

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

C09K 19/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98811908.0

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1318903C

[22] 申请日 1998.10.8 [21] 申请号 98811908.0

[30] 优先权

[32] 1997.10.8 [33] GB [31] 9721214.6

[32] 1997.10.8 [33] GB [31] 9721229.4

[32] 1997.10.8 [33] GB [31] 9721215.3

[32] 1997.10.8 [33] GB [31] 9721256.7

[86] 国际申请 PCT/GB1998/003011 1998.10.8

[87] 国际公布 WO1999/018474 英 1999.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.7

[73] 专利权人 惠普公司

地址 美国加利福尼亚州

共同专利权人 英国国防部

[72] 发明人 G·P·布赖安-布朗 V·C·惠

J·C·琼斯 I·C·萨格

E·L·伍德

[56] 参考文献

GB286466A 1995.8.16

US5040876A 1991.8.20

审查员 钟焱鑫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 周慧敏

权利要求书 5 页 说明书 37 页 附图 10 页

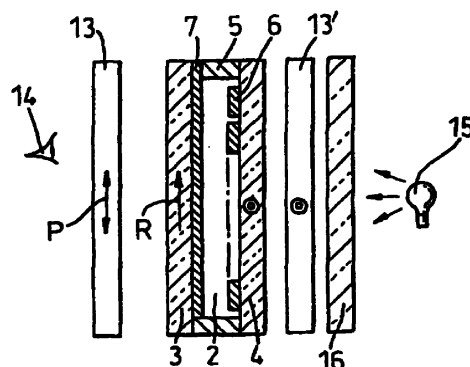
[54] 发明名称

液晶装置和制造液晶装置的方法

[57] 摘要

两个池壁之间充填液晶材料而形成的液晶装置，两壁上载有电极，且一个或两个壁经处理过，使之给液晶材料分子定向。大多数定向处理都给出与其相接触的液晶分子天顶角和水平方位角固定能很强的定向和表面预倾角。本发明通过使池壁上或接近池壁处的液晶分子运动，而降低了水平方位角、天顶角或平移固定能中的至少一种，以改善切换特性和光学性能。由散布在表面上或加入到液晶材料中的低聚体或短链聚合物可以使固定能降低。低聚体或短链聚合物的尺寸要足够小，使之不会与液晶材料产生明显的相分离。该聚合物层在装置中使用的液晶材料中有不完全溶解特性，具有与基底表面的物理亲和力，而在聚合物/液晶界面有基本上液体状表面。可以通过液晶流体中呈溶液状的活性低分子材料发生聚合反应而形成该聚合物。然后

将得到的聚合物配成液晶中的溶液或分散液充填到池中，从而使该聚合物涂布在基底表面上。



1. 一种液晶装置，其中包括：两个彼此隔开的池壁之间充填有液晶材料层，所述池壁带有电极结构且至少一个壁上定向处理过，其特征在于在一个或两个池壁上的表面定向中采取降低固定能的措施，该措施包括池壁上液晶材料中的低聚体或聚合物。

2. 如权利要求 1 的装置，其中降低固定能的措施是池壁上液晶材料中含有酯、硫醇和/或丙烯酸酯单体的低聚体。

3. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物在液晶材料中有不完全溶解性。

4. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物与池壁表面具有物理亲合性。

5. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物在聚合物和液晶材料界面上保留基本为液体状的表面

6. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物在液晶材料中基本上是非晶状的。

7. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物降低池壁上或接近池壁处液晶材料的有序参数。

8. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物改变池壁上或接近池壁处液晶材料的相。

9. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物玻璃化转变温度低于装置的操作温度范围。

10. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物是基本上线形的，或者含有分支点，有交联或没有交联。

11. 如权利要求 1 的装置，其中低聚体或聚合物的重复单元数为 4 ~ 1000。

12. 制造液晶装置的方法，包括如下步骤：提供含于两个隔开的池壁之间的液晶材料层，所述池壁载有电极结构且至少一个壁上进行过定向处理，其特征在于在一个或两个池壁上的表面定向中采取降低固定能的步骤，在池壁上液晶材料中提供低聚体或聚合物。

13. 如权利要求 12 的方法，其中通过液晶材料中呈溶液状的活性低分子材料进行聚合反应而形成低聚体或聚合物。

14. 如权利要求 12 的方法，通过液晶材料中呈溶液状的活性低分

子材料进行聚合反应而形成该低聚体或聚合物，然后将其引入池壁之间。

15. 如权利要求 12 的方法，其中在将其装入池壁之间后，再进行液晶材料中呈溶液状的活性低分子材料的聚合反应而形成该低聚体或聚合物。

16. 如权利要求 12 的方法，其中在惰性溶剂存在下，进行活性低分子材料的聚合反应形成该低聚体或聚合物，然后除去惰性溶剂，并将得到的聚合物溶解在液晶材料中，然后再将其引入池壁之间。

17. 一种能够从扭曲状态切换到非扭曲状态的扭曲向列型液晶装置，该装置包括充有向列型液晶材料层的两个池壁、两个池壁上用来加上穿过液晶层的电场的电极结构、用来为液晶分子提供定向方向并能使之穿过液晶层形成扭曲向列型结构而进行排列的表面定向、用来区分液晶材料的两个不同光学状态的措施，其特征在于在一个或两个池壁上的液晶定向中采用降低天顶角固定能的措施，该措施包括池壁上液晶材料中的低聚体或聚合物。

18. 如权利要求 17 的装置，其中用来降低天顶角固定能的措施是涂布在一个或两个池壁的内表面上，使其散布在该表面或加入到液晶材料中的低聚体。

19. 如权利要求 18 的装置，其中用来降低天顶角固定能的措施是加入到液晶材料中的低聚体。

20. 如权利要求 17 的装置，其中用来降低天顶角固定能的措施是 N65 或 MXM035。

21. 如权利要求 17 的装置，其中用来降低天顶角固定能的措施是含有酯、硫醇和/或丙烯酸酯类单体的材料。

22. 如权利要求 17 的装置，其中用来降低天顶角固定能的措施降低了池壁上或靠近池壁处液晶材料的有序参数。

23. 如权利要求 17 的装置，其中用来降低天顶角固定能的措施改变了池壁上或接近池壁处液晶材料的相。

24. 如权利要求 17 的装置，包括降低水平方位角固定能的措施。

25. 如权利要求 17 的装置，其中所述表面定向在两个池壁上提供预倾斜向列型定向。

26. 如权利要求 17 的装置，其中用摩擦过的聚合物、光有序化聚

合物或倾斜蒸发无机材料提供表面定向。

27. 如权利要求 17 的装置, 其中的表面定向层是具有非对称槽形截面的单格栅。

28. 如权利要求 17 的装置, 其中两个表面上的定向方向是基本上垂直的。

29. 如权利要求 17 的装置, 其中液晶指向矢贯穿池的整个厚度扭曲大约 90° 。

30. 如权利要求 17 的装置, 其中的液晶指向矢扭曲 180° 以上, 而 360° 以下。

31. 如权利要求 17 的装置, 其中向列型液晶材料含有少量 ($<5\%$) 手性掺杂材料。

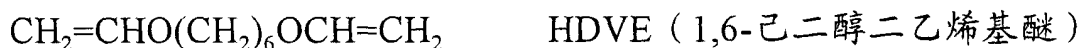
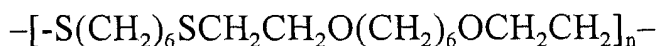
32. 能够切换到两个不同稳定状态的的双稳向列型液晶装置, 它包括充有向列型液晶材料层的两个池壁、两个壁上的电极、一个或两个池壁上给具有一定表面预倾角的液晶分子提供两个定向方向的表面定向措施、液晶材料切换状态之间的区分措施, 其特征在于一个或两个池壁上的表面定向中采取降低非弹性水平方位记忆固定能的措施, 该措施包括池壁上液晶材料中的低聚体或聚合物。

33. 如权利要求 32 的装置, 还包括降低天顶角固定能的措施。

34. 如权利要求 32 的装置, 其中用来降低固定能的措施是散布在表面上或加入到液晶材料中的低聚体或聚合物。

35. 如权利要求 34 的装置, 其中的低聚体是选自以下化合物的材料:

Norland N65



36. 如权利要求 34 的装置, 其中液晶材料中的低聚体量最多为 10% (重量)。

37. 如权利要求 34 的装置, 其中链长 (n) 短于 100 个重复单元。

38. 如权利要求 34 的装置, 其中选定低聚体的各种参数: 种类、

浓度、链长，使之能降低池壁上或接近池壁处液晶的有序参数。

39. 如权利要求 34 的装置，其中选定低聚体的各种参数：种类、浓度、链长使之能改变池壁上或接近池壁处液晶材料的相。

40. 如权利要求 34 的装置，其中低聚体是加入到池壁间以前经过预固化的材料。

41. 如权利要求 34 的装置，其中低聚体是加入到池壁间以后预固化的材料。

42. 如权利要求 32 的装置，其中由双格栅表面提供表面定向。

43. 近晶型液晶装置，包括两壁之间含有近晶型液晶材料层的液晶池，所述两壁载有电极且表面经过处理，给出液晶分子定向和表面倾斜，其特征在于降低一个或两个壁上表面定向固定能的措施，该措施包括池壁上液晶材料中的低聚体或聚合物。

44. 如权利要求 43 的装置，其中降低能量的措施是池壁处液晶材料中的含酯、硫醇和/或丙烯酸酯类单体的低聚体。

45. 如权利要求 43 的装置，其中的低聚体或聚合物在液晶材料中有不完全溶解性。

46. 如权利要求 43 的装置，其中的低聚体或聚合物对池壁表面具有物理亲和力。

47. 如权利要求 43 的装置，其中低聚体或聚合物在聚合物和液晶材料界面处维持基本液体状的表面。

48. 如权利要求 43 的装置，其中低聚体或聚合物在液晶材料中基本上是非晶状的。

49. 如权利要求 43 的装置，其中低聚体或聚合物降低池壁上或接近池壁处液晶材料的有序参数。

50. 如权利要求 43 的装置，其中低聚体或聚合物改变池壁上或接近池壁处液晶材料的相。

51. 如权利要求 43 的装置，其中液晶材料是手性近晶型液晶材料，两个池壁上的定向方向是基本上平行的，而且该装置是双稳装置。

52. 如权利要求 43 的装置，其中两个池壁上的定向方向是非平行的。

53. 如权利要求 43 的装置，其中的液晶材料是非手性近晶型液晶材料。

-
54. 如权利要求 43 的装置，其中由格栅表面提供定向。
 55. 如权利要求 43 的装置，其中由摩擦的聚合物表面提供定向。
 56. 如权利要求 43 的装置，其中一个池壁有定向处理，另一个池壁不具有水平方位定向方向，两个池壁都用降低固定能的措施进行处理。

液晶装置和制造液晶装置的方法

技术领域

本发明涉及液晶装置的定向。

背景技术

液晶装置一般包括包含在池壁或基底之间的液晶材料薄层。该壁上的透光电极结构使电场穿过该层，引起液晶分子的重排。

在先有技术中，许多不同模式的液晶装置是已知的，比如扭曲向列型装置、胆甾相变型装置、动态散射型装置、超级扭曲向列型装置和表面稳定化的铁电体装置等模式。众所周知，所有这些装置模式当中，其内壁上都要提供一个表面，它将控制紧靠该表面的液晶流体的定向。对于液晶装置的许多应用来说，认为这样的处理是必须的，以便使整个装置中液晶流体经定向具有特定的构形，和/或在该装置中提供一个没有明显光学缺陷的光学外貌。对于不同类型的液晶装置，下面更详细地叙述上述因素的特别重要性。

在本文中使用的术语“水平方位”（azimuth）或“水平方位的”用来定义基底表面的平面中分子（或指向矢（director） \mathbf{n} ）定向角的运动或能量。本文中使用的术语“天顶”（zenith）或“天顶的”用来定义与基底表面相垂直的平面中的分子定向角的运动或能量。

就向列和长间距胆甾材料在称之为扭曲向列液晶装置的装置中的使用而言，定向和与之相关的问题之间的联系如下所述。

为了提供有大量可寻址元件的显示器，一般要将电极制成一个池壁上成行的串连电极，而在另一个池壁上成列的串连电极。这一般就形成了寻址元素或象素的 x, y 矩阵，而对于扭曲向列型装置，一般用均方根（rms）寻址法进行寻址。

通过施加适当的电压将扭曲向列（TN）装置和相变装置置于“开”状态，并且当加上的电压下降到一个较低水平以下时，可使其转到“闭”状态，这就是说，这些装置是单稳态。对于扭曲向列型装置（如在美国专利 4,596,446 中所示，扭曲 90° 或 270° ），可以进行 rms 编址的元件数受到装置的透射率 ~ 电压曲线斜率的限制（这正如 Alt 和 Pleschko 在 IEEE Trans ED 第 ED21 卷，（1974）146 ~ 155 页中的叙述）。改善象素数目的一个方法是将与各个象素相邻的薄膜晶体管合并，这样的

显示器称之为有效矩阵显示器。

向列型装置的优点是其电压需求比较低,且有机械稳定性,而且有很宽的操作温度范围。这就能够制造小型的用电池提供电源的手提式显示器。另一种扭曲向列式装置是一种如 GB 9607854.8 中叙述的,在零电压时为非扭曲状态,而在较高电压下转到扭曲状态的装置,在本专利中将其称作 VCT 装置。

扭曲向列式装置的一个问题是,直至电压值增长到比阈电压高许多为止,一般白光显示的反差比仍然在一个低值上。这是因为,由于表面定向层所赋予的天顶角固定作用很强,使接近池壁的向列型材料在所加的电场中不能充分重新取向。该表面的这种缺少重新取向作用也导致 VCT 装置中有较高的操作电压。

至于已知作为双稳向列型液晶装置使用的向列型和长间距胆甾材料,定向和与之有关的问题如下所述。

如上所述,扭曲向列式和相变式液晶装置通过施加适当的电压而转到“开”状态,而当加上的电压降低到较低的电压水平以下时,让其转到“闭”状态,这就是说,这些装置是单稳型。向列型装置的优点是它们具有比较低的电压需求。有机械稳定性,而且具有较宽的操作温度范围。这种装置的缺点是其单稳开闭特性限制了可以多路寻址的线条数。

为大型显示器寻址的另一种方法是使用双稳液晶装置。铁电体式液晶显示器可以制造成使用近晶型液晶材料和进行适当的池壁表面定向处理的双稳装置。这种装置是表面稳定化的铁电体式液晶装置(SSFELCDs),这在下面的文献中都有叙述:如 L. J. Yu、H. S. Bak 和 M. M. Labes 等人在“物理综述通讯”(Phys. Rev. Lett.) 36, 7, 388 (1976); R. B. Meyer 在“分子晶体液晶”(Mol. Cryst. Liq. Cryst.) 40, 33 (1977); N. A. Clark 和 S. T. Lagerwall 在“应用物理通讯”(Appl. Phys. Lett.) 36, 11, (1980)。铁电体式装置的一个缺点是该材料需要比较高的切换电压。这样的高电压使用电池供电的手提式小型显示器特别昂贵。这样的装置还遇到其它一些问题,比如抗冲击能力差、温度范围有限和电诱发故障,如击穿等。

如果使用向列型材料可以得到双稳的切换特性,那么就可以制造出既具有上述技术优点,而又不出现其问题的显示器。

Durand 等人已经证明, 通过使用手性离子或挠性电耦合可以使向列型材料在两种定向状态之间切换: A.Charbi、R. Barberi、G. Durand 和 P. Martinot-Largard 在专利申请 No.WO 91/11747 (1991) 《双稳电手性控制的液晶光学装置》、G. Durand、R. Barberi、M. Giocondo、P. Martinot-Largarde 等人的专利申请 No. WO 92/00546 (1991) 《由挠性电效应控制的表面双稳定性的向列型液晶显示器》。

专利 US 4,333,708 叙述了一种多稳液晶装置, 其中的池壁的截面形状使其能够提供奇数点排列。这样的基底构形为指向矢定向提供了多稳构形, 因为必须移动旋错 (disclination) 使之在稳定构形之间切换。施加电场就实现了切换。

专利申请 No. WO 97/14990 (PCT-96/02463、GB 95 21106.6) 叙述了一种双稳向列型装置, 它对至少一个池壁进行了格栅 (grating) 表面处理, 使得向列液晶分子在相同的水平平面中采用两个预倾角中的任何一个。该池就可以在这两个状态之间进行电切换, 使之进行信息显示, 在除去电源后这些显示仍然可以继续存在。

在 GB 2,286,467-A 中叙述了另一种双稳向列装置。这种装置使用在至少一个池壁上精确形成的双格栅。当池电极上加上适当的电信号时, 比如在专利申请 No. WO 92/00546 中叙述的对挠电极化作用进行直流耦合时, 该双格栅使得液晶分子能够采用两种不同的角度定向。因为在两种展开状态中, 指向矢在该层平面中十分靠近, 指向矢和挠电元件之间的耦合可能很小, 某些情况下可能妨碍切换。

GB-2286467-A 的双稳向列型装置还有在铁电体装置中不存在的另外问题, 这就是须要切换分子的表面层, 以消除影象粘滞效应。表面层的切换一般需要高电压, 这即导致高电耗, 也导致对定制驱动线路的需求。

至于使用近晶型材料的装置, 定向和与之有关的问题之间的联系如下面所叙述。

基于近晶型液晶材料的装置有很多种, 这些材料包括:

A: 铁电体液晶 (一般表示为 SmC*)

这种物质的一个例子是双稳型, 通常称之为表面稳定化 FLC 装置 (SSFLC), 请参见 N. A. Clark 和 S. T. Lagerwall 在 “应用物理通讯” (Appl. Phys. Lett.), 36, 899 (1980) 中的叙述。此种装置中, 平面

定向的表面设置其优选定向方向为平行或反平行。该装置从叠加的近晶型 A 相冷却为书架式排列的近晶型层，这就是说该材料形成了与池壁垂直排列的微层，就象书架上的书一样。

早期文献中，该装置使用了一种未磨擦的聚合物表面定向处理，以保证液晶指向矢 n 占优势地与表面平面基本平行铺放（即 \perp 于 S ，属标准表面）。然后通过加热变为近晶 A 相并按所需方向剪切各层给出优选的方向。通过冷却层固定为 SmC^* 相。对于 $n \perp s$ 而言，表面能达最小，使得出现两个能量最小的状态，可以用适当的直流电场来进行选择。

Bradshaw 和 Raynes 意识到，对于这样的装置，改善的 SmA 定向，是由 SmA 之上加有手性向列 N^* 相达到的，其中对于表面力来说，间距足够长，在转变温度以上很宽的温度范围内，不会引起自发的螺旋状卷绕。他们还要求，该表面应该经常通过对聚酰亚胺或聚酰胺层进行平行或反平行摩擦预处理，来给出优选的方向，见 GB-2,210,469、USP-4,997,264、GB-2,209,610、USP-5,061,047 和 GB-2,210,468。

随后发现，当将书架式定向的 SmA 样品（这时层标准地平行于装置的平面，即 $\delta = 0$ ）冷却为 SmC^* 相时，各层便成为倾斜的，呈人字纹构型，有两种人字纹构型，定义为 C1 和 C2 型（参见 J. Kanbe 等人的“铁电学（Ferroelectrics）（1991）114 卷，3 页）。在图 18 上显示的是这两种构型。这归因于表面上该层的近晶层间隔和固定联合收缩效应。得到的人字纹构型意味着，池中间的指向矢（大致上）被固定在比全圆锥角小得多的两个方向之一上。这意味着，不施加电场，两个“表面稳定化”状态的光轴之间的角度大大下降，这会导致显示器亮度的相应下降。目前已经为实用装置提出了许多改善光亮度的方法：

1. 交流电场稳定化

用于锁定两个状态而加上的交流电场脉冲，其时间和电压（ τV ）不足时，所述脉冲与介电张量（主要指介电双轴性）结合，加大了这些状态之间的角度，而且增强了亮度。这一类方法的主要问题是恒定地需要高频电压以保持所需的亮度。这就引起高电耗，特别是施加频率很高的复杂显示器更如此。一般通过使用适当低的交流电压来平衡亮度。其优点是，如果使用 C2U 型的定向，就不须要表面切换，因此表面记忆效应就最小，表面的较慢切换不会对该装置有影响。

2.高预倾斜度并行 (parallel) :

这种几何形状使指向矢在人字纹界面以及相对于摩擦方向的小角度处具有 (大致) 相同的人字纹结构。然而, 表面的指向矢处于大得多的平面内扭曲角, 这是因为按 SmC^* 锥面铺放和优选的定向预倾斜度之间的竞争效应所致。这种装置能够产生良好的亮度, 但响应较慢, 因为这涉及表面切换, 还有较强的表面记忆问题, 这会导致影象粘滞。

3.准书架式

可以使用两种方法来减小层倾角, 而且藉此可以增大装置的亮度。使足够大的低频电场对装置的预处理减少, 或者选择某些冷却时通过近晶相发生的层收缩减小的材料 (一些材料在冷却时实际上可能增大了间隔)。这样的装置与高预倾度构形具有类似的优点和缺点。

4.均一倾斜层 (高预倾斜度反并行) 几何形状:

与前两种几何形状类似, 但没有入字纹结构 (因而对位于池中心的指向矢没有约束), 而且双稳态之间的高角度只由表面进行稳定化。

B: 电临床 (electro-clinic) 光闸:

在手性材料的近晶型 A 相 (或其它正交近晶材料) 上加上直流电场会诱导指向矢倾斜, 因此使光轴与所加的电场垂直。基底表面上带有电极的 (大致上) 平面定向的液晶池中, 电临床效应诱使光轴旋转, 转角正比于所加的电场 E 。因此可以得到具有全模拟振幅或相调制的光闸。

这类装置的共同问题是得到了近晶层的适当均一和平面定向。其次的问题是诱导的切换可能涉及指向矢偏离表面的优选定向方向产生某些旋转。此运动招致能够阻碍装置切换时间的表面粘度和某些表面记忆效应。

C: 反铁电体近晶型液晶 (AFLC):

某些材料形成了可以用于有效矩阵或直接驱动装置的反铁电相。在加上足够的直流电压以前, 这些装置实际上有与近晶型 A 相类似的外观, 在此电压以上, 与正常的铁电体相类似, 试样处于两相中的任何一相 (这取决于所加信号的极性)。

形成此相 (特别是在一个宽温度范围) 的材料数很有限, 而且至今所发现的所有这些材料都具有对近晶相的直接各向同性 (即非叠压的手性向列相)。这意味着这些材料在此种转变中更难于定向, 形成

近晶型相的棒状网（请见 Gray 和 Goodby 的书）。

对此的机理是，近晶型层结构在各向同性液体中以有限数的“冷点”形成核。然后这些层围绕此点周围弯曲，而使该层法线的弯度和展开都尽可能小。在这些层遇到表面时，它们就被固定住并难于活动。因此，一旦预先形成了棒状网结构，就很难得到所需的层状排列（比如平面排列或书架式排列）。当冷却成为 AFLC 相时，加上的电场倾向于诱发表面上指向矢的扭曲，这也导致了于表面切换有关的问题，比如速度较慢、表面记忆效应等。

D: SmC*光闸:

Bradshaw 和 Raynes 还叙述了一种装置，其中通过将平行摩擦装置中的未缠绕的 N*相直接冷却得到 FLC，优选在相转变过程中加上直流电场。未缠绕的 N*相具有摩擦方向的指向矢，而且在冷却成为 SmC*时维持了此取向，层法线扭曲了 θ 角。通过加上直流电场除去了层法线所取向方向的退化。

这是一种单稳装置，因为一旦除去电场，它总是发生松弛返回表面稳定化的状态（这时 $n \parallel s$ ），当保留电场时，不管是通过交流稳定化，还是通过在每个象素中包含了 TFTs 或类似的非线性电元件，它都可用于装置中。然而，由于 Ps 它是快速的。切换主要发生在池的大部分体积中，在表面则很少或根本没有切换发生。不过，这意味着指向矢被高度扭曲，而且不是均一的结构。这意味着光学外观很差（特别是如果如日立公司早已做过的那样与染料一起使用），所以这时需要表面切换以改善性能。还有，很难在一个很宽的温度范围进行定向，因为在许多 N-SMC*材料中仍然发生层收缩，导致人字纹结构和相关的缺陷。

因此，对于所有这些类型的装置，在表面上进行液晶定向就是一个大问题。几种可以用来在表面上进行液晶定向的方法是已知的。从基底平面至少 30° 的方向，蒸发一氧化硅提供一个沿蒸发方向正交的轴，在基底平面上定向的向列液晶表面。相反，如果从距此基底大约 5° 或更小的角度的方向进行蒸发，那么得到的表面沿蒸发源方向大约 20° 与基底平面倾斜的方向有向列液晶定向。

许多商品液晶装置是使用摩擦的聚合物定向层，特别是摩擦的聚酰亚胺定向层来制造的。一般说来，是通过溶液的旋转淀积方法以聚

酰胺前体的形式淀积出这些层。在除去溶剂以后，在高温下焙烤将聚合物涂层进行酰亚胺化，然后用纺织品单方向进行摩擦。得到的表面沿摩擦方向进行液晶材料定向，并且沿摩擦方向与表面的平面具有倾斜度。该倾角的大小一般是 $1 \sim 2^\circ$ ，但是可利用特殊的聚酰亚胺配方和特殊的处理方法，提供更大的倾角。当曝露在线性偏振光下进行交联时，某些聚合物层能够使液晶材料定向（WO 95/22075、GB-9444402516）。这就避免了摩擦，这对于有效矩阵显示器部件，当基底带有薄膜晶体管时是有用的。定向的聚合物也可以如下所说明的用作带格栅的传导。

为液晶材料提供表面定向的另一个方法，是从溶液向基底上淀积不同的表面活性材料。有很多不同的表面活性材料可以使用，这包括季铵盐、烷基化的硅氮烯和碱性链烷酸铬。该表面的处理一般须要用表面活性剂的稀溶液进行浸涂或旋转涂布，一般得到与基底平面正交的液晶定向，这称之为垂直定向。双核的链烷酸铬和其它的双核表面活性剂可以在基底的平面中提供定向，而此平面中没有任何优选的方向。

其它在一个平面中进行液晶定向的方法涉及制造一种松弛（relief）结构，如表面上的松弛格栅。通过照相平版制版法，将柔顺的表面层，如聚合物，对着一个比如在金属板上制成的原模，用机械划刻表面或其它方法进行压花，就可以得到这种结构。格栅结构顺着该格栅槽和脊的方向将向列型液晶定向。更复杂的松弛结构可以提供倾斜的或双稳的定向。

已知的先有技术的定向方法有许多缺点，这些缺点妨碍了用这些方法制造的液晶装置充分发挥其潜力。

这样的—个缺点就是，按照已知的方法，几乎不能提供能使液晶定向在表平面中自由采纳任何定向方向的表面定向处理法。用各种方法可以得到平面定向，包括将无机材料从基本正交的入射角蒸发到基底上，或者通过用已知的聚合物材料，如聚酰亚胺材料，在不进行机械摩擦的情况下在基底上涂布。在这些情况下，表面制备过程中，在表面上进行的液晶定向不是固定的，但是会通过液晶相的定向而被固定，液晶相先是与表面接触，然后就使之不能移动了。

在这样的表面上，用这样一些因素来确定定向方向，比如流动方

向或当液晶相最先与表面接触时的温度梯度或电场方向。希望提供这样一种表面处理方法，即能够让液晶排列方向在表平面中自由而重复地转动，但是从已知的表面处理方法中无法做到这一点。

已知的液晶定向技术的第二个缺点是，改变基底和液晶指向矢之间的天顶角所需的能量，要比一般加上电压产生的液晶本身的弹性变形能大得多。这意味着，使用已知定向技术的液晶装置中，液晶指向矢仍然基本以倾斜角固定在池壁上，而提供光学效果的装置切换只发生在根据所加电场的大小而出现的与池壁分隔开一定距离的部分装置上。

发明内容

本发明人发现，使液晶分子在池壁上或靠近池壁处运动的表面定向处理技术缓和了上述问题，此时液晶指向矢与壁接触，在加上低电场值条件下，比如所加场强为大约 $1\text{V}/\mu\text{m}$ 以下时，可以可逆地改变其取向。这种表面处理方法的好处可以包括，降低了装置的操作电压和/或改善了装置的切换性能，比如装置的电-光阈值斜度，该斜度决定借助已知的 RMS 多重驱动法可以在电-光显示器上写出的信息量。

因此，本发明第一方面提供一种液晶装置，它包括充填于两个彼此隔开的池壁之间的液晶材料层，所述池壁上载有电极，且至少一个壁上进行过定向处理，其特征在于，降低一个或两个池壁上进行表面定向的固定 (anchoring) 能。

降低的固定能是下面的各种能量中的一种或几种：水平方位角固定能、天顶角固定能和平移固定能（沿着定向处理的表面运动）。下面进一步讨论本文不同类型装置的固定能的意义，也进一步讨论涉及特定装置类型的本发明的其它方面。

固定能由表面形态特征产生，如凹槽或格栅，以及从化学键相互作用产生。本发明通过改变化学键合降低固定能。此外，表面形态也可以改变，比如减小凹槽或格栅的尺寸。降低能量的方法可以是使用低聚体或短链聚合物，可以将它们散布在表面上，或者加到液晶材料当中。可以对低聚体或短链聚合物的尺寸加以选择，以得到所希望的池壁上的优选淀积量，并与液晶材料的宿主稍许分离开。

降低固定能的手段可以是含有酯、硫醇和/或丙烯酸类单体的低聚体，以及/或者将其散布在表面上或加到液晶材料中。

通过双层处理法可以提供定向处理和降低固定能的手段，所述双

层指基层和聚合物层。基层可以通过比如机械摩擦表面而在池壁表面上形成，也可以（更优选）涂布在池壁上。此涂层可以包括各向异性特征，其作用是使其与之接触或与其紧紧靠近的液晶相定向。这些特征可以包括表面松弛特征、表面规则或不规则排列的特征，包括平坦格栅或耀眼格栅或双格栅；后者包括（但不限于）将无机材料在表面上进行垂直或倾斜蒸发、或借助机械摩擦或表面加工而形成的柱状体、倾角柱状体、片晶和微晶。这些特征也可以包括在基底上通过比如机械牵拉或摩擦基层，或者通过将基层暴露在偏振光化辐射下而形成基底所出现的显著各向异性。

（在基底上形成的）聚合物层的特征是，它们在用于装置的液晶材料中有不完全溶解性、与基底表面具有物理亲和力，以及在聚合物/液晶的界面上留下基本液体状的表面。

聚合物可以以各种方式用于装置中。一种方法是，在液晶流体中以溶液形式存在的活性低分子量物质通过聚合反应形成聚合物。然后将得到的液晶中的聚合物溶液或分散液填充到池中，并让聚合物涂布在基底表面上。可以视需要将液晶中的聚合物分散液进行中间加工，比如过滤或离心处理，然后再填充到显示池中。

将聚合物施加于装置的另一方法是将活性低分子量材料溶于液晶中填充于显示池中，然后借助已知方法引发聚合反应，例如在引发剂存在下加热或暴露于短波光线。聚合之后，使聚合物扩散并涂布于基层。

另一方法是在惰性溶剂存在（或不存在）下，使活性材料聚合，由此给该装置提供聚合物，如果有溶剂，则将其除去，所得聚合物溶于液晶中，并填充于显示池中。

装置中使用聚合物的另一个方法是，通过已知的方法，比如以溶剂的溶液形式将化学当量的各种活性低分子量物质旋转涂布于基底上，从而在基底上形成该低分子量物质的薄层。在除去溶剂以后，在聚合引发剂存在下加热或者暴露在光线下引发聚合而形成聚合物。然后将处理过的基底组装到池中，再加入液晶。

该聚合物的特征在于，在液晶存在下，它基本上是非晶型的，还在于，其玻璃化转变温度低于装置的操作温度范围。该聚合物其分子结构可以是基本线形的，或者也可以包括分支点。该聚合物还可以低

度交联，以促进与液晶的相分离，并淀积到基底上，但是这种交联只能到达使其保持流体状、橡胶状、凝胶状或弹性特性的程度，而且加热时该聚合物不具有硬玻璃或固体状特性。

优选的聚合物包括在添加硫醇化合物时，用已知单体进行游离基聚合制备的硫醇/烯聚合物，这里用硫醇通过链转移反应来限制产物的分子量。适当的材料细节将在下面说明。

关于扭曲向列装置，本发明人发现，使用附加的表面处理可以改善扭曲向列装置的反差比，此处理降低表面的天顶角固定能，并且因此产生近表面向列层的电场诱发重取向。这种处理还具有附加的优点，即导致阈电压降低，对于被动矩阵和主动矩阵扭曲向列装置来说，都优选较低的操作电压，因为这使显示器有较低的能耗。

因此，本发明的第二方面，提供一种能够从扭曲状态切换到非扭曲状态的扭曲向列液晶装置，包括其间包含一层向列型液晶材料的两个池壁、两个壁上用来将电压加在液晶层上的电极结构，还提供在两个池壁上进行的给液晶分子提供定向方向的表面定向，使其无论在零电压还是在较高电压下都能穿过液晶层形成扭曲向列结构，以及提供液晶材料的两个不同光学状态之间进行判别的装置；本发明的特征在于，在一个或两个池壁上的表面定向时降低了天顶角固定能。

此外也可以降低水平方位角固定能。

降低水平方位角固定能和天顶角固定能的方法是散布在表面上或加入到液晶材料中的含有酯、硫醇和/或丙烯酸类单体的低聚体，比如材料 N65 和 MXM035。

可以优选将低聚体转移到表面上，以尽可能减小表面自由能。这可以在表面上稀释一定量的液晶，使之有效地降低下式所定义的有序参数 S （见 P. G. deGennes, “液晶物理学”（The Physics of Liquid Crystals），Clarendon 出版社出版，Oxford 1974）

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$$

所述有序参数是一个池中分子如何能够良好定向的指标。另外借助该低聚体，可以将表面的液晶材料的相改变，比如从向列相或长间距胆甾相转变为各向同性相。

该处理可以与诱导单稳预倾斜向列定向的表面联合使用。

定向层可以是一种如同 S. Ishihara 等人在“液晶” (Liq. Cryst.)，卷 4, No6, 669 ~ 675 页中所述摩擦的聚合物表面，或者是如 W. Urbach、M. Boix 和 E. Guyon 等人在“应用物理通讯” (Appl. Phys. Lett.)，25 卷, No9, 479 页 (1974) 中叙述的倾斜蒸发的无机材料，或者是如 M. Schadt 等人在“日本应用物理杂志” (Jpn. J. Appl. Phys.)，31 卷, No7, 2155 页 (1992) 中所述用偏振光照射达到的各向异性聚合物表面。

另外，此定向层可以是如 G. P. Bryan-Brown 和 M. J. Towler 的 GB2,286,466A (GB9402492.4)，《液晶装置的定向》所述的具有非对称槽形截面的表面单格栅。

两个表面上的定向方向可以是基本垂直的。

向列型液晶可以含有少量 (<5%) 的手性掺杂材料，如 R1011、CB15 Merck。

池壁可以是基本上刚性的，比如玻璃材料，或者是软的，比如聚烯烃。电极可以是串连行或列排列电极，和可寻址元素的 x,y 矩阵，或者显示器象素。电极一般宽 200 μm ，间距 20 μm 。

另外，电极可以按其它显示器格式排列，比如 r- θ 矩阵，或 7 或 8 棒形显示。

关于双稳向列型装置，本发明人发现，使用表面处理来减少表面层切换的问题，它改变了表面附近液晶的性能，因此导致了液晶和表面之间的较低的固定能。这就可用较低的操作电压，而用不着牺牲其它的装置参数。

另外，本发明的第三个方面，提供了一种双稳向列型液晶装置，该装置包括：其间充有一层向列型液晶材料的两个池壁；两个池壁上的电极结构；两个池壁上为液晶分子提供定向方向的表面定向处理；液晶材料切换状态之间的区分措施，本发明的特征在于，在一个或两个池壁上进行表面定向时降低了非弹性水平方位角记忆固定能。

最理想的是要把非弹性水平方位角记忆固定能降低到 0。优选也降低天顶角固定能。

降低能的手段可以是散布在表面上，或者加入到液晶材料中的低聚体或短链聚合物。

该低聚体或短链聚合物优选不明显改变预倾角，比如不将其改变

到大于 5° 。

该处理方法与诱导双稳向列型定向的表面联合使用。

双稳表面，如专利申请书 WO 97/14990 (PCT-96/02463、GB 95 21106.6) 中所述，可以是至少一个池壁上面的表面定向双格栅，它使得液晶分子采取两个不同的水平方位角定向方向。

两个定向方向之间的角度可以是 90° 或小于 90° 。

所述格栅可以用光刻法形成的光聚合物断面层，比如用 M. C. Hutley 在“衍射光栅”(Diffraction Grating) (科学院出版社，伦敦 1982) 95~125 页，或者 F. Horn 在“物理世界”(Physics World), 33 (1993 年 3 月) 中叙述的方法。另外，可以通过压花形成双格栅，见 M. T. Gale、J. Kane 和 K. Knop 在“日本应用感光工程”(J. App. Photo. Eng) 4, 2, 41 (1978)，或者用划线法，见 E. G. Loewen 和 R. S. Wiley 在 Proc SPIE, 88 (1987)，或者通过从载体层上转移的方法。

双格栅可以具有对称的或非对称的槽形断面。在后一种情况下，如 GB 2286467-A 中所述，表面既诱发对准定向也诱发预倾角。

格栅可以加到两个池壁上，每个池壁可以是相同的形状，也可以是不同的形状。

另外可以使用如专利申请 WO 92/0054 (G. Durand、R. Barberi、M. Giocondo 和 P. Martinot-Largarde, 1991) 中叙述的倾斜蒸发材料形成的双稳表面。

池壁可以是基本刚性的，比如玻璃状材料，或者是柔软的，如聚烯烃。

电极可以由串连行或列排列的电极，和可寻址元素的 x,y 矩阵，或者显示象素来形成。电极一般宽 $200\ \mu\text{m}$ ，间距 $20\ \mu\text{m}$ 。

另外，电极可以按另一种显示器格式排列，比如 r- θ 矩阵或 7 或 8 棒形显示。

关于近晶型液晶装置，本发明人发现，使用表面活性剂降低池壁表面和近晶型相（或重叠的向列相）中液晶之间的相互作用，可以缓和这种装置中的问题，其中在所有操作温度下池中重叠向列相会冷却成层列相。此处表面活性剂的使用被称之为滑面处理。通过滑面处理实现了对近晶型液晶装置的定向、光学性能、切换速度和冲击稳定性的改善。

因此，本发明的第四方面提供承载电极的两个壁之间含有一层近晶型液晶材料的近晶型液晶装置，提供了既给予液晶分子定向，又给予其表面倾角的表面处理方法，本发明的特征在于，降低了在一个或两个池壁上进行表面定向时的固定能。

降低能量的手段可以是含有酯、硫醇和/或丙烯酸类单体的低聚体，它们可以散布在表面上，或者加入到液晶材料中。

表面活性剂以其最基本的形式提供了能降低液晶分子和池壁表面（或定向层表面）之间相互作用的光滑表面。因此，此光滑表面可以看作是增大了最靠近表面的液晶分子 平移和转动自由度。涉及到、并可以受到表面活性剂控制的表面术语有 5 个（参见“国际铁氧液晶会议通报”（Int. Ferroelectric Liquid Crystal Conf）（FLC95），Cambridge, UK, 23~27, 1995 年 7 月, 178 卷, No.1~4, J. C. Jones, 155~165 页）：

(1) α ，天顶角固定能。表示指向矢表面倾斜角是否容易改变（即旋转能）。

(2) β ，水平方位角固定能。表示指向矢表面扭曲角是否容易改变（即旋转能）。

(3) γ ，涉及表面的指向矢预倾角。

(4) 用于层固定作用的术语—表示各层是否容易穿越表面运动（即平移能）。这是由于表面层上（部分）吸附液晶分子，降低分子的平移，因此降低近晶型液晶层移动的宏观效果。

(5) 极性表面能—在铁电体（或挠电体）中，此术语表示表面 P_s 特定取向的最小值。

本发明的该方面中，光滑表面活性剂的存在影响这些因素中的每一个，其作用是通过诱发接近表面的液晶次序改变，来分离固晶和液晶区。比如，如果接近近晶型液晶装置表面层存在向列型序列，那么就明显降低了层的固定作用。如果圆锥角较小，如极性表面能一样，表面切换能就降低。

本发明该方面提供的优点如下：

(1) 降低了层固定能，因此就更容易控制近晶层；

(2) 降低了类向列型的表面能，因此表面上指向矢的取向变化增加；

(3) 降低了表面对液晶分子的吸附能，因此减轻了表面记忆效应并降低了表面粘度；

(4) 降低了表面的极性，因此在铁电液晶系统中与自发极化系数 (P_s) 的耦合较低，导致较少形成 T 状态。

附图说明

下面参照附图，以实施例的方式叙述本发明的特定实施方案，其中：

图 1 是一种矩阵多重编址液晶显示器的平面图；

图 2 是图 1 显示器的横截面；

图 3 显示光刻法曝光构形，导致形成扭曲向列装置中使用的非对称单格栅。

图 4 显示两种扭曲向列型池透射率与电压数据的关系，其中的一种（虚线）是用添加剂（Norland 65）处理过，得到非对称格栅上的弱固定作用。

图 5 显示两种扭曲式池的光反差比与电压数据的关系，其中一种（虚线）是用添加剂处理，得到弱固定作用；

图 6 显示两种扭曲式池的透射率 ~ 电压曲线，一种是标准定向，另一种是经减弱固定能处理的；

图 7 显示形成具有正交格栅模式的双格栅的光刻曝光构形；

图 8 显示两种双稳池的切换特性，一种是标准定向，另一种是具有弱表面固定能的；

图 9 示意性地显示近晶型液晶分子，并显示当切换到其双稳态时，它如何在铁电液晶池中的层里运动；

图 10 显示对于两种双稳铁电液晶装置，记忆角与所施加电压的关系，一种是标准定向，另一种是弱表面固定能；

图 11 显示对于不同的表面外推长度值 L ，理论表面指向矢倾角与电压之间的关系；

图 12 显示对于不同 L 值，理论中层指向矢倾角与电压的关系；

图 13 显示两种池的透射率与电压数据的关系，其中之一（虚线）是用添加剂（MXM035）处理得到弱固定。两个表面上都使用格栅来定向。池间隙是 $2.05 \mu\text{m}$ 。

图 14 显示两种池的透射率与电压数据的关系，其中之一（虚线）

是用添加剂 (MXM035) 处理得到弱固定。两个表面上都使用格栅来定向。池间隙是 $4.6 \mu\text{m}$ 。

图 15 显示两种池的透射率与电压数据的关系, 其中之一 (虚线) 是用添加剂 (MXM035) 处理得到弱固定。两个表面上都使用摩擦聚合物层来定向。池间隙是 $4.6 \mu\text{m}$ 。

图 16 是提供 x,y 矩阵显示的行和列驱动的双稳铁电显示器的示意图;

图 17 是图 16 中显示池的横截面; 以及

图 18 是铁电液晶材料层的示意图, 显示出两个定向构形, C_1 态和 C_2 态。

具体实施方式

下面将分几组实施例叙述本发明的各个方面在有关扭曲向列型、双稳向列型和近晶型液晶装置上的应用。

扭曲向列型装置

图 1 和图 2 中的显示器包括一个由夹在玻璃壁 3、4 之间的向列型液晶材料或长间距胆甾型液晶材料层 2 形成的液晶池 1。间隔环 5 保持该二壁间隔一般在 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。另外很多同样尺寸的珠粒分散在液晶中, 保持精确的壁间隔。在壁 3 上形成由 SnO_2 或 ITO 等制造的条状行电极 6, 而在另一个壁 4 上形成类似的列电极 7。由 m 行和 n 列电极组成了可寻址元素或象素的 $m \times n$ 矩阵。每一个象素都是由行电极和列电极交叉形成的。行驱动器 8 给每个行电极 6 提供电压。与此类似, 列驱动器 9 给每个列电极 7 提供电压。由控制逻辑电路 10 控制施加的电压, 该电路从电源电压 11 接受电能, 由时钟 12 定时。

池 1 的两侧是偏振片 13 和 13', 它们的偏振轴基本相互垂直排列。附加的光补偿器, 比如经过牵拉的塑料薄膜也可以夹在液晶池和偏振片之间。部分反射镜 16 可以与光源 15 一起摆在池 1 的后面。这就使显示可以以反射方式看到, 而且从后面用较暗的环境光照射。对于透射型装置, 可以省略此镜。

在组装之前, 对池壁 3、4 进行定向处理, 以提供单稳的预倾角定向。显示的定向方向 R_1 、 R_2 是正交的, 得到 90° 和 270° 的扭曲池, 但是也可以是其它的角度, 比如 45° 。最后, 用向列型材料充填此池, 如 E7、ZLI2293 或 KLC 6608 (Merck) 所述, 还可以包含手性添加剂, 如 CB15 或 R1011 (Merck)。

使用时, 该显示器可以是用常规方式, 用加到每一行上的波形,

进而用加到所有各列的波形进行多重寻址。这种寻址法能够在每个 x,y 交点上施两种不同的 rms 值的波形。一种波形有切换阈值以上的 rms 值，因此将液晶材料切换于“开”状态。另一种所得波形有切换阈值以下的 rms 值，因此不会切换此液晶材料。

可以进行 rms 寻址的 x,y 象素元素的数量受到装置透射率~电压曲线斜率的限制（如 Alt 和 Pleshko 在 IEEE Trans ED 卷 ED21, (1974) 146~155 页中所述）。因此，特别希望改善透射率~电压曲线的斜率。另外，如果有更多的材料被切换（切换靠近壁表面的分子，而不是只切换层中心的分子），那么就得到更高的开-闭状态反差。

本发明实施方案中的这些向列型材料包括导致降低固定能的处理剂或处理剂前体。

一般说来，用三个宏观参数，即预倾角、天顶角固定能和水平方位角固定能来描述向列型液晶表面上的固定能。考虑平行于池壁的 x,y 平面中的表面，预倾角 (θ_p) 定义为向列型指向矢对于 x,y 平面的优选倾角。为了将表面指向矢的倾角由 θ_p 改变为任意倾角 θ ，必须给系统供应单位面积的能量 W [A. Rapini 和 M. Papoular, “物理杂志”(J. Phys. (Paris)) , 36, C-1, 194 (1975)]，这里：

$$W = W_0 \sin^2(\theta - \theta_p) \quad (1)$$

W_0 是天顶角固定能，表示将表面指向矢的倾角改变 90° 所需的能量。如果该指向矢具有平面内优选取向，这就是说顺着 x 轴，那么必须给体系供应能量以改变此取向。现在由下式给出能量：

$$W = W_\phi \sin^2 \phi \quad (2)$$

这里 ϕ 是平面内取向的变化， W_ϕ 是水平方位角固定能。

大多数固体表面可以获得预倾角和天顶角固定作用，而水平方位角固定作用一般须要进行某些特殊的处理，以得到优选的平面内方向，如用各向异性聚合物、倾斜蒸发膜或表面格栅。对于大多数表面， W_0 和 W_ϕ 都很大，所以只是在高电压时才发生指向矢的重取向。

下面讨论扭曲向列型装置的弱天顶角固定效应。

首先从理论上分析改进具有弱表面固定作用的 90° 扭曲向列型池的操作。用在整体上由 Euler-Lagrange 方程, 和在表面上由方程 (1) 和方程 (2) 指出的总自由能最小化来计算该池的静止构型。然后天顶角固定能从其常用大值开始衰减, 并计算出对静止构形的影响。图 3 显示根据不同的表面外推长度 L 计算的几条曲线, 这里 $L = k_{11}/W_\theta \cdot d$ 所有曲线的共同参数是:

$k_{22}/k_{11} = 0.6$; $k_{33}/k_{11} = 1.5$; $\epsilon_{\text{para}} = 14.0$; $\epsilon_{\text{per}} = 4.0$; 池扭曲 = 90° ; 表面倾角 = 5°

折算电压定义为用 Frederiksz 阈电压 ($=\sqrt{k_{11}/\epsilon_0 \Delta\epsilon}$) 归一化处理的电压。图 11 将表面预倾角显示为所加电压的函数。对于无限天顶角固定能 ($L = 0.0$), 倾角仍然固定在 0 伏预倾角值。然而对于有限固定能 ($L > 0$), 所有曲线都显示, 施加的电场使表面指向矢重取向, 还显示出预倾角随电压而增加。预料, 在典型的正常白色扭曲向列型装置中, 此诱导倾角的电压将导致更好的反差比。

图 12 是用与图 11 同样的参数计算出来的, 但此时在向列层中间显示出电压依赖性倾角。此倾角在显示扭曲向列装置的光透射率时是主要参数。因此很清楚地看到, 赋予有限 L 的表面将导致较低的电压和更陡的光电响应。

因此上述的模型显示, 使 W_θ 降低的表面处理将得到有较低电压阈值、更陡的光电响应且在给定电压下有更高反差的扭曲向列型装置。

实施例 TN1

现在给出对扭曲向列材料进行弱固定能处理的实施例。在此实施例中使用的预倾角定向表面是如在 GB 9402492.4、GB-A-2,296,466 和 WO 95/22078 中叙述的非对称单格栅。

处理方法包括在向池中充填之前, 在向列材料中加入少量 (1~10%) 紫外线固化粘接剂。适当的粘接剂的例子包括 N65、N63、N60 和 N123 (都是美国新泽西州 North Brunswick 的 Norland Products 公司生产的)。在此特定的实施例中, 使用这些材料中的一种 (N65) 作为向列材料 E7 (Merck 公司) 的添加剂。此材料含有紫外辐射下可以聚合的酯和丙烯酸酯单体的混合物。

在扭曲向列装置中使用 N65 添加剂以前, 要进行一系列实验, 以显示 N65 的处理对天顶角固定能, 即 W_θ 的影响。通过测量饱和电压

V_s 可以计算出此量。这就是说，在该池中使指向矢产生倾角的电压在整个池的厚度范围内都垂直于表面。在表面不具有优选定向方向的池中可以将其测定出来。在此情况下，使用高温烘烤光刻胶的平表面（Shipley 1805）。在涂有 ITO 的玻璃上旋涂此材料，形成厚度 $0.55 \mu\text{m}$ 的层。在 160°C 下烘烤 45 min，以保证在液晶中完全不容。当用 N65/E7 混合物充填时，这些池显示出随机的 Schlieren 构造。在交叉偏振片之间观察时，当 Schlieren 构造的透射强度降到 0 时，测定出饱和电压。由下面的式子给出 W_θ 。

$$W_\theta \approx \frac{3.85 \sqrt{\epsilon_o \Delta \epsilon k_{11}} \cdot V_s}{d} \quad (4)$$

这里 d 是液晶厚度， k_{11} 是液晶显示弹性常数，而 $\Delta \epsilon$ 是液晶介电常数的各向异性度。

结果显示在表 1 中。在池击穿之前，纯 E7 池不能显示出黑状态，所以只能给出 W_θ 较低限。在 E7 含有 N65 的情况下，在融合的二氧化硅池中固化 10 min，然后将混合物转移到分开的测试池中。在 65°C 的高温下用光输出量 $2.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的未滤光水银灯进行曝光。

表 1 N65 的存在改变了表面垂直顶角固定能

池内混合物	W_θ (Nm^{-1})
纯 E7	$>5 \times 10^{-2}$
E7 中含 2% N65	6.3×10^{-3}

上面的结果清楚地显示，N65 降低了具有平坦表面的池中 W_θ 值。下一步是研究此添加剂对扭曲向列装置操作的影响。

这样的扭曲向列装置可以使用非对称单格栅，以诱导预倾角的定向，按照图 3 中所显示的下述方法制造。以 3000 rpm 的转速在涂有 ITO 的玻璃 21 上旋涂 Shipley 1805 光刻胶 20 持续 30 sec。然后，在 90°C 下烘烤光刻胶层 30 min，除去溶剂。使用离轴硬接触光刻法，通过掩模 22 对光刻胶曝光。掩模 22 由玻璃上的间隔 $1 \mu\text{m}$ 的铬条图形组成（ $0.5 \mu\text{m}$ 的间隔和 $0.5 \mu\text{m}$ 的铬条）。曝光时间设定为 540 sec，来自水银灯入射光的功率是 $0.15 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。然后在 Shipley MF319 中显影 10 sec，接着用水漂洗。最后，在第一次接受深紫外线曝光（在 254 nm 处 $3.36 \text{ J}/\text{cm}^2$ ）

以后，在 160 下烘烤试样 45 min，使光刻胶预固化。

上述的操作生成具有 $1\ \mu\text{m}$ 间隔和 $0.5\ \mu\text{m}$ 峰-谷槽深度的表面单格栅。截面是非对称的（接近锯齿状），如果向列材料在整体扭矩的影响之下，这就导致带预倾角的定向（见 GB-A-2,296,466、WO 95/22078）。这些表面都被构筑于池中，其中一个表面上槽方向与在另一个表面上的槽方向是正交的。池的间隔设定为 $2.05\ \mu\text{m}$ ，当使用 E7 时，这相当于第一 Gooch 和 Tarry 最小值（J. Phys. D. Appl. Phys. 卷 8，1575 页（1975））。然后在各向同性相（ 65°C ）中用 E7 进行充填，再慢慢冷却到池温。

然后将扭曲向列池放置在交叉的偏振片之间，这些偏振片的取向平行于相邻的格栅定向方向，记录含有不同 N65/E7 的池的电光响应。在施加 1 kHz 正弦驱动波形期间，用具有光学响应的光电二极管测量透射率。图 4 显示了两种池的透射率与电压的关系，其中一种是被处理过的，得到弱固定能。所述弱固定能处理包括在 E7 中加入 2% 的 N65 和在将该材料转移到测试池之前在前池中固化 10 min。数据清楚地表明，弱固定能处理降低了操作电压。对弱固定能表面，在 1.83 V 电压时得到 0 V 时透射率的 50%，而对强固定能是 2.13 V。在最简单的情况下，可以把显示器的能耗看作是对正比于 V^2 的电容器充电和放电所需的能量。因此，预期弱固定表面可以节能大约 35%。

弱固定池的第二个改进是如图 5 所示的光学反差比改进。在 5 V 时，弱固定池的反差比是 126，而强固定池的反差比是 49。在 8 V 时，差别甚至于更大（分别为 410 和 74）。因此，如果一种特定的应用需要一定的反差比，那么用弱固定表面在低得多的电压就能够达到。弱固定还导致电光响应斜率的稍微加大。对于弱固定表面， $V_{90}-V_{50}$ 是 0.454 V，而对于强固定表面，这个值是 0.510 V。 V_{90} 和 V_{50} 分别是透射率为 0 电压透射值的 90% 和 50% 时的电压。

总括起来，上面的实验结果，通过证明经处理之后能够给出较低 W_0 值的表面，可以改善扭曲向列型装置，这表明了与理论分析的定量关系一致。这些改善包括较低的电压阈值、较陡的电光响应和较高的光学反差。

实施例 TN2

在此实施例中，使用 MXM035（Merck）作为弱固定处理。如实施

例 TN1 中所述，定向表面是非对称单格栅。

MXM035 由两部分等量混合而组成。然后将此混合物加入到 E7 向列材料中，得到 4% 的溶液，在其转移到测试池之前，如在实施例 TN1 中所述，在融合的二氧化硅池中固化。测量 4% 溶液的 W_0 值，显示出数值为 $3.85 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ 。这比实施例 TN1 中对 N65 所测值小 16 倍。因此，预期 MXM035 处理对 TN 装置的操作性能具有很大的影响。

使用非对称单格栅作为定向表面制成液晶池。一个表面上的槽方向与另一个表面上的槽方向正交，这保证扭曲构形为大约 90° 的液晶扭曲。池间隔设定为 $2.05 \mu\text{m}$ （第一 Gooch 和 Tarry 最小值）。图 13 显示出两种池的透射率与 rms 电压的关系，其中一种是用 4% 的 MXM035 处理得到弱固定的。在此情况下，弱固定处理导致很大的操作电压增加。对于弱固定表面，在 0.8 V 电压时达到 0 V 电压的透射率的 50%，而强固定表面这个值是 1.93 V。因此，预期弱固定 TN 只有通常 TN 操作能耗的 17%。

当池间隔更大时，弱固定处理也导致性能改善。为了证实这一点，从另外两个 TN 池取得数据，构成池间隔 $4.6 \mu\text{m}$ ，对 E7 这相当于第二 Gooch 和 Tarry 最小值。这些池中的一个充填纯 E7，而另外一个充填含 4% MXM035 的 E7，如上所述是经过预固化的。图 14 显示这两个池的电光响应。弱固定池再次在低得多的电压显示出响应。对于弱固定 TN 在 1.07 V 出现 50% 透射率，而通常的 TN 是在 2.16 V 出现。预期弱固定处理能够改变 TN 的动态响应，所以对于 0 V 和 4 V 之间切换的这些池，测出其光学响应时间，如表 2 所示。可以看到，加入 MXM035 导致缩短开启时间 (τ_{on})，增长闭合时间 (τ_{off})。该性能对于弱表面固定性能是一致的。

表 2 对于具有强或弱固定作用的第二最小 TN 池的 0~4 V 光学切换时间

池内混合物	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)
E7	6.8	15.5
E7 + 4% MXM035	2.5	24.0

实施例 TN3

弱固定处理也可以与其它表面定向方法一起使用，以改善 TN 性能。在此实施例中，将 MXM035 处理与摩擦聚合物定向一起使用。

在涂有 ITO 的玻璃上旋涂一层 probomide 32(Ciba-Geigy 公司出品) 制备摩擦定向的表面, 将基底在 300℃ 下烘烤。然后用附在转辊上的尼龙布沿一个方向摩擦该表面。最后制成液晶池, 其中使一个表面的摩擦方向与另一个表面的摩擦方向正交。用于密封边缘的单分散间隔珠粒设定池间隔为 4.6 μm 。图 10 显示从两个 TN 池, 一个充填 E7, 另一个充填 E7 + 4% 的 MXM035 所记录的电光响应的比较。加入弱固定处理再次导致操作电压降低。

实施例 TN4

一种特殊类型的扭曲向列型装置是 VCT 装置, 当加上电压时, 它就从基本非扭曲状态切换到扭曲状态。在此实施例中, 加入弱固定处理来改善 VCT 装置的操作。如实施例 TN1 所述的非对称格栅表面提供了此实施例的表面定向。

弱固定处理是由 10% 的组分 A 和 90% 的组分 B 混合的 MXM035。将 4% 的此混合物加入到具有负介电各向异性的向列型 MLC6608 中。然后将 MXM035/MLC6608 的混合物放入玻璃池中, 再在紫外辐射下曝光 (在 65℃ 下, 以 2.0 mW/cm^2 辐射 10 min) 将 MXM035 固化。交联以后用此混合物充填 VCT 池。

构建 VCT 池, 使得一个表面上的格栅槽与另一个表面上的槽正交。在构建以前, 用铬配合物表面活性剂处理一个表面的格栅, 以诱发垂直边界条件 (使分子与壁表面垂直)。剩下另一个表面上的格栅不进行处理, 以诱发平面边界条件。用于边缘密封的间隔珠将池间隔设定为 5.3 μm 。图 6 显示两种 VCT 装置的电光响应, 其中一种含有弱固定处理。含有纯 MLC6608 的 VCT 在 2.91 V 表现出 50% 透射率, 而 MLC6608 中含有 4% MXM035 的 VCT 在电压 1.52 V 时显示 50% 透射率。因此, 弱固定处理能导致操作电压意想不到的下降。

如在表 3 中所示, 在 0 V 和 5 V 之间切换, 测定这些池的 VCT 动态响应时间。可以看到, 加入 MXM035 导致开启时间 (τ_{on}) 缩短, 闭合时间 (τ_{off}) 延长。

表3 强固定作用或弱固定作用的 VCT 池的 0~5 V 光学切换时间

池内混合物	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)
MSc6608	86	60
MSC6608 + 4% MXM035	60	112

上述实施例表明，无论是格栅表面还是摩擦聚合物表面，在池中加入低聚体处理（Norland65、MXM035）将导致扭曲向列型装置的操作电压降低。

双稳向列型装置

它们具有和图 1 及图 2 所示相同的基本构造，但有某些不同。对于定向状态水平方位角相差 90° 的情况，输入偏振片与一个定向状态平行。实际上最明显的差别是池壁 3、4 中的至少一个用定向格栅处理，以提供双稳定向（不是如扭曲向列型情况下的单稳定向），即显示为 R、R' 隔开 45° ，且可以是 90° 的两个稳定的定向方向。比如可以通过具有对称和非对称的截面的双格栅提供定向，既能得到定向，也能给出所需的预倾角。在 GB-A-2,286,467 (PCT-WO-95/22077) 和 WO 97/14990 (PCT-96/02463、GB 95 21106.6) 中叙述了制造双格栅以得到双稳向列型装置的技术。

该池的第二表面（如果没有提供格栅）可以用平面的或垂直的单稳表面处理。

传统的定向技术提供具有基本固定能的预倾角（天顶角）和定向方向（水平方位角）。这意味着在电场影响下装置的切换导致层中心的大多数液晶分子的运动，而壁表面和接近壁表面处的液晶分子则不运动。无论预倾角，还是定向方向都是良好的装置性能所必需的。所希望的是，预倾角值和定向都同时要降低固定能，使得池壁上和接近池壁处的分子在加上正常电压时可以运动。

本发明的实施方案在降低表面固定能的同时，提供所希望的预倾角和定向。本发明一个实施方案中，将低聚体加到液晶层 2 中，而且最好让其散布到池壁的表面，从而做到了这一点。

双稳向列材料的切换基于表面指向矢的重取向，而且为了实现低电压切换，必须既降低天顶角固定能，也降低水平方位角固定能。

再有，必须消除由于表面上微观地吸附第一向列层而造成的任何

附加非弹性记忆水平方位角固定 (P. Vetter 等人 Euro Display 1993, SID, p9)。此种固定记忆有将分子固定在给定位置的效果 (比如在两种切换状态之间), 除去电压以后分子还会回到此处。按理想情况来说, 这种记忆应该完全消除, 使得除去电压以后分子保留在其切换的位置上。实际上, 不是完全消除能够减少就是令人满意的了。

下面给出应用于双稳表面的弱固定处理的三个实施例。

实施例 BN1

该处理包括在充填液晶池以前, 在向列材料中添加少量 (1~10%) 紫外线固化的粘接剂。适当的这种材料的例子包括 N65、N63、N60 或 N123 (都是美国新泽西州, North Brunswick 的 Norland Products 公司的产品)。在此具体实施例中, 使用这些材料之一 (N65)。

第一个实验中, 以 1%、2%、4% 和 6% 的浓度将此材料加入到向列材料 E7 中。然后用此混合物充填其内壁涂有聚合物涂层, 而没有任何定向方向的池。此实验的目的是证实添加 N65 对表面固定的减弱作用。用一层猛烘烤到 160°C 的光刻胶 (Shipley 1805) 制备表面, 确保在液晶中不溶解。

用这种表面以 10 μm 间隔制造池。每个池充填不同浓度的 N65, 对照组充填纯 E7。以各向同性相 (65°C) 进行充填, 然后缓慢冷却到池温, 不在紫外线下曝光。所有的池都显示出也称之为 Schlieren 构造的向列材料的随机平面定向。在纯 E7、1% N65 和 2% N65 的情况下, 用手指压在池壁上该构造不能移动, 而用 4% 和 6% 混合物的情况下, 只要加上很小的压力, 此构造便变得非常容易移动, 且畴壁也容易运动。一旦畴壁发生运动, 它们就不会返回原始的位置, 而在新位置上会停留几天以上。所以, 4% 和 6% 的混合物导致记忆固定丧失。

进行第二个类似的实验, 在此实验中在充填以后和冷却到池温之前将池于紫外辐射下曝光。在此情况下, 4%、6% 和 2% 的混合物都显示出池温下畴壁的移动性。可以按下面的说法来解释 2% 混合物也有改善的原因。在 N65 材料中既含有酯, 也含有紫外辐射下能够聚合形成低聚体单元的丙烯酸单体, 随后这些低聚体结合在一起, 形成更长的聚合物链。如果将 2% 溶液短时间固化, 那么只要形成低聚体单元时反应便会终止。低聚体不从液晶中发生相分离, 但是它们占优势地散布在表面上, 减小了表面自由能。这有在表面上稀释液晶含量的作用,

从而有效地减小有序参数 S ，其定义如下式 (P. G. DeGennes, “液晶物理学” (The Physics of Liquid Crystals), Clarendon 出版社, Oxford 1974) :

$$\bar{S} = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad (3)$$

由于低聚体的浓度造成的向列序列浓度的下降，具有以消除记忆固定作用的表面来屏蔽液晶和降低弹性固定能 W_θ 的双重效果。未固化的材料也具有此效果，但是加入的量必须较多 (>4%)，因为丙烯酸酯单体不倾向于散布在表面上。

然后从进行固化的池中取出含有 2% N65 的已固化材料，用来充填另一个池。此第二个池也显示出高度移动的 Schlieren 构造，这表明，弱固定效果是由于在整体中的添加剂而产生的，而不是由于在交联过程中形成的任何表面层。

设计了下一套实验来显示 N65 处理对天顶角固定能 W_θ 的影响。如在实施例 TN1 中所示，通过测量饱和电压 V_s 可以计算出此量。

结果如表 4 所示，在池击穿之前，纯 E7 不能显示出黑状态，因此只能给出 W_θ 的下限。在含有 N65 的 E7 的情况下，在融合的二氧化硅池中进行固化，然后将混合物转移到另外的测量池中。用光输出为 2.0 mW/cm² 的未滤水银灯光进行曝光。

表 4 N65 存在改变表面天顶角固定能

池内混合物	固化时间 (m)	W_θ (Nm ⁻¹)
纯 E7	—	$>5 \times 10^{-2}$
E7 中有 2% N65	5	5.4×10^{-3}
E7 中有 2% N65	10	6.3×10^{-3}
E7 + 2% N65	30	7.7×10^{-3}
E7 中有 2% N65 + 纯 E7 (1:1)	10	8.0×10^{-3}

发现较长的固化时间会导致更强的固定作用，这是与形成更倾向于与向列材料发生相分离的较长聚合物链相一致的，而不会降低其表面有序参数。一组数据表明，也可以于纯 E7 中稀释 N65/E7 的混合物来调节固定能。所有情况下，固化过程中均保持 N65 为 2%，以保持

一致的反应动力学。

上述的结果证实，N65 处理导致失去平面内记忆固定作用，以及降低（成数量级地）天顶角固定能。下一步是测试此处理对双稳向列装置切换的影响。

产生能赋予双稳向列定向的表面的一个例子，是以类似于图 7 中所示方式制造的表面双格栅（如 GB 2286467-A 所述）。在此情况下，以 3000 rpm 转速在涂有 ITO 的玻璃 21 上旋涂 1805 光刻胶 20 来制造试样，得到厚度 0.55 μm 的涂层。然后在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下将试样进行软烘烤 30 min。使用典型曝光时间为 250 s（在 0.3 mW/cm^2 下）的硬接触光刻技术（即与掩模表面垂直，而不是如图 7 所示的 60 $^{\circ}$ ）通过掩模 22 将双格栅曝光。掩模 22 上包含每个方向有 0.5 μm 缝隙的 0.9 μm 铬方块双格栅花纹，从而给出 1.4 \times 1.4 μm 的间距。然后在 Shipley MF319 中显影 10 s，再用水漂洗。最后在第一次接受紫外曝光以后将试样在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 45 min，使光刻胶预硬化（在 254 nm 下 3.36 J/cm^2 ）。此过程建立了具有两种相同调制结果的双格栅，其中每一个都具有对称的截面。因此预期基于此的向列材料的定向包括两个无预倾角的定向状态（定向，但无表面倾角），它们被水平面方位 90 $^{\circ}$ 角分隔开。这样的定向一般不用在显示装置中，但制备来用于测试和比较的目的。

使两个内表面上的这些（零度预倾角的）双格栅排列方式是一个表面上的槽方向与另一个表面上槽方向相一致，然后用这样两个内表面制造池间隔 0.95 μm 的池。用各向同性相中含有不同浓度 N65 的向列材料 E7 充填这些池。冷却到池温时，所有的池都如预期地显示出两种定向方向。因为这些状态没有表面预倾角，也就没有斜面，所以没有办法利用加上的电脉冲只选择一个状态。然而，通过脉冲诱发的畴壁运动能看到两个状态之间可以发生无规切换。

在每个池上加上不同脉冲长度的矩形单极脉冲。每个脉冲的符号与前一个相反，以维持直流的平衡。以 100 倍脉冲长度的时间间隔将脉冲隔开。对于每个脉冲长度，有一个电压，高于此电压时畴壁就要发生运动。图 8 显示了两个池的此阈电压与时间的关系，一个池充填纯 E7，另一个池中充填预固化的 2% N65 在 E7 中的混合物。N65 明显地降低了电压阈值，对 10.8 ms 的脉冲，只有 5.0 $\text{V}/\mu\text{m}$ 。相反，E7 池显示高得多的切换电压（15.0 $\text{V}/\mu\text{m}$ ），对于短脉冲长度实际发生了介

电击穿。

上面的结果表明，N65 处理导致了低电压双稳切换，这与以下两个因素是一致的，即天顶角固定能低，同时不出现由双格栅赋予的弹性 W_0 以外的平面内记忆固定作用。

为了充分得到选择性的双稳切换，一个状态必须是由所加脉冲所促进的。如果两个双稳状态具有适当的预倾角，使用与挠电极化耦合的直流电就可以做到这一点。在 WO 92/0054 中，使用倾斜蒸发的 SiO 可以得到预倾角。

在 GB 2286467-A 中叙述的另一种可控制的方法，即通过使用两种调制都有非对称截面的双格栅来得到预倾角。此方法使得双稳态中的一个一般是 17° 预倾角，而另一个则保持预倾角为 0° 。使用如图 7 中所显示的制造方法，连同 N65 处理一起对这些表面进行测试。

如上所述，在涂有 ITO 的玻璃 21' 上旋涂一薄层 1805 光刻胶 20'。在软烘烤以后，使用如图 7 所示的离轴对角曝光的几何形状，通过 $1.4 \times 1.4 \mu\text{m}$ 间距的掩模 22' 对层 22' 进行曝光，即以表面法线大约 60° 曝光，并以方块象素的掩模阵大约 45° 曝光。曝光时间设定在 540 s (在 0.15 mW/cm^2)。在显影和冲洗后，使用 $10 \mu\text{m}$ 的池间隔，对着平光刻胶表面 (即没有格栅，因此是 0° 预倾角) 制造双格栅，使得能够测量双格栅表面上的表面预倾角。

表 5 显示了用晶体旋转法 (T. J. Scheffer 和 J. Nehring, “日本应用物理杂志” (J. Appl. Phys.), 卷 48, No5, 5 页, 1783 (1977)) 测量的不同混合物充填池倾斜角状态的预倾角。在所有情况下，所谓无倾角状态其预倾角小于 0.1° 。

表 5 N65 的存在改变表面预倾角

池内充填的混合物	预倾角 ($^\circ$)
纯 E7	17.5
含 2% N65 的 E7 + 纯 E7 (1:1)	17.1
含 2% N65 的 E7 + 纯 E7 (2:1)	15.4
含 2% N65 的 E7	2.2

正如所预期的，纯 E7 给出高预倾角，但加入 2% 的 N65 (预固化) 能够导致大大失去预倾角，这意味着这种处理不适用于挠电性耦合装

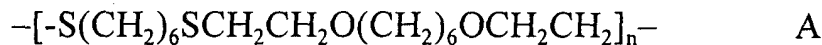
置，这时需要明显的预倾角来实现直流敏感性。然而，通过加入纯 E7，进一步稀释 2% 的混合物，使得预倾角达到接近纯 E7 池的值。

对表 4 和表 5 的数据进行比较表明，能够得到一种混合物体制，使其提供弱天顶角固定，而保持表面预倾角。通过进一步减弱使向列材料对所处表面采取非正切式取向的 W_0 ，就可以理解在 E7 中含 2% N65 的混合物损失的预倾角。相对于低预倾角状态来说高预倾角失去稳定性。在 GB 9502635.7，《液晶装置的定向》，G. P. Bryan、C. V. Brown 和 D. G. McDonnell 中叙述了这样的状态。

上述的结果证明了如何让低聚体添加剂（N65）和典型的向列材料（比如 E7）混合，以改进双稳向列装置的电压响应，而不损失预倾角之类的其它表面参数的一个实例。

实施例 BN2

用硫醇和乙烯基醚进行嵌段聚合形成下面所示的结构 A，藉此合成弱固定处理剂的另一个例子，下标 n 是链中重复单元的数量。



如实施例 BN1 中一样，将前体材料加入到 E7 中，然后在融合的二氧化硅前池中固化。然后将固化的混合物转移到第二个池中，该池的内壁涂有硬烘烤的光刻胶。在 65℃ 下进行充填，然后缓慢地冷却到池温。一个特定的池用 E7 中前体材料 5% 的溶液固化得到的混合物充填。此池显示了具有高移动性畸变的 Schlieren 构造，这证实，所有平面内记忆固定作用都丧失了。

对饱和电压的测量显示，天顶角固定能降低到 $1.2 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ 值。这甚至比表 4 所示数字还低，这表明在此情况下形成的低聚体单元在降低向列相的表面有序参数方面更有效。将 5% 的溶液再次稀释到纯 E7 中，表明了弱天顶角固定与高 ($> 15^\circ$) 预倾角相结合的表面格栅体制。

因此，结构 A 是能够加到向列材料（如 E7）中，改进双稳向列装置的电压反响，而不损失其它表面参数（如预倾角）的低聚体的又一个成功的例子。

实施例 BN3

下面的结构 B 是也可以用来建立弱固定处理的单体例子的名单。



前面的实施例中，当 W_0 降低时显示发生了低电压双稳向列切换。因此研究了 B 表示的材料，来确定其对 W_0 的影响。

如实施例 BN1 所示，加入到液晶中以前，将这些材料的混合物固化，在其内表面含有硬烘烤光刻胶的池中进行最终混合物的测试。然后用实施例 BN1 中所述的方法得到 W_0 值。

在所列的材料当中，EGTG 和 NDT 是具有硫醇端基的单体，而 HDVE 和 BVE 分别是双官能和单官能“烯类”材料。

在表 6 中显示了所研究的第一组混合物。在每种情况下，在双官能 HDVE 中加入一定百分比的单官能 BVE，以诱发链终止，所以形成分子量较小的低聚体。在每种情况下，所引用的百分比都是 BVE 对 HDVE 的摩尔比。再有，在每种混合物中 NDT 的量是变化的，以保证硫醇基团和烯基数量相等。在每种混合物中加入 1% 作为光引发剂的 Igracure 651 (Merck)。对每种材料，在水银灯 (2.0 mW/cm^2) 下固化 10 min。用 E7 (Merck) 作为液晶，在里面加入 2% 的各种材料 (重量)。表 6 中的结果表明，得到的天顶角固定能 (W_0) 在 $3.6 \sim 8.8 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$ 范围内。因此在将固定能从纯 E7 的值 ($>5 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$) 降低方面，所有的混合物可以看作是成功的。再有，发现加入越多的 BVE，而低聚体越短，导致越弱的固定能。

表 6 对链终止的硫醇/二烯体系测定的天顶角固定能

材料	$W_0 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$
NDT/HDVE/2 % BVE	8.8
NDT/HDVE/5 % BVE	5.9
NDT/HDVE/20 % BVE	3.6

用一组含有 EGTG、HDVE 和 BVE 的混合物进一步测试对于给定类型的材料，固定能与分子链长的关系。在此情况下，使用 GPC 分析

来测量表 7 所示的每种材料的分子量， M_n 是每个链的数均分子量， M_w 是每个链的重均分子量，而 W_0 是天顶角固定能。确实发现，最小含量的 BVE (2%) 导致最大的分子量，反之亦然。将这些材料每种以 1% 加入到 E7 中，测量 W_0 。 W_0 与分子量的相关性在 W_0 的测量误差范围之内表现相当好。

表 7 对链终止的硫醇/二烯体系，天顶角固定能的测定

材料	M_n	M_w	$W_0 \times 10^{-3} \text{ Jm}^{-2}$
EGTG/HDVE/2% BE	12640	27330	10.9
EGTG/HDVE/5% BE	6970	17140	5.3
EGTG/HDVE/10% BE	5000	11550	6.6
EGTG/HDVE/20% BE	2900	6200	4.4

总之，在此实施例中，发现所研究的两组材料都导致 W_0 降低。还发现这些材料的试样还能降低双稳向列装置的切换电压。

近晶型液晶装置

图 16、17 中显示的显示池 101 包括用间隔环 104 和/或分布的间隔器分开大约 1~6 μm 间隔的两块玻璃壁 102、103。

两个壁的内表面上形成透明氧化锡电极结构 105、106。这些电极以行和列示出，组成 X, Y 矩阵，但也可以是其它形式。比如对于极坐标显示器可以是辐射状和曲线状，对数字七棒显示器可以是扇形的，或者由平板电极形成光闸。

在壁 102、103 和间隔环之间含有一层近晶型液晶材料 107。

偏振片 108、109 排在池 101 的前面和后面。行驱动器 110 和列驱动器 111 给池上加上电压信号。产生两组波形供给行及列驱动器 110、111。选通波形发生器 112 供应行波形，而数据波形发生器 113 向列驱动器 111 供应“开”和“闭”波形。逻辑控制单元 114 对定时和显示格式进行总控制。

在组装之前，通过旋涂一层聚合物材料，如聚酰胺或聚酰亚胺、干燥和进行适当的固化对壁 102、103 进行表面处理，然后用软布（如人造丝）沿单方向 R_1 、 R_2 摩擦。这种已知处理为液晶分子提供表面定向。在向列相和胆甾相中，在不加电场的情况下，表面壁上的分子，

自身沿着摩擦方向 R_1 、 R_2 及以相对于表面大约 $2 \sim 10^\circ$ 的预倾角 ξ 进行定向。

安排的表面定向处理要提供所需的预倾角 ξ 值。比如，当进行摩擦时，聚酰亚胺材料（比如尼龙 32）给出一般是大约 2° 的预倾角，其实际值取决于液晶材料和工艺。另外如 GB-A-2,286、GB-A-2,286,467、GB-A-2,286,894、GB-A-2,2986,893 所述，可以在池壁上形成格栅结构，此结构提供预倾角范围和定向方向。格栅在截面和形状上可以是对称的和/或非对称的，分别给出任何所希望的预倾角 ξ 值，以及水平方位角和天顶角的固定能 α 、 β 。

该装置可以在透射或反射模式下操作。在前一种情况下，比如从钨灯泡 115 来的通过该装置的光线被选择性地透过，或者被挡住，形成所希望的显示。在反射模式中，一个镜面 116 放在第二个偏振片 109 的后面，反射环境光回射通过池 101 和两个偏振片。通过制造部分反射的镜面 116，该装置可以既按透射模式，也按反射模式来操作。

可以在材料 107 中加入多色染料。在这种情况下只需要一个偏振片，层厚一般可以是 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

如果近晶型液晶材料 107 是手性近晶型液晶，比如近晶型液晶 C (Sc^*)，那么可以制造双稳装置。这样的装置是支持双稳状态的表面稳定化铁电体装置 (SSFLC) 所述双稳态是有光线区别的。在手性近晶型液晶材料中，如图 9 所示，分子倾向于处于（想象的）圆锥面上并沿着此圆锥面运动。当表面定向方向 R_1 、 R_2 平行于此圆锥的 (z) 轴时，则分子就处于此圆锥表面上轴的两侧。

在一个切换的状态 D1，分子处于圆锥的一侧，在双稳的第二个状态 D2，则处于圆锥的另一侧。通过与材料的自发极化系数 P_s 耦合的电极 106、107 加上的适当符号和长度的电压脉冲实现切换。圆锥角 θ 是材料参数的函数。在这些装置中，分子在其两个切换位置 D_1 、 D_2 上，不处于圆锥的极点上，而是有一小段距离。这意味着，双稳位置之间的夹角稍小于圆锥角，在此材料上加上直流电压信号可以稍微增大此夹角，这就是上述的直流稳定化作用。切换状态之间的理想夹角是 45° 。因为当池置于交叉的偏振片 108、109 之间，同时一个偏振片的轴顺着切换方向之一时，使该池具有最大反差。这样在一个切换位置给出暗的状态，而在另一个切换位置给出亮的状态。

两个状态之间的角度距离被定义为记忆角, θ_m (见 N. Itoh 等人的“日本应用物理杂志”(Jpn. J. Appl. Phys.), 31, L1089 (1992))。因此亮状态的最大亮度的最佳记忆角是 45° 。然而, 大多数材料的记忆角小于 45° , 因此在亮度上都有损失。

可以在铁电体上加上弱固定处理, 以增大记忆角, 从而改善显示亮度。此处理也使各向同性相冷却到近晶型液晶相的过程中形成的微层产生少量平移运动, 以改善定向。

制备液晶池实施例

在涂布有 ITO 的玻璃上旋涂一层 probomide 32 (Ciba-Geigy 公司), 并在 300°C 下烘烤基底制备定向表面。然后用附在转辊上的尼龙布沿一个方向 R 摩擦此表面。最后组装成池, 其中一个表面上的摩擦方向 R_1 平行于另一个表面上的摩擦方向 R_2 。边缘密封使用单分散间隔珠, 设定池间隔 (d) 为 $1.1\ \mu\text{m}$ 。然后用掺杂有很少百分比 N65 的铁电体液晶 ZLI 5014 (Merck 公司) 充填每个池。在充填以前, 先在另外的池中将 N65 固化。

图 10 表明从两个池中测量的记忆角与所加电压的关系 (50 Hz 直流), 两池分别含有纯 ZLI 5014, 或含 4% N65 的 ZLI 5014。结果清楚地表明, 在所有的电压下, 弱固定处理导致记忆角明显增大。因此, 此处理通过增大“开”状态下交叉偏振片之间的透射率改善了此铁电体装置。比如, 在 5V 时, 记忆角从 17.1° 增大到 34.4° , 这将导致装置的亮度增大 3.7 倍。

双稳铁电体装置在接收到适当方向、强度和长度的单向脉冲时发生切换。选通脉冲被连续向下加到各行上, 而两个不同的数据脉冲之一被加到各列上。在 USP-5,497,173、GB-2,232,802、US 系列号 07/977,442 和 GB-2,262,831 中叙述了寻址的例子。

用本发明的定向表面可以制造几种其它的近晶型液晶装置。比如, 电临床近晶型液晶装置、单稳铁电体装置 USP-5,061,047、USP-4,969,719、USP-4,997,264、色变近晶型液晶投射池 USP-5,189,534、GB-2,236,403。此定向可以产生人字纹 C1 或 C2 型的近晶型液晶微层排列, 或者带倾角的书架式排列 (这时相对壁上的摩擦方向为同一个方向) 或真正的书架式定向。

降低固定能使得从各向同性相冷却为近晶型液晶相过程中形成的微层发生小量的平移运动。

可将降低固定能应用于各种近晶型液晶装置中如下述：

(i) 具有低表面粘度和没有表面记忆效应的书架和准书架排列

在 FLC 装置中使用的大多数材料在冷却通过 SmC*相时表现出层收缩，因为冷却时分子和层法线之间的夹角增大。因而近晶型液晶层表面上固定的趋势导致形成人字纹结构。

如果固定能高到足以防止层发生任何平移滑动（即，与层平移滑动相联系的能量消耗比与人字纹界面相关的能量、三角形指向矢截面中指向矢的弹性变形、以及与能够处于优选定向方向的指向矢相关的取向表面能要大得多），那么层收缩就要求该层与表面法线具有倾角。

如果两个表面都类似地具有高度层滑移作用，那么这些层就必须具有倾角形成人字纹结构，此结构必须相对于池中心面对称。对于典型的材料，层收缩的程度使得层倾角 δ 是近晶型圆锥角 θ 的一个固定分量，一般为大约 $\delta/\theta=0.85$ 。这就引起两个双稳态之间夹角减小，因此造成池中光学反差减小。以通常称之为准书架的几何形状来降低 δ 可以实现较高的记忆角。如果将层固定作用制得足够弱（比如使用比较高浓度的表面活性剂），便得到书架几何形状，即 $\delta=0$ 。如果水平方位角 β 也做得足够低，那么均一的指向矢截面就是可能的，这时双稳态是对于摩擦方向为 $\pm\theta$ 的最佳角度。得到显示高反差和亮度，并结合降低（或根本没有）表面记忆效应（在其它的书架型装置中这将是一个问题），以及较快的响应（由于表面指向矢与固体表面消除了耦合，表面粘度就与整体粘度相当了）等优点。

(ii) 记忆角改善的人字纹结构

此装置使用了足够浓度光滑表面活性剂以降低人字纹结构中的层倾角，因此对于多重装置来说导致较高记忆角并改善亮度。然而，降低取向表面能而不太大影响平移能（即层固定）是可能的。因此，人字纹结构将在很大程度上得到保留（即 δ 保持不变），但是在表面上指向矢的取向将更高。对于不施加直流电场时，指向矢的表面扭曲将接近人字纹界面的扭曲。此状态的光学均匀性将得到改善因此反差得到改善。而且，在施加直流电场时，降低表面能将加大表面上指向矢的角度，因此，直流稳定化显示的亮度也会增强。

(iii) 改善各向同性向近晶型的转变

表面活性剂使层容易在表面上滑动，形成只由表面取向性能（即没有平移制约）所要求的能态（即均一层）。表面活性剂在 AFLC 中也是特别有用的，这里 N^* （胆甾相）相一般不明显，而在其它装置（如 FLC）中也是有用的，这里的材料严格要求避免使用 N^* 相。

(iv) 改进近晶型液晶装置对机械损坏、延续三年损坏和电损坏的稳定性

经过壁定向的近晶型液晶试样通过机械、电或热冲击造成的损坏，会导致各层在表面上的固定，这种固定难于消除，甚至被损坏的状态不是最低的能态。如果消除了此固定，那么系统就可以松弛返回到损坏前的此最低能态。

(v) 加以改善的高倾角人字纹装置

用高表面预倾角来保证有人字纹几何形状的 FLC 装置的表面取向接近圆锥角，因此记忆角就得到改善（Canon 使用了此方法，见 Jones、Towler Hughes 的评论）。在未缠绕的 N^* 相中，指向矢具有较大的倾斜度和弯曲变形。在冷却到近晶型液晶 A 相时，此弯曲不能被支承，因为层的存在以及变形被推到表面，此处指向矢被强制从所希望的预倾角离开。这可能导致定向的改变，从而在 SmC^* 相形成缺陷（直到切换时为止，第一次冷却时，这种几何形状经常形成“砂状”构造）。再有，可以由于天顶角表面记忆效应引起预倾角塑性改变。这意味着当冷却到 SmC^* 相时，有效预倾角降低，而得到的记忆角也减小一些。

使用光滑表面活性剂可以减少表面记忆，而预倾角保持不变。请注意，这是一个向列相使用的光滑表面技术导致近晶型液晶装置性能改善的例子。

(vi) 改进的电临床和反铁电体（AFLC）装置

在这两种装置中，直流电场诱发指向矢的扭曲，这时近晶型液晶层有收缩的趋势。如果在表面上进行了固定，所加的电场倾向于诱发层的倾角（虽然与要求 $E \parallel \pi$ 相矛盾），这就因缺陷而降低了光学外观，也可以减小观察角，因为指向矢可能与池平面有倾角。使用光滑表面活性剂使指向矢和层都可以容易地顺着表面运动，而没有表面记忆或粘度效应。

(vii) 改进的 N-SmC 装置

优点是：形成人字纹型结构的趋势减小、表面记忆降低、表面切

换更快。

(viii) 降低 FLC 中形成 T 状态的趋势

由于减小了极性表面的相互作用，这就保证了上述装置（特别是人字纹型和书架型装置）中任何一种的良好光学和电-光学性能。

(ix) 改进的近晶型液晶装置定向

防止由于表面不规则性固定而造成的缺陷（比如叠加 N*相中的间隔线，或者 SmC*中的 CI 态/锯齿形）进行处理。

在本发明的实施方案中使用的单体材料可以包括如下这些，它们只是作为举例给出：

丙烯酸甲酯	二丙烯酸 1,3-丙二醇酯
丙烯酸乙酯	二丙烯酸 1,4-丁二醇酯
丙烯酸丙酯	二丙烯酸 1,5-戊二醇酯
丙烯酸丁酯	二丙烯酸 1,6-己二醇酯
丙烯酸戊酯	二丙烯酸 1,7-庚二醇酯
丙烯酸 2-甲基丁酯	二丙烯酸 1,8-辛二醇酯
丙烯酸己酯	二丙烯酸 1,9-壬二醇酯
丙烯酸庚酯	二丙烯酸 1,10-癸二醇酯
丙烯酸辛酯	三丙烯酸甘油酯
丙烯酸壬酯	三丙烯酸三羟甲基丙烷酯
丙烯酸癸酯	三丙烯酸季戊四醇酯
丙烯酸乙基己酯	四丙烯酸季戊四醇酯
甲基丙烯酸甲酯	六丙烯酸二季戊四醇酯
甲基丙烯酸乙酯	二（甲基丙烯酸）乙二醇酯
甲基丙烯酸丙酯	二（甲基丙烯酸）1,2-丙二醇酯
甲基丙烯酸丁酯	二（甲基丙烯酸）-1,3-丙二醇酯
甲基丙烯酸戊酯	二（甲基丙烯酸）-1,4-丁二醇酯
甲基丙烯酸 2-甲基丁酯	二（甲基丙烯酸）-1,5-戊二醇酯
甲基丙烯酸己酯	二（甲基丙烯酸）-1,6-己二醇酯
甲基丙烯酸庚酯	二（甲基丙烯酸）-1,7-庚二醇酯
甲基丙烯酸辛酯	二（甲基丙烯酸）-1,8-辛二醇酯
甲基丙烯酸壬酯	二（甲基丙烯酸）-1,9-壬二醇酯
甲基丙烯酸癸酯	二（甲基丙烯酸）-1,10-癸二醇酯

甲基丙烯酸乙基己酯	三(甲基丙烯酸)甘油酯
苯乙烯	三(甲基丙烯酸)三羟甲基丙烷酯
二丙烯酸乙二醇酯	三(甲基丙烯酸)季戊四醇酯
二丙烯酸 1,2-丙二醇酯	四(甲基丙烯酸)季戊四醇酯
	六(甲基丙烯酸)二季戊四醇酯

另一类聚合物包括由二官能链烯与二官能团硫醇在游离基条件下共聚制备的二-硫醇/二烯聚合物。可以加入单官能团和/或多官能团链烯和/或硫醇，以改变聚合物的性能，比如降低聚合物的分子量或者控制聚合物交联度。下面以举例的方式给出的各种物质可以包括在适合本发明实施方案中使用的聚合物之中：

丙烯酸甲酯	苯乙烯
丙烯酸乙酯	二丙烯酸乙二醇酯
丙烯酸丙酯	二丙烯酸 1,2-丙二醇酯
丙烯酸丁酯	二丙烯酸 1,3-丙二醇酯
丙烯酸戊酯	二丙烯酸 1,4-丁二醇酯
丙烯酸 2-甲基丁酯	二丙烯酸 1,5-戊二醇酯
丙烯酸己酯	二丙烯酸 1,6-己二醇酯
丙烯酸庚酯	二丙烯酸 1,7-庚二醇酯
丙烯酸辛酯	二丙烯酸 1,8-辛二醇酯
丙烯酸壬酯	二丙烯酸 1,9-壬二醇酯
丙烯酸癸酯	二丙烯酸 1,10-癸二醇酯
丙烯酸乙基己酯	三丙烯酸甘油酯
甲基丙烯酸甲酯	三丙烯酸三羟甲基丙烷酯
甲基丙烯酸乙酯	三丙烯酸季戊四醇酯
甲基丙烯酸丙酯	四丙烯酸季戊四醇酯
甲基丙烯酸丁酯	六丙烯酸二季戊四醇酯
甲基丙烯酸戊酯	二(甲基丙烯酸)乙二醇酯
甲基丙烯酸 2-甲基丁酯	二(甲基丙烯酸)-1,2-丙二醇酯
甲基丙烯酸己酯	二(甲基丙烯酸)-1,3-丙二醇酯
甲基丙烯酸庚酯	二(甲基丙烯酸)-1,4-丁二醇酯
甲基丙烯酸辛酯	二(甲基丙烯酸)-1,5-戊二醇酯

甲基丙烯酸壬酯	二(甲基丙烯酸)-1,6-己二醇酯
甲基丙烯酸癸酯	二(甲基丙烯酸)-1,7-庚二醇酯
甲基丙烯酸乙基己酯	二(甲基丙烯酸)-1,8-辛二醇酯
乙二醇二乙烯基醚	二(甲基丙烯酸)-1,9-壬二醇酯
1,2-丙二醇二乙烯基醚	二(甲基丙烯酸)-1,10-癸二醇酯
1,3-丙二醇二乙烯基醚	三(甲基丙烯酸)甘油酯
1,4-丁二醇二乙烯基醚	三(甲基丙烯酸)三羟甲基丙烷酯
1,5-戊二醇二乙烯基醚	三(甲基丙烯酸)季戊四醇酯
1,6-己二醇二乙烯基醚	四(甲基丙烯酸)季戊四醇酯
1,7-庚二醇二乙烯基醚	六(甲基丙烯酸)二季戊四醇酯
1,8-辛二醇二乙烯基醚	乙二醇二烯丙基醚
1,9-壬二醇二乙烯基醚	1,2-丙二醇二烯丙基醚
1,10-癸二醇二乙烯基醚	1,3-丙二醇二烯丙基醚
甘油三乙烯基醚	1,4-丁二醇二烯丙基醚
三羟甲基丙烷三乙烯基醚	1,5-戊二醇二烯丙基醚
二乙烯基苯	1,6-己二醇二烯丙基醚
1,3-丁二烯	1,7-庚二醇二烯丙基醚
1,4-戊二烯	1,8-辛二醇二烯丙基醚
1,5-己二烯	1,9-壬二醇二烯丙基醚
1,7-庚二烯	1,10-癸二醇二烯丙基醚
1,7-辛二烯	甘油三烯丙基醚
1,8-壬二烯	三羟甲基丙烷三烯丙基醚
1,9-癸二烯	丙二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)乙二醇酯	丁二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,2-丙二醇酯	戊二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,3-丙二醇酯	1,6-己二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,4-丁二醇酯	1,7-庚二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,5-戊二醇酯	1,8-辛二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,6-己二醇酯	1,9-壬二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,7-庚二醇酯	1,10-癸二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,8-辛二醇酯	1,11-十一碳二酸二烯丙基酯
二(巯基乙酸)-1,9-壬二醇酯	1,12-十二碳二酸二烯丙基酯

二(巯基乙酸)-1,10-癸二醇酯	邻苯二甲酸二烯丙基酯
三(巯基乙酸)甘油酯	二-3-巯基丙酸 1,4-丁二醇酯
三(巯基乙酸)三羟甲基丙烷酯	二-3-巯基丙酸 1,5-戊二醇酯
三(巯基乙酸)季戊四醇酯	二-3-巯基丙酸 1,6-己二醇酯
四(巯基乙酸)季戊四醇酯	二-3-巯基丙酸 1,7-庚二醇酯
六(巯基乙酸)二季戊四醇酯	二-3-巯基丙酸 1,8-辛二醇酯
4,4'-硫代联苯硫醇	二-3-巯基丙酸 1,9-壬二醇酯
间苯二甲酸二烯丙基酯	二-3-巯基丙酸 1,10-癸二醇酯
对苯二甲酸二烯丙基酯	三-3-巯基丙酸甘油酯
乙二硫醇	三-3-巯基丙酸三羟甲基丙烷酯
丙二硫醇	三-3-巯基丙酸季戊四醇酯
丁二硫醇	四-3-巯基丙酸季戊四醇酯
戊二硫醇	六-3-巯基丙酸二季戊四醇酯
己二硫醇	由 Norland 和 Merck 公司购得的
	聚合物, 比如 Norland 65、Norland
	63 和 Merck MXM035
庚二硫醇	
辛二硫醇	
壬二硫醇	
癸二硫醇	
十一碳二硫醇	
十二碳二硫醇	
二(3-巯基丙酸)乙二醇酯	
二(3-巯基丙酸)-1,2-丙二醇酯	
二(3-巯基丙酸)-1,3-丙二醇酯	

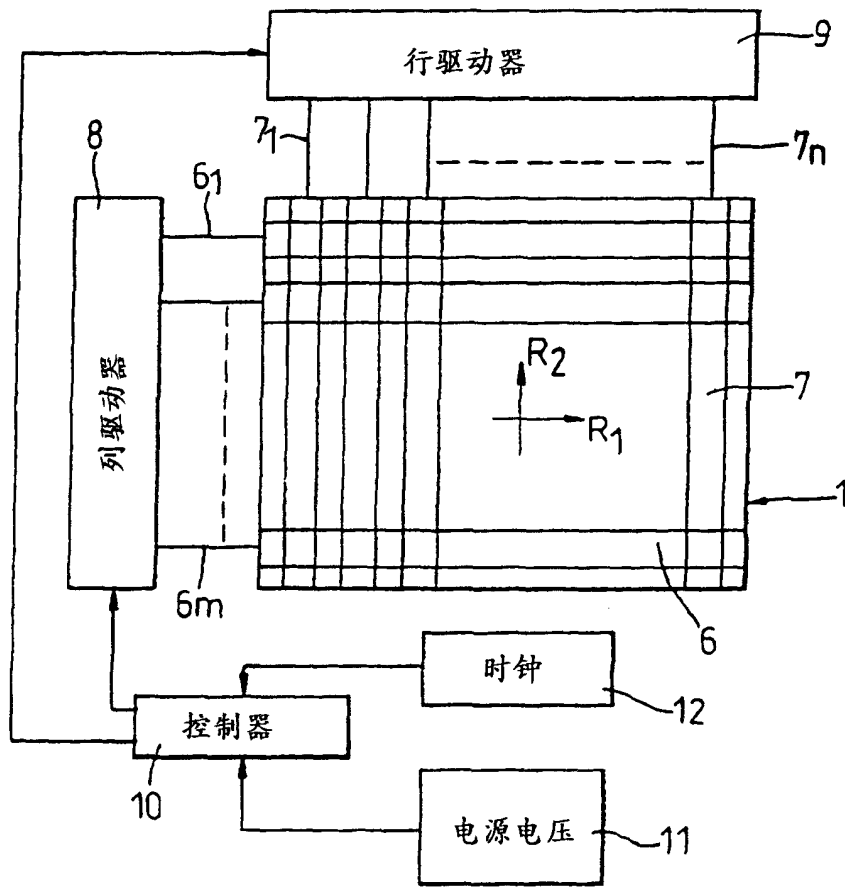


图 1

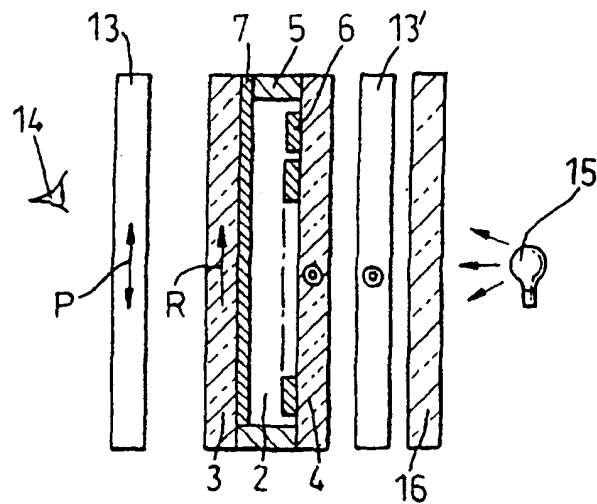


图 2

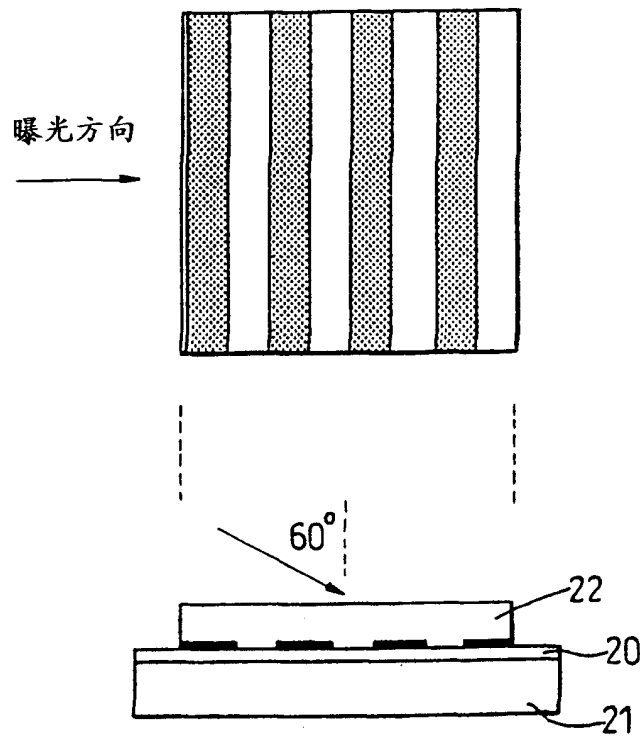


图 3

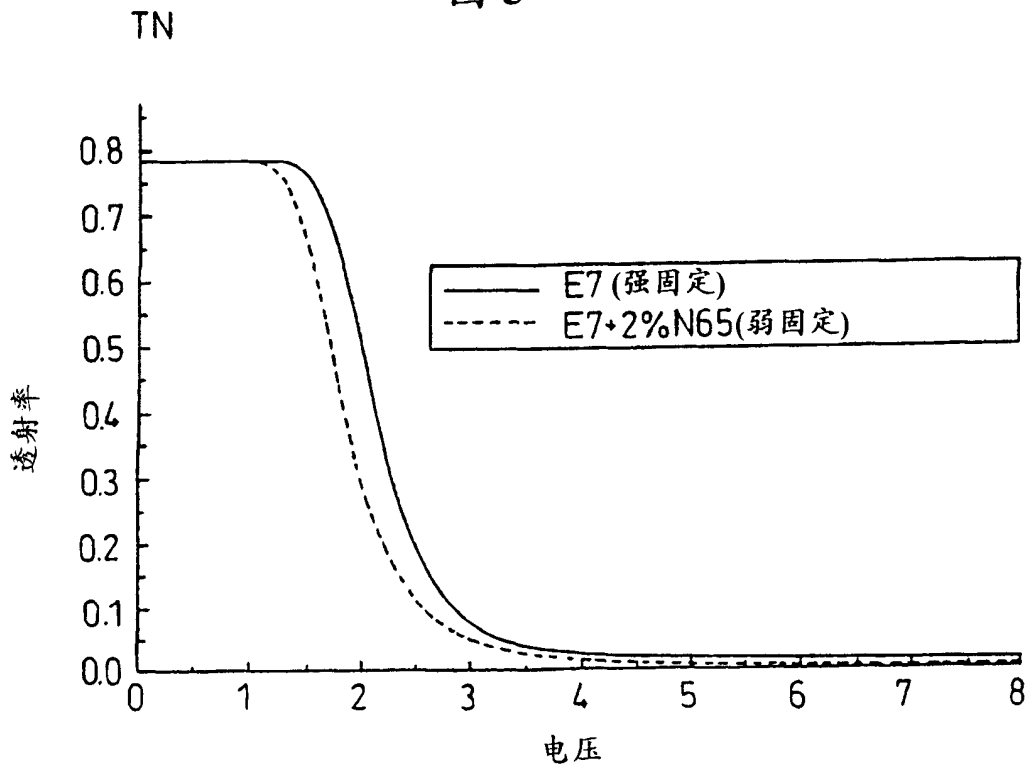


图 4

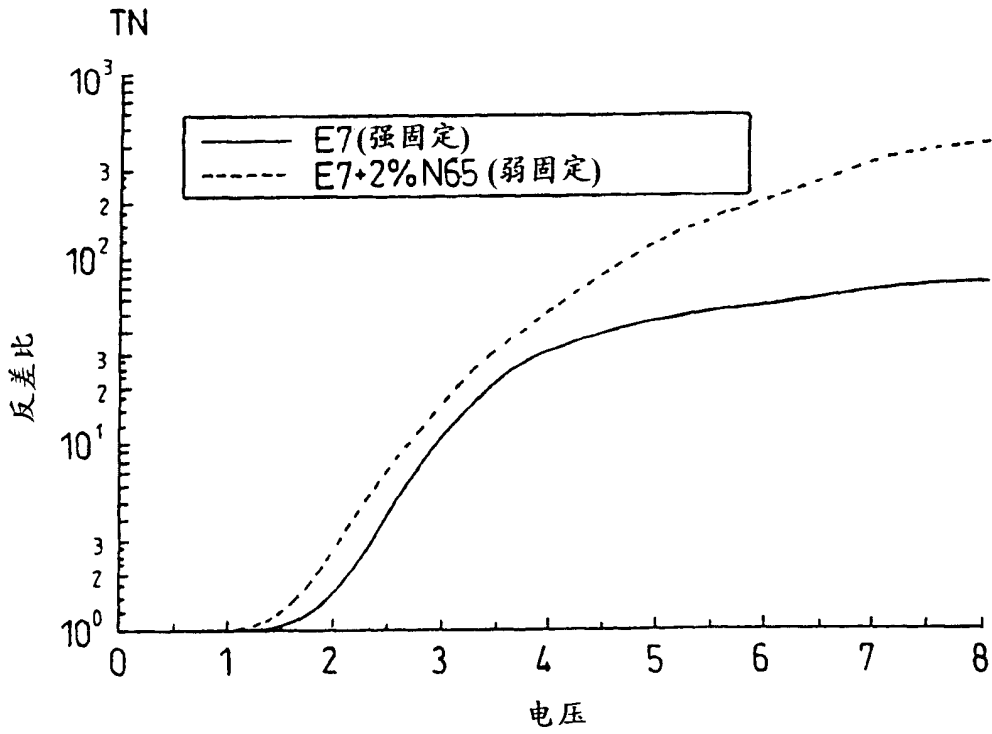


图 5

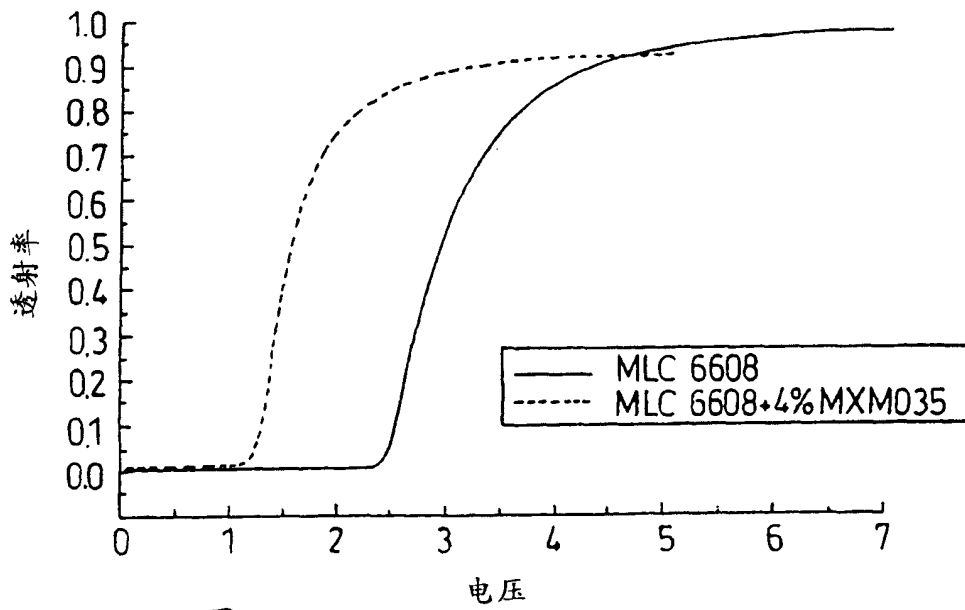
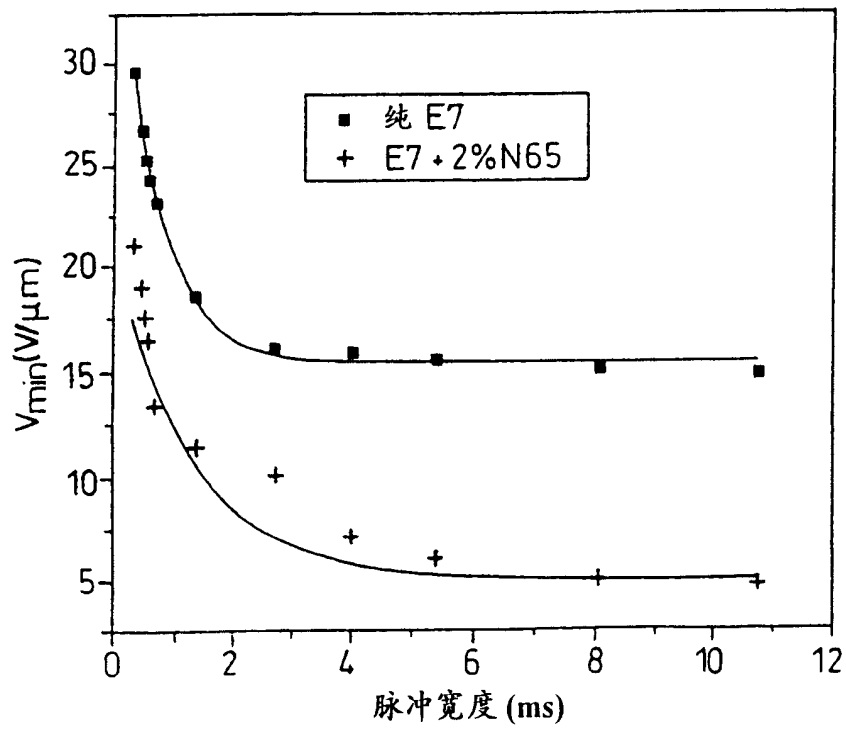
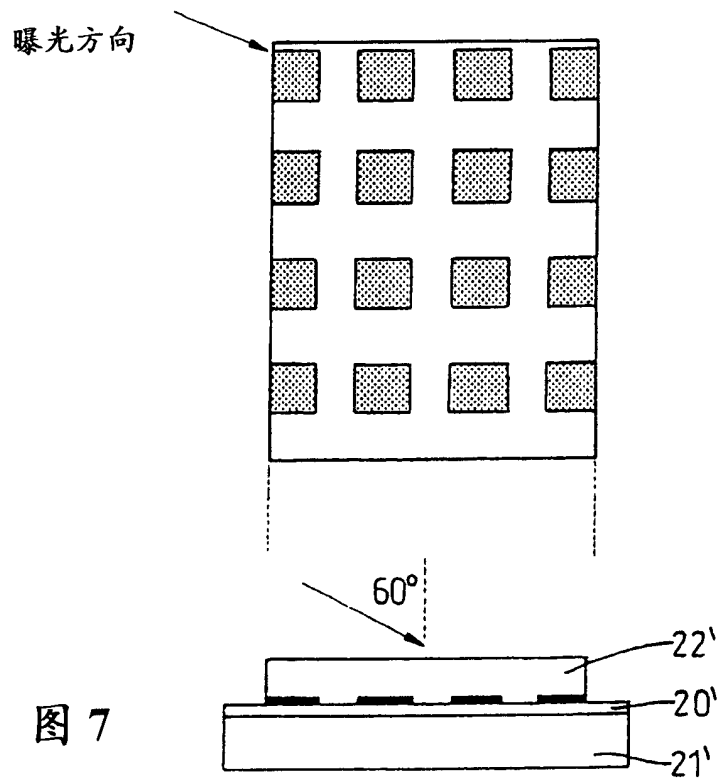


图 6



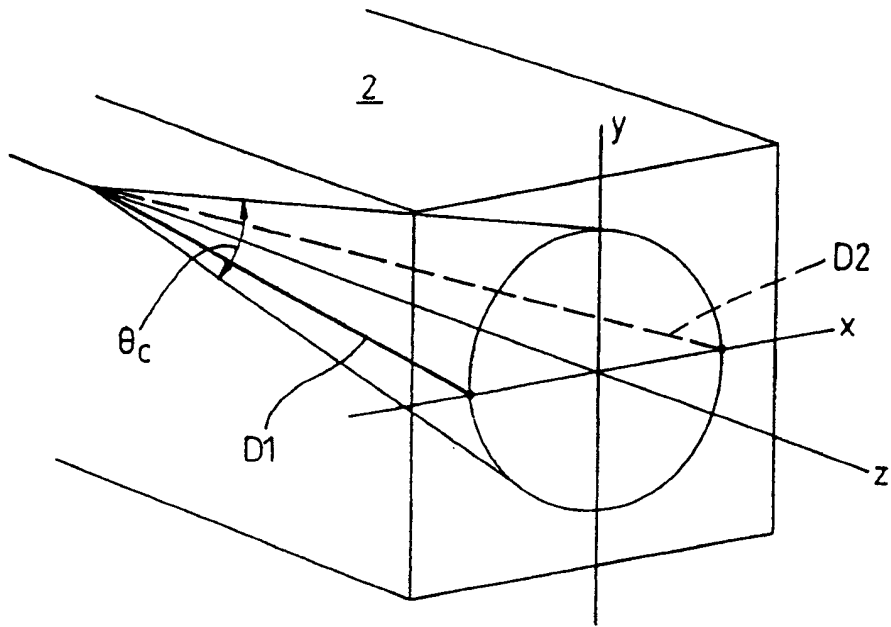


图 9

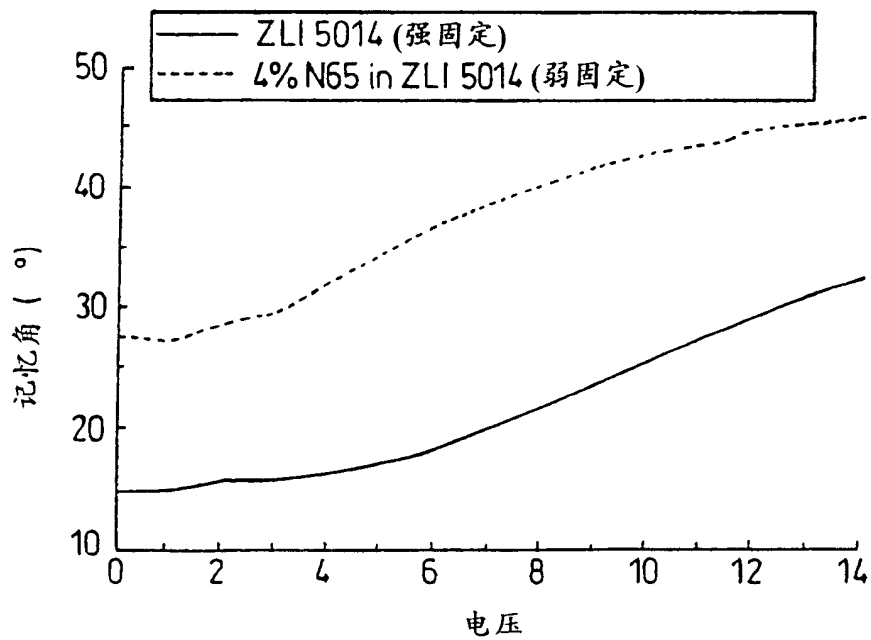


图 10

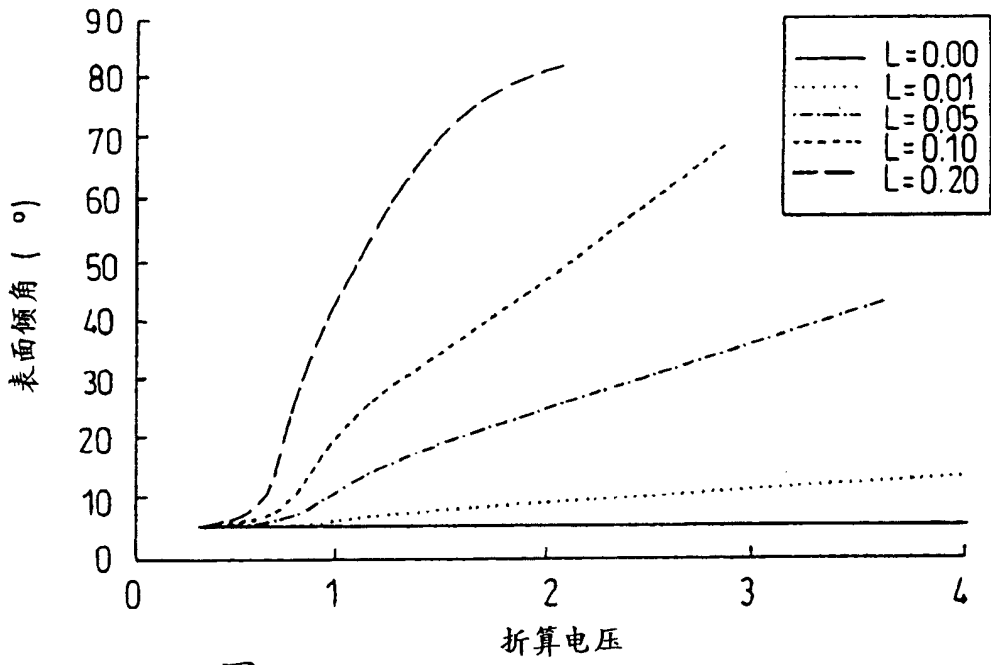


图 11

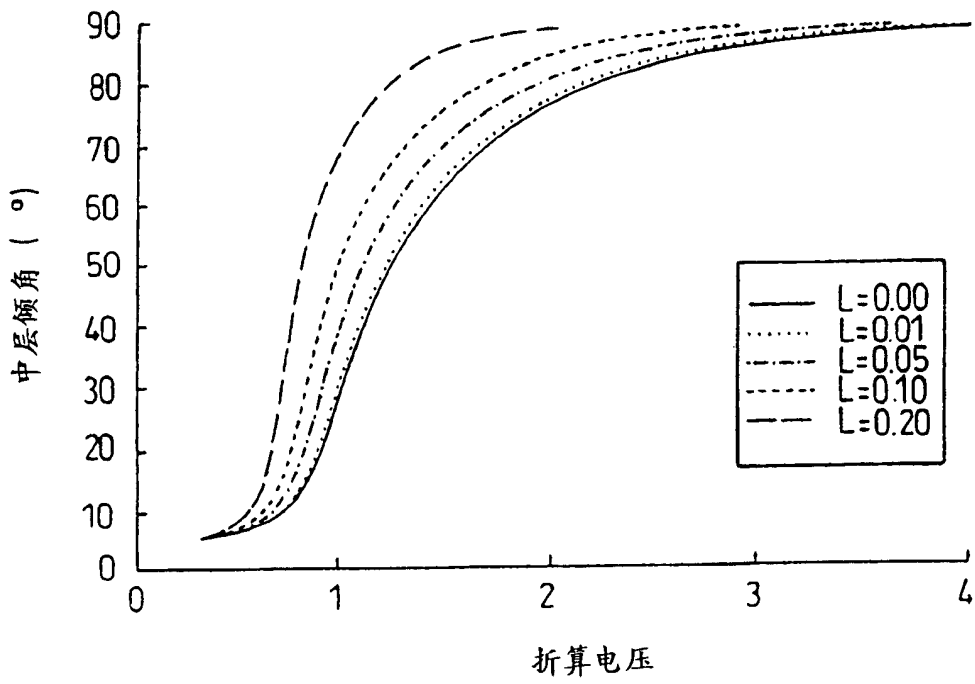


图 12

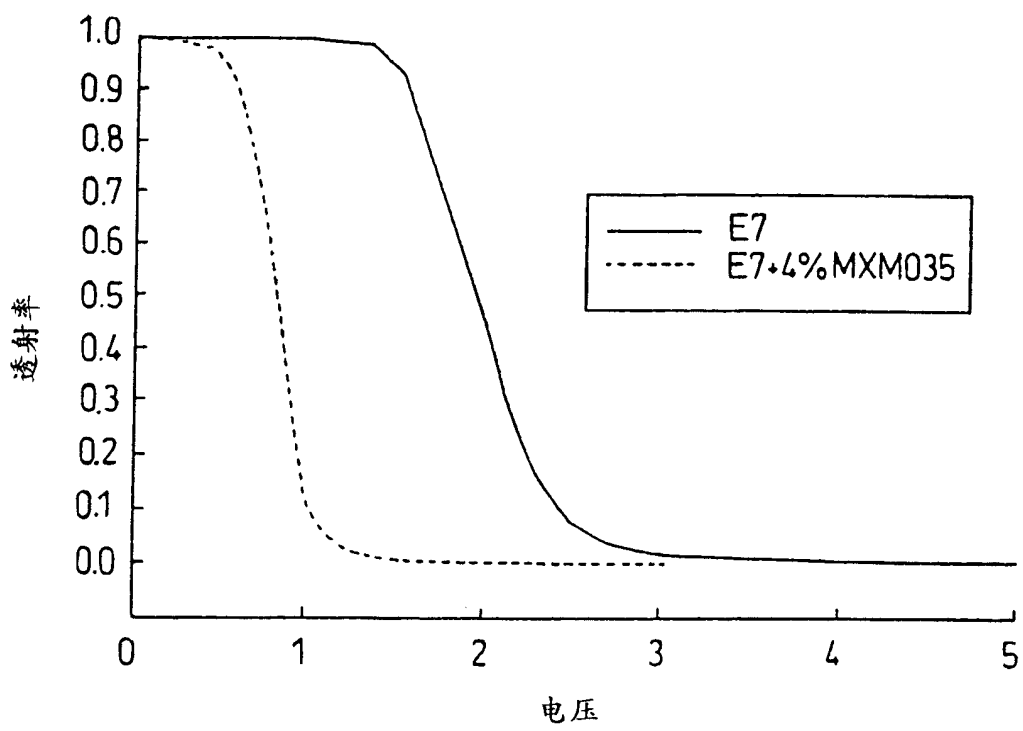


图 13

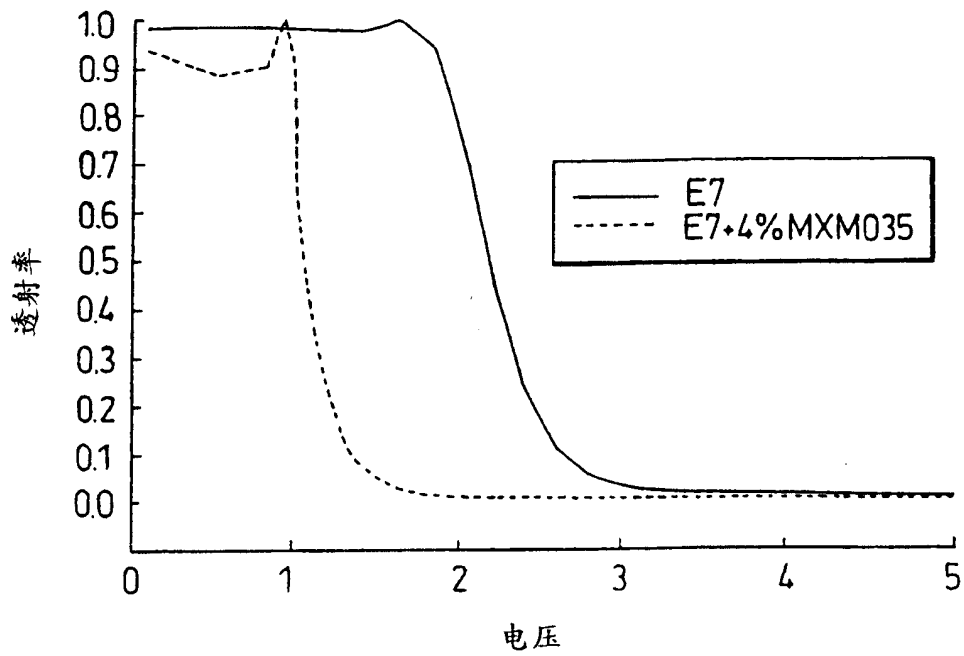


图 14

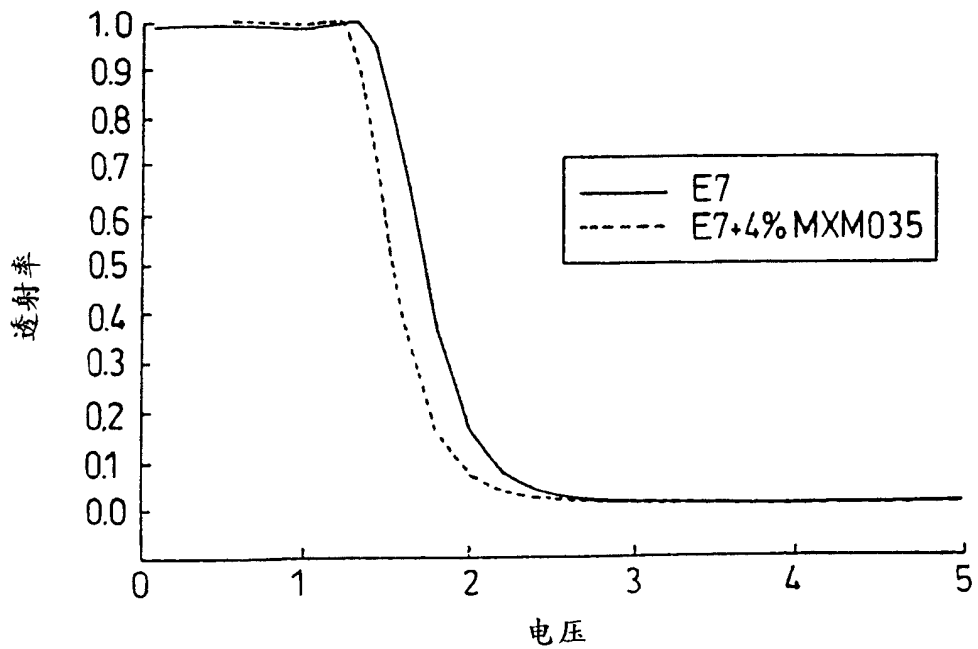


图 15

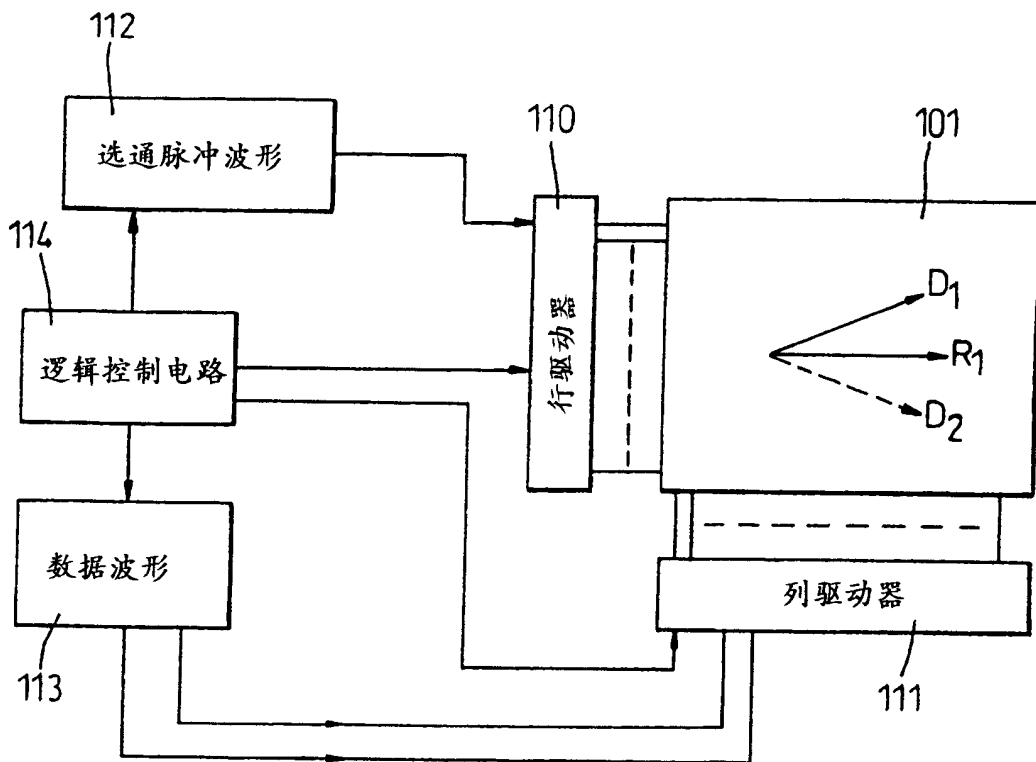


图 16

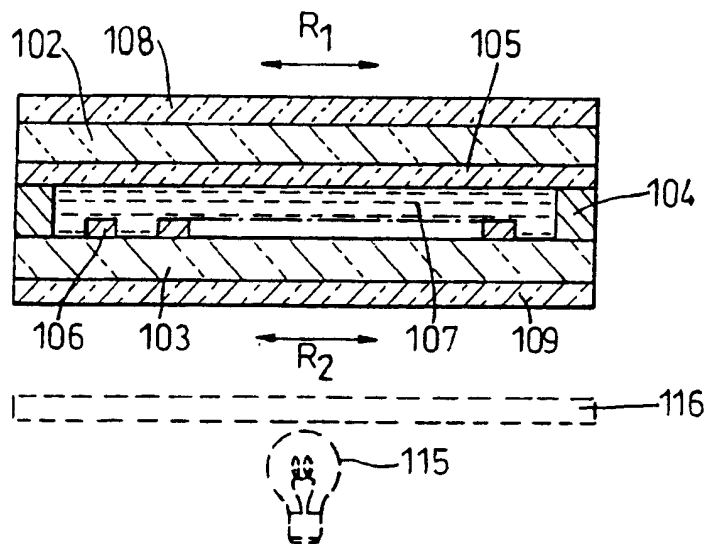


图 17

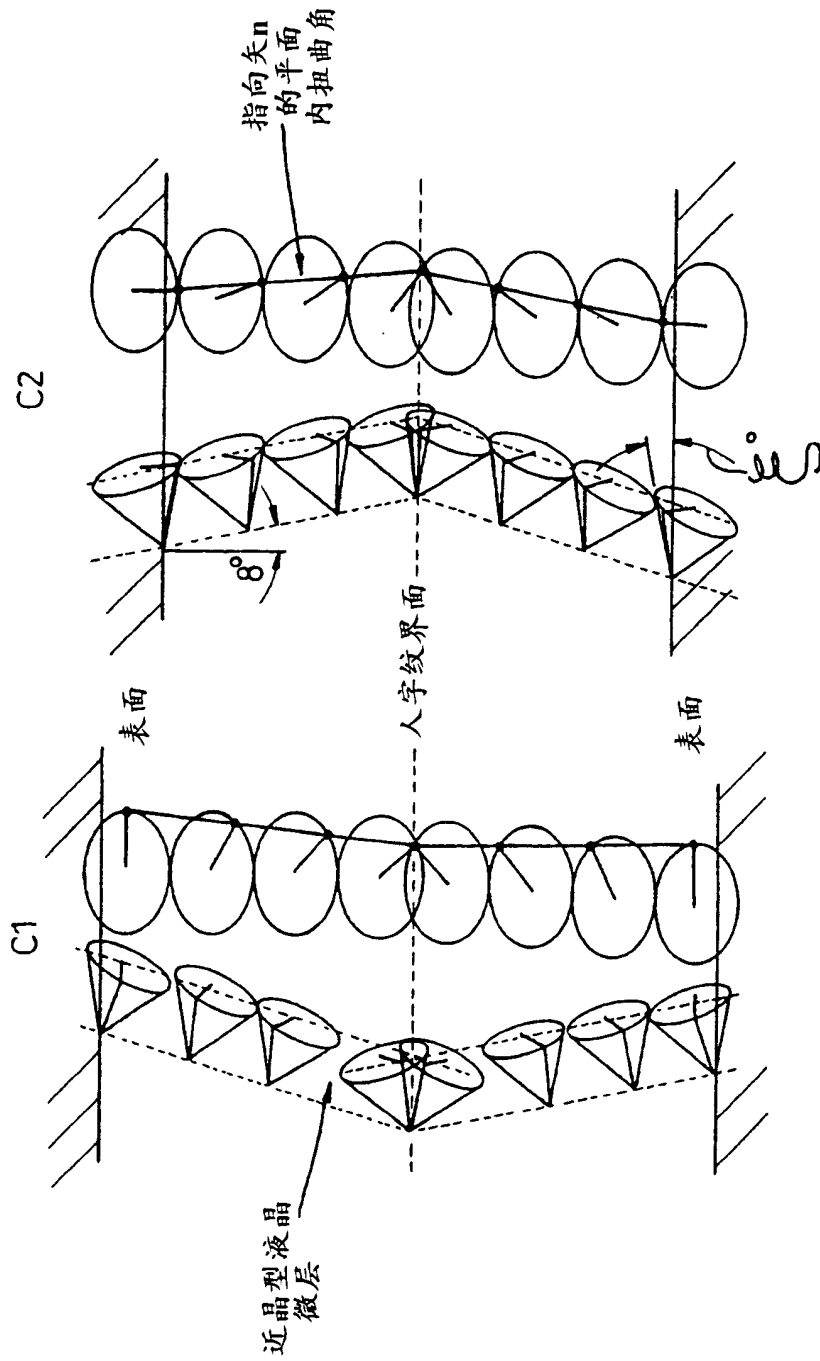


图 18