

強誘電性、反強誘電性液晶の
ディスプレイへの応用に関する研究

山田祐一郎

報告番号 乙第 3975 号

①

強誘電性、反強誘電性液晶の
ディスプレイへの応用に関する研究

山田祐一郎

目次

序	1
第1部 強誘電性液晶のディスプレイへの応用	3
—— スイッチング特性 ——	
第1章 表面安定化強誘電性液晶のスイッチング観察	
第1節 強誘電性液晶と表示原理	4
第2節 スイッチングに関する過去の研究	7
第3節 S S F L C 状態の命名	10
第4節 実験方法	12
(1) 実験用セルの準備	
(2) 電気光学特性測定装置	
(3) 液晶材料	
第5節 実験結果	25
第6節 実験結果の考察	30
第2章 表面安定化強誘電性液晶のスイッチング挙動のシミュレーション	
第1節 はじめに	35
第2節 モデル	37
第3節 スイッチング過程のシミュレーション	42
第4節 シミュレーション結果の考察	52
第3章 表面安定化強誘電性液晶の層構造の解析	
第1節 はじめに	53
第2節 実験方法	55
第3節 実験結果と考察	57
第4章 結言	62

第2部 反強誘電性液晶のディスプレイへの応用	64
第1章 反強誘電性液晶の相転移と層構造	
第1節 はじめに	65
第2節 反強誘電性液晶	67
第3節 実験方法	70
第4節 反強誘電性液晶TFMHPBCの相転移	72
第5節 反強誘電性液晶TFMHPBCの層構造	75
第2章 反強誘電性液晶のスイッチング	
第1節 はじめに	83
第2節 実験方法	84
第3節 実験結果と考察	85
(1) TFMHPBCのスイッチング	
(2) 室温化混合液晶のスイッチング	
第3章 反強誘電性液晶のディスプレイへの応用	
第1節 はじめに	94
第2節 液晶材料のブレンドによる温度域の拡大	94
第3節 マルチプレックス駆動波形の考案	98
第4節 6インチディスプレイの試作	105
第4章 結言	108
総括	110
引用文献	113
謝辞	120
Appendix 4×4マトリックス法による液晶セル中の光伝播	121

序

液晶における強誘電性が1975年 R. B. Meyerら¹⁾によって確認され、基礎物理学の見地から強誘電性液晶 (Ferroelectric Liquid Crystal) の研究が始まった。強誘電性を示すキラルスメクチックC相 (SmC*相) の対称性はC₂で、分子の2回回転軸方向に自発分極を持つが、弾性エネルギー極小の条件により、層毎に分子長軸の方位が少しずつずれた螺旋構造となっている。一枚のスメクチック層に着目すれば、自発分極を持っているが、螺旋構造を取るが故に1ピッチ間で自発分極は打ち消され、バルク状態では自発分極は現れない。

1980年 Clark と Lagerwall は壁面効果を使って螺旋構造をほどいた S S F L C (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) を作った²⁾。これを契機として基礎的見地のみならず、応用的見地からの研究が始まった。さらに、Helfrichら³⁾により発明され、実用化されているTN型液晶表示素子 (ツイステッドネマチック) の大容量表示への原理的な限界が、S S F L C の応用研究に拍車を掛けることとなった。即ち、薄型、低消費電力と言う特徴を持った液晶表示の応用範囲を、単に電卓、腕時計と言った小型表示に留めず、CRT (cathode ray tube) に替る情報機器用表示に広めると言うニーズに対し、TN型液晶の単純マトリックス表示では受け入れ難いほど画質が低下してしまう⁴⁾。

CRT に替る大画面表示の液晶の要件は、

- (1) 線順次走査で1画面を1/30秒で描くための高速応答
- (2) 非選択期間のメモリー特性
- (3) 急峻な閾値特性

である。TN液晶の応答速度は駆動源が誘電率異方性に起因する電場に関して2次の相互作用 ($\Delta \epsilon E^2$) であるため、数10msのオーダーである。また、液晶に90°のツイスト変形を与え、界面が固定された状態のものに電圧を印加し、バルクのツイストをほどいても電場を取り去れば、当然弾性力により、もとの90°ツイストの状態に戻ってしまう。即ち、単安定であり、メモリー性はない。

これに対し、S S F L C では、応答速度に関しては、駆動源が自発分極と電場

の直接相互作用 ($P_s E$) であり、粘性がネマチック液晶と同程度であることにより、 μs オーダーの高速応答が実現される。また、壁面の効果で螺旋がとかれた状態では分極がUPのドメインとDOWNのドメインが、ドメインウォールを隔てて共に安定である。電圧を印加し、どちらかの状態を選択した後、電圧を切ってもその状態を維持する。即ち、双安定であり、メモリー性がある。このようにSSFLCは大画面表示素子に応用できる可能性を秘めている。

最近、高速応答の強誘電性液晶を合成する中で、反強誘電性液晶 (antiferroelectric liquid crystal) が Chandaniら⁵⁾により見いだされた。反強誘電性液晶は電圧を印加すると、反強誘電相から強誘電相へ相転移し、二重履歴曲線を描く。応答速度もSSFLCと同様の μsec オーダーである。メモリー性に関しては電圧を切ると強誘電状態から反強誘電状態へと戻り、単安定でメモリー性は無いが、バイアス電圧を加えることにより必要なメモリー特性を得ることができる。このように反強誘電性液晶も大画面表示素子に応用できる可能性がある。

本研究は、強誘電性及び反強誘電性液晶をディスプレイデバイスに応用するための研究である。第1部では、“強誘電性液晶のディスプレイへの応用”に関する研究、即ち、SSFLCのスイッチング特性を中心に、層構造、ディスクリネーションの形成に関する実験とそのシミュレーションによる研究について述べ、第2部では、“反強誘電性液晶のディスプレイへの応用”に関する研究、即ち、反強誘電性液晶の相転移と層構造に関する実験、スイッチング挙動の観察、及び対角6インチのプロトタイプディスプレイの試作に関する研究結果について述べる。尚、本研究で試作した反強誘電性液晶ディスプレイは世界で最初のものである。

第1部 強誘電性液晶のディスプレイへの応用
—— スイッチング特性 ——

第1部

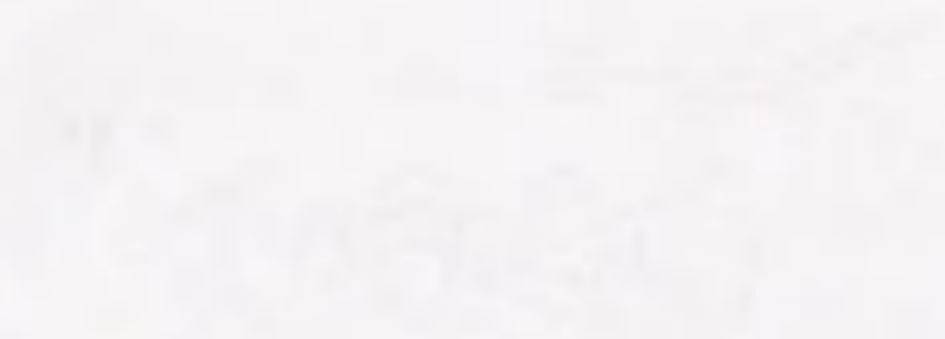
強誘電性液晶のディスプレイへの応用

—— スイッチング特性 ——

DOFAMAC



DOFAMAC

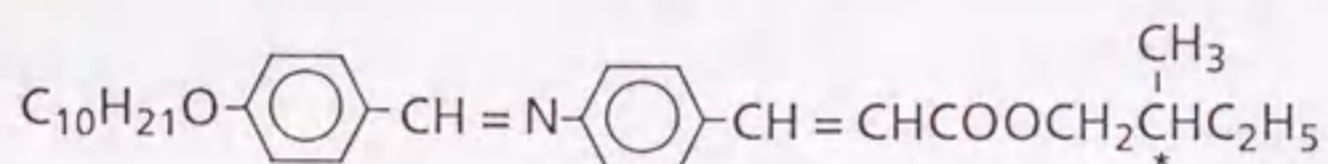


第1章 表面安定化強誘電性液晶の スイッチング観察

第1節 強誘電性液晶と表示原理

強誘電性液晶はR. B. Meyerらにより初めて合成された¹⁾。彼らは液晶の局所的な対称性を調べ、キラルスメクチックC相 (S m C* phase)で分子の2回回転軸方向に自発分極が出現することを予測し、実際にDOBAMBC (p-decyloxy benzylidene-p'-amino-2-methyl-butyl-cinnamate)を合成し、強誘電性を確認した。即ち、S m A相の対称性は $D_{\infty h}$ であり、液晶分子は分子の長軸まわりに自由回転していて自発分極は発現し得ない。ところがS m C*相に相転移し、対称性が C_2 になると分子の長軸は層法線方向から傾き、分子長軸まわりの自由回転が阻害される。その結果、不斉炭素付近のカルボニル基に起因する永久双極子モーメントが分子の傾き面(層法線と分子長軸を含む面)に垂直な方向を向く確率が高くなり、この向き(2回回転軸方向)に自発分極が発現する。DOBAMBCの構造とS m C*相での層構造と分子配列モデルを図1-1-1に示す。層内では分子の重心位置はランダムであるが、角度 θ だけ一様に傾いている。

DOBAMBC



螺旋構造

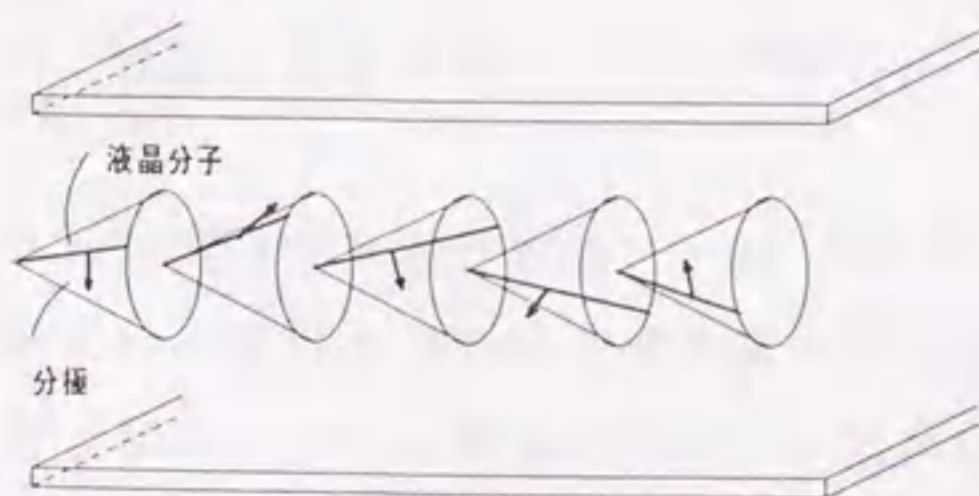


図1-1-1 強誘電性液晶DOBAMBCの分子構造と螺旋構造

傾き角 θ はどの層内でも一定であるが、層と層の間では分子長軸の傾く方位が少しずつずれ、螺旋構造をとる⁶⁾。一枚のスメクチック層を見れば、自発分極を持ち強誘電性といえるが、螺旋の1周期で見ると、全体としては自発分極はキャンセルされ、強誘電性とは言えない。

N. A. ClarkとS. T. LagerwallはSmA相で液晶に剪断応力を加え、SmC*相まで徐冷することにより平行配向させた強誘電性液晶セルのセル厚を数 μm まで薄くすると、厚セルで観察された螺旋構造がガラス基板の壁面効果によりほどかれる事を見出した。螺旋がほどかれたこの状態では図1-1-2に示したように自発分極が上向きと下向きの分域があらわれる²⁾。彼らはこれをSSFLC (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal) と名づけた。2つの分域は双安定であり、外部電場によるスイッチングは μs オーダーの高速応答を示すことが報告された。

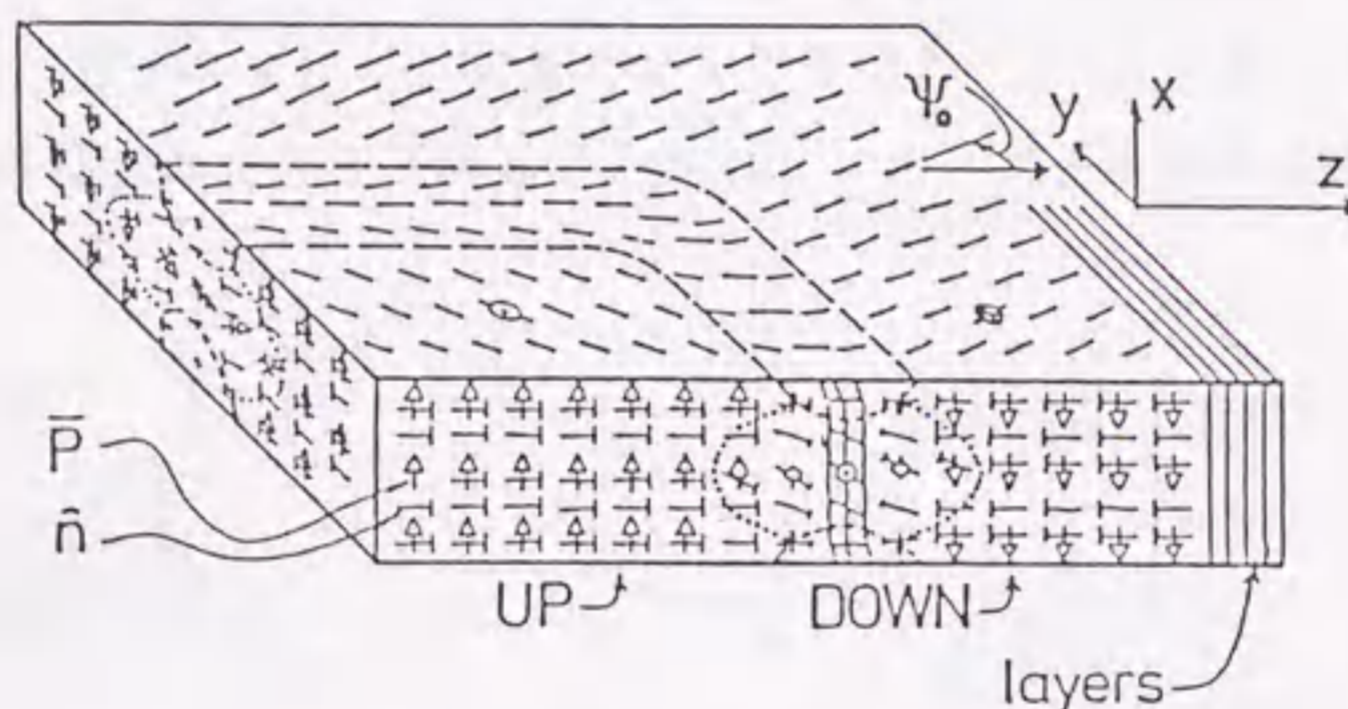


図1-1-2 螺旋構造が解けた表面安定化強誘電性液晶²⁾。 \vec{P} , \vec{n} はそれぞれ分極と液晶分子に平行な単位ベクトルをあらわす。

SSFLCの表示原理を図1-1-3に示すが、直交させた2枚の偏光板の間にセルを挿入し、液晶の分子軸と偏光板の偏光軸を合わせるようにセットすると、消光状態となる。これに電場を印加し、液晶分子を反転させると、複屈折により次式に従って光が透過してくる。

$$I = I_0 \sin^2 4\theta \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda) \quad (1.1.1)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 θ はチルト角、 d はセル厚、 Δn は屈折率異方性、 λ は波長である。傾き角が 22.5° の時、分子長軸は 45° 回転し、コントラストは最大となる。TN型液晶は電場を取り去れば元の状態に戻ってしまうので単安定であるが、SSFLCは自発分極が上向きの方域も下向きの方域も共に安定であり、双安定と言える。また、電圧を印加し、上向き、下向きのいずれかの状態を選択した後、電場を取り去っても元の状態を維持し続ける(メモリー特性)。応答時間 τ は印加電圧が十分に大きい時には次式で与えられる。

$$\tau = \frac{\eta}{P_s E} \quad (1.1.2)$$

ここで、 η 、 P_s 、 E はそれぞれ回転粘性、自発分極、電界強度である。電場との相互作用 $P_s \cdot E$ がネマチック液晶の相互作用 $\Delta \epsilon \cdot E^2$ よりも3桁ほど大きく、回転粘性 η が同程度の大きさであることから μs オーダーの高速応答を示す。

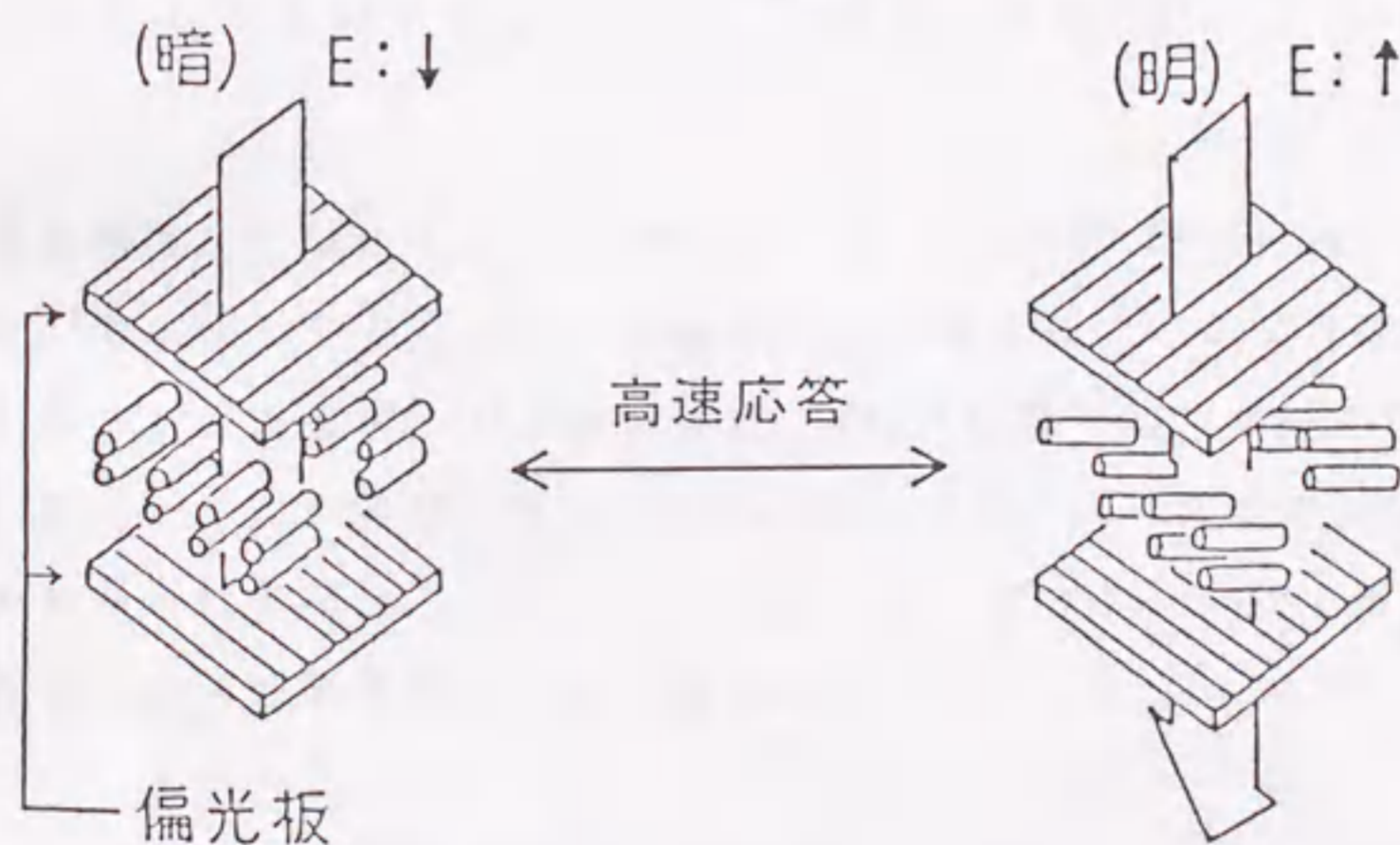


図1-1-3 SSFLCの表示原理

第2節 スイッチングに関する過去の研究

表面安定化強誘電性液晶 (SSFLC) が提案されてから純粹に物理現象を説明する立場から、或いは応用の立場から精力的な研究が行なわれてきた。これまでに行なわれてきたスイッチングに関する主な研究をまとめた。

(1) Clarkらの研究⁷⁻¹⁰⁾

DOBAMBCを封入したSSFLCセルに外部電場 E を印加した時の分極ドメインの核発生からの成長過程をストロボスコープを用いて初めて観察した。外部電場が低電場の時は、パルス幅が十分に広くても完全なスイッチングは起こらない。外部電場が中間の強さの時は、分極ドメインを伴うスイッチングを示す。ドメインの成長速度は層方向が層に垂直方向よりも速く、ドメイン形状は層方向に長い六角形となっている。スイッチング速度はドメインウォールの移動速度の電圧依存性から E^{-2} に比例して速くなる。外部電場が高電場の時は分極ドメインの形成を伴わず、全領域で一斉に反転する。スイッチング速度は E^{-1} に比例して速くなる。理論的にはバルクの運動方程式

$$K \sin^2 \theta \varphi_{zz} - \eta \frac{\partial \varphi}{\partial t} - P_s E \sin \varphi = 0 \quad (1.1.3)$$

を弾性項を無視して解くと(1.1.2)式($\tau = \eta / P_s \cdot E$)が得られ、スイッチング時間は E^{-1} に比例して速くなり、実験とよく一致する。ここで K は弾性定数、 θ はチルト角、 φ は方位角、 η は粘性係数、 P_s は自発分極、 $\varphi_{zz} = \partial^2 \varphi / \partial z^2$ である。スイッチング時間は数 μs のオーダーであり、パルス波に対して急峻な閾値とメモリー性を持つことを示した。また、ドメインを用いて透過光量を制御し、階調表示が可能であることも示唆した。

(2) 折原、石橋の研究¹¹⁻¹⁵⁾

液晶材料はDOBAMBCを用い、温度勾配法^{15, 16)}で配向させた $1 \mu m$ セルに矩形波印加でのドメインの発生、成長の様子をストロボ観察した。ドメインの

形状はHandschyとClarkが観察したのと同じ六角形で、ドメインウォールの層方向の移動速度と層法線方向の移動速度は異なる。この分極ドメインの核発生から成長する過程を固体強誘電体の反転過程を現象論的に記述するAvrami¹⁷⁾理論を用いて説明した。Avramiモデルによれば、時刻 t に全領域 S_0 に対して分極反転の起こっている割合 $S(t)/S_0$ は次式で与えられる。

$$\frac{S(t)}{S_0} = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{t_0} \right)^2 \right\} \quad (1.1.4)$$

ここで、 $t_0 = (n\pi v_{\parallel} v_{\perp})^{-1/2}$ であり、核密度 n 、ドメインウォールの移動速度 v_{\parallel} 、 v_{\perp} の関数である。彼らはストロボ観察したドメインの透過光強度を規格化し、 $-\log(1 - S(t)/S_0)$ と t の両対数プロットを行なった。その結果、傾きが2の直線になり、強誘電性液晶の分極反転もAvramiモデルで説明できることを示した。

(3) 大内、竹添、福田らの研究¹⁴⁻¹⁷⁾

DOBAMBC、DOBA-1-MPCを温度勾配法¹⁵⁾で配向させ、三角波を印加しながらスイッチングの様子をストロボスコープを用いて詳細に観察した。分極反転のスイッチング過程はClarkらが観察したタイプ以外にツイストの2状態間に舟形或いは、電場が大きい場合には六角形のドメインを伴う反転過程があることを見出した。そしてこのドメインを形成するディスクリネーションは表面にあるのではなく内部に存在するとして内部ディスクリネーションモデルを提案した。図1.1.4に表面ディスクリネーションと内部ディスクリネーションのモデル図を示す。内部ディスクリネーションを伴うスイッチングであるから、スイッチング過程はユニフォーム→ツイスト1→ツイスト2→ユニフォームである。ツイスト1→ツイスト2の反転過程が起こる駆動力として基板表面での選択的なプレティルトを提案し、後で述べるシェブロン層構造の存在を示唆した。このようなスイッチング観察からSSFLCには分極がUPとDOWNの状態以外に8つの状態が存在する(これらの状態の命名については第3節で詳しく述べる)。

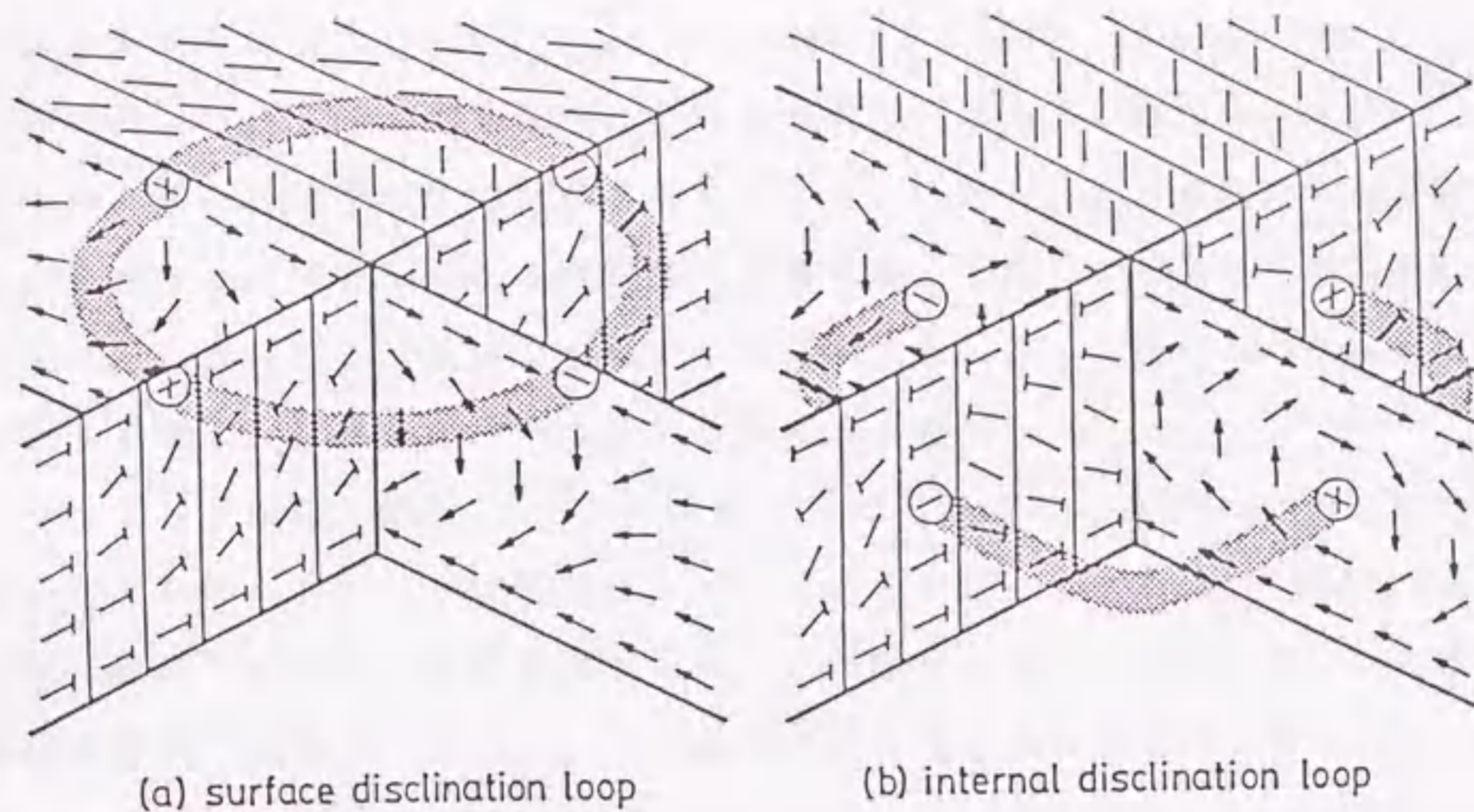


図1.1.4 表面ディスクリネーションと内部ディスクリネーション¹⁹⁾。
 図中の矢印は n -directorを層に投影した c -directorをあらわす。

最近、Rieker²⁴⁾らによって層構造の解析が行なわれ、SSFLCセル内部のスメクチック層がガラス基板に対して“く”の字に折れ曲がったシェブロン構造²⁵⁾になっていることが明らかとなった。ここで言うシェブロン構造とは軍服の階級を表わす山形そで章の形状が“く”の字に折れ曲がった形状と似ていることから用いられているもので、コレステリック液晶に用いられているシェブロン組織²⁶⁾とは異なる。“く”の字の異なった領域の境界にはジグザグ欠陥ができる。層構造に関しては第3章で詳しく述べるが、スイッチングと深い関係があるので、ここで概略を述べた。

本章に於ては、SiO斜方蒸着²⁷⁾の配向処理を施したセルを用いてスイッチング挙動を観察し、プレティルトの観点からスイッチング過程を明らかにする。SiO斜方蒸着膜は表面の液晶分子に任意のプレティルト角を与える事ができ、セル内のシェブロンの方向を一義的に決められ、スイッチングの解析には有用である。

第3節 SSFLC状態の命名

強誘電性液晶を2枚のガラス基板で挟み、ガラス基板とスメクチック層が垂直になるような平行配向 (homogeneous alignment) とした時、分極がUPとDOWNのユニフォーム状態の他に8種類の状態が現れることが大内ら¹⁹⁾により示され、各々の状態に名前が付けられている。しかし、付けられた名前は解りにくい部分があるので系統だった命名を提案する。すでに付けられた名前を不必要に変えてしまうことは望ましくないので、大内らによって付けられた名前をできる限り尊重し、修正を最小限に留める事につとめた。

スイッチング過程は通常、C-directorのみで記述され、H-directorが横たわっているスメクチックコーンは省略されている。それ故、図1.1.1に示す様にC-directorの配列に従って名前を付けるが、この場合、スメクチックコーンの頂点は紙面の裏側にあるものとする。大内らにより与えられた最初の文字U、T、Dは各々、Uniform、Twisted、Deformedを意味するが、各々、C-directorがセルの上下のガラス基板の間で 0° 、 180° 、 360° 回転している状態を表わす。2番目の文字R、LはC-directorが上側の表面で右もしくは左を向いて配列していることを表わす。ここで言う右、左は読者側から見た場合である。3番目の記号+、-はC-directorの回転方向を表わす。即ち、C-directorを上表面から下表面までなぞった時、それが時計回りであれば-(マイナス)を使い、反時計回りであれば+(プラス)を用いる。もちろん+と-はTとDの状態にのみ用いる。これらを図1.1.4に示すが、このルールを用いれば、10個の状態を明確に記述することができる。尚、図中のかっこ内の名前は大内らによって与えられたものである。

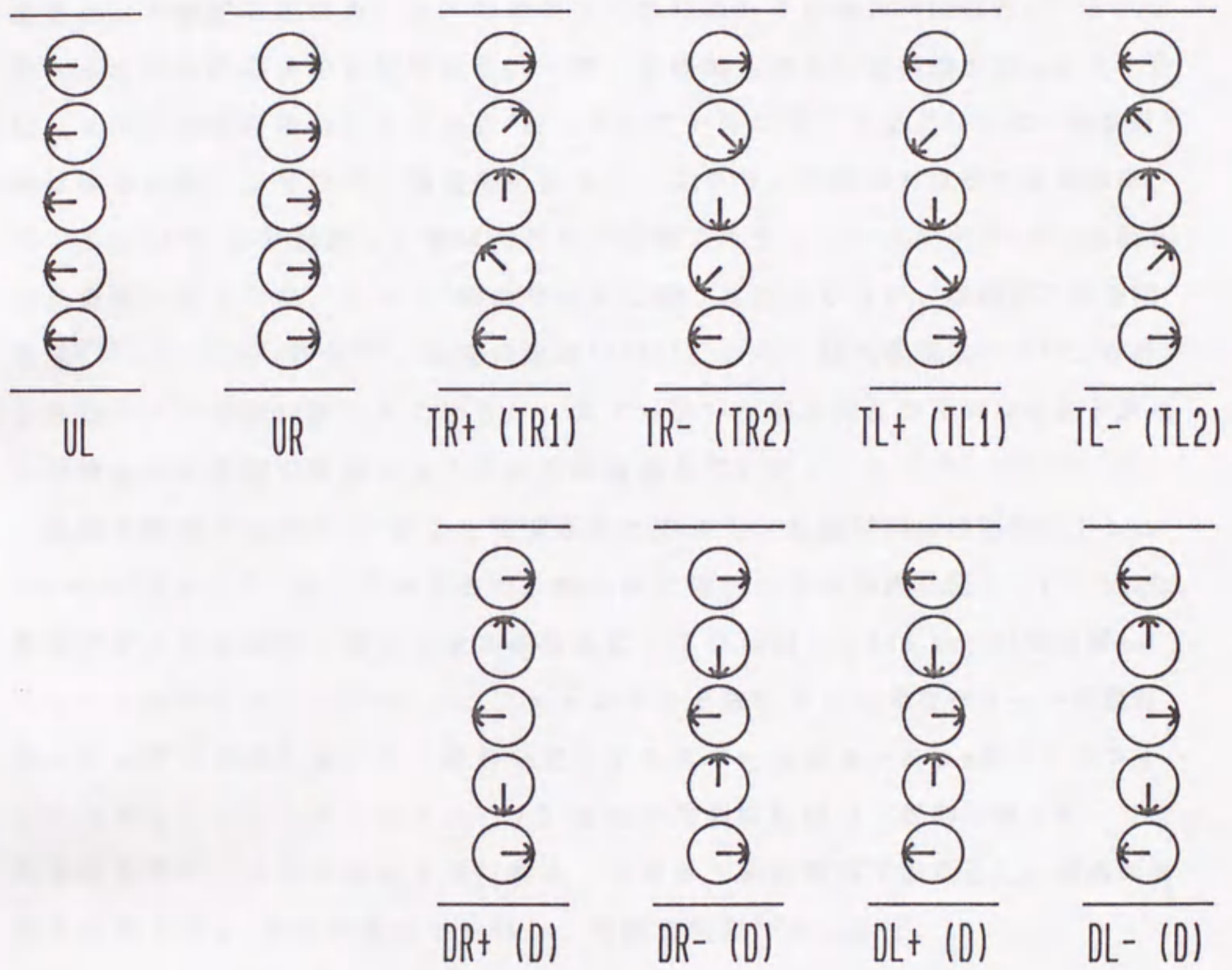


図1.1.4 SSFLCの分子配向と略称

第4節 実験方法

(1) 実験用セルの準備

液晶分子の配向に関してはネマチック液晶で色々な方法が提案され、実験、解析に用いられている。ネマチック液晶の場合、液体と同程度の流動性を持っているため、1軸配向処理を行なった基板の上では液晶分子が軸方向に配向し、それにならってセル内の分子も配向する。一方、強誘電性液晶は層構造を持った1次元結晶2次元液体であり、 $S m C^*$ 相においてセルに注入するだけでは一様な配向は得られない。そこで、高温側にあるコレステリック相または等方性液体相 ($I s o.$ 相)まで加熱し、層構造のない状態でホモジニアス配向(ガラス基板||液晶分子)させた後、 $S m C^*$ 相まで徐冷しなければならない。現在まで磁場印加法²⁸⁾、シアリング法²⁾、温度勾配法^{15, 16)}、 $S i O$ 斜方蒸着法^{27, 29)}、ラビング法^{30, 31)}等が提案されているが、スイッチング解析用には良好なモノドメインが得られる温度勾配法と $S i O$ 斜方蒸着法を用いた。

温度勾配法は石川ら¹⁵⁾により提案された方法で、液晶材料の相系列が $I s o. - S m A - S m C^*$ の系に有効である。本研究に用いたセル構成を図1.1.6に示した。電極パターンの加工方法はガラス基板上にITO(indium tin oxide)を蒸着し(シート抵抗 $100 \Omega / sq.$)、フォトリソ法により必要なパターンを現像、エッチング、洗浄した。セル厚を一定にするスペーサは $2 \sim 8 \mu m$ のPETフィルム(ポリエチレンテレフタレート)を延伸方向に短冊状に鋭利なカッターで切ったものを用い、セルの両サイドに挟み、エポキシ系接着剤で固定した。液晶はセル全体を $I s o.$ 相の温度まで加熱し、毛細管現象で注入した。

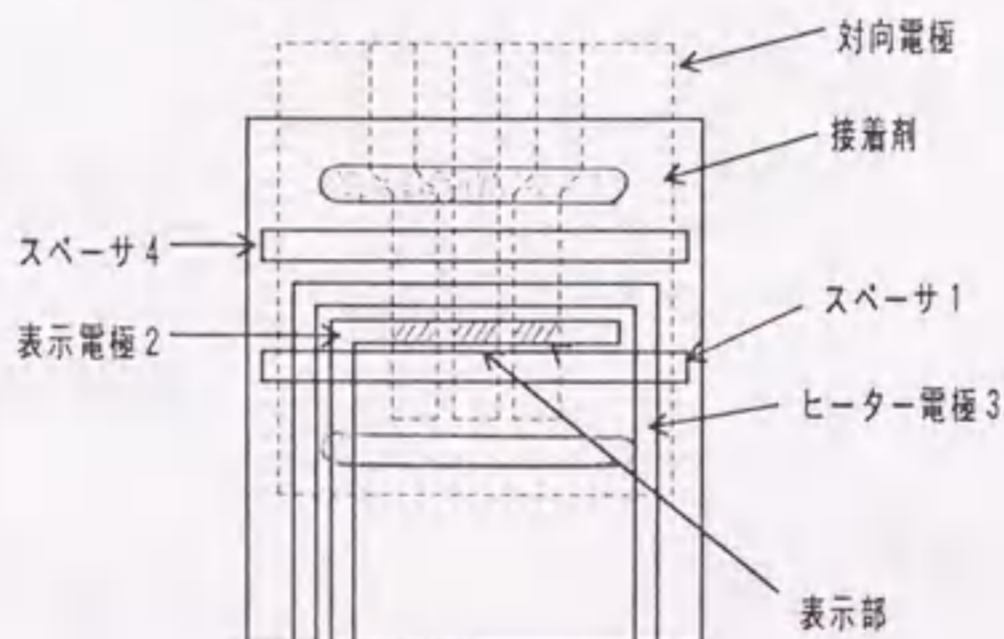


図1.1.6 温度勾配用セルの構造

次に、配向方法について述べる。セルをホットステージ (Mettler FP 82) の中にセットし、1 s o. 相まで加熱する。ヒーター電極 3 に電流を流しながら、セル全体を徐冷すると (0.1 °C/min 以下のゆっくりとした速度)、スペーサ 1 の近傍からヒーター電極 3 にかけて温度勾配ができる。スペーサ 1 の端面が S m A 相の温度まで冷却されたとき、S m A のバトネ (batonnets) がスペーサと平行になるように形成される。これが種結晶となり、セル全体が冷却されるに従ってスペーサ 1 の端面から表示電極 2 の方へ S m A のモノドメインが成長する。良好に配向する部分は、表示電極上の 0.5x1mm² 程度と微小であるが、スイッチング挙動を偏光顕微鏡で観察するには十分な面積である。

第 2 節で述べたが、スメクチック層の構造を一義的に決める配向処理として S i O の斜方蒸着法を用いた。S i O などの無機物をガラス基板に対して斜め方向から蒸着し、基板上に柱状構造を作り、それに倣って液晶を配向させる方法は L. A. Goodman ら²⁷⁾ によって提案された。実験に使用した蒸着装置は、日本真空社製電子ビーム蒸着装置である。真空室内の蒸発源及びガラス基板の配置を図 1.1.7 に示す。30 cm 角の正方形基板ホルダー治具が蒸発源の上方 50 cm の位置に取り付けられている。基板ホルダーの法線と蒸着方向のなす角度 (蒸着角と定義する) が可変の構造となっている。蒸着材料の S i O は純度 99.99% の粒状のものを使用した。

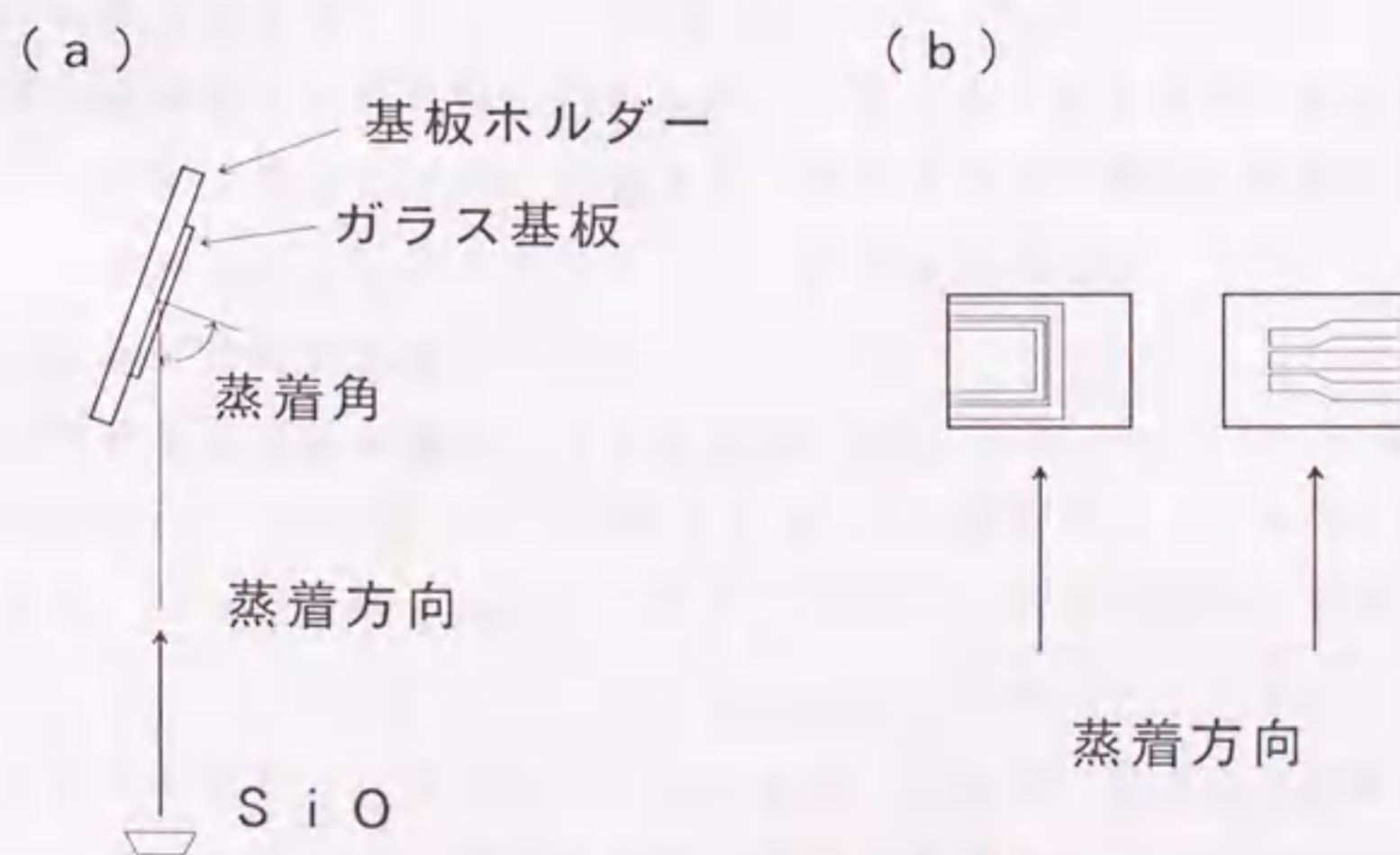


図 1.1.7 S i O 斜方蒸着方法

油拡散ポンプと液体窒素トラップで 1×10^{-5} torr 以下までベルジャー内を排気し、基板温度を 200°C まで加熱し蒸着を開始する。電子ビーム蒸着の加速電圧は 20KV である。およそ 100nm の厚さの SiO 薄膜を堆積させた後、基板温度を室温に戻し、乾燥窒素により、ベルジャー内を大気圧にする。

斜方蒸着は蒸着角を $60 \sim 85^\circ$ の範囲で変化させて行なった。蒸着角をこの範囲で変化させる事により、ネマチック液晶のプレティルト角を $0 \sim 35^\circ$ の間で任意に制御する事ができる。 SiO 斜方蒸着膜を配向膜とした時、ネマチック液晶は良好に配向するので、相系列が $\text{Iso.} - \text{N}^*$ (コレステリック相) - SmA - SmC^* の強誘電性液晶では N^* 相で液晶分子が一方向にホモジニアス配向し、バトネの形成無しに SmA 相に相転移するため滑らかで良好な配向が得られる。一方、相系列が $\text{Iso.} - \text{SmA} - \text{SmC}^*$ の強誘電性液晶では、 N^* 相を持たないため、 Iso. 相から SmA 相に相転移する際にバトネが現れる。このバトネはセル内全域でほぼ同時に形成されるためバトネ同士がランダムに結合し、モザイク模様状になり、 N^* 相がある場合の様な良好な配向が得られない。本研究で用いた室温で強誘電性を示すピリミジン系液晶は N^* 相を持っていないので SiO 斜方蒸着法だけではスイッチング挙動を観察するに足るだけの配向は得られない。そこで温度勾配法と SiO 斜方蒸着法を組み合わせた。即ち、図 (b) に示すように温度勾配用のガラス基板にヒーター電極と平行方向から SiO を斜方蒸着し、1軸配向能を付与しておく。 Iso. 相まで加熱し、温度勾配を付けながら徐冷すると、ガラス表面では蒸着角に対応したプレティルト角を保ちながら SmA のバトネは SiO 蒸着方向と平行に形成され、通常の方法と同様にスペーサーの端からバトネが合体しながらモノドメインが形成される。

(2) 電気光学特性測定装置

液晶セルの電気光学特性測定システムを図 1.1.8 に示す。ニコン社製偏光顕微鏡 (OPTIPHOTO-POL) の試料ステージの上に Mettler 社製ホットステージ (FP-82) をセットする。サンプルセルはホットステージの中に納められているが、温度制御装置 (Mettler FP-80) により $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で制御されている。光源はハロゲンランプもしくは He-Ne レーザーを用い、偏光子で偏光された後、セルに入射する。セルから出た光は検光子を経て光電子倍增管 (フォトマル) により検出される。フォトマルの出力はデジタルオシロスコープ (ニコレー 4094C)

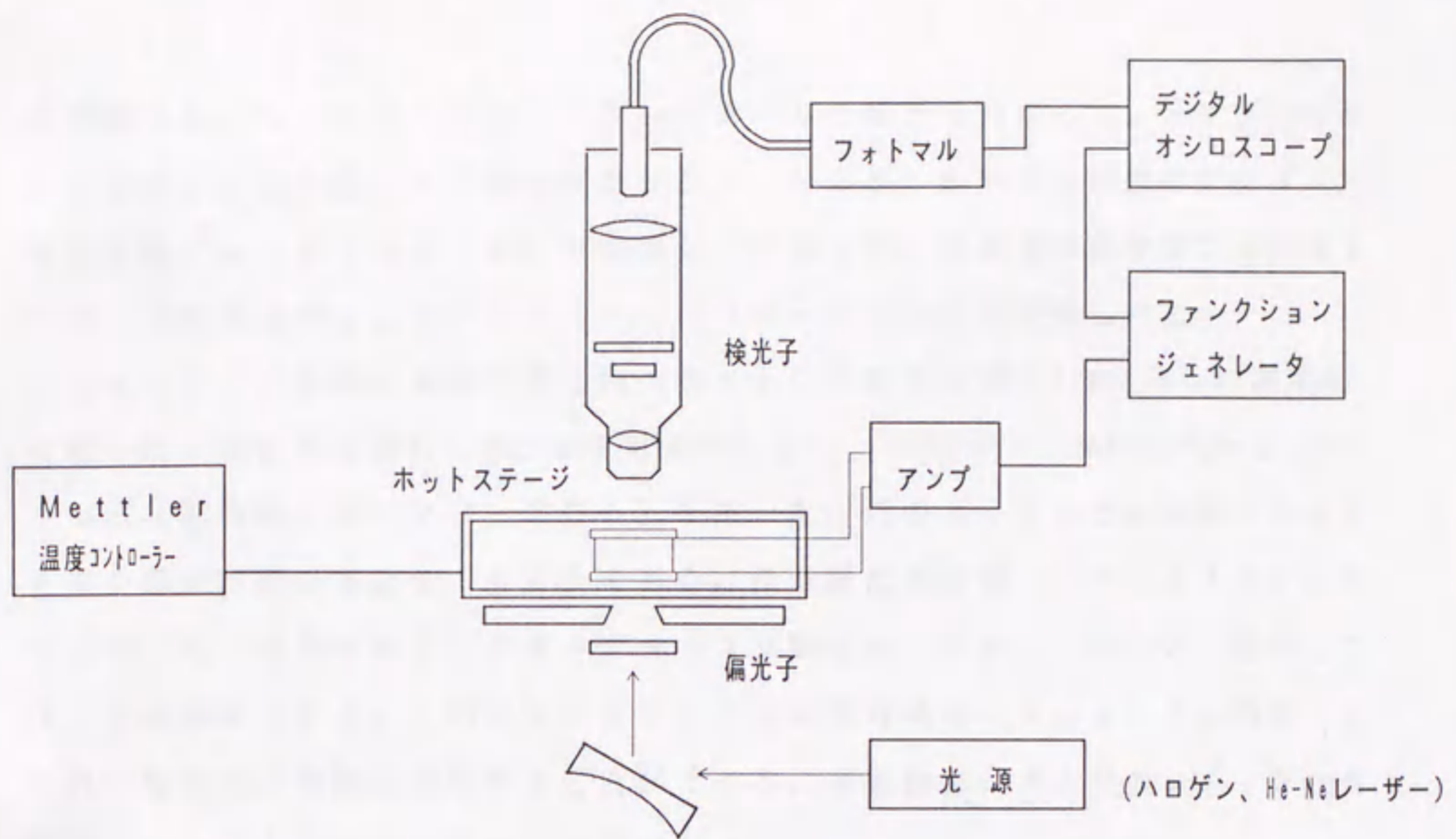


図 1.1.8 スイッチングの過渡応答測定系

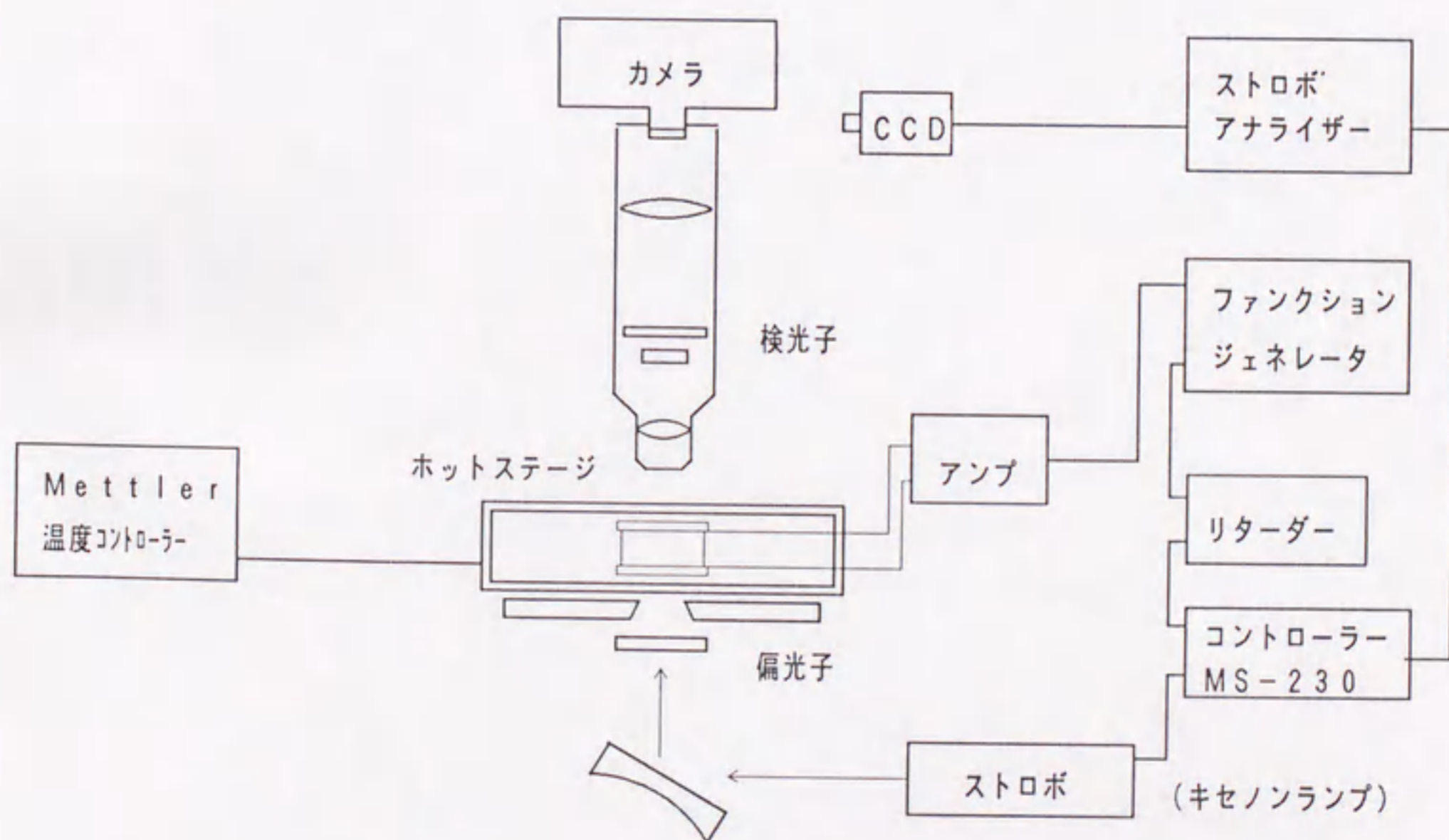


図 1.1.9 スイッチングのストロボ観察装置

に記憶され、マイクロコンピュータでデータの整理を行なった。サンプルセルには任意波形発生器（NF回路ブロック：1265）から出る波形をアンプ（NF回路ブロック：4010）で増幅し、印加した。任意波形発生器から出るトリガー信号を基準にしてデジタルオシロスコープに波形を記録した。

スイッチング挙動の過渡状態を調べるストロボ観察は図1.1.9に示した測定系を用いた。測定系は図1.1.8とほぼ同様であるが、ハロゲンランプの代わりにストロボ（菅原製作所：MS-230）を用いた。このキセノンランプは1ショットでの発光時間はおよそ $10\mu\text{s}$ である。任意波形発生器（NF：1732）からのトリガー信号を受け、リターダー（菅原製作所：RE-103G）を介してストロボが発光する。このリターダーにより発光時間を $10\mu\text{s}\sim 1\text{s}$ の間でトリガー時間から任意に遅らせることができる。写真撮影はカメラのシャッターを開放にし、ストロボの1ショットで行なった。

(3) 液晶材料

実験に用いた液晶材料はDOBAMBCとピリミジン系の強誘電性液晶(S)-5-n-オクチル-2-[4-(6-メチルオクチルオキシ)フェニル]ピリミジン(略称OMOOPP)である。OMOOPPを用いた理由は室温でSmC*相を示すことである。DOBAMBCの場合、温度勾配法で時間をかけて配向させても室温に戻すと配向が崩れてしまうため、再実験を行なう際にはもう一度配向させなければならない。その点OMOOPPは室温で放置しても配向が崩れることがなく、いつでも再実験ができる。OMOOPPの構造式を図1.1.10に示す。

OMOOPP

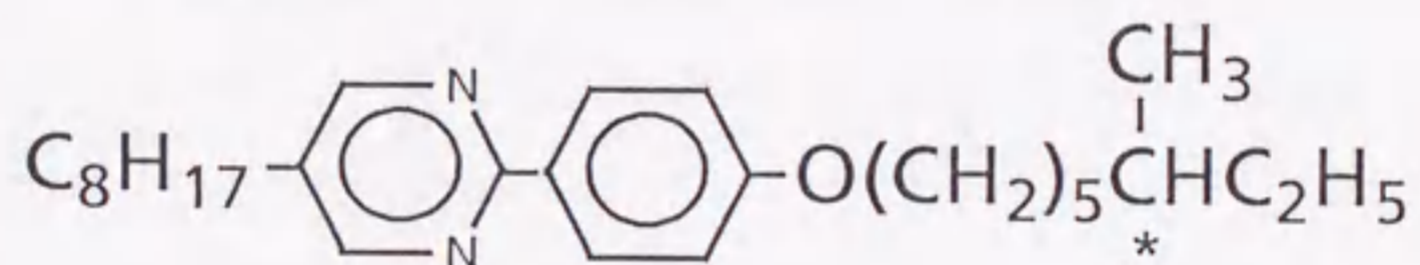
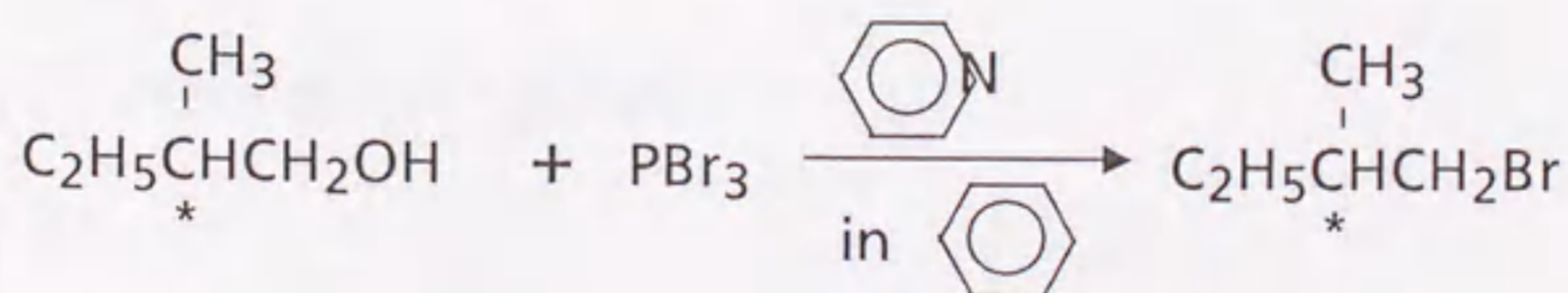


図1.1.10 OMOOPPの構造式

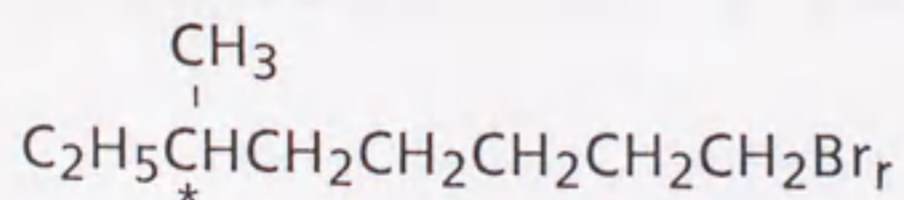
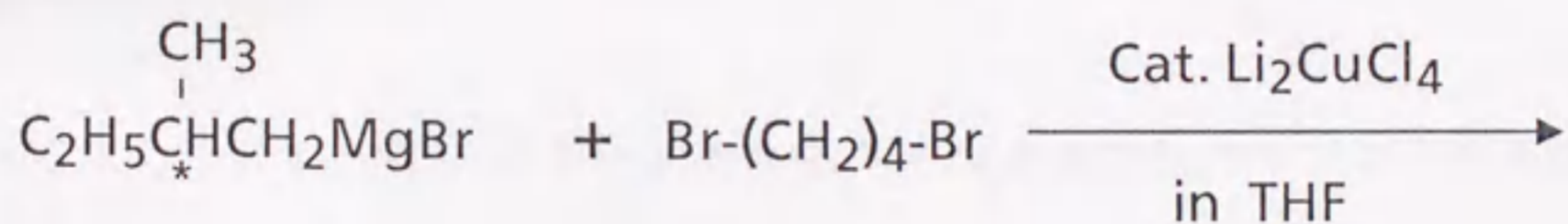
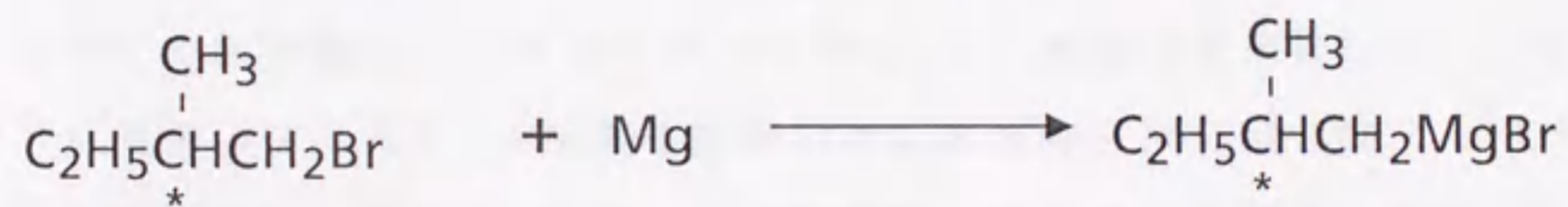
OMOOPPは田口ら³²⁾によって構造式が明らかにされ、ディスプレイへの応用が検討されていたが、研究の初期段階では入手できなかったため、自ら合成し、実験に用いた。(研究途中からは帝国化学産業(株)より入手可能となった。)実際の合成方法を示す³³⁾。

(1) (S)-2-メチルブチルブロマイドの合成



500 ml三口フラスコ中に光学活性な(S)-アミルアルコール20.37g (0.231 mol) と乾燥ベンゼンを25 mlと乾燥ピリジンを数滴とを入れかき混ぜた。フラスコを氷水にて冷却し、三臭化リン(PBr₃) 25g (0.0923 mol) を滴下した。液温はベンゼンが氷結しないように気を付けながら、10℃以下に保った。滴下後、水浴にて30~40℃に温め、2時間かき混ぜた。室温にて一夜放置後、オレンジ色の結晶を濾別した。濾液をヘキサンに溶解し、水、希水酸化ナトリウム水溶液(約5%)、水、希硫酸(約5%)、水の順にて洗浄した。無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)にて乾燥し、ヘキサンを蒸留により除去した。残渣物を精密蒸留した。収量は21g (b.p. 120~121℃)であった。

(2) (S)-1-ブロム-6-メチルオクタンの合成

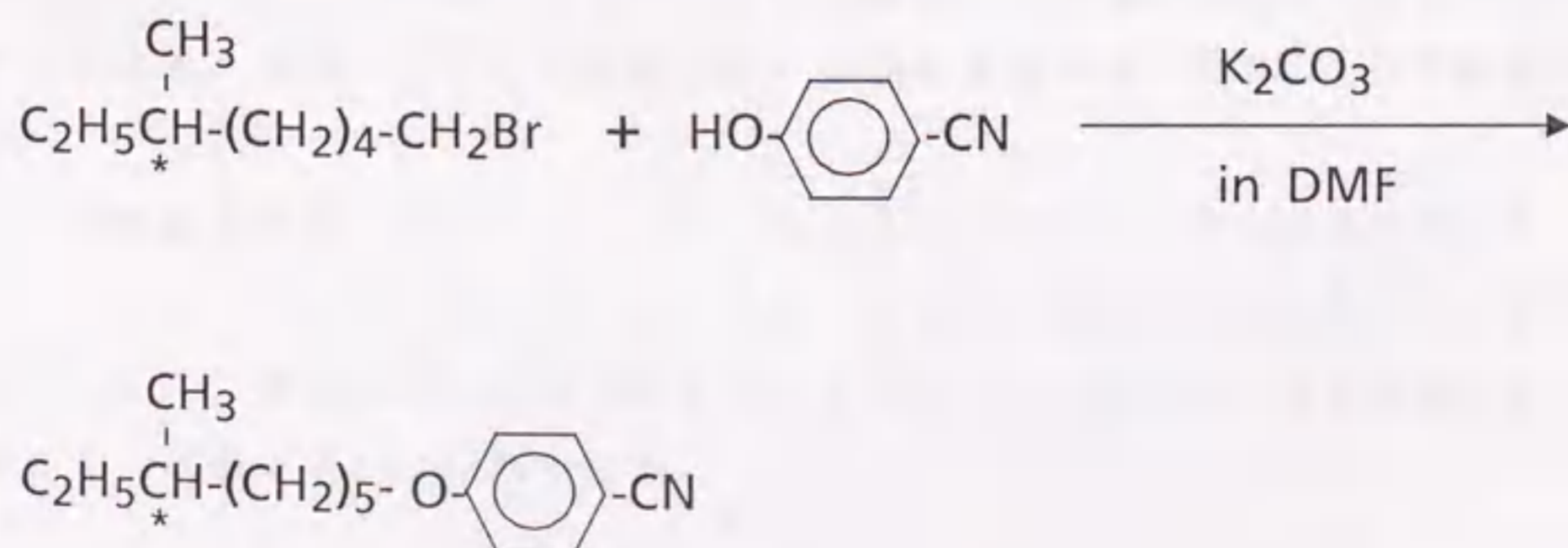


金属マグネシウム (Mg) 2.9 g (0.119 mol) を 300 ml 三口フラスコに入れ、窒素ガスを吹き込みながらドライヤーによってフラスコを温め内部を乾燥した。無水テトラヒドロフラン (THF) 50 ml を注射器にて注入した。(1) で合成した (S) - 2 - メチルブチルブロマイド 15.1 g (0.100 mol) を滴下した。少し滴下した段階でフラスコをドライヤーで温めた。Mg の表面が反応し始めたら、フラスコを冷水で冷やし液温を約 30 °C に保持して滴下を続けた。完全に Mg が溶解した後、フラスコを密閉し室温にてグリニャール試薬の溶液を保存した。

前記と同様の操作にて 300 ml 三口フラスコの内部を乾燥した。ドライ・ボックス中にて無水塩化リチウム (LiCl) 0.043 g (0.05 × 0.02 mol)、無水塩化銅 (CuCl) 0.068 g (0.05 × 0.01 mol)、1 - 4 - ジブromoブタン 10.8 g (0.05 mol)、無水 THF 25 ml とを入れ、フラスコを氷水にて冷却した。前に合成したグリニャール試薬の溶液を液温 5 ~ 10 °C に保持し、ゆっくり滴下した。滴下グリニャール試薬量は、あらかじめ滴定により求めた濃度より計算し、0.05 mol 量とした。

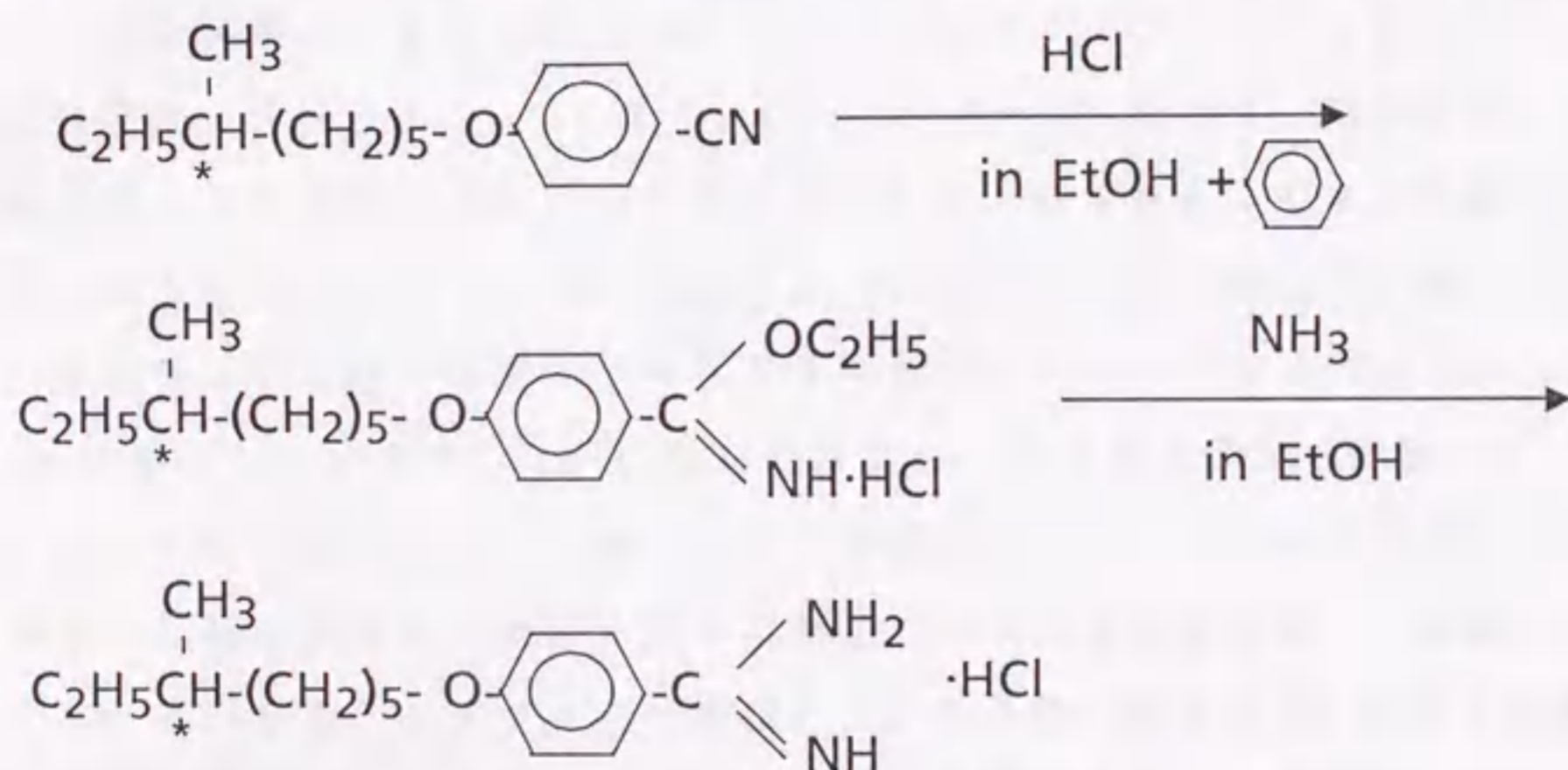
25 °C にて飽和塩化アンモニウム (NH₄Cl) 水溶液を調整した。これを 8 ml 滴下し残余のグリニャール試薬を分解した。氷水中に反応混合物を入れ、ヘキサンにて抽出した。無水 MgSO₄ にて乾燥後、ヘキサンを蒸留し除去した。残渣物を減圧蒸留した。収量は 14.3 g (b. p. 105 ~ 108 °C / 2 mm Hg) であった。

(3) (S) - 4 - (6 - メチルオクチルオキシ) ベンゾニトリルの合成



4-シアノフェノール 5.75 g (0.048 mol)、1-ブロモ-6-メチルオクタン 10 g (0.048 mol)、炭酸カリウム (K₂CO₃) 6.67 g (0.048 mol)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 30 ml を 100 ml 四口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、110℃にて8時間かき混ぜた。固形物を濾別後、濾液をベンゼンにて抽出した。5%水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水の順に洗浄し、無水MgSO₄にて乾燥する。ベンゼンを蒸留により除去した後、エタノールにて再結晶した。収量は11.4 gであった。

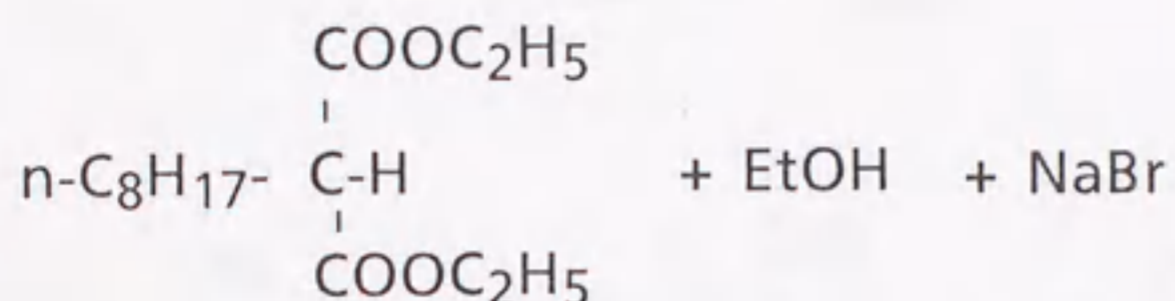
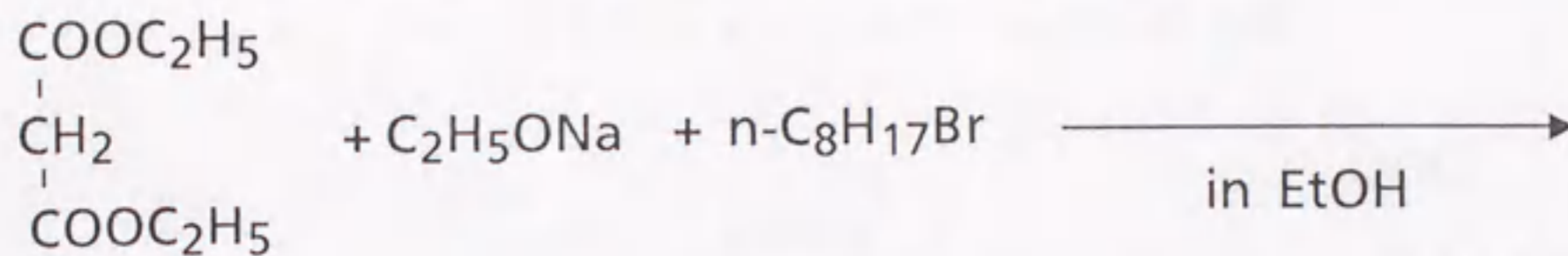
(4) (S)-4-(6-メチルオクチルオキシ)ベンズアミジン塩酸塩の合成



(3) で合成した (S)-4-(6-メチルオクチルオキシ)ベンズニトリル 10 g と乾燥エタノール 12.5 ml と乾燥ベンゼン 16 ml とを 100 ml 四口フラスコに入れた。寒剤でフラスコを冷やし、かき混ぜながら乾燥塩化水素ガスを吹き込んだ。この時、液温は3℃以下に保持した。発熱が終わった後、塩化水素ガスを止め、室温にて二日間放置した。溶媒を蒸留により除去し、粗結晶を得た。

この粗結晶と乾燥エタノール 64 ml を 300 ml 四口フラスコに入れた。次に、アンモニア 11.08 g を乾燥エタノール 30 ml に溶解した溶液を室温にてゆっくり滴下した。室温にて三日間放置する。アンモニア、エタノールを蒸留により除去した。収量は9.58 gであった。

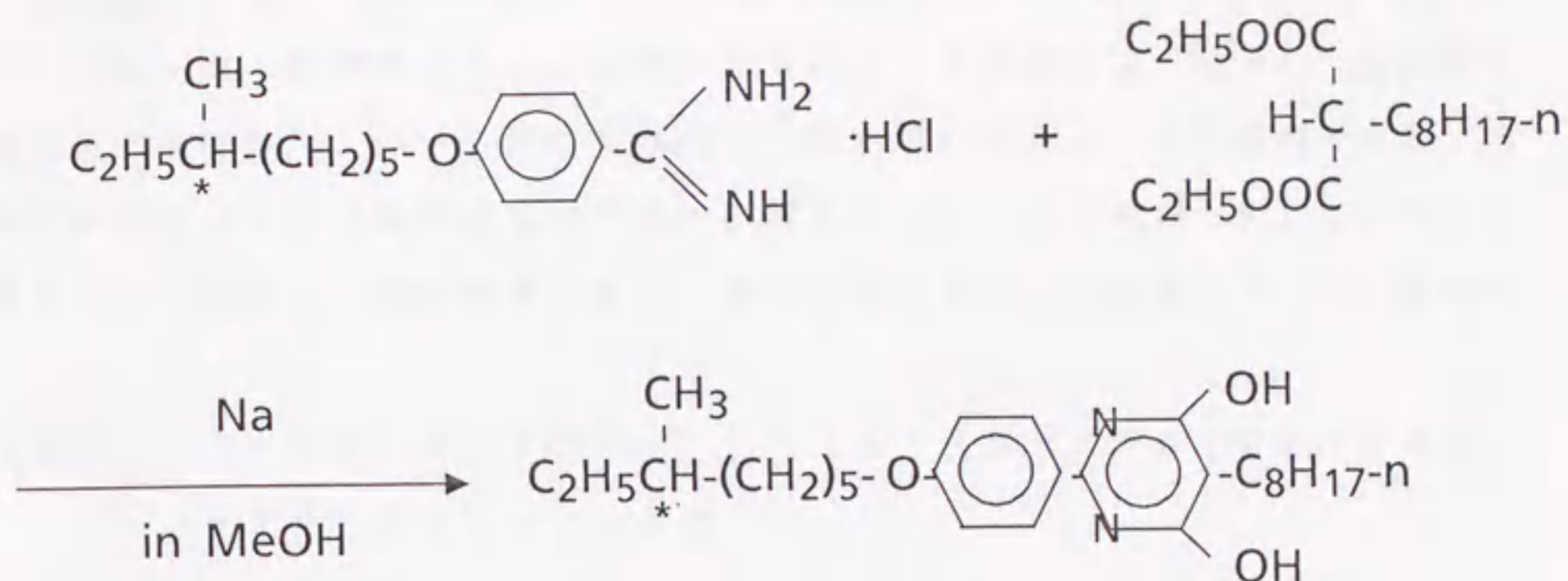
(5) n-オクチルマロン酸エチルエステルの合成



内部を乾燥した300ml四口フラスコに無水エタノール 38mlを入れた。そこへ金属ナトリウム 1.725g (0.075 mol) を加え、溶解させた。温度上昇の激しい時は冷水にてフラスコを冷却した。液温を50℃まで冷却した後、マロン酸エチルエステル 8.25g (0.0515 mol) をゆっくり滴下した。

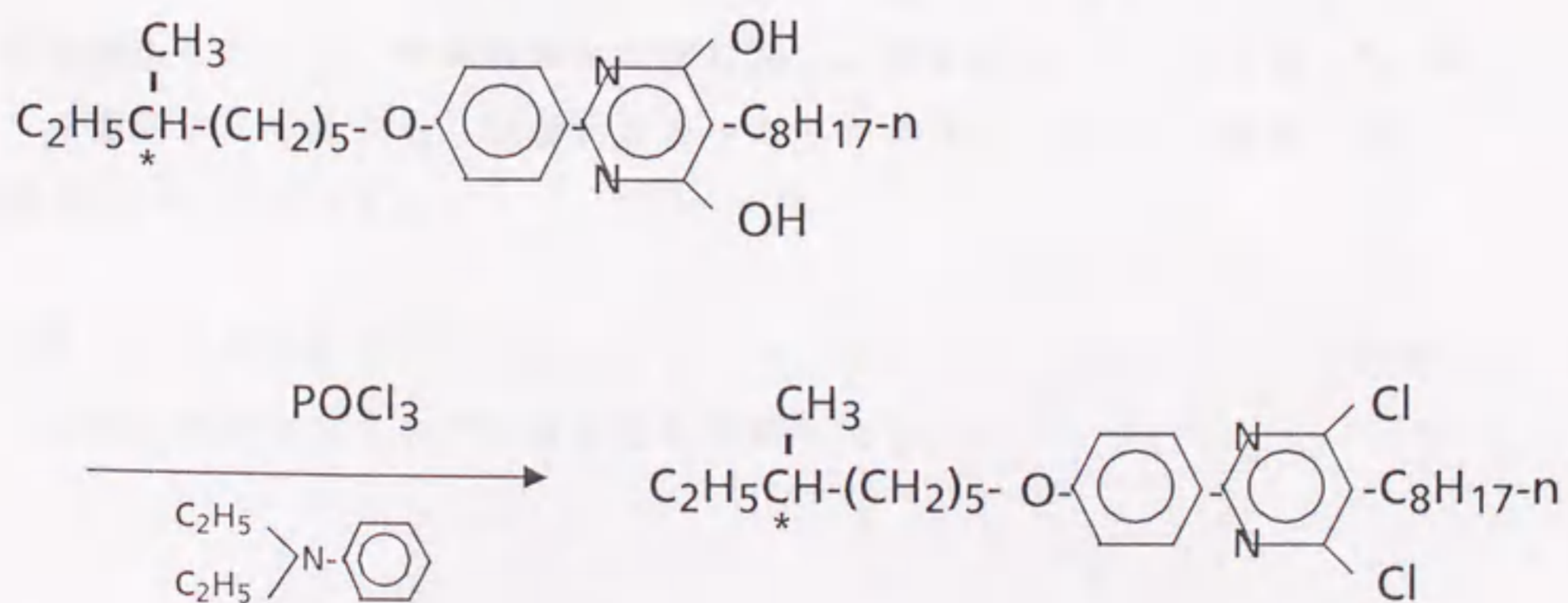
液温を70℃まで加温し、n-オクチルブロマイド 14.8g (0.0766 mol) をゆっくり滴下したが、激しく反応したので滴下速度を調整して、液温を70~75℃に保持した。滴下後、2時間還流した。リトマス試験紙にて中性を確認した後、減圧下で出来る限リエタノールを蒸留し除去した。残渣に水を加えて良く振った後、エーテルにて抽出した。水洗後、無水MgSO₄にて乾燥した。エーテルを蒸留により除去した後、精密減圧蒸留した。収量は7.2g (150~153℃/7mmHg)であった。

(6) (S) - 5 - n - オクチル - 2 - [4 - (6 - メチルオクチルオキシ)
フェニル] - 4 , 6 - ジヒドロキシピリミジンの合成



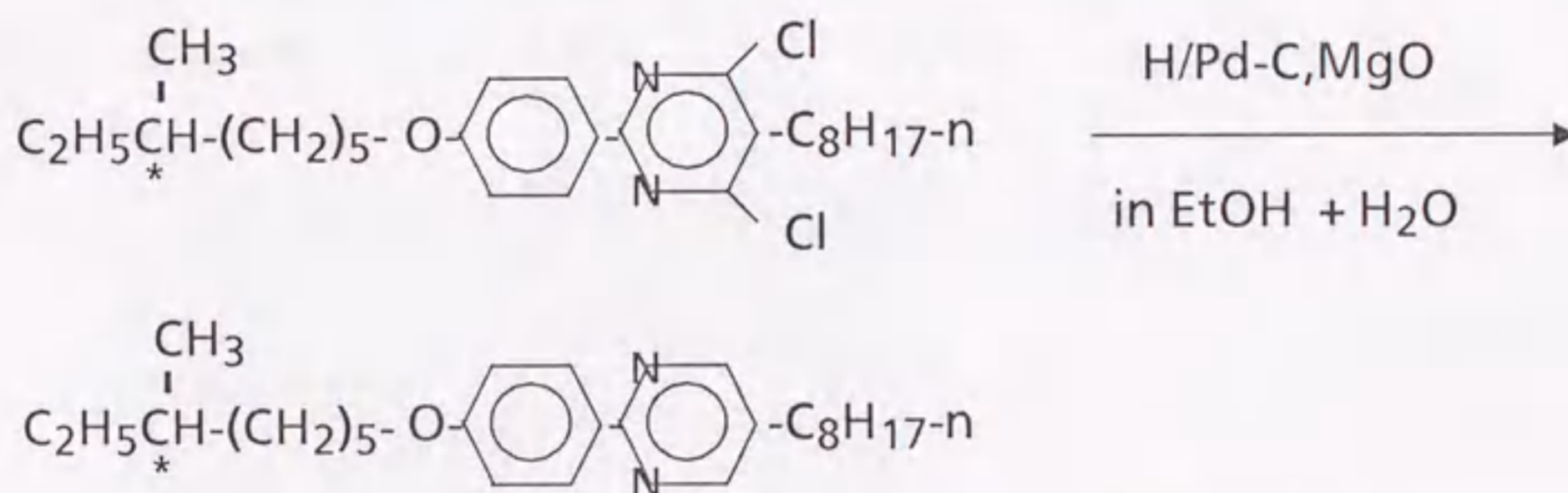
内部を乾燥した 100 ml 四口フラスコに無水メタノール 33 ml を入れた。そこへ金属ナトリウム 1.15 g を加え、溶解させた。温度上昇の激しい時は冷水にてフラスコを冷却した。(4) で合成した (S) - 4 - (6 - メチルオクチルオキシ) ベンズアミジン塩酸塩 5 g を加え、次に (5) で合成した n - オクチルマロン酸エチルエステル 4.55 g を加えた。18 時間還流し、冷却後、濃硫酸にて溶液を酸性にした。析出した結晶を集め、エタノールにて再結晶した。収量は 6.32 g であった。

(7) (S) - 5 - n - オクチル - 2 - [4 - (6 - メチルオクチルオキシ)
フェニル] - 4 , 6 - ジクロロピリミジンの合成



(6) で合成した (S) - 5 - n - オクチル - 2 - [4 - (6 - メチルオクチルオキシ) フェニル] - 4 , 6 - ジヒドロキシピリミジン 6 g とオキシ塩化リン (P O C l ₃) 27 ml と N , N - ジエチルアニリン 4 ml とを 50 ml フラスコに入れ、21 時間還流した。過剰の P O C l ₃ を蒸留により除去し、反応混合物に氷水を入れた。エーテルにて抽出し、希水酸化ナトリウム水溶液で洗浄、続いて中性になるまで飽和食塩水で洗い、無水 M g S O ₄ にて乾燥した。エーテルを蒸留により除去し、残渣物をエタノールにて再結晶した。収量は 3.6 g であった。

(8) (S) - 5 - n - オクチル - 2 - [4 - (6 - メチルオクチルオキシ) フェニル] ピリミジンの合成



(7) で合成した (S) - 5 - n - オクチル - 2 - [4 - (6 - メチルオクチルオキシ) フェニル] - 4 , 6 - ジクロロピリミジン 1.88 g、10%パラジウムチャコール (P d - C) 0.4 g、酸化マグネシウム (M g O) 0.55 g、エタノール 60 ml、水 45 ml とを 200 ml フラスコに入れた。水素を流入し、液温を 45 ~ 50 °C に保持して 4 時間かき混ぜた。触媒を濾別し、濾液をエーテルにて抽出した。水、飽和食塩水の順に洗い、無水 M g S O ₄ にて乾燥した。エーテルを蒸留により除去し、残渣物をカラム・クロマトグラフにて精製した。収量は 0.9 g であった。

合成した O M O O P P の同定は F T I R、G C - M A S S、N M R で行ない、目的の化合物が合成されていることを確認した。

OMOPPの諸物性を表1.1.1に示す。相転移温度はDSCと偏光顕微鏡による組織観察から、自発分極は三角波印加時の分極反転電流の測定³⁴⁾から、螺旋ピッチはセル厚75 μm の厚セルを磁場配向³⁵⁾させ測定した。

表1.1.1 OMOPPの諸物性

相転移温度	14°C Cryst. - SmC*	48.3°C - SmA - Iso.	58.9°C
自発分極	0.2	[nC/cm ²]	
チルト角	16.0	度 (25°C)	
螺旋ピッチ	2.9	[μm]	
応答時間	620	[μs]	($\pm 30\text{V}$)

第5節 実験結果

配向膜を塗布せず、ITO電極上に直接、温度勾配法で配向させたセルのドメインパターンの時間発展を図1.1.10に示す³⁶⁾。印加電圧は±5Vの矩形波で、セル厚は2.5μmである。このスイッチングはツイストの2状態間のスイッチングであるが、矩形波印加後50msで核発生が起こる。そして、時間と共に反転核は大きくなり舟形のドメインに成長する。電圧印加後850msでスイッチングは完了し、TL-状態に移り変わる。ディスクリネーションは舟形を形作る内部ディスクリネーションが一度現れるのみで、表面ディスクリネーションは出現しない。ジグザグ欠陥で隔てられたR1 (region 1) とR2では舟形ドメインの向きが逆である。

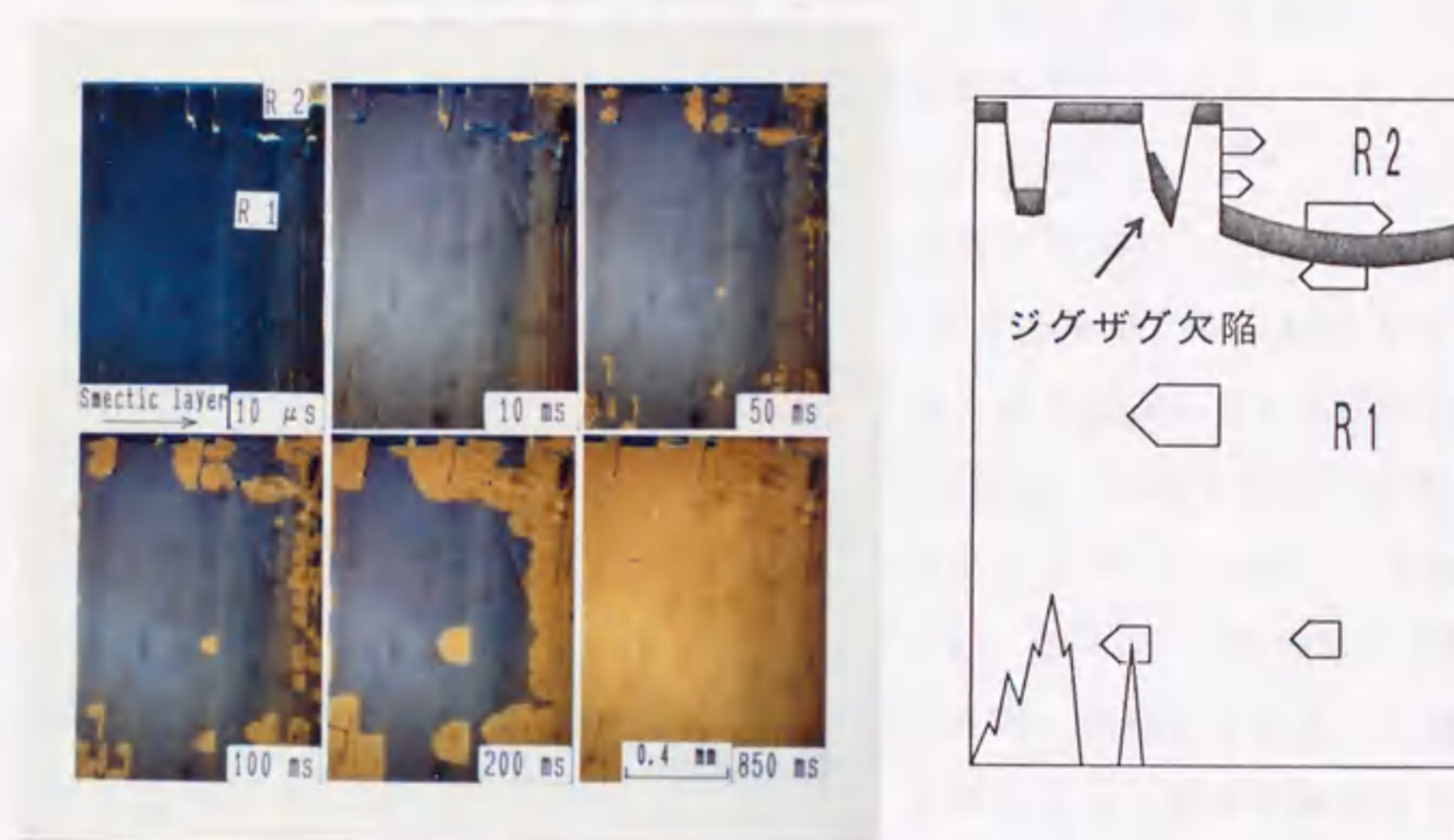


図1.1.10 OMOOPPを注入したセルのストロボ顕微鏡観察。セル厚は2.5μm、ITO上に直接温度勾配法で配向させた。

次に、層構造が予め判ったセルでのスイッチングを調べた。上下ガラス基板のSiO斜方蒸着方向を組み合わせることで2種類のセルができる。即ち、上下で同一方向から蒸着したものと上下で逆方向から蒸着したもので、前者は図1.1.11(a)に示した様なスメクチック層が一様に傾いたチルト構造になり、後者は

(b) に示した様にシェブロン構造となり、シェブロンの方向は蒸着方向に対して一義的に決まる。(くわしい解析は第3章で行なう。)

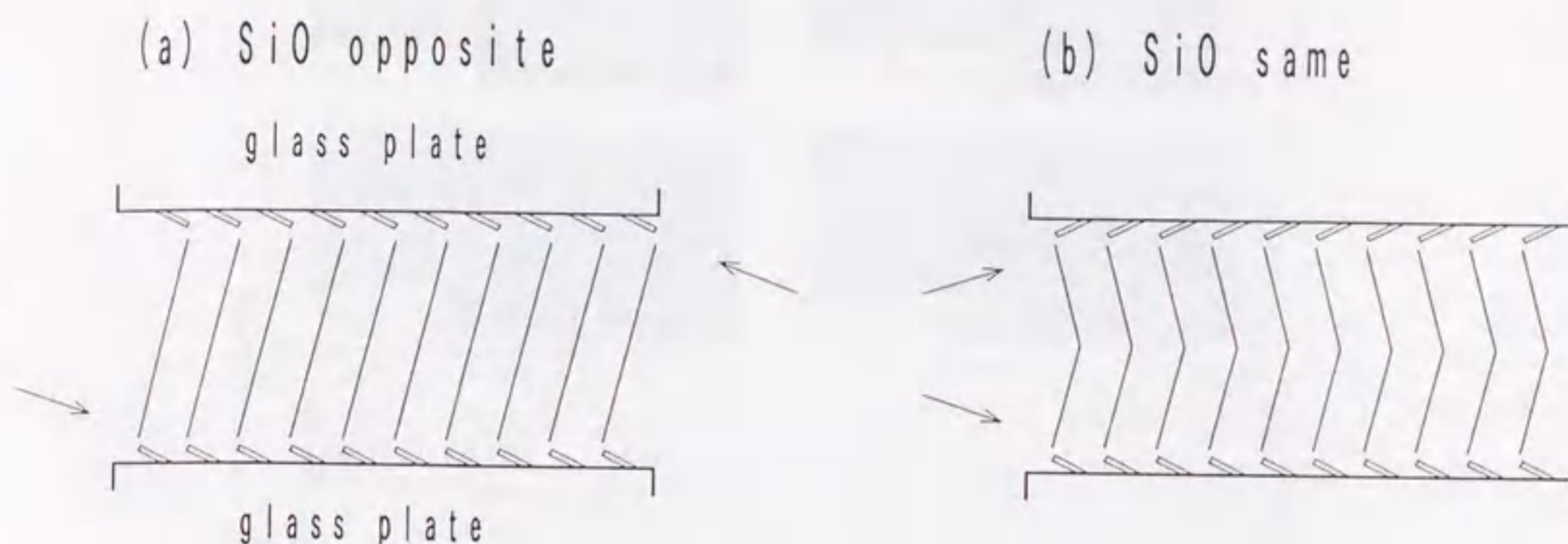


図1.1.11 2種類の層構造。ガラス基板へのSiOの蒸着方向は矢印で示した。シェブロンの方向はSiOの蒸着方向で決定される。

チルト構造のセル(蒸着角は 85° 逆方向)に矩形波を印加した時のスイッチングの様子を図1.1.12に示す³⁷⁾。印加電圧は $\pm 15\text{V}$ である。ULからスイッチングを開始し、URまでドメインパターンの時間発展を観察した。電圧印加後 $500\mu\text{s}$ で層方向に白い筋が観察されるが、これは表面に形成されたディスクリネーションと思われる。UR \rightarrow ツイスト \rightarrow ULのスイッチングが起こっており、図1.1.10に見られるような舟形のドメインは現れない。図1.1.11(a)のチルト構造セルでは、液晶分子は上下ガラス基板間で一樣な方向に回転するため、内部ディスクリネーションの形成は伴わず、表面ディスクリネーションのみが発生するスイッチングが起こっている。このスイッチング過程は後述(第2章第1節)するが、Clarkらが最初に観察したスイッチングモードに対応すると考えられる。

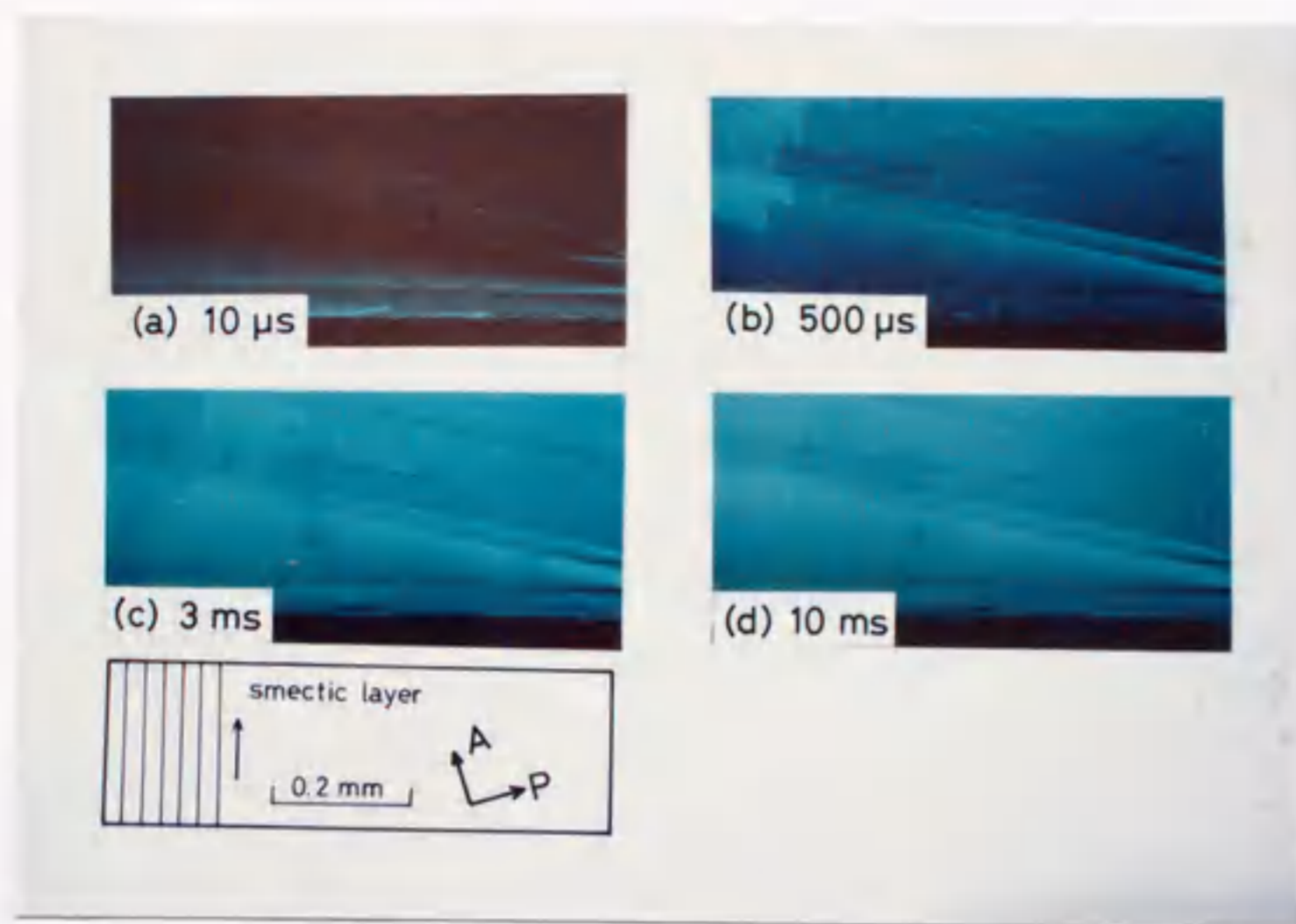
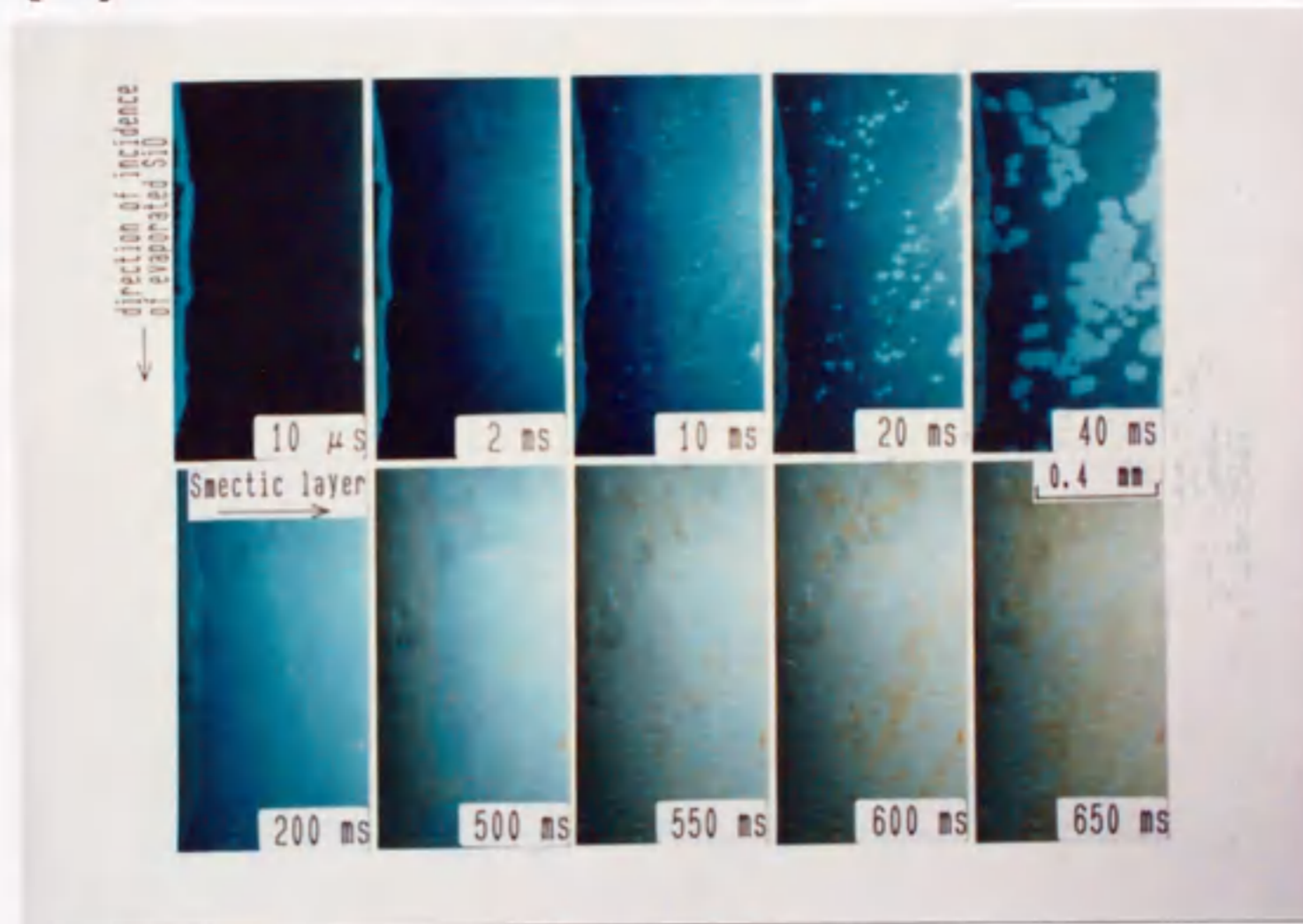


図1.1.12 チルト構造セルのストロボ顕微鏡観察

次に、シェブロン構造セル（蒸着角は 75° 、 85° の同一方向）に矩形波を印加した時のスイッチングの様子を調べた^{36, 37)}。蒸着角が 85° と 75° のセルでは蒸着方向によってシェブロンの方向が決められるが、 70° 以下の角度ではシェブロンの方向を規制することはできない（第3章で詳しく述べる）。

75° 、 85° セルに矩形波を印加した時、ULからスイッチングする様子をストロボにより観察した。偏光顕微鏡観察による連続写真を図1.1.13(a), (b)に示す。図(a)は 75° 蒸着セルでの消光したULからのスイッチングである。電圧印加後10msで核発生が始まる。20~30msの間に図1.1.10で見られた舟形のドメインが成長する。電圧印加後200msでは状態が全て薄い灰色に移り変わる。500msから表面ディスクリネーションの形成が始まっているが、これは薄黄色の点状に見える。薄黄色のツイスト状態から濃い黄色のURへとスイッチングする。一方、図(b)の 85° 蒸着セルでは 75° 蒸着セルの場合と同様に消光したULの中に灰色の舟形のドメインが発生し、成長する。この舟形ドメインの船首と船尾は図(a)と同様の向きで、船首が右を向いている。電圧印加後350msでは全面が舟形ドメインの成長した灰色の状態に覆われる。500msでは図(a)においては、ディスクリネーションが薄黄色の点状に見えたが、図(b)では、楔型のドメイン形成が観察される³⁸⁾。楔型ドメインは一様に形成されているようで

(a)



(b)

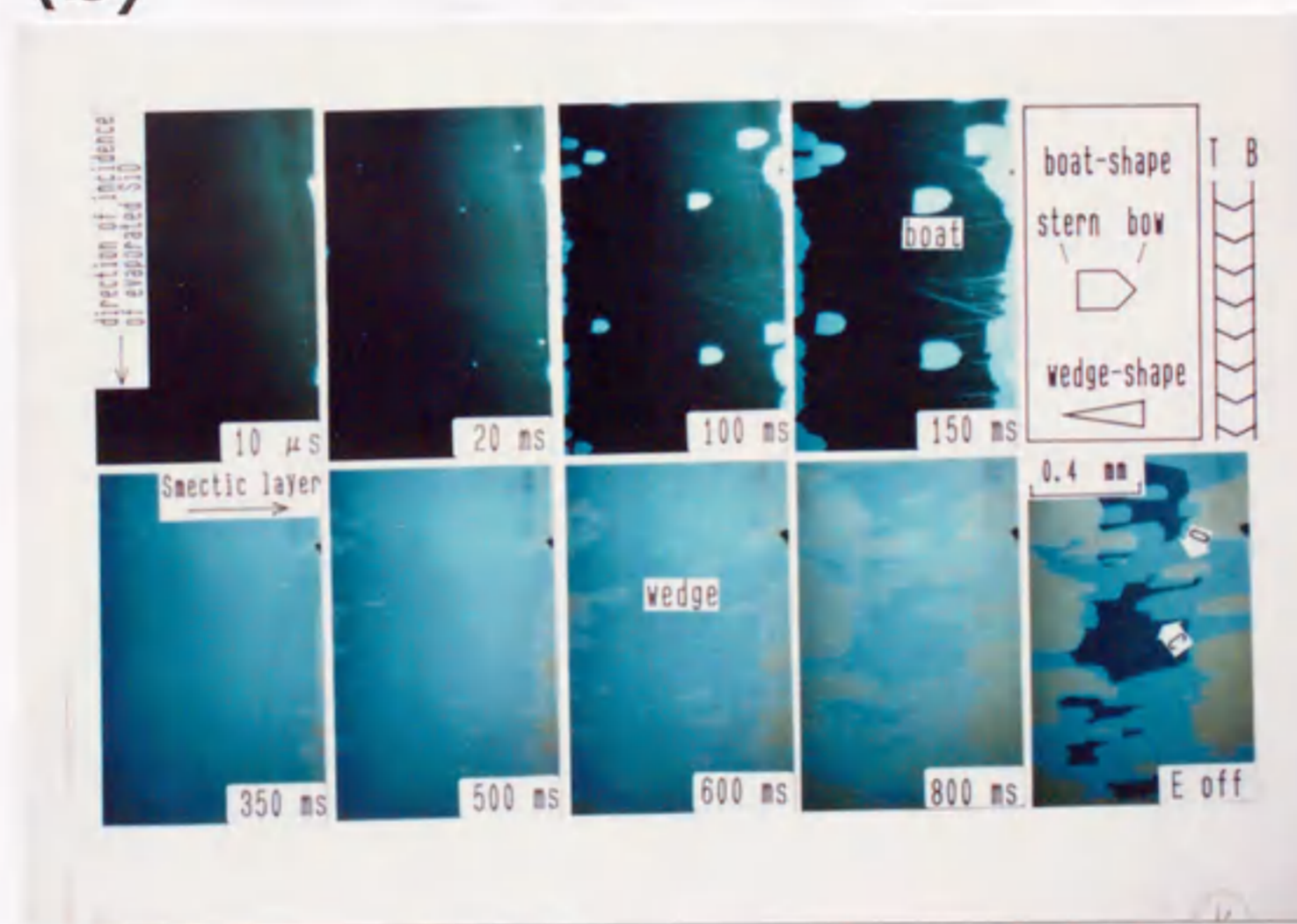


図1.1.13 スイッチングのストロボ観察写真。(a)は蒸着角 75° 、(b)は蒸着角 85° 。セル厚は共に $2.2\ \mu\text{m}$ であり、矩形波のプラスのエッジから撮影を開始した。図中のTはtop(上表面)、Bはbottom(下表面)をあらわす。

あるが、よく観察するとドメインの成長過程でドメイン同士が合体するものと重なりあるものの2種類存在することが確認される。図(b)、800msの写真で薄い黄色と濃い黄色の2種類のドメインが観察されるが、この状態で電場を切った E_{off} の写真ではより鮮明に確認できる。薄黄色の合体したドメインは境界が消滅し(図中矢印" C ")、濃い黄色の重なりあったドメイン間には境界が存在する(図中矢印" O ")。重なりあった濃い黄色の部分は、サンプルステージを 2θ だけ回転すると消光し、URであることがわかる。

図1.1.14に、矩形波を印加した時の光透過率の電圧依存性を示す³⁹⁾。ツイストの2状態間のスイッチング(図1.1.10)は明確な閾値を持たないが、 85° 斜方蒸着(図1.1.13(b))の場合、明確な閾値と急峻性を持つことが確認された。

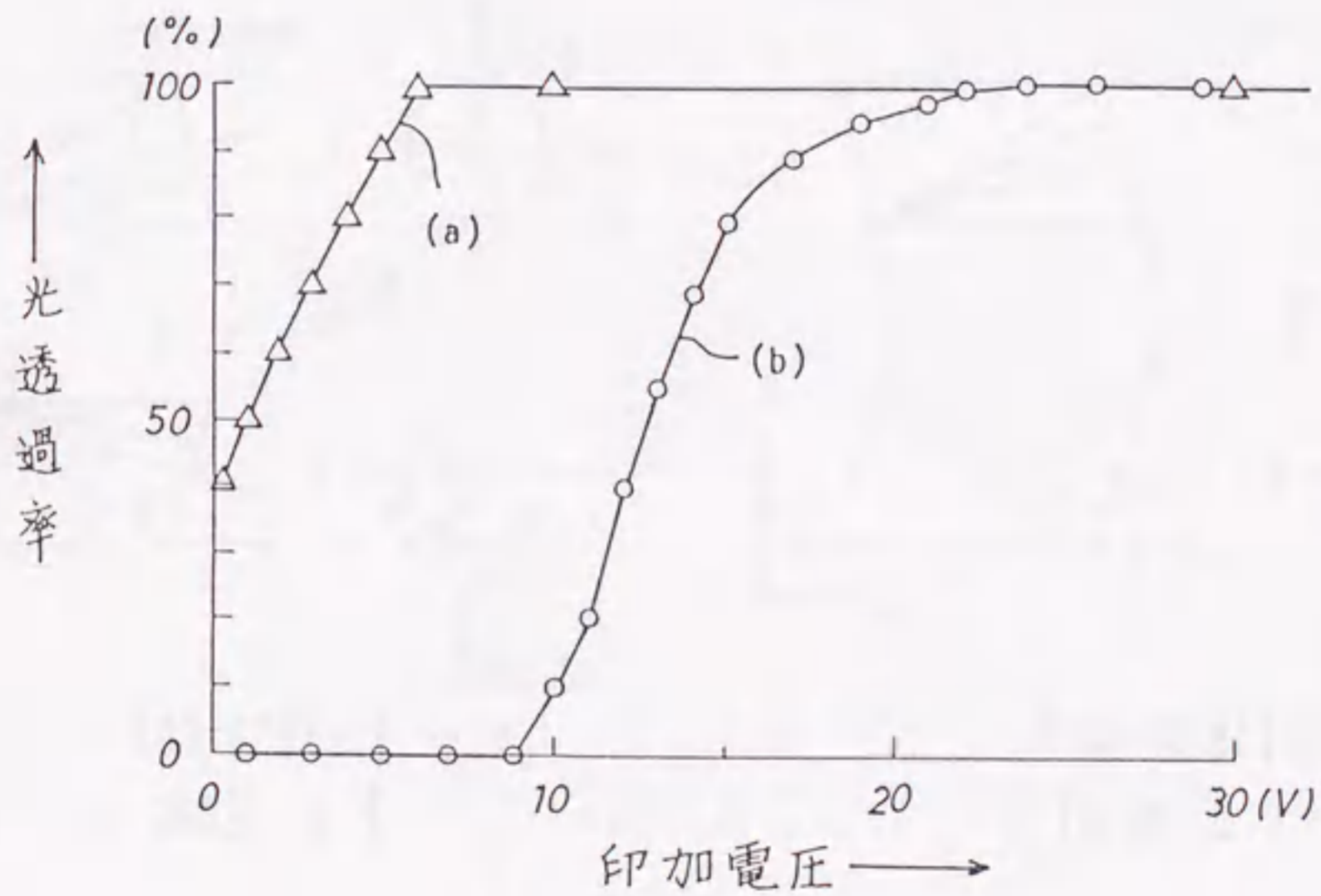


図1.1.14 光透過率の印加電圧依存性。(a)は図1.1.10に示したツイストの2状態間のスイッチング。(b)は図1.1.13(b)に示した 85° 斜方蒸着セルのユニフォーム間のスイッチング。

第6節 実験結果の考察

図1.1.13で示されたスイッチング過程を大内らにより提案された内部ディスクリネーションモデル^{19, 20)}を用いて解析する。液晶のプレティルト角、即ち、*n*-directorとガラス基板のなす角を α と定義する(図1.1.15)。シェブロン線の傾き角 δ と液晶のティルト角 θ がほぼ等しいことから²⁴⁾、*n*-directorがガラス基板と平行な時、即ち $\alpha=0$ では方位角 φ は π となる。 α と φ の大小関係で*c*-directorの外部電場に対する回転方向が変わってくる。セルの上半分で α が小、即ち、 $\varphi > \pi/2$ の時(図1.1.15(a))、外部電場を下基板から上基板に向かって印加すると、ダイポールモーメントに働く力からシェブロン線の上半分の液晶分子は反時計周りに、下半分の液晶分子は時計周りに回転する。一方、セルの上半分で α が大、即ち、 $\varphi < \pi/2$ の時(図(b))、上半分では時計周りに、下半分では反時計周りに回転し、図(a)の場合の逆となる。

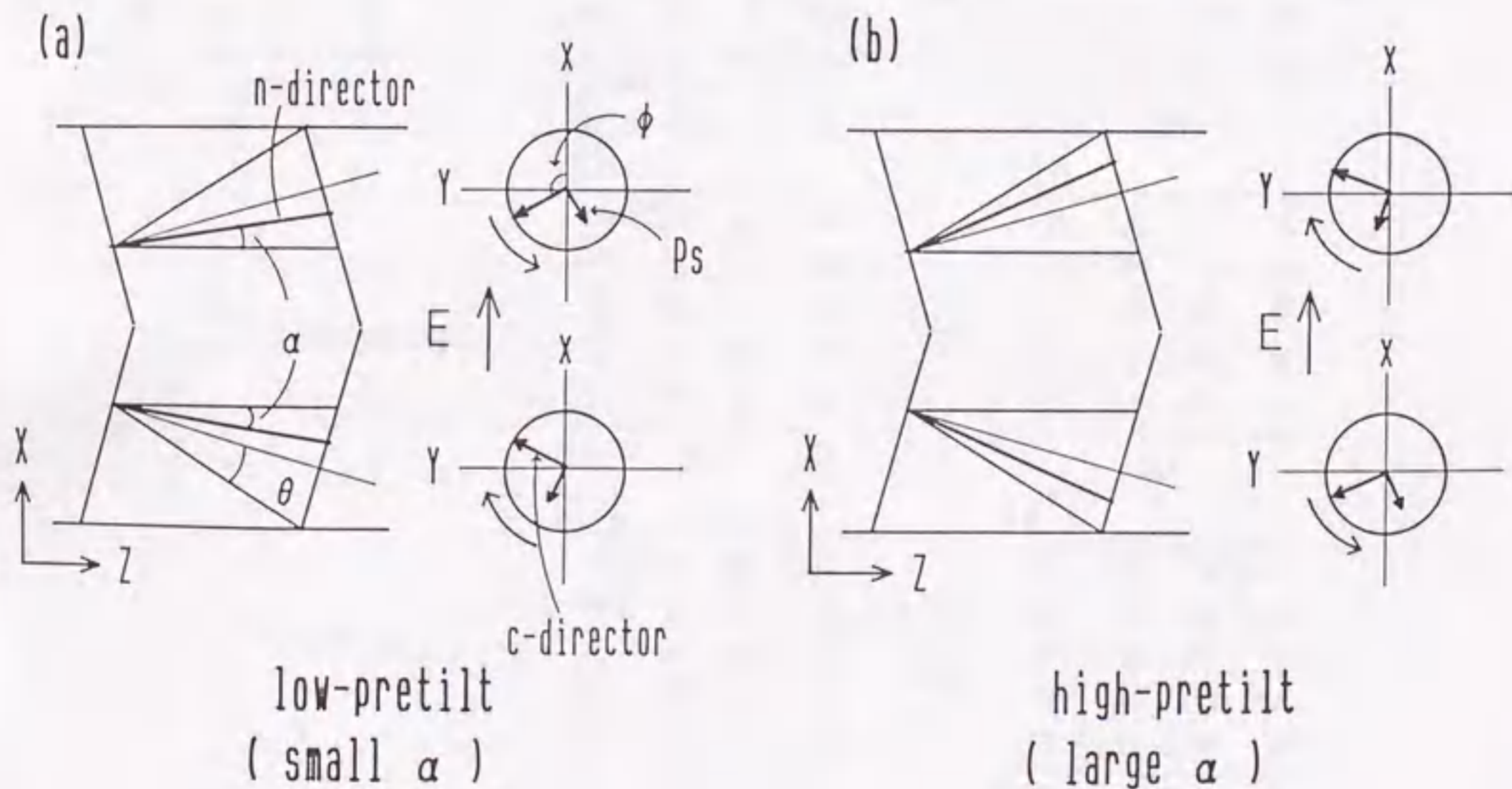


図1.1.15 シェブロン構造セルでのdirector回転

図1.1.13の場合、(a)のlow-pretiltケースが実現されている。この理由は後で詳しく説明する。図1.1.16は図1.1.13(b)の 85° 蒸着セルのスイッチング過程をモデル的に示したもので、初期状態(a)はlow-pretiltのULから始まる。下基

板から上基板に向かって外部電場が印加された時、スイッチングの初期には、内部の分子のみが上半分では反時計回りに、下半分では時計回りに反転を開始する。しかし、表面の液晶分子は表面との相互作用で固定されたままである。時間が経過するにつれて、セル中央部のdirector場の変形が大きくなり、中央部にdirector配向に不連続が生ずる（ディスクリネーションの発生）。この様子は図(b)に示されているが、このように形成されたDL+のドメインはマイナスのディスクリネーションが左に、プラスが右に移動し、成長する。これは舟形ドメインが現れて徐々に大きくなり、全領域を覆う事に対応する（図c）。

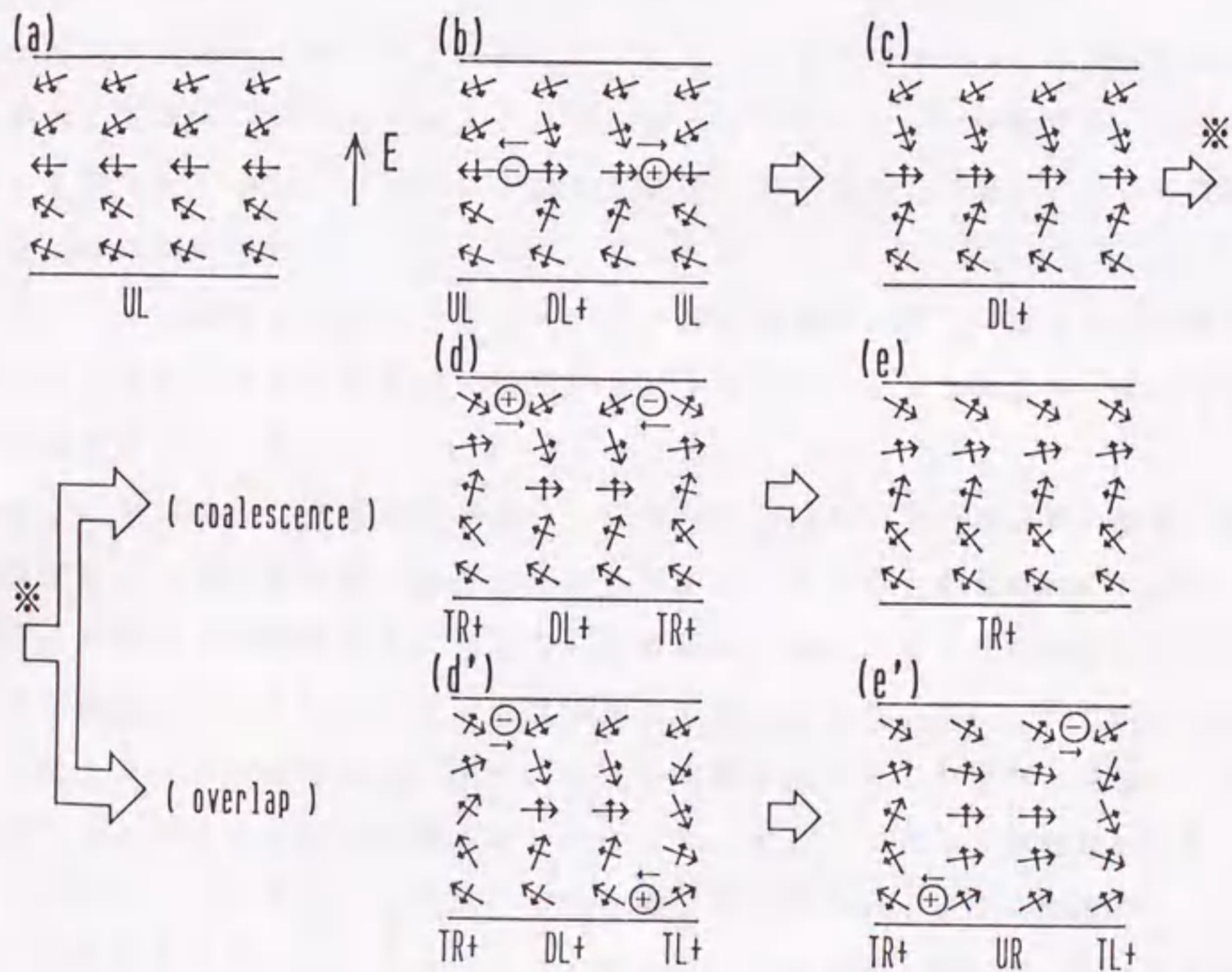


図1.1.16 内部ディスクリネーションと表面ディスクリネーションを伴ったスイッチングプロセス。長い矢印と短い矢印はそれぞれC-directorと分極を表している。ディスクリネーションの上或いは下の薄い矢印はディスクリネーションの動く方向を示している。

次に、スイッチングの第2段階が表面ディスクリネーションの生成を伴って始まる。これは楔形のドメインが現れる事で証拠づけられるが、ドメイン同士が合体する場合と重なりあう場合の2つのタイプのプロセスが可能である。図(d)、(e)に示された合体する場合のドメインでは表面ディスクリネーションが同じ側に生成する(上表面同士或いは下表面同士、図(d)では上表面同士が示されている)。表面ディスクリネーションは左右からDL+の方へ移動し、最後にはプラスのディスクリネーションとマイナスのディスクリネーションが合体消滅してDL+からTR+に全域が変わる。

図(d')、(e')で示される重なりあう場合を考える。これは表面ディスクリネーションの移動に伴って、上表面にあるTR+と下表面にあるTR-のドメインが成長する過程である。上表面のマイナスディスクリネーションは左から右に移動し、下表面のプラスディスクリネーションは右から左に移動する。これらのディスクリネーションは互いに干渉せずに通るのみである。そして通過した後にURが形成される。

一方、75°蒸着セルでは舟形ドメインの形成過程は85°蒸着セルと同様のプロセスであると考えられるが、表面ディスクリネーションの重なり、或いは合体は観察できなかった。

最後に、今回用いた液晶セルが図1.1.15(a)のlow-pretiltである事を示す。実験としてSiO斜方蒸着時に部分的にマスクをし、SiOが蒸着された部分とITOのみの部分が隣接するようなガラス基板を準備し、セルに組み立てた。SiOの蒸着角は85°であり、温度勾配法で配向させた。図1.1.17にスイッチング過程のストロボ観察結果を示す。今回の写真は図1.1.13の場合と異なり、双極性パルスのマイナス側で写真撮影を行なった。また、ドメインが観察しやすい様にクロスニコルの方向は層方向とした。電圧印加60msと300ms後のドメインの形成状況を示したが、60msでITO上に(図の左側)舟形ドメインが発生し、300msでSiO上に(図の右側)現れている。ドメイン発生時間の差は図1.1.14で見られた様に電圧-透過率特性がITO上とSiO上で大きく異なり、ITO上では容易に反転するためと考えられる。舟形ドメインは内部ディスクリネーションによって形成され、形状の異方性はディスクリネーションのセンスと1対1の対応がある。この場合、舟形ドメインの船首はSiO、ITOどちらの

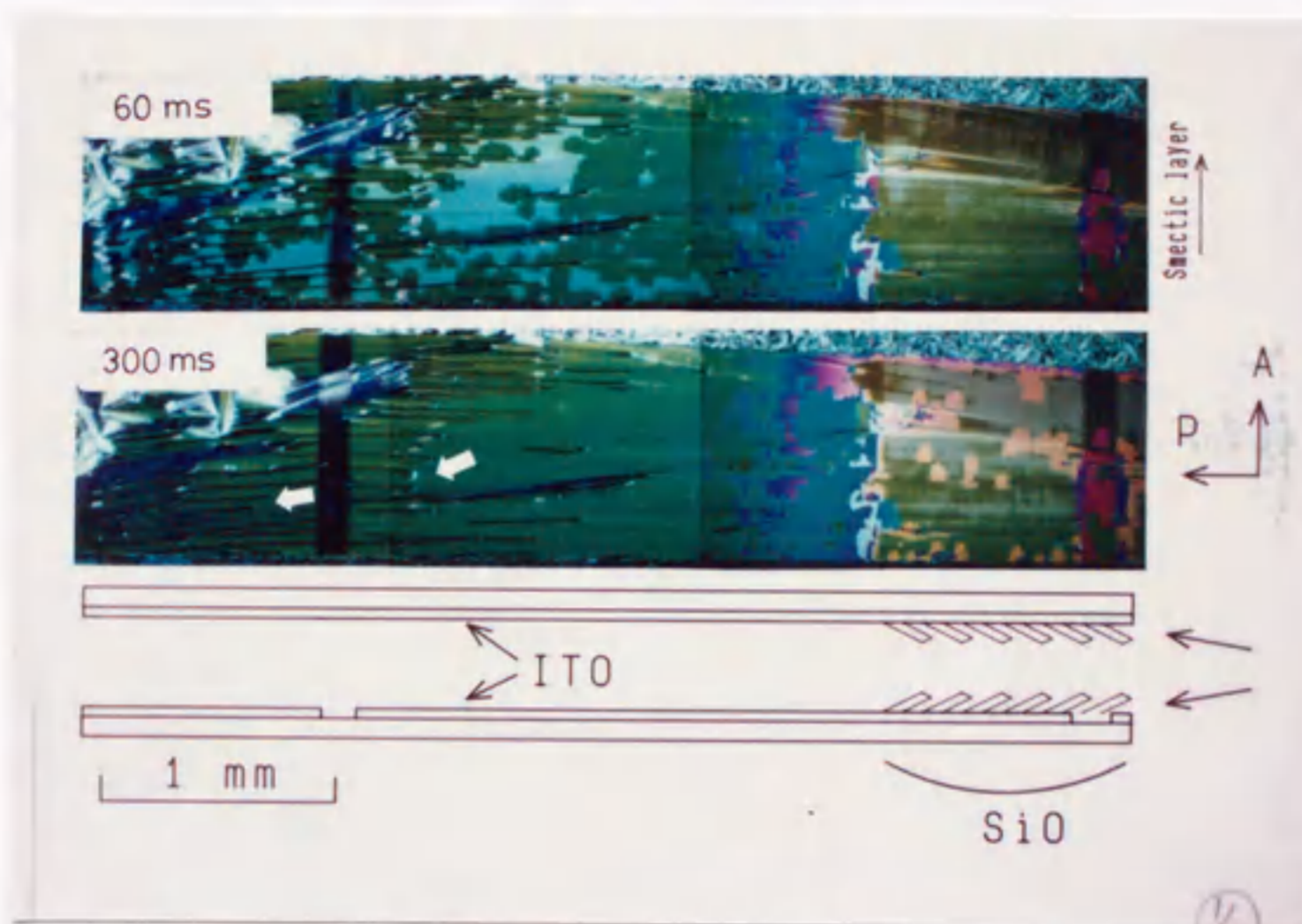


図1.1.17 SiO₂を部分的に斜方蒸着したセル厚6 μmセルのストロボ観察結果。

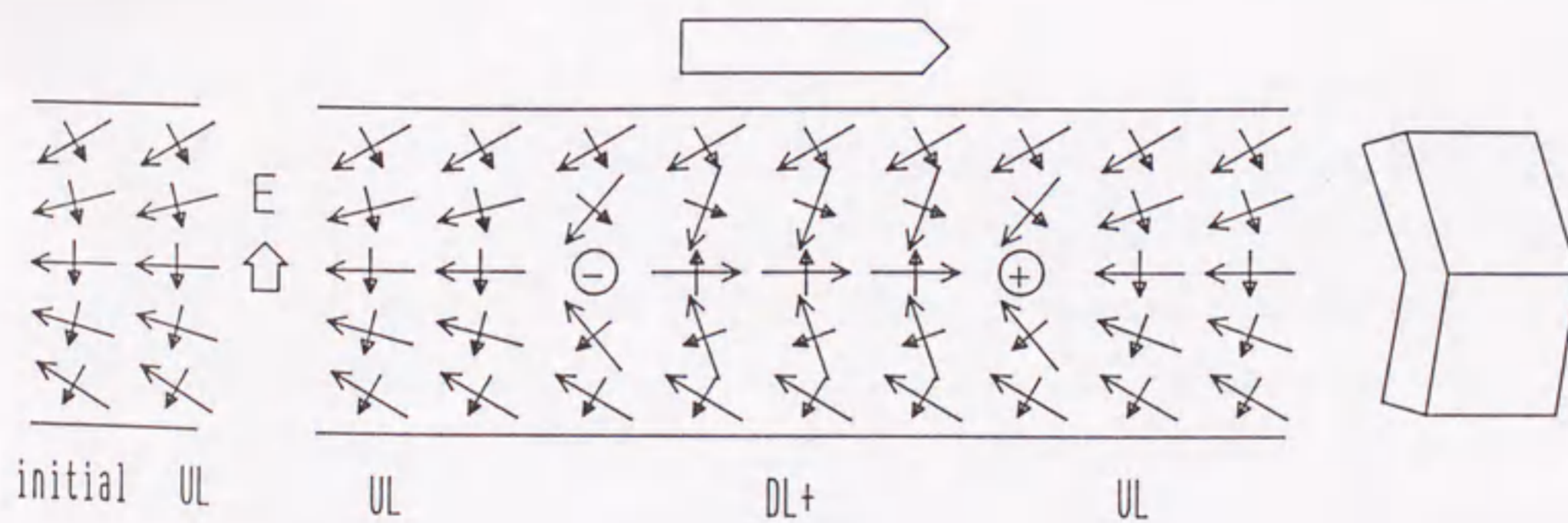


図1.1.18 ULとDL+の間に形成される内部ディスクリネーションの断面図。

表面上でも紙面の上側を向いているので、両者とも図1.1.15で定義した(a)か(b)のいずれかに属することがわかる。ITO上では液晶分子はガラス面と平行($\alpha \cong 0$)であり、low-pretiltに属することから、SiO斜方蒸着膜上でもlow-pretiltが実現されていることがわかる。図1.1.17のシェブロンの方向はSiO蒸着膜によって一義的に決められるので、シェブロンの方向と、low-pretilt配向の組み合わせでスイッチングの様子を模式的に表わすと、図1.1.18の様になる。ディスクリネーションのセンスと実験で見られる舟形ドメインの方向を幾何学的に比べると、船首が $+2\pi$ 、船尾が -2π に対応する。氷治ら⁴⁰⁾は電場をガラス基板の面内方向に印加する方法で調べ、同様の結果を得ている。

第2章 強誘電性液晶のスイッチング挙動のシミュレーション

第1節 はじめに

表面安定化強誘電性液晶 (SSFLC) をディスプレイデバイスへ応用する見地からは高速応答、メモリー特性、閾値の急峻性に優れた材料の開発が必要となってくる。高速応答に関しては材料合成の指針は駆動源である自発分極が大きく、粘性係数が小さい構造の液晶であれば良いという事が簡単な解析から明らかとなっている。自発分極に関して言えば、DOBAMBCの構造に対してキラル部とカルボニル基の距離を縮めればキラル部の自由回転がより阻害されると言う考えを基に、DOB A-1-MBCが合成され⁴¹⁾、20倍以上も大きい自発分極が得られている。回転粘性に関しては、電子雲のかさ高さが影響するといわれ、ベンゼン環よりはシクロヘキサン環、ピリミジン環の方が厚みが厚く、これらをコア部に導入した材料では低粘性が実現されている⁴²⁾。この様に材料開発の指針はある程度明らかにされ、現実には室温で数 μ sの高速応答が実現されつつある。

一方、メモリー特性、閾値に関しては、材料物性とセル構造、界面の状態が複雑に関係していて、どの物性に着目し、向上させるべく合成すべきか或いは、どのような配向膜を塗布すればよいのか、どの材料と組み合わせれば良いのかが明らかでない。即ち、特性を向上させるための指針が明確ではなく、試行錯誤で膨大な組み合わせの実験を行なうしか方法が無い。

この様に、色々な物性が複雑に関与した系の最適解を見いだす手法の一つとしてコンピュータシミュレーションがあるが、そのためには強誘電性液晶のスイッチング過程をシミュレートできるモデルをつくる事が必要である。現在までに提案されているモデルは第1章第2節で述べたHandschyとClark⁷⁾によるもので、印加電場の強さに依存して、スイッチング機構が異なる。印加電圧がさほど高くない領域では分極がUPの状態から分極がDOWNの状態へドメインウォールの運動を伴う。そしてスイッチング時間は核発生の比率とドメインウォールの移動速度に依存する。スイッチングモデルを図1.2.1に示すが、スイッチングはサンプル中央部から最初に始まり、厚さ z の表面層が反転せずに残る(図b)。そして表面の反転しやすい部分(核)が反転した領域の影響を受けて反転し、反転し

た領域が表面に沿って広がっていく（図c）。このモデルではdirector場 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ は空間内で連続であり、バルクにはディスクリネーションの様な特異点は存在し得ない。一方、印加電圧が高いときには全領域で一斉に反転が起こり、スイッチング時間は(1.1.2)式で示した近似式 $\eta/P_s E$ で与えられる。

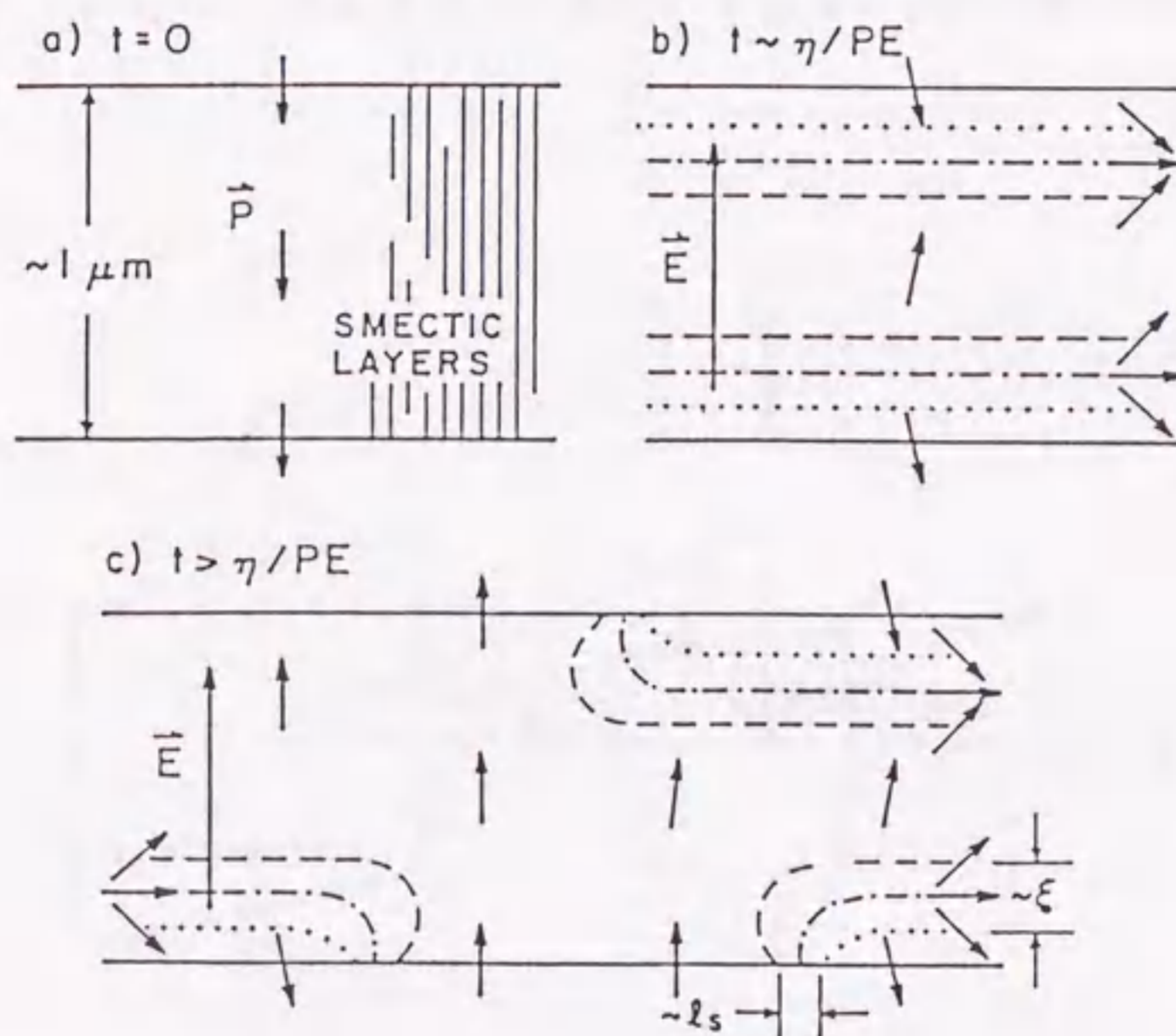


図1.2.1 HandschyとClarkのスイッチングモデル⁹⁾。

HandschyとClark⁹⁾や織田村ら⁴³⁾によって成されたシミュレーションでは表面での粘性が無視され、ドメインウォールの運動が的確にシミュレートされていなかった。本研究ではHandschy-Clarkモデル⁹⁾を基に、内部の液晶分子と同様に表面での粘性を考慮したモデルを考案した。つまり、ガラス表面での液晶分子とガラスとの摩擦は液晶間のそれと同じように強いと考えた。表面の粘性項の導入により、実験事実をより正確にシミュレートできるものと思われる。

第2節ではHandschyとClarkによる自由エネルギーの表現から表面の粘性を考慮したモデルを導いた。第3節では主に表面エネルギーの極性、大きさを変化させたときのシミュレーションを行なった。また、図1.1.13で見られた表面ディスクリネーションの生成過程もシミュレートした。

第2節 モデル

キラルスメクチック液晶の分子配列の座標系を図1.2.2に示す。 \mathbf{n} -directorはチルト角 θ だけスメクチック層法線方向から傾いている。 \mathbf{c} -directorは \mathbf{n} の $x-y$ 面への投影であり、 x 軸からの回転角を φ と定義する。自発分極 \mathbf{P} は $x-y$ 面で \mathbf{c} -directorに対し垂直方向を向いている。自発分極の符号はマイナス⁴⁴⁾である。

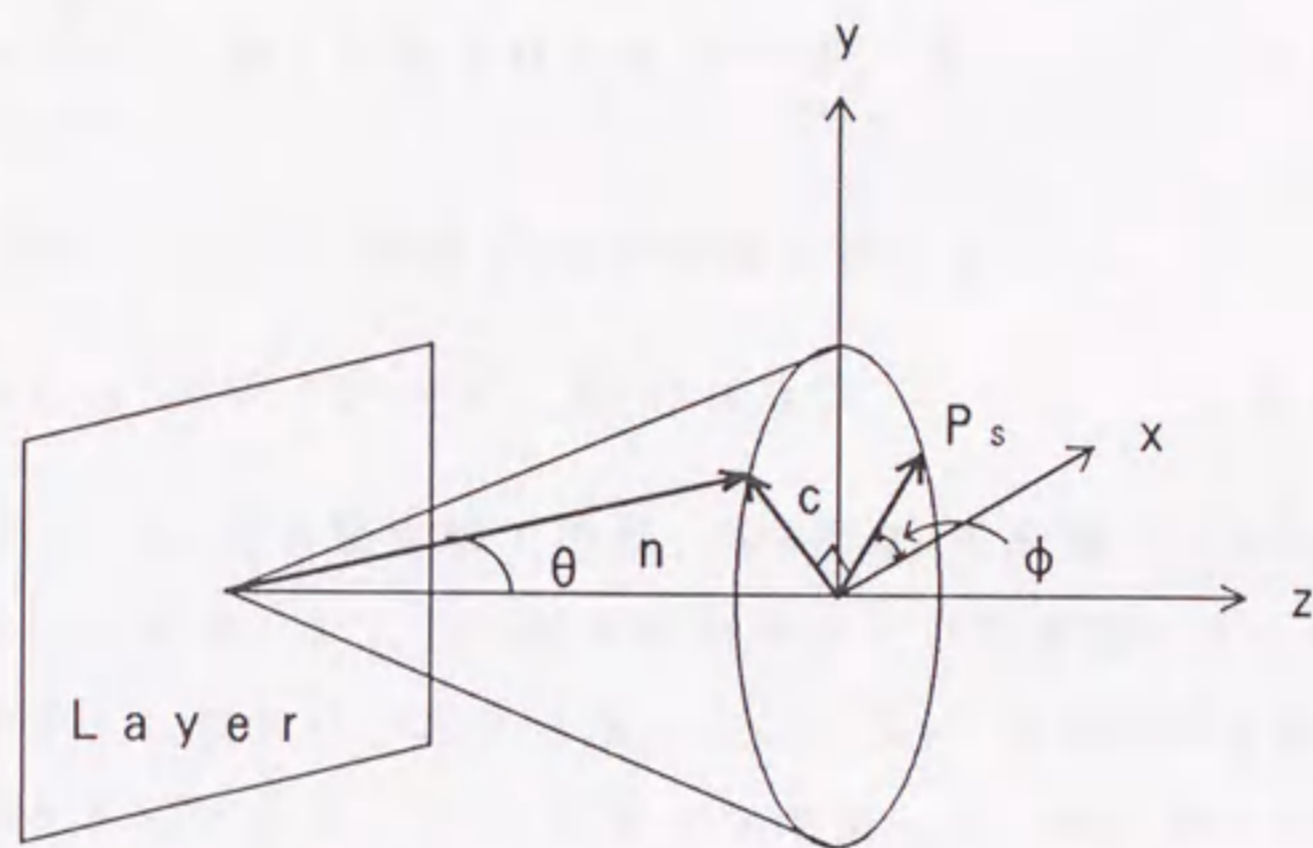


図1.2.2 カイラルスメクチックC液晶の座標系。z軸はスメクチック層法線方向と平行である。液晶分子は層法線方向から角度 θ 傾いている。

\mathbf{n} ベクトル $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ は θ と φ を用いると、次の様に表わされる。

$$\left. \begin{aligned} n_x &= -\sin\theta \sin\varphi \\ n_y &= \sin\theta \cos\varphi \\ n_z &= \cos\theta \end{aligned} \right\} \quad (1.2.1)$$

強誘電性液晶の自由エネルギーは次式で与えられる。

$$F = \int f_v(\varphi, \varphi_x, \varphi_y, \varphi_z) dv + \int f_s(\varphi) ds \quad (1.2.2)$$

ここで、 f_v はバルクの単位体積当たりの自由エネルギー、 f_s は表面の単位面積当たりの自由エネルギーを表わす。 $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ はそれぞれ、 $\partial\varphi/\partial x$ 、 $\partial\varphi/\partial y$ 、 $\partial\varphi/\partial z$ を表わす。自由エネルギー密度 f_v はOseen-Frank形式の⁴⁵⁾弾性自由エネルギーと静電的自由エネルギーを含み、次式で与えられる。⁹⁾

$$f_v = \frac{K_1}{2} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2} (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n} + q_{\parallel})^2 + \frac{K_3}{2} (\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n} + \mathbf{q}_{\perp})^2 - \mathbf{P}_s \cdot \mathbf{E} \quad (1.2.3)$$

そして、表面自由エネルギー密度 f_s は次の様に表わされる。

$$f_s = -\gamma_1 \cos^2 \varphi - \gamma_2 (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) \cos \varphi, \quad (1.2.4)$$

ここで、 K_1, K_2, K_3 は弾性定数であり、 q_{\parallel} と q_{\perp} は波数ベクトル、 \mathbf{P}_s は強誘電的分極、 \mathbf{E} は印加電場、 γ_1, γ_2 は単位面積当たりの表面エネルギー、 $\hat{\mathbf{x}}$ は x に平行な単位ベクトルであり、 $\hat{\mathbf{S}} = (S_x, S_y, S_z)$ は表面の法線方向の外側を向いた単位ベクトルである。(1.2.4)式の中で第一項、第二項はそれぞれネマチックオーダーの無極性と強誘電オーダーの極性から生じる表面エネルギーを表わす。それ故、第一項は $\varphi = -\pi, 0$ の状態を同様に好み、これに対し第二項は対称性を壊し、 $\varphi = -\pi$ か 0 のどちらか一方をより好む。弾性定数について一定数近似($K \equiv K_1 = K_2 = K_3$)を行なうと、(1.2.3)式は、

$$f_v = \frac{\alpha}{2} (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) + \alpha q_b (\varphi_x \cdot \sin \varphi - \varphi_y \cdot \cos \varphi) + \alpha q_t \varphi_z - \mathbf{P}_s \cdot \mathbf{E} \cos \varphi, \quad (1.2.5)$$

ここで、 $\alpha = K \sin^2 \theta$ であり、 q_t と q_b は c -directorの自発的なツイストとバンドの波数ベクトルである。基板表面での液晶分子のプレティルト角 φ_0 、即ち、初期状態での c -directorと y 軸とのなす角を導入するため(1.2.4)式を次の様に修正した。

$$f_s = -\gamma_1 \cos^2 (\varphi - \varphi_0) - \gamma_2 (\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{S}}) \cos (\varphi - \varphi_0), \quad (1.2.6)$$

スイッチングの動的な挙動はTDGL (Time Dependent Ginzburg Landau)型方程式で表すことができる。式(1.2.2)の変分は

$$\delta F = \int_V \delta f_v(\varphi, \varphi_x, \varphi_y, \varphi_z) dV + \int_{\partial V} \delta f_s(\varphi) dS \quad (1.2.7)$$

$$= \int_V \left[\frac{\partial f_v}{\partial \varphi} \delta \varphi + \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_x} \delta \varphi_x + \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_y} \delta \varphi_y + \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_z} \delta \varphi_z \right] dV \\ + \int_{\partial V} \frac{\partial f_s}{\partial \varphi} \delta \varphi dS \quad (1.2.8)$$

ガウスの定理より(1.2.8)式は

$$\delta F = \int_V \left[\frac{\partial f_v}{\partial \varphi} - \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_z} \right) \right] \delta \varphi dV \\ + \int_{\partial V} \left[\frac{\partial f_s}{\partial \varphi} + S_x \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_x} + S_y \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_y} + S_z \frac{\partial f_v}{\partial \varphi_z} \right] \delta \varphi dS \quad (1.2.9)$$

従って、内部及び界面での φ に関する運動方程式は

$$\eta_v \frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \frac{\delta F}{\delta \varphi} \equiv - \left[\frac{\partial f_v}{\partial \varphi} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial f_v}{\partial (\partial \varphi / \partial x_i)} \right] \quad (1.2.10)$$

$$\eta_s \frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \frac{\delta F}{\delta \varphi} \equiv - \left[\frac{\partial f_s}{\partial \varphi} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f_v}{\partial (\partial \varphi / \partial x_i)} S_i \right] \quad (1.2.11)$$

ここで η_v はバルクの回転粘性係数、 η_s は表面の粘性係数を表す。

y 方向では φ の変化は一様であると仮定し($\partial \varphi / \partial y = 0$)、(1.2.5)、(1.2.6)式を(1.2.10)、(1.2.11)式に代入すると(1.2.12)、(1.2.13)式が得られる。

$$\eta_v \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - P_s E \sin \varphi \quad (1.2.12)$$

$$\begin{aligned} \eta_s \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & -r_1 \sin 2(\varphi - \varphi_0) - r_2 (x \cdot S) \sin(\varphi - \varphi_0) \\ & - \alpha q_b \sin \varphi - \alpha (x \cdot S) \varphi_x. \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

パラメータをスケールリングすると(1.2.12)、(1.2.13)式は

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - E \sin \varphi \quad (1.2.14)$$

$$\eta_s \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \begin{cases} -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - r_1 \sin 2(\varphi - \varphi_0) - r_2 \sin(\varphi - \varphi_0) & (x = +d) \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} - r_1 \sin 2(\varphi - \varphi_0) + r_2 \sin(\varphi - \varphi_0) & (x = -d) \end{cases} \quad (1.2.15)$$

右辺を離散化すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_{i,j}}{\partial t} = & \frac{1}{\Delta x^2} (\varphi_{i+1,j} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i-1,j}) \\ & + \frac{1}{\Delta z^2} (\varphi_{i,j+1} - 2\varphi_{i,j} + \varphi_{i,j-1}) - E \sin \varphi_{i,j} \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

$$\eta_s \frac{\partial \varphi_{i,j}}{\partial t} = \begin{cases} -\frac{1}{\Delta x} (\varphi_{i,j} - \varphi_{i-1}) - \gamma_1 \sin 2(\varphi_{i,j} - \varphi_0) \\ \quad - \gamma_2 \sin (\varphi_{i,j} - \varphi_0) & (x = +d) \\ \\ \frac{1}{\Delta x} (\varphi_{i,j} - \varphi_{i-1}) - \gamma_1 \sin 2(\varphi_{i,j} - \varphi_0) \\ \quad + \gamma_2 \sin (\varphi_{i,j} - \varphi_0) & (x = -d) \end{cases} \quad (2.1.17)$$

(1.2.16)、(1.2.17)式の数值解をコンピュータで求める。

第3節 スイッチング過程のシミュレーション

コンピュータシミュレーションは図1.2.3の座標系を用いて行なった。セル厚 $2\mu\text{m}$ 、幅 $10\mu\text{m}$ を 26×52 の格子に分割した。離散化された(1.2.16)、(1.2.17)式の数値解をRunge-Kutta法で求めた。

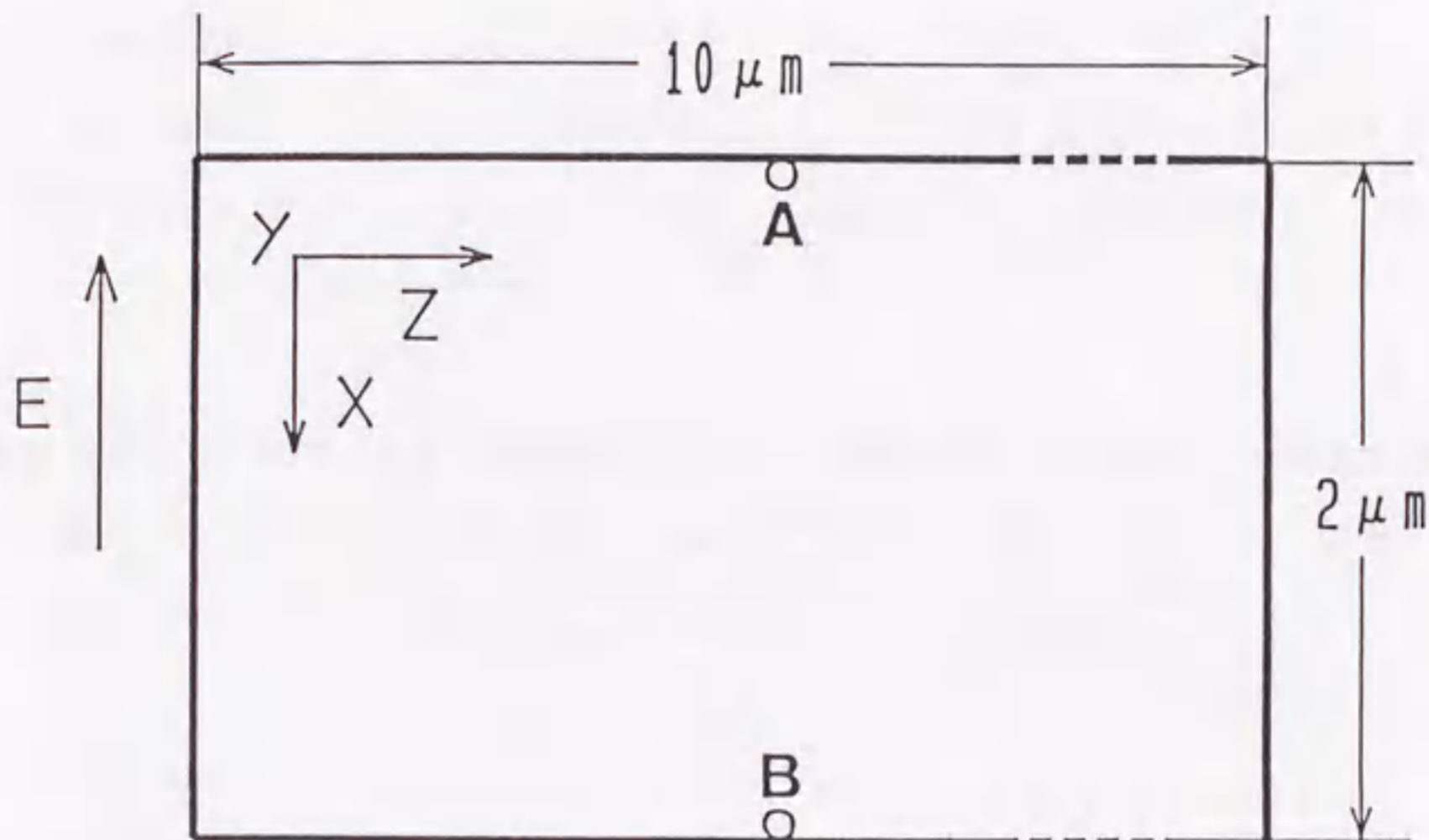


図1.2.3 計算モデル。セル厚は $2\mu\text{m}$ で幅は $10\mu\text{m}$ である。核の中心は上表面と下表面の中心に置かれている。そこでは表面エネルギーが他の場所よりも小さい。

$t=0$ の初期状態ではセル内の全ての点で $\varphi = \varphi_0$ とした。これは電場を印加しない場合の安定状態に対応する。電場を印加することでこの状態は不安定となり、核発生と新たに形成された安定状態の成長が始まる。実験から明らかのように核発生は電圧印加後、あらかじめ決められた場所から直ちに起こる。即ち、電圧印加時のスイッチングをストロボ観察すると、常に同じ場所からドメインが発生し成長している³⁶⁾。この事はセル内で核の活性化エネルギーが一様ではなく、ところどころに活性化エネルギーが低いところが存在する事を示唆する。それ故、核は表面上のこのような場所から発生すると仮定する。今回の計算に用いた物性定数パラメータを表1.3.1に示す。これらの値は実験と矛盾しないよう設定したが、

η_s に関しては実験データの報告例が無いので η_v と同程度の大きさとした。

表1.3.1 計算に用いた物性定数

自発分極	P_s	1.0×10^{-5} [C/m]
弾性定数	K	2.5×10^{-12} [N]
粘性係数	η_v (バルク)	1.0×10^{-2} [kg/m·s]
粘性係数	η_s (界面)	1.0×10^{-2} [kg/s]
プレティルト	φ_0	3.0 [rad]

表面規制力の効果は γ_1 と γ_2 の値を変化させて調べた。方位角 φ の値はカラースケールで表した。赤色は $\varphi=0$ 、即ち、ULに対応し、青色は $\varphi=-\pi$ 、即ち、URに対応する。 φ が $0 \sim -\pi$ の間は赤、青の色の濃さで表した。

3-1 モデル1

このモデルは図1.2.3に示した、上下表面上のA、B点を除いた表面上で $\gamma_1=5.5 \times 10^{-5}$ [N/m]、 $\gamma_2=0$ を仮定した。A、B点では極端な例として $\gamma_1=0$ とした。セル内の初期の分子配列は分極がDOWNの状態、即ちURとした。シミュレーション結果を図1.2.4(a)~(d)に示す^{46,47)}。時刻 $t=0$ で外部電場 $E=1 \times 10^6$ [V/m] (セルに対しては2Vのパルス電圧が印加されたこととなる)が印加される。図(a)は電場印加後0.75 [ms]の φ の変化を示す。セル中央部では表面からの配向規制力が届かないので、分子の方位は変化し始める。一方、表面近傍の分子は表面規制力の影響でA、B点を除いて自由には動けない。図(b)は1.75 [ms]後の φ の分布を示す。内部の分子は更に回転するため表面層は更に薄くなり、UL(分極で言えばUP)が、A、B点から表面に沿って成長し始める。図(c)は2.75 [ms]後の φ の分布である。この計算では電場の相関長 (electric field coherence length) $\xi (= \sqrt{K/P_s E})$ はおよそ $0.4 \mu\text{m}$ である。時刻 $t=2.8$ [ms]で外部電場を切った($E=0$)。これ以降のモデル2~5のシミュレーションでもこの時刻に外部電場を切っており共通である。セルの両サイドの部分では表面層が残されている

ために内部の分子はURに戻ろうとし、セル中央部のULとの境界に π -ウォール(ウォールの中でc-directorが角度 π だけ回転している)が形成される。この様にして疑似平衡状態が図(d)で例示される様に形成される。図(d)は時刻5[ms]で外部電場を切ってから2.2[ms]後であるが、この疑似平衡状態は極めて長い時間変化せずに残っている。

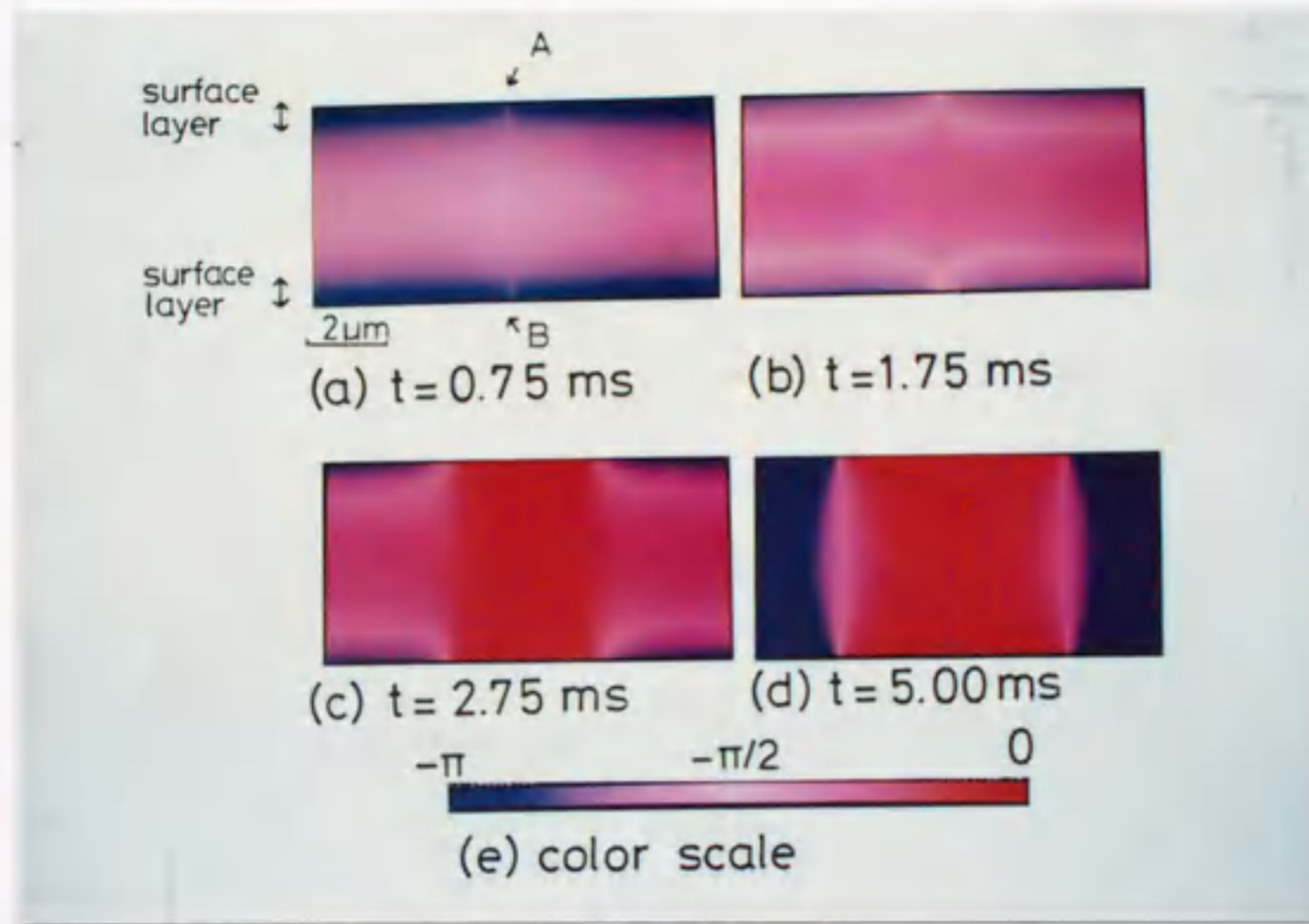


図1.2.4 URからULへのスイッチング過程のシミュレーション。色は方位角 φ を表わし、青と赤はそれぞれ $-\pi$ と0を表わす。中間色は φ の連続的な変化を示す。プレティルト角 φ_0 は3.00(rad)で、表面エネルギーは $\gamma_1=5.5 \times 10^{-5}$ 、 $\gamma_2=0$ である。t=0でステップ電圧が印加され、t=2.8 msで切られる。

3-2 モデル2

次に、上表面と下表面で境界条件が非対称の場合をシミュレートする。即ち、特異点を上表面にのみ置き、その点の γ_1 を零にする。他のパラメータはモデル1と同じ値を用いた。この場合特異点を上表面にしか置いていないので核発生は上表面でのみ起こり、下表面では起こらない。このことが図1.2.4の場合との明らかな違いの原因になっている。即ち、モデル1の場合スイッチング過程で上下表面にウォールが形成され、このウォールが移動することによってULが形成されていたのに対し、モデル2の場合、図1.2.5よりウォールの移動が上表面での

み起こる。下界面では液晶分子が表面に束縛されているため、ツイスト状態が形成される。このツイスト状態はエネルギー的に不安定であり、時間が経過するとURに戻ってしまう。但し、外部電場を十分に長い時間印加したなら、下表面も含めて全ての領域がULにスイッチングする可能性がある。この事をもっと明らかにするには表面エネルギーと電場をパラメータとして相図を計算することが必要である。

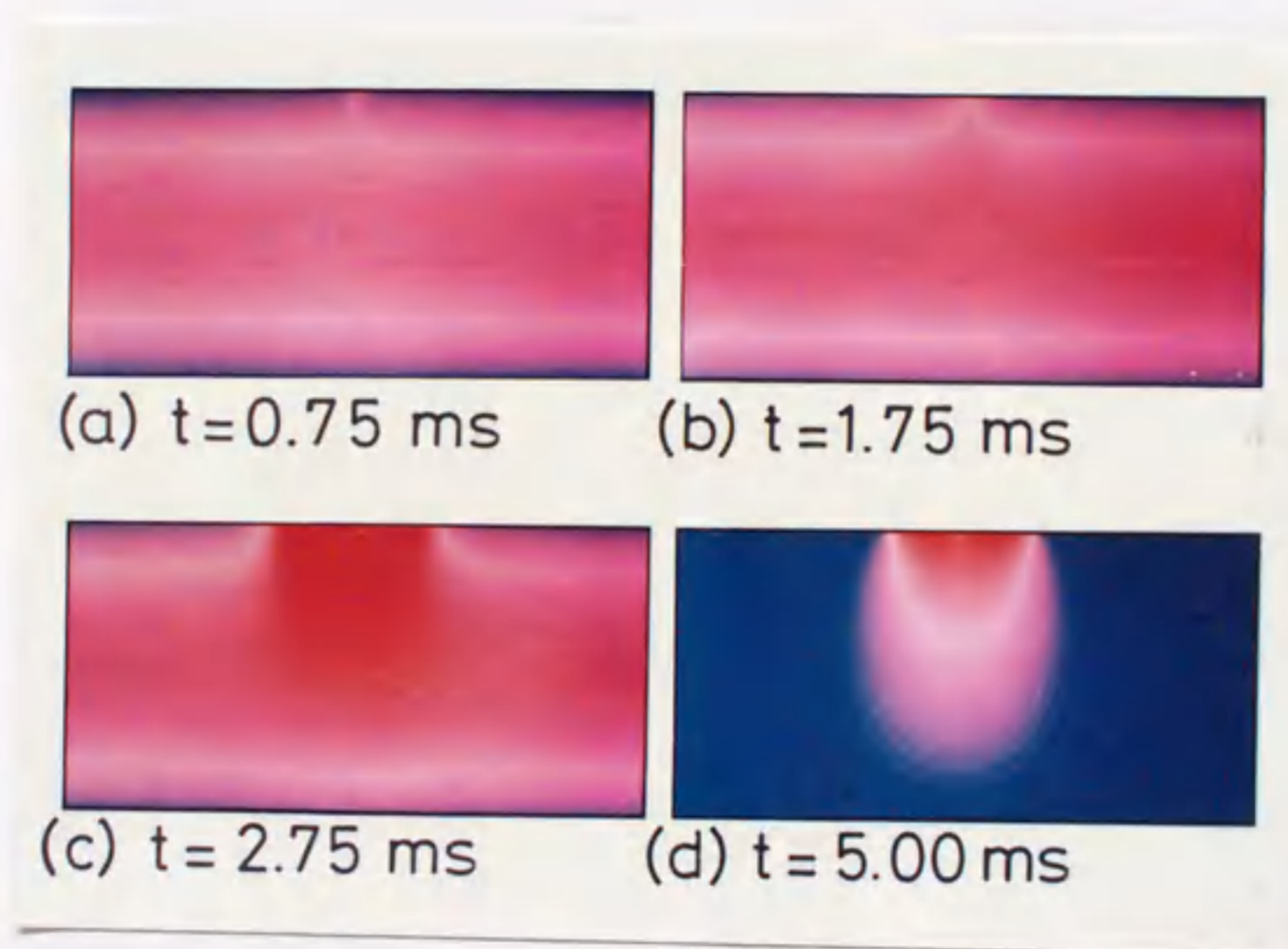


図1.2.5 ツイスト状態が現れる場合のシミュレーション。核はAのみにセットした。他は図1.2.4と同じである。

3-3 モデル3

このモデルではモデル2に対し、 γ_1 を僅かに小さくし、その影響を調べた。モデル2の γ_1 は 5.5×10^{-5} [N/m]、モデル3は 5.3×10^{-5} [N/m]である。図1.2.6に計算結果を示したが、核発生は上表面からのみ起こるが、モデル2と異なり、弾性相互作用により核発生したドメインが下表面まで広がっている。この顕著な違いは表面束縛力を僅かに小さくしたことに起因する。B点近くの分極は図(b)からUPであることがわかる。URのドメインは上下両表面上にドメインウォールを伴いながら成長する(図(c))。そして外部電場を切った後セル内部の分極がDOWNの状態に戻り、疑似平衡状態が形成される。URとULの間の π -ウォー

ルは図1.2.4(d)のそれと比較すると、ウォールが表面法線方向から傾いている。上下表面上ではウォールの移動速度は同程度であるが核発生が上表面に比べ、下表面では遅く起こっているためにウォールが傾いて形成されたと考えられる。時間が経過すると、 π -ウォールは表面に対して徐々に垂直になる。

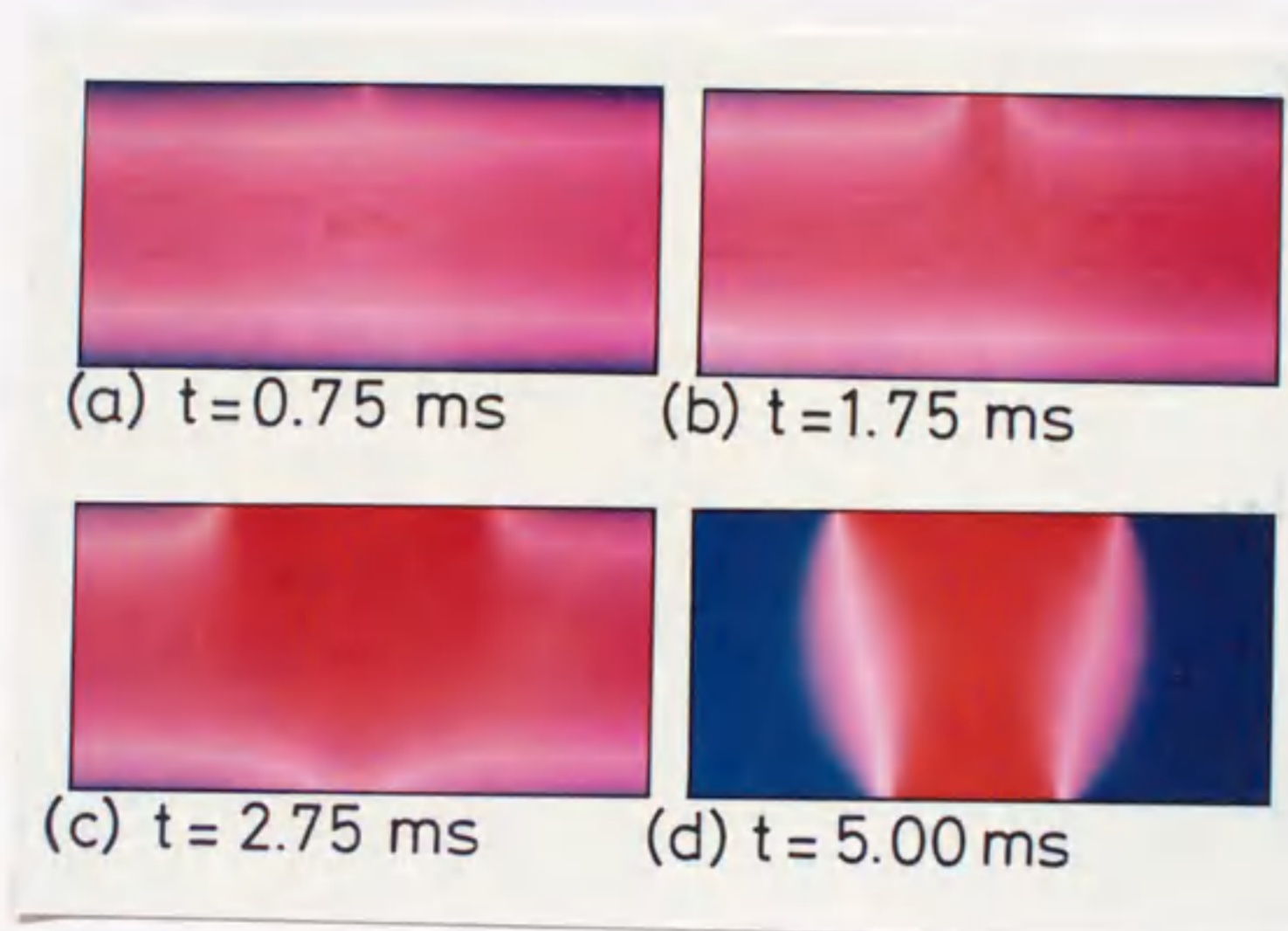


図1.2.6 反対側の分極が弾性エネルギーを通して反転する場合のシミュレーション。表面エネルギー $\gamma_1 (=5.3 \times 10^{-5} \text{ [N/m]})$ は図1.3.4の $\gamma_1 (=5.5 \times 10^{-5} \text{ [N/m]})$ よりも僅かに小さい。

3-4 モデル4、モデル5

次に、極性を持つ表面エネルギー γ_2 の効果について調べる。図1.2.7、1.2.8は γ_2 がそれぞれ 1.3×10^{-5} 、 $2.6 \times 10^{-5} \text{ [N/m]}$ での計算結果である。図1.2.7、1.2.8に用いられた他のパラメータは図1.2.5の場合と同一である。 $\gamma_2 (> 0)$ を導入することにより上表面の分極はDOWNの状態を好む。反転核の中心は上表面のみに置いた。図1.2.7でA点から核発生したドメインは弾性相互作用を介して下表面に広がっている。 γ_2 の効果は図1.2.7に見られる様にz軸に関する非対称性にあらわれる。それは上表面近傍と下表面近傍の横方向のドメインウォールの移動速度が異なることに起因している。即ち、下表面近傍の移動速度の方が上表面近

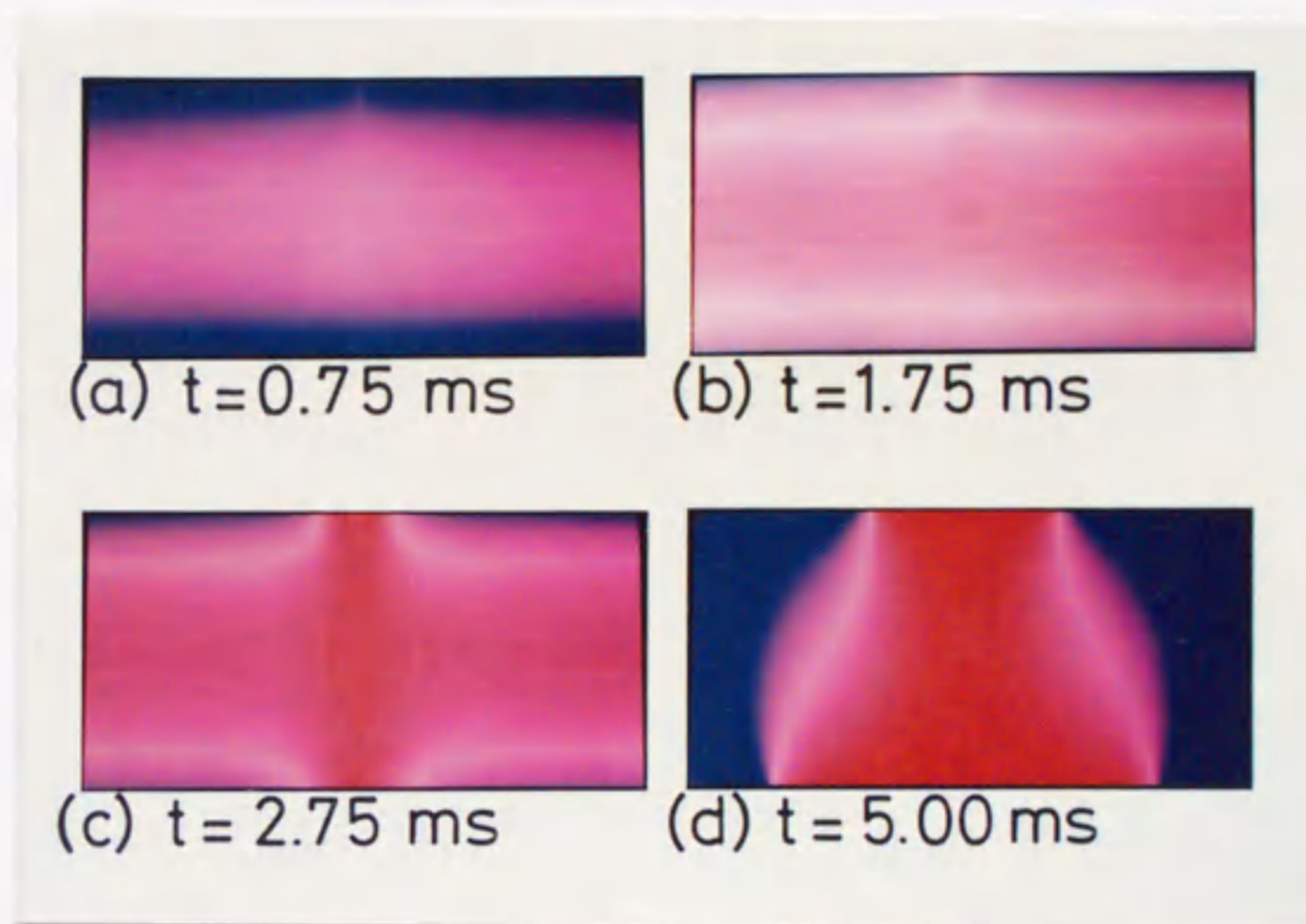


図1.2.7 極性の表面エネルギーを導入した場合のシミュレーション。 γ_2 が小さい (1.3×10^{-5} [N/m]) 時にはスイッチング挙動は本質的には変わらない。

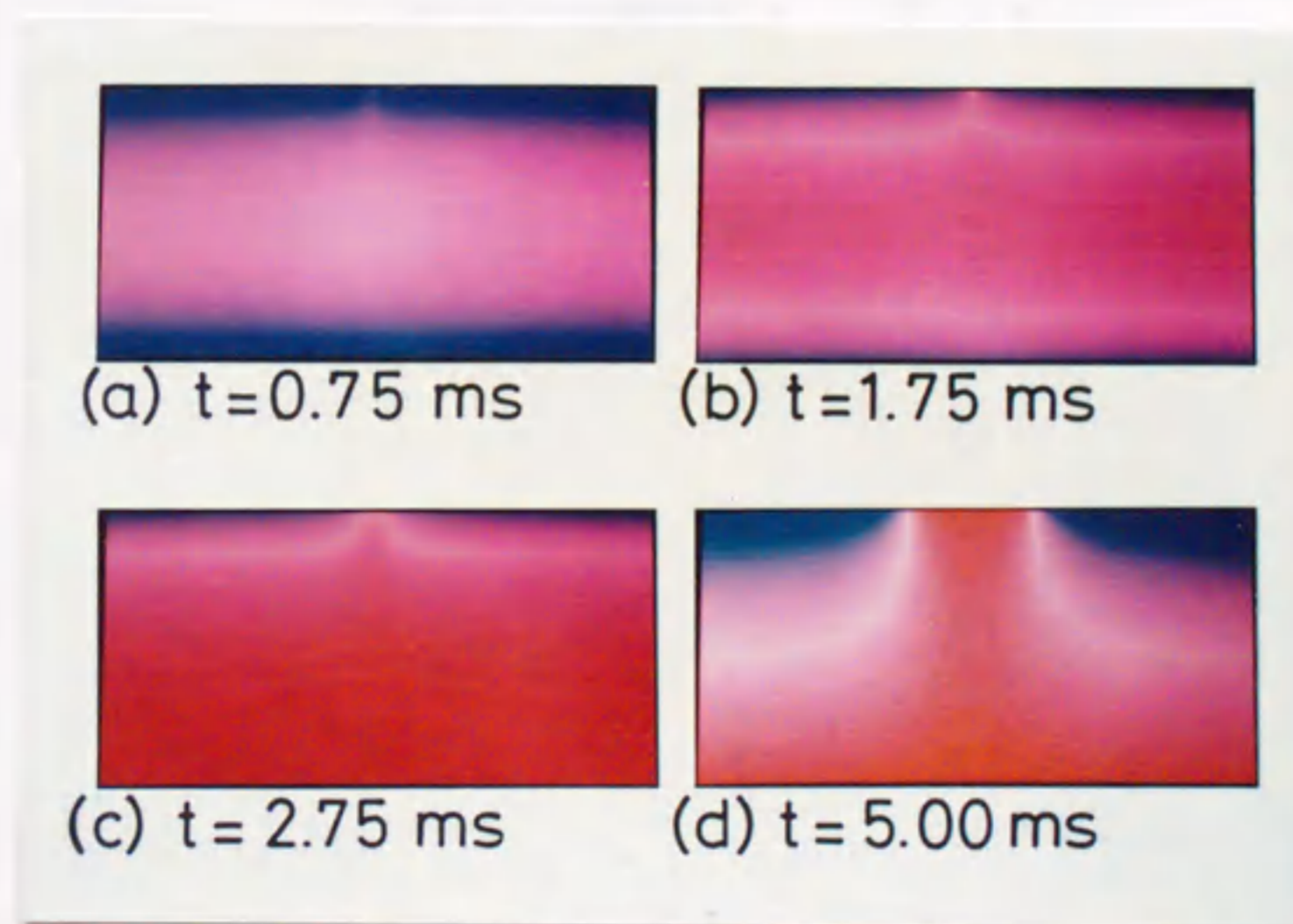


図1.2.8 表面エネルギー γ_2 が大きい (2.6×10^{-5} [N/m]) 場合のシミュレーション。下表面の分極が直ちに反転する。

傍のそれよりも大きい。また、外部電場を切った後にできる π -ウォールは長時間安定に存在する。

図1.2.8の場合、極性のある表面エネルギーがモデル4の場合よりも強い。それ故、上表面の分極はよりDOWNの状態を好む。一方、下表面の分極はUPの状態を好み、この傾向は図1.2.8によく現れている。モデル4では核発生がA点でのみ起こっていたのに対し、この場合下表面の分極は核発生無しにほぼ一様にUPの状態になっている。図1.2.8(c)と図1.2.7(c)を比較すると、前者のドメインウォールの上表面での移動速度は後者のそれよりも遅い。外部電場を切った後、電場を切る前に存在していた状態は図1.2.4、図1.2.5の場合と異なり、そのまま保存される。

3-5 モデル6³⁷⁾

図1.1.13(b)に示されたSiO斜方蒸着セルでのスイッチング挙動をシミュレートした。今回得られた運動方程式(1.2.16)、(1.2.17)は ψ が連続でなくてはならないので、内部ディスクリネーションの運動を取り扱うことができない。それ故、シミュレーションの初期状態をDL+にセットし、表面ディスクリネーションで作られる楔形ドメインの形成過程をシミュレートする。

図1.2.9、1.2.10にシミュレーション結果を示す。モデル5までは $10\mu\text{m}$ の範囲でシミュレーションを行なったが、モデル6では $20\mu\text{m}$ の範囲である。表面エネルギー $\gamma_1=6.9\times 10^{-5}\text{ [N/m]}$ 、 $\gamma_2=0$ を仮定した。楔形ドメインの核発生ポイントとして、表面エネルギー $\gamma_1=\gamma_2=0$ を代入した点A、Bを両基板上に置く。ダイポールの位置は先のケースと同様に色で示す。本来は $-\pi$ と $+\pi$ は物理的に同等であるが、 $-\pi$ を赤、 $+\pi$ を青で区別して示した。図1.2.9(a)はDL+に矩形波を印加した初期状態である。電界印加後A、B点から核発生が始まり、A点付近ではTR+、B点付近ではTL+が形成される。TR+、TL+が両サイドから中央に向かって広がり、DL+領域が消滅する(図(d))。更に時間が経過すると、両基板上のディスクリネーションは互いに通り過ぎる。通り過ぎた部分(中央部)はURが形成されている。これが楔形ドメインが重なり合う場合である。

次に、楔形ドメインが合体する場合をシミュレートするが、核発生点A、Bを

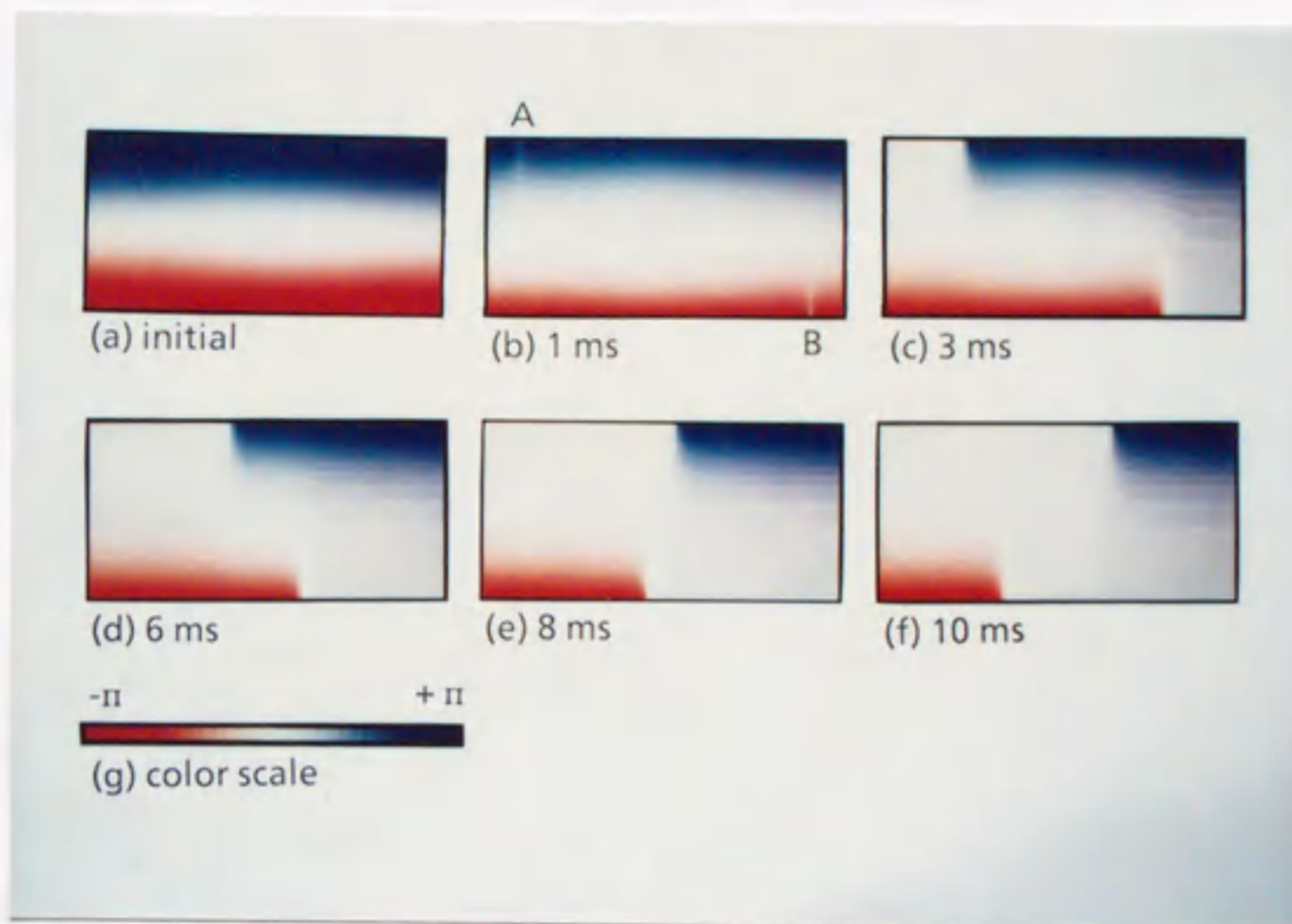


図1.2.9 DL+ からURへのスイッチング過程のシミュレーション。楔形ドメインが重なりある場合 (図1.1.13(c))をシミュレートした。

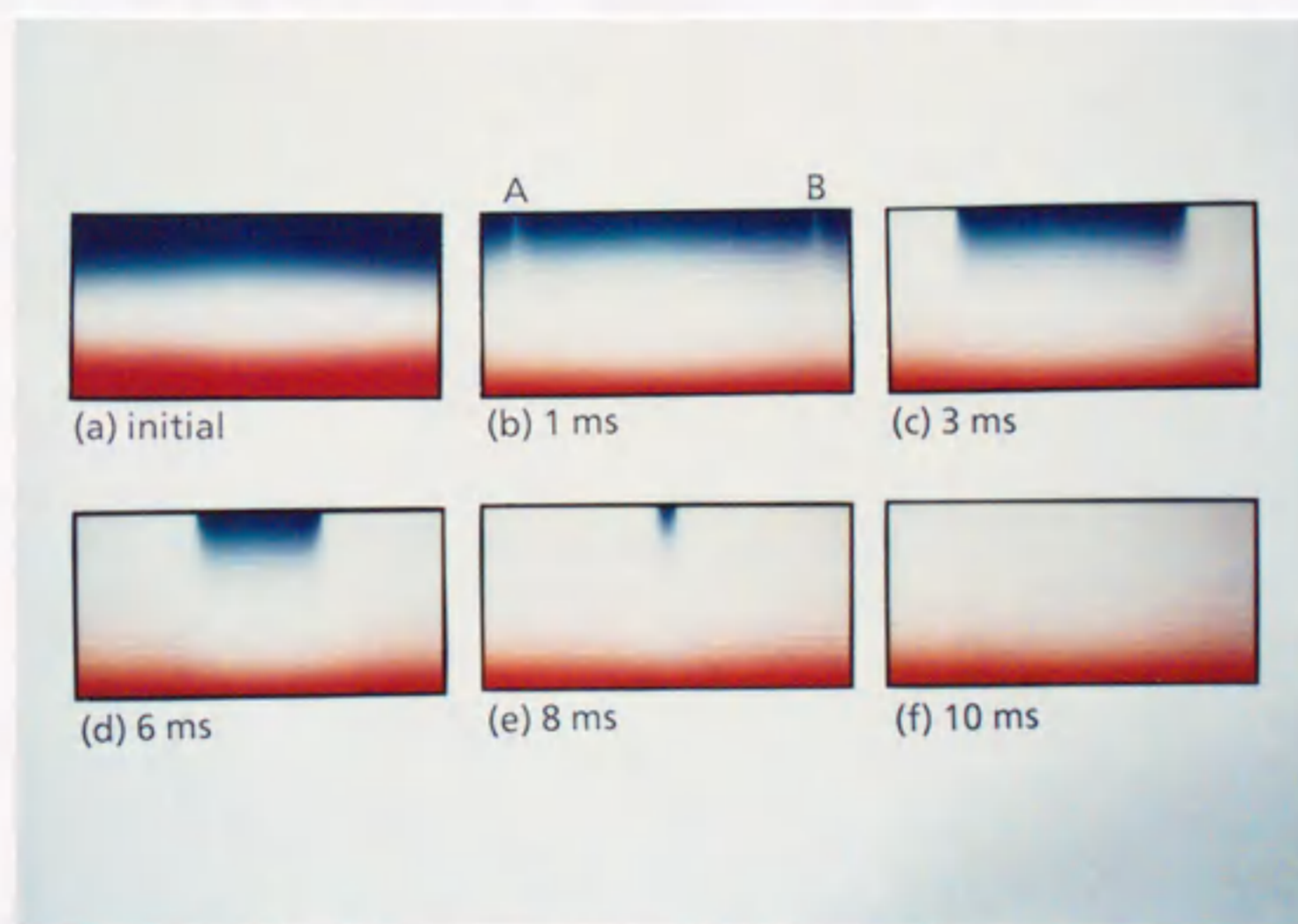


図1.2.10 DL+ からTR+へのスイッチング過程のシミュレーション。楔形ドメインが合体する場合をシミュレートした。

上基板上にセットした。電界印加後、A、B点付近からTR+が形成される。時間がたつと、TR+が中央部に広がっていき、DL+領域を狭める(図1.2.10(d))。そして最後に、両サイドのTR+が合体し、表面ディスクリネーションが消滅し、TR+が全面にわたって形成される。

ストロボ観察結果では、薄黄色のドメインが合体する場合には光透過率に変化はみられず、重なり合う場合には重なり合った部分の光透過量は大きく、濃い黄色になっている。シミュレーションを行なった図1.2.9, 1.2.10でも実験と同じ結果が得られるのであろうか? 液晶中の光伝播はMaxwellの電磁方程式を解くことで得られるが、解析的には難しい。そこで、液晶セルの光伝播をセル厚方向の一次元に限定し、数値解析する4×4マトリックス法がBerremanら⁴⁸⁾によって提案され、TNセルに適用されている。今回のシミュレーションは1ms毎に各節点におけるφの値が計算されているので、4×4マトリックス法を用いれば透過光量の時間変化を計算することができる⁴⁹⁾。4×4マトリックスの計算方法をappendixに示しておく。

透過光量の時間変化を計算した結果を図1.2.11(a), (b)に示す。直行ニコル下での透過光量を計算しているが、偏光板の透過率は100%としている。計算に用いた諸物性定数を表1.3.2に示す。

表1.3.2 光透過の計算に用いた物性定数

ガラスの屈折率		1.50
液晶の屈折率		
常光	n_o	1.50
異常光	n_e	1.63
セル厚		2.0 μm

シミュレーションは状態DL+からスタートしているので初期状態で約70%の光が透過している。ドメイン同士が合体する図(a)の場合、両サイドで形成されたTR+は中央部で合体し、透過光量が等しくなる。図(b)の重なり合う場合

では、DL+ からTR+ とTL- が左右に形成され、光透過率が上昇する。そして、TR+ とTL- が中央部に拡がり、表面のディスクリネーションがすれちがう。上下のディスクリネーションがすれちがった後にはURが形成され、その部分は他よりも光透過率が上昇する。

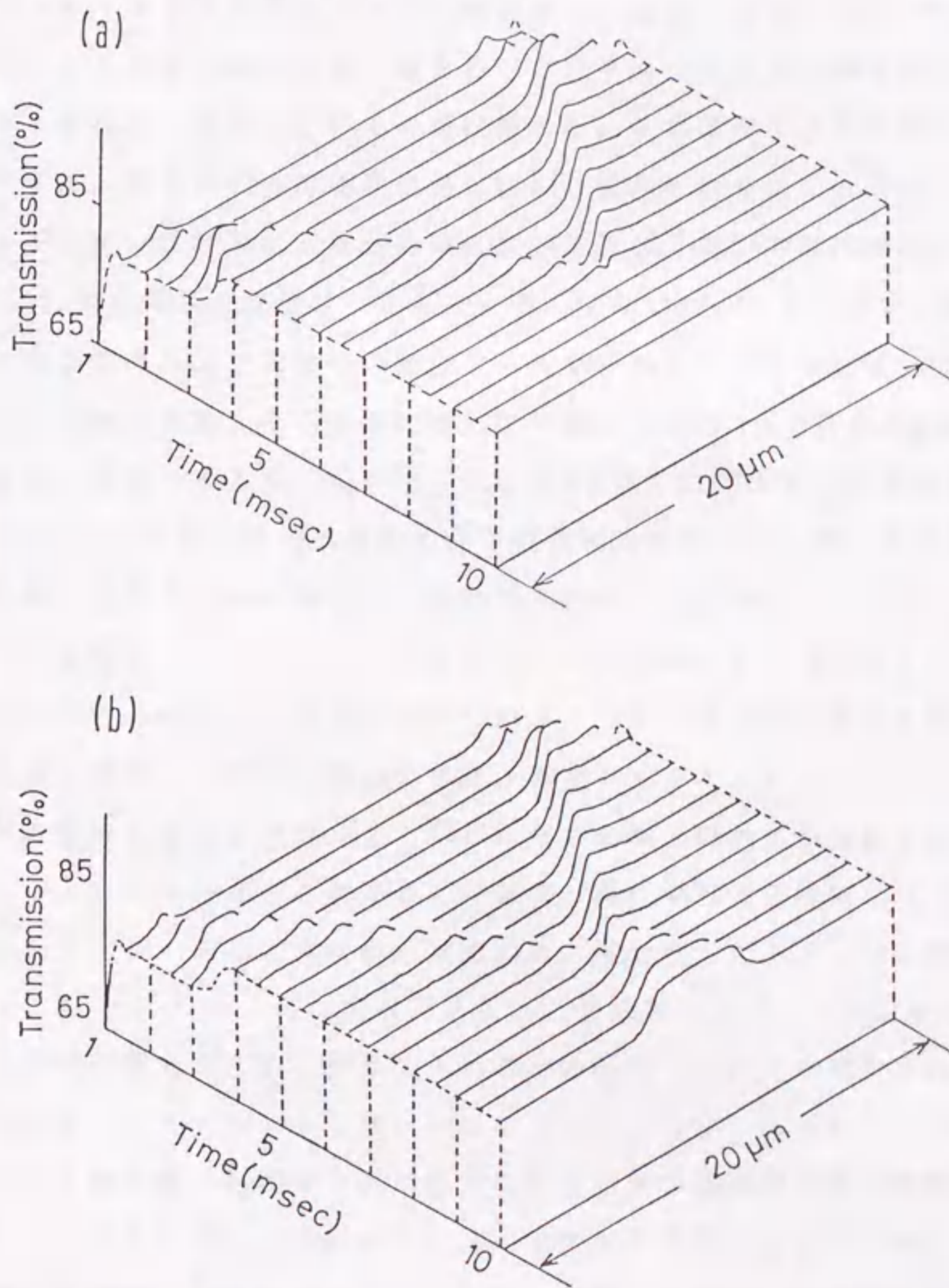


図1.2.11 光透過量の時間変化のシミュレーション。(a)ドメインが合体する場合、(b)ドメインが重なり合う場合

第4節 シミュレーション結果の考察

第3節で表面規制の条件を変化させることで、色々なタイプのスイッチングが起こり得ることを示した。しかしながらこのようなスイッチング過程が実際の実験で観察されるのであろうか。モデル1の図1.2.4はClarkらが使った非常に薄いセルでスイッチングの間にドメインの境界が一度だけ現れ、横切っていく場合をシミュレートしている。一方、筆者らはDOBAMBCを配向させた薄いセルで境界が2度現れ、横切っていくのを観察した。これはモデル2の図1.2.5の場合に対応する。最初に現れる境界は図1.2.5(c)に示される様に上表面にあり、上表面のスイッチングがおよそ終わった頃に反対表面に2番目の境界が現れる。

図1.2.5には2番目の境界はシミュレートしていないが、スイッチング全体をシミュレートするためには下表面に活性化エネルギーが上表面よりも僅かに大きい核を作る事が必要である。そうするためには下表面の核の γ_1 の値を上表面のそれよりも僅かに大きくするか、或いは、正の γ_2 を新たに導入すれば十分である。ここで、正の γ_2 は上表面と下表面の分子の分極の好む方向に違いを作ることができる。即ち、上表面では分極がUPの状態を好み、下表面ではDOWNの状態を好む。この事はモデル4で示している。モデル6の図1.2.10ではスイッチングの途中からではあるがSiO斜方蒸着セルのスイッチングで観察される楔型ドメインの形成過程及び、ドメイン同士の合体、重なりをシミュレートした。

表面の条件を変える事で、上で示した3つの場合以外にも実験で現れる他の場合もシミュレートできると考える。今回は y 軸に平行で直線的な π -ウォールの運動をシミュレートしてきたが、実際には、核発生したドメインは欠陥から成長していくので π -ウォールは曲線である。この曲線の効果(例えばディスクリネーションに働く張力など)を計算に入れるためには y 方向で一様でない3次元でモデルを作り、シミュレートしなければならない。しかしながら、 π -ウォールに働く力は外部電場に起因する方が通常の条件下での表面張力等の曲線効果に起因するものよりもはるかに強いので、スイッチング挙動の本質は今回の2次元モデルで良く確かめられたと考える。しかし、舟形、六角形、楔型等のドメイン形状の異方性を正確にシミュレートするには、3次元モデルを用いて解析しなければならない。

第3章 層構造の解析

第1節 はじめに

表面安定化強誘電性液晶 (SSFLC) の表示原理が Clark と Lagerwall によって提案されてからディスプレイへの応用研究が盛んに行なわれてきた事はすでに述べた。SSFLC 構造セルにおける層構造は当初、スメクチック層がガラス基板に垂直に形成される "bookshelf" 構造であると考えられていた。最近, Rieker らは²⁴⁾ X線回折実験から通常のセルでは層が "く" の字に折れた "chevron" 構造が形成されていることを明らかにした。シェブロン構造の形成は SmA から SmC* への相転移の際に層間隔が縮む事に起因する。

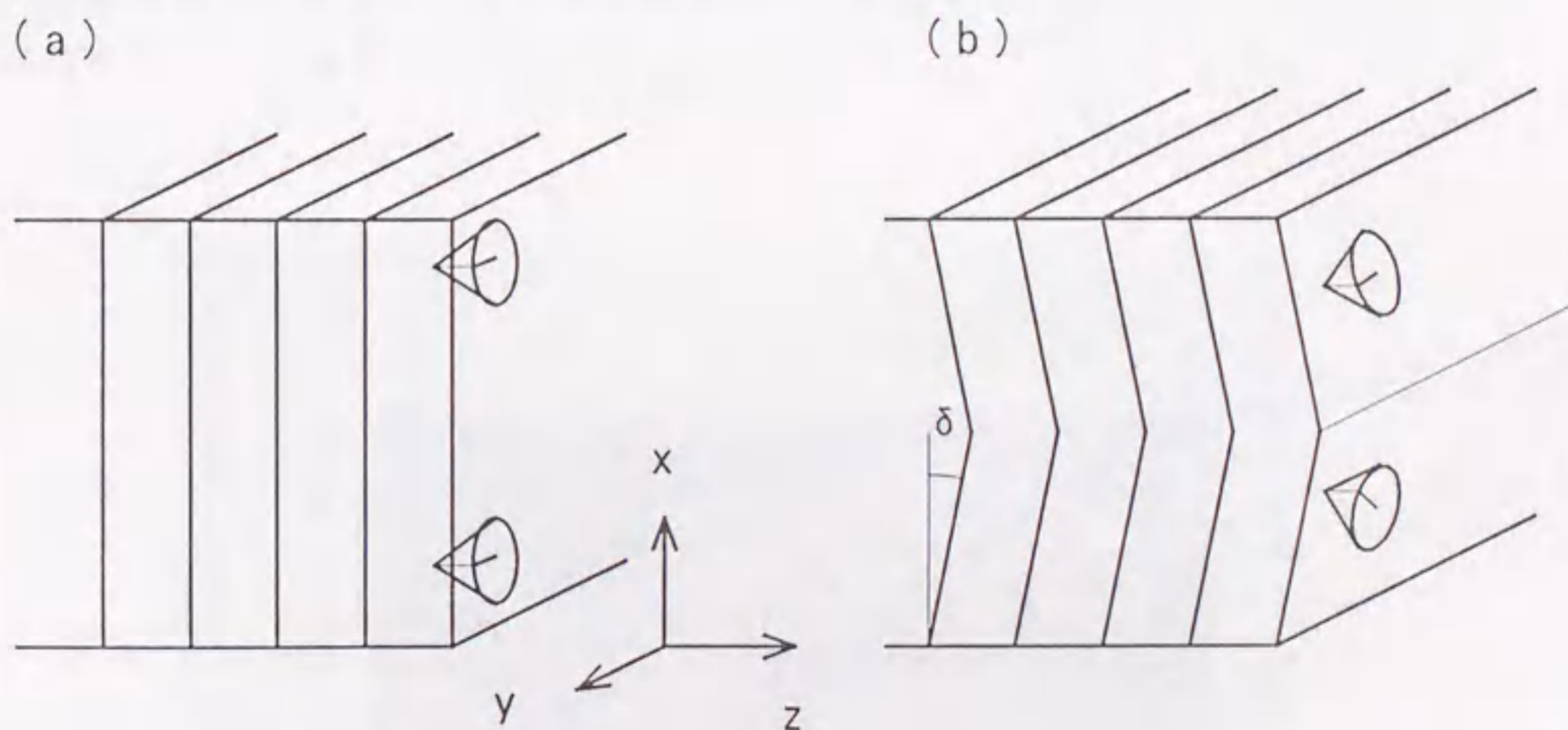


図1.3.1 SSFLCに於るスメクチック層構造の断面図。(a)bookshelf構造,
(b)シェブロン構造

SSFLCの層がシェブロン構造であるので、向きが>>>と<<<<の2種類存在する。通常のSSFLCセルでよく見られるジグザグ欠陥^{9, 51)}はシェブロンの向きが異なった領域の境界である。ジグザグ欠陥は図1.3.2(a)に示す幅の狭い稲

妻型と(b)の幅の広いヘアピン型の2つのタイプがあり、交互に現れる。この特徴的な欠陥はシェブロンの向きが>>>と<<<の境界か、<<<と>>>の境界かのどちらかに対応する。ジグザグ欠陥で隔てられる領域のシェブロンの向きがどちらであるかを判定することはスイッチングメカニズムを調べる上でも重要である。

Clarkら⁵²⁾は螺旋を巻いたセル厚の厚い平行配向セルのディスクリネーションを詳細に観察し、交互にできる螺旋ピッチに対応したディスクリネーションの厚さ方向の焦点深度がジグザグ欠陥で隔てられた二つの領域で異なることからシェブロンの向きを判定した。また、氷治ら⁴⁰⁾はセルの基板面内方向に電界を印加し、それにより安定化されたツイスト状態の複屈折色とジョーンズベクトル計算から得られたツイスト状態の色を比較し、その領域が>>>か<<<を判定した。

本章では、SiO斜方蒸着膜上に配向させた場合にどのような層構造が実現されるかを実験的に調べ、上述のシェブロンの向きとジグザグ欠陥の関係をより明確に示す。セルの組み立てとしては上下基板の蒸着方向を平行、反平行にした場合の2種類考えられるが、各々での構造を明らかにする。最後に、ジグザグ欠陥の構造を得られた結果から解析する。



図1.3.2 温度勾配法でDOBAMBCを配向させたセルで観察されたジグザグ欠陥。

第2節 実験方法

実験に用いた液晶材料はスイッチング挙動を観察したのと同じピリミジン系強誘電性液晶OMOPPとN*相を持つ混合液晶CS-1011(チッソ社製)である。CS-1011の相系列と転移温度はIso.(91.5°C)N*(78.0°C)SmA(55.7°C)SmC*~(-10°C)Cryst.である。ガラス表面での液晶分子のプレティルト角とシェブロンとの関係を調べるためにSiO斜方蒸着膜を配向膜に用いた。蒸着条件は第1章第4節に示した。測定用セルは上下ガラス基板で蒸着方向が異なる物と(ティルト構造が実現されると予想される)、上下基板で入射方向が同じ組み合わせの(一様なシェブロンが実現されると予想される)2種類を準備した。

スメクチック層構造の解析はX線回折を用いて行なったが、X線でセル内の構造を解析する際にはガラス基板によるX線の吸収が問題となる。ガラスの密度を ρ 、厚みを x とすれば透過X線量は⁵³⁾

$$I_x = I_0 \exp(-(\mu/\rho)\rho x) \quad (1.3.1)$$

で与えられる。 μ/ρ は質量吸収係数で入射X線波長に対して一定の値を持つ。ガラスの μ/ρ はCu-K α 線に対し34.5、Mo-K α 線に対し3.71である。本研究では板厚0.1mmと0.7mmの硼珪酸ガラス(BLCガラス:日本電気硝子社製)の2種類を用いた。板厚0.1mmのセルではCu-K α 線を、板厚0.7mmのセルではMo-K α で実験を行なった。(1.3.1)式から、前者の場合X線は16.1%、後者の場合は25.2%透過する。ガラスは5mm角程度の大きさに切り、セル厚を制御するスペーサとして8 μ mのPETフィルムを用いた。

実験に用いた広角散乱測定系²⁴⁾と温度制御治具を図1.3.3に示す。X線回折装置は理学電機社製RU-1500(50KV-1200mA)とRU-200(60KV-200mA)を用いた。サンプルセルは温度コントロール治具の中に収められ、ゴニオメーターの回転中心部にセル中央部が一致するようにセットする。温度コントロール治具は温度制御ユニット(Chino:DB)とヒーターを組み合わせ、温度を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で制御できるように作成した。

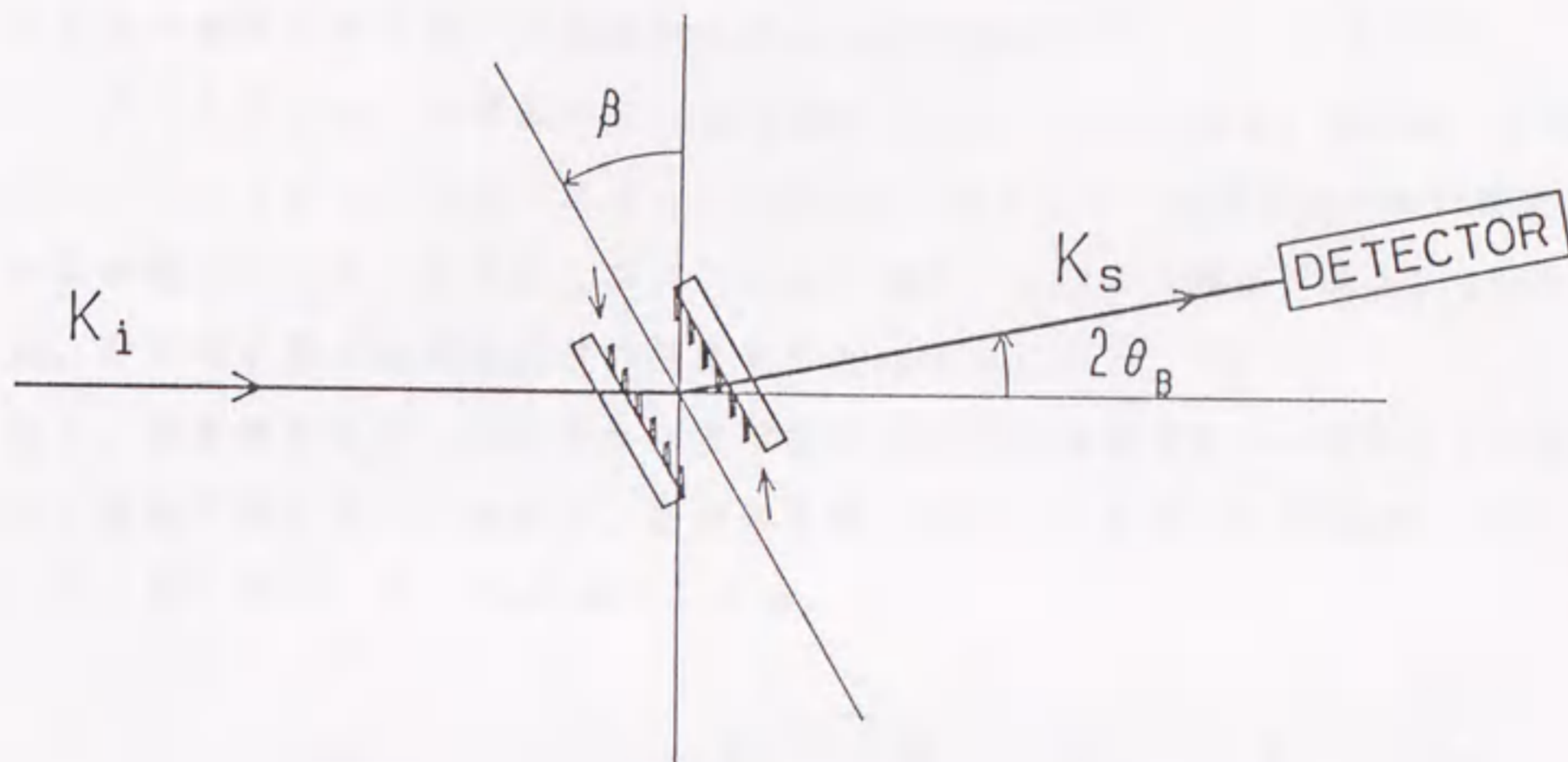


図 1.3.3 X線回折の光学系

入射X線 K_i はサンプルセル内のスメクチック層によってBraggの反射条件をみたすように散乱する。

$$\lambda = 2d \sin \theta_B \quad (1.3.2)$$

ここで、 λ はX線の波長、 d は層間隔、 θ_B はBragg角である。層間隔を予めキャピラリーに入れた試料で測定しておき、ディテクターを層間隔に相当する $2\theta_B$ の位置にセットする。そして、層方向が入射X線と平行になるようにサンプルセルをセットし、ゴニオメータの回転角 β を回転していくと、セル内部の層方向と入射X線のなす角が θ_B となった時、Braggの反射条件を満たし、X線を強く回折する。この回折ピークの位置と強度を測定することでセル内部で層がどのように形成されているのかを解析することができる。

第3節 実験結果

CS-1011を75°蒸着セルに詰めたときのX線回折のプロフィールを図1.3.4(a), (b)に示す⁵⁴⁾。(a)は上下基板で蒸着方向が反対方向の場合で、(b)は上下基板で蒸着方向が同一の場合である。(a)の場合回折ピークは1本であり、スメクチック層がガラス基板から一様に傾いていることがわかる。層の傾く方向はプレティルトが付く方向である。一方図(b)では±20°付近に各々鋭い回折ピークが現れている。これからスメクチック層がシェブロン構造であることがわかる。層の傾き角 δ は液晶分子の傾き角 θ とほぼ等しい^{55, 56)}。

次に、蒸着角を65°から85°まで変化させて斜方蒸着し、OMOOPPを詰めた場合の回折ピーク位置 β と層の傾き角 δ のリストを表1.3.1に示す。ここで、 δ 、 β には $\delta = \beta - \theta_B$ の関係がある。

サンプル名	β_+	β_-	δ_+	δ_-
ITO上	+16.2	-15.1	+15.1	-16.2
85° 反平行	+16.5	——	+15.4	——
75° 反平行	+16.5	——	+15.4	——
70° 反平行	+16.3	-15.2	+15.2	-16.3
65° 反平行	+16.1	-15.3	+15.0	-16.4

85° 平行	+16.3	-15.3	+15.4	-16.4
75° 平行	+16.3	-15.2	+15.2	-16.3
70° 平行	+16.3	-15.2	+15.2	-16.3
65° 平行	+16.3	-15.5	+15.2	-16.6

表1.3.1 回折ピーク β_+ 、 β_- と層の傾き角 δ_+ 、 δ_- のリスト。Bragg角 θ_B は1.1°である。

反平行セルでの結果では85°と75°ではシングルピークが観察され^{57, 58)}、70°、65°ではダブルピークとなっている。SiOの蒸着角度とネマチック

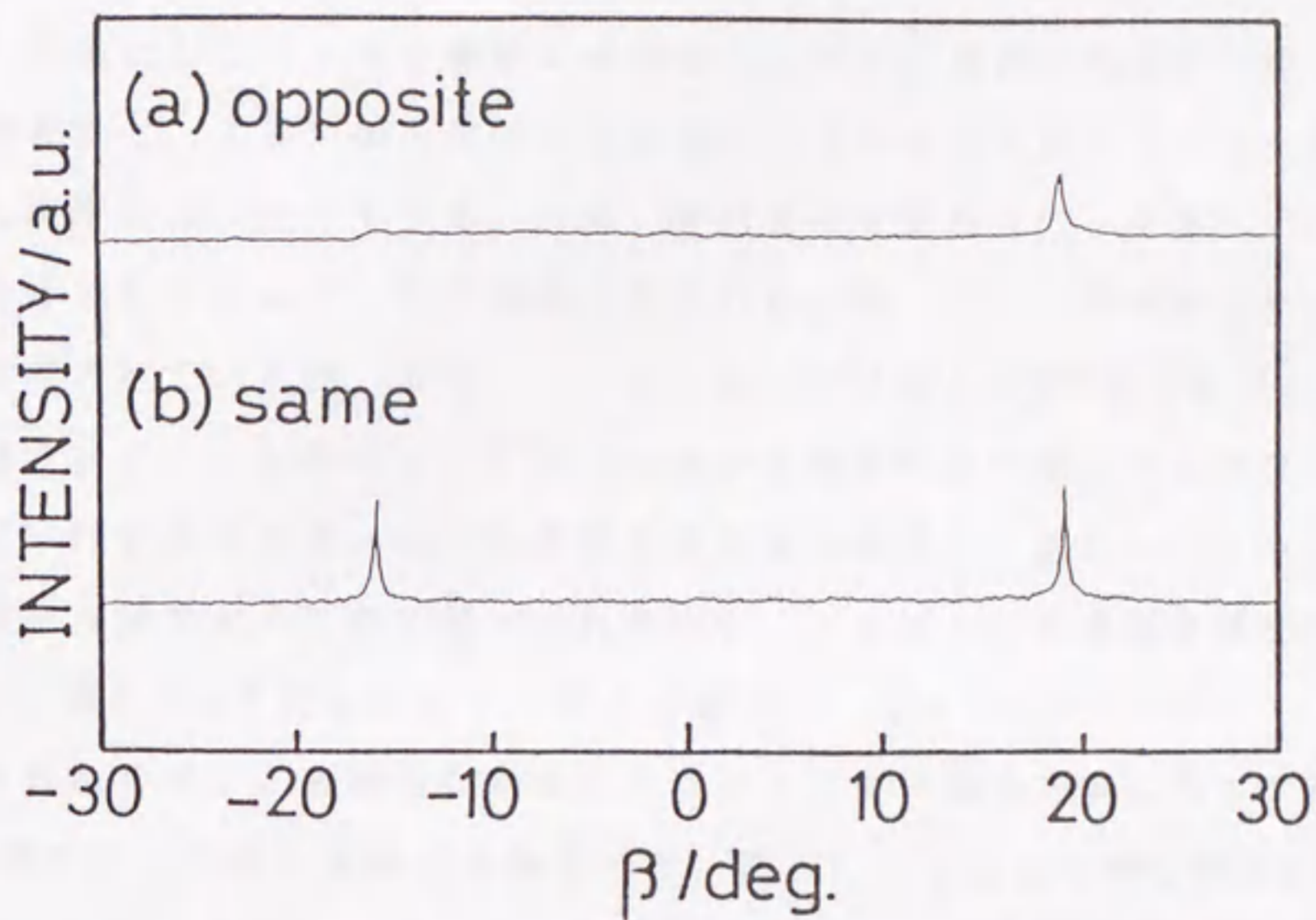


図1.3.4 CS-1011のX線回折プロフィール。(a) 75°蒸着の反平行セル。
(b) 75°蒸着の平行セル。

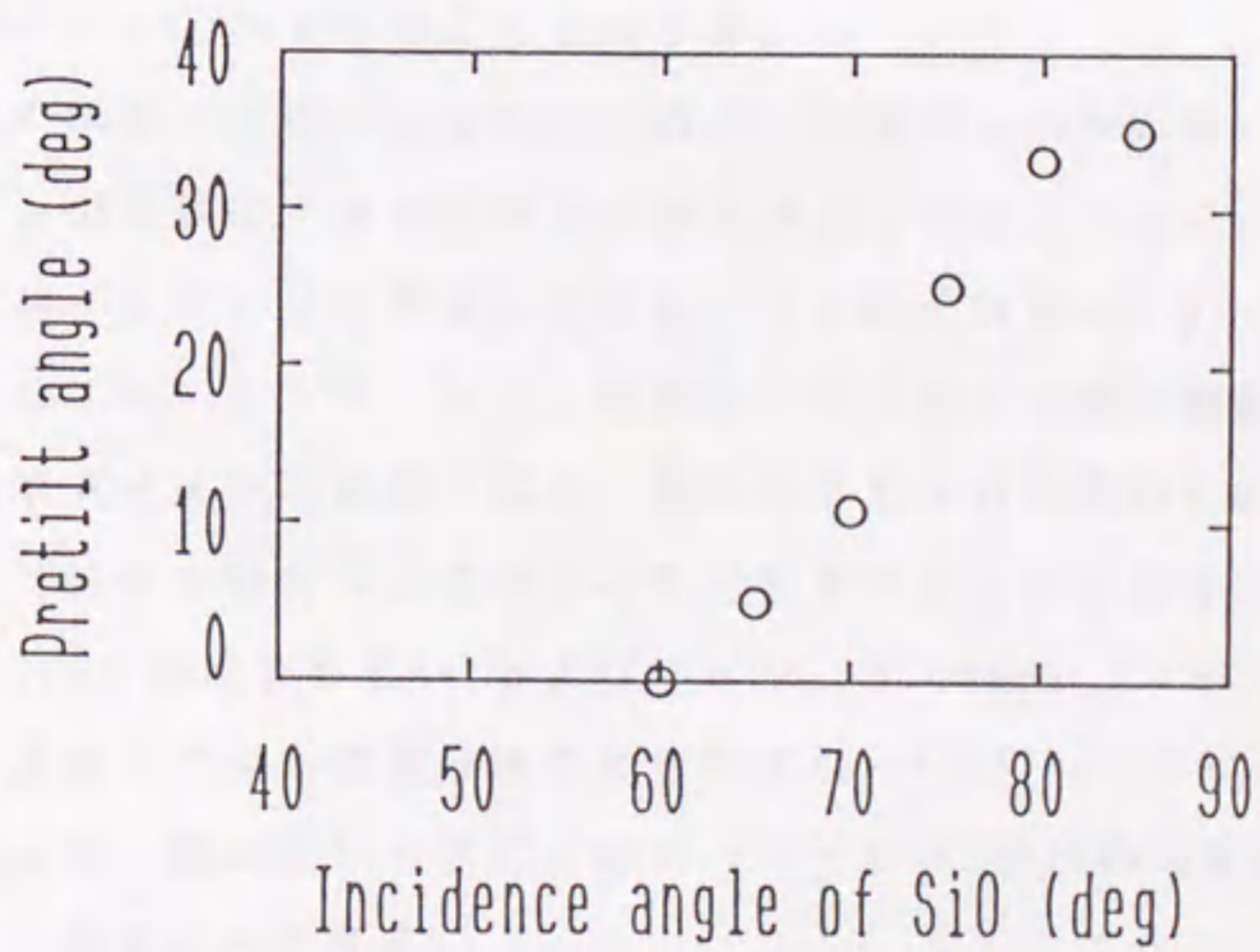


図1.3.5 SiO斜方蒸着膜でのネマチック液晶のプレティルト角

液晶のプレティルト角の関係は図1.3.5の様に蒸着角が大きくなるとプレティルト角も大きくなる。表1.3.1の反平行の β_+ 、 β_- の測定結果より、 70° と 75° を境としてティルト構造になるかシェブロン構造になるかが決まっている。言い換えれば、 75° 以上のセルではプレティルトの方向でティルトの方向を一義的に決定することができる。一方、平行セルでは 85° 、 75° 、 65° いずれのセルでもダブルピークが観測されている。従って、セル内ではシェブロン構造が形成されているが、 85° 、 75° セルでは図1.3.2に示したジグザグ欠陥は観察されず、一方向のシェブロンのみが形成されている。シェブロン形成の方向は反平行セルでのティルトの方向と考え合わせると、図1.1.11に示したように蒸着側から押すような形で層が折れ曲がり、シェブロンが形成されている。

次に、図1.3.2で見られたジグザグ欠陥(a)、(b)が $\ggg \cdot \lll$ か $\lll \cdot \ggg$ のどちらであるかを示す。直接的な判定方法はSiO斜方蒸着方向に対して図1.1.11(b)の様にシェブロンが形成されるので、図1.1.17に示した様な部分的にSiOを斜方蒸着したセルにおいてSiO蒸着面からITOのみの面に向かって観察したときに、始めて出現するジグザグ欠陥は $\ggg \cdot \lll$ であることは明白である。図1.1.18において始めて出現するジグザグ欠陥は、白い矢印で示したが、幅の広いヘアピンタイプのジグザグ欠陥である。従って、ヘアピン形が $\ggg \cdot \lll$ 、幅の狭い稲妻形が $\lll \cdot \ggg$ であることがわかる。

もう一つの決定方法はシェブロンの方向、内部ディスクリネーションの符号、舟形ドメインの形状の3者間の対応関係を用いることである。ここで図1.1.10で観察したスイッチングを見直してみる。セル内には図1.3.6(a)に模式的に表わした様に上部にヘアピン形、左下に稲妻形のジグザグ欠陥が観察される。領域R1では舟形ドメインの船首が左を、領域R2では右を向いている。領域R1に於て、舟形ドメインの方向と内部ディスクリネーションの符号の対応を取るようにC-directorを記述すると(c)のようになり、その結果、シェブロンの方向が決められる。領域R2でも同様の操作をすれば(b)の様にシェブロンの方向が決められる。従って、幅の広いヘアピン形は $\ggg \cdot \lll$ でなければならない^{22, 40, 51}。これは上述の結果と一致する。

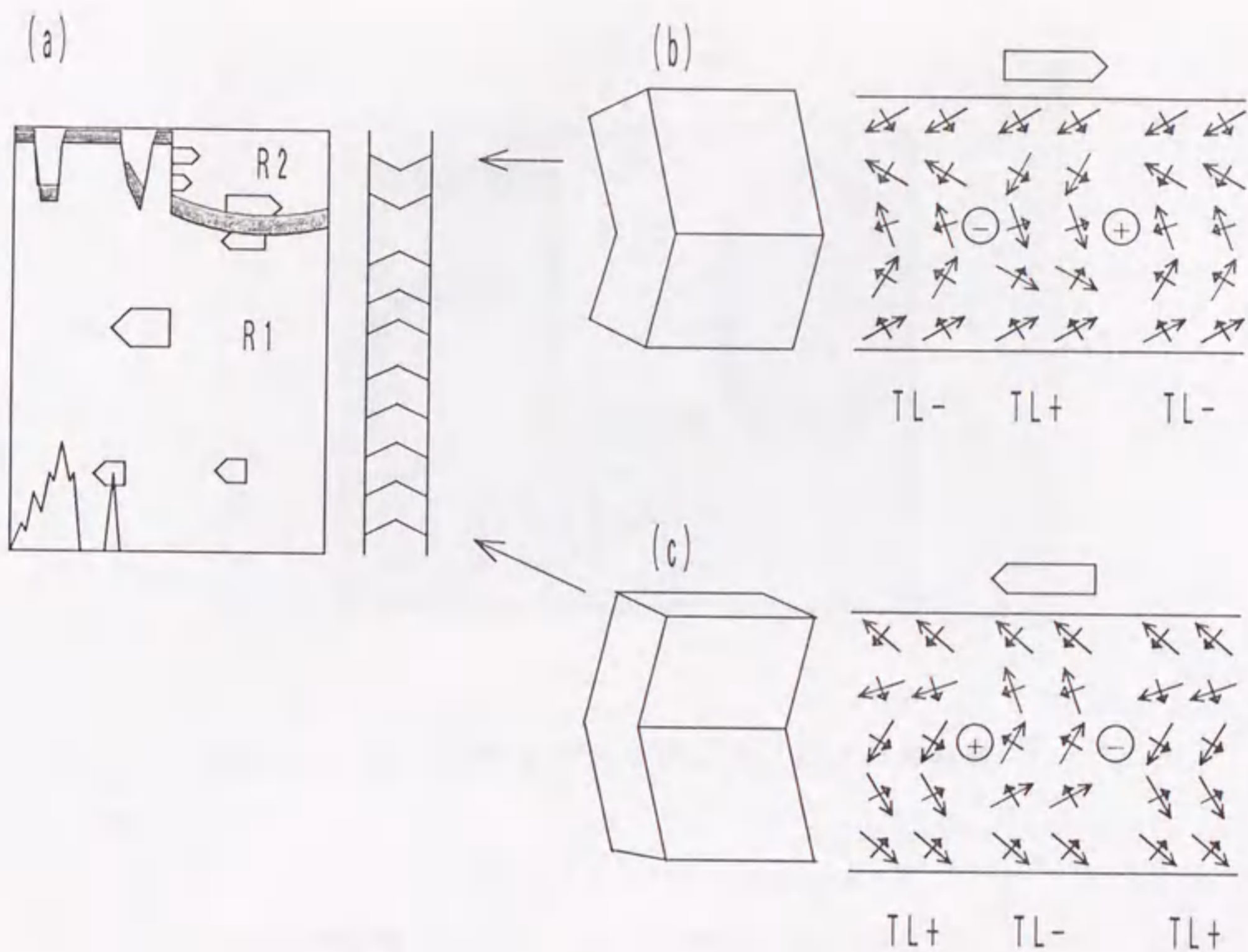


図1.3.6 ツイストの2状態間のスイッチングの断面から解析した図。スイッチング写真は図1.1.10に示した。長い矢印と短い矢印は各々c-directorと分極を表わす。

配向膜が液晶分子に与えるプレティルト角によってシェブロンの方向を規制でき、ジグザグ欠陥の無い配向状態を得ることが出来ることを示した。この考えを基に、我々は³¹⁾は高プレティルトを付与する新たに合成したポリイミドを配向膜に用い、これを工業的に有効なラビング法により配向処理を行ない、対角3インチのモノクロディスプレイを試作した。表示例を図1.3.7に示すが、1/32デューティで駆動し、表示コントラスト40:1の高コントラストを実現している。



図1.3.7 3インチモノクロディスプレイの表示例

表示面積	48X58 mm ²
電極数	32X64
画素ピッチ	1.5X0.9 mm
駆動電圧	±30 V
デューティ比	1/32
フレーム周波数	≒ 4 Hz
コントラスト比	最大 40:1

表1.3.2 ディスプレイの仕様

第4章 結論

第1章では、SSFLCセルに外部電場を印加した時のスイッチング挙動を調べた。特に、液晶分子のプレティルト角を制御でき、層構造が一義的に決められるSiO斜方蒸着膜を配向膜として用いた。そして、温度勾配法と組み合わせ、液晶を良好に配向させることで、チルト層構造のセルではスイッチングプロセスが $UL \rightarrow T \rightarrow UR$ 、シェブロン層構造ではスイッチングプロセスが $UL \rightarrow DL+ \rightarrow TR+$ 、 $TL+ \rightarrow UR$ であることを明らかとした。また、内部ディスクリネーションで形造られる異方的形状をした舟形分極ドメインとディスクリネーションの符号の対応を表面プレティルト、シェブロンの方向、舟形ドメインの向きを考慮し、決めた。その結果、舟形ドメインの船首が $+\pi$ 、船尾が $-\pi$ に対応することが明らかとなった。

第2章では、ディスクリネーションの時間発展について議論した。ClarkとHandschyの自由エネルギーから運動方程式を導出した。この時、バルクと同様に界面に於ても粘性を考慮し、バルクと界面の運動方程式を連立して解き、数値解を求めた。スイッチング挙動のコンピュータシミュレーションでは顕微鏡によっては直接観察できないセル断面方向からグラフィック画面上で分子の動きを見ることができ、電場を印加した後、分子配列がどのように時間発展していくかという情報を得る事ができた。シミュレーションは表面束縛エネルギー γ_1 、 γ_2 や表面上に置いた特異点等の境界条件を変えて、スイッチングへの影響を調べ、3例について実験との対比を行なった。その中で、第1章で観察したシェブロン構造でのスイッチングについては、分子配列の時間発展から各時刻での光透過率をBerremanの 4×4 マトリックス法を用いて計算した結果、実験事実を極めて良く再現していることがわかった。このようなシミュレーションはスイッチングに関与する物性定数の最適解を机上で得る事ができるので、強誘電性液晶ディスプレイデバイスを開発する上で強力な武器となる。

第3章では、SSFLCに於るスメクチック層の構造について解析した。第1章で用いたのと同じく、層の傾く方向が予測できるSiO斜方蒸着膜を用い、上下ガラス基板の蒸着方向の組み合わせを変えて形成される層構造を調べた。上基

板と下基板で蒸着方向が異なるセルでは蒸着角が 75° 以上ではチルト層構造が、 70° 以下ではシェブロン構造が形成される。上基板と下基板で蒸着方向が同じセルではいずれの蒸着角でもシェブロン構造が形成されるが、蒸着角が 75° 以上でのみシェブロンの向きを規定する事ができる。また、SSFLCセルでよく観察されるジグザグ欠陥の構造について蒸着方向とシェブロンの向きの1対1の対応関係から、幅の広いヘアピンタイプはシェブロンの向きが \ggg と \lll の境界にできる欠陥で、幅の狭い稲妻タイプはシェブロンの向きが \lll と \ggg の境界にできる欠陥であることを明かにした。そして、液晶のプレティルト角を制御し、層構造を規制することによりジグザグ欠陥を無くすると言う考え方を実際のディスプレイの試作に応用し、3インチディスプレイを作り上げた。

残された課題として、本研究で行なったシミュレーションのモデルはセル中央部のディスクリネーションを取り扱えない。工業的に有効なラビングによる配向処理では一般にシェブロン構造が形成されるので、内部の特異点を扱えるモデルを考案することが必要である。また、ドメインの形状をシミュレートするためには、現在のモデルを3次元に拡張しなければならない。

第1章 反強誘電性液晶

反強誘電性液晶は、通常の強誘電性液晶とは異なり、電場をかけたときに液晶分子が乱雑になる性質を持つ。この性質を利用して、ディスプレイや光変換素子などに応用されている。本章では、反強誘電性液晶の基本的な性質と、その応用について詳しく説明する。

第2部

反強誘電性液晶の ディスプレイへの応用

反強誘電性液晶は、通常の強誘電性液晶とは異なり、電場をかけたときに液晶分子が乱雑になる性質を持つ。この性質を利用して、ディスプレイや光変換素子などに応用されている。本章では、反強誘電性液晶の基本的な性質と、その応用について詳しく説明する。

第1章 反強誘電性液晶の 相転移と層構造

第1節 はじめに

強誘電性液晶に関しては、SSFLCの表示原理が提案されて以来、基礎的見地及び応用的見地から数多くの研究がなされ、2000種以上の新しい液晶が合成されてきた。強誘電性液晶をディスプレイへ応用する立場からは材料が満足すべき特性が幾つかある。主なものは次の3項目である。

- 1) 広い温度範囲でSmC*を示す
- 2) 実用温度域(室温)での高速応答
- 3) 急峻な閾値特性とメモリー効果

SmC*相の温度域の拡大に関しては何種類もの材料を混合し、温度域を拡大することは可能であり、現在までに合成された材料をブレンドすることにより実用可能な温度域は達成されている⁵⁹⁾。高速応答化に関しては、低粘性、自発分極の大きい材料が次々と合成され、室温で数10 μ sで応答する材料も報告されている⁶⁰⁾。また、液晶相を示さない光学活性物質をドーパントとして温度域が広く、低粘性のSmCに添加し、強誘電性を発現させ、高速応答のみならず、他の材料物性の最適化を行なう方法も提案されている。

次に、第3の閾値特性に関しては、SSFLC表示原理の提案当所、急峻な閾値と完全なメモリーを持つことが示された。しかし、実際にセルを作成し、その電気光学特性を観測すると、大型ディスプレイのマルチプレックス駆動に不可欠なこの2つの特性が不十分であることがわかった。その原因は第1部第3章で述べた様に通常のSSFLCセルではシェブロン構造が形成されており、内部ディスクリネーションが先導するツイストの2状態間のスイッチング¹⁹⁾が支配的となるためである。ユニフォーム間のスイッチングには閾値とメモリーが存在するかも知れないが、ツイストの2状態間のスイッチングには実験的に示された様に閾値は存在しない。即ち、非常に低い電場でスイッチングが起こり、光透過率が変化し、電界を切ると、元のツイストに戻ってしまう。

この問題に対し、我々は³¹⁾誘電率異方性が負の強誘電性液晶のスイッチング時間が印加電場に対して極小値を持つことと⁶¹⁻⁶²⁾、高周波印加に対し液晶分子

が電場の方向と垂直になった状態で安定化する現象⁶³⁾を組み合わせ、この問題を解決し、新たなマルチプレックス駆動波形を考案した。実際に、この駆動波形を用いて34×64ドットの3インチディスプレイを試作し、40:1の高コントラスト表示を得た。しかし、画面サイズを大型化し、ドット数を増すために走査線数を多くすると、1ラインの選択時間は短くなり、駆動周波数を上げなければならない。このような状況では、画素電極の抵抗Rと液晶の容量Cによる波形のなまりが液晶の応答特性に影響し、表示コントラストが低下してしまう。また、消費電流も増大し、セル内部での発熱が大きくなる。これらの問題は、ツイストの2状態間のスイッチングで起こるもので、ユニフォーム間のスイッチングではさほど問題とはならない。それ故、ユニフォーム間のスイッチングを目指し、各方面で新材料開発、配向処理技術開発による層構造の改善が行なわれている。

最近、新たに問題としてクローズアップされてきたのが残像現象である。これは前に表示した画面が電場を取り去った後でも僅かに残る現象で(メモリー効果とは異なる)、表示品位を下げってしまう。原因は、セル内部でユニフォーム状態ができた時、分極が揃うことによって発生する内部電場により、セル内に含まれる不純物イオンが移動し⁶⁴⁾界面に集まることであると言われている。対策として、液晶にテトラチアフルバレンなどの電荷移動錯体CTC⁶⁵⁾を添加することにより内部電場をキャンセルし、イオンの偏りを無くすことが提案されている。

第2節 反強誘電性液晶

強誘電性液晶のもつ課題を解決する必要がある状況下で、氷治ら⁶⁶⁾により図2.1.1に示す構造の4-(1-methylheptyloxycarbonyl)phenyl 4'-octyloxy-biphenyl-4-carboxylate (略称 MHPOBC) を平行配向させたセルで、強誘電性液晶のUR、ULの2つのユニフォーム状態の他に電場ゼロで層法線方向に消光する第3の状態が存在することが報告された。また、同じ時期に古川ら⁶⁷⁾により、MHPOBCに於てSmC*、SmI*、SmF*相と混じり合わないSmY*相という新しい相が見いだされ、この相では直流的閾値が存在することが示された。

MHPOBC

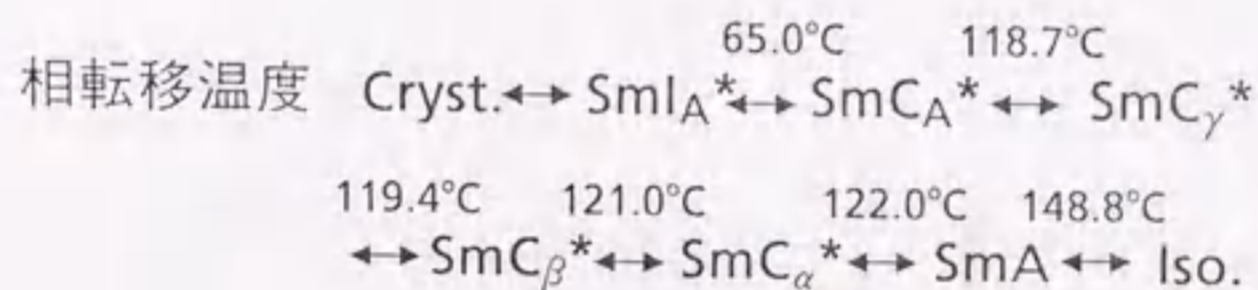
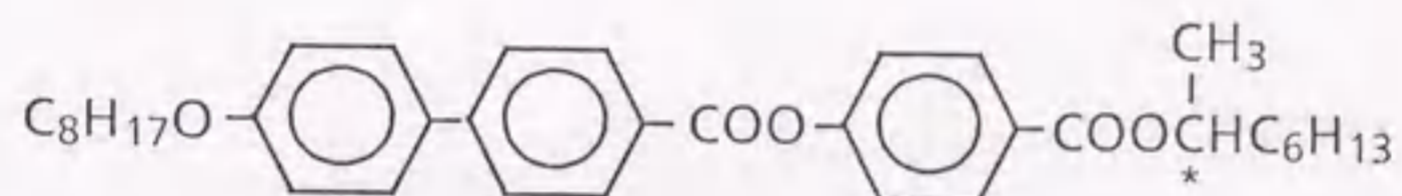
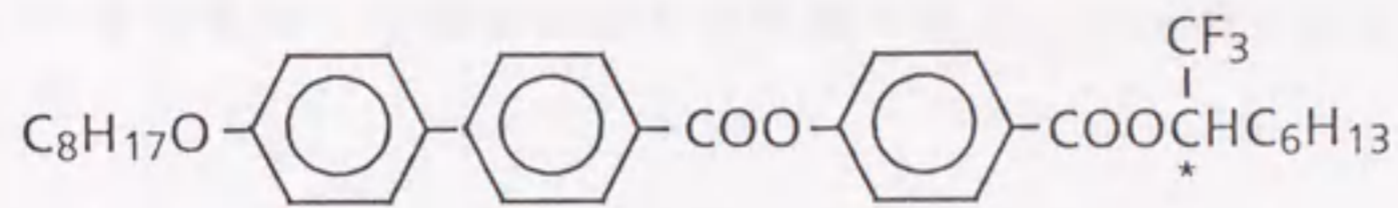


図2.1.1 MHPOBCの構造式

一方、鈴木らは⁶⁸⁾ MHPOBCのキラル部をメチル基からトリフロロ基に置き換えた図2.1.2に示す4-(1-trifluoromethyl heptyloxy carbonyl)phenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate (略称 TFMHPOBC) に於て直流電場に対する急峻な閾値特性と二重ヒステリシスを示すことを見いだした。さらに我々はクロスニコルの偏光軸を層法線方向に合わせ、第3の状態を暗状態、電界印加のUR、ULを明状態としてディスプレイに応用できることを示した⁶⁹⁾。

初めは、第3の安定状態はSSFLCの1つの状態である⁷⁰⁾と思われていたが、福井ら⁷¹⁾はMHPOBCの詳細な熱分析(DSC)から、図2.1.3に示すように第3の安定状態を示す相はSmC*相とは別の相である事を示した。また、Chandaniら⁷²⁾は標準物質との混和性テストから、第3の安定状態はSmB*相と

TFMHPOBC



相転移温度 $\text{Cryst.} \leftrightarrow \text{SmX} \leftrightarrow \text{SmC}_A^* \leftrightarrow \text{SmA} \leftrightarrow \text{Iso.}$
 $84.3^\circ\text{C} \quad 113.7^\circ\text{C} \quad 123.9^\circ\text{C}$

図 2.1.2 TFMHPOBC の構造式

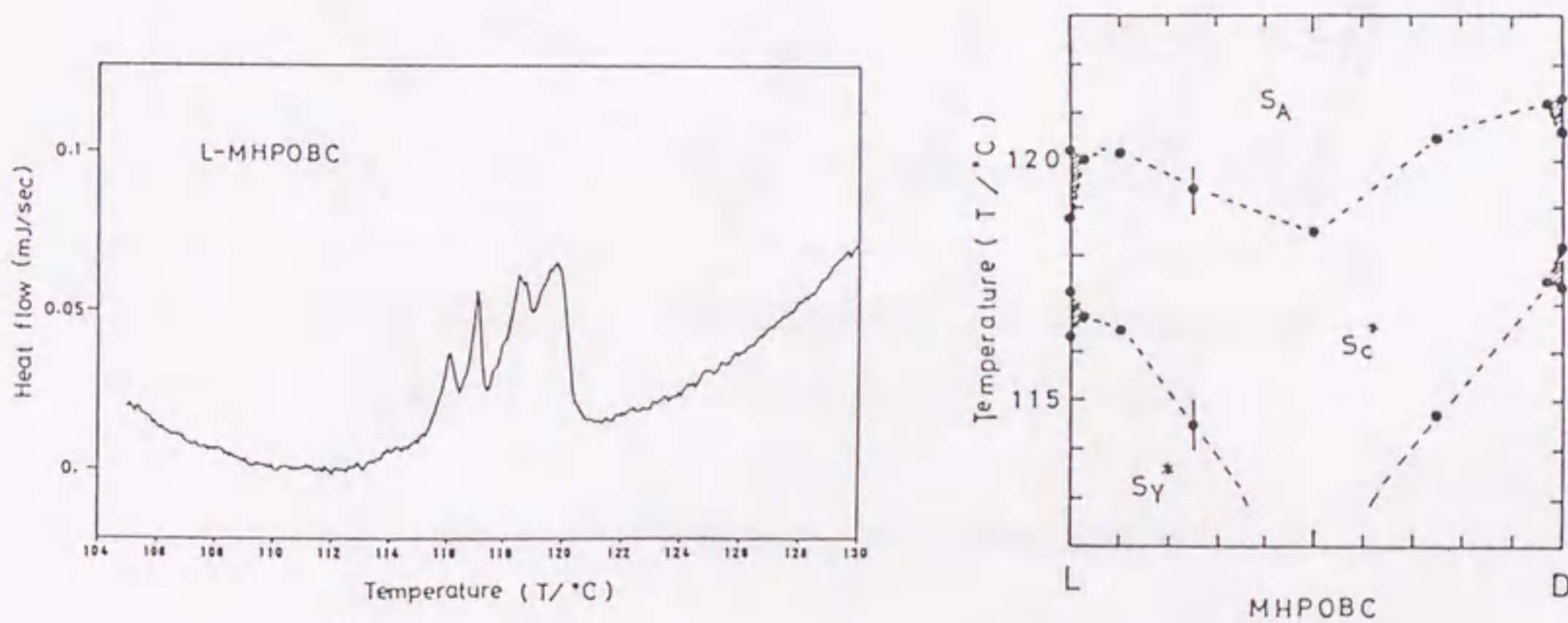


図 2.1.3 MHPOBC の熱分析と相図⁷¹⁾

も混じり合わない新しい相であることを示した。Chandaniら⁵⁾は更に第3の安定状態の本質を調べるために垂直配向セルを作成し、印加電場に対するコンスコープ像のアイソジャイヤーの動きと、斜めから入射した光の選択反射の実験から第3の安定状態を示す相は隣り合う相で螺旋の位相が 180° ずれた構造の反誘電

性液晶相であることを明らかにした。従って、我々がディスプレイに応用できると提案した第3の安定状態とUR、UL間のスイッチングは図2.1.4に示すように反強誘電相から強誘電相への電場誘起の相転移であることが明らかにされた事になる。

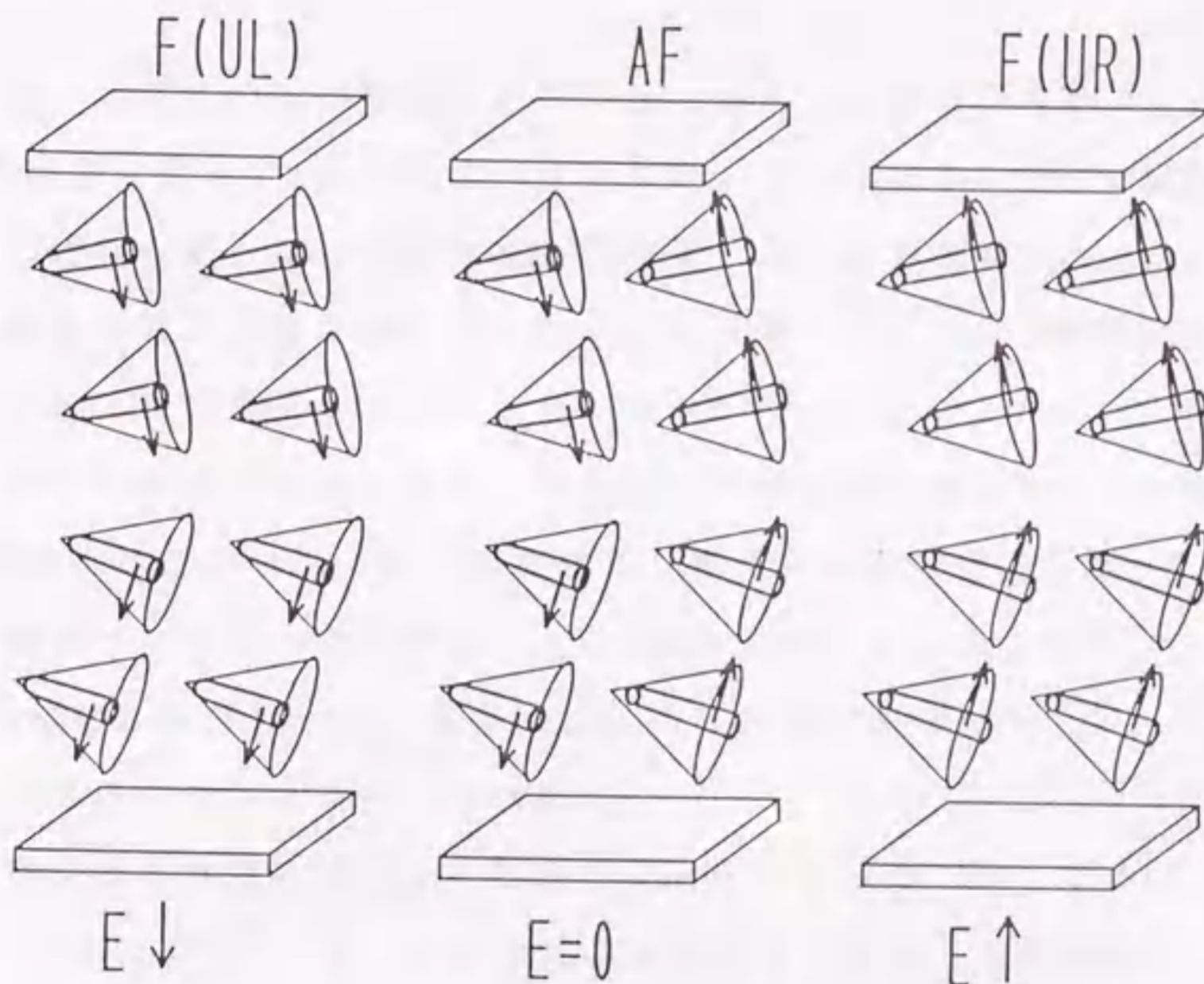


図2.1.4 3状態スイッチングの模式図

図2.1.4に示された表示原理の素子は急峻な閾値とヒステリシス幅の広い二重ヒステリシスを持ち、SSFLCの欠けていた特性を持ち合わせ、大画面ディスプレイが実現可能であると思われる。またSSFLCで問題となった残像現象に関しても電場を切った状態で層間で分極をキャンセルし、内部電場を持たないので不純物イオンの移動は無く、残像現象は起こらない。

以上述べたように、反強誘電性液晶はSSFLCに存在する困難な問題点を解決する1つの方法であると考えられる。

本章では、第3の安定状態を見いだしたTFMHPBCの相転移と平行配向セル内のスメクチック層の層構造について解析する。

第3節 実験方法

実験に用いた液晶材料は図2.1.2に示したTFMHP OBC⁶⁸⁾である。材料の合成法は文献69に詳しく記載されており、昭和シェル石油(株)で合成したものを入手し、実験に用いた。光学純度の相転移への影響を調べるために不斉炭素の絶対配置が(R)+と(S)-の2種類を準備した。各々の光学純度は95% ee程度である。

相転移を調べるための熱分析はDPS-8151(リガク)を用いた。試料5mgを正確に計り取り、Al製の試料皿に入れ、プレスする。測定は試料を昇温、冷却した後に行なった。相の同定は偏光顕微鏡による組織観察によった。

層構造の解析は第1部第3章に示したX線回折法を用いた。光学系は図1.3.3と同じであるが、X線はRU-200(リガク)Cu-K α を用いた。X線の出力が小さいので、セルを構成するガラス基板はX線の吸収を小さくするために板厚が0.1mmの硼珪酸ガラス(日本電気硝子)を使用した。透明電極ITOを蒸着した硼珪酸ガラスを5mm角に切り、8 μ mのPETフィルムをスペーサとし、セル厚8 μ mのセルを作成した。液晶の配向は温度勾配法を用い、iso.相から徐冷する事で良好なモノドメインを得た。

層間隔の測定は小角散乱X線回折装置RU-200(リガク)で行なった。光学系を図2.1.5に示す⁷⁴⁾。ゴニオメータは3スリット系で、分解能は6'である。第1スリットと第2スリットで入射X線の発散を押え、第3スリットでスリットからの散乱線を除去している。また、試料-受光スリット間を長くして分解能を上げ、この間は真空バスを使用して空気散乱によるバックグラウンドの上昇を防いでいる。粉末試料をiso.相まで加熱し、0.7mm ϕ の石英ガラス製キャピラリーに毛細管現象で注入する。キャピラリーは黄銅製の温度コントロール治具の中にセットされる。X線の透過する部分はBeを用いた。温度コントロール治具は温度制御ユニット(Chino製モデルDB)により $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に温度制御される。

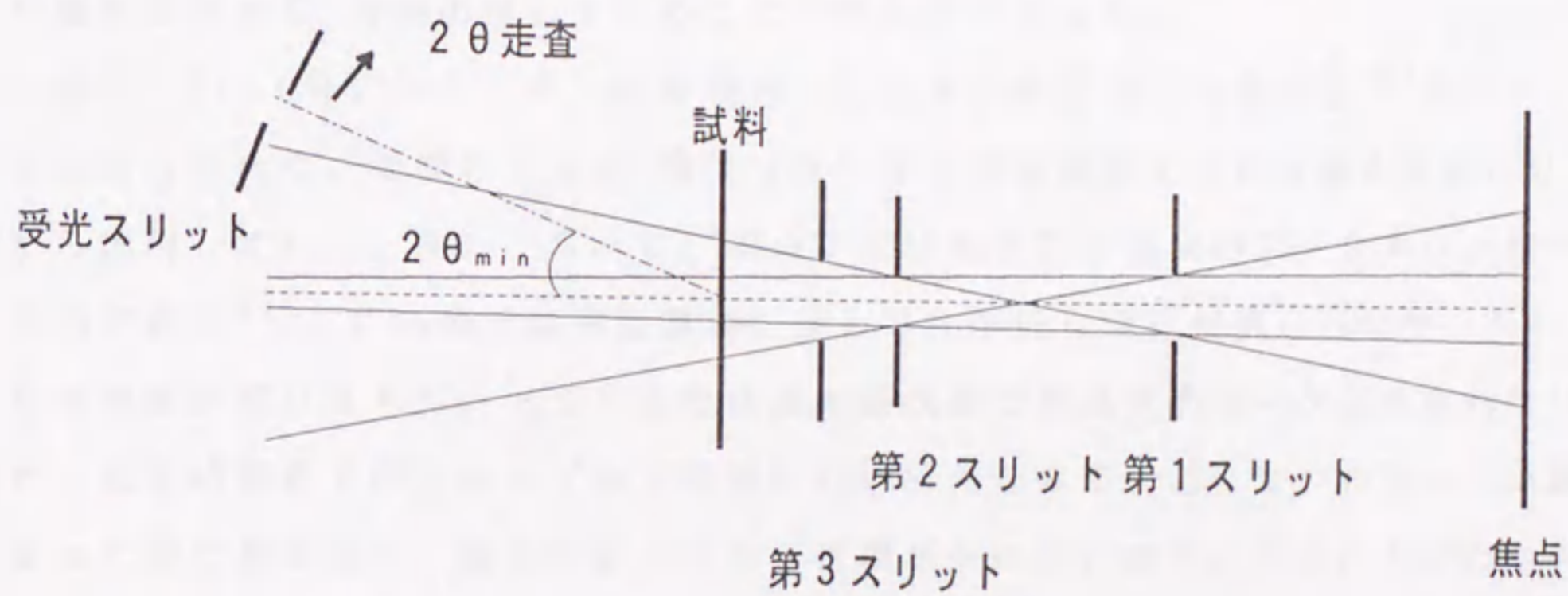


図 2.1.5 X線小角散乱測定系

第4節 TFMHPOBCの相転移

図2.1.6(a)に(R)TFMHPOBCの昇温過程のDSCチャート⁷⁵⁾を示す。84℃、113℃、124℃付近に吸熱ピークが観測され、相転移が起こっていると思われる。偏光顕微鏡の組織観察と平行配向セルでの電界印加に対する応答から、各々の相はCryst. - SmC_A* (反強誘電相) - SmA - Iso. であることがわかった。吸熱ピークの大きさからSmA - SmC_A*の相転移は1次転移であることが推定できる。図2.1.6(b)は(R)体の中に(S)体を混合し、その比率を6:4とした場合の昇温過程のDSCチャートである。50℃、113℃、124℃付近に大きな吸熱ピークが観察される点は(R)単品と同様であるが、詳しく見ると、108℃付近に小さなピークが見られる点が異なっている。偏光顕微鏡による組織観察と印加電場に対する応答からSmC_A*とSmAの間にはSmC*相が出現していることが明らかとなった。

図2.1.7に(R)体と(S)体を混合したときの昇温過程での相図⁷⁶⁾を示す。SmAとSmC_A*の間のSmC*相は(S)体の添加量が10%を越えたあたりから出現している。また、SmC_A*相の下には未確認の高次のスメクチック相が現れており⁷⁷⁾、この相では印加電場に対して光学的な変化は見られなかった。光学純度が高い(R)、(S)体では過冷却状態で結晶化のピークは見られないが、光学純度を下げたサンプルでは図2.1.6(b)の50℃付近に2つのピークが重なって出てきており、高次のスメクチック相がSmC_A*の下に在ることがわかる。

MHPOBCの場合、光学純度が高い時、即ち、(R)体ではSmAとSmC_A*相の間にC_α*、C_β* (C_β*相は通常のC*相であることが確認されている)、C_γ*の3つのサブフェーズが存在し、光学純度を下げることによってC_α*、C_γ*は消失することが福井⁷⁸⁾、Goreckaら⁷⁹⁾により報告されている。

TFMHPOBCの場合にはこのようなサブフェーズは存在せず、光学純度を下げることによりC*が出現している。

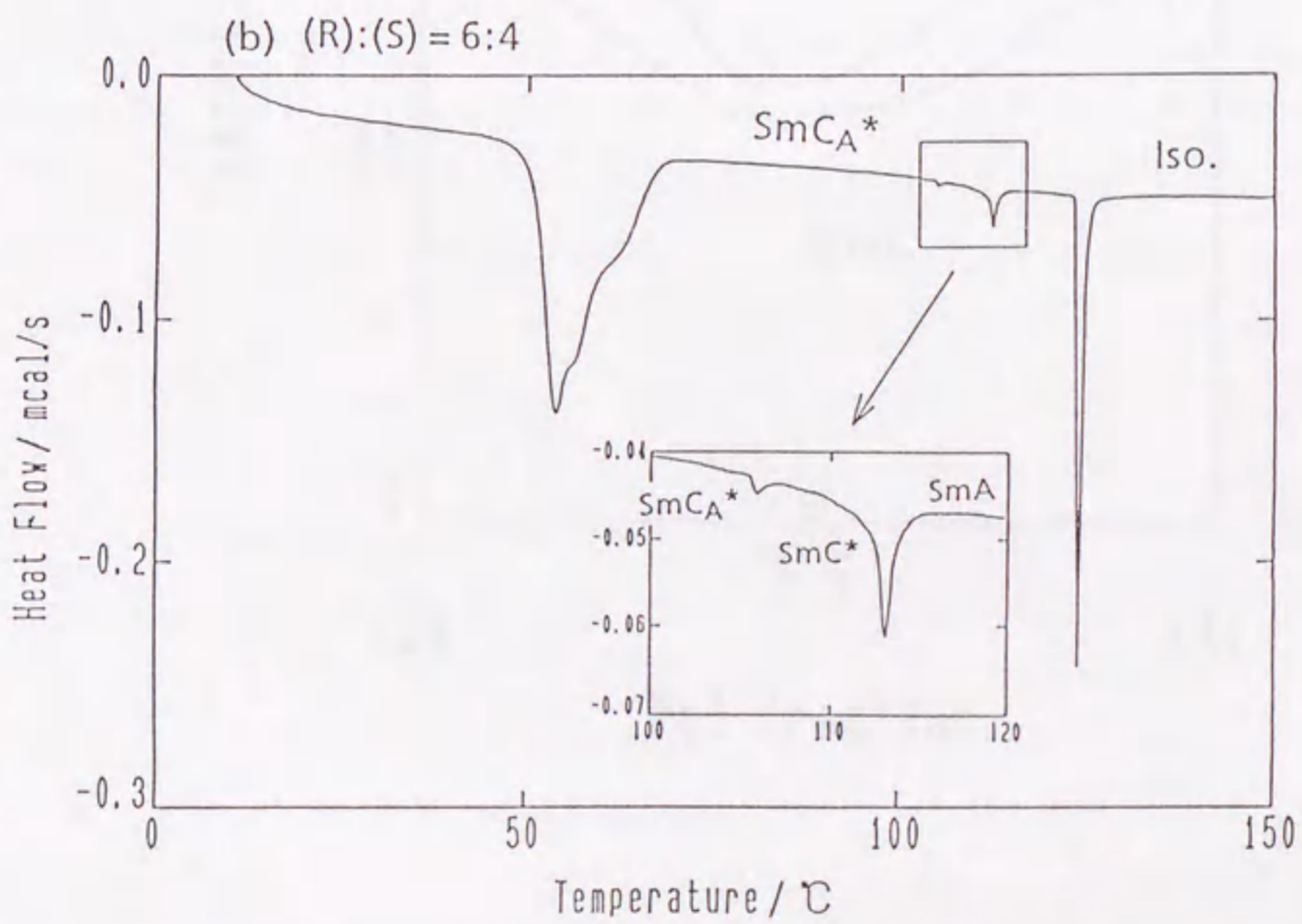
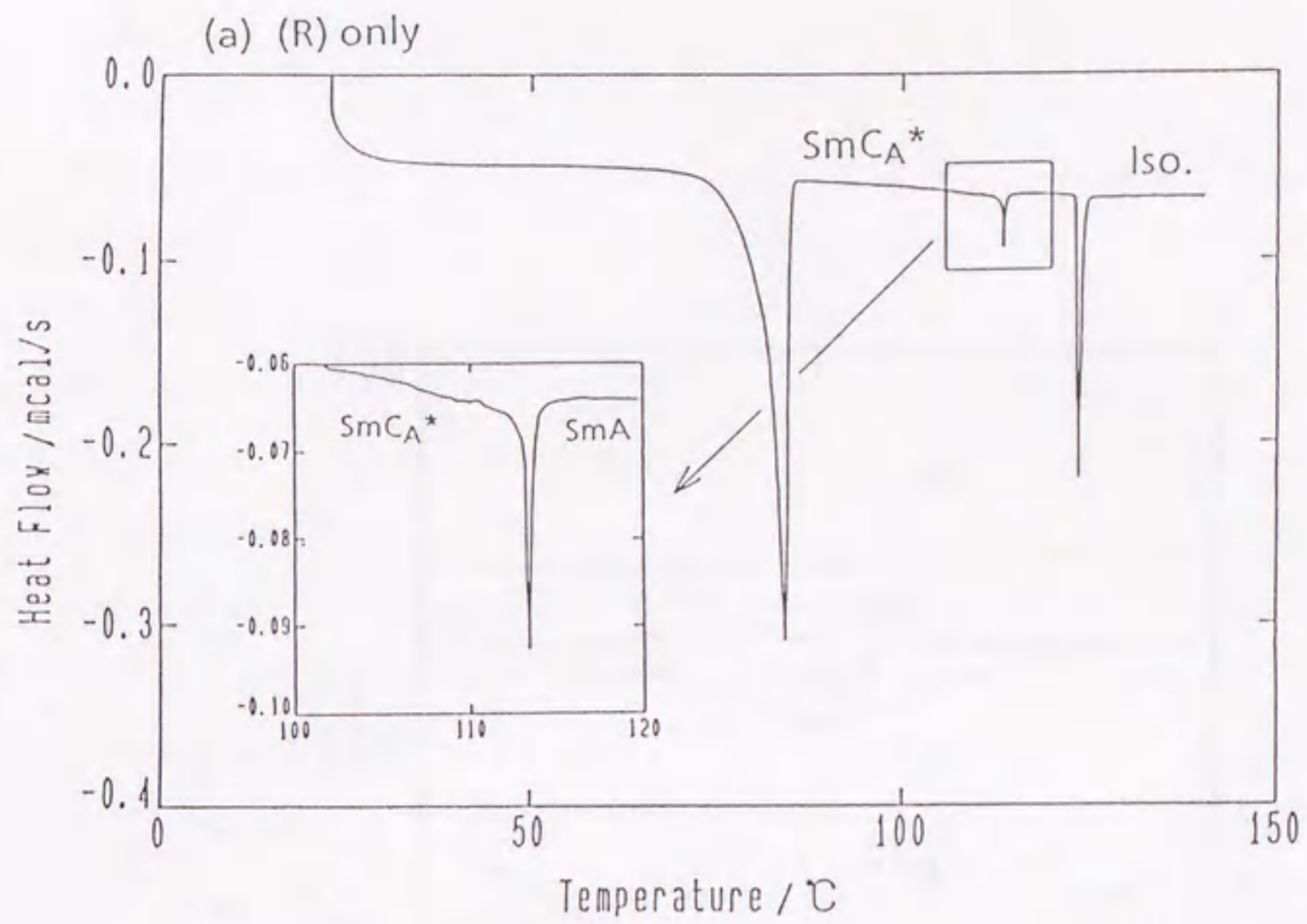


図 2.1.6 (a) R 体の TFMHPOBC と (b) R 体 : S 体 = 6 : 4 に混合した TFMHPOBC の DSC チャート

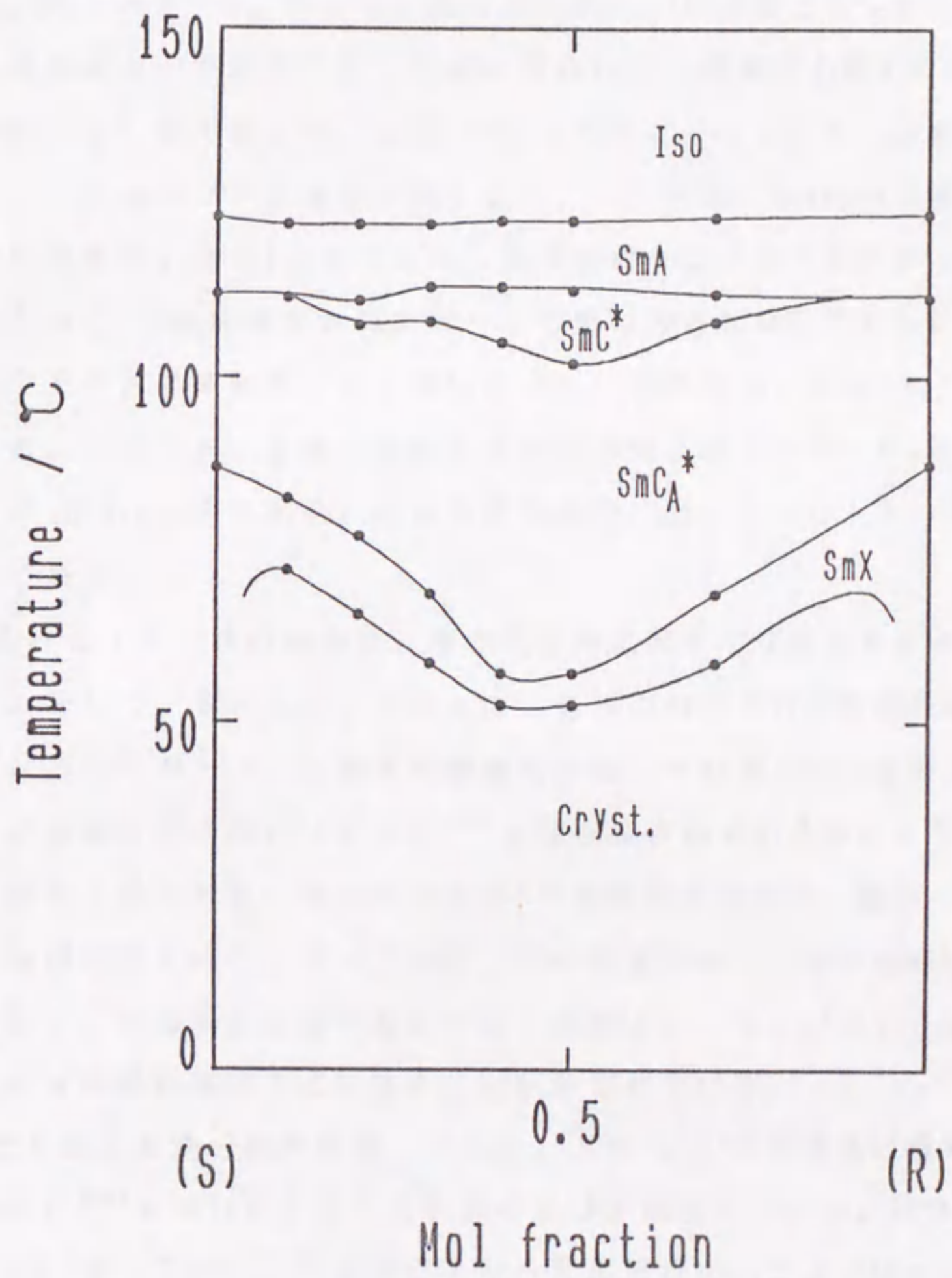


図2.1.7 (R)体と(S)体のTFMHPBCを混合した時の昇温過程での相図

第5節 層構造の解析

T F M H P O B C を平行配向させた時にどのような層構造をとるか、また、材料の光学純度がどのような影響を与えるかについて調べた。セル厚 $8 \mu\text{m}$ セルに (R) 体と (R) : (S) = 64 : 36 混合物の X 線回折のピークプロファイルを図 2.1.8 (a), (b) に示す⁷⁶⁾。S m C_A* 相では図 (a), (b) 両者ともシェブロン構造に起因する 2 本のピークが $\pm 15^\circ$ 付近に見られる。温度が上昇するに従ってピーク間隔は約 10° まで縮まる。図 (a) では S m C_A* から S m A への転移点に近づくに従って、2 本のピーク強度は弱くなり、 0° 付近に bookshelf 構造に起因するピークが現れる。図 (b) のラセミ化した混合物では 105°C の S m C_A* から 107° の S m C* に相転移する際にピーク位置に大きな変化はみられなかった。 112°C で S m A に相転移するときには (R) 体の場合と同様に 0° 付近にピークが現れる。スメクチック層の基板からの傾き角 δ は $\delta = \beta - \theta_B$ で与えられる。ここで θ_B は Bragg 角である。傾き角 δ を温度に対してプロットしたのが図 2.1.9 (a), (b) である。

図 (a) に示される (R) 体の場合は、層の傾き角は温度が上昇するに従って単調に減少する。そして、S m C_A* と S m A の相転移点付近で δ は急激に減少する。転移点付近では $\delta = 0$ のピークも数度の範囲にわたって観察され、相の共存が予想される。この急激な δ の跳びは乾らに⁸⁰⁾より指摘されている様に 1 次転移からくるものであると思われる。最近の折原ら⁸¹⁾の誘電率の測定、藤川ら⁸²⁾の電場をかけながら相転移を調べた E-T 相図、及び垂直配向セルでの相転移の観察で S m A と S m C_A* の境界が明確であると言う結果から、T F M H P O B C の S m C_A* と S m A の相転移は 1 次であることが示されている。

図 (b) のラセミ化した混合物の場合、S m C_A* と S m C* の転移点近傍で跳びを観察した。鈴木ら⁸³⁾も M H P O B C で同様の跳びを観察している。跳びの大きさは $0.56 \sim 0.6^\circ$ であり、冷却過程よりも昇温過程の方がよりはっきりと現れる。なぜなら、偏光顕微鏡で相転移を観察すると、冷却過程では相転移点近傍で S m C* と S m C_A* 相が共存しているのに対し、昇温過程では相転移が全面にわたりほぼ同時に起こり、相の共存温度範囲が極めて狭いためである。 δ の温度に対するヒステリシスは (R) 体の場合にはみられないのに対し、図中の矢印で示すように約 8°C の範囲で履歴が観察される。これは T F M H P O B C の S m C_A*

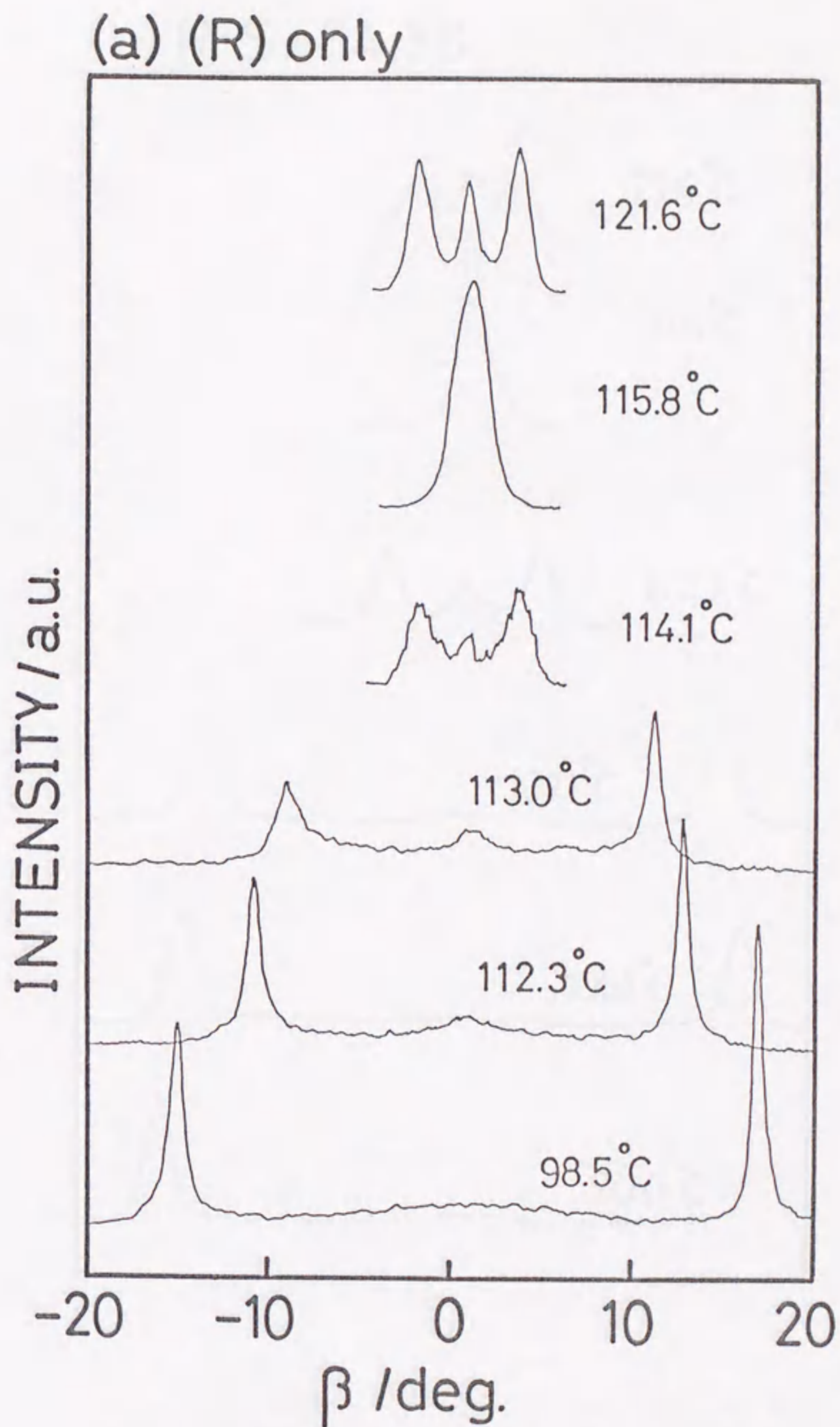


図 2.1.8 (a) TFMHP OBC の (R) 体の平行配向セルの X 線回折ピークプロファイル。

(b) R:S=64:36

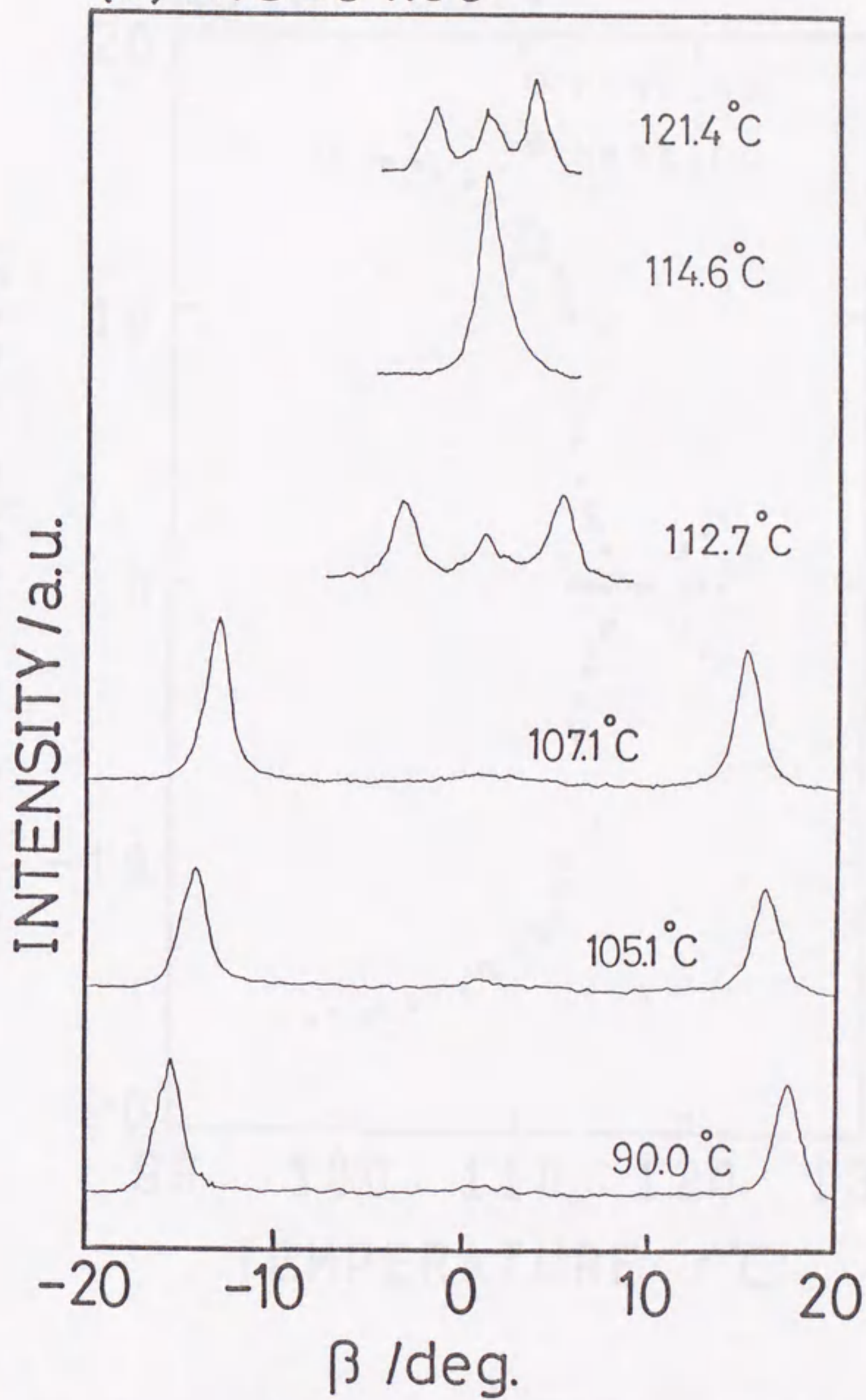


図2.1.8 (b) TFMHPOBC混合物(混合比(R):(S)=64:36)の平行配向セルのX線回折ピークプロファイル。

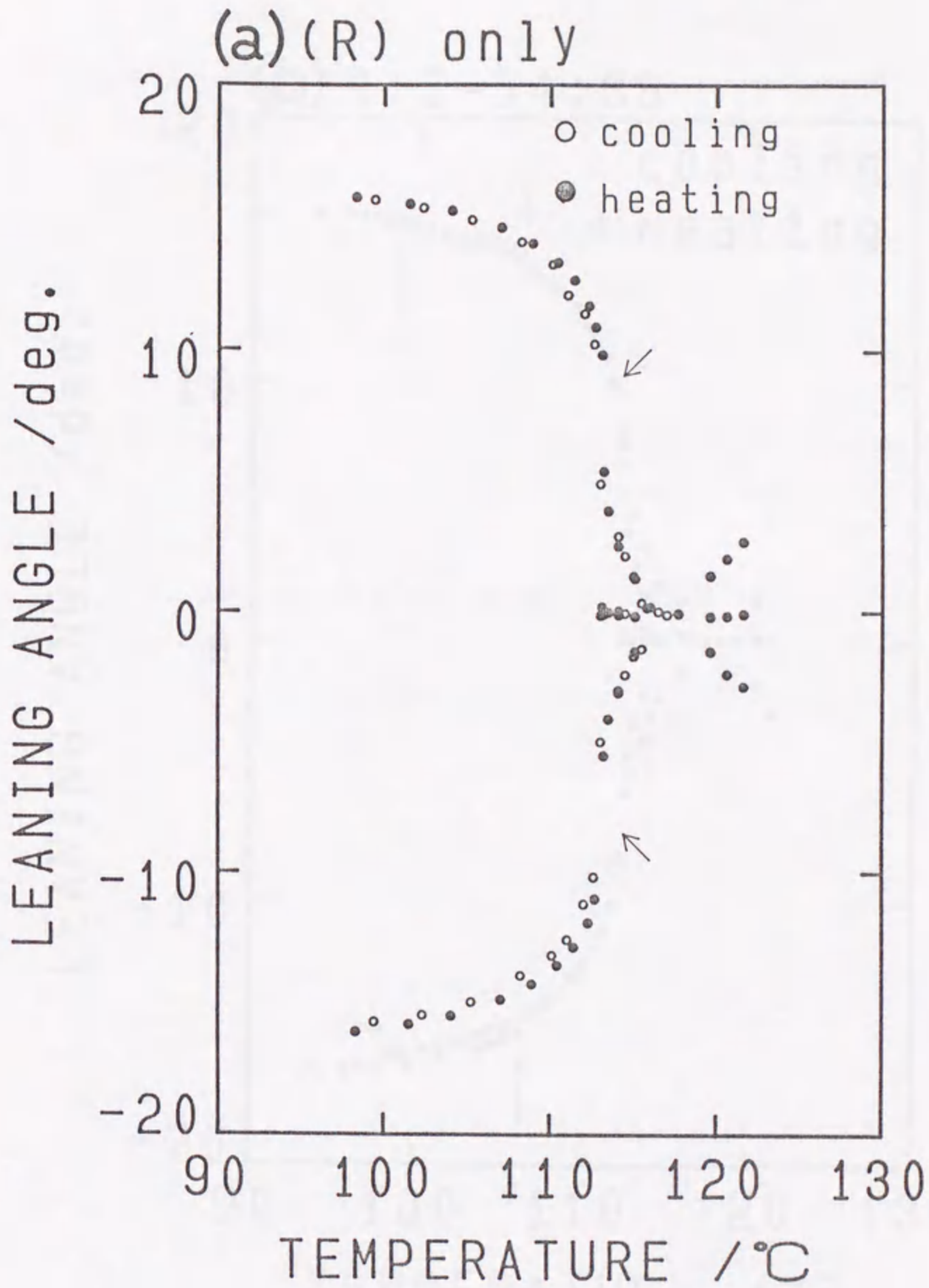


図2.1.9 (a) TFMHPOBC (R) 体の層の傾き角 δ の温度依存性。○は冷却過程、●は昇温過程で測定したデータを示す。図中の矢印はSmAとSmC^{*}相の間の跳びを示す。

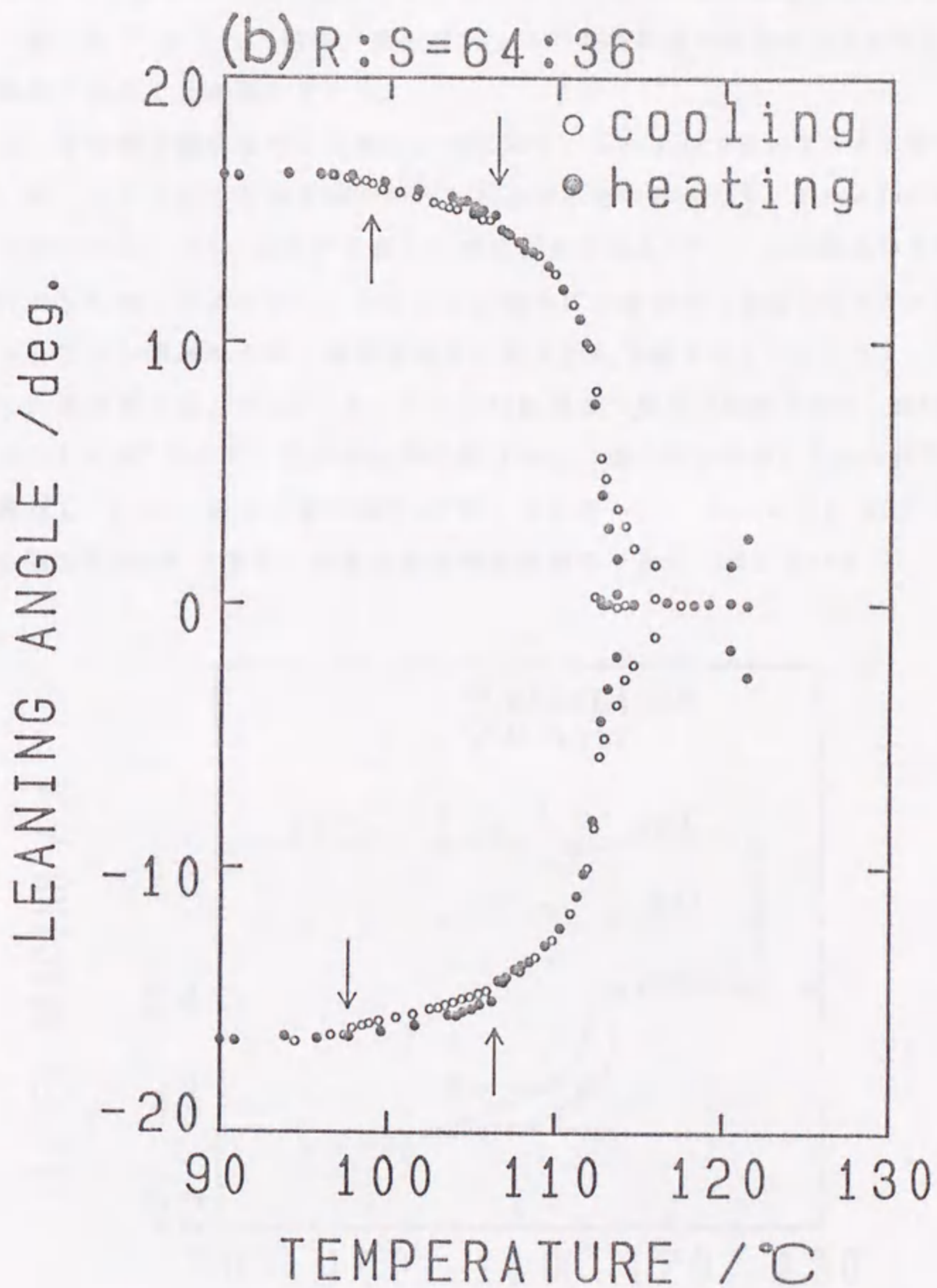


図2.1.9 (b) TFMHPOBC混合物(混合比 (R) : (S) = 64 : 36)の層の傾き角 δ の温度依存性。○は冷却過程、●は昇温過程で測定したデータを示す。図中の矢印は $S m C^*$ と $S m C_A^*$ 相の間の跳びを示す。

と SmC^* の相転移が 1 次であることを示唆している。この相転移に関しても、最近、藤川ら⁸²⁾が E-T 相図、垂直配向セルでの相転移の観察の測定を行ない、1 次転移であることを示している。

次に、層間隔の温度依存性を図 2.1.10 に示す。 SmA 相では約 34 \AA であり、(R) 体、ラセミ化した混合物の両方ともほぼ一定の値を示す。 SmA から SmC_A^* あるいは SmC^* に転移する際に、層間隔が縮まる⁸⁴⁾。これは液晶分子が層法線方向から傾くためであり、セルにした場合には層自身も基板法線方向から傾き、シェブロン構造をとる。層の傾き角の測定から予想されていたように、ラセミ化した混合物では、 SmC^* と SmC_A^* の転移点で跳びが観察された。跳びの大きさは 0.074 \AA である。層の傾き角の跳びから、層の傾き角 δ 、 SmA 相での層間隔 d_A 、 SmC^* 相での層間隔 d_C の間の関係式 $d_C = d_A \cos \delta$ により計算した値は 0.084 \AA であり、両者は測定誤差範囲内でよく一致している。

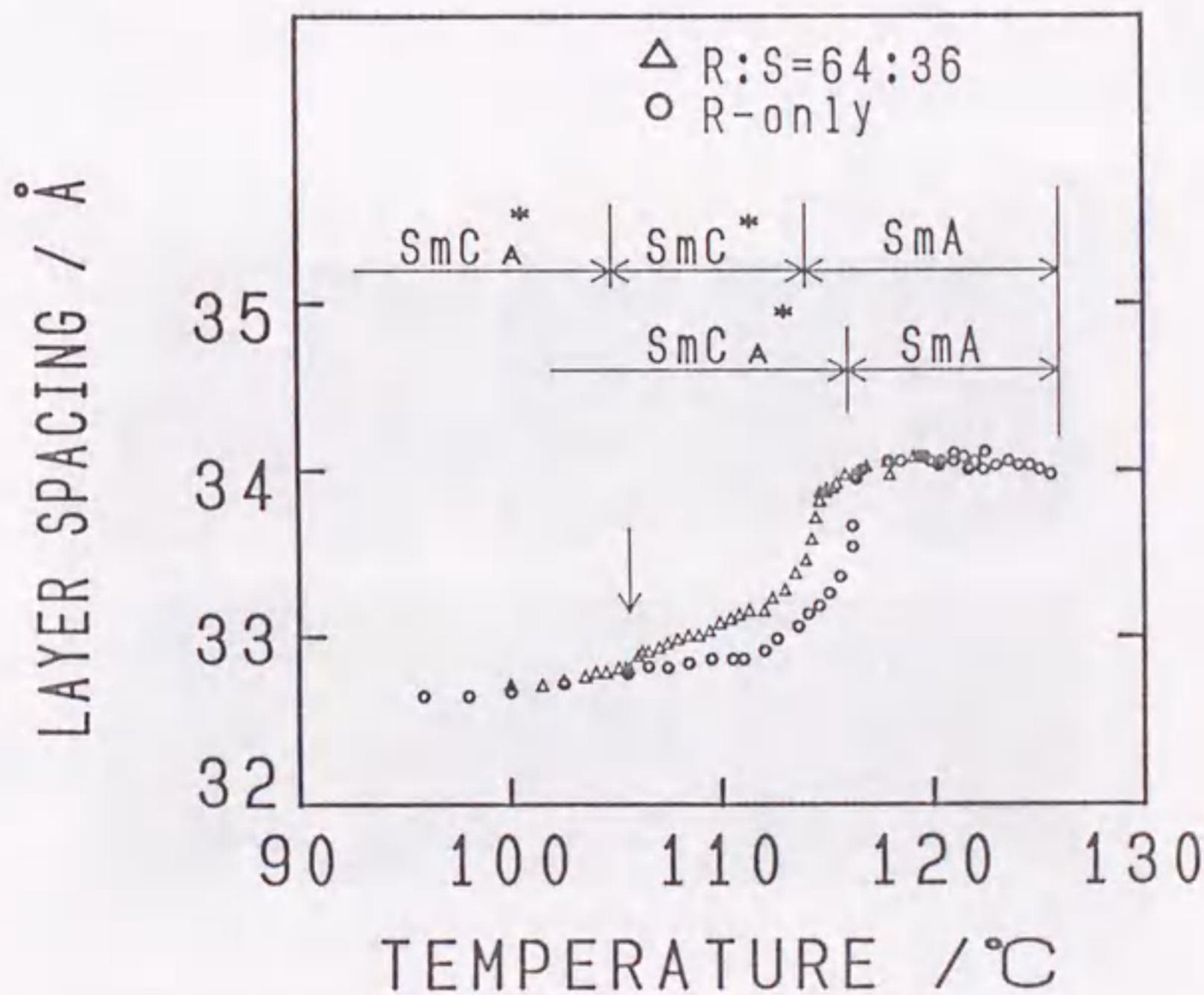


図 2.1.10 層間隔の温度依存性。○は (R)-TFMHP OBC を Δ は混合物 (混合比 R : S = 64 : 36) を表わす。

ここで、SmA相の層構造に着目してみる。層の構造は相層系列がIso.-N*-SmA-SmC*とIso.-SmA-SmC*の両方で測定されており、bookshelf構造か、傾いたbookshelf構造になっている事が報告されていた^{55, 56)}。最近、高西ら⁸⁶⁾と大内ら⁸⁷⁾によって、相系列がIso-SmA-Cryst.の8CBを用いX線回折実験と偏光顕微鏡による観察が行なわれ、シェブロン構造に特有の2本のピークと、ジグザグ欠陥が観察され、SmA相でもシェブロン構造が存在することが示された。

TFMHPBCの場合、SmC*からSmAへ加熱した時、シェブロン構造に起因する2つのピークは徐々に小さくなり、 $\delta = 0^\circ$ 付近に1本のピークが現れる。そして、更に温度を上げると、1本のピークが3本に分離する。これは(R)体とラセミ化した混合物の両方で観察されている。Iso.相への相転移温度近くまで温度を上げると、両サイドの2本のピークの間隔は拡がり、その間隔は $2.5^\circ \sim 3.0^\circ$ になるのが観測された。図2.1.11はX線回折で層構造を調

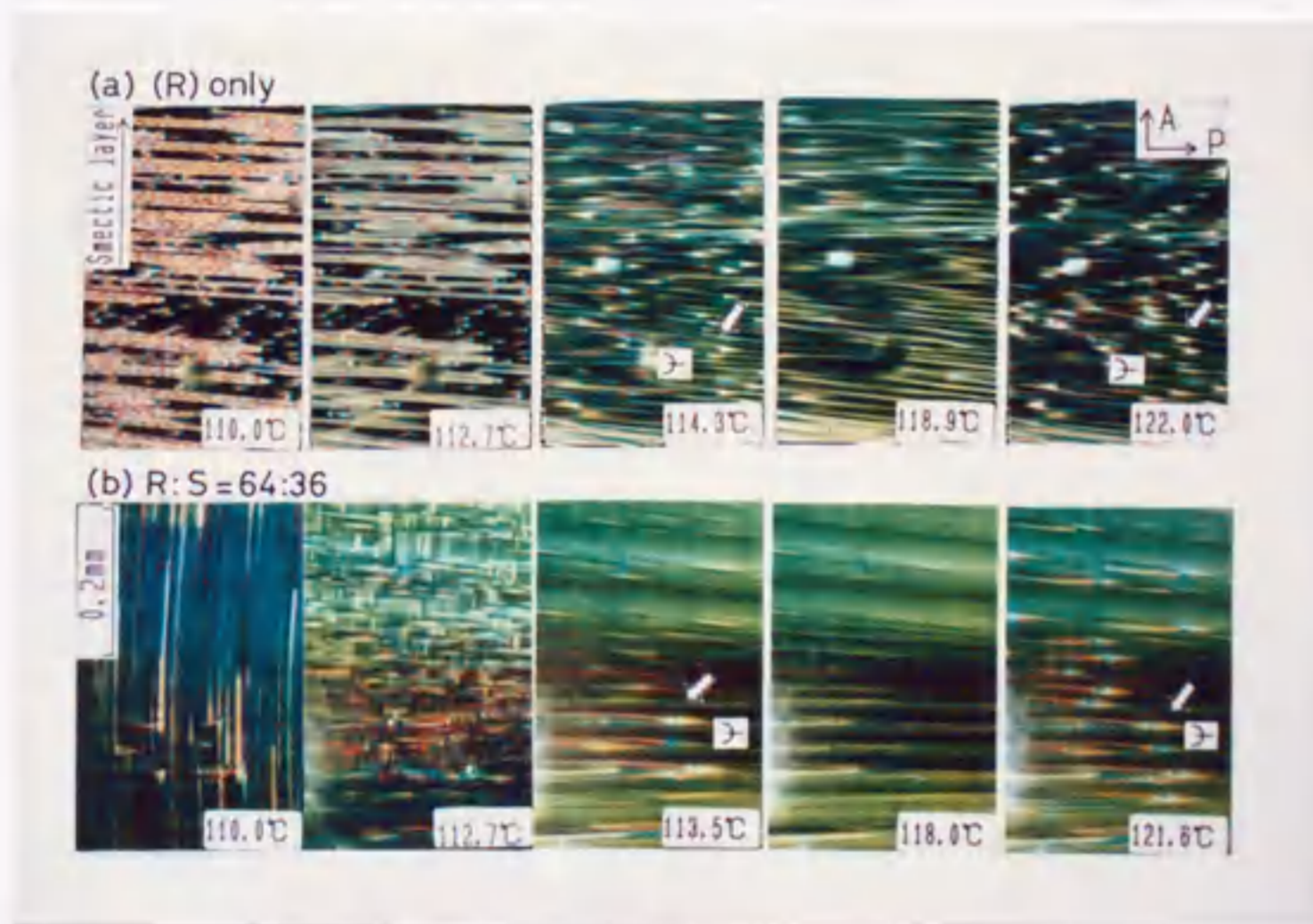


図2.1.11 X線回折実験を行なった平行配向セルの偏光顕微鏡写真。(a)は(R)体、(b)はラセミ化した混合物である。白い矢印はフォーカルコニック組織を示す。

べたセルの偏光顕微鏡写真であり、図2.1.8のピークプロファイルを示した温度と対応して撮影してある。図(a)で118.9℃と122.0℃の写真と比較すると、118.9℃の方ではフォーカルコニック組織は観察されないのに対し、122.0℃では多数のフォーカルコニックが観察される。これと対応してX線回折の回折ピークは118.9℃ではシングルピークであり、bookshelf構造であるのに対し、122.0℃では3本に分かれている。同じことが図(b)のラセミ化したサンプルでも観察されている。一方、図2.1.10の層間隔の温度依存性のグラフから、119.5℃で層間隔は最大値である34.058 Åとなる。そして、温度が上昇するに従って僅かに減少する。この層間隔の僅かな減少分を補償するために層がベンド変形し²⁶⁾、フォーカルコニックが形成されているものと推定される。赤羽ら⁸⁸⁾の最近のX線回折実験により、フォーカルコニック組織に起因して2本のピークが現れることが示されている。今回の実験では、右向きのフォーカルコニックと左向きのフォーカルコニックの境界部分にジグザグ欠陥が観察されない事実を考慮すると、完全なシェブロンは形成されておらず、フォーカルコニックに起因するベンド構造と、bookshelf構造が混在していることが推測される。

第2章 反強誘電性液晶のスイッチング

第1節 はじめに

MHP OBC、TFMHP OBCに於て、反強誘電性が見いだされてから、強誘電性液晶の場合と同様にスイッチング機構が調べ始められた。反強誘電-強誘電相の電場誘起の相転移はストライプ状のドメイン構造を取りながら起こり、D-E二重履歴曲線を描く。この相転移に関しては、折原と石橋¹⁹⁾により自由エネルギーを記述するパラメータとして反強誘電的な分極と強誘電的な分極を導入することで現象論的に解析がなされた。その結果、相転移の次数が2次の場合、パラ相(P)-反強誘電相(AF)またはパラ相(P)-強誘電相(F)-反強誘電相(AF)の相転移が可能で、反強誘電相では二重履歴曲線を描くことが示された。相転移の次数が1次の場合についてもパラメータの6次の項を導入して相転移の理論解析²⁰⁾が現在行なわれている。実験的には強誘電相と反強誘電相のスイッチングを同一のセルで観察し、スイッチング機構の違いを調べることに興味がある。都合がいい事に、TFMHP OBCの光学純度を下げたブレンド品はSmC_A*の高温側にSmC*相を取る。従って、SmC*相から温度を下げながらスイッチングを調べる事で、そのメカニズムをある程度は明らかにする事ができる。

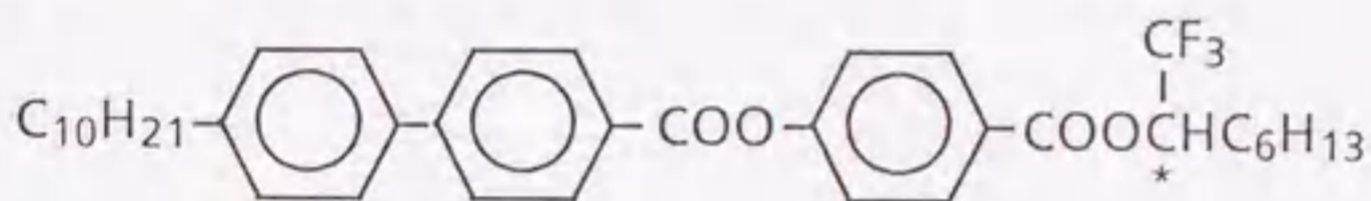
また、最近、スメクチック層が電場によって動くことが報告されている。佐藤ら²¹⁾はフェニールピリミジンをベースとした強誘電性液晶のブレンド品を満たしたClark-Lagerwall型のSSFLCセルにおいて、交流電場を印加することでシェブロン構造から疑似bookshelf構造に不可逆的に変化することを示した。一方、反強誘電性液晶においては城野ら²²⁾により、MHP OBCを含んだブレンド品で第3の状態と2つのユニフォーム状態間のC-directorのスイッチングに対応してシェブロン構造とbookshelf構造間の可逆的な層スイッチングが起こっていることが示された。

本章では、外部電場を印加した時のSmC*、SmC_A*相でのスイッチングの様子を観察し、そのメカニズムを調べることを試みた。そして、ディスプレイへの適用可否を判断するために電気光学特性、スイッチング時間、層スイッチングを調べた。

第2節 実験方法

実験に用いた液晶材料はTFMHPDBC、4-(1-trifluoromethylheptyloxy carbonyl)phenyl4'-decylbiphenyl-4-carboxylate⁹³⁾ (略称TFMHPDBC)、MHPDBCである。TFMHPDBCの分子構造を図2.2.1に示す。

TFMHPDBC



相転移温度 44.3°C 65.1°C 67.6°C
Cryst. \leftrightarrow SmC_A* \leftrightarrow SmA \leftrightarrow Iso.

図 2.2.1 TFMHPDBCの分子構造

SmC*とSmC_A*のスイッチング観察は(R)体と(S)体のTFMHPDBCを用いた。配向方法は良好な配向が得られる温度勾配法を用い、セル厚2 μmのセルを作成した。また、ディスプレイへ適用するために上記3種類の液晶材料とその同族体をブレンドし、反強誘電相の室温化をはかった。ブレンドの詳細は第3章で述べる。配向方法はポリイミド配向膜のラビングであり、セル厚は2 μmである。層構造をX線回折で調べるためのセルはITOを蒸着した0.1 mm厚のガラス基板にポリイミド配向膜を塗布し、ラビング処理を施した。セル厚は8 μmである。

電気光学特性は第1部第1章に示した測定系を用いて行なった。スイッチング時間はセルにパルス電場が印加されてから光透過率が90%変化するまでの時間と定義した。反強誘電性液晶の場合、UL→AF、AF→UL、UL→URの3種類のスイッチング時間を測定する必要があり、印加電圧としてマイナス電位からゼロ電位、ゼロ電位からマイナス電位、マイナス電位からプラス電位の3種類の測定用波形を準備した。

層スイッチング実験は第1部第3章に示したX線回折測定系を用いて行なった。

第3節 実験結果

(1) TFMHP OBCのスイッチング

(R)-TFMHP OBCの平行配向セルに100℃で±40Vの三角波を印加した時のストロボ観察写真を図2.2.2に示す。-40VではULが安定であり、電圧を上げ、-11.5Vになると層方向に走るストライプ状のドメインを発生しながら第3の状態である反強誘電相(AF)に移っていく。そして+12.0Vでは先程と同様に、層方向にストライプ状のドメインを発生しながらURにスイッチングする。このストライプ状のスイッチングは鈴木ら^{6B)}によっても観察されている。

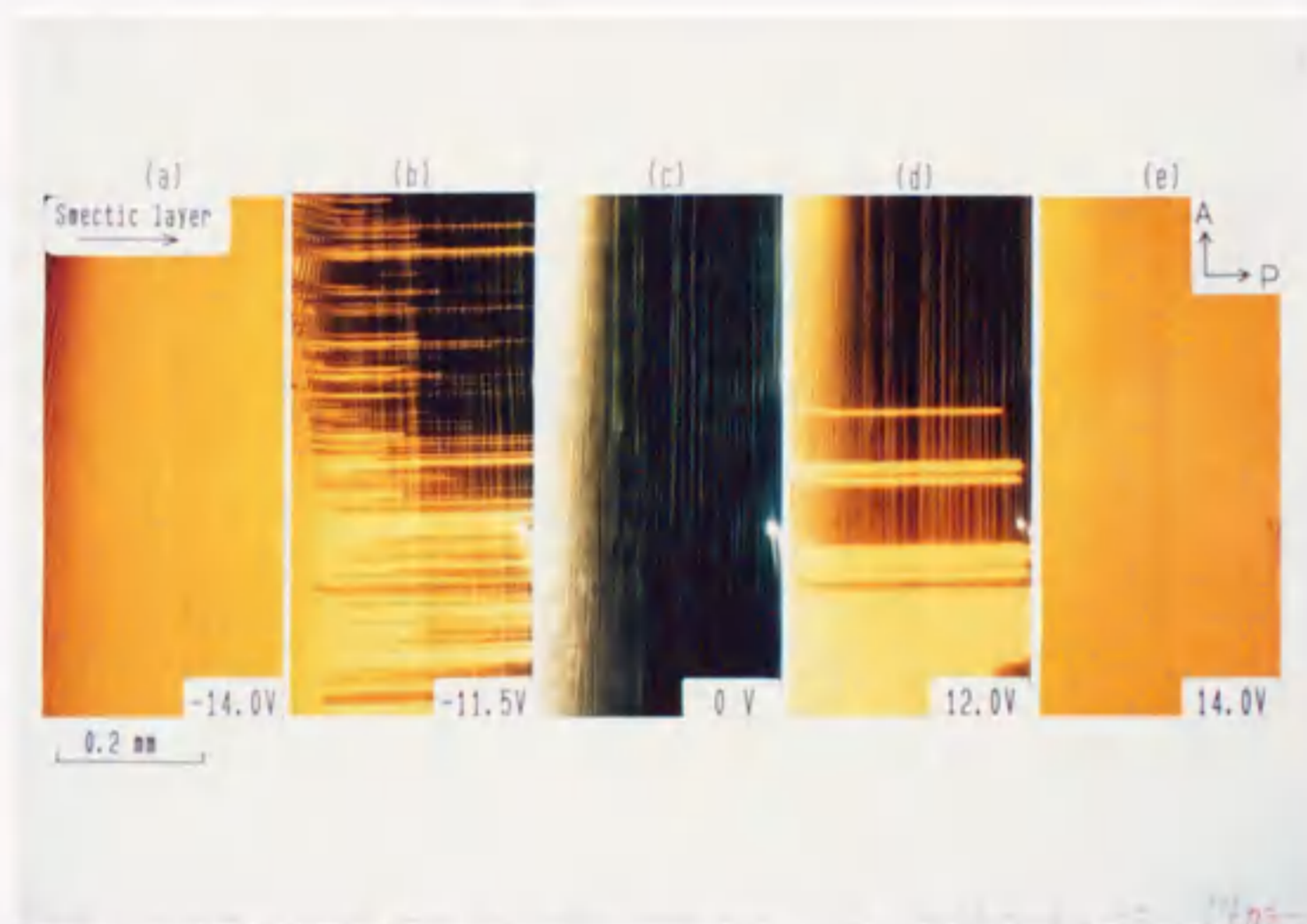


図2.2.2 (R) TFMHP OBCの2 μmセルに100℃で±40Vの三角波を印加した時の顕微鏡の連続写真。

図2.2.3はこのスイッチングの透過光変化を光電子倍增管で受光し、時間に対してプロットしたグラフである。110℃のSmA相では大きな電傾効果(electroclinic effect)⁹⁴⁾が観察された。電圧40Vを印加することにより、誘起された液晶分子のチルト角は14.5°であった。SmC_A*相ではAFから強誘電状態(F)へ急峻な閾値を示しながらスイッチングしている。またF状態

の液晶分子のチルト角はディスプレイに適用した際のコントラストを得るのに十分な大きさである。更に、横軸に印加電圧を、縦軸に透過率をプロットすると、光学的な二重ヒステリシスが得られる。この二重ヒステリシスは第3章で述べるマルチプレックス駆動には非常に有用な特性である。

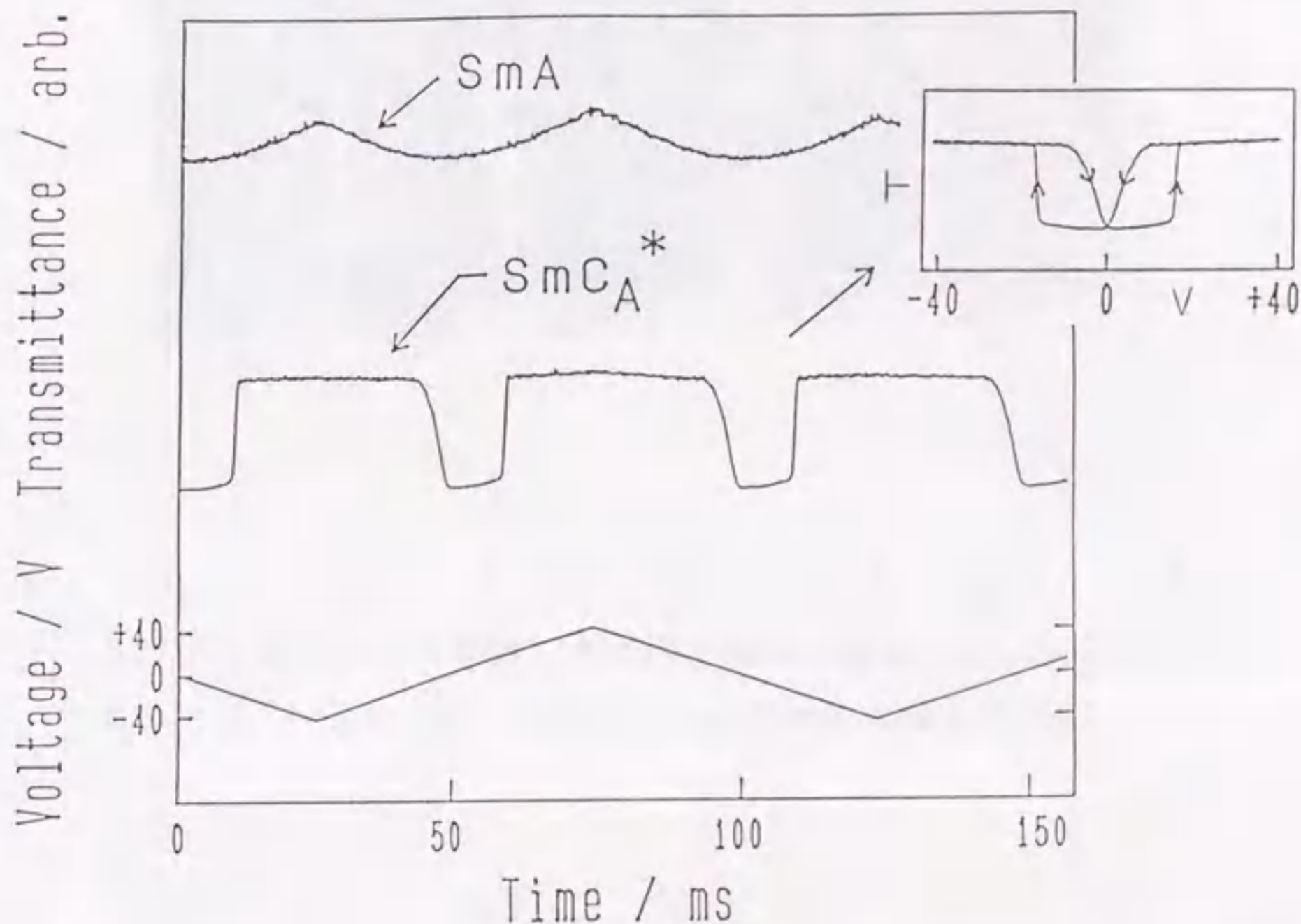


図2.2.3 (R)TFMHPNBCに±40Vの三角波を印加した時のSmA、SmCA*相での光透過と履歴曲線。

次に、光学純度を下げたサンプルでのスイッチングを観察する。第1章で光学純度を下げることによってSmC*相がSmAとSmCA*相の間に出現する事を述べた。図2.2.4、2.2.5、2.2.6は(R)体のTFMHPNBCを63%、(S)体を37%混合したセルのスイッチングを観察した連続写真であり、温度が各々、107℃(SmC*相転移点直下)、101℃(SmC*相)そして、85.5℃(SmCA*相)である。図2.2.4のSmC*相でのULからURへのスイッチングを見ると、3種類のディスクリネーションが現れる。-4VのULから-2.8Vに電圧が上昇すると、消光した状態の中に表面ディスクリネーションが発生し、灰色のツイスト状態が現れる(図(b))。-1.8Vでは全面やや青みがかった灰

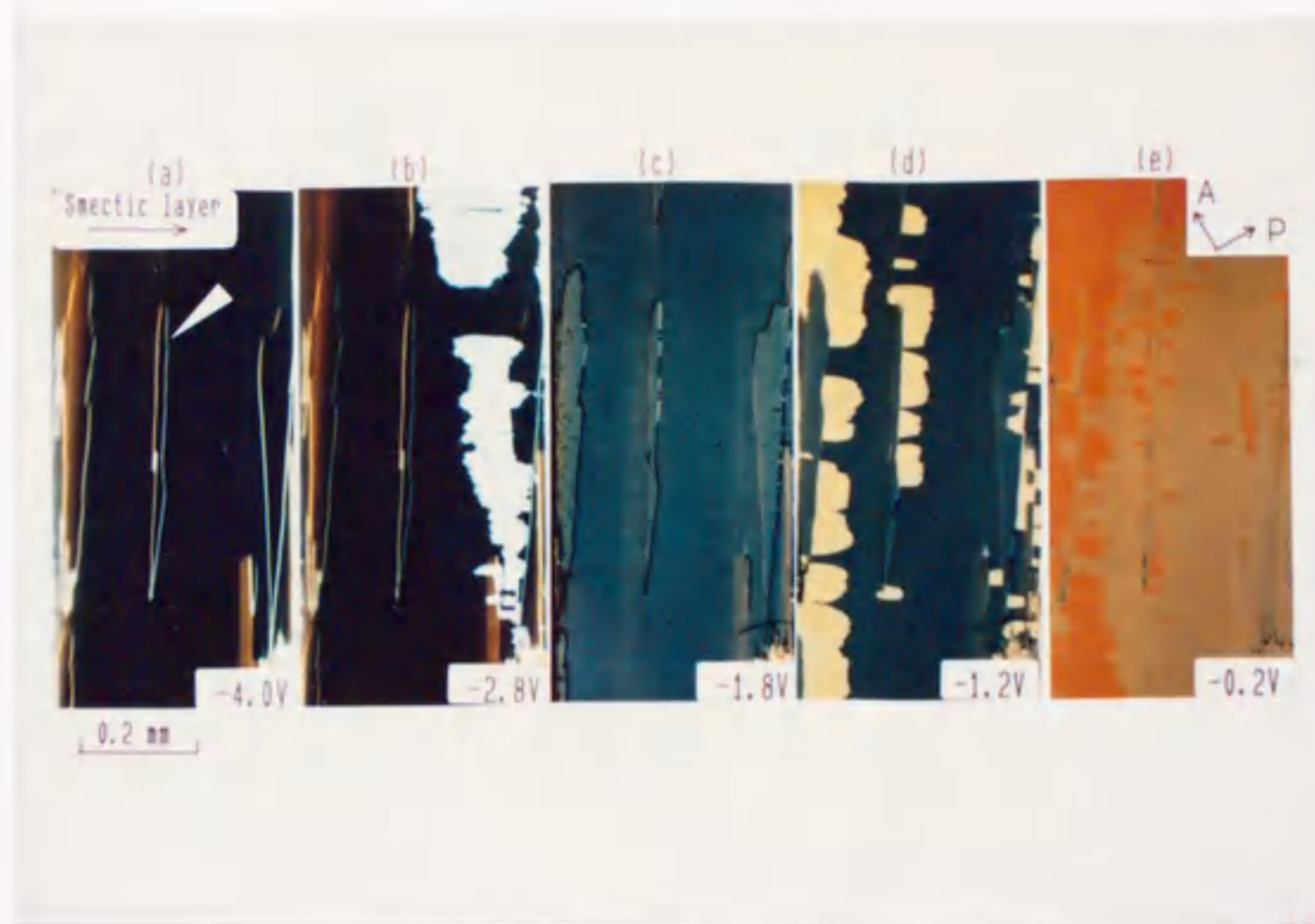


図2.2.4 (R) : (S) = 63 : 37のTFMHPOBCを注入した2 μ mセルに ± 5 Vの三角波を印加したときの顕微鏡連続写真。温度は107 $^{\circ}$ CのSmC*である。白い矢印はジグザグ欠陥を指している。

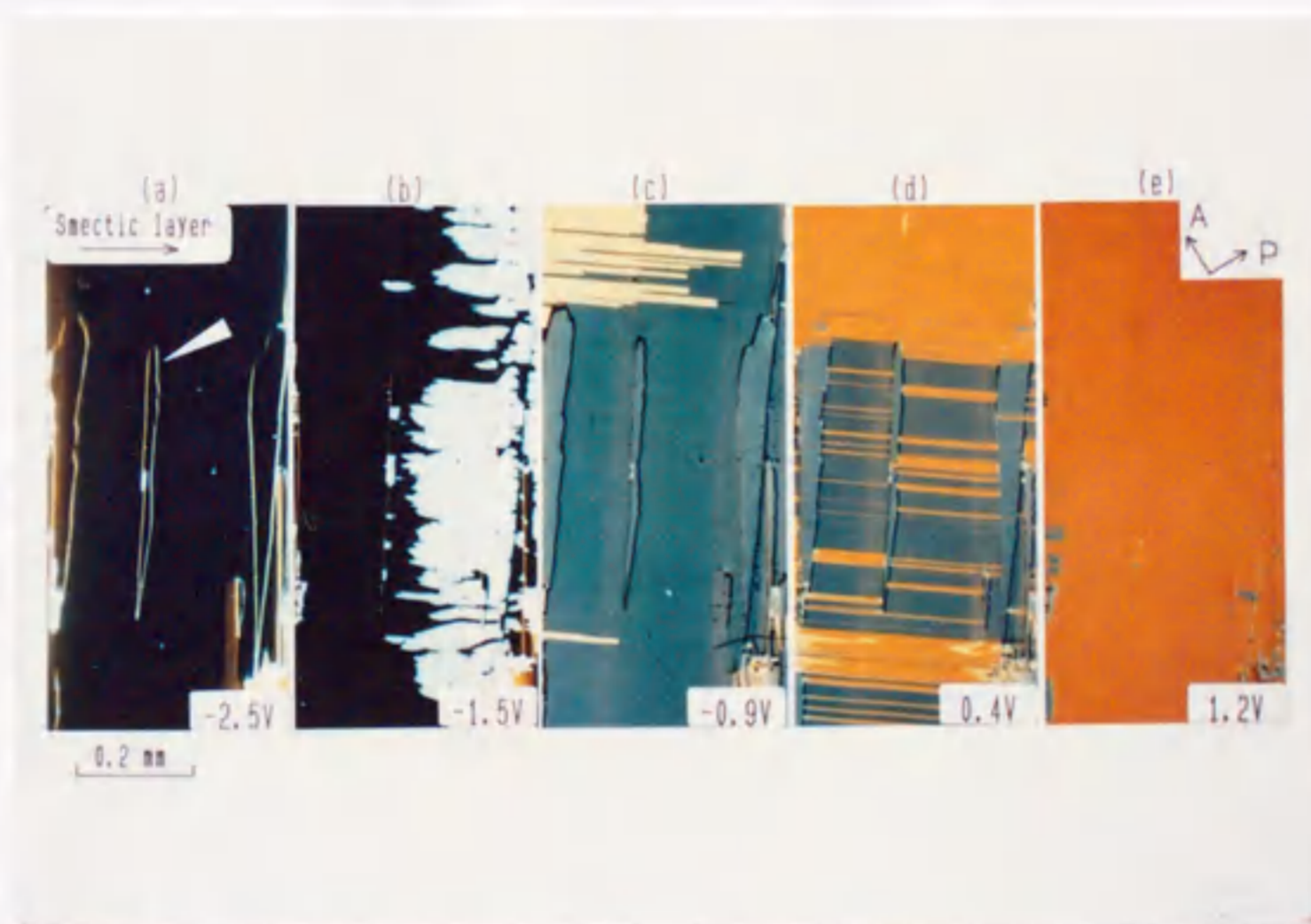


図2.2.5 (R) : (S) = 63 : 37のTFMHPOBCを注入した2 μ mセルに ± 5 Vの三角波を印加したときの顕微鏡連続写真。温度は101 $^{\circ}$ CのSmC*である。

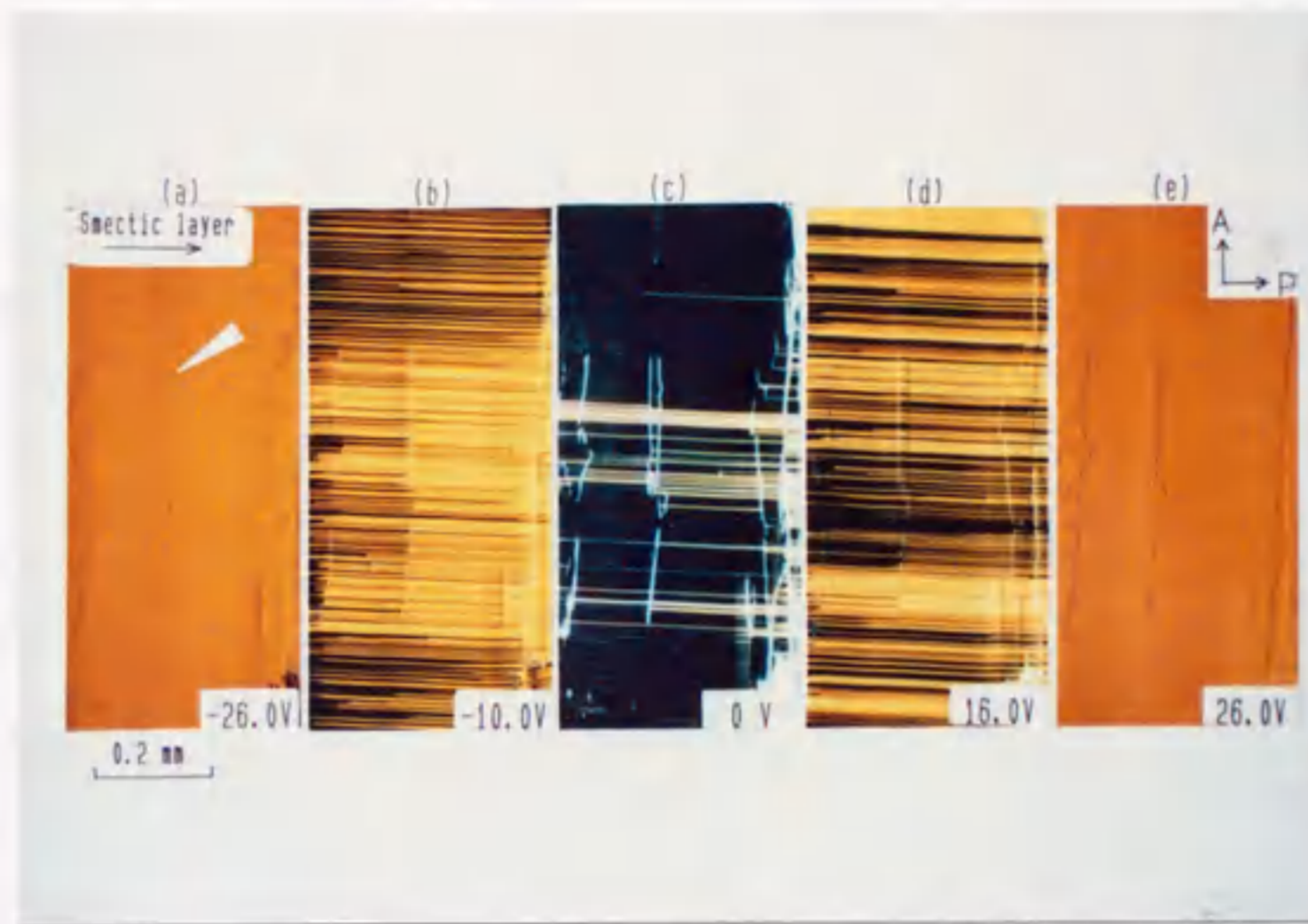


図2.2.6 (R) : (S) = 63 : 37のTFMHP OBCを注入した $2\mu\text{m}$ セルに $\pm 26\text{V}$ の三角波を印加したときの顕微鏡連続写真。温度は 85.5°C の SmC^*_A である。

色のツイスト状態となる(図(c))。そして、 -1.2V で内部ディスクリネーションの先導で舟形ドメインを伴いながらツイストの2状態間のスイッチングが起り(図(d))、薄い黄色の状態が全面を覆う。 -0.2V では薄い黄色のツイスト状態から図(b)の場合と反対側のガラス界面に発生した表面ディスクリネーションが発生し、濃い黄色のURへとスイッチングしている(図(e))。図2.2.5は SmC^* 相で 101°C まで温度を下げて観察しているが、スイッチング過程は図2.2.4と同じであるが、内部ディスクリネーションの形状が異なる。即ち、図2.2.4では従来のSSFLCセルで見られるような舟形ドメインであったものが、図2.2.5では丸み無く、非常に直線的になっている。つまり、内部ディスクリネーションの移動方向が層内に限られ、層間では殆ど移動しない。従来から舟形或いは六角型と言うようにドメイン形状に異方性があり、層内は動きやすい傾向があったが^{19,30)}、図2.2.5はそれが極端に現れている。図2.2.6は SmC^*_A 相に転移した 85.5°C での写真であるが、(R)体で見られた3状態スイッチ

ングが見られる。このUL→AF 或いはAF→URのスイッチングで現れるストライプ状のドメインは図2.2.5に現れる内部ディスクリネーションに形状が似ている。図2.2.5のツイスト状態の形成される電圧範囲は $-2.5\text{ V} \sim 0.4\text{ V}$ と図2.2.4のそれよりも狭く、温度が下がると層内の弾性定数が大きくなりツイスト変形しにくくなっているものと思われる。このような層内及び、層間の相互作用が、強誘電相から反強誘電相への相転移に関与していると思われるが、詳細は明らかではない。

次に、スイッチング時の層構造の変化について述べる。第1章で結論したように、 $S m C^*$ 、 $S m C_A^*$ 両相でシェブロン構造が形成されており、図中の矢印で示したジグザグ欠陥の存在から向きの異なった2方向のシェブロンが共存していることがわかる。図2.2.6から $-2.6\text{ V} \sim 2.6\text{ V}$ の電圧範囲ではジグザグ欠陥は消滅せずに残っている。 $S m C_A^*$ 相では分子と同様に層もスイッチングする事が報告されているが²²⁾、この結果は電場誘起の相転移よりも高い電場で層スイッチングが起こることを示している。 $\pm 4.0\text{ V}$ 印加するとジグザグ欠陥は消滅し、層スイッチングが起こっている。この状態から再度 $S m C^*$ まで上昇し、スイッチングを観察すると図2.2.4、2.2.5の様な内部ディスクリネーションを形成せず、bookshelf型層構造に特有の一方向にc-directorが回転するスイッチング²⁵⁾を示す。

(2) 室温化反強誘電性液晶のスイッチング

T F M H P O B C、T F M H P D B C、M H P O B Cとその同族体をブレンドし、室温で反強誘電性を示すように調合した混合物での三角波印加時のスイッチング過程を図2.2.7に示す。スイッチングの様子は図2.2.2と同じであり、UL→AFでは層方向にストライプ状のドメインを形成しながらスイッチングしている。このスイッチングの光透過率を印加電圧に対して出力した写真が図2.2.8である。T F M H P O B C単品で示したのと同様に光学的な二重ヒステリシスを示す。三角波の周波数が 0.1 Hz と 1 Hz では、AFからF(暗から明)への閾値電圧はほぼ等しいが、FからAFへの閾値電圧は 1 Hz の方が低く、急峻になっている。周波数が低い場合、FからAFへスイッチングする過程で図2.2.7の写真からも明らかであるがAFとFが共存し、その比率がなだらかに変わるために透過率変化

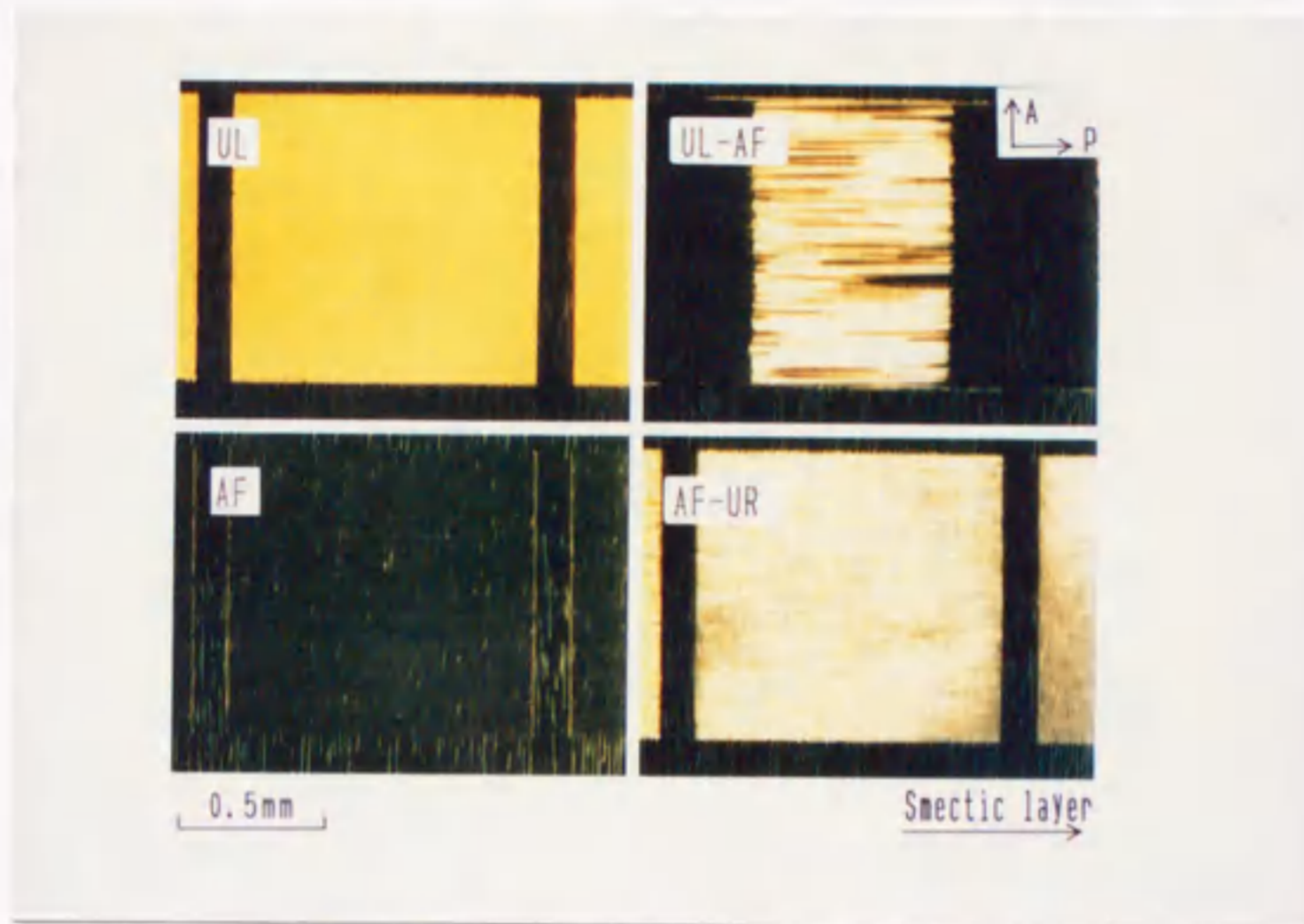


図2.2.7 TFMHP OBC、TFMHPDBC、MHP OBCのブレンド品を注入したセルに三角波を印加した時の室温でのスイッチング写真。

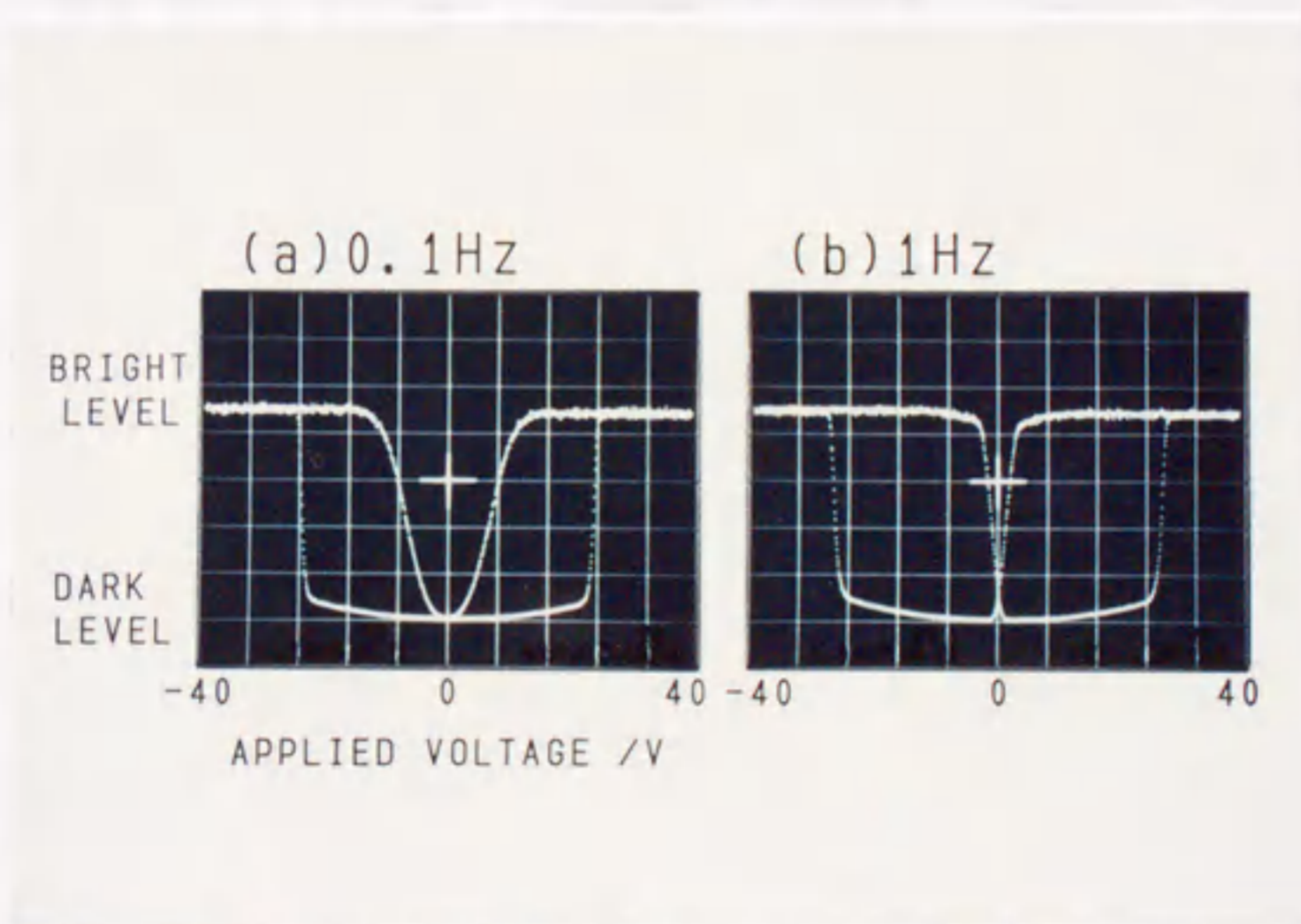


図2.2.8 ± 40 Vの三角波を印加した時の光学ヒステリシス。(a)は三角波の周波数が0.1 Hz、(b)は1 Hz。

が緩やかとなっている。AFからFへのスイッチングは24Vまでの透過率変化の少ない部分と24Vから急激に変化する部分の2つの成分からなる。低電圧側の透過率変化が緩やかな部分ではストライプドメインは観察されず、層法線方向にあった消光位が加えられる電圧によって回転し、光を僅かに透過している。高電圧側の透過率変化が急峻な部分では、ストライプ状のドメインを伴いながら反強誘電相から強誘電相への相転移が起こっている。このような反強誘電相と強誘電相の電場誘起の相転移で、二重ヒステリシスを示すことは折原と石橋によって提案された現象論で説明されているが⁸⁹⁾、電場の弱いところでの透過率の変化が液晶の誘電率異方性⁷⁹⁾によるのか、或いは強誘電的成分によるのか、つまり、どのような力の作用によっているのかは明らかではない。

次に、スイッチング時間の電圧依存性を図2.2.9に示す。印加波形は矩形波であるが、電圧が30V程度までは、AF→ULのスイッチング時間はUL→URのそれに比べて一桁程度遅いが、30V以上ではほぼ同じ傾きで速くなっている。当然のことながらUL→AFのスイッチング時間は印加電圧によらずほぼ一定である。しかしスイッチング時間は 10^{-3} secオーダーと非常に遅く、このままのスイッチング時間ではディスプレイへの応用は不可能である。UL→AF、即ち明状態から暗状態へのスイッチング時間を短縮するにはマイナス電位からゼロ電位に戻すのではなくマイナス電位からURにスイッチングしない程度のプラス電位を印加すれば良い⁹⁶⁾。実際の駆動波形ではこの点を考慮して設計している。

(3) 層スイッチング

室温で反強誘電性を示すブレンド品を詰めた6 μ mセルに直流電圧を印加した時のX線プロファイルを図2.2.10に示す。0Vでは2本のピークが見られ、シェブロン構造をしている事がわかる。50V印加でもピーク位置と強度は0Vと変わらず、同じ構造を維持している。しかし、85V印加時には2本の両サイドのピークは消失し、中央部に幅の広いピークが現れる。この事から層構造がシェブロン構造からbookshelfに近い構造に変化したことがわかる⁹⁷⁾。そして電圧を再度0Vに戻した時には(d)に示す様に幅の広いピークが2本に割れている。そのピーク位置は電圧印加前の(a)とは異なり、一度変化した層構造は元には戻らない。図2.2.7で見られたスイッチングにおいて、配向させた直後のセルでは

最初に加えられた電場により (a) → (c) の層構造の変化が起こり、その後の繰り返し加えられる電場では (c) ⇄ (d) の可逆的な層スイッチングが起こっている。

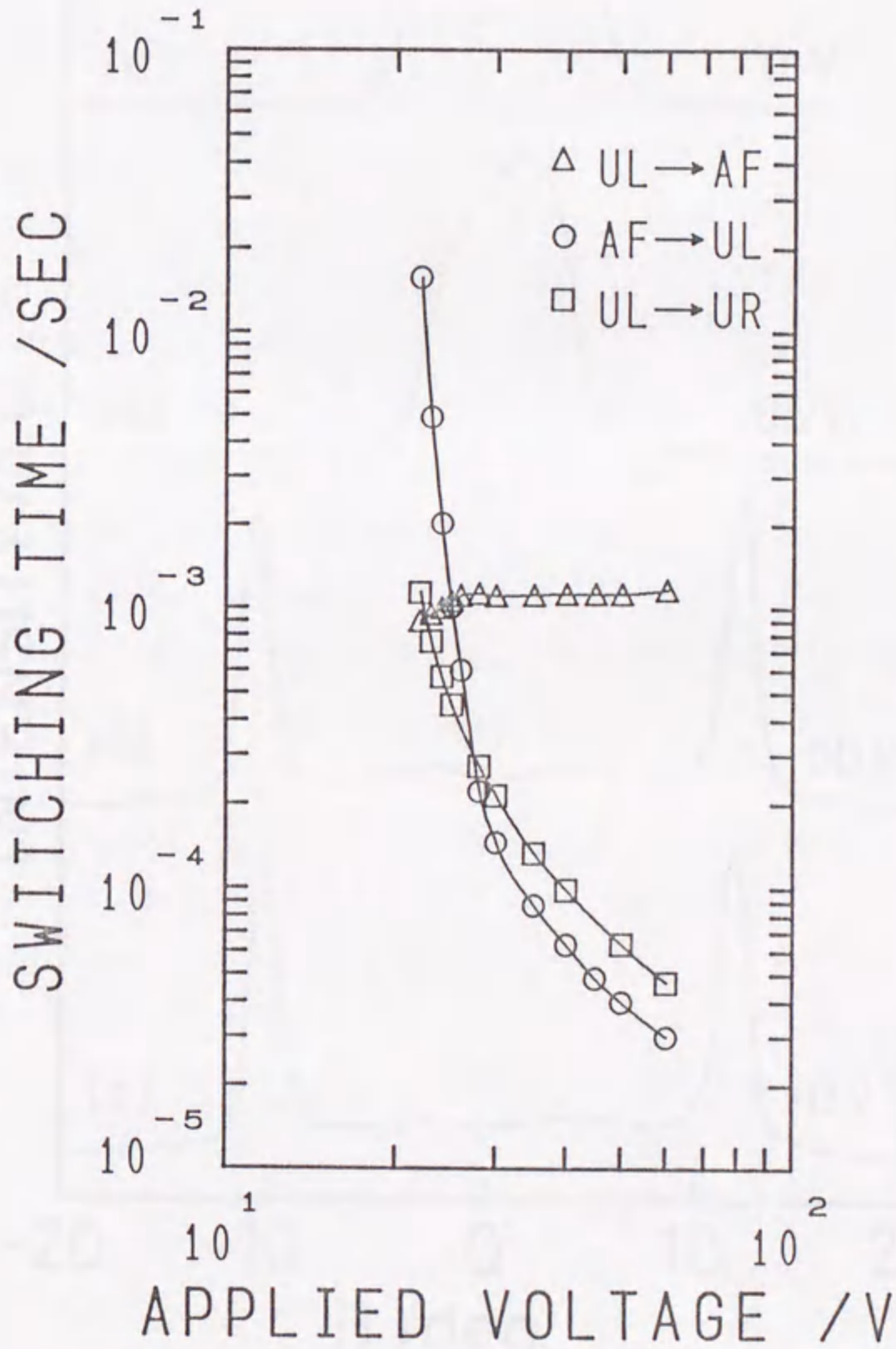


図 2.2.9 矩形波形印加時のスイッチング時間の電圧依存性

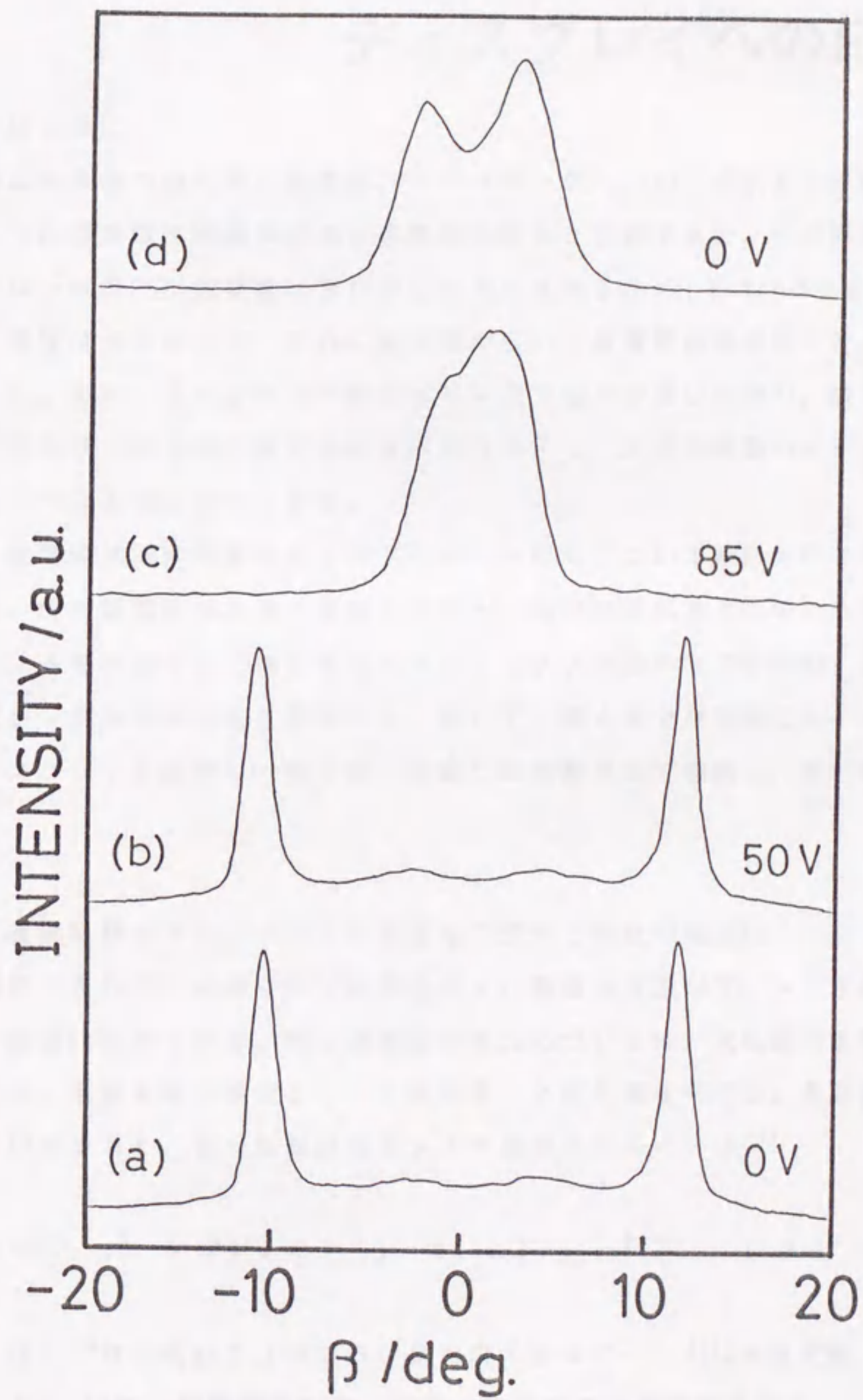


図 2.2.10 直流電場印加時の X 線回折ピークプロファイル。

第3章 反強誘電性液晶の

ディスプレイへの応用

第1節 はじめに

反強誘電性液晶の相転移、層構造、スイッチングについてこれまで検討してきた。そして反強誘電性液晶は従来の強誘電性液晶と比較すると、外部電場が印加されていない状態で反強誘電状態が常に安定化されるため、Clarkらが言う真のメモリー特性は示さないが、それに替る幅の広い二重履歴曲線を描くことが明らかとなった。また、スイッチング時間もF→AFはやや遅いものの、数10 μ sと強誘電性液晶とほぼ同じ程度の高速応答性を示し、大表示容量のマトリックス型表示素子への応用が期待できる。

本章では反強誘電性液晶のディスプレイへの応用について検討を行なった。第2節では、反強誘電性液晶温度範囲の拡大と、材料物性の最適化のために液晶材料のブレンドを行なった。第3節ではマトリックス型表示素子を駆動するためのマルチプレックス駆動波形を考案した。そして、第4節では実際に6インチモノクロディスプレイを試作し、第3節で考案した駆動波形で駆動し、表示性能を評価した。

第2節 液晶材料のブレンドによる温度域の拡大と特性の最適化

現在実用化されているネマチック液晶は10数種の液晶がブレンドされ温度域、諸特性が最適化されている。特に温度域の拡大については、次に述べる考え方に依っている。液晶を理想溶液とし、2成分系、2相平衡を考える。高温側をI、低温側をIIとすると、各相に於けるギブスの自由エネルギーは⁴⁴⁾

$$G_{i,j} = G_{i,j}^0 + RT \ln x_{i,j} \quad (i=1,2 \quad j=I,II) \quad (2.3.1)$$

ここで、 $G_{i,j}^0$ は*i*成分の*j*相における自由エネルギー、*R*は気体定数、*T*は絶対温度、 $x_{i,j}$ はモル分率を表わす。圧力一定下での2相平衡条件は

$$G_{1,I} = G_{1,II} \quad (2.3.2)$$

i 成分の I-II 相転移温度を T_i 、I-II 相転移エンタルピーを $\Delta H_{i, I-II}^0$ とすると、温度 T において、I 相と II 相が共存する場合の i 成分の I、II 相のモル分率比は (2.3.1) 式から

$$\ln \frac{x_{i, I}}{x_{i, II}} = - \frac{G_{i, I}^0 - G_{i, II}^0}{RT} \quad (2.3.3)$$

ここで、Gibbs-Helmholtz の式

$$\left[\frac{\partial (G_{i, j}^0 / T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_{i, j}^0}{T^2} \quad (2.3.4)$$

を用いると、(2.3.3) 式は

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_{i, I}}{x_{i, II}} &= \int_{T_i}^T \frac{H_{i, I}^0 - H_{i, II}^0}{RT^2} dT \\ &= - \frac{\Delta H_{i, I-II}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

となる。1、2 成分が I 相では完全に溶け合うが II 相では溶け合わない場合には、 $x_{i, II} = 1$ と置くと、(2.3.5) 式は

$$\ln x_{i, I} = - \frac{\Delta H_{i, I-II}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (2.3.6)$$

となる。(2.3.6)式はLe Chatelier-Schröderの式と呼ばれている。(2.3.6)式と

$$\sum_i x_{i,j} = 1 \quad (2.3.7)$$

を連立して解くと、図2.3.1の相図が得られる。 x_1 と x_2 のある混合比 x_e で転移温度が大きく下がる共融混合物を作る。

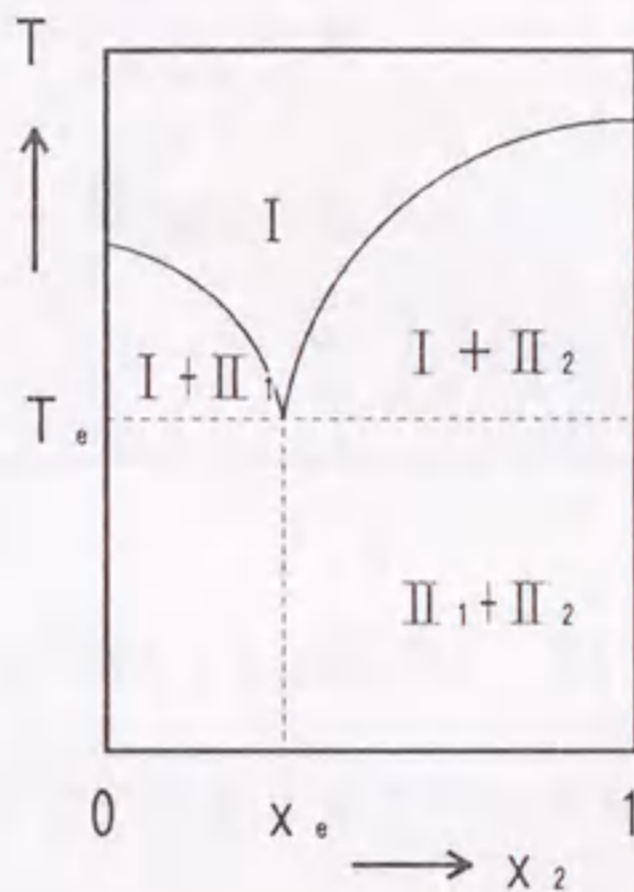


図2.3.1 理想溶液における2相平衡図

この様に共融混合物を用いれば、I相の温度範囲を広げることが可能となる。実際にTFMHP OBCとTFMHPDBCの2成分系で混合実験を行なった。TFMHP OBCとTFMHPDBCのSmC_A*からCrystalへの転移のエンタルピーは

$$\Delta H_{TFMHP OBC} = 6.5 \quad [\text{kcal/mol}]$$

$$\Delta H_{TFMHPDBC} = 4.5 \quad [\text{kcal/mol}]$$

であり、(2.3.6)、(2.3.7)式に代入し、計算した結果、TFMHP OBCが79.21%の組成で共融混合物を作る。図2.3.2にTFMHP OBCとTFMHPDBCの相図を示す⁷⁵⁾。実験値と計算値は実験誤差範囲内で良く一致し、SmC_A*相の温度域を室温近くまで下げるようなブレンド比が得られた。この共融混合物と第3の成分で同じ操作を繰り返せば、温度域を室温以下まで広げることができる。実際にはTFMHP OBC、TFMHPDBC、

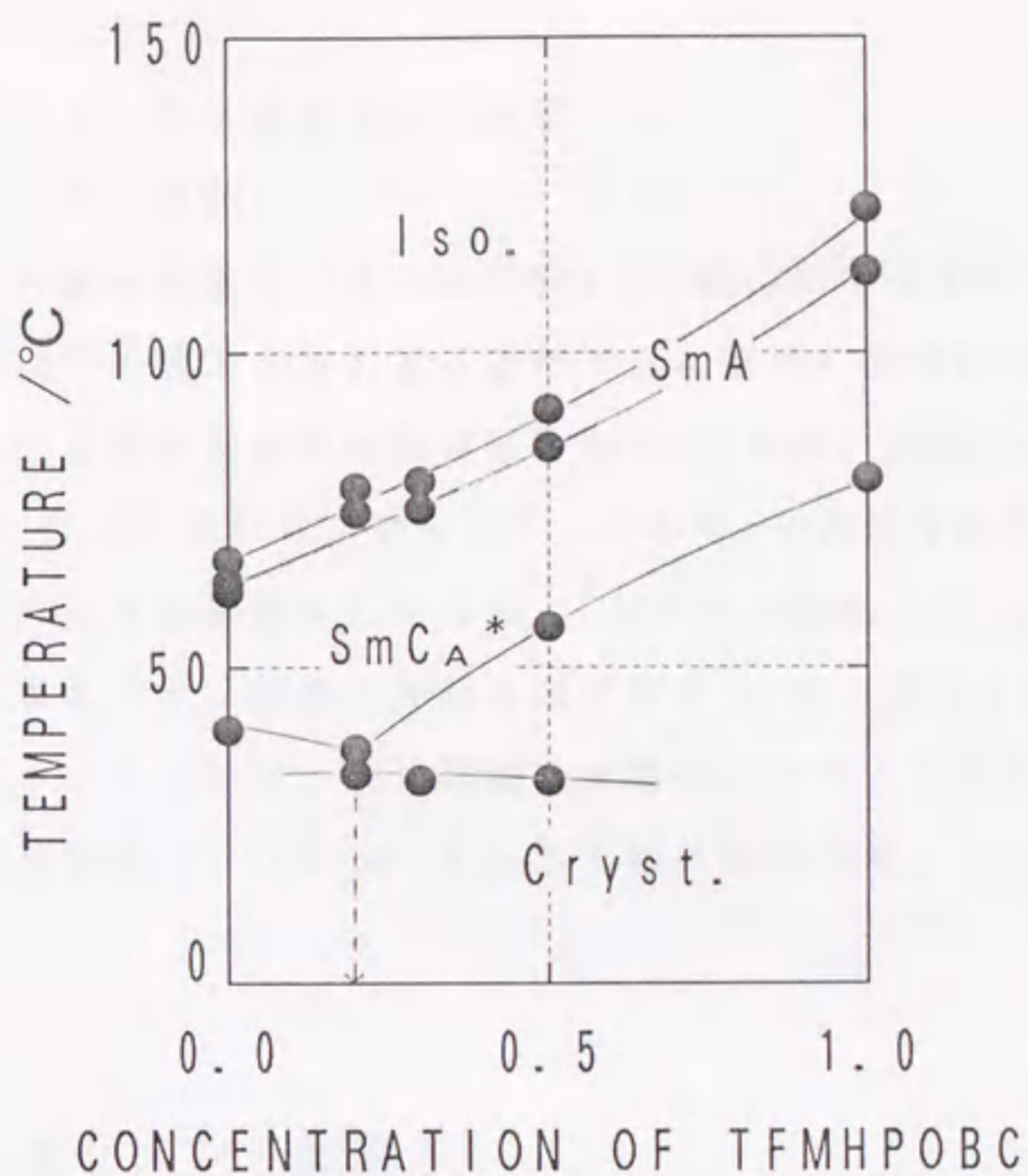


図2.3.2 TFMHPOBCとTFMHPDBCの相図

MHP OBCの3成分にそれぞれのアルキル鎖長の異なる同族体を混合し、室温域でSmC_A*相を示すブレンド品を得た。また、光学純度を操作する手法⁹⁸⁾により、ヒステリシスの幅を改善し、後で述べる6インチディスプレイの駆動特性を満足する様なブレンド品を作り上げた。表2.3.1に今回ブレンドした材料の特性を示す。

表2.3.1 ブレンド品ND-1の特性

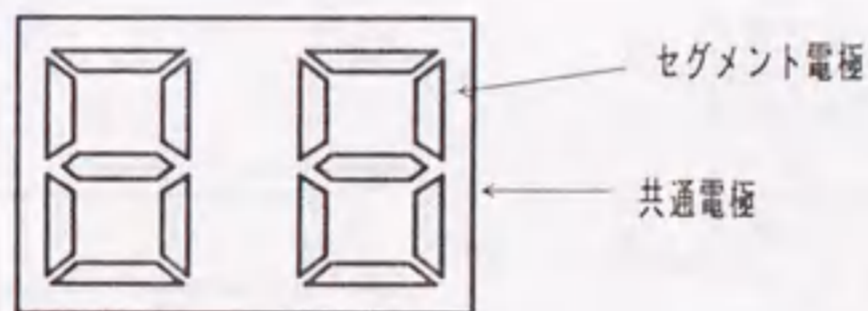
	0℃	78℃	80℃
相転移温度	Cryst. ~ SmC _A * → SmA → Iso.		
自発分極	225 [nC/cm ²] (25℃)		
チルト角	31°		
応答速度	80 μs (AF → F at 35V)		
屈折率異方性	0.19		

第3節 マルチプレックス駆動波形の考案

(1) スタティック駆動

液晶デバイスの最も簡単なパターンは図2.3.11(a)に示す7セグメント表示であり、0から9までの数字を表わすことができ、電卓、腕時計に用いられている。この場合の基本的な駆動回路と駆動波形を(b)に示すが、回路は排他的論理和(E X C . O R)ゲートであり、デューティ比が0.5の矩形波をE X C . O Rゲートの入力と液晶のコモン電極CにE X C . O Rゲートの出力を液晶のセグメント電極Sに接続することで、液晶に加わる電圧がオン-オフ信号 v_{sig} に応じて各々、 $\pm(V_{DD}-V_{SS})$ 、0となる。反強誘電性液晶はネマチック液晶と同じ双方向性であり、0Vで暗状態、 $\pm(V_{DD}-V_{SS})$ で明状態となるように電圧設定すれば良い。

(a) セグメント型表示



(b) 基本駆動回路及び駆動波形

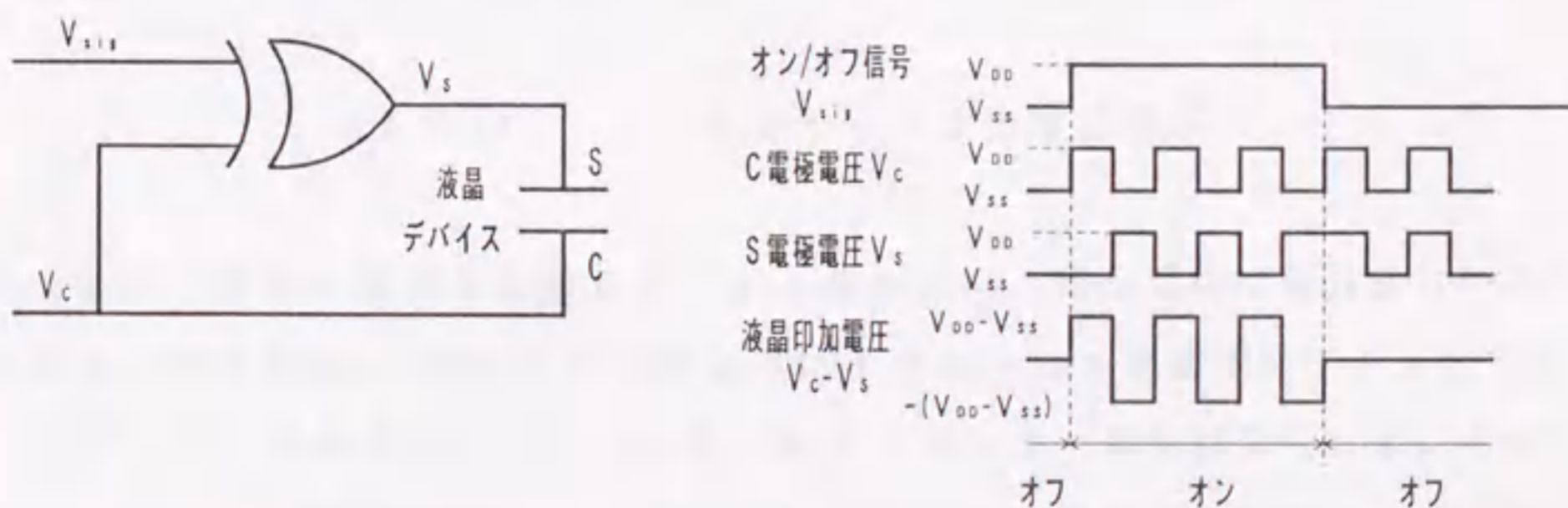
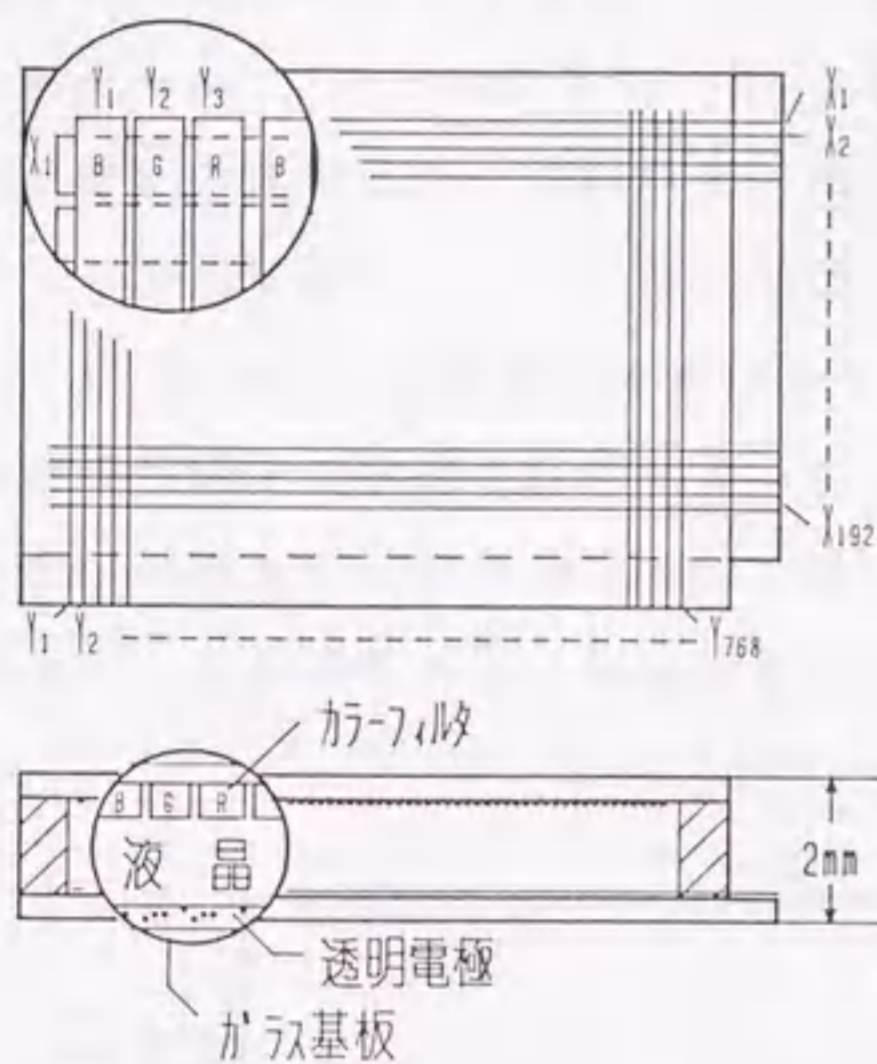


図2.3.11 セグメント型表示と基本駆動回路及び駆動波形⁹⁹⁾。

(2) マルチプレックス駆動

スタティック駆動は数字等の固定表示に適していたのに対し、任意の文字、図形、画像は微細なドットをオン/オフすることで表示することができる。液晶表示の場合、図2.3.12に示すように、上下ガラス基板に帯状の電極を互いに直交するように配置し、X電極とY電極の交点に電圧が加わり表示することとなる。

(a) 表示素子構造



(b) 液晶の駆動：線順次走査方法

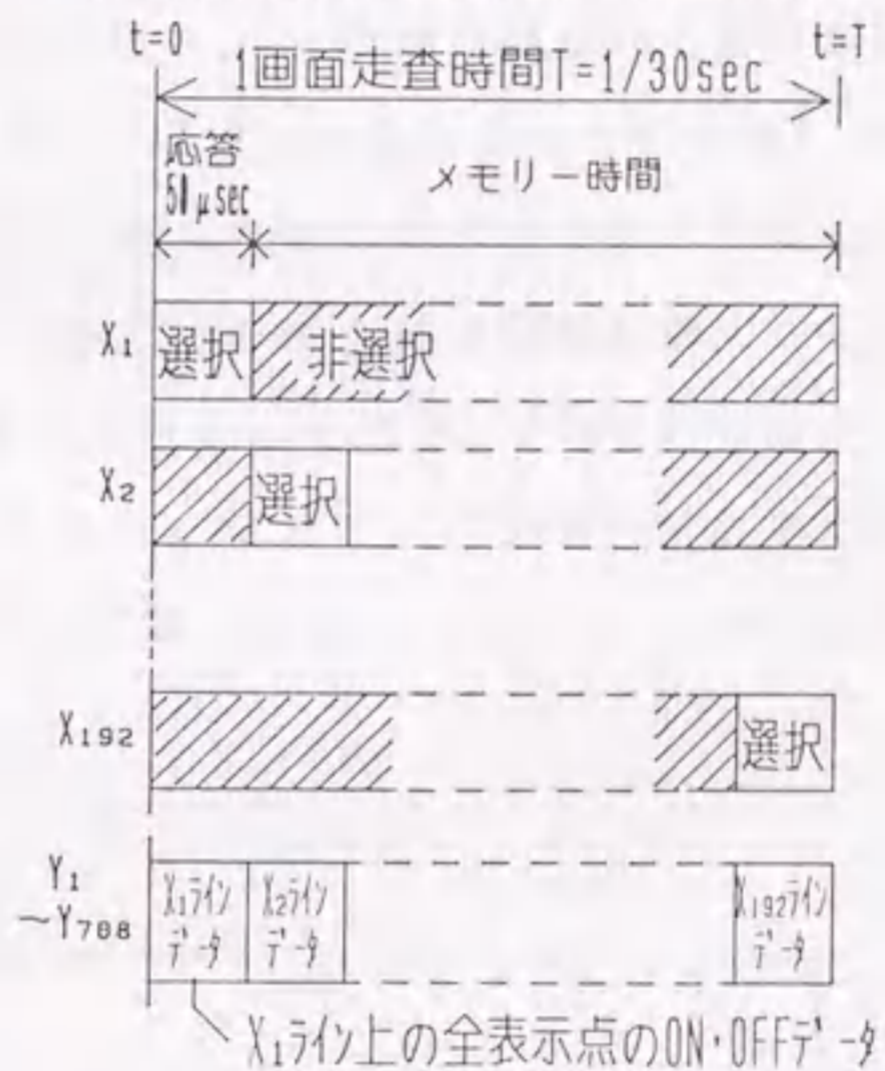


図2.3.12 ドットマトリックス型液晶表示

1つの電極に複数の画素を接続することとなるため、印加電圧は時分割したパルスとなる。時分割法とは図(b)に示すように1フレームを走査側のライン数で割り、選択時間を順次走査していく方法である。従って、選択時間内にオン/オフ表示を選択し、非選択時間にはその状態を保持することが必要である。先に述べたマルチプレックス駆動に必要な液晶の特性の内、閾値の急峻性はオン/オフの選択に、メモリー特性は非選択時間の表示の保持に深く関係する。反強誘電性液晶の場合には、基本的には単安定でメモリー特性は無いが、バイアス電圧を加え、ヒステリシスを用いる。

(3) 反強誘電性液晶のマルチプレックス駆動波形

図2.2.8に示された光学的二重ヒステリシスをドットマトリクス型表示に応用するには(2)で述べたマルチプレックス駆動法を適用しなければならない。マルチプレックス駆動に於ては、プラス側のヒステリシス曲線と、マイナス側のヒステリシス曲線を交互に用いることによって、液晶セルに直流成分が残らないようにする。図2.3.13に具体的な印加電圧を示す。ヒステリシス曲線は透過率が10%と90%の点線で示された電圧範囲内では1つの電圧値で明と暗の2つの状態を表示することができる。ここでヒステリシスの点線で囲まれた電圧範囲の中心値を V_o 、マイナス側では $-V_o$ とすると、 $\pm V_o$ の電圧をセルに印加しておけば、電圧の変動に対して明状態、暗状態が最も安定に表示する事ができる。図からも明らかなように、オフセット電圧 V_o に V_D を加えれば明状態にスイッチングし、 V_N を加えれば暗状態を維持する事ができる。その後、 V_o 付近の電圧を印加し続ければその状態を保持することもわかる。従って、強誘電性液晶で言われるメモリー特性の役割をオフセット電圧 V_o が演じることとなる。マイナス側のヒステリシス曲線でも同じ事が言える。

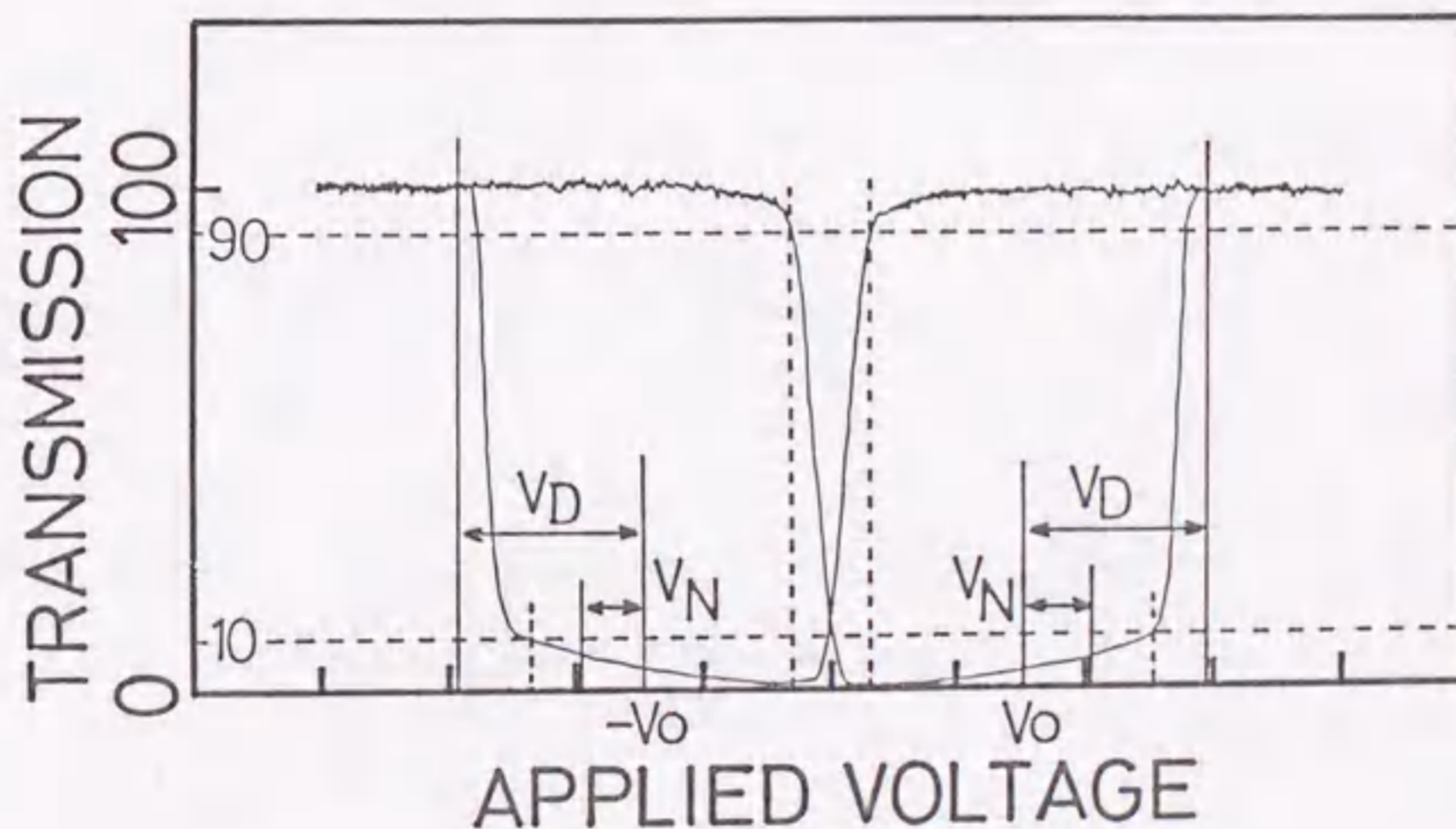


図2.3.13 マルチプレックス駆動に必要なオフセット電圧 V_o 、オン、オフ電圧 V_D 、 V_N の決定法

図2.3.13に示した二重ヒステリシス特性を用いて新たに考案したマルチプレックス駆動用の8個の基本波形を図2.3.14に示す。波形は第1フレームと第2フレームに別れ、第1フレームではプラス側のヒステリシスを、第2フレームではマイナス側のヒステリシスを用いている。波形(a)は選択期間に、波形(b)は非選択期間に走査電極に供給される。波形(c)は"ON"即ち、明を、波形(d)は"OFF"即ち、暗を表示するための信号であり、コモン電極に選択、非選択期間を問わず、供給される。信号電圧 V_B は図2.3.12のヒステリシスの閾値の急峻性とヒステリシスの幅を考慮しながら決めることとなる。ネマチック液晶のマルチプレックス駆動で用いられている $1/a$ バイアス法⁹⁾を適用すると、第1フレーム、第2フレームの選択波形はそれぞれ $(a-1)V_B+V_0$ 、 $-(a-1)V_B-V_0$ となる。ここで $a=2, 3, \dots$ の正の整数である。 V_D, V_N, V_B の関係は次の様である。

$$\pm V_D = \pm V_B \cdot a \quad (2.3.8)$$

$$\pm V_N = \pm (a-2) \cdot V_B \quad (2.3.9)$$

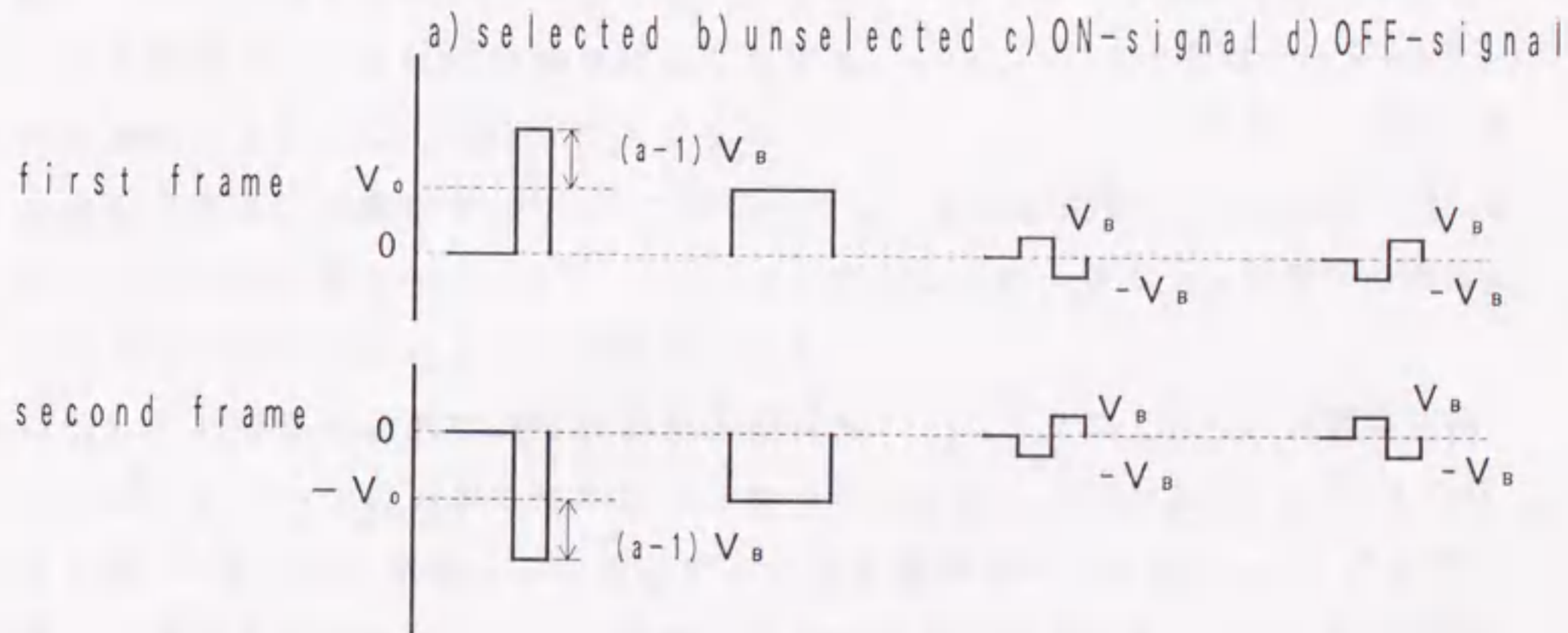


図2.3.14 新たに考案したマルチプレックス駆動用の8つの基本波形。 $a=3$ の場合を例示した。

実際に液晶セルには図(a)、(b)の波形と(c)、(d)の波形が合成された形で印加されており、その合成波形を図2.3.15に示す。図中では3×3のマトリックス表示を例とし、走査電極 (row electrode) X_1 上にpixel 1をオン(明状態)、pixel 2をオフ(暗状態)とする場合を例示した。第1フレームの選択期間 T_S の間、pixel 1には図2.3.14の基本波形の(a)-(c)が印加され、電圧で見ると、 (V_0+V_D) が印加されることになり、AF(暗状態)からUL(明状態)にスイッチングする。一方、pixel 2には(a)-(d)が印加され、電圧で見ると、 (V_0+V_N) が印加されるが、この電圧ではAF→ULのスイッチングは起こらず、暗状態となる。非選択期間 T_H 間には、pixel 1に信号電極 (column electrode) Y_1 から入れられた X_2 、 X_3 用のオン、オフ信号、図の場合、オフ信号基本波形の(b)-(d)が印加され、 V_0 を中心に交流的な電圧が加わる。この V_0 を中心とした交流的な電圧は図2.3.13のヒステリシス曲線内にあり、明状態をそのまま維持する。pixel 2の場合も同様に非選択期間 T_S' には Y_2 電極から入れられた X_2 、 X_3 用のオン、オフ信号が加わり、 V_0 を中心に $\pm V_B$ の交流的な電圧が加わる。この場合も電圧範囲は図2.3.13のヒステリシス曲線内にあり、暗の状態を維持する。

次に、第2フレームの選択期間 T_S' にはpixel 1には $-(V_0+V_D)$ が印加され、URからAFを経由してULにスイッチングするが、人間の目にはスイッチング速度が速いために明状態のままに見える。一方、pixel 2には $-(V_0+V_N)$ が印加されるが、この電圧ではAFからULへのスイッチングは起こらず暗状態のままである。非選択期間 T_H' では第1フレームの非選択期間と同様に $-V_0$ を中心に交流的な電圧がpixel 1、pixel 2共に加わるが、オフセット電圧の効果により前の状態を変化させずに保持している。

図2.3.15の印加波形を任意波形発生器(NF1732)で作製し、実際の液晶セルに印加し、光学透過率の時間変化を調べたのが図2.3.16である。pixel 1に相当する(a)では選択期間のオン波形によって暗状態から明状態にスイッチングし、続く非選択期間にはオフセット電圧により明状態が維持されている。pixel 2に相当する(b)では選択期間のオフ波形によって暗のままの状態が選択され、続く非選択期間では暗状態が維持されている。(b)の非選択期間にプラスのパルスで透過率が周期的に変動しているのは図2.3.13のヒステリシス曲線の透過率が V_0

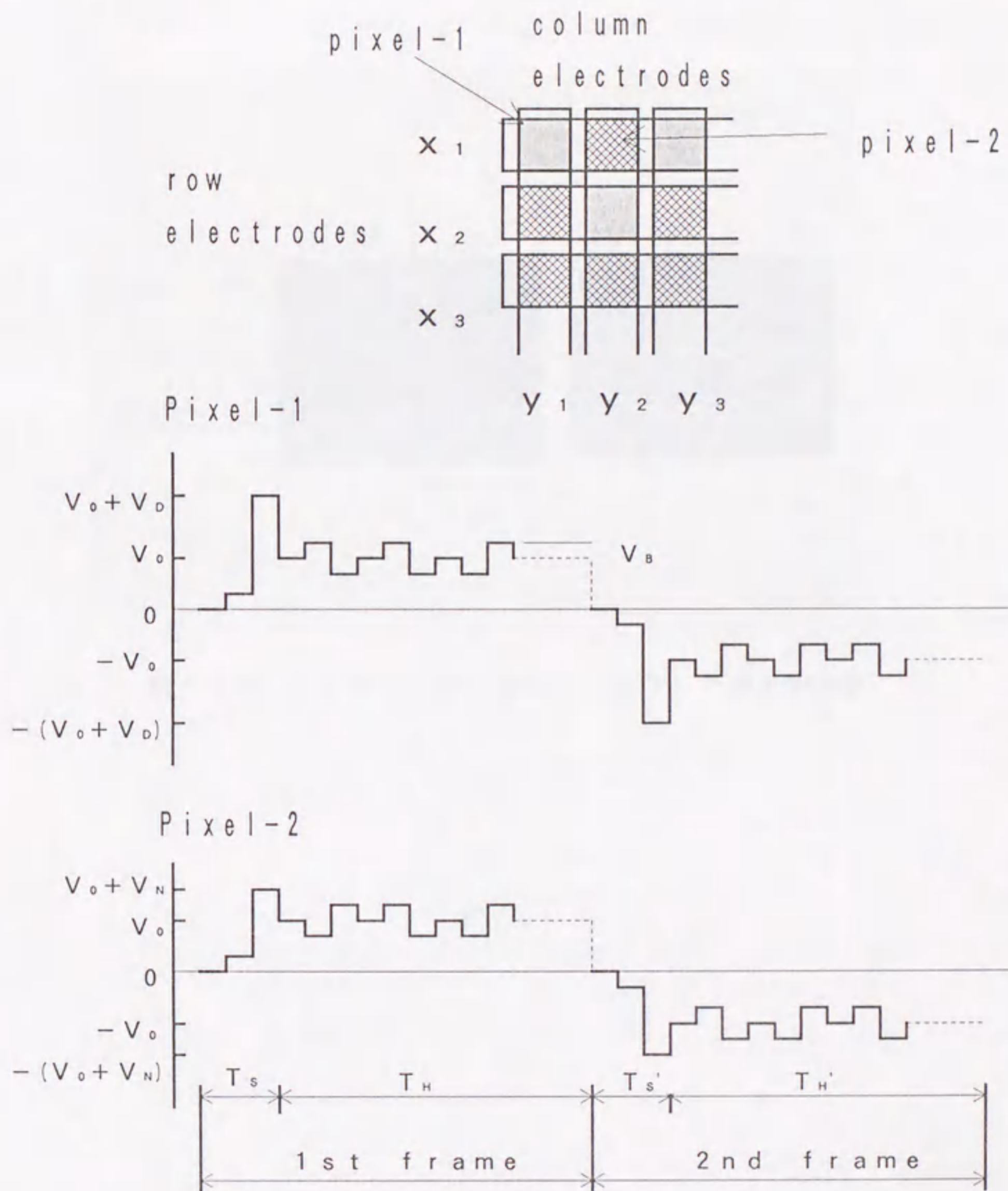


図 2.3.15 3 × 3 マトリックスに於るオン状態、オフ状態の駆動波形

を越えた電圧から徐々に上がり始めていることが原因である。

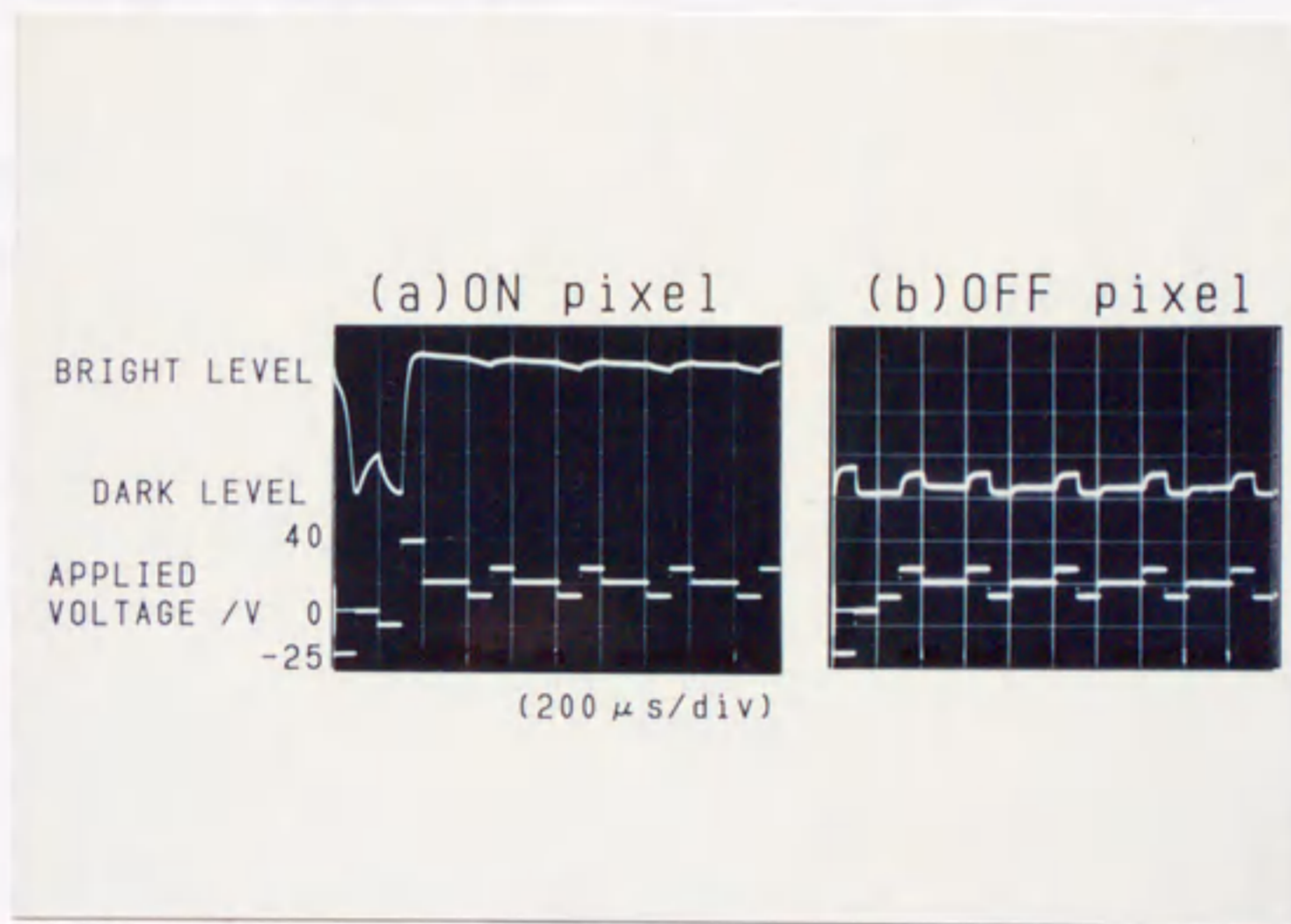


図 2.3.16 1 / 3 バイアス駆動 ($a = 3$) での光学応答

第4節 対角6インチプロトタイプディスプレイの試作

(1) 液晶セルの作成

図2.3.17に今回試作したプロトタイプディスプレイの電極構造を示す。画素サイズは $0.13 \times 0.43 \text{ mm}$ であり、横方向3画素で1絵素を構成している。画素数は $192 \times (256 \times 3)$ の約15万画素である。液晶の配向はポリイミドをスピナーで膜厚約 700 \AA 塗布し、焼成後、ラビング処理を施した。そして上ガラス基板にエポキシ系接着剤をセル外周にスクリーン印刷し、下ガラス基板に球状スペーサーを散布した後、上下ガラス基板を重ね合わせ、エポキシ系接着剤を熱硬化した。球状のスペーサーの粒径を変えることにより望みのセル厚を得ることかでき、またセル厚の面内ばらつきを $\pm 0.1 \text{ \mu m}$ に押える事ができた。液晶の充填は、セルを真空チャンバー内にセットし 10^{-2} Torr まで真空引きした後、 150°C 相温度まで加熱し液晶を真空置換する。

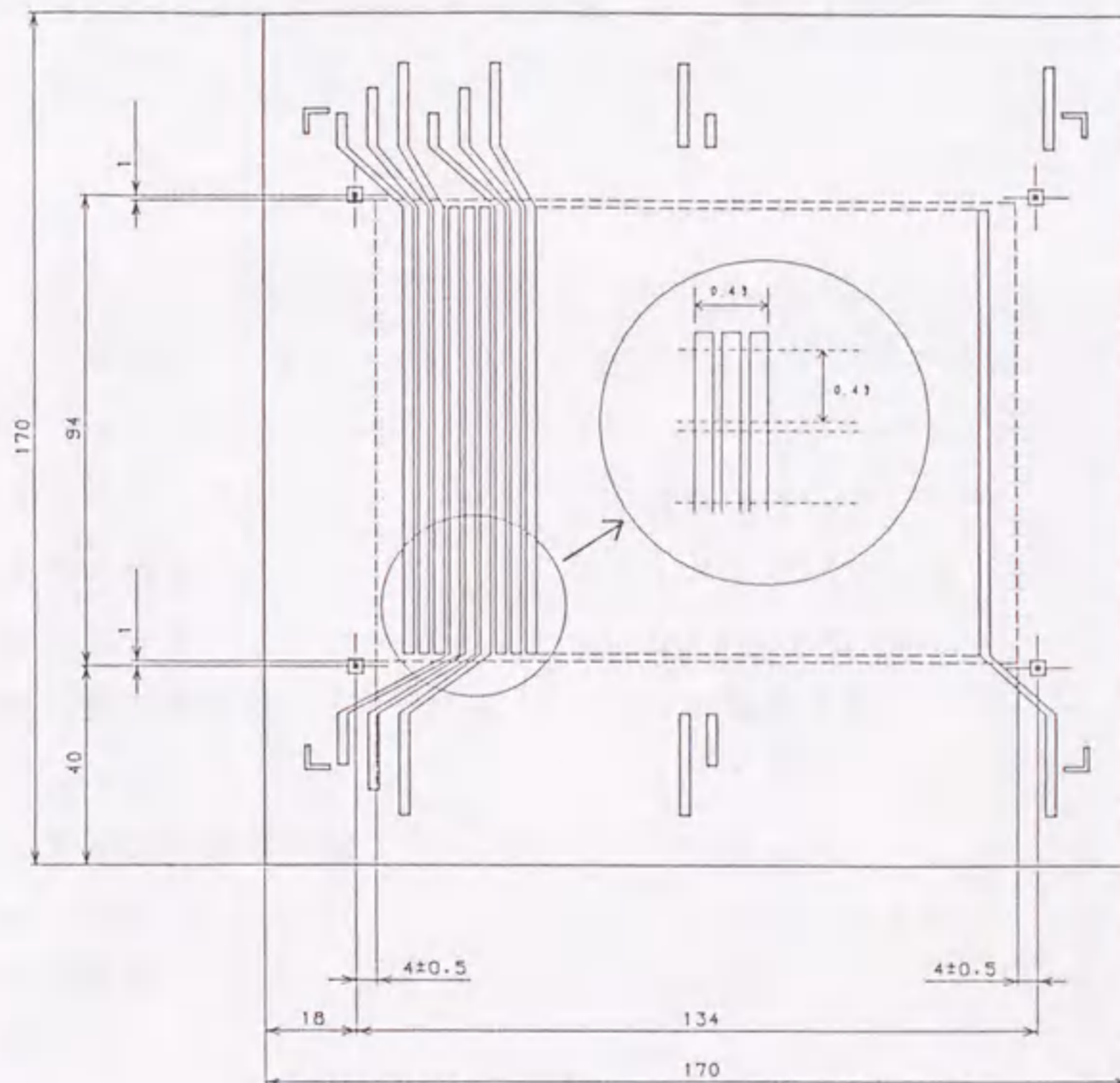


図2.3.17 対角6インチプロトタイプディスプレイの電極構造

(2) 6インチディスプレイの駆動と表示性能^{85, 100, 101)}

今回試作した6インチディスプレイの駆動は前節で示した二重ヒステリシスを利用した1/3バイアスマルチプレックス駆動波形を用いた。走査側の駆動電圧が±35Vと高圧であるために駆動装置を特別注文した。この装置では走査線192本、信号線256×3本をマルチプレックス駆動する事ができ、パーソナルコンピュータから表示画面を送り、8画面を繰り返して表示する事ができる。

表示例を図2.3.18に示す。(a)はセル厚2.0μm、(b)は1.6μmである。(a)の白表示がやや黄色いのは屈折率異方性 Δn とセル厚の積 $\Delta n \cdot d$ の値がやや大きく複屈折色が黄色くなっているためである。(b)ではセル厚が(a)よりも薄いため複屈折色が白くなっている。今回試作したディスプレイの仕様を表2.3.2にまとめた。コントラストは2.0μm、1.6μmのセルで差は無く、最適駆動電圧で表示させた場合どちらも15:1程度であった。今回試作した反強誘電性液晶ディスプレイはコントラスト及び視野角範囲で、現在市販されているSTNディスプレイよりも優れている。

表2.3.2 6インチプロトタイプディスプレイの仕様

表示画面の大きさ	対角6インチ
電極の構成	192×(256×3)
画素ピッチ	0.31×0.31
画面書き替え数	30画面/秒
デューティ比	1/192 デューティ
1ラインの走査時間	170μs
バイアス比	1/3バイアス
駆動電圧	±35V
表示色	モノクロ表示
コントラスト比	最大15:1

(a)



(b)

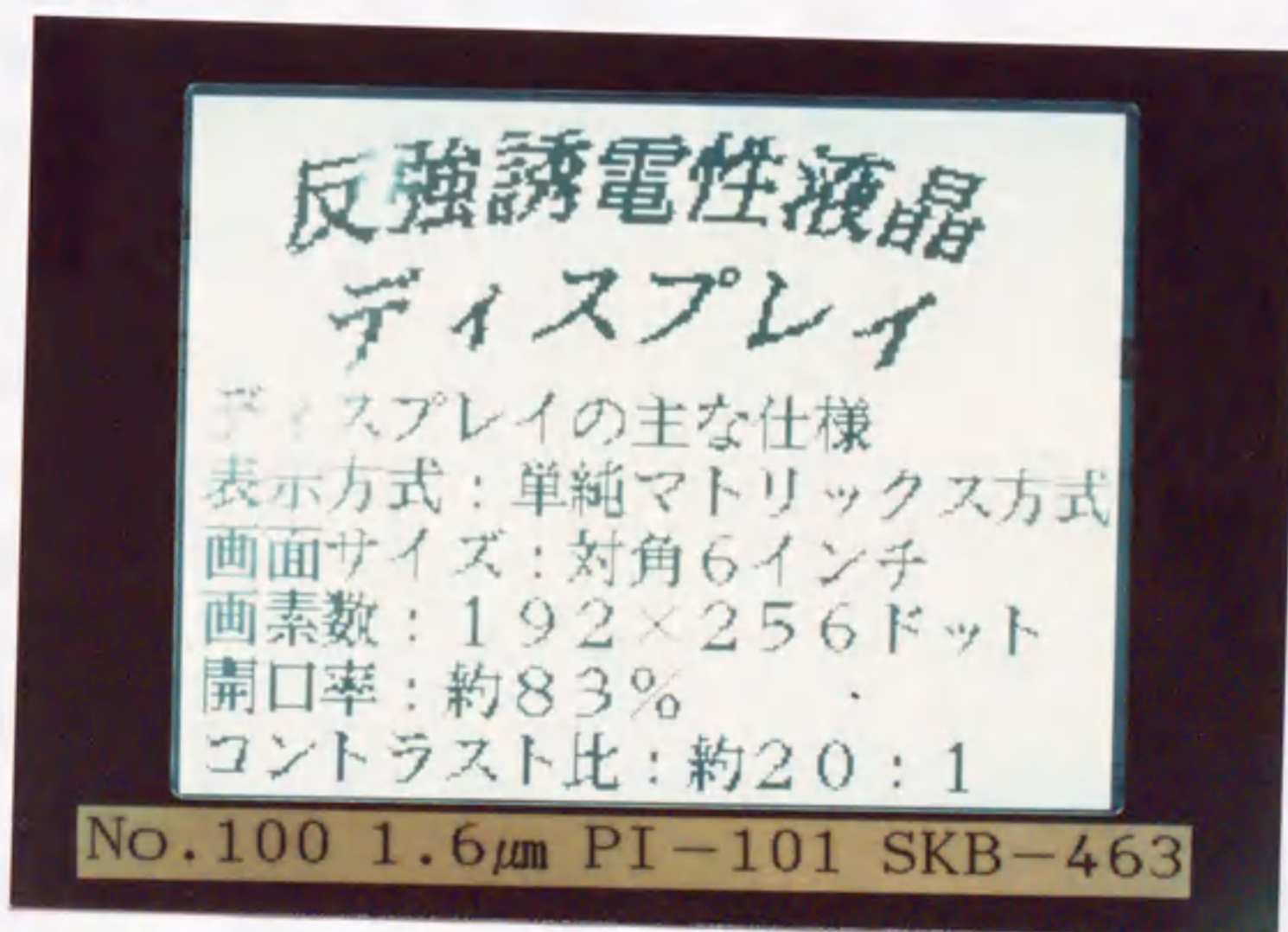


図2.3.18 6インチディスプレイの表示例。(a)はセル厚 $2.0\mu\text{m}$ 、(b)は $1.6\mu\text{m}$ である。

第4章 結論

第1章では、鈴木らが反強誘電性を見いだしたトリフロロメチル基を不斉炭素に持つTFMHP OBCの相転移と層構造について調べた。TFMHP OBCは光学純度が高いときにはその相系列は $iso.-SmA-SmC_A^*$ であるのに対し、光学異性体である(R)体と(S)体を混合し、光学純度を下げていくと、 SmA と SmC_A^* 相の間に SmC^* 相が出現する事を示差熱分析(DSC)と偏光顕微鏡観察により明かにした。また、X線回折による層構造の解析から強誘電相-反強誘電相の転移点近傍で層の傾き角 δ 及び、層間隔に跳びが観察され、1次転移である事がわかった。一方 SmA 相では"bookshelf"構造が形成されているが、温度を上昇するに従って、"bookshelf"からフォーカルコニック組織に起因するベンド構造へと変わっている。

・第2章では、TFMHP OBC及び反強誘電相を室温まで広げたブレンド品のスイッチング挙動について議論した。光学純度を下げたTFMHP OBCのスイッチングを SmC^* から SmC_A^* 相へ温度を下げながら観察すると、 SmC^* 相では特徴的な舟形ドメインが転移点に近づくにつれてストライプ状に変わっていく。そして、 SmC_A^* 相ではストライプ状のドメインを伴いながら $AF \rightarrow F$ へスイッチングする。室温化したブレンド品を用いて、ディスプレイ適応時に必要なヒステリシス特性、スイッチング時間を調べた。印加電圧に対する光学透過率は幅の広いダブルヒステリシスを示す。印加電圧の周波数が高くなると、 $F \rightarrow AF$ の閾値電圧が下がり、ヒステリシスの幅が更に広がる。また、強誘電相と反強誘電相の共存の電圧範囲が駆動周波数に依存し、周波数が高くなると共存範囲が縮まることがわかった。一方、層構造の印加電場に対する応答については、 C -directorのスイッチングに対応して可逆的な層スイッチングも同時に起こっている事が確認できた。

第3章では、反強誘電性液晶を実際のディスプレイへ応用する上での液晶材料のブレンド、マルチプレックス駆動波形の考案とプロトタイプディスプレイの試作を行なった。Le Chatelier-Schröderの考えに基づいた液晶材料のブレンドによる反強誘電相の低温化及び、ヒステリシス特性とスイッチング時間の改善を行

なった。マルチプレックス駆動波形はマイナス側のヒステリシスとプラス側のヒステリシスを交互に用いる新たな駆動法を考案し、マルチプレックス駆動特性を確認した。この駆動波形を用いて、世界で初めて画面对角6インチサイズの反強誘電性液晶ディスプレイを試作し、表示させた。

今後の課題として、基礎的見地からは、反強誘電相出現のメカニズムが十分には解明されておらず、実験、理論の両面から検討する必要がある。また、MHP OBCの反強誘電相の近傍に出現するサブフェーズの構造も明らかにする必要がある。一方、応用的見地から、表示のコントラストを更に向上させるにはヒステリシス曲線のAFからFへの電場誘起相転移前の光学透過率の上昇を押えなければならない。そのためにはAF→Fのスイッチングがどのような力の作用により始まっているのかを明らかにする必要がある。

総括

本研究では強誘電、反強誘電性液晶をディスプレイへ応用するための基礎的研究を行なった。

ClarkとLagerwallによって提案された表面安定化強誘電性液晶(SSFLC)をマトリックス型ディスプレイに応用するためには、そのスイッチング機構を明かにし、新たに合成すべき材料の開発指針を明確にすべきである。本研究では次の事柄が明らかとなった。

- (1) スwitching機構を層構造と関連付けて解析した。チルト層構造では表面にのみディスクリネーションが形成されるスイッチング過程(Clark-Handschyモデル)を、シェブロン層構造では内部ディスクリネーションと表面ディスクリネーションが現れるスイッチング過程(大内らのモデル)を示すことを明らかにした。
- (2) 上記のスイッチングについてのコンピュータシミュレーションを行なった。Clark-Handschyの自由エネルギーから運動方程式を導く際に、内部の運動方程式と同様に、界面でも液晶と界面の粘性を考慮した運動方程式を導出した。界面での境界条件を変えてシミュレーションを行ない、3つの例で実験との比較をしたが、良好な一致を見た。今後、界面の境界条件だけでなくスイッチングを支配する弾性定数、粘性係数、自発分極等の材料物性をパラメータとしてシミュレーションを行なうことにより、現在問題となっている閾値特性、メモリー性を再現し、改良のための指針を得る事ができると考える。
- (3) SSFLCに於いて上下ガラス基板のSiO₂斜方蒸着方向を組み合わせることでチルト層構造とシェブロン層構造を任意に作り分ける事ができる。これを利用して、SiO₂斜方蒸着方向とシェブロンの向きの対応から、ジグザグ欠陥の構造を明らかにした。この結果より、ディスプレイのコントラストの低下原因となるジグザグ欠陥を無くすには、蒸着角75°以上で斜方蒸着すれば良い事がわかった。

強誘電性液晶をディスプレイに応用する際の課題は、本研究で明らかにした事

以外に、閾値特性、メモリー特性等の駆動に関する特性の向上、セル内部での不純物イオンの移動によって起こる残像現象の解消、セルに物理的な衝撃が加わった時に配向が崩れるメカニカルショックの緩和等がある。

反強誘電性液晶の利用は上述の課題を解決し得る手段のひとつである。反強誘電体特有の二重履歴は急峻な閾値と幅の広いヒステリシスを持つ。外部電場ゼロで反強誘電状態であるので分極はキャンセルされ、不純物イオンの移動は起こらない。セルを押えるなどの物理的な力が加わり、配向が崩れても外部電場により配向復帰が起こる。本研究ではこの様に良い特性を持った反強誘電性液晶をディスプレイへ応用するための基礎的研究、応用研究を行ない、次の事柄が明らかとなった。

- (1) トリフロロメチル基を不斉炭素に持つ反強誘電性液晶TFMHP OBCの相転移、層構造を調べた。その結果、材料の光学純度が相系列に影響を与えることがわかった。具体的には光学純度を下げると、常誘電相と反強誘電相の間に強誘電相が出現する。また、層構造のX線回折から反強誘電相も強誘電相と同じくシェブロン構造をとり、強誘電-反強誘電相の相転移点近傍で層の傾き角と層間隔に跳びがある。この転移は1次転移である。
- (2) 反強誘電性液晶のスイッチングを強誘電相から反強誘電相への相転移点近くで観察し、強誘電相で見られる舟形ドメインが転移点に近づくにつれて層内方向に長く伸びるストライプ状のドメインに変形し、反強誘電相では表面、内部が一体となった様なストライプ状のドメインを伴うスイッチングに変わっていく。また、反強誘電性液晶特有の光学的ダブルヒステリシスを観測し、周波数を上げることで反強誘電相と強誘電相の共存電圧範囲が狭まり、ヒステリシスの幅が広がることがわかった。
- (3) 反強誘電性液晶を室温で作動するディスプレイに応用するために、TFMHP OBC、TFMHPDBC、MHP OBCとその同族体をブレンドすることにより反強誘電性相の室温化を達成した。マトリックス型ディスプレイのマルチプレックス駆動に関しては、ダブルヒステリシスのプラス側とマイナス側を交互に使う新しい駆動波形を考案し、適用した。そして対角6インチの反強誘電性液晶ディスプレイを世界に先駆

け試作した。

反強誘電性液晶に関する今後の課題は、主に2つある。

第1は反強誘電性液晶の種類を増やすことである。そのためには強誘電-反強誘電の相転移機構を解明し、反強誘電相出現の要件を分子設計の指針に反映しなければならない。

第2は表示コントラストの向上である。現状の15:1をアクティブマトリックス型TN液晶の50:1まで向上させるにはAF→Fの低電圧側の光透過率を小さくする事が不可欠である。そのためにはAF→Fのスイッチング過程をさらに詳細に解明し、具体的な対策を立案する事が必要である。

引用文献

- 1) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller: *J. Phys.* 36 (1975) L69.
- 2) N. A. Clark and S. T. Lagerwall: *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 899.
- 3) M. Schadt and W. Helfrich: *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 127.
- 4) 日本学術振興会第142委員会編：液晶デバイスハンドブック (1989)
- 5) A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1256.
- 6) M. Glogarova and J. Patel: *J. Phys.* 45 (1984) 143.
- 7) M. A. Handschy and N. A. Clark: *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 39.
- 8) N. A. Clark, M. A. Handschy and S. T. Lagerwall: *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* 94 (1983) 213.
- 9) M. A. Handschy and N. A. Clark: *Ferroelectrics* 59 (1984) 69.
- 10) P. G. Amaya, M. A. Handschy and N. A. Clark: *Opt. Eng.* 23 (1984) 261.
- 11) H. Orihara and Y. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) 1274.
- 12) H. Orihara and Y. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) Suppl. 24-2 902.
- 13) Y. Ishibashi, H. Orihara, K. Nakamura and Y. Yamada: *Proc. 6th Meet. Ferroelectric Materials & Their Applications, Kyoto, 1987.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) Suppl. 26-2, p. 107.
- 14) H. Orihara, Y. Ishibashi and Y. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 4101.
- 15) K. Ishikawa, K. Hashimoto, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) L211.
- 16) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) L85.
- 17) M. Avrami: *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103., 8 (1940) 212., 9

- (1941) 177.
- 18) 福田敦夫、竹添秀男：応用物理 54 (1985) 412.
 - 19) Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) 1.
 - 20) H. Takezoe, Y. Ouchi, K. Ishikawa and A. Fukuda: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 139 (1986) 27.
 - 21) K. Ishikawa, Y. Ouchi, T. Uemura, T. Tsuchiya, H. Takezoe and A. Fukuda: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 122 (1985) 175.
 - 22) A. Fukuda, Y. Ouchi, H. Arai, T. Takano, K. Ishikawa and H. Takezoe: Liquid Cryst. 5 (1989) 1055.
 - 23) T. Singu, T. Tsuchiya, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L206.
 - 24) T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. Smith, D. S. Parmer, E. B. Sirota and S. R. Safinya: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2758.
 - 25) N. Kleman: Point, Lines and Walls. John Wiley & Sons (1983).
 - 26) D. Demus and L. Richter: Texture of Liquid Crystals (Verlag Chemie Weinheim, New York, 1978) p. 74.
 - 27) L. A. Goodman, J. T. McGinn, C. H. Anderson and F. Digeronimo: IEEE Trans. Electron Devices ED-24 (1977) 795.
 - 28) K. Kondo, F. Kobayashi, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1773.
 - 29) T. Uemura, N. Ohta, N. Wakita, H. Ohnishi and I. Ota: Proc. SID 28/2 (1987) 175.
 - 30) T. Hatano, K. Yamamoto, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 1762.
 - 31) N. Yamamoto, Y. Yamada, K. Mori, H. Orihara and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 524.
 - 32) 田口雅明、原田隆正、末永仁士：第11回液晶討論会予稿集（金沢） 2N18 (1985) p. 164.
 - 33) 田口雅明、原田隆正、末永仁士：特開昭60-260564

- 34) K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: *Jpn. J. Appl. Phys.* 22 (1983) L661.
- 35) H. Takezoe, K. Kondo, K. Miyasato, S. Abe, T. Tsuchiya, A. Fukuda and E. Kuze: *Ferroelectrics* 58 (1984) 55.
- 36) Y. Yamada, N. Yamamoto, T. Inoue, H. Orihara and Y. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 50.
- 37) Y. Yamada, T. Tsuge, N. Yamamoto, M. Yamawaki, H. Orihara and Y. Ishibashi: *Ferroelectrics* 85 (1988) 123.
- 38) T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. Smith and C. R. Sofinya: *Liquid Cryst.* 6 (1989) 565.
- 39) 山田祐一郎、山本典生、森薫：特開昭64-78234 (1987)
- 40) N. Hiji, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1.
- 41) K. Yoshino, M. Ozaki, T. Sakurai, K. Sakamoto and M. Honma: *Jpn. J. Appl. Phys.* 23 (1984) L.175.
- 42) 岡野光治、小林駿介：液晶 -基礎編-、培風館 (1985)
- 43) 織田村元視、野中士郎、向尾昭夫：電気通信学会 EID 86-11 (1986) p. 5.
- 44) 福田敦夫、竹添秀男：強誘電性液晶の構造と物性 コロナ社 (1990)
- 45) P. G. de Gennes: *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press (1974)
- 46) Y. Yamada, T. Tsuge, N. Yamamoto, M. Yamawaki, H. Orihara and Y. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 1811.
- 47) 山田祐一郎、山本典生、森薫、柘植竜也、山脇正雄、折原宏、石橋善弘：第12回液晶討論会講演予稿集(名古屋)、2連F04 (1986) p. 86.
- 48) W. D. Berreman: *J. Opt. Soc. Am.* 62 (1972) 502.
- 49) A. R. MacGreger: *J. Opt. Soc. Am. A* 6 (1989) 1493.
- 50) 山田祐一郎、柘植竜也、山本典生、井上徹也、折原宏、石橋善弘：第43回物理学会講演予稿集 31a-G4-1 (1988) p. 257.

- 51) Y. Ouchi, H. Takezoe, H. Takano and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1.
- 52) N. A. Clark and T. P. Rieker: Phys. Rev. A (1988) 1053.
- 53) カリティ 松村源太郎訳: X線回折要論 アグネ (1980).
- 54) 山田祐一郎、山本典生、森薫、中村耕治、折原宏、石橋善弘: 第50回応用物理学会学術講演会 シンポジウム講演予稿集(福岡) 27p-A-4 (1989) p.1126.
- 55) Y. Ouchi, J. Lee, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L725.
- 56) H. Orihara, A. Suzuki, Y. Ishibashi, K. Gouhara, Y. Yamada, and N. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 676.
- 57) 山田祐一郎: 日本工業技術振興協会 LCD研究委員会第16回定例会(東京), 1989 p. 5.
- 58) Y. Ouchi, J. Lee, H. Takano, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kondo, T. Kitamura and A. Mukoh: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1993.
- 59) E. Merck Data Sheet: ZLI-3654 (1986)
- 60) BDH Data Sheet: SCE-9 (1988)
- 61) H. Orihara, K. Nakamura, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto and M. Yamawaki: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L.839.
- 62) K. Nakamura, H. Orihara, Y. Ishibashi and Y. Yamada: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 705.
- 63) J. P. Le Pesant, J. N. Perbet, B. Mourey, M. Hareng, G. Decobert and J. C. Dubois: Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 129 (1985) 61.
- 64) K. Okano: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L846.
- 65) 中谷賢司、吉田正明、張百英、小林駿介: 第14回液晶討論会(仙台)講演予稿集 2B118 (1988) p. 94.
- 66) N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishioka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: Ferroelectrics 85 (1988) 99.
- 67) K. Furukawa, K. Terashima, M. Ichihashi, S. Saitoh, K. Miyazawa and T. Inukai: Ferroelectrics 85 (1988) 451.

- 68) Y. Suzuki, T. Hagiwara, I. Kawamura, N. Okamura, T. Kitazume, M. Kakimoto, Y. Imai, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: *Liquid Cryst.* 6 (1989) 167.
- 69) 森薫、山田祐一郎、山本典生、河村一朗：特開平2-153322 (1988)
- 70) A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L729.
- 71) M. Fukui, H. Orihara, Y. Yamada, N. Yamamoto and Y. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L849.
- 72) A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa and A. Kishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1261.
- 73) 鈴木義一、最上谷裕之、河村一朗：特開平2-160748
- 74) 理学電機(株)：X線回折の手引き 改訂第4版 (1986).
- 75) M. Yamawaki, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, H. Hayashi, Y. Suzuki, Y. S. Negi, T. Hagiwara, I. Kawamura, H. Orihara and Y. Ishibashi: *Proc. Japan Display '89* (1989) 26.
- 76) Y. Yamada, K. Mori, N. Yamamoto, H. Hayashi, K. Makamura, M. Yamawaki, H. Orihara and Y. Ishibashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1606.
- 77) G. W. Gray & J. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals. Textures and Structures.* Leonard Hill (1984).
- 78) M. Fukui, H. Orihara, A. Suzuki, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki and I. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L329.
- 79) E. Gorecka, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 131
- 80) S. Inui, S. Kawano, M. Saito, H. Iwane, Y. Takanishi, K. Hiraoka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L987.
- 81) H Orihara, T. Fujikawa, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K.

- Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki, T. Hagiwara and I. Kawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L333.
- 82) 藤川徹也、折原宏、石橋善弘、山田祐一郎、山本典生、森薫、中村耕治
鈴木義一、河村一郎：第16回液晶討論会講演予稿集（広島）2k101
(1990) p. 128.
- 83) A. Suzuki, H. Orihara, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki, T. Hagiwara, I. Kawamura and M. Fukui: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L336.
- 84) W. H. DeJeu and J. A. Poorter: Phys. Lett. 61A (1977) 114.
- 85) Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, H. Orihara and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 1757.
- 86) Y. Takanishi, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L487.
- 87) Y. Ouchi, Y. Takanishi, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2547.
- 88) 赤羽正志：第50回応用物理学会学術講演会 シンポジウム講演予稿集
27p-A-8 (1989) p. 1128.
- 89) H. Orihara and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L115.
- 90) H. Orihara and Y. Ishibashi: 13th ILCC PHA-06-0-Wed (1990) 162.
- 91) Y. Sato, T. Tanaka, H. Kobayashi, K. Aoki, H. Watanabe, H. Takesita, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L483.
- 92) M. Johno, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, k. Terashima and K. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L119.
- 93) 相原良彦、鈴木義一、萩原隆、貞宗康則、Y. S. Negi、河村一郎、北爪智哉、山田祐一郎、山本典生、森薫：第15回液晶討論会講演予稿集
(大阪)、3A16 (1989) p. 300.
- 94) S. Garof and R. B. Meyer: Phys. Rev. A 19 (1979) 338.
- 95) Y. Ouchi, H. Takano, H. Takezoe, and A. Fukuda: Jpn. J. Appl.

- Phys. 26 (1987) L21.
- 96) M. Johno, K. Itoh, J. Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda and T. Kitazume: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L107.
- 97) M. Johno, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, k. Terashima and K. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L111.
- 98) H. Hayashi, K. Kikuchi, M. Takemura, Y. Yamada, N. Yamamoto, I. Kawamura, Y. Suzuki, T. Hagiwara, H. Orihara and Y. Ishibashi: 13th ILCC FER-73-P-W/T (1990) 143.
- 99) 岡野光治、小林駿介： 液晶 -応用編-、培風館 (1985)
- 100) 河村一朗、山田祐一郎：日本学術振興会、情報科学用有機材料第142委員会 第47回合同研究会資料 (1990) p. 18.
- 101) 河村一朗、山田祐一郎：繊維学会、ニューテック'90 講演予稿集 (1990) p. 27.

謝辞

本研究の遂行ならびに論文作成にあたって、終始親切な御指導と、御討論を賜わり、絶えざる御鞭撻をいただいた名古屋大学工学部教授理学博士石橋善弘先生に心から深く御礼申し上げます。また、本研究遂行の過程ならびに本論文をまとめるにあたって常に有益な御指導をいただきました名古屋大学工学部教授理学博士木村初男先生、名古屋大学工学部教授理学博士八田一郎先生、名古屋大学工学部助教授工学博士折原宏先生に深く感謝します。

また、本論文をまとめるにあたってご親切にご助言を賜わった名古屋大学工学部助手工学博士長屋智之先生に深く感謝申し上げます。

さらに、本研究をまとめる当たって、熱心な御指導と御鞭撻を頂いた日本電装株式会社村山正雄専務取締役、井上徹也メータ事業部長、山脇正雄ディスプレイ開発部長に深く感謝致します。

液晶材料の合成、評価の面で多大の援助を頂いた昭和シェル石油株式会社中央研究所工学博士河村一朗氏、鈴木義一氏、工学博士萩原隆氏に深く感謝いたします。また、実験、解析に多大の援助を頂いた日本電装株式会社ディスプレイ開発部山本典生氏、森薫氏、中村耕治氏、技術管理部柘植竜也氏、日本自動車部品総合研究所林仁志氏の各位に厚くお礼申し上げます。

Appendix

誘電体における光の伝播はMaxwellの方程式で与えられる。

$$\mathit{rot} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A-1})$$

$$\mathit{rot} \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A-2})$$

この解として、

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= e^{i(\varepsilon y - \omega t)} & \mathbf{D} &= e^{i(\varepsilon y - \omega t)} \\ \mathbf{H} &= e^{i(\varepsilon y - \omega t)} & \mathbf{B} &= e^{i(\varepsilon y - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

(A-3)式を(A-1)、(A-2)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \mathit{rot} \mathbf{H} &= -i\omega \mathbf{D} \\ \mathit{rot} \mathbf{E} &= i\omega \mathbf{B} \end{aligned} \quad (\text{A-4})$$

が得られる。一方、物質方程式は、

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \tilde{\varepsilon} \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \tilde{\mu} \mathbf{H} \end{aligned}$$

である。ここで、 $\tilde{\varepsilon}$ 、 $\tilde{\mu}$ は誘電率テンソル、磁化率テンソルであり、次式で与えられる。

$$\tilde{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \quad \tilde{\mu} = \begin{bmatrix} \mu_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A-5})$$

(A-5)式を(A-4)式に代入すると、

$$\mathit{rot} \mathbf{H} = -i\omega \tilde{\varepsilon} \mathbf{E}$$

$$\operatorname{rot} E = i \omega \mu H \quad (\text{A-6})$$

(A-6)式を展開すると、

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} &= -i \omega (\varepsilon_{11} E_x + \varepsilon_{12} E_y + \varepsilon_{13} E_z) \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} &= -i \omega (\varepsilon_{21} E_x + \varepsilon_{22} E_y + \varepsilon_{23} E_z) \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} &= -i \omega (\varepsilon_{31} E_x + \varepsilon_{32} E_y + \varepsilon_{33} E_z) \\ \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} &= i \omega \mu_0 H_x \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} &= i \omega \mu_0 H_y \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} &= i \omega \mu_0 H_z \end{aligned} \right\} (\text{A-7})$$

(A-7)式から E_x 、 H_x を求めると、

$$H_x = \frac{\xi}{\mu_0 \omega} E_z \quad (\text{A-8})$$

$$E_x = -\frac{1}{\varepsilon_{11}} (\varepsilon_{12} E_y + \varepsilon_{13} E_z + \frac{\xi}{\omega} H_z) \quad (\text{A-9})$$

x 方向に光が伝播するので、 $\partial / \partial x$ の項で(A-7)式を整理すると、

$$\frac{\partial}{\partial x} \begin{bmatrix} E_y \\ E_z \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\xi \epsilon_{12}}{\omega \epsilon_{11}} & \frac{\xi \epsilon_{12}}{\omega \epsilon_{11}} & 0 & \left(\mu_0 + \frac{\xi^2 \epsilon_{12}}{\omega^2 \epsilon_{11}} \right) \\ 0 & 0 & \mu_0 H_y & 0 \\ \left(\frac{\epsilon_{31} \epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} - \epsilon_{32} \right) & \left(\frac{\epsilon_{31} \epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} - \epsilon_{33} + \frac{\xi^2}{\mu_0 \omega^2} \right) & 0 & \frac{\xi \epsilon_{21}}{\omega \epsilon_{11}} \\ \left(\epsilon_{22} - \frac{\epsilon_{21} \epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} \right) & \left(\epsilon_{23} - \frac{\epsilon_{21} \epsilon_{13}}{\epsilon_{11}} \right) & 0 & \frac{\xi \epsilon_{21}}{\omega \epsilon_{11}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_y \\ E_z \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (\text{A-10})$$

$\begin{bmatrix} E_y \\ E_z \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix}$ を Ψ 、 4×4 マトリックスを Δ とおくと、(A-10) 式は

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = i \omega \Delta \Psi \quad (\text{A-11})$$

と表わされる。 Δ が微少区間 ($x+h$) で一定とすると、(A-11) 式は

$$\Psi(x+h) = e^{i\omega \Delta h} \Psi(x) \quad (\text{A-12})$$

と積分できる。 $\omega \Delta h$ の固有値を考えると、 Λ を固有値、 R を固有ベクトルとすると、 $e^{i\omega \Delta h}$ は次式で与えられる。

$$e^{i\omega \Delta h} = R \begin{bmatrix} e^{i\lambda_1} & & & \\ & e^{i\lambda_2} & & \\ & & e^{i\lambda_3} & 0 \\ & & & e^{i\lambda_4} \end{bmatrix} R^{-1} \quad (\text{A-13})$$

$e^{i\omega \Delta h}$ を M とおくと、 Ψ は

$$\begin{aligned} \Psi(x+h) &= M_1 \cdot \Psi(x) \\ &= M_1 \cdot M_2 \cdot \Psi(x-h) \\ &= \prod_{i=1}^n M_i \cdot \Psi(0) \end{aligned} \quad (\text{A-14})$$

で表わされる。従って、 x_0 における固有モードを計算した後、(A-14) 式に従っ

て伝播ベクトルを計算すればよい。伝播ベクトルを \tilde{F} とおくと、

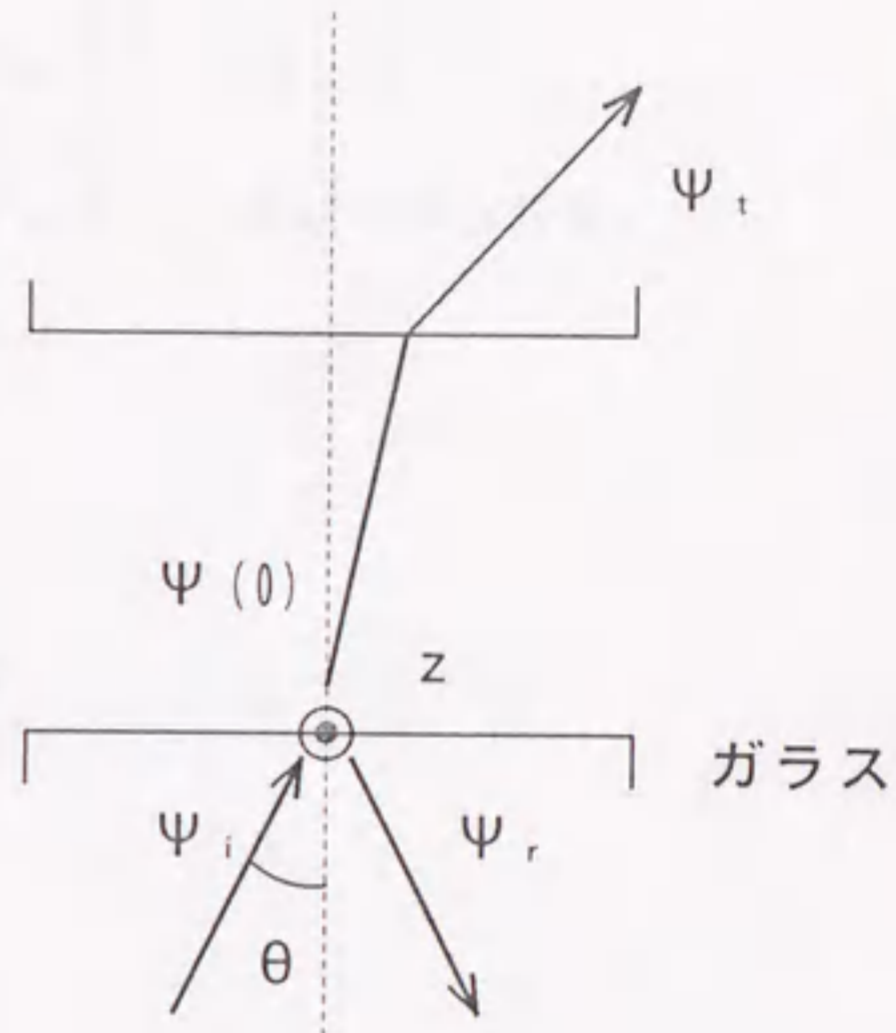
$$\Psi(x) = \tilde{F} \Psi(0) \quad (A-15)$$

$$\Psi(0) = \Psi_i + \Psi_r \quad (A-16)$$

$$\Psi(x) = \Psi_t \quad (A-17)$$

(A-16)、(A-17)式から

$$\begin{bmatrix} E_y^t \\ E_z^t \\ H_y^t \\ H_z^t \end{bmatrix} = \tilde{F} \begin{bmatrix} E_y^i + E_y^r \\ E_z^i + E_z^r \\ H_y^i + H_y^r \\ H_z^i + H_z^r \end{bmatrix} \quad (A-18)$$



境界の屈折の条件（スネルの法則）より

$$\begin{aligned} H_y^i &= -a E_z^i, & H_y^r &= a E_z^r, & H_y^t &= -a E_z^t \\ H_z^i &= a E_y^i, & H_z^r &= -a E_y^r, & H_z^t &= a E_y^t \end{aligned} \quad (A-19)$$

ここで、 $a = \sqrt{\epsilon_1 / \mu_0}$ である。(A-19)式を(A-18)式に代入し、 H_y 、 H_z を消去すると、

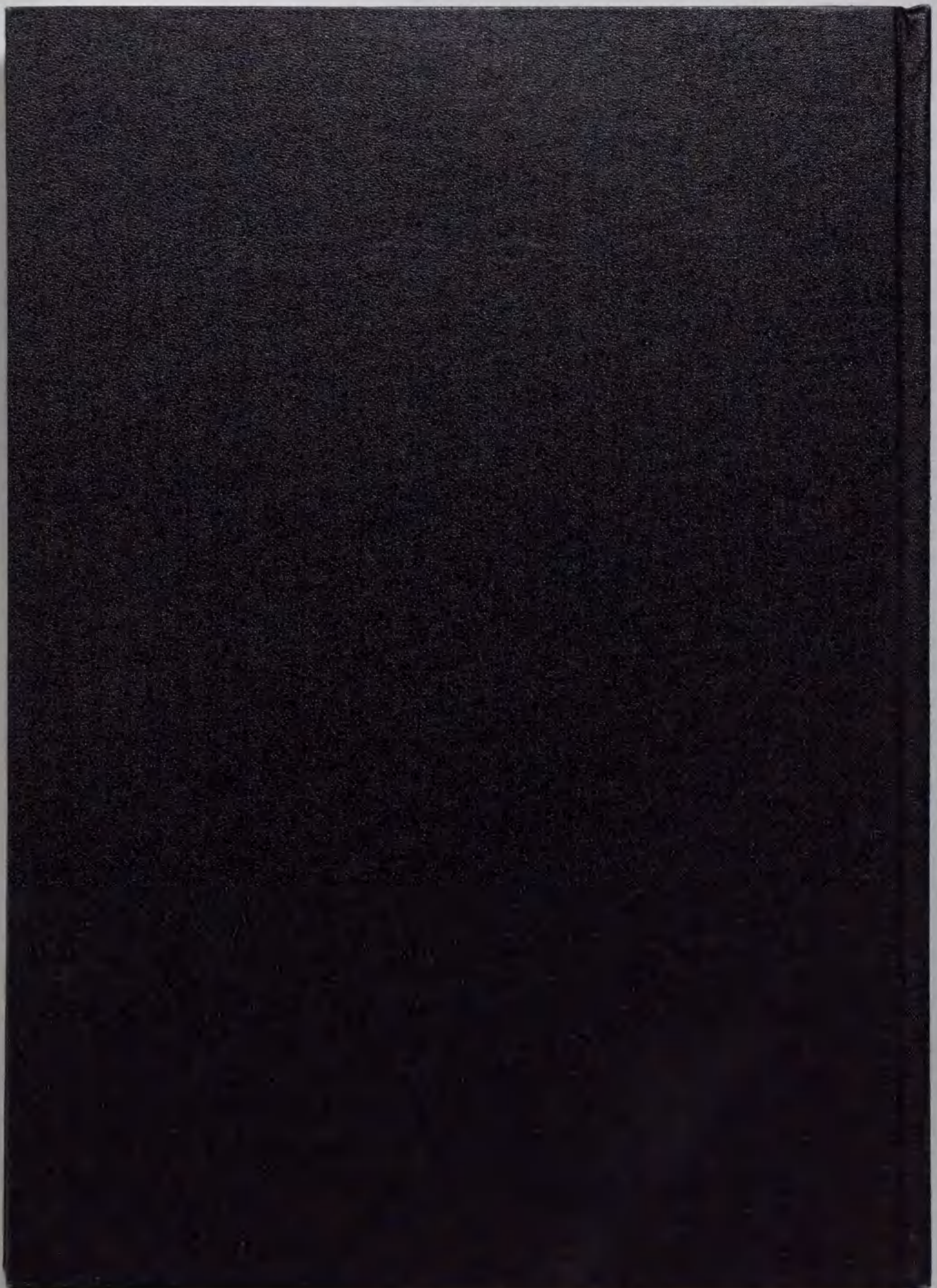
$$\begin{bmatrix} E_y^t \\ E_z^t \\ -a E_z^t \\ a E_y^t \end{bmatrix} = \tilde{F} \begin{bmatrix} E_y^i + E_y^r \\ E_z^i + E_z^r \\ -a E_z^i + a E_z^r \\ a E_y^i - a E_y^r \end{bmatrix} \quad (A-20)$$

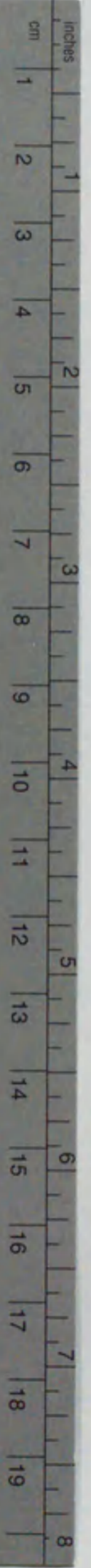
(A-20)式で E_y^i 、 E_z^i が与えられ、 E_y^t 、 E_z^t 及び、 E_y^r 、 E_z^r を求める。

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -f_{11} + af_{14} & -f_{12} - af_{13} \\ 0 & 1 & -f_{21} + af_{24} & -f_{22} - af_{23} \\ 0 & -a & -f_{31} + af_{34} & -f_{32} - af_{33} \\ a & 0 & -f_{41} + af_{44} & -f_{42} - af_{43} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_y^t \\ E_z^t \\ E_y^r \\ E_z^r \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & f_{14} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & f_{24} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} & f_{34} \\ f_{41} & f_{42} & f_{43} & f_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_y^i \\ E_z^i \\ -\alpha E_z^i \\ \alpha E_y^i \end{bmatrix} \quad (\text{A-21})$$

(A-21)式の4元連立方程式を解けば E_y^t 、 E_z^t 及び、 E_y^r 、 E_z^r が得られる。





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

