(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0089317
(43) 공개일자 2013년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/12 (2006.01) *C09K 19/20* (2006.01)
C09K 19/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0010579
(22) 출원일자 2012년02월02일
심사청구일자 2012년02월02일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
박영욱
경상남도 진주시 초전동 1431-9 청구아파트 103-802
장준열
경상북도 예천군 용문면 상금곡리 49번지
(74) 대리인
김종관, 권오식, 박창희

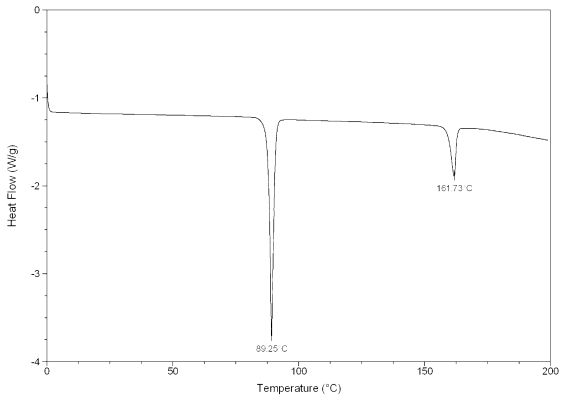
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 액정 화합물, 이를 포함하는 액정 조성물 및 액정 표시장치**

(57) 요 약

본 발명은 넓은 온도에서 스메틱 C 액정성을 가지는 액정 화합물(S_C 액정화합물)과 액정 조성물 및 이를 포함하는 액정 표시장치에 관한 것으로, 본 발명에 따른 액정 표시장치는 응답속도가 빠르고 넓은 광시야각을 가지며 전력 소모가 적어 대화면 디스플레이 제조에 적합하다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 액정 화합물.

[화학식 1]

$NC-B-X-A-O(CH_2)_n-(CF_2)_mF$

[상기 화학식 1에서,

A 및 B는 (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)시클로알킬렌 또는 (C3-C20)헤테로알릴렌이며,

X는 단일결합, -COO-, -OOC-, $-CF_2O-$ 또는 $-OF_2C-$이며,

n과 m은 1 내지 10의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

A 및 B는 (C6-C20)아릴렌이며,

X는 단일결합, -COO- 또는 $-CF_2O-$ 이며,

n과 m은 2 내지 8의 정수인 액정 화합물.

청구항 3

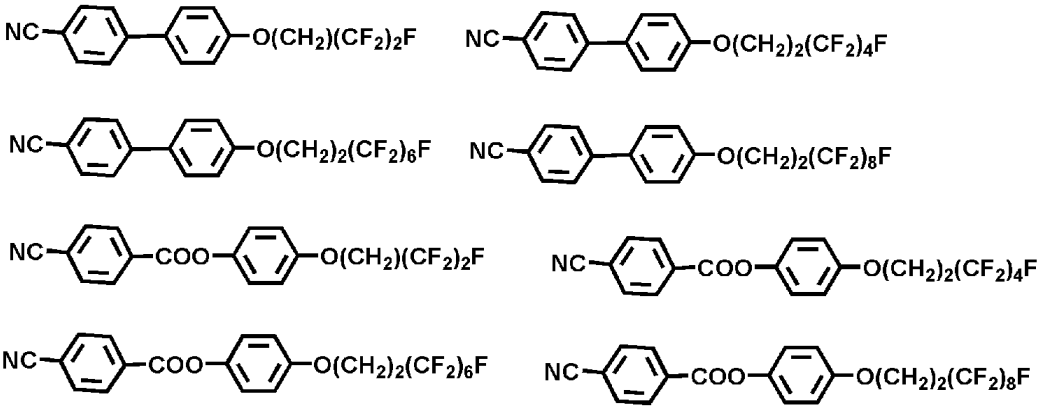
제 2항에 있어서,

A 및 B는 페닐, 비페닐, 터페닐 또는 나프탈렌인 액정 화합물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 것인 액정 화합물.



청구항 5

제 1항의 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물.

청구항 6

제 5항에 있어서,

액정 화합물은 액정 조성물 내의 액정 물질의 총중량에 대해 5 ~ 90중량%로 포함되는 액정 조성물.

청구항 7

제 5항의 액정 조성물을 포함하는 액정 표시장치.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 액정 화합물, 이를 포함하는 액정 조성물 및 액정 표시장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근에 사용되는 표시장치들로는 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 발광다이오드 표시장치, 전자발광 표시장치 및 ECD 표시장치 등이 있다.

[0003] 이들 가운데 액정 표시장치는 액정 화합물을 사용하는 스위칭 소자에 전기신호를 공급하여 스코프상의 전기신호를 실현시키기 위한 장치로서 그 전기신호에 대응하는 스위칭 소자내의 액정 화합물의 상태를 변경시켜줌으로써 광투과율을 제어해준다.

[0004] 이러한 액정 표시장치에 포함되는 액정은 네마틱상(nematic phase), 스메틱상(smectic phase) 및 콜레스테릭상(cholesteric phase) 등으로 분류될 수 있다. 이중 네마틱 액정은 각 구성분자가 한 방향으로 배열되고 위치적으로 무작위로 배열되어 있고, 스메틱 액정은 네마틱 액정과 같이 방향성을 가지고 있는 동시에 층구조를 가지고 있고 각 층에서는 구성분자의 위치가 무작위로 배열되어 있다. 또한 콜레스테릭 액정은 상기 스메틱 액정이 회전적인 특성을 가지고 있는 형태로 우회전 구조 또는 자회전 구조를 가지고 있는데 우회전 구조 또는 좌회전 구조는 물질의 종류에 따라서 결정된다.

[0005] 한편 최근 액정 표시장치는 동화상을 위한 고속 응답 특성 및 광시야각 특성이 요구되고 있다.

[0006] 이에 스메틱 액정은 특유의 쌍안정성이라 불리는 성질로 인해 액정 표시소자의 주사선수가 늘어나도 콘트라스트의 열화가 없고 플레커가 없는 고품질의 화질을 가능하게 한다.

[0007] 또한 스메틱 액정 중 강유전성 액정(ferroelectric 액정)은 네마틱 액정보다 수 백배 이상으로 스위칭 속도가 빨라 화상이 희미해지는 것을 방지하여 시야각 특성도 좋아 대화면 디스플레이에 적합하므로 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 이러한 일례로 한국공개특허 제 1990-016304호에 조작온도 폭이 넓고 전력소모가 적으며 응답 속도가 향상된 액정화합물을 제공하고 있다.

[0008] 강유전성 액정에 필요한 재료는 카이랄기를 가진 스메틱 C 액정화합물(S_C액정화합물)인 카이랄 스메틱 액정화합물(S_C^*액정화합물)이며, 스메틱 C 액정화합물(S_C)에 카이랄기를 가진 액정 화합물을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0009] 따라서 우수한 특성을 가지는 스메틱 액정화합물에 대한 연구가 계속되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 1990-016304호(1990.11.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 넓은 온도에서 스메틱 C상(S_C)을 가지는 액정 화합물과 액정 조성물을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 응답속도가 향상되고 광시야각을 가지는 액정 표시장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 넓은 온도에서도 액정성을 가지는 하기 화학식 1로 표시되는 액정 화합물을 제공한다.

[0014] [화학식 1]

[0015] NC-B-X-A-O$(CH_2)_n$-$(CF_2)_m$F

[0016] [상기 화학식 1에서,

[0017] A 및 B는 (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)시클로알킬렌 또는 (C3-C20)헤테로알릴렌이며,

[0018] X는 단일결합, -COO-, -OOC-, -CF_2O- 또는 -OF_2C- 이다.

[0019] n 과 m은 1 내지 10의 정수이다.]

[0020] 구체적으로 화학식 1에서,

[0021] A 또는 B는 (C6-C20)아릴렌이며,

[0022] X는 단일결합, -COO- 또는 -CF_2O- 이며,

[0023] n과 m 은 2 내지 8의 정수이다.

[0024] 또한 화학식 1에서, A 및 B는 페닐, 비페닐, 터페닐 또는 나프탈렌일 수 있다.

[0025] 보다 구체적으로 본 발명의 일실시예에 따른 액정화합물은 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0026] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물을 제공하며 바람직하게 액정 조성물 내의 액정 물질의 총중량에 대해 5 ~ 90%로 포함될 수 있다.

[0027] 또한 본 발명은 액정 조성물을 포함하는 액정 표시장치를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 액정 화합물과 액정 조성물은 넓은 온도에서도 스메틱 C(S_C) 액정성을 가지며 본 발명에 따라 제조된 액정 조성물을 포함하는 액정 표시장치는 응답속도가 빠르고 넓은 광시야각을 가지며, 낮은 전력소모로 높은 효율을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 실시예 1에서 제조된 액정 화합물의 시차 주사 열량측정법(DSC)측정으로 얻은 그래프를 나타낸 것이며,

도 2는 실시예 1에서 제조된 액정 화합물을 각각 (a)95℃ (b)119℃ (c)161℃ (d)161.7℃로 가열하였을 때 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이며,

도 3은 실시예 2에서 제조된 액정 화합물의 시차 주사 열량측정법((DSC)측정으로 얻은 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 액정 화합물을 제공한다.

[0031] [화학식 1]

[0032] NC-B-X-A-O$(CH_2)_n$-$(CF_2)_m$F

[0033] [상기 화학식 1에서,

[0034] A 및 B는 (C6-C20)아릴렌, (C3-C20)시클로알킬렌 또는 (C3-C20)헤테로알릴렌이며,

[0035] X는 단일결합, -COO-, -OOC-, -CF_2O- 또는 -OF_2C-이며,

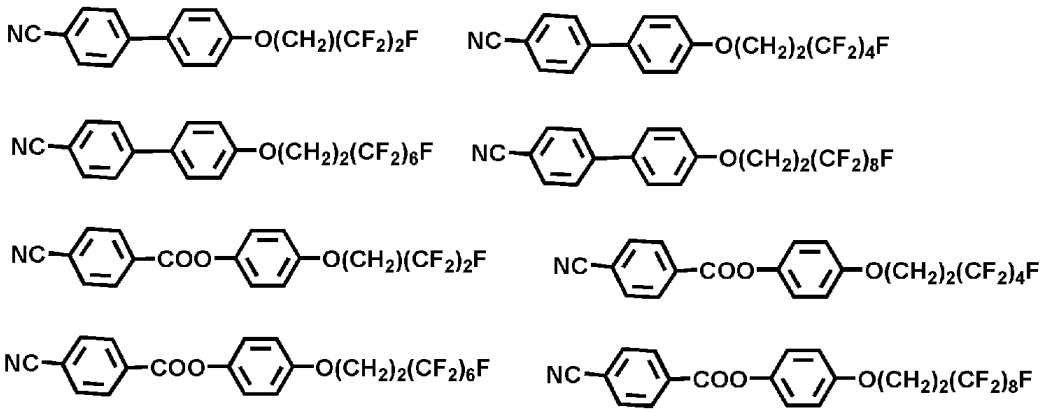
[0036] n 과 m은 1 내지 10의 정수이다.]

[0037] 본 발명에 따른 액정 화합물은 넓은 온도범위에서 스메틱 C 액정성을 가져 본 발명에 따른 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물 또한 넓은 온도범위에서 스메틱 C 액정성을 가지고 카이랄기를 가진 스메틱 C 액정화합물인 카이랄 스메틱 C 액정화합물(S_C^*액정화합물)과 혼합 시 강유전성 액정을 가질 수 있어 이를 포함하는 액정 표시장치는 기존 액정보다 응답속도가 수십~수백배 향상이 될 수 있고 광시야각을 가질 수 있다.

[0038] 구체적으로 화학식 1에서, A 및 B는 (C6-C20)아릴렌이며, X는 단일결합, -COO- 또는 $-CF_2O-$ 이며, n 과 m은 2 내지 8의 정수일 수 있다.

[0039] 또한 보다 구체적으로 본 발명의 액정 화합물인 화학식 1에서, A 및 B는 페닐, 비페닐, 터페닐 또는 나프탈렌일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일실시예에 따른 액정 화합물은 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0041] 

[0042] 본 발명에 따른 액정 화합물은 불소를 함유하고 말단에 시아노기를 가짐으로써 직선성이 향상되어 뛰어난 액정성을 가지며, 넓은 온도 범위에서 스메틱 C 액정현상을 나타내므로 카이랄기를 가진 액정과 혼합하여 강유전성(ferroelectric) 액정 재료가 된다. 이 경우 응답속도 및 전력소모가 적고 시야각 특성도 좋아 대화면 디스플레이에 적합하다.

[0043] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물을 제공한다.

[0044] 본 발명에 따른 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물에서 액정 화합물의 함량은 사용되는 액정 화합물의 특성, 조성물의 점도, 조작온도 및 그의 용도를 고려하여 적합하게 조절할 수 있다.

[0045] 액정 조성물은 액정 조성물내에의 액정 물질의 총중량에 대해 5 ~ 90중량%, 보다 바람직하게는 20 ~ 80중량%로 포함될 수 있다.

[0046] 액정 조성물은 본 발명에 따른 액정 화합물 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있다. 이러한 액정 조성물을 포함하는 액정 표시장치로 사용하기 위한 필수조건은

[0047] 1. 액정온도 범위가 (-20 ~ 80 ℃) 넓을 것.

[0048] 2. 구동전압을 낮추기 위해 양의 유전율 이방성이 클 것.

[0049] 3. 응답속도를 높이기 위해 점도가 낮을 것.

[0050] 4. 시야각과 콘트라스트 조절을 위해 적당한 복굴절을 가질 것.

[0051] 등이 있다.

[0052] 이들 조건을 얻기 위해서 여러 화합물을 혼합하는데, 이들 Blending 의 기본적인 개념은 다음과 같다.

[0053] 1. 액정의 상 범위가 넓고 융점이 낮은 모계액정을 선택하고, 카이랄 스메틱성 C 액정화합물(S_C^*)이 되기 위해 카이랄기를 가진 액정 화합물을 첨가한다.

[0054] 2. 모체액정에 문턱전압(thershold전압)의 크기에 적합하도록 적당한 크기의 정전기적 비대칭성($\Delta\varepsilon$)를 갖는 액정을 첨가한다.

[0055] 3. 액정 상한온도를 높여야하므로 높은 액정에서 비액정 전이온도의 액정을 첨가한다.

[0056] 이렇게 여러 단계를 반복하면서 표시장치 특성에 최적화된 혼합액정을 blending 한다.

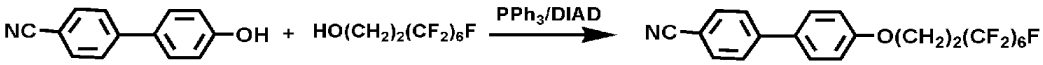
[0057] 본 발명의 액정 화합물과 혼합하여 사용될 수 있는 액정 화합물은 공지된 네마틱형 액정 화합물, 스메틱형 액정 화합물 및 콜레스테릭형 액정 화합물이 가능하나 키랄성 액정 화합물이 보다 바람직하다.

[0058] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 액정 화합물을 포함하는 액정 조성물을 함유하는 액정 표시장치를 제공한다.

[0059] 본 발명이 액정 조성물과 액정 표시장치를 도전성 부여제 또는 수명 개선제 등의 공지된 액정 화합물과 혼합하여 사용될 수 있는 첨가제들을 부가적으로 사용하여 제조될 수 있다.

[0060] 이하 본 발명의 일실시예를 들어 구체적으로 설명이나 이는 본 발명의 한정하려는 의도가 있는 것은 아니다.

[0061] [실시예 1] 4-(2-perfluorohexyl)-ethoxy-4'-cyanobiphenyl (F6H2OCB)합성.

[0062] 

[0063] 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluoro-1-octanol (3.64g, 10mmol), 4-cyano-4'-hydroxy-biphenyl (1.95g, 10mmol)와(과) triphenylphosphine(2.62g, 10mmol) 을(를) dry THF (30㎖)에 용해시켰다. 여기에 diisopropylazodicarboxylate(2cc, 10mmol) 이 용해된 dry THF을(를) 질소(N_2)가스를 불어 주면서 0℃ 온도 조건하에서 30분 동안 조금씩 천천히 첨가하고, 다 첨가한뒤 그 용액을 질소가스, 0℃ 온도 조건하에서 24시간동안 교반하였다. 증류수(1m ℓ)를 넣고 반응을 종결시키고 감압하에서 용매를 제거하였다.

[0064] 용매를 제거한 반응물은 실리카 겔 (용리액,5:1= hexane :ethylacetate)을 사용한 칼럼을 통해 분리하고, ethanol(95%) (으)로 재결정하여 수득률 5% (0.27g)의 하얀(흰) 결정인 4-(2-perfluorohexyl)-ethoxy-4'-cyanobiphenyl을(를) 얻었다.

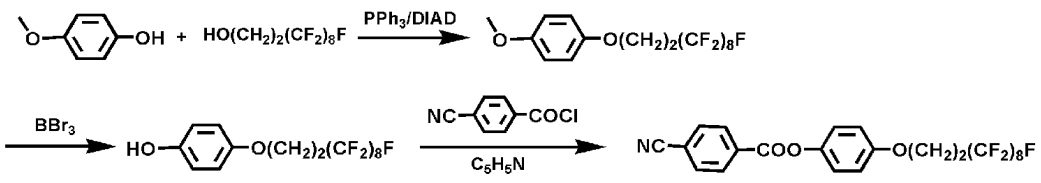
[0065] ^1H NMR($CDCl_3$) δ(ppm)) 7.7(quartet, 4H), 7.6(doublet, 2H), 7.0(doublet, 2H), 4.3(triplet, 2H), 3.7(multiplet, 2H)

[0066] 도 1에서 보이는 바와 같이 시차 주사 열량측정법(DSC) 측정(TA DSC Q28 을 사용하고, 10℃/min의 조건)으로 약 89.25℃ ~ 161.73℃ 의 온도 범위 하에서 액정상으로의 전이를 확인하였다.

[0067] 도 2에서 보이는 바와 같이 광학 현미경(Optical microscope, Mettler FP82HT hot stage을(를)갖춘Olympus BX41 polarizing microscope)으로 관찰한 결과 액정상의 전이가 일어남을 확인할 수 있고, 무늬를 통해 Smectic C(S_C)임을 알 수 있다.

[0068] 보다 구체적으로 도 2는 실시예 1에서 제조된 액정 화합물을 각각 (a)95℃ (b)119℃ (c)161℃ (d)161.7℃로 가열하였을 때 광학 현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로, a) 와 b)는 broken pan shape texture 이며 스메틱 C(S_C) 액정의 특성을 나타낸다. c)는 스메틱 C(S_C) → 스메틱 A(S_A) 로 전이되는 과정을 나타내며 d)는 스메틱 A(S_A) → 등방성 액체(I) 로 전이되는 과정을 나타낸다.

[0069] [실시예 2] 4-(2-perfluorooctyl)-ethoxyphenyl-4'-cyanobenzoate (F8H2OPCB)합성

[0070] 

[0071] [1단계] 1-(2-perfluorooctyl)-ethoxy-4-methoxybenzene제조

[0072] 4-methoxyphenol (3.1g, 0.025mol), 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluoro-1-decanol (11.6g, 0.025mol) 와(과) triphenylphosphine (6.55g, 0.025mol) 을(를) dry THF(35㎖)에 용해시켰다. 여기에

diisopropylazodicarboxylate(5cc, 0.025mol)이 용해된 dry THF 을(를) 질소(N_2)가스를 불어 주면서 0℃ 온도 조건하에서 30분 동안 조금씩 천천히 떨어뜨리고, 다 떨어뜨린 뒤 그 용액을 질소 가스, 0℃ 온도 조건하에서 하룻밤 동안 섞었다. 증류수(1mℓ)를 넣으면서 반응을 종결시키고 감압하에서 용매를 제거하였다.

[0073] [2단계] 1-(2-perfluorooctyl)-ethoxy-4-hydroxybenzene

[0074] 1-(2-perfluorooctyl)-ethoxy-4-methoxybenzene (10.0g, 0.022mol) 을(를) dichloromethane (50mℓ)에 용해시킨 후, 0℃ 온도 조건하에서 boron tribromide(5.1cc, 0.053mol) 이(가) 용해된 dichloromethane (50mℓ)을 조금씩 천천히 떨어뜨렸다. 다 떨어뜨린 후, 실온에서 하룻밤 동안 섞었다. 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 10% $NaHCO_3$용액으로 추출하고, toluene (으)로 재결정하였다.

[0075] [3단계] 4-(2-perfluorooctyl)-ethoxyphenyl-4'-cyanobenzoate

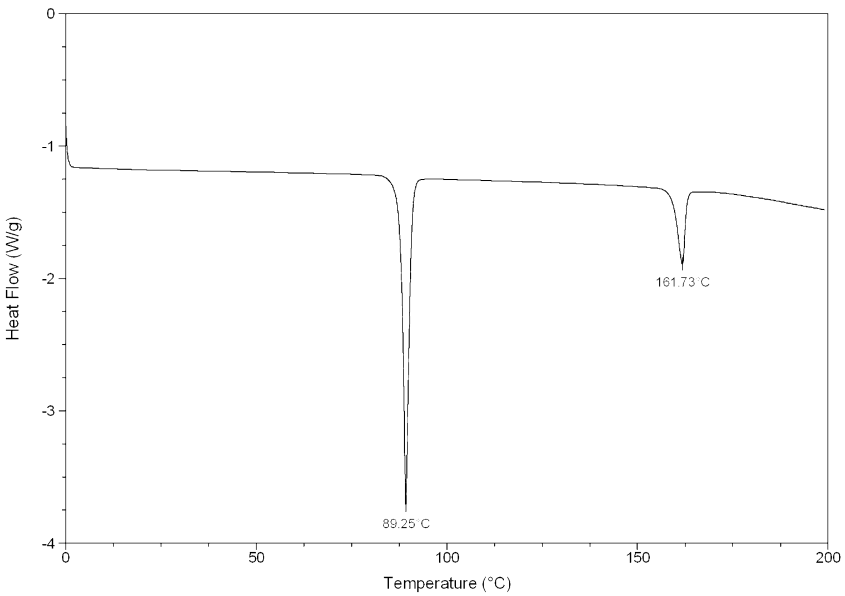
[0076] 1-(2-perfluorooctyl)-ethoxy-4-hydroxybenzene (0.56g, 0.001mol), 4-cyanobenzoyl chloride(0.26g, 0.001mol)와(과) pyridine (0.16cc, 0.002mol) 을(를) chloroform (25mℓ) 에 용해시키고 약 3시간 정도 섞어주면서 반응시킨 후 미량의 증류수를 넣고 반응을 종결시켰다. 감압하에서 용매를 제거하였다. 용매를 제거한 반응물은 실리카 겔 (용리액, 2.5 : 1= hexane : ethylacetate)을 사용한 칼럼을 통해 분리하고, ethanol(95%) (으)로 재결정하여 수득률58% (0.4g)의 하얀(흰) 결정인 4-(2-perfluorooctyl)-ethoxyphenyl-4'-cyanobenzoate을 얻었다.

[0077] ^1H NMR ($CDCl_3$) δ(ppm)) 8.3(doublet, 2H), 7.8(doublet, 2H), 7.2(doublet, 2H), 7.0(doublet, 2H), 4.3(triplet, 2H), 2.7(multiplet, 2H)

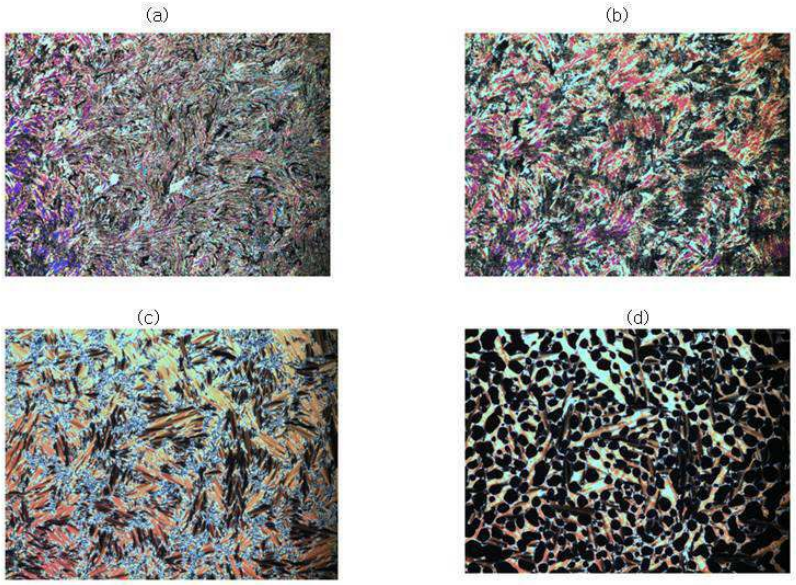
[0078] 도 3에서 보이는 바와 같이 시차 주사 열량측정법 (DSC) 측정으로 약 129.03℃ ~ 189.49℃ 의 온도 범위 하에서 액정상으로의 전이를 확인하였다.

도면

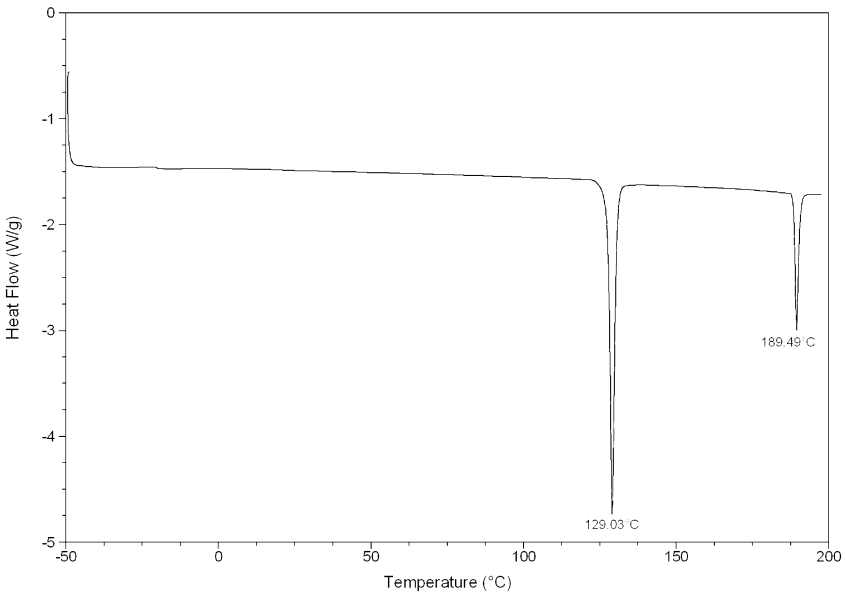
도면1



도면2


(a)
(b)
(c)
(d)

도면3


Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)
0
-1
-2
-3
-4
-5
-50
0
50
100
150
200
189.49°C
129.03°C