

文章编号:1007-2780(2009)01-0026-08

显示液晶用手性添加剂材料进展

李 辉, 杜渭松*, 李 建

(西安近代化学研究所 光电材料事业部, 陕西 西安 710065, E-mail: saviola1984@163. com)

摘 要: 手性添加剂能诱导向列相形成胆甾相, 在液晶显示中具有重要的用途。简要介绍了手性添加剂的发展过程并分析了不同的显示模式对手性添加剂材料的要求, 重点总结归纳了 TFT 和胆甾显示用的手性添加剂, 并在此基础上初步总结了 HTP 值与分子结构的关系, 为设计新型的手性添加剂提供了理论依据。

关 键 词: 手性添加剂; HTP 值; 进展
中图分类号: O753+.2 文献标识码: A

1 引 言

手性添加剂是显示用液晶材料中重要的组分。早在 20 世纪 20 年代, Friedel 就发现在向列相液晶中添加少量的光学活性物质, 可以诱导向列相转变为胆甾相^[1]。50 年后, Bulkingham 和 Stegemeyer 等人对这种现象进行了系统的研究, 发现即使添加剂没有液晶相也能诱导向列相液晶分子形成螺旋状的排列^[2]。最早使用的手性添加剂是胆甾醇的酯类衍生物, 直到 Gray^[3] 于 20 世纪 70 年代中期合成了 CB15 之后, 手性添加剂才有了较快的发展。

手性添加剂能诱导向列相形成胆甾相或手性向列相, 因此在向列相液晶显示应用中有着重要的用途^[4, 5]。本文简要介绍了手性添加剂的发展过程并分析了不同的显示模式对手性添加剂材料的要求, 重点总结归纳了 TFT-LCD 和胆甾液晶显示用的手性添加剂, 并在此基础上讨论了 HTP 值与分子结构的关系, 为设计新型的手性添加剂提供了理论依据。

2 TN、STN、TFT 用手性添加剂

手性添加剂在液晶显示器件中主要起以下几方面作用:

(1) 在 TN 模式中使液晶分子取向扭曲 90° 并抑制向错的形成;

(2) 在 STN 模式中实现所需的较高的扭曲角度(180~270°^[6]);

(3) 在反射式胆甾液晶显示中形成所需的短螺距 P ;

(4) 补偿阈值电压 V_{th} 的温度相依性。

扭曲力 (HTP) 是评价手性添加剂扭曲能力的重要参数, 用下式表示^[7]:

$$HTP(\mu m^{-1}) = (rPc)^{-1}$$

其中 c 是手性添加剂在主体材料中的质量浓度, P 是手性向列相液晶的螺距, r 为光学纯度, 常视为 1。

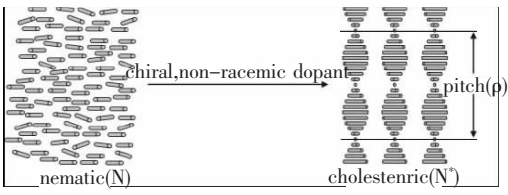


图 1 手性添加剂的加入使向列相转变为胆甾相
Fig. 1 Conversion of a nematic phase to a cholesteric phase by addition of a dopant

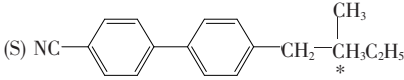
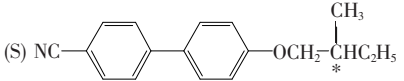
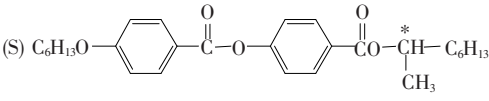
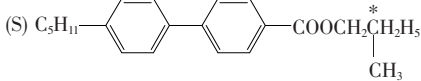
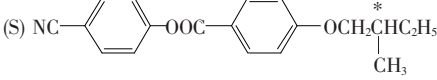
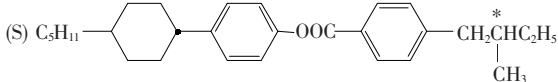
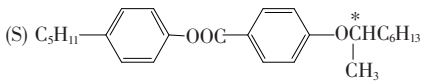
常用的 TN、STN 和 TFT 用的液晶材料都是掺入了手性添加剂的向列相液晶, 手性添加剂加入的量比较少, 一般为 0.1%~1%, 加入过多的手性添加剂, 会引起液晶主体材料性能大的变化, 例如粘度增加、清亮点的下降等。

2.1 TN、STN 液晶显示用手性添加剂

手性添加剂是伴随着液晶显示材料的进步而发展起来的,TN、STN 液晶显示中广泛使用的是含有氰基和酯基的液晶材料,前者有较高的 $\Delta\epsilon$ 和

良好的电光性能,后者具有合成简单、相变区间宽的特点而得以大量使用^[8]。TN、STN 用手性添加剂大多为含有氰基和酯基的化合物,一些典型的 TN 和 STN 用的手性添加剂见表 1 所示^[9]。

表 1 传统的 TN、STN 用手性添加剂

Table 1 Conventional chiral dopants used in TN and STN liquid crystal display				
No.	结 构 式	商品名	HTP(μm^{-1})	
1		CB15(BDH)	6. 6	
2		C15(BDH)	—1. 3	
3		S811(Merck)	—13	
4		CM19(Chisso)	4. 1	
5		CM(Chisso)	—1. 1	
6		CM20(Chisso)	5. 5	
7		CM22(Chisso)	1. 2	

2.2 TFT 液晶显示用手性添加剂

TFT 液晶显示除了要求手性添加剂有较大的 HTP 值以及良好的光稳定性和化学稳定性外,还有一些更高的要求^[11,13-15]:

- (1)较高的电压保持率(V. H. R.);
- (2)与主体液晶材料有良好的相溶性;
- (3)不易被吸附剂(硅胶或氧化铝)所吸附;
- (4)螺距 P 有小的温度相依性。

CN、CB15、S811 等由于分子中强极性的酯基和氰基的存在,已经不能满足 TFT 显示的要求。氰基的存在使其容易吸附离子型杂质,且在高温或强紫外光下容易离解,达不到较高的电压保持率。在精致液晶混合物的过程中,与主体液晶材料相比,含强极性的氰基和酯基的手性添加剂易于被吸附剂所吸附,从而使螺距 P 发生变化。含

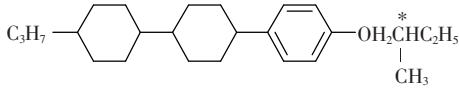
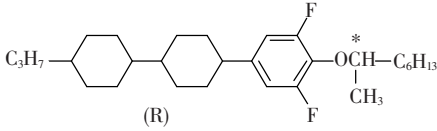
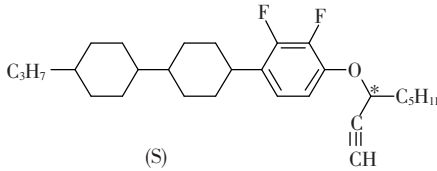
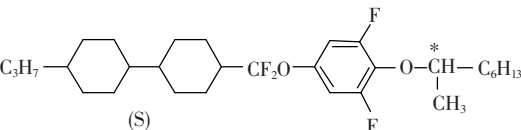
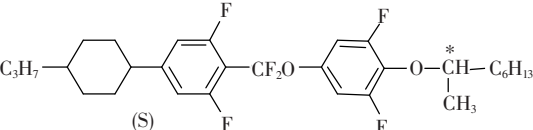
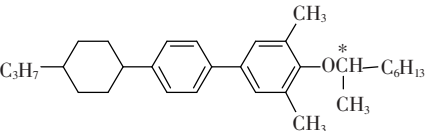
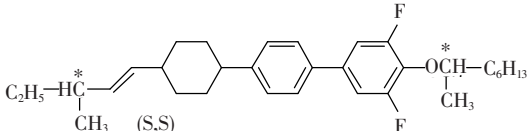
有酯基的手性添加剂(如 R1011)与主体液晶材料的相溶性不好^[10],在低温下会出现局部的晶析,限制了其在宽温液晶配方中的使用。

针对上述手性添加剂的缺陷,适用于 TFT 液晶显示的手性添加剂已被设计开发出来。其分子结构特点为不含强极性基团,分子骨架部分与 TFT 用液晶具有相似性,骨架上引入环己烷(如环己基联苯、双环己基苯等),苯环上引入 F 原子以增加脂溶性,以炔键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 等为桥键,末端连有手性基团。

表 2 中的手性添加剂均不含有氰基和酯基等强极性基团,能达到所要求的高 V. H. R. ,在精致液晶混合物的过程中不易被吸附剂(硅胶或氧化铝所吸附),且在 TFT 配方中有好的相溶性。表 2 中化合物 10 具有负的温度相依性(螺距 P 随

表 2 TFT 用手性添加剂

Table 2 Chiral dopants used in TFT liquid crystal materials

No.	结 构 式	相 变	HTP(μm^{-1})
8			[11]
9		K29SL42Ch73, 8I	-7.7 ^[12]
10		C51S(27.7)N96, 2I	-0.94 ^[13]
11		K37S _A 64N * 87, 7I	7.53 ^[16]
12			6.22 ^[16]
13			-15.4 ^[17]
14			11.1 ^[18]

温度升高而降低),使得阈值电压 V_{th} 在一定范围内具有正的温度相依性,可用来补偿 V_{th} 的温度相依性。例如优化化合物 10 和 S811 的比例,可以使 V_{th} 得到非常好的补偿,甚至完全消除 V_{th} 的温度相依性^[13]。

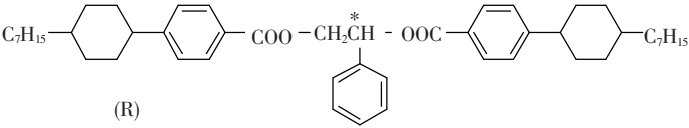
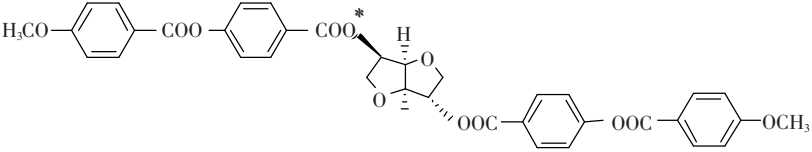
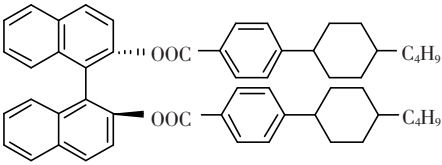
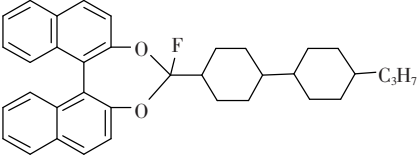
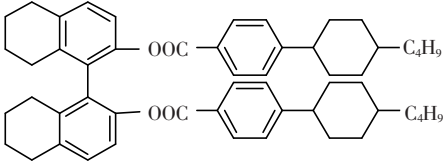
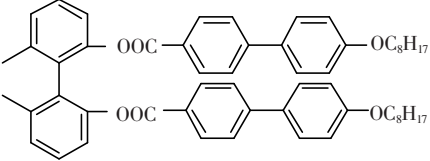
3 胆甾相液晶显示用手性添加剂

除了用于向列相诱导分子取向形成所需的扭曲角度外,手性添加剂还在胆甾相液晶配方中有着重要的用途。反射式胆甾相液晶显示是一种新型的液晶显示模式,最突出的特点是具有零场记忆特性^[19],能够在零电场下长期保持显示内容,具有低功耗、高反射和宽视角的优点,可以实现类

似纸一般的阅读效果,特别适用于电子书籍阅览器、商业广告等领域。

显示用的胆甾相液晶材料由宽温向列相液晶和手性添加剂配制而成。与其它液晶材料相比,胆甾相液晶材料具有较短的螺距和较高的手性添加剂含量^[20]。手性添加剂的大量加入将导致主体材料性能的下降,表现为清亮点的下降、粘度增加、易出现晶析等。为了解决这些问题,必须设计合成出具有高 HTP 值的手性添加剂。Merck、三菱瓦斯化学株式会社等以 1,4:3,6-二脱水-D-山梨糖醇^[23]、联萘二酚^[24-26,30]、2,2' 取代联苯^[27,28] 为光学活性中心制备出了具有较高 HTP 值的手性添加剂。除此之外,TADDOL^[21] 衍生物和手性

表 3 高 HTP 值手性添加剂
Table 3 Chiral dopants with high HTP

No.	结 构 式	相 变	HTP(μm^{-1})
15		K125, 6I	28, 2
16		K139I	75 ^[23]
17			171, 9 ^[30]
18			—71 ^[25]
19			77 ^[29]
20			50, 6 ^[27]

金属配合物^[22]作为手性添加剂也有较大的发展,已分别制备出 HTP 值高达 534 μm^{-1} 和 740 μm^{-1} 的手性添加剂。一些高 HTP 值手性添加剂的结构式和性能参数如表 3 所示。

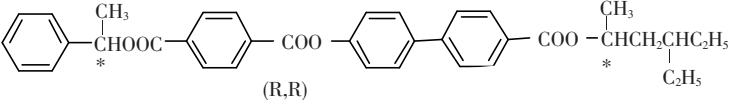
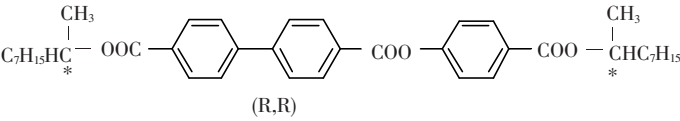
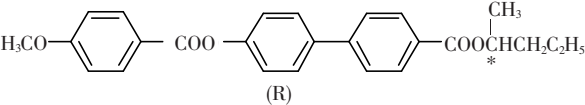
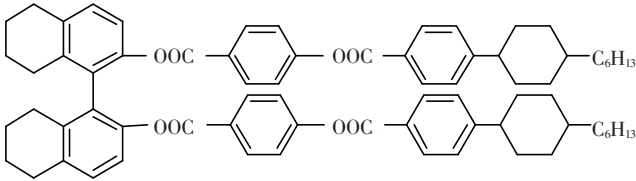
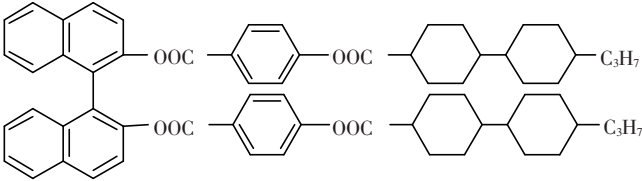
除了大 HTP 值外,螺距 P 的温度相依性也是胆甾相液晶显示必须考虑的问题。大多数的手性添加剂感应的胆甾螺距 P 随温度的升高而变长,导致其选择反射波长随温度升高而向长波方向移动,即波长正位移。通常将具有正温度相依性和负的温度相依性的手性添加剂混合使用,以获得 P 不随温度变化的液晶材料。然而传统的手性添加剂大都具有正相依性,为此必须开发出

大量具有负相依性的手性添加剂。三菱瓦斯化学株式会社在这方面做了非常重要的工作,开发出了一系列具有波长负位移的手性添加剂^[31-36],一些具有波长负位移的手性添加剂如表 4 所示。

4 HTP 值与分子结构的关系

由于手性添加剂分子内部及与向列相液晶分子的相互作用,使得其手性功能由手性基团传递到手性分子再到整个的液晶混合物。HTP 值不仅取决于手性添加剂的分子结构,而且还受到主体液晶材料组成的影响。在给定的向列相液晶中,HTP 值是手性添加剂分子的固有常数,手性添

表 4 具有波长负位移的手性添加剂
Table 4 Chiral dopants showed minus wavelength shift

No.	结 构 式	HTP(μm^{-1})	波长位移(nm)
21	 (R,R)	22.4	-81 ^[32]
22	 (R,R)	16	-31 ^[33]
23	 (R)	10.7	-138 ^[36]
24		69	-26 ^[29]
25		68	-21 ^[34]

加剂分子与向列相液晶分子结构上的相似有利于获得较大的 HTP 值^[37]。Finkenzeller 和 Plach 通过实验发现同一手性添加剂在不同的向列混合物中的 HTP 值随其介电各向异性($\Delta\epsilon$)的增大而增大^[4]。David J. Earl 和 Mark R. Wilson 认为主体液晶具有大的扭曲弹性常数 K_{22} 将导致手性添加剂有大的 HTP 测量值^[38]。除此之外,人们对 HTP 值与分子结构关系的研究也取得了一定的进展。Adam Januszko^[39] 等以苯环、双环[2.2.2]辛烷、碳硼烷为对象研究了手性基团所连接的环境

体系的变化对 HTP 值的影响。如图 2 所示,含有苯环的手性添加剂具有最大的 HTP 值,环的大小和双轴性对 HTP 值的大小有影响,HTP 值随环的增大和双轴性的变小而减小。

HTP 值的大小还取决于手性中心与刚性芳核的距离(如图 3),而受手性基团的影响较小^[40]。

MD ZAHANGIR ALAM^[41] 等通过对手性偶氮苯结构化合物的研究发现,分子长宽比 L/D 也是影响 HTP 的因素之一。具有大的长宽比的手

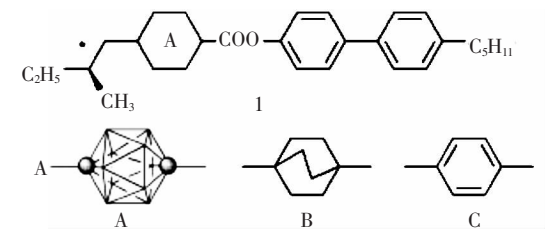


图 2 含有不同环体系的手性添加剂
Fig. 2 Chiral dopants with different ring

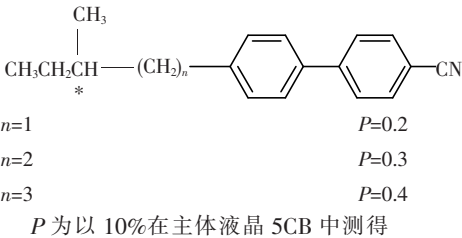


图 3 芳核与手性中心的距离对 HTP 的影响
Fig. 3 Influence of the distance between the stereogenic element and the aromatic fragment on HTP

性分子表现出大的 HTP 值。大量的实验研究和理论研究表明,手性添加剂构象异构体的数量影响 HTP 值的大小甚至扭曲方向,因为每个构象异构体具有不同的扭曲力和扭曲方向,具有少的构象数量的手性分子表现出大的 HTP。此外,对手性分子 HTP 值的理论计算也引起了众多研究者的兴趣。Nordio 等^[42,43]基于手性分子形状和溶剂的宏观性质建立了表面模型(Surface Model),考虑手性分子和周围分子的分子间相互作用力,研究发现当手性添加剂分子与溶剂分子相比有较大的分子尺寸时,表面模型具有较准确的 HTP 值。Osipov 等^[42,43]基于手性分子本质的手性张量,利用 Gos(Scaled Chiral Index),计算手性分子的 HTP 值,虽然未能考虑手性分子与溶剂的相互作用力以及温度的依赖性,但在其所应用的

手性分子上与实验值有很好的 consistency。

5 结 论

手性添加剂在液晶配方中有着举足轻重的地位。现在人们对手性添加剂的研究尚滞后于对配方主体材料的研究。为了提高材料的整体性能,必须加大对手性添加剂的研发力度。对 TFT 液晶显示而言,主要是进一步开发出具有高电压保持率、良好相溶性及具有 V_{th} 补偿特性的手性添加剂;对胆甾相液晶显示而言,则要求开发出大量具有高 HTP 值、低粘度和较小温度相依性的手性添加剂。除此之外,HTP 值与分子结构、温度相依性与分子结构的关系也将是今后研究的重点,这对设计合成新型的手性添加剂具有非常重要的指导意义。

参 考 文 献:

- [1] Friedel G. The mesomorphic states of matter [J]. *Ann. Phys.*, 1922, 18:273-474.
- [2] Stegemeyer H, Mainusch K J. Optical rotatory power of liquid crystal mixtures [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1970, 6(1):5-6.
- [3] Gray G W, McDonnell D W. Optically active cynobiphenyl compounds and liquid crystal materials and devices containing them;GB 1556994 [P]. 1979-12-05.
- [4] Finkelzeller U, Plach H J. Performance of chiral dopants in nematic mixtures [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1988, 6(3):87-93.
- [5] 原小涛,曹晖,扬州,等.一种手征向列相液晶的螺旋行为研究 [J]. *液晶与显示*, 2008,23(4):404-408.
- [6] 黄霞,荆海,付国柱,等.快速测试液晶器件扭曲角和光延迟的新方法 [J]. *液晶与显示*, 2007,(4):428-432.
- [7] Kozachenko A, Nazarenko V, Sorokin V, *et al.* Synthesis and properties of chiral dopants synthesized on the base of 2-methylbutanol and e-menthol [J]. *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, 1998,324(1):251-256.
- [8] 王丹,梁晓,唐洪. TFT-LCD 液晶材料 [J]. *液晶与显示*, 2008, 23(4):412-415.
- [9] 日本学术振兴会第 142 委员会编.液晶器件手册 [M]. 黄锡珉,黄辉光,译.北京:航空工业出版社,1992.
- [10] Hidetoshi Nakata, Kiyofumi Takeuchi. Liquid crystal composition and liquid crystal element; US partent, US0076769 [P]. 2004-04-22.
- [11] Takeshita, Fusayuki. A liquid crystal composition; EP0609566 [P]. 1994-08-10.
- [12] Pauluth, Detlef. Chiral 2,6-difluorobenzene derivatives; DE4322905 [P]. 1994-01-27.
- [13] Volker Reiffenrath, Georgwebber. Dopants; US6056893 [P]. 2000-05-02.
- [14] Takehara Sadao, Takatsu Haruyoshi, Ogawa Shinji. Optically active compound; JP08259483 [P]. 1995-10-08.
- [15] Takehara Sadao, Takatsu Haruyoshi, Hiyama Tamejiro. Sterol derivative; JP11152297 [P]. 1999-06-08.
- [16] Peer Krisch, Tangerbeck, Pauluth. Chiral compounds 1; US2003175445 [P]. 2003-08-18.
- [17] Volker Reiffenrath, Michael Heckmeier. Chiral compounds with a laterally alkylated phenyl structure element; US2003081813 [P]. 2003-05-01.
- [18] Detlef Pauluth, Matthias Bremer, Herbert Plach. Chiral dopes with two chiral terminal groups; GB2307236 [P]. 1997-05-21.
- [19] Taheri B, West J L, Yang D K. Recent development in bistable ClrLCD [J]. *SPIE*, 1998, 3297:115-134.
- [20] 张智勇,陈元模,张宏伟,等.显示用胆甾相液晶材料发展现状 [J]. *液晶与显示*, 2003,18(5):317-322.

- [21] Dieter Seebach, Albert K Beck, Alexander Heckel. TADDOLs, Their Derivatives, and TADDOL Analogues; Versatile Chiral Auxiliaries [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40: 92-138.
- [22] Manfred Braun, Antje Hahn, Marco Engelmann, *et al.* Bis-chelated imine-alkoxytitanium complexes; Novel chiral dopants with high helical twisting power in liquid crystals [J]. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11(11):3405-3412.
- [23] 帕里·O, 诺兰·P, 法兰德·L, 等. 含有手性掺杂剂的液晶显示器; CN1420382 [P]. 2003-05-28.
- [24] Motoyama Hironori, Mine Takekiyo. Optically active compound and liquid crystal composition comprise the same; JP2004250341 [P]. 2004-09-09.
- [25] Kirsch Peer, Taugerbeck Andreas, Pauluth Detlef, *et al.* Chiral binaphthol derivatives; WO0234739 [P]. 2002-05-02.
- [26] Motoyama Yuki, Johno Masahiro. Optically active compound and liquid crystal composition containing them; EP1375627 [P]. 2004-01-02.
- [27] Richard Holzwarth, Richard Bartsch, Zoubair Cherkaoui, *et al.* New 2, 2'-substituted 6, 6'-dimethylbiphenyl derivatives inducing strong helical twisting power in liquid crystals [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, (16): 3536-3541.
- [28] Holzwarth R, Bartsch R, Cherkaoui Z, *et al.* New 2,2 -substituted 4,4 -dimethoxy-6,6 -dimethyl[1,1 -biphenyls], inducing a strong Helical twisting power in liquid crystals [J]. *Chem. Eur. J.*, 2004, 10(16):3931-3935.
- [29] Yuki Motoyama, Takakiyo Mine, Masahiro Johno. Optically active compound and liquid crystal composition containing the compound; US2004164273 [P]. 2004-08-26.
- [30] Norisue Yasumasa, Motoyama Hironori. Chiral additive and liquid crystal composition containing the same; JP2003105338 [P]. 2003-04-09.
- [31] Motoyama Yuki, Aoki Takashi, Johno Masahiro. Chiral compounds as dopants for liquid crystals; EP1380567 [P]. 2004-01-14.
- [32] 则末泰正, 峰高清, 城野正博. 光学活性化合物及含其的液晶组合物; CN1381438 [P]. 2002-11-27.
- [33] Norisue Yasumasa, Ogi Yasue, Johno Masahiro. Optically active compound and liquid crystal composition containing the compound; EP1270542 [P]. 2003-01-02.
- [34] Motoyama Yuki, Johno Masahiro. Optically active compound and liquid crystal composition containing the same; EP1375627 [P]. 2004-01-02.
- [35] Norisue Yasumasa, Motoyama Yuki, Johno Masahiro. Optically active compound and nematic liquid crystal composition containing the compound; EP1283253 [P]. 2003-02-12.
- [36] Norisue Yasumasa, Mine Takakiyo, Johno Masahiro. Optically active compound and liquid crystal composition containing the compound; EP1225212 [P]. 2002-07-24.
- [37] Eelkema Rienk, Feringa Ben L. Amplification of chirality in liquid crystals [J]. *Org. Biomol. Chem.*, 2006, (4): 3729-3745.
- [38] Earl David J, Wilson Mark R. Calculations of helical twisting powers from intermolecular torques [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120(20):9679-9683.
- [39] Adam Januszko, Piotr Kaszynski, Witold Drzewinski. Ring effect on helical twisting power of optically active mesogenic esters derived from benzene, bicyclo[2.2.2]octane and p-carborane carboxylic acids [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(5): 452-461.
- [40] Gray G W, McDonnell D G. Synthesis and liquid crystal properties of chiral 1-alkyl-cyano-biphenyls (and -p-Terphenyls) and of some related chiral compounds derived from biphenyl [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, 37(1):189-211.
- [41] Kaoru Fukuda, Hideyuki Suzuki, Masatoshi Tokita, *et al.* New optically active imine dopants derived from (R)-(+)-1-(1-naphthyl)ethylamine; Relation between their large helical twisting power and internal rotation potential profiles [J]. *Theochem*, 2007, 821(1): 95-100.
- [42] Kamberal H, Low R J, Neal M P. Correlation between molecular chirality and helical twisting power: a computer simulation study [J]. *Molecular Phys.*, 2006, 104(3):335-357.
- [43] Kamberal H, Low R J, Neal M P. Molecular Structure and Helical Twisting Power [J]. *Ferroelectrics*, 2005, 315

(1): 183-196.

Progress of Chiral Dopants for Displaying Liquid Crystals

LI Hui, DU Wei-song, LI Jian

(Department of Optic-Electrical Materials, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China, E-mail: saviola1984@163.com)

Abstract

Chiral dopants play an important role in liquid crystal displays, which can convert nematic phase to cholesteric phase. This article briefly introduced the development of chiral dopants and analyzed the requirement of chiral dopants for various modes. The emphasis placed on chiral dopants used in TFT and cholesteric liquid crystals displays. The relationship between the HTP values and structure was summarized, which will lay a theoretical foundation for the design of new chiral dopants.

Key words: chiral dopants; HTP; progress

作者简介:李辉(1984—),男,陕西渭南人,硕士研究生,研究方向为液晶材料合成。

欢迎订阅《液晶与显示》

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国液晶学科和显示技术领域中的惟一的综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以创新性、综合性、实用性为办刊特色,内容丰富,涵盖面广,信息量大,可读性强,既是启迪科技人员开拓创新思路的参考期刊,又是从事液晶和显示技术研究与开发的广大科技人员、大专院校师生及相关领域的科技工作者进行学术交流的论坛,也是图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 30.00 元,全年 180.00 元,国内外公开发行。国内邮发代号:12—203,国内读者可在当地邮局订阅;也可通过“全国非邮发报刊联合发行部”订阅(地址:天津市大寺泉集北里别墅 17 号,邮编 300385),本刊的代号为:5074。国外读者可通过中国国际图书贸易总公司订阅(地址:北京 399 信箱,邮编:100044),国外发行代号:4868BM。同时,《液晶与显示》编辑部将竭诚为广大读者服务,随时办理订阅。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:0431-86176059 0431-84613406

传 真:0431-84695881

E-mail: yjxs@ciomp. ac. cn; yjyxs@126. com

http://www. yejingyuxianshi. org