

液晶の分子構造としきい電圧の温度依存性 (II)

石川 裕之, 戸田 敦郎, 西 哲夫, 松原 昭文,
岡田 裕之, 女川 博義, *杉森 滋, **宮下 和雄

1. はじめに

液晶ディスプレイは現在, 小型, 軽量, 低消費電力などの利点を生かし広く用いられるようになった。現在の主流はアクティブマトリクス駆動型 TN-LCD であり, この液晶材料として, 安定, 低しきい値でかつしきい値の温度依存性の小さな材料が求められている。その要求を満たす材料として, 最近, フッ素系ネマティック液晶が注目されており, 特に実用上重要なしきい値特性に関して, しきい値を決定する誘電率異方性, 弾性定数の温度依存性を中心に報告がなされている¹⁾。前回, 我々はフッ素置換基を有するフェニルビスクロヘキサン系液晶材料の分子構造としきい値電圧の温度依存性の関係を, 誘電率 $\epsilon_{//}$, ϵ_{\perp} 及び弾性定数 K_{ii} ($i = 1 \sim 3$) の温度依存性をふまえながら検討してきた。その結果, (1) $\Delta\epsilon$ の大小関係は, ベンゼン環周りの F 置換基方向の誘電率ベクトル成分を考慮することで説明できること, (2) メタ, パラ両位置に F 置換基を有する材料では, K_{11} と $\Delta\epsilon$ の温度依存性が等しくなり, よってしきい値の温度依存性が小さい, ということを報告した。今回, 従来検討の一環として, (1) パラ位置置換基の効果, (2) アルキル基長の効果, (3) ビフェニル基化の効果, (4) 骨格間の結合基の効果, についてしきい値電圧, 誘電率, 弾性定数の温度依存性を検討したので報告する。

2. 物性定数の導出方法

物性定数の導出は, Gruler らにより報告されている手法に従って行った。^{3,4)} 以下簡単に説明する。平行配向させたセルに電界を印加すると分子配向に変形が誘起され, このときのしきい値電圧 $V_{th,a}$ は次のように表される。

$$V_{th,a} = \pi \{ K_{11} / (\epsilon_0 \Delta\epsilon) \}^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp} \quad (2)$$

ただし, $\epsilon_{//}$, ϵ_{\perp} はそれぞれ誘電率の長軸, 短軸方向成分である。ここで, しきい値電圧を測定することにより K_{11} を求めることができる。また, $V/V_{th,a}$ と C/C_{\perp} の関係を実験値と対応させ, カーブフィッティングすることにより x を求めることができ, $x = K_{33}/K_{11} - 1$ より K_{33} を決定できる。

TN セルのしきい値電圧 $V_{th,t}$ は次のように表される。

$$V_{th,t} = \pi \left\{ \frac{K_{11} + (K_{33} - 2K_{22})/4}{\epsilon_0 \Delta\epsilon} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

TN セルのしきい値電圧を測定することにより K_{22} を求めることができる。

* チッソ(株)横浜研究所 ** 富山工業高等専門学校

3. 実 験

3.1 使用セル

測定には直径10mmの円形のITO電極付きのガラス基板に配向剤を塗布し、ラビングを行い、間隔10μmで貼り合わせたセルを使用した。配向剤はアルキル基の効果を調べる実験、及びシクロヘキシルビフェニル系化合物についての実験にはポリイミド系の低プレチルト用(≤3°)配向膜を使用し、それ以外の実験にはPVAを使用した。また、ラビング方向が反平行のアンチパラレルセルと90°ねじったツイストセル(カイラル剤C15 0.5wt%)を使用した。

3.2 使用液晶

パラ位置の効果を調べるために使用した液晶材料をTable 1に示す。メタ位置にF置換基、パラ位置にCH₃, F, CN, H置換基を有するフェニルビシクロヘキサン系化合物を用いた。mixture BはパラH置換基の効果を調べるために、混合によりN液晶温度範囲を広げて使用した。

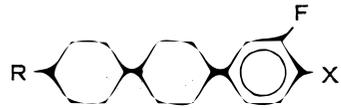
アルキル鎖長の効果を調べるために使用した液晶材料をTable 2に示す。アルキル鎖はC₂H₅, C₃H₇, C₅H₁₁と変えた。

ビフェニル基の効果を調べるために使用した液晶材料をTable 3に示す。フェニルビシクロヘキサンをシクロヘキシルビフェニルとし、メタ・パラ位置にF置換基、及びメタ位置にのみF置換基を有する材料を用いた。

骨格間の結合基の効果を調べるために使用した液晶材料をTable 4に示す。骨格間に-CH₂CH₂-

Composition	Transition Temp. /°C	Cr - N - Iso	
		Cr	N
3CHB ³ 4F ₂	-67.9 -96.6 -		
3CHB ⁴ F	-88.0 -142.0 -		
3PBC ³ 4F ₂	-44.2 -118.0 -		

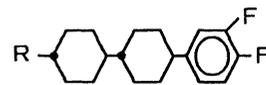
Table 3 ビフェニル基の効果を調べるために使用した液晶



材料名	R	X	Cr - N - Iso	
3PBC ³ F ⁴ C	C ₃ H ₇	CN	54.7	207.8
3PBC ³ 4F ₂	C ₃ H ₇	F	44.2	118.0
mixture B [*]	C ₃ H ₇	H	R T	88.5
	C ₅ H ₁₁	H		
2PBC ³ F ⁴ 1	C ₂ H ₅	CH ₃	63.0	118.3

mixture B^{*} 3PBC³F:5PBC³F=1:1の混合材料

Table 1 パラ位置の効果を調べるために使用した液晶材料



R	Transition Temp. /°C	
	Cr	N Iso
2PBC ³ 4F ₂	-51.8	-85.4 -
3PBC ³ 4F ₂	-44.2	-118.0 -
5PBC ³ 4F ₂	-45.2	-125.0 -

Table 2 アルキル基の効果を調べるために使用した液晶

材料名	分子構造	Transition Temp. /°C	
		Cr	N Iso
3H2P ³ 4F ₂	C ₆ H ₇ -CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₃ (F) ₂	39.8	105.1
5H2P ³ 4F ₂	C ₆ H ₁₁ -CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₃ (F) ₂	38.6	110.3
3PBC ³ 4F ₂	C ₆ H ₇ -C ₆ H ₃ (F) ₂	44.2	118.0
5PBC ³ 4F ₂	C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₃ (F) ₂	45.2	125.0
3HHE ⁴ F	C ₆ H ₇ -C ₆ H ₄ (F)-COO-C ₆ H ₄ (F)	70.5	183.1
5HHE ⁴ F	C ₆ H ₁₁ -C ₆ H ₄ (F)-COO-C ₆ H ₄ (F)	65.2	181.0
3PBC ⁴ F	C ₆ H ₇ -C ₆ H ₄ (F)	88.6	158.5

Table 4 骨格間の結合基の効果を調べるために使用した液晶

メタ・パラ位置にF置換基を有する材料，及び骨格間に-COO-，パラ位置にF置換基を有する材料を用いた。

4. 結果, 考察

4.1 パラ位置置換基の効果について

アンチパラレル，及びツイストセルのしきい値電圧の温度依存性を Fig.1.1 に示す。パラ位置にCN基，F基をもつ材料で低しきい値，及びその温度依存性が小さいことが確認された。また，ツイストセルのしきい値電圧はアンチパラレルセルと同様の特性を示し，2PBC³F⁴1以外はアンチパラレルセルの特性を高電圧側に平行移動した特性を示した。

$\Delta\epsilon$ 及び ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} の温度依存性を Fig.1.2, 1.3 に示す。 $\Delta\epsilon$ はパラ位置の置換基がCH₃, H, F, CNの順に絶対値及びその温度依存性が大きくなった。また，極性の大きいCN基の効果は ϵ_{\parallel} のみならず ϵ_{\perp} にも影響した。また， $\Delta\epsilon$ と同様の大小関係となった。

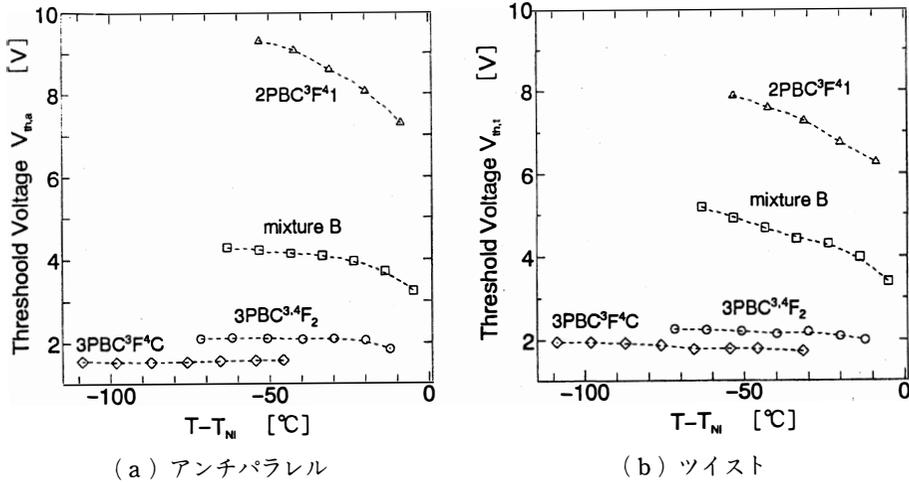


Fig. 1.1 しきい値電圧の温度依存性

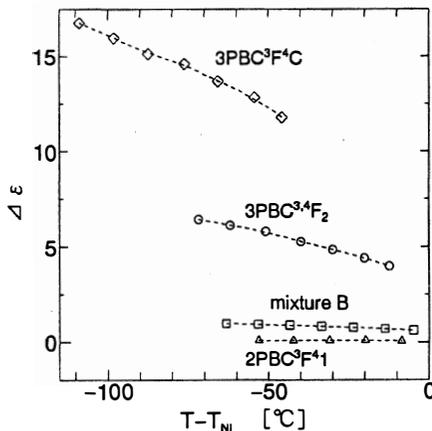


Fig. 1.2 誘電率異方性の温度依存性

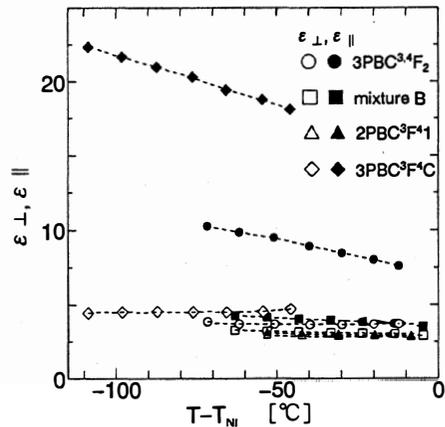


Fig. 1.3 誘電率の温度依存性

K_{11} の温度依存性を Fig. 1.4 に示す。 K_{11} については、液晶分子の長軸方向に結合する置換基が長いほど大きく、その温度係数は置換基によって異なった。また、 $\Delta\epsilon$ と同様の大小関係となった。

K_{22} , K_{33} に関しては本液晶系のしきい値の大小関係、及び温度依存性に対して大きく影響しなかった。特に、 CH_3 基の場合では $K_{33}-2K_{22}$ は負となった。

$\Delta\epsilon$ 及び K_{11} の $T-T_{NI}=-50[\text{C}]$ における温度係数を Fig. 1.5 に示す。F 及び CN 置換基で両者の温度依存性が等しくなり、この材料で低しきい値及びその温度依存性が小さい特性が得られた。

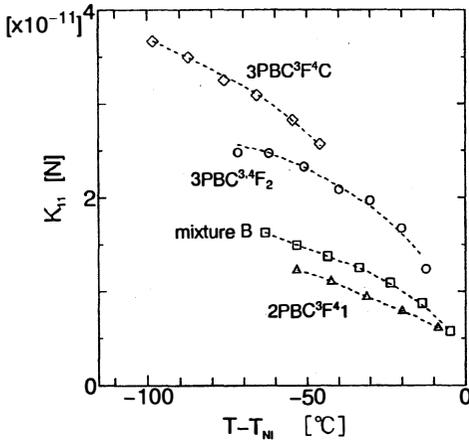


Fig. 1.4 弾性定数 (K_{11}) の温度依存性

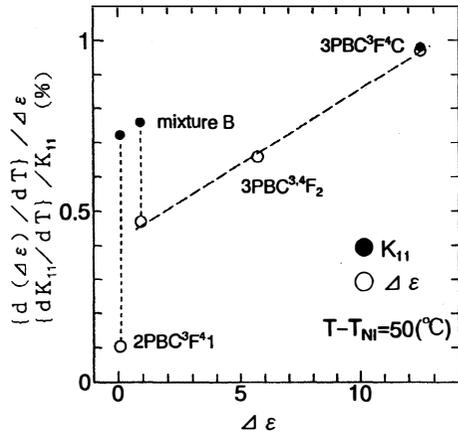


Fig. 1.5 $\Delta\epsilon$ と K_{11} の温度係数

4.2 アルキル基の効果について

アンチパラレル、及びツイストセルのしきい値電圧の温度依存性を Fig. 2.1 に示す。両者とも各材料に温度依存性がなく、アルキル基長が短い材料ほどその値は低くなった。

$\Delta\epsilon$ の温度依存性を Fig. 2.2 に示す。温度依存性は各材料とも等しい。アルキル基長の短い材料ほど $\Delta\epsilon$ の値は大きいですが、それほど大きな違いはない。よって、アルキル基長が $\Delta\epsilon$ に与える影響は小さいと考えられる。

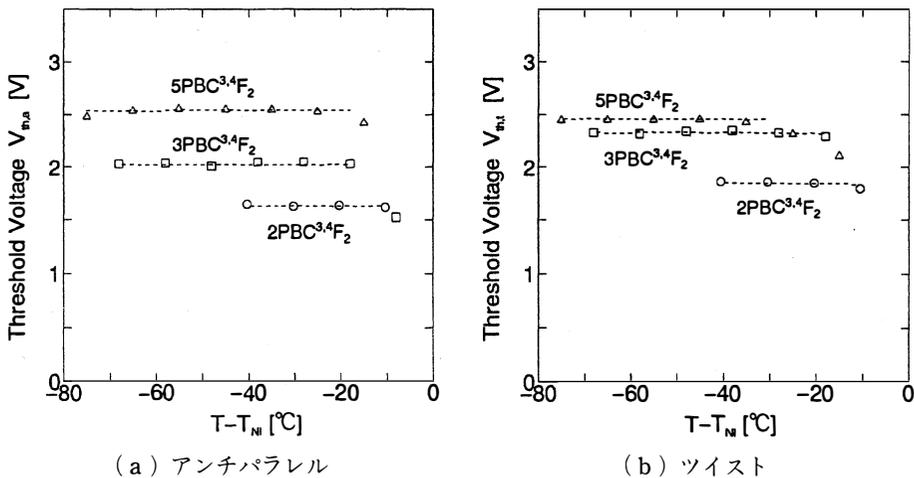


Fig. 2.1 しきい値電圧の温度依存性

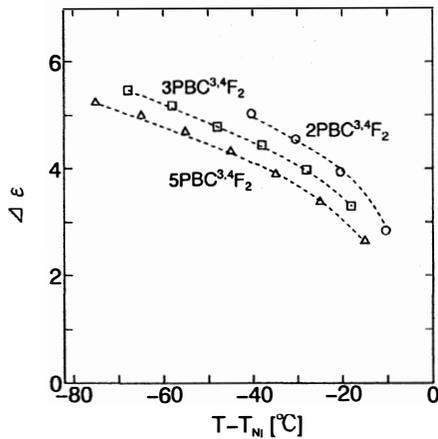


Fig. 2.2 誘電率異方性の温度依存性

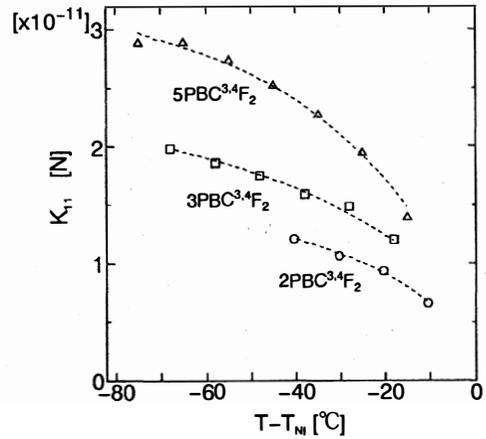


Fig. 2.3 弾性定数 (K_{11}) の温度依存性

K_{11} の温度依存性を Fig. 2.3 に示す。温度依存性は各材料ともほぼ等しくなった。各材料間での弾性定数の大きさはアルキル基長が長いほど大きくなり、 $\Delta\epsilon$ の変化分より大きかった。

$\Delta\epsilon$ 及び K_{11} の $T - T_{NI} = -40$ [°C] における温度係数を Fig. 2.4 に示す。 K_{11} は材料によらず約 1 [%/°C] の温度係数をもつことがわかる。 $\Delta\epsilon$ は 1 [%/°C] 前後の温度係数を持ち、 $\Delta\epsilon$ に比例していると考えられる。よって、アルキル基の長さは $\Delta\epsilon$ 及び K_{11} の温度依存性に寄与せず、アルキル基長の長さの変化による弾性定数の変化がしきい値電圧の大小に影響することがわかった。

4.3 シクロヘキシルビフェニル系化合物について

アンチパラレル、及びツイストセルのしきい値電圧の温度依存性を Fig. 3.1 に示す。どちらも 3CHB⁴F は温度

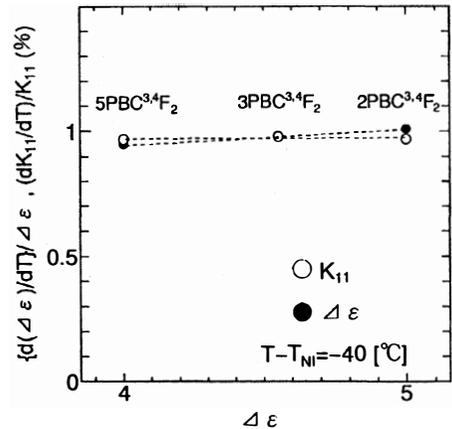
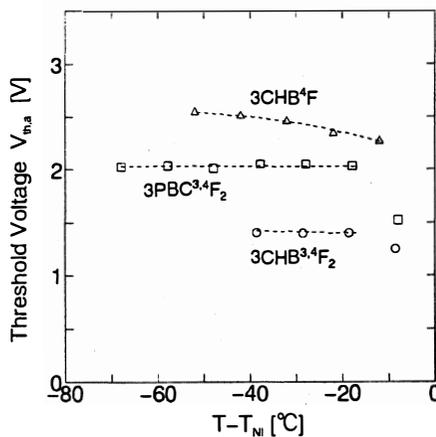
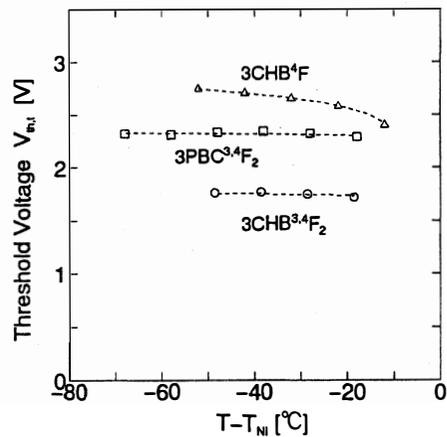


Fig. 2.4 $\Delta\epsilon$ と K_{11} の温度係数



(a) アンチパラレル



(b) ツイスト

Fig. 3.1 しきい値電圧の温度依存性

とともにしきい値電圧は低くなるが、 $3\text{CHB}^{3,4}\text{F}_2$ は温度依存性がないことがわかる。よって、シクロヘキシルビフェニル系の化合物についてもフェニルビシクロヘキサは化合物と同様に、ベンゼン環のメタ・パラ両位置にF置換基を持つものはしきい値電圧の温度依存性がないことが確認された。

$\Delta\epsilon$ と K_{11} の $T - T_{NI} = -40[^\circ\text{C}]$ における温度係数を Fig. 3.2 に示す。 $3\text{CHB}^{3,4}\text{F}_2$ と $3\text{CHB}^4\text{F}$ の温度係数は等しいので、骨格の等しい材料は K_{11} の温度係数が等しいと考えられる。 $\Delta\epsilon$ の温度係数は $\Delta\epsilon$ に比例している。よって、材料による温度係数の変化は、シクロヘキシルビフェニル化合物についてもフェニルビシクロヘキサン化合物と同様に考えられる。

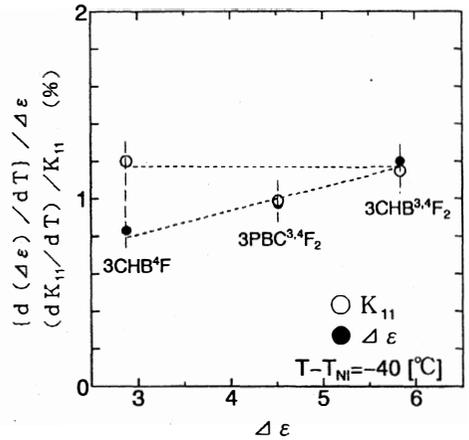


Fig. 3.2 $\Delta\epsilon$ と K_{11} の温度係数

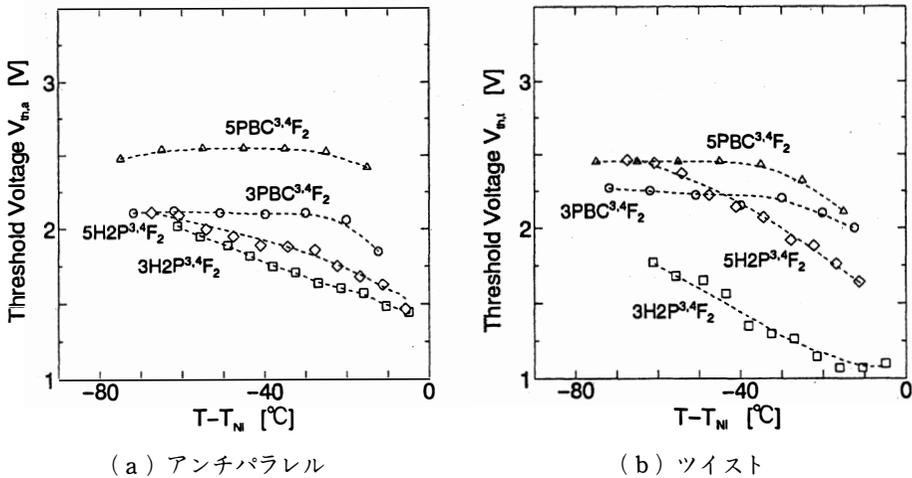


Fig. 4.1.1 しきい値電圧の温度依存性

4.4 骨格間の結合基の効果について

4.4.1 骨格間に結合基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を持つ場合

アンチパラレル、及びツイストセルのしきい値電圧の温度依存性を Fig. 4.1.1 に示す。骨格間に結合基を持たない材料と比較すると、結合基を持つ材料は温度依存性が大きくなり、しきい値電圧の値は低下した。

$\Delta\epsilon$ の温度依存性 (主に $\epsilon_{||}$ に寄与)、及びその値は結合基の有無に対して大きな違いはみられなかった。

K_{11} の温度依存性を Fig. 4.1.2 に示す。結合基を有する材料で K_{11} の低下がみられ、その温度依存性も大きくなった。しきい値電圧の低下は K_{11} の低下が寄与したものと考えられる。

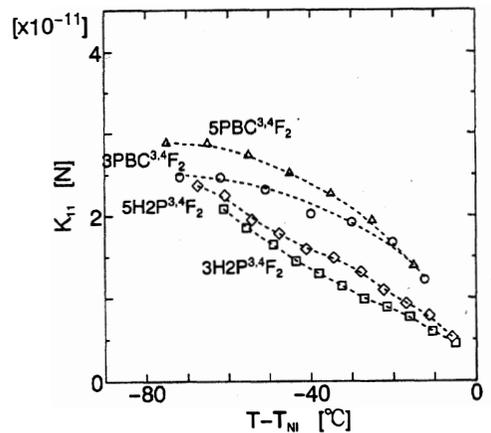


Fig. 4.1.2 弾性定数 (K_{11}) の温度依存性

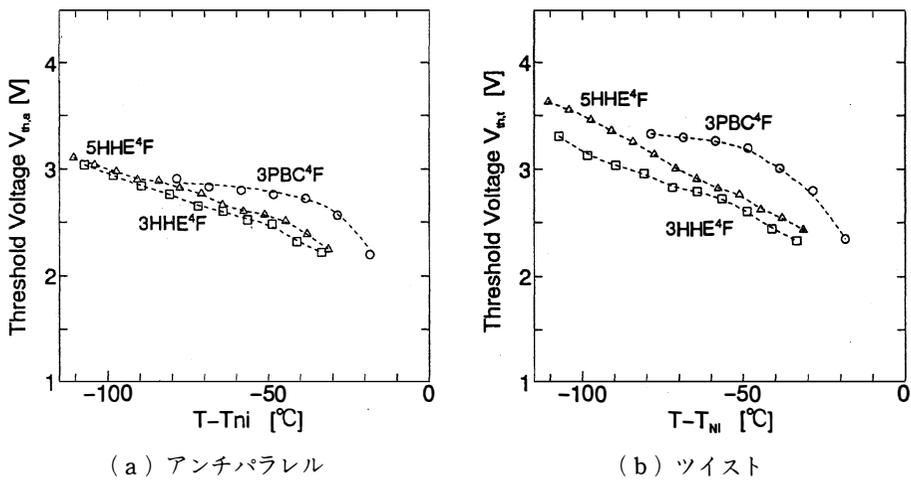


Fig. 4.2.1 しきい値電圧の温度依存性

4.4.2 骨格間に結合基 -COO- を持つ場合

アンチパラレル，及びツイストセルのしきい値電圧の温度依存性を Fig. 4.2.1 に示す。ややしきい値が低下し，温度依存性が大きくなる傾向がみられるが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を結合基に持つ材料と比較するとその傾向は顕著ではない。

$\Delta\epsilon$ の温度依存性 (主に ϵ_{\parallel} に寄与)，及びその値は結合基の有無に対して大きな違いはみられなかった。

K_{11} の温度依存性を Fig. 4.2.2 に示す。結合基を持つ材料と持たない材料間での K_{11} の値，及びその温度依存性にはそれほど大きな違いはみられないので， K_{11} はしきい値には大きな影響を与えていないと考えられる。

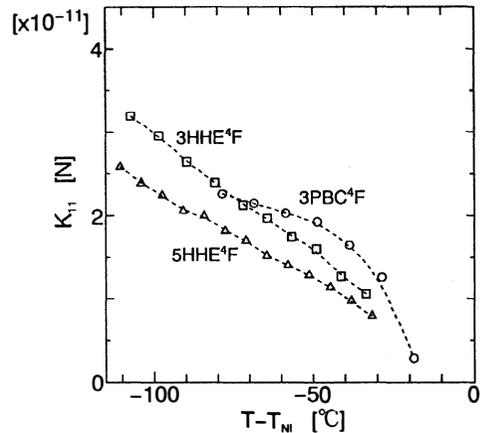


Fig. 4.2.2 弾性定数 (K_{11}) の温度依存性

5. ま と め

フェニルビシクロヘキサン化合物，シクロヘキシルピフェニル化合物，及び結合基を有する液晶材料の分子構造としきい電圧，物性定数，及びそれらの温度依存性について以下のことがわかった。

- (1) 極性の大きな CN 置換基をパラ位置に有する材料で低しきい値及びその温度依存性が小さい傾向が得られる。
- (2) $\Delta\epsilon$ の大小関係はパラ位置の置換基により

$$\text{CH}_3 < \text{H} < \text{F} < \text{CN}$$
 の順であった。
- (3) $\Delta\epsilon$ 及び K_{11} の温度係数が等しい F，CN 置換基をパラ位置に有する材料でしきい値の温度依存性が小さくなる。
- (4) アルキル基長が短い材料で低しきい値化できる。

- (5) フェニル基をビフェニル基とすることで、高 $\Delta\epsilon$ 、低 K_{11} 化が図れ、結果として低しきい値化できる。
- (6) 骨格間の結合基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ の導入により K_{11} の低下によるしきい値の低下がみられる。
- (7) 骨格間の結合基 $-\text{COO}-$ の導入では物性定数の変化は小さい。

参考文献

- 1) 山本, 久保, 竹下, 寺島, 後藤, 澤田: 第18回液晶討論会予稿集, (1992) 1B504.
- 2) 西, 松原, 岡田, 女川, 宮下, 杉森: 第19回液晶討論会予稿集, (1993) 3D04.
- 3) H. Gruler, T.J. Scheffer and G. Meier: Z. Naturforsch, 27a, 966 (1972).
- 4) 岡野光治, 小林駄介: 液晶 基礎編, p. 216, 培風館, (1985).
- 5) T. Nishi, A. Matsubara, H. Okada, H. Onnagawa, S. Sugimori and K. Miyashita: Jpn. J. Appl. phy. (inpress).

第20回液晶討論会, 1994年10月発表。

The Relationship between Molecular Structure of Liquid Crystals and Temperature Dependence of Threshold Voltage (II)

Hiroyuki Ishikawa, Atsuo Toda, Akifumi Matsubara, Tetsuo Nishi,
Hiroyuki Okada, Hiroyoshi Onnagawa, *Sigeru Sugimori and **Kazuo Miyashita

*Chisso Corporation, Yokohama Laboratory, R&D Division

**Toyama National College Technology

The physical constants of threshold voltage, dielectric anisotropy and elastic constants have been measured and evaluated in fluorinated nematic liquid crystals (LCs) with four kinds of para-position substituents (CH₃, H, F, CN), three kinds of length of alkyl chains, replacement of biphenyl core and two kinds of center groups. Lower and smaller temperature dependence of threshold voltage were obtained by introducing the LCs with F and CN substituent. Lower threshold voltage was also obtained by introducing the LCs with short alkyl chains and biphenyl core.

〔英文和訳〕

液晶の分子構造としきい電圧の温度依存性 (II)

石川 裕之, 戸田 敦郎, 松原 昭文, 西 哲夫

岡田 裕之, 女川 博義, *杉森 滋, **宮下 和雄

*チッソ(株)横浜研究所, **富山工業高等専門学校

フッ素系ネマティック液晶化合物を用い、しきい値電圧、物性定数（誘電率異方性、弾性定数）の温度依存性を測定し、パラ位置置換基（CH₃, H, F, CN）、アルキル基長、ビフェニル基化、及び結合基の効果との関係を考察した。その結果、F, CN置換基で低しきい値、及びしきい値の温度依存性の小さい特性を、また短アルキル基長、ビフェニル基化により低しきい値化を確認した。