

液晶表示装置用 二色性色素の開発

住友化学工業(株) 情報電子化学品研究所

栢根 豊
荻野 和哉*1
太田 義輝
芦田 徹

筑波研究所

田中 利彦*2

Development of Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

IT-related chemicals research laboratory

Yutaka KAYANE

Kazuya OGINO

Yoshiteru OHTA

Toru ASHIDA

Tsukuba Research Laboratory

Toshihiko TANAKA

Dichroic Dyes have optical anisotropy character and they have become one of the key compounds for polarizing films on Liquid Crystal Display(LCD)s. We have been developing new Dichroic Dyes which show high performance, such as polarizability, stability for light and heat and so on, in order to meet the requirements in this application.

In this paper, we describe the scheme for designing dyes for polarizing films and new Dichroic Dyes for the Guest-Host LCDs. Dioxazine Dyes we have developed for the Guest-Host LCDs show the highest order parameter.

はじめに

日本の染料工業は中国、台湾やインドからの攻勢を受け、縮小を余儀なくされているが、これまでの染料の開発で蓄積された技術は、現在機能性色素の分野に応用、展開されている。機能性色素は染色用途以外の主にエレクトロニクス分野に用いられる色素の総称であり、複写用色素、情報記録用色素、情報表示用色素、エネルギー変換用色素に大別される。本稿では住友化学で研究されている機能性色素の一例として、液晶表示装置(LCD)用材料のKey化合物の一つになっている二色性色素の開発状況について紹介する。

偏光フィルム用二色性色素

近年の高度情報化社会の進展に合わせたフラットパネルディスプレイの技術進歩には目を見張るものがある。

その中でもLCDは薄型、軽量、低消費電力などの特徴を活かし、ノートパソコン、液晶モニター、液晶テレビ、携帯電話等に幅広く使用されている。

LCDの基礎部材である偏光フィルムも同様に高機能化が進んでおり、偏光性能や耐久性を向上させた新製品が各社から出されている。偏光フィルムは一定方向の振動を持った光のみを選択的に通過させる性質を持ったフィルムであり、液晶セルの上下に配置することで光に対するオン・オフのスイッチング機能を発揮する。LCDに用いられる偏光フィルムは、一軸に延伸されたポリビニルアルコール(PVA)に二色性色素を吸着配向させた偏光子と呼ばれるフィルムの両面に保護フィルムを貼り合せた構造が一般的である。

偏光作用を支配する二色性色素自体は細長い分子形状をしており、分子長軸方向に振動する光を吸収し、これと直交する方向の光を透過する性質を有している。現在、二色性色素としてはポリヨウ素が主流であり、対応するフィルムはヨウ素系偏光フィルムと呼ばれ、優れた偏光性能を有している為、幅広い用途で用いられている。しかし、水、熱および光の作用に対して

*1 現職：大阪工場

*2 現職：新エネルギー・産業技術総合開発機構

弱く、高温・高湿の状態或いは強い光の下で長時間使用する場合にはその性能が経時的に低下するという問題を抱えている。

一方、耐熱性や耐光性が要求される特殊な分野では、二色性色素としてヨウ素の代わりに有機色素を用いた染料系偏光フィルムと呼ばれるフィルムが使用される。即ち、染料系偏光フィルムは、ヨウ素系偏光フィルムに比べると初期偏光性能は劣るものの、熱や光に対する耐久性が優れている為に、その特徴を活かして車載用LCDや液晶プロジェクター用途等に主に使用されている。

ここでは、染料系偏光フィルムに用いられる二色性有機色素に求められる要求性能とそれを達成する為の分子設計指針について述べる。

1. 偏光フィルム用二色性色素の要求性能

偏光フィルム用有機色素に求められる特性は以下のとおりである。

- ① 大きな二色性；分子長軸方向に大きな吸光度を有し、それと直交する短軸方向の吸収は小さい
- ② 良好な染色性；ポリビニルアルコールのフィルムを短時間で均一に染色できる
- ③ 優れた耐久性；湿熱試験下(80 / 90 % × 1,000 時間)で性能変化がない

有機色素(染料)全てがこれらの条件を満足するわけではなく、既存の染料の中ではセルロース繊維(木綿、レーヨン等)の染色に用いられている直接染料が偏光フィルム用色素として最も適していた。水溶性染料の中で、比較的分子量が大きく、セルロース繊維に対して親和性のある染料を直接染料と呼んでいるが、その構造的特徴は

- 1) 染料分子が直線性をもつこと
- 2) ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環が同一平面状にあること
- 3) 長い共役二重結合を有すること
- 4) 水素結合形成基を多く有すること

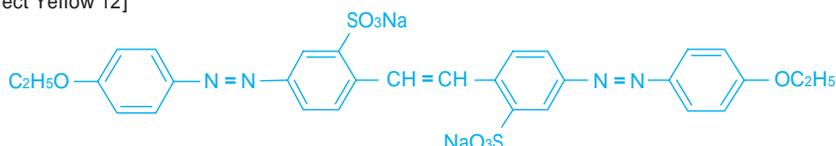
である。内、1)~3)の構造的特徴は二色性を発現するのに有利であり、また、PVAが水酸基を多く含むことから、4)の点において染色面で有利であり、この様なことから偏光フィルム用色素として初期段階では既存の直接染料から選択した色素を使用していた。

その具体的な例として、第1図に記載した直接染料を挙げる事ができる。

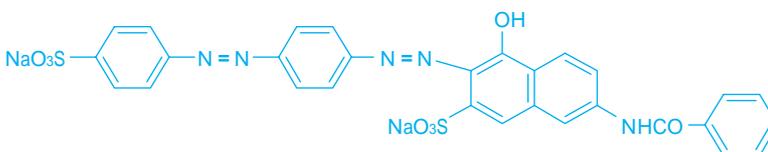
特に、C.I. Direct Orange 39は諸性能に優れていることから、現在も青の光を偏光させる二色性色素として幅広く使用されている。その合成ルートを第2図に示すが、通常のアゾ化、カップリング反応でアゾ結合を生成するのではなく、アルカリの作用でニト

第1図 偏光フィルム用直接染料

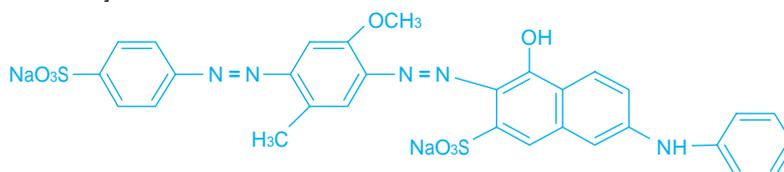
[C.I. Direct Yellow 12]



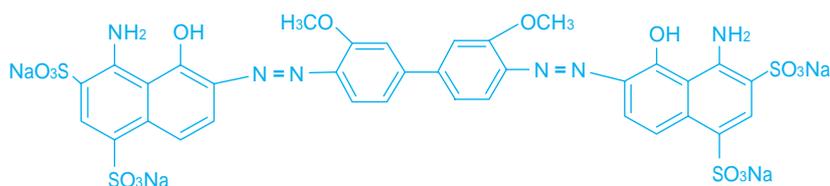
[C.I. Direct Red 81]



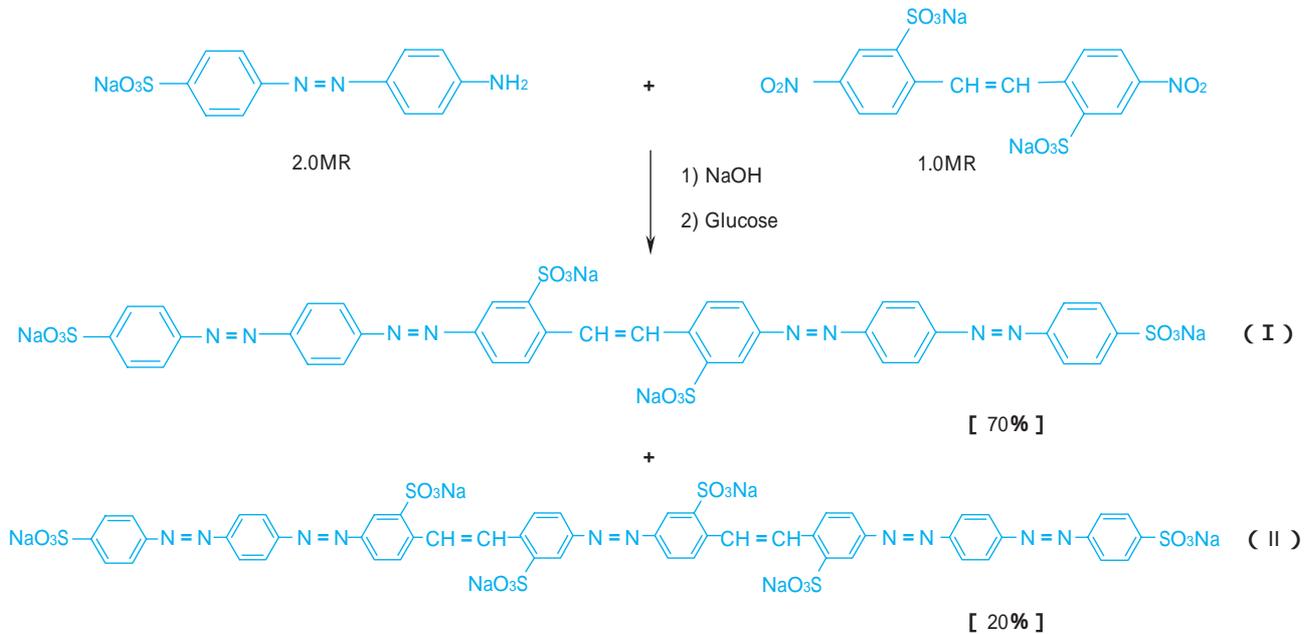
[C.I. Direct Violet 9]



[C.I. Direct Blue 1]



第2図 C. I. Direct Orange 39 の合成ルート



口基からアゾキシ基を生成し、その後グルコースで還元してアゾ基とする特殊な反応を利用している。また、生成物の構造解析から主成分(I)以外に、更に共役が延びた副成分(II)も含まれていることが判明している。

2. 新規偏光フィルム用色素の開発

上記の様に染料系偏光フィルム用色素として当初は既存の直接染料を利用していたが、偏光フィルムに対するユーザーでの要求レベルが向上するにつれ、既存の色素では対応出来なくなってきた。特に初期偏光性能がヨウ素系偏光フィルムに比べ大きく劣る為、ヨウ素系レベルの偏光性能を目指し、新たに二色性色素の開発に取り掛かった。

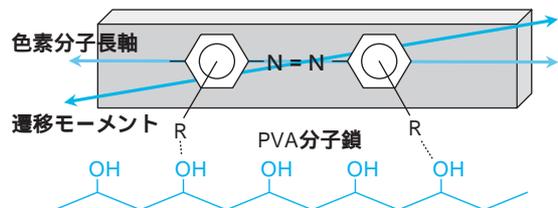
染料系偏光フィルムは、配向したPVAの分子鎖に沿って二色性色素を吸着配向させたものであるが、この二色性色素の配向度を高くすることで偏光フィルム自体の高性能化を達成できる。数多くの水溶性染料について配向度を測定し、構造との関係を解析した結果、二色性色素分子をPVA上で高配向させるには次の3つのポイントが重要であることが判明した(第3図)。

- 1) 色素分子の吸収の遷移モーメントを色素分子の長軸方向に一致させる。
- 2) 色素分子をPVA分子鎖に平行に吸着配向させる。
- 3) PVA分子鎖をフィルム延伸方向に高度に配向させる。

特に、1)と2)は偏光フィルム用二色性色素の分子設計に直結していて、一般的に色素分子の形状は細く、長く、より平面的な構造となる様に、色素分子自体の基本骨格を選択する必要がある。更に、PVAとの相互作用が最大となる様に、置換基の種類、数

第3図 偏光フィルム用色素の設計指針

- 1) 分子形状を細く、長く、かつ同一平面に
- 2) 置換基の位置最適化

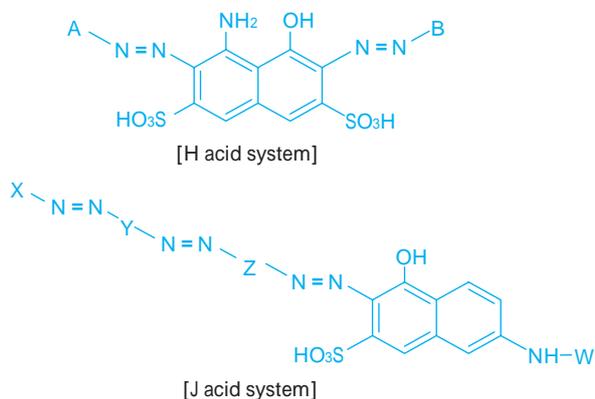


と位置を最適化することが重要である。この最適化により、配向度だけでなく、耐久性も向上できる。

3)のポイントはPVA分子鎖の配向技術に大きく依存し、PVAの延伸技術の開発がキーポイントとなる。当社ではこの点においても独自技術を蓄積している。

赤の光に対応する二色性色素で分子設計の例を挙げると、染料の世界では赤の光を吸収する代表的色素としてはH酸をカップラーにしたジスアゾ色素が一般的であるが、このタイプの色素で染色したPVAフィルムの配向度はそれほど高くなく、偏光フィルム用色素としては不向きである。これはH酸をはさんだ2個のアゾ基が折れ曲がり、色素全体で直線構造を維持することが困難な為と思われる。一方、これに対してJ酸誘導体をカップラーにした系では色素分子の直線性が保持され、高い配向度を示す。但し、J酸系はH酸系に比べ吸収極大の波長が短いのでそれをカバーする為に、アゾ基の数を増加させたり、電子供与性置換基を導入する等の工夫が必要である。

第4図 H酸系色素とJ酸系色素



筆者らは第4図のJ酸系におけるX、Y、Zに付与する置換基の種類と数及びその位置を最適化し、更にWにおける結合様式を最適化することにより、これまでの既存の色素では到達できない高い偏光性能を有する二色性色素を設計した。この時、同時に実用的な染色性も付与する必要があるため、それに考慮した分子設計も必要である。同様な手法により、緑の光に対応する二色性色素についても高い偏光性能を有する色素を設計した。これらの新規二色性色素を用いることにより、染料系偏光フィルムとしては初めて一般ヨウ素レベルを超えたハイコンヨウ素並みの偏光性能を有するSWグレード偏光フィルムを開発した。

更に液晶プロジェクター用途を目指して、偏光性能に加え耐光性も加味した新規二色性色素の設計を進め、液晶プロジェクター緑チャンネル用としては偏光性能も耐光性も業界最高のSC-Gグレード偏光板の開発に成功した。

一方、青の光に対応する二色性色素についても業界のスタンダードであったOrange 39の性能を超える新規二色性色素を開発し、液晶プロジェクター青チャンネル用としては業界最高の性能を有するSC-Pグレード偏光板を上市した。

しかし、ユーザーの偏光フィルムに対する性能向上の要求は益々高まっているので、引き続きそれに応える為に、偏光フィルム用新規高性能二色性色素の開発に取り組んでいきたい。

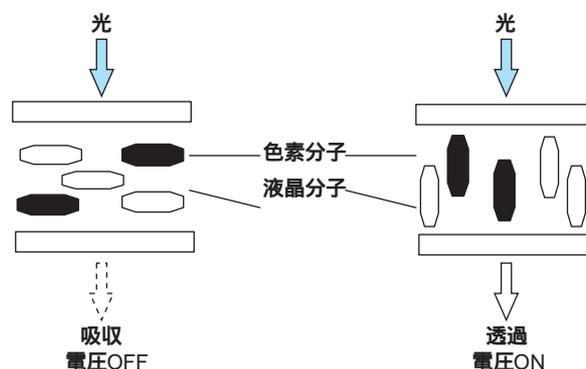
ゲスト-ホスト型LCD用二色性色素

当社は平成7年から平成12年までの5年間、技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)において、液晶ディスプレイ分野のプロジェクト研究に参加したが、その一部として新しい高二色性色素材料の研究を実施した。このプロジェクトにおいては従来とは一線を画する高性能の反射型ディスプレイのための要素技術の確立を目指したが、そのアプローチの一つにい

わゆるゲスト-ホスト型LCD(以下、GH-LCDと略)が取り上げられた。当社は同プロジェクトのメンバー各社(日本IBM、シャープ、NEC、東芝、メルクジャパン、メルクKGaA、日本合成ゴム、大日本インキ)とも協力しながら、高二色性色素の開発を通じてこの方式のディスプレイの性能向上を目指した。ここではその概要を述べる。なお本研究は経済産業省超先端電子技術開発促進事業の一環として、新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)からASETに委託されたものである。

GH-LCDでは二色性色素(ゲスト)を液晶(ホスト)に溶解するが、ゲストはホストにそって配向し、さらに電圧印加によってホスト分子の配向方向を変化させゲストの配向方向を変化させる。すなわち吸収ないし色が電圧で変化する。その代表的な表示モードを模式的に第5図に示す。

第5図 GH-LCDの表示原理



材料中で色素分子が配向すれば、光の進行方向や偏光方向による吸収の差、いわゆる二色性が発生する。ここで二色性を表す二色比Rとは、材料が一樣に配向している場合、一般に以下の式で表される¹⁾。

$$R = A_0 / A_{90}$$

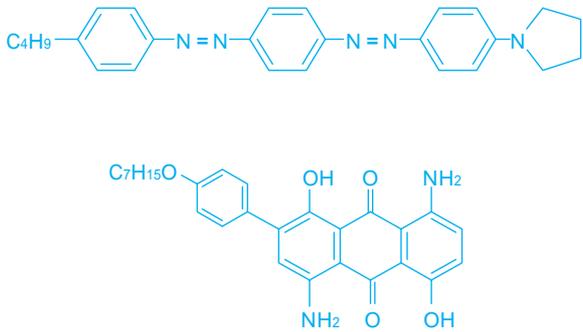
ここで、 A_0 は材料に入射した光の偏光方向が材料のある配向方向に平行な場合に観測される吸光度、 A_{90} はその偏光方向がその配向方向に垂直な場合に観測される吸光度である。それぞれの吸光度は一般に吸収極大波長(λ_{max})における値を使用する。二色性は配向によって色素分子の吸収の遷移モーメントMが一定に配向したことに起因する。

ハルマイヤとザノーニによって、色素を液晶に溶解した材料の電気光学効果が見出されて以来²⁾、GH-LCDの研究が盛んに行われた。70年代から80年代にかけて極めて多くの高二色性化合物が開発され、そのほとんどがアゾまたはアントラキノン色素であった¹⁾³⁾。

例えば、第6図に示す色素が挙げられる。

通常、これらの化合物の液晶中での二色比Rは高々10程度である。15を超える値の報告は極めて少

第 6 図 既存二色性色素

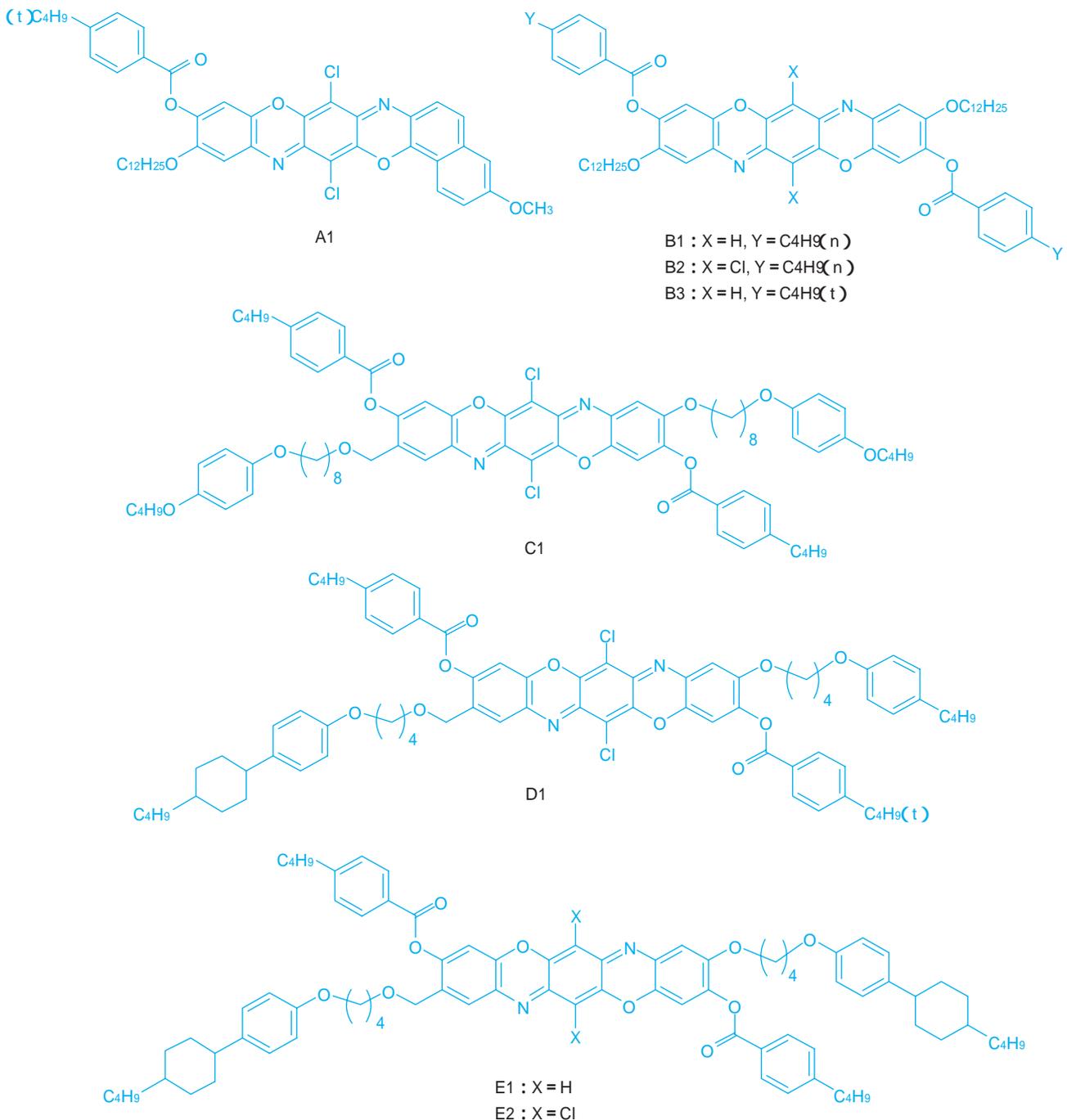


なく、またそれらの真偽も実は明確ではない。

GH 素子のコントラストと輝度は二色比 R に依存する。ある単純な条件の試算では、 R が 10 から 20 に倍増すれば、GH セルのコントラストは 1.5 ~ 2 倍に、またコントラストを一定にすれば透過率を 15 % 程度改良できる。ところが、偏光板やカラーフィルタを併用する従来型の GH-LCD が次第に市場から駆逐されるにつれて、新しい化合物開発も下火になった。

しかし GH-LCD 技術には新しい発展の方向も示されている。たとえば表示品質の高い反射型 LCD を実現する方法に 3 層型の GH セルを用いる方法があり⁴⁾⁵⁾、

第 7 図 ジオキサジン化合物の分子構造



日本IBMによって精力的に検討が進められた。この色素では高二色性が要求される他、三原各色を独立に制御するため色素の色純度を高める必要もある。一方、蛍光を利用した表示モード^{6) 7)}、各種の偏光発光⁸⁾、液晶の発光ダイオード⁹⁾も近年の新しい試みである。しかしこれらの要求に答える二色性色素の探索研究は一部を除きあまり行われてこなかった^{10) 15)}。

そこで筆者らは、従来にない色素骨格を利用したGH-LCDに適した新規二色性色素の開発に取り組むこととした。

1. ジオキサジン高二色性色素の開発

ジオキサジンは19世紀末にフィッシャーによって発見され、その後今に至るまで各種の染顔料として大量に用いられた古い色素である^{16) 17)}。骨格は3つのフェニル環を二つのオキサジン環でまっすぐに縮合した細長い一次元的構造である。しかし二色性の報告は極めて少なく、金子らにより少数の化合物が報告されているに過ぎない。しかもそれらの液晶中での二色比は7程度で、標準的なアゾまたはアントラキノ二色性色素には及ばない¹⁸⁾。

筆者らはジオキサジン基本骨格に多数の大きな置換基を加えていくことでその二色性を飛躍的に高めることに成功した。骨格両末端にアルコキシ基を導入しても二色比は高々4程度に過ぎない。一方、4つの大きな置換基を有する構造では、最良の場合に22に達する極めて高いRを示した¹⁹⁾。知りうる限りGH材料でこの値に匹敵するのはホフマンらの特許に記載された2個のアントラキノ化合物のみである²⁰⁾。実際に以下の3つの置換基パターンが二色性に寄与した。第一に両末端(3, 10位)の芳香族エステル系基であり、第二に両末端(2, 9位)のエーテル系置換基であり、さらに第3に中端(6, 10位)の水素置換である^{20) 23)}。第7図にはこれらのパターンを取り入れた代表的化合物の構造を、第1表にはそれらの液晶組成物中での特性を示した。色素B1およびE1は条件をすべて満たす構造で二色比が特に高い。

第1表 ジオキサジン化合物を含む液晶組成物の特性

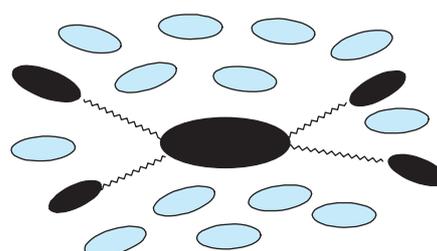
色素	max(nm)	R	W _{1/2}
A1	582	10.3	70
B2	562	11.6	62
C1	561	12	63
D1	562	13.8	62
B3	554	14.1	61
E2	562	14.7	64
B1	554	18.3	61
E1	554	22.1	64

この二色性Rの向上は、液晶中での色素分子の配向度の向上に起因する。一般にGH材料の二色性はこの配向度ならびに遷移モーメントと分子長軸方向のなす角度に依存する²⁴⁾。この場合、置換基によってほとんど変化しない。たとえば簡単な分子軌道計算によればは3度程度しか変化しない²⁵⁾。高い二色性を示したのには、メルクジャパンが開発した高配向性ホスト液晶ASET-010の使用も効果があった²⁶⁾。この液晶はネマティック等方相転移点が高く(168℃)ホスト自体の配向が高いため、色素本来の配向能力を引き出している。

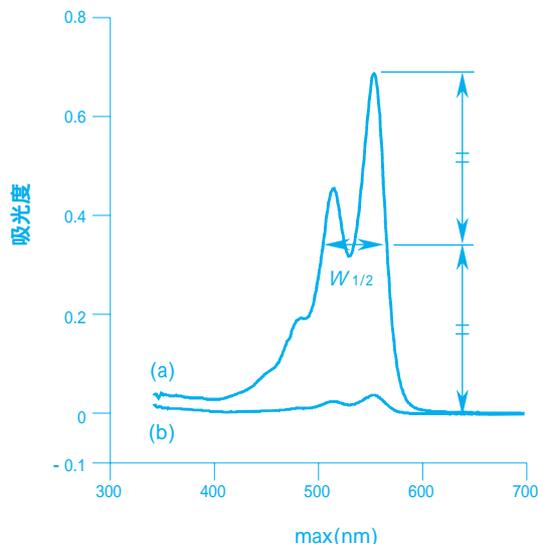
置換基の配向への影響は従来の定説とはやや異なる。液晶中の色素の配向は一般に分子のL/D(L:長さ、D:幅)に支配されると考えられている。簡単に言えば、棒状分子の集合したネマティック液晶中では、細長い棒状分子の色素が擾乱を受けにくく、上手く収まる。たとえば、関らはこの考えで多くの色素の配向と分子構造の関係を説明している²⁷⁾。ところが、B1やE1のようなメソゲンを含む大きな置換基を4つも有する分子ではどうしても両端が広がった配置に成りやすいので、置換基が増えるに従って二色性が向上する現象はL/Dだけでは上手く解釈できない。中央(6, 10位)が塩素から水素に変わると中心部はかなり細くなるが、両端が広がった分子で中心だけが細くなる事は単純なL/Dという概念だけでは解釈できない。たとえばこれら分子の真空中での分子動力学計算を行うと、4つの置換基は中央の発色団に対してさまざまな配置を取りうる。しかし液晶中で置換基がランダムに配置しては高い配向は取り得ない。一体何が向上をもたらすのであろうか。

考えるべきことは5つの大きなメソゲンをエステルやエーテルで連結した分子が一樣に配向した液晶中でどういうコンフォメーションをとるかにある。両端が広がるといっても実際はどうなのか。むしろ、第8図に示すように液晶分子との作用によって各置換基と発色団はネマティックダイレクタに平行な方向を中心に配向し、これらの連結により安定な配向が誘起されると考える。いわば、メソゲン団で護衛されたゲスト分子(convoyed guest molecule)とでも云えようか。

第8図 Convoyed Guest Molecule の概念図



第9図 色素B1の偏光吸収スペクトルと半値幅



これらの色素はいずれも鮮明な色調を有し色純度が高い。これは吸収スペクトル形状、特に長波長側が急峻であることに起因する(第9図)。たとえば吸収ピークの半値幅 $W_{1/2}$ を見ると、60-70nm でアゾ色素(100-150nm)比べて格段に小さく、鮮明と言われるアントラキノン系(80-120nm)に比べてもさらに小さい。max が550-570nm程度であることを踏まえ、実際にこの色素を3層型GH-LCDのマゼンタ層として用いると、色再現性が向上することが日本IBM研究室の試算によって確認されている²⁸⁾。また強い蛍光を発生し、当然その蛍光も著しく偏光していた。

2. まとめと展望

高二色性ジオキサジン化合物の開発は二色性色素材料の新たな可能性を示したと考える。溶解度の課題はあるにせよこれだけの二色比や色純度がともかく実際に得られたということは、従来の検討よりも多層型LCDの性能が向上することをはっきりと示している。また筆者らはここで得られた化合物やその分子設計の考え方が、さらに優れた新しい二色性色素の開発と新たな用途開拓につながるものと信じる。蛍光を利用した表示モード、偏光発光、発光ダイオード等の新たな用途の開発へと発展して行くことを期待する。

引用文献

- 1) A. V. Ivashchenko : 『Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays』, CRC Press,(1994)
- 2) G. H. Helmeier and L. A. Zanoni : Appl. Phys. Lett., Vol.13, p91(1968)
- 3) G. W. Gray : Dye. Pig., Vol.3, p203(1982)
- 4) N. Wakita and Y. Yamanaka : Proc. IDW99', p117(1997)
- 5) Y. Nakai, T. Ohtake, and A. Sugahara, et al. : SID 97 Digest, p83(1997)
- 6) H. J. Coles, H. F. Glesson, and J. S. Kang : Liq. Cryst., Vol.4, p1243(1989)
- 7) H. J. Coles, G. A. Lester and H. Owen : Liq. Cryst., Vol.14, p1939(1993)
- 8) M. Grell and D. D. Bradley : Adv. Mater., Vol.11, p895(1999)
- 9) K. Kogo, T. Goda, M. Funahashi, and J. Hanna : Appl. Phys. Lett., Vol.73, p1595(1998)
- 10) H. Iwanaga and K. Naito : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, p356 Part2(1998)
- 11) H. Iwanaga and K. Naito : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, p3422 Part1(1998)
- 12) M. Matusi, K. Shirai, K. Funabiki, H. Marymatsu, and K. Shibata : The 4th International Meeting on Functional Dyes, Abstract p28, Osaka(1999)
- 13) H. Iwanaga, K. Naito, and F. Effenberger : Liq. Cryst., Vol.27, 115(2000)
- 14) N. S. Sariciftci, U. Lemmer, D. Vacar, A. J. Heeger, and R. A. J. Janssen : Adv. Mater., Vol.8, p651(1996)
- 15) D. Bauman and A. Skibinski : Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.138, p367(1986)
- 16) G. Fischer : J. Prak. Chem., Vol.19, p317(1879)
- 17) A. H. M. Renfrew, Rev. Prog. Coloration, Vol.15, p15(1985)
- 18) M. Kaneko, T. Ozawa, T. Yoneyama, S. Imazeki, A. Mukoh, M. Sato : EP 0076633(1982)
- 19) W. A. Huffmann : GB2024844A(1980)
- 20) T. Tanaka, C. Sekine, T. Ashida, M. Ishitobi, N. Konya, M. Minai, and K. Fujisawa : Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.346, p209(2000)
- 21) T. Tanaka and T. Ashida : Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press
- 22) T. Ashida and T. Tanaka : The 4th International Meeting on Functional Dyes, Abstract p109, Osaka(1999)
- 23) T. Tanaka and T. Ashida : submitted for publication
- 24) M. A. Osman, L. Pietronero, T. J. Scheffer, and H. R. Zeller : J. Chem. Phys., Vol.74, p5377(1981)
- 25) 田中 利彦, 芦田 徹, 他 : 『エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発 平成9年度研究成果報告書』, p150, 新エネルギー・産業技術開発機構, 他(1998)

- 26) 沢田 温, 他 : 「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発 平成12年度研究成果報告書」, p76, 新エネルギー・産業技術開発機構, 他(2001)
- 27) H. Seki, T. Uchida, and Y. Shibata : Mol. Cryst.

- Liq. Cryst., Vol.138, p349(1986)
- 28) 長谷川 雅樹, 他 : 「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発 平成13年度研究成果報告書」, p32, 新エネルギー・産業技術開発機構, 他(2001)

PROFILE



栢根 豊
Yutaka KAYANE
住友化学工業株式会社
情報電子化学品研究所
主席研究員



芦田 徹
Toru ASHIDA
住友化学工業株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員



荻野 和哉
Kazuya OGINO
住友化学工業株式会社
大阪工場
担当課長



田中 利彦
Toshihiko TANAKA
新エネルギー・産業技術総合開発機構
主査, 理学博士



太田 義輝
Yoshiteru OHTA
住友化学工業株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員

