(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 28 802 T2** 2007.05.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 224 503 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 28 802.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/09905**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 969 467.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/029611**
(86) PCT-Anmeldetag: **05.10.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **26.04.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.07.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.06.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***G02F 1/1337*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
99203378 15.10.1999 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
TAHON, Agfa-Gevaert N.V., Jean-Pierre, 2640 Mortsel, BE; CLOOTS, Agfa-Gevaert N.V., Tom, 2640 Mortsel, BE; BÄUERLE, Roger, 70550 Stuttgart Vaihingen, DE

(54) Bezeichnung: **ORIENTIERUNGSSCHICHT FÜR FLÜSSIGKRISTALL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallausrichtungsschicht und eine damit herstellbare Flüssigkristallausrichtungsschicht.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Flüssigkristallanzeigen (LCDs) enthalten eine aus zwei in einer Sandwichstruktur angeordneten Substraten bestehende Anzeigezelle, wobei die Innenoberfläche jedes Substrats mit einer strukturierten elektrisch leitenden Schicht und einer Flüssigkristallausrichtungsschicht beschichtet ist. Diese Substrate werden durch sogenannte Abstandshalter getrennt gehalten und das so erhaltene Volumen wird mit einer Flüssigkristallzusammensetzung gefüllt. Die Ausrichtung der darin enthaltenen Flüssigkristallmoleküle wird bestimmt durch eine Wechselwirkung mit der Flüssigkristallausrichtungsschicht, die anisotrop ausgerichtete Polymermoleküle enthalten kann. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes kann die Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle geändert werden und wird eine Modulierung der Lichtausgabe durch gekreuzte Polarisatoren erhalten.

[0003] Im Allgemeinen sind die Substrate in Flüssigkristallanzeigen aus Glas aufgebaut. Heutzutage werden in der Industrie verschiedene führende Anzeigetechnologien entwickelt, mit denen biegsame Anzeigen hergestellt werden können, in denen als Substrat Kunststofffolien verwendet werden können. Eine völlig zuverlässige Anzeige sollte auf dem Kunststoffsubstrat keine anorganischen Schichten enthalten und zwar weil die Sprödigkeit anorganischer Zusammensetzungen beim Biegen der Anzeige zu Fehlern führt. Als Ersatzstoff für Indiumzinnoxid (ITO), das die am üblichsten verwendete elektrisch leitende Zusammensetzung ist, können elektrisch leitende Polymere wie Polythiophen verwendet werden. Ein solcher Ersatz anorganischer Schichten durch organische Äquivalente erlaubt wiederum den Einsatz preisgünstiger, einfacher herzustellender Rollenbeschichtungstechniken (Rolle auf Rolle) zur Herstellung von Flachbildschirmen.

[0004] Bei der Mehrzahl der modernen Flüssigkristallanzeigen handelt es sich bei den Flüssigkristallausrichtungsschichten um ausgerichtete Polyimidschichten (PI-Schichten). Diese PI-Schichten sind schon seit der Einführung der LCD-Technologie bekannt und sind 25 Jahre lang wesentlich unverändert geblieben. Das Verfahren der Herstellung von PI-Ausrichtungsschichten ist komplex und erfordert eine sorgfältige Steuerung vieler Parameter, die die endgültige Qualität der Anzeige beeinflussen können. In der Regel sind zum Herstellen einer PI-Ausrichtungsschicht folgende Schritte erfordert: (1) Reinigung des Substrats über eine Reihe verschiedener Subschritte wie Ultraschallwaschen in wässrigen Lösungen, Spülung, Ultraschallwaschen in Reinwasser, Spülung, Ultraschallwaschen in einem organischen Lösungsmittel, Blasen mit Stickstoff, Trocknung und schließlich Reinigung mit Ultraviolettstrahlung, (2) Aufschleudern der PI-Vorstufe (eine Lösung von PI-Monomeren in einem organischen Lösungsmittel) und Einbrennen (Ausbacken) zur Aushärtung der Beschichtung, in der Regel bei einer Temperatur zwischen 200°C und 350°C, und (3) Ausrichtung der PI-Moleküle durch Streck- oder Schertechniken oder besonders bevorzugt durch Reiben mit einem Kunstseiden-, Baumwoll- oder Samttuch. Der Einbrennschritt erfolgt in der Regel im Vakuum, denn sonst würde die PI-Ausrichtungsschicht nicht gut am Substrat haften und beim Reiben zerbrechen, insbesondere in den Bereichen der strukturierten elektrisch leitenden Schicht, wo die ITO-Schicht weggeätzt worden ist.

[0005] Aufgrund der im Einbrennschritt erforderlichen hohen Temperatur sowie des Einsatzes verschiedener organischer Lösungsmittel lassen sich diese aus dem aktuellen Stand der Technik bekannten Verfahren nicht mit vielen Kunststoffsubstraten kombinieren. Weitere Probleme betreffen die niedrige Beständigkeit der PI-Vorstufe (die bei niedriger Temperatur zu lagern ist) und die Beseitigung organischer Lösungsmittel und anderer Chemikalien, die bei diesen herkömmlichen Verfahren erforderlich sind. Der Aufbau elektrostatischer Ladungen in der PI-Schicht, z.B. während dem Reiben, ist ein ganz ernstes Problem und zwar weil dadurch Staubteilchen angezogen werden, die sich sodann in der Anzeigezelle einfangen lassen und daraufhin eine schwache Ausrichtung, eine weitgehende Verkeilung der Substrate oder elektrische Störungen infolge eines durch die Staubteilchen ausgelösten Kurzschlusses verursachen.

[0006] Zum Beseitigen dieser Probleme sind alternative Verfahren zur Herstellung von Ausrichtungsschichten für Flüssigkristallanzeigen beschrieben worden. So sind Strahlungsausrichtungsverfahren wie die anisotrope Vernetzung von Poly(vinylcinnamat) und PI-Folien durch Bestrahlung mit linear polarisiertem UV-Licht beschrieben worden (Applied Physics Letters, Band 73, S. 3372, veröffentlicht im Jahre 1998). Solche Verfahren sind ebenfalls geeignet zum Ausrichten von Polythiophenschichten, sind jedoch keine geeignete Alternative für herkömmliche PI-Schichten wegen der mangelhaften Wärmebeständigkeit solcher Schichten. Das Problem

der elektrostatischen Aufladung lässt sich auch durch Herstellung elektrisch leitender Ausrichtungsschichten lösen, wie beschrieben in US 5 639 398, in der eine ITO-Schicht mit einer viskosen lyotropen Polyanilinlösung beschichtet und die Beschichtung dann durch Scheren mit einem Rakel oder Messer oder einer Glasplatte ausgerichtet wird. Während der Trocknung bleibt die Ausrichtung der flüssigkristallinen Polyanilinmoleküle aufrechterhalten. Allerdings machen die in US 5 639 398 erwähnten niedrigen Leitfähigkeitswerte der Polyanilinschicht den Einsatz von ITO als Elektrodenschicht unverzichtbar.

[0007] In US 5 465 169 wird eine Flüssigkristallvorrichtung offenbart, die ein Paar von mit einer Elektrode beschichteten Substraten und einen zwischen den Substraten angeordneten Flüssigkristall enthält, wobei zumindest eines der Substrate mit einer elektrisch leitenden Schutzfolie und ferner ebenfalls einer Ausrichtungsfolie, die ein Ausrichtungsmaterial und eine polymere elektrisch leitende Verbindung enthält, versehen ist. Diese polymere elektrisch leitende Verbindung kann vorzugsweise ein basisches Polymer sein, von dem als geeignete Beispiele Polypyrrol, Polyanilin und deren Derivate gemäß den Formeln (1) und (2), Polythiophen und Polythiophen-Derivate zu nennen sind. Gemäß der Erfindung der US 5 465 169 enthält das die Ausrichtungsfolie bildende Ausrichtungsmaterial vorzugsweise eine Verbindung mit einer Säurefunktionsgruppe, um einen Polymerkomplex mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit zwischen dem Ausrichtungsmaterial und der polymeren elektrisch leitenden Verbindung zu bilden. Als geeignete Beispiele für ein solches Ausrichtungsmaterial sind Polyimide, Polyamidimide und deren Vorstufen zu nennen.

[0008] In EP-A 449 047 wird eine Flüssigkristallvorrichtung offenbart, die ein Paar von sich gegenüberliegenden Substraten und einen Flüssigkristall umfasst, der eine chirale smektische Phase zeigt und zwischen dem Paar von Substraten angeordnet ist, wobei wenigstens eines der Substrate mit einem Ausrichtungsfilm versehen ist, der ein Polymer umfasst, das ein Gerüst enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetylen, Phenylen, Phenylenvinylen, Phenylenxyliden, Benzyl, Phenylensulfid, Dimethylparaphenylensulfid, Thienylen, Furan, Selenophen, Vinylpyridin, Vinylnaphthalin, Vinylferrocen, Vinylcarbazol, Phenylenoxid, Phenylenselenid, Heptadiyn, Benzothiophen, Thiophen, Pyrrol, Anilin und Naphthylen. Versuchsweise nachgewiesene Beweise werden aber nur für ein mit p-Xylylen und verschiedenen Polyparaphenylen-Vorstufen hergestelltes Polymer geliefert.

[0009] Im 1996 veröffentlichten „Journal of the Japanese Journal of Applied Physics", Band 35, Seiten 3531–3532, beschreiben D-E. Seo, S. Kobayashi, M. Nishikawa und Y. Yabe die Abhängigkeit des Erhaltens von Anstellwinkeln in nematischen Flüssigkristallen auf geriebenen Poly(3-alkylthiophen)-Oberflächen von der Alkylkettenlänge und stellten fest, dass der Anstellwinkel bei Alkylketten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen weniger als 2°, bei Alkylketten mit 9 Kohlenstoffatomen je nach Reibstärke bis zu 5°, bei Alkylketten mit 10 Kohlenstoffatomen je nach Reibstärke bis zu 38° und bei Alkylketten mit 11 oder 12 Kohlenstoffatomen je nach Reibstärke bis zu 70–80° beträgt.

[0010] Derzeit benutzte Flüssigkristallausrichtungsschichten erfordern hohe Temperaturen und/oder den Einsatz organischer Lösungsmittel oder anderer schädlicher Chemikalien und müssen in der Regel in Kombination mit einer elektrisch leitenden Verbindung verwendet werden. Aus diesem Grund kommen viele polymere Substratmaterialien nicht zur Verwendung in Flüssigkristallvorrichtungen in Frage.

AUFGABEN DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen einer Flüssigkristallausrichtungsschicht, die gemäß einem einfachen und praktischen Verfahren, das bei niedrigen Temperaturen angewandt wird und weder organische Lösungsmittel noch sonstige schädliche Chemikalien erfordert, hergestellt werden kann.

[0012] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Ermöglichen der Verwendung einer breiten Auswahl an polymeren Substratmaterialien in Flüssigkristallvorrichtungen.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen einer derartigen elektrisch leitenden Flüssigkristallausrichtungsschicht, das beim Ausrichten durch Reiben kein Aufbau elektrostatischer Ladung auftritt.

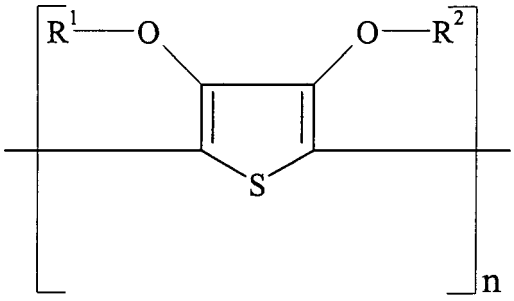
[0014] Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0015] Unerwartet hat man gefunden, dass Polythiophene, die in 3-Stellung und 4-Stellung durch kurzkettige Alkoxygruppen substituiert sind oder in denen die 3-Stellung und 4-Stellung mit einer gegebenenfalls substituierten Oxyalkylenoxygruppe verbrückt sind, zum Ausrichten von Flüssigkristallen befähigt sind, während D-E. Seo et al. im 1996 veröffentlichten „Journal of the Japanese Journal of Applied Physics", Band 35, Seiten 3531–3532, berichteten, dass bei Alkylketten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen Anstellwinkel von weniger als 2° und größere Anstellwinkel nur bei Alkylketten mit 9 oder mehr Kohlenstoffatomen erhalten werden. Der Auftrag von Polythiophenen, die in 3-Stellung und 4-Stellung durch kurzkettige Alkoxygruppen substituiert sind oder in denen die 3-Stellung und 4-Stellung mit einer gegebenenfalls substituierten Oxyalkylenoxygruppe verbrückt sind, und das Reiben der Polythiophenbeschichtung zum Hervorzurufen von Flüssigkristallausrichtungseigenschaften kann ohne die hohen Temperaturen und den Einsatz organischer Lösungsmittel, die bei den allgemein bekannten Polyimid-Flüssigkristallausrichtungsschichten (PI-Flüssigkristallausrichtungsschichten) erforderlich sind, erfolgen.

[0016] Gelöst werden die obenerwähnten Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch ein durch die folgenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallausrichtungsschicht:

(i) Beschichtung eines Substrats mit einer Schicht, die ein Polythiophen der Formel (I) enthält:



(I)

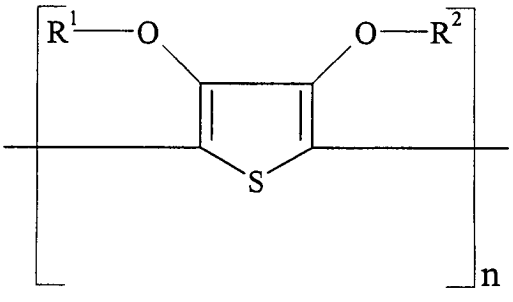
in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4-Alkylengruppe oder C_1-C_4-Cycloalkylengruppe bedeuten, und

(ii) derartiges mechanisches Bearbeiten der Schicht, dass sie den Flüssigkristall auszurichten vermag.

[0017] Gelöst werden die obenerwähnten Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine nach dem obengenannten Verfahren erzeugbare Flüssigkristallausrichtungsschicht.

[0018] Gelöst werden die obenerwähnten Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch eine Flüssigkristallvorrichtung, die ein Paar von mit einer Elektrode beschichteten Substraten und einen zwischen den Substraten angeordneten Flüssigkristall enthält, wobei zumindest eines der Substrate mit einem die obenerwähnte Flüssigkristallausrichtungsschicht enthaltenden Schichtsystem versehen ist.

[0019] Gelöst werden die obenerwähnten Aufgaben der vorliegenden Erfindung ebenfalls durch Verwendung eines zur Ausrichtung von Flüssigkristallen dienenden Polythiophens der Formel (I):



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4-Alkylengruppe oder C_1-C_4-Cycloalkylengruppe bedeuten.

[0020] Spezifische Kennzeichen für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in den Unteransprüchen beschrieben. Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0021] Man hat erfindungsgemäß gefunden, dass eine Polythiophen der Formel (I) enthaltende Schicht genauso wie die allgemein bekannten Polyimid-Flüssigkristallausrichtungsschichten (PI-Flüssigkristallausrichtungsschichten) Flüssigkristallmoleküle auszurichten vermag. Im Gegensatz zu PI kann aber die Polythiophenschicht durch Auftrag aus einer wässrigen Lösung angebracht werden und erfordert sie kein Ausbacken bei hohen Temperaturen. Ferner wartet eine (wässrige) Polythiophendispersion gegenüber einer PI-Vorstufe mit guter langfristiger Stabilität auf und ist die Polythiophenschicht beständig gegen eine Vielzahl organischer Lösungsmittel wie Propanol, Aceton, Butylacetat, 1-Methoxy-2-propanol und Cyclopentanon. Durch eine wie im Nachstehenden beschriebene Dotierung des Polythiophens mit einem Polyanion kann eine Schicht mit hoher elektrischer Leitfähigkeit erhalten und somit verhindert werden, dass die Schicht Staubteilchen anzieht. Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass eine solche, Polythiophen der Formel (I) enthaltende Flüssigkristallausrichtungsschicht eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, um ebenfalls als Elektrode zum Schalten der Flüssigkristallphase einer Flüssigkristallanzeige dienen zu können. Der kombinierte Einsatz einer erfindungsgemäßen Schicht als Elektrode und Flüssigkristallausrichtungsschicht erlaubt eine merkliche Verringerung der Herstellungskosten der Flüssigkristallanzeige sowie die Entwicklung vollorganischer biegsamer Anzeigen.

Definitionen

[0022] Der Begriff "Flüssigkristallausrichtungsschicht" definiert eine Schicht, die Flüssigkristalle auszurichten vermag und ein Polymer und wahlweise weitere Inhaltsstoffe enthält. Diese Fähigkeit kann durch mechanisches Reiben in eine vorgegebene Richtung erhalten werden, wobei ein Teil oder die Gesamtmenge der Polymermoleküle anisotrop ausgerichtet werden kann.

[0023] Unter dem Begriff "Substrat" ist ein "selbsttragendes Material" zu verstehen, wodurch es sich zu einer "Schicht", die zwar auf das Substrat aufgetragen sein kann, jedoch nicht selbsttragend ist, unterscheidet. Die Begriffe Träger und Substrat werden in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung als Synonyme verwendet.

[0024] Der Begriff "elektrisch leitend" bezieht sich auf den elektrischen Widerstand des Materials. Der elektrische Widerstand einer Schicht wird in der Regel als Oberflächenwiderstand R_s (Einheit Ω, oft als Ω/□ ausgedrückt) ausgedrückt. Die elektrische Leitfähigkeit kann ebenfalls als Volumenwiderstand $R_v = R_s \cdot d$ ausgedrückt worden, wobei d die Stärke der Schicht darstellt, oder in Leitungseinheiten $k_i = 1/R_i$ (i = s, v/Einheit = S(iemens) = 1/Ω). 10^5 Ω/□ wird in der Regel als Oberflächenwiderstand betrachtet, der elektrisch leitende Materialien von antistatischen Materialien unterscheidet. Der wie in der vorliegenden Erfindung benutzte Begriff "elektrische Leitfähigkeit" soll deshalb als "einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10^5 Ω/□ aufweisend" interpretiert werden. Antistatische Materialien weisen in der Regel einen Oberflächenwiderstand zwischen 10^6 to 10^{11} Ω/□ auf und können nicht als Elektrode verwendet werden.

[0025] Alle in der vorliegenden Erfindung angegebenen elektrischen Widerstandswerte werden nach folgendem Verfahren gemessen. Das mit der elektrisch leitenden Schicht beschichtete Substrat wird zu einem Streifen mit einer Länge von 27,5 cm und einer Breite von 35 mm zugeschnitten. Über die Breite des Streifens werden in einem Abstand von 10 cm zueinander Streifenelektroden angebracht. Die Elektroden sind aus einem leitfähigen Polymer, ECCOCOAT CC-2, das erhältlich ist durch Emerson & Cumming Speciality Polymers. An die Elektrode wird eine konstante Spannung angelegt. Der durch die Schaltung fließende Strom wird mittels eines Picoamperemeter KEITHLEY 485 gemessen. Aus der Spannung und dem Strom wird unter Berücksichtigung der Geometrie der Fläche zwischen den Elektroden der Oberflächenwiderstand in Ω/□ gemessen.

Verfahren, um von den erfindungsgemäßen Schichten Flüssigkristallausrichtungsschichten zu machen

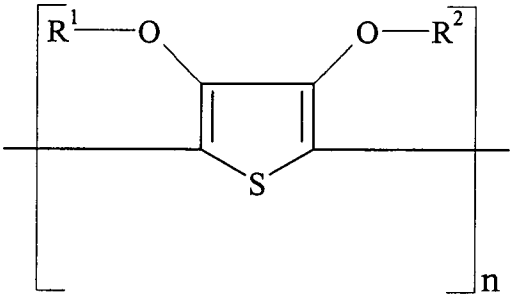
[0026] Die vorliegende Erfindung verschafft ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallausrichtungsschicht: Beschichtung eines Substrats mit einer ein Polythiophen der Formel (I) enthaltenden Schicht und derartiges mechanisches Bearbeiten der Schicht, dass sie den Flüssigkristall auszurichten vermag.

[0027] Die Schicht kann nach einer beliebigen, den Fachleuten bekannten Technik, d.h. Aufschleudern, Aufsprühen oder einer zum Auftrag von Beschichtungslösungen auf Endlosbahnen oder Bogen angewandten Durchlaufbeschichtungstechnik, durch Auftrag einer Lösung oder Dispersion auf das Substrat angebracht werden.

[0028] Die Polythiophen der Formel (I) enthaltende Schicht kann nach ähnlichen Techniken wie diejenigen, die zur Herstellung von PI-Flüssigkristallausrichtungsschichten angewandt werden, zu einer Flüssigkristallausrichtungsschicht gemacht werden. In einem bevorzugten Verfahren wird eine mit einer Samtoberfläche versehene Siebdruckrolle über die Polythiophen der Formel (I) enthaltende Schicht geführt und dabei die Schichtoberfläche Rollenreibung unterzogen. Parameter, die das Ergebnis (z.B. den sogenannten Anstellwinkel der Flüssigkristallmoleküle) beeinflussen, sind die Anzahl der Reibzyklen, die Berührungslänge, der durch Einstellung des Abstands zwischen der Rolle und der Schichtoberfläche regelbare Druck (die sogenannte Drucktiefe), der Rollenradius, die Drehgeschwindigkeit der Rolle und die Schiebegeschwindigkeit der Rolle über die Schichtoberfläche. Diese Parameter können durch Abstimmung der Wahl der Siebdruckmaschine auf die Spezifikationen des Lieferanten des Reibtuches und der Reibausrüstung gesteuert werden. Andere Verfahren sind ebenfalls geeignet, z.B. Reiben der Schicht mit einer Kohlefaserbürste oder einem mit einem Samt- oder Baumwolltuch bekleideten Rakel.

Polythiophene der Formel (I)

[0029] Im Polythiophen der Formel (I):



(I)

bedeuten R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe oder bedeuten sie zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4-Alkylengruppe oder C_1-C_4-Cycloalkylengruppe, wobei eine Methylengruppe, 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe und 1,2-Cyclohexengruppe bevorzugt und eine 1,2-Ethylengruppe besonders bevorzugt werden.

[0030] Der Begriff „C_1-C_4-Alkylengruppe" umfasst eine Methylengruppe, eine 1,2-Ethylengruppe, eine 1,3-Propylengruppe, eine 1,2-Propylengruppe, eine 1,4-Butylengruppe, eine 1,3-Butylengruppe und eine 1,4-Butylengruppe. Der Begriff „Cycloalkylengruppe" umfasst eine 1,2-Cyclohexengruppe und eine 1,2-Cyclopentengruppe.

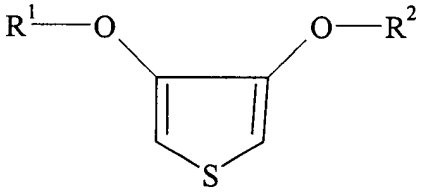
[0031] Die C_1-C_4-Alkylengruppe oder C_1-C_4-Cycloalkylengruppe, die R^1 und R^2 zusammen darstellen, können durch eine C_1-C_8-Alkylgruppe, eine C_1-C_8-Alkoxygruppe oder eine Phenylgruppe substituiert werden, wobei eine durch eine C_1-C_8-Alkylgruppe substituierte Methylengruppe oder eine durch eine C_1-C_8-Alkylgruppe oder Phenylgruppe substituierte 1,2-Ethylengruppe bevorzugt werden.

[0032] Bevorzugte Polythiophene der Formel (I) sind Poly(3,4-dimethoxythiophen), Poly(3,4-diethoxythiophen), Poly(3,4-di-n-propoxythiophen), Poly(3,4-diisopropoxythiophen), Poly(3,4-di-n-butoxythiophen), Poly(3,4-di-sec-butoxythiophen), Poly(3,4-methylendioxythiophen), Poly(3,4-ethylendioxythiophen), Poly[3,4-(1'-methyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-ethyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-propyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-butyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-pentyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-hexyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-heptyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-octyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-phenyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-(1'-hydroxymethyl)-ethylendioxythiophen], Poly[3,4-propylendioxythiophen], Poly[3,4-(2'-methyl,2'-hydroxymethyl)-propylendioxythiophen], Poly[3,4-(2'-methyl)-propylendioxythiophen] und Poly[3,4-(1,2-cyclohexylen)-dioxythiophen]. Ein besonders bevorzugtes Polythiophen der Formel (I) ist Poly(3,4-ethylendioxythiophen).

Herstellung der Polythiophene der Formel (I)

[0033] Die Herstellung eines Polythiophens der Formel (I) sowie die Herstellung von ein solches Polythiophen enthaltenden wässrigen Dispersionen sind in EP-A 440 957 und der übereinstimmenden US-Patentanmeldung 5 300 575 beschrieben. Poly(3,4-dialkoxythiophen)e können nach dem in US 4 931 568 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Synthese von Polythiophenen mit einer gegebenenfalls substituierten Oxyalkylenoxybrücke zwischen der 3-Stellung und der 4-Stellung ist beschrieben in US 5 111 327 und wird ebenfalls von Chevrot et al. in der 1998 veröffentlichten Ausgabe „Synthesis", Band 93, Seite 33, im 1998 veröffentlichten „Journal of Electroanalytical Chemistry", Band 443, Seite 217, im 1998 veröffentlichten „Journal Chim. Phys.", Band 95, Seite 1168, und im 1998 veröffentlichten „Journal Chim. Phys.", Band 95, Seite 1258, beschrieben.

[0034] Grundsätzlich erfolgt die Herstellung der obenerwähnten Polythiophene durch Oxidationspolymerisation von 3,4-Dialkoxythiophenen oder 3,4-Alkylendioxythiophenen der folgenden Formel:



in der R^1 und R^2 die diesen Symbolen oben zugemessene Bedeutung aufweisen.

[0035] Zum Erhalten einer hohen elektrischen Leitfähigkeit wird das Polythiophen vorzugsweise dotiert, indem die Polymerisation in Gegenwart einer Polyanionverbindung oder einer Polysäure oder eines Salzes der Polysäure, die bzw. das ein Polyanion bilden kann, durchgeführt wird, wie beschrieben in EP-A-440 957. Das Polyanion bewirkt die positive Dotierung des Polythiophens, wobei die Stelle und Anzahl der positiven Ladungen jedoch nicht mit Sicherheit zu bestimmen sind, wodurch sie nicht in der allgemeinen Formel der sich wiederholenden Einheiten des Polythiophenpolymers aufgenommen sind.

[0036] Bevorzugte Polysäuren oder Polysäuresalze sind polymere Carbonsäuren wie Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure) und Poly(maleinsäure) oder polymere Sulfonsäuren wie Poly(styrolsulfonsäure) oder Poly(vinylsulfonsäure). Ebenfalls in Frage kommen Copolymere aus solchen Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren und anderen polymerisierbaren Monomeren wie Styrol oder Acrylaten. Besonders bevorzugt wird Poly(styrolsulfonsäure). Das Molekulargewicht dieser polyanionbildenden Polysäuren liegt vorzugsweise zwischen 1.000 und 2×10^6, besonders bevorzugt zwischen 2.000 und 5×10^5. Diese Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind handelsüblich und können nach den bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. wie beschrieben in „Methoden der Organische Chemie", Houben-Weyl, Band E20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), Seite 1141.

[0037] Stabile wässrige Polythiophendispersionen mit einem Feststoffgehalt zwischen 0,05 und 55 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-% können durch Auflösen eines Thiophens der obigen Formel, einer Polysäure oder deren daraus gebildeten Salzes und eines Oxidationsmittels in einem organischen Lösungsmittel oder vorzugsweise Wasser, das gegebenenfalls eine gewisse Menge eines organischen Lösungsmittels enthält, und anschließendes Rühren der so erhaltenen Lösung oder Emulsion bei 0°C bis 100°C bis zur Vollendung der Polymerisationsreaktion erhalten werden. Als Oxidationsmittel kommen die in der Regel für die oxidative Polymerisation von Pyrrol verwendeten Oxidationsmittel in Frage, wie sie beispielsweise im 1963 veröffentlichten „Journal of the American Chemical Society", Band 85, S. 454, beschrieben sind. Bevorzugte preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel sind Eisen-III-Salze, z.B. $FeCl_3$, $Fe(ClO_4)_3$ und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste enthaltender anorganischer Säuren, ferner H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, Alkali- oder Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate, Kaliumpermanganat und Kupfersalze, wie Kupfertetrafluorborat. Auch Luft oder Sauerstoff kann als Oxidationsmittel verwendet werden. Für die oxidative Polymerisation des Thiophens werden theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt (Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry, Band 26, S. 1287, veröffentlicht im Jahre 1988). In der Praxis aber wird das Oxidationsmittel in einem gewissen Überschuss, z.B. einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen, verwendet.

[0038] Die nach dem obengenannten Verfahren erhaltenen Polythiophendispersionen können dann als Grundingrediens einer auf ein Substrat auftragbaren Lösung verwendet werden. Die Beschichtungslösung kann ferner zusätzliche Ingredienzien enthalten, wie ein oder mehrere Bindemittel, ein oder mehrere Tenside, Ab-

standshalter, UV-Filter oder IR-Absorber. Geeignete polymere Bindermittel sind beschrieben in EP-A 564 911. Solche Bindemittel können mit einem Härter, z.B. einem in EP-A 564 911 beschriebenen Epoxysilan, das besonders geeignet ist bei Beschichtung eines Glassubstrats, behandelt werden.

Beschichtungsprozess

[0039] Die Beschichtungslösung kann nach einer beliebigen, den Fachleuten bekannten Technik auf das Substrat angebracht werden Aufschleudern, Aufsprühen oder eine der zum Auftrag von Lösungen auf Endlosbahnen oder Bogen angewandten Durchlaufbeschichtungstechniken, z.B. Tauchbeschichtung, Streichbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftpinselbeschichtung, Tiefdruck-Walzenbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Extrusionsbeschichtung, Kaskadenbeschichtung und Vorhangbeschichtung. Ein Überblick dieser Beschichtungstechniken findet sich im 1992 veröffentlichten Buch "Modern Coating and Drying Technology", Edward Cohen und Edgar B. Gutoff Editors, VCH Publishers, Inc., New York, NY. Beschichtungstechniken wie Kaskadenbeschichtung und Vorhangbeschichtung erlauben den gleichzeitigen Auftrag mehrerer Schichten. Die Beschichtungslösung kann ebenfalls durch Drucktechniken, wie z.B. Tintenstrahldruck, Siebdruck, Tiefdruck, Flexodruck oder Offsetdruck, auf das Substrat aufgetragen werden.

[0040] Polythiophenschichten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit können durch Zugabe in der Beschichtungslösung von einer organischen Verbindung, die entweder zwei oder mehr Hydroxylreste und/oder Carboxylreste oder zumindest einen Amidrest oder Lactamrest enthält, erhalten werden. Typische nutzbare Verbindungen sind z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, Formamid, Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid. Ganz besonders bevorzugte Beispiele sind Zucker oder Zucker-Derivate wie Arabinose, Saccharose, Glucose, Fructose und Lactose oder Di- oder Polyalkohole wie Sorbit, Xylit, Mannitol, Mannose, Galactose, Sorbose, Gluconsäure, Ethylenglycol, Di- oder Tri(ethylenglycol), 1,1,1-Trymethylolpropan, 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2,3-Propantriol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol oder aromatische Di- oder Polyalkohole wie Resorcin. Die Menge dieser Verbindungen in der Beschichtung kann zwischen 10 und 5.000 mg/m^2, vorzugsweise zwischen 50 und 1.000 mg/m^2 liegen.

[0041] Die Beschichtungslösung wird vorzugsweise in solcher Menge auf das Substrat aufgetragen, dass die erhaltene Beschichtung zwischen 10 und 5.000 mg Polythiophen/m^2, besonders bevorzugt zwischen 100 und 500 mg Polythiophen/m^2 enthält. Der Oberflächenwiderstand der Beschichtung liegt vorzugsweise unter 10^5 Ω/□, besonders bevorzugt unter 10^4 Ω/□ und ganz besonders bevorzugt unter 10^3 Ω/□. Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Polythiophenschichten mit einem Oberflächenwiderstand von weniger als 10^3 Ω/□ wird in EP-A 1 003 179 beschrieben.

Substrat

[0042] Das in den erfindungsgemäßen Materialien verwendete Substrat kann anorganisch oder organisch sein. Geeignete polymere Folien sind z.B. aus einem Polyester wie Poly(ethylenterephthalat) (PET), Poly(ethylennaphthalat) (PEN), Poly(styrol), Poly(ethersulfon) (PES), Polycarbonat (PC), Polyacrylat, Polyamid, Polyimiden, Cellulosetriacetat, Polyolefinen, Polyvinylchlorid und Cycloolefin-Copolymeren wie Polydicyclopentadien (PDCP). PET, PEN, PES, PC und PDCP werden besonders bevorzugt. Geeignete anorganische Substrate sind Silicium, Keramik, Oxide, mit polymerer Folie verstärktes Glas oder besonders bevorzugt Glas oder Verbundscheiben aus Glas und Kunststoff, z.B. die wie in WO 99/21707 und WO 99/21708 beschriebenen Verbundscheiben.

[0043] Die Polythiophenschicht kann zwar direkt auf das Substrat aufgebracht werden, bevorzugt jedoch werden zwischen das Substrat und die Polythiophenschicht eine oder mehrere Zwischenschichten eingefügt.

Flüssigkristallausrichtungsschicht

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Flüssigkristallausrichtungsschicht einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10^5 Ω/□ auf.

[0045] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Flüssigkristallausrichtungsschicht ferner ein Polyanion.

[0046] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Flüssigkristallausrichtungsschicht eine strukturierte Schicht, die aus leitenden und nicht-leitenden Flächen aufgebaut ist.

[0047] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Flüssigkristallausrichtungsschicht in den nicht-leitenden Bereichen nicht entfernt.

Haftschicht

[0048] Das Substrat ist vorzugsweise mit einer haftungsfördernden Schicht, einer sogenannten Haftschicht, versehen, auf die die obenbeschriebene Beschichtungslösung aufgetragen werden kann. Eine solche Haftschicht kann auf jegliche Substratseite angebracht werden. Haftschichten können ebenfalls als Passivierschicht dienen, d.h. sperrend wirken gegenüber Verbindungen, z.B. nicht-reagiertem Monomer im Falle eines Kunststoffsubstrats, die vom Substrat in die Flüssigkristallausrichtungsschicht oder andere auf dem Substrat befindliche Schichten überzudiffundieren versuchen. Eine solche passivierende Haftschicht enthält z.B. ein gehärtetes Polyimid oder Polyacrylat. Eine bevorzugte passivierende Haftschicht enthält Polyvinylalkohol und eine Kieselsäuredispersion, z.B. die von Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, unter dem Handelsnamen KIESELSOL vertriebenen. Die Polyvinylalkohol/Kieselsäure-Schicht ist vorzugsweise gehärtet, z.B. durch Zugabe eines Tetraalkoxysilans wie Tetramethylorthosilikat und Tetraethylorthosilikat. In einer bevorzugten Ausführungsform der Flüssigkristallvorrichtung der vorliegenden Erfindung ist zwischen zumindest einem der Substrate und der Flüssigkristallausrichtungsschicht eine passivierende Haftschicht angebracht.

Andere Schichten der Schichtenanordnung auf dem Substrat

[0049] Andere Schichten, die wahlweise zwischen der Polythiophen der Formel (I) enthaltenden Schicht und dem Substrat angebracht werden können, sind UV-Filterschichten, Farbfilterschichten und durchsichtige elektrisch leitende Schichten wie ITO-Schichten. Die UV-Filterschicht wird vorzugsweise auf die Rückseite des erfindungsgemäßen Materials angebracht, d.h. auf die der Polythiophenschicht gegenüberliegende Seite.

Elektrisch leitende Schicht

[0050] Insbesondere bei Verwendung einer Polythiophen der Formel (I) enthaltenden erfindungsgemäßen Flüssigkristallausrichtungsschicht mit keiner oder nicht ausreichender elektrischer Leitfähigkeit kann es notwendig sein, zwischen das Substrat und die Flüssigkristallausrichtungsschicht der vorliegenden Erfindung eine elektrisch leitende Schicht anzubringen. Es kann ein beliebiges durchsichtiges organisches oder anorganisches elektrisch leitendes Material verwendet werden, z.B. Vanadiumpentoxid, Kupferiodid, durchsichtige Polythiophene wie Poly(3,4-ethylendioxythiophen) usw., bevorzugt jedoch wird eine elektrisch leitende, eine Indiumzinnoxidschicht umfassende Schicht.

Sperrschicht

[0051] Das erfindungsgemäße Substrat kann ebenfalls mit Sperrschichten, die die Diffusion von Sauerstoff und/oder Wasserdampf durch das Substrat verhindern, versehen werden. Zu für diesen Zweck bevorzugten Sperrschichten zählen die bekannten durch Vakuumbedampfung aufgetragenen Metall- oder Metalloxidschichten, z.B. SiO_x-Schichten, oder die sogenannten organisch modifizierten Keramikschichten, wie beschrieben in „Coating", Nr. 9/1998, S. 314, und Nr. 10/1997, S. 358, sowie die in der 1998 veröffentlichten Ausgabe „Macromolecules", Band 31, S. 8281, beschriebenen Poly(hydroxylamidether). Besonders bevorzugt wird eine Kombination einer SiO_x-Schicht und einer organisch modifizierten Keramikschicht.

Optionale Schichtenkonfiguration

[0052] Unter Berücksichtigung der obigen Beschreibung umfasst ein typisches Beispiel für eine auf ein erfindungsgemäßes Substrat aufgetragene Schichtenkonfiguration (der Reihe nach) folgende Schichten:

- eine Flüssigkristallausrichtungsschicht, die ein Polythiophen der Formel (I) enthält,
- eine durchsichtige elektrisch leitende Schicht [z.B. eine Indiumzinnoxidschicht (ITO-Schicht)],
- eine passivierende Haftschicht,
- ein Substrat,
- eine Haftschicht,
- eine SiO_x-Sperrschicht und
- eine organisch modifizierte Keramikschicht als zweite Sperrschicht.

Strukturierung

[0053] Die Ansteuerung von Flüssigkristallanzeigen (LCDs) erfolgt in der Regel über eine strukturierte (aus

Zeilen und Spalten aufgebaute) elektrisch leitende Schicht, die an jeder Kreuzung einer Zeile und einer Spalte ein Pixel bildet. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kennzeichnet sich eine Polythiophen der Formel (I) enthaltende Flüssigkristallausrichtungsschicht durch einen Oberflächenwiderstand von weniger als 10^4 Ω/□ oder sogar weniger als 10^3 Ω/□, wodurch die Schicht bei der Mehrzahl der LCD-Anwendungen auch als Elektrodenschicht dienen und folglich auf die Verwendung einer gesonderten ITO-Schicht verzichtet werden kann. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Polymerschicht also eine strukturierte, nicht-durchgehende, gleichzeitig als Flüssigkristallausrichtungsschicht dienende Elektrodenschicht.

[0054] Es sind den Fachleuten viele Techniken zur Herstellung einer strukturierten Polythiophenschicht bekannt. Eine erste Technik besteht im bildmäßigen Auftrag einer Polythiophenpaste, wie z.B. durch Siebdruckauftrag von Elektrodenbahnen, wie beschrieben in WO 99/34371. In WO 97/18944 wird ein weiteres geeignetes Verfahren offenbart, in dem ein positives oder negatives Fotolackmuster auf eine Schicht aus einem organischen elektrisch leitenden Polymer wie Polythiophen aufgetragen wird, anschließend das Fotolackmuster selektiv mit UV-Licht belichtet und entwickelt wird, dann die Schicht aus elektrisch leitendem Polymer mit einem Oxidationsmittel wie ClO^- geätzt und schließlich nicht-entwickelter Fotolack abgelöst wird, um eine strukturierte Schicht zu erhalten. Eine ähnlichen Technik wird im 1988 veröffentlichten „Synthetic Metals", Band 22, S. 265–271, für den Aufbau eines vollorganischen Dünnfilmtransistors beschrieben. In „Research Disclosure", Nr. 1473 (1998), wird Strahlungsablation als geeignetes Verfahren zur Strukturierung von Schichten aus organischem elektrischen Polymer beschrieben. Bei diesem Verfahren werden die ausgewählten Bereiche durch Laserbestrahlung vom Substrat entfernt.

[0055] Mit den obengenannten Strukturierungsverfahren ist das Problem verbunden, dass die nicht-leitenden Bereiche nicht beschichtet sind (d.h. durch Ätzung oder Ablation entschichtet oder einfach ab Beginn nicht beschichtet worden sind), wodurch die Flüssigkristalle nur in den leitenden Bereichen ausgerichtet werden können. Deshalb werden Strukturierungsverfahren bevorzugt, in denen die nicht-leitenden Bereiche nicht entfernt, sondern „desaktiviert" werden, d.h. nicht-leitend gemacht werden, z.B. durch Oxidierung des Polythiophens der Formel (I). Eine gleiche Schichtstärke in sowohl leitenden als nicht-leitenden Bereichen ist ebenfalls dann vorteilhaft, wenn die Schicht mit sehr dünnen Schichten zu überziehen ist (keine merkliche Treppenstufenbildung an den Rändern zwischen leitenden und nicht-leitenden Bereichen). Als eines der bevorzugten Strukturierungsverfahren, in denen das Polythiophen in den nicht-leitenden Bereichen nicht entfernt wird, ist das in der am 23.08.1999 eingereichten, nicht-veröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 99202705 beschriebene Verfahren zu nennen, in dem eine Schicht, die ein Polythiophen, ein Polyanion und eine organische Di- oder Polyhydroxyverbindung enthält, einen Oberflächenwiderstand von mehr als 10^4 Ω/□ aufweist, der ohne wesentliches Ablatieren oder Zerstören der Polymerschicht durch Erhitzung gezielter Bereiche auf einen 10 bis 10^5-mal niedriger liegenden Wert verringert werden kann. Ein weiteres geeignetes Verfahren umfasst schließlich den bildmäßigen Auftrag einer oxidierenden Zusammensetzung auf eine elektrisch leitende Polythiophenschicht, z.B. durch Siebdruckauftrag einer ClO^--haltigen Paste, wie beschrieben in der am 20.05.1999 eingereichten, nicht-veröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 99201645. Zwar kann diese Oxidationsbehandlung eine leichte Verringerung der Schichtstärke verursachen, die Schichtstärke der leitenden und nicht-leitenden Bereiche bleibt aber vergleichbar.

Industrielle Anwendung

[0056] Die vorliegende Erfindung kann sowohl zur Herstellung von Passivmatrix-Flüssigkristallanzeigen (Passivmatrix-LCDs) als Aktivmatrix-Flüssigkristallanzeigen (Aktivmatrix-LCDs) als zur Herstellung von Dünnfilmtransistoranzeigen (TFT-Anzeigen) verwendet werden. Besondere Beispiele sind verdrillt nematische Flüssigkristallanzeigen (TN), superverdrillt nematische Flüssigkristallanzeigen (STN), doppelt superverdrillt nematische Flüssigkristallanzeigen (DSTN), superverdrillt nematische Flüssigkristallanzeigen mit Verzögerungsfilm (RFSTN), ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen (FLC), Gast-Wirt-Flüssigkristallanzeigen (GH), polymerdispergierte Flüssigkristallanzeigen (PF), Polymernetzwerk-Flüssigkristallanzeigen (PN), usw.

Beispiel

Herstellung einer Polythiophendispersion (im Folgenden als "PT" bezeichnet)

[0057] In 3.000 ml einer wässrigen Lösung von 31,5 g Poly(styrolsulfonsäure) (171 mMol SO_3H-Gruppen) mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) von 40.000 werden 25,7 g Natriumperoxodisulfat ($Na_2S_2O_8$), 0,225 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ und 12,78 g 3,4-Ethylendioxythiophen eingegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird 7 h bei 30°C kräftig gerührt. Nach Zugabe von weiteren 4,3 g Natriumperoxodisulfat ($Na_2S_2O_8$) wird

das Gemisch 14 h bei 30°C kräftig weiter gerührt.

[0058] Das Reaktionsgemisch wird dann zweimal 2 h bei Zimmertemperatur in Gegenwart eines gekörnten schwach basischen Ionenaustauschharzes LEWATIT H 600 und eines stark sauren Ionenaustauschharzes LEWATIT S 100 (beide sind Warenzeichen von Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) gerührt. Anschließend werden die Ionenaustauschharze abfiltriert und schließlich wird das Gemisch 2 h bei 95°C nacherhitzt. Die so erhaltene dunkelblaue Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 1,15 Gew.-% auf.

Auftrag der Polythiophenschicht

[0059] 417 ml der obigen Dispersion PT werden mit einem Bindemittel (8,5 ml einer wässrigen Dispersion, die je Liter 300 g eines aus 88% Vinylidenchlorid, 10% Methylacrylat und 2% Itakonsäure bestehenden Copolymers enthält) und 50 g N-Methylpyrrolidon versetzt. Danach wird ein Tensid zugesetzt (0,5 ml FLUORAD FC430, Warenzeichen von 3 M) und schließlich destilliertes Wasser zum Auffüllen auf 1 Liter. Die so erhaltene Lösung wird dann in einer Nassschichtstärke von 40 µm auf einen 100 µm starken Polyethersulfonfilm vergossen und bei 35°C getrocknet. Die so erhaltene Beschichtung enthält 200 mg/m^2 mit Poly(styrolsulfonat) dotiertes Poly(3,4-ethylendioxythiophen). Die Stärke der Schicht beträgt 0,2 µm und der Oberflächenwiderstand der Schicht beträgt 600 Ω/□, d.h. die Leitfähigkeit k_v beträgt 1/(600 Ω)/(0,2 × 10^{-4} cm) = 83 S/cm.

Strukturierung der Polythiophenschicht

[0060] Das obige Material wird mit einem Hochdruckwasserstrahl gereinigt. Anschließend wird eine herkömmliche Fotolackschicht mit einer Stärke von 1,4 µm auf die Polythiophenschicht aufgeschleudert und 10 Minuten bei 120°C vorgehärtet („soft-bake" oder Ausbacken). Die Fotolackschicht wird anschließend durch eine Maskierfolie, die ein aus fünf verschiedengroßen Segmenten aufgebautes Bild enthält, belichtet, entwickelt und 10 Minuten bei 120°C getempert („hard-bake" oder Aushärten). Das Material wird 1 Min. in eine 12 gew.-%ige NaOCl-Lösung eingetaucht, um die nicht mit der Fotolackschicht bedeckten Polythiophenbereiche zu oxidieren. Die oxidierten Bereiche werden durch diese Behandlung nicht entfernt, sondern „desaktiviert" (nicht-leitend gemacht). Nach Spülung mit Wasser wird die Fotolackschicht mit einem Gemisch aus Aceton und Isopropylalkohol (Volumenverhältnis: 1:1) 10 Minuten lang abgelöst und wird anschließend 10 Minuten lang eine weitere Behandlung mit Isopropylalkohol vorgenommen. Das Material wird dann mit einem Hochdruckwasserstrahl gereinigt.

Reiben der strukturierten Polythiophenschicht

[0061] Die strukturierte Polythiophenschicht wird mittels einer durch Hornell-Automation (Schweden) erhältlichen Vorrichtung des Typs „MELP RM-RR 400 Rub/Dry Cleaner" Flüssigkristall ausrichtend gemacht. Eine sich bei 800 TpM drehende Samtrolle mit einem Durchmesser von 120 mm wird bei einer Führungsgeschwindigkeit von 600 mm/Min. und einer Reibdrucktiefe von 100 µm einmal über die Polythiophenschicht geführt.

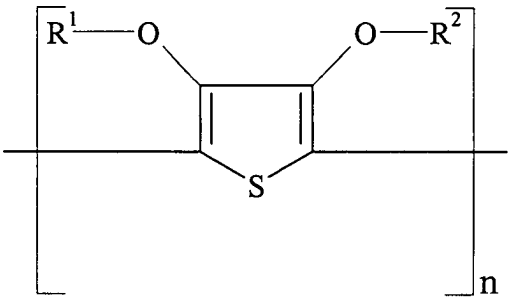
Zusammenbau einer passiven verdrillt-nematischen Flüssigkristallzelle

[0062] Zwei der obigen Substrate werden zu einer Flüssigkristallanzeigezelle verbunden. Dazu wird mittels eines Plotters ein Kleberahmen geschrieben und werden anschließend 5 µm große Abstandshalterkügelchen aufgeschleudert, die beiden Substrate gegeneinander gepresst und der Kleberahmen mit Ultraviolettstrahlung gehärtet. Die Zelle wird dann mit herkömmlichem verdrilltnematischem Flüssigkristallmaterial befüllt und versiegelt. Schließlich werden gekreuzte Polarisatorfolien auf der Zelle auflaminiert.

[0063] Beim Anlegen der Steuerspannung an die obige Zelle vor einer Hintergrundbeleuchtung ergibt sich, dass die fünf Segmente ohne Übersprechen (scharfe Kanten) zwischen den Segmenten geschaltet werden können. In den nicht-oxidierten Polythiophenbereichen wird eine gute, normal weiße Ausrichtung des verdrillt-nematischen Materials erhalten.

Patentansprüche

1. Ein durch die folgenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallausrichtungsschicht:
(i) Beschichtung eines Substrats mit einer Schicht, die ein Polythiophen der Formel (I) enthält:



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4-Alkylengruppe oder C_1-C_4-Cycloalkylengruppe bedeuten, und
(ii) derartiges mechanisches Bearbeiten der Schicht, dass sie den Flüssigkristall auszurichten vermag.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polythiophen der Formel (I) ein Poly(3,4-ethylendioxythiophen) ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht ferner ein Polyanion enthält.

4. Eine nach dem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche erhaltene Flüssigkristallausrichtungsschicht.

5. Flüssigkristallausrichtungsschicht nach Anspruch 4 mit einem Oberflächenwiderstand von weniger als 10^5 Ω/□.

6. Flüssigkristallausrichtungsschicht nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallausrichtungsschicht eine strukturierte, aus leitenden und nicht-leitenden Bereichen aufgebaute Schicht ist.

7. Flüssigkristallausrichtungsschicht nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallausrichtungsschicht in den nicht-leitenden Bereichen nicht entfernt wird.

8. Flüssigkristallvorrichtung mit einem Paar von mit einer Elektrode beschichteten Substraten und einem zwischen den Substraten angeordneten Flüssigkristall, wobei zumindest eines der Substrate mit einem eine Flüssigkristallausrichtungsschicht nach einem der Ansprüche 4 bis 7 enthaltenden Schichtsystem versehen ist.

9. Flüssigkristallvorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Substrate im Wesentlichen aus einem Material aus der Gruppe bestehend aus Poly(ethylenterephthalat), Poly(ethylennaphthalat), Polycarbonat, Polydicyclopentadien, Poly(ethersulfon), Glas und einer Verbundscheibe aus Glas und Kunststoff hergestellt sind.

10. Flüssigkristallvorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Substrate mit einer elektrisch leitenden Schicht versehen sind.

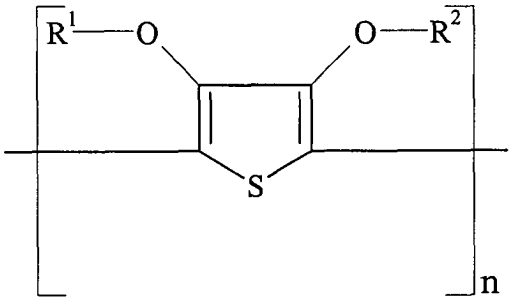
11. Flüssigkristallvorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitende Schicht auf zumindest einem der Substrate eine Indiumzinnoxidschicht umfasst.

12. Flüssigkristallvorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen zumindest einem der Substrate und der Flüssigkristallausrichtungsschicht eine passivierende Haftschicht eingefügt ist.

13. Flüssigkristallvorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate mit einer Sperrschicht versehen sind.

14. Eine Flüssigkristallanzeige mit einer Flüssigkristallausrichtungsschicht nach einem der Ansprüche 4 bis 7 oder einer Flüssigkristallvorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 13.

15. Verwendung eines Polythiophens der Formel (I):



(I)

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_4-Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_1-C_4-Alkylengruppe oder C_1-C_4-Cycloalkylengruppe bedeuten, zur Ausrichtung von Flüssigkristallen.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polythiophen der Formel (I) elektrisch leitende Eigenschaften aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen