テーマ資料

(色材, 61 [4] 227-233. 1988)

液晶表示用二色性色素の現状と展望

詫 摩 啓 輔*

はじめに

液晶物質の研究が始まったのは 19 世紀後半であるが、今日の液晶表示の基礎となる電気光学効果が発見されたのは、それから半世紀以上も後の 1963 年のことである¹⁾。その 5 年後に液晶表示装置が発表され²⁾、実用性の面での研究が開始された。これとほぼ時期を同じくして大規模集積回路、いわゆる LSI 技術が大きく発展し、電子機器の小型化が可能となった。液晶表示はこの LSI 技術と非常にうまくドッキングして、その後爆発的に発展していった。このようにして液晶表示が電卓、時計といった生活必需品にもなるほどに大きく広がってきたのは、低電圧、低消費電力で駆動できる、平面小型化が可能である、低価格である、など時代のニーズに一致する長所を有していたからである。そして今では、ディスプレイの王様とも呼ばれている CRT と競合することさえ考えられるようになってきたのは驚くべき進歩といえよう。

液晶表示といっても、その駆動方法は数多く考案され、目的に応じて使い分けがなされている。代表的な駆動方法には、ツイステッドネマティック (TN)、動的散乱 (DMS)、電界制御複屈折 (ECB)、相転移 (PT)、ゲストホスト (GH)、偏光解消 (DTN)、熱書き込み (HW) の各モードが挙げられる。

これらのモードの中で、色素を添加して使用され得るものに TN、HW 等も挙げられるが、色素が必須である方法が GH モードで、色素開発の最大のターゲットである。このモードは、液晶中に大きな二色性を有する色素をゲスト分子として溶解させ、液晶分子を電界によって配向方向を変化させると、その動きに従って色素の配

向が変化することを利用し、光の透過制御を行う表示方法である。この方法は視野角が広い、色相が自由に選択できる、セル厚ムラが表示にあまり影響しない等の長所があり、当初かなり注目され、研究開発が活発に行われた。しかしながら、期待されたほどにはこの表示法は市場を占めることができず、研究開発も一旦下火になったかと思われた。ところが最近、GH モードの基本的長所を取り入れた種々の駆動法を用いた新しい表示法が発表され、液晶への添加剤としての色素が再び見直されてきている。

本稿では、現状の GH 用色素をまとめ、改良すべき問題点をまず挙げ、次に最近の注目される新表示法における色素の有用性について紹介したい。

1. GH 用色素の現状と問題点

GH 型表示の最初の例は Heilemeier らが提案した方法である³⁾。この方法は図-1 [A] に示すようにホモジニアス配向処理した素子中に二色性色素を溶解した正の誘電異方性のあるネマティック液晶を封入し、電圧無印加時のホモジニアスな吸収型のものに、電圧印加を行うことによってホメオトロピック (セル面に対して垂直) 配向させ吸収色をなくす原理で表示を行うものである。この方法には通常一枚の偏光フィルムが使用され、コントラストを高くしている。偏光フィルムを要しない方法として White-Taylor 型と呼ばれる表示法が提案された (図-1 [B])⁴⁾。この方法ではコレステリック液晶を用いるが、電圧印加によりネマティック相へ相転移させて表示される。

〔氏名〕 たくま けいすけ

〔現職〕 研究員 〔趣味〕 スポーツ観戦 〔経歴〕 昭和 56 年九州大学大学院工学研究科博士課程修了、九州大学助手を経て、昭和 59 年三井東圧化学(株)入社、現在に至る。工学博士。

昭和 62.10.29 受理

The Present Situation and Prospect of Dichroic Dyes for Liquid-Crystal Display

Keisuke TAKUMA

* 三井東圧化学株式会社

福岡県大牟田市浅牟田町 30 (〒836)

図-1 Heilmeyer 型 GH 表示方式 [A] および White-Taylor 型 GH 表示方式 [B]

これらの表示に用いられるゲスト分子である二色性色素としては、吸収の遷移双極子モーメントが分子の長軸方向と一致しているネガ表示型色素と、直交しているポジ表示型色素があるが、現状での後者はコントラストの面でかなり劣るため、まだ実用化には到っていないようである。そこで、ここではネガ表示型色素に絞って話を進めたい。

二色性色素についてのこれまでに出版された特許だけ取り上げても、その数は 230 件以上にのぼり、機能性色素の中でもかなり良く研究された部類といえる。そのほとんどが分散染料の応用として研究が進められてきたのが事実であり、構造的な分類をすれば、アントラキノン系、アゾ系、キノフタロン系、ペリレン系、クマリン系、チオインジゴ系等が代表的である。現在、使用されている化合物は下記のものに絞られていると推定される。実際に使用する立場から、各色毎に分類した。

黄色～オレンジ (400 nm～500 nm 吸収)

a) アントラキノン系⁵⁾ (構造式 1)

b) アゾ系⁹⁾ (構造式 2)

c) キノフタロン系⁷⁾ (構造式 3)

d) ペリレン系⁸⁾ (構造式 4)

赤～紫色 (500 nm～600 nm 吸収)

a) アントラキノン系⁹⁾ (構造式 5, 6, 7)

b) アゾ系¹⁰⁾ (構造式 8, 9)

青～シアン青色 (600 nm～750 nm 吸収)

a) アントラキノン系¹¹⁾ (構造式 10, 11, 12, 13) b) アゾ系¹²⁾ (構造式 14)

これらの色素の二色性比を向上させるためには、吸収の遷移双極子モーメントの方向に液晶中での配向を助ける“二色性基”とも呼ぶべき、置換基(R)を導入することが必要である。二色性基には液晶分子構造の一部、例えば、p-置換フェニル基、4'-置換ビフェニル基、トランスシクロヘキシル基、シクロヘキシルフェニル基およびそれらを有するエステル基等が実際に用いられ良好な色素が開発されている。一方、液晶分子にはない二色性基、たとえばオキサジアゾール基、チアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾトリアゾール基等のヘテロ環基をうまく利用することによって、場合によっては二色性比が 20 近くにもなる色素を得ることができる。

このようにして、二色性比の面では、ほぼ満足できるレベルまで達してきたが、現状以上に二色性色素が利用されるためには乗り越えるべき問題点はまだまだ残されている。

そのひとつが電気抵抗の問題である。液晶表示の最大の長所とされているのは省エネルギー型である点であり、電気抵抗の高い色素が要望される。一般に市販の液晶混合物は $10^{-11} \sim 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗値を有しているが、目的に合う色素量をこれに添加すると、比抵抗値は通常ひとけた下になってしまう。液晶によって比抵抗値が異なるので、色素の電気抵抗性の基準は比抵抗比(色素を溶解した液晶の比抵抗値/液晶の比抵抗値)によって表わされる。1% の色素を溶解した場合、通常比抵抗比は 0.3～0.6 であり、現状このレベルであるが、理想的には 0.8 以上が要求されている。この問題は色素の純度に一部関係しているとも考えられるが、色素のほとんどはアミノ基、水酸基等の助色団を有しているため、それが絶縁抵抗性を悪くしている可能性も非常に高い。しかも、アントラキノン類やアゾ類は本来レドックス反応性を有しているため、本質的にこの問題を解決することは困難と思われる。

もうひとつの問題点は耐光性である。一般的に、上記色素群の中ではアゾ系が弱いとされているが、紫外線カットフィルムを付けることにより、ある程度改良することはできる。現在では一種の色素のみを用いたカラー表示よりも、数種の色素を配合して黒色ないしは、それに近い色に調整したものを用いて、光シャッター的使用を行う場合が多くなってきた。各成分色素、単独の耐光性が良い場合でも、配合の組み合わせによっては非常に悪くなることが認められる。この点について、まだ報告例は見当たらないが、筆者らの経験によれば、アントラキノン色素類とアゾ色素類を組み合わせた場合に顕著であることが多い。恐らく、アントラキノン色素類を光増感触媒とする光分解が起こっていると考えられる。したがって、配合色素を作製する場合には、この点について十分吟味しておく必要がある。最近、耐久性が良好な配合色素についての特許も出願され始めており¹³⁾、色素メーカーはかなり上記の問題に注意して開発を進めているようである。

その他に、光照射下において色素がラビング方向に移動して色ムラが生じる現象や、色素の添加により液晶の粘度が増加し、応答時間が遅くなってしまう現象等が起こる場合があり、個々のデバイス作動条件によってはこれらの現象が問題になることもある。

以上、二色性色素の主な構造と使用時の問題点について簡単に現状をまとめてみた。今後、さらに市場を拡大していくためには、耐久性の改良が最も望まれるが、そのブレイクスルーとなるべき技術の登場には、まだまだ時間がかかりそうである。

2. 液晶表示技術の進歩と二色性色素

上記のように、現状での色素にはさらに改良すべき点があるが、現状の性能をうまく使いこなしたデバイスが数多く実用化されている。基本的な表示法については、これまでに優れた総説が発表されているので割愛し¹⁴⁾、ここでは最近発表された興味ある応用展開について紹介したい。

2.1 液晶プリンターへの応用

誘電率緩和の大きな液晶に於ては分子の長軸方向に垂直な誘電率は周波数依存性をほとんど示さないが、長軸に平行な成分は大きな周波数依存性を示すことが知られている。一般には、低周波数域においては誘電異方性が正で、高周波数域になると負になる。したがって、低周波電圧を印加した場合と高周波電圧を印加した場合とでは、液晶分子の向きが 90 度異なる現象が生まれる。この効果を利用して低周波と高周波の 2 周波を用いて表示

する方法を 2 周波駆動法と呼ぶ¹⁵⁾。この方法を用いれば数百マイクロ秒という高速作動が可能になる。この 2 周波駆動法と GH モードを組み合わせた液晶シャッター (LCS) プリンターをカシオ社が実用化した¹⁶⁾。

LCS プリンターヘッドの構成を図-2 に示す。光源である蛍光ランプ (発光極大: 543 nm)、LCS および感光体ドラムの分光感度をできるだけ一致させて効率を高めている点に特徴を持っている。したがって、ここに用いられる色素は紫色である必要があり、実際には下のジスアゾ系化合物 15 が使用されている。この色素の二色性比は約 10 である。二色性比的にはさらに高いトリスアゾ系の化合物が存在するが、それらを用いると色素の応答が液晶の動きに追従できなくなる。恐らく、トリスア

図-2 カシオ社 LCS プリンターヘッドの構成

表-1 LCS-2400 の特性

項 目	性 能
分 解 能	240 dots/inch
印 刷 の 幅	249 mm
ドット数/1 行	2,352
ドットの大きさ	100×90 μm
ドットの形状	正 方 形
光 源	蛍光ランプ
印刷時間/1 行	2.0 ms
作 動 電 圧	25 V

ゾ系では分子量が大きすぎるためと思われる。したがってこの駆動法にはジスアゾ化合物程度の分子量が使用上の限界になると考えられる。因みに、この LCS での立ち上がりの作動時間は、200 マイクロ秒で、立ち下がりの時間は幾分遅れ、約 300 マイクロ秒である。実用化された LCS-2400 の特性を参考のため表-1 に示す。

本デバイスは液晶の特異的な物性と色素の特性を非常にうまく組み合わせた好例として挙げることができ、今後、利用分野が広がることが予想されている。

2.2 マイクロカプセル型液晶表示

現在、機能性色素の中でも最も市場が大きい感熱感圧色素が実用化された背景にはマイクロカプセルという高分子技術があった点が決定的な意味をもっている。このマイクロカプセル技術を液晶表示に応用した興味深い技術が、ほぼ実用化の段階にまで到達している。TN 型に代表されるこれまでの表示法は、平面性の高いガラスを使用するため大画面化しようとする、厚みに敏感な液晶の挙動を制御するには、コスト的な問題はもちろんのこと技術的な面で相当困難であった。また、重量的な問題や割れやすさの点も欠点として挙げられており、特に、湾曲したディスプレイの製造は不可能に近い。以下に述べるマイクロカプセル表示は、ガラスの代りにプラスチックが使用できるため、上のような問題点が容易に解決される。いい換えれば、安価、軽量でしかもフレキシブルな液晶ディスプレイが可能になった。

本表示法は模式的に図-3 で示され、透明なプラスチックの板の間に、液晶を封じ込めたマイクロカプセル層

図-3 マイクロカプセル型表示の原理と構成様式

を固定化した簡単な構造である。色素を用いない場合、電圧無印加時にはマイクロカプセル中の液晶はランダム配向で入射光をあらゆる方向に分散するので半透明であり、目には白く見える。これに二色性の色素を添加すれば、任意の色相調整が可能で表示品位を大きく向上することができる。電圧を印加するとホメオトロピック配向になり、二色性色素の有無にかかわらず透明無色になる。本表示法は偏光フィルムを使用する必要がないので、視野角依存性はほとんどなく、しかも、コントラストも通常の GH 型表示と同等ないしは、それ以上の値を達成することができる。ここで用いられる二色性色素は通常の GH 型表示に要求される性能を有していればよいが、マイクロカプセルの樹脂層に染色しないものを選択する必要がある。液晶にはネマティック、コレステリックおよびスメクティック系を用いることが提案されており¹⁷⁻¹⁹⁾、それぞれのマイクロカプセル表示法を NCIP (Nematic Curbilinear Island Phase), CCIP (Cholesteric) および SCIP (Smectic) 方式と呼んでいる。カプセル材料としては誘電定数が大きく、屈折率が液晶に近いものを選択しなければならない。一般にはポリビニルアルコール (PVA) が使用され、他に、ゼラチン、カーボボール (カルボキシポリメチレンポリマー)、ガントレッツ (メチルビニルエーテル-マレイン酸無水物のコポリマー) 等も利用され得るが、これらは他のポリマーと混合して使用される場合が多いようである。ここで最も重要なことは、カプセルサイズを均一にすることである。それは、駆動できる電圧がカプセルサイズ依存性を示すからである。カプセルのサイズが小さいほど、大きな駆動電圧が必要になるので、特に小さいサイズのカプセルの生成を極力さけるカプセル化条件を見い出す必要がある。実際のデバイスでの駆動電圧は、50 V な

図-4 蛍光型 GH 表示方式

図-5 蛍光型カラースイッチング表示方式

いし 60 V であり、ガラスセルの場合の数 V から 20 V に比較して、かなり大きい点が問題として残っている。そのため利用分野が現在のところ限られており、一般の液晶デバイスと競合するためには、さらに検討が必要と思われる。ただし、前記のように優れた特徴を有しているので、今後の研究開発へ期待するところ大である。

2.3 蛍光発光型カラースイッチング液晶表示

二色性色素として蛍光色素を用いて表示する方法は以前から知られており²⁰⁻²³⁾、吸収した光エネルギーを再び波長を変えて発光するため、周りに存在する光、いわゆる外周光を効率良く利用して明るい表示が可能である。その一例として、正の誘電異方性を有するコレステリック液晶中にクマリン系などの二色性色素を添加した場合が報告されている(図-4)²³⁾。液晶層中にらせん配向層が不均一に分布した、いわゆる focal-conic 配向を起こさせ、光散乱中心を作ることによって蛍光を有効に利用している点に特徴があり、明るく精彩な表示になっている。

松尾らは、さらに蛍光性色素を用いてカラースイッチング表示が可能であることを見出した²⁴⁾。用いる色素は二色性の高い蛍光性化合物と等方的な蛍光性化合物であり、この2種を組み合わせて表示する。前者の代表例にはベリレン系化合物、クマリン系化合物、また後者の例にはユーロピウム錯体、一置換ピレン化合物等が挙げられる。このような2種の蛍光性化合物を液晶中に添加してバックライト方式か反射板方式を用いて、通常の GH 表示と同じ駆動を行えばカラースイッチング表示ができる。負の誘電異方性を有するコレステリック液晶を用いた例を図-5 に模式的に示す。電圧無印加時にはホメオトロピック配向しているため、二色性色素は光吸収せず発光は弱い、等方性色素は通常通り吸収および発光を行う。したがって等方性色素のみの発光色が表示さ

れる。次に電圧印加すれば、コレステリック相となり二色性色素はセル面と平行配向し、結果として、二色性色素および等方性色素の両方から同時に発光が起こり重ね合わせた発光色が表示される。最近、液晶中での二色性発光色素間で光エネルギー移動が効率良く起こることが見出されている²⁵⁾。この現象を利用すれば、光の利用効率が高くなり見かけ上の発光強度の増大が起こるため、上の表示法もさらに改良できるとと思われる。

非発光性の上のような2種の色素を用いて、吸収現象によるカラースイッチング表示も可能であるが²⁶⁾、発光型の方が見やすく精彩性の点で優れている。組み合わせから考えると、二色性非発光色素と等方的蛍光色素による表示等も可能なため、今後の複合色素系表示に夢をいだかせてくれる例といえよう。

おわりに

最近のトピックスとしては上記の他に、スーパーツイステッド (STN) モードに二色性色素を加えることにより階調表示が可能になった例や²⁷⁾、近赤外吸収色素を用いた半導体レーザー書き込み液晶表示法の効率化や²⁸⁾、強誘電液晶を用いた GH 表示²⁹⁾ 等興味ある報告も多いが、ここでは紙面の関係上割愛させていただいた。

以上の内容から御理解いただけるように、液晶に使用される色素は、従来の GH 用色素だけではなく、蛍光性色素や近赤外吸収色素等も現れ始め、種々の用途に応用されるようになってきた。本稿によって機能性色素としての液晶表示用色素の重要性を少しでも再認識いただければ筆者の望外の喜びである。

最後に、本稿を書くにあたり、貴重な資料を御提供いただいた九州大学工学部、松尾拓教授に心から感謝致します。また、文献整理等助力願った当研究所、大山司氏に紙面を借りて深謝します。

参考文献

- 1) R. Williams : *Nature* : 199, 273 (1963)
- 2) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton : *Proc. IEEE*, 56, 1162 (1968)
- 3) G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni : *Appl. Phys. Lett.*, 13, 91 (1968)
- 4) D. L. White, G. N. Taylor : *J. Appl. Phys.*, 45, 4718 (1974)
- 5) 特開昭 57-158262, 62-64865
- 6) 特開昭 57-133163, 58-79077, 58-129058, 59-172580, 60-36569, 60-190467, 61-126174, 61-145285, 61-166859, 61-174264
- 7) 特開昭 56-41288, 58-141278, 58-53979, 59-36181, 59-40386
- 8) 特開昭 57-63377, 58-1775
- 9) 5 の化合物に関して, 特開昭 55-157676, 56-4677, 56-55479, 57-38876, 57-198778
6 の化合物に関して, 特開昭 59-109559, 59-179561
7 の化合物に関して, 特開昭 57-90080, 59-53551
- 10) 8 の化合物に関して, 特開昭 58-138768, 58-142968, 59-24756, 61-98768, 61-275360, 61-283664, 62-555
9 の化合物に関して, 特開昭 59-204659, 60-228568, 62-43464
- 11) 10 の化合物に関して, 特開昭 56-98277, 56-167779, 57-155282, 59-4650
11 の化合物に関して, 特開昭 56-100855, 57-90053, 57-98581, 58-187454, 59-68371, 59-136375
12 の化合物に関して, 特開昭 57-34177, 57-96075, 58-141245, 58-194971, 58-219262
13 の化合物に関して, 特開昭 62-161755
- 12) 特開昭 59-22964
- 13) 特開昭 62-64883, 62-64886, 62-64887
- 14) 例えば, 池森忠三郎, 住谷光岡編: 特殊機能色素, p.48, CMC (1986)。松永代作: 染料と薬品, 32 [1], 19 (1987)
- 15) E. P. Raynes, I. A. Shanks : *Electronics Lett.*, 10 [7], 115 (1974)
- 16) 馬渡 惇: 第 12 回顔料物性講座予稿集: p.13 (1987)
- 17) 特表昭 58-501631
- 18) U. S. P., 3,720,623.
- 19) 特開昭 62-48789
- 20) R. D. Larrabee : *RCA Rev.*, 54, 329 (1973)
- 21) L. J. Yu : *Appl. Phys. Lett.*, 31, 719 (1977)
- 22) 特開昭 56-125772
- 23) F. Funada, M. Matsuura, T. Wada : *8 th. Int. Liq. Cryst. Conf.*, p.1 (1980)
- 24) 特許出願中
- 25) T. Matsuo, H. Nakamura, H. Sakaguchi, K. Shimomura, I. Yoshimatsu, K. Takuma, T. Ogawa, T. Nagamura : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 印刷中
- 26) 特開昭 59-136376
- 27) C. M. Waters, E. P. Raynes, V. Brimml : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 123, 303 (1985)
- 28) 例えば, 特開昭 61-30950
- 29) 平方純一, 長江慶治: 第 13 回液晶討論会講演予稿集, 2Z12, p.136 (1987)