

本章介绍液晶的分子结构、几种最常用的相、主要的物理参数、分子的各种定向及其实施方法。

在各种光电显示器中,液晶显示器在所有屏尺寸领域都占据绝对的优势地位,所以本书将用约 50% 的篇幅全面深入地介绍液晶显示器。

日本人从液晶手表、液晶计算器等低档产品起步,发展到小尺寸无源矩阵黑白电视、非晶硅有源矩阵彩色电视,直到目前多晶硅和氧化物半导体有源矩阵高分辨率彩色液晶显示屏,不但促进了日本微电子工业的惊人发展,还一直领导着世界液晶工业的发展方向,掌握着液晶工业最前端的技术。

经过几十年的发展,液晶已形成一门独立的学科。液晶知识涉及多门学科,如化学、电子学、光学、计算机、微电子、精细加工、色度学、照明等。要全面、深入了解液晶显示器件必须对所提及的领域有一定的知识面。

3.1 液晶显示的特点

液晶显示器具有其他显示器无可比拟的优点,主要方面有:

(1) 低压、微功耗。工作电压可低至 2~3V。目前实用的 LCD 都属于电场控制型,所以工作电流只有几微安,功耗只有 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ W/cm}^2$,这是任何一种其他显示器达不到的,所以特别适合用电池或纽扣电池供电的装置,如电子手表、手机、手提电脑等。

(2) 液晶本身电阻率高。由于液晶本身电阻率高,接近为绝缘体,在矩阵寻址工作方式下,对液晶层用不着做任何处理,只要在电极上光刻出相应图形即可,所以开口率高。

(3) 易于彩色化。液晶一般为无色,采用彩色滤色膜很容易实现彩色。目前,液晶显示器能重现的色域可与 CRT 显示器相媲美。而在别种显示器中,彩色化往往是十分困难的,有时甚至是致命的问题。

(4) 屏幕尺寸与信息容量无原理上的限制。液晶显示器的屏幕 1~100in 都可以;既可以显示达到视网膜分辨率精美的小图像,也可以显示 2000×4000 像素数的高分辨率大尺寸动态图像。

(5) 长寿命。目前实用的 LCD 都是电场控制型的,工作电压低,电流很小,所以只要液晶的配套件(特别是背光源)不损坏,液晶本身的工作寿命可达到几万小时。

(6) 无辐射、无污染。由于 CRT 显示工作于几万伏高压,所以屏幕上会产生 X 射线

辐射,对人体有损害;等离子体显示工作于 10^5 Hz 高频大电流下,对周围有电磁辐射。只有 LCD 不会出现上述问题。长时间工作在液晶显示屏前,不必担心显示屏对人身健康有害。

(7) 可利用环境光显示。液晶本身不发光,靠调制外界光而达到显示的目的。这是它的缺点,也是它的优点。人类获得的外界信息,70%~80%靠视觉,而在视觉信息中,90%以上是被观察物体对环境光的反射光,所以利用环境光显示更适合于人眼的视觉习惯,不易引起眼疲劳。利用环境光显示还有一个明显的优点,即环境光越强,显示内容越清晰明亮;而用背光源显示时,环境光越强,显示内容的对比度越差,即发生所谓“光冲刷”现象。

LCD 的主要缺点是其工作原理和液晶材料本身特性带来的:

(1) 显示的视角小。大部分 LCD 工作原理是依靠液晶分子光学特性的各向异性,即对不同方向的入射光的反射率或折射率是不一样的,所以视角较小,只有 $30^\circ\sim 40^\circ$ 。随着视角变大,对比度迅速变坏,甚至发生对比度反转。在与 CRT 显示的竞争中,提高液晶显示的视角一直是液晶界技术人员攻关的主要课题,现在已经解决。采用一系列新工艺和新工作原理可将 LCD 的视角扩大到 $120^\circ\sim 140^\circ$ 。当然,这必然会增加制造费用,一般需要在制造工序中增加光刻工序。

(2) 响应速度慢。液晶分子的排列在外电场作用下发生改变是大多数 LCD 的工作原理,所以响应速度受材料黏度影响很大,一般为 $100\sim 200$ ms,所以 LCD 一般不适于显示快速运动的画面,尤其在低照度下。响应速度是液晶显示与 CRT 显示竞争中的另一个核心缺点。按液晶电视的需要,现已开发出一些新工艺、新材料和新驱动方法来提高响应速度,现今 LCD 响应速度慢的问题已基本解决。

(3) 光的利用率低,只有约 3%。

(4) 液晶电视的背光源的寿命(要求数万小时)不够长,影响了 LCD 的整体寿命。但这发生在用冷阴极荧光灯作背光源的情况下,现在大部分液晶 TV 已采用 LED 作背光源,这个问题接近消失。

3.2 液晶的分类

液晶是晶体与液体之间的中间相(mesophase)。LCs 有三种类型的分子组织:近晶相、向列相和胆甾相。

3.2.1 液晶的形成原因

第一个分类法是根据启动转换到液晶相的机制,有热致(thermotropic)液晶和溶致(lyotropic)液晶两种。大多数已知的液晶是由改变不同物质的温度(特别是,通过提高某些固体的温度或降低某些液体的温度)产生的,称为热致液晶。低于熔点(melting point)温度 T_{mp} ,热致液晶是固体、晶体和各向异性;当上升温度到高于清亮点(clearing point)温度 T_{cp} ,即 $T_{cp} > T_{mp}$ 时,它们是清澈的各向同性液体;在 T_{mp} 和 T_{cp} 之间热致液晶是固体与液体之间的中间相-液晶,如图 3.2.1 所示。

Reinitzer 和早期研究者发现的液晶都是热致液晶。热致液晶又分为双变性的(enantiotropic)和单变性的(monotropic)两类。用加热或冷却都能进入液晶态是双变性的,

如图 3.2.2(a)所示；只能用加热或冷却一种方法进入液晶态是单变性的，如图 3.2.2(b)和图 3.2.2(c)所示。



图 3.2.1 热致液晶的温度范围在熔点与清亮点之间

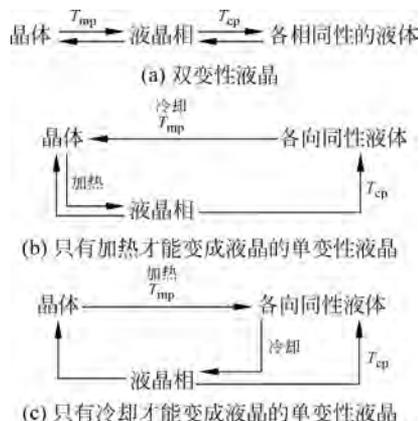


图 3.2.2 双变性液晶与单变性液晶

另一种使物质进入液体结晶相的基本方法是使用溶剂。溶液的浓度对产生液晶相起主要作用。更具体地说，对于溶致液晶，浓度（其次是温度）是最重要的控制参数；对于热致液晶，温度（其次是压力）是最重要的控制参数。

液晶显示器只使用热致液晶。

3.2.2 液晶分子的形状和分子结构

液晶分子根据几何形状主要可分为棒状分子和碟状分子。

(1) 棒状分子(calamitic molecule)：占全部液晶的绝大部分，是目前实用化的液晶材料，有 10 多万种，如图 3.2.3(a)所示。

(2) 碟状分子(discotic molecule)：只占全部液晶的小部分，1977 年首次被印度学者发现，1990 年被用作扩展视角的膜，如图 3.2.3(b)所示。

还有一些不经常使用的奇形怪状，如扁平条形、香蕉形、回飞棒形等。



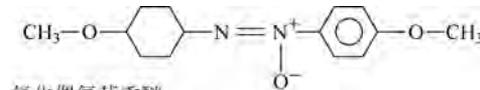
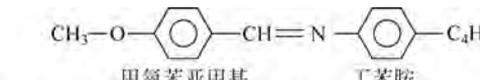
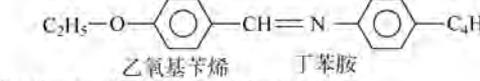
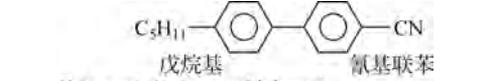
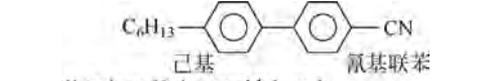
图 3.2.3 液晶分子的形状

图 3.2.3 中的分子是由一个刚性中央部分(核心)加上一些柔性的分支(通常为化学结构彼此不同的边链或侧链)构成。下面为了简化，不再绘出这些链。此外，由于热致棒状分子液晶是最重要的显示用液晶，以后将只探讨热致棒状液晶。

要注意，仔细平衡分子的刚性和柔性部件是产生液晶相的基础。这种分子决不能完全柔性，否则就不能定向有序；也不能完全刚性，否则当温度增加时直接从固体变成液体。液晶分子要获得棒形特征，必须是两个或多个刚性环单元或环互相内连接成细长形状。一些具有多键的连接基团，如 $-(CH=N)-$ 、 $-N=N-$ 、 $-(CH=CH)_n-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ ，

能减少旋转的自由度,保证了液晶分子的平面结构。表 3.2.1 中列出了若干有代表性的液晶分子以及其呈现向列相的温度范围。

表 3.2.1 若干有代表性的液晶分子以及其呈现向列相的温度范围

首字母缩略词	分子结构和全名	向列相范围/°C
PAA	 氧化偶氮茴香醚 para-azoxyanisole	116~134
MBBA	 甲氧苯亚甲基 丁苯胺 N-(4'-methoxybenzylidene)-4-butylaniline	22~47
EBBA	 乙氧基苄烯 丁苯胺 N-(4'-ethoxybenzylidene)-4-butylaniline	35~77
5CB	 戊烷基 氰基联苯 4'-(n-pentyl)-4-cyanobiphenyl	22~35
6CB	 己基 氰基联苯 4'-(n-hexyl)-4-cyanobiphenyl	15~29
PCH	 戊烷基环己基 氰苯 4'-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)benzotrile	30~55

在表 3.2.1 中除了最后一个,所有的结构都包含两个苯环。称附加有其他原子群的苯环为苯基,如图 3.2.4(a)所示,表示苯基有几种方法。此外,当存在两个氢原子取代基时,它们的相对位置通常用前缀 ortho, meta 和 para(或者分别为 2,3 和 4)表示,如图 3.2.4(b)所示。在 LC 分子中,链基团黏附在 para(对位)位置,以确保最细长的形状(通常为几纳米)。一般来说,一个典型的液晶具有带包含几个环的中央核心的线性结构、连接端和两个终端链。短链不但有助于形成向列状态,而且有助于一个环上的短烷基链和另一个环上的极性取代基组合的电子密度各向异性极化率程度的最大化。

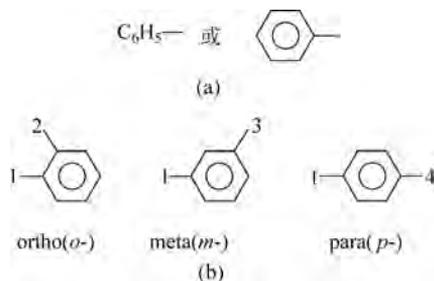
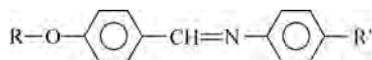


图 3.2.4 苯基的符号及在一个苯基环中取代基的相对位置和命名法

在表 3.2.1 中的第一个化合物是 Gattermann 的 PAA,它在温度大于 116°C 时才呈现向列状态。第二、第三个化合物 MBBA 和 EBBA 同属于被称为 Schiff 基的化合物,它们的一般化学式是



其中左右的符号 R 和 R' 代表末端基团。R 是典型的 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (n 为正整数),R' 包括 C_4H_9 、 CH_3COO 和 CN 。它们在接近室温时呈现向列状态,用它们做实验很方便。不幸的是,它们的化学稳定性差,很容易水解。为了避免这个问题,合成了稳定的化学物质如氰化联二苯(5CB 和 6CB 是两个例子)和它们的衍生品。它们的特点是两个苯基基团直接黏合(联苯)。表 3.2.1 中的最后一个化合物 PCH 是作为环己烷(C_6H_{12})环取代芳香环化合物的一个例子。

3.2.3 液晶的相

液体是各向同性的,不具有任何形式的有序,其分子在三维方向上可以自由移动,如图 3.2.5 所示。液晶不同于液体,其分子间具有一定程度的定向排列顺序和位置的关系。热致液晶在升温过程中会按序出现近晶相和向列相或胆甾相。

T_{mp} 以上的第一个相是近晶相,是黏性流体,手指感如滑溜的肥皂液。滑溜感说明其层之间容易移动。近晶液晶由于呈现位置和方向两维有序,接近固体。分子肩并肩排列在一系列的层中,它们相互间自由地滑动主要局限在层中。

定义平行于相邻分子们长轴的平均方向的单位矢量 \mathbf{n} 为方向矢。在整个媒介中 \mathbf{n} 不是定量,而是空间函数,通常以 $\mathbf{n}(r)$ 表示方向矢。

近晶相中有三个主要的子类别。其中最著名的是近晶 A 和近晶 C。在近晶 A 中,棒形分子的长轴垂直层平面,并带有随机偏差,如图 3.2.6(a)所示。在近晶 C 中,其方向矢与层平面成斜角,如图 3.2.6(b)所示。冷却近晶 A 就转变为近晶 C。



图 3.2.5 液体中分子无序

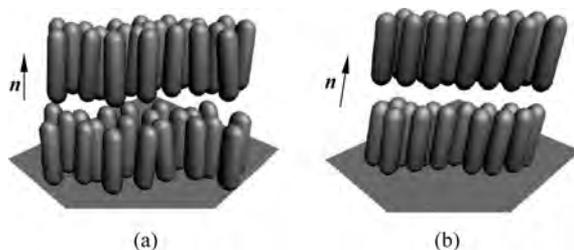


图 3.2.6 近晶 A 液晶及近晶 C 液晶中的分子排列

如果使用的材料本质上是手性的或添加了手性材料的成分,近晶相就变成近晶 C^* (或手性近晶 C 相)。每层中的分子长轴互相平行,但平行长轴的方向沿圆锥表面逐层转过一个角度,形成如图 3.2.7 所示的螺旋。以后将会讨论到,螺旋结构会使光旋转和产生一些其他特殊的性质。

再增加温度(但低于清亮点),向列相出现。向列液晶是液晶显示器中最广泛使用的。在向列相中,所有分子只是互相大致平行,只有一维(方向上)有序,位置无序。分子可以沿所有三个方向移动,可以绕分子长轴自由旋转。图 3.2.8 给出了在一任意参考坐标系中向列相分子的排列。有些人拿盒子里的牙签来比喻向列相中的分子组织。牙签可以在盒中沿

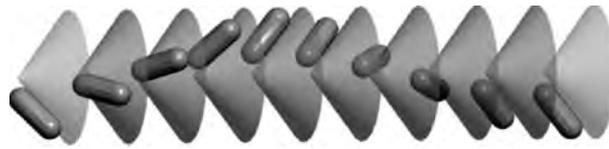


图 3.2.7 成近晶 C^* 的螺旋结构

所有方向自由移动和绕牙签长轴(z)旋转,但维持着原始取向,因为它们的近邻不允许它沿 y 、 x 轴旋转。

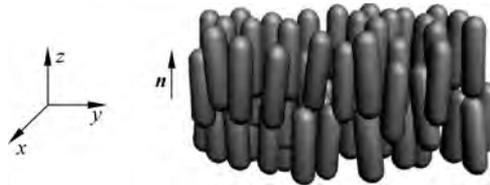


图 3.2.8 向列液晶中的分子排列:分子相互近似地平行,局部的平均优先方向用单位矢量 n (方向矢)来表示

图 3.2.9 所示是一个表示相变与温度关系的示意图。

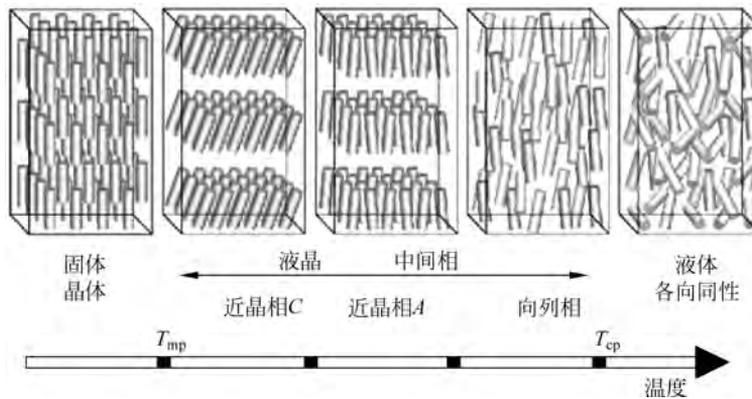


图 3.2.9 一个表示相变与温度关系的示意图

如果添加了如胆固醇酯这类手性化合物的,向列相变成手性向列或胆甾相液晶。在胆甾液晶中的分子在各层中再排列,如图 3.2.10 所示。层非常薄,在每一层中类似于向列液晶,分子长轴大致互相平行,并与层平面平行。主要不同之处是每层中的指向矢相对相邻层中的指向矢转过一个角度。因此,指向矢逐层旋转(扭曲)出一条螺旋轨迹,其螺距为可见光波长量级。螺距随温度上升而减少。

由于是螺旋结构,胆甾相液晶呈现旋光性和选择性反射。另外,胆甾相液晶也用作扭曲向列和超扭曲向列技术中的添加剂。

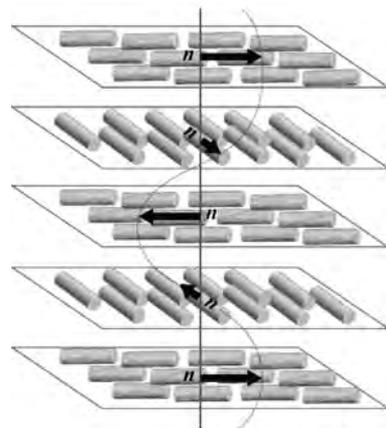


图 3.2.10 手性液晶中的层

3.3 液晶的物理特性

本节只讨论向列液晶的一些基本物理性能。要指出的是,向列液晶不像固体那么坚硬,而是易于被外加机械应力、电场和磁场或通过与已正确处理过的表面接触发生再定向、重新排列或变形。因为它们特定的分子形状和排列,向列液晶呈现各向异性的物理特性。沿其分子长轴方向测量得到的电介质极化率、电导率、磁导率、折射率和黏度不同于沿垂直长轴方向测量得到的。

图 3.3.1 所示的棒形分子的模型对理解向列液晶物理特性很有用。这种理想化的结构是基于氰基联苯,后者是第一个商用的可在室温下工作的向列液晶混合物。核心是完全刚性的,其内部可移动的电荷可以响应外加电场。核心的一端是柔性的末端链,如碳氢链;核心的另一端是永久偶极子末端基团。



图 3.3.1 呈现向列液晶相材料的分子理想模型

如图 3.3.2 所示,对分子施加一个外部电场。分子的取向将保持固定。分子核心中的自由电荷在外电场作用下,正电荷向电场方向移动,负电荷往相反的方向移动。因此,分子核心变成极化。这种极化不同于固定的永久偶极子末端,它是被外加电场感应的。定义电偶极矩 $\mathbf{p} = Q\mathbf{L}$,其中 Q ($Q = +Q = |-Q|$) 是电荷大小, \mathbf{L} 是从 $-Q$ 到 $+Q$ 的位移矢量, $|\mathbf{L}|$ 为正负电荷之间分离的距离。这说明棒形的可极化的分子核心产生了一个较大的平行于分子轴的感应偶极矩 p_{\parallel} 和一个垂直于分子轴的感应偶极矩 p_{\perp} 。相应的极化率 a_{\parallel} 和 a_{\perp} 是单位电场下感应的偶极矩,分别平行和垂直于分子轴。

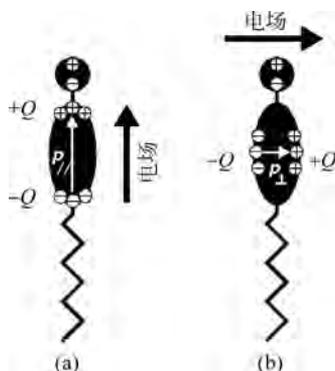


图 3.3.2 施加一个外电场,或者垂直于,或者平行于图 3.3.1 所示的理想分子上。结果是核心中的自由电荷极化

这是一个直观的讨论分子极化率的方法,但它的确说明了在单个分子中极化率各向异性是如何产生的。

3.3.1 液晶分子的序

在向列相中,用两个参数描述分子排列:

(1) 已经引入的指向矢 n 。它描述了一个特定体积内分子宏观的从优取向。这个特定体积与整个液晶系统相比是小的,但与一个液晶分子相比又是大的。

(2) 有序参数 S 。它描述整个体积内分子绕着指向矢方向的分布。若 θ 是极化角(如图 3.3.3 所示,即指向矢与分子长轴之间夹角),则 S 的表达式为

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (3.3.1)$$

式中 $\langle \rangle$ ——总体平均值。

对于一个完美有序的状态,所有 $\theta=0$,因此 $S=1$; 对于一个完全无序的状态, $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$,所以 $S=0$; 对于典型的向列相,分子由于热运动,分子长轴与指向矢不会完全平行, S 的范围为 $0.4 \sim 0.8$,分子存在一定程度的无序,如图 3.3.4 所示。

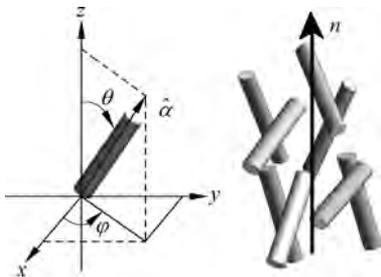


图 3.3.3 定义极坐标中分子的极化角

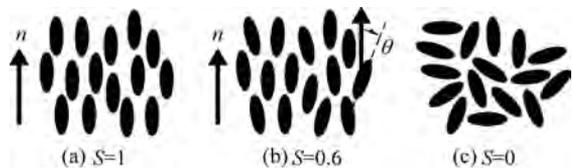


图 3.3.4 不同 S 值下,液晶分子的排列情况

有序参数 S 与液晶材料、环境温度有关。当温度上升,有序参数下降,液晶显示器的显示质量变坏。当温度接近清亮点温度 T_{cp} 时,有序参数 S 迅速下降,如图 3.3.5 所示。但是 S 一般不受强电场、强磁场影响。

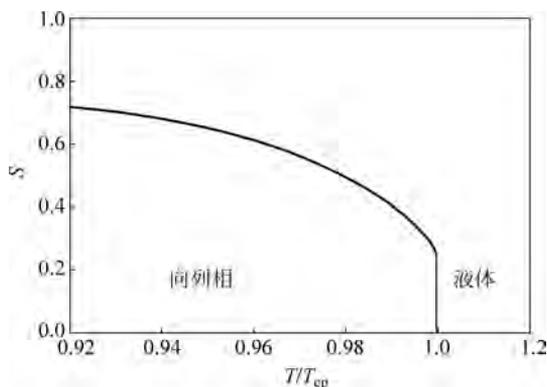


图 3.3.5 有序参数 S 与温度的关系

3.3.2 弹性系数

液晶的层间可以滑动,所以液晶的变形中不存在横向位移,这是与固体变形不同之处。

在无外场作用下,向列相液晶处于平衡状态,此时液晶的自由能最小。若由于边界、机械应力和外场引起液晶分子和指向矢排列形变,自由能将会增加,所增加的部分就是使液晶发生形变所需的能量。同时感应出一个反作用力(弹力),形成一个作用在指向矢上反抗指向矢变化的弹性扭矩。

变形和反抗指向矢变化的弹性扭矩的关系用展曲、扭曲和弯曲弹性模量(即 Frank 常数)表示,它们的量纲是单位长度上的能量,即单位长度上的达因数。

向列液晶的变形如图 3.3.6 所示,分三个基本类型:如图 3.3.6(b)所示的展曲(splay),仿佛是一把扇子展开,而扇骨为液晶分子长轴方向;如图 3.3.6(c)所示的扭曲(twist);如图 3.3.6(d)所示的弯曲(bend),液晶分子长轴大体沿弯形方向排列。这三种变形的弹性模量分别为 k_{11} 、 k_{22} 和 k_{33} 。一般变形是上述三种变形的复合。

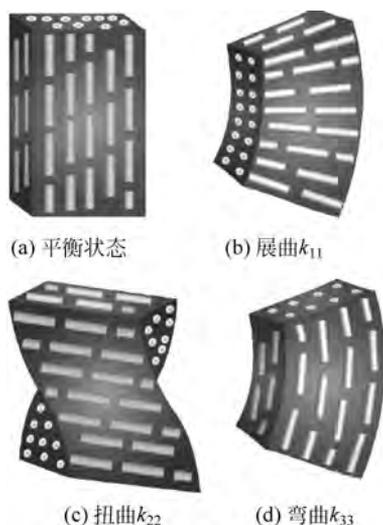


图 3.3.6 相列液晶在外机械力作用下分子的排列

3.3.3 黏度

黏度是流体的内部摩擦,支配着流体的流速。在液晶显示器中,流体是被包含在两块固定基板之间的间隙中,没有体液体流。对于电-光开关,重要的是液晶内部的微观运动。在显示工程应用中, γ_1 是一个重要的旋转黏度系数。 γ_1 是和相列液晶分子指向矢的转动有关,起着限制相列液晶分子指向矢再定向角速度的作用。

当向列分子在电场的影响下重新定向时,旋转黏度系数 γ_1 对于显示器内液晶的开关特性非常重要。事实上,在液晶显示器中响应时间正比于 $\gamma_1 d^2$,其中 d 是液晶的厚度。商品向列液晶混合物的旋转黏度系数 γ_1 的值为 $0.04 \sim 0.45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

黏度对液晶的动态行有显著影响。在低温时,黏度增加使分子运动的能力降低是液晶应用最大的限制因素。

液晶材料的黏度和弹性非常重要,它决定了在外电场作用下 LCD 的控制电压大小、透明度曲线的陡度和响应时间等。

3.3.4 折射率

在可见光频率(约 10^{14} Hz)的光波作用下,向列液晶材料的折射率值通常是由分子中的电子和组成原子中的电子的极化决定。折射率是一个整体性质,因此分子的有序程度和分子个体的极化率都对观察到的光学各向异性(或双折射, birefringence)有贡献。图 3.3.7 给出了棒形分子整体中一个分子的极化率 $\alpha_{//}$ 和 α_{\perp} 。对于图 3.3.1 所示的理想化分子,假定平行于分子轴的极化率 $\alpha_{//}$ 大于垂直于分子轴的极化率 α_{\perp} ,即分子极化率的各向异性为 $\alpha_{//} > \alpha_{\perp}$ 。

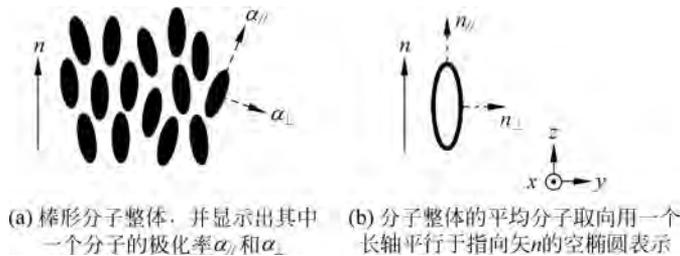


图 3.3.7 棒形分子整体中一个分子的极化率 $\alpha_{//}$ 和 α_{\perp}

在图 3.3.7(b)中,空椭圆表示在一个特定的空间区域中整体分子的平均方向,其长轴平行于指向矢 n 。假设有一极化可见光入射这个空间区域。如果电磁波的电场矢量是在垂直方向(平行于 z 轴),那么光波受到向列液晶材料平行于指向矢 n 的折射率 $n_{//}$ 。如果电场矢量是在水平方向(平行于 x 轴或 y 轴的方向),那么光波受到向列液晶材料垂直于指向矢 n 的折射率 n_{\perp} 。向列液晶材料是单轴晶体,其光轴平行于指向矢 n 。按晶体光学中的定义,非寻常光(extraordinary)的折射率 $n_e = n_{//}$,寻常(ordinary)光的折射率 $n_o = n_{\perp}$ 。光学单轴介质的双折射由方程(3.3.2)给出

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{//} - n_{\perp} \quad (3.3.2)$$

现在考虑分子有序度 S 的影响。如上所述,电子极化率在确定折射率的值中起着主导作用。如果分子完美有序,所有都平行于指向矢 n 排列,那么, $\alpha_{//}$ 只对 $n_{//}$ 有贡献, α_{\perp} 只对 n_{\perp} 有贡献。如果分子完全无序,分子都如图 3.3.4(c)中 $S=0$ 那样随机取向,那么介质的极化率在所有方向将是相同的,等于平均极化率 $\bar{\alpha} = (1/3) \times (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) = (1/3) \times (\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})$ 。各个方向的折射率将会相等($n_{//} = n_{\perp}$),材料将是光学各向同性, $\Delta n = 0$ 。这就说明了为什么在分子无序的情况下,各向异性材料分子仍然可以具有各向同性的物理性质。

在向列液晶材料中,如图 3.3.4(b)所示那样,分子是部分有序,所以无论是 $n_{//}$ 还是 n_{\perp} 都对 $\alpha_{//}$ 和 α_{\perp} 有贡献。

商用向列液晶混合物具有为特定的显示应用定制的物理属性,通常使用的混合物的双折射 Δn 为 $0.06 \sim 0.26$ 。在可以工作于室温的混合物液晶中,具有高度可极化的和高各向异性的核心结构的 5CB 和 8CB 的 Δn 值处在该范围的上端。在分子核心中不同的环系统对确定双折射值起重要的作用。例如,烷基氰基联苯 5CB 的 Δn 值为 0.194 ,但相应的具有相同的烷基链长度的烷基苯腈环己烷材料的 Δn 值较低,为 0.125 。

3.3.5 介电常数

在没有磁场的情况下,材料的介电常数 ϵ 为其折射率的平方。因此,介电常数 ϵ (也称为电介质常数)也取决于有电场存在时材料的感应极化。折射率对约 10^{14} Hz 光学频率的光波是关系重大的参数,因为它可以用来计算光线在材料中的速率和波长,于是在光经过一层材料时引入了光程长度。向列液晶显示器用 kHz 量级交流波形寻址,在这样的频率下,介电常数是适用的参数。

在液晶显示器中,介电常数是重要的,原因有两个:①它在电-光开关中的作用;②因为其值决定了显示器像素的(变化的)电容。在向列液晶材料中,平行于指向矢 n 的介电常数 $\epsilon_{//}$ 不同于垂直于指向矢 n 的介电常数 ϵ_{\perp} ,因此介电常数各向异性 $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 不是零。

由于液晶分子的一个端部为带有永久偶极子的基团,且其核心基团中含有自由电荷,在外电场作用下,这两部分都会被诱导极化。

设材料的分子带有如图 3.3.1 所示的永久偶极子,则在外电场作用下分子偶极子会部分重新定向,对材料的极化率做出贡献。显然,分子热运动会削弱这部分贡献。以水为例,在各向同性液体中,水分子有很强的永久偶极矩 ($p = |p| = 6.0 \times 10^{-30}$ cm),这导致水的各向同性介电常数非常高(20°C下, $\epsilon = 78.5$)。

在各向异性的向列液晶中,电位移矢量 \mathbf{D} 的表达式为

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + \Delta\epsilon (n\mathbf{E})n$$

称 $\Delta\epsilon > 0$ 的液晶材料为正性或 p 型材料,称 $\Delta\epsilon < 0$ 的液晶材料为负性或 n 型材料。实际上要获得大 $\Delta\epsilon$ 液晶材料的方法是在分子的一端安置一个如 CN 基团那样沿长轴方向具有强极性基团。表 3.2.1 中的 5CB、6CB 和 PCH 就是这类正性液晶材料。PAA 所带的 $\text{N}^+ - \text{O}^-$ 基团具有几乎垂直于长轴的强永久偶极矩,是负性液晶材料的例子。在一些混合物中, $\Delta\epsilon$ 的符号会随外加电场的频率或(和)温度而变化。

当有电磁场作用于液晶材料时,电磁场对自由能的贡献 f_{em} 可表达为

$$\begin{aligned} f_{em} &= - \int \mathcal{E}_0 \mathbf{D} \cdot d\mathcal{E} - \int_0^H \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H} \\ &= - \frac{1}{2} \epsilon_{\perp} \mathcal{E}^2 - \frac{1}{2} \Delta\epsilon (\mathbf{n} \cdot \mathcal{E})^2 - \frac{1}{2} \mu_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \Delta\mu (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

式中 $\Delta\epsilon$ 和 $\Delta\mu$ —— 磁导率和磁导率各向异性。

由于在国际单位制中 $\Delta\epsilon$ 和 $\Delta\mu$ 的数值比是 $1 : 10^{-7}$,所以与电场对自由能的贡献相比,磁场的贡献可以忽略。于是,式(3.3.3)简化为

$$f_{em} = f_e = - \frac{1}{2} \epsilon_{\perp} \mathcal{E}^2 - \frac{1}{2} \Delta\epsilon (\mathbf{n} \cdot \mathcal{E})^2 \quad (3.3.4)$$

在外电场作用下,分子指向矢再定向的趋向是使系统的自由能变得最小。对于正性液晶(ϵ 为 2~20), $\Delta\epsilon > 0$, 要使 f_e 为最小,就是使式(3.3.4)右边的第二项为最大,即指向矢 n 平行于电场方向。对于负性液晶(ϵ 为 $-0.8 \sim -6$), $\Delta\epsilon < 0$, 要使 f_e 为最小,就是使式(3.3.4)右边的第二项为零,即指向矢 n 垂直于电场方向。正性液晶与负性液晶分子分子指向矢再定向的趋向还可直观地用图 3.3.8 来说明。其中,图 3.3.8(a)和图 3.3.8(b)是在具有正介电各向异性($\Delta\epsilon > 0$)的向列液晶材料内;图 3.3.8(c)和图 3.3.8(d)是在具有负

介电各向异性($\Delta\epsilon < 0$)的向列液晶材料内。

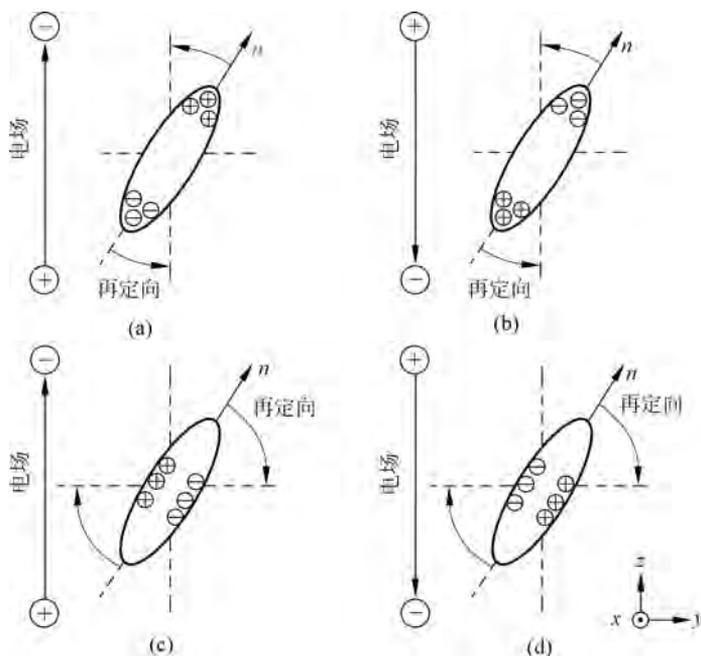


图 3.3.8 电场诱导指向矢再定向

假设外加电场与液晶材料原指向矢成某一倾斜角,对于正性液晶分子,其核心基团中的自由电荷是主要沿分子长轴方向被极化[见图 3.3.8(a)、(b)], $\epsilon_{//}$ 最大。在图 3.3.8(a)中,分离的正负电荷在外电场作用下,上部正电荷受到一个向上的拉力,下部负电荷受到一个向下的拉力,即液晶分子受到一个扭矩,迫使液晶分子转向与外电场平行。在图 3.3.8(b)中,虽然外电场方向与图 3.3.8(a)中的相反,但分子受到的扭矩仍是使液晶分子向电场方向再定向。所以外电场作用于正性液晶分子的结果是液晶分子沿电场方向再定向,与外电场的方向无关。对于负性液晶分子,其核心基团中的自由电荷主要沿垂直于分子长轴方向被极化[见图 3.3.8(c)、(d)], ϵ_{\perp} 最大。仿之可得出外电场作用于负性液晶分子的结果是液晶分子沿垂直电场方向再定向,与外电场的方向无关。

液晶的介电各向异性与频率有强烈的依赖关系。使 $\Delta\epsilon$ 符号发生改变的频率被称为交叉频率(crossover frequency)。通常,交叉频率相当高($>50\text{kHz}$)。低频率的介电各向异性是几乎不变的。当接近交叉频率时, $\epsilon_{//}$ 会随频率增加单调减少。然而,当频率甚至增加到几兆赫(分子偶极矩已不能跟随电场的变化) ϵ_{\perp} 保持不变。结果是随着频率上升, $\Delta\epsilon$ 从正变成负。

商用向列液晶混合物的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 值的范围在室温下为 $-6\sim 30$,但现在已发展到 $-10\sim 50$ 。

3.3.6 离子运输

虽然液晶是绝缘体,但通常含有一些离子杂质,成为液晶有一些电导率的根本原因。一些易溶的液晶有高离子浓度(即高电导率),但在显示应用中,这是必须避免的。离子杂质是

在生产过程中产生的,例如基板受污染或聚合物定向层将离子引入液晶体内。化合物的弱分解和从盒电极注入的电荷也能增加液晶的电导率。向列液晶中典型的离子浓度是 $10^{16} \sim 10^{20}/\text{m}^3$,通常电导率低于 $10^{-12}/(\Omega \cdot \text{cm})$ 。离子浓度超过 $10^{20}/\text{m}^3$ 会减少显示器寿命和引起图像闪烁和余像。

在液晶中有短期的和长期的两种离子传输机制类型。第一种类型与快速离子有关,其转移和对内部电场的影响导致在显示以 $10 \sim 40\text{Hz}$ 较低频率变化的光时发生闪烁现象和产生灰度误差;第二种类型与慢效果有关,可能源于在数小时使用时外加电压中有超过 50mV 的直流电压。慢效应导致离子的产生和迁移,聚集在定向层的离子产生一个补偿电压,即使在外部直流电压被移去后,这个电压仍然保留着,引起如图 3.3.9 所示的重影。为此,应避免使用直流电压来驱动液晶显示器,只使用零均值的交流驱动电压波形。

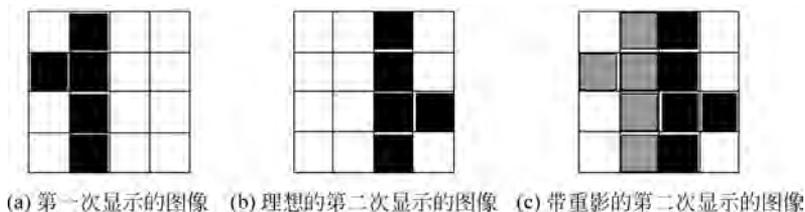


图 3.3.9 重影

3.3.7 光学性质和双折射

光波含有电场,原则上也能像外加电场那样使液晶指向矢再定向。然而,在显示中可以忽视这个过程,因为与外加电压所产生的场相比,光场的电场强度和频率分别低得太多和高得太多。为了区别,处理光波的作用采用折射率,而不是介电常数。折射率 n 被定义为光在真空中的速度和在特定材料中的速度之比。

已知折射率 n 和介电常数 ϵ 的关系为 $n = \sqrt{\epsilon}$,由于液晶是介电各向异性,所以其折射率也是各向异性,为了了解双折射和其对光传播的影响,必须再用电场来表示光线。对于一个特定方向传播的平面波(光),用在垂直传播方向平面内的椭圆描述电场矢量。这个椭圆代表光的偏振(极化)。在这个椭圆变形为直线或圆的地方,就是光波变成线偏振或圆偏振的特殊地方。每个椭圆偏振可以分解为偏振轴互相垂直,且有确定相位关系的两个线偏振波的叠加。

在一个各向同性介质中,这两个线偏振电波传播的相速度 $c/n_{\text{介质}}$ 是相同的,如图 3.3.10 所示。图 3.3.10(a)用曲线 i 和 ii 表示两个线偏振态,图 3.3.10(b)用简化符号表示两个线偏振态。注意,在液体内,分子可以自由旋转,平均了分子形状任何的不对称,从而呈现光学各向同性,使有些晶体光学是各向同性的。

相比之下,向列液晶是光学性质各向异性的介质,与单轴晶体相对应。将入射光波分解成沿指向矢方向与垂直指向矢方向两个线偏振波时,这两个波遭遇不同的折射率,因此,如图 3.3.11 所示,它们以不同的相速度通过液晶传播。其中,曲线 i 和 ii 表示的两个线偏振波遭遇不同的折射率。在介质末端,这两个偏振光波以不同的相关相位出射。因此,一般地讲,偏振态改变了。

假设入射光与指向矢成 α 角,如图 3.3.12 所示。

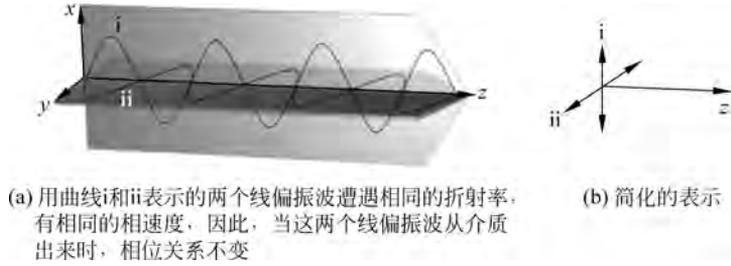


图 3.3.10 光在各向同性介质中的传播

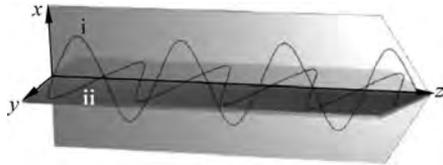


图 3.3.11 光在各向异性的单轴介质中传播

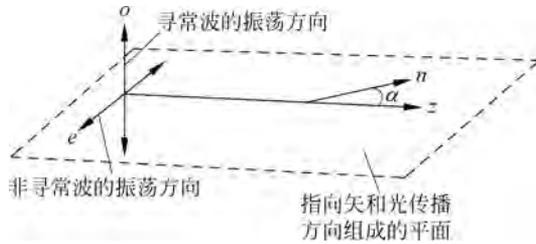


图 3.3.12 将光波分解成寻常分量和非寻常分量(传播方向 z 与指向矢 n 成任意角度 α)

在 $\alpha = 90^\circ$ 极限情况下，折射率 n_e 等于 $n_{//}$ ；在 $\alpha = 0^\circ$ 极限情况下，折射率 n_e 等于 n_{\perp} 。这两个情况分别如图 3.3.13(a)和(b)所示。

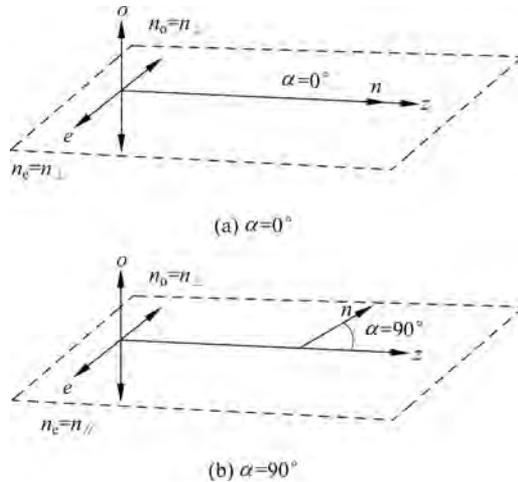


图 3.3.13 在双折射介质中寻常光与非寻常光

因此，在双折射介质中，不同速度的寻常波和非寻常波引起相位差 φ 。在上述两种模式中的介质末端，将形成不同的偏振椭圆。在这种情况下，液晶样品的厚度成为重要的参数，因

为只要光线在双折射材料中传播,相移是积累的。如果相位差等于 2π ,波返回原来的偏振态。

图 3.3.13(b)所示是向列液晶显示应用的重要情况,这里进一步讨论。入射光前进的方向 z 垂直于指向矢 n 。沿着寻常光轴偏振的波将经历的相位延迟 $\varphi_o = (2\pi/\lambda)n_o d$,而沿着非寻常光轴偏振的波将经历的相位延迟 $\varphi_e = (2\pi/\lambda)n_e d$,其中 λ 是自由空间的波长。相位差 $\Delta\varphi$ 为

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d \quad (3.3.5)$$

由式(3.3.5)可见,不同颜色(波长)的光将会受到不同的 $\Delta\varphi$ 。图 3.3.14 给出了振荡方向平行或垂直指向矢的波。在这两种情况下光波经过媒介传播和出射,都保持线偏振不变,但是经历不同的相位延迟。图 3.3.14(c)所示是振荡方向与指向矢形成一个普通角度。



图 3.3.14 线偏振光以 $\alpha=90^\circ$ 角进入液晶介质

从介质末端出来的寻常和非寻常光波按式(3.3.5)有一个相位差 $\Delta\varphi$ 。因此,出射波从线偏振变成椭圆偏振。特别当 $d = \lambda/[4(n_e - n_o)]$ 时, $\Delta\varphi$ 等于 90° 。在这种情况下,如果振动方向与指向矢之间的角度为 45° (寻常和非寻常光波的幅度相等),出射光将是圆偏振的。此外,如果 $d = \lambda/[2(n_e - n_o)]$, $\Delta\varphi$ 等于 180° 。在这种情况下,对于 $\alpha = 45^\circ$,出射光仍然是线偏振,但是偏振面旋转 2α ,即 90° 。此效应是一些近代显示器运行模式(如后面将会描述的平面场切换和垂直取向)的基础。

3.3.8 阈值电压

向列液晶的基本应用情况是液晶夹在两个平行板电极之间,电压加在电极之间,即电场垂直于平行板。在这种情况下,当电场增大到某一值 \mathcal{E}_c ,液晶分子开始重新定向,称 \mathcal{E}_c 为阈值电场,与液晶厚度 d 成反比,所以阈值电压 U_{th} 与 d 无关。

3.3.9 小结

总的来说,液晶的性能强烈依赖于温度。本节小结如下:

- (1) 从近晶相到向列相的转变温度 T_{s-n} 和清亮点温度 T_{cp} 确定了所谓的工作温度范围。对于典型应用,向列液晶的工作温度范围应在 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。
- (2) 弹性系数和(旋转)黏度对响应时间是重要的,弹性系数对阈值电压也是重要的。
- (3) 介电各向异性确定在电场作用下正型或负型液晶的行为。大的 $\Delta\epsilon$ 可降低阈值电压。
- (4) 光学各向异性确定光学行为。
- (5) 阈值电压确定低功耗的工作电压范围。

没有一种单体液晶材料能提供正确的物理性质,满足即使是最简单地显示所要求的规格。目前用于液晶显示器的物质是多至 20 种化学上、光化学上和电化学上稳定的聚芳酯的共晶混合物。

3.4 表面定向性能

液晶许多有趣的和有用的属性源自液晶分子各向异性这样一个事实。分子排列有序也是液晶的特点。然而,在大多数液晶样品中指向矢的方向通常不是恒定的,而是在空间长度为 $10\mu\text{m}$ 范围内起伏。这样的样品由于指向矢没有良好的定向,被平均化了,不会显示任何宏观的各向异性。为了观察液晶的各向异性,需要打破指向矢定向宏观上的混乱。一个方法是将薄薄的一层向列液晶(对于显示应用为 $2\sim 10\mu\text{m}$)夹在两块基板之间,通常是两块玻璃板之间的三明治结构。在基板内表面上涂敷特殊的有机或无机的表面涂层和/或进行处理,将指向矢限制在一个特殊的方向。在液晶显示器中几乎都对棒形向列液晶使用定向层迫使其指向矢在其表面附近择优取向。

液晶和表面之间的相互作用是强大的,即使液体内存在指向矢方向梯度,也足以阻止边界处 n 的方向发生改变(强大的锚定)。表面处理结合弹性扭矩确保液晶盒的起始指向矢均匀排列(即在层的平面中没有空间上的变化)。

如图 3.4.1 所示,存在两种基本的几何形式: n 平行于表面的沿面排列(homogeneous)和 n 垂直于表面的垂直排列(homeotropic)。更细致的区分应如图 3.4.2 所示。定义 θ 为指向矢与表面切线之间的夹角,则 $0^\circ < \theta < 10^\circ$,为沿面排列,如图 3.4.2(a)所示; $10^\circ < \theta < 80^\circ$,为倾斜排列,如图 3.4.2(b)所示; $80^\circ < \theta < 90^\circ$,为垂直排列,如图 3.4.2(c)所示。

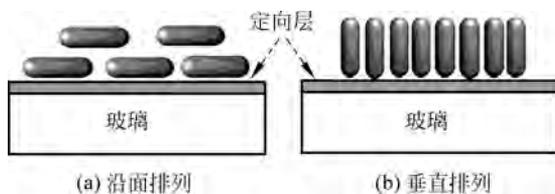


图 3.4.1 通过合适的定向层,玻璃板附近向列液晶的定向。在沿面排列中,指向矢平行于基板,而在垂直排列中,指向矢垂直于基板



图 3.4.2 液晶表面定向的三种基板类型

3.4.1 沿面排列

1. 摩擦定向

沿面排列最常用的方法是基板表面变形定向法,即将原来光滑的表面变成不光滑,依据液晶在基板表面上弹性变形取最小自由能的原则,使液晶分子成一定排列方向固定下来。实现平面定向的一种简单和广泛使用的方法是摩擦。但是直接摩擦电极表面,分子的锚泊

效果不是很好,所以一般在基片表面先涂敷上一层平行定向层,再进行摩擦处理,用这套工艺后,分子平行定向的效果要好得多。

先将一种聚合物(如聚酰亚胺、尼龙或聚乙烯醇)涂层涂敷在玻璃表面作为定向层。由于聚酰亚胺(PI)有高的稳定性,因而目前多用它作为沿面排列定向层。用旋转涂敷法将PI均匀地涂在玻璃表面上,在150℃~250℃下烘烤,形成厚度约为50nm的定向层。然后用柔软织物(如棉布)沿一个方向反复(约100次)摩擦,摩擦力为5~25kg/cm²。通过这种方式,在表面上创建微沟槽,使附近的液晶分子的指向矢平行于摩擦方向排列,如图3.4.3所示。

2. 斜蒸定向

虽然大规模生产中广泛应用摩擦过的聚合物作为定向层,但并不理想,因为摩擦会给基板带来微粒、杂质和静电,损害薄膜晶体管(TFT)矩阵,降低成品率。有一些非接触的替代方法取得过大或小的成功。

最早的技术是在与表面法线成一定角度的方向倾斜蒸发定向剂SiO等氧化物或Au、Pt等金属,如图3.4.4所示,层厚为10~100nm。当蒸镀角度很小($5^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$)时,液晶分子做倾斜排列,如图3.4.4(a)所示;当蒸镀角度较大($20^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$)时,液晶分子做沿面排列,如图3.4.4(b)所示。但是蒸镀法不适用于大生产,因为对于大面积的基板,如果蒸发源距基板不是足够远,相对基板上各处的蒸镀角度会不一样,从而引起各处定向的不均匀,这将意味着需要非常大的蒸发室。所以蒸镀法只用于对小面积基板的实验研究。

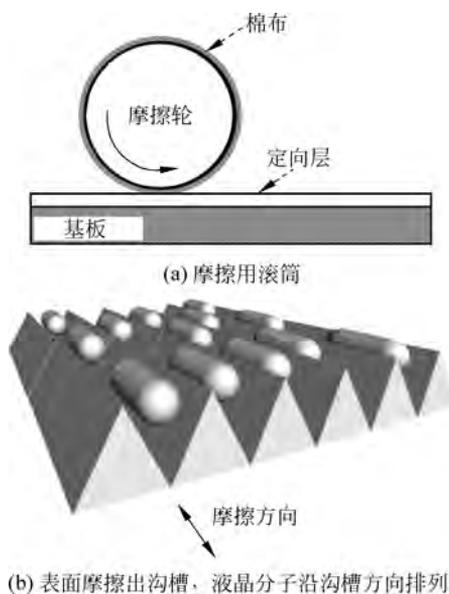


图 3.4.3 摩擦定向

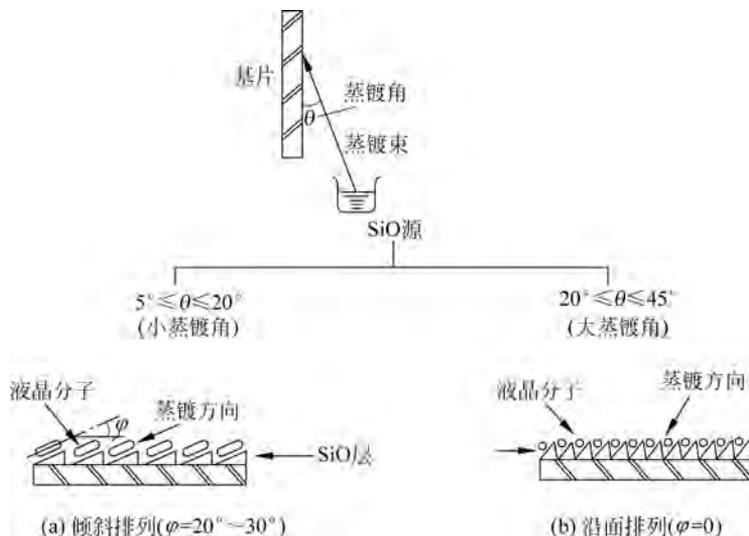


图 3.4.4 液晶分子在斜蒸的SiO₂薄膜上的排列方向

3. 光敏定向

光敏定向是近年来研究较多的另一种替代方法。在这种技术中,使用对紫外线辐射敏感的特殊聚合物定向膜。根据所使用的聚合物的类型,紫外线会导致聚合物的顺反异构化、降解或交联。这些转变可以提高极化敏感度,于是经偏振紫外光辐照的聚合物膜变成各向异性,能诱导液晶沿面排列。光敏定向技术问世以来,迟迟未进入大规模生产。然而,在2009年,日本东芝公司宣布其第十代 LCD 生产线将使用光敏定向技术。

3.4.2 垂直排列

实现垂直排列有许多不同的方式。一种非常简单的方法是在表面涂卵磷脂、有机硅这类表面活性剂。将一块织物浸泡在卵磷脂的乙醇溶液中,取出织物,擦基板内表面,溶剂蒸发后在玻璃的表面形成卵磷脂单分子层。卵磷脂的一个末端具有亲水性,另一个末端为疏水性,如图 3.4.5(a)所示。其亲水的极化头吸附在玻璃表面,而让疏水尾垂直于表面。当将液晶材料注入盒时,接近表面的液晶分子如图 3.4.5(b)所示,平行于疏水尾排列,达到液晶分子的垂直表面排列。

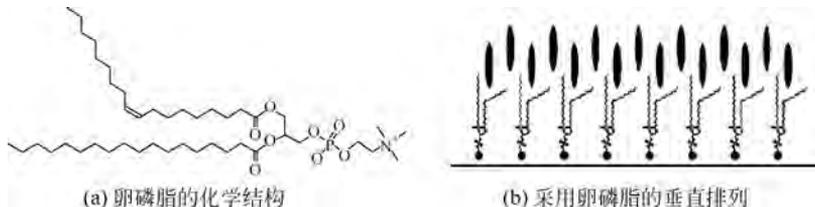


图 3.4.5 图示采用卵磷脂的垂直排列

3.4.3 液晶盒定向的种类

到目前为止,已经描述的液晶可能的定向排列都是毗邻一个表面。然而,“液晶定向”一词有时也适合液晶盒的两个表面,这样就出现液晶体内的指向矢结构。一些典型的盒子结构如图 3.4.6 所示,并给出它们常用的名字。在图 3.4.6(a)所示的液晶盒中,两个表面上都是垂直定向,通常被称为 VAN(vertically aligned nematic)盒。这类定向方式在 LCD 制造商(如 Samsung、Sharp 和 Sony)中使用最广泛。在图 3.4.6(b)~(e)所示的液晶盒中,两个表面上都是沿面定向,但不一定在同一个方向。在图 3.4.6(b)和(c)所示的液晶盒中,两个表面上的沿面定向分别是反平行的和并行的(在零预倾角时它们就退化了),有时分别称它们为 Fréedericksz 盒和 π 盒,是电控双折射(ECB)的基础,被其他 LCD 制造商,如 Hitachi 和 LG,用于平面开关(IPS)模式中。在非退化时,这两种情况加电压的行为表现略有不同。平行定向的情况[图 3.4.6(c)的 π 盒]较之反平行定向的情况[图 3.4.6(b)的 Fréedericksz 盒]有较高的对称性,并可以形成一种如图 3.4.6(d)所示那样的被称为弯曲态的替代状态,作为对照的是图 3.4.6(c)中的展曲态。弯曲态是另一类型 LCD 的基础,由 Samsung 研发,被称为光学补偿弯曲(optically compensated bend, OCB)模式,其令人们感兴趣的地方是响应速度很快。在图 3.4.6(e)盒中,两个摩擦方向是相互垂直的。称这类盒为扭曲向列或 TN。TN 是第一个被开发的液晶模式,如今仍然在许多 LCD 中使用着。在图 3.4.6(f)盒中显示一种混合定向,其一个表面是垂直定向,另一个表面是沿面定向。一

一般称这类盒为混合定向的向列(hybrid-aligned nematic, HAN)盒。

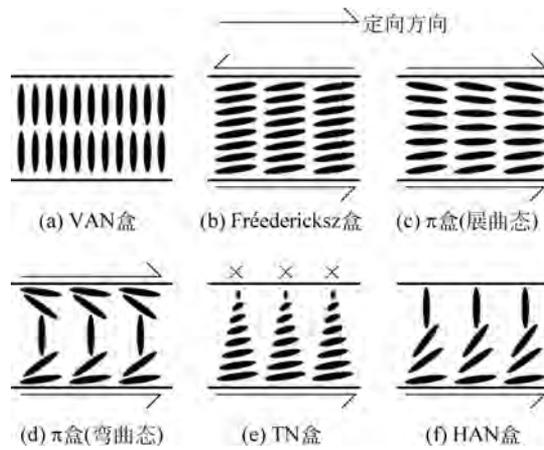


图 3.4.6 常见液晶装置的定向排列类型

习题与思考

- 3.1 比较液体与液晶在分子排列上有什么不同,说明根据液晶的性质对液晶的分子结构提出了哪些要求。
- 3.2 为什么说液晶的工作原理决定了液晶显示器的视角范围小和响应速度低?
- 3.3 有源矩阵 LCD 与无源矩阵 LCD 为什么对液晶的电阻率要求不同?
- 3.4 偏振光入射液晶层,出来后两种分量为什么会产生光程差? 会出现什么现象?
- 3.5 $+\Delta n$ 与 $-\Delta n$ 的液晶分子在结构上有什么不同?
- 3.6 如何实现垂直定向? 哪种液晶显示器需要垂直定向?
- 3.7 根据图 3.4.6 所示的液晶盒定向排列情况,逐个分析其中液晶的形变类型。
- 3.8 总结一下,从液晶显示器性能出发对液晶物理参数的具体要求中有哪几对矛盾的要求。