

氏名	せき 関	ひで 秀	ひろ 廣
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	昭和 55 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻		
学位論文題目	2 色性色素を用いた液晶表示素子に関する研究		
指導教官	東北大学教授 柴田 幸男		
論文審査委員	東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 稲場 文男		

## 論文内容要旨

### 第 1 章 緒言

液晶表示素子は他の表示素子と比較して低電圧駆動、低電力消費などの優れた特徴があり、その進展にはめざましいものがある。現在、液晶表示素子として実用されているものはそのほとんどが twisted nematic (TN) 型といわれるものである。しかし、この型のものは応用分野の拡大に伴って視野角の狭い点が問題になり始めている。そこで新たに注目を集めてきたのがゲスト・ホスト効果を利用した液晶セル (GH セル) である。これは Fig. 1 に示すように光の偏光方向によって吸収特性の異なる色素 (2 色性色素) を用いて電圧の on, off によりカラースイッチング

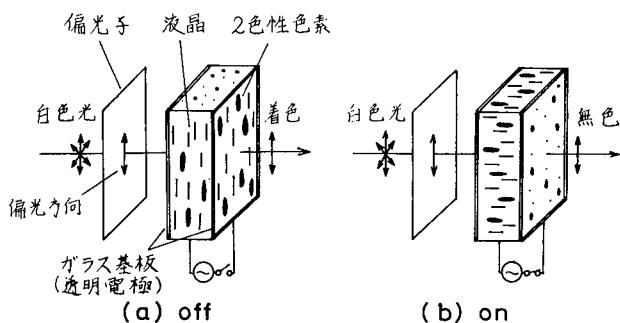


Fig. 1 ゲスト・ホスト効果を用いた液晶セルの基本形

を行うものである。このセルは視野角が極めて広いこと、表示色の制御が確実にできるなど他の液晶を用いたカラー表示素子に見られない優れた特徴をもっている。しかし、従来の GH セルはカラーコントラストが十分でないこと、回復がやや遅くなること、偏光子を用いているため表示がやや暗くなる

ことなどの問題があった。そこで、本論文は GH セルにおけるこれらの問題点について分子配向と 2 色性色素の両面から検討を加え、表示特性の改善を行うことを目的としたものである。

## 第 2 章 液晶試料および液晶セル

本章では本研究に使用した液晶試料、測定精度を上げるために新たに考案した実験用液晶セルの構造、表面処理方法などについて示した。

## 第 3 章 2 色性色素の評価方法および各種の色素の特性

本章では、色素の 2 色性と、耐光性寿命の評価方法を検討している。

まず 2 色性に関する基礎的検討から、GH セルの色素分子の長軸方向および短軸方向の最大吸収波長  $\lambda_m$  における吸光度  $A_{\parallel}$  と  $A_{\perp}$  には次式のような Lambert-Beer の法則が成立することを示した。

$$A_{\parallel} = k_{\parallel} cd \quad (1)$$

$$A_{\perp} = k_{\perp} cd \quad (2)$$

ここで  $k_{\parallel}$  と  $k_{\perp}$  はそれぞれ色素分子の配向方向およびそれに垂直な方向の吸光係数、c は色素濃度、d はセル厚である。これより、2 色性比 D を

$$D \equiv A_{\parallel} / A_{\perp} = k_{\parallel} / k_{\perp} \quad (3)$$

のように定義すると、この D は c や d に依存せず各色素の色の濃さの違いも  $A_{\perp}$  で規格化した形となる。そこで、2 色性の良さを表わすパラメータとしてこの D を用いることにした。約 60 種類の色素の 2 色性を比較検討した結果 Table 1 のような構造の色素で良好な特性が得られた。

次に 2 色性色素の耐光性寿命の理論的検討から、次式のような吸光度の時間依存性を導出した。

$$A \approx A_0 - k(\lambda_m) \cdot P(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot t \quad (4)$$

ただし、この近似式は A が比較的大きい場合に成立する。ここで  $A_0$  および A はそれぞれ初期および t 時間後の吸光度、 $k(\lambda_m)$  は最大吸収波長  $\lambda_m$  における吸光係数、 $P(\lambda)$  は波長  $\lambda$  の光に対する劣化確率の係数、 $I(\lambda)$  は波長  $\lambda$  の照射光強度である。(4) 式を用いれば強い光を照射して加速試験を行い、この結果から通常の条件で使用した場合の耐光性寿命を算出することができる。この方法で、いくつかの代表的な色素について検討した結果、チアゾール基 (Table 1 の No. 2) をもつものは耐光性寿命が数千時間とあまり良好でないこと、その基をもたない No. 3

Table 1 良好な特性を示す 2 色性色素

No.	基本分子構造
1	$R_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-R_2$
2	$R_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-R_2$
3	$R_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-R_2$
4	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-R_1$

$R_1, R_2 : -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  他

のようなジスアゾ系色素は良好で数万時間の寿命が得られることなどが明らかになった。

## 第4章 ゲスト・ホスト効果におけるカラー表示特性の検討

本章では、GHセルの表示特性を実験的、理論的に検討し、セルの基本的な設計条件を明らかにした。

まず、電圧Vを印加したGHセルの吸光度Aが

$$A = c \cdot d \cdot G(V) \quad (5)$$

で表わされることを実験的に示した。ここでcは色素濃度、dはセル厚、G(V)はc、dに無関係な電圧だけの関数である。この関係は連続体理論によって解析した結果と良く一致した。なお、理論解析によれば、色素の吸光係数 $k_{\parallel}$ 、 $k_{\perp}$ および液晶の電圧閾値 $V_{th}$ が与えられればG(V)は計算によって与えられることが明らかになった。

一方、応答回復時間はそれぞれ

$$t_{rise} \propto (d/V)^2 \quad (6)$$

$$t_{rec} \propto d^2 \quad (7)$$

となり、セル厚dの2乗に比例して増加することが実験的に明らかになった。従って、(5)～(7)式で示されるように、cdの積を一定に保ったままdを減少させれば表示特性は変化せずに応答回復時間を短縮できることがわかる。

さらに表示特性の視野角依存性を測定し、TNセルのそれと比較して視野角が極めて広いことを示した。

## 第5章 ねじれ配向および傾斜配向させたゲスト・ホスト液晶セル

本章では、Fig. 2に示すように、従来のGHセルと分子配向の異なる次のような2種類のセルの特性を検討した。

(1)  $N_p$ 型液晶をねじれ配向させたセル：

twistセル

(2)  $N_n$ 型液晶を傾斜配向させたセル：

傾斜配向セル

ここで、 $N_p$ 型および $N_n$ 型液晶とは、ネマチック液晶分子の長軸方向の比誘電率と短軸方向の比誘電率の差がそれ正のものおよび負のものを示す。

まず、twistセルの最大吸収波長 $\lambda_m$ における電圧依存性を従来のGHセルと比較した結果、twistセルの方が電圧閾値付近の透過率の変化が急峻であり、低電圧で飽和に近づくことを示した。このことからtwistセルはマルチプレックス駆動に適していることがわかる。

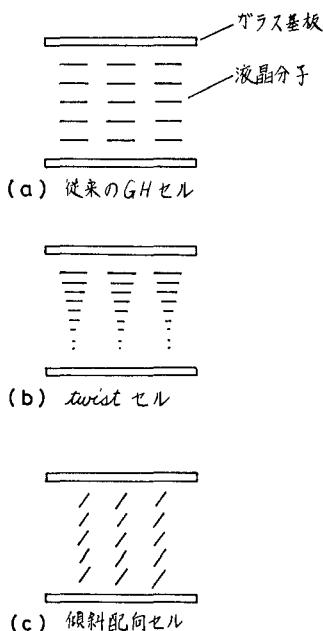


Fig. 2 各種のGHセル

次に傾斜配向のGHセルについて検討した。このセルは従来のGHセルがネガ表示であるのに対してポジ表示を行うものである。傾斜配向は基板へのSiO斜め蒸着と垂直配向処理によって得た。傾斜角 $\theta$ とカラーコントラストおよび応答特性の関係を検討した結果、15V程度までの電圧で駆動する場合は $\theta = 5^\circ$ 程度、これ以上の電圧を印加する必要がある場合は $\theta = 15^\circ$ 程度にするのが適当であることを明らかにした。また、誘電率異方性が従来のものに比べて負に大きいN<sub>n</sub>型液晶を用いることによって駆動電圧を15Vから3V程度まで低下させることができた。Photo. 1にポジ表示とネガ表示の例を示す。ポジ表示の方が無色の背景部分が広いために明るい表示になることが分る。

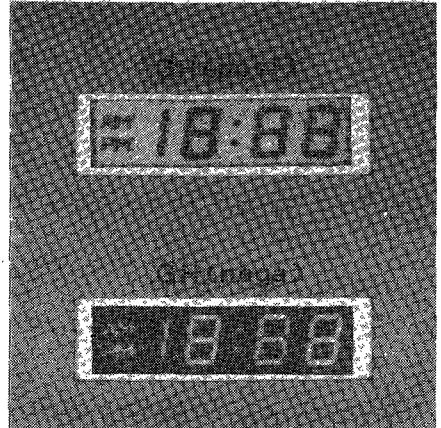


Photo. 1 ポジ表示GHセルおよびネガ表示GHセル（英数字部分が電圧を印加している部分である）

## 第6章 偏光子を用いないゲスト・ホスト液晶セルの特性

従来のGHセルでは、良好なカラーコントラストを得るために、偏光子を1枚用いて不要な偏光成分を取り除く必要があった。しかし、これによって50%以上の光が失われてしまうために表示がやや暗くなるのが問題であった。この問題を解決する一つの方法としてコレステリック・ネマチック相転移現象を利用したセル(WTセル)がWhiteら<sup>1)</sup>によって提案されている。このセルは偏光子を用いないために明るい表示が得られるが、その特性を詳細に検討した結果、次のような問題が明らかになった。

- (1) 良好なカラーコントラストを得ようとすると駆動電圧が高くなる。
- (2) 電圧印加時に白濁した中間状態が存在してマルチプレックス駆動ができない。

そこで筆者はこれらの点を改良した2層型のGHセル(DGHセル)を考案した。この構造はFig. 3に示すように2枚の平行配向したGHセルをその分子配向が直交するように重ねたものである。Fig. 4にDGHセルの $A_{off} / A_{on}$ の印加電圧に対する依存性を示す。また、比較のためにWTセルのカラーコントラストの相転移電圧 $V_{cN}$ に対する依存性も合わせて示してある。DGHセルの特徴をまとめると次のようになる。

- (1) DGHセルはWTセルに比べて低電圧で高いカラーコントラストが得られる。
- (2) 表示が極めて明るい。
- (3) WTセルのような中間状態がないのでマルチプレックス駆動が可能である。
- (4) ネガ表示、ポジ表示いずれのセルも作製できる。

このように、DGHセルは構造がやや複雑になるのが難点であるが、反射型の液晶表示素子として優れた特徴を有している。

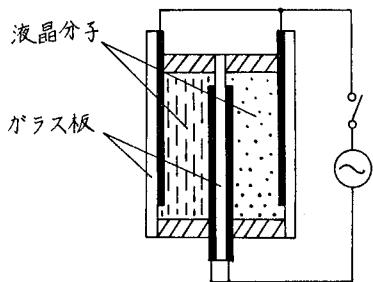


Fig. 3 DGH セルの構造

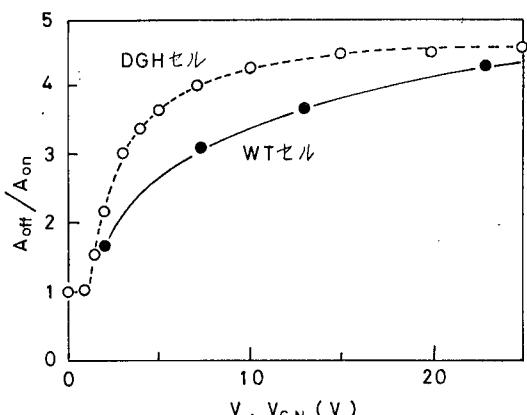


Fig. 4 2色性比の電圧依存性

液晶：GR-41 (DGH セル) または GR-41  
と cholesteryl nonanoate の混合  
液晶 (WT セル)

色素：G 113, 1.2 wt %

測定波長：515 nm

## 第7章 結 言

本研究では、まず GH セルに用いる色素の 2 色性および耐光性寿命の評価方法を明確に示し、この方法によって約 60 種類の色素の特性を検討した。その結果、2 色性および耐光性の良好な色素の一般的構造を明らかにした。次いで GH セルの基礎的表示特性を実験的、理論的に検討し、セルの設計条件を明示した。さらに従来の GH セルと比較して表示様式、特性、明るさなどを大幅に改善した新しい方式を提案し、その特性を明らかにした。

## 文 献

- D. L. White and G. N. Taylor :  
J. Appl. phys., 45 (11), 4718  
(1974).

## 審 査 結 果 の 要 旨

液晶表示素子は従来の発光型の表示素子と比較して消費電力が1万～10万分の1と極めて小さく、電子回路の低消費電力化と呼応して最近広く実用されてきている。現在実用されている表示素子はねじれネマチックと呼ばれる分子配向を利用したものであるが、これは視野角が狭いという欠点を有している。従って液晶表示器の用途の拡大につれてこの点の改善が必要となってきた。著者はこの問題を解決する目的をもって2色性色素を用いた視野角の広い液晶カラー表示素子に着目し、色素の評価法、良好な色素の探索、表示特性の改善などについて詳細な検討を行った。本論文はその研究成果をとりまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は緒言で、本研究の目的と大要を述べている。

第2章では本研究で使用された液晶材料の分子構造および液晶セルの構成などについて述べている。容易に、しかも信頼性の高いデータを得るためにセルの構造に工夫がなされている。

第3章では本表示素子に用いる色素の2色性と耐光寿命に関するそれぞれの評価方法を提案し、その妥当性を確認するとともに、それらの評価方法に基づいて数10種類の色素を評価し、優れた色素の構造の形を明らかにしている。この評価方法とそれによって得られた結果は工学的に重要な知見である。

第4章ではこの素子の表示特性を詳細に調べ、さらに弾性体理論によって解析した結果と対応させている。

第5章では従来のものと分子配向の異なる二つの表示素子を提案している。一つは透過率-電圧曲線の立上りが鋭く、低電圧駆動および時分割駆動に適している。他の一つは電圧印加に伴う着・消色の関係が従来のそれと逆のポジ形表示であり、実用性の極めて高い素子として評価される。

第6章では偏光子を取り除いた明るい表示方式について検討している。既に提案されているものの特性を実験的、理論的に解析し、その問題点を指摘し、これを改善した二層構造の新しい方式の提案を行い、興味ある結果を得ている。

第7章は結言である。

以上要するに、本論文は2色性色素を用いた液晶表示素子に関して、その評価方法を含めて特性を詳細に検討し、これに適した色素を見出すとともに基礎特性を明らかにし、これに基づいて高性能の表示素子を提案しこれを実証するなど、液晶工学、電子工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。