



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604649 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210046752. 2

(22) 申请日 2012. 02. 27

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 宣丽 彭增辉 刘永刚 姚丽双
胡立发 曹召良 穆全全 李大禹
夏明亮 杨程亮 鲁兴海

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210
代理人 南小平

(51) Int. Cl.

C09K 19/44 (2006. 01)

G02F 1/1333 (2006. 01)

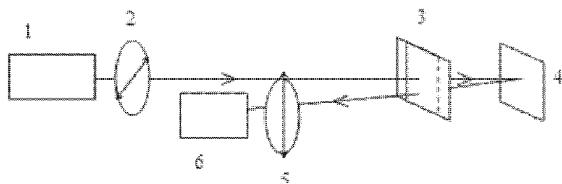
权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

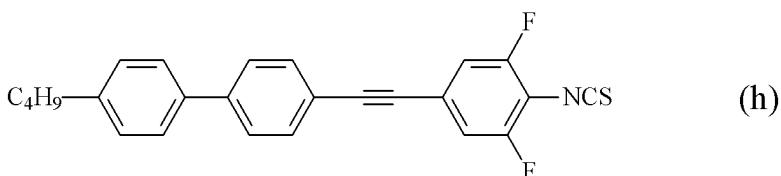
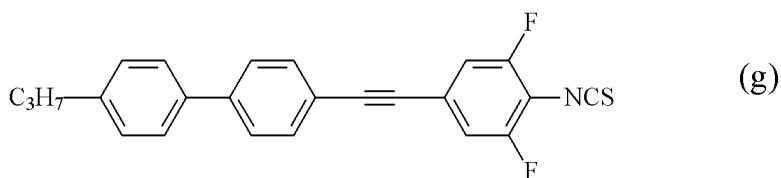
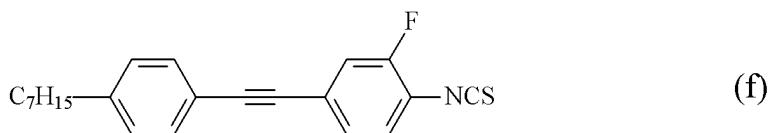
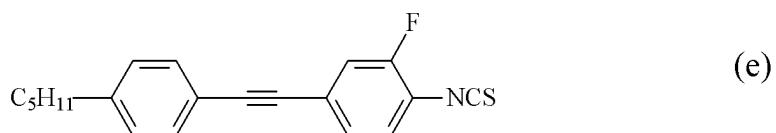
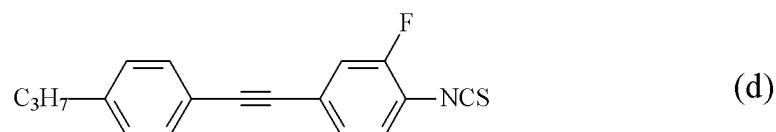
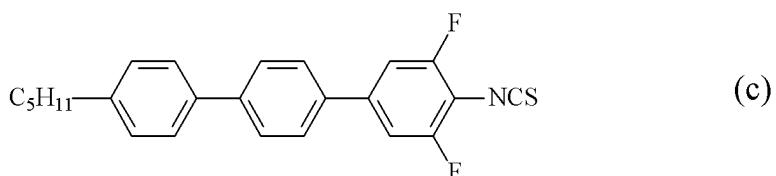
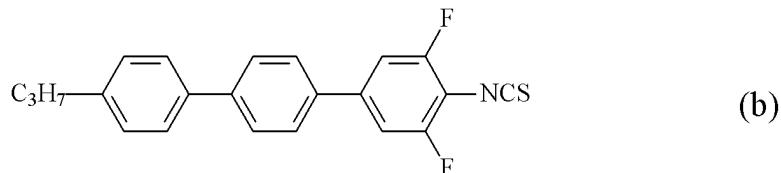
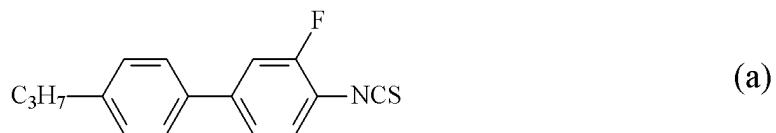
用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料及制备方法

(57) 摘要

本发明属于液晶材料制备领域，涉及一种用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料及制备方法。其特征是将烷基联苯基异硫氰酸酯、烷基三联苯基异硫氰酸酯、烷基二苯乙炔基异硫氰酸酯、烷基苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯等八种化合物按照一定的重量百分比进行混配，加热混合均匀后得到 Δn 值为 $0.30 \sim 0.45$ 、低粘度的宽温向列相液晶；将获得的液晶材料制成反射式平行排列的液晶盒，相当于单像素液晶波前校正器；其中液晶层厚度控制在 $1.6 \mu m \sim 2.0 \mu m$ ，保证位相调制量大于一个波长 $785nm$ ；在 $5V$ 电压驱动下，一个波长位相调制量的响应时间为 $2.4ms \sim 2.5ms$ 。



1. 一种用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料，其特征为快速响应液晶材料中包含(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) 八种化合物，分子式分别为：



上述 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h) 八种化合物的重量百分比为：(a) 3%~8%，(b) 6%~10%，(c) 5%~9%，(d) 10%~15%，(e) 31%~36%，(f) 20%~25%，(g) 5%~10%，(h) 5%~10%；

上述液晶材料的 Δn 为 0.30~0.45，其向列相液晶的温度范围至少为 0°C~70°C。

2. 根据权利要求 1 所述的用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料，其特征为制成反射式平行排列的液晶盒，其中液晶层厚度控制在 1.6 μm~2.0 μm 时，位相调制量能够大于

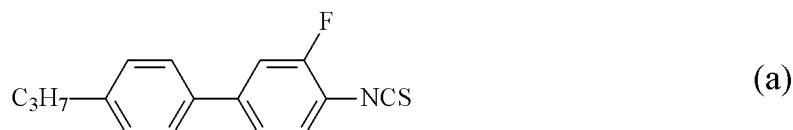
一个波长 $\lambda = 785\text{nm}$, 在 5V 电压驱动下, 1λ 位相调制量的响应时间为 $2.4\text{ms} \sim 2.5\text{ms}$ 。

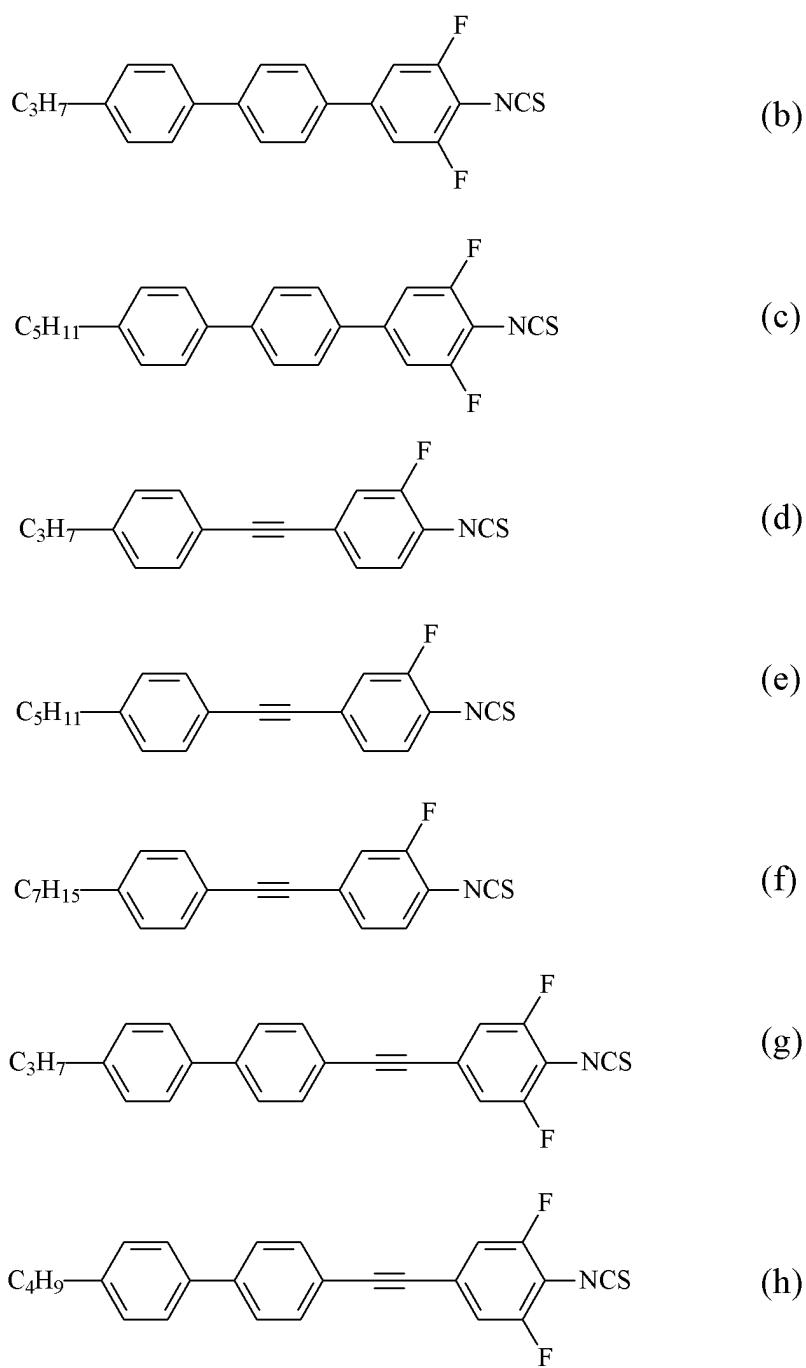
3. 根据权利要求 1、2 所述的用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料, 其特征为上述八种化合物混合配方的重量百分比为 :

(a) 5%, (b) 8%, (c) 7%, (d) 11%, (e) 33%, (f) 22%, (g) 7%, (h) 7%; 按这个混合配方获得的液晶材料, 其 Δn 为 0.34、向列相温度范围为 $-5^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$;

制成液晶平行取向的反射式液晶盒, 液晶层厚 $1.9\mu\text{m}$; 入射光波长为 785nm 、5V 电压驱动时, 1λ 位相调制量的响应时间为 2.4ms 。

4. 一种用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料的制备方法, 其特征是 : 将以下八种化合物





混合,在 50℃~70℃下加热搅拌,直至形成均一的液晶混合物。

用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于液晶材料制备技术领域,涉及液晶波前校正器中的液晶材料,是一种快速响应液晶材料及制备方法,具体地说是用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料及制备方法。

背景技术

[0002] 光波前自适应校正系统的功能是对入射光的畸变波前进行实时补偿校正,得到理想的光学成像。

[0003] 基于向列相液晶材料的液晶波前校正器,采用成熟的微电子技术制备工艺,具有高像素密度的特点,不但校正精度高,而且可以利用相息图技术校正波前,只需要 1λ (λ 为被调制光的波长) 的绝对位相调制量,就可以校正深度为 10λ 的畸变波前 [Cao Z., Xuan L., Hu L., Liu Y., and Mu Q., Opt. Express 13, 5186 (2005)]。因此使用液晶波前校正器的自适应光学系统在大口径望远镜成像领域具有很大的应用潜力。但是向列相液晶器件的响应速度通常较慢,尤其是位相调制量达到 785nm 的时候响应时间长于 6ms,但大气自适应光学要求波前校正器的速度要 $10 \sim 20$ 倍于大气湍流的变化频率,而大气湍流的变化频率主要在 $30\text{Hz} \sim 60\text{Hz}$ 之间,因此液晶器件的响应时间须短于 2.5ms。若器件响应速度更快,自适应校正后的光波前畸变残余量就会更小,经过自适应校正的光学系统成像效果会更好。

[0004] 液晶波前校正器的工作原理为:被调制的偏振光垂直入射到液晶器件,且偏振电矢量方向与液晶分子的排列方向平行,当对液晶器件施加从低到高的驱动电压时,液晶分子会发生从平行到垂直于基板的转动,从而表现出不同的折射率,即可以获得从 0 到 $\Delta n d$ 的相对光程差 (Δn 为液晶材料最大的各向异性折射率差, d 为液晶层厚度),据此制成液晶波前校正器,它的最大位相调制量即为 $\Delta n d$ 。液晶分子在不同电压下重新排列的时间称为响应时间。当电压升高时,液晶分子在电场驱动下趋向于垂直基板排列;当电压降低时,液晶分子依靠自身的弹性力从趋向垂直于基板排列转为趋向平行基板排列;通常液晶的弹性力小于电场的作用力,故后过程的响应时间一般比前过程长,所以将液晶波前校正器的响应时间定义为,撤去强电场后液晶分子依靠自身的弹性力从垂直于基板排列转向平行基板排列,当 $\Delta n d$ 变化了一个波长时所经历的时间即为液晶波前校正器的响应时间。液晶波前校正器的响应时间由液晶材料的性质所决定。所以,人们在制备液晶波前校正器时应采用快速响应的液晶材料。

[0005] 国际上,人们曾提出利用铁电液晶材料和双频液晶材料来实现高速波前校正。但是,铁电液晶位相调制量小,无法满足校正量的要求;双频液晶存在驱动电压高、超过大规模集成电路载荷的问题,使得器件分辨率很难做高。因此,它们都不适用于液晶波前校正器。

[0006] 在液晶显示器应用中,人们曾提出多种快速响应的液晶化学结构和混合配方 [雷艳蓉, 朱霞, 张宏伟等, TN 型快速响应液晶组合物, 中国专利, 公开号 :CN101928568A]。但这些显示用快速液晶材料并不适于制备液晶波前校正器,因为显示用的液晶材料需要宽视

角,因此 $\Delta n < 0.1$,而波前校正器必须具有 1λ (λ 为被调制光的波长) 的调制量,通常被调制光为近红外光波段,这里以 $\lambda \sim 785\text{nm}$ 为例,采用反射式器件,即要 $2\Delta n d > 785\text{nm}$,如果 $\Delta n < 0.1$,则液晶层的厚度 $d > 3.9\mu\text{m}$,而响应时间与 d^2 成正比 [王新久,液晶光学和液晶显示,科学出版社,2006 年第一版],通常 $d > 3\mu\text{m}$ 器件就会失去快速响应性能。因此,用于液晶波前校正器的液晶材料通常要 $\Delta n > 0.3$ 。

[0007] 商品化的高 Δn 液晶材料有腈基联苯,腈基三联苯,二苯基炔结构的化合物,这些液晶材料的旋转粘度较大,响应时间一般在 10ms 以上,甚至长于 30ms ,也不符合液晶波前校正器的要求。因此,液晶波前校正器中的液晶材料必须同时具有高 Δn 和低粘度两种特性。

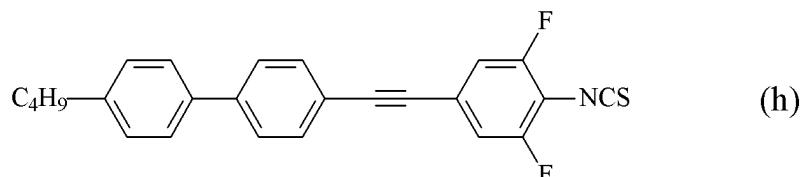
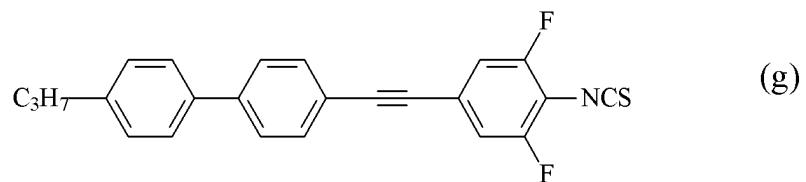
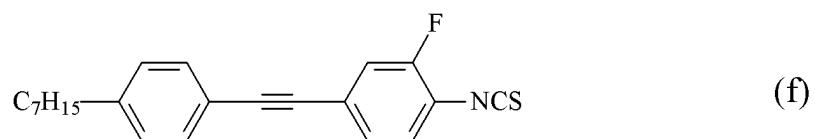
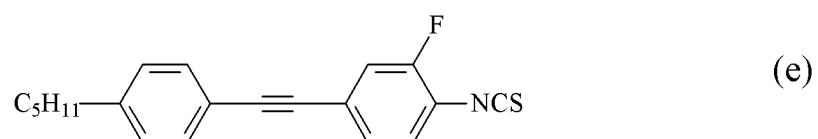
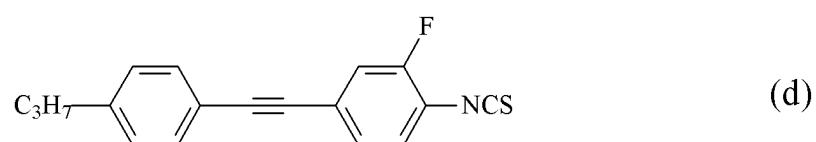
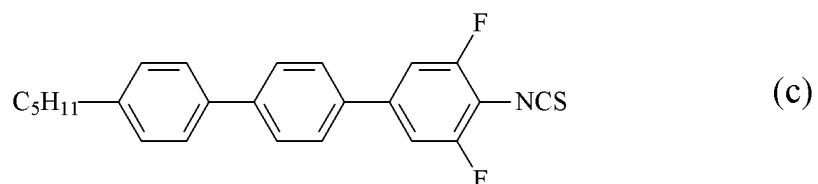
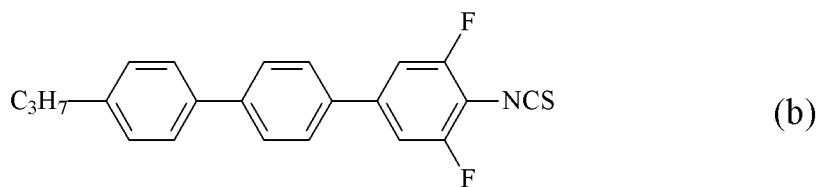
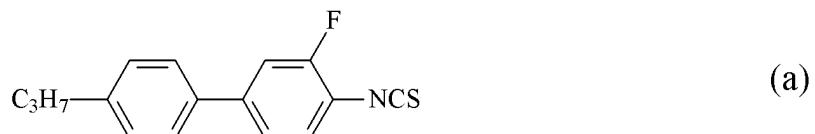
[0008] 美国的 Wu S 等提出液晶分子中含有二苯基乙炔和异硫氰酸酯基团可获得高 Δn 和低粘度,并给出了一些液晶材料的基本化学结构 [Gauza S., Wen C., Wu B., Wu S. et al. Liquid Crystals, 2006, 33(6) :705-710 ;Wu S., Chai Z., US Patent, 6,838,017],但在这些论文和专利中并未给出液晶混合物的组成和配比,也未提及此材料在 1λ 即 785nm 位相调制量下的响应时间,根据他们在文献中公布的参数估算,此液晶材料用于反射式液晶波前校正器, 1λ ($\lambda = 785\text{nm}$) 位相调制量下的响应时间应略大于 3ms ,还不能满足液晶波前校正器的要求。

发明内容

[0009] 本发明为了克服现有液晶材料的不足,实现反射式液晶波前校正器在 1λ ($\lambda = 785\text{nm}$) 位相调制量下的快速响应,提出了一种高 Δn 和低粘度液晶材料的组成配比,目的是提供一种用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料及制备方法。

[0010] 本发明的液晶配方中含有一种烷基联苯基异硫氰酸酯、两种烷基三联苯基异硫氰酸酯、三种烷基二苯乙炔基异硫氰酸酯、两种烷基苯基二苯乙炔基异硫氰酸酯,共八种液晶化合物。这八种化合物的分子式为 :

[0011]



[0012] 上述 8 种化合物纯度大于 99.5%，按如下质量百分比混合：(a) 3%～8%，(b) 6%～10%，(c) 5%～9%，(d) 10%～15%，(e) 31%～36%，(f) 20%～25%，(g) 5%～10%，(h) 5%～10%；将混合物放入硼硅玻璃器皿中，置于电磁搅拌的水浴加热槽中，50℃～70℃恒温搅拌 1 小时～1.5 小时，直至所有的固体物完全溶解，形成均一的液晶混合物。

[0013] 按照上述制备方法形成的液晶混合物,至少在0℃～70℃温度范围为向列相液晶,Δn值为0.30～0.45。

[0014] 用本发明的液晶材料制成反射式平行排列的液晶盒,相当于单像素液晶波前校正器;其中液晶层厚度控制在1.6μm～2.0μm,保证位相调制量大于785nm;可以检测到所制作的液晶盒饱和驱动电压小于5V;在5V电压的驱动下,1λ位相调制量的响应时间为2.4ms～2.5ms。

附图说明

[0015] 图1为液晶响应时间的测试光路图。其中1为激光器,2为起偏器,3为液晶盒,4为反射镜,5为检偏器,6为光探测器。

[0016] 图2为本发明的液晶S1的响应曲线以及1λ位相调制量下响应时间的截取方法。

具体实施方式

[0017] 为了更清楚理解本发明,下面结合实施方式对这种用于液晶波前校正器的快速响应液晶材料及制备方法进行详细说明。

[0018] 分别合成上述八种化合物(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)各10g,用高效液相色谱法(HPLC)测定每种化合物的纯度均大于99.5%。

[0019] 实施例1

[0020] 按照混合物的重量百分比:(a)5%, (b)8%, (c)7%, (d)11%, (e)33%, (f)22%, (g)7%, (h)7%,用分析天平从合成的(a)化合物中称取0.0500g、(b)化合物中称取0.0800g、(c)化合物中称取0.0700g、(d)化合物中称取0.1100g、(e)化合物中称取0.3300g、(f)化合物中称取0.2200g、(g)化合物中称取0.0700g、(h)化合物中称取0.0700g。将称取的八种化合物放入一个容积5mL的硼硅玻璃试剂瓶中,加入长度5mm的聚四氟乙烯搅拌子,盖好具有聚四氟乙烯密封内垫的瓶盖;将试剂瓶置于60℃水浴中,电磁搅拌1小时,所有的固体物均溶解,获得了目标液晶材料,称作液晶S1。

[0021] 检测液晶S1的物理特性:

[0022] (1) 向列相温度范围

[0023] 采用差热分析仪检测:用注射器取3.0mg液晶S1,注入差热分析仪的样品坩埚中,对该样品进行-10℃～250℃之间的差热扫描,升温速率10℃/min。在获得的图谱中可看到两个明显的吸热峰,应该分别为液晶S1的熔点与清亮点,通过仪器软件给出每个峰的温度,分别为-5.0℃和110.5℃。再在干净的玻片上滴一滴液晶S1,在偏光显微镜下室温观看织构,看到典型的四刷织构,说明是向列相,从而断定液晶S1的向列相温度范围为-5℃～110℃。

[0024] (2) Δn的测量结果

[0025] 取两片洗净的25mm×20mm×1.1mm的ITO玻璃基板,ITO表面侧涂敷聚酰亚胺PI(RN-1199,Nissan公司)取向膜[取向膜的涂敷方法见,高鸿锦,董友梅,液晶与平板显示技术,北京邮电大学出版社,2008年5月第二版];对两片带有PI膜的基板做反平行摩擦取向处理,制成能使液晶S1平行取向的空盒,两基板间隙为1.9μm;在室温下向空盒注入液晶S1,形成具有位相电调制能力的单像素液晶盒。将该液晶盒置于法国JY公司的椭圆偏

振光谱仪上,环境温度 35℃,测定液晶 S1 的 Δn 为 0.34。

[0026] (3) 响应时间

[0027] 测试光路如图 1,其中 1 为波长 785nm 的激光器,2 为透光轴垂直于纸面的起偏器,3 为“(2)”中所述的液晶盒,4 为平面反射镜,5 为透光轴平行于纸面的检偏器,6 为光探测器。光探测器 6 与示波器连接,液晶盒 3 与信号发生器连接。从激光器 1 中发出的激光通过起偏器 2,使透过的激光偏振方向也垂直于纸面,然后近似垂直入射液晶盒 3,液晶盒 3 的摩擦方向即液晶 S1 取向方向与起偏器 2 的透光轴成 45 度角,使入射激光在液晶盒 3 中产生等强度的 o 光和 e 光,通过液晶盒 3 后 e 光位相落后 o 光 $1.9 \mu m \times 0.34 = 646nm$;液晶盒 3 后 5cm 处放置平面反射镜 4,使反射光线再次通过液晶盒 3,令入射与反射光夹角为 3 度,角平分线为反射镜 4 的法线;液晶盒 3 与平面反射镜 4 组合在一起相当于反射式液晶器件,可使 e 光与 o 光的位相差加倍,为 $646nm \times 2 = 1292nm$,对应 1.6λ 的位相调制量;反射光束通过液晶盒 3 后依据 e 光与 o 光的位相差形成长轴在特定方向上的椭圆光,通过检偏器 5 产生相应的光强,到达光探测器 6。

[0028] 检测时对液晶盒 3 施加 $\pm 5V$ 、1000Hz 的方波电压,使液晶分子在这一强电场驱动下从平行基板排列转向垂直于基板排列,此时通过液晶层的光只有 o 光;然后撤去电压,液晶分子依靠自身的弹性力又从垂直于基板排列转向平行基板排列,过程中 e 光的强度迅速增加,且 e 光与 o 光的位相差不断加大,输出光强也随时间变化;示波器通过光探测器 5 记录了光强随时间变化的曲线,即液晶 S1 的响应曲线,如图 2 所示,从响应曲线的起始点即拐点画一条平行横坐标轴的直线,这条直线相继两次与响应曲线相交,到第二个交点响应曲线正好完成一个类正弦波,截取这个类正弦波所对应的时间即为 1λ 位相调制量的响应时间。结果表明,液晶 S1 在 $1.9 \mu m$ 液晶盒中 1λ 位相调制量的响应时间为 2.4ms。

[0029] 实施例 2

[0030] 按照混合物的重量百分比:(a)3%, (b)7%, (c)6%, (d)11%, (e)33%, (f)22%, (g)9%, (h)9%,用分析天平从合成的(a)化合物中称取 0.0300g、(b)化合物中称取 0.0700g、(c)化合物中称取 0.0600g、(d)化合物中称取 0.1100g、(e)化合物中称取 0.2200g、(f)化合物中称取 0.3300g、(g)化合物中称取 0.0900g、(h)化合物中称取 0.0900g。将称取的八种化合物放入一个容积 5mL 的硼硅玻璃试剂瓶中,加入长度 5mm 的聚四氟乙烯搅拌子,盖好具有聚四氟乙烯密封内垫的瓶盖;将试剂瓶置于 60℃水浴中,电磁搅拌 1 小时,所有的固体物均溶解,获得了目标液晶材料,称作液晶 S2。

[0031] 检测液晶 S2 的物理特性:

[0032] (1) 向列相温度范围

[0033] 按照实施例 1 的测试方法,测得液晶 S2 的向列相温度范围为 0℃~120℃。

[0034] (2) Δn 的测量结果

[0035] 按照实施例 1 的测试方法,测得液晶 S2 的 Δn 为 0.35。

[0036] (3) 响应时间

[0037] 按照实施例 1 的测试方法,制成液晶层厚为 $1.8 \mu m$ 的液晶盒,位相调制量为 $1.8 \mu m \times 0.35 \times 2 = 1260nm$,对应 1.6λ ;测得液晶 S2 在 $1.8 \mu m$ 液晶盒中 1λ 位相调制量的响应时间为 2.4ms。

[0038] 实施例 3

[0039] 按照混合物的重量百分比 : (a) 6%, (b) 8%, (c) 7%, (d) 12%, (e) 34%, (f) 23%, (g) 5%, (h) 5%, 用分析天平从合成的 (a) 化合物中称取 0.0600g、(b) 化合物中称取 0.0800g、(c) 化合物中称取 0.0700g、(d) 化合物中称取 0.1200g、(e) 化合物中称取 0.3400g、(f) 化合物中称取 0.2300g、(g) 化合物中称取 0.0500g、(h) 化合物中称取 0.0500g。将称取的八种化合物放入一个容积 5mL 的硼硅玻璃试剂瓶中, 加入长度 5mm 的聚四氟乙烯搅拌子, 盖好具有聚四氟乙烯密封内垫的瓶盖; 将试剂瓶置于 60℃水浴中, 电磁搅拌 1 小时, 所有的固体物均溶解, 获得了目标液晶材料, 称作液晶 S3。

[0040] 检测液晶 S3 的物理特性 :

[0041] (1) 向列相温度范围

[0042] 按照实施例 1 的测试方法, 测得液晶 S3 的向列相温度范围为 -10℃ ~ 107℃。

[0043] (2) Δn 的测量结果

[0044] 按照实施例 1 的测试方法, 测得液晶 S3 的 Δn 为 0.33。

[0045] (3) 响应时间

[0046] 按照实施例 1 的测试方法, 制成液晶层厚为 2.0 μm 的液晶盒, 位相调制量为 $2.0 \mu\text{m} \times 0.33 \times 2 = 1320\text{nm}$, 对应 1.7λ ; 测得液晶 S3 在 2.0 μm 液晶盒中 1λ 位相调制量的响应时间为 2.5ms。

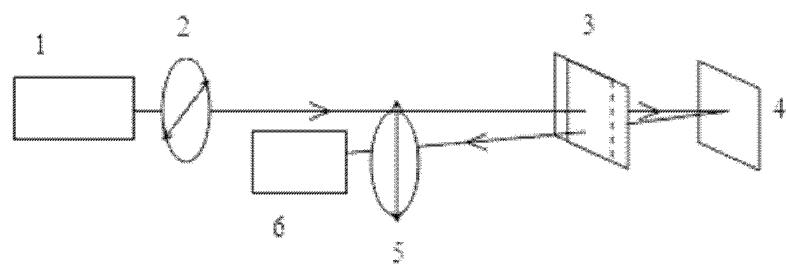


图 1

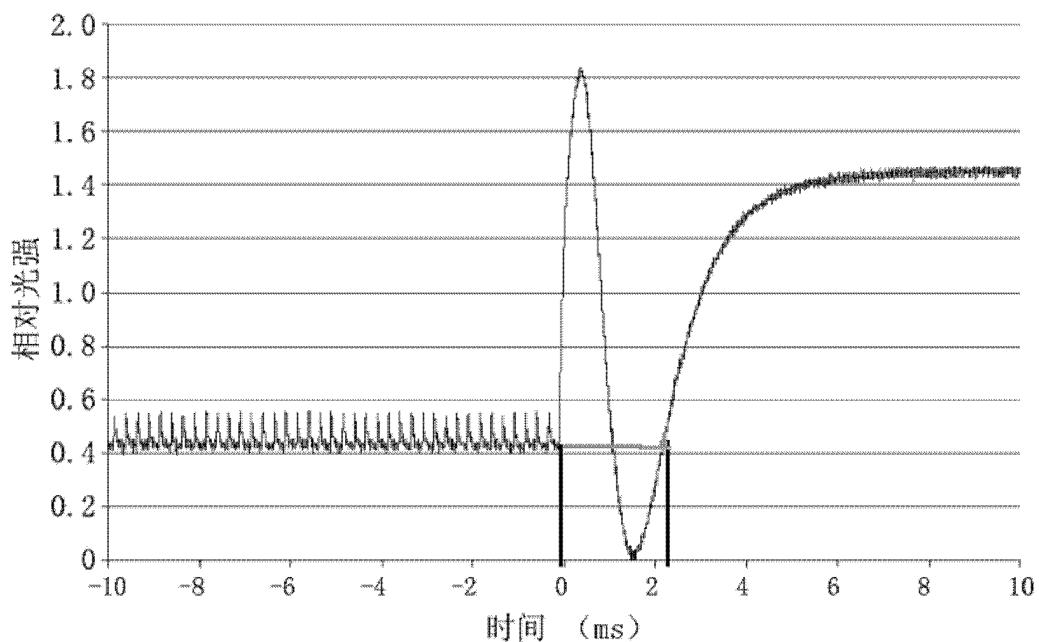


图 2