

文章编号:1007-2780(2018)08-0631-07

紫外光强对聚合物分散液晶电光特性的影响

陈菲¹, 徐荣青^{1,*}, 李若舟^{1,2}, 严静^{1,2,*}

(1.南京邮电大学电子与光学工程学院微电子学院, 江苏南京 210023;

2.南京邮电大学射频集成与微组装技术国家地方联合工程实验室, 江苏南京 210023)

摘要: 聚合物分散液晶(PDLC)是液晶微滴分散在聚合物基体中形成的一种具有优异电光性能的材料, PDLC的电光特性对基于PDLC的电光器件的性能具有显著影响。本文对紫外固化光强对PDLC电光特性的影响进行研究。本研究使用紫外照射引发的聚合物诱导相分离方法制备PDLC。在4个不同紫外固化光强(1 mW/cm²、1.8 mW/cm²、3 mW/cm²和9 mW/cm²)条件下制备PDLC样品, 并对4个样品的电光特性如电压-透过率、响应时间和迟滞效应进行研究, 并对实验结果给出了分析。实验结果表明: 随着紫外固化光强的增加, PDLC的阈值电压和饱和电压增加, 开态响应时间 t_{on} 上升, 关态响应时间 t_{off} 下降, 同时对于高紫外光强聚合制备的样品迟滞效应也更加明显。本研究表明可以通过改变制备过程中的紫外光强来优化PDLC的电光特性, 从而获得性能优异的基于PDLC的电光器件。

关键词: 聚合物分散液晶; 紫外固化光强; 电光特性; 响应时间; 迟滞效应

中图分类号: TP141.9; O753+.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20183308.0631

Effect of UV intensities on electro-optic properties of polymer dispersed liquid crystal

CHEN Fei¹, XU Rong-qing^{1,*}, LI Ruo-zhou^{1,2}, YAN Jing^{1,2,*}(1.College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics,
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;2. National and Local Joint Engineering Laboratory of RF Integration and Micro-Assembly
Technology, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract: Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC) is a high performance electro-optic material. The electro-optical properties of PDLC have great influence on the performance of applications based on

收稿日期: 2018-04-20; **修订日期:** 2018-05-05.

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(No.61704090); 江苏省自然科学基金青年基金(No.BK20170908, No.BK20170903); 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(No.17KJB510041, No.17KJB510040); 射频集成与微组装技术国家地方联合工程实验室开放课题(No.KFJJ20170307, No.KFJJ20170204); 南京邮电大学引进人才科研启动基金资助(No.NY217123, No.NY217124); 南京邮电大学校级科研基金资助(NY218020)

Supported by Natural Science Foundation of China(No.61704090); Natural Science Foundation of Jiangsu Province(No.BK20170908, No.BK20170903); Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Jiangsu Province(No.17KJB510041, No.17KJB510040); National and Local Joint Engineering Laboratory of RF Integration and Micro-Assembly Technology(No.KFJJ20170307, No.KFJJ20170204); NUPTSF(No.NY217123, No.NY217124, No.NY218020)

* 通信联系人, E-mail: jing.yan@njupt.edu.cn; xurq@njupt.edu.cn

PDLC. In this paper, we studied the effect of UV intensities on electro-optic properties of PDLC. PDLC samples are fabricated by polymer induced phase separation (PIPS) method initiated by UV irradiation. Four PDLC samples were prepared using four UV light intensities of 1 mW/cm^2 , 1.8 mW/cm^2 , 3 mW/cm^2 and 9 mW/cm^2 . The electro-optical properties of voltage-transmittance curve, response time and hysteresis effect are studied. With the increase of the UV intensity, the threshold voltage and saturation voltage increase. The rise time increases while the decay time decreases for high intensity UV irradiation. The hysteresis effect also becomes severe. This work suggests that it is possible to optimize the electro-optical properties of PDLC by adjusting the UV intensities and obtain PDLC based devices that possess good electro-optical performance.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; UV light intensity; electro-optical properties; response time; hysteresis effect

1 引言

聚合物分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)是液晶微滴以微米量级分散在有机聚合物基体中而形成的^[1]。利用液晶分子优异的外场响应性和液晶微滴与聚合物基体折射率之差,在外场作用下,PDLC 能够呈现透射和散射两种不同的光学状态^[2]。相较于传统的液晶显示模式,PDLC 具有偏振无关、制备简单、无需取向等优势,在显示^[3]、光开关^[4]和智能窗户^[5]等领域具有广泛的应用前景。

PDLC 的制备方式主要有聚合诱导相分离(Polymerization Induced Phase Separation, PIPS)、溶剂诱导相分离(Solvent Induced Phase Separation, SIPS)和热诱导相分离(Temperature Induced Phase Separation, TIPS)。因为 PIPS 方法制备设备简单、操作简单,而且可以高度控制 PDLC 的最终性能,所以 PIPS 技术是目前最常用的制备 PDLC 的方法^[6]。基于 PIPS 技术制备的 PDLC,聚合物分子的类型、材料配比和聚合工艺等对 PDLC 的电光特性具有显著影响。研究者们对 PDLC 的制备条件和相分离过程展开了深入研究。武汉大学刘峰教授课题组通过在 PDLC 中添加适量的阻聚剂来有效改善 PDLC 的电光特性^[7]。四川大学汪映寒教授课题组采用大分子引发剂引发甲基丙烯酸甲酯制备 PDLC,通过改变大分子引发剂含量和种类有效减小 PDLC 的迟滞效应^[8]。Huai Yang 教授课题组对聚合温度对 PDLC 电光性能的影响展开了系统的研究^[9]。Y. J. Jeon 等人则对紫外光强和固化时间对

PDLC 电压透过率的影响展开了研究^[10]。紫外固化光强对 PDLC 的电光特性具有显著的影响。因此,本文采用聚合诱导相分离法,改变不同的紫外固化光强制备 PDLC 样品,研究不同紫外光强对制备得到的 PDLC 样品的电压-透过率特性、响应特性及迟滞效应的影响。

2 实验

本文中 PDLC 混合物由向列相液晶 E7(江苏和成显示科技有限公司)和高分子预聚物 NOA65(Norland Products, INC)组成。将 E7 与 NOA65 以质量分数比 50%:50% 配置得到 PDLC 预聚物,采用加热、搅拌使预聚物充分混合。将混合均匀的预聚物材料加热到各向同性态(60°C),利用毛细作用力注入无取向的盒厚为 $25 \mu\text{m}$ 的液晶盒中。随后采用中心波长为 365 nm 的紫外点光源(JZ40, 苏州京圳永达光电科技有限公司)固化 30 min。在研究中,我们采用 4 种不同光强的紫外光对 PDLC 样品进行了制备,固化光强分别为 1 mW/cm^2 、 1.8 mW/cm^2 、 3 mW/cm^2 和 9 mW/cm^2 ,对应制备得到的 PDLC 样品依次记为 A1、A2、A3 和 A4。

通过搭建光路对制备得到的样品进行电光特性测试。由 He-Ne 激光器(GY-10, 天津港东科技发展股份有限公司)出射的光依次经过光阑和 PDLC 样品后到达光电探测器(PDA10A-EC, THORLABS)。采用信号发生器(AFG3021C, Tektronix)和放大器(HA-405, PINTECH)对样品施加频率为 1 kHz 的方波电压,由示波器(MSO-X 3024A, Agilent)记录光电探测器信号。

3 结果与分析

3.1 紫外固化光强对 PDLC 形貌的影响

我们使用显微镜(LEICA DM600 M)在偏光模式下对4个样品的形貌进行观察,起偏器与检偏器呈正交状态,结果如图1所示。从图1中可以看出,随着固化光强增大,液晶微滴的尺寸逐渐减小,得到的PDLC更加均匀致密。这是由于增加的紫外光强会加快PDLC的聚合速率,在液晶盒内部所有区域都能够很快的发生聚合反应,形成均匀致密的PDLC,从而得到的PDLC样品微滴尺寸也更小。相反的,当紫外光强较弱时,由局部区域开始产生相分离紫外聚合,反应逐渐覆盖整个液晶盒所有区域,因而获得较大的液滴尺寸。

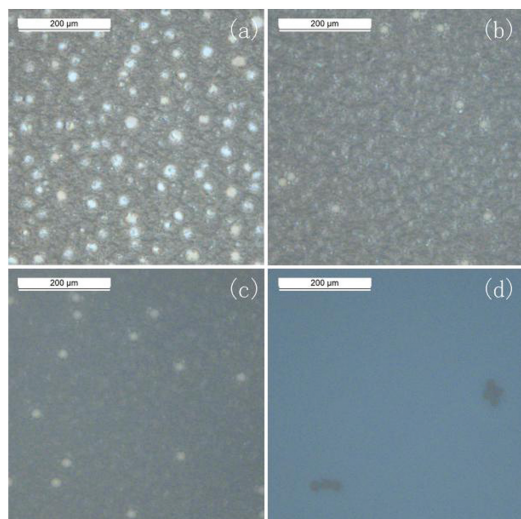


图1 样品(a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4在偏光显微镜下的形貌图

Fig.1 Morphologies of (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4 under polarizing microscope

3.2 紫外固化光强对 PDLC 电压-透过率的影响

图2(a)是4个样品的电压-透过率曲线测试结果。由测试结果可知,PDLC样品A2、A3、A4的最大透过率比较接近,依次为84.9%、87.2%和90.1%,而样品A1的最大透过率明显比其他样品低,仅为63.5%。随着紫外光强的增加,PDLC的最大透过率增加,当紫外光强增加到一定大小之后,PDLC最大透过率增加的趋势减缓。紫外光强大小对样品的阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})也有显著影响。此处, V_{th} 和 V_{sat} 分

别为透射率达到最大透过率的10%和90%所需的电压。4个样品对应的 V_{th} 和 V_{sat} 的值如图2(b)所示。从中可以看出,随着紫外固化光强的增加,制备得到的PDLC的阈值电压和饱和电压也显著上升。尤其是当紫外固化光强较大时, V_{th} 和 V_{sat} 的增加更加明显。样品A4的阈值电压 V_{th} 相对于样品A1从7.918 V增加到了26.47 V,对应的饱和电压 V_{sat} 从18.225 V增加到了38.469 V。由上述结果可知,不同的紫外固化光强能够有效改变制备得到的PDLC样品的电压-透过率曲线。增加紫外光强能够提高PDLC的最大透过率,但阈值电压和饱和电压也随之增加。这是由于增加的紫外光强会加快PDLC的聚合速率,得到液滴尺寸更小的PDLC样品,从而导致锚定能增加,液晶分子更难沿电场方向定向,阈值电压和饱和电压也因此随之增加^[10]。当紫外光强较弱时,得到的PDLC液晶尺寸较大,在可见光波段的对光的散射也比较明显,因此最大透过率较低。

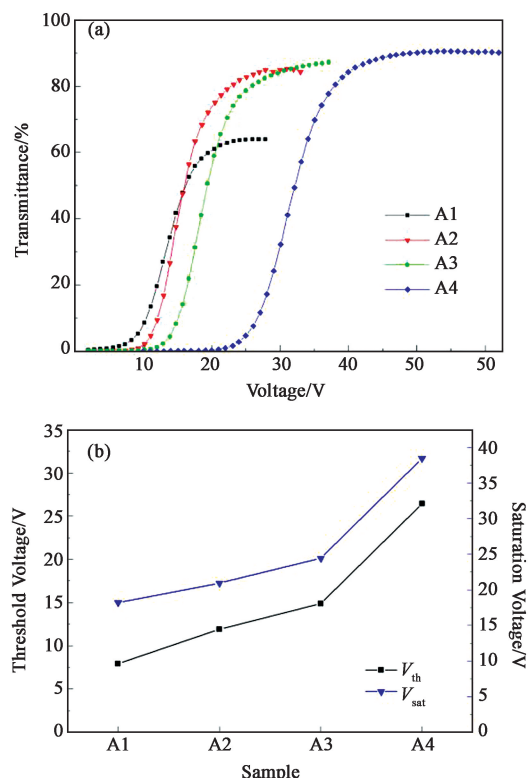


图2 样品A1、A2、A3和A4的(a)电压-透过率曲线,(b)阈值电压(V_{th})和饱和电压(V_{sat})

Fig.2 (a) V-T curves, (b) threshold voltage (V_{th}) and saturation voltage (V_{sat}) of sample A1, A2, A3 and A4

3.3 紫外固化光强对 PDLC 响应时间的影响

响应时间是评判 PDLC 电光性能的另一个重要因素。为了研究不同紫外固化光强对 PDLC 响应时间的影响,我们首先讨论不同外加电压对 PDLC 响应时间的作用,从而确定在讨论紫外固化光强影响时给样品需要施加的驱动电压的大小。图 3(a)是给样品 A3 施加 20 V 方波电压时的动态响应时间。从图中可以看出,施加电压时,PDLC 开始响应,一段时间后趋于稳定,当撤去电压,PDLC 回复到初始状态。本文将开态响应上升时间 t_{on} 和关态响应下降时间 t_{off} 分别定义为从最大透过率和关态透过率变化范围的 10% 增大到 90% 和 90% 下降到 10% 所对应的时间。图 3(b)所示为样品 A3 在不同电压驱动下的 t_{on} 和 t_{off} 测试结果。我们从图中可以看出,随着施加的电压增加,样品 A3 的 t_{on} 从 575 ms 下降到 43 ms,而 t_{off} 几乎不变。这是由于 t_{on} 受施加的电场强度和 PDLC 内部的粘弹性参数影响。电压增加时拉动液晶分子取向的力增加,所以样品上升的响应时间减小。而 t_{off} 仅与 PDLC 内部的粘弹性参数有关,PDLC 在无电压作用下自动回复到初始状态,所以下降时间几乎没有变化。

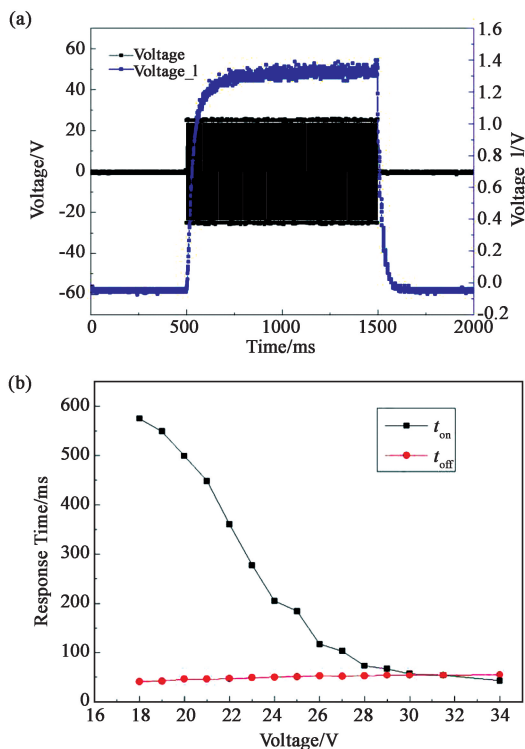


图 3 (a)样品 A3 在 20 V 电压驱动下的响应时间, (b)不同电压下的 t_{on} 和 t_{off}

Fig.3 Response time of sample A3 under the applied voltage of (a) 20 V (b) different voltages

由图 3 得知,外加电压会明显影响 PDLC 的响应时间,所以在研究紫外光强对 PDLC 样品响应时间的影响是:对 4 个样品,我们施加相同的电压来研究紫外光强大小与 PDLC 响应时间之间的关系进行研究。由于 A4 在 20 V 时透过率几乎没有变化,我们仅对 A1、A2、A3 3 个样品在 20 V 电压作用下的响应时间进行了测试及对比,结果如图 4 所示。样品 A1、A2 和 A3 的 t_{on} 分别为 17.6 ms、22.7 ms 和 49.9 ms,随着紫外固化强度的增加,相同驱动电压下, t_{on} 也随之增加。而对应的 t_{off} 分别为 8.1 ms、6 ms 和 4.6 ms 呈下降趋势。 t_{on} 和 t_{off} 取决于强迫分子取向的电场作用力的强度、聚合物网络结构对分子的锚定作用力和液晶材料本身影响响应时间的材料参数,这些影响因素综合决定了响应时间^[11]。这是由于紫外固化光强的增加,加快了聚合速率,形成的液晶微滴尺寸小。LC 微滴尺寸越小,聚合物对 LC 分子的界面锚定能越强。因此,尺寸较小的 LC 微滴需要较长的时间来克服更多的界面锚定能,当施加的电场被移除时,由于较高的界面锚定力,LC 分子可更快地恢复到初始状态。

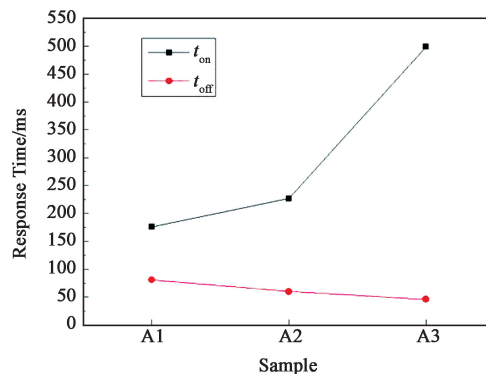


图 4 施加电压 20 V 时样品 A1、A2、A3 的上升时间 (t_{on}) 和下降时间 (t_{off})

Fig.4 Rise time (t_{on}) and the decay time (t_{off}) of A1, A2, A3 under the applied voltage of 20 V

3.4 紫外固化光强对 PDLC 迟滞效应的影响

由于聚合物材料的引入,通常 PDLC 具有迟滞效应。所谓迟滞效应,是指样品在电压下降过程中对应的透过率变化与上升过程透过率变化不同。迟滞效应对基于 PDLC 器件的性能会产生不利影响,因此我们对紫外固化光强对迟滞效应的影响也展开了研究。

首先,我们对不同驱动电压对 PDLC 样品迟

滞效应的影响展开研究。我们记录施加电压和撤去电压过程中透过率变化情况,通过控制施加在样品上的最大电压来获得不同电压下样品的电压透过率曲线。图 5(a)是样品 A3 在不同电压下的电压透过率曲线,从图中可以看出电压下降时的电压-透过率曲线和电压上升时的电压-透过率曲线不能完全吻合,有一定的偏移,样品 A3 具有明显的迟滞效应。

本研究采用 PDLC 的电压透过率曲线上最大透过率的一半对应的上升电压和下降电压的差 ΔV 表征迟滞效应的大小,如图 5(a)所示。图 5(b)是样品 A3 在不同电压下施加电压和撤电压对应的电压-透过率曲线。我们可以从图中明显看出 PDLC 的迟滞效应随着驱动电压的增加而增加。这是由于 PDLC 是由液晶分子和聚合物网络形成的复合体系,在外电场作用下,液晶分子和聚合物网络结构都会受到电场力的作用,产生形变。在施加的电压很小的时候只是液晶分子发生偏转,随着电压的增加,在液晶分子

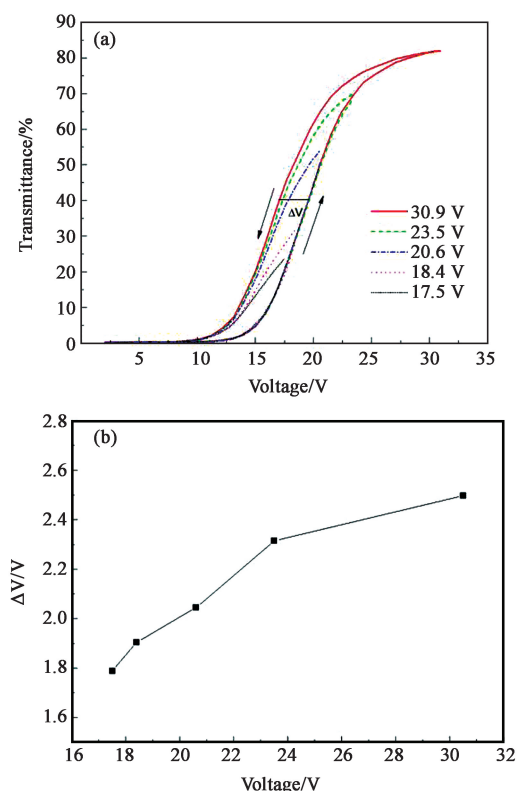


图 5 (a) A3 在不同电压下的迟滞效应现象, (b) ΔV 随不同驱动电压的变化

Fig.5 (a) Hysteresis phenomenon of A3 under different applied voltages, (b) ΔV at different voltages of A3

发生偏转的同时聚合物网络也将发生形变,并且施加电压越大,形变越厉害,因此迟滞效应也更加明显^[12-13]。

从以上分析可知驱动电压的大小对 PDLC 的迟滞效应有显著影响,因此我们给 4 个样品施加相同的驱动电压(35 V)来研究紫外光强对 PDLC 迟滞效应的影响。图 6 所示为 4 个样品在 35 V 电压作用下施加电压和撤电压对应的电压-透过率曲线。从中可以看出随着紫外固化光强的增加,制备得到的样品的迟滞效应也愈发明显。样品 A1、A2、A3 和 A4 对应的 ΔV 分别为 1.14 V、1.42 V、2.28 V 和 2.61 V。由于聚合物网络的存在,在给 PDLC 样品施加电压和撤电压的过程中,聚合物网络结构对液晶分子在电场作用下的偏转及撤电压过程自主回到初始状态产生干扰,从而使得随电压上升和电压下降得到的电压透过率曲线无法完全重合。随着紫外光强的增大,形成更加均匀致密的聚合物网络结构,从而对液晶分子的干扰作用更大,迟滞效应更加明显^[14]。

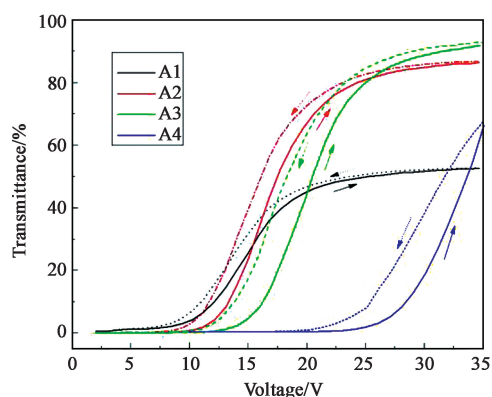


图 6 样品 A1、A2、A3 和 A4 在 35 V 时的迟滞效应现象

Fig.6 Hysteresis phenomena for A1, A2, A3 and A4 at 35 V

表 1 35 V 电压作用下样品 A1、A2、A3 和 A4 的 ΔV
Tab.1 ΔV of A1, A2, A3 and A4 at 35 V

样品	$\Delta V/V$
A1	1.14
A2	1.42
A3	2.28
A4	2.61

4 结 论

随着制备时的紫外光强增加,PDLC 的聚合速率会随之增加,从而 PDLC 中液晶微滴尺寸减小,阈值电压和饱和电压都会增大,最大透过率也会增

大,开态响应上升时间会随之增大而关态响应下降时间随之减小。迟滞效应会随着紫外光强的增加而增加,在 35 V 时 A1 的 ΔV 为 1.14 V, A3 的 ΔV 已经增加到 2.61 V。通过控制 PDLC 制备过程中的紫外光强大小能够有效优化 PDLC 的电光特性,从而获得性能优异的基于 PDLC 的电光器件。

参 考 文 献:

- [1] DOANE J W, GOLEMME A, WEST J L, *et al.* Polymer dispersed liquid crystals for display application [J]. *Journal Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, 1988, 165(1): 511-532.
- [2] STEIN R S, SRINIVASARAO M. Light-scattering studies of liquid crystal dispersions [J]. *SPIE*, 1993, 1911: 132-153.
- [3] 黄子强.液晶显示原理[M].2 版.国防工业出版社,2008:78-192.
HUANG Z Q. *Principle of Liquid Crystal Display* [M]. 2nd ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 78-192. (in Chinese)
- [4] 顾玲娟,郑继红,陈刚,等.聚合物分散液晶(PDLC)光开关研究[J].光学仪器,2002,24(3):28-33.
GU L J, ZHENG J H, CHEN G, *et al.* The study of polymer-dispersed liquid crystal (PDLC) optical switching [J]. *Optical Instruments*, 2002, 24(3): 28-33. (in Chinese)
- [5] MURRAY J, MA D K, MUNDAY J N. Electrically controllable light trapping for self-powered switchable solar windows [J]. *ACS Photonics*, 2016, 4(1): 1-7.
- [6] LIU J H, WU F T. Synthesis of photoisomeric azobenzene monomers and model compound effect on electric-optical properties in PDLC films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 97(3): 721-732.
- [7] 高峰,钱俊,刘慧慧,等.阻聚剂对聚合物分散液晶电光性能的影响[J].液晶与显示,2013,28(4):495-500.
GAO F, QIAN J, LIU H H, *et al.* Effect of polymerization inhibitor on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(4): 495-500. (in Chinese)
- [8] 胡晓阳,杜鑫,汪映寒.聚合物基体分子量及极性对聚合物分散液晶迟滞效应的影响[J].液晶与显示,2010,25(1): 53-56.
HU X Y, DU X, WANG Y H. Influence of polymer matrix molecule weight and polarity on hysteresis effect of polymer dispersed liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(1): 53-56. (in Chinese)
- [9] SONG P, CAO H, WANG F F, *et al.* The UV polymerisation temperature dependence of polymer-dispersed liquid crystals based on epoxies/acrylates hybrid polymer matrix components [J]. *Liquid Crystals*, 2012, 39(9): 1131-1140.
- [10] AHMAD F, JAMIL M, LEE J W, *et al.* The effect of UV intensities and curing time on polymer dispersed liquid crystal (PDLC) display: a detailed analysis study [J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12(5): 685-692.
- [11] LI W B, CAO H, KASHIMA M, *et al.* Control of the microstructure of polymer network and effects of the microstructures on light scattering properties of UV-cured polymer-dispersed liquid crystal films [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(19): 2090-2099.
- [12] RAO L H, YAN J, WU S T, *et al.* Critical field for a hysteresis-free BPLC device [J]. *Journal of Display Technology*, 2011, 7(12): 627-629.
- [13] XU D M, YAN J, YUANJ M, *et al.* Electro-optic response of polymer-stabilized blue phase liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(1): 011119.
- [14] DRZAICP S. Reorientation dynamics of polymer dispersed nematic liquid crystal Films [J]. *Liquid Crystals*, 1988, 3(11): 1543-1559.

作者简介:陈菲(1994—),女,安徽安庆人,硕士研究生,2016年于南京工程学院获得学士学位,主要从事聚合物分散液晶方面的研究。E-mail: icf_1230@163.com

严静(1987—),女,江苏苏州人,博士,讲师,2016年于东南大学获得博士学位,主要从事液晶显示及液晶电光器件方面的研究。E-mail: jing.yan@njupt.edu.cn

徐荣青(1966—),男,江苏扬州人,博士,教授,1997年于华中科技大学获得硕士学位,2005年于南京理工大学获得博士学位,从事基于机器视觉与柔性触觉的人工智能的研究。E-mail: xurq@njupt.edu.cn