

基于 LB 技术的液晶分子定向研究

朱扬明 陆祖宏 韦钰*

(东南大学分子与生物分子电子学实验室,南京 210096)

[摘要] 液晶分子定向不仅具有重要的实用价值,而且也是一个非常重要的理论问题。本文综述 LB 膜诱导液晶分子垂面、沿面、倾斜排列和液晶在 LB 膜上锚定转变等方面的研究进展。

[关键词] 液晶,液晶定向,液晶锚定相变,LB 膜

1 引言

由于低电压、低功耗、适于平板显示等优点,液晶显示器件受到人们日益广泛的重视。液晶材料、液晶盒制备以及液晶定向技术是液晶器件的三项关键技术。

液晶很容易受它所接触的基片的影响而规则取向,这就是所谓的定向或锚定。相对于液晶-基片界面,长棒形的液晶分子取向可分为沿面、垂面和倾斜三种基本形式。除在 PDLC 型器件中外,几乎所有的液晶器件中均要求非工作状态的液晶分子均匀一致地取向。

早在 1911 年, Mauguin 就发现液晶在解理的晶体(如云母)表面可规则沿面排列。60 年代后期,液晶的许多电光效应相继被发现,进而获得了应用。在此期间,液晶的定向技术得到了蓬勃发展,物理吸附、化学吸附、摩擦处理、气相沉积等方法相继提了出来^[1]。近年来也有一些新方法报道,如用偏振光使小分子定向聚合^[2],用 LB(Langmuir-Blodgett)技术制备定向层^[3]等等。在所有这些方法中, LB 技术引起了研究人员的普遍兴趣。事实上,早在 1978 年 Hiltrop 等人就用 LB 技术沉积表面活性剂来定向液晶^[4],1984 年有人提出可用液晶定向技术来表征 5 层以下的 LB 膜^[5]。这些早期工作一般都是用 LB 技术诱导液晶垂面排列,由于缺少必要的成膜技术及成膜条件,在当时用 LB 技术实现液晶的沿面排列是不可能的。

聚酰亚胺(PI)具有良好的热、机械和化学稳定性,工业上很早就用 PI 摩擦膜来定向液晶^[6]。近几年,PI LB 膜已成为一个研究热点,提出了许多制备方法^[7,8]。1987 年日本研究人员最先用 PI LB 膜来诱导向列相液晶和铁电液晶^[3,9]。表面稳定的铁电液晶器件,由于定向层超薄有序,可工作在低电压下,且双稳特性得到明显改善,从此,用 LB 膜技术来定向液晶引起了人们较广泛的兴趣。与此同时,液晶定向机理的研究也变得容易了,这是因为 LB 膜是在分子层次上可控的有序膜,与一些表面检测技术如原子力显微镜、扫描隧道显微镜等结合起来,研究表面、界面的特性,便于阐明液晶定向的物理基础。我们实验室于 1991 年开始开展这方面的工作。本文综述国内外 LB 技术定向液晶的状况,首先介绍 LB 膜和 LB 膜技术。

* 中国工程院院士。

本文于 1994 年 12 月 24 日收到。

国家自然科学基金资助项目。

2 LB膜技术

许多表面活性剂和聚合物分子可在液面上铺展成单分子层膜,由于Langmuir最早对此单分子膜作了深入的研究,故称作Langmuir膜。单分子膜的状态可通过改变它所占有的面积予以控制,分子密度和成膜材料的选择有较大的自由,加之气液界面是二维各向同性的,因此Langmuir膜是一个非常理想的可控物理模型,便于研究低维系统中的现象(如相变等)。

可把Langmuir膜转移到固体基片上,连续转移则可得到多层膜。Langmuir和Blodgett最早开展了这项工作,因而称为LB膜。转移LB膜的技术也称作LB膜技术^[10]。一般转移单分子膜的方式有两种,即水平累积和垂直累积。根据膜的结构,LB膜可分为X,Y,Z型。

3 垂面排列

非工作状态下,在一些器件中需要液晶分子作垂面排列,如早期的动态散射器件,近年提出的四波混频器件等。用LB技术诱导液晶垂面排列是几种排列中最容易实现的,Hiltrop和Stegemyer就是用表面活性剂(磷脂)作LB材料来诱导液晶垂面排列的^[9],其它可以诱导液晶垂面排列的表面活性剂有花青染料、硬脂酸等。

Hiltrop等人发现,在磷脂的沉积密度较低时,液晶分子垂面排列;在沉积密度较高时,液晶分子的指向矢与基片法向成一小角度^[4],他们认为这是空间位阻效应造成的,当磷脂密度较高时,分子间隙小,液晶分子很难穿插在定向层中。最近,Fang等人用扫描隧道显微镜对磷脂LB膜的观察支持这样的假设^[11]。另有实验提示,极性取向剂与液晶分子间的极性相互作用在液晶分子定向中发挥了一定的作用。

几乎所有报道的诱导液晶分子垂面排列的LB材料均为小分子,而小分子LB膜的稳定性较差。另外,液晶和取向剂分子间的相互作用也使定向特性变坏。解决这一问题可以采取以下方法:一是用框架分子稳定小分子;另外也可用侧链聚合物材料作LB分子。我们用侧链聚合物液晶LB膜实现了液晶分子的垂面排列,稳定性非常好^[12]。

4 沿面排列

在大多数液晶显示器件(如扭曲和超扭曲向列相液晶器件)中都要求液晶分子沿面排列,且通常用摩擦PI膜作定向层。一般认为,摩擦膜的定向机理是摩擦引起的沟槽^[6](或规则取向的聚合链)和液晶间的相互作用^[13],也有人认为表面静电对液晶定向也具有一定的影响^[14]。事实上,在一个液晶盒中定向机理很复杂,往往不是一种因素决定液晶排列方向的。我们最近用原子力显微镜对摩擦聚合物膜的观察支持这种看法。实验表明,摩擦不仅在聚合膜表面引起划痕,而且也使聚合物聚集体规则排列在摩擦方向^[15]。

用LB技术诱导液晶分子沿面排列,一般选择PI LB膜^[3,8,9],也有用聚酰胺酸^[16]或酞菁LB膜^[17],热解的PI LB膜的定向能力也很优良^[18]。由于PI没有双亲性,难以成膜,一般用聚酰胺酸和胺,按适当比例在合适溶剂中混合形成聚酰胺酸胺盐,先制备聚酰胺酸胺盐LB膜,然后用加热或化学处理的方法把聚酰胺酸胺盐LB膜转化成PI LB膜。PI对液晶的定向作用是短程力(不大于单层膜厚度)^[19],液晶分子锚定在垂直成膜方向,且倾角小于0.3度。为诱导均匀一致的排列,PI LB膜的层数应不小于3,以屏蔽基片对液晶定向的影响^[9]。

一个很自然的猜测是,液晶在PI LB膜上的定向机理类似于在摩擦PI膜上的机制。然而电镜对PI LB膜的大范围观察并未看到沟槽^[20],这说明此时沟槽的作用并不存在。在小范围扫描隧道显微镜观察却发现PI分子链规则排列在提膜方向^[21],用谱学方法也得到了类似的结论,这表明规则链取向是液晶定向的主要机制。对液晶单层膜在PI LB膜上锚定结构的扫描隧道显微镜观察^[20],也支持这种看法,与Geary等人的预期结果^[13]一致。

为了理解为何LB膜中PI分子链平行于提膜方向,我们提出了考虑提膜影响的on-lattice^[21]和off-lattice^[22]随机行走模型,模拟结果与实验结果定性地相符。这也可以从流动排列模型^[23]来理解,在提膜时,单分子膜受到一沿提膜方向的剪切力,该剪切力使聚合物链沿提膜方向重新排列。

很显然,垂直成膜效率不高,为提高效率,水平成膜是较理想的选择。另一个支持选用水平成膜的根据是:在垂直法制备的LB膜中,LB膜的各向异性依赖于基片的大小及在基片上的几何位置^[24],当基片尺寸较大时,基片中央与边缘部分聚合物分子链的有序性很不一样。然而,传统的水平成膜又有其固有的缺点。考虑到PI分子链有一定的刚性,作为初级近似,我们用Onsager刚棒模型对聚合物在液面上的行为作些分析^[19]。随着分子所占面积的减少,在局域刚棒分子倾向于平行排列,而在大范围内,由于气液界面是各向同性的,聚合物链没有一择优取向,这样,企图用水平法制备优良的定向层是不可能的。因而可以预料,若用一各向异性的气液界面来支撑聚合物膜,情况将会得到改善。我们用本实验室发明的流动亚相成膜装置^[25,26]成功地实现了上述想法。该装置用一单向流动的水流作亚相,该水流在单分子膜下面“摩擦”,使聚合物链规则排列在水流方向,这类似于工业上常用的摩擦聚合物膜的方法。在此槽上,我们用水平法制备了PI LB膜,实现了液晶分子均匀取向^[27]。

5 倾斜排列

液晶分子的倾斜排列(指与基片切向成一较小角度)对于扭曲、超扭曲向列型等液晶显示器件的电光特性具有重要的影响。因此,就实际应用而言,更希望能用LB膜技术实现液晶分子的倾斜排列。目前,这方面的工作还不多。有人曾把能诱导液晶垂面排列的材料(如侧链较长的酞菁)和能诱导液晶沿面排列的材料(如侧链较短的酞菁)混合成的LB膜^[17],可诱导液晶倾斜排列。实际上,这样得到的是排列的(宏观)平均效果。由于相分离,此两种材料在LB膜中是分相的,这样就很难实现液晶分子均匀的倾斜排列,即倾角不是与位置无关的。另一报道用LB膜实现液晶倾斜排列的方法是:用侧链型聚合物分子作LB材料,先制备聚合物LB膜,在LB膜表面,侧链是与基片表面垂直的;然后,单方向摩擦此LB膜,摩擦后侧链将向一个方向倾斜,控制摩擦强度就可以控制侧链的倾斜程度,进而控制了液晶的预倾角^[28]。无疑,此方法可以得到均匀的倾角,但制备方法复杂。

6 锚定转变

按照现在的普遍看法,液晶分子的锚定方向依赖于液晶-基片界面的若干参数,当这些参数改变时,液晶的锚定方向也可能跟着变化,此现象称作锚定转变^[29]。锚定转变具有相变的一般特征,因而有时也称为锚定相变。锚定转变不仅具有重要的基础研究价值,同时也具有非常重要的实际意义,它可从宏观及微观上揭示液晶锚定的物理机制,并是新一代信息记录介质的

工作原理。

目前研究的与LB膜有关的锚定相变的典型系统有:(1)SiO₂表面沉积一层磷脂,并用来取向液晶^[30]。改变系统的温度,可以改变液晶的锚定方向,当温度接近向列相的各向同性转变点时,液晶分子的锚定方向可以在垂面和沿面,或垂面和倾斜排列间转变。该系统最初并未用LB膜技术来沉积磷脂^[31],但也得到类似结果。(2)用LB膜技术组装含偶氮基团的LB膜并用来取向液晶^[32]。当用适当波长的偏振激光照射时,可使偶氮基团发生顺反异构化^[33],不同空间结构的分子就可以诱导不同的液晶排列,如垂面或沿面。有人建议,该锚定转变可用来作信息记录介质。同样,在最近报道的实验中也未用LB技术组装定向层^[34]。(3)用不同侧链长度的酞菁作LB材料,以此LB膜作液晶的定向层^[17]。实验发现,在侧链较长时,液晶分子垂面排列;侧链较短时,液晶分子则倾向沿面取向;对中间长度的侧链,液晶分子倾斜排列,倾角可以连续变化。该工作与70年代Porte报道的结果^[35]类似,只是Porte采用了不同的表面活性剂和不同的沉积方法。(4)最近我们完全借助于LB技术构建了两个模型系统,研究定向层分子构象变化与液晶锚定相变的关系^[36,37],利用LB膜技术可以控制一些单分子膜中分子材料的构象^[38]。我们发现,某些情况下构象变化可以诱导液晶锚定转变,而某些情况下则不能。

液晶锚定转变是当前的一研究热点,然而,其机理却不很清楚。LB技术可以方便地改变基片与液晶间的界面参数,因此,可以预料,LB技术和锚定相变的结合将进一步阐明液晶锚定和锚定转变的物理基础。

7 存在问题及展望

液晶定向具有重要的基础研究和应用研究价值,用LB膜技术诱导液晶排列受到科技人员的重视。目前,诱导液晶垂面和沿面排列的方法基本成熟,某种程度上也可以对不同材料诱导液晶排列的类型做出预测,但就基础研究而言,定向机理还未最后弄清,定量甚至半定量的结果尚未建立,值得进一步研究。就实际应用而言,尽管流动亚相成膜方法具有良好的前景,但还有问题尚待解决,特别是如何用LB技术实现液晶的倾斜排列还未受到应有的重视。用LB膜定向铁电液晶也是一个值得注意的方向。考虑到LB膜可控等特点,我们预料,LB技术必将在制备可控的液晶定向层方面发挥其应有的基础研究和实际应用价值。

参 考 文 献

- [1] Castellano J A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, **94**: 33.
- [2] Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 2155.
- [3] Nishikata Y, Morikawa A, Takiguchi Y, *et al.* *Nippon Kagakukaishi*, 1987, **11**: 2174.
- [4] Hiltrop K, Stegemyer H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, **49**: 61.
- [5] Staromlynska J, Saunders F C, Smith G W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1984, **109**: 14.
- [6] Mosley A, Nichilas B M, Gass P A. *Display*, 1987, **8**: 17.
- [7] Kakimoto M, Suzuki M, Konishi T. *et al.* *Chem. Lett.*, 1986: 823.
- [8] Baker S, Seki A, Seto J. *Thin Solid Films*, 1989, **180**: 263.
- [9] Ikeno H, Oh-saki A, Nitta M, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**: L475.
- [10] Roberts G. *Langmuir-Blodgett Films* (Plenum Press, New York, 1990).
- [11] Fang J Y, Lu Z H, Wang L, *et al.* *Phys. Lett. A*, 1992, **166**: 373.
- [12] Zhu Y M, Zhu P, Wei Q H, *et al.* *Phys. Lett. A*, 1993, **176**: 141.

- [13] Geary J M, Goodby J W, Kmetz A R, *et al.* J. Appl. Phys., 1987, **62**: 4100.
- [14] Sugimura A, Ouyang Z C. Liq. Cryst., 1993, **14**: 319.
- [15] Zhu Y M, Wang L, Lu Z H, *et al.* Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 49.
- [16] Sasaki T, Fujii H, Nishikawa M. Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**: L632.
- [17] Ichinose H, Suzuki M, Goto T. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1991, **203**: 25.
- [18] Fang J Y, Lu Z H, Wei Y. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, **226**: 1.
- [19] Zhu Y M, Wei Y. J. Appl. Phys. (to be published).
- [20] Fang J Y, Lu Z H, Min G W, *et al.* Liq. Cryst., 1993, **14**: 1621.
- [21] Zhu Y M, Lu Z H, Wei Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: L1462.
- [22] Zhu Y M, Lu Z H, Wei Y. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, **238**: 125.
- [23] Karg P, Petrov A G, Sackmann E, *et al.* J. Mol. Electr., 1990, **6**: 21.
- [24] Minari N, Ikegami K, Kuroda S, *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 1989, **56**: 222.
- [25] Zhu Y M, Lu Z H, Qian F, *et al.* Phys. Rev. E, 1994, **49**: 521.
- [26] Lu Z H, Fang J Y, Gu N, *et al.* J. Colloid Interface Sci., 1993, **156**: 462.
- [27] Zhu Y M, Lu Z H, Qian F, *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 3432.
- [28] Seo D S, Muroi K I, Kobayashi S. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1992, **213**: 223.
- [29] Jerome R. Rep. Prog. Phys., 1991, **54**: 391.
- [30] Komitov L, Stebler B, Gabrielli G, *et al.* Mol. Cryst. Liq. Cryst. (preprint).
- [31] Flatischler K, Komitov L, Lagerwall S T, *et al.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1991, **198**: 119.
- [32] Seki T, Sakuragi M, Kawanishi Y, *et al.* Langmuir, 1993, **9**: 211.
- [33] Iwamoto M, Majima Y, Naruse H, *et al.* Nature, 1991, **353**: 645.
- [34] Gibbons W M, Shannon P J, Sun S T. *et al.* Nature, 1991, **351**: 49.
- [35] Porte G. J. Phys. (Paris), 1976, **37**: 1245.
- [36] Zhu Y M, Lu Z H, Jia X B, *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, **72**: 2573.
- [37] Zhu Y M, Lu Z H, Wei Y. Phys. Rev. E., 1995, 51. (in press).
- [38] Zhu Y M, Lu Z H, Wei Y. Phys. Rev. E., 1994, **49**: 5316.

RESEARCH ON LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT BY LB FILM TECHNIQUE

Zhu Yangming Lu Zuhong Wei Yu

(Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract Liquid crystal alignment is not only of great importance for industrial applications, but also a crucial problem from a scientific point of view. In recent years, the employment of the Langmuir-Blodgett (LB) film technique to align liquid crystals has attracted great attention. In this paper, the homeotropic alignment, the homogeneous alignment and the tilted alignment of liquid crystals induced by LB films are reviewed along with the recent advancement of anchoring transition of liquid crystals on LB films.

Key words Liquid crystal, Liquid crystal alignment, Anchoring transition of liquid crystal, Langmuir-Blodgett film