

专利号 ZL 03805510.4

G02F 1/13 (2006.01)

[11] 授权公告号 CN 100411753C

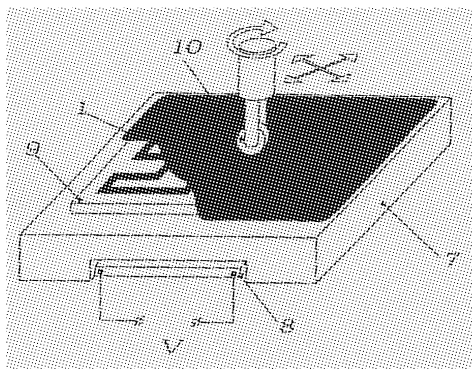
US5693446A 1997.12.2

代理人 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 2 页

通过由施主板转移而在受主板上制备各向异性晶体薄膜的方法、施主板及其制备方法

本发明属于多用途装置的制备领域，采用各向异性晶体薄膜：偏光器、延时器等，以及制得电导率、磁性能、导热性及其它物理性能各向异性的涂层的技术。发明包括由施主板转移而在受主板上形成各向异性晶体薄膜的方法。所公开发明的实施保留了转移后晶体薄膜的高度各向异性 and 光学参数。此外，可在形状任意(包括弯曲的)且硬度不同的表面上形成各向异性涂层；并且，还可转移不同尺寸和形状的薄膜以及包括各向异性薄膜的多层涂层并形成彩色图像。



1. 包括基底和至少一层各向异性晶体薄膜的施主板, 其中所述晶体薄膜由至少一种可形成液晶的有机材料形成, 并且其分子或分子链段具有扁平结构; 并且所述晶体薄膜至少含有有助于各区域转移的改性剂甘油。

2. 根据权利要求 1 的施主板, 其中各向异性晶体薄膜的材料含芳环, 且其沿一个光轴方向的布拉格峰在 $3.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 。

3. 根据权利要求 1 的施主板, 其中有机材料包括至少一种有机染料, 其结构式含有至少一个离子源基团。

4. 根据权利要求 3 的施主板, 其中有机染料包括至少一种下式的有机染料: $\{K\}(M)_n$, 其中 K-染料, 其化学式包括相同或不同的离子源基团, 离子源基团使其溶解在极性溶剂中以形成液晶相, M-反离子, n-染料分子中反离子的数量, 当一个反离子属于几个分子时, 它是分数, 而当 $n > 1$ 时, 反离子可以是不同的。

5. 根据权利要求 1 的施主板, 其中晶体薄膜起选自下列的膜的功能: 极化薄膜、延时薄膜、定位薄膜、保护薄膜, 或同时起至少两种上述薄膜功能的薄膜。

6. 根据权利要求 1 的施主板, 其中各向异性晶体薄膜由至少两段组成, 其光轴互相以 $0 \sim 90^\circ$ 转动。

7. 根据权利要求 1 的施主板, 其中粘附层涂覆在所有其它层之上。

8. 根据权利要求 1 的施主板, 其中光吸收剂添加到基底材料和/或粘附层, 和/或各向异性晶体薄膜中。

9. 根据权利要求 1 的施主板, 其中光吸收剂添加到形成粘附层的材料中。

10. 根据权利要求 1 的施主板, 其中基底由聚合物材料或玻璃、或半导体材料、或金属制成。

11. 根据权利要求 1 的施主板, 其中基底具有平坦的、或凸起的、或凹入的表面形状。

12. 根据权利要求 1 的施主板, 其中所述改性剂甘油添加到晶体薄膜材料中的量少于 0.1 重量%。

13. 根据权利要求 1 的施主板, 其中各向异性晶体薄膜以随后转移所需的图像的至少一个区域的形式涂覆。

14. 根据权利要求2的施主板，其中基底表面经改性并成为疏水性的，在该基底上面涂覆具有亲水表面的光学透明材料亚层，并将各向异性晶体薄膜以随后转移所需的图像的至少一个区域的形式涂覆到所述亚层上，且在其上方有至少一层粘附层。

15. 根据权利要求1的施主板，其中各向异性晶体薄膜的至少一部分以颜色不同的区域形式涂覆。

16. 根据权利要求1的施主板，其中各向异性晶体薄膜用二价或三价金属离子处理使其转变为不溶于水的相。

17. 根据权利要求1的施主板，用于通过从施主板上转移各向异性薄膜以在受主板上形成各向异性晶体薄膜。

18. 一种由权利要求1的施主板转移而在受主板上形成各向异性晶体薄膜的方法，包括：

使受主板与权利要求1的包括至少一个各向异性晶体薄膜的施主板接触；

活化包括待转移的各向异性晶体薄膜的整个施主板的至少一部分，和/或受主板的至少一部分，其中活化程度应足够高，以使薄膜随后能在施加压力下转移，但不是高到足以破坏转移的晶体薄膜的晶体结构；以及

在活化的同时，或在活化之后，至少向整个施主板中包括待转移到受主板上的晶体薄膜的部分施加压力，其中压力水平应足够高到使薄膜的至少一部分从施主板转移到受主板，但不是高到足以破坏转移的晶体薄膜的晶体结构。

19. 根据权利要求18的方法，其中活化方案及所用压力的选择满足下列条件：转移后各向异性晶体薄膜在恒定转移率时的对比度和/或双折射系数改变不超过10%。

20. 根据权利要求18的方法，其中各向异性晶体薄膜是由至少一种有机材料的液晶制成的，所述有机材料在外部排列作用下经涂覆在基底上而形成溶致液晶相。

21. 根据权利要求18的方法，其中施主板是权利要求1-17之一的施主板。

22. 根据权利要求18的方法，其中活化使施主板至少一层材料的强度降低和/或使施主板至少两层间的粘合下降，和/或使上层与受主

板之间的粘合增大。

23. 根据权利要求 18 的方法，其中活化是经对施主板实施加热、电磁或其它作用进行的。

24. 根据权利要求 18 的方法，其中活化作用和压力施加在包括待转移晶体薄膜的整个施主板的至少一部分。

25. 根据权利要求 18 的方法，其中活化在包括待转移晶体薄膜的整个施主板的一部分上进行，而压力施加在待转移施主板的整个表面。

26. 根据权利要求 18 的方法，其中活化在整个施主板上进行，而压力施加在整个施主板包括待转移晶体薄膜的部分。

27. 根据权利要求 18 的方法，其中活化在制备施主板过程中，在基底尚未与施主板接触前进行。

28. 根据权利要求 27 的方法，其中待转移的各向异性晶体薄膜的形状在制备施主板前形成或在其未与受主板接触前在已备好的施主板上形成。

通过由施主板转移而在受主板上制备各向异性 晶体薄膜的方法、施主板及其制备方法

相关申请

本申请要求于2002年2月6日提交的俄罗斯申请 No. 2002-102943 的优先权。

发明领域

本发明属于制备多用途装置的领域，所述装置利用各向异性薄膜：偏光器、延时器（retarder）等。这种装置的实例有液晶显示器、各种显示器及显示元件。本发明还可用于制备汽车业、建筑业及应用领域的材料和产品。除此之外，本发明可用于获得传导率、磁性能、热传导及其它物理性能各向异性的涂层。

特别地，本发明属于将各向异性薄膜或其一部分从施主板（donor plate）转移到受主板（receptor plate）的技术，而受主板又可以是设备结构中的一个元件，本发明还属于制备用于上述转移的施主板的技术。

背景技术

已知有光学各向异性的晶体薄膜，它们由有机染料经特殊制备过程制得，因此具有高度各向异性及耐热和耐光性特征[Gvon 等，US 5739296]。上述薄膜已广泛用作极化涂层（polarizing coating），例如用于制备液晶显示器[Khan 等，US 6399166]。制备上述薄膜的技术较简单；但需要特殊的设备，并严格满足制备条件，以获得薄膜参数的再现性。光学、显示或其它设备等主要是已预制好零件的组件，在制备这些设备时，有时难以结合生产薄膜和基于薄膜的零件的其它制备方法。当需要制备复杂外形或小型形状特征的各向异性涂层时，会出现额外难题。通常在这种情况下，首先用已知方法形成连续各向异性涂层，然后除去该涂层的某些部分。例如，已知有一种用透明胶带除去部分涂层的方法。透明胶带粘附在膜上需使涂层脱落的部位，剥除胶带后余留在基底上的涂层就具有了所需的外形。[Bobrov, Yu. A.,

“Dependence of the anisotropic absorption coefficient on the thickness of molecularly oriented organic dye films” (1999). J. Opt. Technol. 66 (6), 547~549]。这种已知技术不需要专门设备,但是,它不能提供边沿棱角分明的涂层,其残留区域边沿各向异性的程度也不显著,并且其重复性不足以制备小尺寸元件。

为制备具有理想外形的极化涂层,还可采用苯胺丝网印刷、凸纹印刷或凹版印刷法涂覆带有水溶性漆图案层的极化涂层。漆固化后,用适当溶剂(水或水与其它有机溶剂的混合物)洗掉露出的极化涂层。然而,该方法也需要进行几步额外的制备操作(引入附加制备操作工序),并且实施该方法可能带来选择合适的化学试剂(用于极化涂层的合适的漆组合物,用于除去保护漆的溶剂等)的困难。

3M 公司开发了一种技术,该技术不需采用特别的制备方法就能从有机染料获得具有不同外形的极化薄膜[Staral 等, US 5693446]。该技术基于在称为施主的基底上使用预制极化薄膜。该技术包括已知的对有待转移的涂层区域进行局部加热以实现物质转移的方法[Chou 等, US 5506189]。加热可通过热元件、激光辐射等实现。该方法能制备任意形状且图案分辨率高的极化涂层。

实施本方法时出现的困难首先与转移的极化涂层结构相关,并与涂层局部加热到实现转移所需温度时的光学性能的可能下降相关。极化涂层是由溶致液晶(LLC)染料制成的,而溶致液晶(LLC)染料的分子聚集成超分子络合物(supramolecular complex)。把 LLC 涂覆到基底上并施加外部剪切力后,超分子络合物就会在作用力的方向上排列(aligned)起来。薄膜干燥后(除去溶剂),分子的排列保留下来,就构成了上述涂层的极化性质。加热会扰乱分子的取向,从而导致涂层光学性能的下降。

已有实验表明,当用 LLC 生产各向异性涂层时,在大量制备过程之后,可形成各向异性晶体薄膜[Fennell, L., Lazarev, P., Ohmura, S., Paukshto, M. “Thin Crystal Film PolarizersTM”, *Asia Display/IDW 01, Proceedings of The 21st International Display Research Conference in conjunction with The 8th International Display Workshops*, Nagoya, Japan, 2001 年 10 月 16-19 日, 第 601-603 页; Nazarov, V., Ignatov, L., Kienskaya, K. “Electronic

spectra of aqueous solutions and films made of liquid crystal ink for thin film polarizers”(2001). *Molecular Materials*, 14(2), 153-163]该晶体薄膜具有更好的光学性能和抗外界冲击能力。在以某种方式涂覆的排列好的液晶溶液层的干燥过程中,上述薄膜发生结晶。因此,为使转移薄膜的各向异性程度具有可重复性,对施主板上形成的薄膜进行干燥操作时应这样设计:除去溶剂过程的发生条件,使得薄膜能形成晶体结构。除此之外,实施本发明的另一个必须条件是,LLC 制成的各向异性晶体薄膜的转移不是通过加热,而是直接通过施加在受主板上的整体或局部压力(可通过脉冲)进行的。在上述转移过程中,加热及其它活化处理都仅起辅助作用。与此相反,局部加热,即使时间很短,如[Staral 等, US 5693446]所述,也能代表各向异性薄膜转移的主要促进力,但由于加热区域边沿温差较大,可导致薄膜结构的损坏,并致使光学参数劣化。

预活化,即对薄膜的转移区域施加预先影响,以削弱结构中分子或超分子络合物之间的结合,从而使薄膜的转移区域能在很低的压力下从施主板转移到受主板。这不会损害转移区域边沿的各向异性;相反地,对边沿结构还有“治疗”功效。

对薄膜转移区域进行活化处理的另一个方面是处理的类型,为热处理、电磁处理、离子处理、辐射处理等,它削弱转移区域与施主板或下层的结合。在这种情况下,薄膜转移区域的各向异性保留下来,而边沿区域可表现出“治疗”功效。

发明内容

所公开的发明的技术效果是使薄膜在转移后仍保持高度各向异性和高光学参数;可在形状任意(包括弯曲的)且表面粗糙度不同的表面上形成各向异性涂层;可转移不同尺寸和形状的薄膜;可转移包括各向异性薄膜及多色图案的多层涂层。

所公开的发明的基础方面使本发明区别于最相似的技术,并使其实现上述技术效果,该基础方面在于使用由分子排列整齐的有机材料,特别是染料制成的各向异性晶体薄膜,以及在施加压力的作用下转移薄膜或薄膜的一部分,所述分子排列整齐的有机材料,特别是染料形成液晶相。所公开的发明中薄膜的加热及其它预处理方法仅用于活化

转移薄膜，如上所述。

本发明技术效果的实现，是因为采用了通过由施主板转移而在受主板上制备形状任意的各向异性晶体薄膜的方法，它包括以下步骤：

--使受主板与施主板的各向异性薄膜相接触；
--活化拟转移的各向异性薄膜的至少一部分，和/或施主板和/或施主板各层中的至少一层的至少一部分，同时活化程度应足够高，以使薄膜能接着被转移，但不是高到足以使转移薄膜的各向异性程度下降；
--通过在拟转移到受主板的各向异性薄膜的至少若干部分上施加压力，并同时采用活化，和/或通过在活化后在拟转移到受主板的各向异性薄膜的至少若干部分上施加压力，将各向异性薄膜的选定区域转移到受主板上；压力的大小应足够高到使膜的至少一部分从施主板转移到受主板，但不是高到足以破坏晶体结构并因此使转移的各向异性薄膜的光学参数下降。

作为施主板的一个元件的各向异性晶体薄膜，可直接置于基底上。基底可以是柔软的聚合物薄膜或由玻璃、硅树脂、金属或其它材料制成的刚性板。各向异性晶体薄膜也可置于基底上形成的各层内。这些层材料的选择一方面取决于制备各向异性薄膜的技术（表面同质性、亲水性等），另一方面取决于转移薄膜时采用的活化及施加压力的方法。

当使用薄硬板作为基底时（如玻璃），活化处理优选仅在各向异性薄膜上需转移的区域进行，而压力可施加在施主板和/或受主板的整个区域上。当基底是用柔软材料，如聚合物制成时，活化处理既可以是局部的，仅在需转移区域内，也可以是整体的，在结构的整个表面上。在第一种情况中，压力的施加可以是局部的或整体的，但在第二种情况中—仅是局部的。在选择活化及压力施加的具体方案时，基底的材料、厚度和其它参数以及结构全部所用层的材料、厚度和其它特性都是决定性因素。

基底可以是透明的和不透明的，但优选具有平滑表面的基底。通常，基底由聚醚制成，特别是聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、萘二甲酸乙二醇酯（PEN）、聚砜、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰亚胺、纤维素混合醚如乙酸纤维素和丁酸纤维素、聚氯乙烯及其衍生物、或含上述一种或多种材料的共聚物。换句话说，任何适宜的和易获得的

工业材料均可使用。基底通常为 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 厚, 最通常为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚。

通常在施主板的结构中加入附加层, 为将各向异性晶体薄膜的选定区域转移到受主板上提供最佳条件。因此, 通常直接在基底上和/或在各向异性晶体薄膜的下面形成所谓的活性层 (reactive layer); 该活性层经历活化过程的大多数变化, 因此在转移部分薄膜的过程中起着重要作用。与结构中的所有或部分其它层相比, 上述层可由对活化影响能量最敏感的材料制成。这可以是, 如光活化材料, 它能在活化过程中比结构中的其它层吸收更多的光, 从而在欲转移的各向异性薄膜区域中产生高温区域。这种材料的实例有染料、金属薄膜、金属氧化物或其它适宜的吸收材料, 其中染料对应于活化光的波长可吸收紫外红外光或可见光。

吸收红外光材料的实例已有描述, 如在 Matsuoka M., Infrared Absorbing Materials, Plenum 出版社, 纽约, 1990, 以及在 Matsuoka M., Absorption Spectra of Dyes for Diode Lasers, Bunshin 出版公司, 东京, 1990, 还有现有技术专利 US 5693446 中引述的多个专利, 有美国专利 4772583、4833124、4912083、4942141、4948776、4948777、4948778、4950639、4940640、4952552、5023229、5024990、5286604、5340699、5401607、5360694、5156938、5351617 以及欧洲申请 EP321923 和 568993。

光吸收材料的其它实例有有机和无机材料, 如碳黑 (soot)、金属、金属氧化物、金属硫化物。适宜的化学元素选自周期表的第 I 副族、第 II 副族、第 III 主族、第 IV 主族、第 IV 副族、第 V 主族、第 V 副族、第 VI 主族、第 VI 副族和第 VIII 族以及上述元素与第 I 主族、第 II 主族和第 III 副族元素的合金, 或它们的混合物。此外, 还可以是金属 Al、Bi、Sn、B 或 Zn 及它们的合金或这些金属与周期表第 I 主族、第 II 主族和第 III 副族元素形成的合金。另外, 还可以是 Al、Bi、Sn、B、Zn、Ti、Cr、Mo、W、Co、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zr 和 Te 的金属氧化物和金属硫化物以及它们的混合物。

至少一种上述材料可添加到施主板的一层或多层 (例如, 基底、活性层、粘附层、各向异性晶体薄膜、保护膜等) 或受主板材料中。

活性层的厚度通常依据材料和活化方法, 在 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围

内选择。

上述材料（如碳黑）的颗粒可分布在基质（matrix）中。基质可以是任何能形成薄膜的已知聚合物，如热活性（thermo-reactive）或热塑性聚合物，包括酚树脂，如 NOVOLAK（一种热塑性酚醛树脂）、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯、纤维素醚和混合醚、硝基纤维素、聚碳酸酯以及上述材料的混合物。通常，带有添加剂的基质层厚度为 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ ，优选厚度为 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

这还可以是热活化（thermo-activating）材料，即具有某些特性的材料，如熔点低，与结构中的其它材料相比，它主要依赖于温度（即在活化处理的温度范围内软化或熔化的材料）。上述材料制成的活性层加热时可软化，生成晶体薄膜与基底间的粘附下降的区域。

施主板的各层之一可以是聚合物树脂、蜡或蜡状材料。适宜的聚合物树脂通常在 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 的范围内软化或熔化；该树脂包括聚乙二醇、芳香磺基酰胺树脂、丙烯酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚氯乙烯和聚氯乙烯的氯化树脂、氯乙烯-乙醇乙酸乙酯的共聚物、尿素树脂、三聚氰胺树脂、聚烯烃、或上述材料的共聚物。蜡或蜡状材料促进结构向受主板表面，例如纸的转移。适宜蜡状材料的熔点或软化点在 $35 \sim 140^\circ\text{C}$ 的范围内，包括（高级脂肪酸），乙醇胺如硬脂酸单乙醇胺、月桂酸（laural acid）单乙醇胺、椰子油、混合醚高级脂肪酸、甘油混合醚高级脂肪酸如混合醚甘油单硬脂酸；蜡如蜂蜡、石蜡、晶形蜡、合成蜡等以及其混合物。由于上述材料是疏水性的，为生成均匀的各向异性晶体薄膜，需要在施主板的表面形成中间亲水层。该亲水层将在转移过程中与各向异性薄膜一起转移到受主板上。

在施主板，和/或受主板（薄膜将被转移的表面）的各向异性晶体薄膜上，可直接形成粘附层（adhesion layer），在转移的过程中和/或过程后提供各向异性薄膜与受主板之间的粘合。这种粘附层的代表有所谓的“粘带”。

作为粘附层，可采用压敏薄膜，或者所述薄膜可以是结构中的独立元件，如同在施主板及受主板中一样。压敏薄膜可由如聚乙烯醇缩丁醛（PVB）或聚乙烯醇缩糠醛（PVF）制成。

活性层也可在受主板上形成，但在受主板上使用时会受到终端产品结构限制。在这种情况下，活化作用使施主板（或各向异性晶体

薄膜)上层与受主板间的粘合增强。如果上述材料制成的层没有包括在终端产品的结构中,就无法在受主板上形成活化层。

受主板的材料与设计可依据施主板及转移方法的不同在大范围内变化。各向异性晶体薄膜也可转移到非常粗糙的受主板上(表面粗糙度最高达 $100\mu\text{m}$)。

通常在施主板的表面形成保护层;这种层由适宜的材料,如聚乙烯或聚对苯二甲酸酯制成。所述层通常用于在运输和贮存中保护整个结构(表面层)。该保护层可在各向异性晶体薄膜区域在受主板上形成以前除去。但是,如果上述保护膜是转移所形成结构的必须部件,则可保存下来,从而缩短制备过程。

因此,施主板的最佳结构是一种“夹层结构”,包括几层:基底、活性层、各向异性晶体薄膜、粘附层和/或压敏膜,以及最后是薄膜保护层。施主板的结构并不仅限于上述顺序及数量的层;它还可包含附加层,或者一些功能层可以排除在结构之外。这首先由形成涂层的目的(结构)、活化和转移的方法以及所用的材料确定。

活化可在上面考虑的整个结构上进行,或在结构内一层的至少一部分或结构的至少一层上,例如在各向异性晶体薄膜的至少一部分,和/或活性薄膜的至少一部分上进行。

活化通常是经热作用,和/或电磁作用,和/或其它作用进行的,使薄膜材料和/或其它层的键能削弱,和/或降低转移区域与基底及下层区域之间的粘合。

可采用所需波长的激光辐射,通过加热待转移区域或整个薄膜,和/或下层区域或施主板薄膜(多层薄膜),和/或覆盖层,和/或受主板进行活化。

活化处理方案的选择,其条件应能保存晶体薄膜转移区域各向异性的程度,并确保在施加压力后能将至少一部分薄膜从施主板转移到受主板。

当受主板与晶体薄膜或施主板接触后,和/或活化后,从施主板的一侧和/或受主板的一侧至少对薄膜的待转移部分区域施加压力。

施主板包括涂覆有至少一层各向异性晶体薄膜的基底,各向异性晶体薄膜由至少一种有机材料制成,所述有机材料的分子或分子片断有扁平结构。薄膜可以是任何形状。因此,它可以是尺寸和形状任意

的连续薄膜，最高为施主板的整体尺寸。但是，还可形成或使用任何尺寸的各向异性晶体薄膜，最高为尺寸恰好满足后面转移所需的形状。

各向异性晶体薄膜通常用晶体薄膜表示，其材料包括芳环，且具有沿一个晶轴方向的布拉格峰 $3.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ 。

上述薄膜通常是从由至少一种有机材料制成的液晶获得的，上述有机材料经施加外部排列作用 (external aligning influence) 在基底上涂覆液晶并随后干燥而形成溶致液晶相。

通常用作获得液晶并随后形成各向异性涂层的有机材料的材料，为至少一种有机染料，其结构包括至少一个能使其溶解在极性溶剂中以形成液晶相的离子源基团 (ionogenic group)，和/或至少一个能使其溶解在极性和非极性溶剂中以形成液晶相的非离子源基团，和/或至少一个反离子 (anti-ion)，它们在形成光学各向异性薄膜的过程中，既可留在分子结构中，也可不留在分子结构中。

作为有机染料，通常使用至少一种下列分子式的有机染料：{K} (M)_n，其中 K-染料，其化学式包括相同或不同的离子源基团，使其溶解在极性溶剂中以形成液晶相，M-反离子，n-染料分子中反离子的数量，当一个反离子属于几个分子时，它可以是分数，而当 $n > 1$ 时，反离子可以是不同的。

薄膜通常由大量的一种或几种有机材料的超分子络合物 (supramolecular complex) 形成，其中超分子络合物以特定方式排列以提供薄膜性能的各向异性，特别是光的偏振。

薄膜可由位于单个平面上的至少两个区 (段) 组成，其在薄膜表面上 (表面层内) 的偏振轴之间的夹角在 $0 \sim 90^\circ$ 。

在薄膜厚度的至少一部分范围内和/或在光谱的至少一个区域内和/或在薄膜表面至少一部分上，薄膜可以是极化薄膜、和/或延时器 (retarder)、和/或定位薄膜 (alignment film)、和/或保护薄膜、和/或同时具备至少上述两种薄膜功能的薄膜。

施主板还可含有附加的位于基底和薄膜之间的活性层，和/或位于薄膜上面的粘附层、粘性层或压敏层，和/或位于结构表面的保护层。上述层的材料已在前面详细描述。采用上述各层使薄膜区域的转移过程更加容易，因为它能削弱薄膜与施主板基底之间的粘合，并能增强薄膜与受主板之间的粘附。

可把光/热吸收材料添加到基底和/或活性层、和/或薄膜和/或粘附层的材料中。

施主板的基底可用聚合物材料或玻璃、或半导体、或金属制成。

施主板可另外含有至少一层在各向异性晶体薄膜上形成的起保护作用的层,和/或至少一层能在转移过程中促进与受主板粘附的层,和/或在各向异性晶体薄膜下面形成的用以在转移过程中保留必要的各向异性的程度的至少一层,和/或在各向异性晶体薄膜下面形成的用以在转移过程中促进薄膜局部区域的分离的至少一层,其原因为层与施主板基底以及薄膜之间的结合力不同,和/或因为活化过程中层的下部区域的改变。

可将至少一种改性添加剂添加到各向异性晶体薄膜中以促进薄膜所需区域的转移。

该改性添加剂可以是甘油,其量应不超过薄膜含量的 0.1 重量%。

欲转移到受主板的薄膜区域或整个薄膜在与受主板接触前可用二价和三价金属离子处理使其不溶于水。该处理强化转移过程,并同时保存薄膜高度各向异性。

已知可由特定的有机材料制得光学各向异性薄膜。这样的材料有,例如,下列能形成液晶相的染料:

- 聚甲炔染料,如,“假同分异构花青(pseudoisocyanine)”、“频哪氰醇(pinacyanole)”、三芳基甲烷(triarilmethane)染料,例如, C. I. Basic Dye, 42035 (Turquoise Blue BB (By), 《酸性亮蓝 3》; (C. I. Acid Blue 1, 4204),

二氧杂蒽染料(diaminoxanthene dye),如硫氰酸铵 C; C. I. Acid Red 52, 45100 (硫氰酸铵 B),

- 吡啶染料,如 C. I. Basic Dye, 46025 (吡啶黄 G 和 T(L)), 吡啶染料的磺化产品,如,“反式喹吡啶酮(trans-quinacridone)”; C. I. Pigment Violet 19, 46500 (反式喹吡啶酮),

- 蒽醌染料的水溶性衍生物,如“活性蓝 KX”; C. I. Reactive Blue 4, 61205,

- 还原染料的磺化产品,如“黄烷士酮”,(C. I. Vat Yellow 1, 70600 (黄烷士酮)), (C. I. Vat Yellow 28, 69000), (C. I. Vat Orange 11, 70805), (C. I. Vat Green 3, 69500), (C. I. Vat Violet 13, 68700),

- “阴丹酮”，(C. I. Vat Blue 4, 69800(阴丹酮)), (CAS: 55034-81-6), (C. I. Vat Red 14, 71110),
- 偶氮染料, 如(C. I. Direct Red 2, 23500), (C. I. Direct Yellow 28, 19555); 水溶性二嗪染料, 例如, (C. I. Acid Blue 102, 50320);
 - 磺化二噁嗪染料产品, 例如, (C. I. Pigment Violet 23, 51319),
 - 水溶性噻嗪染料, 例如, C. I. Basic Blue 9, 52015 (亚甲基蓝),
 - 酞菁染料的水溶性衍生物, 例如, Cu-八羧酸酞菁盐,
 - 荧光增白剂; 以及
 - 其它有机物质, 例如, 色甘酸二钠(disodium cromoglycate)等。

根据上述技术(参考例如 US 专利 5739296; 6174394; 6049428)将原料制成薄膜时, 所得薄膜是该种材料的具有光学性能各向异性的薄膜, 通常以复合折射率 $N_j = n_j - i \cdot k_j$ 表征, 其中, n_j 和 k_j 分别是折射率和吸收系数张量(tensor)的主要分量。大多数有机材料折射率的值在 1.3~2.5 之间变化; 吸收系数可在 0.0~1.5 的范围内变化。参数 n_j 的各向异性决定了薄膜的相转变性能(延时性能), 而 k_j 的各向异性—极化性能。因此, 通常情况下光学各向异性薄膜同时又是延时器和偏光器。在某种情况下, 当吸收系数在可见光范围内接近 0 时, 在该波谱范围内薄膜仅代表延时器, 同时, 它可在波谱的 UV 范围内吸收光(偏光器)。

取决于分子结构, 即取决于所用的有机材料, 吸收带可在不同的波谱范围内: UV、可见光和 IR, 或同时几个波谱范围内。因此, 薄膜可在某个波谱区域内显示偏光和延时性能, 而在其它区域仅有延时, 这决定其应用领域。

附图简述

下面的图 1~4 示意所公开发明的实施方案的具体实例。

图 1 是施主板最佳结构的截面图。

图 2 是在受主板上形成任意形状的各向异性晶体薄膜的方法示意图。

图 3 和 4 是为彩色显示器生产的极化晶体薄膜构造的示意图。

图 3 是侧视图, 图 4 是仰视图。

发明详述

借助以下描述并结合附图，将更易于理解本发明，其中：

图 1 显示了施主板 1 最佳结构的截面图。各向异性晶体薄膜 4 在活性层 3 上形成，而活性层 3 又在基底 2 上形成；晶体薄膜 4 涂覆有压敏层 5。结构涂覆有保护薄膜 6。如需要，可将保护薄膜涂覆到结构的侧面或背面。如下所示的板 9，将在除去保护层 6 后与各向异性晶体薄膜上的压敏层 5 接触。

图 2 是在受主板上形成任意形状的各向异性晶体薄膜的方法实施方案示意图。受主板 9 置于导热基底 7 上，而导热基底 7 安装在加热元件 8 上。施主板 1 置于受主板 9 上方，使晶体薄膜 4 朝下对着受主板，而基底 2 朝上。例如，考虑具有图 1 所示结构的施主板，但无保护层。在施主板基底的上方是辊筒 10。当施加所需的驱动力后，该辊筒能在受主板的表面向任何方向移动。为实施本方法，通过用加热元件 8 加热受主板和施主板结构进行活化处理。此后，通过在施主板基底的表面上滚动辊筒进行各向异性晶体薄膜所需区域的转移。辊筒的尺寸由各向异性晶体薄膜转移区域的大小决定。每种不同结构的加热温度和施加压力由实验确定以建立本发明指定的条件。如上所述，实施本发明具体方案的选择取决于结构中具体层的设置、以及它们的厚度和材料。

图 3 和 4 是为彩色显示器生产的极化晶体薄膜构造的示意图。图 3 是侧视图，图 4 是仰视图。在相应基底上形成的各向异性晶体彩色极化薄膜（红色 11、蓝色 12、绿色 13），卷绕在线轴 14 上，且位于受主板 9 的下方。在受主板的下面有热源，该热源可以是白炽灯，或任何其它元件。在施主板基底的下面有印刷头 15，其安装方式使其能在控制压力作用下在施主板基底表面上向所需方向移动较长距离。印刷区域的大小与薄膜结构相应元件所需尺寸一致。如需要，可使用多个印刷头，和/或采用不同尺寸的附件。带薄膜的线轴和受主板的放置使它们相互之间能平行移动，从而能在移动过程中形成彩色显示器的极化薄膜。活化方案和压力根据每个不同的具体情况选择。

优选实施方案的描述

下面是本发明实施方案的具体实例，但是，并没有囊括公开发明

所有可能的应用。

实施例 1

当在玻璃基底上形成施主板时，首先制备尺寸适中的玻璃板，其表面经改性以改变其与随后将涂覆的聚合物薄膜间的粘合。为使玻璃板表面疏水，可使用二甲基二氯硅烷、六甲基二硅烷、硬脂酸和其它试剂。疏水剂的选择主要由随后涂覆的聚合物薄膜确定，它应满足以下要求：光学透明、亲水、机械强度好、平滑、并且不厚于 1000 Å。满足这些条件的有，例如，经由向水表面倾倒赛璐珞溶液（如 1% 的乙酸戊酯溶液）制成的赛璐珞薄膜、或由水溶液吸附法或离心法制成的聚乙烯醇（如 5% 浓度）PVA 薄膜。

接着，用已知方法制备二色染料（dichroic dye）胶体溶液（液晶）并涂覆到聚合物薄膜的表面，以形成各向异性晶体薄膜。

为制得施主板，用专利[US 5739296; US 6174394]详细描述已知方法将液晶薄膜涂覆到基底或活性层上，该方法基于棒条、拉模板和传送滚筒加工法。在这些方法中，涂覆液晶溶液层的过程同时与粘性力（viscous force）作用下的现有超分子络合物的排列结合起来，上述粘性力在涂覆过程中当液体层拉伸或一层相对于其他层移动时开始作用。为在偏光器的表面建立偏振轴（polarization axis）的取向在空间发生变化，镀膜工具可在受主板的表面改变移动方向。移动的速度和移动方向的改变将决定液晶中超分子络合物的取向。

作为形成液晶的分子取向的有机材料，那些实例均使用已知有机材料，形成溶致液晶相，该溶致液晶相的分子形成超分子络合物[US 5739296]。液晶是体系的预有序状态（preordered state），在超分子络合物排列及随后除去溶剂的过程中，当满足所需工艺条件时，从上述预有序状态形成各向异性晶体薄膜（晶体薄膜）。

层的厚度是通过涂覆溶液中固相含量和受主板上湿层厚度进行控制的。形成上述层的生产参数有溶液浓度，它在过程中易于控制。层的结晶度可通过 X 射线照相或光学方法控制。涂覆方案、排列作用和干燥过程结合起来共同确保薄膜的晶体结构。结晶度的最佳条件为沿着所得薄膜一个晶轴方向布拉格峰为 3.4 ± 0.2 埃。制成具有上述参数的晶体薄膜以随后将其涂覆到受主板上。

为提高各向异性薄膜的粘附性能并提高其机械强度，可在其上涂覆漆。所有所需辅助层的材料应在操作所需的光谱区域内透明。

在某些情况下采用氧等离子体法进行活化以提高其粘附性能。

为从由上述方法制得的施主板转移所需形状的各向异性薄膜，采用柔性受主板，该受主板采用光学透明胶，如聚醚、有机硅、环氧化合物等以及印刷辊粘在制得的施主板多层结构上。

接着施加分裂压力使整个多层结构从玻璃上分离，从而将各向异性薄膜转移到柔性载体上。

利用上述一套方法及玻璃上的施主板，可不在施主板与受主板接触后，而直接在制备施主板的过程中进行活化处理。换句话说，该工序包括在生产施主板的过程中。活化的进行可通过对玻璃基底表面改性以使其具有疏水性能，也可对聚合物薄膜表面进行改性，如用氧等离子体进行处理以提高其粘附性能。

实施例 2

考虑下列制备施主板的方法实例，该施主板随后将用于制作彩色偏光矩阵 (colour polarizer matrix) (CPM)。各向异性薄膜各颜色层的制作分两步进行。第一步在光滑平坦的工艺板表面形成连续的各向异性薄膜。这可以是柔性聚合物薄膜或首先是玻璃受主板，随后各向异性薄膜将从该受主板转移到柔性聚合物薄膜上（这种制备方法用于提高制备的各向异性薄膜的质量）。

第二步是将各向异性晶体薄膜从柔性聚合物薄膜转移到基底的工作表面或施主板任何类型的层上，施主板具有预先形成的凸纹，该凸纹由正性光刻胶 (positive photoresist) 经光刻法形成图案并代表 CPM 一种颜色的负片 (negative pattern)。用“爆炸”光刻法除去光刻胶，剩下的就是受主板上第一层极化薄膜的所需图案，并且受主板即可形成多种其它颜色的偏光元件。

当制备纯平 LCD 屏幕电视机的 CPM 时，玻璃受主板首先在酸性 Karo 中清洗，然后涂覆 1% 的羧酸铬络合物 (chromolane) 的丙醇溶液使其表面具有疏水性。干燥后，制得的疏水层，受主板的表面在 1 小时内用 1% 的聚乙烯醇于 110° 涂覆，然后于 140° 干燥 1 小时。并且，根据方法 [参考 US 6174394B1] 用 LLC 相的酞菁染料制成的各向异性晶

体薄膜涂覆表面。然后用以聚丙烯酸树脂类漆涂覆表面，之后用橡胶辊筒将柔性 PET、聚对苯二甲酸乙二醇酯、施主薄膜用聚异丁烯胶粘在制成的结构上。当制得的结构随后从工艺板上分离时，极化薄膜即转移到柔性施主薄膜上。将该方法制得的具有双色染料极化薄膜的柔性 PET 施主薄膜用氧等离子体处理 5 秒钟，并置于相对湿度为 85 % 的湿介质中。

基底或结构的工作表面，用于形成随后制备 CPM 所需的施主板，工作表面用离心法涂覆正性光刻胶，然后干燥、曝光、在标准显影剂中显影，在蒸馏中漂洗并在氩气流中干燥。上述操作在受主板的表面形成凸纹，该凸纹代表了薄膜所需图案的反像。将受主板在氧等离子体中烘烤 5 秒钟，并用离心法涂覆 1 % 的 PVA 水溶液。接着，用橡胶辊筒将预先制备的涂覆有酞菁染料极化薄膜的柔性施主膜辊压到受主板上。以 $100 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ 压缩制成的“夹层”15 分钟。然后，在 120°C 的炉中熔化胶层并除去 PET 施主薄膜。之后，依次在甲苯和另一种溶剂（通常以甲苯、丙酮、乙酸乙酯为主要成分）中清洗工作板（以后的施主板）以除去残留的胶和漆。为使第一颜色层的图案显影，将工作板（以后的施主板）与二氧杂环己烷置于超声浴中 2 ~ 3 分钟。然后将其置于 120°C 的炉中 30 分钟以与 PVC 粘合，并接着置于 BaCl_2 溶液（ $\sigma \approx 30 \text{ mS/cm}$ ）中 20 ~ 30 分钟。吹入氩气后，偏光基体用一层 PVA 保护，该 PVA 层是用 1 % 的水溶液经离心法涂覆并在 120°C 干燥 30 分钟。经过从涂覆光刻胶到干燥保护层的所有操作，即形成第二颜色层的图案。另外，选择染料苯并红紫（benzopurpurine）作为极化薄膜。

实例中的方案可以不同。但是，上述生产操作方案不仅可用于制备施主板的过程，还能直接用于经转移形成各向异性晶体薄膜的过程。

实施例 3

为将所形成薄膜（注意，该薄膜可不在基底上形成，而是转移至已备好的基底）的至少一部分从施主板转移到聚合物受主板上，使上述薄膜与受主板接触，其中聚合物受主板在操作的波长范围内是透明的，将待转移区域局部加热到 $45 \sim 55^\circ\text{C}$ 进行活化；最常见地温度在 $30 \sim 50$ 或 $40 \sim 65^\circ\text{C}$ 范围内。位于施主板下面的金属板可提供局部加热，并为随后的压力施加提供基础。根据升温速度（梯度），加热可持

续 0.5 分钟, 在不同条件下加热时间可为 0.2~1 分钟、1~5 分钟、0.5~10 分钟或其它。活化方案及所用压力的选择满足下列条件: 转移后在恒定传输率 (at constant transmission) 时的对比度 (contrast) 和/或各向异性晶体薄膜的双折射系数改变不超过 10%。触点是一压缩装置。并且, 该压缩装置可以是滑动卡头和基体印刷头, 它可对受主板的选定区域施加局部作用。扫描是通过计算机操作的。印刷在预定位置进行。因此, 在透明受主板上形成光学各向异性薄膜, 其外形图像具有高分辨率。转移区域各向异性的程度不低于原有薄膜。

实施例 4

在矩阵法 (matrix method) 中, 象素尺寸符合标准点。可采用点阵印刷机印刷头的标准技术。并且, 还可采用印花 (stamp), 其形状面积可裁剪成大块和小块。

在所公开发明实施方案的一个实例中, 当转移具有特定形状的薄膜时, 首先仅涂覆部分图像, 然后将受主板旋转到某角度并涂覆另一图像。结果形成多层涂层, 其中光学各向异性的方向发生了改变。上述技术可用于形成循环偏光器等。

为强化转移过程, 可使用透明基底。然后, 可采用 UV 光源照明, 使施主板中间转化层 (intermediate conversion layer) 的材料活化。除此之外, 这有助于增大各向异性薄膜与受主板之间的粘合并精确分离其部件。

还可采用光化学活化作用 (敏化作用)。

用激光从一侧加热薄膜使薄膜升温, 用 UV 灯从另一侧照明导致活性层的光化学活化作用 (敏化作用)。

参考文献

- [1] 古凡等 (Gvon et al), US 5739296.
- [2] 克翰等 (Khan et al), US 6399166.
- [3] 波卜罗夫等 (Bobrov, Yu. A.), 《分子取向的有机染料膜厚度对各向异性吸收系数的影响》 (“Dependence of the anisotropic absorption coefficient on the thickness of molecularly oriented organic dye films”) (1999). 《光学技术杂志》 (*J. Opt. Technol.*) 66(6), 547-549
- [4] RU 2136025 (和 EP0961138)
- [5] 斯塔雷尔等 (Staral et al), US 5693446.
- [6] 周等 (Chou et al), US 5506189.
- [7] 芬耐尔等 (Fennell, L., Lazarev, P., Ohmura, S., Paukshto, M.), 《晶体薄膜偏振器 - 亚洲显示器/IDW' 01, 第 21 届国际显示器研究会议暨第 8 届国际显示器研讨会论文集》 (“Thin Crystal Film Polarizers™”, *Asia Display/IDW' 01, Proceedings of The 21st International Display Research Conference in conjunction with The 8th International Display Workshops*) 日本, 名古屋, 2001 年 10 月 16-19 日, 第 601-603 页。
- [8] 拿扎罗夫等 (Nazarov, V., Ignatov, L., Kienskaya, K.), 《水溶液和由液晶油墨制得的用于薄膜偏振器的膜的电子谱》 (“Electronic spectra of aqueous solutions and films made of liquid crystal ink for thin film polarizers”) (2001). 《分子材料》 (*Molecular Materials*), 14(2), 第 153-163 页。
- [9] 克翰等 (Khan et al), US 6174394B1.

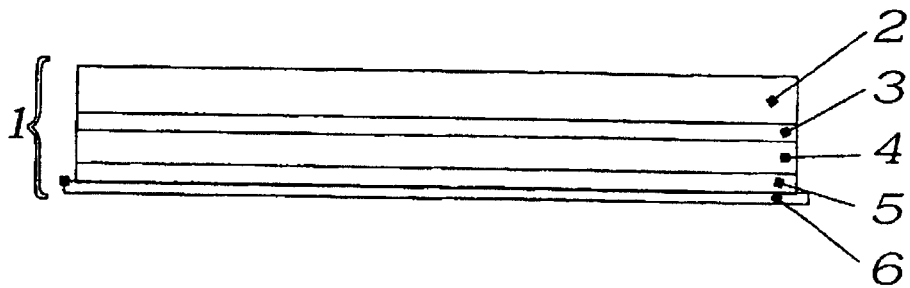


图 1

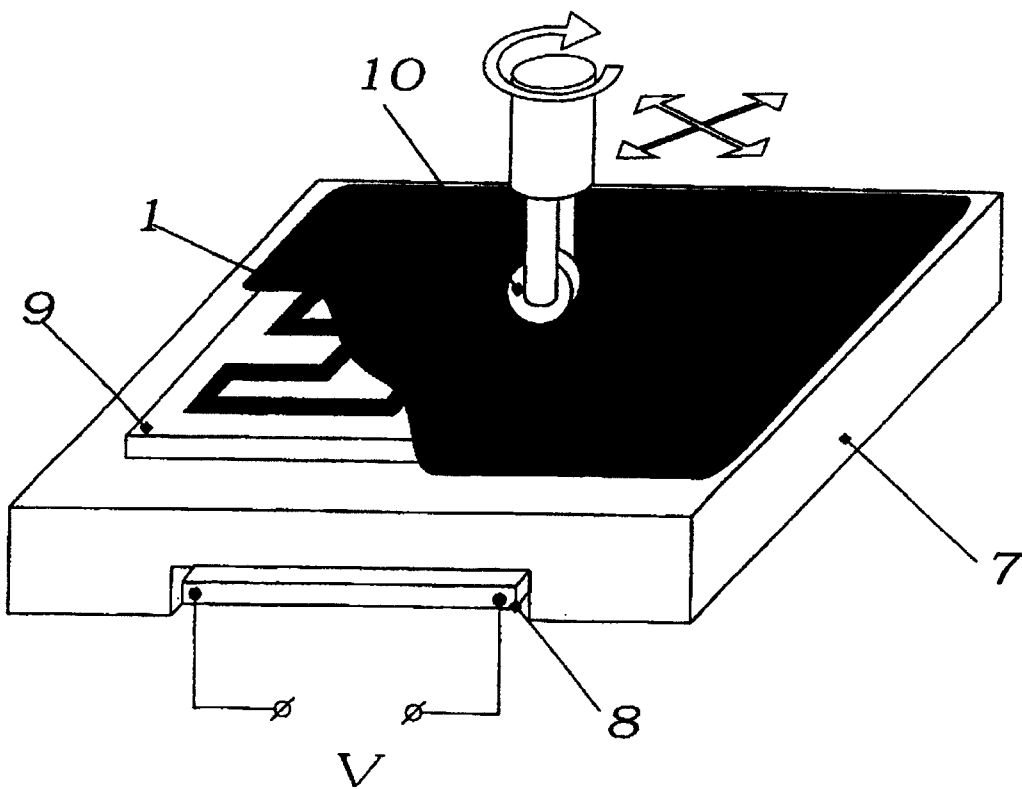


图 2

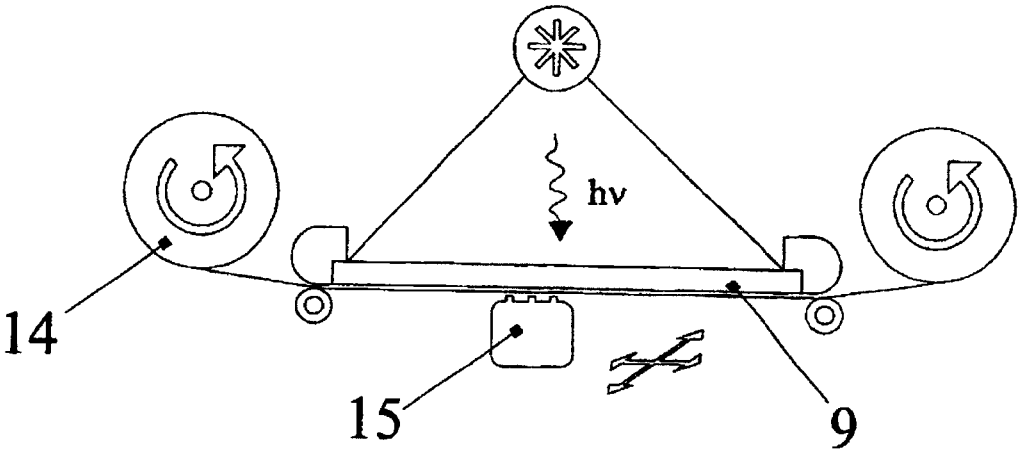


图 3

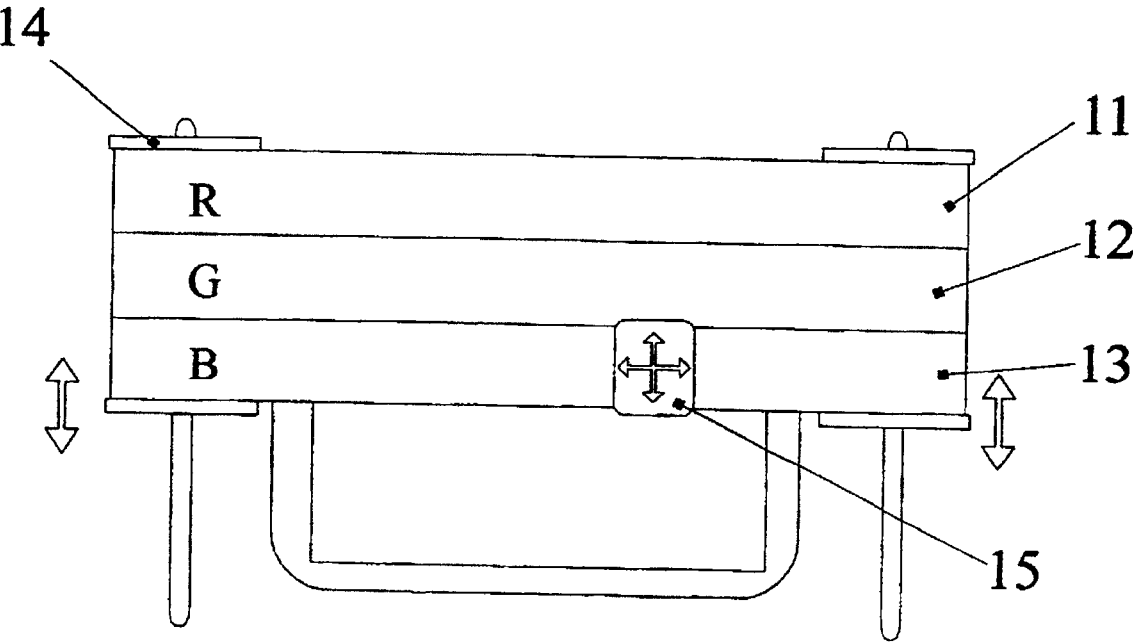


图 4