

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 6월 7일 (07.06.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/074236 A2

- (51) 국제특허분류: C09K 19/20 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/008906
- (22) 국제출원일: 2011년 11월 22일 (22.11.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0120426 2010년 11월 30일 (30.11.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 최진욱 (CHOI, Jin-Wook) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 이선희 (LEE, Sun-Hee) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, 445-935 Gyeonggi-do (KR). 최이준 (CHOI, E-Joon) [KR/KR]; 경상북도 구미시 형곡동 855-1 대동빌라트 709, 730-040 Gyeongbuk (KR). 윤재홍 (YUN, Jae-Hong) [KR/KR]; 대구광역시 북구 김단동 유성아파트 103-705, 702-752 Daegu (KR). 권혁봉 (KWON, Jyuk-Bong) [KR/KR]; 경

상북도 구미시 신평동 웨밀리원룸 70-193, 730-070 Daegu (KR).

(74) 대리인: 박명식 (PARK, Myoung Sik) 등; 서울특별시 강남구 역삼동 648-23 여삼빌딩 11층 5T 국제특허법률사무소, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

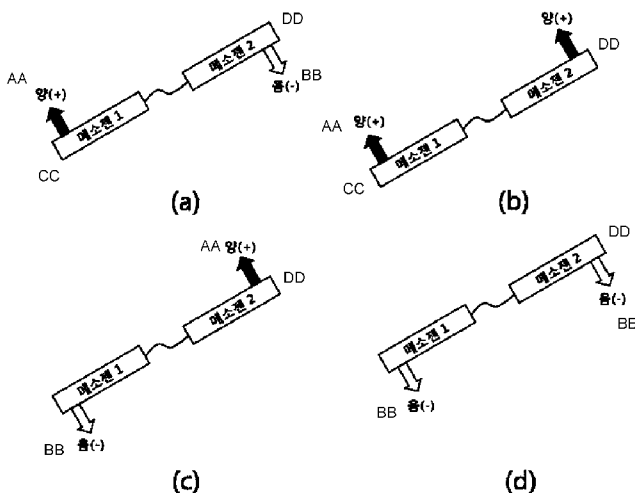
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: BIMESOGENIC COMPOUND EXHIBITING FAST RESPONSE CHARACTERISTICS BY MEANS OF CONTROLLING THE DIELECTRIC ANISOTROPY OF BOTH MESOGENIC GROUPS

(54) 발명의 명칭: 양쪽 메소제닉기의 유전을 이방성이 조절된 고속응답특성 발현 바이메소제닉 화합물

[Fig. 2]



AA ... Positive (+)
BB ... Negative (-)

CC ... Mesogen 1
DD ... Mesogen 2

(57) Abstract: The present invention relates to a bimesogenic compound exhibiting fast response characteristics by means of controlling the dielectric anisotropy of both mesogenic groups, and more particularly, to a bimesogenic compound exhibiting fast response characteristics by means of controlling the dielectric anisotropic signs of both mesogenic groups in a bimesogenic compound to be either the same or different from one another, such that the bimesogenic compound can be used as a liquid composition in a liquid crystal display device. According to the present invention, the dielectric anisotropy of both mesogenic groups of a bimesogenic compound can be controlled so as to obtain a bimesogenic compound which is ideal for a related mode. When a bimesogenic compound is designed such that both mesogenic groups have different signs of dielectric anisotropy by increasing the revolving speed of liquid crystal molecules, not only can the response time of liquid crystal be increased, but the viewing angle can also be widened.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 양쪽 메소제닉기(mesogenic group)의 유전율 이방성을 조절하여 고속응답특성을 발현하는 바이메소제닉(bimesogenic) 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 액정표시장치에서 액정조성물로 이용될 수 있는 바이메소제닉 화합물에서 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 부호를 서로 같거나 서로 다르도록 조절하여 고속응답특성을 발현할 수 있도록 한 바이메소제닉 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 바이메소제닉 화합물의 양쪽 메소제닉기가 가지는 유전율 이방성을 조절하여, 관련 모드에 가장 적합한 바이메소제닉 화합물을 얻는 것이 가능하다. 양쪽 메소제닉기가 가지는 유전율 이방성의 부호가 서로 다르도록 바이메소제닉 화합물을 디자인할 경우, 액정 분자의 회전속도를 증가시킴으로써 액정의 응답 속도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 시야각을 넓힐 수 있는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 조절된 고속응답특성 발현 바이메소제닉 화합물

기술분야

- [1] 본 발명은 양쪽 메소제닉기(mesogenic group)의 유전율 이방성을 조절하여 고속응답특성을 발현하는 바이메소제닉(bimesogenic) 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 액정 조성물을 포함하는 액정 장치에서 사용될 수 있는 바이메소제닉 화합물에서 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 부호를 서로 같거나 서로 다르도록 조절하여 고속응답특성을 발현할 수 있도록 한 바이메소제닉 화합물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로, 기존의 음극선관(cathode ray tube; CRT) 방식의 디스플레이 소자는 우수한 특성에도 불구하고 화면이 커짐에 따라 그 부피와 무게가 급속히 증가하는 단점 때문에 고화질, 대화면 및 평판형을 요구하는 멀티미디어 시스템에 사용되기에는 부적절하며, 이를 개선하기 위하여 액정디스플레이(liquid crystal display; LCD)가 개발되었다.
- [4] 액정표시장치는 두 투명 전극 기관 사이에 액정을 주입하고, 전계에 의해 액정을 정렬하는 방식으로 현재까지 개발된 여러 종류의 평판 디스플레이 기술 중 가장 넓은 시장 점유율을 보이고 있다. 액정디스플레이에 사용되는 구동 방식은 TN(Twisted Nematic) 방식, VA(Vertical Alignment) 방식, IPS(In-Plane-Switching) 방식 등 크게 3종류로 나뉜다. TN, VA, IPS 등 구동방식에 따라 액정 분자의 배치 방법과 전압에 따른 액정 분자의 움직임이 달라진다. 그리고 구동 방식의 차이는 시야각과 응답 속도에 큰 영향을 미친다.
- [5] TN 방식은 낮은 구동 전압과 빠른 응답 시간을 장점으로 하지만, 광학 투과율이 낮고 시야각이 좁다는 단점이 있으며, 특히 빛이 새는 문제로 인해 광학필름을 적용하게 되므로 이러한 방식을 보완하기 위하여 IPS나 VA 모드가 개발되었다.
- [6] IPS 모드 방식은 초기 상태에서 액정분자들이 상하 기관에 수평하게 배열되어 있고, 액정분자의 광축이 서로 직교하는 편광축과 일치하는 경우 암(暗) 상태를 얻을 수 있다. 이때 액정 분자들이 기관 상에 있어 정면이 아닌 방향에서도 빛의 누설이 적어 우수한 암 상태를 얻을 수 있으므로 별도의 광보상 필름이 필요하지 않다. 전기장을 걸어주게 되면 기관에 평행한 평면에서 전기장의 방향에 따라 액정의 방향자가 회전하게 되면서 액정의 복굴절 효과로 인하여 빛이 투과되게 된다. 따라서 IPS 모드에 의한 우수한 암 상태와 균일한 명(明) 상태를 얻을 수 있으며, 넓은 시야각 특성을 얻게 된다. 하지만 패턴된 전극 부분에는 전기장의

분포가 기판에 수평하지 않게 되므로 불투명한 전극이나 블랙 매트릭스(black matrix)를 사용하여 불균일한 부분을 가려야 한다. IPS 모드 방식은 시야각 향상의 장점이 있으나, 상대적으로 느린 응답속도와 선형 편광된 빛을 이용하는데 따른 투과율 저하라는 단점이 있다.

- [7] VA 모드 방식은 전압을 인가하지 않을 시에 액정분자가 기판 표면으로부터 수직으로 배향한다. 전압을 인가할 시에는 액정분자가 수직에서 수평인 상태로 변하며 암 상태에서 명 상태로 표시가 변화한다. 암 상태에서 모든 액정분자가 기판면에 수직으로 배열하고 있으므로 표시면을 정면에서 볼 경우, 암 상태의 들뜸이 발생하지 않아 정면 콘트라스트(contrast)가 높다. 하지만 전극으로부터 발생하는 경사된 전기장으로 액정의 눕는 방향을 결정하기 때문에 액정들이 완벽하게 원하는 방향으로만 가지 않는다는 단점이 있고, 상하판 전극 모두가 패터되어 있어 합착 정도에 따른 전기장 세기가 달라져 눕는 정도가 위치마다 달라질 수 있고, 회전 어긋나기(disclination line)의 존재로 인해 투과율 감소가 발생하고, 서있는 액정이 눕는 방식으로 인해 시야각에 따라 색뎀(color shift)이 존재하고, 고속응답을 위해 증속(overdriving) 구동을 적용 시 액정 분자들의 동력학이 흐트러지는 단점이 있다.

- [8] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로, 바이메소제닉 화합물의 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성을 조절하여 액정 분자의 회전속도를 증가시킴으로써 응답 속도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 시야각을 넓힐 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[9]

[10] 발명의 요약

- [11] 본 발명의 목적은 빠른 응답시간 및 넓은 시야각을 나타내는 신규한 바이메소제닉 액정화합물을 제공하는 데 있다.

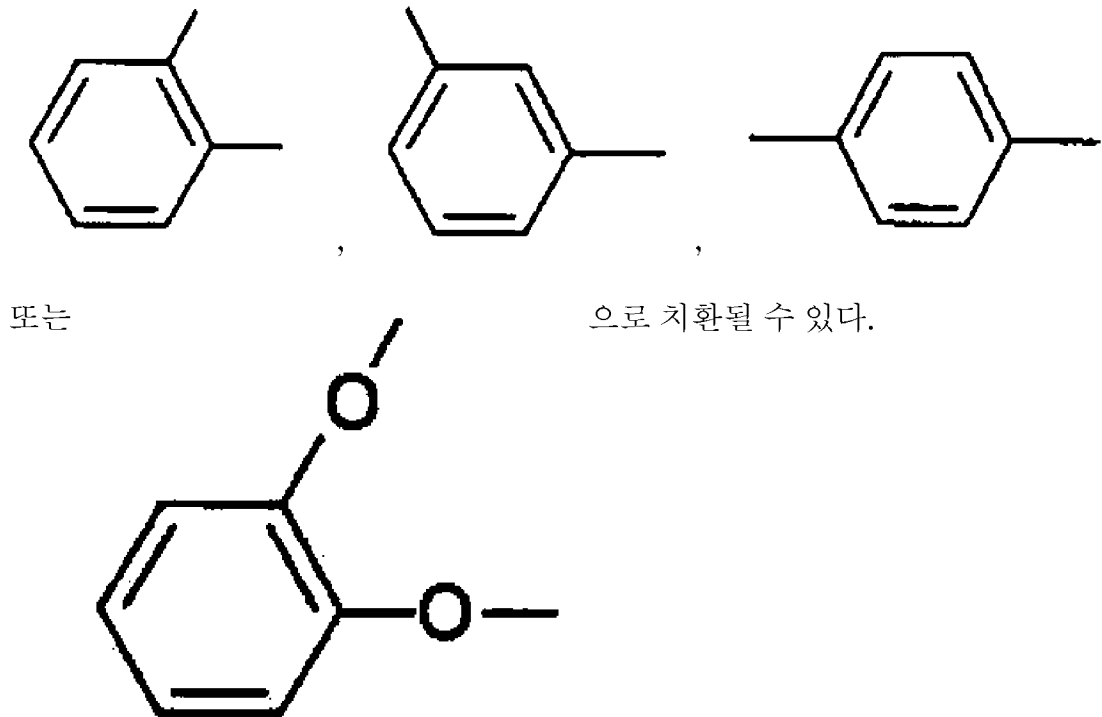
- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 양쪽 메소제닉기(mesogenic group)의 유전율 이방성이 조절된 하기 화학식 1의 바이메소제닉(bimesogenic) 화합물을 제공한다:

[13] 화학식 1

[14] $X_1-Y_1-Z_1-Sp-Z_2-Y_2-X_2$

- [15] 상기 식에서, X_1, X_2, Y_1, Y_2, Z_1 및 Z_2 는 각각 치환되지 않거나, F, Cl, CN 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 하나 이상의 H가 F 또는 Cl로 치환될 수 있는 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐기로 1- 내지 4-치환될 수 있는 벤젠고리이고, 서로 같거나 다를 수 있으며, Sp는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서기(spacer group)이고, 여기서 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기는 -O-, -OCF₂-, -CF₂O-, -CF₂-CF₂-, -CH₂-CF₂-,

[16]



[17] 본 발명은 또한, 상기 바이메소제닉 화합물을 1종 이상 포함하는 액정 조성물 및 상기 액정 조성물을 포함하는 액정 장치를 제공한다.

[18]

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 스페이서기의 탄소 원자 개수에 따른 바이메소제닉 화합물의 분자 구조를 나타낸 것이다. [(a): 스페이서기의 탄소 원자 개수가 짝수인 경우; (b): 스페이서기의 탄소 원자 개수가 홀수인 경우]

[20] 도 2는 막대형 바이메소제닉 화합물의 유전율 이방성 조절이 분자 운동에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

[21] 도 3은 굽은형 바이메소제닉 화합물의 유전율 이방성 조절이 분자 운동에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

[22] 도 4는 본 발명에 따른 액정 분자 구조의 예를 나타낸 것이다.

[23] 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 비대칭형 바이메소제닉 화합물의 합성 경로를 나타낸 것이다.

[24] 도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른 대칭형 바이메소제닉 화합물의 합성 경로를 나타낸 것이다.

[25] 도 7은 본 발명의 일 구현예에 따른 U-형 바이메소제닉 화합물의 합성 경로를 나타낸 것이다.

[26] 도 8은 본 발명의 일 구현예에 따른 굽은형 바이메소제닉 화합물의 합성 경로를 나타낸 것이다.

[27] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 9의 DSC(Differential Scanning

Calorimetry) 열분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[28] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 10의 DSC 열분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[29] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 11의 DSC 열분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[30] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 12의 DSC 열분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[31] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 13의 DSC 열분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[32] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 10을 285°C에서 편광현미경(배율: x 200)으로 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

[33] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물 12를 160°C에서 편광현미경(배율: x 200)으로 관찰한 이미지를 나타낸 것이다.

[34]

[35] 발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예

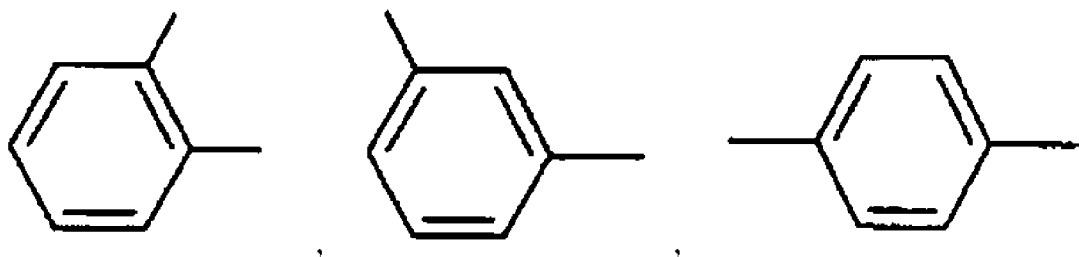
[36] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[37] 본 발명은 일 관점에서, 양쪽 메소제닉기(mesogenic group)의 유전율 이방성이 조절된 하기 화학식 1의 바이메소제닉(bimesogenic) 화합물에 관한 것이다.

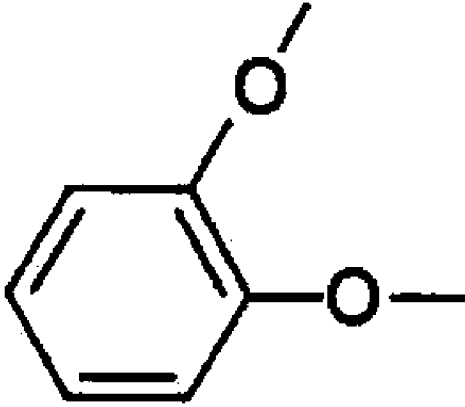
[38] 화학식 1

[39] $X_1-Y_1-Z_1-Sp-Z_2-Y_2-X_2$

[40] 상기 식에서, X_1, X_2, Y_1, Y_2, Z_1 및 Z_2 는 각각 치환되지 않거나, F, Cl, CN 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 하나 이상의 H가 F 또는 Cl로 치환될 수 있는 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐기로 1- 내지 4-치환될 수 있는 벤젠고리이고, 서로 같거나 다를 수 있으며, Sp는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서기(spacer group)이고, 여기서 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기는 $-O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2O-$, $-CF_2-CF_2-$, $-CH_2-CF_2-$,



으로 치환될 수 있다.



- [41] 본 발명에서, X_1, Y_1 및 Z_1 은 하나의 메소제닉기를 구성하고, X_2, Y_2 및 Z_2 는 다른 하나의 메소제닉기를 구성한다.
- [42] 본 발명에 있어서, 유전율 이방성이 조절된다는 것은 스페이서기를 중심으로 양쪽에 배치되어 있는 메소제닉기의 유전율 이방성의 부호가 조절될 수 있다는 것을 의미하며, 한쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 양의 값을 가지는 경우 다른 쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 음의 값을 가지도록 조절하거나, 한쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 음의 값을 가지는 경우 다른 쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 양의 값을 가지도록 조절하는 것을 포함하며, 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 부호를 조절하는 다른 경우를 포함할 수 있다.
- [43] 따라서, 본 발명에 있어서, 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 한쪽은 양의 값을 가지고 다른 한쪽은 음의 값을 가지도록, 서로 다르게 조절되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 모두 양의 값을 가지거나 모두 음의 값을 가지도록, 서로 같게 조절되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [44] 또한, 본 발명에 있어서, 스페이서기는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하며 선형 사슬 모양을 가질 수 있다. 이 경우, 선형 사슬모양의 탄소 원자들은 서로 간에 단일결합으로 이루어질 수 있다. 본 발명에 있어서, 스페이서기의 탄소 원자 개수가 홀수 또는 짝수인 것에 따라 바이메소제닉 화합물의 형태가 달라지는 것을 특징으로 할 수 있다. 도 1에서와 같이, 가운데 스페이서기의 탄소 원자 개수가 짝수인 경우 막대형 바이메소제닉 화합물이 형성될 수 있으며, 홀수인 경우 굽은형 바이메소제닉 화합물이 형성될 수 있다.
- [45] 도 2는 스페이서기의 탄소 원자 개수가 짝수인 막대형 바이메소제닉 화합물의 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성 조절이 분자 운동에 미치는 영향을 나타낸 것이고, 도 3은 스페이서기의 탄소 원자 개수가 홀수인 굽은형 바이메소제닉 화합물의 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성 조절이 분자 운동에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 도 2에서 알 수 있듯이, 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 부호가 서로 다른 경우가 서로 같은 경우보다 액정분자의 회전 속도가 더 빨라질

수 있다.

- [46] 본 발명에서, 바이메소제닉 화합물의 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 조절을 통해 액정분자의 회전속도를 증가시킴으로써 고속응답 특성을 발현시키고자 하였다. 이때, 다음 표 1에서와 같이 2개의 메소제닉기가 가질 수 있는 유전율 이방성의 조합을 고려할 수 있다.

[47]

[48] 표 1

[Table 1]

바이메소제닉 액정화합물이 가질 수 있는 유전율 이방성의 조합

No.	메소제닉기 1의 유전율 이방성의 부호	관련 Mode	메소제닉기 2의 유전율 이방성의 부호	관련 Mode
1	+	IPS	-	VA
2	+	IPS	+	IPS
3	-	VA	+	IPS
4	-	VA	-	VA

[49]

- [50] 위와 같은 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 조합을 통하여 액정분자 전체의 쌍극자모멘트가 보강/감쇠될 때 관련 모드에 가장 적합한 고속응답특성의 발현이 가능해 질 수 있다.

- [51] 도 4는 본 발명에 따른 액정 분자 구조의 예를 나타낸 것으로, 막대형(rod-like), U-형(U-shape), 굽은형 등의 구조가 적용될 수 있다. 가운데 스페이서기를 중심으로 양쪽 메소제닉기가 위치해 있으며 양 말단의 벤젠고리에 F가 치환된 구조를 가질 수 있다. 도 4의 (a)는 스페이서기의 탄소 개수가 짝수($n=$ 짝수)인 경우에 해당하며 막대형 분자구조를 가진다. (b)는 스페이서기가 벤젠고리를 포함하는 경우에 해당하며 U-형 분자구조를 가지며, (c)는 스페이서기의 탄소 개수가 홀수($m=$ 홀수)인 경우에 해당하며 굽은형 분자구조를 가진다. 도 5 내지 8에서는 각 액정 분자 구조에 따른 본 발명의 바이메소제닉 화합물의 합성경로를 나타내었다. 본 발명의 일 실시예에서는 도 5와 도 6에서 나타낸 합성방법에 기초하여 도 4의 (a)와 같은 막대형 분자구조를 가지는 바이메소제닉 화합물의 합성을 확인하였지만, 도 7 또는 도 8을 참조하는 경우 U-형 또는 굽은형 바이메소제닉 화합물을 합성하는 것이 가능하다. 본 발명의 바이메소제닉 화합물은 가운데 스페이서기의 탄소 원자 개수에 따라 홀수-짝수 효과(odd-even effect)를 가질 수 있으며, 전계 인가 시 바이메소제닉 화합물의 splay변형을 통해 극성 축이 생김으로써 빠른 응답속도가 가능하다.

- [52] 본 발명에서 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성의 부호는 메소제닉기를 구성하는 벤젠고리에 치환되는 F의 개수 및 위치에 따라 결정될 수 있다. 본

발명에 있어서, 상기 화학식 1의 X_1 또는 X_2 는 각각 2 내지 3개의 F가 치환된 벤젠고리이며 서로 같거나 다를 수 있고, Y_1, Y_2, Z_1 및 Z_2 는 각각 치환되지 않거나, 하나의 F가 치환되는 벤젠고리인 것을 특징으로 할 수 있다. 도 4의 (a) 화합물의 좌측 메소제닉기와 같이 분자의 단축방향으로 F가 치환되는 경우 유전율 이방성 부호가 음으로 결정되고, 우측 메소제닉기와 같이 분자의 장축방향으로 F가 치환되는 경우 유전율 이방성의 부호가 양으로 결정될 수 있다.

[53] 본 발명의 바이메소제닉 화합물은 대칭형 구조를 가지는 것을 특징으로 할 수 있으며, 비대칭형 구조를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 비대칭형 구조를 가지는 바이메소제닉 화합물은 대칭형 구조를 가지는 바이메소제닉 화합물에 비하여 유전율 이방성 조절에 따른 응답속도가 향상되는 성능을 더욱 잘 발휘할 수 있으며, 관련 모드에 따라 가장 적합한 대칭/비대칭형 구조를 선택할 수 있다. 본 발명에 따른 비대칭형 바이메소제닉 화합물은 도 5에서 나타낸 합성 경로를 통하여 합성할 수 있으며, 대칭형 바이메소제닉 화합물은 도 6에서 나타낸 합성 경로를 통하여 합성할 수 있다.

[54] 본 발명은 다른 관점에서, 바이메소제닉 화합물을 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 있어서, 상기 액정 조성물은 바이메소제닉 화합물 외에 유전율 이방성의 값이 양(+) 또는 음(-)인 단축성 액정분자를 더 포함하거나, 필요에 따라 공지의 부가제를 함유할 수 있다. 부가제로는 UV 안정제 그리고/또는 항산화제를 사용할 수 있다.

[55] 또한, 상기 액정 조성물은 1 내지 5개의 키랄성 도판트를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 3개, 더욱 바람직하게는 1 또는 2개의 키랄성 도판트를 포함할 수 있다. 상기 액정 조성물에서 키랄성 도판트의 양은 전체 혼합물의 바람직하게는 0.1 내지 15중량%, 특히 0.3 내지 10중량%, 매우 바람직하게는 0.5 내지 8중량%이다. 또한, 저점도(low viscosity) 첨가제, 높은 양 또는 음의 유전율 이방성을 갖는 첨가제 및 높은 투명화점(clearing point) 첨가제로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 것이 바람직하다.

[56] 본 발명은 또 다른 관점에서, 본 발명에 따른 바이메소제닉 화합물을 1종 이상 포함하는 액정 조성물을 포함하는 액정 장치에 관한 것이다. 상기 액정 장치는 액정 디스플레이 장치(LCD)일 수 있으며, 액정 조성물을 포함하는 다른 액정 장치일 수 있다.

[57] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것이 아니라는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[58]

[59] 실시예1

[60]

[61] 본 발명에 있어서, 대표적 예로서 도 4의 (a)에서 표현된 막대형 화합물의

합성방법에 대한 실시예를 다음에 서술하였다. 본 실시예에서는 삼환계 화합물에 대한 실시예로서 비대칭성 화합물은 도 5에 나타난 합성경로를 통하여, 대칭성 화합물은 도 6에 나타난 합성경로를 통하여 합성할 수 있었다.

- [62] 모든 반응 단계에서 얻어진 화합물들의 구조는 Scinco사의 NICOLET 6700 FT/IR 분광분석기와 Bruker사의 DPX 200MHz 및 Biospin 400Mhz ^1H NMR 분광분석기를 사용하여 얻은 스펙트럼으로부터 확인하였다. NMR 실험에서는 테트라메틸실란 (TMS) 또는 사용한 용매의 중수소화 되지 않은 피크를 기준으로 하여 화학적 이동 값을 얻었다. 최종 화합물의 경우 Thermofinnigan사의 EA 1108 원소분석을 이용하여 추가적으로 구조 확인하였다. 최종 화합물들의 열적 거동은 NETZSCH사의 DSC 200 F3 시차주사열량계 (DSC) 를 사용하여 질소기류하에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 조사하였다. 최종 화합물들의 액정상에서의 광학조직을 관찰하기 위하여 Mettler사의 FP82HT 온도조절장치가 부착된 Carl Zeiss사의 Axioskop 40 Pol 편광현미경을 사용하였다.

[63]

[64] 1. 화합물 2의 합성

- [65] 도 5의 2번 화합물을 합성하기 위하여, 삼구플라스크에 소량의 요오드와 magnesium turning (1.94 g, 80 mmol)을 ether (200ml)에 첨가 후 환류를 유지하면서 1-bromo-3,4,5-trifluorobenzene (14.8 g, 70 mmol)을 적가하였다. 적가 후 1시간 동안 추가로 교반시켜준 후 여기에 THF (50 ml)에 trimethyl borate (14.5 g, 140 mmol)를 녹인 용액을 -78°C 에서 적가하였다. 적가 후 온도를 상온으로 올린 뒤 12시간 동안 교반하였다. 반응종료 후 포화된 NH_4Cl (200ml)를 첨가시키고 ethyl acetate로 추출하였다. 유기층을 분리한 후 brine으로 씻어주고 MgSO_4 로 건조시킨 후 용매를 제거하여 연한 황색의 고체생성물을 얻었다. 수득률은 51%이며, IR (KBr Pellet)분석 결과 3074 (aromatic C-H, stretch), 1615, 1528 (aromatic C=C, stretch), 1359, 1336 (B-O, stretch), 1216 (aromatic C-F, stretch), 1037 (C-B stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ in ppm): 7.56 ~ 7.59 (2H, t, Ar-H), 8.46(2H, s, O-H)으로 분석되었다.

- [66] 즉, 도 5의 2번 화합물에서 X_1, X_3 는 H 이고, X_2, X_3 및 X_4 는 F인 화합물을 얻었음을 확인할 수 있었다.

[67]

[68] 2. 화합물 3의 합성

- [69] 도 5의 3번 화합물을 합성하기 위하여, 4-bromo-4'-methoxybiphenyl (5.00 g, 0.019 mol)을 THF 50 ml에 녹인 용액에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.80g, 3mol%)를 첨가하고 상온에서 40분간 교반시켰다. 여기에 화합물 2 (3.00 g, 0.019 mol)와 Na_2CO_3 (2.01g, 0.019mol)을 첨가 후 5시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후 반응용액을 상온으로 식히고 diethyl ether (100 ml)로 세 번 추출하였다. 용매를 제거한 후 methylene chloride를 전개용매로 하여 컬럼크로마토그래피를 실시한 후

에탄올로 재결정하여 무색 고체 생성물을 얻었다. 수득률은 34%이며, IR (KBr Pellet) 분석 결과 3035 (aromatic C-H, stretch), 2960, 2842 (aliphatic C-H, stretch) 1614, 1544, (aromatic C=C, stretch), 1251 (aromatic C-F, stretch), 1043 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, $^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 , δ in ppm): 3.77 ~ 3.80 (3H, t, OCH_3), 7.00~7.70(10H, t, Ar-H)으로 분석되었다.

[70]

[71] 3. 화합물 4의 합성

[72] -78°C 에서 화합물 3 (3.00 g, 0.01 mol)을 methylene chloride (50 ml)에 녹인 용액에 1.5배 과량의 BBr_3 (30mL, 0.03mol)을 첨가하였다. 첨가 후 온도를 상온으로 올리고 24시간 교반시켰다. 반응종료 후 물 (150 ml)과 ether (750 ml)를 사용하여 층 분리를 시킨 후 유기층에 2N NaOH로 추출하였다. 추출된 알칼리용액을 희석된 HCl을 이용하여 pH가 1이 될 때까지 산성화 시켰다. 침전물을 여과한 후 아세트산으로 재결정하여 무색 고체 생성물을 얻었다. 수득률은 68%이며, IR (KBr Pellet) 분석 결과 3411 (O-H, stretch), 3036 (aromatic C-H, stretch), 2963, 2931 (aliphatic C-H, stretch), 1611, 1547, 1497 (aromatic C=C, stretch), 1257 (aromatic C-F, stretch), 1043 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ in ppm): 6.87 ~ 7.72 (10H, m, Ar-H), 9.68(1H, s, O-H)로 분석되었다.

[73]

[74] 4. 화합물 6의 합성

[75] 화합물 3과 동일한 방법으로 합성하였다. 수득률은 72%이며, IR (KBr Pellet) 분석 결과 3077 (aromatic C-H, stretch), 2964, 2841 (aliphatic C-H, stretch), 1604, 1504, 1480, (aromatic C=C, stretch), 1254 (aromatic C-F, stretch), 1035 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ in ppm): 3.74 ~ 3.78 (3H, t, O-CH_3), 7.00~7.72(11H, m, Ar-H)로 분석되었다.

[76]

[77] 5. 화합물 7의 합성

[78] 화합물 4와 동일한 방법으로 합성하였다. 수득률은 63%이며, IR (KBr Pellet) 분석 결과 3323 (O-H, stretch), 3067 (aromatic C-H, stretch), 2963, 2931 (aliphatic C-H, stretch), 1609, 1592, 1502, 1472 (aromatic C=C, stretch), 1254 (aromatic C-F, stretch), 1064 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ in ppm): 6.87 ~ 7.72 (11H, m, Ar-H), 9.68(1H, s, O-H)로 분석되었다.

[79]

[80] 6. 화합물 8의 합성

[81] 화합물 7 (3.70 g, 13.1 mmol)을 아세톤 (50 ml)에 녹인 용액에 K_2CO_3 (5.40g, 39.3mmol)을 첨가한 후 30분간 교반시켰다. 여기에 1,9-dibromononane (11.2 g, 39.3 mmol)을 첨가시키고 12시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후 용매를 제거하고 물과 ethyl acetate로 추출하였다. 유기층을 brine으로 씻어준 후 MgSO_4

로 건조시키고 용매를 제거하여 methylene chloride를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 실시하였다. 용매를 제거한 후 무색 고체 생성물을 얻었다. 수득률은 42%이며, IR (KBr Pellet)분석 결과 3036 (aromatic C-H, stretch), 2963, 2927 (aliphatic C-H, stretch), 1605, 1538, 1494 (aromatic C=C, stretch), 1261 (aromatic C-F, stretch), 1098, 1042 (C-O, stretch), 801 (C-Br, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 6.87 ~ 7.72 (11H, m, Ar-H), 3.99~4.02(2H, t, O-CH₂), 3.39~3.43(2H, t, Br-CH₂), 1.79~1.88(2H, m, O-CH₂CH₂), 1.21~1.64(12H, m, -(CH₂)₆-)로 분석되었다.

[82]

[83] 7. 화합물 9의 합성

[84] 4-(3,4,5-trifluorophenyl)-4'-hydroxybiphenyl (1.00g, 3.33mmol)을 DMF에 녹인 용액에 K_2CO_3 (0.91g, 6.66mmol)을 첨가시킨 후 30분간 교반시켰다. 여기에 4-(2,3-difluorophenyl)-4'-(9-bromononyloxy)biphenyl (화합물 8) (1.62g, 3.33mmol)을 적가한 후 130°C에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후 반응물을 상온으로 식히고 증류수에 재침전시켰다. 침전물을 여과 후 DMF/에탄올 (v/v, 2:1)로 재결정하여 연한 황색의 고체 생성물을 얻었다. 수득률은 37%이며, IR(KBr Pellet)분석 결과 3032 (aromatic C-H, stretch), 2936, 2850 (aliphatic C-H, stretch), 1606, 1503, 1472 (aromatic C=C, stretch), 1260 (aromatic C-F, stretch), 1244 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, 원소분석은 C, 62.47; H, 5.89 (계산 값: C, 76.47; H, 5.56)로 분석되었다. 또한, DSC 열분석도를 도 9에 나타내었다. 열분석 결과 1차 가열시 녹는점은 153°C이고, 1차 냉각시 재결정화는 134°C에서 일어났으며, 2차 가열시 녹는점은 152°C에서 나타났다.

[85]

[86] 8. 화합물 10의 합성

[87] 4-(2,3-difluorophenyl)-4'-hydroxybiphenyl (5.00g, 17.7mmol)을 DMF에 녹인 용액에 Na_2CO_3 (4.89g, 0.354mol)을 첨가하여 30분간 교반시켰다. 여기에 1,2-dibromoethane (1.4g, 8mmol)을 적가한 후 130 °C에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후 반응물을 상온으로 식히고 증류수에 재침전한 후 여과하여 DMF/에탄올 (v/v 2:1)로 재결정하여 무색 고체 생성물을 얻었다. 수득률은 50%이며, IR (KBr Pellet)분석 결과 3033 (aromatic C-H, stretch), 2942, 2923 (aliphatic C-H, stretch), 1606, 1503, 1474 (aromatic C=C, stretch), 1250, 1231, 1178 (aromatic C-F, stretch), 1068 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, 원소분석결과 C, 77.1; H, 4.33 (계산값: C, 76.3; H, 4.44)로 나타났다. 또한, DSC 열분석도를 도 10에 나타내었다. 열분석 결과 1차 가열시 녹는점은 251°C이고, 1차 냉각시 재결정화는 226°C에서 일어났으며, 2차 가열시 녹는점은 252°C에서 나타났다.

[88]

[89] 9. 화학식 11의 합성

[90] 화학식 10과 동일한 방법으로 합성하였다. 수득률은 53%이며, IR (KBr Pellet)분석 결과 3031 (aromatic C-H, stretch), 2964, 2944 (aliphatic C-H, stretch), 1605, 1502, 1471 (aromatic C=C, stretch), 1259, 1245, 1178 (aromatic C-F, stretch), 1063 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, 원소분석은 C, 77.6; H, 4.54 (계산값: C, 77.5; H, 4.67)로 분석되었다. 또한, DSC 열분석도를 도 11에 나타내었다. 열분석 결과 1차 가열시 녹는점은 239°C이고, 1차 냉각시 재결정화는 164°C에서 일어났으며, 2차 가열시 녹는점은 238°C에서 나타났다.

[91]

[92] 10. 화합물 12의 합성

[93] 화학식 10과 동일한 방법으로 합성하였다. 수득률은 42%이며, IR (KBr Pellet)분석 결과 3036 (aromatic C-H, stretch), 2937, 2851 (aliphatic C-H, stretch), 1605, 1502, 1471 (aromatic C=C, stretch), 1243, 1178 (aromatic C-F, stretch), 1063 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, 원소분석은 C, 78.42; H, 5.78 (계산값: C, 78.47; H, 5.85)로 분석되었다. 또한, DSC 열분석도를 도 12에 나타내었다. 열분석 결과 1차 가열시 녹는점은 183°C이고, 1차 냉각시 재결정화는 138°C에서 일어났으며, 2차 가열시 녹는점은 181°C에서 나타났다.

[94]

[95] 11. 화합물 13의 합성

[96] 화학식 10과 동일한 방법으로 합성하였다. 수득률은 50%이며, IR (KBr Pellet)분석 결과 3036 (aromatic C-H, stretch), 2937, 2851 (aliphatic C-H, stretch), 1605, 1502, 1471 (aromatic C=C, stretch), 1243, 1178 (aromatic C-F, stretch), 1063 (C-O, stretch) cm^{-1} 에서 피크가 관찰되었고, 원소분석결과 C, 72.73; H, 5.31 (계산값: C, 74.57; H, 5.28)로 나타났다. 또한, DSC 열분석도를 도 13에 나타내었다. 열분석 결과 1차 가열시 녹는점은 155°C이고, 1차 냉각시 재결정화는 147°C에서 일어났으며, 2차 가열시 녹는점은 167°C에서 나타났다.

[97] 최종 액정화합물의 열적거동을 DSC를 사용하여 가열 및 냉각속도를 10°C/min로 하여 조사하였다. 얻어진 DSC 열분석도(도 9-13)를 분석하여 그 결과를 요약하여 표 2에 나타내었다.

[98]

[99] 표 2

[Table 2]

화합물의 전이온도(°C) 및 엔탈피변화(kJ/mol, 괄호안의 값)

화합물 번호 (유연격자 및 치환기)	DSC 측정	T _m (ΔH _m) ^a	T _i (ΔH _i)
9 (n= 9; X ₁ , X ₅ =H, X ₂ ,X ₃ ,X ₄ =F; X ₆ ,X ₇ ,X ₈ =H; X ₉ , X ₁₀ =F)	1 차 가열	153(9.0)	-
	1 차 냉각	134(5.1)	169(1.4)
	2 차 가열	152(7.4)	-
10 (n= 2; X ₁ ,X ₂ ,X ₃ =H; X ₄ , X ₅ =F)	1 차 가열	251(65.7)	282(3.5)
	1 차 냉각	226(60.9)	282(3.3)
	2 차 가열	252(67.5)	285(3.3)
11 (n= 3; X ₁ ,X ₂ ,X ₃ =H; X ₄ , X ₅ =F)	1 차 가열	239(78.5)	-
	1 차 냉각	164(49.0)	174(13.4)
	2 차 가열	238(76.5)	-
12 (n= 9; X ₁ ,X ₂ ,X ₃ =H; X ₄ , X ₅ =F)	1 차 가열	183(81.0)	194(15.1)
	1 차 냉각	138(15.3)	184(17.4)
	2 차 가열	181(58.1)	194(17.3)
13 (n= 9;X ₁ ,X ₅ =H; X ₂ ,X ₃ ,X ₄ =F)	1 차 가열	155(25.8)	-
	1 차 냉각	147(15.7)	166(0.5)
	2 차 가열	167(19.1)	-

(a: 다중녹음전이에 대한 전체 녹음열의 합)

[100]

[101]

편광현미경의 제물대 위에 배향처리를 하지 않은 유리기판을 올려놓고 Hot-stage를 사용하여 승온속도를 10°C/min로 조절하면서 액정상을 관찰하여 얻은 광학조직을 도 14 및 15에 나타내었다. 표 2의 DSC 결과로부터, 중앙 유연격자인 스페이서기의 길이가 길어질수록 전이온도는 감소하되 다중녹음 현상을 보이는 경향을 나타낼 수 있었다. 이러한 현상은 비대칭성 및 대칭성 화합물 모두에서 관찰되었다. 또한 X₄ 및 X₅에 F 치환기를 갖는 화합물은 양방성 액정을 나타내었으나, X₂,X₃및 X₄에 F 치환기를 갖는 화합물은 단방성 액정을 나타내었다. 한편, 중앙 스페이서기의 길이가 상대적으로 짧을수록 네마틱상을 나타내었으며, 스페이서기의 길이가 상대적으로 길어질수록 스멕틱상을 나타내었다. 그림 14 및 15에 본 실시예에서 합성한 액정화합물의 메소상이 나타내는 대표적인 광학조직을 나타내었다. 그림 14 및 15에서 알 수 있듯이 네마틱 상은 브러쉬 디스크리레이션 (brush disclinations)을 보이는 쉬리렌 광학조직(Schlieren texture)을, 스멕틱상은 팬-형 광학조직(fan-shaped texture)을 나타내었다.

[102]

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의

통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 첨가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[103]

산업상 이용가능성

[104]

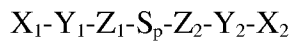
본 발명에 따르면, 바이메소제닉 화합물의 양쪽 메소제닉기가 가지는 유전율 이방성을 조절하여, 관련 모드에 가장 적합한 바이메소제닉 화합물을 얻는 것이 가능하다. 양쪽 메소제닉기가 가지는 유전율 이방성의 부호가 서로 다르도록 바이메소제닉 화합물을 디자인할 경우, 액정 분자의 회전속도를 증가시킴으로써 액정의 응답 속도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 시야각을 넓힐 수 있는 효과가 있다.

청구범위

[청구항 1]

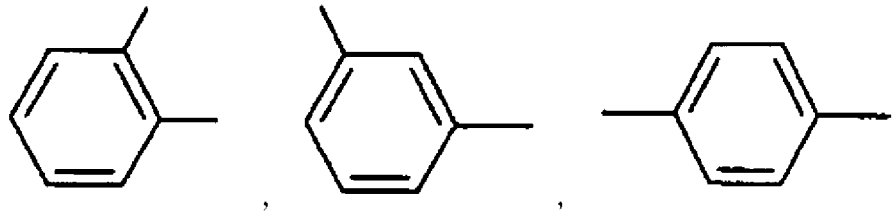
양쪽 메소제닉기(mesogenic group)의 유전율 이방성이 조절된 하기 화학식 1의 바이메소제닉(bimesogenic) 화합물:

화학식 1



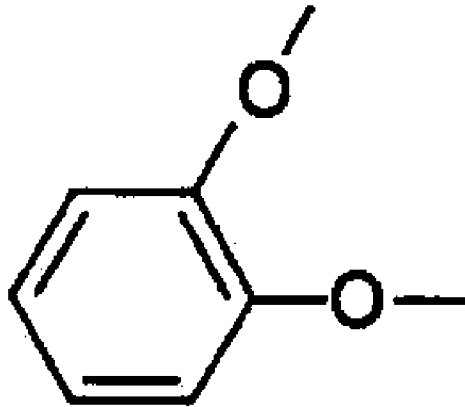
상기 식에서,

X_1, X_2, Y_1, Y_2, Z_1 및 Z_2 는 각각 치환되지 않거나, F, Cl, CN 또는 1 내지 7개의 탄소 원자를 가지며 하나 이상의 H가 F 또는 Cl로 치환될 수 있는 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐기로 1- 내지 4-치환될 수 있는 벤젠고리이고, 서로 같거나 다를 수 있으며, S_p 는 2 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 스페이서기(spacer group)이고, 여기서 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기는 $-O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2O-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH_2CF_2-$,



또는

으로 치환될 수 있다.



[청구항 2]

제 1 항에 있어서, 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 한쪽은 양의 값을 가지고 다른 한쪽은 음의 값을 가지도록, 서로 다르게 조절되는 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.

[청구항 3]

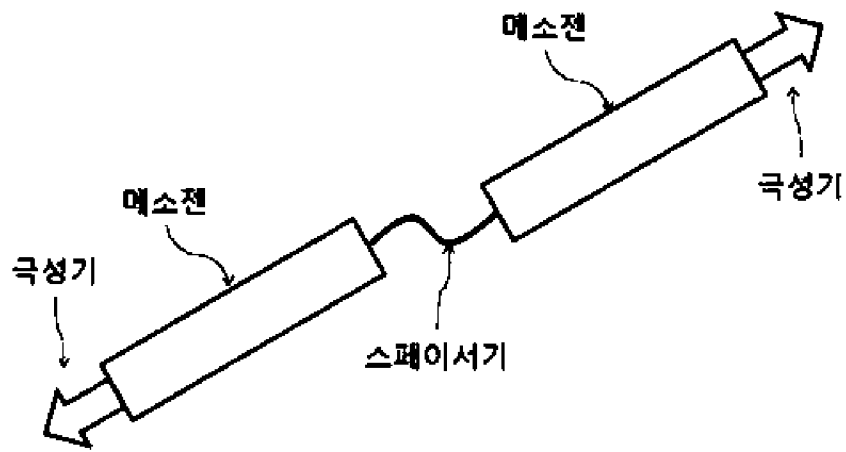
제 1 항에 있어서, 양쪽 메소제닉기의 유전율 이방성이 모두 양의 값을 가지거나 모두 음의 값을 가지도록, 서로 같게 조절되는 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서, 상기 스페이서기의 탄소 원자 개수는 홀수인 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.

- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 스페이서기의 탄소 원자 개수는 짝수인 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 스페이서기는 하나 이상의 벤젠고리를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 X_1 또는 X_2 는 각각 2 내지 3개의 F가 치환된 벤젠고리이며 서로 같거나 다를 수 있고, Y_1, Y_2, Z_1 및 Z_2 는 각각 치환되지 않거나 하나의 F가 치환된 벤젠고리인 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 대칭형 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 비대칭형 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 바이메소제닉 화합물.
- [청구항 10] 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 바이메소제닉 화합물을 1종 이상 포함하는 액정 조성물.
- [청구항 11] 제 10 항의 액정 조성물을 포함하는 액정 장치.

[Fig. 1]

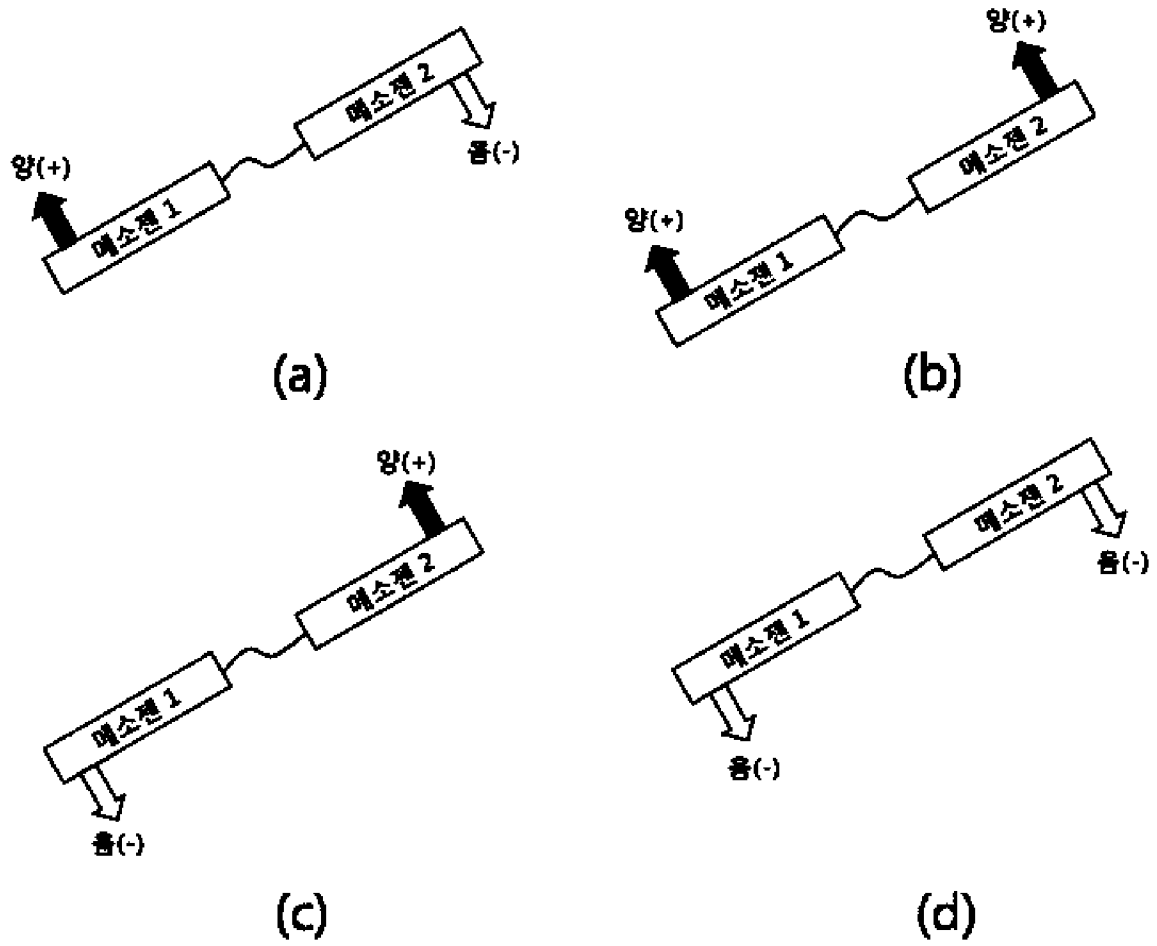


(a)

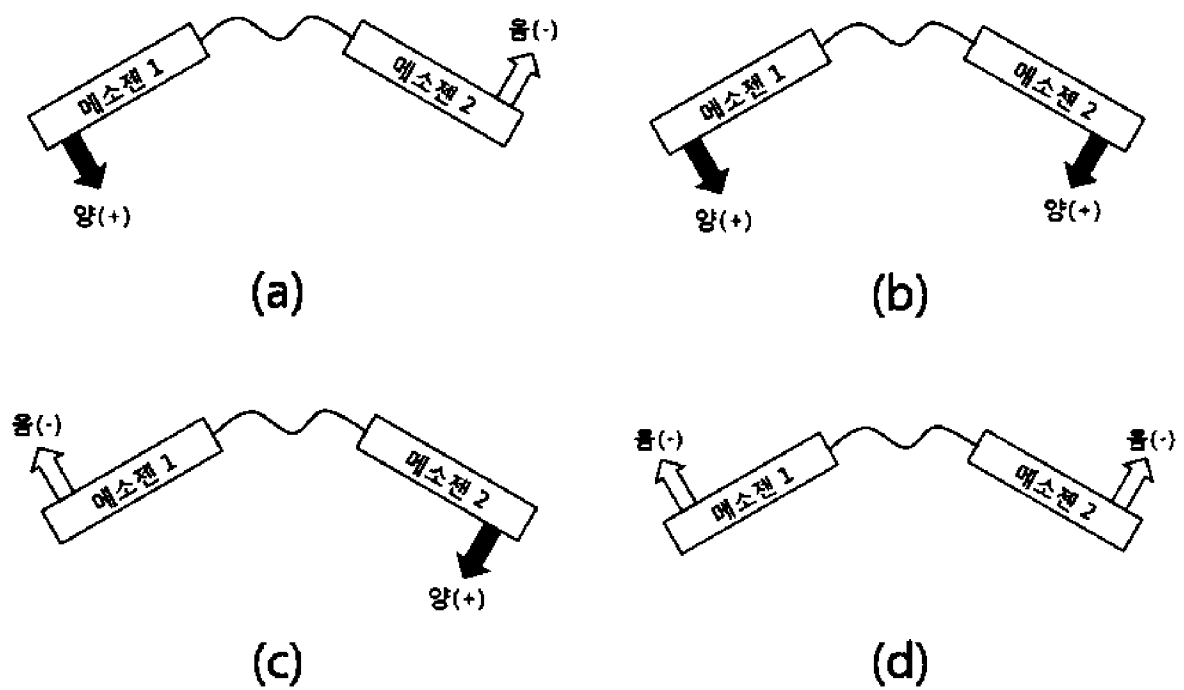


(b)

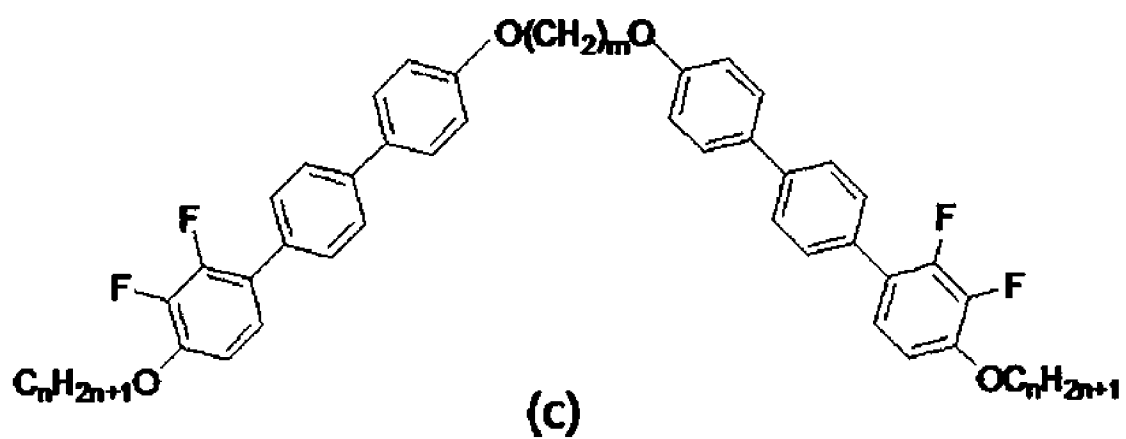
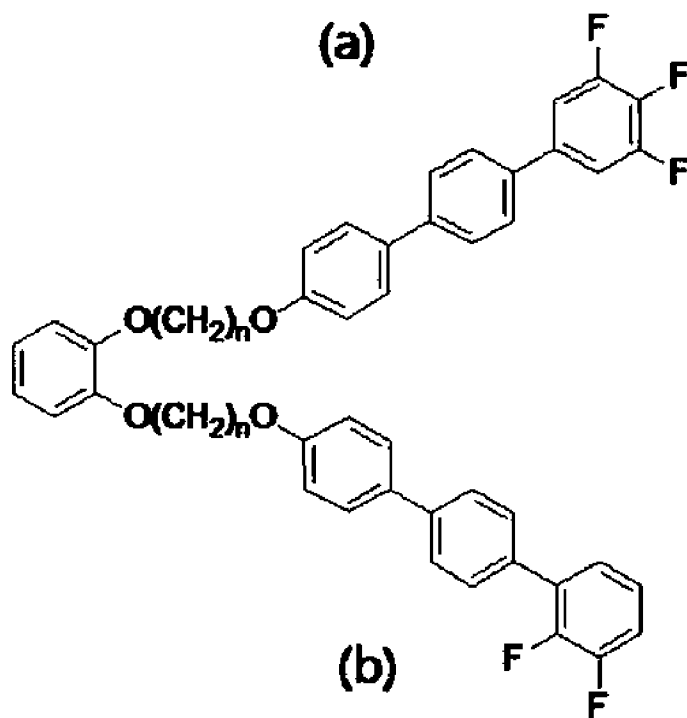
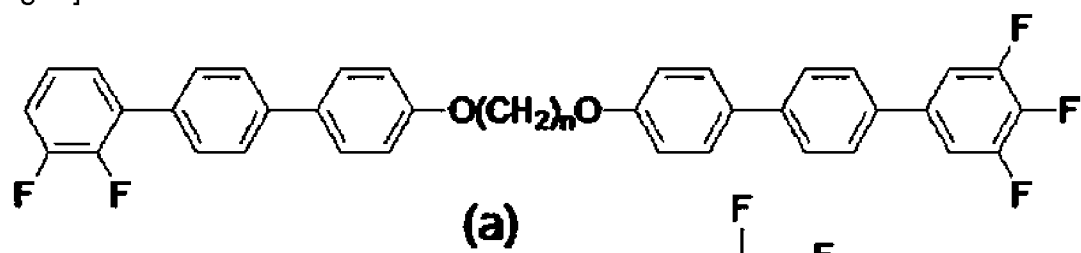
[Fig. 2]



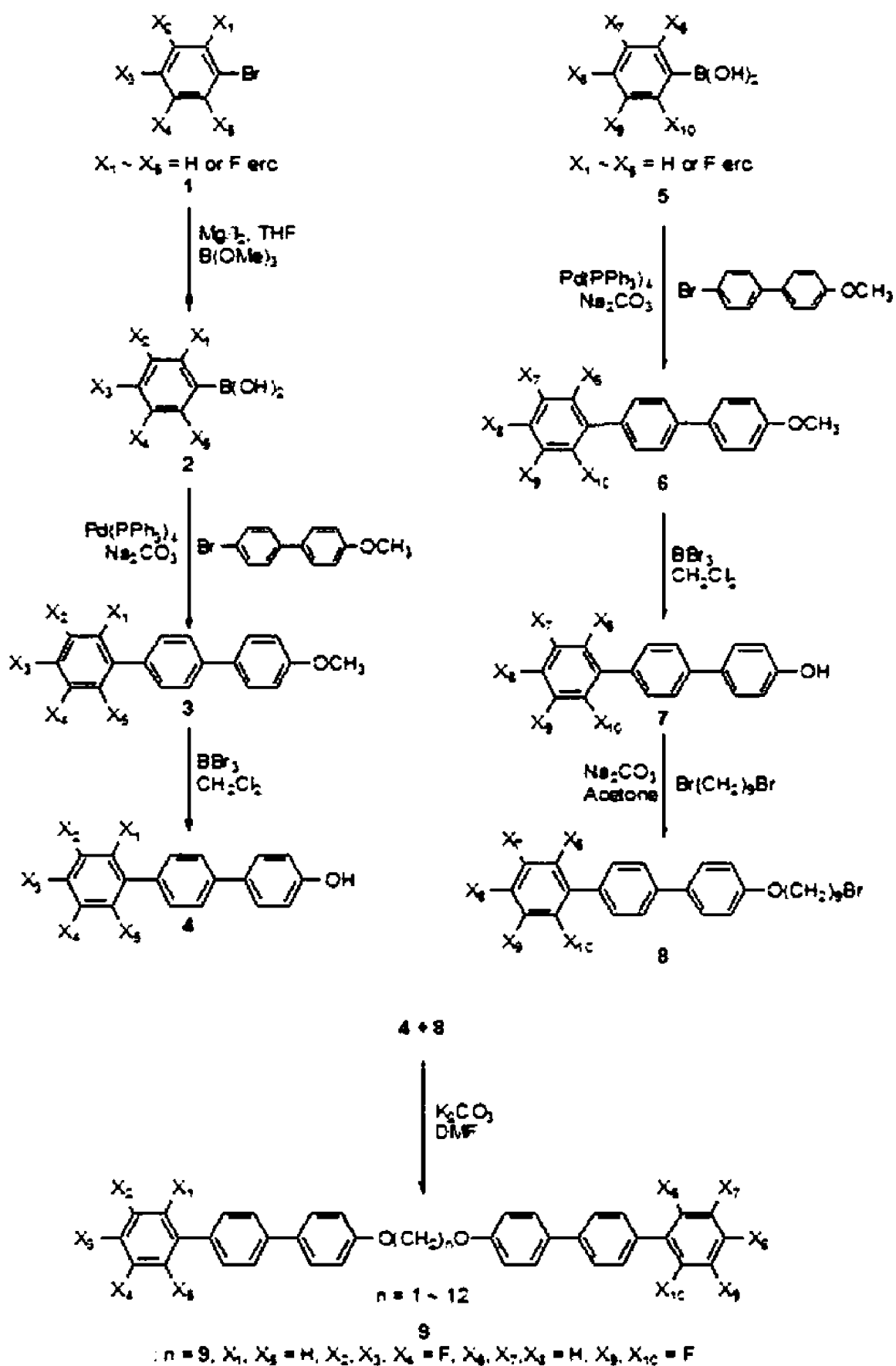
[Fig. 3]



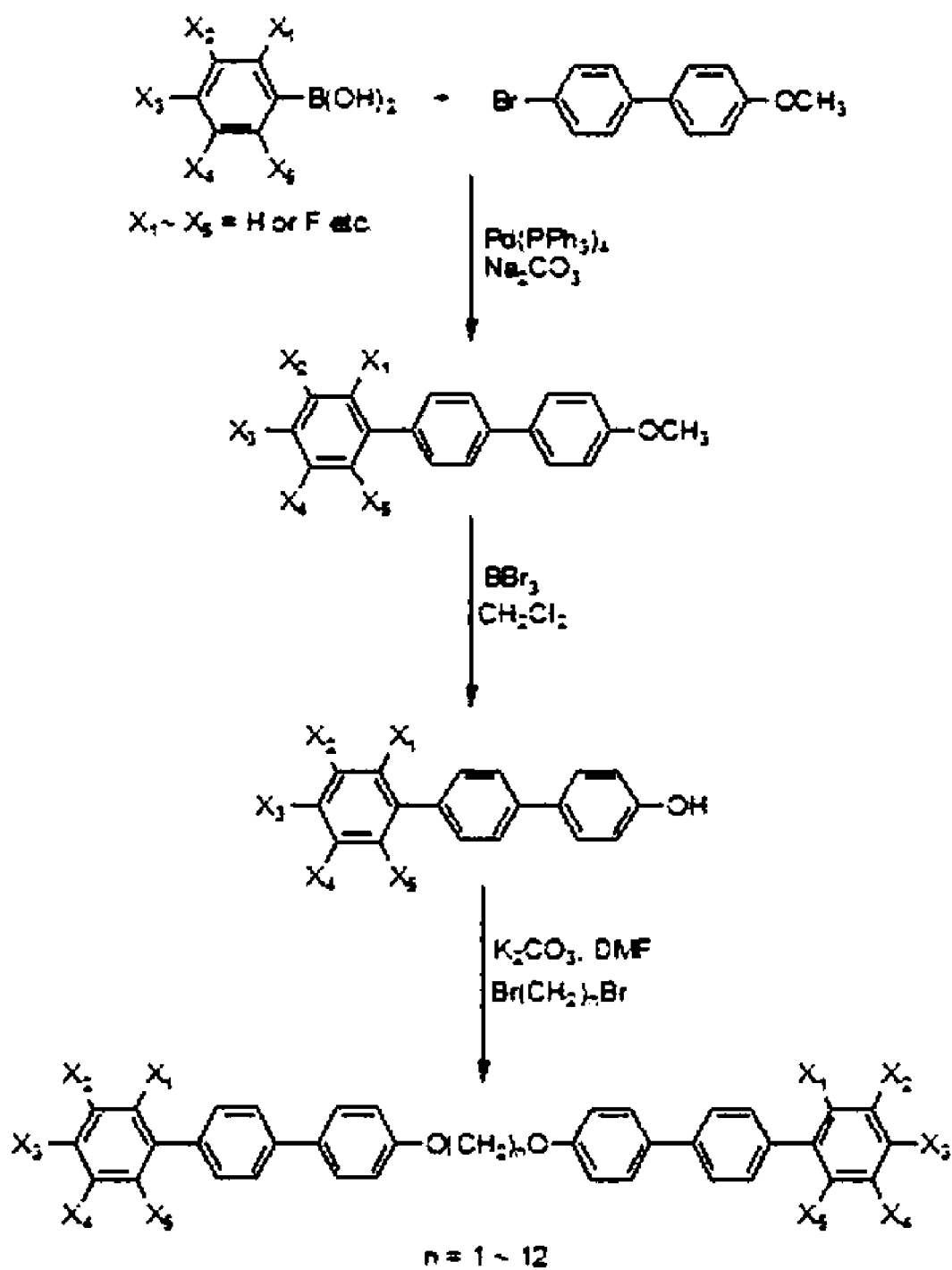
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



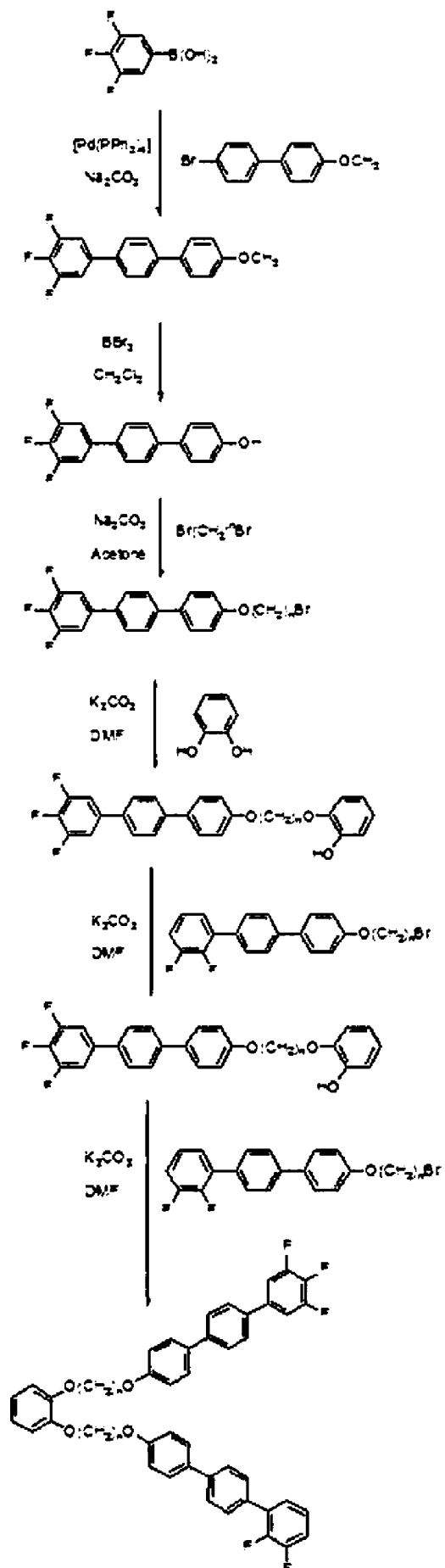
10: $n = 2$; $X_1, X_2, X_3 = \text{H}$, $X_4, X_5 = \text{F}$

11: $n = 3$; $X_1, X_2, X_3 = \text{H}$, $X_4, X_5 = \text{F}$

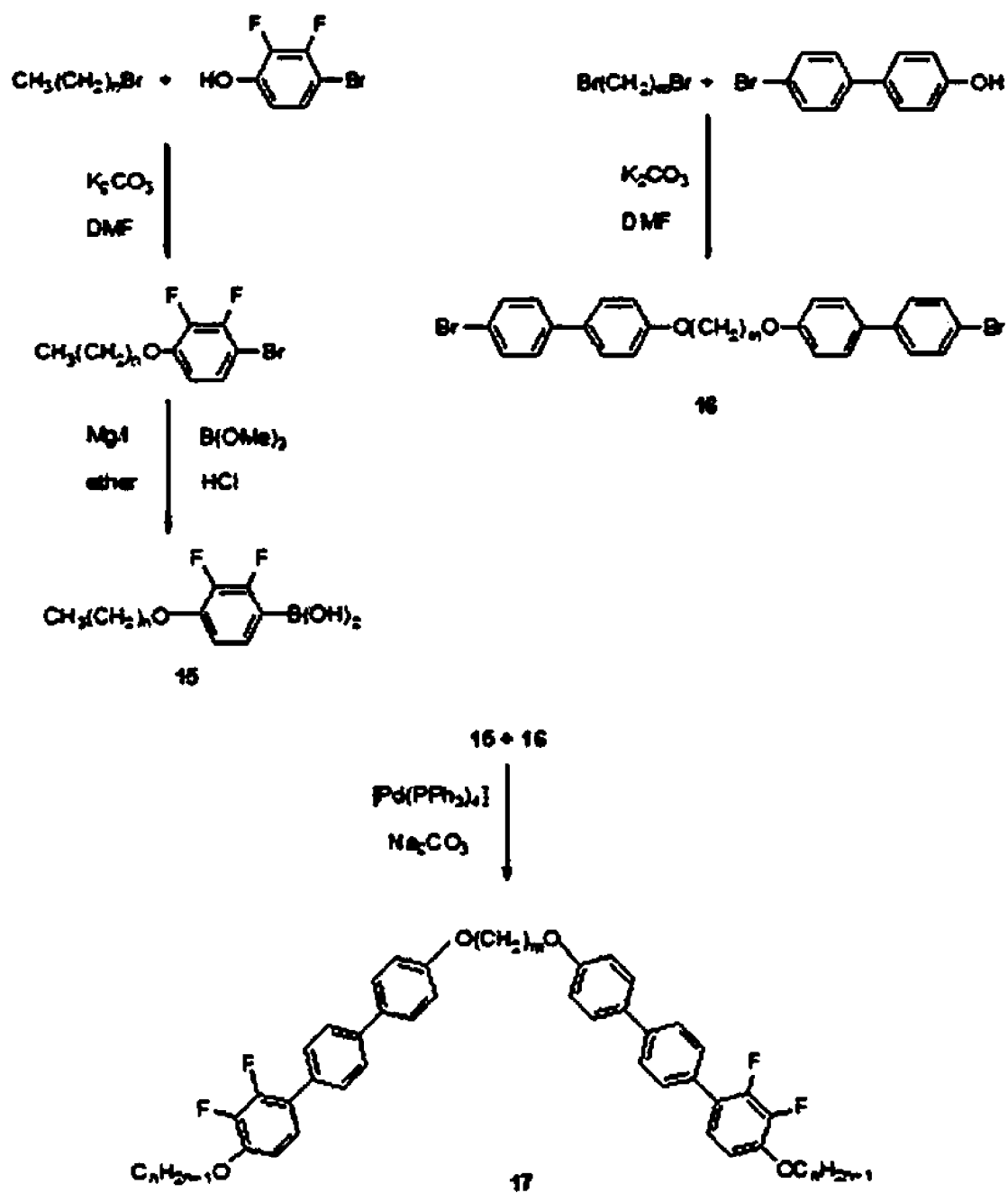
12: $n = 9$; $X_1, X_2, X_3 = \text{H}$, $X_4, X_5 = \text{F}$

13: $n = 9$; $X_1, X_3 = \text{H}$, $X_2, X_4, X_5 = \text{F}$

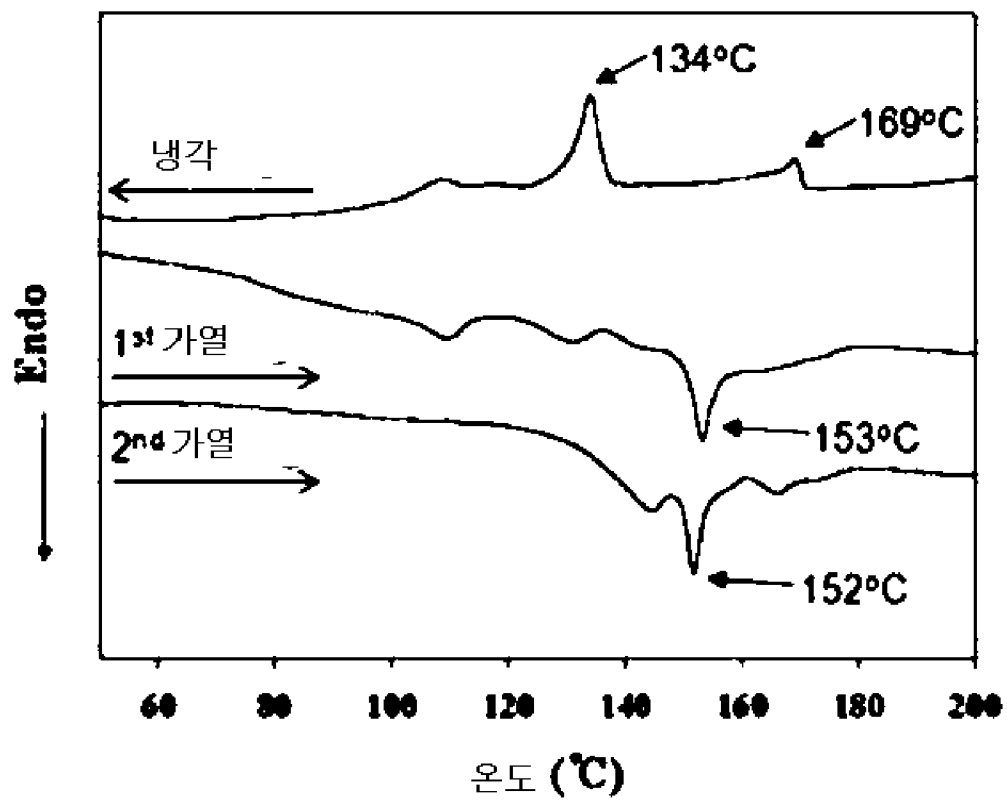
[Fig. 7]



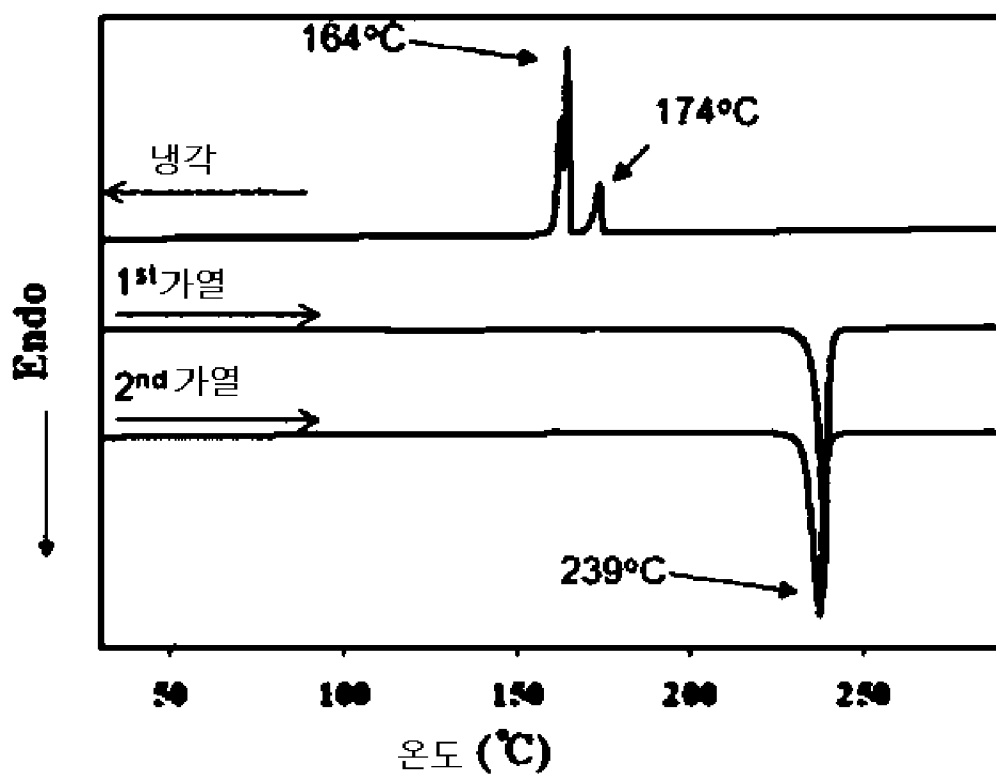
[Fig. 8]



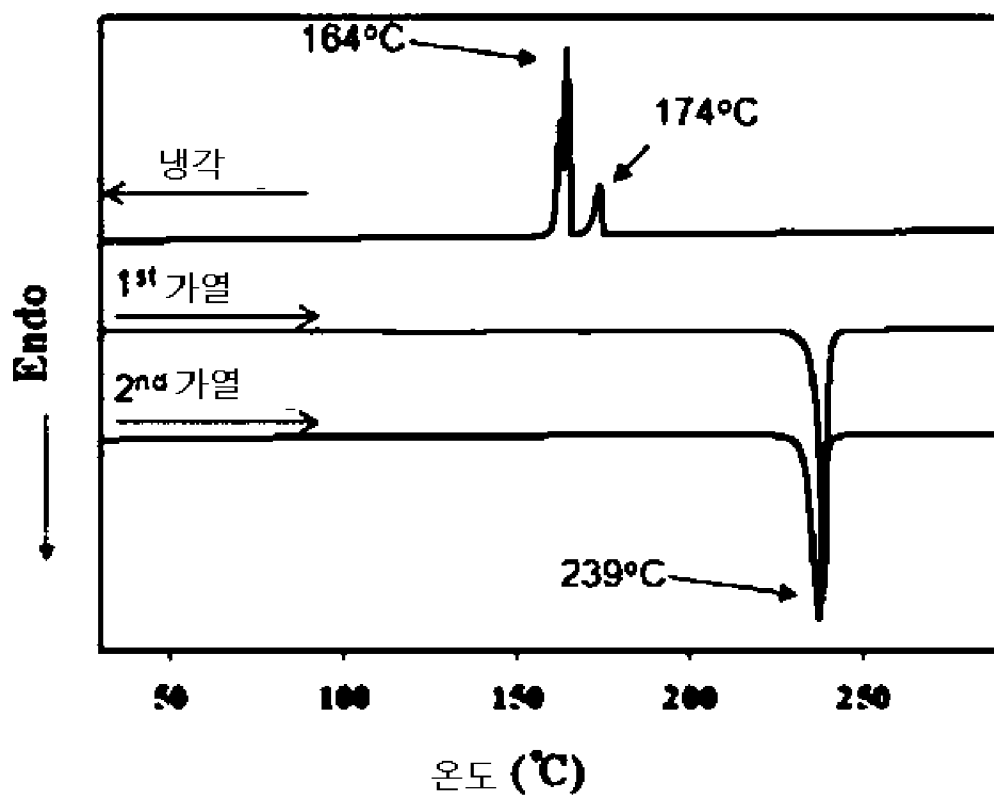
[Fig. 9]



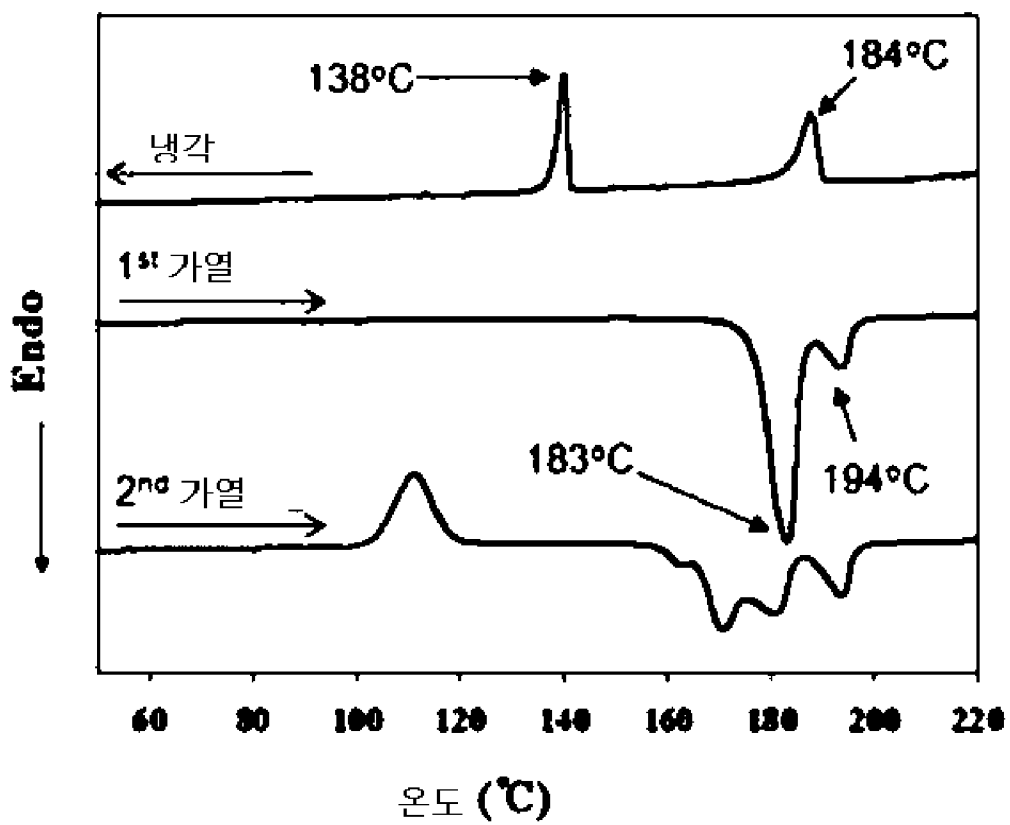
[Fig. 10]



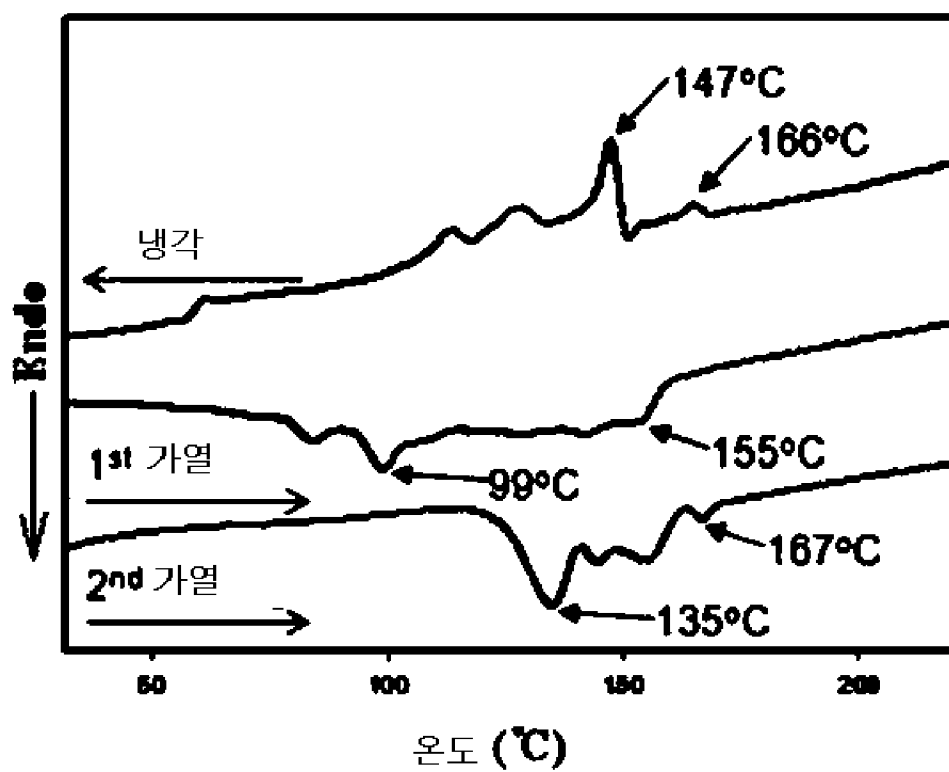
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]

