U.D.C. 〔547.5-144:667.28〕:〔654.91:535.67〕

カラー表示用液晶材料

Liquid Crystal Materials for Color Display Using Guest-Host Effect

向尾昭夫* *Akio Mukô*
今関周治* *Shûji Imazeki*
佐藤幹夫* *Mikio Satô*
鈴木堅吉** *Kenkichi Suzuki*

近年，液晶表示は時計や電子式卓上計算機素子だけでなく，自動車パネル，テレビジョンのような高性能表示装置への応用開発が進められている。一方，これと並行して液晶表示の新しい分野として，カラー表示が強く望まれている。

液晶をホストとして2色性色素をゲストとして加えるゲスト-ホスト形カラー表示方式は，視角が広く，かつ明るい表示ができる実用的な方式として期待されている。しかし，これを実現するには液晶材料，2色性色素による動作特性，表示特性の改良が必須課題である。

この論文では材料の性能向上に当り，材料の物性と表示特性あるいは化学構造との関係を通し，実用化への第一歩を踏み出したカラー液晶の概要について述べる。

1 緒　　言

液晶によるカラー表示は，**表1**に示す多くの方式が提案されている[1]。

特に注目されるのは，液晶をホストとし，これにゲストとして2色性色素を加える，いわゆるゲスト-ホスト効果を利用するカラー表示方式である。従来の液晶表示の主流であったTN(Twisted Nematic)表示に比べ，単にカラー化できるということのほかに視角が広く，かつ明るい表示ができるという特長がある。このゲスト-ホスト形カラー表示方式は，ネマチック液晶と偏光板を組み合わせる方式とコレステリック液晶を用いる偏光板不要の相転移形カラー方式とに大別される。表示品質の点で前者はコントラストに，後者は表示の明るさに特徴づけられ，一長一短がある。しかし，後者は偏光板が不要であるため，液晶素子の低コスト化，量産性向上など波及効果が大きいことが予想され，表示性能の向上によってはTN表示同様，液晶表示の主流になると期待される。

表1　液晶による各種カラー表示方式　表示，動作性能に一長一短があるが，ゲスト-ホスト効果を利用したコレステリック液晶を用いる方式は，他の表示に比べ明るさの点に大きな特長がある。

No.	方式		液晶	表示性能			駆動電圧
				視角	コントラスト	明るさ	
1	ピッチ変化		Ch	×	—	—	×
2	ゲスト-ホスト効果		Ch	◎	○	◎	△
			Nm	○	◎	△	○
3	複屈析	電界形	Nm	×	○	△	◎
		フィルム	Nm	△	○	△	◎
4	カラー偏光板		Nm	△	◎	△	◎
5	TN(白黒表示)		Nm	△	◎	△	◎

注：略語説明　Ch(コレステリック液晶)　Nm(ネマチック液晶)

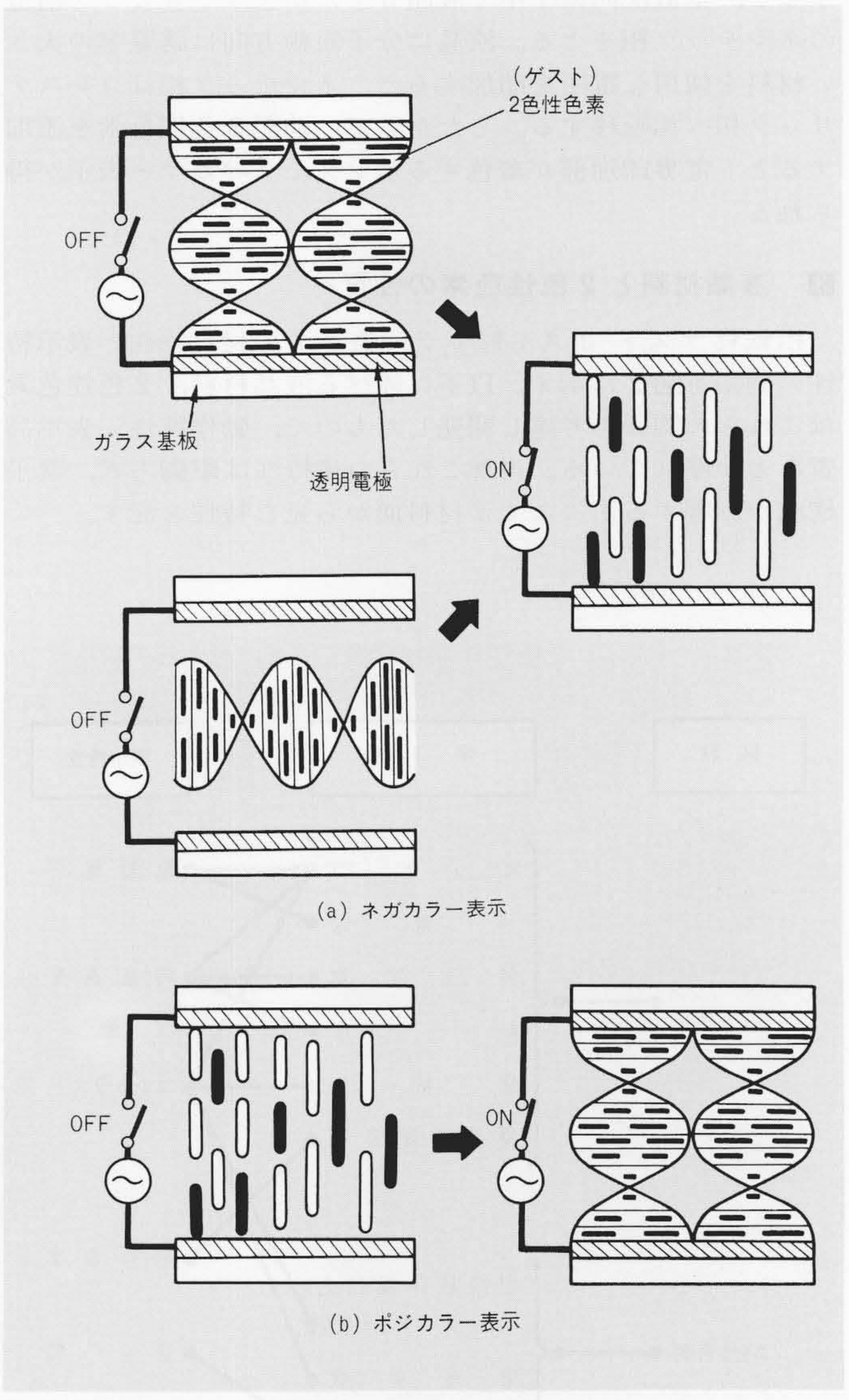

図1　相転移形カラー表示　いずれも，ら旋構造をもつ液晶を使用するが，配向処理，素子基板間のギャップを制御することにより，図のような初期状態をとらせることができる。

* 日立製作所日立研究所　** 日立製作所茂原工場 理学博士

2 相転移形カラー表示の原理

カラー表示の原理を**図1**に示す。

ネガタイプのカラー表示(White on Color)としては，液晶分子の配向処理の違いにより二つの表示モードがある[2]。**図1**(a)の上段が平行配向時の下段が垂直配向時の構造模式図で，コレステリック液晶は各々グランジャン構造，フォーカルコニック構造をとる。電界を印加すると分子長軸方向に誘電率の大きい液晶分子は電界方向に配列するため，いずれもコレステリックからネマチックへの相転移が生ずる。このとき，2色性色素は液晶の分子配列に従う。2色性色素は，分子の長軸方向と短軸方向では光吸収係数が異なる性質をもっている。したがって，分子長軸方向により大きい吸収係数をもった2色性色素を使用すれば，電界印加部が白抜けの，いわゆるネガタイプのカラー表示となる。

ポジタイプのカラー表示(Color on White)は，**図1**(b)に示すネガタイプとは逆の表示を行なう。すなわち，コレステリック液晶のら旋ピッチと素子基板間のギャップを適当に制御すると，垂直配向素子中で液晶分子はホメオトロピック構造のネマチック相をとる。液晶に分子短軸方向に誘電率の大きい材料を使用し電圧を印加すると，ネマチック相はコレステリック相へ相転移する。したがって，前記2色性色素を添加すると，電界印加部が着色するポジタイプのカラー表示が得られる。

3 液晶材料と2色性色素の性質

相転移ゲスト-ホスト形カラー表示での材料物性と表示特性の関係を**図2**に示す。以下に述べる液晶材料，2色性色素はこれらの関係を考慮し開発したもので，動作特性，表示品質などが優れている。当然これらの諸特性は駆動方式，素子構成が影響するがここでは材料面から見た特性を記す。

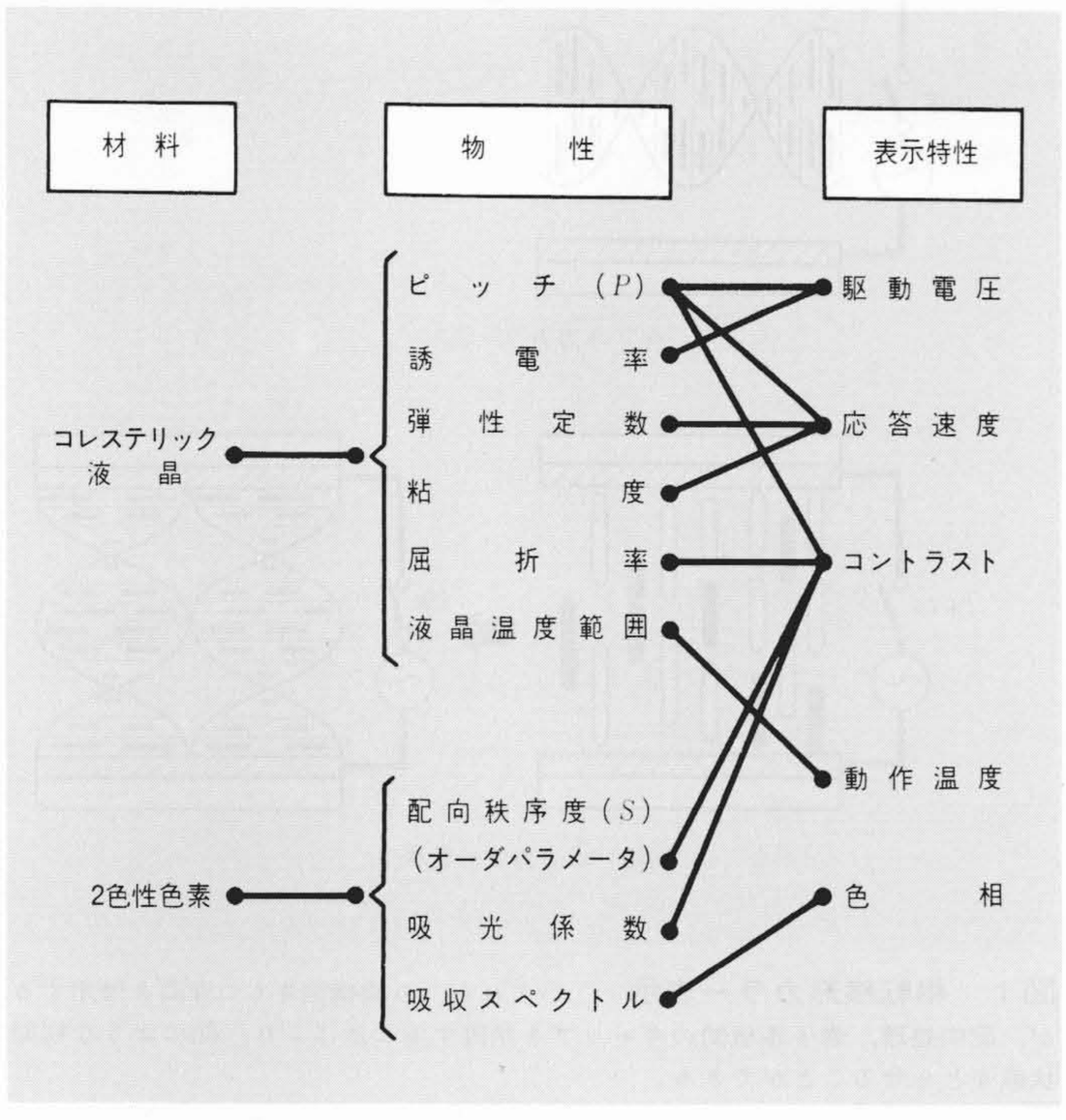

図2 材料，物性と表示特性の関係 ピッチを除けばネマチック液晶と同様な物性の向上が要求される。2色性色素の配向秩序度は，コントラストに最も関連する因子として重要である。

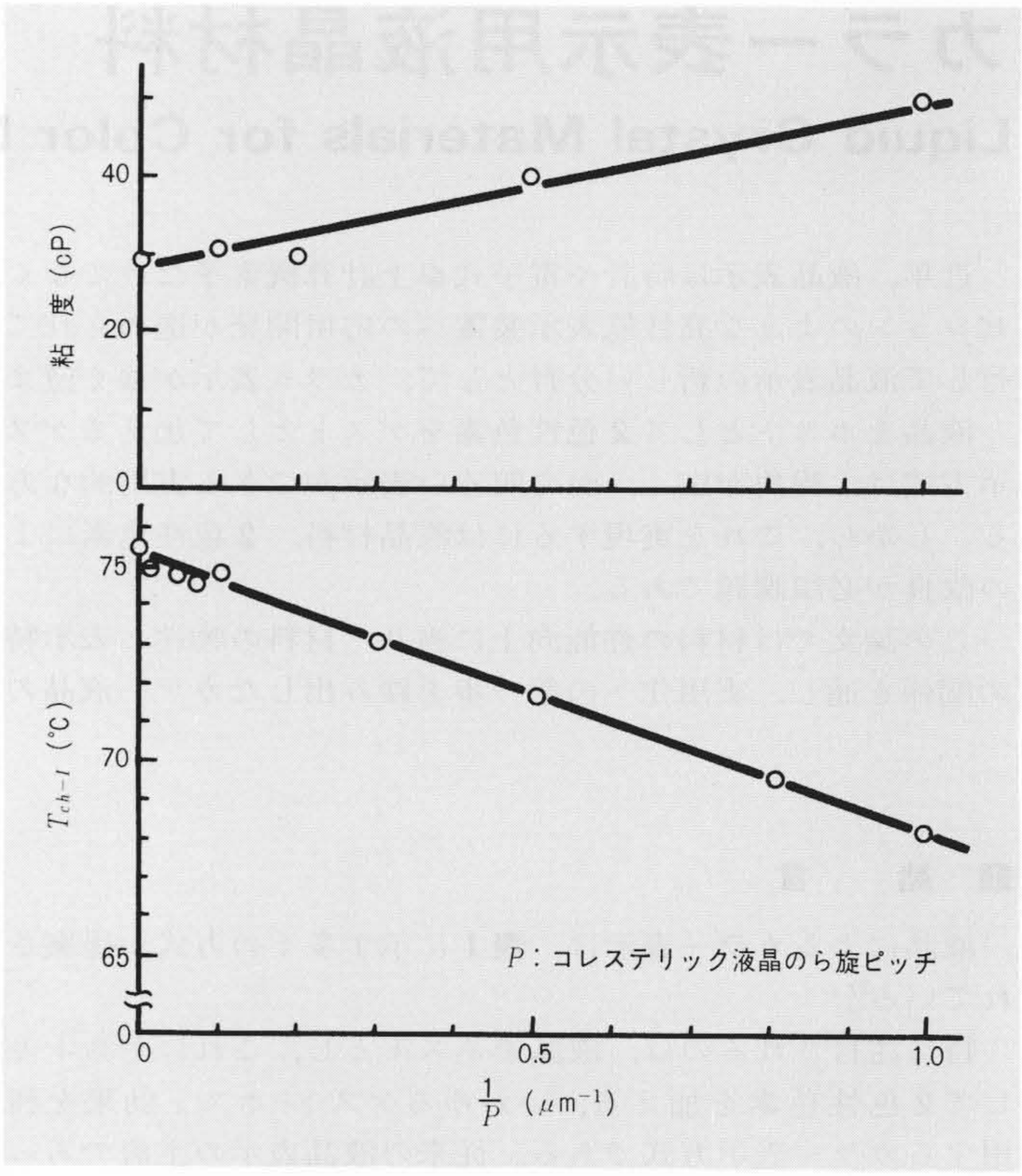

図3 ネガカラー表示用液晶材料のピッチと物性の関係 低電圧駆動の点から$\frac{1}{P} \leqq 0.5$が実用的であり，この範囲で粘度，*Tch-I*の値は動作上十分余裕がある。

3.1 コレステリック液晶

コレステリック相を示す液晶は種々知られているが，ネガタイプのカラー表示では分子長軸に誘電率の大きいTN表示用に開発されたネマチック液晶を母体として，これに母体液晶の性質を損わない適当な旋光性物質を添加することが材料設計上有利である。

図3にネガカラー用のフェニルシクロヘキサン系コレステリック液晶の性質を示す。旋光性物質の添加量により，ら旋ピッチPを任意に制御できるが，このときコレステリック液晶の上限(*Tch-I*)，粘度に対する影響が小さい。素子設計上，$\frac{1}{P} \leqq 0.5 \mu m^{-1}$で使用できる。

一方，ポジカラー表示では，分子短軸に誘電異方性が大きい特性と応答特性上重要な低粘度化とを両立させることが課題であったが，**図4**のような特性を示す液晶を開発し，ポジカラー表示を実用レベルまで近づけることができた。

これらの材料を用いたときの動作特性の例を以下に述べる。

図5は，ネガカラー及びポジカラー表示素子のコレステリック↔ネマチック相転移でのしきい値電圧の温度特性である。いずれも温度依存性が極めて小さいことが分かる。一方，**図6**は，スタティック駆動時の応答特性を示したもので，いずれも0℃での秒表示ができる。

今後は時分割駆動が可能な実用的な表示モードが期待されるが，既に上記材料を使用すれば$\frac{1}{2}$デューティ，$\frac{1}{2}$バイアス時分割駆動は可能である。

3.2 2色性色素

(1) 2色性色素に対する要求性能

2色性色素に対する要求性能には，(a) 目的に応じた任意の色相，(b) ホスト液晶中での高い配向秩序度，(c) ホスト液晶に対する十分な溶解度，(d) 高い光，熱，電気的安定性などが

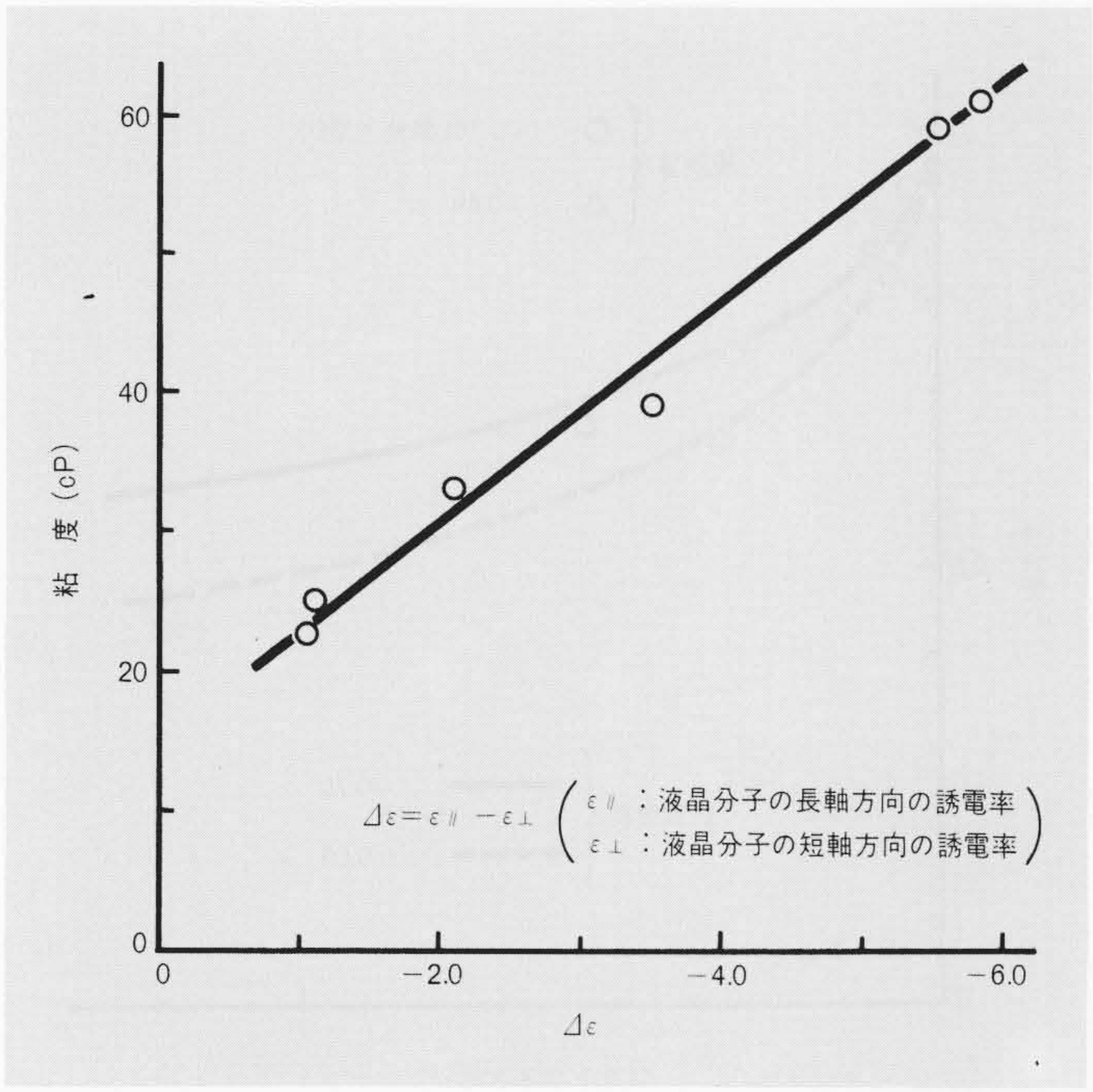

図 4　ポジカラー表示用液晶材料の物性　　実線上は任意に制御できる。
駆動電圧を3Vとするには，$\Delta\varepsilon \leqq -3.0$に制御する必要がある。

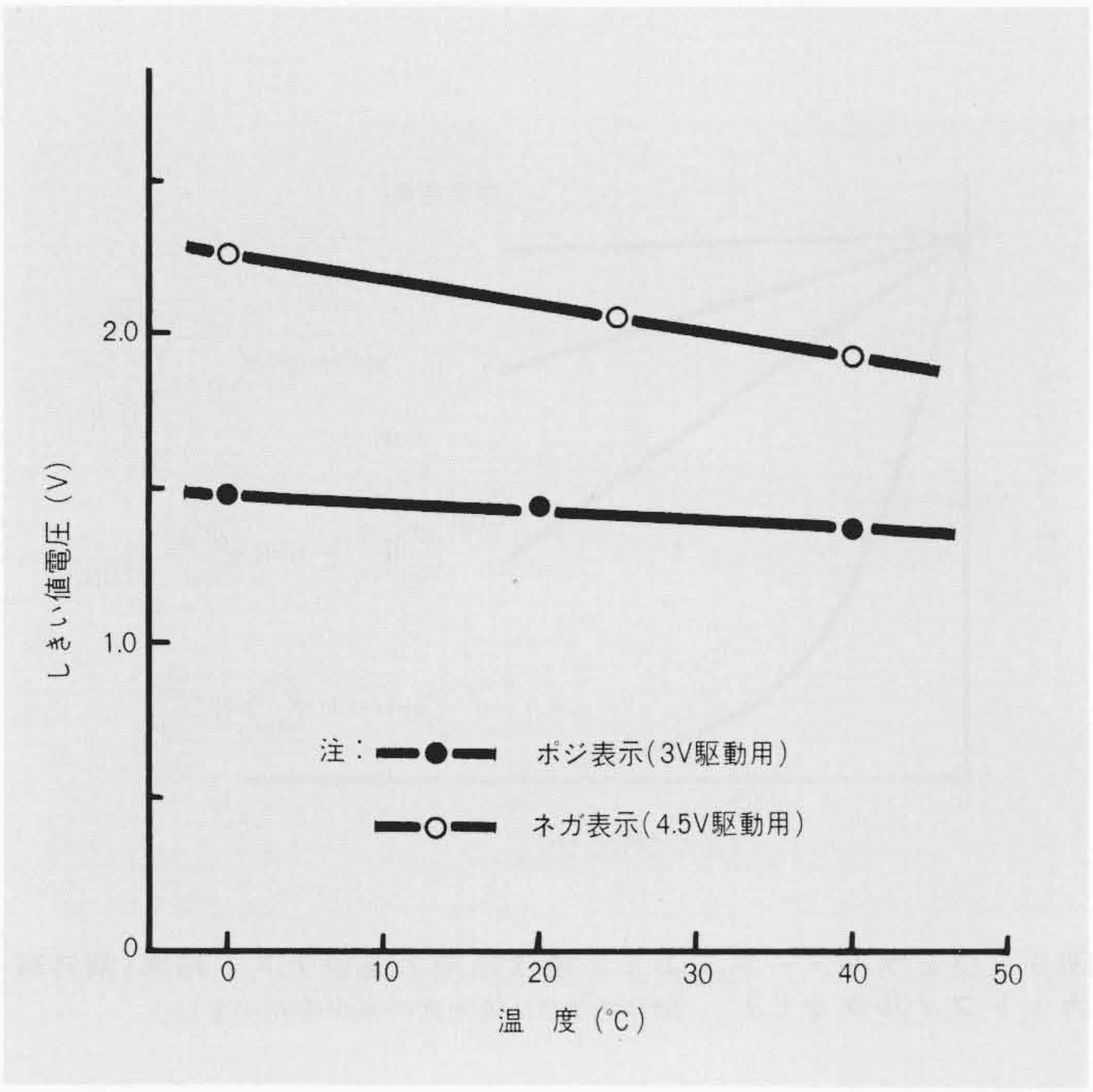

図 5　相転移しきい値電圧の温度依存性　　ポジ，ネガ表示共しきい値電圧の温度依存性が小さく，安定した動作性能が得られる。

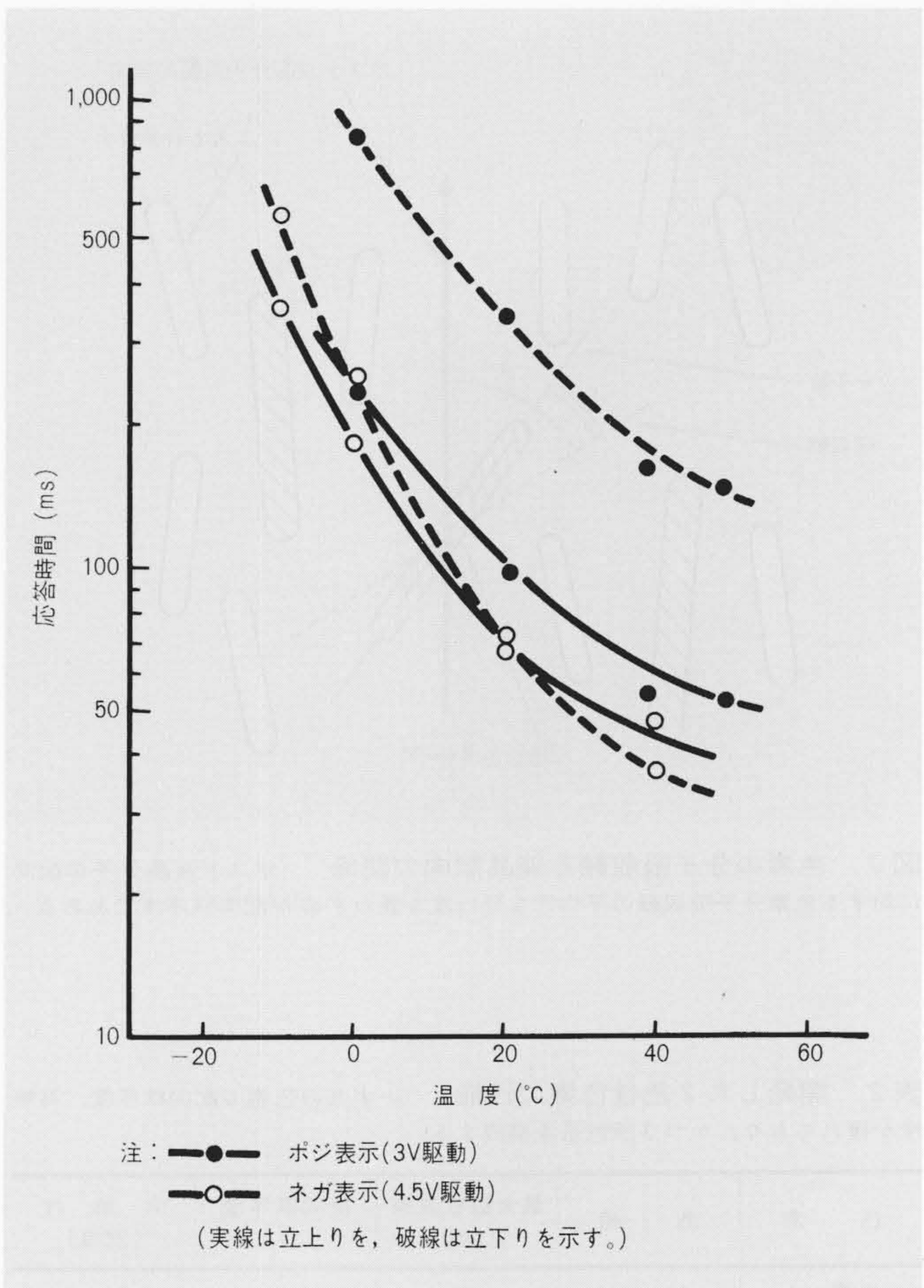

図 6　カラー液晶素子の応答特性　　0～40℃の範囲で秒表示ができる。
ネガ表示は従来のTN表示並みの応答特性を示す。

ある。

このうち(a)の色相については，表示情報量の増大，デザインの自由度増大，装飾性向上といった表示のカラー化の目的上，選択できる色相範囲ができるだけ広いことが必要である。基本的にはイエロー，マゼンタ，シアンの3原色を得れば，これらの減法混色によりすべての色相が実現できる。したがって，3原色系で要求性能を満足するものを見いだすことが，2色性色素開発上重要な課題となる。

(b)の配向秩序度Sは，**図7**に示すように，ホスト液晶分子の配向方向に対する色素分子吸収軸の平行度を表わし，次のように定義される[2)]。

$$S=\frac{1}{2}(\overline{3\cos^2\theta}-1) \quad \cdots\cdots(1)$$

(1)式中，$\cos^2\theta$の項は時間平均されており，θは色素分子吸収軸とホスト液晶分子の配向方向とがなす角度である。2色性色素分子の配向秩序度は，実験的には次式から求められる。

$$S=\frac{A\parallel-A\perp}{2A\perp+A\parallel} \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで　$A\parallel$及び$A\perp$は，それぞれ液晶の配向方向に対して平行及び垂直に偏光した光に対する色素の吸光度である。

配向秩序度Sは具体的にはゲスト-ホスト形液晶素子の表示コントラストを支配する量であり[2),3)]，その値が理論上の最大値である1に近づくほど，白抜け部分の残色度が減少し，明るく鮮明な表示が可能となる。

2色性色素の配向秩序度を向上させるには，色素分子をより細長い棒状構造にすることと，**図7**に示した色素分子内での吸収軸と分子軸とのなす角αを，より小さくすることが有効であると考え，分子設計を行なった。

以上述べて来たように，イエロー，マゼンタ，シアンの3原色系で配向秩序度の大きい2色性色素を得ることが，選択色相範囲が広く，表示コントラストが優れたゲスト-ホスト形表示を実現する上で有利である。以下，この方向に沿って開発した2色性色素の性能を示す。

(2)　開発2色性色素の性能

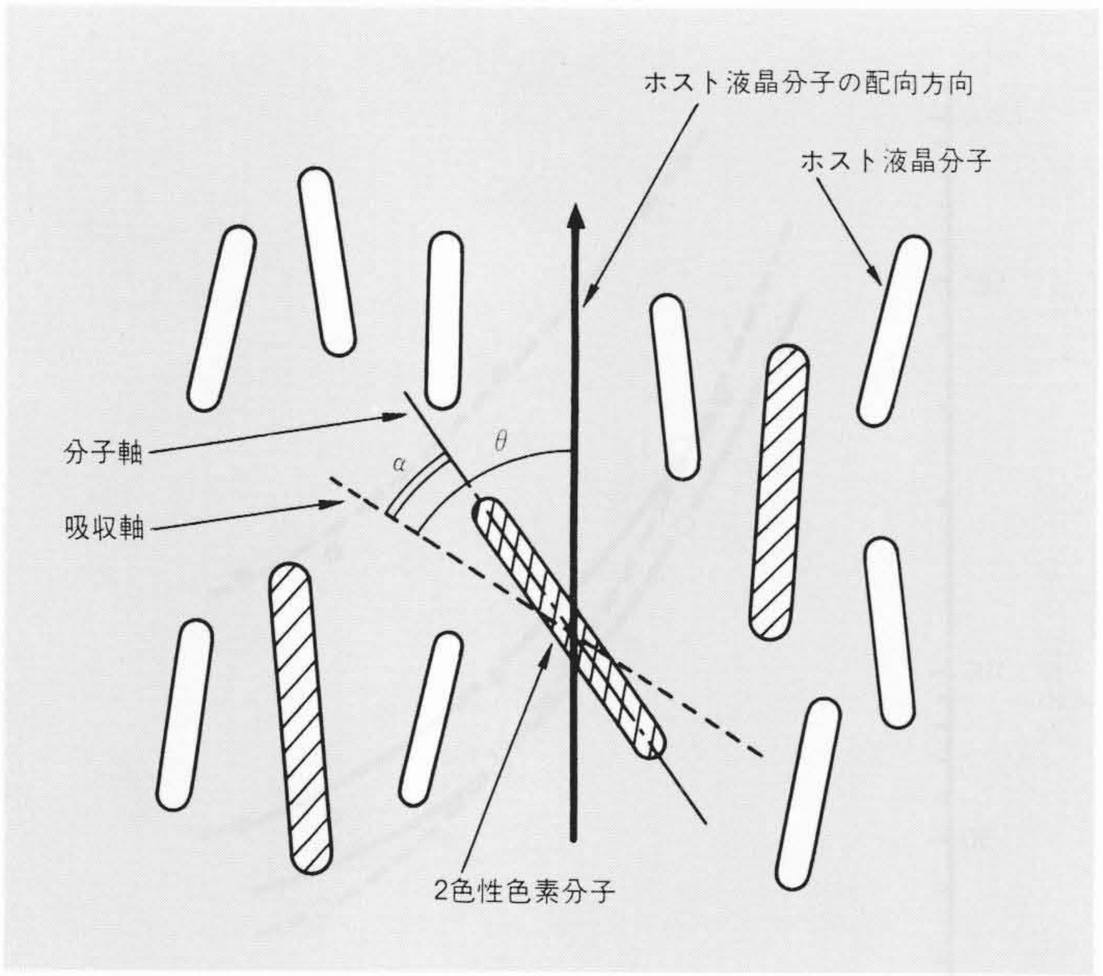

図7 色素の分子吸収軸と液晶配向の関係 ホスト液晶分子の配向に対する色素分子吸収軸の平均的な平行度を表わすのが配向秩序度である。

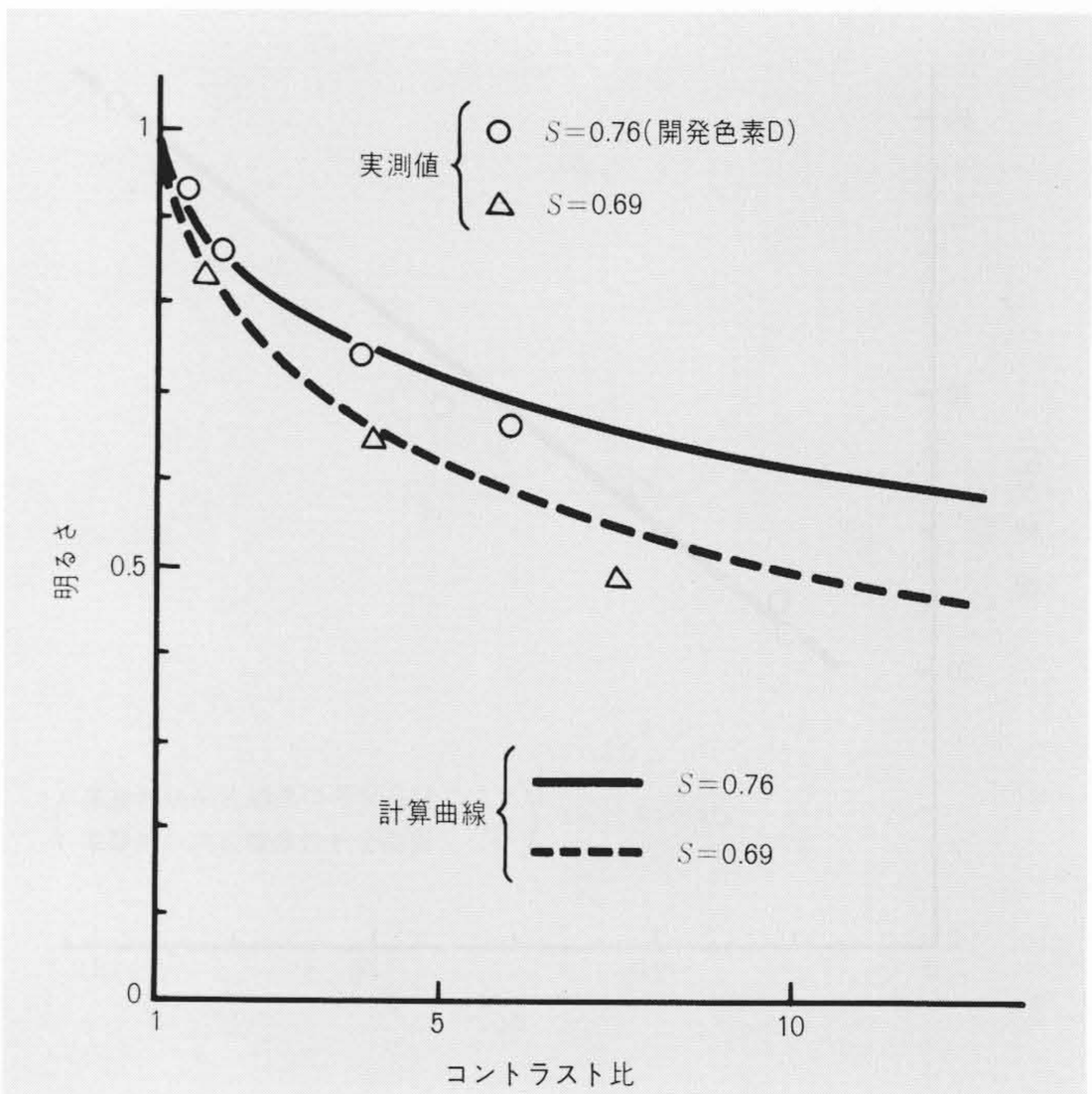

図8 ネガカラー素子におけるコントラスト比と明るさの関係 色素の配向秩序度が大きくなるにつれて，同じコントラスト比でもより明るい表示ができる。

表2 開発した2色性色素の性能 いずれの色素も配向秩序度，溶解度が優れており，かつ3原色系を構成する。

色　素	色　相	最大吸収波長 (nm)	配向秩序度 S	溶　解　度 (室温)
色素　A	イエロー	426	0.74	5％以上
色素　B	イエロー	450	0.69	5％以上
色素　C	マゼンタ	537	0.73	5％以上
色素　D	シ ア ン	646	0.76	5％以上

開発した3原色系2色性色素の主要な特性を**表2**に示す。いずれの色素も高い配向秩序度をもっているが，その中でも特に色素Dの配向秩序度が優れている。これらの色素を用いれば，ほぼ任意の色相が実現できる。例えば，緑は同表の色素Bと色素Dを，赤は色素Aと色素Cを，黒は色素A，色素C及び色素Dをそれぞれ適当な割合に配合することにより作り出すことができる。

表2の色素Dをゲストとして用いたネガカラー表示素子〔**図1**(a)参照〕での表示コントラストと明るさの関係を**図8**に示す。これらの図には，従来色素を用いた場合の同様な関係も示す。配向秩序度Sの大きい色素を使用することにより，コントラストが同じでもより白抜けの優れた明るい表示が可能になることが分かる。

表2の開発色素Dの安定性評価をサンシャインウェザーメータを用いて行なった。結果を**図9**に示す。評価は素子化した形で実施した。従来色素に比べて開発色素では吸光度の減少率がわずかであり，退色性にはほとんど問題がないことが分かる。

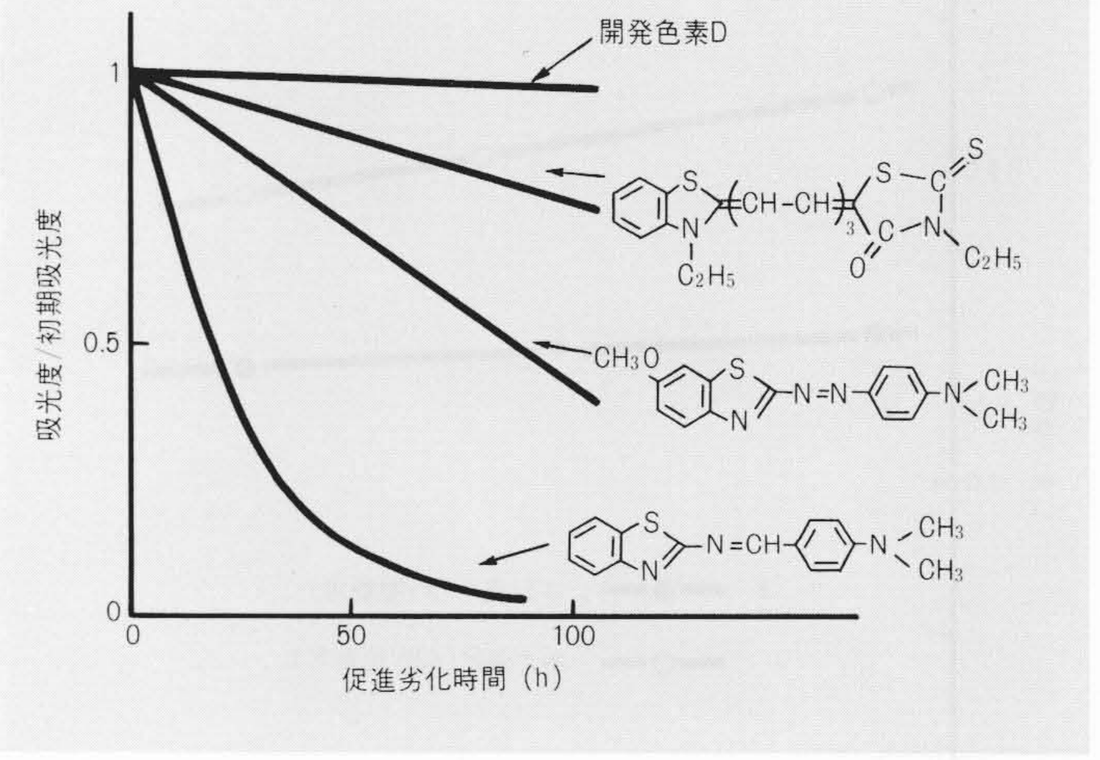

図9 ウェザーメータによる2色性色素の退色テスト結果(紫外線カットフィルタなし) 開発色素Dは吸光度の減少率が小さい。

4 結　言

以上，ゲスト-ホスト形カラー表示用液晶材料，2色性色素の概要について述べた。カラー液晶素子は今後多方面に使用されると期待されるが，よりいっそうの表示品質の向上，多機能表示上不可欠な時分割駆動の実現が今後の課題である。材料の性能向上について，今後も努力を重ねていく考えである。

参考文献

1) 和田，外：液晶によるカラー表示素子，応用物理，**45**(12)，1153～1158(1976)
2) D. L. White and G. N. Taylor：New Absorptive Mode Reflective Liquid Crystal Display Device, J. Appl. Phys., **45**, 4718～4723(1974)
3) T. J. Scheffer：Liquid Crystal Color Displays, in "Non-emissive Electrooptic Displays" ed. by A. R. Kmetz and F. K. von Willisen, Plenum(1976)