

文章编号:1007-2780(2009)03-0383-06

低阈值电压聚合物分散性液晶膜的电光特性

刘国柱¹, 黄子强², 杨文君², 夏都灵¹, 张翠玉², 康桂珍²

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054, E-mail: gzliuuestc@163.com;
2. 电子科技大学 光电信息学院, 四川 成都 610054)

摘 要: 采用聚合物诱导相分离(PIPS)方法制备了 PDLC 膜,研究了不同单体材料、温度、光强等对 PDLC 膜电光特性的影响。发现 Bi-EMA-2 和 EHMA 混合单体(质量组分为 1:9)与液晶 C70/02CN 在折射率方面匹配较好,且在偏光显微镜下液晶微滴与聚合物单体的晶相边界清晰,易制备成对比度较高、阈值电压和饱和驱动电压较低的 PDLC 膜。温度和光强是控制和维持液晶与单体之间相分离速度平衡的重要工艺因素,直接影响到相分离过程中的液晶微滴形貌尺寸及其分布均一性,进而影响 PDLC 膜电光性能的优劣。通过工艺条件的优化,最终制备出了阈值电压为 0.18 V/ μm 、饱和驱动电压为 0.4 V/ μm 的 PDLC 膜。

关 键 词: 聚合物分散性液晶; 相分离; 形貌; 阈值电压
中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

1 引 言

聚合物分散型液晶器件(PDLC)是将向列相液晶均匀地分散于透明的聚合物基质中,通过光聚合、热引发或溶剂挥发等方法诱导相分离,所形成的微米尺寸的液晶小液滴被包覆在固化了的网状聚合物体系中,不加电时呈乳白色的混浊态,加电时变为透明态的光学器件^[1,2]。PDLC 的优势在于它是一种不需要偏振片并以固态膜形式存在的器件,在光阀^[3]、光调制器^[4]、光栅^[5]、高清晰电视投影显示(HDTV projection displays)^[6]和智能玻璃^[7]等领域有着广泛的应用。

聚合物分散液晶中的液晶微滴尺寸对器件的阈值电压、饱和驱动电压、响应时间和对比度等性能有很大影响^[8]。在同等膜厚下,液晶微滴尺寸增大可以降低 PDLC 膜的阈值电压和饱和驱动电压,但是对可见光的散射能力减弱,对比度变差且响应时间也随微滴尺寸的增大而增大;反之,液晶微滴尺寸减小虽然可以增加对比度,但 PDLC 膜的阈值电压和饱和驱动电压相应增大,与 CMOS 电路的匹配性变差,不利于实际应用。因此,要制备出电光性能较好的 PDLC 膜,就必须

选择合适的工艺条件,控制相分离过程中的液晶分子从聚合物单体中的析出速度和聚合物单体的聚合速度以维持一个动态的平衡,进而控制液晶微滴在聚合网络中的形貌及大小。影响 PDLC 相分离过程的因素有很多,如聚合物单体黏度、单体材料^[9-12]、单体含量、聚合光强和聚合温度等。本文通过对比分析不同混合物单体、聚合温度和聚合光强等对聚合物网络中的液晶微滴形貌和尺寸的影响,优化了 PDLC 膜的制备条件,并对所制备的 PDLC 膜的电光特性进行了研究。

2 实 验

实验采用聚合物诱导相分离(PIPS)的方法制备 PDLC 膜。在单体含量和盒厚一定的条件下,研究讨论了不同单体材料、温度、紫外光强等对 PDLC 膜的电光特性的影响。

2.1 样品制备

实验中使用了以下几种单体材料:
A: Bisphenol A ethoxylate (2EO/Phenol) dimethacrylate(Bi-EMA-2 单体);
B: Bisphenol A ethoxylate (2EO/Phenol) diacrylate(Bi-EA-2 单体);

C: Bisphenol A ethoxylate (1EO/Phenol) diacrylate(Bi-EA-1 单体);

D: Bisphenol A ethoxylate (15EO/Phenol) dimethacrylate(Bi-EMA-15 单体);

E: 甲基丙烯酸异辛酯(EHMA 单体)。

将 A、B、C、D 4 种预聚丙烯酸酯类单体与甲基丙烯酸异辛酯 E 混合调配成不同质量组分的混合单体,调配的目标是混合单体的折射率与液晶分子的寻常光折射率尽量具有较好的匹配性,其中 E 中含有 2% 的光引剂 G。4 种混合物单体的质量配比分别为: $m(E):m(A)=9:1$; $m(E):m(B)=88:12$; $m(E):m(C)=89.5:10.5$; $m(E):m(D)=87.5:12.5$ 。再将 4 种混合物单体与液晶 C70/02CN 的质量组分均按 30%:70% 配置。

研究不同单体材料对 PDLC 性能的影响时,以 13 μm 的间隔子控制膜厚。曝光温度为 26 $^{\circ}\text{C}$,光强为 0.597 mW/cm^2 ,时间为 25 min。

研究光强对 PDLC 性能的影响时,采用优选的混合单体 $m(E):m(A)=90:10$,将液晶 C70/02CN 与聚合物单体 A+E 按质量比 70%:30% 配置成均匀混合物,并在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的蔽光恒温箱中将其通过毛细现象原理渗析到 7 μm 厚的标准液晶盒,待 5 min 后降至室温(26 $^{\circ}\text{C}$)时开始紫外曝光聚合,在不同光强条件下制备了 4 种样品。

研究温度对 PDLC 性能的影响时,采用优选的混合单体 $m(E):m(A)=90:10$,将液晶 C70/02CN 与聚合物单体 A+E 按质量比 70%:30% 配置成均匀混合物,并在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的蔽光恒温箱中将其通过毛细现象原理渗析到 7 μm 厚的标准液晶盒,在不同的聚合温度下制备 PDLC 膜样品,曝光紫外光强固定为 0.64 mW/cm^2 。

2.2 样品测试

所制备的 PDLC 样品通过实验室自制的测试装置进行透过率的测量。样品放置在椭圆偏振仪载物台上,加上 50 Hz 方波信号进行驱动。椭圆偏振仪一端装上波长为 632.8 nm 氦氖激光器,另一端装上硅光电探测器。从样品透射出的光被硅光电探测器接收,再经自动量程照度计测试光强。

透射率 $T=I_{\text{样品}}/I_{\text{空气}}$ 。 $I_{\text{样品}}$ 、 $I_{\text{空气}}$ 分别为 He-Ne 激光器透过样品的透射光强和其在空气中光强。驱动电压 V_{dr} 定义为 PDLC 膜透射率为 $T_{90}=90\%\Delta T+T_{\text{min}}$ 时的激励电压,其中, $\Delta T=T_{\text{max}}-$

T_{min} , T_{max} 、 T_{min} 是指 PDLC 膜在满激励电压和零激励电压下对应的透射率。阈值电压 V_{th} 定义为 PDLC 膜透射率为 $T_{10}=10\%\Delta T+T_{\text{min}}$ 时的激励电压。对比度 $\text{CR}=T_{\text{max}}/T_{\text{min}}$ 。以上参数测试均在室温条件下进行。

液晶微滴在聚合网络中的形貌采用 XP6 型偏光显微镜表征。

3 结果与讨论

3.1 不同单体材料的 PDLC 膜的电光特性

图 1 为不同单体材料的 PDLC 膜的电光特性曲线;图 2 为不同单体的 PDLC 膜中的液晶微滴形貌的显微照片(放大 300 倍);表 1 为不同单体材料的 PDLC 膜的几种电光性能参数。

由图 1、图 2 及表 1 分析可知:由于 D 的分子链较长,单体黏度高,所以混合物单体 D+E 与液晶的相容性较差,在相分离的过程中,液晶分子易析出,相分离较为彻底,液晶微滴的粒径尺寸偏大(图 2d),因此,其关态对可见光波长范围内的光散射能力较差,且其开态的透射率偏低,致使对比度偏低。图 2(b)和 2(d)中的液晶微滴尺寸基本接近,但是前者的织构不均匀,在较大颗粒或者液晶畴区边界之间还分布着大小不一的液晶微滴。可以推测,单体 B+E 与液晶的相容性比 D+E 要好,但是 B+E 与液晶相分离不充分,且在相分离的过程中,液晶微滴之间相互吞噬现象严重,从而导致其对比度差、阈值电压相对偏高。以 A+E 和 C+E 为混合物单体制备的 PDLC 膜的电光性能较好,虽然后者的对比度更高,是前者的 2 倍多,但是前者的电光特性曲线比后者陡峭(即响应速度快)。对比图 2(a)和图 2(c)中的液晶微滴在

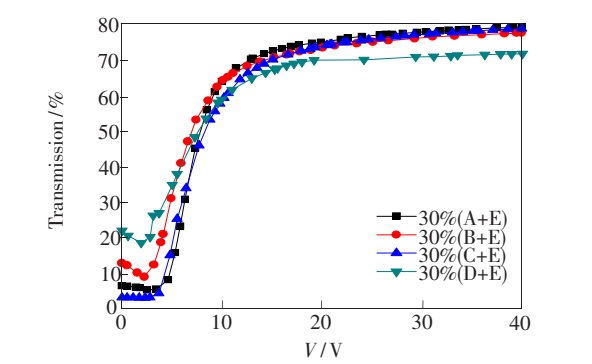


图 1 不同单体材料对 PDLC 膜的电光特性的影响
Fig. 1 Effect of different monomer materials on E-O curves of PDLC films

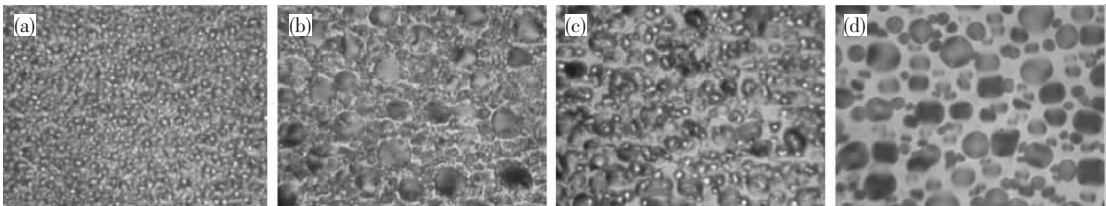


图 2 不同单体对 PDLC 膜中的液晶微滴形貌的影响(×300)

Fig. 2 Effect of different monomer materials on morphologies of LC droplets of PDLC films by polarized microscope (×300)

表 1 采用不同单体材料制备的 PDLC 膜的电光性能参数分析

Table 1 Effect of different monomer materials on E-O performance parameters of PDLC films

Materiers	$T/V=0\text{ V}$	$T/V=40\text{ V}$	CR	V_{th}	V_{dr}
A+E	0.061 46	0.790 74	12.87	5.12	14.20
B+E	0.125 62	0.774 54	6.17	4.08	15.96
C+E	0.029 46	0.786 72	26.70	4.63	16.03
D+E	0.217 14	0.715 47	3.29	3.71	14.55

聚合网中的结构,前者液晶微滴比较细小均匀,相分离彻底;而后者的聚合物网络与液晶微滴的边界则较为模糊。综合 4 种混合单体的性能,单体 A+E 应为优选的混合物单体材料。

3.2 聚合光强对 PDLC 膜电光特性的影响

在聚合温度一定的情况下,研究了不同强度的紫外光强对 PDLC 膜的电光特性的影响。按

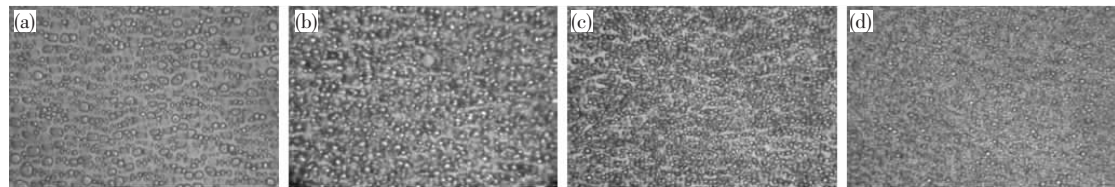


图 4 光强对液晶微滴形貌的影响(×300)

Fig. 4 Effect of ultraviolet intensity on morphologies of LC droplets of PDLC films by polarized microscope (×300)

过程中,液晶分子从聚合物中的析出速度大于单体聚合速度,液晶微滴之间易发生相互吞噬现象而长大,甚至会形成较大尺寸的液晶畴区,且聚合物膜中的液晶微滴尺寸分布不均匀(图 4a),虽然 PDLC 膜的阈值电压和饱和驱动电压降低了,但这是以牺牲 PDLC 对比度和响应时间为代价的;随着光强的增大,单体的聚合速度加快,液晶与聚

2.1 节所示条件制备了实验样品,样品(a~d)的电光特性及液晶微滴在聚合物网络中的结构图分别如图 3、4 所示。

在聚合物诱导相分离的过程中,紫外光的强弱对液晶微滴尺寸的控制起着极其重要的作用。由图 3、4 及表 2 分析可知:光强过低时,在相分离

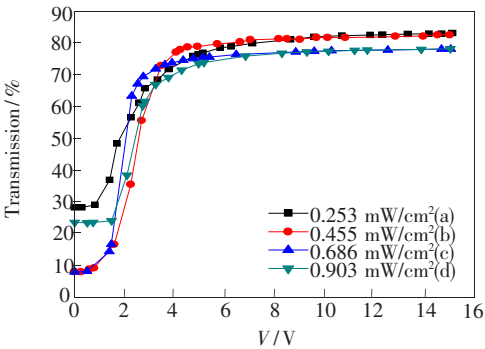


图 3 光强对 PDLC 膜的电光特性的研究

Fig. 3 Effect of ultraviolet intensity on E-O curves of PDLC films

合物之间的相分离的速度逐渐趋于平衡,液晶微滴之间的相互吞噬现象得到有效的抑制,液晶微滴尺寸变得均匀细小(图 4b、4c),有助于提高 PDLC 膜的对比度和响应速度,但其阈值电压和饱和驱动电压则会有所增大;当光强过高时,则会使液晶与单体之间的相分离不彻底,液晶与单体之间的晶相边界变得模糊(图 4d),且部分被滞留

在单体中的液晶分子所受的锚定力强,进而导致PDLC膜的阈值电压和驱动电压升高。由此可见,曝光的紫外光强控制在 0.455~0.686 mW/cm² 比较适宜。

表 2 光强对 PDLC 膜光电性能的影响
Table 2 Effect of ultraviolet intensity on E-O performance parameters of PDLC films

$I(\text{mW}/\text{cm}^2)$	$T/V=0\text{ V}$	$T/V=15\text{ V}$	CR	V_{th}	V_{dr}
0.253	0.284 043	0.832 08	2.93	1.27	5.56
0.455	0.081 008	0.826 891	10.21	1.41	3.87
0.686	0.081 345	0.782 353	9.62	1.43	3.02
0.903	0.237 458	0.783 445	3.30	1.85	4.65

3.3 聚合温度对 PDLC 膜电光特性的影响

按 2.1 节所示条件,采用不同聚合温度制备了实验样品。样品(A-E)的电光特性曲线和微滴形貌分别如图 5、图 6 所示,表 3 为不同聚合温度的 PDLC 膜的电光特性参数。

聚合物单体的聚合速度和液晶与单体之间的溶解性都受到温度条件的限制,因此,温度对相分离的过程的控制起着决定性的作用。聚合温度较低时,液晶在单体中的溶解度低,液晶分子析出的速度大于聚合物单体聚合的速度,液晶易发生相变,即由各向同性液相向各向异性的向列相转变。液晶分子析出后会形成不同纳米尺寸的微滴,而纳米尺寸的微滴具有比表面积大、表面能高等小尺寸效应,相互之间易发生吞噬现象,进而形成较大尺寸的微滴(图 6a)。微滴粒径增大会减弱对可见光的散射,关态下 PDLC 膜的透射率变大,PDLC 膜的对比度降低。此外,微滴粒径增大有

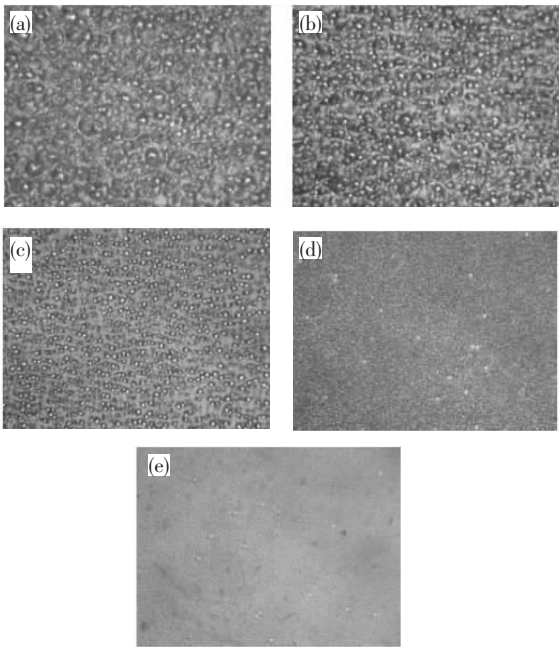


图 6 温度对液晶微滴形貌的影响(×300)
Fig. 6 Effect of temperature on morphologies of LC droplets of PDLC films by polarized microscope (×300)

表 3 不同温度下制备的 PDLC 膜的电光特性参数
Table 3 Effect of temperature on the E-O performance parameters of PDLC films

$t(^{\circ}\text{C})$	$T/V=0\text{ V}$	$T/V=15\text{ V}$	CR	V_{th}	V_{dr}
12	0.245 805	0.867 450	3.53	1.63	5.22
26	0.111 429	0.817 647	7.34	1.20	2.81
32	0.071 345	0.758 824	10.64	3.64	8.79
40	0.159 262	0.737 636	4.63	3.73	8.12
50	0.552 654	0.779 275	1.41	6.85	8.99

利于 PDLC 膜的阈值电压和饱和驱动电压降低。聚合温度的升高将增加液晶与聚合物单体之间的相容性,从而使液晶分子从单体中析出的速度减弱,抑制液晶微滴之间的相互吞噬;温度的升高也会引起单体聚合的速度增加,当液晶分子从单体中析出的速度与单体的聚合速度达到平衡时,易形成尺寸均匀液晶微滴分布于聚合物网络中,如图 6(b)、6(c)所示。当温度过高时,液晶在聚合中的溶解度变大,液晶分子不易从单体中析出,而单体的聚合速度又随着温度的增加而变大,聚合物聚合的速度远大于液晶分子析出的速度,很多

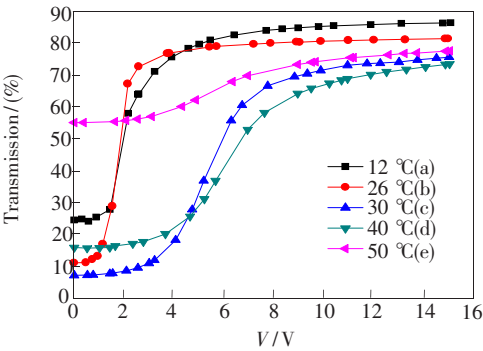


图 5 温度对 PDLC 膜的电光特性的影响
Fig. 5 Effect of temperature on E-O curves of PDLC films

液晶小分子和聚合物单体还没有发生相分离就被包覆在聚合物中,相分离不充分(图 6d、6e)。这些滞留在聚合物中的液晶小分子仅起了增塑剂的作用,且其受到聚合物的锚定力强,最终导致 PDLC 膜在很高的驱动电压下仍然呈现白雾状,PDLC 膜的对比度很差。由图 5、图 6 及表 2 分析可知样品 B 性能较为优异,因此聚合温度应控制在 26℃左右为宜。

4 结 论

采用 PIPS 法制备了不同条件下的 PDLC 样品,对不同单体材料、聚合温度和紫外曝光光强对 PDLC 膜的电光特性和液晶微滴形貌的影响进行了研究。研究发现,由 Bi-EMA-2 和 EHMA 构成的混合单体(质量组份比例为 1:9)与液晶 C70/02CN 的折射率匹配性好,且在偏光显微镜下液晶微滴与聚合物单体的晶相边界清晰,易制备成具有较高对比度、低阈值电压和低饱和驱动电压的 PDLC 膜。温度和光强是控制和维持液晶与单体之间相分离速度平衡的重要工艺因素。温度

和光强过低时,液晶分子从聚合物中析出速度大于单体聚合物速度,液晶易发生相变,而起初从单体中析出的纳米尺寸的液晶微滴具有比表面积大、表面能高等小尺寸效应,其之间易发生相互吞噬现象,易形成较大尺寸的微滴或液晶畴区,且液晶微滴尺寸分布不均匀,从而减弱对可见光的散射作用,增强了 PDLC 膜关态下的透射率,降低了 PDLC 膜的对比度;温度和光强过高时,单体的聚合速度急剧增加,液晶在聚合物中的溶解度变大,液晶分子不易从单体中析出,此时,聚合物聚合的速度远大于液晶分子析出的速度,使液晶与单体之间的相分离不彻底,液晶与单体之间的晶相边界不清晰,且部分被滞留在单体中的液晶分子所受的锚定力强,进而导致 PDLC 膜的阈值电压和驱动电压升高。本文通过对 PDLC 制备工艺的研究,最终确定了优化的实验条件。在聚合温度为 26℃、聚合光强为 0.64 mW/cm² 的条件下,成功地制备出了具有较好光电性能、厚度为 7 μm 的 PDLC 膜:阈值电压为 0.18 V/μm,饱和驱动电压为 0.4 V/μm,对比度为 7.34。

参 考 文 献:

- [1] 黄子强. 液晶显示原理 [M]. 北京:国防工业出版社,2008:175-184.
- [2] Wang Pen-Cheng, MacDiarmid Alan G. Integration of polymer-dispersed liquid crystal composites with conducting polymer thin films toward the fabrication of flexible display devices [J]. *Displays*, 2007, 28(3):101-104.
- [3] Kikuchi Hiroshi, Fujii Takanori, Kawakita Masahiro, *et al.* High-definition imaging system based on spatial light modulators with light-scattering mode[J]. *Appl. Opt.*, 2004, 43(1):132-142.
- [4] Ramanitra H, Chanclou P, Dupont L, *et al.* Polymer-dispersed liquid crystal structure for variable optical attenuator application [J]. *Opt. Eng.*, 2004, 43(6):1445-1453.
- [5] Beev K, Criante L, Lucchetta D E, *et al.* New holographic gratings recorded in polymer-dispersed liquid crystals [J]. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 2006, 6252:62522B.
- [6] Kikuchi Hiroshi, Fujii Takanori, Kawakita Masahiro, *et al.* HDTV projection display based on high-efficiency optically addressed PDLC light valves [J]. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 1999, 3634:180-188.
- [7] Vazquez Carmen, Perez Isabel, Oton Jose M, *et al.* Electro-optic system for online light transmission control of polymer-dispersed liquid crystal windows [J]. *Opt. Eng.*, 2002, 41(7):1608-1611.
- [8] Jain S C, Rout D K. Electro-optic response of polymer dispersed liquid-crystal films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70(11):6988-6992.
- [9] Mucha M. Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(5):837-873.
- [10] 王丽萍,杨海莲,王立波,等. 羟基和交联剂对 PDLC 膜电-光性能的影响[J]. *液晶与显示*, 2006, 21(5):439-442.
- [11] 石海兵,黄子强. 低阈值电压聚合物网络液晶电光特性的研究[J]. *液晶与显示*, 2008, 23(1):21-24.
- [12] 杨文君,黄子强,夏都灵. 液晶中聚合物网络的形貌研究 [J]. *液晶与显示*, 2003, 18(2):97-100.

Electro-Optical Properties of Low-Threshold Voltage PDLC Films

LIU Guo-zhu¹, HUANG Zi-qiang², YANG Wen-jun²,
XIA Du-ling¹, ZHANG Cui-yu², KANG Gui-zhen²

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, Chengdu 610054, China, E-mail: gzliuuestc@163.com;
2. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract

PDLC films are prepared by means of polymeriztion induced phase separation(PIPS). The electro-optical properties of PDLC films are influenced by many factors, which include cure temperature, ultra-violet intensity, different monomer materials and so on. These factors are mainly investigated. It can be found that the refractive index between admixture monomer (the mass ratio of Bi-EMA-2(A) and EH-MA(E) is 1:9) and liquid crystals (C70/02CN) is matched, and the grain boundary of LC droplets and monomer is distinct by polarized microscope. Meanwhile, cure temperature and ultraviolet intensity, which can maintain dynamic balance of the process of phase separation, are very important factors of arts and crafts. The intensity of temperature and ultraviolet directly influence on the LC drop-lets morphologies and uniformity of them in the phase separation, thus affect the performance of PDLC films'E-O properties. In this text, the PDLC film provided with low-threshold voltage 0.18 V/ μm and low saturation driving voltage 0.4 V/ μm is finally prepared by optimizing the arts and crafts.

Key words: polymer dispersed liquid crystal; phase separation; morphologies; threshold voltage

作者简介:刘国柱(1980—),男,江苏盐城人,硕士研究生,主要从事液晶材料及器件的研究。



物理量量值表示法

物理量量值必须用阿拉伯数字表示。按规定,阿拉伯数字后的单位必须使用我国法定计量单位,在非普及性的科技书刊中,还应使用单位的国际符号。例如:1 m, 5 d,12 m²,4 A,2 000 m³/s,273 K,100~150 kg,30 多 V,400 余 t 等。

在非普及性的科技书刊中,非量值情况下也使用单位的国际符号。例如:“速度的单位为 m/s”,“每 mL 溶液……”等,只要不会引起误解,单位的国际符号可以用于一切使用单位的场合。

对于非物理量的量词前面的数字,一般也应使用阿拉伯数字,包括整数一至十。例如:1 支铅笔,2 台电视,3 组数据。