

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.09.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 06.03.92 Bulletin 92/10.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ASULAB (S.A.) Société anonyme —
CH.

⑦2 Inventeur(s) : Basturk, Naci.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : I C B c/o Cabinet Lalanne - Propriété
Industrielle.

⑤4 Cellule à cristal liquide comprenant une plaque à alignement homéotrope.

⑤7 On obtient un alignement homéotrope sur une plaque
d'une cellule à cristal liquide en réalisant sur celle-ci une
couche de polyimide contenant, au moins à proximité de sa
surface libre, des îlots d'un agent d'accrochage, tel qu'un
oxyde, physiquement liés à la couche de polyimide, et un
surfactant homéotrope fixé à l'agent d'accrochage.



CELLULE A CRISTAL LIQUIDE COMPRENANT UNE PLAQUE
A ALIGNEMENT HOMEOTROPE

La présente invention concerne une cellule à cristal liquide comprenant deux plaques séparées par un cadre d'entretoisement, définissant un logement pour un cristal liquide. Elle concerne plus particulièrement une cellule à cristal liquide dont la paroi en
5 contact avec le cristal liquide d'au moins l'une des plaques est traitée pour induire un alignement homéotrope.

Une première méthode classique d'obtention d'une couche d'alignement homéotrope sur une plaque consiste à déposer sur cette plaque une solution d'un précurseur d'un agent apte à former des
10 sites d'accrochage pour un surfactant homéotrope. Les solutions les plus couramment utilisées sont des solutions d'organométalliques, à partir desquelles on peut former une couche d'oxyde ou de mélange d'oxydes, tels que SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ou ZrO_2 . Dans ce cas, le solvant est éliminé et la transformation en oxyde est réalisée à une
15 température de l'ordre de 450 à 500 °C.

On constate que l'obtention de cet agent d'accrochage sur la plaque nécessite de porter celle-ci à une température très élevée. Par suite, ce traitement thermique est susceptible de dégrader les caractéristiques des autres couches de la plaque, notamment des
20 électrodes.

Une deuxième méthode classique de dépôt d'un agent d'accrochage pour un surfactant homéotrope sur une plaque consiste à procéder par évaporation sous vide, par exemple de SiO_x (où $1 \leq x \leq 2$). Cette méthode est coûteuse, en raison de l'équipement utilisé et de la
25 durée requise pour obtenir une couche suffisamment épaisse (de l'ordre de 100 nm au moins) pour isoler efficacement le cristal liquide des électrodes.

L'invention a pour but de remédier aux défauts des cellules à cristal liquide dont au moins une plaque comporte une couche d'alignement homéotrope obtenue selon une méthode connue.
30

Ce but est atteint conformément aux caractéristiques de la revendication 1.

L'invention consiste essentiellement à revêtir une plaque d'une cellule à cristal liquide d'une couche d'un polymère à liaisons

imides et/ou amides dans laquelle, au moins à proximité de sa surface libre, sont noyés des îlots d'un agent d'accrochage d'un surfactant homéotrope.

La plaque à alignement homéotrope obtenue présente d'excellentes
5 propriétés d'isolation électrique et une très bonne planéité. Selon le polymère utilisé, elle peut agir également comme couche de compensation de la réflectivité résiduelle des électrodes de la cellule, notamment dans les cellules à affichage dichroïque.

L'invention s'applique de manière particulièrement avantageuse à
10 la réalisation de cellules à cristal liquide à alignement homéotrope tilté, ce tilt pouvant être obtenu facilement par brossage de la plaque lors de la réalisation de la couche d'alignement.

Il convient de noter que l'utilisation des polymères à liaisons imides et/ou amides dans les cellules à cristal liquide n'est pas
15 nouvelle. En effet, ces polymères provoquent l'alignement des molécules du cristal liquide parallèlement à la surface de la plaque. Ils sont donc couramment utilisés pour procurer un alignement planaire, c'est-à-dire un alignement exactement opposé à l'alignement homéotrope. Par conséquent, pour la réalisation d'une
20 plaque à alignement homéotrope, l'homme du métier se détourne naturellement de tels polymères.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif mais non limitatif, en référence à la figure unique annexée qui
25 représente en coupe une cellule à cristal liquide dont les deux plaques sont traitée pour créer un alignement homéotrope des molécules de cristal liquide.

La cellule à cristal liquide représentée est de type dichroïque et fonctionne en mode transmissif. Elle se compose d'une plaque
30 avant 2 et d'une plaque arrière 4, toutes deux en verre, séparées l'une de l'autre par un cadre 4 définissant un logement 6. Le cadre est avantageusement en colle époxy. La distance entre les plaques est définie classiquement par des espaceurs (non représentés), tels que des fibres de verre de diamètre adéquat, uniformément réparties
35 dans l'espace compris entre les plaques, tant dans le logement 6 que dans la colle du cadre 4.

Les faces internes des plaques 2 et 4 comportent chacune un réseau d'électrodes 8 et 10. Ces réseaux sont croisés et définissent, de manière classique, une matrice de points d'affichage. Ces électrodes peuvent être notamment réalisées en oxyde d'indium dopé.

5 Le logement 6 est rempli d'un mélange de cristaux liquides nématiques, d'un composé chiralique et de molécules dichroïques.

Les faces internes des plaques 2, 4 ainsi que les électrodes 8, 10 qu'elles portent, sont recouvertes chacune d'une couche d'alignement homéotrope 12, 14 selon l'invention.

10 Cette couche d'alignement comprend une couche d'un polymère à liaisons amides et/ou imides contenant, au moins à proximité de sa surface supérieure, des îlots d'un agent d'accrochage pour un surfactant homéotrope, et un surfactant homéotrope. Les sites d'accrochage sont de préférence des oxydes inorganiques tels SiO_2 ,
15 Al_2O_3 , TiO_2 ou leurs mélanges, qui sont classiquement utilisés comme sous-couche pour un alignement homéotrope. Le polymère peut être un polyamide, un polyimide ou un polyamideimide. Pour les surfactants homéotropes, on choisit de préférence des silanes ayant une longue chaîne carbonée dans leur structure.

20 Dans cette couche d'alignement, la propriété d'alignement planaire du polymère à liaisons amides et/ou imides est masquée par les sites d'agent d'accrochage du surfactant homéotrope. L'effet technique apporté par le polymère réside dans un bon aplanissement de la surface et une excellente isolation électrique, puisque la
25 couche de polymère peut être déposée sous une épaisseur importante. L'avantage principal est une réduction du coût par rapport à une évaporation sous vide (technique plus simple, durée du procédé plus courte).

Comme on le verra dans la suite de la description, la couche
30 d'alignement homéotrope selon l'invention peut être obtenue plus facilement que les couches d'alignements homéotropes selon les méthodes connues. En particulier, la température du procédé selon l'invention est nettement plus faible.

On peut encore ajouter que, au moins pour certains polymères, la
35 couche d'alignement obtenue selon l'invention, présente un indice de réfraction relativement élevé (de l'ordre de 1,70 à 1,75) qui constitue une couche de compensation de la réflectivité résiduelle des électrodes (couche anti-reflet).

La couche d'alignement homéotrope selon l'invention peut être obtenue de différentes manières. A titre d'exemple, quatre méthodes possibles sont exposées ci-après.

Procédé n° 1

5 Ce procédé consiste à préparer une solution contenant un précurseur du polymère, tel qu'un acide polyamique, et un précurseur de l'agent d'accrochage, tel qu'un précurseur d'oxyde. Cette solution est déposée sur le substrat, c'est-à-dire sur la plaque recouverte d'électrodes, par des méthodes classiques telles que le trempage, la
10 tournette, la vaporisation, l'offset, la sérigraphie, le dépôt au tampon. Le substrat est ensuite soumis à un traitement thermique et/ou chimique, pour polymériser le précurseur de polymère et produire l'agent d'accrochage désiré. Une solution contenant un surfactant homéotrope est ensuite déposée de la même manière, puis séchée pour éliminer le solvant.

15 Ce procédé requiert que le précurseur de l'agent d'accrochage soit soluble dans la solution du précurseur de polymère. Si cela n'est pas le cas, on peut utiliser le procédé n° 2.

Procédé n° 2

Dans ce procédé, on dépose sur le substrat une solution contenant le précurseur du polymère. Le solvant est éliminé par séchage
20 et le précurseur est éventuellement prépolymérisé par un traitement thermique. On dépose ensuite sur le substrat une solution du précurseur de l'agent d'accrochage, et on soumet le substrat à un traitement thermique pour éliminer le solvant et achever la polymérisation du précurseur du polymère. Le surfactant homéotrope est ensuite
25 déposé comme dans le procédé n° 1.

Procédé n° 3

On prépare une solution d'un précurseur du polymère, dans laquelle on disperse des particules colloïdales de l'agent d'accrochage, telles que des particules d'oxydes inorganiques. Cette

solution est déposée sur le substrat et on soumet ce dernier à un traitement thermique pour éliminer le solvant et polymériser le précurseur de polymère. Le surfactant homéotrope est ensuite déposé comme dans le procédé n° 1.

Procédé n° 4

- 5 On crée une couche de polymère, ou de précurseur de polymère partiellement polymérisé, et on dépose un agent d'accrochage par évaporation sous-vide. Dans ce procédé, le polymère est donc déposé selon les méthodes de dépôt des couches d'alignements planaires classiques, et les sites d'accrochage sont formés selon les méthodes
10 classiques de réalisation des couches à alignements homéotropes. Le surfactant homéotrope est ensuite déposé comme dans le procédé n° 1.

- Dans chacun des procédés décrits, il est possible de déposer initialement sur le substrat une couche d'un matériau facilitant l'accrochage du polymère, telle qu'une couche de silane. Il est en
15 outre possible de provoquer un alignement homéotrope tilté en procédant, à différents moments des procédés, à un brossage du substrat. Ces deux opérations étant classiques dans le domaine technique, il n'y a pas lieu de les décrire ici plus en détail.

- Les différents procédés évoqués ci-dessus mettent en oeuvre un
20 précurseur de polymère, un précurseur d'agent d'accrochage ou un agent d'accrochage colloïdal, et un surfactant homéotrope. Ces produits sont bien connus de l'homme du métier. On trouvera ci-après quelques exemples de ces produits.

Précurseur de polymère

- Il s'agit de précurseurs conduisant à un polymère à liaisons
25 amides ou imides. Ces polymères sont disponibles sur le marché sous forme de solution d'acide polyamique et/ou de polyimide préimidisée, ainsi que sous forme de solution polyimide photosensible. Ces produits sont souvent sous forme de solutions dans des solvants polaires, tel que N-Méthylpyrrolidon (NMP), pour former des couches

de l'ordre de 10 à 200 nanomètres d'épaisseur. Généralement, ces produits doivent être encore dilués; on peut à cet effet utiliser comme solvant le diméthylformamide (DMF). Le tableau 1 donne une liste non exhaustive de produits disponibles sur le marché.

Tableau 1

Type	Référence du produit	Fournisseur
acide polyamique	PI 2545	Du Pont
	PI 2555	Du Pont
	PI 2556	Du Pont
	PIQ-2200	Hitachi
	PIX-1400	Hitachi
	Polyimide 610	Nissan
	Polyimide 626	Nissan
	Semicofine SP-910	Toray
polyimide préimidisé	XU-293	Ciba-Geigy
	Thermide IP-6001	National-Starch Co.

Précurseur d'agent d'accrochage

- 5 Les agents d'accrochages préférés sont des oxydes. En effet, pour des raisons de fiabilité, les surfactants homéotropes de type silanes sont préférés. La réaction de ceux-ci avec le substrat nécessite la présence de groupes hydroxyles -OH, qui sont normalement présents à la surface des oxydes.
- 10 Comme précurseur d'oxyde, on peut utiliser des composés de type organométalliques, des chélates, des carboxylates ou des sels minéraux.

Tableau 2

Précurseur Type du produit de	réf. du produit, Fournisseur
SiO_2 alkoxysilane alkoxysilane alkylalkoxysilane Ester de l'acide silicilique Tétraméthyl-glycolsilicate Tétraéthyl-glycolsilicate	tétraéthoxysilane (TEOS), Petrarch tétraméthoxysilane (TMOS), Dynamite Nobel γ -aminopropytriethoxysilane (γ -APS), Dow Corning Diméthyl-diéthoxysilane (DMEDES), Dow Corning Dynasil-40, Dynamite Nobel Dynasil CM, Dynamite Nobel Dynasil CA, Dynamite Nobel
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ester de silicium aluminium	Dynasil Si-Al, Dynamite Nobel
Al_2O_3 Acétylacétonate d'aluminium Tri/(iso-propoxyde) d'aluminium acétoacétate d'aluminium Dibutoxyde acéto-acétate d'aluminium	Liquicoat al (ZLI 2598), Merck Merck Ventron-Alpha Ventron-Alpha Ventron-Alpha
TiO_2 Acétylacétonate de titane Diisopropoxyde acétylacétonate de titane Tétra (iso-butoxyde) de titane	Dynamite Nobel Dynamite Nobel Dynamite Nobel Liquicoat - Ti, Merck
ZrO_2 Acétylacétonate de zirconium Tétrabutoxyde de zirconium Tétraisopropoxyde de zirconium	Dynamite Nobel Ventron-Alpha Ventron-Alpha

Parmi les organométalliques, on peut notamment utiliser les alkoxy-silanes, les alkylalkoxy-silanes, les siloxanes oligomères ou polymères, les alkylchlorosilanes, les chlorosilanes et des composés similaires comme précurseurs de SiO_2 ; les alkoxydes et les iso-alkoxydes d'aluminium comme précurseurs de Al_2O_3 ; les alkoxydes et les iso-alkoxydes de titane comme précurseurs de TiO_2 ; les alkoxydes et les iso-alkoxydes de zirkonium comme précurseurs de ZrO_2 .

Pour beaucoup d'autres éléments, il existe des composés similaires qui peuvent servir comme précurseurs pour l'obtention de l'oxyde correspondant.

Parmi les chélates, on peut utiliser les acétylacétonates et les résinates de métaux comme précurseurs pour l'obtention de l'oxyde correspondant.

Parmi les carboxylates, on peut utiliser les sels que forment les métaux avec des acides supérieurs (exemple : tétracétate de silicium) et parmi les sels minéraux on peut utiliser des halogènes et des nitrates.

Le tableau 2 donne quelques exemples de précurseurs d'oxydes disponibles commercialement.

Agent d'accrochage colloïdal

Des particules colloïdales d'oxydes inorganiques tels que SiO_2 , Al_2O_3 , etc. sont disponibles commercialement sous les dénominations aérosil (marque déposée) de DEGUSSA, cabosil (marque déposée) de CABOT, ...

Surfactant homéotrope

On peut utiliser tous les surfactants classiques, et notamment le diméthyl-octadécylammoniumpropyltriméthoxysilane (DMOAP), l'hexadécyltriéthoxysilane (HDS-E), l'octadécyltriéthoxysilane (ODS-E) et l'octadécyltrichlorosilane (OTS).

Dans les quatres procédés de réalisation d'une plaque à alignement homéotrope indiqués plus haut, les procédés no 1 et no 2 sont actuellement préférés. Les exemples de fabrication qui suivent mettent en oeuvre l'un ou l'autre de ces deux procédés. Dans ces
5 exemples, on entend par substrat une plaque en verre recouverte d'une couche d'électrode transparente en oxyde d'indium dopé.

Exemple n° 1

Pour faciliter l'accrochage du polymère sur le substrat, on peut procéder tout d'abord à une silanation de la surface du substrat au moyen d'une solution à 0,05 % de γ -APS dans isopropanol:eau (95:5).

10 Une solution à 10 % de PI-254S dans DMF est ensuite déposée sur le substrat à la tournette à une vitesse de 3000 t/mn pendant 15 s. la couche obtenue a une épaisseur de 25 nm. Le solvant est éliminé en séchant à 90 °C pendant 30 mn. On dépose ensuite dans les mêmes conditions une solution à 0,05 % de γ -APS dans isopropanol:eau (95:5
15 en volume). Cette solution est de préférence préhydrolysée, c'est-à-dire préparée 24 h avant dépôt. Le solvant est également éliminé par séchage à 90 °C pendant 30 mn.

Par chauffage à 160 °C pendant 30 mn suivi d'un chauffage à 300 °C pendant 60 mn, le précurseur de polymère est polymérisé et le
20 silane γ -APS est transformé en SiO_2 .

On dépose alors une solution de DMOAP à 1 % dans un mélange d'isopropanol:eau (1:1). On ajoute à cette solution 0,1 % de γ -APS agissant comme catalyseur. Dix secondes après le dépôt sur le substrat, on enclenche la tournette à 3000 t/mn pendant 15 s. Le
25 substrat est séché à 110 °C pendant 30 mn, lavé à l'eau déionisée pendant 10 mn, puis à nouveau séché à 90 °C pendant 30 mn. Il est ensuite brossé, de manière classique, pour induire un angle de tilt.

On assemble deux substrats obtenus selon le procédé au moyen d'une colle durcissant au rayonnement ultraviolet et contenant des
30 espaceurs formés de fibres de verre de 9 μm de diamètre. Deux cristaux liquides ZLI-1840 ($\Delta\epsilon > 0$) et ZLI 3414 ($\Delta\epsilon < 0$), produits par Merck, sont ensuite introduits par capillarité.

La cellule obtenue présente un excellent alignement homéotrope sur chaque paroi, avec un angle de tilt trop faible pour être mesurable par conoscopie.

Exemple n° 2

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple
5 n°1, avec les produits suivants : solution à 10 % de PI-2545 dans DMF comme précurseur de polymère; solution à 0,25 % de γ -APS dans un mélange isopropanol:eau (95:5), préhydrolysée pendant 24 h, comme précurseur d'agent d'accrochage; solution à 0,5 % de DMOAP dans un
10 mélange isopropanol:eau (1:1), complétée par γ -APS à 0,1 % comme catalyseur, pour le surfactant homéotrope; colorant dichroïque ZLI-2972 dans un cristal liquide hôte ZLI-2806 ($\Delta\epsilon < 0$) fourni par Merck.

On constate que l'alignement est parfaitement homogène. Les mêmes résultats sont obtenus en remplaçant PI-2545 par PIX-1400.

Exemple n° 3

15 Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple n° 1, avec les produits suivants : solution de PI-2545 dans DMF comme précurseur de polymère; solution de γ -APS dans un mélange isopropanol:eau, préhydrolysée pendant 24 h, comme précurseur d'agent d'accrochage; solution à 0,5 % de DMOAP dans un mélange
20 d'isopropanol-eau (1:1), contenant γ -APS à 0,5 % à titre de catalyseur, comme surfactant homéotrope; cristal liquide ZLI 4282 ($\Delta\epsilon < 0$) de Merck.

Différentes concentrations du précurseur de polymère et du précurseur d'oxyde ont été testées, selon le tableau 3 ci-après :

25 L'alignement est parfaitement homéotrope dans tous les cas. Des tests de tenue en température ont été faits avec des cellules à cristal liquide comprenant deux plaques selon l'essai n° 2 (test de 500 h à 85 °C) et selon les essais nos 1 et 5 (test de 200 h à 90 °C). Aucun changement d'alignement n'a été observé.

Tableau 3

essai n°	concentration de PI-2545 dans DMF	concentration de γ -APS
1	5 %	0,25 % dans isopropanol:eau (95:5)
2	10 %	0,05 % dans isopropanol:eau (1:1)
3	10 %	0,5 % dans isopropanol:eau (1:1)
4	30 %	0,05 % dans isopropanol:eau (1:1)
5	30 %	0,25 % dans isopropanol:eau (95:5)

Exemple n° 4

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple n° 1 avec les produits suivants : solution à 30 % de PI-2545 dans DMF comme précurseur de polymère; solution de 0,1 % de γ -APS dans un mélange isopropanol:eau (95:5) comme précurseur d'agent d'accrochage; cristal liquide ZLI-4282.

Différents surfactants homéotropes ont été utilisés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

L'alignement obtenu est homéotrope et le reste après un test de 200 h à 90 °C.

On sait que γ -MAPS et γ -APS favorisent l'alignement planaire. Il faut donc que la concentration du catalyseur reste suffisamment faible pour ne pas affecter l'effet d'alignement homéotrope du surfactant. On a ainsi constaté par exemple qu'une solution à 5 % de DMOAP et 1 % de γ -APS crée un alignement planaire non-homogène.

De même, le surfactant doit présenter une chaîne carbonée suffisamment longue pour induire un alignement homéotrope. On a constaté, par exemple, que le remplacement de HDS-E (chaîne carbonée à 16 atomes) par DDS-E (dodécyltriéthoxysilane, chaîne carbonée à 12 atomes), dans l'essai no 11 ne permet pas d'obtenir, dans les conditions de l'essai, un alignement homéotrope homogène.

Tableau 4

essai n°	surfactant	conc. %	solvant isopropanol:eau	catalyseur	conc. %
6	DMOAP	0,5	1:1	γ -MAPS	0,5
7	DMOAP	0,5	1:1	γ -MAPS et γ -APS	0,5 0,2
8	DMOAP	0,5	1:1	γ -MAPS et γ -APS	1 0,2
9	HDS-E	1	99:1	γ -APS	0,25
10	ODS-E	1	99:1	γ -APS	0,25
11	HDS-E	1	99:1	diméthyl- éthoxysilane	1
12	ODS-E	1	99:1	diméthyl- éthoxysilane	1

Exemple n° 5

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple n° 1.

Différentes solutions de polyimide à 20 % dans DMF ont été testées. Dans chaque cas, le précurseur d'agent d'accrochage est γ -APS à 0,1 % dans un mélange isopropanol:eau (95:5) et le surfactant homéotrope est DMOAP à 0,5 % dans un mélange isopropanol:eau (1:1), avec γ -MAPS à 0,5 % à titre de catalyseur. Des cellules à cristal liquide ont été préparés avec ZLI-1132 et d'autres avec ZLI-4282. Les résultats initiaux et après 500 h à 90 °C sont indiqués dans le tableau 5 :

Tableau 5

polyimide	alignement initial		alignement après 500 h à 90 °C	
	ZLI-1132	ZLI-4282	ZLI-1132	ZLI-4282
PI-2545	H	H	H	H
PIX-1400	H	H	H	H
PIQ-2200	H	H	H	H
PIX-8200	H	H	P	H
SP-910	H	H	H	H
NIS-610	H	H	P	H

(H = homéotrope; P = planaire)

L'alignement est initialement homéotrope dans tous les cas. Il devient planaire dans deux cas particuliers après le test.

Les exemples 1 à 5 mettent en oeuvre le procédé n° 1, c'est-à-dire que le précurseur d'oxyde est déposé après que le précurseur de polymère a été déposé. Dans les exemples qui suivent, au contraire, le précurseur d'oxyde et le précurseur de polymère sont déposés simultanément, conformément au procédé n° 2.

Exemple n° 6

On procède tout d'abord à une silanation du substrat pour faciliter l'accrochage du polymère. Pour cela, on dépose à la
 10 tournette, pendant 15 s à 3000 t/mn, une solution à 0,05 % de γ -APS dans un mélange isopropanol:eau (95:5). Immédiatement après, on dépose de la même manière, un mélange d'acide polyamique et de précurseur d'oxyde en solution dans DMF. L'acide polyamique est
 15 PI-2545 et le précurseur d'oxyde un mélange de γ -APS et de TEOS (Tetraéthoxysilane).

Le substrat est alors séché à 90 °C pendant 60 mn, puis à 200 °C pendant 60 mn. Ensuite, on soumet le substrat à une température de polymérisation T_p pendant 60 mn. Après cela, le substrat est immergé pendant 30 mn dans une solution de DMOAP dans un mélange d'isopropanol:eau (1:1), avec γ -APS à 0,1 % à titre de catalyseur. Après ce traitement, le substrat est lavé à l'eau déionisée et séché à 90 °C pendant 60 mn.

Des cellules à cristal liquide sont assemblées avec deux substrats entre lesquels on injecte par capillarité le cristal liquide ZLI-3200 ($\Delta\epsilon < 0$).

Le tableau 6 ci-dessous résume les différentes combinaisons testées.

Tableau 6

conc. dans DMF (%)			T_p (°C)	conc. de DMOAP (%)	alignement
PI-2545	γ -APS	TEOS			
3	1	3	450	1	H
10	0,3	1	450	0,2	H
10	1	0,3	350	1	H, tilt de 4°
*30	1	1	250	1	H
3	3	1	350	0,5	H
30	0,3	3	350	0,2	H, tilt de 4°
*10	3	3	250	0,5	H
3	0,3	0,3	250	0,2	H

* Ces solutions forment une émulsion due à une réaction entre l'acide polyamique et γ -APS.

Exemple n° 7

Plusieurs acides polyamiques sont testés. Les autres produits et les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple n° 6,

sauf les températures de polymérisation T_p qui sont légèrement différentes. Le tableau 7 résume les différents essais.

Tableau 7

polyimide	Conc. dans DMF (%)		T_p (°C)	Conc. DMOAP (%)	alignement	
	γ -APS	TEOS			nature	tilt
2545	0,3	1	390	1	H	6 à 9°
2545	1	0,3	300	0,5	H	2 à 4°
XU-293	0,1	1	300	0,2	H nh	~ 10°
XU-293	1	0,1	390	0,5	H	4 à 8°
2545	0,1	0,1	250	0,2	H	~ 2°

(H = homéotrope; nh = non-homogène).

L'alignement non-homogène peut s'expliquer par une trop faible concentration en γ -APS, ce qui crée trop peu de sites d'accrochage pour DMOAP.

Exemple n° 8

On utilise PI-2545 à 10 % dans DMF comme précurseur de polymère mais à la différence des exemples n°^S 6 et 7, le précurseur d'oxyde n'est pas ajouté directement dans la solution d'acide polyamique.

Après avoir déposé l'acide polyamique sur le substrat, on trempe celui-ci dans une solution aqueuse de γ -APS à 1 %. Différents temps de réaction dans ce bain ont été étudiés (voir tableau 8).

Le substrat est ensuite rincé dans l'eau déionisée pendant 30 mn et séché à 90 °C pendant 60 mn, puis à 160 °C pendant 60 mn. La polymérisation de l'acide polyamique en polyimide et de γ -APS en SiO_2 est effectuée par traitement thermique à 390 °C pendant 60 mn.

- 5 On dépose alors une solution de DMOAP à 0,5 % dans un mélange isopropanol : eau (1 : 1). On ajoute à cette solution 0,1 % de γ -APS agissant comme catalyseur. Dix secondes après le dépôt sur le substrat, on enclenche la tournette à 3000 t/mn pendant 15 secondes. Le substrat est séché à 110°C pendant 30 mn, lavé à l'eau déionisée
- 10 pendant 10 mn, puis à nouveau séché à 90°C pendant 30 mn. Il est ensuite brossé pour induire un angle de tilt.

Des cellules à cristal liquide ont été assemblées avec ces substrats et remplis de ZLI-3200. Elles ont été testées à 85 °C pendant 1000 h. On n'a observé aucun changement de l'alignement ou

15 du tilt.

Tableau 8

temps de réaction (en secondes)	alignement	
	nature	tilt
5	H	< 0,5°
15	H	1,5 à 2°
30	H	3 à 4°
60	H	4 à 5°

(H = homéotrope)

Exemple n° 9

On procède comme dans l'exemple n° 8, pour tester différentes concentrations en acide polyamique PI-2545 (voir tableau 10). La

solution de trempage pour le précurseur d'oxyde est un mélange isopropanol:eau déionisée à 0,1 % de γ -APS et le temps de réaction (temps de trempage du substrat dans cette solution) est de 10 secondes.

Tableau 9

concentration en PI-2545 (%)	alignement	
	nature	tilt
1	H	1 à 1,5°
3	H	1 à 1,5°
5	H	1,5 à 2°

REVENDECATIONS

1. Cellule à cristal liquide comprenant un film de cristal liquide interposé entre deux plaques séparées l'une de l'autre par un cadre d'entretoisement, dans laquelle l'une au moins des plaques est traitée pour procurer un alignement homéotrope, caractérisée en ce que chaque plaque ainsi traitée comprend une couche de polyimide contenant, au moins à proximité de sa surface libre, des îlots d'un agent d'accrochage, chimiquement liés à ladite couche de polyimide, et un surfactant homéotrope fixé audit agent d'accrochage.

2. Cellule selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent d'accrochage est un oxyde.

3. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le surfactant homéotrope est un silane.

4. Procédé de fabrication d'une plaque à alignement homéotrope pour une cellule à cristal liquide, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un mélange d'une solution d'acide polyamique et d'un précurseur, soluble dans ladite solution, d'un agent d'accrochage, procéder à un traitement thermique pour polymériser l'acide polyamique en polyimide et transformer le précurseur d'agent d'accrochage en agent d'accrochage, et à recouvrir le substrat d'un surfactant homéotrope.

5. Procédé de fabrication d'une plaque à alignement homéotrope pour une cellule à cristal liquide, caractérisé en ce qu'il consiste à recouvrir un substrat d'une couche d'acide polyamique ou de polyimide préimidisée, déposer un précurseur de l'agent d'accrochage, faire un traitement thermique pour polymériser l'acide polyamique ou le polyimide préimidisé et pour transformer le précurseur d'agent d'accrochage en un agent d'accrochage, et recouvrir le substrat d'un surfactant homéotrope.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le précurseur d'agent d'accrochage est un précurseur d'oxyde.

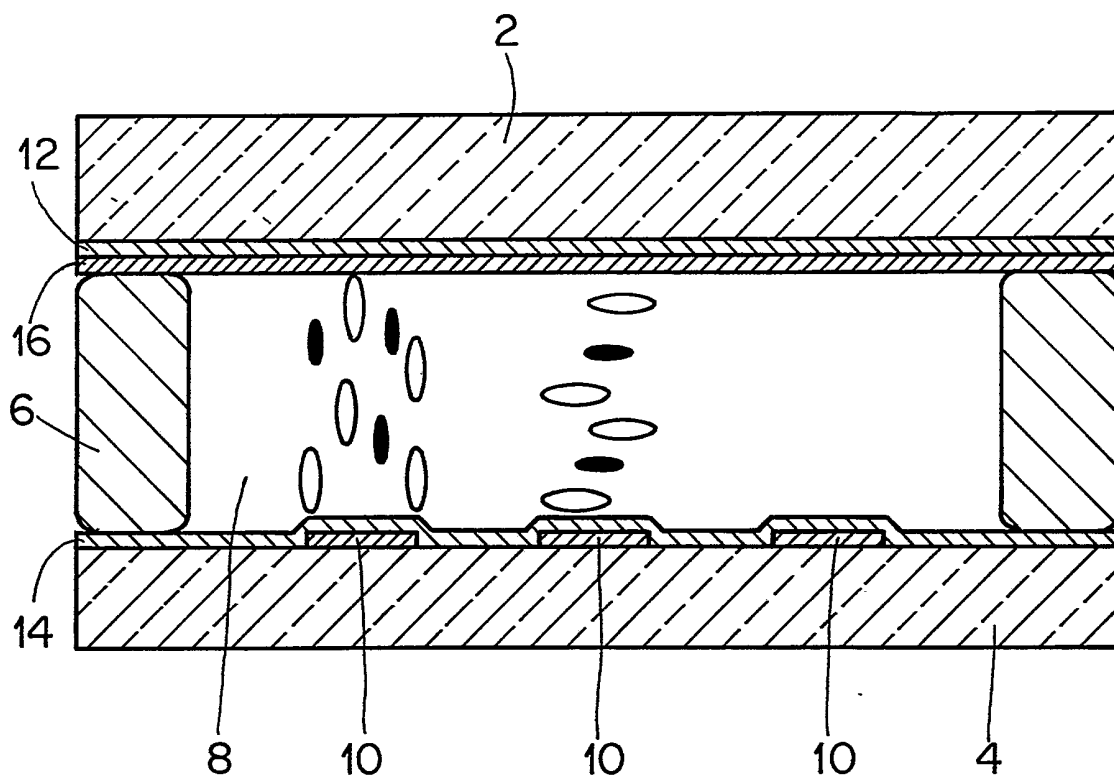
7. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le surfactant homéotrope est un silane.

8. Procédé de fabrication d'une plaque à alignement homéotrope pour une cellule à cristal liquide, caractérisé en ce qu'il consiste

à préparer un mélange d'une solution d'acide polyamique et de particules colloïdales d'un agent d'accrochage, déposer ledit mélange sur un substrat, chauffer le substrat jusqu'à polymérisation, et recouvrir ledit substrat d'un surfactant homéotrope.

5 9. Procédé de fabrication d'une plaque à alignement homéotrope pour une cellule à cristal liquide, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer une solution d'acide polyamique sur un substrat, chauffer le substrat jusqu'à polymérisation, déposer un agent d'accrochage par évaporation sous vide, et recouvrir le substrat d'un surfactant
10 homéotrope.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un traitement du substrat pour induire un angle de tilt.



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9011001
FA 446792

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 14, no. 240 (P-105)[4183], 22 mai 1990; & JP-A-2 61 617 (SEIKO EPSON CORP.) 01-03-1990 ---	1,3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 227 (P-388)[1950], 13 septembre 1985; & JP-A-60 84 530 (HITACHI SEISAKUSHO K.K.) 13-05-1985 ---	1,3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 12, no. 264 (P-734)[3111], 23 juillet 1988; & JP-A-63 48 523 (TOSHIBA CORP.) 01-03-1988 ---	1
A	EP-A-0 251 548 (A.T.T.) * Colonne 6, lignes 01-19 * ---	1-3
A	EP-A-0 059 790 (SIEMENS) * Page 15, lignes 26-35 * ---	1,4,5
X	EP-A-0 286 539 (C.E.A.) * Page 3, ligne 61 - page 4, ligne 13; page 6, lignes 21-29 * ---	1-3
A	---	4,5,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 12, no. 264 (P-734)[3111], 23 juillet 1988; & JP-A-63 49 734 (TOSHIBA CORP.) 02-03-1988 -----	5,10
Date d'achèvement de la recherche 14-05-1991		Examineur DIOT P.M.L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		