液晶用カラーフィルターの光学特性

西原英一郎^{*,†}・牧本祐二^{*}・竹内義浩^{*}・中山晋吾^{*}・伊藤雅英^{**}

(2010年2月26日受付；2010年6月22日受理)

要 旨

近年普及の著しい液晶カラーテレビをはじめとした、液晶ディスプレイに使用されているCF（カラーフィルター）の光学特性を測定し、そのコントラストを決定しているメカニズムについて考察した。カラーレジストを製造する際に、粒径の異なるジルコニアビーズを使い、分散条件を変えてモデルサンプルを作った。そしてその光学特性を測定したところ、粒径の小さいジルコニアビーズを使って分散したフォトレジストを使用したCFほど、偏光解消度が小さくなりその結果クロスニコルに配置した偏光板の間にCFを挿入した系のコントラストが向上することが示された。

1. 緒 言

液晶テレビをはじめとして、液晶技術を使用した各種ディスプレイは、われわれの日常生活の中で近年急速に普及してきた。CFはその主要な構成部材の一つである。近年の技術開発により、高いコントラストが実現されるようになったが、市場ではさらに高いコントラストを示すことが求められている。コントラスト低下の要因の一つとして、CFの偏光解消によって生じる漏れ光が原因であることが報告されている¹⁻³⁾。われわれは分散条件の異なるフォトレジストサンプルを作り、ガラス板に塗布してCFとし、その光学特性を測定して漏れ光の原因を考察した。

2. 理 論

クロスニコルおよびパラレルニコルの各配置に設定した2枚の偏光板の間にCFを配置して透過スペクトルを測定し、各々のスペクトルを視感度補正して明度に換算した後、比をとった値を通常この系のコントラストと呼んでいる。このような系のコントラストは、偏光板の偏光度とCFの偏光解消度に依存する。

パラレルニコルに配置した偏光板の間にCFを挿入して自然光を入射させた系の、出射光のストークスベクトルの表記を式(1)に示し、クロスニコル配置での出射光のストークスベクトルを式(2)に示す。今回の検討では、各配置で使用する2枚の偏光板は、入射側、出射側ともに同一の特性をもつものを使用し、式(1)(2)においてもそのように取り扱った。

$$\mathbf{S}_0 = \begin{bmatrix} S_0^0 \\ S_0^1 \\ S_0^2 \\ S_0^3 \end{bmatrix} = \mathbf{P}(q, r) \cdot \mathbf{D}(d) \cdot \mathbf{A}(\rho) \cdot \mathbf{P}(q, r) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (1)$$

$$\mathbf{S}_{90} = \begin{bmatrix} S_{90}^0 \\ S_{90}^1 \\ S_{90}^2 \\ S_{90}^3 \end{bmatrix} = \mathbf{R}\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \mathbf{P}(q, r) \cdot \mathbf{R}\left(-\frac{\pi}{2}\right) \cdot \mathbf{D}(d) \cdot \mathbf{A}(\rho) \cdot \mathbf{P}(q, r) \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (2)$$

ここで $\mathbf{P}(q, r)$ は主透過率 q, r をもつ偏光板、 $\mathbf{D}(d)$ は偏光解消度 d をもつ部分偏光解消子であり、ここではCFをあらわす。 $\mathbf{A}(\rho)$ は透過率 ρ をもつ吸収体をあらわす。 $\mathbf{R}(\theta)$ は回転角度 θ のミューラー行列の回転行列であり、各々式(3)～(6)であらわされる⁴⁾。

$$\mathbf{P}(q, r) = \begin{bmatrix} \frac{q+r}{2} & \frac{q-r}{2} & 0 & 0 \\ \frac{q-r}{2} & \frac{q+r}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{qr} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{qr} \end{bmatrix} \dots\dots\dots (3)$$

$$\mathbf{D}(d) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1-d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-d \end{bmatrix} \dots\dots\dots (4)$$

$$\mathbf{A}(\rho) = \begin{bmatrix} \rho & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \rho & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \rho \end{bmatrix} \dots\dots\dots (5)$$

*株式会社DNPファインケミカル
神奈川県横浜市緑区青砥町450 (〒226-0022)

**筑波大学大学院数理物質科学研究科
茨城県つくば市天王台1-1-1 (〒305-8577)

†Corresponding Author, E-mail: Nishihara-E@mail.dnp.co.jp

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & -\sin(2\theta) & 0 \\ 0 & \sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (6)$$

式(1), (2)より, 各配置での透過光強度は式(7), (8)で与えられる。ここからコントラスト C は式(9)であらわされる。ここに $L = (q-r)/(q+r)$ は偏光板の偏光度である。

$$S_0^0 = \frac{\rho}{4} \left\{ (q+r)^2 + (1-d) \cdot (q-r)^2 \right\} \dots\dots\dots (7)$$

$$S_{90}^0 = \frac{\rho}{4} \left\{ (q+r)^2 - (1-d) \cdot (q-r)^2 \right\} \dots\dots\dots (8)$$

$$C = \frac{S_0^0}{S_{90}^0} = \frac{1 + (1-d) \cdot \left(\frac{q-r}{q+r} \right)^2}{1 - (1-d) \cdot \left(\frac{q-r}{q+r} \right)^2} = \frac{1 + (1-d) \cdot L^2}{1 - (1-d) \cdot L^2} \dots\dots\dots (9)$$

次に式(7), (8)を用いて, CFが偏光板に挟まれた系での偏光度 DOP を式(10)に示す。

$$DOP = \sqrt{\frac{S_0^0 - S_{90}^0}{S_0^0 + S_{90}^0}} = \frac{\sqrt{1-d} \cdot (q-r)}{q+r} = \sqrt{1-d} \cdot L \dots\dots\dots (10)$$

式(10)よりCF固有の特性である偏光解消度 d は式(11)で与えられる。

$$d = 1 - \left(\frac{DOP}{L} \right)^2 \dots\dots\dots (11)$$

偏光板の偏光度 L は, クロスニコルに配置した場合の透過率 T_{90}^0 と, パラレルニコルに配置した場合の透過率 T_0^0 から式(12)を使って求められる。

$$L = \sqrt{\frac{T_0^0 - T_{90}^0}{T_0^0 + T_{90}^0}} \dots\dots\dots (12)$$

3. 実験

3.1 サンプル

緑色レジストサンプルを以下の要領で作製した。顔料分散剤 9.0 gをジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 76.0 gに溶解し, そこに顔料(P.G.36) 15 gと直径2.0 mmのジルコニアビーズを100 g加え, ペイントシェーカー(浅田鉄工社製)を用いて1時間分散した。

その後, ビーズを取り除いて分散液の容量を5分割し, それぞれに直径2.0, 1.0, 0.5, 0.3, 0.1 mmのジルコニアビーズを200 g加え, 再度ペイントシェーカーを用いて5時間分散し, 顔料分散液を調製した^{5,6)}。上記顔料分散液34.05 gに熱硬化性樹脂組成物(固形分40重量%) 25.62 g, ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート30.33 g, 3-エトキシプロピオン酸エチル10.00 gを加え, 十分に攪拌した。その後, この混合液に表面調整剤0.45 gを攪拌しながら添加して緑色レジストを作製した。

次にこのようにして作製したレジストを, 厚さ0.7 mmのコーニング製無アルカリガラス基板上に, スピンコーターで塗布した。この塗膜を90℃のホットプレート上で10分間プリバークを行い, その後200℃で5分間加熱し, さらに240℃で40分間加熱してポストバークを行いCFとした。このようにして異なった分散条件の下で作ったレジストから, 緑色のCFを5枚作製した。乾燥後のCFの膜厚は, 段差計で測定したところいずれ

Fig. 1 Transmittance spectrum of green color filter.

Fig. 2 Transmittance spectrum of green color filter set between parallel Nicols polarizers.

Fig. 3 Transmittance spectrum of green color filter set between crossed Nicols polarizers.

も1.1~1.4 μmの範囲であった。

3.2 透過スペクトル測定

透過率測定は偏光板自動回転機構を備えた日本分光製V7000シリーズ自記分光光度計を使用して行った。偏光板は, 日東電

Fig. 4 TEM pictures of pigment distributed in green CF. (a) dispersed by Zirconia bead of 2.0 mm diameter. (b) 1.0 mm (c) 0.5 mm (d) 0.3 mm and (e) 0.1 mm diameter and scale bar indicates 1.0 μm .

Table 1 Average diameter of pigment after dispersion measured by image processing.

diameter of bead (mm)	average diameter of pigment (nm)
2.0	27.6
1.0	23.4
0.5	26.7
0.3	23.4
0.1	25.7

工製SEG1423DUを使用した。緑色CF単体の透過率スペクトルをFig. 1に示す。

平行ニコル偏光板の間に、緑色CFを配置して測定した透過スペクトルをFig. 2に示す。クロスニコル偏光板の間に、緑色CFを配置して測定した透過スペクトルをFig. 3に示す。これらのグラフでpolはCFを挿入せず偏光板のみで測定したスペクトルを示し、d 2.0からd 0.1は分散に使用したジルコニアビーズの直径を示している。

3.3 顕微鏡観察

作製したCFサンプルを透過電子顕微鏡と、生物顕微鏡の位相差測定モードで観察した。緑色CFの透過電子顕微鏡による観察結果をFig. 4に示す。この写真を画像処理して平均粒子径

Fig. 5 CF pictures taken by phase contrast microscope. (a) dispersed by Zirconia bead of 2.0 mm diameter. (b) 1.0 mm (c) 0.5 mm (d) 0.3 mm and (e) 0.1 mm diameter and scale bar indicates 10 μm .

を求め、その結果をTable 1に示す。次に、CFの位相差顕微鏡による観察を実施し、その結果をFig. 5に示す。

4. 結 果

4.1 CFによるコントラストの低下

Fig. 2とFig. 3のスペクトルの比から、緑色CFのコントラストの波長依存性を求めFig. 6に示す。ビーズ径を大きくして分散するに従い、570 nm付近を中心としたコントラストが低下していることがわかる。

4.2 偏光解消度

Fig. 2に示されている平行ニコルでの透過スペクトルと、Fig. 3に示されているクロスニコルの透過スペクトルと、さらに偏光板の偏光度 L から式(11)に従って、偏光解消度の波長依存性を求めFig. 7に示す。Fig. 6で高いコントラストを示す570 nm付近で偏光解消度が小さくなっており、かつ粒径の小さなビーズを使って分散させるほど偏光解消度が小さくなっている。

4.3 明度に換算した光学特性

次に明度に換算した光学特性を示す。Fig. 2に示されている透過スペクトルから式(13)に従い、平行ニコル配置の偏光板の間にCFが挟まれた系での明度を求めた。 $M(\lambda)$ は標準光源の分光分布で、ここではC光源を用いた。 $\bar{y}(\lambda)$ はXYZ表色系の等色関数である。

$$Y_0 = K \int_{380}^{780} M(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot S_0^0(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (13)$$

Fig. 6 Contrast ratio spectra of CF.

Fig. 7 Degree of depolarization spectra.

Table 2 Zirconia bead diameter dependence of contrast ratio and degree of depolarization converted to luminosity.

Sample	Contrast ratio	Degree of depolarization
pol	5.37×10^4	
d 0.1	1.44×10^4	9.34×10^{-5}
d 0.3	1.25×10^4	1.13×10^{-4}
d 0.5	1.16×10^4	1.27×10^{-4}
d 1.0	1.04×10^4	1.47×10^{-4}
d 2.0	6.87×10^3	2.46×10^{-4}

同様に、Fig. 3のスペクトルから式(14)に従い、クロスニコル配置の偏光板の間にCFが挟まれた系での明度を求めた。

$$Y_{90} = K \int_{380}^{780} M(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot S_{90}(\lambda) d\lambda \quad (14)$$

ここに

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} M(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

である。これらの比 (Y_0/Y_{90}) から明度であらわしたCFのコントラストを求め、同様に明度を使って式(11)から偏光解消

度を求め、その結果をTable 2に示した。

5. 考 察

Fig. 3に示される、クロスニコル配置の偏光板の間に緑色CFを挟んだ系の透過率スペクトルを見ると、410から640 nmの範囲で偏光板だけの状態より透過率が高くなっており、漏れ光が存在していることがわかる。Fig. 6から、高いコントラストが発現するのは570 nm近傍であり、Fig. 7より570 nm近傍において偏光解消度が小さくなっている。つまり、小さい径のビーズを使用して分散するほど、Fig. 7に示されるように偏光解消度が小さくなり、その結果Fig. 3に示されるように漏れ光が小さくなるため、Fig. 6に示されるようにコントラストが高くなることわかる。

Table 2に示される、等色関数を用いて換算した明度の比から求めたコントラストと偏光解消度からも同様に、粒子径の小さいビーズを使用して分散するほど、偏光解消度が小さくなりコントラストが増大していることがわかる。

Fig. 4に、透過電子顕微鏡により観察した、緑色CF中に分散した有機顔料の写真を示す。Table 1に示された顔料粒子径のデータから、ジルコニアビーズの粒子径を小さくして分散しても、その平均粒子径はほとんど変化していない。これは、検討している顔料粒子径の領域では、ビーズによる微粉碎効果は飽和して機能していないことを示唆している。

一方、Fig. 5に示される生物顕微鏡の位相差測定モードでCFを観察した写真から、明視野モードではまったく不均一性が見られなかったものの、位相差測定モードで観察することにより、ミクロンオーダーの不均一なパターンが観察された。しかも、ジルコニアビーズ径を小さくして分散することにより、そのパターンが段階的に小さくなり均一化の様子が観察される。

コントラスト低下の原因となる、可視光の散乱による偏光解消の要因として、透過電子顕微鏡で観察される数十nmオーダーの粒子径をもつ有機顔料一次粒子の分布と、位相差顕微鏡で観察される数μmオーダーの屈折率の不均一性が指摘される。異なった径のジルコニアビーズを使って作製したCFの、位相差測定モードで観察される数μmオーダーの屈折率の不均一性と、CFのコントラストの間に相関が見られ、これがコントラスト低下の要因となっている可能性が示唆される。

今回の検討では緑色CFについて考察したが、赤、青色CFサンプルも作製して観察した結果、緑色CFと同様の結果が得られていることを付け加える。

6. 結 論

従来より、クロスニコルの偏光板の間にCFを配置した系において、その系のコントラストを向上させる処方として、CFに使用するレジスト中の有機顔料を微粉碎することが有効であることが指摘されていた。分散性の異なるカラーレジストのモデルサンプルを使ってCFサンプルを作り、その偏光解消度を調べ、さらに透過電子顕微鏡による顔料の分散状態、および位相差顕微鏡で観察した結果から、偏光解消度の増大によるコントラスト低下の要因は、従来指摘されていた顔料粒子の微細化不良に加えて、μmオーダーの屈折率の不均一性に起因している

可能性が指摘された。

文 献

- 1) Y. Utsumi, M. Yoneya and Y. Tomioka : *EuroDisplay*, 301 (2005).
- 2) Y. Utsumi, I. Hiyama, Y. Tomioka and K. Ono : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3518 (2008).
- 3) J. L. Pezzaniti, S. C. McClain, R. A. Chipman and S. Y. Lu : *Opt. Lett.*, **18**, 2071 (1993).
- 4) R. A. Chipman : *Handbook of Optics*, 2nd ed., Chapter 22, McGraw-Hill Professional (1994).
- 5) 中山 勉 : コンバーテック, **4**, 55 (2006).
- 6) 最新『顔料分散』実務ノウハウ・事例集, 284, (株)技術情報協会 (2005).

Optical Properties of Color Filters for Liquid Crystal Displays

Ei-ichiro NISHIHARA ^{*,†}, Yuji MAKIMOTO ^{*}, Yoshihiro TAKEUCHI ^{*},
Shingo NAKAYAMA ^{*} and Masahide ITOH ^{**}

** DNP Fine Chemicals Co., Ltd.*

450 Aoto-cho, Midoriku, Yokohama, Kanagawa 226-0022, Japan

*** Institute of Applied Physics, University of Tsukuba*

1-1-1 Ten-nodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan

† Corresponding Author, E-mail : Nishihara-E@mail.dnp.co.jp

(Received February 26, 2010 ; Accepted June 22, 2010)

Abstract

Liquid crystal displays (LCD) have become used widely recently.

Color filter (CF) is obviously one of the key components of those.

High contrast ratio of LCD is still demanding. Deterioration of contrast ratio has been pointed out to be caused by the leakage light of CF set between the crossed Nicols polarizers. Adding organic pigment in vehicle and dispersed with Zirconia bead of different diameter, photoresist of CF with different mechanical dispersion intensity level was made. CF was made by coating photoresist on glass substrate and dried. Optical properties of CF samples with different mechanical dispersion levels were measured and the degree of depolarization of those was investigated. We revealed that increasing mechanical dispersion level in manufacturing process of photoresist decreased the degree of depolarization, which increased the contrast ratio.

Key-words : Color filter, Depolarization, Contrast ratio, Mueller matrix, Stokes vector