

聚合物 LB 膜定向铁电液晶的特性*

吕瑞波** 徐克琦 张舒雁 张彦东 邢中菁

(复旦大学三束材料改性国家重点实验室 上海 200433)

顾建华 邓慧华 陆祖宏

(东南大学分子与生物分子电子学实验室 南京 210096)

摘要: 利用新近合成的聚酰亚胺 LB 膜定向铁电液晶分子, 通过原子力显微镜对经不同亚胺化温度处理的聚酰亚胺 LB 膜进行扫描探测, 发现相应的 LB 膜具有不同的形貌结构, 认为高温亚胺化的 LB 膜可以提供较高的势垒, 这为铁电液晶双稳记忆性的出现提供了可能, 而 LB 膜的超薄特性有利于开关过程中表面聚积电荷的中和与释放, 保证了器件优良的双稳记忆性的最终获得以及微秒量级快速响应的实现。

关键词: 铁电液晶; 定向; LB 膜; 原子力显微镜

中图分类号: O633.22

文献标识码: A

1 引言

表面稳定模式铁电液晶 (SSFLC) 器件的发明为快速双稳的平板显示器和光学元件的发展和应提供了可能, 特别是 SSFLC 模式的微秒量级快速开关和双稳记忆特性, 更使高密度的无源多路驱动显示器件成为现实^[1-3]。铁电液晶显示器与超扭曲向列相液晶器件 (STN-LCD) 相比, 具有信息容量大、密度高、速度快、视角宽、对比度高的优点, 在制造工艺上虽比 STN-LCD 难度大, 但是又没有薄膜晶体管液晶器件 (TFT-LCD) 那样复杂, 因此人们普遍认为铁电液晶显示器件将是下一代液晶显示器的代表, 并将在高保真彩色电视、光计算机、光信息处理等高科技领域得到广泛的应用, 但是时至今日, 要达到铁电液晶器件的完全商品化和实用化, 还有一些技术上的问题需要克服和解决, 其中很重要的一个问题就是定向技术问题。有些适用于向列相液晶定向的方法和技术对于 TN 和 STN 器件来说是切实可行的, 但对于铁电液晶器件来说却未必是可行和有效, 特别是要求 1~2 μm 厚的超薄盒不但要保证获得大面积的均匀取向, 而且还要保持相应的双稳性。LB 技术由于其控制灵活性和可以进行大面积地沉积转移单层膜的优势, 并且聚合物 LB 膜制成后能够再实施摩擦作用, 科学家们预测在将来的实际应用中将占有很重要的地位^[4,5]。

原子力显微镜 (AFM) 因其精确性、高保真度和较大范围的适用性, 已被证实是观测纳米

* 上海市科学技术发展基金 (96JC14005) 和东南大学分子与生物分子电子学开放实验室资助项目。

** 通讯联系人, Email: rblu@fudan.edu.cn

尺度微观介质表面的有力工具,并在探讨向列相液晶取向机制方面被认为是研究聚合物表面形貌的有力探测手段之一^[6,7],而在聚合物取向层的 AFM 形貌与铁电液晶分子的定向关系方面还鲜有报道。在本文中,我们制备了一新型的聚酰亚胺 LB 膜,研究了经不同亚胺化温度处理后相应 LB 膜的定向铁电液晶效应,利用 AFM 对 LB 膜的形貌进行了探测,并根据 AFM 观测结果对 SSFLC 盒的不同取向能力和电光特性进行了研究和讨论。

2 实验

2.1 聚酰亚胺 LB 膜的制备及 SSFLC 盒的构制

本文利用 Uekita 等人提出的方法^[8],首先在一特殊的含硅聚酰胺酸上接上十八醇,形成聚酰胺酸脂肪醇酯,而后 ITO 基片在 30 mN/m 的表面压下垂直沉积 5 层聚酰胺酸十八醇酯,进行 LB 膜的沉积转移(具体的制膜情形见文献[9]),并用两种不同的亚胺化温度处理沉积后的基片,形成相应的聚酰亚胺 LB 膜。所采用的两种不同亚胺化处理过程,一种是在 200 °C 下亚胺化聚合物前体 2h,另一种是在 250 °C 下亚胺化 2h。两经相同亚胺化过程处理的基片按与膜沉积方向平行的方向交叠放置,组装成 SSFLC 盒,盒的间隔控制在 1.5 ~ 1.8 μm。铁电液晶 SCE-13(BDH Co., 英国)在加热至清亮点以后由毛细作用灌注,而后缓慢降温至室温。

2.2 AFM 测量

AFM (Nanoscope III, 美国数字公司)在大气环境下、20 °C 的室温下对聚酰亚胺 LB 膜进行扫描探测,并且以恒力模式施加于探针和表面层之间,其间的力常数在 10 nN 量级。采用 12.5 μm 的扫描头对 ITO 基片上的 LB 膜层进行大面积扫描,而用 0.7 μm 的扫描头进行纳米量级的图像探测。

2.3 电光特性测量

电光特性的测量是在 SSFLC 盒置于正交偏振片之间、并在盒上施加外部电压情况下进行的。稳频的 He-Ne 激光作为入射光源,波长为 632.8 nm,光信号通过光电倍增管检测,并由双线存储示波器记录(LeCroy 9400A, 美国)。液晶盒对比度和双稳记忆比的定义如前所述^[10]。

3 结果与讨论

3.1 聚酰亚胺 LB 膜的 AFM 表征

首先对 200 °C 下亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜进行扫描。在图 1a 所示的 10 × 10 μm² 扫描范围内,发现有明亮的球状体区域突出于基片表面。在进一步的 166 × 166 nm² 扫描范围,如图 1b 所示,该球状体区域变得更加明显。这可能是由于较低的亚胺化温度留下的烷基醇聚集体。该结构的存在降低了相应的形貌有序性,使膜看起来更象非晶形的。

对于 250 °C 下亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜,在 10 × 10 μm² 的相同扫描范围内,如图 1c 所示,膜平面上几乎观测不到球状的突起,取而代之的是更为有序的、沿膜沉积方向排列的聚合物链聚集体。在 8.5 × 8.5 nm² 的扫描范围内(见图 1d),可以观测到纳米量级的聚合物链结构,其宽度为 0.20 nm,链与链的间距为 0.36 nm。聚合物链的形貌表现出很好的有序性,与在 200 °C 下亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜相比具有更好的表现晶化度。

3.2 SSFLC 盒在聚酰亚胺 LB 膜上的取向

在偏光显微镜下,由 200 °C 亚胺化聚酰亚胺 LB 膜取向的盒 1 中具有焦锥状的织构,并且

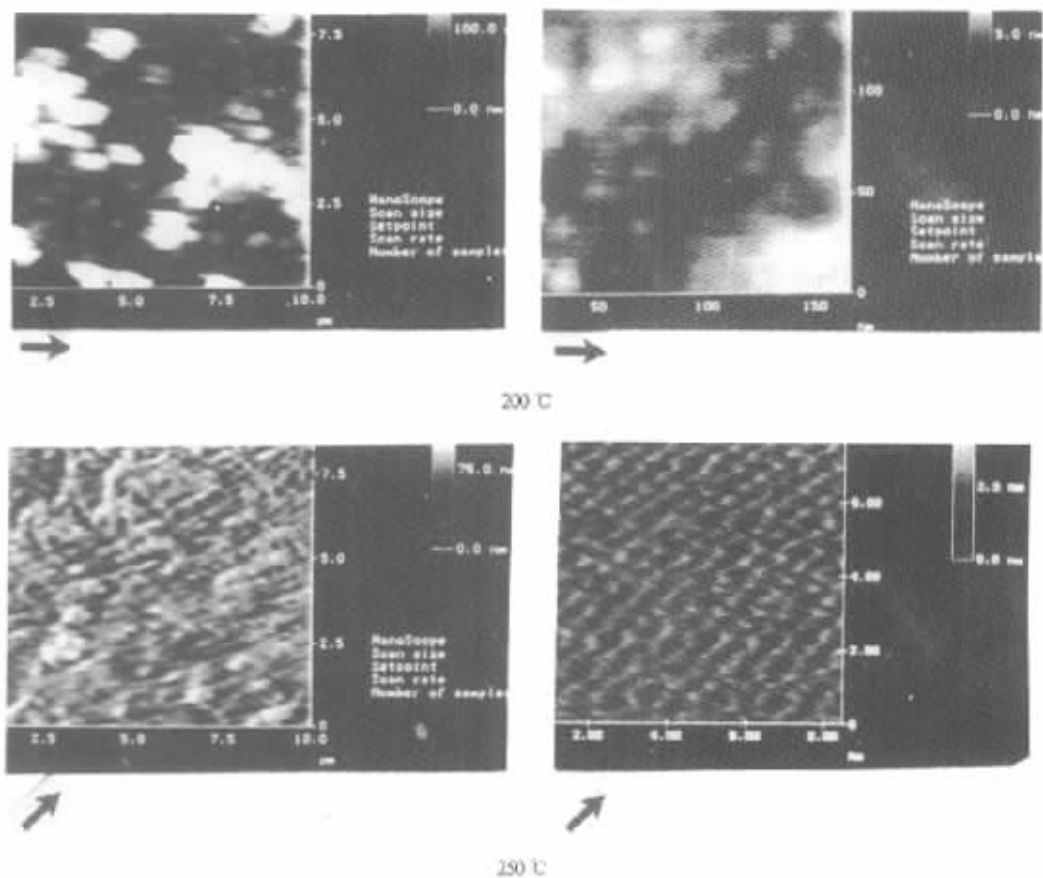
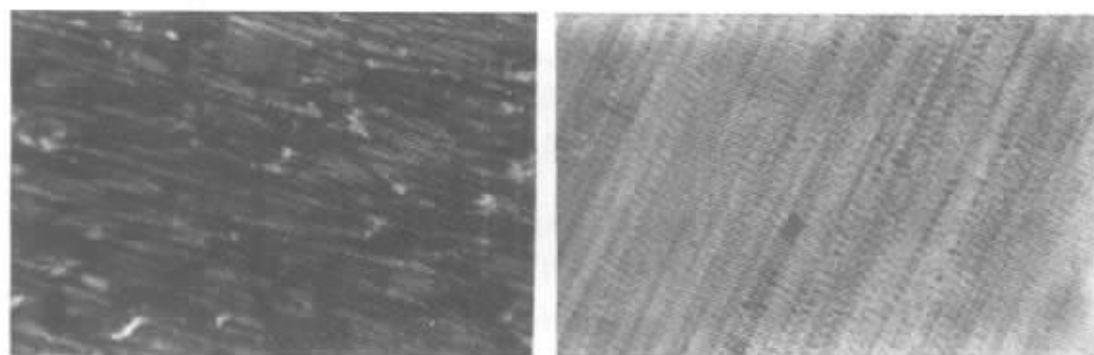


图 1 下亚胺化的 LB 膜的 AFM 图像(箭头指示为 LB 膜的沉积方向)

Fig. 1 AFM images of PI LB films imidized (the arrow indicates the film tipping direction)

具有图 2a 所示的很多明显的之字形缺陷线。尽管被取向的 SmC^* 相畴区具有沿膜的沉积方向取向的趋势,但总的来说焦锥织构只是部分地被抑制展开,取向是不完全的,表明来自聚酰亚



a. Cell 1

b. Cell 2

图 2 表面稳定模式铁电液晶盒的偏光显微镜照片($\times 200$)

Fig. 2 The photographs of SSFLC cell under the polarized microscope ($\times 200$)

胺 LB 膜层的取向作用还不够强。对于 250 °C 亚胺化的盒 2, 图 2b 表现出被均匀取向的畴结构, 而且之字形缺陷也大为减少, 说明来自取向层的作用力比较强, 铁电畴层在取向界面处被锚定展开, 形成了表面稳定的液晶层结构排列。

3.3 SSFLC 盒的电光特性

SSFLC 盒的透射光强和响应时间在 $\pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$, 频率 10 Hz 的外加方波电压下测量。测得盒 1 和盒 2 的亮暗态对比度分别为 30: 1 和 74: 1。盒 1 的上升和下降时间均大于 1 ms, 而且上升和下降阶段的响应是非对称的, 都有 20 μs 左右的延迟。盒 2 的上升和下降阶段则基本上是对称的, 相应的响应时间分别为 80 和 90 μs , 这说明亚胺化完全的聚酰亚胺 LB 膜有利于器件微秒量级的快速响应。

SSFLC 盒的双稳性在脉宽 1 ms, 周期为 20 ms 的双极脉冲下测定, 结果如图 3 所示。测得盒 1 的双稳记忆比为 20%, 而盒 2 的记忆能力几乎接近 100%。与通常摩擦膜取向的 SSFLC 盒相比, 盒 2 的双稳性也同样是得到了很大的改善。由此可见, 高温亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜取向的 SSFLC 盒响应时间较快, 而且双稳记忆性也得到了增强。

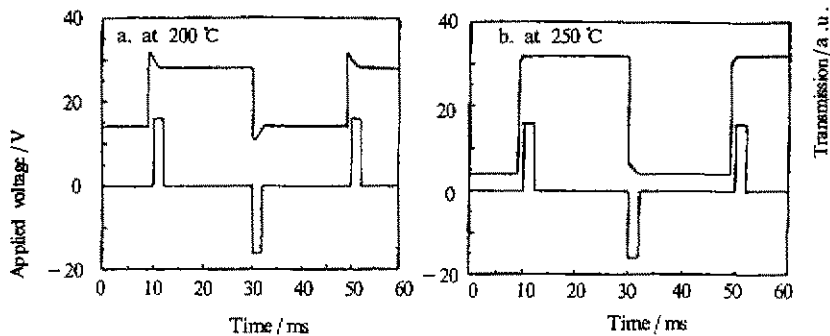


图 3 在亚胺化的 PI LB 膜定向的 SSFLC 盒的光学双稳响应

Fig. 3 Optical responses of PI LB films aligned SSFLC cells imidized

3.4 SSFLC 盒双稳改善的机理

研究发现, 晶形有序的聚合物取向膜可以在两可能的开关态之间提供较高的势垒, 从而保证 SSFLC 盒的双稳性^[11, 12]。AFM 的形貌研究揭示发现高温亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜具有较高的表观形貌有序度, 相应的 SSFLC 盒也具有非常优异的记忆性。因此, 我们认为所进行的 AFM 研究直接支持和证实了有序化的聚合物链是提供保持双稳所需势垒的主要因素。另外, 由于非晶形状无规排列的取向层无法提供这样的势垒, 因此低温亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜取向的 SSFLC 盒只能提供有限的双稳记忆性。

在电荷转移化合物 (CTC) 掺杂的聚酰亚胺摩擦膜取向的 SSFLC 盒中同样也观测到了相似的电光双稳性增强的现象, Nakaya 等人解释为^[13]: 在 SSFLC 盒的开关过程中, 由铁电液晶的电偶极距 P_s 反转引起的表面电荷将在取向层界面处聚积。这些在初始态聚积的电荷将阻止进一步的电荷转移, 引起反向跳跃脉冲的产生, 形成相反方向的开关, 造成记忆性的退化。但是, 如果取向层具有一定的导电性, 能够传导电荷, 这些内部传导电荷将相互中和, 并释放聚积的表面电荷, 从而有利于双稳性的获得。该机制同样适用于聚酰亚胺 LB 膜的取向情形。由于采用的聚酰亚胺 LB 膜是超薄的, 只有几个纳米的厚度, 载流子可以通过阶跃或隧穿机制

流通过取向层,使 LB 膜具有相似的电导性。这些载流子可以起着中和表面电压的作用,从而

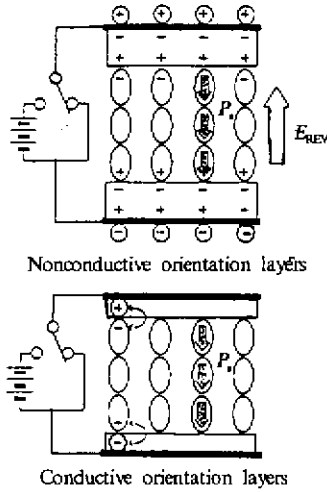


图 4 取向层定向的 SSFLC 盒的开关机制模型

Fig. 4 The model of the switched states in SSFLC cells aligned by orientation layers

保证了双稳的完全性和较快的响应速度;这仅是对于高温亚胺化的情形。对于低温亚胺化的聚酰亚胺 LB 膜,由于残留的十八醇烷基链聚集体的存在,使膜具有一定的绝缘性,相对地影响了取向层的电导性,使表面聚积的电荷难以很快地中和释放,导致双稳记忆性的退化以及相应的响应时间上的弛豫。相应的机理模型如图 4 所示。由于通常摩擦膜都比较厚(50~100 nm),是很好的绝缘体,因此也可以据此来理解聚酰亚胺摩擦膜与相应 LB 膜取向的 SSFLC 盒之间双稳记忆性的差异。由此可见,高温亚胺化的有序聚合物链可能具有的较高势垒为铁电液晶双稳的出现奠定了基础,而聚酰亚胺 LB 膜的超薄特性为最终双稳记忆性的获得以及微秒量级快速响应的实现提供了保证。

4 结 论

利用新近合成的二嗜性聚酰胺酸醇酯制备相应的 LB 膜,研究了聚酰亚胺 LB 膜取向铁电液晶的特性。通过 AFM 直接揭示了不同亚胺化温度处理的聚酰亚胺 LB 膜具有不同的晶化程度,并且高温亚胺化的 LB 膜可以提供较高的势垒,这为铁电液晶双稳记忆性的出现提供了可能。由于聚酰亚胺 LB 膜的超薄特性,有利于开关过程中表面聚积电荷的中和与释放,保证了器件优良的双稳记忆性的最终获得和微秒量级快速响应的实现。

参 考 文 献

- [1] Clark N A, Lagerwall S T. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**: 899
- [2] Hartmann W M. *Ferroelectrics*, 1991, **122**: 1
- [3] Hughes J, Bannister R, Graham A, McDonnell D, Pedlingham H, Scattergood D, Smith C. *Display*, 1994, **15**: 117
- [4] Ikeno H, Oh-Saki A, Nitta M, Ozaki N, Yokoyama Y, Nakaya K, Kobayashi S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**: L475
- [5] Rupp T, Eberhardt M, Gruler H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 3636
- [6] Zhu Y M, Wang L, Lu Z H, Wei Y, Chen X X, Tang J H. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 49
- [7] Wu H W, Zhu Y M, Yang X M, Luo Q, Lu Z H, Wei Y. *Phys. Lett. A*, 1995, **205**: 290
- [8] Uekita M, Awaji H, Murata M. *Thin Solid Films*, 1988, **160**: 21
- [9] Lu R, Xu K, Xiao S, Le Y, Zhou X, Wu H, Gu J, Lu Z. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, **325**: 51
- [10] Lu R, Xu K, Xing Z, Le Y, Deng H, Gu J, Gu N, Lu Z. *Supramolecular Science*, 1998, **5**: 491

- [11] Hartmann W, Luyckx A, Kessel P. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**: 1191
- [12] Myrvold B O. *Liq. Cryst.*, 1990, **7**: 863
- [13] Nakaya K, Zhang B, Yoshida M, Isa I, Shindoh S, Kobayashi S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**: L116

The Characteristics of Polymer LB Films Aligned Ferroelectric Liquid Crystals*

Lü Ruibo** Xu Keshu Zhang Shuyan Zhang Yandong Xing Zhongjing

(Department of Physics, State Joint Key Laboratory for Materials Modification
by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan University, Shanghai 200433)

Gu Jianhua Deng Huihua Lu Zuhong

(National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics, Southeast University, Nanjing 210018)

Abstract Newly-synthesized polyimide (PI) LB films were deposited and used to align ferroelectric liquid crystals (FLCs). Atomic force microscope was used to investigate the morphology of PI LB films. It is found that LB films show different crystalline structure when they were treated by the different imidization temperatures. The LB films imidized at the high temperature show the orderly oriented polymer chain structure on the substrate surfaces while the low temperature treated LB films show an irregular amorphous-like aggregate structure. It demonstrates that these two types of PI LB films show different surface orderness and crystallinity. The surface-stabilized FLC cells that are aligned by the high temperature imidized PI LB films have the fast response times of 80 and 90 μs to the rising and decaying stages respectively and an excellent bistability to the completeness, while the cells which are aligned by the low temperature imidized PI LB films show slower response times longer than 1ms and the incomplete memory capability. According to the AFM observations and the charge-transfer model in the interface between LB alignment films and the FLC layer, it is regarded that the LB films imidized at the high temperature can provide a higher energy barrier than that of imidized at the low temperature, which facilitates the appearance of FLC bistability. In addition, the ultra-thinness of LB films is beneficial for the neutralization and release of the surface charges brought out during the switching process, which guarantees the obtainment of excellent bistable memory capability and the realization of fast response up to micro-seconds in the surface-stabilized FLC devices.

Keywords Ferroelectric liquid crystal, Alignment, LB films, Atomic force microscope

* Financially supported by Shanghai Development Project of Science and Technology (Grant No. 96JC 14005) and the Dpen-lab Project of National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics in Southeast University.

** To whom the correspondence addressed, Email: rblu@fudan.edu.cn