

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
G02F 1/1337
G02B 5/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00803409.5

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207615C

[22] 申请日 2000.1.25 [21] 申请号 00803409.5
[30] 优先权
[32] 1999. 2. 3 [33] GB [31] 9902402.8
[86] 国际申请 PCT/IB2000/000066 2000.1.25
[87] 国际公布 WO2000/046635 英 2000.8.10
[85] 进入国家阶段日期 2001.8.2
[71] 专利权人 罗利克有限公司
地址 瑞士楚格
[72] 发明人 休伯特·塞伯林 马丁·谢德特
审查员 李 莹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 液晶聚合物元件及其制造方法和利用它的光学装置

[57] 摘要

利用不需要线性偏振光的辐射方法，制造具有固定的排列特性的定向层、光学延迟器或类似的液晶聚合物元件。将材料暴露于非偏振或圆偏振的倾斜辐射。施加给被曝光的材料或混合到被曝光的材料中的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在此排列下交联，以得到上述固定的排列特性。

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

1. 一种制造液晶聚合物元件的方法，包括赋予材料一种特性，所述特性为使置于材料层上或与该材料混合的可交联的单体或预聚合的液晶分子采取首选的对齐排列，

该方法包括将线性可光聚合的聚合物用作所述材料，该材料暴露于来自倾斜方向的非偏振或圆偏振辐射，其中产生了各向异性，同时，该材料通过辐射而交联，让施加于或混合于被曝光材料的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在对齐排列下将它们交联。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于该材料所暴露的辐射为区带图案，由此在所赋予的性质中首选的对齐排列为区带图案。

3. 一种制造液晶聚合物元件的方法，包括赋予材料一种特性，所述特性为使置于材料层上或与该材料混合的可交联的单体或预聚合的液晶分子采取首选的对齐排列，

该方法包括将该材料暴露于来自倾斜方向的非偏振或圆偏振辐射，其特征在于该材料所暴露的辐射为区带图案，以在一个辐射步骤中产生局部不同的倾斜辐射，由此，在所赋予的性质中，首选的对齐排列为区带图案，让施加于或混合于被曝光材料的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在对齐排列下将它们交联。

4. 如权利要求 3 的方法，其特征在于该材料通过辐射而交联。

5. 如权利要求 1-4 中任一个的方法，其特征在于该辐射能小于 $2\text{J}/\text{cm}^2$ ，该辐射能垂直于该辐射测量。

6. 如权利要求 1-4 中任一个的方法，其特征在于该辐射是紫外线。

7. 如权利要求 1-4 中任一个的方法，其特征在于所述首选的对齐排列是使得液晶分子的纵轴处于包含该材料层的法线和该辐射方向的平面中。

8. 如权利要求 1-4 中任一个的方法, 其特征不在于所述的材料基本上是同性取向。

9. 如权利要求 1-4 中任一个的方法, 其特征不在于该辐射与该材料层法线所夹的入射角 φ 处于 $5^\circ \leq \varphi < 70^\circ$ 范围内。

10. 如权利要求 1-4 中任一个的方法, 其特征不在于该辐射与该材料层法线所夹的入射角 φ 处于 $45^\circ < \varphi < 70^\circ$ 范围内。。

11. 如权利要求 1-4 中任一个的方法, 其特征不在于所述特性还包括在液晶分子被交联以固定倾斜和排列之前, 赋予该液晶分子倾斜和方位排列。

12. 如权利要求 2-4 中任一个的方法, 其特征不在于在辐射源和材料之间插入一微元件阵列。

13. 如权利要求 1-4 中任一个的方法, 其特征不在于材料包括具有可交联基的液晶单体或预聚物与可光定向的单体或低聚物或聚合物二者的混合物。

14. 一种液晶聚合物元件, 由权利要求 1-4 中任一个所述的方法制备。

15. 如权利要求 14 的元件, 其包括多个依序施加、排列和交联的液晶聚合物层或混合物。

16. 一种光学装置, 其特征不在于一种液晶聚合物, 该液晶聚合物的性质是固定的, 它包括根据权利要求 14 或 15 所述的元件, 其中该光学装置选自下列组中: 定向层、光学延迟器或保护文件免于复制或更改的元件。

液晶聚合物元件及其制造方法和利用它的光学装置

技术领域

本发明涉及一种赋予材料层一种特性的方法，该特性为是使可被置于该材料层上的液晶分子会采取一种首选的对齐排列方式。本发明还涉及采用一种首选对齐排列的 LCD 元件。

背景技术

液晶装置（如液晶显示器和液晶光阀，以及如光学延迟器、偏振器、胆甾滤色片等液晶聚合物元件）的工作需要受控的排列，并通常需要预倾液晶。目前利用机械摩擦技术制作能够诱发排列和预倾的表面。

为了克服磨擦技术的缺点，开发了几种利用线性偏振光的光学方法，通常称作光排列法。这些方法公开在 Gibbons 等人的美国专利 US4974941、Chigrinov 等人的美国专利 US5784139 和 US5389689 以及 Hoffmann-La Roche 等人的欧洲专利 EP0525478 中。

虽然公开在这些专利中的方法本身是令人满意的，但它们依赖于偏振光。产生偏振光的光源比较复杂，不太适于批量生产并且昂贵。因为偏振器一般至少吸收 50% 的光，所以免除偏振器将能更好地利用光源（不是更快的效应，就是可以使用更弱的灯光）。因此，已经提出了一些使用非偏振光的方法。

Seo 等人在“亚洲显示器（Asia Display）98”论文 P-81 的第 795 - 798 页中以及在“液晶”期刊的 1997 年第 23 卷第 6 期的第 923-925 页中公开了在向列相液晶盒中预倾角的产生，它利用一种被非偏振 UV 光以与该表面法线成 70° 的入射角辐照的聚酰亚胺表面。但是，这些方法并未从我们已经确认的潜在优点中得益，它需要非常高的能量输入，以便足以解聚聚酰亚胺。

我们发现，在某种预料之外的情况下，上述光学的光排列法也可以利用非线性偏振光（如圆偏振光）或各向同性光（非偏振光）进行。

发明内容

根据本发明，提供一种制造液晶聚合物元件的方法，包括赋予材料一种特性，所述特性为使置于材料层上或与该材料混合的可交联的单体或预聚合的液晶分子采取首选的对齐排列，该方法包括将线性可光聚合的聚合物用作所述材料，该材料暴露于来自倾斜方向的非偏振或圆偏振辐射，其中产生了各向异性，同时，该材料通过辐射而交联，让施加于或混合于被曝光材料的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在对齐排列下将它们交联。

根据本发明的上述方法，其特征在于该材料所暴露的辐射为区带图案，由此在所赋予的性质中首选的对齐排列为区带图案。

本发明提供一种制造液晶聚合物元件的方法，包括赋予材料一种特性，所述特性为使置于材料层上或与该材料混合的可交联的单体或预聚合的液晶分子采取首选的对齐排列，该方法包括将该材料暴露于来自倾斜方向的非偏振或圆偏振辐射，其特征在于该材料所暴露的辐射为区带图案，以在一个辐射步骤中产生局部不同的倾斜辐射，由此，在所赋予的性质中，首选的对齐排列为区带图案，让施加于或混合于被曝光材料的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在对齐排列下将它们交联。

根据本发明的上述方法，其特征在于该材料通过辐射而交联。

根据本发明的上述方法，其特征在于该辐射能小于 $2\text{J}/\text{cm}^2$ ，该辐射能垂直于该辐射测量。

根据本发明的上述方法，其特征在于该辐射是紫外线。

根据本发明的上述方法，其特征在于所述首选的对齐排列是使得液晶分子的纵轴处于包含该材料层的法线和该辐射方向的平面中。

根据本发明的上述方法，其特征在于所述的材料基本上是同取向。

根据本发明的上述方法，其特征在于该辐射与该材料层法线所夹的入射角 φ 处于 $5^\circ \leq \varphi < 70^\circ$ 范围内。

根据本发明的上述方法，其特征在于该辐射与该材料层法线所夹的

入射角 φ 处于 $45^\circ < \varphi < 70^\circ$ 范围内。。

根据本发明的上述方法，其特征在于所述特性还包括在液晶分子被交联以固定倾斜和排列之前，赋予该液晶分子倾斜和方位排列。

根据本发明的上述方法，其特征在于在辐射源和材料之间插入一微元件阵列。

根据本发明的上述方法，其特征在于材料包括具有可交联基的液晶单体或预聚物与可光定向的单体或低聚物或聚合物二者的混合物。

本发明提供一种液晶聚合物元件，由上述任一个所述的方法制备。

根据本发明的上述元件，其包括多个依序施加、排列和交联的液晶聚合物层或混合物。

本发明提供一种光学装置，其特征在于一种液晶聚合物，该液晶聚合物的性质是固定的，它包括根据本发明上述的元件，其中该光学装置选自下列组中：定向层、光学延迟器或保护文件免于复制或更改的元件。

根据本发明，提供一种制造液晶聚合物元件的方法，包括赋予材料一种特性，所述特性为使置于材料层上或与该材料混合上的可交联单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列。

该方法包括将该材料曝露于来自倾斜方向的非偏振或圆偏振辐射，其特征在于该材料通过辐射而交联，让施加于或混合于被曝光材料的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在首选对齐排列下将其交联。

此外根据本发明，提供一种制造液晶聚合物元件的方法，包括赋予材料一种特性，所述特性为使置于材料层上或与该材料混合的可交联的单体或预聚合的液晶分子采取首选的对齐排列，

该方法包括将该材料曝露于来自倾斜方向的非偏振或圆偏振辐射，其特征在于该材料所暴露的辐射为区带图案，以在一个辐射步骤中产生局部不同的倾斜辐射，由此，在所赋予的性质中，首选的对齐排列为区带图案，让施加于或混合于被曝光材料的单体或预聚合液晶分子采取首选的对齐排列，同时在首选对齐排列下将其交联。

该辐射与材料层法线所夹的入射角 φ 最好处于 $5^\circ \leq \varphi < 75^\circ$ ，超过 45°

更好。

该辐射可以是紫外线。

首选的对齐排列最好是使液晶分子的纵轴处于包含该材料层的法线和该辐射方向的平面中。该对齐排列可以是平面的 (0°) 或倾斜至 (高达 90°)。所赋予的对材料层平面的优选倾斜最好超过 45° , 超过 75° 更好。

另外, 对该材料辐射的效应是可以使其交联, 由此提高材料的稳定性及其对齐排列特性。

至于该材料所暴露的辐射, 可以为区带图案, 例如通过把诸如微透镜或微棱镜阵列或适当的全息元件插在辐射源和该材料之间使得在所赋予的特性中, 首选的对齐排列为区带图案。利用这种微元件阵列还使得能够由单一辐射源产生具备不同倾斜的辐射, 即使辐射源本身的辐射垂直于该材料或微元件阵列。

当在一特定的照明几何形状区中以非偏振光、最好是紫外光辐射并利用适当的排列层材料时, 本方法使得辐射前为各向同性的一层转变为各向异性层。层和方法典型地具有下列特征:

(a) 转变之后该层对于至于其上的单体或预聚合液晶材料具有对齐排列的效果。

(b) 在层中产生各向异性的同时, 也发生交联, 即基于双分子的光过程产生对齐排列的能量和交联, 但是, 根据本发明的方法也可以应用到典型地利用偶氮染料单分子过程。

如果需要, 材料层具有优于 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的光对齐排列敏感度, 并且辐射能量可以相应地维持在小于 $2\text{J}/\text{cm}^2$, 由于可以可以把曝光时间减少到短于 10 分钟, 所以生产力提高。

该层是可以光构的 (photo-structurable), 即层的不同部分可以有不同的方位排列和倾斜角 (如通过透过光掩膜曝光、全息成象、透过微棱镜、微透镜的成象和如微反射镜的象素化光开关)。

另一方面, 也可以通过此方法制造在大面积上均匀排列的装置, 尤其是 LCP 延迟器和用于改善显示器观察角的光学补偿器。

该层可以用作例如显示器的液晶装置的排列层；显示器可以包含单体向列型液晶、胆甾型液晶或层列型液晶（包括手征层列相 C 液晶）。工作模式可以是透射式或反射式。在反射式中，可以利用镜面金属或散射反射器，也可以用由胆甾层或偏振转换光学元件（如 BEF 箔）制造的反射器。

该器件的基板可以是玻璃、塑料、硅晶片或任何其它合适的材料。

除了上面所述，免除需要偏振光的优点包括方法的总体简化以及使得更适于批量生产，而且能够使用微透镜阵列、微棱镜阵列或类似物照明，导致只要一个辐射步骤就可以做到结构化排列对齐，这利用偏振光是做不到的。

本发明可以使用在涉及垂直排列的向列型（VAN）液晶盒，其中液晶显示器在两个表面上具有 $90^\circ \geq \theta \geq 75^\circ$ 的倾斜角，或者涉及混合排列向列型（HAN）液晶盒，其中在一个表面上的倾斜角为 $90^\circ \geq \theta_1 \geq 75^\circ$ ，在另一个表面上的倾斜角为 $\theta_2 \leq 30^\circ$ 。在一个或两个表面上也可以利用中间角。

这种材料基本上可以是同性取向（homeotropically orienting）。即此材料可以是一种对其上的液晶分子感应出较大的倾斜角（方位未定向）的材料，倾斜角不必恰好是 90° ，但最好超过 80° ，超过 85° 更好。特别是在需要大倾斜角的地方，以一种基本上同性取向的材料起始可能是有利的，这只需要少许地调节感应的倾斜角以到达正好所需的倾角。

本发明中所采用的材料可以是可光聚合的聚合物，如那些也用在已知的光排列法中的聚合物，特别是线性可光聚合的聚合物。

所用的材料不仅可以包括可光聚合的聚合物，而且也可包括单分子排列的材料，后者因为光排列不会使其交联，所以本质上不稳定；但是，当此单分子材料被光排列的同时施加一个液晶聚合物层，就没有关系，因为液晶聚合物本身可以是交联的（在其排列的位置中稳定），之后，单分子材料的不稳定性没有有害的效果。

本发明还可应用于可聚合的混合物，包括（i）液晶单体或具有可交联基的预聚合物，和（ii）可光定向的单体或低聚物或聚合物。UK 专利申请 9812636.0 中描述了这种混合物，其公开的内容在此引为参

考。尽管参与的分子具有不同的功能，但这些混合物能够被定向且交联成液晶聚合物。因此这些聚合物一方面可以用作光学元件中的各向异性层，或者，另一方面通常是较薄地用作定向层。

应当理解，物质 (i) 也可以是液晶聚合物的混合，即可以包含两种或多种不同的液晶分子类型。对等地，物质 (ii) 可以是可光定向的分子的混合物。假设可交联的液晶物质 (i) 的量为 100 份，则可光定向的物质 (ii) 的量最好至少有 0.1 份，至少 1 份更好，至少 10 份最好。优选的可光定向的物质 (ii) 包括显现顺式-反式异构物的分子，特别是偶氮染料。另一种优选的可光定向的物质 (ii) 包括线性可光聚合的聚合物。依据所要的用途，可交联的液晶物质 (i) 可以分别具有向列相、胆甾相或铁电相。物质 (i) 或多种物质最好是丙烯酸酯或二丙烯酸酯。混合物可以进一步包括手征分子或染料分子或二色性分子或荧光分子。

本发明延伸到一种通过前述方法由液晶聚合物制得的元件。这种元件有利地包括多个依序施加、排列和交联的液晶聚合物层（或混合物，如前所述）。

本发明还进一步延伸到一种依据特性固定的液晶聚合物的光学装置，包括一种上述的元件（例如光学元件）。这种装置的离子包括定向层、光学延迟器、偏振片、胆甾型滤光器或保护文件防复制或更改的元件。

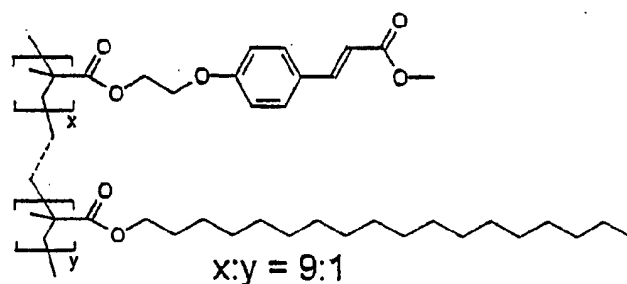
具体实施方式

下面通过实例对本发明进行描述。

例 1 - 垂直排列的向列型 (VAN) 液晶盒

在环戊酮中制成光聚物 A 的 2% 的溶液 S1，并在室温下搅拌 30 分钟。

光聚物 A:



以 2000rpm 的速度把溶液 S1 旋转涂覆到两个氧化铟锡玻璃基板上, 然后在 130℃ 的热板上干燥 30 分钟。所以这些操作在减少紫外线的环境中进行。

接着, 把涂覆的基板暴露于 200W 高压汞灯发出的各向同性紫外线下大约 6 秒钟, 紫外线相对于基板法线的入射角为 65°。每个基板的一边布置成平行于包含基板法线和曝光期间入射光的方向的平面。

用紫外线边缘滤光器 WG295 (Schott) 和带通滤光器 UG11 (Schott) 来限制光的带宽, 使用探针设置为 320nm 的光强度计 1000 (Carl Süss) 发现在基板 (但垂直于入射辐射) 测得的强度是 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。利用这两个基板构成侧壁平行的晶盒, 涂层彼此面对, 利用塑料填片隔开 $2.7\mu\text{m}$ 。然后用“液晶混合物 8987”在室温下填充液晶盒, “液晶混合物 8987”可以从瑞士的 Rolic Reaserch Ltd. 得到, 其具有 $\Delta\epsilon = -3.5$ 的介电各向异性, $\Delta n = 0.096$ 的光学各向异性, 和 $T_c = 77.3^\circ\text{C}$ 的液晶各向异性临界温度。

当从正交的偏振片之间观察液晶盒时, 液晶盒关于偏振片的整个方位角都呈现暗态, 换言之, 液晶混合物是同向的 (homeotropic)。

当在基板的电极之间施加 5V 90Hz 的交流电时, 则 (i) 当安排液晶盒的边缘与正交偏振片的偏振方向呈 45° 时, 液晶盒变成对光有最大的透射性, 和 (ii) 当安排液晶盒的边缘与正交偏振片的偏振方向平行和垂直时, 液晶盒变成最暗。这证明就某一方面而言, 液晶混合物变成依据原始层辐射光 (后面将要提到, 此光平行于基板的边缘, 因而也是液晶盒的边缘) 的入射面定向。

利用倾斜补偿器, 建立了切换液晶层的光轴平行于基板与原始入射辐射紫外光平面的交线。

重复施加上述交流电但仅以 3V 的电位差, 则在状态 (i) 下观察, 从垂直于液晶盒的平面看, 液晶盒只显示出微弱的透射性, 换

言之，液晶方向 n 只显示微弱的倾斜。为了确认液晶的倾斜方向，将液晶盒相对于液晶盒平面的轴（垂直于包含 n 的平面）的倾斜，直到液晶盒再次呈现暗态。再次定向中，沿光轴即 n 有效地观察液晶盒。这显示出液晶关于液晶盒法线的方向是原始紫外线辐射的入射方向的反向。

无论是否施加电压，液晶的定向是均匀的，没有位错或畴边界。特别是，转换时不产生所谓的反向倾斜畴，比如如果液晶分子在定向层中具有太小的倾斜角，将在某些区域中产生反向倾斜。

例 2-预倾角测量

如同例 1，用溶液 S1 旋转涂覆两块 ITO 涂覆的玻璃板，并在 130℃ 下干燥 30 分钟。

接着把两基板暴露于各向同性紫外光下 6 分钟，光线的入射角相对于基板法线 65 度角。通过紫外线截止滤光器 WG295 (Schott) 和带通滤波器 UG11 (Schott) 来限制光的频谱范围。利用带有 320nm 探针 (Carl Süss) 的 Carl Süss 光强测量仪测量光敏层处的紫外线强度为 2mW/cm^2 。

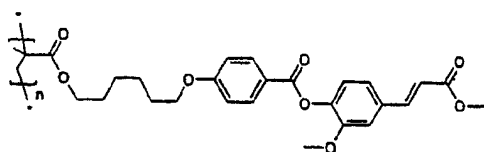
为了测量排列层诱发的预倾角，用上述被照明的基板组装平行液晶盒。用两个石英纤维作为隔离物设置盒间隙为 $20\mu\text{m}$ 。在用介电各向异性为 -5.1、光学各向异性 Δn 为 0.0984、液晶各向同性临界温度 T_c 为 75.8°C 的负介电液晶混合物填（混合物编号为 9383，可从瑞士的 Rolic Research Ltd. 得到）充液晶盒之前，先将液晶盒加热到 90°C 以确保液晶混合物在各向同性相下进行填充程序。填充之后，以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率将液晶盒降到室温。

对于预倾角的测量，可以采用晶体旋转法。测量的结果是，发现液晶的指向相对于基板法线偏斜 3° 。

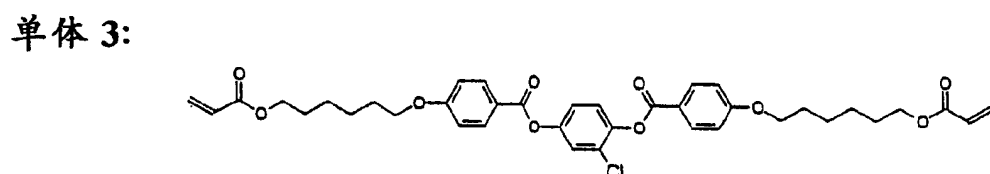
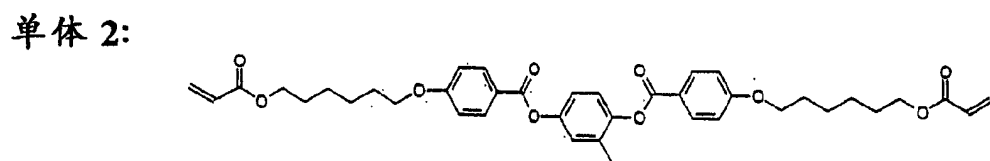
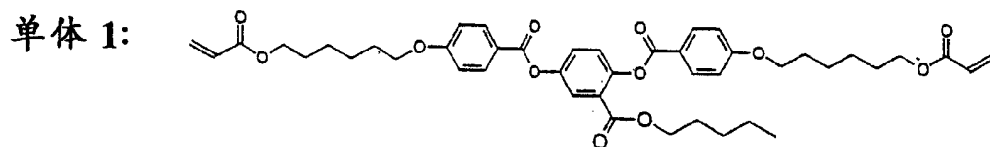
例 3 - 液晶聚合物 (LCP) 成份

用环戊酮作为溶剂制备光排列材料 B 的 2% 的溶液 S2。在室温下搅拌溶液 30 分钟。

光聚物 B:



然后制备混合物 M_{Lcp} ，它包括下列液晶性二丙烯酸酯单体：



除二丙烯酸酯单体外，得自 Ciba SC 的光致引发剂 IRGACURE 369 以及作为抑制剂的 BHT (2,6-二-三级丁基-4 甲基酚/丁基羟基甲苯) 也添加到混合物中。因此，混合物 M_{Lcp} 的成份如下：

单体 1	77% 的重量百分比
单体 2	14.5% 的重量百分比
单体 3	4.7% 的重量百分比
Irgacure369	1.9% 的重量百分比
BHT	1.9% 的重量百分比

最后，由甲醚中混合物 M_{Lcp} 的重量百分比为 10% 的溶液得到溶液 S (LCP)。

层的制备以在 1mm 厚的矩形玻璃基板上旋转涂覆溶液 S2 开始，以 3000rpm 的速度旋转 1 分钟作为旋转参数。然后在 130℃ 的热板上干燥 30 分钟。

然后，把涂覆的基板暴露于 200W 高压汞灯发出的各向同性紫外线下大约 6 分钟，紫外线相对于基板法线的入射角为 65°。由基板法线和光入射方向限定的紫外光的入射面排列成与基板的长边平行对准。光的频谱范围由紫外截止滤光器 WG295 (Schott) 和带通滤

光器 UG11 (Schott) 来限制。使用 320nm 探针 (Carl Süss) 的光强度测量仪 Carl Süss 测得光敏层处的紫外光强度为 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

当把基板布置在正交的偏振片之间时基板看起来很暗，与基板边缘和偏振片透射轴之间的角度无关。因此，在光敏层中没有感应出可觉察的双折射。

接下来，以 1000rpm 的速率旋转溶液 S (LCP) 2 分钟而在紫外线曝光的光敏层顶部制备 M_{Lcp} 层。然后把基板加热到 70°C ，此温度高于混合物 M_{Lcp} 的澄化温度 $T_c = 68^\circ\text{C}$ ，并利用 $0.1^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度冷却到 65°C 。随后，在氮气氛下，通过将其暴露于 150W 的氙灯 10 分钟而将 M_{Lcp} 层交联。测量交联的 M_{Lcp} 层的厚度为 250nm。

当把基板布置在偏振片之间，基板边缘和偏振片的透射轴之间的夹角为 45° 时，基板看起来是灰色的。但是，当把基板布置成其边缘平行于或垂直于偏振片透射轴时，基板看起来是暗的。因此， M_{Lcp} 层是双折射层，排列对齐的光轴或平行于长基板边缘，或垂直于长基板边缘。但是，利用倾斜的补偿器，发现 M_{Lcp} 层的光轴平行于长基板边缘，后者在照明光排列材料 JP265 期间布置成平行于紫外光的入射面。

除方位排列外，还发现 M_{Lcp} 层的光轴相对于基板表面倾斜，平均偏离基板平面的倾斜角约为 30° 。从视角-光学表象看，可以断定 M_{Lcp} 层的光轴与用于照明光排列层的紫外光的入射方向相反地倾斜。

因此，暴露于倾斜入射的各向同性紫外光在光排列材料中感应出排列的能力，此能力足以使混合物 M_{Lcp} 的液晶单体平行于紫外光的入射面，并足以使 M_{Lcp} 分子均匀地从层平面中倾斜出来。