

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138819.6

[43]公开日 2002年9月4日

[11]公开号 CN 1367404A

[22]申请日 2001.12.14 [21]申请号 01138819.6  
 [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 130022 吉林省长春市人民大街140号  
 [72]发明人 宣丽 于涛 彭增辉 张春华

[74]专利代理机构 长春科字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5页 附图页数0页

[54]发明名称 一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法

[57]摘要

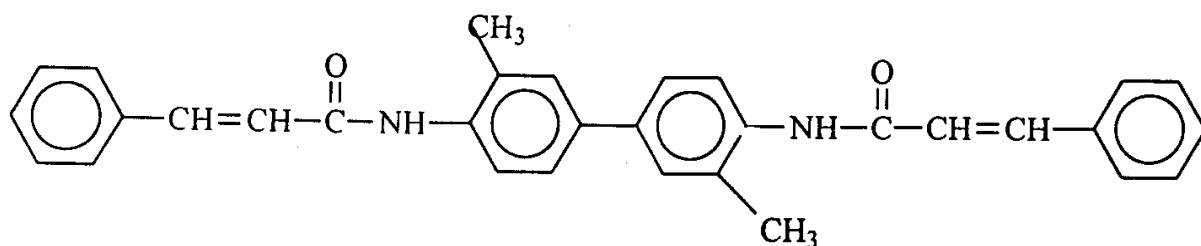
本发明涉及液晶器件的取向膜制备方法,是一种采用分子双端光敏的3,3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺单体进行直链状光聚合,形成诱导液晶分子定向排列的取向膜。本发明选择了具有很好的光敏性和棒状分子结构的单体材料,通过加入适当比例的光敏剂、粘度调节剂和交联剂制得光敏性取向剂胶体溶液。将取向剂胶体溶液旋涂于基板上形成薄膜,用偏振紫外光照射薄膜表面,使单体发生直链状聚合,形成优质的液晶分子取向膜。本发明在聚合反应中,空间位阻大大减小,增加了反应效率,产生很好的取向性。

ISSN 1008-4274

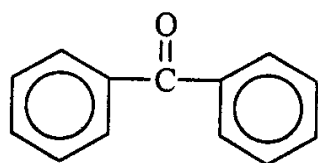
## 权 利 要 求 书

1、一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是选择具有很好的光敏性和棒状分子结构的 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺单体材料作为预聚物，加入光反应敏化剂，加入能够增加取向膜稳定性的光交联剂和提高成膜能力的粘度调节剂，在室温下溶于极性和非极性混合溶剂中，配成预聚物胶体溶液；将预聚物胶体溶液旋涂于基板上成膜，在加热基板的情况下，立即用线性偏振紫外光照射基板上的薄膜，使小分子单体发生直链聚合，形成液晶取向膜。

2、根据权利要求 1 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺单体具有刚性较强的联苯结构，分子两端具有很强的光敏性碳碳双键，结构为：



所使用的光反应敏化剂为二苯甲酮，结构为



3、根据权利要求 2 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制

备方法，其特征是光交联剂为二乙基丙三醇三丙烯酸酯，粘度调节剂为光敏性聚酰胺酸，极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮，非极性溶剂为 ACT-609。

4、根据权利要求 3 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是极性溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮和非极性溶剂为 ACT-609 的比例是 1: 1。

5、根据权利要求 4 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是预聚物胶体溶液浓度为 10-15wt%。

6、根据权利要求 5 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是加入光反应敏化剂二苯甲酮的量为 1-2wt%，光交联剂量为 0.5-1.0wt%，粘度调节剂量为 0.8-1.2wt%。

7、根据权利要求 6 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是预聚物胶体溶液中，组分的重量比为，单体：光反应敏化剂：光交联剂：粘度调节剂= (10-15): 1: 0.5: 0.5。

8、根据权利要求 1 或 7 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是线性偏振紫外光波长为 297nm，光功率密度在 297nm 处为 10-20mw/cm<sup>2</sup>，照射时间为 5-30 分。

9、根据权利要求 1 或 8 所述的一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法，其特征是在光照的同时加热温度为 60℃-70℃。



# 说 明 书

## 一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法

### 技术领域

本发明属于液晶器件制备技术领域，涉及液晶显示器光控取向膜材料的选择合成、涂膜和光照的制备过程。本发明选择了两端带有光敏性碳碳双键、尺寸与液晶分子相近的刚性棒状单体 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺为预聚物材料，经过线偏振紫外光照射，单体发生直链状聚合，形成了能够诱导液晶分子均匀排列的取向膜。

### 背景技术

液晶显示器以其平板化、重量轻、易于携带、画面无闪烁等优点在当今显示器中占有重要地位。但液晶显示器的缺点是视角偏窄，为了解决这个问题，提出了在一个像素中制作取向对称的四畴模式，目前已在实验室中研制出视角为 120° 的四畴样机。但要做宽视角的四畴显示器，必须能够控制微小区域上的液晶取向，而传统的用绒布轮摩擦高分子膜表面形成取向膜的方法，只能得到大面积均一化取向的显示器件，无法进行多畴取向控制。光控取向可实施掩膜技术进行微小区域的取向控制，是制作多畴器件的有效方法，另外传统的摩擦取向过程易引进灰尘和静电荷，对驱动液晶的薄膜晶体管（TFT）阵列造成击穿，导致成品率下降。可以说接触性的摩擦技术与 TFT-LCD 生产工艺是不相匹配的。因此发展光控取向技术，取代传统的摩擦取向工艺，已成为液晶高技术产业的迫切需求。此外，传统使用的聚酰亚胺取向膜需要约 200℃ 的高温热处理来得到稳定的亚胺化结

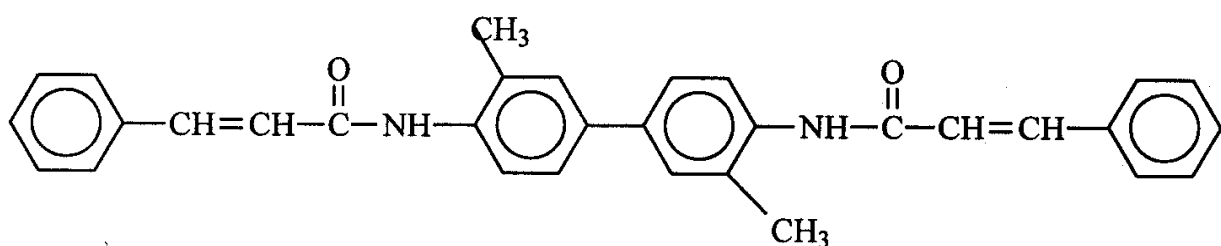
构，这样高的温度同样会对半导体集成电路造成伤害。

光控取向的思想最早提出于 1991 年，到 1996 年 M.Schadt 在定向光交联方面发现新的切入点。目前液晶光控取向的研究仍然是瞩目关注的热点，各国研究人员正致力于光控取向材料的探索研究，对肉桂酸、香豆素及其衍生物，还有光敏聚酰胺酸等都进行了系统的研究。但这些材料都是具有几百个单元的大分子预聚物，普遍存在光交联点少、空间位阻大、反应效率低、光照时间长的缺点。

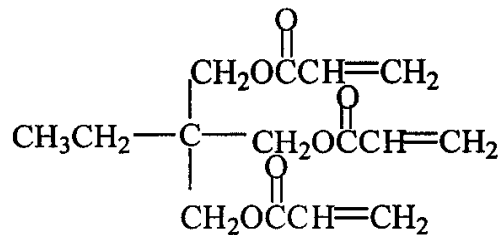
### 发明内容

为了克服现有技术中光控取向存在的光交联点少，空间位阻大，反应效率低，光照时间长的缺点，本发明选择分子两端带有光敏性碳碳双键的棒状单体材料作为预聚物，目的是提供一种高反应效率的光控取向膜的制备方法。

本发明选择两端带有光敏性碳碳双键、尺寸与液晶分子相近的刚性棒状单体，3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺预聚物，分子结构式为：



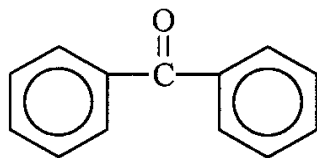
对于小分子预聚物来说，由于空间位阻的降低，光聚合后的取向度较容易高于大分子的光交联效果，但容易出现稳定性差的问题，为了克服上述缺点，本发明加入能向四面延伸形成网状结构的光交联剂，以增强膜的稳定性，加入的光交联剂可以是二乙基丙三醇三丙烯酸酯，其分子式为：



加入的量为 1-2wt%。

小分子预聚物取向剂粘度相对较低，成膜能力相对较弱。为了增加预聚物的成膜能力，本发明在预聚物中，加入少量的粘度调节剂，弥补小分子预聚物取向剂粘度相对较低的不足。本发明选择的是光敏性聚酰胺酸。加入光敏性聚酰胺酸的量选择在 0.8-1.2wt% 效果最好。

为了使这种小分子单体实现很好的光取向聚合需要加入光反应敏化剂。本发明可以选用二苯甲酮作为光反应敏化剂，其结构为：



本发明需要将 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺单体、交联剂、粘度调节剂和光反应敏化剂配成溶液。上述单体的溶解度低，为增加溶解度，选用极性溶剂，本发明的一种极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮。为了减少大分子粘度调节剂的掺入量，又不降低旋涂时的成膜能力。本发明可以采用 JSR 生产的粘性较好的 ACT-609 溶剂。但 ACT-609 是非极性溶剂，因此以 1:1 的比例与极性溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮混合，会使单体的溶解度提高。实验确认 ACT-609 在 60℃，2 分钟即可挥发干净。本发明光照时须加热至 60-80℃，时间 5-15 分钟，所以 ACT-609 溶剂不会产生负面影响。

下面详述光控取向膜的制备过程：

(一) 合成预聚物单体 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺

(二) 在室温下配制预聚物胶体溶液

1、把 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺单体溶解在极性和非极性混合溶剂中，如 N-甲基-2-吡咯烷酮和 ACT-609 的 1: 1 混合液中，配成单体浓度为 10-15wt%预聚物胶体溶液。

2、加入光反应敏化剂。本发明一个具体光反应敏化剂为二苯甲酮，加入量为 1-2wt%。

3、加入光交联剂。本发明一个具体光交联剂为二乙基丙三醇三丙烯酸酯，加入量为 0.5-1.0wt%。

4、加入粘度调节剂。本发明一个具体粘度调节剂为光敏性聚酰胺酸，加入量约 0.8-1.2wt%。

(三) 将配制好的胶体溶液旋涂在基板上成膜。

(四) 立即用线性偏振紫外光照射薄膜，使单体进行直链光聚合反应。光源在 297nm 处的线性偏振光功率密度为 10-20mw/cm<sup>2</sup>，照射时间为 5-15 分钟，同时基板加热到 60-80℃。

本发明用光敏性较好的棒状单体作为预聚物，这种单体两端带有光敏性的碳碳双键，在线性偏振紫外光作用下分子双端都可参加反应，空间位阻比现有技术中所用的大分子预聚物大大地减小，增加了直链状光聚合反应效率。分子中具有刚性较强的联苯结构，线性光聚合后产生很好的取向性。在预聚物溶液中加入光交联剂提高取向膜的稳定性。加入粘度调节剂，便于增强取向剂的成膜能力。

## 具体实施方式

在 1: 1 的 N-甲基-2-吡咯烷和 ACT-609 混合溶剂中加入 3, 3'-二甲基-4,4'-联苯双肉桂酰胺单体, 其浓度为 10wt%。加入光反应敏化剂二苯甲酮, 光交联剂二乙基丙三醇三丙烯酸酯, 粘度调节剂光敏性聚酰胺酸, 配成预聚物胶体溶液。所配的胶体溶液的组分重量比为, 单体: 光反应敏化剂: 光交联剂: 粘度调节剂= (10-15): 1: 0.5: 0.5。

溶液混合均匀后, 旋涂在基板上, 旋涂两次。每次旋涂又分为两个速度阶段, 第一阶段旋转速度为  $V_1=300\text{rps}$ , 时间为 5 秒, 第二阶段旋转速度为  $V_2=2000\text{rps}$ , 时间为 10 秒。

光源采用 300W 汞氙灯, 297nm 处光功率密度为  $10\text{mw}/\text{cm}^2$ , 垂直光照 15 分钟。将光照后的两块基板以光偏振方向为基准作成反平行液晶盒。液晶可以选择石家庄实力克公司生产的 TEB30A, 在液晶清亮点  $62^\circ\text{C}$  注入到上述反平行液晶盒内。自然降至室温, 可获得液晶分子的平面平行排列。在偏光显微镜下观察, 可以看到液晶盒每旋转  $45^\circ$ , 视场中交替出现鲜明的明场和暗场。