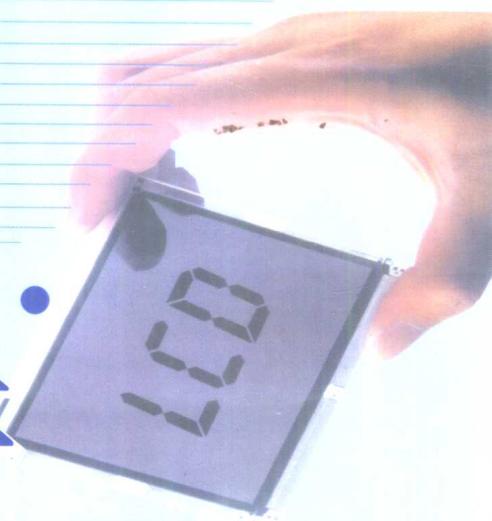


液晶器件 工艺基础



YEJING QIJIAN GONGYI JICHIU

范志新 编著

MAIN SEAL PRINTING

CROSS OVER PRINTING

SPACER 散佈
SPACER SPRAY

組合
ASSEMBLY

固化
CURING

定向
RUBBING

清洗
CLEANING

小切割
SCRIBING

裂片
SCRIBING

灌液晶
LC INJECTION

封口
SND SEALING

固化
CURING

再清洗
CLEANING

清洗
CLEAN

目檢
VISUAL INSP

電測
ELECTRICAL INSP

清洗
CLEAN

貼片
POLARIZER ASSEMBLY

夾
PIN

北京邮电大学出版社

终检
FINAL INSP

液晶器件工艺基础

范志新 编著

北京邮电大学出版社
•北京•

内 容 简 介

本书共分 14 章,书中全面、系统、详尽地介绍了液晶知识、液晶器件物理应用、测试技术、实验方法、液晶显示器制造工艺和液晶显示器模块制造工艺等内容。

本书可作为大学本科应用物理、电子技术和显示工程等专业教材,并可作为液晶显示器生产厂员工培训教材及有关工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

液晶器件工艺基础 / 范志新编著 .—北京:北京邮电大学出版社,2000.1

ISBN 7-5635-0450-8

I . 液 … II . 范 … III . 液晶器件-基本知识
IV . TN103

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 79511 号

出版发行 北京邮电大学出版社 电话:(010)62282185(发行部) 传真:(010)62283578
社 址 北京市海淀区西土城路 10 号 邮政编码:100876 E-mail:publish @ bupt.edu.cn
经 销 各地新华书店
印 刷 北京源海印刷厂
开 本 787 mm×1 092 mm 1 / 16
印 张 29.25
字 数 766 千字
版 次 2000 年 12 月第 1 版 2000 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5635-0450-8 / TN·198
定 价 58.00 元

前　　言

液晶显示器是当前充满活力的电子产品,它的应用十分广泛,现已形成为技术密集、资金密集型的高新技术产业。21世纪将是液晶显示广泛应用的时代,以液晶电视机的应用为主,液晶显示器件市场将有爆炸性的增长。对于高档次的液晶显示器件,日本、韩国及我国台湾的技术发展处于领先地位。对于中低档次的液晶显示器件,我国现在已经发展成为生产销售的大国。近年来,我国的液晶行业发展得十分迅速,不仅原有的企业在扩建生产线,而且还有新的公司在成立,新的生产线在上马,从而使液晶、透明导电玻璃和偏光片这样的原材料逐步实现国产化。因此,从事液晶行业的工作人员不断增加,液晶产业将随着现代信息社会的迅猛发展而显现出无限商机。

为了适应我国液晶产业的发展,显然需要有关于液晶知识、液晶器件物理应用、液晶器件物理实验方法和液晶显示器制造工艺以及液晶显示器模块制造工艺等方面的专业书籍。十几年来,我国陆续出版了几本有关液晶方面的专著或译著,但发行量很少,使这些书成为了行业内工程技术人员的珍藏本。当今天有更多的青年人投身于液晶行业之时,却没有什么书可供阅读参考。现在,那些工作在液晶行业生产与科研第一线的学者和专家们正在为各自的研究项目忙碌,无暇顾及著书立说。为此,我尽自己从事液晶器件物理本科专业教学工作短短几年之所能,急河北工业大学应用物理系专业教材用书之所需,匆匆编写了《液晶器件制造工艺》、《液晶器件物理应用》和《液晶器件物理实验》一套讲义(三册)。在北京邮电大学出版社的支持下,对原讲义作出适当的改编,使之成为《液晶器件工艺基础》一书,得以出版,与液晶行业广大朋友见面。

全书共分14章,分别介绍了液晶知识、液晶连续体弹性形变理论及应用、液晶显示器工作原理、液晶显示模拟计算、液晶物理常数测试技术、液晶器件物理实验方法、液晶显示器设计与制造工艺环境、液晶显示器制造使用原材料、液晶显示器制造前工序工艺、液晶显示器制造后工序工艺、液晶显示器制造过程中的安全卫生、检验评估及质量管理、液晶显示器模块制造工艺等内容。

在编写本书过程中,得到了张志东教授的帮助和支持,以及李维謨先生的热心指点。书中液晶物理方面的内容编自谢毓章先生的《液晶物理学》,液晶显示器制造工艺的内容编自深圳天马微电子公司所著《液晶显示器制造工艺》和河北冀

雅电子有限公司徐世维(第9章)、胡家立(第11章)和薛山岭(第12,13章)等所编的《液晶显示器》讲义,液晶显示器模块制造工艺一章的内容编自河北冀雅电子有限公司所编的《液晶显示器模块》讲义,其他内容编自国内外一些书刊,分别在参考文献中列出。在此向各位原作者表示敬意与致谢,并请各位作者给予支持与包涵。

东莞富相科技股份有限公司向河北工业大学应用物理系投资建立了人才培养基地,为本书的出版提供了资助,编者向吴照英董事长和郑琥相总经理表示深切的谢意。

由于编者从事液晶器件物理与实验教学工作时间较短,学识、精力以及资料所限,书中错误难免,敬请读者批评指正。

范志新

2000年9月

目 录

第 1 章 液晶知识	1
1.1 液晶状态	1
1.2 液晶的化学结构	8
1.3 液晶的应用物性	11
1.4 液晶的电光效应	15
第 2 章 液晶器件物理基础知识	19
2.1 液晶器件物理基础	19
2.2 热力学函数	28
2.3 液晶光学基础	30
2.4 液晶器件物理实验	35
第 3 章 液晶连续体理论	38
3.1 引言	38
3.2 形变的描述	38
3.3 形变自由能	40
3.4 弹性常数的讨论	42
3.5 弹性转矩密度	43
3.6 近晶相液晶的连续体理论	44
3.7 边界效应	45
第 4 章 液晶连续体理论应用	48
4.1 引言	48
4.2 向列相液晶的弗雷德里克兹转变——沿面排列状态到垂面排列	49
4.3 向列相液晶的弗雷德里克兹转变——沿面扭曲排列状态	54
4.4 向列相液晶的弗雷德里克兹转变——垂面排列状态到平行排列	55
4.5 磁相干长度	58
4.6 扭曲排列向列相液晶盒	60
4.7 磁场对胆甾相液晶的影响	63
4.8 静电场对液晶的影响	69
4.9 挠曲电效应	70

第5章 液晶显示器件 74

5.1 什么是液晶显示器件.....	74
5.2 扭曲向列相液晶显示.....	76
5.3 超扭曲向列相液晶显示.....	85
5.4 电控双折射显示.....	92
5.5 薄膜晶体管液晶显示.....	96
5.6 铁电液晶显示.....	99
5.7 多稳态液晶显示	104

第6章 液晶显示模拟计算 109

6.1 液晶显示屏像素的边缘效应及像素密度的理论上限	109
6.2 TN/STN LCD 中指向矢分布及电光特性的模拟计算	113
6.3 弱锚定边界条件下弗雷德里克兹转变的数值计算	126
6.4 电控双折射液晶显示的动力学模拟计算	135

第7章 液晶物理常数的测试技术 141

7.1 液晶粘滞系数的测定	141
7.2 液晶弹性常数的测定	147
7.3 液晶双折射率的测定	153
7.4 液晶介电常数的测定	156
7.5 液晶电导率的测定	165
7.6 液晶熔点和清亮点温度的测定	167

第8章 液晶器件物理的实验方法 173

8.1 透明导电玻璃方块电阻的测定	173
8.2 透明导电玻璃透光率的测定	176
8.3 偏光片性能的测试	179
8.4 薄膜厚度的测定	181
8.5 液晶器件电光特性的测定	189
8.6 电磁场致弗雷德里克兹转变实验	199
8.7 电控双折射效应实验	203
8.8 液晶分子预倾角的测试实验	207
8.9 向列相液晶表面锚定能的测试实验	210
8.10 利用动态散射效应测绝缘膜缺陷实验.....	221
8.11 胆甾相液晶布拉格反射实验.....	224

第9章 液晶显示器件设计与制造工艺环境 227

9.1 新样品制作流程	227
9.2 设计与制版	230

9.3 工艺流程	236
9.4 工艺环境	242
第 10 章 液晶显示器件制造使用原材料	254
10.1 概述	254
10.2 液晶材料	256
10.3 透明导电玻璃	268
10.4 偏光片	274
10.5 其他主要原材料	280
10.6 辅助材料	294
第 11 章 液晶显示器件制造前工序工艺	299
11.1 清洗与干燥工艺	300
11.2 光刻工艺	308
11.3 取向排列工艺	314
11.4 丝印制盒工艺	320
11.5 切割工艺	333
11.6 灌注液晶及封口工艺	335
第 12 章 液晶显示器件制造后工序工艺	339
12.1 光台检测工艺	339
12.2 电测工艺	345
12.3 贴片工艺	352
12.4 LCD 金属引线的连接和加工工艺	357
12.5 盒外丝印装饰图形工艺	363
12.6 包装工艺	363
第 13 章 安全卫生 检验评估 质量管理	367
13.1 安全生产和工艺卫生	367
13.2 产品标准及质量检验规范	371
13.3 生产中常见的质量问题及其原因	374
13.4 液晶显示器件的评估方法	377
13.5 质量管理	384
第 14 章 液晶显示器件模块制造工艺	413
14.1 LCM 的基本知识	413
14.2 LCM 制造工艺概述	431
14.3 SMT 工艺基础	433
14.4 COB 工艺基础	440
14.5 HS 工艺	445

14.6 LCM 组装	448
14.7 LCM 制造中的工艺装备	455
14.8 新制造工艺简介	456
14.9 LCM 产品检验标准及检验方法	457
参考文献	459

第1章 液晶知识

自 1888 年奥地利植物学家莱尼茨尔(F. Reinitzer)发现液晶以来, 经过科学家们长期辛勤地研究, 特别是 1968 年美国无线电公司(RCA)海麦尔(G. H. Heilmeier)发现向列相液晶的透明薄层通电时会出现混浊现象(即电光效应)以后, 人们对液晶结构、特性和应用的认识得到了飞跃发展。现在, 液晶已被广泛地应用到许多新技术领域, 成为物理学家、化学家、生物学家、电子学家们新的用武之地。

1.1 液晶状态

1.1.1 液晶的存在

物质有三态: 固态、液态和气态。这三种状态也可称为固相、液相和气相。在自然界中, 大部分材料随温度的变化只呈现固态、液态和气态三种状态。由元素周期表中每一种元素组成的材料以及各种由单质或化合物构成的物质, 大部分其分子式或基本组成单元呈圆团状, 基本上像一个个小球。物质处于气态时, 组成分子之间的距离比分子自身尺寸大很多, 即可以认为气态是在整个容器空间范围内自由地杂乱运动的体积很小的小球的集合; 物质处于液态时, 组成分子之间的距离比分子自身尺寸稍大一点, 即可认为液态是在一定体积范围内具有相互作用无序运动的体积很小的这种小球的集合; 而物质处于固态时, 组成原子或分子之间的距离与原子或分子自身尺寸相当, 即可认为固态是原子或分子在一定位置附近做振动的体积很小的这种小球的集合。当物质从液态向固态转变时, 随着温度的降低或浓度的增加, 组成单元的排列由液体中的完全无序转变为整整齐齐的有规则的排列, 即从液体相变到晶体, 如图 1-1-1 所示。在晶体中, 组成单元的有序排列, 表示每个组成单元都处在一定的位置, 不易流动而且有规则地排列, 只要人们知道它的排列规则, 就可以从一个组成单元出发, 按照这个规则找到另一个组成单元, 即严格的空间有序。

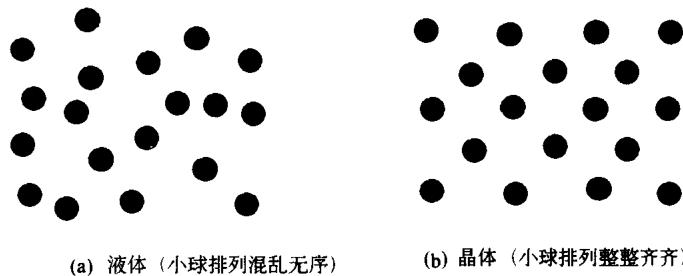


图 1-1-1 由球形分子构成的物质从液体到晶体的相变

如果组成物质的单元不像小球, 而具有其他形状时, 则随着温度、密度变化或二者同时变

化,物质可能会显示出多姿多彩的结构与状态。组成单元的形状会强烈地影响着单元之间的相互作用,会改变相变的温度或浓度。例如杂乱无章地堆积杆状积木,在相同的体积内,可以堆积更多的短积木,即浓度会更高。人们不但需要知道在物质中每一个组成单元的位置,而且还需要知道它们在空间的指向,才能准确地描述该物质的结构。实验发现,由较复杂的组成单元形成的物质会呈现出介于严格的液体(组成单元的位置与指向都完全混乱)与严格的晶体(组成单元的位置与指向都有规则地排列)之间的中介相。例如由长细杆单元组成的物质会存在这样一种相,即所有的杆都大致排列指向一个方向,但每根杆的重心位置却完全混乱排列,如通常的液体那样。这种能在某个温度范围内兼有液体和晶体二者特性的物质就叫做液晶(liquid crystals),也叫做液晶相或中间相、中介相等。液晶是不同于通常的固态、液态和气态的一种新的物质状态,故又称为物质的第四态(严格来讲,如果组成单元的形状偏离球形不远,那么其组成物质的中介相一般称为塑性晶体)。

基本组成单元非球形的结构的物质很多。从形状来看,有棒形、盘形和碗形;从结构来看,有简单的有机分子,高分子聚合物,以及由简单的有机分子在其他媒介(一般是溶剂)中形成的复合结构。所有由这些非球形组成单元构成的物质都具有介于严格的液体与严格的晶体之间的中介相,即液晶。目前,在众多的液晶中,被研究的最多,在显示技术中,应用最广的是由简单的杆形有机分子为组成单元的液晶。

液晶最早是奥地利植物学家莱尼茨尔(F. Reinitzer)于1888年发现的,他在测定有机物的熔点时,发现某些有机物(胆甾醇的苯甲酸脂和醋酸脂)熔化后会经历一个不透明的呈白色浑浊液体状态,并发出多彩而美丽的珍珠光泽,只有继续加热到某一温度才会变成透明清亮的液体。这是人们对液晶认识的开始。第二年,德国物理学家莱曼(O. Lehmann)使用由他亲自设计,在当时作为最新式的附有加热装置的偏光显微镜对这些脂类化合物进行了观察。他发现,这类白而浑浊的液体外观上虽然属于液体,但却显示出各向异性晶体特有的双折射性。于是莱曼将其命名为“液态晶体”,这就是“液晶”名称的由来。

液晶的发现应归功于莱尼茨尔和莱曼两人。今天用于工业上的许多液晶的性质,如胆甾相液晶的颜色随温度的变化,以及向列相液晶在电场中变混浊的电光效应等,其现象本身早在1910年就已被发现,但只是因为近几十年来室温液晶研究的飞速发展,促进了它应用于实际的途径。

近年来,关于生命的起源的学说提到液晶在生命发生过程中起着非常重要的作用。生物组织和器官中的物质能够以液晶状态存在,可以从液晶的以下特征来考虑:

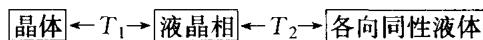
- ① 因为液晶具有流体力学那样的性质,能够同时表现生物体系的形式多样性和运动性。
- ② 液晶分子集群(有序排列)不断破坏又不断再生,同时在液晶里,液体和类似液体的物质能够扩散,所以液晶结构和物质代谢并不矛盾。
- ③ 液晶对于外界的热、电磁场、电磁波、音波、压力以及化学物质等的变化能够作出敏锐的反应。并可利用液晶的长程有序性,把能量和信息选择性地传送到远地方。虽然并不是说生物的组织和器官里必然有液晶结构,但至少可以看出液晶的性质与众所周知的生物学事实相符。

1.1.2 液晶的种类

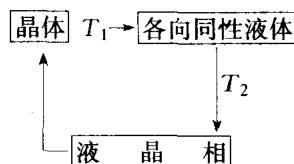
随着人们对液晶的逐渐了解,发现液晶物质基本上都是有机化合物,现有的有机化合物中每200种中就有一种具有液晶相。从成分和出现液晶相的物理条件来看,液晶可以分为热致液晶和溶致液晶两大类。把某些有机物加热溶解,由于加热破坏结晶晶格而形成的液晶称为

热致液晶，就是如前面所说由于温度变化而出现的液晶相。把某些有机物放在一定的溶剂中，由于溶剂破坏结晶晶格而形成的液晶称为溶致液晶，它是由于溶液浓度发生变化而出现的液晶相，最常见的有肥皂水等。目前用于显示的液晶材料基本上都是热致液晶，而生物系统中则存在大量溶致液晶。目前发现的液晶物质已有近万种。

热致各向异性的液晶物质，既能由固相加热也能从液相冷却而得到，称此为相变。液晶物质的相变有两种情况，一种称为互变相变型，即



当温度为 T_1 和 T_2 时，相变都能可逆地发生。另一种称为单变相变型，即



在这种相变中，只在液体冷却时才能形成液晶相。另外也有一种液晶物质能够呈现出两种以上不同液晶相。构成液晶物质的分子，大体上呈细长棒状或扁平片状，并且在每种液晶相中形成特殊排列。这些排列状态可用偏光显微镜观测或用 X 光衍射等手段确认。

由杆形分子形成的液晶，其液晶相共有三大类：近晶相(Smectic liquid crystals)、向列相(Nematic liquid crystals)和胆甾相(Cholesteric liquid crystals)。Smectic 由希腊语而来，是肥皂状之意，因这种类型的液晶在浓肥皂水溶液中，都显示特有的偏光显微镜像，因而命名为皂相。分子分层排列，有同一方向，比较接近晶体，故译近晶相。Nematic 也是由希腊语而来，是丝状之意，因这种液晶的薄层在偏光显微镜下观察时，呈现丝状型织构，故称之为丝相。分子位置杂乱，但方向大致一致，故译向列相。胆甾相液晶则是由于此种液晶最早是从胆甾醇类物质中发现的，故称之为胆甾相。

1.1.2.1 近晶相液晶

近晶相液晶是由棒状或条状分子组成，分子排列成层，层内分子长轴相互平行，其方向可以垂直于层面，或与层面成倾斜排列。因分子排列整齐，其规整性接近晶体，具有二维有序性。分子质心位置在层内无序，可以自由平移，从而有流动性，但粘滞系数很大。分子可以前后、左右滑动，但不能在上下层之间移动。因为它的高度有序性，近晶相经常出现在较低温度范围内。

1. 近晶 A 相液晶

当温度降低时，许多向列相液晶会相变到另一有序度稍高的液晶态——近晶 A 相(S_A)。有些材料，当温度降低时，也可能直接从各向同性液体转变为近晶 A 相，如图 1-1-2 所示。

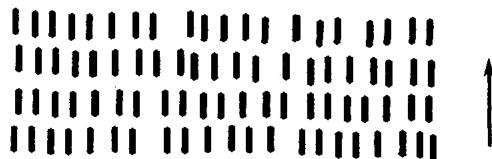


图 1-1-2 近晶 A 相的分子排列

在近晶 A 相中，分子形成一层一层的分子层结构。对于大部分近晶 A 相物质，分子层的厚度大约是一个分子的长度，分子垂直于分子层平面排列。分子的重心在分子层内是无序的，

形成一层层的二维流体。对于有些极性分子，近晶 A 相的分子层厚度常常接近于两倍的分子长度，这时液晶分子配对为单元组成液晶近晶 A 相结构。最典型的近晶 A 相例子是由联苯氰形成的液晶。

几乎所有的液晶分子，无论它是否为手性，形成的近晶 A 相都具有如图 1-1-2 所示的分子排列。这种排列，使得其在光学上呈现单轴双折射体的特性，其光轴方向，沿着分子层法线方向。当然，近晶 A 相液晶的介电常数，在沿着与垂直于光轴的方向上也不同。

近晶 A 相液晶同样也可用于显示或光学储存。可以利用局部加热等办法改变近晶 A 相的结构或分子排列，从而达到局部改变其光学性能的效果。对于由手性分子构成的近晶 A 相液晶，利用电致倾斜效应，也可以达到调制光的效果。但近晶 A 相液晶远不如向列相液晶应用广泛，其原因在于分子层的形成，第一增加了利用外界条件排列分子的难度；第二如果涉及分子层的破坏与重新形成，那么这个过程的时间会很长。当然如果利用近晶 A 相液晶永久或半永久式的光信号储存器，时间长一些并非是很大的缺点。

2. 近晶 C 相液晶

近晶 C 相(S_C)液晶是有序度略高于近晶 A 相的液晶。也就是说，如果某一材料有近晶 A 相与近晶 C 相，那么近晶 A 相存在的温度范围一定高于近晶 C 相温度存在的范围。事实上，多数情况下，近晶 C 相由近晶 A 相降温获得。

如图 1-1-3 所示，近晶 C 相中，分子的重心如同近晶 A 相一样，也是无序的，形成一个二维流体。与近晶 A 相不同的是，在近晶 C 相中，分子的指向偏离分子层的法线方向，形成一个与温度有关的夹角。分子的另一方位角，可以是任意的，即除了周围分子的影响之外，某一分子处在任何方位角都具有同等的能量。分子指向矢 n 相对于分子层法线的偏离，使得近晶 C 相一般在光学上呈双轴双折射体的特性。但如果整个近晶 C 相的方位角相同，那么，近晶 C 相可以近似地当作单轴材料来处理。

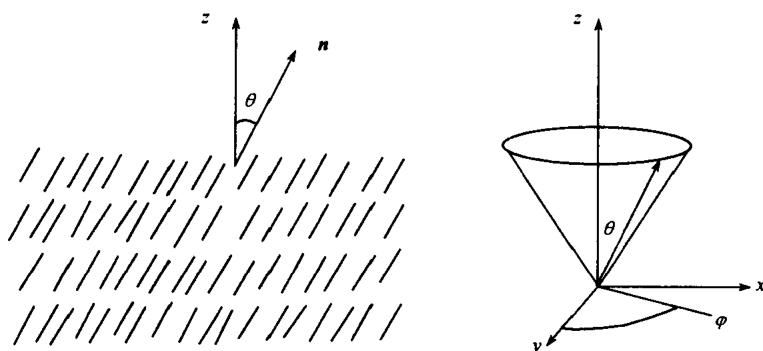


图 1-1-3 近晶 C 相的分子排列

最重要的一类近晶 C 相液晶是由手性分子组成的液晶。这时，分子的指向矢 n 沿着分子层的法线方向形成螺旋结构，即方位角沿着法线方向变化，如图 1-1-4 所示。手性分子组成的近晶 C 相除了螺旋结构以外，还具有固有偶极矩，因而这类液晶称为铁电液晶(S_C^*)。当无外界影响时，固有偶极矩也随方位角螺旋，因此从整体上看，该液晶有偶极矩，但经表面处理后可以使螺旋结构展开，测到铁电液晶的固有偶极矩，这时如果加外场，那么最大作用力是外场与固有偶极矩的耦合作用。而对于向列相液晶，最大的作用是外场与由外场引起的偶极矩的耦合作用。这就是为什么铁电液晶显示远快于向列相液晶显示的原因之一。实际应用中，必须严格控制铁电液晶基板的间隔，以获得螺距结构展开与光学均匀的特性。同时表面处理还必须保证分子层整齐排列。这两个限制在很大程度上影响了铁电液晶的广泛应用。

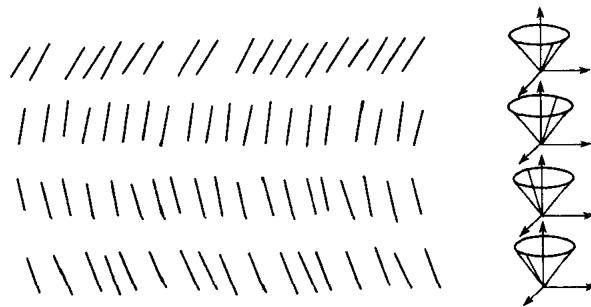
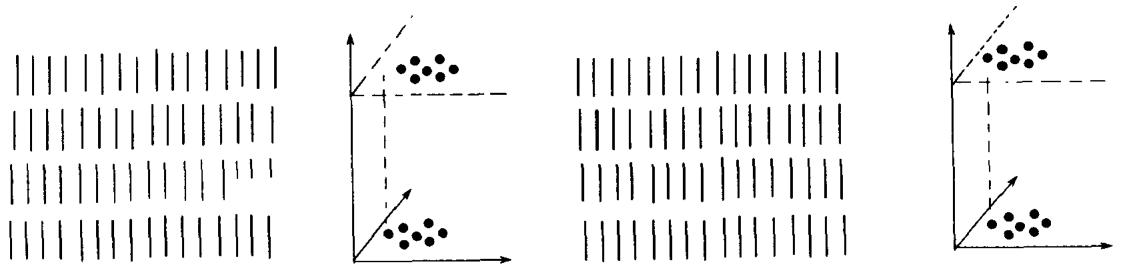


图 1-1-4 铁电液晶

3. 近晶 B 相与晶体 B 相

如果在近晶 A 相中,限制分子层中分子重心的排列,使得它们大致排列成六角点阵,如图 1-1-5 所示,那么就得到近晶 B 相与晶体 B 相。近晶 B 相与晶体 B 相的差别,仅仅在近年来人们对于二维液体与晶体的相变有了深刻的理解之后才分辨清楚。在晶体 B 相中,分子整整齐齐地排列在六角点阵上,层与层间分子的排列有紧密的联系。而在近晶 B 相中,虽然局部看来,每个分子都有 6 个最近邻,但分子的整体排列并不形成一个完善的六角点阵。到目前为止,还没有人利用近晶 B 相或晶体 B 相来做任何实际的显示器件。



(a) 近晶 B 相分子排列平视图 (b) 近晶 B 相分子排列俯视图 (c) 晶体 B 相分子排列平视图 (d) 晶体 B 相分子排列俯视图
图 1-1-5 近晶 B 相与晶体 B 相分子排列

4. 近晶 F 相、晶体 G 相、近晶 I 相、晶体 J 相

当近晶 C 相中的分子在分子层内由于降温而开始变得有序时,就形成更高级的近晶相或晶体相。不同的是,由于分子在 C 相中指向矢 n 相对于分子层的法线方向倾斜,因此当温度降低时,分子重心与指向矢有序排列的组合,可以给出多种新的液晶相。其中值得一提的是当分子倾斜方向指向最近邻时形成的近晶 I 相与晶体 J 相,如图 1-1-6 所示。

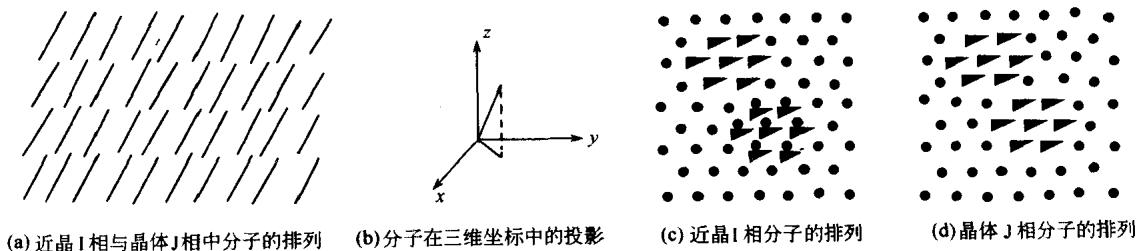


图 1-1-6 近晶 I 相与晶体 J 相中分子的排列

另一组液晶是当分子倾斜方向指向次近邻时形成的近晶 F 相与晶体 G 相,如图 1-1-7 所

示。两类近晶相中 I 相与晶体 F 相分子都有六个最近邻,但并不形成一个完整的六角点阵,如同近晶 B 相。但是,晶体 J 相与晶体 G 相则相应地都形成完整晶体结构,如同晶体 B 相。

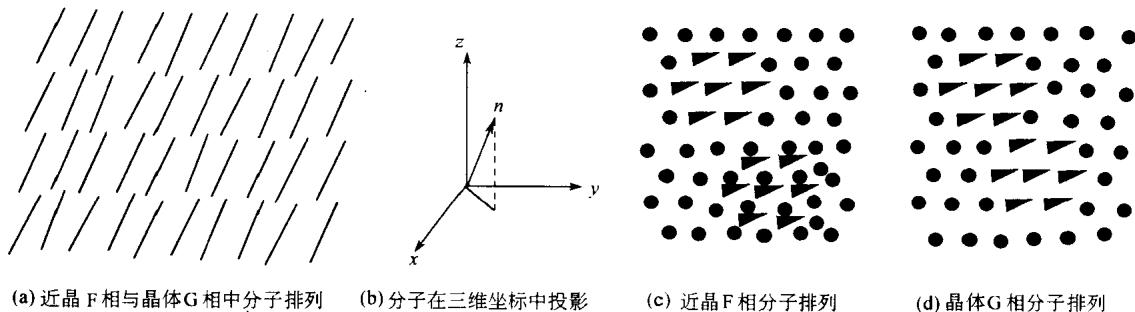


图 1-1-7 近晶 F 相与晶体 G 相中分子的排列

到目前为止,所有这些高级近晶相在实际应用中没有显示出优于近晶 A 相或近晶 C 相液晶的特性,因此近晶液晶的应用目前只限于近晶 A 相与近晶 C 相液晶。

除了以上介绍的液晶相之外,对于棒形分子,还可以形成所谓蓝相、近晶 D 相。这两类液晶相其实是由分子团组成的缺陷构成的特定晶体结构。此外还有晶体 E 相结构等。这些液晶存在条件特殊,目前尚未发现有多少实用价值,这里不再一一赘述。

1.1.2.2 向列相

向列相液晶的棒状分子也仍然保持着与分子轴方向平行的排列状态,但没有近晶相液晶中那种层状结构。向列相中分子的重心混乱无序,但分子(杆)的指向矢 n 大体一致,如图 1-1-8 所示。图中故意用完全对称的杆来代表分子,即杆不是一头尖,一头圆,没有 n 与 $-n$ 的区分。这个等价性是向列相液晶与其他液晶(如近晶相)的一个基本特性。而向列相分子指向矢的有序排列,却使向列相物质的光学与电学性质,即折射系数与介电常数,沿着及垂直于这个有序排列的方向而不同。正是由于向列相液晶在光学上显示正的双折射性的单轴性与电学上的介电常数各向异性,使得用电来控制光学性能,或液晶显示成为了可能。

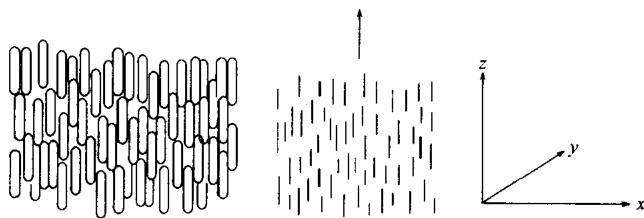


图 1-1-8 向列相液晶的分子排列

此外,与近晶相液晶相比,向列相液晶的粘度小,富于流动性。产生这种流动性的原因,主要是由于向列相液晶各个分子容易顺着长轴方向自由移动。事实上不少向列相液晶的粘滞系数只是水的粘滞系数的数倍。向列相液晶分子的排列和运动比较自由,对外界作用相当敏感,因而应用广泛。目前液晶显示器,例如扭曲向列相液晶显示器、超扭曲向列相液晶显示器等所用的液晶材料均属向列相液晶材料。

向列相液晶的分子指向矢在空间是任意的,可以用很小的外力来控制。任何尘粒或缺陷均可以局部改变指向矢。向列相液晶形成很多“畴”,每个“畴”的指向矢与周围的稍有不同。从整体看,向列相液晶呈乳白色。对于液晶显示工作者来讲,最重要的课题之一是如何进行表

面处理,使得向列相液晶分子整齐地按照研究者的意图来排列。

组成液晶的杆形分子有两大类,即手性分子与非手性分子。只有由非手性分子或数量相同的左手手性分子与右手手性分子组成的物质,即所谓的消旋系统,才能形成向列相液晶。如果物质由手性分子组成,那么相应的液晶就是所谓的胆甾相液晶。

1.1.2.3 胆甾相液晶

胆甾醇经脂化或卤素取代后,呈现液晶相,称此为胆甾相液晶。这类液晶分子呈扁平形状,排列成层,层内分子相互平行。不同层的分子长轴方向稍有变化,沿层的法线方向排列成螺旋结构,如图 1-1-9 所示。当不同的分子长轴排列沿螺旋方向经历 360° 的变化后,又回到初始取向,这个周期性的层间距离称为胆甾相液晶的螺距(P)。胆甾相实际上是向列相的一种畸变状态。因为胆甾相层内的分子长轴彼此也是平行取向,仅仅是从这一层到另一层时的均一择优取向旋转一个固定角度,层层叠起来,就形成螺旋排列的结构。所以在胆甾相中加入消旋向列相液晶或非液晶手性化合物,能将胆甾相转变为向列相。将适当比例的左旋、右旋胆甾相混合,在某一温度区间内,由于左右旋的相互抵消转变为向列相,电场、磁场也可使胆甾相液晶转变为向列相液晶;反之,在向列相液晶中加入旋光性物质,会形成胆甾相,含不对称中心的手性向列相液晶也呈现胆甾相。这些都说明胆甾相和向列相结构的紧密关系。

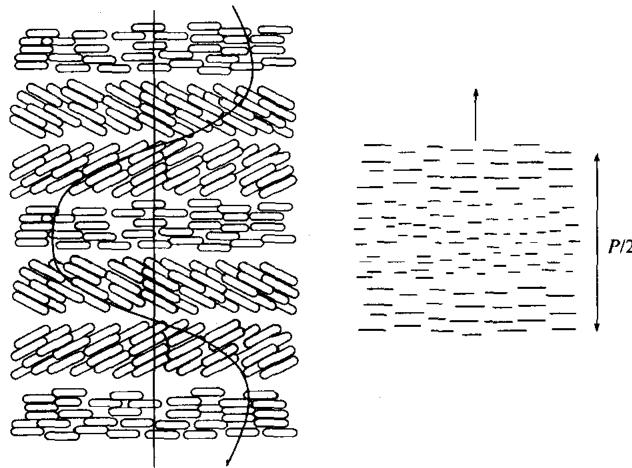


图 1-1-9 胆甾相液晶

手性液晶的特征是向列液晶分子结构中含有不对称手性中心的碳原子,它呈现胆甾相的螺旋结构。胆甾相液晶和近晶相液晶一样具有层状结构,但层内的分子排列却与向列相液晶类似,分子长轴在层内是相互平行的。这类液晶比较突出的特点是,各层的分子轴方向与邻接层的分子轴方向都略有偏移,而液晶整体形成螺旋结构。在胆甾相液晶中,分子的重心排列仍然是无序的,但分子的指向矢 n 在一个平面内大致指向一个方向。在垂直于这个平面的方向上,分子的指向矢会旋转,形成螺旋结构。

在胆甾相液晶中,分子指向矢为左旋或右旋,取决于其构成分子。一般来讲,螺距的长度 P 接近可见光波长,胆甾相螺旋结构的螺距易受外界因素的影响,特别是对温度很敏感。当温度变化时,螺距也随之变化,从而使得胆甾相显现不同的颜色,胆甾相的这种色温效应可以用来测量表面温度。例如在人体皮肤上涂上一层胆甾相液晶,由于色温效应可以得到皮肤表面的热谱图,从而帮助医生诊断血管疾病和乳腺癌等。因此在合适的温度下,常常可以看到从胆甾相液晶中布拉格反射出来的光。实用中,液晶温度显示器的原理,就是利用调配好的一系列

胆甾相液晶，使得当温度改变时，这些胆甾相液晶的螺距依次进入可见光区，人们便观察到布拉格反射光。

当然，胆甾相液晶的应用远不止于温度显示器。扭曲与超扭曲向列相液晶显示都有手性分子加入。用聚合物网络稳定液晶结构以及多稳态液晶显示，也是利用的胆甾相液晶。胆甾相液晶的旋光性、选择性光散射和圆偏振光二色性等光学性质，就是由这种特殊的螺旋结构引起的，它的光学性质与近晶相和向列相液晶有所不同，具有负的双折射性质。

综上所述，液晶大致可分为近晶相、向列相和胆甾相三大类，各种类型的液晶具有不同的结构和性质。由于热致各向异性的液晶物质的特殊稳定的温度范围在室温以上，只有这类液晶才能作为显示器件的材料。由以上可知，液晶的分子排列并不像晶体结构那样牢固，所以容易受到电场、磁场、温度、应力以及吸附杂质等外部刺激的影响，因而很容易使其各种光学性质发生变化。液晶的这种作用力微弱的分子排列，正是液晶能开拓出目前所见到的广泛应用的关键条件。

1.2 液晶的化学结构

液晶化合物具有的物理、化学性质是与它的分子结构密切相关的。研究证明，分子的刚性、线型、反式构型、液晶分子中所含偶极矩的大小和方向，分子的极化各向异性和共轭作用等因素，都明显地影响液晶性质。

1.2.1 液晶分子的化学结构和要求

一般认为要呈现液晶相，该化合物的分子结构必须满足下述要求：

- (1) 几何形状上液晶分子应是各向相异的，分子的长径比(L/D)必须大于4。
- (2) 液晶分子长轴应不易弯曲，要有一定的刚性。因而常在分子的中央部位引进双键或叁键，形成共轭体系，得到刚性的线型结构或者使分子保持反式构型，以获得线状结构。
- (3) 分子末端含有极性或可极化的基团。通过分子间电性力、色散力的作用，使分子保持取向有序。

分子的几何形状是形成液晶的必要条件。为使液晶分子长度比宽度大许多倍，成为棒状分子，合成时总是采用1,4-对位取代结构的化合物。反式构型也可使分子呈线型结构，呈现液晶态。顺式构型分子呈弯曲态，没有液晶相出现。片状分子不利于液晶态的形成，因此其中只有极少数的化合物能形成单变液晶。

如果扩大中心部分成为刚性盘状或椭圆状核心，再同与之相适应的柔性侧链匹配，也可使其紧密堆叠起来形成新的盘状液晶。这些盘状分子二维有序，呈现向列相、胆甾相、柱状相，但是没有近晶相。

中心桥键是构成液晶的重要条件，但无中心桥键也能构成液晶。液晶分子中所含的环，可以是苯环、脂环、杂环和稠环。末端基团也是构成液晶不可缺少的部分，它是柔软易弯曲的基团。

1.2.2 液晶分子的化学结构和性质的关系

液晶的性质，包括稳定性、相变规律性，都取决于液晶分子结构。研究二者的关系，对新型液晶材料的合成和应用都具有指导意义。液晶分子的化学结构对液晶稳定性，包括化学稳定