

## SCHEMI A CRISTALLI LIQUIDI\*

*Negli ultimi 30 anni i cristalli liquidi hanno cessato di essere una curiosità accademica per diventare la base di un'industria degli schermi da 12 miliardi di Euro che va dagli orologi da polso e dalle calcolatrici tascabili ai telefoni mobili e ai PC portatili. Si prevede che fra non molto gli schermi a cristalli liquidi sostituiranno i tubi a raggi catodici dei televisori. Tutto ciò è stato reso possibile dagli sviluppi, avvenuti principalmente in Europa, nel campo dei materiali a cristalli liquidi.*

Nel 1888 il botanico austriaco Friedrich Reinitzer osservò che i cristalli di benzoato di colesterile fondevano a 145,5°C formando un liquido torbido che a 178,5°C si trasformava in un liquido limpido. Reinitzer chiese a Otto Lehmann di studiare più approfonditamente questo fenomeno usando il microscopio polarizzatore di sua recente invenzione. Lehmann confermò i risultati di Reinitzer e insieme i due si resero conto che il liquido torbido rappresentava una nuova fase della materia, intermedia fra gli stati cristallino e liquido. Tale fase è ora chiamata 'fase cristallina liquida'. In seguito altri chimici, in particolare tedeschi e inglesi, scoprirono che molte molecole di forma allungata (a bastoncino) possono presentarsi in fase cristallina liquida. Oggi sappiamo che esistono sette diverse fasi cristalline liquide e diverse fasi analoghe chiamate cristalli molli. La fase formata dal benzoato di colesterile e dai suoi analoghi è chiamata colesterica (anche se più correttamente dovrebbe essere chiamata fase nematica chirale per indicare che essa è la versione chirale della più comune fase liquida cristallina nematica). Dal punto di vista tecnologico la fase più

DAVID COATES \*\*

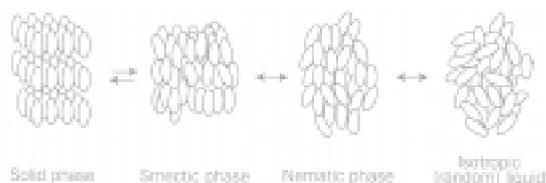
importante è la nematica, che è anche la meno ordinata e la più fluida (Fig.1). Le altre fasi liquide cristalline sono chiamate genericamente fasi smectiche; solo una di queste – la fase smectica chirale C - ha qualche significativa applicazione nel campo degli schermi.

### Primi materiali e schermi

Nei primi anni settanta provocò sensa-

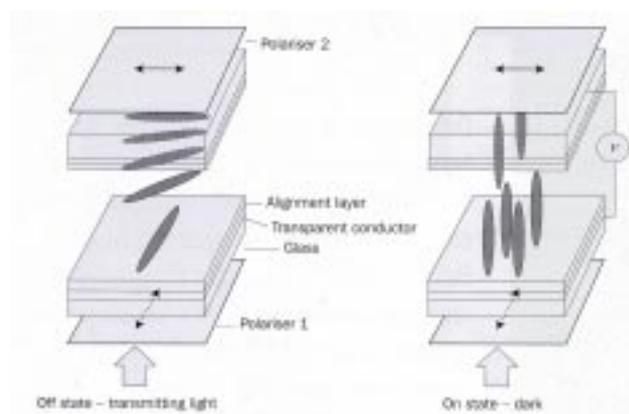
Questa sostanza instabile color giallo pallido poteva essere usata negli schermi a 'scattering dinamico' che da poco [2] erano stati inventati negli Stati Uniti ed erano utilizzati per orologi e calcolatrici. Tuttavia questi schermi avevano caratteristiche insoddisfacenti e furono presto sostituiti da schermi nematici a torsione ('twisted nematic' o TN) con un migliore contrasto visuale [3].

Negli schermi TN un sottile film (5-7 micrometri) di cristallo liquido nematico è schiacciato fra due lastre di vetro che portano elettrodi trasparenti



**Fig.1.** Rappresentazione schematica di molecole anisotrope (a forma di bastoncino) nelle fasi solida (ordine tridimensionale), smectica (ordine bidimensionale), nematica (ordine unidimensionale) e nel liquido isotropo (ordine zero).

Fase solida Fase smectica Fase nematica Liquido isotropo (disordinato)



**Fig.2.** Disegno schematico che mostra il funzionamento di uno schermo nematico a torsione (90°) negli stati OFF (sinistra) e ON (destra).  
 Polariser=Polarizzatore Alignment layer=Strato di allineamento  
 Transparent conductor=Conduttore trasparente Glass=Vetro  
 Off state-transmitting light=Stato OFF-la luce è trasmessa  
 On state-dark= Stato ON-buio

\*Riprodotta con autorizzazione da *Education in Chemistry*, 37 (2000), 153.

Traduzione di Paolo Mirone

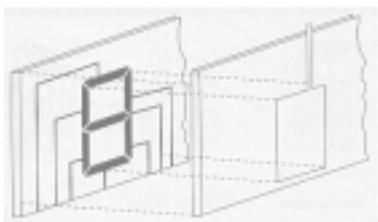
\*\*Il Dr David Coates è *technical development manager* alla CRL, Dawley Road, Hayes, Middlesex UB3 1HH (Regno Unito).

zione la scoperta che l'MBBA (4-metossibenzilidene-4'-butilanilina, 1) si comportava da cristallo liquido nematico a temperatura ambiente [1].

e conduttori, opportunamente sagomati, di ossido di indio e stagno (Fig. 2).

Negli schermi più semplici, ad esem-

pio quelli per le cifre di un orologio o di una calcolatrice, una sagoma conduttrice a sette segmenti sta su una lastrina e un elettrodo comune sull'altra (Fig. 3).



**Fig. 3.** Una cifra a sette segmenti su un substrato di vetro e un elettrodo comune sull'altro

Questa è coperta da un sottilissimo film polimerico (0,1 micrometri), la cui superficie è stata trattata strofinandola lungo una ben definita direzione, così che le molecole allungate del cristallo liquido si allineano lungo la direzione di strofinamento. Le lastrine di vetro sono poste una sull'altra con le rispettive direzioni di strofinamento a  $90^\circ$  (Fig. 2). Il cristallo liquido nematico posto fra le due lastrine subisce una torsione (twist) di  $90^\circ$  - di qui il termine 'twisted nematic'.

Questa struttura può far ruotare e trasmettere luce polarizzata (cioè onde luminose vibranti in un unico piano). La Figura 2 mostra che il polarizzatore 1 crea la luce polarizzata e il polarizzatore 2 lascia passare solo la luce che è stata ruotata di  $90^\circ$  dal cristallo liquido (stato 'OFF'). Applicando una piccola tensione elettrica (1,5 - 3 V) fra l'elettrodo comune e i segmenti selezionati dell'altro elettrodo, il cristallo liquido interposto si dispone con gli assi molecolari maggiori lungo la direzione del campo elettrico. In questo stato il cristallo liquido non ruota la luce e così il polarizzatore 2 assorbe la luce proveniente dal polarizzatore 1 (i piani di polarizzazione non coincidono) e i segmenti ON selezionati appaiono neri (stato ON). Togliendo il campo elettrico si ripristina la originale struttura in torsione e la luce può passare nuovamente.

Nei primi schermi TN il cristallo liquido nematico era una miscela di MBBA e di altri composti simili con un gruppo terminale polare (p. es. ciano) al posto del gruppo metossi ( $\text{CH}_3\text{O}$ -), in modo di assicurare che l'asse maggiore delle molecole si allineasse nella direzione del campo elettrico. Tuttavia l'uso dell' MBBA e composti analoghi

era limitato dalla loro instabilità. C'era un estremo bisogno di cristalli liquidi più stabili.

Verso la fine degli anni 60 George Gray e i suoi colleghi dell'Università di Hull furono incaricati dal Royal Signals and Radar Establishment (RSRE) di trovare cristalli liquidi nematici a basso punto di fusione adatti ad applicazioni militari, con l'obiettivo a lungo termine di sostituire gli ingombranti tubi a raggi catodici con schermi piatti. Il gruppo sintetizzò molti composti senza successo, ma finalmente nel 1972, semplificando la struttura molecolare dell' MBBA, essi sintetizzarono una serie di 4-alcil-4'-cianobifenili che avrebbero rivoluzionato il mondo dei cristalli liquidi [4]. Il primo composto ottenuto fu l'omologo pentilico (2), che per una felice coincidenza era uno degli omologhi a punto di fusione più basso e presentava una fase di cristallo liquido nematico a temperatura ambiente, oltre ad essere più stabile alla luce e al calore dell' MBBA.

Tuttavia le fasi cristalline liquide di questi cianobifenili presi singolarmente non presentavano le caratteristiche richieste per uno schermo utilizzabile. Preparando miscele eutettiche di 4-alcil- e 4-alcossi-cianobifenili, Peter Raynes e i suoi colleghi del RSRE riuscirono a risolvere il problema [5]. Queste miscele presentavano, a più basse temperature, un intervallo di temperatura più ampio entro il quale la fase nematica era stabile. Più tardi altri composti, come gli analoghi 4-alcil-4'-ciano-p-terfenili e una varietà di cristalli liquidi a base di esteri, furono incorporati in queste miscele con lo stesso effetto [6, 7]. Poco dopo i chimici che lavoravano con Ben Sturgeon alla BDH (ora Merck) di Poole cominciarono a produrre queste miscele su scala commerciale e la BDH divenne un importante fornitore mondiale. Questo successo spronò altre ditte a entrare nel mercato, producendo miscele a base per esempio di trans-4-alcil-4'-cianofenil cicloesani (3, E. Merck in Germania) [8] e 4-alcil-4'-ciano-2-fenilpirimidine (4, Hoffman La Roche in Svizzera) [9].

### Come comandare gli schermi a cristalli liquidi

In quegli anni il comando elettrico degli schermi a cristalli liquidi era ancora nella sua infanzia: ogni segmento di una cifra doveva essere azionato direttamente attraverso una traccia conduttrice collegata ad esso. Mentre

è possibile azionare in questo modo un piccolo numero di cifre, lo spazio intorno a uno schermo non è sufficiente per moltissimi contatti e così questo divenne un fattore limitante.

Prendendo lo spunto dal lavoro di P. Alt e P. Pleschko sull'indirizzamento elettrico [10], Peter Raynes e Madalene Bradshaw cominciarono a lavorare sull' 'indirizzamento multiplex', consistente nell'azionare segmenti dello schermo (elementi dell'immagine o pixel) formati dall'intersezione di righe e colonne conduttrici. Per far ciò efficacemente, i ricercatori avevano bisogno di cristalli liquidi con stati 'on' e 'off' separati da un intervallo di tensione molto piccolo, cioè con una curva tensione/trasmissione molto ripida (Fig. 4). Essi riuscirono in una certa misura aggiungendo ai 4-alcil-4'-cianobifenili composti del tipo degli esteri fenilbenzoici non polari (5) [11]. Frattanto altri ricercatori avevano studiato il modo di ottimizzare le caratteristiche visuali degli schermi. Particolarmente importante è stato il lavoro di Colin Gooch e Howard Tarry al RAE di Farnborough, che definirono l'intervallo di cella (spessore del film di cristallo liquido) ideale e le caratteristiche ottiche del cristallo liquido che dessero il massimo contrasto [12]. Queste caratteristiche sono utilizzate in tutti gli schermi a cristalli liquidi moderni.

### Schermi a super-torsione

I consumatori erano allora - primi anni ottanta - molto interessati a questi schermi leggeri e a basso consumo usati negli orologi e nelle calcolatrici, e i produttori erano ansiosi di ampliarne il mercato. Tuttavia, al crescere della complessità degli schermi TN ad azionamento multiplex per far posto a centinaia di linee d'informazione, il contrasto e l'ampiezza degli angoli visuali diminuivano. Diventava necessaria una nuova soluzione che rendesse possibile l'indirizzamento di schermi più complessi.

Parallelamente al lavoro sugli schermi TN, la ricerca escogitava nuove vie per ottenere curve tensione/trasmissione ancora più ripide. Vari gruppi di ricercatori mostrarono che usando un angolo di torsione più alto in uno schermo TN, per esempio aggiungendo come droganti cristalli liquidi chirali, la curva della tensione di soglia diventava estremamente ripida [13, 14]. Nel 1985 apparvero sul mercato schermi nematici a super-torsione (STN), con angoli di torsione di  $240^\circ$  (invece di  $90^\circ$ ), che nel

1987 venivano usati negli schermi per computer portatili.

Usando modellizzazioni al computer, gli scienziati predissero che per ottenere curve di soglia ancora più ripide negli schermi STN occorrevoano cristalli liquidi con rapporti fra le 'costanti elastiche' maggiori di quelli richiesti per gli schermi TN. I ricercatori della Hoffman La Roche trovarono che cristalli liquidi come il (6), aventi una catena terminale n-alchenilica invece che n-alchilica, davano questo risultato [15].

Pur essendo ancora usati in certe fotocopiatrici e in altri strumenti, gli schermi STN sono utilizzati principalmente nei telefoni mobili (nel 1999 ne furono prodotti più di 200 milioni). Qui, come altrove, c'è la tendenza a ridurre il consumo di energia usando miscele a bassa tensione di soglia. Ciò si ottiene spesso aggiungendo composti forte-

mente polari, come (7), a miscele aventi una curva della tensione di soglia intrinsecamente ripida. Notare in (7) l'atomo di fluoro adiacente al gruppo ciano terminale: poiché le molecole dei cristalli liquidi con un gruppo terminale tendono ad allinearsi come dimeri antiparalleli, la polarità complessiva si riduce e quindi è necessaria una tensione più alta per modificare il loro allineamento. Gli atomi di fluoro laterali riducono questa 'dimerizzazione antiparallela', col risultato di una tensione di soglia più bassa.

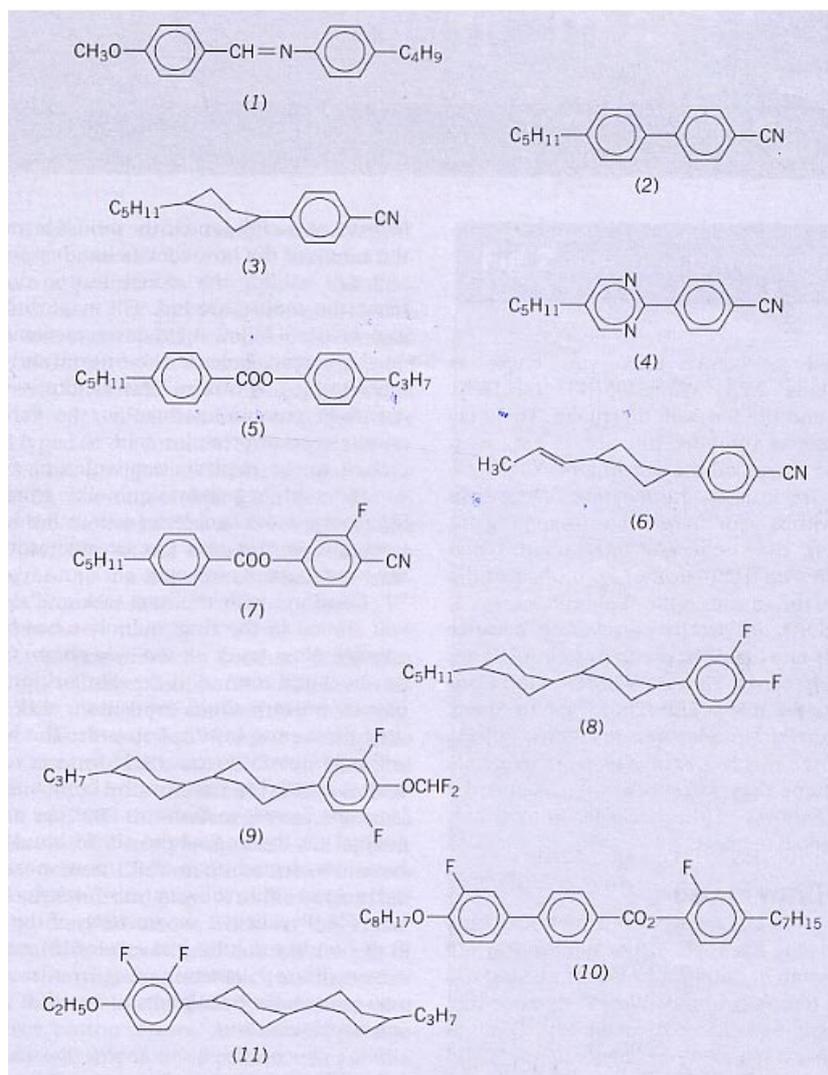
### Schermi a matrice attiva

L'industria degli schermi ha sempre mirato a schermi a cristalli liquidi ad alto contenuto d'informazione e a colori, ma per ottenere ciò è necessario agire su moltissimi pixel. Gli schermi STN stentano ad arrivare a queste prestazioni. Tuttavia negli anni settanta si

scoprì che i cristalli liquidi possono anche essere azionati direttamente da un transistor a strato sottile formato sul substrato di vetro. Nonostante l'alto costo, alcune ditte perfezionarono metodi per incorporare un transistor – prima a CdSe [16] e poi a silicio – ad ogni pixel. Nel 1983 si ebbe notizia dei primi schermi a colori indirizzati mediante matrice attiva e la produzione di massa cominciò alla fine degli anni ottanta. In quegli anni le uniche fornitrici di tali schermi erano ditte giapponesi, ma recentemente il mercato ha cominciato a essere dominato da ditte coreane.

Questi schermi sono del tipo nematico a torsione. Il cristallo liquido presso ogni pixel agisce come un condensatore (accumulando carica elettrica) azionato dal transistor incorporato a ogni pixel. Per ottenere stati ON intermedi (corrispondenti ai vari livelli di grigio) è necessaria una curva della tensione di soglia non troppo ripida (Fig. 4). La carica elettrica dev'essere mantenuta dal cristallo liquido finché esso non è azionato dal successivo ciclo di indirizzamento (tipicamente 1/60 s più tardi). In uno schermo di 14 pollici ci sono circa 1 milione di pixel, un terzo dei quali hanno impresso un colore rosso, un terzo verde e un terzo blu. Così può essere trasmessa o no luce rossa, verde o blu come determinato dal cristallo liquido che agisce come un otturatore per la luce (vedi Fig. 2) proveniente di solito da una sorgente posteriore.

Dopo aver risolto il problema di indirizzare questi dispositivi i ricercatori dovettero assicurarsi che il cristallo liquido funzionasse realmente da condensatore. Nessuno dei cristalli liquidi menzionati finora aveva questa proprietà. Per orientarsi rapidamente in un campo elettrico a bassa tensione le molecole della fase nematica devono possedere dei gruppi terminali polari. I gruppi ciano sono usati spesso per i comuni schermi ma tendono a complessarsi con le impurezze ioniche durante e dopo la fase di produzione così che la resistenza elettrica non è abbastanza alta da impedire la perdita di carica. Inoltre il cristallo liquido dev'essere stabile per lunghi periodi al calore e alla luce, altrimenti si verifica una perdita di resistività, e questo esclude l'uso di molti composti. (la resistività di un cristallo liquido purificato rigorosamente è tipicamente minore di  $10^{11}$  ohm cm, mentre per poter essere usato come condensatore un cristallo liquido deve avere una resistività superiore a



I composti (1-7) sono usati tipicamente per gli schermi TN e STN, quelli (8-11) per gli schermi AMTN e VAN.

$10^{12}$ - $10^{13}$  ohm cm, tanto alta che le tecniche correnti per la misura della resistività dei liquidi sono al loro limite). La preparazione di cristalli liquidi con un gruppo terminale fluorurato, come (8) e (9), ha fornito la soluzione [17]. La presenza preponderante di gruppi cicloesilici trans porta a un minor grado di coniugazione e quindi a un più basso indice di rifrazione, col risultato di un migliore angolo visuale e di migliori proprietà di contrasto.

In generale, tuttavia, nessun composto singolo possiede tutte le proprietà richieste per uno schermo, e così è necessario usare miscele complesse. Queste contengono da 10 a 30 componenti, ciascuno dei quali serve a modificare specifiche proprietà dello schermo come livelli di grigio, tensione di soglia, rapporto di contrasto, angoli visuali, tempi di risposta e intervallo di temperatura. In questo articolo sono stati menzionati solo i composti più significativi al fine di raccontare questa storia, scelti fra più di 300 composti attualmente in produzione e più di 10.000 conosciuti. Tali miscele hanno intervalli di temperatura per l'esistenza della fase liquida cristallina compresi fra  $-40$  e  $+100$  °C e funzionano fra  $-20$  e  $+80$  °C. Esse non sono più il dominio di uno o due inventori, ma rappresentano piuttosto il frutto del lavoro di squadre di chimici e fisici. E' interessante notare che più di metà della produzione mondiale di cristalli liquidi avviene in Europa, mentre più del 90 per cento degli schermi a cristalli liquidi sono fatti in Estremo Oriente.

### Schermi per il futuro

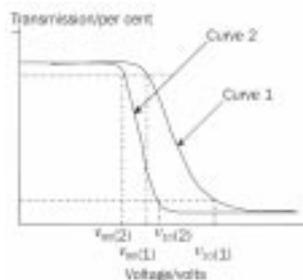
Esistono molti altri dispositivi a cristalli liquidi e altri materiali che promettono di affermarsi sul mercato in un prossimo futuro.

Gli schermi a cristalli liquidi ferroelettrici, per esempio, possono avere tempi di risposta molto brevi (decine di microsecondi invece delle tipiche decine di millisecondi degli schermi TN) e hanno angoli visuali molto ampi. Essi usano una fase smectica chirale invece dell'usuale fase nematica. Per ora sono limitati a poche applicazioni specialistiche che richiedono alte velocità, cioè trattamento di segnali ottici e microschermi. Questi ultimi hanno una

diagonale di un solo pollice ma contengono fino a un milione di piccolissimi pixel comandabili e sono usati in schermi da portare in testa (realtà virtuale) e in alcuni schermi da proiezione. Il composto (10) è tipico dei materiali che formano fasi smectiche (cioè lunghe catene alchiliche o alcossi con sostituenti laterali).

Schermi di grandi dimensioni (30-42 pollici di diagonale) sono già disponibili. In essi si usano cristalli liquidi del tipo a matrice attiva, ma l'indirizzamento è fatto usando plasma contenuto in canali posti dietro lo schermo, perché per superfici così grandi ciò è meno costoso che usare dei transistori. Questi schermi, noti come cristalli liquidi indirizzati a plasma (PALC), potrebbero essere usati in futuro come schermi televisivi a parete.

I personal computer stanno diventando un enorme mercato per gli schermi TN a matrice attiva. Tuttavia si stanno studiando anche altri modi di funzionamento. Particolarmente notevoli sono gli schermi che usano un modo nematico ad allineamento verticale (VAN) in cui le molecole sono inizialmente allineate con i loro assi maggiori perpendicolari alla lastrina di vetro; quando si applica un campo elettrico le molecole si muovono per disporsi parallelamente al vetro. Questo richiede cristalli liquidi con una forte componente del momento di dipolo lungo l'asse molecolare minore. Tali materiali



Transmission/per cent = Trasmissione %  
Voltage/volts = Tensione (volt)

Le tensioni a cui si ottengono trasmissioni rispettivamente del 90% e del 10% sono indicate con V90 e V10. Notare la diversa pendenza delle due curve.

**Fig. 4.** Diagramma schematico della trasmissione in funzione della tensione per due miscele di cristalli liquidi

sono prodotti quasi esclusivamente in Europa, principalmente da Merck; il composto (11) è un tipico esempio [18]. Stiamo entrando in un'epoca in cui gli schermi a cristalli liquidi, che cominceranno a sostituire certi tipi di tubi a raggi catodici, dovranno essere ottimizzati in modo da richiedere tensioni ancora più basse e tempi di risposta ancora più rapidi. La qualità del colore sarà importante. Le applicazioni portatili richiederanno tipi di schermi a cristalli liquidi a più basso consumo di energia, che per esempio potrebbero essere schermi riflettenti a colori, per ottimizzare i quali occorreranno composti nuovi. Più avanti le applicazioni multimediali (TV combinata, PC, giornali, libri, shopping) richiederanno schermi a basso consumo e ad alta densità ancora più complessi.

### Bibliografia

- [1] H. Kelker and B. Scheurle, *J. Phys. (Paris)*, Colloq., 1969, **C4**, 104.
- [2] G. H. Heilmeyer, L. H. Zanon and L. H. Barton, *App. Phys. Lett.*, 1968, **13**, 46.
- [3] M. Schadt and W. Helfrich, *App. Phys. Lett.*, 1971, **18**, 127.
- [4] G. W. Gray, K. J. Harrison and J. A. Nash, *Electron. Lett.*, 1973, **9**, 118.
- [5] A. Ashford, J. Constant and E. P. Raynes, *Electron. Lett.*, 1973, **9**, 118.
- [6] D. Coates and G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, **37**, 249.
- [7] D. Coates, G. W. Gray and D. G. McDonnell, US patent 4 113647, 1978.
- [8] R. Eidenschink et al, *Angew. Chem.*, 1977, **89**, 103.
- [9] A. Boller et al, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1977, **42**, 1225.
- [10] P. Alt and P. Pleschko, *IEEE, Trans. Electron. Devices*, 1974, **21**, 146.
- [11] M. Bradshaw and E. P. Raynes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **99**, 107.
- [12] C. Gooch and H. Tarry, *Electron. Lett.*, 1974, **10**, 2.
- [13] C. M. Waters, E. P. Raynes and V. Brimmell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **123**, 303.
- [14] T. J. Scheffer et al, *SID Digest Tech. papers*, 1985, 120.
- [15] S. M. Kelly, *Helv. Chim. Acta.*, 1984, **67**, 1572.
- [16] T. P. Brody et al, *SID Digest Tech. papers*, 1974, 166.
- [17] K. Tarumi et al, *SID Asia Display, 1995*, 1.
- [18] M. Bremer et al, Presented at AMLCD, 1995, 105.