機能性染料特集

液晶ディスプレイ用機能性染料

平沢 豊・松永代作

1. はじめに

本業が伸び悩む多くの化学企業において、情報産業関連への研究投資のウエイトが高まっている。情報産業の中でハードと人間を結ぶマン・マシンインターフェイスとして、ディスプレイの重要性はますます高まっており、7,000億円を越え一つのビッグビジネスとなっている。ディスプレイの大半はCRTであり、今日も高精細化・大型化と実績を上げている。しかし、コンピューター化の進むオフィスの合理化、VDT作業者の作業環境問題等CRTの欠点も指摘されており、平面ディスプレイに対する期待が大きい。液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ、蛍光表示管等が大画面化・高表示品質を実現しつつあり、一部ではCRTの代替、パーソナルワープロ・携帯パソコン用ディスプレイ等ディスプレイ市場におけるウエイトを高めている。

なかでもLCDは表示の大容量化・大画面化・フルカラー化で実績を積み重ねており、他の平面ディスプレイをリードしている。ディスプレイの多くは無機発光体がベースであるが、LCDには我々カラーケミストが開発すべきものとしては次の三つがある。

1. カラーフィルター
2. 偏光板
3. ゲスト・ホスト型液晶

本稿ではこの数年間のカラーフィルター、偏光板およびゲスト・ホスト(GH)用二色性色素の開発動向を紹介したい。

図1 液晶パネル構造

2. カラーフィルター

LCDのカラー化の方式に、TN型液晶をシャッターとして機能させ、透過光通路にストライプ状、あるいはモザイク状に着色したカラーフィルターを配置してフルカラーを得る原理がある。ポケット型液晶カラーテレビをターゲットに研究開発されてきた方式で、今や商品化の時代を迎えている。この場合背面から入射する光の光源は、太陽光、三波長蛍光管、タングステンランプ等であり、その光のスペクトルに応じた色特性をカラーフィルターに付与する必要がある。最終的に視感で捉えられる色の良し悪しはカラーフィルターの色特性に依存することになる。LCD用カラーフィルターは、VTRカメラに装着される色分解カラーフィルターの多くがY, M, Cの補色系三原色であるのに対し、R, G, Bの原色系三原色が適用され、色度図上NTSCに定められたプロットに近似した色特性が要求される。

このようなカラーフィルターは一部を除いて有機フィルターで占められ、その製法は、染色法、電着法、印刷法、蒸着法、昇華法等々が検討されているが、高い解像度と色純度が要求される分野では染色法が先行していると見られる。

ガラス基板上に透明な可溶性光硬化型樹脂の薄膜を設

平沢 豊氏
しまれる。

松永代作氏

Functional Dyes for Liquid Crystal Display

筆者紹介 YUTAKA HIRASAWA, NIPPON KAYAKU CO., LTD. TOKYO RESEARCH LABORATORY FOR SOPHISTICATED PRODUCTS, 日本化薬(株) 機能製品研究所 主席研究員
DAISAKU MATSUNAGA, NIPPON KAYAKU CO., LTD. TOKYO RESEARCH LABORATORY FOR SOPHISTICATED PRODUCTS, 日本化薬(株) 機能製品研究所 主任研究員

両氏ともに日本化薬において液晶用色素、赤外線吸収色素を中心とする機能性色素の開発、応用に従事して来られた。平沢氏は登山、松永氏は囲碁、登山を楽

本稿では壁掛け液晶テレビを目前にしたLCD用機能性染料の最前線を解説していただいた。

け、リソグラフ技術を駆使して、露光一現像一着色を繰り返して微細なパターンを形成するのが染色方式によるカラーフィルター製造の基本概念である。薄膜の形成にはスピコート法が採用されるが、ロールコート法も検討されており、膜厚は次第に薄くなってきている。

基材となる光硬化型樹脂としては、ゼラチン、カゼイン、グルー等のたん白質系天然高分子が重クロム酸塩を添加した水系感光液の形で適用されるが、第4級アンモニウム等の染料の染色サイトを含有するポリマーに、光架橋剤、例えばジアゾ化合物、アジドまたはジアジド化合物を添加するか、あるいはカルコン、ケイ皮酸、アジド、スチルバゾール基等の光架橋基を予めポリマー中に導入したカチオン性基を含有するポリマー、例えばアクリル系、PVA系、ポリエステル系等を有機溶媒または水に溶解させた樹脂液も開発されている。

これらの被着色基材は塩基性基を保有しており、水溶液中ではプラスに帯電しているため、その着色には水溶液中で色素アニオンを生成する一群の色素が対象となる。使用分類による直接染料、酸性染料、反応性染料がこれに該当するが、色調の鮮明さ、すなわち分光特性、分子の大きさ、染色性等の観点から酸性染料が最も適している。

パターンニングされた硬化樹脂膜を載置したガラス板を染料水溶液中に浸漬して染色するに際して染料に要求される特性は決して少なくない。しかし、堅ろう性（信頼性と称され、主として光および熱に対する耐性）は勿論、色特性、染色性も染料自体によって一義的に決まるのではなく、樹脂基材と密接に関連しており、繊維染色における染料と繊維との関係に類似している。天然基材で

は硬化膜の耐熱水性に限度があり染色温度が制約されるので、低温染色性で分子容積が小さく、疎水性がやや大きい染料が適用される。カゼインは特に染色サイトの数および内部拡散性の低さから一層の制約が加わる。合成基材は分子設計が任意であるので、ある程度染色性の改変が可能である一方硬化条件による膜硬度の変化で染料分子の取得による膨潤度に差異が生じたり、表面に小皺が生成し失透現象を起す場合もあり、良質の膜を設ける条件設定が重要であると同時に染色 pH の設定も主要因子となる。さらに堅牢性が天然基材の場合とは異なり、特にトリフェニルメタン系の染料は差が顕著に示現するので注意を要する。堅ろう性は染色膜の置かれる環境一水分、酸素、紫外線の有無一にも大きく支配される。

使用される染料は純粋なものが望ましく、特に油状物質の混入は絶対避けなければならない。要求特性の高度化に伴い、既存染料に飽き足りずカラーフィルター専用の染料の開発も進められている。

RGB三原色系においては、Rとしてはアゾ系染料、Gとしてはトリフェニルメタン系またはフタロシアニン系青色染料とアゾ系黄色染料との組み合わせが、またBとしてはトリフェニルメタン系およびアンスラキノン系染料が一般に使用される（表1に例示）。

要求される色特性（光学特性）を得るため、複数の染料を組み合わせる場合には、個々の成分染料の樹脂基材に対する染色性が一致していないと思われトラブルが発生する。この不一致は繊維染色に見られる現象より顕著であり、単一染料の適用が望ましく、特にGについてその要求が強い。

表1 カラーフィルター用染料

CI Acid Blue 90

CI Acid Blue 83

CI Acid Red 114

CI Acid Green 16

CuPc-(SO₃Na)₂

CI Direct Blue 86

3. 偏光板用二色性染料

LCDにはいくつかの方式があるが、その主体はTN (Twisted Nematic) LCDでありその構造を図2に示す。

液晶セル内において、液晶分子は90°ねじれた配向を付与されている。入射光は偏光子により一定方向の偏光が選択透過し液晶セル内に入り、液晶分子のねじれ方向にそって90°偏波面を回転される。液晶セルを出た偏光は、更に検光子を通るが、検光子の偏光方向に合った偏光のみが通過できる。液晶セルの基板間に、ある値以上の電圧 (V_{th}) を印加すると、液晶分子は電界方向に配列し、入射偏光はそのまま通過し検光子に至るための図の場合は光が透過しない。従って電圧のON, OFFにより光の暗、明のスイッチングが行なわれる。

図2 TN-LCDの原理

このようにLCDでは殆どの方向で偏光板が不可欠であり、表示品位上も重要である。

現在の偏光板の多くはヨウ素系でありポリビニルアルコール (PVA) のフィルムをヨウ素-ヨウ化カリウムの水溶液に浸し吸着させたのち、一軸延伸して延伸軸方向に吸着したヨウ素多量体を配向させて偏光性を持たせている。その偏光性能は極めて優れており通常用途では十分な品質を持っているが、ヨウ素が昇華し易いため苛酷な条件下での使用や加工が考えられるもの例えば自動車のインストルメントパネル、防眩フィルム或いは偏光メガネ等では高耐久性の染料系偏光フィルムが使われている。

染料系偏光板は基材の相異からPVA系とPET系があり、各々使用される染料も異なる。

3.1 PVA用二色性染料

PVAに染着して二色性を示す染料はいろいろあるが、実際に二色性が良好とされている染料は、Congo Redのようなポリスアゾ直接染料である。これを構造からみると

- ① 染料構造が長い棒状構造で共役二重結合が長く、分子の長軸方向と短軸方向の吸光度比が大きい。
- ② 水素結合に関与する基が多く、PVAに対する親和性が高く、一軸延伸時基質の配向と共に配向する。これが特徴点としてあげられる。ベンジジン・ジアニジン系染料やニトロアミノスチルベン系染料が良好とされ、その例を表2に示す。

3.2 PET用二色性染料

PET系偏光板の場合、いわゆる原液着色法で着色されたPETフィルムを一軸延伸して染料を配向させ偏光性を付与している。これに使われる染料は、主としてGH表示用二色性色素に類似した分散染料の中から選択されている。これを構造面からみると

- ① 分子の長軸方向と短軸方向の吸光度比が大きい。
 - ② PETフィルム成型時の熱履歴に耐えられる。
- が特徴点としてあげられる。良好といわれる染料の例を表3に示す。

4. ゲスト・ホスト表示用二色性色素

液晶カラー表示法の一つにGH方式がある。ホスト液晶にゲストの二色性色素を溶解し、液晶セル中に封入して電圧印加すると、液晶の配向と同時に色素も配向して吸光度が変化しカラースイッチングが行われる。この方式の特徴は、視野角が広く、明るい表示が可能であり、液晶セル厚のムラが表示品位に影響しないため表示外観が優れている点である。

二色性色素とは、分子軸方向により吸収スペクトルが異なる色素をいい、GH表示には色相は同一で吸光度異方性の大きい色素が使われる。一般に黄～赤紫色は二色性・溶解性の優れたポリスアゾ色素、青色は耐久性・二色性の優れた β -置換アントラキノン色素が使われている。

現在LCDの研究開発で強誘電性 (FLC) 表示のウエイトが高まっているが、これのGH方式も有力な方法といわれている。ホストであるFLC自身のオーダーパラメーターが大きいと、色素の二色性もネマティック液晶の場合より格段に大きくなるからである。従ってFLCと相溶性の良い色素の選択が重要になるが、非対称 β -置換アントラキノン色素の中にはアゾ色素並に相溶性の良いものがあり、配合黒色も作れ今後が期待される。

5. おわりに

CRTに比べて、まだまだ画質の点でもの足りない液晶ディスプレイであるが、フルカラー壁かけテレビに最も近いといわれるLCDを機能性染料の観点から述べた。今後とも、FLCを含めた液晶材料及び大画面TFTの量

表 2 PVA用二色性染料

表3 PET用二色性染料

産化のような基板の進歩とともに、カラーフィルター・偏光板・GH表示用色素の一層の性能向上が画質向上のために望まれている。

- 2) 松本, 「電子ディスプレイデバイス」, オーム社, (1984)
- 3) 岡野, 小林, 「液晶」, 培風館, (1985)
- 4) 池森, 住谷, 「特殊機能色素」, シーエムシー, (1986)

参考文献

- 1) 松本, 角田, 「液晶の最新技術」, 工業調査会, (1983)

(昭和61年12月11日受理)

1989 環太平洋国際化学会議のお知らせ

— シンポジウムテーマおよび日本側オーガナイザー募集 —

1989 環太平洋国際化学会議実行委員会

標記国際会議が1989年12月17~22日の間、アメリカ合衆国ハワイ州ホノルル市において日本化学会、アメリカ化学会、カナダ化学会の主催で開催されます。一般講演の募集は1988年に改めて行ないますが、今回は下記要領にてシンポジウムテーマの募集を行ないます。アメリカ・カナダの化学者と連絡がついていなくても結構ですので、ふるってご応募をお願いします。

記

1. シンポジウムテーマ締切日: 昭和62年4月末日
2. 必要事項: テーマおよび責任者(できればアメリカ・カナダの責任者も加える)
3. 申込先: 〒101 千代田区神田駿河台1-5
日本化学会 1989 環太平洋国際化学会議係
電話 (03) 292-6168
4. 採否決定: 昭和62年7月末日

以上は一応の締切ですが、遅れてきたものについても順次考慮されます。これらの最終決定は1988年10月末日。

今回の会議は、9つの分野に分けて行ないます。各分野の専門についてのお問い合わせは、下記の責任者をお願いします。

Agrochemistry	〔高橋正三(京大農)〕
Analytical	〔赤岩英夫(群馬大工)〕
Applied	〔村上雄一(名大工)〕
Bioscience and Technology	〔広部雅昭(東大薬)〕
Inorganic	〔大滝仁志(東工大総理工)〕
Information Transfer	〔藤原 譲(筑波大電子情報)〕
Macromolecular	〔今西幸男(京大工)〕
Organic	〔園田 昇(阪大工)〕
Physical	〔田隅三生(東大理)〕