

Chapitre 3

État de la recherche

Cette section ouvre la voie pratique permettant de saisir les enjeux, les possibilités et les contraintes liées aux recherches passées et présentes orientées vers l'objectif commun d'un contrôle électro-optique optimal de la cellule de cristal liquide par les surfaces. Nous présentons d'abord une étude de l'interface d'interdiffusion entre la surface mésogène et le cristal liquide ainsi que sa photopolymérisation afin de bien saisir les avenues de recherche présentées et la suite de nos travaux.

La diversité des techniques d'orientation des cristaux liquides stabilisés par les surfaces ou SSLC (*surface stabilized liquid crystals*) n'a d'égale que la curiosité des créateurs. Les visées concernent p.ex. le temps de réponse, l'angle de vue, la consommation de puissance, la plage de température de fonctionnement. Toutefois, des contraintes spécifiques doivent être adressées : stabilité thermique, reproductibilité, adaptation aux besoins industriels, coûts de fabrication, etc. Nous verrons les cas les plus prometteurs se rapprochant de près à nos travaux sur SSLC d'une part pour le contrôle du prétilt et d'autre part pour contrôle électro-diffusif.

3.1 Étude préliminaire

L'interface d'interdiffusion

Nous abordons ici l'interdiffusion nématique (ou interpénétration) entre le MR en surface et le CL. La bonne affinité du MR de haute miscibilité avec le cristal liquide en volume lui permet d'interagir par les forces intermoléculaires faibles (Van-der-Walls ou hydrogène) [51]. Dans le cas inverse, où l'affinité serait nulle ou très faible, il y aurait une frontière

abrupte sans interdiffusion qui ne transmettrait pas ou peu le couple diélectrique du volume vers la surface lors de l'application de champs externes. La création d'une interface interdiffusée permet alors d'influencer le volume de CL sur une grande épaisseur effective plutôt que seulement en surface (p.ex. polyimide frotté) (possiblement quelques microns) ce qui peut permettre une interaction graduelle et alors de meilleures propriétés. Le phénomène d'interdiffusion est complexifié par la propriété anisotrope des mésogènes différenciant alors celle parallèle à l'axe directeur et celle perpendiculaire. Nous pouvons exprimer l'interdiffusion des molécules mésogènes en terme de barrière énergétique pour obtenir l'interdiffusion de surface : $\Gamma = \nu e^{-E_{diff}/k_B T}$. Similairement à la perméation (pour un substrat solide), lorsque le mésogène est polymérisé, p.ex. visqueux/gel pour l'état nématique, nous pourrions parler de déplacement moyen en fonction du temps selon $\hat{\sigma}_r^2 = \hat{D}t^\alpha$, où \hat{D} est le tenseur de diffusion.

À l'interdiffusion passive abordée ci-haut et appliquée aux CCL lors de l'analyse des résultats expérimentaux, figure 3 article #1, nous détaillons ci-dessous l'interdiffusion excitée (sous l'influence des champs électriques et magnétiques). La situation initiale est la même soit un substrat de verre-ITO-Polyimide frotté-mésogène réactif non polymérisé mis en contact avec le CL. Les fluctuations thermiques initient l'interpénétration anisotrope en un premier temps et lorsque nous polymérisons le réseau interdiffusé il y a regroupement des MR accentuant l'interdiffusion par séparation de phase. Suite à la première phase d'interdiffusion passive, avant la polymérisation du MR, nous pouvons appliquer un champ électrique dit de programmation qui oriente les CL en volume puis près de l'interface, où des conditions d'ancrage particulières s'appliquent, par propagation du moment de force total. Ainsi, nous étudions le rôle de la réorientation électrique du MR et du CL dans l'interface inter-diffusée. L'orientation des MR a une double origine : propagation d'orientation depuis les CL juxtaposés ainsi que le moment de force dû au couple diélectrique induit par le champ directement sur le MR. La figure 3.1 présente la suite de l'interdiffusion passive en incluant l'effet d'un champ de programmation pendant l'interdiffusion avant la polymérisation finale. Initialement il y a déjà interdiffusion partielle puis avec la programmation la réorientation des CL en volume parvient aux MR.

Ensuite, pendant le champ de programmation, le réseau interdiffusé continue de s'étendre tout en étant possiblement orienté polairement avec les CL.

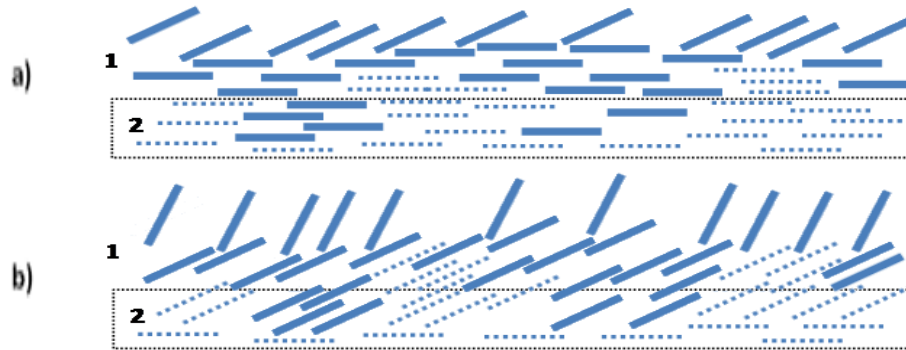


Figure 3.1 : Vue en coupe de l'interface CLN (1) ↔ MR(2)¹⁸, (a) interdiffusion passive+active (avec **E**) suivie en (b) de la transmission du couple rotationnel au réseau MR et interdiffusion excitée. Axe de frottement horizontal.

Nous verrons ultérieurement suite aux expériences qu'il est possible que l'interdiffusion ne s'effectue que du CLN(1) vers MR(2) en raison de leur viscosité relative et du caractère asymétrique du phénomène avec la surface d'ancrage à proximité du MR.

La photopolymérisation

Les mésogènes utilisés pour la fabrication des surfaces fonctionnalisées sont composés d'un groupement réactif acrylate (formule de l'ion : $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$) détectable au pic d'intensité à 810 cm^{-1} (rotation $\text{CH}_2 = \text{CH}$) sensible à la longueur d'onde d'exposition permettant ainsi de déclencher la polymérisation radicalaire. Nous nous attendons donc que ces sites actifs polymérisables nous permettront de fixer le réseau mésogénique selon l'angle polaire du vecteur directeur suite à la réorientation par champ électrique.

Lorsque le substrat de mésogènes réactifs est exposé à la lumière UV à la longueur d'onde concordant à l'initiation du photoinitiateur celui-ci se scinde menant à la création de radicaux libres permettant l'enclenchement rapide de la photopolymérisation. Typiquement

¹⁸ CLN : Cristal liquide nématique

les photoinitiateurs ont une longueur d'onde d'activation entre 254 – 365nm pour se conformer au standard des sources UV commerciales. De nouvelles liaisons sont alors formées lorsque les groupes acrylates du mésogène réactifs débutent la réaction. Cela mène à la création d'un réseau inter-connecté de liaisons carbone – carbone[50]. Le cœur cristal liquide du mésogène réactif demeure organisé mais cesse son mouvement libre de molécule nématique. La réaction de polymérisation a lieu aux sites réactifs des chaînes flexibles et donc qu'il n'y a aucune modification chimique du cœur lors de la photopolymérisation. La mobilité restreinte des espèces radicalaires dans le réseau polymère en formation entame la phase d'autodécélération. La terminaison est alors contrôlée par les processus diffusifs qui concentrent les radicaux et ainsi le taux de polymérisation. Vient un moment où la vitrification empêche la diffusion et laisse une quantité non polymérisée de groupes fonctionnels et de radicaux au sein du polymère. Cela résulte en la formation d'une couche mince de polymère solide, possiblement orientée, aux propriétés physiques compatibles à celles d'un cristal liquide qui y serait juxtaposé. Selon la vitesse de la réaction il peut y avoir formation d'hétérogénéités menant à la création d'un gel. De plus, le système peut se trouver en déséquilibre entre la vitesse de polymérisation et celle du changement de son volume et produire une contraction volumique.

La figure 3.2 illustre par exemple l'impact qu'aura la présence d'un seul site radicalaire comparativement à deux lors de la polymérisation de la zone interdiffusée, ce qui affecte dramatiquement toutes les propriétés de l'interface (inclusions de CL dans la matrice MR, condition d'ancrage des CL modifiées, couple transféré modifié, etc.).

Les résines basées sur les acrylates et polyesters sont très répandues grâce à leur forte réactivité et leur terminaison rapide mais sont très sensibles à l'oxygène ambiant (au contraire, le cas de polymérisation cationique présente une forte polymérisation latente et faible réactivité à l'oxygène). Pour plus de détails sur les mésogènes photopolymérisables comme pour le monomère diacrylate voir p.ex. [50].

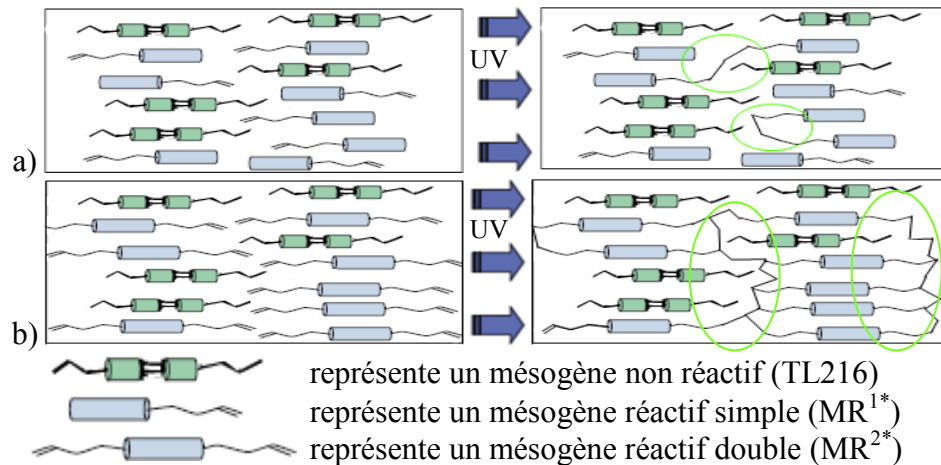


Figure 3.2 : Photopolymérisation de l'interface CL / MR selon la présence d'un site radicalaire(a) ou deux(b).

La photopolymérisation est aussi d'importance capitale lors de la polymérisation d'un mélange contenant une espèce réactive et neutre, tel un MR et CL. Ce phénomène se nomme PIPS (polymerization-induced phase separation ou séparation de phase induite par polymérisation). Le cristal liquide devient insoluble dans la matrice et s'il possède un indice de réfraction près de la matrice des propriétés émergentes en orientation sont possibles tel que la création d'un milieu diffusif, que nous abordons à la section 4.4, dépendant de la concentration de l'espèce réactive.

3.2 Contrôle du prétilt

Dans le domaine des afficheurs à cristaux liquides, l'angle de prétilt est l'un des paramètres les plus importants car il influence directement les divers modes de fonctionnement [13-14,29,30,43,58,80]. La méthode de base la plus largement utilisée consiste à frotter une couche de polymère, typiquement PI, avec tous les désavantages qui l'accompagnent [32,33], tel qu'abordé précédemment, d'où la nécessité d'innover vers les techniques sans contact. La possibilité de créer une orientation polaire intermédiaire de plus haute qualité est possible, par exemple : empilement de couches d'orientation [15,19,42], mélange de

constituants homogène et homéotrope [16], évaporation oblique d'oxyde de silicium [17,44], orientation topographique AFM [18,35,36,37], photoalignement [3,27,28,38,39,40,41], sans toutes les nommées, voir p.ex. [31].

MR en solution dans le PI

Le MR est mis en solution avec le PI_{liq} directement pour être déposé comme couche d'ancrage et permettre de créer la compétition d'orientation nécessaire à l'orientation polaire tout en conservant un volume de CL pur. D'une façon se rapprochant de nos travaux, la surface est orientée polairement par champ électrique puis fixée par lumière UV, voir figure 3.3 [86]. La stabilité en volume est alors intéressante mais l'efficacité d'orientation et de fixation des inclusions de MR dans le PI reste à prouver. Certains problèmes de vieillissement sont à prévoir au niveau de la surface puisque le PI doit être polymérisé dénaturant possiblement le MR. De plus les inclusions d'agrégats dans cette surface pourraient créer une mauvaise opalescence suite à la forte diffusion de la lumière par ceux-ci au repos.

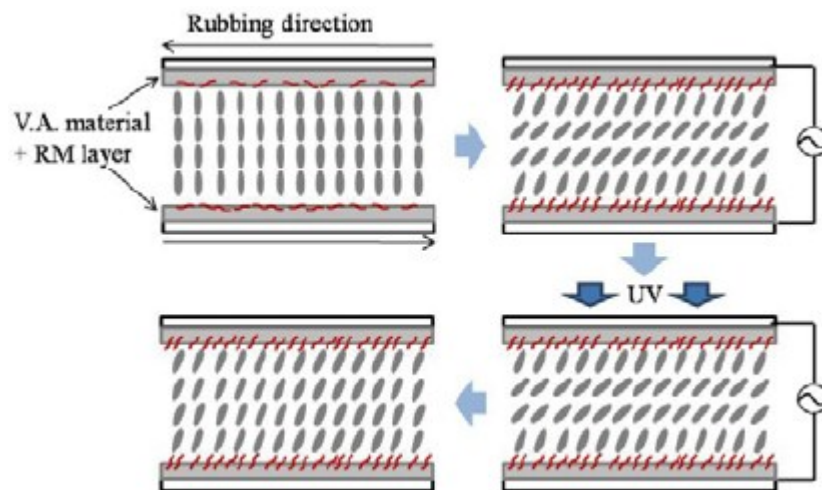


Figure 3.3 : Processus de création de cellules PS-VA, mélange précis MR/PI suivi de l'orientation électrique et fixation UV

MR déposé en surface

L'entreprise Sony a créé un monomère mésogène bifonctionnel permettant une cohésion moléculaire avec les cristaux liquides et possédant un groupement actif polymérisable par lumière ultra-violette, la technique a été nommée FPA (Field induced Photo-reactive

Alignment) [87], voir figure 3.4. Sur substrat d'orientation verticale et avec matériaux d'anisotropie négative l'orientation des MR est fixée par lumière UV et cela permet d'obtenir un angle de prétilt propagé en volume en fonction de la tension appliquée lors de la programmation. Quoique la stabilité par le volume pur soit une bonne qualité il est entre autres admis que les monomères en surface peuvent se détacher et dégrader le comportement électro-optique.

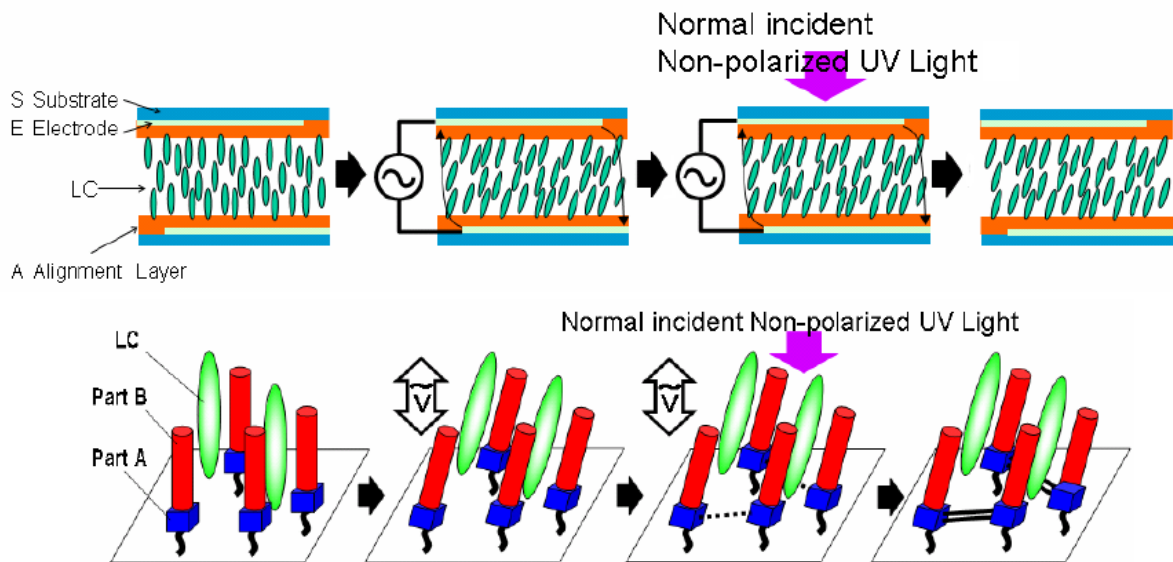


Figure 3.4 : Méthode de fabrication par orientation électrique et fixation UV de la cellule S-PSLC de Sony, la série du haut représente la cellule vue en coupe et la série du bas représente l'évolution d'une section de surface

Pour résumer, plusieurs techniques se côtoient vers l'objectif commun d'un prétilt contrôlé. Nous avons vu que l'utilisation d'un mésogène réactif en surface plutôt qu'en volume semble prometteur évitant ainsi les problèmes de stabilité en volume (p.ex. dénaturation des CL, formation de liaisons chimiques, reproductibilité, etc). Faisant suite à ces recherches, notre technique avec orientation homogène planaire au repos avec CL d'anisotropie positive pourrait alors orienter le volume de CL par les surfaces tout en évitant ces aléas.

3.3 Contrôle électro-diffusif

Les premières observations pratiques menant à la modulation de l'intensité de la lumière par orientation électrique des cristaux liquides furent possiblement faites par Richard Williams ayant observé les domaines de Williams au microscope polarisant, voir figure 3.5 tirée de www.davidsarnoff.org en référence à R Williams, J. Chem. Phys., 39, 384, (1963).

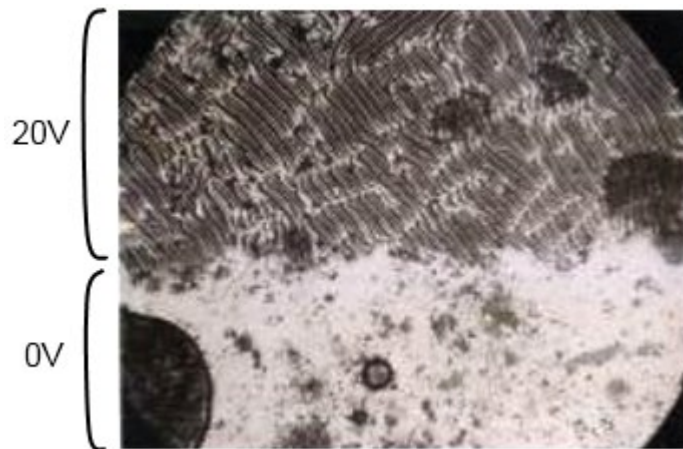


Figure 3.5 : Domaines de Williams observés par Richard Williams en 1962 depuis son cahier de laboratoire, p-azoxyanisole entre polariseurs croisés avec 20V appliqué à la moitié supérieure, cellule de ~ 0.1 mm d'épaisseur, 90X : largeur de la vue ~ 1 mm

Quelques années plus tard en 1965 l'équipe de George Heilmeyer put créer l'une des premières cellule électro-diffusive pour afficher le logo de sa compagnie 'RCA' à l'aide de colorants.

Un petit bond vers le présent nous transporte d'une époque avec gens intelligents vers une époque où tout devient « intelligent » même les téléphones... Ici nous parlons de verres intelligents, ou *SmartGlasses*. Diverses technologies industrielles de verres à opacité variable sont disponibles sur le marché pour une foule d'applications tactiles et visuelles [72]. Parmi celles-ci, l'utilisation de cristaux liquides est reconnue dans le domaine sous l'acronyme PDLC (*polymer dispersed LC*, CL dispersé dans le polymère) [69,77] et PSLC (*polymer stabilized LC*, CL stabilisé par polymère) selon la concentration de CL soit faible

(35 à $\approx 65\% v/v$) et élevée ($> 95\% v/v$) respectivement. Sans les nommer toutes, l'utilisation de cristaux liquides cholestériques permet aussi la création de cellules électrodiffusives avec textures cholestériques stabilisées par polymère (PSCT) [68]. Voici à la figure 3.6 un aperçu de produits commerciaux récents :



Figure 3.6 : Exemples publicitaires d'utilisation de fenêtre à opacité variable : photo-réactive et électro-réactive respectivement.

Nous débutons notre étude par les composés de CL et de polymère en volume afin de situer ce que l'industrie permet actuellement d'obtenir comme comportement électro-optique. Dans tous les cas vus ici, le CL est stabilisé par une matrice de MR en volume ou en surface, orientée électriquement de façon permanente, et transférant cette orientation aux CL. Nous poursuivons ensuite avec diverses voies de contrôle électrodiffusif par les surfaces.

PSLC

Une première approche est d'utiliser un faible pourcentage de mésogènes réactifs dans le CL (PSLC aussi nommé par le passé comme gel anisotrope diffusant la lumière par champ électrique [67]). Le réseau de MR, orienté électriquement (homéotrope ou planaire) et

polymérisé, stabilise la cellule selon l'anisotropie diélectrique des matériaux. Le cas d'orientation verticale PS-VA 5%v/v (polymère stabilisé en orientation verticale) est présenté à la figure 3.7 [42]. Le passage de l'état excité à non excité permet la transition entre l'état transparent et diffusant. Il aurait comme avantage de pouvoir limiter significativement l'intensité requise du rétro-éclairage et de créer une bonne réponse électro-optique grâce au prétilt. Nous pouvons nous questionner sur la stabilité générale de la cellule due à la présence d'agrégats volumiques non attachés ainsi que de la fatigue subie par le réseau pour chaque cycle excitation/relaxation. Le comportement électro-optique est fortement dépendant à la concentration du polymère et donc de reproductibilité limitée [59].

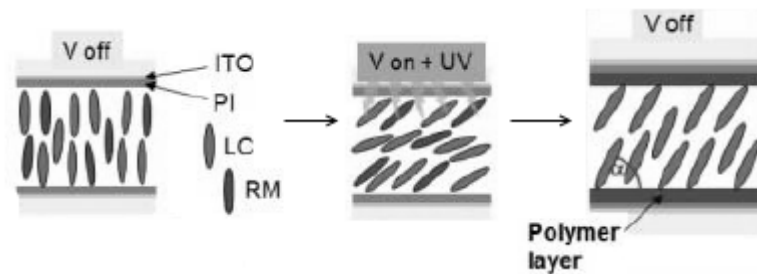


Figure 3.7 : Processus de création de cellules PS-VA, mélange précis MR/LC en volume suivi de l'orientation électrique et fixation UV

Dans la même veine nous trouvons d'autres techniques selon les conditions de surface et matériaux utilisés comme le mode nommé optiquement compensé en éventail ou OCS (Optically Compensated Splay Mode), présenté à la figure 3.8 [73] (voir figure 2.10 pour identification 2D des composantes). L'anisotropie diélectrique est négative et l'orientation de surface est verticale mais avec frottement parallèle (*parallel rubbing direction*). La création d'un angle de prétilt $\sim 45^\circ$ permet d'éliminer le voltage critique et de diminuer le temps de réponse (figure 3.8 d).

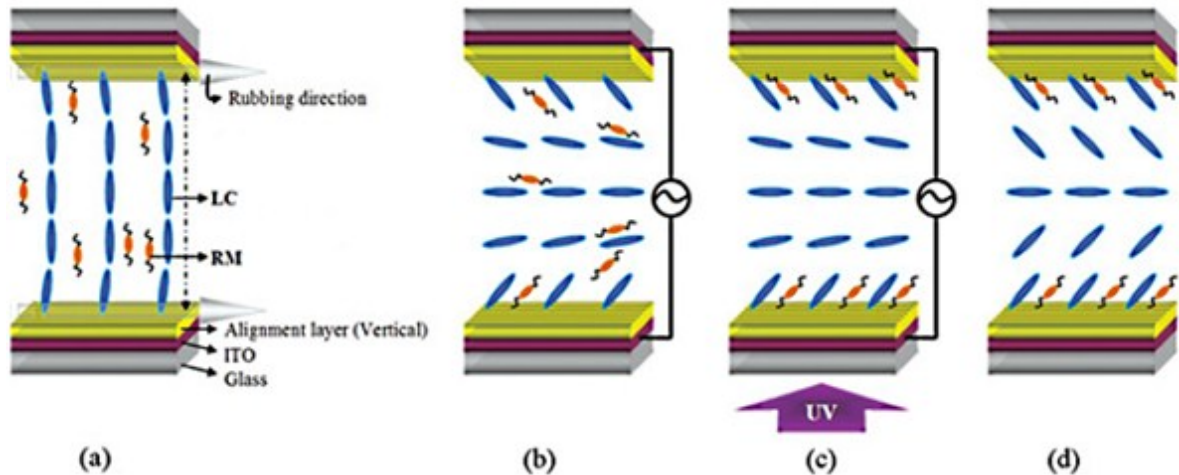


Figure 3.8 : Cellules stabilisée en surface par polymère OCS, a) état initial, b) voltage appliqué, c) irradiation UV, d) état au repos avec maintien du prétilt

De façon générale, les gels avec orientation homéotrope sont efficaces en lumière non polarisée et les gels planaires en lumière polarisée linéairement. Des études ont montrés que la méthode d'exposition est cruciale lors de la formation du réseau polymérisé. Pour éviter la photopolymérisation partielle, une source UV de faible intensité (0.03 mW/cm^2) appliquée pour une longue durée (4h) permet un contraste plus élevé et une meilleure opacité. Il est possible que la photopolymérisation lente raffermisse le réseau polymère, agrandisse les zones de cristaux liquides et stabilise le réseau [71].

PDLC

En un second temps nous voyons les cellules à plus haut taux de polymère créant les PDLC. La faible concentration des molécules non réactives ne permet pas de former une phase inter-reliée lors de la photopolymérisation et il y a alors formation de microgouttelles de CL lors de la PIPS. Le schéma ci-dessous de la figure 3.9 [72] illustre les deux états soit diffusant et transparent par microgouttelettes non-orientées au repos et orientées électriquement respectivement. Cette technique ne nécessite pas de polariseurs et donc l'état transparent est très près de 100% de la lumière incidente. Aucun traitement particulier de la surface n'est requis et la fabrication est facile. Plus le milieu est épais et plus l'état opaque est efficace (exponentiellement)[72]. La transmission maximale dépend peu de l'épaisseur mais le voltage à appliquer sera plus élevé. La taille des gouttelettes est

très importante et doit se situer près de $5*\lambda$ soit près de $3\mu\text{m}$ [72]. La qualité de l'opacité et de la transparence sera directement liée à l'anisotropie diélectrique et donc qu'une optimisation de matériau est importante [72]. Cependant, la transmission angulaire évoluera à l'inverse de l'anisotropie.

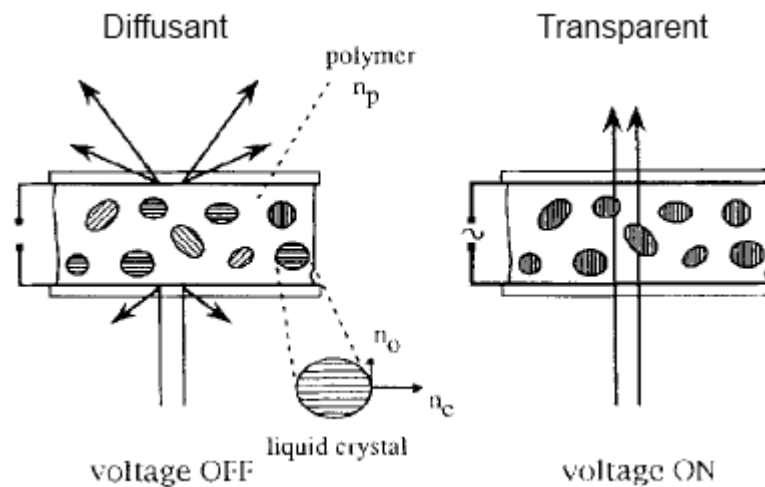


Figure 3.9 : Composite de cristal liquide et son mode de fonctionnement lorsque le CL est dispersé dans le volume à faibles concentrations