

2-4. 液晶の化学

2-4-a) 液晶の分子構造と液晶性

液晶の分子構造を図1(a)に模式的に示す。化合物が液晶性を示すためには、直線性、剛直性、分極性が必要と言われており、通常の液晶化合物は、中央の骨格部分(—A—X—B—)と末端部分(YおよびZ)からなっている。骨格部分は、一般には、2~3 個の六員環(A, B)を結合させたものである。結合させるとき、六員環を結合するための原子数(結合基 X の中でA, Bを結合するための原子の数)は偶数であることが望ましく、一般には 0 か 2 である。原子数が 1 や 3 の場合、図1(b)のように分子が折れ曲がった構造となり、液晶相をとりにくい。

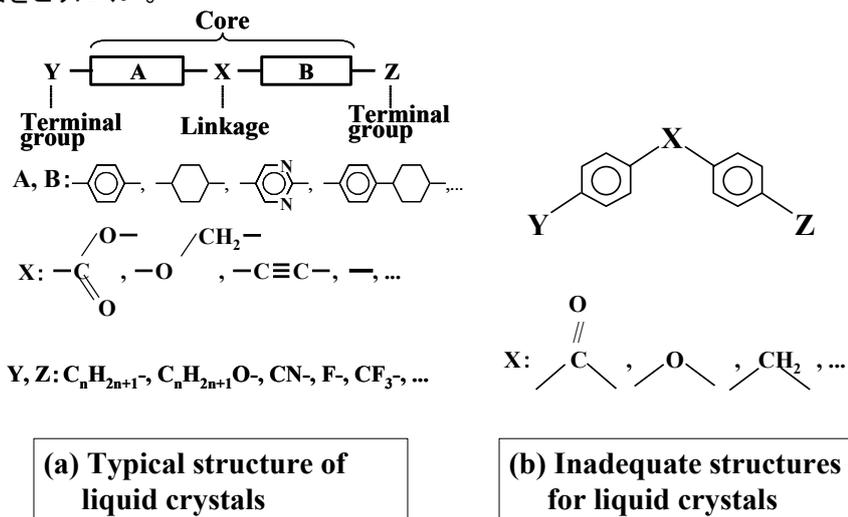


図1. 液晶化合物の基本構造

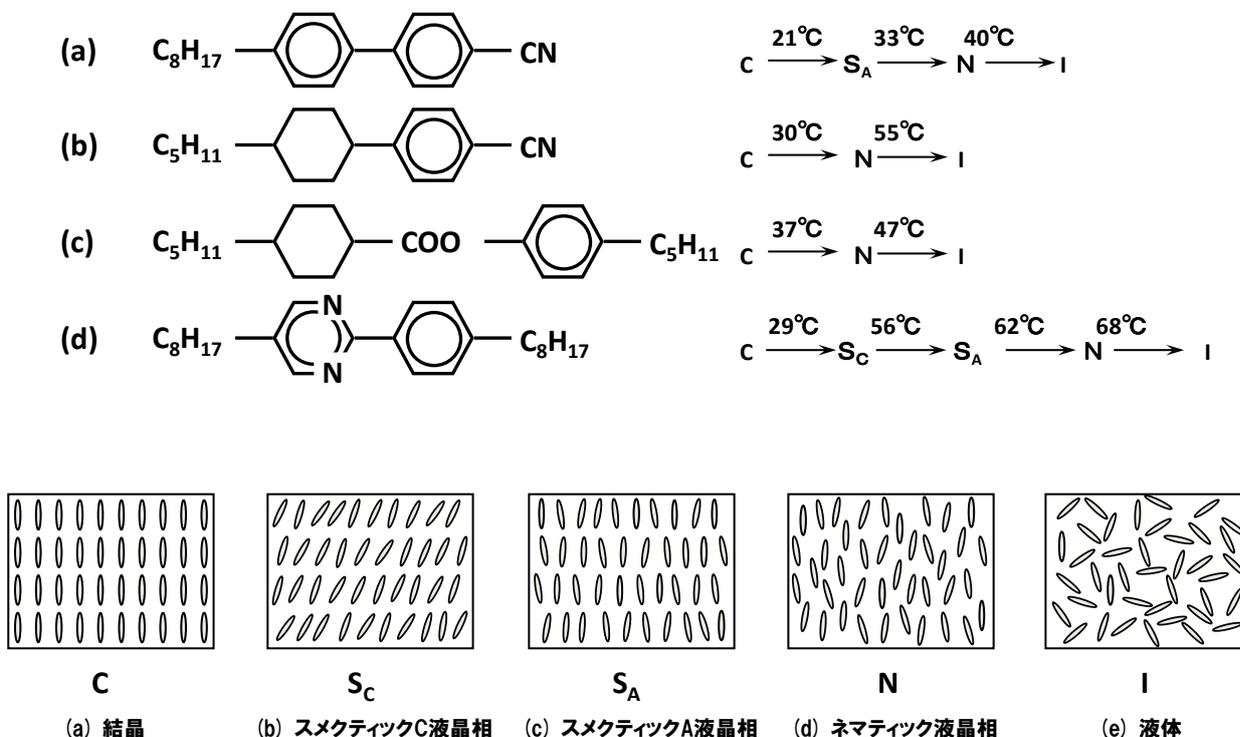


図2. 液晶化合物の例

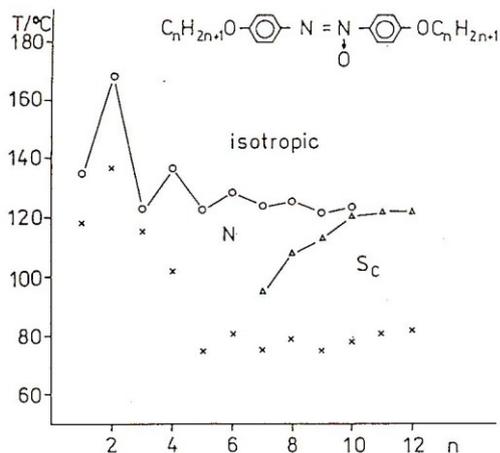
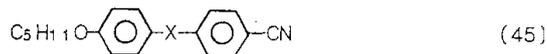


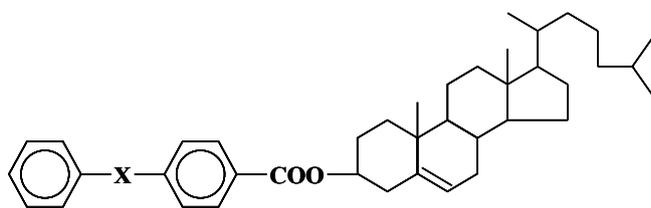
図3.アルキル鎖長の効果



X	C-N(°C)	N-I(°C)
(a) $-N=N-$ O	93*	142.6
(b) $-N=N-$	92	139
(c) $-CH=CH-$	97	126
(d) $-COO-$	87	96
(e) $-C\equiv C-$	78	94
(f) $-CH=N-$	62	93
(g) Single bond	53	67.5

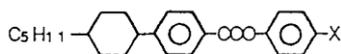
* a smectic A phase also occurs up to 107.2°C

図4. 結合基の効果



-X-	T _{Ch-I} [*]
-COO-	295°C
-CO-	210°C
-O-	177°C
-S-	92°C
-CH2-	[100°C](Virtual T _{Ch-I})

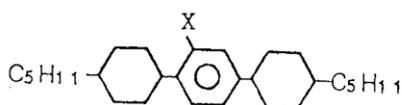
[*] コlestリック相-等方性液体転移温度



X	C-N(°C)	S _A -N(°C)	N-I(°C)
H	87.5	-	114
F	92	-	156
Cl	104	-	191
Br	115.5	-	193
I	126.5	126	186
COCH ₃	127	-	209
CN	111	-	226
NH ₂	160	-	200.5
NMe ₂	162	-	212
NO ₂	99.2	-	201
NCS	118	129	235
OCH ₃	122	-	212
CH ₃	106	-	176
C ₆ H ₅	155	142	266
OOCH ₃	116	105	234

図5. 折れ曲がりの効果

図6.末端基の効果



X	C-N(°C)	S-N(°C)	N-I(°C)
H	50.0	196.0	-
F	61.0	79.2	142.8
Cl	46.1	-	96.1
Me	55.5	-	86.5
Br	40.5	-	80.8
CN	62.8	43.1	79.5
NO ₂	51.2	-	57.0

図7.側面置換基の効果

Structure	Transition	Δε	η(mm ² /s)
$C_7H_{15}-C_6H_4-COO-C_6H_4-CN$	C $\xrightarrow{45^\circ C}$ N $\xrightarrow{57^\circ C}$ I	+20.7	56
$C_8H_{11}-C_6H_4-C_6H_4-CN$	C $\xrightarrow{23^\circ C}$ N $\xrightarrow{35^\circ C}$ I	+11.0	24
$C_8H_{11}-C_6H_4-C_6H_4-CN$	C $\xrightarrow{30^\circ C}$ N $\xrightarrow{55^\circ C}$ I	+13.0	21
$C_8H_{11}-C_6H_4-C_6H_4-CN$	C $\xrightarrow{71^\circ C}$ N $\xrightarrow{83^\circ C}$ I	+4.5	65
$C_8H_{11}-C_6H_4-C_6H_4-CN$ (F)	C $\xrightarrow{13^\circ C}$ I N $\xrightarrow{5^\circ C}$ I	+17.7	28
$C_8H_{11}-C_6H_4-COO-C_6H_4-CN$	C $\xrightarrow{30^\circ C}$ I N $\xrightarrow{24^\circ C}$ I	+35.9	65

At 20°C

図8. 代表的な実用液晶材料

2-4-b) 液晶相の同定と転移温度測定

◆ ガラス製毛細管法

※内径1~2mmのガラス製毛細管の中に資料を充填し、昇温や冷却過程における使用の外観を観察する。

◆ 偏光顕微鏡による観察

・オルソスコープ観察(通常の直交ニコル間での観察)

・コンスコープ観察(ベルランレンズとコンデンサレンズと呼ばれる特殊レンズを用いる直交ニコル間での観察)

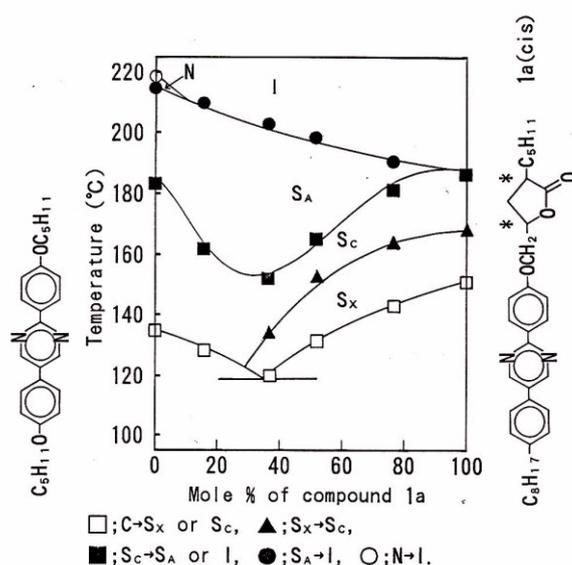
※偏光顕微鏡オルソスコープ観察によって、プレパラートとスライドガラスに挟んだ液晶を観察すると、その分子配列や欠陥によって特徴的なテクスチャー(Texture)が観察され、相の同定と転移温度の測定を行なうことができる。

◆ 相溶性試験

※液晶相が既知の液晶化合物との相容性により相の同定を行なう。

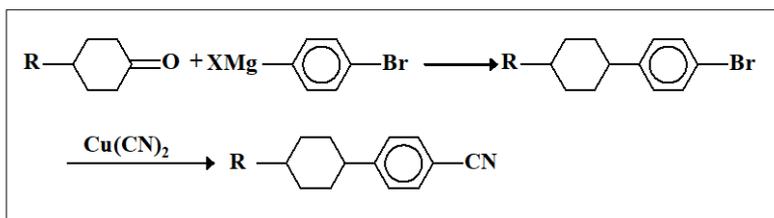
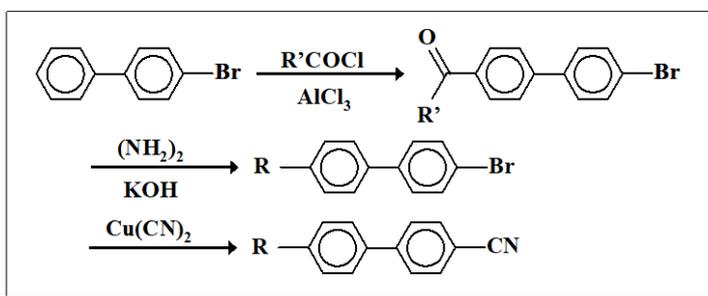
◆ X線回折

X線回折により液晶分子配列を解析し、相を同定する。



2-4-c) 液晶の合成

Examples



2-4-d) 液晶の混合

液晶ディスプレイの要求仕様を実現するために液晶材料が満たさねばならない物性(液層温度範囲、誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ 、屈折率異方性 Δn 、粘度 η 、弾性常数、傾き角 θ 、自発分極 P_s 、...)は多岐にわたり、単一液晶化合物でそれらすべてを満足することは現実的には不可能である。

このため、複数の化合物を混合(ブレンド)することによって、実用的な液晶材料(液晶組成物)を作製する。通常、10~20種程度の化合物を混合して、液晶組成物を作製する。

LCDに用いる実用的な液晶材料: 複数成分の混合物(10~20成分)

- ◆ LCD用液晶材料に求められる性質
 - ・室温を中心に広い温度範囲(例えば、-40°C~80°C)
 - ・良好な表示性能を実現するための適切な物性 ($\Delta \epsilon$, Δn , η , θ , P_s , ...)



- ◆ 単一化合物で実現するのは困難
⇒ 複数化合物の混合

<液晶の混合による液晶温度範囲の拡大>

通常の液晶化合物は室温で結晶相をとることが多いが、実用的な液晶デバイスを作るためには、室温あるいはそれ以下の温度で液晶状態を示す必要がある。一般に、2つ以上の化合物を混合すると融点降下が生じるので、この現象を利用して、広い温度範囲をもつ液晶材料を作ることができる。

図1に、2成分混合系の相図イメージを示す。図1の例では、共融組成物を作られ、一方、ネマティック-等方性液体転移点(TN-I)は組成に比例してほぼ直線的に変化している。

混合組成と混合系の融点の関係は、理論的には、次の Schroder-van Laar の式によって表される。

$$\ln \chi_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)$$

T_A は成分Aの融点、 ΔH_A は成分Aの融解熱、 T は混合系の融点、 χ_A は成分Aのモル分率、 R は気体定数である。成分数Nの系では

$$\sum_{i=A}^N \chi_i = 1$$

となるので、この連立方程式から混合系の共融組成と共融点が求められる。

Table 2 はこのような性質を利用して混合系によって液晶温度範囲の広い材料を作製した例である。

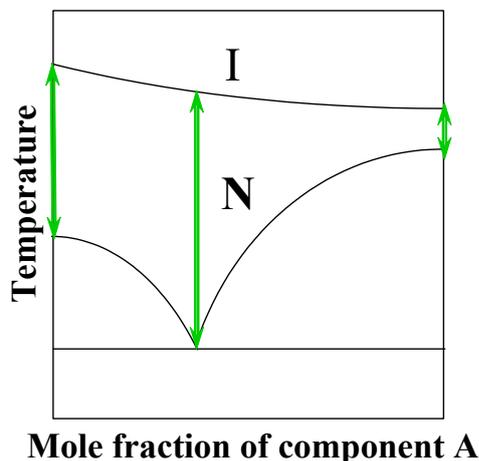
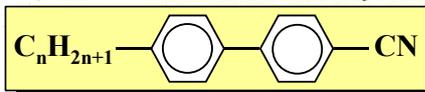


図1. 典型的な2成分系の相図イメージ

TABLE 2. Some predicted eutectic mixtures of the 4'-substituted 4-cyanobiphenyls and the actual temperature ranges

Mixture	Composition R, molar %	Predicted		Actual	
		K-N, Temp. (t/°C)	N-I Temp. (t/°C)	K-N, Temp. (t/°C)	N-I Temp. (t/°C)
1	n-C ₆ H ₁₁ , 59	3	37.5	-2	37.5
	n-C ₇ H ₁₅ , 41				
2	n-C ₆ H ₁₁ O, 55	31	71	20	70.5
	n-C ₇ H ₁₅ O, 45				
3	n-C ₇ H ₁₅ , 52	10	58	6	56.5
	n-C ₆ H ₁₁ O, 23				
4	n-C ₈ H ₁₇ O, 25	6	60	4	61
	n-C ₇ H ₁₅ , 44				
5	n-C ₆ H ₁₁ O, 19	0	52.5	-2	54.5
	n-C ₇ H ₁₅ O, 16				
6	n-C ₈ H ₁₇ O, 21	0	61	0	60.5
	n-C ₆ H ₁₁ , 55				
	n-C ₆ H ₁₁ O, 15				
	n-C ₇ H ₁₅ O, 13				
	n-C ₈ H ₁₇ O, 17				
	n-C ₇ H ₁₅ , 36				
	n-C ₇ H ₁₅ O, 18				
	n-C ₆ H ₁₁ O, 15				
	n-C ₇ H ₁₅ O, 12				
	n-C ₈ H ₁₇ O, 19				

^a After storage of the solid for several days at 18 °C.



D. S. Hulme, E. P. Raynes, J. Chem.Soc. Chem. Comm., 98 (1974).