

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：95118942

※申請日期：95.5.29

※IPC 分類：602F/1337

一、發明名稱：(中文/英文)

液晶顯示裝置之製造方法及間隔物粒子分散液

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

積水化學工業股份有限公司

代表人：(中文/英文)

大久保 尚武

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本大阪府大阪市北區西天滿 2-4-4

國 籍：(中文/英文)

日本

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 上田倫久

2. 伊藤和志

3. 脇屋武司

4. 永井康晴

5. 上松靖

國 籍：(中文/英文)

1.-5. 日本

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：

1. 日本、2005.05.27、JP2005-156416
2. 日本、2005.12.06、JP2005-352546
3. 日本、2005.12.06、JP2005-352547

☐ 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】

本發明係關於一種能將間隔物粒子正確配置到既定位置的液晶顯示裝置之製造方法、及可適用於該液晶顯示裝置之製造方法的間隔物粒子分散液，該液晶顯示裝置之製造方法，係具有下述步驟：使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上。

【先前技術】

液晶顯示裝置，係廣泛使用於個人電腦、攜帶型電子機器等。一般而言，以形成有濾色器、黑基質(black matrix)、線狀透明電極、配向膜等之 2 片基板將液晶挾持而構成液晶顯示裝置。在此，控制該 2 片基板之間隔、以維持適當的液晶層厚度者，係間隔物粒子。

液晶顯示裝置之製造方法中配置間隔物粒子的方法，有使用異丙醇等溶劑進行散布之濕式散布法、不使用溶劑而利用空氣壓力以散布間隔物粒子的乾式散布方法等。然而，該等製造方法中間隔物粒子係隨機配置，故會有於像素電極上、即液晶顯示裝置之顯示部（像素區域）亦配置有間隔物粒子的問題。

一般而言，以合成樹脂或玻璃等形成間隔物粒子，若間隔物粒子配置於像素電極上，則因去極化作用使部分間隔物粒子成為漏光的原因。又，若於間隔物粒子表面之液晶的配向混亂，則會引起透光、使對比及色調降低，產生

顯示品質惡化之問題。再者，TFT 液晶顯示裝置中，若於基板之 TFT 元件上配置間隔物粒子，則當對基板施加壓力時可能會使元件損壞。

為解決該間隔物粒子之隨機散布所帶來的問題點，進行將間隔物粒子配置於遮光區域（非像素區域）下的各種嘗試。

將間隔物粒子僅配置於既定位置的方法，例如，專利文獻 1 揭示有一種方法，其使具有開口部之光罩配置於欲配置的位置後，透過光罩將間隔物粒子散布。專利文獻 2 揭示有一種方法，其使間隔物粒子靜電吸附於感光體後，將間隔物粒子轉印至透明基板。專利文獻 3 揭示有一種液晶顯示裝置之製造方法，其將電壓施加於基板上的像素電極，將靜電之間隔物粒子散布，藉由靜電排斥力使間隔物粒子配置於既定位置。

然而，專利文獻 1 或專利文獻 2 所揭示之方法中，由於光罩或感光體直接接觸於基板上，故基板上的配向膜可能會受到損傷，而有液晶顯示之畫質降低的問題。又，專利文獻 3 所揭示之方法中，由於需要配合所配置圖案的電極，故會有無法將間隔物粒子配置於任意位置的問題。

相對於此，專利文獻 4 揭示一種方法，其使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上。依據該方法，光罩等不用接觸基板即可將間隔物粒子配置於任意位置。

然而，近年來極細間距化之液晶顯示裝置中，黑基質等用以配置間隔物粒子的位置極小，甚至較從噴墨裝置噴出之間隔物粒子分散液的液滴徑更小，故專利文獻 4 所揭示之方法，亦不易正確地配置間隔物粒子。又，從間隔物粒子分散液的液滴附著到乾燥之間，因振動等外壓而使間隔物粒子移動，而有無法配置在既定位置之問題。

專利文獻 5、6 揭示一種方法，其藉由於間隔物粒子分散液中配合黏著劑，使間隔物粒子對基板之固定力上升。然而，實際上會有無法防止因間隔物粒子移動所造成之配置不良，或黏著劑進入間隔物粒子與基板之間使單元間隙不均一的問題。再者，亦會有間隔物粒子分散液之溶劑或黏著劑等侵入基板上之配向膜的問題。

專利文獻 1：日本特開平 4-198919 號公報

專利文獻 2：日本特開平 6-258647 號公報

專利文獻 3：日本特開平 10-339878 號公報

專利文獻 4：日本特開昭 57-58124 號公報

專利文獻 5：日本特開平 9-105946 號公報

專利文獻 6：日本特開 2001-83524 號公報

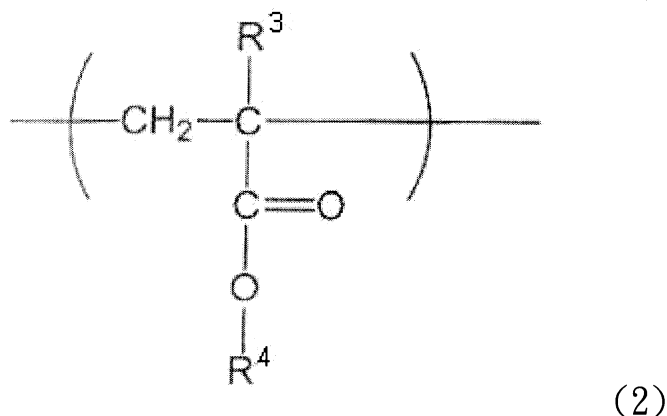
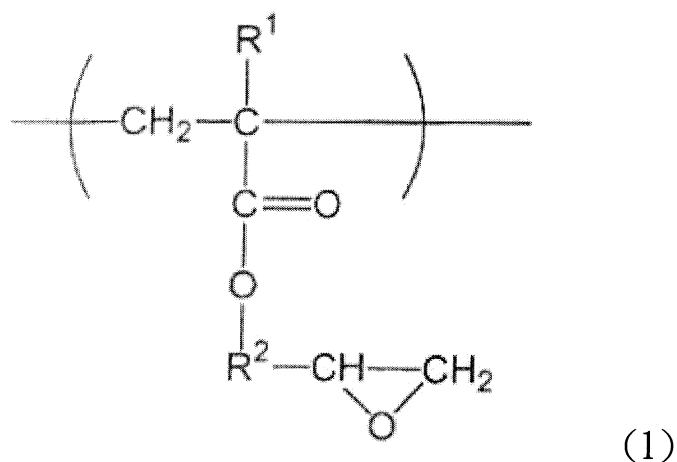
【發明內容】

本發明之液晶顯示裝置之製造方法，係具有下述步驟：使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上，該間隔物粒子分散液，係由間隔物粒子、黏著成分、及溶劑所構成，該乾燥後之間隔物粒子，係配置於較附著

於該基板上之間隔物粒子分散液的液滴徑更窄的範圍內。

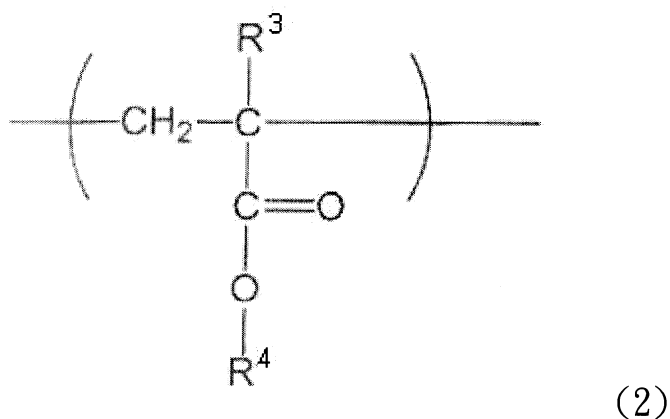
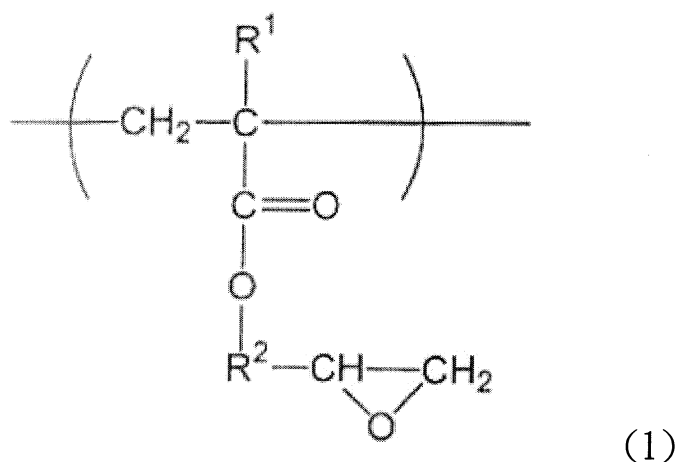
又，本發明之間隔物粒子分散液，係由間隔物粒子、黏著成分、及溶劑所構成，且係使用於本發明之液晶顯示裝置之製造方法。

又，本發明之間隔物粒子分散液，其含有間隔物粒子、黏著成分、及溶劑，該黏著成分，係共聚物(A)與選自多價羧酸酐、多價羧酸、芳香族多價酚及芳香族多價胺所構成群中之至少1種多價化合物(B)的混合物；該共聚物(A)，係具有下述通式(1)所表示之構成單位、與下述通式(2)所表示之構成單位，且該通式(1)所表示之構成單位的含量為5~90莫耳%、通式(2)所表示之構成單位的含量為10~95莫耳%；



(式中， R^1 、 R^3 ，分別表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~8 之烷基， R^4 表示碳數 1~12 之烷基、碳數 5~12 之環烷基、或芳香族基；又，該環烷基及芳香族基可具有取代基。)

又，本發明之間隔物粒子分散液，其含有間隔物粒子、黏著成分、及溶劑，該黏著成分，係具有下述通式(1)所表示之構成單位及下述通式(2)所表示之構成單位、與來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位之共聚物；於該共聚物中，該通式(1)所表示之構成單位的含量為 1~70 莫耳%、該通式(2)所表示之構成單位的含量為 10~98 莫耳%、該來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位的含量為 1~70 莫耳%；



(式中， R^1 、 R^3 ，分別表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~8 之烷基， R^4 表示碳數 1~12 之烷基、碳數 5~12 之環烷基、或芳香族基；又，該環烷基及芳香族基可具有取代基。)

以下詳細說明本發明。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上。

上述間隔物粒子分散液，係由間隔物粒子、黏著成分、及溶劑所構成。此外，使用於上述本發明之液晶顯示裝置之製造方法之間隔物粒子分散液亦為本發明之一。

該間隔物粒子並無特別限定，可為二氧化矽粒子等無機系粒子、亦可為有機高分子等所構成之有機系粒子。其中，以有機系粒子較佳，其原因在於：具有不會損傷形成於液晶顯示裝置基板上之配向膜的適當硬度、容易追隨因熱膨脹或熱收縮所導致之厚度變化、且單元內部之間隔物粒子的移動較少。

該有機系粒子並無特別限定，但由於可將強度等調整於適當範圍，故以單官能單體與多官能單體之共聚物較佳。

該單官能單體並無特別限定，可舉出例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物；氯化乙烯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯類；丙烯腈等不飽和腈類；(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)丙烯酸硬脂醯酯、(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸三氯乙酯、(甲基)丙烯酸五氯丙酯、(甲基)丙烯酸環己酯等(甲基)丙烯酸酯衍生物等。該等單官能單體，可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

該多官能單體可舉出例如：二乙烯苯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸四羥甲基甲烷酯、四(甲基)丙烯酸四羥甲基丙烷酯、苯二甲酸二烯丙酯及其異構物、異氰酸三烯丙酯及其衍生物、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯及其衍生物、三(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸新戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二新戊四醇酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲二醇二(甲基)丙烯酸酯、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-雙[4-(甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基]丙烷二(甲基)丙烯酸酯等 2,2-雙[4-(甲基丙烯醯氧基聚乙氧基)苯基]丙烷二(甲基)丙烯酸酯、2,2-加氫雙[4-(丙烯醯氧基聚乙氧基)苯基]丙烷二(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙[4-(丙烯醯氧基乙氧基聚丙氧基)苯基]丙烷二(甲基)丙烯酸酯等。該等多官能單體，可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

又，上述單官能單體及多官能單體亦可具有親水性基。該親水性基並無特別限定，可舉出例如：羥基、羧基、璜

鹽基、磷鹽基、胺基、鹽胺基、醚基、硫醇基、硫醚基等。

具有上述親水性基之單體並無特別限定，可舉出例如：
具有(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 1,4-羥基丁酯、(聚)己內酯改質(甲基)丙烯酸羥基乙酯、烯丙醇、甘油單烯丙醚等具羥基之單體；(甲基)丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、丁烯酸等丙烯酸、及該等之 α -或 β -烷基衍生物；反丁烯二酸、馬來酸、檸康酸、伊康酸等不飽和二羧酸；該等不飽和二羧酸之單 2-(甲基)丙烯酸鹽氧基乙酯衍生物等具羧基之單體；三級丁基丙烯鹽胺羧酸、苯乙烯羧酸、2-丙烯鹽胺-2-甲基丙烷羧酸等具羧基之單體；磷酸乙烯酯、2-(甲基)丙烯酸鹽氧基乙基磷酸酯等具磷鹽基之單體；甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、或甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯等具丙烯鹽基之胺類等具胺基之化合物；(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯等具羥基與醚基之單體；(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯之末端烷基醚、(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯之末端烷基醚、四氫糠(甲基)丙烯酸酯等具醚基之單體；(甲基)丙烯鹽胺、羥甲基(甲基)丙烯鹽胺、乙烯吡咯烷酮等具鹽胺基之單體等。

上述有機系粒子之製造方法並無特別限定，可舉出例如：懸浮聚合法、種子聚合法、分散聚合法等各種聚合法。

該懸浮聚合法，由於所得粒子的粒徑分布較廣而能得到較多分散粒子，故利用為間隔物粒子之情形，適用於進行分級操作，以得到具有期望之粒徑及粒徑分布之多品種粒子時。再者，種子聚合、分散聚合，由於不須經分級步

驟即能製得單分散粒子，故適用於大量製造既定粒徑之粒子時。

上述懸浮聚合法、種子聚合法、分散聚合法等所使用之聚合起始劑並無特別限定，可舉出例如：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、鄰氯過氧化苯甲醯、鄰甲氧基過氧化苯甲醯、3,5,5-三甲基過氧化己醯、三級丁過氧-2-己酸乙酯、二三級丁過氧化物等有機過氧化物、偶氮雙異丁腈、偶氮雙環己羧腈、偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物等。

上述間隔物粒子可設置表面處理層以提昇對間隔物粒子分散液之分散性、提昇與黏著成分之親和性、或對間隔物粒子本身賦予黏著性。例如，可將熱塑性樹脂層物理附著及/或化學結合於間隔物粒子表面。該表面處理層可為將間隔物粒子均勻被覆者、亦可為被覆一部分者。

於該間隔物粒子設置表面處理層之方法，可舉出例如：日本特開平 1-247154 號公報所揭示之使樹脂析出於間隔物粒子表面以修飾之方法、日本特開平 9-113915 號公報與日本特開平 7-300587 號公報所揭示之使會與間隔物粒子表面之官能基反應的化合物作用以修飾之方法、日本特開平 11-223821 號公報、日本特願 2002-102848 號所揭示之於間隔物粒子表面進行接枝聚合以進行表面修飾之方法等。

其中，由於液晶顯示裝置之單元中表面處理層剝離而溶出至液晶等之問題少，故以於間隔物粒子表面形成化學

結合之表面層的方法為佳，例如，以日本特開平 9-113915 號公報所揭示之進行接枝聚合的方法為佳。進行接枝聚合的方法，係使氧化劑與具有還原性基之粒子於間隔物粒子表面反應，使間隔物粒子表面產生自由基而於表面接枝聚合。若產生接枝聚合，則可提高間隔物粒子表面層之密度，形成充分厚度之表面層。因此，接枝聚合後之間隔物粒子，於後述之間隔物粒子分散液中之分散性優異。再者，當間隔物粒子分散液噴出至基板時，間隔物粒子與基板之固定性優異。該方法中之靜電處理，較佳為，當進行接枝聚合時，組合具有親水性官能基之單體做為單體使用。又，只要適當選擇使用的單體，則亦可具有液晶顯示體之液晶配向不會混亂之效果。

該間隔物粒子，亦可施有可靜電處理。若間隔物粒子可產生靜電，則可得到提高間隔物粒子分散液之間隔物粒子的分散性及分散穩定性、或散布時因電泳效果而使間隔物粒子容易集中於配線部（段差部）附近等之效果。

本說明書中之可靜電處理，係指使間隔物粒子於間隔物粒子分散液中亦可具有某些電位之處理，能以 Z 電位測定器等既定方法測定該電位（電荷）。

對該間隔物粒子施加可靜電處理的方法並無特別限定，可舉出例如：使間隔物粒子中含有電荷控制劑之方法；對間隔物粒子進行可產生靜電之表面處理的方法；間隔物粒子為有機系粒子所構成之情形，以含有容易產生靜電之單體之單體作為原料製造間隔物粒子的方法等。

該使間隔物粒子中含有電荷控制劑之方法，可舉出例如：當聚合間隔物粒子時，使電荷控制劑共存進行聚合以使間隔物粒子中含有電荷控制劑之方法；當聚合間隔物粒子時，使電荷控制劑（具有可與構成間隔物粒子之單體聚合之官能基）與構成間隔物粒子之單體聚合以使間隔物粒子中含有電荷控制劑之方法；當進行間隔物粒子之表面修飾時，使電荷控制劑（具有可與表面修飾所使用之單體聚合之官能基）產生聚合以使表面修飾層含有電荷控制劑之方法；使靜電粒子（具有可與表面修飾層或間隔物粒子之表面官能基反應之官能基）進行反應以使表面含有電荷控制劑之方法等。

該電荷控制劑並無特別限定，可舉出例如：尿素衍生物、含金屬水楊酸系化合物、4級銨鹽、芳杯(calixarene)、矽化合物、苯乙烯－丙烯酸共聚物、苯乙烯－甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯－丙烯酸－羧酸共聚物、非金屬羧酸系化合物、苯胺黑及脂肪酸金屬鹽等之改質物、三丁基苄銨-1-羥基-4-涼磺酸鹽、四丁基四氟硼酸銨等4級銨鹽、及該等之相似物之鎂鹽等鎂鹽及該等之色澱顏料、三苯甲烷染料及該等之色澱顏料（色澱化劑，可舉出例如：磷鎢酸、磷鉬酸、磷鎢鉬酸、單寧酸、月桂酸、五倍子酸、鐵氰化物、亞鐵氰化物等）、高級脂肪酸之金屬鹽、二丁基氧化錫、二辛基氧化錫、二環己基氧化錫等二烴基氧化錫、二丁基硼酸錫、二辛基硼酸錫、二環己基硼酸錫等二烴基硼酸錫類等。該等電荷控制劑可單獨使用、亦可組合2種以

上使用。

該含有電荷控制劑之間隔物粒子的極性，可藉由從上述耐電控制劑中適當選擇適宜的電荷控制劑來加以設定。即，可使間隔物粒子對周圍環境產生正靜電、或負靜電。

上述以含有容易產生靜電之單體之單體做為原料以製造間隔物粒子的方法中，該容易產生靜電之單體，可舉出例如：上述單體中具有親水性官能基之單體。

該間隔物粒子，為了提昇顯示元件的對比亦可著色。著色之間隔物粒子，可舉出例如：藉由碳黑、分散染料、酸性染料、鹼性染料、金屬氧化物等處理之粒子、或於粒子表面形成有機物膜並以高溫分解或碳化而著色之粒子等。又，形成粒子之材質本身具有顏色之情形可不著色直接使用。

該間隔物粒子之粒徑，可依液晶顯示元件的種類加以適當選擇，較佳下限為 $1\mu\text{m}$ 、較佳上限為 $20\mu\text{m}$ 。若未滿 $1\mu\text{m}$ ，則相對向之基板彼此接觸而無法充分具有液晶顯示元件之間隔物粒子的功能，若超過 $20\mu\text{m}$ ，則容易從用以配置間隔物粒子之基板上的遮光區域等露出，且，相對向之基板間距離變大而無法充分因應近年液晶顯示元件之小型化等要求。

該間隔物粒子，當粒子的直徑位移 10% 時之壓縮彈性模數（10%K 值）之較佳下限為 2000MPa 、較佳上限為 15000MPa 。若未滿 2000MPa ，則由於組裝液晶顯示元件時之加壓，間隔物粒子會變形而無法得到適當的間隙，若超

過 15000MPa，則裝入液晶顯示元件時，可能會損傷基板上之配向膜而產生顯示異常。

又，上述 10%K 值，例如，可使用微小壓縮試驗器（PCT-200，島津製作所公司製）於金鋼石製之直徑 50 μ m 之圓柱的平滑端面上，由用以使粒子變形 10%的荷重求得。

該間隔物粒子，以單粒子狀分散於間隔物粒子分散液中為佳。若分散液中存在凝集物，則不僅噴出精度降低，嚴重時可能會引起噴墨裝置之噴嘴的阻塞。

上述黏著成分，於附著於基板上的間隔物粒子分散液之乾燥過程中發揮其黏著力，而具有使間隔物粒子更強固地固定於基板上之功能。該黏著成分，可溶解、或分散於分散液中。該黏著成分分散之情形，其分散徑，以間隔物粒子之粒徑的 10%以下為佳。

該黏著成分，較佳為，不影響間隔物粒子之間隙保持能力之非常柔軟者、即，（硬化後之）彈性模數較間隔物粒子低者。

該黏著劑，可舉出例如：玻璃轉移點為 150℃ 以下之熱塑性樹脂；因溶劑之蒸散而固化之樹脂；熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、光熱硬化性樹脂等硬化性樹脂等。

該玻璃轉移點為 150℃ 以下之熱塑性樹脂，因熱壓接基板時產生之熱而熔融或軟化而發揮黏著力，可使間隔物粒子強固地固定於基板上。

該玻璃轉移點為 150℃ 以下之熱塑性樹脂，較佳為不會溶解於配向膜溶劑中者、或不會溶解配向膜者。若使用

會溶解於配向膜溶劑中、或會溶解配向膜之熱塑性樹脂之情形，會成為液晶污染的原因。

該玻璃轉移點為 150°C 以下且不會溶解於配向膜溶劑中、或不會溶解配向膜之熱塑性樹脂並無特別限定，可舉出例如：聚(甲基)丙烯酸樹脂、聚氨基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、纖維素樹脂；聚丁二烯、聚丁烯等聚烯烴樹脂；聚氯化乙烯、聚乙酸乙烯、聚苯乙烯等聚乙烯樹脂；聚丙烯酸樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚乙縮醛樹脂等。又，亦可使用調整苯乙烯—丁二烯—苯乙烯樹脂等共聚物中之單體成分以使玻璃轉移點成為 150°C 以下者。

上述藉由間隔物粒子分散液之溶劑揮發而硬化之樹脂，配合於間隔物粒子分散液時為未硬化之狀態，將間隔物粒子分散液噴出至基板上後，藉由溶劑揮發而硬化，可將間隔物粒子強固地固定於基板上。

溶劑為水系之情形，上述樹脂可舉出例如：利用嵌段異氰酸酯之丙烯酸黏著劑等。

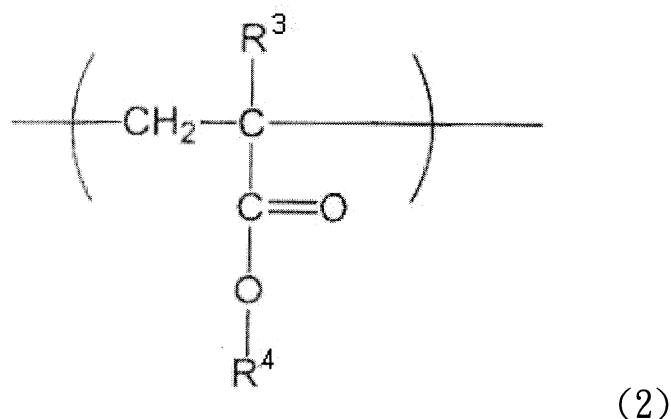
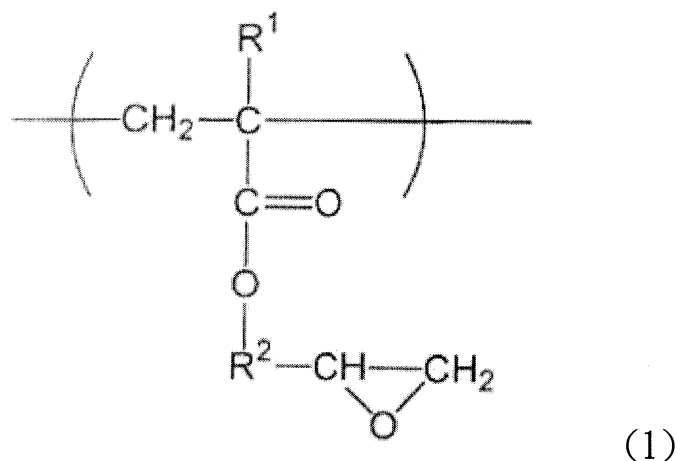
上述熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、光熱硬化性樹脂等硬化性樹脂，配合於間隔物粒子分散液時為未硬化之狀態，將間隔物粒子分散液噴出至基板上後，藉由加熱及/或光照射而硬化，可將間隔物粒子強固地固定於基板上。

該熱硬化性樹脂並無特別限定，可舉出例如：酚樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、環氧樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂等。又，亦可使用藉由加熱而開始反應之烷氧基

甲基丙烯醯胺等；事先與交聯劑混合，而具有可藉加熱引起交聯反應（氨基甲酸酯反應、環氧交聯反應等）之反應性官能基之樹脂；藉由加熱而反應成為交聯性高分子之單體混合物（例如，於側鏈具有環氧基之寡聚物、與起始劑之混合物）等。

該光硬化性樹脂並無特別限定，可舉出例如：因光而開始反應之起始劑、與各種單體之混合物（例如，光自由基起始劑、與丙烯酸單體－結合劑混合物；光氧產生起始劑與環氧寡聚物混合物等）；具有可藉由光而交聯之反應基的高分子（矽酸系化合物）；疊氮化合物等。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，較佳為，該黏著成分，係共聚物(A)與選自多價羧酸酐、多價羧酸、芳香族多價酚及芳香族多價胺所構成群中之至少 1 種多價化合物(B)的混合物；該共聚物(A)，係具有下述通式(1)所表示之構成單位、與下述通式(2)所表示之構成單位，且該通式(1)所表示之構成單位的含量為 5~90 莫耳%、通式(2)所表示之構成單位的含量為 10~95 莫耳%；又，以下，該共聚物(A)與多價化合物(B)的混合物之黏著成分亦稱為「由混合物構成之黏著成分」。



(式中， R^1 、 R^3 ，分別表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~8 之烷基， R^4 表示碳數 1~12 之烷基、碳數 5~12 之環烷基、或芳香族基；又，該環烷基及芳香族基可具有取代基。)

若該黏著成分為上述混合物所構成之黏著成分，則上述間隔物粒子分散液，不會因一般之酸—環氧共聚物中可見之交聯反應的進行而引起凝膠化，而可提昇該混合物所構成之黏著成分之環氧基含有率。又，由於含有該混合物所構成之黏著成分之間隔物粒子分散液可實現高濃度與低黏度，故可藉由噴墨裝置進行間隔物粒子的散布，且，與間隔物粒子一同散布於基板上之該混合物所構成之黏著成分，具有較高之將間隔物粒子固定於基板上的能力，再者，

由於硬化後可得到較高交聯密度，故可形成各種耐性優異之間隙保持材。又，亦可提昇耐熱性。即，藉由含有該混合物所構成之黏著成分作為黏著成分，使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子正確且強固地配置於基板上的既定位置。

又，含有間隔物粒子、該混合物所構成之黏著成分、及溶劑之間隔物粒子分散液亦為本發明之一。

該混合物所構成之黏著成分所含之共聚物(A)，具有上述通式(1)所表示之構成單位(以下，亦稱為構成單位(a1))、與通式(2)所表示之構成單位(以下，亦稱為構成單位(a2))。

作為該構成單位(a1)的單體，可舉出例如：具有環氧基之自由基聚合性化合物。

該具有環氧基之自由基聚合性化合物並無特別限制，可舉出例如：丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸縮水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸縮水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸-3,4-環氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-環氧丁酯、丙烯酸-6,7-環氧庚酯、甲基丙烯酸-6,7-環氧庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-環氧庚酯等。其中，較佳為使用丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯。該等可單獨使用、亦可併用2種以上。

上述共聚物(A)中，該構成單位(a1)之含量下限為5莫耳%、上限為90莫耳%。若未滿5莫耳%，則該混合物所構

成之黏著成分的耐熱性及耐藥品性會降低，若超過 90 莫耳%，則含有該混合物所構成之黏著成分之間隔物粒子分散液會凝膠化。較佳下限為 10 莫耳%、較佳上限為 70 莫耳%。

作為該構成單位(a2)的單體，可舉出例如：單烯烴系不飽和化合物。

該單烯烴系不飽和化合物並無特別限定，可舉出例如：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸二級丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯等甲基丙烯酸烷酯；丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丙酯等丙烯酸烷酯；甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸 2-甲基環己酯、甲基丙烯酸二環戊氧乙酯、甲基丙烯酸異降冰片酯等甲基丙烯酸環狀烷酯；丙烯酸環己酯、丙烯酸 2-甲基環己酯、丙烯酸二環戊酯、丙烯酸二環戊氧乙酯、丙烯酸異降冰片酯等丙烯酸環狀烷酯；甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等甲基丙烯酸芳酯；丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯等丙烯酸芳酯；馬來酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯、伊康酸二乙酯等二羧酸二酯；甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯等羥基烷酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 m -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙烯甲苯、對甲氧基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯化乙烯、聚偏氯乙烯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙酸乙烯等。其中，較佳為使用甲基丙烯酸烷酯、丙烯酸烷酯、苯乙烯、甲基丙烯酸二環戊酯、對甲氧基苯乙烯。該等可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

上述共聚物(A)中，該構成單位(a2)之含量下限為 10 莫耳%、上限為 95 莫耳%。若未滿 10 莫耳%，則含有該混合物所構成之黏著成分之間隔物粒子分散液會凝膠化，若超過 95 莫耳%，則該混合物所構成之黏著成分的耐熱性及耐藥品性會降低。較佳下限為 30 莫耳%、較佳上限為 00 莫耳%。

在此，當僅由該構成單位(a1)之單體、該構成單位(a2)之單體製造共聚物時，環氧基會與羧酸基反應、交聯使聚合系凝膠化。

然而，含有該混合物所構成之黏著成分之間隔物粒子分散液，由於含有該多價化合物(B)作為該混合物所構成之黏著成分，故不會因一般之酸—環氧共聚物中可見之交聯反應的進行而引起凝膠化，可提昇該混合物所構成之黏著成分之環氧基含有率。又，由於含有該混合物所構成之黏著成分之間隔物粒子分散液可實現高濃度與低黏度，故可藉由噴墨裝置進行間隔物粒子的散布，且，與間隔物粒子一同散布於基板上之該混合物所構成之黏著成分，具有較高之將間隔物粒子固定於基板上的能力，再者，由於硬化後可得到較高交聯密度，故可形成各種耐性優異之間隙保持材。又，亦可提昇耐熱性。

製造該具有構成單位(a1)與構成單位(a2)之共聚物(A)的方法並無特別限定，可舉出例如：將上述構成單位(a1)之單體、與構成單位(a2)之單體，以上述配合比於公知之溶劑中進行聚合之公知方法。

該多價化合物(B)具有該共聚物(A)之硬化劑的功能，該多價化合物(B)係選自多價羧酸酐、多價羧酸、芳香族多價酚及芳香族多價胺所構成群中之至少1種。

該多價羧酸酐，可舉出例如：伊康酸酐、琥珀酸酐、檸康酸酐、十二碳烯琥珀酸酐、三苯胺甲酸酐、馬來酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、降冰片烯二羧酸酐等脂肪族二羧酸酐；1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐等脂環族多價羧酸二酐；苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、二苯基酮四羧酸酐等芳香族多價羧酸酐；乙二醇雙偏苯二甲酸酐酯、甘油三偏苯二甲酸酐酯等含酯基之酸酐。其中，由耐熱性的觀點考量，以芳香族多價羧酸酐為佳。

又，亦可使用市售之無色酸酐所構成之環氧樹脂硬化劑。市售之無色酸酐所構成之環氧樹脂硬化劑，可舉出例如：ADEKA 硬化劑 EH-700(旭電化工業公司製)、RIKASIDHH、RIKASIDMH-700(新日本理化公司製)、EPICURE126、EPICUREYH-306、EPICURED X-126(油化殼環氧公司製)、EPICLONB-4400(大日本油墨化學工業公司製)。

該多價羧酸，可舉出例如：琥珀酸、戊二酸、己二酸、丁烷四羧酸、馬來酸、伊康酸等脂肪族多價羧酸；六氫苯二甲酸、1,2-環己烷羧酸、1,2,4-環己烷三羧酸、環戊烷四羧酸等脂環族多價羧酸；苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸、1,2,5,8-萘四羧酸等芳香族多價羧酸等。其中，由反應性、耐熱性等觀點考量，

以芳香族多價羧酸為佳。

該等硬化劑可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

該混合物所構成之黏著成分中，該共聚物(A)與多價化合物(B)之配合比並無特別限定，但對該共聚物(A)100 重量份，該多價化合物(B)之較佳下限為 1 重量份、較佳上限為 100 重量份。若未滿 1 重量份，則硬化物的耐熱性及耐藥品性會降低，若超過 100 重量份，則會殘留多量的未反應硬化劑，使硬化物的耐熱性及對液晶之非污染性降低。更佳下限為 3 重量份、更佳上限為 50 重量份。

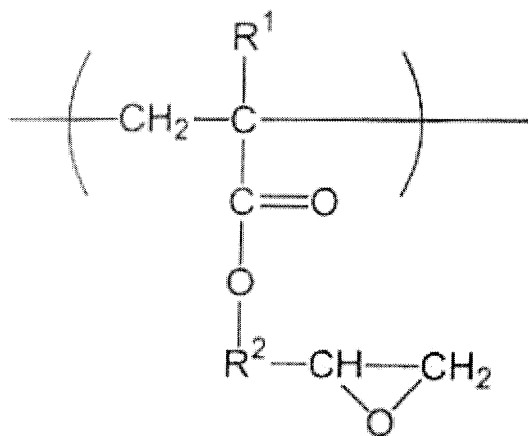
含有該混合物所構成之黏著成分之間隔物粒子分散液中，該混合物所構成之黏著成分亦可含有該共聚物(A)及多價化合物(B)以外的成分，例如，亦可視需要配合硬化促進劑、黏著輔助劑等配合劑。

一般而言，該硬化促進劑係用以促進該共聚物(A)之環氧基與多價化合物(B)的反應、而提高交聯密度，例如，較佳為，具有含 2 級氮原子或 3 級氮原子之雜環構造的化合物，可舉出例如：吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、噻啶、吡啶、吡達、苯并咪唑、三聚異氰酸等。具體而言，可舉出例如：2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基-1-(2'-氰乙基)咪唑、2-乙基-4-甲基-1-[2'-(3'',5''-二胺基三嗪基)乙基]咪唑、苯并咪唑等咪唑衍生物，其中，較佳為使用 2-乙基-4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑。

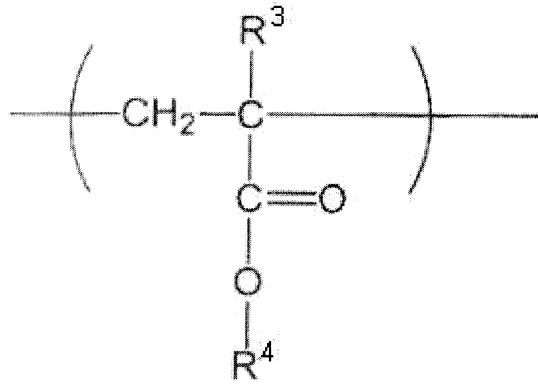
該等硬化促進劑可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

含有上述硬化促進劑之情形，其配合量並無特別限定，但對該共聚物(A)100 重量份，較佳下限為 0.01 重量份、較佳上限為 2 重量份。若未滿 0.01 重量份，則幾乎無法得到配合硬化促進劑的效果，若超過 2 重量份，則會殘留未反應的硬化促進劑，使硬化物的耐熱性及對液晶之非污染性降低。

又，本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，較佳為，該黏著成分，係具有下述通式(1)所表示之構成單位及下述通式(2)所表示之構成單位、與來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位之共聚物；於該共聚物中，該通式(1)所表示之構成單位的含量為 1~70 莫耳%、該通式(2)所表示之構成單位的含量為 10~98 莫耳%、該來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位的含量為 1~70 莫耳%；又，以下，具有下述通式(1)所表示之構成單位及下述通式(2)所表示之構成單位、與來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位之共聚物之黏著成分亦稱為「由共聚物構成之黏著成分」。



(1)



(2)

(式中， R^1 、 R^3 ，分別表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~8 之烷基， R^4 表示碳數 1~12 之烷基、碳數 5~12 之環烷基、或芳香族基；又，該環烷基及芳香族基可具有取代基。)

若該黏著成分為該共聚物所構成之黏著成分，則該間隔物粒子分散液中，由於該共聚物所構成之黏著成分具有來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位，故該共聚物所構成之黏著成分所含之環氧基會與羧酸基反應而使聚合系不易凝膠化、且成為保存穩定性亦優異者。再者，由於僅藉由加熱即可容易使該共聚物所構成之黏著成分硬化，故不需要使用特定之硬化劑，可製得對基板上之配向膜及液晶的污染物質極少之液晶顯示裝置的間隙保持材。即，藉由含有該共聚物所構成之黏著成分作為黏著成分，可使用噴墨裝置將間隔物粒子正確且強固地配置於基板上的既定位置。且，當使用於液晶顯示裝置之製造時，對配向膜及液晶之污染性低。

又，含有間隔物粒子、該共聚物所構成之黏著成分、及溶劑之間隔物粒子分散液亦為本發明之一。

該共聚物所構成之黏著成分，係具有上述通式(1)所表示之構成單位（以下，亦稱為構成單位(a)）及上述通式(2)所表示之構成單位（以下，亦稱為構成單位(b)）、與來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位（以下，亦稱為構成單位(c)）之共聚物。

作為該構成單位(a)之單體並無特別限定，可舉出例如：與上述混合物所構成之黏著成分中之構成單位(a1)具有同樣的環氧基之自由基聚合性化合物。

該聚合物中，該構成單位(a)之含量下限為 1 莫耳%、上限為 70 莫耳%。若未滿 1 莫耳%，則該共聚物所構成之黏著成分的耐熱性及耐藥品性會降低，若超過 70 莫耳%，則含有該共聚物所構成之黏著成分的間隔物粒子分散液會凝膠化。較佳下限為 5 莫耳%、較佳上限為 40 莫耳%。更佳上限為 20 莫耳%。

作為該構成單位(b)之單體並無特別限定，可舉出例如：與上述混合物所構成之黏著成分之構成單位(a2)同樣之單烯烴系不飽和化合物。

該共聚物中，該構成單位(b)之含量下限為 10 莫耳%、上限為 98 莫耳%。若未滿 10 莫耳%，則含有該共聚物所構成之黏著成分的間隔物粒子分散液會凝膠化，若超過 98 莫耳%，則該共聚物所構成之黏著成分的耐熱性及耐藥品性會降低。較佳下限為 20 莫耳%、較佳上限為 90 莫耳%。

作為該構成單位(c)之單體並無特別限定，可舉出例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等單羧酸、或馬來酸、

反丁烯二酸、檸檬酸、甲基反丁烯二酸、伊康酸等二羧酸、及該等之酸酐等。其中，較佳為使用丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸酐。該等可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

該共聚物中，該構成單位(c)之含量下限為 1 莫耳%、上限為 70 莫耳%。若未滿 1 莫耳%，則該共聚物所構成之黏著成分的耐熱性及耐藥品性會降低，若超過 70 莫耳%，則含有該共聚物所構成之黏著成分的間隔物粒子分散液會凝膠化。較佳下限為 5 莫耳%、較佳上限為 40 莫耳%。更佳上限為 20 莫耳%。

在此，當僅由該構成單位(a)之單體、與該構成單位(b)之單體製造共聚物時，環氧基會與羧酸基反應、交聯使聚合系凝膠化。

然而，該共聚物所構成之黏著成分中，該構成單位(c)之單體會與該構成單位(a)之單體及該構成單位(b)之單體於上述範圍進行聚合，故環氧基與羧基反應使聚合系不易凝膠化、且亦成為保存穩定性優異者。

又，含有該共聚物所構成之黏著成分的間隔物粒子分散液，由於僅藉由加熱即可容易使該共聚物所構成之黏著成分硬化，故不需要使用特定之硬化劑，可製得對基板上之配向膜及液晶的污染物質極少之液晶顯示裝置的間隙保持材。

上述溶劑可使用由噴墨裝置之噴頭噴出之溫度下為液體狀之各種溶劑，可為水溶性或親水性之溶劑、亦可為有機溶劑。

該溶劑並無特別限定，可舉出例如：水以外之乙醇、正丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-己醇、1-甲氧基-2-丙醇、糠醇、四氫糠醇等單醇類、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等乙二醇之聚合物；丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇等丙二醇之聚合物；乙二醇類之單甲醚、單乙醚、單異丙醚、單丙醚、單丁醚等低級單烷基醚類；二甲醚、二乙醚、二異丙醚、二丙醚等低級二烷基醚類；單乙酸酯、二乙酸酯等烷基酯類、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-己烷-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、新戊二醇等二醇類、二醇類之醚衍生物、二醇類之乙酸酯衍生物、甘油、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、1,2,5-戊三醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊四醇等多元醇類及其醚衍生物或酯衍生物（甘油為單乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯、三乙酸甘油酯等）、乙酸酯衍生物、二甲基亞砜、硫二乙二醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯-2-吡咯烷酮、 γ -丁內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉、環丁砜（Sulfolane）、甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、 α -萸品醇、碳酸乙酯、碳酸丙酯、雙- β -羥乙磺、雙- β -羥乙脲、N,N-二乙基乙醇胺、松香醇、二丙酮醇、尿素、酯化物、乙二醇二乙酸酯等烷基酯類、二乙二醇單乙基醚乙酸酯等醚酯類、苯二甲酸二乙酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、乳酸甲酯等酯化物等。

該間隔物粒子分散液，於不妨礙本發明目的之範圍內，亦可含有各種界面活性劑、黏性調整劑等，以改良間隔物粒子之分散、控制表面張力及黏度等物理特性以改良噴出精度、或改良間隔物粒子之移動性。

該間隔物粒子分散液中，間隔物粒子濃度之較佳下限為 0.01 重量%、較佳上限為 5 重量%。若未滿 0.01 重量%，則噴出之液滴中未含間隔物粒子的可能性變高，若超過 5 重量%，則可能會阻塞噴墨裝置的噴嘴、或附著於基板的液滴中所含之間隔物粒子數過多而於乾燥過程中不易引起間隔物粒子的移動（集中）。更佳下限為 0.1 重量%、更佳上限為 2 重量%。

該間隔物粒子分散液，較佳為，除去間隔物粒子（以及分散之該黏著成分）之不揮發成分的含量少，具體而言，粒徑小於 1 μ m 之不揮發成分的含有比例未滿間隔物粒子分散液整體之 0.001 重量%。若超過 0.001 重量%，則會使液晶及配向膜受到污染，使液晶顯式裝置之對比等顯示品質變差。

該不揮發成分中，包含例如：大氣中之碎屑、用以分散間隔物粒子之溶劑中所含之雜質、間隔物粒子粉碎物、金屬離子等離子性化合物等，亦含有間隔物粒子分散液中不具保形性之固體成分或非球形之微粒子。

減少該間隔物粒子分散液中之不揮發成分的方法，可舉出例如：首先以濾徑較間隔物粒子粒徑大之過濾器過濾間隔物粒子分散液，除去大碎屑後，將間隔物粒子分散液

離心使其沉澱，接著，除去上澄液，再對所過濾取得之間隔物粒子加入以濾徑 $1\mu\text{m}$ 之過濾器過濾之溶劑使間隔物粒子分散的方法；以濾徑較間隔物粒子粒徑小之過濾器過濾取得間隔物粒子，並將過濾取得之間隔物粒子分散於以濾徑 $1\mu\text{m}$ 之過濾器過濾之溶劑中的方法；使用層狀矽酸鹽等離子吸附性固體之方法等。該等方法亦可反覆進行。

該間隔物粒子分散液，較佳為，間隔物粒子之比重與除去間隔物粒子之液狀部分比重之差為 0.2 以下。若超過 0.2，則於間隔物粒子分散液保存中間隔物粒子會沉降或浮游，而使噴出之間隔物粒子分散液中之間隔物粒子數變得不均勻。若為 0.1 以下，即使間隔物粒子之粒徑較大之情形，經長時間亦不會沉降或浮游，故更佳。

上述間隔物粒子之比重、與除去間隔物粒子之液狀部分比重之差為 0.2 以下的間隔物粒子分散液中，作為該間隔物粒子及溶劑，該間隔物粒子為有機高分子之情形，由於間隔物粒子的比重大部分為 1.10~1.20 左右，故該溶劑的比重，係作為混合物之 0.90~1.40 左右，其中，以選擇為 1.00~1.30 左右之溶劑為佳。該等溶劑之具體例，例如：可由上述溶劑中適當選擇，但單獨使用之情形，特別可舉出例如：乙二醇、丙二醇等丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇等各種丁二醇等之二醇化合物、或其烷基酯類（乙二醇二乙酸酯等）、或其醚酯類（二乙二醇單乙醚乙酸酯等）、甘油或其醚類或酯類（三乙酸甘油酯等）、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙

鹽乙酸乙酯、乳酸甲酯等酯化物。

該間隔物粒子分散液，較佳為，間隔物粒子表面之溶解度參數值、與除去間隔物粒子之液狀部分的溶解度參數值之差為 5.0 以下。若超過 5.0，則間隔物粒子分散液中之間隔物粒子的分散性變差，而使噴出之間隔物粒子分散液中之間隔物粒子數變得不均勻。

該間隔物粒子分散液，較佳為，表面張力為 25~50mN/m。若表面張力超出此範圍外，則噴墨裝置不易進行穩定之噴出。

又，該間隔物粒子分散液，較佳為，間隔物粒子分散液之表面張力值減去基板的表面張力之值為 -2~40mN/m。若未滿 -2mN/m，則間隔物粒子分散液附著於基板上時之附著徑會變得非常大，若超過 40mN/m，則附著之間隔物粒子容易移動，而無法正確配置間隔物。

該間隔物粒子分散液中，較佳為，例如，以使表面張力滿足上述要件的方式，混合低沸點低表面張力的溶劑與高沸點高表面張力的溶劑。藉由選擇上述之組合，附著之間隔物粒子分散液的液滴隨著乾燥其表面張力增高，故隨著液滴乾燥產生使液滴徑變小的作用力，最後可限定間隔物粒子固定之範圍。

該高沸點高表面張力之溶劑，以沸點為 150℃ 以上且表面張力為 30mN/m 以上（更佳為 35mN/m 以上）者為佳，具體而言，可舉出例如：乙二醇、丙二醇等丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇等各種丁二醇等之二醇化合物、或甘油

或其酯類（單乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯）等。又，基板的表面張力較低之情形，即對基板施加撥水處理之情形、或具有低表面張力之配向膜（垂直配向液晶所使用之配向膜等）的基板之情形，除上述溶劑之外，亦可舉出例如：上述二醇化合物的酯類或醚類、甘油之醚類或三酯類、苯二甲酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、乳酸乙酯等高沸點酯化物。

該低沸點低表面張力之溶劑，只要其沸點及表面張力較上述高沸點高表面張力之溶劑低即可，但較佳為，沸點未滿 150°C 、表面張力未滿 30mN/m 者。具體而言，可舉出例如：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、三級丁醇等碳數 4 以下之各種單醇、或乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單異丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚等乙二醇之單或二烷基醚類、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單異丙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚等丙二醇之單或二烷基醚類、二噁烷、四氫呋喃等醚類、乙酸乙酯等低沸點酯化物等。又，關於水，其沸點為 100°C 且表面張力為 72.6 mN/m ，係低沸點且高表面張力者，但添加有沸點為 150°C 以上且表面張力為 30mN/m 以上（更佳為 35mN/m 以上）之溶劑之情形，由於不會妨礙該低沸點低表面張力之溶劑與高沸點高表面張力之溶劑液滴混合之目的，即，隨著乾燥使液滴徑變小之目的，故可進行添加。

其中，較佳為，以乙二醇、丙二醇等丙二醇、二乙二

醇、1,4-丁二醇等各種丁二醇等之二醇化合物、或甘油或其酯類（單乙酸甘油酯、二乙酸甘油酯）作為該高沸點高表面張力之溶劑，將甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、三級丁醇等碳數 4 以下之各種單醇組合使用作為該低沸點低表面張力之溶劑。

該間隔物粒子分散液，較佳為，當溶劑揮發 80 重量%時之液狀部分的比重較間隔物粒子的比重小。據此，附著後之間隔物粒子分散液之液滴在乾燥過程中，間隔物粒子會於間隔物粒子分散液中沉降而容易與基板直接接觸，故黏著成分不易進入基板與間隔物粒子之間，不會損及間隙的精度。

為了調製上述間隔物粒子分散液，可使用比重較輕之黏著成分、或使用揮發性較高者作為比重較重之溶劑。

該間隔物粒子分散液與基板之後退接觸角（ θ_r ）以 5 度以上為佳。若後退接觸角為 5 度以上，當附著於基板之間隔物粒子分散液的液滴乾燥時，朝向其中心縮小，且該液滴中所含之 1 個以上之間隔物粒子可朝液滴中心靠近聚集。若未滿 5 度，液滴會以基板上液滴之附著部位的中心（附著中心）為中心乾燥，其液滴徑縮小且間隔物粒子不易朝其中心聚集。

本說明書中之後退接觸角，係指附著於基板上之間隔物粒子分散液的液滴，從附著於基板上到乾燥為止的過程中，附著徑變為較最初附著於基板上時之附著徑小時（液滴縮小時）所顯示之接觸角，具體而言，係指以具有數位

錄影機等影像記錄裝置之放大攝影機，由側面觀察滴下至基板上之間隔物粒子分散液液滴之乾燥過程，藉此測量到之值（若附有分析裝置（具有由測定影像自動取得每單位時間之接觸角的分析軟體（例如，FTA32 等）更佳，具體而言可利用 FTA 公司之 FTA125 等）。又，此時之基板溫度係實際上乾燥基板時之溫度。上述「縮小時」，係指由側面觀察時，液滴之大小較初期液滴徑有意義地縮小（超過偏差的範圍）之時間點。例如，以上述方法測定滴下至基板上之間隔物粒子分散液液滴之乾燥過程，將液滴徑與接觸角的變化以圖表表示時，如圖 6(a)、(b)之箭頭所示，於液滴徑出現反曲點時，該反曲點之接觸角即為後退接觸角。又，圖 7 係表示間隔物粒子分散液之液滴與基板之接觸角之一例。

又，該後退接觸角與所謂之接觸角（液滴附著於基板時之初期接觸角，一般皆稱其為接觸角）相比有變小的傾向。此係由於初期接觸角，係不接觸構成間隔物粒子分散液之溶劑的基板表面上之液滴與基板的接觸角，相對於此，後退接觸角，係接觸構成間隔物粒子分散液之溶劑後之基板表面上之液滴與基板的接觸角。即，當後退接觸角明顯比初期接觸角低時，顯示因該等溶劑而使配向膜受到損傷，顯示使用該等溶劑對污染配向膜而言並不佳。然而，依構成間隔物粒子分散液之溶劑的組成，於乾燥過程中後退接觸角亦有較初期接觸角高之情形。例如，含有多量表面張力較低之溶劑時，若於乾燥過程中該表面張力較低之

溶劑消失，其過程，即，於液滴開始縮小後，當所謂液滴端後退時之接觸角亦可能較初期高。

使該後退接觸角為 5 度以上之方法，可舉出例如：上述調整間隔物粒子分散液之分散介質組成的方法、或調整基板表面的方法。

調整該間隔物粒子分散液之分散介質組成時，可單獨使用後退接觸角為 5 度以上之介質、亦可混合 2 種以上之介值使用。若混合 2 種以上使用，由於間隔物粒子之分散性、間隔物粒子分散液之作業性、乾燥速度等之調整容易，故較佳。

又，當混合 2 種以上溶劑作為該間隔物粒子分散液使用時，較佳為，使所混合溶劑中沸點最高之溶劑的後退接觸角（ θ_r ）為 5 度以上來混合。若沸點最高之溶劑的後退接觸角（ θ_r ）未滿 5 度，則乾燥後期之液滴徑會變大（基板上之液滴會沾濕擴散），使間隔物粒子於基板上不易朝附著中心聚集。

調整基板表面的方法於後述。

又，該間隔物粒子分散液之後退接觸角的較佳上限為 70 度。若後退接觸角超過 70 度，則本發明揭示之間隔物粒子對基板形狀之聚集效果會有降低的情形。又，當間隔物粒子、與該間隔物粒子以外之液狀部分的比重差較小時，由於液滴中間隔物粒子會浮游，故於液滴之乾燥過程中間隔物粒子朝乾燥中心聚集時，間隔物粒子上會有其他間隔物粒子重疊，而無法正確維持所製造之液晶顯示裝置

之基板間隙。

使該後退接觸角之上限為 70 度之方法，與使該後退接觸角為 5 度以上之方法相同，可舉出例如：上述之調整間隔物粒子分散液之分散介質組成的方法、或調整基板表面的方法。即，若間隔物粒子分散液之分散介質的配合物中，後退接觸角為 70 度以上之溶劑的含量過多，則由於乾燥過程中之後退接觸角變得過高，故不佳，適當調整後退接觸角較高之溶劑的配合量以避免上述情形發生。

又，使用表面張力較低之基板（例如，塗布有垂直配向模式用之配向膜之基板等）時，不僅後述之初期接觸角、後退接觸角亦有變高的傾向，故如上述般於一般基板亦具較高後退接觸角之溶劑，需要特別控制其配合量。

該間隔物粒子分散液，較佳為，與基板之後退接觸角的下限為 25 度、上限為 65 度。

使該間隔物粒子分散液與基板之後退接觸角的下限為 25 度、上限為 65 度之方法，可舉出例如：上述之調整間隔物粒子分散液之分散介質組成的方法、或調整基板表面的方法。

上述調整間隔物粒子分散液之分散介質的組成時，可單獨使用後退接觸角的下限為 25 度、上限為 65 度之介質、亦可混合 2 種以上介質使用。若混合 2 種以上使用，由於間隔物粒子之分散性、間隔物粒子分散液之作業性、乾燥速度等之調整容易，故較佳。

又，間隔物粒子分散液與基板之後退接觸角的上限，

係隨間隔物粒子的比重、與除去間隔物粒子之液狀部分的比重差變大（間隔物粒子的比重變大）而變大，比重超過 0.1，較佳為超過 0.2 時，上述後退接觸角的上限消失。此係由於間隔物粒子不會於附著在基板上之液滴中浮游、而於基板上同樣地沉降，故不易引起決定上限之要因之間隔物粒子的重疊。

該間隔物粒子分散液與基板面之初期接觸角 θ 的較佳下限為 10 度、較佳上限為 110 度。若未滿 10 度，則噴出至基板上之間隔物粒子分散液液滴會於基板上呈濕潤擴散的狀態，而無法縮小間隔物粒子的配置間隔，若超過 110 度，則只要有些許振動液滴即容易於基板上移動轉動，其結果，使配置精度變差、或使間隔物粒子與基板之密合性變差。

該間隔物粒子分散液，至少於噴出時，以 E 型黏度計或 B 型黏度計所測定之噴出時之噴頭溫度下之黏度的較佳下限為 0.5mPa·s、較佳上限為 20mPa·s。若未滿 0.5mPa·s，則較難控制當噴墨裝置噴出時之噴出量，若超過 20mPa·s，則無法以噴墨裝置噴出。更佳下限為 5mPa·s、更佳上限為 10 mPa·s。

又，當噴出間隔物粒子分散液時，亦可藉由帕爾帖元件（Peltier device）或冷媒等將噴墨裝置之噴頭溫度冷卻、或以加熱器等加溫，將間隔物粒子分散液之噴出時之液溫調整為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 之間。

該間隔物粒子分散液，間隔物粒子之配向膜溶劑溶解

度以未滿 5%為佳。若超過 5%，則會損傷配向膜、或成為液晶污染之原因。該配向膜溶劑溶解度，例如，可藉由以下方法測定。

亦即，將固體成分相當於 100mg 之間隔物粒子分散液進行 90℃ 5 小時、150℃ 5 小時之真空乾燥，使其乾燥凝固後，以 220℃ 烘烤（黏著成分含有光硬化樹脂之情形，將紫外線以 2500mJ 照射）1 小時。測定硬化物的重量(Wa)後，置入 10g 的 N-甲基 2-吡咯烷酮，於振動下放置 5 小時，將固體成分過濾除去，以 150℃ 真空乾燥 5 小時使其乾燥凝固後，測定其重量(Wb)。配向膜溶劑溶解度可以下述式求得。

$$\text{配向膜溶劑溶解度} = (W_a - W_b) / W_a$$

接著，說明本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，將間隔物粒子分散液噴出至基板上所使用之噴墨裝置。

該噴墨裝置並無特別限定，可舉出例如：以壓電元件之振動將液體噴出之壓電方式、利用急速加熱所產生之液體膨脹使液體噴出之加熱方式等習知之公知噴出方法的噴墨裝置。其中，以對噴出之間隔物粒子分散液之熱影響較少之壓電方式為佳。

收納該噴墨裝置之間隔物粒子分散液之油墨室的接液部，較佳為，以表面張力為 31mN/m 以上之親水性材料構成。其材料亦可使用親水性聚醯亞胺等親水性有機材料，但從耐久性的觀點考量，以無機材料，即，陶瓷或玻璃、腐蝕性較少之不鏽鋼等金屬材料較佳。一般之噴墨裝置

中，於噴頭部分為了與電壓施加零件產生絕緣等，大多使用樹脂等，如此般之表面張力較低之材料，當將間隔物粒子分散液導入噴頭時，由於與間隔物粒子分散液的親和性差故容易殘存氣泡，若殘存氣泡則殘存有氣泡的噴嘴會無法噴出。因此，至少噴頭部分的表面以表面張力為 31mN/m 以上較佳。

該噴墨裝置之噴嘴口徑以為間隔物粒子徑的 7 倍以上為佳。若未滿 7 倍，則與粒子徑相比噴嘴徑過小而使噴出精度降低，嚴重時噴嘴會阻塞而無法噴出。噴出精度降低之理由，可考量為以下原因。壓電方式中由於壓電元件的振動而接近壓電元件之油墨室，會吸引油墨、或使油墨由油墨室通過噴嘴前端而噴出。液滴之噴出法，有於噴出前將噴嘴前端的彎月面（meniscus，油墨與氣體的界面）吸入再將液體擠出之抽吸打印法、與由彎月面待機停止的位置直接將液體擠出之壓出打印法，一般之噴墨裝置中以前者之抽吸打印法為主流，其特徵在於可噴出細小的液滴。本發明之間隔物粒子噴出時，由於要求噴嘴徑須大至某程度、且能噴出細小液滴，故適用該抽吸打印法。

然而，抽吸打印法之情形，由於在噴出前將彎月面吸入，故例如噴嘴口徑較小（例如噴嘴口徑未滿粒徑之 7 倍）之情形，如圖 2(a)所示，若所吸入之彎月面 22 附近有間隔物粒子 21，則彎月面 22 不會以軸對稱之方式吸入。因此，吸入後欲擠出時，間隔物粒子分散液 23 之液滴不會直線前進而彎曲，使噴出精度降低。例如，當噴嘴口徑較

大（例如噴嘴口徑為粒徑之 7 倍以上）之情形，如圖 2(b) 所示，即使所吸入之彎月面 22 附近有間隔物粒子 21，亦不會受到間隔物粒子 21 的影響。因此，彎月面 22 會以軸對稱之方式吸入，吸入後欲擠出時，間隔物粒子分散液 23 之液滴會直線前進，使噴出精度良好。然而，為了不使噴出時之液滴彎曲而使噴嘴徑過大，則噴出之液滴會變大，附著徑亦變大，故靜電油墨及間隔物粒子 21 之配置精度變差，較不佳。

由該噴墨裝置之噴嘴噴出之間隔物粒子分散液的液滴量並無特別限制，但較佳下限為 10pL、較佳上限為 150pL。控制液滴量的方法，有將噴嘴的口徑最佳化的方法、及將控制噴墨頭之電氣訊號最佳化之方法。後者於使用壓電方式之噴墨裝置時特別重要。

該噴墨裝置中，以既定配置方式於噴墨頭設置有複數個上述噴嘴。例如，在正交於噴頭移動方向之方向上等間隔設置 64 個或 128 個。又，該等亦可設置為 2 列等複數列。

該噴墨裝置中噴嘴的間隔，係受壓電元件等構造或噴嘴徑等之限制。因此，以上述噴嘴配置間隔以外的間隔將間隔物粒子分散液噴出至基板上時，不易針對其噴出間隔分別準備噴頭。因此，較噴頭的間隔小之情形，一般係使噴頭（與噴頭的掃描方向呈直角配置）保持與基板平行之狀態下，於與基板平行之面內傾斜或旋轉噴出。較噴頭的間隔大之情形，並非以全部的噴嘴噴出而僅以既定噴嘴噴

出、或使噴頭傾斜等來噴出。

又，為了提昇生產性，亦可於噴墨裝置安裝複數個上述噴頭，但若安裝數增加則控制變得較複雜，需注意。

圖 3(a)、(b)係示意顯示本發明所使用之噴墨裝置之噴頭之一例之圖。圖 3(a)係示意顯示噴墨頭之一例的構造之部分切開立體圖，圖 3(b)係顯示噴嘴孔部分之截面之部分切開立體圖。如圖 3(a)、(b)所示，噴頭 100 具備有：油墨室 101，係藉由吸引等事先填充油墨；以及油墨室 102，用以接收來自油墨室 101 之油墨。於噴頭 100 形成噴嘴孔 104，其由油墨室 102 貫通至噴出面 103。為了防止油墨污染，對噴出面 103 事先進行撥水處理。於噴頭 100 設置有用以調整油墨黏度之溫度控制機構 105。噴頭 100 具備有壓電元件 106，其具有將油墨從油墨室 101 送入油墨室 102 之功能、及由噴嘴孔 104 噴出油墨之功能。

該噴頭 100，由於設置有該溫度控制機構 105，故黏度過高之情形，可藉由加熱器加熱油墨以使其黏度降低，黏度過低之情形，可藉由帕爾帖元件冷卻油墨以使其黏度提昇。

供應作為本發明之液晶顯示元件之製造方法的基板並無特別限制，可使用玻璃或樹脂等一般液晶顯示元件之面板基板所使用者。又，一對基板中，一側基板可使用於在像素區域設置濾色器之基板。此情形，像素區域實際上係以樹脂（分散有幾乎不透光之鉻等金屬或碳黑等）等之黑基質劃分。該黑基質係構成非像素區域。

該基板，較佳為，事先施加撥水處理，使其與間隔物粒子分散液之接觸角為 20 度以上。

該撥水處理，可使用常壓電漿法、CVD (化學氣相沉積) 等乾式法；或將矽氧系、氟系、長鏈烷基系等撥水劑塗布於基板表面之濕式法，其中，以常壓電漿法較佳。

又，對基板施加上述撥水處理之情形，以於間隔物粒子配置後施加脫撥水處理為佳。若保持施加撥水處理之狀態，較不易進行配向膜溶液等之塗布、而無法設置配向膜。該脫撥水處理，可舉出例如：常壓電漿法、電暈處理法等乾式法；對表面進行氧化處理之濕式法；以溶劑除去撥水膜的方法等。

該基板中，亦可事先將間隔物粒子分散液之液滴之噴出附著的部位，作成表面能量為 45mN/m 以下之低能量表面，以使間隔物粒子分散液之後退接觸角 (θ_r) 為 5 度以上。

上述將基板表面作成低能量表面之方法，可塗布具有氟膜或矽氧膜等低能量表面之樹脂的方法，但由於在該基板表面必須限制液晶分子的配向，故一般進行設置稱為配向膜之樹脂薄膜 (一般為 $0.1\mu\text{m}$ 以下) 的方法。該等配向膜一般係使用聚醯亞胺樹脂膜。聚醯亞胺樹脂膜可藉由將可溶於溶劑之聚醯胺酸 (polyamic acid) 塗布後進行熱聚合、或將可溶性聚醯亞胺樹脂塗布後進行乾燥而製得。該等聚醯亞胺樹脂係具有長鏈之側鏈、主鏈者，但對製得低能量表面來說更佳。為了控制液晶之配向，於塗布後對

該配向膜表面進行研磨處理。又，上述間隔物粒子分散液之介質，必須選擇可滲透、溶解於該配向膜中而無配向膜污染性者。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，基板之間隔物粒子分散液噴出附著之部位，係對應於非像素區域之位置。

該對應於非像素區域之位置，係指於非像素區域（若為濾色器基板則為上述黑基質）、或另一側基板（若為 TFT 液晶面板則為 TFT 陣列基板）上，當將該基板與具有非像素區域之基板疊合時之對應於非像素區域之區域（若為 TFT 陣列基板則為配線部等）。

對應於該非像素區域之位置，亦可包含與周圍有段差之部位。在此，段差係指因設置於基板上之配線等所產生之非期望的凹凸（與周圍的段差）、與用以聚集間隔物粒子意圖設置之凹凸，無拘於凹凸表面下之構造。因此，在此所指之段差，係指表面凹凸形狀之凹部或凸部與平坦部（基準面）之段差。

接著，進一步詳細說明本發明之液晶顯示裝置之製造方法。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，首先，使用該噴墨裝置將該間隔物粒子分散液之液滴噴出而附著於該基板上之既定位置。

該間隔物粒子分散液，較佳為以下述式(1)以上之間隔對基板噴出。又，該間隔，係附著之間隔物粒子分散液液

滴未乾燥期間內噴出下一液滴時之該等液滴間之最低間隔。

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

θ ：間隔物粒子分散液與基板面之接觸角

上述式(1)中，D表示間隔物粒子之粒徑（ μm ）、 θ 表示間隔物粒子分散液與基板面之初期接觸角。

若欲以較上述式(1)小之間隔噴出，則由於液滴徑仍較大故附著徑亦變大而引起液滴的結合，於乾燥過程中無法使間隔物粒子的凝集方向朝一個部位。其結果，會產生乾燥後之間隔物粒子之配置精度變差的問題。又，若欲減少噴出液滴量而縮小噴嘴徑，則間隔物粒徑會相對噴嘴徑變大，故上述噴墨頭噴嘴無法穩定地、例如恆朝同一方向直線噴出間隔物粒子，由於噴出路徑彎曲而使附著位置精度降低。又，亦可能因間隔物粒子而阻塞噴嘴。

如上式(1)噴出而附著於基板上之間隔物粒子的配置個數（散布密度），其較佳下限為 25 個/ mm^2 、較佳上限為 350 個/ mm^2 。只要滿足該粒子密度的範圍，則不論是在對應於黑基質等非像素區域或配線等非像素區域之任何部分，以任何圖案配置皆可。然而，為了防止滲出至顯示部（像素區域），更佳為，對於格子狀之遮光區域（非像素區域）所構成之濾色器，配置於一側基板上之對應於該格子狀遮光區域的格子點之部位。

又，於基板上之既定範圍內，每 1mm^2 之間隔物粒子之散布密度的標準偏差，以該既定範圍內之散布密度的平均

值之 40%以內為佳。若超過 40%，則單元間隙會不均勻而對顯示狀態造成不良影響。

配置於該基板上之間隔物粒子個數，間隔物粒子分散液噴出附著於基板上之每 1 配置位置的較佳上限為 50 個。下限並無特別限定，每 1mm^2 之散布密度只要於上述範圍內亦可為 0 個，即，亦可有未配置的部位。

又，基板之既定區域內的平均噴出個數之較佳下限為 0.2 個、較佳上限為 15 個。

如上述，調整散布密度之方法，可舉出例如：改變間隔物粒子分散液中之間隔物粒子濃度的方法；改變間隔物粒子分散液之噴出間隔的方法；改變 1 次所噴出之液滴量的方法等。

藉由該改變間隔物粒子分散液中之間隔物粒子濃度的方法使散布密度改變之情形，亦可改變間隔物粒子分散液中所含之間隔物粒子的種類。因此，於基板之既定範圍中，亦可改變所使用之間隔物粒子之如粒徑、硬度、或回復率等諸物性。

該改變 1 次所噴出之液滴量的方法，可舉出例如：調整噴墨頭之電壓等波形之方法、或對一個部位噴出複數次液滴之方法等。

該將間隔物粒子分散液噴出使液滴附著於基板上時，噴墨頭之掃描可以 1 次進行、亦可分複數次進行。特別是，欲配置間隔物粒子之間隔較上述式(1)窄之情形，亦能以其間隔之整數倍之間隔噴出，使其乾燥後，僅錯開其間隔

分，再次噴出等。關於移動（掃描）方向，可每次交互改變（來回噴出）噴出，亦可僅朝單方向移動時噴出（單方向噴出）。

再者，上述配置方法，如日本特開 2004-037855 號公報所揭示，使噴頭以與基板面之鉛垂線具有角度的方式傾斜，改變液滴的噴出方向（一般係與基板面之鉛垂線平行），接著控制噴頭與基板的相對速度。如此，可縮小附著之液滴徑，更容易於劃分像素區域之區域或對應於其之區域中配置間隔物粒子。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，接著，藉由乾燥附著之間隔物粒子分散液之液滴，以將間隔物粒子配置於基板上。

使間隔物粒子分散液乾燥的方法並無特別限定，可舉出例如：將基板加熱、或吹送熱風等方法。

為了使間隔物粒子於乾燥過程中朝附著液滴中央附近聚集，較佳為將介質之沸點、乾燥溫度、乾燥時間、介質之表面張力、介質與配向膜之接觸角、間隔物粒子濃度等設定於適當條件。

為了使間隔物粒子於乾燥過程中於附著液滴中聚集，以某程度之時間範圍進行乾燥，以使間隔物粒子於基板上移動時液體不會消失。因此，使介質急速乾燥的條件並不佳。又，若介質於高溫下長時間與配向膜接觸，則會污染配向膜而損及液晶顯示裝置之顯示畫質，故不佳。

若使用於室溫下顯著揮發的介質、或在可顯著揮發的

條件下使用該等介質，則噴墨裝置之噴嘴附近的間隔物粒子分散液容易乾燥而損及噴墨噴出性，故不佳。又，當分散液製造時或桶槽中之乾燥而有產生凝集粒子的可能性，故不佳。

即使於基板溫度較低之條件下，若乾燥時間明顯增長，則液晶顯示裝置之生產效率會降低，故不佳。

間隔物粒子分散液附著於基板上時之基板表面溫度，較佳為，較分散液所含之沸點最低之溶劑的沸點低 20°C 以上之溫度。若較沸點最低之溶劑的沸點低 20°C 之溫度高，則沸點最低之溶劑會急速揮發，不僅使間隔物粒子無法移動，嚴重時會因溶劑的急速沸騰使液滴於基板上移動轉動，而使間隔物粒子之配置精度顯著降低，故不佳。

又，間隔物粒子分散液附著於基板上後，邊使基板溫度逐漸上升邊使介質乾燥時，至乾燥結束為止之間的基板表面溫度，以 90°C 以下為佳、更佳為 70°C 以下。若至乾燥結束為止之間的基板表面溫度超過 90°C ，則會污染配向膜而損及液晶顯示裝置之顯示畫質，故不佳。

藉由以上步驟，可製得配置有間隔物粒子之基板。

該配置有間隔物粒子之基板中，較佳為，至少一部分間隔物粒子附著有黏著成分而固定於基板上。

間隔物粒子之固定形態並無特別限制，可舉出例如：於間隔物粒子下部與基板之間隙中有黏著成分之情形；間隔物粒子半埋沒於基板上之黏著成分中而固定之形態；間隔物粒子完全埋沒於黏著成分中而固定之形態等。圖 1 係

顯示間隔物粒子之固定形態之示意圖。

由該等觀點考量，亦可於間隔物粒子上部附著有黏著成分。

該配置有間隔物粒子之基板中，較佳為，基板上每 1 個配置位置之 2 個以上之間隔物粒子中，最靠近之 2 個間隔物粒子之中心距離為間隔物粒徑之 2 倍以下。即，由配置精度的觀點考量，較佳為，間隔物粒子不於縱向重疊、且與相鄰之間隔物粒子密接。

該配置有間隔物粒子之基板中，間隔物粒子與基板之間隔以 $0.2\mu\text{m}$ 以下為佳。若超過 $0.2\mu\text{m}$ ，則無法正確實現單元間隙。即，若黏著成分過度進入間隔物粒子與基板之間，則特別是黏著成分之彈性模數高時，會對間隙精度造成影響。

該配置有間隔物粒子之基板中，間隔物粒子之最上部（距基板最遠的部位）與基板之間隔的偏差（標準偏差）以 10% 以下為佳。若超過 10%，則無法正確實現單元間隙。

該配置有間隔物粒子之基板中，附著於間隔物粒子上部之黏著劑的最上部（距基板最遠的部位）與基板之間隔的偏差（標準偏差）以 10% 以下為佳。若超過 10%，則無法正確實現單元間隙。

該配置有間隔物粒子之基板中，間隔物粒子的固定力之較佳下限為 $0.2\mu\text{N}/\text{個}$ 。更佳下限為 $1\mu\text{N}/\text{個}$ 、再更佳下限為 $5\mu\text{N}/\text{個}$ 。

又，本說明書中，間隔物粒子之固定力，例如，可使

用奈米刮痕試驗機（奈米科技公司製）求得，其使觸針構件接觸基板，邊施加既定的微小荷重邊於基板上掃描，當接觸構件碰撞到凝集且以黏著劑固定之間隔物粒子時，將間隔物粒子移動時之力量除以間隔物粒子個數。

該配置有間隔物粒子之基板中，由間隔物粒子之最上部（間隔物粒子距基板最遠的部位）起，朝基板方向位移10%時之應力（10%變形應力）的較佳下限為 0.2mN、較佳上限為 10mN。

可藉由以下方法測定該 10%變形應力。即，於 10 個配置位置，使用微小硬度計（例如，島津公司製）以 100 μ m 之觸針構件測定當位移 10%時之應力。於每 1 個配置位置測定應力，並求出以其除以存在於該配置位置之間隔物粒子個數之值，其平均值即為 10%變形應力。

該配置有間隔物粒子之基板中，間隔物粒子之回復率以 40%以上為佳。

可藉由以下方法測定該回復率。即，於 10 個配置位置，對各配置位置施加 9.8(mN)乘上存在於該配置位置之間隔物粒子個數之荷重 1 秒，測定荷重前後之基板與間隔物粒子之最上部（間隔物粒子距基板最遠的部位）之距離變化。10 個配置位置之荷重後距離除以荷重前距離之值的平均值即為回復率。

該配置有間隔物粒子之基板中，以間隔物粒子的 80%以上存在於相當於液晶顯示裝置之遮光區域的基板上之區域為佳。

該配置有間隔物粒子之基板中，依據 JIS C 0040（衝擊振動（加速度 50G(9m 秒)）、正弦波振動 5 分鐘（0.1KHz30G、1KHz30G））方法之振動試驗所試驗之振動前後之間隔物粒子的存在比之變化率以 $\pm 20\%$ 以內為佳。

如上述，於基板上配置間隔物粒子製得配置有間隔物粒子之基板後，以一般方法於配置有間隔物粒子之基板上，透過間隔物粒子以相對向的方式將另一基板疊合，接著，進行加熱加壓黏著，並於形成之基板間的空隙中填充液晶以製作液晶顯示裝置（真空注入法）。又，於一基板塗布周邊密封劑，並將液晶滴入其所圍繞之範圍內，再貼合另一基板並使密封劑硬化以製作液晶顯示裝置（液晶滴入法）。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法、及使用本發明之間隔物粒子分散液構成之液晶顯示裝置，亦為本發明之一。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法中，較佳為，將一基板（將間隔物粒子分散液噴出至基板上並乾燥以將間隔物粒子配置於基板上並塗布有配向膜）及與該基板相對向之另一基板，透過配置於該基板上之間隔物粒子與液晶疊合以製得液晶顯示裝置之步驟前後，液晶之體電阻率變化比率為 1%以上、且 NI 點之變化為 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以內。

又，可藉由以下方法測定液晶之體電阻率變化比率。即，將間隔物粒子分散液噴出至 100×100mm 尺寸之玻璃基板上以配置間隔物粒子，以 220℃烘烤 1 小時（黏著成分

含有光硬化樹脂之情形，將紫外線以 2500mJ 照射），塗布配向膜（日產化學公司製 SE-7492），以 220℃ 燒成 2 小時。接著，以水進行洗淨並以 105℃ 乾燥 30 分鐘後，與液晶（chisso Lixon JC5007LA）0.5g 接觸。當使用東陽科技公司之比電阻測定裝置以 5V、25℃ 的條件測定體電阻率時，可以下式求得體電阻率變化比率。體電阻率變化比率愈接近 100%，污染性愈少。

體電阻率變化比率 = 試驗後之液晶的體電阻率 / 試驗前之液晶的體電阻率 $\times 100$

又，使用 DSC 裝置，於 0~110℃ 之範圍內，以 10℃ / 分之速度掃描以測定向列-等向轉換溫度，而可藉由下式計算出向列-等向轉換溫度（NI 點）之變化。

NI 點之變化 = 試驗前之 NI 點 - 試驗後之 NI 點

若液晶之體電阻率變化率為 1% 以上，則液晶顯示裝置之對比或色調等顯示品質優異。若液晶之體電阻率變化率未滿 1%，則會因存在於間隔物粒子分散液中之具導電性異物的混入而污染液晶，使液晶顯示裝置之顯示品質降低，而產生影像暫留及顯示偏差。更佳為，液晶之體電阻率變化率為 10% 以上。若液晶之體電阻率變化率為 10% 以上，則液晶顯示裝置之顯示品質更優異。

若液晶之向列-等向轉換溫度之變化為 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以內，則液晶顯示裝置之對比或色調等顯示品質優異。若液晶之向列-等向轉換溫度之變化為 $\pm 1^\circ\text{C}$ 之範圍以外，則存在於間隔物粒子分散液中之有機物等雜質會與液晶相溶而使液晶

污染，使液晶顯示裝置之顯示品質降低，而產生影像暫留及顯示偏差。

依據本發明，可提供一種能將間隔物粒子正確配置到既定位置的液晶顯示裝置之製造方法、及可適用於該液晶顯示裝置之製造方法的間隔物粒子分散液，該液晶顯示裝置之製造方法，係具有下述步驟：使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上。

【實施方式】

以下揭示實施例以進一步詳細說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。

（實施例 1）

（間隔物粒子之調製）

（1）於分離式燒瓶，將二乙烯苯 15 重量份、丙烯酸異辛酯 5 重量份、與作為聚合起始劑之過氧化苯甲醯 1.3 重量份混合均勻。接著，放入聚乙醇醇（商品名「KURARAYPOVALGL-03」，可爾麗公司製）之 3% 水溶液 20 重量份、與十二烷基硫酸鈉 0.5 重量份並仔細攪拌。接著，添加離子交換水 140 重量份。邊攪拌該溶液邊於氮氣流下以 80℃ 反應 15 小時。將所得之粒子以熱水及丙酮洗淨後，進行分級操作，製得平均粒徑為 4.0 μ m、CV 值為 3.0%、無表面處理層之間隔物粒子。

將所得之無表面處理層之間隔物粒子 5 重量份，放入二甲亞碇（DMSO）20 重量份、甲基丙烯酸羥基甲酯 2 重量

份、及 N-乙基丙烯醯胺 18 重量份之中，以超音波振動器使其均勻分散。接著，將氮氣導入反應系中以 30℃ 持續攪拌 2 小時。接著，添加以 1N 之硝酸水溶液所調製之 0.1mol/L 之硝酸銻銨溶液 10 重量份，持續反應 5 小時。反應結束後，以 2 μ m 之薄膜過濾器將粒子與反應液過濾分開。將該粒子以乙醇及丙酮充分洗淨，以真空乾燥器進行減壓乾燥，製得具有表面處理層之 3 種平均粒徑之間隔物粒子 SA。

(2) 將所得之無表面處理層之間隔物粒子 5 重量份，放入二甲亞砜 (DMSO) 20 重量份、甲基丙烯酸羥基甲酯 2 重量份、甲基丙烯酸 16 重量份、及丙烯酸月桂酯 2 重量份之中，以超音波振動器使其均勻分散。接著，將氮氣導入反應系中以 30℃ 持續攪拌 2 小時。接著，添加以 1N 之硝酸水溶液所調製之 0.1mol/L 之硝酸銻銨溶液 10 重量份，持續反應 5 小時。反應結束後，以 2 μ m 之薄膜過濾器將粒子與反應液過濾分開。將該粒子以乙醇及丙酮充分洗淨，以真空乾燥器進行減壓乾燥，製得具有表面處理層之間隔物粒子 SB。

(3) 將所得之無表面處理層之間隔物粒子 5 重量份，放入二甲亞砜 (DMSO) 20 重量份、甲基丙烯酸羥基甲酯 2 重量份、及聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (分子量 800) 18 重量份之中，以超音波振動器使其均勻分散。接著，將氮氣導入反應系中以 30℃ 持續攪拌 2 小時。接著，添加以 1N 之硝酸水溶液所調製之 0.1mol/L 之硝酸銻銨溶液 10 重量份，持續反應 5 小時。反應結束後，以 2 μ m 之薄膜過濾器將粒

子與反應液過濾分開。將該粒子以乙醇及丙酮充分洗淨，以真空乾燥器進行減壓乾燥，製得具有表面處理層之間隔物粒子 SC。

(4)將所得之無表面處理層之間隔物粒子 10 重量份，放入甲乙酮 20 重量份、與甲基丙烯醯異氰酸酯之 30%甲苯溶液 3 重量份之中，以 100~150℃反應 1~2 小時，將乙烯基導入間隔物粒子表面。接著，藉由離心分離得到經乙烯基表面修飾之間隔物粒子。

將所製得之導入乙烯基之間隔物粒子 10 重量份，放入聚合起始劑之 2,2'-偶氮雙異丁腈 1 重量份、與甲基溶纖劑 100 重量份中。接著，加溫至起始劑開裂溫度之 60℃，於氮氣流下反應 2 小時，使粒子表面之乙烯基產生自由基。接著，滴入甲基丙烯酸羥基甲酯（將具 OH 基之均聚物溶解於甲基溶纖劑所得之聚乙烯單體）5 重量份、與聚乙二醇甲基丙烯酸酯（分子量 800）45 重量份，藉由反應 1 小時，製成表面具有由接枝聚合鍊構成之附著層之間隔物粒子。反應結束後，以 2 μ m 之薄膜過濾器將粒子與反應液過濾分開。將該粒子以乙醇及丙酮充分洗淨，以真空乾燥器進行減壓乾燥，製得具有藉由接枝聚合進行表面修飾之表面處理層之間隔物粒子 SD。

又，以下述表 1 表示所製得之各間隔物粒子 SA、SB、SC、及 SD 之物性。

表 1

	表面處理單體配合							表面聚合物組成 (TOF-SIMS 分析結果)							δ 計算值	
	HEMA	IBMA	LA	MPEG	NEtAAm	MAA	AA	HEMA	IBMA	LA	MPEG	NEtAAm	MAA	AA	PVA	(cal/cm ³) ^{1/2}
SA	2				18			9.3%	0.0%	0.0%	0.0%	90.6%	0.0%	0.0%	0.0%	13.11
SB	2		2		16			10.1%	0.0%	6.3%	0.0%	0.0%	83.5%	0.0%	0.0%	11.03
													%			
SC	2			18				78.5%	0.0%	0.0%	21.3%	0.0%	0.0%	0.0%	0.2%	10.46
SD	5			45				80.2%	0.0%	0.0%	19.7%	0.0%	0.0%	0.0%	0.1%	10.44
(重量份)																
(mol%)																

δ (SP 值計算上之單體單位之參數)

	HEMA	IBMA	LA	MPEG	NetAam	MAA	AA	PVA
Mw	131.1	143.2	240.4	1026.2	99.1	86.1	72.1	83535
ΣΔF	1241.6	1266.2	2147.6	8964.6	1187.6	629.0	533.6	75710.5
ΣΔv	122.2	154.2	253.7	904.1	85.2	53.5	42.8	64250

分子量

莫耳引力常數之累計值

莫耳容積之累計值

縮寫

HEMA	甲基丙烯酸羥酯	NetAam	N-乙基丙烯醯胺
IBMA	甲基丙烯酸異丁酯	MAA	甲基丙烯酸
LA	甲基丙烯酸月桂酯	AA	丙烯酸
MPEG	甲氧基聚乙二醇	PVA	聚乙烯醇*

*存在於表面處理前之間隔物表面者所殘存

(黏著成分(溶液)之調製)

將正丁氧基甲基丙烯醯胺 100 重量份、與甲基丙烯酸羥基乙酯 11.8 重量份及甲基丙烯酸 5.9 重量份所構成之混合單體 117.7 份溶解於苯二甲酸二乙酯 352.9 份中，裝入分離式燒瓶中，進行氮取代後，將油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%乙醇溶液 11.8 份邊滴入 1 小時邊進行聚合反應，接著，在 40℃ 下減壓除去乙醇，得到黏著成分溶液 A。

又，將溶劑以 MEK 取代苯二甲酸二乙酯進行聚合反應後，添加二乙酸甘油酯 200g 與丙二酸二乙酯 100g，藉由減壓除去 MEK 及乙醇，製得黏著成分溶液 B。又，同樣地，由甘油 100g 與丙二酸二乙酯 100g 製得黏著成分溶液 C、由二乙二醇 200g 與丙二酸二乙酯 50g 製得黏著成分溶液 D。

又，以下述表 2 表示構成所製得之各種黏著成分之溶劑的原料物性。

表 2

d：比重 M：分子量 V：莫耳容積 δ：SP 值（溶解度參數）														
實施例用配合														
	bp	γ	η ₂₀	d ₂₀	M	V	ΣΔF	ΣΔv	δ 計算值 (cal/cm ³) ^{1/2}					
										A	B	C	D	E
水	100	72.6	1.0	0.998	18.02	18.05	423	20.0	21.150	0	0	0	0	100
二乙二醇	245	48.5	35.7	1.116	106.12	95.06	1188	95.1	12.5	0	0	0	200	0
甘油	290	63.3	1412	1.263	92.09	72.90	1103	68.0	16.2	0	0	100	0	100
苯二甲酸二乙酯	282	32.0	17.2	1.194	222.24	186.13	2035	197.8	10.3	100	0	0	0	0
二乙酸甘油酯	259	36.0	35.7	1.179	352.34	298.84	1804	144.8	12.5	0	200	0	0	0
丙二酸二乙酯	199	31.7	2.2	1.055	160.17	151.82	1512	152.3	9.9	0	100	100	50	0
混合溶劑 SP 值 (cal/cm ³) ^{1/2}										10.3	11.9	11.7	11.7	17.4

參照「黏著」40卷8號 p342-p350, p391-p399

δ : SP 值計算 由表 3-3 (Okitsu) 之表計算

聚合物、溶劑：利用式(3.4)、式(3.5)計算

混合溶劑：利用式(2.8)計算

(間隔物粒子分散液之調製)

將所製得之 4 種具表面處理層之間隔物粒子取出製作既定粒子濃度 (0.5 重量%) 所需之量，緩慢添加至已稀釋成既定黏著成分濃度之黏著成分溶液 A (0.1 重量%)，使用超音波振動器充分攪拌使其分散。接著，以 10 μ m 網目之不鏽鋼篩孔過濾除去凝集物，製得 4 種類之間隔物粒子分散液。

又，使用黏著成分溶液 A 之間隔物粒子分散液，以後述方法計算出之除去間隔物之液狀部分之溶解度參數值為 10.3。

再者，使用黏著成分溶液 B、C 及 D，同樣地製得合計 12 種之間隔物粒子分散液。由黏著成分溶液 B 所製得之間隔物粒子分散液，其除去間隔物之液狀部分之溶解度參數值為 11.9。同樣地，由黏著成分溶液 C 所製得之間隔物粒子分散液，其除去間隔物粒子之液狀部分之溶解度參數值為 11.7，由黏著成分溶液 D 所製得之間隔物粒子分散液，其除去間隔物粒子之液狀部分之溶解度參數值為 11.7。

(基板之準備)

(1) 濾色器模組基板之準備

以一般方法於玻璃基板上設置金屬鉻所構成之黑基質 (寬度 25 μ m、縱間隔 150 μ m、橫間隔 75 μ m、厚度 0.2 μ m)。於黑基質上及其之間，以使表面為平坦的方式形成紅、綠、藍 3 色所構成之濾色器像素 (厚度 1.5 μ m)。於其上設置大致既定厚度之外層被覆層及 ITO (導電) 透明電極。再

者，藉由積水化學公司製之「常壓電漿表面處理裝置」，以 CF_4/N_2 混合氣體進行撥水處理，以準備濾色器模組基板。

又，所得之濾色器模組基板之表面張力為 27.4mN/m 。

(2)相對向之 TFT 陣列模組基板之準備

以一般方法於玻璃基板上設置金屬鉻所構成之黑基質（寬度 $25\mu\text{m}$ 、縱間隔 $150\mu\text{m}$ 、橫間隔 $75\mu\text{m}$ 、厚度 $0.2\mu\text{m}$ ）。於黑基質上及其之間，以使表面為平坦的方式形成紅、綠、藍 3 色所構成之濾色器像素（厚度 $1.5\mu\text{m}$ ）。接著，於與黑基質相對向之位置，以習知方法於玻璃基板上設置由銅構成之段差（寬度 $8\mu\text{m}$ 、高低差 5nm ）。於其上設置大致既定厚度之 ITO 透明電極。

接著，再於其上以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）。塗布後，以 80°C 乾燥後，以 210°C 燒成 1 小時使其硬化，形成具有大致既定厚度之配向膜，以準備 TFT 陣列模組基板。

又，所形成配向膜之表面張力為 30.2mN/m 。

（噴墨裝置之準備）

準備裝載有壓電方式之口徑 $50\mu\text{m}$ 之噴頭的噴墨裝置。其噴頭之油墨室之接液部，係以玻璃陶瓷材構成。對噴嘴面施以氟系撥水加工。

（間隔物粒子之配置）

使用所得之間隔物粒子分散液，以噴墨裝置將間隔物粒子配置於濾色器模組基板上。又，當配置間隔物粒子時，捨去噴墨裝置之噴嘴所噴出之初期間隔物粒子分散液

0.5mL 後，開始進行配置。

首先，於以加熱器加熱至 45℃ 之基台上裝載基板。於該基板上，使用該噴墨裝置對準對應於黑基質之位置，每隔縱線 1 列，於縱線上以 110 μ m 的間隔將間隔物粒子分散液之液滴以縱 110 μ m $\times$ 橫 150 μ m 間距噴出、配置、並加以乾燥。當噴出時，噴嘴前端與基板的間隔定為 0.5mm，並以雙脈衝方式噴出。

噴出後，以 90℃ 將液滴乾燥使溶劑蒸發，接著，以 220℃ 烘烤 1 小時使黏著成分硬化。

以圖 4 及圖 5 分別表示使用間隔物粒子 SA 分散液（使用黏著成分溶液 A 者）配置間隔物粒子之狀態的電子顯微鏡相片、及使用間隔物粒子 SB 分散液（使用黏著成分溶液 A 者）配置間隔物粒子之狀態的電子顯微鏡相片。又，任一黏著成分之濃度皆定為 0.3 重量%。

接著，於配置有間隔物粒子之濾色器模組基板上，以電暈處理施以脫撥水處理後（進行該處理後之基板與下述聚醯亞胺樹脂溶液之初期接觸角為 0 度），以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）。塗布後，以 80℃ 乾燥後，以 210℃ 燒成 1 小時使其硬化，形成具有大致既定厚度之配向膜。

（液晶顯示裝置之完成）

使用周邊密封劑將配置有間隔物粒子之濾色器模組基板、與相對向基板之 TFT 陣列模組基板進行貼合。貼合後，以 150℃ 加熱 1 小時使密封劑硬化，製作單元間隙與間隔

物粒子之粒徑相等之空單元，接著以真空法填充液晶，以封口劑將注入口密封，製作成液晶顯示裝置。

(評價)

(1)間隔物粒子分散液之評價

對各間隔物粒子分散液評價其表面張力、後退接觸角、25℃之黏度、比重、間隔物粒子的比重對除去間隔物粒子之液狀部分的比重之差、除去間隔物粒子之液狀部分的溶解度參數值與間隔物粒子表面之溶解度參數值 (SP 值或 δ ，單位為 $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$) 之差、及配向膜溶劑溶解度。又，以下述方式測定後退接觸角、除去間隔物粒子之液狀部分的溶解度參數值與間隔物粒子表面之溶解度參數值之差、及配向膜溶劑溶解度。以表 3 表示其結果。

(後退接觸角)

使用圖 8 所示之裝置，如下述之方式觀察噴出至基板之液滴並進行測量。即，以橫向設置 Hirox 電子顯微鏡，從大致正側面 (僅稍微上方「1deg 以內」) 觀察 (輸出係來自螢幕及擷取軟體之數位資料)，顯微鏡倍率定為輸入 6 倍、畫面上倍率約 1300 倍，由顯微鏡的相反側照射光源且樣品位於光源與顯微鏡之間，以影片模式 (movie) 攝影，並以快鏡拍攝 (snapshot) 取得影像，藉由影像分析計算液滴徑、接觸角測量、液滴量。

(除去間隔物粒子之液狀部分的溶解度參數值、與間隔物粒子表面之溶解度參數值之差)

溶劑及混合溶劑之 SP 值，以及間隔物粒子表面之 SP

值，係使用黏著 40 卷 8 號（1996）p342-350[高分子刊行會]之沖津等人之參數（該文獻之表 3-3）計算出之值，混合溶劑之情形，係使用該文獻之式(2.8)計算出之值，間隔物粒子表面之情形，係使用該文獻之式(3.4) (3.5)計算出之值。

混合溶劑之 SP 值，係由混合溶劑之配合比求得。

間隔物粒子表面之 SP 值，係以 TOF-SIMS（飛行時間型 2 次離子質量分析法）進行間隔物表面的分析，測定間隔物表面成為何種單體之共聚物（以測定值來計算出共聚物構成成分之單體種類及其單體單位（例如，若為丙烯酸單體，則為「 $-\text{CH}_2-\text{CHCOOR}-$ 」）之莫耳比）。即，間隔物粒子表面之 SP 值，係不以製作間隔物、或進行間隔物之表面修飾時之單體填料配合量計算。其原因在於即使單體之配合比或量相同，只要起始劑或聚合方法相異，間隔物表面之化學、物理狀態會相異。

（配向膜溶劑溶解度）

將固體成分相當於 100mg 之間隔物分散液，以 90°C 5 小時、 150°C 5 小時之真空乾燥使其乾燥，乾燥凝固後以 220°C 烘烤 1 小時（光硬化樹脂之情形，將紫外線以 2500mJ 照射），測定硬化物的重量(Wa)後，置入 10g 的 N-甲基 2-吡咯烷酮，於振動下放置 5 小時，將固體成分過濾除去，以 150°C 真空乾燥 5 小時使其乾燥凝固後，測定其重量(Wb)。(Wa－Wb) / Wa 即為配向膜溶劑溶解度。

(2)間隔物粒子之配置的評價

對配置有間隔物粒子之濾色器模組基板評價基板上所配置之間隔物粒子之個數（以 100 個配置位置內測量 1 個配置位置之最大個數、最小個數、平均個數）、間隔物粒子最上部與基板之間隔的偏差（標準偏差）、附著於間隔物粒子上部之黏著成分之最上部與基板之間隔的偏差（標準偏差）（當黏著成分濃度為 0.3 重量%時之測定）、間隔物粒子之固定力、10%變形應力、間隔物粒子之回復率、及遮光區域之配置率。又，亦即，以下述方式測定粒子之固定力、10%變形應力、間隔物粒子之回復力、及遮光區域之配置率。以表 4 表示其結果。

（間隔物粒子之固定力）

使用奈米刮痕試驗機（奈米科技公司製），使觸針構件接觸基板，邊施加既定的微小荷重邊於基板上掃描，使接觸構件碰撞凝集且以黏著劑固定之間隔物粒子。當間隔物粒子移動時之力量除以間隔物粒子個數即為固定力。又，習知乾式散布之間隔物粒子之固定力係未滿 0.2（ $\mu\text{N}/\text{個}$ ）[檢測下限以下]，以噴墨裝置噴出無黏著劑之表面處理間隔物之分散液之情形係 1（ $\mu\text{N}/\text{個}$ ）左右，而本發明為 5（ $\mu\text{N}/\text{個}$ ）個以上。

（10%變形應力）

可藉由以下方法測定當於基板方向位移 10%時之應力（10%變形應力），於 10 個配置位置，使用微小硬度計（島津製作所公司製）以 100 μm 之觸針構件測定當位移 10%時之應力。於每 1 個配置位置測定應力，並求出以其除以存

在於該配置位置之間隔物粒子個數之值，其平均值即為 10% 變形應力。

(間隔物粒子之回復力)

於 10 個配置位置，對各配置位置施加 9.8(mN) 乘上存在於該配置位置之間隔物粒子個數之荷重 1 秒，測定荷重前後之基板與間隔物粒子之最上部（間隔物粒子距基板最遠的部位）之距離變化。10 個配置位置之荷重後距離除以荷重前距離之值的平均值即為回復率。

回復率 = (荷重後距離 / 荷重前距離) 之平均值

(遮光區域之配置率)

液晶顯示裝置之振動試驗：依據 JIS C 0040 之方法，進行衝擊振動（加速度 50G(9m 秒)）、正弦波振動 5 分鐘（0.1KHz30G、1KHz30G）。遮光區域之例：黑基質（濾色器側基板）、配線等（陣列側基板）。

(3) 液晶顯示裝置之評價

以下述方式對液晶顯示裝置評價液晶之體電阻率變化比率、NI 點之變化。以表 5 表示其結果。

(液晶之體電阻率變化比率)

將間隔物粒子分散液噴出至 100×100mm 大小之玻璃基板上以配置間隔物粒子，以 220℃ 烘烤 1 小時（光硬化樹脂之情形，將紫外線以 2500mJ 照射），塗布配向膜（日產化學公司製 SE-7492），以 220℃ 燒成 2 小時。接著，以水進行洗淨並以 105℃ 乾燥 30 分鐘後，與液晶（chisso Lixon JC5007LA）0.5g 接觸。液晶之體電阻率變化比率：

使用東陽科技公司製之比電阻測定裝置，以 5V、25℃ 的條件測定下式所表示之體電阻率。又，愈接近 100%者，污染性愈少。

體電阻率變化比率 = (試驗後之液晶的體電阻率 / 試驗前之液晶的體電阻率) × 100(%)

(NI 點變化)

使用 DSC 裝置，於 0~110℃ 之範圍內，以 10℃ / 分之速度掃描以測定向列-等向轉換溫度，而可藉下式計算出向列-等向轉換溫度 (NI 點) 之變化。

NI 點之變化 = 試驗前之 NI 點 - 試驗後之 NI 點

(實驗例 1)

濾色器模組基板之準備

延長實施例 1 所使用之濾色器模組基板之撥水處理時間。所製得之濾色器模組基板之表面張力為 25.2mN/m。

接著，與實施例 1 相同，進行液晶顯示裝置之製造。間隔物粒子雖配置於較附著於基板上之間隔物粒子分散液之液滴徑更窄之區域，但未見粒子彼此之重疊。又，使用本實驗例 1 所製得之濾色器模組基板進行與實施例 1 同樣的評價。以表 3、4 表示其結果。

(實驗例 2)

濾色器模組基板之準備

未進行實施例 1 所使用之濾色器模組基板之撥水處理。所製得之濾色器模組基板之表面張力為 45.2mN/m。

接著，與實施例 1 相同，進行液晶顯示裝置之製造。

間隔物粒子係配置於與附著於基板上之間隔物粒子分散液之液滴徑相同之區域。又，使用本實驗例 2 所製得之濾色器模組基板進行與實施例 1 同樣的評價。以表 3、4 表示其結果。

表 3

實施例	間隔物粒子分散液 (間隔物粒子之種類)	表面張力 (mN/m)	後退接觸角 (度)	於 25°C 之黏度 (mPa·s)	比重	比重差*	SP 值(cal/cm ³) ^{1/2}			配向膜溶劑溶解度 (%)
							間隔物表面	混合溶劑	差**	
1	黏著成分溶液 A	SA 32.0	42	15.0	1.18	0.05	13.1	10.3	2.8	1
		SB 32.1	48	15.0	1.18	0.05	11	10.3	0.7	1
		SC 32.1	45	15.1	1.18	0.05	10.5	10.3	0.2	1
		SD 32.3	46	15.0	1.18	0.05	10.4	10.3	0.1	1
	黏著成分溶液 B	SA 35.1	49	6.4	1.14	0.01	13.1	11.9	1.2	1
		SB 35.2	40	6.5	1.14	0.01	11	11.9	0.9	1
		SC 35.1	49	6.3	1.14	0.01	10.5	11.9	1.4	1
		SD 35.4	48	6.5	1.14	0.01	10.4	11.9	1.5	1
	黏著成分溶液 C	SA 44.2	55	6.7	1.15	0.02	13.1	11.7	1.4	1
		SB 43.3	54	6.5	1.15	0.02	11	11.7	0.7	1
		SC 45.2	50	6.6	1.15	0.02	10.5	11.7	1.2	1
		SD 42.3	58	6.4	1.15	0.02	10.4	11.7	1.3	1

	黏著成分溶 液 D	SA	40.1	49	8.9	1.1	0.03	13.1	11.7	1.4	1
		SB	40.2	52	8.7	1.1	0.03	11	11.7	0.7	1
		SC	40.3	48	8.8	1.1	0.03	10.5	11.7	1.2	1
		SD	40.0	53	8.9	1.1	0.03	10.4	11.7	1.3	1
實驗例 1	黏著成分溶 液 A	SA	32.0	85	15.0	1.18	0.05	13.1	10.3	2.8	1
實驗例 2	黏著成分溶 液 A	SA	32.0	<5	15.0	1.18	0.05	13.1	10.3	2.8	1

*間隔物之比重對除去間隔物之液狀部分之比重之差

**差（絕對值）：|（間隔物表面 SP 值）－（混合溶劑 SP 值）|

表 4

	間隔物粒子分散液 (間隔物粒子之種類)	配置於基板上之 間隔物粒子之個數(個)			平均散布密度 (個/mm ²)	間隔物最上部與基板間 之偏差 μm、(標準偏差%)	附著於間隔物 上部之黏著成分之 最上部與基板間之偏差 μm、(標準偏差%)	間隔物 粒子之 固定力 (μN/個)	10%變形應力 (mN)	間隔物 回復率 (%)	遮光區域之配置率(%)		
		平均 值	最大	最小							振動 試驗前	振動 試驗後	
實施例 1	黏著成分溶液 A	SA	3.1	12	0	200	0.20 (5.0)	0.30 (7.4)	5.0	1.7	75	95	95
		SB	3.1	13	1	205	0.18 (4.5)	0.20 (4.9)	5.0	1.3	75	97	96
		SC	3.0	11	0	195	0.20 (5.0)	0.28 (6.9)	5.0	1.5	75	95	95
		SD	3.2	14	1	210	0.22 (5.5)	0.38 (9.3)	5.0	1.5	75	92	90
	黏著成分溶液 B	SA	3.0	13	0	195	0.20 (5.0)	0.30 (7.4)	5.0	1.7	75	95	95
		SB	3.1	13	1	205	0.21 (5.2)	0.28 (6.9)	5.0	1.3	75	96	96
		SC	3.1	11	0	200	0.19 (4.7)	0.37 (9.1)	5.0	1.4	75	95	94
		SD	3.2	15	1	210	0.22 (5.5)	0.30 (7.4)	5.0	1.5	75	96	94
	黏著成分溶液 C	SA	3.0	13	0	195	0.19 (4.7)	0.30 (7.4)	5.0	1.5	75	95	95
		SB	3.2	15	1	210	0.21 (5.2)	0.30 (7.4)	5.0	1.4	75	96	96
		SC	3.1	11	0	200	0.18 (4.5)	0.28 (6.9)	5.0	1.3	75	95	94

		SD	3.1	14	1	205	0.22 (5.5)	0.37 (9.1)	5.0	1.4	75	96	94
		SA	3.2	15	1	210	0.20 (5.0)	0.28 (6.9)	5.0	1.6	75	95	95
	黏著成分溶	SB	3.1	13	1	205	0.19 (4.7)	0.37 (9.1)	5.0	1.3	75	96	96
	液 D	SC	3.1	12	0	200	0.21 (5.2)	0.30 (7.4)	5.0	1.4	75	95	94
		SD	3.0	13	0	195	0.22 (5.5)	0.30 (7.4)	5.0	1.7	75	96	94
實驗例	黏著成分溶	SA	3.0	11	0	195	0.80 (20.0)	0.82 (20.5)	5.0	1.4	70	95	95
1	液 A												
實驗例	黏著成分溶	SA	3.0	11	0	195	0.20 (5.0)	0.28 (4.9)	5.0	1.7	75	65	65
2	液 A												

*附著於間隔物粒子上部之黏著劑的最上部（距基板最遠的部位）與基板之間隔的偏差（標準偏差），係於黏著劑濃度為 0.3wt%時測定

*於 1 個配置位置之最大個數、最小個數、平均個數係於 100 個配置位置內測量

表 5

間隔物粒子分散液 (間隔物粒子之種類)		液晶之體電阻 率變化比率 (%)	NI 點之變化 (°C)
黏著成分溶 液 A	SA	50	0.02
	SB	59	0.03
	SC	40	0.01
	SD	36	0.04
黏著成分溶 液 B	SA	30	0.02
	SB	54	0.02
	SC	59	0.04
	SD	62	0.01
黏著成分溶 液 C	SA	43	0.01
	SB	50	0.04
	SC	39	0.01
	SD	58	0.02
黏著成分溶 液 D	SA	32	0.01
	SB	45	0.02
	SC	42	0.03
	SD	39	0.01

(實驗例 3)

除使用未進行表面處理之間隔物外，與實施例 1 之由黏著成分溶液 A 製得間隔物粒子分散液同樣地製作間隔物粒子分散液，使用該間隔物粒子分散液，與實施例 1 同樣進行各種評價。

其結果，得到與實施例 1 同樣的結果，但將間隔物粒子分散液放置 1 小時（未進行攪拌、或超音波振動器等之超音波照射），再次將間隔物粒子分散液噴出至基板並進行評價之結果，平均散布密度為 85（個/mm²），較實施例 1 少。調查其原因，係因多量之間隔物粒子的凝集物附著於進入噴墨裝置之噴頭前所裝之過濾器。相對於此，於實施例 1，即使同樣放置 1 小時再進行噴出，平均散布密度幾乎不會改變（變化率 10%以下），故如本實驗例 3 使用未進行表面處理之間隔物之情形，由於分散性較差，故必須持續照射超音波。再次以超音波振動器對實際上放置 1 小時者進行超音波分散之 5 分鐘內使用之情形，平均散布密度幾乎不會改變。

(實驗例 4)

除將溶劑改變成乙二醇二乙醚（比重：0.842、黏度：0.7mPa·s、沸點：121℃、表面張力：23.5mN/m）以外，與實施例 1 之黏著成分溶液 B 同樣地製得間隔物粒子 SD 所構成之間隔物粒子分散液（其中，與實施例 1 之其他例不同，由於當製作黏著劑成分時所使用之溶劑之 MEK 與乙二醇二乙醚的沸點接近，故為了完全除去 MEK，反覆進行 2

次減壓、及添加乙二醇二乙醚之動作)。

使用如此製得之間隔物粒子分散液，與實施例 1 同樣進行各種評價。

其結果，得到與實施例 1 同樣的結果，但將間隔物粒子分散液放置 1 小時（未進行攪拌、或超音波振動器等之超音波照射），再次將間隔物粒子分散液噴出至基板並進行評價之結果，平均散布密度為 65（個/mm²），較實施例 1 少。調查其原因，係因間隔物沉降於裝入間隔物粒子分散液之容器底部，而使上部的濃度降低。相對於此，於實施例 1，即使同樣放置 1 小時再進行噴出，平均散布密度幾乎不會改變（變化率 10%以下），故如本實驗例 4 比重差較大（比重差：0.29）之情形，必需持續攪拌容器內之間隔物粒子分散液。再次使用實際上邊攪拌下放置 1 小時者之情形（噴出中亦進行攪拌），平均散布密度幾乎不會改變。

（實驗例 5）

除使用水與甘油的混合物作為溶劑之外，與實施例 1 之製作黏著成分溶液 B 同樣地製得間隔物粒子 SD 所構成之間隔物粒子分散液（黏著成分溶液為 E。又，減壓除去 MEK 後添加水）。又，以上述表 2 表示構成製得之黏著成分溶液之溶劑的原料物性。使用該間隔物粒子分散液，與實施例 1 同樣進行各種評價。

其結果，得到與實施例 1 同樣的結果，但將間隔物粒子分散液放置 1 小時（未進行攪拌、或超音波振動器等之

超音波照射)，再次將間隔物粒子分散液噴出至基板並進行評價之結果，平均散布密度為 $80 (\text{個}/\text{mm}^2)$ ，較實施例 1 少。調查其原因，係因多量之間隔物粒子的凝集物附著於進入噴墨裝置之噴頭前所裝之過濾器。相對於此，於實施例 1，即使同樣放置 1 小時再進行噴出，平均散布密度幾乎不會改變（變化率 10%以下），故如本實驗例 5 之間隔物粒子表面與 SP 值之差較大（7.0）之情形，由於分散性較差，故必須持續照射超音波。再次以超音波振動器對實際上放置 1 小時者進行超音波分散之 5 分鐘內使用之情形，平均散布密度幾乎不會改變。

（實施例 2）

（共聚物之調製）

將丙烯酸縮水甘油酯 40mol%、與甲基丙烯酸正丁酯 60mol% 所構成之混合單體 100g 溶解於二乙二醇二甲醚 300g，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 10g 邊進行聚合反應。

接著，將所得之二乙二醇二甲醚溶液滴入多量甲醇中使反應物凝固。將該凝固物水洗後，再溶解於四氫呋喃 300g 中，並再次滴入多量甲醇中使其凝固。進行該再溶解/凝固共計 3 次後，將所得之凝固物以 45°C 真空乾燥 48 小時，製得目標物之共聚物(A1)。

（共聚物溶液之調製）

將所得之共聚物(A1)20g 溶解於苯二甲酸二乙酯 80g 後，使用 10 μ m 網目之不鏽鋼篩孔過濾製得共聚物溶液(1)。

(間隔物粒子分散液之調製)

將間隔物粒子(商品名「MICROPEARL」，積水化學工業公司製)取出製作既定粒子濃度(0.5 重量%)所需之量，緩慢添加至已稀釋成既定共聚物成分濃度之共聚物溶液(1)(0.5 重量%)，使用超音波振動器充分攪拌使其分散。對該溶液 125 重量份添加作為(B)成分之偏苯三酸 15 重量份，接著，以 10 μ m 網目之不鏽鋼篩孔過濾除去凝集物，製得間隔物粒子分散液(1)。

(基板之準備)

(1)濾色器模組基板之準備

以一般方法於玻璃基板上設置金屬鉻所構成之黑基質(寬度 25 μ m、縱間隔 150 μ m、橫間隔 75 μ m、厚度 0.2 μ m)。於黑基質上及其之間，以使表面為平坦的方式形成紅、綠、藍 3 色所構成之濾色器像素(厚度 1.5 μ m)。於其上設置大致既定厚度之外層被覆層及 ITO 透明電極。再者，藉由積水化學公司製之「常壓電漿表面處理裝置」，以 CF₄/N₂ 混合氣體進行撥水處理，以準備濾色器模組基板。

又，所得之濾色器模組基板之表面張力為 27.4mN/m。

(2)相對向之 TFT 陣列模組基板之準備

以一般方法於玻璃基板上設置金屬鉻所構成之黑基質(寬度 25 μ m、縱間隔 150 μ m、橫間隔 75 μ m、厚度 0.2 μ m)。於黑基質上及其之間，以使表面為平坦的方式形成紅、綠、

藍 3 色所構成之濾色器像素（厚度 $1.5\mu\text{m}$ ）。接著，於與黑基質相對向之位置，以習知方法於玻璃基板上設置由銅構成之段差（寬度 $8\mu\text{m}$ 、高低差 5nm ）。於其上設置大致既定厚度之 ITO 透明電極。

接著，再於其上以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）。塗布後，以 80°C 乾燥後，以 210°C 燒成 1 小時使其硬化，形成具有大致既定厚度之配向膜，以準備 TFT 陣列模組基板。

又，所形成配向膜之表面張力為 30.2mN/m 。

（噴墨裝置之準備）

準備裝載有壓電方式之口徑 $50\mu\text{m}$ 之噴頭的噴墨裝置。其噴頭之油墨室之接液部，係以玻璃陶瓷材構成。對噴嘴面施以氟系撥水加工。

（間隔物粒子之配置）

使用所得之間隔物粒子分散液（1），以噴墨裝置使用下述方法將間隔物粒子配置於濾色器模組基板上。又，當配置間隔物粒子時，捨去噴墨裝置之噴嘴所噴出之初期間隔物粒子分散液 0.5mL 後，開始進行配置。

首先，於以加熱器加熱至 45°C 之基台上裝載基板。於該基板上，使用該噴墨裝置對準對應於黑基質之位置，每隔縱線 1 列，於縱線上以 $110\mu\text{m}$ 的間隔將間隔物粒子分散液之液滴以縱 $110\mu\text{m}\times$ 橫 $150\mu\text{m}$ 間距噴出、配置、並加以乾燥。當噴出時，噴嘴前端與基板的間隔定為 0.5mm ，並以雙脈衝方式噴出。

噴出後，以 90°C 將液滴乾燥使溶劑蒸發，接著，以 220°C 烘烤 1 小時使黏著成分硬化。

接著，於配置有間隔物粒子之濾色器模組基板上，以電暈處理施以脫撥水處理後（進行該處理後之基板與配向膜溶液之初期接觸角為 0° ），以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）。塗布後，以 80°C 乾燥後，以 210°C 燒成 1 小時使其硬化，形成具有大致既定厚度之配向膜。

（液晶顯示裝置之完成）

使用周邊密封劑將配置有間隔物粒子之濾色器模組基板、與相對向基板之 TFT 陣列模組基板進行貼合。貼合後，以 150°C 加熱 1 小時使密封劑硬化，製作單元間隙與間隔物粒子之粒徑相等之空單元，接著以真空法填充液晶，以封口劑將注入口密封，製作成液晶顯示裝置。

（評價）

（1）黏著材評價

（i）耐溶劑性

對配置於濾色器模組基板上之黏著材固定間隔物，調查以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）後之剝離之間隔物個數（/100 個中）。以表 6 表示其結果。

（ii）耐熱性

對將黏著材成分以 220°C 烘烤 1 小時後之黏著材固定間隔物之重量減少率進行評價。以表 6 表示其結果。

(2) 間隔物粒子之配置之評價

對配置有間隔物粒子之濾色器模組基板評價配置於基板上之間隔物粒子之個數、15%變形應力、間隔物之回復率、及遮光區域之配置率（振動試驗前後（衝擊振動（加速度 50G(9m 秒)））、正弦波振動 5 分鐘（0.1KHz30G、1KHz30G））。

使用微小硬度計（HP-100，Fischer 儀器公司製）測定 15%變形應力，於直徑 50 μ m 之圓柱的平滑端面上，藉由用以使間隔物粒子變形 15%的荷重求得。

回復率之測定，係將間隔物粒子保持於 15%變形狀態下 5 秒鐘後解除荷重，依據荷重解除前與解除後之位移量以下式求得。

回復率(%) = 解除前位移量 / (解除前位移量 - 解除後位移量) $\times$ 100

又，15%變形應力及間隔物粒子之回復率之評價，係以聚集 7 個間隔物粒子者為對象。以表 6 表示其結果。

(3) 液晶顯示裝置之評價

對液晶顯示裝置評價液晶之體電阻率變化比率、NI 點之變化。

液晶之體電阻率變化比率係以下述方式求得。將間隔物粒子分散液噴出至 100 $\times$ 100mm 大小之玻璃基板上以配置間隔物粒子，以 220 $^{\circ}$ C 烘烤 1 小時後，塗布配向膜（日產化學公司製，SE-7492），以 220 $^{\circ}$ C 燒成 2 小時。接著，以水進行洗淨並以 105 $^{\circ}$ C 乾燥 30 分鐘後，與液晶（chisso

Lixon JC5007LA) 0.5g 接觸。使用東陽科技公司製之比電阻測定裝置，以 5V、25℃ 的條件測定體電阻率。以下式求出體電阻率變化比率。

體電阻率變化比率 = (試驗後之液晶的體電阻率 / 試驗前之液晶的體電阻率) × 100(%)

又，液晶之 NI 點，係使用 DSC 裝置，於 0~110℃ 之範圍內，以 10℃ / 分之速度掃描以測定向列-等向轉換溫度，而藉由下式計算出向列-等向轉換溫度 (NI 點) 之變化。

NI 點之變化 = 試驗前之 NI 點 - 試驗後之 NI 點

以表 6 表示其結果。

(實施例 3)

(共聚物之調製)

將丙烯酸縮水甘油酯 80mol%、與丙烯酸正丁酯 20mol% 所構成之混合單體 100g 溶解於二乙二醇二甲醚 300g，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑 (商品名「V-65」，和光純藥工業公司製) 之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 10g 邊進行聚合反應。

接著，與實施例 2 同樣地製得共聚物(A2)。除使用所製得之共聚物(A2)取代共聚物(A1)以外，以與實施例 2 同樣方式製得共聚物溶液(2)及間隔物粒子分散液(2)。

對所得之間隔物粒子分散液(2)進行與實施例 2 相同之評價。以表 6 表示其結果。

(實施例 4)

(共聚物之調製)

將丙烯酸縮水甘油酯 40mol%、與甲基丙烯酸甲酯 60mol%所構成之混合單體 100g 溶解於二乙二醇二甲醚 300g，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 10g 邊進行聚合反應。

接著，與實施例 2 同樣地製得共聚物(A3)。除使用所製得之共聚物(A3)取代共聚物(A1)以外，以與實施例 2 同樣方式製得共聚物溶液(3)及間隔物粒子分散液(3)。

對所得之間隔物粒子分散液(3)進行與實施例 2 相同之評價。以表 6 表示其結果。

（實施例 5）

（間隔物粒子分散液之調製）

將間隔物粒子（商品名「MICROPEARL」，積水化學工業公司製）取出製作既定粒子濃度（0.5 重量%）所需之量，緩慢添加至已稀釋成既定共聚物成分濃度（0.5 重量%）之實施例 2 所得之共聚物溶液(1)，使用超音波振動器充分攪拌使其分散。對該溶液 125 重量份添加偏苯三酸酐 15 重量份，接著，以 10 μ m 網目之不鏽鋼篩孔過濾除去凝集物，製得間隔物粒子分散液（4）。

對所得之間隔物粒子分散液(4)進行與實施例 2 相同之評價。以表 6 表示其結果。

（實施例 6）

（間隔物粒子分散液之調製）

將間隔物粒子（商品名「MICROPEARL」，積水化學工業公司製）取出製作既定粒子濃度（0.5 重量%）所需之量，緩慢添加至已稀釋成既定共聚物成分濃度（0.5 重量%）之實施例 3 所得之共聚物溶液（2），使用超音波振動器充分攪拌使其分散。對該溶液 125 重量份添加偏苯三酸酐 15 重量份，接著，以 10 μ m 網目之不鏽鋼篩孔過濾除去凝集物，製得間隔物粒子分散液（5）。

對所得之間隔物粒子分散液（5）進行與實施例 2 相同之評價。以表 6 表示其結果。

（實驗例 6）

（共聚物之調製）

將丙烯酸正丁酯 100mol%所構成之單一單體 100 份溶解於二乙二醇二甲醚 300 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 10 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 2 同樣地製得共聚物（A6）。除使用所製得之共聚物（A6）取代共聚物（A1）以外，以與實施例 2 同樣方式製得共聚物溶液（6）及間隔物粒子分散液（6）。

對所得之間隔物粒子分散液（6）進行與實施例 2 相同之評價。以表 6 表示其結果。

（實驗例 7）

（共聚物之調製）

將丙烯酸縮水甘油酯 2mol%、與丙烯酸正丁酯 98mol%

所構成之混合單體 100 份溶解於二乙二醇二甲醚 300 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 10 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 2 同樣地製得共聚物(A7)。除使用所製得之共聚物(A7)取代共聚物(A1)以外，以與實施例 2 同樣方式製得共聚物溶液(7)及間隔物粒子分散液(7)。

對所得之間隔物粒子分散液(7)進行與實施例 2 相同之評價。以表 6 表示其結果。

（比較例 1）

除了除去共聚物成分及偏苯三酸來調製間隔物粒子分散液以外，與實施例 2 同樣地進行評價。以表 6 表示其結果。

表 6

	後退 接觸 角 (度)	間隔物 粒子之 固定力 ($\mu\text{N}/\text{個}$)	耐溶劑 性	耐熱 性	配置於基板上之 間隔物粒子之個 數(個/drop)			15%變形 應力(mN)	間隔物 回復率 (%)	液晶之體 電阻率變 化比率(%)	NI 點 之 變化 ($^{\circ}\text{C}$)	遮光區域之配置率 (%)	
					最大	最小	平均					振動試驗 前	振動試驗 後
實施例 2	45	5.0	0	-4%	19	0	7.1	26.1	94	36	0.02	95	95
實施例 3	46	5.0	0	-2%	19	0	7.1	27.3	95	40	0.03	97	97
實施例 4	44	5.0	0	-1%	18	0	7.2	27.5	95	39	0.02	95	95
實施例 5	48	5.0	0	-3%	20	0	7.2	25.9	93	46	0.02	96	96
實施例 6	45	5.0	0	-2%	19	0	7.1	25.6	94	44	0.02	96	96
實驗例	41	5.0	全部剝	-35%	18	0	7.0	24.1	91	14	0.57	-	-

6																	
實驗例 7	42	5.0	3	-15%	19	0	7.1	24.6	82	16	0.22	95	60				
比較例 1	41	1.0	全部剝 離	-	18	0	7.0	14.1	92	14	0.03	-	-				

*比較例 1 係使用未加入實施例 2 之黏著劑成分、偏苯三酸配合而成之分散液

由表 6 可知，實施例 2~6 中，具有可承受配向膜塗布之耐溶劑性，又，因加熱所造成之重量變化率可抑制為 4% 以下，相對於此，實驗例 6、7 及比較例 1，耐溶劑性、耐熱性皆無法達到此般效果。

又，於實施例 2~6，未見因振動試驗而造成的間隔物移動，而於實驗例 6、7 及比較例 1 則產生朝遮光區域外之移動。

(實施例 7)

(共聚物之調製)

將丙烯酸正丁酯 60mol%、丙烯酸縮水甘油酯 20mol%、與丙烯酸 20mol% 所構成之混合單體 117.7 份溶解於二乙二醇二甲醚 352.9 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑(商品名「V-65」，和光純藥工業公司製)之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 11.8 份邊進行聚合反應。

接著，將所得之二乙二醇二甲醚溶液滴入多量甲醇中使反應物凝固。將該凝固物水洗後，再溶解於四氫呋喃 200g 中，並再次滴入多量甲醇中使其凝固。進行該再溶解/凝固共計 3 次後，將所得之凝固物以 45°C 真空乾燥 48 小時，製得目標物之共聚物(8)。

(共聚物溶液之調製)

將所得之共聚物(8)20g 溶解於苯二甲酸二乙酯 80g 後，使用 10 μ m 網目之不鏽鋼篩孔過濾製得共聚物溶液(8)。

(間隔物粒子分散液之調製)

將間隔物粒子（商品名「MICROPEARL」，積水化學工業公司製）取出製作既定粒子濃度（0.5 重量%）所需之量，緩慢添加至已稀釋成既定黏著成分濃度之共聚物溶液（0.5 重量%），使用超音波振動器充分攪拌使其分散，接著，以 $10\mu\text{m}$ 網目之不鏽鋼篩孔過濾除去凝集物，製得間隔物粒子分散液（8）。

（基板之準備）

（1）濾色器模組基板之準備

以一般方法於玻璃基板上設置金屬鉻所構成之黑基質（寬度 $25\mu\text{m}$ 、縱間隔 $150\mu\text{m}$ 、橫間隔 $75\mu\text{m}$ 、厚度 $0.2\mu\text{m}$ ）。於黑基質上及其之間，以使表面為平坦的方式形成紅、綠、藍 3 色所構成之濾色器像素（厚度 $1.5\mu\text{m}$ ）。於其上設置大致既定厚度之外層被覆層及 ITO 透明電極。再者，藉由積水化學公司製之「常壓電漿表面處理裝置」，以 CF_4/N_2 混合氣體進行撥水處理，以準備濾色器模組基板。

又，所得之濾色器模組基板之表面張力為 27.4mN/m 。

（2）相對向之 TFT 陣列模組基板之準備

以一般方法於玻璃基板上設置金屬鉻所構成之黑基質（寬度 $25\mu\text{m}$ 、縱間隔 $150\mu\text{m}$ 、橫間隔 $75\mu\text{m}$ 、厚度 $0.2\mu\text{m}$ ）。於黑基質上及其之間，以使表面為平坦的方式形成紅、綠、藍 3 色所構成之濾色器像素（厚度 $1.5\mu\text{m}$ ）。接著，於與黑基質相對向之位置，以習知方法於玻璃基板上設置由銅構成之段差（寬度 $8\mu\text{m}$ 、高低差 5nm ）。於其上設置大致既定厚度之 ITO 透明電極。

接著，再於其上以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）。塗布後，以 80℃ 乾燥後，以 210℃ 燒成 1 小時使其硬化，形成具有大致既定厚度之配向膜，以準備 TFT 陣列模組基板。

又，所形成配向膜之表面張力為 30.2mN/m。

（噴墨裝置之準備）

準備裝載有壓電方式之口徑 50 μ m 之噴頭的噴墨裝置。其噴頭之油墨室之接液部，係以玻璃陶瓷材構成。對噴嘴面施以氟系撥水加工。

（間隔物粒子之配置）

使用所得之間隔物粒子分散液（8），以噴墨裝置使用下述方法將間隔物粒子配置於濾色器模組基板上。又，當配置間隔物粒子時，捨去噴墨裝置之噴嘴所噴出之初期間隔物粒子分散液 0.5mL 後，開始進行配置。

首先，於以加熱器加熱至 45℃ 之基台上裝載基板。於該基板上，使用該噴墨裝置對準對應於黑基質之位置，每隔縱線 1 列，於縱線上以 110 μ m 的間隔將間隔物粒子分散液之液滴以縱 110 μ m $\times$ 橫 150 μ m 間距噴出、配置、並加以乾燥。當噴出時，噴嘴前端與基板的間隔定為 0.5mm，並以雙脈衝方式噴出。

噴出後，以 90℃ 將液滴乾燥使溶劑蒸發，接著，以 220℃ 烘烤 1 小時使黏著成分硬化。

接著，於配置有間隔物粒子之濾色器模組基板上，以電暈處理施以脫撥水處理後（進行該處理後之基板與配向

膜溶液之初期接觸角為 0 度)，以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）。塗布後，以 80℃ 乾燥後，以 210℃ 燒成 1 小時使其硬化，形成具有大致既定厚度之配向膜。

（液晶顯示裝置之完成）

使用周邊密封劑將配置有間隔物粒子之濾色器模組基板、與相對向基板之 TFT 陣列模組基板進行貼合。貼合後，以 150℃ 加熱 1 小時使密封劑硬化，製作單元間隙與間隔物粒子之粒徑相等之空單元，接著以真空法填充液晶，以封口劑將注入口密封，製作成液晶顯示裝置。

（評價）

（1）黏著材評價

（i）耐溶劑性

對配置於濾色器模組基板上之黏著材固定間隔物，調查以旋塗法均勻塗布聚醯亞胺樹脂溶液（日產化學公司製，SUNEVERSE1211）後之剝離之間隔物個數（/100 個中）。以表 7 表示其結果。

（ii）耐熱性

對將黏著材成分以 220℃ 烘烤 1 小時後之黏著材固定間隔物之重量減少率進行評價。以表 7 表示其結果。

（2）間隔物粒子分散液之保存穩定性評價

對間隔物粒子分散液再以 40℃ 加熱 300 小時後進行黏度測定。黏度變化為 5% 以下之情形評價為○，超過 5% 之情形評價為×。以表 7 表示其結果。

(3) 間隔物粒子之配置之評價

對配置有間隔物粒子之濾色器模組基板評價配置於基板上之間隔物粒子之個數、15%變形應力、及間隔物之回復率。

又，使用微小硬度計（HP-100，Fischer 儀器公司製）測定 15%變形應力，於直徑 50 μ m 之圓柱的平滑端面上，藉由用以使間隔物粒子變形 15%的荷重求得。

又，回復率之測定，係將間隔物粒子保持於 15%變形狀態下 5 秒鐘後解除荷重，依據荷重解除前與解除後之位移量以下式求得。

回復率(%) = $\frac{\text{解除前位移量}}{(\text{解除前位移量} - \text{解除後位移量})} \times 100$

又，15%變形應力及間隔物粒子之回復率之評價，係以聚集 7 個間隔物粒子者為對象。以表 7 表示其結果。

(4) 液晶顯示裝置之評價

對液晶顯示裝置評價液晶之體電阻率變化比率、NI 點之變化。

液晶之體電阻率變化比率係以下述方式求得。將間隔物粒子分散液噴出至 100×100mm 大小之玻璃基板上以配置間隔物粒子，以 220℃烘烤 1 小時後，塗布配向膜（日產化學公司製，SE-7492），以 220℃燒成 2 小時。接著，以水進行洗淨並以 105℃乾燥 30 分鐘後，與液晶（chisso Lixon JC5007LA）0.5g 接觸。使用東陽科技公司製之比電阻測定裝置，以 5V、25℃的條件測定體電阻率。以下式求

出體電阻率變化比率。

體電阻率變化比率 = (試驗後之液晶的體電阻率 / 試驗前之液晶的體電阻率) × 100(%)

又，液晶之 NI 點，係使用 DSC 裝置，於 0~110℃ 之範圍內，以 10℃ / 分之速度掃描以測定向列-等向轉換溫度，而藉由下式計算出向列-等向轉換溫度 (NI 點) 之變化。

NI 點之變化 = 試驗前之 NI 點 - 試驗後之 NI 點

以表 7 表示其結果。

(實施例 8)

(共聚物之調製)

將丙烯酸正丁酯 70mol%、丙烯酸縮水甘油酯 15mol%、與丙烯酸 15mol% 所構成之混合單體 117.7 份溶解於二乙二醇二甲醚 352.9 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑(商品名「V-65」，和光純藥工業公司製)之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 11.8 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 7 同樣地製得共聚物(9)。除使用所製得之共聚物(9)取代共聚物(8)以外，以與實施例 7 同樣方式製得共聚物溶液(9)及間隔物粒子分散液(9)。

對所得之間隔物粒子分散液(9)進行與實施例 7 相同之評價。以表 7 表示其結果。

(實施例 9)

(共聚物之調製)

將丙烯酸甲酯 60mol%、丙烯酸縮水甘油酯 20mol%、與

丙烯酸 20mol%所構成之混合單體 117.7 份溶解於二乙二醇二甲醚 352.9 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 11.8 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 7 同樣地製得共聚物(10)。除使用所製得之共聚物(10)取代共聚物(8)以外，以與實施例 7 同樣方式製得共聚物溶液(10)及間隔物粒子分散液(10)。

對所得之間隔物粒子分散液(10)進行與實施例 7 相同之評價。以表 7 表示其結果。

（實施例 10）

（間隔物粒子分散液之調製）

將甲基丙烯酸甲酯 60mol%、丙烯酸縮水甘油酯 20mol%、與甲基丙烯酸 20mol%所構成之混合單體 117.7 份溶解於二乙二醇二甲醚 352.9 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑（商品名「V-65」，和光純藥工業公司製）之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 11.8 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 7 同樣地製得共聚物(11)。除使用所製得之共聚物(11)取代共聚物(8)以外，以與實施例 7 同樣方式製得共聚物溶液(11)及間隔物粒子分散液(11)。

對所得之間隔物粒子分散液(11)進行與實施例 7 相同之評價。以表 7 表示其結果。

（實驗例 8）

(黏著成分之調製)

將丙烯酸正丁酯 100mol%所構成之單一單體 117.7 份溶解於二乙二醇二甲醚 352.9 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑(商品名「V-65」，和光純藥工業公司製)之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 11.8 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 7 同樣地製得共聚物(12)。除使用所製得之共聚物(12)取代共聚物(8)以外，以與實施例 7 同樣方式製得共聚物溶液(12)及間隔物粒子分散液(12)。

對所得之間隔物粒子分散液(12)進行與實施例 7 相同之評價。以表 7 表示其結果。

(實驗例 9)

(黏著成分之調製)

將丙烯酸正丁酯 60mol%、與丙烯酸縮水甘油酯 40mol%所構成之混合單體 117.7 份溶解於二乙二醇二甲醚 352.9 份，裝入分離式燒瓶內，進行氮取代後，邊以 2 小時滴入油溶性偶氮系聚合起始劑(商品名「V-65」，和光純藥工業公司製)之 10 重量%二乙二醇二甲醚溶液 11.8 份邊進行聚合反應。

接著，與實施例 7 同樣地製得共聚物(13)。除使用所製得之共聚物(13)取代共聚物(8)以外，以與實施例 7 同樣方式製得共聚物溶液(13)及間隔物粒子分散液(13)。

對所得之間隔物粒子分散液(13)進行與實施例 7 相同之評價。以表 7 表示其結果。

表 7

	後退 接觸 角 (度)	間隔物 粒子之 固定力 (μ N/個)	耐溶劑 性	耐熱 性	保存 穩定 性	配置於基板上之間 隔物粒子之個數(個 /drop)			15%變形 應力(mN)	間隔物 回復率 (%)	液晶之體 電阻率變 化比率(%)	NI 點之變 化 ($^{\circ}$ C)
						最大	最小	平均				
實施例 7	45	5.0	0	-9%	○	18	0	7.1	21.7	93	45	0.03
實施例 8	44	5.0	0	-10%	○	20	0	7.2	20.3	90	38	0.04
實施例 9	42	5.0	0	-7%	○	18	0	7.0	23.4	95	50	0.03
實施例 10	47	5.0	0	-8%	○	19	0	7.1	22.6	92	46	0.03
實驗例 8	43	5.0	全部剝 離	-35%	○	18	0	7.0	20.0	91	28	0.57
實驗例 9	46	5.0	全部剝 離	-40%	○	19	0	7.1	20.1	92	31	0.64

由表 7 可知，實施例 7~10 中，具有可承受配向膜塗布之耐溶劑性，又，因加熱所造成之重量變化率可抑制為 10% 以下，相對於此，實驗例 8、9，耐溶劑性、耐熱性皆無法達到此般效果。

又，於實施例 7~10，未見因振動試驗而造成的間隔物移動，而於實驗例 8、9 則產生朝遮光區域外之移動。

依據本發明，可提供一種能將間隔物粒子正確配置到既定位置的液晶顯示裝置之製造方法，其具有下述步驟：使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示以本發明之液晶顯示裝置之製造方法製造之配置有間隔物之基板上之間隔物粒子的固定形態之示意圖。

圖 2 係顯示噴墨噴嘴之液滴噴出狀態之示意圖，(a)係顯示彎月面為非軸對稱之情形，(b)係顯示彎月面為軸對稱之情形。

圖 3 (a)、(b)係示意顯示噴墨噴頭之一例之構造之部分切開立體圖。

圖 4 係使用間隔物粒子 SA 分散液（使用黏著成分溶液 A）配置間隔物粒子之狀態之電子顯微鏡相片。

圖 5 係使用間隔物粒子 SB 分散液（使用黏著成分溶液 A）配置間隔物粒子之狀態之電子顯微鏡相片。

圖 6(a)、(b)係顯示間隔物粒子分散液之液滴之乾燥過程中之接觸角變化之圖表。

圖 7 係說明間隔物粒子分散液與基板之接觸角之說明圖。

圖 8 係示意顯示於實施例 1 中，測定間隔物粒子分散液之液滴與基板之後退接觸角之測定裝置之示意圖。

【主要元件符號說明】

21	間隔物粒子
22	彎月面
23	間隔物粒子分散液
100	噴頭
101	油墨室 1 (共通油墨室)
102	油墨室 2 (壓力油墨室)
103	噴出面 (噴嘴面)
104	噴嘴孔
105	溫度控制機構
106	壓電元件

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種能將間隔物粒子正確配置到既定位置的液晶顯示裝置之製造方法、及可適用於該液晶顯示裝置之製造方法的間隔物粒子分散液，該液晶顯示裝置之製造方法，係具有下述步驟：使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上。

本發明之液晶顯示裝置之製造方法，係具有下述步驟：使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上，該間隔物粒子分散液，係由間隔物粒子、黏著成分、及溶劑所構成，該乾燥後之間隔物粒子，係配置於較附著於該基板上之間隔物粒子分散液的液滴徑更窄的範圍內。

六、英文發明摘要：

(無)

圖 3

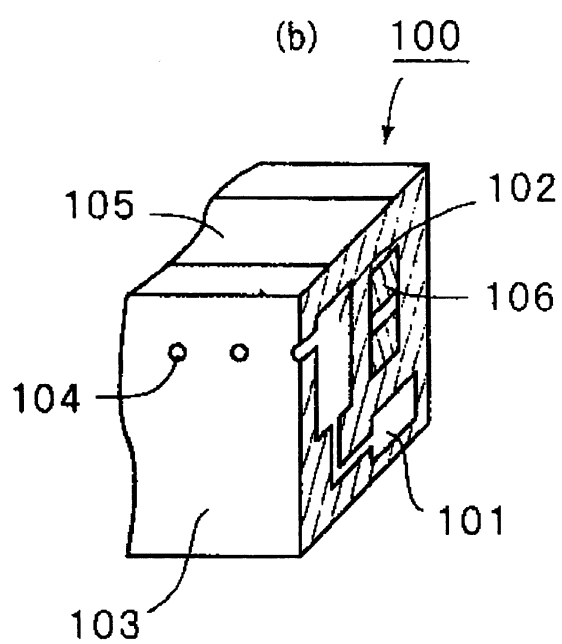
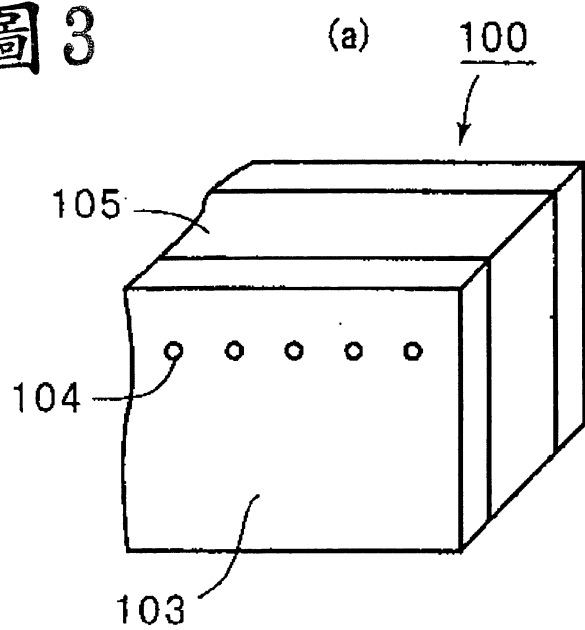
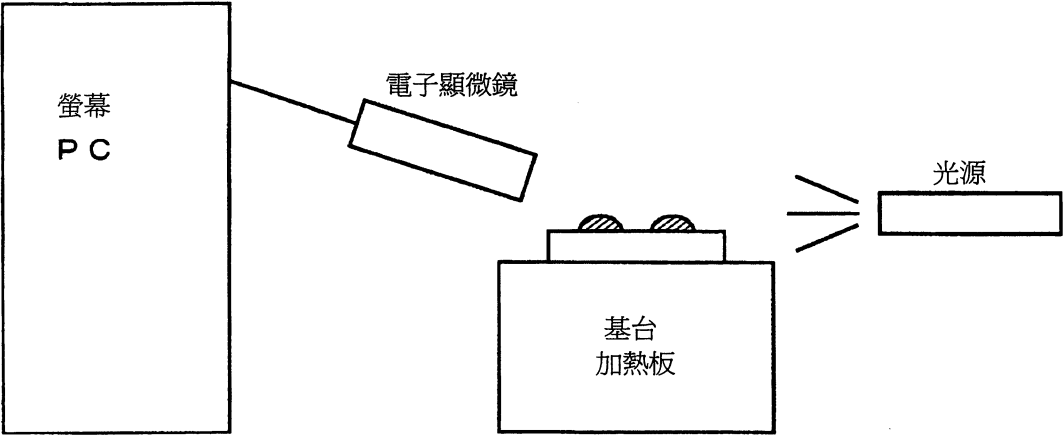


圖 8

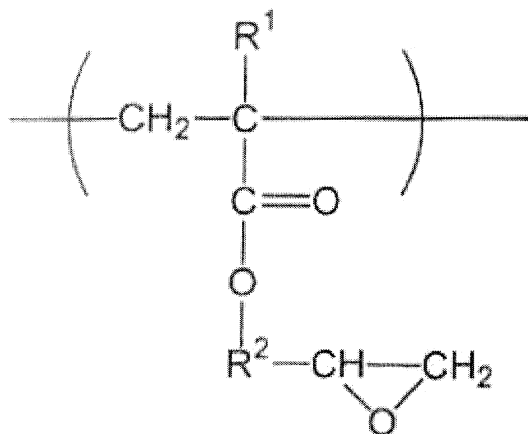


七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 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：

十、申請專利範圍：

97年4月25日修(或)正本

1. 一種液晶顯示裝置之製造方法，係具有下述步驟：
使用噴墨裝置將間隔物粒子分散液的液滴噴出而附著於基板上之既定位置後，藉由乾燥使間隔物粒子配置於基板上，其特徵在於，

該間隔物粒子分散液，係由間隔物粒子、黏著成分、及溶劑所構成，

該乾燥後之間隔物粒子，係配置於較附著於該基板上之間隔物粒子分散液的液滴徑更窄的範圍內。

2. 如申請專利申請範圍第 1 項之液晶顯示裝置之製造方法，其中，該間隔物粒子分散液，其與基板之後退接觸角為 5~70 度。

3. 如申請專利申請範圍第 1 或 2 項之液晶顯示裝置之製造方法，其中該基板，係事先施以撥水處理以使其與間隔物粒子分散液之接觸角為 20 度以上。

4. 一種間隔物粒子分散液，其特徵在於，係由間隔物粒子、黏著成分、及溶劑所構成，且係使用於申請專利範圍第 1、2、或 3 項之液晶顯示裝置之製造方法。

5. 如申請專利範圍第 4 項之間隔物粒子分散液，其朝基板噴出之液滴所顯示之後退接觸角為 5~70 度。

6. 如申請專利範圍第 4 項之間隔物粒子分散液，其中，該間隔物粒子的比重、與除去間隔物粒子之液狀部分的比重之差為 0.2 以下。

7. 如申請專利範圍第 4 項之間隔物粒子分散液，其表

面張力為 25~50mN/m，且該表面張力之值減去基板之表面張力之值為 -2~40mN/m。

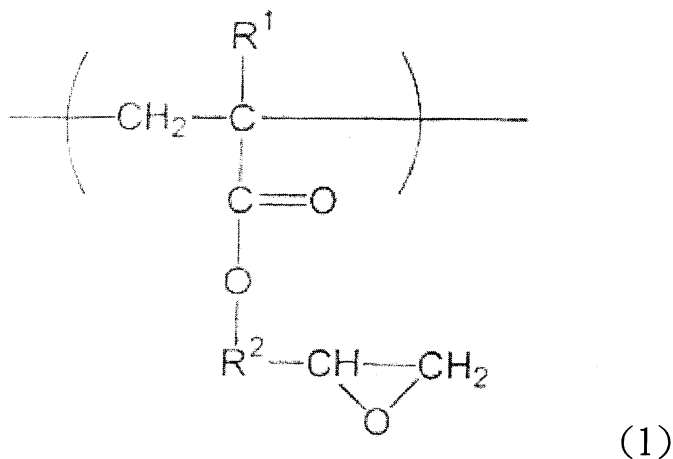
8. 如申請專利範圍第 4 項之間隔物粒子分散液，其中，該間隔物粒子具有表面處理層。

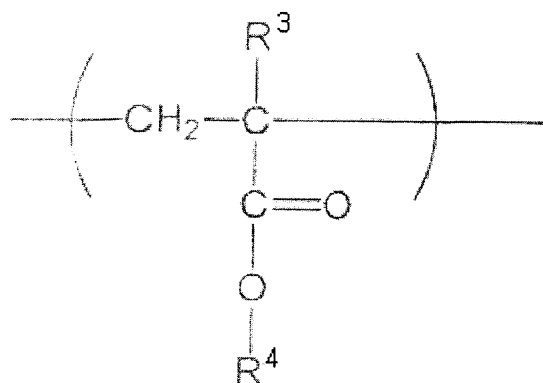
9. 如申請專利範圍第 4 項之間隔物粒子分散液，其中，該間隔物粒子表面之溶解度參數值、與除去間隔物粒子之液狀部分之溶解度參數值的差為 5.0 以下。

10. 一種間隔物粒子分散液，其含有間隔物粒子、黏著成分、及溶劑，其特徵在於，

該黏著成分，係共聚物(A)與選自多價羧酸酐、多價羧酸、芳香族多價酚及芳香族多價胺所構成群中之至少 1 種多價化合物(B)的混合物；

該共聚物(A)，係具有下述通式(1)所表示之構成單位、與下述通式(2)所表示之構成單位，且該通式(1)所表示之構成單位的含量為 5~90 莫耳%、通式(2)所表示之構成單位的含量為 10~95 莫耳%；



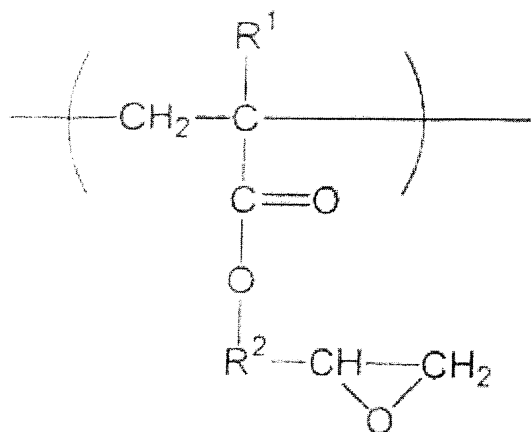


(2)

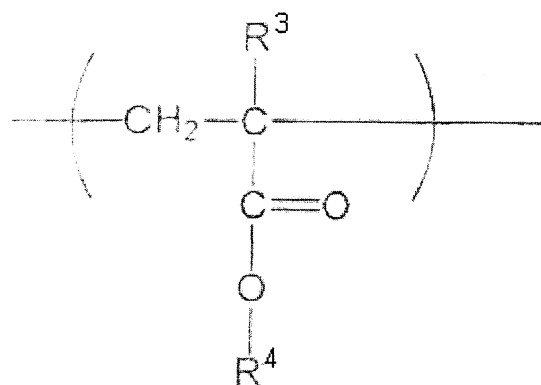
(式中， R^1 、 R^3 ，分別表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~8 之烷基， R^4 表示碳數 1~12 之烷基、碳數 5~12 之環烷基、或芳香族基；又，該環烷基及芳香族基可具有取代基。)

11. 一種間隔物粒子分散液，其含有間隔物粒子、黏著成分、及溶劑，其特徵在於，

該黏著成分，係具有下述通式(1)所表示之構成單位及下述通式(2)所表示之構成單位、與來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位之共聚物；於該共聚物中，該通式(1)所表示之構成單位的含量為 1~70 莫耳%、該通式(2)所表示之構成單位的含量為 10~98 莫耳%、該來自不飽和羧酸及/或不飽和羧酸酐之構成單位的含量為 1~70 莫耳%；



(1)



(2)

(式中， R^1 、 R^3 ，分別表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~8 之烷基， R^4 表示碳數 1~12 之烷基、碳數 5~12 之環烷基、或芳香族基；又，該環烷基及芳香族基可具有取代基。)

12. 如申請專利範圍第 4、5、6、7、8、9、10、或 11 項之間隔物粒子分散液，其中該溶劑，係選自乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、甘油、三乙酸甘油酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯、及乳酸甲酯所構成群中之至少 1 種。

十一、圖式：

如次頁