科学通报
第41卷 第11期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年6月

# 聚酰亚胺摩擦膜定向液晶的机理研究

吴海明[①③] 朱扬明[①③] 杨晓敏[①③] 陆祖宏[①③] 韦 钰[①③]
罗 棋[②③] 孙政明[②③]

(① 东南大学分子与生物分子电子学开放实验室，南京 210096; ② 南京大学固体微结构国家重点实验室，南京 210093; ③ 高等微结构研究中心，南京 210093)

**关键词** 聚酰亚胺 摩擦膜 液晶 原子力显微术 扫描隧道显微术

液晶易受所接触基片的影响而规则取向，即所谓的定向或锚定．液晶定向技术，是制备液晶器件的关键技术之一．对液晶定向技术的研究，不仅具有重要的实用价值，而且是一个非常重要的理论问题．

通过摩擦聚酰亚胺(PI)涂覆的玻璃基片来诱导液晶排列，是目前最常用的液晶定向方式．关于摩擦膜的定向机理，一种普遍的假设是液晶分子与摩擦所造成的具有一定取向的聚合物分子间的相互作用．Barmentlo 等人通过测量表面二次非线性[1]以及光学相位延迟[2]等方式，进一步论证了这一机制．然而，这些光学表征手段的表面分辨率低于 1 $\mu m^2$，因而只能提供一种宏观及平均意义上的证据．本文利用具有高表面分辨率的扫描探针技术：原子力显微术(AFM)和扫描隧道显微术(STM)，从微观角度对摩擦膜定向液晶的机理进行了研究．作为比较，我们同时研究了 PI Langmuir-Blodgett (LB)膜的结构及其液晶定向性能．

## 1 实验

摩擦膜的制备采用液晶工业的标准方式，先将 PI 溶液旋涂在经过清洗及硅烷偶联剂处理过的玻璃基片表面，转速为 3 000 r/min．然后在 80℃及 180℃ 下分别干燥 30, 60 min，干燥在氮气氛围中进行．具体选取的摩擦参数为：滚轴直径 $D=620$ mm，转速 $\omega=560$ r/min，台速 $v=15$ mm/min，下压距 Ld = 0.75 mm．PI/LB 膜的制备采用与文献[3]相同的方式及条件．利用 LB 技术，将部分 PI 摩擦膜及 LB 膜进一步覆以一个单分子层的液晶(8CB)，铺膜亚相为二次蒸馏水，转载膜压及垂直提膜速度分别为 3.5 mN/m, 1 mm/min．成象时，AFM (Nanoscope III, DI)工作于斥力模式，$Si_3N_4$ 针尖与膜表面间的作用力被反馈控制在 10 nN 左右；STM (Nanoscope I, DI)工作于恒流模式，电流、电压分别控制在 0.2 nA 和1.8 V.

## 2 结果与讨论

图 1(b)是摩擦膜的典型 AFM 图象，在图中可看见沿着摩擦方向(如图中箭头所指)所形成的沟槽．作为比较，图 1(a)给出了未经摩擦时的 AFM 图象．仔细考察摩擦膜的表面(图 1(c))，可以发现，摩擦膜的表面比未摩擦过的要平整，且 PI 颗粒的边界比较模糊．相应于图 1(a)和(c)的表面平均粗糙度分别为 7.5 nm 和 2.5 nm．上述观测结果显示，摩擦不仅可以在表面形成沟槽，而且还伴随着聚合物分子在表面层中的运动．根据 Berreman[4]的理论以及计

1995-05-19 收稿，1995-09-20 收修改稿

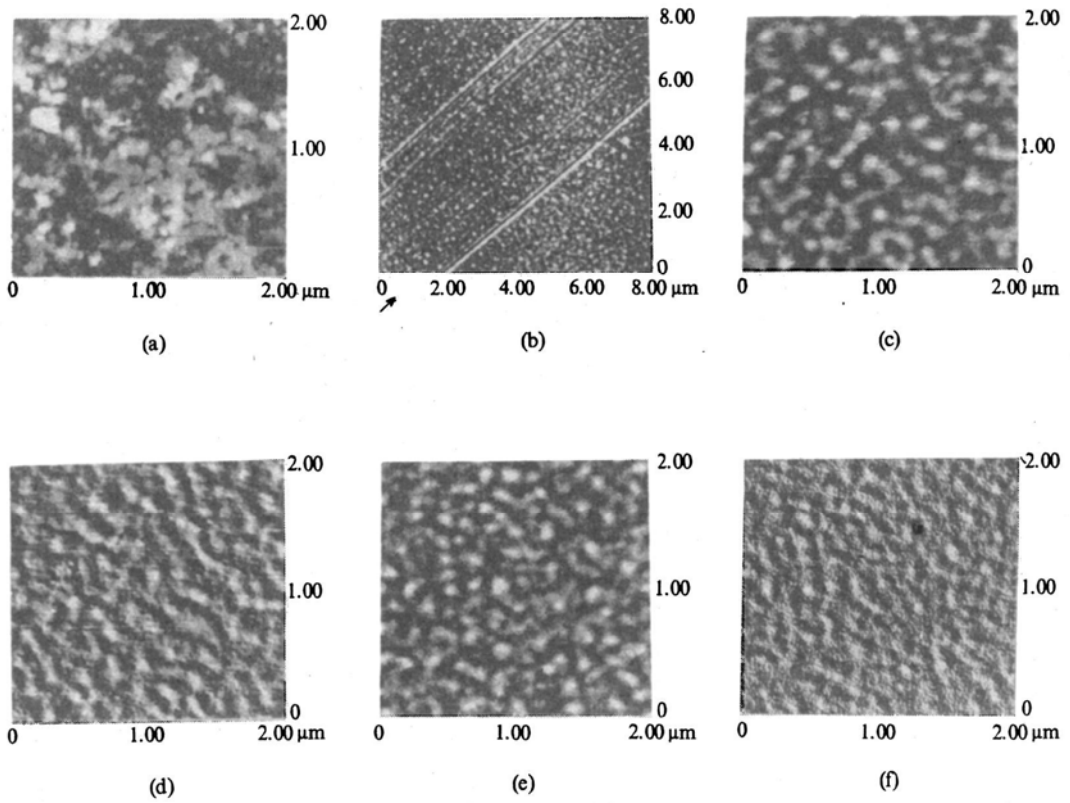



图 1 AFM 图象

(a)未摩擦的 PI 膜; (b), (c)PI 摩擦膜; (e)覆盖了 8CB 单分子层的 PI 摩擦膜; (d), (f)分别为(c), (e)高通滤波后的图象

算结果,沟槽应具有液晶定向的能力,液晶分子沿着沟槽作沿面排列在降低能量方面比较有利. 然而,实验表明,这一机制在实际的定向过程中并不起主要作用[5, 2]. 为此,Geary[5] 提出了另一种假设:摩擦所产生的剪切力造成聚合物链沿着摩擦方向取向,液晶定向源于液晶分子与排列各向异性的聚合物分子间的相互作用. 根据上述模型,我们前面所观测到的聚合物在表面层的运动,应伴随以聚合物链的取向过程.

为了获得摩擦膜聚合物链的微观图象,我们对 PI 膜的受摩擦区域进行了上百次纳米范围的扫描,但未能获得任何有意义的 PI 链的 AFM 图象. 然而,在垂直提拉成膜的 PI LB 膜中,我们却可以获得清晰的聚合物链的图象(图 2(a)). 图中的链间距为 0.6 ~ 0.7 nm, 符合文献报道[6]. PI 链沿着提膜方向的规则排列,可以归因于提膜时聚合物分子所受剪切力的作用[7]. 我们将在摩擦膜中未获单独 PI 链的 AFM 图象,归因于 PI 链在摩擦膜中的取向不如其在 LB 膜中的完善、有序. 根据 Weihs[8] 的计算,我们使用的 AFM 仪器无法观测到不规则结构中的 PI 的分子级图象. 但 Weihs 的模型并不排除由于多重成象(Multiple imaging)等效应[9] 而在有序结构中获得分子图象的可能性.

为了进一步验证 PI 链在摩擦膜中的结构特征,我们观测了液晶(8CB)单分子层在摩擦膜上的定向结构(图 1(e)). 液晶分子的取向依赖于其所接触表面的结构特征,因而液晶单分子层在摩擦膜上的形貌在一定程度上反映了其下 PI 链的结构. 与图 1(c) 相比,图 1(e) 的表面结构非常粗糙. 这一特征在经过对原始图象的高通滤波后更为明显(见图 1(d), 1(f)). 很明显,图

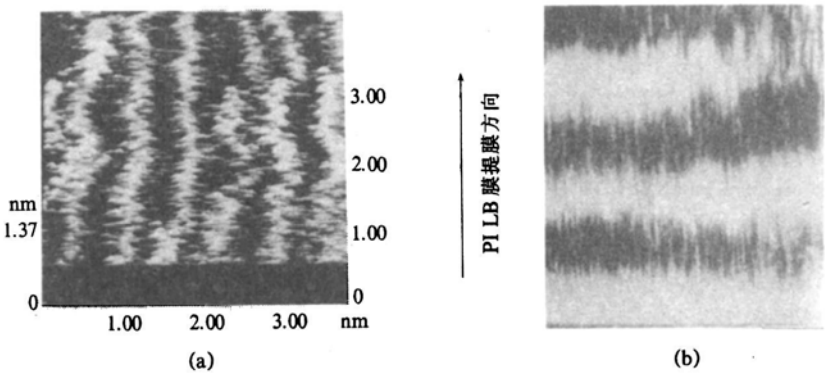



图 2　PI LB 膜的 AFM 图象 (a) 和覆盖了 8CB 单分子层的 PI LB 膜的 STM 图象 (b) (8 nm × 10 nm)

1(e) 表面的这种结构是由液晶分子所形成的，粗糙意味着结构上的不均匀性．我们将液晶单分子层的这种微观特征归因于 PI 链在摩擦膜上的局域取向的不均匀性．这一结论受下述实验事实的进一步支持: 在摩擦膜上先转载一层 PI LB 膜后再沉积液晶单分子层，通过 AFM 观测，未发现有如图 1(e) 的粗糙的表面结构出现．这一结果说明 PI 定向液晶是一种短程力起作用，力作用距离小于一个 PI 单分子层的厚度．这同时也说明了 8CB 单分子膜的结构确实是其下 PI 聚合链的局域特性的反映．

为了观测摩擦膜的液晶定向机制，我们用 STM 对沉积在高取向石墨上的 8CB/PI LB 双层膜进行了成象研究．结果如图 2(b) 所示．图中可见明暗相间的条纹．我们将亮色区域归属为 8CB 的对氰联苯基团 ( 头 )，而将暗区归属为 8CB 的碳氢链 (尾)．归属的确定是基于这两类结构在导电性上的差异．亮区的宽度为 2.1 ± 0.1 nm，约为对氰联苯基团长度 (1.2 nm) 的两倍，这意味着 8CB 分子在 PI 膜上的“头对头”、“尾对尾”的排列模式．我们还发现，8CB 分子的排列方向随着 PI LB 膜提膜方向的改变而改变．AFM 观测在 PI LB 膜中未见有沟槽结构，所以 PI LB 膜定向液晶的机理似应为具有取向的聚合链与液晶分子间的相互作用．由于 PI 摩擦膜与 PI LB 膜成膜材料相同，而且，对摩擦膜的宏观观测也发现其中存在链的各向异性[2]，所以我们有理由推测 PI 摩擦膜与 PI LB 膜具有相同的液晶定向机制，尽管其链的取向具有微观上的不均匀性．

综上，我们借助 AFM 以及 STM 研究了 PI 摩擦膜和 LB 膜的液晶定向机制，说明定向作用源于液晶分子与具有一定取向的 PI 分子链间的短程相互作用．在 PI LB 膜中，PI 链沿着提膜方向均匀取向，具有良好的短程序和长程序．而在 PI 摩擦膜中，PI 链在微观上呈现出一定不均匀性．

## 参　考　文　献

1　Barmentlo M, van Aerie N A J M, Hollering R W J *et al*. Surface induced liquid-crystal alignment studied by optical second-harmonic generation. J Appl Phys, 1992, 71(10): 4 799 ~ 4 804

2　van Aerie N A J M, Barmentlo M, Hollering R W J. Effect of rubbing on the molecular orientation within polyimide orienting layers of liquid-crystall displays. J Appl Phys, 1993, 74(5): 3 111 ~ 3 120

3　Zhu Y M, Lu Z H, Wei Q H *et al*. Liquid crystal alignment on polymer Langmuir-Blodgett films: the side chain effects,

Phys Lett, 1993, A183: 107～110

4 Berreman D W. Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal. Phys Rev Lett, 1972, 28(26): 1 683～1 686

5 Geary J M, Goodby J W, Kmertz A R *et al*. The mechanism of polymer alignment of liquid-crystal materials. J Appl Phys, 1987, 62(10): 4 100～4 108

6 Zhu Y M, Lu Z H, Yang X M *et al*. Observation of elongated and aligned polymer chains in a two-dimensional system by atomic force microscopy. Phys Lett, 1993, A181: 183～185

7 Zhu Y M, Lu Z H, Wei Y. The influence of deposition process on polymer conformation in Langmuir-Blodgett films. Jpn J Appl Phys, 1993, 32: L1 462～L1 464

8 Weihs T P, Nawaz Z, Jarvis S P *et al*. Limits of imaging resolution for atomic force microscopy of molecules. Appl Phys Lett, 1991, 59(27): 3 536～3 538

9 Todd T D, Pethica J B. A shear model for STM imaging of layered materials. J Phys Condens Matter, 1989, 1(49): 9 823～9 831