

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-34119

(P2011-34119A)

(43) 公開日 平成23年2月17日(2011.2.17)

(51) Int.Cl.

G02F 1/1339 (2006.01)

F I

G02F 1/1339 500

テーマコード (参考)

2H189

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2010-254986 (P2010-254986)
 (22) 出願日 平成22年11月15日 (2010.11.15)
 (62) 分割の表示 特願2005-376365 (P2005-376365)
 の分割
 原出願日 平成17年12月27日 (2005.12.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-377664 (P2004-377664)
 (32) 優先日 平成16年12月27日 (2004.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 上田 倫久
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
 工業株式会社内
 Fターム(参考) 2H189 DA04 DA32 FA06 FA09 FA61
 HA16

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置の製造方法、スペーサ粒子分散液及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を基板上に配置する工程を備える液晶表示装置の製造方法に関し、特に、スペーサ粒子分散液が改良された液晶表示装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 画素領域と非画素領域とを有する液晶表示装置の製造方法であって、第1の基板又は第2の基板の表面に、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子が分散されているスペーサ粒子分散液を吐出することにより、非画素領域に対応する特定の位置にスペーサ粒子を配置する工程と、第1の基板と第2の基板とを、液晶及びスペーサ粒子を介して対向するように重ね合わせる工程とを備え、特定の位置にスペーサ粒子を配置する工程において、スペーサ粒子分散液の液滴の基板に対する後退接触角(θ)が5度以上とされており、スペーサ粒子分散液中に含有される水が10重量%以下とされている液晶表示装置の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

画素領域と非画素領域とを有する液晶表示装置の製造方法であって、
第 1 の基板又は第 2 の基板の表面に、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子が分散されているスペーサ粒子分散液を吐出することにより、前記非画素領域に対応する特定の位置にスペーサ粒子を配置する工程と、
前記第 1 の基板と前記第 2 の基板とを、液晶及び前記スペーサ粒子を介して対向するように重ね合わせる工程とを備え、
前記特定の位置にスペーサ粒子を配置する工程において、前記スペーサ粒子分散液の液滴の前記基板に対する後退接触角（ θ ）が 5 度以上とされており、前記スペーサ粒子分散液中に含有される水が 10 重量％以下とされている
ことを特徴とする液晶表示装置の製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の液晶表示装置の製造方法に用いられることを特徴とするスペーサ粒子分散液。

【請求項 3】

インクジェット装置を用いて基板の表面にスペーサ粒子を配置する際に用いられるスペーサ粒子分散液であって、前記基板に対する後退接触角（ θ ）が 5 度以上、かつ、含有される水が 10 重量％以下であることを特徴とするスペーサ粒子分散液。

【請求項 4】

含有される水が 5 ～ 10 重量％であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のスペーサ粒子分散液。

20

【請求項 5】

沸点が 100 以上である溶媒を含有し、前記沸点が 100 以上である溶媒として、表面張力が 38 mN/m 以上である溶媒のみが用いられていることを特徴とする請求項 2、3 又は 4 記載のスペーサ粒子分散液。

【請求項 6】

沸点が 100 未満かつ表面張力が 38 mN/m 未満である溶媒と、沸点が 150 以上、250 以下かつ表面張力が 38 mN/m 以上である溶媒とを含有し、前記沸点が 100 未満かつ表面張力が 38 mN/m 未満である溶媒の含有量が 1.5 ～ 50 重量％であり、前記沸点が 150 以上、250 以下かつ表面張力が 38 mN/m 以上である溶媒の含有量が 50 ～ 98.5 重量％であることを特徴とする請求項 2、3、4 又は 5 記載のスペーサ粒子分散液。

30

【請求項 7】

20 における粘度が、10 mPa・s より大きく、20 mPa・s 未満であることを特徴とする請求項 2、3、4、5 又は 6 記載のスペーサ粒子分散液。

【請求項 8】

請求項 1 記載の液晶表示装置の製造方法又は請求項 2、3、4、5、6 又は 7 記載のスペーサ分散液を用いてなることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本発明は、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を基板上に配置する工程を備える液晶表示装置の製造方法に関し、特に、スペーサ粒子分散液が改良された液晶表示装置の製造方法、スペーサ粒子分散液、及び、液晶表示装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、液晶表示装置はパソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。一般的な液晶表示装置では、図 8 に示されているように、2 枚の透明基板 201、202 が対向し合うように重ね合わせられた構造を有する。

50

【0003】

透明基板201の内表面には、カラーフィルタ203及びカラーフィルタ203を画するブラックマトリックス204が形成されている。カラーフィルタ203及びブラックマトリックス204上には、オーバーコート層205が形成されている。オーバーコート層205上には、透明電極206が形成されている。更に、透明電極206を覆うように、配向膜207が形成されている。他方、透明基板202の内表面には、カラーフィルタ203と対向する位置において、透明電極208が形成されている。更に、透明基板202の内表面と透明電極208とを覆うように、配向膜209が形成されている。一方、透明基板201、202の外表面には、それぞれ偏光板210、211が配置されている。透明電極206、208は、画素領域に配置された画素電極と、画素領域以外に配置された電極とを有する。

10

【0004】

透明基板201と透明基板202とは、それぞれの外周縁近傍において、シール剤212を介して接合されている。配向膜207と配向膜209との空隙には、スペーサ粒子213が配置されており、更に液晶214が封入されている。この液晶表示装置において、スペーサ粒子213は、2枚の透明基板201、202の間隔を規制し、適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持するように機能している。

【0005】

従来の液晶表示装置の製造方法では、スペーサは、透明基板の基板上に均一にランダムに散布されるため、図8に示されるように、画素電極上、すなわち液晶表示装置の表示部（画素領域）にもスペーサが配置されやすかった。スペーサは、一般的に合成樹脂やガラス等から形成されており、画素電極上にスペーサが配置されると、消偏作用によりスペーサ部分が光り漏れを起こす。また、スペーサ表面での液晶の配向が乱れると光抜けが起こり、コントラストや色調が低下し、表示品質が悪化する。他方、TFT液晶表示装置においては、基板上にTFT素子が配置されている。スペーサがこのTFT素子上に配置されると、基板に圧力が加わったときにTFT素子が破損することがあった。

20

【0006】

このようなスペーサのランダム散布に伴う問題点を解決するために、スペーサを遮光層（画素領域を画する部分）下に配置する種々の試みがなされている。

【0007】

スペーサを特定の位置にのみ配置する方法として、例えば、特許文献1には、開口部を有するマスクを配置させたい位置と合致させた後に、マスクを通してスペーサを散布する方法が開示されている。一方、特許文献2には、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後、透明基板にスペーサを転写する方法が開示されている。また、特許文献3には、基板上の画素電極に電圧を印加し、帯電させたスペーサを散布することで、静電的斥力によって特定の位置にスペーサを配置させる液晶表示装置の製造方法が開示されている。

30

【0008】

しかしながら、特許文献1又は特許文献2に記載の方法では、基板上にマスクや感光体が直接接触するために、基板上的配向膜が損傷を受けがちであった。そのため、液晶表示の画質が低下しがちであった。一方、特許文献3に記載の方法では、配置させるパターンに従った電極を必要とするため、任意の位置にスペーサを配置することが不可能であった。

40

【0009】

他方、特許文献4には、インクジェット装置を用いてスペーサを配置する方法が開示されている。この方法では、基板そのものにマスクや感光体が直接接触することがなく、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置できる。

【0010】

しかしながら、吐出するスペーサ粒子分散液中には、粒径が1～10μm程度のスペーサ粒子が含まれているため、直線的に吐出するためには、インクジェットヘッドのノズル径を大きくせざるを得なかった。その結果、基板上に吐出された液滴が大きくなって、画素領域ではない遮光領域を狙って吐出しても、液滴が遮光領域から画素領域にはみ出し、ス

50

ペーサが画素領域に配置されることがあった。更に、液滴は着弾中心を中心として乾燥縮小する場合や、着弾径のまま乾燥し、液滴が中心に向かって縮小しないものもある。このため、液滴は、着弾中心に縮小すると共にスペーサが遮光領域に集まるような工夫をしなければならなかった。このような工夫をしない場合には、スペーサが画素領域に配置されてしまい、コントラストや色調が低下し、表示品質が悪化することがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平4 - 198919号公報

【特許文献2】特開平6 - 258647号公報

【特許文献3】特開平10 - 339878号公報

【特許文献4】特開昭57 - 58124号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

スペーサ粒子による光抜け等がなく優れた表示品質を有する液晶表示装置を得るには、スペーサ粒子分散液を基板の遮光領域を狙って吐出し、更に乾燥過程においてスペーサ粒子が遮光領域内に集まるようにする必要がある。しかしながら、スペーサ粒子分散液に含有されている溶媒の種類等によって、スペーサ粒子の分散状態やスペーサ粒子分散液の乾燥状態が異なり、スペーサ粒子が遮光領域内に集まらないことがあった。

【0013】

また、溶媒の種類によっては、スペーサ粒子分散液の粘度が低くなり、スペーサ分散液中でスペーサ粒子が沈降することがあった。特に、粒子径が大きいほど、スペーサ粒子が沈降しがちであった。スペーサ粒子が沈降すると、スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子の分散状態にムラが生じる。よって、基板上に吐出されると、基板上でスペーサ粒子の散布密度に差が生じることがあった。

【0014】

スペーサ粒子の沈降を防止するためには、インクジェット装置内でスペーサ粒子分散液を循環させながら吐出する方法も考えられる。しかしながら、インクジェット装置を用いて吐出する場合には、このような循環方式を設けることは困難であった。例えば、吐出時に、スペーサ粒子分散液を循環させると、ノズル面の水頭圧が変化してしまい、吐出精度が悪くなったり、吐出できないことがあった。

【0015】

本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、インクジェット装置を用いて、基板上の非画素領域に対応する特定の位置に、精度よく選択的にスペーサ粒子を配置することができる液晶表示装置の製造方法、スペーサ粒子分散液、及び、液晶表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、画素領域と非画素領域とを有する液晶表示装置の製造方法であって、第1の基板又は第2の基板の表面に、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子が分散されているスペーサ粒子分散液を吐出することにより、非画素領域に対応する特定の位置にスペーサ粒子を配置する工程と、第1の基板と第2の基板とを、液晶及びスペーサ粒子を介して対向するように重ね合わせる工程とを備え、特定の位置にスペーサ粒子を配置する工程において、スペーサ粒子分散液の液滴の基板に対する後退接触角(θ)が5度以上とされており、スペーサ粒子分散液中に含有される水が10重量%以下とされていることを特徴とする。

このような本発明の液晶表示装置の製造方法に用いられるスペーサ粒子分散液もまた、本発明の1つである。

【0017】

本発明に係る液晶表示装置の製造方法のある特定の局面では、沸点が100以上である溶媒を含んでおり、沸点が100以上である溶媒として、表面張力が38mN/m以上である溶媒のみが用いられている。

【0018】

本発明に係る液晶表示装置の製造方法の他の特定の局面では、スペーサ粒子分散液は、沸点が100未満かつ表面張力が38mN/m未満である溶媒と、沸点が150以上、250以下かつ表面張力が38mN/m以上である溶媒とを含んでおり、スペーサ粒子分散液100重量%に対して、沸点が100未満かつ表面張力が38mN/m未満である溶媒が、1.5～50重量%の範囲で含まれており、沸点が150以上、250以下かつ表面張力が38mN/m以上である溶媒が、50～98.5重量%の範囲で含まれている。

10

【0019】

本発明に係る液晶表示装置の製造方法の更に他の特定の局面では、スペーサ粒子分散液の20における粘度は、10mPa・sより大きく、20mPa・s未満とされている。

【0020】

また、本発明は、インクジェット装置を用いて基板の表面にスペーサ粒子を配置する際に用いられるスペーサ粒子分散液であって、前記基板に対する後退接触角(θ)が5度以上、かつ、含有される水が10重量%以下であることを特徴とする。

【0021】

本発明のスペーサ粒子分散液は、含有される水が5～10重量%であることが好ましい。

20

【0022】

本発明のスペーサ粒子分散液は、沸点が100以上である溶媒を含有し、前記沸点が100以上である溶媒として、表面張力が38mN/m以上である溶媒のみが用いられていることが好ましい。

【0023】

本発明のスペーサ粒子分散液は、沸点が100未満かつ表面張力が38mN/m未満である溶媒1.5～50重量%含有し、沸点が150以上、250以下かつ表面張力が38mN/m以上である溶媒を50～98.5重量%含有することが好ましい。

【0024】

本発明のスペーサ粒子分散液は、20における粘度が、10mPa・sより大きく、20mPa・s未満であることが好ましい。

30

【0025】

本発明の液晶表示装置は、本発明の液晶表示装置の製造方法又は本発明のスペーサ分散液を用いてなることを特徴とする。

【0026】

本発明では、スペーサ粒子分散液の液滴の基板に対する後退接触角(θ)が5度以上とされており、スペーサ粒子分散液中に含有される水が10重量%以下とされているので、スペーサ粒子分散液中に分散されているスペーサ粒子が経時により沈降し難いため、基板上でスペーサ粒子の散布密度に差が生じ難い。よって、基板上の非画素領域に対応する特定の位置に、精度よく選択的にスペーサ粒子を配置することができる。

40

【0027】

本発明では、スペーサ粒子分散液は、基板に対する後退接触角(θ)が5度以上、かつ、含有される水が10重量%以下である。従って、分散されているスペーサ粒子が経時により沈降し難いため、基板上でスペーサ粒子の散布密度に差が生じ難い。よって、基板上の非画素領域に対応する特定の位置に、精度よく選択的にスペーサ粒子を配置することができる。

【0028】

上記スペーサ粒子分散液が、含有される水が5～10重量%である場合、スペーサ粒子の沈降を好適に防止することができるとともに、粘度が高くなりすぎないため、低粘度のスペーサ粒子分散液に用いられるようなヘッドであっても、好適に用いることができる。

50

【0029】

上記スぺーサ粒子分散液が、沸点が100 以上である溶媒を含んでおり、沸点が100 以上である溶媒として、表面張力が38 mN/m以上である溶媒のみが用いられている場合には、後退接触角(θ)を高くすることができる。更に、吐出した際に着弾液滴径が大きくなり、着弾液滴径が初期より拡がり難くなり、着弾地点中心に向かってスぺーサ粒子が移動しやすくなる。

【0030】

上記スぺーサ粒子分散液が、沸点が100 未満かつ表面張力が38 mN/m未満である溶媒と、沸点が150 以上、250 以下かつ表面張力が38 mN/m以上である溶媒とを含有し、前記沸点が100 未満かつ表面張力が38 mN/m未満である溶媒の含有量が1.5 ~ 50 重量%であり、前記沸点が150 以上、250 以下かつ表面張力が38 mN/m以上である溶媒の含有量が50 ~ 98.5 重量%である場合には、スぺーサ粒子分散液の液滴の基板に対する後退接触角(θ)がより一層高くなる。

10

【0031】

更に、この溶媒の種類と配合量とを組み合わせることで、後退接触角(θ)を5度以上としたままでスぺーサ粒子分散液の粘度を適度な範囲に調整することが容易であるため、スぺーサ粒子分散液中に分散されているスぺーサ粒子を経時により一層沈降し難くすることができる。よって、基板上に精度よく選択的にスぺーサ粒子を配置することができる。更に、スぺーサ粒子分散液がインクジェット装置のノズル付近で乾燥し難く、スぺーサ粒子分散液を乾燥する際にも時間が長くかからず、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下も起こり難い。

20

【0032】

上記スぺーサ粒子分散液の20 における粘度が、10 mPa・sより大きく、20 mPa・s 未満とされている場合には、スぺーサ粒子分散液中に分散されているスぺーサ粒子が経時により一層沈降し難くなる。よって、基板上に精度よく選択的にスぺーサ粒子を配置することができる。更に、インクジェット装置を用いて、スぺーサ粒子分散液を安定に吐出することができる。

【0033】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0034】

30

(スぺーサ粒子)

本発明に使用されるスぺーサ粒子の材料は特に限定されず、例えば、シリカ粒子等の無機系粒子であっても、有機高分子等の有機系粒子であってもよい。中でも、有機系粒子は、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追従しやすく、更にセル内部でのスぺーサ粒子の移動が比較的少ないという長所を持つために好ましく使用される。

【0035】

上記有機系粒子としては特に限定されないが、通常は、強度等が適切な範囲にあるので、単官能単量体と多官能単量体との共重合体が好ましく用いられる。この際、単官能単量体と多官能単量体との比率は特に限定されるものではなく、得られる有機系粒子に要求される強度や硬度により適宜調整される。

40

【0036】

上記単官能単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これら単官能単量体は単独で用いてもよく

50

、2種以上が併用されてもよい。

【0037】

上記多官能単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びその誘導体、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等の2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-水添ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシポリプロポキシ)フェニル]プロパンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら多官能単量体は単独で用いてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

20

【0038】

また、上記単官能又は多官能単量体として、インクへの分散性を上げるために親水性基を有する単量体を用いられてもよい。親水性基としては、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホニル基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基が挙げられる。

【0039】

このような親水性基を有する系単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(ポリ)カプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテル等の水酸基を有する単量体；(メタ)アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸、及び、それらの α -又は β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；これら不飽和ジカルボン酸のモノ2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル誘導体等のカルボキシル基を有する単量体； ϵ -ブチルアクリルアミドスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン基を有する単量体；ビニルホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート等のホスフォニル基を有する単量体；ジメチルアミノエチルメタクリレートやジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリロイル基を有するアミン類等のアミノ基を有する化合物；(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレート等の水酸基とエーテル基とをともに有する単量体；(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレートの末端アルキルエーテル、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレートの末端アルキルエーテル、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等のエーテル基を有する単量体；(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン等のアミド基を有する単量体等が挙げられる。

30

40

【0040】

上記単量体を重合して粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等の各種重合法が挙げられる。

【0041】

上記懸濁重合法は、得られる粒子の粒子径分布が比較的広く多分散の粒子が得られるため、スパーサ粒子として利用する場合には分級操作を行って、所望の粒子径や粒子径分布を有する多品種の粒子を得る際に好適に用いられる。一方、シード重合、分散重合は、分級

50

工程を経ることなく単分散粒子が得られるので、特定の粒子径の粒子を大量に製造する際に好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

上記懸濁重合法とは、単量体及び重合開始剤よりなる単量体組成物を、目的とする粒子径となるよう貧溶媒中に分散し重合する方法である。懸濁重合に使用する分散媒は、通常、水に分散安定剤を加えたものが使用される。分散安定剤としては媒体中に可溶の高分子、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。またノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。重合条件は上記重合開始剤や単量体の種類により異なるが、通常、重合温度は50～80、重合時間は3～24時間である。

10

【 0 0 4 3 】

上記シード重合法とは、ソープフリー重合や乳化重合にて合成された単分散の種粒子に、更に単量体を吸収させることにより、狙いの粒子径にまで膨らませる重合方法である。種粒子に用いられる有機単量体としては特に限定されず、上記の単量体が用いられるが、種粒子の組成は、シード重合時の相分離を抑えるために、シード重合時の単量体成分と親和性のある単量体であることが好ましく、粒子系分布の単分散性の点等からスチレン及びその誘導体等が好ましい。

【 0 0 4 4 】

上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるのでできるだけ単分散であることが好ましく、Cv値として5%以下であることが好ましい。上述したようにシード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、シード重合時に吸収させる単量体は、できるだけ種粒子組成と近い組成が好ましく、種粒子がスチレン系であれば芳香族系ジビニル単量体、アクリル系であればアクリル系多官能ビニル単量体を吸収させて重合させるのが好ましい。

20

【 0 0 4 5 】

また、シード重合法においては、必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子であれば特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。また、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤も適宜使用される。

30

【 0 0 4 6 】

上記シード重合法においては、種粒子1重量部に対して、単量体を20～100重量部加えることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

上記シード重合に使用する媒体としては特に限定されず、使用する単量体によって適宜決定されるべきであるが、一般的に好適な有機溶媒としては、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類又は炭化水素を挙げることができ、更にこれらを単独、又は、これらと互いに相溶しあう他の有機溶剤、水等との混合溶媒として用いることができる。具体的には、例えば、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、シメチルスルホキシド、酢酸エチル、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノン等のケトン類等を挙げることができる。

40

【 0 0 4 8 】

上記分散重合法とは、単量体は溶解するが、生成したポリマーは溶解しない貧溶媒系で重合を行い、この系に高分子系分散安定剤を添加することにより生成ポリマーを粒子形状で析出させる方法である。

【 0 0 4 9 】

また、一般に架橋成分を分散重合により重合すると、粒子の凝集が起こりやすく、安定的に単分散架橋粒子を得ることが難しいが、条件を選定することにより、架橋成分を含んだ

50

単量体を重合することが可能となる。

【0050】

上記重合に際しては、重合開始剤が用いられ、特に限定されないが、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - *t* - ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が好適に用いられる。なお、重合開始剤の使用量は通常、重合に際して用いられる単量体100重量部に対して、0.1 ~ 10重量部の範囲が好ましい。

10

【0051】

本発明に使用されるスペーサ粒子の粒径は、液晶表示素子の種類により適宜選択可能なため特に限定されず、上記スペーサ粒子の粒径の好ましい下限は1 μ m、好ましい上限は20 μ mである。1 μ m未満であると、対向する基板同士が接触して液晶表示素子のスペーサとして充分機能しないことがあり、20 μ mを超えると、スペーサ粒子を配置すべき基板上の遮光領域等からはみ出しやすくなり、また、対向する基板間の距離が大きくなって近年の液晶表示素子の小型化等の要請に充分に応えられなくなる。

【0052】

本発明で使用されるスペーサ粒子は、適正な液晶層の厚みを維持するためのギャップ材として用いられるため、一定の強度が必要とされる。粒子の圧縮強度を示す指標として、粒子の直径が10%変位した時の圧縮弾性率(10%K値)で表した場合、適正な液晶層の厚みを維持するためには、2000 ~ 15000 MPaが好適である。2000 MPaより小さいと、表示素子を組立てる際のプレス圧により、スペーサ粒子が変形して適切なギャップが出にくい。15000 MPaより大きいと表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけて表示異常が発生することがある。

20

【0053】

上記スペーサ粒子の圧縮弾性率(10%K値)は、特表平6 - 503180号公報記載の方法に準拠して求められた値である。例えば微小圧縮試験器(PCT - 200、島津製作所社製)を用い、ダイヤモンド製の直径50 μ mの円柱の平滑端面で、粒子を10%歪ませるための加重から求められる。

30

【0054】

上記の方法により得られたスペーサ粒子は、表示素子のコントラスト向上のために着色されて用いられてもよい。着色された粒子としては、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理された粒子、また、粒子の表面に有機物の膜が形成され高温で分解又は炭化されて着色された粒子等が挙げられる。なお、粒子を形成する材質自体が色を有している場合には着色せずにそのまま用いられてもよい。また、スペーサ粒子には帯電可能な処理が施されていても良い。帯電可能な処理とは、スペーサ粒子が、スペーサ粒子分散液中でも何らかの電位を持つように処理することであり、この電位(電荷)は、ゼータ電位測定器等既存の方法によって測定できる。

【0055】

帯電可能な処理を施す方法としては、例えば、スペーサ粒子中に荷電制御剤を含有させる方法、帯電しやすい単量体を含む単量体からスペーサ粒子を製造する方法、スペーサ粒子に帯電可能な表面処理をする方法等が挙げられる。

40

【0056】

なお、このようにスペーサ粒子が帯電可能であると、スペーサ粒子分散液中でのスペーサ粒子の分散性や分散安定性が高められ、散布時に電気泳動効果で配線部(段差)部近傍にスペーサ粒子が寄り集まりやすくなる。

【0057】

上記荷電制御剤を含有させる方法としては、スペーサ粒子を重合させる際に荷電制御剤を共存させて重合を行いスペーサ粒子中に含有させる方法、スペーサ粒子を重合する際に、

50

スペーサ粒子を構成するモノマーと共重合可能な官能基を有する荷電制御剤を、スペーサ粒子を構成するモノマーと共重合させてスペーサ粒子中に含有させる方法、後述するスペーサ粒子の表面修飾の際に、表面修飾に用いられるモノマーと共重合可能な官能基を有する荷電制御剤を共重合させて表面修飾層に含有させる方法、表面修飾層又はスペーサ粒子の表面官能基と反する官能基を有する荷電粒子を反応させて表面に含有させる方法等が挙げられる。

【0058】

上記荷電制御剤としては、特に限定されないが、例えば特開2002-148865号公報に記載の化合物を用いることができる。具体的には、例えば、有機金属化合物、キレート化合物、モノアゾ系染料金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシ

10

【0059】

また、荷電制御剤としては特に限定されないが、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン、ケイ素化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体、非金属カルボン酸系化合物、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の4級アンモニウム塩、及び、これらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リントングステン酸、リンモリブデン酸、リントングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等が挙げられる）、高級脂肪酸の金属塩、ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド、ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類等が好ましく用いられる。

20

【0060】

これら荷電制御剤は単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

【0061】

上記荷電制御剤を含有するスペーサ粒子の極性は、上記耐電制御剤の中から適切な荷電制御剤を適宜選択することにより設定され得る。すなわち、スペーサ粒子を周りの環境に対して正に帯電させたり、負に帯電させたりすることができる。

30

【0062】

上記スペーサ粒子を製造する際、帯電しやすい単量体を含む単量体から適宜単量体を選択する方法としては、スペーサ粒子を製造する箇所で述べた単量体として、親水性官能基を有するものを組み合わせて用いる方法が挙げられる。これらの親水性官能基を有する単量体の中から適切な単量体を適宜選択することにより、スペーサ粒子を周りの環境に対して正に帯電させたり、負に帯電させたりすることができる。

【0063】

また、スペーサ粒子には、基板との接着性を向上させるための表面処理を行うことが好ましい。スペーサ粒子の表面修飾する方法としては、例えば、特開平1-247154号公報に開示されているようにスペーサ粒子表面に樹脂を析出させて修飾する方法、特開平9-113915号公報や特開平7-300587号公報に開示されているようにスペーサ粒子表面の官能基と反応する化合物を作用させて修飾する方法、特開平11-223821号公報、特開2003-295198号公報に記載のようにスペーサ粒子表面でグラフト重合を行って表面修飾を行う方法等が挙げられるが、これらを行う際、スペーサ粒子が帯電処理されるような方法が適宜選択される。

40

【0064】

上記スペーサ粒子の表面修飾方法としては、スペーサ粒子表面に化学的に結合した表面層を形成する方法が、液晶表示装置のセル中で表面層の剥離や液晶への溶出という問題が少

50

ないので好ましい。なかでも特開平 1 1 - 2 2 3 8 2 1 号公報に記載の表面に還元性基を有する粒子に酸化剤を反応させ、粒子表面にラジカルを発生させて表面にグラフト重合を行う方法が、表面層の密度が高くでき、十分な厚みの表面層を形成できるために好ましい。この方法において帯電処理するには、グラフト重合を行う際、単量体として親水性官能基を有する単量体が組み合わせて用いられる。

【 0 0 6 5 】

また、このように表面処理を施すことにより、スペーサ粒子の基板に対する接着性が高まったり、使用する単量体を適宜選択すれば、液晶表示体での液晶の配向が乱されなくなるという効果もある。従って、帯電処理の有無にかかわらず、スペーサ粒子に表面修飾が行われてもよい。

【 0 0 6 6 】

上記スペーサ粒子は、グラフト処理により表面修飾されていることが好ましい。具体的には、上記スペーサ粒子の表面に親水性官能基及び / 又は炭素数 3 ~ 2 2 のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合されていることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

上記親水性官能基としては特に限定されず、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホニル基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基等が挙げられるが、中でも、液晶との相互作用が少ないことから、水酸基、カルボキシル基及びエーテル基が好適に用いられる。これらの親水性官能基は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【 0 0 6 8 】

上記親水性官能基を有するビニル系単量体としては特に限定されないが、例えば、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1, 4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、(ポリ) カプロラクトン変性ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテル等の水酸基を有するビニル系単量体 ; (メタ) アクリル酸、 α - エチルアクリル酸、クロトン酸等のアクリル酸及びそれらの α - アルキル誘導体又は β - アルキル誘導体 ; フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸 ; 上記不飽和ジカルボン酸のモノ 2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルエステル誘導体等のカルボキシル基を有するビニル系単量体 ; t - ブチルアクリルアミドスルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等のスルホン基を有するビニル系単量体 ; ビニルホスフェート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルホスフェート等のホスホニル基を有するビニル系単量体 ; ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基を有するビニル系単量体 ; (ポリ) エチレングリコール (メタ) アクリレートの末端アルキルエーテル、(ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレートの末端アルキルエーテル、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等のエーテル基を有するビニル系単量体 ; (ポリ) エチレングリコール (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコール (メタ) アクリレート等の水酸基及びエーテル基を有するビニル系単量体 ; (メタ) アクリルアミド、メチロール (メタ) アクリルアミド、ビニルピロリドン等のアミド基を有するビニル系単量体等が挙げられる。これらの親水性官能基を有するビニル系単量体は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【 0 0 6 9 】

上記炭素数 3 ~ 2 2 のアルキル基としては特に限定されず、例えば、 n - プロピル基、 i - プロピル基、 n - ブチル基、 i - ブチル基、 t - ブチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、 n - ヘプチル基、 n - オクチル基、 n - ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ノナデシル基、エイコデシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、イソボルニル基等が挙げられる。これらの炭素数 3 ~ 2 2 のアルキル基は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

10

20

30

40

50

【0070】

上記炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸と上記炭素数3～22のアルキル基とからなるエステル化合物；ビニルアルコールと上記炭素数3～22のアルキル基とからなるエステル化合物；ビニル基と上記炭素数3～22のアルキル基とからなるビニルエーテル化合物等が挙げられる。これらの炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。また、上記親水性官能基を有するビニル系単量体及び炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

【0071】

また、上記ビニル系熱可塑性樹脂を構成するビニル系単量体が、上記親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量%及び上記炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量%を含有してなることが好ましい。

【0072】

ビニル系単量体中における親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量が30重量%未満であると、得られるスペーサ粒子を含有するスペーサ粒子分散媒体中に十分に単粒子化した状態で分散することが難しくなって、凝集粒子が発生しやすくなり、インクジェット装置での安定的な吐出が困難となったり、セルギャップを正確に形成できなくなることがあり、逆にビニル系単量体中における親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量が80重量%を超えると、液晶表示装置のセルを形成した際に、表示画素中にはみ出したスペーサ粒子の表面において液晶の異常配向を来しやすくなって、表示品質の低下につながる可能性がある。

【0073】

また、ビニル系単量体中における炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体の含有量が20重量%未満であると、液晶表示装置のセルを形成した際に、表示画素中にはみ出したスペーサの表面において液晶の異常配向を来しやすくなって、表示品質の低下につながることもあり、逆にビニル系単量体中における炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体の含有量が60重量%を超えると、得られるスペーサ粒子の媒体中への分散安定性が低下することがある。

【0074】

なお、上記スペーサ粒子の表面に上記親水性官能基及び/又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂をグラフト重合により結合させてスペーサ粒子の表面被覆層の厚みを厚くする等の目的で、複数の異なった組成のビニル系熱可塑性樹脂層を積層する場合、上記親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量%及び炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量%を含有してなる好ましいビニル系単量体の使用は、表面被覆層の最外層となるビニル系熱可塑性樹脂についてのみ考慮すれば良い。これは、スペーサ粒子分散液やインクジェットインクに用いられる媒体に対する分散性や液晶異常配向の抑制等の機能はスペーサの表面近傍の状態によって発現するからである。

このような表面処理を行うことにより、パネル作製後の衝撃テスト等でのスペーサ移動がなくなる。

【0075】

(スペーサ粒子分散液)

本発明において、スペーサ粒子分散液は、スペーサ粒子を分散させる媒体中に、上述したスペーサ粒子が分散されている。本発明に係る製造方法で用いられるスペーサ粒子分散液、及び、本発明のスペーサ粒子分散液では、基板に対する後退接触角(θ_r)が5度以上、かつ、含有される水を10重量%以下にする。

【0076】

スペーサ粒子分散液の媒体としては、例えば、ヘッドから吐出される温度で液体である各種溶媒が用いられる。なかでも水溶性又は親水性の溶媒が好ましい。なお、一部のインク

10

20

30

40

50

プロパノール等の低級モノアルコール類、アセトンなどが好ましく使用される。

スぺーサ粒子分散液を散布して溶媒を乾燥させる際に、媒体が高温になると配向膜を汚染して液晶表示装置の表示画質を損なうため、乾燥温度をあまり高くできない。このため、上記のような100未満の溶剤を使用することにより、乾燥温度を低くできるので配向膜を汚染することがない。

【0083】

スぺーサ粒子を除くスぺーサ粒子分散液100重量%に対し、沸点が100未満の溶媒は、1.5～80重量%の範囲で含まれていることが好ましい。沸点が100未満の溶媒が1.5重量%未満では本発明で適用される比較的低い乾燥温度における分散液としての乾燥速度が遅くなり、生産効率が低下するので好ましくない。また、沸点が100未満の溶媒が80重量%を超えると、インクジェット装置のノズル付近のスぺーサ粒子分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損ねることがある。更に、スぺーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥しやすく、その結果凝集粒子の発生する可能性が高くなることがある。

10

【0084】

また、上記沸点が100未満の溶媒は、20における表面張力が38mN/m未満、更に好ましくは25mN/m以下である。溶媒の表面張力が38mN/m以上であると、スぺーサ粒子分散液の表面張力が高くなりすぎるために、インクジェットヘッドのインク室の接液部分の表面張力によってはインクジェット装置による吐出性が悪くなることがある。なお、沸点が100以上の溶媒の20における表面張力は、38mN/m以上であることが好ましい。

20

【0085】

スぺーサ粒子分散液に、沸点100未満で表面張力が38mN/m未満の溶媒が含まれていることにより、後述するインクジェット装置にスぺーサ粒子分散液を導入し易くなり、吐出する際には吐出性を向上できる。

【0086】

なお、上述したように、スぺーサ粒子分散液には、上記沸点が100未満の溶媒と、100以上の溶媒とを含有させることが好ましい。本発明では、沸点が100以上の溶媒として水が含まれている場合には、その配合量を10重量%以下にする。スぺーサ粒子分散液に含まれる水を10重量%以下にすることで、スぺーサ粒子分散液中に分散されているスぺーサ粒子が沈降し難くなる。逆に、スぺーサ粒子分散液に含まれる水が10重量%を超えるとスぺーサ粒子分散液の粘度が低下するためスぺーサ粒子が沈降しやすくなり、スぺーサ粒子分散液中のスぺーサ粒子の分散状態にムラが生じる。よって、基板上に吐出されると、基板上でスぺーサ粒子の散布密度に差が生じやすくなる。

30

【0087】

また、水の含有量は、スぺーサ粒子が沈降しがたいという観点からは少ない方が好ましいが、少なすぎると、スぺーサ粒子分散液の粘度が高くなりすぎ、ヘッドの種類によっては、吐出できなくなるので、5～10重量%とすることがより好ましい。すなわち、低粘度の方が安定に吐出できるヘッドを使用しなければいけない時は、水が5重量%以下であった場合、ヘッドを加温するなどして粘度を下げる必要が出るため、ヒータの敷設等装置が複雑になったり、それができなければ、吐出できないなどの問題が発生する。

40

【0088】

本発明では、沸点が100未満かつ表面張力が38mN/m未満である溶媒とともに、沸点が150以上、250以下の溶媒が含まれていることが好ましい。沸点が150以上、250以下で表面張力が38mN/m以上の溶媒が混合されることにより、後退接触角がより一層高くなる。即ち、スぺーサ粒子分散液の液滴が基板上に着弾後は、沸点100未満の表面張力の低い溶媒が先に揮散し、残された分散液の表面張力が高くなり、着弾地点中心に向かってスぺーサ粒子の移動が起こりやすくなるため好ましい。

【0089】

逆に、沸点が150以上、250以下の溶媒の表面張力が38mN/m未満であると

50

、スぺーサ粒子分散液の液滴が基板上に着弾した後は、沸点100未満の表面張力の低い溶媒が先に揮散するので、残された分散液の表面張力が初期より低くなる。よって、着弾液滴径が小さくならず、着弾液滴径が初期より拡がり易くなり、着弾地点中心に向かってスぺーサ粒子が移動し難くなる。

【0090】

上記沸点が150以上、250以下の溶媒としては、例えば、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール等のブタンジオール類が挙げられる。このような溶媒は、スぺーサ粒子分散液がインクジェット装置のノズル付近で過剰に乾燥し、吐出精度が低下するのを防止する。更に、スぺーサ粒子分散液の製造時やタンクで乾燥するため、凝集粒子の発生が抑制される。

10

【0091】

スぺーサ粒子分散液の媒体中における沸点が150以上、250以下の溶媒の比率は、50～98.5重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、60～95重量%である。50重量%未満では上記のような分散液の乾燥による吐出精度低下や凝集粒子の発生が起こりやすく、またこれらの溶媒の添加によりスぺーサ粒子分散液の粘度や比重を上げることでスぺーサ粒子の沈降を抑制する効果が小さくなるため好ましくない。98.5重量%を超えたり、沸点が250を超えると、乾燥時間が著しくかかり効率が低下するばかりでなく、配向膜の汚染による液晶表示装置の表示画質の低下が起こりやすくなる。

【0092】

本発明では、スぺーサ粒子分散液の20における粘度が、10mPa・sより大きく、20mPa・s未満とされていることが好ましい。粘度が10mPa・s以下であると、スぺーサ粒子分散液中に分散されているスぺーサ粒子が経時に沈降しやすくなる。粘度が20mPa・s以上であると、インクジェット装置を用いて吐出する際に、吐出量を制御し難くなり、更に吐出性を改善するためにスぺーサ粒子分散液を過剰に加温しなければならないことがある。

20

【0093】

本発明では、スぺーサ粒子分散液の20における比重が、1.00g/cm³以上とされていることが好ましい。比重が1.00g/cm³未満であると、スぺーサ粒子分散液中に分散されているスぺーサ粒子が経時に沈降しやすくなる。

30

【0094】

本発明では、スぺーサ粒子分散液に含有される溶媒の種類及び配合量を適宜設定することにより、スぺーサ粒子分散液の沈降速度を150分以上とする。なお、沈降速度とは、内径5mmの試験管にスぺーサ粒子分散液を高さ10cmとなるように導入した後、静置した際に、目視にて試験管底にスぺーサ粒子の堆積が確認されるまでの時間をいう。

【0095】

スぺーサ粒子分散液の沈降速度が、150分以上であると、スぺーサ粒子分散液をインクジェット装置に導入してから吐出するまでの間に、スぺーサ粒子が沈降し難くなる。よって、インクジェット装置を用いて、スぺーサ粒子分散液を安定に吐出することができ、基板上に精度よく選択的にスぺーサ粒子を配置することができる。

40

【0096】

また、上記スぺーサ粒子分散液は、吐出される基板に対する後退接触角(θ)が5度以上である。上記後退接触角が5度以上あれば、基板に着弾したスぺーサ粒子分散液の液滴が乾燥し、その中心に向かって縮小していくとともに、その液滴中に1個以上含まれるスぺーサ粒子がその液滴中心に寄り集まることが可能となる。その中心にあらかじめ、静電的に作用する力による荷電インクが着弾していたり、着弾液滴径内に段差があるとそこへのスぺーサ粒子の移動がより起こりやすくなり、スぺーサ粒子の配置精度がより向上する。

【0097】

上記後退接触角(θ)が5度未満であると、基板上で液滴の着弾した箇所の中心(着弾

50

中心)を中心として液滴が乾燥し、その液滴径が縮小することがなく、このため、スペーサ粒子がその中心に集まり難くなる。

【0098】

なお、ここで後退接触角とは、基板上に置かれたスペーサ粒子分散液の液滴が、基板上に置かれてから乾燥するまでの過程で、基板上に最初に置かれた際の着弾径より小さくなりだした時(液滴が縮みだした時)に示す接触角、又は、液滴の揮発成分の内80~95重量%が揮発した際に示す接触角をいう。

【0099】

上記後退接触角を5度以上にする方法としては、上述したスペーサ粒子分散液の分散媒の組成を調整する方法、又は、基板の表面を調整する方法が挙げられる。

10

【0100】

上記スペーサ粒子分散液の分散媒の組成を調整するには、後退接触角が5度以上の媒体を単独で用いてもよいし、又は、2種以上の媒体を混合して用いてもよい。2種以上を混合して用いると、スペーサ粒子の分散性、スペーサ粒子分散液の作業性、乾燥速度等の調整が容易であるため好ましい。

【0101】

上記スペーサ粒子分散液として2種以上の溶媒が混合して用いられる場合には、混合される溶媒の中で最も沸点の高い溶媒の後退接触角(θ_r)が5度以上となるように混合する。最も沸点の高い溶媒の後退接触角(θ_r)が5度未満であると、乾燥後期で液滴径が大きくなり(基板上で液滴が濡れ拡がり)、スペーサ粒子が基板上で着弾中心に集まり難くなる。

20

【0102】

なお、本発明に至る過程において、後退接触角は、いわゆる接触角(液滴を基板に置いた際の初期接触角で通常はこれを接触角と呼ぶことがほとんどである)に比べ小さくなる傾向があることがわかった。これは、初期の接触角は、スペーサ粒子分散液を構成する溶剤に接触していない基板表面上での液滴の基板に対する接触角であるのに対し、後退接触角はスペーサ粒子分散液を構成する溶剤に接触した後の基板表面上での液滴の基板に対する接触角であるためと考えられる。即ち、後退接触角が初期接触角に対して著しく低い場合は、それらの溶剤によって配向膜が損傷を受けていることを示しており、これらの溶剤を使用することが、配向膜汚染に対して、好ましくないこともわかった。

30

【0103】

また、スペーサ粒子分散液は、基板面との初期接触角が、10~110度になるように調整されることが好ましい。スペーサ粒子分散液と基板面との初期接触角が10度未満の場合、基板上に吐出されたスペーサ粒子分散液液滴が、基板上に濡れ拡がった状態となりスペーサ粒子の配置間隔が狭くならないことがあり、110度より大きいと、少しの振動で液滴が基板上を動き回りやすく、結果として配置精度が悪化したり、スペーサ粒子と基板との密着性が悪くなるという問題が発生する。

【0104】

本発明におけるスペーサ粒子分散液の吐出時の粘度は、好ましくは、0.5~15 mPa・sの範囲であり、更に好ましくは5~10 mPa・sの範囲である。吐出時の粘度が、15 mPa・sより高いとインクジェット装置で吐出できないことがあり、0.5 mPa・sより低いと、吐出できても吐出量をコントロールする事が困難になるなど安定的に吐出できなくなることがある。なお、スペーサ粒子分散液を吐出する際に、インクジェット装置のヘッド温度をペルチェ素子や冷媒等により冷却したり、ヒーター等で加温したりして、スペーサ粒子分散液の吐出時の液温を-5 から50 の間に調整してもよい。

40

【0105】

スペーサ粒子分散液中のスペーサ粒子の固形分濃度は、0.01~10重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは0.1~3重量%の範囲である。0.01重量%未満では吐出された液滴中にスペーサ粒子を含まない確率が高くなるため好ましくない。また、10重量%を超えるとインクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなることがあり、着弾した分散

50

液滴中に含まれるスパーサ粒子の数が多くなりすぎて、乾燥過程でスパーサ粒子の移動が起こりにくくなるので好ましくない。

【0106】

また、スパーサ粒子分散液は、スパーサ粒子が単粒子状に分散されていることが好ましい。分散液中に凝集物が存在すると、吐出精度が低下するばかりでなく、著しい場合はインクジェット装置のノズルに閉塞を起こす場合があるので好ましくない。

【0107】

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で、スパーサ粒子分散液中に接着性を付与するための接着成分、スパーサ粒子の分散を改良したり、表面張力や粘度等の物理特性を制御して吐出精度を改良したり、スパーサ粒子の移動性を改良する目的で各種の界面活性剤、粘性調整剤などが添加されていてもよい。

【0108】

(インクジェット装置)

次に、スパーサ粒子分散液を基板上に吐出するのに用いられるインクジェット装置について説明する。

【0109】

本発明に用いられるインクジェット装置は、特に限定されず、ピエゾ素子の振動によって液体を吐出するピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体を吐出させるサーマル方式等の通常の吐出方法によるインクジェット装置が用いられる。その中でも、スパーサ粒子分散液等吐出物に対して熱的な影響の少ないピエゾ方式が好適に用いられる。

【0110】

インクジェット装置のスパーサ粒子分散液を収納しているインク室の接液部は、表面張力が 31 mN/m 以上親水性の材料で構成されていることが好ましい。その材料として、親水性ポリイミド等の親水性の有機材料を用いたり、通常のインク室の接液部の材料からなるヘッドに親水化処理剤で処理を行ったり(接液部の材料により酸化処理や親水性有機薄膜のコーティング処理を行ったり)することもできるが、耐久性の点で無機材料が用いられる。

【0111】

通常のヘッドではこの部分に電圧印加部品との絶縁等のために樹脂等が用いられているが、このような表面張力が 31 mN/m より低い材料では、スパーサ粒子分散液をヘッドに導入する際、スパーサ粒子分散液とのなじみが悪いので気泡が残存しやすく、気泡が残存すると気泡が残存したノズルは吐出できないことがあるので好ましくない。

【0112】

また、上記インクジェット装置のノズル口径はスパーサ粒子径に対して5倍以上が好ましい。5倍未満であると粒子径に比較しノズル径が小さすぎて吐出精度が低下したり、著しい場合はノズルが閉塞し吐出ができなくなるので好ましくない。更に好ましくは7倍以上である。

【0113】

吐出精度が低下する理由は、以下のように考えられる。ピエゾ方式ではピエゾ素子の振動によりピエゾ素子に近接したインク室に、インクを吸引、又はインク室からインクをノズルの先端を通過させて吐出させている。液滴の吐出法として、吐出の直前にノズル先端のメニスカス(インクと気体との界面)を引き込んでから、液を押し出す引き打ち法とメニスカスが待機停止している位置から直接液を押し出す押し打ち法があるが、一般のインクジェット装置においては前者の引き打ち法が主流であり、これの特徴として小さな液滴が吐出できる。本発明のスパーサ粒子分散液吐出においてはノズルの径がある程度大きく、かつ小液滴の吐出が要求されるため、この引き打ち法が有効である。

【0114】

しかしながら、引き打ち法の場合吐出直前にメニスカスを引き込むため、例えばノズル口径が粒子径の5倍未満のようなノズル径が小さい場合、図1(a)に示されているように、引き込んだメニスカス2近傍にスパーサ粒子1があるとメニスカス2が軸対称に引き込

10

20

30

40

50

まれない。よって、引き込みの後の押し出しの際、スぺーサ粒子分散液 3 の液滴は直進せず曲がってしまい、吐出精度が低下すると考えられる。例えばノズル口径が粒子径の 7 倍以上のようなノズル径が大きい場合、図 1 (b) に示されているように、引き込んだメニスカス 2 近傍にスぺーサ粒子 1 があっても、スぺーサ粒子 1 の影響を受けない。よって、メニスカス 2 は軸対称に引き込まれ、引き込みの後の押し出しの際、スぺーサ粒子分散液 3 の液滴は直進し、吐出精度が良くなると考えられる。しかしながら、吐出の際の液滴の曲がりをなくすために、不必要にノズル径を大きくすると、吐出される液滴が大きくなり着弾径も大きくなるので、荷電インクやスぺーサ粒子 1 を配置する精度が粗くなり好ましくない。

【 0 1 1 5 】

ノズルから吐出される液滴量としては、スぺーサ粒子分散液の場合、10 ~ 80 p L の範囲が好ましい。液滴量を制御する方法としては、ノズルの口径を最適化する方法やインクジェットヘッドを制御する電気信号を最適化する方法がある。後者はピエゾ方式のインクジェット装置を用いた時に特に重要である。

【 0 1 1 6 】

インクジェット装置において、インクジェットヘッドには、上述した様なノズルが、複数個、一定の配置方式により設けられている。例えば、ヘッドの移動方向に対して直交する方向に等間隔で 6 4 個や 1 2 8 個設けられている。なお、これらが 2 列等複数列設けられている場合もある。

【 0 1 1 7 】

ノズルの間隔は、ピエゾ素子等の構造やノズル径等の制約を受ける。従って、スぺーサ粒子分散液を上記のノズルが配置されている間隔以外の間隔で基板に吐出する場合には、その吐出間隔それぞれにヘッドを準備するのは難しい。よって、ヘッドの間隔より小さい場合は、通常はヘッドのスキャン方向に直角に配置されているヘッドを基板と平行を保ったまま基板と平行な面内で傾けてあるいは回転させて吐出する。ヘッドの間隔より大きい場合は、全てのノズルで吐出するのではなく一定のノズルのみで吐出したり、加えてヘッドを傾けるなどして吐出する。

【 0 1 1 8 】

また、生産性を上げる等のために、この様なヘッドを複数個、インクジェット装置に取り付けることも可能であるが、取り付ける数を増やすと制御の点で複雑になるので注意を要する。

【 0 1 1 9 】

図 7 (a)、図 7 (b) に、本発明で用いられるインクジェット装置のヘッドの一例を模式的に示す。図 7 (a)、図 (b) に示されているように、ヘッド 1 0 0 は吸引等によって予めインクが充填されるインク室 1 0 1、及びインク室 1 0 1 からインクが送り込まれるインク室 1 0 2 を備えている。ヘッド 1 0 0 には、インク室 1 0 2 から吐出面 1 0 3 に至るノズル孔 1 0 4 が形成されている。吐出面 1 0 3 は、インクによる汚染を防止するため、予め撥水処理がされている。ヘッド 1 0 0 には、インクの粘度を調整するための温度制御手段 1 0 5 が設けられている。ヘッド 1 0 0 は、インク室 1 0 1 からインク室 1 0 2 にインクを送り込むように機能し、更にインクをノズル孔 1 0 4 から吐出するように機能するピエゾ素子 1 0 6 を備えている。

【 0 1 2 0 】

ヘッド 1 0 0 では、上記温度制御手段 1 0 5 が設けられているため、粘度が高すぎる場合にはヒーターによりインクを加熱してインクの粘度を低下させることができ、粘度が低すぎる場合には、ペルチェによりインクを冷却してインクの粘度を上昇させることが可能とされている。

【 0 1 2 1 】

(液晶表示装置用の基板)

本発明に用いられる液晶表示装置用の第 1、第 2 の基板としては、ガラスや樹脂板など通常液晶表示装置のパネル基板として使用されるものを用いることができる。また、一方の

10

20

30

40

50

基板としては、画素領域にカラーフィルタが設けられた基板を用いることができる。この場合、画素領域は、実質的にほとんど光を通さないクロム等の金属やカーボンブラック等が分散された樹脂等のブラックマトリックスで画されている。このブラックマトリックスが、非画素領域を構成することになる。

【0122】

(スパーサ粒子分散液の吐出とスパーサ粒子の配置方法)

本発明では、インクジェット装置を用いて、第1の基板又は第2の基板の表面に、スパーサ粒子分散液が吐出されて、非画素領域に対応する特定の位置にスパーサ粒子が配置される。

【0123】

この際、基板上、特に、スパーサ粒子分散液の液滴が吐出され着弾する箇所は、スパーサ粒子分散液の後退接触角(θ)が5度以上となるように調整される。

【0124】

上記後退接触角を高める方法としては、基板の表面を低エネルギー表面とする方法も挙げられる。

【0125】

上記基板の表面を低エネルギー表面とする方法としては、フッ素膜やシリコン膜等の低エネルギー表面を有する樹脂を塗設する方法でもよいが、該基板の表面には液晶分子の配向を規制する必要があるため配向膜と呼ばれる樹脂薄膜(通常は0.1 μm 以下)を設ける方法が一般に行われる。これらの配向膜には通常ポリイミド樹脂膜が用いられる。ポリイミド樹脂膜は、溶剤に可溶なポリアミック酸を塗設後熱重合させたり、可溶性ポリイミド樹脂を塗設後乾燥させることにより得られる。これらのポリイミド樹脂としては、長鎖の側鎖、主鎖を有するものが、低エネルギー表面を得るのにより好ましい。上記配向膜は、液晶の配向を制御するため、塗設後、表面がラビング処理される場合がある。なお、上述のスパーサ粒子分散液の媒体はこの配向膜中に浸透したり溶解したりして配向膜汚染性が無いものを選ぶ必要がある。

【0126】

なお、本発明においては、スパーサ粒子分散液が吐出される第1の基板又は第2の基板には、非画素領域に対応する領域中で、低エネルギー表面を有する箇所があり、着弾後の液滴が低エネルギー表面を有する箇所に存在するように、スパーサ粒子分散液の液滴を着弾させる。ここで、非画素領域に対応する領域とは、非画素領域(カラーフィルタ基板であれば上述のブラックマトリックス)、あるいは、もう一方の基板(TFT液晶パネルであればTFTアレイ基板)上で、その基板を非画素領域を有する基板と重ね合わせた際、その画素領域を有する領域に対応する領域(TFTアレイ基板であれば配線部等)のいずれかを指す。

【0127】

低エネルギー表面を有する箇所の表面エネルギーは45 mN/m以下である事が好ましく、より好ましくは40 mN/m以下である。45 mN/mを超えると、インクジェット装置で吐出できる程度の表面張力を有するスパーサ粒子分散液を使用する限り、その液滴が基板上で濡れ拡がりスパーサ粒子が非画素領域からはみ出すことになる。

【0128】

配向膜を塗るなどして得られる低エネルギー表面は、スパーサ粒子が着弾する箇所だけでも良いし、基板全面でも良い。パターニングなどの工程を考えると通常は全面が低エネルギー表面とされる。

【0129】

また、本発明において、スパーサ粒子分散液が吐出される第1の基板又は第2の基板には、非画素領域に対応する領域中で、低エネルギー表面を有する箇所があり、着弾後の液滴が、低エネルギー表面を有する箇所に存在するようにスパーサ粒子分散液の液滴を着弾させているが、そこには、周囲と段差を有する箇所が含まれていてもよい。また、段差を有する箇所のみに荷電インクが吐出乾燥させられているとなお好ましい。

【0130】

なお、ここでいう段差とは、基板上に設けられた配線等によって生じる非意図的な凹凸（周囲との高低差）、あるいは、本発明のようにスペーサ粒子を集めるために意図的に設けられた凹凸をいい、凸凹表面下の構造は問わない。従ってここでいう段差は、表面凹凸形状における凹部又は凸部と平坦部（基準面）との段差をいう。

【0131】

具体的には、例えば、TFT液晶パネルでのアレイ基板では、図2(a)～(c)に示されているようなゲート電極やソース電極による段差（0.2 μm程度）、図2(g)に示されているようなアレイによる段差（1.0 μm程度）等が挙げられる。更に、カラーフィルタ基板では、図2(d)～(f)、(h)に示されているようなブラックマトリックス上での画色カラーフィルタ間の凹部段差（1.0 μm程度）等が挙げられる。

本発明では、スペーサ粒子径をD（μm）、段差をB（μm）とすると、段差は0.01 μm < |B| < 0.95Dの関係があるような段差であることが好ましい。0.01 μmより小さいと、段差周辺にスペーサ粒子を集めることが困難になることがあり、0.95Dを超えるとスペーサ粒子による基板のギャップ調整効果が得にくくなることがある。

【0132】

なお、段差の作用については、段差が有る場合、乾燥の最終段階で液滴乾燥中心が段差部に擬似的に固定されるので、着弾したスペーサ粒子分散液液滴が乾燥した後、スペーサ粒子を非画素領域に対応する領域中にある段差周辺のごく限られた位置に集めることができると説明される。

【0133】

この場合、図3に示されているように、スペーサ粒子11が乾燥後、最終的に残留する位置は、凸部ならば角で、凹部であればそのくぼみの中であることが多い。

【0134】

また、段差の作用に関しては、配線等の段差部分又は配向膜等の薄膜を挟んでその近傍に金属があり、スペーサ粒子に表面修飾がされていたり、帯電制御剤が含有されている場合、静電的相互作用いわゆる静電的な「電気泳動」効果により液滴中で粒子がその部分に移動、吸着されていくとも考えられる。この場合、金属種や、例えばイオン性の官能基を使用する等して配線等の表面処理に使用される化合物の官能基等を変えたり、帯電制御剤の種類を調整しながら加えたり、あるいは、ソース配線やゲート配線等の配線や基板全面に回路が破損しない程度の正又は負の電圧を印加したりする。このようにすると、スペーサ粒子の寄り集まりを制御することができる。

【0135】

本発明では、インクジェット方式で上述した基板の該非画素領域に対応する特定の位置を含むような位置に、スペーサ粒子分散液を吐出する。

【0136】

本発明において、スペーサ粒子分散液は下記式（1）以上の間隔をもって基板に対して吐出することが好ましい。なお、この間隔は、着弾したスペーサ粒子分散液の液滴が乾燥しない間に次の液滴が吐出される場合の、それら液滴間の最低間隔である。

【0137】

【数1】

$$35 * \left(\frac{D}{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)} \right)^{1/3} (\mu\text{m}) \quad (1)$$

θ:スペーサ分散液と基板面との接触角

【0138】

上記式（1）中、Dはスペーサ粒子の粒子径（μm）を表し、θはスペーサ粒子分散液と基板面との初期接触角を表す。

【0139】

上記式(1)よりも小さな間隔で吐出しようとする、液滴径が大きいままなので着弾径も大きくなり液滴の合着が起き、乾燥過程でスぺーサ粒子の凝集方向が一カ所に向かって起こらなくなる。結果として、乾燥後のスぺーサ粒子の配置精度が悪くなる問題が発生する。また、吐出液滴量を小さくしようとしてノズル径を小さくすると、相対的にスぺーサ粒子径がノズル径に対して大きくなるため、上述したようにインクジェットヘッドノズルより安定的に、例えば常に同一方向に直線的にスぺーサ粒子を吐出できず、飛行曲がりにより着弾位置精度が低下する。また、スぺーサ粒子によってノズルが閉塞する場合がある。

【0140】

上記式(1)のようにして吐出されて基板上に配置されるスぺーサ粒子の配置個数(散布密度)は、通常50~350個/mm²であることが好ましい。この粒子密度を満たす範囲であれば、ブラックマトリックス等の非画素領域や配線等の非画素領域に対応する領域のどのような部分にどのようなパターンで配置しても構わない。しかしながら、表示部(画素領域)へのはみ出しを防止するため、格子状の遮光領域(非画素領域)からなるカラーフィルタに対しては、一方の基板上のその格子状の遮光領域の格子点に対応する箇所を狙って配置することがより好ましい。

【0141】

なお、1カ所の配置位置におけるスぺーサ粒子の個数は、配置箇所毎に違うが、一般的には0~12個程度であって、平均個数として、2~6個程度である。その平均個数は、スぺーサ粒子の粒子径及びスぺーサ粒子分散液の濃度により調整される。

【0142】

また、このように、スぺーサ粒子分散液を吐出し液滴を基板上に着弾させるには、インクジェットヘッドのスキャンを1回で行うことも、複数回に分けて行うこともできる。特に、スぺーサ粒子を配置しようとする間隔が上記(1)式よりも狭い場合は、その間隔の整数倍の間隔で吐出し、いったん乾燥させてから、その間隔分だけずらして、再度吐出するなどしてもよい。移動(スキャン)方向に関しても、1回毎に交互に変えて(往復吐出)吐出することもでき、片方向に移動時のみ吐出(単方向吐出)することもできる。

【0143】

更に、このような配置方法として、特願2000-194956号にあるように、ヘッドを基板面に対する垂線と角度を持つように傾け、液滴の吐出方向を変え(通常は基板面に対する垂線と平行)、更にヘッドと基板との相対速度をコントロールする。このようにすることで、着弾する液滴径を小さくし、より一層非画素領域又はそれに対応する領域中にスぺーサ粒子を配置し易くすることも可能である。

【0144】

(スぺーサ粒子分散液の乾燥方法)

次に、スぺーサ粒子分散液が基板上に着弾してから、分散液中の媒体(溶剤、溶媒)を乾燥させる工程について説明する。

【0145】

スぺーサ粒子分散液を乾燥させる方法としては、特に限定されないが、基板を加熱したり、熱風や冷風を吹き付けたり減圧乾燥する方法が挙げられる。しかしながら、スぺーサ粒子を乾燥過程で着弾液滴の中央付近に寄せ集めるためには、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スぺーサ粒子の濃度等を適当な条件に設定することが好ましい。

【0146】

スぺーサ粒子を乾燥過程で着弾液滴の中で寄せ集めるためには、スぺーサ粒子が基板上を移動する間に液体がなくならないように、ある程度の時間幅をもって乾燥する。このため媒体が急激に乾燥する条件は好ましくない。また、媒体は高温で配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置としての表示画質を損なうことがあるため好ましくない。従って、乾燥が完了するまでの間の基板表面温度は90以下とすることが好ましく、更に

10

20

30

40

50

好ましくは60以下である。乾燥が完了するまでの間の基板温度が90を超えると、配向膜を損傷して液晶表示装置の表示画質を損なうので好ましくない。

【0147】

媒体として室温で著しく揮発しやすいものや、激しく揮発するような条件下でそれらの媒体を使用すると、インクジェット装置のノズル付近のスペーサ粒子分散液が乾燥しやすくインクジェット吐出性を損なうので好ましくない。また、分散液の製造時やタンクで乾燥によって凝集粒子が生成する可能性があるので好ましくない。

【0148】

基板温度が比較的低い条件であっても乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産効率が低下するだけでなく、インク媒体が長時間、配向膜と接触することによる配向膜の汚染や損傷が発生するので好ましくない。

10

【0149】

本発明においては、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾した時の基板表面温度は、分散液に含まれる最も低沸点の溶媒の沸点より20以上低い温度であることが好ましい。更に好ましくは室温付近(15~35)である。最も低沸点の溶媒の沸点より20低い温度より高くなると、最も低沸点の溶媒が急激に揮散し、スペーサ粒子が移動できないばかりでなく、著しい場合は溶媒の急激な沸騰で液滴ごと基板上を動き回り、スペーサ粒子の配置精度が著しく低下するので好ましくない。

【0150】

また、スペーサ粒子分散液が基板上に着弾した後に、基板温度を徐々に上昇させながら媒体を乾燥させる際には、乾燥が完了するまでの間の基板表面温度は90以下が好ましく、更に好ましくは60以下である。乾燥が完了するまでの間の基板温度が90を超えると、配向膜を損傷して液晶表示装置の表示画質を損なうので好ましくない。

20

【0151】

このように、配向膜の損傷を防止するための乾燥方法としては、できるだけ低温で、短時間に乾燥させることが好ましい。具体的には、基板の表面温度を60以下にし、液滴が接触してから5秒から4分以内(更に好ましくは5秒から2分以内)に液滴を乾燥させてしまうことが好ましい。あまりに短時間で乾燥させてしまうと上述したようにスペーサ粒子の寄り集まりが悪化するし、長時間かかると配向膜が損傷する。

これを達成する手段としては、液滴近傍の媒体蒸気を速やかに取り除く、すなわち、風を当てたり、減圧下で乾燥を行ったりすることである。ただし、その風量はあまり強すぎると粒子が液滴内を動き回り結果として、スペーサ粒子の寄り集まりが阻害されるので、風量は適宜調整する必要がある。

30

但し、配向膜の種類によっては、スペーサ粒子寄り集まりをよくするために、90を超える高温で短時間で乾燥してもよい。具体的には、100~150で5~20秒程度の乾燥を行うことが好ましい。

【0152】

なお、本発明中でいう乾燥完了とは基板上の液滴が消失した時点进行。

【0153】

この後、スペーサ粒子の基板に対する固着性を高めたり、残留溶剤を除去したりするため、より高い温度(120~230程度)に基板を加熱してもよい。

40

【0154】

(液晶表示装置の組立)

本発明の製造方法に従ってスペーサ粒子を配置した基板は、スペーサ粒子が配置されていない基板と周辺シール剤を用いて加熱圧着され、形成された基板間の空隙に液晶が充填されて液晶表示装置が作製される(真空注入法)。あるいは、片方の基板に周辺シール剤を塗布し、それに囲まれた範囲内に液晶を滴下し、もう一方の基板と貼り合わせて、シール剤を硬化させて液晶表示装置が作製される(液晶滴下工法)。この場合、いずれの基板にスペーサ粒子が配置されてもよい。

【発明の効果】

50

【 0 1 5 5 】

本発明によれば、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を基板上に配置する工程を備える液晶表示装置の製造方法に関し、特に、スペーサ粒子分散液が改良された液晶表示装置の製造方法、スペーサ粒子分散液、及び、液晶表示装置を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 5 6 】

【 図 1 】インクジェットノズルからの液滴吐出状態を表す模式図であり、(a) はメニスカスが軸対象でない場合を示し、(b) はメニスカスが軸対象の場合を示す。

【 図 2 】(a) ~ (h) は、基板の表面に設けられた段差部分の横断面方向に沿う切断部端面図。

【 図 3 】スペーサ粒子の残留する位置を表す模式図。

【 図 4 】(a) は、実施例及び比較例で使用するカラーフィルタ基板に用いるガラス基板に、ブラックマトリックスが設けられた状態の一部を拡大して示す部分切欠平面図。(b) は、実施例及び比較例で使用するカラーフィルタ基板の一部を拡大して示す部分切欠正面断面図。

【 図 5 】(a) は、実施例及び比較例で使用する T F T アレイモデル基板に用いるガラス基板に、段差が設けられた状態の一部を拡大して示す部分切欠平面図。(b) は、実施例及び比較例で使用する T F T アレイモデル基板の一部を拡大して示す部分切欠正面図。

【 図 6 】スペーサ粒子の存在範囲の評価方法を示す模式図。

【 図 7 】(a)、(b) は、インクジェットヘッドの一例の構造を模式的に示す部分切欠斜視図、及びノズル孔部分における断面を示す部分切欠斜視図。

【 図 8 】従来の液晶表示装置を模式的に示す正面断面図。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 1 5 7 】

以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【 0 1 5 8 】

(実施例及び比較例)

(スペーサ粒子の調製)

セパラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン 1 5 重量部と、イソオクチルアクリレート 5 重量部と、重合開始剤として過酸化ベンゾイル 1 . 3 重量部とを均一に混合した。次に、ポリビニルアルコール (商品名「クラレポパール G L - 0 3」、クラレ社製) の 3 % 水溶液 2 0 重量部と、ドデシル硫酸ナトリウム 0 . 5 重量部とを投入しよく攪拌した。しかる後、イオン交換水 1 4 0 重量部を添加した。この溶液を攪拌しながら窒素気流下 8 0 で 1 5 時間反応を行った。得られた粒子を熱水及びアセトンにて洗浄後、分級操作を行い、平均粒子径が 4 . 0 μ m、C V 値が 3 . 0 % のスペーサ粒子を得た。

【 0 1 5 9 】

(スペーサ粒子の表面修飾)

得られた平均粒子径が 4 . 0 μ m、C V 値が 3 . 0 % のスペーサ粒子 5 重量部をジメチルスルホキシド (D M S O) 2 0 重量部と、ヒドロキシメチルメタクリレート 2 重量部と、N - エチルアクリルアミド 1 8 重量部との中に投入し、ソニケータによって均一に分散させた。しかる後、反応系に窒素ガスを導入し 3 0 にて 2 時間攪拌を続けた。次に、1 N の硝酸水溶液で調製した 0 . 1 m o l / L の硝酸第 2 セリウムアンモニウム溶液 1 0 重量部を添加し、5 時間反応を続けた。反応終了後、2 μ m のメンブランフィルタにて粒子と反応液とを濾別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥器にて減圧乾燥を行い、スペーサ粒子 S A を得た。

【 0 1 6 0 】

スペーサ粒子の調製により得られた平均粒子径が 4 . 0 μ m、C V 値が 3 . 0 % のスペーサ粒子 5 重量部を、ジメチルスルホキシド (D M S O) 2 0 重量部と、ヒドロキシメチルメタクリレート 2 重量部と、メタクリル酸 1 6 重量部と、ラウリルアクリレート 2 重量部

10

20

30

40

50

との中に投入し、ソニケータによって均一に分散させた。しかる後、上記スパーサ粒子 S Aと同様にしてスパーサ粒子 S Bを得た。

【0161】

上記スパーサ粒子の調製により得られた平均粒子径が $4.0\ \mu\text{m}$ 、CV 値が 3.0% のスパーサ粒子 5 重量部を、ジメチルスルホキシド (DMSO) 20 重量部と、ヒドロキシメチルメタクリレート 2 重量部と、ポリエチレングリコールメタクリレート (分子量 800) 18 重量部との中に投入し、ソニケータによって均一に分散させた。しかる後、上記スパーサ粒子 S Aと同様にしてスパーサ粒子 S Cを得た。

【0162】

(スパーサ粒子分散液の調製)

上述した方法で得られたスパーサ粒子を所定の粒子濃度になるように必要量を取り、下記表 1、表 2 に記載した組成の溶媒にゆっくり添加し、ソニケータを使用しながら充分攪拌することによって分散させた。しかる後、 $10\ \mu\text{m}$ の目開きのステンレスメッシュで濾過して凝集物を除去し、スパーサ粒子分散液を得た。

【0163】

得られたスパーサ粒子分散液の 20 における表面張力は、白金板を使用するウィルヘルミー法で測定した。また、内径 $5\ \text{mm}$ の試験管にスパーサ粒子分散液を高さ $10\ \text{cm}$ まで導入した後、静置した際に、目視にて試験管底にスパーサ粒子の堆積が確認されるまでの時間を測定し、スパーサ粒子分散液の沈降速度を評価した。表面張力、粘度、比重、及び、沈降速度の測定結果を下記表 1、表 2 に示した。

【0164】

(基板の作製)

液晶テストパネル用の第 1 の基板としてカラーフィルタ基板、及び、第 2 の基板として TFT アレイ基板にある段差を模した TFT アレイモデル基板を用いた。

【0165】

(カラーフィルタ基板)

図 4 (a) に、カラーフィルタ基板に用いるガラス基板に、ブラックマトリックスが設けられた状態の一部を拡大して示す部分切欠平面図で示す。図 4 (b) に、カラーフィルタ基板の一部を拡大して示す部分切欠正面断面図で示す。

【0166】

実施例及び比較例に用いた表面が平滑なカラーフィルタ基板 21 は、以下のように作製した。

【0167】

図 4 (a)、(b) に示されているように、 $300\ \text{mm} \times 360\ \text{mm}$ のガラス基板 22 の上に通常の方法により、金属クロムからなるブラックマトリックス 23 (幅 $25\ \mu\text{m}$ 、縦間隔 $150\ \mu\text{m}$ 、横間隔 $75\ \mu\text{m}$ 、厚み $0.2\ \mu\text{m}$) を設けた。ブラックマトリックス 23 上及びその間に、赤、緑、青の 3 色からなるカラーフィルタ 24 画素 (厚み $1.5\ \mu\text{m}$) を表面が平坦となるように形成した。その上にほぼ一定の厚みのオーバーコート層 25 及び ITO 透明電極 26 を設けた。

【0168】

更にその上に、スピンコート法によってポリイミド樹脂溶液を塗布した。塗布後、 150°C で乾燥した後に 230°C で 1 時間焼成し、硬化させてほぼ一定の厚みの配向膜 27 を形成した。このとき、PI 1、PI 2、PI 3 の配向膜のいずれかを形成するために、以下に示す 3 種類の異なるポリイミド樹脂溶液のいずれかをを用いた。なお、形成された配向膜の表面張力 () は、以下の通りであった。

【0169】

PI 1 : 商品名「サンエバー SE 130」、日産化学社製、表面張力 () : $46\ \text{mN/m}$

PI 2 : 商品名「サンエバー SE 150」、日産化学社製、表面張力 () : $39\ \text{mN/m}$

10

20

30

40

50

P I 3 : 商品名「サンエバー S E 1 2 1 1」、日産化学社製、表面張力 () : 2 6 m N / m)

【 0 1 7 0 】

(T F T アレイモデル基板)

図 5 (a) に、T F T アレイモデル基板に用いるガラス基板に、段差が設けられた状態の一部を拡大して示す部分切欠平面図で示す。図 5 (b) に、T F T アレイモデル基板の一部を拡大して示す部分切欠正面図で示す。

【 0 1 7 1 】

段差が設けられた T F T アレイモデル基板 3 1 は、以下のように作製した。

【 0 1 7 2 】

図 5 (a)、(b) に示されているように、T F T アレイモデル基板 3 1 は、上記カラーフィルタ基板 2 1 のブラックマトリックス 2 3 に相対する位置において、3 0 0 m m × 3 6 0 m m のガラス基板 3 2 上に、従来公知の方法により銅からなるよる段差 3 3 (幅 8 μ m、高低差 5 n m) を設けた。その上に、ほぼ一定の厚みの I T O 透明電極 3 4 を設け、更に上述した方法でほぼ一定の厚みの配向膜 3 5 を形成した。なお、T F T アレイモデル基板 3 1 では、対向基板と同様のポリイミド樹脂溶液を用いて、配向膜 3 5 を形成した。

【 0 1 7 3 】

(インクジェット装置)

ピエゾ方式の口径 5 0 μ m のヘッド (最適吐出粘度範囲 1 0 ~ 2 0 m P a · s 加温可能) を搭載したインクジェット装置を用意した。このヘッドのインク室の接液部は、ガラスセラミック材料により構成し、ノズル面は、フッ素系撥水加工が施されたものを用いた。なお、実施例 2 2 及び実施例 2 3 に関しては、ノズル口径が 4 0 μ m のヘッド (最適吐出粘度範囲 5 ~ 1 5 m P a · s 加温不可能) を搭載したインクジェット装置を用いた。

【 0 1 7 4 】

(インクジェット法によるスぺーサ粒子の配置)

本実施例及び比較例では、スぺーサ粒子分散液をインクジェット装置のインク室に導入した後、吐出するまでの時間を变化させた。すなわち、スぺーサ粒子分散液を導入後にすぐに吐出した場合と、導入後に 1 時間静置し、しかる後に吐出した場合とを評価した。表 1、表 2 に示したスぺーサ粒子分散液、及び、カラーフィルタ基板 2 1、T F T アレイモデル基板 3 1 を用いて下記の方法でスぺーサ粒子を配置した。なお、スぺーサ粒子を配置する際には、インクジェット装置のノズルから吐出される初期のスぺーサ粒子分散液 0 . 5 m L を捨てた後に、配置を開始した。

【 0 1 7 5 】

先ず、ステージ上に、図 4 に示した段差を有するカラーフィルタ基板 2 1 を載せた。このカラーフィルタ基板 2 1 上に、上述したインクジェット装置を用いて、ブラックマトリックス 2 3 部分を狙って、縦のライン 1 列おきに、縦のラインの上に、1 1 0 μ m 間隔で、表 1、表 2 に示したスぺーサ粒子分散液の液滴を縦 1 1 0 μ m × 横 1 5 0 μ m ピッチで吐出し、配置し、その後、4 5 に加熱されたホットプレート上にて乾燥させた。吐出の際のノズル (ヘッド面) と基板の間隔は 0 . 5 m m とし、ダブルパルス方式を用いた。

【 0 1 7 6 】

ステージ上のカラーフィルタ基板 2 1 上に吐出されたスぺーサ粒子分散液が、目視で完全に乾燥したのを確認した後、更に残留した溶媒を除去し、1 5 0 に加熱されたホットプレート上に移して加熱し 1 5 分間放置して、スぺーサ粒子を基板に固着させた。なお、そのまま吐出すると、粘度 1 5 m P a · s を超えるスぺーサ粒子分散液については、粘度が 3 ~ 1 5 m P a · s の範囲となるように加熱しながら吐出した。

なお、実施例 2 2 及び実施例 2 3 に関しては、加温できないヘッドなので室温 (2 0) にて吐出した。

【 0 1 7 7 】

更に、ステージ上に、図 5 に示した段差 3 3 を有する T F T アレイモデル基板 3 1 を載せた。この基板上に、上述したインクジェット装置を用いて、ブラックマトリックス 2 3 に

10

20

30

40

50

対応する段差 33 を狙って、縦のライン 1 列おきに、縦のラインの上に、 $110\text{ }\mu\text{m}$ 間隔で、表 1 に示したスペーサ粒子分散液の液滴を縦 $110\text{ }\mu\text{m}$ × 横 $150\text{ }\mu\text{m}$ ピッチで吐出し、配置し、その後、45 に加熱されたホットプレート上にて乾燥させた。吐出の際のノズル（ヘッド面）と基板の間隔は 0.5 mm とし、ダブルパルス方式を用いた。

【0178】

吐出後、スペーサ粒子分散液の液滴の基板に対する初期接触角（ ）及び後退接触角（ r ）を接触角計により測定した。結果を表 1、表 2 に示した。

吐出後のスペーサ粒子分散液の液滴の基板に対する初期接触角（ ）並びに後退接触角（ r ）を調べるために、別途同一の基板を用いた。液滴を滴下した後、側面から拡大カメラで観察することにより、接触角を求める方式の一般的な接触角計により、それらの接触角を測定した。なお、ここでの後退接触角は、基板上に置かれたスペーサ粒子分散液の液滴が、基板上に置かれてから乾燥するまでの過程で、置かれた際の最初の着弾径より小さくなりだした時（液滴が縮みだした時）の接触角を測定したものである。

【0179】

（評価用液晶表示装置の作製）

上述のようにしていずれか一方にスペーサ粒子を配置したカラーフィルタ基板 21 と対向基板となる TFT アレイモデル基板 31 とを、周辺シール剤を用いて貼り合わせた。貼り合わせた後、シール剤を 150 で 1 時間加熱して硬化させてセルギャップがスペーサ粒子の粒子径となるような空セルを作製し、次に真空法で液晶を充填し、封口剤で注入口封止して液晶表示装置を作製した。

【0180】

（実施例 1 ~ 23 及び比較例 1 ~ 11 の評価）

下記の項目について評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0181】

（スペーサ粒子散布密度）

基板にスペーサ粒子を固着させた後に、 1 mm^2 あたりに散布されているスペーサ粒子の個数を観測し、散布密度とした。

【0182】

（平均スペーサ粒子数）

1 配置位置あたりに凝集しているスペーサ粒子の個数の平均値を上記 1 mm^2 の範囲内で計測した。なお、表 1 において、- 印は、凝集していないため測定不能であることを指す。

【0183】

（スペーサ粒子配置精度）

液滴が乾燥した後のスペーサ粒子の配置状態を下記の基準で判定した。

【0184】

：殆どすべてのスペーサ粒子が非画素領域に対応する特定の位置（遮光領域）にあった。

：一部のスペーサ粒子が非画素領域に対応する特定の位置（遮光領域）からはみだした位置にあった。

×：多くのスペーサ粒子が非画素領域に対応する特定の位置（遮光領域）からはみだした位置にあった。

【0185】

（スペーサ粒子存在範囲）

図 6 に示されているように、ブラックマトリックス、又は、これに対応する部分の中心から両側に等間隔で平行線を引き、この 2 本の平行線間に個数で 95 % 以上のスペーサ粒子が存在する平行線間の距離をスペーサ粒子存在範囲とした。

【0186】

（表示画質）

液晶表示装置の表示画質を観察し、下記の基準で判定した。

- : 表示領域中にスペーサ粒子が殆ど認められず、スペーサ粒子起因の光抜けがなかった。
 - : 表示領域中に若干のスペーサ粒子が認められスペーサ粒子起因の光抜けがあった。
 - × : スペーサ粒子が認められスペーサ粒子起因の光抜けがあった。
- 【 0 1 8 7 】

【表 1】

		実施例																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
溶剤配合量	エタノール	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15														
	2-プロパノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	15	15	10	10	15	15	10	10	10	10	10	15	15	
	水																5	5				6	7		
	エチレングリコールジエーテル																								
	フタル酸ジブチル																								
g	エチレングリコール	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	85	85	90	100		90						79	78	
	1,4-ブタンジオール																	80	80	90	90				
	シエチレングリコール																				90	90			
	スベーター種類	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	
	粒子径 (μm)	4	4	3	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
スベーター分散液	添加量 (g)	0.25	0.25	0.1	0.6	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
	表面張力 (mN/m)	36.8	36.8	36.3	36.5	36.6	36.7	36.8	36.8	36.0	36.0	35.6	35.6	38.8	46.5	34.4	36.2	36.2	37.8	37.8	38.9	38.9	36.7	36.6	
	粘度 η20 (mPa・s)	14.1	14.1	13.9	14.4	14.1	14.1	14.1	14.1	13.7	13.7	15.7	15.7	17.5	23.0	20.0	24.2	24.2	25.0	25.0	19.0	19.0	13.5	13.1	
	比重 d20 (g/cm³)	1.044	1.044	1.043	1.044	1.044	1.044	1.044	1.044	1.045	1.045	1.046	1.046	1.063	1.113	1.048	1.038	1.038	1.045	1.045	1.080	1.080	1.043	1.042	
	沈降速度 (min)	300	300	900	240	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	2400	600	240	240	720	720	900	900	300	
吐出配向膜種類	種類	31	31	31	31	31	31	21	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
	吐出量 (nm)	5	5	5	5	5	5	0	200	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	吐出膜種類	P12	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P13	P12	P13	P12	P13	P13	P13	P13	P12	P13	P12	P13	P12	P13	P13	P13	
	初期接触角 θ (度)	32.1	44.2	44.0	45.0	43.5	44.6	44.6	44.0	33.0	45.0	29.0	35.0	35.3	69.0	18.4	30.0	42.1	21.4	25.8	22.2	24.3	44.0	45.2	
	後退接触角 θr (度)	17.0	45.0	42.0	44.4	44.6	45.5	42.7	43.0	17.1	44.8	12.0	32.0	33.3	51.2	9.7	16.5	44.0	10.2	18.1	9.8	20.0	44.0	42.0	
対向基板種類	吐出量 (nm)	21	21	21	21	21	21	31	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
	吐出量 (nm)	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	スベーター散布密度 (個/mm²)	200	190	190	190	190	190	180	175	190	180	200	190	190	180	210	180	200	180	200	190	180	180	200	
	平均スベーター数	3.3	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.0	2.9	3.1	3.0	3.3	3.1	3.1	3.1	3.0	3.5	3.0	3.3	3.0	3.3	3.1	3.0	3.3	
	吐出状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スベーター配置精度	スベーター散布密度 (個/mm²)	205	195	195	200	190	200	175	180	185	180	200	185	190	200	195	200	180	205	180	200	185	190	170	180
	平均スベーター数	3.4	3.2	3.2	3.3	3.1	3.3	2.9	3.0	3.1	3.0	3.3	3.1	3.1	3.3	3.3	3.2	3.4	3.0	3.3	3.1	3.1	2.8	3.0	
	スベーター配置精度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	スベーター存在範囲	24	22	21	25	24	24	25	20	24	23	24	23	24	21	25	24	23	24	23	22	22	22	22	22
	表示画質	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0188】

10

20

30

40

50

【表 2】

		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
溶剤 配合量 g	エタノール											
	2-プロパノール	10	10		15	10	15	15	15	15	15	15
	水				75	40	15	15	15	85	85	85
	エチレングリコールメチルエーテル				10							
	プロピレングリコール		90	100								
	エチレングリコール	90				50	70	70	70			
	1,4-ブタンジオール											
	ジエチレングリコール											
スぺーサ種類		SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA
粒子径 (μm)		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
添加量 (g)		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
スぺーサ分散液表面張力 (mN/m)		38.8	34.4	38.0	34.2	37.2	37.5	37.5	37.5	35.0	35.0	35.0
粘度 η ₂₀ (mPa·s)		17.5	20.0	56.0	2.3	5.4	10.0	10.0	10.0	2.3	2.3	2.3
比重 d ₂₀ (g/cm ³)		1.063	1.048	1.040	0.962	1.018	1.037	1.037	1.037	0.967	0.967	0.967
沈降速度 (min)		720	600	2400	20	60	120	120	120	20	20	20
被吐出基板	種類	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
	段差 (nm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	配向膜種類	PI1	PI1	PI2	PI3	PI1	PI1	PI2	PI3	PI1	PI2	PI3
	初期接触角 θ (度)	17.9	24.2	31.1	35.3	33.4	28.5	34.5	47.2	32.4	47.5	54.7
	後退接触角 θ _r (度)	<5	<5	<5	<5	<5	<5	18.2	42.4	10.0	25.8	42.5
対向基板種類		21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
段差 (nm)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
初期	スぺーサ散布密度 (個/mm ²)	200	185	190	195	185	190	190	175	180	190	175
	平均スぺーサ数 (個/dot)	—	—	—	—	—	—	3.1	2.9	3.0	3.1	2.9
1hr後	吐出状態	○	○	○	×	×	△	△	△	×	×	×
	スぺーサ散布密度 (個/mm ²)	205	200	200	100	80	150	130	120	40	20	55
	平均スぺーサ数 (個/dot)	—	—	—	—	—	—	2.1	2.0	0.7	0.3	0.9
スぺーサ配置精度		×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○
スぺーサ存在範囲 (μm)		60	68	72	74	44	48	24	23	25	23	20
表示画質		×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○

【0189】

また、本実施例及び比較例に用いた溶媒の沸点、粘度、表面張力を下記表 3 に示す。

【0190】

【表 3】

	溶剤物性				後退接触角 θ _r		
	沸点 bp	表面張力 γ	粘度 η ₂₀	比重 d ₂₀	(度)		
	°C	mN/m	mPa·s	g/cm ³	PI1(配向膜)	PI2(配向膜)	PI3(配向膜)
エタノール	78	22.3	1.2	0.789	0	0	0
2-プロパノール	82	21.7	2.4	0.786	0	0	0
水	100	72.6	1.0	0.998	15	30	57
エチレングリコールメチルエーテル	125	31.8	2.1	0.929	0	0	0
プロピレングリコール	187	38.0	56.0	1.040	0	<5	13
エチレングリコール	198	46.5	23.0	1.113	0	15	51
1,4-ブタンジオール	229	45.3	88.8	1.015	0	11	35
ジエチレングリコール	245	48.5	35.7	1.118	0	14	33

【0191】

表 1 に示されたように、実施例の液晶表示装置では、未吐出のノズルが発止することもなく、散布密度の経時変化もなく、スぺーサ粒子は精度良くほとんど非表示領域に配置され、表示画質に優れていた。

一方、表 2 に示されているように、比較例の液晶表示装置では、未吐出ノズルが発生した

り、散布密度が経時変化し、寄り集まりはしているが配置精度が悪く非表示領域にまで配置され、表示画質に劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0192】

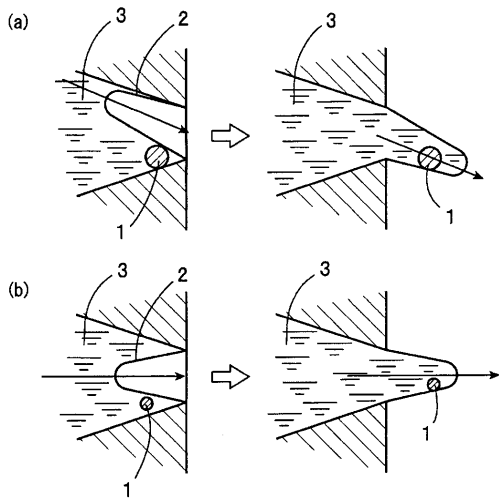
本発明によれば、インクジェット装置を用いて、スペーサ粒子を基板上に配置する工程を備える液晶表示装置の製造方法に関し、特に、スペーサ粒子分散液が改良された液晶表示装置の製造方法、スペーサ粒子分散液、及び、液晶表示装置を提供することができる。

【符号の説明】

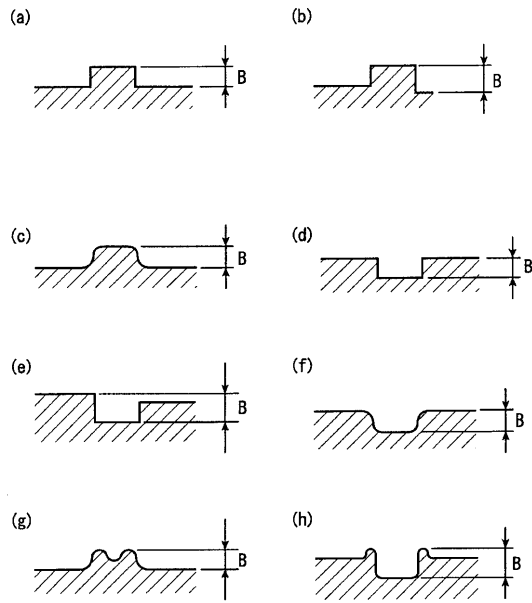
【0193】

- | | |
|------------------------|----|
| 1 ... スペーサ粒子 | 10 |
| 2 ... メニスカス | |
| 3 ... スペーサ粒子分散液 | |
| 11 ... スペーサ粒子 | |
| 21 ... カラーフィルタ基板 | |
| 22 ... ガラス基板 | |
| 23 ... ブラックマトリックス | |
| 24 ... カラーフィルタ | |
| 25 ... オーバーコート層 | |
| 26 ... 透明電極 | |
| 27 ... 配向 | 20 |
| 31 ... カラーフィルタ基板 | |
| 32 ... カラーフィルタ | |
| 33 ... オーバーコート層 | |
| 34 ... 透明電極 | |
| 35 ... 配向膜 | |
| 41 ... TFTアレイモデル基板 | |
| 42 ... ガラス基板 | |
| 43 ... 段差 | |
| 44 ... 透明電極 | |
| 45 ... 配向膜 | 30 |
| 100 ... ヘッド | |
| 101 ... インク室1 (共通インク室) | |
| 102 ... インク室2 (圧力インク室) | |
| 103 ... 吐出面 (ノズル面) | |
| 104 ... ノズル孔 | |
| 105 ... 温度制御手段 | |
| 106 ... ピエゾ素子 | |

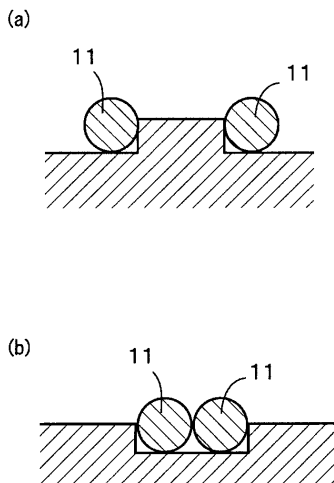
【図 1】



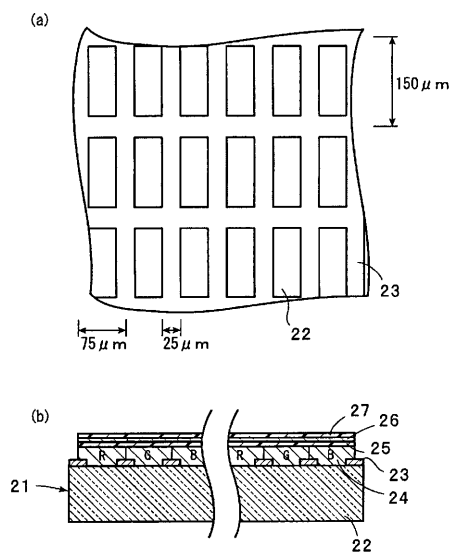
【図 2】



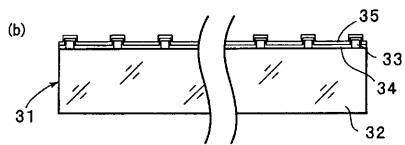
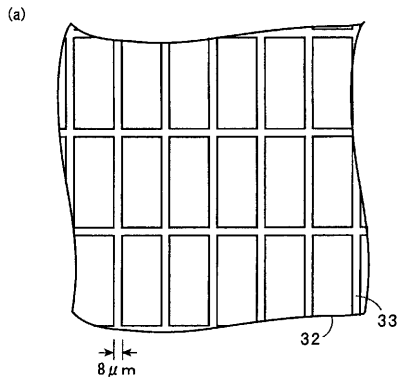
【図 3】



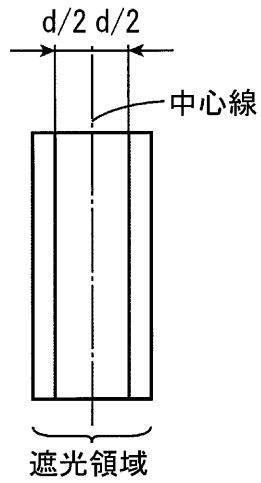
【図 4】



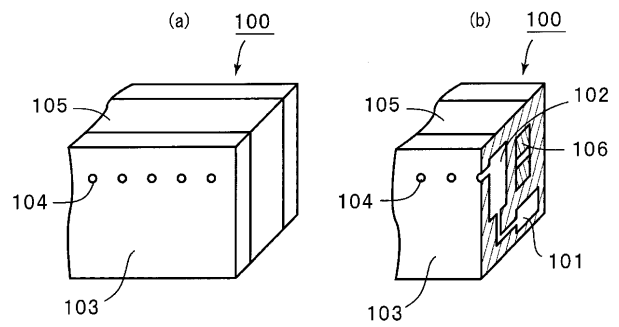
【図 5】



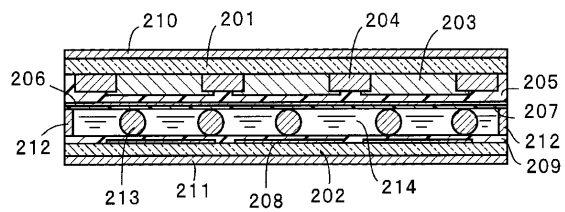
【図 6】



【図 7】



【図 8】



专利名称(译)	液晶显示装置的制造方法，间隔物粒子分散液和液晶显示装置		
公开(公告)号	JP2011034119A	公开(公告)日	2011-02-17
申请号	JP2010254986	申请日	2010-11-15
[标]申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
[标]发明人	上田 倫久		
发明人	上田 倫久		
IPC分类号	G02F1/1339		
FI分类号	G02F1/1339.500		
F-TERM分类号	2H189/DA04 2H189/DA32 2H189/FA06 2H189/FA09 2H189/FA61 2H189/HA16		
优先权	2004377664 2004-12-27 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种制造液晶显示装置的方法，该方法包括通过使用喷墨装置将间隔剂颗粒设置在基板上的步骤，其中特别是间隔物颗粒分散液得到改善。ŽSOLUTION：制造具有像素区域和非像素区域的液晶显示装置的方法，包括：通过放电将间隔物颗粒设置在第一或第二基板表面上与非像素区域对应的特定位置的步骤间隔物颗粒分散液，其中间隔物颗粒通过使用喷墨装置分散在其中;以及通过液晶和间隔物颗粒叠加第一和第二基板以使它们彼此相对的步骤。在将间隔物颗粒设置在特定位置的步骤中，间隔物颗粒分散液的液滴朝向基板的后退接触角（θr）设定为5度或更大，并且间隔物中含有的水的含量颗粒分散液设定为10重量%或更少。Ž

【 0 1 3 7 】

【 数 1 】

$$35 * \left(\frac{D}{(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)} \right)^{1/3} (\mu m) \quad (1)$$

θ:スペーサ分散液と基板面との接触角