

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07C 69/753

C07C 69/92

C07C 69/76

C07D 239/26

C07K 19/34

(45) 공고일자 1996년07월20일

(11) 공고번호 특1996-0009564

(24) 등록일자 1996년07월20일

(21) 출원번호 특1993-0006232

(22) 출원일자 1993년04월14일

(30) 우선권주장 92-94462 1992년04월14일 일본(JP)

(65) 공개번호 특1999-1000001

(43) 공개일자 1999년01월01일

(73) 특허권자 미쓰이세끼유 가가꾸고오교오 가부시끼가이샤 다께바야시 쇼오고

일본국 도오꼬도 지요다구 가스미가세끼 3쪼오메 2-5

(72) 발명자 가와바따 준이찌

일본국 지바肯 소데가우라시 나가우라 아자따구 2고우 580-32 미쓰이세끼유
가가꾸고오교오 가부시끼가이샤내

야마오까 히데오

일본국 지바肯 소데가우라시 나가우라 아자따구 2고우 580-32 미쓰이세끼유
가가꾸고오교오 가부시끼가이샤내

다쓰끼 유우이찌로우

일본국 지바肯 소데가우라시 나가우라 아자따구 2고우 580-32 미쓰이세끼유
가가꾸고오교오 가부시끼가이샤내

니시야마 신이찌

일본국 지바肯 소데가우라시 나가우라 아자따구 2고우 580-32 미쓰이세끼유
가가꾸고오교오 가부시끼가이샤내

(74) 대리인 문기상, 조기호

심사관 : 김영우 (책자공보 제4557호)

(54) 기본산 에스테르 화합물, 액정물질, 액정조성을 및 액정소자

요약

내용없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

기본산 에스테르 화합물, 액정물질, 액정조성을 및 액정소자

[도면의 간단한 설명]

제1도는 6-(4'-데카노일옥시비페닐-4-카보닐옥시)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2-카본산 R-1' -트리후루오로메틸헵틸에스테르[예시화합물(3)]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼도.

제2도는 4-[4'-(6-데카노일옥시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조일옥시]벤조산 R-1' -트리후루오로메틸헵틸에스테르[예시화합물(31)]

제3도는 본 발명의 액정소자의 개략 단면도.

제4(a)도는 동심 스페이서(spacer)를 갖는 액정소자를 나타낸 도면, 제4(b)도는 제4(a)도의 A-A선을 따라 취한 단면도.

제5(a)도는 빗살형 스페이서를 갖는 액정소자를 나타내는 도면, 제5(b)도는 제5(a)도의 A-A선을 따라 취한 단면도.

제6도는 화이버(fiber)를 스페이서로서 사용하는 본 발명의 액정소자의 구조를 나타낸 단면도.

제7도는 2개의 편광판간에 셀이 설치된, 본 발명의 액정소자의 구조를 나타낸 단면도.

제8(a)도는 비선형 소자의 일예도이고, 제8(b)도는 3단자 소자의 일예도.

제9도는 본 발명에서 스위칭속도의 측정방법을 나타낸 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규한 카본산 에스테르(카복실레이트)화합물, 이 화합물로된 액정물질, 상기 카복실레이트 화합물과 이 화합물이외의 액정화합물로된 액정조성물 및 상기 액정물질 또는 상기 액정조성물을 사용한 액정소자에 관한 것이다.

현재 널리 사용되고 있는 액정화합물을 사용하는 디스플레이장치는 TN(twisted nematic)모드에 의해 구동된다.

그러나, 그러한 구동 디스플레이장치들은 소자에 존재하는 액정화합물의 분자위치가 표시된 화상을 변화시키기 위해 변화되어야하기 때문에, 그에 필요한 구동시간이 더 길어지고 또한, 액정화합물의 분자위치를 변화시키는데 필요한 전압이 더 높아지고, 전력소모가 더 커져야 한다.

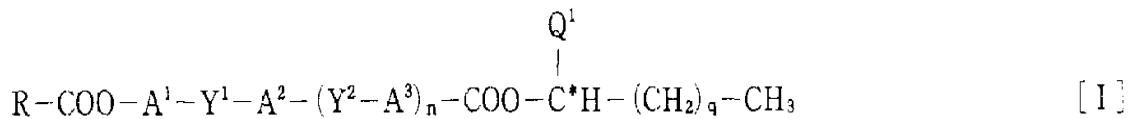
STN모드 또는 TN모드를 사용하는 스위칭소자와 달리 강유전성 액정화합물로 된 스위칭 소자들은 액정화합물의 분자배향 방향을 변경시켜 주기만 하면 스위칭소자로서 기능할 수 있으므로, 스위칭 소자를 동작시키는데 필요한 스위칭시간이 현저히 단축된다. 또한, 강유전성 액정화합물의 자발분극(Ps)과 그에 인가되는 전계강도(E)로부터 얻은 $Ps \times E$ 값이 상기 액정화합물의 분자배향의 방향을 변화시키기 위한 실효에너지 출력이기 때문에 그에 필요한 전력소비가 또한 최소화될 수 있다. 그러한 강유전성 액정화합물은 활동사진용 디스플레이장치에 특히 적합하다. 왜냐하면, 그들은 인가된 전계방향에 따라 2안정상태 즉 쌍안정성을 갖고 있으며 또한 아주 양호한 스위칭 임계치 특성을 갖고 있기 때문이다.

그러한 강유전성 액정화합물은, 광학스위칭 소자등에 사용되면, 이들 화합물들은 동작 온도가 통상의 온도부근 또는 그 이하에 있고, 동작온도 범위가 넓고, 스위칭속도가 고속이고, 또한 스위칭 임계전압이 적정범위내에 있도록 하는 많은 특성을 갖고 있어야 한다. 특히, 이들 특성중, 동작온도가, 강유전성 액정화합물을 실용화할때 특히 중요하다.

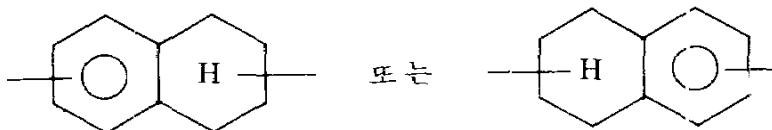
그러나, 지금까지 알려진 강유전성 액정화합물은 동작온도 범위가 일반적으로 좁고, 넓은 동작온도 범위를 갖는 강유전성 액정화합물의 경우라도, 상기 동작온도 범위는 예를들어 R. B. Meyer등이 J. de Phys., Vo1. 36p. L-69(1975)에 발표한 논문 또는 M. 다구찌와 T. 하라다가 액정에 관한 11차 회의 p. 168(1985)에 발표한 논문에 기재된 바와같이 실온을 벗어난 고온영역이다. 따라서 실용적인 면에서 볼때 만족할만한 강유전성 액정화합물이 아직 얻어진바 없다.

본 발명의 한 목적은, 신규한 카복실레이트 화합물과, 이 화합물로된 액정물질을 제공하는데 있다. 특히, 본 발명의 목적은, 넓은 동작온도범위, 높은 스위칭속도, 현저하게 감소된 전력소비 및 안정한 콘트라스트등의 우수한 물성을 갖는 액정소자를 구성할 수 있는 신규한 카복실레이트 화합물과, 이 카복실레이트 화합물의 용도를 제공하는데 있다.

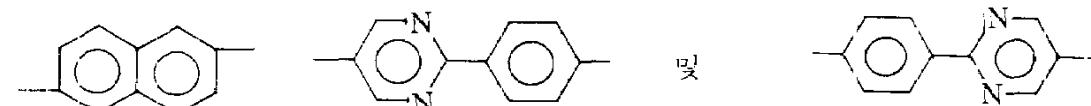
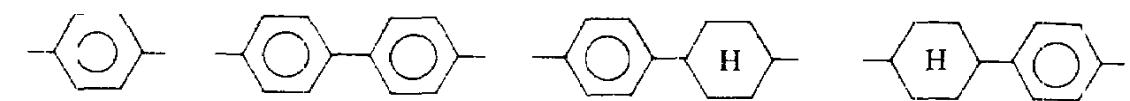
본 발명의 카본산 에스테르(카복실레이트)화합물은 하기식[I]로 표시된다.



상기 식중, R은 탄소수 3~20의 알킬기이고, n은 0 또는 1이고, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는



이고, 잔여 A^1 , A^2 , A^3 는 각각 독립적으로, 하기식의 기능으로 이루어진 그룹에서 선택된 기이고,



상기 식중, Y^1 과 Y^2 는, 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2O$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, Q^1 은 $-CH_3$, $-CF_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_2F_5$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, q는 4~12의 정수이다.

본 발명의 액정물질은, 상기 식[I]로 표시되는 카복실레이트 화합물로 구성돼 있다.

본 발명의 액정조성물은, 상기 식[I]로 표시되는 카복실레이트 화합물과, 이 카복실레이트 화합물이외의 액정화합물로 구성돼 있다.

본 발명의 액정소자는, 셀과 액정물질 또는 조성물로 구성돼 있고, 상기 셀은, 사이에 간격을 형성하면서 서로 대향된 2개의 기판을 구비하고 있고, 상기 액정물질 또는 액정조성물이 상기 간격내에 채워져 있으며, 상기 액정물질 또는 액정조성물은 상기 식[Ⅰ]로 표시되는 카복실레이트 화합물로 구성돼 있다.

본 발명에 의하면, 신규한 카복실레이트 화합물이 제공된다. 이 카복실레이트 화합물은 액정물질로서 매우 유용하다. 그러므로, 상기 카복실레이트 화합물을 함유한 액정조성물은 우수한 액정특성을 나타낸다.

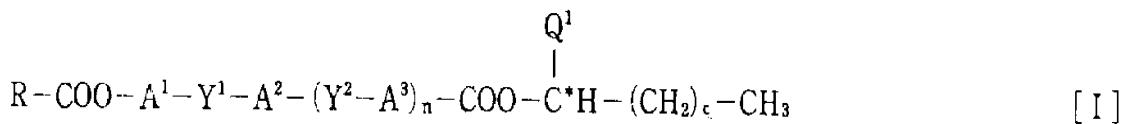
본 발명의 카복실레이트 화합물을 액정물질로서 사용함으로써, 넓은 동작온도범위, 고스위칭속도, 극소의 전력소비 및 안정하고 높은 콘트라스트등의 우수한 특성을 갖는 각종 장치를 얻을 수 있다.

본 발명을 상세히 설명한다.

먼저, 본 발명의 카복실레이트 화합물과 액정물질을 설명한다.

본 발명의 카복실레이트 화합물은 하기 식[Ⅰ]로 표시된다.

본 발명의 액정물질은, 하기 식[Ⅰ]로 표기되는 카복실레이트 화합물로 되어 있다.

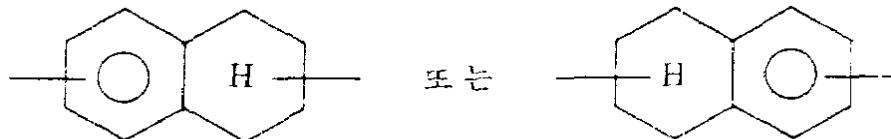


상기 식[Ⅰ]에서, R은 탄소수 3~20의 알킬기이다.

상기 알킬기에는 직쇄, 분기쇄, 지환상승 어느것이라도 좋다. 특히, R로서 직쇄알킬기를 갖는 카복실레이트 화합물은, 분자가 강성 선형구조를 갖고 있기 때문에 우수한 액정성질을 나타낸다. 직쇄알킬기들의 구체 예를들면, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기 및 옥타데실기가 있다.

상기 식[Ⅰ]에서, n은 0 또는 1이다. 따라서, n이 0이면, Y^2 와 A^3 는 상기 식[Ⅰ]중에 존재하지 않는다.

또한, 상기 식[Ⅰ]중에 존재하는 A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는 하기 식으로 표시되는 기이다.

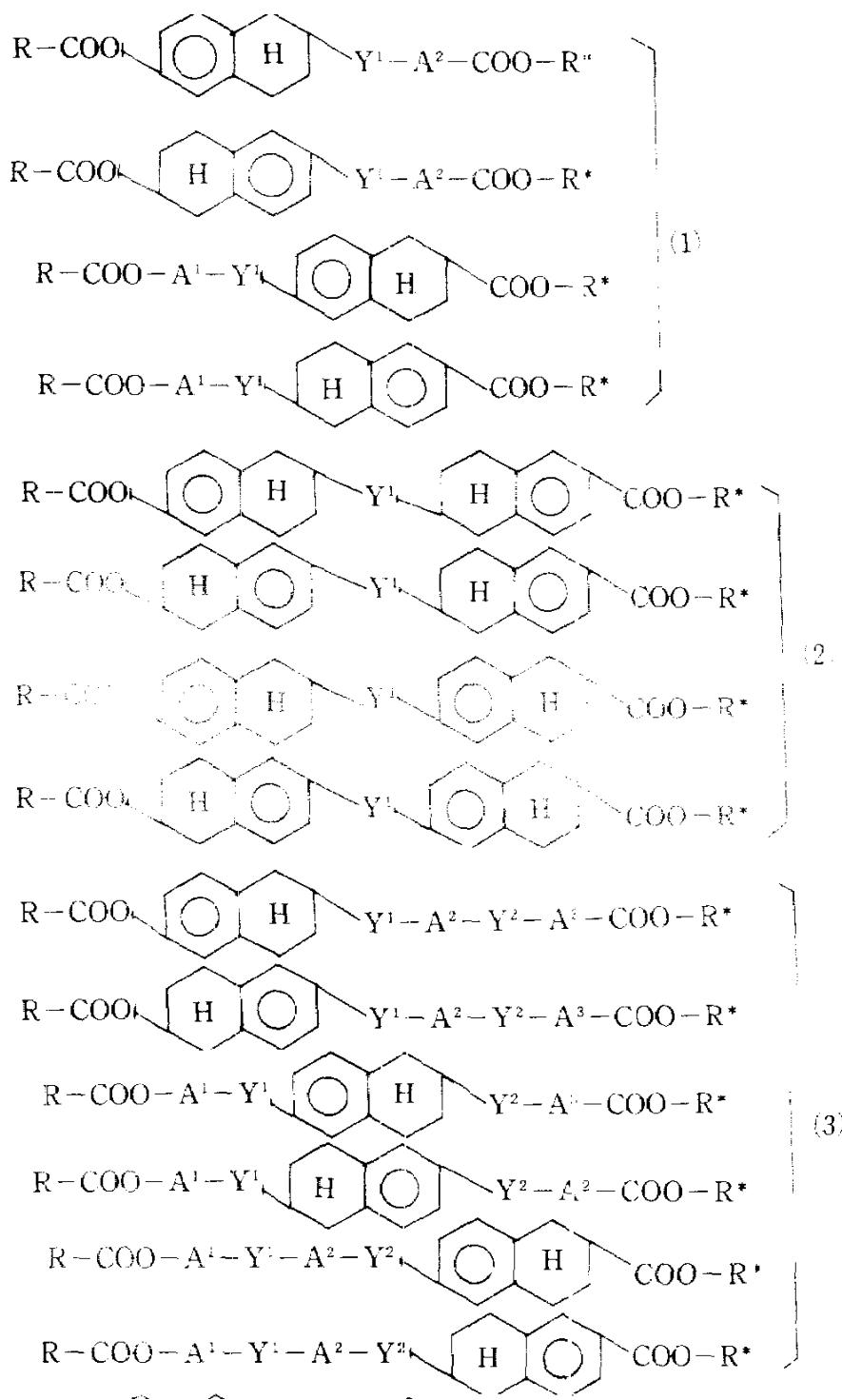


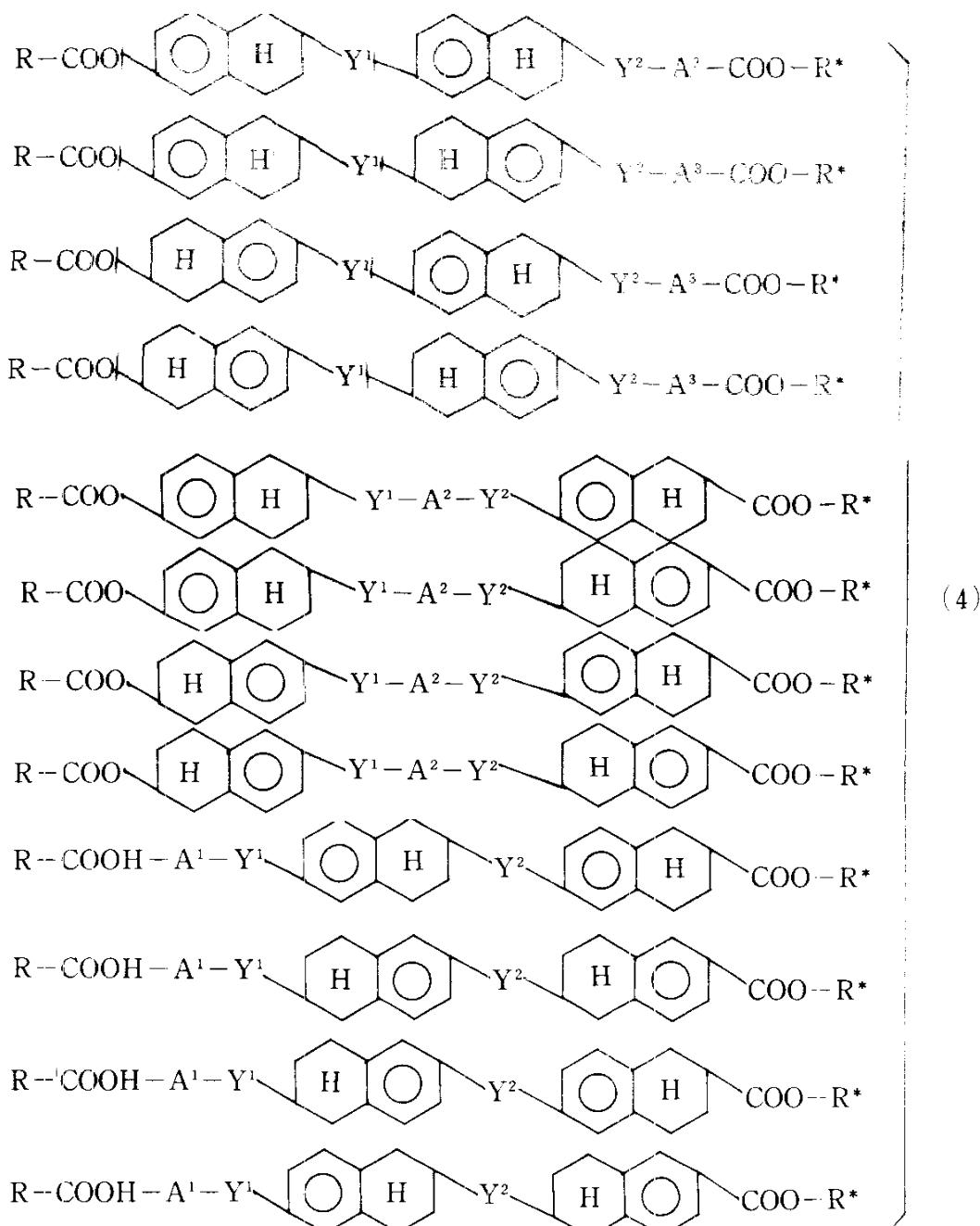
즉, n이 0이면, A^1 과 A^2 중 적어도 하나는 상기 식으로 표시되는 기여야 한다. n이 1이면, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는 상기 식으로 표시되는 기이고, 또는 A^1 , A^2 및 A^3 모두 상기 식으로 표시되는 기일수 있다.

상기 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸기의 예를들면, 1,2,3,4-테트라하이드로-1,5-나프틸기, 1,2,3,4-테트라하이드로-1,6-나프틸기, 1,2,3,4-테트라하이드로-2,6-나프틸기와 1,2,3,4-테트라하이드로-1,7-나프틸기가 있다.

본 발명의 카복실레이트 화합물을 액정화합물(물질)로서 사용하려면, 분자가 전체적으로 선형인 것이 좋다. 따라서, 상기 1,2,3,4-테트라하이드로나프틸기로서 1,2,3,4-테트라하이드로-2,6-나프틸기가 특히 바람직하다. 이런 관점에서 상기 5,6,7,8-테트라하이드로나프틸기로서는 5,6,7,8-테트라하이드로-2,6-나프틸기가 특히 바람직하다.

A^1 , A^2 , A^3 가 상기 기들인 상기 식[Ⅰ]로 표시되는 카복실레이트 화합물의 구조 예를들면 하기와 같다. 하기 예들은, 상기 테트라하이드로나프틸기가 1,2,3,4-테트라하이드로-2,6-나프틸기 또는 5, 6,7,8-테트라하이드로-2,6-나프틸기인 것들이다.

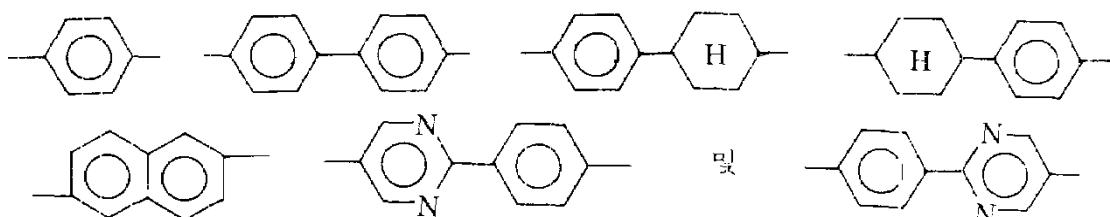




상기 식들에서 R^* 는 상기 식[1]의 $-C^*H-(CH_2)_q-CH_3$ 기이다.

상기 예들에서, 그룹(1)과 (2)의 예는, $n=0$ 인 식[1]로 표시되는 카복실레이트 화합물들이고, 그룹(3)과 (4)의 예들은 $n=1$ 인 식[1]로 표시되는 카복실레이트 화합물들이다.

A^1 , A^2 및 A^3 는, 그 전부 또는 일부가 상기 조건에 의하여 식[1]중에 존재하며, 각각 독립적으로 하기기들로 이루어진 그룹중에서 선택된 기이다.



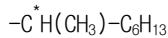
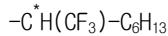
상기 식[1]에서, Y^1 과 Y^2 는 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$ 로 된 그룹에서 선택된 기이다.

본 발명의 카복실레이트 화합물을 액정물질로서 사용하려면, Y^1 과 Y^2 중 적어도 하나 바람직하게는 양자가 $-COO-$ 이다.

상기 식[Ⅰ]중, Q¹은 -CH₃, -CF₃, -C₂H₅, -C₂F₅로된 그룹에서 선택된 기이고, q는 4~12의 정수이다.

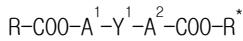
$$\begin{array}{c} Q^1 \\ | \\ R^* \text{ 기, 즉, } -C^*H-(CH_2)C_q-CH_3 \end{array}$$
의 바람직한 예는, $-C^*H(CF_3)-C_6H_{13}$, $-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$, $-C^*H(CH_3)-C_5H_{11}$, $-C^*(C_2H_5)-C_5H_{11}$ 및 $-C^*(C_2H_5)-C_6H_{13}$ 이다.

이들중, 액정물질로서 사용되는 카복실레이트 화합물의 특성을 고려하면 하기 기들이 바람직하다.



따라서, 식[Ⅰ]로 표시되는 카복실레이트 화합물의 구체 예를들면, 표 1-1, 1-2과 표 2에 나타낸 것들이 있다.

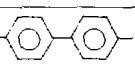
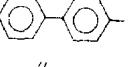
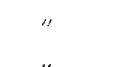
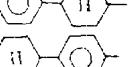
즉, n이 0인 식[Ⅰ]로 표시되는 카복실레이트 화합물, 즉, 하기식[Ⅰ-A]로 표시되는 카복실레이트 화합물의 구체예는 표 1-1~표 1-2에 나타낸 바와같다.



[Ⅰ-A]

[표 1-1]

[n=0]

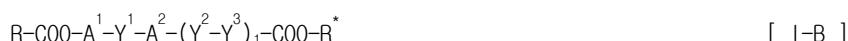
화합물 번호	R	A ¹	Y ¹	A ²	R*	실시례 번호
1	C ₇ H ₁₅ -		-COO-		$-C^*H(CF_3)-C_6H_{13}$	
2	C ₈ H ₁₇ -	"	"	"	"	
3	C ₉ H ₁₉ -	"	"	"	"	1
4	C ₁₀ H ₂₁ -	"	"	"	"	
5	C ₁₁ H ₂₃ -	"	"	"	"	
6	C ₁₂ H ₂₅ -	"	"	"	"	
7	C ₁₄ H ₂₉ -	"	"	"	"	
8	C ₁₆ H ₃₃ -	"	"	"	"	
9	C ₉ H ₁₉ -		-CH ₂ O-		$-C^*H(CF_3)-C_6H_{13}$	
10	ditto	"	-CH ₂ CH ₂ -	"	"	
11	C ₉ H ₁₉ -		-COO-		$-C^*H(CH_3)-C_6H_{13}$	
12	"	"	"	"	$-C^*H(CH_3)-C_5H_{11}$	
13	"	"	"	"	$-C^*H(C_2H_5)-C_5H_{11}$	
14	"		"	"	$-C^*H(C_2H_5)-C_6H_{11}$	
15	C ₉ H ₁₉ -		-COO-		$-C^*H(CF_3)-C_6H_{13}$	
16	C ₉ H ₁₉ -		-COO-		$-C^*H(CF_3)-C_6H_{13}$	

[표 1-2]

[n=0]

화합물 번호	R	A ¹	Y ¹	A ²	R*	실시예 번호
17	C ₉ H ₁₉ -		-COO-		-C*H(CF ₃) -C ₆ H ₁₃	
18	η		η		η	
19	η		η		η	
20	η		η		η	
21	η		η		η	
22	η		η		η	
23	η		η		η	
24	η		η		η	
25	η		η		η	
26	η		η		η	
27	η		η		η	
28	η		η		-C*H(CH ₃) -C ₆ H ₁₁	
29	η		η		-C*H(C ₂ H ₅) -C ₆ H ₁₁	
30	η		η		-C*H(C ₂ H ₅) -C ₆ H ₁₁	

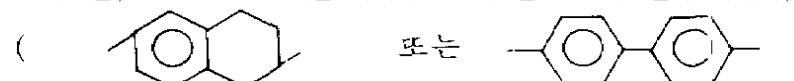
또한, n이 1인 식[I]로 표시되는 카복실레이트 화합물, 즉 하기식[I-B]로 표시되는 카복실레이트 화합물의 구체 예를 들면 표 2에 나타낸 바와 같다.



[표 2]

화합물 번호	R	A ¹	Y ¹	A ²	Y ²	A ³	R*	실시예 번호
31	C ₉ H ₁₉ -		-COO-		-COO-		-C*H(CF ₃) -C ₆ H ₁₃	2
32	η		η		η		η	
33	η		η		η		η	
34	η		η		η		η	

표 3에 나타낸 바와 같이, 액정소자용 액정물질로서 사용되는 경우, 본 발명의 상기 카복실레이트 화합물은, ROI A¹기에 직접 결합된 화합물, 또는 ROI -O-기를 거쳐서 A¹기에 결합된 화합물에 비해서, 식[I] 중



R로 표시된 알킬기가 A¹기 되 있기 때문에 스위칭속도가 훨씬 더 높을 수 있다.

[표 3]

화합물 번호	화합물	스위칭시간
1		80 μsec
2		1,100 μsec
3		2,600 μsec
4		120 μsec
5		90 μsec
6		290 μsec

주: R*는 하기식의 기를 의미함.

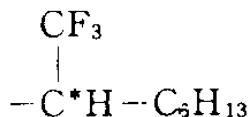


표 3에 명시된 바와같이, (1)로 표시된 카복실레이트 화합물은, (2)와 (3)으로 표시된 화합물보다 스위칭 속도가 더 높다. 화합물(4~6)에 대해서는, (4)로 표시된 화합물의 스위칭속도가 (6)으로 표시된 화합물보다 더 높고, 화합물(4)와 화합물(5)은 스위칭속도가 역전돼 있고, 상기 화합물들간의 스위칭속도차는, 실질상 차이가 관찰안될 정도로 작다.

표 3의 스위칭시간은, 하기 방법에 의하여 측정하며, 반강유전성 상태로부터 강유전성 상태로 스위칭하는데 필요한 시간을 의미한다.

[스위칭시간의 측정]

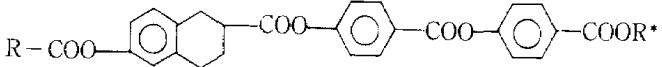
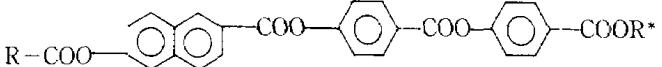
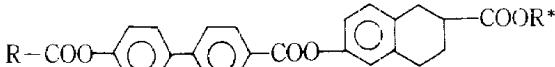
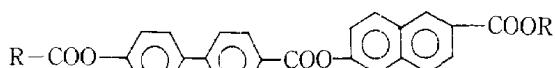
반강유전성 상태로부터 강유전성 상태로의 스위칭은, AF상태에서 F상태로의 스위칭이라고 하고, 강유전성 상태에서 반강유전성 상태로의 스위칭은, F상태에서 AF상태로의 스위칭이라고 한다. 제9도의 필스파를 시험셀에 공급하고, 이때의 투과도를 조사하여 차트를 얻는다. 이 차트를 사용하여, AF상태에서 F상태로의 스위칭시간과 F상태에서 AF상태로의 스위칭시간을 하기식에 의하여 산출할 수 있다. 상기 스위칭시간은, 전압이 $30V/2\mu m$, 필스폭 10msec, 필스간격 90msec의 조건하에서 측정한다.

AF상태에서 F상태로의 스위칭시간 = $t_{r90} - t_{r0}$

F상태에서 AF상태로의 스위칭시간 = $t_{d100} - t_{r10}$

또한, 표 4에 나타난 바와같이, 본 발명의 카복실레이트 화합물은, 테트라린환을 갖고 있기 때문에, 테트라린환을 갖지 않은 카복실레이트 화합물에 비해서, 더욱 용이하게 실온근방에서 액정상을 나타낸다.

[표 4]

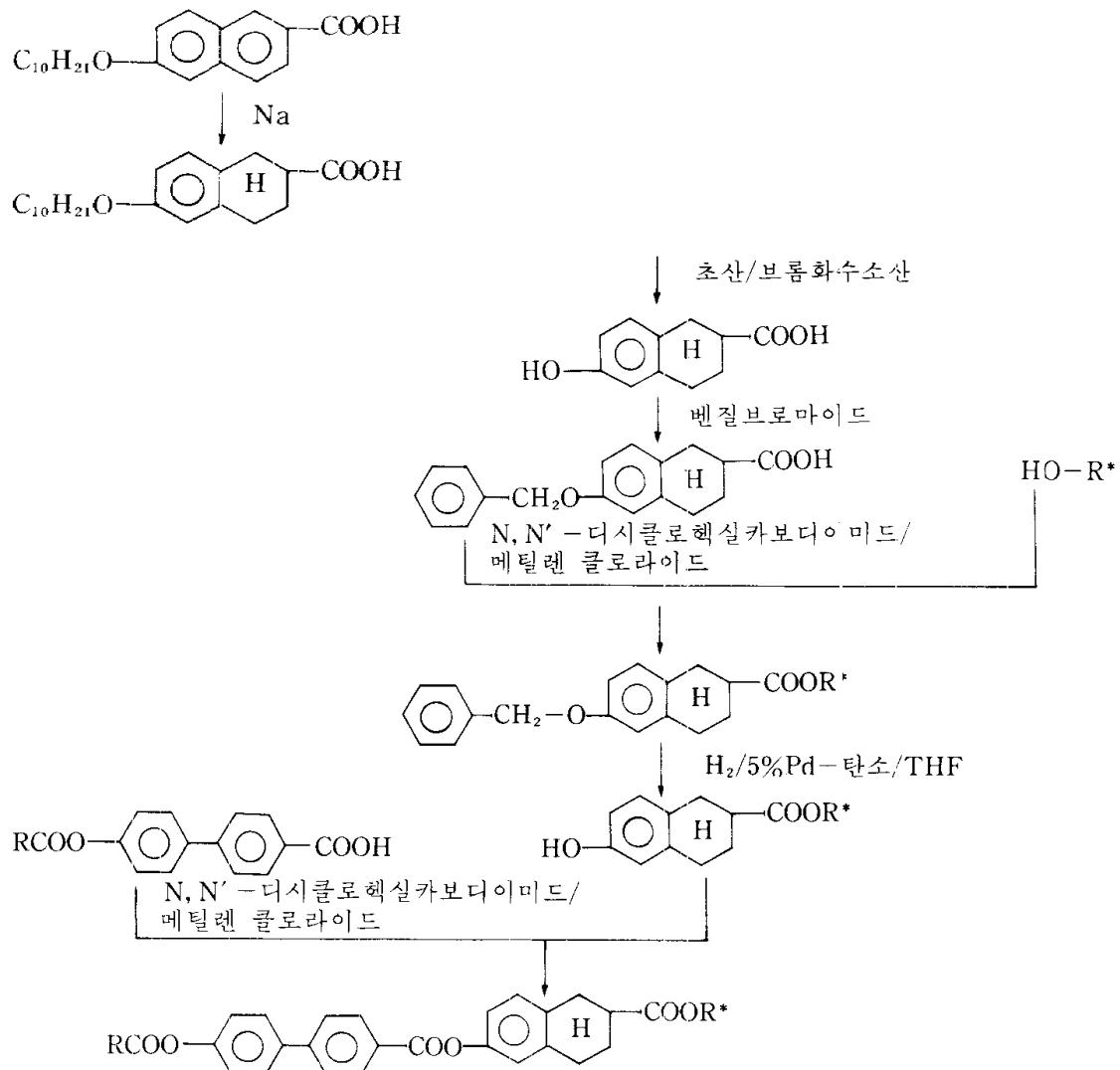
번호	화합물	반강유전성 상 운도 범위
1		33~75°C
2		66~130°C
3		43~81°C
4		—

주: R*는 표 3의 경우와 동일한 의미임.

표 4에 명시된 바와같이, 상기 본 발명의 카복실레이트 화합물(1)은 테트라린환을 갖고 있으므로, 테트라린환을 갖지 않는 다른 카복실레이트 화합물보다 강유전성 상의 운도 범위가 더 낮고, 상기 화합물의 반강유전성 상의 운도범위는 실온근방이다. 따라서, 본 발명의 카복실레이트 화합물은 액정물질로서 매우 유용하다.

상기한 카복실레이트 화합물은, 공지된 합성법을 조합하여 제조할 수 있다.

예를들어, 상기 카복실레이트 화합물은, 하기 합성경로에 의하여 합성할 수 있다.



예를들면 6-알콕시나프탈렌-2-카본산과 1,2-에톡시에탄의 혼합물을 이소아밀알콜을 적하, 첨가하면서 금속나트륨의 존재하에서 환류하여 1,2,3,4-테트라하이드로-6-알콕시나프탈렌-2-카본산을 얻는다.

이와같이 얻어진 1,2,3,4-테트라하이드로-6-알콕시나프탈렌-2-카본산을 초산과 브롬화수소산과 반응시켜 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하이드록시나프탈렌-2-카본산을 얻는다.

이 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하이드록시나프탈렌-2-카본산을 수산화칼륨의 존재하에서 벤질브로마이드와 반응시켜 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카본산을 제조한다.

이어서 4-N,N-디메틸아미노피리딘과 메틸렌클로라이드등의 용매의 존재하에 비대칭탄소를 갖는 알콜을, N,N'-디시클로헥실카보디이미드를 적하, 첨가하면서, 상기 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카본산과 반응시켜, 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카복실레이트 화합물을 얻는다.

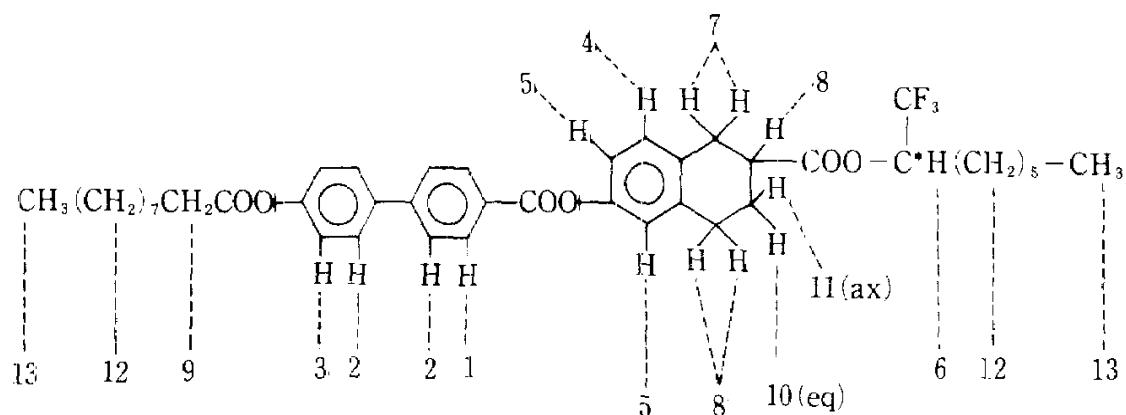
이와같이 하여 얻은 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카복실레이트를 테트라하이드로푸란등의 용매중에 넣고, 얻어진 용액을 팔라듐/탄소등의 환원촉매의 존재하에서 수소가스로 환원하여, 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하이드록시나프탈렌-2-카복실레이트 화합물을 얻는다.

다음 통상의 방법으로 별도로 제조한 4-알킬카보닐옥시벤조산과 상기 공정에서 얻은 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하이드록시나프탈렌-2-카복실레이트를 4-N,N-디메틸아미노피리딘과 메틸렌클로라이드등의 용매의 존재하에서 N,N'-디시클로헥실카보디이미드를 적하, 첨가하면서 반응시켜 본 발명의 카복실레이트 화합물을 얻는다.

상기 방법은, 본 발명의 카복실레이트 화합물의 제조방법의 일예이고, 본 발명의 카복실레이트 화합물은 이에 한정되지는 않는다.

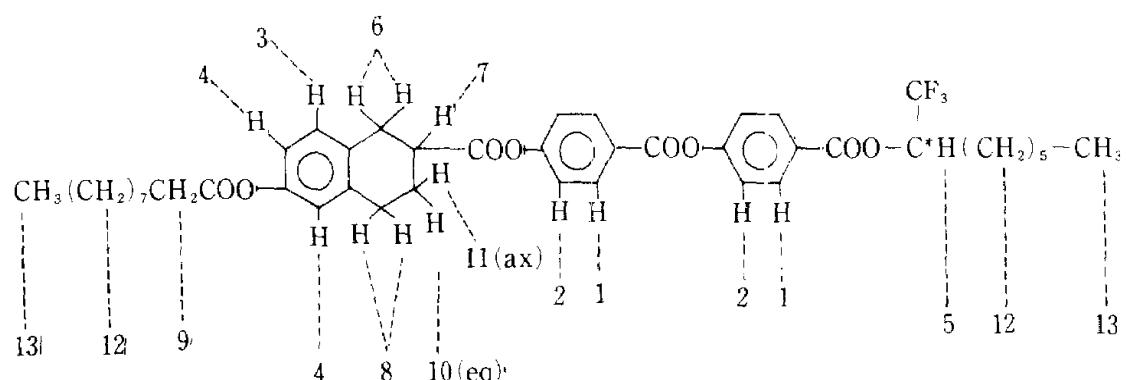
본 발명의 카복실레이트 화합물의 일예인, 하기식으로 표시되는 6-(4'-데카노일 옥시비페닐-4-카보닐옥시)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2-카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르[예시화합물(3)]의 ¹H-NMR스펙트럼이 제1도에 나타나 있다.

하기식에서, 기호 eq와 ax는 이큐토리얼(equatorial)입체배좌와 액설(axial)입체배좌를 각각 의미한다.



상기 식에서, 1~13의 각각의 수는, 수소를 나타내고, 이 수들은 제1도의 피크에 부기된 수와 상응한다.

본 발명의 카복실레이트 화합물의 또한 일예인, 하기식으로 표시되는 4-[4'-(6-데카노일옥시-1,2,3,4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조일옥시]벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르[예시화합물(31)]의 ¹H-NMR스펙트럼을 제2도에 나타냈다.

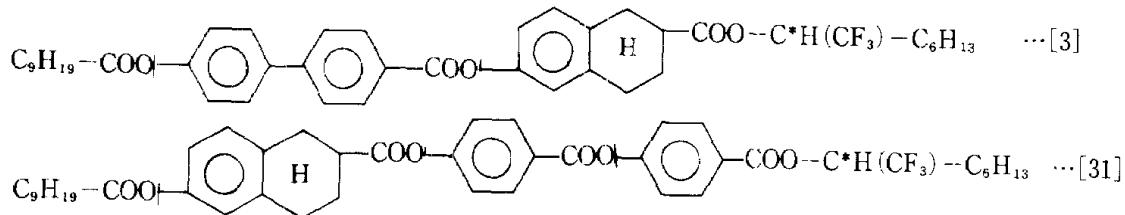


상기 식에서, 각 숫자 1~13은 수소를 나타내고, 이 수들은 제2도의 피크에 부기된 수와 상응한다.

상기 식[1]로 표시된 카복실레이트 화합물은, 예를들어, 액정물질로서 사용할 수 있다.

특히, 광학 활성을 갖는 카복실레이트 화합물은, 강유전성 액정화합물 또는 반강유전성 액정화합물로서 사용할 수 있다.

상기 식[1]로 표시된 각종 카복실레이트 화합물들중, 하기식[3]과 [31]로 표시되는 화합물은, 특히 우수한 액정특성을 나타낸다.



액정화합물로서 특히 우수한, 상기 식[3]과 [31]로 표시되는 화합물의 상전이온도가 표 5에 나타나 있고, 이 표에서, Cry는 결정상, SmC_A^* 는 반강유전성상, SmA는 스메틱(smectic) A상, Iso는 등방성 액체를 나타낸다.

[표 5]

	Cry- SmC_A^*	SmC_A^*-SmA	SmA-Iso
화합물[3]	33°C	75°C	103°C
화합물[31]	33°C	81°C	135°C

본 발명의 액정화합물에는, 표 5에 나타낸 바와같이, 넓은 온도범위에 걸쳐 스메틱상을 나타내는 많은 화합물들이 있다.

단독으로 액정물질로서 사용된 경우, 상기 화합물과 같이 넓은 온도범위에 걸쳐 스메틱상을 나타내는 액정화합물은 거의 알려져 있지 않다.

본 발명의 액정물질은 넓은 온도범위에서 스메틱상을 나타내는 사실외에도, 상기 액정물질을 포함한 액정소자, 예를들어, 광스위칭 소자는 응답속도가 우수하다.

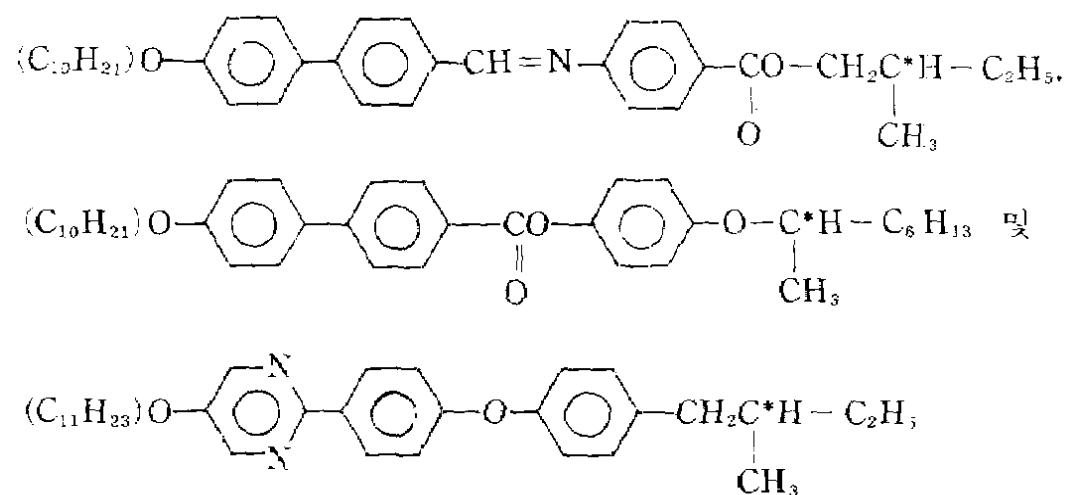
본 발명의 액정물질은, 단독으로 또는 액정조성물형태인 기타 액정물질과의 혼합물로써 사용할 수 있다.

예를들어, 본 발명의 액정물질은 강유전성 또는 반강유전성 액정조성물의 주요성분 또는 스메틱상을 나타내는 액정조성물의 부성분으로서 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 카복실레이트 화합물중, 스메틱상을 나타내는 카복실레이트 화합물은, 액정조성물의 주성분 또는 기타 액정물질을 주성분으로 함유하는 액정조성물의 부성분으로서 사용할 수 있는 한편, 스메틱상을 나타내지 않는 카복실레이트 화합물을, 액정조성물의 조제로서 사용할 수 있다.

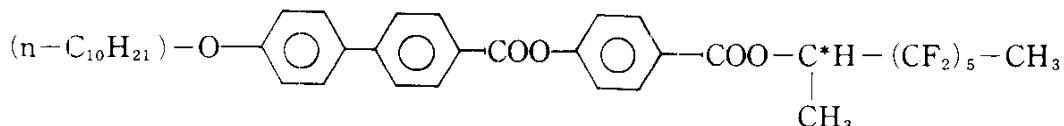
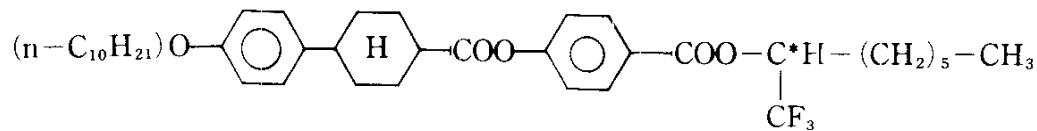
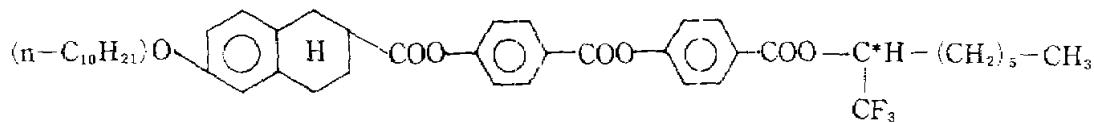
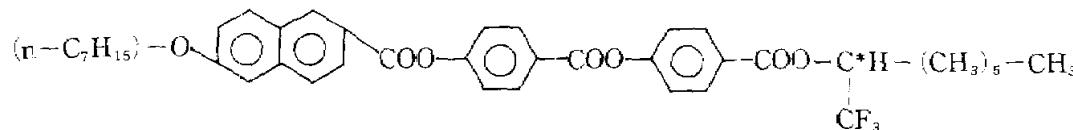
본 발명의 액정조성물은, 식[1]의 카본산 에스테르 화합물과, 상기 카본산 에스테르 화합물이외의 액정화합물을 함유하고 있다.

식[1]로 표시되는 본 발명의 화합물과 병용할 수 있는 액정화합물의 예를들면 하기와 같다.

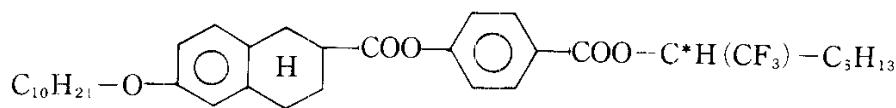
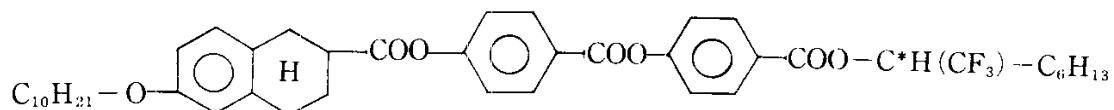
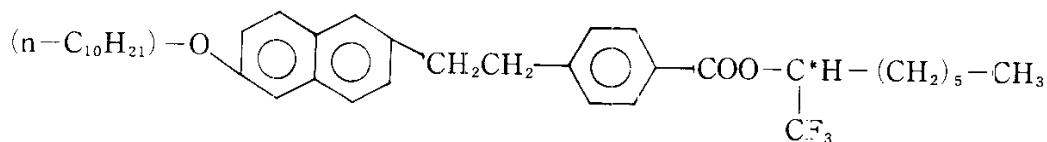
(+)-4'-(2-메틸부틸옥시)페닐-6-옥틸옥시나프탈렌-2-카복실레이트, 4'-데실옥시페닐-6-((+)-2-메틸부틸옥시)나프탈렌-2-카복실레이트.



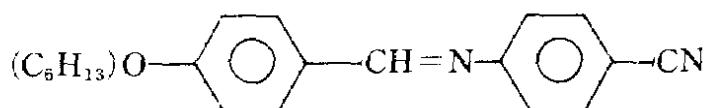
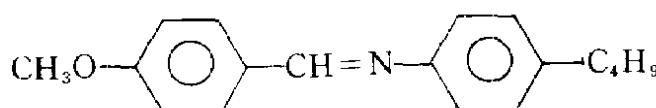
상기의 것 이외에, 환상구조와 광학활성을 갖는 하기 화합물들을 들 수 있다.



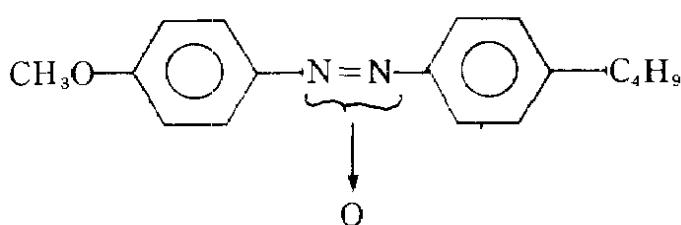
또는



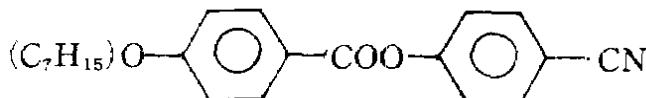
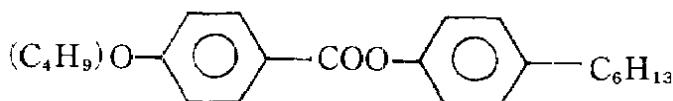
또한, 하기와 같은 쉬프(schiff)염기형 액정화합물과,



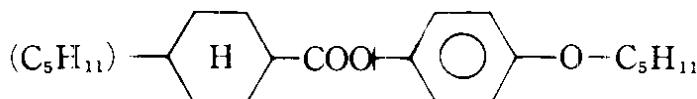
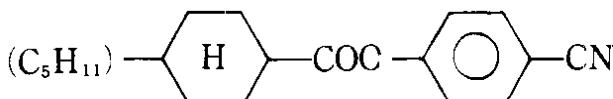
하기와 같은 아족시형 액정화합물과,



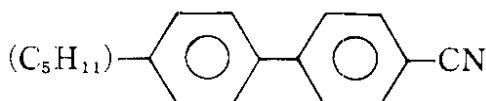
하기와 같은 벤조에이트형 액정화합물과,



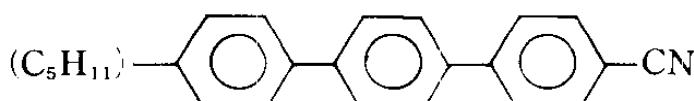
하기와 같은 시클로헥실카복실레이트형 액정화합물과,



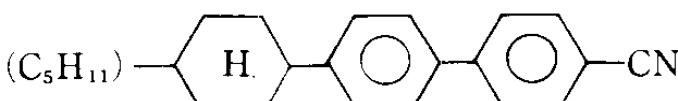
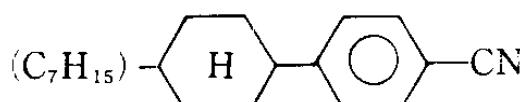
하기와 같은 페닐형 액정화합물과,



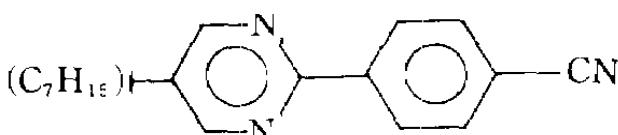
하기와 같은 터페놀형 액정화합물과,



하기와 같은 시클로헥실형 액정화합물과,



하기와 같은 피리미딘형 액정화합물을 들 수 있다.



액정조성물중 상기 식[Ⅰ]의 카복실레이트 화합물의 양은, 생성조성물의 특성을 고려해서 임의로 선택할 수 있다.

본 발명의 조성물은, 식[Ⅰ]로 표시되는 카복실레이트 화합물을 통상 조성물중에 존재하는 액정의 전체량 100중량부에 대해서 1~99중량부, 바람직하기로는 5~75중량부를 함유한다.

상술한 액정물질에 더하여, 본 액정조성물은 종래에 액정조성물들에 사용된 첨가제들 예를들면 도전성부여제 및 수명향상제등을 함유할 수 있다.

본 발명의 액정조성물은 상기 카복실레이트 화합물과 필요에 따라서 기타 액정물질과 첨가제를 혼합하여 제조할 수 있다.

상술한 액정물질을 함유하는 액정조성물(액정물질)에 전압이 걸릴때 광스위칭 현상이 생기며 이 현상을 이용해서 양호한 응답성을 발휘하는 디스플레이장치를 제조할 수 있다.

본 발명에 있어서 이와같은 현상을 이용한 소자들 또는 그 소자들을 구동시키는 방법에 관해서는, 예를들면 일본국 특개소 56-107216호 및 동특개소 59-118744호 공보를 참조할 수 있다.

상기 참조한 디스플레이장치에 사용되는 액정물질은, 스멕틱 C상, 스멕틱 F상, 스멕틱 G상, 스멕틱 H상,

스멕틱 I상, 스멕틱 J상, 및 스멕틱 K상 중의 어느상을 나타내는 화합물이 있다. 왜냐하면 스멕틱 C상을 나타내는 것이외의 액정물질을 사용하는 디스플레이장치들은 통상 낮은 응답속도를 갖기 때문에, 고속응답성을 갖는 스멕틱 C상을 나타내는 액정물질에 의해서 디스플레이 장치를 구동시키는 것이 효과적이라고 종래부터 인정돼 왔다.

그러나 본 발명자등이 일본국 특개소 64-3632호 공보에 이미 제안한 바와같은 스멕틱 A상을 나타내는 액정물질에 의해서 디스플레이 장치를 구동하는 구동방법을 이용함으로써, 본 발명에 있어서는 스멕틱 C상 이외의 스멕틱 A상을 나타내더라도 상기 액정물질을 유리하게 사용할 수 있음을 밝혀냈다. 즉, 이 구동방법을 이용하여, 본 발명의 액정소자들을 넓은 상범위에서 구동시킬 수 있는 동시에 전기-광학응답성의 고속화를 도모할 수 있다.

본 발명의 액정소자는 액정물질 또는 조성물이 충전된 셀과 편광판으로 되어 있다. 상세하게는, 예를들면 본 발명의 액정소자는 제3도에 나타낸 것과같이 액정물질(12)로 충전되는 간극(14)을 형성하도록 배치된 2매의 투명기판(11a, 11b)과 이 2개의 투명기판(11a, 11b)의 액정물질(12)에 대면하는 면에 형성된 투명전극(15a, 15b)으로 된 셀(13)과, 이 셀(13)의 간극(14)에 충전된 액정물질(12) 및 이 셀(13)의 양쪽외측에 배치된 편광판(도시하지 않음)으로 구성되어 있다.

본 발명에 있어서, 사용 가능한 가판으로써 예를들면, 유리 및 투명중합체판을 들 수 있다. 유리기판이 사용될 경우에는, 유리의 알칼리 성분의 용출에 의한 액정물질의 손상을 방지하기 위하여, 기판 표면위에, 산화실리콘을 주성분으로 하는 언더코트층(불필요한 성분침투 억제층)을 설치할 수 있다. 상기 투명기판 예를들면 유리기판은 통상 0.01~1.0mm의 두께를 갖고 있다.

본 발명에 있어서, 투명기판으로서 가요성 투명기판을 사용할 수도 있다. 이 경우에 한 기판이 가요성 투명기판일 수 있고 또는 양기판들이 가요성일 수 있다. 이와 같은 가요성 기판들로써는 중합체 필름등이 유용하다. 본 발명의 투명기판으로써 가요성 투명기판이 사용될때에는, 상기 각 가요성 투명기판의 두께를 t (mm), 탄성률 E (kgf/m²), 셀내에 형성된 공극의 폭을 a (mm)라하면 다음식으로 표시되는 관계를 갖는 것이 바람직하다.

$$\frac{a^4}{Et^3} < 0.32$$

상술한 각 투명기판들은 그 표면에 투명전극을 구비하고 있다. 투명전극은, 예를들면, 산화이리듐, 산화주석등을 투명기판들위에 코팅하여 형성한다. 이 투명전극은 공지의 방법으로 제조된다. 투명전극의 두께는 통상 100~2,000Å이다.

상기 투명전극을 갖는 투명기판들에는 투명전극의 표면위에 배향층 또는 강유전성 물질층이 더 설비되어 있다. 이 배향층은 예를들어 유기실란 결합제 또는 카본산 다행착체의 화합물층에 의해서 형성된 유기박막과 무기박막을 포함한다. 유기박막의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리비닐알콜 및 폴리아이미드등의 중합체 박막들을 들 수 있다. 유기박막들은 상기 기판상에 코팅, 접착, 증착 또는 중합(예, 플라즈마 중합)등의 방법으로 형성할 수 있다.

무기박막의 예로는, 산화규소, 산화겔마늄 및 알루미나등의 산화물박막, 질화규소와 같은 질화물박막 및 기타 반도체박막을 들 수 있다. 이 무기박막들은 증착(예: 롬빅(Rhombic)증착 및 스파터링등의 방법으로 형성할 수 있다.

상술한 박막들은, 성막과정중, 이방성 또는 입체특이성을 박막자체에 부여하거나, 성막과정후에 외부에서 배향성을 부여하여 배향성을 부여한다. 구체적으로 말하면, 투명전극위에 폴리아이미드 수지등의 중합체 물질을 코팅하여 박막을 형성한후에 일정방향으로 문지르는 방법; 중합체막을 연신하여 배향성을 부여하는 방법; 및 산화물은 롬빅 증착하여 배향성 산화막을 형성하는 방법들이 있다.

그와같은 막(예를들면 배향층)은 하기와 같은 스페이서 기능을 겸하게 형성해도 좋다.

상술한 2개의 투명기판들은, 기판위에 형성된 투명전극들이 서로 대면하고, 액정 또는 조성물이 충전될 간극이 이들 두 투명기판에 의해서 형성되도록 배치한다. 이와같이 형성된 간극은, 통상 1~10μm, 바람직하기로는 1~5μm의 폭을 갖고 있다. 이 간극은, 예를들어, 2개의 기판을 그들 사이에 스페이서를 보지하도록 배치하여 형성할 수도 있다. 상술한 스페이서로서는 예를들어 감광성 폴리아이미드 전구체를 패턴팅하여 얹어지는 폴리아이미드 중합체를 사용할 수 있다. 스페이서를 사용함으로써, 스페이서와 액정물질간의 계면효과에 의해서 모노도메인이 형성된다.

제4(a)도와 그 단면도를 나타낸 제4(b)도에 나타낸 것과같이, 스페이서와 배향막과의 일체화는 예를들면, 배향막으로서 작용하는 동심 스페이서(26)를 사용하여 행할 수 있다. 제4(a)도, 제4(b)도에서 (27)은 투명기판들이고 (25)는 투명전극들이고, (23)은 액정물질이다.

제5(a)도 및 5(a)도의 A-A선을 따라 취한 단면도인 5(b)도에 나타낸 것과같이, 배향막과 스페이서와의 일체화는 예를들어, 배향막으로서 작용하는 빗형 스페이서(36)를 사용하여 행할 수 있다. 제5(a)도 및 5(b)도에서, (37)은 투명기판들이고, (35)는 투명전극들이고 (33)은 액정물질이다.

상술한 스페이서 대신에, 화이버(46)도 제6도에 나타낸 것과같이, 액정물질(43)에 배합할 수 있다. 이 경우에는, 상기 화이버로 인하여, 투명전극들(45)이 설비된 투명기판들(47)간에 일정간극이 유지된다.

여기서 사용되는 화이버들은, 다음식으로 표시되는 평균직경과 평균길이간의 관계를 갖는 것이 바람직하다.

$$3 \leq \frac{q}{p} \leq 100$$

식중에서, d는 화이버의 평균직경이고, q는 화이버의 평균길이이다. 상기 화이버들의 예로는 각종 화이버들을 사용할 수 있고 그들중에서 특히 알칼리유리를 방사하여 얻어진 것이 바람직하다.

또한, 상기 화이버들 대신에 또는 그와 조합하여 입자상 물질들을 배합할 수도 있다.

이 입자상 물질들의 예로는 입자경이 1~100 μm 의 멜라민 수지, 요소수지 또는 벤조구아나민 수지를 들 수 있다.

상기 방법으로 간극을 형성하도록 배치된 2개의 투명기판은 밀봉재로 그들 주연을 밀봉하여 접합한다. 밀봉재로써 유용한 것은 예를들면, 에폭시수지 및 실리콘수지이다. 밀봉재로써 사용되는 에폭시수지들은 아크릴계물질들 또는 실리콘 고무들로 변성되어 있어도 좋다.

상술한 것과같은 구조를 갖는 액정셀의 간극에는 상기 식[1]로 표시되는 카복실레이트 화합물을 함유하는 액정물질로 충전한다.

액정셀의 간극내에 충전된 액정물질은 예를들면 스페이서에지를 이용한 온도구배법 또는 배향막을 사용한 표면처리법등의 1축 배향제어법을 이용하여 배향할 수 있다. 본 발명에서는, 액정물질의 초기배향을 예를 들어 상기 액정물질을 가열하면서 액정물질에 직류바이어스 전압을 걸어줌으로써 행할 수 있다.

액정물질이 충전되고 상기 방법으로 초기배향된 액정셀을 2개의 편광판사이에 배치한다. 제7도에 나타낸 것과같이 2개의 투명기판(57), 투명전극들(55)을 포함하고, 액정물질(53)로 충전된 2개 이상의 셀들(58)을 2개의 편광판(56)사이에 배치할 수도 있다.

본 발명의 액정소자에 있어서, 2개의 편광판의 편광면들이 이루는 각이 70~110° 가 되게 배치할 수 있다. 바람직하기로는, 상기 두 편광판의 편광광의 방향이 직각 즉 90° 가 되도록 편광판을 배치할 수 있다.

상술한 편광판으로서는, 폴리비닐알콜 수지필름, 또는 폴리비닐부티랄 수지필름등의 수지필름을 요드등의 존재하에서 연신함으로써 필름에 요드를 흡수시켜 편광성을 부여한 편광필름을 사용할 수 있다. 이와같은 편광필름은 다른 수지등으로 그들의 표면을 코팅한 다층 구조를 갖을 수 있다.

본 발명에 있어서, 상술한 액정셀은 셀의 회전각이, 투과광량이 최소인 상태(즉, 가장 어두운 상태), 바람직하게는 가장 어두운 상태가 얻어지는 상태로부터 ±10° 범위내가 되도록 상술한 방법으로 배치된 2개의 편광판 사이에 배치할 수 있다. 또한, 액정셀은 투과광량이 최대(가장 밝은 상태)가 되는 상태, 바람직하게는 가장 밝은 상태가 얻어지는 상태로부터 ±10° 범위내가 되도록, 상기와 같이 배치된 편광판들 사이에 배치할 수 있다.

본 발명의 액정셀은 제3도에 나타낸 것과 같이, 상술한 액정물질(15)로 셀(13)의 간극(14)을 충전하고 상기 액정물질(15)을 초기배향하여 제조할 수 있다.

상기 액정물질(15)은 통상, 용융상태에 도달할때까지 가열하여, 이 용융물질을 셀에 설비된 입구를 통하여 셀(13)의 진공시킨 간극(14)내로 주입한 후에 입구를 밀봉한다.

입구를 밀봉시킨 후에, 셀내의 액정물질(15)이 등방성상을 나타내는 온도 이상으로 셀을 가열한 후에, 액정물질(15)이 액정상태로 있는 온도까지 냉각한다.

이 냉각은 바람직하기로는 2°C/분, 더 바람직하기로는 0.1~2.0°C/분, 특히 0.1~0.5°C/분의 냉각속도로 행해진다. 그와같은 냉각속도로 셀(13)을 냉각함으로써 액정물질(15)의 초기배향상태가 향상되고, 그럼으로써, 배향결함이 적은 모노도메인으로 된 액정상을 갖는 액정소자를 제조할 수 있다. 여기서 초기배향성이라함은, 액정물질에 전압의 공급등을 행하여 액정물질의 배향벡터를 바꾸기 이전의 액정물질의 배열상태를 의미한다.

종래의 액정소자와 비교하면, 상기한 바와같이 제조된 본 발명의 액정소자들은, 콘트라스트등의 특성들이 현저히 우수하고, 따라서 예를들어 표면안정화 강유전성 액정소자, 나선형변조소자, 과도산란형 소자, 게스트-호스트형 소자 및 수직배향액정소자등으로서 유리하게 사용할 수 있다.

본 발명의 액정소자에 전계를 걸어서 구동하는 경우에, 이 전계는 통상 1Hz~100KHz, 바람직하기로는 10Hz~10KHz의 주파수와, 또한, 전압을 통상 0.01~60V_{p-p} / μm^2 (두께 1 μm 당 전압), 바람직하기로는 0.05~30V_{p-p} / μm^2 로 제어된다.

상기 식[1]로 표시되는 카복실레이트 화합물을 함유하는 광학적으로 활성인 액정물질을 사용하는 본 발명의 액정소자가 전계의 인가에 의해서 구동될때에, 상기 액정소자를 통한 투과광의 2종의 히스테리시스곡선이, 인가되는 전계의 파형(구동파)의 폭을 변화시킴으로써 그려진다. 2종류의 히스테리시스 곡선중의 하나는, 액정물질의 소위 쌍안정성을 이용한 구동방법이고, 다른 하나는 액정물질의 소위 3안정성을 이용한 구동방법이다.

광학활성을 갖는 액정물질이 충전된 액정셀을 편광면이 직교되도록 배치된 2개의 편광판사이에 배치돼 있고, 전계를 인가하지 않은 상태에서 가장 어두운 상태가 되도록 배치한 본 발명의 액정소자는 예를들면, 주파수 50Hz~100KHz, 바람직하기로는 70Hz~10KHz의 구형파(또는 펄스파), 3각파, 정현파 및 이들을 조합한 파형중의 임의의 파형의 전계를 인가함으로써 이 액정소자를 구동시킬 수 있다. 예를들면, 구형파 또는 펄스파, 또는 양자의 조합파를 인가할 경우에는, 전계의 폭을 10밀리초이하, 바람직하기로는 0.01~10밀리초의 범위내로 설정함으로써 액정소자의 구동속도를 높게 할 수 있고, 이 범위에서는, 본 발명의 액정소자를 쌍안정성 액정소자로써 사용할 수 있다. 다른한편 상기 전계의 폭을 10밀리초 이상, 바람직하

계는 33~1000밀리초의 범위내로 설정함으로써 그다지 고속으로 구동시킬 필요가 없는 범위에서 본 발명의 액정소자를 3안정성 액정소자로서 사용할 수 있다. 여기서 전계의 폭이라함은, 예를들면 구형파전계에 있어서는 지정전압이 유지되는 시간길이를 의미한다.

본 발명의 액정소자를 사용하여 각종 액정디스플레이 장치들과 광전 디스플레이 장치들을 제조할 수 있다. 스멕틱상을 나타내는 액정물질로 충전된 본 발명의 액정소자는 열기입형 액정표시소자, 레이저 기입형 액정소자등을 구비한 메모리형 디스플레이장치 또는 광전 디스플레이장치를 제조하는데 사용할 수 있다. 또한, 강유전성을 갖는 카복실레이트 화합물들을 함유하는 액정물질을 사용함으로써 상술한 용도 이외에도 예를들어 광서터 또는 액정프린터등의 광스위칭소자, 압전소자 및 초전소자(pyroelectric element)를 구비한 액정디스플레이장치 또는 광전 디스플레이장치를 제조할 수 있다.

즉, 본 발명의 액정물질들은, 쌍안정성 또는 3안정성을 나타내고, 따라서 본 발명의 액정소자들이 쌍안정 상태 또는 3안정성상태를 달성하도록 전계를 반전시킴으로써 광스위칭기능 또는 표시기능을 갖게할 수 있다.

상기 쌍안정성을 나타내는 액정물질은 자발분극(spontaneous polarization)을 갖으므로 액정물질을 함유한 액정소자에 일단 전압을 인가하면 전계 소거후에도 액정물질이 메모리 효과를 유지한다. 즉, 이 메모리 효과를 유지하기 위하여 액정소자에 전계를 계속 인가할 필요가 없다. 따라서 본 발명의 액정소자를 사용하는 디스플레이 장치에서는, 전력소모가 절감될 수 있다.

또한, 3안정성을 나타내는 액정물질을 함유한 액정소자의 경우에서도 상기 메모리 효과를 유지할 수 있다. 또한, 이러한 액정소자를 사용하는 디스플레이장치는, 그 안정된 콘트라스트때문에, 매우 선명하다.

또한, 상기 식[Ⅰ]로 표시되는 액정물질을 함유한 본 발명의 스위칭 소자에 있어서, 문자의 배향방향을 바꾸는 것만으로 스위칭 동작을 실행할 수 있다.

이 경우에, 전계강도의 1차항이, 이 스위칭소자의 구동에 작용하므로, 본 발명의 스위칭소자를 낮은 전압으로 구동시킬 수 있다.

상기 스위칭소자를 사용함으로써, 수십 μ 초 이내의 고속응답을 달성할 수 있고, 따라서 소자의 동작시간을 대폭으로 단축할 수 있다. 따라서 다수의 주사선과 대화면을 갖는 디스플레이(액정 디스플레이 장치)를 본 발명의 액정소자를 사용하여 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 이 디스플레이는 실온 또는 그 이하에서 구동될 수 있기 때문에, 구동온도를 제어하는 보조수단을 사용하지 않고 구동시킬 수 있다.

또한, 본 발명에 사용되는 액정물질에 전계가 인가되면, 일반적으로는 쌍안정성을 나타내지 않는 것으로 고려되었던 스멕틱 A상에 있어서도 액정물질의 문자가 경사지므로 이러한 액정물질의 성질을 이용하여 광스위칭을 상기 상에서 실행할 수 있다.

즉, 강유전성 액정화합물을 사용한 경우에 실용적인 응답속도를 달성할 수 없다고 고려돼 왔고 따라서, 일반적으로 스멕틱 A상이 사용되지 않는다. 그러나 본 발명자등에 의해서 제안된 구동방법과 장치(일본 특개평 1-3632, 2-918호)를 이용하여 본 발명의 액정소자를 사용한 디스플레이 장치를 구동시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용되는 액정물질이 스멕틱 C상보다도 더 높은 질서를 갖는 스멕틱 F상에 있어서도 2종 이상의 안정상태를 나타내므로, 이들 상에 있어서의 복수의 안정상태를 이용하여 상기와 같이 행하여 광스위칭을 행할 수 있다.

본 발명의 액정소자를 사용하는 디스플레이 장치는 각종 방법으로 구동될 수 있고, 그 방법의 구체예를 하기에 설명한다.

제1방법은 본 발명의 액정소자를 2개의 편광판사이에 끼워 넣고, 액정소자에 외부 전압을 인가하여 소자내에 충전되어 있는 액정물질의 배향 벡터를 바꿈으로써, 2개의 편광판과 액정물질에 의한 복굴절에 의해서 표시를 행하는 방법이다.

제2방법은 액정물질에 배합되어 있는 2색성 염료의 2색성을 이용하는 방법이다. 이 방법은 액정화합물의 배향방향을 바꿈으로써 염료에 의한 흡광파장의 변화를 일으켜 표시를 행하는 방법이다. 이 경우에 사용되는 염료는 통상 2색성 염료이며, 그 예로는, 아조염료, 나프토키논염료, 시아닌 염료 및 안트라퀴논염료등을 들 수 있다.

본 발명의 액정소자를 사용하여 제조된 디스플레이장치는, 스템트구동, 심플매트릭스구동 및 복합 매트릭스구동등의 임의의 구동수단을 사용할 수 있는 전기 어드레스 표시시스템, 광어드레스 표시시스템, 열어드레스 표시시스템, 및 광빔 표시시스템에 의해서 구동될 수 있다.

또한, 본 발명의 디스플레이 장치가 전계의 인가에 의해서, 구동될 경우에, 각 화소를 구동시키는 소자로서 비선형소자 또는 능동소자를 사용할 수 있다. 더 구체적으로는 2단자 소자의 비선형 소자로서는, 예를들면 제8(a)도에 나타낸 것과같이, 한 투명기판위에 배치된 바리스터, MIM(Metal Insulator Metal) 및 다이오드등의 비선형성을 이용한 소자를 들 수 있다. 또한, 3단자 소자의 능동소자의 예로는, 제8(b)도에 나타낸 것과 같이, TFT(Tin Film Transistor), Si-MOS(Si-Metal Oxide Semiconductor field-effect Transistor) 또는 SOS(Silicon on Sapphire)가 화소위에 배치된 소자를 들 수 있다.

이상 설명한 바와같이, 본 발명에 의하면 신규한 카복실레이트 화합물들이 제공된다.

이 신규한 카복실레이트 화합물들은 광학적으로 활성이다.

또한, 본 화합물에서는, 1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌화과 벤젠화이 에스테르 결합에 의하여 결합돼 있으며, 2개의 벤젠화이 존재하면, 이 벤젠화은 또한 에스테르 결합에 의해서 연결돼 있다. 이런 이유로, 본 카복실레이트 화합물은, 실온을 포함한 넓은 온도범위에서 스멕틱상을 나타내며, 강유전성 액정물질 또는 반강유전성 액정물질로서 사용할 수 있다.

본 발명의 액정물질과, 동종 또는 상이한 액정물질을 조합함으로써 본 발명의 액정물질의 강유전성 성질

또는 반강유전성 성질을 나타내는 온도범위를 넓힐 수 있다.

따라서 그와같은 액정물질을 사용함으로써 넓은 온도범위에서 고속응답을 갖는 액정소자들을 얻을 수 있다.

또한, 상기 소자를 사용하여 제조된 액정 디스플레이에서는, 동작시간을 크게 단축시킬 수 있다. 또한, 전기력의 소비를 절감할 수 있고, 고콘트라스트와 안정한 콘트라스트를 얻을 수 있다.

또한, 상기 액정 디스플레이의 저전압 구동이 가능하다.

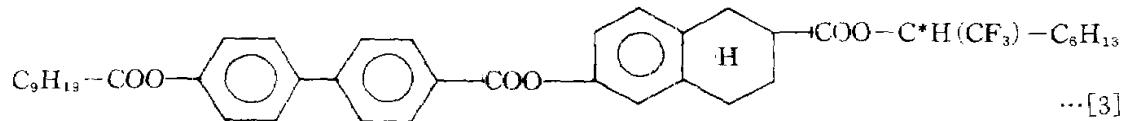
본 발명의 카복실레이트 화합물을 반강유전성 액정화합물로서 사용하면, 메모리 특성을 용이하게 얻을 수 있고, 배향특성도 개선될 수 있다.

본 발명의 액정물질을 사용함으로써, 넓은 동작온도범위, 고(신속한)스위칭속도, 극소의 전력소비 및 안정한 콘트라스트등의 우수한 특성을 갖는 각종 장치를 얻을 수 있다.

본 발명을 실시예들을 참조하여, 더 설명하나, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되지는 않는다. 하기, 실시예들에서 R과 S는, 광학적 활성물질의 R체와 S체를 각각 의미한다.

[실시예 1]

6-(4'-데카노일옥시비페닐-4-카보닐옥시-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2-카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르[예시화합물(3)]의 합성



[제1단계]

6-데실옥시-나프탈렌-2-카본산 3.86g(11.8mmol)과, 1,2-디에톡시에탄 130ml의 혼합물에 금속나트륨 3.0g(130mg원자)을 120°C질소분위기중에서 교반하면서 가하고, 얻어진 혼합물을 환류온도까지 더 가열승온 했다.

상기 혼합물에, 이소아밀 알콜 10g(114mmol)을 1시간에 걸쳐 적하하고, 얻어진 혼합물을 환류시키면서 11시간동안 서로 반응시켰다. 상기 반응계를 실온으로 냉각한 후에, 에탄올을 가하여 잔존 금속 나트륨을 분해시키고, 그 반응혼합물을 20% 염산으로 산성화시켰다.

상기 반응혼합물에 물 100ml를 가한후에, 얻어진 유기상을 분리하고, 수세했다.

다음, 상기 유기상을 감압하 농축하여, 고체 4.25g을 얻었다. 이 고체를 툴루엔으로 재결정하여, 1,2,3,4-테트라하이드로-6-데실옥시나프탈렌-2-카본산 2.95g(8.89mmol)을 얻었다.

[제2단계]

제1단계에서 얻어진 1,2,3,4-테트라하이드로-6-데실옥시나프탈렌-2-카본산 16.6g(50mmol)과, 초산 250ml 및 47% 브롬화수소산 86.5g(0.5mmol)의 혼합물을 130°C에서 환류시키면서 7시간동안 가열했다. 반응계에 종류수를 가한후, 그 반응혼합물을 감압하 농축하여 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하이드록시나프탈렌-2-카본산 10.60g(50mmol)을 얻었다.

[제3단계]

제2단계에서 얻은 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하이드록시나프탈렌-2-카본산 10.60g(50mmol), 베질 브로마이드 12.85g(75mmol), 85% 수산화칼륨 6.6g(100mmol), 요드화 나트륨 0.525g(3.5mmol), 에탄올 200ml 및, 종류수 25ml 혼합물을 100°C에서 환류시키면서 12시간동안 가열했다. 이 반응혼합물에, 10%수산화칼륨 50ml를 가지고 그 온도에서 2시간동안 환류시키면서 더 가열했다.

반응계를 실온까지 냉각시킨후, 그 반응생성물에 냉수를 가했다. 반응혼합물에 36% 염산을 가하여 산성화했다.

그 혼합물을 여과하여 침전물을 얻고, 툴루엔으로 재결정하여, 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카본산 13.08g(46.4mmol)을 얻었다.

[제4단계]

제3단계에서 얻은 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카본산 8.46g(30mmol), R-1'-트리후루오로메틸헵탄 5.52g(30mmol), 4-N,N-디메틸아미노피리딘 0.37g(3mmol) 및 염화메틸렌 80ml의 혼합물에, N,N'-디시클로헥실카보디이미드 6.80g(33mmol)을 함유한 염화메틸렌 용액 30ml를 2.5시간동안 실온에서 교반하면서 적하했다.

또한, 상기 반응을 15시간동안 실온에서 행하였다.

다음, 상기 반응혼합물을 여과하고, 그 여액을 농축했다. 얻어진 농축물을 컬럼 크로마토그래피에 의해서 분리하여 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시-2-나프탈렌카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 연황색 투명액 12.11g(27.03mmol)을 얻었다.

[제5단계]

제4단계에서, 얻어진 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시-2-나프탈렌카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 12.11g(27.03mmol)과, 5%팔라듐/탄소 촉매 1.21g 및 테트라하이드로후란 80ml의 혼합물에, 실온과

상압에서 교반하면서 48시간동안 수소가스를 불어 넣었다.

다음, 그 반응혼합물을, 셀라이트를 여과조제로서 사용하여 여과하고, 그 여액을 농축하여, 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하드록시-2-나프탈렌카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 9.65g(26.95mmol)을 연황색 액체로서 얻었다.

[제6단계]

제5단계에서 얻어진 1,2,3,4-테트라하이드로-6-하드록시-2-나프탈렌카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 0.36g(1mmol), 통상의 방법에 의해 얻어진 4-노나노일옥시벤조산 0.37g(1mmol), 4-N,N-디메틸아미노피리딘 0.02g(0.16mmol) 및 염화메틸렌 15ml의 혼합물에, N,N'-디시클로헥실카보디이미드 0.25g(1.2mmol)을 함유한 염화메틸렌 용액 3ml를 2시간에 걸쳐 실온에서 교반하면서 적하했다.

또한, 상기 반응을 실온에서 18시간동안 더 행하였다.

반응혼합물을 여과하고, 다음 그 영액을 농축했다. 얻어진 농축물을 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여, 무색반고체 0.45g를 얻었다.

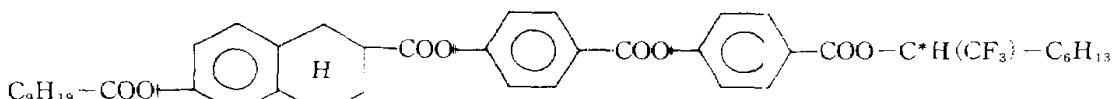
상기 반고체의 FD-질량 스펙트럼의 M/e값은 752였다.

상기 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 제1도에 나타냈다.

상기 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 분석결과, 상기 화합물은, 6-(4'-데카노일옥시비페닐-4-카보닐옥시)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2-카본산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르[예시화합물(3)]임이 확인됐다.

[실시예 2]

4-[4'-(6-데카노일옥시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조일옥시]벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르[예시화합물(31)]의 합성



…[31]

[제1단계]

4-벤질옥시벤조산 9.12g(40mmol), R-1-트리후루오로메틸헵탄을 7.36g(40mmol), 4-N,N-디메틸아미노피리딘 0.49g(4mmol) 및 염화메틸렌 200ml의 혼합물에, N,N'-디시클로헥실카보디이미드 9.06g(44mmol)을 함유한 염화메틸렌용액 43ml를 실온에서 교반하면서 1시간에 걸쳐서 적하했다.

또한, 상기 반응을 실온에서 7시간동안 실행했다.

그 반응혼합물을 여과하고, 얻어진 여액을 농축했다. 얻어진 농축물을 컬럼 크로마토그래피에 의해서 분리하여, 4-벤질옥시벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 무색액체 12.00g(30.1mmol)을 얻었다.

[제2단계]

제1단계에서 얻은 4-벤질옥시벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 12.00g(30.1mmol), 5% 팔라듐/탄소촉매 2.4g 및 테트라하이드로후란 50ml의 혼합물에, 실온, 상압하에서 교반하면서 19시간동안 수소가스를 불어넣었다. 반응혼합물을 셀라이트를 여과조제로서 사용하여, 여과하고, 얻어진 여액을 농축하여, 4-하드록시 벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 연황색 투명액 9.12g(30.0mmol)을 얻었다.

[제3단계]

제2단계에서 얻은 4-하드록시벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸에스테르 1.52g(5mmol), 4-벤질옥시벤조산 1.14g(5mmol), 4-N,N'-디메틸아미노피리딘 0.06g(0.5mmol) 및 염화메틸렌 30ml의 혼합물에, N,N'-디시클로헥실카보디이미드 1.03g(5mmol)을 함유한 염화메틸렌 용액 5ml를 실온에서 교반하면서 1.5시간에 걸쳐 적하했다.

또한, 반응을 실온에서 6.5시간 동안 행하였다.

상기 반응혼합물을 여과하고, 그 여액을 농축했다. 얻어진 농축물을 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여, 4-(4'-벤질옥시-벤조일옥시)벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 백색고체 2.06g(4.0mmol)을 얻었다.

[제4단계]

제3단계에서 얻은 4-(4'-벤질옥시-벤조일옥시)벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 2.06g(4.0mmol), 5% 팔라듐/탄소촉매 1.0g 및 테트라하이드로후란 20ml의 혼합물에, 실온, 상압하에서 교반하면서 7.5시간동안 수소가스를 불어넣었다. 반응혼합물을 셀라이트를 여과조제로서 사용하여, 여과하고, 얻어진 여액을 농축하여, 4-(4'-하드록시-벤조일옥시)벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 백색고체 1.70g(4.0mmol)을 얻었다.

[제5단계]

제4단계에서 얻은 4-(4'-하드록시-벤조일옥시)벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸에스테르 0.59g(1.4mmol), 실시예 1의 제3단계에서 얻은 1,2,3,4-테트라하이드로-6-벤질옥시나프탈렌-2-카본산 0.40g(1.4mmol), 4-N,N'-디메틸아미노피리딘 0.03g(0.25mmol) 및 염화메틸렌 20ml의 혼합물에, N,N'-디시

클로헥실카보디이미드 0.37g(1.8mmol)을 함유한 염화메틸렌 용액 3mI를 실온에서 교반하면서 1시간에 걸쳐 적하였다.

또한, 반응을 실온에서 4시간 동안 행하였다.

상기 반응혼합물을 여과하고, 그 여액을 농축했다. 얻어진 농축물을 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여, 4-[4'-(6-벤질옥시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 백색고체 0.082g(1.2mmol)을 얻었다.

[제6단계]

제5단계에서 얻은 4-[4'-(6-벤질옥시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 0.82g(1.2mmol), 5% 팔라듐/탄소촉매 0.40g 및 테트라하이드로후란 10mI의 혼합물에, 실온, 상압하에서 교반하면서 16시간동안 수소가스를 불어넣었다. 그 반응혼합물을 셀라이트를 여과조제로서 사용하여, 여과하고, 얻어진 여액을 농축하여, 4-[4'-(6-하이드록시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조일옥시]벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르의 백색고체 0.69g(1.15mmol)을 얻었다.

[제7단계]

제6단계에서 얻은 4-[4'-(6-하이드록시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조일옥시]벤조산 R-1'-트리후루오로메틸헵틸 에스테르 0.69g(1.15mmol), 데카논산 0.21g(1.22mmol), 4-N,N-디메틸아미노피리딘 0.02g(0.16mmol) 및 염화메틸렌 20mI의 혼합물에, N,N'-디시클로헥실카보디이미드 0.31g(1.5mmol)을 함유한 염화메틸렌 용액 3mI를 실온에서 교반하면서 1시간에 걸쳐 적하였다.

또한, 반응을 실온에서 1시간 동안 행하였다.

상기 반응혼합물을 여과하고, 그 여액을 농축했다. 얻어진 농축물을 컬럼크로마토그래피에 의해서 분리하여, 무색반고체 0.63g을 얻었다.

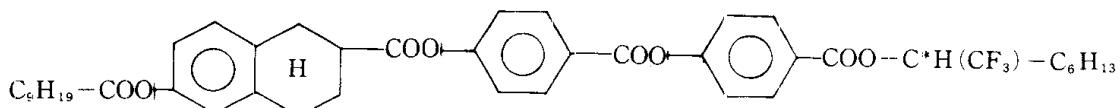
상기 반고체의 FD-질량 스펙트럼의 M/e값은 708이었다.

상기 화합물의 ¹H-NMR스펙트럼을 제2도에 나타냈다.

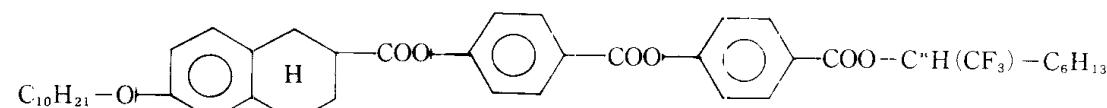
¹H-NMR스펙트럼 분석결과, 상기 화합물은, 4-[4'-(6-데카노일옥시-1, 2, 3, 4-테트라하이드로-2-나프토일옥시)벤조일옥시]벤조산 R-1'-메틸헵틸에스테르[예시화합물(31)]임으로 확인됐다.

[실시예 3]

실시예 2에서 얻어진 하기식으로 표시되는 예시화합물[31]과 하기식으로 표시되는 화합물[A]을 50 : 50의 혼합비로 혼합하여, 본 발명의 액정조성물을 제조했다.



…[31]



…[A]

얻어진 조성물의 상전이온도를 측정했다.

그 결과를 표 6에 나타냈고, 또한, 상기 예시화합물[31]의 상전이온도와 화합물[A]의 상전이온도도 나타냈다.

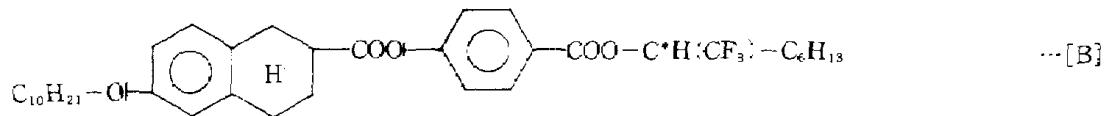
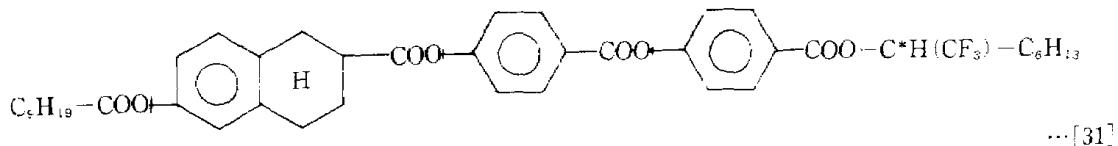
[표 6]

	Cry-SmC _A *	SmC _A *-SmA	SmA-Iso
[31]	33°C	81°C	135°C
[A]	44°C	78°C	94°C
[31](50%) + [A](50%)	<-30°C	56°C	113°C

주: 표 6에서, [31]은 상기 예시화합물[31]이고, [A]는 상기 화합물[A]임.

[실시예 4]

실시예 2에서 얻어진 하기식으로 표시되는 예시화합물[31]과 하기식으로 표시되는 화합물[B]을 90 : 10의 혼합비로 혼합하여, 본 발명의 액정조성물을 제조했다.



얻어진 조성물의 상전이온도를 측정했다.

그 결과를 표 7에 나타냈고, 또한, 상기 예시화합물[31]의 상전이온도와 화합물[B]의 상전이온도도 나타냈다.

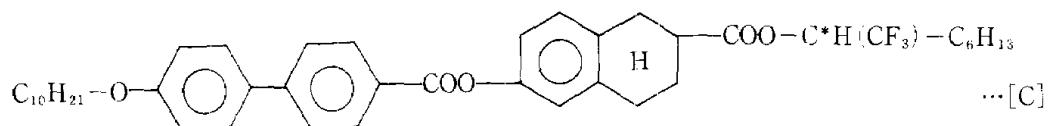
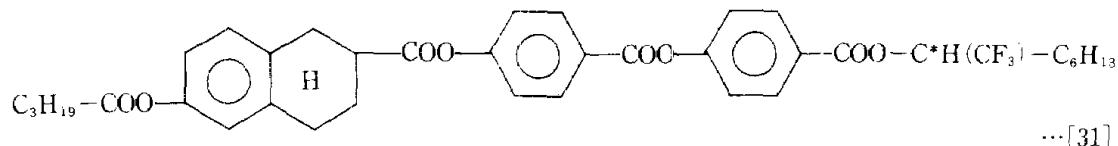
[표 7]

	Cry-SmC _A [*] 또는 Iso	SmC _A [*] -SmA	SmA-Iso
[31]	33°C	81°C	135°C
[B]	25°C	—	—
[31] (90%) + [B] (10%)	30°C	66°C	99°C

주: 표 7에서, [31]은, 상기 예시화합물[31]이고, [B]는 화합물[B]임.

[실시예 5]

실시예 2에서 얻어진 하기식으로 표시되는 예시화합물[31]과 하기식으로 표시되는 화합물[C]을 25 : 75의 혼합비로 혼합하여, 본 발명의 액정조성물을 제조했다.



얻어진 조성물의 상전이온도를 측정했다.

그 결과를 표 8에 나타냈고, 또한, 상기 예시화합물[31]의 상전이온도와 화합물[C]의 상전이온도도 나타냈다.

[표 8]

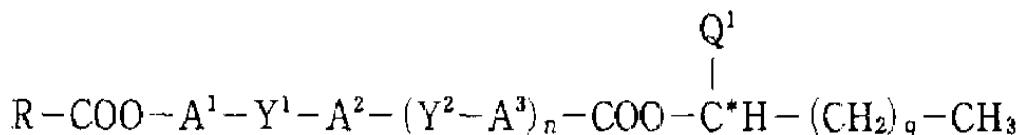
	Cry-SmC _A [*]	SmC _A [*] -SmA	SmA-Iso
[31]	33°C	81°C	135°C
[C]	25°C	99°C	130°C
[31] (25%) + [C] (75%)	<-30°C	87°C	125°C

주: 표 8에서, [31]은 상기 예시화합물[31]이고, [C]는 상기 화합물[C]임.

(57) 청구의 범위

청구항 1

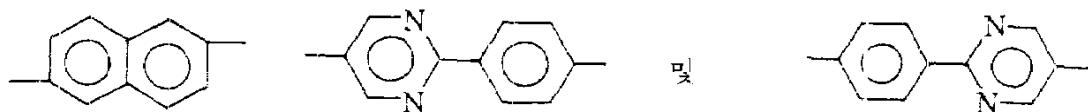
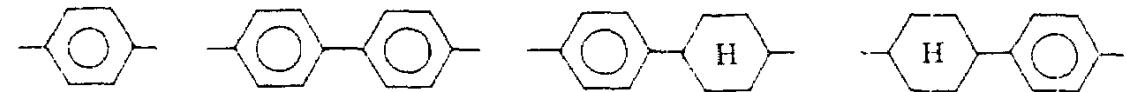
하기 식[1]로 표시되는 카본산 에스테르 화합물 :



상기 식중, R은 탄소수 3~20의 알킬기이고, n은 0 또는 1이고, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는

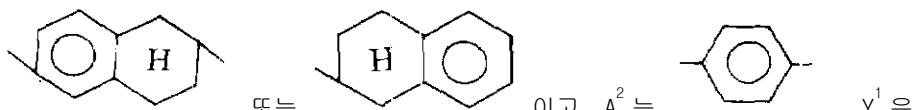


이고, 잔여 A^1 , A^2 , A^3 는 각각 독립적으로, 하기식의 기들로 이루어진 그룹에서 선택된 기이고,



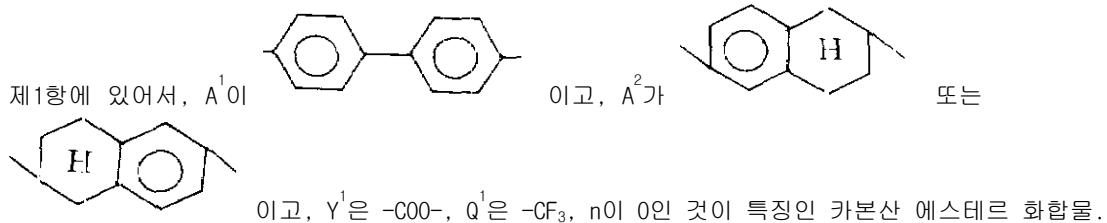
상기 식중, γ^1 과 γ^2 는, 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2O-$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, Q^1 은 $-CH_3$, $-CF_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_2F_5$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, n 은 4~12의 정수이다.

청구항 2



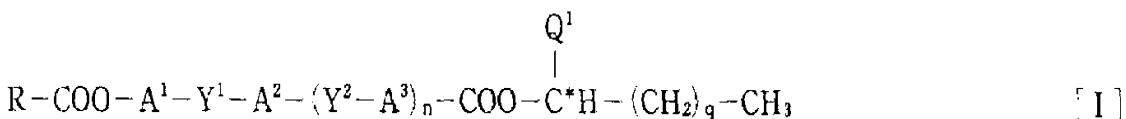
제1항에 있어서, A^1 이 또는 A^2 는 $-COO^-$, Q^1 은 $-CF_3$, n 이 0인 것이 특징인 카본산 에스테르 화합물.

청구항 3

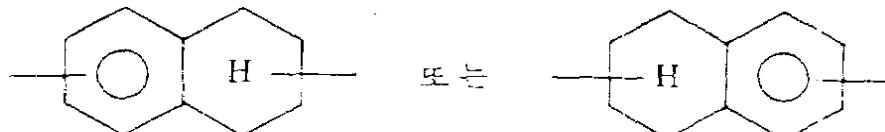


청구항 4

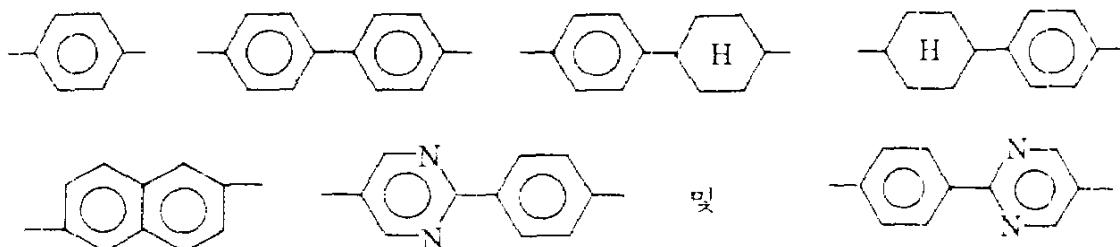
하기 식[1]로 표시되는 카본산 에스테르 화합물로 된 것이 특징인 액정물질 :



상기 식중, R은 탄소수 3~20의 알킬기이고, n은 0 또는 1이고, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는



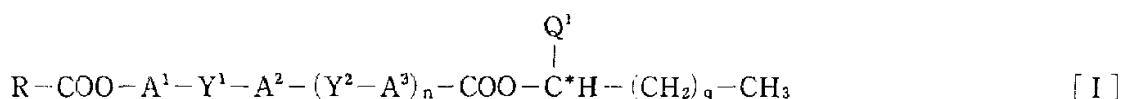
이고, 잔여 A^1 , A^2 , A^3 는 각각 독립적으로, 하기식의 기들로 이루어진 그룹에서 선택된 기이고,



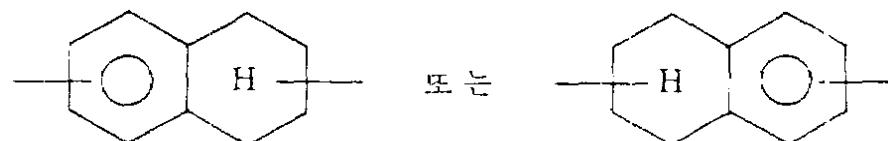
상기 식중, Y^1 과 Y^2 는, 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2O-$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, Q^1 은 $-CH_3$, $-CF_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_2F_5$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, q 는 4~12의 정수이다.

청구항 5

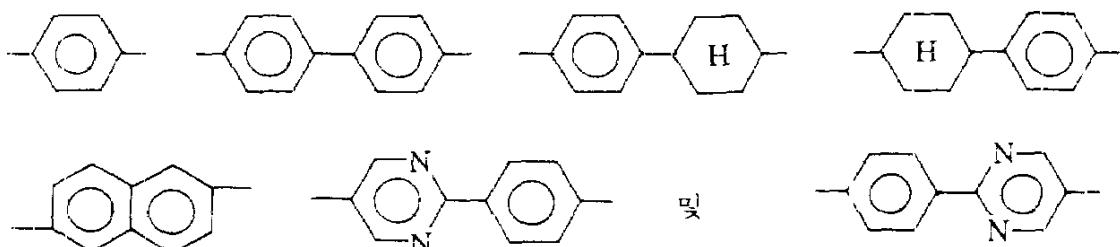
하기 식[I]로 표시되는 카본산 에스테르 화합물과, 이 카본산 에스테르 화합물이외의 액정화합물로 구성된 것이 특징인 액정조성물 :



상기 식중, R 은 탄소수 3~20의 알킬기이고, n 은 0 또는 10이고, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는



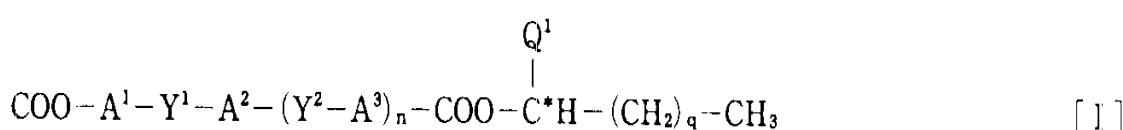
이고, 잔여 A^1 , A^2 , A^3 는 각각 독립적으로, 하기 식의 기들로 이루어진 그룹에서 선택된 기이고,



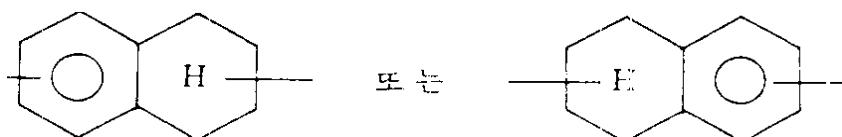
상기 식중, Y^1 과 Y^2 는, 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2O-$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, Q^1 은 $-CH_3$, $-CF_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_2F_5$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, q 는 4~12의 정수이다.

청구항 6

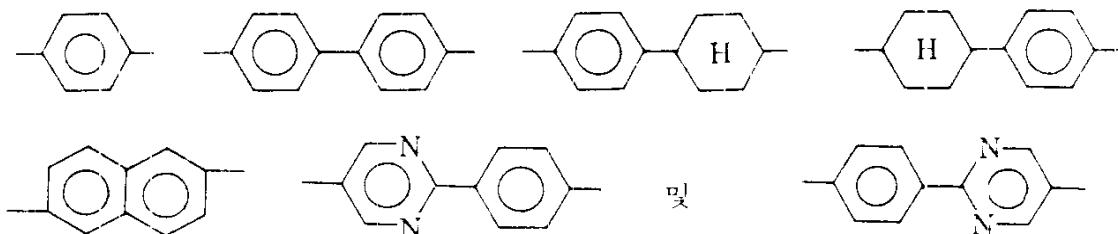
셀과 액정물질로 구성되고, 상기 셀은 서로 대향된 2개의 기판과 이 기판들간에 형성된 간극으로 구성돼 있고, 상기 간극에는 액정물질로 충전돼 있는 액정소자에 있어서, 상기 액정물질이 하기 식[I]로 표시되는 카본산 에스테르 화합물인 것이 특징인 액정소자 :



상기 식중, R 은 탄소수 3~20의 알킬기이고, n 은 0 또는 10이고, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는



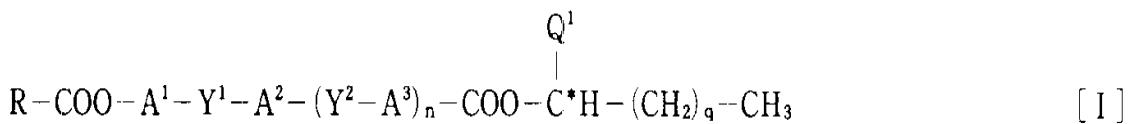
이고, 잔여 A^1 , A^2 , A^3 는 각각 독립적으로, 하기 식의 기들로 이루어진 그룹에서 선택된 기이고,



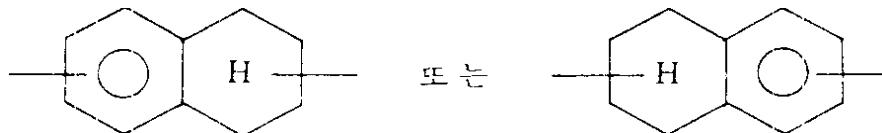
상기 식중, Y^1 과 Y^2 는, 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2O-$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, Q^1 은 $-CH_3$, $-CF_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_2F_5$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, q 는 4~12의 정수이다.

청구항 7

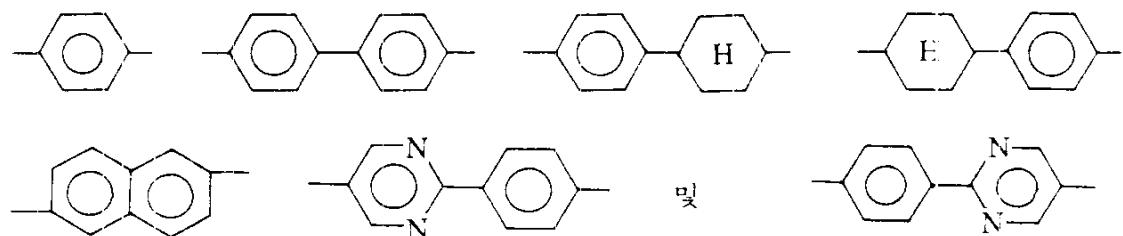
셀과 액정조성물로 구성되고, 상기 셀은 서로 대향된 2개의 기판과 이들 기판에 의해 형성된 간극으로 구성돼 있고, 상기 간극은 상기 액정조성물로 충전돼 있는 액정소자에 있어서, 상기 액정조성물이, 하기 식 [I]로 표시되는 카본산 에스테르 화합물과 이 카본산 에스테르 화합물이외의 액정화합물로 구성된 것이 특징인 액정소자 :



상기 식중, R 은 탄소수 3~20의 알킬기이고, n 은 0 또는 10이고, A^1 , A^2 , A^3 중 적어도 하나는



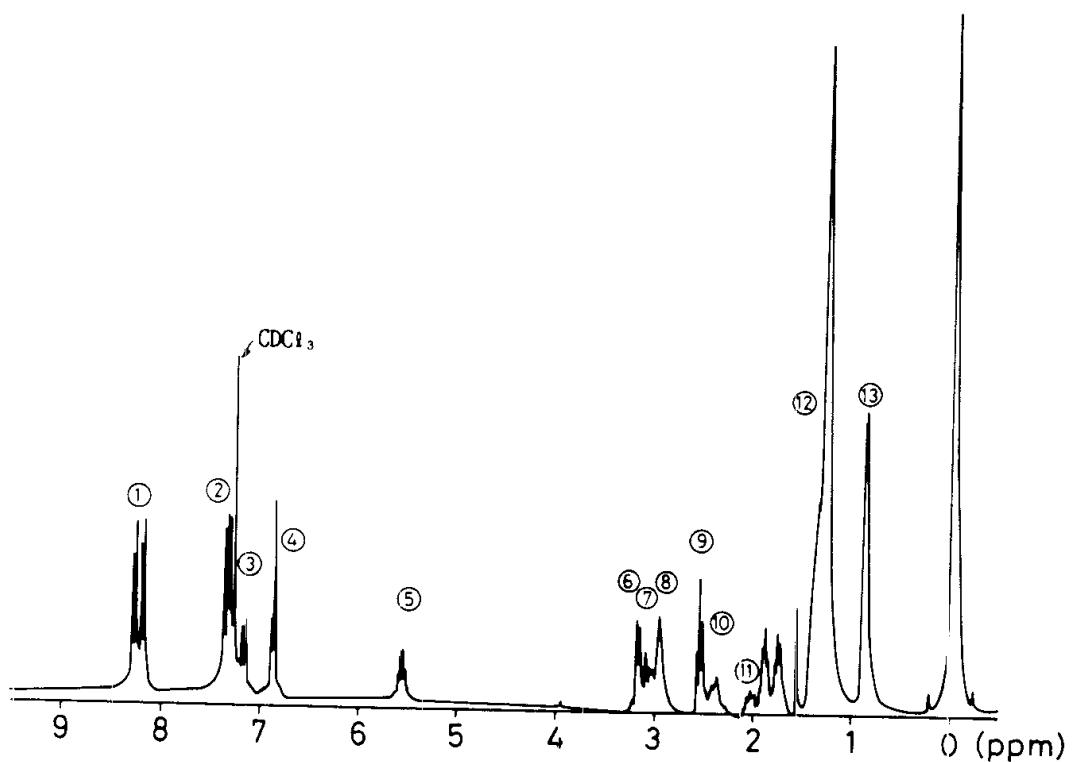
이고, 잔여 A^1 , A^2 , A^3 는 각각 독립적으로, 하기 식의 기들로 이루어진 그룹에서 선택된 기이고,



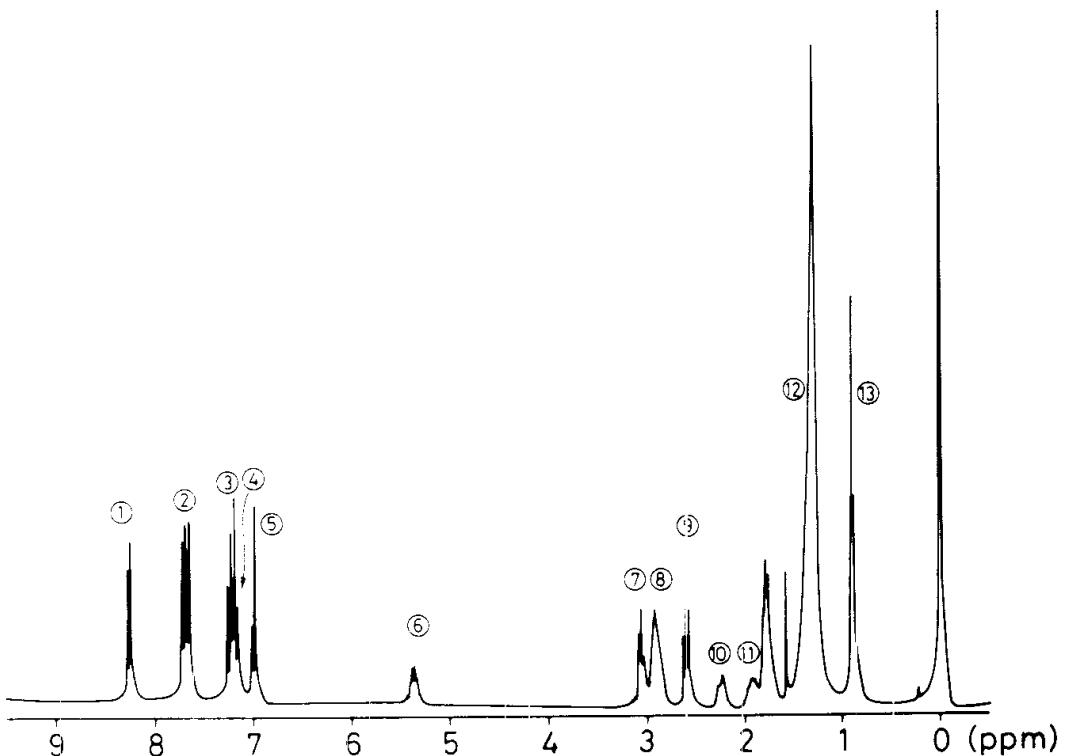
상기 식중, Y^1 과 Y^2 는, 각각 독립적으로, $-COO-$, $-CH_2CH_2-$ 및 $-CH_2O-$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고, Q^1 은 $-CH_3$, $-CF_3$, $-C_2H_5$ 및 $-C_2F_5$ 로 된 그룹에서 선택된 기이고 q 는 4~12의 정수이다.

도면

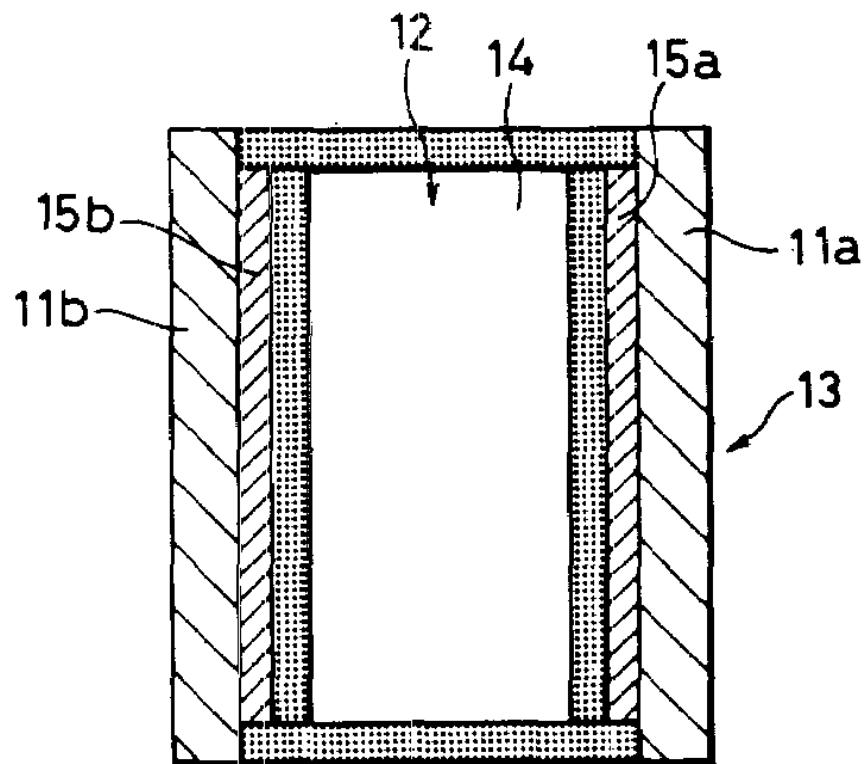
도면1



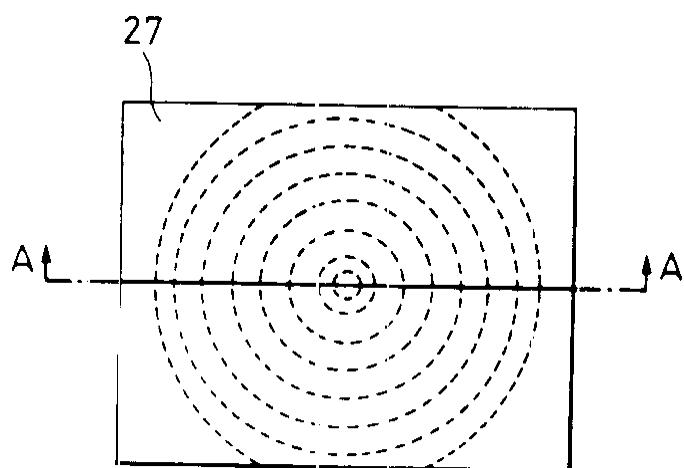
도면2



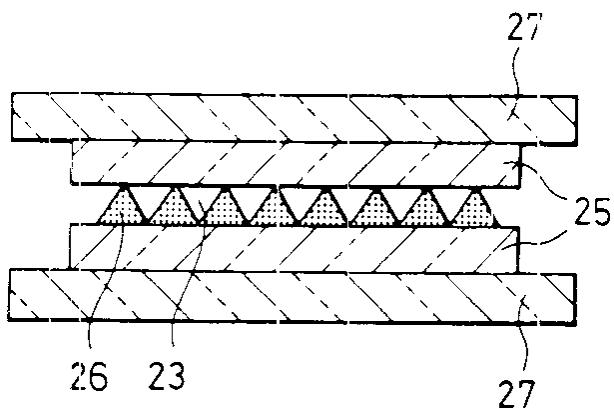
도면3



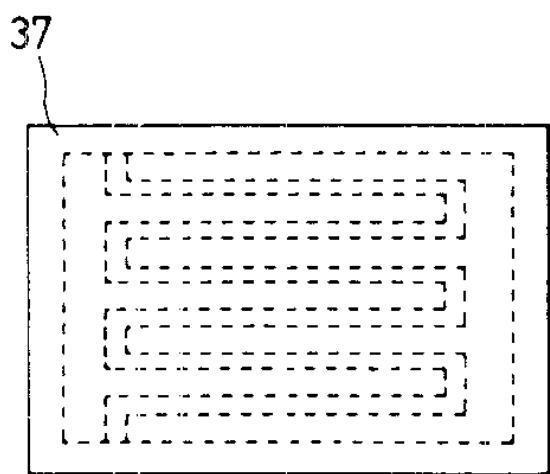
도면4a



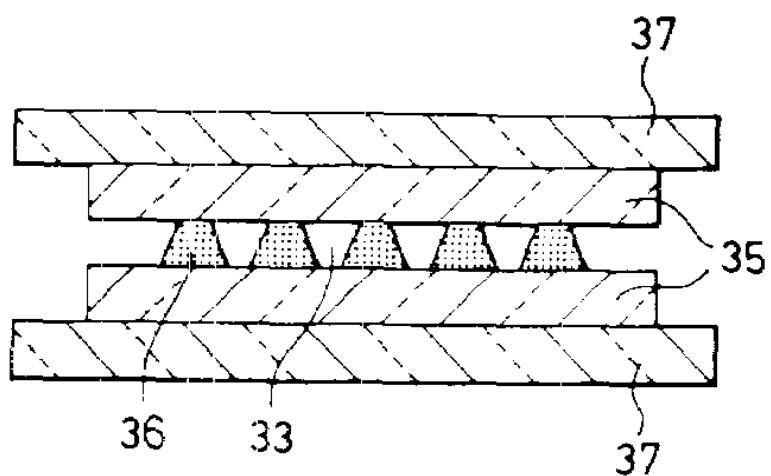
도면4b



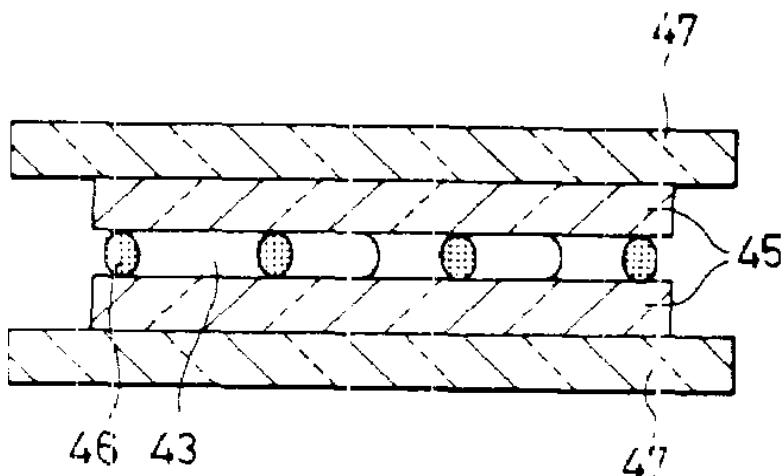
도면5a



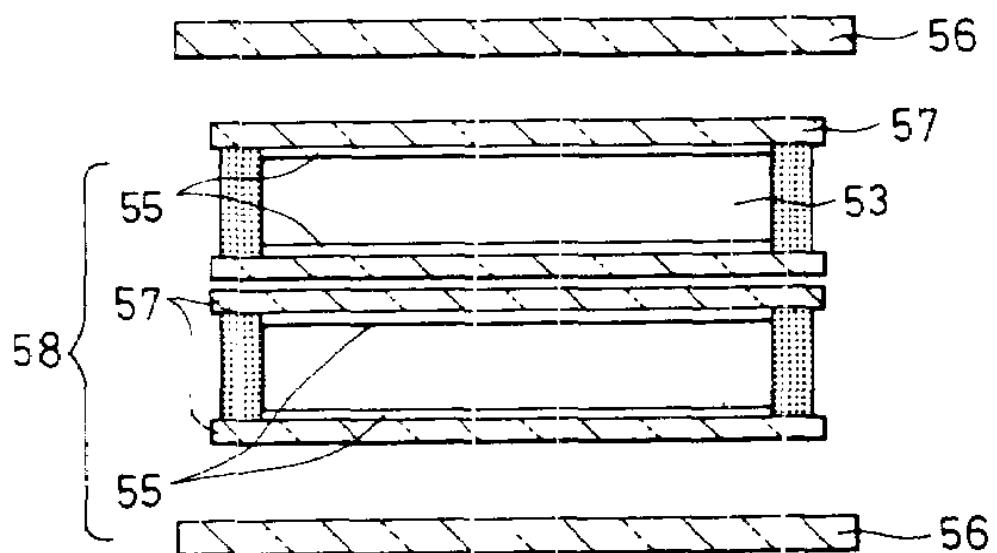
도면5b



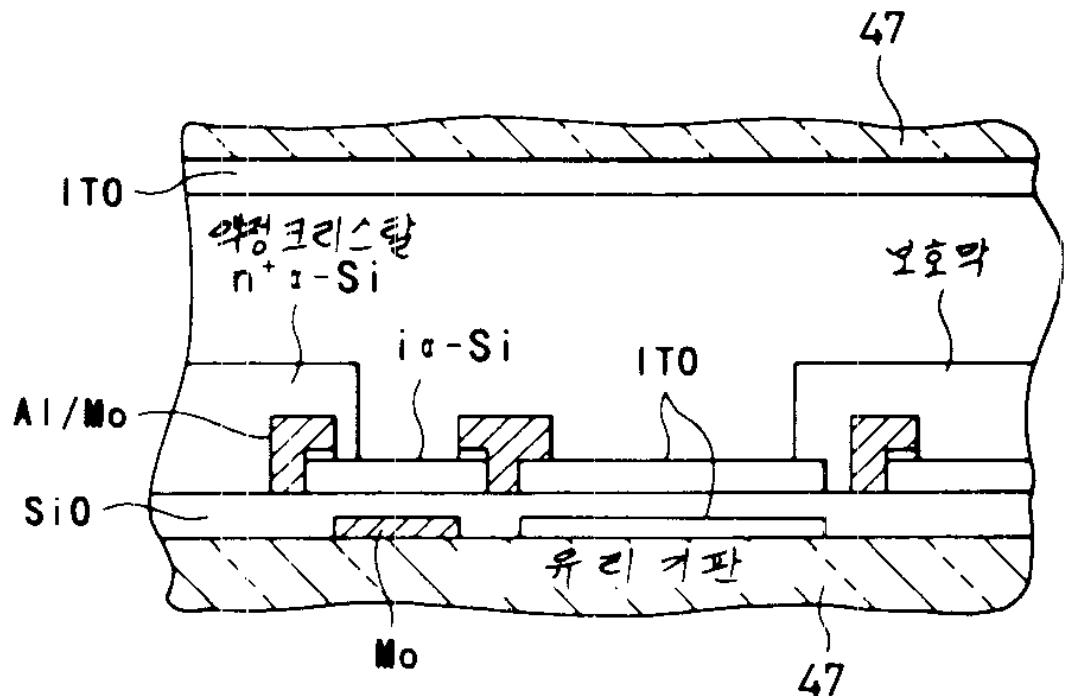
도면6



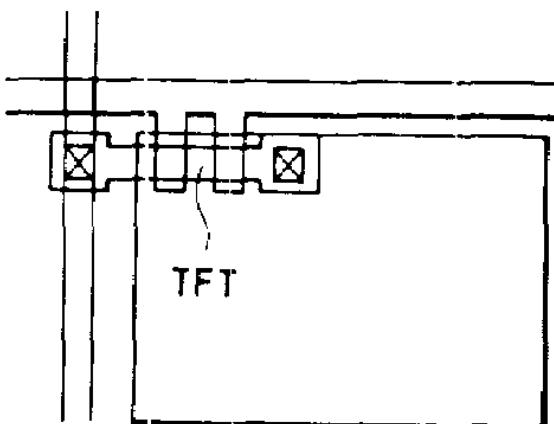
도면7



도면8a



도면8b



도면9

