

文章编号: 0253-2239(2006)08-1210-4

一种新型偶氮染料在扭曲向列相液晶显示取向中的应用*

张俊瑞^{1,2} 刘绍锦^{1,2} 凌志华¹

(¹ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)
(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了一种新型偶氮材料 sy03 在光控取向中的应用。将 sy03 加入聚酰亚胺 SE-3310(Nissan)与 N,N-二甲甲酰胺(DMF)的混合溶液中作为 90°扭曲向列相液晶显示(Twisted nematic liquid crystal display, TN-LCD)的光取向材料,测量由它作为取向膜的扭曲向列型盒的电光特性与仅用 SE-3310 取向的扭曲向列型盒电光特性比较,发现 sy03 偶氮的加入使得扭曲向列型盒的响应时间短到 98 ms、阈值电压也降低到 1.7 V 左右。而且随曝光时间的增加,响应时间和衬比度都有所提高,电光响应曲线也更为陡峭。加热到 150 °C 后,其电光特性并没有明显变化,证明了它良好的热稳定性。最后通过测量偏振紫外吸收光谱,分析得出液晶分子易取向方向与激发光源偏振方向垂直。

关键词: 光学材料; 光控取向; 偶氮染料; 聚酰亚胺; 扭曲向列相液晶显示

中图分类号: O753 文献标识码: A

Application of New Azo-Dye in the Photoalignment of Twisted Nematic Liquid Crystal Display

Zhang Junrui^{1,2} Liu Shaojin^{1,2} Ling Zhihua¹

(¹ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, the Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)
(² Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract: A new azo-dye sy03 is introduced as photoalignment material of twist nematic liquid crystal (TN-LCD). sy03 is added into the mixture composed of polyimide SE-3310 and N,N-dimethylformamide for photoalignment of 90° TN-LCD. And the electro-optic performance of the cell aligned by it is measured, and then compared with that of the cell photoaligned with PI SE-3310 only. Apparently, the former is better than the latter for shorter reaction time and lower threshold voltage with 98 ms reaction time and 1.7 V threshold voltage. Stability and contrast are improved, and the electrooptic response curve is sharper. After the cell is heated to 150 °C, obvious change for its electro-optic performance does not occur, which proves its favorable thermal stability. By measuring the polarized UV absorption spectra, it is proved that the easy direction of liquid crystal director is perpendicular to the polarization direction of irradiation ultraviolet light.

Key words: optical materials; photoalignment; azo-dye; polyimide; twisted nematic liquid crystal display

1 引 言

摩擦取向由于其工艺简单、成本低廉、易于大面积化和实现批量生产等优点一直在液晶取向技术中占据着主导地位,但是摩擦也带来了诸如静电荷、粉尘微粒污染、表面机械损坏等缺陷。在液晶显示技术飞速发展的今天,尤其是有源矩阵液晶显示的广泛应

用,摩擦带来的种种缺陷已成为影响液晶盒成品率的一个重要因素^[1]。因而非接触式的光控取向技术近年来得到了广泛的研究^[2,3]。光控取向材料主要分为以下三类:1)光异构型,以在光照射下发生顺反异构的偶氮类材料为代表^[4,5]。2)光交联型,主要包括含肉桂酸或类似基团的聚合物,在光照下能发生各向异

* 国家 973 计划(2003CB314704)资助课题。

作者简介: 张俊瑞(1981~),女,山西忻州人,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士研究生,主要从事液晶显示器件的研究。E-mail: sunnyzjr@163.com

收稿日期: 2005-09-07; 收到修改稿日期: 2005-11-18

性的交联反应^[6,7]。3)光降解型,主要是指一些光敏聚酰亚胺材料,它们在光照下发生分解反应^[8]。

由于偶氮材料是单体分子,成膜性较差,当在其中掺入一定比例的聚酰亚胺(PI)后这种状况得到了很好的改善。而聚酰亚胺材料具有良好的热稳定性并且已经被广泛地用作液晶取向材料。

2 实验及结果分析

2.1 实验装置

使用的是实验室自行组装的仪器,如图 1 所示,

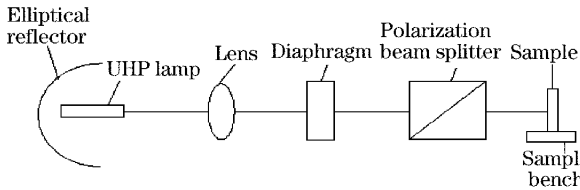


图 1 光控取向实验装置图

Fig. 1 Experimental setup of photo-alignment

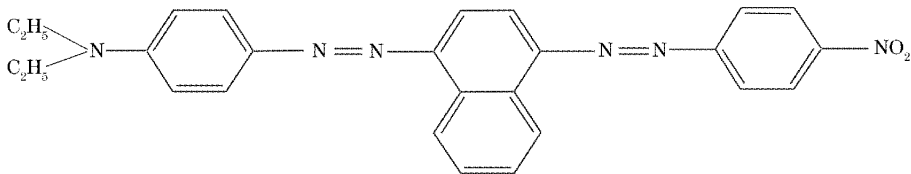


图 2 sy03 化学结构式

Fig. 2 Chemical structure of the sy03

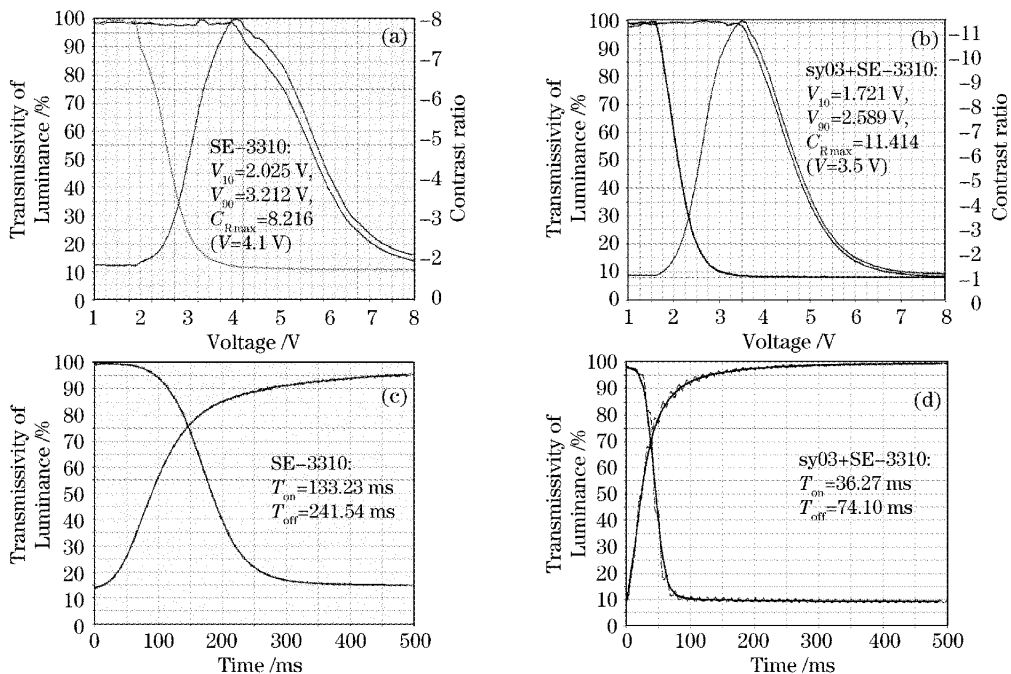


图 3 两组样品的电光响应特性

Fig. 3 Electro-optic response of two groups of samples

所用光源为 350 W 球形汞氙灯(上海电光器件有限公司),在样品位置处测得光强为 0.5 mW/cm^2 。

2.2 实验

采用实验室自行合成的双偶氮染料 sy03(图 2),染料呈黑色粉末状,纯度质量分数为 97.66%。首先制备下面两组样品,第一组直接把聚酰亚胺 SE-3310(Nissan chemical industries)以 3500 r/min 的速度旋涂到镀有氧化铟锡(简称 ITO)透明电极的玻璃衬底上,第二组把 sy03 溶于 SE-3310 溶剂 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)按 1-1 的体积比配置的混合溶液中,配成饱和溶液。用匀胶机将这种溶液以 4000 r/min 的速度涂覆到相同玻璃衬底上,反复三次,然后将两组样品在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烘 10 min, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 50 min。将涂好取向膜两组样品放在前述曝光装置样品台上,让线偏振紫外光垂直照射 60 min 后,取相同取向材料的基板两两 90° 扭曲对盒,盒厚控制在 $6\text{ }\mu\text{m}$,然后在各向同性下注入液晶 SLC-6023(石家庄石力克液晶)再缓慢冷却。

分别测量两组样品的电光特性如图 3 所示。图 3(a)和图 3(c)分别为 SE-3310 作为取向材料的衬比度 C_R 和光透射率 T 随电压 V 变化曲线和响应时间曲线；图 3(b)和图 3(d)分别为由 sy03 + SE-3310 作为取向材料的盒的 C_R 和 T 随 V 变化曲线和响应时间曲线。从图中看到，由 SE-3310 取向的液晶盒的阈值电压 $V_{10} = 2.025$ V，饱和电压 $V_{90} = 3.212$ V；电光特性曲线陡度因子

$$\gamma = \frac{U_S}{U_{NS}} = \frac{V_{90}}{V_{10}} = \frac{3.212V}{2.025V} = 1.586,$$

其中 U_S 表示选择态参考电压， U_{NS} 表示非选择态参考电压， γ 值越接近 1，越容易实现多路驱动；最大衬比度 C_{Rmax} 在 8 左右；开启时间 $T_{on} = 133.23$ ms，关闭时间 $T_{off} = 241.54$ ms，总的响应时间为 $T_{on} + T_{off} = 374.77$ ms。由 sy03 和 SE-3310 混合材料取向的液晶盒的阈值电压 $V_{10} = 1.721$ V，饱和电压 $V_{90} = 2.589$ V， $\gamma = 1.504$ ，最大衬比度 C_{Rmax} 可达到 11，响应

时间 $T_{on} + T_{off} = 100.37$ ms。

2.3 结果分析

从电光特性测量中知道，除电光特性曲线陡度因子两组样品差不多外，其余各项特性在第二组样品中都有较大提高。可以认为是 sy03 的加入改善了扭曲向列型 (Twisted nematic, TN) 盒电光特性。另外将这个盒加热到 150 °C 保持 1 h 后冷却，再测其电光特性，发现并没有变化，说明具有良好的热稳定性。在扭曲向列型显示模式中阈值电压的典型值为 0.7~2 V，响应时间一般在 200 ms 左右，可以说使用的混合物材料取向的液晶盒已满足了一般的扭曲向列型盒电光特性要求。

进一步的研究表明随着曝光时间也即能量的增加，盒的响应时间变短而且电光特性陡度增大，但曝光时间增加到 90 min 后，响应时间为 98 ms，电光曲线陡度达到 $\gamma = 1.392$ ，如图 4 所示。这也可以说明，若增大线偏振紫外光光强，则可缩短曝光时间。

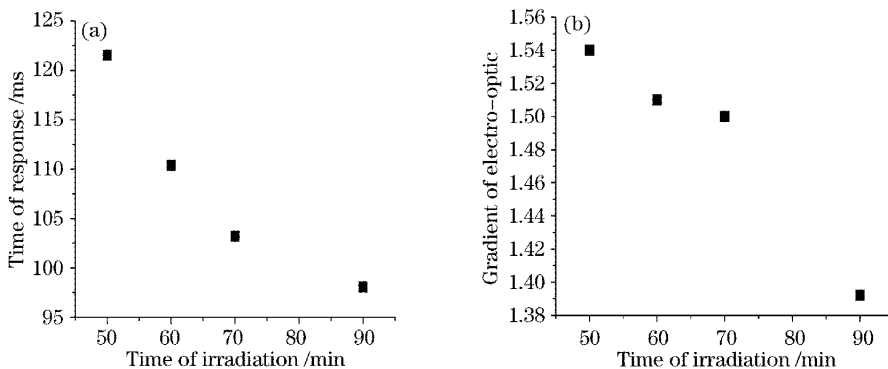


图 4 (a) 响应时间, (b) 电光曲线陡度随曝光时间变化曲线

Fig. 4 (a) Response time and (b) gradient of electro-optic curve versus irradiation time

为确定盒中液晶分子易取向方向，测量了取向膜曝光前后的线偏振紫外光谱，测量时用石英作为衬底，测得的吸收光谱如图 5 所示。设定激发光源

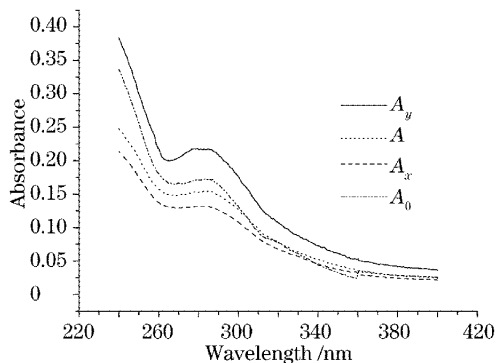


图 5 取向材料紫外吸收光谱

Fig. 5 Ultraviolet absorption spectra of alignment material

偏振方向为 x 方向，在衬底平面内与之垂直的方向为 y 方向，衬底法线方向为 z 方向。

图中 A_0 表示光照以前取向材料的吸收强度曲线， A_y 表示光照后 y 偏振吸收强度曲线， A_x 表示光照后 x 偏振吸收强度曲线， A 表示光照后非偏振吸收强度曲线。光照前，吸收是各向同性的。而从图 5 可以看出，在经过光照后 y 偏振的吸收强度增加了，而 x 方向吸收强度有所减少，吸收出现了各向异性。这表明经偏振紫外光照射后平行于激发光源偏振方向的吸收较弱一些。可能是因为这个方向的分子优先吸收到足够的能量发生了分解或顺反异构反应，改变分子方向到与之垂直的方向，导致了取向层表面的各向异性。所以当液晶分子与取向表面接触时将沿着与激发光源偏振方向垂直的方向。在经过光照后，非偏振吸收强度 (A) 要比光照前 (A_0) 小，

这表明分子在重新定向的过程中发生了向 z 方向的偏转,导致 $n \times e$ 减小, n 为分子长轴方向单位矢量, e 为分子初始方向单位矢量。

液晶显示中的另一个重要参量是预倾角,扭曲向列型显示要求的预倾角为 $2^\circ \sim 3^\circ$,超扭曲向列型(Super twist nematic,STN)为 $5^\circ \sim 8^\circ$,实验中得到的预倾角值仅在 0.3° 左右。所以为了使这种材料具有实用性,提高它的预倾角值将是我们下一步工作的重点。

3 结 论

sy03 偶氮染料作为添加剂加入聚酰亚胺(SE-3310)中后,用光强为 0.5 mW/cm^2 线偏振光垂直照射 60 min 后即可得到良好的取向效果。在与仅用 SE-3310 取向的盒比较时发现,sy03 的加入使响应时间减少,阈值电压降低,衬比度增加而且电光陡度也略有改善。当增加曝光时间后,还可以继续改善响应时间、阈值电压等特性。但是预倾角的值只有 0.3° 左右,离满足实际应用要求还有一段距离,所以增大预倾角值是我们下一步工作要完成的。

参 考 文 献

- 1 Martin Seadt, Klans Schmitt, Vladimir Kozinkov *et al.*. Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(7): 2155~2164
- 2 A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin *et al.*. Azo polymers for reversible optical storage. 1 poly [4'-[[2-(acryloyloxy) ethyl] ethylamino]-4-nitroazobenzene] [J]. *Macromolecules*, 1992, **25**(8): 2268~2273
- 3 Wayne M. Gibbons, Brian P. McGinnis, Paul J. Shannon *et al.*. Recent progress in optical alignment for liquid crystal displays[C]. *Proc. SPIE*, 1999, **3635**: 32~37
- 4 W. C. Yip, E. K. Prudnikova, V. M. Kozenkov *et al.*. Azo dye materials for the alignment of liquid crystal. SID' 01 Digest, 1170~1173
- 5 Kenji Sakamoto, Kiyooki Usami, Takashi Kanayama *et al.*. Photoinduced inclination of polyimide molecules containing azobenzene in the backbone structure[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(4): 2302~2307
- 6 Liang Zhaoyan, Yan Shi, Ma Kai *et al.*. Study on photo-alignment of cinnamate material 2-(cinnamoyloxy) ethyl methacrylate for LCD using LPPM method by UV-light [J]. *Chin. J. Luminescence*, 1999, **20**(3): 217~223 (in Chinese)
梁兆颜, 阎石, 马凯等. 液晶显示用取向材料聚甲基丙烯酸肉桂酰氧基乙酯的光控取向研究[J]. *发光学报*, 1999, **20**(3): 217~223
- 7 Nobuhiro Kawatsuki, Hiroshi Ono, Hirohumi Takatsuka *et al.*. Liquid crystal alignment on photoreactive side-chain liquid-crystalline polymer generated by linearly polarized UV light[J]. *Macromolecules*, 1997, **30**: 6680~6682
- 8 K. Sakamoto, K. Usami, M. Watanabe *et al.*. Surface anisotropy of polyimide film irradiated with linearly polarized ultraviolet light [J]. *App. Phys. Lett.*, 1998, **72**(15): 1832~1834