

聚酰亚胺光控取向膜的研究现状

张春华, 杨正华, 丁孟贤*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:用线性偏振紫外光照射聚酰亚胺膜可以诱导液晶取向。本文对四种聚酰亚胺光控取向膜进行了详细的概述,并简述了这种光控取向膜的机理及未来应用。

关键词:聚酰亚胺;光控取向膜

液晶显示器(LCD)是平板显示器中应用最广的品种之一。在液晶显示器(LCD)中,通过在基片表面制作一层取向膜,以一定的方式来控制液晶分子取向。液晶分子在基片表面排列性能的好坏直接影响显示器的各种性能,如对比度、阈值电压、响应时间、视角等。而液晶分子的取向是液晶显示的关键技术之一,涉及到取向材料的结构和性质、表面处理的方法、固液界面的相互作用等一系列比较复杂的问题。控制液晶取向的方法有多种,如摩擦法^[1]、倾斜蒸镀 SiO₂ 法^[2]、LB 膜^[3]等。目前应用最广的是以聚酰亚胺(PI)作为取向膜材料,用摩擦法做成取向膜。摩擦可以使膜表面产生足够大的锚定能,使液晶分子取向。这种工艺比较简单、成本低廉,易于大面积化和实现批量生产,但摩擦法有其弱点:(1)机械摩擦工序对薄膜晶体管(TFT)造成损坏。薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)主要用于笔记本电脑、台式液晶显示终端,它的驱动电路结构非常精细。在形成取向膜过程中,摩擦工序已经成为影响产品成品率不可忽视的因素;(2)液晶显示器的视角难以提高。摩擦法很难用于多畴工艺,而多畴工艺是目前能够解决液晶显示视角偏窄的较好方法。近年提出的一种非接触式光控取向膜,能够使以上问题得以解决。

90年代初,Schadt^[4]提出用线性紫外偏振光照射聚合物膜可以使液晶分子取向,其工艺过程就是在带有光敏基团的聚合物成膜后,用线性紫外偏振光照射而制成光控取向膜。

在借助于这种光取向法生产取向膜的工艺方法中,首先在一个衬底如ITO玻璃、硅片等上涂敷一层光敏高分子膜,然后用偏振紫外光照射,只有与偏振光方向平行的光敏基团发生光化学反应,在取向膜上引起各向异性,从而诱导液晶分子取向。如含偶氮化合物^[5,6]、聚乙烯衍生物^[7~9]和聚酰亚胺等材料采用光致取向技术得到了令人兴奋的结果。而在这些物质中,聚酰亚胺的热稳定性最好,备受科研工作者的青睐。

1 分类

聚酰亚胺光控取向膜按反应机理可以分为光交联型、光降解—交联型、光加成型及光异构化型。

1.1 光交联型^[10~20]

在聚酰亚胺光控取向材料中,研究最早的就是以二苯酮中的酮羰基为反应交联点的光交联型

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50033010);

作者简介:张春华(1970—),女,蒙古族,硕士毕业,研究方向:聚酰亚胺在微电子中的应用;

* 联系人。

聚合物。典型的例子如 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)和 4,4'-二胺基-3,3',5,5'-四乙基二苯甲烷(TEMDA)为单体合成的聚酰亚胺^[12]。一般来说,固相聚合反应效率不及液相聚合反应效率高,在 BTDA-TEMDA 反应体系中,反应效率不足 45%。在这种光交联体系中,它的光化学反应机理一般认为如图 1 所示。

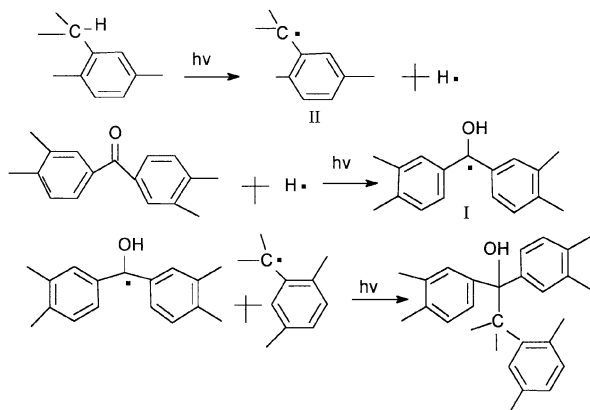


图 1 交联型光化学反应机理

二酐中二苯酮结构上的羰基吸收一个光子变成激发三线态,部分激发三线态原子从临近的二胺上的烷基链的碳(这个碳上有活泼氢)上获得一个质子(I),这个碳相应地变成卡宾(II), I 和 II 少部分交联,大部分都发生歧化反应或返回原始状态^[15]。示意图如下(图 2)。

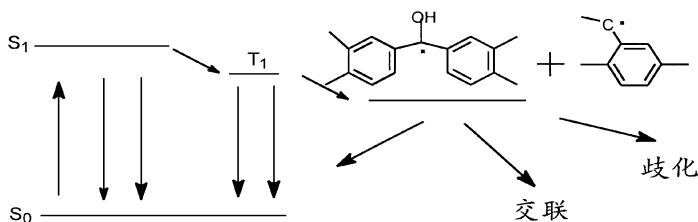


图 2 光化学反应与光物理过程

在发生光化学反应的同时,伴随一系列光物理过程。在 BTDA/DEDPM 体系中的光交联反应量子效率只有 0.002。若将含有烷基链的芳香族二胺换成含有烷基链的脂肪族二胺时,光聚合的反应效率将有所提高。

如果将 BTDA 中二苯酮上的 O 换成 N₂(结构式如图 3),反应可以提高 5~8 倍。但由于在发生交联反应的同时,伴随有 N₂ 的释放,使得膜表面凹凸不平,作为取向材料并不理想。

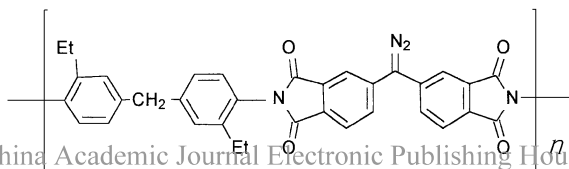


图 3 二苯酮上的 O 换成 N₂ 结构示意图

上述所提及的光控取向材料的预倾角很低,为了提高其预倾角,通过共聚,合成了图 4 的结构,可以获得 3.3° 左右的取向膜^[21],不过光反应的量子效率并不理想。

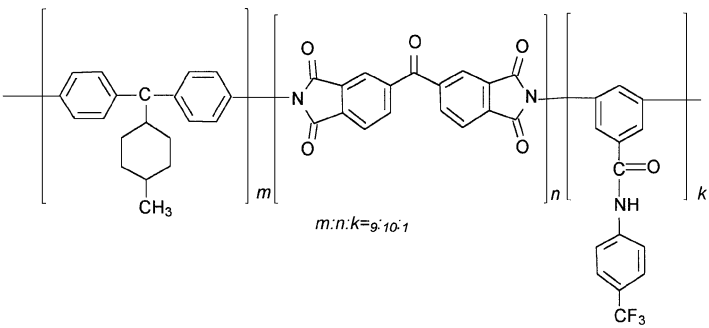


图 4 共聚型聚酰亚胺

最近, Kim 等^[22]对有 BTDA 和不含烷基支链的二胺如 4,4'-二氨基二苯甲烷组成的聚酰亚胺进行研究,发现这种光控取向膜可以用于向列相液晶的取向,其结构式如图 5 所示:

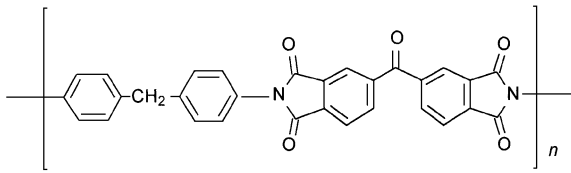


图 5 Kim 等用于光开关的聚酰亚胺

它的原理是光敏聚酰亚胺诱导液晶,使其各向同性和各向异性可以相互转化。在光敏聚酰亚胺的表面主要发生光物理变化。图 6 为在 366nm 紫外光源下,在 30°C 时所测得的光开关行为。

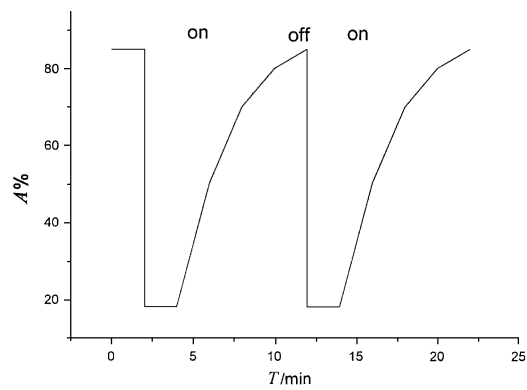


图 6 光控开关示意图(A 为透射率)

1.2 光降解-交联型

这一类主要包括在聚酰亚胺单体中含有环丁烷、环己烷、环戊烷等结构单元的聚合物的反应机理至今还未见报道。

Seo D S 等^[23]研究了由环丁烷四酸二酐与双酚 A 二胺形成的聚酰亚胺(图 7), 在 366nm 的线性偏振紫外光辐照下, 发现液晶取向能力随紫外光辐射时间的增加而增加; 液晶的预倾角的大小与射线的倾斜角和光照时间有关。将线性偏振紫外光倾斜 60°, 照射 10min 就可以获得 1.5° 的预倾角。

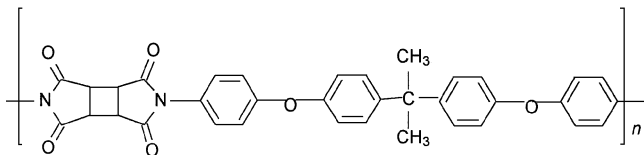


图 7 Seo 等合成的聚酰亚胺

Nishikawa 等^[24]对聚酰亚胺单体的结构与光控取向效果的关系进行了研究(图 8)。发现紫外吸收剂量、单体结构及液晶性质等都影响聚酰亚胺膜的取向效果和其锚定能。

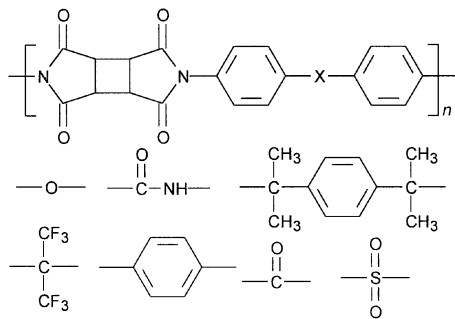


图 8 Nishikawa 等合成的聚酰亚胺

另外, 最新报道^[25]在主链上含有乙缩醛结构的聚酰亚胺也能发生降解反应(图 9)。

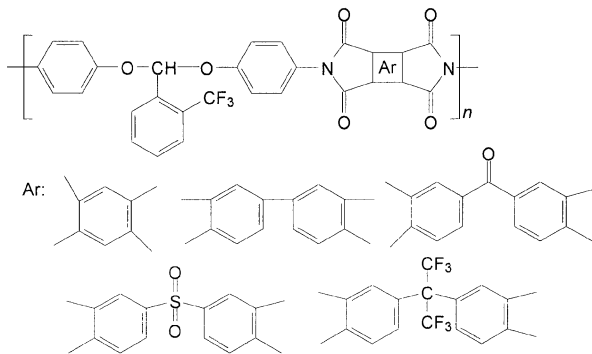


图 9 在主链上含有乙缩醛结构的聚酰亚胺的结构

1.3 光加成型^[26, 27]

自从 Dyadyusha^[28]、Schadt^[4]等人首次发现聚乙烯醇肉桂酸酯衍生物经线性紫外光照射后能够使液晶分子取向以来, 人们纷纷将含有碳碳双键小分子基团接枝到其它材料上, 研究最多的是含有取代基的或未含有取代基的肉桂酰基和香豆素结构单元的小分子接枝到聚乙烯醇或聚丙烯酸酯的衍生物上^[29~31], 尽管能够取向, 但这种聚合物热稳定性差。后来将含有光敏基团的小分子接枝到

具有很高热稳定的聚酰亚胺树脂上,并获得可喜的效果。

李文清等人^[27]合成了在侧链上含有肉桂酰基的可溶性聚酰亚胺(其结构式如图 10 所示),液晶分子取向的方向与偏振光的偏振轴垂直。

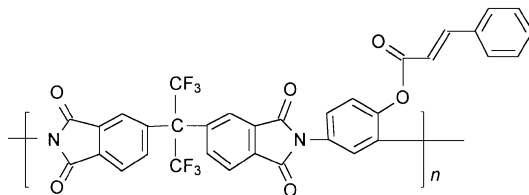


图 10 含有肉桂酰基的聚酰亚胺的结构

含有肉桂酰基的反应机理^[29~33]一般认为如图 11 所示。

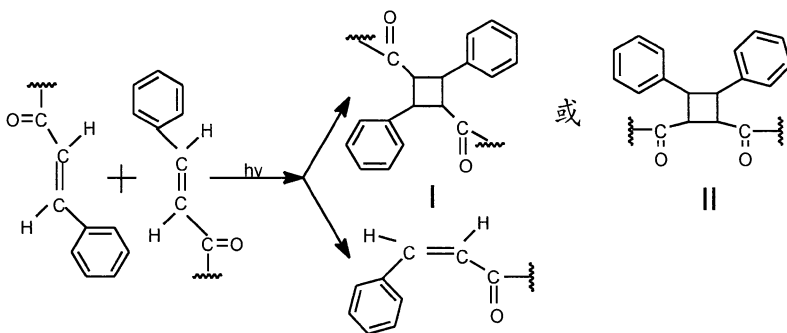


图 11 肉桂酰基的反应机理

在含有肉桂酰基的聚合物中,在发生[2+2]加成反应的同时,碳碳双键发生顺-反异构的转化。[2+2]的加成反应即可以头-头相接得产物 II 又可以头-尾相连得产物 I。Sedastien 等^[34]认为以 II 为主,它的立体构象为:

在含有香豆素结构单元的聚合物中,光化学反应只能发生[2+2]的加成反应^[32](反应如图 13 所示),液晶分子取向的方向与偏振光的偏振轴平行。

1.4 光异构化型^[34~36]

在聚酰亚胺主链或侧链上引入偶氮基团,经偏振光照射,上述生色团由于选择性吸收偏振光的能量,而选择性发生光异构化。只有与射线方向平行的生色团才发生光异构化,从而诱导液晶分子取向。这种光异构化聚酰亚胺有其独特的优点:高的热稳定性和光稳定性。Park 等人^[37]合成了如图 14 所示的结构。

研究表明,主链含有上述生色团的聚酰胺酸不及侧链含有上述生色团的聚酰胺酸的各向异性高,但热稳定性前者优于后者,Dong Y 等^[38]用两种胺和一种二酐的共聚反应研究了不同的共聚方法对侧链含有上述生色团的聚酰亚胺性能的影响,若降低侧链的含量,热稳定性有所提高。Seo 等^[39]将侧链含有生色团的聚酰亚胺在 100℃处理 1000h 以上,仍具有很好的取向能力。由于这种光异构化型聚酰亚胺具有高的热稳定性和光稳定性,是 TN-LCD(扭曲向列相型液晶显示器)理想

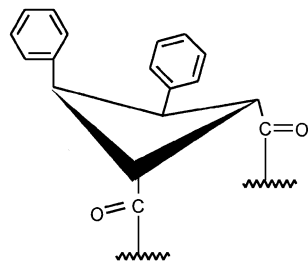


图 12 II 的立体构象

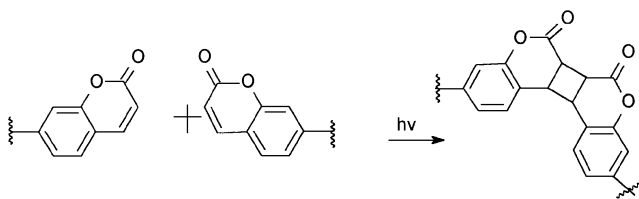


图 13 含有香豆素结构单元的聚合物的光化学反应机理

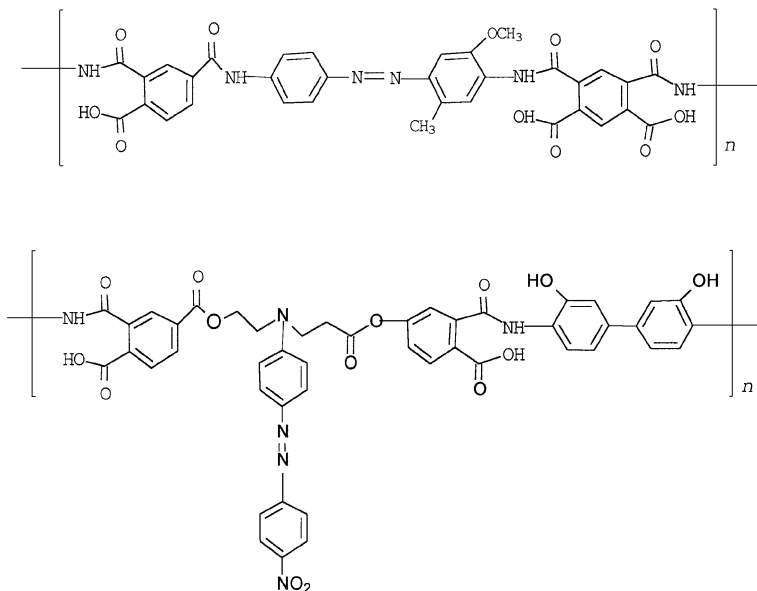


图 14 Byoungchoo Park 等人合成的聚酰亚胺的结构

的材料。但对目前的材料来说,发生顺反异构转化所需的温度苛刻,需在 150°C 以上才能完成,还有待于进一步改进。

2 光控取向机理

究竟什么是诱导液晶分子有序排列的决定因素,众说纷纭。目前具有代表性的有下面几种说法:(1)液晶分子与已经二聚的分子基团的相互作用决定了液晶分子的取向^[4];(2)未发生反应的聚合物侧链与液晶分子的范德华力是决定液晶分子排列方向的主要因素;(3)偏振光引起的光异构化反应导致了膜对液晶分子的取向;(4)各向异性的粗糙度决定了液晶分子的取向。(5)液晶与未发生反应的反式生色团的相互作用决定了液晶分子的取向^[40];(6)液晶与顺式异构体之间的相互作用决定了液晶分子的取向^[32]。看来,用线性紫外偏振光聚合法制成的光控取向膜的作用机理和取向原理还需进一步研究。

3 光控取向技术的未来应用^[40~42]

光取向技术应用于 TFT-LCD、STN-LCD(超扭曲向列相型液晶显示器)、AM-LCD(有源矩阵液晶

显示器)及 TN-LCD 上,不仅可以避免由于静电、灰尘所造成的污染,还可以应用于多畴平均技术上。图 15 所示为紫外光通过掩模板对基板进行分布曝光获得多畴排列的示意图^[42],图 16 为将一个像素分割成 4 个子像素的四畴显示方法来制备四畴扭曲向列(4D-TN)液晶盒。这种液晶盒在视角方面有很大的提高,并可以改善垂直方向灰度对视角的依赖性^[43]。说明采用光取向技术可以解决液晶显示视角偏窄的问题。

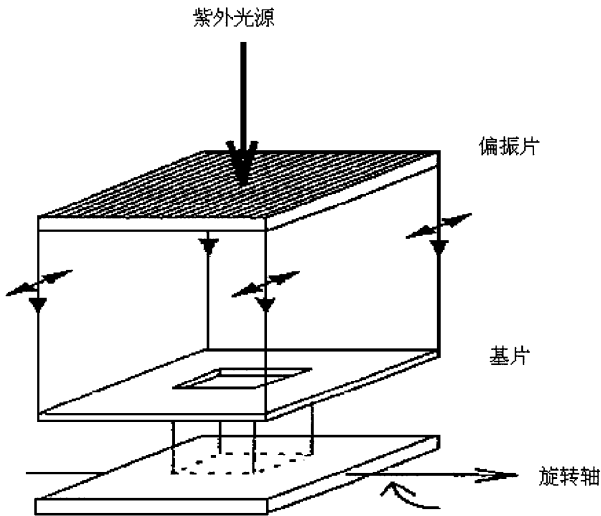


图 15 紫外光通过掩模板对基板进行分布曝光获得多畴排列的示意图

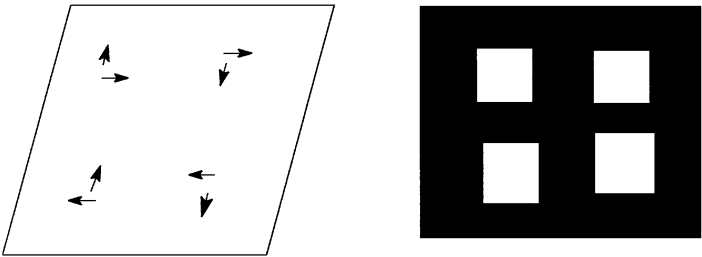


图 16 将一个像素分割成四个子像素的四畴显示方法来制备 4D-TN 液晶盒
(a)4D-TN 液晶盒示意图;(b)制做 4D-TN 液晶盒掩模示意图

此外,光取向技术还有较多的有用价值的应用。

3.1 用于光波导材料

将液晶层用作光波导的覆盖层用于集成化时,光波导的工作电压偏高。用光照取向技术,可降低工作电压约 30V(图 17)。小的方位角取向力对于今后用于输入开关或铁电液晶显示,可以提高工作性能。

3.2 液晶的立体取向

在液晶中加入少量的光固化单体,光固化之后,液晶和高分子网络形成复合体系,可用来液晶取向。在加上垂直电场和倾斜的磁场之后,就会产生立体取向。而且还可以获得高的预倾角。

3.3 可以用于分割像素。

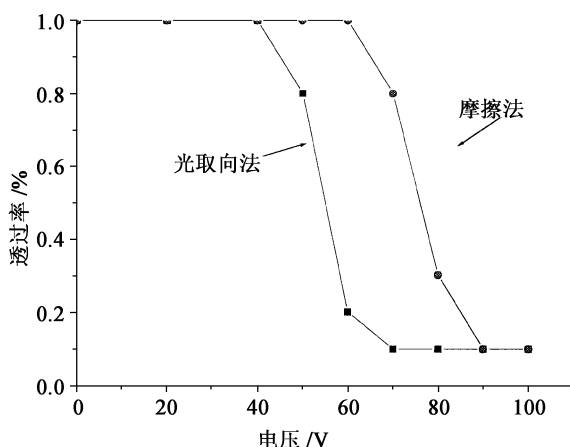


图 17 光取向法和摩擦法的工作电压对比

可用控制液晶层的立体取向来分割像素。用电场和磁场组合,常用来二分割液晶像素。TN-LCD 用立体取向技术二分割像素之后,有效地扩大了视角特性,获得了上、下和左、右对称的视角特性^[40]。

用线性紫外偏振光聚合法制成的光控取向膜尚处于研究阶段,要进入实用化阶段,还需做大量工作。由于用线性紫外偏振光聚合法制成的光控取向膜具有加工工艺简单,对器件不产生静电和污染的负面影响,同时光控取向技术可以实现多畴显示,解决液晶显示器件的视角偏窄问题,相信在不久的将来,这种光控取向膜有可能取代摩擦法应用于液晶显示器件上。

参考文献:

- [1] Berreman D W. Phys Rev Lett, 1972, 28; 1683.
- [2] Janins J L. Appl Phys Lett, 1972, 21; 173.
- [3] Ikeno H, Ohsaki A, Nitta M. et al. Jpn J Appl Phys, 1988, 27; L475.
- [4] Schadt M, Schnitt K. Jpn J Appl Phys, 1992, 31; 2155.
- [5] Shannon P J, Gibbons W M, Sun S T. Nature, 1994, 368(J); 532.
- [6] Ichimura K, Hayashi Y, Akiyama H. Appl Phys Lett, 1993, 63; 449.
- [7] Jeoung-Yeon Hwang, Dae-Shik Seo, Bom Kwon O. et al. Liquid Crystal, 2000, 27(8); 1045.
- [8] Gibbons W M, Shannon P J, Sun S T. et al. Nature, 1991, 351; 49.
- [9] Hasegawa N, Ono H, Takatsuka H. et al. Macromolecules, 1997, 30; 6680.
- [10] Cho S J, Shin D M, Shimomura M. et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1999, 327; 41.
- [11] Chakraborty K K. Appl Phys Lett, 1992, 61(10); 1163.
- [12] Higuchi H, Yamashita T. Chem Mater, 1991, 3; 188.
- [13] Kanaoka Y, Koyama K. Tetrahedron Lett, 1972; 4517.
- [14] Scaiano J C, Netto-Ferreira J C. Polym Eng Sci, 1989, 29; 942.
- [15] Hasegawa M, Sonobe Y, Shindo Y. et al. J Phys Chem, 1994, 98; 10771.
- [16] Jin O, Yamashita T, Horie K. J Polym Sci Part A, 1994, 32; 1503.
- [17] Scaiano J C, Becknell A F, Horie K, A. Photochem Photobiol A: Chemistry, 1988; 41; 99.
- [18] Tang Y K, Yu H S, Yu S H. et al. SID, Digest, 1997.
- [19] David L, Quinson R, Gauthier C. et al. Polym Eng Sci, 1997, 37(10); 1633.

- [20] Dong-Myung Shin, Mi-Kyoung Dark, Mi-Hie Yi, et al. Mol Crystal Liquid Cryst, 1999, 327; 153.
- [21] Dae-Shik Seo, Chang-Hoon Leo. Mol Crystal Liq Cryst, 1999, 329; 255.
- [22] Kim G H, Enomoto S, Kanazawa A, et al. Liquid Crystal, 2001, 28(2); 271.
- [23] Seo D S, Kobayashi S. 第 3 届中日芳杂环高分子会议, 1999, 10, 中国桂林.
- [24] Nishikawa M, West J L. Mol Crystal Liq Cryst, 1999, 333; 165.
- [25] LiLi, Andrew Sun, Mitsutoshi Jikei, et al. 第 4 届中日芳杂环高分子会议, 2001, 9, 日本东京.
- [26] Kin H T, Lee J W, Sung S J, et al. Liq Cryst, 2000, 27(10); 1343.
- [27] 李文清, 徐成书, 吴思聪. 现代显示, 2000, 2; 41.
- [28] Dyadyusha A G, Marusiy T Y. JETP Lett, 1992, 56; 17.
- [29] Egerton P L, Pitts E, Reiser A. Macromolecules, 1981, 14; 95.
- [30] Egerton P L, Hyde E M, Trigg J, et al. J Am Chem Soc, 1981, 103; 3859.
- [31] Lin A A, Reiser A. Macromolecules, 1989, 22; 3898.
- [32] Ichimura K, Akita Y, Akiyama H, et al. Macromolecules, 1997, 30; 903.
- [33] Ichimura K, Akita Y, Akiyama H, et al. Jpn J Appl Phys, 1996, 35; L992.
- [34] Perny S, Barny P L, Delaire J, et al. Liq Cryst, 2000, 27(3); 322.
- [35] Imura Y, Kusano J I, Kobayashi S, et al. Jpn J Appl Phys, 1993, 32; L93.
- [36] Ichimura K, Akiyama H. Liq Cryst, 1996, 20; 423.
- [37] Park B, Jung Y, Choi H H, et al. Jpn J Appl Phys 1998, 37; 5663.
- [38] Dong Y, Gharavi A. Polymer Preprints, 1996, 37(2); 374.
- [39] Seo D S, Kobayashi S. Mol Crystal Liq Cryst, 1999, 329; 59.
- [40] Imura Y, Saitoh T. J Photopolym Sci Technol, 1995, 8; 257.
- [41] 贾正根. 真空技术, 1998, 3; 47.
- [42] Schardt M, Seiberle H, Schuster A. Nature, 1996, 381; 212.
- [43] 黄锡民著, 液晶器件手册, 北京: 北京航空工业出版社, 1992, 245.

Recent Development in Photoalignment Polyimide Films

ZHANG Chun-hua, YANG Zheng-hua, DING Meng-xian

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Science 130022, China)

Abstract: The irradiated polyimide films with linearly polarized UV light can induce the liquid crystal molecules orientation. In this paper, four types of the photoalignment polyimide films are summarized. At the same time, the mechanism and application are also discussed.

Key words: Polyimides; Photoalignment films