

文章编号:1007-2780(2014)02-0178-05

不同手性剂对超扭曲向列相液晶的影响

史子谦^{1,2*}, 乔云霞^{1,2}, 贵丽红^{1,2}, 崔 青^{1,2}, 陈雪娇^{1,2}, 华瑞茂^{1,2}

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司, 河北 石家庄 050091;
2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091)

摘要: STN-LCD 在 LCD 显示器中占有重要地位, 它价格低廉, 制造工艺简单, 在小型、便携式显示设备中占有重要市场。显示器显示品质与液晶材料的参数有关, 研究了对于相同的液晶材料体系, 使用不同的手性剂, 对液晶的各项显示参数的影响和在一个母体液晶材料中, 添加扭曲能力不同的手性掺加剂, 对响应速度、温度系数、视角等方面的影响。按照 $d/p \approx \varphi/360$ 计算手性掺加剂用量, 将不同结构手性剂加入到母体体系中, 在室温时得到的阈值电压相同, 测试不同温度时, DV/DT 不同, 响应速度变化率不同。总结了在工业生产上应如何评价和选择合适的手性剂。

关键词: STN-LCD; 手性剂; 扭曲能力; 响应速度

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20142902.0178

Effect of chiral dopants on performance of supper twisted nematic liquid crystal

SHI Zi-qian^{1,2*}, QIAO Yun-xia^{1,2}, GUI Li-hong^{1,2}, CUI Qing^{1,2}, CHEN Xue-jiao^{1,2}, HUA Rui-mao^{1,2}

(1. Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co., Ltd, Shijiazhuang 050091, China;
2. HeBei Province Flat-panel Display Material Engineering and Technology Research Centre, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: STN-LCD has an important position in portable display market for its low price and simple manufacturing process. The display quality strongly related to LC material components, especially the characteristic of chiral dopants. In this paper, different twist ability chiral dopants were added in the same LC Host, and its influence on response time, temperature coefficient and view angle were studied. The quantities of chiral dopants were calculated from $d/p \approx \varphi/360$, all the mixtures were the same threshold voltage, then the DV/DT value and the change ratio of response time were measured. We conclude how to choose and evaluate the performance of chiral dopants in massive production.

Key words: STN-LCD; chiral dopant; chiral power; response time

收稿日期: 2013-01-06; 修订日期: 2013-01-30.

* 通信联系人, E-mail: szq@slichem.com

1 引言

LCD显示器在电子计算机、通信机、导航设备、电视电话以及航空、航天、军事应用中,均具有很大的优势,居于主导地位。STN-LCD是仅次于TFT(薄膜晶体管)-LCD的产品,它的市场份额次于TFT-LCD,主要是它的显示品质比不上TFT-LCD。但它制造工艺简便,成本仅为TFT-LCD的1/2,这是它的最大优势。STN-LCD价格低,又具有一定的显示品质,在摄录一体化机、电视电话、汽车导行仪、汽车中控、仪表,小型电视机、通信机、游戏机、个人数字助理等应用方面占有重要的市场^[1]。因此提高STN-LCD的显示品质,在非常成熟的工艺基础上获得最佳的生产效率和显示效果,是非常有意义的。

在液晶显示器件中,响应速度,视角,阈值电压随温度的变化等,都是非常重要的性能参数。对液晶显示器来讲,除了显示器件的设计参数外,显示器显示品质主要与液晶材料的性质有关。相同的液晶材料参数,不同的液晶材料体系灌注到显示屏中,体现出来的各项显示参数不同。但是对于相同的液晶材料体系,使用不同的手性剂,对液晶的各项显示参数也有影响。手性剂的特征是分子结构中含有不对称手性中心的碳原子(常以C*表示)^[2-4],分子本身具有镜像对称性。这类液晶分子因手性中心的存在而形成螺旋结构,将这类分子作为掺杂剂加入到液晶混合物体系中,调节螺距 p ,从而实现STN-LCD模式显示。不同结构的手性剂,扭曲能力不同,掺杂到液晶混合物中对各项显示参数有较大影响。

2 实验

2.1 材料

本工作选用液晶材料KA-26作为母体,母体KA-26的 Δn 为0.128。

$$\Delta n d = \lambda [4 - (\varphi/180)^2]^{1/2}. \quad (1)$$

按照式(1)计算盒厚,盒厚为6.6 μm 。将不同结构手性剂按1%的浓度添加到母体中,测量螺距 P ,按照式(2)^[5-6]计算不同结构手性剂的扭曲能力HTP值。

$$\text{HTP} = 1/pc. \quad (2)$$

按照 $d/p \approx \varphi/360$,计算手性剂掺加到母体中的浓度。将不同结构手性剂的HTP值,加入到母体中的浓度列于表1。母体液晶材料KA-26,几种不同结构手性剂均由石家庄诚志永华显示材料有限公司生产。

测试仪器:读数显微镜,楔形盒。楔形盒: $\tan \theta = 0.0183$ 。

表1 手性剂HTP值和添加浓度

Tab. 1 HTP value of Chiral dopant and added concentration

体系编号	手性剂	HTP值/(μm^{-1} 25 $^{\circ}\text{C}$)	浓度/%
A	CH1	4.4	1.83
B	CH2	9.8	0.82
C	CH3	10.8	0.75
D	CH4	108.2	0.07

2.2 样品制备与测试方法

按照计算出的手性剂浓度,分别配制母体—手性剂混合物,编号为A、B、C、D。在50~60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌溶解,完全溶解后再搅拌1 h至体系完全均匀,将上述四个体系的液晶材料混合物利用毛细管作用分别灌注到240 $^{\circ}$ 扭曲6.6 μm 左旋STN实验盒中,每个体系灌三片实验盒。待液晶灌注好后,将实验盒灌注口的液晶擦拭干净,然后在实验盒前后片玻璃上分别贴上偏光轴为60 $^{\circ}$,30 $^{\circ}$ 的偏光片,夹角为30 $^{\circ}$ 。实验盒由信利半导体有限公司生产。流体黏度采用LVDV-II+VISCOMETER型锥板黏度计测试。光电性能,视角等由DMS-501光电综合测试仪测试。

3 结果与讨论

3.1 手性剂对阈值电压和响应速度的影响

使用LVDV-II+VISCOMETER型锥板黏度计测试A、B、C、D四个体系的流体黏度,测试结果如表2所示。

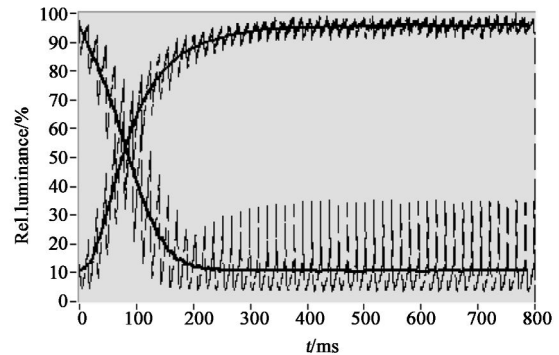
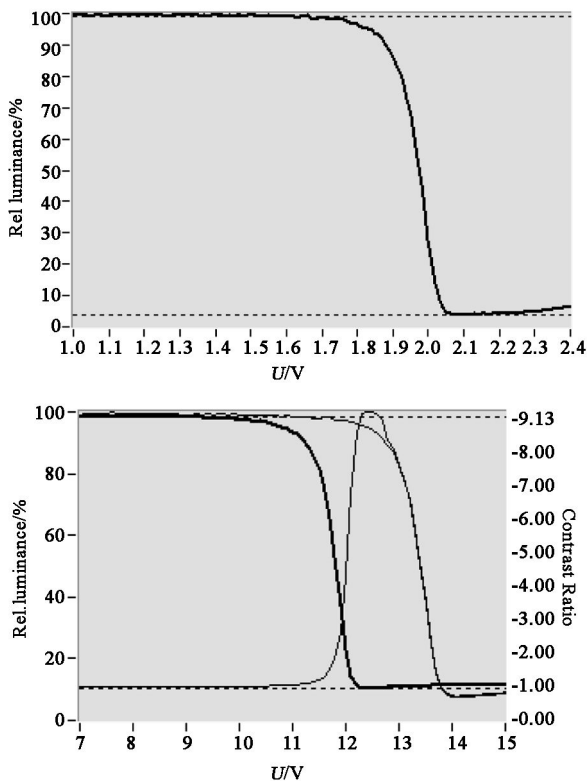
由表2可以看出,不添加手性剂时,母体KA-26流体黏度为18.2 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,添加手性剂后黏度有较大提高。D体系由于加入CH4浓度仅为0.07%,所以黏度增大最少,A体系中CH1加入量最大,为1.83%,黏度增大最多。加入手性掺杂剂增加黏度的主要原因是母体由向列项转变为胆甾相,液晶体系内部增加了扭曲力造成的。

表 2 不同结构手性剂液晶体系的流体黏度

Tab. 2 Fluid viscosity of LC system with different structure chiral dopant

编号	测试温度/℃	转子型号	转速/(r·min ⁻¹)	扭矩/%	流体黏度/(mPa·s)
A	20.0	CPE-40	10.0	80.7	24.7
B	20.0	CPE-40	10.0	79.9	24.5
C	20.0	CPE-40	10.0	79.6	24.4
D	20.0	CPE-40	10.0	73.1	22.5
KA-26	20.0	CPE-40	12.0	72.9	18.2

使用 DMS-501 光电测试仪在室温下对 A、B、C、D 四个体系的实验盒进行测试, 得出了各个体系的阈值电压, 最佳驱动电压, 响应时间, 测试图形如图 1 所示。图 1 是 B 体系的测试结果, 1# 图是 KA-26+0.82%CH₂ 的静态 V-T curve, 2# 图是 KA-26+0.82%CH₂ 的动态 V-T curve, 1/64Duty, 1/9Bias, 频率 64 Hz。3# 图是响应时间, NS-S 是非选态到选态的下降时间, 指的是透光强度由 90% 下降到 10% 所需的时间; S-NS 是选态到非选态的上升时间, 指的是透光强度由 10% 上升到 90% 所需的时间。响应时间是上升时间与下降时间之和^[7]。其余 A、C、D 三个体系均采用下图测试条件进行平行测试。

图 1 KA-26+0.82%CH₂ 的 DMS-501 测试结果Fig. 1 Result of KA-26+0.82%CH₂ from DMS-501

A、B、C、D 4 个样品在室温((25±2)℃)下测试的阈值, 响应时间结果列于表 3。

由表 3 可以看出, 虽然四种手性剂扭曲能力大小不同, 但可得到相同的 STN 阈值。这是因为按照 $d/p \approx \varphi/360$ 计算手性掺加剂的量, 掺加到母体 KA-26 向列相中后, 产生的螺距相同。阈值电压与螺距的关系见式(3)^[8]:

$$U_C = \pi \sqrt{\frac{k_{11}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} + \left[1 + \frac{k_{33} - 2k_{22}}{k_{11}} \left(\frac{\varphi}{\pi} \right) + 4 \frac{k_{22}}{k_{11}} \left(\frac{d}{p} \right) \frac{\varphi}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

由式(3)可以看出, 同一款液晶母体, 介电各向异性 $\Delta \epsilon$, k_{11} , k_{22} , k_{33} 等弹性常数都是相同的, 使用相同扭曲角的液晶测试盒, 无论使用何种手性剂, 只要调出的超扭曲向列相的螺距相同, 所得到的阈值电压相同。

手性剂结构对响应时间是有影响的。由表 2 可以看出, 加入手性剂后, 液晶的流体黏度增大。扭曲能力越小的手性剂, 加入量越多, 流体黏度越大; 扭曲能力大的手性剂, 加入量越少, 流体黏度越小。响应速度和黏度是成反比的,

黏度越大的体系,响应速度越慢;黏度越小的体系,响应速度越快。如表 3 所示,在室温时 B 体系响应速度比 A 体系快到 10% 左右;C 体系比 B 体系略快,约 1.6%;D 体系比 C 体系略快,约 1.2%。

表 3 不同结构手性掺加剂对应的阈值电压和响应时间

Tab. 3 Optical threshold voltage and response time of different chiral dopant LC system

编号	手性剂添加浓度	V_{10}/V	V_{90}/V	T_{on}/ms	T_{off}/ms	$\tau(T_{on} + T_{off})/ms$
A	KA-26+1.83%CH1	1.88	2.00	124.5	157.5	282.0
B	KA-26+0.82%CH2	1.86	1.99	135.5	118.6	254.1
C	KA-26+0.75%CH3	1.87	1.99	132.9	118.0	250.9
D	KA-26+0.07%CH4	1.88	2.02	131.5	116.0	247.5

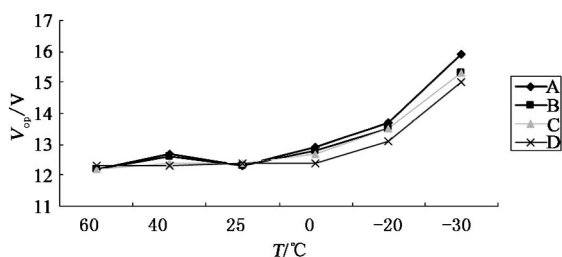


图 2 不同结构手性掺加剂液晶体系对应于不同温度下的 V_{op} 电压

Fig. 2 V_{op} voltage of different temperature in LC system with different chiral dopant

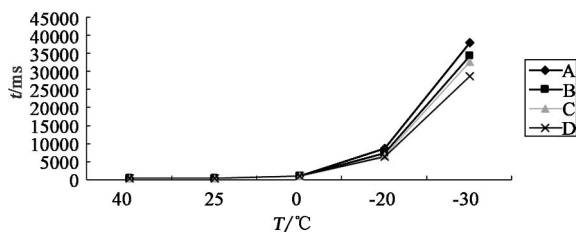


图 3 不同结构手性掺加剂液晶体系对应于不同温度下的响应时间

Fig. 3 Response time of different temperature in LC system with different chiral dopant

由图 2 和图 3 数据可以看出,掺加不同结构的手性剂对动态最佳驱动电压有一定影响,但影响不是特别大,对不同温度下的响应时间有很大的影响。由于 CH1 的扭曲能力最小,HTP 值仅为 $4.4 \mu\text{m}^{-1}$,所加入 KA-26 的浓度最大,为 1.83%,从 60

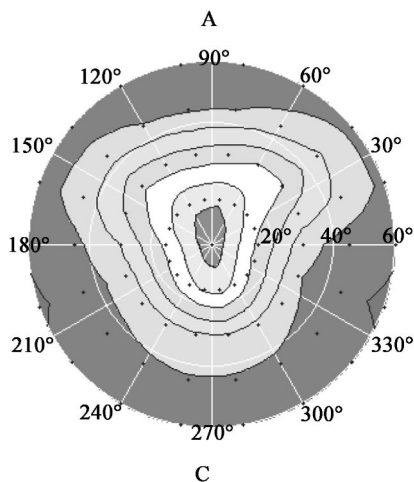
3.2 手性剂对电压与响应时间的影响

使用 DMS-501 的控温装置,测试 4 个样品的实验盒从 $-30 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的动态最佳驱动电压,响应时间。测试结果如图 2 和图 3 所示。数据取 3 个实验盒测试数据的平均值。

$^{\circ}\text{C}$ 到 $-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的 V_{op} 电压变化最大。而 CH2 与 CH3 的扭曲能力比较接近,加入到 KA-26 中的浓度也接近,不同温度下的 v 、 V_{op} 电压也极为近似。而 CH4 扭曲能力最大,高达 $108.2 \mu\text{m}^{-1}$,是 CH1 的 25 倍,是 CH3 的 10 倍,所加入浓度仅为 0.07%,不同温度下的 V_{op} 电压变化最小。不同结构手性剂对不同温度下的响应时间影响比较大,从图 3 的数据看,60 $^{\circ}\text{C}$ 时 A、B、C、D 四个体系的响应时间由于温度高, Δn 比较小,导致对比度非常差,响应数据测不出来。随着温度降低,响应时间越来越长。且手性剂的影响也随着温度降低增大,在 40 $\sim$ 0 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间,响应速度差别不大,0 $^{\circ}\text{C}$ 以下,响应速度差距明显增大。

3.3 结构手性剂对视角的影响

使用 DMS 测试 A、B、C、D 四个体系的视角,测试结果如图 4 所示。图 4 中 4 副图的相同颜色区域代表对比度相同。



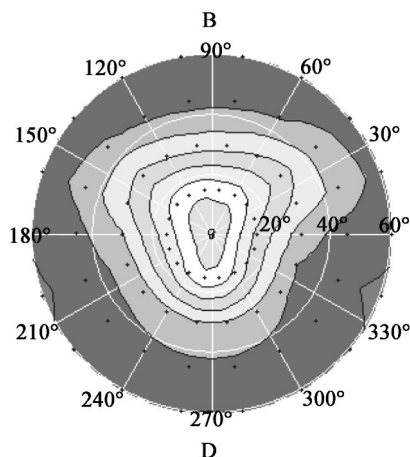


图 4 不同结构手性添加剂液晶体系的等对比度视角图

Fig. 4 Iso-contrast ratio viewing figure of different structure chiral dopant LC system

由图 4 可以看出, B、C 体系的视角比较好, D 体系的视角区域最小。

4 结 论

通过在母体 KA-26 中添加不同结构手性剂, 考察了不同温度下的动态最佳驱动电压 V_{op} , 不同温度下的响应速度, 室温时候的等对比度视角图。实验结果表明, 扭曲能力小的手性剂添加量大, 会导致黏度增加, 响应速度变慢, dV/dT 随温度变化率高, 且可能会影响主体液晶的性能变化。扭曲能力大的手性剂添加量小, 液晶体系的黏度增加幅度小, 响应速度比较快, dV/dT 曲线随温度变化率小。而且, 扭曲能力大的手性添加剂 d/p window 比较宽, 在高温时不易出现畴^[9]。从视角上来看, 在 STN 中添加 CH2 和 CH3 效果比较好。所以在工业上选择手性剂时要考虑是用在什么器件上, 侧重于哪些显示特性, 综合考虑各项因素后选择合适的手性添加剂。

参 考 文 献:

- [1] Terry S, Jurgen N. 超扭曲向列相液晶显示[J]. 现代显示, 1995(3): 29-52.
Terry S, Jurgen N. Super-twisted nematic liquid crystal Display [J]. *Modern Display*, 1995(3): 29-52. (in Chinese)
- [2] Inukai T, Saitoh S, Inoue H, et al. Physical properties of some chiral smectic L1-methyl-alkoxy-phenyl group [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, 141: 251-266.
- [3] Shibaev V P, Plate N A, Freidzon Y S. Thermotropic liquid crystalline polymers. I. Cholesteric concopolymers [J]. *J Polym Sci: Polym Chem Edit*, 1979, 17: 1655-1670.
- [4] 尹玉英, 刘春蕴. 有机化合物分子旋光性螺旋理论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 193.
Yin Y Y, Liu C Y. *Organic Compound Molecular Optically Active Helical Theory* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 193.
- [5] Ma J, Shi L, Yang D K, et al. Electro-optical properties of polymer stabilized cholesteric liquid crystal film [J]. *Chin. Phys.*, 2011, B20: 024212.
- [6] Ma J, Shi L, Yang D K. Bistable polymer stabilized cholesteric texture light shutter [J]. *Appl. Phys. Express*, 2010, (3): 021702.
- [7] 刘永智, 杨开愚. 液晶显示技术[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2000: 17-33.
Liu Y Z, Yang K Y. *Liquid Crystal Display Technology* [M]. Chengdu: UEST Press, 2000: 17-33. (in Chinese)
- [8] 李智勇, 单艾娟, 孙玉宝. 自然螺距对扭曲相列相液晶显示器的影响[J]. 液晶与显示, 2010, 25(3): 329-332.
Li Z Y, Shan A X, Sun Y B. Nature pitch effects on twist nematic liquid crystal display [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 28(3): 329-332. (in Chinese)
- [9] 张辉, 郭克定. d/p 窗口的研究[J]. 液晶通讯, 1995(1): 14-16.
Zhang H, Guo K D. Study on the d/p windows in STN-LCD [J]. *Liquid Crystal Communication*, 1995(1): 14-16. (in Chinese)

作者简介: 史子谦(1977—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 工程师, 主要进行混晶配方研发。E-mail: szq@slichem.com