

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3942609号
(P3942609)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int.Cl. F I
GO2F 1/139 (2006.01) GO2F 1/139
GO2F 1/1334 (2006.01) GO2F 1/1334

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-242338 (P2004-242338)	(73) 特許権者	000005049
(22) 出願日	平成16年8月23日(2004.8.23)		シャープ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-326801 (P2005-326801A)		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(43) 公開日	平成17年11月24日(2005.11.24)	(74) 代理人	100086586
審査請求日	平成16年8月23日(2004.8.23)		弁理士 安富 康男
(31) 優先権主張番号	特願2003-330905 (P2003-330905)	(74) 代理人	100112025
(32) 優先日	平成15年9月24日(2003.9.24)		弁理士 玉井 敬憲
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100123917
(31) 優先権主張番号	特願2004-117102 (P2004-117102)		弁理士 重平 和信
(32) 優先日	平成16年4月12日(2004.4.12)	(72) 発明者	橋本 義人
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	中村 正子
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板間に電極及び液晶層が形成されてなる液晶表示装置であって、
 該液晶層は、液晶分子を含む液晶材料、及び、液晶分子を粒子表面で垂直配向させる微粒子からなり、電極への印加電圧が閾値より低いときに光学的に等方的であり、印加電圧が閾値以上のときに液晶分子の配列が変わることにより光学的に変化するものであり、
 該液晶表示装置は、液晶層の両側に偏光板をクロスニコルに配置することで、光学的に等方的な状態で黒表示となるものである
 ことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】

前記微粒子は、平均粒子径が0.2 μm以下のものである
 ことを特徴とする請求項1記載の液晶表示装置。

【請求項3】

前記微粒子は、有機質固体粒子である
 ことを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示装置。

【請求項4】

前記微粒子は、無機酸化物で形成されたものである
 ことを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示装置。

【請求項5】

前記微粒子は、フラーレン及び／又はカーボンナノチューブで形成されたものである

10

20

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液晶表示装置。

【請求項 6】

前記微粒子の含有量は、微粒子及び液晶材料の総質量に対して、1～20 質量%であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の液晶表示装置。

【請求項 7】

前記液晶材料は、 $\Delta \varepsilon < 0$ のものであり、

前記液晶表示装置は、液晶分子を配向させる処理が施されていないものである

ことを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の液晶表示装置。

【請求項 8】

前記液晶層は、液晶分子が微粒子を取り巻いて形成される塊の大きさが可視光の波長の $1/4$ 以下である

ことを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置に関する。より詳しくは、間隔を設けて対向するように配置された一対の基板間に電極及び液晶層が形成されてなる液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置は、液晶分子の特性を利用して表示を行うものであり、情報や映像の表示手段に幅広く用いられている。現在、最も広く使用されている方式の液晶表示装置は、TN 型 LCD（ツイステッドネマティック型液晶ディスプレイ）である。中でも、TF T（薄膜トランジスタ）を用いた TN 型 TF T-LCD の製造技術は、近年において格段の進歩を遂げ、正面でのコントラスト比、色再現性等は CRT（陰極線管）を凌駕するまでにいたっている。このような TN 型 LCD 等の液晶表示装置においては、表示の視野角が狭く、用途が限定されるという点を改善することにより、液晶表示装置の利点を生かしてより広い用途に適用されるようにすることが望まれている。

【0003】

このような液晶表示装置の特性を向上するために、IPS（面内スイッチング）型と呼ばれる方式の LCD が提案されているが、IPS 型を用いると、電界により液晶分子を横方向に動かすため、応答速度が遅いものとなる。また、TN 型の視角特性を向上するために、VA（垂直配向）方式が提案されているが、VA 方式を用いると、例えば、視角を正面からずらしたときに黒表示が白っぽく見えるため、TN 型ほどではないが、コントラスト比が低下することになる。

【0004】

液晶の新しいモード（方式）に関し、リオトロピック液晶とサーモトロピック液晶とを混合した系について、液晶マイクロエマルジョンの相図が開示されている（例えば、非特許文献 1 参照。）。これによれば、DDAB 水溶液の逆ミセル相と 5CB のネマティック相とを混合した系では、ある濃度、温度範囲において、局所的にはネマティックの配向秩序が形成されているにもかかわらず、巨視的には等方性を示す相が形成されることが記載され、透明ネマティック相と名づけられている。この透明ネマティック相では、液晶分子がエマルジョン（a）の逆ミセル表面で垂直配向を強制され、そのミセル間の距離が可視光の波長より充分短いために、系は巨視的に等方性を示すことが報告されている。液晶マイクロエマルジョンの相図を図 6 に示す。この中で、（A）、（B）及び（C）の図は、温度及び濃度の変化による相図を示す概念図であり、（A）は、アイソトロピック状態を示し、（B）は、透明ネマティック相を示し、（C）は、局所的にネマティックの配向秩序が形成されている状態（c）を示している。

しかしながら、このような液晶マイクロエマルジョンにおいては、液晶が温度及び濃度の変化により相変化し、透明ネマティック相を形成することが記載されているが、透明ネマティック相を光学的に変化させることは開示されていない。更に、エマルジョン（a）の

10

20

30

40

50

形成において、微小な大きさを作り出しにくいこと、また、長時間経つと透明ネマティック相が分離してエマルジョンを形成しなくなることから、これらの点において工夫の余地があった。

【0005】

ところで、粒子が分散された液晶層に関し、ネマチック液晶に、2色性色素及びナノ粒子を溶解若しくは分散させ、且つ、液晶セルで基板垂直方向に液晶分子を配向して液晶層を形成すると共に、基板垂直方向に電圧印加可能とした液晶素子を有する液晶表示装置が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この液晶表示装置は、電圧が印加されていないときに、液晶分子が基板垂直方向に配向されて透明な状態となり、電圧が印加されたときに、ナノ粒子が2色性色素分子等の整列を阻止し、不規則に配向している2色性色素分子が光を吸収して光透過率が変化するものである。なお、この液晶表示装置における透明な状態は、液晶が基板に垂直に配向している状態なので、一般的なネマティック層が形成された状態であり、局所的なネマティック層が形成された状態ではない。

10

また、液晶材料のマトリックス中に、電圧印加下又は電圧無印加下における液晶材料の屈折率と同等の屈折率を有する無機酸化物微粒子が分散された液晶光学素子が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。この液晶光学素子は、液晶材料と無機酸化物微粒子との屈折率を利用することにより光透過率が変化するものである。

しかしながら、これらは、局所的にはネマティックの配向秩序が形成されているにもかかわらず、巨視的には等方性を示す相が形成されるという透明ネマティック相の特性を用いるものではない。したがって、透明ネマティック相の特性を用いて、液晶表示装置が基本性能に優れたものとなるようにする工夫の余地があった。

20

【0006】

また微液晶分散体について、100nmより小さな粒子径を有する液晶ドロップレットがポリイミド中に分散してなる電気光学材料が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。

この電気光学材料においては、ポリイミドの前駆体に金属微粒子又は SiO_2 微粒子を分散させてフィルム化し、加熱工程、強酸による金属微粒子又は SiO_2 微粒子の溶解工程により作製されることになる。しかしながら、このような微液晶分散体においても、透明ネマティック相の特性を用いることにはならない。

したがって、透明ネマティック相の特性を有するとともに、そのような特性を安定的に発揮することができ、液晶表示における種々の性能を充分に発揮することができる新しいモードの液晶表示装置が求められていた。

30

【非特許文献1】山本潤、外1名、「液晶マイクロエマルジョンのダイナミクス」、1999年日本液晶学会討論会講演予稿集、日本液晶学会、1999年9月29日、p318-319

【特許文献1】特開2001-337351号公報（第1-3頁）

【特許文献2】特開平11-287980号公報（第1-3頁）

【特許文献3】特開平11-249112号公報（第1-3頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、液晶層が安定した透明状態を形成することが可能であり、しかも液晶表示において視角特性に優れた黒表示が得られ、コントラスト比が高く、応答速度が速い液晶表示装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、視角特性、応答速度等を向上する新しい方式の液晶表示装置を検討するうち、液晶マイクロエマルジョンの相図を示す図6中、アイソトロピック状態を示す(A)においては、液晶層が透明状態となることから、例えば、偏光板をクロスニコルに設定すると、理想的な黒表示が得られることに着目した。また、透明ネマティック相を示す(B)

50

においても、アイソトロピック状態と同じく液晶分子が一定方向に定まらないため、巨視的（マクロ的）には、アイソトロピック状態と同様の状態となって液晶層が透明状態となることに着目した。そして、液晶層中に微粒子を分散させた系においては、液晶分子が等方的に配向又は局所的なネマティック状態となり、すなわち巨視的に見ると、液晶分子が不規則に並んだ状態、又は、微小なネマティック相が等方的に分散した状態になり、光学的には等方的な状態となって透明状態が得られ、また、微小な大きさの微粒子を用いることに起因して安定した状態とすることができることを見いだした。このような液晶表示装置を構成する液晶層において、電極への印加電圧が閾値より低いときに光学的に等方的であり、印加電圧が閾値以上のときに液晶分子の配列が変わり、旋光されることに起因して光学的に変化するものとする、視角特性、コントラスト比及び応答速度等の種々の特性に優れたものとするのが可能となり、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。このような液晶表示装置においては、例えば、液晶層における微粒子が平均粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微小な大きさのものであると、分散が安定し、長時間経っても相が分離しない、すなわち微粒子が沈殿して局所的な微粒子のムラが生じることに起因して表示面でムラが生じることを十分に抑制することが可能となり、また、微粒子の種類や、液晶層における微粒子の濃度を $1 \sim 20$ 質量% で適宜調整すると、微粒子の凝集を抑制する等の作用効果を奏して優れた基本性能を発揮することができるものとなることを見いだした。

10

更に、液晶層内の微粒子が隔壁を形成し、液晶材料が微粒子に囲まれて小滴となって液晶層内に存在する形態、すなわち液晶ドロップレットを有する形態としても本発明の作用効果を十分に発揮することを見いだし、本発明に到達したものである。

20

【0009】

すなわち本発明は、基板間に電極及び液晶層が形成されてなる液晶表示装置であって、上記液晶層は、液晶分子を含む液晶材料及び微粒子からなり、電極への印加電圧が閾値より低いときに光学的に等方的であり、印加電圧が閾値以上のときに液晶分子の配列が変わることにより光学的に変化するものである液晶表示装置である。

以下に本発明を詳述する。

【0010】

本発明の液晶表示装置は、基板間に電極及び液晶層が形成されてなる。このような液晶表示装置の構造としては、電極の形成位置や基板間の構造、液晶層の形成工程等が特に限定されるものではない。通常では、基板間に液晶材料が封入されることにより液晶層が形成されることになり、例えば、間隔を設けて対向して配置された一对の基板の対向側の面（内側面）に電極が形成され、基板又は電極間に液晶材料が封入されて液晶層が形成された形態であることが好ましい。この場合、基板の各対向側の面にそれぞれ電極が形成された形態や、基板の一方の対向側の面にのみ電極が形成された形態等が挙げられる。このような形態により液晶セルが形成され、液晶表示装置が形成されることになる。

30

上記液晶表示装置における基板や電極は、液晶表示装置としての機能が十分に発揮されることになるように、透明基板や透明電極を用いることが好ましい。透明電極としては、例えば、透明導電膜等が挙げられる。また、基板の間隔等は、本発明の作用効果が十分に発揮されるように適宜設定されることが好ましい。

40

【0011】

上記液晶層は、液晶分子を含む液晶材料及び微粒子からなる。液晶分子及び微粒子はそれぞれ、1種又は2種以上のものにより構成されることになる。また、液晶材料中に微粒子を分散させることにより、液晶層中に微粒子が分散した形態となるようにすることが好ましい。液晶材料には、光学活性物質や二色性染料等の添加剤が含有されていてもよい。すなわち液晶材料及び微粒子から形成される液晶層には、本発明の作用効果を奏することになる限り、液晶分子及び微粒子以外の成分が含有されていてもよい。

【0012】

上記液晶分子としては、液晶を示すことができる分子であれば特に限定されず、例えば、ネマティック液晶分子であることが好ましい。このような液晶分子により構成される液晶

50

材料の誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) としては、正であっても負であってもよいが、誘電率異方性が負の液晶材料を用いた場合の方が、正の液晶材料を用いた場合よりも、応答速度が速く、開口率も高いという点で優れている。これは、誘電率異方性が正の液晶材料を用いた場合は、液晶分子の横方向（短軸方向）の動きを利用して液晶表示を変化させる形態が好ましい形態となり、このような形態が IPS 型と同じ構成になるため、応答速度が充分なものではなく、また、電極の上の液晶分子は動かないため開口率が充分なものではなくなるおそれがあるからである。

上記誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) は、 $\Delta \epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$ で求められる。 ϵ_1 とは、液晶分子の長軸方向の誘電率であり、また、 ϵ_2 とは、液晶分子の単軸方向の誘電率である。誘電率 ϵ は、岡野光治、小林駿介共編、「液晶 基礎編」、株式会社培風館、1985年7月15日、p. 215-216に記載されているように、 $\epsilon = C_p d / S$ (C_p は、液晶の静電容量を表す。 d は、液晶層の厚さを表す。 S は、2枚の基板の電極の重なり部分の面積を表す。) により求めることができる。

10

【0013】

本発明における液晶層は、電極への印加電圧が閾値より低いときに光学的に等方的であり、印加電圧が閾値以上のときに液晶分子の配列が変わることにより光学的に変化するものである。光学的に等方的であるとは、光学的性質が測定する方向によらず等しい状態、又は、液晶材料においてそれと同等であると評価される状態を意味する。

上記液晶層においては、電極への印加電圧が閾値より低いときに、印加電圧が閾値以上のときよりも光学的に等方的であり、また、印加電圧が閾値以上のときに、液晶分子があらかじめ決められた方向に配列して光学的に等方的な状態が変化することにより、液晶表示装置における液晶表示を変化させることができるものであればよい。本発明においては、電極への印加電圧が閾値より低いときを電極に電圧が印加されない状態とすることが好ましい。

20

光学的に等方的である場合には、旋光されずに液晶層中を光が透過し、また、光学的に等方的な状態が変化した場合には、旋光されて液晶層中を光が透過するようにすることが好ましい。更に、光学的に等方的である場合には、旋光されずに液晶層中を光が透過し、透明状態であることが好ましい。

【0014】

上記閾値とは、液晶層が光学的な変化を起こし、液晶表示装置において表示状態が変化することになる電場を生じる電圧値を意味する。例えば、明状態の透過率を100%に設定したとき、10%の透過率を与える電圧値を意味する。また、本発明においては、明状態の電圧値を10V以下、好ましくは、5V以下に設定することが好ましい。

30

【0015】

本発明における微粒子としては特に限定されず、透明なものでも不透明なものでもよい。上記微粒子は、粒子表面で液晶分子を垂直配向させるものであることが好ましい。粒子表面で液晶分子を垂直配向させるとは、液晶分子が微粒子の表面に対して縦方向（長軸方向）に配向し、微粒子の周りにネマティックの配向秩序が形成されることを意味する。この場合、微粒子に液晶分子が取り巻く形となって配向し、塊を形成する。この塊の大きさは、微粒子の表面配向規制力によって変わり、また、液晶材料によっても変わることとなる。

40

【0016】

本発明においては、液晶層中における微粒子間の距離が可視光の波長より十分に短いことが好ましい。すなわち上記塊の大きさが、可視光の波長の1/4以下であり、また、液晶層中に上記塊が密に詰まった状態であることが好ましい。これにより、液晶層が充分な透明状態を発現することが可能となる。

【0017】

上記微粒子はまた、平均粒子径が0.2 μm 以下のものであることが好ましい。平均粒子径が0.2 μm を超えると、微粒子の分散安定性が充分なものとはならず、また、上記塊の大きさが、可視光の波長の1/4以下とはならず、液晶層が光学的に充分に等方的な状

50

態とはならないおそれがある。より好ましい上限は $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 、下限は $0.001\text{ }\mu\text{m}$ である。このような微粒子の粒径分布は、ピークが一つのものでもよく、ピークが2つ以上あるものでもよい。

上記平均粒子径の測定方法は、下記(1)又は(2)の方法により行うことが好ましい。

(1) 粒度分布装置で測定する方法；溶媒中に分散させ、希薄溶液にして平均粒子径をだす。この場合、どの径のものが何質量%含まれているか、全体がでるようになっている装置を用いて測定することが好ましい。例えば、自動的に平均粒子径が測定できるような大塚電子株式会社製、ダイナミック光散乱光度計DLS-7000(商品名)で測定した値を本発明における微粒子の平均粒子径とすることが好ましい。

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)で測定する方法；SEMで適当な倍率で写真を取り $n=100\sim500$ 測定しその平均値を平均粒子径とする。 10

【0018】

上記微粒子の材質としては特に限定されず、有機質微粒子でも無機質微粒子でもよく、有機質固体粒子や無機質固体粒子等を用いることができる。有機質固体粒子としては、スチレン系、アクリル系等の有機材料で形成された固体状の微粒子であれば特に限定されるものではない。また、無機質固体粒子としては、無機材料で形成された固体状の微粒子であれば特に限定されるものではない。

上記固体粒子とは、微粒子の中で、液体状の微粒子を除くものであり、例えば、互いに混ざり合わない2液相間で、一方が他方の相に微粒子状に分散している乳濁液におけるミセルにより形成される微粒子を除くものである。 20

【0019】

上記微粒子の好ましい形態としては、例えば、(1)有機質固体粒子、(2)無機酸化物で形成されたもの、(3)フラーレン及び／又はカーボンナノチューブで形成されたものが挙げられる。これらの中でも、ナノサイズの微粒子であるものを用いることが好ましい。

【0020】

上記有機質固体粒子としては、例えば、ポリスチレンビーズ、ポリメチルメタクリレートビーズ、ポリヒドロキシエチルアクリレートビーズ、ジビニルベンゼンビーズ等のポリマービーズの形態の微粒子を用いるのが好適である。これらは、架橋されていてもよく、架橋されていなくてもよい。 30

上記無機酸化物で形成された微粒子としては、例えば、二酸化ケイ素(SiO_2)で形成された微粒子や金属元素の酸化物により形成された微粒子が好適である。また、ガラスビーズ、シリカビーズや、チタニア、アルミナ等の無機質ビーズの形態の微粒子を用いるのが好適である。これらの微粒子は、親水性でもよく、疎水性でもよい。また、ビーズの形態の微粒子は、そのまま用いてもよく、加熱処理したものや、ビーズ表面に有機物を付与したものを用品いてもよい。

【0021】

上記フラーレンとしては、炭素原子を球殻状に配置したものであればよく、例えば、炭素原子数 n が $24\sim96$ の安定した構造のものが好適である。このようなフラーレンとしては、炭素原子60個からなる C_{60} の球状閉殻炭素分子群等が挙げられる。 40

上記カーボンナノチューブとしては、例えば、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒形状のナノチューブ等が好適である。

【0022】

上記微粒子の形状としては特に限定されず、例えば、球状、楕円体状、塊状、柱状、錐状や、これらの形状に突起を持った形態、これらの形状に穴があいている形態等が挙げられる。また、上記微粒子の表面形態としては特に限定されず、例えば、平滑でもよく、凹凸や孔、溝を有していてもよい。

【0023】

上記微粒子の含有量は、微粒子及び液晶材料の総質量に対して、 $1\sim20$ 質量%であることが好ましい。すなわち微粒子の含有量の上限は 20 質量%であり、下限は 1 質量%であ 50

ることが好ましい。1 質量%未満であると、微粒子の混合比が少ないため、微粒子による作用効果が十分に発揮されないおそれがあり、20 質量%を超えると、微粒子の混合比が多すぎて微粒子が凝集し、それに起因して光が散乱してしまうおそれがある。より好ましい上限は10 質量%、下限は3 質量%である。なお、微粒子及び液晶材料の総質量とは、微粒子、液晶材料における液晶分子、及び、液晶材料がその他の添加剤を含む場合にはそれらを合わせた合計量である。

【0024】

本発明の液晶表示装置において、上記液晶材料は、 $\Delta\epsilon < 0$ のものであり、上記液晶表示装置は、液晶分子を配向させる処理が施されていないものであることが好ましい。

また、上記液晶表示装置は、液晶層の両側に偏光板をクロスニコルに配置することで、光学的に等方的な状態で黒表示となるものであることが好ましい。これにより、光学的に等方的な状態で黒表示ができるので、黒表示が良好になる（黒表示の透過率もいっそう低くなる、液晶層の層厚マージンも広がる、視野角変化に対して変化しにくくなる等）。

このような液晶表示装置としては、例えば、間隔を設けて対向して配置された一对の透明基板の各対向側の面にそれぞれ透明電極が形成された液晶表示装置であって、偏光板がクロスニコルに設定されたものであり、電極への印加電圧が閾値より低いときに光学的に等方的であり、暗状態（黒表示）となり、印加電圧が閾値以上のときに液晶分子の配列が変わることにより光学的に変化し、明状態（白表示）となるものが好適である。この場合、液晶材料の誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）が0より小さくて負の値となることにより、電極間に閾値以上の電圧を印加して液晶分子を動かす際に、液晶分子の縦方向（長軸方向）が、一对の透明基板の各対向側の面にそれぞれ形成された透明電極間に発生する電界と垂直方向となるように動き、液晶分子の横方向（短軸方向）の動きを利用しないことに起因して、液晶表示の応答速度を速くすることが可能となる。また、液晶材料中に含まれる液晶分子を配向させる処理が施されていない液晶表示装置とすることにより、液晶層における微粒子の作用効果と相まって、電極への印加電圧が閾値より低いときに、液晶分子が不規則に並んだ状態、又は、微小なネマティック相が等方的に分散した状態を十分に発現することができることとなる。

上記液晶分子を配向させる処理が施されていない形態としては、例えば、基板に配向膜を設けない形態やラビング処理等が施されていない形態等が挙げられる。

【0025】

また本発明の好ましい形態としては、液晶セルを構成する液晶層内に液晶ドロップレットを有する形態が挙げられる。すなわち、上記液晶表示装置は、微粒子が液晶層内に配置されており、上記微粒子に囲まれた液晶ドロップレットを有することが好ましい。微粒子が液晶層内に配置されることにより、例えば、液晶層内が微粒子の隔壁により微小な部分に分けられ、液晶ドロップレットが形成されることになる。液晶ドロップレットは、液晶層内に少なくとも1つあればよく、また各液晶ドロップレットの形状等は、特に限定されるものではない。微粒子としては、上述したものをを用いることができるが、このような形態において液晶ドロップレットの周囲に存在することになる微粒子としては、無機酸化物で形成されたものが好適であり、またナノサイズの微粒子であることが好ましい。これにより、ナノサイズの隔壁が液晶層内に形成されることになる。

【0026】

上記液晶表示装置は、液晶ドロップレットが積層された構造を有することが好ましい。微粒子に囲まれた液晶ドロップレットが積層されていることにより、液晶セルにおいて液晶ドロップレットによる作用効果が十分に発揮されることになる。すなわち、微粒子が安定的に液晶層内に存在することにより、液晶層が安定した透明状態を形成することが可能であり、しかも液晶表示において視角特性に優れ、コントラスト比が高い等の作用効果を発揮することとなる。液晶ドロップレットの積層構造は、液晶セルを構成する基板間の液晶層内の縦方向に液晶ドロップレットが複数存在することになるような構造であればよい。

【0027】

上記液晶ドロップレットの大きさは、200 nm以下であることが好適である。200 n

10

20

30

40

50

mを超えると、光が散乱してくるおそれがある。好ましい範囲としては、50 nm以上、200 nm以下である。微粒子に囲まれた各々の液晶ドロップレットの大きさが上記範囲内となることが好ましいが、各々の液晶ドロップレットにおける最大径の大部分が上記範囲内となればよい。このようなナノサイズの液晶ドロップレットを「ナノサイズ液晶ドロップレット」と呼び、また当該ドロップレットにより形成される液晶層を「ナノサイズ液晶ドロップレット液晶層」と呼ぶ。

【0028】

以下、本発明の液晶表示装置の好ましい形態について図面を用いて説明する。

図1は、本発明の液晶表示装置において、電極への印加電圧が閾値より低いときの状態を示す断面概念図であり、図2は、本発明の液晶表示装置において、印加電圧が閾値以上の

10

図1の液晶表示装置は、一对の平行なガラス又は透光性樹脂からなる基板12及び14と、これらの基板12及び14の対向する内側面にそれぞれ設けられた透明導電膜13及び15とを備えたものである。これら透明導電膜13及び15の内側面には、配向膜を設けず、ラビング処理も施されていない。これら透明導電膜の間に、液晶層20が形成されている。この液晶層20は、ネマティック液晶分子からなる液晶材料に微粒子26が分散されたものである。

【0029】

上記液晶表示装置において、電極への印加電圧が閾値より低いときの液晶分子の性質としては、基板表面の配向性によって、ある一定方向に並ぼうとする性質があるが、図1に示すように、微粒子26が液晶層中に分散されていることにより、液晶分子22は、微粒子26表面の配向性に制御される形となる。通常では、微粒子の表面の配向規制力は、液晶分子を数個配向させる力を持つことから、微粒子26に液晶分子22が取り巻く形となって配向し、例えば、1つの微粒子から1つの塊が形成されることになる。この塊の大きさは、微粒子の表面配向規制力によって変わり、また、液晶材料によっても変わるようになるが、上述したように、上記塊の大きさが、可視光の波長の1/4以下であり、また、液晶材料中に上記塊が密に詰まった状態であることが好ましい。これにより、液晶層20を巨視的に見ると、液晶分子が不規則に並んだ状態、又は、微小なネマティック相が等方的に分散した状態になり、光学的に十分に等方的な状態となる。

20

【0030】

上記液晶層20における液晶材料が $\Delta\epsilon < 0$ であるネマティック液晶分子からなるものを用いる場合、透明導電膜の形成においては、上下基板ともにスリット18を設けることが好ましい。透明導電膜への印加電圧が閾値より低いときの液晶表示装置の断面図は、図1に示すようになり、透明導電膜への印加電圧が閾値より低いときに基板法線方向から見た図は、図3に示すようになる。このとき、液晶分子22は、定まった方向にそろっていない。

30

この場合、偏光板（図示せず）等を用いると、透明導電膜への印加電圧が閾値より低いときには、液晶層を透明状態とすることができることから、例えば、偏光板をクロスニコルに設定すると、暗状態（黒表示）を作り出すことができる。このような液晶表示装置においては、液晶材料が光学的に等方的な状態で暗状態（黒表示）を作り出していることから

40

【0031】

一方、透明導電膜13及び15間に閾値以上の電圧を印加すると、電極スリット部（電極エッジ部）で基板表面に対して斜めの方向の電界が発生する。この斜めの電界の影響で液晶分子22の傾斜方向が決定され、図2に示すように、左右方向に液晶分子22の配向方向が分割される。印加電圧が閾値以上のときに基板法線方向から見た図は、図4に示すようになる。

このとき、ネマティック液晶分子である液晶分子22は、図2及び4に示すように、一定方向に配向されるため、すなわち基板の法線方向から傾斜した方向に電界が発生することにより、液晶層20における液晶材料がネマティック相を形成することになるため、明状

50

態（白表示）を作り出すことができる。なお、図4中の矢印は、液晶分子22が縦方向に動くことを概念的に示したものである。

上記実施形態においては、透明電極間に閾値以上の電圧を印加して液晶分子を動かす際に、液晶分子が縦方向で動くことになり、横方向の動きを利用していないこと、また、電極スリット部で基板表面に対して斜めの方向の電界が発生し、液晶分子の傾斜方向が決定されることに起因して応答速度を速くすることが可能となる。

【0032】

なお、液晶層における液晶材料が $\Delta\epsilon > 0$ であるネマティック液晶分子からなるものを用いる場合、例えば、図5に示すように、一方に、くしば型の透明導電膜をパターンニングしたガラス基板と、もう一方に、透明導電膜が設けられていないガラス基板とにより構成されるものとするにより、液晶表示装置を構成することができる。この場合も、偏光板（図示せず）等を用いると、電極への印加電圧が閾値より低いときには、液晶層を透明状態とすることができることから、例えば、偏光板をクロスニコルに設定すると、暗状態（黒表示）を作り出すことができる。また、透明導電膜13及び15間に閾値以上の電圧を印加すると、ネマティック液晶分子である液晶分子22は、図5に示すように、一定方向に配向されるため、明状態（白表示）を作り出すことができる。

【0033】

図7～10の液晶表示装置は、液晶ドロップレットを有する形態の断面概念図であり、図7が $\Delta\epsilon < 0$ の液晶材料を用いる場合、図8及び図10が $\Delta\epsilon > 0$ の液晶材料を用いる場合であり、図9がこれらの形態において液晶層を構成する液晶ドロップレット液晶層の拡大した断面概念図である。

上記形態の液晶セルの作製は、逆オパール構造の膜を基板上に形成した後、この基板の貼り合わせを通常の方法と同様に行い、液晶材料を注入（浸透）する方法により行うことができる。

例えば、高温で焼きとばすことができる平均粒径50～200nmのナノ粒子（ポリスチレン等）と、高温で焼きとばされずに液晶層内で微粒子の隔壁を形成することができる平均粒径5nm以下のナノ粒子（ SiO_2 等）とを水溶液中で混合分散してナノ粒子混合溶液を調製する工程（1）、該溶液にスリットを有する透明電極付きのガラス基板を浸け、引上げ法にて混合微粒子の自己集合現象を利用して数 μm の膜を基板上に作成する工程（2）、該基板を高温で焼成して上記平均粒径50～200nmのナノ粒子を焼きとばし気化させることで、このナノ粒子のあった部分を空洞（ホール）とし、逆オパール構造の膜を基板上に形成する工程（3）、該基板の貼り合わせを行う工程（4）、液晶材料を注入（浸透）して逆オパール構造の膜中における空洞に液晶ドロップレットを形成する工程（5）により液晶ドロップレットを液晶層内に有する液晶セルを作製することができる。

【0034】

上記実施形態では、基板間における液晶層内にナノ粒子でできた隔壁が形成され、ナノ粒子に囲まれたホールにナノサイズ液晶ドロップレットが形成されることになる。この場合、液晶ドロップレットがナノサイズのために、PDLC（Polymer Dispersed Liquid Crystal；高分子分散型液晶）のように散乱しないこととなり（ナノサイズが200nmを超えると散乱してくるおそれがある）、また液晶ドロップレット中の液晶分子の配向方向に関わらず、液晶ドロップレットの大きさが波長オーダー以下となるため、位相差が発現しないこととなり（電圧無印加時は光学的に等方で光抜けが生じない）といった作用効果が発揮されることになる。

また図10で示されるように液晶材料としてネマティック液晶分子からなる $\Delta\epsilon > 0$ であるものを用いる場合、一方の基板に透明導電膜13（対向電極）及び15（ソース電極）が形成されることになり、電圧印加することで、符号31に示されるように電圧がかかり、各液晶ドロップレット内の液晶分子が一方向に配向することになる。

【0035】

本発明の液晶表示装置は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態における液晶表示装置は、透過型であるが、反射手段を設置した反射型としてもよく、

10

20

30

40

50

また、これらを使い分けることができる半透過型としてもよい。

【発明の効果】

【0036】

本発明の液晶表示装置は、上述のような構成であるので、液晶層中に分散された微粒子の粒径を十分に小さくすることができることから、微粒子の分散安定性がよく、液晶層が安定した透明状態を形成することが可能であり、しかも液晶表示において視角特性に優れた理想的な黒表示が得られ、コントラスト比が高く、応答速度を速くすることが可能であり、基本性能に優れた新しい方式の液晶表示装置として各種の用途に適用することができるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0037】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0038】

(実施例1)

液晶材料としては、ネマティック液晶分子からなる $\Delta\epsilon < 0$ であるMLC-2037（商品名、メルク社製）、微粒子としてのフラーレンは、純度99.9質量%のC60を用い、微粒子及び液晶材料の総質量に対する微粒子の含有量（微粒子混合比）は、5質量%とした。これをスリットを有する透明導電膜つきガラス基板で作製された液晶セル間に注入することにより封入して液晶表示装置を作製した。液晶セルのセル厚は、5 μm とした。液晶セルは、図1に示すような構造のものとした。このとき、基板には、配向膜を塗布したり、ラビングしたりするというような、配向処理は施さなかった。これに偏光板をクロスニコルに設置すると、表1に示すように、電圧無印加時には、液晶層は等方性となって、光透過率を測定すると0.1%になった。また、両電極間に10Vの電圧を印加すると、液晶分子は一定の方向に配列し、光透過率は30%となり、コントラスト比は、300と十分なコントラスト比が得られた。

20

また、液晶層は、数日間放置しても相分離するようなことはなかった。

【0039】

(実施例2)

微粒子混合比を15質量%とした以外は、実施例1と同様に液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。

30

その結果、表1に示すように、十分なコントラスト比が得られた。

また、実施例1と同様に、液晶層は、数日間放置しても相分離することはなかった。

更に、微粒子混合比を変えて実施したところ、微粒子混合比が1~20質量%であれば、同様の結果が得られることがわかった。

反射手段を設置した反射型や半透過型液晶表示装置として使用することも可能である。

【0040】

(実施例3及び4)

微粒子混合比を0.5質量%、30質量%とした以外は、実施例1及び2と同様に液晶表示装置を作製し、それらの光透過率を求め、結果を表1に示した。

40

【0041】

(実施例5)

液晶材料において、ネマティック液晶分子からなる液晶材料として $\Delta\epsilon > 0$ であるものを使用した場合について液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。液晶セルは、図5に示すような構造のものとした。

液晶材料としては、ネマティック液晶分子からなるMLC-6887（商品名、メルク社製）を用いた。その他、液晶セルのセル厚や微粒子は、実施例1と同様に作製した。

この場合も、配向膜を塗布したり、ラビングしたりするというような、配向処理は施さなかった。偏光板をクロスニコルに設置すると、電圧無印加時には、黒表示を作り出すことができ、電極間に10Vの電圧を印加すると、図5に示すように白表示を作り出すことが

50

できた。

実施例 1 と同様に光透過率を求め、その結果を表 1 に示した。

【0042】

(実施例 6)

微粒子として、平均粒子径が 200 nm のシリカ粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様に液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。

その結果、表 1 に示すように、実施例 1 と比較して、コントラストが低下してくる傾向となった。

【0043】

(実施例 7)

微粒子として、平均粒子径が 400 nm のシリカ粒子を用いた以外は、実施例 1 と同様に液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。

その結果、表 1 に示すように、実施例 1 と比較して、コントラストが低下してくる傾向となった。このように実施例 7 では、粒子の散乱が大きくなり、実施例 1 で得られた程のコントラストは得られなかった。

これらの結果から、平均粒子径については、200 nm 以下にすることが好ましいことがわかった。

【0044】

【表 1】

	平均 粒子径	微粒子 (質量%)	光透過率(%)		コントラスト比 (CR)	
			0V	10V		
実施例1	<50nm	5	0.1	30	300	CRが高い
実施例2	<50nm	15	0.1	30	300	CRが高い
実施例3	<50nm	0.5	25	30	1.2	微粒子の影響が小
実施例4	<50nm	30	1	25	25	微粒子が凝集
実施例5	<50nm	5	0.1	25	250	—
実施例6	200nm	5	0.2	25	125	—
実施例7	400nm	5	25	28	1.1	CRが低い

【0045】

(透過率の測定方法)

「大塚電子社製 液晶パネル評価装置 LCD-5000 (商品名)」を用いて記載セルに電圧(周波数: 30ヘルツ又は60ヘルツ 波形: 矩形波)を印加し透過率を測定した。レファレンスは、透過型表示の場合、空気の状態を100%とし、反射型表示の場合、標準白色板を100%とした。

【0046】

10

20

30

40

50

これらの実施例において、電極への印加電圧が閾値より低いときに、液晶分子が不規則に並んだ状態、又は、微小なネマティック相が等方的に分散した状態が発現することがわかった。優れた基本性能を示す実施例 1、2 及び 5 と、微粒子混合比が 1 質量%未満である実施例 3 とを比べると、実施例 3 では微粒子の混合比が少ないため、微粒子の影響が小さく、液晶層においてネマティック相が大部分を占めることから、クロスニコル下で電圧無印加時に十分な黒表示を行うためには、微粒子混合比の下限を 1 質量%にするのが好ましいことがわかった。また、微粒子混合比が 20 質量%を超える実施例 4 では、微粒子の含有量が多すぎて微粒子が凝集し、電圧印加時に光が散乱してしまうことから、十分なコントラスト比を得るためには、微粒子混合比の上限を 20 質量%にするのが好ましいことがわかった。

10

実施例 1、2 及び 5 では、微粒子混合比が好ましい範囲内で設定されていることから、クロスニコル下で電圧無印加時に十分な黒表示が得られ、また、電極への印加電圧が閾値以上のときに、十分な白表示が得られ、コントラスト比等の基本性能に優れた液晶表示装置となることがわかった。

なお、 $\Delta \varepsilon > 0$ である液晶材料を用いた実施例 5 においては、電極上の液晶分子を制御できないことに起因して、閾値以上の電圧を印加したときの光透過率が実施例 1 及び 2 に比較して低下することから、 $\Delta \varepsilon < 0$ である液晶材料を用いて液晶表示装置を構成する方が好ましいことがわかった。

【0047】

(実施例 8)

20

ナノサイズの液晶ドロップレットを有する液晶セルを作製するために、まず、ナノサイズのホールを有する多孔質（逆オパール）層を基板に形成した。すなわち、粒経 200 nm のポリスチレン微粒子と粒経 5 nm の SiO_2 微粒子が混合分散された水溶液中に、スリットを有する透明電極付きのガラス基板を浸け、引上げ法にて混合微粒子の自己集合現象を利用して数 μm の膜厚を作成した後、高温下で焼成してポリスチレンを気化させることで、200 nm のホールを有する逆オパール構造の基板を得た。

この基板を貼り合わせてセル化した後、液晶材料を注入してホールに液晶が満たされた状態、すなわちナノサイズの液晶ドロップレットを有する、図 7 の構成となる液晶セルを作製した。

液晶材料としては、ネマティック液晶分子からなる $\Delta \varepsilon < 0$ である MLC-2037（メルク社製）を用いた。

30

このとき、通常の液晶セルを作製するような、配向膜を塗布したり、ラビングするような配向処理は施さなかった。

これに偏光板をクロスニコルに設置すると、表 2 に示すように、電圧無印加時には、液晶層は光学的に等方になって、光透過率を測定すると 0.1% になった。また両電極間に 10 V の電圧を印加すると、液晶分子は一定の方向に配列し、光透過率は 30% となり、コントラスト比は、300 と十分なコントラスト比が得られた。

【0048】

(実施例 9)

ポリスチレンの粒径を 50 nm、100 nm とした以外は、実施例 8 と同様に、それぞれ 50 nm、100 nm のナノホール中に液晶が満たされたナノサイズの液晶ドロップレットを有する液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。

40

その結果、表 2 に示すように、十分なコントラスト比が得られた。

また、ホールの大きさが大きくなるにつれ、電圧印加時の透過率が高くなることがわかった。

逆に、ホールの大きさが小さくなるにつれ、電圧無印加時の透過率が低くなりコントラストが高くなることがわかった。

なお、この液晶表示装置は反射手段を設置した反射型や半透過型液晶表示装置として使用することも可能である。

【0049】

50

(実施例10)

ポリスチレンの粒径を400nmとした以外は、実施例8と同様に、400nmのナノホール中に液晶が満たされたナノサイズの液晶ドロップレットを有する液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。

その結果、表2に示すように、50nm（実施例9）、100nm（実施例9）、200nm（実施例8）のナノサイズの液晶ドロップレットを有するものについては、十分なコントラスト比が得られたが、400nmのナノサイズの液晶ドロップレットを有するものについては、十分なコントラスト比が得られなかった。

【0050】

(実施例11)

ナノサイズの液晶ドロップレットを有する液晶セルに関し、液晶材料において、ネマティック液晶分子からなる液晶材料として、 $\Delta\epsilon > 0$ であるものを使用した場合について、液晶表示装置を作製し、その光透過率を求めた。液晶セルは図8に示すような構造とした。液晶材料としては、ネマティック液晶分子からなるMLC-6887（メルク社製）を用いた。

その他、液晶セルの厚や微粒子は実施例8、9と同様に作製した。

この場合も、配向膜を塗布したり、ラビングしたりするというような配向処理は施さなかった。偏光板をクロスニコルに設置すると、電圧無印加時には液晶層は光学的に等方であるため、黒表示を得ることができ、電極間に電圧を印加すると、白表示を作り出すことができた。

実施例8、9と同様に光透過率を求め、その結果を表2に示した。

【0051】

【表2】

	液晶ナノサイズ (nm)	光透過率(%)		コントラスト比 (CR)
		0V	10V	
実施例8	200	0.10	30	300
実施例9	100	0.05	25	500
	50	0.01	20	2000
実施例10	400	24	26	1.1
実施例11	50	0.01	20	2000

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明の一実施形態である液晶表示装置において、透明導電膜への印加電圧が閾値より低いときの液晶層の状態を例示した断面概念図である。

【図2】本発明の一実施形態である液晶表示装置において、透明導電膜への印加電圧が閾値以上のときの液晶層の状態を例示した断面概念図である。液晶材料としては、 $\Delta\epsilon < 0$ であるものを使用した場合である。

【図3】図1の液晶表示装置を基板法線方向から見た概念図である。

【図4】図2の液晶表示装置を基板法線方向から見た概念図である。

【図5】本発明の一実施形態である液晶表示装置において、透明導電膜への印加電圧が閾値より低いときの液晶層の状態を例示した断面概念図であり、基板法線方向から見た図である。液晶材料としては、 $\Delta\epsilon > 0$ であるものを使用した場合である。

【図6】背景技術における液晶マイクロエマルジョンにおいて、温度及び濃度の変化による相図を示す概念図であり、先行技術文献に示された図である。（A）は、アイソトロピ

10

20

30

40

50

ック状態を示し、(B)は、透明ネマティック相を示し、(C)は、局所的にネマティックの配向秩序が形成されている状態を示す図である。

【図7】本発明の実施例6及び7の実施形態である液晶表示装置を例示した断面概念図である。液晶材料としては、 $\Delta\epsilon < 0$ であるものを使用した場合である。

【図8】本発明の実施例8の実施形態である液晶表示装置を例示した断面概念図である。液晶材料としては、 $\Delta\epsilon > 0$ であるものを使用した場合である。

【図9】ナノサイズ液晶ドロプレット液晶層の拡大断面図である。

【図10】本発明の液晶ドロプレットを有する形態である液晶表示装置を例示した断面概念図である。液晶材料としては、 $\Delta\epsilon > 0$ であるものを使用した場合である。

【符号の説明】

【0053】

12、14：基板

13、15：透明導電膜

18：スリット

20：液晶層

22：液晶分子

26：微粒子

27：シール

28：ナノサイズ液晶ドロプレット

29：微粒子でできたナノサイズ隔壁

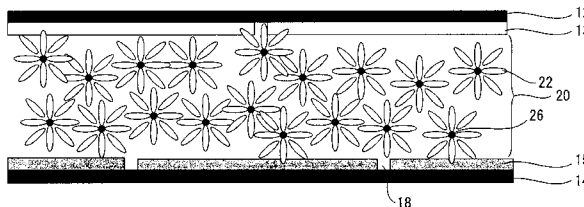
30：ナノサイズ液晶ドロプレット液晶層

31：符号

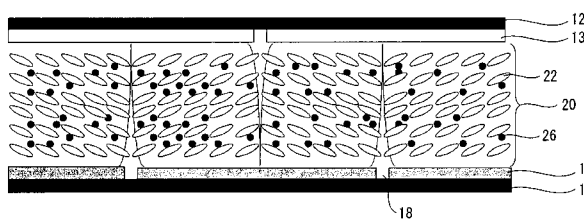
a：エマルジョン

c：局所的にネマティックの配向秩序が形成されている状態

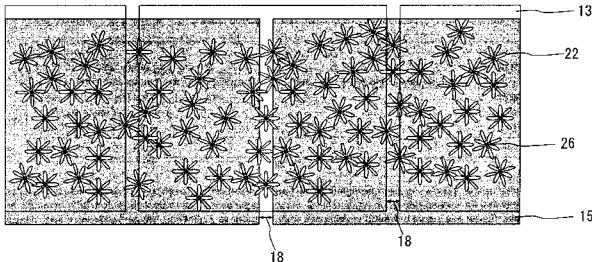
【図1】



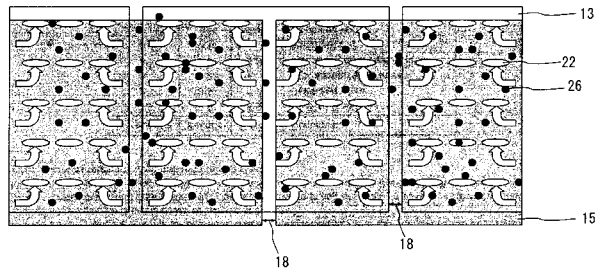
【図2】



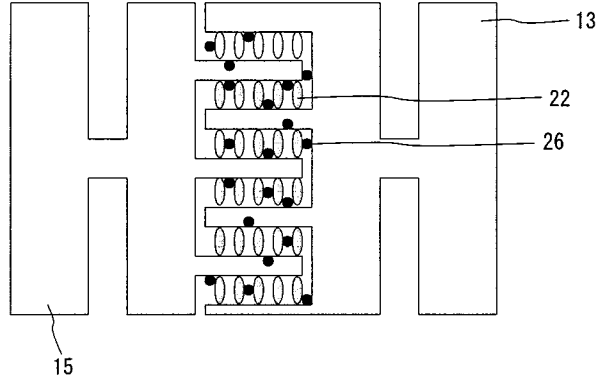
【図3】



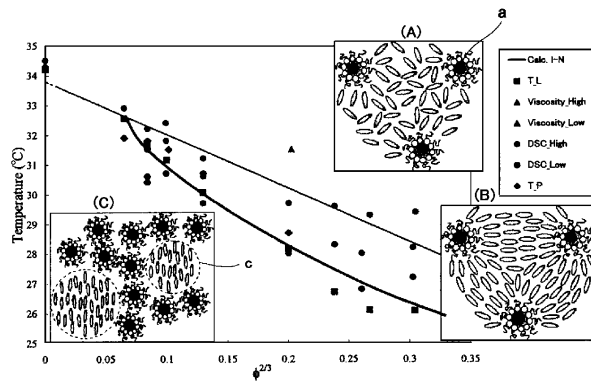
【図4】



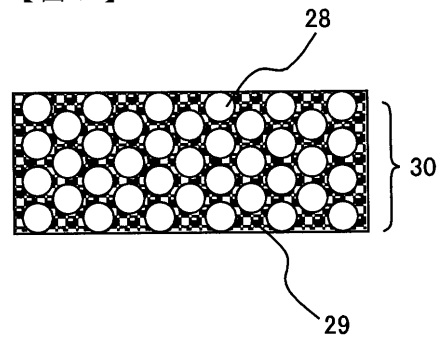
【図5】



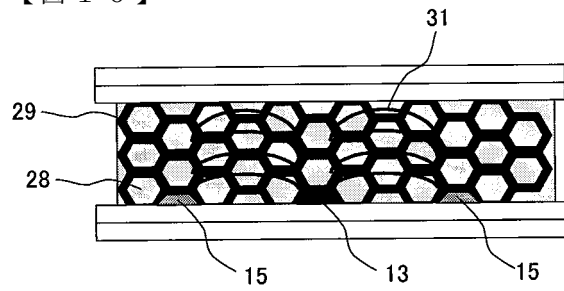
【図 6】



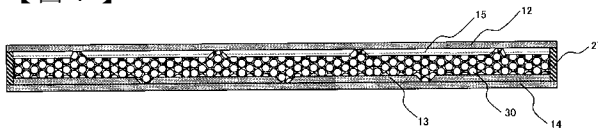
【図 9】



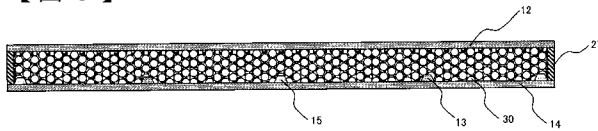
【図 10】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 四宮 時彦
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 水嶋 繁光
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

審査官 右田 昌士

- (56)参考文献 特開平11-183937 (JP, A)
特開2003-140107 (JP, A)
特開平05-216074 (JP, A)
特開平11-106754 (JP, A)
特開平05-107524 (JP, A)
特開平05-107563 (JP, A)
特開2001-337351 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| G02F | 1/139 |
| G02F | 1/1334 |
| G02F | 1/1333 |

专利名称(译)	液晶表示装置		
公开(公告)号	JP3942609B2	公开(公告)日	2007-07-11
申请号	JP2004242338	申请日	2004-08-23
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普公司		
当前申请(专利权)人(译)	夏普公司		
[标]发明人	橋本義人 中村正子 四宮時彦 水嶋繁光		
发明人	橋本 義人 中村 正子 四宮 時彦 水嶋 繁光		
IPC分类号	G02F1/139 G02F1/1334 G02F1/133		
CPC分类号	G02F1/1334 G02F1/139 G02F2201/124		
FI分类号	G02F1/139 G02F1/1334 B82Y20/00 C09K19/54.Z		
F-TERM分类号	2H088/GA10 2H088/HA08 2H088/HA18 2H088/JA04 2H088/JA10 2H088/KA27 2H088/KA30 2H088/MA02 2H088/MA06 2H088/MA07 2H089/HA04 2H089/HA06 2H089/HA08 2H089/HA09 2H089/JA11 2H089/KA05 2H089/KA09 2H089/QA12 2H089/QA16 2H089/RA04 2H089/RA08 2H089/SA17 2H089/TA09 2H089/TA15 2H189/AA04 2H189/AA05 2H189/AA08 2H189/AA09 2H189/BA11 2H189/CA05 2H189/CA09 2H189/HA12 2H189/HA16 2H189/JA04 2H189/JA10 2H189/KA18 2H189/LA10 2H189/LA17 4H027/BA01 4H027/BD05 4H027/BD08 4H027/BD11 4H027/BD20		
代理人(译)	玉井 敬宪 Juhei 洗入		
优先权	2003330905 2003-09-24 JP 2004117102 2004-04-12 JP		
其他公开文献	JP2005326801A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种液晶显示装置，其中液晶层形成稳定的透明状态，并且进一步在液晶显示器中获得具有优异视角特性的黑色显示并且具有高对比度本发明提供一种液晶显示装置，包括电极和在基板之间形成的液晶层，液晶层由含有液晶分子和细颗粒的液晶材料构成，液晶显示装置包括液晶显示装置。当施加到电极的电压低于阈值时，构造成光学各向同性，并且当施加的电压不低于阈值时，由于液晶分子的排列的变化而经历光学转变。

	平均 粒子径 (nm)	微粒子 濃度 (個/ml)	光透過率(%)		コントラスト (CR)
			0V	10V	
実測1	<50nm	5	0.1	30	300 CRが高い
実測2	<50nm	15	0.1	30	300 CRが高い
実測3	<50nm	0.5	25	30	1.2 微粒子の量が少
実測4	<50nm	30	1	25	25 微粒子が凝集
実測5	<50nm	5	0.1	25	250 -
実測6	200nm	5	0.2	25	125 -
実測7	400nm	5	25	28	1.1 CRが低い