

液晶光取向技术

李 梅¹, 路庆华^{1,2}, 王宗光

(1. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240;

2. 上海交通大学分析测试中心, 上海 200030)

摘要:光取向技术是一种非接触式液晶取向方法,它具有无污染、不产生静电、易实现分区取向等优点,因而引起广大科技工作者的关注。本文综述了液晶光取向的最新研究进展,包括液晶光取向研究所选用的材料、各种材料在一定的光照条件下发生的分子结构的变化以及对液晶的取向方式的影响等。

关键词:液晶; 光取向; 偏振紫外光; 各向异性

1 液晶取向方法概述

液晶是兼有液体和晶体两方面性质的独特的功能材料,广泛用于各类液晶显示器(LCD)。大多数构成液晶物质的分子是长棒状的或长条状的,它们可以是小分子,也可以是聚合物,并且在每种液晶相中形成特殊有序的排列。但是,液晶分子的排列并不象晶体结构那样牢固,在电场、磁场、温度、应力等外部刺激的作用下,液晶将从特定的初始态分子排列状态转变成为其它的分子排列状态,随着分子排列的变化,LCD 的光学特性变化转换成为视觉变化,这是液晶显示的基础。液晶分子在 LCD 内的有序排列,首先要通过液晶与基片所构成的界面的取向效果来实现。从理论上讲,LCD 基片上形成的取向薄膜与液晶分子间产生的范德华力、偶极之间的引力和氢键是液晶分子的主要取向力。通常,LCD 的取向材料应该满足以下要求:(1)对液晶有良好的取向效果;(2)加工性能好,易于采用旋转涂布、滚动涂布、浸渍涂布、喷雾涂布等手段在基片表面形成均匀的薄膜;(3)与液晶分子不发生化学反应;(4)与基材附着力大,不易产生针孔;(5)具有疏水性等。由于聚酰亚胺能够较好地满足上述性能的要求,因而在工业上和研究的被用作主要的液晶取向材料。随着液晶显示技术的发展,特别是大容量和高清晰度大屏幕液晶显示器的发展,液晶取向技术成为液晶显示技术的关键技术。这些新型的液晶材料对聚酰亚胺衬底材料的预倾取向能力提出了更高的要求。目前对液晶取向技术的研究主要集中在两个方面:高预倾角取向材料的研究和物理取向手段的研究。从取向材料的角度,人们把长烷基链引入到聚酰亚胺的主链^[1]或侧链^[2]或制备含氟聚酰亚胺^[3]等方法提高衬底材料对液晶的取向能力。可溶性聚酰亚胺不需要高温亚胺化,在液晶显示器上也有其独特的应用前景。关于取向手段是指通过物理方法使衬底材料(如聚酰亚胺)产生各向异性,然后再通过衬底材料分子与液晶分子的各向异性相互作用使液晶分子在衬底材料表面产生取向。使用的物理方法包括打磨法^[4]、LB 膜法^[5]、斜角沉积 SiO_x^[6]、紫外偏振光辐射法^[7]、紫外偏振激光辐射法^[8]、

基金项目:上海市启明星资助项目;教育部重点项目;

作者简介:李梅(1972-),女,讲师,1996 年 3 月获得硕士学位后,留校任教,1998 年 2 月开始攻读在职博士,现从事激光与聚合物相互作用、感光聚酰亚胺合成方面的研究工作;

2 通讯联系人。

原子束轰击法^[9]等。由于打磨法具有工艺简单的特点,在工业中被广泛采用。随着液晶技术的发展打磨法也显示出一些缺点:(1)打磨过程中会产生污染和静电影响显示器质量;(2)只能处理平面,对有凹槽或弯曲的表面有困难;(3)打磨法处理后只能够使液晶在表面沿单一方向均匀取向,不能满足高分辨率多畴液晶显示器的取向要求。

近年来,人们发现通过偏振紫外光照射,会引发聚合物薄膜的光异构、光交联和光降解,并产生表面各向异性,使得液晶分子在薄膜上发生取向排列。首先,Schadt 等人^[10]在研究中发现,用线性偏振紫外光照固化含肉桂酰基团的感光聚合物取向层,可以使液晶分子在其上取向。此后,人们合成了一系列含肉桂酰基团的衍生物,并探讨了液晶分子的取向机理。Gibbons 等人^[11]则用线性偏振的氩离子激光,在聚酰亚胺表面获得了向列型液晶的取向。Ichimura 等人^[12]发现光致变色的螺吡喃在线性偏振紫外光照射后,能够使向列型液晶取向。Hasegawa 和 Taira^[13]用线性偏振深紫外光照射脂肪族和芳香聚酰亚胺,获得了液晶取向。光取向法通过控制光的偏振方向和光照区域,可以在聚合物表面获得多畴结构,使液晶分子在不同区域沿不同方向取向,这在制作高分辨率多畴液晶取向方面具有很大的优越性。液晶的光取向不但可以用于液晶显示,而且可以用于集成光学元件、光储存等领域,因而得到了研究人员的广泛重视。

2 液晶光取向法

影响液晶光取向的因素主要有光源、衬底材料、液晶材料。光源一般采用高压汞灯、氙灯、卤素灯等,然后通过滤光装置和起偏器获得单色偏振光,也有人采用偏振紫外激光或非偏振紫外光。光取向法根据处理过程不同可分为两类:一类是复合体系,不需要表面预处理,直接用光取向掺有感光高分子的液晶层;另一类是非复合体系,用偏振光预处理聚合物衬底,再使液晶分子在衬底上定向排列,这是目前采用较多的方法。另外,根据选用的取向材料不同,又可分为以下几类(见表 1)。

表 1 液晶光取向常采用的取向材料

取向材料	结构变化
含偶氮基团的聚合物	光异构
聚肉桂酰衍生物	光交联
聚酰亚胺	光降解、光交联

2.1 含偶氮基团的聚合物

偶氮基团有两种构型,顺式和反式。在正常情况下处于顺式结构状态,它是光活性的,在偏振光电场作用下能发生 E-Z(trans-cis) 异构,成为反式构型,垂直于电场方向取向。聚合物分子链或者液晶分子因与偶氮基团的相互作用会发生转动,从而沿感光基团的取向方向而取向。这样制备的聚合物衬底对液晶有取向作用。在紫外偏振光照射下,掺有偶氮染料的聚合物,或含有偶氮基团的感光性聚合物薄膜,会因为发生光异构而产生各向异性,从而引发液晶分子在其表面取向排列。一般液晶分子垂直于偏振光电场方向沿面取向。

Park 等人^[14]比较了掺杂偶氮化合物、含偶氮侧链和偶氮主链的聚合物,发现紫外光照后,掺杂偶氮化合物、含偶氮侧链的聚合物膜取向序参数较大,且与偶氮单元的光异构化相一致。而含偶氮主链的聚合物由于偶氮单元的两端都有聚合物分子骨架束缚,取向序参数很小。三种聚合物的聚酰胺酸薄膜,光照后,都对液晶具有很好的取向能力。但是,掺杂偶氮化合物、含偶氮侧链的聚合物膜

热亚胺化后,对液晶取向能力下降,不适合作光取向层,而偶氮主链聚合物用偏振紫外光照射后,热亚胺化,仍能够使液晶分子在膜表面均匀取向,具有很高的热稳定性和光稳定性。这是由于偶氮基团的光异构化是可逆的,小分子、侧链的偶氮基团加热后容易再次发生异构化,而主链上的偶氮基团则相对稳定。因为液晶显示器在加工过程中都要经受高温处理,对光、热不稳定的取向材料没有实际的应用价值,所以偶氮主链聚合物更具应用前景。

Andrews 研究小组^[15]采用含氰基偶氮苯和氰基联二苯的侧链液晶高分子共聚物,用偏振紫外脉冲激光照射时,氰基偶氮苯基团发生异构,并引发侧链上的其它基团也发生移动。氰基偶氮苯和氰基联二苯基团都沿于偏振光垂直的方向取向,薄膜产生宏观各向异性。

由于偶氮基团的光取向过程是可逆的,这一特点可用来光记录和光擦除,因而此类材料用于光储存。Gibbons 研究小组^[16]采用掺杂 33(wt)%重氮二胺的聚酰亚胺作液晶取向层,用紫外偏振光两次沿不同方向照射取向层,获得了光栅状液晶取向,可以制作光电二相光栅。他们还用掺有偶氮染料的聚酰亚胺作液晶的光取向层,得到了高分辨率的图像^[17]。

2.2 含肉桂酰基团的聚合物

2.2.1 作为取向层 聚肉桂酸乙烯醇酯类或聚乙烯基-4-甲氧基-肉桂酰类聚合物,在线性偏振光照射下,侧链上会发生生成环丁烷的轴选择性光交联反应,因而在表面产生各向异性,使得液晶分子沿面单轴取向。

对于含有感光性基团的侧链液晶高分子,偏振紫外光照射后可以直接使其取向排列。图 1 是 Kawatsuki 等人^[18]采用的含联二苯和肉桂酰等感光基团的侧链液晶高分子,在偏振紫外光照射下,引发各向异性光反应的示意图。联二苯基团的长轴沿电场方向排列,当发生光交联反应的肉桂酰基团较少时,低分子量液晶分子受联二苯基团作用,平行于偏振光电场方向取向;当大部分肉桂酰基团都发生光交联反应后,低分子量液晶分子与发生光交联反应的肉桂酰基团作用增强,成为液晶分子取向的决定性因素,使液晶分子垂直于偏振光电场方向取向。

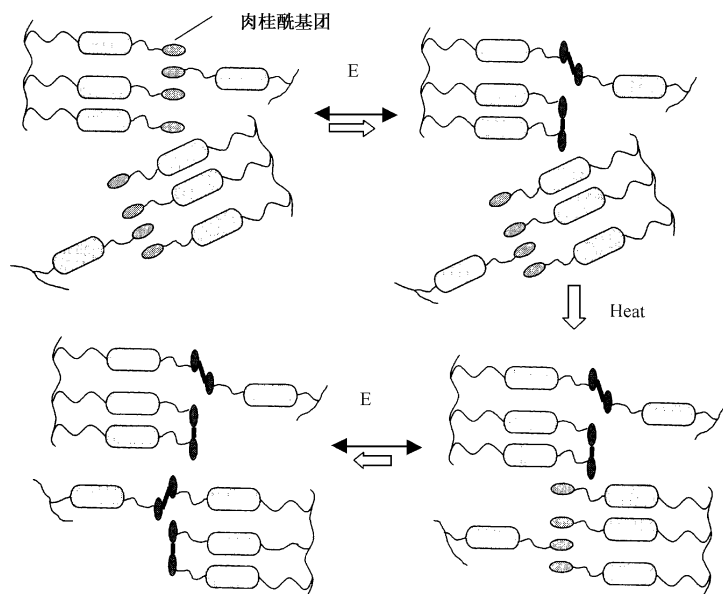


图 1 偏振光照射下侧链液晶高分子发生的各向异性光反应示意图

Yaroshchuk 研究小组^[19]采用聚硅氧烷-肉桂酰聚合物取向膜获得了热稳定的液晶取向排列。通过控制不同的光照强度和光照时间,可以分别获得垂面或沿面液晶取向排列,而且获得了预倾排列。随着光照时间延长,预倾角下降。

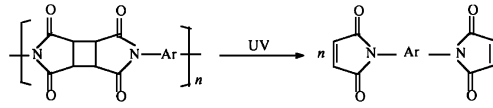
2.2.2 聚合物分散液晶体系 将具有光反应活性的聚合物掺入液晶中,偏振紫外光照射后,可以使液晶取向。Rajesh 等人^[20]将聚肉桂酸乙烯醇酯衍生物掺入液晶中,在偏振紫外光照射下,聚肉桂酸乙烯醇酯衍生物发生光交联反应而形成聚合物网络,从而使液晶分子取向排列。Yamaguchi 等人^[21]在液晶中掺入单丙烯酸酯,单丙烯酸酯在偏振紫外光照下发生固化,形成聚合物网络。使正介电性液晶发生沿面取向,负介电性液晶则发生垂面取向。

2.3 聚酰亚胺取向层

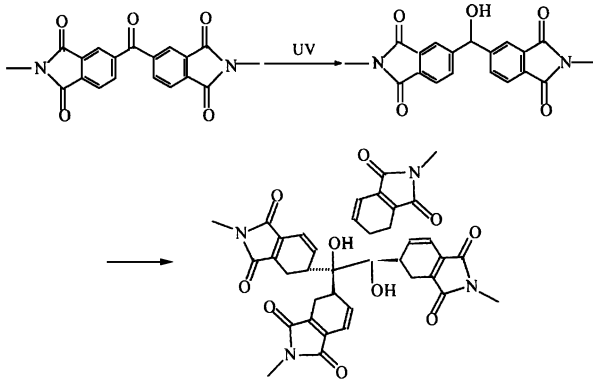
聚酰亚胺具有优良的热稳定性、加工性能等综合性能,并且对液晶有较好的取向能力,因而成为工业上和研究中最常使用的液晶取向材料。因为感光性聚合物往往热稳定性不够好,所以人们开始采用聚酰亚胺作为液晶的光取向层。

感光性聚酰亚胺在偏振紫外光照射下,会发生选择性光降解或光交联反应,因而引发表面各向异性,引起液晶的取向排列。基本反应有以下三类。

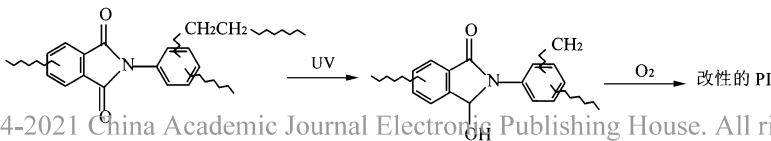
2.3.1 主链光降解反应 环丁烷二酞型聚酰亚胺在紫外光辐射下发生光分解反应生成双马来酰亚胺,常常降低液晶分子取向排列的预倾角。因此,和打磨法一起使用可以实现多畴取向。



2.3.2 主链光交联反应 BDTA 型聚酰亚胺在紫外光照射下发生光交联反应,有时会增大液晶分子取向的预倾角。



2.3.3 侧链的光分解反应 侧链的断裂和极性基团的引入将减小液晶分子取向排列的预倾角。



Nishikawa 等人^[22]用含醚二胺和茛二胺结构的聚酰亚胺作光取向层,对于聚合物主链平行方向的偏振光有选择性吸收,分别得到了平行和垂直于光偏振方向的液晶取向。这是因为含醚二胺的聚酰亚胺本身的光轴平行于主链方向,而含茛二胺结构的聚酰亚胺,茛二胺基团具有很大的双折射,与分子主链垂直排列。在偏振紫外光照射下,含醚二胺的聚酰亚胺光轴垂直与偏振光方向,而茛二胺结构的聚酰亚胺光轴平行于偏振光方向。与偏振光平行方向的聚酰亚胺分子发生光分解,而垂直与偏振光方向的聚酰亚胺分子被保留下来,产生各向异性的范德华力,使液晶分子沿光轴方向取向。

Wang 等人^[23,24]采用线性偏振深紫外光照射四种结构的聚酰亚胺薄膜,发生了各向异性的光氧化反应,使向列型液晶 5CB 垂直于光偏振方向均匀沿面取向。随着入射光强度增大,液晶的取向更为均一。聚酰亚胺的结构对其光取向能力有很大影响,芳香聚酰亚胺对液晶有更好的取向能力。但是含醚键的 BPDA/DPE 光照后,表面成分几乎没有多大改变,不能用光降解原理解释。聚酰亚胺薄膜对液晶的光取向机理还有待于进一步深入研究。

2.4 其它

用偏振光交联香豆素预聚体,可以在 $0\sim 90^\circ$ 内控制液晶的预倾角^[25]。Ichimura 等人^[12]采用光致变色的螺吡喃使液晶取向。

在取向层表面通过刻蚀得到形态各向异性的沟槽结构,也能够使液晶取向。Newsome 研究小组^[26]采用非偏振紫外激光,通过遮掩板在聚酰亚胺表面产生条纹结构,使向列型液晶在其表面沿沟槽方向取向。

南京大学 Luo Qi 等人^[27]在真空状态下,采用紫外激光消融标靶聚合物,使聚合物发生光解离。解离烟灰在 ITO 玻璃片和硅基片上重聚合,沉积得到了高度取向的聚乙烯、聚四氟乙烯、尼龙和聚酰亚胺薄膜,这些薄膜能够使向列型液晶 5CB 在其表面获得均匀沿面取向。当基片与标靶的相对位置呈 45° 时,聚合物分子沿基片平行取向;当基片与标靶的相对位置平行时,聚合物分子沿径向取向。标靶聚合物在紫外激光作用下,发生光解离,离解成单体和碎片。离解烟灰高速流向基片,并发生重聚合。分子的一端先到达基片,速度减慢,另一端仍然快速向前运动,最后整个分子平铺在基片表面,因而形成了聚合物分子的取向排列,并且取向方向与烟灰的流入方向相同。由于聚合物分子与液晶分子的相互作用,5CB 沿聚合物分子取向方向定向排列。

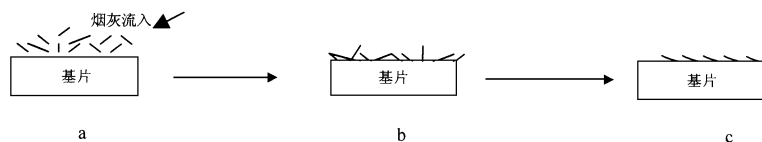


图 2 激光消融沉积聚合物示意图

a—烟灰以无序状态流入; b—分子刚刚到达基片; c—分子最后形成取向排列

作者研究室^[28]用偏振紫外激光诱导法在聚酰亚胺表面获得了周期性纳米微结构,并且发现聚合物分子链中的羰基由于受到偏振光电场作用,优先沿偏振光电场方向取向,而使表面分子链与电场方向,即微槽方向垂直取向。这种微结构有可能用于液晶取向,并且对于研究液晶取向的机理具有一定的意义。

在偏振紫外激光照射下,Itadani 等人^[29]在偏振紫外激光预处理过和未处理过的聚酰亚胺表面化学沉积液晶高分子膜,都得到了高度取向的液晶高分子膜。而且,在亚胺化程度低的表面得到的液晶高分子取向程度高。

Yoshida^[30]等人采用具有烃基侧链的聚酰胺酸固化膜,用非偏振的平行紫外光斜入射,在一定的照射时间范围内,发现烃基侧链在聚酰亚胺膜表面沿光入射方向富集,从而引发表面的各向异性,使负介电性的向列型液晶垂面倾斜排列。图 3a 表示液晶分子沿紫外光入射方向倾斜取向排列。这是由于紫外光中的 p-偏振成分使得与入射方向垂直排列的聚合物分子发生光降解,而只有沿与入射光平行方向排列的聚合物分子保留下来,如图 3b 所示。Lee 等人^[31]也发现,用紫外光照射聚酰亚胺膜后,烃基侧链在表面富集,并且由于光氧化而产生了羟基,使膜表面的极性增强,降低液晶取向排列的预倾角。



图 3a 紫外光入射方向与液晶分子取向的关系 图 3b 紫外光照射下的表面分子取向行为

Chen 等人^[32]用线性偏振紫外光照射聚酰亚胺膜表面,获得了径向和圆周的液晶取向,这种特殊的液晶取向,可以作为偏振转换器、光轴探测器,还可以制成无定向的扭曲向列液晶盒。

此外,Rich 小组^[33,34]采用聚酰胺-酰亚胺薄膜作为取向层,用偏振紫外光照射后,表面形态没有发生变化,但发生了选择性光降解,能够使液晶沿面均匀取向。

3 存在的问题及前景展望

液晶的光取向研究刚刚开始,由于它独特的优越性得到了研究者的广泛重视,目前,已经发现了一系列光取向材料,但仍存在一些重要的问题有待于进一步研究解决。(1) 液晶取向的热、光稳定性。如果用线性偏振紫外光获得的各向异性取向在液晶显示器的热处理过程中被破坏,将会影响显示效果。此外,有些光取向聚合物层是光不稳定的,继续用其它方向的线性偏振光照射,会使取向方向发生改变,用非偏振光照射会损坏取向效果。因此,光取向层的热、光稳定性十分重要;(2) 取向层的粘附力;(3) 控制预倾角。目前用光取向法获得沿面取向的研究报道较多,用偏振光两次照射、烷基侧链高分子控制预倾角的光取向技术得到了很多研究人员的关注;(4) 其它液晶材料的光取向。目前的研究多集中在向列型液晶的光取向上,其它类型液晶的光取向研究还较少,有待于进一步拓展。

聚合物光取向不但可以用于液晶取向,在集成光学元件、光记录等领域也有潜在的应用价值,这一领域的进一步研究不但对于液晶取向、光取向技术的基础研究具有很大的价值,而且必将极大地推进其实际应用的进程。

参考文献:

- [1] Yokokura H, Ohe M, Kondo K, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1993, 225:253.
- [2] 印杰, (叶朝中) 王宗光, 功能材料, 1998, 29:435.
- [3] Toney M F, Russell T P, Logan J A, et al. Nature, 1995, 374:709.
- [4] Samant M G, Brown J, Russell H R, et al. Macromolecules, 1996, 29:8334.

- [5] Ikeno Y, Oshaki A, Nitto M, et al. Jpn J Appl Phys, 1991, 27; L475.
- [6] Ienuing J, Appl Phys Lett, 1982, 21; 173.
- [7] Schadt M, Summitt K, Kozinkov V, et al. Jpn J Appl Phys, 1992, 31; 2155.
- [8] Itadani T, Saito K, Mat Chem & Phys, 1998, 54; 194.
- [9] Chaudhari P, Lacey J A, Lien S A, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37; L55.
- [10] Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, et al. Jpn J Appl Phys, 1992, 31; 2152.
- [11] Gibbons W M, Shannon P, Sun S, et al. Nature, 1991, 351; 49.
- [12] Ichimura K, Hayashi Y, Akiyama H, et al. Appl Phys Lett, 1993, 63; 449.
- [13] Hasegawa M, Taira Y, J Photopolym Sci Technol, 1995, 8; 241.
- [14] Park B, Jung Y, Choi H H, et al. Jpn J Appl Phys, 1998, 37; 5663.
- [15] Andrews S R, William G, Lasker L, et al. Macromolecules, 1995, 28; 8463.
- [16] Gibbons W M, Sun S, Appl Phys Lett, 1994, 65; 2542.
- [17] Gibbons W M, Kosa T, Palfyy-Muhoray P, et al. Nature, 1995, 377; 43.
- [18] Kawatsuki N, Takasuka H, Yamamoto T, et al. Jpn J Appl Phys, 1997, 36; 6464.
- [19] Yaroshchuk O, Pelzl G, Pirwitz G, et al. Jpn J Appl Phys, 1997, 36; 5693.
- [20] Rajesh K, Masuda S, Yamaguchi R, et al. Jpn J Appl Phys, 1997, 36; 4404.
- [21] Yamaguchi R, Waki Y, Sato S, Jpn J Appl Phys, 1997, 36; 2771.
- [22] Nishikawa M, Taheri B, West J L, Appl Phys Lett, 1998, 72; 2403.
- [23] Wang Y, Xu C, Kanazawa A, et al. J Appl Phys, 1998, 84; 4573.
- [24] Wang Y, Xu C, Kanazawa A, et al. Appl Phys Lett, 1998, 72; 545.
- [25] Schadt M, Seiberle H, Schuster A, Nature, 1996, 381; 212.
- [26] Newsome C J, O'Neil M, Farley R J, Appl Phys Lett, 1998, 72; 2078.
- [27] Luo Q, Chen X, Liu Z, et al. Appl Surf Sci, 1997, 108; 8.
- [28] 路庆华 · Hiraoka H, 王宗光, 高等学校化学学报, 1999, 20; 1642.
- [29] Itadani T, Saito K, Mat Chem & Phys, 1998, 54; 194.
- [30] Yoshida H, Koike Y, Jpn J Appl Phys, 1997, 36; L482.
- [31] Lee K W, Lien A, Stathis J H, et al. Jpn J Appl Phys, 1997, 36; 3591.
- [32] Chen J, Johnson D L, Bos P J, et al. Appl Phys Lett, 1996, 68; 885.
- [33] Rich D C, Sichel E, Cebe P, Mat Res Soc Symp Proc, 1996, 413; 339.
- [34] Rich D C, Sichel E, Cebe P, J Polym Sci, 1997, 65; 1151.

Advances of Light Induced Alignment of Liquid Crystals

LI Mei, LU Qing-hua, WANG Zong-guang

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Light induced alignment as a kind of non-contact alignment technique of liquid crystals is developed in recent years. Because it is clean and can realize multi-domain aligning easily, it has attracted much attention. This review deals with advances in light induced alignment of liquid crystals, including the selection of polymers, structural change of polymer molecules and their influence on the alignment of liquid crystals in light radiation.

Key words: Liquid crystals; Light induced alignment; Polarized UV light; Anisotropy