



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00818370.8

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183412C

[22] 申请日 2000.11.9 [21] 申请号 00818370.8

[30] 优先权

[32] 1999.11.12 [33] US [31] 09/439,190

[32] 2000.11.8 [33] US [31] 09/708,752

[86] 国际申请 PCT/US2000/031181 2000.11.9

[87] 国际公布 WO2001/035161 英 2001.5.17

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.12

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 H·萨霍阿尼 K·M·沃格尔

M·D·拉得克里夫

审查员 刘 冀

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

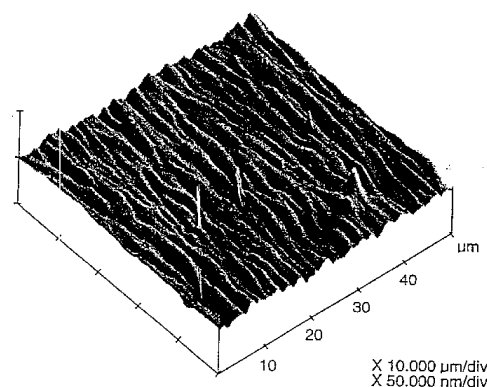
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 液晶取向结构及含有它的光学装置

[57] 摘要

本发明提供一种可用于液晶显示器的取向结构。该取向结构包括其上面置有溶致液晶材料已取向膜的衬底。特别有用的溶致液晶材料包括一类称为显色剂的化合物。本发明结构的制造方法是将溶致液晶材料涂覆在衬底上,提供溶致材料的已取向膜。该取向衬底也可包括一种或一种以上的起偏振染料或其它添加剂,因此除取向外,还可进行偏振、延迟和/或滤色功能。也描述了包括这种取向结构的光学装置及其制造方法。



1. 一种取向结构，其特征在于它包括衬底，在其上面置有无色非聚合溶致液晶材料的已取向层，所述的溶致液晶材料包含选自硫酸(4-二甲氨基-1-
5 [4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶噻和硫酸 4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶噻的显色材料。
2. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于所述的溶致液晶材料已取向层包括结晶结构。
3. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于所述的溶致液晶材料已取
10 向层包括溶致膜。
4. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于它还包括一种或一种以上选自二甲氨基吡啶和单糖的添加剂。
5. 如权利要求 4 所述的取向结构，其特征在于添加剂的含量为 1-5%重量。
6. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于它还包括透明电极层。
- 15 7. 如权利要求 4 所述的取向结构，其特征在于它还包括至少一个滤色元件或阵列。
8. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于它还包括与溶致液晶材料已取向层接触的包含胆甾型材料或包括聚合物膜的至少一个其它层。
9. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于所述的衬底是玻璃衬底。
- 20 10. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于所述的衬底包含透明材料。
11. 如权利要求 1 所述的取向结构，其特征在于所述的衬底包含反射材料。
12. 如权利要求 10 所述的取向结构，其特征在于所述的透明材料包含聚
25 酰亚胺。
13. 一种光学装置，它包括置于两个平行显示屏衬底之间的液晶材料，至少一个所述的衬底上置有非聚合溶致液晶材料已取向层，所述的溶致液晶材料包含选自硫酸(4-二甲氨基-1-[4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶噻和硫酸 4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶噻的显色材料。
- 30 14. 如权利要求 13 所述的光学装置，其特征在于所述的装置包括显示器。
15. 一种取向结构的制造方法，它包括将非聚合溶致液晶材料溶液涂覆在

衬底上，并将所述的涂覆材料干燥，所述的溶致液晶材料包含选自硫酸(4-二甲氨基-1-[4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶噻和硫酸 4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶噻的显色材料。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述的衬底包含透明材料。

5 17. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于所述的透明聚合物材料是聚酰亚胺。

18. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于要被涂覆的衬底上还有透明电极层。

液晶取向结构及含有它的光学装置

5 发明领域

一方面，本发明涉及一些结构，包括可用于液晶显示器的取向膜和取向衬底。另一方面，本发明涉及使用液晶取向膜或衬底的显示器和其它光学装置。

发明背景

- 10 常见的液晶显示器(即 LCD)包括一个二维像元阵列。虽然每个像元可以且通常含有多个光学元件，但每个像元包括液晶盒。液晶盒一般包含保持在一对透明衬底之间的液晶材料。这些衬底大多用玻璃或聚合物材料如聚酰亚胺制成。放在液晶材料和两个衬底之间的分别是与外部信号装置电连接的两个电极。当电活性时，这些电极改变液晶材料的状态。这种液晶盒不仅可用于显示
- 15 器，也可以用于其它光学装置，包括光通信装置和其它光处理设备。

在液晶盒中，液晶材料分子按沿盒中每个衬底优选的方向进行取向。这种取向一般是使用取向结构层进行。取向层一般是玻璃衬底或聚合物膜（通常是聚酰亚胺），为了对与玻璃衬底或聚合物膜接触的液晶施加取向效应而对该取向层进行单方向机械摩擦。液晶盒的光学活性部分地与每个衬底表面上液晶的

20 相对取向和衬底之间液晶取向变化有关。

这些常规取向层具有许多缺点。例如，对许多有用聚合物衬底处理所需的高温会妨碍将温度敏感的添加剂(如彩色染料)加入到取向结构中。另外，制造层状薄膜和衬底过程中所用的摩擦、清洗和干燥步骤速度较慢，成本较高，且导致大的缺陷和低的生产率。

25

发明概述

- 简要地说，一方面，本发明提供一种可用于液晶显示器的取向结构。该取向结构包括衬底，在其上面置有溶致液晶材料的已取向膜或已取向层。特别有用的溶致液晶材料包括一类称为显色剂(chromonics)的化合物。本发明结构的
- 30 制造方法是将液晶材料涂覆在衬底上，提供溶致材料的已取向膜。该取向衬底也可包含一种或一种以上的染料或其它添加剂，因此除取向功能外，还可进行

偏振、延迟和/或滤色功能。也可用与溶致液晶材料已取向层接触的至少一个其它层(如胆甾型延迟层、非光学聚合物层等)制造这些取向结构。所述的其它层包含胆甾型材料或包括聚合物膜。

另一方面, 本发明提供光学装置。这些光学装置包括置于两个衬底之间的至少一种液晶材料, 至少一个所述的衬底上置有溶致液晶材料的已取向膜。另外, 本发明提供这些取向结构和光学装置的制造方法。

附图简介

图 1 是本发明取向结构有序表面的扫描电子显微 (SEM) 图。

图 2 是本发明一个方面的液晶盒的示意图。

图 3 是加入了本发明溶致液晶材料有序层的取向结构的示意图。

图 4 是本发明一个方面的双偏振器液晶显示器的截面图。

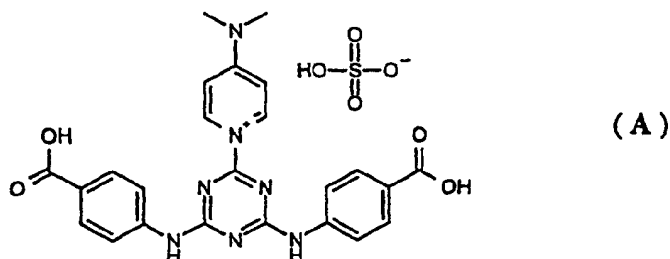
图 5 是本发明一个方面的彩色液晶显示器的截面图。

优选实施方式的详细描述

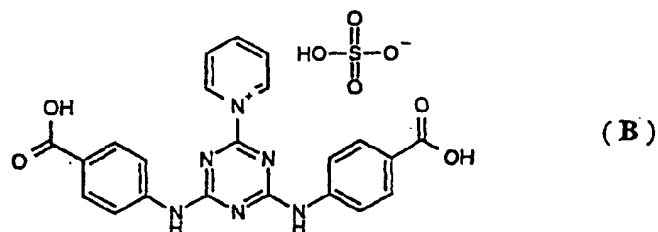
在最主要的方面, 本发明的液晶取向结构包括衬底, 其上面涂有具有有序分子结构的溶致液晶材料层。这些溶致液晶材料易于有序化, 例如在用水溶液涂覆这些溶致液晶材料过程中对其施加剪切力时。施加足够的剪切力, 液晶材料可获得有序的取向, 干燥后, 从而提供可用于使液晶盒中整个液晶材料取向或用于使非液晶涂层取向或有序化的取向衬底。由于溶致液晶材料取向过程中产生的剪切应力值比会引起涂覆有溶致液晶材料的衬底的发生机械形变的剪切应力低, 所以本发明取向结构的形成过程, 其要产生的应力会损害衬底光学性能的可能较小。对于某些用途, 本发明的取向结构能使用柔性更大的衬底, 而不会降低光学性能。

任何当涂覆在合适的衬底上会形成有序结构的溶致液晶材料都可用于本发明中。因此, 有用的溶致液晶材料包括那些涂覆时形成各种有序结构的材料, 包括结晶结构、溶致膜、和其它分子有序物。一般来说, 最有用的溶致液晶材料是那些含有至少一个三嗪基的向列型液晶材料, 包括美国专利 5, 948, 487 中所揭示的那些液晶材料。上述专利中公开的内容参考结合于本发明中。溶致液晶材料最好是无色的。一类特别有用的溶致液晶材料是称为“显色剂(chromonics)”的材料, 例如参见 Attwood, T.K. 和 Lydon, J.E., 1984, Molec. Crystals liq. Crystals, 108, 349。显色剂是大的多环分子, 它的

特点是一般有被不同亲水基团包围的疏水芯。疏水芯可含有芳族和/或非芳族环。当存在于溶液中(一般超过溶液的5%重量)时,这些显色(chromonic)分子会聚集成向列型有序物。这种有序物的特点是长程有序。如下是显色化合物的代表性实例:

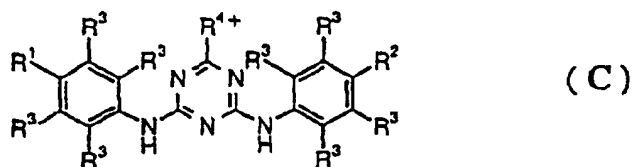


(硫酸(4-二甲氨基-1-[4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶)和

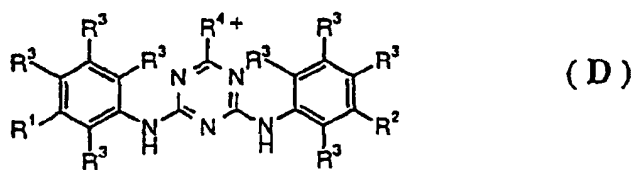


(硫酸 4,6-二(4-羧苯氨基)-1,3,5-三嗪-2-基]吡啶)

有用的显色物质也可以是两性离子型,这些显色物质中有如下结构式的:



或



在结构式 C 和 D 中, R^1 是亲水基团, 包括一般选自但不限于羧酸根(COO^-)、磺酸根(SO_3^-)、亚磺酸根(SO_2^-)和磷酸根(PO_3H^-)基团。 R^1 较好是羧酸根或磺酸根, 最好是羧酸根。 R^1 的最佳位置是该化合物中三嗪环上氨基键的对位(如结构式 C 所示)。

R^2 是亲水基团, 一般选自但不限于羧基(COOH)、磺基(SO_3H)、亚磺基(SO_2H)、磷酸基(PO_3H)或氨磺酰基的基团。 R^2 较好是羧基或磺基, 最好是羧基。

R^2 的最佳位置是该化合物中三嗪环上氨基键的对位(如结构式 C 所示)。

R^3 可以相同,也可以不同,选自任何给电子基团、吸电子基团或电中性基团。 R^3 较好是氢或取代或未取代的烷基,最好是氢。

R^1 一般选自通过 R^1 基团中环内氮原子与三嗪环连接的取代或未取代的带正电荷的杂芳环。 R^1 基团可以是但不限于由吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、咪唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、吡唑、三唑、三嗪、喹啉或异喹啉衍生的杂芳环。 R^1 较好是吡啶环。如有,可以选择杂芳环 R^1 的取代基,以确定显色物质的性能,如取向溶致液晶材料的所需颜色。 R^1 的这些取代基可以选自但不限于如下的取代或未取代的基团:烷基、羧基、氨基、烷氧基、硫代、氰基、酰胺基和酯基。如有, R^1 的取代基较好是取代的氨基或吡咯烷基,更好是烷基取代的氨基,最好是二甲氨基。该取代基最好位于吡啶环的 4 位上。

在有些情况下,加入一种或一种以上的添加剂化合物可以提高溶致液晶材料的性能。一种有用的添加剂是二甲氨基吡啶(“DMAP”)。当它以 1-5%重量(更好为约 1-2%重量)的用量加入到溶致液晶材料中时,可改善溶致液晶材料的光学透明度。其它有用的添加剂包括单糖,如蔗糖、葡萄糖和果糖。这些单糖可按相似的浓度加入。宜使用较为温度稳定的添加剂(如 DMAP),视制造具有本发明取向结构的装置所用的方法而异。

由剪切涂覆的溶液干燥后产生的这些和那些显色分子层显示一种自组织的表面结构。这些层容易并均匀地使液晶或非液晶涂层以平面结构的形式取向。例如,图 1 表示剪切涂覆了上述化合物 A 层的聚合物衬底(聚对苯二甲酸乙二醇酯)表面的扫描电子显微镜图象。

涂覆液晶材料可以用能在被涂衬底平面上形成液晶有序排列的任何方便方法进行。一般来说,在涂覆过程中对涂料施加剪切应力的涂覆方法是优选的,因为涂覆过程中施加的剪切应力可用于形成大而均匀的有序溶致液晶分子区域。施加这种剪切应力的涂覆技术包括金属丝缠杆涂布法和常规的挤压染料涂布法。

涂覆液晶层的干燥可以用适于干燥含水涂层的任何方法进行。有用的干燥方法应不会破坏涂层或者明显干扰涂覆过程中通过剪切应力或其它有序化效应使涂层中产生的任何分子有序取向。

可涂覆溶致材料的衬底上有可接受液晶材料涂层并具有目标用途所需光学性能的任何固体材料。例如,对于某一给定的用途可要求透明性、半透明性

或反射性。合适的衬底材料例如包括玻璃、刚性聚合物材料、柔性聚合物膜、多层膜或光学叠层。除了有液晶材料层以外，上述衬底上也可以有显示器或显示器中所用其它部件中常见的其它层。这些其它层例如包括偏振层、延迟层、滤色层、黑底和可电子寻址的有源或无源装置层(如透明电极层、有机和无机发光器和薄膜晶体管)等。因此，有用的衬底上可以有一层或多层的光学活性层(如偏振层、滤色层等)和/或一层或多层可用来影响或控制对通过整个显示结构的光线的透射、反射或吸收的其它层或材料。合适的衬底材料可以是着色或透明的，也可以是双折射或非双折射的。优选的透明材料包含聚酰亚胺。

在代表性的实施方式中，在具有图形电极(如透明导电氧化物条纹，如氧化铟锡(ITO))和/或具有薄膜晶体管(“TFT”)阵列或其它有源器件的衬底上，可以涂覆或者以其它方式有序化形成取向溶液液晶材料。这些实施方式包括在上述电极即 TFT 表面、在一层或多层的中间层(例如一层或多层的偏振层)表面或者在与衬底有上述电极即 TFT 的表面相背的那个表面上，直接涂使溶致材料或使其有序化。溶致材料也可涂覆在随后将装备电极和/或有源器件的衬底上。

溶致材料的涂料溶液可按下述方法制备，即先制备 pH 调节化合物如 NH_4OH 和水的简单水溶液，然后将溶致材料和其它添加剂(如表面活性剂和一种或一种以上的偏振染料和/或滤色染料)溶解在上述水溶液中。也可在该溶液中加入少量的合适水溶性聚合物粘合剂。加入量约为少于 1%重量至 5%重量以上。可用于此目的的聚合物包括右旋糖酐型聚合物及其硫酸盐和磺化聚苯乙烯。液晶材料的加入量一般足以形成浓度为 8-20%重量的溶致材料溶液，但 10-16%重量的浓度通常更合适。也可使用上述浓度中范围以外的溶致材料溶液，前提是保持所需的功能。例如，溶致材料的溶液应能在最终衬底上提供足够量的有序物质，因此上述溶液应浓到能提供足够的涂层厚度和可干燥度，但不应太浓以致难于涂覆和/或取向的程度。

在有些情况下，为了提供偏振和/或滤色功能，特别需要在取向结构中直接加入一种或一种以上的染料。加入了这些染料，整个显示结构中就无需另外的偏振层或滤色层。例如，可以在溶致材料的有序基质中加入一种或一种以上的多色染料，提供有序的彩色偏振层。可以对加入的染料进行选择，从而在显示结构中产生各种有用的滤色和偏振光学效应。许多这样的结构记载于待审的美国专利申请 No. 09/426, 288 中。该专利申请中公开的内容全部参考结合于本

发明中。

附图解释了本发明取向结构的各种实施方式。例如，图 2 表示本发明一个实施方式的简单液晶盒 200 的结构。液晶盒 200 包括上衬底 202 和下衬底 206。在每个衬底的至少一个表面上是溶致液晶材料的有序层。在上取向层和下取向层之间是已取向液晶材料层 204。此已取向液晶材料可包括任何常规的向列型或近晶型液晶材料，包括扭曲向列液晶、超扭曲向列液晶、铁电液晶、反铁电液晶、胆甾型材料等。这种已取向的液晶材料也可能是或包含上述的任何显色材料或其它溶致液晶材料。

上下衬底应放置得使每个衬底上有溶致材料有序层的表面与液晶材料 204 相接触，并能按所需的方式使液晶材料 204 取向。上衬底 202 和下衬底 206 中的一个或两个还可以包括其它光学活性层。例如，在一个实施方式中，在取向层的溶致液晶材料中加入一种或一种以上的多色染料，使得涂覆到取向衬底上后，多色染料与溶致液晶一起取向，因此形成的取向衬底也可用作二色性偏振器。

图 3 表示本发明取向结构的一种可能结构。在衬底 302 上涂有透明电极层 304，如氧化铟锡。与电极层 304 相邻的是溶致液晶材料有序层 306。在一个实施方式中，溶致材料可包含一种或一种以上的多色染料，因此它可根据这些染料的选择和取向同时用作偏振层、滤色层和取向层。

图 4 是一种可能的双偏振液晶显示器的截面图。该液晶显示器 400 包括上偏振层 402、非必要的延迟层或补偿层 404 以及液晶盒。该液晶盒包括上衬底 406、下衬底 410 和它们之间的液晶材料层 408。在液晶盒下面是下偏振层 412 和非必要的反射层或透射反射层 414。上衬底和下衬底中至少一个衬底，其与液晶材料 408 接触的表面上涂有溶致液晶材料有序层。可以设置上述反射层或透射反射层 414，是为了用环境光线或前光导(未画出)发出的光线照明液晶显示器 400。或者还可以在显示器后面设置后灯(未画出)进行逆光照明，此时可以用或者不用上述非必要的反射或透射反射层 414。

图 5 表示结合一个或多个本发明取向结构的彩色液晶显示器的一个可能结构的截面图。彩色液晶显示器 500 包括上偏振层 502 和下偏振层 516。在上偏振层和下偏振层之间是液晶盒。该液晶盒包括上取向层，而该取向层包括上衬底材料 504。在该衬底材料上设置溶致液晶材料的有序层即涂层 506。下衬底由溶致液晶材料的另一个有序层即涂层 510、滤色层阵列 512 和下衬底材料

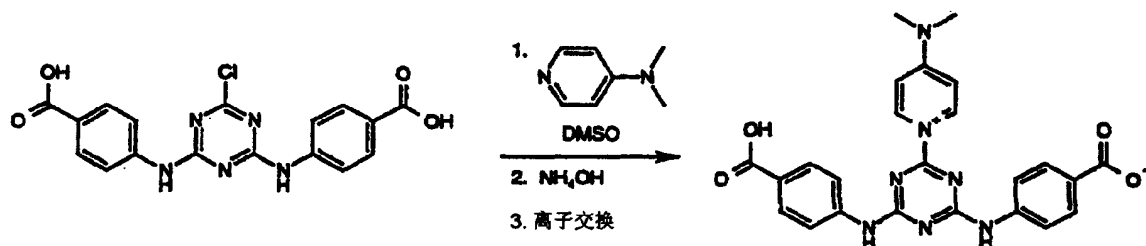
514 构成。放在两个衬底之间并与两个相邻的溶致材料有序层即涂层接触的是液晶材料 508。全色显示器一般使用规则图形的滤色阵列 512 用的一些主滤色层。例如, 滤色层可以是三种颜色的规则阵列, 一般是红、绿和蓝, 或者是青、品红和黄。这些滤色层可以是着色的偏振层。

- 5 提供如下的实施例来帮助理解本发明, 但不得解释为对本发明范围的限制。如果没有另作说明, 所有的份数和百分数都按重量计。

实施例

实施例 1

- 10 根据如下的反应方式并按下述步骤制备一种两性离子型显色物质, 4-((4-[(4-羧苯基)氨基]-6-[4-二甲氨基吡啶噻-1-基]-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)苯甲酸盐。



- 在一个装有温度计、悬挂式搅拌器和冷凝器的 500 毫升三颈圆底烧瓶中加入 50 克 4,4'-[(6-氯-1,3,5-三嗪-2,4-二基)二亚氨基]二苯甲酸、15.83 克 4-二甲氨基吡啶和 270 毫升二甲亚砜。将该混合物加热到 90°C , 历时共 3 小时。将此混合物冷却至室温, 然后过滤收集形成的固体, 用二甲亚砜和丙酮洗涤, 空气干燥后得到 41.10 克氯化 1-{4,6-二[4-羧苯基氨基]-1,3,5-三嗪-2-基}-4-二甲氨基吡啶噻。将 14 克这种固体加入到一个装有悬挂式搅拌器的一升三颈圆底烧瓶中, 加入 307 毫升蒸馏水和 5.53 克 28%重量氢氧化铵水溶液。将该混合物搅拌至固体溶解为止。使该溶液流过一根装有 300 克 Mitsubishi SAT-10 离子交换树脂(该树脂已用 0.5%重量氢氧化铵水溶液预先清洗)的 600 毫米×58 毫米柱。在 15 毫米汞柱真空度和 80°C 条件下汽提洗脱液, 得到 12.66 克 4-((4-[(4-羧苯基)氨基]-6-[4-二甲氨基吡啶噻-1-基]-1,3,5-三嗪-2-基)氨基)苯甲酸盐。

实施例 2

制备浓度为 8-10%重量的显色化合物(化合物 A)的水溶液。用简单的刮刀涂布器分别将一薄层所制备的显色溶液涂覆在两片载玻片的一个表面上。该两片载玻片预涂有氧化铟锡透明导电层(700 埃)。将这两块载玻片空气干燥,在每一片载玻片上涂有显色层的表面上溶液喷涂 5 克玻璃珠。将这两片载玻片粘
5 合在一起,使显色层的涂布方向互呈 90°,这样两个盒一起形成一个简单的盒结构。在载玻片之间留一个小孔,向该盒中真空填充购自 Merck Inc. 的向列液晶材料 ZLI 1565。

用显微镜观察经填充盒的两个交叉的偏振层之间的区域。填充的盒基本上透过偏振层之间的所有光线。这表明在该盒中获得了向列液晶材料的均匀取向
10 90°扭曲。

在不偏离本发明的范围和精神的前提下,本领域中普通技术人员显然可以对本发明作各种改进和变化。因此,应当认为本发明并不局限上述的说明性实施方式。

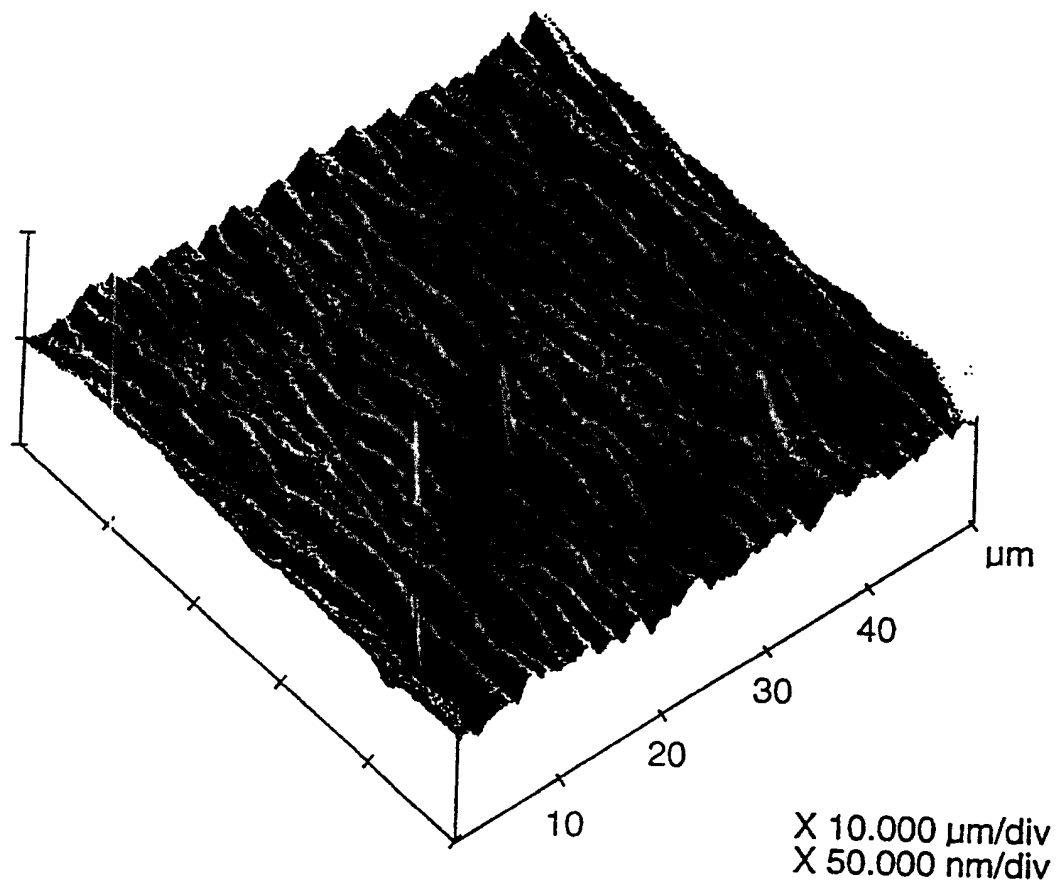


图 1

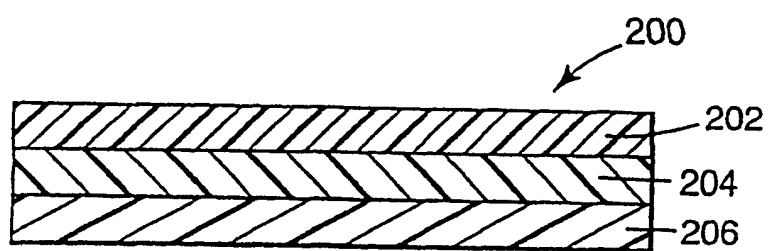


图 2

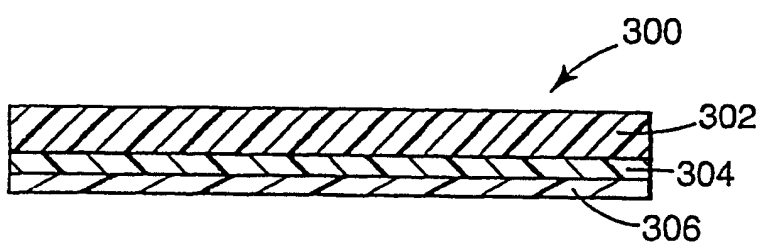


图 3

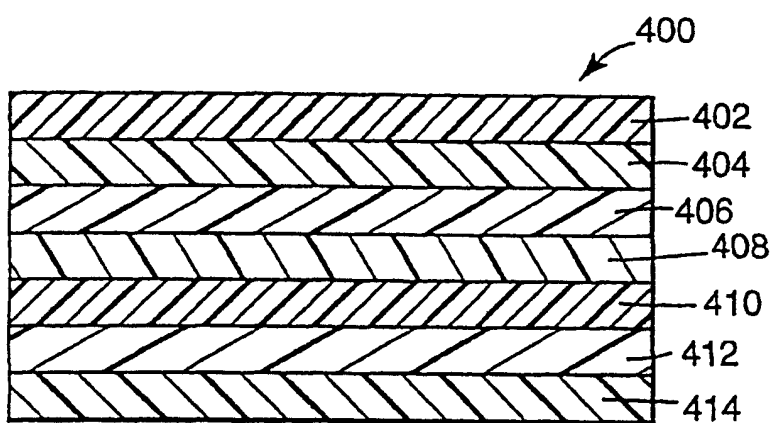


图 4

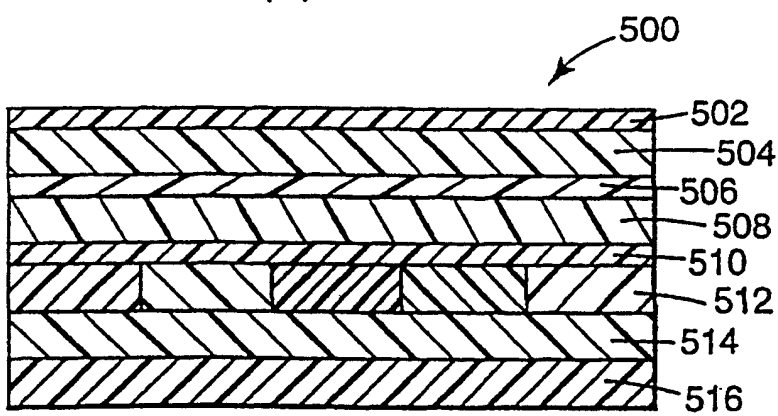


图 5