

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02F 1/1333 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03121367.7

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267773C

[22] 申请日 2003.3.26 [21] 申请号 03121367.7

[30] 优先权

[32] 2002.11.25 [33] US [31] 60/429, 177

[71] 专利权人 希毕克斯影像有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 梁荣昌 曾金仁 李英熙

审查员 郑 颖

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责

任公司

代理人 余 刚

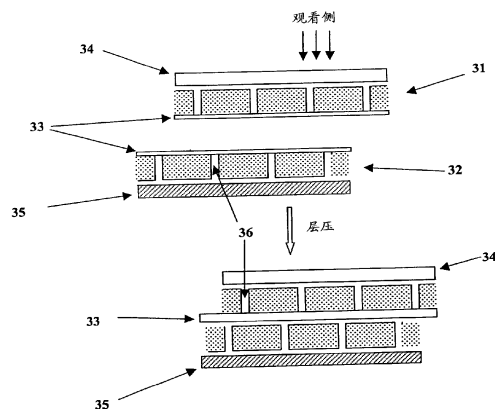
权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 4 页

[54] 发明名称

改良的透射式或反射式液晶显示器及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及改良的透射式或反射式液晶显示器及其制造方法，尤其涉及一种具有改良的对比度、切换性能、在最小密度状态下的反射率和结构完整性的液晶显示器，以及制造该液晶显示器的方法。



1. 一种用于制备在液晶显示器中所使用的微型杯的组合物,包括热塑性塑料、热固性塑料、热塑性塑料前体物或热固性塑料前体物以及液晶。
2. 根据权利要求1所述的组合物,是一种可模压组合物。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述液晶浓度不大于其在所述组合物中的溶度限。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物还包括增速共聚单体或增速低聚物。
5. 根据权利要求4所述的组合物,是一种可模压组合物。
6. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述增速共聚单体或增速低聚物包括聚乙二醇或聚丙二醇部分。
7. 根据权利要求6所述的组合物,其中所述聚乙二醇或聚丙二醇部分是聚单丙烯酸乙二醇酯、聚单甲基丙烯酸乙二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、聚单丙烯酸丙二醇酯、聚单甲基丙烯酸丙二醇酯、聚二丙烯酸丙二醇酯或聚二甲基丙烯酸丙二醇酯。
8. 包括两层或更多层微型杯阵列的液晶显示器,其中所述微型杯是由根据权利要求1所述的组合物形成。

9. 根据权利要求 8 所述的显示器,其中所述组合物是可模压组合物。
10. 根据权利要求 8 所述的液晶显示器,其中所述液晶浓度不大于其在所述组合物中的溶度限。
11. 包括两层或更多层微型杯阵列的液晶显示器,其中所述微型杯是由根据权利要求 4 所述的组合物形成。
12. 根据权利要求 11 所述的显示器,其中所述组合物是可模压组合物。
13. 根据权利要求 11 所述的显示器,其中所述增速共聚单体或增速低聚物包括聚乙二醇或聚丙二醇部分。
14. 根据权利要求 13 所述的显示器,其中所述聚乙二醇或聚丙二醇部分是聚单丙烯酸乙二醇酯、聚单甲基丙烯酸乙二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、聚单丙烯酸丙二醇酯、聚单甲基丙烯酸丙二醇酯、聚二丙烯酸丙二醇酯、或聚二甲基丙烯酸丙二醇酯。

改良的透射式或反射式液晶显示器及其制造方法

技术领域

本发明涉及具有改良的对比度、切换性能、在最小密度状态下的反射率和结构完整性的液晶显示器，及其制备方法。

背景技术

聚合物分散液晶 (PDLC) 显示器通常包括具有电极的两块透明板，这两块板彼此相对放置并用衬垫料 (spacer) 分隔开。将一片聚合物分散液晶薄膜封装于两块电极板之间。该聚合物分散液晶膜的厚度可达 200 微米，但其厚度通常在 2 微米和 50 微米之间。对盒进行密封以除去对液晶具有化学腐蚀作用的氧气和湿气。聚合物分散液晶技术的详尽述评可参见 P.S. Drzaic 的《液晶分散体》 (“Liquid Crystal Dispersions”) (1995)。聚合物分散液晶通常由分散于聚合物粘合剂中的低分子量向列型液晶的微米大小的液滴组成。这些向列液滴强烈地散射光并且该材料具有白色不透明或半透明外观 (“OFF” 状态)。当在两电极之间施加电压差时 (“ON” 状态)，电场使这些液滴排成一行，从而使液晶正常的折射率几乎于各向同性聚合物基质的正常的折射率相匹配，这样就显著地降低了液滴的散射能力，因而允许光透射通过。因此，盒在 “ON” 状态表现清亮或透明，而在 “OFF” 状态则显得不透明。

在客-主型聚合物分散液晶显示器中，染料特别是多色或二色性染料作为客体加入液晶以产生高色对比度的显示器。例如，这种染料分子具有平行于液晶分子自身定向的性能。因而，如果具有棒形

结构的二色性染料加入液晶，当通过对相反电极施加电场来改变液晶的分子方向时，染料分子的方向也会改变。由于这些染料被制成彩色或不依赖于定向方向，因而通过对两电极施加电压，它们可在有色状态（“OFF”状态）和无色状态（“ON”状态）之间进行切换。在客-主型聚合物分散液晶显示器中，使用二色性或多色染料以改善对比度在本技术领域是熟知的。

聚合物分散液晶显示器可以是透射式和/或反射式的。透射式聚合物分散液晶显示器具有内照明光源。对两个电极施加电压，允许光通过盒。透射式聚合物分散液晶显示器的典型实例是聚合物分散液晶高架投影仪。反射式聚合物分散液晶显示器通常包括反射性黑色或彩色滤光片，其在透明状态下变得可见。反射式聚合物分散液晶显示器可在PDA（个人数字处理器）装置中找到。因为无需起偏器，透射式和反射式聚合物分散液晶显示器是特别有吸引力的。起偏器显著减少光并降低直视式显示器和投影显示器的亮度。没有起偏器还可提供更好的视角。

用现有技术方法制备的聚合物分散液晶显示器有许多缺点。例如，聚合物分散液晶通常液滴微粒尺寸分布非常宽，这样就会导致明显滞后、更高的操作电压、较差的对比度、不希望的斑块（bleedthrough）和低水平的多路传输。然而，要求聚合物分散液晶膜的滞后较低以显示可重复的灰阶，而且，对大多数个人数字处理器应用而言，显示器的低电压操作和高对比度是基本的。美国专利5,835,174（Clikeman等）、5,976,405（Clikeman等）和6,037,058（Clikeman等）已披露了微米大小范围内的单分散液晶微粒，以降低滞后和操作电压，并改善多路传输的水平。由单分散微粒制成的聚合物分散液晶显示器的对比度对大多数应用来讲仍然是较低的。为改善对比度而不损害聚合物分散液晶膜的厚度和操作电压，需要客染料，优选多色染料或二色性染料。然而，这些方法并不允许在制造期间，在液晶相精确封装高浓度的客染料，因而仅低浓度染料

可封装在单分散性聚合物微粒中。一些客染料可留在这些微粒的外边，由此导致最小密度（背景的最小光密度）的增加和更低的对比度。在所有情况下，在先技术需要采用昂贵的方法来分离和纯化来自水相的微粒，接着是在有机粘合剂中重新分散这些微粒的步骤。

在共同提出的未决申请，即 2001 年 1 月 11 日提交的美国申请 09/759,212（对应 WO 02/56079）中，披露了一种改善的液晶显示器，其内容结合于此作为参考。该改善的液晶显示器包括隔离的盒，这些隔离的盒由具有明确定义的形状、尺寸和纵横比的微型杯制备而成，并用可选地包括客染料的液晶组合物填充。用聚合物密封层单独密封经填充的盒，该密封层优先选用包括一种材料的组合物制备而成，所述材料选自由热塑性塑料、热塑性弹性体、热固性塑料及它们的前体物组成的组。

这种微型杯结构使得可以采用规格多样化的和有效的辊对辊连续生产工艺制作液晶显示器。这种显示器可在导电膜（如，ITO/PET）的连续网上制作，例如，通过（1）在 ITO/PET 膜上涂覆可辐射固化组合物，（2）用微模压或光刻方法制作微型杯结构，（3）用液晶组合物填充微型杯并密封该经填充的微型杯，（4）用其他导电膜层压经密封的微型杯，以及（5）把显示器切割为需要的尺寸或规格以用于组装。

这种液晶显示器的一个优点是，液晶被封装在微型杯中。在一个具体实施例中，微型杯可具有相同的尺寸和形状，这样明显降低了滞后和重新定向场强。此外，在填充液晶组合物之前，可对微型杯进行表面处理或改性，从而改变其表面性质以获得最佳对比度和响应速率。

这种液晶显示器的其他优点是，微型杯壁事实上是内置的隔离物，以保持顶部和底部基片相隔固定的距离。微型杯基底显示器的机械性能和结构完整性明显优于传统的分散型液晶显示器。而且，

这种微型杯可有顺序地用不同的特定性能（如颜色和切换速率）的液晶组合物进行填充，并用密封层隔离。与 Clikeman 的制作单分散性液晶微粒方法不同的是，客染料可容易地加到微型杯基底液晶显示器中，而无须涉及任何费时或昂贵的步骤。

在传统的分散型液晶显示器中，液晶相组合物和聚合物相组合物的配方设计窗口（formulation window）都是相当有限的。与之相反，在本发明的微型杯液晶显示器中，该两相可独立地进行优化。而且，如果需要，这种微型杯可进行表面处理，以改进液晶和微型杯壁之间的相互作用，从而获得最佳电光响应用于各种用途。

发明内容

本申请涉及新颖的分散液晶显示器（LCD）结构及制造方法，该显示器具有改良的对比度、切换性能和结构完整性。

本发明的第一个方面涉及组合物，该组合物包括用于制备微型杯基底液晶显示器的液晶。在一个具体实施例中，液晶浓度不大于其在硬化微型杯组合物中的溶度限。该组合物可以是一种可模压组合物。

本发明的第二个方面涉及用于制备在液晶显示器中所使用的微型杯的组合物，该组合物包括增速共聚单体或低聚物以改善切换速率和降低操作电压或重新定向场。用于制备本发明的微型杯的适当的增速共聚单体或低聚物，包括含有聚乙二醇或聚丙二醇部分的共聚单体或低聚物，如聚单丙烯酸乙二醇酯、聚单甲基丙烯酸乙二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、聚单丙烯酸丙二醇酯、聚单甲基丙烯酸丙二醇酯、聚二丙烯酸丙二醇酯、聚二甲基丙烯酸丙二醇酯等等。

两种微型杯组合物的任何一种都可以用于具有单层或多层微型杯阵列的液晶显示器。

对微型杯组合物进行优化，从而使固化后微型杯组合物的各向同性折射率与液晶的正常折射率相匹配。

在具有两层或更多层堆积在一起的微型杯阵列的液晶显示器中，微型杯采用可选地包括客染料的液晶组合物进行填充，并单独密封。多层液晶显示器的微型杯可以用液晶组合物进行填充，该液晶组合物包括具有不同光密度或切换速率的不同客染料。对具有两层或更多层微型杯阵列的全色或多色液晶显示器而言，微型杯阵列可包括红色、绿色或蓝色微型杯，其填充以分别包括红色、绿色或蓝色客染料的液晶组合物。在一个具体实施例中，这种微型杯可具有不同的形状、尺寸或开口面积与总面积的比例。

此外，其中一层的非活动分隔区域至少部分地与上一层或下一层的活动区域重叠。“交错”这个术语将在整个申请书中用来描述这种排列。在一个具体实施例中，非活动区域和活动区域是完全重叠的。

以类似于传统聚合物分散液晶显示器的方式，本发明的液晶显示器在没有电场（“OFF”状态）的情况下强烈散射光。当在两电极之间施加电压差时，电场使液晶排成一直线并显著地降低其散射能力，从而允许光通过“ON”状态透射。然而，与聚合物分散液晶显示器不同，本发明的液晶显示器在低得多的电压下达到最大的光学上透明状态，并且当取消施加的电压时，恢复到最初的“OFF”状态而没有出现不希望的滞后现象。较低的操作电压或重新定向场强、快速的响应时间和无滞后对高质量显示器应用是关键，其中也希望获得低电耗和可重复的灰阶以及视频速率。

本发明的多层液晶显示器已显示出比单层显示器具有明显更高的对比度。在微型杯组合物中加入液晶或增速共聚单体/低聚物进一步改善了切换速率并降低操作电压或重新定向场强。本发明的多层液晶显示器对环境不敏感，特别是对湿度和温度不敏感。这种显示器可以很薄、柔性、耐用、易于操作和规格多样化。而且，本发明的多层液晶显示器已显示出优越的对比度、切换性能、操作电压和结构完整性。

本发明的第三个方面涉及制造液晶显示器的方法，该液晶显示器具有叠放在一起的两层或更多层微型杯阵列。

单层微型杯基底液晶显示器可通过遵循一系列工艺步骤来制作。这些工艺步骤包括：通过微模压、光刻法或预穿孔，在导电薄上制作微型杯，如在 WO 02/56097 和美国共同提出的未决申请，即美国申请 09/942,532（对应美国出版物号 2002-75556）中所述；用可选择地含有客染料的液晶组合物填充微型杯，密封经填充的微型杯，如在 WO 02/56097 中所述，以及最后用第二导电膜层压经密封的微型杯，其中第二导电膜可选择地用粘合剂层进行预涂覆。该粘合剂可以是热熔粘合剂、热固化粘合剂、湿气固化粘合剂或辐射固化粘合剂。在一个具体实施例中，采用了紫外线固化粘合剂。

单层全色或多色反射式液晶显示器可通过下述步骤制作：用正作用光致抗蚀剂层层压或涂覆空的微型杯，通过图像曝光正性光致抗蚀剂，在预定区域选择性地打开一定数目的微型杯；接着把抗蚀剂显影；用液晶组合物填充打开的微型杯，该液晶组合物包括客染料，优选第一色的二色性染料；并且用一步法或两步法密封经填充的微型杯，如在 WO 02/56097 中所述。可以重复这些步骤，以生成填充了液晶组合物的密封微型杯，其中液晶组合物包括第二或第三色的客染料。液晶组合物的填充可通过涂覆工艺实现，接着采用铲

刮清洗法或刮刀法除去过量流体。可选择地采用印刷工艺如喷墨印刷来完成填充。

本发明的多层液晶显示器可逐层制作：重复涂覆、模压、填充和密封的循环，最后非必选地用粘合剂，把第二导电基片层压于叠层上。在两层或更多层微型杯阵列在导电基片上分别制成之后，可选择地可把它们层压在一起，从而形成两层或多层微型杯基底液晶显示器。另一种方法涉及在临时脱膜基片上分别制作微型杯阵列层。然后通过把预成型显示层转移到导电基片上的显示层或直接转移到导电基片上，就可完成多层液晶显示器器件的制作。

这些多步骤方法可以辊对辊连续或半连续地进行。因而，它们适合于大批量和低成本生产。与其它大规模生产过程比较而言，这些生产方法也是有效和低成本的。

附图说明

图 1a 和 1b 分别表示传统聚合物分散液晶显示器的“OFF”和“ON”状态。图 1c 表示典型的用微型杯技术制作的单层微型杯液晶显示器，可选地用变暗背景以改善对比度。

图 2a 表示单色多层微型杯基底液晶显示器。图 2b 表示采用滤色片的全色多层微型杯基底液晶显示器。图 2c 表示使用着色液晶组合物的全色多层微型杯基底液晶显示器。

图 3a 和 3b 表示制造多层微型杯基底液晶显示器的方法。图 3a 表示通过层压两层微型杯阵列来制作两层液晶显示器的方法，其中微型杯的密封侧互相面对。图 3b 表示另一种制作两层液晶显示器的方法，通过 (i) 将一层微型杯阵列从脱膜基片转移到在导电膜上的第二层微型杯阵列，以及 (ii) 可选地用粘合剂，将生成的复合

膜层压于导电膜。可以重复步骤(i)以制作具有两层以上微型杯阵列的液晶显示器。

具体实施方式

定义

除非在本说明书中另有定义,否则在此所使用的技术术语皆根据本领域技术人员通常使用并理解的惯用定义。

术语“微型杯”是指由微模压、光刻法、或预穿孔所生成的杯状凹处。

当描述该微型杯或盒时,术语“有明确定义的”是指该微型杯或盒具有根据本制造方法的特定参数预定的明确的形状、尺寸和纵横比。

当描述该微型杯或盒时,术语“单分散性的”是指该微型杯或盒具有窄分布的尺寸,如直径、长度、宽度、和高度。

“纵横比”一词为聚合物分散液晶显示器中一般所公知的词汇。在本申请中,它是指微型杯的深度对宽度或深度对长度的比例。

术语“最大密度”(“Dmax”)表示显示器的可达到的最大光密度。

术语“最小密度”(“Dmin”)是指显示背景的最小光密度。

术语“对比度”被定义为最小密度状态下液晶显示器的%反射比和最大密度状态下显示器的%反射比之比率。

术语“活动区域”是指用液晶组合物填充的微型杯区域，其中液晶组合物可选地含有客染料。

术语“非活动区域”是指填充以液晶组合物（其中液晶组合物可选地含有客染料）的微型杯之间的分隔区域。。

如图 1c 所示，由微型杯技术制备的液晶显示盒包括两个电极板 10, 11，至少其中之一 10 是透明的，以及封装在两个电极之间的一层微型杯 12。这些微型杯用可选地包括客染料的液晶组合物 15 填充，并用密封层 13 密封。该密封层优选遍布分隔壁 16 并在其上形成连续的层（在图 1c 中未示出）。可选择地用粘合剂层 14，将经密封的微型杯层压于第二导电膜 10 上。当在两电极之间施加电压差时，通过透明导电膜 10 观看，液晶显示器将在有色或无色状态之间进行变换。在非观看侧的电极板 11 可以是彩色的以增强对比度。

图 1a 和 1b 分别表示传统聚合物分散液晶显示器的“OFF”和“ON”状态。在“OFF”状态，液滴中的液晶是随机定向，并且该显示器对观看者是不透明的。在“ON”状态，液晶由电场定向，并且该显示器对观看者是透明的，因为液晶的正常折射率与聚合物连续相的各向同性折射率相匹配。

图 2a 表示单色多层微型杯液晶显示器，该显示器包括多层填充以液晶组合物 22 的微型杯阵列。至少两电极层 20、21 之一是透明的。在非观看侧的电极板可选择地采用着色或黑化，以改善对比度。

图 2b 表示全色多层微型杯基底液晶显示器，其中在导电层 21 和微型杯阵列的底层之间使用滤色片 24。这些微型杯用液晶组合物 23 进行填充，该组合物可选择地包括黑色的二色性染料。

图 2c 表示使用液晶组合物 25、26、27 的全色多层微型杯基底液晶显示器，其中液晶组合物分别含有，例如：绿色、红色和蓝色的二色性染料。

微型杯层优选交错方式进行排列，以减少通过分隔壁的漏光现象。

为了说明发明目的，在多层液晶显示器中（如图所示），顶（或上）层是观看侧，而底（或下）层是非观看侧。

I. 微型杯的制备

微型杯阵列可用微模压、光刻法或预穿孔方法来制作，如在 WO 02/56097 和 2002 年 8 月 29 日提交的美国申请 09/942,532（美国出版物号 2002-75556，出版于 2002 年 6 月 20 日）中所披露的，两者结合于此作为参考文献。

在这些参考文献中还披露了用于制作这些微型杯的适当的组合物。用于微模压或光刻法（披露于 WO 02/56097）的组合物的实例包括热塑性塑料、热固性塑料或其前体物，如多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙烯酯、环氧化物和它们的低聚物、聚合物或其类似物。在一个具体实施例中，可使用多官能丙烯酸酯和它们的低聚物。多官能环氧化物和多官能丙烯酸酯的结合也有利于获得理想的物理机械性能。通常，也添加赋予挠性的可交联低聚物，如氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯，以改进模压微型杯的抗弯曲性。该组合物可以包括单体、低聚物、添加剂和非必选的聚合物。这类可模压组合物的玻璃化温度（或 T_g ）范围通常为约在 -70°C - 150°C 之间，优选约在 -20°C - 50°C 之间。该微模压方法通常是在高于玻璃化温度下进行的。可以采用加热凸模或加热套基板以控制微模压的温度和压力。

为改善该模压方法范围和切换性能，用于模压的微型杯组合物可用液晶组合物预饱和。在一个具体实施例中，液晶组合物的浓度不大于其在硬化微型杯壁或分隔区域中的溶度限。虽然并不要求，用来填充微型杯的相同液晶组合物可用来饱和分隔壁。在一个具体实施例中，为获得最佳的切换性能，对液晶在硬化分隔壁中的浓度进行优化，以避免在分隔壁中形成可观察到的光散射域。

为改善切换速率和降低操作电压或重新定向场强，在用于模压或光刻法的微型杯组合物中可添加增速共聚单体或低聚物。用于制备本发明的微型杯的适当的增速共聚单体或低聚物，包括含有聚乙二醇或聚丙二醇部分的共聚单体或低聚物，如聚单丙烯酸乙二醇酯、聚单甲基丙烯酸乙二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、聚二甲基丙烯酸乙二醇酯、聚单丙烯酸丙二醇酯、聚单甲基丙烯酸丙二醇酯、聚二丙烯酸丙二醇酯、聚二甲基丙烯酸丙二醇酯等等。

一般而言，这些微型杯可以是任何形状，并且它们的尺寸和形状可以改变。这些微型杯在一个系统中，实质上可以具有大致均匀的尺寸和形状。然而为了使光学效果达到最佳，可以制成具有混合不同形状和尺寸的微型杯。例如，填充以含有红色客染料的液晶组合物的微型杯可具有与绿色微型杯或蓝色微型杯不同的形状或尺寸。此外，像素可以由不同颜色的不同数目的微型杯组成。例如，像素可以由一定数量的小的绿色微型杯、一定数量的大的红色微型杯和一定数量的小的蓝色微型杯组成。没有必要使三种颜色的微型杯具有相同的形状和数目。

微型杯的切口可以是圆形的、正方形的、长方形的、六边形的或任何其他形状。切口之间的分隔区域最好保持细小，以获得较高的色饱和度和色对比度，同时保持所希望的机械性能。因此，蜂窝形切口要优于例如圆形切口。

每个单独微型杯的尺寸可以是在大约 0.04 至大约 100 平方微米的范围内，优选从大约 1 至大约 36 平方微米。微型杯的深度可以是在大约 0.5 至大约 10 微米的范围内，优选从大约 1 至大约 6 微米。在多层微型杯液晶显示器中，微型杯层的切口面积与总面积的比例可在较宽的范围内变化。在一个具体实施例中，该比例的范围通常是从大约 0.05 至大约 0.97。在另一个具体实施例中，该比例的范围可从大约 0.3 至大约 0.95。该比例也可小于 0.05。

II. 液晶、二色性染料及其混合物

通常采用涂覆或印刷工艺，用液晶填充微型杯阵列。液晶也可包括二色性染料，以赋予显示器颜色和增加对比度。在本发明中使用的液晶材料在本技术领域是熟知的。在本发明中可使用的液晶材料的实例包括但不限于：来自 E.Merck 公司（德国）的 E7、TL205、TL213、BL006、BL009 和 BL037。其他有用的液晶材料可在美国专利 5,835,174（Clikeman 等）中找到。在某些应用场合也可使用胆甾型液晶。

在本发明的液晶优选包括客染料。本发明的客染料是二色性的，并在本技术领域是众所周知的。美国专利 5,589,100（Grasso 等）披露了芳基偶氮或多芳基偶氮二色性染料可与液晶一起使用，并列出了适用于本发明的其他二色性染料。

染料的加入不仅添加了颜色，而且在某些显示器应用中能显著改善对比度。适当的客染料应提供良好的观看特性，如高对比度、高消光以及化学和光化学稳定性。在一个具体实施例中，这种染料是那些在主液晶材料中具有高次序参数（high order parameters）和适当溶解度的染料。高次序参数是由细长形染料所促进，这些细长形染料具有较高的分子长度与宽度比，类似于液晶主体材料的分子形状。在本发明中使用的具有高二向色比的二色性染料的实例包括来自 Funktionfluid Gmb 公司（德国）的 Blue AB2、Red AR1 和 Yellow

AG1, 以及来自 Mitsui Toatsu 公司的 SI-486 (黄色)、SI426 (红色)、M483 (蓝色)、S344 (黑色)、S428 (黑色) 和 S7 (黑色)。

非离子偶氮和蒽醌染料也是有用的。实例包括但不限于: 亚利桑那州 Pylam Products 公司生产的油溶红 EGN、苏丹红、苏丹蓝、油溶蓝、Macrolex 蓝、溶剂蓝 35 (Solvent Blue 35)、Pylam Spirit 黑、和 Fast Spirit 黑; Aldrich 公司的苏丹黑 B (Sudan Black B); BASF 公司的 Thermoplastic 黑 X-70; 以及 Aldrich 公司的蒽醌蓝、蒽醌黄 114、蒽醌红 111 和 135 以及蒽醌绿 28。在任何情况下, 这种染料必须在化学上是稳定的, 并在微型杯材料中应具有较低的溶解度。液晶或染料在任何时候都不应腐蚀微型杯。

III. 微型杯的密封

微型杯的密封可用多种方法完成。一种方法是“一步法”, 该方法涉及将紫外线固化密封组合物分散到液晶组合物中。该紫外线固化组合物与液晶不混溶, 且比重低于液晶的比重。在微流 (in-line) 混合器中充分混合紫外线固化组合物和液晶组合物, 并采用如 Myrad 棒、照相凹版、刮刀、槽涂覆或缝涂覆等精确的涂覆机械装置, 立即涂覆于微型杯上。挥发性溶剂可用来控制涂层的粘度和覆盖度以及促进密封剂相与液晶的相分离。可用扫杆刮刀或类似的装置将过量的流体刮除。然后干燥此方法填充的微型杯, 并且紫外线固化组合物浮到液晶的顶部。微型杯可通过固化上层紫外线固化层 (在其浮到顶部期间或之后) 加以密封。紫外光或其他形式的辐射如可见光、红外光和电子束可用来硬化和密封微型杯。当使用热或湿气固化密封剂组合物时, 也可选择地采用热或湿气或其结合来硬化和密封微型杯。在使用聚合物密封组合物的情况下, 可在其浮到顶部期间或之后, 通过简单蒸发组合物中的溶剂来硬化密封层。

可以使用表面活性剂来改善密封层与微型杯壁的粘结以及在液晶和密封材料之间界面的浸润。有用的表面活性剂包括来自 3M

公司的 FC 表面活性剂、来自 DuPont 公司的 Zonyl 氟化表面活性剂、氟化丙烯酸酯、氟化甲基丙烯酸酯、氟取代的长链醇、全氟取代的长链羧酸及其衍生物和来自 OSi 公司的 Silwet 表面活性剂。

液晶组合物和密封组合物可选择采用有顺序地涂覆到微型杯中（即，称作“二步法”）。因而，微型杯的密封可通过外涂薄层聚合物材料或它们的前体物来完成，这些聚合物材料或它们的前体物可通过辐射、热、湿气或在经填充微型杯表面的界面反应加以硬化或固化。界面聚合后接着进行紫外光固化对密封过程是非常有利的。在界面上通过界面聚合形成的薄阻挡层可明显地抑制液晶层和外涂层之间的混合。然后，通过后固化步骤，优选通过紫外光辐射，而完成密封。为进一步降低混合的程度，非常希望外涂层的比重低于液晶的比重。可使用挥发性有机溶剂来调节涂层的粘度和厚度。当外涂层中使用挥发性溶剂时，优选与液晶组合物或染料不混溶的挥发性溶剂，且其比重低于液晶相的比重。当所用的染料或液晶并不是完全地与密封层不混溶时，这种“两步法”的外涂过程特别有用。为进一步降低密封层和液晶相之间混合程度，在外涂密封剂层之前，可对经填充的微型杯阵列进行冷却处理。

经填充的微型杯的密封可选择采用下述方法来原因完成：将来自脱膜基片的粘合剂层转移、层压于经填充的微型杯上，最好接着通过热、辐射或通过简单的溶剂蒸发来使粘合剂层硬化，最后剥下脱膜基片。冷却经填充的微型杯也有利于通过转移、层压方法进行的密封。

IV. 单层液晶显示板的制作

该过程可采用 WO 02/56097 中所披露的连续的辊对辊工艺。该工艺可以包括如下步骤：

1.可选择地使用一种溶剂，将一层热塑性或热固性前体物涂覆于导电膜上。若有溶剂存在，则该溶剂会容易挥发。

2.在高于热塑性或热固性前体物层的玻璃化温度条件下，用预图像化凸模对该热塑性或热固性前体物层进行模压。

3.从热塑性或热固性前体物层脱模，最好在其以适当方法硬化期间或之后进行。

4.用可选地含有客染料的液晶组合物填充微型杯，接着通过前文所述的一步或二步外涂方法密封经填充的微型杯。

5.可选地采用粘合剂层，用第二导电膜层压经密封的微型杯阵列，其中粘合剂层可为压敏粘合剂、热熔粘合剂、一种热、湿气或可辐射固化粘合剂。

如果顶部导电膜对辐射是透明的，则可以用如紫外光辐射通过顶部导电膜对层压的粘合剂进行后固化。在层压步骤后，成品可切割成各种尺寸和形状。

上述的微型杯制备方法可方便地选用 WO 02/56097 中所披露的光刻法步骤或美国出版物号 2002-75556 中所述的预穿孔方法来代替。全色液晶显示器可用下述方法制备：顺序地将包括红色、绿色和蓝色客染料的液晶组合物填充进微型杯，接着通过前文所述的一步或二步方法密封经填充的微型杯。

V. 单层多色液晶显示板的制作

本发明的多色液晶显示器可通过使用（红色、绿色、蓝色）滤色片和单色显示器下的黑色基质而制成，如图 2b 所示。可替换地，本发明的全色显示器可通过用含有不同颜色的客染料的液晶填充微型杯而制成（图 2c）。除了在制备单色显示器中所述的方法之

外，对这类彩色显示器可能需要额外的步骤。这些额外的步骤包括（1）用正作用光致抗蚀剂，如干膜抗蚀剂，涂覆或层压已经形成的微型杯，其中干膜抗蚀剂包括可移动载体如 PET-4851（Saint-Gobain 公司，Worcester, MA）、线型酚醛清漆正性光致抗蚀剂如 Microposit^{MT} S1818（Shipley 公司）以及碱性显影粘合剂层如 NacorTM 72-8685（National Starch 公司）和 CarbosetTM 515（BF Goodrich 公司）的混合物；（2）通过图像曝光该光致抗蚀剂，选择性地打开一些微型杯，除去载体膜并用如稀释的 Microposit^{MT} 351 显影剂（Shipley 公司）显影正性光致抗蚀剂；（3）用第一原色的液晶和客染料填充打开的微型杯；以及（4）按照单色显示器的制备中所述的方法密封经填充的微型杯。可以重复这些额外的步骤，以生成填充有第二和第三原色液晶的微型杯。

更具体地说，多色液晶显示器可依据以下步骤制作：

（a）在导电膜上涂布可模压组合物层。该可模压组合物可包括热塑性或热固性前体物以及非必选的含有一个具有乙二醇亚单元的共聚单体。

（b）在高于可模压层的玻璃化温度条件下，用预图像化凸模对该可模压层进行模压。

（c）最好在其用溶剂蒸发、冷却或辐射交联、热或湿气进行硬化期间或之后，从可模压层脱模。

（d）用正性干膜光致抗蚀剂层压或涂覆如此形成的微型杯阵列，该正性干膜光致抗蚀剂至少包括正性光致抗蚀剂和可去除的塑料盖片。该正性干膜光致抗蚀剂可包括粘合剂层以改善微型杯和光致抗蚀剂之间的粘合。

(e) 图像曝光正性光致抗蚀剂，除去盖片，在被曝光区域显影和打开微型杯。步骤(d)和(e)的目的是在预定区域选择性地打开微型杯。

(f)用含有第一原色的客染料的液晶组合物和密封组合物填充打开的微型杯，其中密封组合物与液晶相不相容且其比重低于液晶相的比重。

(g) 用上文所述的一步或两步法密封微型杯以形成封闭的液晶微型杯，该封闭的液晶微型杯包括含有第一原色的客染料的液晶。

(h) 重复上述的步骤(e)至步骤(g)以在不同区域产生包括含有不同颜色的客染料的液晶的微型杯。

(i)将经密封的液晶微型杯阵列层压于用粘合剂层预涂覆的第二导电膜，其中粘合剂层可为压敏粘合剂、热熔粘合剂或一种热、湿气或可辐射的固化粘合剂。

(j) 粘合剂硬化。

上述的微型杯制备方法可方便地选用 WO 02/56097 中所披露的光刻法步骤或美国出版物号 2002-75556 中所述的预穿孔方法代替。在步骤(e)中的干膜正性光致抗蚀剂可用光致抗蚀剂溶液代替并涂覆于微型杯上。另一种可替换的方法是，不同颜色的液晶相可通过如带有盖模的喷墨印刷将其在预选区域印刷于微型杯上。

VI. 具有多层显示板的液晶显示器及其制造

图 3a 和 3b 表示制造微型杯基底液晶显示器的方法，该显示器具有两层或更多层经填充和经密封的微型杯阵列。

图 3a 表示通过层压经填充和经密封的微型杯阵列的顶层 **31** 和底层 **32** 来制备两层微型杯基底液晶显示器的方法，其中经填充和经密封的微型杯阵列是用例如在 IV 节的步骤 1 至 4 中或 V 节的步骤 (a) 至 (h) 中所描述的方法来制备。经填充的微型杯用密封层 **33** 单独密封。在观看侧的导电膜 **34** 是透明的，而在非观看侧的导电膜 **35** 则可以是彩色的或黑化的。可使用粘合剂层来促进层压过程。两层 (31 和 32) 是由一层的非活动分隔区域 **36** 和另一层的活动盒区域以交错方式进行排列的。

图 3b 表示另一种制备两层微型杯液晶显示器的方法，通过 (i) 用例如在 IV 节的步骤 1 至 4 中或 V 节的步骤 (a) 至 (h) 中所描述的方法，在导电膜 **35** 上制备一层经填充和经密封的微型杯阵列 **32**；(ii) 按照在 IV 节的步骤 1 至 4 中或 V 节的步骤 (a) 至 (h) 中所描述的方法，在脱膜基片 **37** 上制备另一层经填充和经密封的微型杯阵列 **31**；(iii) 可选地用粘合剂 (未示出)，将脱膜基片 **37** 上的微型杯阵列 **31** 层压于层 **32**，其中密封侧 **33** 互相面对；(iv) 除去脱膜基片；以及 (v) 可选地用粘合剂层 (未示出)，将导电膜 **34** 层压于所获得的复合膜。可以重复步骤 (ii)、(iii) 和 (v)，以制备具有两层以上微型杯阵列的液晶显示器。

另外一种可以制备多层微型杯基底液晶显示器方法，是通过 (a) 用例如在 IV 节的步骤 1 至 4 中或 V 节的步骤 (a) 至 (h) 中所描述的方法，在导电膜上制备经填充和经密封的微型杯阵列层；(b) 重复在 IV 节中的步骤 1 至 4 或 V 节中的步骤 (a) 至 (h)，以在第一层的顶部制作任意层经填充和经密封的微型杯阵列；以及 (c) 用第二导电膜层压最上层，其中非必选地使用粘合剂层，该粘合剂层可为压敏粘合剂、热熔粘合剂、一种热、湿气或可辐射的固化粘合剂。

对如上述所制备的两层或多层液晶显示器来说，在一个具体实施例中，一层微型杯阵列的非活动分隔区域与另一上层或下层的活动区域是以交错方式进行排列的。至少两导电膜（34 和 35）之一是预图像化的。同样至少在观看侧的导电膜 34 是透明的。为避免形成不希望的莫阿干涉条纹图样，以适当的角度层压微型杯层是有利的。另一种方法可采用较少对称的微型杯阵列以用于达到类似的目的。

一般而言，在微型杯基底液晶显示器中，盒间隙或两电极之间的最短距离范围可为 2 至 100 微米，优选为 5 至 30 微米。每个微型杯层的厚度可以改变。在一个具体实施例中，厚度可在 2 至 50 微米的范围内，优选在 3 至 10 微米的范围内。在每层微型杯阵列中，染料或着色剂的浓度也可改变，以用于不同的应用场合。

用本方法制造的多层显示器可以达到仅一张纸的厚度。该显示器的宽度为涂覆网的宽度（通常为 3 至 90 英寸）。该显示器件的长度可为数英寸至数千英尺，取决于卷的大小。

实施例

以下所描述的实施例，是为便于本领域技术人员能够更清楚地了解并实施本发明，不应理解为是对本发明范围的限制，而仅仅是对本发明的说明和示范。

实施例 1 通过微模压制作微型杯

利用 6 号 Myrad 棒将示于表 1 中的组合物涂覆到预涂覆有 ITO 导电层（ITO/PET 膜，5 密耳 OC50，来自弗吉尼亚州 Martinsville 的 CPFilms 公司）的 2 密耳 PET 膜上。预图像化（4 μ m 宽度 \times 4 μ m 长度 \times 4 μ m 高度 \times 4 μ m 分隔）钴镍凸模和来自 Henkel 公司的脱膜剂 Frekote 700-NC 被用于微模压。涂层厚度控制在约 5 微米。然后，

利用 90℃ 的压辊，用该凸模模压经涂覆的膜。接着利用 Cure Zone 曝光装置（ADAC 技术公司）并通过聚酯薄膜（Mylar film）对涂层进行紫外线固化约 1 分钟，其中 Cure Zone 曝光装置装备有金属氟化物灯，其在 365nm 处的强度为 80mW/cm²。然后该经模压的膜脱模，以呈现微型杯（4μm 宽度×4μm 长度×4μm 深度×4μm 分隔）。该微模压是利用 GBC 层合机在 90℃ 下进行的。

表 1：用于微型杯的紫外线固化丙烯酸酯配方

编号	描述	成分	供应商	份数
1	环氧丙烯酸酯	Ebecryl 600	UCB CHemicals	55
2	聚酯丙烯酸酯	Ebecryl 830	UCB CHemicals	15
3	氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	Ebecryl 6700	UCB CHemicals	10
4	丙烯酸硅	Ebecryl 350	UCB CHemicals	5
5	单体	Sartomer SR238	Sartomer	10
6	单体	Sartomer SR306	Sartomer	5
7	单体	Sartomer SR351	Sartomer	5
8	光敏引发剂	Irgacure 500	Ciba	1
9	增效剂	甲基二羟乙基胺	Aldrich	0.5
10	溶剂	丁酮	Aldrich	100

实施例 2 通过微模压制作微型杯

采用与实施例 1 的相同程序，采用表 2 中的配方进行涂覆，并用相同的 4×4×4×4μm 凸模进行模压。

表 2: 用于微型杯的紫外线固化丙烯酸酯配方

编号	描述	成分	供应商	份数
1	环氧丙烯酸酯	Ebecryl 600	UCB Chemicals	50
2	聚酯丙烯酸酯	Ebecryl 830	UCB Chemicals	15
3	氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	Ebecryl 6700	UCB Chemicals	10
4	丙烯酸硅	Ebecryl 350	UCB Chemicals	5
5	单体	聚甲基丙烯酸 乙二醇酯	Aldrich	5
6	单体	Sartomer SR238	Sartomer	5
7	单体	Sartomer SR306	Sartomer	5
8	单体	Sartomer SR351	Sartomer	5
9	光敏引发剂	Irgacure 907	Ciba	0.5
10	溶剂	丁酮	Aldrich	300

采用 12 号 Myrad 棒。目标涂层厚度为约 5 微米。该微模压是利用加热到 90℃ 的压辊（GBC 层合机）来完成的。

实施例 3 通过微模压制作微型杯

表 3 所示的组合物用压辊进行层压，其在一个预涂覆了 ITO 导电层的 2 密耳 PET 膜和一个预图像化（4×4×4 微米）的钴镍模子之间。用电晕放电（Electro-Technic Products 公司，型号 BD-10A，伊利诺伊州的芝加哥）处理 PET/ITO 膜 5 秒钟。用脱模剂 Frekote 750-NC 预处理钴镍模子。然后通过 PET/ITO 膜对涂层进行紫外线固化 1 分钟。然后该经模压的膜脱模，以呈现微型杯（4×4×4 微米），用 Mituyoto 厚薄规测量其厚度为 5.5 微米。

表 3: 用于微型杯的紫外线固化丙烯酸酯配方

編號	描述	成分	供應商	份數
1	环氧丙烯酸酯	Ebecryl 600	UCB Chemicals	40
2	聚酯丙烯酸酯	Ebecryl 830	UCB Chemicals	15
3	氨基甲酸乙酯丙烯酸酯	Ebecryl 6700	UCB Chemicals	10
4	丙烯酸硅	Ebecryl 350	UCB Chemicals	5
5	单体	聚甲基丙烯酸乙二醇酯 (PEGMA)	Aldrich	15
6	单体	Sartomer SR238	Sartomer	5
7	单体	Sartomer SR306	Sartomer	5
8	单体	Sartomer SR351	Sartomer	5
9	光敏引发剂	Irgacure 907	Ciba	0.5

实施例 4 制备用液晶溶液填充的微型杯

用己烷再用丁酮洗涤实施例 3 中制备的微型杯阵列，接着烘箱干燥（66℃）10 分钟。将含有 1wt% Silwet L7608（OSi Specialties 公司）的液晶 BL006（德国的 E.Merck 公司）溶液与 9 倍量的戊酮进行混合，并且利用 16 号 Myrad 棒将所获的溶液涂覆于微型杯阵列上。在烘箱（66℃）中蒸发微型杯中的多余溶剂 10 分钟。

实施例 5 制备用含有蓝色二色性染料的液晶溶液填充的微型杯

用己烷再用丁酮洗涤实施例 3 中制备的微型杯阵列，接着烘箱干燥（66℃）10 分钟。将含有 3wt% 二色性染料的蓝色 AB2（德国的 Funktionfluid Gmb 公司）和 1wt% Silwet L7608（OSi Specialties 公司）的液晶 BL006（德国的 E.Merck 公司）溶液与 9 倍量的戊酮进行混合，并且使用 16 号 Myrad 棒将生成的溶液涂覆于微型杯阵列上。在烘箱（66℃）中蒸发微型杯上的多余溶剂 10 分钟。

实施例 6 制备用含有黑色二色性染料混合物的液晶溶液填充的微型杯

用己烷再用丁酮洗涤实施例 3 中制备的微型杯阵列，接着烘箱干燥（66℃）10 分钟。黑色二色性染料混合物是通过把蓝色 AB2、红色 AR1 和黄色 AG1（德国的 Funktionfluid Gmb 公司）三种二色性染料，混合在一起而制成。将含有 2wt% 的该黑色二色性染料混合物和 1wt% Silwet L7608（OSi Specialties 公司）的液晶 BL006（德国的 E.Merck 公司）溶液与 9 倍量的戊酮进行混合，并且使用 16 号 Myrad 棒将生成的溶液涂覆于微型杯阵列上。在烘箱（66℃）中蒸发微型杯上的多余溶剂 10 分钟。

实施例 7 用两步骤（外涂）法密封微型杯

把在 Isopar E（Exxon 化学制品公司）中的 10% 的 Vistalon 0106（Exxon Mobil 化学制品公司）溶液涂覆于实施例 4、5 和 6 中制作的用 BL006 填充的微型杯阵列上。涂层是均匀和透明的。通过利用 3 号 Myrad 棒，获得密封聚合物层，其重量覆盖度为 $0.39\text{mg}/\text{in}^2$ ，而其厚度估计为 0.7 微米。通过利用 8 号 Myrad 棒，获得密封聚合物层，其重量覆盖度为 $0.75\text{mg}/\text{in}^2$ ，而其厚度估计为 1.3 微米。Vistalon 0106 的密度约为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 8 用两步骤（外涂）法密封微型杯

采用与实施例 7 的相同程序，通过把在 2-丙醇中的 10% 的羧基丙烯酸共聚物（carboxylated acrylic copolymer）、Amphomer 28-4910（National Starch 公司）溶液涂覆于实施例 5 中所制作的用 BL006 填充的微型杯上，从而密封经填充的微型杯阵列。涂层是均匀和透明的。通过利用 3 号 Myrad 棒，获得密封聚合物层，其重量覆盖度为 $0.44\text{mg}/\text{in}^2$ ，而其厚度估计为 0.6 微米。通过利用 8 号 Myrad 棒，

获得密封聚合物层，其重量覆盖度为 $1.0\text{mg}/\text{in}^2$ ，而其厚度估计为 1.3 微米。Amphomer 28-4910 的密度约为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

实施例 9 传统聚合诱导的相分离聚合物分散液晶显示器

为了便于比较，制备了传统聚合诱导的相分离聚合物分散液晶显示器。将各种比例的液晶 E7(德国的 E.Merck 公司)和 Norland 65 (Norland 公司)进行混合，并夹在两块 ITO 涂层玻璃之间，其中通过使用各种高度(4.5 微米、25 微米或 50 微米)的球状树脂粉(spacer)以控制盒间隙。使用阶跃式光楔来优化在 Cure Zone 曝光装置(ADAC 技术公司)下的紫外线固化时间。在所有情况下，在特征电光响应曲线中观察到明显的滞后回线。

实施例 10 无滞后液晶显示器

利用实施例 1、2 或 3 中所制备的微型杯阵列组装单层微型杯液晶显示器。按照实施例 4、5 和 6 中所描述的步骤，将有或没有二色性染料的液晶填充进微型杯中。然后用在实施例 7 或 8 中描述的程序密封这些液晶填充的微型杯。在所有情况下，针对根据本发明所制备的微型杯基底液晶显示器没有观察到任何滞后回线。

实施例 11 多层显示器的组装及其性能

组装多层液晶显示器以改善显示性能。根据实施例 10 中所述的方法制作单层液晶显示器件。依据相同的步骤：(i)在第一层微型杯阵列的顶部模压第二层微型杯阵列，(ii)填充有或没有客染料的液晶，以及(iii)密封第二层经填充的微型杯阵列。以大约 10 度的偏移角度，将第二微型杯层模压于第一层以形成交错的两层结构，从而使光散射的程度最大。层压两个双层阵列则形成四层液晶显示器件。获得了一种高对比度的显示器，其上升和衰减响应时间

分别为约 1 毫秒和约 10 毫秒（在 40 伏条件下）。在生成的四层微型杯液晶显示器中，没有观察到任何滞后回线。

实施例 12 至 17

采用与实施例 8 的相同程序，不同之处在于：微型杯组合物用列于表 4 中的组合物代替。在 40 伏条件下测量了 t_{on} 和 t_{off} 值。如从表 4 可以看到的，在微型杯组合物中添加 PEGMA（聚甲基丙烯酸乙二醇酯）或 PEGDMA（聚二甲基丙烯酸乙二醇酯）作为共聚单体显著地改善了响应速率。在实施例 16 和 17 中的饱和电压（达到最大光响应所需的电压）分别是 10 伏和 12 伏，并具有大约 3 伏的阈值电压。

表 4 实施例 12 至 17 的微型杯组合物

成分（份数）	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
Ebecryl 600	55	50	48	42	40	40
Ebecryl 830	15	15	15	15	15	15
Ebecryl 6700	10	10	10	10	10	10
Ebecryl 350	5	5	5	5	5	5
Sartomer SR238	5	5	5	5	5	5
Sartomer SR306	5	5	5	5	5	5
Sartomer SR351	5	5	5	5	5	5
聚甲基丙烯酸乙 二醇酯	0	5	7	13	15	0
聚二甲基丙烯酸 乙二醇酯	0	0	0	0	0	15
Irgacure 500	1	1	0.4	0.4	0.4	0
Irgacure 907	0	0	0	0	0	0.5
三乙醇胺	0	0	0.2	0.2	0.2	0
甲基二羟乙基胺	0.5	0.5	0	0	0	0
T_{on} （毫秒）	4.0	2.0	0.5	0.9	0.5	0.5
T_{off} （毫秒）	23.2	12.5	11.0	9.5	23.0	16.0

尽管本发明已经参照附图和优选实施例进行了说明，但是，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。本发明的各种更改，变化，和等同物由所附的权利要求书的内容涵盖。

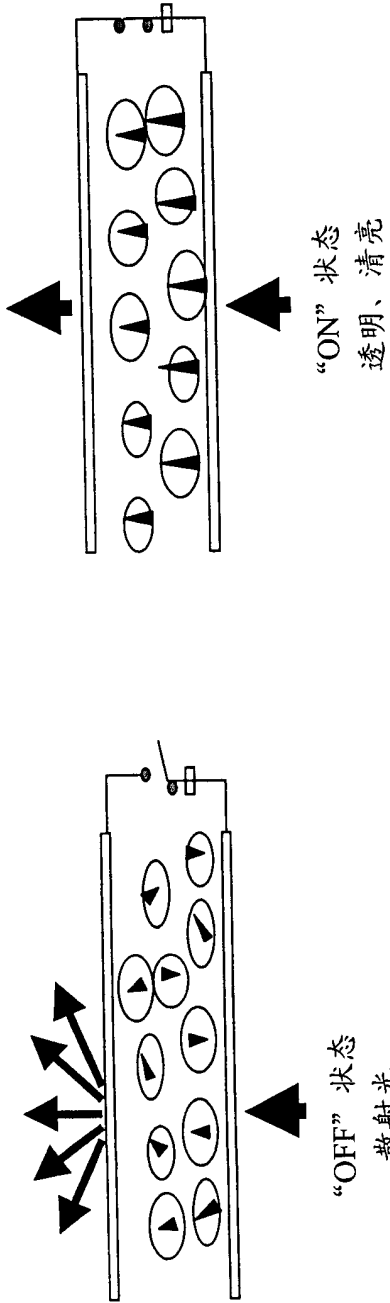


图 1b

图 1a

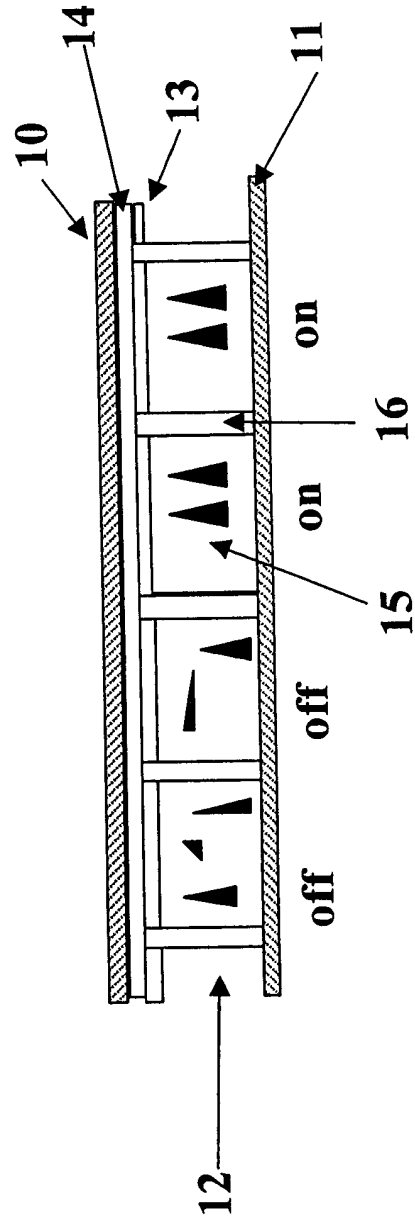


图 1c

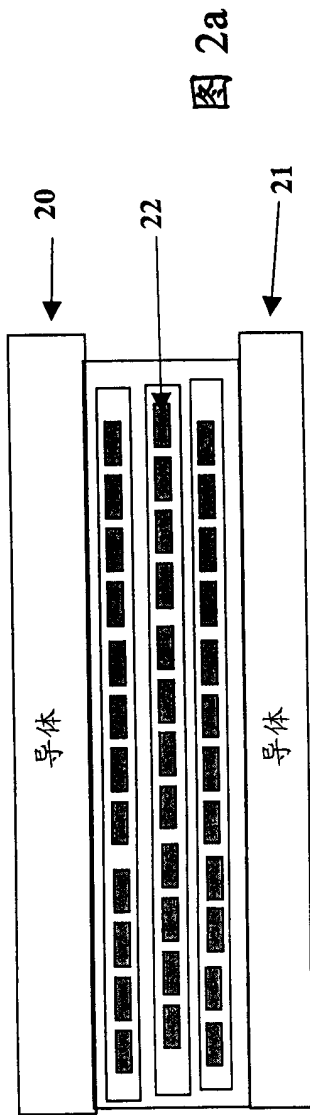


图 2a

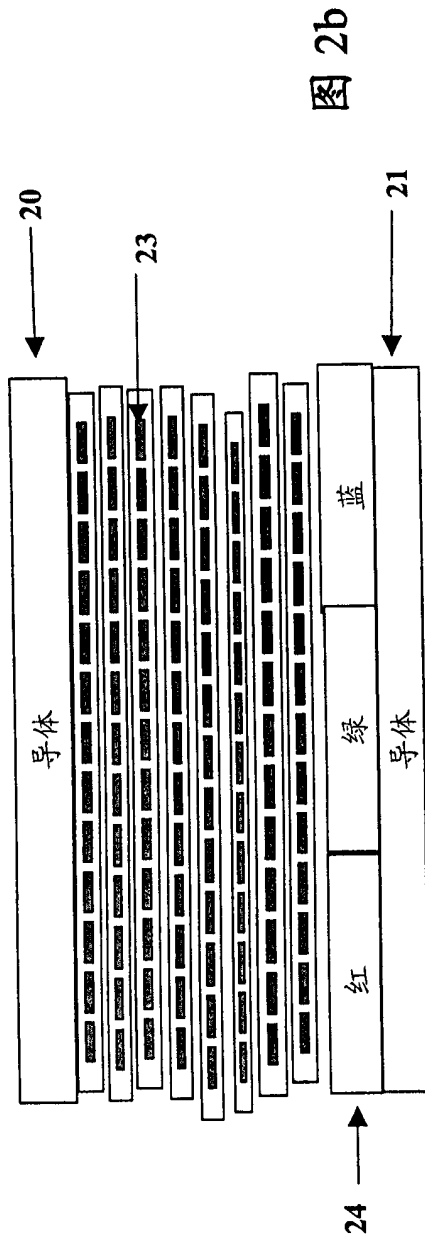


图 2b

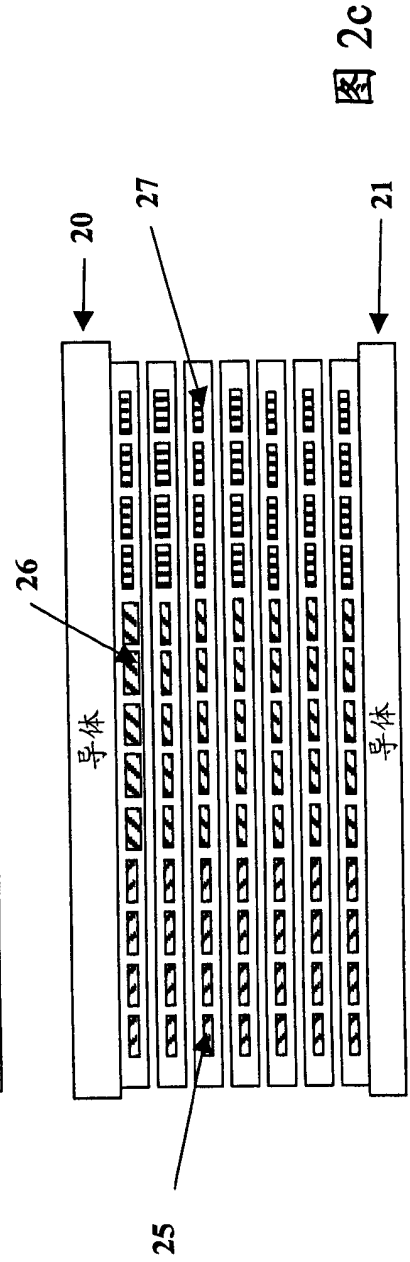


图 2c

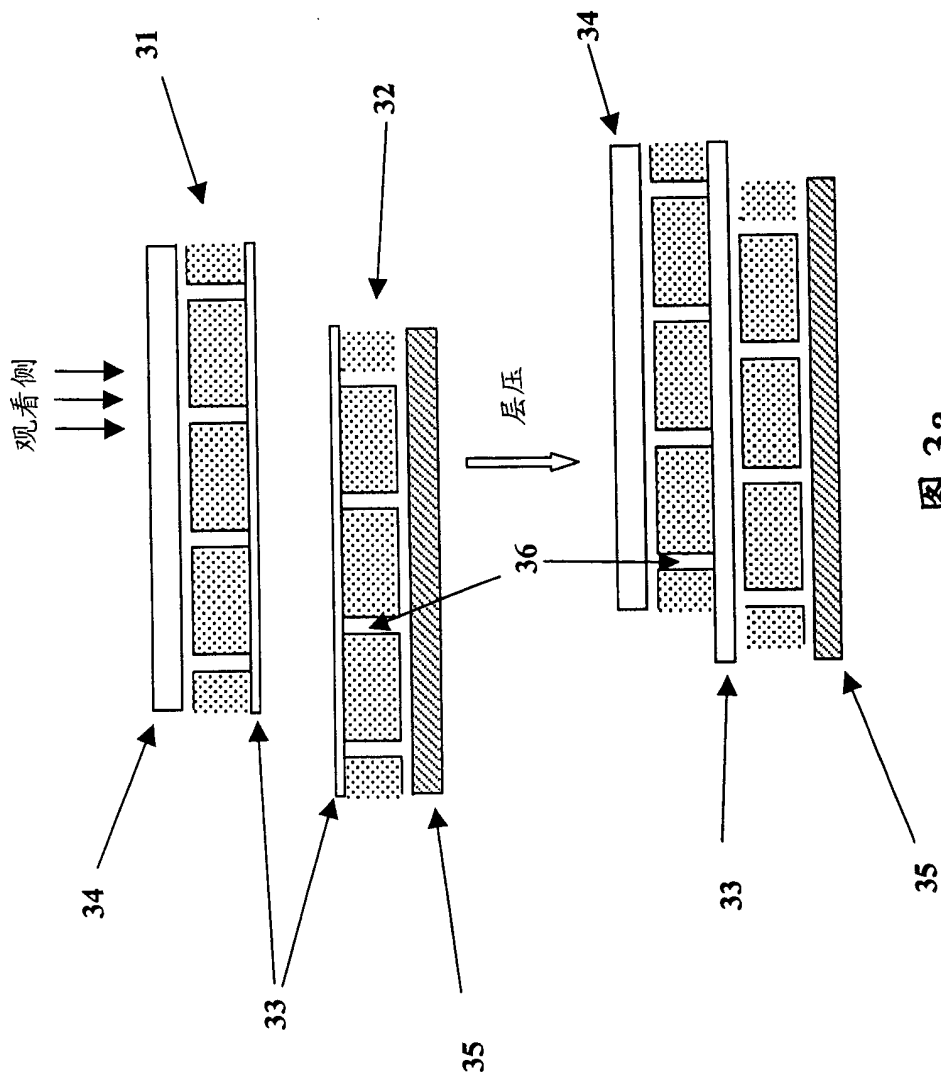


图 3a

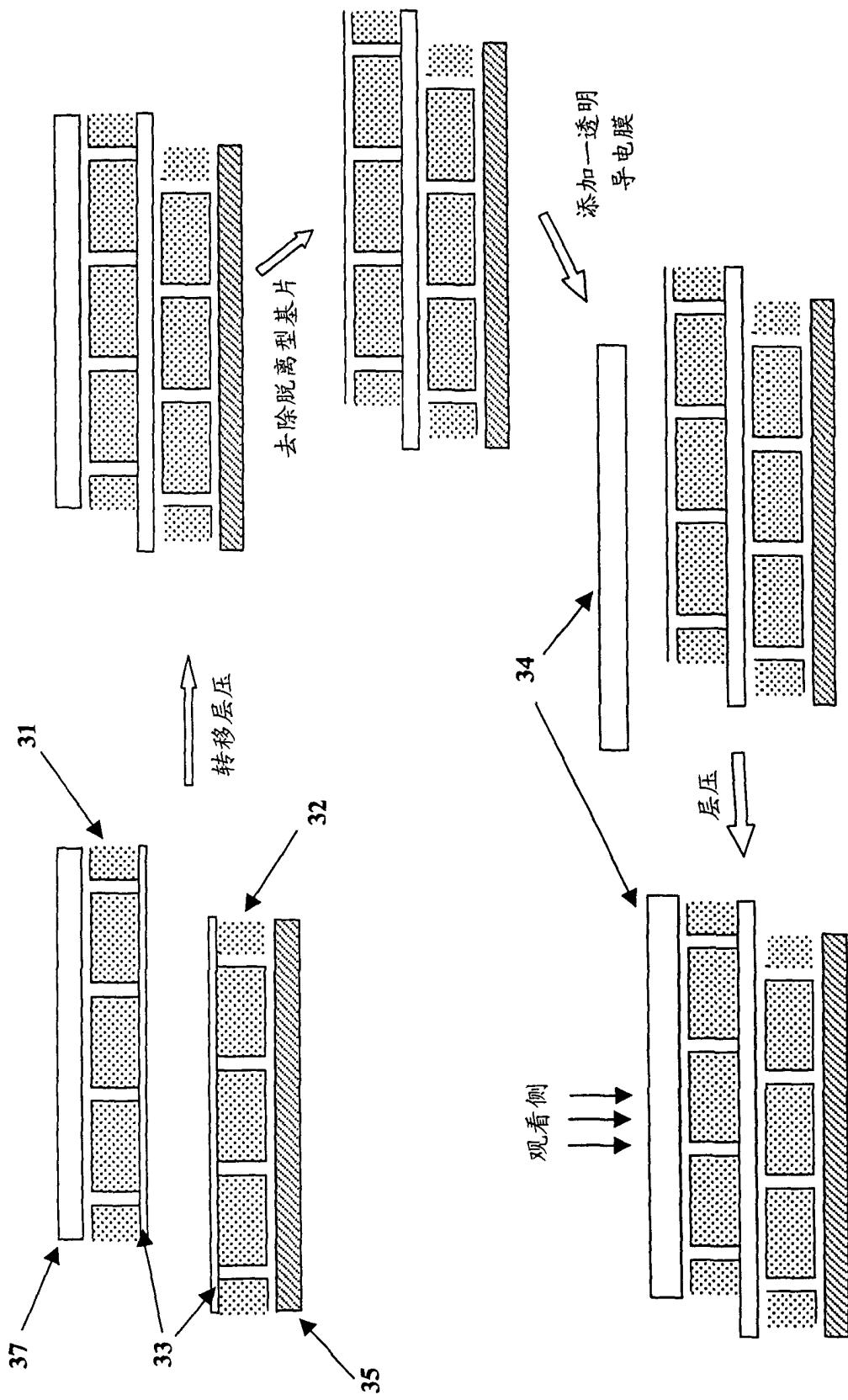


图 36