airiti Library

本文章已註冊DOI數位物件識別碼

液晶材料的新發展

Recent Developments in Liquid Crystal Materials

doi:10.6623/chem.2002008

化學, 60(1), 2002

作者/Author： 徐秀福(Hsiu-Fu Hsu)

頁數/Page： 79-84

出版日期/Publication Date：2002/03

引用本篇文獻時，請提供DOI資訊，並透過DOI永久網址取得最正確的書目資訊。

To cite this Article, please include the DOI name in your reference data.

請使用本篇文獻DOI永久網址進行連結:

To link to this Article:

http://dx.doi.org/10.6623/chem.2002008

DOI Enhanced

DOI是數位物件識別碼（Digital Object Identifier, DOI）的簡稱，
是這篇文章在網路上的唯一識別碼，
用於永久連結及引用該篇文章。

若想得知更多DOI使用資訊，

請參考 http://doi.airiti.com

For more information,

Please see: http://doi.airiti.com

請往下捲動至下一頁，開始閱讀本篇文獻

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

最完整的學術整合查詢平台—華藝線上圖書館 ● http://www.airitilibrary.com ● Find more academic articles on Airiti Library

airiti

CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI) MAR. 2002 Vol. 60, No. 1, pp.79~83

專題報導

液晶材料的新發展

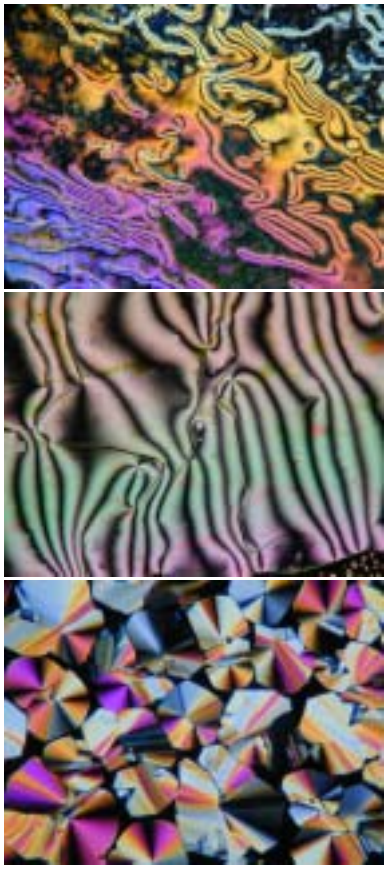
徐秀福

淡江大學 化學系

液晶材料簡介

隨著液晶顯示器的普及，液晶材料的討論及研究也更加廣泛。而液晶材料的最主要特性便是其同時具有液相的分子移動或流動性及晶相的分子高整齊排列性。後者導致其許多物理性質具有向異性(anisotropy)，其中對光之雙折射(birefringence)性質，正是其在顯示器應用上的主要特質。而依液晶形成方式可區分成液向性(lyotropic)及熱向性(thermotropic)液晶。液向性液晶之形成須藉由溶劑的摻混，但溫度也可以是形成的條件之一；而熱向性液晶之形成則單靠溫度之改變。從另一個方向來分類，則可依液晶相中分子的排列方式而分成向列(nematic)、層列(smectic)及筒狀(columnar)液晶。具液晶性質之分子通常具有硬核(core)及側鏈(side chains)兩部分，但是亦有不具側鏈之分子形成液晶的例子。[1] 若依分子硬核(core)形狀之長寬比(aspect ratio)可分成桿狀(rod-like, calamitic)及碟狀(disc-like, discotic)液晶分子，然而其他特殊結構如碗狀及八面體結構亦可形成液晶相。[2] 通常桿狀分子較易形成向列及層列相液晶，但亦可能由多個桿狀分子先排成碟形再堆疊成筒狀排列。而碟形分子除了常見的筒狀排列外，亦有可能形成碟形向列相(N_D)。

液晶材料之鑑定除了一般對化合物的基本鑑定外，通常尚須借重熱示差掃描分析(DSC)、偏光顯微鏡(POM)及/或粉末 X-光繞射(XRD)等儀器。由熱示差掃描分析則可了解相變化溫度及熱焓，尤其是液晶相存在溫度範圍。而偏光顯微鏡及粉末 X-光繞射則有助於了解分子在液晶相時之排列情形。利用偏光顯微鏡所觀察之不同圖相或紋理圖(texture) (圖一)，可以辨別其所形成液晶相，也就是用來了解分子排列情形。而實際的分子間關係，尤其是距離及角度等參數，則須利用粉末 X-光繞射之確認，此鑑定對於筒狀液晶尤其重要。



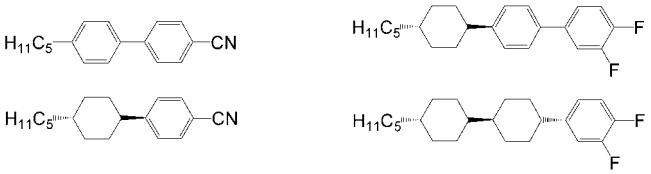
airiti

以下提出幾個在液晶材料研究上最近較為廣泛探討的方向。

顯示器液晶材料

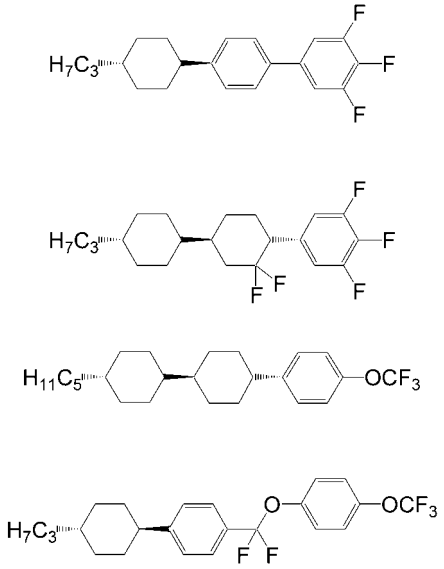
在液晶材料化學上，顯示器材料的研發及改良仍佔大部分，除了對顯示器本身的發展有極大的貢獻外，這過程中所發展出之相關知識亦具有極大價值。顯示器液晶材料的最基本要求便是寬廣的向列液晶相存在溫度，尤其是汽車內使用的液晶顯示器材料對溫度的要求更加嚴苛通常為-40 到 110℃。而液晶溫度範圍目前是利用摻混的方式擴大，在現有的顯示器裡的液晶材料乃是經由十種以上不同分子的摻混，而摻混之材料並不一定要具液晶相。

顯示器液晶材料從最初使用的氰雙苯化合物演變為稍後的含氟化合物(圖二)。含氟化合物具有含氰化合物的高極性，且在各項性能比較上都比含氰化合物更加優異，卻沒有因此高極性而容易與微量殘存離子作用而破壞顯示器品質的大缺陷。而氟可引進至芳香環、環己烷、烷基、烷氧基或連接基上(圖三)。[3] 在芳香環上接上氟雖然可以提高介電差，但卻也同時降低澄清溫度；而另一特點－低旋轉黏度，則使其適用為摻混元素以縮短開關時間。若在環末端引入過氟烷基-CF_3 亦有提高介電差之作用，但伴之而來的是熔點的升高及更差的互溶性。



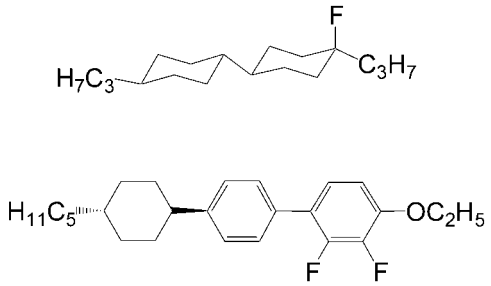
圖二　顯示器液晶材料：早期含氰基液晶及稍後的含氟液晶

在降低耗電方面，目前主要由二個不同方向著手，其一為降低驅動電壓，另一則直接拿掉耗電最大之背光源而採用反射型液晶材料－低雙折射率差液晶材料。驅動電壓的降低主要是靠在苯環上引進更好的高極性 C－F 鍵，以提高介電差。另外亦可利用環己烷的軸位引進 C－F 鍵，附加優點是澄清點的提升。氟化連接基的引入亦能引起類似功效；而在引進高極性官能基的方向而言，目前最高極性液晶材料為接有-SF_5 之衍生物。液晶顯示器之主要耗電來自背光源(70　90%)，而使用低雙折射率材料的反射型液晶，則可省下此裝置而大幅降低電耗。降低雙折射率差的主要方法為儘量減少可極化單元－雙鍵、三鍵。因此，環己烷及 1,3-dioxane 衍生物顯然是此類材料之研究方向。如果將具有較高雙折射率差之芳香環置換為飽合的環己烷，再將氟引進至軸位(axial position)，如此將使均相點下降 10~15 度，因此目前此類材料研發的挑戰是尋找具有較大操作溫度範圍及低驅動電壓之材料。



圖三　含氟液晶：氟可引進至芳香環、環己烷、烷氧基(或烷基)、連接基

而在畫質改善方面，相較於一般標準顯示器液晶材料，目前大量的使用在電腦顯示器裡的負介電液晶材料具有高對比、廣視角及快速反應時間而能提供更優質畫質。負介電乃藉由在垂直於主軸的方向引入偶極矩而達成，而引入偶極矩的方式則可在環己烷的軸位或苯環的 2、3 位置接上高極性單元(圖四)。[4] 前者具有較小旋轉黏度的優點；而後者在短軸引入偶極矩的同時，須將長軸部分的淨偶極距消弭。

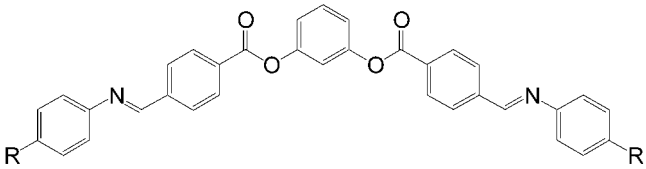


圖四　負介電液晶材料，在垂直於主軸方向引入偶極距

airiti

Banana phase

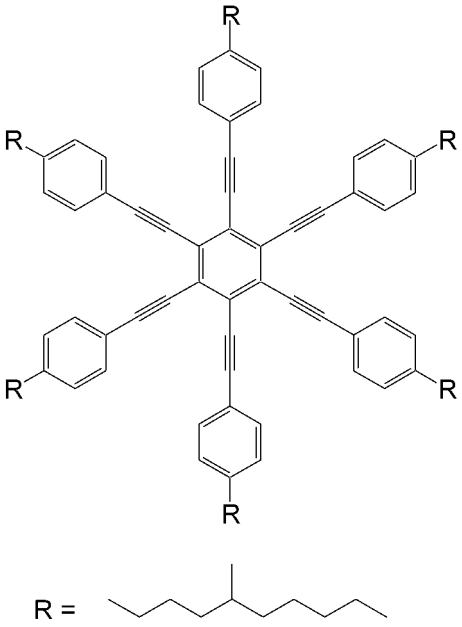
由非掌性化合物形成具旋光液晶相(Sc*)近來在液晶研究中造成了一陣研究熱潮，其中主要是因為其非常特殊的開關性質及其應用在快速開關光電顯示器的潛力。早有理論推測，鐵磁及反鐵磁並非一定要由具旋光的液晶分子形成，例如：碗狀分子。1996 年 Niori[5] 報導了香蕉型(banana-shape，圖五)非旋光分子但形成具鐵磁性液晶相，其反鐵磁性在稍後亦被報導。近來有越來越多此類材料的相關報導，並在液晶研究中獨立形成一個研究領域。對於此旋光液晶相之形成，目前較為接受的解釋是此類分子在液晶相時形成具 C_{2v} 對稱的排列，也就是分子沿著極性軸作一規律傾斜，使鏡像對稱消弭而產生具旋光性的排列。目前這類材料的共同結構為在中心環以一個具有角度的方式向兩端接出兩臂而形成弓形(bow-shape)或香蕉形之分子。



圖五　香蕉形彎曲分子

碟形向列液晶

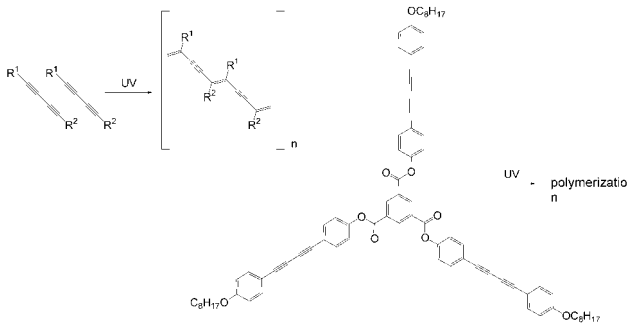
在許多改善現有顯示器液晶材料之小可視角方法中，有報導提出利用具有向列型液晶相之碟型分子材料以解決此問題，同時還可利用其負折射率差之特性發展反射式顯示器材料以大幅降低電耗。但較大的問題是材料種類的選擇性少，而這也正直接影響到利用摻混以得到具適用溫度範圍之液晶材料的可行性。著名的多炔化合物(圖六)雖具有碟形向列液晶相，但其溫度範圍狹小且室溫時並非液晶。但是在接上 racemic 烷鏈後其向列液晶相溫度範圍擴大到從-10℃到 70℃可由 10 ℃到 69℃。[6]



圖六　室溫多炔碟形向列液晶

液晶相之聚合反應

溶液中進行之聚合反應分子之活動迅速，而在單晶內進行聚合雖可以得到聚合物單晶，但空間參數，如距離、角度等，須相當嚴密的配合。而在液晶相下分子間排列具晶相的次序性，也具有液相的分子活動性，因此具有溶液化學中的優點-較高的聚合可行性。另外，許多不同次序性的液晶相，讓其聚合條件更多元。通常較高規律性的液晶相，如層列及筒狀液晶，聚合程度較高。目前，層相下的聚合較常見(圖七)，[7] 而筒狀液晶聚合雖可形成較高聚合度之聚合物，但因筒狀液晶相對少見而有更多的發展空間。

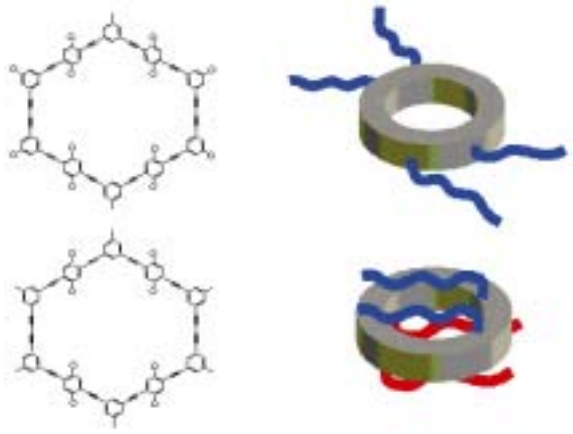


圖七　液晶相下之聚合反應

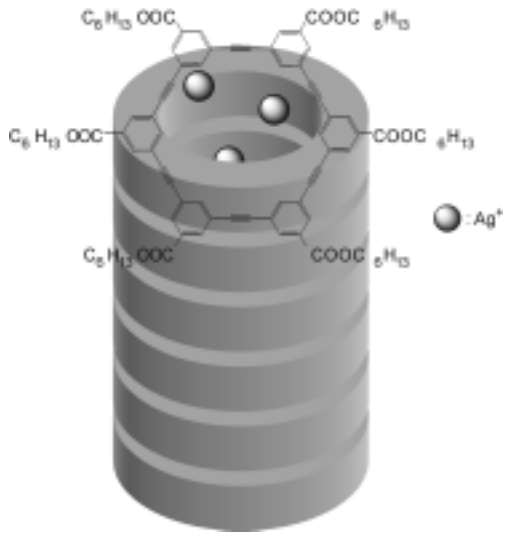
airiti

空心管柱液晶

由環狀分子排列形成空心管柱之筒狀液晶，將可利用管柱中心之空間將金屬離子注入，以研究其導電性質。環狀分子上接側鏈的位置會影響到中心空心管柱的存在與否，接在角點或邊上的苯環上時其側鏈將可向大環外延展或向內彎曲使中心孔洞被填滿(圖八)。[8] 從摻混不同濃度金屬離子的實驗中發現的確可以灌入一定量的金屬離子至管柱中心空間且不影響液晶相之分子排列(圖九)。[9]



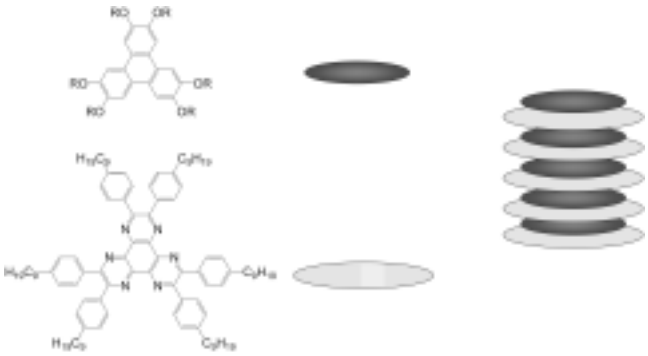
圖八　空心管柱大環液晶，側鏈與中間空心之位置關係



圖九　空心管柱液晶注入金屬離子

CPI (Complimentary Polytopic Interaction) Complex[10]

通常液晶的摻混是加入小比例的不同液晶以維持原有的向列液晶相及擴大液晶溫度範圍。但 CPI 觀念則引進另一個的思考方向。CPI 觀念主要是將兩種不同材料混合，形成 1：1 complex(圖十)以大幅擴大液晶溫度範圍，而其中之一可能完全不具液晶相；另外，兩者可能只有在 1:1 的比例下才能互溶。此方法生成之 CPI-complex 具有比未混合之化合物更高之 charge mobility。此研究結果的最大貢獻在於對許多具有特殊性質之分子不須具有液晶相便可利用此方法形成液晶並利用液晶擁有之物理特性。

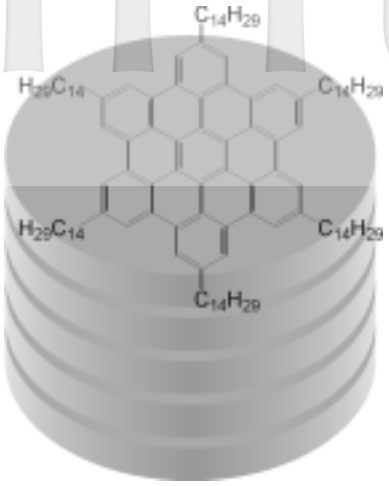


圖十　CPI-complex

類石墨液晶分子核

石墨的特性特別是其導電度一直是科學家欲利用及深入了解的焦點。圖十一所表示結構可以視為縮小版石墨，在未接上軟段之側鏈前，其高熔點(高於 700℃)及低溶解度是對其深入研究之兩大障礙。在接上長烷鏈後，除了大幅改善其溶解度外，更可形成筒狀液晶且液晶溫度範圍極廣(80　350℃)。[11] 而所形成之筒狀液晶可視為小石墨分子堆疊而成之實心奈米柱，而此奈米柱之 mobility 相較於熟為人知之三苯伸環(triphenylene)衍生物導電液晶則高出約一個級數。

airiti



圖十一　實心類石墨奈米柱

結　　論

由以上報導顯示液晶材料的研究並不局限於顯示器材料，其應用範圍隨著不同科學家由不同方向切入而創造了許多不同領域。這些研究都利用了材料在液晶相時因較整齊的排列方式而使其特性具有方向性(向異性)以及分子的靈活性。化學家在這個領域的最大優勢便是材料的設計與製備，而不同方向的應用則須不同的創意或藉由合作的方式加以拓展。

參考文獻

1. Manisekaran, T.; Sarkar, A.; Bhagwat, L. P.; Talwar, S. S.; Prasad, J. S. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995, 268, 55-59.
2. (a) Xu, B.; Swager, T. M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 1156-1160.
(b) Zheng, H.; Swager, T. M. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 761-762.
3. Kirsch, P.; Bremer, M. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 4216-4235.
4. Kirsch, P.; Reiffenrath, V.; Bremer, M. Synlett 1999, 389-396.
5. Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. J. Mater. Chem. 1996, 6, 1231-1233.
6. Kumar, S.; Varshney, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3140-3142.
7. Chang, J. Y.; Baik, J. H.; Lee, C. B.; Han, M. J. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3197-3198.
8. Höger, S.; Enkelmann, V.; Bonrad, K.; Tschierske, C. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2268-2270.
9. Mindyuk, O.; Stetzer, M. R.; Heiney, P. A.; Nelson, J. C.; Moore, J. S. Adv. Mater. 1998, 10, 1363-1366.
10. Arkainen, E. O.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Lozman, O. R.; Vinter, J. G.; Wood, A. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2333-2336.
11. (a) Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K. Chem. Rev. 1999, 99, 1747-1785.
(b) van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Mullen, K.; Geerts, Y.; Brand, J. D. Adv. Mater. 1998, 10, 36-38.

airiti

Recent Developments in Liquid Crystal Materials

Hsiu-Fu Hsu

Department of Chemistry, Tamkang University

Abstract

Recent developments in liquid crystals in diverse areas were described. In the area of display application, new material designs with improved properties as well as potential materials for future display materials were reviewed and discussed. In addition to the display research, the anisotropy of mesophases have also been utilized further in other diverse areas to open up new scope of liquid crystal research. Some of these non-display applications were introduced.