

液晶ディスプレイ——セレンディピティと科学的洞察の歴史——

苗村 省平^{†a)}

Liquid Crystal Displays——History of Serendipity and Scientific Insight——

Shohei NAEMURA^{†a)}

あらまし 液晶の発見と液晶ディスプレイの発明にはそれぞれ偶然性を伴うセレンディピティがある。しかし、発見が科学界で認知され、発明が商品化されるまでには、激しい学術的な論争と意見の衝突があった。そして、液晶ディスプレイをエレクトロニクス産業として成功に導く道は、常に科学的洞察を伴って開拓されてきた。未来を切り開く一助となることを願って、液晶の発見から液晶ディスプレイの製品化までを中心に、その歴史を概観する。

キーワード 液晶, 液晶ディスプレイ, 発見と発明, 科学と技術

1. ま え が き

本論文では特に若手研究者を意識して、液晶ディスプレイの実用化に至るまでの歴史を中心に、液晶科学の発展にまつわる物語を中心に概説する。ここで液晶とは、気体・液体・固体と並ぶ物質の第4の状態を意味し、液晶ディスプレイとは、液晶状態にある物質に電界を印加して生じる光学的性質の変化を利用する情報表示装置を意味する。ちなみに筆者は、液晶ディスプレイの発明が報じられた翌年に、電子工学科の学生として卒業研究のテーマとして取り組んで以来、50年近くにわたって、電気メーカーの研究所での液晶ディスプレイパネルの研究開発・実用化、化学メーカーでの液晶ディスプレイ用液晶材料の研究開発・実用化、そして大学での液晶基礎科学と新規液晶ディスプレイの研究に携わってきている。ここでいうディスプレイ用液晶材料は、低分子量の有機化合物である。液晶ディスプレイには典型的には10数種類の化合物を混合した組成物が用いられており、その組成はディスプレイの用途や応用装置のモデルごとに異なっている。液晶ディスプレイの工学は物理・化学を基盤とし、液晶の科学は生物学とも深い関わりをもっている。筆者が学生時代に教わった、『電子工学を学ぶ者は、浅く広く

を心掛けるべし』という言葉が、実感として身に染みるゆえんである。

2. 人間の目に触れた最初の液晶（19世紀後半）[1]

液晶状態を形成する能力をもつ有機化合物の特徴は、分子形状がもつ幾何学的な構造異方性である。固体状態にある物質の結晶構造は、構成粒子の位置に3次元の規則性をもち、液体状態ではその規則性が失われている。結晶を構成する分子が構造異方性をもっているとすれば、分子位置の規則性（構成分子の並進秩序）に加えて、分子の対称軸の方向にも規則性（配向秩序）を考えることができる。すなわち液晶の特徴を一言でいえば、幾何学的な異方性形状をもつ分子が方向をそろえて並んでいるが、分子位置の3次元の規則性は失われている状態である。こういって、石鹸分子が並んだシャボン玉の膜の絵を思い浮かべる読者も少なくないであろう。LB（ラングミュア・プロジェクト）膜とよばれる膜も、液晶構造であるといってよい。このように話してくると、生命体の細胞膜である脂質2分子膜も液晶であるということになる。そうすると、液晶は地球上に生命体が誕生した数十億年の昔から存在し、ヒトに進化して自らの体を構成している細胞が液晶とよばれる構造をもっていることに気付くのを待っていたということができる。そして、ヒトが液晶ディスプレイを生み出すのを。

[†] 鳥取大学工学部附属先端融合研究センター, 鳥取市
Integrated Frontier Research Center, Tottori University, 4-
101 Koyama-Minami, Tottori-shi, 680-8552 Japan

a) E-mail: shohei.naemura@nifty.com

2.1 濃度変化で出現する液晶

人間が液晶の存在に気付いたのは、1854年のことである。ドイツの生理学者であるウィルヒョウ (R.C. Virchow) が、脳組織のアルコールエキスを水と接触させたときに漂い出る柔らかい物質について記述したときに、これをミエリンと名付けた。これが、液晶とよばれる特徴をもつ物質の存在に人間が気付いた最初である。ディスプレイ応用において重要な役割を果たす液晶の複屈折性に関しては、1857年に眼科医のメッテンハイマー (C. Mettenheimer) が、ミエリンが複屈折を示すことを発見している (結晶が示す複屈折現象そのものは、1808年にフランスの物理学者であるマリユス (E.L. Malus) が観察し、数学的な解析を与えている)。もちろん、ディスプレイに応用されたのはミエリンではない。ミエリンは、神経細胞 (ニューロン) の軸索を包む髄鞘の別名 (ミエリン鞘) にその名を残している。ミエリン鞘が絶縁体として働き、有髄線維における電気信号の高速伝達を可能にしていることは、液晶と情報通信との関連における奇妙な縁でもある。1866年にミエリン像の形成が報告されたオレイン酸のように、ある種の物質が水などの溶媒に接触したときに形成される液晶構造は、溶媒と溶質の濃度比に強く依存し、現在ではリオトロピック液晶 (濃度転移型液晶) とよばれている。ちなみに、筆者が卒業研究で挑戦したのはリオトロピック液晶のディスプレイへの応用研究であるが、世の中ではいまだに成功例がない。リオトロピック液晶は、保湿性に優れた化粧品や皮膚外用剤などの医薬品として実用化されている。

2.2 温度変化で出現する液晶

溶液系ではなく1成分系でも、ある温度範囲で液晶状態を示す物質があり、サーモトロピック液晶 (温度転移型液晶) とよばれる。この種の液晶物質の存在に気付いたのは、オーストリアの植物学・生化学者であるライニツァ (F. Reinitzer) である。ニンジンからの抽出物が二つの融点をもつという不可解な現象を観察したことが、ドイツの結晶学者であるレーマン (O. Lehmann) にあてた1888年3月14日付けの手紙に記されている。

レーマンは2重融点現象を示す関連化合物の研究を始め、彼が発案したホットステージ付きの偏光顕微鏡による観察を重ねた。結晶と液体の間の二つの融点に挟まれた温度領域では、それらの物質は液体と結晶の性質を合わせもつと確信するに至ったレーマンは、1889年8月に『流れる結晶 (Fließende Krystalle) に

ついて』と題する論文を執筆している。しかし、この不可解な現象の説明には至っていない。

同時期に、有機化学者のガターマン (L. Gattermann) は同様な挙動を示す物質を幾つか合成していた。その一つが、人工の液晶物質としてその後の多くの液晶研究に使われたPAA (パラ-アゾキシアニソール) とよばれる化合物である。レーマンの論文に注目して1890年から文通を始めたガターマンは、PAAが「流れる結晶」の性質をもっていると確信し、この奇妙な新物質を「液体結晶 (Flüssige Krystalle)」と名付けた。現在用いられている「液晶 (Liquid Crystals)」という言葉が最初に使ったのはガターマンのようである。ちなみに“Flüssige Krystalle”を「液晶」と翻訳した最初の著作は、物理化学者の片山正夫による『化学本論 (1915)』とされている。

こうして「液体結晶」という物質の存在が唱えられたが、物質の第4の状態としての「液晶」が発見されたこと、すぐに認知されたわけではない。

3. 液晶の認知と理解 (20世紀前半) [2], [3]

地動説をめぐる真偽を交えた諸々の物語や、ドルトン (J. Dalton) が提唱した原子論の立場に立った統計力学の創始者ボルツマン (L. Boltzmann) の悲劇などを引き合いに出すまでもなく、科学における新説や発見が認知されるまでには激しい論争とある種の人間ドラマが存在する。「液晶」の発見も例外ではない。

3.1 温度転移型液晶に係る論争

詳細な顕微鏡観察に基づいて1904年までに10篇の論文を書き上げ、『液体結晶および柔軟性結晶一般について』と題する260頁の大著を世に出したレーマンの主張に対して、当時の科学者の多くは関心を示さず、疑念を募らせる人も少なくなかったという。反論の多くは、固体と液体からなるコロイド混合物説であった。液体結晶が二つの融点の間の温度域で結晶と液体の性質を合わせもつとの主張は、顕微鏡で観察される複屈折性と、試験管の中で透明ではなく白濁して見えることを根拠としていた。しかし、液体中に微結晶が分散したコロイド状態であれば、固体成分によって複屈折の由来を説明でき、ファラデー (M. Faraday) らの研究で知られていたコロイド粒子による光散乱現象として白濁状態も説明できた。更に痛烈な批判を執拗に繰り返したのは、物理化学者のタムマン (G. Tammann) である。タムマンは、液体結晶はある種の混合物であり、臨界温度以下では混合液が分離してくるもって見え

ることを例に挙げて、純度を注意深く検証すれば「いわゆる液体結晶」の特異な振舞いの原因が明らかになると主張した。また、全ての挙動は、ある液体の小滴が別の液体中に分散しているエマルジョンに典型のものであるとの考えに傾き、化学者仲間の共感をも獲得している。

論争のさなかの1905年に、趨勢に大きく影響を与える実験報告がなされた。そこでは透明な通常の液体状態から白濁状態に移る臨界温度における密度と粘度の飛びなど、エマルジョンにはみられない不連続性が指摘されている。また純粋液体に対して予言されていた表面張力の温度変化も示され、液体結晶の特異性が不純物起因であるとは無条件に想定できないことなどが主張されている。ドイツの物理化学者の年会でこの発表をしたのは、有機化学から転向して数少ない液晶科学者に仲間入りをしていたシェンク (R. Schenck) である。シェンクが液晶に関心をもったのは、ガターマンのPAAに関する論文を見つけたときである。それは気体加熱に関わる物理化学の難しい実験をやり遂げつつあった時期で、大学の掃除婦の誤ちで実験装置を粉々にされるという災難にあい、落ちこんで図書室に引きこもっていたときのことであるという。人間万事塞翁が馬ということであろうか。

ところが講演集の記録によると、シェンクの講演に続いて、質問と称するタムマンの発言が延々と続き、その言わんとするところは、シェンクの実験は誤りでありその解釈も間違いであるという、根拠のない主張であった。記録では『討論は時間切れで、タムマンの指摘への回答はできなくなった』とされている。公平であるべき科学上の議論は不愉快な個人攻撃に陥りこの後も続くが、タムマンの科学界での名誉のために書き加えると、固体の格子理論に基づいて液体結晶を確定しようとした論法自体は誤りではなかったし、後年タムマンは、固体の熱拡散などに業績を上げて、金属学の開拓者として有名になっている。

液晶ディスプレイとの係りでいえば、既にこの時代に液体結晶に電界を印加する実験が行われていることは見逃せない。エマルジョンは高電圧を印加して分離できることが知られており、ドイツの物理化学者ブレディッヒ (G. Bredig) らが液体結晶に通例の12Vの電圧を印加したが何の変化も観察できなかった。超高圧の48,000Vでも変わりはなく、試料が混合物ではないことを示唆していた。シェンクが精力的な実験に取り組んでいた1904年のことである。液晶ディスプレイ

の発明に繋がるセレンディピティに遭遇するためには、新物質と認められる液体結晶の微視的な構造の知見が必要であった (3.3 参照)。

3.2 液晶の構造の理解

ともあれ、新しい「液体結晶」への関心はドイツ語圏を越えてフランスやイタリアの結晶学界に広がりを見せ始める。フランス語も堪能であったとされるレーマンが、1909年にフランスで行った二つの講演の記録が科学文献として出版され、フランスにおける液晶科学の学派の形成に繋がった。

レーマンの講演に大きな影響を受けて、この時期に特筆すべき業績を残したのが、ソルボンヌ大学の新進の結晶学者であったモーガン (C. Mauguin) である。モーガンは有機化学の博士課程を終えているが、ピエール・キュリー (P. Curie) の講義に深い感銘を受けて結晶学に進路を変えていた。モーガンの論文で最も重要なものは、1911年に鉱物学誌に掲載された『レーマンの液体結晶について』である。当時、鉱物学と結晶学とは強く結びついており、この分野におけるフランスの伝統の立役者の一人であるブラヴェ (A. Bravais) が、結晶格子がとり得る対称性について徹底した理論を展開したのが1845年のことである。固体物理学の基礎をなすブラヴェの理論を出発点として「液体結晶」の真の姿を追求する研究がフランスで始められたことは、極めて自然な流れであったといえるであろう。

モーガンは、ガラス板で挟んだ液体をレーマンが行ったのと同様に2枚の偏光板の間に挿入して、複屈折性に基づく液晶の光学、そして液晶ディスプレイの誕生にとって決定的に重要な実験を数多く行っている。液晶中の光学軸がガラス面と平行に向きをそろえるようにガラス基板表面を処理した試料における実験結果は、液晶の複屈折性を考慮することで全て説明できた。モーガンは一連の実験研究の過程において、清浄なガラス基板表面に液晶の光学軸が垂直に並んだ試料の作成にも成功し、そのような試料を直交偏光子の間で光学軸のまわりで回転しても、光学的には通常の液体と同様の暗状態のままで、変化が起こらないことを確認している。

更に、液晶の光学軸がガラス基板面に平行で、試料中で基板法線方向に進むにつれて90度にまでねじれた試料を作成したことが、実用的な液晶ディスプレイの誕生に向けて放たれた嚆矢であった。このような試料では、光の偏光方向も90度回転し、直交偏光子を

通り抜けることを観測した。モーガンは最後に光の進行方向に沿う磁界を印加して、液晶の光学軸が磁界の方向に並んだ結果である暗状態が得られることも観察した。現在の液晶ディスプレイの原型であるねじれネマティック (Twisted Nematic; TN) 型の動作原理が実証されたわけであるが、ディスプレイ素子の実現までにはまだ 60 年余りを必要とした。

光学的な観察から「液体結晶」が結晶の格子構造で説明されるのと同様の複屈折性をもつことを確定したモーガンの研究は、周到に計画された精緻な実験と正確な思考に基づくものであった。この後モーガンは液晶研究の歴史から姿を消すが、結晶学の分野で群論の様々な表記法を創案し、X 線散乱においても業績を上げた権威者となっている。

モーガンに遅れて同じ分野の研究を開始したのが、鉱山学校のサン・エティエンヌ分校の校長であったジョルジュ・フリーデル (G. Friedel) の率いる結晶学グループである。フリーデルとその助手を勤めたグランジャン (F. Grandjean) が 1910 年に発表した論文では、タイトルを『レーマンの異方性液体』としている。レーマンはタムマンとの論争の過程において、主に流動性の度合いに係る性質で「流れる結晶」と「液体結晶」を識別していたのであるが、フリーデルらは「液体結晶」は偏光顕微鏡下でガターマンが命名したシュリーレンという黒十字模様を呈し、「流れる結晶」は見る角度によって切断面の形状が異なる円錐形の組織構造をもっているものとして、光学的な異方性に基づく明確な区別をした。前者を黒十字模様の中心核にちなんで「有核液体」、後者を円錐形とその切断面の円形にちなんで「フォーカル・コニック液体」と名付けた。「液晶」も 1 種類ではないという洞察である。

2 年間で 7 篇の論文を世に出した二人の共同作業はグランジャンの事情によって頓挫するが、グランジャンは 1916 年までに液晶研究に復帰して、液晶の本質的な性質と外場が液晶に与える効果の識別を試みるようになる。『結晶上の異方性液体の配向』と題する論文で、異方性液体の配向を決める内部の相互作用と、例えばガラス表面上での並び方を支配する界面相互作用の役割に、相当な注意が払われるべきであると指摘している。界面配向現象に関連しては、電気の実験で有名なフランクリン (B. Franklin) が、池にたらしめた 1 滴の油が水面を広がっていく現象の観察から、界面とコロイドの科学の幕を開いたことが有名である。この「クラファム公園の池の実験」が報告されたのは古

く 1774 年のことであるが、20 世紀になって液晶構造との関連においてその重要性が理解されたことになる。

グランジャンと離れてからも液晶物質の温度相転移挙動を追求し続けたフリーデルの努力は、1922 年の 200 頁以上にわたる記念碑的な論文に結実する。顕微鏡観察に基づく明晰な推論によって、液晶が固相や液相とは独立した熱力学的な相であり、ネマティック相・コレステリック相・スメクティック相に細分されることなどを明らかにした。「有核液体」が呈するのがネマティック液晶であり、「フォーカル・コニック液体」が呈するのがコレステリック相である。コレステリック相は本質的にはネマティック相であるとの認識も示されている。スメクティック相は、2.1 で述べたリオトロピック液晶に共通する分子位置の 1 次元周期構造を伴う相である。

ところで、レーマンも石鹼と水の混合物が呈するミエリン像を観察している。そして、このミエリン像の構造も 1 種の液晶相であるということが、フリーデルによって確定された。ちなみに原子論の正しさを証明する研究に終止符を打ったともいえるフランスの物理学者ペラン (J. Perrin) の詳細な実験の報告は 1908 年のことであり、ペランは 1918 年に石鹼膜の X 線回折像の観察にも成功している。ラウエ (M. Laue) が X 線の回折現象を発見した 1912 年の直後のことである。同時期に「液晶」の認知に係る論争にも終止符が打たれたことは偶然ではない。ペランの仕事仲間であったアメリカのウエルズ (P. Wells) による 1921 年の追試の報告も受けて、フリーデルは石鹼膜も自らが命名したスメクティック相の構造をもつと見てとった。これは、ウイルヒョウのミエリン神経線維も液晶であることを意味している。こうして、タムマンが執着した結晶の格子構造にも正確な理解が得られた。

3.3 液晶の物理的性質の理解の進展

液晶の最大の特徴であり、液晶ディスプレイの動作原理が立脚するのが、フリーデルらによって強調された物理的性質の異方性である。複屈折性に関しては液晶がもつ結晶の性質として、モーガンらの研究の拠り所となった。誘電率異方性には、分子の幾何学的構造に対応して正・負の違いが生じるが、帯磁率異方性に関しては、ほとんどのネマティック液晶において正であることが 1910 年代の初めには確認されている。グランジャンがその重要性を指摘した液晶の界面配向効果との競合の結果、液晶の正の帯磁率異方性に基づく磁界による再配向が生じる。この現象にしきい

値が存在し、その値が液晶媒質の厚さに依存することがロシアの実験物理学者であるフレデリックス (V. Fréedericksz) らによって報告されたのが 1927 年である。フレデリックスの実験に協力した 2 人の大学院生が試みたように、印加する磁界を電界に置き換えれば、誘電率の異方性に基づいて全く同質の現象が生じる。フレデリックス転移とよばれるこの現象が、液晶ディスプレイの基本原理解である。

液晶ディスプレイの動作解析で重要なことは、界面配向と外部から印加された電界による再配向の釣り合いの力学的解析であり、更にはこの状態変化に伴う液晶媒質の光学的性質の変化の解析である。この力学的解析は、分子の離散的な集合体であるマクロな液晶物質を、統計力学的な平均の性質をもつマイクロ物質で稠密に満たされた連続媒質であるとみなす連続体理論を基盤として発展した。光学的解析に関しては、ねじれ配向状態の液晶媒質中を伝播する直線偏光の挙動に関して、ねじれのピッチ長が光の波長に対して極めて緩やかな場合について、前述のようにモーガンが解析を与えている。モーガン条件とよばれるこのような条件を外して、液晶の連続体媒質中をねじれのらせん軸に平行に伝播する光の挙動を、一般的にマクスウェル方程式を解くことで解析を与えたのがスウェーデンの理論学者のオセーン (C.W. Oseen) である。この報告は 1933 年のファラデー討論会の巻頭論文であった。会議では代読されたが、会議録に掲載された論文にはオセーンが 15 年間に行ってきた液晶の理論的研究が要約されている。その骨格をなすのが連続体理論であり、液晶の弾性論の基礎となった。プラハ大学のツォッヘル (H. Zocher) はこの討論会で、フレデリックス転移のしきい値現象が連続体理論で無理なく説明できることを報告している。

1933 年のファラデー討論会は、結晶による X 線回折についての法則などで知られるブラッグ (W.L. Bragg) が所長の任にあったロンドンの王立研究所で開催された。ファラデー (M. Faraday) が画期的な電磁気学の実験を行った場所である。ファラデー討論会は、事実上のイギリス物理化学会 (のちの王立化学会) であったファラデー協会の後援があったことからその名がある。1933 年の討論会は、液晶科学界の主要な人物が全て招待されたことと、その会議録が液晶に関する英語で書かれた最初の記録であったこともあり、液晶科学史における重大な一里塚と位置付けられている。

液晶の連続体理論もすぐに受け入れられたわけでは

ない。1933 年のファラデー討論会では、これまでに述べた液晶ディスプレイの基本的な原理に係る知見のほぼ全てが論じられているが、その一方で、現在では誤りとされる理論的モデルにとらわれていた科学者が少なくないことも如実に示されている。その典型的な一つが連続体理論と対峙したスウォーム (swarm) モデルであり、この討論会の 1 大争点となった。ボース (E. Bose) が 1907 年と 1909 年の論文で提唱したスウォームモデルでは、液晶では分子集団が形成されており、電界や磁界に対して分子集団が塊となって相互作用をすると解釈された。この局所的な分子集団の概念は、歴史的な論争的にもなった液晶の白濁状態を、偏光顕微鏡下で観察される光軸の熱ゆらぎと結び付けて説明するために提唱されたものである。フレデリックスを含めて多くの講演者が、実験結果を解釈する拠り所としている。特に強く擁護したのがオランダの理論物理学者オルンシュタイン (L. Ornstein) らの講演で、液晶が液体と比べて弱い磁界で配向することをスウォームモデルで説明した。オルンシュタインは臨界現象の理論的大家であり、臨界点における密度ゆらぎの結果として現れる分子クラスターと液晶のスウォームモデルにアナロジーをみたことは想像に難くない。結晶の格子モデルに執着したタムマンが「流れる結晶」の概念を受け入れなかった思考と共通点があるように思われる。

少し話を蒸し返すと、偶然に新規な液晶化合物である PAA を合成したガターマンは液晶そのものには興味を持続しなかったようであるが、代わって液晶合成化学の旗手となったのが、ドイツのハレ大学で学生たちと何百もの液晶化合物を合成したフォーレンダー (D. Vorländer) である。その成果はまとめられて、1908 年に『結晶性液体物質』というタイトルで出版されている。ハレ大学は、前述のシュンクが失意の時間にガターマンの PAA の論文に出会った場所でもある。ボースはフォーレンダーとの討論を機に液晶に興味を抱き、その影響で「液体結晶」の用語を使わず、スウォームの概念を提唱した論文のタイトルは『異方性流体の理論について』とされている。その主張は、「液体結晶」や「結晶性液体」を論じるべきではなく、異方性流体を論じるべきというものであった。ともあれ、液晶科学史における第 2 の論争、あるいは液晶の発見に係る論争の第 2 幕は、光軸の熱ゆらぎと光散乱を連続体理論に基づいて定量的に解析したドゥ・ジャン (P.G. de Gennes) の 1969 年の論文によって決着

をみることになる。ライニッツアがレーマンに手紙を送ってから実に 80 年の年月が過ぎ去っていく。ドゥ・ジャンは磁性に関する研究で博士号を取得したフランスの理論物理学者で、1991 年には液晶、高分子とその他複雑系液体についての業績でノーベル物理学賞を受賞した。科学者として液晶に捧げた経歴はわずかに 7 年であったが、液晶科学史に大きな足跡を残した人物である。

1933 年のファラデー討論会の後、液晶科学史における 25 年の空白期を経て、1958 年にファラデー討論会が再び液晶に関連するテーマを取り上げて開催された。そこでは、液晶ディスプレイ発明後の技術開発の基盤となる基礎研究に重要な意味をもつ論文が発表された。その代表が、フランク (F.C. Frank) による曲率弾性論であり、固体の弾性理論を展開したコーシー (A.L. Cauchy) と同様にミクロな視点に立った表式で液晶の弾性を論じたオセーンに対して、現象論的な立場で液晶の弾性論を再構築したものである。液晶の単純な弾性ひずみ構造を対象とするものではあるが、それゆえの明快さもあって液晶のディスプレイ応用に際しては現在も広く用いられている。

フランクの論文は連続体力学の応用を志す研究者の興味を引き、液晶の流体力学の研究にも火を灯した。1960 年代の初頭には、既にエリクセン (J.L. Ericksen) が基礎となる論文を発表し、その影響を受けたレズリー (F.M. Leslie) が 1968 年に液晶の流体力学を定式化した論文を発表している。奇しくも 1968 年は液晶ディスプレイの発明が公表される年であり、タイミングを合わせるかのように液晶ディスプレイの応答特性に関する動的解析に用いられるエリクセン-レズリーの理論が完成したことになる。同じく液晶ディスプレイの静的解析に用いられるオセーン-フランクの理論の完成から 10 年後のことになる。なお、両者を合わせて論じる液晶の統一した流体力学の指針がドゥ・ジャンらによって 1992 年に与えられている。

4. 人工的な液晶化合物の合成 (20 世紀後半) [4]

ここで話題を変えて、液晶ディスプレイの実用化と特性改善に決定的な役割を果たす液晶化合物の開発に関して簡単に触れておく。液晶の認知に不可欠であったガターマンによる PAA の合成以後、フォーレンダーの先導のもとで脈々と受け継がれ、発展を遂げた液晶合成化学の分野での重要な貢献の一部である。

4.1 室温動作液晶化合物 [5]

サーモトロピック液晶は物質固有の特定の温度範囲で液晶状態を示すことに、改めて注意する。液晶ディスプレイの実用化のためには、室温を含む広い温度範囲で液晶状態を保つ液晶材料が不可欠である。PAA は 118°C から 135°C の間の高温度域でネマティック相を示すので、研究目的には重要な貢献を果たしたが実用には程遠い化合物であった。そのため、初期の液晶ディスプレイの試作品は、液晶状態を保つためのヒーターを内蔵していた。しかし液晶ディスプレイの発明が公表された翌年の 1969 年には、ドイツの化学会社の研究所で働いていたケルカー (H. Kelker) らによって、MBBA と略称される化合物が合成された。MBBA は負の誘電率異方性をもち、室温を含む温度範囲で液晶となる。同類の化合物と混合することで、商用デバイスに適合する温度範囲を確保できることを確認するのに時間はかからなかった。ところがこの化合物は分解しやすく、商用デバイスに用いるには大きな難題を抱えていた。

4.2 化学的に安定な実用化液晶化合物 [6]

現在の液晶ディスプレイの実現に決定的な役割を果たしたのが、1958 年のファラデー討論会に参加した数少ない液晶研究者の 1 人、イギリス・ハル大学の有機化学者グレイ (G.W. Gray) である。1962 年には 16 年間の研究成果をまとめた専門書『液晶の分子構造と性質』を世に出して、フォーレンダーの後継者となった。1970 年 4 月に、ブラウン管に代わる独自の固体デバイス研究計画を推進していたイギリス国防省配下の王立レーダー研究機構が、グレイと委託研究「室温で液晶状態をとる物質」の契約を結んだ。その年の 12 月には、後述するシャット (M. Shadt) とヘルフリッヒ (W. Helfrich) によるねじれネマティック電界効果モード (TN モード) の特許が公開される。イギリスの研究計画は、TN モードのディスプレイ用液晶材料の開発に全力を注ぐ方向に決まった。そして早くも 1972 年の夏には、シアノビフェニルという名前で総称される一群の液晶化合物がグレイによって開発された。その幾つかは室温で液晶状態をとり、化学的にも安定で TN モードに必要とされる正の誘電率異方性をもって、この革新的な液晶材料の特許を取得したイギリスの化学会社から、最高品質の TN モード用液晶材料が液晶ディスプレイ産業に提供され始めることになる。

液晶ディスプレイの表示特性に直接的に関与する液晶材料物性を適正化するには、特徴的な性質をもつ幾

種類もの液晶化合物の混合が必要である。フォーレンダーの時代には 1000 種類余りであった液晶化合物の数は現在では 10 万種類ともいわれる。この項の最後に、液晶ディスプレイの駆動方式が現在の薄膜トランジスタアレーによるアクティブ駆動方式になって、高解像度・大面積など、高画質を実現するのに不可欠であったのが、フッ素系とよばれる種類の液晶化合物であることに触れておく。そして、トランジスタと一体となって動作する機能性有機材料の開発には、エレクトロニクスの視点でみた有機化合物の特性と挙動の解析が有効に機能し、電子工学を学んだ筆者が化学メーカーでの研究開発に貢献できた所以であることも記しておきたい [7]。

5. 液晶ディスプレイの発明 (20 世紀半ば) [8], [9]

1958 年のファラデー討論会以降、アメリカの大学・企業が液晶応用研究の舞台で積極的に活動を始めた。ウエスチングハウス研究所では、ファーガソン (J.L. Fergason) らのグループによる液晶の光学的性質とその工業的応用の研究が始められ、1962 年にコレステリック液晶のサーモグラフィの報告がなされている。広い意味での液晶ディスプレイの先駆けといえる。ファーガソンはケント州立大学の液晶研究所に移り、ねじれネマティックデバイスにも関連する論文を発表している液晶ディスプレイの技術史上で重要な人物であるが、科学者というよりは発明家の色彩が濃い人物であった。後に、TN 型液晶ディスプレイの基本特許に関する世界的な騒動の立役者にもなる。

レーザーが出現して注目を集めていた時代の 1961 年、RCA (Radio Corp. America) プリンストン研究所でマイクロ波固体素子の研究で学位をとる準備を終えていたハイルマイヤー (G. Heilmeyer) は、大きな自由度のある有機材料に興味を抱いてそのポッケルス効果の研究をスタートした [10]。そして、小さな分子シュタルク効果に代えて、外部電界による物質の局所電界を制御する方法に思考を巡らせたという。ネマティック液晶のなかの局所電界に及ぼす分子配向の影響をみるために、有機半導体の仕事に従事していた化学者のゴールドマッハー (J. Goldmacher) の協力を得て、シュタルク効果の強い染料を混合した試料を準備した。ザノーニ (L. Zanoni) と共同で行っていた実験で、印加電圧の変化によって透明電極付きのガラス基板に挟まれた液晶が呈する赤色が減色していくのが観

察され、偏光板で挟むとより鮮明になることも確認された。結果的には、期待していた液晶場の配向秩序による染料の大きなシュタルク効果は得られなかったものの、ゲストとして加えた染料が多色性をもっていたために、ホストである液晶の電界印加による配向変化に同調して吸収スペクトルに変化が生じたのであった。ゲスト-ホスト効果と名付けられた液晶ディスプレイの一つの動作モードの発見は、1964 年の秋のことである。

更に、電極基板との界面における液晶分子配向を工夫して偏光板を通してみると、染料を加えなくても液晶自体が大きな光透過率変化を示すことが観察された (電気複屈折効果)。特に、誘電率異方性が負の液晶材料を用いると、静的な配向変化ではなく動的な擾乱が外部電界によって誘起されて、液晶が透明から乳白色に変化する動的な光散乱効果も見出された。この現象は偏光板を用いなくても観察されるため、薄型のパネルで定電圧駆動が可能な液晶ディスプレイとして、特に衝撃的な発見として研究者たちを興奮させた。この種の液晶に、数~10V 程度のしきい値以上の DC あるいは 1kHz 程度以下の低周波電圧を印加すると、光学顕微鏡で縞模様を観察されることは、既に RCA のウィリアムス (R. Williams) によって 1963 年に報告されていた。ハイルマイヤーらが見出した動的な光散乱効果は、更に電圧を上げたときに生じる液晶の乱流状態に起因する現象である。種々のデバイス試作も進められ、1968 年 5 月 28 日に「テレビにも応用可能な新技術」としてマスコミに大々的に発表された。

歴史を振り返ると、米国では 1939 年に白黒テレビ放送が、1953 年にはカラーテレビ放送が始まっていた。これらのテレビ受像機の実用化を成し遂げたのが RCA であり、社長のサーノフ (D. Sarnoff) の次の夢は、ブラウン管に代わる薄型の「壁掛けテレビ」であった。その実現のために必要な新技術の創生のために、基礎科学の領域にまで立ち返って精力的な研究開発活動を展開したのがプリンストン研究所である。その成功の背景には、サーノフを筆頭とする経営者と、多くの電気技術者と有機化学者の協力体制を構築した研究所幹部の支援があった。ちなみに 1947 年のトランジスタの発見以来、固体電子デバイスが真空管機器を次々と駆逐していた時代にあって、1956 年の講演で『(半導体技術によって) 薄型平面スクリーンが絵画のように壁に掛けられる時代が来るだろう』と予言したサーノフは、EL ディスプレイについて語ったのだと

いわれている。しかし、ゲスト-ホスト効果がサーノフの描いた「壁掛けテレビ」の実現の基礎となることを思い描いて研究所幹部を動かしたところに、ハイルマイヤーの自信と強い個性が見受けられる。

このような RCA における液晶ディスプレイ実現への活動のなかにあつて、一つネガティブな要素を挙げれば、製造事業部の見方であつたとされる。液晶が自らの発展のチャンスと捉えることができずに、無機半導体産業・シリコンビジネスに固執し、液晶ディスプレイの製品化に逆行する動きさえ見せたという。実用化の最後の難関であつた寿命の改善を図る努力が逆風が吹き付け、RCA 研究所の液晶チームは社外に流出していった。

こうして、実用化に向けた積極的な活動の舞台は日本へと移っていく。ただ一つ忘れてはならないのは、RCA のチームで理論的考察を行っていたヘルフリッヒの活動である。彼はスイスの化粧品と医療品の企業に迎えられて、1970 年から 71 年にかけて同僚の実験物理学者であるシャットと共同で TN モードの論文を発表し、4.2 でふれた特許も出願した。古くモーガンに原点をもつこのモードは、寿命の問題を解決した本格的な液晶ディスプレイの実用化に重要な貢献をすることになる。RCA の商業的成功、ひいてはアメリカの液晶ディスプレイ産業生育の芽を摘んだ要因は、TN モードなどの偏光板を必要とする動作モードを拒絶し、動的散乱モードやゲスト-ホストモードにこだわったことにもある。ヘルフリッヒは既に 1969 年にねじれ配列構造をディスプレイに応用するアイデアをもち、ハイルマイヤーに提案していたという。それぞれの分子配列方式のディスプレイ応用を論理的に比較検討した結果と思われるヘルフリッヒの主張は、RCA 方式のディスプレイに固執した上司であるハイルマイヤーの強烈な個性に勝つことはできなかった。

6. 液晶ディスプレイの実用化（20 世紀後半）[11]

1952 年には日本でもテレビ放送が始まっており、エレクトロニクス産業が活性化された時代のさなかでもあつた 1968 年の RCA の発表は、多くの関連企業の注目するところとなつた。1964 年に電子式卓上計算機を実用化していたシャープ社も例外ではなく、次世代の電卓にとって理想的なディスプレイになるとして、平面ブラウン管開発のテーマが中断された 1969 年からその探索研究が始められた。

6.1 動的散乱モードによる数字表示で実用化

シャープ社では、1970 年には RCA と同様の動的散乱モードの数字表示素子の試作に成功したが、見る間に表示は消失したという。ハイルマイヤーらの論文通りに直流駆動を行ったために、液晶物質や電極材料におこった酸化還元反応が原因であることは自明であつた。RCA での開発が失速するなか、液晶材料中のイオン性不純物を除去するなどの工夫で特性と寿命の改善が図られたが、やはり限界があつた。

この難関が打破された背景に、液晶の構造に正確な理解を与えたジョルジュ・フリーデルに繋がる歴史がある。ジョルジュ・フリーデルから、その息子である化学者のシャルル (C. Friedel)、孫の物理学者ジャック (J. Friedel) へと受け継がれてきた液晶への興味は、オルセーに設立されたパリ大学南校の固体物理学研究所で開花した。ここでは、ジャック・フリーデルに勧められて、いくつもの研究グループが液晶に関心を向けていた。そして 1970 年には、ドゥ・ジャンを中心とする研究グループ (Orsay Liquid Crystal Group) の論文で、交流電界の中でも液晶の導電率と誘電率の異方性に起因する動的散乱現象が起こり得ることが理論的に論じられていたのである。

しかし皮肉なことに、イオン性不純物を除去して導電率を低くした液晶材料ではその駆動周波数条件が満たされず、交流駆動では十分な表示機能は得られなかった。ここでの幸運は、サンプル瓶の蓋が開いたままの液晶材料にシャープ社の研究者が目をとめたことである。果たして、水分の吸収で導電率が上昇していた液晶は数十 Hz の交流駆動で良好な表示特性を示した。そして、純度を上げた液晶材料に適切なイオン添加剤を加えることで、実用的な数字表示液晶ディスプレイが実現されることになる。量産レベルで最初の液晶ディスプレイを搭載した電卓が世に出たのは 1973 年 5 月のことである。

すばらしい成功物語であるが、当時の液晶材料が抱える問題点がすぐに露見する。寿命の問題は実用的には解決されていたものの、液晶温度範囲の問題は如何ともし難かつた。寒冷地の森林伐採業者から、冬の寒さの中では役に立たないとクレームを受け、最初の液晶ディスプレイ搭載電卓は僅くも製品寿命を終えることとなつた。

6.2 ねじれ配列モードによる文字・画像表示で応用の拡大

液晶温度範囲という本質的なところで商品上の弱点

を露見した液晶ディスプレイは、RCA の高額なライセンス料の背景のもとで TN 型に特化していたイギリスの材料分野での開発成果に救われることになる。4.2 で述べたグレイが、イギリス国防省が関連する委託研究のもとで開発したシアノビフェニル系液晶である。余談になるが、RCA を離れてアメリカ国防研究所長になっていたハイルマイヤーは、液晶ディスプレイの可能性には極めて消極的な見解をもっていたという。ヘルフリッヒがその優位性を主張していた TN モードが、日本において民生用の液晶ディスプレイに採用されて本格的な実用化の歩みを始めることになった。1974 年にイギリスの研究グループが開発したシアノ系の混合液晶材料は、 -10°C から 60°C の温度範囲で動作する TN モード用の正の誘電率異方性を持ち、純粋に交流電界の効果で動作する TN モードでの寿命は製品として十分に満足されるものであった。

ディスプレイパネルの電極形状は、数字やアルファベット文字だけに対応したセグメント方式から、漢字やドットで構成された画像も表示できるドット・マトリクス方式に発展し、時分割駆動方式が開発される。そして、加法混色の原理に基づくマイクロ・フィルタ・アレー方式でカラー化も達成され、本格的にテレビなどの画像表示に用いられるようになる。この時代の技術開発には、日本の産業界における多くの研究者・技術者の貢献がある。

6.3 アクティブ・マトリクス駆動による高解像度 動画表示

時分割駆動方式による表示容量の限界は、薄膜トランジスタをスイッチング素子としてドットごとに取り付けたアクティブ・マトリクス駆動方式で完全に打ち破られることになる。本格的な製品レベルでは 1990 年頃のことである。その後、液晶ディスプレイの大表示容量化・大面積化につれて、TN モードのねじれ配向による視野角の狭さが弱点として浮き上がる。1990 年代半ばには、分子配列に純粋なねじれひずみを利用しない IPS (In-Plane Switching) モードや MVA (Multi-domain Vertically Aligned) モードとよばれる電気光学効果を応用したディスプレイが製品化され、同時に応答速度にも改善がみられた。現在では、この二つから派生した改良型の動作モードが主流となっている。

7. む す び

筆者の液晶人生のスタートとなった卒業研究のテ-

マ選択の年に RCA から液晶ディスプレイの発明が公表されたのは、最初の幸運であった。そして、シャープ社が量産レベルの実用化に成功した 1973 年に、研究活動の場を液晶ディスプレイの商品化を目指す電気メーカーの研究所に移っていたことは第 2 の幸運であったといえるであろう。数か月の研修の後に与えられたテーマが、TN モードのディスプレイパネルに適用されていたラビング処理とは異なり、基板界面での液晶の垂直配向を当時では最大の A4 サイズのパネルで均一に実現することであった。知られていた何種類かの配向処理に工夫を凝らしても、大面積で均一な垂直配向を得ることはできなかった。そのときに拠り所となったのは、3.2 で触れたグランジャンの論文にある『異方性液体の配向を決める内部の相互作用と、ガラス表面上での並び方を支配する界面相互作用の役割に、相当な注意が払われるべきである』という指摘であった。液晶ディスプレイの研究開発現場では界面での液晶の「配向方向」にだけ注意が払われていた当時、フレデリックス転移の境界条件依存性を論じたラピーニ (A. Rapini) らの論文 (1969) によって、液晶の界面配向状態には今一つ「配向の強さ」という因子があることに気付かされ、その定量的評価法を創案した。種々の配向処理材料や処理条件を変えた実験でフレデリックス転移のしきい値が異なる結果が得られ、界面相互作用の物理化学的な考察も加えて、液晶界面配向の「方向と強さ」の測定と定量的な議論に道を開くことができた。モーガンの実験以来経験的に適用されてきた液晶ディスプレイパネルの基板表面処理技術に関して、科学的な考察を技術開発の基盤とすることを実践したわけである。液晶科学の面でも、フランクの曲率弾性理論の応用の場面で付加される境界条件に、液晶界面領域における連続体理論を対応付ける解析の端緒を開くことにも繋がった [12]。

本論文では、液晶の発見とその認知、液晶の構造と挙動の理解、そして液晶ディスプレイの発明と実用化を中心テーマとして、その歴史を振り返った。地域的にはヨーロッパからアメリカ、そして日本へと流れて行った背景には、科学技術の熟成面での歴史的な基盤の違いが感じられる。それと同時に、政治的な係りが否定しきれないロシア語圏とは一線を画して、ドイツ語圏からフランス語圏、英語圏を経て言語的に孤立性の強い日本へとという流れの捉え方も、19 世紀後半からの 100 年余りを考える上ではあながちの外れではないであろう。健全なコミュニケーション社会の形成を標

傍する本会が、100周年を機に改めて学術の発展、産業の興隆並びに人材の育成を促進する姿勢を確認したことには大きな意義があると思う。不可解な科学現象、技術開発の困難との遭遇は、セレンディピティのチャンスとの巡り合いであり、その完結には精緻な思考に基づく深い洞察と信念が必要である。若い会員諸氏の活躍と本会の更なる発展を祈って筆を置く。

文 献

- [1] D. Dunmur and T. Sluckin, *Soap, Science, & Flat-Screen TVs*, Oxford University Press, Oxford, 2011. 鳥山和久 (訳), 液晶の歴史, 朝日新聞出版, 東京, 2011.
- [2] 岡野光治, 河村泰彬, “20世紀における液晶の科学と技術—その回顧と展望,” 応用物理, vol.69, no.8, pp.949–955, Aug. 2000.
- [3] T. Sluckin, D.A. Dunmur, and H. Stegemeyer, *Crystals That Flow – Classic Papers from the History of Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, 2004.
- [4] D. Demus, “100 years liquid crystal chemistry,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol.165, pp.45–84, Dec. 1988.
- [5] H. Kelker, “Survey of the early history of liquid crystals,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol.165, pp.1–43, Dec. 1988.
- [6] 犬飼 孝, 宮澤和利, “表示用ネマティック液晶化合物の発展の歴史,” 液晶, vol.1, no.1, pp.9–22, Sept. 1997.
- [7] 沼上 幹, 液晶ディスプレイの技術革新史, 白桃書房, 東京, 1999.
- [8] H. Kawamoto, “The history of liquid-crystal displays,” *Proc. IEEE*, vol.90, no.4, pp.460–500, April 2002.
- [9] 佐々木昭夫 (編), 液晶エレクトロニクスの基礎と応用, オーム社, 東京, 1979.
- [10] G.H. Heilmeier, “Liquid crystal displays: An experiment in interdisciplinary research that worked,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol.ED-23, no.7, pp.780–785, July 1976.
- [11] 日本学術振興会 情報科学用有機材料 第142委員会液晶部会 (編), 液晶ディスプレイ物語, エース出版, 東京, 2013.
- [12] 苗村省平, “液晶物性とディスプレイデバイス, そして界面,” 液晶, vol.16, no.2, pp.89–111, April 2012.
(平成 29 年 1 月 27 日受付, 5 月 9 日再受付,
9 月 12 日公開)



苗村 省平 (正員)

1970 京都大学・工卒. 1973 同大大学院修士課程修了. 1982 同大工学博士. 現在, 液晶の数理物理及びディスプレイの基礎研究に従事.