

顔料分散型カラーフィルターの開発と関連研究

繊維高分子材料研究所 市村國宏

フルカラー液晶表示デバイス（LCD）に搭載されているカラーフィルターは、織高研、大日本印刷ならびに諸星インキ（現 DNP ファインケミカル）の共同研究開発の成果に基づく。当初は、水溶性感光性ポリマーPVA-SbQを用いる染色型カラーフィルターを目指したが、耐光性に対する危惧を考慮して顔料分散法へと開発方針を転換した。顔料分散系には紫外波長領域に「スペクトルの窓」があり、顔料を超微粒子化することによって透明色材になりうると着想したためである。実際に、有機顔料の粒子径がおよそ 100 nm 以下になると、透明性が急激に増大することを発見し、PVA-SbQ による光パターンニングが可能であることを実証した。この顔料分散型カラーフィルターは 1980 年後半に LCD にはじめて搭載され、1990 年中旬以降グローバルスタンダードとなっている。また、この開発は液晶光配向という新しい研究領域の開拓につながった。

1. はじめに

液晶表示デバイス（以下、LCD と略す）に搭載される部材は数多いが、そのほとんどはデバイスの中に組み込まれている。そのため、利用者の眼に直接触れることはない（図 1）¹⁾。一方、色鮮やかな画像を演出するカラーフィルターは偏光フィルムを通して直接目にする光学素子であり、数億人以上の人たちが多種多様な端末表示装置から大型液晶テレビに至るまで、カラーフィルターを透過した光を見ているだろう。しかし、その LCD の色合いが、自動車や新幹線の車体さらには色鮮やかな野外広告などを彩る塗料に用いられ

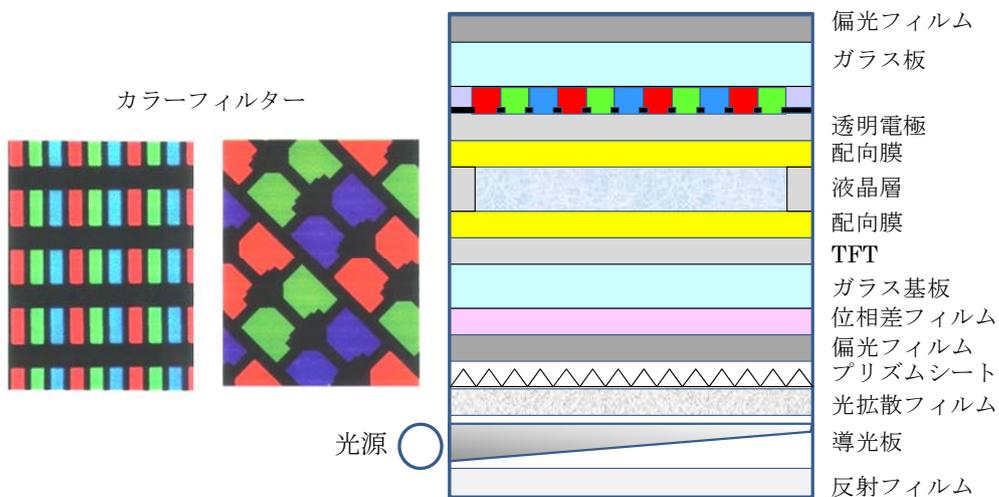


図 1 LCD 構成の模式図と開発当時のカラーフィルターの例

る有機顔料によることを知る人はほとんどいない。塗料の色調が長期間にわたって直射日光に曝されても色褪せないことと同じように、LCD のカラー映像の色調はバックライトの光を浴び続けてもなんら変化しない。これが LCD 用顔料分散型カラーフィルターの最大の特徴であり、グローバルスタンダードとなった理由の一つである。

顔料分散型カラーフィルターは 1990 年代中頃から主流となったが²⁾、その研究開発は 1982 年 1 月から開始された繊維高分子材料研究所（以下、繊高研と略す）における諸星インキ（ザ・インクテックを経て現 DNP ファインケミカルズ）への技術指導にさかのぼる。差し迫った LCD のフルカラー化への対応は、当時の大日本印刷にとっては喫緊の開発課題であり、技術指導の当初目的は、大日本印刷の関連会社である諸星インキを介して染色法でカラーフィルターを開発することにあった。具体的には、当時用いられていたゼラチン・クロム系感光材料に代えて、繊高研で開発された水溶性感光性ポリマーを用いる染色法を目指した。

ところが、ラボレベルでの最適化を踏まえて作成した染色型カラーフィルターを実装レベルで評価した結果、予期せぬ難題に直面した。その対処に悪戦苦闘する過程で発想し、誕生したのが顔料分散法である。現在では、ナノレベルに超微細化した顔料を透明色材として用いることは当たり前だが、ナノテクノロジーという用語がない時期に開発された顔料分散型カラーフィルターは、ナノテクノロジーの先駆けだといえよう。図 2 に、このカラーフィルターを世界ではじめて搭載した 4 インチフルカラー液晶テレビを示す。これは携帯用として発売された。30 年近くの年月を経て、一桁以上大きな画面サイズの液晶テレビや持ち運び自由なスマホやタブレットにもこの種のカラーフィルターが使われている実情に接するとき、感慨はひとしおである。

この研究開発前後それぞれには、繊高研で生み出された以下 2 つの成果が深くかかわっている。カラーフィルターは微細な有機顔料を感光性ポリマーフィルム中に分散し、フォトリソグラフィ法によって着色パターンを得る。ここで重要な役割を果たした材料が、繊高研で開発された水溶性感光性ポリマー PVA-SbQ である³⁾。一方、カラーフィルター開発が一段落した後に、本共同開発の提案者であり、かつ、ポリイミド液晶配向膜の発明者である大日本印刷の松尾誠さんとの会話が大きなヒントとなり、1987 年に液晶光配向という新しい現象を見出すことができた⁴⁾。これを原理とする液晶光配向膜は、20 年以上の歳月を経たのちに LCD に組み込まれるようになった。この 2 つの LCD 必須部材の基礎づくりが工業技術院によることは、当



図 2 顔料分散型カラーフィルターを最初に搭載した 1988 年東芝 4 インチ液晶カラーテレビ LZ-400D (2006 年撮影市村)

該業界でもあまり知られていないようである。

2. 背景

LCD の基礎原理の一つである TN (twisted nematic) 型ネマチック液晶セルは、1970 年前後にアメリカのケント大学およびスイスのホフマン・ラ・ロッシュによって独立に特許出願された。これを契機とするセグメント表示が電卓や腕時計に用いられ、さらに、ドットマトリックス表示へと進化して 5.5 インチ白黒液晶テレビが製品化された、さらに、1980 年頃に開発された TFT-LCD によって現在に至る LCD へと著しい展開がなされてきた⁵⁾。文献 5b を参考にして、当時の概況を図 3 にまとめる。1980 年代以降、小型テレビやパソコンモニターのフルカラー化が緊要の開発課題であった様相が見てとれる。

フルカラー化は、1981 年に内田龍男教授（東北大学）によるマイクロカラーフィルタを用いた反射型カラー LCD の提案が最初であるとされる⁶⁾。当初の LCD 用カラーフィルタ製造では、CCD カメラの撮像素子用として開発された方法が活用されていた。すなわち、ゼラチン-クロム系水溶性感光性ポリマーのパタ

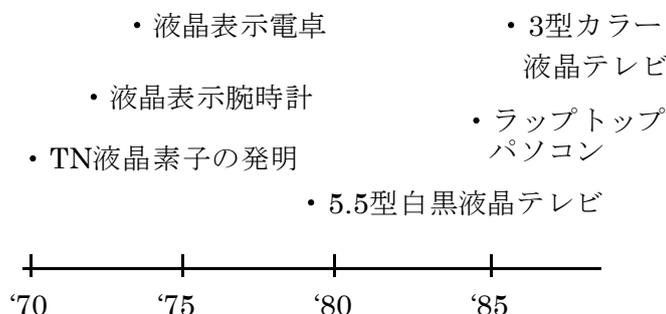


図 3 カラーフィルタ研究開発の時代背景

ーンをアニオン染料で染色する方法である。しかし、撮像素子と LCD におけるカラーフィルタでは、受光面積に大きな差があるだけでなく、後者でのカラーフィルタは常時バックライトからの光に曝されるため、格段に優れた耐光性が不可欠となる。また、ゼラチン-クロム系感光性フォトポリマーは長期保存ができない二液型であり、かつ、天然物由来ゆえの品質ばらつきは避けがたい、という欠点があった。さらに、クロムイオンに対する廃水処理対策を講じることが必要とされた。それにもかかわらず、この古典的な感光性ポリマーが家電製品製造に利用されていた理由は、ブラウン管テレビに組み込まれるシャドーマスク製造およびフルカラー化に不可欠な蛍光体粒子のパターニングのために、大量に使われていたことが背景にある⁶⁾。そのためか、ゼラチン-クロム系の欠点を克服する感光性ポリマーの開発努力は乏しかった。

図 4 には、1982 年に開始されたカラーフィルタ共同開発とそれを巡る主な出来事の推移をまとめる。この図は 2000 年までであり、21 世紀への突入と同時に日本の液晶産業は大きな屈曲点を迎え、それ以降、非常に厳しい環境へと激変している。しかし、基本部材としての顔料分散型カラーフィルタの位置づけは世界的に変わっていない。以下に、その共同開発の過程について記述する。

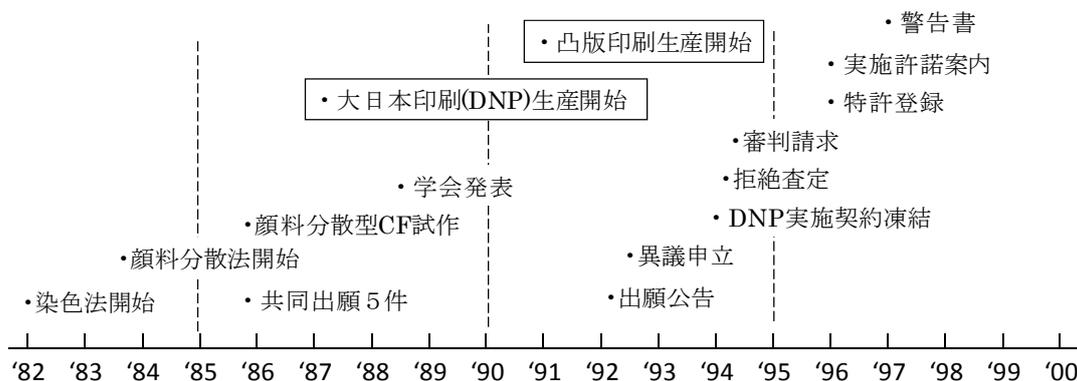


図4 顔料分散型カラーフィルター開発と関連事項の推移

3. 研究開発の推移

3.1 発端

本技術開発は、大日本印刷の松尾さんと私が高分子学会の会誌「高分子」の編集委員として1981年に出会ったことがきっかけである。ポリイミド薄膜にラビング処理を施す液晶配向膜の発明者として著名な彼は、以下の視点から、私が開発したPVA-SbQに着眼し、新規な染色法によるカラーフィルター開発を構想した。前述した脱クロム化、さらには、天然ポリマーであるゼラチン由来の品質ばらつき克服が彼の目的であった。意気投合した彼から共同開発の提案を受け、以下の理由からPVA-SbQを用いるカラーフィルターの製造は容易だと判断した。

PVA-SbQについては次節で記述するが、その合成反応と光二量化反応による光架橋反応を図5に示す。SbQはstilbazole quarternizedの略称であり、ポリビニルアルコール(PVA)のモノマー単位に対して1~2モル%という異常に低い導入率にもかかわらず、そのフィルムは例外的に高い感度を示す³⁾。また、SbQにはカチオン部位があるので、PVA-SbQの光不溶化フィルムはアニオン染料により容易に染色される。実際に、PVA-SbQおよびその関連した感光性ポリマーの感光特性を評価する際に、無色透明なパターンをアニオン染料で染色して可視化することをルーチンに行っていた。これが、フォトリソグラフィーで得られるパターンをカラーフィルター用の3原色染料で染め分けることは容易だと判断した根拠である。

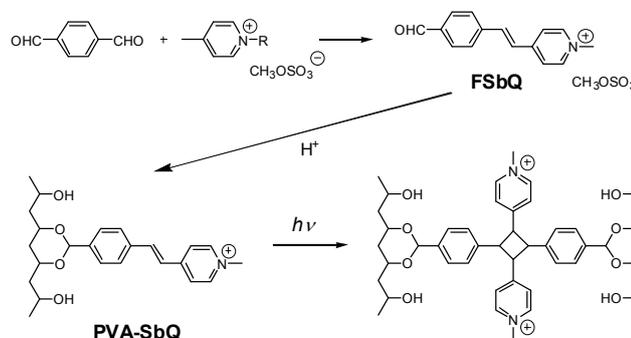


図5 PVA-SbQの合成と光架橋反応

3.2 PVA-SbQ

本論に入る前に、PVA-SbQにつ

いて説明する。1960年頃にイーストマンコダック社がポリ桂皮酸ビニルを発明してフォトリソグラフィーの新しい幕が開かれ、エレクトロニクスや印刷製版用のフォトレジストとしてさまざまな感光性ポリマーが開発された。織高研の加藤政雄さんにより開発されたポリビニロキシエチルシンナメートがその一例である⁸⁾。初期のフォトレジストには塗膜および現像ともに有機溶媒が用いられていたが、その後、環境保全に配慮し、さらに、解像性を高めるために、塗膜には特定の有機溶剤を使用し、露光後の現像処理をアルカリ水溶液で行う工程が主流となって今日に至っている。一方、ブラウン管の蛍光面作成のように、大規模なフォトリソグラフィーを行うためには、中性水のみで塗膜ならびに露光後の現像処理が不可欠であり、そのための安価な感光性ポリマーが必要であった。そこで、シャドウマスクには、ゼラチンあるいはカゼインの水溶液に重クロム酸塩を溶解した感光材料が用いられていた。実は、この水溶性感光材料は19世紀中頃に見出されたものであり、100年以上もの長い間、据え置かれたままの材料であった。一方、蛍光面作成には、PVA-クロム系がバインダーとして使われていた。また、スクリーン印刷製版にも同様に、PVA-クロム系が用いられていた。しかし、これらのクロム系水溶性感光材料には、重金属による環境汚染の他に、感光性組成物を暗所で保存性できないという重大な欠点があり、使用直前に両者を混合する二液型とならざるをえないという問題点があった。このため、1970年代には古典的なクロム系に代わる水性感光材料が切望されていたものの、その開発は遅々として進まなかった。こうした切実な状況の一端を直接知ったのは、織高研での技術相談を通してであった。

つくば移転以前の織高研が設置されていた横浜では、明治時代から絹製品の輸出拠点として位置づけられた土地柄を反映し、捺染が地場産業の一つであった。捺染には、ポリエステル等のメッシュに感光塗膜を設け、マスク越しに露光した後に水で未露光部を洗い流してステンシルを作成する工程がある。このステンシルを通過したインクで繊維製品に模様付けをする。1970年代中頃に、従業員20名程度のS化学（企業名の記憶は正確ではない）という感光材料メーカーから、捺染用スクリーン印刷感光材料について技術相談を受けたことがあった。スクリーン印刷についての知識はなかったが、外国製品より劣る感度を高めたい、という切実な要望は理解できた。一方で、できればクロム系に代わる感光材料が欲しい、とのことであった。私は当時、 α -フェニルマレイミド系の新規な感光性ポリマーの開発⁹⁾および実用化研究をソマール工業と進めていたが、有機溶剤型であるためにその企業の要望に直ちに答えることはできなかった。

それから数日後、横浜市職員として中小企業への技術支援に携わっていた鈴木隆夫さんの来訪を受けた。彼は大手製薬会社に就職したが、工場での単調な作業に飽き足らず、一念発起して公務員になったとのこと

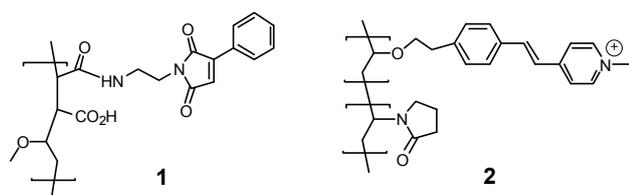


図6 スクリーン印刷製版のための試作ポリマー

であった。主な支援対象がスクリーン印刷業界であり、S化学の技術相談は彼の差し金だったらしい。スクリーン印刷用感光材料について説明をされたうえで、その開発を要請された。当時はフォトレジストやオフセット印刷製版材料を研究対象としていたので、いいですよ、といった記憶はないが、彼は再度訪問され、スクリーン印刷の実験に必要な機材一式、すなわち、木枠、紗張りのための小槌、ポリエステルメッシュ、感材を塗布するためのバケットなどを持参してきた。

彼の熱意にほだされ、さっそく木枠に紗張りしたメッシュに塗布したポリマーが、たまたま合成していたポリマー**1**である(図6)。これは無水マレイン酸とメチルビニルエーテルの共重合体から容易に合成でき、しかも高感度であったので、その応用開発をソマール工業などと検討していたことが背景にあった。このポリマーのアルコール溶液をポリエステルメッシュに塗布し、マスクを通して紫外線露光後にアルコールで現像し、きれいなパターンを得ることができた。水性インクでのスクリーン印刷用ステンシルとして使用するためには、耐水性が必要となる。そこで、イミド環へ閉環反応して耐水性を付与すべく、100°Cを越える温度で処理したところ、ステンシルがたるんで使い物にならないことがわかった。つまり、ポリエステルのガラス転移温度による制約があるため、スクリーン印刷製版工程では熱処理が許されないことを思い知った。

そこで、つぎに合成したポリマーがスチルバジリウム基で置換した水溶性の共重合体**2**である(図6)。このポリマーの塗膜は、光二量化反応によって光架橋して水に不溶となる。しかしながら、光不溶化膜は水に対して脆弱であり、スクリーン印刷製版として使える材料ではなかった。ただし、水溶性ポリマーの利点を活用し、酵素の光固定化膜として機能することは確認できた¹⁰⁾。これは、ポリマーによる酵素を光固定化する最初の例として学術的な意義はあったが、膜強度が不十分なために、酵素固定化膜としても使用に耐えるものではなかった。

その後、さらなる紆余曲折を経てたどり着いた水溶性感光性ポリマーが図5に示したPVA-SbQである。テレフタルアルデヒドとピコリニウム塩から容易に合成される原料FSbQは水溶性なので、ポリビニルアルコール(PVA)の酸性水溶液中でのアセタール化反応によって容易に合成できる³⁾。光架橋性ポリマーの感度を高めるために、感光基導入率をできるだけ多くする、というのが当時の学界での常識だったが、PVAのモノマー単位あたり数モル%以下でクロム系より一桁以上も高い感度を示すという特異的な感光挙動を示した。実は、その感光メカニズムを高次微分スペクトル解析によって明らかにしたのは、最初の論文発表から30年後の2012年のことである¹¹⁾。

PVA-SbQはクロム系より感度特性に優れているだけでなく、永年の課題であった脱クロム化および一液化を一挙に解決し、しかも、PVAと同様に生分解性という特長がある。そこで、スクリーン印刷用製版材料への応用を検証し¹²⁾、さらに、酵素¹³⁾や葉緑体¹⁴⁾などの生体活性物質を光で固定化する研究などを行った。これらにつくば移転の1979年以前にはほぼ詰めを完了していたが、つくば移転を契機に多くの企業への技術指導に結びつい

表1 つくば移転後の技術指導（織高研総務部提供の表を改変）

| 企業 | 年度 | 概要 |
|------------|-----------------|----------------|
| 王子製紙 | 1979～1983 | スクリーン印刷感光材料 |
| ラクール薬品販売 | 1979 | 光固定化 |
| ソマール工業 | 1979 | 非ジアゾ感材 |
| 藤倉化成 | 1980～1983 | 感光性ポリマー |
| 大日本インキ化学工業 | 1981～1986 | 感光性ポリマー |
| 東洋合成工業 | 1981～1982, 1987 | FSbQ、PVA-SbQ合成 |
| 諸星インキ | 1981～1983 | カラーフィルター |
| 東亜電波工業 | 1982～1983 | 酵素光固定化 |
| 村上スクリーン | 1983～1984 | スクリーン印刷感光材料 |
| 味の素 | 1983～1985 | 酵素光固定化 |
| 日本感光紙工業 | 1983～1984 | 第二原図 |
| 三菱瓦斯化学 | 1983 | フォトレジスト |
| ダイセル化学工業 | 1983～1985 | スクリーン印刷感光材料 |
| アイセロ化学 | 1983～1988 | スクリーン印刷感光材料 |
| パイロット万年筆 | 1984～1986 | フォトクロミック材料 |
| 日清製油 | 1984 | 酵素光固定化 |
| 三洋化成 | 1984～1985 | 感光性ポリマー |
| 荏原総合研究所 | 1985～1987 | 光固定化 |
| 東洋インキ製造 | 1985～1986 | 感光性ポリマー |
| テルモ | 1985 | 光固定化 |
| 戸田工業 | 1986 | 液晶光配向 |
| 凸版印刷 | 1987～1988 | 感光性ポリマー |
| 日本合成ゴム | 1988 | 生体適合材料 |

た。その様子を表1にまとめる。技術相談も多数あったが、その記録は残っていない。PVA-SbQ 関連以外のテーマとする技術指導も行ったが、化学業界がファインケミカルへ転換する時期にあった状況が読み取れる。ちなみに、1988年4月に同所研究企画官を拝命したため、技術指導は1988年度で途絶した。

織高研での結果を元にして、東洋合成工業がPVA-SbQの実用化に成功したことを契機とし、スクリーン印刷製版材料、ジアゾ感材用第二原図、カラープルーフ、バイオセンサー用の酵素の光固定化、などへの実用化がなされた。ソニーの高精細ブラウン管テレビの蛍光面作成にも採用された。ブラウン管用に用いられるPVA-クロム系では、光パターンニング後の焼成でクロムイオンが蛍光体粒子に付着し残存する。赤色蛍光粒子はクロムイオンによって蛍光消光を受け、2割ほど発光強度が低下するのに対して、PVA-SbQでは蛍光消光が起こらない利点があるとのことであった。さらに、PVA-SbQを用いて酵母やメタン発酵菌などの膜、繊維あるいは粒子状の光固定化担体に仕上げ、これらをバイオリアクターに応用する研究も行われた。これら実用化技術の中には、技術革新のあおりを受けて市場から姿を消した例が少なくない。このような状況にあって、スクリーン印刷製版分野

では、現在でも世界各国で推定 1900 トン／年に及ぶ PVA-SbQ 系感光材料が使用されている¹⁵⁾。スクリーン印刷法は多種多様な基材への印刷に幅広く用いられており、プリンテッドエレクトロニクス分野でも重要な技法と位置づけられている。この業界ではエスピーキューあるいは SBQ で通じる¹⁶⁾。ちなみに、酵素などの生体物質の光固定化については、現在でもバイオセンサーなどへ利用されていると推察されるが、具体的な情報がない。

この水溶性感光性ポリマーに関する特許の国内における実施契約数は 21 件に及んだ¹⁷⁾。また、3 社の海外企業とはスクリーン印刷に関する実施契約が行われた。実施料としてはスクリーン印刷用が大半を占め、酵素固定化や遮光フィルムなどはそれほど大きな額ではなかった。この水溶性感光性ポリマーに関して、1982 年に科学技術長官賞、1985 年にはスクリーン印刷感光材料の実用化に対して村上スクリーンとともに井上春成賞を受賞した。また、1988 年に工業技術院長賞、1999 年には紫綬褒章の受章という栄に浴した。

3.3 染色型カラーフィルターの研究開発

カラーフィルター開発は、大日本印刷の関連企業である諸星インキへの技術指導として 1982 年 1 月から開始された。PVA-SbQ を用いる染色型カラーフィルターの課題は、赤 (R)、緑 (G) 青 (B) 三原色に対応する波長領域で十分に低い透過率、具体的には、吸光度が 3 以上となるように染色することであった。両社の担当者に、3 か月以内にできます、と宣言したために、諸星インキから派遣された小松利夫さんは、織高研から徒歩 20 分以上もかかるビジネスホテル暮らしとなり、実験を担当した。また、月に一度の月例会を開催することとした。

カラーフィルター用のアニオン染料および染色条件については、両社ですでにゼラチン系感光材料を用いた検討が十分になされていたので、PVA の重合度、けん化度および SbQ の導入率を変えたポリマーを合成し、光不溶化した薄膜の染色実験を開始した。ゼラチン系と同様に鮮明な染色フィルムが得られたが、スクリーン印刷用などに用いられる PVA-SbQ では染色濃度が不十分なことが確認された。そこで、ゼラチン塗膜の染色は塩基性アミノ酸残基へアニオン染料がイオン吸着することに基づくとの前提で、ゼラチンと同程度

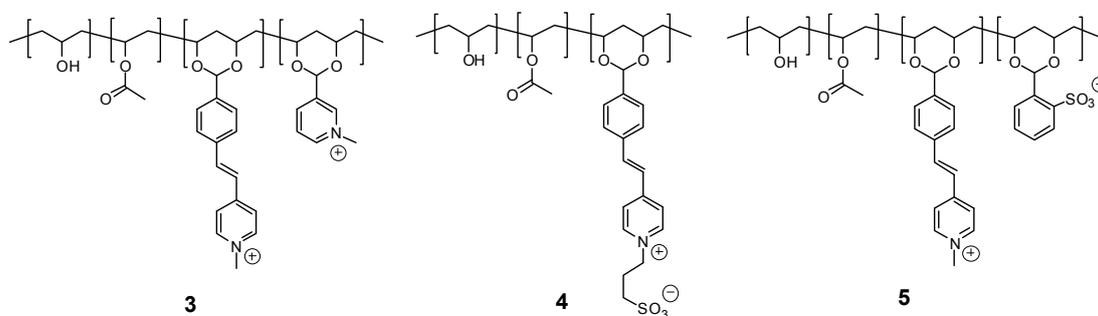


図 7 染色用 PVA-SbQ

のカチオン残基を PVA に導入すればよいと考えた。そのために、染色サイトとして 4 級塩残基を PVA に追加結合したポリマーを合成した。その一例が図 7 のポリマー 3 である。この種のカチオン基の導入率に対応し、ゼラチン系を上回る色濃度が確保できることが明らかとなった。予定通り、共同開発が開始されてから 3 か月足らずのことである。

この結果を受けて、大日本印刷の岡崎暁さんを中心として、このカチオン系ポリマーを用いるカラーフィルターの実証試験が開始された。この染色型カラーフィルター製造工程を図 8a に示す。当時はガラス基板上にクロム薄膜を蒸着し、フォトリソグラフィによってクロム薄膜のブラックマトリックスを形成していた。この上に PVA-SbQ 系ポリマーをスピン塗付して薄膜を形成し、フォトマスク越しに露光して水現像を施して得られるパターンを第一原色の染料で染色し、洗浄、乾燥する。第 2 原色染料による染色も同様な手順を経るが、その前に不可欠な工程が混色を防止するための防染層形成である。第 3 原色による染色も同様にして行ってカラーフィルターが得られる。その上に保護層および透明電極膜がコーティングされ、LCD に組み込まれる。初期の目的性能を十分に満たす光学特性を有するカラーフィルターが順調に得られたことから、この段階で技術指導は予定通り半年程度で終了と考えていた。

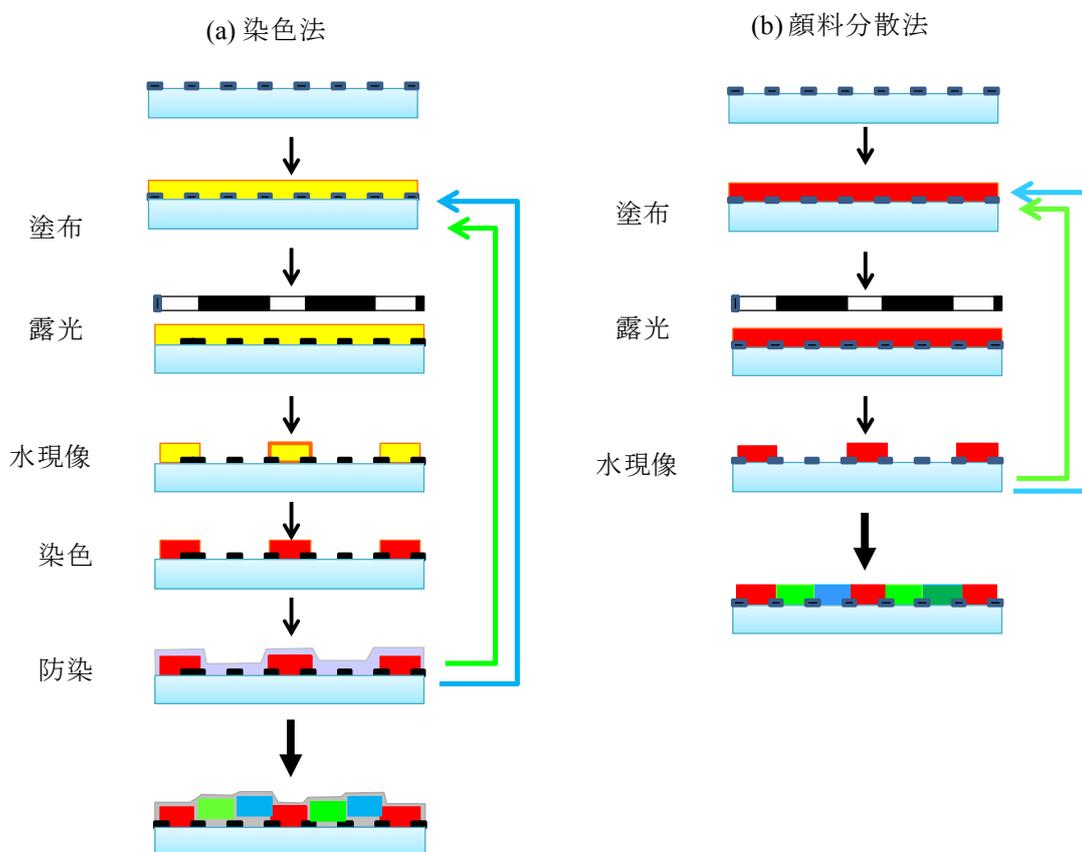


図 8 (a) 染色法および(b) 顔料分散法によるカラーフィルター製造の工程

3.4 染色法カラーフィルターの欠陥

ところが、実証評価の結果、カラーフィルターが変色するという深刻な事態に直面した。LCD への実装工程に組み込んでから初めて判明したことである。LCD を組み上げる工程では、アレー基板およびカラーフィルターをそれぞれ製造し、これを合体してからポリアミック酸溶液を塗布して薄膜を設ける。ついで、約 230°C に加熱してポリイミドへの閉環反応を行う。「松尾法」にしたがって、このポリイミド薄膜にラビング処理を施すことによっではじめて液晶配向膜となる。それ以降の工程として、液晶注入、偏光板の貼り付け、バックライトの設置などがある¹⁾。当該カラーフィルターが変色した原因は、ポリイミドへの閉環反応における高温処理であった。

LCD 製造の工程についての知識がなかった当時の私にとって、カラーフィルターにこれほどの高温処理が不可欠ということは思いもよらぬことであり、また、技術指導をはじめの際にもこの熱処理は話題にならなかった。まさに青天の霹靂である。研究所職員としては、PVA-SbQ およびその誘導体の合成と染色の結果をまとめ、幾ばくかの考察を書き加えて論文とすれば一件落着だが、企業の立場ではそうはいかない。表 1 に示した他社への技術指導の際にも、実用化研究開発で生みの苦しみを多少は体験していたので覚悟はしたが、それ以降、1 年半以上にわたって技術指導の枠を越えた苦闘がはじまった。そのため、小松さんのビジネスホテル暮らしは 2 年に及ぶことになった。

はじめに、大日本印刷からの提案で酸化防止剤添加を試みたが、望むべき効果は得られなかった。そこで、光不溶化 PVA-SbQ 膜自体が高温で変色することから、図 9 に示すメカニズムを想定した。光不溶化した PVA-SbQ 薄膜中には、未反応の SbQ 基が残存する。SbQ 基の対アニオンは FSbQ のメト硫酸イオンおよび酸触媒由来のリン酸イオンだが、水現像の過程でこれらの対アニオンの一部が水酸イオンに置換されると考えた (図 9 の 6)。これが残基 7 を経て 8 となり、加熱によって複雑な反応を起こして着色構造に変化すると想定した。これを裏付ける事実として、現像を純水ではなく、食塩などの電解質を溶解した水溶液で行うと、その光不溶化膜は熱処理しても変色しないことを確認した。塗膜中に過剰の電解質由来の対アニオンが残存するためである。しかし、この現像法では、カラーフィルター内に電解質が残存するために LCD に搭載できない。

そこで、対アニオンをポリマー鎖に固定化すべく、アニオン残基を PVA-SbQ に結合することを思いついた。その一つがベタイン構造から成る SbQ を側鎖にもつ図 7 に示した

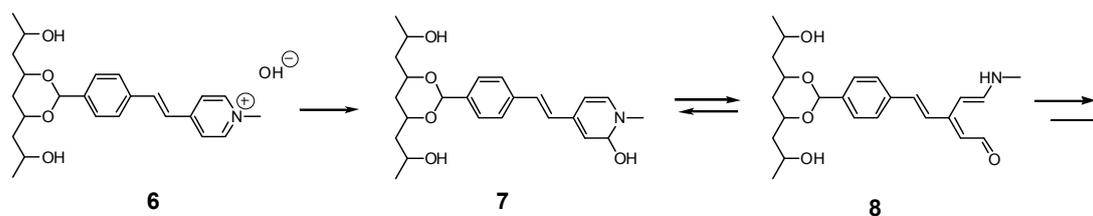


図 9 光架橋 PVA-SbQ の熱時変色反応の推定メカニズム

ポリマー**2**である¹⁸⁾。このような構造であれば、水現像後もスルホネート基は対アニオンとしてフィルム中に保持できる。想定通り、加熱による変色が起こらないことが確認された。また、スルホネート基を **SbQ** 基と分離して PVA 鎖に結合した図 7 のポリマー**3** が東洋合成化学工業によって工夫され、同様な耐熱性が得られることがわかった¹⁸⁾。これで、加熱によるフィルムの変色を抑え込む方策の見通しが立ったと安堵した。一方で、アニオン基はアニオン染料の染色効率を低下させる。そこで、ゼラチン-クロム系と同程度の色濃度を実現すべく、**SbQ** 以外のイオン性残基の導入率や染色条件などをしらみつぶしに検討する第二ステージへ進んだ。

こうした苦闘する日が続く過程で、染色型カラーフィルターの耐光性に強い懸念を抱くようになった。染料はフィルム内で孤立分子として存在する。そのため、バックライトや外部からの光によって光励起された染料分子から膜内の酸素分子へエネルギー移動が起こり、生成する三重項酸素によって染料分子が酸化分解して褪色することは避けがたいからである。また、両社との月例会でも、染色型カラーフィルターの耐光性が話題になることがあった。一方、有機顔料では、光励起状態は顔料分子間での強い相互作用によって速やかに基底状態に戻るために、優れた耐光性を示す。しかし当時は、顔料は基材を被覆する色材であり、それを多量に分散した感光性フィルムを光パターンニングすることは不可能と考えられていた⁶⁾。ところが、私はたまたま、PVA-**SbQ** に有機顔料を分散したジアゾ感材用第二原図について日本感光紙工業（現ニッカン）へ技術指導を行っていた（表 1）。そのため、漠然とはあるが、顔料によって耐光性の難題が克服できるのではないかと考えていた。

3.5 顔料分散型カラーフィルターの発想

顔料を高度に透明な色材としてカラーフィルターに仕上げるためには、2つの難関を乗り越えなければならない。入射光は顔料粒子表面からの反射、顔料粒子内部での光吸収、顔料層内部への拡散という複雑な過程を経た後に、表面層から出射する光に対応する色合いを示す。したがって、第一の課題は、顔料層への入射光をいかにして透過光のみとして取り出すかである。また、カラーフィルターに利用するためには、顔料をあらかじめ感光性ポリマー膜内に分散しなければならない。つまり、パターン形成してから染料による染色が「後染め」であるのに対して、顔料系は「先染め」である。私は、以下2つの事柄に啓発されて思考実験を行い、顔料分散「先染め型」カラーフィルターは可能だと結論した。

有機顔料を用いるカラーフィルターの実現性を明確に思い描いた発端は、金属コロイドを研究対象としていた織高研の中尾幸道さんとの雑談である。彼は、金などの金属塩の水溶液を保護コロイドの存在下で還元して金属に特有な色調をもつ透明、かつ、安定な金属コロイド水溶液を合成し、その応用展開に取り組んでいた。彼の実験室で美しい金コロイド水溶液を見る機会があり、その折に、この透明な色の原理はステンドグラスと同じだ、との説明を受けた。つまり、ステンドグラスの彩りは、ナノサイズの金属超微粒子がガラ

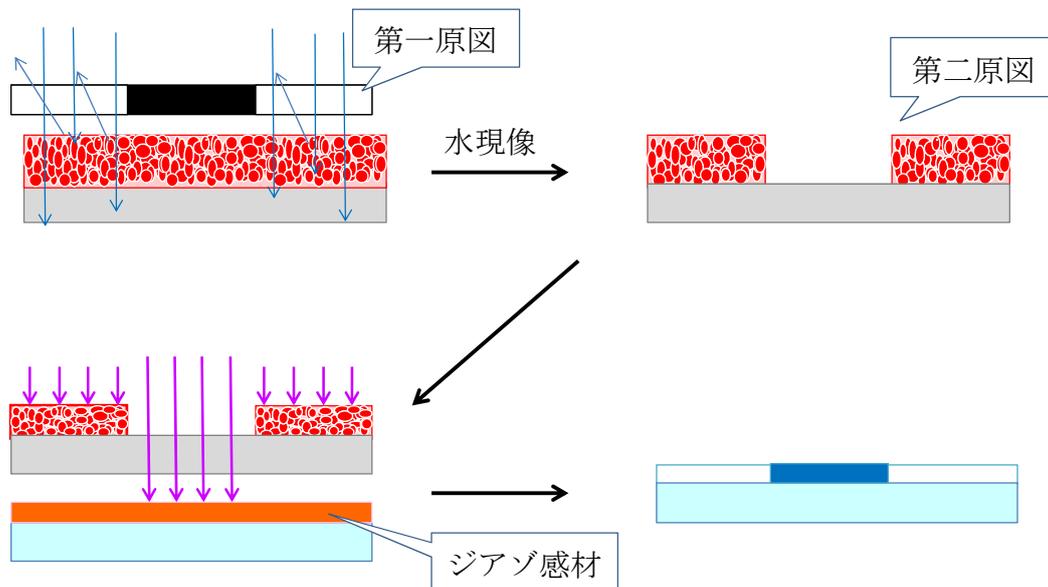


図 10 顔料分散型ジアゾ感材用第二原図

ス内に分散されているためとのことであった。その話を聞いた瞬間に、有機顔料を超微粒子化してポリマー中に分散させれば、透明なカラーフィルターが可能になると着想した。これが第一の関門を開くカギとなった。

第二の関門を開くカギは、ジアゾ感材用第二原図での出来事である。赤橙色の有機顔料を分散した PVA-SbQ 水溶液から顔料分散フィルムを作成し、銀塩フィルムで作成した第一原図のパターン越しに露光して、非画像部を水道水で洗い流してネガ型第二原図を作成する。その概略を図 10 に示す。この日本感光紙工業（現ニッカン）のアイデアに基づく第二原図での顔料の役割は、ジアゾ感材の画像部での光透過を抑え込むことである。当初は、顔料が多すぎると PVA-SbQ の光架橋反応が十分に進行せず、良好な第二原図が得られないと考えていた。つまり、光パターンニング形成能と第二原図の性能を両立させるうえで、顔料の配合量はトレードオフの関係にあると考えていた。そのため、顔料の最適な添加量を見極めることを課題にした打ち合わせを織高研で行い、実験は新潟県にある同社で行っていた。

技術指導を行ってから間もない 1983 年だったと記憶するが、同社の新入社員が誤って処方箋より一桁多い顔料を秤量し、そのまま顔料分散フィルムを作成したところ、意外なことに、かつ、幸運なことに、パターンニングは可能であり、しかも、得られた第二原図にはジアゾ感材に対して良好な遮光効果があることが明らかとなった。予定外の配合が新発見に結びつくエピソードは、エサキダイオードや導電性ポリアセチレンなどの例で聞いたことがある。このセレンディピティーは第二原図の実用化への道を開いただけでなく、カラーフィルターで胃痛と不眠に悩まされていた私にブレークスルーをもたらした。つまり、

高濃度で分散された顔料は、可視波長領域での透過率を限りなく小さくしても、PVA-SbQの感光波長領域である紫外線領域での透過率は比較的大きく、「スペクトルの窓」が存在するにちがいない。これがPVA-SbQベースの第二原図作成が可能である理由であり、カラーフィルターでも同じはずだ、と考えた。

当時のすべての色材関係者にとって、顔料の特性を決める400 nm以上の可視波長領域の吸収あるいは拡散反射スペクトルが関心の対象であり、紫外波長領域は問題外であったはずである。当初の私も同様に、顔料の高濃度分散系を紫外線でパターンニングすることは困難だ、と思い込んでいたのである。その状況を図11によって説明する。これはRGBそれぞれの顔料を50 nm程度に超微粒子化して調製した分散液の透過スペクトルの一例である¹⁹⁾。可視波長領域（図11の赤点線枠内）では、それぞれの顔料の透過率は非常に小さい。しかし、PVA-SbQが感光するおよそ300 nmから430 nmの紫外波長領域（図11の青点線枠内）の透過率は、RGB顔料によって大小の違いはあるものの、数10%である。これが新しい概念である「スペクトルの窓」である。第二原図の赤橙色の顔料濃度を一桁多くしてもPVA-SbQが感光したことは、紫外波長領域での透過率が十分に大きいことを意味する。RGB顔料も同様であるに違いない、と思いついた。

3.6 顔料分散型カラーフィルターの開発

このような思考実験をベースとして、1983年中頃の月例会で顔料をPVA-SbQに分散することを唐突に提案した。この提案はその場で受け入れられた。松尾さんの決断が決め手だったが、全員が染色法の問題点を痛感していたためであろう。とはいえ、解決すべき課題は多々ある。第二原図とカラーフィルターは、有機顔料を感光性ポリマー中に分散するという点では同じだが、顔料に求められる光学特性は正反対である。第二原図では、ジア

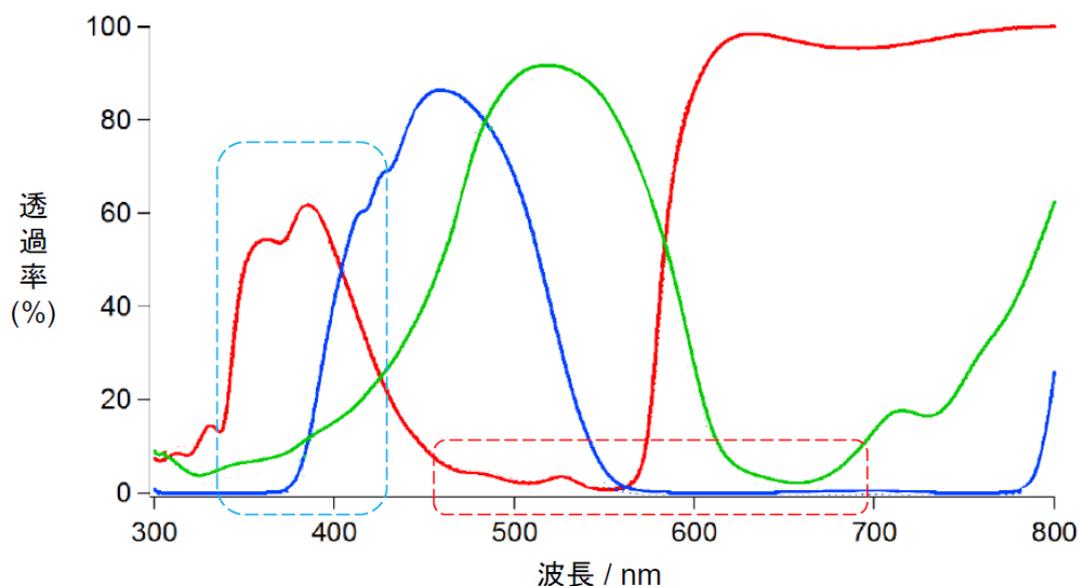


図11 三原色顔料の超微粒子分散液の透過スペクトル

ゾ感材が感光する波長領域で、顔料の光吸収ならびに光散乱をできるだけ大きくし、非画像部でのフォトマスク能を確保しなければならない。一方、カラーフィルターに求められる光学特性は真逆であり、顔料による入射光の光散乱を最小とし、透過光を最大限にしなければならない。そのためには、第一のカギであるステンドガラスと同様に、有機顔料を超微粒子化すればよいと考えた。当時の私には固体のミリング実験の経験がなかったが、幸いなことに、インクメーカーとしての諸星インキには、永年にわたる有機顔料のミリングおよび分散技術を積み重ねていた。

私の提案からひと月後の月例会で、3原色の有機顔料を分散した PVA-SbQ を用いて試作した最初のカラーフィルターが紹介された。そのときの感激は今でも忘れられない。このプロトタイプには、インクなどに使われる顔料を用いたため、三色に色分けされた試作品を室内蛍光灯に曝して眺めても、カラーフィルターとはかけ離れた透明性に劣るものであった。しかし、三色からなるパターンが明瞭に形成された顕微鏡写真を見たとき、顔料分散型カラーフィルターは実現可能だと確信した。つまり、第二原図は単色の顔料のパターンからなるが、透過スペクトルが異なるはずの RGB 有機顔料のいずれもが、PVA-SbQ によってパターン化可能であることが実証されたからである。私は万が一を想定し、顔料層と感光層とからなる 2 層型のパターン形成法を並行して行うべく、材料の準備を行っていた矢先であったが、これを直ちに取りやめた。

この予備的な知見を踏まえて、染色法から顔料分散法へと劇的に開発方針が転換された。顔料の超微粒子化については、諸星インキが有機顔料を分散した PVA-SbQ 水溶液を三本ロールによってミリングする方法に取り込んだ。湿式ミリング処理によって粒子径が小さくなるほど表面積が急激に増大し、分散性が不安定となってゲル化が起こる。そのために、適切な分散安定剤の添加が不可欠である。界面活性を有する部分けん化 PVA は分散安定剤として広く用いられるが、ここで幸運だったことは、PVA-SbQ が PVA と同様に分散安定剤として機能したことである。SbQ などのカチオン基同士によるクーロン反発も分散安定化に寄与したのであろう。その一方で、最初に問題となったのはミリング処理で調製した顔料微粒子の粒径測定である。コールターカウンターはすでに市販されていたが、織高研、両社ともにこの装置を装備していなかった。そこで、織高研で生体高分子の分子量測定のために用いられていた超遠心分離装置を借用し、粒子径が異なる成分の分画とそれらの粒子径を求めることから始めた。このため小松さんは、横浜にある諸星インキの研究室でミリング処理を行った顔料分散液をつくばに持参し、顔料分散液の分画と粒子径の測定という負担の大きな基礎データ収集に取り組んだ。

顔料超微粒子を分散したカラーペーストの開発がひと段落した折の月例会で、諸星インキの担当部長が、市村先生から顔料分散の提案があったときは困惑しました、と本音を述べられた。当時の業界では、有機顔料の超微粒子化は分散状態を不安定化してゲル化するので、鬼門とされていたのである。言い換えれば、諸星インキはミリング処理に果敢に挑戦し、多くの知恵と工夫をノウハウとして積み重ねたことになる。こうした両社の献身的

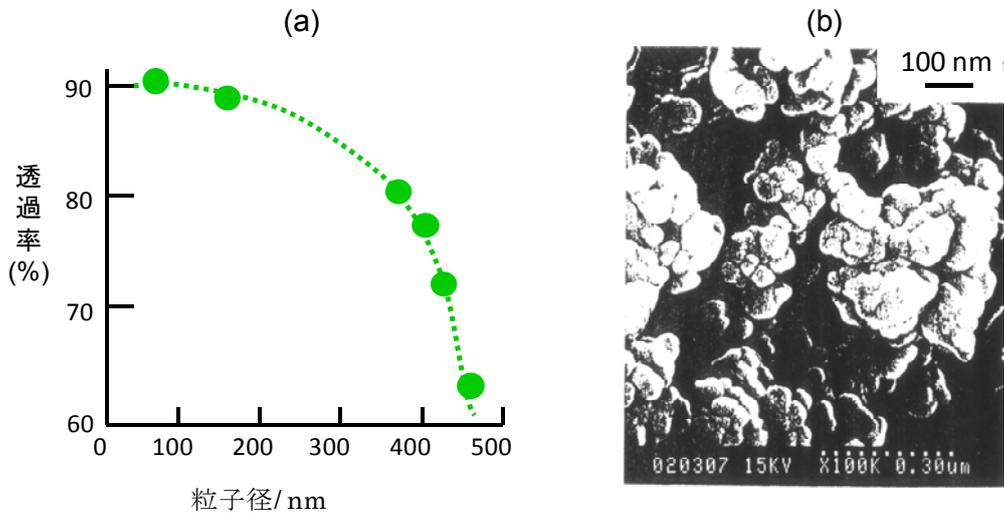


図 12 (a) フタロシアニングリーン粒子の粒子径と透過率の関係、(b) 微粒子化したフタロシアニングリーンの SEM 写真 (大日本印刷提供の図を改変)

な努力の結果、有機顔料の粒子径がある臨界値以下になると、透明性が急激に増大する事実を見いだした。データの一部を図 12 に示す。図 12a が示すように、顔料の平均粒子径が 100 nm 程度になると、透過率は急激に大きくなる。

図 12b はカラーフィルターの SEM 写真だが、粒子径に分布があるものの、100 nm 以下の顔料超微粒子の存在が確認できる。この粒子径は金属コロイド溶液中の金属微粒子の数 10nm レベルより大きい、透明色材がミリング法によって大量生産可能だということを意味する。この発見はカラーフィルター開発にかかわる両社の関係者を勇気づけ、1983 年 8 月以降、猛烈な勢いで実験が進められた。図 8b に示すように、ここで強調すべき点は、顔料分散型カラーフィルターの製造工程は、染色法での染色および防染のための 2 つの工程が不要となることである。製造工程が圧倒的に簡略化される。

1983 年 12 月に、得られた成果を基にしたカラーフィルター²⁰⁾、透明着色画像²¹⁾および透明着色画像形成用感光性組成物²²⁾の基本特許が、工業技術院、大日本印刷ならびに諸星インキから共同出願された。この透明着色画像形成用感光性組成物がいわゆるカラーレジストである。この特許出願にあたり、大日本印刷の知的財産担当者の貢献はきわめて大きい。蛇足だが、私は透明な顔料色材の他の応用として透明着色インクについての特許出願も提案したが、受け入れられなかった。その後のインクジェット顔料系インクなどを考えると残念な気もするが、カラーフィルターの膨大なマーケットが予想されていたためであろう。

私がカラーフィルター開発に直接的にかかわったのはこの時期までであり、技術指導は 1984 年 3 月で終了となったが、特許について簡単に触れておきたい。図 4 に見るように、これらの特許に対して多くの異議申し立てがなされたからである。東工大赴任後の 1992

年のことだが、大量の異議申し立てに反論するという稀有な体験をした。大日本印刷から2つの段ボール箱が郵送され、その中には、特許庁始まって以来最大数といわれた異議申立書コピーが詰め込まれていた。申立人の住所氏名からは社名をうかがい知ることができないこと、女性の名前が多いこと、などから、一社が複数の家族などの住所氏名を借用しているのだろう、などと想像しながら、内容を精査した。異議申し立ての共通した根拠は、基本特許出願後に発行された「色材工学ハンドブック」にある以下の一文であった²³⁾。ここには、「隠ぺい力が大きい顔料でも微小粒子になると透明性となる。この現象を応用して透明度の高い酸化鉄や酸化チタンなどが開発されている。」との記載がある。隠ぺい力は、投射光と測定装置は顔料塗膜に対して同じ側に位置して反射光として観察されるのに対して、カラーフィルターの光学特性は、投射光が顔料塗膜を通過した後の透過光として測定される。したがって、光学特性がまったく異なる。しかも、有機顔料についての記述はない。当然のことながら、上記した紫外線領域でのスペクトルの窓という概念もなく、その分散系によるフォトリソグラフィーが可能だ、ということもまったく示唆されていない。特許の世界では、学術的事実がこれほどまでに歪曲されるのか、と理解に苦しんだ記憶がある。大日本印刷の知財部門はこのような事実をベースとする反論を行い、特許は登録された。

3.7 顔料分散型カラーフィルターの量産と普及

1984年から1985年にかけて、染色型カラーフィルターを搭載した小型の携帯型フルカラー液晶テレビが市販されていた。その頃、小型フルカラー液晶テレビの色褪せた画面を秋葉原電気街の店頭で見たとき、顔料分散型カラーフィルターの優位性を確信し、喜んだ。一方、両社は、1985年に東芝との液晶テレビに関する共同開発に向けて、顔料分散型フォトポリマーの試作を開始した^{5c)}。三本ロールに代わる分散機が用いられたものの、要求性能を満たす粒子径をもつ顔料を上澄み液から分別するという非常に低い生産効率のもとで、サンプル出荷を行うという試行錯誤の出発であった。大日本印刷の関係者から、歩留まりは3%程度です、との内情を知らされたのは、この頃だったと記憶する。このスタートの背景には、1985年に凸版印刷が染色法でのカラーフィルター生産を開始したという事実があったのであろう。

1985年から1986年にかけて、東芝製品に対しては研究所レベルで対応していたが、1987年にエプソンのビューファインダーおよびNECのノートパソコンに向けてのカラーフィルターが加わり、量産ラインの稼働がはじまった。ついで、1988年に東芝からこの新しいカラーフィルターを搭載した4インチカラー液晶テレビが市販された(図2)。一方、1987年に岡崎さんが、これらの実績を背景に顔料分散型カラーフィルターについてはじめて学会発表を行った²⁴⁾。また、1989年には小松さんおよび私による着色感光材についての学会発表が行われた²⁵⁾。1985年の特許公開ならびにこれらの成果発表を契機として、各社が顔料分散法に取り組んだ⁶⁾。その様子は特許出願の傾向から見てとれる²⁾。1990年

を境として、公開特許件数は、それ以前に主流であった染色法は顔料分散法へと移行している。それ以外にも数多くの製法が試みられたが、いずれも実用レベルに至ることはなかった。

1990年には、ノートパソコンの出現によって市場が急激に拡大しはじめた。「パソコン元年」である。また、1990年10月26日付け日経産業新聞には、凸版印刷は壁掛けTVへの第一歩として14インチ画面で対応し、大日本印刷は15インチ画面のサンプルを複数の電機メーカーにサンプル出荷している、と報じられている^{5c)}。ただし、凸版印刷は染色法、大日本印刷は顔料分散法という大きな違い

がある。1990年6月から本格的な量産ラインが稼働し、その年以降、大日本印刷でのカラーフィルター生産は急増した²⁶⁾。それに伴い、カラーペーストの最適化や顔料に由来する消偏作用の克服などの開発努力がなされた²⁷⁾。図13に示した大日本印刷での売上金額比の推移から、液晶産業のダイナミックな成長の予兆が見てとれる。

凸版印刷が顔料分散型カラーフィルターの量産を開始したのは1991年とされる^{5c)}。これを契機に顔料分散型が一挙に主流となった。大日本印刷は1995年、1996年、1999年、2001年と相次いで量産ラインを拡充した。それとともに、感光性ポリマーはPVA-SbQから、感光波長領域のデザインがしやすいアルカリ現像型光ラジカル重合系感光材料へと移行し、ナノ粒子化に適した有機顔料の製造、顔料分散機、分散安定剤および分散方法、粒子計測方法ならびに装置など、関連技術は著しく進歩し、多くのビジネスチャンスを育ん

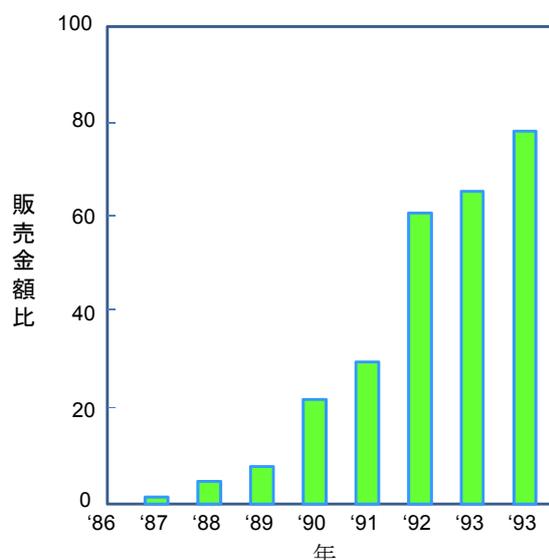


図13 大日本印刷における顔料分散型カラーフィルターの初期の生産実績(大日本印刷提供(1995年)の図を改変)

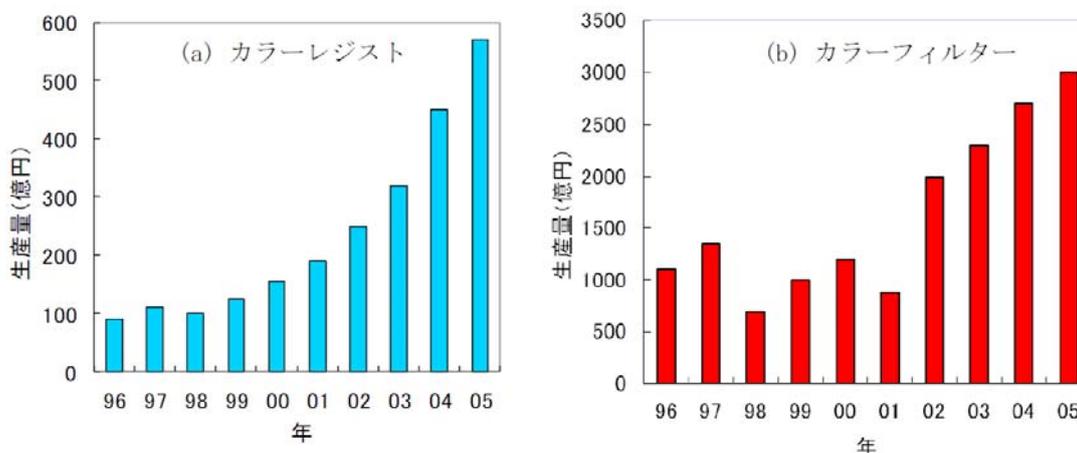


図14 (a) カラーレジストおよび(b) カラーフィルターの生産量

だ。インクジェットインキへの展開も加速したのであろう。その結果、フルカラーLCDの普及を反映してカラーレジストならびにカラーフィルターの生産量が急増した。市場調査データ²⁾を基にして、それらの生産量を金額でまとめた結果を図14に示す。パソコンや液晶テレビなどの普及を反映し、2005年には双方の合算値は1年間で3600億円である。

この研究開発に対する受賞という評価は得られなかったが、カラーレジストメーカーの知人が、カラーフィルターは産業のコメです、といて労をねぎらってくれたことを想い出す。共同研究者ともども、ファーストランナーとしての矜持を保ちたい。

3.8 後日談 - 液晶光配向の発見

この共同研究開発は私を液晶材料の研究へと導き、液晶光配向の発見という大きなボーナスを与えてくれた。その経緯は以下の通りである。1982年にアメリカ海軍研究所で提案された分子デバイスのアイデアに刺激され、1983年に織高研の有志とともに分子メモリに関する調査研究を行った²⁸⁾。それをベースとして、1985年に「光反応材料の研究開発」と題する通商産業省の国家プロジェクトを立ち上げる機会を得た。このプロジェクトは、フォトクロミズムおよび光化学ホールバーニングを原理とする書き込み消去可能な光記録材料の開発を目的とし、織高研はフォトクロミック材料の基礎研究を課題とした。田附重夫教授にプロジェクトの研究推進委員長をお願いし、フォトクロミック材料関連については堀江一之、入江正浩、宍戸昌彦の各先生方に推進委員として参加していただいた。

織高研の課題の一つが、当時の光源である半導体レーザーに対応可能なフォトクロミック化合物の開発であった。光メモリへ応用するためには、可逆的な光反応 ($A \rightleftharpoons B$) においてAおよびBそれぞれが熱的に安定でなければならない。図15の7aが溶液および結晶状態で光閉環反応を起こし、熱的に安定な着色体(7b)となるフォトクロミズムを示すことを報告していた²⁹⁾。しかし、光閉環体7bは可視光照射によって一部が不可逆的な脱水素反応を起こす。そこで、合成が容易なチオフェンやピロールの2-位にメチル基を導

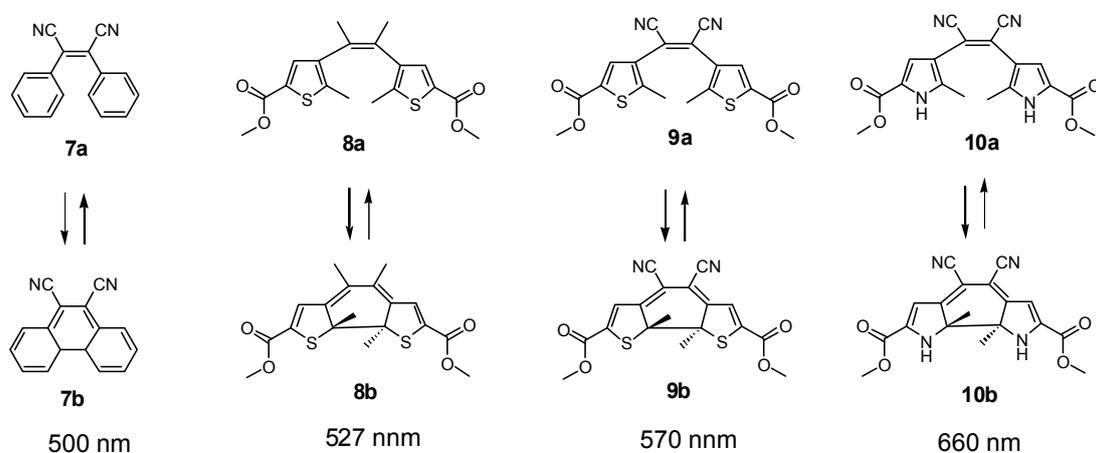


図15 光環化型フォトクロミック化合物

入して脱水素反応を防止した化合物 **8a**, **9a**, **10a** などを実験し、合成した。それらの分子構造を図 15 に示す。これらは紫外線照射によって熱的に安定な着色光閉環体 (**8b**, **9b**, **10b**) となり、可視光によって無色体へ可逆的に戻る。電子吸引性置換基の種類および導入位置の選択によって、光閉環体の吸収極大波長を幅広く選択できることから、光メモリ材料の有力候補とし、1986 年に特許出願した³⁰⁾。なお、ジアリルエテンと呼ばれるこの種の化合物に関して、1988 年に入江教授らによって最初の論文発表がなされ³¹⁾、それを端緒としてさまざまな化合物が開発され、代表的なフォトクロミック化合物群として体系づけられている。

第二の課題として、カラーフィルター開発で得た液晶材料についての関心と知識から、光によって書き込み消去を行う液晶素子を想定した。今流でいえば、e-ペーパーである。ネマチック液晶に可逆的に光異性化反応を起こす光学活性アゾベンゼン誘導体を溶解したキラルネマチック（コレステリック）液晶を取り上げた。この液晶は光照射によって液晶相から等方相へと可逆的に相変化する³²⁾、可逆的な光書き込み型液晶表示素子が可能となる。ところが、液晶の流動性のために書き込まれた画像が時間とともに不鮮明になるという本質的な問題点が明確となった。液晶の高分子化に思いを巡らせていたとき、カラーフィルターの市場動向を報告するために来所された松尾さんから、液晶配向膜の開発秘話を伺う機会があった。1987 年の正月明けのことである。

光応答性液晶素子を話題にしたところ、90°TN 液晶素子のラビング配向膜としてポリイミド以外に多数のポリマー薄膜を検討した際の体験を話された。その中で、光学活性ポリマーであるポリ(γ-ベンジルグルタメート)の特異的な液晶配向能が紹介された。通常は、ラビング方向が直交するポリマー配向膜を設けた 2 枚の基板で TN セルを作成すると、ネマチック液晶層は 90°らせん構造の向きが右と左である 2 つの状態が混在し、その境界線が回位線と呼ばれる欠陥となる。これを防止するために、ネマチック液晶に光学活性物質を添加してらせん向きを一方向に整える。ところが、光学活性ポリマーのラビング膜を用いると、光学活性物質を添加しない液晶でもらせん方向は均一だった、とのことであった。これは、ポリマー膜表面の光学活性部位が、らせん構造の向きを決めることを暗示する。その話が引き金となって、アゾベンゼン分子を表面に単分子膜として固定化した基板でネマチック液晶素子を作成することを思いついた。

上記した光応答性液晶の研究は、大日本インキ化学工業から派遣された細木明さんおよび同僚の鈴木靖三さんとともに進めていたが、ガラス基板表面に単分子膜としてシリル化結合可能なアゾベンゼン誘導体を設計し、主として細木さんによってその分子合成、ならびに、それを用いるガラス表面処理が行われた。この表面処理ガラス基板でネマチック液晶セルを作成し、フォトマスク越しに光照射したセルを用いた偏光顕微鏡で観察したところ、鮮明な画像形成が認められた。このときの興奮は忘れられない。1987 年 2 月のことである。これを契機に図 15 に示したフォトクロミック化合物に関する研究を中止し、この液晶光配向に全力を傾注することにした。

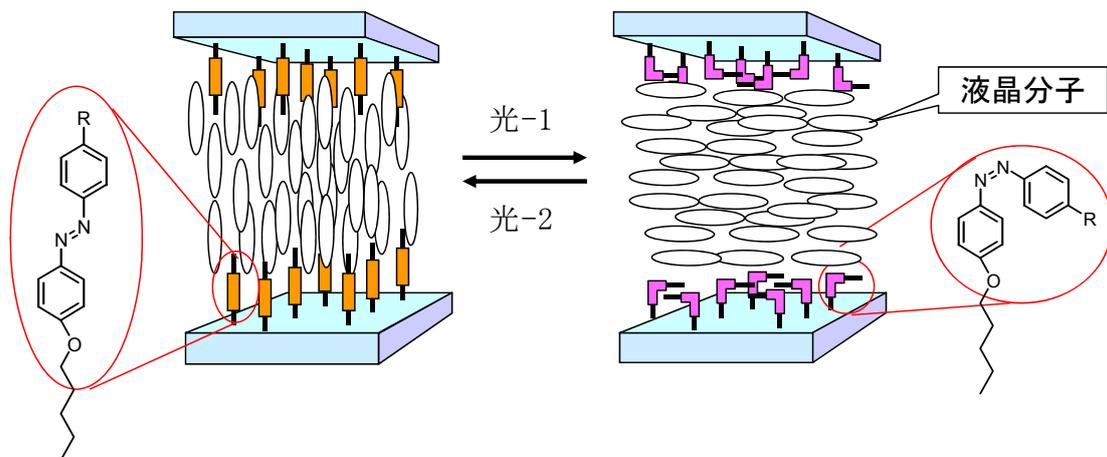


図 16 光反応性単分子膜による液晶光配向制御（文献 38 の図を改変）

この現象は図 16 に模式的に示すように、単分子膜の光反応によって液晶分子の配向が可逆的に垂直・平行方向に制御されることを意味する。LCD では、2 枚の基板電極への電場印加によって液晶分子が基板表面に対して平行・垂直に配向変化が誘起される原理と類似している。この能動的な表面をコマンドサーフェスと名付けた基礎研究は、1987 年 4 月から戸田工業から派遣された青木功荘さんに引き継がれ、単分子膜の分子構造、ガラス基板表面への結合密度などと液晶配向能との相関についての基礎的な検討が進められた。その結果、液晶と配向膜との界面を分子レベルで議論できることが明らかとなった。学術誌に掲載された速報は⁴⁾、国内外で非常に大きな反響を呼び起こした³³⁾。また、アゾベンゼンを結合したポリマーの超薄膜も同様な液晶光配向をもたらすことを見いだした³⁴⁾。この論文は、液晶光配向高分子膜の最初のものである。

前記したように、1988 年 4 月から研究企画官業務に専念することになり、プロジェクト遂行は当時の素材合成部有機化学研究室の同僚に引き継がれた。その結果、2 つの新たな発見がもたらされた。その一つは、アゾベンゼン単分子膜で表面修飾した基板で作成した液晶セルに直線偏光を照射すると、その照射偏光軸に対して垂直方向に液晶が均一に配列する現象である³⁵⁾。これは、基板表面にラビング処理を施さなくてもホモジニアス配向が可能だということの意味する。この直線偏光を用いる液晶光配向について、川西祐司さんが 1990 年 10 月に液晶学会^{35b)}および高分子学会で口頭発表を行った^{35c)}。第二の発見は、この液晶セルに斜め方向から光照射すると、光の入射方向に対応する向きに液晶分子が配列してチルト配向となる現象であり³⁶⁾、これも川西さんによって 1991 年 3 月に日本化学会で口頭発表された^{36b)}。

以上のように、ラビング配向膜に代わって実用化が進められている液晶光配向膜の原理が、1980 年後半から 1990 年初頭に織高研で相次いで発見されていたことは液晶研究者あるいは業界であまり知られていないようだ。つぎのような理由のためだと思う。プロジェ

クトの開発対象を光記録材料あるいは素子としていたため、LCD 研究者あるいは業界からの関心を呼びにくかったようである。また、この口頭発表の7カ月後の1991年5月に、W. M. Gibbons らが直線偏光照射による液晶光配向の論文を Nature 誌に発表し、国内外の液晶研究者に強烈なインパクトを与えたことが指摘できる³⁷⁾。ちなみに、織高研による直線偏光照射の論文発表は1992年11月であった^{35d)}。さらには、UV²A と呼称される斜め照射光配向法を取り入れた LCD がシャープによってはじめて世に出たのは、織高研での原理発見から実に20年後の2009年である³⁸⁾。この長い年月とともに、原点がぼやけたという状況もある。

1991年4月から、東京工業大学資源化学研究所で研究を再開する機会が与えられた。奇しくも、道半ばで急死されたプロジェクト委員長田附教授の後任として、である。田附教授が指導されていた多数の大学院生の研究テーマとは別に、企業からの研究生とともに直線偏光による液晶光配向の研究に取り組むこととした。その直後に、前述した Gibbons らの速報が発表され、出鼻をくじかれる甚大な衝撃を受けた。気を取り直して液晶光配向の体系化を目指し、通常のネマチック液晶だけでなく、高分子液晶、リオトロピック液晶、コレステリック液晶、さらには、ディスコチック液晶も光配向できることを明らかとした³⁹⁾。また、液晶光配向膜に関する基礎的な知見を積み重ねることに努めた。これらは優秀なスタッフおよび大学院生の創意工夫によるが、1997年に高分子薄膜による液晶の光配向制御の研究に対して高分子学会賞が授与された。

顔料分散型カラーフィルターとともに液晶光配向膜が LCD に搭載されはじめているが、以上のように、この2つは私にとって不可分の部材である。

4. 成果に至る要因

カラーフィルターの技術開発は松尾さんとの個人的な友情に端を発するが、企業側の直近ニーズと国研での基礎的知見がうまくかみ合って結実した。私の立場から、成果を生み出した要因をまとめる。

- (1) 工業技術院の技術相談および技術指導の制度に基づいて多くの企業と接する機会があり、それぞれの企業から実学的知識や技術などを学んだ。それらの組み合わせが難題解決の手掛かりとなる場合が少なからずあった。顔料と言う共通点があったカラーフィルターと第二原図という異質な製品開発が一例である。他の技術指導においてもさまざまな形でポジティブな影響を受けた。
- (2) 私が入所した1968年での所名は繊維工業試験所だが、繊維製品に関する民間でのポテンシャルの高まりを反映し、その存続が国会で議論の対象となったこともあって研究所全体に危機感があった。そうした時代背景のもとに、光4点固相重合の発見および太陽光で可逆的に着色消色するカメレオン繊維のアイデアなどを礎に、光機能性材料に関するポテンシャルが急激に高まった。PVA-SbQ はこうした研究環境の中で誕生し、本研究開発に結び付いた。

- (3) PVA-SbQ の実用化がはじまった時期にタイミング良くカラーフィルターの共同開発が開始された。新規感光性ポリマーを活用するうえで量的、価格制約がなかったこと、基礎研究の積み上げにより感光性ポリマーの分子設計が容易であったこと等が指摘できる。

5. 考察

本稿に記した研究を通して得たことは、「下学上達 (カガクジョウタツ)」の一言に尽きる。さまざまな実学的課題に直面するとき、既存の知識あるいは知見だけでは解決できず、むしろ問題解決を阻害する場合があります。学術的な材料研究での対象は単一物質あるいは単純系であることが多い。解析し易く、学術論文にまとめることはさほど困難ではないだろう。一方、実用レベルで扱われる材料は複雑な組成物であり、素材、その配合比、混合状態等の組み合わせは無限である。目標到達のためには経験に基づく着想 (カン) が決め手となり、運がよければ実用レベルに至る。その反面、ネガティブデータを明快、かつ、学術的に説明するだけの研究者がいるチームには、成功の文字はありえない。これが多くの企業と共同研究を体験した私の持論である。見方を変えると、実用化研究を深掘りして障害となる事象を抽出するとき、それを克服すべき新たな基礎研究テーマが生まれる。東京工業大学を退職した後の 10 年間、私立大学で有機結晶の湿式および乾式ビーズミリングの研究に没頭したが、その原点は、ミリング処理が有機顔料の構造、とくに最表面層にどのような影響を与えるのか、という素朴な疑問であった。ボトムアップ型研究とっていいかもしれない。私は、下学上達をこのように解釈している。

また、染色法から顔料分散法へのパラダイムシフトから、総論的に技術把握する重要性を知った。産業技術の確立には、一つの技術開発だけでなく、異業種間の密接な連携が不可欠ということである。カラーフィルターに関して言えば、有機顔料の超微粒子化の要請に応じて、湿式ミリング装置やミリングビーズが大いに進歩したと思う。超微粒子の測定装置や顔料の分散安定剤も同様である。顔料系インクジェットインクへの影響も大きかったにちがいない。また、「スペクトルの窓」に対応する感光性ポリマーもその一例であろう。1980 年代後半から 2000 年代中盤にかけて、これら異業種メーカーが協同し、あるいは、競合することによって、顔料分散型カラーフィルター技術が一つの技術体系として確立され、その裾野が広がったと理解している。

企業間での柔軟かつ逼迫した意思疎通が日本国内で活発に進められ、それがエンジンとなってパラダイムシフトへ結実したといえる。その着火点が、工業技術院研究所が設けていた企業に対する駆け込み寺的な制度だったと考える。

6. 関連史料

- (1) 初期の PVA-SbQ 関連製品カタログ
- (2) 1988 年製東芝 4 インチ液晶カラーテレビ LZ-400D (図 2)

7. 謝辞

1989年から1991年にわたる4研究所組織再編にかかわる職務のために、カラーフィルター開発の全体像およびその関連研究について発表するタイミングを逸していた。それについて執筆する機会を与えていただいた産工会関係者に深く感謝する。

ここで記述した研究成果は、自由闊達だった織高研の上司、同僚ならびに事務方皆様のご支援がなければ実現できなかった。お礼申し上げたい方の数が多すぎるため、お名前を挙げることを控えざるを得ない。カラーフィルター開発を提起されただけでなく、細やかな配慮でプロジェクトをまとめられた松尾誠さん、ゼロからのスタートと度重なる厚い壁を前にして苦悩をともにした小松利夫さん、実装試験などで貢献された岡崎暁さん、松井博之さん、当時の常識を破るべく超微粒子化ミリングに挑まれた小林修三郎さん、特許登録に至るまで献身的に知財に取り組まれた鈴木央樹さんをはじめ、大日本印刷および諸星インキの多くの方々に改めてお礼申し上げる。また、本稿に記した大日本印刷における事業化等に関するデータは、文献5cの執筆の際に、松尾さん、小松さん、松井さんらのご尽力によって収集された。重ねて感謝の意を表したい。

研究者として育まれた織高研の幕引き役を研究企画官として担わざるを得なかった複雑な思いは、今も消えない。また、長い年月を経た今、本研究を通してお世話になった方々の中で、畏友松尾誠さん、岡崎暁さん、小林修三郎さんをはじめ他界された方が少なくない。これらの方々を偲んで心からの謝意を表しつつ、本稿を捧げる。

8. 引用文献

1. 岩井, 越石, 「液晶・PDP・有機EL構成比較」, 工業調査会 (2004).
2. a) 渡辺監修, 「カラーフィルターの製膜技術とケミカルス」, シーエムシー出版 (1998); b) 「液晶ディスプレイ構成材料の市場」, シーエムシー出版 (2001); c) 市村監修, 「最先端カラーフィルターのプロセス技術とケミカルス」, シーエムシー出版 (2006); d) 「液晶関連市場の現状と将来展望」, 富士キメラ総研 (2006).
3. a) 市村, 渡辺 (工業技術院), 特願昭 53-96802 (1978年8月9日); b) 市村 (工業技術院), 特願昭 53-96803 (1978年8月9日); c) K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1411 (1982); d) K. Ichimura, S. Watanabe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1419 (1982); e) 市村, 高分子加工, **33** (9), 443 (1984).
4. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988).
5. a) 岡野, 小林編, 「液晶 応用編」, 培風館(1985); b) 野口, *パテント*, **59** (11), 82 (2006); c) 日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会液晶部会編著, 小出監修, 「液晶ディスプレイ物語 50年の液晶開発と未来に託す夢」, エース出版 (2013), p. 108-113.
6. 有原, 日本印刷学会誌, **49** (2), 101 (2012).

7. 松尾, 高分子, **62** (1), 39 (2013).
8. 加藤, AIST 研究秘話ービニルフェノールの重合と高性能フォトレジストの開発 ;
https://sankoukai.org/secure/wp-content/uploads/untold_stories/masao-kato_final.pdf.
9. K. Ichimura, S. Watanabe, H. Ochi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 207 (1976).
10. K. Ichimura, S. Watanabe, *Chem. Lett.*, 1289 (1978).
11. K. Ichimura, S. Iwata, S. Mochizuki, M. Ohmi, D. Adachi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **50**, 4094 (2012).
12. 市村, 渡辺 (工業技術院) , 特願昭 53-136537 (1978 年 11 月 6 日).
13. a) 市村 (工業技術院) , 特願昭 53-96804 (1978 年 8 月 9 日); b) K. Ichimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2817 (1984).
14. 市村, 上野, 日化, 375 (1984).
15. 市村, 機能材料, 2 (9), 41 (2012).
16. KIWO: SBQ-based Screenprinting Emulsion Technology; <http://www.kiwo.de/en/products/screen-printing/support-screen-printing/articles/sbq-based-screenprinting-emulsion-technology/>
17. 平成 18 年度工業技術院ホームラン特許の調査・分析評価報告書, 財団法人産業技術振興協会 (平成 18 年 3 月), pp.46-53
18. 栃沢, 菊地, 市村, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 149 (1990).
19. K. Hayashi, H. Morii, K. Iwasaki, S. Horie, N. Horiishi, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.*, **17**, 527 (2007).
20. 市村, 小林, 小松, 岡崎 (工業技術院, 諸星インキ, 大日本印刷) , 特願昭 58-237704 (1983 年 12 月 16 日).
21. 市村, 小林, 小松, 岡崎 (工業技術院, 諸星インキ, 大日本印刷) , 特願昭 58-237705 (1983 年 12 月 16 日).
22. 市村, 小林, 小松, 岡崎 (工業技術院, 諸星インキ, 大日本印刷) , 特願昭 58-237706 (1983 年 12 月 16 日).
23. (社) 色材協会編、「色材工学ハンドブック」、朝倉書店 (1989), pp. 240-243.
24. 岡崎, 昭和 62 信学半導体・材料全大 I-295, S5-7 (1987) .
25. 小松, 市村, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2**, 237 (1989).
26. 平成 18 年度工業技術院ホームラン特許の調査・分析評価報告書, 財団法人産業技術振興協会 (平成 18 年 3 月), pp. 54-59.
27. 松井、テレビジョン学会誌, **48** (9), 1106 (1994).
28. 繊維高分子材料研究所研究報告, No. 141, 特集号分子メモリの調査研究 (1984 年 3 月).
29. a) K. Ichimura, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2220 (1976); b) K. Ichimura, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2224 (1976).

30. 市村, 森井, 桜木, 鈴木, 須田, 細木 (工業技術院), 特願昭 61-221471 (1986 年 9 月 19 日).
31. M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* (4), **53**, 803 (1988).
32. a) 市村, 鈴木, 細木, 日本化学会第 52 回春季年会講演予稿集 3U02 (1986); b) 市村, 鈴木, 細木, 日本化学会第 54 回春季年会講演予稿集 4IVC13 (1987).
33. a) 市村, *化学と工業*, **43**, 783 (1990); b) 市村, *繊維と工業*, **46**, 372 (1990); c) 市村, *有機合成協会誌*, **49**, 383 (1991); d) 市村, *応用物理*, **62**, 998 (1993); e) 市村, *現代化学*, No. 264, 26 (1993 年 3 月); f) 市村, *光化学*, **10**, 32 (1994); g) 市村, *表面*, **32**, 671 (1994); i) K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
34. K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, K. Aoki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 5 (1989).
35. a) 川西, 玉置, 市村, 関 (工業技術院), 特願平 2-109280 (1990 年 4 月 25 日); b) 川西, 玉置, 関, 市村, 第 16 回液晶討論会 (1990 年 10 月); c) 川西, 玉置, 関, 市村, 第 39 回高分子討論会 (1990 年 10 月); d) Y. Kawanishi, T. Tamaki, M. Sakuragi, T. Seki, Y. Suzuki, K. Ichimura, *Langmuir*, **8**, 2601 (1992).
36. a) 川西, 玉置, 関, 市村, 特願平 3-72065 (1991 年 3 月 13 日); b) 川西, 玉置, 桜木, 関, 市村, 山村, 鈴木, 日本化学会第 61 春季年会 (1991 年 3 月); c) Y. Kawanishi, T. Tamaki, K. Ichimura, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 26 (1992); Y. Kawanishi, T. Tamaki, K. Ichimura, *ACS Symp. Ser.*, **537**, 53 (1994).
37. W. M. Gibbons et al., *Nature*, **351**, 49 (1991).
38. 宮地, *シャープ技報*, 第 100 号, 2010 年 2 月, p. 10; http://www.sharp.co.jp/corporate/rd/35/pdf/100_03_A4.pdf.
39. 市村, *液晶の光配向*, 米田出版 (2007).

8. 著者略歴

1968 年 4 月工業技術院繊維工業試験所 (後の繊維高分子材料研究所) 入所、1982 年 4 月同所研究室長、1988 年 4 月同所研究企画官、1990 年 4 月同所研究部長、1990 年 10 月東京工業大学資源化学研究所教授併任、1991 年 4 月東京工業大学資源化学研究所教授、2000 年 3 月東京工業大学フロンティア創造共同研究センター長併任、2001 年 3 月同学定年退職、名誉教授。2001 年 4 月東京理科大学総合研究所嘱託教授、2002 年 4 月東京理科大学総合研究所非常勤教授、2007 年 4 月東邦大学理学部特任教授、2011 年 3 月同学退職。

受理日 : 2016 年 4 月 25 日