

記憶型液晶—光伝導体系の 画像素子への応用

那波 信彦*

Some Applications of Memory Type Mixed Liquid Crystal with Photoconductive Layer

by Nobuhiko NAWA

Several light scattering phenomena in liquid crystal subjected to applied electrical field have previously been described. These include the 'dynamic scattering mode' induced in nematic liquid crystal and 'scattering stored effect' induced in nematic-cholesteric mixture. We have studied the recording of optical images in storage type mixed liquid crystal using photoconductive layer.

The liquid crystal used in the Storage Effect is a mixture of 95% (by weight) nematic M.B.B.A. and 5 (%) Cholesteryl nonanoate for cholesteric. The mixture is sandwiched between transparent electrode and evaporated photoconductive electrode using mylar film spacers of $25\mu\text{m}$ thickness. We have used ZnS as a photoconductive layer which is sensitive to ultraviolet light and is not activated by visible light. A suitable thickness for this ZnS layer is about $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$. The use of a transparent photoconductor which acts as one of the electrodes in a sandwich cell allows control of either the field or current by means of intensity distribution of exposed light. The light scattering images are recorded in nearly real-time in liquid crystal when ZnS layer is illuminated by ultraviolet exposure (e. g. 3670\AA). An incident exposure of 1.0mw/cm^2 produces an image in a reistime of 300 msec and decay in 300 msec. This scattering appearance is stored more than 2000 hours.

Various applications of the liquid crystal-photoconductor cell may be used for storage, optical information processing, resolvable photographic imaging and incoherent-coherent conversion.

1. ま え が き

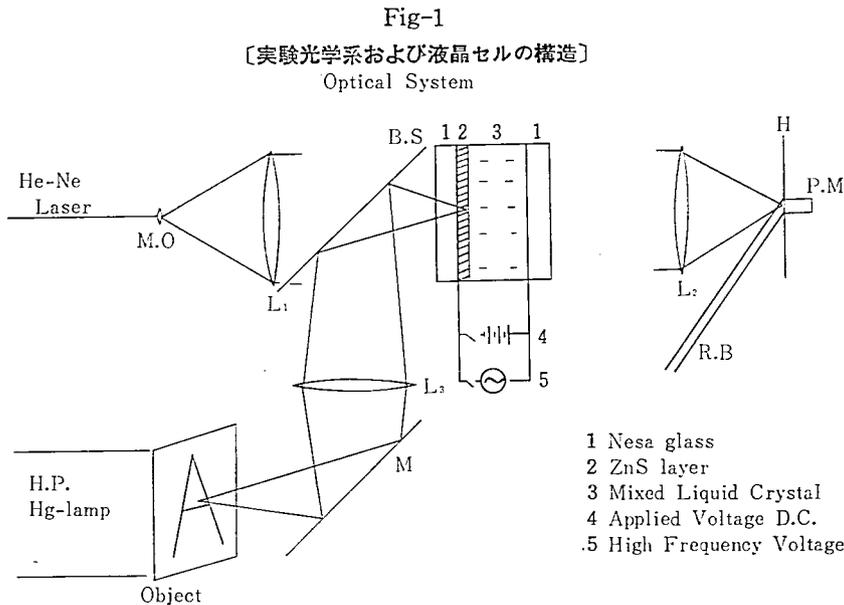
液晶は平面表示素子としてさまざまな表示方式が報告されているが、その他にも興味ある諸性質があり新しい機能材料として注目を集めている¹⁾。本報告では液晶の光情報処理への応用として、ネマチック—コレステリック混合液晶と光伝導性物質を組み合わせた、長時間画像入力素子の基本的特性について述べる²⁾。ネマチック液晶に数パーセントのコレステリック液晶を混ぜ、2枚の透明電極を有するガラス板(ネサガラス)の間にはさま

* 理工学部物理学科助教授 応用光学

と、コレステリックのラセン軸（分子軸にはほぼ垂直）が電極面に対してほぼ垂直になるような配向をする(plane-texture)。このとき液晶は透明状態である。この液晶に電圧を印加するとある電界以上において液晶物質内のイオン走行により液晶の中に分子配向の違う小領域が局部的に無数に形成される。液晶は強い複屈折性をもっているので、分子配向の異なる小領域の境界で局部的に屈折率が変化することになり光を散乱するようになる。この状態は Dynamic Scattering Mode と呼ばれる。この後、印加電圧を除去しても、この光散乱状態は保持されいわゆる Memory Effect を示す。この状態 (focal conic-texture) では液晶は白濁している。この液晶に光散乱を示さないような高い周波数の交流電圧を印加すると液晶分子が電極に対して均一な配向をとるため focal conic-texture が消失しもとの透明な状態に戻る³⁾。これらの性質と光伝導性物質 (ZnS 等) を組み合わせ、光照射部分のみに選択的に光散乱を生じさせることにより液晶セルの電極構造にとらわれることのない実時間画像入力素子、表示記憶素子、可逆感光素子、紫外像変換素子⁴⁾、Incoherent-Coherent 変換素子⁵⁾ としての応用が可能である。

2. 実験方法

本実験の測定系を Fig-1 に示す。透過率測定用光源は無偏光 He-Ne レーザーを用い



レンズ系 M.O. と L_1 で平行光線としている。液晶セルを通過した光はレンズ L_2 で集光され、焦点面 H の光電子増倍管 P.M. により受光され、XY レコーダーあるいはシンクロスコープで読み取られる。液晶セルの構成は、透明導電膜 (In_2O_3) を蒸着したガラス板を対向させ、マイラーフィルムをスペーサとして液晶物質をサンドイッチする構造になっている。スペーサ厚は $12.5\ \mu\text{m} \sim 25.0\ \mu\text{m}$ であり、セルの有効面積は $10\ \text{mm}\phi$ である。このセルの光入射側の透明導電膜上には光伝導性物質として ZnS を $0.3 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 蒸着してある。また液晶分子の平行配向を企てるために片側の透明導電膜には rubbing をほどこし、ZnS の蒸着は基板より 20° の斜め蒸着を行ない対向電極の rubbing 方向に対応

させている。実験に用いた試料はネマチック液晶として負の誘電異方性を有する MBBA (4'-Methoxy benzylidene-4-n butylaniline, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$), 及びコレステリック液晶として Cholesteryl Nonanoate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-R}$) を使用し重量比で95:5の割合で混合した。液晶の温度を上げいったん等方性液体とした後毛細管現象を用いてセルに注入し, 交流 2 kHz, 60 Vr.m.s. を印加しながら室温まで戻し配向の均一化を図った。液晶分子の配向状態の確認は偏光顕微鏡観察で行なった。書込み用の光照射は超高圧水銀ランプ (H.P. Hg-lamp) により行なわれレンズ L_3 によって液晶セル上に結像させられる。またHに高解像力写真乾板を置き, 液晶セルを通過した光を物体光とし, 参照波 R. B. を導入することによって通常のフーリエ変換ホログラムを作成することが可能である。

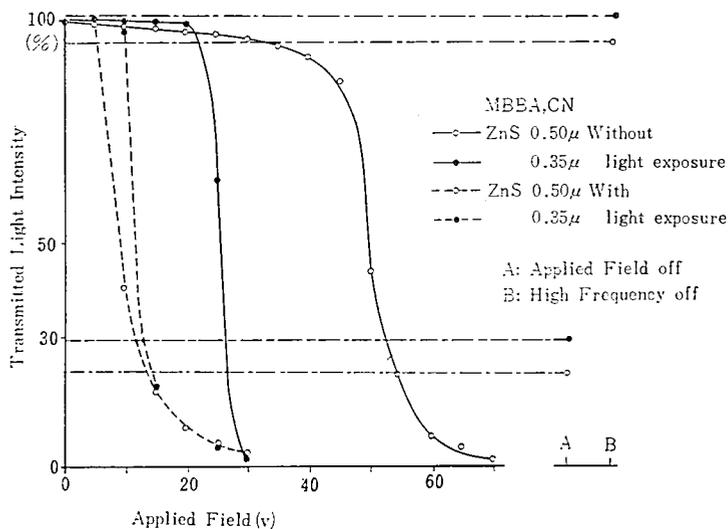
3. 実験結果および考察

3-1 透過率特性, 記憶, 消去過程

Fig-2 に $25\ \mu\text{m}$ 厚の (MBBA : CN)-(ZnS) 素子の光透過率特性を示す。このセルに直流電圧を印加し, Fig-1 の測定系で He-Ne レーザーの透過光強度を測定した。このとき書込み用の光照射をしない場合を (—) で示し, 同時に光照射を行なった場合を (---) で示す。照射光は超高圧水銀ランプで与えられるが, ZnS の分光感度は紫外域にあるので (基礎吸収端付近の最大感度の 1/2 に感度が低下する吸収端の長波長側の波長は $0.38\ \mu\text{m}$ である), 書込みに有効なスペクトルは $0.367\ \mu\text{m}$ の紫外線である。干渉フィルターにより分離した紫外光強度は約 $1\ \text{mw}/\text{cm}^2$ であった。なおセルに電圧を印加しない状態での透過率は70%である。光照射をしない場合, 液晶が光散乱を起こす域値電圧は ZnS の膜厚に依存し, 光照射をした場合は紫外光強度に依存する。膜厚が厚く, 紫外光が弱くなるに従い域値電圧は高くなる。いずれの場合にも光散乱を生じる域値電圧における伝導電流は $1\sim 2\ \mu\text{A}$ 程度である。液晶セルにより散乱され受光部に達する光強度は, 液晶の抵抗を

Fig-2

〔電圧透過率特性および記憶, 消去コントラスト〕



R_L , ZnS 膜の抵抗を R_Z , 印加電圧を V_A とすると,

$$T=f[R_L V_A / (R_L + R_Z)] \quad \dots\dots(1)$$

で示される。ZnS 膜が存在しない場合, $T=f(V_A)$ となる。ZnS 膜を純抵抗とみなすと, 液晶抵抗に対する暗抵抗変化は液晶層のみの場合の域値電圧を V_t , セルに光照射を行なった場合の飽和電圧を V_s , とすると,

光照射をしない場合

$$V_A - V_t / V_t = R_{Z1} / R_L \quad \dots\dots(2)$$

光照射をした場合

$$V_A - V_s / V_s = R_{Z2} / R_L \quad \dots\dots(3)$$

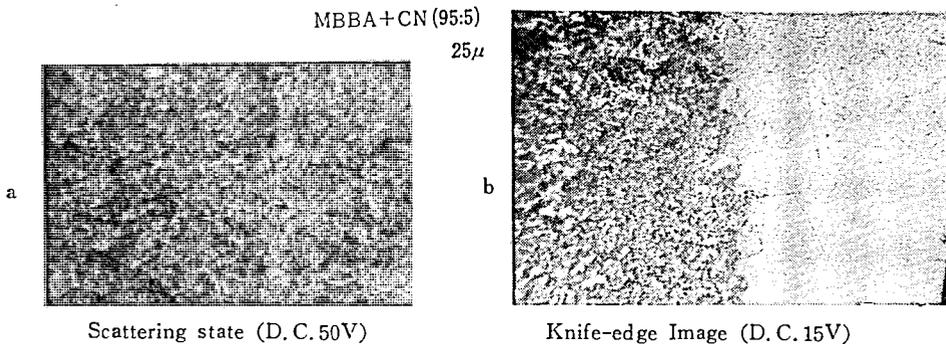
となる。ただし R_{Z1} は ZnS 膜の暗抵抗であり, R_{Z2} は光照射時の抵抗である。この液晶の V_t は約 5V である。図中 ZnS $0.35\mu\text{m}$ (・印) のセルの例では, V_s は 10V であり印加電圧を 20V とすると,

$$R_{Z1} / R_L = 3, \quad R_{Z2} / R_L = 1 \quad \dots\dots(4)$$

となり 3 倍の Dynamic Range を有することが解る。ZnS 膜を厚くすることによりこの Dynamic Range を拡大することは可能である。この液晶セルでは照射光が当たっていない部分では ZnS 膜の抵抗 R_{Z1} が液晶の抵抗 R_L より高く実効的な電圧はほとんど ZnS 膜にかかり光散乱は生じない。照射光が当たっている部分では ZnS 膜の抵抗が減少し液晶に電圧がかかるため D.S.M. が生じ光を散乱するようになる。すなわち書込み光で 2 次元画像を ZnS 膜面上に結像させると, その光強度分布に対応して液晶中に選択的に D.S.M. が生じ入力画像の反転像が形成される。書込まれた像は D.S.M. に起因する液晶の状態転位により印加電圧除去後も保持され, 光散乱部分 (focal conic texture) の透過率は図中 A 点で示されるように透明部分 (plane texture) の 20~30% になり長時間保存される。またこのセルに交流 1~2 kHz, 50 V_{r.m.s.} 以上の電界を印加すると液晶分子の再配向が生じ図中 B で示される初期の透明状態に戻る。コントラスト比は液晶層の厚さ, 液晶分子の初期配向に依存し, 書込まれた画像を保持する寿命を長くするためには, 使用するコレステリック液晶に比べ十分な厚さを持った液晶膜を用いなければならない。実験に用いた試料では液晶膜厚 $12.5\mu\text{m}$ ~ $25.0\mu\text{m}$ の一様な平行配向のとき透過率, コントラストとも最大である。この素子の画像記憶時間は 2000 時間以上におよぶことが確認された。すなわち

Fig-3

[液晶の光散乱状態, ナイフエッジ像]



セル内で plane-texture, focal conic-texture とともに安定に存在しうる。繰り返し可能な書込み回数は30回程度であり、それ以上ではセル中に気泡が発生し書込み、消去が不完全になる。

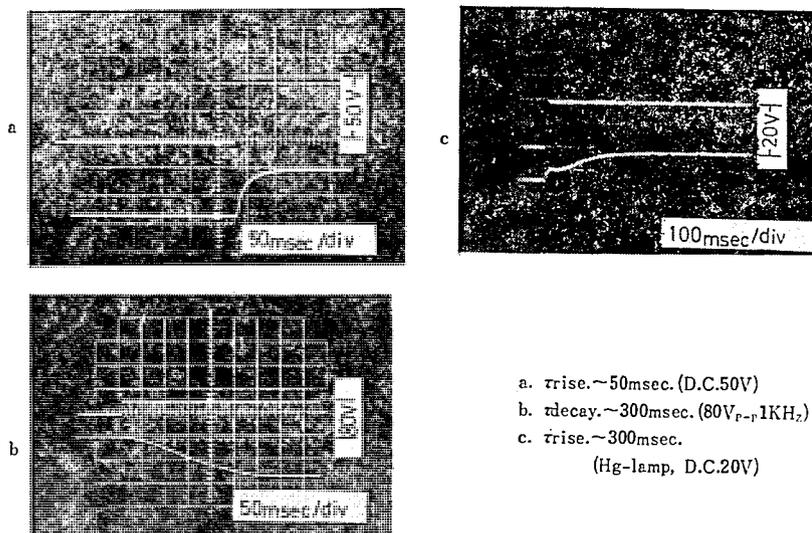
3-2 その他の特性

Fig-3. に (MBBA : CN)-(ZnS) 系素子の顕微鏡像を示す。入射偏光面は rubbing 方向, 平行ニコルによる100倍の拡大像であり, a の Scattering state は直流 50V 印加時の D.S.M. 状態を示し光散乱効果は非常に大きく, かつ偏光はほとんど解消させられる。b の Knife-edge Image は直流 15V を印加し同時に光照射を行ない, 階段状の透過率分布を書込んだ例である。図中左側が光照射による状態転位のために不透明となった部分である。種々混合液晶系を作成したが CN の系列ではコレステリックの重量比 5% の場合が透明度, 像の保持力, 組織の粒状性, 消去特性とも良好である。Fig-4 に電界に対する散乱

Fig-4

〔液晶の時間応答特性〕

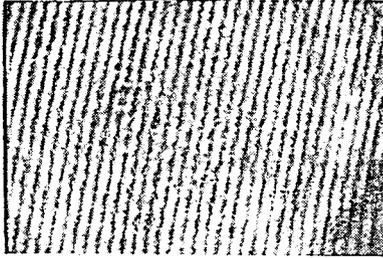
Time response



応答, 消去応答を示す。図中 a の立上がり時間 τ_{rise} はセルに直流電圧を印加した場合の散乱応答でありこの応答速度は液晶膜厚を薄くすれば一応速くなるが記憶時間が短くなり記憶素子としての機能を失う。b の立下がり時間 τ_{decay} は交流 80 V (peak-to-peak) 1 kHz を印加した場合の消去特性であり 300 msec におよぶ。この応答を速めるにはより高い交流電圧を印加すれば立上がり時間は短縮されるがあまり実用的ではない。c の立上がり時間 τ_{rise} は直流 20V 印加と同時に強度 1 mw/cm^2 の紫外光を照射した場合でありこの場合も照射光強度を強くすれば応答速度は上がるが, 液晶物質の劣化がうながされ素子の寿命を短くするので強い紫外照射は好ましくない。これらの点から液晶素子の高速応答に関しては大きな改善の可能性は少ない。

Fig-5 に液晶セル通過後のレーザー光のコヒーレンスの程度を示す。この種のセルを用いてホログラムを作成する場合, 液晶を通過するコヒーレント光の偏光状態は液晶のラセン構造のために変化するので通常ポラライザーが必要である。この写真はポラライザーを

Fig-5
〔液晶セルのコヒーレンス特性〕



MBBA, CN (95:5)
ZnS, 0.35 μ .

用いて液晶を通過した波と基準波面を一致させ、二光束干渉計により撮影された干渉縞である。光学系、ポラライザー等による雑音を考慮すればレーザー光のコヒーレンスは保存されていると考えられる。

Fig-6 に書込まれた像の読出し、ホログラム再成の例を示す。写真フィルムに記録された透過パターン（文字M, T.）を超高圧水銀ランプで液晶セルに書込み、Coherent 読出しはレーザーで、Incoherent 読出しは白色光で行なった。文字Mに関してはネガ像のポジ像化，文字Tに関してはポジ像のネガ像化が行なわれており，文字の大きさは 3mm×3mm である。Tの場合に見られる円形は水銀ランプの光束である。通常の記憶型表示素子としての画質は Coherent 読出し，Incoherent 読出しとも良好である。同じ液晶セルを用い，フーリ変換ホログラムを写真乾板に記録したときの再成像の様子を Reconstruction として示す。この像は写真フィルムに記録された original の透過率分布に相当する，いずれの場合にも見られる円形状の輪郭はレーザーの光束である。再成像の画質は透明部の plane-texture, 光散乱部の focal conic-texture ともあまり良好ではなく偏光状態の変化が見られる。このことは液晶分子の配向が透明電極面では rubbing により行なえるが，ZnS 斜め蒸着面では十分に配向せず均一な plane-texture が得られていないことに起因すると思われる。また記憶型混合液晶の性質はピッチの大きなコレステリック液晶と同じであるから局所的に旋光の異なるところが存在し偏光を解消すると思われる。これらの改善については均一な plane-texture を作成すること，及び透過度，偏光度の高い良質なポラライザーを使用することによりある程度なされるが，むしろラセン構造を有しないネマチック液晶単体と光伝導性物質の組み合わせを利用する方が妥当であろう。この際記憶効果

Fig-6
〔液晶セル読出し例および再成像〕

Read out and Reconstruction

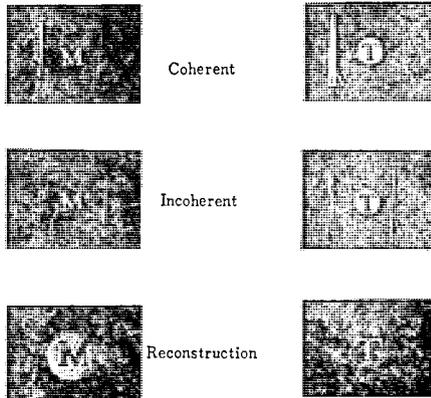
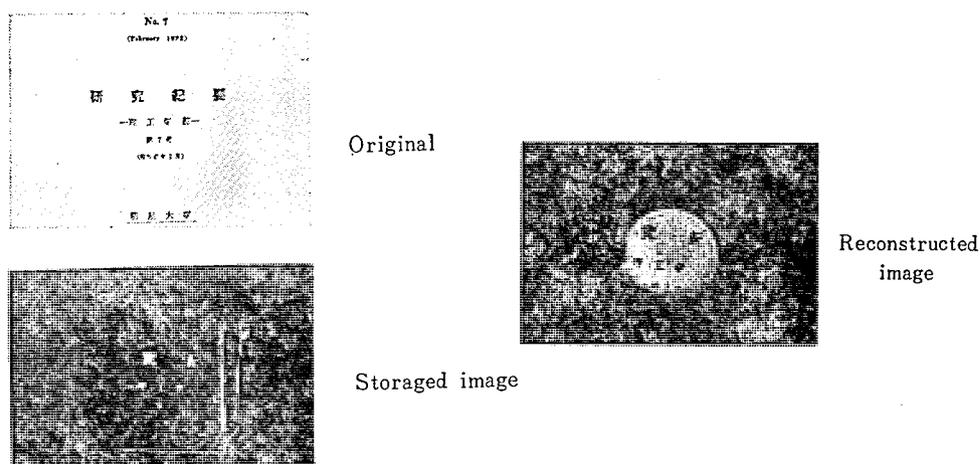


Fig-7

〔微小画像の書込み，読出しおよびホログラム再成像〕



は失なわれるので，ホログラムを作成する間は，電圧を印加し，光照射を続けねばならない。

Fig-7 に解像力の概要を測定するために大きさの異なる文字を書込んだ例を示す。写真フィルムに original のネガを記録し，このネガフィルムを紫外線で照射し ZnS 膜上に結像させている。このとき Stored image で示されている文字の大きさは上から 1.5 mm × 1.5 mm, 1.2 mm × 1.2 mm, 0.8 mm × 0.8 mm の程度であり，その線幅は 0.2 mm, 0.15 mm, 0.1 mm である。液晶セルに正確に微小パターンを結像させるには，ZnS 膜面上に紫外像の焦点を合わせねばならず，レンズの収差，紫外光強度の不均一性，最適露光条件等の要因のため，投影像の中心部分と周辺部分では解像力が異なるが，ほぼ 0.15 mm 幅の線は解像していると考えられる。このセルを入力画像としてホログラムを作成したが再成像における解像力も同程度である。さらに紫外光書込みの問題点をさけるために可視域に分光感度を有する光伝導性物質として Zn : Cu, Zn : CdS 等を用いた結果同様な結果が得られた。これらのセルの場合には He-Cd レーザー (4416 Å) のビームにより直接画像を書込むことができる。

4. 結 論

上記記憶型液晶と光伝導体を組み合わせた素子の基本的な諸特性について報告した。ネマチック液晶 M.B.B.A. とコレステリック液晶 Cholesteryl nonanoate, 95 : 5 の混合液晶を透明電極と，ZnS を 0.3~0.5 μm 蒸着した透明電極間に，分子配向が電極面と平行になるように 25 μm の厚さで注入し，直流電圧を印加すると同時に書込み光を照射することによって，記憶効果を利用した画像の書込みが可能であることを示した。この素子は実時間画像入力機能をはじめ光情報処理に適要可能な諸機能を併せ持つことを明らかにした。このセルに可視光を読出し光として使用すれば紫外像変換素子，記憶表示素子，可逆感光素子として，またコヒーレント光を使用すれば光変調素子，I-C 変換素子，ライトバルブ素子としての機能を有する。

書込み，消去過程における素子の劣化の原因は，紫外線の照射，電極との反応，電界中

の液晶分子の解離等が考えられる。紫外線の影響は可視域に分光感度を有する光伝導体を用いることにより解決可能である。またこの素子の蒸着面における液晶分子の均一な平行配向処理方法、感度の良い均質な光伝導膜は今後検討されねばならない。

セルの応答時間は現在の数十～数百 msec がこの素子の場合には本質的である。解像力については、実験結果から 3.5 lines/mm 程度の向上は可能であるが、光散乱組織の大きさから見て 100 μ m 程度の分解能にとどまると思われる。セル透過光の偏光の変化に関しては、反射型セルとして使用することにより偏光の補償は行なえるが、透過型として使用するにはネマチック液晶のみの方が偏光特性は良好である。

以上検討されるべき問題は残っているが記憶効果のあるこの素子は複雑なメモリー構成を必要としない点で魅力があり、今後画像素子としてこの種の液晶を用いた研究開発はますますさかんになるものと考えられる。

最後に ZnS, Zn : Cu, Zn : CdS 等各種蒸着試料を作成して頂いた早大応用物理学科中村堅一教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 那波信彦, 応用物理学会予稿, p.8 (昭48-10)
- 2) 那波信彦, 応用物理学会予稿, p.27 (昭49-10)
- 3) G.H. Heilmeyer, Proc, IEEE, 57.1, p. 34 (1969)
- 4) J.D. Margerum, Appl, phys, Lett, 1782, p.51 (1970)
- 5) 鳥居, 角, 光学, 1.3, p.135 (1972)

(昭和50年9月10日受理)