

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4798802号  
(P4798802)

(45) 発行日 平成23年10月19日(2011.10.19)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int. Cl. F I  
**GO2F 1/13363 (2006.01)** GO2F 1/13363  
**GO2B 5/30 (2006.01)** GO2B 5/30

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-539389 (P2007-539389)	(73) 特許権者	000003964 日東電工株式会社
(86) (22) 出願日	平成17年8月26日 (2005.8.26)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(65) 公表番号	特表2008-530584 (P2008-530584A)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(43) 公表日	平成20年8月7日 (2008.8.7)	(74) 代理人	100105717 弁理士 尾崎 雄三
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/016060	(74) 代理人	100104422 弁理士 梶崎 弘一
(87) 国際公開番号	W02006/092875	(74) 代理人	100104101 弁理士 谷口 俊彦
(87) 国際公開日	平成18年9月8日 (2006.9.8)	(72) 発明者	ラザレフ、パヴェル アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94 002、ベルモント、リンコナーダ サー クル 52
審査請求日	平成19年8月21日 (2007.8.21)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	11/070,513		
(32) 優先日	平成17年3月1日 (2005.3.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

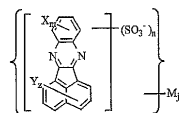
(54) 【発明の名称】 液晶表示装置用補償板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複屈折材料からなる少なくとも一つの層を備える液晶表示装置用補償板であって、  
 前記複屈折材料は、少なくとも一種の以下の一般構造式のアセナフト [ 1 , 2 - b ] キ  
 ノキサリンスルホ誘導体により形成される結晶構造を有するものであり、かつ、少なくと  
 も一つの光軸方向に  $3.4 \pm 0.3$  の分子間間隔を有する、液晶表示装置用補償板。

【化1】



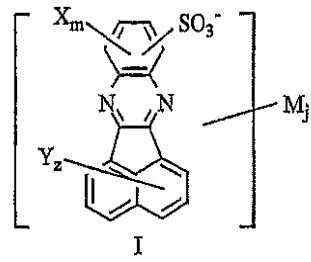
( 式中、n は 1 ~ 4 の範囲内の整数であり、  
 m は 0 ~ 4 の範囲内の整数であり、  
 z は 0 ~ 6 の範囲内の整数であり、かつ  $m + z + n$  は 10 以下であり、  
 X 及び Y はそれぞれ独立して  $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、  
 $OH$ 、及び  $NH_2$  からなる群より選ばれ、  
 M は対イオンであり、かつ  
 j は該分子中の対イオンの数である。 )

【請求項2】

前記アセナフト [ 1 , 2 - b ] キノキサリンスルホ誘導体の該構造式が、以下の構造 I

～VIIIIからなる群より選ばれるものである、請求項1に記載の補償板。

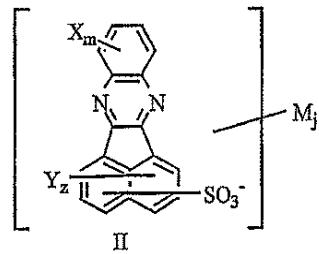
【化2】



10

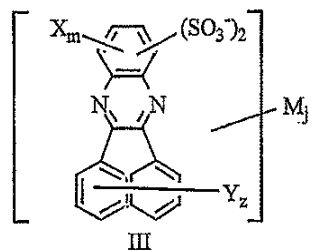
式中、mは0～3の範囲内の整数であり、かつzは0～6の範囲内の整数であり、

【化3】



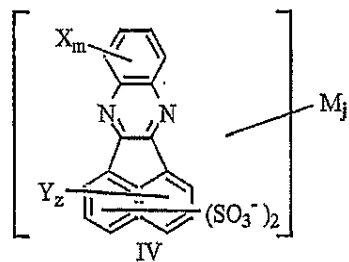
式中、mは0～4の範囲内の整数であり、かつzは0～5の範囲内の整数であり、

【化4】



式中、mは0～2の範囲内の整数であり、かつzは0～6の範囲内の整数であり、

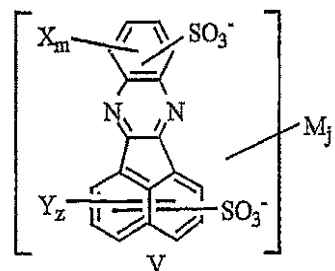
【化5】



30

式中、mは0～4の範囲内の整数であり、かつzは0～4の範囲内の整数であり、

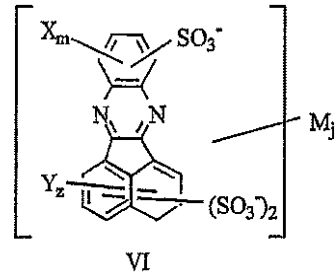
【化6】



40

式中、mは0～3の範囲内の整数であり、かつzは0～5の範囲内の整数であり、

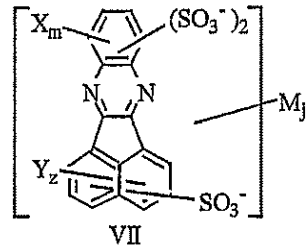
## 【化 7】



式中、 $m$ は0～3の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～4の範囲内の整数であり、

10

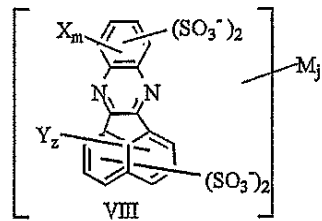
## 【化 8】



式中、 $m$ は0～2の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～5の範囲内の整数であり、

## 【化 9】

20



式中、 $m$ は0～2の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～4の範囲内の整数であり、

そして、 $X$ 、 $Y$ はそれぞれ独立して $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $OH$ 、及び $NH_2$ からなる群より選ばれ、 $M$ は対イオンであり、かつ $j$ は該分子中の対イオンの数である。

30

## 【請求項 3】

前記光軸が前記複屈折材料の層の面内にあり、前記光軸の方向と一致する、請求項 1 または 2に記載の補償板。

## 【請求項 4】

前記補償板がネガティブ A プレートとして作用する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の補償板。

## 【請求項 5】

前記複屈折材料からなる層を少なくとも二つ備え、複屈折材料からなる二つの隣接する層の光軸が互いに垂直である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の補償板。

40

## 【請求項 6】

前記補償板がポジティブ C プレートとして作用する、請求項 5 に記載の補償板。

## 【請求項 7】

前記補償板がネガティブ C プレートとして作用する、請求項 5 に記載の補償板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

(関連出願の相互参照)

本願は、米国仮特許出願第 60 / 549792 号 (2004 年 3 月 2 日出願、名称「液晶表示装置用補償板」(その開示内容のすべては、この引用により本明細書に記載された

50

ものとする) )の利益及び優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、液晶表示装置(LCD)の設計に関するものであり、特に、広範囲の視野角にわたって、高コントラスト比を維持し、相対グレーレベルのばらつきを最小限にとどめることにより、表示装置の視野を最大化するための技術に関する。

【背景技術】

【0003】

液晶表示装置(LCD)は、腕時計や置時計、写真カメラ、技術装置、コンピュータ、フラットテレビ、投影スクリーン、及び広範囲の情報機器に広く用いられている。多くの液晶表示装置において、情報は数字又は文字の列の形態で示されるが、それらは、あるパターンで配置された相当数の分割電極によって生成される。分割電極は、個々のリードにより駆動電極に接続される。駆動電極は、分割電極のしかるべき組合せに電圧を印加し、分割電極を介する透過光を制御することにより、目的とする情報を表示する。画像情報はテレビの表示は、2組の直交する導電体間のX-Y逐次アドレス方式によって接続される画素のマトリックスにより行われる。より高度なアドレス方式では、薄膜トランジスタのアレイを用いて、個々の画素の駆動電圧を制御する。この方式は、主にねじれネマチック液晶表示装置に適用されるが、高性能型の超ねじれ液晶表示装置にも利用されている。

【0004】

理想的な表示装置は、垂直な視認方向からずれた種々の角度で見たときに、同じコントラスト及び演色を示すことが好ましい。しかし、ネマチック液晶系の種々の表示装置は、コントラストの角度依存性を有している。すなわち、垂直な視認方向からずれた角度では、コントラストはより低くなり、情報の視認性が減少する。ネマチックLCDに通常使用される材料は、光学的に正の一軸性複屈折性を有し、従って、異常屈折率 $n_e$ は、正常屈折率 $n_o$ より大きい( $n = n_e - n_o > 0$ )。斜角での表示装置の視認性は、負の複屈折性( $n < 0$ )を有する光学補償板を用いることによって改善することもできる。また、大きな視野角では、黒表示状態の画素構成要素からの光漏れによりコントラストの損失が生じる。また、カラー液晶表示装置において、この光漏れは、飽和色及び中間階調色の両方に対して深刻な色ずれを引き起こす。これらの欠点は、操縦士のディスプレイが副操縦士に見えることが重要である航空電子装置の用途にとって特に重大である。広い視野にわたって高品質、高コントラストの画像を表示できる液晶表示装置を得ることは、当該技術において顕著な進歩となるはずである。

【0005】

液晶状態において配向されたディスコティックネマチック相又は一軸カラムナー相からなる光学補償板がEP0656559に開示されている。この固体ディスコティック相の相転移温度は非常に高いため、200を超える温度への加熱が必要である。これは不便な工程であり、かなり不安定な材料においては分解を引き起こす場合がある。

【0006】

ディスコティック材料を光学補償板に利用することについての改良が特許文献1に開示される。この材料は、ポリマーマトリックス中で配向された分子量液晶からなる負の光学複屈折性を有するディスコティックネマチック相を含み、多種多様な化学構造を有する。顕著に高い温度で該材料を液晶状態に変換した後、配向層又は電場若しくは磁場を付与して、それらの相すべてをディスコティック液晶状態において配向させる必要がある。その光軸は、シート表面に垂直な方向に対して10~40°の角度で傾いている。

【0007】

ディスコティックネマチック相の相転移温度を10以上下げる方法がEP0676652A2に開示される。しかし、その転移温度は105以上であり依然として高い。このことは、この方法が層の強い加熱を必要とし、上述した欠点に結びつくことを意味する。

【0008】

また、広い視野にわたって高品質で高コントラストの画像を表示できる液晶表示装置を

得るため、多層薄膜補償板が用いられる。この多層補償板は、第一の屈折率及び第一の厚みをそれぞれ有する複数の第一の層と、第二の屈折率及び第二の厚みをそれぞれ有する複数の第二の層とを交互に含むものである。所定の範囲の視野角にわたり、該多層の位相差が、そのホメオトロピック配向状態にある液晶層の位相差と、大きさが同じである一方、符号が反対になるように、該第一及び第二の屈折率及び厚みの値が設定される。

【0009】

有機二色性染料は、望ましい光学特性及び作用特性を有する光学異方性フィルムの製造において最近注目されている新しい種類の材料である。これらの材料をベースとするフィルムは、染料分子により形成される超分子の液晶(LC)水溶液を基材表面に塗布した後、水を蒸発させることによって形成される。得られたフィルムには、特許文献2に記載されたとおり予め下に設けられた基材表面の機械的秩序により異方性が付与されるか、あるいは、特許文献3及び特許文献4に記載されたとおり液晶基材上のコーティングに外部から機械的な力、電磁力又は他の配向力を加えることにより異方性が付与される。

10

【0010】

光学異方性フィルムを製造するための新しい種類の材料が、当該技術において知られている。同じフィルムが、超分子をベースとするリオトロピック液晶から形成される。染料分子は十分な秩序を有し柱状に並ぶため、これらの中間相を用いて配向した二色性の強いフィルムを作ることが可能になる。超分子液晶の中間相を形成する染料分子は特殊なものである。それらは、該染料の水溶性を決定する官能基を分子周辺に有している。有機染料の中間相は、非特許文献1においてJ. Lydon, Chromonicsにより詳細に記載されるような特異的構造、相図、光学特性、及び溶解能を特徴とする。

20

【0011】

高い光学異方性を特徴とする異方性フィルムは、二色性染料をベースとするLLC系から形成することができる。そのようなフィルムは、超分子複合体による光吸収により、E型偏光子の特性を示すとともに、位相差板の特性を示す。位相差板は、吸収のないスペクトル領域において位相遅延特性を有するフィルムである。フィルムの位相遅延特性は、その複屈折性(LC溶液を塗布する方向の屈折率と、該塗布方向に垂直な方向の屈折率とが異なること)により決まる。高強度の染料をフィルムの形成に用いれば、フィルムはさらに高い熱安定性及び光安定性を有する。

【0012】

塗布の条件を操作することによって染料系フィルムを作製する新しい方法の開発を目的とした広範な研究が現在進行中である。リオトロピック液晶の新しい組成物の開発もさらに興味深いことである。新しいLLC組成物は、既知の染料に、修飾、安定化、界面活性剤、及び他の添加物を導入することにより開発することができ、それにより、フィルムの特性を向上させる。これらの方法のより詳細な議論は、特許文献3、特許文献4、並びに特許文献5に示されている。

30

【特許文献1】米国特許第5699136号

【特許文献2】米国特許第2553961号

【特許文献3】米国特許第5739296号

【特許文献4】米国特許第6174394号

40

【特許文献5】欧州特許出願公開第961138号

【非特許文献1】Handbook of Liquid Crystals (Wiley VCH: Weinheim, 1998年発行), V. 2B, 第981頁~第1007頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、異なる種類のLCDのための補償板(特に「ネガティブAプレート」「ポジティブCプレート」及び「ネガティブCプレート」)を製造する、簡便で信頼性の高い方法を提供することである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

結晶構造を有する負の二軸性複屈折性の材料からなる少なくとも一つの層を備える補償板の設計により、広い範囲の視野角にわたって、液晶表示装置の演色特性及びコントラスト比を顕著に向上させることが可能になる。

## 【0015】

液晶表示装置用補償板は、負の二軸性複屈折性の材料からなる少なくとも一つの層を備える。該材料は、作用範囲において透明であり、かつ、該複屈折性材料は、共役系を有する少なくとも一種の多環式有機化合物によって形成される結晶構造を有し、かつ異常線の光軸の方向に  $3.4 \pm 0.3$  の分子間間隔を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

必要な光学補償の種類は、使用される表示装置の種類（ノーマリーブラックであるかノーマリーホワイトであるか）によって変わってくる。

## 【0017】

すべての光学異方性媒体は、2階誘電率テンソルにより特徴づけられる。補償板の分類は、該補償板の自然座標系に対する特定の誘電率テンソルの主軸の配向と密接に関係している。該プレートの自然  $x y z$  座標系は、 $z$  軸がその法線方向と平行になるように選択される。

## 【0018】

該主軸の方向は、3つのオイラー角、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  で表すことができ、それらは、主誘電率テンソル成分 ( $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_C$ ) とともに、異なる種類の光学補償板を一義的に規定する（図1）。誘電率テンソルの主成分すべてが等しくない場合は、二軸性補償板に該当する。この場合、該プレートは二つの光軸を有する。例えば、 $\epsilon_A < \epsilon_B < \epsilon_C$  の場合、これらの光軸は、 $C$  軸について両側の  $C$  軸及び  $A$  軸の面内にある。 $\epsilon_A = \epsilon_B$  である一軸性の上限下では、唯一の光軸である  $C$  軸にこれら二つの軸が一致する縮退した場合がある。

## 【0019】

$C$  軸と  $z$  軸とがなす天頂角は、異なる補償板の種類を規定するのに最も重要である。

## 【0020】

プレートがオイラー角  $\alpha = \pi/2$  及び  $\epsilon_A = \epsilon_B < \epsilon_C$  で規定される場合、それは「Aプレート」と呼ばれる。この場合、主  $C$  軸は該プレートの面 ( $x y$  面) 内にあり、一方  $A$  軸は該面の表面に垂直である（一軸縮退のため、 $A$  軸及び  $B$  軸の垂直方向は  $x y$  面に垂直な面内で任意に選択することができる）。 $\epsilon_A = \epsilon_B < \epsilon_C$  の場合、該プレートは「ポジティブAプレート」と呼ばれる（図2）。逆に、 $\epsilon_A = \epsilon_B > \epsilon_C$  の場合、該プレートは「ネガティブAプレート」と規定される（図3）。

## 【0021】

一軸性  $C$  プレートは、オイラー角  $\alpha = 0$ 、及び  $\epsilon_A = \epsilon_B < \epsilon_C$  により規定される。従って、主  $C$  軸は、プレート表面 ( $x y$  面) に対して垂直である。 $\epsilon_A = \epsilon_B < \epsilon_C$  の場合、該プレートは「ポジティブ  $C$  プレート」と呼ばれる（図4）。逆に、 $\epsilon_A = \epsilon_B > \epsilon_C$  の場合、該プレートは「ネガティブ  $C$  プレート」と規定される（図5）。

## 【0022】

Aプレートの場合と同様、該  $C$  プレートは、ポジティブ ( $\epsilon_A = \epsilon_B < \epsilon_C$ ) 又はネガティブ ( $\epsilon_A = \epsilon_B > \epsilon_C$ ) のいずれかとすることができる。

## 【0023】

ノーマリーブラックディスプレイ（図6）において、ねじれネマチックセル1は、偏光子2及び3の間に配置される。これらの偏光子の透過軸は、互いに平行であり、そして、該セルの最後部（すなわち、セルに対して視認側の反対側）における液晶の配向ベクトルの方向に平行である。

## 【0024】

10

20

30

40

50

ねじれネマチックセル 1 は、通常、二つの平行な平板 4 及び 5 を備え、それらの内表面には、光透過性の導電材料のパターンと配向層（図中には示されていない）がコーティングされている。平板間の空間には液晶 6 が充填されており、該液晶は、厚さ 5 ~ 20  $\mu\text{m}$  の層を形成しており、そして電場の作用下でその光学的特性を変化させる活性媒体の役割を果たす。通電されていない状態（印加電圧なし）において、バックライトからの垂直入射光は、第一の偏光子によって偏光され、そして、該セルを通過する際、その偏光方向は該セルのねじれ角の分だけ、回転させられる。これは断熱的な態様で起こり、それは導波路効果としても知られている。このねじれ角は 90 度に設定されているため、光は出力側の偏光子によって遮断される。該セルに電圧を印加すると、液晶分子は、電場方向により近くなるよう強制的に配向させられ、ねじれネマチック対称性は解消される。この配向において、該セルの光軸（c 軸）は、該セルの壁面と垂直になる。そして液晶層は、垂直入射光に対して等方性となり、導波路効果が解消される。それにより、偏光状態は、液晶層を介する伝播によって変化せず、そのような光は出力側の偏光子を通過することができる。ディスプレイの点灯表示すべき部分に電圧を選択的に印加することにより、ディスプレイにパターンを表示させることができる。

#### 【0025】

しかし、視認の角度が大きい場合、ノーマリーブラックディスプレイの暗領域（通電していない領域）は、明るく見えるようになる。というのも、そのような角度において、液晶層を通過する光への位相差効果が角度に依存するからであり、すなわち、垂直方向からずれた入射光は、角度に依存する偏光の変化を受けるからである。該ねじれセルと同様の光学対称性を有する一方、その効果を反転させる補償要素を用いることにより、コントラストを回復させることができる。一つの方法は、らせん方向が逆のねじれセルでアクティブ液晶層を補うことである。もう一つの方法は、一つ以上の A プレート位相差補償板を用いることである。これらの補償法は有効である。というのも、補償要素は、ねじれネマチックセルと共通する光学対称性を有し、両者は、垂直な光伝播方向に直交する異常軸を有する一軸性複屈折材料であるからである。これらの補償方法は、必要な光学対称性を有する材料が容易に入手できることから、広く利用されている。

#### 【0026】

これらの補償法が有効であるにもかかわらず、ノーマリーブラック動作モードに対応するこの方法には欠点がある。ノーマリーブラックディスプレイの表示は、セルのギャップに非常に敏感である。従って、均一な暗表示を維持するためには、液晶セルを非常に厚くする必要があり、その結果、液晶の応答時間が受け入れ難いほど長くなるか、グーチ-タリー（Gooch-Tarry）条件で動作させることになる。しかし、この方法は、実現が困難な製作公差を、液晶セルのギャップに課すものである。さらに、上記逆ねじれ補償法は、光学要素の中にもう一つの液晶セルを挿入する必要があるため、顕著な費用、重量、及び体積をディスプレイに追加することになる。これらの理由から、上述した欠点を回避するため、ノーマリーホワイトディスプレイを補償することが強く望まれる。

#### 【0027】

ノーマリーホワイトディスプレイの構成において、90°ねじれネマチックセルは、直交する偏光子の間に配置され、そして各偏光子の透過軸は、それに隣接するセル領域中にある液晶分子の配向ベクトルの方向と平行になっている。これは、明暗の意味をノーマリーブラックディスプレイと逆にしている。ノーマリーホワイトディスプレイにおいて、通電されていない（電圧が印加されていない）領域は明るく見える一方、通電される領域は暗く見える。大きな視野角において、暗い領域が明るく見える問題が依然として起こるが、その原因は異なっており、その補正には異なる種類の光学補償要素が必要である。通電領域において、液晶分子は、印加された電場に対して配向するようになる。この配向が完全であれば、セル中の液晶分子すべては、ガラス基板に垂直な長軸を有するようになる。ホメオトロピック配向として知られるこの配向状態は、正の複屈折性 C プレートの光学対称性を示す。通電状態において、ノーマリーホワイトディスプレイは、垂直入射光に対して等方性となり、垂直入射光は直交偏光子によって遮断される。

## 【0028】

視野角によってコントラストの損失が起こる原因は、垂直からはずれた角度に対し、ホメオトロピック液晶層が等方性とならないことによる。垂直からはずれた角度の方向にある光は、該層の複屈折性のため、二つのモードで伝播し、それらのモード間での位相遅延は、光の入射角が大きくなるにつれて増加する。この位相の入射角依存性は、偏光状態に楕円性をもたらす、それは第二の偏光子によっては完全に遮断されず、光漏れを生じる。Cプレートの対称性のため、複屈折性は方位角依存性がない。明らかなどおり、必要なのは、Cプレート対称性であると同時に、負の( $n_e < n_o$ )複屈折性を有する光学補償要素である。そのような補償板は、液晶層によって生じる位相遅延と符号が逆の位相遅延を導入することができ、それにより、元の偏光状態を回復させ、出力側偏光子による光の遮断を可能にする。

10

## 【0029】

この手法は従来利用されてこなかった。というのも、必要な光学対称性を有するCプレート補償板を構成することが困難であるか不可能であったからである。ポリマーを延伸又は圧縮してネガティブCプレートの光学対称性と必要な均一性を有する大面積フィルムを得る方法は見出されておらず、また、サファイアのような負の複屈折性を有する結晶から補償板を形成することは可能ではない。そのような補償板を実現可能とするためには、そのようなプレートの位相差は、液晶の位相差と同じ大きさである必要があり、さらに、液晶の位相差の変化と同じ率で視野角とともに変化する必要があった。そのため、これらの制約条件は、ネガティブプレートの厚みが $10\ \mu\text{m}$ のオーダーであることを意味しており、そのような方法の達成を非常に困難にするものであった。というのも、プレートの表面を確実に平行に維持しつつ、正確な(負の)複屈折性を有する非常に薄いプレートを仕上げる必要があるからである。そのようなディスプレイは、相対的に大きなサイズであるため、十分なサイズを有する負の複屈折性の結晶を手に入れるかどうかのも一つの大きな障害となる。直交Aプレート補償板を利用する補償法が提案されてきた。しかし、そのような構成は、方位角(Cプレート)対称性を有する補償板をもたらすことができない。これらの困難から、適当な補償板が利用できればノーマリーホワイト型の方がより優れた品質のディスプレイをもたらす得るにもかかわらず、当該技術の趨勢はノーマリーブラックディスプレイに依存してきた。

20

## 【0030】

本開示の液晶表示装置用補償板は、負の二軸性複屈折性を有する材料の層を少なくとも一層を備え、該材料は、芳香族多環式化合物をベースとする結晶薄膜(thin crystal film, TCF)である。この材料は、通常、負の二軸特性 $n^1$ 、 $n^2$ 。 $> n_e$ を有する。同じ材料の異常光線の光軸は、配向の方向と常に一致する。実用に際しては、該結晶薄膜は一軸性膜 $n^1$ 、 $n^2$ とみなしてもよい。

30

## 【0031】

必要条件の1つは、分子の共役した芳香環の間に共役結合の発達した系が存在することと、(例えばアミン、フェノール、ケトンなどの)基が、該分子の面内に存在しかつ結合の芳香系に關与していることである。該分子及び/又はそれら分子のフラグメントは、平面構造を有しており、そして溶液中で超分子を形成することができる。もう一つの必要条件は、超分子の積層体において、軌道の重なりが最大であることである。補償板を製造するための原料の選択は、これらの化合物のスペクトル特性を考慮して行われる。

40

## 【0032】

TCFを得るために適当な芳香族多環式化合物は、一般式 $\{R\}\{F\}_n$ (式中、Rは、電子系を特徴とする多環式フラグメントであり、Fは、非極性溶媒または極性溶媒(水性媒質を含む)に対する所定の化合物の溶解性を確保するための修飾官能基であり、かつnは、官能基の数である)で表される。

## 【0033】

該TCFは、Optiva, Inc.によって開発されたカスケード結晶化プロセスと呼ばれる方法により得ることができる(P. Lazarev及びM. Paukshto,

50

Proceedings of the 7th International Workshop "Displays, Materials and Components" (神戸、日本、2000年11月29日~12月1日), pp. 1159 - 1160)。この方法によれば、適当な溶媒中に溶解されたそのような有機化合物は、コロイド系(リオトロピック液晶溶液)を形成し、そこにおいて分子は、該系の動力的単位を構成する超分子にまとめられる。この液晶相は、本質的に、該系の秩序づけられた状態の前駆体であり、その後の該超分子の配向および溶媒の除去の過程において固体の異方性結晶フィルム(薄膜結晶、TCFとも呼ばれる場合がある)が、形成される。

#### 【0034】

超分子を有するコロイド系から結晶薄膜を合成するために設定される方法は、以下の段階を含む。

(i) 基材上(または装置もしくは多層構造の層上)に上述したコロイド系を塗布する段階(該コロイド系は、チキソトロピー性を有する必要がある、それは、予め設定した温度および分散相の所定の濃度を維持することによりもたらされる)、

(ii) 該溶液の粘度を低下させる任意の外部作用(加熱、剪断歪作用など)により、塗布されたコロイド系を高流動性の(粘度が減少した)状態に変換する段階(この作用は、後の配向段階全体の間あるいは配向段階の最後に、必要最小限の時間付与することができる。この作用の付与により、配向段階の間、コロイド系が粘度の増加した状態に戻らないようにする)、

(iii) 該系への外部からの配向作用の段階(該作用は、機械的因子を用いるか、またはそれ以外の手段により、発生させることができる。該外部作用の程度は、該コロイド系の動力的単位が必要な配向を獲得しかつ異方性結晶薄膜の結晶格子の基礎として働く構造を形成するように、十分なものでなければならない)、

(iv) 該層の配向している領域を、該外部作用により粘度が低下した状態から、初期と同等、あるいはそれより高粘度の状態に変換する段階(この変換は、該異方性結晶薄膜の構造の劣化が起こらず、かつ、表面欠陥が生じないように行われる)、

(v) 溶媒除去(乾燥)の最終段階(この過程において、異方性結晶薄膜の構造が形成される。この段階は、時間、性質、及び温度によって特徴づけられる、さらなる熱処理(アニーリング)をさらに含むことができ、この段階の時間、性質、及び温度は、超分子の構造及び共役芳香族結晶性層の結晶構造を損なわずに維持しながら、結晶水和物の構造から水分子をすべて又は少なくとも部分的に除去することを確実にするよう、選択される)。

#### 【0035】

得られる異方性TCFにおいて、分子面は互いに平行であり、その分子は、該層の少なくとも一部において、三次元的結晶構造を形成する。製造技術を最適化することにより、単結晶膜の形成が可能になり得る。これらの膜は、ネガティブAプレート及びネガティブCプレート又はポジティブCプレートを製造するための基礎として本発明において開示される。

#### 【0036】

TCFの厚みは、通常、約1 $\mu$ mを超えない。この膜の厚みは、塗布する溶液中の固体物質の含有量を変えることにより、あるいは、塗布する層の厚みを変えることにより、調節することができる。望ましい光学特性を有する膜を得るため、混合したコロイド系を用いることができる(そのような混合物は、共同の超分子を形成することができる)。

#### 【0037】

溶液における該有機化合物の混合によって、種々の組成の混合集合体が形成される。色素混合物についてのX線回折パターンを解析することで、3.1~3.7の範囲の格子面間隔に対応する特徴的な回折ピークの存在により、超分子における分子の充填状態について評価することができる。一般的に、この値は、結晶および集合体の形態にある芳香族化合物に共通している。ピークの強度および鋭さは、乾燥過程において高まるが、ピーク的位置は変化が見られない。この回折ピークは、集合体(積層体)内の分子間間隔に対応

10

20

30

40

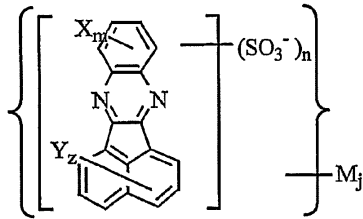
50

するものであり、種々の材料のX線回折パターンに見られるものである。分子（またはそのフラグメント）が平面構造を有すること、および、検討する複数の有機化合物においてある一つの分子サイズが一致することにより、混合は好都合なものとなる。塗布された水性の層において、有機分子は、一つの方向に長い距離にわたって秩序を有し、それは、基板表面における超分子の配向につながる。溶媒を蒸発させるとき、三次元的結晶構造を形成することは、分子にとってエネルギー的に有利なことである。

【0038】

作用範囲において非吸収性である化合物を補償板に用いることが必要である。新しい一連の化合物、すなわちアセナフト[1, 2-b]キノキサリンスルホ誘導体を合成したが、それは、光学補償板の構成によく適するものである。これらの化合物は、以下の一般式を有する。

【化10】

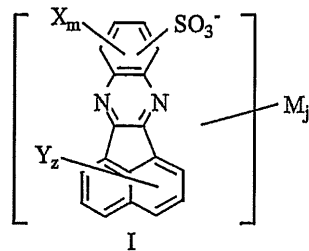


式中、nは1～4の範囲内の整数であり、mは0～4の範囲内の整数であり、zは0～6の範囲内の整数であり、かつm+z+nは10以下であり、X及びYはそれぞれ独立してCH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Cl、Br、OH、及びNH<sub>2</sub>からなる群より選ばれ、Mは対イオンであり、かつjは該分子中の対イオンの数である。

【0039】

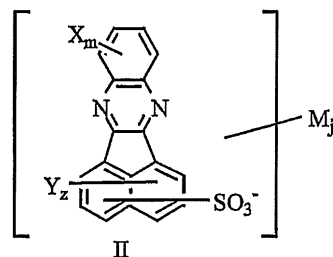
他の実施形態において、本発明は、アセナフト[1, 2-b]キノキサリンスルホ誘導体の構造式が以下の構造I～Vからなる群より選ばれるものである補償板を提供する。

【化11】



式中、mは0～3の範囲内の整数であり、かつzは0～6の範囲内の整数であり、

【化12】



式中、mは0～4の範囲内の整数であり、かつzは0～5の範囲内の整数であり、

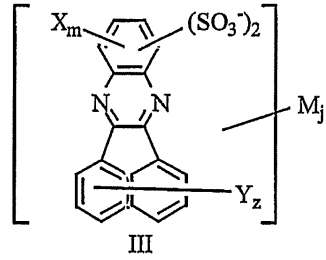
10

20

30

40

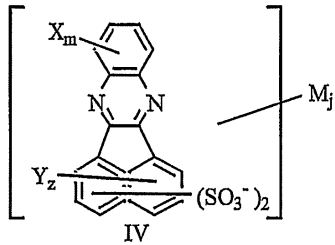
## 【化 1 3】



式中、 $m$ は0～2の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～6の範囲内の整数であり、

10

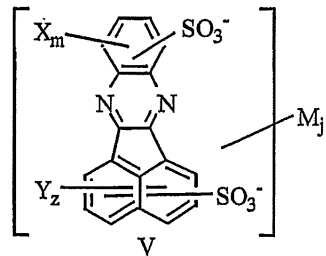
## 【化 1 4】



式中、 $m$ は0～4の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～4の範囲内の整数であり、

20

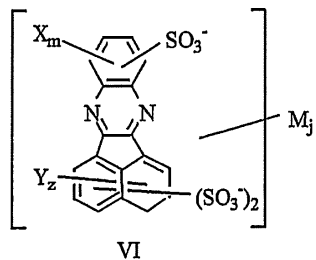
## 【化 1 5】



式中、 $m$ は0～3の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～5の範囲内の整数であり、

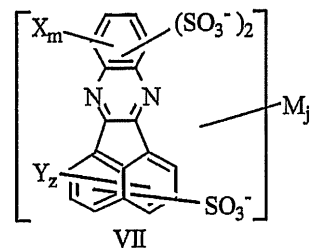
30

## 【化 1 6】



式中、 $m$ は0～3の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～4の範囲内の整数であり、

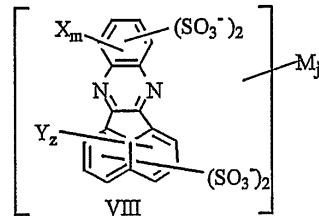
## 【化 1 7】



40

式中、 $m$ は0～2の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～5の範囲内の整数であり、

## 【化 18】



式中、 $m$ は0～2の範囲内の整数であり、かつ $z$ は0～4の範囲内の整数であり、  
 そして、 $X$ 、 $Y$ はそれぞれ独立して $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $OCH_3$ 、 $OC_2H_5$ 、 $Cl$ 、  
 $Br$ 、 $OH$ 、及び $NH_2$ からなる群より選ばれ、 $M$ は対イオンであり、かつ $j$ は該分子中  
 の対イオンの数である。

10

## 【0040】

アセナフト[1, 2-b]キノキサリンスルホ誘導体から形成される材料は、液晶表示  
 装置用光学補償板の構成によく適している。ただし、本発明はこの化合物のみを用いるこ  
 とに限定されるものではない。

## 【0041】

本発明は、可視スペクトル領域において非吸収性であるか又はごく弱い吸収性であり、  
 かつ、リオトロピック液晶(LLC)相を形成することができる化合物の組合せを広げる  
 ものである。そのような膜の高い光学異方性(可視スペクトル領域において  $n = 0.6$   
 まで)及び高い透過性(吸光係数が $10^{-3}$ のオーダー)により、設計すべきLCDに対  
 して高効率の補償板が可能になる。

20

## 【0042】

## 実施例 1

本発明に従いAプレート補償板を作製し、そして解析してその光学特性を調べた。

## 【0043】

リオトロピック液晶は、14%のアセナフト[1, 2-b]キノキサリンのスルホ誘導  
 体の混合物と0.1%のPAV(Zonyl FS300)を含むものであった。20  
 の温度及び65%の相対湿度において、このLLCをガラス基板(Display Glas  
 s)にマイヤーロッド#1.5で塗布した。そのフィルムを同じ湿度及び温度で乾燥  
 させた。形成されたフィルムの厚みは390nmである。

30

## 【0044】

このフィルムの光学特性を調べるため、Cary-500分光光度計を用いて400～  
 800nmの波長範囲の偏光において試料の透過スペクトルを測定した。得られたデー  
 タを用いて屈折率テンソル成分( $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ )を算出した(図7)。ここでZ軸はフ  
 ィルムの表面に垂直であり、そしてY軸は配向の方向に平行である。作製したフィルムは  
 、Aプレート補償板であり、可視スペクトル領域において0.24から0.48まで増加  
 する高い位相差特性  $n = n_x - n_y$ を示す。吸光係数の値が低いこと( $k_x, y, z <$   
 $2 \times 10^{-3}$ )は、フィルムの透明性が高いことを裏付けている。

## 【0045】

## 実施例 2

本発明に従いAプレート補償板を作製し、そのフィルムを解析して光学特性を調べた。  
 アセナフト[1, 2-b]キノキサリンのスルホ誘導体の混合物12gを温度20で攪  
 拌しながら65.0gの脱イオン水に導入した。次いで25%のアンモニア水溶液5.3  
 mLを添加し、その混合物を完全に溶解するまで攪拌した。その溶液をロータリーエバポ  
 レーターで30%に濃縮し、そしてポリマー基板(SONYフィルム製「Zeonor」  
 )に、マイヤーロッド#2.5を用いて $15 \text{ mm s}^{-1}$ の線速度、20の温度、及び6  
 5%の湿度で塗布した。このフィルムを同じ湿度及び温度で乾燥させた。基板上のこのフ  
 ィルムはネガティブAプレート補償板である。

40

## 【0046】

50

このフィルムの光学特性を調べるため、Cary - 500分光光度計を用いて400～800nmの波長範囲の偏光において試料の透過スペクトルを測定した。その結果から、430nmを超える波長の可視スペクトル領域においてフィルムの吸光度が非常に低いことが明らかとなっている。

【0047】

得られたデータを用いて配向方向に平行及び垂直な屈折率( $n_e, n_o$ )及び吸光係数( $k_e, k_o$ )を算出した(図8)。作製したフィルムは光学異方性であり、そして可視スペクトル領域において0.21から0.38まで増加する高い位相差特性  $n = n_o - n_e$ を示す。吸光係数 $k_o$ 及び $k_e$ の値が低いことは、フィルムの透明性が高いことを裏付けている。

10

【0048】

実施例3

Cプレート補償板を多層構造物として本発明に従って作製した。この補償板は以下のようにして得た。最初に異方性層TCFを上述したようにポリマー基板上に形成した。次いで、100nmの厚みのSiO<sub>2</sub>の分離層を堆積させ、そして同じ異方性層をもう一つ、第一と第二の異方性層の光軸の方向が垂直になるよう、塗布した。任意の適当な透明材料(例えば、ラッカー、ポリマーなど)を分離層として用いることができる。

【0049】

実施例4

図9及び図10は、いくつかの補償板を備える液晶表示装置の光学構造についての構成図を示している。

20

【0050】

通常の補償法に基づいて作られているねじれネマチック液晶表示装置の概要を図9に示す。このデザインは、二つの平行な平板4及び5からなるねじれネマチック液晶セルを備え、該平板の内面には、光透過性導電材料のパターンと配向層とがコーティングされている(図示せず)。平板の間の空間には液晶6が充填されている。補償機構は、富士写真フィルム株式会社製の二つのOプレート7及び8を含む。図11(a)及び(b)に、Oプレートを補償板として用いたねじれLCについて、(a)コノスコープ像及び(b)コントラスト比マップを示す。

【0051】

本発明に従って製造されたねじれネマチック液晶表示装置(図10)は、ねじれネマチックセル1、二つの偏光子2及び3、並びに、二つのOプレート7及び8、Aプレート9及びCプレート10を本発明に従って含む補償機構を備える。Oプレートとしては、富士写真フィルム株式会社製のOプレートを用いた。上記層の物理的パラメーターのいくつかを表1に示す。

30

【表1】

要素	厚み (nm)	C軸の天頂角 (°)	C軸の方位角 (°)	光学異方性 $\Delta n = n_e - n_o$
O型の第一偏光子(2)		90	90	
Oプレート(7)	1	45	0	-0.2
液晶層(6) (ZLI-3092-000)	4.4			+0.109
Oプレート(8)	1	45	90	-0.2
Aプレート(9)	0.9	90	90	-0.2
Cプレート(10)	1	0	—	-0.2
O型の第二偏光子(3)		90	0	

40

【0052】

この補償機構はLC層と偏光子の両方を補償する。図12(a)及び(b)に、このLCDについて、(a)コノスコープ像及び(b)コントラスト比マップを示す。Oプレート補償板の設置とともに本発明に従って開示されるAプレート及びCプレートを備える検討された光学デザインのLCDは、通常の方式に比べて優れたコントラスト-視野角特性を示している。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 3 】

【図 1】光学異方性媒体の一般的な場合における主誘電率テンソル軸の方向を示す図である。

【図 2】ネガティブ A プレート補償板における主誘電率テンソル軸の方向を示す図である。

【図 3】ポジティブ A プレート補償板における主誘電率テンソル軸の方向を示す図である。

【図 4】ポジティブ C プレート補償板における主誘電率テンソル軸の方向を示す図である。

【図 5】ネガティブ C プレート補償板における主誘電率テンソル軸の方向を示す図である。

【図 6】液晶表示装置の光学構造（従来技術）を示す構成図である。

【図 7】本発明に従って製造されるフィルムについて、屈折率テンソル成分（ $n_x$  ,  $n_y$  ,  $n_z$ ）の波長依存性を示す図である。

【図 8】「無色材料」（スルホン化アセナフト [ 1 , 2 - b ] キノキサリン誘導体）により形成されたフィルムをその配向方向に平行及び垂直に測定した屈折率（ $n_e$  ,  $n_o$ ）及び吸光係数（ $k_e$  ,  $k_o$ ）の波長依存性を示す図である。

【図 9】Oプレート補償板を有する液晶表示装置の光学構造を示す構成図である。

【図 10】本発明による液晶表示装置の光学構造を示す構成図である。

【図 11】直交O型偏光子間のOプレートにより補償されるねじれLC層について、（ a ）コノスコープ像、及び、（ b ）コントラスト比マップを示す図である。

【図 12】本発明に従いOプレート、Aプレート及びCプレートにより補償されるねじれLC層について、（ a ）コノスコープ像、及び、（ b ）コントラスト比マップを示す図である。

【図 1】

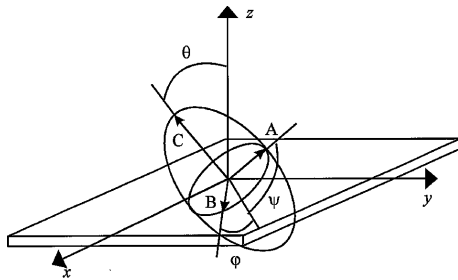


Figure 1

【図 2】

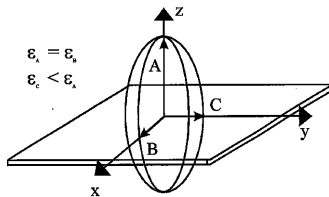


Figure 2

【図 3】

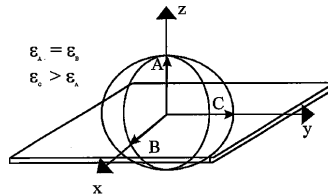


Figure 3

【図 4】

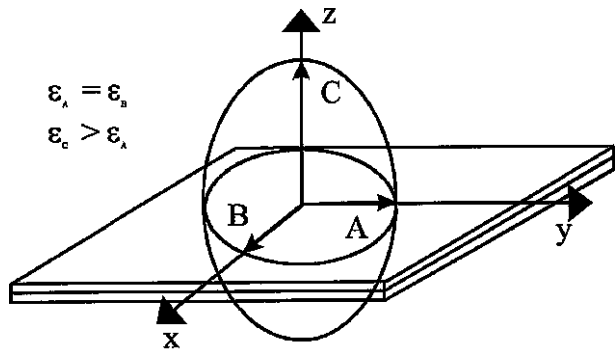


Figure 4

10

20

【 図 5 】

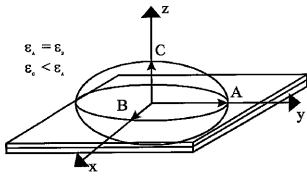


Figure 5

【 図 6 】

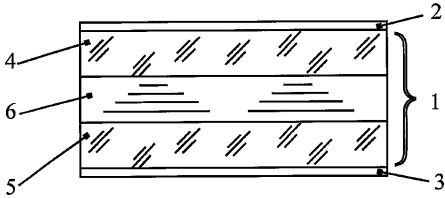


Figure 6

【 図 7 】

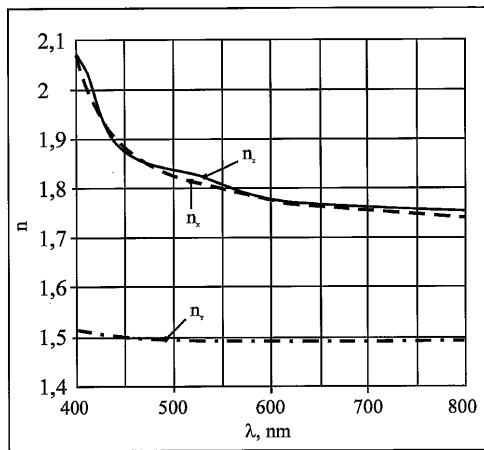


Figure 7

【 図 8 】

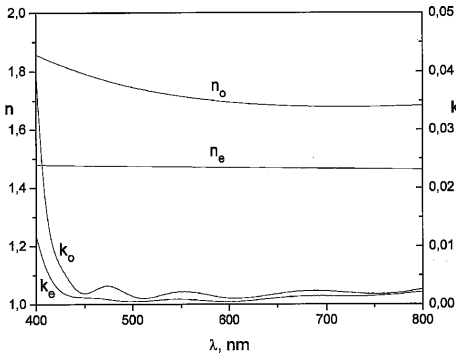


Figure 8

【 図 9 】

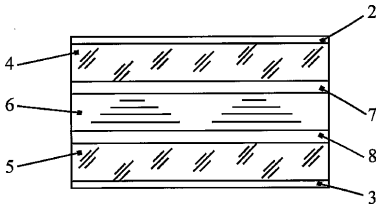


Figure 9

【 図 10 】

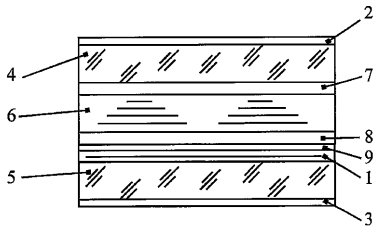


Figure 10

【 図 11 ( a ) 】

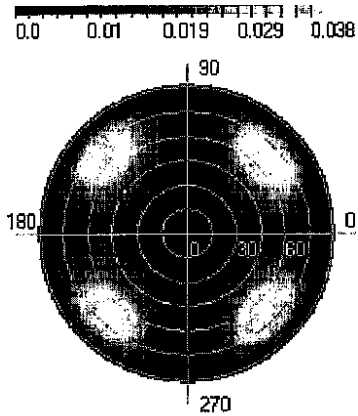


Figure 11 (a)

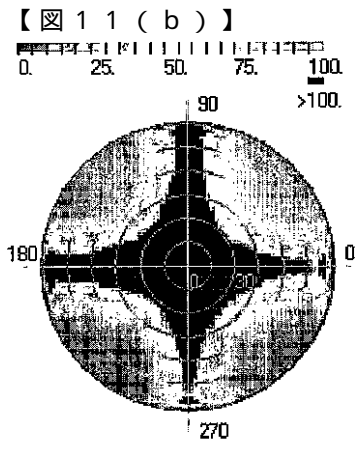


Figure 11 (b)

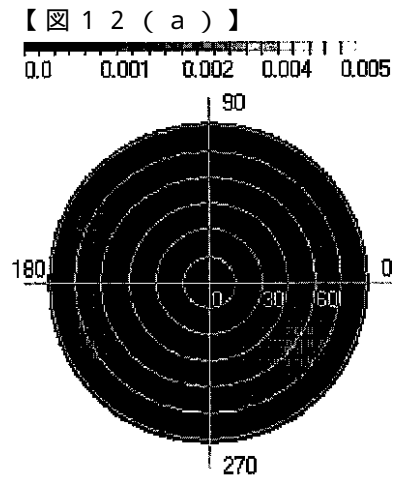


Figure 12(a)

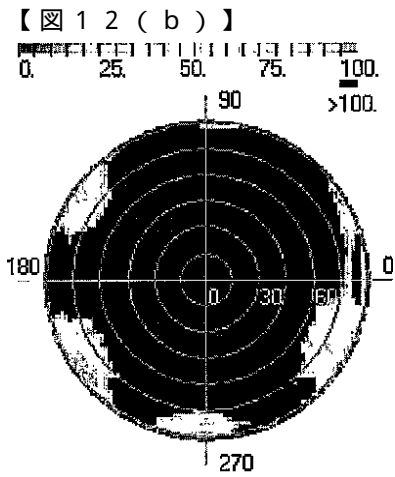


Figure 12 (b)

---

フロントページの続き

(72)発明者 パウクシト、マイケル、ブイ。  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94404、フォスター シティ、ピアリー レーン 82  
0

審査官 高松 大

(56)参考文献 特開2004-317958(JP,A)  
特開2004-078191(JP,A)  
特開2005-037784(JP,A)  
米国特許出願公開第2003/0154909(US,A1)  
米国特許第06583284(US,B1)  
特表2005-530185(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/13363

G02B 5/30