

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C09K 19/54

C09B 1/00

(45) 공고일자 1992년09월14일

(11) 공고번호 특1992-0007662

(21) 출원번호

특1983-0006346

(22) 출원일자

1983년12월30일

(65) 공개번호

특1984-0007184

(30) 우선권주장

454,706 1982년12월30일 미국(US)

(71) 출원인

미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴퍼니 도날드 밀러 셀
미합중국 미네소타 세인트 폴 3엠 센터

(72) 발명자

윌리암 앤드루 호프만

미합중국 미네소타 55144 세인트 폴 3엠 센터

(74) 대리인

나영환

심사관 : 김능규 (책자공보 제2938호)**(54) 치환된 안트라센형 등방성 염료를 포함하는 조성물 및 상기 조성물을 포함하는 액정 디스플레이 장치****요약**

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

치환된 안트라센형 등방성 염료를 포함하는 조성물 및 상기 조성물을 포함하는 액정 디스플레이 장치

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 치환된 안트라센형 등방성 염료를 포함하는 조성물 및 상기 조성물을 포함하는 액정 디스플레이 장치에 관한 것이다.

본 발명은 네마틱, 스멕틱 및 콜레스테릭 액정과 함께, 치환된 안트라센형 등방성 염료 및 공지된 이색성 염료로 구성된 게스트-호스트 조합물(guest-host combination)에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 게스트-호스트 조합물을 사용하는 전자 광학장치에 관한 것이다. 공지된 이색성 염료가 첨가된 등방성 염료를 사용함으로써 전기장의 존재 유무에 따라 한 색상상태로 부터 다른 색상 상태로 변화될 수 있는 전자 광학장치를 제공할 수 있다.

여러 액정 물질과 함께 용액상태로 있는 이색성 염료의 용도 및 상기 혼합물의 주입된 액정 디스플레이 장치는 본 기술분야에 이미 공지되어 있다. 이러한 이색성 염료-액정물질의 혼합물은 "게스트-호스트" 형 액정 디스플레이에 사용되거나 또는 광학 활성 첨가 제가 사용될 때에는 "상-변화" 형 액정 디스플레이에 사용된다. 또한, 이색성 염료는 스멕틱 액정 디스플레이 장치에 이용될 수도 있으며, 이에 대해서는 미합중국 특허 제4,196,974호, 1981년 4월 6일에 출원된 U.S.S.N. 251, 247호 및 1982년 10월 22일에 출원된 U.S.S.N. 436, 030호에 개시되어 있다.

이색성 염료의 대부분은 분자의 장축에 대해 평행하게 진동하고 있는 빛을 거의 흡수하지 않거나 전혀 흡수하지 않는 반면, 장축에 대해 수직으로 진동하는 가시광선 스펙트럼의 여러부분에서는 빛을 흡수하는 연장된 분자들이다. 반대로, 또 다른 이색성 염료는 분자의 단축에 평행하게 진동하고 있는 빛에 대해서는 무색(흡수하지 않음)이며, 단축에 수직으로 진동하고 있는 빛에 대해서는 유색(흡수함)을 나타낸다.

상술된 디스플레이 유형에 있어서, 호스트 액정 물질은 전기장의 존재에 의해 배향이 조절된 후 게스트 이색성 염료와 작용하여 상호 협력적인 배열을 생성한다. 광 파장 벡터에 대한 이색성 염료의 분자배향에 따라 이색성 염료는 입사광을 많이 또는 적게 흡수한다. 따라서, 일반적으로 전기장이 디스플레이의 적용되는 경우에는, 전극사이의 영역이 선명하게, 즉 모든 염료가 최소 흡수를 하는 것으로 나타나며, 전기장 부재시에는 상기 디스플레이가 특징적인 염료 색상으로, 즉, 염료가 높은 흡수 상태인 것으로 나타난다.

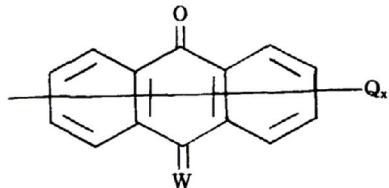
2가지의 서로 다른 이색성 염료(분자의 단축에 평행한 빛을 흡수하는 것과 분자의 장축에 평행한 빛을 흡수하는 것)를 병용함으로써, 한색상으로 부터 다른 색상으로 변화될 수 있는 장치를 제공할 수 있음은 공지된 것이다. 또, 미합중국 특허 제4,105,299호 및 제4,154,746호에는 등방성 염료, 즉 비-이색성 염료는 한 단계에서 두색이 첨가될 수 있도록 이색성 염료와 조합될 수 있으며, 등방성 염료의 색은 전기장 싸이클의 다른 단계에서 나타남으로써, 한 색상에서 다른 색상으로 변화시키는 장치가 가능하다는 것

이 개시되어 있다. 등방성 염료를 이용함으로써 두 가지 색상을 나타내는 디스플레이를 제조하는데 어려운 점의 하나는 등방성일 뿐 아니라 비이온성이이며, 허용범위의 소광계수를 지니며 액정물질에서 충분한 용해도를 가져야 하며 우수한 광안정성을 갖는 염료를 찾는데 있다.

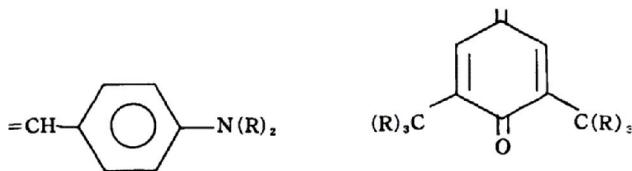
본 발명의 등방성 염료는 9-치환된 10-옥소안트라센 화합물의 특별한 유형이다. 이러한 등방성 염료는 광학 오더 파라미터(optical order parameter), 즉 S값이 약 0 ± 0.1 인 것으로 측정되었다. 또한, 본 발명의 등방성 염료는 소광계수 값이 약 1×10^4 이상이며, 네마틱, 콜레스테릭 및 스멕틱 액정물질에서의 용해도가 약 0.1중량 퍼센트를 초과하며, 우수한 화학적 안정성, 광화학적 안정성 및 전기 화학적 안정성을 지닌다.

상술된 등방성 염료는 액정물질에서 어떤 특정축에 대해 특정한 배열을 갖지 않은 분자이다. 이는 이 분자들이 장축 및 단축을 갖지 않고 거의 같은 길이의 축을 갖기 때문이다. 따라서, 본 발명의 등방성 염료는 광파장 벡터에 대한 염료 분자의 배향에 관계없이 거의 같은 파장을 갖는 입사광을 거의 같은 양으로 흡수할 수 있다.

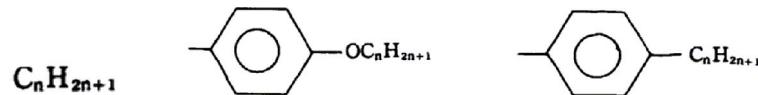
본 발명의 등방성 염료는 하기 일반식으로 표시될 수 있다 :



상기식에서,



W는 및로 구성되는 군으로부터 선택되며, 이
중 R는 H 및 C_nH_{2n+1} 로 구성되는 군으로부터 각각 선택되고; Q는 H, OH, NH_2 , CN, OC_nH_{2n+1} , NO_2 ,



, , , , ,
F, Cl, Br, SH, CHO 및 CF_3 로 구성되는 군으로부터 선택되며; X는 1 내지 8이고; n은 0 내지 약 200이다.
안트라센형 등방성 염료의 바람직한 예는 하기에 명시되어 있다 :

염료 구조	ROTN 404에서 S	ROTN 404에서 λ_{max} (nm)
	0 ± 0.1	420
	0 ± 0.1	440

"ROTN 404"는 호프만 라로체 회사에서 시판되는 비페닐 피리미딘 액정물질의 공용 혼합물이다.

본 발명의 등방성 염료는 적합하게 치환된 안트론을 불활성 용매내에서 파라-치환된 벤즈알데하이드와 축합시킴으로써 합성될 수 있다.

본 발명의 등방성 염료는 약 400nm 내지 700nm의 파장에서 최대흡광도를 가진다. 바람직한 등방성 염료 몇몇에 대한 최대 흡광도는 상기에 명시되어 있다.

본 발명의 등방성 염료는 거의 0에 가까운 광학 오더 파라미터(S)를 가지며, 이 광학 오더 파라미터는 염료가 액정물질에 의해 배향되어지는 효율의 측도이다. 광학오더 파라미터(S)의 측정에 대해서는 Journal of Applied Physics, 45권(11), 4718-23(1974)에 명시되어 있으며 정의는 다음과 같다 :

$$S = \frac{A_0 - A_1}{A_0 + 2A_1}$$

상기식에서, A_0 는 전기장 부재시의 흡광도이며; A_1 은 전기장 존재하의 흡광도이다.

본 발명의 등방성 염료는 액정물질에 의한 어떤 특정축을 따라 배열되는 것이 아니므로 이의 흡광도는 전기장의 유무에 무관하며, 광학 오더 파라미터(S)는 거의 0에 가까운 값으로 약 0 ± 0.1 이다.

본 발명의 염료의 분자소광계수는 비교적 높다. 문자소광계수 값은 염료가 어떤 특정한 분자농도에서 빛을 흡수하는 정도의 측정치이다. 문자소광계수가 비교적 높은 염료는 비교적 문자소광계수의 값이 작은 염료에 비해 어떤 특정 염료 분자농도에서 우수한 명도특성을 지닌 디스플레이를 제공한다. 본 발명의 등방성 염료의 소광계수는 일반적으로, 약 1×10^4 이상이다.

본 발명의 등방성 염료는 화학적, 광화학적 및 전기화학적으로 안정하다. 예를 들면, 본 발명의 등방성 염료는 자외선에 약 3×10^5 시간 이상 노출시킨 후에도 안정하게 존재한다.

등방성 염료를 액정 디스플레이 장치에 이용하기 위해서는, 염료분자들이 호스트 액정물질내에서 적합한 용해도를 지녀야 한다. 염료가 특정 색상을 나타내기에 유용한 충분한 흡광도를 갖기 위해서는 용해도가 약 0.1중량% 이상이어야 한다. 본 발명의 염료는 가장 잘 알려진 네마틱, 스멕틱 및 콜레스테릭액정에서 약 0.1중량 퍼센트 이상의 용해도를 지닌다.

호스트 액정물질로는 본 기술분야에서 공지된 네마틱, 스멕틱 또는 콜레스테릭 액정화합물을 들 수 있다. 네마틱 액정물은 "포지티브" 또는 "네가티브" 유전 비등방성("positive" or "negative" dielectric anisotropy)을 지닐 수 있다. 본 원에서 사용된 "포지티브" 또는 "네가티브"라는 용어는 혼합물이 사용되는 실(net)유전 비등방성을 언급하는 것으로서, 일반적으로 유전 비등방성의 절대값이 큰 액정이 바람직하다. 현재에는 유전 비등방성이 높은 포지티브 네마틱 물질이 더 입수 용이하다. 또, 포지티브 및 네가티브 물질의 혼합물, 특히 실유전 비등방성이 포지티브인 혼합물도 유용하다.

입수 용이한 포지티브 네마틱 액정물질로서 적합한 것으로는 트랜스-4-n-펜틸-(4'-시아노페닐)-시클로헥산, 트랜스-4-n-펜틸-(4'-시아노-비페닐)-4-시클로헥산, p-n-헥실벤질리덴-p'-아미노-벤조니트릴, p-메톡시벤질리렌-p'-아미노-벤조니트릴, p-메톡시벤질리덴-p'-아미노-벤조니트릴, p-시아노벤질리덴-p'-n-부틸옥시아닐린, p-시아노벤질리덴-p'-옥틸옥시아닐린, 4-시아노-4'-알킬(또는 알콕시)비페닐, 4-시아노페닐-4'-알킬(또는 알콕시)벤조에이트, 4-알킬(또는 알콕시)페닐-4'-시아노벤조에이트 및 알킬페닐피리미딘군을 들 수 있다.

공용 혼합물 및 조합물도 유용하게 사용될 수 있다. 그 예로는, 4'-치환된-4-시아노비페닐(이때 4' 치환체는 3 내지 12개의 탄소원자를 갖는 알킬 또는 알콕시) 및 테르페닐 액정의 공용혼합물을 들 수 있다. B.D.H.Ltd로부터 시판되고 있는 "E7" 혼합물은 그 대표적 예이며, 호프만 라로체로부터 "TOTN 404"의 상표명으로 시판되는 또 다른 화합물도 유용하게 이용된다. "TOTN 404"는 비페닐 피리미딘 액정의 공용혼합물이다. 또한, 4-알킬-(4'-시아노페닐)시클록헥산을 포함하는 혼합물, 4-알킬(4'-시아노비페닐)시클로헥산을 포함하는 혼합물 및 상기 두 유형의 화합물 모두를 포함하는 혼합물과 같은, 상기 언급한 페닐시클로헥산의 혼합물도 유용하게 사용된다. 시판되는 혼합물중 유용한 것의 하나로는 호프만 라로체사로 부터 입수할 수 있는 네마틱상 1132 TNC "Licristal" 또는 "PCH 1132"를 들 수 있다.

본 발명에 이용될 수 있는 네가티브 유전 비등방성을 지닌 네마틱 액정의 대표적인 것으로는 치소(Chisso)회사에서 시판되는 액정 "EN-18"을 들 수 있다.

또, 본 발명에 이용될 수 있는 대표적 콜레스테릭 액정으로의 콜레스테롤 벤조에이트, 콜레스테롤 노나노에이트, 콜레스테롤 클로라이드, 콜레스테롤 헥사노나노에이트 및 4-(+)(2-메틸부틸)-4'-시아노비페닐을 들 수 있다.

또, 본 발명에서 사용되는 대표적 스멕틱 액정으로는 공지된 시아노 페닐 또는 에스테르로 치환된 시아노비페닐(예, p-(N)옥틸옥시-p'-시아노 비페닐 및 비스(p, p'(N)-펜틸옥시-페닐 벤조에이트)을 들 수 있다.

본 발명의 등방성 염료는 다양한 형태의 액정 디스플레이에서 공지된 다른 이색성 염료와 함께 사용될 수 있다. "게스트-호스트" 형 액정 디스플레이의 제조방법은 Applied Physics Letters, 13권, pp91-92(1968)에 제시되어 있다. "상-변화" 형 디스플레이는 D.L.White 및 G.N.Taylor에 의한 문헌["반사성 액정 디스플레이 장치의 신흡수 양상" Journal of Applied Physics, 45권 pp.4718-4723(1974)]에 제시되어 있다. 상기 두 유형의 장치는 전.후에 적합한 두전극 패턴을 지녔으며, 호스트 포지티브 네마틱액정 및 게스트 이색성 염료를 포함하는, 균일하게 또는 단일방향으로 배향된 액정층으로 형상화되는 전형적인 투과성 또는 반사성 액정 디스플레이 셀을 간단히 포함한다. "상-변화" 형 디스플레이에는 콜레스테릭 또는 나선형 액정상을 형성하기에 충분한 양의 광학-활성 도판트(dopant)가 존재한다. "호스트" 액정물질은 적용된 전기장에 의해 배향도가 조절된 후 "게스트" 이색성 염료분자와 작용하여 상호 협력적인 배열을 유발시킨다.

일반적으로, "오프" 상태("off" state : 전기장이 존재하지 않음)에 있는 "게스트-호스트" 형 디스플레이에는 게스트 이색성 염료물질이 하나의 편광을 흡수하는 동안에 다른 편광된 입사광을 흡수하기 위한 하나의 편광자를 필요로 한다. 전기장의 존재하에서, 이색성 염료 분자가 거의 비흡광 상태로 존재하기 위해서는 일반적으로 전기장에, 의해 호스트 액정 물질 및, 따라서 게스트 이색성 염료가 배향된다. 이

러한 상태에서, 이색성 염료는 입사광을 거의 흡수하지 않도록 배향되며, 따라서 이색성 염료의 특징적인 색깔에 상응하는 백그라운드(background)상에 전극 영역에 상응하는 "밝은" 영역이 관찰된다. 즉, 전극을 선택적으로 활성화시킴으로써 여러가지 정보들이 쉽게 디스플레이된다.

"상-변화" 형 디스플레이에서 호스트 액정물질의 나선형 배열은 이색성 염료상에 위치한다. 그리하여, 나선형으로 배열된 이색성 염료는 보조 편광자가 필요하지 않기 때문에, "게스트-호스트" 형 디스플레이에서처럼 편광된 입사광을 모두 흡수하여 더 밝은 디스플레이를 산출한다. 디스플레이 전극을 횡단하는 전기장이 없을 때, 이색성 염료는 실질적인 양의 편광되지 않은 입사광을 흡수하도록 배향되므로 디스플레이 영역은 이색성 염료의 특징적 색상만을 나타낸다. 전기장이 원하는 전극에 걸리게 되면 전극이 장치된 레지스터(register)에서의 액정층은 액정 호스트 물질의 포지티브 유전 비등방성으로 인하여, 콜레스테릭상에서, 일반적으로 동향 배열된 네마틱상으로 변화된다. 이러한 상태에서, 액정층에서의 이색성 염료는 거의 입사광을 흡수하지 않는 방향으로 배향되며, 유색의 백그라운드상에는 전극영역에 상응하는 "밝은" 영역이 관찰된다.

본 발명의 등방성 염료가 "게스트-호스트" 또는 "상-변화" 형 디스플레이에 포함되어 있을 때 두 가지 색상의 디스플레이가 산출된다. 전기장이 걸려 있지 않을 때 등방성 염료 및 이색성 염료 모두는 입사광을 흡수하여 두 염료에 의한 혼색이 관찰된다. 전기장(임계치 이상 또는 임계치 값으로)이 걸려 있을 때(즉 "온"(on)상태), 이색성 염료는 거의 비흡광 상태에 놓여 있는 반면 등방성 염료의 흡광도는 거의 변화하지 않아 등방성 염료의 고유색상만이 나타난다. 결과적으로 서로 상이한 색상이 나타나게 된다.

또한, 본 발명의 등방성 염료와 헬리크로믹 혼합물이 조합된 조합물은 헬리크로믹형 액정 디스플레이에 특히 유용하다는 것을 알게 되었다. 헬리크로믹 화합물 및 디스플레이는 공계류중인 미합중국 특허출원 제274,184호(1981년 6월 22일 출원됨)에 기술되어 있다. 이 디스플레이에는 크로모포릭부(chromophoric moiety)와 광학활성부 모두를 지닌 헬리크로믹 화합물이 이색성 염료 및 광학활성 도판트 대신에 사용되는 것을 제외하고는 상술된 "상-변화" 형 디스플레이와 같은 방법으로 제조된다. 헬리크로믹 화합물은 네마틱, 콜레스테릭 및 스테릭 액정물질에 용해되는 유기, 무기, 비액정 화합물이다. 헬리크로믹 화합물은 액정물질에 의해 배열될 수 있으며 액정 디스플레이 장치에 이용될 때 순환적 이색성 염료로서 작용할 수 있다. 헬리크로믹형 디스플레이에서 헬리크로믹 화합물은 입사광이 순환적 편광 방법으로 전달되도록 충분한 양이 사용되므로 입사광의 모든 편광을 흡수할 수 있다.

헬리크로믹 디스플레이에서, 디스플레이 전극을 횡단하는 전기장이 없으면 헬리크로믹 화합물은 비편광된 입사광의 실질양이 흡수되도록 배향되며 디스플레이에는 헬리크로믹 화합물의 특징적 색만이 나타난다. 전기장이 원하는 전극에 걸리게 되면 전극이 장치된 레지스터에서의 액정층은 일반적으로 동향 비열을 갖는 네마틱상으로 변화된다. 이 상태에서 액정층의 헬리크로믹 화합물은 입사광의 거의 흡수되지 않도록 배향되며 전극 영역에 상응하는 영역에서는 "밝은" 색깔이 관찰된다.

본 발명에 등방성 염료가 헬리크로믹 디스플레이에 포함되어 있다면 두 가지 색상의 디스플레이가 산출된다. 전기장이 없을 때는 등방성 염료와 헬리크로믹 화합물(이 자체는 순환적 이색성 염료임) 모두는 입사광을 흡수하여 두 염료에 의한 혼색이 관찰된다. 전기장이 임계치 또는 임계치 이상으로 걸리게 되면 헬리크로믹 화합물은 비흡광상태로 되어 등방성 염료의 고유색상만이 나타난다.

본 발명의 등방성 염료는 또한 열적으로 어드레스된(adressed)스멕틱 액정 디스플레이 장치에 이용되는데, 이에 대해서는 1981년 4월 6일에 출원된 U.S.S.N. 251,274호 및 미합중국 특허 제4,196,974호에 기술되어 있다. 일반적으로, 열적으로 어드레스된 스멕틱 액정 디스플레이 장치는 앞뒤로, 적합한 전극패턴을 지니며 높은 오더 파라미터 값을 갖는 하나 이상의 이색성 염료가 포함된 스멕틱 액정 매체를 형상화시킨 전형적인 투과성 또는 반사성 액정 디스플레이를 포함한다. 액정 매체는 예에 민감하며 상부 열적상태 및 하부 스멕틱 상 사이의 전이상태로 존재한다. 상부 열적 상태는 네마틱 또는 등방성 상태이나, 또는 액정 매체가 적어도 하나의 콜레스테릭 액정 화합물을 포함할 때는, 콜레스테릭 상태로 존재하기도 한다. 상부 열적상태로 매체를 가열함으로써 상기 장치는 작동하게 된다. 이어서, 혼합물의 일부분이 적용된 전기장에 의해 어드레스되는 동안 매체는 급속하게 냉각된다. 단일 방향의 광 투과상태는, 보통 전기장에 의해 어드레스된 혼합물 부분에서 이루어지는 반면, 흡광상태는 혼합물의 비어드레스된 부분에서 생성된다. 비어드레스된 혼합물 부분에서 이색성 염료는 매체를 투과하는 입사광을 흡수하며, 이 때, 상기 매체는 액정 매체로서 이색성 염료 분자를 빛을 흡수할 수 있는 위치로 배향시키는 매개체로서 작용한다. 전극은 액정매체에 인접하도록 제공되며 이를 가열함으로써 상기 매체를 상부 열적 상태로 가열할 수 있다. 따라서, 전극을 선택적으로 활성화시킴으로써 여러정보들이 쉽게 디스플레이될 수 있다.

본 발명의 등방성 염료가 스멕틱 액정 매체내에서 이색성 염료와 함께 포함될 때 두 가지 색상의 디스플레이가 산출될 수 있다. 매체를 상부 열적상태로 가열시킨 후 전기장을 제거하여 냉각시키면, 이 매체부분에 존재하는 등방성 염료 및 이색성 염료 모두는 입사광을 흡수하여 두 염료에 의한 혼색을 산출한다. 또, 전기장의 존재하에서 냉각시킨 매체부분에 존재하는 이색성 염료는 최소 흡광도를 지니는 반면 등방성 염료의 흡광도는 거의 변하지 않아 등방성 염료에 의한 색상만이 나타나게 된다.

또한, 본 발명의 등방성 염료는 최근에 발견된 헬리크로믹-스멕틱 액정 디스플레이에 이용될 수 있는데, 이에 대해서는 1982년 10월 22일에 출원된, 공계류중인 U.S.S.N. 436, 030호에 서술되어 있다. 헬리크로믹화합물을 이색성 염료 및 콜레스테릭 물질대신 사용하는 것을 제외하고는 상술된 스멕틱 액정 디스플레이와 동일한 방법에 따라 제조 및 작동시킬 수 있다.

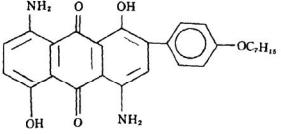
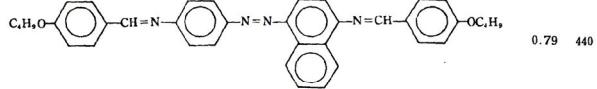
본 발명의 등방성 염료가 헬리크로믹-스멕틱 액정 디스플레이 장치에 포함되어 있고 매체가 상부 열정상태(헬리크로믹 상태로 명명)로 가열될 때 전기장의 부재하에서 냉각된 매체의 일부분은 헬리크로믹 화합물과 등방성 염료의 흡광에 의해 혼색을 띠게 된다. 또한 전기장의 존재하에서 냉각된 매체의 일부분은 단지 등방성 염료에 특징적인 색상만을 띠게 된다.

상술된 모든 유형의 액정 디스플레이에 이용되는 등방성 염료의 농도는 액정 물질의 약 0.1 내지 5종량 퍼센트이다. 최적 색상을 위한 바람직한 등방성 염료의 농도는 약 1.0 내지 3.0종량 퍼센트이다.

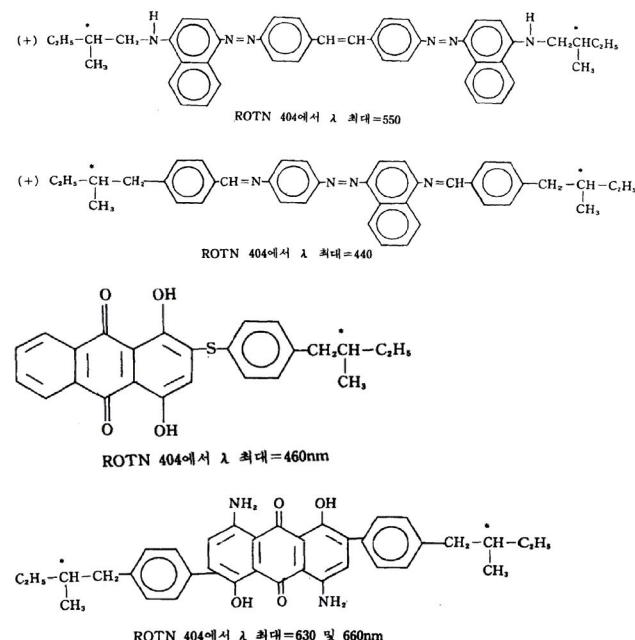
2가지 색깔의 액정 디스플레이를 산출하는데 이용된, 종래의 여러 이색성 염료나 헬리크로믹 화합물은 약 400 내지 750nm에서 최대흡광도를 갖는다. 또한, 대비율 및 명도가 높은 디스플레이를 얻기 위해서는 이색성 염료 또는 헬리크로믹 화합물의 광학 오더 파라미터(S)가 0.5 이상인 것이 바람직하다.

종래에 사용된 적합한 이색성 염료로는 아조, 아조-스틸벤, 벤조티아졸릴 폴리아조메틴, 아조메틴, 메로시아닌, 메틴-아릴리덴, 테트라진, 옥사디아진, 카르바졸-아조 또는 안트라퀴논형 이색성 염료가 알려져 있으며, 이에 대해서는 미합중국 특허 제4,145,114호; 제4,128,497호; 제4,179,395호; 및 1979년 8월 28일에 출원된, 공개류중인 U.S.S.N. 70, 421호에 기술되어 있다.

본 발명의 등방성 염료와 조합시키기에 유용한 공지된 이색성 염료의 예는 하기에 명시되어 있다.

염 료	ROTN N 404 에서 415 최대	ROTN N 404 에서 415 최대
	0.74	610
	0.79	440

본 발명의 등방성 염료와 조합하기에 유용한 헬리크로믹 화합물의 예는 다음과 같다.



"게스트-호스트", "상-변화", "헬리크로믹" 및 "스멕틱" 형 액정 디스플레이에 사용되는 이색성 염료(또는 헬리크로믹 화합물)의 농도는 액정물질의 약 0.1 내지 5종량 퍼센트이다. 최적 명도 및 대비율을 얻기 위한 바람직한 농도는 1 내지 2종량 퍼센트이다. 따라서 이색성 염료의 최대량은 액정물질에 의한 염료의 용해도에 따라 다르다.

디스플레이에 존재하는 이색성 염료와 등방성 염료의 비는 이색성 염료에 의한 흡광도와 등방성 염료에 의한 흡광도가 최소한 같도록 설정하는 것이 바람직하다. 이는 각 염료의 농도를 조절하여 각 염료에 대한 최대 흡광도를 갖는 파장에서의 흡광도(λ 최대)가 거의 같도록 조절함으로써 얻을 수 있다.

일반적으로, 이색성 염료와 등방성 염료의 농도비는 약 1 : 5 내지 5 : 10이지만, 이는 각 염료의 분자소광계수 및 목적하는 광학 대비율에 따라 다르다.

후술하는 실시예에는 본 발명에 의한 조성물 및 장치를 예시하는 것이다. 광학 오더 파라미터(S) 및 λ 최대값은 ROTN 404에서 측정된 것이다.

[실시예 1]

전기장이 존재하지 않을때는 밝은 초록색을 띠며, 전기장이 존재할때는 노란색을 띠는 "상-변화" 형 액정 디스플레이를 다음과 같이 제조했다 :

전도성 전극 패턴을 형성하기 위해, 주석/인듐 산화물로 내표면을 피복시킨 마주보는 두 유리판을 포함하는 디스플레이 셀을 조립했다. 전극 패턴위에는 실리콘 모노옥사이드 유전층의 증착에 의해 발생된, 한 방향으로 배향된 층이 약 100Å 두께 및 30° 이상의 각도로 위치한다. 상기 셀에는 반사된 배킹이 제

공되며, 셀의 간격은 $12\mu\text{m}$ 이다.

네마틱 액정물질, 5중량 퍼센트의 콜레스테릭 첨가제; (+)-4-(2-메틸부틸)-4'-시아노 비페닐(호프만 라로체회사에서 시판되고 있는 "GB-15"을 이용), 하기 구조를 갖는 등방성 염료 0.5중량 퍼센트 및 하기 구조를 갖는 이색성 염료 0.5중량 퍼센트의 혼합물로 셀을 충진시켰다 :

등방성 염료	S	$\lambda_{\text{최대}}(\text{nm})$
	0 ± 0.1	440
이색성 염료	S	$\lambda_{\text{최대}}$
	0.74	610nm

등방성 염료는 p -톨루엔 살포산을 촉매량으로 사용하여, 무수 에탄올중에서 p -(N' , N -디메틸아미노) 벤즈알데하이드와 안트론을 축합시킴으로써 제조했다.

이색성 염료는 황산의 존재하에서 1당량의 헵틸옥시벤젠과 1, 5-디하드록시-4, 8-디아미노-안트라퀴논-2-살포산을 축합시킴으로써 제조했다.

네마틱 액정물질의 혼합물은 하기 화합물을 포함한다.

증강 퍼센트	
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	30
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	15
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	20
$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	15

인듐/주석 산화물 피복에 전기적 접촉부를 만든 후, 이를 20볼트, 1KHz의 RMS 전압을 산출할 수 있는 낮은 교류전압원을 포함하는 스위치 회로와 연결시켰다. 전압이 인가되어있지 않을때, 셀은 440nm 내지 610nm에서 최대 흡광도를 가지며, 밝은 초록색을 나타내었다. 임계전압 이상의 전압이 인가되어 있을때, 이색성 염료는 셀에서 낮은 흡광도를 갖는 방향으로 배향되므로 셀은 단지 약 440nm에서만 최대 흡광도를 나타내었다. 전압이 "온" 상태에 있는 셀은 노란색을 나타내었다. 즉, 2가지 색상을 띠는 "상-변화" 형 액정 디스플레이가 산출되었다.

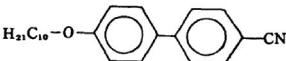
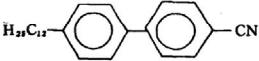
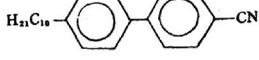
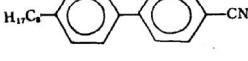
[실시예 2]

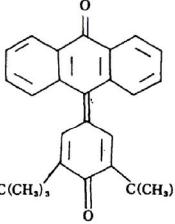
"오프" 상태로 있을때는 노란색을 띠며, 가열펄스가 적용될때는 밝은 초록색을 띠는, 열적으로 어드레스된 스마트/콜레스테릭 액정 디스플레이를 다음과 같이 제조했다 :

2개의 마주보는 유리판을 포함하는 디스플레이 셀을 조립했다. 하부기판은 면적당 0.1오옴의 저항을 갖는 알루미늄 피복물로 그 내표면을 피복시켰다. 상기 알루미늄 피복물은 획가열 전극 및 하부어드레싱 전극을 형성한다. 상부 기판은 인듐/주석 산화물로 0.1마이크로미터 두께로 피복된 것으로 얇은 전도성의 투명 칼럼 어드레싱 전극을 형성한다. 전극위의 층은 실리콘 모노 옥사이드 유전층의 증착에 의해 생성된 약 100\AA 두께의 단일 방향의 배향층으로서 유리판에 수직이다. 상기 셀은 $15\mu\text{m}$ 의 간격을 갖고 있다.

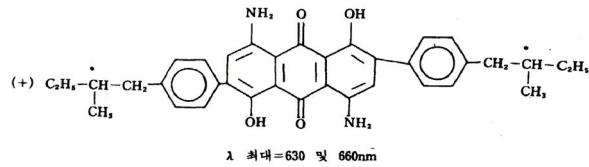
셀은 하기 구조의 0.01g의 등방성 염료 및 하기 구조의 0.01g의 헬리크로믹 화합물이 첨가된 하기의 스

멕틱 액정물질의 제시된 양과 실시에 1의 네마틱 액정물질 0.98g을 포함하는 혼합물으로 충진시켰다.

스멕틱 액정물질	합 량
	1.48g
	3.06g
	1.32g
	2.51g

동방성 염료	S	λ 최대
	0±0.1	420nm

헬리크로믹 화합물



상기 등방성 염료는 1당량의 4-히드록시-2, 6-디(3차부틸)벤조알데히드와 함께 메탄올에 1당량의 안트론을 용해시켜 제조했다. 이때 황산을 촉매로서 사용했다. 등방성 염료는 여과에 의해 회수한후 이소프로판올로 부터 결정화시켰다.

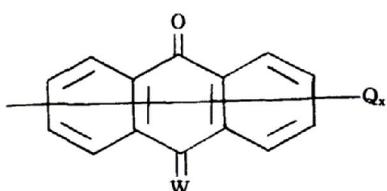
헬리크로믹 화합물은 1981년 4월 6일에 출원된, 공개류종인 U.S.S.N. 제251, 247호에 명시된 방법에 따라 제조했다.

열이 가해졌거나 또는 전기장이 인가되어 있지 않을때의 작동 셀은 약 420nm에서 최대흡광도를 나타내며 색상은 노란색이었다. 헬리크로믹 화합물이 낮은 흡광도를 갖는 상태로 존재하기 때문에 상기 노란색은 단지 등방성 염료만의 흡광에 기인한 것이다. 그러나, 40볼트의 횡가열 필스를 $6ms(6 \times 10^{-3} \text{초})$ 동안 가해주었을때, 가열된 영역에서의 디스플레이는 약 420, 630 및 660nm에서 최대 흡광도를 나타내며, 색상은 밝은 초록색이었다. 상기의 초록색은 흡광 상태에 있는 헬리크로믹 화합물의 부가흡광에 의한 색깔이다. 가열되는 동안 전기장이 적용되면 디스플레이는 본래의 노란색을 나타내었다.

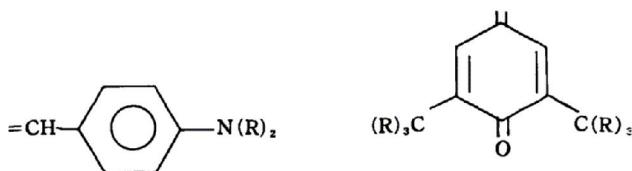
(57) 청구의 범위

청구항 1

네마틱, 스멕틱 또는 콜레스테릭 액정물질 및 적어도 하나의 이색성 염료를 포함하는 조성물로서, 하기 일반식으로 표시되며 광학 오더 파라미터가 0 ± 0.1 인 등방성 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물 :



상기식에서,



W는 및로 구성되는 군으로부터 선택되는 기로서, 이중 R은 H 및 C_nH_{2n+1} 로 구성되는 군으로부터 각각 선택되고; Q는 H, OH, NH_2 , CN, OC_nH_{2n+1} , NO_2 , C_nH_{2n+1} ,



, F, Cl, Br, SH, CHO 및 CF_3 로 구성되는 군으로부터 각각 선택되며; X는 1 내지 8이며; n은 0 내지 200이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조성물은 콜레스테릭한 배열을 갖게 하기에 충분한 양의 광학활성 도판트를 추가로 함유하고 있음을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이색성 염료는 크로모포릭부와 광학활성부를 갖는 순환성의 이색성 염료인 헬리크로믹 화합물로서, 순환적 편광방법에 의해 상기 조성물이 빛을 전파하기에 충분한 양으로 상기 조성물내에 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

전기장의 존재 유무에 따라 반응하며, 전기장이 존재할 때 나타내는 색과 전기장이 존재하지 않을 때 나타내는 색이 서로 상이한 "게스트-호스트" 형 액정 디스플레이 장치로서, 제1항의 조성물을 장치내에 함유하며, 이 때 조성물 중 액정물질은 네마틱 액정물질임을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

전기장의 존재 유무에 따라 반응하며, 전기장이 존재할 때 나타내는 색과 전기장이 존재하지 않을 때 나타내는 색이 서로 상이한 "상-변화" 형 액정 디스플레이 장치로서, 제2항의 조성물을 장치내에 함유함을 특징으로 하는 장치.

청구항 6

전기장의 존재 유무에 따라 반응하며, 전기장이 존재할 때 나타내는 색과 전기장이 존재하지 않을 때 나타내는 색이 서로 상이한 "헬리크로믹" 형 액정 디스플레이 장치로서, 제3항의 조성물을 장치내에 함유함을 특징으로 하는 장치.

청구항 7

전기장의 유무에 따라 반응하며, 전기장이 존재할 때 나타내는 색과 전기장이 존재하지 않을 때 나타내는 색이 서로 상이한, 열적으로 어드레스될 수 있는 액정 디스플레이 장치로서, a) 네마틱상 또는 등방성상의 상부 열적상(thermal phases)과 스멕틱상의 하부 열적상으로 구성된 최소한 두 열적상 사이의 전이상태로 존재하며, 상기 스멕틱상에서 빛을 거의 흡수할 수 있는 제1배향상태와 빛을 거의 투과시킬 수 있는 제2배향상태로의 두 배향상태가 가능하며, 열적으로 민감하며, 400nm 내지 700nm 사이에서 최대흡광도를 갖는 조성물의 층으로서, 상부기판과 하부기판사이에 위치하는 층; b) 상기 상부 열적상과 하부 열적상 사이의 열적 전이상태를 조절하는 수단; 및 c) 상기 조성물이 상기 상부 열적상태로 부터 하부 열적상태로 빠르게 이전할 때 제2배향상태를 형성시켜 상기 층 중의 일부를 비어드레스된 부분으로 존재하게 하는 수단을 포함하며, 이 때 상기 조성물은 액정물질로서 스멕틱 액정물질이 포함된 제1항의 조성물임을 특징으로 하는 장치.

청구항 8

전기장의 존재 유무에 따라 반응하며, 전기장이 존재할 때 나타내는 색과 전기장이 존재하지 않을 때 나타내는 색이 서로 상이한, 열적으로 어드레스될 수 있는 "콜레스테릭-스멕틱" 형 액정 디스플레이 장치로서, a) 콜레스테릭 또는 등방성 상의 상부 열적상과 스멕틱상의 하부 열적상의 최소한 두 열적상 사이의 전이상태로 존재하며, 상기 스멕틱상에서 빛을 거의 흡수할 수 있는 제1배향상태와 빛을 거의 투과시킬 수 있는 제2배향상태로의 두 배향상태가 가능하며, 열적으로 민감하며, 400nm 내지 700nm 사이에서 최대흡광도를 갖는 조성을 광학 활성콜레스테릭 화합물과 혼합된 층으로서, 상부기판과 하부기판사이에 위치하는 층; b) 상부열적상과 하부열적상 사이의 열적 전이상태를 조절하는 수단; 및 c) 상기 조성물이 상기 상부 열적상태로부터 하부 열적상태로 빠르게 이전할 때 제2배향상태를 형성시켜 상기 층 중의 일부를 전기적으로 어드레스시키며, 상기 조성물이 상기 상부 열적상태로부터 하부 열적상태로 빠르게 이전할 때 상기 제1배향상태를 형성시켜 상기 층 중의 일부를 비어드레스된 부분으로 존재하게 하는 수단을 포함하며, 이 때 상기 조성물은 액정물질로서 스멕틱 액정물질이 포함된 제1항의 조성물임을 특징으로 하는 장치.

치.

청구항 9

전기장의 존재 유무에 따라 반응하며, 전기장이 존재할때 나타내는 색과 전기장이 존재하지 않을때 나타내는 색이 서로 상이한, 열적으로 어드레스될 수 있는 "콜레스테릭-스맥틱" 형 액정 디스플레이 장치로서, a) 적어도 하나의 크로모포릭부 및 적어도 하나의 광학-활성부를 포함하여 400 nm 내지 700nm 사이에서 최대 흡광도를 갖는 순환적 이색성 염료인, 유기성, 비이온성, 비-액정 헬리크로믹 화합물을 포함하며, 상기 헬리크로믹상의 상부 열적상과 스맥틱상의 하부 열적상의 최소한 두 열적상 사이의 전이상태로 존재하며, 상기 스맥틱상에서 상기 헬리크로믹 화합물이 빛을 거의 흡수할 수 있는 제1배향상태와 헬리크로믹 화합물이 빛을 거의 투과시킬 수 있는 제2배향상태로 두 배향상태가 가능하며, 열적으로 민감한 조성물의 층으로서, 상부기판과 하부기판사이에 위치하는 층; b) 상부열적상과 하부열적상 사이의 열적 전이상태를 조절하는 수단; 및 c) 상기 조성물이 상기 상부 열적상태로부터 하부 열적상태로 빠르게 이전 할때 제2배향상태를 형성시켜 상기 층 중의 일부를 전기적으로 어드레스시키며, 상기 조성물이 상기 상부 열적상태로부터 하부 열적상태로 빠르게 이전할때 상기 제1배향상태를 형성시켜 상기 층 중의 일부를 비어드레스된 부분으로 존재하게 하는 수단을 포함하며, 이때 상기 조성물은 액정물질로서 스맥틱 액정 물질이 포함된 제1항의 조성물임을 특징으로 하는 장치.