



Fotoporządkowanie — alternatywna technika dla szybkich przetworników ciekłokrystalicznych

MARCIN M. CHRZANOWSKI, JERZY ZIELIŃSKI,
EDWARD NOWINOWSKI-KRUSZELNICKI,
MAREK OLIFIERCZUK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Instytut Fizyki Technicznej, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule podjęto temat wyboru techniki fotoporządkowania ciekłego kryształu. Technologia ta jest alternatywą dla najczęściej stosowanego rubbingu, czyli jednostronnego polerowania warstw poliimidowych i poliamidowych. Zarówno w przypadku rubbingu (buffingu), który ma naturę kontaktową, jak i bezkontaktowego fotoporządkowania efektem pracy jest wytworzenie anizotropii warstwy, która następnie ma za zadanie porządkować leżącą bezpośrednio na niej warstwę ciekłego kryształu (LC). Rubbing jest metodą stosunkowo prostą i tanią i jest zwyczajowo używany przy produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. W trakcie polerowania mogą jednak powstawać uszkodzenia struktury matrycy aktywnej oraz tworzyć się pyły, które są szkodliwe zwłaszcza dla bardzo cienkich warstw ciekłego kryształu. W związku z tym poszukuje się metod alternatywnych porządkowania. Z fotoporządkowaniem mamy do czynienia wtedy, gdy anizotropia warstwy porządkującej wywołana jest przez ekspozycję materiału fotoczułego na działanie światła ultrafioletowego spolaryzowanego liniowo. Jest to proces bezkontaktowy, więc eliminuje on większość wymienionych wcześniej wad rubbingu. Ponadto umożliwia pracę na plastycznych oraz zakrzywionych podłożach.

Istnieją cztery różne drogi realizacji procesu fotoporządkowania warstwy światłoczułych materiałów organicznych: 1) fotodegradacja w materiałach poliimidowych, 2) izomeryzacja *cis-trans* azo związków, 3) czysta reorientacja związków azowych w polu potencjału światła UV oraz 4) sieciowanie w strukturze polimerowej. W pracy przedstawiono krytyczny przegląd wyżej wymienionych metod.

Zastosowanie fotoporządkowania badane jest pod kątem przydatności w komórkach działających w oparciu między innymi o efekty: FLC (ang. *ferroelectric liquid crystal*, ciekły kryształ ferroelektryczny), TN (ang. *twisted nematic*, skręcony nematyk), BTN (ang. *bistable twisted nematic*, bistabilny skręcony nematyk), VAN (ang. *vertical alignment nematic*, pionowa deformacja fazy nematycznej), IPS (ang. *in plane switching*, przełączanie w płaszczyźnie) i inne. Celem poniższej pracy jest porównanie i określenie przydatności różnych metod fotoporządkowania dla technologii przetworników ciekłokrystalicznych o dużej jasności zobrazowania.

Słowa kluczowe: fotoporządkowanie, izomeryzacja *cis-trans*, sieciowanie krzyżowe, fotodegradacja, model dyfuzyjny, LCD (ang. *liquid crystal display*, wyświetlacz ciekłokrystaliczny), LPP (ang. *linear photopolymerization*, fotopolimeryzacja liniowa), LPUV (ang. *linear polarized ultraviolet light*, światło ultrafioletowe spolaryzowane liniowo), LC (ang. *liquid crystal*, ciekły kryształ)

Symbol UKD: 548-14

1. Wstęp

Wyświetlacze ciekłokrystaliczne w ostatnich latach utrwaliły swoją dominującą pozycję, skutecznie walcząc z plazmowymi o rynek wielkowymiarowych (ponad 40") monitorów TV do obserwacji bezpośredniej. Ten stan sugeruje, że wszelkie problemy technologiczne zostały rozwiązane i opanowane. Okazuje się jednak, że nie we wszystkich przypadkach.

Jednym z podstawowych, bardzo ważnych procesów jest otrzymywanie warstwy orientującej, której zadaniem jest wymuszenie jednorodnej tekstury wyjściowej. Typowo w wyświetlaczach adresowanych pasywnie lub wielkowymiarowych TV porządkowanie realizowane jest przez rubbing, czyli jednokierunkowe polerowanie warstwy poliimidu (lub poliamidu) nałożonej na elektrody. Ta stosunkowo prosta i tania technologia w przypadku wyświetlaczy mniejszych o bardzo dużej rozdzielczości — disплеje do systemów projekcyjnych, wysoko rozdzielcze ekrany laptopów — ma pewne wady: w trakcie polerowania mogą powstawać uszkodzenia struktury matrycy aktywnej, w procesie powstają również pyły (szkodliwe zwłaszcza dla bardzo cienkich warstw ciekłego kryształu, to jest 2÷5 μm) i wreszcie na poziomie mikroskopowym (co jest ważne dla disплеjów do systemów projekcyjnych) uporządkowanie wcale nie jest jednorodne. Inne technologie, na przykład napylenie SiO₂ pod kątem ostrym [1-3] czy nanoszenie substancji odpowiednio zmieniających współczynnik zwilżania roztworów (na przykład lecytyny) są jeszcze mniej przydatne w masowej produkcji. Problemy sprawiają również takie technologie jak żłobienie laserem [4], mikrorubbing [5, 6] czy naświetlanie wiązką jonów [7, 8]. Dlatego też trwają próby znalezienia „nowej”, najlepiej uniwersalnej techniki porządkowania, możliwej do zastosowania dla różnych efektów i na różnych podłożach, która mogłaby docelowo być przydatna w produkcji masowej. Przykładem jest fotoporządkowanie i właśnie cel poniższej pracy to określenie przydatności różnych metod fotoporządkowania dla technologii przetworników ciekłokrystalicznych o dużej jasności obrazowania. Dodatkowo rozważony zostanie problem określenia przydatności wybranych technologii do wykonania wyświetlaczy na podłożach innych niż szkło.

2. Ogólne podstawy fotoporządkowania

Z fotoporządkowaniem mamy do czynienia wtedy, gdy anizotropia warstwy porządkującej wywołana jest przez ekspozycję materiału fotoczułego na działanie światła ultrafioletowego spolaryzowanego liniowo (LPUV). Procesy, o których mowa, można podzielić wstępnie na dwie kategorie w zależności od tego, czy proces fotoporządkowania obejmuje przekształcenia fotofizyczne odwracalne, czy też nieodwracalne zjawiska fotochemiczne.

Fotoporządkowanie jest w swej istocie techniką bezkontaktową, przez co eliminuje się wytwarzanie zanieczyszczających powierzchni drobinek pyłu, jej elektryzowanie oraz mechaniczne niszczenie. Poza tym jest to proces niskotemperaturowy, dzięki czemu może być stosowany do wytwarzania giętkich displejów ciekłokrystalicznych (LCDs) na podłożach plastycznych.

3. Mechanizmy i materiały porządkujące

Przedmiotem naszego zainteresowania są cztery różne drogi realizacji procesu fotoporządkowania warstwy materiału, który pozwoli potem wytworzyć odpowiednią teksturę materiału ciekłokrystalicznego. Są to:

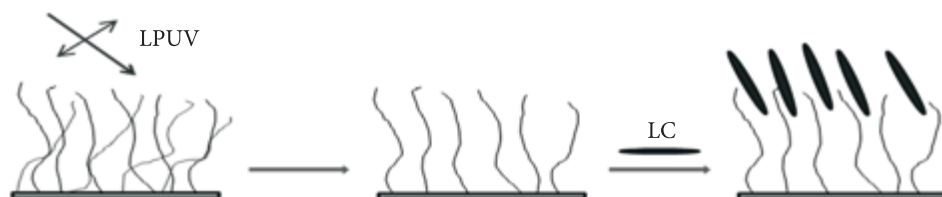
- fotodegradacja w materiałach poliimidowych,
- izomeryzacja *cis-trans* azo związków,
- czysta reorientacja związków azowych w polu potencjału światła UV oraz
- sieciowanie w strukturze polimerowej.

Poniżej zostanie przedstawiony krytyczny przegląd wyżej wymienionych metod.

3.1. Fotodegradacja w materiałach poliimidowych

Poliimidy i poliamidy są polimerami od wielu lat wykorzystywanymi w technologii porządkowania metodą rubbingu. To związki dobrze poznane i opisane, dlatego też próby ich wykorzystania w nowej metodzie były naturalne. W procesie technologicznym warstwę poliimidową naświetla się wiązką liniowo spolaryzowanego światła ultrafioletowego o wysokiej wartości natężenia. W trakcie absorpcji promieniowania najsłabsze wiązania poliimidu ulegają wzbudzeniu, a następnie rozpadowi homolitycznemu. W trakcie tego procesu fotodysocjacji powstają wolne rodniki, które następnie biorą udział w procesach utleniania. Do pomyślnego fotoporządkowania niezbędna jest wobec tego obecność atmosfery zawierającej tlen cząsteczkowy [9]. Naświetlanie prowadzi więc do selektywnego rozkładu łańcuchów poliimidowych w warstwie orientującej. Przed naświetleniem warstwa polimeru

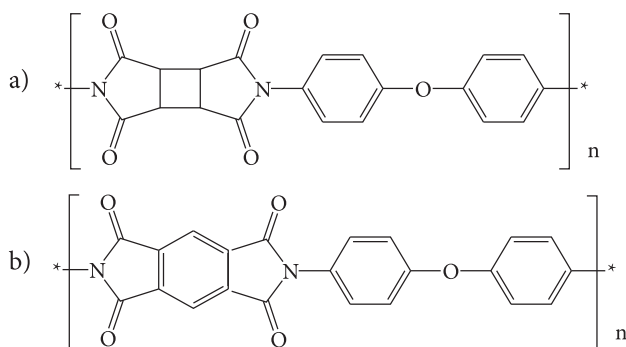
jest nieuporządkowana — łańcuchy poliimidu są w niej zorientowane w całkowicie przypadkowy sposób na powierzchni elektrody. W trakcie naświetlania te łańcuchy, które leżą równoległe do płaszczyzny polaryzacji światła, zaabsorbują większą dawkę promieniowania i ulegną rozkładowi, zaś te, które są do niego prostopadłe, pozostaną w stanie niezmiennym (rys. 1).



Rys. 1. Schemat orientacyjnego zrywania wiązań w materiale poliimidowym

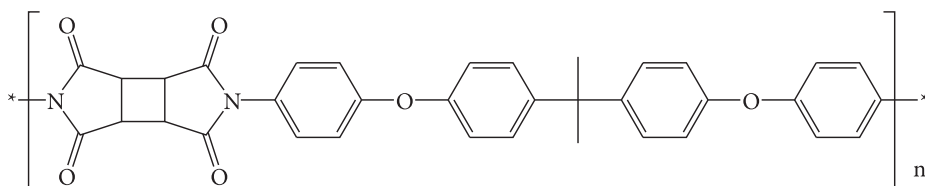
Po naświetleniu warstwy kierunek prostopadły do kierunku polaryzacji padającego LPUV staje się kierunkiem o największej gęstości nienaruszonych łańcuchów poliimidowych. Częsteczki ciekłego kryształu ulegać będą, na tak przygotowanej warstwie, zorientowaniu pod wpływem anizotropii w siłach dyspersyjnych Londona. Kierunek uporządkowania warstwy zależy od kierunku polaryzacji padającego LPUV.

W procesie fotodegradacji wymagane są zwykle duże wartości mocy promieniowania, tak więc wykorzystuje się tutaj często impulsy laserowe (na przykład lasera ekscymerowego) lub wysokociśnieniowe i superwysokociśnieniowe lampy rtęciowe. Fotoczułość użytego materiału ma tu kluczowe znaczenie. Przykładowo Nishikawa podaje, że związek z rysunku 2a wymaga do procesu porządkowania dawki promieniowania około 720 mJ/cm^2 [10]. Jeżeli w cząsteczce tego związku zamienić pierścień cyklobutanowy na benzenowy (rys. 2b), to dawka ta wzrasta mniej więcej dziesięciokrotnie [10].



Rys. 2. Poliimidy opisane w pracy Nishikawy [10]

W przypadku tych związków zrywanie wiązań odbywało się przy użyciu impulsów lasera ekscymerowego. Sposób porządkowania takiej warstwy może być uzależniony również od długości fali wzbudzającego promieniowania UV. Endo wraz ze współpracownikami [11] podają przykładowo, że związek pokazany na rysunku 3 wykazuje zdolność do porządkowania materiału ciekłokrystalicznego zarówno równoległe do kierunku LPUV (po uporządkowaniu warstwy poliimidu LPUV o długości fali $\lambda = 254$ nm), jak i prostopadle do niego (przy $\lambda = 313$ nm).



Rys. 3. Poliimid badany przez grupę Endo [11]

Należy zaznaczyć, że na otrzymane wartości kąta pretiltu (ang. *pretilt*, zdefiniowany kąt nachylenia cząsteczek ciekłego kryształu), jak i energię azymutalną i biegunową kotwiczenia, mają wpływ nie tylko struktura substancji i moc promieniowania czy sposób naświetlania warstwy, ale również rodzaj ciekłego kryształu użytego do badań. Wartości te są bowiem skutkiem oddziaływań pomiędzy powierzchnią kotwiczącą a warstwą materiału ciekłokrystalicznego i opis za pomocą parametrów samej warstwy porządkującej jest niewystarczający.

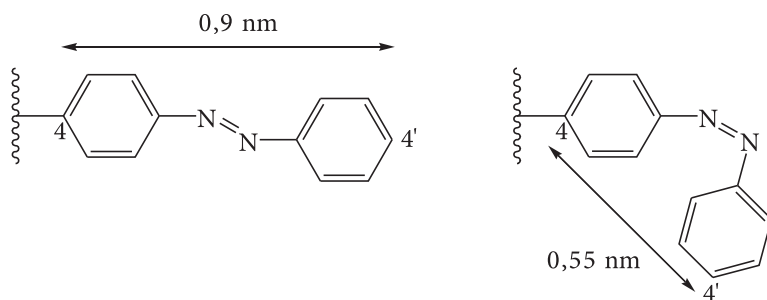
3.2. Fotoporządkowanie przy użyciu związków azowych

Azozwiązki to substancje organiczne posiadające w swej strukturze jedno lub więcej ugrupowań azowych ($-N=N-$). Ze względu na możliwość wykorzystania ich do fotoporządkowania najczęściej badane są barwniki azowe. Barwniki takie charakteryzują się intensywnymi barwami (duża siła tinktorialna, ang. *tinctorial strength*), więc używane są w postaci roztworów o bardzo małych stężeniach — rzędu ułamków procenta. Jeżeli w strukturze takiego barwnika obecne są ugrupowania polarne (na przykład grupy: sulfonowa czy hydroksylowa), to jest on rozpuszczalny w wodzie.

Jako warstwy fotoporzadkujące mogą być użyte warstwy czystych barwników, polimery z fragmentami zawierającymi fragment barwnika azowego, jak również cząsteczki barwników wbudowane w matrycę polimeru [12]. Do wytworzenia tego typu warstw używa się barwników azowych nierozpuszczalnych w ciekłych kryształach. Uporządkowanie materiału ciekłokrystalicznego może być jednak również osiągnięte na podłożach nieczułych na światło za pomocą barwników azowych rozpuszczalnych w materiale ciekłokrystalicznym [13].

3.2.1. Izomeryzacja *cis*-*trans* azowiązków

Mechanizm izomeryzacji *cis trans* można pokazać na przykładzie struktury azobenzenu. Związek ten może występować w dwóch formach pokazanych na rysunku 4: *cis* (inaczej izomer *Z*) i *trans* (izomer *E*). Forma *trans* związku jest bardziej stabilna niż forma *cis*. Przejście formy *cis* azobenzenu do formy *trans* wiąże się z wydzieleniem do otoczenia ok. 50 kJ/mol energii [14].



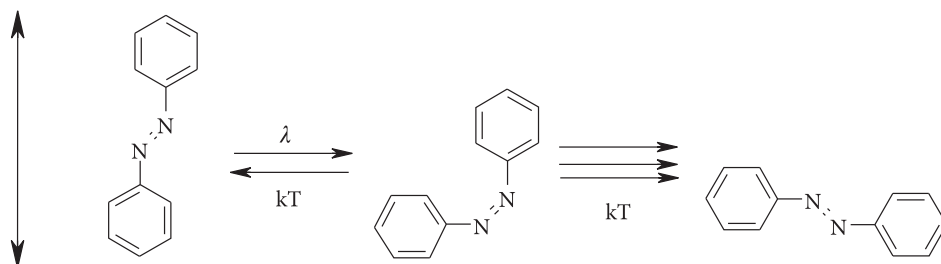
Rys. 4. Dwie formy azobenzenu. Na schemacie ukazano odległość pomiędzy atomami węgla 4 i 4' w obu formach izomerycznych: po lewej bardziej stabilna forma *trans*, po prawej — forma *cis* [14]

Pochłonięcie przez cząsteczkę azowiązku występującą w formie *trans* promieniowania z zakresu 300-400 nm powoduje jej wzbudzenie. Długość fali światła wzbudzającego zależy od rodzaju podstawników przy pierścieniach fenylowych. W ugrupowaniu azowym występuje wolna para elektronowa na obu atomach azotu. Skutkiem absorpcji LPUV mogą zatem być przejścia elektronowe $n-\pi^*$ oraz $\pi-\pi^*$ w obrębie wiązania azowego. Przejścia, o których mowa, osłabiają wiązanie pomiędzy atomami azotu, umożliwiając jednocześnie izomeryzację związku.

Mechanizm fotorządkowania jest następujący: w wypadku, gdy warstwa barwnika zawierającego ugrupowania azobenzenowe naświetlona zostaje liniowo spolaryzowanym światłem ultrafioletowym, dochodzi do wybiórczego wzbudzenia grup azobenzenowych. Te cząsteczki, których wektor momentu dipolowego zorientowany jest równoległe do płaszczyzny polaryzacji światła, ulegają wzbudzeniu, czemu towarzyszy izomeryzacja z formy *trans* do niestabilnej formy *cis*. Izomer ten może powrócić do formy *trans* w procesie relaksacji, przy czym może odtworzyć stan wyjściowy lub też wytworzyć formę odwróconą, która jest w stosunku do formy wyjściowej obrócona o 90° . W takiej pozycji cząsteczka nie absorbuje już promieniowania, więc nie ulega dalszej izomeryzacji *cis*-*trans*. Opisane procesy zobrazowane zostały na schemacie poniżej (rys. 5).

Jeżeli materiał porządkujący podda się naświetlaniu przez odpowiednio długi czas, to w konsekwencji powstanie nadmiar cząsteczek zorientowanych prostopadle do kierunku polaryzacji aktywującego światła ultrafioletowego w stosunku do

leżących do niego równolegle. Ta anizotropia w warstwie porządkującej wymusi odpowiednie ułożenie cząsteczek ciekłego kryształu.

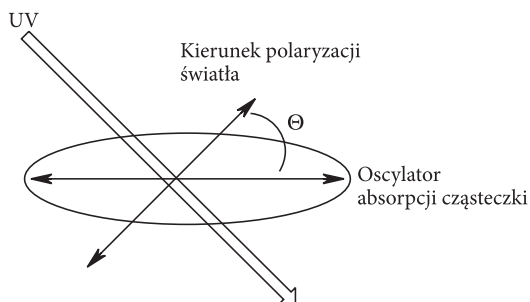


Rys. 5. Schemat procesu izomeryzacji azobenzenu [15]

3.2.2. Czysta reorientacja związków azowych w polu potencjału światła UV

Nieco inaczej zachowanie cząsteczek azozwiązków tłumaczy model dyfuzyjny [16]. Zakłada on, że światło ultrafioletowe może obok izomeryzacji *cis-trans* wywoływać obrót stabilnych cząsteczek barwnika azowego. Stabilne cząsteczki barwnika azowego opisane są w polu potencjału linowo spolaryzowanego światła spolaryzowanego przez oscylator absorpcji. Prawdopodobieństwo absorpcji energii fali świetlnej proporcjonalne jest do $\cos^2\theta$, gdzie θ to kąt pomiędzy oscylatorem absorpcji cząsteczki barwnika azowego a kierunkiem polaryzacji aktywującego LPUV. Oscylator absorpcji ma tendencję do ustawiania się prostopadłe do kierunku polaryzacji LPUV (rys. 6). Rezultatem absorpcji energii przez cząsteczkę jest reorientacja z pierwotnego ułożenia. Jeśli czas naświetlania warstwy będzie dostatecznie długi, to większość cząsteczek barwnika ulegnie opisanemu powyżej mechanizmowi, co doprowadzi do nadwyżki molekuł zorientowanych długą osią prostopadłe do kierunku polaryzacji promieniowania ultrafioletowego.

Procesy *cis-trans* są w takich układach prawdopodobnie zahamowane ze względu na gęstość upakowania cząsteczek, czego skutkiem jest brak wolnej objętości na zmiany



Rys. 6. Schemat fotoindukowanego porządkowania w stabilnym chemicznie barwniku azowym [17]

konformacyjne cząsteczek barwnika. Relaksacja energii wzbudzenia cząsteczek odbywa się więc przez rotacyjne poziomy oscylatora bez zmian konformacyjnych [18, 19].

3.3. Fotoporzędkowanie oparte o sieciowanie w strukturze polimerowej

Kolejna metoda porządkowania ciekłego kryształu opiera się na jego oddziaływaniu z łańcuchami bocznymi polimerów usieciowanych za pomocą światła ultrafioletowego. Proces sieciowania obejmuje reakcje fotopolimeryzacji liniowej pomiędzy światłoczułymi cząsteczkami prepolimeru.

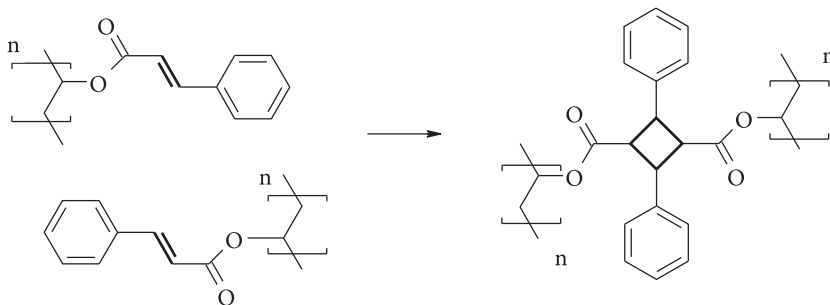
PVMC, czyli 4-metoksy-cynamonian poliwinylu używany zwyczajowo jako fotorezyst negatywowy, ulega w czasie naświetlania LPUV reakcji cykloaddycji [2+2]. Cykloaddycja to reakcja, w której konsekwencją przesunięcia kołowego elektronów p w obrębie umownego lub realnego fragmentu cyklicznego (delokalizacja elektronów π) jest utworzenie cząsteczki pierścieniowego produktu (rys. 7). Wyjściowe substraty posiadają wiązanie podwójne ($=C=C=$).



Rys. 7. Schemat reakcji cykloaddycji [2 + 2] [20]

Reakcja ta prowadzi do kierunkowego wykorzystania bocznych łańcuchów cynamonowych ułożonych wzdłuż kierunku polaryzacji LPUV. Proces ten skutkuje anizotropią w rozkładzie cząsteczek cyklobutanu z ich osią długą ustawioną prostopadle do kierunku polaryzacji światła aktywującego (rys. 8). Ze względu na oddziaływania dyspersyjne Londona cząsteczki ciekłego kryształu również będą ustawały się w ten sposób [21].

W przypadku sieciowania poprzecznego dimeryzacja w łańcuchach bocznych polimerów kumarynowych zachodzi wydajniej niż w pochodnych PVMC, więc porządkowanie LC jest wydajniejsze w przypadku substancji typu pierwszego.



Rys. 8. Fotoporzędkowanie oparte o sieciowanie w strukturze PVMC [21]

Analogiczne efekty obserwujemy również w przypadku polimerów z kumarynowymi łańcuchami bocznymi. Proces ten jest zazwyczaj wydajniejszy niż w przypadku PVMC, a cząsteczki porządkują się równolegle do kierunku polaryzacji światła ultrafioletowego [22].

Inne grupy materiałów, które ulegają liniowej fotopolimeryzacji, to: benzylienoftalamidy, benzylienoacetofenony i cynamoniany. W substancjach tych dochodzi jednakże do izomeryzacji *cis-trans* (E-Z).

Jak widać z powyższego zestawienia, mamy do dyspozycji cztery jakościowo różne pod względem fizykochemicznym procesy, które mogą doprowadzić do otrzymania warstw porządkujących. Pozostaje teraz kwestia poszukiwania metody najbardziej przydatnej ze względu na uniwersalność zastosowania — zwłaszcza możliwość realizacji różnych efektów elektrooptycznych.

4. Przygotowanie komórki pomiarowej

Typowa procedura przy produkcji przetwornika ciekłokrystalicznego składa się z następujących etapów:

1. Dokładne wymycie podłoża.
2. Przygotowanie roztworu substancji porządkującej o zadanym stężeniu w odpowiednim rozpuszczalniku.
3. Nawirowanie roztworu na podłoże szklane (lub inne — krzemowe czy polimerowe, na przykład z polieterosulfonu (PES)) pokryte elektrodą z tlenku indowo-cynowego (ITO) i suszenie w odpowiedniej temperaturze — zależnie od wybranego rozpuszczalnika. Grubość nawirowanej warstwy waha się w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów.
4. Naświetlanie warstwy światłem ultrafioletowym o określonej długości (w zależności od maksimum absorpcji substancji używanej do porządkowania) przez filtr interferencyjny przy użyciu wysokociśnieniowej lampy rtęciowej lub ksenonowo-rtęciowej, lub bez filtra — przy użyciu lasera. Zarówno natężenie promieniowania jak i długość czasu naświetlania zależne są od wyboru samej substancji.
5. Tak przygotowane podłoże wygrzewa się w odpowiedniej temperaturze (polimeryzacja), zazwyczaj nieprzekraczającej 150°C przez czas zależny od wybranej substancji porządkującej. Następnie dwa tak przygotowane podłoża są łączone i formują komórkę ciekłokrystaliczną. Pomiędzy nimi zostaje zachowana szczelina o grubości rzędu kilku (5÷7) mikrometrów, którą następnie wypełnia się ciekłym kryształem.

Należy zaznaczyć, że istnieje bardzo wiele modyfikacji opisanej powyżej procedury. Zmianie ulegać mogą takie parametry jak czas naświetlania, ogrzewania, natężenie promieniowania czy ekspozycja na światło (wielokrotna lub pojedyncza),

oraz kąt, pod jakim oświetla się warstwę porządkującą. W niektórych przypadkach komórka posiada warstwę porządkującą tylko na jednym z podłoży.

Wymaganą wartość pretiłu można wytworzyć przez naświetlanie materiału LPUV pod odpowiednim kątem [23]. Dla uzyskania zdefiniowanego kąta pochylenia cząsteczek ciekłego kryształu w warstwie granicznej konieczne jest ukośne oświetlenie warstwy porządkującej. Operację tę można wykonać na wiele różnych sposobów [24]. W przypadku ekspozycji pojedynczej warstwy oświetlana jest światłem ultrafioletowym spolaryzowanym liniowo pod wybranym kątem (często 45°). Ekspozycja na LPUV może być ponadto dwu- i wielostopniowa. W przypadku dwustopniowego naświetlania początkowo warstwę oświetla się padającym prostopadle światłem ultrafioletowym, które wstępnie porządkuje przypadkowo zorientowane cząsteczki barwnika, a następnie stosuje się oświetlenie światłem niespolaryzowanym padającym ukośnie, które powoduje wytworzenie pretiłu w warstwie.

5. Zastosowanie technologii fotoporządkowania dla poszczególnych trybów pracy komórki LC

Zastosowanie fotoporządkowania badane jest pod kątem przydatności w komórkach działających w oparciu między innymi o efekty: FLC [25-27], TN [28-30], BTN [31-33], VAN [34-37], IPS [38, 39] i inne. W tabelach poniżej (tab. 1, tab. 2, tab. 3, tab. 4) przytoczone zostały przykłady wykorzystania różnorodnych substancji do wytworzenia wyżej wymienionych efektów (z uwzględnieniem czterech mechanizmów fotoporządkowania).

1) Sieciovanie w strukturze polimerowej

TABELA 1

Substancje chemiczne użyte w porządkowaniu ciekłego kryształu w różnych trybach pracy komórek ciekłokrystalicznych — fotoporządkowanie sieciovaniem poprzecznym w strukturze polimerowej

Tryb pracy	Substancja	Dostępność komercyjna	Oдноśnik literaturowy
VAN	dicynamonian heksafluorobifenolu A		[40]
	poliimid: RN-1199, -1286, -1266	Nissan Chem. Ind	[41]
	poliimid LGC-M2		[42]
	kopolimer (PM4Ch-ChMA)		[43]
(VA)-1/4II	kopolimery M4Ch-ChMA		[44]

cd. tabeli 1

TN	seria materiałów PMI-15	Japan Synthetic Rubber	[45]
	PVMC		[46]
	LGC-M1		[42]
	PM4Ch, PM4ECH, PMP4Ch, PMI-1, 2, 3, 4 i 6		[47]
	fotopolimer polisiloksanowy		[48]
STN	PVMC		[21]
	LGC-M1		[42]
FLC	poliimidy: RN-1199, -1286, -1266	Nissan Chem. Ind	[49]
	poliimid RN-1199 i poliamid RN-1333	Nissan Chem. Ind	[50]
IPS	LGC-M0 i LGC-M3		[42]
LCoS	poliimidy LPP1, LPP2 i LPP3	ROLIC Research Ltd.	[51]

2) Fotodegradacja w materiałach poliimidowych

TABELA 2

Substancje chemiczne użyte w porządkowaniu ciekłego kryształu w różnych trybach pracy komórek ciekłokrystalicznych — fotoporządkowanie orientacyjne ze zrywaniem wiązań w poliimidach

Tryb pracy	Substancja	Dostępność komercyjna	Odnosiłnik literaturowy
VAN (HAN-VAN)	poliimid JALS204-R40	Japan Synthetic Rubber	[52]
TN	poliimid 3P		[53]

3) Porządkowanie przy użyciu azozwiązków — mechanizm czystej reorientacji cząsteczek barwnika

TABELA 3

Substancje chemiczne użyte w porządkowaniu ciekłego kryształu w różnych trybach pracy komórek ciekłokrystalicznych — porządkowanie przez czystą reorientację cząsteczek związków azowych

Tryb pracy	Substancja	Dostępność komercyjna	Odnosiłnik literaturowy
VAN	poliimid JALS-2021-R2 domieszkowany barwnikiem SD-1	Japan Synthetic Rubber (poliimid)	[54]

cd. tabeli 3

TN	barwnik azowy SD-1		[55]
	mieszanina barwników azowych SD-1 i SDA-2		[23]
	barwnik azowy — żółcień brylantynowa	Aldrich	[29]
MTN (mixed-mode TN)	barwnik azowy SD-1		[56]
II-BTN	polimeryzowalny barwnik azowy SDA-2		[57]
TN-ECB	barwnik azowy SD-1		[55]
FLC	barwnik azowy SD-1		[58]
	barwnik azowy SD-1		[59]

4) Porządkowanie przy użyciu azowiązków — izomeryzacja *cis-trans*

TABELA 4

Substancje chemiczne użyte w porządkowaniu ciekłego kryształu w różnych trybach pracy komórek ciekłokrystalicznych — izomeryzacja *cis-trans*

Tryb pracy	Substancja	Dostępność komercyjna	Oдноśnik literaturowy
TN	barwnik E7	Merck	[60]
	czerwień metylowa	Aldrich	[60]
	barwniki azowe: AZO1, AZO2, AZO3 oraz SD-1		[61]
	mieszanina barwnika azowego SY04 i poliimidu SE-3310	Nissan (poliimid)	[62]

Z przytoczonych powyżej danych wynika kilka prawidłowości. Po pierwsze — komórki ciekłokrystaliczne działające w oparciu o efekt skrzyżowanego nematyka (TN) można uzyskać zarówno na uporządkowanych warstwach substancji z ugrupowaniem azowym, jak i na warstwach polimerów organicznych. Prace opisują zarówno dwu-, cztero-, jak i polidomenowe komórki TN [52, 63].

Tryb pracy VAN realizowany jest głównie przy użyciu materiałów poliimidowych i to zarówno uporządkowanych przez sieciowanie krzyżowe, jak i fotodegradację. Należy tu jednakże nadmienić, że jak podaje Chigrinov [64], przygotowane tą techniką komórki VAN nie osiągnęły jak dotąd jakości porównywalnej z komórkami

przygotowanymi przy użyciu rubbingu. Lepsze wyniki uzyskiwane są dla komercyjnie dostępnego poliimidu (do porządkowania homeotropowego) domieszkowanego barwnikiem azowym SD-1 [54].

Fotoporzędkowanie wydaje się być również bardzo dobrą alternatywą dla konwencjonalnego polerowania warstw poliimidowych w przypadku komórek z ferroelektrycznymi ciekłymi kryształami. W tym przypadku bardzo istotną rolę gra czystość warstwy porządkującej. Chigrinov [65] podaje, że jeżeli warstwę barwnika azowego oświetla się przez odpowiednio długi czas, to uporządkowanie na niej FLC daje lepsze efekty niż uporządkowanie na warstwie otrzymanej przez rubbing. Bardzo dobre efekty uzyskał również Fünfschilling wraz ze współpracownikami, używając do uporządkowania FLC technologii LPP/LPC, czyli liniowo polimeryzującego prepolimeru (ROLIC Research Ltd.) razem z prepolimerem ciekłokrystalicznym [66].

Z analizy wyżej wymienionych materiałów wynika jeszcze jedna niewątpliwa zaleta technologii fotoporzędkowania. Technika tą można przygotować komórki ciekłokrystaliczne na różnego typu podłożach: czystym szkle, szkle pokrytym ITO, kwarcu, oraz na podłożach organicznych, na przykład: PES (ang. *polyethersulfone* polieterosulfon) [55], PAA (ang. *polyamic acid*, kwas poliamowy), PVA (ang. *polyvinyl alkohol*, poli(alkohol winylowy)), PAcA (ang. *poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)*, kopolimer alkoholu winylowego i octanu winylu) [12].

6. Porównanie poszczególnych metod fotoporzędkowania

Przy porównaniu poszczególnych metod fotoporzędkowania należy wziąć pod uwagę przede wszystkim takie czynniki jak: uzyskany pretilt, energię kotwiczenia, stabilność termiczną warstwy, odporność na światło ultrafioletowe i wilgoć oraz wrażliwość technologii na parametry procesu.

Niewątpliwą zaletą procesów wykorzystujących barwniki azowe jest to, że wytworzenie anizotropii w warstwie jest dokonywane dzięki przekształceniom odwracalnym (fotofizycznym). Dzięki temu warstwy takie charakteryzują się wysoką czystością, w tym jonową, odpowiednią na przykład dla TFT-LCD (ang. *thin film transistor — liquid crystal display*, wyświetlacz ciekłokrystaliczny z matrycą aktywną). Dla procesów, w których dochodzi do reakcji chemicznych, nie zawsze można zapewnić idealną czystość chemiczną.

Grubość uporządkowanej warstwy barwnika azowego silnie wpływa na jakość uporządkowania ciekłego kryształu. Wykazano, że do porządkowania LC wystarcza już warstwa grubości około nanometra, przy czym energie kotwiczenia ciekłego kryształu są wtedy zmniejszone i silnie zależą od dawki ekspozycyjnej promieniowania UV. Jak pokazuje Ostermann ze współpracownikami [23] wartość energii azymutalnej kotwiczenia cząsteczek ciekłego kryształu wykazuje

wzrost z rosnącą energią światła, uzyskując stan nasycenia począwszy od dawki około 1 J/cm^2 .

Barwniki azowe posiadające w swej strukturze ugrupowania polarne rozpuszczają się w wodzie. Jedną z wad barwnika SD-1 jest właśnie jego higroskopijność. Ponadto związki te są średnio odporne na działanie światła UV. Może w nich dochodzić między innymi do resztkowej izomeryzacji *cis-trans*. Takada i jego współpracownicy podają, że wrażliwość na światło i wilgoć można zmniejszyć poprzez wprowadzenie w strukturę barwnika atomów fluoru lub grup trifluorometylowych ($-\text{CF}_3$). Innym sposobem jest zsyntetyzowanie barwników azowych ulegających polimeryzacji [67]. Ponadto jak wynika z pracy Vorfluseva [68] warstwy otrzymane z polimeryzowalnych barwników azowych SDA1 i SDA2 są stabilne termicznie nawet w 250°C . W takiej temperaturze właściwości porządkujące samego barwnika SD1 ulegają zniszczeniu.

Wysoką odpornością na działanie światła UV i podwyższone temperatury charakteryzują się warstwy uzyskane przy użyciu materiałów poliimidowych. Należy jednak zaznaczyć, że w podwyższonych temperaturach uporządkowane fragmenty polimerowe mogą ulegać procesom relaksacji również prowadząc do obniżenia jakości uporządkowania. Stabilność temperaturowa nie jest tu jednak czynnikiem limitującym uporządkowanie. Przykładowo O'Neill podaje, że do relaksacji dochodzi dopiero przy wielogodzinnym wygrzewaniu warstwy w temperaturach około 100°C [69].

Li wraz ze współpracownikami [70] podaje, że przy oświetlaniu warstwy poliimidu głębokim ultrafioletem (DUV) można uzyskać wartości pretiltu od 0° do 90° w procesie tak zwanej kontrolowanej degradacji warstwy. Metoda ta ma niestety swoje wady, z których największą jest trudność w kontrolowaniu źródła DUV. Kąty z zakresu pomiędzy 10 a 80° mogą być również uzyskane przy użyciu mieszanin różnych materiałów poliimidowych — orientujących homogenicznie i homeotropowo [71].

Wadą fotoporzędowania materiału przy wykorzystaniu procesów fotodysocjacji może być niestety niska wydajność. Ostermann w swojej rozprawie doktorskiej [15], powołując się na Sakamoto [72], podaje, że łańcuchów zorientowanych równolegle może być około 23% procent więcej niż łańcuchów zorientowanych prostopadle. Dodatkowo proces taki może powodować powstawanie zanieczyszczeń pochodzących z procesów rozpadu i może to niekorzystnie wpływać na takie parametry jak biegunowa energia kotwiczenia czy stabilność uzyskanego pretiltu. Wartości energii biegunowej kotwiczenia ciekłego kryształu, otrzymane w wyniku uporządkowania na materiale przygotowanym przez fotodegradację, są często około rząd wielkości mniejsze niż analogiczne otrzymane na materiale uporządkowanym przez rubbing.

Również w przypadku materiałów, w których pod wpływem LPUV dochodzi do liniowej fotopolimeryzacji (LPP), energie kotwiczenia cząsteczek ciekłego kryształu są mniejsze w porównaniu z otrzymywanymi na warstwach rubbingowanych [73]. Yan ze współpracownikami podają, że prawdopodobnie wynika to z gigantycznych rozmiarów cząsteczek prepolimeru użytych do reakcji polimeryzacji. Jak wynika

z przytoczonej pracy, wydajność uzyskiwania anizotropii w warstwie pod wpływem LPUV oraz parametr uporządkowania warstwy LC znacznie wzrastają, jeżeli użyć do polimeryzacji cząsteczek monomeru w kształcie pręta posiadających mniejsze masy cząsteczkowe.

Godny przytoczenia wydaje się fakt, że używając technologii opartej o poliimidy fotodefiniowalne można, przy użyciu technologii wykorzystywanej przy fotorezystach, dokonać porządkowania ciekłego kryształu na powierzchniach posiadających naniesiony wcześniej wzór (*patterned*), co byłoby przydatne przy porządkowaniu ciekłych kryształów ferro- i antyferroelektrycznych.

W tabeli poniżej (tab. 5) umieszczona została skrócona charakterystyka warstw otrzymanych przy użyciu technologii opartej o cztery różne mechanizmy fotoporzędkowania.

TABELA 5

Porównanie warstw otrzymanych dla różnych mechanizmów fotoporzędkowania [64]

Mechanizm/ Charakterystyka	Izomeryzacja <i>cis-trans</i>	Czysta reorientacja (model dyfuzyjny)	Sieciowanie poprzeczne w strukturze polimerowej	Orientacyjna fotodegradacja łańcuchów polimerowych
Pretilt	małe wartości	małe wartości	małe wartości	każda wartość dostępna
Energia kotwiczenia	małe wartości	wartości porównywalne z uzyskanymi przez rubbing	małe wartości	
Stabilność na UV i IR	może dochodzić do spontanicznej izomeryzacji <i>cis-trans</i>	wysoka	wysoka	wysoka

Opisane w opracowaniu metody fotoporzędkowania stwarzają możliwość uniwersalnego zastosowania dla rozmaitych efektów elektrooptycznych i na różnych powierzchniach. Dodatkowo otwierają one drogę również w zastosowaniach innych niż budowa wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, a mianowicie — tworzenie przestrajalnych filtrów optycznych, polaryzatorów czy też opóźniaczy fazowych.

Artykuł napisano w 2009 dzięki wsparciu finansowemu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Rzeczypospolitej Polskiej, Projekt Kluczowy POIG.01.03.01-14-016/08 „Nowe Materiały Fotoniczne i ich Zaawansowane Zastosowanie”.

Artykuł wpłynął do redakcji 3.11.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w grudniu 2009 r.

LITERATURA

- [1] S. S. BAWA, A. M. BIRADAR, K. SAXENA, S. CHANDRA, *Novel alignment technique for surface stabilized ferroelectric liquid crystal*, Applied Physical Letters, 57, 14, 1990, 1398-1400.
- [2] X. LI, A. MURASUKI, V. CHIGRINOV, *Ferroelectric LC Aligned on SiO₂ Thin Films Using the Ion Beam Deposition and its Applications*, SID International Symposium Digest of Technical Papers, 2007, 625-628.
- [3] Y. OUCHI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA, *Tristable Switching in Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals with a Large Spontaneous Polarization*, Japan Journal Applied Physics, 27, 1988.
- [4] C. H. LEE, H. YOSHIDA, Y. MIURA, K. TOKUOKA, A. FUJII, M. OZAKI, *Patterned LC Alignment on Micro-Grating Structures Fabricated by Direct Laser Writing*, IDW '07, 2007, 409-412.
- [5] S. VARGHESE, G. P. CRAWFORD, C. W. M. BASTIAANSEN, K. G. DE BOER DICK, D. J. BROER, *Four-domain vertically aligned liquid crystal pixels using microrubbing*, Applied Physical Letters, 86, 2005, 181914.
- [6] S. VARGHESE, G. P. CRAWFORD, C. W. M. BASTIAANSEN, K. G. DE BOER DICK, D. J. BROER, *High pretilt four-domain twisted nematic liquid crystal display by microrubbing: Process, characterization and optical simulation*, Journal of Applied Physics, 97, 2005, 53101.
- [7] S. J. RHO, D. H. CHUNG, B. K. JEON, H. K. KIM, *The Effects of Ion Beam on the Liquid Crystal Alignment Phenomena Using A-C:H Thin Films*, Institute of Management International Database — CSA IMID'04 DIGEST, 2004.
- [8] J. G. YOU, et. al., *Journal of the Society for Information Display (SID)'05 DIGEST*, 089-1091, 2005.
- [9] Y. WANG, C. XU, A. KANAZAWA, T. SHIONO, T. IKEDA, *Alignment of a nematic liquid crystal induced by anisotropic photo-oxidation of photosensitive polyimide films*, Journal of Applied Physics, 84, 4573, 1998.
- [10] M. NISHIKAWA, T. KOSA, J. L. WEST, *Effect of Chemical Structures of Polyimides on Unidirectional Liquid Crystal Alignment Produced by a Polarized Ultraviolet-Light Exposure*, Japanese Journal of Applied Physics, L334-L337, 38, 1999.
- [11] H. ENDO, T. SHINOZAKI, H. FUKURO, Y. IIMURA, S. KOBAYASHI, *IDW'96*, Proceedings of International Display Workshop, 1996.
- [12] B. A. UMANSKII, N. V. NOVOSELETSKII, S. I. TORGOVA, G. N. DOROZHKINA, *Photo-Alignment of Liquid Crystals by Azodyes*, Society for Information Display'03 DIGEST, 2003, 617-619.
- [13] D. FEDORENKO, O. FRANCESCANGELI, E. OUSKOVA, V. RESHETNYAK, YU. REZNIKOV, F. SIMONI, S. SHIYANOVSKII, *Properties of Bulk-Mediated Photoalignment of Doped Liquid Crystal*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 359, 2001, 137-145.
- [14] E. ORTYL, *Zjawiska fotochromowe w wybranych polimerach* (rozprawa doktorska), Politechnika Wroclawska, Wroclaw, 2005.
- [15] J. OSTERMANN, *Investigations of Optical Properties and Photo-Alignment in Bistable Nematic Liquid Crystal Displays* (rozprawa doktorska), Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2005.
- [16] S. KAWATA, Y. KAWATA, *Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials*, Chemical Reviews, 100, 2000, 1777-1788.
- [17] H. AKIYAMA, T. KAWARA, H. TAKADA, H. TAKATSU, V. CHIGRINOV, E. PRUDNIKOVA, V. KOZENKOV, H. KWOK, *Synthesis and properties of azo dye aligning layers for liquid crystal cells*, Liquid Crystals, 29, 10, 1, 2000, 1321-1327.
- [18] V. CHIGRINOV, S. PIKIN, A. VEREVOCHNIKOV, V. KOZENKOV, M. KHAZIMULLIN, J. HO, D. D. HUANG, H.-S. KWOK, *Diffusion model of photoaligning in azo-dye layers*, Physical Reviews E, 69, 2004.

- [19] M. YAMAMOTO, K. KINASHI, Y. KOSHIBA, Y. UEDA, N. YOSHIMOTO, *Photo-induced molecular alignment of azo dye derivative*, Thin Solid Films, 516, 9, 2008, 2686-2690.
- [20] J. MC MURRY, *Chemia organiczna*, tom 2, PWN, Warszawa, 2000, 1229.
- [21] M. SCHADT, K. SCHMITT, V. KOZENKOV, V. CHIGRINOV, *Surface-Induced Parallel Alignment of Liquid Crystals by Linearly Polymerized Photopolymers*, Japanese Journal of Applied Physics, 31, 1992, 2155-2164.
- [22] M. SCHADT, H. SEIBERLE, A. SCHUSTER, *Optical Patterning of Multi-Domain Liquid Crystals with Wide Viewing Angles*, NATURE, 381, 1996, 212.
- [23] J. OSTERMAN, C. ADAS, L. MADSEN, K. SKARP, A. PING TONG, L. XIHUA, V. CHIGRINOV, *Properties of Azo-Dye Alignment Layer on Plastic Substrates*, SID International Symposium Digest of Technical Papers, 2005, 772-775.
- [24] V. CHIGRINOV, E. PRUDNIKOVA, V. KOZENKOV, H. KWOK, *Synthesis and properties of azo dye aligning layers for liquid crystal cells*, Liquid Crystals, 29, 10, 2002, 1321-1327.
- [25] X. LI, A. MURAUSKI, A. MURAVSKY, P. XU, H. L. CHEUNG, E. POZHIDAEV, V. CHIGRINOV, *Gray Scale Generation and Stabilization in Photo-aligned Ferroelectric Liquid Crystal*, The 13th International Display Workshops (IDW'06), 2006, 71-74.
- [26] D. D. HUANG, E. P. POZHIDAEV, V. G. CHIGRINOV, H. L. CHEUNG, Y. L. HO, H. S. KWOK, *Photo-aligned ferroelectric liquid crystal displays based on azo-dye layers*, Displays, 25, 2004, 21-29.
- [27] X. LI, A. MURAVSKY, A. MURAVSKY, H. L. CHEUNG, P. XU, E. POZHIDAEV, V. CHIGRINOV, *New Results on Bistable Photoaligned Ferroelectric LCDs: Grey Scale Generation, Stabilization and Passive Driving Scheme*, SID International Symposium Digest of Technical Papers, 2006, 883-886.
- [28] L. SHAO-JIN, Z. JUN-RUI, L. ZHI-HUA, *New Photo-Alignment Technology Using Azo-dye Materials*, Proceedings of International Display Workshops IDW/AD '05, 2005, 153-156.
- [29] O. YAROSHCHUK, H. GURUMURTHY, V. G. CHIGRINOV, H. S. KWOK, H. HASEBE, H. TAKATSU, *Photoalignment properties of brilliant yellow dye*, Proceedings of IDW'07, 2007, 1665-1668.
- [30] D. D. HUANG, V. KOZENKOV, V. CHIGRINOV, H. S. KWOK, H. TAKADA, H. TAKATSU, *Novel Photoaligned Twisted Nematic Liquid Crystal Cell*, Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 5117-5118.
- [31] J. OSTERMAN, K. SKARP, *Anchoring Energy Control and Bistable Surface Switching Based on Photo-Alignment Technology*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID) Digest, 2004, 1208-1211.
- [32] F. YEUNG, H. S. KWOK, *Truly bistable twisted nematic liquid crystal display using photoalignment technology*, Applied Physical Letters, 83, 2003, 4291.
- [33] X. X. LI, F. S. Y. YEUNG, V. G. CHIGRINOV, H. S. KWOK, *Flexible Photoaligned Permanent Bistable TN-LCD*, IDW'05 Digest, 2005, 883.
- [34] V. A. KONOVALOV, V. G. CHIGRINOV, H. S. KWOK, *Photo-Aligned VAN LCD*, Eurodisplay, 2002, 529-532.
- [35] V. KONOVALOV, V. CHIGRINOV, H. S. KWOK, H. TAKADA, H. TAKATSU, *Photoaligned Vertical Aligned Nematic Mode in Liquid Crystals*, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 2004, 261-266.
- [36] H. SEIBERLE, M. SCHADT, *Photo-Alignment and Patterning of Planar and Homeotropic Liquid Crystal Display Configurations*, SID Proceedings International Display Research Conference IDRC98, Asia Display 98 Digest, 1998, 193-198.
- [37] H. SEIBERLE, K. SCHMITT, M. SCHADT, *Multidomain LCDs and Complex Optical Retarders Generated by Photo-Alignment*, SID Proceedings of International Display Research Conference IRDC'99, Eurodisplay, 1999, 121-125.

- [38] M. KIMURA, S. NAKATA, Y. MAKITA, Y. MASTUKI, A. KUMANO, Y. TAKEUCHI, *New Photo-Alignment Technology for IPS-LCSs*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)'01 DIGEST, 2001, 1162-1165.
- [39] H. JING, C. ZHENG, X. ZHU, Z. MA, C. MING, X. HUANG, *The study of improve on threshold voltage of IPS mode by asymmetric anchoring*, IEIC Technical Report (Institute of Electronics, Information and Communication Engineers), 2000, 279-284.
- [40] X. YU, Z. PENG, S. RUAN, L. XUAN, *Vertical Alignment Film For Liquid Crystals Fabricated By Monomer Photocrosslinking*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 404, 2003, 33-39.
- [41] R. KURIHARA, H. FURUEI, T. TAKAHASHI, T. YAMASHITA, J. XU, S. KOBAYASHI, *Fabrication of Defect-Free Ferroelectric Liquid Crystal Displays Using Photoalignment and Their Electrooptic Performance*, Japanese Journal of Applied Physics, 40, 2001, 4622-4625.
- [42] J. KIM, S. KIM, K. PARK, T. KIM, *Applications of New Photoalignment Materials Containing Cinnamoyl Group*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)Digest, 2001, 806-809.
- [43] J.-Y. HWANG, S. DAE-SHIK, H. EUN-JOO, J.-H. KIM, *Liquid crystal alignment effects for the photo-aligned VA-LCD on the photo-polymer*, Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, IDMC, 2000.
- [44] J.-Y. HWANG, Y.-J. JEON, Y.-M. JO, D.-S. SEO, *Electrooptical characteristics for a photoaligned VA-1/4 π cell on a photopolymer layer*, Journal of the Society for Information Display, 10, 2002, 351-356.
- [45] S. NAKATA, M. KIMURA, A. KUMANO, *New Photo-Assignment Technology Based on Chalcone Moieties: Molecular Design and Process Development*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)Digest, 2001, 802-805.
- [46] M. SCHADT, K. SCHMITT, V. KOZINKOV, V. CHIGRINOV, *Surface-Induced Parallel Alignment of Liquid Crystals by Linearly Polymerized Photopolymers*, Jpn. J. Appl Phys, 31, 1992, 2155-2164.
- [47] S. NAKATA, K. KURIYAMA, M. KIMURA, K. NATSUI, K. MAKITA, K. MATSUKI, N. BESSHO, K. TAKEUCHI, *Photoalignment Materials Based on ω -(4-Chalconyloxy) Alkyl Groups Providing TN Alignment with Pretilt Angle by One-Step Exposure of Polarized Near-UV Light*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID), 1999.
- [48] J. H. KIM, K. H. YOON, J. W. WU, Y. J. CHOI, M. S. NAM, J. KIM, S. B. KWON, H. S. SOH, *Photo-Alignment of Liquid Crystals Using a New Photopolymer*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)DIGEST, 1996.
- [49] R. KURIHARA, H. FURUE, T. TAKAHASHI, S. KOBAYASHI, *Fabrication of Defect Free FLCDS Using Photo-Alignment and Their Performance Characteristics*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)DIGEST, 2000, 807-809.
- [50] Y. MURAKAMI, J. XU, S. KOBAYASHI, *Photoalignment of Polymer-Stabilized V-FLCD and Intrinsic HV-FLCD and the Effect on Their EO Characteristics*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)DIGEST, 2002, 496-497.
- [51] H. SEIBERLE, O. MULLER, G. MARCK, M. SCHADT, *Photoalignment of LCoS LCDs Society for Information DISPLAY*, 2000, 38-41.
- [52] C. NIEUWKERK, M. VAN DEURZEN, *Multidomain Vertic ally Aligned Nematic LCDs with Switchable Pixel Walls*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)DIGEST, 2005, 1168-1171.
- [53] I. GERUS, A. GLUSHCHENKO, Y. KURIOZ, Y. REZNIKOV, O. TERESHCHENKO, *Sticking of liquid crystal on photosensitive polymer layers*, Opto-electronics Review, 12(3), 2004, 281-284.
- [54] V. A. KONOVALOV, V. G. CHIGRINOV, V. S. KWOK, *Photo-Aligned VAN LCD*, EuroDisplay, 2002, 529-532.

- [55] X. LI, F. S.-Y. YEUNG, V. KOZENKOV, P. XU, V. G. CHIGRINOV, H. S. KWOK, *LC Display Cell Photo-alignment by a Super-thin Azo-dye Layer*, Eurodisplay, Sept, 2005, 246-248.
- [56] B. L. ZHANG, K. K. LI, H. C. HUANG, H. S. KWOK, *Application of Photo-alignment Technology on Silicon Microdisplay*, IDRC SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY, 2003, 244-247.
- [57] V. G. CHIGRINOV, H. S. KWOK, *New Developments in Liquid Crystal Photo-Aligning by Azo-Dyes*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID)DIGEST, 2006, 1253-1256.
- [58] J. OSTERMAN, K. SKARP, *Mechanically Stabilized Bistable Flc Cells On Plastic Substrates*, Euro-Display, 2005, 136-138.
- [59] E. P. POZHIDAEV, V. G. CHIGRINOV, D. D. HUANG, H. S. KWOK, *Alignment of Ferroelectric Liquid Crystals with Photoanisotropic Azodye Aligning Layers*, EURODISPLAY, 2002, 137-140.
- [60] A. Y.-G. FUH, T.-H. LIN, H.-C. JAU, S.-Y. HUNG, H.-R. FUH, *Optically rewritable reflective liquid crystal display*, SID Symposium Digest Technical Papers, 37, 2006, 1257-1260.
- [61] O. YAROSHCHUK, A. P. TONG, V. CHIGRINOV, L. OL'KHOVYK, V. SYROMYATNIKOV, H. S. KWOK, *New Azodyes for LC Photoalignment and Optical Films*, IDMC, 2005, 611-614.
- [62] L. SHAO-JIN, Z. JUN-RUI, L. ZHI-HUA, *New Photo-Alignment Technology Using Azo-dye Materials*, IDW/AD, 2005, 153-155.
- [63] V. CHIGRINOV, H.-S. KWOK, *Azo-Dye Alignment for Displays and Photonics*, 2007, 1474-1477.
- [64] V. G. CHIGRINOV, V. M. KOZENKOV, H.-S. KWOK, *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials Physics and Applications*, John Wiley&Sons Ltd., West Sussex, England, 2008, 71.
- [65] V. G. CHIGRINOV, *Liquid Crystal Devices: Physics and Applications*, Artech House, London, 1999.
- [66] J. FÜNFSCHILLING, M. STALDER, M. SCHADT, *Alignment of Ferroelectric LCDs with Hybrid LPP-Photo-Aligned Polymer Networks*, Journal of Society for Information Display (SID), 1999, 308-311.
- [67] H. TAKADA, H. AKIYAMA, H. TAKATSU, *Aligning Layers Using Azo Dye Derivatives for Liquid Crystal Devices*, Journal of Journal of Society for Information Display (SID) Digest, 2003, 620-623.
- [68] V. P. VORFLUSEV, H.-S. KITZEROW, V. G. CHIGRINOV, *Azimuthal surface gliding of a nematic liquid crystal*, Applied Physics Letters, 70, 1997, 3359.
- [69] M. O'NEILL, S. M. KELLY, *Photoinduced surface alignment for liquid crystal displays*, Journal of Physics D: Applied Physics, 33, 2000, 67-84.
- [70] V. G. CHIGRINOV, V. M. KOZENKOV, H.-S. KWOK, *Photoalignment of Liquid Crystalline Materials Physics and Applications*, John Wiley&Sons Ltd., West Sussex, England, 2008, 49.
- [71] J. Y. L. HO, V. G. CHIGRINOV, H.-S. KWOK, *Variable liquid crystal pretilt angles generated by photoalignment of a mixed polyimide alignment layer*, Applied Physics Letters, 90, 243506, 2007.
- [72] K. SAKAMOTO, K. USAMI, M. WATANABE, R. ARAFUNE, S. USHIODA, *Optical alignment control of polyimide molecules containing azobenzene in the backbone structure*, Applied Physics Letters, 72, 1998, 1832.
- [73] S. YAN, K. FANG, L. XUAN, X.-H. LU, Z.-Y. LIANG, X.-M. HUANG, *Chemical Reaction Degree and Orientation Order of A Polymer Layer in The Photo-alignment*, ITE Technical Report (The 6th Asian Symposium on Information Display & Exhibition), 24(58), 2000, 275-278.

M. M. CHRZANOWSKI, J. ZIELIŃSKI,
E. NOWINOWSKI-KRUSZELNICKI, M. OLIFIERCZUK

Photoalignment — an alternative aligning technique for fast liquid crystal shutter

Abstract. In this study we consider the topic of the photoalignment of liquid crystal material. It is an alternative method to the rubbing of polyimide and polyamide layers. Both techniques provide

the anisotropy in organic layers. This anisotropy aligns overlaying liquid crystal. The rubbing is a well known and cheap technique and it's ordinarily used in liquid crystal displays manufacturing. However, it has several disadvantages, for example it produces dust particles and charges the layer. Furthermore it may damage the surface electronic. These drawbacks can be critical factors in working with thin liquid crystal layers (about $2\div 5\ \mu\text{m}$) for example ferroelectric and antiferroelectric LCs. Heterogeneity at the microscopic level can be noxious especially in the area of some types of liquid crystals and in manufacturing high-resolution liquid crystal displays (over 40") and state-of-art projector display systems. In order to omit these problems, very important for the future work is to develop a new, universal and high-performance, technique for liquid crystal aligning. One of alternatives is photoalignment. It eliminates many of drawbacks mentioned above. This technique uses light (generally linearly polarized ultraviolet light, LPUV) to produce anisotropy in photodepheniable materials. In addition this technique allows us to obtain layers on plastic or curve surfaces.

We can distinguish four main photoalignment mechanisms (including photo-chemical reactions and photo-physical changes): (1) *cis-trans* isomerization in azo-structures: pure dyes films, polymers containing azo-groups and monolayers of azodyes, (2) pure reorientation of photo-chemically stable azo-dyes molecules, (3) photodegradation in polyimide materials and (4) crosslinking in cinnamoyl and coumarin side-chain polymers. There are some modifications among these procedures, such as polymerizable azo-dyes or Langmuir-Blodgett films.

Photoalignment is investigated in diverse liquid crystal modes, such as: twisted nematic (TN), vertical alignment (VAN), in plane switching (IPS) and many others.

In this paper we describe all of the photoalignment mechanisms mentioned above and compare their ability to align the liquid crystal material in the field of application in various modes of LC cells.

Keywords: photoalignment, *cis-trans* isomerization, diffusion model, photodegradation, crosslinking, LCD, LPP, LPUV, LC

Universal Decimal Classification: 548-14