

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02F 1/1337

G02F 1/139

G02F 1/1334



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010638.X

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1641449A

[22] 申请日 2004.1.10

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

[21] 申请号 200410010638.X

代理人 李恩庆

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理
研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 宣丽 于涛 彭增辉 刘永刚
胡立发

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

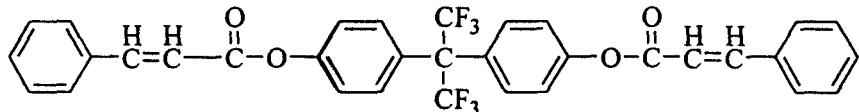
[54] 发明名称 一种制备液晶垂直取向膜的方法

[57] 摘要

本发明属于光电子材料技术领域，是一种制备液晶垂直取向膜的方法。本发明选择分子两端带有肉桂酸结构、含有三氟甲基的六氟双酚 A 双肉桂酸酯的单体，在常温下将六氟双酚 A 双肉桂酸酯溶解在四氢呋喃溶剂中，配成溶液。将溶液旋涂于基板上成膜，采用紫外光照射六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体膜材料，使单体分子两端在光作用下发生 [2 + 2] 环加成反应，生成能够诱导液晶垂直取向排列的取向膜。本发明在制备过程避免了高温热处理，大大简化了传统制备液晶垂直取向膜的工艺。与传统的制备液晶垂直取向膜的方法相比，工艺简单，是制备液晶垂直取向膜的新方法。

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

1、一种制备液晶垂直取向膜的方法，包括合成六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体，配制单体溶液，将单体溶液旋涂在基板上成膜，紫外光照射薄膜四个过程，其特征是单体为含氟的双端光敏的六氟双酚 A 双肉桂酸酯分子，分子结构式为：



把六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶解在四氢呋喃溶剂中，配成单体溶液；单体溶液旋涂在基板上成膜，立即用紫外光照射基板上的薄膜，使六氟双酚 A 双肉桂酸酯分子发生聚合，形成液晶的垂直取向膜。

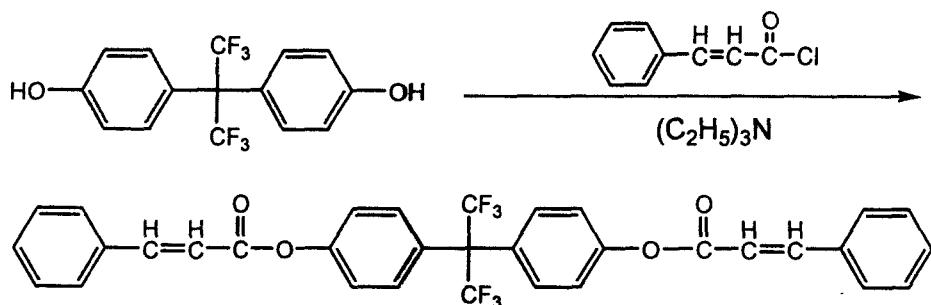
2、根据权利要求 1 所述的制备液晶垂直取向膜的方法，其特征是所述的含氟的双端光敏的六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体结构中含有三氟甲基结构。

3、根据权利要求 1 所述的制备液晶垂直取向膜的方法，其特征是六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶解在四氢呋喃溶剂中，六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体的质量百分比浓度为 5~10wt%。

4、根据权利要求 3 所述的制备液晶垂直取向膜的方法，其特征是六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体膜，直接用紫外光垂直照射 10~20 分钟。

5、根据权利要求 4 所述的制备液晶垂直取向膜的方法，其特征是紫外光源采用汞氙灯，297nm 处偏振光功率密度为 1.2~10mw/cm²。

6、根据权利要求 2 或 4 所述的制备液晶垂直取向膜的方法，其特征是六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体合成的化学反应过程如下：



生成的六氟双酚 A 双肉桂酸酯在 1: 1 的乙醇和乙酸乙酯混合溶液中重结晶。

一种制备液晶垂直取向膜的方法

技术领域

本发明属于光电子材料技术领域，涉及液晶器件取向膜的制备，具体地说是一种制备液晶垂直取向膜的方法。

背景技术

液晶显示器以其平板、易携带、低功耗、无电磁辐射、对视力无损伤的特点在信息显示领域中备受人们的青睐。然而视角偏窄、响应速度慢的缺点限制了液晶显示器的应用。虽然铁电液晶响应速度远远大于向列相液晶，但是至今还没有找到一种能够实用化的稳定取向方法。在扭曲向列相液晶显示（TN-LCD）、超扭曲向列相液晶显示（STN-LCD）、薄膜晶体管扭曲向列相液晶显示（TFT-TN-LCD）、垂直排列液晶显示（VA-LCD）模式中，VA-LCD 的响应速度最快，对比度也很高，已经得到应用。为克服视角窄的问题，近年来又提出多畴垂直排列（MVA）显示模式，不仅响应速度快，而且解决了液晶显示器视角偏窄的缺点，所以液晶垂直排列的研究成为当今热点。

垂直取向膜的制备方法包括倾斜蒸镀 SiO 法、LB 膜法、高分子旋涂法等。垂直取向膜的制备过程一般采用非摩擦取向过程，取向材料多为带有烷基链的聚酰亚胺或聚酰胺酸，制备过程需要高温热处理以除去溶剂并亚胺化固化。高温的热处理过程限制了基板的选择，而且对于基板上已形成的驱动电路会造成一定伤害。

目前各国研究人员正致力于光控取向材料的探索研究。光聚合的特点是聚合反应所需的活化能低，易于低温聚合。为此人们提出了聚合膜光控取向排列液晶的思想。传统的光控取向方法是把含有光敏基团的分子作为侧链接入大分子主链中，在偏振紫外光照射下使聚合物发生定向光交联，聚合物表面产生张力各向异性，从而诱导液晶取向。对于预聚物的选择，人们对肉桂酸、香豆素、偶氮类分子、光敏聚酰胺酸等都进行了深入的探讨。但这些材料分子都很大，普遍存在着位阻高、光交联效率低、取向效果不理想的问题。中国专利公报公开了“一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法”（CN 1367404A）和“一种双端光敏单体的光控取向膜制备方法”（CN 1367403A，公开日 2002 年 9 月 4 日）的专利申请。这两项专利申请，所用的小分子单体两端都带有光敏性基团，为解决光交联效率问题提供了途径。

但是，光控取向方法常常用来制备液晶分子的平行排列取向膜，很少用来制备液晶

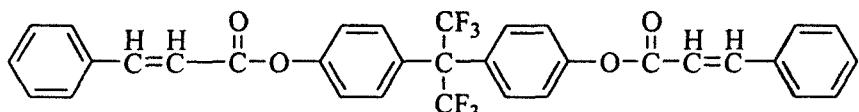
垂直取向膜。

发明内容

本发明用含氟光敏单体分子进行光聚合，目的是提供一种制备液晶垂直取向膜的方法。

本发明采用紫外光照射六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体膜材料，使单体分子两端在光作用下发生[2+2]环加成反应，生成能够诱导液晶垂直取向排列的取向膜。

为了获得垂直取向的液晶取向膜，本发明选择了分子两端带有肉桂酸结构、含有三氟甲基的六氟双酚 A 双肉桂酸酯的单体，其分子结构式为：

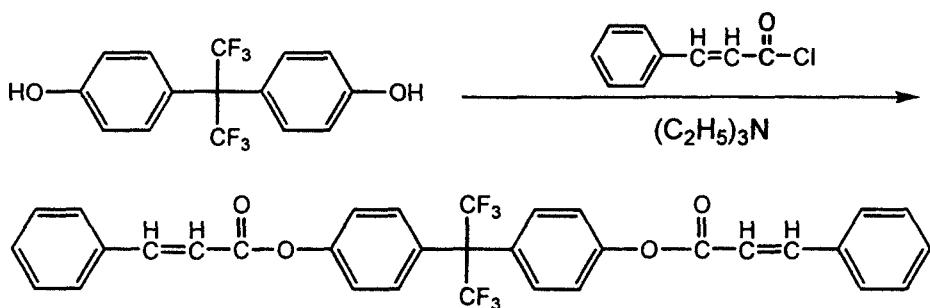


在常温下将六氟双酚 A 双肉桂酸酯溶解在四氢呋喃溶剂中，配成溶液。将溶液旋涂于基板上成膜，立即用紫外光照射基板上的薄膜，使单体分子双端发生[2+2]环加成聚合反应，所得聚合膜能够直接诱导液晶分子垂直排列。

为了更清楚地理解本发明，下面详述本发明的过程。

一、六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体的合成

合成的化学反应过程如下：



生成的六氟双酚 A 双肉桂酸酯在 1: 1 的乙醇和乙酸乙酯混合溶液中重结晶可得到高于 99% 的纯品。

二、配制六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶液

将过量六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体置于四氢呋喃溶剂中，经过超声振荡使其最大限度溶解，然后离心处理，取出澄清溶液，得到浓度为 5~10wt% 的六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶液。

三、涂膜

将上述六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶液旋涂在玻璃基板或 CaF₂ 等可以被润湿的基板

上，旋涂两次。基板表面形成均匀的单体膜。

四、光照

将六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体膜直接用紫外光照射 10~20 分钟，单体发生光交联反应而固化。紫外光源采用汞氙灯，297nm 处监测的光功率密度为 $1.2\sim10\text{mw}/\text{cm}^2$ 。

用以上方法可以在基板上制得液晶的垂直取向膜。

为检验取向膜的性能，将光照后的两块基板以取向膜为内侧、 $10\mu\text{m}$ 聚酰亚胺膜条为隔垫物对迭成液晶盒，注入液晶。首先检验是否为垂直取向，将液晶盒置于偏光显微镜下观察。在正交偏光条件下，旋转液晶盒，视场始终为暗态，这是液晶垂直取向排列的必然现象；然后在锥光偏光显微镜下观察，可以看到如图 1 所示的黑十字图像，这是液晶垂直取向的光学特征。再检验取向膜的热稳定性，首先将取向膜热处理，做成液晶盒观察液晶分子倾角的变化，需要说明的是在不加电压条件下的分子倾角术语上称预倾角。如图 2 所示，温度从 60°C 直至增加到 120°C ，液晶分子的预倾角几乎不变化，说明取向膜的热稳定性很好。

本发明在制备过程避免了高温热处理，大大简化了传统制备液晶垂直取向膜的工艺。与传统的制备液晶垂直取向膜的方法相比，工艺简单，是制备液晶垂直取向膜的新方法。

附图说明

图 1 在锥光偏光显微镜下观察到的黑十字图象；

图 2 在不同热处理温度下液晶预倾角的变化曲线，横坐标为垂直取向膜的热处理温度，单位为摄氏温度，纵坐标为液晶分子的预倾角，单位为度。

具体实施方式

1) 六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体的合成

取六氟取代双酚 A（美国 Aldrich Co.）3.31g 溶于 40mL 无水四氢呋喃（天津天泰化学品公司，进口分装）中，并将其置于 100mL 三口瓶中。再取三乙胺（沈阳市东兴化工厂）2.76mL，直接加入到三口瓶中。

取肉桂酰氯（美国 Aldrich Co.）4.1g 溶于 10mL 无水四氢呋喃，然后置于 50mL 的滴液漏斗中。

在冰水冷却下，把肉桂酰氯的溶液缓缓滴加到三口瓶中，同时开启自动搅拌器搅拌，有大量白色不溶物生成。滴加完成后，继续搅动 30 分钟。

滤出不溶物，得无色透明溶液。

将无色透明溶液倾入大量冷水中，析出白色物质，即为六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体，产率为 85%。

在 1: 1 的乙醇和乙酸乙酯混合溶液中重结晶得到高于 99% 的纯品。

2) 配制六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶液

将过量六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体置于四氢呋喃溶剂中，经过超声振荡使其最大限度溶解，然后离心处理，取出澄清溶液，得到浓度为 5wt% 的六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶液。

3) 涂膜

将得到的六氟双酚 A 双肉桂酸酯单体溶液旋涂于玻璃基板上，旋涂两遍。旋涂速度和时间设为：V=1500rpm, t=10 秒；

4) 光照

光源采用 300W 梅溴灯，297nm 波长处的光功率密度为 1.2mw/cm²。

将涂膜基板立即用 300W 梅溴灯，在 297nm 紫外光下垂直照射 10 分钟，固化后的取向膜不溶于溶剂，说明已形成聚合膜。

用下述方法检测六氟双酚 A 双肉桂酸酯的取向效果。

将光照后的两块基板以取向膜为内侧，10 μm 聚酰亚胺膜条为隔垫物做成液晶盒。TEB30A 向列相液晶（石家庄实力克公司产）在清亮点 62℃ 注入液晶盒。自然降至室温，获得液晶盒检测样品。

在正交偏光显微镜下观察，旋转液晶盒，视场始终为暗态。在锥光偏光显微镜下观察到如图 1 所示的黑十字图象，表明所制备的六氟双酚 A 双肉桂酸酯取向膜能够诱导液晶均匀地垂直排列。

将附有取向膜的基板分别在不同温度下加热半小时，再自然冷却至室温，做成一系列温度处理后的液晶盒。分别注入液晶，观测液晶预倾角的变化。如图 2 所示，加热直至 120℃，液晶的预倾角仍接近 90°，说明本发明制备的液晶垂直取向膜具有很好的热稳定性。



图 1

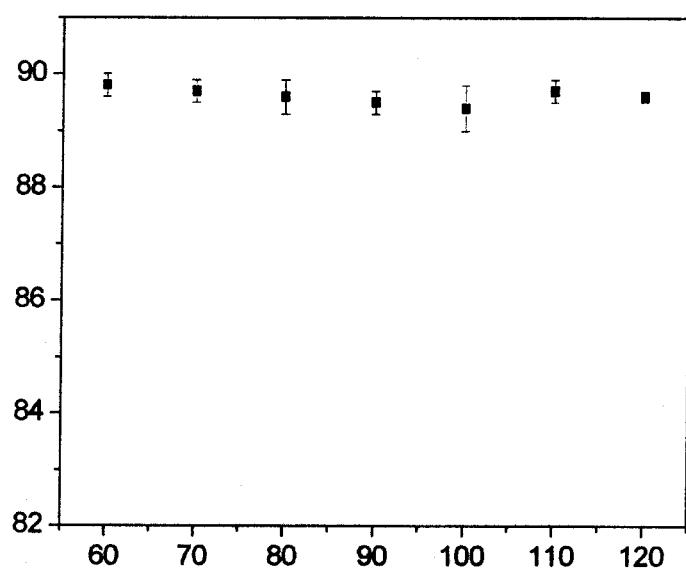


图 2