

Development of Fundamental Technologies
for Smart Electro-Optical Components
Using Polymer Stabilized Blue Phase Liquid Crystals

Ontwikkeling van fundamentele technologieën
voor slimme elektro-optische componenten
gebruikmakende van polymeergestabiliseerde 'Blue Phase' vloeibare kristallen

Pankaj Joshi

Promotoren: prof. dr. ir. H. De Smet, prof. dr. P. Dubruel
Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van
Doctor in de Ingenieurswetenschappen: Fotonica

Vakgroep Elektronica en Informatiesystemen
Voorzitter: prof. dr. ir. R. Van de Walle
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur
Academiejaar 2015 - 2016



Samenvatting

In 1888 zag de Oostenrijkse botanist Friedrich Reinitzer dat de stof die hij aan het onderzoeken was zich vreemd gedroeg als men met de temperatuur speelt: cholesteryl benzoaat bleek een tussenliggende fase tussen de isotrope fase en de vaste kristalfase te hebben. Na het nodige onderzoek door Reinitzer en zijn collega's kreeg deze tussenliggende fase de naam 'vloeibaar kristal'. Deze vloeibare kristallen ontketenden een koortsachtige reeks onderzoeksactiviteiten, gedreven door hun rol bij het maken van elektronische beeldschermen (LCD, Liquid Crystal Display). Ondertussen zijn vloeibare kristallen ook economisch zeer belangrijk geworden: na meer dan een eeuw onderzoek is deze industrie meer dan 100 miljard US dollar waard. Vloeibare kristallen vind je tegenwoordig overal: denk maar aan televisies, beeldschermen voor mobiele telefoons, polshorloges en dergelijke meer.

De eerste commercieel beschikbare LCD-beeldschermen gebruikten vloeibaar kristal in de gedraaide nematische (TN, Twisted Nematic) modus. Beeldschermen met vloeibaar kristal in deze modus hebben als belangrijkste kenmerken dat deze zeer helder zijn en voldoende snel kunnen schakelen. Een niet te onderschatten nadeel van deze beeldschermen is echter de verminderde beeldkwaliteit wanneer de gebruiker niet loodrecht naar het scherm kijkt. De oorzaak van deze degradatie is de hoek-afhankelijkheid van de dubbelbreking van de vloeibare kristallaag. Diverse nieuwe modi voor vloeibare kristallen werden onderzocht zoals het multi-domein TN vloeibaar kristal, het oppervlaktegestabiliseerd ferroelektrisch vloeibaar kristal, het antiferroelektrisch vloeibaar kristal, optisch gecompenseerde dubbelbreking en zo meer. Alhoewel deze modi geen problemen hebben met een beperkte kijkhoek vertonen ze allemaal hun eigen gebreken en zijn ze er niet in geslaagd om commerciële successen te boeken.

Het was de in-het-vlak-schakelende (IPS, In-plane Switching) modus, waarin positieve diëlektrische anisotrope moleculen schakelen in het vlak evenwijdig aan het substraat, die uiteindelijk de problemen met de beperkte kijkhoek achter zich kon laten. De franjeveld-schakelende modus is een andere geavanceerde modus die eveneens het probleem van de kijkhoek oplost. Daarnaast verbetert deze modus ook de doorlaat-eigenschappen van het vloeibaar kristal,

wat een beperking was voor de in-het-vlak schakelende modus.

De verticaal-uitgelijnde vloeibaar kristalmodus gebruikt negatieve diëlektrische anisotropische vloeibare kristallen die loodrecht uitgelijnd staan op het substraat. Deze modus heeft inherent een grote afhankelijkheid van de kijkhoek, maar met de multi-domein en gepatroneerde varianten lukt het toch om een grote kijkhoek te behalen.

De vloeibare kristalmodi die eerder besproken werden hebben last van slechte prestaties bij bewegende beelden, voornamelijk door de langzame moleculaire beweging van de vloeibaar kristalmoleculen. Dit probleem werd aangepakt door het ontwikkelen van gesofisticeerde aansturingmethoden en door de ontwikkeling van betere vloeibaar kristalmoleculen met lage viscositeit. Iedere vooruitgang in de vloeibare kristalindustrie wordt ondersteund door de technologische groei, de synthese van nieuwe vloeibare kristalmaterialen en verbeterd ontwerp. In dit kader zijn de polymeergestabiliseerde 'blue phase' vloeibare kristallen naar voren gekomen als een uitstekend kandidaat-materiaal voor de vloeibaar kristal beeldschermen van de toekomst. Polymeergestabiliseerde vloeibare kristallen kunnen schakelen in minder dan een milliseconde, hebben geen aligeringslagen nodig en hebben een grote tolerantie voor onregelmatige celafstanden. Dit vereenvoudigt het productieproces voor het beeldscherm en laat toe om de kostprijs te drukken.

Het is interessant om op te merken dat deze meest recente vooruitgang op het gebied van de 'blue phase' vloeibare kristallen het verhaal terugbrengt naar 1888, wanneer Renitzer voor het eerst beschreef dat hij deze soort vloeibare kristallen had waargenomen. De 'blue phase' chirale vloeibare kristallen bestaan in een zeer beperkt temperatuurbereik van een paar graden Celsius tussen de isotrope en de cholesterische fase. Deze inherente beperking tot een klein temperatuurbereik heeft niet alleen het bestuderen van de 'blue phase' bemoeilijkt, maar heeft eveneens verhinderd dat deze gebruikt werden in elektro-optische toepassingen. In 2002 hebben Kikuchi et al. succesvol aangetoond dat het mogelijk is om het temperatuurbereik te vergroten door polymeerstabilisatie. In 2008 heeft Samsung Electronics het eerste prototype gepresenteerd van een beeldscherm dat gebruik maakt van polymeergestabiliseerde 'blue phase' vloeibare kristallen.

Naarmate de beeldschermindustrie volwassen werd hebben de conventionele vloeibare kristallen toepassingen gevonden in een brede waaier van diverse domeinen zoals afstembare lasers, spatiale lichtmodulatoren, schakel-

bare vensters, afstembare optische filters en biosensoren, om er maar een paar te noemen. De 'blue phase' is hierin geen uitzondering. De hier voorgestelde studie rond polymeergestabiliseerde 'blue phase' vloeibare kristallen moet in deze context gezien worden. Deze thesis is het resultaat van gecoördineerde inspanningen om fundamentele eigenschappen te begrijpen, om reeds lang bestaande problemen aan te pakken en om nieuwe methodes te ontdekken om de elektro-optische eigenschappen van de polymeergestabiliseerde 'blue phase' vloeibare kristallen te verbeteren.

Zoals hierboven reeds vermeld laat polymeerstabilisatie toe om het temperatuurbereik van de 'blue phase' uit te breiden van een paar graden Celsius tot tientallen graden Celsius. We hebben evenwel al snel ontdekt dat de polymeergestabiliseerde proefstukken enkele ongewenste kenmerken ontwikkelen die het licht sterk verstrooien en een ernstige bedreiging vormen voor de stabiliteit van polymeergestabiliseerde 'blue phase' op lange termijn.

De mogelijke oorzaken werden grondig onderzocht, en het werd aangetoond dat de kristallisatie van de chirale dopant verantwoordelijk was voor de defecten. Chirale dopanten zijn optisch actieve componenten die een twist induceren in nematische vloeibare kristallen. De effectiviteit van deze chirale dopanten om twist te induceren is gekarakteriseerd door de helical twisting power value. We losten het probleem op door de chirale dopant met een relatief lage helical twisting power te vervangen door een chirale dopant met een drie keer hogere helical twisting power. Hierdoor verkregen we polymeergestabiliseerde 'blue phase' die echt stabiel was en vrij van defecten gedurende een zeer lange tijd.

Nadat het probleem van de langetermijnstabiliteit van de baan was hebben we de invloed van de aligneringslagen op de 'blue phase' nader bestudeerd. Om het effect van de aligneringslagen te begrijpen hebben we het verloop van de Bragg reflecties van 'blue phase' over temperatuur, zowel tijdens het opwarmen als tijdens het afkoelen, bestudeerd in cellen met en zonder aligneringslagen. We ontdekten dat de aligneringslagen een diepgaande selectieve invloed hebben op een van de beide kubische 'blue phases'. In BPII verschoof de piek voor de Bragg reflectie van 338 nm naar 486 nm door de invloed van de aligneringslagen, terwijl in BPI er geen spoor was van een dergelijke verschuiving. Deze studie beantwoordt hoe de aligneringslagen de 'blue phases' beïnvloeden, maar laat de vraag naar 'waarom' open. Voorafgaand onderzoek naar de mogelijke richtingen voor verder onderzoek wordt eveneens besproken.

Tot slot pakken we het probleem aan van de beperkte haalbare wijziging

in brekingsindex in polymeergestabiliseerde 'blue phase' vloeibare kristallen. Macroscopisch gezien is polymeergestabiliseerde 'blue phase' isotroop. BPI en BPII hebben respectievelijk kubisch ruimtelijk gecentreerde en primitief kubische structuren, waardoor de laagst aanwezige niet-lineariteit van de derde orde is (Kerr effect). Hierdoor wordt anisotropie geïnduceerd door het extern aangelegde elektrisch veld, waardoor de optische as in de richting van het veld ligt. In de modus met een geschakeld verticaal veld, waarin het licht zich voortplant loodrecht op de cel met vloeibaar kristal (om het gedrag onafhankelijk te maken van de polarisatie van het licht) is de verandering van de brekingsindex beperkt tot een derde van de dubbelbreking geïnduceerd door het Kerr effect. In de meeste vloeibare kristallen blijkt hierdoor de verandering in brekingsindex beperkt te zijn tot < 0.01 . Voor diverse toepassingen buiten het domein van de beeldschermen is deze verandering in brekingsindex niet voldoende. We hebben een manier om een verhoogde wijziging in brekingsindex te bekomen voorgesteld en experimenteel aangetoond door het aanmaken van 'blue phase' met een exotische klasse van vloeibare kristallen, zijnde dubbele frequentie vloeibare kristallen. Dubbele frequentie vloeibare kristallen tonen een positieve dielektrische anisotropie voor frequenties lager dan een kritische frequentie en een negatieve dielektrische anisotropie voor frequenties hoger dan deze frequentie. De conventionele methode voor het aanmaken van 'blue phase' mislukte voor de dubbele frequentie vloeibare kristallen, waardoor het nodig was om een techniek met een mal te ontwikkelen. In deze techniek wordt het polymeernetwerk van een polymeergestabiliseerde 'blue phase' gebruikt als een mal, die de vloeibare kristallen in de 'blue phase' dwingt. Deze strategie bleek zijn vruchten af te werpen en de 'blue phase' van de dubbele frequentie vloeibare kristallen bleek bij het karakteriseren de theoretisch verwachte verandering in brekingsindex te vertonen.

De hierboven beschreven technologieën leggen de basis voor een toekomst waarin we allerlei intelligente elektro-optische componenten gebaseerd op polymeergestabiliseerde 'blue phase' vloeibare kristallen buiten het domein van de beeldschermen kunnen realiseren.

Summary

The journey that began with the observation of peculiar melting behaviour of cholesteryl benzoate by the Austrian botanist Friedrich Reinitzer in the year 1888, has come a long way. This intermediate state that exists between isotropic state and solid crystalline state in certain compounds was called *Liquid Crystals*. The possibility of using liquid crystals in realizing electronic displays, started a frenzy of hectic research activities. The liquid crystal display industry today is worth more than 100 billion US dollars and is the culmination of research which started more than a century ago. Liquid crystal displays have become virtually ubiquitous and have penetrated every aspect of modern human life viz. televisions, mobile phone displays, wrist watches et cetera.

The first mode of liquid crystal display to be commercialized was the twisted nematic mode. This widely used mode offered good brightness and acceptable switching times. However it suffered from a serious weakness which was the degradation of image quality for off-axis viewing angles. The cause of this degradation is the angle dependence of birefringence of the liquid crystal layer. Several new modes were explored viz. multi-domains twisted nematic, surface stabilized ferroelectric liquid crystal, antiferroelectric liquid crystal, optically compensated birefringence et cetera. Although these modes didn't suffer from narrow viewing angle problem, but each of these modes had their own shortcomings and could not succeed commercially.

It was the in-plane switching mode, in which positive dielectric anisotropic molecules switch in plane parallel to substrate, which successfully solved the issue of narrow viewing angles. Fringe field switching mode is yet another advanced mode which solves the viewing angle problem and also enhances the transmission of the liquid crystal cell, which was a limitation in in-plane switching mode. The vertically aligned liquid crystal mode uses negative dielectric anisotropy liquid crystals aligned normal to the substrate. Inherently this mode has large viewing angle dependence, but its multi-domain and patterned counterparts have wide viewing angles.

The above discussed liquid crystal display modes suffered from poor moving image performance, primarily due to slow molecular motion of liquid crystal molecules. This problem has been attacked by developing sophisticated driving

schemes and by the development of better liquid crystal molecules with low viscosity. Every advancement in the liquid crystal display industry is backed by the technological growth, synthesis of new liquid crystal materials and improved designs. It is in this framework, the polymer stabilized blue phase liquid crystals have emerged as a prominent candidate material for the future liquid crystal displays. Polymer stabilized liquid crystal mode offers sub-millisecond switching times, does not require alignment layers and is forgiving to cell gap inhomogeneities, which simplifies the display production process and hence saves money.

It is interesting to note that the latest advancement in the form of blue phase liquid crystals, takes the story back to 1888 when Reinitzer described having observed blue phases for the first time. Blue phase of chiral liquid crystals exists in a very narrow temperature range of few degree Celsius between isotropic and cholesteric phases. This fundamental limitation of narrow temperature range has not only hampered the study of blue phases but also precluded their usage in any electro-optical devices. In 2002 Kikuchi et al. demonstrated successful enlargement of the temperature range by polymer stabilization and in 2008 Samsung Electronics exhibited the first prototype of a display based on polymer stabilized blue phase liquid crystals.

As the display industry matured, conventional liquid crystals have found application in a wide gamut of versatile domains such as tunable lasers, spatial light modulators, switchable windows, tunable optical filters and biosensors to name a few. Blue phases are no exceptions. It is in this context presented study of polymer stabilized blue phase liquid crystals is undertaken. This dissertation is the result of concerted efforts to understand fundamental properties, tackle long standing problems and discovering means of enhancing electro-optical characteristics of the polymer stabilized blue phase liquid crystals.

As mentioned above, the polymer stabilization technique broadens the temperature range of blue phases from a few degree Celsius to tens of degree Celsius. However we found early on, that these polymer stabilized samples develop some undesired features which are highly scattering and pose a serious threat to the long term stability of polymer stabilized blue phases. A thorough investigation was carried out evaluating various possible causes and it was established that crystallization of chiral dopant was responsible for these defects. Chiral dopants are optically active compounds which induce twist in nematic liquid crystals. The effectiveness of chiral dopants in inducing twist

is characterized by its helical twisting power value. We solved the problem by replacing the relatively low helical twisting power chiral dopant with a chiral dopant with three times as high helical twisting power. Doing so resulted in polymer stabilized blue phase which were stable in true sense and remain free from defects for a very long time.

With the problem of long term stability out of the way, we further investigated the influence of alignment layers on blue phase. In order to understand the effects of alignment layers, we monitored the evolution of Bragg reflection of blue phases with temperature, both in heating and cooling cycles, in cells with and without alignment layers. We found that alignment layers have profound selective influence on one of the two cubic blue phases. In BPII the Bragg reflection peak shifted from 338 nm to 486 nm under the influence of alignment layers, whereas no such variation was found to occur in BPI. This study answers how alignment layers affect the cubic phases but leaves the question 'why' unanswered. Preliminary investigation of possible directions of further investigation are also presented.

Finally we tackled the problem of limited achievable refractive index change in polymer stabilized blue phase liquid crystals. Polymer stabilized blue phase is macroscopically isotropic. BPI and BPII have body centered cubic and simple cubic structures respectively, because of which the lowest order of non-linearity present is third order (Kerr effect). Hence, anisotropy is induced by the externally applied electric field such that the optic axis lies along the direction of field. In the vertical field switching mode, in which for polarization independent operation of a given device light propagates normal to the liquid crystal cell, the refractive index change obtained is limited to one third of the birefringence induced by Kerr effect, which turns out to be < 0.01 in most liquid crystals. For various non-display applications this refractive index change is not sufficient. We proposed and experimentally demonstrated enhanced refractive index change, by preparing blue phase with an exotic class of liquid crystals called the dual frequency liquid crystals. Dual frequency liquid crystals exhibit positive dielectric anisotropy for frequencies lower than a critical frequency and negative dielectric anisotropy for frequencies above the said frequency. The conventional method of preparation of blue phase failed for dual frequency liquid crystals which necessitated the development of a templating technique. In this technique the polymer network of the polymer stabilized blue phase is used as a template, which forces liquid crystals infiltrating it to blue phase. This



8 SUMMARY

strategy proved fruitful and the blue phase of dual frequency liquid crystals when characterized for refractive index change exhibited theoretically expected behaviour.

Above described technologies lay down the fundamentals utilizing which several non-display smart electro-optic components based on polymer stabilized blue phase liquid crystals can be realized in future.

