

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5015402号  
(P5015402)

(45) 発行日 平成24年8月29日 (2012. 8. 29)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012. 6. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 19/54 (2006.01)

C09K 19/54 A

C09K 19/18 (2006.01)

C09K 19/18

G02F 1/13 (2006.01)

G02F 1/13 500

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-514247 (P2002-514247)  
 (86) (22) 出願日 平成13年7月20日 (2001. 7. 20)  
 (65) 公表番号 特表2004-504475 (P2004-504475A)  
 (43) 公表日 平成16年2月12日 (2004. 2. 12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/023024  
 (87) 国際公開番号 W02002/008356  
 (87) 国際公開日 平成14年1月31日 (2002. 1. 31)  
 審査請求日 平成20年7月3日 (2008. 7. 3)  
 (31) 優先権主張番号 09/621, 588  
 (32) 優先日 平成12年7月21日 (2000. 7. 21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503455363  
 レイセオン カンパニー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 O  
 2451 ウォルサム ウィンター スト  
 リート 870  
 (74) 代理人 100108855  
 弁理士 蔵田 昌俊  
 (74) 代理人 100084618  
 弁理士 村松 貞男  
 (74) 代理人 100092196  
 弁理士 橋本 良郎  
 (74) 代理人 100095441  
 弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

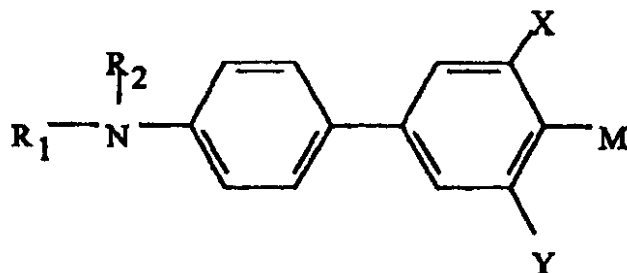
(54) 【発明の名称】 低電圧液晶動作のための無色かつ低粘度化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶組成物を使用するデバイスの動作電圧を低下させるために液晶組成物に添加するための次の構造を有する無色のドーパント。

【化 1】



10

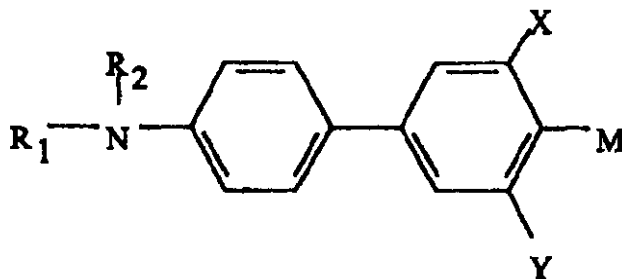
(ここで、 $R_1 = R_2 = C_2H_5$ 、 $M = X = Y = F$ である。)

【請求項 2】

少なくとも 1 種の液晶化合物を含む液晶組成物の動作電圧を低減させるための方法であって、該液晶組成物に、

20

下記式のビフェニル  
【化 2】



10

(ここで、 $R_1 = R_2 = C_2H_5$ 、 $M = X = Y = F$ である。)  
のドーパントの有効量を添加することを包含する方法。

【請求項 3】

該有効量が、該液晶組成物の 1 ~ 20 重量%の範囲内にある請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該有効量が、該液晶組成物の 5 ~ 10 重量%の範囲内にある請求項 3 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般的には、液晶に関し、より具体的には、液晶デバイスの改良された低電圧操作に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶ディスプレイ素子は、液晶材料の光学異方性および誘電異方性を利用するものである。各種のディスプレイモデルおよびそのディスプレイモデルを駆動するための各種の駆動方法が周知である。

30

【0003】

これらの液晶ディスプレイデバイスに用いられる液晶材料の性質は多様であるが、いずれの液晶材料も共通して水分、空気、熱、光などに対する安定性を有する。また、液晶デバイスには、液晶相が室温付近の、できるだけ広い温度範囲を有し、低粘度であり、そして、ディスプレイデバイスにおいて、迅速な反応速度、高いコントラストおよび比較的低い駆動電圧を有することが要求される。さらに、液晶材料は、適切な誘電異方性( )を有することが必要である。しかしながら、これらの特性を満足する単一の液晶化合物は、未だに見出されていないようである。したがって、数種類の異なる液晶化合物および非液晶化合物を混合し、特定の用途に対するニーズを適切に満足する混合物を形成することが一般的である。

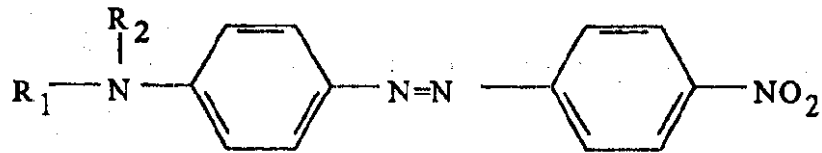
40

【0004】

いくつかの高誘電異方性色素化合物が文献に報告されている。その例には、次のものが含まれる：

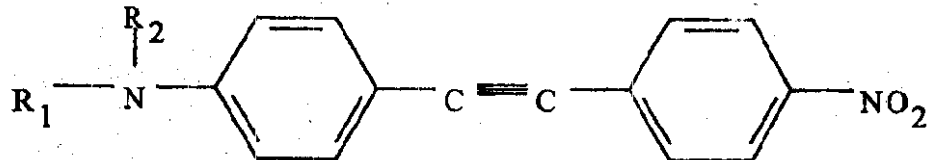
1 . S.T.Wu ら (Asia Display, pp. 567-70(1995)) により公開された、以下に示す構造を有するニトロ - アミノアゾベンゼン (I) およびニトロ - アミノ - トラン (II) :

【化 1 2】



(I)

10



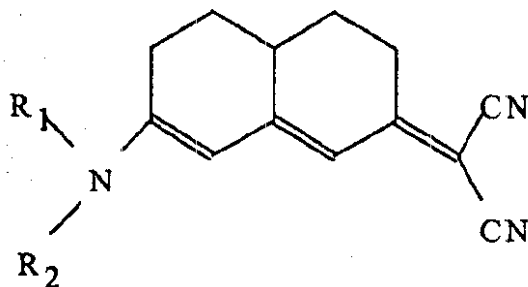
(II)

【 0 0 0 5 】

20

2 . S.T.Wu ら ( Japanese Journal of Applied Physics, vol.37, pp. L1254-1256(1998) ) により公開された、以下に示す構造を有するピシアノ - アミノポリエン色素 ( III ) :

【 化 1 3 】



(III)

30

【 0 0 0 6 】

これらの色素に共通の問題は、可視領域におけるそれらの吸収が大きすぎることであり、そのことにより、これらの色素が着色する原因となることである。その結果、光透過率が大きく低減される。このことは、高透過率が要求されるディスプレイや電気-光学変調デバイスにとって特に望ましくない。さらに、これらの色素のいくつかは、液晶混合物の低電圧駆動を提供しない。

40

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

したがって、無色であり、かつ、液晶への応用に好適な粘度、すなわち、約  $20\text{mm}^2/\text{s}$  を有し、閾値電圧  $V_{th}$  が  $2 V_{rms}$  未満である低電圧駆動を支持する色素が求められている。

【 0 0 0 8 】

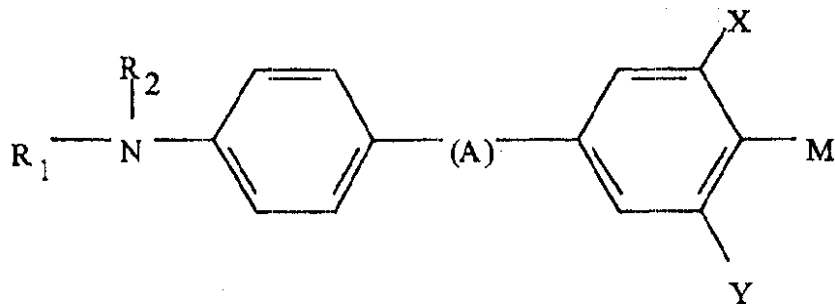
【 課題を解決するための手段 】

本発明によれば、無色であり、かつ液晶組成物の粘度とほぼ同じ粘度を有し、かつ低電圧駆動を支持するドーパントが提供される。そのドーパントは、次の構造： ( 1 ) ビフェニル； ( 2 ) ジフェニル - ジアセチレン；および ( 3 ) 二重トランのうち 1 つを有し、いずれの場合にも、分子の一方の末端に結合したアミノ基 ( 第 2 級または第 3 級 ) を有し、分

50

子の他方の末端に少なくとも１つの極性基を有している。概略的に、一般構造は次のように表わすことができる：

【化１４】



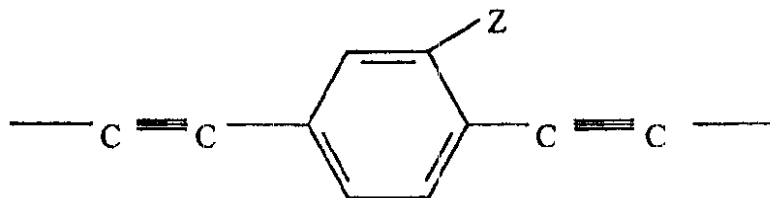
10

【０００９】

式中、 $R_1$ は、１から１２個の炭素原子を有するアルキルであり、 $R_2$ は、水素であるか、または $R_1$ とは独立して、１から１２個の炭素原子を有するアルキルであり、 $M$ は、極性基であり、 $X$ および $Y$ は、独立して、水素、または $M$ と同じでなくてもよい極性基であり、 $(A)$ は、(１)単結合(ビフェニル)；(２) $-C \equiv C-C \equiv C-$ (ジフェニル-ジアセチレン)；または(３)

【化１５】

20



【００１０】

(二重トラン)であり、 $Z$ は、水素、 $F$ またはアルキルである。

【００１１】

30

また、本発明によれば、低電圧駆動のために、前記の無色のドーパントの１またはそれ以上が液晶組成物に添加される。

【００１２】

本発明の教示によれば、低電圧液晶駆動のための無色ドーパント化合物の新規な分子構造が提供される。これらの化合物は、驚くほど大きい誘電異方性および比較的 low 粘度を呈する。したがって、そのようなドーパントを液晶混合物に２ないし３ (few) % 添加することにより、動作電圧は顕著に低下する一方で、迅速な反応時間は維持される。低電圧動作により低コスト電子ドライバーの使用が可能になる。

【００１３】

【発明を実施するための最良の形態】

40

次に、本発明を実施するために、発明者が現在考えている最良の形態を例示した、本発明の特定の形態を詳細に参照する。適用可能な別の態様についても簡単に説明する。

【００１４】

液晶 (LC) デバイスの低電圧動作は、低コストのドライバーの使用を可能にするので、非常に望ましい。定閾値の LC 混合物は、鋭敏なビームステアリングおよび平面パネルディスプレイデバイスのための光学位相アレイにおいて、有用な用途が見出されるであろう。

【００１５】

液晶相モジュレータを用いた鋭敏なビームステアリングにおいて、均一な整列は好ましいアプローチである。Freedericksz 遷移に基づけば、均一に整列された液晶セルの閾値電圧

50

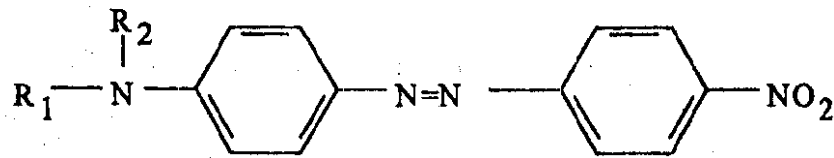
$V_{th}$ は、液晶材料のスプレー弾性係数 ( $K_{11}$ ) および誘電異方性 ( ) により、 $V_{th} = (K_{11} / )^{1/2}$  として支配される。 $V_{th}$ を低下させる感嘆名方法は、高い 値を有する液晶、即ち、シアノ基のような大きな双極子モーメントをもった極性の液晶を使用することである。このアプローチの欠点は二つである。即ち、(1) これら極性の液晶は、通常は高い融点および狭いネマティック範囲を有する。また(2) これら極性液晶の誘電異方性は、通常は20未満である。

【0016】

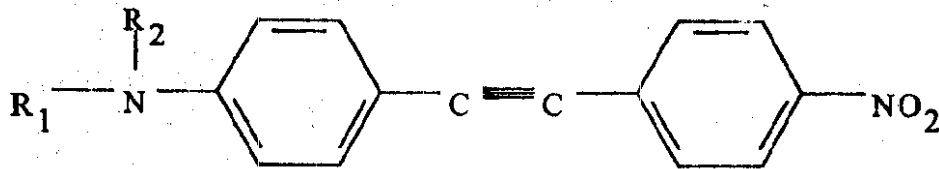
幾つかの色素分子、例えば、下記に示すニトロ - アミノ - アゾ染料 (I) およびニトロ - アミノ - トラン染料 (II) において、プッシュ - プル効果が研究されてきた。S.T.Wu et al, Applied Pysics Letters, vol.64, pp. 2191-2193 (1994) および前出のAsia Display referenceを参照されたい。

【0017】

【化16】



(I)



(II)

【0018】

ここで、 $R_1$ は、1~12の炭素原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基 ( $C_nH_{2n+1}$  または  $OC_nH_{2n+1}$ 、ここで  $n=1 \sim 12$ )、または2~12の炭素原子を有するアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基 ( $C_nH_{n-1}$  または  $OC_nH_{2n-1}$ ) であり、また  $R_2$ はHであるか、または  $R_1$ とは独立に、1~12の炭素原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基、または2~12の炭素原子を有するアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基である。

【0019】

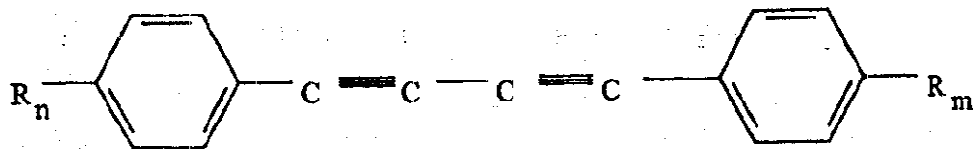
これら化合物 (I) および (II) の誘電異方性は略60である。従って、数パーセントのこのような化合物を二元非極性ジフェニル - ジアセチレン液晶混合物PTTP-24/36に添加すると、閾値電圧は顕著に低下するであろう。この混合物は、S.T.Wu et al, Applied Pysics Letters, vol.61, pp. 630-632 (1992)、および1994年8月16日に発酵された米国特許dai 5,338,451号に開示されている。PTTP-24/36への (II) の添加は、 \_\_\_\_\_ に出願された出願番号 \_\_\_\_\_ [PD-99E115] に開示されている。

【0020】

ジフェニル - ジアセチレン液晶は、高い複屈折、低い粘度、広いネマチック範囲、および小さな熱融合エンタルピーを示すことが知られている。それらは、光学位相アレイにおいて広範に使用されている。ジフェニル - ジアセチレン液晶は下記で示される。

【0021】

## 【化 17】



## 【0022】

ここで、 $R_n$ および $R_m$ はアルキル基であり、独立に1~12の炭素原子を有する。

## 【0023】

これらの化合物はPTTP-nmと略称され、ここで「PTTP」は、フェニル - 三重結合 - 三重結合 - フェニルの略語である。PTTP-24およびPTTP-36を1:1の比率で使用して二元混合物が処方されており、上記で述べたように、PTTP-24/36と命名されている。

## 【0024】

図1は、PTTP-24/36共晶混合物に、5%および10%の化合物(II) ( $R_1 = C_5H_{11}$  および  $R_2 = H$ ) をドーピングすることの効果を示している。この閾値電圧は3.85から、5%および10%の濃度についてそれぞれ2.0および1.5 Vrmsに低下する。これら二つのゲスト/ホスト混合物の念弾性係数 ( $\epsilon_1 / K_{11}$ ) は、 $\sim 19ms / \mu m^2$ と測定されたが、これはホストPTTP-24/36二元混合物と略同じである。従って、このような色素のドーピングは、応答時間には影響しないで、動作電圧を低下させるであろう。

## 【0025】

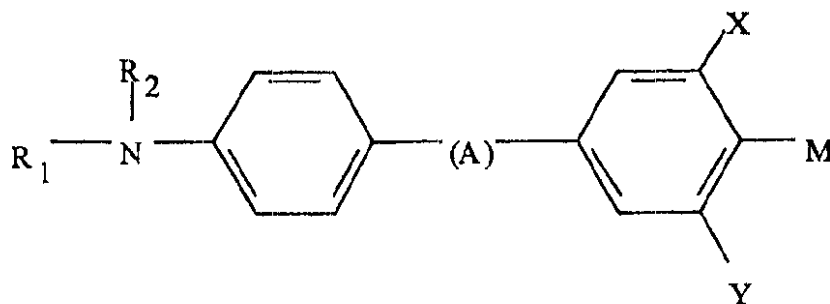
しかし、化合物(I)および(II)は染料であり、それらの色はそれぞれ赤および橙である。それらの吸収テールは、ZLI-2359液晶ホスト混合物中の1%トラン色素について図2に示すように、可視スペクトル領域にまで伸びている。ZLI-2359は、Merck & Co. から入手可能なピシクロヘキサン類の混合物である。このUVに対して透明なホスト混合物が、トランの吸収測定のために使用された。この測定のために使用したセルギャップは、 $\sim 6 \mu m$ であった。ニトロ - アミノ - トランのピーク吸収は約420nmに中心があり、略500nmにまで広がっている。これらの化合物は特定の適用に用途を有する可能性があり、他の適用では無色の化合物を使用するのが望ましい。

## 【0026】

望ましい大きな誘電異方性および低い粘度を維持しながら、可視領域における吸収を除去するためには、三つのシリーズの強い極性で無色の化合物が考案された。即ち、(1) ビフェニル類；(2) ジフェニル - ジアセチレン類；および(3) 二重トラン類である。概略的いえば、包括的構造は次式で示すことができる。

## 【0027】

## 【化 18】



## 【0028】

ここで、 $R_1$ は、1~12の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R_2$ は水素、または $R_1$ とは独立に、1~12の炭素原子を有するアルキル基であり、Mは極性基であり、XおよびYは独立に、水素またはMとは必ずしも同じでない極性基であり、(A)は、(1) 単結合 (ビフェニル)；(2)  $-C \equiv C-C-$  (ジフェニル - ジアセチレン)；または(3)

10

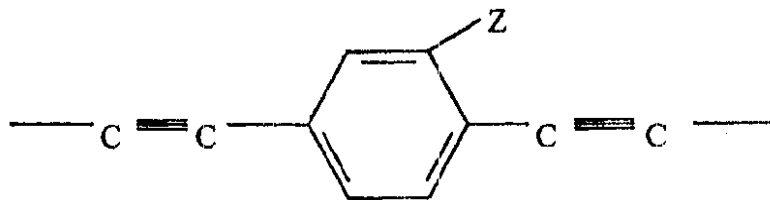
20

30

40

50

【化 19】



【0029】

ここで、Zは水素、F、またはアルキルである。

10

(二重トラン)である。夫々の分類の化合物について、以下で別々に述べる。

【0030】

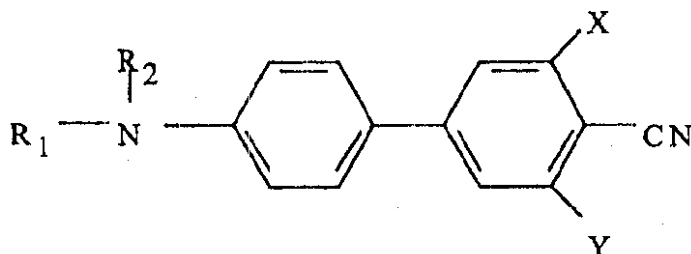
1. ビフェニル

G. W. Gray et al, Electronics Letters, vol. 9, pp. 130-131 (1973)により開示されたビフェニル液晶は、腕時計のような平たいパネル表示部に広範囲に用いられてきた。ここでは、ビフェニルコアにプッシュプル試薬を結合させる。2つの型の電子ドナー(CNおよび $\text{CF}_3$ )を例として以下に挙げる。 $\text{OCF}_3$ 、 $\text{CHF}_2$ 等のような他の極性基も同様に考えることができる；例えばA. I. Pavluchenko et al, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 209, pp. 225-235 (1991)を参照されたい。代替的にはもう一つの極性基、Fを用いてもよい。

20

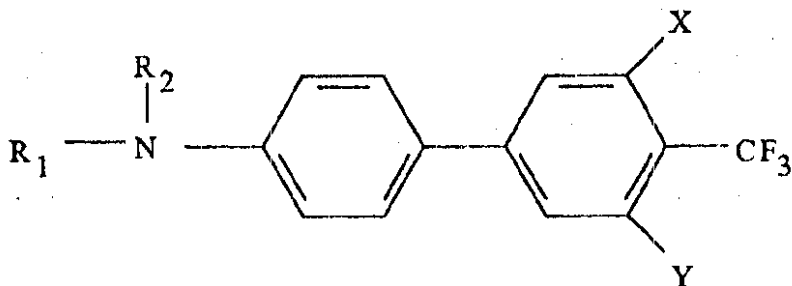
【0031】

【化 20】



30

(1.1)



40

(1.2)

【0032】

ここで、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は既に定義したとおりである。

【0033】

50

CNおよびCF<sub>3</sub>は双方とも強力な極性基である。CNの双極子モーメントは、CF<sub>3</sub>のそれよりも幾分強力である。しかし、CF<sub>3</sub>基は粘度がより低く、抵抗性がより高く、吸収波長はより短く、無色性の観点からはCN基よりも好ましい。薄膜トランジスタ(TFT)に基づく液晶ディスプレイには高い抵抗性が求められる。側鎖R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、これらの化合物の融点および粘度に対して重要な貢献をする。より長い側鎖は、より低い融点およびより高い粘度を標準的にもたらす。誘電異方性をさらに高めるために、F又はClのようなもう一つの極性基を、X及び/又はYの位置(3及び/又は5の位置)に置換することができる。この横方向置換は融点を下げるのみならず、 $\Delta\epsilon$ を増大させる。立体障害の要件により、X及び/又はY位置の極性基は、パラ又は4-位の置換基よりも小さい。

【0034】

ビフェニル化合物の例を調製し、それらの融点(m.p.)およびエンタルピーの熱量( $\Delta H$ )を決定した。各化合物の結果を以下の表に列挙する。

【0035】

【表1】

表 ビフェニルドーパントおよびそれらの特性

化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	M	X	Y	m.p., °C	$\Delta H$ , Kcal·mol
1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	CN	H	H	219.5	7.1
2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	H	H	159*	7.28
3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	F	H	H	169	7.28
4	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	F	F	86.6*	6.8

注:\* 化合物2および4について補外された $\Delta\epsilon$ 値(PTTP-24/36 ホストにおける10%濃度から)は、それぞれ26 および25である。

【0036】

図3は、ZLI-2359と称される液晶混合物中における、上記表の第3のビフェニル化合物(R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; M=F; X=Y=H)1重量%の、6 $\mu$ mセルを用いた吸収スペクトルを示す。

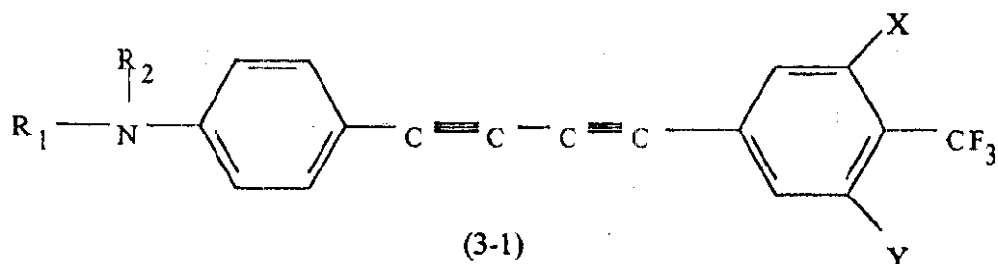
【0037】

2. ジフェニル-ジアセチレン

アルキル-アルキルジフェニル-ジアセチレン構造では、吸収は~340nmにまで広がる; 例えばS. T. Wu et al, Journal of Applied Physics, vol. 68, pp. 78-85 (1990)を参照されたい。アミノ基を加えることにより、吸収は400nmにまで広がるであろう。したがって強力な電子受容体であるシアノ基を用いることはできない。このような状況下で無色性を維持するためには、CF<sub>3</sub>の選択がより好ましい。

【0038】

【化21】



【0039】

3. 二重トラン

二重トランの吸収波長は、ジフェニル-ジアセチレンのそれよりも僅かだけ長い; 例えばS

10

20

30

40

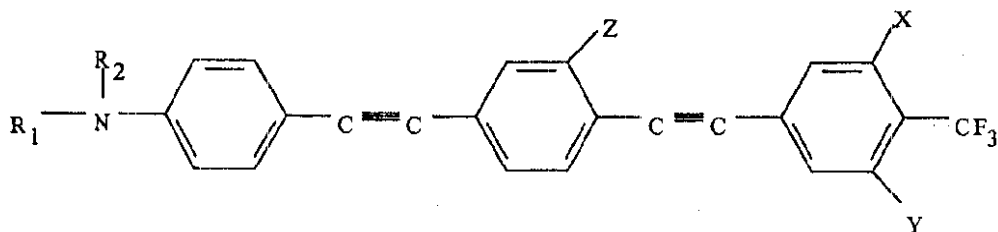
50



. T. Wu et al, Applied Physics Letters, vol. 74, pp. 344-346 (1999)を参照されたい。したがって、以下の分子構造は無色になり易い。

【 0 0 4 0 】

【 化 2 2 】



(4-1)

10

【 0 0 4 1 】

高度に共役化されたこのような分子の融点を低くし、その溶解性を向上させるためには、側鎖 ( $R_1$  および  $R_2$ ) の長さを変化させるか、または上記ジフェニル-ジアセチレンの場合のように、横方向位置 ( $X$  および  $Y$  または  $Z$ ) の水素を極性基 (例えば  $F$  又は  $Cl$ ) と換えてもよい。さらに、融点を実質的に下げるために、 $Z$  を極性基 ( $F$  又は  $Cl$ ) 又はアルキル基 ( $C_nH_{2n+1}$ ) に置換してもよく、例えば S. T. Wu, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 39, pp. L38-41 (2000) を参照されたい。これら横方向の基は、分子幅を増大させ、分子間の連結を弱める働きをする。結果として融点は有意に下げられる。

20

【 0 0 4 2 】

#### 4. さらなる考察

少なくとも1つの液晶化合物を有する液晶化合物に添加される無色ドーパントの量は、所望の大きさの誘電異方性および低粘度を維持しながら、可視領域における液晶化合物による光吸収の除去を達成するに効果的な量である。好ましくは、添加されるドーパントの量は液晶化合物全体の約1乃至20重量%の範囲内であり、より好ましくは約5乃至10重量%である。

【 0 0 4 3 】

本発明の無色ドーパントを添加する目的は：

- (1) 液晶デバイスの動作電圧の低減；
- (2) 可視領域における高い透過率の維持；および
- (3) 高速応答時間の保持

を含む。

【 0 0 4 4 】

本発明の無色ドーパントにより得られる利点は：

- (1) これらの化合物は無色であり(電子吸収が紫外線領域で現れる)；
- (2) 非常に大きな誘電異方性を有し；
- (3) 粘度が比較的 low；および
- (4) 混合物の動作電圧の低減を助ける

ことを含む。

【 0 0 4 5 】

#### 産業上の利用可能性

本発明の無色ドーパントは、液晶デバイスの高速応答時間を維持しつつ、その動作電圧を低下させることにおいて有用性を見出されることが期待される。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は、相変化 ( ) および電圧 ( $V_{rms}$ ) の座標軸上にプロットした、PTTP-24/36 と命名した液晶混合物のスレシヨルド電圧へのニトロ - アミノ - トラン化合物の濃度効果を表わすグラフである。

【 図 2 】 図 2 は、光学密度および波長 (nm) の座標軸上にプロットした、ZLI-2359 と命

30

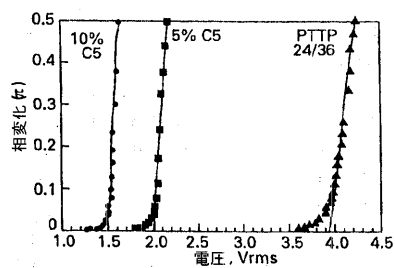
40

50

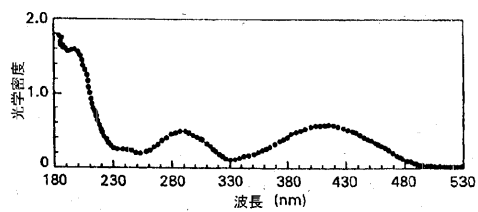
名した液晶混合物中に溶解した 1 % ニトロ - アミノトラン色素を含有する 6  $\mu$ m 均一セルの光学密度を表わすグラフである。

【図 3】 図 3 は、光学密度および波長 (nm) の座標軸上にプロットした、4 - ジメチルアミノ - 4' - フルオロビフェニルの吸収曲線を示すグラフであり、この化合物が無色の化合物であることを示すものである。

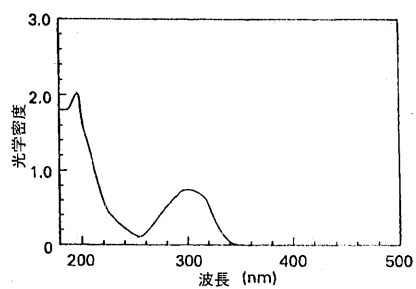
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ウー、シン - ツォン

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 1 3 2 4 ノースリッジ、フランクフォート・ストリート  
1 9 1 3 8

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開平05 - 058952 (JP, A)

特開平05 - 058989 (JP, A)

特開平05 - 125033 (JP, A)

特開平05 - 213930 (JP, A)

特開平06 - 100551 (JP, A)

特開平06 - 157476 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 19/00

G02F 1/00

CA/REGISTRY(STN)