



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03807198.3

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1643442A

[22] 申请日 2003.3.26 [21] 申请号 03807198.3
[30] 优先权
[32] 2002. 3.26 [33] JP [31] 86048/2002
[32] 2002. 4. 4 [33] JP [31] 102848/2002
[32] 2002. 6.20 [33] JP [31] 179970/2002
[86] 国际申请 PCT/JP2003/003699 2003.3.26
[87] 国际公布 WO2003/081328 日 2003.10.2
[85] 进入国家阶段日期 2004.9.27
[71] 申请人 积水化学工业株式会社
地址 日本大阪
[72] 发明人 大口善之 上田伦久

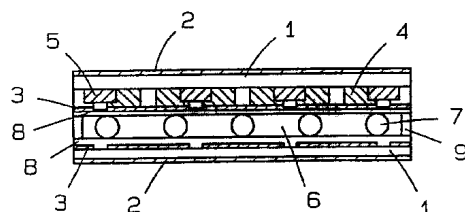
[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 朱 丹

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 1 页

[54] 发明名称 液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及、隔离粒子分散液

[57] 摘要

根据本发明可以提供通过喷墨方式能将隔离粒子正确配置于基板的任意位置上的液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及隔离粒子分散液。本发明涉及一种液晶显示装置的制造方法，是通过喷墨方式喷出隔离粒子分散液并将该隔离粒子配置于基板上的任意位置上的液晶显示装置的制造方法，其特征在于，弹着于所述基板上的所述隔离粒子分散液的弹着直径 D_1 和，所述隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径 D_2 ，满足下式(1)的关系。 $D_2 < (D_1 \times 0.5)$ (1)。



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

1. 一种液晶显示装置的制造方法,是通过喷墨方式喷出隔离粒子分散液,将该隔离粒子配置于基板的任意位置上的液晶显示装置的制造方法,其特征在于,弹着于所述基板上的所述隔离粒子分散液的弹着直径 D_1 和,所述隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径 D_2 ,满足下式(1)的关系,

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)。$$

2. 如权利要求1所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:隔离粒子分散液弹着于基板上时的基板表面温度,比所述隔离粒子分散液中所含的最低沸点的液体的沸点低 20°C 以上。

3. 如权利要求1所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:隔离粒子分散液弹着于基板上时的基板表面温度,比所述隔离粒子分散液中所含的最低沸点的液体的沸点低 20°C 以上,而且,隔离粒子分散液完全干燥之前的基板表面温度在 90°C 以下。

4. 如权利要求1~3中任何一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:隔离粒子分散液由含 $10\sim 80$ 重量%沸点低于 100°C 的液体的介质和隔离粒子组成,且所述隔离粒子的含量为 $0.05\sim 5$ 重量%。

5. 如权利要求1~3中任何一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:所述隔离粒子分散液由含 $10\sim 80$ 重量%沸点低于 100°C 的液体和 $80\sim 10$ 重量%沸点在 150°C 以上的液体的介质和隔离粒子组成,且所述隔离粒子的含量为 $0.05\sim 5$ 重量%。

6. 如权利要求1~5中任何一项所述的液晶显示装置的制造方法,其特征在于:隔离粒子分散液相对于基板上取向膜的接触角为 $25\sim 70^{\circ}$ 。

7. 一种液晶显示装置用基板,其是形成有由按照一定的图案排列的像素区域和划分所述像素区域的遮光区域构成的滤色片的液晶显示装置用基板,其特征在于,相当于所述像素区域的区域上,存在相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的取向膜,且相当于所述遮光区域的至少一部分区域上,存在相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分,且所述 θ_b 和 θ_a 满足下式(2)表示的关系,

$$\theta_a < \theta_b$$

(2)。

8. 一种液晶显示装置用基板的制造方法，其特征在于：是制造权利要求 7 所述的液晶显示装置用基板的方法，在基板的整个表面均匀地形成相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的取向膜后，向需要配置隔离粒子的位置照射非接触能量，去除取向膜或者对其进行改性，使相对于隔离粒子分散液的接触角变为 θ_a 。

9. 一种液晶显示装置用基板的制造方法，其特征在于：是制造权利要求 7 所述的液晶显示装置用基板的方法，在具有相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的表面的基板上，均匀涂布感光性聚酰亚胺系树脂前体或者感光性聚酰亚胺系树脂，并通过掩膜进行曝光和显影，在需要配置隔离粒子的位置以外的基板表面上，以图案状形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜，同时，使所述取向膜表面相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 。

10. 一种液晶显示装置的制造方法，其特征在于：是使用权利要求 7 所述的液晶显示装置用基板制造液晶显示装置的方法，在所述液晶显示装置用基板的相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分，喷出隔离粒子分散液配置隔离粒子。

11. 一种隔离粒子分散液，其特征在于：由在无机系微粒和/或有机系微粒的表面上通过接枝聚合结合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子和介质组成，且所述隔离粒子以单粒子状分散于所述介质中，其中，该乙烯基系热塑性树脂是具有亲水性官能团和/或碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体经自由基聚合而成的，且该介质由水和/或亲水性有机溶剂组成且 20℃下的表面张力为 25~50mN/m。

12. 如权利要求 11 所述的隔离粒子分散液，其特征在于：所述乙烯基系单体中含有 30~80 重量%具有亲水性官能团的乙烯基系单体和、20~60 重量%具有碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体。

13. 如权利要求 11 或者 12 所述的隔离粒子分散液，其特征在于：亲水性官能团是选自羟基、羧基、磺酰基、膦酰基、氨基、酰胺基、醚基、硫醇基、以及硫醚基中的至少一种。

液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及、隔离粒子分散液

5

技术领域

本发明涉及一种可通过喷墨方式将隔离粒子正确配置于基板的任意位置上的液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及隔离粒子分散液。

10

背景技术

目前，液晶显示装置广泛应用于个人计算机、便携式电子仪器等中。

图1是表示液晶显示装置的一例的剖面图。如图1所示，一般情况下，液晶显示装置具有如下结构，即，内侧配置有透明电极3、取向膜8、滤色片4、黑底5等而外侧配置有偏振片2的2张透明基板1夹持着配设于其周围的密封材料9而被相对配置，在由此所形成的空隙中封入有液晶6。另外，透明基板1还分为配置有像素电极的、成为显示部分的像素区域，和未配置有像素电极的遮光区域。在该液晶显示装置中，以限定2张透明基板1的间隔并维持液晶层适当厚度（单元间隙）为目的使用的，就是隔离粒子7。

20

以往配置隔离粒子7的方法是，在形成有像素电极的基板上无规且均匀地撒布隔离粒子7。但是，在该方法中，隔离粒子7也会配置到像素电极上，即，液晶显示装置的显示部分。由于隔离粒子7通常由合成树脂或者玻璃等构成，因此如果隔离粒子被配置在像素电极上，则会产生以下问题，即，会发生偏振光因散射而失去偏振性的所谓消偏振现象，因此隔离部分会引起光的泄漏，或者隔离粒子表面上的液晶的取向发生紊乱而引起光的穿越，从而降低对比度和色调，最终会使显示质量变差。尤其在TFT液晶显示装置中，基板承受压力的时候，会产生TFT元件被破坏的严重的问题。

25

针对与此，人们已进行了仅在作为透明基板显示部分的像素区域以外

30

的部分,即仅在遮光区域配置隔离粒子,从而克服这些问题的尝试。例如,特开平 4-198919 号公报中公开了,将具有开口部的掩膜的开口部与基板上的遮光区域位置对齐之后,仅在掩膜开口部配置隔离粒子的方法;另外,特开平 6-258647 号公报中公开了,在感光体上用静电方式吸附隔离粒子之后,再转印到透明基板的方法。但是,这些方法中都存在以下的问题,即,由于必须在基板上直接接触掩膜或者感光体,因此会导致基板上的取向膜受损,造成显示质量下降。

另外,特开平 10-339878 号公报中公开了,通过在基板上的像素电极上外加电压之后,撒布带同极电的隔离粒子,从而利用静电排斥力,将隔离粒子配置于遮光区域的方法。但是,该方法具有以下问题,即,由于必须沿着配置的图案布置电极,因此不可能将隔离粒子配置于完全任意的位置,从而能适用的液晶显示装置的种类受到限制。

另一方面,特开昭 57-58124 号公报中公开了,使用喷墨印字印刷机,将隔离粒子分散液配置于基板上的方法。该方法中,由于可以不直接接触于基板,而且能以任意的图案在任意的位置上配置隔离粒子,因此曾被认为是极为有效的方法。然而,伴随着近年来的电子仪器的精密化、小型化、多样化,液晶显示装置也越来越被要求变为小型且具有高对比度等高性能。由此,需要配置隔离粒子的遮光区域的宽度变成了 $10\sim 30\mu\text{m}$ 左右,而为了在这样狭窄的区域上选择性地配置隔离粒子,不仅对喷墨装置的喷出精度提出了非常高的要求,同时还引起了一些问题。

第一个问题是,无法将通过喷墨法喷出的液滴大小控制在准备配置隔离粒子的区域的大小以下。一般,通过喷墨法喷出的液滴在基板上弹着时的弹着直径是约 $40\sim 200\mu\text{m}$ 。如果要缩小至该值以下,则必须缩小喷嘴的口径,然而由于目前的喷墨装置的喷嘴口径最小也是 $20\mu\text{m}$ 左右,而隔离粒子的粒径是 $2\sim 10\mu\text{m}$ 左右,因此,如果将喷嘴口径缩小至所述尺寸以下,则会导致喷嘴的堵塞或者喷出不稳定等现象。

作为将通过喷墨装置喷出的液滴正确地收集到规定区(位置)的方法之一,人们已经探讨并研究出了控制被喷出面的规定区相对于液滴的润湿性的方法。例如,作为喷墨装置的喷出液经常使用水性溶液,而这样的水性溶液具有以下特性,即,对于金属表面等极高性的被喷出面是可以润

湿并铺展，而对于树脂表面等低极性的被喷出面则不润湿并铺展。

作为利用该特性的例子，例如，特开平 6—347637 号公报已公开了以下印刷方法，即，在制造液晶显示装置的滤色片的时候，仅对于形成有像素区域和遮光区域的基板上的特定的像素区域，使用对应颜色的油墨。在
5 该方法中，根据光致抗蚀剂法在基板上的遮光区域形成疏水性区，而在使用喷墨装置配置隔离粒子的时候，可以同样地适用该方法。在液晶显示装置的基板上通常形成有用于限定液晶的取向状态的被称为取向膜的例如聚酰亚胺树脂膜，并在该取向膜上配置隔离粒子。若要根据特开平 6—347637 号公报中公开的方法在基板上配置隔离粒子，则例如可以在取向膜
10 上形成丙烯酸共聚物等感光性碱可溶性树脂的涂膜，并实施光刻法处理，仅对准备配置隔离粒子的位置的取向膜表面进行高极性化。但实际上，为了在取向膜表面限定液晶取向方向，例如，要实施利用尼龙或者人造纤维等的摩擦加工，而在经过了这样的精细加工的取向膜表面上实施光刻处理是极为困难的。另外，由于高极性涂膜凸出存在于取向膜上，因此如果要在
15 在部分地形成高极性涂膜之后实施摩擦处理，则本质上粘接性差的取向膜表面的高极性涂膜会剥落，从而无法将隔离粒子选择性地配置于规定的区域里。由此可知，在现实中，在必须形成为所谓取向膜这一特殊表面状态的涂膜上形成不同极性的区域，在技术上是极为困难的。

第二个问题是，有关于隔离粒子分散液中的隔离粒子的分散性问题。
20 已知，在喷墨装置中的适于隔离粒子分散液的喷出的压电式喷墨装置中，喷出的液体的表面张力最好是 $25\sim 55\text{mN/m}$ 。然而，由于以往的隔离粒子一般都以分散在由低级醇或者卤化烃、水等表面张力在 30mN/m 以下的介质中为前提，因此很难分散在适于喷墨用的表面张力比较高的介质中。特开 2000—347191 号公报中公开了在隔离粒子的表面吸附疏水性化合物并
25 覆盖的方法，但是这些覆盖粒子也很难完全以单粒子状态分散到高表面张力的介质中。而且，还由于表面呈疏水性的粒子对于基板上取向膜的亲和性差，因此，其粘合性会变得不足，所配置的隔离粒子在液晶单元内部受冲击等之后会进行移动，从而会损伤取向膜。另外，还有以下问题，即，在以吸附作用为主体的覆盖方法中，很难在隔离粒子的表面完全固定疏水性
30 化合物，例如，保存过程中疏水性化合物的一部分会洗提至油墨中，并

在喷出至基板时覆盖取向膜，或者在液晶单元中洗提至液晶中等等，从而导致液晶显示装置的显示质量的不佳。另外，必须防止产生由挤出到像素上的隔离粒子周围的液晶的异常取向所造成的缺光点，而导入已知的具有能有效控制液晶的异常取向的功能的疏水性官能团，和在喷墨油墨用介质中以单粒子状态分散隔离粒子的处理是互相相反的操作。由此可知，目前对于隔离粒子所要求的性质非常复杂，而在保持良好的分散性的条件下满足所有要求是极其困难的。

发明内容

10 本发明的目的在于提供一种通过喷墨方式能将隔离粒子正确配置于基板的任意位置上的液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及隔离粒子分散液。

本发明之1是，一种液晶显示装置的制造方法，是通过喷墨方式喷出隔离粒子分散液并将该隔离粒子配置于基板上的任意位置上的液晶显示装置的制造方法，其特征在于，弹着于所述基板上的所述隔离粒子分散液的弹着直径 D_1 和，所述隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径 D_2 ，满足下述式(1)的关系。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

20 本发明之1的液晶显示装置的制造方法中，隔离粒子分散液弹着于基板上的时的基板表面温度，比所述隔离粒子分散液中所含的最低沸点的液体的沸点优选低 20°C 以上；更优选隔离粒子分散液弹着于基板上时的基板表面温度，比所述隔离粒子分散液中所含的最低沸点的液体的沸点低 20°C 以上，而且，隔离粒子分散液完全干燥之前的基板表面温度在 90°C 以下。另外，优选所述隔离粒子分散液由含 $10\sim 80$ 重量%沸点低于 100°C 的液体的介质和隔离粒子组成，且所述隔离粒子的含量为 $0.05\sim 5$ 重量%；更优选所述隔离粒子分散液由含 $10\sim 80$ 重量%沸点低于 100°C 的液体和 $80\sim 10$ 重量%沸点在 150°C 以上的液体的介质及隔离粒子组成，且所述隔离粒子的含量是 $0.05\sim 5$ 重量%。更优选所述隔离粒子分散液相对于基板上取向膜的接触角为 $25\sim 70^\circ$ 。

30 本发明之2是，一种液晶显示装置用基板，其是形成有由按照一定的

图案排列的像素区域和划分所述像素区域的遮光区域构成的滤色片的液晶显示装置用基板，其中，相当于所述像素区域的区域上，存在相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的取向膜，且相当于所述遮光区域的至少一部分区域上，存在相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分，且所述 θ_b 和 θ_a 满足下述式 (2) 表示的关系。

$$\theta_a < \theta_b \quad (2)$$

属于本发明之 2 的液晶显示装置用基板的制造方法的下述方法也是本发明之一，即，在该方法中，在基板的整个表面均匀地形成相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的取向膜后，向需要配置隔离粒子的位置照射非接触能，去除取向膜或者对其进行改性，从而使相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 。属于本发明之 2 的液晶显示装置用基板的制造方法的下述方法也是本发明之一，即，在具有相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的表面的基板上，均匀涂布感光性聚酰亚胺系树脂前体或者感光性聚酰亚胺系树脂，并通过掩膜进行曝光和显影，从而在需要配置隔离粒子的位置以外的基板表面上，以图案状形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜，同时，使所述取向膜表面相对于隔离粒子分散液的接触角达到 θ_b 。

以下，也是本发明之一。即，一种液晶显示装置的制造方法，是使用本发明之 2 的液晶显示装置用基板制造液晶显示装置的方法，其中，在所述液晶显示装置用基板的相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分，喷出隔离粒子分散液，以配置隔离粒子。

本发明之 3 是，一种隔离粒子分散液，由在无机系微粒和/或有机系微粒的表面上通过接枝聚合结合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子和介质组成，且所述隔离粒子以单粒状分散于所述介质中，其中，该乙烯基系热塑性树脂是具有亲水性官能团和/或碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体经自由基聚合而成的，且该介质由水和/或亲水性有机溶剂组成且 20℃ 下的表面张力为 25~50mN/m。所述乙烯基系单体中优选含有具有亲水性官能团的乙烯基系单体 30~80 重量%和，具有碳原子数 3~22 烷基的乙烯基系单体 20~60 重量%。另外，所述亲水性官能团，优选为选自羟基、羧基、磺酰基、磷酰基、氨基、酰胺基、醚基、硫醇基、以及硫醚基中的至少一种。

附图说明

图 1 是，表示液晶显示装置的一例的剖面图。

图 2 是，表示实施例 7、8 中使用的基板上配置隔离粒子的位置的模
5 式图。

图中：1—透明基板，2—偏振片，3—透明电极，4—滤色片，5—黑底，6—液晶，7—隔离粒子，8—取向膜，9—密封材料。

具体实施方式

10 下面，详述本发明。

本发明之 1 是，一种液晶显示装置的制造方法，是通过喷墨方式喷出隔离粒子分散液并将该隔离粒子配置于基板上的任意位置上的液晶显示装置的制造方法，其中，弹着于所述基板上的隔离粒子分散液的弹着直径 D_1 和，隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径 D_2 满足下述式(1)
15 的关系。

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

这意味着，隔离粒子分散液弹着于基板上之后，在它的干燥过程中，隔离粒子分散液中的隔离粒子聚集在弹着液滴的中央附近。由此，通过喷出具有可利用喷墨法喷出的液滴直径的隔离粒子分散液，在比液滴直径小的
20 区域内配置隔离粒子。

本发明人等经过潜心的探讨和研究，发现了通过使用具有一定性质的隔离粒子分散液，而且在一定条件下进行弹着于基板上之后的干燥工序，可以使弹着于基板上的隔离粒子分散液的弹着直径 D_1 和，隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径 D_2 满足上述式(1)的关系，进而完成了本发明之 1。
25

另外，本说明书中，所谓隔离粒子分散液的弹着直径是指，弹着于基板上的隔离粒子分散液液滴的外径，而所谓隔离粒子附着直径是指，干燥隔离粒子分散液后残留于基板上的隔离粒子的附着范围外径。

所述隔离粒子分散液由隔离粒子和介质构成。对所述隔离粒子没有特
30 别的限定，例如，可以举出由二氧化硅等无机系材料构成的物质，或者，

由树脂等有机系材料构成的物质。其中，优选由树脂构成的隔离粒子，其理由是：它具有不会损伤形成于液晶显示装置基板上的取向膜的、适当的硬度；容易适应由取向膜的热膨胀或热收缩引起的厚度变化；且在单元内部的移动比较少。

- 5 构成所述隔离粒子的树脂，可以通过聚合单官能单体和/或多官能单体而获得。其中，考虑到强度等方面，优选单官能单体和多官能单体的共聚物。此时，所述多官能单体的比例优选在 50 重量%以下。更优选在 30 重量%以下。

 对所述单官能单体没有特别的限定，例如，可以举出以下物质：苯乙
10 烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯等苯
乙烯衍生物；氯乙烯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯类；丙烯腈等不
饱和腈类；（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁
酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸十八酯、（甲基）丙烯酸
15 乙二酯、（甲基）丙烯酸三氟乙酯、（甲基）丙烯酸五氟丙酯、（甲基）丙
烯酸环己酯等（甲基）丙烯酸酯衍生物等。可以单独使用这些单官能单体，
也可以两种以上并用。

 对所述多官能单体也没有特别的限定，可以举出，例如，二乙烯基苯、
1, 6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、
四羟甲基甲烷三（甲基）丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、
20 邻苯二甲酸二烯丙酯及其异构体、三聚异氰酸三烯丙酯及其衍生物、三羟
甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯及其衍生物、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、
季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯、乙二醇
二（甲基）丙烯酸酯等的聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）
丙烯酸酯等的聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚四甲撑二醇二（甲基）丙
25 烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、1, 3-丁二醇二（甲基）丙烯酸
酯、2, 2-双[4-（甲基丙烯氧基乙氧基）苯基]丙烷二（甲基）丙烯酸酯
等的 2, 2-双[4-（甲基丙烯氧基聚乙氧基）苯基]丙烷二（甲基）丙烯
酸酯、2, 2-加氢双[4-（丙烯氧基聚乙氧基）苯基]丙烷二（甲基）丙烯
酸酯、2, 2-双[4-（丙烯氧基聚丙氧基）苯基]丙烷二（甲基）丙烯酸酯
30 等。可以单独使用这些多官能单体，也可以两种以上并用。

进行所述聚合时，可以使用聚合引发剂。对于所述引发剂没有特别的限定，可以举出例如，过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、邻氯过氧化苯甲酰、邻甲氧基过氧化苯甲酰、3, 5, 5-三甲基过氧化己酰、t-丁基过氧化-2-乙基己酸酯、二-t-丁基过氧化物等有机过氧化物；偶氮二异丁腈、偶氮二环己腈、偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物等。所述聚合引发剂的使用量，相对于聚合性单体 100 重量份，通常优选使用 0.1~10 重量份。

作为聚合所述单体并制造隔离粒子的方法，没有特别的限定，可以举出例如悬浮聚合、种子(seed)聚合、分散聚合等。

10 所述悬浮聚合是指，在弱溶剂中将由聚合性单体以及聚合引发剂构成的单体组合物分散至达到所需的粒径并进行聚合方法。根据所述悬浮聚合，可以获得粒径分布比较广的多分散粒子，因此，可通过分粒操作制造出各种粒径的隔离粒子。

作为所述悬浮聚合中使用的分散剂，通常使用的是将分散稳定剂添加到水中的物质。作为所述分散稳定剂，可以举出可溶于介质中的高分子，例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、乙基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷等。另外，也适合使用非离子性或者离子性的表面活性剂。所述悬浮聚合的聚合条件，随聚合引发剂或者聚合性单体的种类而不同，但通常合适的条件是：聚合温度为 50~80℃、聚合时间为 3~24 小时。

20 所述种子聚合是指，使通过无乳化剂聚合或者乳液聚合合成的单分散的种粒子进一步吸收聚合性单体进行聚合，从而膨胀至规定的粒径的聚合方法。根据种子聚合，不通过分粒操作也可以获得单分散粒子，因此，可以大量制造具有特定粒径的隔离粒子。作为用于所述种粒子的有机单体，25 没有特别的限定，但由于种粒子的组成可抑制种子聚合时的相分离，因此，最好使用与种子聚合时的单体成分接近的物质，例如，对于芳香族二乙烯基单体而言，优选苯乙烯系，而对于丙烯系多乙烯基单体而言，优选丙烯系。由于种粒子的粒径分布也会反映至种子聚合后的粒径分布，因此优选为单分散，且 CV 值优选在 5% 以下。

30 另外，进行种子聚合时，根据需要可以使用分散稳定剂。作为所述分

分散稳定剂，优选可溶于介质中的高分子，可以举出，例如，聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、乙基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷等。另外，适合使用非离子性或者离子性的表面活性剂。

在种子聚合中，对于种粒子 1 重量份，最好添加 20~100 重量份的聚合性单体。如果在 20 重量份以下，则获得的隔离粒子的强度将会不足；而如果多于 100 重量份，则进行种子聚合时，由于粒子的凝集等，粒径分布将会变广。

所述分散聚合是指，在能溶解聚合性单体但不能溶解生成的树脂的弱溶剂系中进行聚合反应，并通过在该体系中添加高分子系分散稳定剂，以粒子形状析出生成的聚合物的方法。根据分散聚合，不通过分粒操作也可获得单分散粒子，因此，可大量制造具有特定粒径的隔离粒子。

在分散聚合中，一般在使用多官能单体的情况下容易产生所得粒子的凝聚，且很难稳定地获得单分散交联粒子，但通过选定合适的条件，可聚合含交联成分的单体。但是，考虑到聚合时的凝聚和强度等，多官能单体在全部单体中所占的比例，最好在 50 重量%以上。如果小于 50 重量%，则由于聚合时形成的微粒表面在溶剂中较柔软，因此，有可能由微粒彼此之间的冲突而合在一起，使微粒直径分布变广，或者甚至变成凝聚体。另外，例如即使保持单分散性，如果交联密度小，则可能很难获得作为隔离粒子的充分的破坏强度。

在分散聚合中，作为聚合时使用的介质，可根据使用的聚合性单体进行适当的选择，但一般来说适合的有机溶剂是，例如，醇类、溶纤剂类、酮类或者烃类，且可以单独地使用这些，或者使用与和这些相容的其他有机溶剂、水等混合的混合溶剂。作为适用于混合溶剂的有机溶剂，可以举出，例如，乙腈、N，N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙酸乙酯、甲醇、乙醇、丙醇等醇类；甲基溶纤剂类、乙基溶纤剂等溶纤剂类；丙酮、甲乙酮、甲丁酮、2-丁酮等酮类。

所述隔离粒子在位移 10% 时的压缩弹性率(10%K 值)，优选为 2000~15000MPa。如果小于 2000MPa，则由于组合显示元件时的压力，隔离粒子会发生变形，无法保持适当的间距；而如果超过 15000Mpa，则在组合显示元件时，有可能损伤基板上的取向膜，从而引起显示异常。另外，所

述 10%K 值可以通过以下方法求出,例如,根据特表平 6—503180 号公报,使用微小压缩试验器(岛津制作所社制、PCT—200),在金刚石制的直径 50 μ m 的圆柱的平滑断面上,施加使微粒产生 10%变形的负荷,并由此求得。

5 为提高显示元件的对比度,可以对所述隔离粒子进行着色。作为对所述隔离粒子着色的方法,可以举出,例如,使之含有碳黑、分散染料、酸性染料、碱性染料、金属氧化物等的方法;在隔离粒子表面形成有机物膜,并在高温下使之分解或者碳化的方法等。另外,在形成隔离粒子的材料本身具有颜色的情况下可以直接使用而无须着色。

10 所述隔离粒子,可以在其表面设置粘接层,也可以为了防止周边液晶的取向紊乱而进行表面修饰。实施所述表面修饰的方法,可以举出,例如,特开平 1—247154 号公报公开的,在隔离粒子表面析出树脂而修饰的方法;特开平 9—113915 号公报公开的,使能与隔离粒子表面的官能团进行反应的化合物与其产生作用,由此进行修饰的方法;特开平 11—223821 号公报记载的,在隔离粒子表面进行接枝聚合的方法等。其中,在隔离粒子表面形成以化学方式结合的表面层时,很少在液晶显示装置的单元中出现表面层剥落或者向液晶的溶出等问题,因此优选,例如,利用通过使隔离粒子表面的还原性基与氧化剂进行反应而产生自由基,在表面进行接枝聚合的方法,可形成密度高且具有足够的厚度的表面层,因此优选。

20 另外,也可以形成在隔离粒子表面上乙烯基系热塑性树脂通过接枝聚合形成化学键被固定而成的表面覆盖层。该乙烯基系热塑性树脂是聚合乙烯基系单体而成的。这种表面覆盖层在喷墨油墨的液体中或者液晶显示装置单元中,不容易产生表面覆盖层的剥落或者溶出等问题,因此优选。

作为构成所述乙烯基系热塑性树脂的乙烯基系单体,没有特别的限定,可以举出,例如,2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、1,4-羟丁基(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性羟乙基(甲基)丙烯酸酯、烯丙醇、甘油一烯丙醚等具有羟基的乙烯基系单体;(甲基)丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、丁烯酸等丙烯酸以及它们的 α -烷基衍生物或者 β -烷基衍生物;富马酸、马来酸、柠康酸、衣康酸等不饱和二羧酸类;所述不饱和二羧酸类的单 2
30 一(甲基)丙烯酰氧乙基酯衍生物等具有羧基的乙烯基系单体;t-丁基丙

烯酰胺磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸等具有磺酰基的乙烯基系单体；乙烯基磷酸酯、2-（甲基）丙烯酰氧乙基磷酸酯等的具有磷酰基的乙烯基系单体；二甲基氨基乙基异丁烯酸酯、二乙基氨基乙基异丁烯酸酯等具有丙烯酰基的胺类等乙烯基系单体；（聚）乙二醇（甲基）丙烯酸酯的末端烷基醚、（聚）丙二醇（甲基）丙烯酸酯的末端烷基醚、四氢化糠基（甲基）丙烯酸酯等具有醚基的乙烯基系单体；（甲基）丙烯酰胺、羟甲基（甲基）丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮等具有酰胺基的乙烯基系单体；（甲基）丙烯酸甲基酯、（甲基）丙烯酸乙基酯、（甲基）丙烯酸 n-丙基酯、（甲基）丙烯酸 i-丙基酯、（甲基）丙烯酸 n-丁基酯、（甲基）丙烯酸 i-丁基酯、（甲基）丙烯酸 t-丁基酯、（甲基）丙烯酸环己基酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己基酯、（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸十八烷基酯、（甲基）丙烯酸异十八烷基酯、（甲基）丙烯酸异癸基酯、（甲基）丙烯酸十三癸基酯、（甲基）丙烯酸异冰片基酯、（甲基）丙烯酸苯酯、（甲基）丙烯酸苄基酯、（甲基）丙烯酸甲基- α -氯酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等（甲基）丙烯酸酯类；丙烯腈、甲基丙烯腈等不饱和腈类；苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺类；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯类；乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等乙烯基醚类；氯乙烯、偏氯乙烯、溴乙烯等卤代化乙烯基类；乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、丁二烯等烯烃类；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯及其衍生物等 1 分子中至少具有一个聚合性不饱和双键的乙烯基系单体。可以单独使用这些乙烯基系单体，也可以两种以上并用。

所述隔离粒子分散液中的所述隔离粒子含量，优选为 0.05~5 重量%。如果小于 0.05 重量%，则喷出的液滴中不包含隔离粒子的概率会提高；而如果大于 5 重量%，则喷墨装置的喷嘴容易堵塞，或者弹着的分散液滴中包含的隔离粒子数会变得过多而在干燥过程中使隔离粒子移动。更优选 0.1~2 重量%。

所述隔离粒子最好以单粒子状态分散于隔离粒子分散液中。如果隔离粒子分散液中存在凝聚物，则不仅喷出精度会下降，甚至严重的时候，会引起喷墨装置喷嘴的堵塞。

作为所述隔离粒子分散液的介质，只要室温下呈液态，就没有特别的

限定, 其中, 优选水溶性或者亲水性液体。一般, 喷墨装置的喷头具有能稳定喷出亲水性液体的倾向。使用疏水性强的溶剂时, 会容易发生侵蚀构成喷头的部件, 或者将粘接部件的粘接剂的一部分溶解掉等情况。另外, 所述介质决不能具有渗透到形成于基板表面的取向膜中或将其溶解的所谓取向膜污染性。所述取向膜, 通常由聚酰胺树脂构成, 且其表面进行过摩擦处理, 可控制液晶取向。

作为所述水溶性或者亲水性液体, 除了水之外, 可以举出例如, 乙醇、n-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、糠醇、四氢糠醇等一元醇类; 乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇等乙二醇的多聚物; 乙二醇以及乙二醇的多聚物的单甲醚、单乙醚、单异丙醚、单丙醚、单丁醚等低级单烷基醚类, 二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丙醚等低级二烷基醚类, 单乙酸酯、二乙酸酯等烷基酯类; 丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇等丙二醇的多聚物; 丙二醇以及丙二醇的多聚物的单甲醚、单乙醚、单异丙醚、单丙醚、单丁醚等低级单烷基醚类, 二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丙醚等低级二烷基醚类, 单乙酸酯、二乙酸酯等烷基酯类; 1, 3-丙二醇、1, 2-丁二醇、1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、3-甲基-1, 5-戊二醇、3-己烯-2, 5-二醇、1, 5-戊二醇、2, 4-戊二醇、2-甲基-2, 4-戊二醇、2, 5-己二醇、1, 6-己二醇、新戊二醇等二醇类; 二醇类的醚衍生物; 二醇类的乙酸酯衍生物; 丙三醇、1, 2, 4-丁三醇、1, 2, 6-己三醇、1, 2, 5-戊三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇等多元醇类或者及其醚衍生物; 乙酸酯衍生物等; 二甲基亚砷、硫代二甘醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、1, 3-二甲基-2-咪唑烷、环丁砜、甲酰胺、N, N-二乙基甲酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、 α -萘品醇、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、双- β -羟乙基砷、双- β -羟乙基脲、N, N-二乙基乙醇胺、松香醇、二丙酮醇、脲等。

所述隔离粒子分散液的介质最好含有 1 大气压条件下的沸点低于 100℃的液体。该液体在将隔离粒子分散液喷出至基板之后干燥的时候, 能在比较低的温度下挥发, 因此, 可以把干燥温度设置得较低。通过将干燥温度设定得较低, 可以防止介质在干燥时污染取向膜而影响液晶显示装置的

显示画质的情况发生。更优选含有沸点在 70℃ 以上、低于 100℃ 的有机溶剂。作为该有机溶剂可以举出，例如乙醇、n-丙醇、2-丙醇等低级一元醇类或者酮等。

所述沸点低于 100℃ 的液体，在 20℃ 的表面张力最好在 25mN/m 以下。一般，喷出的液体表面张力为 25~50mN/m 时，喷墨装置能表现出良好的喷出精度。另一方面，喷出至基板上的分散液滴的表面张力若较大，则在干燥过程隔离粒子更容易移动。如果沸点低于 100℃ 的液体的表面张力在 25mN/m 以下，则可以在喷出时将隔离粒子分散液的表面张力降低至比较小的值，从而获得良好的喷出精度；而另一方面，被弹着到基板上之后，可以比隔离粒子分散液中的其他成分更早地挥发出来，因此，分散液的表面张力会变高，隔离粒子的移动也会变得容易。

所述隔离粒子分散液中，所述沸点低于 100℃ 的液体的含量，优选 10~80 重量% 范围。如果小于 10 重量%，则在适用于本发明之 1 的液晶显示装置制造方法的比较低的干燥温度下，分散液的干燥速度将会变慢，生产效率也会下降；而如果大于 80 重量%，则喷墨装置喷嘴附近的隔离粒子分散液容易干燥，从而损害喷墨的喷出性，或者在制造隔离粒子分散液时或在液体箱中容易干燥，凝集粒子的产生概率也会提高。

所述隔离粒子分散液的介质最好含有 1 大气压条件下的沸点在 150℃ 以上的液体。该液体可以防止隔离粒子分散液在喷墨装置喷嘴附近过分干燥而导致喷出精度下降，还可以抑制制造隔离粒子分散液时或在液体箱中干燥而产生凝聚粒子。更优选含有沸点在 150℃ 以上、200℃ 以下的液体。作为该液体可以举出，例如，乙二醇、乙二醇一甲醚、乙二醇二甲醚等的低级醇醚类。

所述沸点在 150℃ 以上的液体，在 20℃ 的表面张力最好在 30mN/m 以上。若该值在 30mN/m 以上，则隔离粒子分散液的液滴弹着于基板上之后，沸点更低的液体挥发后，可以保持隔离粒子分散液的高的表面张力，从而使隔离粒子的移动变得容易。

所述隔离粒子分散液中，所述沸点在 150℃ 以上的液体的含量，优选为 10~80 重量% 范围。如果小于 10 重量%，则很容易因隔离粒子分散液的干燥而导致喷出精度下降的问题，或者会产生凝聚粒子等；而如果大于

80 重量%，则不仅干燥时间显著延长而降低效率，而且，也容易由于取向膜的污染造成液晶显示装置的显示画质的下降。

除此之外，所述隔离粒子分散液的介质中还可以含有以赋予粘接性为目的的粘接成分；也可以为了改善隔离粒子的分散性、控制表面张力和粘度等物理特性而改善喷出精度、或者改善隔离粒子的移动性，含有各种表面活性剂或粘性调节剂。另外，在不阻碍完成本发明的课题的范围内，根据5 需要，所述隔离粒子分散液的介质中可以含有例如，粘性调节剂、pH调节剂、消泡剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂等各种添加剂中的1种或者2种以上。

10 所述隔离粒子分散液相对于基板上取向膜的接触角优选为 $25\sim 70^{\circ}$ 。如果小于 25° ，则隔离粒子分散液的液滴被弹着到基板上后，很难使隔离粒子发生移动；而如果大于 70° ，则很难以优良的精度喷出隔离粒子分散液。

接着，对于本发明之1的液晶显示装置制造方法中的、将所述隔离粒子分散液喷出至基板上的工序进行说明。

作为本发明之1的液晶显示装置制造方法中使用的喷墨装置，可以使用，例如，利用压电元件的震动喷出液体的压电方式、利用急速加热产生的液体膨胀而喷出液体的加热方式等以往公知的装置。所述喷墨装置的喷嘴口径，优选 $20\sim 100\mu\text{m}$ 。如果小于 $20\mu\text{m}$ ，则可能出现以下问题，即，20 在喷出隔离粒子的粒径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 的隔离粒子分散液时，由于与粒径之差过小，从而会造成喷出精度的下降，而问题严重时，还可能堵塞喷嘴；而如果超过 $100\mu\text{m}$ ，则由于喷出的液滴变大，弹着直径也会变大，配置隔离离子的精度也会下降。

从所述喷墨装置的喷嘴喷出的隔离粒子分散液的液滴直径，优选为25 $10\sim 80\mu\text{m}$ 。控制液滴直径的方法有，例如，优化喷嘴口径的方法，或者优化控制喷墨装置的电信号等方法。后者在使用压电方式的喷墨装置时尤为重要。另外，弹着于基板上的液滴直径，优选 $30\sim 150\mu\text{m}$ 。如果小于 $30\mu\text{m}$ ，则喷嘴口径也必须非常小，从而会出现由隔离粒子引起的喷嘴堵塞，或者在喷嘴的加工精度方面会存在问题。如果超过 $150\mu\text{m}$ ，则配置30 隔离粒子的精度会下降。

作为用于本发明之 1 的液晶显示装置制造方法中的基板，没有特别的限制，可以使用例如，玻璃板或者树脂板等通常作为液晶显示装置的板式基板使用的材料。

在本发明之 1 的液晶显示装置制造方法中，最好在构成液晶显示装置的两块基板中的一个基板表面上，配置隔离粒子。另外，基板上的隔离粒子可以无规配置，也可以按特定的位置实行图案化配置。为了抑制缺光点等起因于隔离粒子的显示画质的下降，所述隔离粒子最好配置在基板的非显示部分。作为所述非显示部分，可以考虑形成于像素周围的被称为黑底的遮光层、以及在 TFT 液晶显示装置中的 TFT 元件所处的部分，但是，为了不破坏 TFT 元件，最好配置于黑底部分。另外，隔离粒子的配置个数，通常最好是每 1mm^2 区域有 50~300 个。只要满足该粒子密度的范围，就可以在黑底的任何部分以任何图案进行配置。

接着，说明在本发明之 1 的液晶显示装置制造方法中，从所述隔离粒子分散液弹着于基板上之后，到干燥隔离粒子分散液中的介质的工序。本发明之 1 的液晶显示装置制造方法中，通过干燥，使从喷墨装置的喷嘴喷出的隔离粒子分散液刚弹着于基板后的弹着直径 D_1 、和隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径 D_2 满足下式 (1) 关系，

$$D_2 < (D_1 \times 0.5) \quad (1)$$

若要在干燥过程中使该隔离粒子靠近弹着液滴的中央附近，重要的是：如上所述将隔离粒子分散液介质的沸点、表面张力、相对于取向膜的接触角、以及隔离粒子分散液中的隔离粒子的浓度设定为适当的条件，同时，将干燥温度和干燥时间设定为适当的条件。最好不要选择使介质急剧干燥的条件，以免干燥过程中隔离粒子在基板上移动期间内介质就消失掉。相反，如果干燥时间过长，则会使液晶显示装置的生产效率降低。另外，如果介质在高温下长时间接触于取向膜，则可能会污染取向膜从而影响液晶显示装置的显示画质。如果介质容易在室温下挥发，则喷墨装置喷嘴附近的隔离粒子分散液会很容易干燥，从而损害喷墨喷出性，或者因制造隔离粒子分散液时或液体箱中的干燥，很可能产生凝聚粒子。

考虑到这些制约条件，作为理想的干燥条件，可以举出例如，与所述隔离粒子分散液所含的最低沸点的液体的沸点相比，隔离粒子分散液弹着

于基板上时的基板表面温度低 20℃ 以上。如果基板表面温度超出比最低沸点液体的沸点低 20℃ 的温度，则由于最低沸点液体将会急剧挥发，不仅隔离粒子无法移动，严重的时候，甚至由于急剧的沸腾，会连液滴一同在基板上移动，从而会显著降低隔离粒子的配置精度。

5 另外，在隔离粒子分散液完全干燥之前的期间内，基板表面温度最好在 90℃ 以下。如果超过 90℃，则会污染取向膜从而影响液晶显示装置的显示画质。更优选在 70℃ 以下。另外，本说明书中，所谓完全干燥是指，基板上的液滴消失的时刻。

10 使用周边密封剂，将由所述方法配置隔离粒子的基板和与该基板相对向的基板加热压接，并通过向所形成的基板间空隙填充液晶，可以作成液晶显示装置。

15 根据本发明之 1 的液晶显示装置制造方法，在干燥隔离粒子分散液的过程中，可以将隔离粒子聚集配置于比弹着时的液滴直径更狭窄的范围内，因此，在宽度极其狭窄的非显示部分也可以选择性地配置隔离粒子。因此，根据本发明之 1 的液晶显示装置制造方法制作的液晶显示装置中，

20 不会出现因隔离粒子周围的缺光点引起的显示画质的下降。
 本发明之 2 是一种液晶显示装置用基板，是形成有由按一定的图案排列的像素区域和划分所述像素区域的遮光区域构成的滤色片的液晶显示装置用基板，其中，相当于所述像素区域的区域中，存在相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的取向膜，且相当于所述遮光区域的区域中至少有一部分存在相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分，且所述 θ_b 和 θ_a 满足下述式 (2) 表示的关系。

$$\theta_a < \theta_b \quad (2)$$

25 另外，本说明书中，所谓相当于像素区域的区域是指：在组装成液晶显示装置的状态下，使形成有滤色片的基板面位于上面并水平放置显示画面的情况下，位于滤色片的像素区域正下方的区域。相当于遮光区域的区域是指：位于滤色片的遮光区域正下方的区域。另外，本说明书中的所谓接触角是指：在平面上静置作为对象的液体（隔离粒子分散液）的小滴的情况下，液滴的扩展静止的时刻的静态接触角。

30 使用本发明之 2 的液晶显示装置用基板，可以使喷出的隔离粒子分散

液选择性地润湿并铺展于遮光区域上，其结果，可以将隔离粒子选择性地配置于遮光区域。如果 θ_b 和 θ_a 不满足所述式 (2) 的关系，则无法将隔离粒子选择性地配置于遮光区域。

所述接触角为 θ_a 的部分，可以以线状连续地形成在相当于遮光区域的区域中，也可以以任意形状非连续地形成成为岛状。另外，所述接触角为 θ_a 的部分，最好在比相当于遮光区域的区域更狭窄的范围内，与相当于遮光区域的区域周围间隔一定距离而形成。如果接触角为 θ_a 的部分形成为接触到相当于遮光区域的区域周围，则未进行液晶取向控制的部分会从相当于遮光区域的区域挤出，从而在相当于像素区域的区域中会生成液晶未被取向控制的部分，最终导致液晶显示装置的显示质量的不良化。

作为本发明之 2 的液晶显示装置用基板，没有特别的限定，可以使用例如，玻璃板或者树脂板等通常作为液晶显示装置的面板基板使用的材料。另外，本发明之 2 的液晶显示装置用基板的表面上，通常形成有用于规定液晶取向的被称为取向膜的树酯薄膜。所述取向膜，通常由聚酰亚胺系树脂形成，并通过对其表面实施摩擦处理，控制液晶的取向。

对本发明之 2 的液晶显示装置用基板的制造方法，没有特别的限定，可以举出例如，先形成取向膜之后，仅对于需要配置隔离粒子的位置上的取向膜，通过去除、改性、覆盖等进行后加工的方法；仅在不需要配置隔离粒子的位置上形成取向膜的方法。这些方法可以分别单独使用，也可以两者并用。

作为先形成取向膜之后仅对于需要配置隔离粒子的位置上的取向膜通过去除、改性、覆盖等进行后加工的方法，例如可以举出在基板的整个表面均匀地形成相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的取向膜之后，向需要配置隔离粒子的位置照射非接触式能量，去除取向膜或对取向膜进行改性，从而使相对于隔离粒子分散液的接触角转变为 θ_a 的方法。上述的本发明之 2 的液晶显示装置用基板的制造方法，也是本发明之一。

在本发明的该液晶显示装置用基板的制造方法中，优选的是，首先形成取向膜，并在该取向膜的表面实施摩擦处理，从而进行液晶取向控制，之后，向需要配置隔离粒子的位置局部照射非接触式能量。

所述照射非接触式能量的方法，没有特别的限定，只要能将照射能量

的焦点聚集在 20 微米以下且能对聚酰亚胺系树脂等取向膜材料实施分解、蒸散、燃烧、氧化等，任一种方法都可以采用，可以举出激光照射、激光照射、电晕放电处理、低温等离子处理等。通过这些非接触式能量照射方法，预先在取向膜的表面实施摩擦处理而进行液晶取向控制后，可以不接触取向膜的表面，直接进行取向膜的去除或者改性，从而能比较容易地获得进行了液晶取向控制的取向膜。另外，这些非接触式能量照射方法，可以单独使用，也可以两种以上并用。

另外，作为仅对于需要配置隔离粒子的位置覆盖取向膜的方法，没有特别的限定，可以举出例如，通过隔着掩膜进行的蒸镀、溅射、CVD (Chemical Vapour Deposition) 法、等离子聚合法等处理方法，在取向膜的表面形成异质膜的方法。这些处理方法可以单独使用，也可以两种以上并用。

仅对于不需要配置隔离粒子的位置形成取向膜的方法，可以举出例如，在具有相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的表面的基板上，均匀涂布感光性聚酰亚胺系树脂前体或者感光性聚酰亚胺系树脂，并隔着掩膜进行曝光及显影，从而在需要配置隔离粒子的位置以外的基板表面上，以图案状形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜，而且，使所述取向膜表面的相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_b 的方法。该本发明之 2 的液晶显示装置用基板的制造方法，也是本发明之一。

该本发明的液晶显示装置用基板的制造方法的优点是，在基板上形成图案状的取向膜之后，需要在基板上全面实施摩擦处理，但是，即使在由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜上覆盖其他高极性膜之后再进行摩擦处理，也不会有高极性膜剥落等问题出现。另外，还可以通过以下方法形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜。即，隔着形成有图案的掩膜，其中，该图案具有对应于基板上的需要形成取向膜的部分的孔，通过蒸镀、溅射、CVD 法、等离子聚合法等处理方法，将聚酰亚胺系树脂前体仅析出并沉积在基板上需要配置取向膜的部分，从而形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜。

以下，也是本发明之一。即，一种液晶显示装置的制造方法，是使用本发明之 2 的液晶显示装置用基板制造液晶显示装置的方法，其中，在所述液晶显示装置用基板的相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分，喷出隔

离粒子分散液，并由此配置隔离粒子。

作为在这里使用的隔离粒子以及隔离粒子分散液、隔离粒子分散液的喷出方法、弹着于基板上的液滴的干燥方法等，都没有特别的限制，可以使用以往公知的物质或者方法，但是，优选本发明之1的液晶显示装置制造方法中使用的物质或者方法。

根据该方法，将隔离粒子选择性地配置在本发明之2的液晶显示装置用基板上之后，通过用周边密封剂将其与相对向于该基板的基板加热压接，并在形成的基板间空隙填充液晶，得到期望的液晶显示装置。

本发明之2的液晶显示装置用基板，可适用于STN方式的液晶显示装置或者TFT方式液晶显示装置中的任何一个。

所述STN方式的液晶显示装置，由形成有滤色片的滤色基板和与其相对配置的对向基板构成，且所述任何基板都具有形成为条状的透明电极，而本发明之2的液晶显示装置用基板，可以用于所述任何一个基板。

所述TFT方式的液晶显示装置，由形成有滤色片的滤色基板和与其相对配置的对向基板构成，且对向基板一般具有TFT元件等的阵列，因此被称为阵列基板。另外，滤色片基板上一般形成有接触状透明电极，且阵列基板上形成有元件和透明电极，而本发明之2的液晶显示装置用基板，可以用于所述任何一个基板。

使用本发明之2的液晶显示装置用基板的情况下，可以用喷墨装置，向相对于隔离粒子分散液的接触角为 θ_a 的部分喷出隔离粒子分散液，因此，可以将隔离粒子高效、高精度并且选择性地配置于基板的非显示部分，从而可以获得显示质量良好的液晶显示装置，其中不会发生由隔离粒子引起的消偏现象或者由缺光点引起的对比度或色调的下降。

本发明之3是，一种隔离粒子分散液，由在无机系微粒和/或有机系微粒的表面上通过接枝聚合结合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子和介质组成，且所述隔离粒子以单粒状分散于所述介质中，其中，该乙烯基系热塑性树脂是具有亲水性官能团和/或碳原子数3~22的烷基的乙烯基系单体经自由基聚合而成的，且该介质由水和/或有机溶剂组成且20℃下的表面张力为25~50mN/m。

作为本发明之3的隔离粒子分散液中使用的所述无机系微粒，没有特

别的限定，可以举出例如，二氧化硅微粒等。这些无机系微粒可以单独使用，也可以两种以上并用。另外，对于所述有机系微粒没有特别的限定，可以举出例如，树脂微粒等。这些有机系微粒可以单独使用，也可以两种以上并用。另外，所述无机系粒子以及有机系微粒可以分别单独使用，也可以两者并用。其中优选的是树脂微粒，这是因为其具有如下优点：硬度适当，不会损伤形成于液晶显示装置基板上的取向膜；容易适应由热膨胀或者热收缩引起的厚度变化；进而在单元内部的隔离粒子的移动比较少等。

作为构成所述树脂微粒的树脂，例如，可以使用本发明之1的液晶显示装置的制造方法中用到的隔离粒子同样的物质，且能以同样的方法获得树脂微粒。

本发明之3的隔离粒子分散液中所使用的隔离粒子，是在上述无机系微粒或有机系微粒表面上，通过接枝聚合结合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子，该乙烯基系热塑性树脂是，具有亲水性官能团和/或碳原子数3~22的烷基的乙烯基系单体经自由基聚合而成的。

作为所述亲水性官能团，没有特别的限定，优选例如选自羟基、羧基、磺酰基、磷酰基、氨基、酰胺基、醚基、硫醇基以及硫醚基中的至少一种。其中，考虑到与液晶的相互作用少，更优选羟基、羧基以及醚基。这些亲水性官能团可以单独使用，也可以两种以上并用。

作为具有所述亲水性官能团的乙烯基系单体，没有特别的限定，可以举出例如，2-羟乙基（甲基）丙烯酸酯、1,4-羟丁基（甲基）丙烯酸酯、（聚）己内酯改性羟乙基（甲基）丙烯酸酯、烯丙醇、甘油一烯丙醚等具有羟基的乙烯基系单体；（甲基）丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、丁烯酸等丙烯酸以及它们的 α -烷基衍生物或者 β -烷基衍生物；富马酸、马来酸、柠康酸、衣康酸等不饱和二羧酸类；所述不饱和二羧酸的单2-（甲基）丙烯酰氧乙基酯衍生物等具有羧基的乙烯基系单体；t-丁基丙烯酰胺磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-乙基丙烷磺酸等具有磺酰基的乙烯基系单体；乙烯基磷酸酯、2-（甲基）丙烯酰氧乙基磷酸酯等具有磷酰基的乙烯基系单体；二甲基氨基乙基异丁烯酸酯、二乙基氨基乙基异丁烯酸酯等具有氨基的乙烯基系单体；（聚）乙二醇（甲基）丙烯酸酯的末端烷

基醚、(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯的末端烷基醚、四氢化糠基(甲基)丙烯酸酯等具有醚基的乙烯基系单体；(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有羟基以及醚基的乙烯基系单体；(甲基)丙烯酰胺、羟甲基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡咯烷酮等具有酰胺基的乙烯基系单体等。可以单独使用这些具有亲水性官能团的乙烯基系单体，也可以两种以上并用。

作为所述碳原子数 3~22 的烷基没有特别的限定，可以举出例如，n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、环己基、2-乙基己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、异冰片基等。这些碳原子数 3~22 的烷基，可以单独使用，也可以两种以上并用。

作为具有所述碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体，没有特别的限定，可以举出例如，由(甲基)丙烯酸和所述碳原子数 3~22 的烷基构成的酯化合物；由乙烯基醇和所述碳原子数 3~22 的烷基构成的酯化合物；由乙烯基和所述碳原子数 3~22 的烷基构成的醚基酯化合物等。这些具有所述碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体，可以单独使用，也可以两种以上并用。

所述具有亲水性官能团的乙烯基系单体和具有所述碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体，可以分别单独使用，也可以两者并用。其中，构成乙烯基系热塑性树脂的乙烯基系单体，优选含有 30~80 重量%所述具有亲水性官能团基的乙烯基系单体和，20~60 重量%所述具有碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体。如果乙烯基系单体中，所述具有亲水性官能团的乙烯基系单体的含量少于 30 重量%，则所获得的隔离粒子很难以充分单粒子化的状态分散在分散介质中，从而容易产生凝聚粒子，而且，很难在喷墨装置中进行稳定喷出，无法正确地形成单元间隔；如果该含量大于 80 重量%，则在形成液晶显示装置的单元的时候，在挤出至显示像素的隔离粒子的表面，容易导致液晶的异常取向，引起显示质量的下降。另外，如果乙烯基系单体中，所述具有碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体的含量少于 20%，则在形成液晶显示装置的单元的时候，在挤出至显示像素

的隔离粒子的表面，容易导致液晶的异常取向，引起显示质量的下降。如果该含量大于 60 重量%，则所获得的隔离粒子在介质中的分散稳定性有可能下降。

另外，在微粒的表面通过接枝聚合而结合由上述具有亲水性官能团和
5 /或碳原子数 3~22 的烷基的乙烯基系单体经自由基聚合而成的乙烯基系热塑性树脂，从而形成由乙烯基系热塑性树脂构成的表面覆盖层的时候，出于加厚表面覆盖层的厚度的目的而层叠具有不同组成的多种乙烯基系热塑性树脂层的情况下，含有 30~80 重量%的所述具有亲水性官能团基的乙烯基系单体和 20~60 重量%的所述具有碳原子数 3~22 的烷基的理想
10 的乙烯基系单体的使用，仅限于构成表面覆盖层最外层的乙烯基系热塑性树脂即可。这是因为，隔离粒子的分散或者在用于喷墨油墨的介质中的分散性或者液晶异常取向的抑制等功能，是通过隔离粒子表面周围的状态体现的。

使用于本发明之 3 的隔离粒子分散液的隔离粒子中，通过在所述微粒
15 表面接枝聚合所述乙烯基系热塑性树脂，以化学键的方式进行固定，从而在微粒表面形成由乙烯基系热塑性树脂构成的表面覆盖层。由该方法形成的表面覆盖层，在喷墨油墨中或者液晶显示装置的单元中，很少有表面覆盖层剥落或者洗提等问题发生，因而是理想的。其中，例如特开平 11-
223821 号公报中记载了以下方法，即，使表面上具有还原性基的微粒与氧化剂进行反应，在微粒表面生成自由基，并通过以该自由基为起点的接枝
20 聚合，在微粒表面形成由乙烯基系热塑性树脂构成的表面覆盖层。由于通过该方法能形成密度高且具有足够厚的厚度的表面覆盖层，因此优选。

本发明之 3 的隔离粒子分散液中的所述隔离粒子含量，优选为 0.05~
5 重量%。如果小于 0.05 重量%，则喷出的液滴中不包含隔离粒子的概率会提高；而如果大于 5 重量%，则喷墨装置的喷嘴容易堵塞，或者弹着的分散液滴中包含的隔离粒子数会变得过多，在干燥过程中隔离粒子不容易
25 移动。更优选 0.1~2 重量%。

所述隔离粒子以单粒子状态分散在本发明之 3 的隔离粒子分散液中。如果隔离粒子分散液中存在凝聚物，则不仅喷出精度会下降，严重时，甚至
30 会引起喷墨装置喷嘴的堵塞。

构成本发明之3的隔离粒子分散液的介质,由水和/或亲水性有机溶剂构成。一般,介质为水或者亲水性有机溶剂的情况下,喷墨装置具有能稳定喷出的倾向,且介质为疏水性强的溶剂时,会容易发生介质侵蚀构成喷头的部件,或者洗提掉一部分粘接部件的粘接剂的情况。

5 作为所述水,没有特别的限定,可以举出例如,离子交换水、纯水、地下水、自来水、工业用水等。这些水可以单独使用,也可以两种以上并用。

作为所述亲水性有机溶剂,没有特别的限定,可以举出例如,乙醇、n-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、糠醇、四
10 氢糠醇等一元醇类;乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇等乙二醇的多聚物;丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇等丙二醇的多聚物;乙二醇的多聚物或者丙二醇的多聚物的单甲醚、单乙醚、单异丙醚、单丙醚、单丁醚等低级单烷基醚类;乙二醇的多聚物或者丙二醇的多聚物的二甲醚、二乙醚、二异丙醚、二丙醚等低级二烷基醚类;乙二醇的多聚物或者丙二醇的多聚物的单乙酸酯、二乙酸酯等烷基酯类;1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、
15 1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3-己烯-2,5-二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等二醇类;二醇类的醚衍生物;二醇类的乙酸酯衍生物;丙三醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、1,2,
20 5-戊三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇等多元醇类;多元醇类的醚衍生物;多元醇类的乙酸酯衍生物等;二甲基亚砷、硫代二甘醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷、环丁砜、甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、 α -萘品醇、碳
25 酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、双- β -羟乙基砷、双- β -羟乙基脲、N,N-二乙基乙醇胺、松香醇、二丙酮醇、脲等。这些亲水性有机溶剂可以单独使用,也可以两种以上并用。另外,水以及亲水性有机溶剂可以分别单独使用,也可以两者并用。

本发明之3的隔离粒子分散液的介质在20℃下的表面张力为25~
30 50mN/m。如果超出这个范围,则本发明之3的隔离粒子分散液的、用喷

墨装置进行的喷出性和喷出精度将会不充分。

本发明之3的隔离粒子分散液的介质中优选含有1大气压条件下的沸点低于100℃的液体。该液体在将隔离粒子分散液喷出基板之后进行干燥的时候，能在比较低的温度下挥发，因此，可以设置低的干燥温度。通过
5 将干燥温度设定得较低，可以防止干燥时介质污染取向膜而影响液晶显示装置的显示画质的情况发生。更优选含有沸点在70℃以上且低于100℃的有机溶剂。作为该有机溶剂可以举出，例如，乙醇、n-丙醇、2-丙醇等低级一元醇类，或者酮等。

所述沸点低于100℃的液体，在20℃的表面张力优选在25mN/m以下。
10 一般在喷出的液体的表面张力为25~50mN/m时，喷墨装置能表现出良好的喷出精度。另一方面，喷出至基板上的分散液滴的表面张力较大时，在干燥过程中更容易移动隔离粒子。如果沸点低于100℃的液体的表面张力在25mN/m以下，则可以在喷出时将隔离粒子分散液的表面张力降低至比较小的值，从而获得良好的喷出精度，而另一方面，由于被弹着到基板上
15 之后，可以比其他成分更早地挥发出来，因此，分散液表面的张力会变高，隔离粒子的移动会变得容易。

本发明之3的隔离粒子分散液的介质中，上述沸点低于100℃的液体的含量优选为10~80重量%。如果不足10重量%，则在较低的干燥温度下，分散液的干燥速度将会变慢，导致生产效率的下降，而如果超过80
20 重量%，则喷墨装置的喷嘴附近的隔离粒子分散液容易干燥，会影响喷墨喷出性，或者在制造隔离粒子分散液时或者在液体箱中容易干燥，产生凝聚粒子的可能性会变大。

本发明之3的隔离粒子分散液的介质中最好含有1大气压条件下的沸点在150℃以上的液体。这种液体可以防止因隔离粒子分散液在喷墨装置
25 喷嘴附近过分干燥而导致喷出精度下降的情况发生，或者可以抑制制造隔离粒子分散液时在液体箱中因干燥而产生凝聚粒子的情况的发生。更优选含有沸点在150℃以上、200℃以下的液体。作为这种有机溶剂可以举出，例如，乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚等的低级醇醚类。

上述沸点在150℃以上的液体在20℃的表面张力优选为30mN/m以上。
30 该值若在30mN/m以上，则隔离粒子分散液的液滴弹着于基板上之后，

沸点较低的液体挥发后，可以保持隔离粒子分散液的高的表面张力，从而使隔离粒子的移动变得容易。

5 本发明之3的隔离粒子分散液的介质中，所述沸点在150℃以上的液体的含量，优选在10~80重量%范围。如果小于10重量%，则很容易产生因隔离粒子分散液的干燥而造成喷出精度下降或产生凝聚粒子的问题；而如果大于80重量%，则不仅因干燥时间显著延长而导致效率降低，而且，也容易因取向膜的污染而造成液晶显示装置的显示画质的下降。

10 本发明之3的隔离粒子分散液中，在不阻碍完成本发明的课题的范围内，根据需要可以含有例如，粘接性赋予剂、粘性调节剂、pH调节剂、表面活性剂、消泡剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、着色剂等各种添加剂中的1种或者2种以上。

本发明之3的隔离粒子分散液，可以适用于通过喷墨方式将其配置于液晶显示装置用基板上的任意位置上的工序中。作为可以使用的喷墨装置，没有特别的限定，可以使用上述的装置。

15 若使用本发明之3的隔离粒子分散液，则在使用喷墨装置将其喷出在液晶显示装置用基板上时，可以保证良好的喷出性，并且可以在干燥后正确地保持液晶显示装置的单元间隔，因此可以获得表现出均匀显示质量的液晶显示装置。另外，即使在液晶显示装置单元中隔离粒子挤出至像素内，也不易引起隔离粒子表面上的液晶异常取向，可以获得表现出良好显示质量的液晶显示装置。

20

通过以下的实施例，更详细地说明本发明，但本发明并不仅限于这些实施例。

(实施例1)

25 (1) 隔离粒子的调制

在可分离烧瓶中，在15重量份的二乙烯基苯、5重量份的丙烯酸异辛酯，作为聚合引发剂均匀混合1.3重量份的过氧化苯甲酰，接着，投入聚乙烯醇（クラレ社制<GL-03>）的3%水溶液20重量份、十二烷基硫酸钠0.5重量份，并在充分搅拌之后，添加离子交换水140重量份。一边搅拌该溶液，一边在氮气气流下在80℃反应15小时。用热水以及丙酮洗净

30

获得的微粒之后，进行分粒操作，挥发丙酮之后获得隔离粒子。所得微粒的平均粒径是 $5\ \mu\text{m}$ ，且 CV 值为 3.0%。

(2) 隔离粒子的表面处理

- 5 将所得微粒 5 重量份投入到二甲基亚砷 (DMSO) 20 重量份以及甲基丙烯酸羟乙酯 20 重量份中，并用超声波处理机 (sonicate) 分散后，进行均匀搅拌。接着，将氮气导入至反应体系中，并在 30°C 下持续搅拌 2 小时。向其中添加 10 重量份用 1N 的硝酸水溶液调制的 0.1mol/L 的硝酸铈铵溶液，继续反应 5 小时。
- 10 完成聚合反应之后，取出反应液，并用 $3\ \mu\text{m}$ 的膜滤器，过滤粒子和反应液进行分离。用乙醇和丙酮充分洗净该粒子后，在真空干燥器中进行减压干燥，获得了经表面处理的隔离粒子。

(3) 隔离粒子分散液的调制

- 15 取必要量的经表面处理的所得隔离粒子，以达到规定的粒子浓度，然后，慢慢地添加至具有表 1 所述的组成的分散剂中，并用超声波处理机充分搅拌使之分散，调制出了隔离粒子分散液 1。用网眼大小为 $10\ \mu\text{m}$ 的不锈钢制筛过滤所获得的隔离粒子分散液 1，除去凝聚物，提供于喷墨装置中所进行的评价。

20

(4) 基板上的隔离粒子的配置

使用搭载了口径为 $30\ \mu\text{m}$ 喷头的压电方式的喷墨装置，将所述隔离粒子分散液喷出至具有表 2 所示的初始温度的基板上。

- 25 作为该基板使用了经如下所述的处理的基板，即，在表面具备 ITO 透明电极的滤色片玻璃板上，根据旋转涂敷法均匀涂敷聚酰亚胺中间体（东丽社製、<LP-64>），并在 150°C 下干燥之后，在 280°C 烧成 90 分钟进行硬化，并由此形成取向膜。

- 30 在滤色片基板上，由于滤色片像素间形成有宽度为 $20\ \mu\text{m}$ 的黑底，因此，用喷墨装置在该黑底上以 $150\ \mu\text{m}$ 的间隔配置了隔离粒子。另外，配置时将隔离粒子的散布密度调整为 $100\ \text{个}/\text{mm}^2$ 。

喷出时，用安装在操作台上的加热器加热操作台。

为了干燥喷出至操作台上的基板的隔离粒子分散液，将完成喷出的基板迅速移至加热到如表 2 所示的规定温度的电热板上，并进行干燥。在喷出初期的基板温度和干燥用电热板温度不同的时候，基板的表面温度将会缓慢上升。

通过目视确认介质完全干燥后，再在此时的温度下放置 30 分钟。

用周边密封材料胶合通过以上方法配置了隔离粒子的滤色片基板和其对向基板，并在 150℃加热密封材料 1 分钟使之硬化，制作单元间隙为 5 μm 的空单元，然后，用真空法向其中填充液晶，之后再用封口剂将注入口密封，由此获得液晶显示单元。

(5) 评价

基于以下的指标，分别评价了：隔离粒子分散液的 20℃下的表面张力和分散性、在基板上喷出隔离粒子分散液时的弹着直径 D_1 和干燥后的隔离粒子附着直径 D_2 、隔离粒子的配置性、作为液晶显示装置的显示质量、液晶的纯度。

其结果示于表 2 中。

(隔离粒子分散液的分散性评价)

通过目视观察用网眼 10 μm 的不锈钢制网筛过滤隔离粒子分散液时产生的筛孔堵塞、以及已沉降的隔离粒子的再分散，并根据以下判定标准评价其分散性。

◎：不锈钢制网筛基本没有出现筛孔堵塞，隔离粒子分散液能畅通。而且，隔离粒子的再分散良好。

○：隔离粒子分散液虽然能通过不锈钢制网筛，但过滤后的不锈钢制网筛上出现了若干被堵塞部分。隔离粒子的再分散良好。

△：不锈钢制网筛上很多筛孔出现了堵塞，隔离粒子分散液未能畅通，但通过延长过滤时间，还是可以完成过滤。而且，即使摇晃容器，经一段时间沉降的隔离粒子也没有出现再分散。

×：不锈钢制网筛的筛孔堵塞严重，隔离粒子分散液根本无法通过。

而且，即使摇晃容器，经一段时间沉降的隔离粒子也没有出现再分散。

（隔离粒子的配置性评价）

用不锈制网筛（网眼 $10\mu\text{m}$ ）过滤隔离粒子分散液，去除凝聚物之后，使用搭载有口径为 $30\mu\text{m}$ 喷头的压电方式的喷墨装置，喷在基板上。

作为该基板使用了经如下所述的处理的基板，即，在表面具备 ITO 透明电极的滤色片玻璃基板上，根据旋转涂敷法均匀涂敷聚酰亚胺中间体（东丽社製、商品名<LP-64>），并在 150°C 下干燥之后，在 280°C 烧成 90 分钟进行硬化，并由此形成取向膜。在上述滤色片玻璃基板上，滤色片像素间形成有宽度为 $20\mu\text{m}$ 的黑底，并用喷墨装置在该黑底上以 $150\mu\text{m}$ 的间隔配置了隔离粒子。另外，配置时将隔离粒子的散布密度调整为 $100\text{个}/\text{mm}^2$ 。在进行所述隔离粒子的配置的时候，将室温的基板置于操作台上，并将完成喷出的基板迅速移至加热到 90°C 的电热板上，进行干燥。通过目视确认介质完全干燥后，再在此时的温度下放置 30 分钟。用所述方法将隔离粒子配置于基板上后，用显微镜观察配置状况，并根据下述的判定标准，评价隔离粒子的配置性。

◎：配置了隔离粒子的各线路为等间隔且笔直，同时也没有观察到缺光点。

○：配置了隔离粒子的各线路为等间隔且笔直，观察到了少量缺光点。

△：配置了隔离粒子的各线路之间的间隔不一致，且观察到了多处缺光点。

×：由于基板上基本上没有隔离粒子喷出，因此未能配置，且观察到了多处缺光点。

（液晶显示装置的显示质量评价（1））

○：显示区域中完全没有观察到隔离粒子，并且也没有观察到取向膜的污染。

△：显示区域中观察到了少量隔离粒子，但没有观察到取向膜的污染。

△^x：显示区域中观察到了少量隔离粒子，并且观察到了少许可能是起因于取向膜污染的污点状的缺光点。

×：显示区域中观察到了多个隔离粒子，但没有观察到可能是起因于取向膜污染的污点状的缺光点。

××：显示区域中观察到了多个隔离粒子，并且观察到了可能是起因于取向膜污染的污点状的较大的缺光点。

5

（液晶显示装置的显示质量评价（2））

◎：没有观察到隔离粒子向显示区域的挤出。

○：只观察到极少量的隔离粒子向显示领域的挤出。

△：观察到隔离粒子向显示领域的挤出。

10 ×：观察到隔离粒子向显示领域的挤出，并且观察到了由此产生的缺光点。

（液晶的纯度评价）

15 将隔离粒子 0.1g，分散到液晶（商品名<ZL1－4720－000>、メルク社製）2mL 中，80℃下放置 200 小时后回收液晶，并根据气相色谱法测定了液晶纯度。

（实施例 2～6、比较例 2～6）

20 使用实施例 1 中制作的经表面处理的隔离粒子，调制具有表 1 的组成的隔离粒子分散液，并用该分散液，在如表 2 的条件下，向基板上配置隔离粒子，并进行评价，除此以外，其他与实施例 1 相同。

另外，隔离粒子分散液 5 的介质挥发性高，在进行分散处理时容器的器壁上产生了隔离粒子的凝聚物，另外，用不锈纲制网筛进行过滤时，产生了筛孔堵塞。

25 表 1

		隔离粒子分散液				
		1	2	3	4	5
组成 （重量％）	异丙醇	20	20	30	—	90
	乙二醇	60	60	—	70	—
	水	20	20	70	30	10
	隔离粒子	0.5	6.0	0.5	0.5	0.5

工

表 2

	隔离粒子分散液	表面张力 (mN/m)	分散性	初期基板 温度 (°C)	电热板温 度 (°C)	完成干燥 时基板温度 (°C)	完成干燥 时间(秒)	弹着直径 D ₁ (μm)	附着直径 D ₂ (μm)	隔离粒子 配置性	显示质量 (1)	显示质 量 (2)	液晶纯度 (%)
实施例 1	1	35	◎	45	45	45	13	80	16	◎	○	◎	100
实施例 2	1	35	◎	45	70	60	8	80	19	◎	○	◎	100
实施例 3	1	35	◎	20	20	20	1700	80	25	◎	△	△	100
实施例 4	1	35	◎	20	70	60	15	80	15	◎	○	◎	100
实施例 5	4	64	○	20	70	60	35	70	20	◎	△ ^x	△	100
实施例 6	4	64	○	20	90	80	20	70	23	◎	△ ^x	△	100
比较例 1	1	35	◎	100	100	100	0.5	80	110	△	××	×	100
比较例 2	1	35	◎	80	80	80	1	80	95	△	×	×	100
比较例 3	1	35	◎	45	150	100	1	80	130	△	××	×	100
比较例 4	2	35	◎	20	70	60	13	100	70	△	×	×	100
比较例 5	3	29	○	20	70	60	20	120	80	△	×	×	100
比较例 6	5	29	◎	20	70	60	1	—	—	×	—	—	100

(实施例 7)

(1) 隔离粒子的调制

在可分离烧瓶中, 对于 15 重量份的二乙烯基苯、5 重量份的丙烯酸异辛酯, 作为聚合引发剂, 投入 1.3 重量份的过氧化苯甲酰, 并均匀搅拌混合。接着, 投入聚乙烯醇 (商品名<クラレポパール GL-03>, クラレ社制) 的 3 重量%水溶液 20 重量份以及十二烷基硫酸钠 0.5 重量份, 并均匀搅拌混合之后, 投入离子交换水 140 重量份。接着, 在氮气气流下, 一边搅拌该混合水溶液, 一边在 80℃下进行 15 小时的聚合反应, 获得微粒。

10 用热水以及丙酮充分洗净获得的微粒之后, 进行分粒操作, 将丙酮挥发掉, 获得隔离粒子。获得的隔离粒子的平均粒径是 5 μm, 且 CV 值为 3.0%。

(2) 隔离粒子的表面处理

将获得的隔离粒子 5 重量份投入到由离子交换水 20 重量份以及甲基丙烯酸羟乙酯 10 重量份构成的混合水溶液中, 并用超声波处理机分散后, 均匀搅拌混合。接着, 用氮气置换反应体系, 并在 30℃下, 持续搅拌 2 小时。然后, 向反应体系中, 添加 10 重量份用 1N 的硝酸水溶液调制的 0.1mol/L 的硝酸铈铵水溶液, 并进行 5 小时聚合反应之后, 取出反应液, 并用 3 μm 的膜过滤器, 将粒子和反应液通过过滤分离。用乙醇和丙酮充

20 分洗净获得的粒子后, 在真空干燥器中进行减压干燥, 获得了表面接枝聚合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子。

(3) 隔离粒子分散液的调制

称取必要量的所得隔离粒子, 以使粒子浓度达到 0.3 重量%, 然后, 慢慢地添加至由异丙醇 20 重量份、乙二醇 60 重量份、离子交换水 20 重量份的混合液构成的介质中, 并用超声波处理机充分搅拌混合使之均匀分散后, 用网眼大小为 10 μm 的不锈钢钢制网筛进行过滤, 除去凝聚物, 调制出了隔离粒子分散液。

(4) 基板的制作

使用以下的基板，即，在滤色片的像素间形成有宽 $15\mu\text{m}$ 的黑底、且在着色层上施加外涂层之后再形成了 ITO 透明接触电极（transparent contact electrode）的滤色片的基板，制作下述 3 种基板。

①基板 A：在所述滤色片基板的 ITO 透明接触电极的整个面上，均匀
5 形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜。在该取向膜上的滤色片的黑底部分，如图 2 所示，实施条纹状的宽度 $8\mu\text{m}$ 的激光加工，去除表面的取向膜（聚酰亚胺系树脂），露出基底的 ITO，从而制作了基板 A。获得的基板 A 的露出的 ITO 面相对于由（3）获得的隔离粒子分散液的接触角 θ_a 是 25° ，且表面的取向膜相对于由（3）获得的隔离粒子分散液的接触角 θ_b 是
10 50° 。

②基板 B：在所述滤色片基板的 ITO 透明接触电极的整个面上，涂布感光性聚酰亚胺系树脂前体，通过掩膜进行曝光及显影，从而在滤色片的黑底部分，如图 2 所示，未形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜，而以条纹状露出宽 $8\mu\text{m}$ 的基底的 ITO，从而制作了基板 B。获得的基板 B 的露
15 出的 ITO 面相对于由（3）获得的隔离粒子分散液的接触角 θ_a 是 25° ，且表面的取向膜（聚酰亚胺系树脂）相对于由（3）获得的隔离粒子分散液的接触角 θ_b 是 45° 。

③基板 C：除了没有实施激光加工以外，其他与①相同，在 ITO 透明接触电极的整个面上，形成由聚酰亚胺系树脂构成的取向膜，从而制作出了
20 基板 C。获得的基板 B 的表面的取向膜（聚酰亚胺系树脂）相对于由（3）获得的隔离粒子分散液的接触角 θ_b 是 50° 。

（5）基板上的隔离粒子的配置

使用搭载了口径为 $30\mu\text{m}$ 喷头的压电方式的喷墨装置，在基板 A（滤
25 色片基板）上的通过实施激光加工而露出的条纹状 ITO 面（相对于隔离粒子分散液的接触角 θ_b ： 25° ）上，以 $120\mu\text{m}$ 间隔喷出各 35pL 的隔离粒子分散液之后，进行干燥，配置隔离粒子，从而制作了配置有隔离粒子的基板 A（滤色片基板）。另外，配置时将隔离粒子的配置密度调整至 150 个/ mm^2 。另外，在配置隔离粒子的时候，将常温的基板置于操作台上再喷
30 出隔离粒子分散液，并将完成喷出的基板，迅速移动至加热到 90°C 的电热

板上, 再进行干燥, 接着, 通过目视确定介质干燥之后, 在 90℃的气氛下放置 30 分钟, 使之完全干燥。

接着, 为了贴合配置有隔离粒子的基板 A (滤色片基板) 和与之相对向的阵列基板, 使用网板印刷法印刷周边密封材料, 使双方贴合, 之后, 在 160℃加热密封材料 90 分钟使之固化, 制作单元间隙为 5 μm 的空单元。然后, 用真空法在该空单元中填充规定量的 TN 型用液晶, 之后, 再用封口剂将注入口密封, 并在 120℃进行 30 分钟加热处理, 从而制作 TFT 型液晶显示装置。

对由所述方法获得的 TFT 型液晶显示装置的显示质量进行评价的结果是: 没有观察到存在于像素部分的隔离粒子, 而且, 完全没有观察到由隔离粒子附近的液晶的异常取向引起的缺光点等显示不佳现象。另外, 所述评价是, 外加 4.2 伏电压并用电子显微镜进行放大后通过目视观察图像而进行的。

15 (实施例 8)

作为配置有隔离粒子的基板使用在实施例 7 中制作的基板 B (滤色片基板), 并通过在基板 B (滤色片基板) 上露出的条纹状 ITO 面 (相对于隔离粒子分散液的接触角 θ_b : 25°) 上, 喷出隔离粒子分散液以外, 其他与实施例 1 相同地制作了配置有隔离粒子的基板 B (滤色片基板) 以及 TFT 型液晶显示装置。

对于获得的 TFT 型液晶显示装置的显示质量评价, 按照与实施例 7 相同的方法进行, 其结果是: 没有观察到存在于像素部分的隔离粒子, 而且, 完全没有观察到由隔离粒子附近的液晶的异常取向引起的缺光点等显示不佳现象。

25

(比较例 7)

作为配置有隔离粒子的基板使用在实施例 7 中制作的基板 C (滤色片基板), 并通过在基板 C (滤色片基板) 上的取向膜 (聚酰亚胺系树脂) 面 (相对于隔离粒子分散液的接触角 θ_b : 50°) 上, 喷出隔离粒子分散液以外, 其他与实施例 7 相同地制作了配置有隔离粒子的基板 C (滤色片基

30

板) 以及 TFT 型液晶显示装置。

对于获得的 TFT 型液晶显示装置的显示质量评价, 按照与实施例 7 相同的方法进行, 其结果是: 在像素部分的周围, 观察到了若干隔离粒子, 而且, 也发现了由隔离粒子附近的液晶的异常取向引起的缺光点。

5

使用与所述同样的方法, 评价在实施例 7、8 以及比较例 7 中制作的隔离粒子分散液在 20℃下的表面张力、分散性、在基板上喷出隔离粒子分散液时的隔离粒子的配置性、作为液晶显示装置的显示质量、以及液晶的纯度。

10 结果示于表 3 中。

表 3

	表面张力 (mN/m)	分散性	隔离粒子 配置性	显示质 量 (1)	显示质 量 (2)	液晶纯度 (%)
实施例 7	35	◎	◎	○	◎	100
实施例 8	35	◎	◎	○	◎	100
比较例 7	35	◎	◎	△	○	100

(实施例 9)

15 (1) 隔离种粒子的调制

在可分离烧瓶中, 对于 15 重量份的二乙烯基苯、5 重量份的丙烯酸异辛酯, 作为聚合引发剂, 投入 1.3 重量份的过氧化苯甲酰, 并均匀搅拌混合。接着, 投入聚乙烯醇 (商品名<クラレポパール GL-03>, クラレ社制) 的 3 重量%水溶液 20 重量份以及十二烷基硫酸钠 0.5 重量份, 并均匀
20 搅拌混合之后, 投入离子交换水 140 重量份。接着, 在氮气气流下, 一边搅拌该水溶液, 一边在 80℃下进行 15 小时的聚合反应, 获得微粒。用热水以及丙酮洗净获得的微粒之后, 进行分粒操作, 将丙酮挥发掉, 获得隔离种粒子。获得的隔离种粒子的平均粒径是 5 μ m, 且 CV 值为 3.0%。

25 (2) 隔离粒子的表面处理

将获得的隔离粒子 5 重量份，投入到由二甲基亚砩 20 重量份、甲基丙烯酸羟乙酯 10 重量份、甲基丙烯酸异丁酯 8 重量份、以及甲基丙烯酸 2 重量份构成的混合单体中，并用超声波处理机分散后，均匀搅拌混合。接着，用氮气置换反应体系，并在 30℃ 下，持续搅拌 2 小时。然后，向反应系
5 统中，添加 10 重量份用 1N 的硝酸水溶液调制的 0.1mol/L 的硝酸铈铵水溶液，并进行 5 小时聚合反应之后，取出反应液，并用 3 μm 的膜过滤器，将粒子和反应液通过过滤进行分离。用乙醇和丙酮充分洗净获得的粒子后，在真空干燥器中进行减压干燥，获得了在隔离种粒子表面上接枝聚合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子 (A)。

10

(3) 介质的调制

均匀搅拌混合乙二醇 60 重量份、异丙醇 20 重量份、离子交换水 20 重量份，调制成介质 (a)。

15 (4) 隔离粒子分散液的调制

将隔离粒子 (A) 0.5 重量份缓缓地添加至 100 重量份介质 (a) 中，并用超声波处理机均匀搅拌混合，制作成隔离粒子分散液。

(5) 评价

使用与上述同样的方法，评价在实施例 9~13 以及比较例 8~10 中获得的隔离粒子分散液在 20℃ 下的表面张力、分散性、在基板上喷出隔离粒子分散液时的隔离粒子的配置性、作为液晶显示装置的显示质量、以及液晶的纯度。
20

结果示于表 6 中。

25 (实施例 10~13 以及比较例 8~10)

除了混合单体的组成具有如表 4 所述的组成以外，其他与实施例 9 相同地制作了隔离种粒子表面上接枝聚合了乙烯基系热塑性树脂的隔离粒子 (B) ~ 隔离粒子 (D)。

另外，在乙酸乙酯中，使由甲基丙烯酸羟乙酯 10 重量份、甲基丙烯酸异丁酯 8 重量份、以及甲基丙烯酸 2 重量份构成的混合单体进行自由基
30

溶液聚合后，通过减压干燥去除乙酸乙酯，并粉碎此时获得的固态树脂，获得树脂粉体。接着，使用获得的树脂粉体 2 重量份和在实施例 9 获得的隔离种粒子 5 重量份，与特开 2000-347191 号公报所记载的实施例 1 相同地制作了通过高速气流中冲击法在隔离种粒子的表面形成覆盖层的隔离粒子 (E)。

另一方面，将介质的组成改为表 5 所示的组成以外，其它与上述相同地制作了介质 (b) ~ 介质 (d)。

除了将隔离粒子和介质的组合改为表 6 中所示的组合之外，其他与实施例 9 相同地制造了隔离粒子分散液，并进行了评价。

10 结果示于表 6 中。

表 4

		隔离粒子				
		A	B	C	D	E
隔离种粒子 (重量份)		5	5	5	5	5
混合单体 组成 (重量份)	甲基丙烯酸异丁酯	8	14	2	4	0.8
	甲基丙烯酸十二烷酯	—	—	—	4	—
	甲基丙烯酸乙酯	—	—	—	—	—
	甲基丙烯酸羟乙酯	10	6	18	10	1
	甲基丙烯酸	2	—	—	2	0.2
	二甲基亚砷	20	20	20	20	—
制作方法		接枝聚合	接枝聚合	接枝聚合	接枝聚合	高速气流 中冲击法

表 5

		介质			
		a	b	c	d
组成 (重量份)	异丁醇	20	50	5	70
	乙二醇	60	—	40	—
	离子交换水	20	50	55	30
20℃下的表面张力 (mN/m)		35	27	53	23

表 6

	隔离粒子分散液		评 价					
	隔离粒子	介质	表面张力 (mN/m)	分散性	隔离粒子 配置性	液晶显示单元 显示质量 (1)	液晶显示单元 显示质量 (2)	液晶纯度 (%)
实施例 9	A	a	35	◎	◎	○	◎	100
实施例 10	B	a	35	△	○	△	○	100
实施例 11	C	a	35	◎	◎	○	◎	100
实施例 12	D	a	35	○	○	△	○	100
实施例 13	A	b	27	◎	△	△	○	100
比较例 8	C	c	53	◎	×	△	×	100
比较例 9	A	d	23	△	×	×	×	100
比较例 10	E	a	35	◎	◎	○	◎	99.5

表4～表6中，可以清楚地看到，实施例9～13的隔离粒子分散液，都具有良好或者优异的分散性、隔离粒子配置性、液晶显示单元的显示质量以及液晶的纯度。

5 与此相对，就介质在20℃下的表面张力超过50mN/m的比较例8的隔离粒子分散液、以及介质在20℃下的表面张力小于25mN/m的比较例9的隔离粒子分散液而言，两者在基板上的隔离粒子配置性都很差，从而未能进行液晶显示单元显示质量的评价。另外，使用了不是通过接支聚合而是通过高速气流中冲击法制作的隔离粒子的比较例10，其液晶纯度差。

10 根据本发明，可以提供通过喷墨方式能将隔离粒子正确配置于基板的任意位置上的液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及隔离粒子分散液。

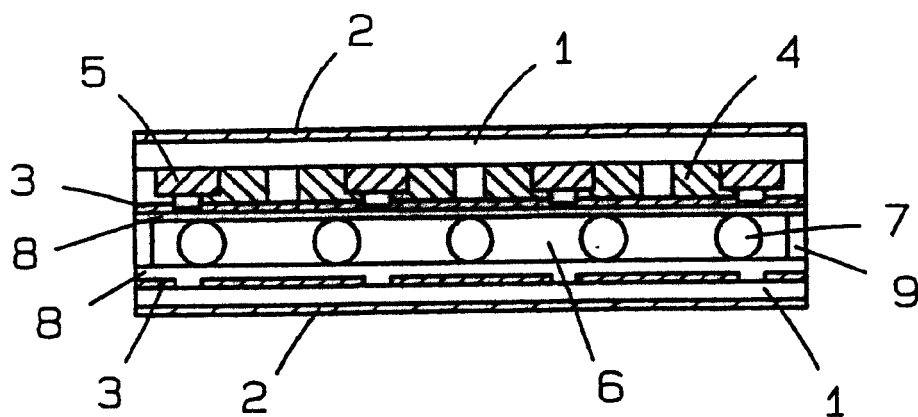


图 1

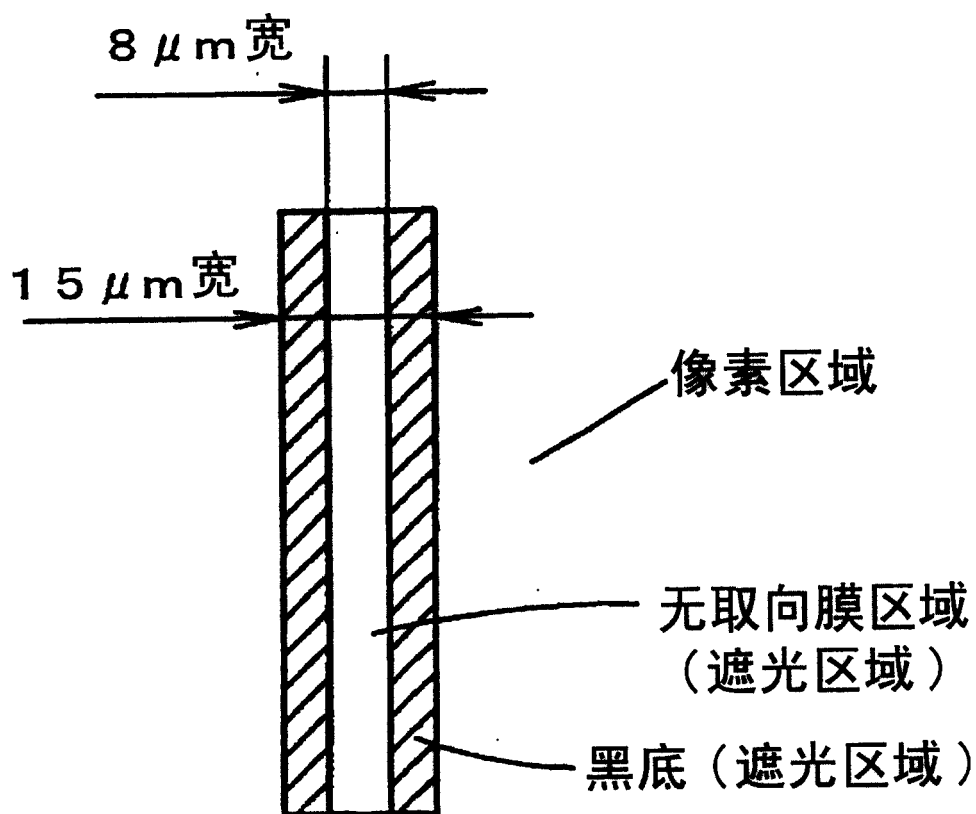


图 2

专利名称(译)	液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及、隔离粒子分散液		
公开(公告)号	CN1643442A	公开(公告)日	2005-07-20
申请号	CN03807198.3	申请日	2003-03-26
[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		
当前申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
[标]发明人	大口善之 上田伦久		
发明人	大口善之 上田伦久		
IPC分类号	G02F1/1339		
CPC分类号	G02F1/13394 G02F1/13392		
代理人(译)	朱丹		
优先权	2002086048 2002-03-26 JP 2002102848 2002-04-04 JP 2002179970 2002-06-20 JP		
其他公开文献	CN100376987C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

根据本发明可以提供通过喷墨方式能将隔离粒子正确配置于基板的任意位置上的液晶显示装置的制造方法、液晶显示装置用基板、液晶显示装置用基板的制造方法、以及隔离粒子分散液。本发明涉及一种液晶显示装置的制造方法，是通过喷墨方式喷出隔离粒子分散液并将该隔离粒子配置于基板上的任意位置上的液晶显示装置的制造方法，其特征在于，弹着于所述基板上的所述隔离粒子分散液的弹着直径D1和，所述隔离粒子分散液干燥后残留的隔离粒子附着直径D2，满足下式(1)的关系。 $D2 < (D1 \times 0.5)$ (1)。

