

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95/24226

※申請日期：95.7.4

※IPC 分類：C08G59/17, C08L33/14,
B3/00, 75/04, G02F1/1339

一、發明名稱：(中文/英文)

生產液晶顯示器用的框膠組成物

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

矽恩特殊材料股份有限公司

代表人：楊凱能 (中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北縣中和市立德街91號5樓

國籍：中華民國(中文/英文)

三、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

王玲惠

楊凱能

國籍：(中文/英文)

中華民國

中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種框膠組成物，特別是一種適用於以液晶滴下法生產液晶顯示器元件的框膠組成物，可以不添加熱起始劑(Thermal curing initiator)成分，仍能達到與目前商業用液晶滴下法框膠一樣之接著強度。

【先前技術】

薄膜電晶體液晶顯示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display, TFT LCD)的基本構造，包含一對彼此對位貼合的彩色濾光片基板(Color Filter Substrate)和薄膜電晶體基板(TFT Substrate)，以及藉由框膠而被密封在前述兩片基板之間的液晶。而目前應用在液晶顯示器的框膠主要有兩大類，一類是熱固化型框膠，另一類則是紫外線固化型框膠；前者通常需要較長的烘烤時間以及較複雜的處理程序，而後者基本上為單組份的紫外線固化型環氧樹脂膠，只需要以特定波長範圍的紫外光照射即可在較短的時間內固化，對於新世代的TFT LCD製程而言，有助於製程時間的縮短。

第一代至第四代的TFT LCD生產方式中，前述的二片基板多使用熱固化型的框膠，再經過數個階段的加熱烘烤以及對位壓合而形成一種預留有一液晶注入口的液晶盒，然後灌注液晶，最後再封口而完成薄膜電晶體液晶顯示器的液晶面板。這種技術的缺點在於液晶的有效利用率僅為百分之五十至八十，另一個有待改進的問題是灌注液晶的時間長達二十多小時(以17吋的TFT LCD為例)。

第五代的TFT LCD生產方式採用了新的液晶注入技術稱為液晶滴下法(ODF)，先在彩色濾光片基板的邊緣以框膠形成封框，再於封框內用多個像針筒一樣的點膠機定量大密度地滴下液晶，然後利用液晶的表面張力使顯示區內充滿液晶，再於真空條件下將薄膜電晶體基板翻轉對位，再疊加壓合在彩色濾光片基板上形成液晶盒；液晶滴下法讓液晶利用率達到百分之百，時間可縮短至一個小時，而且無需封口，使得生產效率提高了數十倍。

由於液晶滴下法(ODF)的開發成功，使得整個液晶面板可往大尺寸去製造，並使整個面板Cell 製程生產速度從一個禮拜縮短成一天即可，由

於產能暴增使得生產成本大幅降低。但是在液晶滴注的過程中會與框膠直接接觸，要如何避免框膠污染液晶，並且保持對玻璃之良好的黏結性則是開發新型框膠組成物的重點；為了解決這些問題，已有許多不同成份的框膠被提出，例如：在中華民國已公開的發明專利公開第200528515號提出了一種光硬化與熱硬化併用型的框膠；發明專利公開第200508314號則揭露了一種含有因光及/或熱硬化之硬化性樹脂及聚合起始劑等成分的液晶顯示元件用密封劑；其他如發明專利公開第200410996號、發明專利公開第200303439號以及發明專利公開第200530327號的「液晶滴下法用遮光密封劑」等技術中也分別提出了不同成份的框膠組成物。

但是目前適用於以液晶滴下法製造之液晶面板用的關鍵零組件ODF框膠組成物，其成分一般而言包括有環氧丙烯酸預聚物(Epoxy acrylic prepolymer)、紫外線硬化起始劑(UV curing agent)，熱硬化起始劑(Heat curing agent)，粉體(Filler)，其他添加劑(other additive)等等，在經由紫外光曝射及高溫熱烤後所產生的接著力還是無法跟傳統製程中所採用之純熱固型框膠的接著力相比。

【發明內容】

本發明的主要目的在提出一種不用熱起始劑(Thermal curing initiator)成分，仍可適用於熱固化，而達到與目前商業用液晶滴下法封膠一樣的接著強度的框膠組成物。

本發明的另一目的在提出一種適用於以液晶滴下法(ODF)生產液晶顯示器用的框膠組成物，其在硬化前或後皆不會對液晶產生污染，也不會造成液晶之電氣特性的改變。

本發明所提出的框膠組成物，主要包括下列的成份：聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth)acrylate oligomer)、環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、丙烯聚胺酯(allyl urethane)、接著促進劑(如丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物)、稀釋劑(如丙烯酸酯單體(acrylate monomer))、紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及粉體(filler)。

而依據本發明之另一可行的較佳實施例，是在前揭框膠組成物的成

份中添加少許的熱起始劑；經紫外線硬化加上高溫烘烤後的玻璃密著強度比只有單純以紫外光硬化後的玻璃接著強度增加10 倍以上。

有關本發明的較佳實施例與技術內容，茲配合圖式說明如下：

【實施方式】

適用於液晶滴下法的液晶面板框膠(ODF膠)在整個液晶面板的製程中，一般會先以紫外光進行初始硬化，使其可承受製程中面板移動所需要的強度，之後再經過高溫烘烤製程使其熟成，使ODF 膠對液晶面板所使用的氧化銦錫導電玻璃(ITO glass)的接著性提高，並能在短時間之內完成最終的硬化，以縮短製造的時間。由於ODF 膠在生膠狀態即與液晶有直接接觸，會影響液晶的比阻抗值變化。因此在配方選擇上，必須要使用對液晶分子造成最低影響的結構著手，最好是選擇大分子及移動性較低的原料為考量，並選擇純度較高的紫外光硬化原料。除此以外，搭配比阻抗量測儀進行原料的篩選，鑑於原料的純度對液晶的影響至鉅，因此所採用的原料在未硬化前的比阻抗值須低於漏電流1000pA 以下，且對液晶的比阻抗變化值須低於8 %。

ODF 膠的成份組成主要為下列幾種成份所摻合：寡聚物、單體、起始劑、粉體添加物、其它添加物等。主要含有聚胺酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、環氧系丙烯酸預聚物、丙烯聚胺酯、丙烯酸磷酸酯化合物、紫外線硬化起始劑、以及粉體(filler)。

依據本發明所揭露之適用於以液晶滴下法(One Drop Fill, ODF)的框膠組成物，其包含有下列的成份：(1)聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth) acrylate oligomer)、(2)環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、(3)丙烯聚胺酯(allyl urethane)、(4)接著促進劑(如丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物)、(5)稀釋劑(如丙烯酸酯單體(acrylate monomer))、(6)紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及(7)粉體。

寡聚物種類大致上包括有：芳香族聚氨基酯寡聚物(aromatic urethane acrylate)，脂肪族聚氨基酯寡聚物(aliphatic urethane acrylate)，聚碳酸氨基甲酸乙酯寡聚物(polycarbonated urethane acrylate)，環氧系丙烯酸酯

(epoxy acrylate)，聚醚丙烯酸酯(polyether acrylate)，聚酯丙烯酸酯(polyesteracrylate)，矽酮丙烯酸酯(silicone acrylate) 形態等等。

由於寡聚物(oligomer)是框膠的主體，而高分子量的原料其移動性較低，因此對液晶的影響也相對減少，故依據本發明的較佳實施例，寡聚物以選擇分子量(Mw)超過1000 的商業化商品為主，使用上可搭配聚胺酯丙烯酸酯及環氧系丙烯酸來得到最佳的物性。

除了寡聚物外，本發明的較佳實施例還添加丙烯聚胺酯來提高反應速率，由於丙烯聚胺酯具有高反應速率、柔軟性等，可提高ODF 膠對紫外線的光感度且不會犧牲對玻璃的密著性，一般對固化速度有較高要求者，宜選用多官能的丙烯酸酯，因此常用的丙烯聚胺酯以兩個官能機以上為主；本發明的較佳實施例還添加有接著促進劑以提高對玻璃的結著強度，其以高分子型的丙烯酸磷酸酯及高分子型的偶合劑為佳，但因接著促進劑對液晶的比阻抗值影響較大，添加量須低於10%以下。

其中的紫外線起始劑宜採用高純度、高分子且長波長的起始劑，搭配一種以上的起始劑來增加硬化速度及效率。至於粉體的選擇，以分散性、粉體大小及熱膨脹收縮率低為選擇依據，可選用的粉體包含：硫化鋇(barium sulphate)、碳酸鋇(barium carbonate)、碳酸鋇(strontium carbonate)、二氧化鈦(titanium oxide)、石英粉(quartz powder)、矽酸鈣(silicate)、碳酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈣、高嶺土(clay)、二氧化矽(silica)、滑石粉(Talc)、氮化鋁、氮化硼等等，並根據操作黏度及使用性來選擇粉體的種類及添加比例。而依據本發明的較佳實施例，黏度經由 Brookfield LV 型號黏度計量測，在25℃下黏度分布在20 萬到50 萬mPa.s(cps)，觸變值低於2%。

有關本發明之框膠組成物的成分，以下揭示幾種較佳實施例如下「表1」所示，其中各個組成原料係以其所佔的重量百分比(wt %)表示，其中的實施例四中更添加有少量的熱硬化起始劑。

表1本發明之框膠組成物的四種較佳實施例

	實施例一	實施例二	實施例三	實施例四
聚胺酯丙烯酸脂	25	26	24	28
環氣系丙烯酸預聚物	24	24	24	24
丙烯聚胺酯	16	10	10	10
丙烯酸磷酸酯	6	10	6	10
丙烯酸酯單體 (acrylate monomer)	9	10	16	10
紫外線硬化起始劑	5	5	5	5
熱起始劑	0	0	0	6
粉體 A(1 μ m 以下)	15	0	15	7
粉體 B(0.1 μ m)	0	15	0	0
總重量百分比(wt %)	100	100	100	100

為了驗證本發明上列所揭示之各個實施例之組成物的功效，接著將所有的原料經過混練均勻所獲得的ODF框膠，以下列的數種A, B, C, D量測方法進行量測，各量測方法詳如後述；其中經A 法及B 法量測其對液晶的比阻抗變化值須低於8%才可使用。ODF框膠經紫外線曝光 3000 毫焦耳/平方公分再加上高溫100~130℃烘烤1 小時後，其材料的重量損失率經由熱重損失儀量測，在120℃的重量損失須低於2 %。而上述四種實施例之組成物的量測結果則如下「表2」所示。

[A量測法]

將0.4 克的ODF框膠放進玻璃瓶內，然後再加入2 克液晶(默克，Merck)於玻璃瓶內，放入130℃的烘箱烘烤 2 小時。從玻璃瓶內取出1 毫升液晶置入量測電極內，利用KETHLEY 超高阻抗量測儀，型號為6517A進行量測液態電極內的液晶比阻抗值與漏電流值。

[B量測法]

將0.4 克的ODF框膠放進玻璃瓶內，利用紫外光燈(ultraviolet lamp)，型號為Opax，強度：400 瓦(W)，照度(intensity)：100 毫瓦/平方公分

(mw/cm²) 照射玻璃內的ODF框膠；照射能量(irradiance)約3000 毫焦耳/平方公分 (mJ/cm²)。再加入2 克液晶(默克)於玻璃瓶內，放入130℃的烘箱烘烤 20 小時，之後從玻璃瓶內取出1 毫升液晶置入電極內，利用 KETHLEY6517A 量測液態電極內液晶比阻抗值與漏電流值。

[C量測法]

將ODF框膠塗於鐵弗龍板 (Teflon) 上，利用紫外線燈(Opax 400 瓦，照度100 毫瓦/平方公分)照射ODF框膠，照射能量約3000毫焦耳/平方公分，然後以120℃烘烤一小時後。取出完全硬化的液晶滴下法框膠10 毫克進行熱重損失分析。

[D量測法]

為強力接著測試法，將ODF框膠滴於玻璃試片上，玻璃試片以十字的方式交錯。樣品如「第1圖」所示，其中以本發明之較佳實施例混練而成的ODF框膠10係被壓合於一上玻璃試片20(1英吋X 2英吋)和一下玻璃試片30之間，而ODF框膠10的直徑約為2~5公分(cm)。再以紫外線(Opax 400 瓦，照度：100 毫瓦/平方公分)進行 3000 毫焦耳/平方公分照射；另一樣品除了進行紫外線(Opax 400 瓦，照度：100毫瓦/平方公分)照射3000毫焦耳/平方公分外再加上120℃熱烤一個小時。利用張力測試(tensile test)(見「第2圖」)的方式，分別依「第2圖」中箭頭所指示的方向對上玻璃試片20與下玻璃試片30施力，即可得到玻璃的正向接著力(單位：公斤/平方公分)。

表2本發明之四種較佳實施例之框膠組成物的量測結果

	實施例一	實施例二	實施例三	實施例四
黏度(cps)	330,000	400,000	450,000	200,000
液晶漏電流(pA):A 法	<100	<100	<100	158
液晶比阻抗(Ω .cm):A 法*	6.18e13	2.49e13	5.12e13	2.74e13
液晶比阻抗(Ω .cm):B 法	1.58e13	1.38e13	1.67e13	2.47e13
玻璃接著力 (紫外線固化後)(Kg/ cm ²)	1.1	1.4	2.0	1.0
玻璃接著力(紫外線照射後 與熱固化)(Kg/ cm ²)	14	15	21	10

重量損失量測(150°C)	1.5	1.2	0.5	1.2
130°C 高溫烘烤 2 個小時是否完全固化	No	No	Yes	No

* : **Blank LC : 8.7e13(Ω .cm)**

經由上述的數種測試方法可以發現，依據本發明所揭露的框膠，經由[A量測法]可以發現未硬化之封膠(uncured ODF seal)影響液晶比阻抗的變化值小於8%。而經由[B測量法]可以發現已硬化的框膠(cured ODF seal)影響液晶比阻抗變化值亦小於8%。再以[C測量法]的結果可以發現在先以紫外線照射，然後經過1小時的烘烤之後，以熱重分析儀(Thermal Gravity Analyzer, TGA)可以測出框膠的重量損失率低於2%。而以[D量測法]的結果可以發現封膠在經過紫外線硬化以及高溫烘烤後的玻璃密著強度比只有單純以紫外光硬化後的玻璃接著強度增加10 倍以上。

綜合上述的較佳實施例說明，可以瞭解本發明所揭露之適用於以液晶滴下法生產液晶顯示器元件的框膠組成物，至少具有下列的幾項功效：

1. 不使用熱起始劑成分仍然可以達到與目前商業用液晶滴下法封膠一樣的接著強度。
2. 膠材硬化前或後均對液晶不會產生污染，亦不會對液晶的電氣特性造成改變。

雖然本發明已由較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明之其餘的可行實施例，對於任何熟習此一領域之技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，而所作些許之更動與潤飾，皆應涵蓋於本發明之技術範疇，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

- 第1圖，係為D量測法的樣品構造圖。
- 第2圖，係為D量測法的測試方式說明圖。

【主要元件符號說明】

- 10.....ODF 框膠
- 20.....上玻璃試片
- 30.....下玻璃試片

五、中文發明摘要：

本發明揭露了一種適用於以液晶滴下法(One Drop Fill, ODF)生產液晶顯示器的框膠組成物，可以不添加熱起始劑(Thermal curing initiator)成分，仍能達到與目前商業用液晶滴下法框膠(Seal)一樣之接著強度，而此框膠組成物主要包含有下列的成份：聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth)acrylate oligomer)、環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、丙烯聚胺酯(allyl urethane)、丙烯酸酯單體(acrylate monomer)、接著促進劑、紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及粉體(filler)；而且依據前揭的框膠組成物，在膠材硬化前或後皆不會對液晶產生污染，對玻璃也具有高接著強度。

六、英文發明摘要：

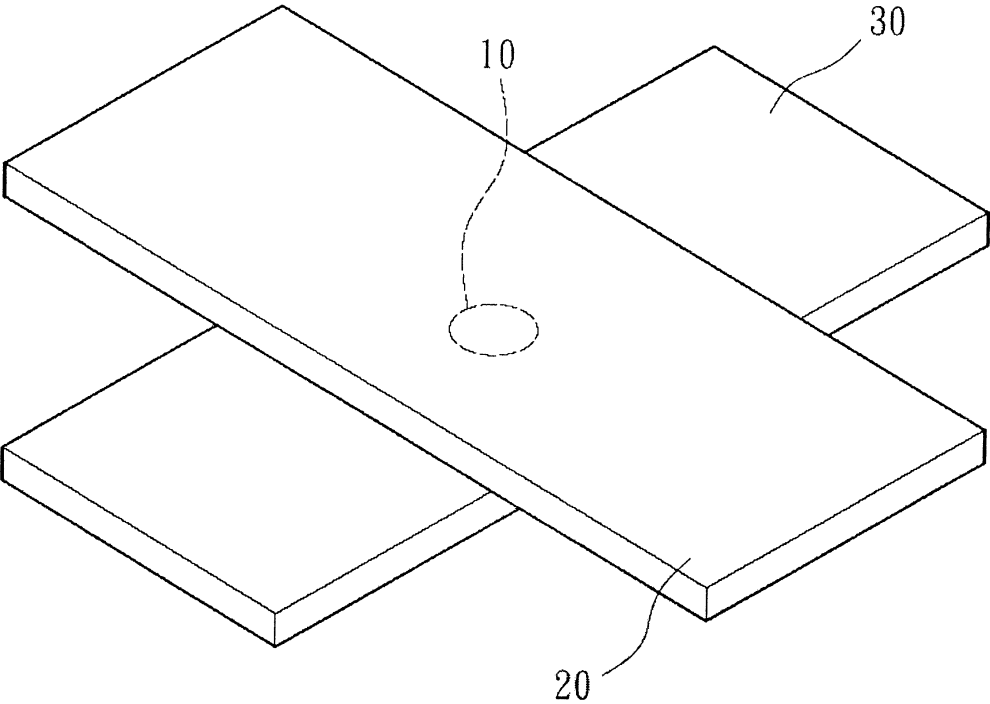
十、申請專利範圍：

1. 一種生產液晶顯示器用的框膠組成物，包含有下列的成份：重量百分比為 24%~28% 的聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth)acrylate oligomer)、重量百分比為 24%的環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、重量百分比為 10%~16%的丙烯聚胺酯(allyl urethane)、重量百分比為 9%~16%的丙烯酸酯單體(acrylate monomer)、重量百分比為 6%~10%的丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物、重量百分比為 5%的紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及重量百分比為 7%~15%的粉體(filler)。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該粉體可選自於由硫化鋇(barium sulphate)、碳酸鋇(barium carbonate)、碳酸鋇(strontium carbonate)、二氧化鈦(titanium oxide)、石英粉(quartz powder)、矽酸鈣(silicate)、碳酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂、氧化鋁、氧化鎂、氧化鈣、高嶺土(clay)、二氧化矽(silica)、滑石粉(Talc)、氮化鋁、氮化硼組成的物質群中的一種。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該粉體在 25°C 下黏度分布在 20 萬到 50 萬 mPa.s(cps)，觸變值低於 2%。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該粉體粒徑小於 1 μ m。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該框膠組成物包含有重量百分比為 25%的聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth)acrylate oligomer)、重量百分比為 24%的環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、重量百分比為 16%的丙烯聚胺酯(allyl urethane)、重量百分比為 9%的丙烯酸酯單體(acrylate monomer)、重量百分比為 6%的丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物、重量百分比為 5%的紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及重量百分比為 15%的粉體(filler)。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該框膠組成物包含有重量百分比為 26%的聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane

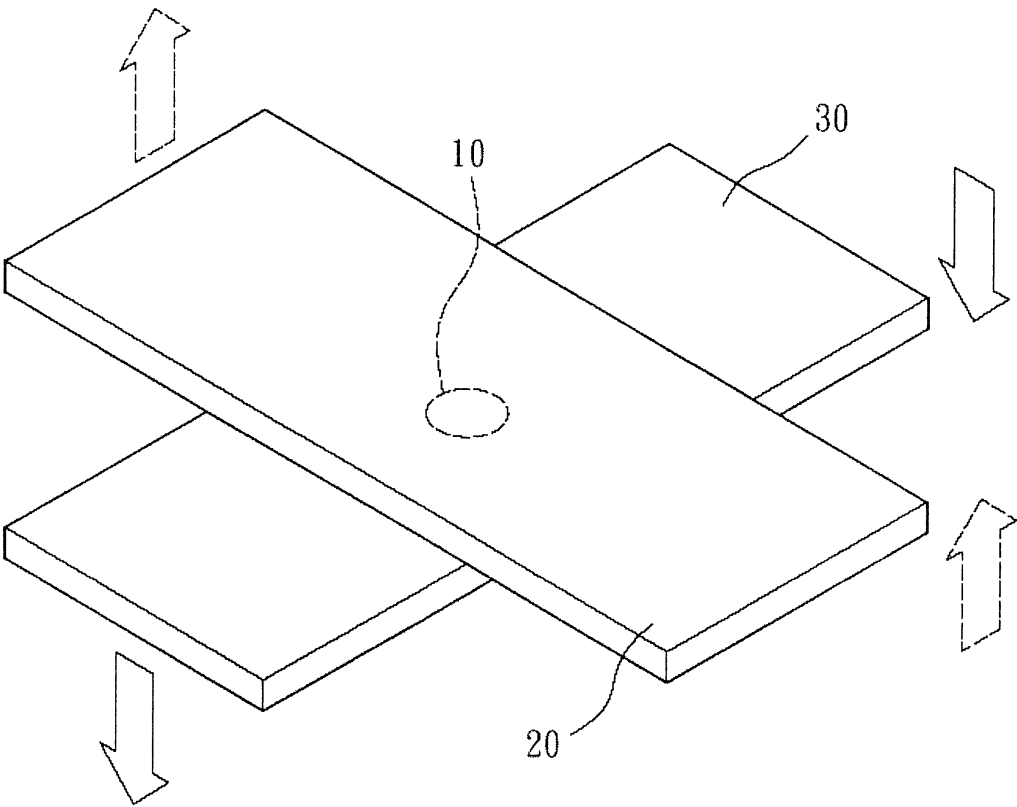
(meth)acrylate oligomer)、重量百分比為 24%的環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、重量百分比為 10%的丙烯聚胺酯(allyl urethane)、重量百分比為 10%的丙烯酸酯單體(acrylate monomer)、重量百分比為 10%的丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物、重量百分比為 5%的紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及重量百分比為 15%的粉體(filler)。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該框膠組成物包含有重量百分比為 24%的聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth)acrylate oligomer)、重量百分比為 24%的環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、重量百分比為 10%的丙烯聚胺酯(allyl urethane)、重量百分比為 16%的丙烯酸酯單體(acrylate monomer)、重量百分比為 6%的丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物、重量百分比為 5%的紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、以及重量百分比為 15%的粉體(filler)。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該框膠組成物還可含有重量百分比為 6%以下的熱起始劑。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述生產液晶顯示器用的框膠組成物，其中該框膠組成物包含有重量百分比為 28%的聚胺酯丙烯酸酯寡聚物(urethane (meth)acrylate oligomer)、重量百分比為 24%的環氧系丙烯酸預聚物(Epoxy acrylate prepolymer)、重量百分比為 10%的丙烯聚胺酯(allyl urethane)、重量百分比為 10%的丙烯酸酯單體(acrylate monomer)、重量百分比為 10%的丙烯酸磷酸酯(acrylate phosphate)化合物、重量百分比為 5%的紫外線硬化起始劑(ultraviolet curing agent)、重量百分比為 6%熱起始劑、以及重量百分比為 7%的粉體(filler)。

十一、圖式：



第1圖



第2圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：