

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02F 1/1337

G02F 1/139



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010627.1

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1641448A

[22] 申请日 2004.1.10

[21] 申请号 200410010627.1

[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 彭增辉 于 涛 刘永刚
胡立发

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种分子自组装增强的光控取向膜制备方法

[57] 摘要

本发明属于光电子材料技术领域，涉及分子自组装增强的光控取向膜的制备方法。本发明使用羟基取代的香豆素光敏基团的丁二酸单酯(SCE)，在二环己基碳二亚胺(DCC)脱水剂作用下发生酰胺化反应，使 SCE 在胺基化的玻璃或石英基板上形成有序自组装单层膜。用线性偏振紫外光(LPUV)照射光敏性自组装膜，与偏振方向平行的香豆素基团发生 [2+2] 周环反应，形成特定指向的刚性棒排列分布，导致薄膜表面张力各向异性，可以诱导向列相液晶稳定均一地取向。本发明的效果是在石英或玻璃基板上制得硅氧键连接的取向膜，强度非常高，同时由于自组装的高有序性，取向膜的定向光反应密度高，可以解决目前光控取向技术中的稳定性问题。

1、一种分子自组装增强的光控取向膜制备方法，其特征是使用羟基取代的香豆素光敏基团的丁二酸单酯 SCE，在二环己基碳二亚胺 DCC 作用下脱水发生酰胺化反应，使 SCE 在胺基化的石英或玻璃基板上形成有序自组装单层膜；用线性偏振紫外光 LPUV 照射光敏性自组装膜，与偏振方向平行的香豆素基团发生 [2+2] 周环反应，形成特定指向的刚性棒排列分布，导致薄膜表面张力各向异性，形成液晶的光控取向膜。

2、根据权利要求 1 所述的一种分子自组装增强的光控取向膜制备方法，其特征是包括如下过程：

- 1) 合成羟基取代的香豆素光敏基团的丁二酸单酯 SCE 单体；
- 2) 配制分子自组装溶液；
- 3) 处理基板；
- 4) 分子自组装成膜；
- 5) 光控取向膜的制备。

3、根据权利要求 2 所述的分子自组装增强的光控取向膜制备方法，其特征是用无水四氢呋喃为溶剂，配成含有 1mg/mL~2mg/mL SCE 和 3mg/mL~5mg/mL DCC 的混合溶液，以二甲苯为溶剂配制浓度为 8wt%~12wt% 的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷溶液，作为分子自组装溶液；石英或玻璃基板在 piranha 溶液中加热煮沸至无气泡溢出，piranha 溶液为按体积比 30% H₂O₂:98% H₂SO₄= 3:7；将石英或玻璃基板置于所配制的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷的溶液之上，溶液煮沸，使 3-氨丙基-三乙氧基硅烷蒸发到石英或玻璃基板上，蒸发时间 1~3 小时，使基板表面胺基化；再将基板浸入所配制的 SCE 和 DCC 的四氢呋喃混合溶液中，保持 10~15 小时，使基板表面形成含有香豆素光敏基团的自组装单层膜；将自组装单层膜直接用线性偏振紫外光照射，使单体发生定向光交联反应而形成光控取向膜。

4、根据权利要求 3 所述的分子自组装增强的光控取向膜制备方法，其特征是石英或玻璃基板在 piranha 溶液中加热煮沸后，超纯水清洗，110℃烘干 1 小时；石英或玻璃基板表面胺基化后，用甲苯，THF 和超纯水中依次超声 1 分钟清洗，基板表面形成含有香豆素基团的自组装单层膜后，分别用 THF、超纯水超声清洗 1~3 分钟，高纯氮气吹干；自组装单层膜用线性偏振紫外光照射，紫外光源采用汞氙灯，光源在 297nm 处的线性偏振光功率密度为 0.5~5mw/cm²。

5、根据权利要求 4 所述的分子自组装增强的光控取向膜制备方法，其特征是自组装单

层膜用线性偏振紫外光照射 5~30 分钟。

6、根据权利要求 1 所述的分子自组装增强的光控取向膜制备方法，其特征是使用 7-羟基香豆素光敏基团的丁二酸单酯 SCE，在二环己基碳二亚胺 DCC 作用下脱水发生酰胺化反应，使 SCE 在胺基化的石英或玻璃基板上形成有序自组装单层膜；用线性偏振紫外光 LPUV 照射光敏性自组装膜，与偏振方向平行的香豆素基团发生[2+2]周环反应，形成特定指向的刚性棒排列分布，导致薄膜表面张力各向异性，形成液晶的光控取向膜。

一种分子自组装增强的光控取向膜制备方法

技术领域

本发明属于光电子材料技术领域，涉及液晶器件制备过程中取向技术，具体地说是一种分子自组装增强的光控取向膜的制备方法。

背景技术

液晶显示器具有能耗低、易于平板化、无闪烁和环保等方面的优势，因此在下一代显示器中会占有非常重要的地位。液晶显示器中的关键技术之一就是液晶的表面取向技术，它直接决定着显示器件内部液晶分子的排列好坏，是影响器件对比度、驱动电压、响应速度等性能参数的重要因素。现在工业上大多使用摩擦取向法来实现器件内液晶分子的取向，但摩擦会产生静电和尘埃，这些对于显示器的半导体工艺极其不利，所以人们一直在寻求更加理想的液晶取向方法。

1991年 Gibbons W. M. 等提出光控取向的液晶取向方法，他利用偏振紫外光照射具有 E/Z 异构基团的侧链型高分子膜，使与偏振光电矢量匹配的 E/Z 活性侧链发生光异构转换，从而使液晶在两个排列状态之间切换。1996年 Schadt M. 等利用偏振光照射侧链含有香豆素基团的高分子膜制成取向膜，并通过掩膜技术进行微小区域的取向控制制成多畴显示器件，不仅克服了摩擦取向法的静电和尘埃问题，而且拓宽了液晶显示器的视角。

在光控取向研究中，人们对成膜方式、预聚物材料进行了系统研究。常用的成膜方式是匀胶机甩膜，另外还有 LB 膜等方法。对于预聚物材料，由于成膜稳定性的需要多为高分子材料，但在进行偏振光反应时光敏基团受到高分子主链的空间位阻，反应程度低，取向效果和取向的长期稳定性不理想。中国专利公报公开了“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）和“一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法”（CN 1367404A），主要针对上述问题采取一些技术措施，克服取向效果和稳定性缺陷。这两项技术利用两端带有光敏性基团的单体直接成膜，为解决光交联效率问题提供了途径。但这些小分子单体涂膜后，仍存在着光交联链段不够长，稳定性不够理想，即空间位阻没有根本解决的问题。

从根本上解决空间位阻问题，光敏单体的自组装应该是一个好方法。自组装单层膜中的分子大致有序排列，可将光敏基团设计在两分子的对接处，使其发生高效率定向光聚合

反应。

发明内容

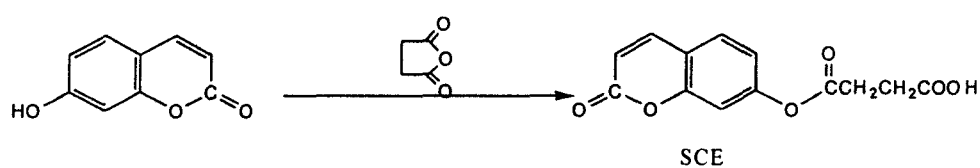
本发明采用羟基取代的香豆素光敏基团的 SCE 在胺基化的石英或玻璃表面通过脱水剂二环己基碳二亚胺 DCC 发生酰胺化反应，在基板表面形成光敏性自组装单层膜，然后将薄膜用 LPUV 照射，香豆素基团沿着光偏振方向发生定向聚合反应，目的是提供一种分子自组装增强的光控取向膜制备方法，得到取向度高、稳定性好的液晶的光控取向膜。

含有香豆素基团的 SCE 具有很好的光敏性，紫外光照下可以发生[2+2]周环反应。二环己基碳二亚胺是一种强力脱水剂，常温下可以脱水推动酰胺化反应的进行。利用香豆素和二环己基碳二亚胺这两种物质的混合溶液浸泡胺基化的石英或玻璃基板，可以使 SCE 在基板表面通过脱水剂 DCC 发生酰胺化反应，在基板表面形成含有光敏基团的自组装单层膜。然后将薄膜用 LPUV 照射一定时间，香豆素基团沿光偏振方向发生[2+2]环加成反应，得到具有表面张力各向异性的薄膜，即为液晶的光控取向膜。

为了更清楚地理解本发明，下面详述一种单体分子自组装增强的光控取向膜制备过程：

一、合成羟基取代的香豆素光敏基团的丁二酸单酯 SCE 单体

以超纯无水 THF 为溶剂，配制 20mL 浓度为 0.03wt%~0.05wt%的羟基取代的香豆素溶液。加入 2~3 滴吡啶催化剂。再以同样的 THF 为溶剂配制与羟基取代的香豆素等摩尔量的丁二酸酐溶液 10mL，浓度为 0.05wt%~0.06wt%的范围，逐滴加入到香豆素溶液中。70℃回流 6 小时使其充分反应，合成反应如下：



然后将反应液倾入 100mL 冰水中，析出白色固体，过滤得白色固体产物，SCE 单体产率 50%，熔点 235℃。用 FT-IR 红外光谱仪 (FTS3000, 美国 Bio-Rad 公司) 检测所获得的固体粉末吸收谱，方法是与 KBr 混合研磨，观察到如下吸收峰：1140 cm^{-1} (C-O, ν), 1240 cm^{-1} (ring-O, ν), 1414 cm^{-1} (>CH₂, δ_{as}), 1513 cm^{-1} (ring, ν), 1604 cm^{-1} (C=C, ν_{s}) 1681 cm^{-1} (C=O, ν_{as}), 2924 cm^{-1} (>CH₂, ν_{as})。证明 SCE 单体生成。

二、配制分子自组装溶液

溶剂为无水四氢呋喃，配成含有 1mg/mL~2mg/mL SCE 和 3mg/mL~5mg/mL DCC 的混合

溶液。再以二甲苯为溶剂配制浓度为 8wt%~12wt% 的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷溶液。

三、基板的处理

石英或玻璃基板在 piranha 溶液中加热煮沸至无气泡溢出，超纯水清洗，110℃烘干 1 小时。所述的 piranha 溶液为按体积比 30% H₂O₂:98% H₂SO₄= 3:7。

四、分子自组装成膜

将石英或玻璃基板置于所配制的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷的溶液之上，溶液煮沸，使 3-氨丙基-三乙氧基硅烷蒸发到石英或玻璃基板上，蒸发时间 1~3 小时，使基板表面通过自组装引进大量胺基。再于甲苯，THF 和超纯水中依次超声 1 分钟清洗后，将基板浸入所配制的 SCE 和 DCC 的四氢呋喃混合溶液中，保持 10~15 小时，使基板表面形成含有香豆素基团的自组装单层膜。分别用 THF、超纯水超声清洗 1~3 分钟，高纯氮气吹干。

五、光控取向膜的制备

将自组装单层膜直接用线性偏振紫外光照射，单体发生定向光交联反应而固化形成光控取向膜。紫外光源采用汞氙灯，光源在 297nm 处监测的线性偏振光功率密度为 0.5~5mw/cm²。线性偏振紫外光照射 5~30 分钟。

用以上方法可以在石英或玻璃基板上制得硅氧键连接的取向膜，强度非常高，同时由于自组装的高有序性，取向膜的定向光反应密度高，可以解决目前光控取向技术中的稳定性问题。

为检验取向膜的取向效果，使用 2 片带有取向膜的基板制成液晶盒，注入液晶。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，出现暗、亮交替的 4 个视场，说明液晶被诱导取向排列。图 1 所示为正交偏光显微镜下的暗视场和亮视场，图中明显的瑕疵，是由于合成产物不纯造成。

图 2 是液晶盒旋转时所监测的亮度、即透过率变化曲线，由此算出对比度为 40，说明液晶的排列已达到摩擦取向工艺显示器中的排列程度。

附图说明

图 1 正交偏光显微镜下观察到的(a)暗态（放大 50 倍），(b)亮态（放大 50 倍）。

图 2 正交偏光显微镜下的明暗度变化曲线，横坐标为液晶盒转动角度，单位为度，纵坐标为相对透过率。

具体实施方式

1) 合成 7-羟基香豆素光敏基团的丁二酸单酯 SCE 单体：取 7-羟基香豆素 0.80g，加入 20mL 超纯无水 THF 溶剂中溶解，配成 0.04wt%浓度的溶液，再加入 2~3 滴吡啶催化剂。

取 0.54g 丁二酸酐溶于 10mL 超纯无水 THF 溶剂，配成 0.054wt%浓度的溶液，逐滴加入到所配制的 7-羟基香豆素溶液中，然后 70℃回流 6 小时，使其充分反应。将反应液倾入 100mL 冰水中，析出白色固体，即为含有 7-羟基香豆素光敏基团的丁二酸单酯 SCE 单体，过滤出产物。

2) 配制含有 SCE 和 DCC 的四氢呋喃混合溶液：取自合成的 SCE10mg，DCC40mg，四氢呋喃溶剂 10mL，配成 SCE 浓度为 1mg/mL、DCC 浓度为 4mg/mL 的混合溶液。

3) 配制浓度为 10wt%的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷的二甲苯溶液 8mL。

4) 配制 piranha 溶液 500mL；体积比 30% H₂O₂：98% H₂SO₄= 3：7。

5) 清洗石英基板：两片 2 cm×2.5 cm 尺寸的石英基板在 piranha 溶液中加热煮沸至无气泡溢出，超纯水清洗，110℃烘干 1 小时。

6) 在石英基板表面引进大量胺基：将石英基板置于配制的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷的二甲苯溶液之上，溶液煮沸，使 3-氨丙基-三乙氧基硅烷蒸发到石英基板上，蒸发时间 2 小时，使石英基板表面引进大量胺基；再于甲苯，THF 和超纯水中依次超声 1 分钟清洗。

7) 分子自组装含有香豆素基团的单层膜：将石英基片浸入含有 1mg/mL SCE 和 4mg/mL DCC 的四氢呋喃混合溶液中，保持 12 小时取出，使石英基板表面形成含有香豆素基团的自组装单层膜，分别用 THF、水各超声清洗三次，每次 1 分钟，高纯氮气吹干。

8) 制备光控取向膜：对自组装单层膜进行 LPUV 照射，光源采用 300W 汞氙灯，297nm 处监测的线性偏振光功率密度为 1.5mw/cm²，垂直光照 20 分钟。

9) 检测光控自组装膜的取向效果：将光照后的两块基板以取向膜为内侧、以光偏振方向为基准反平行对迭、10 微米厚聚酰亚胺膜条为隔垫物制成液晶盒。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，可以看到液晶盒每旋转 45° 视场中交替出现鲜明的亮场和暗场，如图 1 所示，说明液晶被诱导排列。图中明显的瑕疵，是由于合成产物不纯造成。图 2 是液晶盒旋转时所监测的亮度、即透过率变化曲线，由此算出对比度为 40，说明液晶的排列已达到摩擦取向工艺显示器中的排列程度。如果对合成产物进行提纯的话，取向效果会进一步提高。



图 1

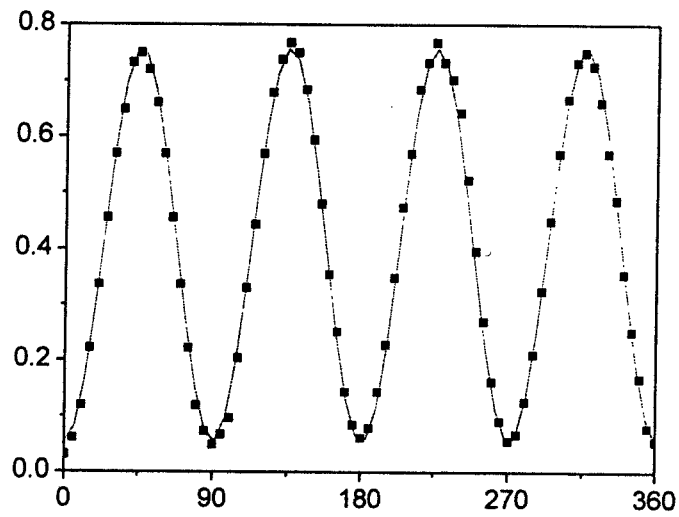


图 2