

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-106938

(P2005-106938A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int.Cl.⁷

G02F 1/1334

G02F 1/137

F I

G02F 1/1334

G02F 1/137 500

テーマコード (参考)

2H088

2H089

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-337451 (P2003-337451)

(22) 出願日 平成15年9月29日 (2003.9.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100090343

弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

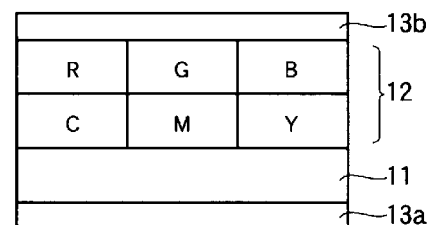
(54) 【発明の名称】 表示素子

(57) 【要約】

【課題】 反射型表示と透過型表示のいずれの形態でも表示が可能な表示素子を提供すること。

【解決手段】 光の散乱状態を変調する機能を有する光散乱変調層 1 1 と、光強度を変調する機能を有する光強度変調層 1 2 とを備える表示素子。好ましくは、光散乱変調層 1 1 は高分子材料に液晶材料が分散された高分子分散型液晶層であり、光強度変調層 1 2 は、ホスト液晶及び二色性色素を含むゲストホスト液晶層であり、R、G、Bからなる3原色画素を並置した上層と、C、M、Yからなる3原色画素を並置した下層とを2層積層してなり、上層と下層の画素が同位置で、かつ上層の画素と下層の画素が互いに補色関係になるよう重ね合わされて構成される。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反射型表示および透過型表示のいずれの形態でも表示可能な表示素子であって、
光の散乱状態を変調する機能を有する光散乱変調層と、光強度を変調する機能を有する
光強度変調層とを備えることを特徴とする表示素子。

【請求項 2】

光散乱変調層が、高分子材料中に液晶材料が分散された高分子分散型液晶層であることを
特徴とする請求項 1 に記載の表示素子。

【請求項 3】

光強度変調層が、ホスト液晶及び二色性色素を含むゲストホスト液晶層であることを特 10
徴とする請求項 1 または 2 に記載の表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表示形態が可変な表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル・コンピューティングの普及に伴って、より軽量、薄型、低消費電力な
ディスプレイが求められており、特にバックライトが要らないディスプレイへの関心が高
まっている。そのようなディスプレイとしては、外光を反射光として利用する反射型ディ 20
スプレイや、透過光として利用する透過型ディスプレイ（例えば、バーチャルリアリティ
ーの分野で用いられるヘッドマウンテッド・ディスプレイに透過型ディスプレイが用いら
れる（非特許文献 1 参照））等が知られている。しかしながら、反射型表示と透過型表示
の両方の表示形態が可能なディスプレイは知られていない。

【非特許文献 1】滑川、外 2 名、日本バーチャルリアリティ学会第 5 回大会論文集，2000
年，9 月

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、反射型表示と透過型表示のいずれの形態でも表示が可能な表示素子を提供す 30
ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の上記目的は、反射型表示および透過型表示のいずれの形態でも表示可能な表示
素子であって、光の散乱状態を変調する機能を有する光散乱変調層と、光強度を変調する
機能を有する光強度変調層とを備えることを特徴とする表示素子によって達成される。

【0005】

上記構成の本発明の表示素子においては、光散乱変調層の光の散乱状態を変調すること
により、反射型表示、透過型表示の表示形態の切り替えを行うことができる。すなわち、
反射型表示の場合には光散乱変調層の光散乱程度を強め、該光散乱変調層で反射させた反 40
射光で表示を行い、透過型表示の場合には光散乱変調層の光散乱程度を弱め、該光散乱変
調層を透過させた透過光で表示を行う。反射型表示、透過型表示のいずれの表示形態にお
いても、光散乱変調層からの光の強度を光強度変調層で変調することで、白黒またはフル
カラー表示を行うことができる。

【0006】

光散乱変調層は、光の散乱状態を変調する機能を有する層であり、その好ましい形態と
して、例えば、高分子材料中に液晶材料が分散された高分子分散型液晶層が挙げられる。
高分子分散型液晶では、液晶分子の配向状態を制御することにより、層の光の散乱状態
を変化させることができる。

【0007】

光強度変調層は、光強度を変調する機能を有する層であり、その好ましい形態として、例えば、ホスト液晶及び二色性色素を含むゲストホスト液晶層が挙げられる。ゲストホスト液晶では、分子の長軸方向と、短軸方向とで吸光度の異なる二色性色素の配向を制御することにより、該二色性色素によって吸収される光の強度を変化させることができる。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、反射型表示と透過型表示の両方の表示形態で表示が可能な表示素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

図1は、本発明の表示素子の一実施形態を示す模式図である。

本実施形態の表示素子は、一对の透明又は不透明層13a、13bと、これら一对の透明又は不透明層13a、13bの間に積層された光散乱変調層11と光強度変調層12とで概略構成されている。本実施形態の表示素子においては、光強度変調層12の透明又は不透明層13aと接する側が表示面となり、表示形態に応じて、外部の光源から照射される入射光 L_r （表示面側からの入射光）、 L_t （背面側からの入射光）を使い分けて、表示を行う。本実施形態の表示素子において、光散乱変調層11は高分子材料中に液晶材料が分散された高分子分散型液晶層であり、光強度変調層12はホスト液晶及び二色性色素を含むゲストホスト液晶層である。

なお、透明又は不透明層13a、13bは、基板や保護フィルム、光学フィルム等であり、それぞれ電極等を含め素子を駆動するための駆動素子を有していてもよい。また、不透明層とは、表示の視認性を妨げない程度に光を散乱できる層であり、いわゆる外光の反射による映り込み等を防止したりするために防眩性が付与された層を意味する。

【0010】

図2は、本実施形態の表示素子における反射型表示、透過型表示のそれぞれの表示形態を説明する図である。図2(a)が反射型表示の場合、図2(b)が透過型表示の場合を示す図である。反射型表示においては、図2(a)に示すように、光散乱変調層11の光散乱程度を強めることにより、表示面側からの入射光 L_r を光散乱変調層11により反射させ、その反射光強度を光強度変調層12により変調することにより表示を行う。一方、透過型表示においては、図2(b)に示すように、光散乱変調層11の光散乱程度を弱めることにより、背面側からの入射光 L_t を光散乱変調層11を透過させ、その透過光強度を光強度変調層12により変調することにより表示を行う。

光散乱変調層11には電圧を印加することが可能な図示しない駆動素子が設けられ、光散乱変調層11を構成する高分子材料中に分散された液晶分子の配向状態を印加電圧により制御することができる。液晶分子の配向状態を印加電圧により変えることで、光散乱変調層11の光の散乱程度を表示形態に応じて変調する。

【0011】

本実施形態の表示素子では、光強度変調層12に複数の絵素を形成し、各絵素について光強度の変調を行うことで、表示を行う。

図3は、フルカラー表示を行う場合に、光強度変調層12により形成される一絵素の一構成例を示す模式図である。図3に示すように、光強度変調層12は、R、G、Bからなる3原色画素を並置した上層と、C、M、Yからなる3原色画素を並置した下層とを2層積層してなり、上層と下層の画素が同位置で、かつ上層の画素と下層の画素が互いに補色関係になるよう重ね合わされて構成される。ここで、R、G、Bは加法混色の3原色のレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)であり、C、M、Yは減法混色の3原色のシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)である。また、補色関係とは、混色によりニュートラルグレー(中性色)になるような色相互の関係であり、例えば、RとC、GとM、BとYはそれぞれ互いに補色関係となる。

【0012】

10

20

30

40

50

各画素ともホスト液晶及び二色性色素を含むゲストホスト液晶層であり、各画素が呈する色の選択は、二色性色素を適宜選択して1種以上用いることにより行うことができる。各画素とも、印加電圧により、ホスト液晶中に含有される二色性色素の配向を変化させて、光の吸光度を変化させ、画素の表示色の表示・非表示を制御する。各画素の表示色を制御することにより、絵素単位ごとにカラー表示を行うことができる。

上層、下層とも図示しない駆動素子がそれぞれ設けられ、これら駆動素子を各々独立して駆動制御可能に設けることで、各画素独立して電圧を印加することができる。ここで、駆動方式としては、例えば、単純マトリックス駆動方式、又は薄膜トランジスタ（TFT）等を用いたアクティブマトリックス駆動方式等の一般的な駆動方式を用いることができる。

10

【0013】

図3に示す構成の絵素によるカラー表示の仕方を図4に基づいて説明する。例えば、レッド（R）を表示させる場合には、上層では画素Rを発色ONの状態にし、画素Gと画素Bを発色OFFの状態にする。また、下層では画素Mと画素Yを発色ON状態にし、画素Cを発色OFFの状態にする。このようにすると上層では画素Rによりレッド（R）が発色される。下層では画素Mによりマゼンタ（M）が発色され、画素Yによりイエロー（Y）が発色されるが、両者の並置混色により下層全体としてレッド（R）が発色されることになり、上下両層合わせることで、絵素としてはレッド（R）が表示される。なお、図4中において、表示色が現れる画素を斜線で示している。

図3に示す構成の絵素では、一方の層にある特定の画素に着目したときに、該特定の画素と、もう一方の層にあり該特定の画素と同位置にある画素とが補色関係にあるように構成されている。したがって、上記のように、一方の層にある特定の画素の色を発色させる場合（上記例におけるレッド（R））、もう一方の層においても該特定の画素と同位置にない他の2つの画素（上記例における画素M、画素Y）の表示色を並置混色させることにより、該特定の画素の表示色を発色することができるので、絵素全体からの同色表示が可能であり、表示色の明るさを十分に確保できる。

20

【0014】

光強度変調層12により形成する一絵素は、図3で示される構成以外にも、公知の構成を取ることができる。例えば、図5に示すように、R、G、Bからなる3原色の画素を並置した一層のみからなる構成でもよいし（図5（a））、C、M、Yからなる3原色の画素を積層した構成でもよい（図5（b））。また、図3のように3原色の画素を並置した層を2層積層させる場合でも、上下両層とも例えばR、G、Bからなる3原色の画素を並置した層とし、上層と下層とで同色の画素が重ね合わさらないようにする構成とすることもできる。

30

色再現性や十分な明るさ（輝度）を確保する上では、図3に示す構成が好ましい。なお、色再現性の点からは、3原色の画素を並置した層を3層以上積層させた構成も好ましいが、コスト面や製造適性を考慮すると現状では2層が妥当である。

【0015】

以下、本発明の表示素子について更に説明する。なお、本発明の表示素子は、前述した実施形態に限定されるものではなく、適宜な変形、改良などが可能である。

40

【0016】

〔光散乱変調層〕

本発明の表示素子において、光散乱変調層は、高分子材料中に液晶材料が分散された高分子分散型液晶層であることが好ましい。

高分子分散型液晶層は、高分子材料からなる媒体中に液晶材料をドロプレット状にして分散させた層であり、印加する電圧により、ドロプレット内の液晶分子の配向状態が変化し、層としての光散乱状態を変化させることができる。一般の液晶表示素子にこの高分子分散型液晶を用いた液晶表示素子は、大面積が可能であること、偏光板を必要としない等の特徴を有しており、すでに多くの研究がなされており、例えば、特開平8-21986号公報、特開平7-181454号公報、特開2002-287126号公報、特開20

50

03-107438号公報、特開2000-206514号公報等の報告例が挙げられる。本発明の表示素子においても、これらの文献に記載の高分子分散型液晶を用いることができる。

【0017】

(液晶材料)

本発明の表示素子の高分子分散型液晶層において、高分子材料中に分散させる液晶材料としては、特に制限はないが、例えば、ネマチック相あるいはスメクチック相を示す液晶化合物が挙げられる。その具体例としては、アゾメチン化合物、シアノビフェニル化合物、シアノフェニルエステル、フッ素置換フェニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、フッ素置換シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、シアノフェニルシクロヘキサン、フッ素置換フェニルシクロヘキサン、シアノ置換フェニルピリミジン、フッ素置換フェニルピリミジン、アルコキシ置換フェニルピリミジン、フッ素置換アルコキシ置換フェニルピリミジン、フェニルジオキサン、トラン系化合物、フッ素置換トラン系化合物、アルケニルシクロヘキシルベンゾニトリルなどが挙げられる。

10

また、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第154～192頁および第715～722頁に記載の液晶化合物を用いることができる。

さらに、TFT駆動に適したフッ素置換された液晶化合物を使用することもできる。例えば、Marc k社の液晶(ZLI-4692、MLC-6267、6284、6287、6288、6406、6422、6423、6425、6435、6437、7700、7800、9000、9100、9200、9300、10000など)、チッソ社の液晶(LIXON5036xx、5037xx、5039xx、5040xx、5041xxなど)が挙げられる。

20

【0018】

液晶材料としては、誘電率異方性が負の液晶が用いることも可能である。誘電率異方性が負の液晶と下記で述べる垂直配向膜を組み合わせることで、次に述べるように光透過状態と光散乱状態とを切り替えることができる。すなわち、電圧無印加時には液晶分子を垂直に配向しているために光は吸収されることなく透過する。一方、電圧印加時には液晶分子が水平に傾いてくるため高分子材料との屈折率差が生じ、光が散乱するようになる。つまり、電圧無印加時には透明で光透過状態となり、電圧印加時には光散乱状態となる。

30

誘電率異方性が負の液晶となるためには、液晶分子の短軸に誘電率異方性が大きくなるような構造にする必要があるが、例えば、「月刊ディスプレイ」(2000年4月号)の第4頁～9頁に記載のもの、Synlett、第4巻、第389頁～396頁、1999年に記載のものが挙げられる。なかでも、電圧保持率の観点から、フッ素系置換基を有する誘電率異方性が負の液晶が好ましい。例えば、Marc k社の液晶(MLC-6608、6609、6610など)が挙げられる。

【0019】

液晶材料は、液晶化合物以外にも、液晶の物性を所望の範囲に変化させることを目的として(例えば、液晶相の温度範囲を所望の範囲にすることを目的として)、液晶性を示さない化合物が添加された液晶組成物であってもよい。液晶組成物には、添加剤として、更に、カイラル化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの化合物を含有させてもよい。そのような添加剤は、例えば、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第199～202頁に記載のTN、STN用カイラル剤が挙げられる。

40

【0020】

(高分子分散化)

液晶材料を高分子材料に分散させる方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) 重合性のモノマーもしくはオリゴマーまたはそれらの混合物(以下、これらをまとめてプレポリマーという)に液晶組成物を溶解した溶液を、基板上に塗設してプレポリマー層を形成し、該プレポリマー層を紫外線もしくは電子線の照射によるかまたは熱による

50

重合反応で硬化させて、高分子媒体層を形成するとともに、高分子媒体層中にプレポリマーに溶解していた液晶組成物をドロプレットとして析出させる方法。

(2) 液晶組成物を加熱によりポリマーに溶解させた後、冷却して相溶性を低下させて液晶組成物をドロプレットとして析出させる方法。

(3) 液晶組成物とポリマーとを共通の溶媒に溶解した後、溶媒を蒸発させて液晶組成物をドロプレットとして析出させる方法。

(4) 汎用溶媒中に液晶組成物およびポリマーを混入し、乳化状態とした後、溶媒を蒸発させて、液晶成分をドロプレットとして析出させる方法。

(5) 液晶組成物を低温化で結晶化し、これを粉碎して高分子溶媒中に分散させた後、基板上へ塗設する方法。

10

【0021】

なお、電圧無印加時の液晶分子の配向状態は、高分子分散型液晶層を設ける基板上に行う配向処理により行うことができる。電圧無印加時の配向は、垂直配向または水平配向が好ましい。

配向処理の方法としては、特に制限はなく、ラビング処理、光照射、及び、蒸着等の種々の方法が挙げられる。これらの中でも、一对の基板の対向面における少なくとも一方に配向膜を形成し、該配向膜に、種々の条件でラビング処理、光照射等を施すことにより、液晶分子を基板に対し、任意の角度で、容易に配向させることができる点で好ましい。

配向膜の材料としては、特に制限はなく、例えば、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第240～256頁に記載の材料等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド系の材料等が好ましい。該ポリイミド系の材料を用いた配向膜としては、例えば、「月刊ディスプレイ」(2000年、8月号、第13頁～18頁)、「液晶便覧」(液晶便覧編集委員会編、丸善、2000年)の第253頁～258頁に記載の配向膜等が挙げられる。

20

ラビング処理としては、特に制限はなく、例えば、配向膜の表面をバフで一定方向に擦り、微細な溝を形成する一般的な方法等が挙げられる。

形成される配向膜としては、液晶分子を垂直配向させる垂直配向膜では、プレチルト角が好ましくは 60° ～ 90° 、より好ましくは 80° ～ 90° の垂直配向膜が望ましい。また、液晶分子を水平配向させる水平配向膜では、プレチルト角が好ましくは 0° ～ 30° 、より好ましくは 0° ～ 10° の水平配向膜が望ましい。

30

【0022】

(高分子材料)

本発明の表示素子の高分子分散型液晶層において用いられる高分子材料には特に制限はない。メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリビニルブチラール、ゼラチンなどの水溶性高分子、ポリアクリレート類、ポリエステル類、ポリカーボネート類、酢酸ビニル、トリアセチルセルロースのようなセルロース誘導体類、ポリウレタン類、スチレン類などの非水溶性高分子が挙げられる。

【0023】

〔光強度変調層〕

本発明の表示素子において、光強度変調層は、光強度を変調する層であり、実質的な画素が形成される層である。好ましくはホスト液晶及び二色性色素を含むゲストホスト液晶層であり、ゲストホスト液晶層の場合、表示素子の低消費電力化に優れる。

40

ゲストホスト液晶層以外にも、例えば、電界、熱、及び磁界等の刺激により、可逆的に光の変調(消色及び発色)が可能であればよく、例えば、電気化学的な酸化還元反応により可逆的に発色・消色するエレクトロクロミック色素及び電解質等により形成されるエレクトロクロミック着色層等が挙げられる。

【0024】

<ゲストホスト型液晶層>

ゲストホスト型液晶層は、ホスト液晶及び二色性色素のほか、必要に応じてその他の成分を含有する。

50

【0025】

(二色性色素)

二色性色素としては、特に制限はなく、どのような発色団を有する色素であってもよいが、例えば、アゾ色素、アントラキノン色素、ペリレン色素、メロシアニン色素、アゾメチン色素、フタロペリレン色素、インジゴ色素、アズレン色素、ジオキサジン色素、及び、ポリチオフエン色素、等が挙げられる。具体的には、「Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display」(A. V. Ivashchenko 著、CRC 社、1994 年)に記載されている色素などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、アゾ色素、アントラキノン色素、及び、ペリレン色素等が好ましく、特に、アゾ色素、及び、アントラキノン色素等が好ましい。該二色性色素としては、例えば、液晶デバイス・ハンドブック(日本学術振興会第 142 委員会編：1989) p192～p196、p724～p730 に記載の二色性色素の中から選択される。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0026】

二色性色素のうち、ゲストホスト型液晶層に用いられる二色性色素の報告例として、例えば、以下に示すアゾ色素、アントラキノン色素、及び、ペリレン色素等が挙げられ、本発明の表示素子においても、これらの色素を用いることができる。

【0027】

アゾ色素としては、例えば、特開昭 53-26783 号、特開昭 53-75180 号、特開昭 54-68780 号、特開昭 55-52375 号、特開昭 58-79077 号、特開昭 59-24783 号、特開昭 60-184564 号、特開昭 61-123667 号、特開昭 62-252461 号、特開平 5-59292 号、特開平 5-59293 号、特開平 5-59294 号、特開平 6-157927 号、特開平 6-256674 号、特開平 7-224281 号、特開平 8-143865 号、特開平 9-143471 号、特開平 10-95980 号、及び、特開平 11-172252 号の各公報に記載のアゾ色素等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0028】

アントラキノン色素としては、例えば、特開昭 56-38376 号、特開昭 57-96075 号、特開昭 57-190048 号、特開昭 57-198777 号、特開昭 57-198778 号、特開昭 57-205448 号、特開昭 58-185678 号、特開昭 62-64887 号、特開昭 62-64888 号、特開平 2-67394 号、特開平 2-69591 号、特開平 2-178390 号、特開平 7-76659 号、特開平 7-247480 号、特開平 7-252423 号、及び、特開平 8-67822 号の各公報に記載のアントラキノン色素等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0029】

ペリレン色素としては、例えば、特開昭 62-129380 号公報に記載のペリレン色素等が挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0030】

好ましい二色性色素としては、特開 2003-138262 号公報に記載の色素が挙げられる。

【0031】

二色性色素のオーダーパラメーターとしては、0.65～0.95 が好ましく、0.75～0.95 がより好ましく、該オーダーパラメーターが高い程好ましい。

上記オーダーパラメーターが前記数値範囲内の二色性色素を用いることは、充分なコントラスト及び明るさの両立する上で好ましい。

【0032】

ここで、上記オーダーパラメーターは、熱的に揺らぎを受ける二色性色素分子の分子長軸が、ダイレクターに対して時間平均でずれ角 θ 傾いているとき、下記数式(1)で定義

10

20

30

40

50

される。

オーダーパラメーター (S) = $(3 \cos^2 \theta - 1) / 2$ …… 数式 (1)

【0033】

上記数式 (1) において、オーダーパラメーター (S) = 0.0 の場合、分子は全く秩序が無い状態であることを示し、オーダーパラメーター (S) = 1.0 の場合、分子は分子長軸がダイレクターの方向に一致して配列している状態にあることを示す。

【0034】

二色性色素の、ゲストホスト液晶層における含有量としては、特に制限はないが、画素の領域ごとに、ホスト液晶に対し、0.1～15質量%が好ましく、0.5～6質量%がより好ましい。

なお、前述した実施形態で説明した加法混合3原色 (R, G, B) の画素は、減法混合3原色 (C, M, Y) の2色の色素を混合して含有させることにより設けることができる。具体的には、レッド (R) はマゼンタ (M) 色素とイエロー (Y) 色素の混合、グリーン (G) はY色素とシアン (C) 色素の混合、ブルー (B) はC色素とM色素の混合である。減法混合3原色の二色性色素の具体例としては、液晶デバイス・ハンドブック (日本学術振興会第142委員会編: 1989) p489に記載の色素が挙げられ、また、光学活性中心をもつ液晶等の光学活性物質を添加してもよい。通常、Y色素は430～490nmの範囲に、M色素は500～580nmの範囲に、C色素は600～700nmの範囲に、その極大吸収波長が存在する色素である。

【0035】

(ホスト液晶)

ホスト液晶としては、二色性色素と共存し得るものであれば特に制限はないが、例えば、ネマチック相やスメクチック相を示す液晶化合物等が挙げられる。

具体的には、アゾメチン化合物、シアノビフェニル化合物、シアノフェニルエステル、フッ素置換フェニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、フッ素置換シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、シアノフェニルシクロヘキサン、フッ素置換フェニルシクロヘキサン、シアノ置換フェニルピリミジン、フッ素置換フェニルピリミジン、アルコキシ置換フェニルピリミジン、フッ素置換アルコキシ置換フェニルピリミジン、フェニルジオキサソ、トラン系化合物、フッ素置換トラン系化合物、及び、アルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル等が挙げられる。また、液晶デバイス・ハンドブック (日本学術振興会第142委員会編: 1989) p116～p192記載のP型或いはN型の誘電異方性をもつシアノ基、フッ素原子、及び、クロル原子等を有し、ビフェニル、フェニルシクロヘキサン等を骨格とする各種のネマチック液晶、スメクチック液晶のほか、同ハンドブックp641～p653記載のポリアクリレート乃至ポリシロキサン等を主鎖とする側鎖型高分子液晶等が挙げられる。この場合、側鎖に二色性色素を有していてもよい。

好ましいホスト液晶としては、特開2003-138262号公報に記載の液晶化合物が挙げられる。

【0036】

液晶の動作モードとしては、特にネマチックーコレステリック相転移が好ましいが、特にこれに限定されるものではなく、基本的に液晶分子の配向に従って二色性色素の配向方向が制御可能であれば、どのような動作モードの液晶を用いても構わない。例えば、反射型液晶ディスプレイ、透過型液晶ディスプレイ、及び、半透過型液晶ディスプレイ、などが挙げられ、より具体的には、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第309頁に記載のゲストホスト方式に記載された、「ホモジニアス配向」、「ホメオトロピック配向」、White-Taylor型(相転移型)として、「フォーカルコニック配向」及び「ホメオトロピック配向」、「Super Twisted Nematic (STN) 方式」との組合せ、「強誘電性液晶 (FLC)」との組合せ、などが挙げられる。また、「反射型カラーLCD総合技術」(内田龍男監修、シーエムシー社、1999年)の第2-1章 (GHモード反射型カラ

10

20

30

40

50

ーLCD)、第15～16頁に記載された、Heilmeyer型GHモード、 $\lambda/4$ 板型GHモード、2層型GHモード、相転移型GHモード、及び、高分子分散液晶(PDLC)型GHモード、などが挙げられる。これらの中でも、特に、十分なコントラストを実現可能な点で、 $\lambda/4$ 板型GHモードで、初期配向をホメオトロピック配向とした液晶ディスプレイが好ましい。

【0037】

(ゲストホスト液晶層に含まれるその他の成分)

ゲストホスト液晶層においては、例えば、液晶相の温度範囲を所望の範囲内に設定する等、前記ホスト液晶の物性を、所望の範囲に設定することを目的として、液晶性を示さない化合物を、その他の成分として含有させてもよい。また、カイラル化合物、紫外線吸収剤、及び、酸化防止剤等の化合物を、その他の化合物として含有させてもよい。このようなその他の成分としては、例えば、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第199～202頁に記載のTN、STN用カイラル剤等が挙げられる。

10

【0038】

<エレクトロクロミック着色層>

エレクトロクロミック着色層としては特に制限はなく、通常公知のエレクトロクロミック色素、電解質等を用いることができる。

【0039】

(エレクトロクロミック色素)

エレクトロクロミック色素としては、電気化学的な酸化反応及び還元反応の少なくとも一方により発色又は消色する作用を示す限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機化合物、金属錯体などが好適にげられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0040】

エレクトロクロミック色素である金属錯体としては、例えば、プルシアンブルー、金属ービピリジル錯体、金属フェナントロリン錯体、金属ーフタロシアニン錯体、メタフェリシアニド、これらの誘導体などが挙げられる。

【0041】

エレクトロクロミック色素である有機化合物としては、例えば、(1)ピリジン化合物類、(2)導電性高分子類、(3)スチリル化合物類、(4)ドナー／アクセプター型化合物類、(5)その他有機色素類、などが挙げられる。

30

【0042】

上記(1)ピリジン化合物類としては、例えば、ビオローゲン、ヘプチルビオローゲン(ジヘプチルビオローゲンジプロミド等)、メチレンビスピリジニウム、フェナントロリン、アゾビピリジニウム、2, 2ービピリジニウム錯体、キノリン・イソキノリン、などが挙げられる。

【0043】

上記(2)導電性高分子類としては、例えば、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンジアミン、ポリアミノフェノール、ポリビニルカルバゾール、高分子ビオローゲンポリイオンコンプレックス、TTF、これらの誘導体などが挙げられる。

40

【0044】

上記(3)スチリル化合物類としては、例えば、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-3, 3-ジメチルインドリノ[2, 1-b]オキサゾリジン、2-[4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1, 3-ブタジエニル]-3, 3-ジメチルインドリノ[2, 1-b]オキサゾリジン、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル]-3, 3-ジメチル-5-メチルスルホニルインドリノ[2, 1-b]オキサゾリジン、2-[4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1, 3-ブタジエニル]-3, 3-ジメチル-5-スルホニルインドリノ[2, 1-b]オキサゾリジン、

50

3, 3-ジメチル-2-[2-(9-エチル-3-カルバゾリル)エテニル]インドリノ
[2, 1-b]オキサゾリジン、2-[2-[4-(アセチルアミノ)フェニル]エテニ
ル]-3, 3-ジメチルインドリノ[2, 1-b]オキサゾリジン、などが挙げられる。

【0045】

上記(4)ドナー／アクセプター型化合物類としては、例えば、テトラシアノキノジメ
タン、テトラチアフルバレン、などが挙げられる。

【0046】

上記(5)その他有機色素類としては、例えば、カルバゾール、メトキシビフェニル、
アントラキノン、キノン、ジフェニルアミン、アミノフェノール、tris-アミノフェニル
アミン、フェニルアセチレン、シクロペンチル化合物、ベンゾジチオリウム化合物、スク
アリウム塩、シアニン、希土類フタロシアニン錯体、ルテニウムジフタロシアニン、メロ
シアニン、フェナントロリン錯体、ピラゾリン、酸化還元指示薬、pH指示薬、これらの
誘導体、などが挙げられる。

【0047】

これらの中でも、ビオローゲン、ヘプチルビオローゲン(ジヘプチルビオローゲンジブ
ロミド等)などのビオローゲン系色素が好適である。

【0048】

エレクトロクロミック色素を2種以上併用する場合の組合せとしては、特に制限はなく
、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ビオローゲンとポリアニリンとの
組合せ、ポリピロールとポリメチルチオフェンとの組合せ、ポリアニリンとプルシアンブ
ルーとの組合せ、などが挙げられる。

【0049】

(電解質)

電解質としては、例えば、ヨウ素、臭素、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂、
LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等の金属ハロゲン化物、ヨウ化テト
ラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモ
ニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブ
チルアンモニウム等のアンモニウム化合物のハロゲン化塩、メチルビオロゲンクロリド、
ヘキシルビオロゲンプロミド等のアルキルビオロゲン、ハイドロキノン、ナフトハイドロ
キノン等のポリヒドロキシベンゼン、フェロセン、フェロシアン酸塩等の鉄錯体等の少な
くとも1種を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】

(その他)

光強度変調層には、色素成分等が他色の画素と混合するのを防止するため、隣接する画
素の境界部に隔壁状に境界領域を設けてもよく、境界領域は、いわゆるブラックマスク等
画素周辺部のカバーを兼ねさせてもよい。これら境界領域および画素周辺部のカバーは、
無彩色であることが好ましく、基板上に設けてもよい。

【0051】

光強度変調層の厚みとしては、1μm~100μmが好ましく、1μm~50μmがよ
り好ましい。

【0052】

(光強度変調層の形成方法)

本発明の光強度変調層の形成方法としては、以下の方法等が挙げられる。

例えば、ゲストホスト液晶層の場合には、適宜光学活性物質を含むいずれかの原色のゲ
ストホスト液晶組成物を、コアセルベーション法等の公知の方法でマイクロカプセル化し
、これを高分子バインダーと混合して調製した原色インキを、印刷法により、基板等の上
に3原色の画素の繰返しを有するように形成する方法、レジストにより不要部分を順次カ
バーし、各々の原色インキを順次塗布する方法等のように、公知の液晶用カラーフィルタ
ーの製造法のうち、印刷法または顔料分散法として知られている方法を、顔料の代わりに
ゲストホスト液晶を含むマイクロカプセルを使用し、基板上に3原色の繰返し単位をもつ

10

20

30

40

50

ように形成する方法等が挙げられる。

【0053】

ゲストホスト液晶のカプセル化及び印刷は、各々公知の各種の方法が挙げられる。具体的には、特表昭62-502780号公報、特開平6-34949号公報に記載の方法等が挙げられる。また前記特開平6-34949号公報に、電着コーティング法として記載されている方法により、ゲストホスト液晶及び高分子マトリクス、又は、カプセル化ゲストホスト液晶及び高分子マトリクスを電着コーティングし、3原色の繰返し単位をもつように形成する方法等が挙げられる。

【0054】

図3に示す表示素子のように、ゲストホスト液晶層を2層積層する場合には、積層される下層を形成した後、その上に透明層を設けて中間透明層を形成してもよい。また、基板及び中間透明層の間に、予めストライプ状等の隔壁を設け、3原色の繰返し単位をもつように原色のゲストホスト液晶を挟持させてもよい。原色の繰返しパターンとしては、ストライプ状、モザイク状等が挙げられる。積層される上層は、前記と同様の方法により下層の上に形成することができる。更にその上に透明層を形成してもよい。上層、下層の画素を各々予め透明層上に形成し、これらを互いに貼り合わせて2層型のゲストホスト液晶層を形成してもよい。

10

また、ゲストホスト液晶層におけるホスト液晶の配向は、前述した高分子分散型液晶層と同様に、ゲストホスト液晶層が設けられる基板あるいは上記透明層等を配向処理することにより調整することができる。

20

【0055】

〔その他の構成・部材〕

本発明の表示素子におけるその他の構成・部材としては、例えば、光散乱変調層及び光強度変調層を保護あるいは把持等する一对の基板等の透明又は不透明層が挙げられ、該透明又は不透明層には保護フィルム、反射防止フィルム等の光学フィルムが設けられていてもよい。また、その他の構成・部材としては、有機層間絶縁膜、位相差板、配向膜、光拡散板、バックライト、フロントライト等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0056】

光散乱変調層や光強度変調層を各々挟持するように一对の電極を、透明又は不透明層を含め、その他の部材に形成することにより、本発明の表示素子を電気光学素子として用いることができる。特に、光強度変調層が二色性色素及びホスト液晶を含むゲストホスト型液晶層、又は電気化学的な酸化還元反応により可逆的に発色・消色するエレクトロクロミック色素及び電解質等により形成されるエレクトロクロミック着色層である場合、一对の電極間に光強度変調層を設け、光強度を印加電圧により制御することによって可逆的に発色・消色可能であり、好ましい。さらに、光散乱変調層についても、高分子材料に液晶材料が分散された高分子分散型液晶層である場合に、一对の電極間に設けることで、印加電圧により可逆的に光の散乱状態を調整できるので、好ましい。

30

【0057】

透明又は不透明層としては、特に制限はなく、表示素子の保護又は平坦化を目的とした、比較的機械的強度の低いものであってもよいが、一对の透明又は不透明層のうち少なくとも一方は、基板又は基紙としての機能を有するのが好ましい。

40

上記透明又は不透明層を含め電極を有する層は、通常、ガラス、プラスチック、紙、及び、金属等からなる基板上に、電極層を形成した電極基板であることが好ましい。

プラスチック基板の材質としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、及び、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの基板としては、例えば、「液晶デバイスハンドブック」（日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年）の第218～231頁に記載の基板等を用いることができる。

電極層としては、透明電極層が好ましい。該電極層は、例えば、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、及び、酸化スズ等から形成することができる。透明電極層と

50

しては、例えば、「液晶デバイスハンドブック」（日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年）の第232～239頁に記載の電極層等が用いられる。

【0058】

本発明の表示素子は、光散乱変調層に対して光強度変調層を有する側とは反対側に、拡散板、バックライト等を設けて、透過型表示の場合に、該バックライトからの光を照明光として用いてもよい。また、光強度変調層に対して光散乱変調層を有する側とは反対側にフロントライト等を設けて、反射型表示の場合に、該フロントライトからの光を照明光として用いてもよい。

【0059】

本発明の表示素子において絵素の大きさは、特に制限はなく、通常大きさ（0.35 mm×0.35 mm程度）が好ましい。また絵素形状としては、特に制限はないが、通常公知の形状、例えば、正方形等が挙げられる。絵素数としては、表示素子の用途により異なり、通常表示素子の絵素数として知られている範囲であれば特に制限はない。

【実施例】

【0060】

以下、本発明の表示素子を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0061】

＜光散乱変調層の形成＞

（実施例1）（電圧印加時に光錯乱モードとなる方式）

I T O透明電極層、及びポリイミド垂直配向膜（J S R製J A L S 2 0 2 1）が形成されたガラス板（厚さ0.7 mm）に対して、下記液晶組成物をアプリケーションを用いて塗設し、I T O透明電極層、及びポリイミド垂直配向膜（J S R製J A L S 2 0 2 1）が形成されたガラス板をラミネートし、液晶素子を作成した。

【0062】

液晶組成物

・ Z L I - 2 8 0 6 （メルク製）	7 9 . 6 質量%
・ 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキシルアクリレート	1 5 . 0 質量%
・ ヘキサンジオールジビニルエーテル	5 . 0 質量%
・ イルガキュア 6 5 1 （メルク製）	0 . 4 質量%

【0063】

その後、該液晶素子に対して、 $30 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外線を40秒間照射して、重合性組成物を硬化させ、光散乱変調層を形成した。

このとき、液晶分子は基板に対して垂直に配向しているため透明な液晶素子となった。この液晶素子の電圧無印加時の光透過率は、 $T_{off} = 85.1\%$ であった。

次に、この液晶素子に対して、交流電圧10 V（60 Hz）を印加させた場合の光透過率を測定したところ、白色の光散乱状態となり、その光透過率は $T_{on} = 5.2\%$ であった。該液晶素子のコントラスト比は16.3であった。

【0064】

（実施例2）（電圧無印加時に光散乱モードとなる方式）

実施例1の液晶をZ L I - 2 8 0 6 からZ L I - 5 0 8 1（フッ素系水平配向用ネマチック液晶、メルク製）に、実施例1の垂直配向膜をポリイミド水平配向膜（J S R製A L 1 0 5 1）に変更し、ラビング処理を施した以外は、実施例1と同様にして作成した液晶素子について、電圧印加時の光透過率を同様に測定した。電圧無印加時には光散乱状態の白色となり、その光透過率 $T_{off} = 6.5\%$ であり、交流電圧10 V（60 Hz）を印加させた場合、透明となり、その光透過率は、 $T_{on} = 83.0\%$ であった。該液晶素子のコントラスト比 $= 12.7$ であった。

【0065】

（実施例3）

一液晶組成物の作製一

表 1 に示す化合物（二色性色素） 3 m g、ホスト液晶（メルク社製、「M L C - 6 6 0 8」） 9 7 m g とを混合した後、8 0 °C に加熱攪拌し、その後室温まで冷却することにより、R、G、B、C、M、Y の各画素に対応するゲストホスト液晶組成物を作製した。

なお、表 1 において、M、Y の二色性色素の混合比率は、次の通りである。

【0 0 6 6】

M；（化合物 2-1）：（化合物 2-2）= 1：1、

Y；（化合物 1-1）：（化合物 1-2）：（化合物 1-3）= 1：1：1

【0 0 6 7】

また、R、G、B には、C、M、Y に用いた二色性色素を混合して用い、その混合比率（モル比）を表 1 に示した。ここで、例えば、R の場合の M：Y = 1：1 とは、M に用いた二色性色素（化合物 2-1 と 2-2 とを上記モル比で混合した混合物）1 モルと Y に用いた二色性色素（化合物 1-1、1-2、1-3 を上記モル比で混合した混合物）1 モルを混ぜ合わせることを意味する。

【0 0 6 8】

【表 1】

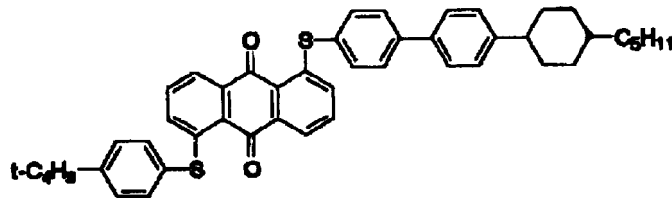
	R	G	B	C	M	Y
二色性色素	M:Y=1:1 (モル比)	C:Y=1:1 (モル比)	C:M=1:1 (モル比)	日本化薬製 LCD-116	化合物2-1 化合物2-2	化合物1-1 化合物1-2 化合物1-3

10

20

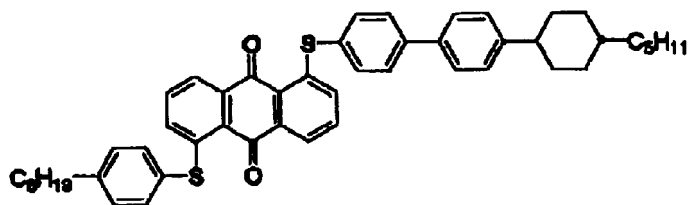
【0 0 6 9】

【化 1】

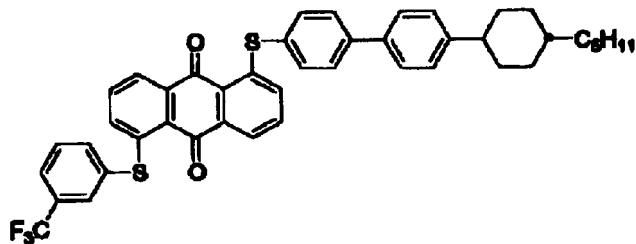


化合物1-1

30



化合物1-2

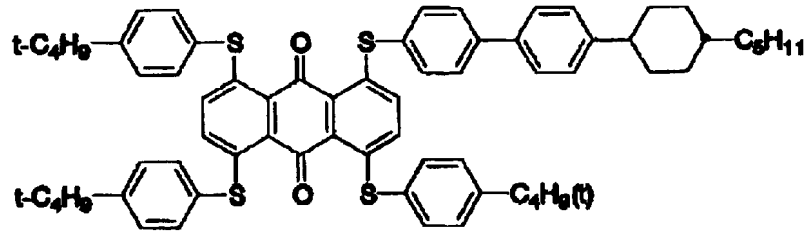


化合物1-3

40

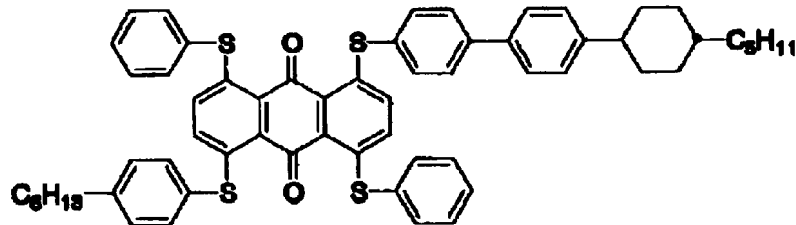
【0 0 7 0】

【化 2】



化合物2-1

10



化合物2-2

20

【0071】

— 光強度変調層の形成、表示素子の作製 —

2枚の透明電極基板（ITO透明電極層、及びポリイミド垂直配向膜（JSR製JALS2021））が形成されたガラス板（厚さ0.7mm））に、接着性レジストを塗布した後、紫外線を照射し、ストライプ状の壁を形成し、両面に透明電極が敷設された中間基板（ITO透明電極層、及びポリイミド垂直配向膜（JSR製JALS2021））が形成されたガラス板（厚さ0.7mm））と貼り合わせて焼成し、R、G、B、C、M、Yの各画素に対応するゲストホスト液晶組成物を注入することによって、図3に概略的に断面図を示した構成からなる絵素を複数有する光強度変調層を形成し、続いて実施例1で作製した液晶素子と基板同士を貼り合わせるにより、図3に概略的に断面図を示した表示素子を作製した。

30

【0072】

作製した表示素子をカラー表示させたところ、反射型表示、透過型表示のいずれの表示形態においても良好な視認性が得られた。また、光散乱変調層として実施例2で作製した液晶素子を用いても同様に良好な視認性が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明の表示素子の一実施形態を示す模式図である。

【図2】本発明の表示素子において反射型表示、透過型表示の表示形態を説明する模式図である。

40

【図3】本発明の表示素子における一絵素の一構成例を示す模式図である。

【図4】本発明の表示素子におけるカラー表示の一例を示す説明図である。

【図5】本発明の表示素子における一絵素の構成例を示す模式図である。

【符号の説明】

【0074】

11 光散乱変調層

12 光強度変調層

13a, 13b 透明又は不透明層

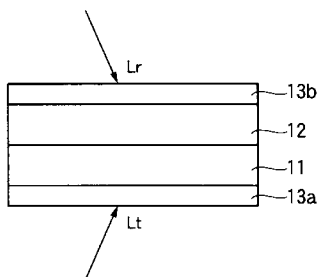
R 画素（レッド）

G 画素（グリーン）

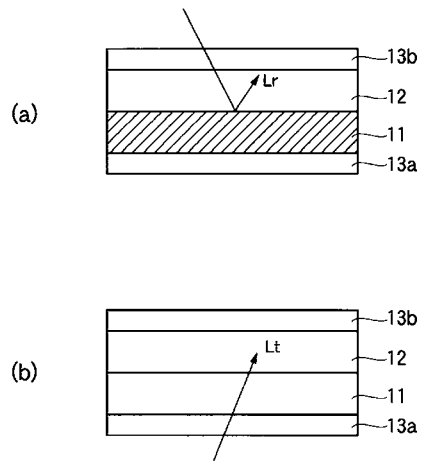
50

B 画素 (ブルー)
 C 画素 (シアン)
 M 画素 (マゼンタ)
 Y 画素 (イエロー)

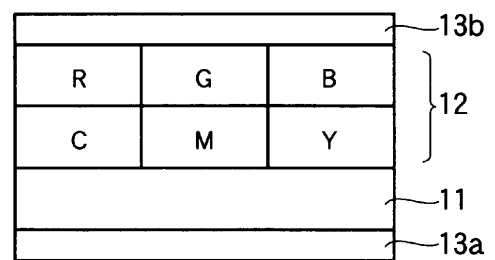
【図 1】



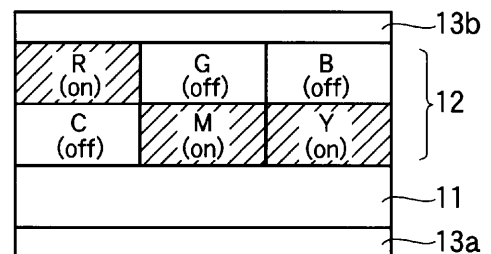
【図 2】



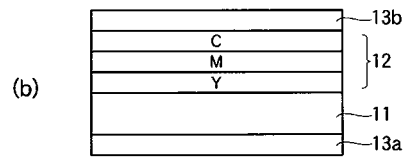
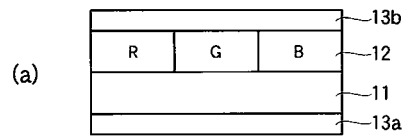
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 野口 高史

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 加藤 隆志

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H088 EA03 EA22 GA02 GA10 GA13 JA04 KA26 KA27 MA20

2H089 HA04 HA23 HA32 JA03 JA05 KA04 KA08 QA16 RA04 UA09