

液晶ディスプレイ用カラーフィルターのための コレステリック液晶用光反応性キラル剤の開発

湯本 眞敏*, 市橋 光芳**

Study of Photosensitive Chiral Compounds for Cholesteric Liquid Crystals Directed toward the Color Filter for Liquid Crystal Display

Masatoshi YUMOTO* and Mitsuyoshi ICHIHASHI**

Abstract

Cholesteric liquid crystals are excellent in term of the selective reflection property and the color purity of the selective reflection light. We have investigated manufacturing the color filter for liquid crystal display using cholesteric liquid crystals. The method we have examined is based on photosensitive chiral compounds. The selectively reflected color of cholesteric liquid crystals including the photosensitive chiral compounds is changed in accordance with the intensity of radiation energy. We selected the (E)-cinnamates of isosorbide or isomannide as photosensitive chiral compounds because the HTPs (Helical Twisting Power) before photo-irradiation are similarly high. On the other hand, after photo-irradiation, the HTP of the isosorbide derivative is lower than that of the isomannide derivative. We have considered that the Δ HTP, the difference between isosorbide **1** and isomannid **2** is due to the degree of the change in the relative positions of the two cinnamoyl groups after photo-irradiation.

1. はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) 用カラーフィルターは、ガラスやプラスチック基板の上の赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の三色のパターンとブラックマトリックスから成るものであり、液晶ディスプレイのカラー化には欠くことができない部材である。Fig. 1 にカラーフィルターの拡大写真を示す。RGB の各色は、有機顔料を着色剤として含有する、感光性樹脂組成物を用いるフォトリソグラフィ法により作製されるのが主流となっている。カラーフィルターの色特性は最も重要な性能の一つであり、有機顔料の微分散やバックライトの輝線に合わせた顔料系の採用により色純度の向上を図っている。

しかしながら、顔料の場合は色を明るくすると薄くなり、色を濃くすると暗くなるというトレードオフの関係にある。また、光の吸収を利用しているために光の利用効率が低いという問題もある。さらに、カラー

フィルターの製造プロセスは、最低でも R、G、B の 3 回の UV 露光と 3 回のアルカリ現像が必要であり、煩雑なものとなっている¹⁾。



Fig. 1 Photo micrograph of a color filter.

本誌投稿論文 (受理 2004 年 11 月 30 日)

* 富士写真フイルム (株) R&D 統括本部材料研究本部
デジタル&フォトイメージング材料研究所
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里 200

* Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories
Materials Research Division, Research & Development
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

** 富士写真フイルム (株) R&D 統括本部
先進コア技術研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼 210

** Advanced Core Technology Laboratories
Research & Development Management Headquarters
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

2. コレステリック液晶

コレステリック液晶とは、ネマチック液晶に少量の光学活性化化合物（キラル剤）を添加することにより誘起されるものであり、基板に対して垂直方向をらせん軸とする一定周期のらせん構造を持つ²⁾。コレステリック液晶の特徴として、屈折率が周期的に変化することから、らせんの向きに対応し、かつ、らせんピッチに対応した波長の円偏光を反射するという性質がある。これは選択反射と呼ばれている。選択反射波長(nm)は、下記式(1)で与えられることが知られている。

$$\lambda = p \cdot n = n / (\beta \cdot c) \quad (1)$$

ここで、 p はコレステリック液晶のらせんピッチ (nm)、 n は液晶の平均屈折率、 c はキラル剤の濃度、 β はキラル剤特有の比例定数を表す。 β はキラル剤が液晶をねじり力の指標とされ、Helical Twisting Power (HTP) と呼ばれる。したがって、らせんピッチが長くなると選択反射波長は長波化することになる。Fig. 2にコレステリック液晶のらせん構造の概念図を示す。

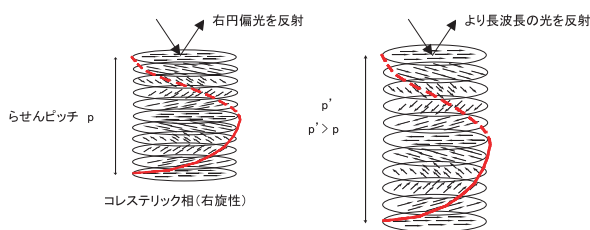


Fig. 2 Cholesteric helical structure. p and p' are the pitches of the helix ($p' > p$). The arrows indicate the long axes of the molecules.

コレステリック液晶の反射色は色純度が高く、反射光のために明るいという特徴を有している。また、透過型のLCD用のカラーフィルターとして用いた場合には、光の利用効率が高くなることが期待される。

われわれはコレステリック液晶により、LCD用カラーフィルターの欠点が解決できると考えて検討を行った。

3. カラーフィルター作製プロセス

われわれが検討したLCD用カラーフィルター作製プロセスをFig. 3に示す³⁾。

このプロセスは、

- ①少なくとも重合性母液晶、365nmに感光する光反応性キラル剤、365nm以外の光に感光する光重合開始剤からなるコレステリック液晶組成物をガラス基板上に塗布する。
- ②光量が3段階に調節されたフォトマスクを介して光照射を行う。光量に応じて光反応性キラル剤が反応し、構造変化を起こす。この構造変化によってHTPが変化し、らせんピッチの変化、ひいては選択反射波長の変化が起こる。これにより、潜像が形成される。

③この組成物を液晶相を示す温度まで昇温し、潜像に応じてR、G、Bに発色させる。

④光重合開始剤が感光する光で系全体を重合硬化させる。ことからなる。

最も特徴的なことは、製造工程の簡略化を図るためにR、G、Bの3色を一度にパターンニングすることである。このために、キラル剤のねじり力が光により変調する光反応性キラル剤の導入を行った。ここでわれわれが用いている光反応性キラル剤に求められる要件としては、①初期のHTPが高いこと、②HTPの変化が大きいこと ($\Delta \text{HTP} = (\text{光反応後のHTP}) - (\text{光反応前のHTP})$) などが挙げられる。

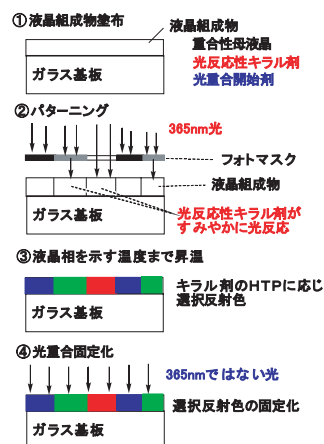


Fig. 3 Manufacturing process of the color filter for LCD using cholesteric liquid crystals.

4. 光反応性キラル剤

4.1 従来知見

光反応性キラル剤には次のようなものが知られていた。**A**は、キラル部をメントンとして、カルコンのE体からZ体への光異性化を利用したものである⁴⁾。**B**は、キラルなスルホキンドが光によって硫黄原子周りの立体が反転すること、すなわち光インバージョンを用いたものである⁵⁾。**C**は、光学活性なビナフトールをキラル部位とし、フォトクロミック化合物であるフルギドの光閉環反応を利用したものである⁶⁾。

一方、5,5-縮環骨格を有するイソソルビトやイソマンニドがキラル剤として有用なことが知られていた⁷⁾。

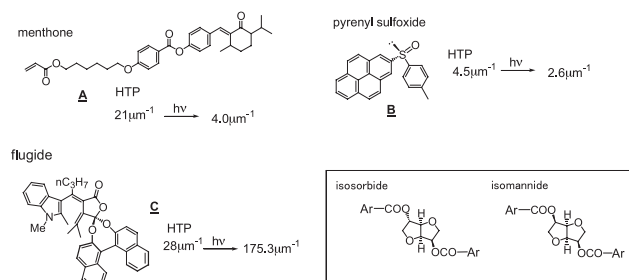
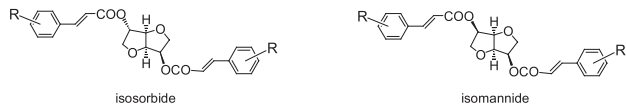


Fig. 4 Examples of photosensitive chiral compounds.

4.2 開発した光反応性キラル剤

われわれはイソソルビドやイソマンニドを、光異性化能のあるけい皮酸でエステル化することにより、上記に挙げた要件を満たす光反応性キラル剤が得られると考え、下記一般式で表される化合物を種々合成した。



光反応性キラル剤を用いたUV照射による透過スペクトル変化の例をFig. 5に示す。

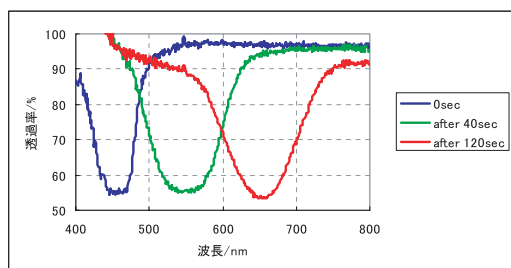


Fig. 5 Variation in the transmission spectra of the cholesteric liquid crystal in the course of UV irradiation.

4.3 初期のHTP

イソソルビドの構造と、モデル液晶ZLI-1132（メルク社製）中での初期のHTPとの関係を調べた。イソソルビドのけい皮酸部の棒状形状をL/D比としてパラメータ化し、HTPとの関係を見積もった。結果を下記に示す。L/D比の計算には、半経験的分子軌道法であるPM3計算で得られる最安定構造の長軸方向と短軸方向の長さを用いた。

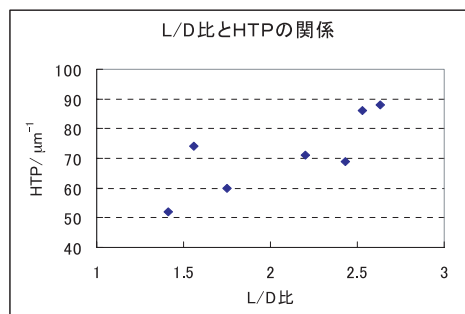
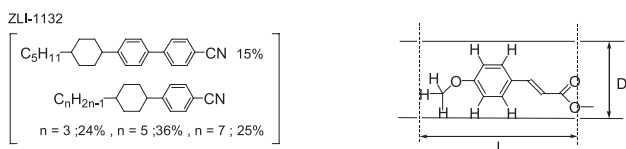
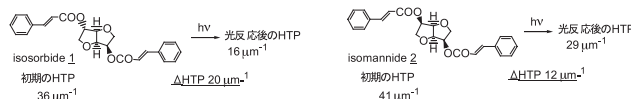


Fig. 6 The relation between the L/D ratios and HTPs.

Fig. 6のように、けい皮酸部のL/D比が大きくなる、すなわち、けい皮酸部が棒状形状に近づくにつれてHTPが高くなる傾向がみられた。

4.4 Δ HTP

けい皮酸エステル誘導体は、光によりE体からZ体に異性化することにより構造変化を起こす。isosorbide 1とisomannide 2では初期のHTPに大きな差が無いにもかかわらず、光反応後のHTPに差異があり、Δ HTPは異なるものになった。このΔ HTPの差異は何に起因するかを調べた。



①光反応性

けい皮酸エステルは光反応前にはE/E体であり、光を照射した後の光定常状態では、E/E体の他に片方の二重結合のみ異性化したE/Z体、またはZ/E体、両方の二重結合が異性化したZ/Z体の混合物になる。¹H-NMRによってそれぞれの存在比を求めたところ、Table 1のようになり、isosorbide 1とisomannide 2でそれほど大きな差異はなかった。

Table 1 Isomer Ratios of Isosorbide 1 and Isomannide 2 at the Photostationary State.

	光定常状態での存在比			
	E/E体	E/Z体	Z/E体	Z/Z体
イソソルビド*	33%	24%	24%	19%
イソマンニド*	38%	45%	—	17%

②各異性体のHTP

次に考えられうる幾何異性体を合成し、HTPを調べた。Table 2よりZ体のHTPは、isomannide 2よりisosorbide 1の方が小さかった。

Table 2 HTPs of All Isomers of Isosorbide 1 and Isomannide 2.

	HTP			
	E/E体	E/Z体	Z/E体	Z/Z体
イソソルビド*	36 μm ⁻¹	8.7 μm ⁻¹	7.8 μm ⁻¹	<1.2 μm ⁻¹
イソマンニド*	41 μm ⁻¹	23 μm ⁻¹	—	11 μm ⁻¹

③考察

光学活性化合物では、CDスペクトルの励起子キラリティ法による解釈により、コットン効果に由来する遷移双極子モーメントの相対配置がわかるとされている⁸⁾。λ maxが280nm近辺の吸収帯はけい皮酸エステルの長軸方向の遷移に由来するものであるため、この吸収帯でのコットン効果により分子内の2つのけい皮酸部の相対配置を求めることができる。

isobside 1のE/E体では、負の第一コットン効果と正の第二コットン効果が観測された (Fig. 7)。この場合の遷移双極子モーメントの相対配置は左回りとなる。一方、Z/Z体では $\Delta \epsilon$ は小さくなり、第二コットン効果は観測されなかったが、正の第一コットン効果が観測された。このことより、2つの遷移双極子モーメントの相対配置は平行もしくは右回りの可能性もあり得る。

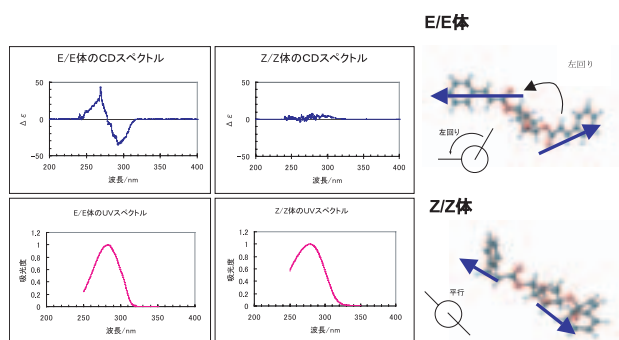


Fig. 7 CD and UV spectrum and the calculated structure (by PM3) of isobside 1.

一方、isomannide 2のE/E体では、正の第一コットン効果と負の第二コットン効果が観測された (Fig. 8)。この場合は、遷移双極子モーメントの相対配置は右回りと考えることができる。また、イソマンニドのZ/Z体では、イソソルビドのZ/Z体ほどではないが、 $\Delta \epsilon$ は小さくなり、第二コットン効果は観測されず、正の第一コットン効果が観測された。このことより、2つの遷移双極子モーメントの相対配置は右回りのままと考えられる。

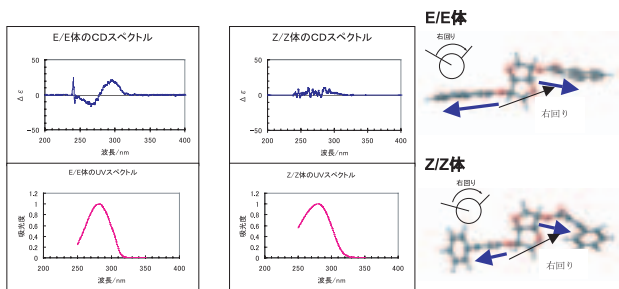


Fig. 8 CD and UV spectrum and the calculated structure (by PM3) of isomannide 2.

これらのことより、isobside 1では、E/E体からZ/Z体になることにより2つのけい皮酸部の相対的な配置が大きく変化するが、isomannide 2では、E/E体からZ/Z体となっても2つのけい皮酸部の相対的な方向性はそれ程変化しないため、これら2つの Δ HTPに差異が生じると考察した。

5. まとめ

光反応性キラル剤を用いたコレステリック液晶によ

り、液晶ディスプレイ用カラーフィルターが作製できることの原理確認を行った。その中で、光反応性キラル剤のモデル液晶ZLI-1132中でのHTPについて次のように考察した。

- ①高HTP化はキラル剤母核から伸長した置換基のL/D比を上げることによって達成できる。
- ②isobside 1とisomannide 2の Δ HTPの差異は、分子内に有する2つのけい皮酸部の相対的配置の光反応による変化の程度が異なることにより生じる。

謝辞

CDスペクトルは横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門・横山研究室にて測定させていただいた。この場をお借りして御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 両角伸治. 液晶パネル用カラーフィルター作製技術. 東京, トリケップス (株) (1991).
- 2) 液晶便覧編集委員会編. 液晶便覧. 東京, 丸善 (株), 280-292 (2000).
- 3) 杉山武勝, 小野茂敏, 市橋光芳. 富士写真フィルム. 特開 2001-159706 (2001).
その他カラーフィルターを作製する試みとして, 中村秀作, 木村弘則, 望月周, 泉今日子. 日東電工. 特開平 10-54905 (1998).
A.Hochbaum;Y.Jiang;W.Niu,;S.Faris. IDW '99. FMC6-1, 379-381 (1999).
P.Van De Witte;J.Lub, Koninklijke. Philips Electronics. WO 00/34808 (2000).
などがある.
- 4) E.Mena;P.Van De Witte;J.Lub. Liquid Crystals. **27**, 929-933 (2000).
- 5) Y.Tsurutani;S.Machida,;K.Horie. Chem.Lett. **199**, 87-88 (1999).
- 6) T.Sagisaka;Y.Yokoyama. Bull.Chem.Soc.Jpn. **73**, 191-196 (2000).
- 7) たとえば,
カール-ハインツ エツバツハほか. ビーエーエスエフ. 特表平 9-506088 (1997).
A.Y. Bobrovsky; N.I. Boiko; V.P. Shibaev. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A **363**, 35-50 (2001).
- 8) 近松啓明, 苗村浩一郎. 光学異性体の分離 (季刊化学総説6, 日本化学会編). 東京, 学会出版センター, 198-209 (1994).