

·研究简报·

偶氮聚合物表面起伏光栅用于液晶定向研究*

和亚宁 任鸿峰 石 琳 王晓工**

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 偶氮聚合物, 表面起伏光栅, 液晶取向, 定向层

液晶显示具有低功耗、高画质、轻巧等优点, 广泛应用于各种平板显示装置. 使液晶分子能在显示器中均匀的定向排列是液晶显示的关键技术之一. 液晶定向技术的主要方法有摩擦法、 SiO_2 等氧化物或 Au、Pt 等金属蒸镀法、紫外偏振光(或激光)辐照法等^[1,2]. 所谓摩擦法, 即通过将基片在均匀移动的丝绒布表面摩擦来实现的. 一般认为摩擦法是通过摩擦在基板表面形成的微沟槽来诱导液晶分子定向排列的. 该技术具有简单、方便、稳定性好等优点, 在工业上被广泛采用于超扭曲向列型、薄膜晶体管型和铁电型液晶等模式的显示. 但是摩擦法有明显不足, 如摩擦会产生灰尘, 从而降低液晶显示器的质量; 摩擦会产生静电, 破坏薄膜晶体管等, 降低了产品的合格率等^[3,4]. 因此, 探索新的液晶定向技术具有重要理论意义和应用前景.

1995年, Natansohn 等和 Tripathy 等分别同时报道了在干涉的偏振激光照射下, 偶氮聚合物膜表面分子可发生宏观质量迁移的现象^[5,6]. 这种现象一经发现就得到了科技界和工业部门的广泛关注. 利用此效应可以在聚合物表面形成表面起伏光栅等规整结构. 形成的表面起伏光栅非常稳定, 常温下可长时间保存. 将温度升到偶氮聚合物玻璃化转变温度以上或用光的方法, 可不留痕迹地擦除上述表面结构. 此类表面起伏光栅加工过程不同于传统的化学刻蚀和激光烧蚀等微加工技术, 不需预处理或后处理、无烧蚀造成的残渣等. 这类新型材料和有关的表面可逆光加工技术在光电子通讯和信息存储等领域具有很大的发展潜力和应用价值. 作为表面起伏光栅的可能应用之一, Natansohn 等和 Tripathy 等分别探索了丙烯酸酯类

偶氮聚合物表面起伏光栅诱导液晶定向排列, 但未对诱导取向效果进行定量研究^[7,8].

本文采用环氧树脂基偶氮聚合物, 研究了该聚合物膜形成的表面起伏光栅对液晶诱导取向性能. 该聚合物膜在干涉的线偏振激光作用下, 可形成规则的表面起伏光栅. 将覆盖该聚合物膜的玻璃片组装成液晶盒, 通过对液晶盒的偏光显微镜观察等, 证明在表面起伏光栅作用下, 液晶分子发生了均匀的沿面取向排列.

1 聚合物的合成

双酚-A 环氧和苯胺在 110℃ 下进行缩聚反应, 产物经氯仿甲醇的混合溶剂溶解、丙酮分级沉淀然后干燥得到先驱聚合物 BP-AN. 将先驱聚合物在极性溶剂 DMF 中与重氮盐进行重氮偶合反应, 将偶氮生色团引入聚合物中. 含氰基偶氮苯生色团的环氧树脂基聚合物(BP-AZ-CN)的结构式见图 1. 其具体反应条件以及数据表征见文献报道^[9].

2 表面起伏光栅的制备

将聚合物 0.1 g 溶于 2 mL DMF 中, 然后溶液用 0.2 μm 针头过滤器过滤. 然后将上述溶液在石英玻璃片上旋涂成膜, 真空 70℃ 干燥 48 h, 可得到表面光洁的聚合物薄膜. 光栅制备过程采用两束 P 偏振干涉的 488 nm Ar^+ 激光. 用 633 nm 的 He-Ne 激光作为检测光, 实时检测光栅的一级衍射效率. 其具体光路参照文献报道^[9,10]. 光栅的形貌用原子力显微镜 (AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.) 来检测 (Tapping mode).

可以用表面起伏光栅形成过程中一级衍射效率来实时检测光栅的形成, 一级衍射效率指光栅的一级衍射光强度与入射光强的比值. 图 2 为表

* 2003-11-25 收稿, 2004-01-15 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 50273018); ** 通讯联系人

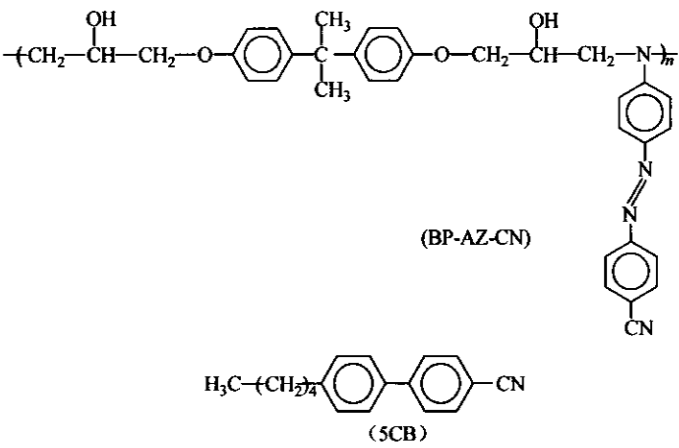


Fig. 1 Chemical structure of azo polymer BP-AZ-CN and LC 5CB

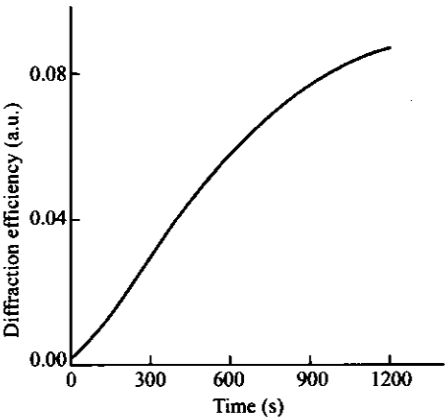


Fig. 2 First order diffraction efficiency as a function of time

面起伏光栅形成过程中,偶氮聚合物表面起伏光栅形成过程中一级衍射效率与时间的关系.可以看到随着光照时间的延长,光栅的一级衍射效率在逐渐增加,即光栅的深度在不断增加.图 3 为 BP-AZ-CN 表面在经过 20 min 的干涉激光照射后形成的表面起伏光栅的原子力显微镜图.其起伏深度约为 160 nm,周期约为 670 nm.光栅的起伏深度由激光的光强和光照时间来控制,周期由激光的波长和两束干涉光之间的角度来决定.

3 表面起伏光栅诱导液晶取向

将厚度约为 25 μm 的聚酰亚胺薄膜作为间隔片,夹在一片玻璃片和一片 ITO 玻璃片之间.玻璃片和 ITO 玻璃片在面向液晶的一面分别预先制备了有表面起伏光栅的 BP-AZ-CN 膜和摩擦法处理后的聚酰亚胺膜.表面起伏光栅和摩擦法得到的沟槽方向平行,用 QS-1 快干型 AB 胶(A:环氧树脂;B:改性聚胺)封装.利用预留的小孔,在室温下通过毛细作用注入 5CB 液晶(5CB 结构式见

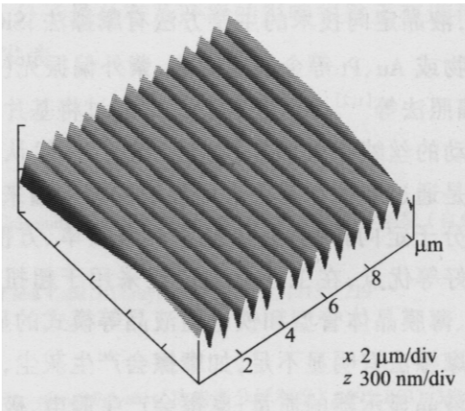


Fig. 3 AFM image of the surface relief gratings formed on the azo polymer film

图 1).最后再将小孔用 AB 胶封死.这种组装成的液晶盒,因两层定向层材料不同,因此常称为杂化盒.

将按上述条件装配而成液晶盒放置在偏光显微镜下观察,可观察到明显的沿面排列产生的各向异性效应.利用光电倍增管测定的液晶盒在正交偏振光路中的透过光强随其旋转角度的变化曲线如图 4 所示.液晶盒的透过光强随其旋转角度的呈现 90°角的周期相变化.液晶显示属于被动型显示器件,一般不用亮度而用对比度来标定其显示效果,对比度指在恒定的照明条件下,液晶显示器件的亮态与暗态的透过率之比.液晶分子在液晶盒内完全沿面排列时,应该满足下式:

$$T = \frac{I}{I_0} = \sin^2(2\chi)\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$$

其中 T 为透光度, I 为透过光光强, I_0 为入射光光强, χ 为偏振片与液晶光轴之间的夹角, δ 为液晶盒的各向异性,可以通过下式进行计算:

$$\delta = \pi \Delta n h / \lambda$$

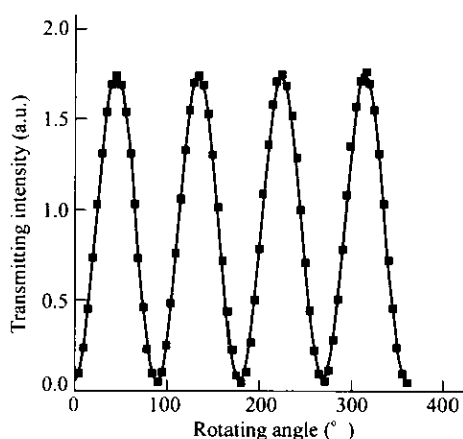


Fig. 4 Plot of the transmitting intensity as a function of angle of rotation of the LC cell (χ) kept between crossed polarizers

Δn 为液晶的双折射, h 为定向膜的厚度, λ 为入射光的波长. 实验中 Δn 、 h 和 λ 都是保持不变的, 因此 δ 值也是不变的, 透光度 T 只与偏振片与液晶光轴之间的夹角 χ 有关, 因此曲线 I/I_0 应满足

周期为 90° 的正弦曲线. 图 4 中曲线能够很好的符合液晶分子沿面排列时的定量关系, 且透过光强对比十分明显. 因此, 可以证明液晶分子发生了均匀的定向沿面排列. 用晶体旋转法测定的液晶盒的预倾角为 3.2° . 参考文献[8]的类似曲线出现不规则的峰值, 原文中已对可能原因作了分析, 其中之一是光栅的规整性, 因为该文献中所用光栅起伏深度为不到 20 nm, 由其 AFM 图可以很清楚的看到起伏很不规整, 有较明显的突起, 从而使得液晶定向在小微区有缺陷. 而文中所用光栅起伏深度为 160 nm, 起伏结构很规整, 因此, 我们认为这是产生差别的主要原因.

上述实验表明, 表面起伏光栅具有较好的诱导液晶分子发生均匀定向沿面排列的能力. 因环氧树脂类聚合物是一类光学性能、稳定性和成膜性能等综合性能优良的聚合物, 该类聚合物作为新型的液晶定向层材料应具有很好的潜在应用价值.

REFERENCES

- Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 2155 ~ 2164
- Meyerhofer D. *Appl Phys Lett*, 1976, 29: 691 ~ 692
- Kawatsuki N, Ono H, Takatsuke H, Yamamoto T, Sengen O. *Macromolecules*, 1997, 30: 6680 ~ 6682
- Wang Y, Xu C, Kanazawa A, Shiong T, Ikeda T, Matsuki Y, Takeuchi Y. *Liquid Crystals*, 2001, 28(3): 473 ~ 475
- Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168
- Li X T, Natansohn A, Rochon P. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3791 ~ 3793
- Dantsker D, Kumar J, Tripathy S K. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4318 ~ 4325
- He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43(26): 7325 ~ 7333
- He Y N (和亚宁), Wang X G (王晓工), Zhou Q X (周其库). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (3): 336 ~ 340

SURFACE RELIEF GRATINGS USED AS LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT LAYER

HE Yaning, REN Hongfeng, SHI Lin, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering and School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract With interfering illumination of Ar^+ laser beams (488 nm), surface relief gratings (SRGs) were photo-inscribed on epoxy-based azo polymer (BP-AZ-CN) films. The modulation depth was about 160 nm and the spatial period was about 670 nm. The quartz slides covered with SRG films were assembled to liquid crystal (LC) cell to study the LC alignment behavior. Homogeneous liquid crystal alignment was observed in the surface relief gratings regions of the LC cell. Alignment of LC molecules was monitored by measuring the transmittance passing through the cell between crossed polarizers as a function of the angle of the cell rotating around the experiment optical axis. The transmittance changed periodically with a regular 90° separation of the rotational angle and the pretilt angle of the cell was found to be 3.2° . This alignment technique could have useful applications in the future LC displays.

Key words Azo polymer, Surface relief gratings, Liquid crystal alignment, Alignment layer