

用于液晶取向的掺偶氮类染料的光诱导取向膜*

刘绍锦^{1,2} 张俊瑞^{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 介绍了一种使用聚酰亚胺和偶氮类染料进行液晶光诱导取向技术, 深入研究了代号为 SY04 包含两个偶氮基团的新偶氮类染料. 通过对取向膜偏振吸收光谱的分析, 讨论了这种混合材料光诱导取向机理. 由于聚酰亚胺良好的成膜性使得这种光诱导取向膜具有很好的稳定性, 偶氮类染料的引入使得液晶表面取向更加有序, 从而获得了响应快速, 电光特性优良的液晶盒. 这种取向膜材料同时具有很好的热稳定性及抗紫外稳定性.

关键词 液晶; 光诱导取向; 偶氮类染料

中图分类号 O753+.2 **文献标识码** A

0 引言

目前 LCD 工业中广泛应用的取向技术是摩擦法, 即通过摩擦涂有聚酰亚胺的取向膜使得液晶分子按照一定方向排列. 摩擦取向简便易行, 但是随着薄膜晶体管液晶显示器 (TFT) 以及微显示器件 (LCoS) 的出现与发展^[1,2], 传统的摩擦法暴露出一些局限性. 例如在摩擦过程中容易产生灰尘及静电, 这会对显示质量产生影响; 另外对于曲面或柔性器件等基材, 通过摩擦诱导取向则很困难. 近年来出现了很多种用于液晶取向新方法, 其中最热门的研究是利用偏振紫外光诱导技术进行取向^[3~6]. 这种取向方法是通过使用线性偏振紫外光照射取向膜表面, 使其表面产生各向异性, 从而诱导液晶分子定向排列. 用于光诱导取向的材料主要有聚肉桂酸乙烯酯, 聚酰亚胺, 聚乙烯醇, 偶氮染料等^[7]. 本文介绍了采用聚酰亚胺和一种新型偶氮类染料 (SY04) 混合进行光诱导取向的方法. 如果直接将这种材料用旋涂的方法涂在 ITO 电极基板上, 由于其附着力较弱, 在灌注液晶的时候很容易被冲刷而形成条状缺陷. 为了改善其与基板表面附着能力, 加入了一种聚酰亚胺 (Nissan se3140), 这种材料具有较高的黏度同时对紫外光敏感. 实验证明, 这种混合材料可以形成效果很好的光诱导取向膜. 使用这种取向膜制成的液晶盒具有快速响应特性和较好的电光特性. 同时由于附着力的改善, 液晶灌注时的抗冲刷能力大大增强.

1 实验

将浓度为 1wt% 的偶氮类染料 SY04 (分子结构

如图 1) 溶解于氮-氮二甲基甲酰胺 (DMF) 溶剂中, 再加入体积比为 1:1 的聚酰亚胺酸 (se3140). 将混合溶液以 4000rpm 的转速旋涂于 ITO 玻璃基板上, 放置于烘箱加热 50 min. 之后将基板直接用线偏振紫外光照射 30 min, 基板与光照方向垂直. 光源采用 350 W 超高压汞灯, 取向膜表面处的光功率密度为 1 mW/cm², 偏振片为格兰棱镜. 两块表面经过光诱导取向处理的玻璃基板对盒形成间距为 5.9 μm 的液晶盒, 加热向列相液晶 SLC-6014 到其各向同性温度, 通过毛细作用将液晶灌注到液晶盒中.

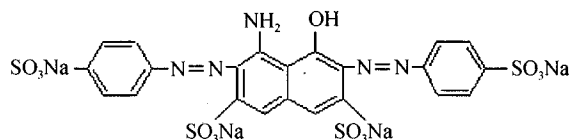


图 1 偶氮染料分子结构 (SY04)

Fig. 1 Chemical structure of azo-dye (SY04)

2 结果讨论

2.1 吸收光谱

实验中, 掺偶氮染料混合材料取向膜在经过偏振紫外光照射后, 产生了光诱导有序性. 为了证实这种现象, 测量了照射前后取向膜的偏振吸收光谱, 测试仪器为扫描分光光度计 (UV3101PC), 基板为石英玻璃, 结果如图 2. 图中 A_x , A_y 分别表示平行和垂直于照射偏振矢量方向的吸收. 由图可以看出, 经过紫外照射后平行偏振矢量方向的吸收降低, 垂直方向吸收增加. 表明在紫外光激发下, 分子转动偶极矩方向改变, 从而减小了平行于偏振矢量方向的吸收^[8]. 在分子重新排列取向后, 两个正交方向的吸收不同, 产生了可以取向液晶分子的各向异性.

* 国家 973 重点基础研究发展计划 (2003CB314704) 资助

Tel: 029-8484268 Email: evsv@sohu.com

收稿日期: 2006-03-16

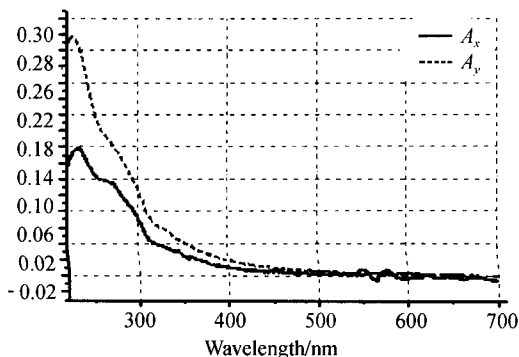
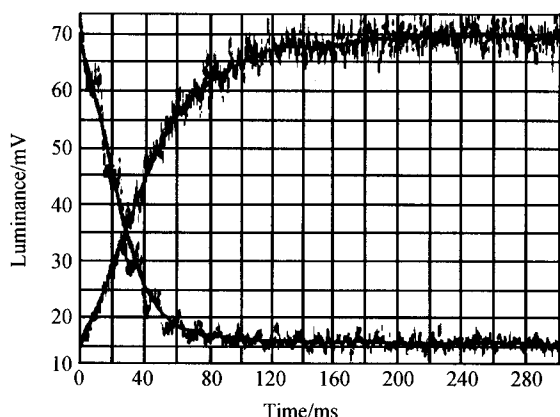


图2 混合取向材料吸收光谱

Fig.2 Absorption spectra of azo-dye SY04& PI se3140

分析这种光诱导取向机理,认为这是一个综合过程,既包括聚酰亚胺的光降解作用又包括偶氮染料在紫外光激发作用下其发色团分子重新排列.对偶氮类染料分子来说,当其分子的转动偶极矩平行于线性偏振紫外光矢量方向时,入射偏振光能量吸收最大^[9].当偶氮分子受到偏振光激发,受激分子将偏离其初始位置发生再排列.偶氮分子将经历一个其分子长轴垂直于偏振光矢量方向的转变,并最



终达到一个新的平衡.在基板表面形成了垂直于偏振光矢量方向的定向排列,产生了吸收各向异性.由于液晶分子和取向膜材料分子间相互作用力,液晶分子产生了规则的取向.

2.2 响应时间

为了对比这种混合材料同单纯聚酰亚胺取向膜取向效果,分别制作了这两种液晶盒并使用液晶分析仪(AUTRONIC-MELCHERS)测试了各自的电光特性.这两种取向膜的响应时间数据见表1,测量的响应时间-透过率曲线如图3.对比图3(a)和(b),很容易发现在相同制作条件下使用偶氮类混合材料取向膜的液晶盒响应时间明显低于聚酰亚胺的响应时间,因此采用这种取向处理的液晶盒具有

表1 不同材料的响应时间

取向膜材料	聚酰亚胺	聚酰亚胺 偶氮染料	聚酰亚胺 (摩擦)
下降时间/ms	83.40	66.24	67.72
上升时间/ms	78.88	31.84	36.63
响应时间/ms	162.28	98.08	104.35

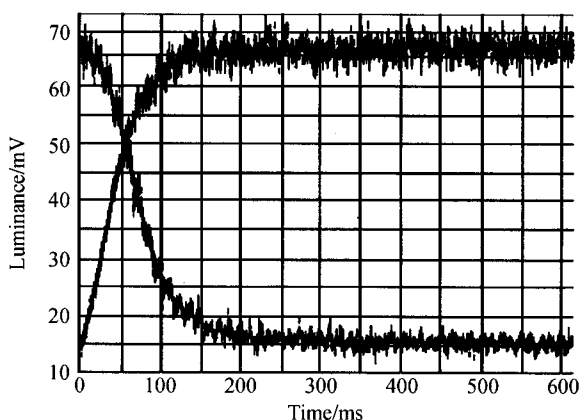


图3 两种材料的响应特性曲线

Fig.3 Response time curve compared

快速响应的特性.

认为这种快速响应特性来自于高质量的液晶取向.液晶的响应速度主要取决于以下两个方面:分子间作用和电场作用,其中包括液晶分子和界面处的相互作用^[10],均匀的取向使得分子与界面作用力方向更加一致,产生较强的作用,提高了响应速度.在偏振紫外光诱导作用下,偶氮染料分子重新排列,同时带动降解的聚酰亚胺分子沿着同一方向排列.这种取向比单纯用聚酰亚胺具有更高的有序度,从而形成了均匀并且排列规则的取向膜.

2.3 电光特性

电光特性是衡量液晶器件显示质量的一个重要指标^[11],测量了该液晶盒的电光响应特性,图4为采用混合材料作取向膜的液晶盒透过率电压曲线.这与相同条件下摩擦法制作的液晶盒有相似的曲

线,只是其阈值电压稍有降低.另外将液晶盒加热到200℃半小时后降至室温,其电光特性曲线没有发生明显变化.

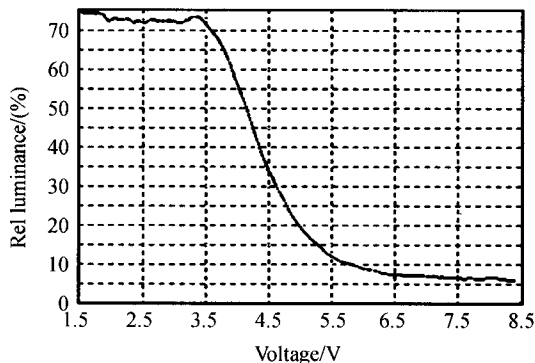


图4 TN液晶盒的透过率-电压曲线

Fig.4 Transmission-voltage curve of TN LCD

2.4 方位锚定能

采用由 T. Akahane^[12] 等人提出的方法测量了方位锚定能, 计算锚定能公式为

$$W_A = \frac{2K_{22}\phi_t}{d \sin 2(\phi - \phi_t)}$$

式中 ϕ, ϕ_t, K_{22}, d 分别是 90° , 扭曲角, 液晶的扭曲弹性常量及盒间距. 首先制作一个间距为 $5.9 \mu\text{m}$ 扭曲角为 90° 的向列相液晶盒, 然后分别测量所需要的物理量. 对于经过 20 min 偏振紫外光照射的液晶盒 ϕ_t 大小为 88.5° , 通过计算得到混合材料取向膜表面方位锚定强度为 $W_A = 6.6 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$, 这一数值已经和使用摩擦法取向锚定强度大小相当. 随着曝光时间的增加, 锚定强度略有增长, 但是当曝光时间足够长时, 方位锚定强度不再有明显增长达到饱和.

2.5 偏振光曝光能

图 5, 图 6 分别是对比度、响应时间同曝光能间的变化关系曲线. 由图可以看出, 整体上对比度随曝光能的增加而提高, 当曝光时间达到一定长度取向膜获得足够的曝光能后, 对比度达到饱和不再有很大的变化. 当曝光时间较短时具有较快的响应速度, 这是由于其表面锚定作用较小, 液晶分子较容易发生改变, 但同时由于锚定作用较弱取向质量不高, 因而对比度很差. 当曝光时间超过一定长度, 响应

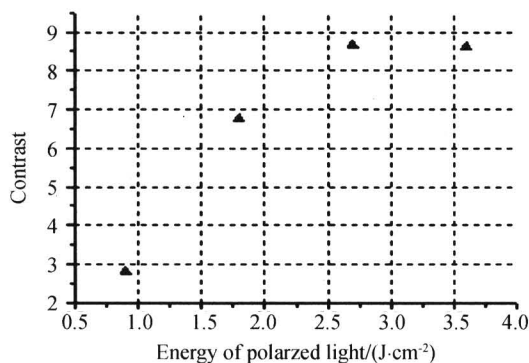


图 5 对比度随曝光能量变化

Fig. 5 Contrast-energy of polarized light curve

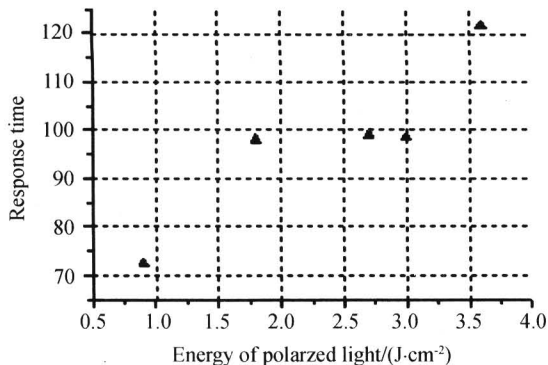


图 6 响应时间随曝光能量变化

Fig. 6 Response time-energy of polarized light curve

时间会因锚定强度的增加而增长, 但是其对比度不会有明显的提高, 因此选择一个合理的曝光时间对提高器件的显示性能有很大的帮助.

2.6 稳定性

2.6.1 热稳定性

对于液晶显示而言, 取向膜的热稳定性是衡量器件性能的一个非常重要的指标. 在液晶器件加工过程中存在许多热处理过程, 例如液晶灌注时的热处理、封盒时的热固化等. 在这些热处理过程中器件排列质量不应该被改变.

本文采用的掺偶氮类混合材料取向膜具有较高的热稳定性. 图 7 显示了在一定温度加热一定时间后液晶盒的偏光显微照片. 从照片中可以看出, 在 200°C 高温下加热一小时后液晶盒取向仍然是均匀和无改变的. 在加热处理后对方位锚定能和对比度进行了测量, 结果表明没有发生大的改变, 取向膜表现出了良好的热稳定性.

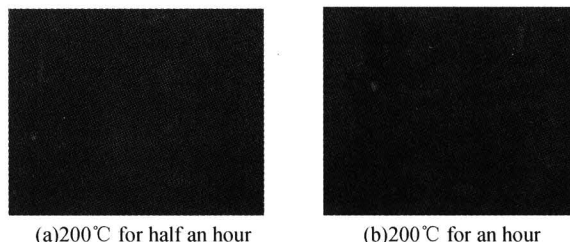


图 7 样品的偏光显微镜照片

Fig. 7 Photograph by polarizing optical microscopy

2.6.2 抗紫外稳定性

同摩擦法取向相比光诱导取向会出现光化学稳定性的问题. 也就是说, 取向以后的基板表面如果再次经过光偏振矢量方向不同的紫外光照射后, 是否改变其易取向轴方向. 在实验中采用混合材料作为取向膜, 将紫外光偏振矢量方向旋转 90° 后第二次照射到基板表面, 结果显示液晶分子会完全按照第二次光诱导产生的易取向轴方向排列. 这种特性非常适合于通过改变紫外光偏振方向控制产生多畴液晶排列. 同时, 由于这种混合材料只对波长小于 300 nm 的紫外光敏感, 这恰恰是通常 ITO 玻璃不能透过的波段, 因此 ITO 玻璃为取向膜光稳定性提供了天然的保护.

3 结论

本文报道了一种适用于光诱导取向的掺偶氮类染料的取向膜材料及其取向方法. 吸收光谱的分析表明, 通过线偏振紫外光的照射分子的各向异性被诱导, 获得了排列良好的取向. 这种混合材料取向膜能提供高质量并且稳定的液晶取向, 方位锚定能

的测量表明其具有同传统的摩擦聚酰亚胺取向相媲美的方位锚定强度. 通过这种取向处理的液晶盒显示出快速响应特性, 具有应用于微显示器件的潜力.

参考文献

- 1 申溯, 余俊. 一种反射式扭曲向列型液晶显示优化设计的新方法. 光子学报, 2005, **34**(4): 520~524
Shen S, She J. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(4): 520~524
- 2 任常愚, 孙秀冬. 向列相液晶动态全息存储特性的研究. 光子学报, 2005, **34**(5): 785~788
Ren C Y, Sun X D. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(5): 785~788
- 3 Umanskii B A, Novoseletskii N V, Torgova S I, *et al.* Photo-Alignment of Liquid Crystals by Azodyes. 2003 SID 03 Digest, 617~619
- 4 Kwok H S, Yip W C, Chigrinov V, *et al.* Photo-induced alignment materials and method for LCD fabrication. US Patent, Appl. No 165050. 2003
- 5 Nishikawa M, Kosa T, West J L. Effect of Chemical structures of polyimides on unidirectional liquid crystal alignment produced by a polarized ultraviolet-light exposure. *Jpn J Appl Phys*, 1999, **38**(3): 334~337
- 6 O' Neill M, Kelly S M. Photoinduced surface alignment for liquid crystal displays. *J Phys D: Appl Phys*, 2000, **33**(10): 67~84
- 7 Takada H, Akiyama H, Takatsu H, *et al.* Aligning Layers of Azo Dye Derivatives for Liquid Crystal Devices. 2003 SID 03 Digest, 620~623
- 8 Schonhoff M, Mertesdorf M, Losche M. Mechanism of photoreorientation of azobenzene dyes in molecular films. *J Phys Chem*, 1996, **100**(18): 7558~7565
- 9 Kwok H S, Khazimullin M, Chigrinov V G. Mechanism of LCD photoalignment. *SPIE*, 2002, **4799**: 160~169
- 10 马颖, 张方辉, 盛锋, 等. 液晶显示器摩擦取向技术的新发展. 液晶与显示, 2003, **18**(4): 279~285
Ma Y, Zhang F H, Sheng F. *et al.* *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2003, **18**(4): 279~285
- 11 王谦, 余飞鸿, 等. 扭曲相列型 LCD 电光特性计算的理论究. 光子学报, 2000, **29**(4): 330~337
Wang Q, Yu F H, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(4): 330~337
- 12 Akahane T, Kaneko H, Kimura M. Novel method of measuring surface torsional anchoring strength of nematic liquid crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1996, **35**(8): 4434~4437

Azo-dye dopant Photo-Induced Aligning Layer for Liquid Crystal Cells

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

¹ Chinese Academy of Sciences; Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Changchun 130033

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

Received date: 2006-03-16

Abstract A photo-induced alignment technique using polyimide and azo-dye dopant was described. The new azo-dye material named SY04, which contained two azo groups, was studied. The photo-induced alignment mechanism was investigated by analyzing the polarized absorption spectra. In order to improve the stability of the photo-aligned film, a sort of polyimide material was mixed. The new azo-dye dopant aligning layer produced a high qualitative surface alignment, which resulted in fast response performance and good electro-optical performance. This alignment material provided good thermo-stability and was stable under weak UV irradiation as well.

Keywords Liquid crystal; Photo alignment; Azo-dye



Liu Shaojin was born in 1979 in Shanxi province. He received the bachelor degree in the Department of Optical Engineering in Changchun University of Science and Technology. Now he is a graduate of the Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences and engaged in research of liquid crystal physics and displays.