

表示材料の最近の開発状況

馬場 宣良*

Topics and Recent Progress in Display Materials

Nobuyoshi BABA

1. はじめに

コンピューターや OA 機器の発展に伴いマン-マシン-インターフェイスとしての表示部分はますます重要な地位を占めるに至ってきた。それは現在の電子機器が IC の高度な集積化と低価格化によつて年ごとに小さくなる、いわゆる軽薄短小なる言葉が世の中に流布するようになったのに比べ、表示部分だけは軽薄ではあつても短小であつてはならず、かえつて大面積で高密度、高品質の表示が求められているからである。このような観点から最近の表示部分の開発の動きを概説してみることにする。

図 1 はマン-マシン-インターフェイスとしての表示素子の役割を图示したものである。コンピューターなどの機械の中から出力される電気信号はディスプレイから視覚を通してパターン認識され、次いで頭脳の中で高度な情報処理がなされ、判断されて次の行動を起こすべく指示が与えられることを示しているものである。

2. 表示材料の分類

表示素子を大きく分けるとみずから発光する、つまり暗いところでも見ることのできる能動素子 (Active type) と、自らは発光しない暗いところでは見えない受動素子 (Passive type) とに分けて考えることができる。

能動素子の代表は現在広く使われている CRT のことで、テレビはもちろんのことほとんど 80% 以上の OA 機器はこの CRT を表示部分に使っている。CRT は現在大量生産で作られているので、そのコストは限界に近いまで低下されており、工業的にはほとんど完成された技術となつている。これにはフォトマイクロファブリケーションの技術、印刷技術、各種の蒸着、めつき、スパッタリング、エッチング技術などの粋を集めたもので

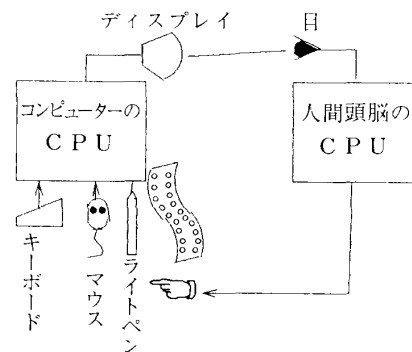


図 1 マン-マシン-インターフェイスとしてのディスプレイ

ある。

CRT の歴史はほとんど半世紀にわたる研究の成果であり、長い歴史を持つているので一朝一夕に完成されたものではない。

しかし、これから述べるフラットタイプの表示素子は最近開発研究が本格的に始められたものが大部分であり、その歴史は長いものでも十数年である。CRT は総合的には確かにすぐれたものではあるが、表示面が湾曲して画面の端の方は歪みが出ることは避けられない。また CRT は電子線を発射し、さらに加速する必要があるためにある一定の距離=厚さがどうしても必要になつてくる。そこでこれに必要な高電圧を発生するために電源関係が大きくなり、重量もかなりになつてくることは周知のとおりである (図 2)。

これを改善すべくいろいろなタイプのフラットパネルが研究されている。薄型で大面積のフラットパネルは近い将来壁掛けテレビとして一般家庭にも入り込んでいくことであろう。

昭和 63 年 2 月 7 日受付 (Received Feb. 7, 1988) (依頼解説)

* 東京都立大学工学部教授 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukasawa Setagaya-ku, Tokyo 158)

Key words: CRT display; pattern recognition; EL display; liquid crystal display; luminescence; functional material; light emitting diode; plasma display; EC display; electrophoresis.

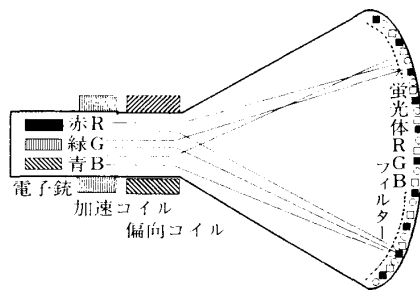


図 2 カラー CRT の構造

3. 発光型表示材料

3.1 エレクトロルミネッセンス (ELD)^{1)~3)}

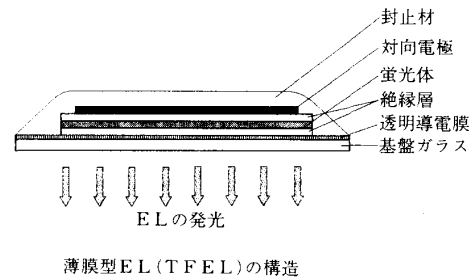
発光型の表示材料として理想的なものはこの ELD である。EL の原理は蛍光体の両端に高い電場を印加すると、加速された電子のエネルギーによって蛍光体が発光することを応用した表示材料である。この素子がつ他に追従を許さない特徴は素子全体が薄型でしかも全固体型であることである。その他の素子、例えばいま CRT に次いで広く用いられている液晶表示素子にはその名のとおり液体部分を含んでいる。また CRT は大きな真空の空間をもちかさばっている。現在電子機器部品の多くのものが究極的には全固体型を目指しており、例えば昔非常に大きい空間を占めていた真空管は、今では全固体の小さなシリコントランジスターに置き代わり、電解液を含んだアルミニウム電解コンデンサーは、小さな全固体型のタンタルコンデンサーになるといつたぐいである。また、電池にしても液体を含む乾電池からこれまた全固体型のような化銀電池にとつて代わろうとしている。こうした動きの中で表示素子もまた全固体型が理想となるのは当然のことといわねばならない。

ELD にはもう一つ他に追従を許さない特徴がある。それは発光面のバックに無反射の黒い面を用いることができ、これにより直射日光下でも表示が見えるということ、これは自動車や列車などの計器盤としてすぐれた特徴となつている。ELD は全固体型であるから振動に強く、気圧の急激な変化に対しても安定であるなど航空機の計器盤としても信頼性が高い。

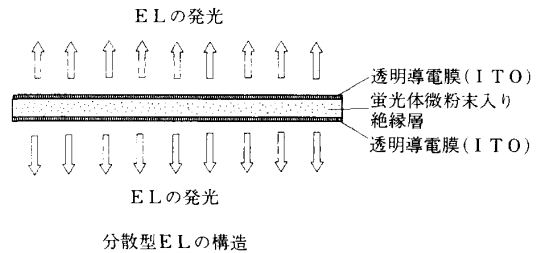
EL 素子にはその構造から次の二つに分類できる (図 3)。

3.1.1 分散型 EL

これは絶縁物の中に蛍光体の粉末を分散させて、その絶縁物の両端に高い電場を印加する構造をもつている。絶縁物の薄膜に有機物薄膜を用いることもできて、これはフレキシブルな EL 薄膜となる。膜面全体が発光するので面発光源としてインテリアなどの用途が考えられたことがあつた。現在ではディスプレイとしての直接的な用途よりも液晶表示素子などの受光型の表示素子の



薄膜型 EL (TFEL) の構造



分散型 EL の構造

図 3 薄膜型および分散型 EL の構造

バックライトとしての用途の方がもつとも有望である。発光の効率は次に述べる薄膜型に比べると低い。

3.1.2 薄膜型 EL

これは 2 枚の絶縁物の間に蛍光体層を挟み、その両端に高い電場を印加するような構造になつている。発光の効率が分散型のものに比べると高く、高い輝度のものが得られている。現在表示素子として試みられているものはこの薄膜型 EL でこれを以後 TFEL と略称する。

一方印加する電場のかけ方から分類すると

A : 直流駆動型と B : 交流駆動型の二つのタイプに分類することができる。従つて全部で 4 通りの EL 素子があるわけである。

直流型と交流型とを比べてみると、一般に交流型の方が高い輝度を得られるので発光効率はこれら四つのタイプの中では最も高い。直流型では電流が一方向にのみ流れるので、水分などの侵入があると電気分解現象などが起こりやすく、寿命が短いのが欠点である。これを改善するために電流制御層として ZnSe , $n\text{-Si}$, MnO_2 , Cu コートの ZnS 等の抵抗層を挿入する試みもなされている。このタイプの素子は直流駆動のため低電圧での駆動が可能であり、すでに 24 V で約 400 cd/m^2 、発光効率 0.1 lm/W のものが得られている。高橋らが開発した MBE 法による EL 薄膜もまた直流駆動型である。これは GaAs 単結晶の上に MBE 法を使つて ZnSe 系の蛍光体を成長させたものと報告されており、10 V 以下の電圧で発光するなど注目を集めた。

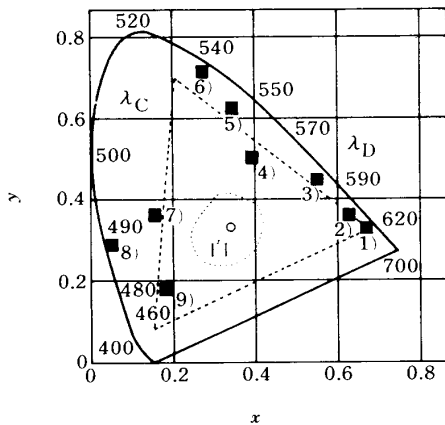
交流による駆動方法の場合には印加電圧はかなり高く 100 ボルトを超える。EL における最大の研究課題は印加電圧を低くすることに尽きるだろう。現在、EL 発光素子には赤色発光に Eu を用いた蛍光体が開発され、緑

色発光には Tb をドーブした蛍光体が高い輝度を示して
 実用段階に入っている。フルカラー表示にするためには
 3 原色が必要である。カラーテレビの 3 原色では RGB
 (Red, Green, Blue) が使われているから、もう一つ
 Blue すなわち青色発光の蛍光体が必要となる。現在の
 ところ青色発光の蛍光体に発光効率が良いものがない。
 青色発光は波長が最も短い可視領域であり、この発光を
 可能にする蛍光体母体のバンドギャップは大きいもの
 の方が有利である。それには現在の硫化亜鉛系の蛍光体母
 体に代わつて、硫化カルシウムあるいは硫化ストロンチ
 ウム系の母体が有望であると最近考えられるようになって
 きた。特に硫化ストロンチウムは Sr^{2+} のイオン半径
 がドーブされる希土類元素のイオン半径に近いため格子
 の置換が起こりやすい利点をもっている。

表 1 に現在知られている EL 用の蛍光体の種類とそ
 の発光色の一覧を示す。これを x-y 色度図に表示する

表 1 EL の種類と蛍光体 (発光材料) および発光
 色¹⁾

EL の種類	発 光 材 料	発 光 色
分散型交流 EL	ZnS : Cu, X ZnS : Cu, Mn, X ZnS : Ag, Cu, X	青-緑 黄橙色 青色
分散型直流 EL	ZnS : Cu, Mn, X CaS : Ce Ba ₂ ZnS ₃ : Mn	黄橙色 緑色 赤色
薄膜型交流 EL	ZnS : Mn ZnS : Sm, F ZnS : Eu, F ZnS : Tb, F ZnS : Tm, F CaS : Eu CaS : Ce SrS : Ce	黄橙色 橙赤色 赤色 緑色 青色 赤色 赤色 赤色 緑色 黄緑色
薄膜型直流 EL	Au/ZnSe : Mn/GaAs ITO/ZnS : Mn/ZnSe/Al ITO/ZnSe/ZnS : Tb, F/Al ITO/ZnS : Mn/p-nSi Cd ₂ SnO ₄ /ZnS : Mn/a-Si : H/Al	黄橙色 橙赤色 赤色 緑色 黄橙色 黄橙色



- 1) CaS : Eu 2) ZnS : Sm 3) ZnS : Mn
- 4) ZnS : Pr 5) ZnS : Tb 6) ZnS : Tb
- 7) SrS : Ce 8) ZnS : Tb 9) ZnS : Tm

図 4 各種薄膜 EL デバイスの色度座標

と図 4 のようになる。ここで白で囲まれた範囲は視覚的
 には色がない領域であり、点線の三角形の頂点は理想的
 な R (赤) G (緑) B (青) の座標点である。実際に得
 られている蛍光体は 1 から 9 までの四角点で表される。
 赤の頂点には非常に近いところに CaS : Eu 蛍光体があ
 るが、緑と青の頂点には近いところに適当な蛍光体はな
 く、やや離れて存在する。自然の色に忠実にするためには
 この RGB 色度図上の調節のほか、各三原色の強度
 を同じにすることが重要で、これは発光強度あるいは発
 光効率に深く関係する。また表 2 には薄膜型の EL に
 用いられる絶縁層材料をまとめた。EL の寿命は誘電体
 の絶縁破壊と膜の剥離が原因で決まる。絶縁破壊は高い
 電場勾配のもとで電子衝撃が次々と増幅されながら伝わ
 っていく。いわゆる電子なだれ現象によつて起こる。誘
 電体の持つ性質として一度絶縁破壊が起こつてもその場
 所だけが局部的に蒸発飛散し、その影響が周りに波及し
 ないタイプのを自己回復型 (SB) とよぶ。一方一
 度絶縁破壊が起こるとその破壊が周りに次々と伝播する
 タイプのを破壊伝播型 (PB) とよぶ。EL の誘電
 体としては SB 型の方が望ましい。ここで膜の剥離の
 一番の原因は水分の侵入であるといわれている。水分は
 イオン電流を増やし、電気分解現象によつてガス発生や
 ふくれが生じ、膜の剥離になるものである。ガラス基板
 からのアルカリイオンの溶出があるとイオン電流の増加
 につながる。水分の侵入を防ぐにはデバイス全体を緻密
 に封じることが第一で、それに使われる封止材の性能が
 成否の鍵を握っている。

表 3 には現在実用化されている ELD の発光色とその

表 2 薄膜型 EL に用いられる絶縁層材料²⁾

材 料	成膜法	比誘電率	絶縁耐圧	Q _{max}	破壊モード
Y ₂ O ₃	EB	11-12	3-5MV/cm	3-5μC/cm ²	SB
Sm ₂ O ₃	EB	15-16	2-4	3-6	SB
Al ₂ O ₃	EB, SP	6-10	5	4	SB
	ALE				
SiO ₂	EB/SP	4	6	2	SB
Si ₃ N ₄	SP	8	6-8	4-6	SB/PB
	PCVD				
Ta ₂ O ₅	SP	22-25	2-5	4-11	SB/PB
SiAlON	SP	6	8-9	5-6	SB
PbTiO ₃	SP	100-150	0.5	7	PB
BaTiO ₃	SP	14-55	2-3	2-4	PB
BaTa ₂ O ₆	SP	22	3.5	7	SB
PbNb ₂ O ₆	SP	41	1.5	6	SB
SrTiO ₃	SP	140	1.5-2	19-25	PB

EB : エレクトロンビーム蒸着 SP : スパッタリング

PCVD : プラズマ CVD

ALE : 原子層エビタキシー SB : 自己回復型 PB : 破壊伝播型

表 3 薄膜型交流 EL 素子の輝度と発光効率¹⁾

EL 材料	発光色	輝度 (cd/m ²)	効率 (lm/W)
ZnS : Mn	黄橙色	5 000-10 000	1-5
ZnS : Sm, F	橙赤色	600	0.05
CaS : Eu	赤色	100	0.05
ZnS : Tb, F	緑色	5 000	1.0-1.5
CaS : Ce	緑色	650	0.11
ZnS : Tm, F	青色	5	
SrS : Ce	青緑色	520	0.15

表 4 大型薄膜 EL パネルの開発状況²⁾

開発機関	表示面積 (mm ²)	画素密度 (本/mm)	電極数 (本)	画素数 (万画素)
シャープ	120×192	3.3	400× 640	25.6
松下電器産業	51×218	5.0	256×1 088	27.9
GTE	254×320	2.0	512× 640	32.8
Planar	152×244	2.6	400× 640	25.6
Lohja	98×195	2.6	256× 512	13.1
NTT	244×244	0.8	192× 192	3.7
NTT	162×246	4.2	704×1 024	72.1

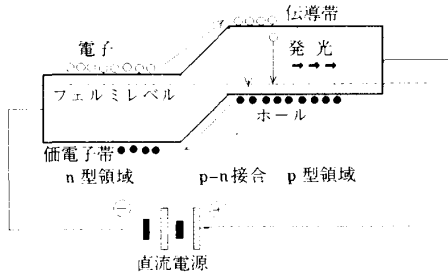


図 5 発光ダイオードの発光機構

輝度および発光効率をまとめて示す。マンガンを付活剤とした蛍光体がとびぬけて高い効率を示している。ELの発光の特色は固体の発光であるからスペクトルの半値幅は広く、やわらかい感じの発光色である。また、表4には現在開発され、あるいは実用化されている ELD の諸元を示してある。画素の数はどこのメーカーもほぼ同じであるが、これらの中で NTT だけは非常に大きいパネルを目指して試作研究をしていることが分かる。

3.2 発光ダイオード (LED)⁴⁾

発光ダイオードは GaAs や GaP などの化合物半導体の pn 接合に順方向バイアスを印加し、発生した電子正孔の対が再結合するとき光を放出する現象を利用する (図5)。化合物半導体のバンドギャップは成分元素の組成をいろいろ変化させたり、第3成分をドーブしたりして発光の色を変えることができる。この場合も赤色発光が最も容易で、青色発光が一番難しい。

発光ダイオードの作成はその pn 結合を作る技術上あまり大きいものは作りにくいので、大型のフラットパネルを目指すには本質的に不向きであろう。LED は駆動電圧が数ボルトと低く、また発光効率が比較的高いのでフラットパネルディスプレイに使うとすればポータブルなポケットパソコン (ラップトップパソコン) のようなものになるであろう。表5には LED の材料組成と発光色をまとめて示してある。

3.3 プラズマディスプレイ (PDP)^{5)~7)}

プラズマディスプレイは減圧された小さな空間に電圧を印加すると空間に存在するガスがプラズマとなりいわゆるプラズマ放電による発光を示す。EL が全固体型の発光素子であるのに比べて、この PDP は本質的に気体による発光である。従って発光の色は残留気体の種類に

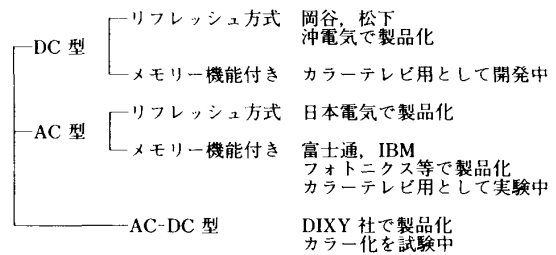
表 5 各種 LED の発光色⁴⁾

LED	発光特性			発光効率 (最高値) (lm/W)
	色	ピーク波長 (nm)	視感度 (lm/W)	
GaAs _{0.6} P _{0.4}	赤	650	70	0.35
GaAs _{0.35} P _{0.65} N	赤橙	630	190	1.2
GaAs _{0.15} P _{0.85} N	黄	590	450	1.1
GaP : Zn, O	赤	699	20	3.0
GaP : N	黄	590	450	0.45
GaP : N(LPE)*	緑	565	610	4.9
(LPE+diff)*	緑	565	610	~0.9
GaP	純緑	555	680	~0.68
GaAlAs	赤	665	35	~1.0

* LPE : Liquid-Phase Epitaxy diff : Diffusion

よつて変えることが可能である。現在のところ発光型のフラットパネルの中ではもつとも技術開発が進み、すでに数社のメーカーから製品が売り出されており、世の中に知られるようになってきている。しかしその価格はまだ CRT に比べるとかなり高く、カラー化もまだであるので、これに相当するモノクロの CRT に比べるとその価格は数倍にも達しよう。

プラズマディスプレイを分類すると次のとおりである。



PDP の表示方式は XY ドットマトリックス方式であるので発光は XY の交点で起こり、CRT のようなちらつきはなく、画面が安定している。ただ、現在市販されている PDP の大部分がネオンガス発光のオレンジ色であるため、CRT の青や緑系統の色に慣れた人には最初抵抗があるかも知れない。PDP は完全にフラットな表示面であるから画面の端の方まで直線性にすぐれている。これは図面などを取り扱う CAD にとつては極めて重要な特性といえるだろう。

最近のパソコンにはすでにプラズマディスプレイが標準装備できるように専用のインターフェイスが備えられたものもでてきている。

PDP の駆動方式には開発した会社によつていくつかの方式がある。図6には DIXY 社が開発した直流駆動型の PDP のセル構造が示されてある。縦方向と横方向とに互いに直交する多数の棒状の電極があり、電極間にはプラズマ放電が横ににじみでることを防ぐためのバリアリブが添えてある。また、カソード背面にトリガー電極が配置され、適切なタイミングでカソード電極に低い電圧を与えることによりプラズマ放電の開始電圧を低くすることができるようになってきている。この素子の有効表

表6 主要メーカーのプラズマディスプレイモジュールの製品例⁵⁾

メーカー名	沖電気工業	ディクシー	日本電気	富士通	松下電子
型名	SS640400R	D0640SB	PD640G400	FPG0909HFUA	MD400F640
放電方式	DC	DC	AC リフレッシュ	AC メモリー	DC
画素数	640×400	640×400	640×400	152×152	640×400
表示面積 (mm ²)	211×132	192×120	230×144	217×217	211×132
ドットピッチ (mm ²)	0.33×0.33	0.3×0.3	0.36×0.36	0.423×0.423	0.33×0.33
輝度* (ft. L)	50	35	20	87.6	23.4
外形寸法 (mm ²)	280×200×30	276×197×38	289×188×15	348×370×194	200×300×20
重量 (kg)	1.67	1.5	1.0	8.0	1.1

* 測定条件は各社で異なる

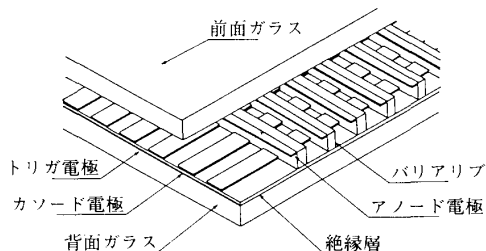


図6 DIXY社が開発したプラズマディスプレイパネルの断面図

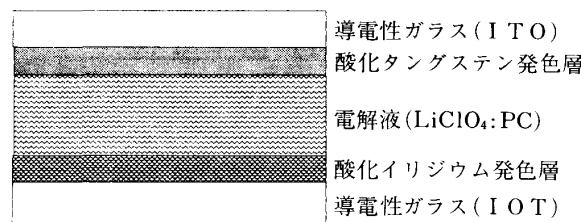


図7 ECDの基本構造(相補型)

示面積は 192×120 mm で (ドット数は 640×400) パネルの厚さはわずかに 38 mm である。

表6に現在生産されている各社のプラズマディスプレイの諸元をまとめて示した。

4. 受光型ディスプレイ

4.1 エレクトロクロミック表示素子 (ECD)^{8)~16)}

エレクトロクロミズムとは電気で色が変わるという意味で、正確には物質に電流を流すと電流の方向によってその物質の光学吸収の性質が可逆的に変化する現象をいう。J. R. PLATT¹⁷⁾による定義にはもつと広い範囲の現象まで含まれているが、ここでは電気化学的な現象のみに限定して解説する(図7)。

電気化学的現象が起こるためには二つの電極とその間に存在する電解質の3要素によって構成される。電流は一方の電極から電解質に向かって流れ、もう一方の電極から外部に出ていく。電流の流れる方向に着目すると、電極から電解質に向かって電流が流れ込むところで酸化が起こり、電解質から電極に向かって電流が流れるところで還元が起こる。そこで酸化あるいは還元が起こったとき物質の色が変化すればエレクトロクロミズム現象は起こり得るわけである。

物質に色が現れるということを物質の電子構造から考察してみると次のようになる。まず対象となる物質の電子構造は絶縁体あるいは半導体でなければならない。そのバンドギャップは 1.7 eV 以上であつて可視光線のいずれかの波長領域に吸収が現れることが必要である。バンドギャップが 1.7 eV 以下ではすべての可視光線は吸収され、黒色となる。このような制限からエレクトロク

ロミズム現象を示すものの条件はおのずから定まる。

(1) 酸化物: バンドギャップが適当な範囲にあるものという遷移金属酸化物が挙げられる。酸化アルミニウムのようにバンドギャップが 6 eV 近くもあるものではこの条件を満たさない。一方バンドギャップがたいへん小さくて、ほとんど電子伝導体に近い銀や水銀の酸化物では EC の見込みは少ない。

(2) 酸化物以外では金属錯体が考えられる。遷移金属や希土類元素の錯体は中心元素の酸化数が変化することによってその吸収スペクトルが大きく変化する。

(3) 色素あるいは染料に似た構造を持った有機物で酸化還元で色が変わるもの、多くの染料はその合成段階で酸化あるいは還元反応を経由し、その際色が変化する。

表7には現在までに知られている EC 材料とその色をまとめて示す。金属酸化物が多いが、有機物や有機の配位子を付けた金属錯体もある。この表の中で発色の項に酸化発色型とが書いてあるが、酸化発色型とは酸化状態で色が現れ、還元状態の時にはほとんど無色となるような物質である。還元発色型とはこれと反対に還元状態で発色し、酸化状態でほとんど無色になるような物質のことである。金属酸化物についていえば、酸化発色型のは周期律表で遷移金属の d 電子が半分以上満たされているニッケルとかイリジウムによく現れ、還元発色型は d 電子が半分以上しか満たされていないタングステンとかニオブのようなものによく現れている。いずれの場合にも発色状態では混合原子価状態をとることが多く、その化学構造または電子構造はたいへん複雑なものが多い。

希土類元素を中心にもつジフタロシアニン錯体は印加電圧によってその色が数種類も変わるいわゆるマルチカラー特性を示すことで注目を浴びている。現在までに希

表 7 現在までに公表されている ECD 材料 (無機材料)⁸⁾

材 料	色 変 化	研 究 発 表 者	作 成 法 等
WO ₃	還元発色型 青-無色	S. K. DEB	真空蒸着法
MoO ₃	還元発色型 青-無色	佐藤, 馬場	真空蒸着法
Nb ₂ O ₅	還元発色型 青-無色	B. REICHMANN	スパッタ
V ₂ O ₅	酸化で黄-還元で緑	古宇田, 吉野	コロイド成膜法
TiO ₂	還元発色型 青-無色	井上, 小門	コロイド分散
NiOOH	酸化発色型 褐色-無色	D. TENCH	電解成膜法
CoOOH	酸化発色型 褐色-無色	D. TENCH	電解成膜法
Rh ₂ O ₃	酸化で黄-還元で暗緑	S. GOTTESFELD	スパッタ
IrOOH	酸化発色型 暗青-無色	吉野, 馬場	PR 電解成膜法
ヘプチルピオロゲン	酸化で無色-還元で赤紫	安田	シクロデキストリンと包接化合物
K ₂ Fe[Fe(CN) ₆]	酸化発色型 青色-無色	板谷	電解成膜法
Fe[Fe(CN) ₅ CO]	酸化発色型 青色-無色	山中	電解成膜法
W ₄ O ₈ (C ₂ O ₄) _x	還元発色型 青色-無色	多田, 河原	化学析出法
Lu-ジフタロシアン	マルチカラー		真空蒸着法
Er-ジフタロシアン	マルチカラー	山名, 山本	または LB
Pr-ジフタロシアン	マルチカラー	小門, 山口	膜法
InN	酸化で灰色 還元で黄	高井	RF イオンプレーティング
SnN _x	酸化で灰色 還元で明褐色	高井	RF イオンプレーティング

土類元素としてルテシウム, プラセオジウム, エルビウムなどが報告されている。

ECD の特徴はその発色機構が電気化学的なものであること, 自然光を選択吸収して拡散反射するために表示が自然の色に近く, ディスプレイを長時間見ても目の疲れが少ないことなどである。拡散反射であるために表示を見る方向によつてその見え方が異なることはない。これを視角依存性がないという。この点が次に述べる液晶表示素子とは大きく違う点である。

もう一つの特徴はこの ECD には表示内容にメモリー性があるということである。このメモリー性とはいつたん表示が現れると, その後は印加電圧を取り除いても表示内容はそのまま保存され, 数日間から数週間にわたつて維持されることをいう。従つて時計のように毎秒表示内容を更新するようなディスプレイにはこの ECD は向かないが, 株価表示とか数日に 1 回の内容更新でよいような掲示板的な用途には向いている。液晶表示板は大型のものを作るとは技術的には困難があるが, ECD はその構造上ガラス板の間のピッチの精度があまりうるさくないので, 大型のものが容易に作製できるという利点がある。しかし欠点も多い。第 1 に ECD は電気化学反応であるために, その応答速度は他の表示素子に比べて遅い。また, 化学反応を伴うということは物質が変化するという事なので, 繰返し寿命と信頼性が十分ではない。

製造コストの面でも液晶表示素子にはかなりの開きがあつて, 当面同じ目的の市場では勝負にならない。これからは ECD は大面積化, メモリー性といった特性を活用した用途開発になつていくものと思われる。そのような観点から次のようなものは今後更に開発が進められるものとなるだろう。

(1) 調光ガラス: カーテンの要らない窓として ECD を用いた調光ガラス窓はたいへん魅力のある分野として硝子会社では取り組んでいるようである。自動車の窓にも用いようとする試みも一部にはなされている。

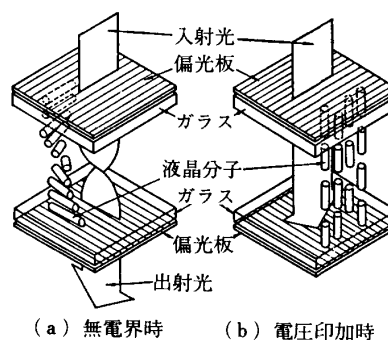
(2) 防眩ミラー: 自動車の室内バックミラーやサイド

ミラーには夜間後からヘッドライトを照らされたときまぶしすぎて困ることがある。このようなときに反射率が変化するミラーがあると車の付加価値が高くなり, セールスポイントの一つになるとされている。この反射率の変化するミラーに ECD は最適である。応答速度が遅いことの方がこの時には有利に働く。

(3) 高圧電線の漏電検知器: 山中など常時人の巡回監視が行われにくいところにある高圧電線の絶縁不良はその初期には発見が難しいものといわれている。それは雨の日とか湿度の高いときのみ現れるからである。この漏電検知に ECD のメモリー性を利用して漏電箇所を記録し, 早期発見する試みが凸版印刷(株)中央研究所と四国電力(株)との共同開発で行われてきている。今後の成果が期待される。

4.2 液晶表示素子 (LCD)^{18)~20)}

非発光型のディスプレイの中でもつとも一般的なものは液晶表示素子である。液晶材料の開発も進み以前に比べると表示のコントラストはかなりよくなつた。通常は TN 型の表示方式を使つている (図 8)。TN 方式とは Twisted Nematic 型という意味で片方のガラス面からもう一方のガラス面に向かつて 90°ねじれた形となつてお



TN 方式の LCD (a) 無電界時は, 旋光性を有し, (b) 電圧印加時には旋光性が失われる。上下の偏光板は 90° 交差しており電界により入射光の透過を制御し, コントラストを生じさせる。

図 8 TN 型液晶ディスプレイの原理²⁰⁾

り、電場が印加されるとそのねじれが解けてすべての液晶分子が電場の方向に整列するようになる。あらかじめ 90°に交差するように両面のガラスの上に偏光板を設けておくと、電場がかかっているところの液晶分子は 90°にねじれながら整列しているため偏光の光は透過し明るく見える。電場がかかるところの液晶分子はねじれた形に整列していないので偏光された光はこれを透過することができず暗く見える。この原理を利用して表示を行う。ここで液晶を最初にガラス面に整列させるには特殊な表面処理が必要になる。通常はラッピングという工程でガラス表面を刷毛のようなもので一定方向にブラッシングし、ガラス表面に吸着する液晶の第一層の配列方向を決める。最近では液晶のねじれの角度を 90°よ

り大きくし 370°に及ぶ回転角を与える方式も出てきている。

液晶表示方式には TN 型のほかにゲスト-ホスト型 (GH 型) というものもある。コントラストが良くないのであまり用いられていない。

液晶自体については種々のものが開発され、最近では強誘電性液晶というのが話題になってきている。これは応答速度が格段に速く、コントラストもすぐれているのである。強誘電性液晶とは液晶分子自体に恒久的な電気分極 (永久双極子) が存在するので電場に対する応答が速いのである。表 8 にはいくつかの代表的な強誘電性液晶を示した。

一方液晶の駆動方法についても画素の一個一個に IC を対応させて液晶に On-Off を与える電圧を制御する Active Matrix 方式というのが出てきている。この方式のものは画面のコントラストが改善され見やすくなっている。しかし液晶の画素の数だけ IC が必要になるのでかなりのコスト高になる。そこでもうすこし安い材料で IC の代わるような駆動方法も研究されている。その一つの可能性として非直線性の V-I 特性を持った抵抗素子 MIM とか MOS 構造の接合素子が挙げられる。

液晶表示素子のカラー化はもう一つの大きな要望である。液晶自体は原理的に明暗、あるいは白黒の表示しかできないので、カラー化するためには RGB 三原色のフィルターを用いる。通常でも小さな液晶の画素の一つ一つを更に 3 原色のフィルターに分けることはフォトエッチング技術や印刷などの微細加工技術が必要である。

図 9 は日本写真印刷(株)提供のカラーフィルターの拡大図で、1こまの実際の大きさはわずかに 0.1 mm のオーダーである。ちなみに現在多用されている高密度カラー CRT のドットサイズは 0.3 mm であるからこのフィルターの細かさがいかに小さいかが分かるだろう。このカラーフィルターはフォトリソグラフィ技術によって作られるのであるが、この RGB を色度図上に表すと図 10 のようになっている。

液晶表示板のもつとも大きな欠点は見る角度によつてはたいへん見にくくなることで、これを視覚依存性があるという。ガラス表面は 4% 程度の表面正反射があつて表裏 2 枚のガラスを合わせるとかなりの割合になる。この表面正反射をいかに低減するかということも大きな課題となつている。表面反射率を小さくする、あるいは全くゼロにすることは多層構造の薄膜を付けることによつてある程度可能であることが計算されている。我々が使用している眼鏡の表面にも正反射を抑えるコーティングがなされているものがあることはよく知られている。通常は低い屈折率をもつ MgF₂ の薄膜を蒸着する方法がとられているが、大面積を処理するには不適當である。そこでこれに代わつてガラスの表面をふつ化水素酸で

表 8 代表的な強誘電性液晶の分子構造

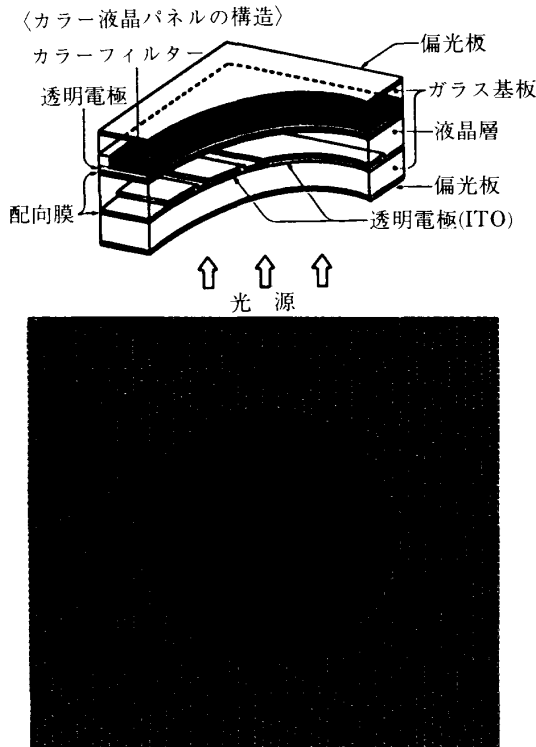
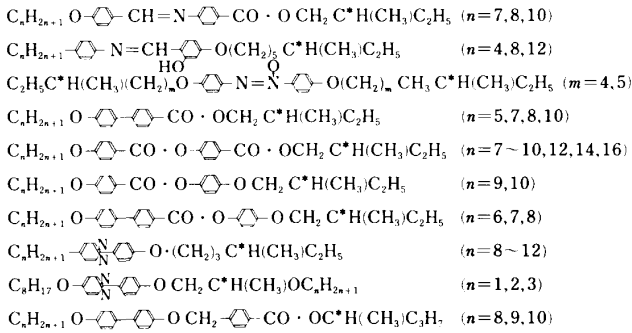


図 9 液晶用カラーフィルターの構造 (上) 断面 (下) フィルターの拡大図

表 9 各種平面表示材料の比較

	表示素子	表示原理	大面積化	高密度化	カラー化	問題点
受光型	液晶 エレクトロクロミック 電気泳動型	電界による液晶の配向 電気化学反応 色変化 着色コロイド粒子の電着	不適 可 可	可 困難 困難	可 困難 困難	視角依存性 寿命 安定性
発光型	エレクトロルミネッセンス プラズマ 蛍光表示板 発光ダイオード 平板型 CRT	蛍光体の電界発光 気体の電界発光 熱電子の蛍光体刺激 電子ホールの再結合発光 加速電子の蛍光体刺激	やや可 可 不適 不適 不適	可 可 不適 不適 不適	やや可 やや可 可 困難 可	高電圧 高電流 大面積化 格 構造複雑
	参考 CRT	加速電子の蛍光体刺激	可	可	可	大容積

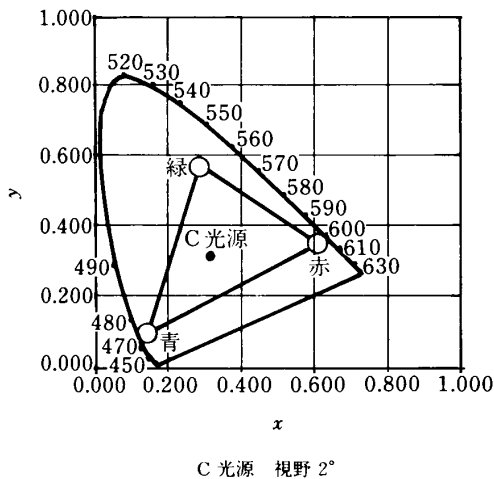


図 10 液晶用カラーフィルターの色度図

エッチングしてガラス表面を約 1000 Å 程度ポーラスにして反射率を低減する方法がある。この時ポーラス層の孔の大きさは光の波長より小さいので、ポーラス層はガラスと空気の間当たる平均の屈折率をもつた透明体として挙動する。これは低屈折率の層をコーティングしたと同様な効果である。ふつ化水素酸の代わりにけいふつ化水素酸を用いると更に良い結果が得られたとの報告がある。

液晶の動作に悪影響を及ぼす成分の一つにガラス内部から溶け出してくるナトリウムイオンがある。これを防止するためにガラスの表面に SiO_2 の薄膜を作ることも行われている。

4.3 電気泳動型表示素子 (EPID)²¹⁾²²⁾

この表示素子はまだ研究段階にあるもので、製品として出回っているものではないが、今後の動きが注目される表示方式である。その動作原理は次のとおりである。適当な分散媒の中にコロイド粒子を懸濁した状態にして 2 枚の導電性ガラス (ITO) の間に挟み、これに直流電場を加えるとコロイド粒子は電荷を帯びているのでどちらかの電極方向へ泳動し付着する。ここでコロイド粒子に色をつけておくとコロイド粒子が付着したところに表示が現れる。コロイド粒子の移動は界面導電現象によるもので、これにはコロイド粒子の電位が重要である。コロイド粒子として白色の酸化チタンコロイドが用いら

れるが、酸化チタンの比重は 4.2 とやや大きいので、水の中では重力の力で沈降しやすい。そこで長期間安定にコロイド状態を保つためにはコロイドの凝集を防ぐような界面活性剤を選ぶ必要がある。理想的にはコロイド粒子の比重と分散媒の比重とをできるだけ近接させて重力による沈降を防止することが一番である。そのためには溶媒の比重を上げるか、コロイド粒子の比重を水の比重の近づけるかいずれかである。溶媒の比重を上げることは現実的ではないので、コロイドにできるだけ比重の軽い物質を選ぶことになろう。

EPID で表示される色調は ECD と同じく自然光の拡散反射であるので、目には優しく理想的なディスプレイシステムと思われる。一度電極に付着したコロイド粒子は Van der Waales 力でそのまま留まるので ECD と同じくメモリー機能を有する。

5. おわりに

以上現在製造市販されている、あるいは開発研究の途中にある表示材料を表示方式別に分けて解説した。これから現時点での実用性の比較をすると表 9 のようになる。今後どのタイプの表示方式が主流になるかということは即断できないが、世の中のニーズの多様化と、新しい周辺機器の開発および労働環境衛生上の観点から、また量産性と価格の均衡からおのずから選択されて決まってくるものと思われる。

文 献

- 1) 中西洋一郎: 電子材料表面処理技術部会講演テキスト (金属表面技術協会編) (1987 年 5 月)
- 2) 辻山文治郎: 電子材料表面処理技術部会講演テキスト (金属表面技術協会編) (1987 年 5 月)
- 3) 関戸睦弘: 表示材料表面技術 (1987), p. 159 [リアライズ社]
- 4) 機能材料 [上] (本間基文, 北田正弘編) (1981), p. 123 [アグネ社]
- 5) 村上 宏: 表示材料表面技術 (1987), p. 173 [リアライズ社]
- 6) 村上 宏: 電子材料表面処理技術部会講演テキスト (金属表面技術協会編) (1986 年 4 月)
- 7) 関川忠彦: 電子材料表面処理技術部会講演テキスト (金属表面技術協会編) (1986 年 4 月)
- 8) 馬場宣良, 渡辺誠一: 金属表面技術, 35 (1984), p. 498
- 9) 佐藤 進, 清野陽介: 電子通信学会論文誌, 165 (1982),

- p. 629
- 10) 井上英一, 小門 宏, 伊沢 晃: 応用物理, **43** (1974), p. 1
 - 11) B. REICHMANN and A. J. BARD: *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), p. 241
 - 12) S. GOTTESFELD and J. P. E. MACINTYRE: *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979), p. 1077
 - 13) Y. SATO, K. ONO, T. KOBAYASHI, H. WAKABAYASHI and H. YAMANAKA: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), p. 570
 - 14) 多田弘明, 藤野耕三, 河原秀夫: NSG Technical Report No. 3 (1986), p. 9
 - 15) 山名昌男: 応用物理, **48** (1979), p. 411
 - 16) O. TAKAI: Proc. 6 th Int. Display Research Conf. (Japan Display'86) (1986), p. 364
 - 17) J. R. PLATT: *J. Chem. Phys.*, **34** (1961), p. 862
 - 18) 苗村省平: 表示材料表面技術 (1987), p. 21 [リアライズ社]
 - 19) 宮沢 要: 電子材料表面処理技術部会講演テキスト (金属表現技術協会編) (1984年11月)
 - 20) 両角伸治: 日本の科学と技術, **9-10** (1984), p. 52
 - 21) 馬場宣良: 電気化学, **54** (1986), p. 99
 - 22) 馬場宣良, 本間英夫, 逢坂啓彌, 小山昇共著: 電子材料 (1986), p. 73 [講談社サイエンティフィック]