

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5257876号  
(P5257876)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>G02F 1/13</b>	<b>(2006.01)</b>	G02F 1/13	500	
<b>C07C 255/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 255/54	CSP	
<b>C09K 19/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 19/20		
<b>C09K 19/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 19/02		

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-170268 (P2007-170268)  
 (22) 出願日 平成19年6月28日 (2007.6.28)  
 (65) 公開番号 特開2009-8897 (P2009-8897A)  
 (43) 公開日 平成21年1月15日 (2009.1.15)  
 審査請求日 平成22年6月27日 (2010.6.27)

特許法第30条第1項適用 平成19年2月15日 国立大学法人 弘前大学大学院理工学研究科物質理工学専攻主催の「平成18年度 弘前大学大学院理工学研究科物質理工学専攻修士論文発表会」に文書をもって発表

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成18年度、文部科学省、地域イノベーション創出総合支援事業「シーズ発掘試験」(高速応答性を有する新規液晶表示媒体の開発) 委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者 504229284  
 国立大学法人弘前大学  
 青森県弘前市文京町1番地  
 (74) 代理人 100119264  
 弁理士 富沢 知成  
 (72) 発明者 吉澤 篤  
 青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人  
 弘前大学内  
 (72) 発明者 佐藤 賢忠  
 茨城県神栖市東和田17番地1号三菱化学  
 株式会社 鹿島事業所内  
 審査官 清水 督史

最終頁に続く

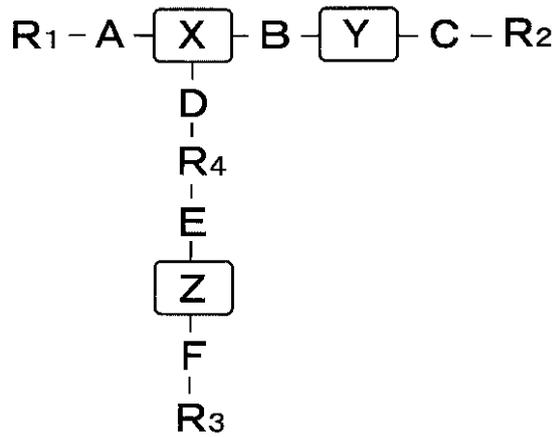
(54) 【発明の名称】 表示素子および表示用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式〔1〕または〔2〕により特定される化学構造を備えている表示用化合物と光学活性化合物とが混合されていることにより、ブルーIII相を示すことを特徴とする、表示用組成物。

【化1】



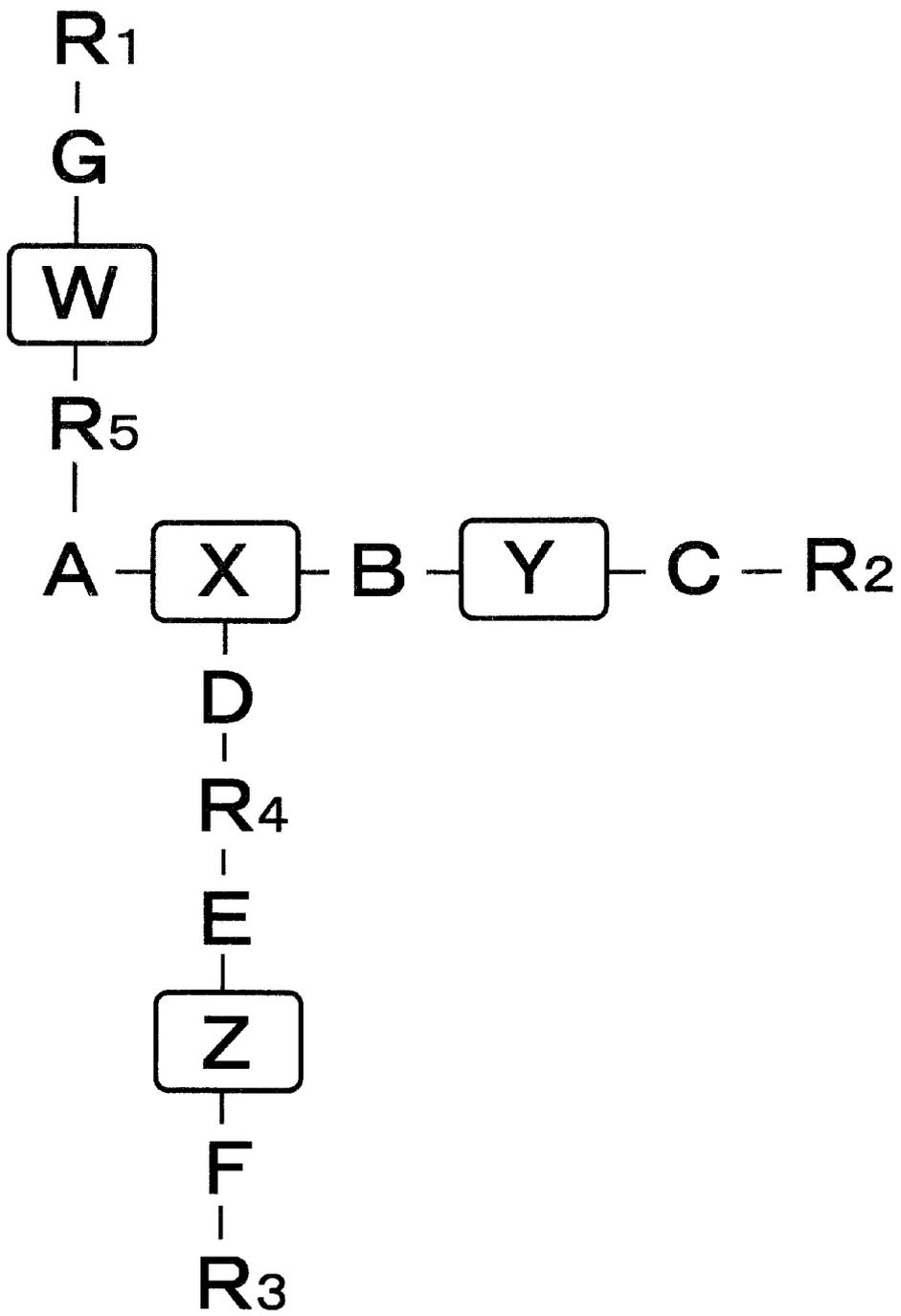
10

式[1]

(式中、A～Fはエーテル、エステルおよび単結合などの結合基、X、Y、Zはコアとよばれる堅い構造をもち、たとえば、ベンゼン、ピリミジン、シクロヘキサンなどからなり、その水素の一部がフッ素等のハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基で置換されているものも含み、R1～R3はアルキル基またはアルコキシ基、ハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基からなり、R4はアルキル基または単結合であることを表す。)

20

【化 2】



10

20

30

40

式[2]

50

10

(式中、A～Gはエーテル、エステルおよび単結合などの結合基、X、Y、Z、Wはコアとよばれる堅い構造をもち、たとえば、ベンゼン、ピリミジン、シクロヘキサンなどからなり、その水素の一部がフッ素等のハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基で置換されているものも含み、R1～R3はアルキル基またはアルコキシ基、ハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基からなり、R4、R5はアルキル基または単結合であることを表す。)

20

**【請求項2】**

ブルーIII相を示す温度範囲が8K以上であることを特徴とする、請求項1に記載の表示用組成物。

**【請求項3】**

請求項1または2に記載の表示用組成物を用いた表示素子。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明はブルー相とよばれる液晶相を表示媒質として用い、電界無印加時は光学的等方相を示し、電界印加時に光学的異方性を示すことにより表示を行う素子等に係り、特に、通常の液晶ディスプレイと異なり、液晶材料の配向プロセスが不要で、電界に対する応答が高速であり、かつ高いコントラストを実現可能な、表示素子および表示用組成物に関するものである。

**【背景技術】**

40

**【0002】**

液晶表示素子は、軽量で消費電力が小さいという特徴を持ち、パソコンモニター、携帯電話およびテレビ等に広く用いられている。しかし、電界に対する応答が遅く動画表示の精細度が不十分であること、黒表示においても光学的な異方性を持つため光が漏れるなどの欠点をもっている。さらには、液晶状態で用いるために配向処理というプロセスが必須となる。

**【0003】**

このような状況の中、最近では、ブルー相を用いた表示素子が報告されている。通常の液晶ディスプレイで用いられている液晶はネマチック液晶と呼ばれるものであり、位置の秩序は完全に失われているが、配向の秩序を持っている。一方、ブルー相(BP)はキラル

50

ネマチック液晶と等方性液体の間のごく狭い温度範囲（通常は1 K以下）に出現するものであり、高温側から出現する順序に対応してB P III、B P II、B P Iと分類されている。ブルー相は光学的に等方性であり、B P Iは体心立方、B P IIは単純立方の対称性を持つことが知られているが、B P IIIはこれらと異なり、アモルファスであって、構造はまだよくわかっていない。

【0004】

ブルー相に電場を印加した場合に起こる現象としては、以下のことが知られている（菊池、液晶，2005，9，82）。

1) 局所的な分子再配向、2) 格子歪み、3) 相転移

1) は比較的低電場で起こり、電場強度に応じて局所的に分子が再配向するものであり、誘起される複屈折は電場強度の二次に比例し（Kerr効果）、応答時間はマイクロ秒オーダーである。電場強度を大きくすると、2) が、続いて3) が生じる。2) は電場強度によって格子定数が変化する現象で、その応答時間はミリ秒オーダーである。3) はブルー相からキラルネマチック相、さらにはネマチック相へ転移する現象であり、その応答時間は秒以上のオーダーである。

10

【0005】

さて、ブルー相を表示媒体として用いる場合に問題となるのが、その狭い温度範囲である。これに関して菊池らは、ブルー相を示す液晶材料に高分子を添加することによりB P Iの温度範囲を顕著に広め、局所的再配向による数100マイクロ秒オーダーの高速応答を報告している（非特許文献1、2）。この表示方式は1)の局所的再配向を用いるものである。

20

【0006】

また、Colesらは、二量体液晶の組成物にキラルドーパントを添加することによりB P Iの温度範囲を広げ、電圧印加による格子歪みに由来するカラースイッチングを報告している（非特許文献3）。一方、媒質としてブルー相やキュービック相を使用し、Kerr効果を用いた表示素子も提案されている（特許文献1）。

【0007】

【特許文献1】特開2005-202390号公報「表示素子および表示装置」

【非特許文献1】H. Kikuchi et al., Nature Mater., 2002, 1, 64,

30

【非特許文献2】Y. Hisakado et al., Adv. Mater., 2005, 17, 96

【非特許文献3】H. Coles & M. N. Pivnenko, Nature, 2005, 436, 997

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記非特許文献1、2の表示方式は、高速応答の利点はあるものの、均一で明るい状態を作ることが難しいという欠点がある。また、非特許文献3の技術は、応答時間は10ms程度であるが、電界印加による複屈折の変化が十分とは言えず、明るい状態を表示することが難しいという欠点がある。また特許文献1開示技術においては、高速応答と良好な明表示の実証はなされていない。

40

【0009】

本願の目的は、かかる従来技術の問題を踏まえ、コントラストが良好であり、かつ高速応答が可能な表示素子を、またそれに用いる表示用組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本願発明者は、アモルファス状態のB P IIIを用い、電界印加でB P IIIからネマチック相への転移を高速に起こすことができれば、上記の問題を解決し、コントラストが良好で

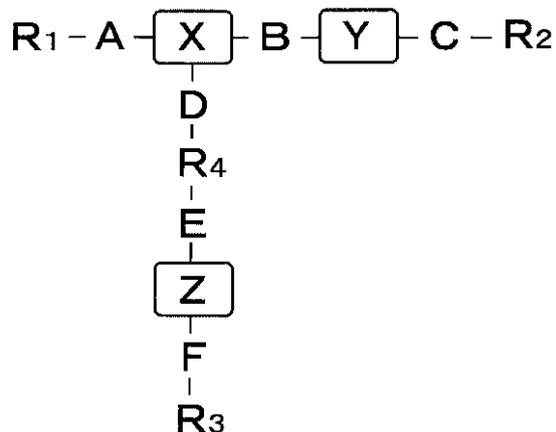
50

高速応答が可能な表示素子ができると考えた。一方また、本願発明者らは、分子二軸性とキラリティーを組み合わせることによりBPIIIを安定化できることを見出し、報告している(J. Rokunohe & A. Yoshizawa, J. Mater. Chem., 2005, 15, 275; A. Yoshizawa, M. Sato & J. Rokunohe, J. Mater. Chem., 2005, 15, 3285; 公開特許公報特開2006-347893)。このような分子二軸性キラル化合物に極性基を導入することでBPIIIを発現し、かつ電界応答可能な材料が得られることに想到し、実際の化合物の設計、合成、特性評価を経て、本発明に至った。すなわち、本願において特許請求される発明、もしくは少なくとも開示される発明は以下の通りである。

【0011】

(1) 下記一般式〔1〕または〔2〕により特定される化学構造を備えている表示用化合物と光学活性化合物とが混合されていることにより、ブルーIII相を示すことを特徴とする、表示用組成物。

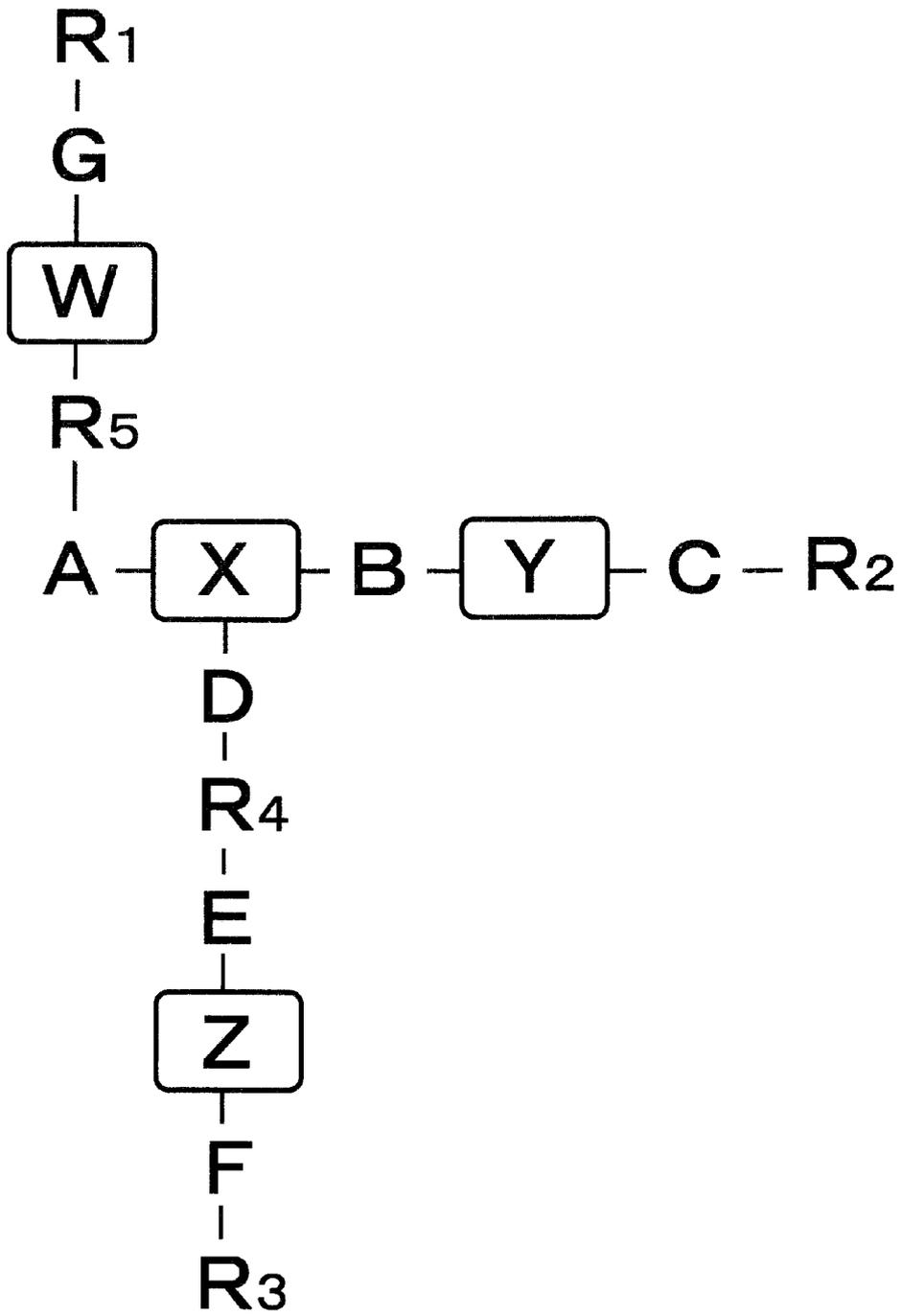
【化1】



式〔1〕

(式中、A～Fはエーテル、エステルおよび単結合などの結合基、X、Y、Zはコアとよばれる堅い構造をもち、たとえば、ベンゼン、ピリミジン、シクロヘキサンなどからなり、その水素の一部がフッ素等のハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基で置換されているものも含み、R1～R3はアルキル基またはアルコキシ基、ハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基からなり、R4はアルキル基または単結合であることを表す。)

【化 2】



10

20

30

40

式[2]

50

10

(式中、A～Gはエーテル、エステルおよび単結合などの結合基、X、Y、Z、Wはコアとよばれる堅い構造をもち、たとえば、ベンゼン、ピリミジン、シクロヘキサンなどからなり、その水素の一部がフッ素等のハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基で置換されているものも含み、R1～R3はアルキル基またはアルコキシ基、ハロゲン原子あるいはシアノ基などの極性基からなり、R4、R5はアルキル基または単結合であることを表す。)

20

**【0012】**

(2) ブルーIII相を示す温度範囲が8 K以上であることを特徴とする、(1)に記載の表示用組成物。

**【0013】**

(3) (1)または(2)に記載の表示用組成物を用いた表示素子。

30

**【0014】**

すなわち本発明の表示素子等は、ブルー相、特にブルーIII相(BPIII)を用いた表示方式に係るものである。上述の通り従来ブルー相は、その発現メカニズム故に、本質的に温度範囲が狭いことが難点であったが、本発明は従来よりも相当広い温度範囲を持つことによって表示の安定性を大いに高め、かつ高速応答性も兼ね備えたBPIII発現の表示方式を可能とした。本発明は、BPIIIによる安定的な表示を可能とする広い温度範囲を実現する手段として、化合物単独による方法も、実用材料開発がはるかに容易な点で有利である混合物による方法も、いずれの方法も可能であることを示した。

40

**【発明の効果】****【0015】**

本発明の表示素子および表示用組成物は上述のように構成されるため、これによれば、従来よりも相当広い温度範囲を持つことによって表示の安定性を大いに高め、コントラストが良好であって、かつ高速応答が可能な表示素子を実現することができる。また、化合物単独による方法の他、混合物による方法も可能であり、それにより、実用材料の開発を著しく容易化することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0016】**

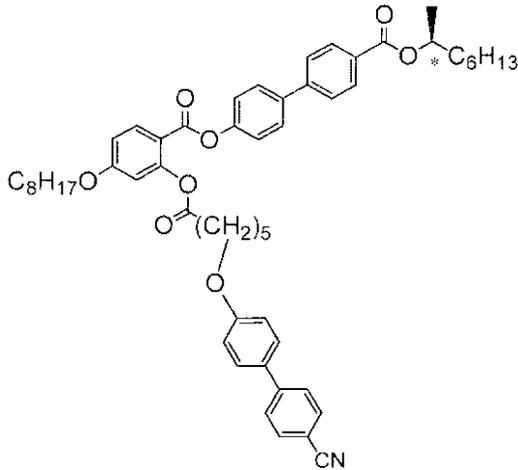
50

以下、本発明について詳細に説明する。

〔式3〕(化3)に、本発明表示素子に使用可能な表示用化合物の分子構造を示す。これは、本発明完成過程においてまず設計、合成した化合物である。以下、本発明に係る表示用化合物を「化合物I」と称するが、これは、〔式3〕に示すような具体的な構造のものを含み、上述〔式1〕(化1)、〔式2〕(化2)の一般式で示されるものを、総括的に「化合物I」とするものである。

【0017】

【化3】



式〔3〕

【0018】

〔式3〕(化3)に示す化合物Iは、これ単独で、液体から冷却すると49℃でBPIIを発現し、41℃でキラルネマチック(N\*)相へと転移した。融点は61℃であった。過冷却状態ではあるが、比較的広い温度範囲をもつBPIIIを発現した。この材料を媒質として用い、電界印加したところ、BPIIIからN相へ10ms以下で相転移した。

【0019】

〔式3〕(化3)に示した化合物I；

(S)-1-Methylheptyl 4'-{4-octyloxy-2-[6-[4-cyanobiphenyl-4'-yloxy]hexanoyloxy]benzoyloxy}biphenyl-4-carboxylate の合成方法は、下記の通りである。

4-cyano-4'-hydroxybiphenyl (0.83g, 6.0mmol)とethyl 6-bromohexanoate (1.3g, 6.0mmol)をacetone (60ml)に溶解した溶液に、炭酸カリウム (0.8g, 6.0mmol)を加えた。得られた反応混合物を還流下8時間撹拌した。沈殿物を濾別後、溶媒を除去した。残った混合物はtoluene-ethyl acetate (9:1)混合液を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーで精製し、エタノールから再結晶させて、中間生成物であるethyl 6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoateを得た。収量は、0.62g (30%)であった。

【0020】

ついで、得られたethyl 6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoate (0.56g, 1.7mmol)に水酸化ナトリウム溶液 (10ml, 3N)を加え、均一な懸濁状態となるまでTHFを加えた。得られた反応液を室温にて4日間撹拌した。加水分解完了後、懸濁液を塩酸 (5N)により0℃で中和した。粗生成物を濾別し、ジエチルエーテルと水で洗浄し、6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoic acidを得た。収量は、0.50g (9

10

20

30

40

50

6%)であった。

【0021】

ジクロロメタン(18ml)に溶解した6-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)hexanoic acid(0.12g, 0.4mmol)に、(S)-1-methylheptyl 4'-(2-hydroxy-4-octyloxybenzoyloxy)biphenyl-4-carboxylate(0.17g, 0.3mmol)、dicyclohexylcarbodiimide(0.083g, 0.4mmol)、4-(N,N-dimethylamino)pyridine(5mg, 0.04mmol)を加えた。(S)-1-methylheptyl 4'-(2-hydroxy-4-octyloxybenzoyloxy)biphenyl-4-carboxylateは、本願発明者らによる、特開2006-347893「新規T型化合物及びこれを含む液晶組成物」開示の方法により合成した。

10

【0022】

得られた溶液を室温にて18時間攪拌した。沈殿物をろ過除去し、溶媒を留去した後、残留物をトルエン-酢酸エチル(15:1)の混合溶液を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィで精製し、エタノールから再結晶して目的化合物を得た。収量は、0.10g(37%)であった。

得られた化合物の理化学的性質、分析装置仕様等は、下表1の通りである。

【0023】

【表1】

20

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300K, 400MHz, solvent CDCl<sub>3</sub>, standard TMS) δ: ppm  
 8.30(d, 1H, Ar-H), 9.51(z, 1, 8.0), d, 2H, Ar-H), 8.51(z, 1, 6.8), d, 2H, Ar-H), 7.85(d, 2H, Ar-H), 7.64-7.60(m, 3H, Ar-H), 7.48(d, 2H, Ar-H), 7.87(tz, 1, 7.25), d, 2H, Ar-H), 7.3-7.2(m, 2H, Ar-H), 6.94(d, 2H, Ar-H), 8.8(tz, 1, 6.88), d, 1H, Ar-H), 8.7-8.5(z, 2, 4.1), d, 6.66(d, 1H, Ar-H), 4.0-4.1(m, 5, 1, 5.1), m, 1, 4.4), (H<sub>2</sub>O), 4.02(s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.66(tz, 3, 9.7), 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.7-4.1(z), 2.66(t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.7-6.1(tz, 1, 8.5), 1.25(m, 25H, aliphatic-H), 0.89(t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.6-6.1(tz, 0.88), 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.6-3.1(tz), IR (FTS-300B, Bio-Rad Laboratories Inc., KBr) ν max/cm<sup>-1</sup>: 2930, 2858, 2225, 1737, 1607, 1495, 1253, 1103.  
 Elemental anal. (EA, 116), C: Instruments Ltd.) Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C, 75.77; H, 7.33; N, 4.62. Found: C, 76.15; H, 7.75; N, 4.68.

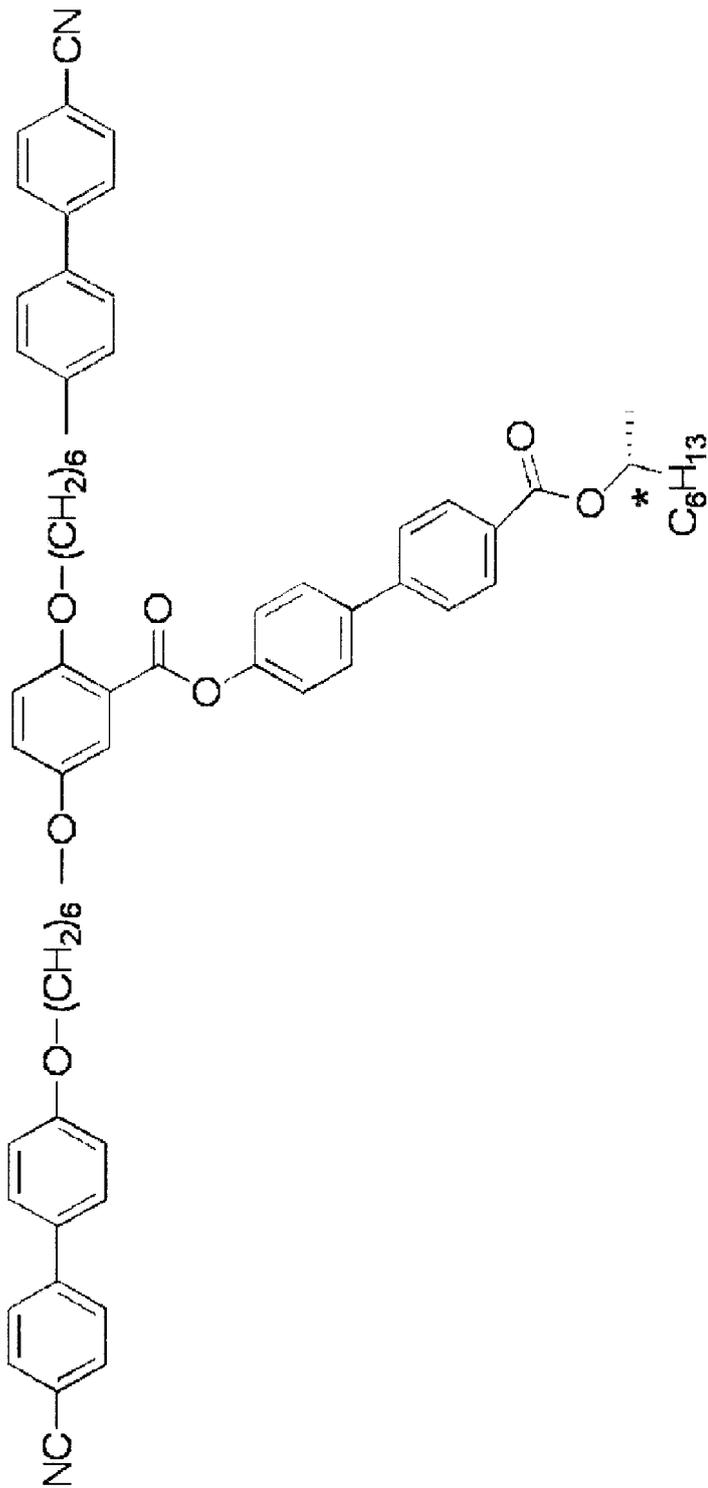
30

【0024】

〔式4〕(化4)に示す化合物Iも、単独で、BPIIIを発現した。冷却時92.2で液体からブルー相IIIが発現し、91.0でキラルネマチック相へ転移し、70.0で結晶化した。加熱時は結晶から93で液体となった。

【0025】

【化 4】



式〔4〕

10

20

30

40

50

10

20

I s o 9 2 . 2      B P I I I 9 1 . 0      N \* 7 0 . 0      C r y m p 9 3

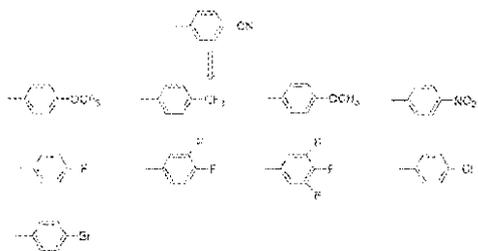
【 0 0 2 6 】

本発明に係る表示用化合物は、極性基の導入された分子二軸性キラル化合物の構造をとる。上述の2例(式〔3〕(化3)、式〔4〕(化4))はいずれも、極性基として - C N を用いたが、本願がこれに限定されることはいうまでもなく、たとえば - C N に替えて、下記式〔5〕に例示するような基を用いても、本発明所期の目的を果たし、十分な効果を得ることができる。

30

【 0 0 2 7 】

【化5】



式〔5〕

40

【 0 0 2 8 】

共に単独ではブルー相を発現しない本発明に係る化合物I(ただし、ノンキラルのもの。)と、S 8 1 1 等従来公知のキラル化合物とを、適度な割合で混合することにより、比較的広い温度範囲でブルー相を発現させることができる。この場合、本発明のノンキラル化合物Iは、ホスト化合物に相当する。

【 0 0 2 9 】

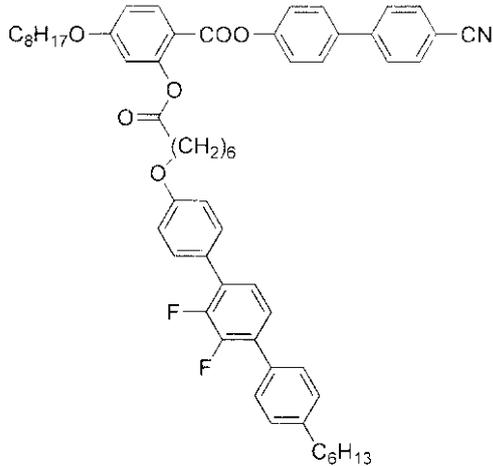
混合することによってブルー相が誘起されることは従来既知である。しかし、その温度

50

範囲は、単体と同様 1 K 以下と狭いことが問題だったところ、本発明はこれを解決することができたものである。以下に示す例は、本発明に係る化合物 I と S 8 1 1 (メルク社) とを等重量混合して得た液晶組成物であり、下記式〔6〕(化6)には、ここで用いた化合物 I の分子構造を、また式〔7〕(化7)には、S 8 1 1 の分子構造を示す。得られた液晶組成物は、B P III の温度範囲が 9 K となり、かなり広がった。このように、本発明の表示化合物 1 は、ブルー相を安定化することができる。

【0030】

【化6】

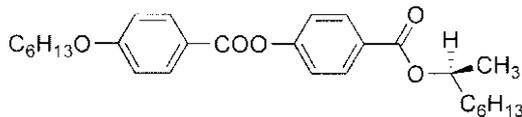


式〔6〕

Cry 71 [glass - 12.6] N150 (2.1) Iso

【0031】

【化7】



S811: Cry 41 [SmA 22] Iso

式〔7〕

Iso 49.3 B P III 42.0 N \*

【実施例】

【0032】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がかかる実施例に限定されるものではない。

図1は、本発明表示素子のセル構成を示す分解斜視説明図である。櫛形電極(電極間距離 10 μm)からなる基板1の上にスペーサーでギャップ間距離を調整して基板2を配置する。本実施例におけるセルギャップは 10 μm である。電極で挟まれた部分に B P III 相を発現する媒質(本実施例では化合物 I 上記式〔3〕(化3))を注入する。基板1、2の上下に偏光板を配置する。この際2つの偏光板は互いに直交し、かつそれぞれが電極方向と 45° の角度をなすように配置する。

【0033】

図2は、図1に示した表示素子に 4.7 V で電圧を印加した場合の電圧 - 透過率曲線を示すグラフである。ここで透過率 0% はセルに媒質を入れず、偏光板を互いに直交させた場

10

20

30

40

50

合の透過率を表し、透過率100%はセルに媒質を入れない状態で偏光板を平行に配置した場合の透過率を表す。電界無印加の際の透過率は0.85%であり、ブルー相の光学的等方性を反映して良好な暗状態が得られている。一方、電圧を82V印加した場合の透過率は55%であり、ネマチック相に転移し、配向ベクトルが電界方向に揃うことにより明るい明状態が得られている。

【0034】

次に、47において10Hz、±82Vの交流電界を印加した場合の応答時間を調べた。電界を印加した場合(ON)、電界を取り去った場合(OFF)の応答時間はいずれも8msであった。従来、ブルー相の電界印加相転移は秒以上のオーダーと考えられているが、本発明に係る、アモルファス状態のBPIIIでは100倍以上高速になることが示された。

10

【0035】

図3は、電圧印加時の応答時間の電圧依存性(47)を示すグラフである。電界強度の増加とともに応答時間が短くなっている。装置の制限で本実施例では±82Vまでの印加にとどまったが、さらに電界強度を大きくすることによって、1ms以下の応答となることが十分に予想された。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明は、たとえば、液晶テレビやパソコンモニターなどのディスプレイ用、光プリンターヘッド、ライトバルブ等のオプトエレクトロニクス関連素子として極めて有効なものであり、産業上利用価値が非常に高い発明である。

20

【図面の簡単な説明】

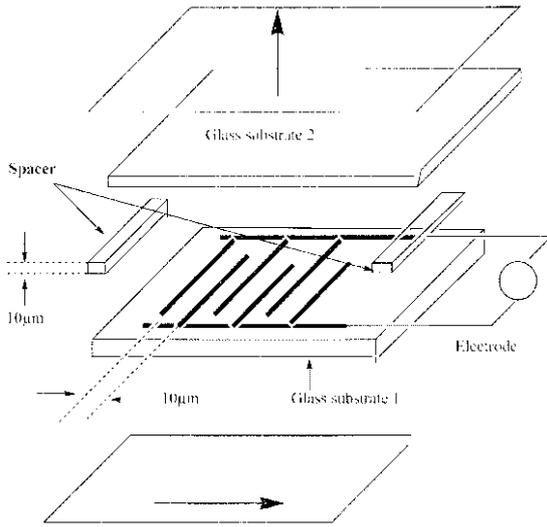
【0037】

【図1】本発明表示素子のセル構成を示す分解斜視説明図である。

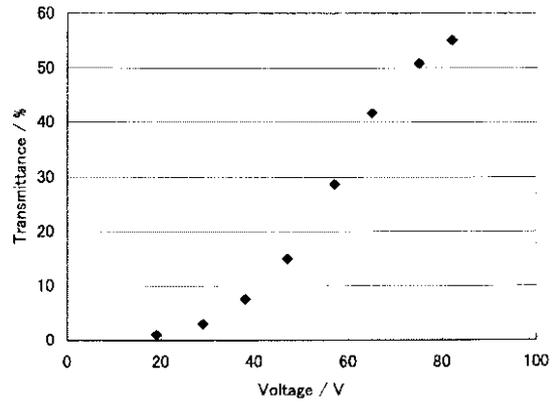
【図2】図1に示した表示素子に47で電圧を印加した場合の電圧-透過率曲線を示すグラフである。

【図3】電圧印加時の応答時間の電圧依存性(47)を示すグラフである。

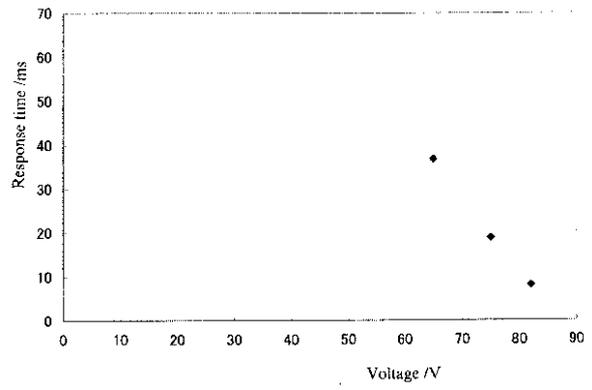
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2005/090520(WO, A1)

特開2006-347893(JP, A)

佐藤賢忠、吉澤篤、「T型キラル液晶オリゴマーの分子構造がブルー相発現に及ぼす効果」、日本液晶学会討論会講演予稿集、日本、2006年 9月13日、1A02

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/13

G02F 1/137

JSTPlus(JDramII)