

文章编号:1007-2780(2012)01-0001-07

纳米结构液晶取向膜

郭海成

(香港科技大学 显示技术研究中心, 香港 清水湾, E-mail: eekwok@ust.hk)

摘 要: 介绍了一种新型纳米结构液晶取向膜技术, 详述该取向膜的机理和最新进展。该取向膜本身是不均匀的, 但不均匀性在亚微米以下, 可以为液晶分子提供均匀的取向, 并且产生任何在 $0\sim90^\circ$ 范围内的预倾角, 具有良好的可靠性和可控性。分析了获得这样均匀取向性能的条件, 提出 3 种产生纳米结构液晶取向膜的方法。

关 键 词: 取向膜; 液晶排列; 纳米技术; 纳米印刷

中图分类号: O753⁺.2; TN104.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20122701.0001

Nanostructured Alignment Layers for Liquid Crystals—A Review

KWOK Hoi-Sing

(Center for Display Research, Hong Kong University of Science and Technology,
Hong Kong, China, E-mail: eekwok@ust.hk)

Abstract: This paper reviews recent results on nanostructured alignment surfaces for liquid crystals. These surfaces are heterogeneous and yet can give uniform alignment of the liquid crystal and are able to give any pretilt angles in the range of $0\sim90^\circ$ reliably and controllably. The conditions for having such uniform alignment properties are studied. Three techniques for the generation of such nanostructured surfaces are reviewed.

Key words: alignment layer; liquid crystal alignment; nanotechnology; nanoimprint

1 引 言

在液晶物理学发展史中, 一个长期的问题是如何在液晶盒基板表面, 为液晶(LC)分子指向矢提供任意大小的预倾角^[1-9]。在许多应用中, 例如液晶显示(LCD), 所能取到的预倾角是 0° 或者 90° 附近, 如果可以任意得到 $10^\circ\sim80^\circ$ 范围内的预倾角, 则可以设计许多新的液晶操作模式。其实如果用预倾角作为一个额外的可调参数, 能为优化液晶模式提供可能。大预倾角可以用于实现许多快速液晶响应模式, 如无偏压弯曲式(no-bias bend, NBB)^[10] 以及受压弯曲展曲式(stressed

splay bend, SST)^[11-12]。此外, 大预倾角可以用于制成向列式液晶的双稳态显示模式, 如双稳态弯曲-展曲模式(bistable bend-splay, BBS)^[13], 双稳态弯曲扭曲模式(bistable bend-twist, BBT)^[14], 双稳态展曲扭曲模式(bistable splay-twist, BST)^[15] 都是基于大预倾角条件的。大预倾角还可以用于实现以液晶高分子聚合材料制成延迟片, 如 O 型片^[16]。

一般最常用的液晶分子取向方法是摩擦涂在玻璃基板上的聚酰亚胺(polyimide)薄膜材料。但是, 通常聚酰亚胺取向膜只能提供 $0\sim5^\circ$ 的平面取向(PA)或者 $85^\circ\sim90^\circ$ 的垂直取向(VA)。大

收稿日期: 2011-12-25; 修订日期: 2011-12-31
基金项目: 香港政府研究资助局(No. 614410)
作者简介: 郭海成(1951—), 男, 博士, 教授, 研究领域为显示技术、薄膜材料及薄膜半导体技术。

预倾角的应用只能靠 SiO_2 蒸发法实现^[17],然而,这种技术不适合大面积基板或用在大批量生产。光控取向法,作为 SiO_2 蒸发法的替代方法,可以利用曝光时间来控制预倾角大小^[18-19],但是其可靠性和可重复性还有待验证。

直觉的思考,通过将 VA 和 PA 取向材料混合在一起可以获得大预倾角,如果混合均匀便可以得到一个中间值的预倾角度。Filas 等人试图将 VA 表面活性剂与 PA 聚酰亚胺混合以获得中间角度^[20],但是该方法的预倾角大小的可控性不太令人满意。许多研究组尝试混合 VA 和 PA 的聚合物共混物和共聚物^[21-23],已经有一些结果报告,但是他们无法获得连续可控的预倾角。至此,还没有一种混合方法被证明是有效的。

之前所有方法的困难在于,他们尝试在单一层中制造 VA 和 PA 材料的均匀同质混合物。首先,这个目标是很难实现的,因为不同材料在固相中很难很好地被混合。其次,即使可以得到这样的均匀同质混合物,它的取向性能也是不稳定的,工艺窗口很窄。事实上,“赢者通吃”的局面将会出现,也就是说最终的预倾角会是平面取向(PA)或者垂直取向(VA)的,而不能取到中间值。

区别于同质的均匀取向层,我们提出并且验证了一个由 PA 和 VA 材料纳米畴组成的多相异质取向层,它可以有效地提供 $0\sim 90^\circ$ 范围内的任意大小预倾角^[1-3]。实际上,以前就有一些研究提出采用纳米畴方法^[24-25],Yokoyama 等人采用直接分子写作法,在一个均匀的 PA 膜上产生不同方向的平面取向纳米畴^[24],可以制造出有趣的三稳态液晶显示。Tsui 等人的研究成果也表明,此类平面取向的纳米畴,随着纳米畴尺寸的减小,产生“相变”,预倾角会忽然变大。然而,这些研究仅限于平面取向的不同方位角范畴,而且这样获得的预倾角的大小是不可控制的。

本文将详述由 VA 和 PA 纳米畴组成的多相异质取向层的原理,并给出实验结果。我们将介绍 3 种不同的方法来产生这种纳米畴。前两种方法基于随机纳米畴的自集合,最新的第三类纳米结构方法,不涉及任何随机形成的纳米结构,亦可在大面积上均匀生成;第三类纳米结构方法是一项有前景的且适用于大尺寸液晶盒大预倾角结构的技术。

2 纳米结构取向层原理

假设取向层由 VA 和 PA 材料的纳米畴组成,如果纳米畴的典型尺寸 λ 非常小,在液晶盒体内我们将得到均匀的预倾角 θ_{AV} 。 θ_{AV} 的大小取决于 p , p 为 VA 纳米畴面积所占总面积的比例。当 $p=1$ 时,取向层全部由 VA 材料组成,这时预倾角的大小 θ_1 由垂直取向的 VA 取向膜决定,通常仅偏离 Z 轴几度;当 $p=0$ 时,我们将得到平面取向,取向角大小为 θ_2 ,通常仅偏离 $x-y$ 平面几度。

θ_{AV} 是 p 的函数,该函数取决于外推长度 $l_{ei} = K_{11}/W_{\theta i}$,其中 K_{11} 是液晶的展曲弹性系数, $W_{\theta i}$ 是取向材料的极角锚定能, $i=1$ 取垂直取向材料, $i=2$ 取平面取向材料。当 $\lambda \ll l_{ei}$,体弹性能大于表面能, θ_{AV} 与 p 成高度非线性关系。这时纳米畴的面积小,锚定能弱,预倾角的大小由式(1)给出^[1,7]

$$\tan 2\theta_{AV} = \frac{pW_{\theta_1} \sin 2\theta_1 + (1-p)W_{\theta_2} \sin 2\theta_2}{pW_{\theta_1} \cos 2\theta_1 + (1-p)W_{\theta_2} \cos 2\theta_2} \quad (1)$$

相反当 $\lambda \gg l_{ei}$ 时,极角锚定能强, θ_{AV} 与 p 基本成线性关系:

$$\theta_{AV} \approx p\theta_1 + (1-p)\theta_2 \quad (2)$$

接下来,我们可以证明当 VA 和 PA 取向材料的混

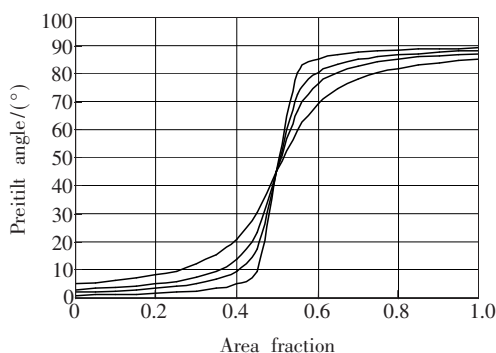


图 1 预倾角与面积比 $[V/(V+H)]$ 的计算关系,4 条曲线分别对应 (θ_1, θ_2) 为 $(85^\circ, 5^\circ)$, $(87^\circ, 3^\circ)$, $(88^\circ, 2^\circ)$ 以及 $(89^\circ, 1^\circ)$ 的 4 种情况。 $(90^\circ, 0^\circ)$ 时,该曲线为阶梯函数。

Fig. 1 Calculated dependence of pretilt angle on the area fraction $[V/(V+H)]$, for (θ_1, θ_2) of $(85^\circ, 5^\circ)$, $(87^\circ, 3^\circ)$, $(88^\circ, 2^\circ)$ and $(89^\circ, 1^\circ)$ respectively for the 4 curves. The curve for $(90^\circ, 0^\circ)$ will be a step function.

合很均匀时,它是无法产生式(2)所需要的中间值预倾角的。均匀同质混合可以被看作是多相异质混合情形在 $\lambda \rightarrow 0$ 的极限情况,式(1)适用于此种情形,此时, θ_{AV} 与 p 是强非线性关系。图 1 给出 $\theta_1 = 85^\circ, \theta_2 = 5^\circ; \theta_1 = 87^\circ, \theta_2 = 3^\circ; \theta_1 = 88^\circ, \theta_2 = 2^\circ; \theta_1 = 89^\circ, \theta_2 = 1^\circ$ 的 4 种情况下, $\theta_{AV}-p$ 的关系曲线。

为简单起见这里假设 $W_{\theta_1} = W_{\theta_2}$ 。从式(1)不难发现当 $p=0.5$ 时,任何情况下均有 $\theta_{AV} = 45^\circ$,且当 $\theta_1 = 90^\circ, \theta_2 = 0^\circ$ 时 $\theta_{AV}-p$ 的关系曲线为阶梯函数。因此,可以看出,当纳米畴尺寸接近于 0,即 VA 和 PA 取向材料均匀同质混合时,获得所需的预倾角的工艺窗口非常窄。在极限情况 $\theta_1 = 90^\circ, \theta_2 = 0^\circ$ 时,将得到平面取向(PA)或者垂直取向(VA),不会有中间值。我们将这种情形称为“赢者通吃”。

由于在推导式(1)时表面能项仅取 Rapini 扩展的二阶项^[6-7],如果引入高阶项,对于同质混合情况 $\theta_{AV}-p$ 曲线斜率会保持垂直,工艺窗口依然很窄。而且,此种同质混合提供的锚定能非常弱。因此,要确保纳米结构的取向层正常作用,必须满足 $\lambda \geq l_{ei}$ 。实际上,为了满足式(2)的线性关系,需使 $\lambda \gg l_{ei}$ 。同时 λ 不能太大,否则,液晶盒的光学特性也将成为异质非均匀的,这不是我们想要的。我们期望在多相异质取向层条件下仍然取得均匀的液晶光学特性。 λ 的最大值由液晶层的厚度 d 决定。参考文献[1]的仿真结果显示,在距离边界 $\lambda/3$ 处至液晶盒体内部,液晶指向矢将得到均匀排列。为了不失合理性,需满足 $\lambda/3 \ll d$ 。那么,我们这里介绍的纳米畴结构需要满足的条件为:

$$l_{ei} \ll \lambda \ll 3d \quad (3)$$

幸运的是,大多数情况下这个条件很容易满足。对于 K_{11} 和 W_{θ_1} 的典型值, l_{ei} 值约为 15 nm。因此最佳的纳米结构的域大小为 $0.15 \sim 0.3 \mu\text{m}$,即使液晶层厚度仅为 $1 \mu\text{m}$ 。当液晶层厚度增大时,纳米结构的域大小可以取更大值。如果满足式(3), $\theta_{AV}-p$ 之间为线性关系可以用式(2)描述。此时,预倾角的工艺窗口大且易控制。

3 第一类纳米结构

研究了 3 种可靠地生成此类非均匀取向层的方法。第一种,我们称之为第一类纳米结构的方

法中,利用垂直取向和平面取向的聚酰亚胺混合溶液的差异沉淀取得非均匀性薄膜^[2,4,6,7]。首先用同一种溶剂来同时溶解 PA 和 VA 聚酰亚胺,再将这种混合溶液用旋涂或者刮墨刀的方法涂在基板上。干燥之后,由于溶解度的差异,将产生示差沉淀现象。图 2 为这种纳米结构在原子力显微镜(AFM)下的照片。

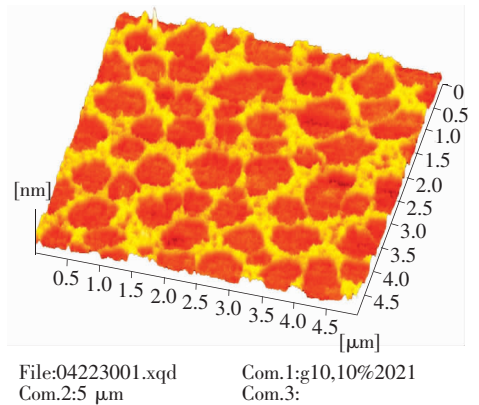


图 2 第一类纳米结构 AFM 照片

Fig. 2 Typical AFM picture of nanostructure of the first kind

可以看出,PA 材料先于 VA 材料形成膜,VA 材料在 PA 材料上方形成网络状。纳米结构特征尺寸大小约为 $0.2 \mu\text{m}$ 。方位角可以通过机械摩擦固化后的聚酰亚胺的方式取得。文献[4]提出了另一种变异方法,利用光控取向法来获得取向角的方位角。除此之外,取向方位角还可以利用离子束辐照的方法获得^[8]。

图 3 为测量得预倾角值与 VA 材料所占面积比的曲线。可以看出,该关系曲线接近线性,说明满足式(3)。

该方法工艺窗口很大,在液晶显示器的制造

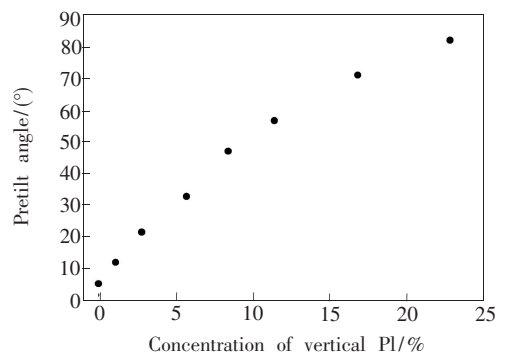


图 3 预倾角测量值与面积比的关系

Fig. 3 Measured pretilt angle as a function of the area fraction

上获得任意预倾角度有其优越性。许多新的液晶模式^[10-12]以及双稳态液晶^[13-15]的研究都是用这种方法实现的。实验证实这种纳米结构的取向膜在高工作温度下表现稳定,锚定能和单种聚酰亚胺材料取向锚定能相当^[5]。

该方法的缺点在于纳米畴的形成基于随机的过程。虽然实验证实了在小面积上该方法的可重复性和可靠性,但在大面积基板上还不能确定。在生产的角度,这种纳米结构形成的随机性不是很理想。

4 第二类纳米结构

在第二种方法中,垂直取向材料和平面取向材料分别涂在基板上^[26-30]。第二类纳米结构方法并非为了改善取向层的可加工性,而是通过采用光控材料给取向特性提供额外的控制。在这种方法中,首先将 VA 聚酰亚胺材料涂到基板上,固化后 VA 聚酰亚胺材料连续覆盖于基板表面,再将光控取向材料,例如商用的光聚合物材料,旋涂其上。两种材料间的界面能会导致退湿润或者液滴的形成。同样地,为了实现多相异质取向机制,关键在于液滴的尺寸以及面积比例。

Zhang 等人^[29]研究了在完全润湿和退湿润情形下的叠层过程。研究结果显示,在完全润湿的情况下,形成于第一层之上的第二层薄膜是连续的,这时预倾角将从 90° 突然变化到 0° ,取决于第二层的厚度;如果退湿润现象发生,第二层将在第一层上分裂形成纳米畴,情形和第一类纳米结构相同,这时,预倾角将与第二层平均厚度大致成线性关系。这个现象与第二节中分析的结果完全一致。如果第二层 PA 取向材料是连续的,它与底层 VA 取向材料竞争。因为如果上层材料薄,由于势场的扩展效应,底层材料占主导并决定最终得到 PA 或 VA 取向^[31]。这种情况相当于域值无限小时的第一类纳米结构。在此之前我们已经说明了这会导致高度非线性的阶梯函数,正如预倾角与 VA 或 PA 取向材料的面积比例关系。这时,面积比例取决于底层扩展场效应,是相当复杂的。然而,存在一个顶层和底层有相同取向效应时的顶层临界厚度,这相当于纳米结构表面 $p=0.5$ 时的情形。

相反,当底层之上的顶层形成纳米畴时,两层取向膜之间的竞争将导致预倾角的缓和线性变

化。这是期望发生的情形。图 4 显示了实验所得表面原子力显微镜下的照片,可以清楚地看到形成岛屿状的上层取向材料。

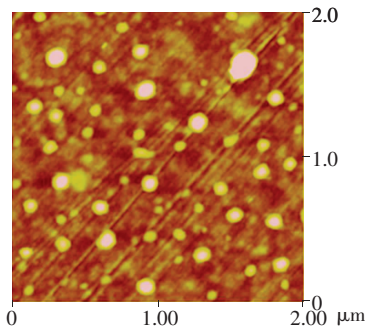


图 4 第二类纳米结构 AFM 照片

Fig. 4 Typical AFM picture of nanostructure of the second kind

图 5 给出了测量所得预倾角与上层取向材料浓度的关系曲线。浓度与上层 PA 取向材料面积比 $(1-p)$ 成正比。确切的依赖性或许不是线性,而是一个相当复杂的退湿润过程。

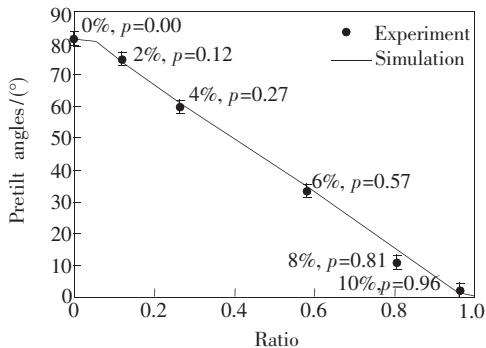


图 5 预倾角测量值与面积比的曲线,接近线性关系。

Fig. 5 Measured pretilt angle as a function of the area fraction. A nearly linear dependence is obtained. The numbers correspond to concentration of the photoalignment material in the top layer.

该“第二类纳米结构”的一个特点是上层 PA 取向材料可以是光控材料。由于感光树脂的聚合程度取决于光剂量,所以上层材料洗过之后保留的比例取决于曝光剂量。若光强度具有空间依赖性,那么上层材料的面积比例也是空间相关的,数学上可以表示为:

$$p = p(I) = p[I(x, y)] \quad (4)$$

这是第二类纳米结构的重要特征:即预倾角的大小除了通过改变上层材料的浓度还可以通过控制

光强度^[32]。图 6 给出了计算所得预倾角与上层取向材料浓度关系,以及与光照剂量的关系。

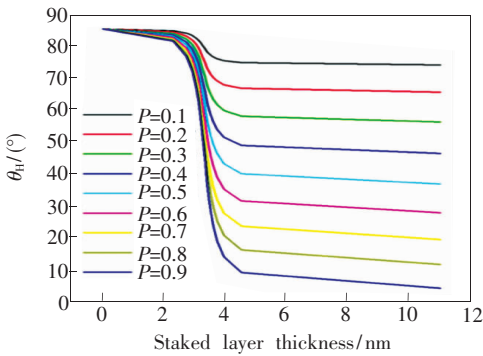


图 6 预倾角的计算值与光剂量的关系曲线
Fig. 6 Calculated pretilt angle obtained as a function of light dosage

可以看出,如果光强无限大,预倾角仅与上层浓度有关,如图 5 所示。如果光剂量为 0,所有上层取向材料将被洗掉,预倾角由下层 VA 取向材料给出对于中间光剂量,将获得介于两种极限情况之间的中间大小的预倾角。如果光强分布取决于位置坐标(x, y),那么预倾角也随位置改变,即 $\theta_{AV}(x, y)$ 。这是其他技术不能实现的。采用这种技术,我们成功地实现了一个可变焦距的液晶镜片^[32]。其他电控液晶光学元件,例如射束分光控制装置,也可以通过这种第二类纳米结构实现。

5 第三类纳米结构

第三类纳米结构是一个非常有条理的结构,并非随机产生的。理论上,纳米制造技术可以用于图形化所需的纳米结构^[33]。然而,纳米结构的取向层特征尺寸需为 0.15~0.3 μm 。在这样的特征尺寸下进行大面积光刻,如液晶显示器生产所需尺寸,是不切实际的。此外,很难找到能够腐蚀一种聚酰亚胺材料而不影响另外一种聚酰亚胺材料的腐蚀剂。

在“第三类纳米结构”中,采用纳米印刷技术在单一步骤中生成纳米结构。这是基于垂直取向聚酰亚胺材料在氧等离子处理或深度紫外照射下会被转化成平面取向的现象。这是由于垂直取向聚酰亚胺通常由平面取向聚酰亚胺与长烷基侧链组成^[7, 21-23]。在不破坏主链的前提下破坏侧链,那么垂直取向将变成平面取向材料。

图 7 证实了这个现象的存在。我们测量了反

平行摩擦的液晶盒的预倾角与用氧等离子照射 VA 聚酰亚胺材料的时间之间的关系。采用的 VA 取向材料是一种商用材料。可以看出,随着等离子剂量增加,测量所得预倾角值从 90°变化至 0°。这个过度非常陡峭。理论上,通过这种照射方法可以获得任何预倾角。但是,还不确定这种方法的工艺窗口是否有足够的稳定性。但是就 VA 取向转化为 PA 取向这点而言, O_2 等离子照射不失为一种好方法。

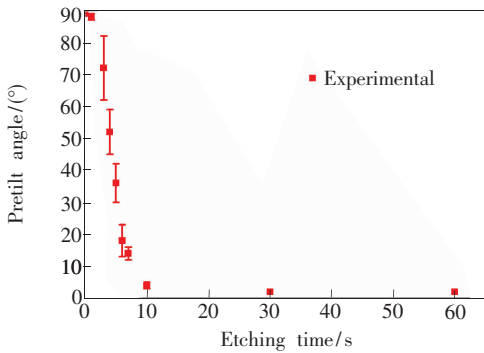


图 7 O_2 等离子辐照导致 VA 取向到 PA 取向的转变
Fig. 7 Transformation of a VA alignment to a PA alignment by O_2 plasma modification

利用这个现象,在 O_2 等离子照射时用光刻来保护部分表面,将得到非均匀的取向层。如上所述,我们期望有一种技术可以在超过 1 m 的基板尺寸上加工获得 150~300 nm 尺寸的纳米结构,采用常规的光刻技术并不实际。现在可以通过纳米压印技术来完成。

用一个结构非常简单的亚波长光栅作为纳米压印模板。该模板可以通过在大面积上使用激光束干涉来生成。在这种技术中,VA 取向膜层首先涂在玻璃基板上,干燥固化后,在其表面涂上光阻剂,并进行纳米压印。将压印后的基板放入一个离子刻蚀(RIE)机进行 O_2 等离子曝光。曝光时间作为优化预倾角的参数。RIE 之后,去掉光阻剂,留下来的是一个 PA 和 VA 聚酰亚胺材料交替的光栅结构。

纳米结构取向层的方位角可以通过摩擦最终的表面或者摩擦去除光阻剂之前的表面获得。这个操作与传统的聚酰亚胺取向操作相同。通过采用正介电常数液晶制作一个反平行摩擦平行取向的液晶盒,来测试该取向层的取向特性。图 8 为预倾角测量值与 O_2 等离子刻蚀时间的关系,可

以看出,当曝光时间从 2 min 增加到 4 min 时,预倾角从 45° 减小为 25° 。在本实验中,光栅开口比例为 1:1,因此 PA 和 VA 取向材料的面积比亦为 1:1,预倾角应该为 45° 。预倾角的减小是由于用光阻剂保护的 VA 聚酰亚胺被过度蚀刻导致。越长的曝光时间将导致 VA 聚酰亚胺被过度蚀刻得越多,从而得到更大 PA/VA 面积比例,正如式(2)所预测,最终获得更小的预倾角。

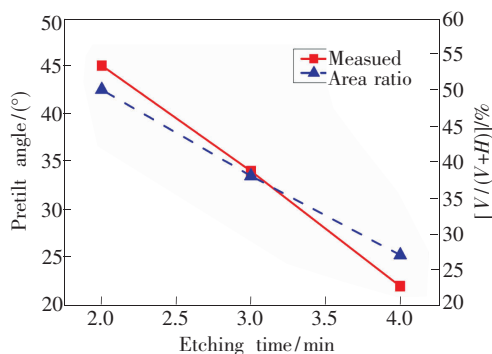


图 8 预倾角测量值与 O_2 等离子曝光时间的曲线

Fig. 8 Measured pretilt angle as a function of O_2 plasma exposure time

用这种方法得到的预倾角范围不如之前提出的方法大^[1-4]。VA 聚酰亚胺所占面积最小为 50%,除非采用其他的光栅掩膜。理论上,预倾角

可以从 $45^\circ \sim 0^\circ$ 连续可变。大预倾角需要采用开口比例小于 1:1 的光栅获得。因此这项技术目前仅针对制作预倾角在 45° 附近的液晶盒,可以用于制作 NBB 以及 BBS 双稳态液晶显示。

6 结 论

成功开发了一种新的用于液晶的多相异质取向层。在确定纳米畴特征尺寸之后,可以大面积均匀可靠地生成预倾角。该预倾角度范围宽泛,从 $0^\circ \sim 90^\circ$ 。介绍了 3 种制造该纳米畴的方法,在第一种方法中,利用随机沉降过程获得纳米结构,快速简单,但是局限于小面积制造。在第二种方法中,引入光控取向从而获得额外的预倾角大小控制参数。预倾角大小可以随空间位置变化,这在某些应用中是很有用的。在第三种方法中,介绍了纳米结构的纳米压印技术。这种方法能可靠用于大面积处理,均匀性重复性好。我们相信这种技术在生产快速响应液晶模式以及双稳态器件中有着巨大潜力。

致谢: 本研究是由香港政府研究资助局资助。实验结果是由杨思恩,李悦荣,李忠勇和郑文俊在他们研究生的学习中所得。

参 考 文 献:

- [1] Wan J T K, Tsui O K C, Kwok H S, *et al.* Liquid crystal pretilt control by inhomogeneous surfaces [J]. *Phys. Rev. E*, 2005, 72(2):021711(1-4).
- [2] Yeung F S, Ho J Y, Li Y W, *et al.* Variable liquid crystal pretilt angles by nanostructured surfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(5):051910(1-3).
- [3] Yeung F S Y, Xie F C, Wan J T K, *et al.* Liquid crystal pretilt angle control using nanotextured surfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(12):124506(1-4).
- [4] Ho J Y L, Chigrinov V G, Kwok H S. Variable liquid crystal pretilt angles generated by photoalignment of a mixed polyimide alignment layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(24):243506(1-3).
- [5] Kwok H S, Yeung F S Y. Nano-structured liquid-crystal alignment layers [J]. *J. Soc. for Information Display*, 2008, 16(9): 911-918.
- [6] Vaughn K E, Sousa M, Kang D, *et al.* Continuous control of liquid crystal pretilt angle from homeotropic to planar [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(19):194102(1-3).
- [7] Komitov L, Barbero G, Dahl I, *et al.* Controllable alignment of nematics by nanostructured polymeric layers [J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36:747-753.
- [8] Seo J H, Jang H J, Lee S R, *et al.* Wide pretilt angle control of liquid crystal display device by ion beam exposure on the vertical aligning layer [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, 46(11):L1074-L1076.
- [9] Kim K H, Baek J I, Cheong B H, *et al.* Pretilt angle control and multidomain alignment of liquid crystals by using polyimide mixed with liquid crystalline prepolymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(21):213507(1-3).

- [10] Yeung F S Y, Kwok H S. Fast-response no-bias-bend liquid crystal displays using nanostructured surfaces[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006,88(6):063505(1-3).
- [11] Li Y W, Tan L, Kwok H S. Passive-matrix-driven field-sequential-color displays[J]. *J. Society for Information Display*, 2008,16(3):429-434.
- [12] Li Y W, Lee C Y, Kwok H S. Liquid crystal dynamic flow control by bidirectional alignment surface[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(6):061111(1-3).
- [13] Yu X J, Kwok H S. Bistable bend-splay liquid crystal display[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004,85(17):3711(1-3).
- [14] Li Y W, Kwok H S. Bistable twisted-bend and twisted-nematic liquid crystal display [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009,95:181107(1-3).
- [15] Li Y W, Lee C Y, Kwok H S. Permanent bistable twisted nematic displays using Bi-directional alignment surface [C]// *39th Society for Information Display International Symposium*, Los Angeles, CA; SID, 2008:1026-1029.
- [16] Yeh P, Gu C. *Optics of Liquid Crystal Displays* [M]. New York: Wiley, 1999.
- [17] Uchida T, Ohgawara M, Wada M. Liquid crystal orientation on the surface of obliquely-evaporated silicon monoxide with homeotropic surface treatment [J]. *Japn. J. Appl. Phys.*, 1980, 19(11):2127-2136.
- [18] Schadt M, Seiberle H, Schuster A. Optical patterning of multi-domain liquid-crystal displays with wide viewing angles[J]. *Nature*, 1996, 381(6579):212-214.
- [19] Nishikawa M, Taheri B, West J L. Polyimide films designed to produce high pretilt angles with a single linearly polarized UV exposure[J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 1998, 29(1):131-134.
- [20] Filas R W, Patel J S. Chemically induced high-tilt surfaces for liquid crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987,50(20):1426-1428.
- [21] Sugimori S, Katoh T. Polyimide;US patent 5,693,379 [P]. 1997-12-02.
- [22] Nishikawa M, Yasuda K, Kawamura S, *et al.* Liquid crystal alignment agent;US patent 5,969,055 [P]. 1999-10-19.
- [23] Park J, Kim H, Lee J, *et al.* Polymer blend for preparing liquid crystal alignment layer;US patent 6,731,362 [P]. 2004-05-04.
- [24] Kim J, Yoneya M, Yokoyama H. Tristable nematic liquid-crystal device using micropatterned surface alignment[J]. *Nature*, 2002, 420(6912):159-161.
- [25] Zhang B S, Lee F K, Tsui O K C, *et al.* Liquid Crystal Orientation Transition on Microtextured Substrates [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003,91(21):215501(1-4).
- [26] Li Y W. Fast liquid crystal technology and its application [D]. Hongkong: Hong Kong University of Science and Technology, 2010.
- [27] Kwok H S, Li Y W, Yeung F S. Nanostructured alignment layers for liquid crystal displays [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2009, 507:26-40.
- [28] Lee C Y, Li Y W, Kwok H S. Variable liquid crystal pretilt and azimuth angle using stacked alignment layers[C]// *40th Society for Information Display International Symposium*, San Antonio, TX;SID, 2009: 1619-1622.
- [29] Zhang K, Liu N, Twieg R J, *et al.* Pretilt study of double-layer alignment film,[J]. *Liquid Crystals*, 2008,35: 1191-1917.
- [30] Lee Y J, Gwag J S, Kim Y K, *et al.* Control of liquid crystal pretilt angle by anchoring competition of the stacked alignment layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009,94(4):041113(1-3).
- [31] Chigrinov V G, Blinov L M. *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials* [M]. New York: Springer-Verlag, 1994.
- [32] Tseng M C, Fan F, Lee C Y, *et al.* Tunable lens by spatially varying liquid crystal pretilt angles[J]. *J. Appl. Phys.*, 2011,109(8):083109(1-5).
- [33] Wu G M, Chien H W, Huang J W, *et al.* Intermediate pre-tilt angle control by a composite alignment thin film structure for liquid crystal displays [J]. *Nanotechnology*, 2010,21(3):134022 (1-5).