

软光刻技术制备液晶显示用定向层*

和亚宁 刘 斌 任鸿烽 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 以偶氮聚合物光致表面起伏光栅为模板,制备聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性印章,再以可溶性聚酰亚胺(PI)为“墨水”,在石英玻璃上压印出具有规则起伏结构的PI薄膜.由此制备的PI薄膜显示出很好的使液晶分子定向排列的效果.此方法成本低、效率高,是一种实用的液晶定向层薄膜制备方法.

关键词 聚二甲基硅氧烷,起伏光栅,微接触压印,定向层

液晶显示(LCD)与传统的阴极射线管(CRT)显示相比具有低功耗、低辐射、轻巧等优点,已逐渐替代CRT显示广泛应用于各种平板显示装置.液晶显示的关键技术之一就是液晶定向技术,即使液晶分子能在显示器中均匀地定向排列.目前工业上所采用的液晶定向技术主要是摩擦法,即通过将涂有聚合物薄膜的基片与丝绒布表面摩擦,从而在基板表面形成微沟槽来诱导液晶分子定向排列.此方法简单、方便、稳定性好,已被广泛应用于超扭曲向列型(STN)、薄膜晶体管型(TFT)和铁电型液晶等模式的显示.但摩擦法会产生灰尘、静电等从而降低液晶显示器的质量以及产品的合格率等.因此,探索新的液晶定向技术具有重要理论意义和实用前景^[1-2].

目前,研究的一类方法是偶氮聚合物经干涉的偏振激光照射,在聚合物薄膜表面形成的表面起伏光栅作为液晶定向层^[3-5].由于此类表面起伏结构的形成简单方便,只需一步光照,且起伏形貌可通过光路精确调控,是一种非常有发展前景的液晶定向方法.但偶氮聚合物大都在可见光区域有着非常强的吸收,这成为了其作为液晶定向层材料最大的障碍.

软光刻技术是近年来发展起来的一种微细加工的新方法,它利用弹性印章来制备微图案,所需环境及条件均极为简单,且可应用于曲面以及各种基质表面^[6].因此本文中将软光刻技术与偶氮聚合物光致表面起伏光栅结合起来,引入到液晶定向层的制备中,以表面起伏形貌可精确调控的

偶氮聚合物表面起伏光栅为模板,制备聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性印章,利用微接触压印的方法制备具有良好透明性、热稳定性及机械性能的聚酰亚胺表面起伏结构,从而替代偶氮聚合物用作液晶定向层材料.同时与旋涂相比,微接触压印将大大节省所用聚酰亚胺聚合物的量.将由微接触压印得到的聚酰亚胺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,证明了液晶分子发生了均匀的沿面取向排列.

1 实验部分

采用图1(a)所示的环氧树脂基偶氮聚合物为制备表面起伏光栅的材料.有关聚合物的合成和性能表征见前文的报道^[7].将环氧树脂基偶氮聚合物0.1 g溶于1 mL DMF中,溶液用0.2 μm 针头过滤器过滤.然后将上述溶液在玻璃片上旋涂成膜,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.其具体光路参照我们以前的报道^[7].聚二甲基硅氧烷, Dow Corning 化学公司.将其浇铸到偶氮聚合物表面起伏光栅上,制备弹性印章.聚酰亚胺为含异山梨醇结构单元的可溶性聚酰亚胺^[8](结构式如图1b所示),用四氢呋喃制成15 mg/mL的溶液.利用原子力显微镜(AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.)来检测(tapping mode)相关表面形貌.利用毛细作用来实现液晶盒的制备.用偏光显微镜检测

* 2005-06-02 收稿, 2005-07-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50273018)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: wxg_dce@mail.tsinghua.edu.cn

时要比在硬质材料上更为小心,以免带起聚合物薄膜或造成变形,导致薄膜损坏。

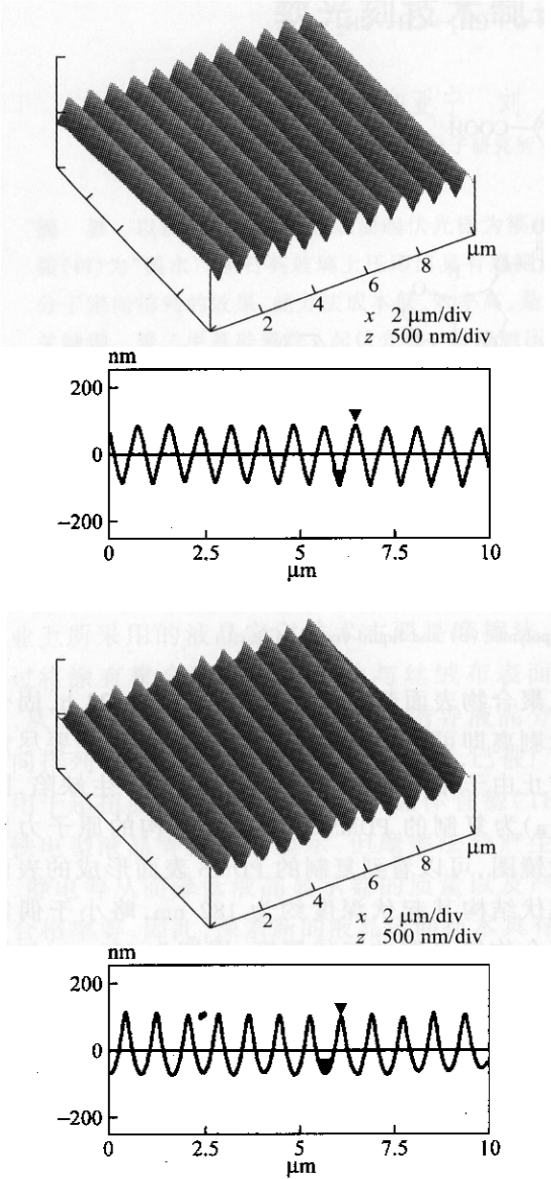


Fig. 4 AFM image of the surface relief structures on PDMS (a) and PI film (b)

实验中用到的聚酰亚胺材料为自己合成的含异山梨醇结构单元的可溶性聚酰亚胺.该聚酰亚胺具有高玻璃化转变温度、优良的机械性能、高耐热性和抗化学腐蚀性等优点,同时,由于异山梨醇特殊的脂环结构,其透光性能也非常好、低介电常数、低吸水率.用四氢呋喃为溶剂制成 15 mg/mL 的 PI 溶液.将 PDMS 弹性印章浸润于 PI 溶液中,取出后压印于石英玻璃表面,压印约 30 s 后移走印章,40℃干燥 24 h,即可得到质量良好的具有规则起伏结构的 PI 膜.图 4(b)为 PI

薄膜的 AFM 图,周期与弹性印章起伏周期相同,起伏深度也约为 180 nm,可以看到起伏结构得到了很好的转移。

2.3 液晶盒的制备及诱导液晶取向

将厚度约为 25 μm 的间隔片(spacer)夹在两片压印了具有表面起伏光栅结构的 PI 膜石英玻璃片中间.两片 PI 膜的沟槽方向平行,用 QS-1 快干型 AB 胶(A 为环氧树脂,B 为改性聚胺)封装.利用预留的小孔,在室温下通过毛细作用注入 5CB 液晶(结构式如图 1c 所示).最后将小孔用 AB 胶封死。

将按上述条件装配而成的液晶盒放置在偏光显微镜下观察,可观察到明显的由于液晶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 5 所示.可以看到透过光强随旋转角度呈现 90°角的周期相变化.液晶分子在液晶盒内完全沿面排列时,应该满足下式:

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

I 为透过光光强, I₀ 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.其中 δ = πΔn_h/λ, Δn 为液晶的双折射, h 为定向层薄膜的厚度, λ 为入射光的波长.实验中 Δn、h 和 λ 都是固定的,因此 δ 值保持不变,入射光强也保持不变,所以透过光强只与偏振片与液晶光轴之间的夹角 χ 有关,因此曲线 I/I₀ 应满足周期为 90°的正弦曲线.而图 5 中曲线能够很好的符合液晶分子沿面排列时的定量关系.因此,可以证明液晶分子发生了均匀的定向沿面排

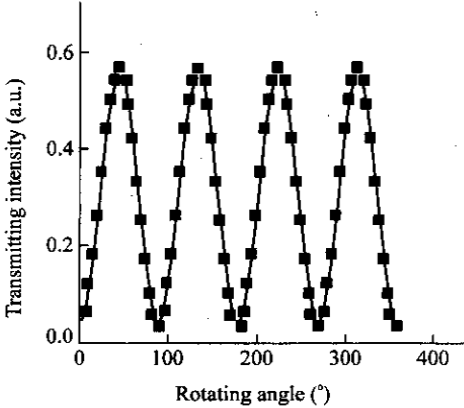


Fig. 5 Plot of the transmitting intensity as a function of angle of rotation of the LC cell (χ) kept between crossed polarizers

列.用晶体旋转法测定的液晶盒的预倾角为 2.8 度.

上述实验表明,通过软光刻技术制备的具有表面起伏结构的聚酰亚胺薄膜有着较好的诱导

液晶分子发生均匀定向沿面排列的能力.而该方法操作简单、成本低、效率高,是一种潜在的液晶定向层薄膜制备新方法.

REFERENCES

- 1 Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 2155 ~ 2164
- 2 Schadt M, Seiberle H, Schuster A. *Nature*, 1996, 381: 212 ~ 215
- 3 Li X T, Natansohn A, Rochon P. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3791 ~ 3793
- 4 Dantsker D, Kumar J, Tripathy S K. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4318 ~ 4325
- 5 He Yaning(和亚宁), Ren Hongfeng(任鸿烽), Shi Lin(石林), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (4): 617 ~ 619
- 6 Xia Y N, Whitesides G M. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 550 ~ 575
- 7 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43(26): 7325 ~ 7333
- 8 Ren Hongfeng(任鸿烽), Guan Yan(关研), He Yaning(和亚宁), He Haifeng(何海峰), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (2): 248 ~ 252

LIQUID CRYSTALS ALIGNMENT LAYER PREPARED BY SOFT LITHOGRAPHY

HE Yaning, LIU Bin, REN Hongfeng, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Elastomeric replica surface relief structures were prepared by molding poly(dimethylsiloxane) (PDMS) elastomers on the photo-inscribed surface-relief-gratings of azo polymer film. Then polyimide (PI) solution was microcontact printing with the elastomeric PDMS on quartz slides. Good surface-relief-grating structures were formed on the quartz slides. Then the quartz slides covered with surface-relief-grating PI films were assembled to liquid crystal (LC) cell. The transmittance passing through the cell between crossed polarizers changed periodically with a regular 90° separation of the rotational angle. The pretilt angle of the cell was found to be 2.8°. The results showed that the PI film with surface-relief-grating structures by microcontact printing process has good liquid crystal alignment ability. This alignment method can be considered as potentially useful technology in the future LC display (LCD) industry.

Key words PDMS, Surface relief gratings, Microcontact printing, Alignment layer