

100 ЛЕТ РОССИЙСКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ ДИСПЛЕЯМ

ПРИОРИТЕТЫ НАЙДЕННЫЕ И УТРАЧЕННЫЕ. ЧАСТЬ 2



В.Беляев, И.Литвак, В.Самсонов

В первой части статьи, посвященной столетию российских электронных дисплеев,^{*} авторы попытались объяснить причины того, почему отечественные изобретения в области средств отображения информации остались не замеченными и не признанными мировым научным сообществом. Обсуждались утерянные нами приоритеты в области средств отображения информации (СОИ) и телевидения. Настала очередь обратиться к материалам для СОИ. И здесь, несомненно, особый интерес представляют жидкокристаллические материалы, которые по темпам развития занимают второе место в мире после полупроводников. Ежегодно появляется около 10 тыс. новых ЖК-материалов с разными свойствами. Каковы же утерянные приоритеты советских ученых в этой области?

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

В середине 1970-х годов после открытия Дж.Греем у производных бифенила мезогенных (ЖК) свойств при комнатной температуре начались активные исследования на предмет выявления ЖК-состояния у производных циклогексана. В 1976 году примерно одновременно группами разработчиков жидких кристаллов в СССР (НИИ органических полупродуктов и красителей, НИОПиК) и ФРГ (фармацевтическая компания E.Merck) были синтезированы циано-замещенные фенилциклогексана. Но патент на химическую формулу, способ синтеза и электрооптическое устройство на основе этого материала получила группа немецких специалистов, возглавляемая химиком Рудольфом Айденшинком и физиком Людвигом Полем. Советские ученые свои результаты не опубликовали. Вскоре эти вещества стали важнейшими компонентами маловязких ЖК-материалов с широким температурным интер-

валом мезофазы и заменили бифенилы Грея в большинстве материалов коммерческого назначения.

Через год усилиями специалистов НИОПиК под руководством Людмилы Александровны Карамышевой и Софии Исаковны Торговой были синтезированы новые производные циклогексана – бициклогексаны – вещества с двумя последовательно расположенными циклогексановыми фрагментами. Но и они были запатентованы группой разработчиков компании E.Merck под руководством Р.Айденшинка. Почему же и на этот раз НИОПиК не подал заявку на изобретение? У синтезированного химиками материала была высокая вязкость и чрезвычайно низкое двулучепреломление ($\Delta n \sim 0,05$). Однако электрооптические эффекты в ЖК можно наблюдать благодаря их высокому двулучепреломлению. Поэтому физики НИОПиК решили, что эти вещества не найдут практического применения. Позднее, в 1980-х, эти производные стали использоваться в материалах с супертвист-эффектом в качестве добавок, регулирующих значение Δn . Р.Айденшинк позднее признавался С.И.Торговой и одному из авторов этой статьи, что в то время (в 1977 году) он очень боялся, что в НИОПиК синтезируют эти вещества и опубликуют их структурную формулу. Он отметил, что в этой истории есть еще один пострадавший – уже упоминавшийся профессор Джордж Грей, который утверждал, что, согласно общепринятой теории Майера-Заупе, температурный диапазон мезофазы возрастает с увеличением анизотропии поляризуемости молекулы, а у производных циклогексана (фенилциклогексанов и бициклогексанов) эта анизотропия меньше, чем у синтезированных им бифенилов. Поэтому, по мнению Грея, искать перспективные ЖК-материалы среди веществ с циклогексановыми фрагментами не было смысла.

Еще один пример неудачи при разработке новых ЖК-производных циклогексана – так называемые эфиры Демуса. Сейчас они часто используются в качестве базовых компонентов многих маловязких ЖК-материалов. В 1981 году по заказу профессора Дитриха Демуса (Dietrich Demus) из университета Мартина Лютера в Галле (ГДР) в НИОПиК исследовался синтез алкилциклогексанкарбоновых кислот, на базе которых ученый синтезировал новые ЖК-вещества с улучшенными

ми свойствами. Д. Демус запатентовал и опубликовал результаты своих работ без ссылок на советских ученых. После объединения Германии Д. Демус работает в Галле в крупной японской фирме Chisso, занимающейся разработкой ЖК-материалов, и в Международном офисе по научному консалтингу (International Scientific Consulting Office). В 1999 году С. Торгова настояла на присуждении Дитриху Демусу почетной медали Фредерикса, учрежденной жидкокристаллическим обществом "Содружество" за выдающиеся достижения в области ЖК-материалов, и лично вручила ему эту медаль на международной конференции по ЖК в Японии в 2000-м.

В НИОПиК был синтезирован еще один перспективный класс мезогенных соединений с пиридиновым фрагментом, причем были сделаны реальные попытки получить патенты на них в разных странах. Однако ... Предполагалось, что бициклические цианофенилпиридины станут основными компонентами низковольтных ЖК-материалов с улучшенной мультиплексностью (числом адресуемых строк) и заменят фенилпиримидины швейцарской фирмы Hoffmann-La-Roche. Первые образцы были синтезированы в группе Асси Иосифовны Павлюченко в 1978 году. В 1981-м во многие страны были поданы патентные заявки на эти вещества. Однако в том же 1981-м в журнале Molecular Crystals and Liquid Crystals появилась статья с опубликованной формулой алкил-циан-фенилпиридинов, и абсолютно во всех отказах, пришедших на поданные заявки, была ссылка на эту статью. Нет нужды подчеркивать, что большая часть авторов этой статьи были авторами патентных заявок.

Эта же публикация косвенным образом воспрепятствовала патентованию трехкольчатых производных пиридина, которые использовались для повышения температуры просветления ЖК-материала и уменьшения рабочего напряжения устройства отображения. На Международную конференцию по ЖК-материалам в Халле (Великобритания) были посланы тезисы двух докладов со структурными формулами двух- и трехкольчатых производных пиридина. После отказа патентных ведомств в признании прав на двухкольчатые пиридины было принято решение отозвать доклад, в котором содержалась химическая формула трехкольчатого вещества. Соответствующее письмо было направлено в оргкомитет конференции. Однако в сборнике тезисов докладов оказалась опубликованная страничка именно об этом, а не о двухкольчатом веществе. Авторы уже и не пытались запатентовать новые соединения.

Стоит отметить, что позднее появился японский патент с универсальной формулой изобретения (так называемый "зонтичный" патент), в который были включены и различные производные пиридина.

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Развитие советской электронной промышленности потребовало в 1970-х годах создания новых физических сред для уп-

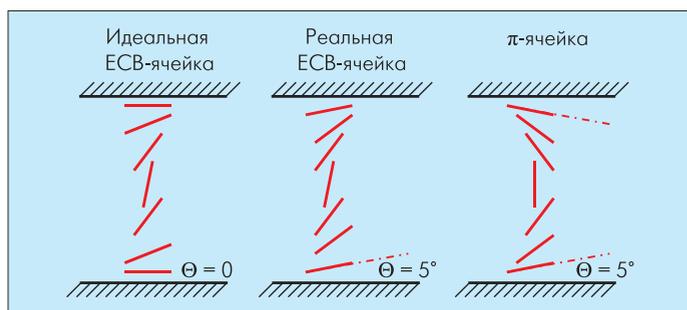
равления интенсивностью излучаемых световых пучков. Эту задачу можно было решить с помощью различных электрооптических эффектов в нематических жидких кристаллах. Конечно, только что начавшие в мире интенсивные научные исследования (первые патенты Хейлмейера относятся к 1968 году, а патент на твист-ячейку Шадта и Хелфриха был выдан в 1971 году) должны были привести и привели к обнаружению новых эффектов, которые могли быть использованы и позднее действительно применялись в устройствах, освоенных в массовом производстве. Многие эффекты были обнаружены ранее специалистами зарубежных фирм, многие – советскими учеными. Но судьба этих находок сложилась по-разному. Рассмотрим подробнее, как обстояло дело с ЖК-дисплеями.

В начале 1970-х годов основными известными электрооптическими эффектами, наблюдаемыми в дисплеях с низким мультиплексированием (числом адресуемых строк), были динамическое рассеяние света и твист-эффект. В НИОПиК в качестве перспективных рассматривались различные моды управляемого электрическим полем двулучепреломления (Electrically Controllable Birefringence, ECB) ячейек с планарной и гомеотропной (вертикальной) ориентацией жидких кристаллов, так как они обеспечивали большую крутизну вольт-контрастной характеристики, а следовательно, и лучшую мультиплексность, а также быстрый электрооптический отклик световых затворов.

В 1972 году Игорь Николаевич Компанец (ФИАН) и Лев Михайлович Блинов (НИОПиК) впервые предложили и исследовали режим частичной переориентации ЖК в ECB-ячейках с изменением фазовой задержки $\Delta\Phi$ на 1π в пределах от 6π до 7π . При 103°C время включения электрооптического отклика составило 3 мкс, выключения – 100 мкс. В 1974 году Михаил Федорович Гребенкин (НИОПиК) первым реализовал быстрое переключение интенсивности светового пучка при изменении фазовой задержки от 1π до 0 при комнатной температуре.

Только в 1983 году Фергасон запатентовал конструкцию "пи"-ячейки (см. рисунок) и описал быстрое преобразование деформации ЖК-материала внутри ячейки (поперечный изгиб – продольный изгиб) под действием электрического поля при изменении фазовой задержки от 1π до 0 (отсюда и название – "пи"-ячейка). С вероятностью в 50% можно предположить, что советские специалисты как раз и работали с "пи"-ячейками и малые значения времени переключения были получены как благодаря структуре ячейки, так и явлению обратного течения (течения, возникающего при переориентации ЖК). Роль обратного течения и возможность сократить время переориентации ЖК при больших углах наклона впервые были объяснены в публикациях Виктора Васильевича Беляева и Владимира Григорьевича Чигринова в 1977 и 1985 годах.

Следует сказать, что основной причиной того, что ECB-эффект в 70-е и 80-е годы прошлого столетия не был востребован и использован советской электронной промышленнос-



Ориентация ЖК внутри различных ячеек с эффектом управляемого двулучепреломления

тью для создания дисплеев с быстрым откликом и широким полем зрения, оказалась высокая чувствительность коэффициента пропускания света к неоднородности зазора и изменению температуры. Требование обеспечения однородности зазора 0,2 мкм удалось выполнить только после 1983 года, когда была внедрена спейсерная технология для дисплеев на супертвист-материале. Доля ЖК-дисплеев в общем объеме поставляемых на рынок устройств, в которых используется эффект управляемого электрическим полем двулучепреломления, составила ощутимое значение только в конце 1990-х годов. Сейчас она превысила 30%.

В 1979 году в ряде статей В.Г.Чигринов, В.В.Беляев, С.В.Беляев и М.Ф.Гребенкин описали индуцированную электрическим полем деформацию холестерических ЖК-ячеек (ХЖК-ячеек) с закруткой 180° и 270°. Был разработан новый численный метод расчета порогового напряжения и периода возникающих доменов. Все теоретические предсказания подтвердились при измерении экспериментальных ячеек. Однако вскоре эта работа была прекращена из-за потери интереса к ней заведующего лабораторией Л.М.Блинова, хотя он и признал ее высшим достижением континуальной теории ЖК-материалов (тогда у некоторых исследователей еще были сомнения в ее справедливости).

Но в 1983 году Терри Шеффер и Юрген Неринг запатентовали электрооптический супертвист-эффект (STN-mode) в ячейках с ХЖК при закрутке 180° и 270°. Они использовали теоретические результаты НИОПик для вычисления геометрии ячейки, в которой не образовывались бы периодические нестабильности, а кривая зависимости угла деформации ЖК от напряжения была как можно круче!

В 1979 году Виктор Беляев описал электрооптическое поведение ячеек с закруткой 64° и 191°, которые преобразовывали линейную поляризацию в круговую. Если бы автор догадался поместить зеркало за такой ячейкой, то обнаружил бы, что поляризация светового пучка поворачивается на 90° после его прохождения через ячейку, отражения от зеркала и повторного прохождения через ячейку. В ячейках с такой закруткой достаточно использовать всего один поляризатор вместо двух, как в обычной твист-ячейке. Этот эффект был активно изучен только в 1990 году после попыток Т.Огава (компания Matsushita Electric Industrial), С.Яковенко и

А.Муравского (НИИ ПФП, Белоруссия) создать отражательный ЖКД на супертвист-эффекте.

И вновь в 1979 году В.Беляевым был обнаружен режим быстрого электрооптического отклика в холестерических ЖК, при котором значение времени переключения уменьшалось в восемь раз по сравнению с обычной (90°) твист-ячейкой. После описания эффекта в кандидатской диссертации он не был ни запатентован, ни опубликован в открытой печати до 2000 года. На основе этого эффекта другой сотрудник НИОПик – Сергей Васильевич Беляев – с коллегами изготовил электрооптические затворы для стереочков с чрезвычайно простым методом управления. Сейчас в НИИ "Волга" этот принцип используется при изготовлении быстродействующих затворов для получения стереоизображения на обычном телевизоре.

ПРИОБРЕТЕННЫЕ ПРИОРИТЕТЫ

Тем не менее, в СССР, России и СНГ были и примеры успешного патентования изобретений и защиты интеллектуальной собственности, в том числе и по ЖК. В конце 1980-х было заключено патентное соглашение между швейцарской компанией Hoffmann-La-Roche (сейчас группа ROLIC во главе с Мартином Шадтом) и НИОПик (в то время начальником отдела ЖК был В.Г.Чигринов). Большую роль в заключении этого соглашения сыграл тогдашний директор НИОПик Виктор Васильевич Титов. Швейцарская компания оплатила все патентные расходы по девяти группам патентов. Перечислим эти изобретения:

- эффект деформированной спирали в СЖК (основной разработчик – Л.А.Береснев), или DHF-мода. Эффект представляет собой быстрое (несколько микросекунд) переключение света ячейками СЖК с осью спирали, направленной параллельно подложкам;
- 100%-ные холестерические ЖК-поляризаторы (основной разработчик – С.В.Беляев), которые обеспечивали очень эффективное преобразование неполяризованного света в поляризованный;
- фотоориентация ЖК (основные разработчики В.М.Козенков, НИОПик, Ю.А.Резников, Институт физики НАН Украины) – метод ориентации ЖК поляризованным пучком УФ-света, изменяющим молекулярное строение ориентирующей подложки.

В конце 1990-х годов корейский гигант LG выкупил у швейцарской компании лицензию на использование этих эффектов, благодаря чему НИОПик получил около 1 млн. долл. Правда, к этому времени ни один разработчик уже не работал в НИОПик, поэтому доставшаяся авторам сумма вознаграждения оказалась в несколько раз меньше.

После патентования швейцарская компания развивала эти технологии самостоятельно, не обращаясь к российским специалистам. Справедливости ради следует сказать, что ни

одно из этих изобретений не получило мирового распространения, хотя на них и возлагались большие надежды.

Следует отметить и другие российские разработки, получившие признание, если и не в мире, то в России. В 1997–1998 годы японскими корпорациями Sharp и Hitachi были предложены новые методы и схемы многострочной адресации пассивных и активных матричных ЖКД, что позволяло уменьшить число строк и столбцов и, соответственно, массу и габариты схемы управления. При этом уменьшалось и мерцание изображения. Но в 1998 году Виталий Александрович Володин (НИИ "Пульсар") запатентовал в России новый метод формирования управляющих импульсов пассивно-адресуемых ЖКД. В это время в России уже не использовалась технология активных матричных ЖКД. Метод Володина позволил улучшить контраст ЖКД, снизить мерцание (даже в большей степени, чем методы Sharp и Hitachi), устранить паразитные эффекты, благодаря чему позднее в НИИ "Волга" (Саратов) был сделан один из первых в мире телевизоров с экраном на основе ЖК с супертвист-эффектом.

В области гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, которые используются для создания тонкопленочных оптических элементов, поляризаторов, селективных отражателей, среды записи, хранения и отображения визуальной информации, приоритет принадлежит специалистам

МГУ им. М.В.Ломоносова Валерию Петровичу Шибаеву, Николаю Альфредовичу Плате, Якову Семеновичу Фрейдзону. Их первая публикация по этому классу веществ появилась в 1974 году – на четыре года раньше статьи немецких ученых Г.Финкельманна, Г. Рингсдорфа и Дж.Вендорфа в журнале *Macromolecular Chemistry*.

Существует множество других интересных разработок и в других дисплейных технологиях, которые требуют специального рассказа. В заключение отметим, что когда СССР был относительно закрытой страной, было создано множество устройств и систем, превосходящих по параметрам мировые разработки. Но значительная часть этих изобретений оказалась "незащищенной", иногда из-за военного назначения технологии, иногда из-за неправильных действий наших изобретателей. Часто наши специалисты не могли правильно оценить достоинства новой технологии, в основном из-за малого вознаграждения за изобретение и сложности его оформления. В последние годы все же просматривается тенденция к обеспечению новых научных результатов необходимыми защитными документами, но она трудно реализуема только силами отечественных предприятий.

Сегодня отношение российских разработчиков к защите своей интеллектуальной собственности меняется. Но еще предстоит многому научиться, чтобы процесс был эффективным. ○