

フルオロナフタレン化合物の物性

梅津 安男, 川上 正太郎, 岩下 芳典, 竹内 清文, 竹原 貞夫, 楠本 哲生, 高津 晴義

Properties of Fluorinated Liquid Crystalline Naphthalens

UMEZU Yasuo, KAWAKAMI Shotaro, IWASHITA Yoshinori, TAKEUCHI Kiyofumi, TAKEHARA Sadao, KUSUMOTO Tetsuo and TAKATSU Haruyoshi

We have synthesized a new series of fluorinated liquid crystalline naphthalenes having fluorinated naphthalene moiety at the end of the molecule and compared the properties to the previously presented naphthalenes with a similar chemical structure. The new fluorinated liquid crystalline naphthalene with calculated smaller molecular volume shows lower rotational viscosity. Moreover, the naphthalene with calculated larger dipole moment shows larger dielectric anisotropy.

1 緒言

液晶表示装置 (LCD) は軽量化が可能であるという特長により, 携帯電話やパーソナルコンピューター等に広く利用されている。その中で近年特に注目されているTV用TFT - LCDの市場は, 急激に拡大すると予想されている。TV用TFT - LCDに要求される最も重要な特性は高速応答性である。このため, 液晶材料にはより低粘性であることが強く望まれている。

著者らはこれまでに分子内に縮合環を有するナフタレン系フルオロ液晶化合物を開発し, 報告¹⁾してきた。本研究では分子内におけるナフタレン環の位置によって分子形状や分子長軸 (ダイレクター) がどう影響を受けるかに注目し, 分子末端にナフタレン環を導入した新規フルオロ液晶化合物を開発した。この化合物の特性を調べた結果, 低粘性および誘電率特性に非常に高い影響を与えることを見出した。さらにこの新規ナフタレン化合物を使用し, TV用TFT - LCDに適した液晶組成物を開発したので報告する。

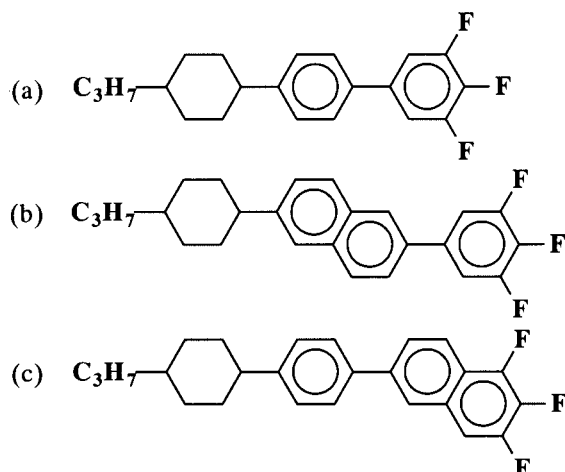


Fig.1 Fluorinated liquid crystal components.

2 フルオロ系液晶化合物

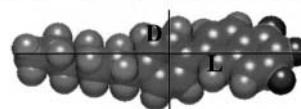
Fig.1に代表的なフルオロ系液晶化合物の構造を示す。一般にTFT - LCDに用いられる液晶化合物の構造は(a)に示すようなアルキル基 - シクロヘキサン環 - フッ素化されたフェニル環等で構成されている。著者らがこれまでに報告してきたナフタレン系フルオロ液晶化合物は, (b)に示すようなナフタレン環が分子中央, もしくはアルキル基側に導入されたものであったが, 今回新たに開発したナフタレン系フルオロ液晶化合物(c)は, フッ素化されたナフタレン環を分子末端に有していることが特徴である。

3 新規ナフタレン系フルオロ液晶化合物の特性

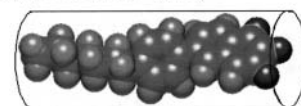
3.1 液晶化合物の物性値と分子パラメータ

Table 1に新規ナフタレン系フルオロ液晶化合物 **TN1** ~ **TN4** と既に報告したナフタレン系フルオロ液晶化合物 **MN1** ~ **MN4** をそれぞれホスト液晶に20%添加

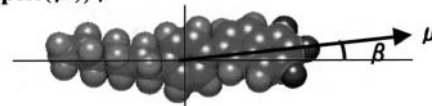
➤Molecular length (L), Molecular diameter (D)



➤Cylindrical volume (V_m)



➤Dipole (μ), β



WinMOPAC 3.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

Fig.2 Parameters.

した液晶組成物を調製し、相転移温度 T_{NI} 、屈折率異方性 n 、誘電率異方性 ϵ 、フロー粘性 η を測定した結果を示す。 T_{NI} 、 n 、 ϵ の値はホスト液晶の値から計算した外挿値を記載した。 η の値はホスト液晶に20%添加した組成物の実測値をそのまま記載している。またWinMOPAC 3.5(富士通(株))を用いて計算した分子長(L)、分子幅(D)、分子体積(V_m)、双極子モーメント(μ)、分子長軸と μ との角度(θ)の結果も記載している。各パラメータの定義はFig.2に示す通りである。

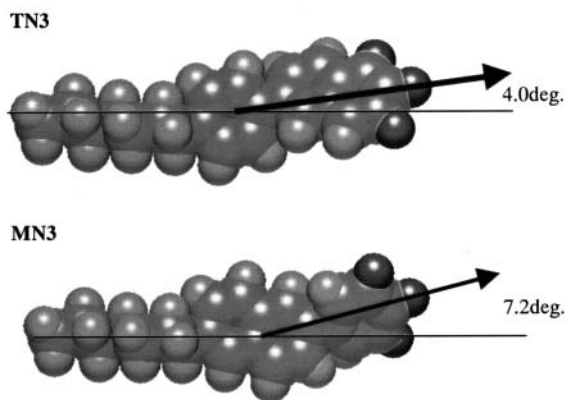
分子長(L)は各分子の最安定構造における最も距離の大きい原子間の距離と規定した。また上記原子間の距離に対しそれを中心として分子がすっぽりと収まる円柱の体積を分子体積(V_m)と規定した。つまりこの円柱の高さが分子長(L)、直径が分子幅(D)となる。

3.2 分子内ナフタレン環の位置と特性の関係

新規ナフタレン系フルオロ化合物であるTN3と同一分子量で、構造的に類似の化合物MN3とを比較する。Table 1中の実測結果である相転移温度 T_{NI} 、屈折率異方性 n 、誘電率異方性 ϵ 、フロー粘性 η の値を比較すると、TN3はMN3と比較して高い T_{NI} 、 n 、大き

な η 、低い粘性を有している。特に大きな η を有しているにも関わらず低い粘性を有していることは注目すべきである。

TN3の大きな η と低い粘性との関係についてWinMOPAC 3.5を用いて計算した分子構造から考察してみると、Table 1に示す通りTN3の最安定構造における分子長、分子幅はそれぞれ21.78、8.43でありMN3の21.91、8.79と比較して小さく、分子体積が小さいことが判る。特にTN3における分子幅の減



WinMOPAC 3.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

Fig.3 Configurations of TN3 and MN3.

Table 1 Physical Properties of Liquid Crystalline Naphthalenes

Component	Structure	T_{NI}^1 []	n^1	ϵ^1	η^2 [mPa·s]	L ³ []	D ³ []	μ^3 []	θ^3 [deg]	V_m [10 ⁻³⁰ m ³]
TN1		14	0.212	10.0	22.5	17.51	8.45	3.49	23.34	981
TN2		-12	0.190	12.8	24.3	17.51	8.29	4.01	17.06	945
TN3		165	0.214	15.0	28.3	21.78	8.43	4.45	4.04	1214
TN4		130	0.195	18.9	29.4	21.91	8.62	5.29	8.34	280
MN1		-15	0.196	8.4	25.8	17.38	8.58	3.38	25.22	005
MN2		-14	0.198	14.7	24.3	17.42	8.50	4.09	15.94	987
MN3		135	0.205	12.8	33.8	21.91	8.79	4.34	7.22	1328
MN4		136	0.200	21.6	31.9	21.93	8.83	5.24	16.99	1342

*1 extrapolated

*2 20wt% of additional into host LC

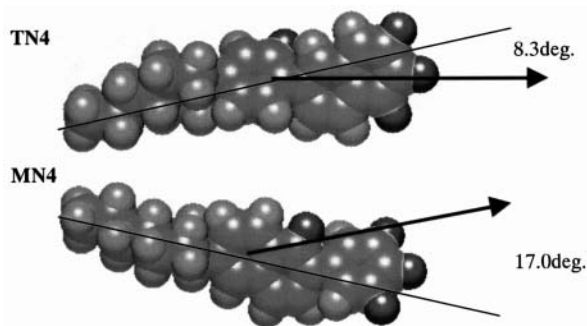
*3 calculated by WinMOPAC 3.5

少が低粘性効果に寄与していると考えられる。Fig.3はTN3, MN3それぞれの最安定構造における立体配置, 双極子モーメント μ , 分子長軸と μ との角度 θ を示している。TN3の双極子モーメントは4.45で, MN3の4.34より大きく, また角度 θ についてもTN3が4.04degであり, MN3の7.22degより小さい。これらの結果はTN3が大きな η を持つ理由を上手く説明している。

3.3 ラテラルフッ素原子置換による影響

次に内側の環にラテラルフッ素原子を導入した場合について考察する。Fig.4にはTN4, MN4それぞれの最安定構造における立体配置を示す。TN4の場合, ナフタレン環 - ベンゼン環の結合基の間では自由回転が可能であり, 計算上ではベンゼン環上のラテラルフッ素原子をナフタレン環が取り囲む場合が最も安定な構造となっている。しかしながらベンゼン環上のフッ素原子は分子長軸に対しラテラル方向に出ている。一般的な液晶化合物におけるラテラルフッ素原子は, 相転移温度の低下, 粘性の増加等を引き起こすことが良く知られており, TN4の場合も一般的な液晶化合物と同様にTN3と比較して相転移温度の低下, 粘性の増加等を引き起こしている。一方, MN4の場合, ナフタレン環上のラテラルフッ素原子は完全に分子内に取り囲まれている。このため一般的に起こる相転移温度の低下, 粘性の増加等等は起こしていない。もっともTN4とMN4の粘性と分子体積の関係を比較すると, TN4の方が分子体積は小さく, 粘性も低い結果となっている。

誘電率と分子パラメータとの関係では, TN4の双極子モーメントは5.29で, MN4の5.24とほぼ同等であるが, 角度 θ はTN4の8.34degに対し, MN4は16.99degでTN4の方がはるかに小さい。しかしながら誘電率の実測値はMN4の方が大きな $\Delta\epsilon$ を持っており, 矛盾した結果となっている。MN4については最安定構造の場合



WinMOPAC 3.5, Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

Fig.4 Configurations of TN4 and MN4.

から導き出せる η よりも大きくなることから, 全ての構造についての存在確率を加味した計算結果を用いることにより, より上手く相関の取れた結果が導き出せると考えている。

2環化合物であるTN1, TN2, MN1およびMN2の場合は実測データと計算により求められたパラメータとの相関は上手く取れている。例えばMN2の双極子モーメントはラテラルフッ素原子の導入効果により, MN1の3.38から4.09へ大きくなっている。しかもMN2のダイレクターは分子長軸方向へ向かっており, 角度 θ はMN1の25.22degから15.94degへ小さくなっている。MN2がMN1と比較して非常に大きな η を有しているながら, 転移温度の低下, 粘性の増加を引き起こさない現象は, これらの結果により矛盾なく説明できる。MN2もMN4同様, 計算により予想される η よりも大きめの実測値が得られている。

3.4 分子パラメータに対する粘性, 誘電率異方性との相関関係

TN1 ~ TN4, MN1 ~ MN4の分子体積と粘性との関係をFig.5にプロットした。両者の間には良好な相関がみられ, 分子体積が小さくなるほど粘性は低くなる傾向を示した。

またW. MaierとG. Meierによると, 直流電場下での

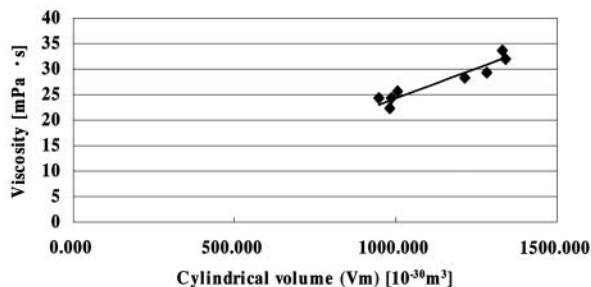


Fig.5 Relationship between viscosity and cylindrical volume.

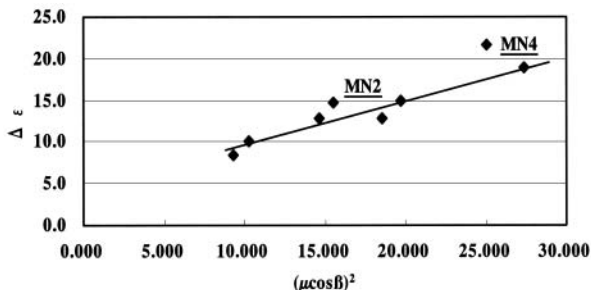


Fig.6 Relationship between $(\mu \cos \theta)^2$ and $\Delta\epsilon$.

Table 2 Electro-optical Properties of Liquid Crystalline Naphthalenes

Component	Structure	V90 [V]	V10 [V]	rise [msec]	decay [msec]	total [msec]
TN3		2.19	3.20	9.0	10.0	19.0
TN4		2.04	3.01	8.0	10.6	18.6
MN3		2.27	3.28	10.9	11.0	21.9
MN4		2.05	3.02	7.8	11.0	18.8

20wt% of additional into host LC
TN cell 6.0 μm, 25

は近似的に次式で示されることが報告されている⁷⁾。

$$= 4 \frac{NhF}{3kT} \left[\frac{\mu^2}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) \right] S$$

ここで、 μ は分極率異方性、Nは単位体積あたりの分子数、Sは分子配列の秩序パラメータ、h、Fは係数である。

の値は上式によりその概略を計算することができ、 $(\mu \cos \theta)^2$ と実測した μ との間にはMN2, MN4を除きFig.6に示すような良好な相関がみられた。MN2, MN4に関しては分極率や単位体積あたりの分子数、秩序パラメータについての分析等も必要である。

3.6 ナフタレン化合物の電気光学特性、応答特性

Table 2に、TN3, TN4, MN3, MN4をホスト液晶にそれぞれ20%添加し、調製した液晶組成物の電気光学特性および応答速度を測定した結果を示す。MN3と比較して μ が大きく粘性の低いTN3は、組成物の電気光学特性および応答速度の結果も良好であり、動作電圧で約0.1Vの低減効果と応答速度約15%の改善効果を示した。

フッ素原子をそれぞれ導入したTN4, MN4の電気光学特性および応答速度の結果も良好であり、低電圧駆動と高速応答特性を両立させている。TN4, MN4はほぼ同等の特性を示しており、TN3を加えたこの三つの化合物は高速応答を要求されるTV用TFT液晶組成物に欠かすことのできない重要な化合物である。

Table 3 Properties of LC Mixtures with low Rotational Viscosity

	HB1	HB2	HB3	HB4	HB5
T _{NI} [°C]	80.8	95.0	96.8	95.1	95.9
T _{-N} [°C]	-46	-36	-35	-29	-30
n	0.119	0.120	0.121	0.142	0.139
	3.7	4.5	6.7	4.7	7.0
1[mPa·s]	62	86	109	96	112

Table 4 Properties of LC Mixtures for OCB-LCD

	MO1	MO2	MO3	MO4	MO5	MO6
T _{NI} [°C]	99.8	100.2	100.6	105.0	105.0	85.0
T _{-N} [°C]	-39	-31	-32	-45	-24	-32
n	0.161	0.180	0.200	0.160	0.180	0.252
	7.1	7.7	7.9	12.2	12.5	7.4
1[mPa·s]	135	197	231	154	157	182

4 TV用液晶組成物

Table 3にTV用TFT - LCDに適した液晶組成物HB1 ~ HB5のネマチック - アイソトロピック相転移温度T_{NI}、ネマチック下限温度T_{-N}、屈折率異方性 n、誘電率異方性 ϵ 、回転粘性 γ 1特性を示した。何れの組成物も広いネマチック温度範囲、十分な大きさの ϵ 、高速応答性が期待できる低い回転粘性を有していることが特長である。

Table 4には次世代液晶TVとして特に注目されているOCB - LCD用液晶組成物MO1 ~ MO6のT_{NI}、T_{-N}、n、 ϵ 、 γ 1を示した。HB1 ~ HB5と同様、何れの

組成物も広いネマチック温度範囲, 大きい Δn , 低い回転粘性を有している。特にOCB - LCD用液晶組成物にはトラン化合物と同等の高 Δn と, 通常TFT液晶レベルの高い信頼性が望まれている。ナフタレン系フルオロ液晶化合物は高 Δn と高信頼性を兼ね備えた化合物であり, まさにOCB - LCD用に適した化合物であると言える。

5 結論

分子末端にナフタレン環を導入した新規フルオロ液晶化合物は, 低粘性および高誘電率特性を有することが判った。また, ナフタレン系フルオロ液晶化合物の立体配置, 双極子モーメント μ , 分子長軸と μ との角度 θ , 分子体積 V_m と誘電率異方性 $\Delta\epsilon$, フロー粘性 η_{flow} との関係性を明らかにした。さらにこの新規ナフタレン化合物を使用し, TV用TFT - LCDに適した液晶組成物を開発した。

6 謝辞

本研究を進めるに当たって, 多大なるご協力を頂きました谷雄一郎氏, 兼松孝之氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 364, 851(2001).
- 2) Y. Nagashima, M. Negishi, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, C. Pithart, R. B. Frings, A. Lanchowicz, G. F. Grahe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 364, 859(2001).
- 3) M. Negishi, S. Ogawa, M. Osawa, T. Kawara, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 364, 865(2001).
- 4) Y. Iwashita, M. Kaneoya, K. Takeuchi, T. Kusumoto, S. Takehara, H. Takatsu, *SID 01 Digest*, 959(2001).
- 5) H. Takatsu, S. Takehara, K. Takeuchi, Y. Iwashita, *DIC Technical Review*, No.8, 33(2002).
- 6) Y. Iwashita, Y. Umezumi, K. Takeuchi, H. Takatsu, *DIC Technical Review*, No.8, 39(2002).
- 7) W. Maier, G. Meier, *Z. Elektrochem.*, **65**, 556(1961).



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
主任研究員
梅津 安男
UMEZU Yasuo



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
主任研究員
川上 正太郎
KAWAKAMI Shotaro



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
岩下 芳典
IWASHITA Yoshinori



液晶材料技術本部
液晶材料技術グループ
グループマネージャー
竹内 清文
TAKEUCHI Kiyofumi



液晶材料技術本部
技術本部長付
主席研究員
竹原 貞夫
TAKEHARA Sadao



液晶材料技術本部
液晶材料合成グループ
グループマネージャー
楠本 哲生
KUSUMOTO Tetsuo



液晶材料技術本部
本部長
高津 晴義
TAKATSU Haruyoshi