

文章编号:1007-2780(2016)04-0347-06

聚合物稳定胆甾相滤色液晶光阀的显示研究

胡金良^{1,2}, 徐超¹, 吴少君^{1,2}, 陆红波^{1*}

(1. 特种显示技术教育部重点实验室 特种显示技术国家工程实验室,
现代特种显示技术省部共建重点实验室培育基地, 安徽 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:本文研究了在平面态和场致向列相之间快速切换的聚合物稳定胆甾相(PSCT)液晶光阀的彩色显示。采用紫外光诱导相分离法(PIPS)制备具有染料掺杂的聚合物稳定胆甾相液晶光阀,通过 3 种染料在可见光区的吸收作用,对入射白光进行选择吸收过滤,得到不同颜色的出射光。结果表明:当 PSCT 处在平面态下,分子螺旋排列,染料对入射光波的吸收不受光波偏振方向的影响,器件具有很强的吸收作用,呈现有色态;当处于场致向列相,染料的吸收作用微小,器件呈透明态,因此器件具有一定的对比度,且不需要偏振片;器件在平面态和场致向列相之间快速切换的响应时间短于 7 ms。PSCT 光阀可以用作滤色器,在多种染料的共同作用下,快速选择滤色得到多种彩色可见光,组成彩色显示平面。

关键词:聚合物稳定胆甾相液晶;滤色;快速响应

中图分类号:O753+.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163104.0347

Color-filtering liquid crystal switch based on polymer-stabilized cholesteric texture

HU Jin-liang^{1,2}, XU Chao¹, WU Shao-jun^{1,2}, LU Hong-bo^{1*}

(1. Key Lab of Special Display Technology, Ministry of Education, National Engineering Lab of Special Display Technology, State Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A color-filtering liquid crystal shutter was investigated basing on polymer-stabilized cholesteric texture (PSCT) doped with dichroic dye. The PSCT with dye-doped liquid crystals was prepared by means of polymerization induced phase separation (PIPS). With the absorbing effect of three kind dyes in visible region, the different colors of the emergent light were obtained by the selective absorption and filtering to the white incident light. The results indicate that the absorption of dye in the planar state was enhanced because of the periodic helical texture, leading to the independence on the polarizers. The PSCT performed the color state while the PSCT was transparent in the homeotropic

收稿日期:2015-11-17; **修订日期:**2015-12-25.

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)(No. 2012AA011901);国家自然科学基金(No. 61107014);科技部 973 计划前研专项(No. 2012CB723406)

Supported by National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012AA011901); National Natural Science Foundation of China (Grand No. 61107014); National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB723406)

* 通信联系人, E-mail: bozhilu@hfut.edu.cn

state. The PSCT had intrinsic contrast ratio and didn't need the polarizers. The PSCT could switch rapidly between the planar state and the homeotropic state with the respond time shorter than 7 ms. The PSCTs could be used for the color-filtering devices. Under the co-effect of three kind dyes, a colorful display consisted of the different emergent light is gained.

Key words: polymer-stabilized cholesteric texture; color-filtering; fast respond

1 引 言

宾主型液晶是少量二色性染料和向列相液晶的混合物,棒状染料分子会沿液晶指向矢取向排列,在电场的作用下,染料分子的取向会发生变化,从而颜色的改变,达到显示效果。由于具有视角宽、阈值电压低、功耗低、无需偏振片等优点,宾主显示可应用于电子书、智能窗、反射显示等^[1-5]显示领域。

对染料液晶的研究,主要集中在于利用染料的吸收增强器件的暗态,提高对比度^[6-9]。Hurley^[8]等人制备了含有染料的聚合物稳定胆甾相(Polymer-stabilized Cholesteric Texture, PSCT),利用染料的吸收作用来降低器件的焦锥态(Focal conic state, FC 态)的透射率,由于焦锥态的散射作用,该器件进行反射显示。Lee 等^[9]人利用染料液晶制备了聚合物网络液晶(Polymer Network Liquid Crystal, PNLC),通过改变染料取向实现电控滤色,当需要偏振片来获得高对比度。

本文利用紫外光聚合诱导相分离法制备 PSCT 宾主型液晶光阀,通过控制聚合物网络的锚定作用,光阀可在平面态(Planar state, P 态)和场致向列相(Homeotropic state, H 态)之间快速切换。在 P 态和 H 态下,器件分别具有最强和最弱的吸收作用,从而呈现出滤色和透明两种状态,且不需要偏振片,该快速响应光阀可应用于电控滤色和彩色显示等领域。

2 实 验

2.1 样品制备

将含有 1.5% 二色性染料(RL002、RL013 和 RL014)的向列相液晶(HSG24300-100, 江苏和成),手性剂(R6N, 江苏和成),单体(LCM, 自制)及光引发剂(BME)按质量比 96.3%, 0.7%, 2.9%, 0.1% 混合。单体 LCM 的分子结构式如图 1 所示。二色性染料(RL002、RL013 和

RL014)液晶的透射光谱如图 2 所示,二色性染料的吸收波长分别为 470 nm、550 nm 和 640 nm。

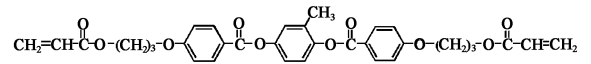


图 1 单体 LCM 的化学结构式
Fig. 1 Chemical structure of LCM

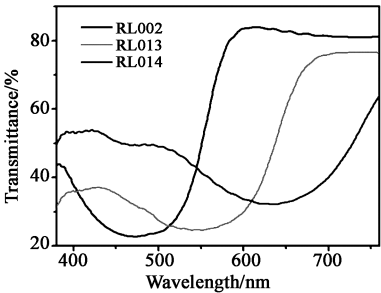


图 2 二色性染料(RL002、RL013 和 RL014)液晶的透射光谱

Fig. 2 Transmission spectra of liquid crystals doped with dye: RL002, RL013, RL014

用全自动灌晶机(蜀丰科技)将均匀混合物注入到厚度为 7 μm 的反平行液晶盒中。将灌注好的样品封口,从 80 °C 缓慢冷却(~0.5 °C/min)至室温,然后在 20 °C、UV 光强为 0.2 mW/cm² 的条件下聚合 3 h。

2.2 样品测试

用紫外可见分光光度计(UV 2550, SHI-MADZU)测试样品的光学性能。用偏光显微镜(POM, LECIA DM2500M)观察液晶的相态结构。用液晶综合参数测试仪(LCT-5046E, 中科院长春物理研究所)研究器件的光电性能。用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6490LV)观察聚合物网络形貌,测试前将液晶盒掰开,正己烷中浸泡 24 h 除去 PSCT 聚合物网络中的液晶,然后在真空干燥箱中干燥 4 h,挥发除去样品中残留的正己烷,最后在样品表面喷金,制备出 SEM 样品。

3 结果与讨论

二色性染料具有吸收各向异性^[7,9-10],当光矢量方向与液晶指向矢一致时,染料对光有强烈的吸收作用,而当光矢量与指向矢垂直时,染料对光的吸收作用最弱。对应于光矢量平行或垂直于分子指向矢,液晶表现为滤色和透明两种状态。图 3(a)描述了染料分子吸收强度的各向异性,其中,随着器件的转动,除偏振方向发生变化外,偏振光的性质不发生变化,但是,入射光的偏振方向与染料分子长轴的夹角发生变化,当角度从 0°增加到 90°,器件对 550 nm 光的透射率上升,因此,染料的吸收作用降低,如图 3(b)(黑线)所示。

胆甾相液晶具有独特的螺旋结构,可以消除二色性染料的吸收各向异性,我们研究了螺距^[11]对染料吸收作用的影响。如图 3(b)所示,当螺距约为 3.5 μm 时(手性剂含量为 0.4%),器件对不同方向的偏振光吸收有较大的差异,染料的吸收作用仍受入射光的偏振方向的影响。随着螺距的减小,器件的透射率趋于一致,染料的吸收作用不再受入射光的偏振方向的影响。当手性剂的含量为 0.7%时,此时螺距约为 2.18 μm,器件的偏振依赖性已经变得很小。

由于在不同螺距下,器件对不同偏振方向的偏振光透射率不同,且在不同方向上的入射光具有相同的特性,故器件的平均透射率等于各方向上透射率的均值,如图 3(c)所示,与向列相液晶相比,胆甾相处于 P 态时,器件对 550 nm 光的平均透射率(Ave(T%))小于向列相液晶,显而易见,P 态器件具有更强的吸收作用。胆甾相螺旋结构不仅消除了器件的偏振依赖性,而且增强了器件的吸收作用。随着驱动电压的提高,胆甾相液晶逐渐从平面态(Planar state,P 态)向焦锥态(Focal conic state,FC 态)转变,最后,当电场足够强时,液晶保持在场致向列相(Homeotropic state,H 态)结构。液晶处在不同的相态时,器件具有不同的光学性能,如图 4 所示。当液晶处于 P 态时(红线),螺旋结构的主轴垂直于基板表面,染料在 550 nm 左右具有较强的吸收作用,导致 550 nm 左右的透射率曲线下凹较大。处于 FC 态时(黑线),散乱分布的螺旋结构对光波具有较强的散射作用,导致透射率曲线进一步降低。在

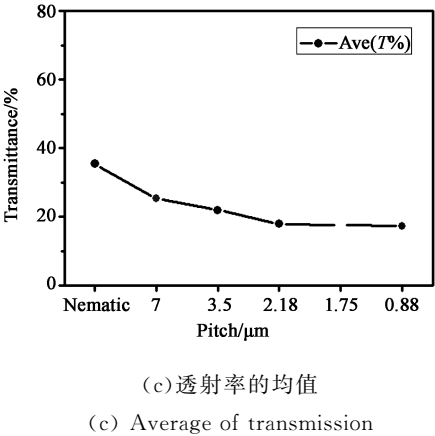
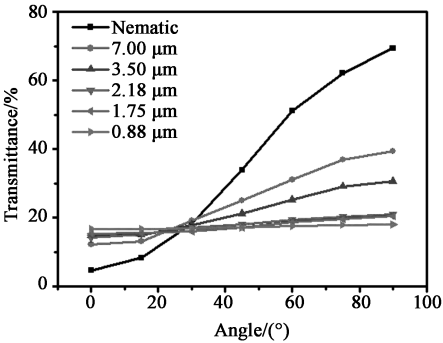
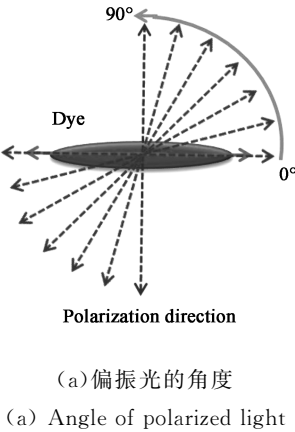


图 3 不同螺距下的染料对不同方向偏振光的透射率
Fig. 3 Dependence of the transmission on polarized light with different directions of the dyed-doped liquid crystals with different pitches

H 态(蓝线)时,染料分子垂直入射光波偏振方向,其吸收作用降至最低^[10-12],器件的透射率

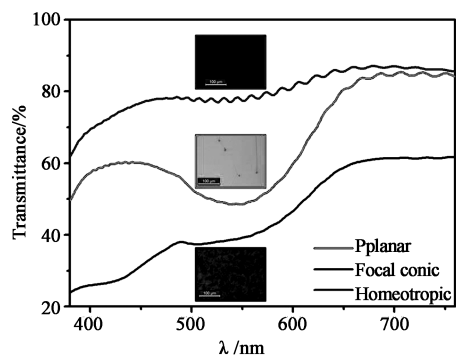


图 4 不同相态的透射率:P 态,FC 态,H 态

Fig. 4 Transmission spectra of samples under different phases: planar state, focal conic, homeotropic state

最高。

由于器件的 FC 态对光具有散射作用,器件有模糊现象,当作透射显示时,影响分辨率。胆甾相液晶虽然对可见光有很强的吸收,且消除了器件的偏振依赖性,但是,从 H 态切换回 P 态的速度较慢。少量的聚合物网络可以提升器件的响应速度,网络的锚定作用会促使液晶快速从 H 态恢复到 P 态^[13-14]。过多的聚合物网络不仅会增加器件的阈值电压和饱和电压^[15],而且会影响 H 态的性能。图 5 是染料掺杂 PSCT 的聚合物网络 SEM 图。通过扫描电镜 SEM 垂直基表面观察聚合物网络形貌,可以看出,在 PSCT 中加入约 2.9% 的单体后,在 PSCT 中生成少量的聚合物网络。由于单体材料与液晶之间的相容性不高^[16],故生成米粒状的交联聚合物网络。米粒状的聚合物平行于基板,且连成网络状,因为单体在 P 态聚合,因此聚合物网

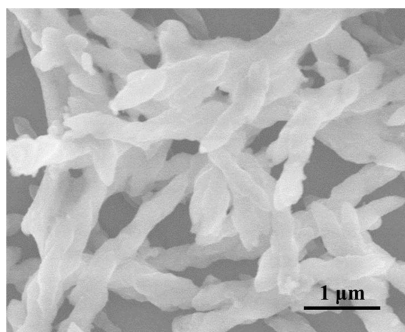


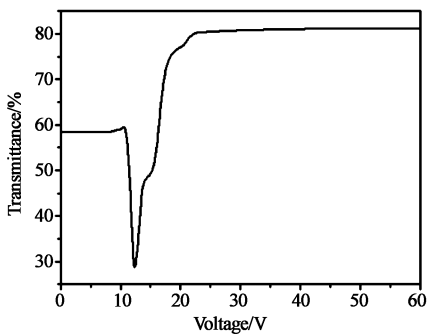
图 5 染料掺杂 PSCT 中聚合物网络形貌的 SEM 图

Fig. 5 SEM photographic of the morphology of polymer network in the PSCT doped with dye

络平行于玻璃基板^[17]表面,且聚合物网络对液晶的 P 态结构起稳定作用。

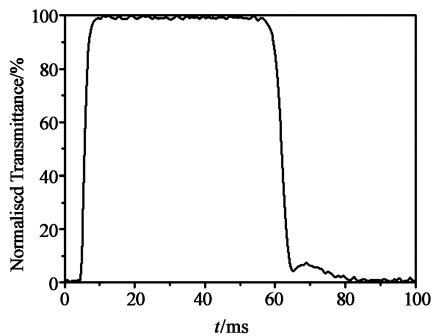
图 6 展示了 PSCT 的光电性能。从图 6(a) 可以看出,器件的电光曲线可以分成四部分,初始状态时液晶处于 P 态,器件对可见光的吸收能力最强,具有较高的透射率;当继续加电、超过一定阈值时,器件由 P 态转变为 FC 态,器件对可见光的吸收能力减弱,但对光的散射作用增强,透射率下降;继续增加电压后,器件由 FC 态向 H 态转变,器件对光的的散射和吸收作用都减弱,透射率上升;当器件的透射率增加到最大值时,液晶处于 H 态,器件对可见光的散射和吸收作用都最弱。

如图 6(b)所示,器件在 80 V 脉冲下在 P 态和 H 态之间做快速切换。施加电场时,器件从 P 态向 H 态转变,由于聚合物网络的锚定作用,转变时间增加(t_{on} , ~ 1.8 ms)。当撤去电场,器件开始从 H 态松弛回 P 态,在聚合物网络的锚定作用下,液晶快速恢复到 P 态,对应于下降时间(t_{off} , ~ 4.2 ms)。器件的响应速度快于 7 ms。



(a)EO 曲线

(a) Electric-transmittance curve



(b)响应曲线

(b) Respond curve

图 6 聚合物稳定胆甾相宾主液晶的光电性能

Fig. 6 Electro-optical properties of the dye-doped PSCT

如图7所示,在不加电时,器件处于p态结构,螺旋排列的染料分子对可见光表现出强的吸收能力,器件呈现出特定的彩色和很低的透射率;当施加电压脉冲时,器件从P态转变至H态,光矢量与指向矢垂直,染料对光有极少的吸收作用,器件呈现出很高的亮度。当利用PSCT滤色液晶光阀进行彩色显示时,显示器的背景光先后经过3种滤色液晶光阀的吸收滤色,在显示界面得到

特定的彩色和图案。由于3种光阀分别具有吸收和透射两种状态,对应于滤色和不滤色作用,切互不干扰,故而在3种光阀的滤色作用下,经逻辑组合可得不同的彩色图案。此外,因为光阀具有快速切换能力,在快速切换下,显示器将呈现出连续的动态彩色图像。

4 结 论

本文研究了二色性染料掺杂的聚合物胆甾相(PSCT)滤色液晶光阀。由于染料对特定波长的可见光吸收各向异性,当器件处于有色的平面态(P态)时,在胆甾相液晶的取向,染料分子进行螺旋排列且平行于入射平面,这消除了入射光的偏振方向对器件的吸收作用的影响;当施加电场后,器件处于透明的场致向列相(H态)时,光矢量与染料分子的指向矢相垂直,染料分子的吸收作用最小,因此器件具有一定的对比度,且不要偏振片。此外,在器件中制备了少量的聚合物网络,对染料和液晶的P态结构有锚定作用。当撤去电场,器件从H态快速恢复到P态,响应时间小于7 ms。染料掺杂的PSCT液晶光阀可用作滤色片,在多种染料液晶的共同作用下,可以显示出红绿蓝色(RGB),当PSCT滤色液晶光阀快速切换后,将呈现出连续的动态的彩色画面。

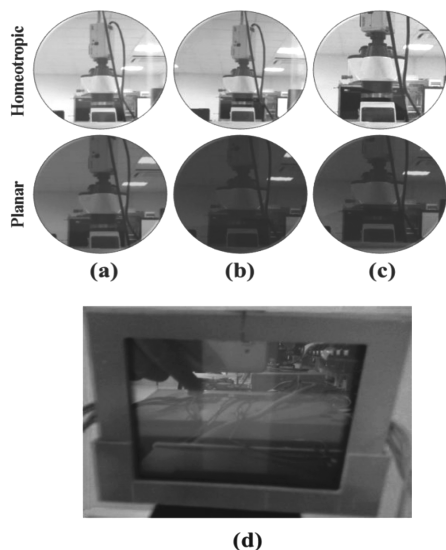


图7 染料液晶PSCT的P态和H态光学图(a,b,c)和显示效果图(d)

Fig. 7 Images of the P and H state of PSCTs (a, b, c) and the display photo (d)

参 考 文 献:

- [1] JIN H J, KIM K H, JIN H L, *et al.* Dye-doped liquid crystal device switchable between reflective and transmissive modes [J]. *Journal of Information Display*, 2011, 12(1): 17-21.
- [2] LI F S, WANG L, SUN W P, *et al.* Dye induced great enhancement of broadband reflection from polymer stabilized cholesteric liquid crystals [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(2): 143-148.
- [3] HEILMEIER G H, CASTELLANO J A, ZANONI L A. Guest-host interactions in nematic liquid crystals [J]. *Molecular Crystals*, 1969, 8(1): 293-304.
- [4] WHITE D L, TAYLOR G N. New absorptive mode reflective liquid-crystal display device [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(11): 4718-4723.
- [5] TENG W Y, JENG S C, KUO C W, *et al.* Nanoparticles-doped guest-host liquid crystal displays [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(15): 1663-1665.
- [6] LIN Y H, YANG C M. A polarizer-free three step switch using distinct dye-doped liquid crystal gels [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(14): 143504.
- [7] KUMAR P, NEERA J, KANG S W, *et al.* Analysis of dichroic dye-doped polymer-dispersed liquid crystal materials for display devices [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(1): 457-463.
- [8] HURLEY S, MA J, YANG D K. P-108: A flexible display using dye-doped PSCT [J]. *SID Symposium Digest*

of Technical Papers, 2009, 40(1): 1520-1523.

- [9] LEE G H, HWANG K Y, JANG J E, *et al.* Characteristics of color optical shutter with dye-doped polymer network liquid crystal [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(5): 754-756.
- [10] WANG C T, LIN T H. Bistable reflective polarizer-free optical switch based on dye-doped cholesteric liquid crystal [Invited] [J]. *Optical Materials Express*, 2011, 1(8): 1457-1462.
- [11] LU H B, SONG Z G, ZHANG J, *et al.* The influence of helical twisting power on the electro-optical properties of reverse-mode polymer-stabilised cholesteric texture [J]. *Liquid Crystals*, 2014, 41(4): 615-620.
- [12] WANG C T, WU Y C, LIN T H. Photo-controllable tristable optical switch based on dye-doped liquid crystal [J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 103: 21-24.
- [13] DIERKING I, KOSBAR L L, AFZALI-ARDAKANI A. Network morphology of polymer stabilized liquid crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(17): 2454-2456.
- [14] 张俊, 宋志刚, 熊贤凤, 等. 聚合网络的锚定作用对聚合物稳定胆甾相液晶光电性能的影响[J]. 液晶与显示, 2013, 28(5): 674-678.
ZHANG J, SONG Z G, XIONG X F, *et al.* Influence of anchoring effect of polymer network on electro-optic property of polymer-stabilized cholesteric texture [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(5): 674-678. (in Chinese)
- [15] HUANG C Y, KE S W, CHIH Y S. Electro-optical performance of polymer stabilized cholesteric texture cell: The influence of chiral dopant and monomer concentration [J]. *Optics Communications*, 2006, 266(1): 198-202.
- [16] YIN Y H, LI W B, CAO H, *et al.* Effects of monomer structure on the morphology of polymer network and the electro-optical property of reverse-mode polymer-stabilized cholesteric texture [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 111(3): 1353-1357.
- [17] DIERKING I. Polymer network-stabilized liquid crystals [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(3): 167-181.

作者简介:胡金良(1989—),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事液晶显示与成像方面的研究。E-mail:jlhu1989@163.com