

文章编号: 1007-2780(2010)01-0062-06

自组装法制备新型液晶垂直取向膜

赵东宇¹, 孟庆勇¹, 杨光达², 曹 晖¹, 黄 维¹,
何万里¹, 王国杰¹, 杨 洲¹, 张晓光², 杨 槐^{1*}

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 光电系统信息控制技术国家级重点实验室, 河北 三河 065201)

摘 要: 用硅烷偶联剂 3-氨丙基-三乙氧基硅烷, 通过自组装反应在石英基板表面制备了含有二苯乙炔基的自组装单层膜。用该自组装膜作为向列相液晶的取向层制成液晶器件, 在偏光显微镜下观察, 发现向列相液晶获得了均匀、稳定的垂直取向效果。热稳定性试验表明, 用自组装方法制备的液晶垂直取向膜有良好的热稳定性, 在 250 ℃ 条件下取向仍可保持。

关 键 词: 液晶; 垂直取向; 二苯乙炔; 自组装; 硅烷偶联剂

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A

Novel Vertical Alignment Film for Nematic Liquid Crystals Using Self-Assembled Monolayer

ZHAO Dong-yu¹, MENG Qing-yong¹, YANG Guang-da², CAO Hui¹, HUANG Wei¹,
HE Wan-li¹, WANG Guo-jie¹, YANG Zhou¹, ZHANG Xiao-guang², YANG Huai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. National Laboratory of Electro-Optic System of Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract: A self-assembled monolayer film of tolane was fabricated in aqueous solution by using silane coupling agent. Using this self-assembled monolayer film as homeotropic alignment layer of nematic liquid crystals (LCs), the liquid crystals could be aligned vertically on the quartz substrate. The procedure of self-assembly is simple and the film has perfect thermal stability. As a promising homeotropic alignment layer of LCs, this type of self-assembled monolayer film has much potential to be used in vertical-alignment display (VA-LCD).

Key words: liquid crystal; homeotropic alignment; tolane; self-assembly; silane coupling agent

1 引 言

进入 21 世纪以来, 液晶显示器 (LCD) 由于其低功耗、低辐射、高画质、轻巧、易便携等优点迅速普及, 目前已经发展成为平板显示领域的主流

技术^[1]。随着大屏幕和高清晰度液晶显示器的发展, 液晶的表面取向技术已成为液晶显示研究的重点, 对液晶分子的排列控制, 直接影响到液晶显示器件和液晶光学器件的功能实现^[2,3]。传统的使用平行取向技术的液晶显示器由于有视角窄、

收稿日期: 2009-05-08; 修订日期: 2009-05-27

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20674005); 国家“863”高技术发展计划 (No. 2006AA03Z108); 国家“863”计划平板显示专项 (No. 2008AA03A318); 国家科技支撑计划 (No. 2007BAE31B00); 光电系统信息控制国家级重点实验室基金 (No. 9140C150102090C150)

作者简介: 赵东宇 (1976—), 女, 内蒙古根河人, 博士研究生, 主要从事液晶取向与新型液晶材料方面的研究。

* 通讯联系人, E-mail: yanghuai@mater. ustb. edu. cn

响应速度慢等缺陷,在一定程度限制了 LCD 的广泛应用;而垂直取向液晶显示器 (VA-LCD) 由于具有高对比度、广视角以及快速响应时间等优异性能^[4],越来越受到广泛关注,并促使研究人员将液晶取向技术的研发重点转移到液晶分子的垂直取向上来。

传统的垂直取向技术一般都是采用摩擦聚酰亚胺薄膜的方法^[5, 6]。然而摩擦法存在许多严重的缺点^[7],如摩擦产生的灰尘和静电会破坏薄膜晶体管液晶显示器 (TFT-LCD) 中的薄膜晶体管;摩擦过程的非均匀性会降低显示器的对比度,因而使得 LCD 的成品率降低等。因此,人们发展了一些其他方法用于液晶分子在基板表面的垂直取向,诸如光控垂直取向^[8-11]、无机材料蒸镀法^[12, 13]、LB 膜法^[14]、平版印刷制造沟槽结构^[15]以及自组装技术等。本文使用硅烷偶联剂,通过自组装方法,将带有烷基链的有机单分子层通过化学键组装在石英基板上,成功制备了液晶垂直取向膜。用这种新型的取向层对向列相液晶进行取向,获得了理想的取向效果以及较高的取向稳定性。

2 实 验

2.1 试剂与测试仪器

实验所用原料戊基苯乙炔由本实验室合成。使用的液晶材料为向列相液晶 5CB ($T_{\text{NI}} = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和 SLC1717 ($T_{\text{NI}} = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$) (石家庄永生华清液晶有限公司)。其他化学试剂主要有四氢呋喃 (THF)、3-氨基-三乙氧基硅烷 (KH550)、甲苯、二甲苯、无水乙醇等,均为北京化学试剂公司出产的 AR 级试剂,除四氢呋喃使用前做脱水处理外,其他试剂使用前未经进一步处理。

采用带 Linkam Scientific LTS350 型热台的 Olympus BX-51 型正交偏光显微镜观察液晶分子的取向行为。液晶预倾角用北京京城清达电子设备有限公司生产的 TA-3D 型液晶预倾角测试仪测定。水在自组装液晶取向膜表面的接触角用接触角测量仪 (DataPhysics OCA-20) 来测定。自组装取向层表面的形貌用 Digital Nanoscope IIIa 型原子力显微镜观察,工作模式采用轻敲模式。

2.2 合成

化合物的合成路线如图 1 所示。

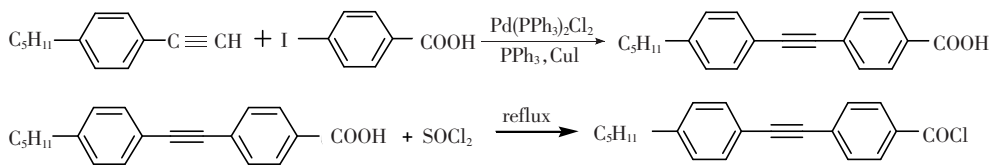


图 1 目标化合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for the aimed compound

2.2.1 戊基二苯乙炔甲酸的合成

向 5 L 三口瓶中加入戊基苯乙炔 8.6 g、4-碘苯甲酸 12.4 g、三乙胺 50 mL、四氢呋喃 25 mL、钯催化剂 0.15 g、碘化亚铜 0.3 g、三苯基磷 0.4 g,加热回流 36 h。反应结束后,冷却反应液,抽滤,真空旋去溶剂得粗产物。用丙酮重结晶两次,得产物白色晶体 10.56 g,收率 72.3 %。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2 213 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1 682 ($\text{C}=\text{O}$), 1 601, 1 506, 1 450 ($\text{C}=\text{C}$)。

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ ppm): 0.84(t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.22(m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.54(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.58 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 7.25 (d, 2H, Ar-H), 7.49 (d, 2H, Ar-H), 7.64 (d, 2H, Ar-H), 7.96 (d, 2H, Ar-H), 13.15($-\text{OH}$)。

2.2.2 戊基二苯乙炔甲酰氯的合成

将戊基二苯乙炔甲酸 9.21 g, 氯化亚砷 20 mL 加入到圆底烧瓶中,于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回流 6 h。反应完,真空旋去多余的氯化亚砷,得浅黄色粗产物。用沸程 $60\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的石油醚重结晶,得到白色产物 7.71 g,收率 91.2%。将产物密封于干燥器内保存。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2 211 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1 715 ($\text{C}=\text{O}$), 1 602, 1 501, 1 448 ($\text{C}=\text{C}$)。

2.3 基板的处理与自组装取向膜的制备

自组装膜的制备采用如下步骤:基板富羟基化处理→胺基化自组装→酰胺化自组装得到自组装膜。具体操作为:将 $2.0\text{ cm}\times 2.5\text{ cm}$ 石英基板洗净后,用 6 mol/L 的盐酸溶液超声处理 30 min,取出用超纯水清洗后,在 H_2SO_4 中浸泡 1 h;然后在超纯水中煮沸约 4 h,高纯氮气吹干,

得到富羟基化基板;将羟基化的石英基板用 3-氨丙基-三乙氧基硅烷的二甲苯溶液处理^[16],再于甲苯、乙醇和水中依次超声 3 min,这样,石英表面通过自组装引进了胺基。将上述胺基化的石英基片浸入戊级二苯乙炔甲酰氯的干燥 THF 溶液中,保持一段时间,取出后在甲苯、乙醇和水中依次超声 3 min,得到酰胺化自组装膜。

2.4 液晶器件的制作

将两片表面带有自组装膜的 ITO 玻璃基板组装成反平行液晶盒,中间用厚度约为 15 μm 的聚乙烯薄膜作间隔层,向列相液晶在毛细作用下被均匀地填充入液晶盒。

3 结果与讨论

3.1 自组装膜的形成

自组装单层膜的形成过程如图 2、图 3 所示,羟基化的基板上的一OH 与 3-氨丙基-三乙氧基硅烷应生成网络状聚硅烷,这时基板/空气界面转化为胺基(见图 2)。然后将胺基化的基板浸入戊级二苯乙炔甲酰氯的溶液中,戊级二苯乙炔甲酰氯和基板表面的胺基反应生成酰胺,这样就形成了自组装单层液晶取向膜(见图 3)。

在自组装膜的形成过程中,通过测定水在基板表面的静态接触角来检测石英基板表面的化学

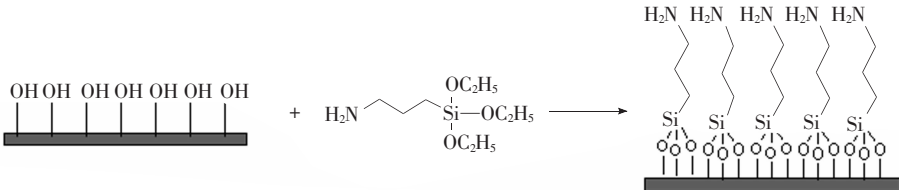


图 2 硅烷偶联剂在基底表面自组装示意图

Fig. 2 Schematic description of the assembly of silane coupling agent on the substrate surface

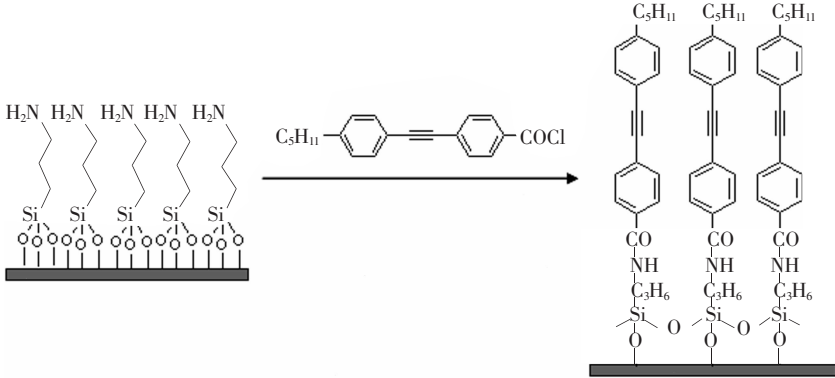


图 3 自组装液晶取向膜的形成

Fig. 3 Schematic diagram of the process of self-assembled film

反应。经过羟基化处理的基板表面接触角为 12.5°,如此小的接触角说明基片表面羟基化比较完全,具有很好的亲水性。

当羟基化的基板浸入 3-氨丙基-三乙氧基硅烷的溶液中组装成膜时,自组装膜的水接触角随成膜时间的延长而增大,其变化情况如图 4 所示。当成膜时间小于 15 min 时,自组装单层膜的水接触角快速增大;超过 15 min 后,自组装膜的水接触角随成膜时间的延长缓慢增大;当成膜时间达 45 min 时,自组装膜的水接触角达到 74.2°,此后接触角基本保持不变。由此可知,基片经过 45

min 成膜处理后,所形成的胺基化自组装单层膜已比较完整,此后实验中基板胺基化的时间选择在 45 min。

经过胺基化的基板浸入戊级二苯乙炔甲酰氯的溶液中,酰氯和基板表面的胺基反应生成酰胺,这个反应时间很短,大约在反应 5 min 后接触角即达到饱和,约为 106°,此后延长反应时间,接触角保持不变。这是由于溶液中的戊基二苯乙炔甲酰氯和基板上的胺基发生反应,生成的自组装膜中疏水性的烷基位于空气/基片的界面,使膜的亲水性降低,接触角进一步升高。

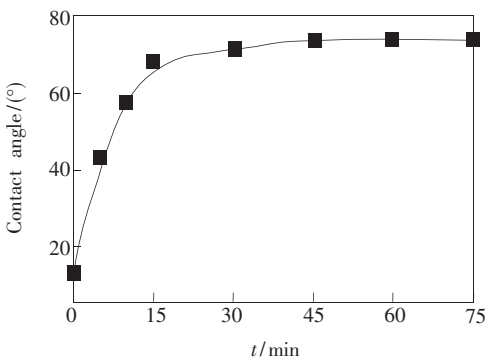


图 4 KH550 与基板反应时间对水接触角的影响
Fig. 4 Effect of reaction time of KH550 on water contact angle

为了进一步表征酰胺化自组装单层膜的形成,对酰胺化自组装膜进行了原子力显微镜观察。图 5 给出了自组装 30 s 和 5 min 后的膜表面形貌。由图 5(a)可知,当酰胺化反应 30 s 时,基板上即已组装上一层膜,但是组装尚不完全,基板还有一部分未组装上;在反应 5 min 后,整个基板上都组装上了一层均匀致密的薄膜,如图 5(b)所示,在所测的 600 nm×600 nm 的面积上,自组装膜表面的方均根粗糙度达到了很理想的 0.24 nm。

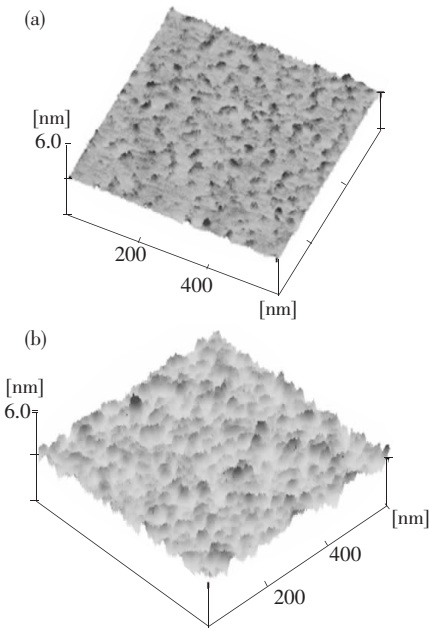


图 5 自组装膜表面形貌的原子力观察结果。(a) 酰胺化自组装 30 s;(b) 酰胺化自组装 5 min.
Fig. 5 AFM images of the self-assembled monolayer film. (a) Self-assembled 30 s;(b) self-assembled 5 min.

3.2 自组装膜的取向效果

实验中,向列相液晶在自组装薄膜上的取向效果通过偏光显微镜观察来确定。图 6(a)是在正交偏光显微镜下的液晶盒照片,从照片中可看出液晶盒呈现一种全黑的状态,在平面内转动载物台,视野中始终保持黑色,说明向列相液晶获得了垂直于液晶盒上下基板的均匀垂面取向。

除了偏光显微镜观察法外,还用晶体旋转法^[17]测得了液晶的预倾角。测量得到干涉光强度随入射角度变化曲线如图 6(b)所示(以 SLC1717 为例)。接近完全对称的干涉光强度曲线表明液晶分子获得了预倾角大约为 90°的垂直取向,实际的预倾角数值最后由该曲线计算得到为 89.8°±0.02°。

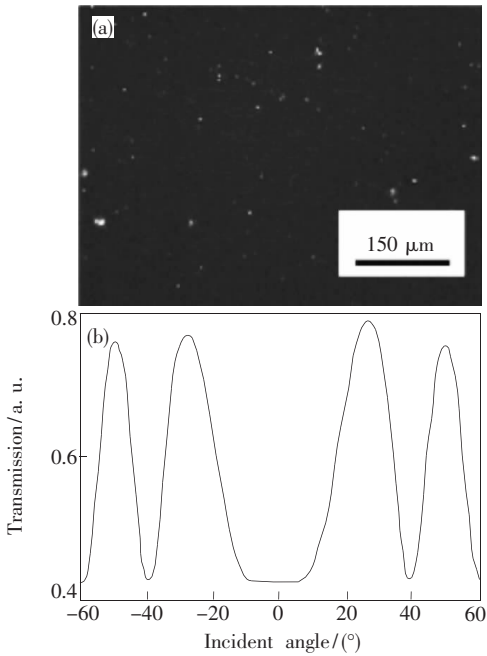


图 6 (a) 液晶盒偏光显微镜照片;(b) 液晶预倾角测试结果(晶体旋转法).
Fig. 6 (a)Optical micrographs of liquid crystal cell with the vertical alignment film; (b) Experimental result of the pretilt angle measurement (crystal rotation method).

3.3 自组装膜垂直取向液晶的机理

基板在经过富氟基化处理、胺基化自组装、酰胺化自组装几个步骤以后,最终形成了如图 2 所示的自组装薄膜。刚性的二苯乙炔基团使得整个自组装层取向在垂直于基板的垂直方向;另外,末端的烷基链由于其疏水性的特征,也会伸展在垂直方向,因此这两个因素造成了基板表面有纵深

方向的凸起结构,因此会诱导基板表面的液晶形成垂直排列。此外,也可从表面能的角度考虑,由于在基板表面引入了疏水性的烷基链,致使基板表面的极性表面能降低,最终导致液晶在自组装膜表面垂直取向。

3.4 垂直取向的热稳定性

在液晶显示器件中,取向层的热稳定性非常重要。本实验采用在变温条件下进行偏光显微镜

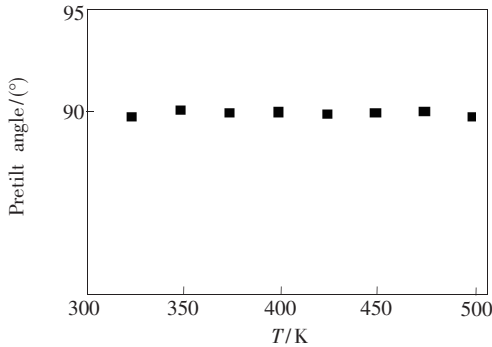


图 7 不同热处理温度下向列相液晶(SLC1717)的预倾角
Fig.7 Pretilt angles of the nematic LC under different process temperatures

观察和测定器件预倾角的方法来判定取向膜的热稳定性。通过在正交偏光显微镜下观察发现,对液晶器件热处理至约 250 ℃时,液晶取向仍很完整,视场内全黑色,缺陷少。图 7 给出了液晶盒加热处理后的预倾角值。由图 7 可知,在 50~250 ℃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°,证明自组装取向层具有良好的热稳定性。这是由于自组装分子膜是通过共价键和基板连接在一起,因此薄膜具有很好的附着性,并从而获得稳定的有序结构,适度加热并不能使这种共价键发生断裂。

4 结 论

采用自组装方法,选择硅烷试剂,在石英基板表面制备了含有烷基二苯乙炔的液晶垂直取向膜,通过测定基板水接触角和原子力显微镜观察基板表面形貌证实了自组装层的形成。这种自组装膜可以诱导液晶在其表面垂直排列,垂直取向的热稳定温度达到了 250 ℃,是一种很有应用前景的液晶垂直取向方法。

参 考 文 献:

[1] 邵喜斌. 液晶显示技术的最新近展 [J]. 液晶与显示, 2000, 15(3): 163-170.

[2] Cognard J. Rubbing alignment of liquid crystals [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl.*, 1982, (1):1-3.

[3] 吕凤珍,彭增辉,姚丽双,等. 表面自组装反应制备液晶光控取向膜 [J]. 液晶与显示, 2008, 23(4):399-403.

[4] Hamelinck P J, Huck W T S. Homeotropic alignment on surface-initiated liquid crystalline polymer brushes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15:381-385.

[5] Hwang J Y, Seo D S, Kim J H. Wide viewing angle of nematic liquid crystal using the vertical-alignment-1/6 π cell on a rubbed polyimide surfaces [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(Part 1):263-264.

[6] Lee S W, Chae B, Ree M, *et al.* Rubbing-induced surface morphology and polymer segmental reorientations of a model brush polyimide and interactions with liquid crystals at the surface [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 15:3105-3112.

[7] Schadt M, Schmitt K. Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31:2155-2164.

[8] Seiichi F, Ichimura K. Photogeneration of high pretilt angles of nematic liquid crystals by non-polarized light irradiation of azobenzene-containing polymer films [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14: 247-254.

[9] Akiyama H, Iimura Y. Homeotropic alignment properties of nematic liquid crystal on UV-exposed alignment film [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(Part 2), 7B: 765-768.

[10] Konovalov V, Chigrinov V, Kwok H S, *et al.* Photoaligned vertical aligned nematic mode in liquid crystals [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43(1):261-266.

[11] 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.

[12] Hiroshima K. Controlled high-tilt-angle nematic alignment compatible with glass frit sealing [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, 21(12): L761-L763.

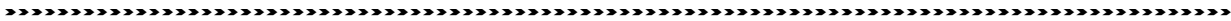
[13] Lu M H. Liquid crystal orientation Induced by van der waals interaction [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, 43 (Part 2),12: 8156-8160.

[14] Collins J, Funf schilling 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, 496(2):601-605.

[15] Hwang J Y, Lee K J, Seo D S, *et al.* Electrooptical characteristics of multidomain vertical-alignment liquid crystal display using a grating surface with a homeotropic photopolymer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42(Part 2): L672-L675.

[16] 彭增辉,于涛,胡立发,等. 光敏自组装单层膜用于液晶光控取向的研究 [J]. *液晶与显示*,2004, 19 (3):157-162.

[17] Han K Y, Miyashita T, Uchida T. Accurate measurement of pretilt angle in crystal rotation method [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 241:147-157.



文章编码的识读

为了便于期刊文章的检索、查询、全文信息索取和远程传递以及著作管理,凡具有文献标识码的文章均可标识一个数字化的文章编号,其中 A(理论与应用研究学术论文(包括综述报告))、B(实用性技术成果报告(科技)、理论学习与社会实践总结(社科))、C(业务指导与技术管理性文章(包括领导讲话、特约评论等))三类文章必须编号。

文章编号由期刊的国际标准刊号、出版年、期次号及文章的篇首码和页数五段共 20 位数字组成,其结构为:XXXX-XXXX(YYYY)NN-PPPP-CC,其中 XXXX-XXXX 为文章所在期刊的国际标准刊号(ISSN),YYYY 为文章所在期刊的出版年,NN 为文章所在期刊的期次,PPPP 为文章首页所在期刊页码,CC 为文章页数,“-”为连字符。该编号在全世界范围内是该文章的惟一标识。

文章编号由各编辑部给定,中文文章编号的标识为“文章编号:”或[文章编号]。如:文章编号;1007-2780(2003)02-0097-04 为发表在《液晶与显示》2003 年第 2 期第 97~100 页(共 4 页)上题为“液晶中聚合物网络的形貌研究”(作者:杨文君等)一文的文章编号。