

文章编号:1007-2780(2016)11-1038-08

聚酰亚胺溶液黏度对液晶预倾角的影响

刘金贵,肖 印,孙迎春*

(重庆京东方光电科技有限公司 Cell PI 科,重庆 400700)

摘要:为了制备具有自取向功能的聚酰亚胺(PI)取向膜,避免摩擦工序在取向膜表面造成静电、灰尘、配向不良等不利影响,本实验通过一系列黏度不同且有水平及垂直取向功能的 PI 溶液,研究了 PI 液黏度和其取向膜表面粗糙度的关系,进而研究了 PI 膜表面粗糙度和液晶预倾角(θ_p)的关系。研究发现:取向膜表面粗糙度随着 PI 液黏度的增大而增大, θ_p 随着粗糙度的增大而增大,但当粗糙度大于一定值(3.760 nm)后, θ_p 增长缓慢并趋于稳定。这主要是因为 PI 液黏度增大时,阻碍了相邻 PI 液滴通过分子链段协同运动向彼此扩散的几率,进而形成取向膜表面的“峰谷”形貌,这种“峰谷”形貌表面对液晶垂直取向起到了支撑作用,正是这种支撑作用使得液晶分子获得较大的 θ_p 。结合液晶面板响应时间对高预倾角的要求和 Inkjet PI 液滴喷嘴过小对 PI 液黏度的限制,得出 PI 液黏度大约为 41CP 时,此时取向膜表面粗糙度为 4.830 nm,液晶取向角为 5.5° ,能较好地满足液晶取向的要求。

关 键 词:液晶取向层;聚酰亚胺;表面粗糙度;预倾角

中图分类号: **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163111.1038

Effect of different polyimide solution viscosity on pretilt angle of liquid crystal

LIU Jin-gui, XIAO Yin, SUN Ying-chun*

(Cell PI Section, Chongqing BOE Optoelectronics Technology Co., Ltd.,
Chongqing 400700, China)

Abstract: To prepare a kind of polyimide (PI) solution with self-alignment function, and avoid producing disadvantage effect (static electricity, particle, alignment error, etc.) on alignment layer with rubbing process, a series of polyimides with different solution viscosity were used to research the relationship between PI solution viscosity and its surface roughness. Meanwhile, the relationship between the surface roughness of PI alignment layer and pretilt angle(θ_p) of liquid crystal was also studied. The results demonstrated that surface roughness of PI alignment layer increased with PI solution viscosity increasing, and also the θ_p increased with the surface roughness increasing, but when the surface roughness exceeded a certain value of 3.760 nm, θ_p began to increase slowly. It was mainly because that the high PI solution viscosity hindered the synergic motion of PI chain segment to diffuse to

收稿日期:2016-06-24;修订日期:2016-08-11.

* 通信联系人, E-mail: sunyingchun@boe.com.cn

each other, thus forming the rough surface topography. This kind of “peak-valley” topography played a supporting role to the vertical alignment of liquid crystal and then resulted in the high θ_p . A high θ_p was generated by high PI solution viscosity to reduce response time, but the micron-grade Inkjet head nozzle would be blocked by high PI solution viscosity. We found that when the viscosity of PI solution was 41CP, its surface roughness of alignment layer was 4.830 nm, and the θ_p reached to 5.5° , which can satisfy the two requirements mentioned above well.

Key words: liquid crystal alignment layer; polyimide; surface roughness; pretilt angle

1 引言

聚酰亚胺(PI)由于其优异的成膜、机械、取向和电气性能,被作为液晶分子的取向剂,广泛用于液晶显示(liquid crystal display, LCD)领域^[1-4]。通常 PI 膜经过摩擦(rubbing)取向作用,在表面微沟槽(groove)^[5]和短程分子间作用力^[6]作用下,液晶分子得到水平及垂直方向的取向。

液晶分子轴方向和取向层表面方向所成的角度定义为预倾角(θ_p)。 θ_p 对于 LCD 的电光性能影响较大,要生产出画面清晰、响应速度快的液晶显示器,就必须使液晶分子在一定范围内具有较大的预倾角,以缩短液晶响应时间^[7]和避免出现反倾斜旋转^[8-9]。

提升液晶预倾角的途径一般分为化学方法和物理方法。前者包括在分子中引入氟、(环)烷基、酰胺基等基团^[10];在二胺和二酐聚合反应中引入长烷基链侧基(亲水基团)^[11];或者用硅偶联剂做表面处理^[12]等。提升预倾角除了可以通过改变聚酰亚胺的分子结构外,还可通过调控二胺/二酐比例^[13]、聚酰胺酸固体含量^[14]、摩擦条件^[15]、固化温度^[5]等条件来实现。

上述方法在某种程度上可以提升液晶分子的预倾角,但都要经过摩擦(rubbing)工艺的再取向来诱导液晶分子在取向层表面规整排列。但摩擦作用会产生灰尘、静电、且无法实现弯曲表面取向。因此,通过改变取向层化学结构或物理结构来避免或减少使用摩擦工序^[15],是制备高质量 LCD 的途径之一。

Schadt M^[16]等研究了利用偏振光聚合光敏材料(对位氟代肉桂酸等)制备 LCD 取向层。这种方法实质是利用偏振光各向异性,在光环化反

应作用下使得肉桂酸分子在取向层空间分布具有一定规律性,通过其与液晶分子之间的范德华力或者极性作用,使得肉桂酸分子各向异性传递给液晶分子,从而使得液晶分子在取向空间获得规律排列。这种非接触型液晶取向层制备方法克服了摩擦法取向的不足。Yeung F S-Y 等^[17]通过把两种不相容的垂直/水平聚酰亚胺(包含聚酰胺酸)溶液混合、涂布、固化,形成一种水平垂直交错排布的纳米织状结构,使得液晶可以得到 $0^\circ \sim 90^\circ$ 的预倾角。Karen E. VaughnKE 等^[18]制备了包含两种聚酰胺酸的溶液,一种聚酰胺酸带有烷基侧链用作液晶的垂直取向;另一种聚酰胺酸不带侧链,用作液晶分子的水平取向。预倾角是预固化温度的函数,预倾角的连续变化范围为 $0^\circ \sim 90^\circ$ 。

本实验通过选取一系列不同黏度的 PI 溶液,在薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)的 TFT 和彩膜(CF)表面涂覆取向膜。通过原子力显微镜观察了不同黏度 PI 液在 TFT 和 CF 玻璃基板上成膜的表面形貌,研究了 PI 液黏度与取向膜表面粗糙度的关系。测试了液晶分子在不同表面粗糙度下的预倾角,探讨了液晶预倾角在粗糙表面的变化规律。

2 实验

2.1 聚酰亚胺溶液的制备

不同黏度的聚酰亚胺溶液为 NCK 株式会社合成,采用 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐,3,5-二硝基苯甲酸酯,4,4'-二氨基二苯甲烷以比例 2 : 1 : 1 在 NMP 溶剂中缩聚制备聚酰亚胺溶液。通过控制聚合反应时间,制得黏度范围为 15CP~86CP 6 种不同黏度的 PI 溶液。合成路线如图 1 所示。

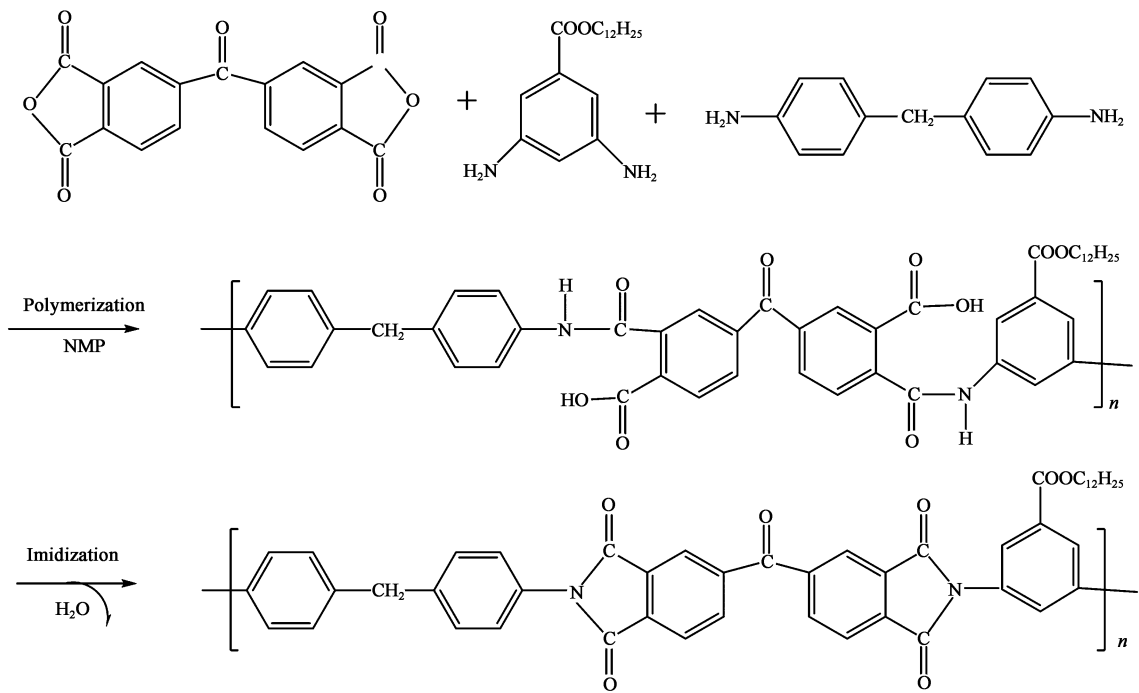


图 1 聚酰亚胺的合成
Fig.1 Synthesis of the polyimide

不同黏度 PI 液的物化参数如表 1。

表 1 不同型号 PI 液的固含量和黏度
Tab.1 Solid content and viscosity of different polyimide solutions

品名	PI1	PI2	PI3	PI4	PI5	PI6
固含量(%)	7.9	7.1	6.1	5.4	4.7	3.6
黏度(CP)	86	63	41	37	25	15

2.2 设备与测试

PI Inkjet 涂覆机, 型号: IP-G85-VH-T15-CB-1180L, 石井表记(Ishiihyoki)公司, 涂覆 PI 膜厚 $1000\text{\AA}$; 预固化设备, 型号: 14-146-N101, Zeus 公司, 预固化温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; 主固化设备, 型号: CLBSB8-3H24, Hanwha 公司, 主固化温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$; 日立液晶成盒设备, 型号: SPV-2500-SF, 日立(Hitachi)公司; 预倾角测试仪, 型号: TA-3C, 京城清达公司; 液晶分子, 型号: MITAT-09-184, 上海默克化工; 偏光显微镜, 型号: BX51, 日本 Olympus 公司; 原子力显微镜(AFM), TS-150, Nikon 公司, AFM 测试 TFT/CF 涂覆取向剂固化后的表面, 实验采用 $100\text{ }\mu\text{m}$ 扫描器, 轻敲模式(tapping mode), UL20B 硅探针, 力常数(spring constant)是 1.00 nN/nm , 扫描速率 1.22 Hz 。取

向膜面形貌观测在 32HD 产品上进行。

3 结果与讨论

3.1 PI 膜自取向功能及其对液晶分子的取向性能

图 2 是正交偏光显微镜下 32HD 产品液晶盒的偏光图片。当液晶盒 PI 膜自取向方向和偏光方向平行时, 透射光强度最小, 照片呈现暗态, 红色像素亮度最小(参照红色像素)(如图 2(a))。当液晶盒 PI 膜取向方向和偏光方向呈 45° 时, 透射光强度最大, 视野内呈现亮态, 红色像素的亮度最大(如图 2(b))。当液晶盒 PI 膜取向方向和偏光方向呈 90° 时, 透射光强度最小, 红色像素的亮度最小(如图 2(c))。即随着

样品台的水平转动,视野内的投射光强度呈现出 90° 的变化周期,红色像素的亮度也呈现 90°

的变化周期。由上可知,自取向 PI 膜对液晶分子取向性能良好。

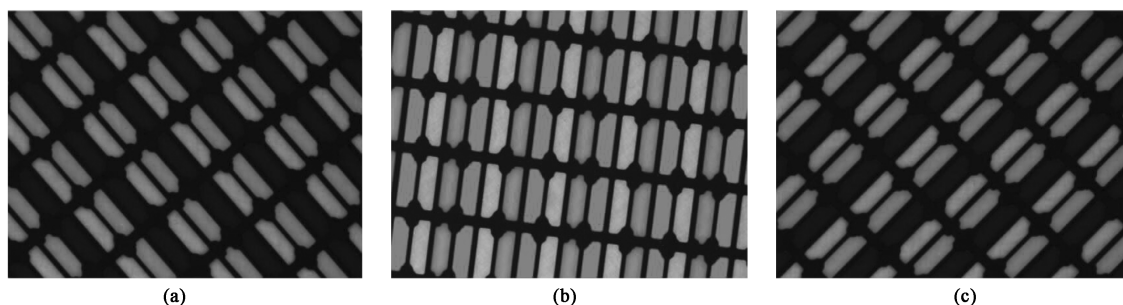


图 2 32HD 液晶盒偏光照片($\times 100$)

Fig.2 POM micrographs of 32HD LC cell ($\times 100$)

在未经摩擦工序条件下,PI 膜具有自取向功能的原因如下:

第一,合成 PI 的特殊分子结构决定了它的自取向功能。本实验合成的 PI 分子主骨架为刚性芳香族大分子,这种刚性大分子主链结构易于在 Inkjet 喷嘴喷涂过程中沿喷嘴直线移动方向取向^[19],形成各向异性的 PI 膜面,而传统 PI 膜面为了分子链能在摩擦工序下易于沿摩擦方向取向,合成的大分子主链为柔顺性好的脂肪族结构^[20]。

预倾角的产生来源于 PI 膜表面和液晶分子的分子间相互作用。长链侧基采用长酯键型 ($-\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$) 柔顺侧链结构,由于酯键型侧链结构刚性较大,能够在 PI 膜表面对液晶分子起到刚性支撑作用^[21]。而 PI 膜表面的粗糙结构也可以对液晶分子获得预倾角起到支撑作用。

第二,Inkjet 涂覆机的每个 head 有 256 个直径为 $35\text{ }\mu\text{m}$ 的喷嘴,相邻喷嘴间距 $70\text{ }\mu\text{m}$,这些微米级喷嘴在玻璃基板表面沿特定方向喷涂 PI 液时,在临近喷嘴间距较大和 PI 液在粗糙基板表面不充分扩散的双重作用下,在玻璃基板表面形成了类似于摩擦工艺下的微沟槽(如图 3),这些微沟槽以较小的锚定能^[22]有利于液晶分子沿微沟槽方向取向,并且随着微沟槽宽度的减小和深度的增加,液晶分子的取向效果越来越好。但由于形成的微沟槽的宽度(喷嘴间距决定)远大于液晶分子的尺寸,我们认为微沟槽对液晶分子的取向作用较小,而 PI 分子本身的分子结构对液

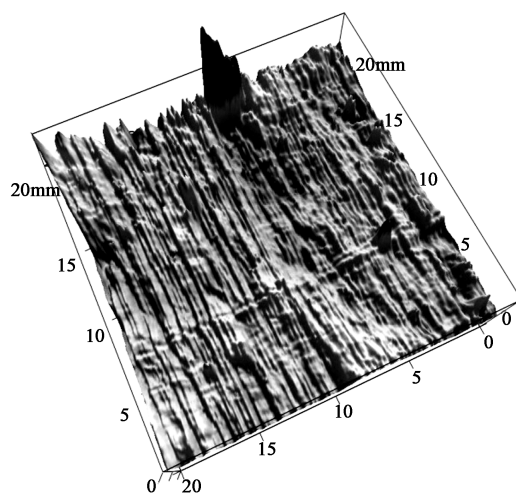


图 3 PI 膜表面微沟槽

Fig.3 Surface micro-groove of PI alignment layer

晶分子的垂直及水平取向起到决定作用。

3.2 PI 液黏度对取向膜表面粗糙度的影响

主固化完全后的 TFT 取向膜面(图 4 像素内方框部分)放在原子力显微镜下观察表面形貌,得出不同黏度的 PI 液喷涂所成膜面的表面形貌及其表面粗糙度(图 5)。结果表明,不同黏度 PI 液喷涂所成取向膜具有一定的规律性,即随着 PI 液黏度从 86CP 降低至 15CP 时,TFT 玻璃表面取向膜形貌逐渐趋于平坦,表面粗糙度从 7.006 nm (图 5(a))减小至 2.023 nm (图 5(f))。CF 表面形貌及其粗糙度的变化规律类似于 TFT 取向表面,所以以下只讨论 TFT 取向膜表面形貌及其粗糙度。

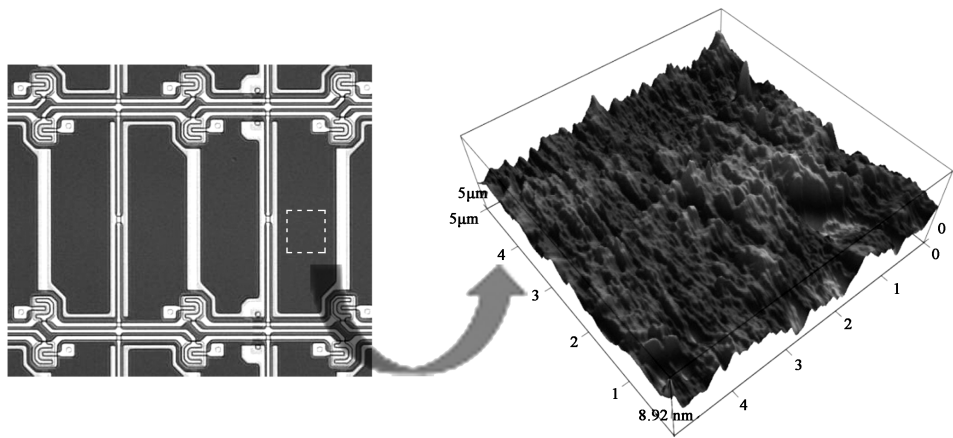


图 4 TFT 表面原子力形貌图,粗糙度 1.166 nm

Fig.4 AFM surface topography for TFT glass, roughness is 1.166 nm

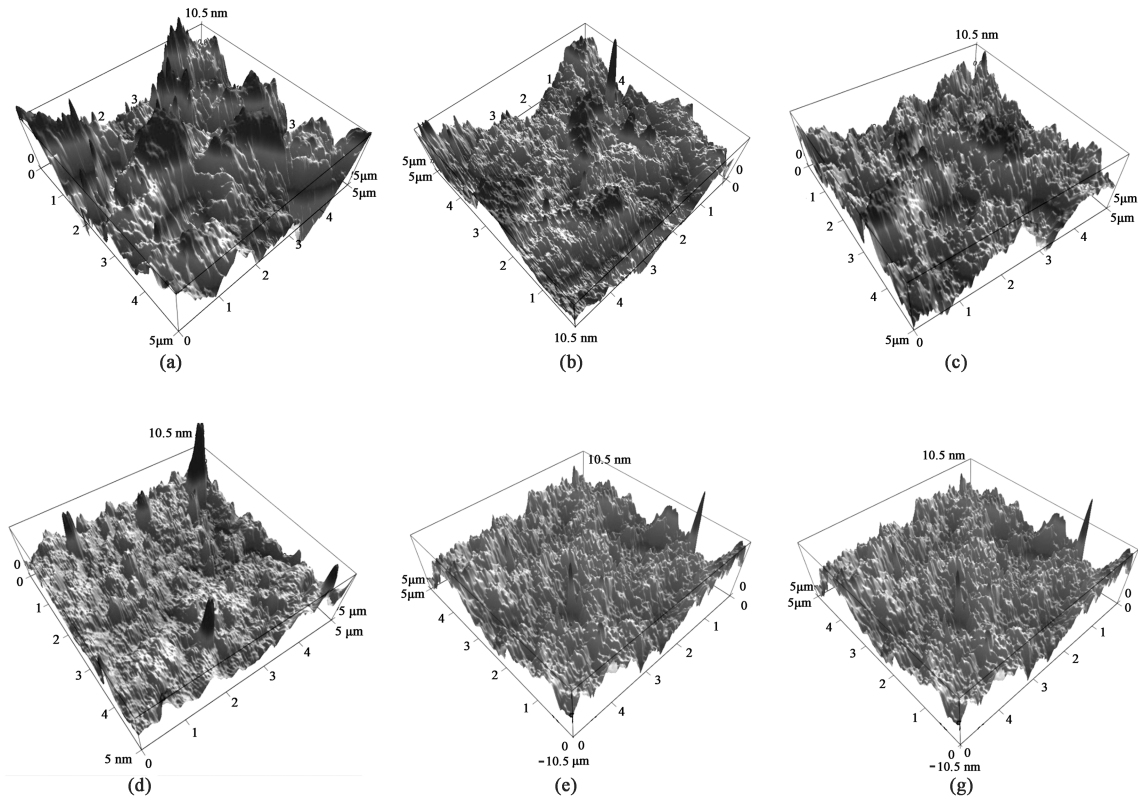


图 5 PI 液黏度和 TFT 取向膜表面粗糙度的关系.(a)PI1,粗糙度 7.006 nm(b)PI2,粗糙度 5.818 nm (c)PI3,粗糙度 4.830 nm (d)PI4,粗糙度 3.760 nm (e)PI5,粗糙度 3.012 nm(f)PI6,粗糙度 2.023 nm
Fig.5 Relationship between PI solution viscosity and its surface roughness. (a) PI1, roughness is 7.006 nm (b) PI2, roughness is 5.818 nm. (c) PI3, roughness is 4.830 nm (d) PI4, roughness is 3.760 nm (e) PI5, roughness is 3.012 nm (f) PI6, roughness is 2.023 nm

未涂覆 PI 膜的 TFT 表面粗糙度是 1.166 nm,也就是接近玻璃表面自身的粗糙度,未涂覆 TFT 表面看似光滑,微观上则是很粗糙,形似凹凸“峰谷”形貌(图 4)。一般固体表面可能存在如

晶界、位错等宏观缺陷,也可能含有如 Frankel 和 Schottky 这类微观缺陷,一般固体表面的缺陷结构包括平台、台阶、弯结、空洞、裂纹、间隙、位错、杂质等(如图 6)。平台增原子和平台空位与相邻

表面的键合强度要低于其他缺陷类型,所以这两种缺陷容易形成,也是表面原子迁移和扩散的主要通道^[21]。

PI 液通过 Inkjet head 喷涂到 TFT 表面,PI 小液滴(每滴 60 pL)到达 TFT 基板后失去原来垂直方向的速度而附着在基板表面,但液滴仍保留平行于基板表面方向的动能,它能沿 TFT 表面的缺陷运动,并在这些原子尺寸大小的凹陷、弯角、台阶等处异相成核^[23-24]。在 130 °C 预固化温度下(介于 PI 玻璃化温度和熔融温度之间),活性链段向晶核扩散并规整堆砌,晶体开始生长。之后溅射下来的 PI 液滴活化链段在之前形成的晶核中心周围规整堆砌,这种球晶生长会造成取向膜表面的不平整。

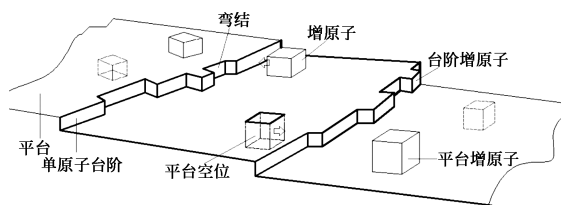


图 6 TLK 缺陷模型示意图^[24]

Fig.6 TLK surface defect model

其次,高聚物和低分子液体润湿扩散过程不同,由于高分子链段本身受到键角限制和位垒障碍,链段运动能力大幅度降低,高分子链段的扩散过程变得很缓慢,所以,在之前先被溅射的 PI 高分子液滴来不及扩散至周围区域,就会和之后溅射来的 PI 液滴碰撞、集聚和固化,形成粗糙的“峰谷”形貌。在分子量和链段刚性都较大时,链段在粗糙表面的扩散更加困难,“峰谷”形貌更易形成。

随着 PI 液黏度的减小,PI 分子链较短,整个大分子链的协同运动容易,分子链间内摩擦和链缠结作用较小,在外力(溅射)的作用下 PI 液滴以较大的速度流至 TFT 表面“峰谷”形貌的“峰谷”之间(图 4)。黏度越小流动性越好。此时,邻近 PI 液滴之间的相互扩散也较容易,形成较为平整(粗糙度较小)的取向膜表面(图 5(f))。当黏度变大,分子内和分子间内摩擦作用增大,通过分子链段的协同运动达到整个大分子的流动变得困难,加上“峰谷”的势垒阻拦,PI 大分子链段在 TFT 粗糙表面重排以适应其表面“峰谷”形貌更加困难,先前溅射下来的 PI 液滴来不及快速扩

散,和随后溅射下来的 PI 液滴持续碰撞、集聚和固化,在 130 °C 预固化条件下迅速失去流动性而形成粗糙度较大的“峰谷”形貌(图 5(c))。随着黏度的持续增大,PI 大分子链的运动能力越来越差,邻近 PI 液滴的扩散能力也越来越差,表面粗糙度持续增大(图 5(a))。

3.3 取向膜表面粗糙度对液晶预倾角的影响

PI1~PI6 在 TFT/CF 表面成膜后,不经过摩擦工序而灌注液晶成盒,观察液晶预倾角的变化。

由图 7 可以看出,随着取向膜表面粗糙度的增大,预倾角逐渐增大,当粗糙度大于一定值后,预倾角的增长率趋于平缓。在不经过摩擦工序取向的情况下,液晶分子至少也获得了 0.8° 的预倾角,这来源于以下 3 个原因:第一,PI 液由刚性的酸酐、二胺和含有长烷基侧链结构的二胺缩聚而成,合成的 PI 大分子的刚性主链结构对液晶分子起到了水平取向的作用,而长烷基侧链结构则对液晶分子起到了垂直取向的作用。第二,PI 取向膜自身粗糙的“峰谷”形貌和液晶的分子大小相适应,“峰谷”形貌对液晶分子获得预倾角起到了支撑作用;第三,Inkjet head 沿玻璃基板表面特定方向喷涂 PI 液,喷涂的 PI 液滴不能进行分子级别的扩散,固化后膜面所成微沟槽也对液晶分子起到了水平取向作用。

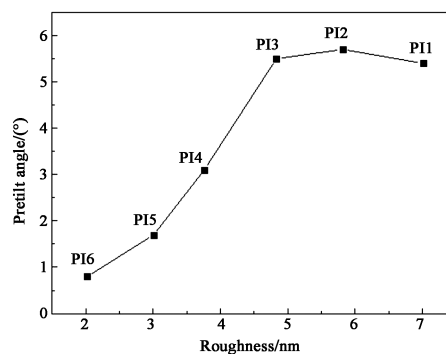


图 7 预倾角和取向膜表面粗糙度的关系

Fig.7 Relationship between pretilt angle (θ_p) and the roughness of alignment layer

PI6 的表面粗糙度为 2.023 nm,趋于表面平整(如图 5(f)),此时的预倾角为 0.8°。也就是在“峰谷”形貌对预倾角影响较小的情况下,液晶分子依靠 PI 大分子链侧链结构来增大预倾角的效果很小。此时液晶分子在粗糙度较小的取向膜表面趋于水平(图 8(a))。随着表面粗糙度的增大

(从图 5(f)到图 5(c)),峰谷的高度差增大,液晶分子依靠峰谷的支撑作用获得了预倾角,并且随着粗糙度(高度差)的逐渐增大,液晶分子倾斜程度也变大,预倾角显著增大(图 8(b))。但是事实上,随着粗糙度的持续变大(从图 5(c)到图 5(a)),预倾角在超过一定值($>5.5^\circ$)后增长缓慢。我们推测这和 PI 液黏度较大时形成的峰谷形貌的特点有关。PI 液黏度较大时,虽说取向膜的粗糙度较大,但由于 PI 液本身的流动性较差,溅射的 PI 小液滴距离邻近的 PI 液滴(中心距离 L)有一定距离,在有限的扩散时间和较高的固化温度下,邻近 PI 液滴来不及彼此充分接近扩散已经固化,也就是说理论上较大的“峰谷”高度差利于获得较大预倾角,但邻近两峰中间未被 PI 扩散充填的空白区域也较大,这个区域长度大于或等于液晶的分子长轴长度,导致有一部分液晶小分子平躺在“谷底”或者斜靠在“峰腰”位置(如图 8(c)),这导致了预倾角值持续增长受限。同时,Inkjet $35\ \mu\text{m}$ 的喷嘴直径也不允许 PI 液黏度的持续增大,过大的 PI 液黏度会导致喷嘴未吐出而造成竖线 Mura 不良。在 PI 液黏度较小时,邻近 PI 液滴能迅速彼此扩散而减小中间水平的“谷底”区域,形成了适合液晶分子尺寸的“峰谷”形貌,这种“峰谷”形貌能对液晶小分子起到支撑作用,也避免液晶小分子在“谷底”水平取向的可能性(如图 8(b))。

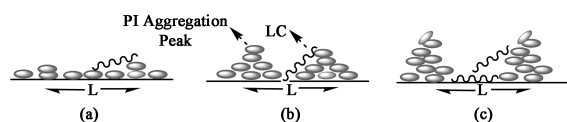


图 8 “峰谷”形貌对液晶分子的支撑作用示意图
Fig.8 “Peak-valley” topography plays a support role for the alignment of LC molecule

综上所述,结合液晶面板对高预倾角的要求和 Inkjet 喷嘴对 PI 液黏度的限制,PI 液黏度大约为 41CP(PI3)时,此时取向膜表面粗糙度为 4.830nm,液晶取向角为 5.5° ,能较好地满足液晶取向的要求。

4 结 论

具有自取向功能的 PI 取向膜对液晶分子的垂直取向作用有限,需要通过调节 PI 液黏度影响取向膜表面粗糙度来影响液晶分子的取向。取向膜表面粗糙度随着 PI 液黏度的增大而增大,预倾角随着粗糙度的增大而增大,但当粗糙度大于一定值(3.760 nm)后, θ_p 增长缓慢并趋于稳定。结合液晶面板对高预倾角的要求和喷嘴较小对 PI 液黏度的限制,PI 液黏度大约为 41CP(PI3)时,此时取向膜表面粗糙度为 4.830 nm,液晶取向角为 5.5° ,能较好地满足液晶取向的要求。

参 考 文 献:

- [1] KIM S I, REE M, SHIN T J, *et al.* Synthesis of new aromatic polyimides with various side chains containing a bi-phenyl mesogen unit and their abilities to control liquid-crystal alignments on the rubbed surface [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37(15): 2909-2921.
- [2] GE J J, LI C Y, XUE G, *et al.* Rubbing-induced molecular reorientation on an alignment surface of an aromatic polyimide containing cyanobiphenyl side chains [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(24): 5768-5776.
- [3] LIU J G, LI Z X, WU J T, *et al.* New liquid-crystal alignment agents based on fluorinated polyimides with trifluoromethyl-substituted benzene or diphenylether in the side chain [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(10): 1583-1593.
- [4] LEE Y J, CHOI J G, SONG I K, *et al.* Effect of side chain structure of polyimides on a pretilt angle of liquid crystal cells [J]. *Polymer*, 2006, 47(5): 1555-1562.
- [5] 付祥峰, 帅亚, 顾宜. 含联苯基团侧链聚酰亚胺液晶取向膜的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 227-230. FU X F, SHUAI Y, GU Y. Study on the polyimide alignment films with side chain containing biphenyl unit [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(3): 227-230. (in Chinese)
- [6] ITO N, SAKAMOTO K, ARAFUNE R, *et al.* Relation between the molecular orientations of a very thin liquid

- crystal layer and an underlying rubbed polyimide film [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(6): 3235-3241.
- [7] HWANG J Y, SEO D S, KIM J H. Wide viewing angle of nematic liquid crystal using the vertical-alignment- $1/6\pi$ cell on a rubbed polyimide surfaces [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(1): 263-264.
- [8] SUGIYAMA T, KUNIYASU S, SEO D, *et al.* A simple model for pretilted nematic liquid crystal medium and its torsional surface coupling strength [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(10): 2045-2051.
- [9] KOBAYASHI S, IIMURA Y. Surface liquid crystal molecular alignment in LCDs and their electro-optical performance [C]. *Proceedings of the SPIE 2175, Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications III*, San Jose, CA: SPIE, 1994.
- [10] DONG W, PAEK S H. Chemical structural effects of polyimides on the alignment and electro-optical properties of liquid crystal cells [J]. *Macromolecular Research*, 2004, 12(3): 251-257.
- [11] BAN B S, RIM Y N, KIM Y B. Pretilt angle for BTDA, PMDA and CPDA series polyimides with various side chain lengths [J]. *Liquid Crystals*, 2000, 27(1): 125-130.
- [12] UCHIDA T, OHGAWARA M, WADA M. Liquid crystal orientation on the surface of obliquely-evaporated silicon monoxide with homeotropic surface treatment [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, 19(11): 2127-2136.
- [13] 白星,王宇,汪映寒.聚酰亚胺制备条件对液晶预倾角的影响[J].液晶与显示,2007,22(3):268-272.
- BAI X, WANG Y, WANG Y H. Effect of polyimide manufacturing conditions on pretilt angle of liquid crystal [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2007, 22(3): 268-272. (in Chinese)
- [14] SAKAMOTO K, USAMI K, KIKEGAWA M, *et al.* Alignment of polyamic acid molecules containing azobenzene in the backbone structure: effects of polarized ultraviolet light irradiation and subsequent thermal imidization [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(2): 1039-1043.
- [15] KUNIYASU S, FUKURO H, MAEDA S, *et al.* The strength of rubbing worked on polyimide films for aligning nematic and chiral smectic liquid crystals: controlling pretilt angles and some electrooptic performances of LCDs [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27(5): 827-829.
- [16] SCHADT M, SCHMITT K, KOZINKOV V, *et al.* Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1992, 31(7): 2155-2164.
- [17] YEUNG F S Y, XIE F C, WAN J T K, *et al.* Liquid crystal pretilt angle control using nanotextured surfaces [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(12): 124506.
- [18] VAUGHN K E, SOUSA M, KANG D, *et al.* Continuous control of liquid crystal pretilt angle from homeotropic to planar [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(19): 194102.
- [19] LEE J H, KANG D, CLARKE C M, *et al.* Full control of nematic pretilt angle using spatially homogeneous mixtures of two polyimide alignment materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(2): 023508.
- [20] 刘金刚,王强,朱普坤,等.聚酰亚胺液晶定向层的分子设计研究[J].河北工业大学学报,1998,27(2):15-22.
- LIU J G, WANG Q, ZHU P K, *et al.* Studies on the molecular design of polyimide liquid crystal alignment layer [J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 1998, 27(2): 15-22. (in Chinese)
- [21] SOMORJAI G A, LI Y M. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* [M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.
- [22] CHIOU D R, CHEN L J, LEE C D. Pretilt angle of liquid crystals and liquid-crystal alignment on microgrooved polyimide surfaces fabricated by soft embossing method [J]. *Langmuir*, 2006, 22(22): 9403-9408.
- [23] 曹立礼.材料表面科学[M].北京:清华大学出版社,2007.
- CAO L L. *Material Surface Science* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007. (in Chinese)
- [24] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1990.
- HE M J, CHEN W X, DONG X X. *Polymer Physics* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990. (in Chinese)

作者简介:刘金贵(1988—),男,重庆渝北人,硕士,工程师,2015年毕业于四川大学高分子材料加工系,主要从事聚酰亚胺取向膜涂覆工艺方面的研究。E-mail:liujingui@boe.com.cn

孙迎春(1988—),男,重庆云阳人,学士,工程师,2010年毕业于北京化工大学高分子材料与工程系,主要从事聚酰亚胺取向膜涂覆工艺方面的研究。E-mail:sunyingchun@boe.com.cn