



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: G 02 F

1/13

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

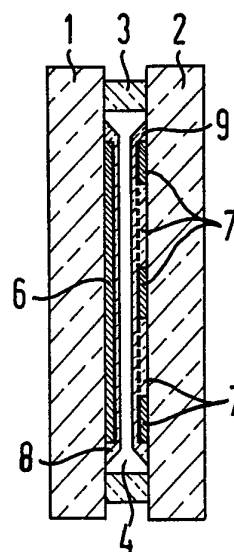
627 558

21 Gesuchsnummer: 4019/78 22 Anmeldungsdatum: 14.04.1978 30 Priorität(en): 20.05.1977 DE 2722900 24 Patent erteilt: 15.01.1982 45 Patentschrift veröffentlicht: 15.01.1982	73 Inhaber: VDO Adolf Schindling AG, Schwalbach am Taunus (DE) 72 Erfinder: Hans Krüger, München 83 (DE) Dr. Hans Pink, Starnberg (DE) 74 Vertreter: Patentanwälte Georg Römpler und Aldo Römpler, Heiden
---	--

54 Verfahren zur Herstellung einer eine Flüssigkristallschicht homöotrop orientierenden Schicht.

57 Zur Herstellung einer eine Flüssigkristallschicht homöotrop orientierenden Schicht (Orientierungsschicht) auf einem mit einem leitfähigen Belag versehenen Substrat wird vorgeschlagen, dass zur Erzeugung einer Orientierungsschicht, die im wesentlichen aus $(\text{Me}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ mit $\text{Me} = \text{Al}$ oder Cr und $0 \leq x < 1$ und $1,9 \leq x \leq 2$ besteht, zunächst eine organische Lösung auf das Substrat gebracht wird. Die Lösung enthält die Elemente Me und Si in geeignetem Verhältnis zueinander. Anschließend wird die Lösung durch thermische Zersetzung in die Orientierungsschicht überführt.

Das Verfahren findet bei der Herstellung von Flüssigkristallanzeigen mit dynamischem Licht-Streu-Effekt oder auf der Basis bestimmter Feldeffekte, wie z.B. DAP-Effekt, Anwendung. Die dargestellte Flüssigkristallanzeige weist auf Trägerplatten (1,2) Orientierungsschichten (8,9) auf.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristall-schicht homöotrop orientierenden Schicht auf einem mit einem leitfähigen Belag versehenen Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung einer orientierenden Schicht, die im wesentlichen aus $(\text{Me}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SiO}_y)_x$ mit $\text{Me} = \text{Al}$ oder Cr und $0 \leq x < 1$ und $1.9 \leq y \leq 2$ besteht, zunächst eine organische Lösung, die die Elemente Me und Si in einem bestimmten Verhältnis zueinander enthält, auf das Substrat gebracht wird und dass anschliessend diese Lösung durch thermische Zersetzung in die Orientierungsschicht überführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der organischen Lösung durch Eintauchen des Substrats in diese Lösung erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der organischen Lösung durch Aufsprühen erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung als Lösungsmittel Ester niedriger Alkohole mit niederen Carbonsäuren und/oder niedere Alkohole enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung die Elemente Me und Si als reine Verbindungen mit einer niederen Mono- und/oder Dicarbonsäure enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung die Elemente Me und Si als Metallhalogenide enthält, deren Anionen teilweise durch die Säurereste von niederen Mono- und/oder Dicarbonsäuren substituiert sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung die Elemente Me und Si als Metallhalogenide enthält, von niederen Mono- und/oder Dicarbonsäuren und durch Hydroxyl- und/oder Alkoholatreste niedriger Alkohole substituiert sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle der niederen Carbonsäuren bzw. niederen Alkohole höchstens viergliedrige Kohlenstoffketten enthalten.

9. Verwendung der nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellten orientierenden Schicht in einer Flüssigkristallanzeige.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Flüssigkristallanzeige mit einer Flüssigkristallschicht zwischen zwei Trägerplatten, die auf ihren einander zugewandten Flächen jeweils einen leitfähigen Belag tragen, versehen ist und der leitende Belag beider Trägerplatten segmentiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass beide Trägerplatten (1, 2) auf ihren Innenflächen mit einer orientierenden Schicht (8, 9) versehen sind.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallschicht homöotrop orientierenden Schicht (Orientierungsschicht) auf einem mit einem leitfähigen Belag versehenen Substrat.

Die Moleküle einer Flüssigkristallschicht müssen für eine Vielzahl von Anwendungsfällen, beispielsweise bei Flüssigkristallanzeigen mit dynamischer Streuung oder auf der Basis bestimmter Feldeffekte («DAP-Effekt», «phase-change»-Effekt), im Ruhezustand senkrecht zur Substratebene («homöotrop») ausgerichtet sein. Für eine homöotrope Orientierung sind bislang die verschiedensten Techniken entwickelt worden, die jedoch, wenn sie brauchbare und vor allem auch reproduzierbare Resultate liefern, relativ kompliziert sind und sich insbesondere für eine Fertigung in grösserem Massstab nur bedingt eignen (eine Übersicht über die derzeit praktizierten Orientierungsmethoden ist in der Arbeit v. L.A. Goodman in «RCA Rev.» 35

(1974) 447 enthalten). Dass man trotz intensiver Bemühungen noch keine wirklich befriedigende Ausrichttechnik gefunden hat, mag damit zusammenhängen, dass die eigentlichen Orientierungsmechanismen noch nicht richtig verstanden werden und man nach wie vor mehr oder weniger plausible Vermutungen angewiesen ist.

Wird eine Flüssigkristallschicht elektrisch geschaltet, so muss man ausserdem darauf achten, dass die Schicht vor jeglicher Gleichspannung, die bekanntlich einen Flüssigkristall zersetzt, geschützt ist. Zu diesem Zweck überzieht man die Elektroden einer Flüssigkristallanzeige in der Regel mit einer Isolationsschicht, da bei praktisch allen Ansteuerungstechniken gewisse Gleichspannungskomponenten unvermeidlich sind. Ein solcher Überzug hat eine Reihe von Forderungen zu erfüllen: Er muss über einen sehr hohen elektrischen Widerstand verfügen und einen möglichst gut haftenden, porenfreien Film bilden; er sollte dabei mechanisch, thermisch und chemisch stabil sein, möglichst viel Licht durchlassen und nicht zuletzt auch ohne grossen Fertigungsaufwand hergestellt werden können. Ideal wäre eine Schicht, die zugleich homöotrop orientiert und elektrisch isoliert.

Isolationsschichten aus SiO_2 haben sich bisher am besten bewährt. SiO_2 orientiert jedoch, wenn überhaupt, dann nur plattenparallel («homogen»). Benötigt man eine homöotrope Molekülausrichtung und wollte man auf das ansonsten so günstige SiO_2 nicht verzichten, so müsste man die SiO_2 -Oberfläche silanisieren und/oder die Flüssigkristallschicht mit Orientierungsmitteln versetzen. Ein solches Vorgehen ist recht umständlich und der Qualität des Flüssigkristalls sicherlich nicht zuträglich. Hinzu kommt eine weitere Schwierigkeit: Störende Reflexionen an der aus SiO_2 und Silanolgruppen bestehenden Doppelschicht lassen sich nur durch sorgfältige Dickenabstimmung vermeiden.

In der DT-AS 23 13 730 wird eine SiO_2 - oder TiO_2 -Schicht beschrieben, die zwischen der Elektrode und der Trägerplatte liegt und durch eine spezifische Oberflächenbehandlung (Wegätzen der darüberliegenden Leitschicht) eine homöotrope Orientierung erhält. Abgesehen davon, dass ein Ätzprozess einen zusätzlichen Arbeitsschritt darstellt, lassen sich die damit hervorgerufenen Orientierungseffekte auch nicht ohne weiteres reproduzieren.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem sich auf besonders einfache Weise eine langzeitstabile homöotrop orientierende Schicht herstellen lässt, die zudem im Bedarfsfall hochisolierend wirkt und ansonsten vergleichbar gute Eigenschaften wie eine SiO_2 -Schicht hat. Zur Lösung dieser Aufgabe ist bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäss vorgesehen, dass zur Erzeugung einer Orientierungsschicht, die im wesentlichen aus $(\text{Me}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SiO}_y)_x$ mit $\text{Me} = \text{Al}$ oder Cr und $0 \leq x < 1$ und $1.9 \leq y \leq 2$ besteht, zunächst eine organische Lösung, die die Elemente Me und Si in einem bestimmten Verhältnis zueinander enthält, auf das Substrat gebracht wird und dass anschliessend diese Lösung durch thermische Zersetzung in die Orientierungsschicht überführt wird. Gute Resultate liefern Mischschichten, bei denen also gilt $0 < x < 1$. Dabei empfiehlt es sich in vielen Fällen, den Mischbereich zu begrenzen, und zwar auf $0 < x \leq 0.8$, insbesondere $0 < x \leq 0.5$, oder auf $0.9 \leq x < 1$. Das Siliciumoxid wird im allgemeinen als SiO_2 vorliegen, es sind aber auch y -Werte etwas unter 2 und in einzelnen Fällen sogar auch etwas grösser als 2 denkbar. Neben den Oxiden Me_2O_3 und SiO_y wird die Schicht häufig noch einen gewissen Anteil an Hydraten haben und zwar vor allem dann, wenn aus dem Siliciumoxid das ursprünglich enthaltene Wasser nicht vollständig abgespalten worden ist.

Die Lösung lässt sich besonders rationell durch Eintauchen des Substrats oder durch Aufsprühen aufbringen. Der Umstand, dass beim Tauchverfahren der Träger beidseitig beschichtet

wird, wirkt sich insofern günstig aus als das Substrat bei der anschliessenden Wärmebehandlung formstabil bleibt.

In der bereits zitierten Auslegeschrift wird die dortige Zwischenschicht ebenfalls durch Eintauchen des Substrats in eine Lösung, in der eine Metallverbindung in einem organischen Lösungsmittel gelöst ist, und durch anschliessendes Tempern erzeugt. Dabei handelt es sich allerdings ausschliesslich um eine Si- bzw. Ti-Verbindung; ausserdem führt die Aufbringtechnik dort noch nicht zu dem gewünschten Orientierungseffekt.

Die auf die vorgeschlagene Weise erzeugten Orientierungsschichten sind sehr stabil und orientieren, wie durch Langzeittests bestätigt werden konnte, ohne zusätzliche Vorkehrungen dauerhaft homöotrop. Dies gilt überraschenderweise auch für $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-SiO}_y$ -Schichten mit einem nur geringen Me_2O_3 -Anteil, beispielsweise wenigen Gew.-% Al_2O_3 , bei denen man allenfalls eine schichtenparallele Molekülausrichtung erwartet hätte. Diese Festkörperschichten sind ausserdem praktisch frei von störenden pin-holes und schützen somit die Flüssigkristallschicht besonders wirkungsvoll vor einer chemischen oder elektrolytischen Zersetzung. Hinzu kommt ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil: Die Schichten lassen sich auch auf grossflächige Unterlagen bequem und einwandfrei aufbringen und können – anders als etwa reine SiO_2 -Überzüge – durch geeignete Zusammensetzung der Lösung in relativ weiten Grenzen an ihre Partner thermisch und optisch angepasst werden.

Besonders geeignete Ausgangslösungen für das vorgeschlagene Verfahren sind in den Patentansprüchen 4–8 angegeben.

Die Erfindung soll nun an Hand eines besonders bevorzugten Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert werden.

Die einzige Figur der Zeichnung zeigt in einem schematisierten Seitenschnitt eine Ziffernanzeige vom dynamisch streuenden Typ. Die Anzeige besteht im Einzelnen aus zwei Trägerplatten 1, 2, die durch einen umlaufenden Rahmen 3 in einem vorgegebenen Abstand voneinander gehalten werden. Die vom Rahmen und den beiden Trägerplatten begrenzte Kammer ist mit einer Flüssigkristallsubstanz 4 gefüllt. Beide Trägerplatten sind auf ihren einander zugewandten Flächen mit leitfähigen Belägen versehen (durchgehende Rückelektrode 6, segmentierte Vorderelektrode 7) und zusätzlich mit einer Isolationsschicht 8, 9 überzogen. Im vorliegenden Fall bestehen die beiden Trägerplatten aus Weichglas, der Rahmen aus einem niederschmel-

zenden Glaslot, die leitfähige Beläge aus antimondotiertem Zinnoxid und die Isolationsschichten aus Siliciumdioxid mit ca. 7 Gew.-% Aluminiumoxidzusatz. Die Schichten können allgemein zwischen 300 Å und 3000 Å dick sein. Besonders günstig ist ein Dickenbereich zwischen 1500 Å und 2000 Å.

Die Isolationsschichten sind folgendermassen hergestellt worden: Die bereits mit den fertigen Elektroden versehenen Trägerplatten wurden in eine Lösung mit einem Ester aus einer organischen Säure mit einem Alkohol als Lösungsmittel und einer darin gelösten Si/Al-organischen Verbindung eingetaucht und mit einer konstanten Geschwindigkeit wieder herausgezogen (die Ziehgeschwindigkeit und die Konzentration im Ester bestimmen die Dicke der fertigen Schicht). Die so beschichteten Trägerplatten wurden dann bei Temperaturen von 180 °C 10 Minuten getrocknet und hiernach 30 Minuten lang einer Temperatur von etwa 500 °C ausgesetzt. Während des Einbrennens wurden zugleich die beiden Trägerplatten durch Endverglasung des Rahmens miteinander verfestigt.

Die erforderliche Pyrolyse lässt sich in einem relativ breiten Temperaturbereich (zwischen ca. 100 °C und 550 °C) herbeiführen. Die günstigsten Brenntemperaturen liegen allerdings bei 400 °C bis 500 °C, da mit wachsenden Prozesstemperaturen das Schichtengefüge noch fester wird und auch auf rauen, mit Fehlern versehenen Unterlagen einen einwandfreien Überzug bildet.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel. So bleibt es dem Fachmann im Rahmen der vorliegenden Erfindung überlassen, aus den vorgeschlagenen Schichtenbestandteilen diejenige Zusammensetzung zu ermitteln, die bei den jeweiligen Bedingungen des Einzelfalles am geeignetsten ist. Dabei ist es bei einer Flüssigkristallanzeige nicht immer erforderlich, die Innenflächen beider Trägerplatten mit einer Orientierungsschicht zu bedecken, da die Flüssigkristallsubstanz auch schon dann vor einem Gleichstromdurchfluss geschützt ist, wenn nur die eine Elektrode mit der Isolationsschicht überzogen ist. In diesem Fall müsste dann auf andere Weise für die Molekülorientierung an der orientierungsschichtfreien Grenzfläche gesorgt werden. Schliesslich ist es auch denkbar, die Orientierungsschicht auf ein elektrodenfreies Substrat aufzubringen, beispielsweise bei Flüssigkristalldisplays, bei denen der Darstellungskontrast durch thermische Ansteuerung erzeugt wird.

