

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G02F 1/133
C09K 19/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00128123.2

[43]公开日 2002 年 6 月 26 日

[11]公开号 CN 1355443A

[22]申请日 2000.11.30 [21]申请号 00128123.2
[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 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
[72]发明人 宣 丽 阎 石 方 鲲

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 小分子单体链状光聚合形成液晶取向膜的方法

[57]摘要

本发明涉及液晶显示器的取向膜分子定向排列方法,是一种利用小分子单体经线性光聚合,形成诱导液晶分子定向排列的取向膜制备方法。本发明选择刚性棒状的小分子单体作为预聚物材料,小分子一端具有与紫外光共振的化学键,在线偏振紫外光的能量激发下,该键断开形成活性自由基,之后再同具有一活性自由基团的另一预聚物发生直链状聚合反应,生成取向度较高、对液晶分子锚定能力强的取向膜。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种用小分子单体链状光聚合形成液晶取向膜的方法，其特征是选取刚性棒状小分子预聚物材料和光敏增强剂，粘度调解剂，溶于溶剂中配制成取向剂材料，取向剂材料溶液温度保持在 $-15^{\circ}\text{C}\sim-5^{\circ}\text{C}$ ，搅拌使其混合均匀，然后旋涂于玻璃基板上，从混合到成膜，时间应小于2~3分钟，成膜后立即用平行偏振紫外光照射薄膜表面数分钟；所选取刚性棒状小分子预聚物具有光敏性，分子一端具有与紫外光共振的化学键，另一预聚物具有活性自由基团；所用的紫外光波长为250nm~330nm。

2、根据权利要求1所述的小分子单体链状光聚合形成液晶取向膜的方法，其特征是刚性棒状小分子预聚物为二酐类和二胺类，分子结构式用(1)和(2)式表示，光敏增强剂为二苯甲酮，分子结构用(3)式表示；所使用的溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮，二甲基甲酰胺或甲基溶纤剂；粘度调解剂为聚酰胺酸；二酐类、二苯甲酮和二胺类溶液按溶质的重量比为1:1:2，粘度调解剂聚酰胺酸的质量浓度为1%。

3、根据权利要求2所述的小分子单体链状光聚合形成液晶取向膜的方法，其特征是刚性棒状小分子的尺寸直径为 $5\text{\AA}\sim 10\text{\AA}$ ，长为 $10\text{\AA}\sim 100\text{\AA}$ 。

4、根据权利要求2所述的小分子单体链状光聚合形成液晶取向膜的方法，其特征是所用的二酐类为二苯酮四酸二酐，摩尔质量322，二胺类为3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷，摩尔质量254。

说明书

小分子单体链状光聚合形成液晶取向膜的方法

本发明属于液晶显示技术领域，涉及液晶显示器的取向膜分子定向排列方法，是一种利用小分子单体经线性光聚合，形成诱导液晶分子定向排列的取向膜制备方法。

液晶显示在平板显示中占主导地位。液晶分子的排列是液晶显示器（LCDs）生产中的关键技术，也是液晶物理研究的焦点之一。目前通常采用布轮摩擦高分子膜表面，使其产生表面张力的各向异性来诱导液晶分子定向排列。但是，摩擦会引进灰尘和静电荷，极大地危害了液晶屏背电极处的薄膜晶体管（TFT）阵列，造成击穿，导致成品率下降。因此接触性的摩擦工艺是与 TFT-LCD 生产中的半导体工艺不相匹配的。另外，由于液晶分子的单轴光学特性，导致 LCDs 视角偏窄。现在已有人用同一像素中多畴排列的方法改善视角，得到几乎全方位的视角范围，但这种控制微区取向的工艺很难通过摩擦方法来实现。

1991 年 Gibbons 提出利用线偏振光照射高分子膜，使其产生顺反异构切换，从而使相接触的液晶排列换向。这是一种非接触性的光控液晶取向的新思想。1996 年 M.Schadt 利用线偏振紫外光照射高分子膜，使其发生定向光交联反应，形成一表面张力各向异性膜，从而诱导液晶分子取向。光控取向方法可以克服摩擦取向工艺的缺点，同时加上掩模板，使偏振紫外光从不同方向照射相邻的微小区域，可实现同一显示像素中的多畴排列，使视角特性得到很大改善。但到目前为止，用于光控取向层的光敏原材料都是比液晶分子大得多的大分子构成，就分子长度而言，这些光敏原材料的分子长度是显示用的液晶分子长度的 100~1000 倍左右，象香豆素类、肉桂酸类、聚酰胺酸类等光敏原材料。近几年，用于液晶取向膜的光敏材料，有许多报道。韩

三星电管株式会社就上述提及的取向膜的光敏材料，已经在中国申请了几项专利，并公开在中国专利公报上（CN1187521A，公开日 980715；CN1187522A，公开日 980715；CN1188133A，公开日 980722；CN1211606A，公开日 990314）。

在 CN1187521A 中公开的光敏材料形成取向膜主要进行两个过程。第一，形成光敏大分子聚合物，重均分子量为 $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ ；第二，大分子光敏聚合物，在偏振光作用下进行交联反应，形成取向膜。

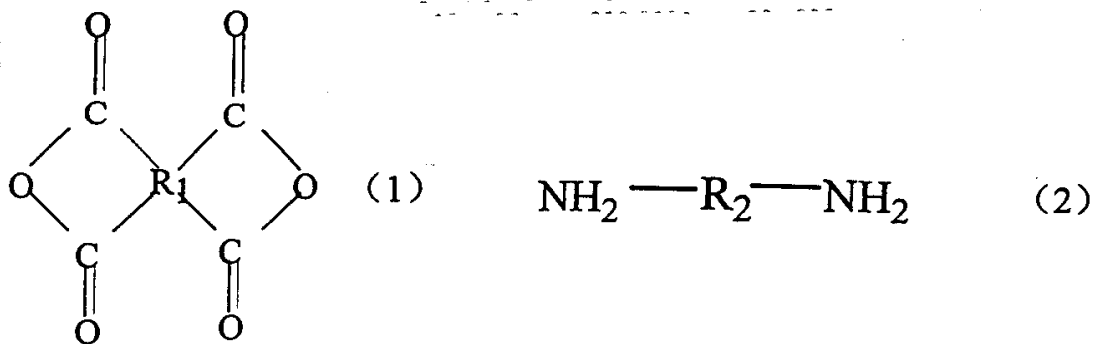
实验表明，采用大分子光敏材料制备的取向膜，由于光交联点少，光反应效率低，取向膜中的分子取向度差，表面张力的各向异性小，所以对液晶分子取向的锚定强度很弱，液晶分子的排列稳定性及均匀性还是个问题。

本发明的目的是提供一种用刚性棒状小分子作为预聚物，在线偏振紫外光激发下，发生直链状聚合反应，生成取向度高的，分子大小与液晶分子相近的取向膜方法。

本发明选择刚性棒状的小分子作为预聚物材料，该预聚物材料是光敏性的，即分子一端具有与紫外光共振的化学键。在线偏振紫外光的能量激发下，该键能被断开而形成活性自由基，之后再同具有一活性自由基团的另一预聚物发生直链状聚合反应，生成取向有序度较高的取向膜。

本发明所使用的紫外光波长为 250nm~330nm。考虑到显示器所用基板是玻璃，在波长小于 350nm 时，透过率会急剧下降，但即使光聚合反应未完全，本发明也可保持膜的稳定性。

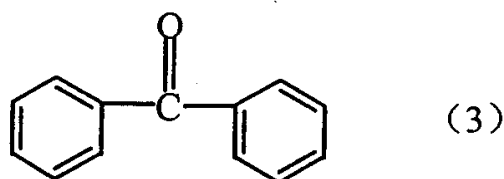
为了达到最佳诱导液晶取向的目的，刚性棒状小分子的尺寸与显示用液晶分子的尺寸相当，直径为 $5 \text{ \AA} \sim 10 \text{ \AA}$ ，长为 $10 \text{ \AA} \sim 100 \text{ \AA}$ ，其刚性取决于环状 π 键结构。本发明可以选择二酐类和二胺类小分子单体作为预聚物。分子结构如下：



(1) 式表示二酐类

(2) 式表示二胺类

为了提高光反应效率，本发明要选取合适的紫外光敏增强剂，用以提高光交联反应效率。本发明的一种选择是用二苯甲酮作为紫外光敏增强剂。分子结构为：



(3) 式表示二苯甲酮

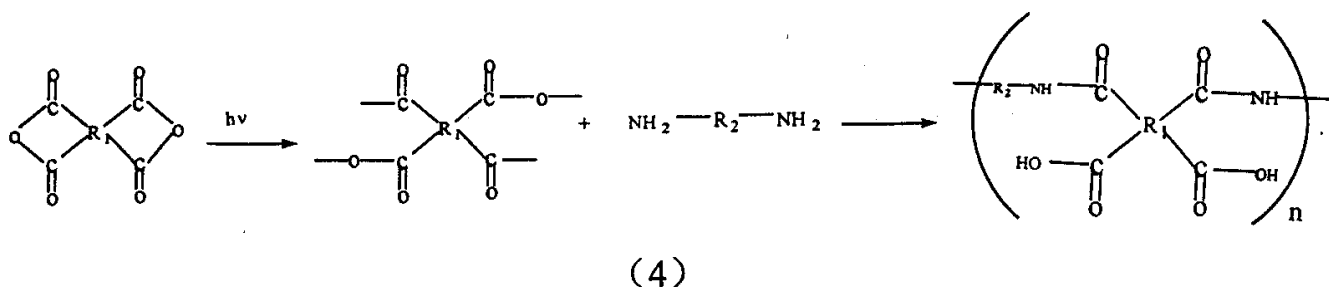
由于光预聚物选择的是小分子单体材料，而小分子单体材料成膜能力差。所以本发明必须加入适当的粘度调解剂用以成膜。粘度调解剂通常选用大分子材料。对于二酐类和二胺类的预聚物，二苯甲酮类紫外光敏增强剂，粘度调解剂可以使用聚酰胺酸类。

将上述二酐类、二胺类和二苯甲酮三种材料混合构成光预聚混合物。二酐类、二胺类溶液在室温下会发生各向同性的热聚合反应，生成聚酰胺酸，这是不希望发生的。为抑制各向同性热聚合的发生，将三种材料溶解于溶剂中后，降温至 $-15^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 。将二酐类、二苯甲酮和二胺类溶液按溶质的重量比 1: 1: 2 的比例迅速混合，同时加入粘度调解剂用以旋涂成膜，迅速搅拌使其混合均匀。然后用匀胶机旋转涂覆于玻璃基板上，形成预聚物薄膜。从混合到成膜，处理时间应小于 2~3 分钟，以减少热聚合反应。

成膜后立即用平行偏振紫外光照射预聚物薄膜表面数分钟。在偏振紫外光的能量激发下，小分子一端平行于偏振光电矢量方向的键断开形成活性自由基，之后发生直链状聚合反应，其他方向的小分子不

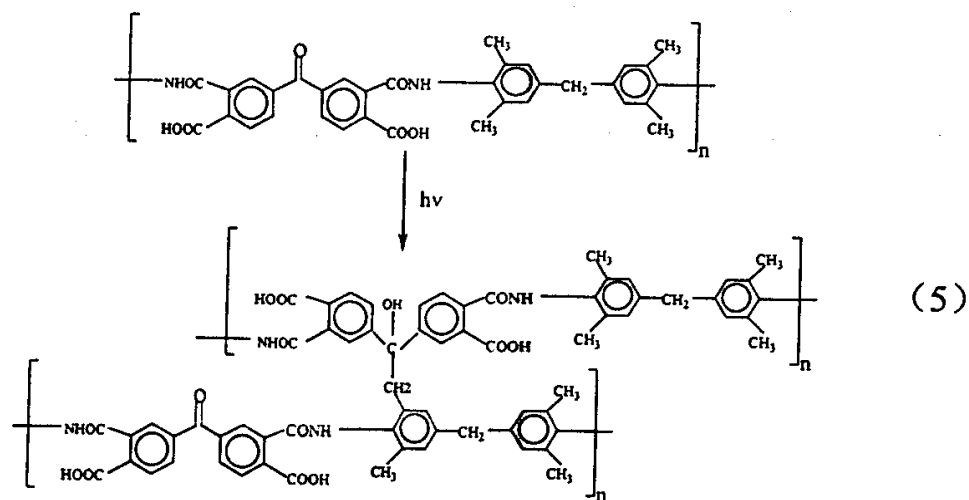
发生聚合反应，从而使薄膜中的分子具有取向性，表面张力呈各向异性，形成取向膜。

本发明在线偏振紫外光作用下，光预聚物发生如下聚合反应：



(4) 式表示小分子光聚合反应过程

通常报道的预聚物大分子的尺寸是本发明中小分子尺寸的几百至几千倍，其自然状态是柔性蜷曲状。大分子本身就有光交联点少的缺点，又由于分子蜷曲的原因，使光反应量子效率进一步降低。(5) 式表示大分子光交联聚合物，(5) 式也表现出大分子无蜷曲的理想空间配置条件下的光交联效果。显而易见，本发明的取向效果明显好于后者。



把用本发明制备的反平行液晶盒置于正交偏光显微镜下，旋转液晶样品盒，可以看到液晶盒每旋转 45° 视场中交替出现鲜明的明场和暗场变化，这说明小分子单体的光聚合确实发生，生成的取向膜有效地诱导了液晶分子定向排列。其正交偏光显微照片如附图 1 所示。作

为比较，选择聚酰胺酸作为预聚物材料，在同样光照强度条件下，制备成取向膜，以同样方法做成反平行液晶盒，在正交偏光显微镜下观察液晶分子排列情况。如附图 2 所示，图中有许多向错存在，这表明聚酰胺酸取向膜的取向度比用二酐类、二胺类小分子定向聚合的取向度低，所以诱导液晶分子排列的能力也低。由此说明棒状小分子的光聚合取向效果确实比大分子的光交联取向效果好得多。

本发明是与液晶分子相当的小分子的聚合，小分子在几何尺寸上远远小于大分子，因此小分子发生光化学反应的量子效率比大分子情形要大得多，光交联点的数目多，光反应效率高；在偏振紫外光作用下，小分子发生的是刚性棒状分子的直链状连接，比大分子由光分解、光交联产生的取向度高。因此，由小分子单体作为光预聚物材料，能够提高光控取向效果，增大对液晶分子排列的锚定强度。

为了便于理解本发明，下面给出具体实施本发明的详细过程。

首先配制取向剂材料，选取具有刚性的棒状小分子预聚物材料二酐类、二胺类，光敏增强剂二苯甲酮。将这三种材料溶于溶剂中，溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮，二甲基甲酰胺或甲基溶纤剂等。把聚酰胺酸溶于相同溶剂中，作为粘度调解剂。因为二酐类和二胺类极易在室温下发生各向同性热聚合，而本发明必须抑制各向同性几率的热聚合，使具有取向性的光聚合占优势。因此要将溶液降至 $-15^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 左右迅速搅拌使其混合均匀，立刻旋涂于玻璃基板上，形成预聚物薄膜。

实施例：

选取二苯酮四酸二酐（摩尔质量为 322）、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷（摩尔质量为 254）作为预聚物材料；选取二苯甲酮（摩尔质量为 182）作为光敏增强剂；选取聚酰胺酸作为粘度调解剂；选取 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂。

预聚物材料的配制比例：二苯酮四酸二酐、二苯甲酮和 3,3',5,5'-

四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷摩尔比为 5: 5: 10, 粘度调解剂聚酰胺酸的质量浓度为 1%, 混合加入顺序为: 二苯酮四酸二酐、二苯甲酮、聚酰胺酸、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷。在零下 10 摄氏度左右混合, 搅拌使其混合均匀, 然后旋涂于玻璃基板上, 形成预聚物薄膜。匀胶机设置: 1000rpm, 5 秒; 3000rpm, 20 秒。从混合到成膜时间控制在小于 2 分钟。

用连续波谱紫外灯为光源，经准直平行光管和格兰棱镜的起偏后，紫外光光波长 320nm，功率密度为 $2\text{mw}/\text{cm}^2$ 。垂直照射预聚物薄膜表面 10 分钟。光照前后，薄膜由无色变成透明蓝色。将附着有光预聚物膜的两块基板以光偏振方向为准做成反平行液晶盒，在稍高于液晶（TEB30A，石家庄石力克公司）的清亮点 62°C 注入液晶，自然降至室温，获得液晶分子的平行排列。在正交偏光显微镜下观察液晶分子排列情况。旋转液晶样品盒，可以看到液晶盒每旋转 45° 视场中交替出现鲜明的明场和暗场变化，说明生成的取向膜有效地诱导了液晶分子定向排列。如附图 1 中所示。

作为比较,选择光敏聚酰胺酸大分子作为光预聚物材料。在同样光照强度条件下,制备成取向膜,以同样方法做成反平行液晶盒,在正交偏光显微镜下观察液晶分子排列情况。如附图2所示,盒中有许多向错存在,这表明聚酰胺酸大分子光聚后的取向膜取向度比用二苯酮四酸二酐、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷小分子光聚后的取向度低得多,所以诱导液晶分子排列的能力也相对低。由此说明采用刚性棒状小分子的定向光聚合使光控取向技术得到进一步改进。

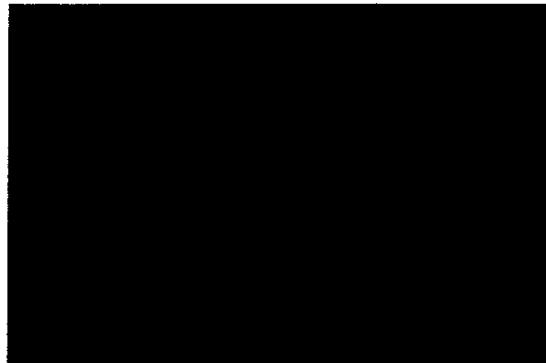


图 1



图 2