

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/089653

発行日 平成25年5月20日 (2013. 5. 20)

(43) 国際公開日 平成23年7月28日 (2011. 7. 28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/139 (2006.01)	G O 2 F 1/139	2 H 0 8 8
C09K 19/54 (2006.01)	C O 9 K 19/54	Z 2 H 1 8 9
C07C 69/54 (2006.01)	C O 9 K 19/54	B 4 H 0 0 6
C09K 19/02 (2006.01)	C O 7 C 69/54	Z 4 H 0 2 7
G02F 1/1334 (2006.01)	C O 9 K 19/02	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

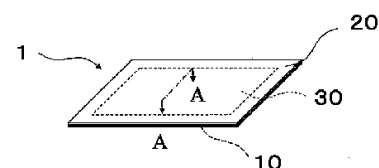
出願番号	特願2011-550722 (P2011-550722)	(71) 出願人	000003078
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/000383		株式会社東芝
(22) 国際出願日	平成22年1月25日 (2010. 1. 25)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(11) 特許番号	特許第5178922号 (P5178922)	(74) 代理人	100108855
(45) 特許公報発行日	平成25年4月10日 (2013. 4. 10)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100159651
			弁理士 高倉 成男
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 液晶／高分子複合体、それを用いた液晶表示装置、液晶／高分子複合体の製造方法。

(57) 【要約】

ブルー相を呈する液晶材料と、中心原子に分岐構造を持つ原子が2以上結合し次数が2以上である dendritic 型ユニット及び、重合基を有し前記 dendritic 型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットを有する dendritic 型構造を持ち、前記液晶材料を保持する高分子と、前記液晶材料の隙間に存在して前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤と、を有することを特徴とする。

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ブルー相を呈する液晶材料と、

中心原子に分岐構造を持つ原子が 2 以上結合し次数が 2 以上であるデンドリマー型ユニット及び、重合基を有し前記デンドリマー型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットを有するデンドリマー型構造を持ち、前記液晶材料を保持する高分子と、

前記液晶材料の隙間に存在して前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤と、
を有することを特徴とする液晶/高分子複合体。

【請求項 2】

前記高分子は、デンドリマー型構造に加えて更に鎖状構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の液晶/高分子複合体。

【請求項 3】

前記重合ユニットが、アクリル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶/高分子複合体。

【請求項 4】

前記デンドリマー型構造の次数が、2 以上 5 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶/高分子複合体。

【請求項 5】

アレイ基板と、

前記アレイ基板と対向する対向基板と、

ブルー相を呈する液晶材料と前記液晶材料を保持する高分子と前記液晶材料の隙間に存在して前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤とを有する液晶/高分子複合体を有し、
前記アレイ基板と前記対向基板との間に保持される液晶層と、

前記液晶層に電圧を印加する電圧印加手段と、
を備え、

前記高分子は、中心原子に分岐構造を持つ原子が 2 以上結合し次数が 2 以上であるデンドリマー型ユニットと、重合基を有し前記デンドリマー型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットとを有するデンドリマー型構造を持つことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 6】

液晶材料と、中心原子に分岐構造を持つ原子が 2 以上結合し次数が 2 以上であるデンドリマー型ユニット及び、重合基を有し前記デンドリマー型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットを有するデンドリマー型モノマーと、前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤と、を混合させる工程と、

混合させた前記液晶材料と前記デンドリマー型モノマーと前記カイラル剤とを前記液晶材料がブルー相を呈する温度で保持する工程と

前記デンドリマー型モノマーを重合させて高分子を生成する工程と、
を有することを特徴とする液晶/高分子複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶/高分子複合体、それを用いた液晶表示装置、液晶/高分子複合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置に IPS (in-plane switching) モード、VA (vertically aligned) モード及び OCB (optically compensated bend) モードなどの表示モードを採用すると、速い応答速度を達成できる。さらに応答速度を早くするために、カー効果を示す液晶層を用いた液晶表示装置が知られている。カー効果とは、透明な等方的媒質の屈折率が外部電

10

20

30

40

50

場の 2 乗に比例した異方性を示す効果である。カー効果を示す液晶層は、液晶分子の相関長（配向秩序の影響度）が短いため、数ミリ秒以下の高速な電場応答を示し、速い応答速度が得られる。カー効果を示す液晶相として、コレステリックブルー相（単にブルー相とも呼ばれる）、スメクティックブルー相、擬似等方相などが知られている。

【0003】

特許文献 1 には、液晶材料にデンドロンを添加することにより、液晶材料がブルー相を呈する温度範囲が 10.9℃（温度約 12℃～23℃）と、デンドロンを添加しない場合よりもブルー相を呈する温度範囲が拡大した液晶表示装置が開示されている。しかしながら、実用化のためには、より広い温度範囲でブルー相を呈する液晶材料が求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008-201682 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ブルー相を呈する温度範囲が広い液晶/高分子複合体、それを用いた液晶表示装置、液晶/高分子複合体の製造方法を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

本発明による液晶/高分子複合体は、ブルー相を呈する液晶材料と、中心原子に分岐構造を持つ原子が 2 以上結合し次数が 2 以上であるデンドリマー型ユニット及び、重合基を有し前記デンドリマー型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットを有するデンドリマー型構造を持ち、前記液晶材料を保持する高分子と、前記液晶材料の隙間に存在して前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤と、を有することを特徴とする。

【0007】

本発明に係る液晶表示装置は、アレイ基板と、前記アレイ基板と対向する対向基板と、ブルー相を呈する液晶材料と前記液晶材料を保持する高分子と前記液晶材料の隙間に存在して前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤とを有する液晶/高分子複合体を有し、前記アレイ基板と前記対向基板との間に保持される液晶層と、前記液晶層に電圧を印加する電圧印加手段と、を備え、前記高分子は、中心原子に分岐構造を持つ原子が 2 以上結合し次数が 2 以上であるデンドリマー型ユニットと、重合基を有し前記デンドリマー型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットとを有するデンドリマー型構造を持つことを特徴とする。

30

【0008】

本発明に係る液晶/高分子複合体の製造方法は、液晶材料と、中心原子に分岐構造を持つ原子が 2 以上結合し次数が 2 以上であるデンドリマー型ユニット及び、重合基を有し前記デンドリマー型ユニットの結合の末端に結合し且つ他の重合基と結合する重合ユニットを有するデンドリマー型モノマーと、前記液晶材料の配向を制御するカイラル剤と、を混合させる工程と、混合させた前記液晶材料と前記デンドリマー型モノマーと前記カイラル剤とを前記液晶材料がブルー相を呈する温度で保持する工程と前記デンドリマー型モノマーを重合させて高分子を生成する工程と、を有することを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、ブルー相が安定して存在できる温度範囲が広い液晶/高分子複合体、それを用いた液晶表示装置、液晶/高分子複合体の製造方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

50

【図 1】本発明の実施の一態様に係る液晶表示装置を概略的に示す図。

【図 2 (a)】本発明の実施の一態様に係る液晶表示装置の断面図。

【図 2 (b)】高分子を硬化させた後の液晶層を示す模式図。

【図 2 (c)】高分子を硬化させる前の液晶層を示す模式図。

【図 3 (a)】デンドリマー型モノマー使った高分子の単位構造を模式的に表す図。

【図 3 (b)】デンドリマー型モノマーと鎖型モノマーを使った高分子の単位構造を模式的に表す図。

【図 4】デンドリマー型モノマー構造を概略的に示す図。

【図 5】本発明の実施の一態様に係るデンドリマー型モノマー構造の一例を示す図。

【図 6】本発明の実施の一態様に係るデンドリマー型モノマー構造の一例を示す図。

【図 7】本発明の実施の一態様に係る液晶性モノマー示す図。

【図 8】比較例に係る液晶性モノマー示す図。

【図 9】比較例に係るデンドリマー型モノマー示す図。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の一形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、同じ構成には全ての図面を通じて同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

【0012】

本実施の形態においては、液晶層に含まれる液晶材料は、ブルー相を呈するものであれば特に限定されるものではない。また、2種類以上の液晶材料を用いても良く、液晶相に液晶材料以外の物質を含んでいてもよい。液晶材料は、コレステリック液晶またはカイラルネマチック液晶（以下、コレステリック液晶と総称する）、ネマチック液晶とコレステリック液晶との混合物や、ネマチック液晶と光学活性物質との混合物などを、その液晶材料に特有の温度範囲内にするとブルー相となるものである。

【0013】

図 1 は本発明の実施の一形態である液晶表示装置の概略図である。液晶表示装置 1 は画素や配線（不図示）がアレイ状に形成されたアレイ基板 10 と、所定の間隔でアレイ基板 10 と対向し、対向電極を有する対向基板 20 と、アレイ基板 10 と対向基板 20 の間に保持され、ブルー相を呈する液晶材料と高分子で形成された液晶層 30 と、アレイ基板 10 に設けられた電極 105a、対向基板 20 に設けられた電極 105b（図 2 に示す）と、を備える。アレイ基板 10 には複数の画素が形成されており、配線は、液晶表示装置を駆動するための駆動回路（不図示）と各画素を接続して、電圧を各画素に供給する。

【0014】

液晶材料がブルー相を呈する温度範囲は、液晶材料によって異なる。液晶材料がブルー相を呈することは、液晶材料に電圧を印加して、複屈折や複屈折の派生量である光学リタデーションが印加した電圧の 2 乗に比例すること（カー効果）から確認できる。

【0015】

アレイ基板 10 及び対向基板 20 としては、十分な強度と絶縁性を有し、透明性を有するものとし、例えばガラスを使用する。この他にプラスチック、セラミックなどを用いることも可能である。

【0016】

また、図 2 (a) は図 1 の液晶表示装置を AA 線で切断した断面図である。アレイ基板 10 の液晶層 30 側の一主面には画素に対応して配置された画素電極 105a が配置されている。対向基板 20 の液晶層 30 側の一主面には対向電極 105b が共通電極として配置されている。

画素電極 105a 表面には、絶縁性薄膜（不図示）が形成されている。アレイ基板 10 と対向基板 20 との間の距離が、より正確に所定の間隔に保たれるように、アレイ基板 10 と対向基板 20 の間にスペーサー（不図示）が設けられている。

【0017】

図 2 (b) に液晶層の一部を拡大した斜視図を示す。液晶層 30 は、図示するように、

10

20

30

40

50

液晶層 30 は液晶材料 40a、高分子 40b およびカイラル剤 40e と、を含む。高分子 40b が重合する前の様子を図 2 (c) に示す。重合前においては、高分子 40b の代わりに、前駆体 40d および重合開始剤 40c を含んでいる。重合開始剤 40c によって前駆体 40d を重合させることによって高分子 40b を得ることができる。

【0018】

<液晶材料>

液晶材料 40a に用いられる液晶分子は、らせん状に配列して液晶分子シリンダ 40a を形成している。複数の液晶分子シリンダ 40a 同士は格子 40 を形成しており、液晶分子シリンダ 40a を巨視的に観察すると、らせん状に配置している。液晶分子がらせん状に並んで液晶分子シリンダ 40a を形成し、液晶分子シリンダ 40a がらせん状に配置していることは、液晶層がブルー相を呈することを示す特徴である。

10

【0019】

前駆体 40d と重合開始剤 40c とカイラル剤 40e は、複数の液晶分子シリンダ 40a の間隙に位置する。

【0020】

<高分子>

高分子 40a は、デンドリマー型構造を有し、その一例を図 3 (a) に示す。この高分子は、デンドリマー型構造 501 を繰り返し単位として重合した高分子 40a である。n は繰り返し単位が繰り返される回数を表す整数であって通常 2 ~ 20 程度のものを用いる。デンドリマー型構造 501 とは、炭素または酸素などを中心原子とし、中心原子が 2 以上の結合を有し、中心原子から放射線状 (樹状) に分岐した骨格構造をもつ。また、本実施の形態で使用するデンドリマー型構造 501 における、中心原子から放射状の骨格の末端 (放射状の一番外側) の原子までの結合の数を表す次数は、2 以上である。

20

【0021】

デンドリマー型構造 501 は全体として球状であり、デンドリマーユニット 50a と、デンドリマーユニット 50a を覆う重合ユニット 50b とから構成される。重合ユニットは、他の分子の重合ユニットと重合する。デンドリマー型構造 510 の分子量は、およそ 2000 以上である。

【0022】

図 3 (b) に高分子 40a の変形例を示す。図示するように、高分子は、デンドリマー型構造 501 のみから構成されるものに限られず、非デンドリマー型構造 601 を含んでも良い。非デンドリマー型構造 601 とは、液晶性または液晶性を示さなくとも液晶材料と相互作用するメソゲン基を分子内に有する構造が好ましく、例えば直鎖状の構造が挙げられる。メソゲン基は、液晶分子が液晶性を示すのを助ける働きをする。図 3 (b) においては、デンドリマー型構造 501 と非デンドリマー型構造 601 が 1 対 1 で重合したものを繰り返し単位とした高分子を示す。デンドリマー型構造 501 の重合ユニット 50b が非デンドリマー型構造 601 と重合する。

30

【0023】

<前駆体>

高分子 40a は前駆体 40d を重合させることによって得る。図 3 (a) に示すような、デンドリマー型構造 501 のみから構成される高分子 40b の前駆体としては、デンドリマー型モノマー 50 (図 4) を用いる。デンドリマー型モノマー 50 は、炭素などを中心原子として 2 以上の次数の結合を有し、中心原子から放射線状に分岐した骨格構造をもつ。デンドリマー型モノマー 50 は全体として球状であり、デンドリマーユニット 50a と、デンドリマーユニット 50a を覆う重合ユニット 50b とから構成される。重合ユニットは、他の分子の重合ユニットと重合する。デンドリマー型ユニット 50a は、直径が 1 ~ 10 nm 程度であることが好ましい。直径がこの範囲にあると、液体で存在しやすいので液晶材料と混合しやすい。

40

【0024】

図 3 (b) に示すようなデンドリマー型構造 501 と非デンドリマー型構造 601 から

50

構成される高分子40bの前駆体としては、上述のデンドリマー型モノマー50に加えて、液晶性モノマーや液晶性オリゴマー、または液晶性を示さなくとも液晶材料と相互作用するメソゲン基を分子内に有するモノマーと併用してもよい。デンドリマー型モノマー50と共に用いるこれらを非デンドリマー型のモノマーと称する。図3(b)のように、デンドリマー型構造501と非デンドリマー型構造601とが1対1で結合した高分子40bを作成するには、モル数1対1の割合のデンドリマー型モノマー50と非デンドリマー型モノマーと、重合開始剤40cとを混合させて得る。

【0025】

このような前駆体40dを含む図2(c)のような液晶層30に光照射、あるいは加熱すると、前駆体40dと重合開始剤40cが重合（高分子化、ポリマー化）して鎖状の高分子40bが形成される。高分子40bによって、液晶分子シリンダ40aの立体構造が保持される。

【0026】

重合する前は、液晶分子シリンダ40aの欠陥に前駆体40dが局在化しているが、前駆体40d同士が重合すると、液晶分子シリンダ40a同士の隙間に高分子40bが形成されるので、高分子40bが鑄型のようになって液晶分子シリンダ40aの配置をそのまま保持する。

【0027】

デンドリマー型モノマー50は、液晶材料に不溶であれば特に材料的に限定されるものではない。

【0028】

デンドリマーユニット50aは重合基を多数有するので、重合基をもつ他の分子と近づきやすい。特にデンドリマーユニット50aの結合の分岐の次数が2～5の範囲内であると、重合基同士の間隔が、ファンデルワールス力が作用するよりも小さい距離である2オングストローム以内となり、重合が急速に進み未重合のデンドリマー型ユニット50が生じる虞が少ない。従って、高分子40bが液晶層30内に均一に形成されるので、液晶分子シリンダ40aの配置を保持することができる。また、未重合のデンドリマー型モノマー50が液晶層30中にあると、液晶層30の粘度が上昇して駆動電圧に対する応答が遅くなる場合があるが、分岐の次数が2～5のデンドリマー型ユニットを用いればこれを防止することができる。

【0029】

一方、非デンドリマー型のモノマー同士は、ファンデルワールス力が作用するためモノマー同士が近づけず、モノマー同士の間隔が3～6オングストロームと広い。また、酸素などの重合を阻害する因子と接触する確率が増加する。従って、直鎖状のモノマーは重合しにくく、重合不良が発生する虞がある。

【0030】

また、デンドリマー型モノマー50は、重合する際の収縮が小さいことから、液晶分子シリンダが形成する格子40を歪ませる虞が少ない。

【0031】

このように、デンドリマー型構造501を有する高分子40bは、重合不良が生じにくいので、液晶層30を、ブルー相を呈した状態で安定に保持することができる。

【0032】

＜液晶層中の高分子の割合＞

液晶層30に含まれる高分子の割合40bは5%～15%の範囲内が望ましい。液晶層30中の高分子40bの割合が5%未満の場合、ブルー相を呈する構造を維持する高分子が不足して部分的にコレステリック層が生じる虞がある。また液晶層30中の高分子40bの割合が15%を超えると、明表示の時の光の透過率が下がる虞がある。また、高分子40bによって液晶分子の動きが妨げられるので、液晶に印加する駆動電圧を高くする必要がある場合がある。

【0033】

＜デンドリマー型モノマーと非デンドリマー型のモノマーの割合＞

前駆体40dとしてデンドリマー型モノマー50と非デンドリマー型のモノマーを併用する場合、デンドリマー型モノマー50と非デンドリマー型のモノマーは重量比約1：1で用いることが望ましい。デンドリマー型モノマー50が多すぎると液晶と均一に混合させることが困難になる場合がある。

【0034】

＜デンドリマー型モノマーの大きさ＞

デンドリマー型モノマー50は、直径が1～10nm程度であることが望ましい。直径が大きすぎると、すなわち分子量が大きすぎると、粘性が増し液晶と均一に混合させるのが困難になる場合がある。分子量が小さいと、液晶分子シリンダを保持することができる長さの高分子40bを得るために、デンドリマー型モノマー50を重合させる回数(n)を多くする必要があり、重合に要する時間が長くなる虞がある。

10

【0035】

＜重合ユニット＞

重合ユニット50b内の重合性基としては、例えばアクリル基を用いる。その他にメタクリル基など側鎖にアルキル基を有したビニル基でもよい。

【0036】

＜メソゲン基の例＞

デンドリマー型モノマー50と非デンドリマー型モノマーが有するメソゲン基としては、例えばフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、ビフェニルシクロヘキシル基、アゾベンゼン基、アゾキシベンゼン基、ベンジリデンアニリン基、スチルベン基、トラン基を挙げることができる。

20

【0037】

＜非デンドリマー型のモノマーの例＞

非デンドリマー型のモノマーの候補としては、4、4'-ビスアクリロイルビフェニル、4-アクリロイルビフェニル、4-アクリロイル-4'-シアノビフェニル、4-シクロヘキシルフェニルアクリレートなどを挙げることができる。液晶材料と高分子の混合比については、高分子がらせん構造をとる範囲で、できるだけ光利用効率が高くなるように決定する。

【0038】

＜重合開始剤の例＞

重合開始剤40cとしては、選択する前駆体40dを重合させるものであればよく、例えば市販され容易に入手できるものとして、ダロキュア1173(Merk社)、イルガキュア651(チバガイギー社)、イルガキュア907(チバガイギー社)などを候補として挙げることができる。重合開始剤の添加量は液晶の保持率を高く維持する観点から、好ましくは前駆体40dに対し5重量%以下の範囲で添加される。また、前駆体40dあるいはオリゴマーは必要に応じて架橋剤、界面活性剤、重合促進剤、連鎖移動剤、光増感剤などの改質剤を含んでもよい。

30

【0039】

＜重合の方法＞

高分子40bの重合は光照射により行うことが望ましい。液晶層30の複数の液晶分子シリンダ40aが形成するらせん間隔は温度により変化する。らせん間隔(ピッチ)が変わると、液晶層30で反射する光の波長が変わる。したがって、加熱により高分子40bを重合させた場合には、液晶層30で反射する光の波長が制御しにくくなる虞がある。

40

【0040】

液晶材料と高分子からなる媒質を基板上に形成する方法としては、液晶材料と前駆体40dとの混合物を熱あるいは光により重合させることに加え、液晶材料と高分子の混合物を適当な溶媒に溶解した後に溶媒を蒸発させる方法をとることができる。

【0041】

＜その他の液晶表示装置の構成＞

50

画素電極 105a としては、透明性を有しているものとし、例えば ITO（インジウムスズ オキシド）の薄膜を用いる。対向電極 105b には、透明性が要求されず、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、銀、金、白金などの各種電極材料を用いる。また、アレイ基板 10 上への画素電極 105a の形成は蒸着、スパッタリング、フォトリソグラフィなどの方法で行う。

【0042】

画素電極 105a の表面に形成する絶縁性薄膜の材料としては液晶材料に対する反応性や溶解性を持たず、電氣的に絶縁性であれば材質的に特に限定されるものではなく、公知としてポリイミドなどの有機物、また、酸化シリコンなどの無機物を挙げることができる。絶縁性薄膜の形成方法としては、スピコートによる塗布などの公知のものを挙げることができ、各材料に適した方法を選択すればよい。

10

【0043】

薄膜の厚さは、液晶層 30 への電圧印加を十分行うことができれば特に限定されるものではないが、低電圧駆動の観点から絶縁性を損ねない範囲において薄いことが望ましい。絶縁性薄膜に対する配向処理は、ラビング処理などにより適宜行ってもよい。また、本実施の形態においては絶縁性薄膜を設けることとしたが、絶縁性薄膜を設けない構成とすることも許容する。

【0044】

アレイ基板 10 と対向基板 20 の距離は、特に限定されるものではないが、反射率が低下しない範囲内でできるだけ小さい方が好ましい。これは、低電圧駆動、およびより高速な応答を実現するためである。

20

【0045】

このようにして、高分子 40b で液晶分子シリンダ 40a を安定化させることができるので、液晶材料がブルー相として安定して存在する温度範囲が広く、また高分子 40b の重合不良が少ない液晶層 30 を有する液晶表示装置を得ることができる。

【0046】

〔実施例 1〕

以下、本発明の液晶表示装置の一実施例について説明する。

【0047】

まず、ガラス基板（厚さ 0.7 mm）の表面に、幅 10 μ m、間隔 10 μ m の MoW 楕円電極を形成した。次に絶縁膜としてポリイミド（AL-1051：日本合成ゴム（株））を 70 nm の厚さでスピナーにより電極上にキャストして、アレイ基板 10 を得た。同様に、他のガラス基板（厚さ 0.7 mm）にも対向電極 105b を設け、対向電極 105b 上にも絶縁膜を形成して対向基板 20 を得た。対向基板 20 の絶縁膜表面に杵状に接着剤を塗布し、第 1 の基板の絶縁膜上には、直径 10 μ m のスペーサーを散布した。その後、アレイ基板 10 および対向基板 20 を互いの絶縁膜が対向するよう貼り合わせ、封着した。

30

【0048】

液晶層 30 の材料は、以下のように調整した。ネマチック相の液晶として BL035（Merck 社製）79.5 wt % と、カイラル剤 40e として ZLI-4572（Merck 社製）10 wt %、デンドリマー型モノマー 50 として 50V#1000（大阪有機化学社製）5 wt %、液晶性モノマー 1, 4-ジ（4-（6-（アクリロイルオキシ）ヘキシルオキシ）ベンゾイルオキシ）-2-メチルベンゼン（商品名：RM257 メルク社製）5 wt % と、を混合し、さらに、重合開始剤 40c としてイルガキュア 651（Ciba Geigy 社製）をデンドリマー型モノマー 50 に対して 0.5 wt % 添加して混合した。

40

【0049】

図 5 に実施例 1 で使用するデンドリマー型モノマー 50（V#1000）のデンドリマーユニット 50a の分子構造を示す。デンドリマー型モノマー 50 はポリエステルポリオールをコアとして官能基を分岐させたデンドリマーユニット 50a との外側に重合ユニッ

50

ト 50bとしてアクリル基が結合した球状の構造である。図 5 中の n は 1 ～ 5 の間の整数である。

【0050】

こうして得られた液晶層 30 の材料を、前述の液晶表示装置 1 に注入した後、液晶表示装置 1 をホットプレートに載せて温度を制御し、ブルー相を発現させた。

【0051】

前駆体 40d を重合させる前に液晶相がブルー相を呈する温度範囲は 6 ～ 7 °C だった。液晶層 30 に高圧水銀ランプを用いて紫外光を照射して前駆体 40d を重合させた。この際、光の照射強度は 100 mW / cm² (365 nm) とし、照射時間は 1 分とした。

【0052】

次に、印加電場方向と透過軸が 45 ° の角度をなし、かつ互いの透過軸が直交するように偏光板をアレイ基板 10 と対向基板 20 の外面に貼り、駆動用ドライバ（図示せず）を接続して液晶表示装置 1 を完成させた。ブルー相は -30 °C ～ 52 °C の温度範囲で安定化していることを確認した。

【0053】

作製した液晶表示装置 1 の電圧－透過光特性を、550 nm 光を用いて室温 25 °C で評価した。電圧の非印加時には、透過率 0.5 % であり、電圧の印加時（200 V_p、60 Hz 矩形波）には、透過率 90 % と最大であった。すなわち、半波長電位は 200 V であった。また、応答時間は、透過率最小／最大間での立ち上がり時間、立ち下がり時間ともに 1 ms 未満であった。半波長電位および応答時間の温度依存性を確認した結果、10 °C ～ 50 °C においてほぼ一定であった。

【0054】

実施例 1 における液晶層 30 の材料と、前駆体 40d を重合させる前の液晶相 30 がブルー相を呈する温度幅と、重合した後のブルー相が安定して存在する温度範囲を表 1 に示す。以下で説明する実施例 2、比較例 1、2 についても併せて表 1 に示す。高分子 40b を硬化させる前の液晶層 30 に含まれるものを○、含まれないものを×とした。

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
液晶	○	○	○	○
カイラル剤	○	○	○	○
モノマー1(低分子モノマー)	×	×	○	×
モノマー2(架橋剤)	○	○	○	×
モノマー3(デンドリマー)	○	○	×	○
重合前ブルー相保持幅	6～7°C	5～6°C	1～2°C	なし
重合あり/なし	あり	あり	あり	なし
ブルー相安定温度範囲	-30°C～52°C	-30°C～50°C	-30°C～48°C	12°C～23°C

【0055】

このように、実施例 1 によれば、ブルー相として安定して存在する温度範囲が広い液晶層を有する液晶表示装置を得ることができる。

【0056】

〔実施例 2〕

以下、本発明の実施例について説明する。

【0057】

実施例 2 の液晶表示装置は実施例 1 と同じ構成であるが、液晶層 30 の材料が異なる。実施例 1 と同じ部分には同じ符号を付して、その詳細な説明は省略する。

【0058】

液晶層 30 の材料は以下のようにして調整した。ネマチック相の液晶 JC1041XX（チッソ社製）40 wt % と 5CB 液晶（アルドリッチ社製）40 wt %）、カイラル剤 40e として ZLI-4572（Merck 社製）10 wt %、としてデンドリマー型モノマー 50 として STAR-501（大阪有機化学社製）4.5 wt %、液晶性モノマーと

してRM-257 (Merck社製) 5wt%を混合し、さらに、重合開始剤イルガキュア651 (Ciba Geigy社製) をデンドリマー型モノマー50に対して0.5wt%添加して混合物を調製した。

【0059】

STAR-501はジペンタエリスリトールをコアとして官能基を分岐させたデンドリマーユニット50aに重合ユニット50bとしてアクリル基が結合した構造である。図6にジペンタエリスリトールの構造を示す。

【0060】

液晶性モノマーRM-257の分子構造を図7に示す。RM-257は直鎖状のモノマーである。

【0061】

ブルー相が保持される温度範囲は5~6℃だった。前駆体40dを重合させるための紫外光の照射強度は50mW/cm² (365nm)とし、照射時間は5分とした。本実施例においては、液晶相30はブルー相として-30℃~50℃の温度範囲で安定化していることを確認した。作製した液晶表示装置の電圧-透過光特性を、550nm光を用いて室温25℃で評価した。電圧の非印加時には、透過率0.6%であり、電圧の印加時(200Vp、60Hz矩形波)には、透過率91%と最大であった。すなわち、半波長電位は200Vであった。また、応答時間は、透過率最小/最大間での立ち上がり時間、立ち下がり時間ともに1ms未満であった。半波長電位および応答時間の温度依存性を確認した結果、10℃~45℃においてほぼ一定であった。

【0062】

このように、実施例2によれば、ブルー相として安定して存在する温度範囲が広い液晶層を有する液晶表示装置を得ることができる。

【0063】

〔比較例1〕

比較例1の液晶表示装置は液晶層30の材料以外は実施例1と同じである。

【0064】

比較例1における液晶層30の材料は以下のようにして調整した。ネマチック液晶JC1041XX (チッソ社製) 40wt%と5CB液晶 (アルドリッチ社製) 40wt%、カイラル剤40eとしてZLI-4572 (Merck社製) 10wt%、液晶性モノマーとしてRM-257 (Merck社製) 5wt%、2-エチルヘキシルアクリレート (アルドリッチ社製) 4.5wt%を混合し、さらに、重合開始剤50cとしてイルガキュア651 (Ciba Geigy社製) を液晶性モノマーに対して0.5wt%添加して混合した。

【0065】

図8に液晶性モノマーである2-エチルヘキシルアクリレートの分子構造を示す。2-エチルヘキシルアクリレートは直鎖状の分子である。

【0066】

前駆体40dを重合させる前の、液晶層30がブルー相を呈する温度範囲は1~2℃だった。前駆体40dを重合させるための紫外光の照射強度は50mW/cm² (365nm)とし、照射時間は30分とした。液晶層30はブルー相として-30℃~48℃の温度範囲で安定化していることを確認した。実施例1では生じなかったが、比較例1においては、ムラが生じ、一部でコレステリック相が発現していることを確認した。液晶混合物の注入に関して2-エチルヘキシルアクリレートの揮発が認められ組成ズレの影響があった。また、硬化速度が遅く一部で未反応モノマーの影響が認められた。

【0067】

〔比較例2〕

比較例2の液晶表示装置は、液晶層30の材料以外は実施例1と同じである。

【0068】

比較例2における液晶層30は以下のようにして調整した。ネマチック液晶JC104

10

20

30

40

50

1 X X (チッソ社製) 40 w t % と 5 C B 液晶 (アルドリッチ社製) 40 w t 、カイラル剤 40 e として Z L I - 4 5 7 2 (M e r c k 社製) 90 w t % 、液晶性 dendrimer G 3 - 6 - L C 1 10 w t % を混合して調製した。

【0069】

液晶性 dendrimer の G 3 - 6 - L C の構造を図 9 に示す。

【0070】

こうして得られた混合物を、アレイ基板 10 と対向基板 20 の間に注入した。本比較例では高分子重合処理は行わなかった。

【0071】

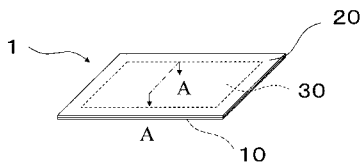
ブルー相は 12℃～23℃の温度範囲で安定化していることを確認した。すなわち、比較例 2 においては液晶層 30 が高分子を有していないので液晶層 30 がブルー相として存在しにくい、ブルー相が安定して存在する温度範囲実施例 1 に比べて狭くなった。

【符号の説明】

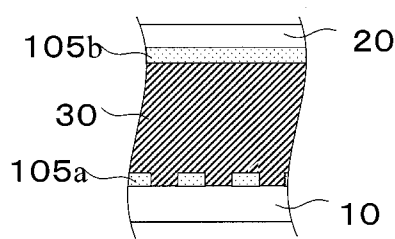
【0072】

1 …液晶表示装置、10 …アレイ基板、20 …対向基板、30 …液晶層、105a …信号線、105b …電極、40 …格子、40a …ブルー相、40b …高分子、40c …カイラル剤、40d …前駆体、50 …dendrimer、50a …dendrimer ユニット、50b …重合ユニット

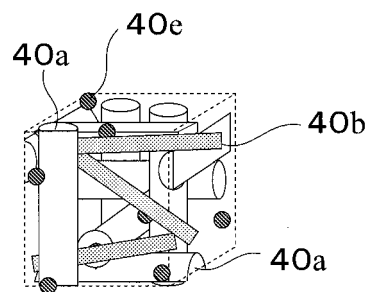
【図 1】



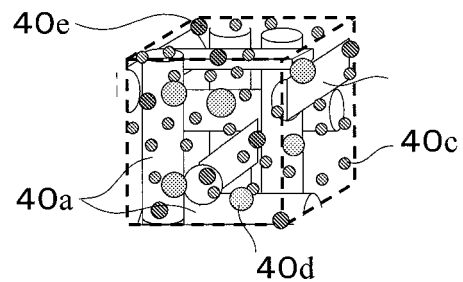
【図 2 (a)】



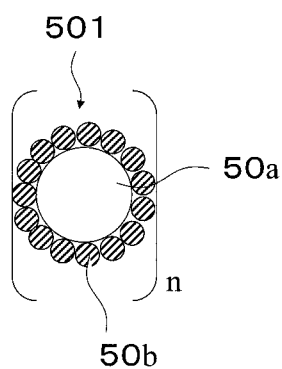
【図 2 (b)】



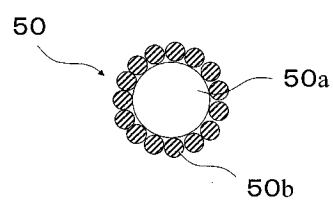
【図 2 (c)】



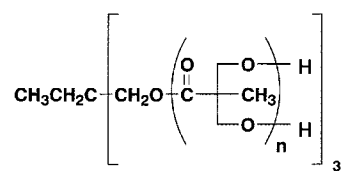
【図 3 (a)】



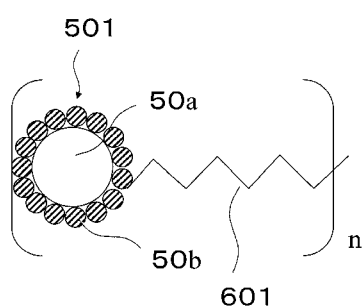
【図 4】



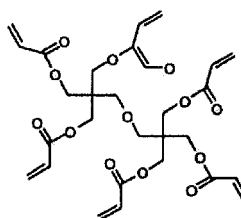
【図 5】



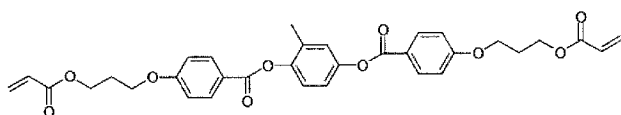
【図 3 (b)】



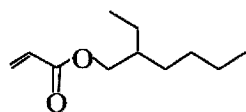
【図 6】



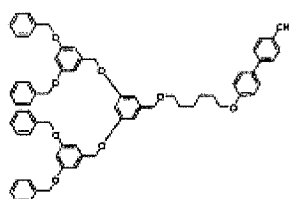
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/02(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/137(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K19/02, C07C69/54, C09K19/54, G02F1/13, G02F1/137

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Cinii, Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-201682 A (Kyushu University), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; examples (Family: none)	1-6
A	X. Hao et al., "Dendrimers as Scaffolds for Multifunctional Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer Agents: Syntheses and Polymerization", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, Vol.42, No.23, p.5877-5890	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2010 (22.04.10)Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M. Malkoch et al., "Synthesis and Characterization of 2,2-Bis(Methylol)Propionic Acid Dendrimers with Different Cores and Terminal Groups", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, Vol.42, No.7, p.1758-1767	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/000383									
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K19/02(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/137(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K19/02, C07C69/54, C09K19/54, G02F1/13, G02F1/137											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2010年										
日本国実用新案登録公報	1996-2010年										
日本国登録実用新案公報	1994-2010年										
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CiNii, Caplus(STN), REGISTRY(STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2008-201682 A（国立大学法人九州大学）2008.09.04, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-6									
A	X. Hao et al., "Dendrimers as Scaffolds for Multifunctional Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Agents: Syntheses and Polymerization", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, Vol.42, No.23, p.5877-5890	1-6									
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 22.04.2010		国際調査報告の発送日 11.05.2010									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 木村 伸也	4 V 3969 電話番号 03-3581-1101 内線 3483								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 0 0 3 8 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	M. Malkoch et al., "Synthesis and Characterization of 2,2-Bis(Methylol)Propionic Acid Dendrimers with Different Cores and Terminal Groups", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, Vol.42, No.7, p.1758-1767	1-6

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G O 2 F 1/1334

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976

弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100158805

弁理士 井関 守三

(74)代理人 100172580

弁理士 赤穂 隆雄

(74)代理人 100179062

弁理士 井上 正

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290

弁理士 竹内 将訓

(72)発明者 木崎 幸男

日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 山口 一

日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 岐津 裕子

日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 田中 雅男

日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

(72)発明者 平尾 明子

日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 2H088 GA02 GA03 GA10 GA17 JA04 MA20

2H189 AA04 BA04 CA08 HA16 JA04

4H006 AA01 AA03 AB64

4H027 BA02 BA03 BB11 BD02 BE02

(注) この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項(実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	液晶/聚合物复合物，使用其的液晶显示装置，以及液晶/聚合物复合物的制造方法。		
公开(公告)号	JPWO2011089653A1	公开(公告)日	2013-05-20
申请号	JP2011550722	申请日	2010-01-25
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东芝		
申请(专利权)人(译)	东芝公司		
[标]发明人	木崎幸男 山口一 岐津裕子 田中雅男 平尾明子		
发明人	木崎 幸男 山口 一 岐津 裕子 田中 雅男 平尾 明子		
IPC分类号	G02F1/139 C09K19/54 C07C69/54 C09K19/02 G02F1/1334		
CPC分类号	C09K19/0275 C09K19/38 C09K19/586 C09K2019/0418 G02F2001/13793		
FI分类号	G02F1/139 C09K19/54.Z C09K19/54.B C07C69/54.Z C09K19/02 G02F1/1334		
F-TERM分类号	2H088/GA02 2H088/GA03 2H088/GA10 2H088/GA17 2H088/JA04 2H088/MA20 2H189/AA04 2H189/BA04 2H189/CA08 2H189/HA16 2H189/JA04 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB64 4H027/BA02 4H027/BA03 4H027/BB11 4H027/BD02 4H027/BE02		
代理人(译)	河野 哲 中村诚 河野直树 井上 正 冈田隆		
其他公开文献	JP5178922B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

根据一个实施方案，液晶/聚合物复合物包括液晶材料，聚合物和手性剂。液晶材料呈现蓝相并且包含螺旋排列的液晶分子以形成具有螺旋排列的液晶分子圆柱体。该聚合物保持排列并具有树枝状聚合物型结构，该树枝状聚合物结构包括树枝状聚合物单元和结合至树枝状聚合物单元末端的可聚合单元。树枝状聚合物单元包含一个中心原子和至少两个与该中心原子键合的支链结构，并且产生两个或多个。可聚合单元包含可结合至可聚合基团的

[图1]

