

称号及び氏名 博士（工学） 赤木 伸生

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 31 日

論 文 名 「ディスプレイ用機能性色素に関する研究」

論文審査委員 主査 教授 中澄 博行

副査 教授 白井 正充

副査 教授 小川 昭弥

## 論文要旨

テレビやパーソナルコンピューター用の表示デバイスが、これまで主力であったブラウン管型のディスプレイから薄型の液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display (LCD)）やプラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel (PDP))に大きく変わった。これらのディスプレイには、多くの機能性色素が用いられるようになった。薄型の LCD には、重要な光学部材として、偏光フィルムがあるが、一般にポリビニルアルコール（PVA）を二色性物質で染色・吸着・一軸延伸して、作製される。二色性物質としては、ヨウ素や染料が用いられるが、ヨウ素系偏光フィルムは、熱や光、水などに対する耐久性が不十分であり、二色性色素を用いた染料系偏光フィルムも使用されるようになった。しかしながら、耐熱性、耐湿潤性の根本的解決には、従来の PVA 基材に代わるポリマーの使用が不可欠であるが、ディスプレイ用途に応用可能な十分な偏光特性、耐久性、低コスト化が実現できず、実用化されていないのが現状である。

一方、PDP においては、ネオン-キセノンガスのプラズマ放電により有害な電磁波や近赤外線、ネオン光なども放射する。この近赤外線は、近赤外線を利用したリモコン機器への干渉・誤作動の原因になることから、機能性色素を用いた近赤外線遮蔽やネオン光カットフィルムが使用されている。近赤

外線遮蔽のためには、400~700 nm の可視光領域には吸収が皆無で、しかも 800~1100 nm に吸収を示す近赤外吸収色素が必要となるが、近赤外吸収色素を用いた近赤外線遮蔽フィルムが PDP の前面パネルに貼付される使用形態の制約や耐久性の改善という観点から、PDP 用途の新規な近赤外吸収色素が求められている。

以上の技術的背景から、本研究では、ディスプレイ分野の機能性色素として、薄型液晶ディスプレイ用途の偏光フィルムとして、ポリエステルやポリプロピレンを基材とする偏光フィルムを可能とする二色性色素や耐熱性、耐湿潤性に優れた偏光フィルムの作製法の開発や PDP 分野への応用を目指した新規な近赤外吸収色素の開発について検討した。

第 1 章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的および本論文の概要について述べた。

第 2 章では、高い耐湿潤性を有する偏光フィルム用途に応用可能な新規二色性色素として、チエノ [2,3-d]チアゾール骨格を有するアゾ系色素やアントラキノ系色素を 5-アルキル-2-アミノチエノ [2,3-d]チアゾールから合成し、その偏光特性についてまとめた。また、比較のために、対応するベンゾチアゾール系アゾ色素も 5-アルキル-2-アミノベンゾチアゾールから合成し、その特性比較も行った。これらアゾ系色素分子末端にアミド結合を導入することで色素の融点が高くなり、良好な耐湿潤性を示すことを明らかにした。ネマチック液晶中での二色性比の比較では、ベンゾチアゾール系ジスアゾ色素の方が、やや高い二色性比を示し、同族系での比較では、ともにヘキシル基を有するジスアゾ色素が相対的に高い二色性比を示すことを見出した。一軸延伸プロピレン中では、最大でもベンゾチアゾール系ジスアゾ色素の二色性比は 2.1 であったが、ラビング処理ポリイミドコーティングガラス基板に二色性色素を塗布した場合、二色性比は 2.5~9.4 を示し、トリスアゾ系二色性色素のクロロベンゼン溶液で塗布することで、ラビング方向に二色性色素が配列しながら、小さな結晶塊を形成して、高い二色性比を形成していることを、AMF 画像から明らかにした。

第 3 章では、アゾ系二色性色素を用いて、ポリプロピレン (PP) フィルムを高圧染色した後の一軸延伸や PP 樹脂と二色性色素の加熱混練後の熱プレス法により PP 偏光フィルムを作製し、その偏光特性の評価結果をまとめた。

アゾ系二色性色素を用いて、高圧染色法で着色した一軸延伸 PP フィルムをさらに一軸延伸した場合、アイソタクチックポリマーよりもアタクチックポリマーを用いることで、ネマチック液晶中の二色性比に匹敵する高い二色性比、偏光度 92% の PP 偏光フィルムが得られることを見出した。これらの結果から、アタクチック PP を用いた方が、染色され易い非晶領域が多く、そのため染着濃度や偏光度が高くなることが判った。また、アゾ系二色性色素が高圧染色法で PP に効果的に取り込まれることも分かった。また、加熱混練法で着色マスターバッチを作製して、押出成形機でフィルム化が可能であることも示唆された。

第 4 章では、二色性比の高いアゾ系二色性色素と一軸延伸した超延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて、高圧染色法で染色することにより、PET 偏光フィルムを作製し、その偏光特性の評価結果をまとめた。

アゾ系二色性色素の分子軌道計算を行った結果、これら二色性色素は分子長軸方向と遷移モーメントの方向が一致し、高い二色性比を示すことが示唆された。高い二色性比を有するアゾ系二色性色素と一軸超延伸 PET フィルムを用いて、高圧染色法で作製した PET 偏光フィルムの単色偏光度は、使用する色素分子に強く依存し、7.86~10.2 の高い二色性比、89~98% の単色偏光度を示すものも見出

された。また、最適比の黄色、赤色、青色のジスアゾ系またはトリスアゾ系二色性色素と超延伸 PET を用いて、高圧染色することで、容易に偏光度 99%、色度座標の x, y 値がともに 0.31 のニュートラルグレーの偏光フィルムが作製できることを見出した。また、ここで作製した PET 偏光フィルムは、80℃、90%湿度下で、1000 時間以上の耐湿潤性、耐熱性に優れたものであった。

第5章では、新規な近赤外吸収色素として、二つの四角酸ユニットを種々の  $\pi$  共役スペーサーで連結した拡張型ビスクアリリウム色素を分子設計し、 $\pi$  共役スペーサーにビフェニル、カルバゾール、ピレン、アントラセン、オリゴチオフェンを用い、種々の末端複素環や芳香環との組み合わせによる新規なスクアリリウム系近赤外吸収色素の合成と光学特性の検討結果をまとめた。

はじめに、 $\pi$  共役スペーサーのジブロモ誘導体等と四角酸のスズ誘導体との Stille-Coupling 反応により、共役スペーサーで連結した拡張型ビスクアリリウム酸前駆体を合成し、次に活性メチレン基を有する種々の複素環化合物との縮合反応により、近赤外吸収色素を得ることができた。特に、ピレン架橋スペーサーとベンゾインドリン系複素環成分との組み合わせでは、吸収スペクトルが著しく赤色シフトし、770 nm に吸収主波長が認められた。合成したアレーン架橋型ビスクアリリウム色素は、また、蛍光発光特性を示し、一部には近赤外領域に発光を示す色素も得られた。チオフェン架橋型ビスクアリリウム色素の合成には、モノチオフェン、ビチオフェン、およびターチオフェンを架橋スペーサーとして用い、得られた色素はいずれも近赤外領域 (772~807 nm) に光吸収特性を示した。架橋スペーサーのチオフェン環の数が増加すると、 $\pi$  共役系の部分的な切断による吸収主波長の青色シフトが認められた。また、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにおいても、チオフェン環を増やすことにより、チオフェン環の  $\beta$ -位プロトンのシグナルが、より高磁場で観測された。チオフェン架橋型ビスクアリリウム色素はいずれも蛍光発光特性を示したが、それらの発光強度は典型的なスクアリリウム色素の発光よりも弱いものであることが分かった。

第6章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

## 審査結果の要旨

本論文は、ディスプレイ分野に応用される機能性色素として、薄型液晶ディスプレイの偏光フィルムとして、ポリエステルやポリプロピレンを基材とする偏光フィルムを可能とする二色性色素や PDP 分野への応用を目指した新規な近赤外吸収色素の分子設計と合成、さらに、これら二色性色素を用いた偏光フィルムの高性能化に関する研究成果をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

(1) 耐熱性を改善した新規チエノチアゾール環およびベンゾチアゾール環を有するアゾ系二色性色素を合成し、ラビング処理ガラス基板に塗布するだけで高い二色性比を発現するアゾ系二色性色素を見出した。また、ラビング方向に二色性色素が配列しながら、小さな結晶塊を形成して、高い二色性比を形成していることを、AMF 画像から明らかにした。

(2) アゾ系二色性色素を用いて、ポリプロピレン (PP) フィルムを高圧染色した後の一軸延伸により PP 偏光フィルムを得ることに成功した。特に、一軸延伸アタクチック PP フィルムを用いることで、高い二色性比と偏光度を有する PP 偏光フィルムが得られることを見出した。

(3) 二色性比の高いアゾ系二色性色素と一軸延伸した超延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

を用いて、高圧染色法で染色することにより、PET 偏光フィルムを作製することに成功した。また、3原色のアゾ系二色性色素を用いて、高い偏光度を有するニュートラルグレーの偏光フィルムが作製できることを見出し、これら PET 偏光フィルムが 1000 時間以上の優れた耐熱性、耐湿潤性を有することを明らかにした。

(4) 新規な近赤外吸収色素として、二つの四角酸ユニットを種々の $\pi$ 共役スペーサーで連結した拡張型ビスクアリリウム色素を分子設計し、 $\pi$ 共役スペーサーのジプロモ誘導体と四角酸のスズ誘導体との Stille-Coupling 反応後、活性メチレンを有する種々の複素環化合物との縮合反応により、新規近赤外吸収色素を得ることができることを明らかにした。

以上の諸結果は、耐熱性や耐湿潤性に優れた偏光フィルムや PDP 用途の近赤外線遮蔽フィルムに向けた材料開発の観点から、フィルムの高性能化に関して有用な提案を行ったものであり、ディスプレイ用機能性色素の開発と機能評価技術に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。