと電場によるトルクに対応し、式(25)はひずみが $z$ 方向で変化していることに起因する（単位体積あたりの）トルク、すなわち周囲の配向から受けるトルクと考えることができる。これらは、微小体積そのものにはたらく力（体積力）によるトルクと微小体積の表面を通して周囲から受ける力（表面応力）によるトルクということもできる。また、方位角 $\phi$ についても同様に考えることができる。

### 2-3-3 動的挙動

エリクセン・レズリーの方程式は非常に複雑な形をしているが、結局は流れの速度勾配とダイレクタの回転が組合わさった式になっていることがわかる。いま、慣性項が無視できる、すなわち式(6), (7)の左辺がゼロという条件において、静的挙動の場合と同様にダイレクタ配向を極座標で表し、系の対称性を考慮すると、最終的に以下の4式にまとめることができる。

$$\sigma_{zx} = T_{11} \frac{\partial v_x}{\partial z} + T_{12} \frac{\partial v_y}{\partial z} + T_{13} \frac{\partial \theta}{\partial t} + T_{14} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (31)$$

$$\sigma_{zy} = T_{21} \frac{\partial v_x}{\partial z} + T_{22} \frac{\partial v_y}{\partial z} + T_{23} \frac{\partial \theta}{\partial t} + T_{24} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (32)$$

$$\lambda_1(z, t) = T_{31} \frac{\partial v_x}{\partial z} + T_{32} \frac{\partial v_y}{\partial z} + \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (33)$$

$$\lambda_2(z, t) = T_{41} \frac{\partial v_x}{\partial z} + T_{42} \frac{\partial v_y}{\partial z} + \gamma_1 \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (34)$$

ここで、 $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $v_x$ ,  $v_y$  は、位置  $z$  と時間  $t$  の関数であり、 $T_{ij}$  および  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  は  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\partial\theta/\partial z$ ,  $\partial\varphi/\partial z$ ,  $\partial^2\theta/\partial z^2$ ,  $\partial^2\varphi/\partial z^2$  の関数となる。また、重力の効果は無視できるから、式(6)より  $\sigma_{ijj} = 0$ 、すなわち  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yx}$  は定数となる。したがって、 $\theta(z, t)$ ,  $\varphi(z, t)$ ,  $v_x(z, t)$ ,  $v_y(z, t)$  について、時間に関して1次、位置に関して2次の連立偏微分方程式が得られたことになる。4つの式から  $\partial\theta/\partial t$ ,  $\partial\varphi/\partial t$  を消去して整理し、速度の位置微分  $\partial v_x/\partial z$ ,  $\partial v_y/\partial z$  を求めると、それらは  $z$  に依存しない  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yx}$  と、 $z$  における角度  $\theta$ ,  $\varphi$  およびその位置微分  $\partial\theta/\partial z$ ,  $\partial\varphi/\partial z$ ,  $\partial^2\theta/\partial z^2$ ,  $\partial^2\varphi/\partial z^2$  を含んだ式で表される。ここで、基板界面では流動が起こらないと仮定すると、 $\partial v_x/\partial z$ ,  $\partial v_y/\partial z$  を  $z = 0$  から  $z = d$  まで積分した値はゼロとなる。それによって  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yx}$  を求め、その値を用いることによって  $\partial v_x/\partial z$ ,  $\partial v_y/\partial z$  および  $\partial\theta/\partial t$ ,  $\partial\varphi/\partial t$  を求めることができる。

このようにして、ある時刻  $t$  における  $z$  に関する配向分布  $\theta(z, t)$ ,  $\varphi(z, t)$  から、時間微分の値  $\partial\theta/\partial t$ ,  $\partial\varphi/\partial t$  が求められることになる。

ここで、単位体積に働くトルク  $G_i$  として  $z$  方向の電場による作用を考えた場合には、

$$G_i = \frac{(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) D^2 \sin\theta \cos\theta}{\epsilon_0 (\epsilon_{\parallel} \sin^2\theta + \epsilon_{\perp} \cos^2\theta)^2} \quad (35)$$

とすればよい。ただし、ここでは電場ではなく、セル中で値が一定である電束密度  $D$  を用いて示してある。

最終的に、以上の方法で得られた微分方程式を解くためには、境界条件すなわち基板界面 ( $z = 0, d$ ) のダイレクタ配向および初期条件すなわち時刻  $t = 0$  における配向分布を与える必要がある。この境界条件ならびに初期条件を用いることで、各時刻における各位置でのダイレクタ配向を計算できることになる。

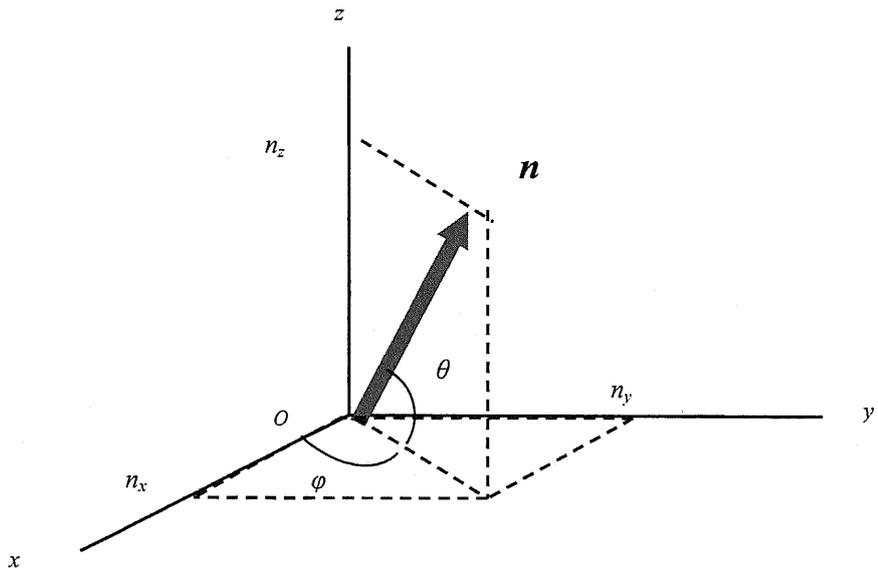


Fig.2-3-1 ダイレクタ  $\boldsymbol{n}$  の直交座標系における成分と極座標系における成分との関係

## 2-4 偏微分方程式の数値解法

### 2-4-1 差分法

2-3 で述べた、エリクセン・レズリーの理論より導かれた偏微分方程式は、一般に解析的には解くことはできない、そのため数値解法を用いる必要がある。

この種の偏微分方程式に関する数値解法の代表的なものには、差分法、有限要素法、境界要素法などがある。なかでも差分法は考え方が単純で素朴な方法であり、初学者にとっても理解しやすい方法であるといえる。この差分法の本質は、微分を差分に置き換えることにある。すなわち、独立変数のある刻み幅によって区切り、その格子点に対応する関数を考えて、差分（商）を計算することになる。

まず、関数  $f(x)$  における連続な独立変数  $x$  を、刻み幅  $\Delta x$  によって離散的な数列  $x_i$  に置き換えて、差分を求めてみよう。このような差分の取り方には、次のようなものがあり、それぞれ前進差分、後退差分、中心差分と呼ばれている。

$$\frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{x_{i+1} - x_i} \quad (36)$$

$$\frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x) - f(x-\Delta x)}{\Delta x} = \frac{f(x_i) - f(x_{i-1})}{x_i - x_{i-1}} \quad (37)$$

$$\frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x+\Delta x) - f(x-\Delta x)}{2\Delta x} = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1})}{x_{i+1} - x_{i-1}} \quad (38)$$

ここで刻み幅  $\Delta x$  を充分小さくとることにより、これらの差分を近似的に微分と見なすことができる。

また偏微分に関しても、各独立変数を離散的な数列に置き換えることにより、同様に考えることができる。

さて、これから、前章で求めた連立偏微分方程式において独立変数である時間  $t$  と位置  $z$  を離散化して、その関数である  $\theta(z_i, t_j)$ ,  $\varphi(z_i, t_j)$  の差分を考えてみよう。

う。これらは、位置に関する2階微分と時間に関する1階微分を含んでおり、1次元拡散方程式に代表される放物型方程式の一種と考えることができる。このような方程式では、差分の取り方によって数種類の解法が存在する。以下に代表的な解法について述べる。

#### 2-4-2 陽解法

極角と方位角の時間微分は、3.3節で述べたように、ある時刻  $t$  における配向状態  $(\theta, \varphi, \partial\theta/\partial z, \partial\varphi/\partial z, \partial^2\theta/\partial z^2, \partial^2\varphi/\partial z^2)$  から計算することができる。この値を用いて配向状態の時間変化を計算するためには、まず各位置  $z_i$  での時刻  $t_j$  における極角と方位角  $\theta(z_i, t_j), \varphi(z_i, t_j)$  の時間微分を計算し、その値を用いて  $z_i, t_{j+1}$  における角度  $\theta(z_i, t_{j+1}), \varphi(z_i, t_{j+1})$  を求めればよい。これらは前進差分を用いて、

$$\theta(z_i, t_{j+1}) = \theta(z_i, t_j) + \dot{\theta}(z_i, t_j) \Delta t \quad (39)$$

$$\varphi(z_i, t_{j+1}) = \varphi(z_i, t_j) + \dot{\varphi}(z_i, t_j) \Delta t \quad (40)$$

と表される。ここで、時間微分を求めるのに必要な位置微分  $(\partial\theta/\partial z, \partial\varphi/\partial z, \partial^2\theta/\partial z^2, \partial^2\varphi/\partial z^2)$  の値は、差分によって求めることができる。格子点メッシュ  $(z_i, t_i)$  を用いた説明を Fig.2-4-3 に示す。ここで、放物型の方程式では、位置に関して中心差分を用いることが一般的である。

次に、このようにして求めた  $t_{j+1}$  における配向状態から  $t_{j+1}$  における時間微分を計算し、 $t_{j+2}$  における配向状態を決定する。この作業を繰り返すことで、配向状態の時間変化を得ることが可能となる。このような方法をオイラーの陽解法と呼ぶ。

この方法は単純かつ明解であり、プログラムも簡単に作れるという利点をもつが、差分にする際の刻み幅  $\Delta t$  を細かく取りすぎると計算に時間がかかり、逆に大きく取りすぎると解が安定しなくなるという欠点も持っている。

これは、位置微分が中心差分によって求められているため、各位置での時間微分が、その両隣にある格子点からのみ計算されていることによる。すなわち、配向が両隣の格子点へ伝播する時間よりも長い刻み時間で計算すると、結果として遠くの格子点からの情報が欠落してしまうためである。

なお、さらに精度良く計算するために、常微分方程式で用いられているルンゲ・クッタ法を用いることもある。

### 2-4-3 陰解法

後退差分を用いて各位置における時間微分を表すことによって、時間依存性を計算することもできる。しかし、時刻  $t_i$  における極角と方位角を求めるためには、すでにわかっている  $t_{i-1}$  におけるそれらの時間微分ではなく、これから求めなくてはならない時刻  $t_i$  における方位角と極角から求めた時間微分が必要である。したがって陽解法のようにそのままでは計算できず、各位置  $z_i$  において以下の式を考え、それらからなる連立方程式を解いて時間微分を求めなくてはならない (Fig.2-4-3(b))。

$$\theta(z_i, t_j) = \theta(z_i, t_{j-1}) + \dot{\theta}(z_i, t_j) \Delta t \quad (41)$$

$$\varphi(z_i, t_j) = \varphi(z_i, t_{j-1}) + \dot{\varphi}(z_i, t_j) \Delta t \quad (42)$$

これは、ある位置での時間微分を求めるために、すべての位置の情報を利用するということに対応する。したがって、陽解法の場合と異なり、両隣への伝播時間よりも長い刻み時間でも解が不安定にならないという特長を持っている。

#### 2-4-4 その他の方法

前進差分を用いた陽解法と後退差分を用いた陰解法を混合した、クランク・ニコルソン法もしばしば用いられる。これは、時間に対しても中心差分を用いた方法であるということができる。また、有限要素法や境界要素法など、様々な偏微分方程式の解法が提案されている<sup>(28)</sup>。

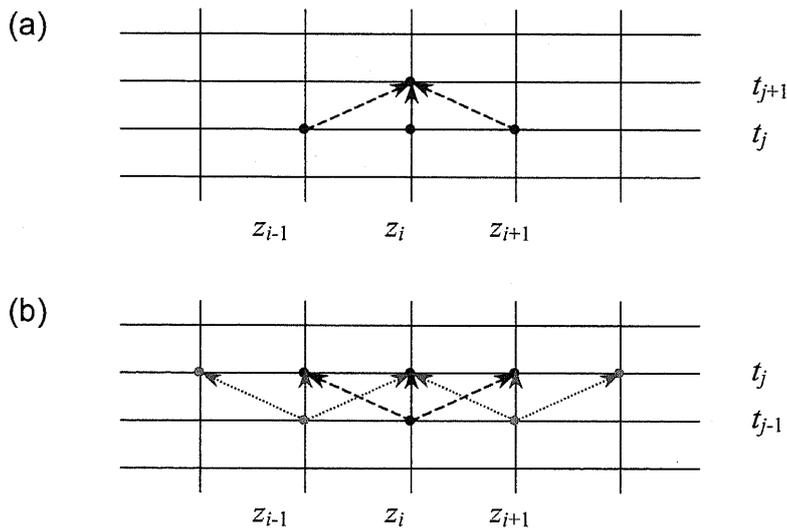


Fig.2-4-3 陽解法と陰解法の時間発展ダイアグラム

## 2-5 プログラミングの実際

### 2-5-1 Visual Basic

前節で述べたようにな時間に関する前進差分法（オイラーの陽解法）に基づき、Microsoft 社の Visual Basic で組んだプログラムを下記に示す。この言語は、BASIC に類似した基本文法をもつが、構造化が可能である。またビジュアル面で使いやすいプログラムになるような工夫がされており、データの入出力や各種操作も視覚的であり、かつマウスを使った直感的な操作が可能となっている<sup>(30)</sup>。

本プログラムのソースコードは非常に膨大であるため、ここに全てを記すことはできない。そこで、ソースコードについては Fig.2-5-1 に一部（位置微分ルーチン）を示すのみにとどめ、アルゴリズム的に重要な部分について、以下に若干の解説を加えることにする。

### 2-5-2 極座標系と直交座標系

エリクセン・レズリーの式を液晶セルに適用して得られた式(31)-(34)では、配向を表す独立変数として直交座標ではなく極座標系の変数  $\theta$  と  $\varphi$  を用いた。これは、極座標を用いることで直感的に理解しやすくなるだけではなく、数値計算の収束がよくなるためである。

しかしここで注意が必要である。もしダイレクタが垂直配向、すなわち極角が  $\pi/2$  になると、方位角  $\varphi$  の値は、図6からわかるように不定となってしまう。そこで、その近傍では極座標ではなく直交座標を用いて計算する必要がある。ここで、ダイレクタベクトルが単位ベクトルであることを考慮すると、独立な成分は2つだけとなるから、式(6)-(13)に示した元の式を用いてダイレクタベクトルの  $x, y$  成分  $n_x, n_y$  について扱えばよい。

### 2-5-3 各点での電場

差分に置き換えて得られた式において、電場による効果を表すパラメータは電束密度  $D$  である。この値は、2-3-2 節でも述べたように、電極上の電荷密度によって決まり、セル内では一定値をとる。したがって、電束密度から電場を求め、その電場をセル中で積分して電位差を求めることができる (式(30))。しかし、ふつう我々が実験的に設定するのは、電束密度ではなく電極間の電位差 (印加電圧) である。そこで式(30)を変形し、電束密度を印加電圧  $V$  で表すと

$$D = \frac{V}{\int_0^d \frac{dz}{\epsilon_0(\epsilon_{\parallel} \cos^2 \theta + \epsilon_{\perp} \sin^2 \theta)}} \quad (43)$$

となる。しかし、電圧印加に伴い配向が変化するため、同じ電圧でも  $D$  の値は変化してしまう。したがって、粘弾性理論による式(31)-(34)から求めたダイレクタ配向も変化することになる。そうすると再び式(43)から  $D$  の値が変化してしまうことになる。これは粘弾性理論による式とともに、一種の積分方程式を解かなければならないことを意味する。そこで、まず、ある配向状態と印加電圧から  $D$  を計算し、その  $D$  を用いて粘弾性理論による式から再度配向状態を計算する。次に、再びその配向状態と印加電圧から  $D$  を計算する。この計算を、値が収束するまで繰り返して行う必要がある。

### 2-5-4 計算速度向上の工夫

このプログラムでは、時間微分を差分に置き換える際に前進差分を用いているが、少しの工夫によってその精度を向上させることができる。まずオイラーの陽解法により、時刻  $t_j$  における配向状態からその時刻における各点での暫定的な時間微分  $\partial\theta/\partial t$ ,  $\partial\phi/\partial t$  を求め、この値を用いて式(39), (40)から時刻  $t_{j+1}$  における仮の配向状態を求める。次に、この仮の配向状態を用いて、同様に時刻  $t_{j+1}$

における各点での時間微分 $\partial\theta/\partial t, \partial\varphi/\partial t$ を求める。最後に、 $t_j$ と $t_{j+1}$ における時間微分の平均値を用いて、再度式(39), (40)から時刻 $t_{j+1}$ における配向状態を求めことで精度が向上する。

また、時間の刻み幅を必要以上に小さくすると、計算に要する時間が膨大にかかってしまうが、あまり大きくすると、2-4-2節で説明したように解が不安定になってしまう。そのため、実用的なプログラムを作成するためには、適切な刻み幅を自動的に選ぶ必要がある。そこで、各時刻において得られた時間微分の値に応じて、時間刻みを変化させることを考える。時間微分が大きい場合は、トルクが大きい状態に対応するから、時間刻みを小さくして変動が大きくなりすぎないように抑えなくてはならない。一方、時間微分が小さい場合にはトルクが小さいことから時間刻みを大きくしても状態に大きな変化は起こらない。このように刻み時間を制御することで、精度を保ったまま無駄な計算時間を省くことができる。

```
Private Sub CalcDerivative()

    Dim k As Integer
    '
    '1st Derivative
    For k = 1 To numz - 1

        dthetadz(k) = (theta1(k + 1) - theta1(k - 1)) / dz / 2#

        dphidz(k) = (phi1(k + 1) - phi1(k - 1)) / dz / 2#

    Next k

    '2nd Derivative
    For k = 1 To numz - 1

        d2thetadz2(k) = (theta1(k + 1) - 2# * theta1(k) + theta1(k - 1)) / dz / dz

        d2phidz2(k) = (phi1(k + 1) - 2# * phi1(k) + phi1(k - 1)) / dz / dz

    Next k

End Sub
```

Fig.2-5-2 Visual Basic で組まれたソースコード例。極角と方位角の位置微分を計算するサブルーチン

## 2-6 デモンストレーション

Fig.2-6-1 に本プログラムの実行画面を示す。左側のグラフは極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  の位置  $z$  依存性を示している。また右上の図は、ダイレクタを基板面に投影した図であり、直感的なイメージが湧きやすいようにしてある。このようにして得られた配向状態の時間変化から、透過光強度を求めることができる。本プログラムでは、斜め入射に対応した拡張ジョーンズマトリクス法<sup>(31)</sup> によって透過光強度を求めている。透過光強度計算の実行例を Fig.2-6-2 に示す。

また、Fig.2-6-3 に、時間刻みが大きすぎる場合に生じる解の不安定現象の例を示す。解が振動してしまうことがわかる。

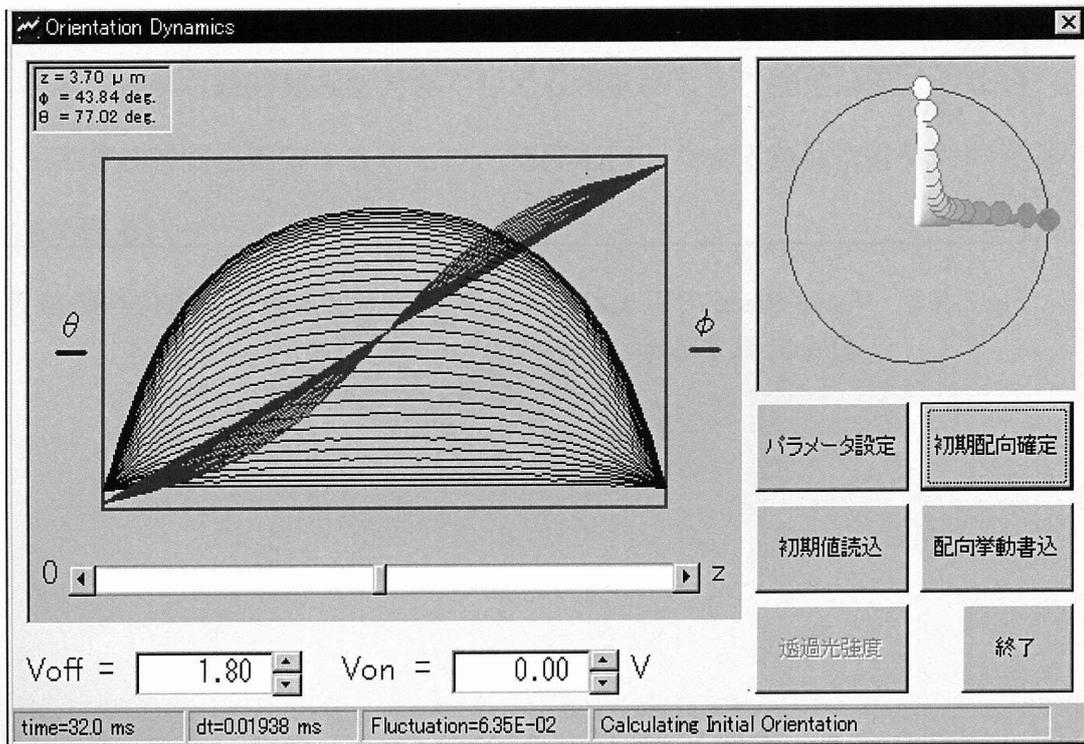


Fig.2-6-1 Visual Basic で組まれたプログラムの動作イメージ。左:極角  $\theta$  と方位角  $\phi$  の位置  $z$  依存性 右上:ダイレクタの基板面への投影図

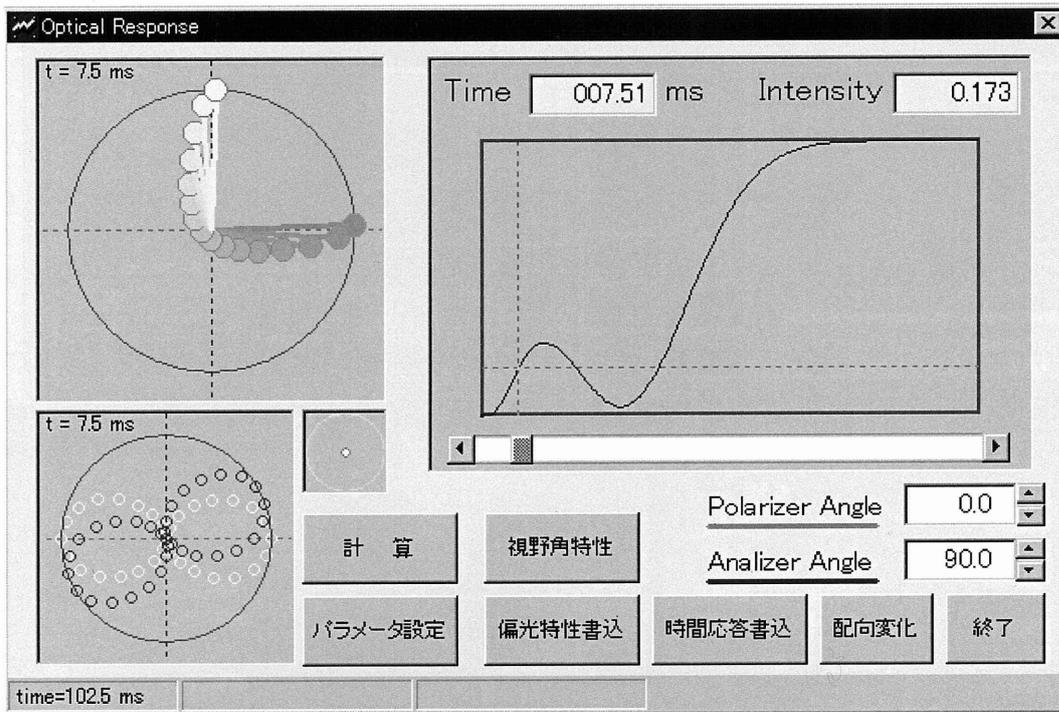


Fig.2-6-2 Visual Basic で組まれたプログラムの動作イメージ  
 左上:ダイレクタの基板面への投影図  
 右上:透過光強度の時間依存性 左下:出射光の偏光状態

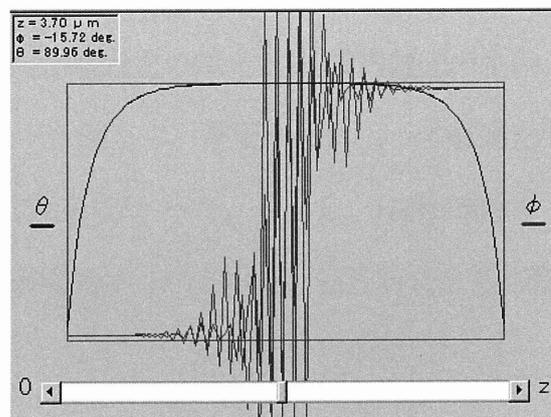


Fig.2-6-3 時間刻みが大きすぎる場合に生じる解の不安定振動現象

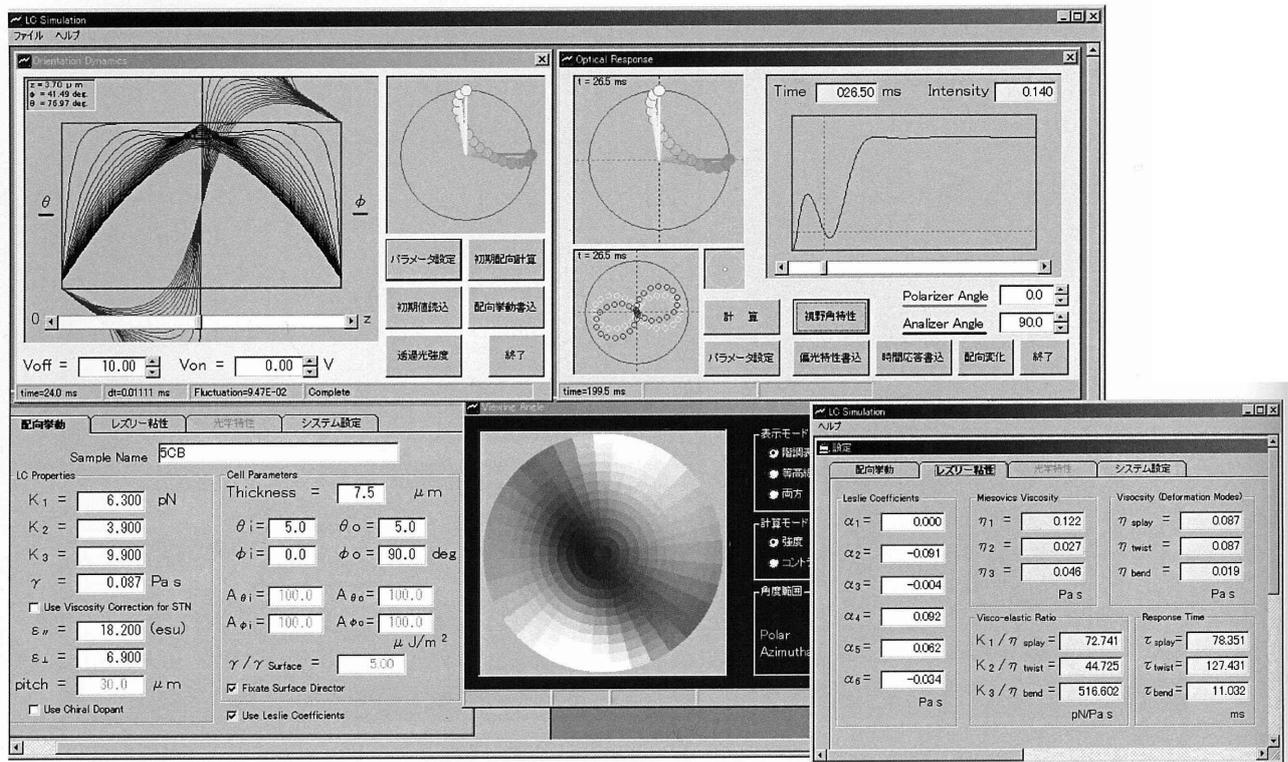


Fig.2-6-4 本プログラムの全体図

## 第三章 実験値とシミュレーションとの比較

### 3-1 概要

2章で説明したシミュレーションの検証実験を行った。ここでは、本研究にも用いているシアノビフェニル系液晶 5CB 及びアルキル差長の異なるシアノビフェニル系混合液晶 ZLI1083 における TN 及び HTN セルの実験値及びシミュレーションを行った。それらの結果を Fig. 3-1 に示す。セルはねじれ角  $\phi_w=90^\circ$  で作成したものである。また、シミュレーションの条件としては、平行配向処理してある基板におけるプレチルト角（基板界面における基板と液晶分子とがなす角）を  $5^\circ$ 、垂直配向処理している基板のプレチルト角を  $85^\circ$  とした。

Fig. 3-1(a)~(d)より、このシミュレーションと実測値はほぼ等しい値を示しており、2章で説明した理論によるシミュレーションは有効であることが確認できた。また、Fig. 3-1(a)と(b)を比較すると、HTN セルの方が TN セルよりもしきい値電圧（強度が 90%になる電圧）が低いことが分かり、低電圧駆動が可能であると考えられる。

また、Fig. 3-2 にアナライザーを回転させたときの透過光強度変化を示す。"8"の字が傾いている方向が透過光の偏光方向(楕円偏光の主軸)である。HTN 表示モードでは TN 表示モードと同じく、電圧印加によって透過光の偏光方向が代わり、強度変化が現れていることが分かった。しかし、HTN 表示モードでは、8 の字が膨らんだ形、すなわち楕円偏光( $V=1.0$ )となり、複屈折による影響が TN に比べ大きいことが分かった。

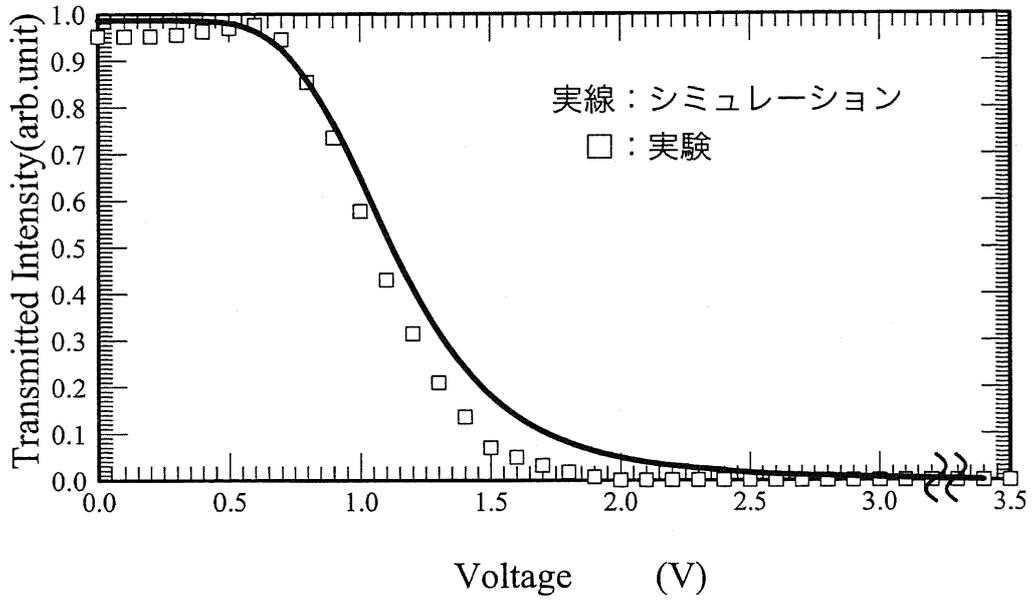


Fig. 3-1(a) 5CB における TN セルの V-T 特性

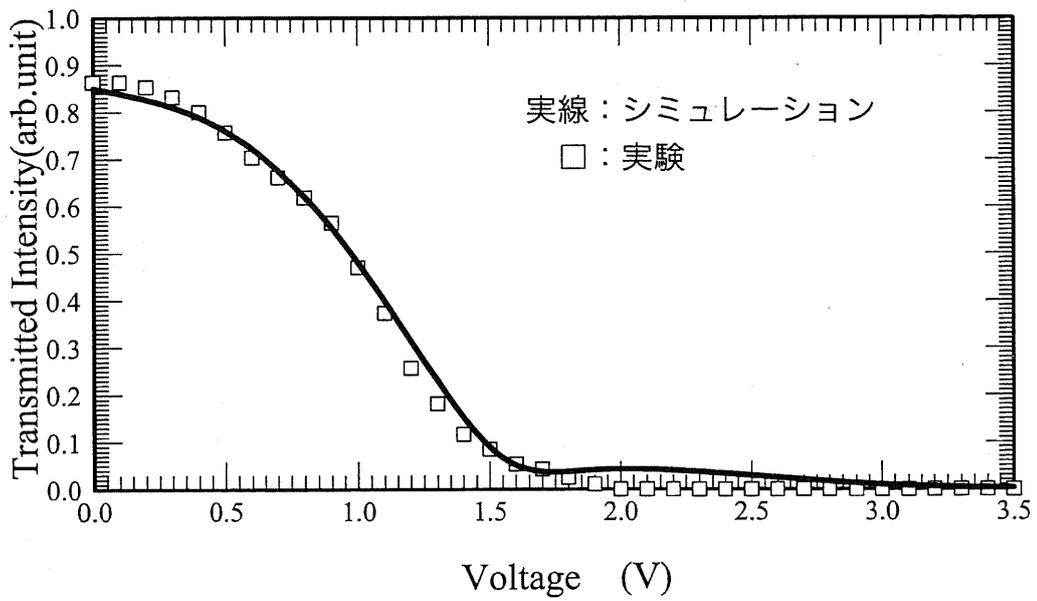


Fig. 3-1(b) 5CB における HTN セルの V-T 特性

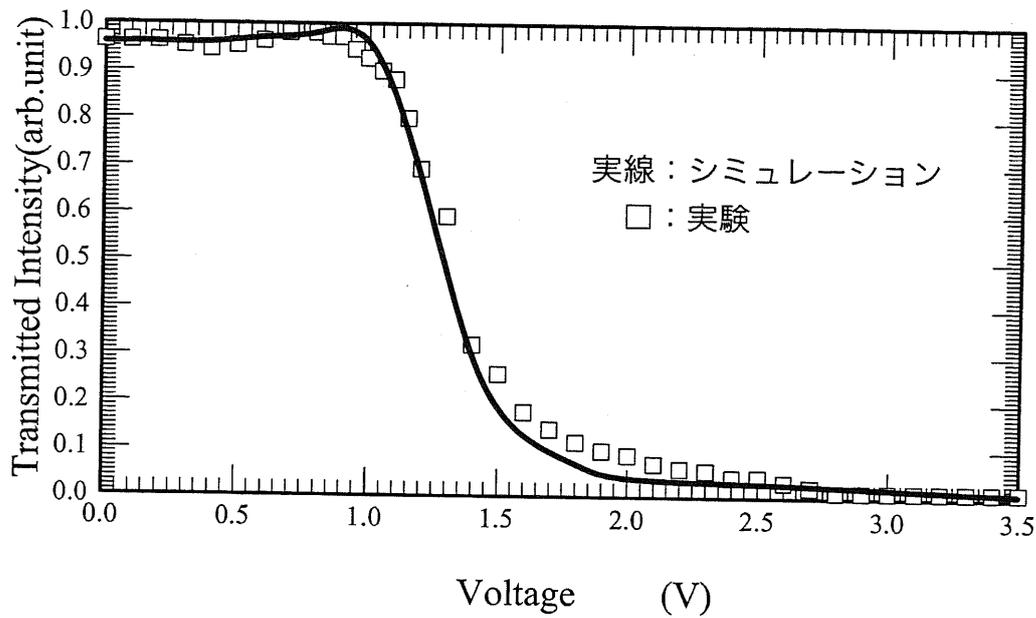


Fig. 3-1(c) ZLI1083 における HTN セルの V-T 特性

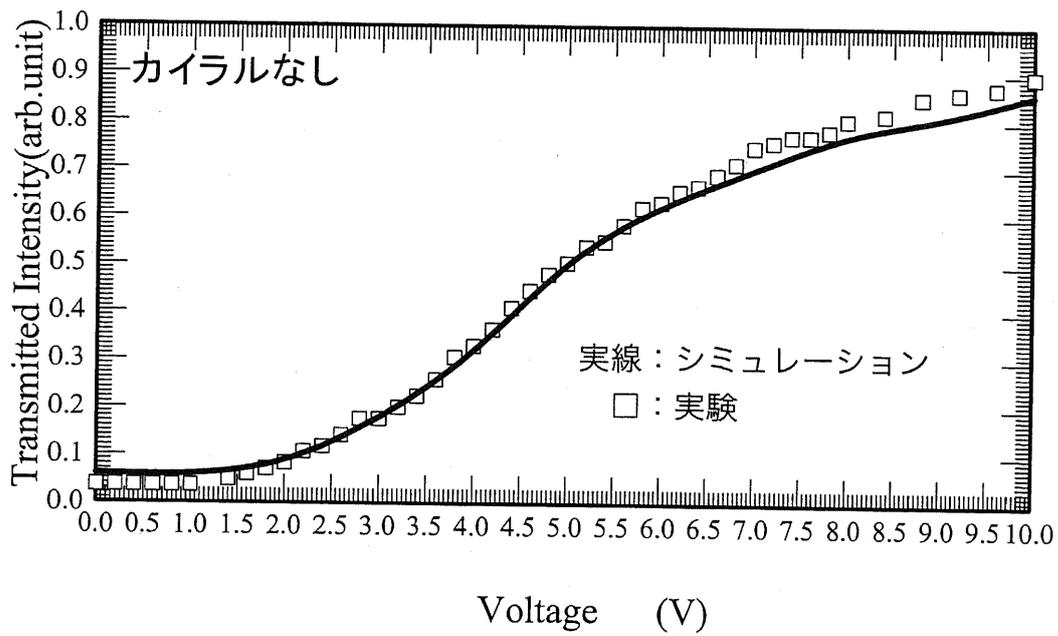


Fig. 3-1(d) ZLI4330 における HTN セルの V-T 特性

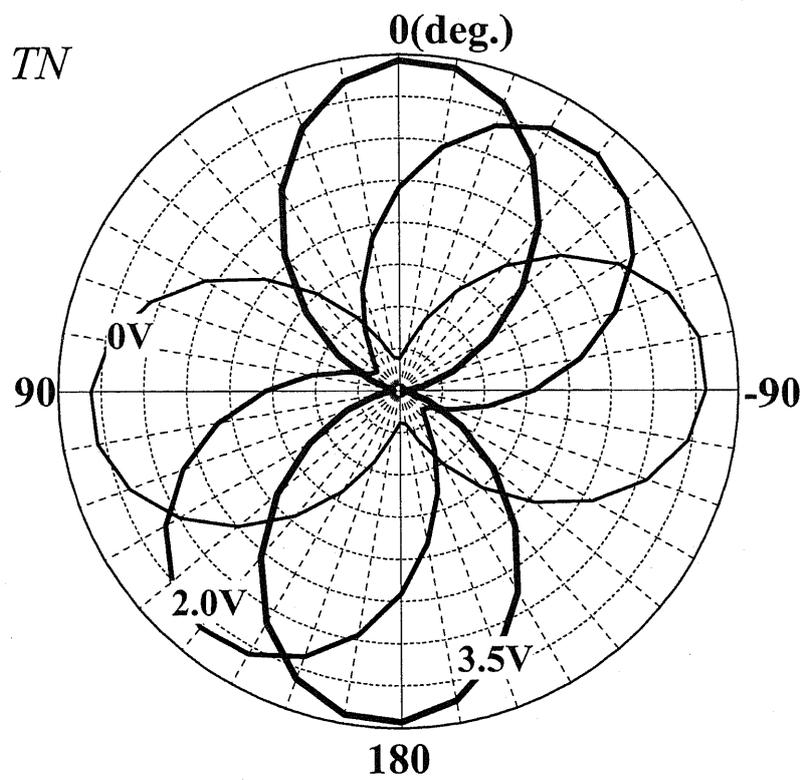
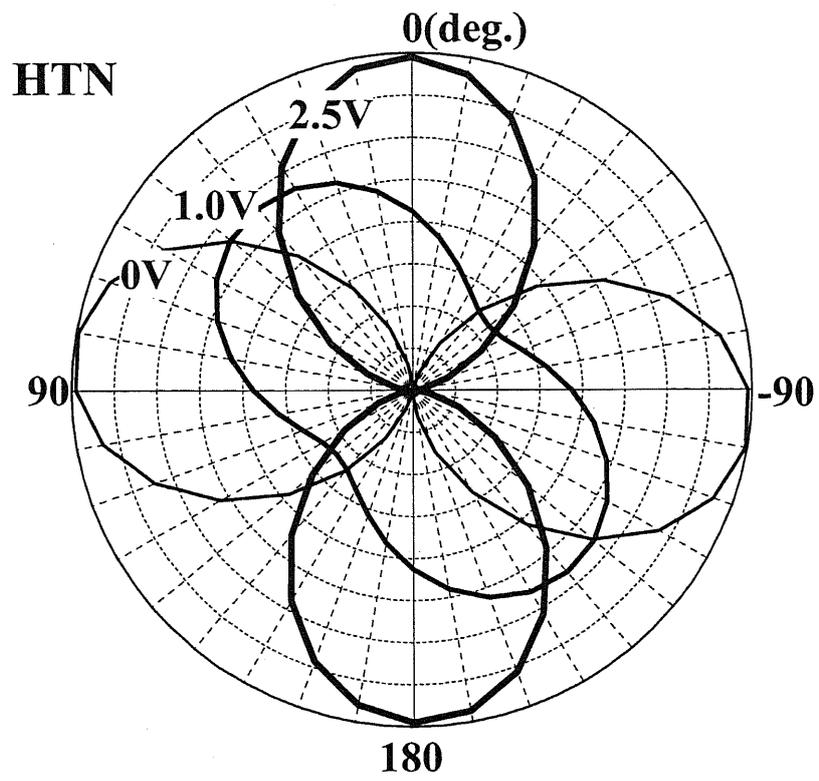


Fig. 3-2 HTN セル及びTNセルの透過光の偏光特性

### 3-2 $\Delta n$ 及びカイラル材による影響

1章で説明したように HTN セルは TN セルにある程度の電圧がかかった状態と見なすことができ、セル内の液晶分子には、基板に対して比較的垂直に配向している分子もある。また、TN セルにある程度電圧がかかった状態では、液晶のもつ屈折率異方性  $\Delta n$  による影響が生じる。そのため、HTN セルにおいて、屈折率異方性による影響を調べる必要がある。また、TN セルでは液晶セル中の分子の方向を上下基板で  $90^\circ$  ( $=\phi_w$ )ねじれた状態にして作成されており、液晶にはねじれ状態を生じやすくするためカイラル剤をドーピングしている。そこで、この HTN セルにおいて、ねじれ角  $\phi_w$  とカイラル剤の影響についても考えた。

#### 3-2-1.コントラスト

Fig. 3-3(a)~(d)にセル厚  $d=7.5\mu\text{m}$  において、カイラル剤のピッチ( $=P$ )及びねじれ角  $\phi_w$  を変化させたときのコントラストを示す。等高線の幅は 50 であり、コントラストが大きくなるほど白く表示されている。この計算で用いた各種物性値を Table3-1 に示す。

各試料の物性値

	$T_{ni}(^\circ\text{C})$	$\Delta\epsilon$	$ne$	$\Delta n$	$*K_1$	$*K_2$	$*K_3$	$\gamma(\text{Pa s})$
ZLI1083	55	12.8	1.61	0.12	9.5	5.4	18.2	0.098
ZLI1083-2	“	“	1.70	0.17	“	“	“	“
5CB	35	11.3	1.70	0.17	5.8	3.5	7.8	0.074
5CB-2	“	“	1.61	0.12	“	“	“	“

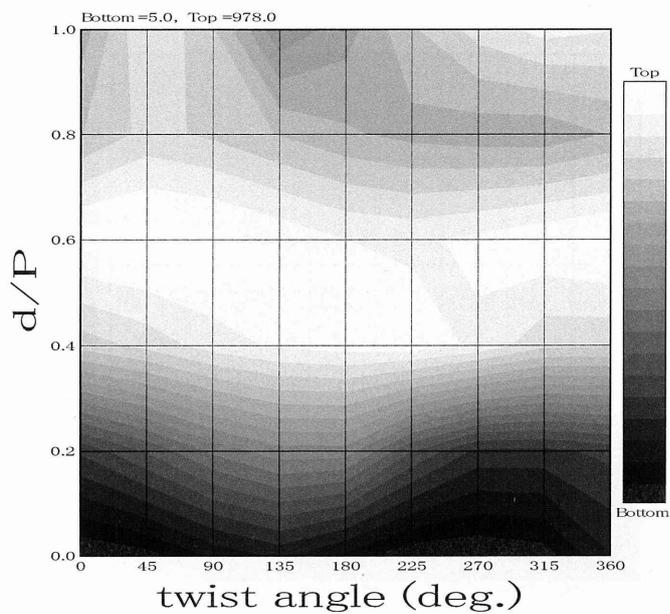
\*  $\times 10^{-12}\text{N}$

Table 3-1 シミュレーションで用いた条件

コントラストがもっとも高い領域（白い部分：twist angle  $\phi_w \cong 90^\circ$  の部分）に注目すると、Fig.3-1(b)と Fig.3-1(a)、および Fig.3-1(d)と Fig.3-1(c)とを比較する

と、試料の複屈折率  $\Delta n$  が  $0.12 \rightarrow 0.17$  と大きくなれば、その領域は  $d/P$  の値の大きい方に移動していく傾向がわかった。複屈折率は温度や入射光の波長により若干の変化はあるため、5CB、ZLI1083 を用い HTN セルを作成する場合、 $\phi_w = 90^\circ$ 、 $d/P=0.6$  で設計するのが良いと考えられる。また、Fig.3-1(a)と Fig.3-1(c)、Fig.3-1(b)と Fig.3-1(d)とを比較すると、 $K_3/K_1$  が大きくなれば、コントラストが高い領域が広がる傾向がみられた。次のセクションで弾性定数についての議論を行う。コントラストは  $T_{max}/T_{min}$  で計算した。ただし、 $T_{min}=0$  の時は、計算上コントラストは無限大になるから、 $T_{min}=0.001$  とした。シミュレーションでは、ガラス基板での光の反射、偏光板での光の吸収などを考慮していないため、実際の実験では、コントラストは計算値よりも低くなり、高いコントラストで約 200 となった。

(a) 5CB



(b) 5CB-2

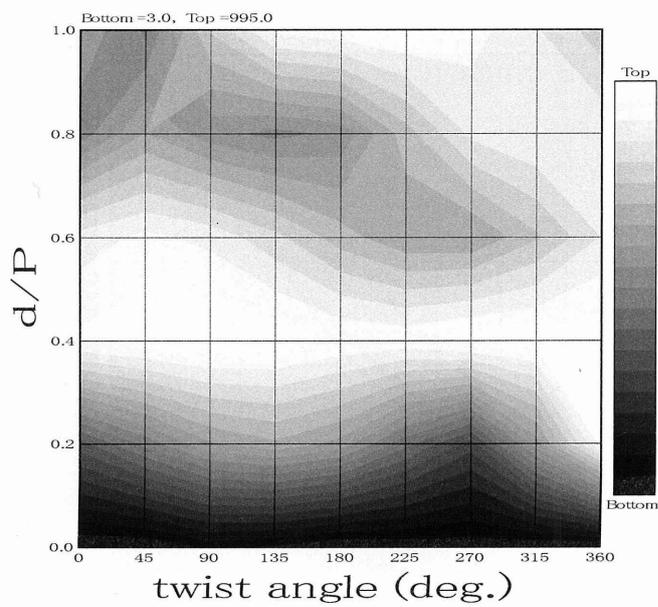
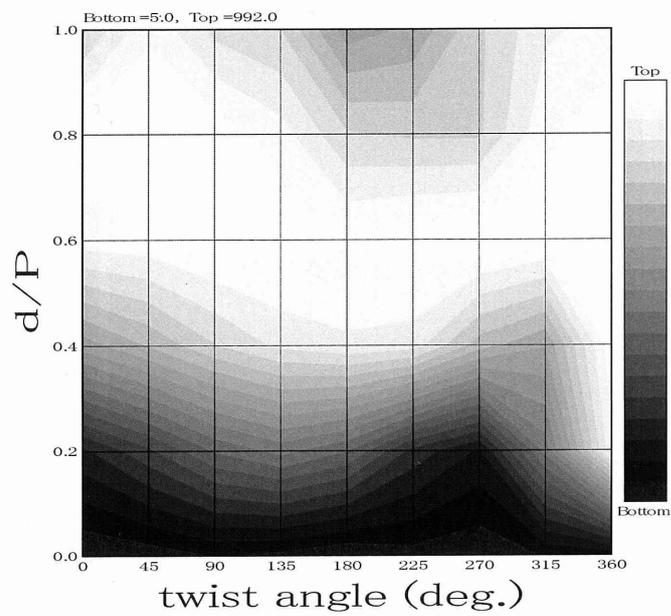


Fig. 3-3  $d/P$  及びねじれ角のコントラスト依存性

(c) ZLI1083-2



(d) ZLI1083

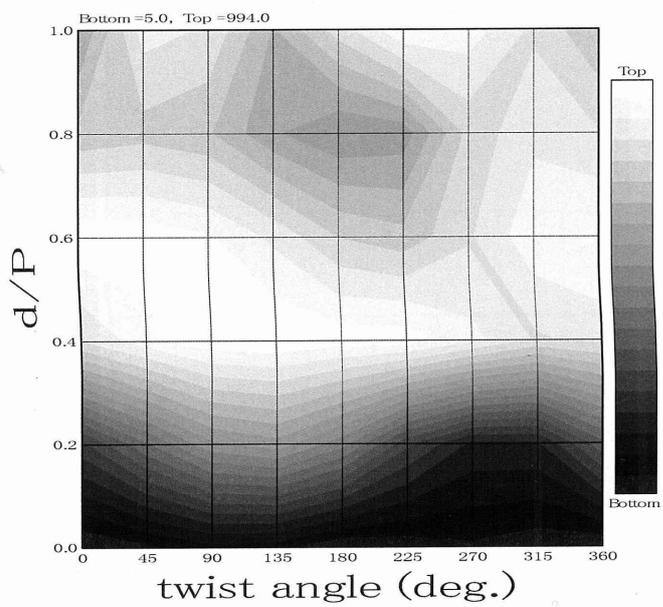


Fig. 3-3  $d/P$  及びねじれ角のコントラスト依存性

### 3-2-2. V-T 特性

Fig. 3-4 にねじれ角  $90^\circ$ 、 $d/P=0.4$  での各試料の V-T 曲線を示す。低電圧側の透過光強度をそれぞれ比較すると、複屈折率が低い試料の方が強度が高く、強度変化が小さい部分が長い傾向がみられた。ここで、5CB と ZLI1083 の 0,1,2V における配向状態(Fig. 3-5-1)を示す。また、 $\theta$  および  $\phi$  の定義は Fig.3-5-2、各電圧の液晶分子の配向状態を模式的に表したものを Fig.3-5-3 に示す。

Fig.3-5-1 より、5CB と ZLI1083 の 0,1,2V における配向状態をそれぞれ比較すると、 $\Delta n=0.12$  では  $\theta=65^\circ$  付近の  $\phi$  の値が強度に比例しており、 $\Delta n=0.17$  では  $\theta=40^\circ$  付近の  $\phi$  の値が強度に比例している傾向があった。これは複屈折による偏光面の変化によるものと考えられる。また、強度が大きく変化する部分の傾きを比較すると、 $K_3/K_1$  が大きい試料(5CB)の方が大きくなる傾向があった。

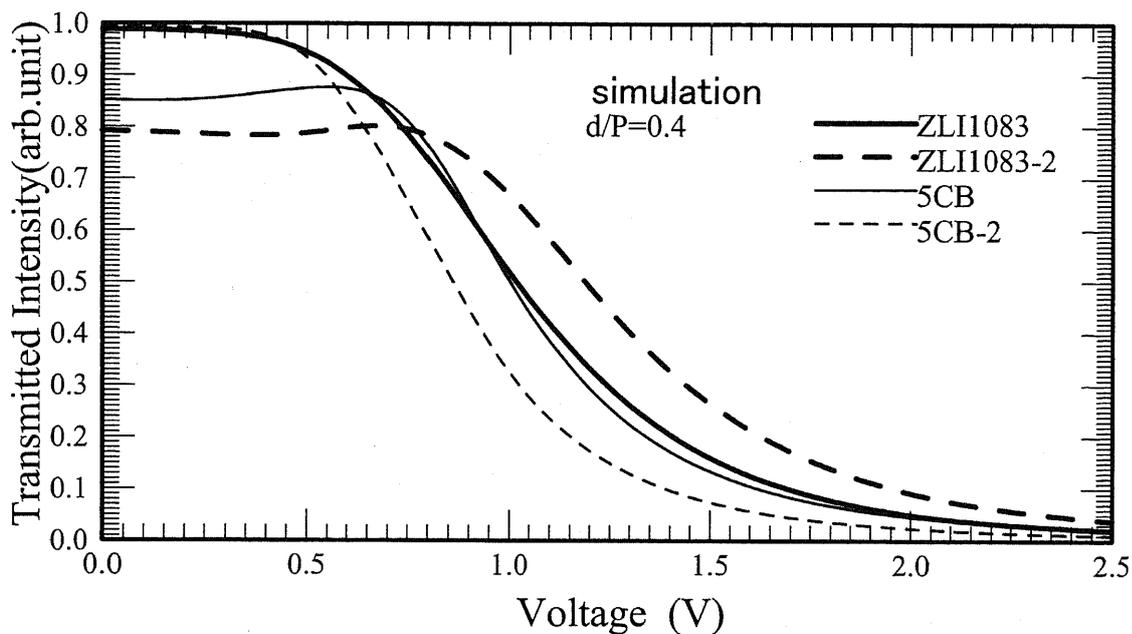


Fig. 3-4 各試料における V-T 特性

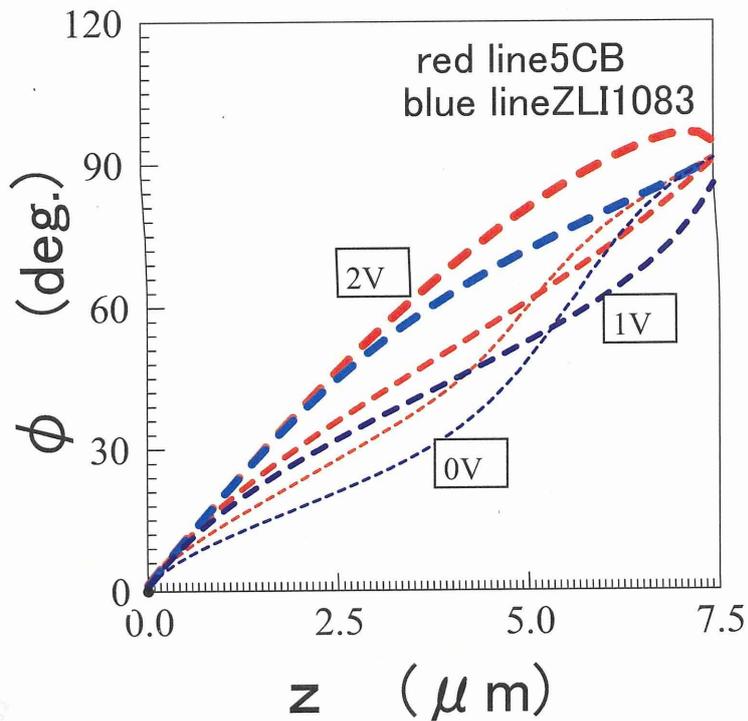
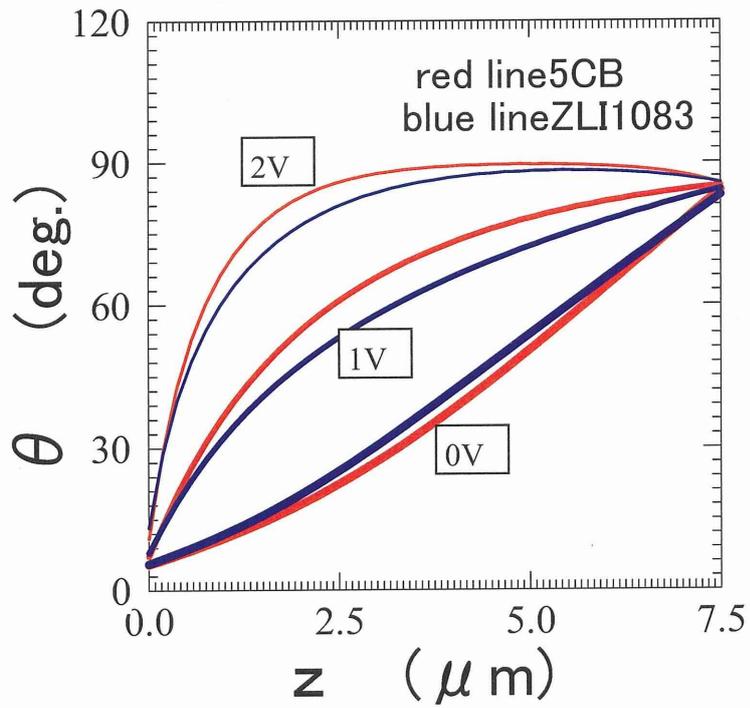


Fig. 3-5-1 各試料における HTN セル内での配向状態

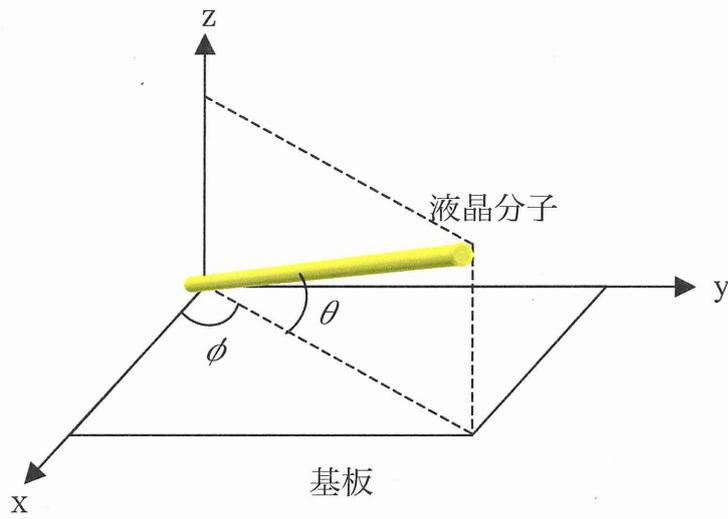


Fig.3-5-1 液晶分子と基板との相対関係

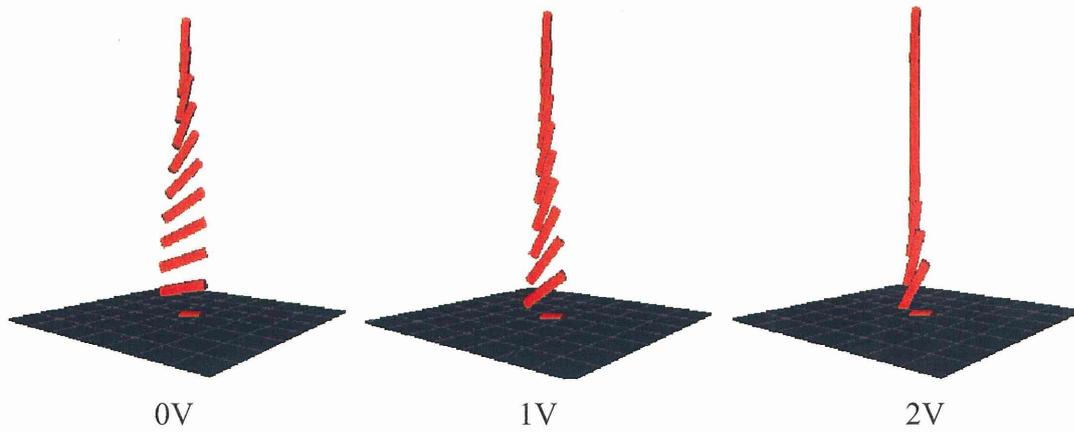


Fig.3-5-3 液晶分子の配向状態模式図

### 3-2-3. 応答時間

Fig. 3-6 に各試料における電圧印加時の透過光強度の時間変化を示す。応答特性も V-T 特性と同様、同じ複屈折率を持つ試料では、同じような強度変化のカーブが得られた。初期の強度変化は試料の複屈折率が影響していると考えられる。また、強度変化が急峻な部分の傾きをみると、屈折率以外の物性値が同じ試料において同じような傾向があった。これは弾性定数などの値に影響していると考えられる。

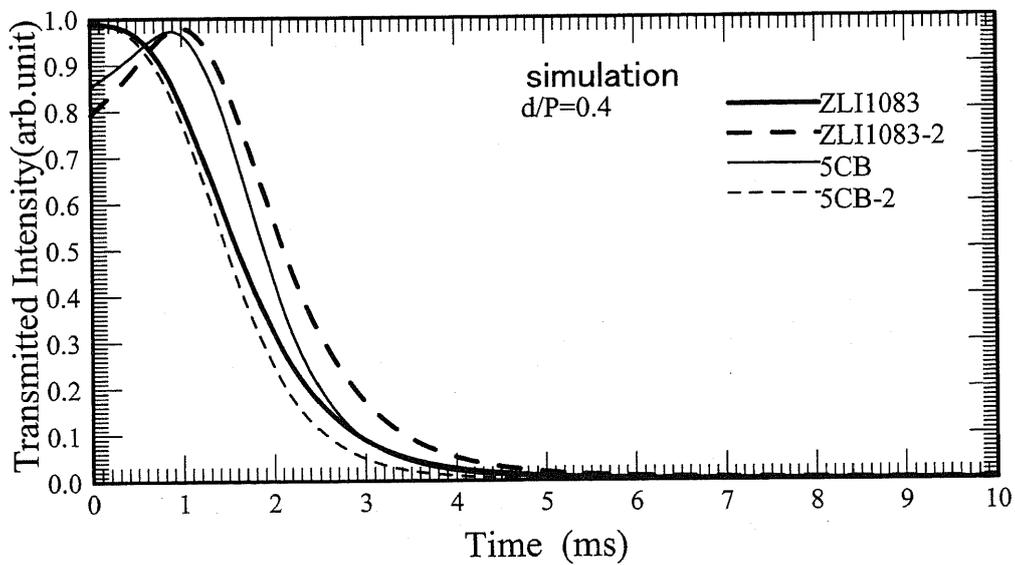


Fig. 3-6 各試料における電圧 5V 印加時における透過光強度の時間依存性

#### 3-2-4. 偏光特性

Fig. 3-7(a)～(d)に各試料における透過光の偏光状態を示す。図に記述されている角度は、入射光側から見たときに左回り正としている。複屈折率の大きい5CB(Fig.3-7(a))、ZLI1083-2(Fig.3-7(c))の試料では0Vの時の偏光方向が $10\sim 20^\circ$ ほど傾いており、そのため、Fig. 3-4で示したように強度が小さくなると考えられる。ここで、平行配向に近い部分は入射光に関する複屈折率が大きいため偏光面が回転しやすく、垂直配向に近い部分では偏光面が回転しにくいとを考慮すると、屈折率の変化により偏光面の回転に差が生じたものと考えられる。

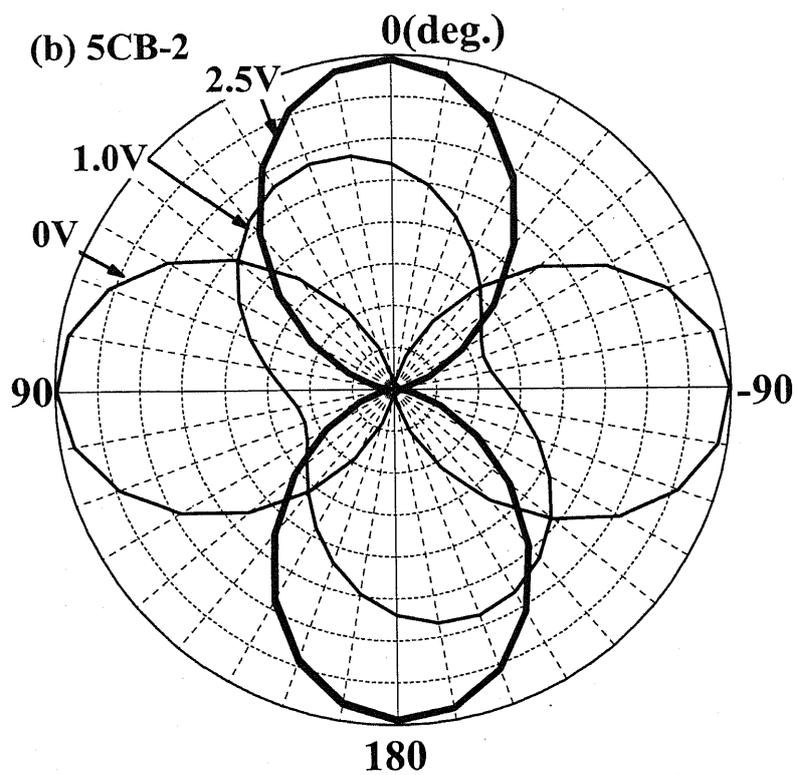
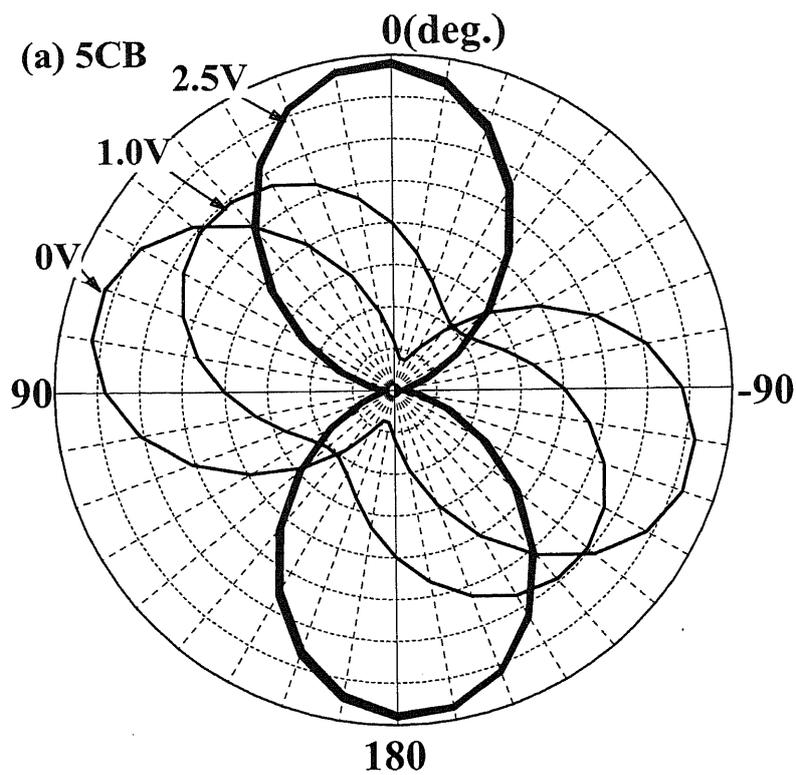


Fig. 3-7 各試料におけるセルを透過した光の偏光特性

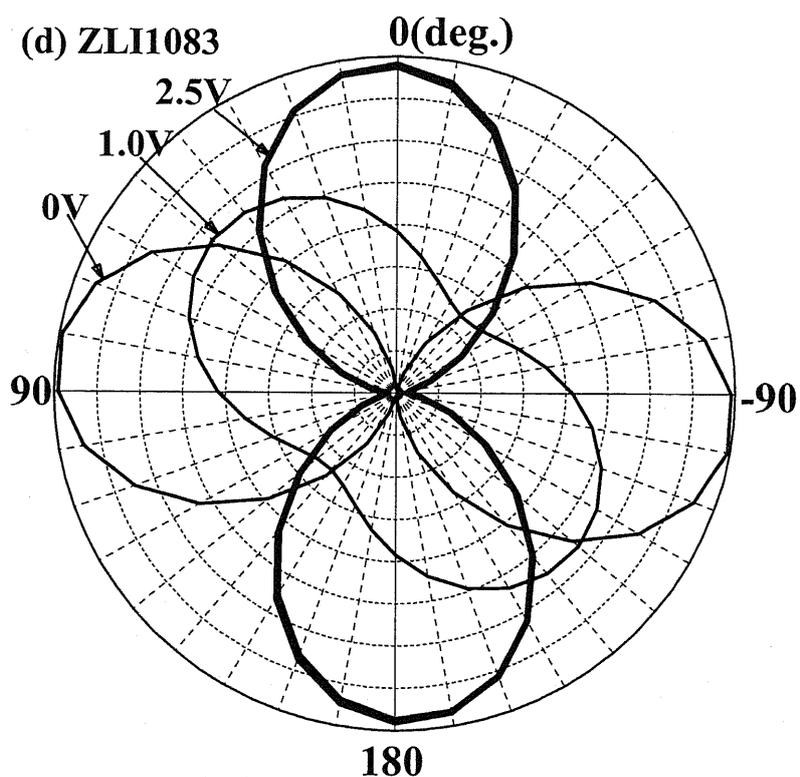
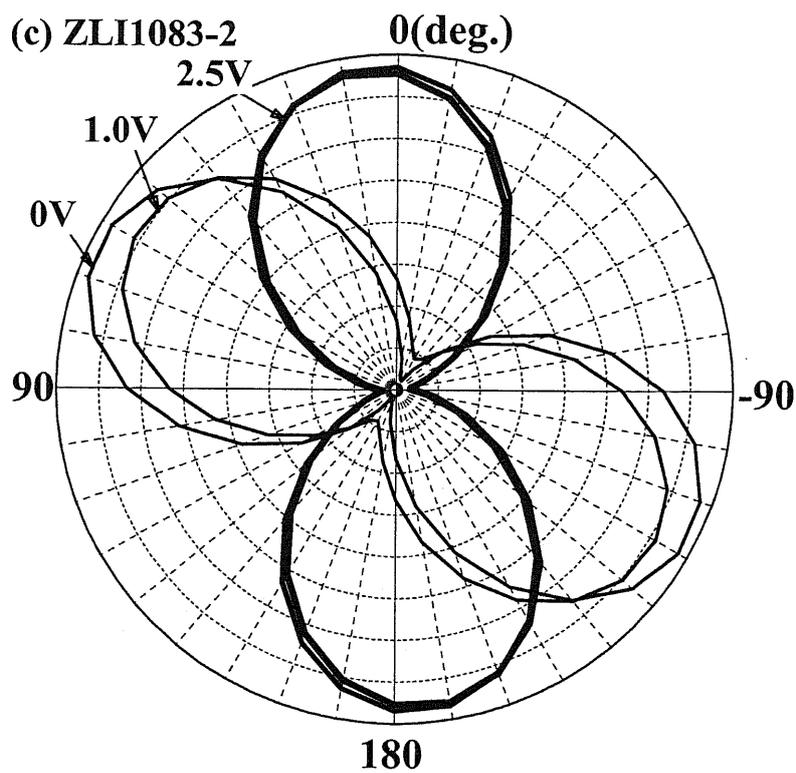


Fig. 3-7 各試料におけるセルを透過した光の偏光特性

## 第四章 面内ランダム配向を利用した

### ハイブリッド TN 素子の視野角特性

#### 4-1 概要

近年、液晶表示素子 (LCD) において様々な動作モードが提案されており、高価な液晶テレビやコンピュータディスプレイでは VA 方式や IPS 方式などが用いられるようになってきているが、30 年以上前に開発されたツイストネマティック (Twisted Nematic: TN) 方式は現在でも多くの製品に用いられており、未だに主流の方式となっている。さらに、これまで TN 液晶セルの欠点であると言われてきた応答の遅さや視野角の狭さも、液晶材料の開発、駆動回路の工夫、光学補償板の開発により、かなりの程度改善されるようになってきた。

我々は、TN 方式を応用することで生産プロセスに大きな変化を与えないような安価でかつ信頼性のある方式の開発を試みている。これまでに、ハイブリッドツイストネマティック (Hybrid Twisted Nematic: HTN) 方式を提案し、その特性について検討してきた。HTN 液晶セルは、平行配向処理を施した基板と垂直配向処理を施した基板を組み合わせ、さらにセル内の液晶の配向に 90 度のねじれを与えた構造をもっており、電場印加に伴う配向変化を TN よりも小さくすることによって高速応答と低駆動電圧を実現している。

しかし、HTN 液晶セルは TN 液晶セルと同様に視野角が狭いという問題点をもつ。また、同様にラビング処理も必要である。TN では狭い視野角特性を解決するために、高価な光学補償板を用いることが一般的に行われているが、他にもアモルファス TN<sup>35)</sup> と呼ばれる方法も提案されている。アモルファス TN は従来の TN 液晶セル作製時に行うラビング処理を施さないことで平行配向膜上での液晶分子にランダム配向を与え、微小領域毎に液晶分子の配向方向が異なるという性質を利用して視野角の広角化を実現している。

このアモルファス TN を HTN 液晶セルに応用することで HTN 液晶セルにおい

ても広視野角が実現できるものと考えられる。

さらに、ラビングレスで欠陥のない連続的なランダム配向を与えることが知られているヒドロキシプロピルセルロース(Hydroxy Propyl Cellulose : HPC)配向膜を利用することにより、面内で転傾などの欠陥やドメイン境界のないアモルファス HTN 素子が作製できるものと期待される。

本研究では、配向膜としてラビングレスの HPC を用いたアモルファス HTN(Amorphous Hybrid Twisted Nematic :  $\alpha$ -HTN)液晶セルを作製し、HTN 液晶セルにおける広視野角化を試みた。

## 4-2 実験方法

### ・ 液晶試料

液晶試料には、正の誘電異方性をもつ 4'-ペンチル 4-シアノビフェニル (5CB,Merck) と、液晶セルのバルク内で自発的なねじれを誘起させるため、カイラル剤 4-(S-2-メチルブチル)-4-シアノビフェニル (CB-15,Merck) を添加したものをを用いた。CB-15 は、コレステリック液晶なので全体としてねじれ構造が形成されており、これをネマティック液晶に混ぜるとカイラルネマティック相を発現して、バルクで右ねじれ構造を生じさせる。(Fig.4-2a)

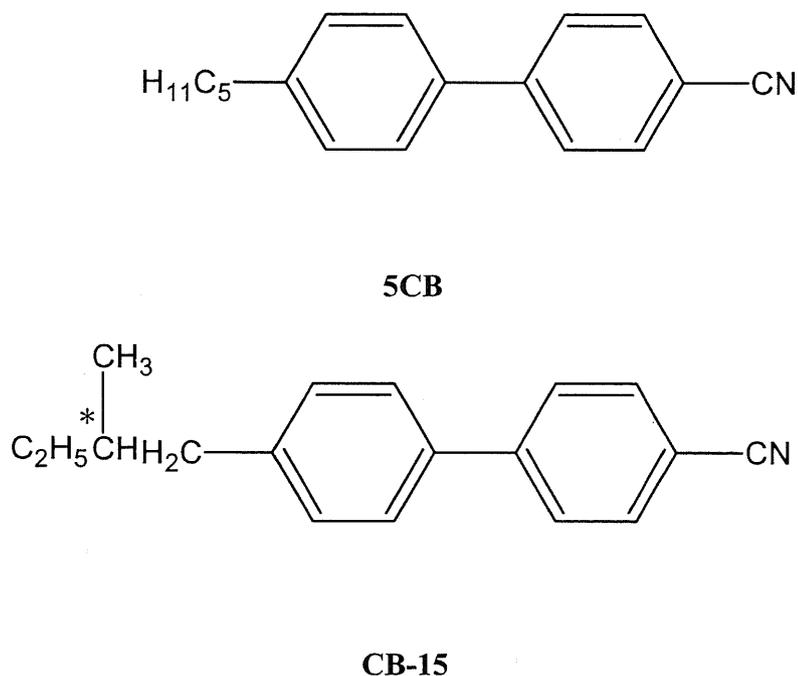
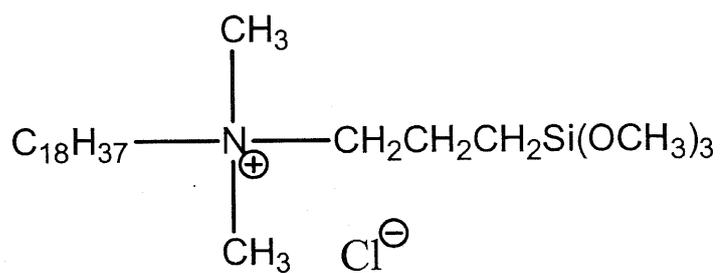


Fig.4-2a 液晶試料

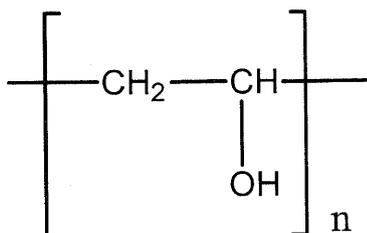
・ 基板の配向処理

配向処理剤には、垂直配向処理剤として、長鎖アルキル鎖をもつシランカップリング剤であるオクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド(DC5700,東レダウコーニング)を使用した。

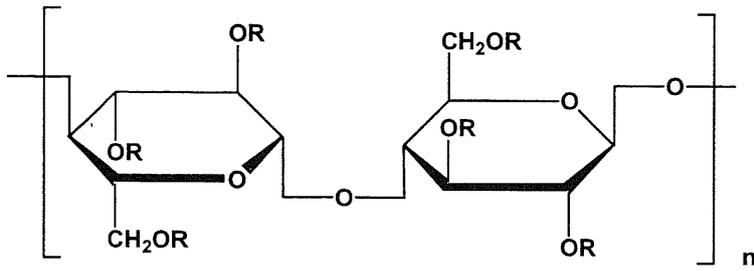
平行配向処理剤として、ポリビニルアルコール(PVA,和光純薬)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC,和光純薬)を使用した。(Fig.4-2b)



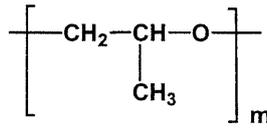
DC5700



PVA



R: -H または



$m \geq 1$

$n: 100 \sim 2500$

分子量: 15000 ~ 30000

### HPC

Fig.4-2b 配向処理剤の構造

- ・ 液晶セルの作製

今回の実験で用いた HTN 液晶セルは、片方の基板に平行配向処理、もう一方の基板に垂直配向処理を施してある。

(1) ガラス基板

今回用いたガラスは、ITO 透明電極付きガラスである。

(2) ガラスの洗浄

ガラス基板を 12mm×10mm のサイズに切り、洗浄時に傷がつかないようにガラスの破片などをアセトンで軽く洗い流した。アセトン、エタノール、蒸留水の順に約 10 分間ずつ超音波洗浄をして、それぞれのステップでよく自然乾燥させた。

ガラス基板を親水性にするために、酸・塩基溶媒での洗浄も行った。1M 塩酸、1M 水酸化ナトリウム、蒸留水の順に約 10 分間ずつ超音波洗浄をした。ただし、1M 塩酸の洗浄の際、ITO 透明電極の金属酸化物が剥がれるのを防ぐために、超音波洗浄は 5 分程度にした。それぞれのステップでは蒸留水でよくすすぎを行った。

### (3) 配向膜の製膜

#### ・平行配向処理

用いる配向処理剤の種類によって、さまざまな製膜方法を行った。

#### PVA

水を溶媒として約 1.0wt%の溶液を調整して、ガラス基板にディップコート法により製膜した。10 分間の浸漬の後、引き上げて純水を用いてリンスを行った。その後、自然乾燥させた。乾燥後、ラビングマシンを用いて ITO 電極面にラビング処理を施した。

#### HPC

水を溶媒として約 0.5wt%の溶液を調整して、ガラス基板にディップコート法により製膜した。10 分間の浸漬の後、引き上げて自然乾燥させた。配向膜上での液晶分子のランダム配向を実現するためにラビング処理を施さずラビングレスの基板を用いた。参照試料のため乾燥後、ラビングマシンを用いてラビング処理を施したものも準備した。

#### ・垂直配向処理

水を溶媒として約 0.1wt%の DC5700 溶液を調整して、ガラス基板にディップコート法により製膜した。10 分間の浸漬の後、引き上げて純水を用いてリンスを行った。その後、自然乾燥させた。乾燥後、ラビングマシンを用いて ITO 電極面にラビング処理を施した。

(4) セルの組み立て

カプトンフィルム(厚さ  $7.5\mu\text{m}$ )をスペーサーとし、基板間に挟み込み、セルを固定して、アラルダイトで接着した。

(5) 電極の取り付け

銅テープとドータイトを用いて電極の取り付けを行った。

(6) 液晶の注入

ホットプレート上でセルと液晶を加熱し、液晶を等方相にして、ピペットを用いて毛細管現象を利用して注入した。その後、液晶セルを徐冷した。

- ・ 応答特性

液晶セルを駆動するには直流電圧でなく、液晶の寿命の見地から、必要な時間だけ電圧を交流の矩形波として印加する。(Fig.4-2c)

本研究の液晶素子の場合、偏光板を直交配置して、電圧が印加されていない時は光が透過し(白)、印加されると遮断(黒)されるノーマリーホワイトモードである。

電圧を印加して透過光強度が 10%に低下するまでの時間を  $t_{ON}$  で、電圧を除去して90%に回復するのに要する時間を  $t_{OFF}$  と定義するのが実用上の習慣であり、本研究においてもこれに従うものとする。

また、本研究の電圧印加、除去時の応答時間、しきい値電圧および駆動電圧の定義を Fig.4-2d に示す。

時間応答曲線の図において、電圧を印加した時、透過光強度が 90%までの時間を応答遅延時間  $\tau_{on}$ 、透過光強度が 10%の明るさになるまでの時間を応答時間  $t_{on}$  とし、電圧を除去した時に、透過光強度が 10%まで回復する時間を  $\tau_{off}$ 、透過光強度が 90%まで回復する時間を  $t_{off}$  とした。印加電圧依存性の図においては、透過光強度が 90%になるまでの電圧をしきい値電圧  $V_{th}$ 、透過光強度が 10%になるまでの電圧を駆動電圧  $V_d$  とした。

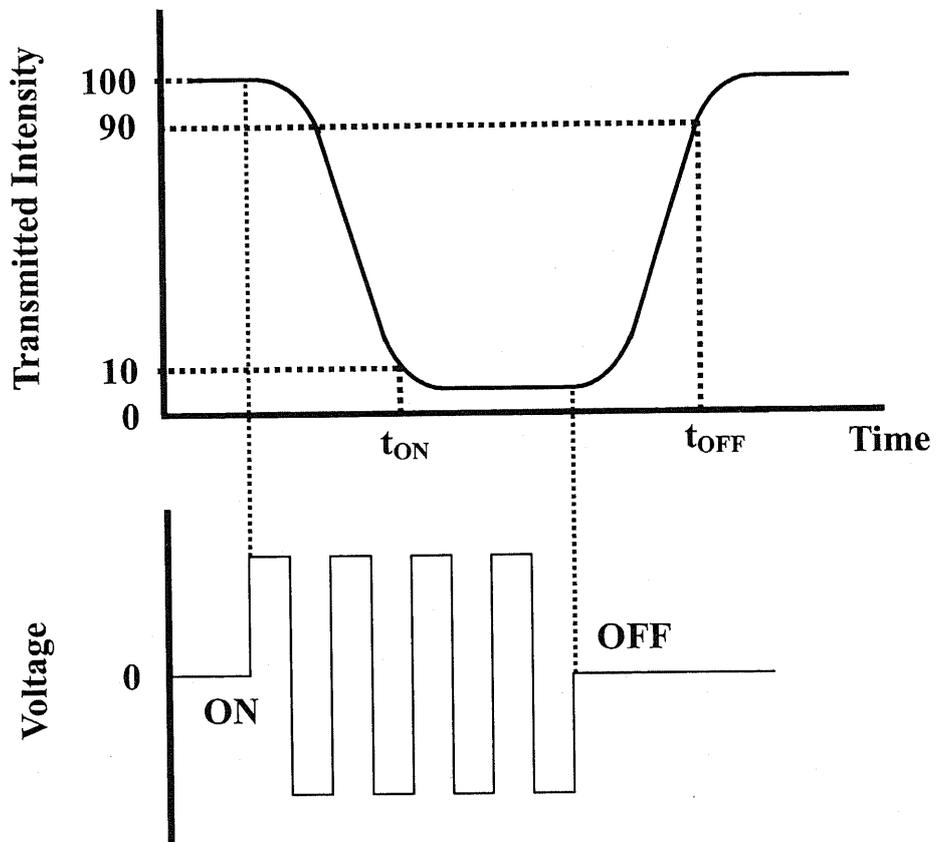


Fig.4-2c 液晶セルの駆動電圧(下)と透過光強度の応答時間(上)

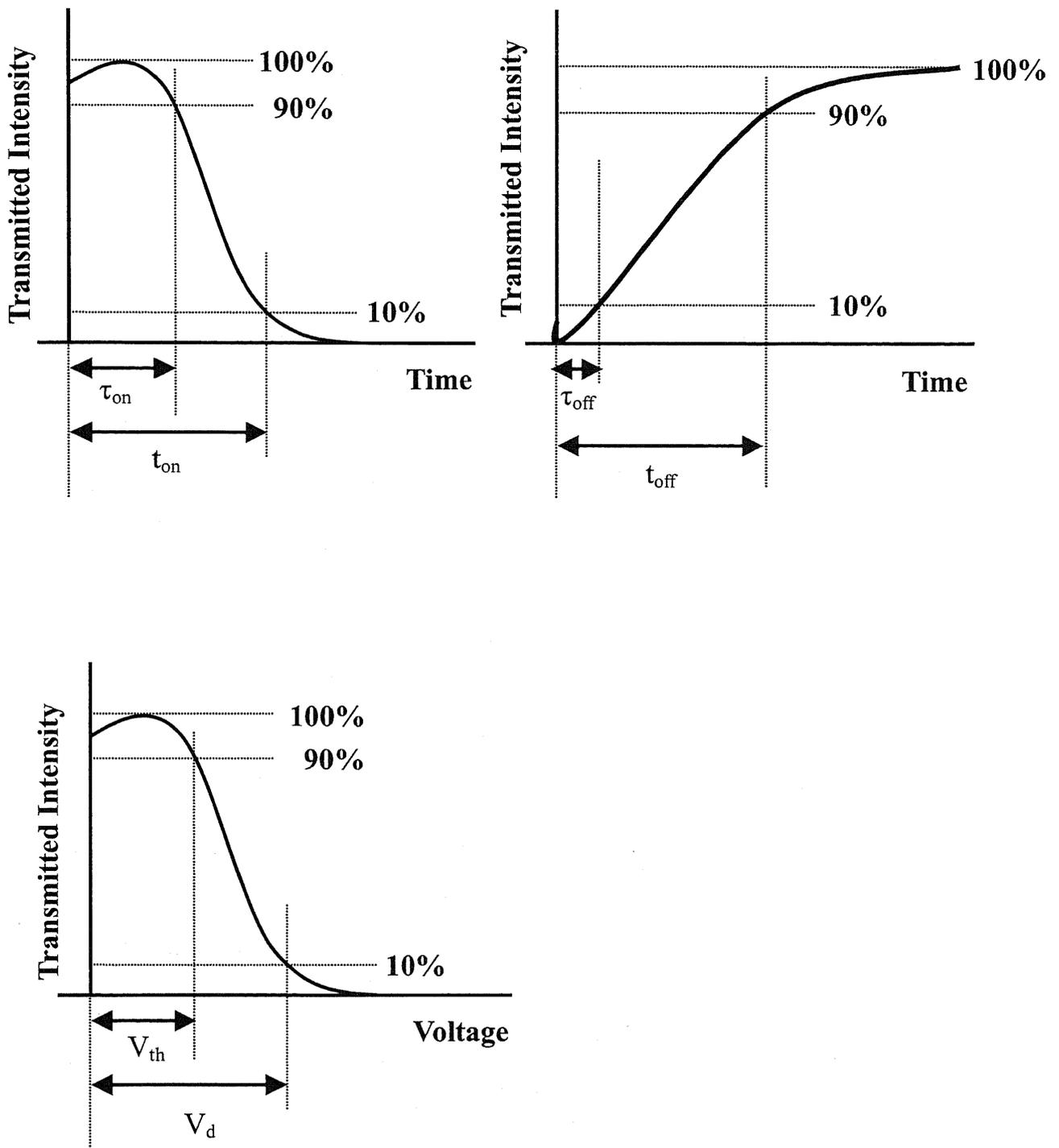


Fig.4-2d 本研究における応答特性の定義

液晶素子の応答特性では、作製した液晶セルの透過光強度の時間変化と透過光強度の印加電圧依存性を測定した。今回使用した測定システムを Fig.4-2e に示す。測定の際、偏光板の偏光軸をそれぞれ直交するように配置した。今回の測定システムの光源は、半導体レーザー(633nm)を使用した。レーザーの直線偏光を一度円偏光にするために、偏光板の前に 1/4 波長板を配置した。また、印加電圧や周波数を変化できる電源装置を用いて、液晶セルに 1kHz、0~5V の矩形波交流電場を印加して測定した。

また、温度コントローラーで液晶セル内の温度を一定に保った。明るさを電圧差としてフォトダイオードで検出して、デジタルオシロスコープにデータを表示し、パソコンに取り込み透過光強度に変換した。また、透過光強度の規格化は、偏光板と検光板の偏光軸を平行にして、配向処理を施していないガラス基板を用いて作製されたセルに等方相にした液晶(5CB)を入れたときの強度を 100%とし、光を完全に遮断したときの強度を 0%とした。

液晶素子の視野角特性では、液晶セルのホルダーを回転させることにより光源の入射角を変化させ、その際の透過光強度の変化を測定した。

本研究の回転軸の定義を Fig.4-2f に示す。

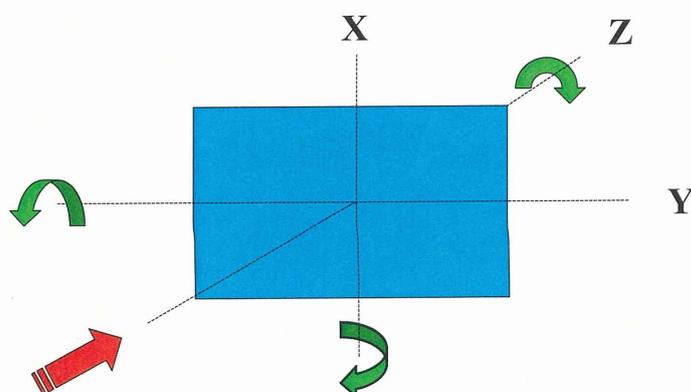


Fig.4-2f 回転軸の定義

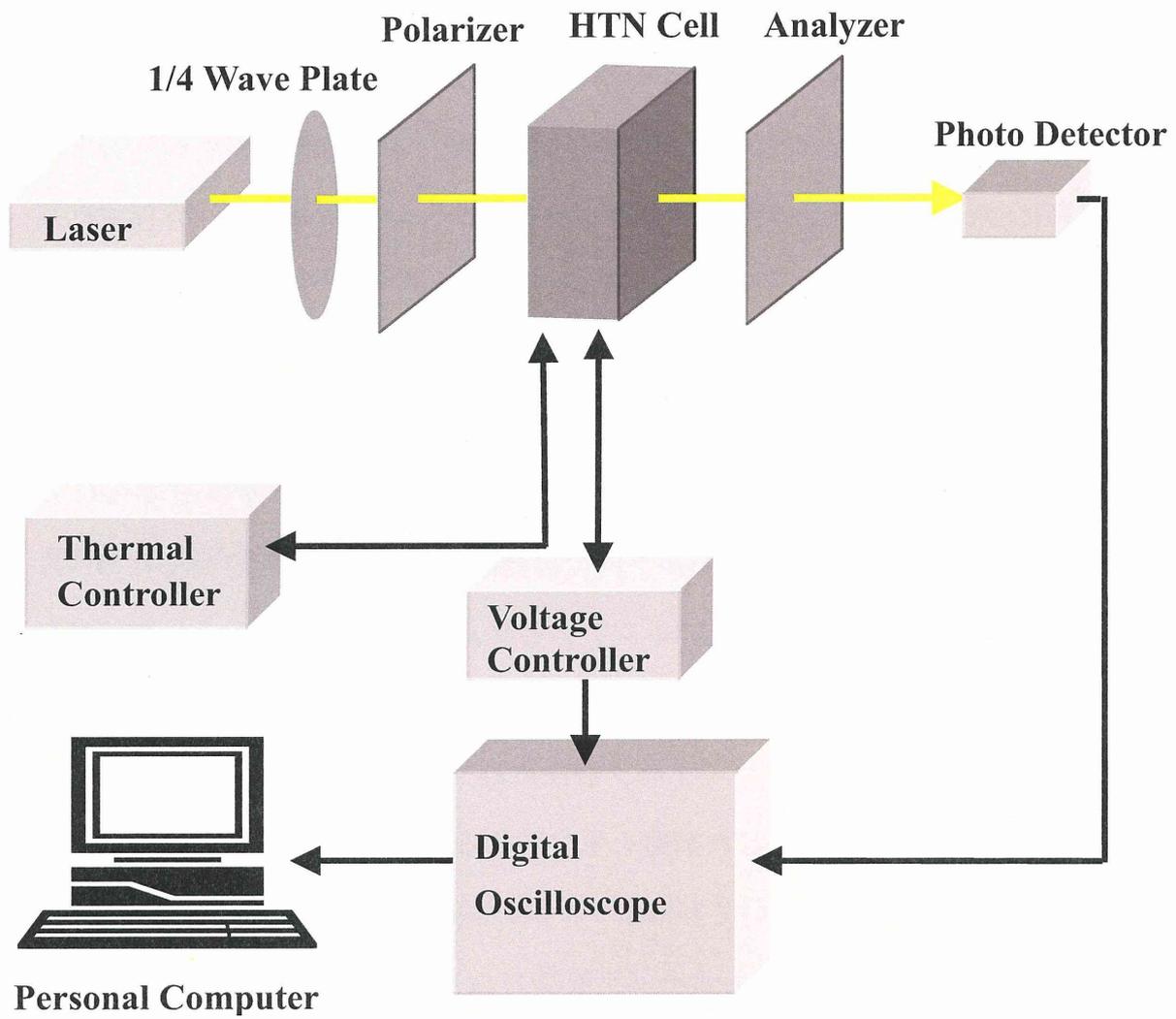


Fig.4-2e 測定システム

### 4-3 結果・考察

HTN 液晶素子において、配向処理基板における液晶の配向は非常に重要なものである。配向膜上での液晶の配向する角度やアンカリング強度は、電気光学特性に大きな影響を与えるからである。

本研究では、平行配向膜にポリビニルアルコール(PVA)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)の二種類の高分子を用いて作製した HTN 液晶セルの印加電圧依存性、応答特性、視野角特性について考察した。また、液晶の電場応答と時間応答について、フランク弾性理論とエリクセン・レズリーの粘性方程式に基づくシミュレーションを行った。

#### 4-3-1 カイラル剤添加量

液晶試料には、正の誘電異方性をもつ 4'-ペンチル 4-シアノビフェニル (5CB,Merck) と、液晶セルのバルク内で自発的なねじれを誘起させるため、カイラル剤 4-(S-2-メチルブチル)-4-シアノビフェニル (CB-15,Merck) を添加したものをを用いた。CB-15 は、コレステリック液晶なので全体としてねじれ構造が形成されており、これをネマティック液晶に混ぜるとカイラルネマティック相を発現して、バルクで右ねじれ構造を生じさせる。

従来からの TN セルにおいてもカイラル剤の添加が必要となっており、セル厚 ( $d$ ) とカイラル剤を添加したネマチック液晶のねじれピッチ ( $P$ ) との比( $d/P$ )が様々な特性に影響することが知られている。

そのため、HTN セルにおいても、カイラル剤の添加量を決定することは非常に重要となる。予備実験として文献 33 と同様の実験を CB15 においても行い、さらに、シミュレーションの結果とともに最適値を見積もった。

次に、シミュレーション結果を元におこなったカイラル剤添加量の最適値算

出方法を示す。第3章の Fig.3-3 にセル厚  $d=7.5\mu\text{m}$  において、カイラル剤のピッチ(= $P$ )及びねじれ角  $\phi_w$  を変化させたときのコントラストが示されている。等高線の幅は50であり、コントラストが大きくなるほど白く表示されている。この計算で用いた5CBの物性値は。コントラストがもっとも高い領域(白い部分: twist angle  $\phi_w \doteq 90^\circ$  の部分)に注目すると、5CBを用いHTNセルを作成する場合、 $\phi_w \doteq 90^\circ$ 、 $d/P=0.4\sim 0.6$  で設計するのが良いと考えられる。

カイラル添加量(wt%)とセル厚( $d$ )、およびカイラル剤のHTP (Helical Twisting Power) との関係は

$$d/P = \text{wt}\% \times d \times \text{HTP}$$

となる。

今回の実験においては  $d/P=0.5$  に設定した。セル厚は  $7.5\mu\text{m}$ 、CB15のHTP (Helical Twisting Power) は約  $7.3\mu\text{m}^{-1}$  であるため、カイラル剤の添加量は約0.5wt%となる。

#### 4-3-2 ポリビニルアルコール(PVA)配向膜

平行配向膜に PVA を用いて作製した TN,HTN 液晶セルに電圧(0~5V)を印加した際の透過光強度の印加電圧依存性を Fig.4-3-2a、電圧(5V)を印加した際の透過光強度の時間変化を Fig.4-3-2c、電圧を除去した際の透過光強度の時間変化を Fig.4-3-2e に示す。カイラル剤の添加量はともに 0.5wt%とし、一方の基板の配向処理が垂直配向処理である以外同一の条件で作製したセルを用いた。Fig.4-3-2a、Fig.4-3-2c からラビング処理した PVA 配向膜を用いた HTN 液晶セルが TN 液晶セルよりも低いしきい電圧、速い応答時間を示すことが分かる。

ここで、比較のため、シミュレーションを用いて計算した TN、HTN 液晶セルにおける透過光強度の印加電圧依存性を Fig.4-3-2b、電圧印加の時間変化を Fig.4-3-2d、電圧除去時の時間変化を Fig.4-3-2f に示す。実験値と比較しても透過光強度、電場に対する挙動において良好な一致が見られたため今回作製した液晶セルが TN、HTN 液晶セルであったことが確認できた。しきい電圧等具体的な値を実験結果・シミュレーションともに Table.4-3-2g に示す。各値において実験結果・シミュレーションは非常に近い値をとっており、改めて今回作製した液晶セルが TN、HTN 液晶セルであったことが示された。

TN 液晶セルの偏光顕微鏡写真を Fig.4-3-2h に、HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真を Fig.4-3-2i に示す。偏光顕微鏡の入射側の偏光軸と液晶セルの入射側のラビング方向がそろった状態を  $0^\circ$  とし、ステージを反時計回りに回転させた時の変化を観察した。写真から、TN、HTN 液晶セルが均一な一軸平行配向を示しており、ステージの回転に伴い明暗がはっきり現れていることも確認された。

ここで、ラビング処理した PVA 配向膜上での液晶配向を推測する。一般に、液晶の配向は、高分子鎖の延伸によるものと微細溝による液晶分子の弾力的な歪みによるものと考えられる。実際に、無処理基板上でのラビングにおいて、

微細溝が形成されることにより液晶は配向する。しかし、配向強度が弱く熱的な安定性がないことが知られている。

ここで、フランク弾性理論に基づいた電場応答のシミュレーション結果を用いて、実際の HTN 液晶セルの電場応答と比較して、界面の液晶の配向を推測してみる。シミュレーションにおいて、平行配向膜上の液晶のプレチルト角が非常に重要なパラメータとなる。それは、液晶分子が基板と接触したとき、液晶分子と配向膜との相互作用により、界面での液晶分子が束縛され、その界面での自由エネルギー密度が極小になる条件でプレチルト角  $\theta$  が決定されると考えられるからである。実際の HTN 液晶セルの電場応答と比較して、平行配向処理した基板におけるプレチルト角  $\theta_i$  は、 $\theta_i=3^\circ$  と想定された。一方、垂直配向処理した基板におけるプレチルト角 ( $\theta_o$ ) は、 $\theta_o=80^\circ$  と想定され、液晶分子が垂直に近い状態になっていることがわかる。

このように、PVA をラビング処理した配向膜には一軸配向性やプレチルト角の発現が見られる。

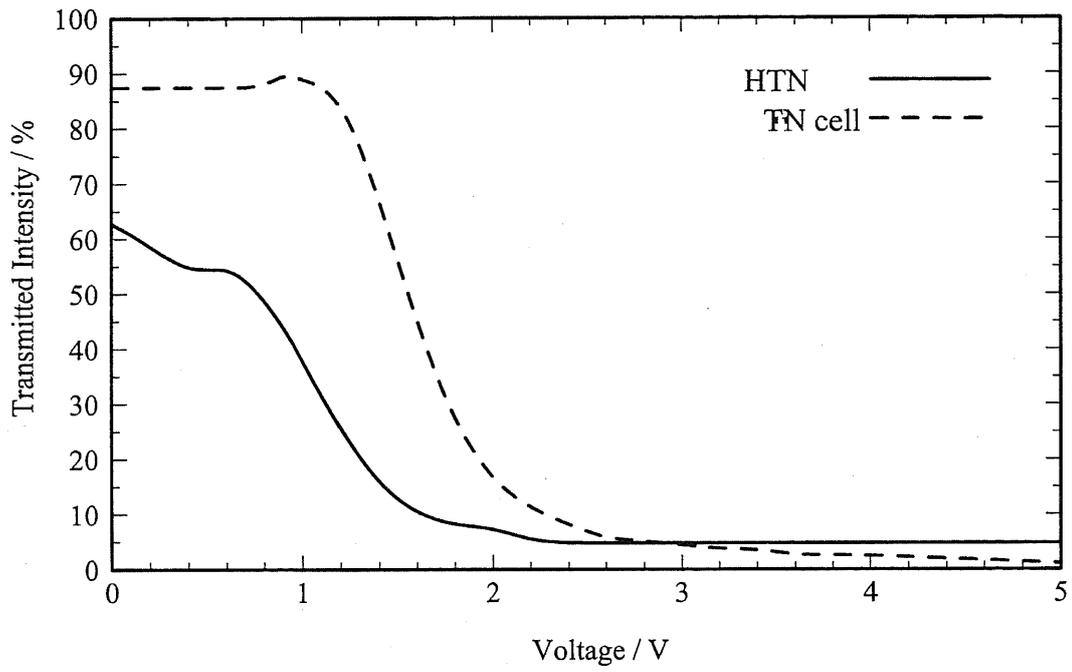


Fig.4-3-2a TN および HTN セルの V-T 特性比較(実験値)

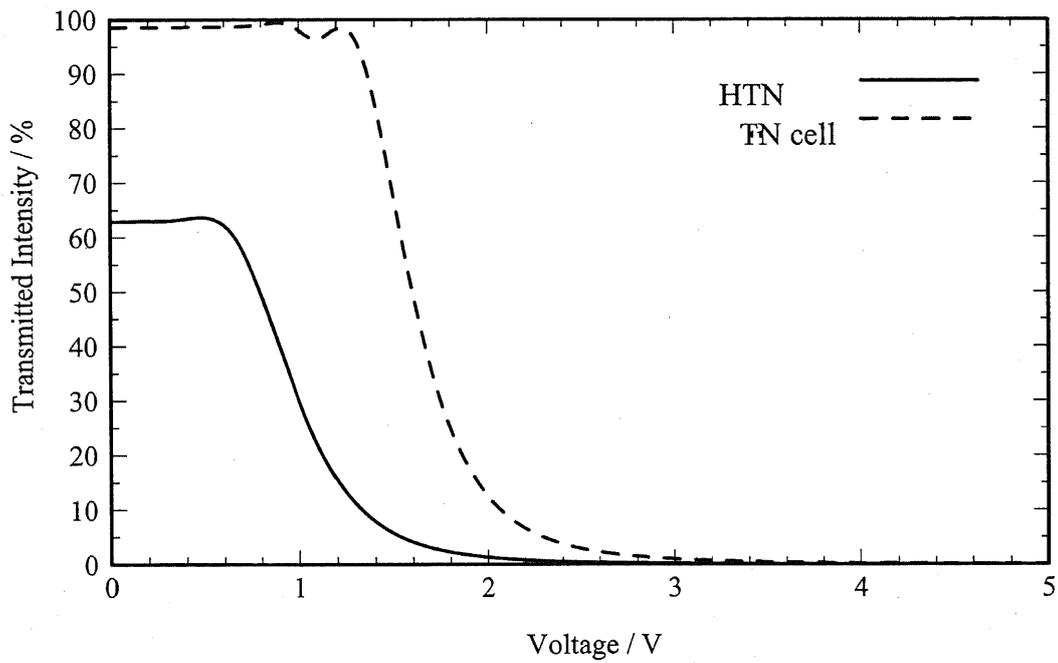


Fig.4-3-2b TN および HTN セルの V-T 特性比較(シミュレーション)

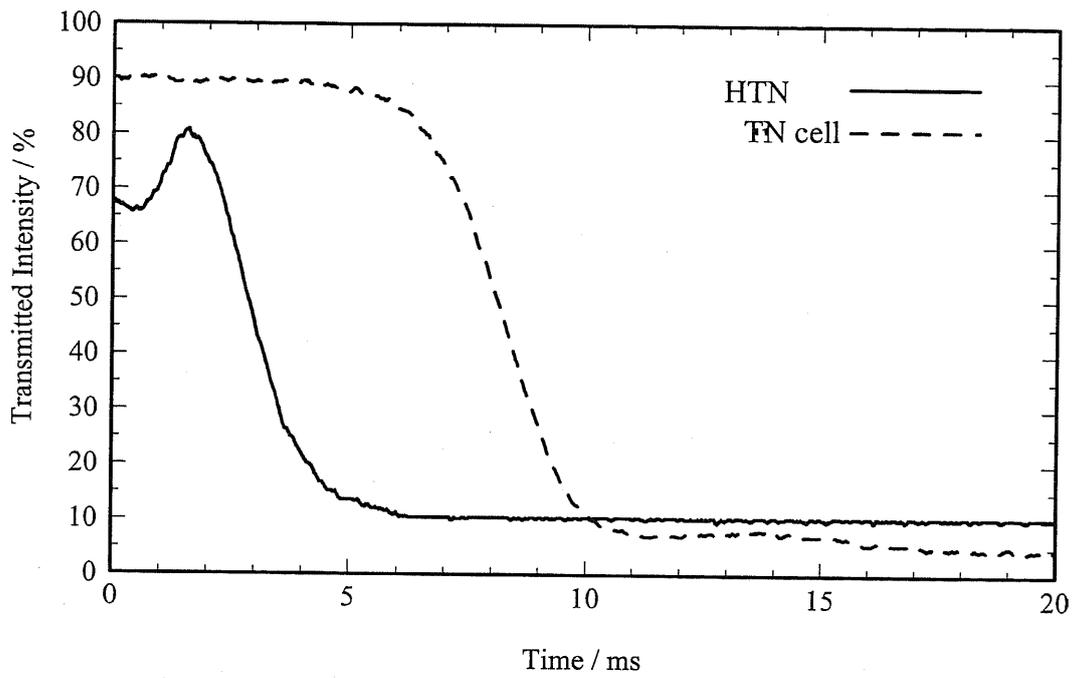


Fig.4-3-2c TN および HTN セルにおける 5V 印加時の時間応答特性

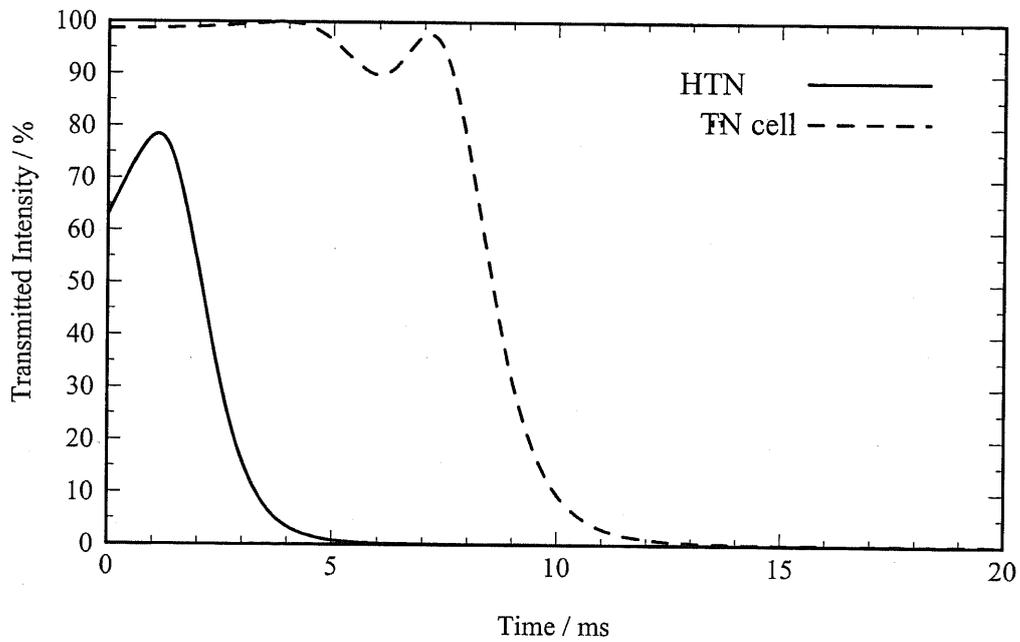


Fig.4-3-2d TN および HTN セルにおける 5V 印加時の時間応答特性  
(シミュレーション)

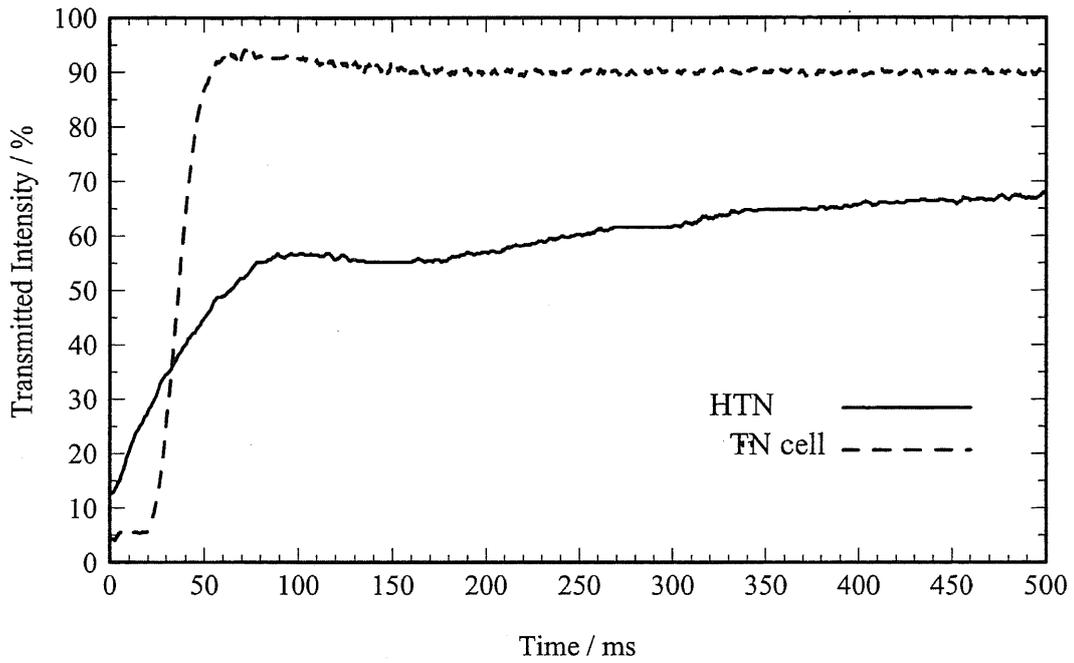


Fig.4-3-2e TN および HTN セルにおける電圧除去時の時間応答特性(実測値)

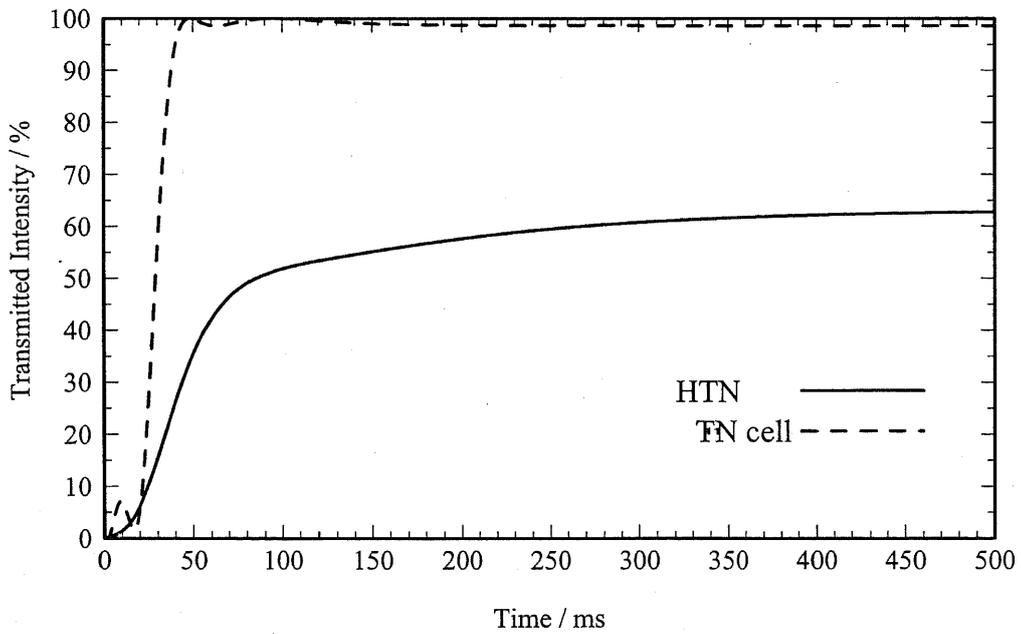


Fig.4-3-2f TN および HTN セルにおける電圧除去時の時間応答特性 (シミュレーション)

Table.4-3-2g TN、HTN 液晶セルの応答特性

	HTN	HTN(simulation)	TN	TN(simulation)
しきい電圧 $V_{th}$	0.70V	0.72V	1.30V	1.38V
駆動電圧 $V_d$	1.70V	1.45V	2.30V	2.05V
応答時間 $t_{on}$	4.58ms	3.50ms	10.32ms	9.80ms

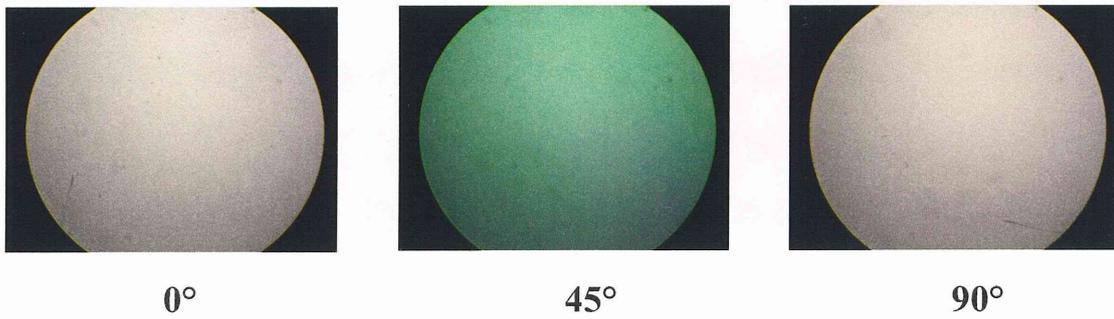


Fig.4-3-2h TN 液晶セルの偏光顕微鏡写真

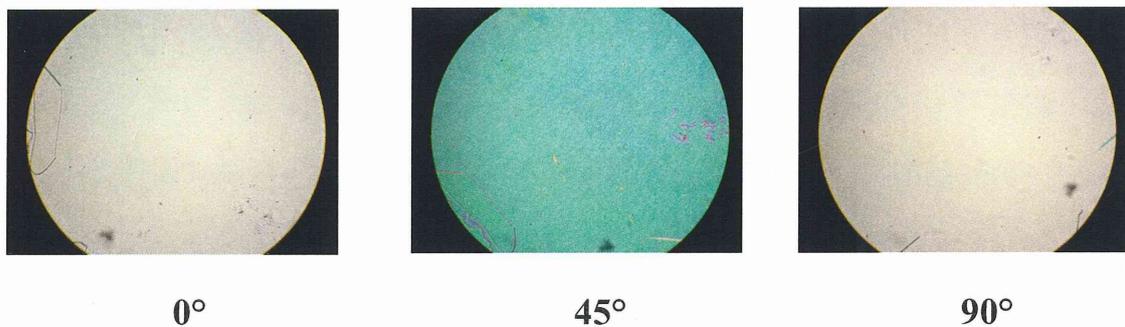


Fig.4-3-2i HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真

#### 4-3-3 ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)配向膜

Table.4-3-2g より、ラビング処理を施した PVA 配向膜を用いた HTN 液晶セルが従来の TN 液晶セルと比較して低い駆動電圧、速い応答時間を実現していることが示された。

しかし、HTN 液晶セルは TN 液晶セルと同様に視野角が狭いという問題点をもつ。液晶セルのバルク内の液晶分子は完全に垂直になっておらず斜めに傾いている。液晶分子は光学的異方性を持つため、この時、見る角度によって液晶分子を透過する光に差が生じる。このように、見る角度によって、コントラストの低下や明暗の逆転が生じてしまう。その原因として、一方向にラビング処理を行うことで、液晶分子の立ち上がり方向が一方向に決められていることが挙げられる。また、ラビング法は短時間に大面積の基板を処理できるが、接触法であるため静電気や粉塵が発生する問題もある。

そこで、TN 液晶セルの視野角を改善する方法として、小林らによって提案されているアモルファス TN 方式<sup>35)</sup>を、本研究の HTN 液晶セルに応用することを試みた。

アモルファス TN 方式とは、一方の基板にラビングレスで強いアンカリングの基板を用い、もう一方の基板にラビングレスで弱いアンカリングの基板を用いて作製された TN 液晶セルのことである。この時、カイラル剤を添加することにより液晶セル内では自発的な  $90^\circ$  のねじれ構造が形成される。すると、平行配向膜上の液晶分子はランダムに平行配向し、液晶セル内では  $90^\circ$  のねじれ構造が形成される。このように、界面で液晶分子がランダムに配向しているため、液晶セル内の微小領域で配向の異なる部分が存在し、それぞれの視野角依存性が相殺されることで巨視的な視野角依存性を改善しているのである。

本研究ではこのアモルファス TN 方式を HTN 液晶セルに応用したアモルファ

ス HTN(amorphous-HTN:  $\alpha$ -HTN)液晶セルを作製し、HTN 液晶セルにおいて視野角の改善を試みた。さらに、ラビングレスで欠陥のない連続的なランダム配向を与えることが知られているヒドロキシプロピルセルロース配向膜を利用することにより、面内で転傾などの欠陥やドメイン境界のない $\alpha$ -HTN 液晶セルが作製できると考えられる。

Fig.4-3-3a にラビングレスの HPC 配向膜を平行配向膜として作製した $\alpha$ -HTN 液晶セルに電圧(0~5V)を印加した際の透過光強度の印加電圧依存性を示す。また、Fig.4-3-3b に電圧(5V)を印加した際の透過光強度の時間変化、Fig.4-3-3c に透過光強度の視野角依存性を示す。カイラル剤 CB15 は 0.5wt%添加したものを用いた。配向膜だけでなくラビング処理の影響を比較するために平行配向膜に HPC 配向膜を用い、ラビング処理を施した HTN 液晶セルの実験結果も重ねて示した。

Fig.4-3-3a、4-3-3b より HPC 配向膜を用いた HTN 液晶セルはラビング処理の有無に関わらず従来の HTN 液晶セルと同様に、低い駆動電圧、速い応答時間を示すことが確認できる。具体的な値を Table.4-3-3d に示す。

次に、透過光強度の視野角依存性について示す。液晶セルを x 軸を回転軸として回転させて、レーザー光の入射する角度を変化させた際の入射角度と透過光強度の関係を Fig.4-3-3c に示す。

ラビング処理を施した HPC 配向膜の HTN 液晶セルは光源の入射角度を変化させると透過光強度も大きく変化する。すなわち視野角依存性が大きいことがわかる。これは、ラビング処理を施した HPC 配向膜の HTN 液晶セルでは平行配向処理基板上で液晶分子が一軸に平行配向し、さらに傾き方も同じ方向なので TN、HTN 液晶セルと同様に視野角により透過光強度に差が生じるのである。

ラビング処理を施した HPC 配向膜を用いて作製された HTN 液晶セルの偏光

顕微鏡写真を Fig.4-3-3e に示す。偏光顕微鏡写真からもこのセルが均一な一軸平行配向を示し、ステージの回転に伴い明暗がはっきり現れていることが確認された。また、45° で明るさが変化していることから液晶分子が 90° にねじれていることが推測される。

一方、ラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セルは視野角依存性が小さいことがわかる。これは、ラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セルでは平行配向処理基板上で液晶分子がランダムに平行配向し、微小領域毎の視野角依存性が相殺され、巨視的に見た際に視野角依存性が軽減しているものと考えられる。

ラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真を Fig.4-3-3f に示す。偏光顕微鏡写真からもこのセルが均一な面配向を示し、ステージの回転に伴う明暗の変化がほとんどないことが確認された。

以上の結果から、ラビングレスの HPC 配向膜を用いて作製された  $\alpha$ -HTN 液晶セルが、従来の HTN 液晶セルと同様に、低電圧で駆動でき、高速に応答することがわかる。さらに、平行配向処理基板上で液晶分子がランダムに平行配向することにより従来の HTN 液晶セルでは実現が困難だった広い視野角を得ることに成功した。

Fig.4-3-3g にラビング処理を施した平行配向膜を用いた HTN 液晶セルの液晶分子の配向の模式図を示す。また、同様に Fig.4-3-3h にラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セル内の液晶分子の配向の模式図を示す。

同じ平行配向膜である PVA ではラビングレスでこのような特異な配向は確認されなかった。ラビングレスの PVA 配向膜を用いた HTN 液晶セルとラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真を Fig.4-3-3i に示す。偏光顕微鏡写真から、ラビングレスの PVA 配向膜を用いた HTN 液晶セルには均

一な面配向が確認されなかった。均一な面配向をしていないラビングレスの PVA 配向膜では液晶の配向にドメイン境界や欠陥が生じ、その結果光を散乱してしまうため表示素子として用いるのは非常に困難である。

HPC 配向膜での特異な液晶配向のメカニズムは明らかになっていないが、理由として次のように考えられる。

まず、HPC 自体が親水性で濃度転移型のコレステリック液晶相を示すことから、ネマティック液晶との界面で相互作用して特異な液晶配向を誘起する可能性が考えられる。

また、他のセルロース系配向膜でも似たような特異な液晶配向が得られていることから、セルロース骨格と液晶分子の相互作用から特異な液晶配向を誘起する可能性も考えられる。

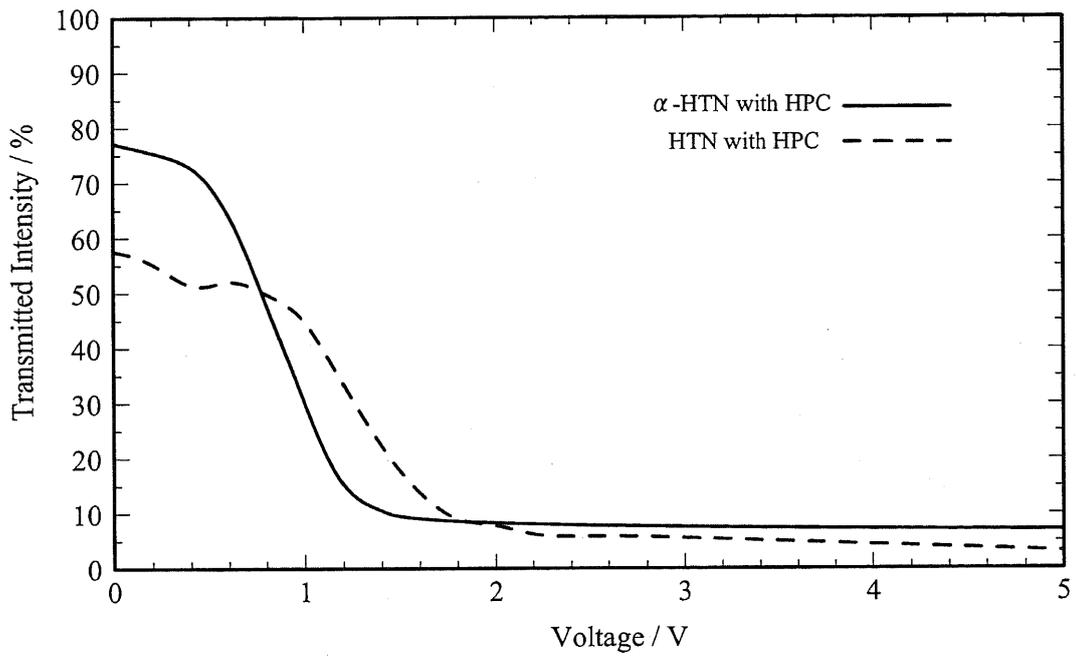


Fig.4-3-3a HTN および  $\alpha$ -HTN セルの V-T 特性比較

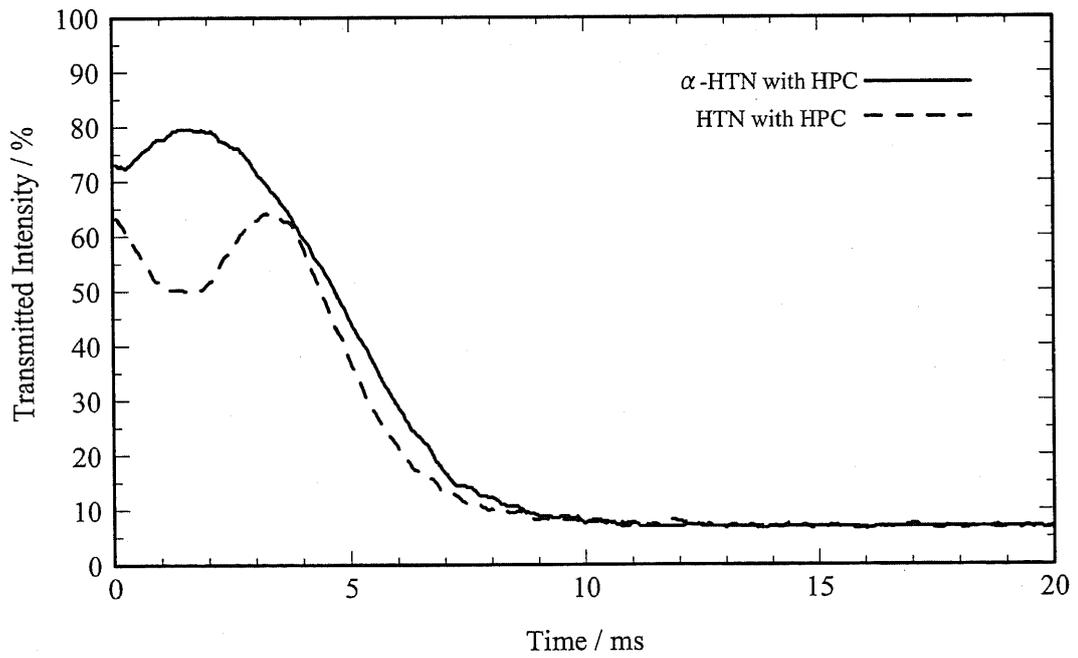


Fig.4-3-3b HTN および  $\alpha$ -HTN セルにおける 5V 印加時の時間応

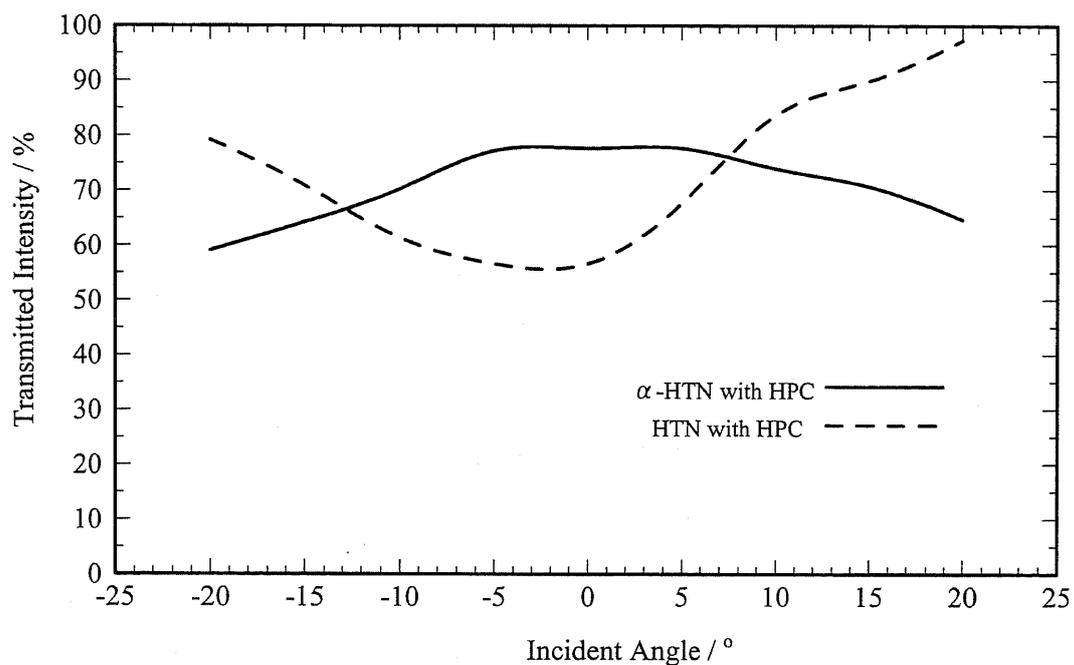
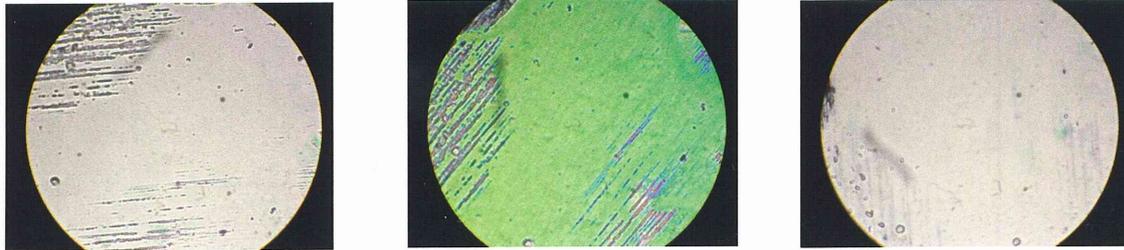


Fig.4-3-3c HTN および  $\alpha$ -HTN セルにおける透過光強度の視野

Table.4-3-3d HPC 配向膜を用いた HTN 液晶セルの応答特性

	$\alpha$ -HTN with HPC	HTN with HPC
しきい電圧 $V_{th}$	0.51V	0.58V
駆動電圧 $V_d$	1.21V	1.76V
応答時間 $t_{on}$	8.03ms	6.94ms

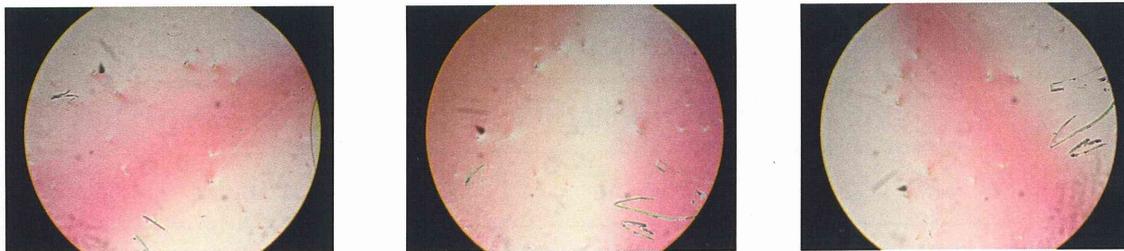


0°

45°

90°

Fig.4-3-3e ラビング処理を施した HPC 配向膜を用いて作製された  
HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真



0°

45°

90°

Fig.4-3-3f ラビングレスの HPC 配向膜を用いて作製された  
HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真

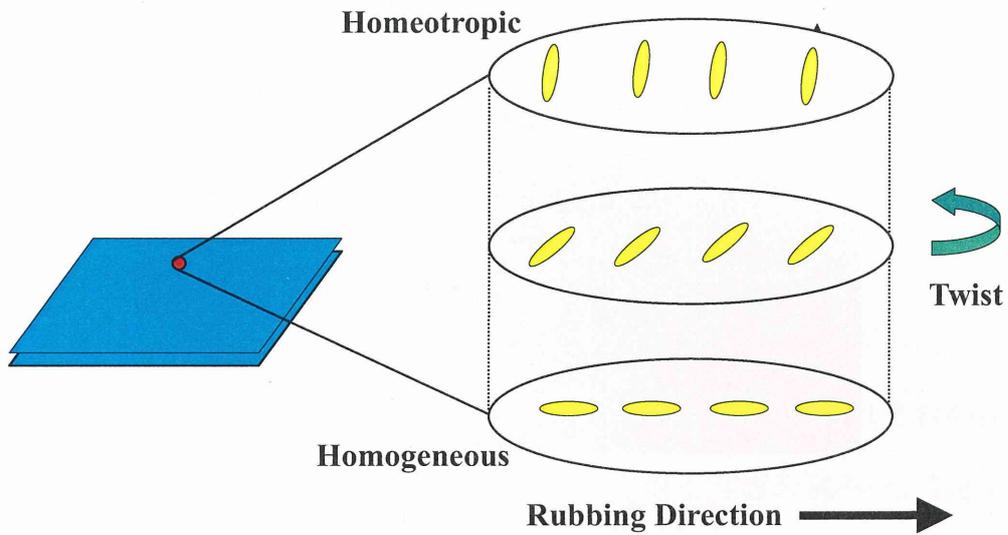


Fig.4-3-3g ラビング処理を施した HTN 液晶セル内の液晶分子の模式図

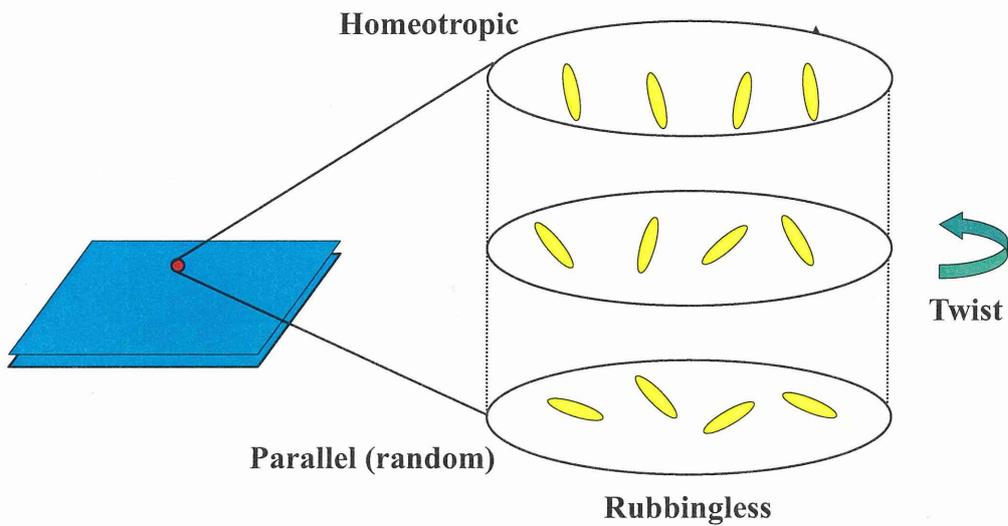
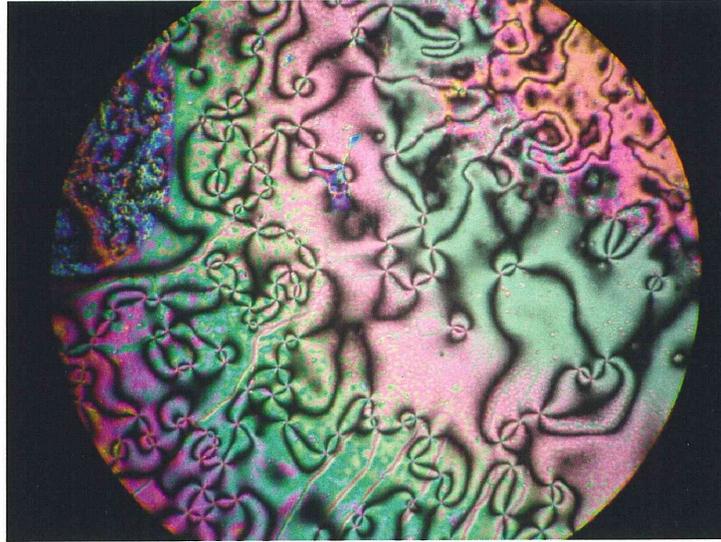


Fig.4-3-3h ラビングレスで作製された  $\alpha$ -HTN 液晶セル内の液晶分子の模式図



PVA 配向膜(ラビングレス)



HPC 配向膜(ラビングレス)

Fig.4-3-3i ラビングレスの平行配向膜を用いて作製された $\alpha$ -HTN 液晶セル

(上 : PVA 配向膜 下 : HPC 配向膜)

#### 4-3-4 視野角特性シミュレーション

4-3-3 においてラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セルは視野角依存性が小さいことがわかった。これは、ラビングレスの HPC 配向膜を用いた  $\alpha$ -HTN 液晶セルでは平行配向処理基板上で液晶分子がランダムに平行配向し、微小領域毎の視野角依存性が相殺され、巨視的に見た際に視野角依存性が軽減しているものと考えられた。

$\alpha$ -HTN のシミュレーションにおいては HTN セルのラビング方向、すなわち水平配向側の液晶分子の方向を 45 度毎に 360 度回転させ、それぞれの視野角特性を計算し、各視野角における透過率の平均を取る方法を試みた。Fig.3-3-4b に HTN セルと  $\alpha$ -HTN セルの視野角特性のシミュレーション結果を示す。

また、Fig.4-3-4a に各水平配向側の液晶分子の方向における視野角依存性を示す。HTN セルにおいては、擬似的に水平配向側の液晶分子の方向を変化させた状態よりも、視野角特性がよいことがわかった。しかし、Fig.3-3-4b に示すように、その平均化を取ることで、HTN セルよりもよい視野角特性が得られ、Fig.3-3-3c に示す実験結果とも同じ傾向を示している。

これらのことより、 $\alpha$ -HTN セルは水平配向膜側の液晶分子の配向が微小領域毎でランダムであり、その集合体（アモルファス状態）であることがシミュレーションにおいても確認することができた。

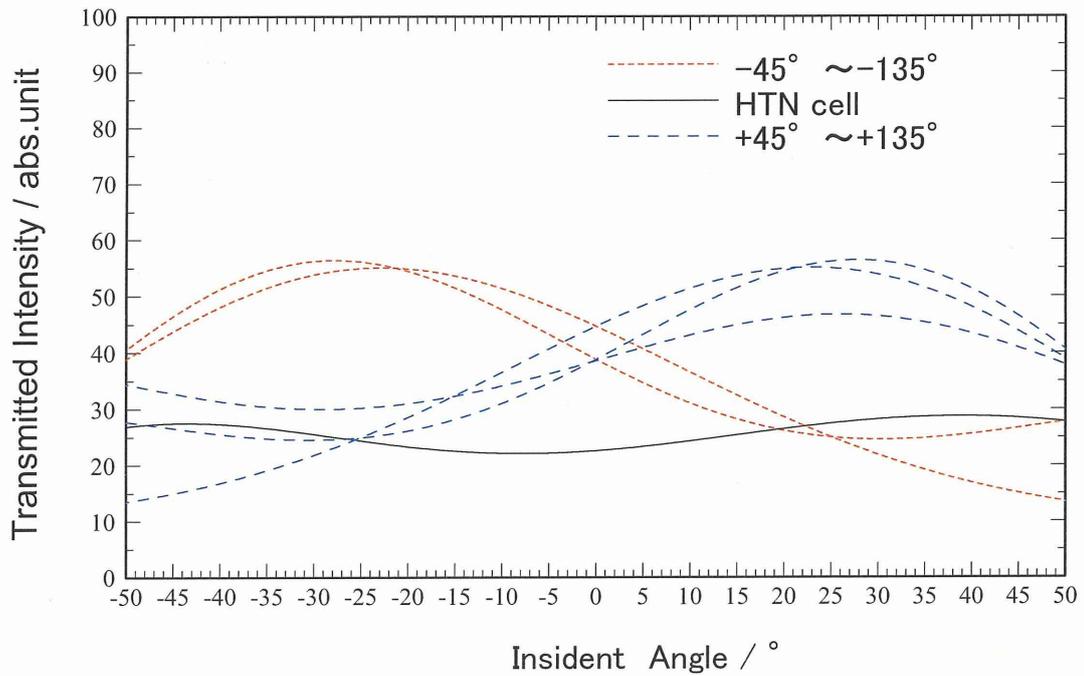


Fig.4-3-4a 様々なラビング角における HTN セルの透過光強度の視野角依存性

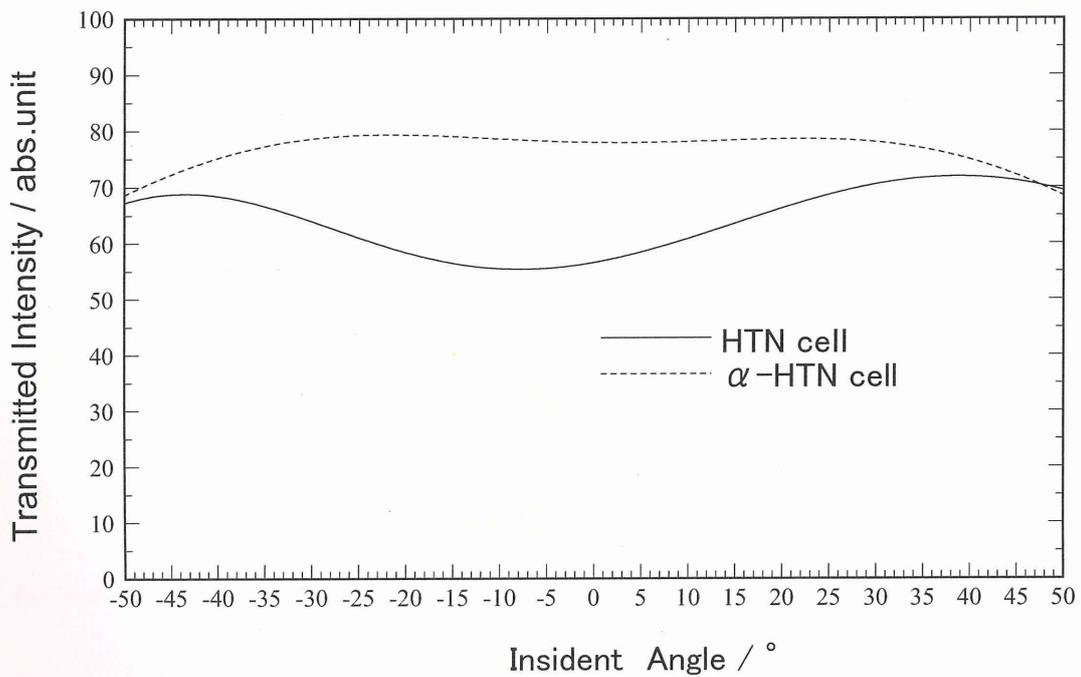


Fig.4-3-4b HTN および  $\alpha$ -HTN セルにおける視野角依存性 (シミュレーション)

## 第五章 紫外線硬化型モノマーを用いた

### ハイブリッド TN 素子の応答特性

#### 5-1 概要

液晶が表示素子として用いられるようになって数十年が経過したが、現在でも初期の頃に活躍したツイストネマティック(Twisted Nematic:TN)方式は多くの製品に用いられている。TN 方式は従来のブラウン管ディスプレイと比較して低駆動電圧、軽量、薄型など多くの利点を持つ。また、薄膜トランジスタなどの集積回路の技術の向上により更なる発展を遂げてきた。

我々は、TN 方式を応用することで生産プロセスに大きな変化を与えないような安価でかつ信頼性のある方式の開発を試みてきた。これまでに、ハイブリッドツイストネマティック(Hybrid Twisted Nematic: HTN)方式を提案し、その特性について検討してきた。従来の TN 方式が上下基板界面において液晶分子を平行配向させ、セル内の液晶分子に  $90^\circ$  のねじれを与えた構造を持つのに対し、HTN 方式は一方の基板には TN 方式と同様に平行配向処理を、もう一方の基板には垂直配向処理を施し、TN 方式と同様にセル内の液晶分子に  $90^\circ$  のねじれを与えた構造を持つ。

HTN 方式は電場印加における液晶分子の配向変化を小さくすることにより TN 方式と比較して低い駆動電圧、速い応答時間を実現することが確認された。

しかし、HTN 方式は TN 方式と同様に電場を除去した際の応答時間が遅いという問題点を持つ。

一般的に液晶-高分子複合膜中における高分子ネットワークは液晶の配向を強制的にランダムにすると言われている。しかし、低分率の高分子ネットワークを形成させることにより低分子液晶の配向を特定の状態に安定化できる。これは高分子安定化型液晶(Polymer Stabilized Liquid Crystal : PSLC)と呼ばれ、ラビングのような基板界面からの効果による配向制御法と異なり、バルク効果であ

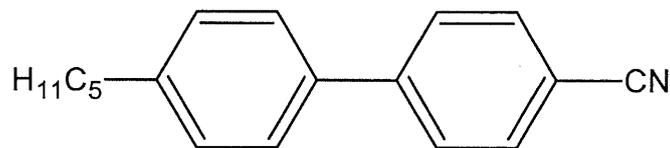
るため、より多彩な配向制御法に応用展開が期待されている技術である。

本研究では、HTN 方式を用いて作製された液晶セルに少量の紫外線硬化型モノマーを添加し、初期配向状態で紫外線を照射、セル中に高分子鎖を形成し液晶分子の初期配向を安定化させた。本研究ではこれを高分子安定化型 HTN 液晶セル(Polymer Stabilized Hybrid Twisted Nematic : PS-HTN 液晶セル)と名づけた。さらに本研究では、液晶との相互作用がより強い物質としてモノマー状態で液晶性を示す液晶性紫外線硬化型モノマーを用い、電場除去時の応答時間の改善を試みた。

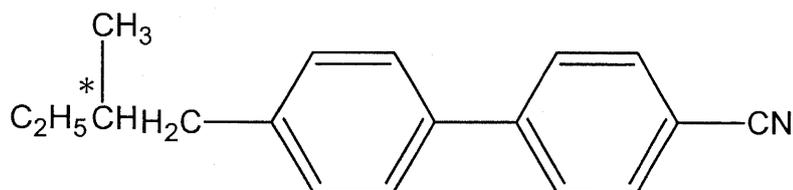
## 5-2 実験方法

### ・ 液晶試料

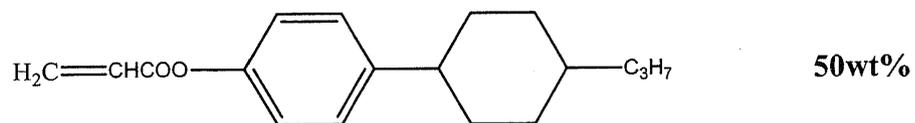
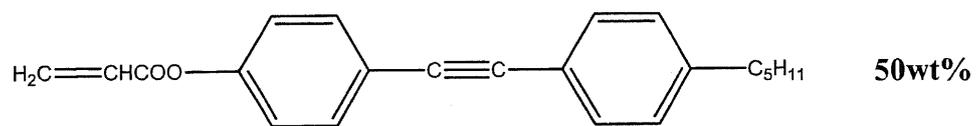
液晶試料には、正の誘電異方性をもつ 4'-ペンチル 4-シアノビフェニル (5CB, Merck) と、液晶セルのバルク内で自発的なねじれを誘起させるため、カイラル剤 4-(S-2-メチルブチル)-4-シアノビフェニル (CB-15, Merck) を添加したものをを用いた。CB-15 は、コレステリック液晶なので全体としてねじれ構造が形成されており、これをネマティック液晶に混ぜるとカイラルネマティック相を発現して、バルクで右ねじれ構造を生じさせる。紫外線硬化型モノマーとしてモノアクリレートモノマー UCL001 (DIC 社製) をを用いた。UCL001 はモノマー状態で液晶性を示し排除体積効果により 5CB に平行に配向するため、紫外線照射前のセル内の液晶分子の配向を乱すようなことはないと考えられる。重合開始剤にはビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド (Irgacure819) をを用いた。Fig.4-2a に液晶試料の構造式を示す。



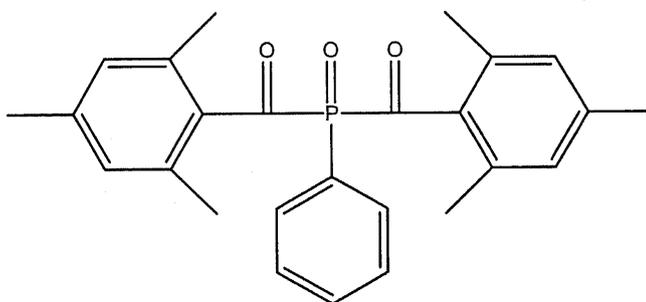
5CB



CB-15



**UCL001**



ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド (Irgacure819)

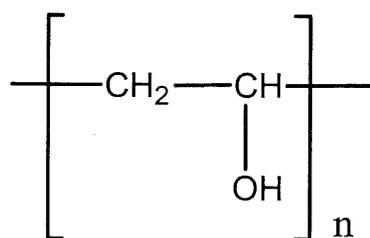
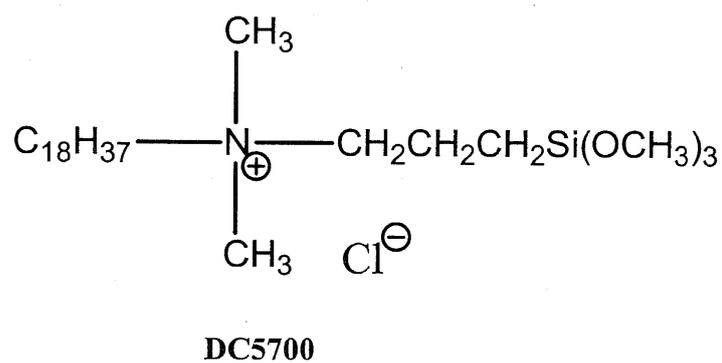
Fig.5-2a 液晶試料

・ 基板の配向処理

配向処理剤には、垂直配向処理剤として、長鎖アルキル鎖をもつシランカップリング剤であるオクタデシルジメチル [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド(DC5700,東レダウコーニング)を使用した。

平行配向処理剤として、ポリビニルアルコール (PVA,和光純薬) を使用した。

(Fig.5-2b)



**PVA**

Fig.5-2b 配向処理剤の構造

- ・ 液晶セルの作製

今回の実験で用いた HTN 液晶セルは、片方の基板に平行配向処理、もう一方の基板に垂直配向処理を施してある。

(1) ガラス基板

今回用いたガラスは、ITO 透明電極付きガラスである。

(2) ガラスの洗浄

ガラス基板を 12mm×10mm のサイズに切り、洗浄時に傷がつかないようにガラスの破片などをアセトンで軽く洗い流した。アセトン、エタノール、蒸留水の順に約 10 分間ずつ超音波洗浄をして、それぞれのステップでよく自然乾燥させた。

(3) 配向膜の製膜

- ・ 平行配向処理(PVA)

水を溶媒として約 1.0wt%の溶液を調整して、ガラス基板にディップコート法により製膜した。10 分間の浸漬の後、引き上げて純水を用いてリンスを行った。その後、自然乾燥させた。乾燥後、ラビングマシンを用いて ITO 電極面にラビング処理を施した。

- ・ 垂直配向処理(DC5700)

水を溶媒として約 0.1wt%の DC5700 溶液を調整して、ガラス基板にディップコート法により製膜した。10 分間の浸漬の後、引き上げて純水を用いてリンスを行った。その後、自然乾燥させた。乾燥後、ラビングマシンを

用いて ITO 電極面にラビング処理を施した。

(4) セルの組み立て

カプトンフィルム(厚さ  $7.5\mu\text{m}$ )をスペーサーとし、基板間に挟み込み、セルを固定して、アラルダイトで接着した。

(5) 電極の取り付け

銅テープとドータイトを用いて電極の取り付けを行った。

(6) 液晶の注入

ホットプレート上でセルと液晶を加熱し、液晶を等方相にして、ピペットを用いて毛細管現象を利用して注入した。その後、液晶セルを徐冷した。

(7) 紫外線照射

セル内が液晶相であることを確認した後、紫外線照射装置を用いて紫外線を照射した。

・ 応答特性

応答特性は「4-2 実験方法」と同様の定義を用いた。

### 5-3 結果・考察

液晶表示素子において、動画のような変化の激しい画面を表示する際、液晶分子の応答の速さは非常に重要になってくる。

電場印加による液晶分子の配向変化を小さくすることにより、HTN 液晶セルが従来の TN 液晶セルと比較して低い駆動電圧、速い応答時間を示すことが Fig.4-3-2a~4-3-1d に示された。しかし、HTN 液晶セルを用いても Fig.4-3-2e、4-3-1f に示すように電場除去時の応答時間は改善されなかった。これは、電場印加時のような強制力が液晶分子に働いていないためであり、TN 液晶セルが開発された当初からの課題であった。さらに、上下基板界面で液晶分子が平行配向している TN 液晶セルと比較して、一方の基板上で液晶分子が垂直配向している HTN 液晶セルは、電場除去時にかかるトルクが小さく電場除去時の応答時間が TN 液晶セルよりも遅いという問題点を持つ。

本研究では、液晶試料に少量の紫外線硬化型モノマーUCL001 を添加したものを HTN 液晶セルに注入した。その後、紫外線照射により高分子鎖を形成し、液晶分子の初期配向を安定化させ、PS-HTN 液晶セルを作製した。さらに、液晶-高分子間の相互作用を利用して電場除去時の応答時間の改善を試みた。

平行配向膜に PVA を用いて作製した HTN 液晶セルに電圧(0~5V)を印加した際の透過光強度の印加電圧依存性を Fig.5-3a、電圧(5V)を印加した際の透過光強度の時間変化を Fig.5-3b、電圧を除去した際の透過光強度の時間変化を Fig.5-3c に示す。カイラル剤 CB15、紫外線硬化型モノマーUCL001、重合開始剤Irgacure819 の添加量は 5CB:CB15:UCL001:Irgacure819=98.20:0.49:1.46:0.05 のものを用いた。紫外線照射装置には波長 352nm、強度  $4000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の蛍光灯タイプのブラックライトを使用し、紫外線照射時間は 20 分間とした。参照試料としてカイラル剤 0.5wt%を添加した 5CB を注入した従来の HTN 液晶セルのグラフも重ねて示し

た。

Fig.5-3a、5-3b より、UCL001 を用いた PS-HTN 液晶セルが従来の HTN 液晶セルとほぼ同じしきい電圧、駆動電圧、応答時間(電場印加時)を示すことが分かる。しきい電圧等具体的な値を Table.5-3d に示す。わずかではあるが従来の HTN 液晶セルよりも PS-HTN 液晶セルの方が各値が大きくなっていることが分かる。これは液晶－高分子間の相互作用が働いたことにより、液晶分子の初期配向を安定化させる力が働いたためと考えることが出来る。しかし、TN 液晶セルの各値と比較すると十分に小さい値ということが出来る。すなわち、高分子鎖により初期配向を安定化させた PS-HTN 液晶セルにおいても HTN 液晶セルの長所は従来のままであるということが確認できた。

次に、電場除去時の応答時間を Fig.5-3c に示した。従来の HTN 液晶セルが初期透過光強度に戻るまでに約 500ms かかっているのに対し、PS-HTN 液晶セルは約 130ms で戻っている。Fig.4-3-2f に示したシミュレーションの結果からも今回作製した PS-HTN 液晶セルの応答時間(電場除去時)が速いということが分かる。これは、電場印加時のような強制力が働いていない電場除去時の液晶分子の配向変化において、紫外線照射により作製された高分子鎖が液晶分子の初期配向を安定化させ、強制力が働いたためであると考えられる。さらに、液晶性を示す紫外線硬化型モノマーを用いたことにより、液晶－高分子間の相互作用がより大きくなり、初期配向に戻ろうとする強い強制力が働いたためであると考えられる。

偏光顕微鏡による観察では、紫外線照射前には均一な一軸平行配向を示しており、ステージの回転に伴い明暗がはっきり現れていることも確認された。また、45° で明るさが変化していることから液晶分子が 90° にねじれていることが推測される。すなわち、排除体積効果により UCL001 が液晶分子と平行に配

向し、周囲の液晶の配向を乱すことがないということが確認できる。しかし、紫外線照射後にはわずかだが配向の乱れが確認された。これは、紫外線照射により UCL001 が高分子化したことで配向が安定してしまい、周囲の液晶分子と平行に配向することが出来なくなってしまったことが原因であると考えられる。さらに、液晶—高分子間の相互作用が周囲の液晶分子の配向を乱していると考えられる。Fig.5-3e に PS-HTN 液晶セルに紫外線を照射する前後の偏光顕微鏡写真を示す。UCL001 の影響を比較するために従来の HTN 液晶セルに紫外線を照射する前後の偏光顕微鏡写真を Fig.5-3f に示す。偏光顕微鏡写真より、従来の HTN 液晶セルに紫外線を照射しても配向の変化は確認できなかった。すなわち、PS-HTN 液晶セルに紫外線を照射した後に見られたわずかな配向の変化は UCL001 の影響であるということが確認できた。

Fig.4-3-2e、4-3-1fにおいて TN 液晶セルは電場除去した後、透過光強度が一度大きく変化し、その後初期透過光強度の値へと戻る特異な現象が確認できる。これは光学的反跳(optical bounce)と呼ばれ、電場除去時に液晶分子が元の配向に戻ろうとする際、配向の変化に伴い周囲に背流(backflow)と呼ばれる流れが生じる事が原因で起こることが一般的に知られている。上下基板界面において液晶分子が平行配向している TN 液晶セルに対し、一方の基板上で液晶分子が垂直配向している HTN 液晶セルでは背流による影響が小さいため光学的反跳は TN 液晶セルと比較して小さくなると考えることが出来る。

Fig.5-3c より今回作製した高分子安定化型 HTN 液晶セルには光学的反跳が見られないことが分かる。これは、液晶—高分子間の相互作用により初期配向に戻ろうとする強制力が背流による効果より大きいためであると考えることが出来る。

Fig.5-3c より、電場除去した後の挙動は約 100ms まで従来の HTN 液晶セルの

方が速いことが確認できる。これは、今回作製した PS-HTN 液晶セルのバルク内では紫外線照射により生成された高分子鎖の影響で粘性が大きくなり、それが抵抗となって働いたことが原因であると考えることが出来る。

以上の結果から、従来の HTN 液晶セルに紫外線硬化型モノマーUCL001 を少量添加し、紫外線照射により高分子化させた PS-HTN 液晶セルが従来の HTN 液晶セルと同様に低い駆動電圧、速い応答時間(電場印加時)を示すことが示された。さらに、液晶－高分子間の相互作用を利用することにより従来の TN 液晶セル、HYN 液晶セルでは実現が困難だった速い応答時間(電場除去時)を得ることに成功した。

最後に、紫外線照射により HTN 液晶セル内に形成された高分子鎖、および液晶分子の配向を模式図として Fig.5-3g に示す。

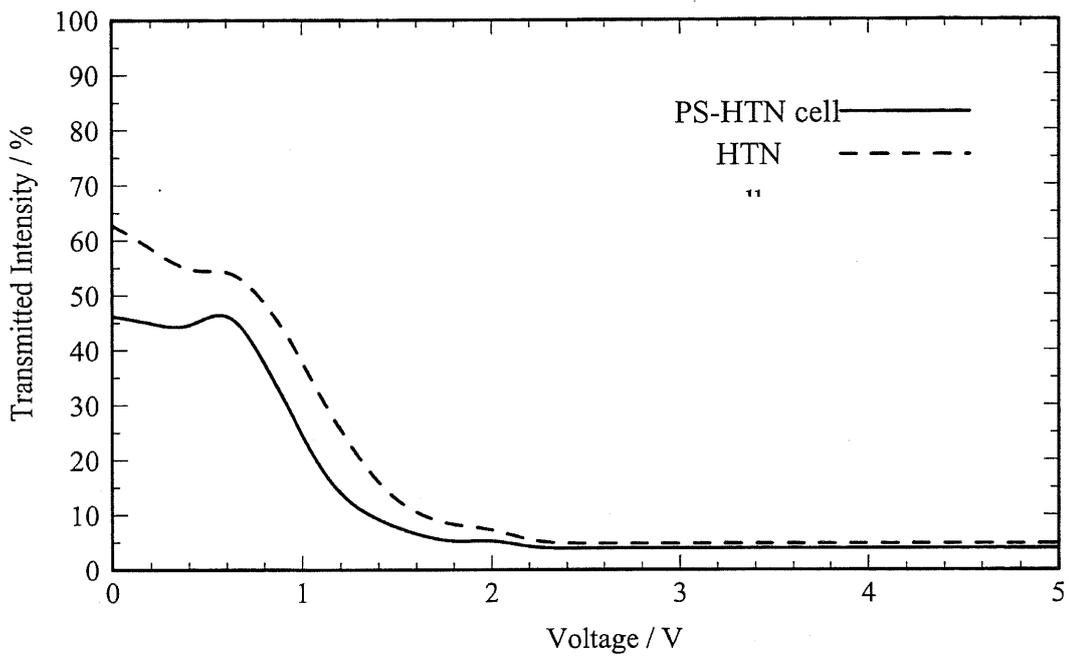


Fig. 5-3a HTN および PS-HTN セルの V-T 特性比較

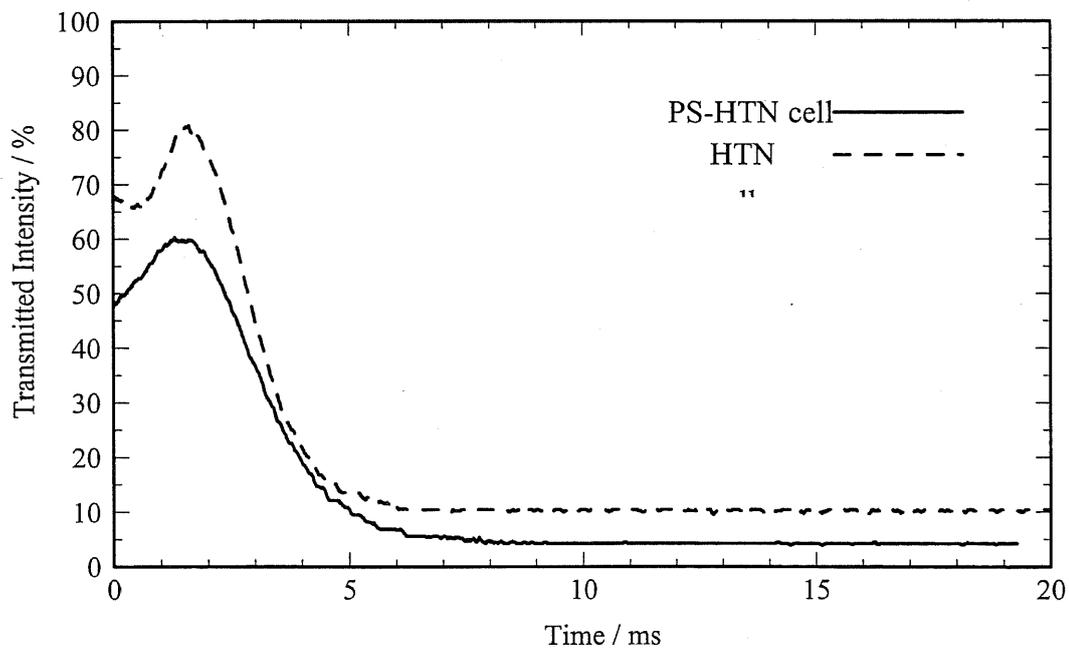


Fig. 5-3b HTN および PS-HTN セルにおける 5V 印加時の時間応答特性

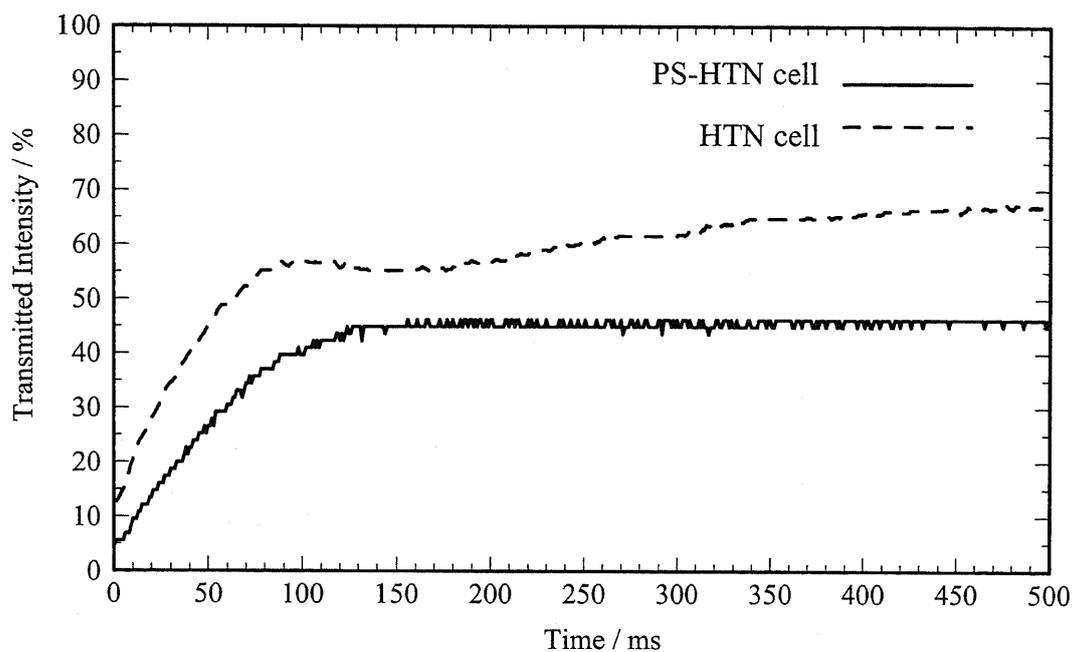
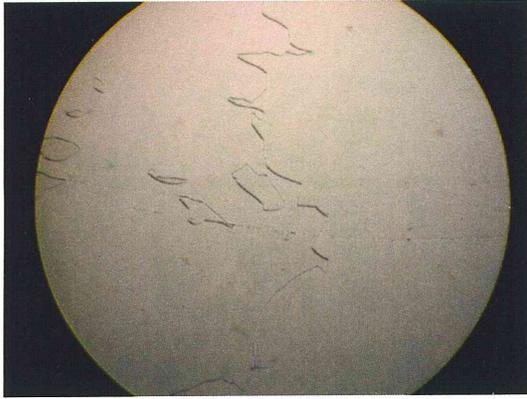


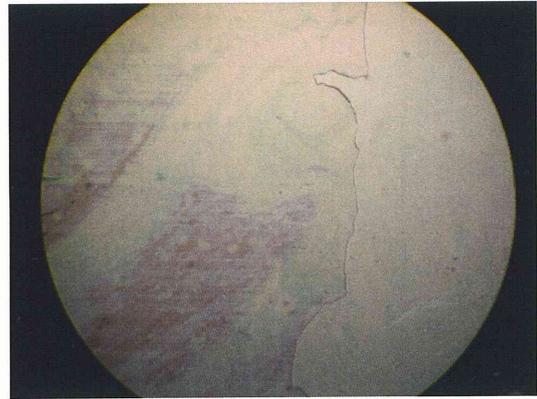
Fig. 5-3c HTN および  $\alpha$ -HTN セルにおける印加電圧除去時の時間応答特性

	PS-HTN cell	HTN cell
しきい電圧 $V_{th}$	0.78V	0.70V
駆動電圧 $V_d$	1.55V	1.70V
応答時間 $t_{on}$	5.55ms	4.58ms
応答時間 $t_{off}$	99.50ms	406ms

Table.5-3d HTN 液晶セルの応答特性

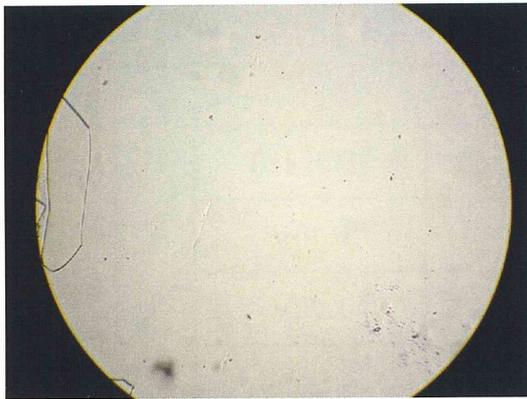


紫外線照射前

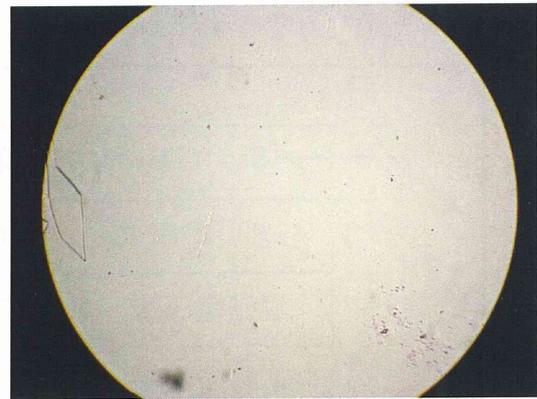


紫外線照射後

Fig.5-3e PS-HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真



紫外線照射前



紫外線照射後

Fig.5-3f HTN 液晶セルの偏光顕微鏡写真

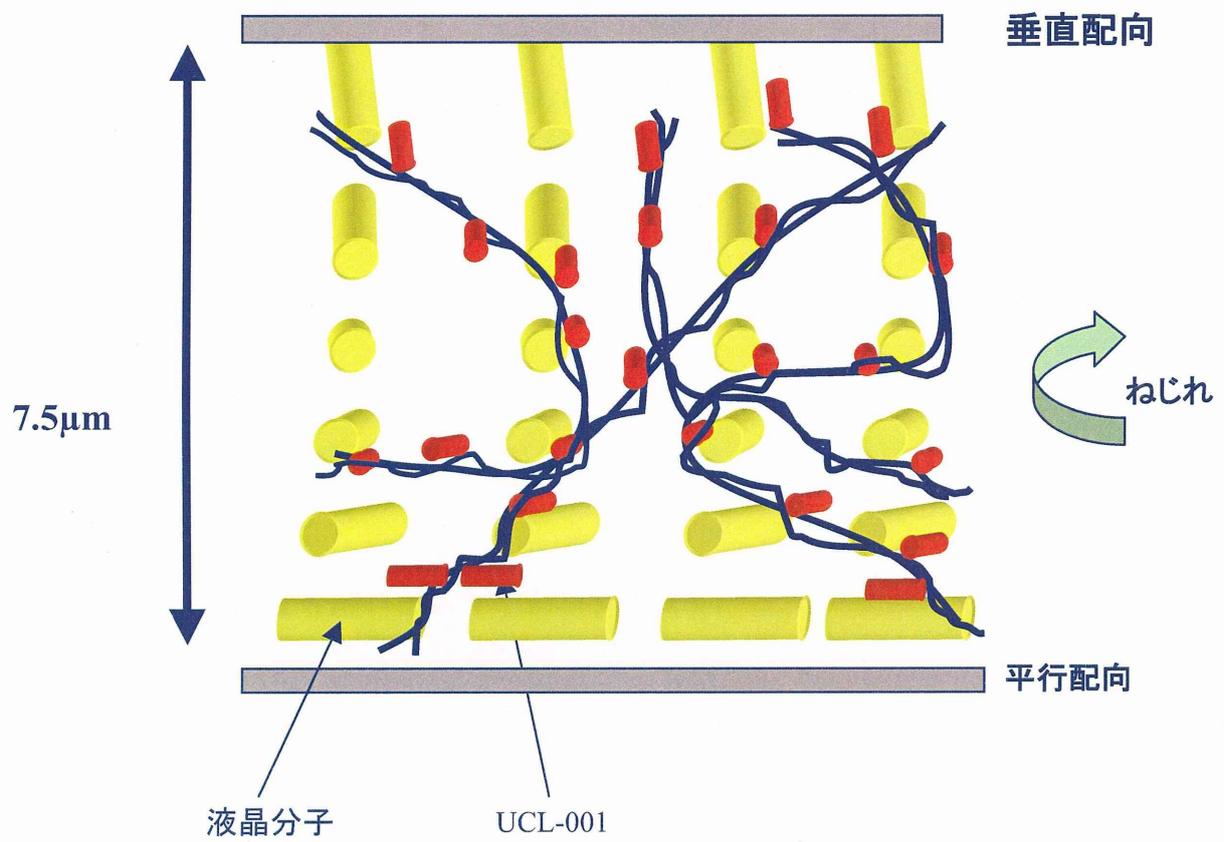


Fig.5-3g PS-HTN 液晶セル内の液晶分子の模式図

## 第六章 総括

液晶が表示素子として用いられるようになってから現在までに最も普及した TN 液晶素子は高コントラスト、応答速度が比較的速い、低電圧駆動などの特徴を持つ。しかし、画質の向上や動画への対応を考慮するとより低い駆動電圧、より速い応答速度、さらには視野角依存性の改善などが期待される。

我々はこれまでに、この TN 液晶素子の配向を改良して一方の基板には TN 液晶素子と同様に平行配向処理を、もう一方の基板には垂直配向処理を施したハイブリッド配向に加えて、TN 液晶素子と同様セル内に  $90^\circ$  のねじれ構造を持たせた HTN 液晶素子を提案、研究してきた。HTN 液晶素子は電場印加による液晶分子の配向変化を小さくすることにより従来の TN 液晶素子と比較して低電圧で駆動し、応答速度も速いということが示されてきた。

液晶表示素子の光学・応答特性はさまざまな要因があるが、液晶配向を制御する配向膜、液晶材料、液晶層内のねじれ構造なども影響する。

本研究では、HTN 液晶素子の基板、液晶層内に高分子を用いた処理を施した新しい HTN 液晶素子を提案した。その際に液晶-高分子間の相互作用が液晶素子の光学・応答特性に及ぼす影響について実験とシミュレーションとを比較して考察する。

第一章では、液晶の概要および液晶ディスプレイに用いられる各種方式をまとめた。

第二章では、液晶の粘弾性理論と電場との相互作用、さらに本研究のシミュレーションを簡潔にまとめた。

第三章では、シミュレーションと実測値のとの比較を行い、また、光学特性に液晶材料のどのような物性が影響しているかを検証し、シミュレーションの妥当性を評価した。

第四章では、平行配向膜として PVA、HPC を用いて HTN 液晶素子を作製し、電気光学特性の評価を行った。

まず、一般的な強アンカリング配向膜である PVA を用いて HTN 液晶素子を作製し、その応答特性の評価を行った。ここではシミュレーションを用いて、作製された液晶素子内での液晶分子の配向状態のパラメータを見積もった。シミュレーションにより算出されたプレチルト角は  $\theta_i=3^\circ$ 、 $\theta_o=80^\circ$  であり、作製された液晶素子が HTN 液晶素子であることが確認された。さらに、電場印加による液晶分子の配向変化を小さくすることにより、従来の TN 液晶素子と比較して低い駆動電圧、速い応答時間を示すことが確認された。

次に、視野角依存性を改善するためにアモルファス TN 方式を HTN 液晶素子に應用したアモルファス HTN 液晶素子を作製した。さらに、ラビングレスで欠陥のない連続的なランダム配向を与えることが知られている HPC を利用することにより、面内で転傾などの欠陥やドメイン境界のないアモルファス HTN 素子を作製した。ラビングレスの HPC 配向膜を用いたアモルファス HTN 液晶素子が従来の HTN 液晶素子と同様、低い駆動電圧と速い応答時間を示すことが確認された。さらに、平行配向膜上でランダム方向に液晶分子が配向することにより、微小領域毎に存在していた視野角依存性が巨視的に見た際相殺され、視野角依存性が小さくなることも確認された。このことから、高価な視野角改善フィルムを用いることなく、視野角改善が可能であり、産業分野でも今後有効な方法であることが期待できる。また、シミュレーションによっても、微視的な領域に平行配向膜上でランダム方向に液晶分子が配向する微視的な領域が連続的に存在し、 $\alpha$ -HTN セルがその平均的な視角特性を示すことから同様のことがわかった。同様の方法で作製されたラビングレスの PVA 配向膜を用いたアモルファス HTN 液晶素子ではこのような結果は得られなかった。今回の研究にお

いては、配向膜による視野角改善であるが、液晶セルを構成する主要材料である液晶材料による視野角改善を検討した場合、液晶材料の持つ複屈折率をもっとも影響があり、複屈折性が低いほうが望まれるが、反対にコントラストや透過率が低下してしまう可能性もある。以上の結果から、単独で濃度転移型のコレステリック液晶相を示す HPC が、ネマティック液晶との界面で相互作用したことにより特異な液晶配向を誘起したことが可能性の一つとして挙げられた。

第五章では、HTN 液晶素子に少量の紫外線硬化型モノマーを添加し、紫外線照射によって高分子鎖を形成した高分子安定化型 HTN 液晶素子を作製した。高分子安定化型 HTN 液晶素子はバルク内に形成した高分子鎖により液晶分子の初期配向を安定させるとともに液晶－高分子間の相互作用により電場除去時の応答時間の改善が期待された。さらに、液晶－高分子間の相互作用をより強力なものにするためにモノマー状態で液晶性を示す紫外線硬化型モノマー UCL001 を用いた。初期配向を安定化させた高分子安定化型 HTN 液晶素子が従来の TN 液晶素子と比較して低い駆動電圧、速い応答時間を示すことが確認された。さらに、液晶－高分子間の相互作用により従来の HTN 液晶素子では実現が困難だった電場除去時の応答時間の改善も可能とした。従来の HTN 液晶素子に紫外線を照射しても、高分子安定化型 HTN 液晶素子のような変化が見られなかったことから、今回の結果がバルク内に形成した高分子鎖の影響である可能性が高いと考えられた。

また、電場除去時の応答改善には液晶材料の分子設計や数種の液晶を混合することによっても可能であると考えられる。たとえば、シクロヘキサン部位を有する液晶分子を混合することにより回転粘性の低減が可能であり、それにより、応答改善が期待できるが、誘電率の異方性も低下するため電場印加時の応答が若干遅くなる可能性がある。

本研究では、二種類の新しい HTN 液晶素子を提案し、表示特性に及ぼす影響について検討してきた。一方の HTN 液晶素子は高分子により液晶分子を配向させ、もう一方の HTN 液晶素子は高分子鎖により液晶分子の配向を安定化させた。結果、どちらの HTN 液晶素子も従来の HTN 液晶素子では実現が困難だった表示特性を示した。今後、より相互作用の強い高分子を用いることで更なる表示特性の向上は可能であり、今後、それらについての検討が期待される。

## 参考文献

- 1) 吉野勝美、尾崎雅則：「液晶とディスプレイ応用の基礎」，コロナ社(1994).
- 2) 内田竜男：「次世代液晶ディスプレイ技術」，工業調査会(1994).
- 3) 多羅尾良吉：「新ディスプレイ材料」，工業調査会(2008).
- 4) 「FPD ガイドブック」，電子情報技術産業技術協会(JEITA)(2003).
- 5) 鶴飼育弘：これが中小型ディスプレイの全貌中小型ディスプレイの構造・特徴比較, Semiconductor Japan Net(2007).
- 6) 大江昌人、近藤克己：ネマティック液晶のインプレーンスイッチング電気工学効果, 液晶 VOL.2, No.4(1998).
- 7) 近藤克己：IPS  $\alpha$  技術とその将来技術展望, 日立総論 Vol.88, No.10(2006).
- 8) M.Hird, J.W.Gooby and K.J.Toyne：Nematic Materials with Negative Dielectric Anisotropy for Display Applications, liquid Crystal Materials, Devices, and Flat Panel Displays, R.Shashidhar and B.Gnade ED. Proceeding of SPIE Vol.3995(2000).
- 9) 武田有広：MVA 液晶ディスプレイにおける配向制御技術, 液晶 Vol3, NO.2(1999).
- 10) 岡本謙次、小池善郎、武田有広：超高画質 MVA-TFT 液晶ディスプレイ, FUJITSU Vol.49, No.3(1998).
- 11) 加藤隆史：修士論文, 静岡大学(2008).
- 12) 田中貴也：修士論文, 京都工芸繊維大学(2001).
- 13) 久保野敦史：日本テクノセンター セミナー資料(2007).
- 14) H. J. Deuling： *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **27**, p81(1975).
- 15) E. Jakeman and E. P. Raynes： *Phys. Lett. A* **39**, p69(1972).
- 16) C. W. Oseen： *Trans. Faraday. Soc.* **29**, p883(1933).
- 17) H. Zöcher： *Trans. Faraday. Soc.* **29**, p945(1933).

- 18 ) F. C. Frank, : *Disc. Faraday Soc.* **25**, p19(1958).
- 19 ) J. L. Ericksen, : *Trans. Soc. Rheol.* **5**, p23(1961).
- 20 ) J. L. Ericksen : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **7**, p153(1969).
- 21 ) F. M. Leslie : *Arch. Ration. Mech. Anal.* **28**, p265(1968).
- 22 ) O. Parodi : *J. Phys. (Paris)* **31**, p581(1970).
- 23 ) S. チャンドラセカール著, 木村初男, 山下護共訳 : 「液晶の物理学」, 原書第2版, 吉岡書店 (1995).
- 24 ) P. G. de Gennes and J. Prost : “The Physics of Liquid Crystals” 2nd ed., Oxford University Press 1993.
- 25 ) S. Onda, T. Miyashita and T. Uchida : *Asia Display 98 Proceedings* (1998) 1055.
- 26 ) D. W. Berreman : *J. Appl. Phys.* **46**, p3746(1975).
- 27 ) C. Z. Van Doorn : *J. Appl. Phys.* **46**, p3738(1975).
- 28 ) 河村哲也 : 「応用偏微分方程式」, 共立出版 (1998).
- 29 ) 福田敦夫、竹添秀男 : 「強誘電性液晶の構造と物性」, コロナ社(1989).
- 30 ) 金藤仁 : 「自動計測システムのための Visual Basic 6 入門」, 技術評論社 (2000) .
- 31 ) A. Lien : *Liq. Cryst.* **22**, p171(1997).
- 32 ) 折原宏 : 「液晶の物理」, 内田老鶴圃 (2004).
- 33 ) A. Kubono, Y. Kyokane, R. Akiyama and K. Tanaka : *J. Appl. Phys.* **90**, 5859(2001).
- 34 ) Atsushi Kubono, Yozo Kyokane, Yasushi Kasajima, Ryuichi Akiyama, and Katsufumi Tanaka : *J. Appl. Phys.* **89**, 3554(2001).
- 35 ) Y. Toko, T. Sugiyama, K. Katoh, Y. Imura and S. Kobayashi : *J. Appl. Phys.* **74**, 2071(1993).

- 36) 都田康夫：第2回ポリマー材料フォーラム, 高分子学会, **30** (1993).
- 37) T. Tanaka, A. Kubono, K. Tanaka, R. Akiyama：日本液晶学会討論会講演予稿集, 361 (2000).
- 38) R. C. Jonest： *J.O.S.A.* **32**, 486 (1942).
- 39) W. J. A. Goossens： *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* **12**, 237(1970).
- 40) H. Furue, K. Ikeda, Y. Yamazaki： *Journal of Photopolymer Science and Technology.* **20**, 19(2007).
- 41) 赤羽正志：「LCD 基礎光学入門」, 液晶 Vol.4, No.2(2000).
- 42) 佐藤進：「液晶とその応用」, 産業図書(1984).
- 43) 堀浩雄、鈴木幸治：「カラー液晶ディスプレイ」, 共立出版(2001).
- 44) 苗村省平：「はじめての液晶ディスプレイ技術」, 工業調査会(2004).
- 45) 小林駿介：「カラー液晶ディスプレイ」, 産業図書(1990).
- 46) 液晶若手研究会編：「液晶ディスプレイの最先端」, シグマ出版(1996).
- 47) 笠嶋康史：修士論文, 京都工芸繊維大学(1999).
- 48) 京兼庸三：修士論文, 京都工芸繊維大学(2000).
- 49) 坂田将典：修士論文, 静岡大学(2007).
- 50) 岡野光治：「液晶・基礎編」, 培風館(1985).
- 51) 液晶便覧編集委員会編：「液晶便覧」, 丸善(2000).
- 52) W.H.de Jeu：「液晶の物性」, 共立出版(1991).
- 53) 笠嶋康史：卒業論文, 京都工芸繊維大学(1997).
- 54) S.Chandrasekhar：”Liquid Crystals”, Cambridge Univ. Press 1992, 2<sup>nd</sup> Ed.
- 55) 笠嶋康史、秋山隆一、田中克史、久保野敦史、京兼庸三：第23回液晶討論会予稿集(1997).
- 56) 京兼庸三：卒業論文, 京都工芸繊維大学(1998).

- 57) 岩井善弘：「液晶産業最前線」，日債銀総合研究所(2000).
- 58) 杉本榮一：「図解 エレクトロニクス用光学フィルム」，電気電子材料研究会(2006).
- 59) 岩井善弘、越石健司：「ディスプレイ部品・材料最前線」，工業調査会(2002).

## 発表論文および口頭発表リスト

### 発表論文

1. "Electro-optical response of hybrid twisted nematic liquid crystal displays"  
Atsushi Kubono, Yozo Kyokane, Yasushi Kasajima, Ryuichi Akiyama, and Katsufumi Tanaka  
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.89, No.7, p3554-3559 (2001)
2. 「ハイブリットTN液晶表示素子の高速応答と広視野角特性」  
加藤隆史、笠嶋康史、坂田将典、久保野敦史  
電子情報通信学会, EID2006-96, p39-43 (2007)
3. 「セルロース誘導体を配向膜に用いた液晶素子の電気光学応答」  
Yasushi Kasajima, Takashi Kato, Atsushi Kubono, Shigeru Tasaka, and Ryuichi Akiyama  
繊維学会誌, Vol.86, No.7, p178-180 (2008)
4. "Wide viewing angle of rubbing-free hybrid twisted nematic liquid crystal displays"  
Yasushi Kasajima, Takashi Kato, Atsushi Kubono, Shigeru Tasaka, and Ryuichi Akiyama  
JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol.47, No.10, p7941-7942 (2008)

### 口頭発表

1. 「Hybrid型液晶セルにおける配向処理と電気光学特性」  
笠嶋康史、京兼庸三、久保野敦史、田中克史、秋山隆一  
第23回液晶討論会(1998)
2. 「高分子/液晶界面における凝集・拡散挙動」  
日下部淳大、森本勝大、坂本和也、笠嶋康史、久保野敦史  
応用物理学会(2006)
3. 「高分子表面における液晶分子の吸着」  
日下部淳大、坂本和也、森本勝大、笠嶋康史、久保野敦史  
応用物理学会(2006)
4. 「水晶振動子を用いた液晶/高分子複合膜の粘弾性解析」  
森本勝大、笠嶋康史、日下部淳大、久保野敦史  
日本液晶学会(2007)
5. 「液晶/高分子積層膜における相互拡散の温度依存性」  
日下部淳大、森本勝大、笠嶋康史、久保野敦史  
応用物理学会(2007)

6. 「ハイブリッドTN液晶表示素子の高速応答と広視野角特性」  
加藤隆史、笠嶋康史、坂田将典、岸川俊大、久保野敦史  
電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(2007)

## 謝辞

本論文の研究を進めるにあたり熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました静岡大学工学部物質工学科の田坂茂教授、久保野敦史准教授ならびに貴重なご助言をいただきました藤波達雄教授、中崎清彦教授に心から感謝の意を表します。

また、研究の際に使用した数々の機器を提供して頂いた京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科繊維製品設計研究室の秋山隆一教授に心から感謝の意を表します。

最後に、本研究の遂行にご協力頂きました久保野研究室の皆様には感謝いたします。

2009年1月27日

笠嶋 康史