【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-523802(P2004-523802A)
【公表日】平成16年8月5日(2004.8.5)
【年通号数】公開・登録公報2004-030
【出願番号】特願2002-572494(P2002-572494)
【国際特許分類第７版】
　ＧＯ２Ｆ　1/1334
【ＦＩ】
　ＧＯ２Ｆ　1/1334

【誤訳訂正書】
【提出日】平成17年2月14日(2005.2.14)
【誤訳訂正１】
【訂正対象書類名】特許請求の範囲
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
２枚の対向する基板間の空間に、プレポリマーと液晶材料の混合物を充填し、
外部エネルギー源を印加して重合を開始させて、重合が進行するとともに前記ポリマーと液晶の相分離を進行させ、
重合開始後であってその終了前に、重合速度および相分離速度のうち一方または両方に影響を及ぼすパラメータを調節し、重合中に前記重合速度および前記相分離速度を調節した結果として、前記２枚の対向する基板に対して垂直な方向に重合構造のばらつきを生じさせる、
ことからなる、液晶ディスプレイ装置の製造方法。
【請求項２】
少なくとも第１および第２の層が前記液晶ディスプレイ装置内に形成され、前記第１および第２の層は互いに積層され、前記２枚の対向する基板に対して垂直な方向に異なる間隔で配置され、その形成中に前記重合速度および前記相分離速度を相違させた結果として異なる構造を有する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記重合構造のばらつきが、前記構造の形成中に前記重合速度および前記相分離速度を相違させた結果として連続的に変化する、請求項1に記載の方法。
【請求項４】
前記重合速度が調節される、請求項１または２に記載の方法。
【請求項５】
前記重合速度に影響を及ぼす光源の強度を調節することによって、前記重合速度を調節する、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記光源が紫外光である、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記相分離速度が調節される、請求項１または２に記載の方法。
【請求項８】
温度を調節することによって前記相分離速度を調節する、請求項７に記載の方法。
【請求項９】

前記第1の層が主としてポリマーである、請求項２に記載の方法。
【請求項１０】
前記第２の層が主としてポリマーと液晶材料の混合物である、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記層の形成中に前記重合速度および前記相分離速度を相対的に相違させた結果として、前記第１および第２の層とは異なる構造を有する第３の層をさらに備える、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記第３の層が主として液晶材料である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記第２の層が、ポリマーに囲まれた液晶材料の小滴を含む、請求項１１に記載の方法。
【請求項１４】
前記液晶小滴が基板に接触している、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記プレポリマーおよび液晶は、第１および第２の層の構造が前記プレポリマーおよび液晶材料の混和性を変化させることによって決定されるような組成物であって、そのような条件下で重合が生じる、請求項２に記載の方法。
【請求項１６】
前記プレポリマーおよび液晶が、第１および第２の層の構造が前記プレポリマーおよび液晶の粘度を変化させることによって決定されるような組成物であって、そのような条件下で重合が生じる、請求項２に記載の方法。
【請求項１７】
前記粘度が、前記プレポリマーと液晶の相対粘度である、請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
前記粘度が、前記プレポリマーと液晶の絶対粘度である、請求項１７に記載の方法。
【誤訳訂正２】
【訂正対象書類名】明細書
【訂正対象項目名】全文
【訂正方法】変更
【訂正の内容】
【発明の詳細な説明】
【発明の名称】重合速度および／または相分離速度を変更することにより得られる多層構造電気光学ディスプレイ
【技術分野】
【０００１】
本発明は液晶ディスプレイおよびその他の電子ディスプレイに関する。
【背景技術】
【０００２】
商業的見地より、電子ディスプレイは、高い堅牢性および衝撃、圧力、屈曲、落下その他による力に対する防護性を維持しながらも、できるだけ薄型で軽量であることが高く望まれている。携帯電話や携帯情報端末（ＰＤＡ）等のモバイル電子機器分野においては、寸法と重量が製品の商業的成功にとって不可欠な要素であるが、現在、これらの装置におけるディスプレイの破損が修理または返品の主要な理由のひとつとなっている。また、いくつかの分野においては、実際に折り曲げることのできる電子ディスプレイが要求されている。ディスプレイを繊維紙に置き換えたいわゆる「電子ペーパー」は、電子ディスプレイを普通の紙のように丸めたり折り曲げたりすることができるとなれば、製品としてより魅力的になるだろう。コンピュータまたは多機能時計等のウェアラブル電子機器は、ディスプレイがユーザの身体になじむことができれば、携帯者にとってより快適なものとなるだろう。曲げ寿命試験の能力基準が厳格であるチップカードには、フレキシブルディスプ

レイを組み込むことができ、なおかつその基準に準拠することができるだろう。ディスプレイにおけるガラス基板からプラスチックフィルムへの転換は、ディスプレイ業界において長年の間さかんに研究されている領域である。

【０００３】

フレキシブルプラスチックディスプレイに利用するための様々の技術が現在開発中である。電気泳動ディスプレイは、電気泳動－コロイド状懸濁液中の微粒子の高速移動－によって画像を形成する。光散乱粒子は染色コロイド状懸濁液中で静電気力により移動する。粒子は見る人に近い側または見る人から遠い側の面へと移動するが、前者の場合は通常は白色の粒子が見る人に認識され、後者の場合は白色粒子が黒色染料により見えなくなる。

【０００４】

コレステリックディスプレイは、プラスチック基板において試みられているもうひとつのディスプレイ技術である。コレステリック液晶材料は、導電性電極間に挟持された状態で、液晶のらせん構造の配向が異なる２つの安定状態－いわゆるフォーカルコニック状態とプレーナ状態－で切り替えることができる。フォーカルコニック状態では、らせん構造は整列しておらず、液晶は透明である。プレーナ状態では、らせん構造の軸はすべて表示画面に対して垂直となり、結果として実質的に単色の光透過がディスプレイにより行われる。

【０００５】

ゼロックスが開発中のジリコンディスプレイは、２枚のプラスチックシートの間で、油入キャビティのエラストマーマトリクスによりランダムに分散されて固定された微小ビーズからなる。このボールは全く対照的な半球体、つまり黒い半球体と白い半球体とからなる。白い方は高い反射性を有するのに対し、黒い方は光を吸収する。各半球体は、他に例を見ない固有の電荷を有するため、電界が印加されてボールの軸がその電界に整合しない時に、ボールに力が作用する。ディスプレイ側に向けられたボールの片側は、電極に印加される電圧の極性に依存する。これら３つの例のすべてにおいて、これらは高コントラスト、プラスチック基板との適合性などの肯定的な特徴をいくつか有してはいるものの、現時点において、これらはすべて駆動電圧が高く、応答時間が遅く、また市販の駆動電子機器と適合していない。

【０００６】

液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）は、切り替えの際に必要な駆動電圧が低いこと、応答時間が比較的速いこと、駆動電子機器の利用可能性が広範であること、また工業技術における知的および製造的投資が有意であることから見て、魅力的なものである。プラスチック基板に適合できるように、液晶をポリマーマトリクス中に混合したＬＣＤの開発が試みられており、その一例としてポリマー分散型ディスプレイ（ＰＤＬＣＤ）がある。ＰＤＬＣＤは、ディスプレイの組立前に液晶とプレポリマーを混合して溶液状にすることにより製造される。ディスプレイの組立後、ポリマーが一般的には紫外光によって硬化する。重合中、ＬＣはポリマーから分離して微小な小滴となる。ＬＣの小滴はどの配列層とも接触していないため、分子配向がランダムになり、光が小滴によって散乱される。ＰＤＬＣＤの電極に電圧を印加すると、ＬＣ分子が整列し、ディスプレイが透明になる。他のフレキシブルディスプレイと同様、ＰＤＬＣＤは高い駆動電圧を要し、概して既存の駆動電子機器との適合性を有していない。米国特許第４，６８８，９００号、５，３２１，５３３号、５，３２７，２７１号、５，３３３，０７４号、５，４３４，６８５号、５，４７３，４５０号、５，５０４，６００号、５，５３０，５６６号、５，５８３，６７２号および５，９４９，５０８号等の先行技術は全て、光を用いたポリマー重合の際のＬＣ／ポリマー混合物の相分離を、硬化メカニズムとして利用している（光重合）。

【０００７】

ＰＤＬＣＤよりも駆動電圧を低くできる異方性分散ＬＣ／ポリマー構造を得るための方法が開発されている。米国特許第５，９４９，５０８号には、層状構造を得る方法が記載されており、これによってＬＣとポリマーが対向する基板に配置される。これにより、装置を切り替えるために必要な駆動電圧は低くなるが、一方の基板に摩損した配列面を有す

る場合においてのみ実用的な構造となってしまう。この構造はネマティックディスプレイまたは電気制御複屈折（ＥＣＢ）ディスプレイにおいては効果的であるが、通常両方の基板に配列面を要するねじれネマティック（ＴＮ）および超ねじれネマティック（ＳＴＮ）等のディスプレイを構築するのはより困難である。米国特許第５，４７３，４５０号および第５，３３３，０７４号には、マスクを用いて装置の一部だけを光源に露出させることにより、光重合中にポリマーを局在化させる方法が記載されている。ピクセルオーダー（～０．３ｍｍ）サイズのポリマー構造は実現可能であるが、フォトマスクを通常はデバイス内の電極構造に位置合わせしなければならず、また費用のかかる平行UV光源を用いなければならないことから、その製造はいっそう困難である。０．３ｍｍより小さい構造は、ＬＣ／ポリマー混合物に特有の散乱のため、その実現は困難である。米国特許第５，４７３，４５０号は、配列層上で光開始剤をパターニングすることを教示しているが、この方法は、化学的光開始剤を極めて精密に選別して基板に堆積することを必要とする。シルクスクリーンマスクを透明ＩＴＯ電極に適切に位置合わせすることは困難である。また、ポリイミド配列層に化学物質を直接導入すると、配列面に対するＬＣの配列が不正確になり、ディスプレイの外観が不良となり、生産収量が低下してしまう。

【０００８】

衝撃や落下による破損の問題に加え、ガラス基板ディスプレイは極端な温度に耐えることが難しい。ディスプレイの温度が低温と高温で繰り返されると、スペーサと液晶流体との間に小さな空隙が形成されることがある。この空隙は、大きさが小さくても多くの場合それと分かるので、ディスプレイは修理のために返品される。この空隙は、ＬＣと通常はガラスまたはプラスチック製のスペーサとの熱膨張係数の不一致によるものである。ガラス基板ディスプレイを室温下で組み立てて封止すると、その容積は実質的にその時点で確定される。ディスプレイが冷却されるにつれ、ＬＣおよびスペーサ材料はともに収縮するが、熱膨張係数の不一致およびスペーサでの機械的不連続性により、スペーサ周辺に応力が集中し、空隙が成長する。この空隙は、最初は真空または極めて低圧の小さな領域であるが、気相へ急速に移動して空隙を充填するＬＣの揮発性物質が多くなると、エネルギー平衡状態が低くなる。ディスプレイが室温に戻ると、空隙を充填している気体によって空隙のＬＣへの再吸収が妨害され、損傷が多くの場合において恒久的なものとなってしまう。ディスプレイ製造業者は、数あるその他の方法の中から、ガラスまたはプラスチック芯材を覆うより軟性かつ弾性の外面コーティングを有する、特別に加工されたスペーサを用いることによってこの問題を解決した。この外側の弾性層は、ディスプレイの熱サイクル中に発生する応力を緩和するように作用して、空隙を防止する。このようなスペーサの製造は困難であり、往々にして通常のスペーサの１０－２０倍の費用を要するため、どうしても必要なときに限って使用されている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００９】

概して、本発明は、２枚の対向する基板間の空間に、プレポリマーと液晶材料の混合物を充填し、外部エネルギー源を印加して重合を開始させて、重合が進行するとともに前記ポリマーと液晶の相分離を進行させ、重合開始後であってその終了前に、重合速度および相分離速度のうち一方または両方に影響を及ぼすパラメータを調節し、重合中に前記重合速度および前記相分離速度を調節した結果として、前記２枚の対向する基板に対して垂直な方向に重合構造のばらつきを生じさせることからなる、液晶ディスプレイ装置の製造方法を特徴とする。

【００１０】

好ましい実施態様において、１または複数の以下の特徴が組み込まれていてもよい。少なくとも第１および第２の層が前記液晶ディスプレイ装置内に形成され、前記第１および第２の層は、互いに積層され、前記２枚の対向する基板に対して垂直な方向に異なる間隔で配置され、その形成中に前記重合速度および前記相分離速度を相対的に相違させた結果として異なる構造を有する。前記重合構造のばらつきが、前記構造の形成中に前記重合速

度および前記相分離速度を相違させた結果として連続的に変化してもよい。前記重合速度が調節されてもよい。前記重合速度は、重合速度に段階的な変化が生じるように、急峻に変化させてもよい。重合は、傾斜状、指数曲線状の連続的な時間関数またはその他の数学的関数を形成するように調節してもよい。前記重合速度に影響を及ぼす光源の強度を調節することによって、前記重合速度を調節してもよい。前記光源は、紫外光であってもよい。前記相分離速度を調節してもよい。前記相分離速度は、相分離速度に段階的な変化が生じるように、急峻に変化させてもよい。前記相分離速度は、傾斜状、指数曲線状の連続的な時間関数またはその他の数学的関数を形成するように調節してもよい。温度を調節することによって前記相分離速度を調節してもよい。第１の層が主としてポリマーであってもよい。第２の層が主としてポリマーと液晶材料の混合物であってもよい。本発明は、前記層の形成中に前記重合速度および前記相分離速度を相対的に相違させた結果として、前記第１および第２の層とは異なる構造を有する第３の層をさらに備えてもよい。前記第３の層は、主として液晶材料であってもよい。前記第２の層が、ポリマーに囲まれた液晶材料の小滴を含んでもよい。前記液晶小滴が基板に接触していてもよい。前記プレポリマーおよび液晶が、第1および第２の層の構造が前記プレポリマーおよび液晶材料の混和性を変化させることによって決定されるような組成物であってもよく、そのような条件下で重合が生じてもよい。前記プレポリマーおよび液晶が、第１および第２の層の構造が前記プレポリマーおよび液晶の粘度を変化させることによって決定されるような組成物であってもよく、そのような条件下で重合が生じてもよい。前記粘度が、前記プレポリマーと液晶の相対粘度であってもよい。前記粘度が、前記プレポリマーと液晶の絶対粘度であってもよい。

【００１１】

本発明のその他の特徴および利点は、以下の詳細な説明および請求の範囲により明らかにされる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

本発明によれば、好ましい実施形態において、液晶ディスプレイ装置は以下の手順によって組み立てられる。

１．基板は、複屈折性が低く、最終製品の光学品質を向上させるフレキシブルポリマー材料であって、種々の乾燥および焼成作業を容易にするために１５０℃より高いガラス転移温度を有する。これらの要件を満たすポリマーは、ポリエーテルスルフォン（ＰＥＳ）である。ディスプレイの信頼性および製品寿命を向上させるために、基板の外面に防湿層が塗布される。防湿層は通常、酸化シリコンと別のポリマーとの薄膜多層構造からなる。

２．基板は、一般にはインジウム鈴酸化物（ＩＴＯ）からなる真空蒸着層で被覆される。これは透明な導電体である。ＩＴＯはその後化学エッチング、電子ビームエッチングまたはレーザエッチングによりパターニングされる。

【００１３】

３．混合物は、ノーランドプロダクト社（Ｎｏｒｌａｎｄ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ）のＮＯＡ－６５等の光開始プレポリマー約１０％と、Ｍｅｒｃｋ　Ｅ７等の液晶９０％とからなる。プレポリマー調合物は、全ての光開始剤が調合物から除去されるように改質されている。

４．ポリイミド溶液を、少なくとも一方の基板のＩＴＯ面に塗布し、１５０℃の温度で１時間焼成する。その後、ポリイミド面を摩損させて液晶の配列層を生じさせる。

【００１４】

５．直径３－３．５μｍのガラススペーサの表面を、超音波振動タンク中の溶液に懸濁させながら１．２５％フッ化水素酸溶液で１０分間エッチングする。洗浄後、エッチングしたスペーサを、開始剤およびシラン等の接着促進剤を含む溶液に浸漬することによってメタクリレートシランと光開始剤の混合物で被覆し、次いでスペーサを垂直乾燥カラム上部から基板上に噴霧する。シラン／ガラス界面での化学結合およびシラン／ポリマー界面におけるポリマーのシランへの分散により、シランはガラスおよびポリマー間の接着を強

化する。
【００１５】
６．スペーサは基板表面に大量に堆積される（少なくとも約３０スペーサ／ｍｍ^{2}の密度で）。スペーサは基板表面全体に概ねランダムに分散する傾向がある。
７．十分な量のＬＣ／プレポリマー混合物を両基板の内面に堆積させ、上方および下方の基板上のＩＴＯパターンとの適切な位置合わせを維持しながら、両基板を貼り合わせる。
【００１６】
８．光開始剤の切断を生じさせてフリーラジカルをスペーサ周辺に放出させるＵＶ光をセルの両面に照射する。そうすると、開始剤を付着させた各スペーサを中心とする開始位置において重合反応が進行する。
９．重合速度はプロセスの初期にＵＶ強度を調節することによって設定され、ＬＣおよびプレポリマーの拡散速度は反応温度を調節することにより変更される。拡散速度もまた、プレポリマー粘度や、２種の液体が適度の混和性を有するようＬＣおよびプレポリマーを選択することによって制御することができる。拡散速度および反応速度を調節することにより、得られるＬＣ／ポリマー構造に所望の形態が与えられる。完全な相分離のためには、温度を通常は４５℃より高く、プレポリマー粘度を１０００ｃｐｓより低くする。しかしながら、具体的な数値は相分離工程に影響を及ぼすその他の変数に左右される。
【００１７】
得られるディスプレイは相当な可撓性を有する。少なくともここに参考として組み込まれる米国特許第６，０１９，２８４号に記載の曲げ試験によって規定される曲げ量で、恒久的な損壊を受けずに屈曲させることができる。
各スペーサの近傍にポリマーを形成する必要はなく、またすべての場合においてポリマーが一方の基板から他方の基板まで完全に伸展している必要もない。例えばいくつかのスペーサはＰＩＥ材料で被覆されていなくてもよいし、またはその被覆が不完全であってもよい。
【００１８】
一方の基板から他方の基板まで完全に伸展していないポリマー支持体は、液晶の分離領域を形成する際に有用であり、特定の強誘電性液晶材料の双安定性が可能な限り向上するので、液晶層が一方の基板に沿って個々の小滴に分割されたときに双安定性が向上する。
【００１９】
別の実施形態においては、重合開始剤は光により活性化されるものではなく、むしろ「促進剤ラッカー」型である。促進剤ラッカー開始剤を用いると、スペーサの被覆を前述の方法で行うことができるが、開始剤で被覆したスペーサにＬＣ／ポリマー混合物を接触させた後に、重合が自動的に開始されることがある。貼り合わせは、硬化が開始するまでの時間を長くするために室温で行われる。張り合わせが完了した後、温度を上昇させてＬＣおよびプレポリマーの拡散率を高める。さらに、プレポリマー調合物内の芳香族アミンおよびラッカー内の過酸化水素を選択することにより、適切なフリーラジカル生成速度が規定される。これが、プレポリマーおよびＬＣの拡散速度および表示領域内のスペーシングと相まって、スペーサ周辺の領域にポリマーが集中する。
【００２０】
別の実施形態においては、プレポリマー調合物は光開始剤要素を保持するが、スペーサは促進剤または追加の光開始剤とともにシランコーティング膜等の接着促進剤に被覆されたままである。促進剤中の一般的な活性材料は、ジメチルアミノベンゼン等の第３級アミンである。この場合の硬化は促進剤および光の両方によって開始される。促進剤の反応は、ポリマーの大部分をスペーサ周辺に集中させるのに十分な時間をかけて進行する。一方の側でのみ光源をオンにすることにより、図３に示すように残りのポリマーが光源に近い方の基板に堆積する。この特殊な実施形態は、双安定性を有する構成とすることができる、つまり電界の非存在下で２つ以上の電気光学状態を維持することができる液晶を用いることにより、さらに改良することができる。このような双安定性または多安定性液晶の例

としては、強誘電性または反強誘電性のものが挙げられる。さらなる改良としては、反応速度を重合中に変更することにより、図４に示すような、ポリマー間に散在する液晶の小滴が光源に最も近い配列面に形成され、液晶の薄層が光源と反対側の配列面に形成された構造を形成する。両方の面でＬＣ分子が整列するように、両面がこのような構成で整合される。しかしながら、小滴を封入したＬＣは双安定性を維持するという点においてより耐久性のある構造として知られている。

【００２１】

別の実施形態においては、液晶表示装置は以下の手順によって組み立てられる。

１．基板は、複屈折性が低く、最終製品の光学品質を向上させるフレキシブルポリマー材料であって、種々の乾燥および焼成作業を容易にするために１５０℃より高いガラス転移温度を有する。これらの要件を満たすポリマーは、ポリエーテルスルフォン（ＰＥＳ）である。ディスプレイの信頼性および製品寿命を向上させるために、基板の外面に防湿層が塗布される。防湿層は通常、酸化シリコンと別のポリマーとの薄膜多層構造からなる。

【００２２】

２．基板は、一般にはインジウム鈴酸化物（ＩＴＯ）からなる真空蒸着層で被覆される。これは透明な導電体である。ＩＴＯはその後化学エッチング、電子ビームエッチングまたはレーザエッチングによりパターニングされる。

３．混合物は、ノーランドプロダクト社（Ｎｏｒｌａｎｄ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ）のＮＯＡ－６５等の光開始プレポリマー約１０％と、Ｍｅｒｃｋ　Ｅ７等の液晶９０％とからなる。プレポリマー調合物は、全ての光開始剤が調合物から除去されるように改質されている。

【００２３】

４．ポリイミド溶液を、少なくとも一方の基板のＩＴＯ面に塗布し、１５０℃の温度で１時間焼成する。その後、ポリイミド面を摩損させて液晶の配列層を生じさせる。

５．直径３－３．５μｍのガラススペーサの表面を、超音波振動タンク中の溶液に懸濁させながら１．２５％フッ化水素酸溶液で１０分間エッチングする。洗浄後、エッチングしたスペーサを、開始剤およびシラン等の接着促進剤を含む溶液に浸漬することによってメタクリレートシランと光開始剤の混合物で被覆し、次いでスペーサを垂直乾燥カラム上部から基板上に噴霧する。シラン／ガラス界面での化学結合およびシラン／ポリマー界面におけるポリマーのシランへの分散により、シランはガラスおよびポリマー間の接着を強化する。

【００２４】

６．スペーサは少なくとも約３０スペーサ／mm^2 の密度で基板表面に堆積される。

７．スペーサの大きさの約２５％のＰＩＥ要素を、断面密度がスペーサの約２倍となるようにＬＣ／プレポリマー混合物に添加する。

８．十分な量のＬＣ／プレポリマー混合物を両基板の内面に堆積させ、上方および下方の基板上のＩＴＯパターンとの適切な位置合わせを維持しながら、両基板を貼り合わせる。

【００２５】

９．光開始剤の切断を生じさせてフリーラジカルをスペーサ周辺に放出させるＵＶ光をセルの両面に照射する。そうすると、開始剤を付着させた各スペーサまたはＰＩＥ要素を中心とする開始位置において重合反応が進行する。

１０．重合速度はプロセスの初期にＵＶ強度を調節することによって設定され、ＬＣおよびプレポリマーの拡散速度は反応温度を調節することにより変更される。拡散速度もまた、プレポリマー粘度や、２種の液体が適度の混和性を有するようＬＣおよびプレポリマーを選択することによって制御することができる。拡散速度および反応速度を調節することにより、得られるＬＣ／ポリマー構造に所望の形態が与えられる。完全な相分離のためには、温度を４５℃より高く、プレポリマー粘度を１０００ｃｐｓより低くする。

【００２６】

非構造的ＰＩＥ要素がスペーサの大きさの５０％よりも大きい場合、それらはほぼ２次

元のランダムな格子網状構造に分散される。重合と同時にポリマーはＰＩＥからほぼ球状に成長し、十分な重合を経て基板まで伸展し、ポリマーによる局所的な基板の接着がなされる。スペーサの大きさの５０％よりも小さい非構造的ＰＩＥ（ＮＳＰＩＥ）要素については、ディスプレイの組立の前にＮＳＰＩＥ要素をＬＣ／プレポリマー混合物に混合すると、ＮＳＰＩＥ格子網状構造が３次元となる。大きさがスペーサの約２５％で、格子網状構造の間隔がスペーサ径の約５０％のときは、ポリマー間領域がＬＣで充填された、ポリマー回転楕円体の開放一体網状構造が形成される（図６）。この特殊な構造は、双安定性ディスプレイに有用である。なぜなら、双安定性に必要な光学ヒステリシスを増加させる高密度の機械的不連続が得られ、耐久性も増大するからである。

【００２７】

別の実施形態においては、重合開始剤は光により活性化されるものではなく、むしろ「促進剤ラッカー」型である。促進剤ラッカー開始剤を用いると、スペーサまたはＮＳＰＩＥ要素の被覆を前述の方法で行うことができるが、開始剤で被覆したスペーサまたはＮＳＰＩＥ要素にＬＣ／ポリマー混合物を接触させた後に、重合が自動的に開始されることがある。貼り合わせは、硬化が開始するまでの時間を長くするために室温で行われる。張り合わせが完了した後、温度を上昇させてＬＣおよびプレポリマーの拡散率を高める。さらに、プレポリマー調合物内の芳香族アミンおよびラッカー内の過酸化水素を選択することにより、適切なフリーラジカル生成速度が規定される。これが、プレポリマーおよびＬＣの拡散速度および表示領域内のスペーシングと相まって、スペーサまたはＮＳＰＩＥ要素周辺の領域にポリマーが集中する。

【００２８】

ＮＳＰＩＥ要素は、通常ディスプレイ装置に用いられる球状または棒状のガラスまたはプラスチックであってもよいが、この場合、この特殊なディスプレイにおいてはスペーサ要素よりも小さいものである。ＮＳＰＩＥ要素はせいぜい一方の基板にのみ接触しているので、ＮＳＰＩＥ要素は圧縮中に過度の力で基板に押圧されることはない。したがって、圧縮の際に基板に損傷を与えることがなければ、ＮＳＰＩＥ要素は滑らかな形状でなくてもよい。また、ＮＳＰＩＥ要素は基板の間隔を決定するために用いられるものではないため、その機能が十分に発揮されるのであれば、その形状および大きさは広く多様であってもよい。これらの要因により、標準的なスペーサ要素と比較してさらに多様な種類のＮＳＰＩＥ要素材料を使用することができる。例えば、孔の大きさおよび全表面積を指定して製造できるナノポーラス材料という新しい等級または材料が入手可能になってきている。一般的には、これらの材料は焼結、エアロゾル法、あるいは既存の鉱物またはガラスの化学処理により形成されるセラミックまたはシリカ複合材料である。しかしながらほとんど全ての場合において、得られる粒子はその大きさおよび／または形状が十分に調整されておらず、しばしばその表面が粗であったり、また時として鋭くなったりするため、ディスプレイ装置のスペーサ要素として使用することができなかった。しかしながらＮＳＰＩＥ要素では、孔隙率を調整することができるため、比較的決められた容積の光開始剤、促進剤またはその他の重合強化要素を得ることができる。例えば、促進剤または光開始剤とともに使用する際は、これらの要素がディスプレイ中の全プレポリマーの０．１－５％の濃度で存在することが必要である。この濃度はＮＳＰＩＥ要素の大きさ、数および孔隙率を調節することによって得ることができる。

【００２９】

ＮＳＰＩＥ要素は、組立前に基板に直接堆積することもできる。これは通常、ＬＣ／プレポリマー混合物中に混合したＮＳＰＩＥ要素と併用することにより行われ、ポリマーがより強固に基板に付着する。

【００３０】

異なるスペクトル感度を有する２種以上の光開始剤を使用して、特定箇所での重合開始時期を制御してもよい。光開始剤の切断は光源のフォトンエネルギーが一定の閾値を超えたときに生じるため、一般的に光開始剤は特定の値よりも小さい波長の光に反応する。したがって、可視光に反応する光開始剤は通常、紫外光にも反応する。この特徴を利用した

実施形態が、スペーサ要素を可視光反応性光開始剤で被覆し、ＮＳＰＩＥ要素をＵＶ反応性光開始剤で被覆することである。まず可視光を組立体に照射して、スペーサ周辺のポリマーのみを硬化させる。次いでこの組立体にＵＶ光を照射して、ＬＣとともに溶液中に残っているその他のプレポリマーを硬化させる。

【００３１】

別の実施形態において、接着促進剤等のその他の重合強化化合物、または剥離性がＮＳＰＩＥ要素の全部または一部に与えられる前に伸び率を向上させるウレタン等の添加剤がある。材料のデュロメータを減少させないのであれば、両基板に堆積されたＮＳＰＩＥ要素は、剥離前に伸び率を向上させる添加剤を有していてもよい（圧縮の影響をより受けやすくなる）。ＬＣ／ポリマー混合物に混合されたＮＳＰＩＥ要素は、そのような添加物を有していなくてもよいため、高いデュロメータを有する。このように、剥離強度がさらに増大される。

【００３２】

１つの可能なポリマーは、光学的透明度に優れ、幅広い製造光学品位の製品が入手し易いアクリル接着剤である。その他の使用可能なポリマーとしては、例えばエポキシ類またはウレタン類であるが、一般的にはこの等級のポリマーはアクリル系のものと同等の光学特性を有していない。アクリル接着剤は、フリーラジカルの開始により硬化する反応性架橋構造の接着剤である。これらはメタクリレートモノマーを主成分とし、付加重合により硬化する。フリーラジカルの形成により、急激かつ迅速な連鎖反応および接着剤の硬化が開始される。一方、ウレタンおよびエポキシ類に代表される縮合重合は、ほとんど一定の、通常は低い反応速度で進行する。アクリル系接着剤の重合を開始するためのフリーラジカルの生成は、ジメチルアニリンおよび過酸化水素を伴う酸化還元反応等により行うことができる。連鎖反応の特性により、フリーラジカルはモノマーからモノマーへ伝播し、硬化自体は重合開始点から２．５ｍｍまで伝播することができる。この硬化伝播現象の結果、完全硬化を行うために促進剤およびモノマーを完全に混合させる必要がなくなる。このことは、一表面上の促進剤がラッカーまたは薄層の形状であってもよく、要素の下塗りおよび貯蔵が可能なその他のいくつかの硬化法につながる。工業用語で「ハネムーン」または「ノーミックス」と称される別の関連する硬化法では、互いに接触したときに（混合は不要）十分なフリーラジカルを生成させる２つの部分からなる接着剤を使用して、全ての材料を完全に重合させる。

【００３３】

アクリル樹脂は、波長が４００ｎｍより低い紫外光を照射することによって硬化することもできる。可視領域の光によっても硬化可能な場合もある。光硬化接着剤の場合は、フリーラジカル源は光開始剤と称され、露光によってフリーラジカルが形成される。２００－３００ｎｍの領域の光で光開始剤として作用する化合物は、ベンゾインエーテル、活性化ベンゾフェノンおよび関連の化合物である。ベンジルジアルキルアミノモルフォリニルケトンは可視波長で活性化される光開始剤の一例である。光開始剤は、切断という公知の工程において、光によりフリーラジカルを形成するセグメントに分離される。均等混合硬化法の一例は、コバルト塩促進剤を１つの要素内で使用し、ヒドロペルオキシドを別の要素内で使用する米国特許第４，３３１，７９５号に組み込まれている。反応性希釈液および環状モノマーを組み込むことによるカチオン重合を介してＵＶ硬化することができるエポキシ類を構成してもよい。ＵＶにより開始されるウレタンのカチオン硬化は、例えばアライドシグナル社（Ａｌｌｉｅｄ　Ｓｉｇｎａｌ　Ｉｎｃ．）により製造されるようなビニルエーテルおよびポリウレタンオリゴマーを調合物の主成分とすることにより行うことができる。

【００３４】

その他様々の実施形態が可能である。ＰＩＥ材料は、硬化を開始させるのに不可欠であるが、ＬＣ／プレポリマー混合物からは除外されるプレポリマーの構成要素を供給することができる。その不可欠な構成要素はＰＩＥ材料の一部であり、表示領域内の１または複数の所望のスペーサ要素に付着されるので、所望の位置のみからの開始および硬化を確実

に進行させる。上述の不可欠な構成要素は、切断を介したＵＶ光または可視光の照射によって活性化する光開始剤であってもよい。光重合速度は光源の強度を調節することにより制御することができる。相分離工程の拡散速度は、反応が起こる温度を調節することにより制御することができる。多層複合ポリマー／ＬＣ構造を形成するために光重合速度を重合工程中に変更してもよい。相分離速度は、ＬＣおよびプレポリマーの混和性を調節することにより制御することができる。相分離速度は、ＬＣおよびプレポリマーの絶対および相対粘度を調節することにより制御することができる。スペーサ要素は、装置の組立の前に促進剤ラッカーまたは光開始剤で被覆されていてもよく、その後ドライスプレーにより１または複数の基板上に堆積される。スペーサ要素はウェットスプレー法で堆積してもよい。この方法では、堆積物ビヒクルとして使用する溶液が促進剤または光開始剤のいずれかのみで構成されるか、またはこれら化合物のいずれか一方または両方および溶媒を含む。その溶液の濃度は、材料が、スペーサ周辺の表示領域内のプレポリマーを完全に重合させるのに適切な量となるよう調節される。スペーサは促進剤または光開始剤の溶液に混合されていてもよい。次いでこの溶液を液体状で、例えばピペット、シルクスクリーンまたは注射器等の方法によって、基板の巨視的領域に直接供給する。巨視的領域とは外周部でもよく、これによってディスプレイの端部封止を重合中に自動的に行うことができる。スペーサ要素は多孔質構造であってもよい。このようにすれば、促進剤または光開始剤をその多孔性基質に吸収して、所望の集中領域において促進剤または光開始剤の重量パーセントを増加させることができ、またポリマーとスペーサ要素とがより一層相互浸透するため、より良好な接着状態を得ることができる。スペーサ要素は通常はビーズ状または棒状のガラスで構成されていてもよく、表面積を増加させて接着力を高めるためにエッチングされる。シランカップリング剤等の接着促進剤の一層または複数層を、促進剤または光開始剤で被覆する前に、エッチングされたかまたはされていないガラススペーサに塗布してもよい。スペーサ要素は、ディスプレイの活性画面領域内で要求される濃度よりも高い濃度で光開始剤または促進剤と混合されていてもよい。この混合物は印刷法またはピペット法により、画像が表示されていないピクセル内領域または外周部の基板に堆積される。これにより、画像のコントラストや品質に悪影響を与えることなく、補助的な支持体が得られる。開始剤は熱により活性化されるだけでもよいし、熱活性化だけでなく光活性化されていてもよいし、あるいはその他の活性化方法を用いてもよい。ポリマーは、その後の基板への最初の接着と、それに続く硬化を実行するように選択される。２枚の基板が互いに引きつけられ、ディスプレイの耐久性が増大する。先に述べたように、これはポリマーがスペーサ要素周辺に集中して配置される場合において特に効果的である。スペーサ要素は、基板間に積層されたときに基板間の間隔を決定する要素である１または複数の伸展性多孔質膜であってもよい。

【００３５】

本実施形態および他の実施形態において、１または複数の基板は、ガラスまたはその他の剛性材料であってもよい。

別の実施形態において、１または複数の非構造重合開始または強化（ＰＩＥ）要素はスペーサの大きさよりも小さい膜厚を有する（そのため、非構造ＰＩＥ要素は１以上の基板と接触せず、直接には圧縮に対する構造的な支持体とはならない）。また、光開始剤、促進剤またはその他の重合強化材料は、非構造ＰＩＥ（ＮＳＰＩＥ）要素に塗布されていてもよいし、あるいはそれに含有されていてもよい。

【００３６】

本発明のその他の実施形態は以下のクレームの範囲内に包含される。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

【図１】現像光の照射前に光開始剤で被覆された球状スペーサを用いた液晶表示装置の断面図を示す。

【図２】現像光の照射後に光開始剤で被覆された球状スペーサを用いた液晶表示装置の断面図を示す。

【図３】重合および現像光の照射の後に促進剤で被覆された球状スペーサを用いた液晶表示装置の断面図を示す。
【図４】メッシュ状スペーシング膜を用いた液晶表示装置の断面図を示す。
【図５】現像光の照射前に光開始剤および非構造的ポリマー開始または強化（ＰＩＥ）要素で被覆された球状スペーサを用いた液晶表示装置の断面図を示す。
【図６】現像光の照射後に光開始剤および非構造的ポリマー開始または強化（ＰＩＥ）素子で被覆された球状スペーサを用いた液晶表示装置の断面図を示す。