

文章编号: 1007-2780(2010)02-0166-06

低阈值 TFT 液晶材料物理性能研究

李娟利, 李 建, 杜渭松, 骆 伟, 甘 宁, 邓 登

(西安近代化学研究所 光电材料事业部, 陕西 西安 710065, E-mail: lij208@sohu.com)

摘 要: 低阈值 TFT 液晶材料广泛应用于小尺寸液晶显示器。将 CGUF、PGUF 和 PUQUF 3 个系列高介电各向异性液晶单体分别添加到基础配方 P₀, 配制了 2 个系列混合液晶, 考察不同单体对配方性能的影响规律。结果表明, 添加相同比例的 PUQUF 系列单体对增大配方的介电各向异性和降低配方的阈值电压最有效; 添加相同比例的 PGUF 系列单体可显著增大配方的双折射率和缩短响应时间。

关 键 词: 混合液晶; 配方; 双折射率; 介电各向异性; 阈值电压; 响应时间

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Physical Properties of TFT Liquid Crystals with Low Threshold Voltage

LI Juan-li, LI Jian, DU Wei-song, LUO Wei, GAN Ning, DENG Deng

(Optical and Electrical Material Department, Xi'an Modern Chemistry Research Institute,
Xi'an 710065, China, E-mail: lij208@sohu.com)

Abstract: TFT liquid crystals with a low threshold voltage are extensively used for small size LCD. Three series of liquid crystals CGUF, PGUF and PUQUF with high dielectric anisotropy were added to P₀, which got two series of liquid crystal mixture, and the effect of different monomers on the properties of the composition were systematically investigated. The results show that the same ratio of PUQUF is the most effective for increasing dielectric anisotropy and lowering threshold voltage of the composition, and for increasing birefringence and shortening response time, the same ratio of PGUF is the best.

Key words: liquid crystal mixture; composition; birefringence; dielectric anisotropy; threshold voltage; response time

1 引 言

小尺寸 TFT-LCD 由于受电源影响, 要求器件的驱动电压低、耗电量小, 所以需要使用低阈值电压的液晶材料。由阈值电压公式^[1] $V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_{11} + (K_{33} - 2K_{22})/4}{\epsilon \cdot \Delta\epsilon}}$ 可知, 通过减小弹性常数 K 或增加介电常数 $\Delta\epsilon$ 都可降低液晶材料的阈值电压。控制液晶材料的弹性常数比较困难, 所

以, 这方面的研究主要集中在寻求高介电各向异性液晶材料上。早期开发的含氟液晶材料因为介电常数不够大, 所以阈值电压较高。近年来, 人们通过分子设计的方法, 在液晶分子中引入多个极性氟原子来改善分子的介电各向异性^[2-7], 所合成的高介电各向异性的液晶单体主要可分为 CGUF、PGUF 和 PUQUF 3 种类型。其中, CGUF 和 PGUF 系列单体均是向苯环侧向及末端引入氟原子, 通过增大分子极性, 从而有效增大

分子的介电各向异性;PUQUF 系列单体是通过在多氟三联苯的两芳环间引入二氟甲氧基桥键,使介电各向异性值大大增加。关于这 3 类单体在混晶中应用规律的报道现在还很少。

本文利用加法规则^[8],设计了基础配方 P₀,将依照文献[7]、[9]中的方法而合成的这 3 类单体添加到 P₀,配制了 2 个系列的低阈值 TFT 混合液晶,并系统研究了此类液晶单体的物理特性

及其在配方中的应用规律,为设计高性能液晶单体及配方提供了依据。

2 实 验

2.1 低阈值 TFT 混合液晶的调制

依照文献[7]、[9]中的方法而合成的 3 类高介电各向异性液晶单体的结构式和主要参数如表 1 所示。

表 1 3 类高介电各向异性液晶单体

Table 1 Three series of liquid crystals with high dielectric anisotropy

单体代号	结构式	$\Delta n^{[2,6,7]}$	$\Delta \epsilon^{[2,3,6,7]}$	$\gamma_1^{[2,6,7]}$
3CGUF		0.135	15.2	173
5CGUF		—	14.6	—
3PGUF		0.219	17.5	168
5PGUF		—	—	—
3PUQUF		0.157	25.2	96
5PUQUF		—	—	—

注:Δ*n* 为双折射率;γ₁ 为旋转黏度

首先根据基本要求设计基础配方 P₀,P₀ 的组份见表 2。然后将上述 6 个液晶单体分别以 6%~

12%的质量分数添加到 P₀,搅拌下加热至清亮点,自然冷却后得到配方 P₁~P₉。

表 2 P₀ 的组成

Table 2 Composition of P₀

单体代号	结构式	单体代号	结构式
3CCGF		5CCGF	
4CCGF		2CPGF	

(续表)

单体代号	结构式	单体代号	结构式
3CPGF		3CCPF	
5CPGF		3CPUF	
5CCPUF		5CPUF	
5CCV		3CCPUF	
VCCGF			

2.2 测试仪器

液晶材料的光电性能采用盒厚为 5 μm 的 TN 型液晶测试盒和盒厚为 10 μm 的反平行测试盒(信利半导体有限公司)进行测试。

所使用的测试仪器主要有以下几种：

阿贝折光仪,上海光学仪器五厂出产;XPN-203 型偏光显微镜,上海长方光学仪器有限公司出产;TA Q200 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司出产;液晶综合测试仪,大连海事大学研制;ALCT4 液晶测试仪,美国 INSTEC 公司出产。

3 结果与讨论

3.1 液晶单体的热性能

用 DSC 对 6 个单体的相变温度进行了测试,升降温速率为 3 ℃/min,测试数据见表 3。

表 3 单体的相变温度

Table 3 Phase transition temperature of the liquid crystals		
单体代号	相变温度(℃)	相变温度 ^[2,6,7] (℃)
3CGUF	C 62.28 I	C 64 I
5CGUF	C 62.08 I	—
3PGUF	C 62.55 I	C 54 N(35.7)I
5PGUF	C 54.96 I	—
3PUQUF	C 45.81 I	C 48 I
5PUQUF	—	—

由表 3 可以看出:6 个单体的熔点均低于 63 ℃;5PUQUF 常温为液态,DSC 未检测出其熔点。文献报道 3PGUF 在降温过程 35.7 ℃时出现单变液晶相,DSC 测试结果未出现液晶态。

3.2 单体液晶结构观察

用显微熔点测试仪对 6 个单体的结构变化进行了观察并发现,CGUF 和 PUQUF 系列单体在加热和冷却过程中均未出现液晶相;PGUF 系列单体冷却过程出现了向列相纹影织构,为单变液晶,与文献报道相吻合。

3.3 混合液晶的热性能

分别向 P₀ 中添加相同比例的 3CGUF、5CGUF、3PGUF、5PGUF、3PUQUF 和 5PUQUF 组成了配方 P₁~P₉。用 DSC 对 P₀~P₉ 的相变温度进行了测试,升温速率 3 ℃/min,测试数据见表 4。

从表 4 可看出:P₀ 的清亮点最高,添加相同比例的 6 个单体均使配方清亮点降低,添加相同比例的 CGUF 和 PGUF 系列单体的配方清亮点降低了 7~9 ℃左右;添加相同比例的 PUQUF 系列单体的配方清亮点大幅降低,在 12~14 ℃左右;同时添加同系列 2 个单体的配方其清亮点高于单独添加任一个同系列单体的配方的清亮点。

配方 P₁~P₉ 在 -35 ℃放置 720 h 均无晶析现象,说明所选 3 类单体与基础配方的相溶性很好。

表 4 混合液晶的热性能
Table 4 Heat performance of the mixtures

配方名称	$T_{N-1}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{N-1}(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	-35℃冷冻
P ₀	101.48	1.28	720 h 无晶析
P ₁ (P ₀ +12%3CGUF)	92.35	1.55	720 h 无晶析
P ₂ (P ₀ +12%5CGUF)	93.94	1.45	720 h 无晶析
P ₇ (P ₀ +6%3CGUF+6%5CGUF)	94.11	1.71	720 h 无晶析
P ₃ (P ₀ +12%3PGUF)	92.92	1.61	720 h 无晶析
P ₄ (P ₀ +12%5PGUF)	92.85	1.81	720 h 无晶析
P ₈ (P ₀ +6%3PGUF+6%5PGUF)	94.45	1.54	720 h 无晶析
P ₅ (P ₀ +12%3PUQUF)	87.30	1.49	720 h 无晶析
P ₆ (P ₀ +12%5PUQUF)	87.28	1.85	720 h 无晶析
P ₉ (P ₀ +6%3PUQUF+6%5PUQUF)	89.40	1.46	720 h 无晶析

注: T_{N-1} 为清亮点温度; ΔH_{N-1} 为清亮焓。

3.4 混合液晶的光电性能

用液晶综合测试仪对 P₀~P₉ 的光电性能进行了测试,表 5 为 25℃时的测试值。由于当时设计配方时是出于 Δn 为 0.100 和 0.110 两个系列考虑的,基础配方的阈值本身就不高,所以加入少量的高介电单体其阈值未必能降低很

多。液晶盒厚为 5 μm,上升时间和下降时间是在 5 V 电压下测试的,上升时间和下降时间差别大是由于光透过率 T_{f} 从 10%~100%所需的时间较长。

配方 P₁~P₉ 的阈值电压均很低,在 1.28 ~ 1.54 V,适用于小尺寸 TFT 液晶显示器。

表 5 配方的光电性能
Table 5 Optical and electrical properties of the mixtures

配方名称	V_{th} (V)	V_{sat} (V)	T_{on} (ms)	T_{off} (ms)	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	Δn	K_{11}	K_{33}	$\Delta\epsilon$
P ₀	1.57	2.66	5	18	1.585 7	1.488 4	0.097 3	11.830	18.48	5.57
P ₁ (P ₀ +12%3CGUF)	1.37	2.21	5	24	1.588 5	1.488 5	0.100 0	9.162	15.81	6.11
P ₂ (P ₀ +12%5CGUF)	1.41	2.29	5	24	1.588 0	1.488 4	0.099 6	9.491	17.87	6.21
P ₇ (P ₀ +6%3CGUF+6%5CGUF)	1.40	2.39	5	21	1.588 5	1.488 4	0.100 1	9.581	19.58	6.58
P ₃ (P ₀ +12%3PGUF)	1.53	2.46	4	15	1.601 3	1.491 5	0.109 8	10.420	15.79	6.75
P ₄ (P ₀ +12%5PGUF)	1.54	2.49	5	18	1.600 0	1.491 0	0.109 0	10.690	13.69	6.37
P ₈ (P ₀ +6%3PGUF+6%5PGUF)	1.49	2.42	5	17	1.601 7	1.491 5	0.110 2	9.096	18.80	7.01
P ₅ (P ₀ +12%3PUQUF)	1.28	2.08	4	22	1.588 4	1.488 2	0.100 2	9.785	14.39	7.46
P ₆ (P ₀ +12%5PUQUF)	1.30	2.11	4	23	1.587 8	1.487 7	0.100 1	9.603	14.26	7.21
P ₉ (P ₀ +6%3PUQUF+6%5PUQUF)	1.31	2.15	4	22	1.588 2	1.487 9	0.100 3	8.932	18.33	7.46

注: V_{th} 为阈值电压; V_{sat} 为饱和电压; T_{on} 为加 5 V 测试电压,光亮度从 100%转变为 0 的时间; T_{off} 为加 5 V 测试电压,光亮度从 0 转变到 100%的时间; Δn 为双折射率; $\Delta\epsilon$ 为介电各向异性;测试阈值电压和响应时间时所用为 5 μm TN 测试盒,测介电和弹性常数时所用为 10 μm 反平行盒。

3.4.1 介电各向异性的比较

由表 5 中的介电各向异性值可以看出:分别添加相同比例的 3 类单体,均使配方的介电各向异性值增大;添加 PUQUF 系列单体的配方其介电各向异性值增加最多,增加 2.68;添加 CGUF 的配方介电增加最少,只增加了 1.84。这与表 1 中单体的介电各向异性大小规律吻合。

3.4.2 阈值电压和饱和电压比较

使用 5 μm TN 测试盒,采用液晶综合测试仪测量各混合液晶的阈值电压,所得到的数据如图 1 所示。

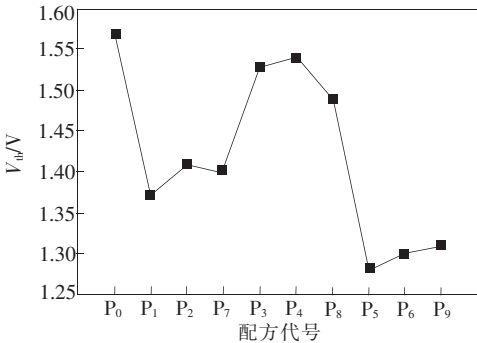


图 1 P₀~P₉ 的阈值电压

Fig. 1 Threshold voltages of P₀~P₉

由图 1 可以看出:添加相同比例的 3 类单体均使配方的阈值电压降低,添加 PUQUF 系列单体的配方阈值降低最多,降低 17%;添加 PGUF 系列单体的配方阈值降低最少,降低 4%。饱和电压与阈值电压的变化规律相同。虽然 PGUF 系列单体的 $\Delta\epsilon$ 较 CGUF 系列大,但将其添加到配方,阈值电压反而比添加 CGUF 系列单体的阈值电压高,这是因为阈值电压不仅与 $\Delta\epsilon$ 有关,还与弹性常数有关,说明添加 PGUF 系列单体的配方其 $K_{11}+(K_{33}-2K_{22})/4$ 值较大。

对 P₁、P₂、P₇ 进行比较可知:单独添加 3CGUF,配方的阈值电压最低;单独添加 5CGUF,配方的阈值电压最高。

对 P₃、P₄、P₈ 进行比较可知:分别添加 3PGUF 和 5PGUF,配方的阈值电压相当;同时添加 3PGUF 和 5PGUF,配方的阈值电压较低。

3.4.3 响应时间比较

使用 5 μm TN 测试盒,采用液晶综合测试仪测量各混合液晶的响应时间,所得到的数据如图 2 所示。

由图 2 可以看出:添加相同比例的 PGUF 系列单体的配方(P₃、P₄、P₈)其响应时间最短,在 23 ms 以内;添加 PUQUF 系列单体的配方次之,在 27 ms 以内;添加 CGUF 系列单体的响应速度最慢,在 29 ms 以内。单独添加相同比例的 3PGUF 的配方其响应时间最短,为 19 ms。由响应时间公式^[1] $T=\gamma_1\cdot d^2/(K_{11}\cdot\pi^2)$ 可知,当盒厚 d 相同时, γ_1/K_{11} 越小,响应速度就越快。由于旋转黏度 γ_1 大小规律为 CGUF>PGUF>PUQUF,而 K_{11} 的大小顺序为 PGUF>PUQUF>CGUF,所以添加 CGUF 系列单体的配方响应速度最慢。

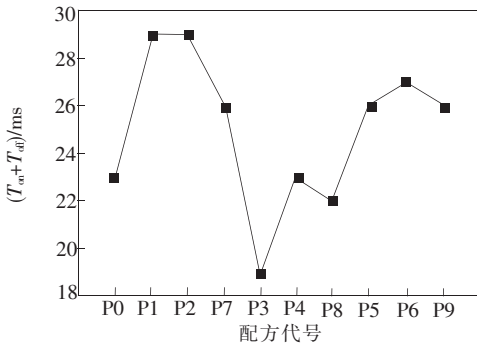


图 2 P₀~P₉ 的响应时间

Fig. 2 Response time of P₀~P₉

3.4.4 双折射率的比较

对比表 5 中 P₁~P₉ 的双折射率:添加相同比例的 PGUF 系列单体,可使配方的双折射率大大增加,这是因为添加相同比例的 PGUF 系列单体的配方与其他配方相比,垂直于光轴方向的折射率 $n_{\perp}$ 增大了 0.01 左右,而平行于光轴方向的 $n_{\parallel}$ 增大了 0.02 左右,故 P₃、P₄、P₈ 的双折射率 Δn 比其他配方增大了 0.01 左右,为 0.11 左右。

4 结 论

对应用于 TFT-LCD 的低阈值液晶材料的物理性能进行了研究。在配方 P₀ 的基础上,添加 3 个系列高介电各向异性液晶后形成配方 P₁~P₉,得出结论如下:

- (1)当基础配方相同时,所添加单体的介电各向异性值越大,混合液晶的介电各向异性值也越大;
- (2)当基础配方相同时,所添加单体的黏度越小、 K_{11} 越大,混合液晶的响应速度越快;
- (3)分别添加相同比例的 3 个系列高介电单

体均使配方的介电各向异性增大、阈值电压降低,其中 PUQUF 系列单体对增大介电各向异性和降低阈值电压效果最显著;

(4)添加相同比例的 PGUF 系列单体,可显著提高配方的响应速度,响应时间最多可缩短

10 μm,同时可使配方的双折射率大大增加,从 0.100增加到 0.110;

(5)同时添加同一系列 2 个液晶单体的配方与单独添加任何一个单体的配方相比,其清亮点约高 2 ℃左右。

参 考 文 献:

[1] 范志新. 液晶器件工艺基础 [M]. 北京:北京邮电大学出版社,2000.

[2] Pauluth Detlef,Tarumi Kazuaki. Advanced liquid crystals for television [J]. *J. Mater Chem.* ,2004,14:1219-1227.

[3] Heckmeier Michael,Pauluth Detlef. Liquid crystal medium having a low threshold voltage;US,2003/0197152 A1 [P]. 2003-10-23.

[4] Pauluth Detlef,Tarumi Kazuaki. Optimization of liquid crystals for television [J]. *J. SID*,2005,13(8):693-702.

[5] Yasuhiro Kubo Ichihara,Fusaywki Takeshita Kimitsu. Liquid crystals composition and Liquid crystal device;US,5874022 [P],1999-02-23.

[6] Seeheim K T,Erzhausen E B,Rossdorf V R,*et al.* Benzene derivatives and liquid crystal medium;US,6159393[P]. 2000-12-12.

[7] Kirsch Peer,Bremer Matthias. Nematic liquid crystals for active matrix displays;molecular design and synthesis [J]. *Angew Chem. Int. Ed.* ,2000,39:4216-4235.

[8] 王志高. 液晶配制比例的简便算法 [J]. 现代显示,2000,(2):47-50.

[9] Matsui Shuichi,Kondo Tomoyuki,Sago Kouki. Synthesis and properties of novel liquid crystalline compounds having a difluoromethyleneoxy moiety as a linkage group [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* ,2004,411:127-137.



可与国际单位制并用的我国法定计量单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时间	分	min	1 min=60 s
	[小]时	h	1 h=60 min=3 600 s
	日,(天)	d	1 d=24 h=86 400 s
[平面]角	[角]秒	"	1 "=(1/60) '=(π/648 000) rad
	[角]分	'	1 '=(1/60) °=(π/10 800) rad
	度	°	1 °=(π/180) rad
质量	吨	t	1 t=10 ³ kg
	原子质量单位	u	1u≈1.660 540×10 ⁻²⁷ kg
旋转速度	转每分	r/min	1 r/min=(1/60) s ⁻¹
体积	升	L,(l)	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
能	电子伏	eV	1 eV≈1.602 177×10 ⁻¹⁹ J
级差	分贝	dB	
线密度	特[克斯]	tex	1 tex=10 ⁻⁶ kg/m=1 g/km
面积	公顷	hm ²	1 hm ² =10 000 m ²
长度	海里	n mile	1 n mile=1 852 m(只用于航行)
速度	节	kn	1 kn=1 n mile/h=(1 852/3 600) m/s(只用于航行)