世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5		(11) 国際公開番号	WO 93/08497
G02F 1/1333	A1	(43) 国際公開日	1993年4月29日 (29.04.1993)

(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01367
(22) 国際出願日 1992年10月21日 (21. 10. 92)

(30) 優先権データ

特願平3/274232	1991年10月22日 (22. 10. 91)	JP
特願平3/279123	1991年10月25日 (25. 10. 91)	JP
特願平3/333302	1991年12月17日 (17. 12. 91)	JP
特願平4/9540	1992年1月22日 (22. 01. 92)	JP
特願平4/106899	1992年4月24日 (24. 04. 92)	JP
特願平4/140343	1992年6月1日 (01. 06. 92)	JP

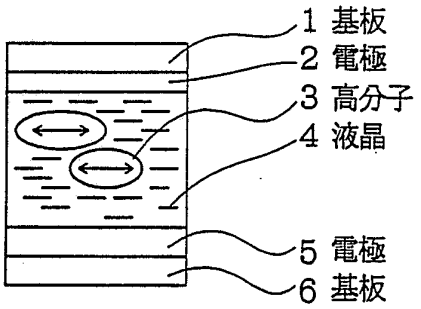
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)
セイコーエプソン株式会社
(SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]
〒163 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)
小林英和 (KOBAYASHI, Hidekazu) [JP/JP]
三水清寛 (SAMIZU, Kiyohiro) [JP/JP]
〒392 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)
(74) 代理人
弁理士 鈴木喜三郎, 外 (SUZUKI, Kisaburo et al.)
〒163 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
セイコーエプソン株式会社内 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書
補正書・説明書

(54) Title : DISPLAY ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称 表示素子及びその製造方法



1, 6 ... base
2, 5 ... electrode
3 ... polymer
4 ... liquid crystal

(57) Abstract

A display element, which is used in the information display apparatus for the terminal of a computer or for a television, etc., in which a liquid crystal and a polymer are oriented and dispersed, and which has a very high brightness, and a high contrast, is driven by a low voltage and can be used as a reflection type full-color display of a large capacity in combination with active elements. The precursor of the polymer has polymerized parts and aromatic rings, and its chemical constitution (ester group, urethane group, amide group, cyano group, halogen group, aromatic ring, alkyl group, etc.) is optimized.

(57) 要約

コンピューター端末、あるいはテレビなどの情報表示装置に用いられる液晶と高分子を互いに配向分散した、極めて明るくコントラストが高く、駆動電圧の低い、アクティブ素子と組み合わせて反射型大容量フルカラー表示も可能な表示素子である。高分子前駆体として重合部と芳香環を有し、さらに化学構造（エステル基、ウレタン基、アミド基、シアノ基、ハロゲン基、芳香環、アルキル基など）を最適化した。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明細書

表示素子及びその製造方法

技術分野

本発明は、液晶と高分子を互いに分散させた高分子分散型液晶表示素子に関し、コンピュータディスプレイあるいはテレビジョンなどマンマシンインターフェイスに応用される表示素子及びその製造方法に関する。

背景技術

近年社会生活の場へのコンピュータの導入にともない、マンマシンインターフェイスの開発が加速されている。特にディスプレイの分野が最も開発が急がれるところであるが、いまだに偏光板を２枚用いた表示の暗いツイストネマチック型液晶表示素子に頼っているのが現状である。そこで最近高分子分散型液晶表示素子が開発されてきた。この方式は偏光板を用いないために入射光を効率よく用いることができる。特に２色性色素を混合したモードでは反射型として用いた際の見栄えは特筆すべき物である。たとえばＦｅｒｇａｓｏｎは２色性色素入り液晶をカプセル化して高分子中に分散している（特公平３－５２８４３など、以下マイクロカプセル型ノーマルＰＤＬＣと呼ぶ）。またＤｏａｎｅらは２色性色素入り液晶と高分子前駆体を混合し、後で重合することにより液晶と高分子をスポンジ状に相分離して表示素子を作製する方法を提案している（特表昭６１－５０２１２８など、以下重合型ノーマルＰＤＬＣと呼ぶ）。またフィリップス社のＨｉｋｍｅｔらは液晶状態をとる高分子前駆体を用い、液晶と混合した状態で紫外線を照射することにより高分子を配向した状態で形成しゲルネットワークのなかに液晶が含まれる構造の表示素子を作製している（Ｍｏｌ．Ｃｒｙｓｔ．Ｌｉｑ．Ｃｒｙｓｔ．，１９９２，Ｖｏｌ．２１３，ｐｐ．１１７－１３１、以下ネットワーク型配向型ＰＤＬＣと呼ぶ）。この方法ではさきに示したモードと異なり、電界印加で白く散乱する。一方、われわれは高分子を配向した状態で粒子状に形成する技術を独自に開発している（ヨーロッパ公開特許ＥＰ０，４８８，１１６Ａ２など、以下粒子配向型ＰＤＬＣと呼ぶ）。しかし、何れのモードについても十分な明るさ及びコントラストは得られていない。また駆動電圧も十分低いとは言えない。

そこで本発明の目的とするところは、液晶と高分子を互いに配向分散した表示素子に於いて明るいコントラストの良好な駆動電圧の低い表示素子及びその製造方法を提供するところにある。

発明の開示

本発明の表示素子は液晶と高分子を互いに配向分散した表示素子において、用いる高分子が重合部を有する高分子前駆体からなることを特徴とする。さらに前記高分子前駆体が、重合部と側鎖部を有する高分子前駆体を少なくとも１成分として含有することを特徴とし、また重合部を２つ以上持つ高分子前駆体を少なくとも１成分として含有していても良い。ここで前記高分子前駆体は、メタクリル酸あるいはアクリル酸とのエステル誘導体あるいは、メタクリル酸あるいはアクリル酸とのアミド誘導体であることを特徴とする。また前記高分子前駆体が、エポキシ基を有する化合物を少なくとも１成分として含有することを特徴とする。また前記高分子前駆体が、少なくとも２つの芳香環（これら芳香環の少なくとも１つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間にエステル基を有する化合物を少なくとも１成分として含有していてもよい。また前記高分子前駆体が、少なくとも２つの芳香環（これら芳香環は少なくとも１つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間にウレタン基あるいはアミド基を有する化合物を少なくとも１成分として含有していてもよい。また前記高分子前駆体が、少なくとも２つの芳香環（これら芳香環の少なくとも１つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間に少なくとも１つのアセチレン基を有する化合物を少なくとも１成分として含有していてもよい。また前記高分子前駆体に含まれる芳香環に直接あるいは間接的にシアノ基、ハロゲン基あるいは芳香環が結合していても良い。また前記高分子前駆体にアルキル基あるいはアルコキシ基が結合していても良い。また前記高分子前駆体が、重合性光学活性化合物を含有していてもよい。また前記高分子が、フッ素元素を含有する重合性化合物を少なくとも１成分として含有していてもよい。また前記液晶中に２色性色素が含まれていてもよい。また前記液晶中にカイラル成分が含まれていてもよい。また前記液晶が、ネマチック液晶であることを特徴とする。また前記高分子が、前記高分子前駆体および液晶との混合物に、熱、光、電子線の内

少なくとも１つの刺激により形成されることを特徴とする。また前記高分子が、前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と加熱しつつ相溶させ、徐冷して形成されることを特徴とする。また前記高分子が、前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と溶媒を用いて相溶させ、基板上に展開して後、高分子が液晶に沿って配向しながら析出する程度にゆっくりと溶媒を留去して形成されることを特徴とする。また前記液晶及び高分子層の配向方向が基板表面に対して傾いていることを特徴とする。また前記液晶及び高分子層の配向方向を、これら液晶及び高分子を挟む基板表面の配向処理により制御することを特徴とする。また前記液晶及び高分子層を配向させる基板のうち、少なくとも入射光側の基板の配向処理方向が、主な入射光方向と基板放線を含む平面に、直交する方向であることを特徴とする。また前記液晶及び高分子層を配向させる基板のうち、少なくとも入射光側の基板の配向処理方向が、主な入射光方向と基板放線を含む平面内にあることを特徴とする。また前記液晶及び高分子層の背面に光反射層あるいは光散乱層を配置したことを特徴とする。また前記液晶及び高分子層と、前記反射層あるいは光散乱層の間に、波長補正板（たとえば１／４波長板）を配置したことを特徴とする。また前記液晶及び高分子層を狭持する基板の少なくとも一方にカラーフィルターが形成されていることを特徴とする。また前記液晶及び高分子層を狭持する基板の少なくとも一方にアクティブ素子、たとえば２端子素子あるいは３端子素子が形成されていることを特徴とする。また前記表示素子２組を、前記液晶及び高分子の配向方向が互いに直交するように重ね合わせたことを特徴とする。また前記高分子前駆体および液晶との混合物に液晶相にて、熱、光、電子線の内少なくとも１つの刺激をあたえて前記液晶及び高分子層を形成する表示素子の製造方法を特徴とする。また前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と加熱しつつ相溶させ、徐冷して前記液晶と高分子層を形成する表示素子の製造方法を特徴とする。また前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と溶媒を用いて相溶させ、基板上に展開して後、高分子が液晶に沿って配向しながら析出する程度にゆっくりと溶媒を留去して前記液晶と高分子層を形成する表示素子の製造方法を特徴とする。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の実施例１における水平配向型表示素子の断面を簡単に示す図である。

図２は、本発明の実施例１における垂直配向型表示素子の断面を簡単に示す図である。

図３は、本発明の実施例１２における傾斜配向型表示素子の断面を簡単に示す図である。

図４は、本発明の実施例１３におけるアクティブ素子付き表示素子の一部断面を簡単に示す図である。

図５は、本発明の実施例１４におけるカラーフィルター付き表示素子の一部断面を簡単に示す図である。

図６は、本発明の実施例１８における表示素子の断面を簡単に示す図である。

図７は、本発明の実施例１８における表示素子の電気光学特性を示す図である。

図８は、本発明の実施例１９における水平配向型表示素子の断面を簡単に示す図である。（Ａ）は電界無印加での図、（Ｂ）は電界印加での図を示す。

図９は、本発明の実施例１９における垂直配向型表示素子の断面を簡単に示す図である。（Ａ）は電界無印加での図、（Ｂ）は電界印加での図を示す。

図１０は、本発明の実施例２０における２枚重ねの表示素子を示す図である。（Ａ）は電界無印加での図、（Ｂ）は電界印加での図を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従って実施例によりこれを説明する。

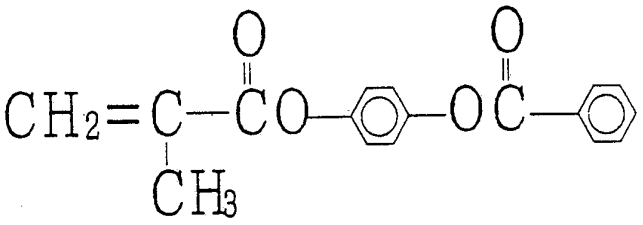
（実施例１）

本実施例では高分子前駆体としてメタクリル酸エステルあるいはアクリル酸エステル誘導体であり、側鎖に２つ以上の芳香環を持ち、芳香環の少なくとも１つは水添されていてもよく、これら芳香環の間にエステル基を持つ高分子前駆体を用いた例を示す。図１に本発明の水平配向型表示素子における断面図を示した。また図２には本発明の垂直配向型表示素子の断面図を示した。このように本発明は水平配向型にも垂直配向型にも応用できる技術である。本実施例では簡便のため水平配向型の場合を主に説明する。なお以下すべての実施例に

ついて、垂直配向型の場合には素子基板に垂直配向処理を施し、誘電異方性が負の液晶を用いればよい。

素子の作製法について説明する。まず表面の平坦な基板１及び基板６の表面に電極２及び電極５を形成した。これらの電極のどちらかを反射性電極としても良い。これらの基板表面に配向処理を施した。２枚の基板の間隙が５μｍになるように固定した。この間隙は５ミクロンである必要はなく、用途に応じ決めれば良い。たとえば透過型として用いるなら光路長が半分になるので５ミクロンの２倍の１０ミクロンとしなければ十分なコントラストは得られない。

高分子３の前駆体として４－ベンゾイロキシフェニルメタクリレート



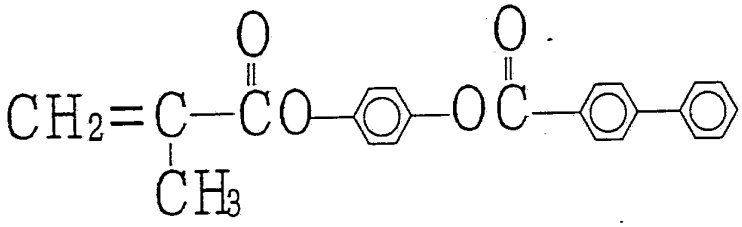
と液晶４（ＰＮ００２：ロディック社製にカイラル成分としてＳ－１０１１を１％、２色性色素としてＳ－４２８：三井東圧染料社製を１．５％混合した）１：９を封入してこの混合物を配向させ、紫外線を照射したところ、液晶と高分子が相分離し、ほとんど透明な素子を作製できた。

次に素子の測定である。表示素子の背面に反射板を配置して２つの電極間に１０ｋＨｚなる交流電界を印加し、電圧を変化させた際の光の反射率を測定した。すると、３．３Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）、４．８Ｖで飽和した（反射率１９０％）。従来例に比べわずかであるが駆動電圧が低下し、散乱度が向上している。なお反射率は白い紙の反射を１００％としている。この際素子表面側あるいは素子裏面側の高分子の配向方向が、入射光方向と素子表面の法線を含む面に対して垂直となる　うに素子を配置すると反射率が向上するようである。これに対し、従来我々が用いていた、光硬化型ビフェニル誘導体４－ビフェニルメタクリレートを高分子前駆体として用いて本発明と同様の方法で素子を作製すると、３．５Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）、５．０Ｖで飽和した（反射率１８０％）。ここで１００％とは白い紙を表示素子の代わりに配置した場合の反射率である。本実施例の方が明らかに低電圧で

散乱度が向上していることがわかる。

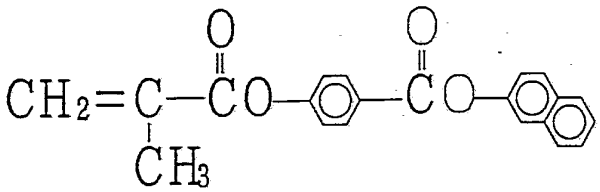
また素子の特性を透過型の光学系で測定した。このとき表示素子基板の電極を透明電極として、２色性色素を入れないで表示素子を作成し、入射光を明るさを１００％として素子を透過してくる光の明るさを測定した。このとき、素子からの散乱光を除去するために光デテクターの直前にアパーチャーを配置した。このときのアパーチャーの穴の径は、素子の見込み角が３度になるように設定した。表示素子に印加する電界は先に示した条件で印加した。このとき３．５Ｖで表示状態が反転し始め（透過率８５％）、５．０Ｖで飽和した（透過率５％）。このように透過型、反射型どちらにも応用できる。

次に、芳香環を３つ以上含む例としてビフェニル基とフェニル基の間にエステル基を含有するものを用いた例を示す。たとえば４－（４’－ビフェニルカルボキシ）フェニルメタクリレート



を用いた。先に示した方法と同様に素子を作製し、同様に駆動してみた。４Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）、５．５Ｖで飽和した（反射率１９０％）。透過型でも同様の効果を示した。

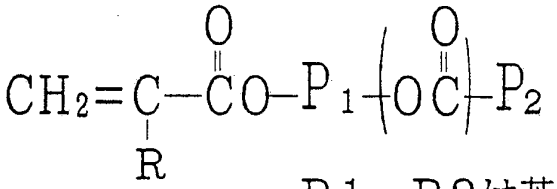
次に高分子前駆体にナフタレン基を含有し、エステル基の付加方向が反対のものを用いた例を示す。高分子前駆体以外では先に示した条件で素子を作製した。ここでは紫外線硬化型高分子前駆体として４－（２’－ナフトキシカルボニル）フェニルメタクリレート



を用いた。３Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）、４Ｖで飽和した（反

射率８０％）。透過型でも同様の効果を示した。

以上、高分子前駆体は本実施例で先に示したもの以外でも骨格が

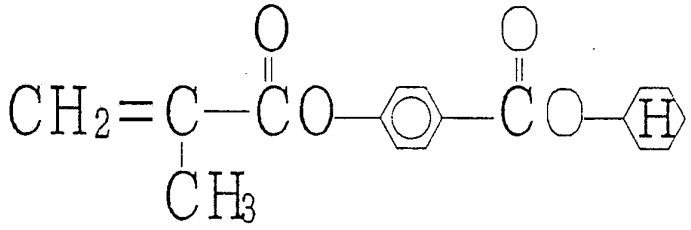


Ｐ１，Ｐ２は芳香環を含む
（）内は逆結合して
いてもよい。

Ｒは、ＨまたはＣＨ３である。

で示した基本骨格を持てば同様の効果を有する。

ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のＲはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。また熱あるいは電子線により硬化する重合部を有する高分子前駆体も用いることが出来る。芳香環については少なくとも１つの芳香環は水添されていてもよい。例えば



などでもよい。芳香環はフェニル基に限らずビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの多環系芳香環でも良い。また芳香環の置換様式をパラ置換としたが、メタ置換、オルト置換でも素子として動作する。しかし散乱度が低下しやすい。さらにここでは芳香環には他の芳香環との結合以外に置換基が入っていないが、後に示すようにシアノ基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基などの置換基を入れることにより優れた特性を発現させることもできる。また、後で示すウレタン基、アミド基、アセチレン基など少なくとも１つの構造を取り込むこともできる。また、化合物中のＨをフッ素で置換することもできる。

重合時に用いる外場としてここでは紫外線を用い、その波長および強度は、波長３００ｎｍから４００ｎｍの波長であり、強度２ｍＷ／平方ｃｍの光を用いたが、波長および強度は高分子前駆体が重合する波長強度であればどんな波長強度でも良い。特に弱い光を長く照射すると２色性色素を用いた場合には高分子中に色素が含まれにくくなり特性が向上する。また重合開始剤あるいは増感剤を混合しておくと効果的に重合を進行させることができる。また電子線でも重合させることができる。たとえば２５０ＫＶで加速した電子線を用い、かつ電子線入射側の基板の厚さを十分薄くして（たとえば１００ミクロン）として電子線を入射すれば十分重合させることができた。また重合開始剤を混合して熱で重合することも可能である。

配向処理は、従来から用いられている手段、たとえば基板の素こすり、配向膜を形成してこれをラビングする方法、斜方蒸着法、ＬＢ膜を用いる方法、垂直配向剤を用いる方法など、液晶相が配向する方法であればなんでも用いることができる。また、配向処理は片面の基板のみでも効果はある。基板の配向処理の方向はどんな方向でも良く、また表基板と裏基板で配向方向が異なっていても構わないが、使用持の光の入射方向および素子に求められる散乱プロファイルに合わせて最適化する必要がある。また後で示すように高分子の配向方向を基板表面に対して傾けることにより駆動電圧を低減して明視方向を最適化することができる。

ここで用いる液晶は屈折率異方性△ｎのできるだけ大きいものがよい。また液晶の誘電異方性は正のものを用いることができる。液晶の含有量は高分子モノマーに対して５０～９７％が最適である。液晶含有量がこれより少ないと電界に対して応答しなくなり、またこれより多いとコントラストが取れなくなる。また、比抵抗の高い液晶を用いればアクティブ素子で駆動することができる。

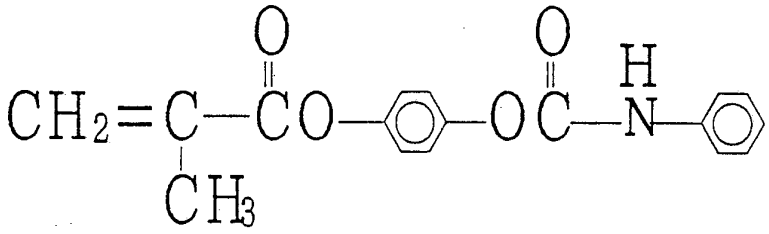
ここで用いる２色性色素はここに示したものでなくても用いることができ、含有比率も用途に応じ最適化すれば良い。２色性色素を混合しなければ電界ＯＦＦで透明、電界ＯＮで白く散乱するモードとすることができた。

ここではカイラル成分を混合したが、どのようなカイラル成分を用いても構わないし、含有量も用途に応じて決めれば良い。たくさん入れると駆動電圧が高くなるがメモリー性が発現する。またカイラル成分を入れなくても素子とし

て動作する。

（実施例２）

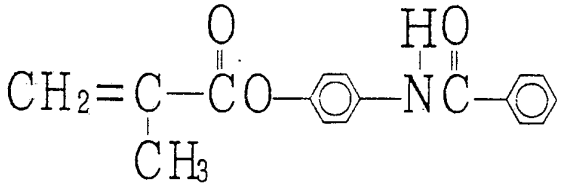
本実施例では高分子前駆体に、メタクリル酸エステルあるいはアクリル酸エステル誘導体であり、側鎖に２つ以上の芳香環を持ち、芳香環の少なくとも１つは水添されていてもよく、これら芳香環の間にウレタン基あるいはアミド基を持つ高分子前駆体を用いた例を示す。高分子前駆体として４－メタクリロイロキシフェニル－フェニルカルバメート



を用いた。素子の作製条件は実施例１によった。

素子の電気光学特性は実施例１の方法によって測定した。３．５Ｖで表示が反転を始め（反射率５％）、５Ｖで飽和した（反射率１８０％）。

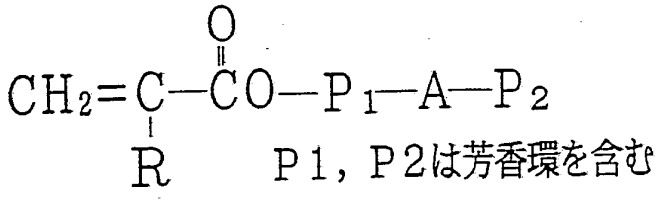
次に、高分子前駆体にアミド基を用いた例を示す。高分子前駆体にフェニルカルバモイルフェニル－４－メタクリレート



を用い、実施例１と同じ条件で素子を作製した。

素子の電気光学特性は実施例１の方法によって測定した。３．５Ｖで表示が反転を始め（反射率５％）、５Ｖで飽和した（反射率１８０％）。

以上、高分子前駆体は本実施例で先に示したもの以外でも骨格が

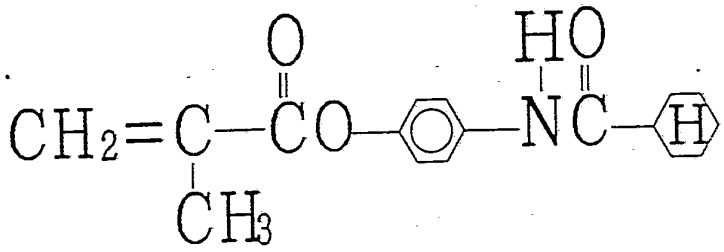


P1，P2は芳香環を含む

Aは、OCONHあるいは
NHCOである。
逆に結合してもよい。

Rは、HまたはCH3である。

で示した基本骨格を持てば同様の効果を有する。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のRはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。また熱あるいは電子線により硬化する重合部を有する高分子前駆体も用いることが出来る。芳香環については少なくとも1つの芳香環は水添されていてもよい。例えば

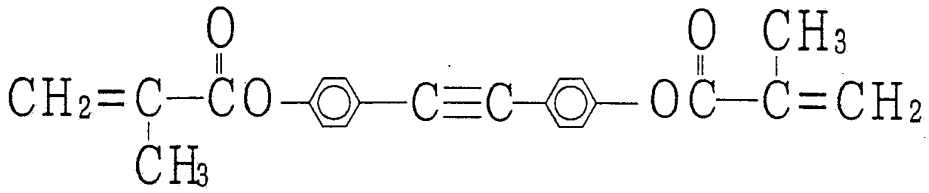


などでもよい。芳香環はフェニル基に限らずビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの多環系芳香環でも良い。また芳香環の置換様式をパラ置換としたが、メタ置換、オルト置換でも素子として動作する。しかし散乱度が低下しやすい。さらにここでは芳香環には他の芳香環との結合以外に置換基が入っていないが、後に示すようにシアノ基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基などの置換基を入れることにより優れた特性を発現させることもできる。また、実施例1に示したエステル基、後で示すアセチレン基など少なくとも1つの構造を取り込むこともできる。また、化合物中のHをフッ素で置換することもできる。

他の素子構成要素、製造についての条件および応用は実施例1と同じである。

（実施例3）

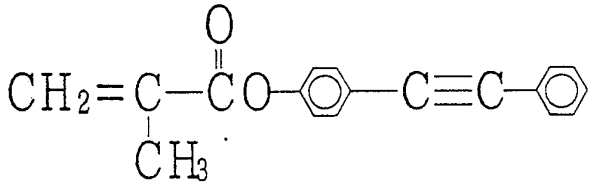
本実施例では高分子前駆体に、メタクリル酸エステルあるいはアクリル酸エステル誘導体であり、側鎖に２つ以上の芳香環を持ち、芳香環の少なくとも１つは水添されていてもよく、これら芳香環の間にアセチレン基を有する例を示す。まず重合部を２つ有する高分子前駆体を用いた例を示す。高分子前駆体として、ジ（パラメタクリロイロキシフェニル）アセチレン



を用い、他の製造条件については実施例１と同様の条件によった。液晶と高分子を相分離させた。

こうして得られた表示素子について実施例１と同様の方法により電気光学特性を測定した。４Ｖで表示反転が始まり（反射率５％）、６Ｖで飽和した（反射率２１０％）。

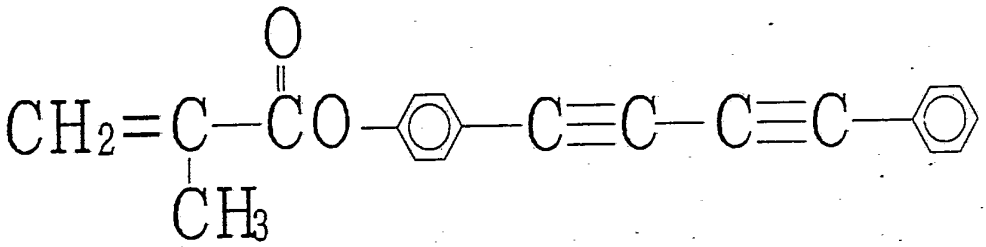
次に重合部を１つ持つアセチレン化合物を用いた例を示す。重合部を１つ持つ高分子前駆体としてパラメタクリロイロキシトラン



を用いた。高分子前駆体以外の製造条件は実施例１と同様である。

電気光学特性は実施例１と同様に測定し、３．５Ｖで表示反転が始まり（反射率５％）５．５Ｖで飽和した（反射率２００％）。

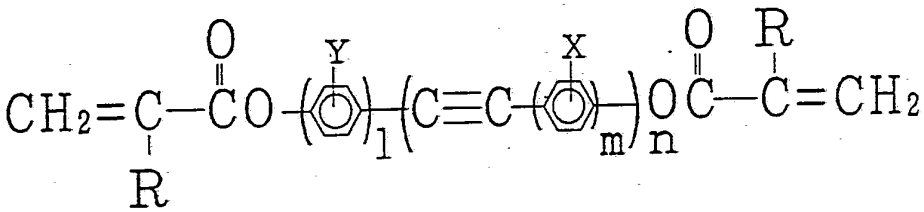
次に三重結合を２つ介在しアルキル側鎖を含まない高分子前駆体を用いた例を示す。実施例１における条件で素子を作製した。ここでは高分子前駆体として１－（４’－メタクリロイロキシフェニル）－４－フェニル－１、３－ブタジイン



を用いた。

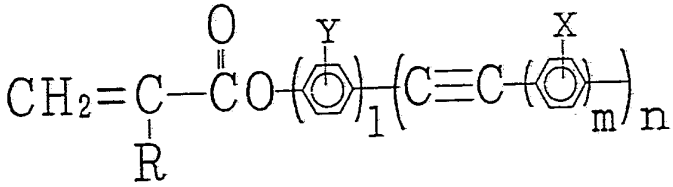
次に実施例１と同じ方法で素子の電気光学特性を測定した。３．５Ｖで表示反転が始まり（反射率５％）、５．５Ｖで飽和した（反射率２００％）。

ここで用いる高分子前駆体は重合部を２つ持つものについては一般式



X，Yは置換基
l，mは正の整数（0を含む）
nは正数
RはHあるいはCH3

重合部を１つ持つものについては一般式



X，Yは置換基
l，mは正の整数（0を含む）
nは正数
RはHあるいはCH3

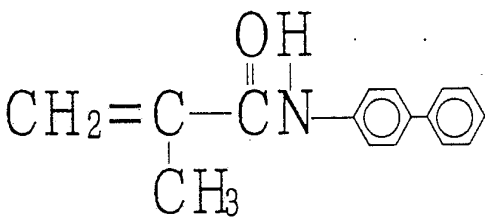
と書ける。ここでX，Y，l，m，nの組み合わせで様々な化合物を用いる事ができる。たとえばn＝２としてアセチレン骨格を２つつなげる事もできる。

Xはnが複数の場合、複数回繰り返される事になるが、もちろん各回ごとに骨格を変えても良い。mについても同様である。芳香環とアセチレン骨格の他に屈折率異方性を増大する骨格を有していても構わない。さらにこれらの高分子前駆体を他の高分子前駆体、たとえばビフェニルメタクリレートなど1官能性高分子前駆体と混合して用いても良い。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のRはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。また熱あるいは電子線により硬化する重合部を有する高分子前駆体も用いることが出来る。芳香環については少なくとも1つの芳香環は水添されていてもよい。芳香環はフェニル基に限らずビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの多環系芳香環でも良い。また芳香環の置換様式をパラ置換としたが、メタ置換、オルト置換でも素子として動作する。しかし散乱度が低下しやすい。さらにここでは芳香環には他の芳香環との結合以外に置換基が入っていないが、後に示すようにシアノ基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基などの置換基を入れることにより優れた特性を発現させることもできる。また、先に示したエステル基、アミド基、ウレタン基など少なくとも1つの構造を取り込むこともできる。また、化合物中のHをフッ素で置換することもできる。

本実施例では2官能と1官能の高分子前駆体について示したが、2官能の高分子前駆体は1官能の高分子前駆体と混合して用いると駆動電圧の低いかつ耐熱性耐久性のよい表示素子を作製することができる。

（実施例4）

本実施例では、高分子前駆体がアクリル酸あるいはメタクリル酸のアミドである例を示す。高分子前駆体にビフェニルメタクリルアミド

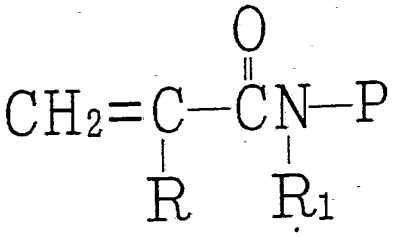


を用い、実施例3と同じ条件で素子を作製した。

素子の電気光学特性は実施例１の方法によって測定した。３．５Ｖで表示が反転を始め（反射率５％）、５Ｖで飽和した（反射率１８０％）。

Ｎ－メチルビフェニルメタクリルアミドなども同様に用いることができる。

ここで用いる高分子前駆体は

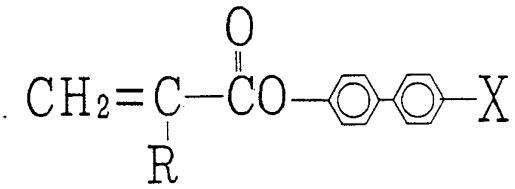


Pは芳香環を含む
R, R1は、HあるいはCH3

に示したように、側鎖部が芳香環を有していればよく、その芳香環が複数であっても表示素子として機能する。本実施例以外の実施例においても重合部と側鎖部を結合するエステル基をアミド基に変更すれば同様に高分子前駆体として用いることができる。表示素子を作製することができる。芳香環はフェニル基に限らずビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの多環系芳香環でも良い。また芳香環の置換様式をパラ置換としたが、メタ置換、オルト置換でも素子として動作する。ここ　は芳香環には他の芳香環との結合以外に置換基が入っていないが、後に示すようにシアノ基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基などの置換基を入れることにより優れた特性を発現させることもできる。また、先に示したエステル基、アミド基、ウレタン基、アセテレン基など少なくとも１つの構造を取り込むこともできる。また、化合物中のＨをフッ素で置換することもできる。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のＲはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。また本化合物ではＮを含むため、ＮにＨ、ＣＨ３、アルキル基そのほかの置換基を導入できる。もちろん重合性の置換基でもよい。

（実施例５）

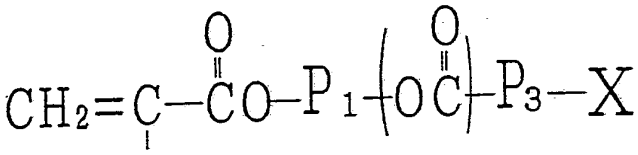
本実施例では高分子前駆体に含まれる芳香環にシアノ基、ハロゲン基、あるいは芳香環が直接あるいは間接的に結合している例を示す。高分子前駆体としては



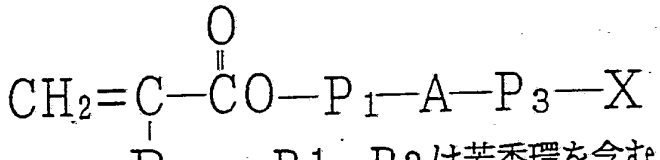
RはHあるいはCH3
XはCN、F、Cl、Br、I、芳香環
（他の元素を含んでもよい）

に示したようにビフェニルメタクリレートにシアノ基、フロロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、芳香環などを置換したものを用いた。液晶材料、基板関係、製造条件、測定条件は実施例１によった。電気光学特性はシアノ基を置換した場合で３Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）４．５Ｖで飽和した（反射率２００％）。ハロゲン基を置換すると無置換に比べ電界印加時の反射率が向上し、ヨード基（反射率１９５％）＞ブロモ基（反射率１９０％）＞クロロ基（反射率１８５％）＞フロロ基（反射率１８０％）の順で特性が向上している。またフェニル基で置換した場合は反射率２２０％で非常に明るい表示が可能である。

また芳香環の置換様式をパラ置換としたが、メタ置換、オルト置換でも素子として動作する。ここで用いた高分子前駆体の基本骨格は、芳香環にフェニル基のほか、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの多環系芳香環や、本実施例以外の実施例での基本骨格も用いることができる。たとえば



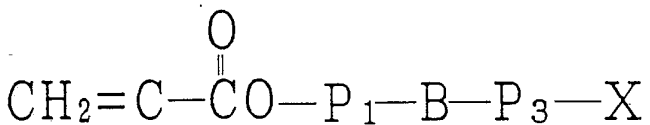
P1，P3は芳香環を含む
() 内は逆結合して
いてもよい。
Rは、HまたはCH3である。
XはCN、F、Cl、Br、I、芳香環
(他の元素を含んでもよい)



P1，P3は芳香環を含む

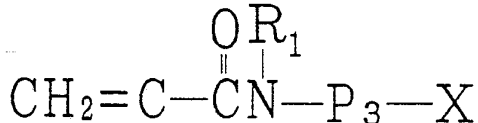
Aは、OCONHあるいは
NHCOである。
逆に結合してもよい。

RはHあるいはCH3
XはCN、F、Cl、Br、I、芳香環
(他の元素を含んでもよい)



P1，P3は芳香環を含む

Bは、アセチレン骨格を含む
RはHあるいはCH3
XはCN、F、Cl、Br、I、芳香環
（他の元素を含んでもよい）

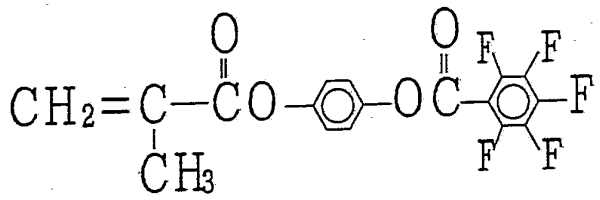


P3は芳香環を含む
R，R1はHあるいはCH3
XはCN、F、Cl、Br、I、芳香環
（他の元素を含んでもよい）

ここに示したように直接あるいは間接的にここに示した置換基が導入されていればよく、その数も1つに限らない。またここに示したエステル基、アミド基、ウレタン基、アセチレン基などを異なる種類も含めて2つ以上含んでいてもよい。要するに、基本となる高分子前駆体として本発明で示した化合物をすべて用いることができるのである。また置換様式はパラ置換に限らずメタ置換オルト置換も利用できる。もちろん複数種類の置換基が導入されていても同様の効果を示す。置換基として芳香環を用いる場合にはその芳香環がここに示したような置換基、アルキル基、アルコキシ基が直接あるいは間接的に少なくとも1つ以上また少なくとも1種類以上置換していてもよい。またここに示した高分子前駆体同士あるいは他の実施例で示した高分子前駆体と混合して用いてもよい。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のRはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。化学式21についてはNを含むため、NにH、CH3、アルキル基そのほかの置換基を導入できる。もちろん重合性の置換基でもよい。

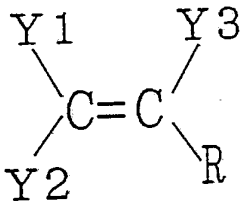
（実施例６）

本実施例ではフッ素を含有する高分子前駆体を用いた例を示す。高分子前駆体としてペンタフロロベンゾイロキシフェニルメタクリレート



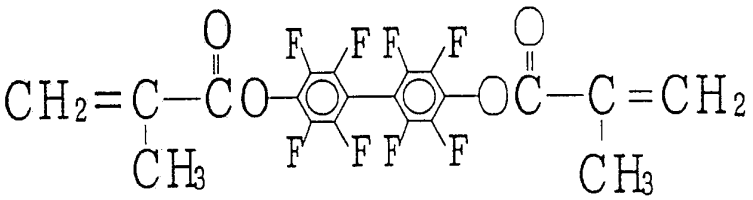
を用い、液晶、基板回り、製造条件は実施例１と同じである。電気光学特性を測定したところ、３．３Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）、４．６Ｖで飽和した（反射率２００％）。

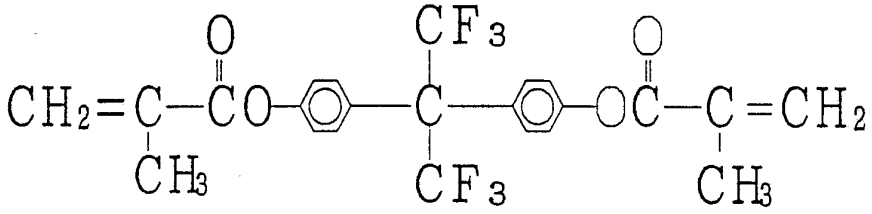
ここで用いる高分子前駆体は、先に示した例の他重合部にフッ素の入った化合物、たとえば



Ｙ１，Ｙ２，Ｙ３，Ｒは置換基

ここでＹ１、Ｙ２、Ｙ３は少なくともいずれかがフッ素を含んでいて、Ｈ、Ｆ、ＣＨ３、ＣＦ３などのアルキル基を用いることが望ましいが、他の置換基でもよい。Ｒは望ましくは少なくとも１つ以上フェニル基を含むエステル置換基を用いる。たとえば－ＣＯ２－Ｃ６Ｆ４－Ｃ６Ｆ５、－ＣＯ２－Ｃ６Ｆ４－Ｃ６Ｆ４－ＯＣＯ－Ｃ６Ｆ５（Ｆは部分的にＨ、あるいは他の置換基たとえばフェニル基でもよい）などを用いることができる。エステル基が逆に結合していても良い。さらに望ましくはこのフェニル基にフッ素が置換されていると良い。Ｒはエステル置換基の他にエーテル置換基、アルキル置換基などを用いてもよいが、屈折率が液晶に近い物を選ぶことが基本となる。またフッ素置換量及び置換部位については、重合前において高分子前駆体は液晶と相溶し、重合した後には液晶及び色素とは相溶しない程度のフッ素置換量と置換部位を選定することが好ましい。Ｒが先に示した重合部位を含んでいても、すなわち１つの化合物の中に複数の重合部を持っていても良い。たとえば



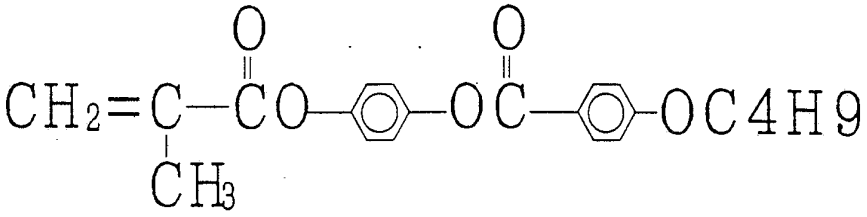


のような化合物でも良い。またここではベンゼン環の置換様式がすべてパラ位である場合を示したが、メタ位、オルト位でも良い。さらにこれらの高分子前駆体同士あるいは他の高分子前駆体、たとえばビフェニルアクリレートなどと混合して用いても良い。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。このように紫外線重合或いは電子線重合する物であれば用いることができる。この他熱重合する重合部も用いることができる。

（実施例７）

本実施例では高分子前駆体として芳香環に直接的あるいは間接的にアルキル基あるいはアルコキシ基が置換している例を示す。

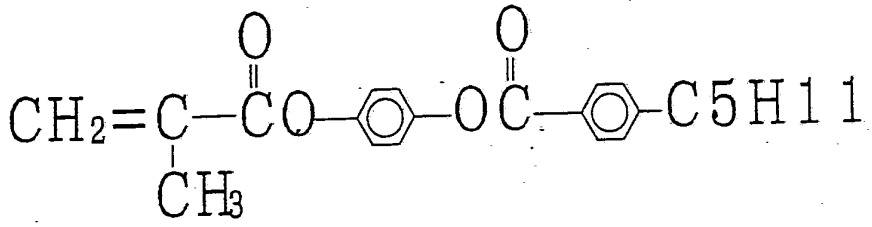
まず実施例１において芳香環上にアルコキシ基を有するものを用いた例を示す。高分子前駆体以外では実施例３と同様な条件で素子を作製した。ここでは高分子前駆体として４－（４’－ブトキシベンゾイル）フェニルメタクリレート



を用いた。実施例１と同様の方法で電気光学特性を測定したところ、３Ｖで表

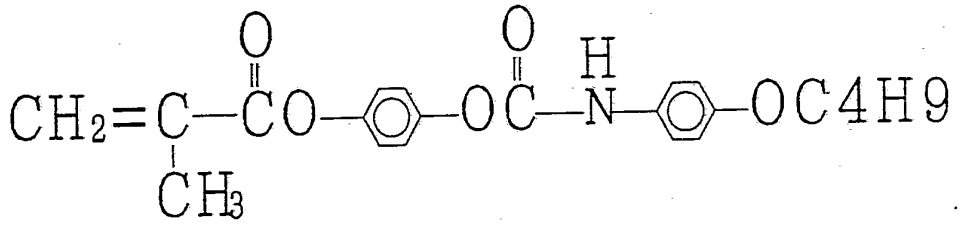
示が反転し始め（反射率５％）、４．５Ｖで飽和した（反射率２００％）。同様に透過型でも効果を有する。

次に実施例１において芳香環上にアルキル側鎖を有するものを用いた例を示す。高分子前駆体以外では実施例３と同様な条件で素子を作製した。ここでは高分子前駆体として４－（４’－ペンチルベンゾイル）フェニルメタクリレート



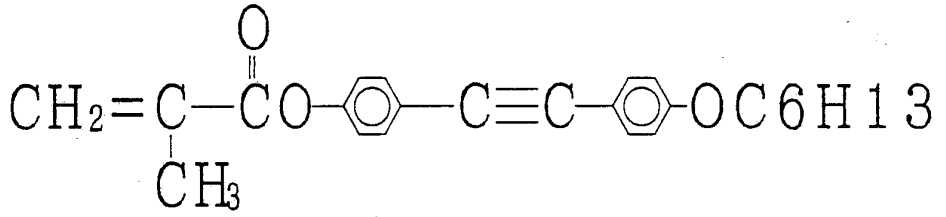
を用いた。実施例１と同様の方法で電気光学特性を測定したところ、３Ｖで表示が反転し始め（反射率５％）、４．４Ｖで飽和した（反射率２００％）。

次に、実施例２で示した基本骨格にアルキル鎖が結合した例を用いた例を示す。ここでは高分子前駆体として４－メタクリロイロキシフェニル－４’－ブトキシフェニルカルバメート



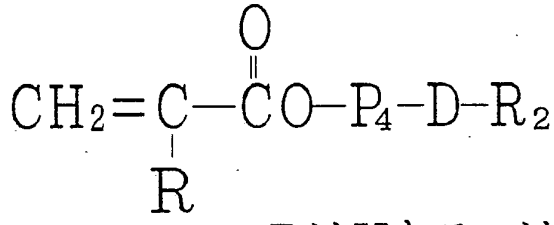
を用いた。素子の作製条件は実施例１によった。素子の電気光学特性は実施例１の方法によって測定した。３．４Ｖで表示が反転を始め（反射率５％）、４．８Ｖで飽和した（反射率１８０％）。

次に実施例３で示した基本骨格に、アルコキシ基が結合した例を示す。実施例１と同じ条件で素子を作製した。ここでは高分子前駆体として４－メタクリロイロキシ－４’－ヘキシロキシトラン



を用いた。実施例１と同じ方法で素子の電気光学特性を測定した。３．４Ｖで表示反転が始まり（反射率５％）、５．４Ｖで飽和した（反射率２００％）。

次にアルキル基あるいはアルコキシ基が芳香環に間接的に結合している例を示す。



RはHあるいはCH3
P4芳香環を含む
Dはエステル、エーテル、
アミドあるいはアルキル鎖
R2はアルキル基あるいは
アルコキシ基

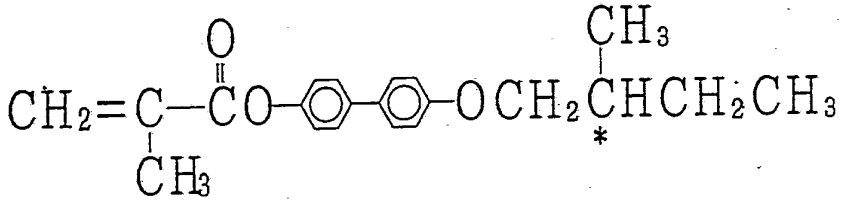
ここでは芳香環とアルキル基を結合させている基はエステル、エーテル、アミドあるいはアルキル鎖などである。この場所の構造によってそれほど特性は変化しない。

本実施例で用いた高分子前駆体のように、アルキル基あるいはアルコキシ基を導入することにより、反射率を向上すると同時に、しきい電圧を低下させることができる。基本になる高分子前駆体として、本発明のすべての実施例で示した化合物を用いることができる。アルキル基あるいはアルコキシ基の長さについては、炭素数９個までは実験しており、素子として動作することが確認された。アルキル基あるいはアルコキシ基は長すぎると透明時の反射率が上がっ

てしまいコントラストが悪くなる。望ましくは、炭素数が３～６のものが良く直接芳香環部に結合していても良く、またエーテル、エステル結合などヘテロ原子を介して結合していても良い。置換位置についてはパラ置換ですべて実験したが、メタあるいはパラ置換でも同様の効果が期待できる。また、これらアルキル基あるいはアルコキシ基上はハロゲン原子、シアノ分子など双極子モーメントの大きいもので置換されていても良い場合がある。またこれらの置換基は複数芳香環上に置換していてもよい。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のメタクリル基のＣＨ３はアルキル基あるいは他の置換基でもよい。

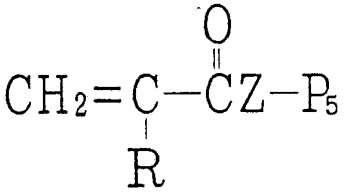
（実施例８）

本実施例は高分子前駆体が光学活性である例を示した。用いる高分子前駆体は４’－（２’’（Ｓ）－メチルプロピロキシ）ビフェニル－４－メタクリレート



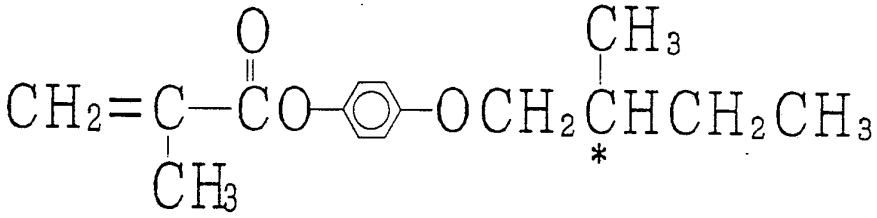
であり、液晶材料、素子回り、製造条件は実施例１によった。素子の電気光学特性を測定した。すると、３Ｖで表示状態が反転し始め（反射率５％）、４．５Ｖで飽和した（反射率２００％）。

ここで高分子前駆体は本実施例で用いたもの以外でも光学活性であれば同様の効果を示す。たとえば一般式



RはHあるいはCH3
P5は光学活性で、
芳香環を含む
ZはOあるいはN

例として４－（２’（Ｓ）－メチルプロピロキシ）フェニルメタクリレート



などを用いることができる。すなわち本発明のすべての実施例で示した化合物にカイラル中心を持つ置換基を導入すればよい。芳香環に対する置換様式はここではパラ置換としたがメタ置換でもオルト置換でも良い。また同時にほかの置換基で置換されていてもよい。また光学活性な高分子前駆体を高分子前駆体の１成分として用いることもできる。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のＲはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。

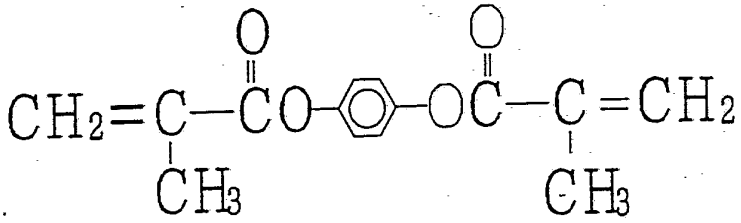
次に、高分子前駆体の１種類に光学活性なものを用いた例を示す。４’－（２’’（Ｓ）－メチルプロピロキシ）ビフェニル－４－メタクリレートと４－ビフェニルメタクリレートを１：１で混合したものを高分子前駆体として用いた。他の構成、製造方法、条件などは実施例１と同様である。

こうして作製した素子は本実施例の先の例で示した特性と従来例の特性の中間の特性となった。光学活性な高分子前駆体は骨格により分子旋回能力が異なる。余り旋回能力が大きいと駆動電圧が高くなるため、ここに示したように光学不活性な高分子前駆体で薄めてやる必要がある。

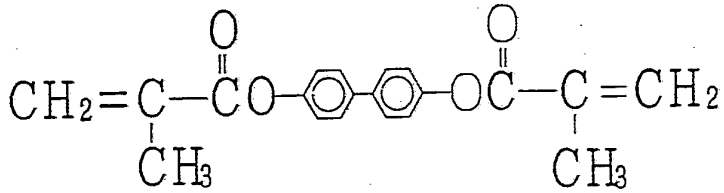
本実施例では光学活性体としてＳ体を用いたが、Ｒ体も全く同様に用いることができる。また、ここで示した液晶中にはカイラル成分をいれなかったが、カイラル成分を混合してもコントラスト、明るさをさらに改善できる。

（実施例９）

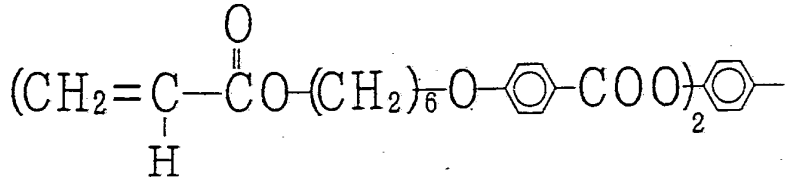
本実施例では２官能高分子前駆体と１官能高分子前駆体を混合した例を示す。ここで用いた高分子前駆体はシアノビフェニルメタクリレートとフェニルジメタクリレート



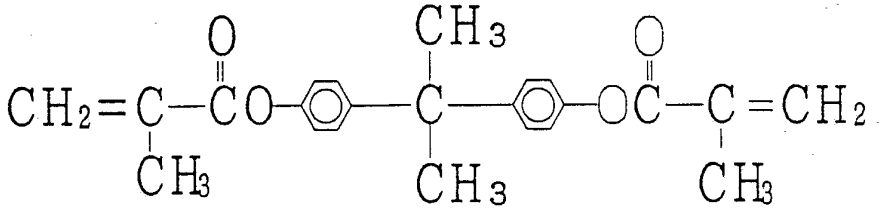
の混合系（ここでは２：１）である。混合比はこれに限らない。液晶、素子回り、製造条件は実施例１によった。これによれば電気光学特性は１官能高分子前駆体の特性を損なわずに耐熱性および信頼性を向上できた（従来１００℃で高分子が溶けたが、ここでは１２０℃まで高分子は溶けない）。本発明のすべての実施例での高分子前駆体にも同様の効果が認められた。１官能高分子前駆体と混合する２官能高分子前駆体は



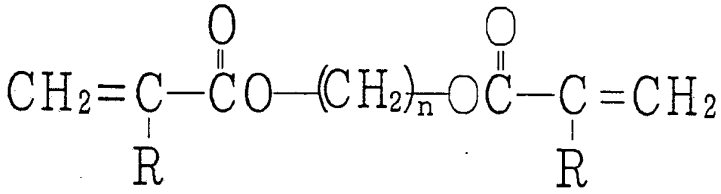
や、実施例３で示した化合物、そのほかＨｉｋｍｅｔらの用いた



のような液晶相をとる高分子前駆体、ビスフェノールＡ骨格を持つ



の様な化合物も用いることができる。この場合芳香環を必ずしも含む必要はない。たとえば

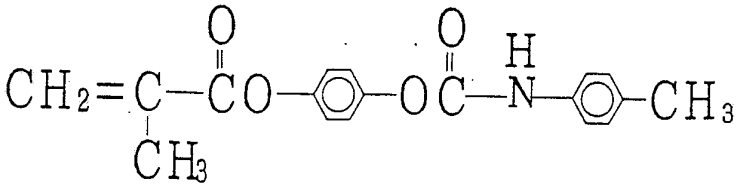


RはHあるいはCH3
nは正数

の様なアルキル鎖の両端にアクリルあるいはメタクリル基が付いていてもよい。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。もちろん化学式中のRはアルキル基あるいは他の置換基でもよい。また、２官能でなくてもよく、例えば３官能あるいはそれ以上の多官能高分子前駆体でもよい（たとえばＭ７１００（東亜合成社製））。

（実施例１０）

本実施例では高分子前駆体を２種類用いた例について示す。実施例１における基板と同じものを用いた。ここでは高分子前駆体として４－ベンゾイロキシフェニルメタクリレートと、メタクリロイロキシフェニル－４’－メチルフェニルカルバメート



を用い、これらの前駆体を１：１（Ｗ：Ｗ）で混合し、実施例１と同様の条件で素子を作製した。

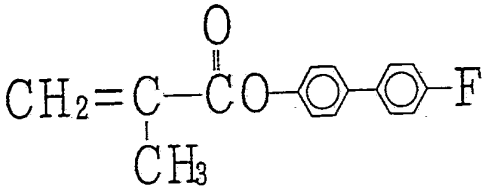
素子の電気光学特性は実施例１の方法によって測定した。３．５Ｖで表示が反転を始め（反射率５％）、５Ｖで飽和した（反射率１８０％）。

なお、高分子前駆体を２種類以上混合して用いる場合、混合する前駆体は本発明のすべての実施例に示した高分子前駆体を用いることができる。またその混合量、さらには液晶との組成比は本実施例の限りではなく、その都度最適化する必要がある。またこうした１官能高分子前駆体の混合系に実施例９で示したように多官能高分子前駆体を混合してもよい。ここで重合部はアクリル、メタクリル、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、ビニル基、エポキシ基など、高分子に用いられる重合基であれば用いることができる。

（実施例１１）

本実施例では垂直配向処理を施した基板を用いた例を示す。図２に本実施例の表示素子における断面図を示した。素子の作製法について説明する。基板表面に垂直配向処理を施し、液晶に誘電異方性が負の液晶ＲＤＰ００７-７５（ロディック社製、ただしカイラル成分はいれないか、いれても極微量）以外は実施例１に同じである。

用いた高分子前駆体は４’－フロロビフェニルメタクリレート



である。

実施例１の方法で電気光学特性を測定した。ただし反射板として無指向性の反射板を用いている。７Ｖで表示が反転し始め（反射率１００％）１５Ｖで飽和した（反射率１０％）。特性が水平配向型に比べて逆になっているため、異なった用途が期待できる。透過型で用いてライトバルブにも応用できよう。ここで用いた高分子前駆体は本発明の高分子前駆体を代表して用いただけであり、本発明のすべての高分子前駆体を用いることができる。液晶もここに示したもの以外でも、△ｎのおおきな誘電異方性が負のものであれば用いることができる。また２色性色素を入れても入れなくても表示素子として機能する。

（実施例１２）

本実施例では高分子の配向方向を基板表面に対して傾けた例を示す。図３に本実施例の表示素子における断面図を示した。素子の作製法について説明する。電極２と５を形成した基板１と６表面にプレティルト配向処理剤としてＪＡＳ２３とＪＩＢ（いずれも日本合成ゴム社製）を１：１で混合して塗布し、乾燥した後に水平配向処理した。こうして作製した基板を用いて実施例１に沿って表示素子を作製した。

３Ｖで表示が反転し始め（反射率５％）４Ｖで飽和した（反射率１７０％）。駆動電圧が低くなっていることがわかる。ここで用いた高分子前駆体は本発明の高分子前駆体を代表して用いただけであり、本発明のすべての高分子前駆体を用いることができる。また本実施例は本発明の全ての実施例に応用できる。

（実施例１３）

本実施例では、上述した高分子前駆体を用い、液晶として比抵抗の高いＲＤＰ００５３６（ロディック社製）、カイラル成分としてＳ－１０１１（メルク社製）、２色性色素としてＳ－３４４（三井東圧染料社製）を用い、素子基板にアクティブ素子を用いた例を示す。

まず、基板間に封入する液晶組成物について説明する。先に示した液晶ＲＤＰ００５３６にＳ－１０１１を０．５％、Ｓ－３４４を１．５％混合し、さらに実施例１で用いた４－ベンゾイロキシフェニルメタクリレート８％とテトラフロロフェニルジメタクリレート２％混合した。

次に、この液晶組成物を封入するアクティブ素子付き基板を説明する。図４に本実施例の表示素子の一部断面図を示した。アクティブ素子としてＭＩＭ素子を用いた例を示す。基板１には透明電極２としてＩＴＯを形成し、表面を配向処理した。基板６にはタンタル層７を形成した後、その表面を酸化して絶縁層８さらにそのうえに反射性画素電極９（必要に応じ無指向性反射処理する）を形成した。アクティブ素子保護のため素子表面に保護層を設けてもよい。さらにその表面を配向処理した。これらの基板１及び基板６を間隙５μｍ程度離して電極面を向かい合わせて配向方向が上下基板でほぼ平行になるように固定した。ここではアクティブ素子基板側を反射処理して対向基板を透明にしたが、逆に対向基板側を反射処理して素子基板側を透明にすることもできる。また、ここでは反射層と電極を一体としたが、電極と反射層を別々としてもよい。

こうして作製した空パネルに先に説明した液晶組成物を封入して、紫外線照射して高分子前駆体を光重合して液晶と高分子を相分離させた。

こうして作製した表示素子にＭＩＭ素子駆動用信号を印加する（選択期間６０マイクロ秒、非選択期間１６ミリ秒）と、波高値３５Ｖの信号で表示が反転して反射率１５０％であった。反射率が先の実施例に比べて低いのはアクティブ素子基板の開口率が７０％と低いためである。

液晶は保持率の高いもの、具体的には比抵抗が高く（１０の１０乗Ωｃｍ以上）、誘電率の大きなもので、複屈折性の大きなものであればどのような液晶でも利用できる。

カイラル成分はここに示した物に限らず用いることができる。カイラル成分としては実施例８に示したような高分子前駆体にカイラル中心を持つ物も利用できる。また混合比率についてもここに示した量に限らない、ただしあまり多くいれるとヒステリシスがおおきくなって駆動電圧が高くなる傾向がある。

２色性色素は紫外線領域で吸収の少なく大きな２色比を有することが望ましい。色素の色については用途に応じて任意に選ぶことができる。色素の含有量についてはここに示した量に限らないが、あまり多いと色素が結晶化したり表示が暗くなる。

重合開始剤についてはここでは用いなかったが、光増感剤も含めて用いることができる。ただし、比抵抗が低下しやすいため注意して用いる。

用いる高分子前駆体については、本発明のすべての実施例で示した高分子前駆体を利用することができる。特に２官能あるいは多官能の高分子前駆体を混合すると高分子含有量を減らしても表示状態の焼き付きなどの現象は生じにくくなる。高分子前駆体の含有量についてはここに示した量でなくてもよいが、あまり少ないと散乱度が弱くなり、あまり多いと駆動電圧が高くなる。

重合条件は、実施例１で示した条件を用いることができる。ただし、比抵抗が低下し安いので注意して重合する。光強度については３ｍＷ／ｃｍ２としたが、これに限らない。光強度が弱ければ重合時間を長くし、光強度が強ければ重合時間を短くする。ただしあまり光強度が強いと比抵抗が低下しやすい。光重合時にわずか加熱（２０～５０℃程度）すると重合しやすい。

用いる反射性電極についてはここではアルミニウムを用いたが、銀、ニッケ

ル、クロムなど光を反射する電極であれば用いることができる。また電極を透明なものとし、素子の裏側に反射性背景板９を用いても良い。

用いるアクティブ素子についてはここではＭＩＭ素子を用いたが、後で示すようにＴＦＴ素子など液晶を駆動できる素子であれば用いることができる。

配向処理については、液晶が配向するような処理であればどのような方法であっても構わない。実施例１２で示したように基板表面に対して傾けて配向させてももちろん構わない。垂直配向処理しても良い。ただしこの場合液晶として誘電異方性の負の液晶を用いなければならない。また配向処理方向については、明視方向が変わるので用途に応じ最適化すればよい。

本実施例で反射処理を行わず、色素を入れなければ透過型の表示素子或いはライトバルブとして用いることもできる。

（実施例１４）

次にカラーフィルターを用い、アクティブ素子と組み合わせた場合について例を示す。図５にＴＦＴ素子を用いたカラー表示素子の一部断面図を示す。実際にはここに示したような各色に対応した画素がモザイク状あるいは格子状に配列している。液晶４および高分子３層については実施例１３をそのまま用いることができる。ＴＦＴ素子部について説明する。まず基板６上にゲート電極１１、その上にゲート絶縁層１４、さらにその上に半導体層１２、ドレイン電極１３、ソース電極１０、反射層を兼ねる画素電極９（必要に応じ無指向性反射処理する）を形成した。またアクテイブ素子の保護のため画素電極上に保護層を設けても良い。さらに画素電極上を配向処理した。次に対向基板１であるが、カラーフィルター１５を形成した後透明電極２を形成し、この上を配向処理した。

このように２枚の基板を作製して電極側を内側にして液晶層が５ミクロン程度になるように張り合わせた。液晶層は５ミクロンでなくても良いが余り厚くなると駆動電圧が高くなりＴＦＴ素子では駆動できなくなる。ここではアクティブ素子基板を反射処理したが、逆に対向基板側を反射処理してもよい。またカラーフィルターの位置は表示素子の表面側でも反射基板側でもよい。また電極と基板間でも電極と液晶層との間でもよい。

この間隙に表示モードに応じた液晶と高分子前駆体混合物を封入して、必要

な場合は外場を印加して素子を作製した。

ここで用いる液晶、高分子前駆体、２色性色素、カイラル成分および製造条件についてはすべて実施例１３を用いることができる。

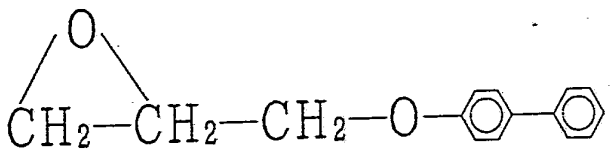
本実施例で反射処理を行わず、色素を入れなければ透過型の表示素子或いはライトバルブとして用いることもできる。

以上、アクティブ素子を用いた例を示したが、本実施例により反射型大容量カラー表示素子作製が可能となりさらにフルカラー表示も可能となった。

本実施例ではアクティブ素子としてＴＦＴ素子やＭＩＭ素子の他、ここに示した構成とは異な　ＴＦＴ、ＭＩＭ素子も用いることができ、強誘電体を用いたアクティブ素子などもまったく同様に利用することができる。

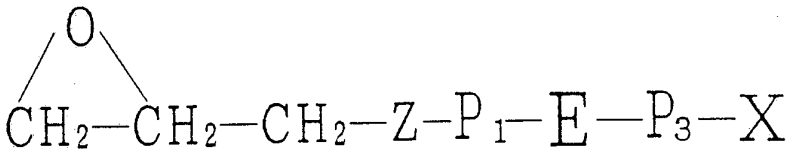
（実施例１５）

本実施例では高分子前駆体として、エポキシ基を有する重合性化合物を少なくとも１成分として用いた例を示す。ここでは、

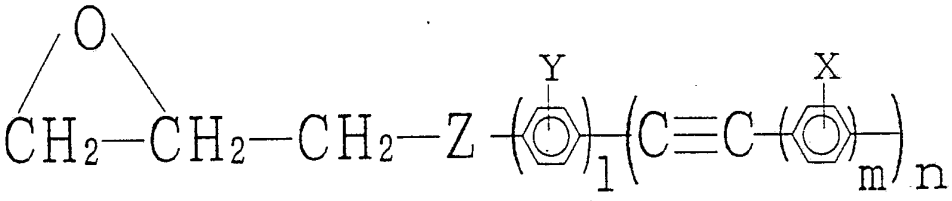


を用い、そのほかの材料および製造方法は実施例１に従って表示素子を製造した。ただし光重合開始剤として旭電化工業社製のＳＰ－１５０を高分子前駆体に対して５％用いた。このようにして作製した表示素子は先の実施例で示したメタクリルあるいはアクリル系の高分子を用いた場合と同様の素子特性を示し、３．５Ｖで表示状態が反転し始め、５Ｖで表示状態が反転した。

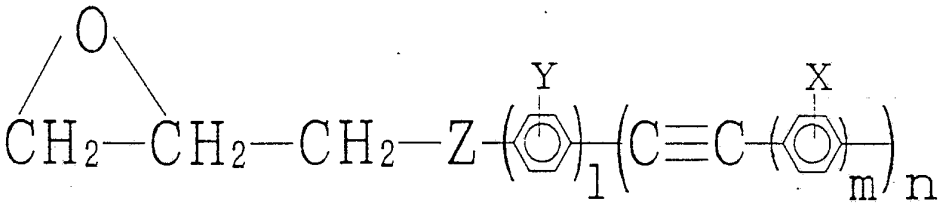
本実施例で用いる高分子前駆体は、先の実施例において重合部をエポキシ基にした化合物であり、主として



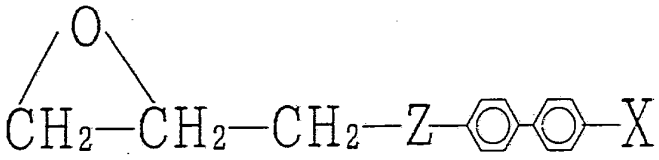
P1、P3は芳香環を含む。
Eはエステル基、ウレタン基、アミド基
アセチレン基を含む。
XはH、CN、F、Cl、Br、I、芳香環
アルキル基あるいはアルコキシ基
(他の元素を含んでもよい)



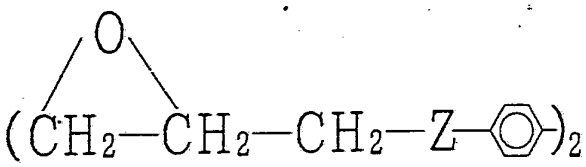
X，Yは置換基
l，mは正の整数（0を含む）
nは正数



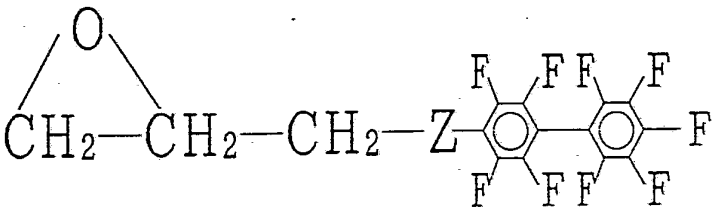
X，Yは置換基
l，mは正の整数（0を含む）
nは正数

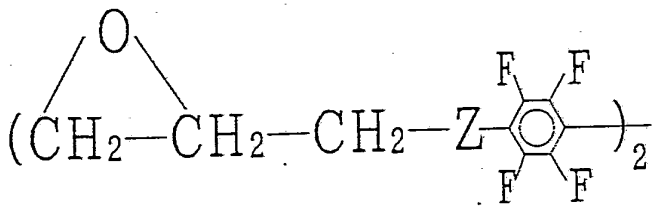


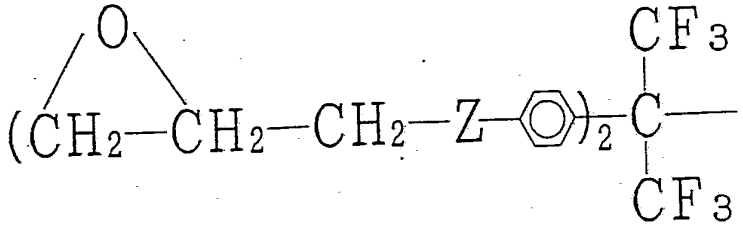
XはH、CN、F、Cl、Br、I、芳香環
(他の元素を含んでもよい)
ビフェニル基はXで複数置換されていてもよい。



ビフェニル基は置換基を持ってもよい。
ビフェニル基はフェニル基でもよい。







で表される化合物である。化学式中のZはOまたはNであり、Nの場合にはエポキシ基あるいは側鎖をさらに1つ導入できる。ここではエポキシ基として最も一般的なエピクロロヒドリンから誘導される化合物を示したが、もちろんエ

ポキシ基が導入されていればどのような置換基が入っていてもかまわない。また、エポキシ基と芳香環の間にスペーサーとしてアルキル、エーテル、エステル、アミド、ウレタン基などを用いることができる。ここに示したそれぞれの化合物を用いた場合の表示素子の電気光学特性はほぼ先に示した実施例での結果と同様の傾向を示すが全体として駆動電圧が高くなる傾向がある。

光重合開始剤についてはＳＰ－１５０のほかＳＰ－１７０、ＧＥ社製のＵＶＥ－１０１４、ＵＶＥ－１０１６、ＵＣＣ社製のＣｙｒａｃｕｒｅＵＶＩ－６９７４、ＵＶＩ－６９９０などエポキシ樹脂を光で硬化させるときに開始剤、増感剤、あるいは重合触媒として作用するものであれば用いることができる。またその混合比率は高分子前駆体に対して触媒量混合すればよく、絶対量は用いる高分子前駆体により変化するためその都度最適化すればよい。ただしあまり混合比率が多いと素子の比抵抗が下がり、信頼性も低下する。

（実施例１６）

本実施例では、先の実施例で上げた高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、液晶と加熱して相溶させ、徐冷して液晶中から高分子を析出させる例を示す。

用いた高分子前駆体は、実施例１で用いた４－ベンゾイロキシフェニルメタクリレート、液晶はメルク社製のＴＬ２０２、カイラル成分としてＢＤＨ社製のＣＢ１５、２色性色素として三井東圧染料社製Ｓ－４２８を混合した。まず、高分子前駆体を紫外線重合し、高分子化した。これを１２０℃にて加熱して液晶と相溶させ、配向処理を施した電極付きの２枚の基板間に封入した。このパネルを１℃／ｍｉｎで徐冷して高分子を配向した状態で析出させた。徐冷速度はゆっくりなほど良く、余り急激に冷却すると高分子が配向しないで析出する。

本実施例において、高分子と液晶の比率は３：９７から５０：５０のあいだであれば素子として機能する。また、カイラル成分、色素は入れなくても良い。高分子前駆体、液晶、カイラル成分、２色性色素はここに示したもの以外でも先の実施例で示したような材料であれば用いることができる。またここでは２枚の基板を用いたが、１枚の基板上に塗布して同様の処理を施し、更に対向電極を形成して表示素子とすることもできる。またこうした１枚基板上に形成した液晶高分子層を互いに向かい合わせて張り付け、素子化することもできる。また先に示した基板として、アクティブ素子を用いることもでき、これにより

大容量表示素子を作成できる。更に先の実施例で示したようにカラーフィルターと組み合わせてカラーディスプレイを作成することもできる。

（実施例１７）

本実施例では、先の実施例で上げた高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、液晶と加熱して相溶させ、徐冷して液晶中から高分子を析出させる例を示す。

用いた高分子前駆体は、４－（ｐ－ペンチルベンゾイロキシ）フェニルメタクリレート、液晶はメルク社製のＭＪ９０６５７、カイラル成分としてチッソ社製のＣＭ２０、２色性色素として三井東圧染料社製Ｓ－３４４を混合した。まず、高分子前駆体を紫外線重合し、高分子化した。これと液晶をメチルエチルケトンを溶媒として相溶させ、配向処理を施した電極付きの基板上に展開した。このパネルを５０℃で加熱乾燥し溶媒を留去して高分子を配向した状態で析出させた。その後対向電極、あるいは対向電極付きの基板を張り合わせて表示素子とした。

高分子の配向状態が悪いようであれば、溶媒留去した後で実施例１６で示したような加熱徐冷処理を施せば良い。

本実施例において、高分子と液晶の比率は３：９７から５０：５０の間であれば素子として機能する。また、カイラル成分、色素は入れなくても良い。高分子前駆体、液晶、カイラル成分、２色性色素、溶媒はここに示したもの以外でも先の実施例で示したような材料であれば用いることができる。またここでは２枚の基板を用いたが、１枚の基板上に塗布して同様の処理を施し、更に対向電極を形成して表示素子とすることもできる。またこうした１枚基板上に形成した液晶高分子層を互いに向かい合わせて張り付け、素子化することもできる。また先に示した基板として、アクティブ素子を用いることもでき、これにより大容量表示素子を作成できる。更に先の実施例で示したようにカラーフィルターと組み合わせてカラーディスプレイを作成することもできる。

（実施例１８）

本実施例では、液晶と高分子を配向させる基板の内、少なくとも入射光側の基板の配向処理方向１６が、主な光入射方向１８と基板の法線方向１９を含む平面に対して直交する例を示す。簡単な配置図を図６に示した。本実施例では裏側の基板の配向処理方向１６も表側と同じ方向として、比較例として本実施

例に対して配向処理方向を９０度回転させて表示素子を配置した例を示す。用いた表示素子の構成および製造方法は本発明で示した実施例を全て用いることができる。２色性色素及びカイラル成分を混合した系を用い反射板２０を配置した表示素子について、図７に電気光学特性を示した。実線は本実施例を示し、破線は比較例を示す。このように電気光学特性において３割程度反射率を向上させることができた。裏側の基板での配向処理方向については表側と同じ方向の他、どのような方向でも本実施例で示したような効果が得られる。

（実施例１９）

本実施例では、液晶と高分子を配向分散させた層を挟む基板の裏側に波長補正板２１及び反射板あるいは光散乱板２０を配置した例を示す。

図８は液晶と高分子を基板表面に対して水平配向した例であり、図９は液晶と高分子を基板表面に対して垂直配向した例を示す。ここでは液晶に２色性色素を混合して、カイラル成分はいれない系で、波長補正板として１／４波長板を用いて原理を説明する。

まず図８について、入射光は図のように垂直方向と水平方向の偏光に分解して考えることができる。このとき、液晶／高分子層１７は水平方向１６に配向しているとする。また１／４波長板２１の配向方向は液晶／高分子層の配向方向１６と４５度程度傾けて配置している。

電界無印加では、垂直偏光は色素の吸収を受けずにこの液晶／高分子層１７を透過して１／４波長板２１を透過して反射あるいは散乱され、再び１／４波長板を透過すると偏光面が９０度回転している。そのため、今度は液晶／高分子層で色素により吸収が生じ、表に反射光は出てこない。これに対して水平偏光は、液晶／高分子層中の２色性色素により吸収される。

次に電界を印加すると、２色性色素による吸収が減る。このとき垂直偏光が入射すると、液晶／高分子層を透過して、さらに１／４波長板を透過して反射あるいは散乱され、再び１／４波長板を透過すると偏光面が９０度回転している。そのため、今度は液晶／高分子層で光散乱される。次に水平偏光が入射すると、液晶／高分子層で光散乱が生じる。これによれば全ての偏光、すなわち自然光は、この表示素子により効率的に変調できることになる。

次に図９について説明する。ここでは液晶／高分子層１７は基板表面に対し

て水平方向２３にわずか傾けて垂直に配向（１６）させている。１／４波長板２１は水平方向に対して４５度程度傾けて配置している。

電界無印加では、垂直偏光、水平偏光どちらも散乱吸収されずに散乱あるいは反射されて戻ってくる。

電界を印加すると、液晶と２色性色素は、主に水平方向２３に配向する。ここに垂直偏光が入射すると、液晶／高分子層を透過して、１／４波長板を透過して、散乱あるいは反射されて、再び１／４波長板を透過する。このとき偏光面が９０度回転しているため、液晶／高分子層で色素による吸収と、液晶／高分子界面での散乱を同時に受けることになる。次に水平偏光が入射すると、液晶／高分子中の２色性色素の吸収を受けると同時に液晶／高分子界面での散乱も同時に受ける。このように、全ての偏光すなわち自然光を有効に変調できるようになる。

以上の構成は本発明の全ての実施例に応用できる。たとえば、カイラル成分を混入した際でも応用できるし、２色性色素を混合しない系でも同様に応用でき、散乱強度を向上させることができる。もちろんアクティブ素子と組み合わせて大容量表示、カラーフィルターと組み合わせてカラー表示を行うこともできる。

（実施例２０）

本実施例では、先の実施例で示した表示素子を２組組み合わせた例を示した。図１０に本実施例の構成を示した。ここでは水平配向した表示素子を２組、配向方向を互いに直交させて組み合わせてある。動作原理については、実施例１９において波長補正板と反射板の代わりにもう１組の表示素子を配向方向が直交するように配置して同様の動作をさせたものと考えることができる。すなわちカイラル成分を含まないか、あるいはわずか入れた本発明の表示素子は、電界印加時の散乱特性において偏光依存性を持つために、まず１枚目の表示素子において散乱されずに透過してきた偏光を、これを散乱するように配置した２枚目の表示素子で散乱することによりあらゆる偏光、すなわち自然光を効率的に変調できるようにした。

以上の構成は本発明の全ての実施例に応用できる。たとえば、カイラル成分を混入した際でも応用できるし、２色性色素を混合しない系でも同様に応用で

き、散乱強度を向上させることができる。もちろんアクティブ素子と組み合わせて大容量表示、カラーフィルターと組み合わせてカラー表示を行うこともできる。

以上すべての実施例で示した化合物は他の実施例における化合物と混合して用いることができる。その際の電気光学特性は、それぞれの化合物を用いた際の特性との中間の特性となることが多い。

以上述べた全ての実施例において、表示素子表面に無反射層あるいは反射拡散層を設けると表示を見やすくなる。

以上の実施例全てにおいて、特にカイラル成分を混合しないかあるいはわずか混合した表示素子においては、偏光特性を有するため、電界制御型偏光素子として利用することもできる。

産業上の利用可能性

以上述べたように本発明にかかる表示素子は、従来暗く見ずらかった反射型表示素子を格段に明るく見やすくすることが可能であり、また従来難しかったアクティブ素子との組み合わせが可能となり、大容量反射型ディスプレイを作製することが可能となった。さらにはカラー化も可能である。これによりコンピュータ端末の反射型フルカラー大容量ディスプレイ、さらには反射型壁掛けテレビも可能である。また、簡便な方向で、電界制御型偏光素子として利用できる。

請求の範囲

1. 液晶と高分子粒子を互いに配向分散した表示素子において、用いる高分子粒子が、重合部と芳香環を有する高分子前駆体からなることを特徴とする表示素子。
2. 前記高分子前駆体が、重合部と芳香環部を含む側鎖部を有する高分子前駆体を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
3. 前記高分子前駆体が、重合部を2つ以上持つ高分子前駆体を少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
4. 前記高分子前駆体が、メタクリル酸あるいはアクリル酸とのエステル誘導体を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
5. 前記高分子前駆体が、メタクリル酸あるいはアクリル酸とのアミド誘導体を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
6. 前記高分子前駆体が、エポキシ基を有する化合物を、少なくとも1成分として含むことを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
7. 前記高分子前駆体が、少なくとも2つの芳香環（これら芳香環の少なくとも1つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間にエステル基を有する化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
8. 前記高分子前駆体が、少なくとも2つの芳香環（これら芳香環の少なくとも1つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間にウレタン基あるいはアミド基を有する化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
9. 前記高分子前駆体が、少なくとも2つの芳香環（これら芳香環の少なくとも1つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間に少なくとも1つのアセチレン基を有する化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。
10. 前記高分子前駆体が、前記芳香環にアルキル基あるいはアルコキシ基を直接あるいは間接的に結合させた化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする請求の範囲1記載の表示素子。

１１．前記高分子前駆体が、前記芳香環にシアノ基ハロゲン基あるいは芳香環のうち少なくとも１つを直接あるいは間接的に結合させた化合物を、少なくとも１成分として含有することを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１２．前記高分子前駆体が、フッ素元素を含有する重合性化合物を少なくとも１成分として含有することを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１３．前記高分子前駆体が、光学活性である重合性化合物を少なくとも１成分として含有することを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１４．前記液晶中に２色性色素が含まれていることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１５．前記液晶中にカイラル成分が含まれていることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１６．前記液晶が、ネマチック液晶であることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１７．前記高分子が、前記高分子前駆体および液晶との混合物に液晶相にて、熱、光、電子線の内少なくとも１つの刺激により形成されることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１８．前記高分子が、前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と加熱しつつ相溶させ、徐冷して形成されることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

１９．前記高分子が、前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と溶媒を用いて相溶させ、基板上に展開して後、高分子が液晶に沿って配向しながら析出する程度にゆっくりと溶媒を留去して形成されることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２０．前記液晶及び高分子層の配向方向が基板表面に対して傾いていることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２１．前記液晶及び高分子層の配向方向を、これら液晶及び高分子を挟む基板表面の配向処理により制御することを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２２．前記液晶及び高分子層を配向させる基板のうち、少なくとも入射光側の基板の配向処理方向が、主な入射光方向と基板放線を含む平面に、直交する方向であることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２３．前記液晶及び高分子層を配向させる基板のうち、少なくとも入射光側の基板の配向処理方向が、主な入射光方向と基板放線を含む平面内にあることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２４．前記液晶及び高分子層の背面に光反射層あるいは光散乱層を配置したことを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２５．前記液晶及び高分子層と、前記反射層あるいは光散乱層の間に、波長補正板（たとえば１／４波長板）を配置したことを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２６．前記液晶及び高分子層を狭持する基板の少なくとも１方にカラーフィルターが形成されていることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２７．前記液晶及び高分子層を狭持する基板の少なくとも１方にアクティブ素子、たとえば２端子素子あるいは３端子素子が形成されていることを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２８．前記表示素子２組を、前記液晶及び高分子の配向方向が互いに直交するように重ね合わせたことを特徴とする請求の範囲１記載の表示素子。

２９．前記高分子前駆体および液晶との混合物に液晶相にて、熱、光、電子線の内少なくとも１つの刺激をあたえて前記液晶及び高分子層を形成することを特徴とする表示素子の製造方法。

３０．前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と加熱しつつ相溶させ、徐冷して前記液晶と高分子層を形成することを特徴とする表示素子の製造方法。

３１．前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と溶媒を用いて相溶させ、基板上に展開して後、高分子が液晶に沿って配向しながら析出する程度にゆっくりと溶媒を留去して前記液晶と高分子層を形成することを特徴とする表示素子の製造方法。

補正された請求の範囲

[1993年3月19日(19.03.93)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲1－31は補正された請求の範囲1－22に置き換えられた(4頁)]

1．　少なくとも1枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、1つ以上の重合部と2つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が、前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサを持たず少なくとも2つの芳香環（これら芳香環の少なくとも1つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間にエステル基を有する重合性化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする表示素子。

2．　少なくとも1枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、1つ以上の重合部と2つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が、前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサを持たず少なくとも2つの芳香環（これら芳香環の少なくとも1つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間にウレタン基あるいはアミド基を有する重合性化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする表示素子。

3．　少なくとも1枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、1つ以上の重合部と2つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が、前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサを持たず少なくとも2つの芳香環（これら芳香環の少なくとも1つは水添されていてもよい）とこれら芳香環の間に少なくとも1つのアセチレン基を有する重合性化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする表示素子。

4．　少なくとも1枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、1つ以上の重合部と2つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が、前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサを持たず前記芳香環にアルキル基あるいはアルコキシ基を直接あるいは間接的に結合させた重合性化合物を、少なくとも1成分として含有することを特徴とする表示素子。

5．　少なくとも１枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、１つ以上の重合部と２つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が、前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサを持たず前記芳香環にシアノ基ハロゲン基あるいは芳香環のうち少なくとも１つを直接あるいは間接的に結合させた重合性化合物を、少なくとも１成分として含有することを特徴とする表示素子。

6．　少なくとも１枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、１つ以上の重合部と２つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が、前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサを持たずフッ素元素を含有する重合性化合物を、少なくとも１成分として含有することを特徴とする表示素子。

7．　少なくとも１枚の基板表面に配向処理を施して液晶と高分子を互いに配向分散させた表示素子で、１つ以上の重合部と２つ以上の芳香環を含有する高分子前駆体を重合して成る高分子を用いた表示素子において、前記高分子前駆体が前記重合部と芳香環の間にアルキル基によるスペーサ持たない光学活性な重合性化合物を、少なくとも１成分として含有することを特徴とする表示素子。

8．　前記高分子が楕円体または針状粒子であり、これら粒子が集合あるいは連結した構造をとることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

9．前記高分子前駆体がメタクリル酸あるいはアクリル酸とのエステル誘導体であることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１０．　前記高分子前駆体がメタクリル酸あるいはアクリル酸とのアミド誘導体であることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１１．　前記高分子前駆体が、エポキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１２．　前記液晶中に２色性色素が含まれていることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１３．　前記液晶中にカイラル成分が含まれていることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１４．　前記高分子が、前記高分子前駆体及び液晶との混合物に液晶相にて、光、電子線、あるいは熱の内少なくとも１つの刺激により形成されることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１５．　前記高分子が、前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と加熱しつつ相溶させ、徐冷して形成されることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１６．　前記高分子が、前記高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、前記液晶と溶媒を用いて相溶させ、基板上に展開して後、高分子が液晶に沿って配向しながら析出する程度にゆっくりと溶媒を留去して形成されることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１７．　前記高分子層の配向方向が基板表面に対して傾いていることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１８．　前記液晶及び高分子層の背面に光反射層あるいは光散乱層を配置したことを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

１９．　前記液晶及び高分子層と、前記反射層あるいは光散乱層の間に、波長補正板（たとえば１／４波長板）を配置したことを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

２０．　前記液晶及び高分子層を狭持する基板の少なくとも１方にカラーフィルターが形成されていることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

２１．　前記液晶及び高分子層を狭持する基板の少なくとも１方にアクティブ素子、たとえば２端子素子あるいは３端子素子が形成されていることを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

２２．　前記表示素子２組を、前記液晶及び高分子の配向方向が互いに直交するように重ね合わせたことを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６、又は７項記載の表示素子。

第19条に基づく説明書

請求の範囲の補正は、引用例との違いを明確化するため、及び、請求の範囲の表現と構成を実施例に基づいて適正にすることにより本発明の特徴をより明確化するために行ったものであり、詳細は以下の通りである。

請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項は、出願時における請求の範囲第３、２１項を出願時の請求の範囲第７、８、９、１０、１１、１２、１３項にそれぞれ併合した物であり、本発明の関わる技術分野及び本発明の特徴をより明確にした。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）は、２枚の電極付き基板間に液晶と高分子を配向しない状態で分散させ、電界を印加しない状態で散乱、電界を印加した状態で液晶だけを電界方向に配向させて透明とする表示素子において、高分子として用いる材料についての特許である。これは本願特許で従来例として挙げた特公平３－５２８４３や特表昭６１－５０２１２８などと同じ技術である。

本発明は、配向処理を施した２枚の基板間に液晶と高分子前駆体の混合物を封入して、この混合物を配向させた上で、外から刺激を与えて高分子を配向した状態で重合させることにより、液晶と高分子が電界無印加で配向した状態で分散している表示素子を実現する技術に関する。本技術によれば電界を印加しない状態で透明、電界を印加した状態で散乱するので、先に示した従来技術とは動作的にも異なる技術である。本発明は、本技術分野において本発明の特徴である請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に示した高分子前駆体を用いることにより、表示を行うために印加する電圧を低減し、また表示品位を向上させることを可能としたものである。

請求の範囲第８項は、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた際に形成される高分子の形状について明確に示したものである。

本発明は、本発明の一つである高分子の形状を粒子状に規定する

ことにより、駆動電圧を低減し表示品位を改善できるという効果を得たものである。

請求の範囲第９項は、出願時における請求の範囲第４項をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体の重合部と芳香環部を結合する手段について示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）の第２頁右下欄の記述は、上述した技術分野における高分子前駆体を示しており、本願特許の技術に関するものではない。また材料の構造についても、化合物の構造が異なっている。

本発明は、本発明の特徴の一つである重合部と芳香環部を結合する手段としてエステル結合を請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体において用いることにより、低駆動電圧化と表示品位を向上できるという効果を得たものである。

請求の範囲第１０項は、出願時における請求の範囲第５項をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体の重合部と芳香環部を結合する手段について明確に示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）には請求の範囲第１０項に示した結合手段（アミド結合）は示されていない。

本発明は、本発明の特徴の一つである重合部と芳香環部を結合する手段としてエステル結合を請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体において用いることにより、低駆動電圧化と表示品位を向上できるという効果を得たものである。

請求の範囲第１１項は、出願時における請求の範囲第６項をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体の重合部と芳香環部を結合する手段について明確に示した物である。

引用例ＪＰ，Ａ，３－１１９３１５（宇部興産株式会社）は、先に挙げた特公平３－５２８４３や特表昭６１－５０２１２８などと同じ技術に関する特許であり、本願特許とは関わらない。

本発明は、本発明の特徴の一つである重合部と芳香環部を結合する手段としてエステル結合を請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体において用いることにより、低駆動電圧化と表示品位を向上できるという効果を得たものである。

請求の範囲第１２項は、出願時における請求の範囲第１４項であり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いる表示素子において、２色性色素を用いることを示している。

引用例ＪＰ，Ａ，３－１１９３１５（宇部興産株式会社）は、先に挙げた特公平３－５２８４３や特表昭６１－５０２１２８などと同じ技術に関する特許であり、この場合２色性色素を混合すると、電界無印加で色素の吸収と光散乱が同時に生じ（例えば艶消しの黒など）、電界印加で透明となる。従って、本願特許とは関わらない。

本発明は、本発明の特徴の一つである２色性色素を請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において混合することにより、電界無印加で色素による光吸収（たとえば黒）、電界印加により光散乱を生じ、極めて視認性が向上するという効果を得たものである。

請求の範囲第１３項は、出願時における請求の範囲第１５項であり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いる表示素子において、カイラル成分を用いることを示している。

引用例ＪＰ，Ａ，６１－４７４２７（出光興産株式会社）は、先に挙げた特公平３－５２８４３や特表昭６１－５０２１２８などと同じ技術に関する特許であり、第２頁左上欄は、用いる低分子液晶としてカイラルスメクチック相を持つ液晶を用いると記述してあり、我々の用いるネマチック液晶にカイラル成分を混合する構成とは根

本的に異なる。従って、本願発明とは関わらない。

本発明は、本発明の特徴の一つであるカイラル成分を請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いる表示素子において液晶中に混合することにより、電界印加時の光散乱を向上できるという効果を得たものである。

請求の範囲第１４項は、出願時の請求の範囲第１７項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を表示素子に作り込む方法について示している。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）の第２頁右下欄の記述は、先に挙げた特公平３－５２８４３や特表昭６１－５０２１２８などと同じ技術に用いる高分子前駆体を示しており、本願特許の技術に関するものではない。また材料の構造についても、化合物の構造が異なっている。

本発明は、本発明の特徴の一つである光、電子線あるいは熱で請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体を重合することができるという効果を得たものである。

請求の範囲第１５項は、出願時の請求の範囲第１８項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を表示素子に作り込む方法について示している。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）と特公平３－５２８４３（マンチェスタ．アール　アンド　デイ・パートナーシップ）は、先に挙げた従来からの高分子分散型の液晶表示素子についての特許であり、高分子を基板に対して配向させる必要はない。

本発明は、高分子を液晶とともに基板に対して配向させる技術において必要となる技術に関するものであり、本発明の特徴の一つは請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、液晶と加熱混合して、配向処理した基板間に

封入して配向させながら徐冷する技術を示している。これにより、表示素子を作製する際の自由度を増すことができた。

請求の範囲第１６項は、出願時の請求の範囲第１９項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を表示素子に作り込む方法について示している。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）と特公平３－５２８４３（マンチェスタ．アール　アンド　デイ・パートナーシップ）は、先に挙げた従来からの高分子分散型の液晶表示素子についての特許であり、高分子を基板に対して配向させる必要はない。

本発明は、高分子を液晶とともに基板に対して配向させる技術において必要となる技術に関するものであり、本発明の特徴の一つは請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体をあらかじめ重合しておき、液晶と溶媒を用いて相溶させ、配向処理した基板上に塗布して配向させながら溶媒を蒸発させる技術を示している。これにより、表示素子を作製する際の自由度を増すことができた。

請求の範囲第１７項は、出願時の請求の範囲第２０項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において、高分子の配向方向の１つのバリエーションを示している。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）は、先に挙げた特公平３－５２８４３や特表昭６１－５０２１２８などと同じ技術であり、高分子を配向させていない。そのためこの引用例は請求の範囲第１７項には関わらない。

本発明は、本発明の特徴の一つである高分子の配向方向を基板に対して斜めとすることにより、駆動電圧を低減することができ、正あるいは負のどちらの誘電異方性の液晶でも用いることができるという効果を得たものである。

請求の範囲第１８項は、出願時の請求の範囲第２４項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において、表示素子の外回りの構成を示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）は、表示素子の背面に光反射層を配置しても、その表示モードの違いから、十分な表示性能は得られない。たとえば、電界無印加時には光散乱による白、電界印加時には反射板がそのまま見えてしまい、鏡になって極めて表示が見にくくなる。

本発明は、本発明の特徴の一つである光反射層あるいは光散乱層を、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体を用いた表示素子の背面に配置することにより、電界無印加時の光吸収、電解印加時の光散乱を増幅することができ、表示品位を飛躍的に向上できるという効果を得たものである。

請求の範囲第１９項は、出願時の請求の範囲第２５項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において、表示素子の外回りの構成を示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，６０－６３５０３（富士通株式会社）は、偏光分離素子に関する特許であり、偏光分離器によって取り出された偏光を１／２波長板で９０度ねじってもう１方の偏光と重ねることにより、入射した光を全て１方向の偏光とする技術に関するものである。引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）には本願特許の表示原理を用いた表示素子において１／４波長板を用いた場合の記述は見あたらない。

本発明は、本発明の特徴の一つである１／４波長板と反射型の構成と請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体を用いた表示素子を組み合わせることにより、駆動電圧の極めて低い、明るくコントラストの良好な表示素子を可能としたものである。

請求の範囲第２０項は、出願時の請求の範囲第２６項の特徴をよ

り明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において、表示素子の外回りの構成を示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）には本願特許の表示原理を用いた表示素子において１／４波長板を用いた場合の記述は見あたらない。

本発明は、本発明の特徴の一つであるカラーフィルターと請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体を用いた表示素子を組み合わせることにより、アクティブ素子と組み合わせられる程度に駆動電圧の低い、明るくコントラストの良好なフルカラー大容量表示体を可能とするものである。

請求の範囲第２１項は、出願時の請求の範囲第２７項の特徴をより明確に示したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において、用いる基板の構成を示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，３－２０９４２４（帝人株式会社）とＪＰ，Ａ，３－１１９３１５（宇部興産株式会社）は、どちらも従来の高分子分散型表示素子に関してアクティブ素子を組み合わせている。ところが本願特許のような表示原理にもとづく表示素子においては、駆動電圧が高く、アクティブ素子で駆動する事は困難であった。

本発明は、本発明の特徴の一つであるアクティブ素子と請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項の高分子前駆体を用いた表示素子を組み合わせたことにより、アクティブ素子で十分駆動できる程度に駆動電圧の低い、電界無印加で光吸収あるいは透明、電界印加で光散乱する大容量表示体を製造することを可能とするものである。

請求の範囲第２２項は、出願時の請求の範囲第２８項の特徴をより明確に表したものであり、請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた表示素子において、用いる基板の構成を示したものである。

引用例ＪＰ，Ａ，５３－５５０４７（日本電気株式会社）は、２色性色素を含む液晶を充填した多層構造のパネルにおいて、互いのパネルにおいて液晶の配向方向を異ならせたことにより、電界無印加で色素による光吸収、電界印加により透明の２状態を切り換えるものであり、特に電界無印加時の色素による光吸収を改善するものである。

本発明は、液晶と高分子を互いに配向させて分散した表示素子において、本発明の特徴の一つである請求の範囲第１、２、３、４、５、６、７項に挙げた高分子前駆体を用いた２枚の前記表示素子を互いの配向方向が直交するように組み合わせたことにより、電界無印加で色素による吸収、また従来より弱い電界印加により光散乱の２状態を切り換えるものであり、この２状態の表示品位をどちらも本発明の構成により飛躍的に改善できるというものである。

図1

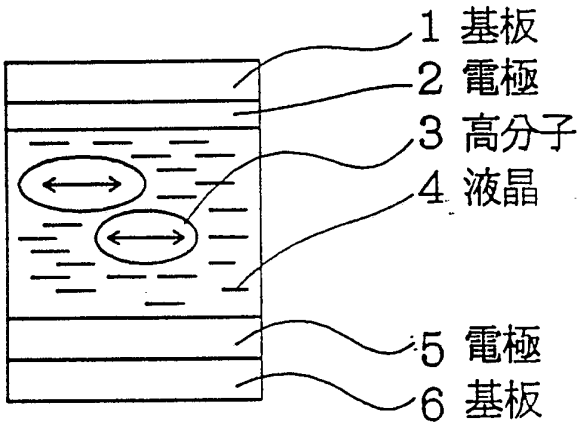


図2

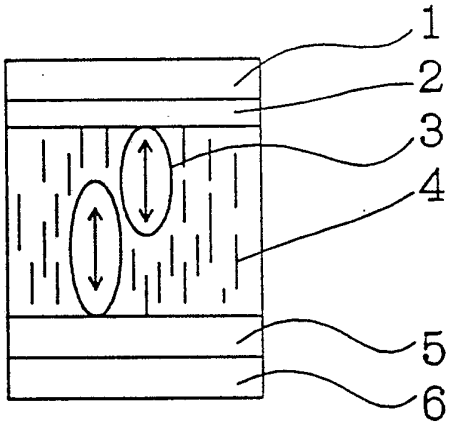


図3

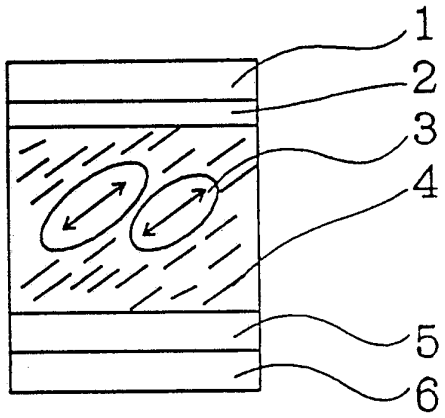


図4

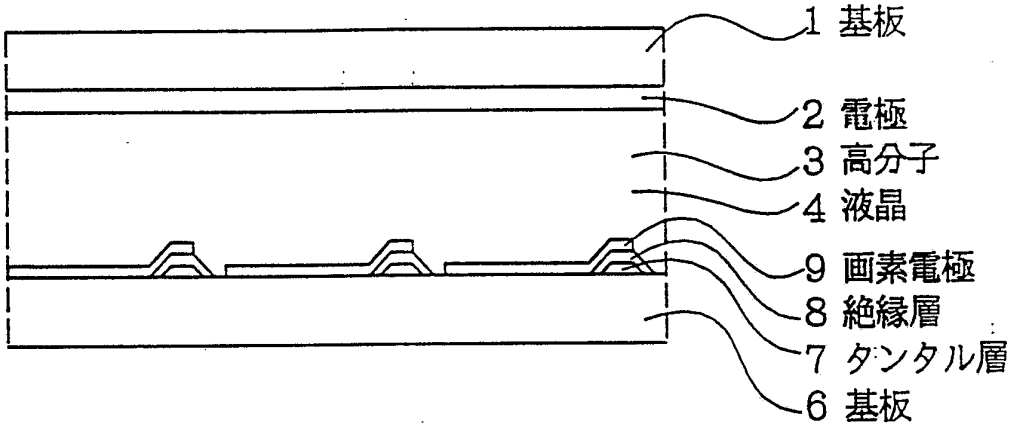


図5

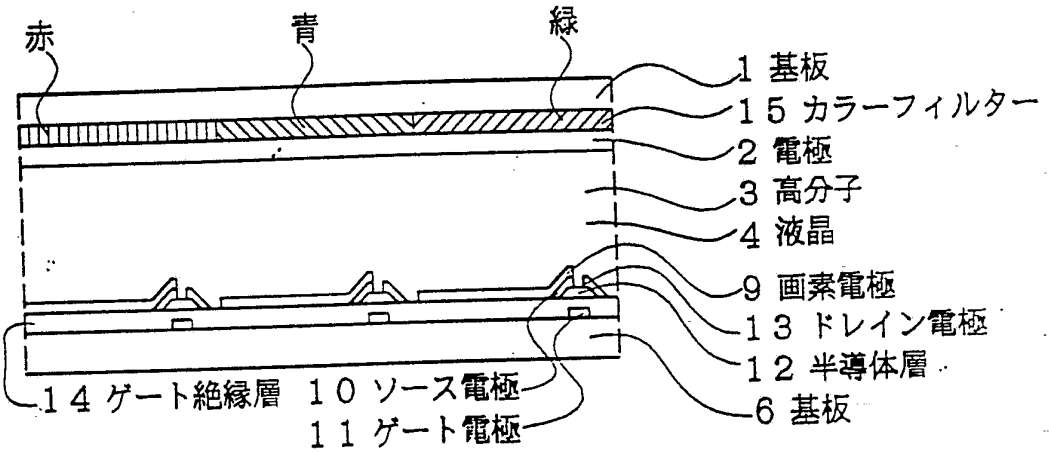

赤
青
緑
1 基板
15 カラーフィルター
2 電極
3 高分子
4 液晶
9 画素電極
13 ドレイン電極
12 半導体層
6 基板
14 ゲート絶縁層
10 ソース電極
11 ゲート電極

図6

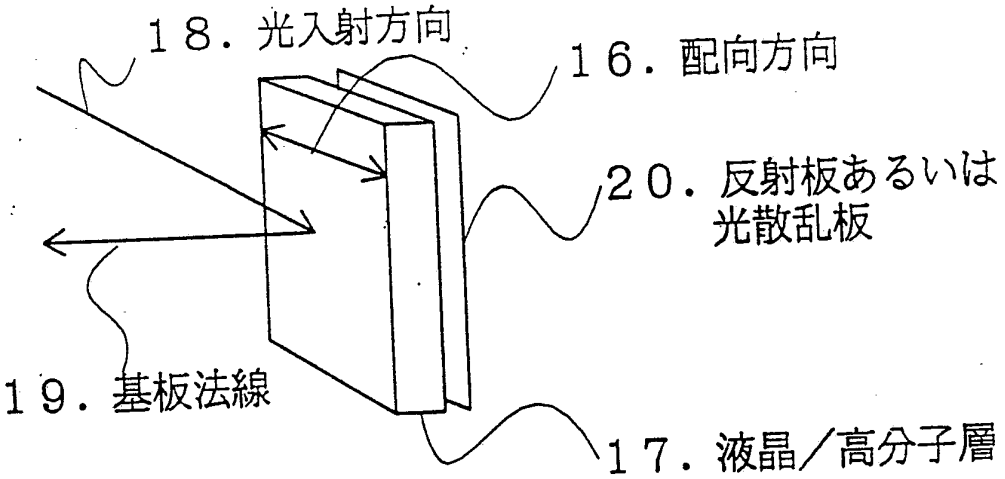

18. 光入射方向
16. 配向方向
20. 反射板あるいは
光散乱板
19. 基板法線
17. 液晶/高分子層

図 7

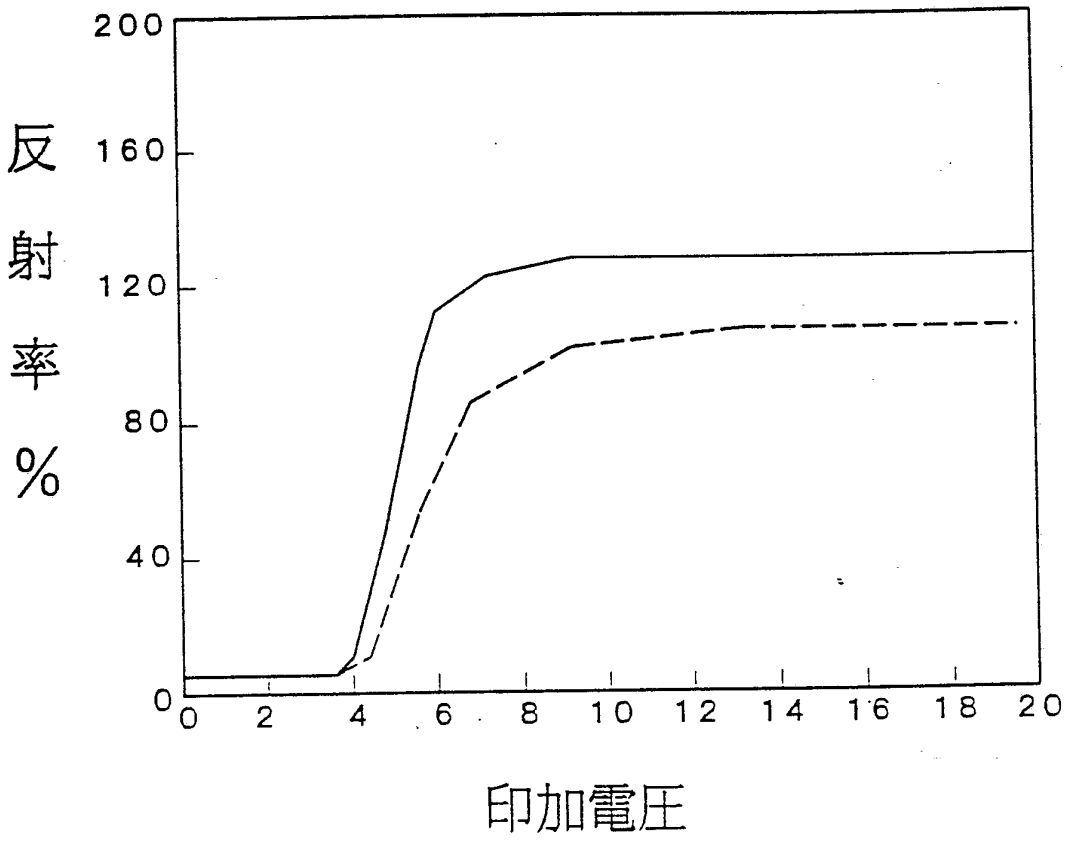
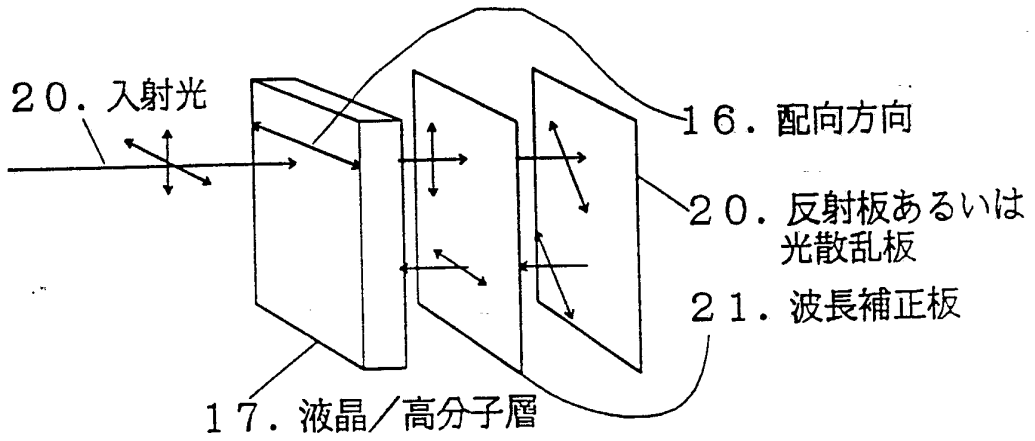
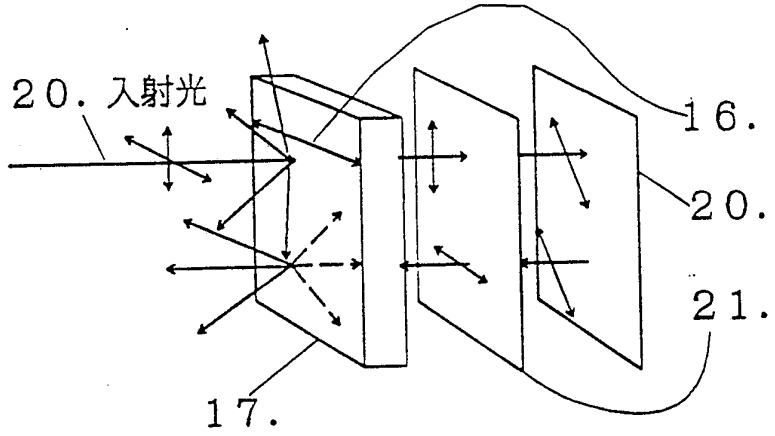


図8

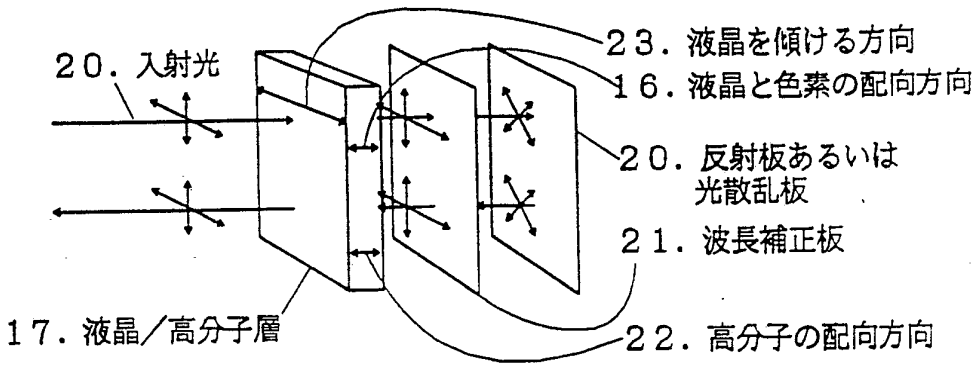

20. 入射光
16. 配向方向
20. 反射板あるいは
光散乱板
21. 波長補正板
17. 液晶／高分子層

(A)

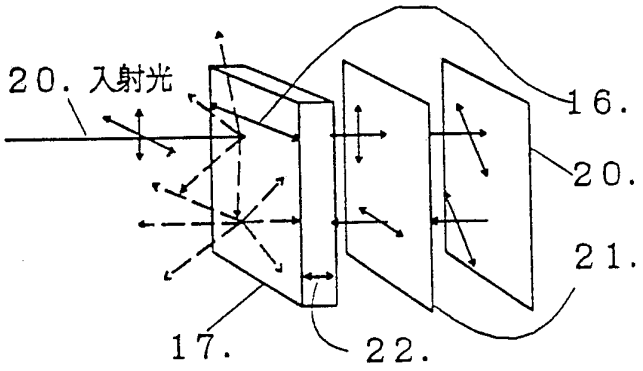

20. 入射光
16.
20.
21.
17.

(B)

図9

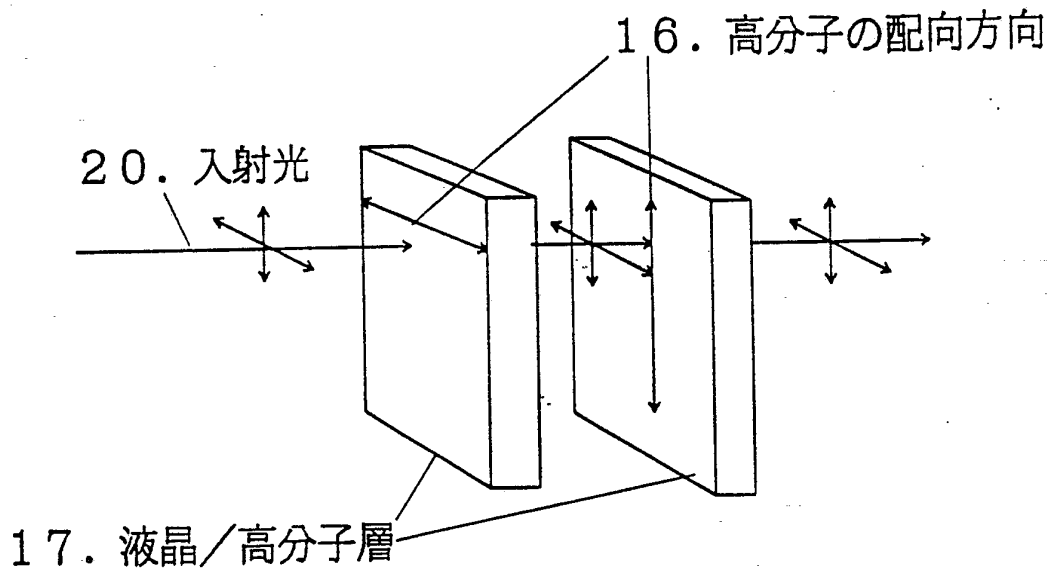

20. 入射光
23. 液晶を傾ける方向
16. 液晶と色素の配向方向
20. 反射板あるいは
光散乱板
21. 波長補正板
17. 液晶／高分子層
22. 高分子の配向方向

(A)

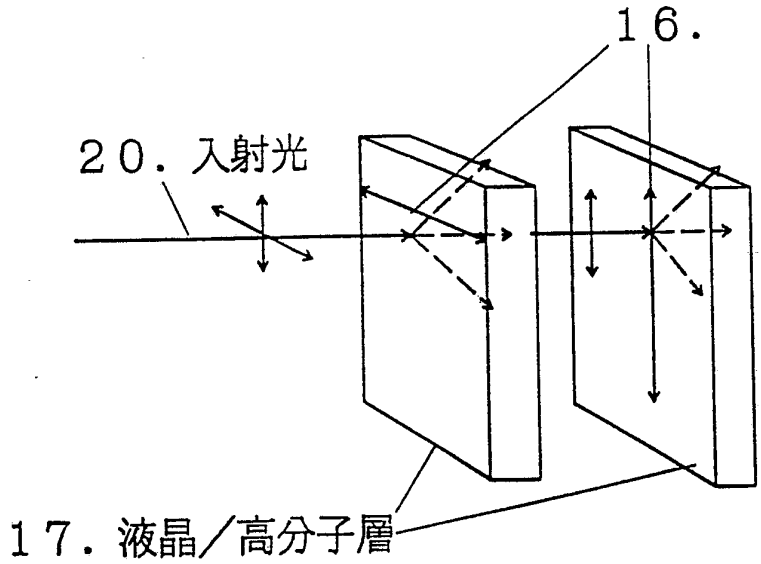

20. 入射光
16.
20.
21.
17.
22.

(B)

図１０



(A)



(B)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP92/01367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^5 G02F1/1333

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)

Int. Cl^5 G02F1/1333, G02F1/13

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1992

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 3-209424 (Teijin Ltd.), September 12, 1991 (12. 09. 91), Lower right column, page 2	20-24, 26 1, 2, 4, 10, 17, 29
	Lines 5 to 8, upper right column, page 3	3
	Line 18, lower left column to line 8, lower right column, page 3	16
	(Family: none)	
Y	JP, A, 3-209424 (Teijin Ltd.), September 12, 1991 (12. 09. 91), (Family: none)	5, 6, 14, 15, 18, 19, 25, 27, 28, 30, 31
Y	JP, A, 3-119315 (Ube Industries, Ltd.), May 21, 1991 (21. 05. 91),	
	Line 19, upper left column to line 8, upper right column, page 3	6
	Lines 9 to 15, upper right column, page 3	14
	Example	27
	& EP, A3, 412497	

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
December 15, 1992 (15. 12. 92)	January 19, 1993 (19. 01. 93)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP92/01367

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, B2, 3-52843 (Manchester R & D Partnership), August 13, 1991 (13. 08. 91) Example & WO, A1, 8301016 & GB, A0, 8311442 & US, A, 4435047 & AT, E, 60526 & DE, C0, 3280302	18, 19, 30, 31
Y	JP, A, 61-47427 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), March 7, 1986 (07. 03. 86), Upper left column, page 2 (Family: none)	15
Y	JP, A, 3-43714 (Bridgestone Corp.), February 25, 1991 (25. 02. 91), Upper left column, page 3 (Family: none)	5
Y	JP, A, 60-63503 (Fujitsu Ltd.), April 11, 1985 (11. 04. 85), Lines 2 to 5, lower right column, page 2 (Family: none)	25
Y	JP, A, 53-55047 (NEC Corp.), May 19, 1978 (19. 05. 78), Fig. 1 (Family: none)	28
A	JP, A, 3-209424 (Teijin Ltd.), September 12, 1991 (12. 09. 91), (Family: none)	7-9, 11-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 92 / 01367

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[5] G02F1/1333

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[5] G02F1/1333, G02F1/13

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

日本国実用新案公報 1926－1992年
日本国公開実用新案公報 1971－1992年

国際調査で使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）

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	関連する請求の範囲の番号
X	JP, A, 3－209424（帝人株式会社）, 12. 9月. 1991（12. 9. 91）	20-24,26
	第2ページ右下欄	1,2,4,10,17 29
	第3ページ右上欄第5－8行	3
	第3ページ左下欄第18行－右下欄第8行	16
	（ファミリーなし）	
Y	JP, A, 3－209424（帝人株式会社）,	5,6,14,15,

☑ 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。

* 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」先行文献ではあるが、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
15. 12. 92

国際調査報告の発送日
19.01.93

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
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）
寺山啓進 印
2K 9225
3255

電話番号 03－3581－1101 内線

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

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	関連する請求の範囲の番号
	12．9月．1991（12．09．91），（ファミリーなし）	18,19,25,27,28,30,31
Y	JP，A，3－119315（宇部興産株式会社），21．5月．1991（21．05．91） 第3ページ左上欄第19行－右上欄第8行 第3ページ右上欄第9－15行 実施例 &EP，A3，412497	6 14 27
Y	JP，B2，3－52843（マンチェスタ．アール・アンド・デイ・パートナーシップ），13．8月．1991（13．08．91） 実例1 &WO，A1，8301016&GB，A0，8311442 &US，A，4435047&AT，E，60526 &DE，C0，3280302	18,19,30,31
Y	JP，A，61－47427（出光興産株式会社），7．3月．1986（07．03．86） 第2ページ左上欄，（ファミリーなし）	15
Y	JP，A，3－43714（株式会社　ブリヂストン），25．2月．1991（25．02．91）， 第3ページ左上欄，（ファミリーなし）	5
Y	JP，A，60－63503（富士通株式会社），11．4月．1985（11．04．85）， 第2ページ右下欄第2－5行，（ファミリーなし）	25
Y	JP，A，53－55047（日本電気株式会社），19．5月．1978（19．05．78） 第1図，（ファミリーなし）	28
A	JP，A，3－209424（帝人株式会社），12．9月．1991（12．09．91），（ファミリーなし）	7-9．11-13