

文章编号: 1007-2780(2006)05-0456-04

一种新型液晶垂直取向膜

张伶俐^{1,2}, 姚丽双^{1,2}, 费春红^{1,2}, 吕凤珍^{1,2}, 宋 静^{1,2}, 彭增辉¹, 宣 丽¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033, E-mail: peng@ciomp.ac.cn;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用离子沉积法在玻璃基板表面制备了十四烷基磺酸盐自组装膜, 用带有该自组装膜的基板制成的液晶器件呈现出垂直取向效果。通过自组装反应过程分析, 认为自组装膜表面的纵向沟纹引起了液晶的垂直排列。实验发现, 当自组装膜烷烃碳链长度大于 11 个 C 原子就可获得垂直取向。这种取向膜制作过程简单、热稳定性好, 非常有望应用于多畴垂直取向模式的液晶显示器。

关 键 词: 液晶; 垂直取向; 自组装膜**中图分类号:** O753.2 **文献标识码:** A

1 引 言

相比于传统的阴极射线管显示器, 液晶显示器(LCD)具有无辐射、低功耗、易于平板化等优良的性能, 在信息显示领域中得到了极其广泛的应用, 已经无可置疑地成为平板显示器的主流产品。但在 LCD 逐渐普及的过程中, 人们也逐渐发现它有视角窄、响应速度慢等缺点, 这在一定程度限制了 LCD 的广泛应用。研究人员围绕这些问题提出了多种解决方案, 例如多畴垂直排列(MVA)^[1]、共面转化(IPS)等显示模式可以显著改善 LCD 的显示视角^[2,3], 同时 MVA 模式可以在一定程度上提升响应速度。因而, 液晶垂直取向研究就显得很有意义。

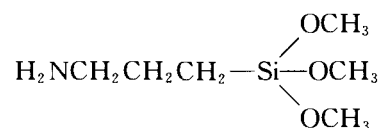
传统的垂直取向方法包括以下几种: 蒸镀 SiO₂ 法^[4]、LB 膜法^[5]、高分子旋涂法^[6]。而工业生产上多采用涂覆带有烷基链的聚酰亚胺(或聚酰胺酸)高分子膜实现。这一制备过程需要高温亚胺化处理, 操作复杂。同时高温的热处理过程限制了基板的选择, 例如难以在塑料基板上制备相应器件。于涛等人^[7]使用一种含氟小分子单体低温光聚合的方法成功制备了垂直取向膜, 取向效果和取向稳定性很好。本文提出了一种自组装膜制备液晶垂直取向膜的方法, 通过玻璃基板在

烷基磺酸钠水溶液中浸泡进行自组装反应的方法成功制备了向列相液晶垂直取向膜。

2 实 验

自组装膜的制备过程如下: 将洁净的玻璃基板置于热 Piranha 溶液中处理 1 h, 取出后用去离子水冲洗, 110 °C 烘干; 然后用 3-氨丙基-三甲氧基硅烷(Aldrich Co., 分子式见图 1)的二甲苯溶液处理基板表面, 再于甲苯、乙醇和水中依次超声清洗 1 min; 将带有氨基的基板浸入 0.1 mol/L 的盐酸溶液中 30 min, 使氨基质子化而带有正电荷^[8]; 再将带正电荷的基板浸泡于 0.1 mg/mL 的十四烷基磺酸钠(Alfa Co.)水溶液中, 20 min 后取出, 水洗, 高纯氮气吹干。

液晶器件制作方法如下: 将两片带有自组装膜的玻璃基板(20 mm×25 mm×1.1 mm)直接



3-氨丙基-三甲氧基硅烷

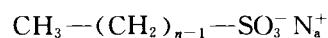
*n* 烷基磺酸钠

图 1 实验所用材料的结构式

Fig. 1 Chemical structures of experimental materials

收稿日期: 2006-01-16; 修订日期: 2006-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50473040); 吉林省科技厅基金(No. 20050520)资助项目

组成液晶盒,两片基板间放置 40 μm 的隔垫物, AB 胶封盒,然后在各向同性态下注入向列相液晶 TEB30A(石家庄实力克公司),自然冷却,使用偏振片正交的偏光显微镜观察取向效果(新天公司)。采用 LCT-5016C 型液晶器件综合测试仪(北方液晶公司)测定预倾角。

3 结果与讨论

3.1 垂直取向效果

实验中,采用偏光显微镜观察法来确定所制备器件中液晶的取向方向。图 2(a)为器件在偏振片正交时的照片,放大倍率为 125 倍,从照片中

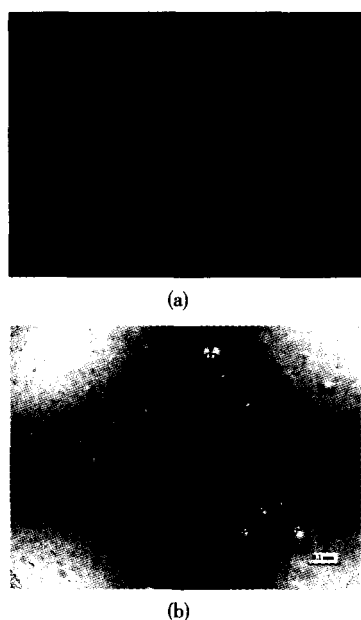


图 2 液晶器件偏光显微镜照片

Fig. 2 Optical micrographs of liquid crystal cell with the vertical alignment film

可看出液晶盒呈现一种全黑的状态。当旋转显微镜载物台时,视野中始终呈现黑态,这说明液晶盒中的液晶没有对入射光发生双折射作用。接着,在正交偏振片存在的条件下使用了锥光系统,偏光显微镜照片见图 2(b),随着转台的转动,黑“十”字形的图案不受转动影响,始终位于两个偏振片的偏振方向上,综合这两种效果说明器件中的液晶处于垂直取向状态^[9]。在偏光显微镜照片中,我们也发现了一些点状缺陷,这是由于在制盒过程中引入了灰尘颗粒而造成的取向缺陷,如果采用更严格的超净条件完全可以避免这些缺陷。

3.2 自组装膜垂直取向液晶的原因

实验中选择的基板为玻璃基板,经过 Piranha 溶液清洗后基板表面将带有大量的羟基。当该基板浸入 3-氨基丙基-三甲氧基硅烷溶液中时,表面的羟基悬键与甲氧基硅烷发生自组装反应,基板最终的表面形态变为氨基结构(见图 3(a));采用盐酸溶液浸泡的方式可非常容易地将表面的氨基转化为铵盐,得到的表面结构为图 3(b);接着将基板浸泡于十四烷基磺酸钠水溶液时,水溶液中的磺酸盐和基板表面的铵盐将发生反应沉积在基板表面。基板表面具有一定的铵密度,烷基磺酸盐在基板表面会不断沉积。由于十四烷基磺酸盐分子之间的排斥作用,最终将形成烷烃端基伸展在垂直方向上的自组装薄膜(见图 3(c))^[10]。这些伸展方向垂直于基板的烷基链,造成了基板表面具有纵深方向的凹槽结构,根据液晶排列的沟纹理论,基板表面的液晶会形成垂直排列。此外,也可从表面能的角度考虑,由于在基板表面引入了长烷基链,致使基板表面的极性表面能降低,最终导致液晶在取向膜表面垂直取向。

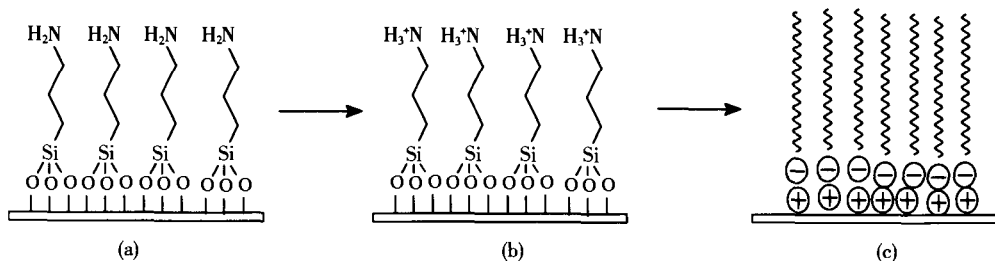


图 3 石英基板表面分子结构的转化

Fig. 3 Conversion of the superficial chemical structure on the substrate

为了进一步探讨烷基磺酸盐自组装膜垂直取向的原因,实验中制备了一系列碳链长度(结构式

中 n 值不同)的自组装薄膜。这些自组装膜的取向效果见表 1。从表中可知,当碳链长度小于 11

个碳原子时,取向膜对液晶的取向作用呈混乱状态;当碳链长度大于等于 11 时取向表现为垂直取向。Nakagawa 等人关于自组装形成的实验^[11]已证实,当自组装膜表面分子的链段长度大于某一临界值时,所有的成膜分子都可与基底结合,碳链间由于存在范德华力作用最终形成有序的自组装膜;当碳链长度小于该临界值时,由于碳链长度短导致范德华力作用小,成膜分子在聚集过程中容易发生倾斜,表现出无序性,最终不能形成高有序自组装薄膜。在本实验中,当碳链长度小于 11 时自组装膜表面无序的分子足够多而不能使液晶分子均匀地垂直排列。更多的实验及探讨正在进行中。

表 1 不同烷烃链长度的自组装薄膜的取向效果及热稳定性

Table 1 Alignment property of self-assembled film with different alkyl length

碳链长度	取向方向	取向效果
<11	混乱	N/A
11	垂直	均匀
12	垂直	均匀
14	垂直	均匀
16	垂直	均匀

3.3 取向膜的热稳定性

热稳定性对于液晶取向膜实用化有着非常重要的意义,通常要求薄膜的热稳定性高于 100 °C,这样才能在器件制作的液晶灌注环节还保持其取向特性。实验中,采用带有十四烷基磺盐自组装膜的玻璃基板制成液晶器件,灌注液晶,一定温度下在烘箱中热放置 10 min,测定器件预倾角的方法来判定取向膜的热稳定性。图 4 给出了一系列

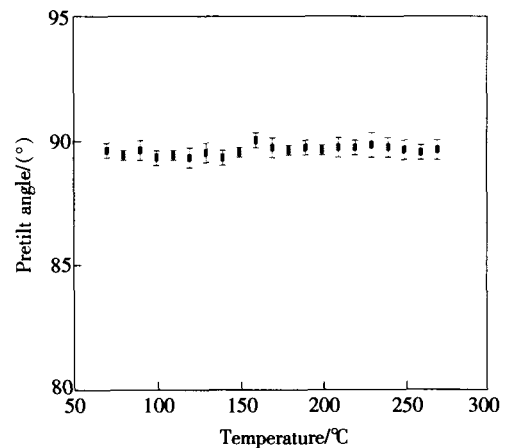


图 4 不同热处理温度下取向膜的预倾角

Fig. 4 Pretilt angle of the vertical alignment film under different process temperature

温度下热处理后器件的预倾角度值。由图可知,在 70 ~ 270 °C 的温度范围内,经过热处理的器件中液晶的预倾角一直保持在约 90 °。而且,在偏光显微镜下观察经过热处理的器件,发现取向仍很均匀(为全黑态)、缺陷少。这是因为磺酸根离子和基板表面的铵离子之间存在强的静电作用力,适度加热并不能破坏这种有序结构。

4 结 论

采用离子沉积的方法可在玻璃基板表面制备 n 烷基磺酸盐的自组装膜。当 $n \geq 11$ 时,这种自组装膜就可以诱导向列相液晶垂直排列。该自组装沉积过程的反应时间短,材料用量极小,制成的取向膜热稳定性可达 270 °C。此外,这种自组装膜可方便地制备在石英、硅、玻璃、ITO 的表面,实用化过程中没有特殊的基板需求。因此,相对于其他的垂直取向法,这种自组装垂直取向膜是一种很有特色和应用潜力的取向方法。

参 考 文 献:

- [1] 黄锡珉. 显示技术新进展 [J]. 液晶与显示, 2000, 15 (1): 1-5.
- [2] 牟强. 液晶电视的广视角技术 [J]. 液晶与显示, 2005, 20 (1): 67-71.
- [3] 任芝, 张志东. 手性垂直排列液晶盒的视角特性 [J]. 液晶与显示, 2005, 20 (1): 32-36.
- [4] Hiroshima K. Controlled high-tilt-angle nematic alignment compatible with glass frit sealing [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, 21(12): L761-L763.
- [5] Collins J, Funfschilling D, Dennin M. Langmuir Blodgett films of arachidic acid and a nematic liquid crystal: Characterization and use in homeotropic alignment [J]. *Thin Solid Films*, 2006(2), 496(2):601-605.

- [6] Akiyama H, Limura Y. Homeotropic alignment properties of nematic liquid crystal on UV-exposed alignment film [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(7B): L765-L768.
- [7] 于涛,彭增辉,阮圣平,等. 单体光交联制备液晶垂直取向膜 [J]. *物理学报*, 2004, 53(1): 316-319.
- [8] Mao G, Tsao Y, Tirrell M, *et al.* Self-assembly of photopolymerizable bolaform amphiphile mono- and multilayers [J]. *Langmuir*, 1993, 9(12): 3461-3470.
- [9] Gupta V, Abbott N. Uniform anchoring of nematic liquid crystals on self-assembled monolayers formed from alkanethiols on obliquely deposited films of gold [J]. *Langmuir*, 1996, 12(10): 2587-2593.
- [10] Decher G, Hong J D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces [J]. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, 1991, 46: 321-327.
- [11] Nakagawa T, Soga M. Contact angle and atomic force microscopy study of reactions of n-alkyltrichlorosilanes with muscovite micas exposed to water vapor plasmas with various power densities [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36(11): 6915-6921.

Novel Vertical Alignment Film for Nematic Liquid Crystals

ZHANG Ling-li^{1,2}, YAO Li-shuang^{1,2}, FEI Chun-hong^{1,2},
LU Feng-zhen^{1,2}, SONG Jing^{1,2}, PENG Zeng-hui¹, XUAN Li¹

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China, E-mail: peng@ciomp.ac.cn;

2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract

A self-assembled film of *n*-tetradecyl sulfosalt was fabricated in aqueous solution. The nematic liquid crystals could be aligned vertically on the glass substrate with the self-assembled film. By analysis of the chemical reaction of film-forming, it indicated that ordered vertical topography induced homeotropic alignment. If the alkyl group length was larger than 11C, the self-assembled film would induce vertical alignment. This type of alignment film can be fabricated easily, and has good thermal-stability. It has some potential to be used in multi-domain-vertical (MVA) display.

Key words: liquid crystals; vertical alignment; homeotropic alignment; self-assembled film

作者简介:张伶俐(1980-),女,河南新乡人,博士研究生,主要从事液晶器件物理与材料化学方面的研究。