

文章编号:1007-2780(2010)04-0505-05

光反应型 LCD 间隙控制材料的研制

于 洁¹, 李 哲¹, 任娇燕², 凌志华²

(1. 湖北省化学研究院, 湖北 武汉 430074, E-mail: yj173767@126.com;
2. 上海天马微电子有限公司, 上海 201201)

摘 要: 采用丙烯酸类单体以及各种功能性配合物制备了光反应型高分子树脂, 该材料分子结构中具有可提高对 ITO 金属膜附着力的羟基基团, 还具有能提高耐热性的苯环骨架结构。对其光敏性进行了测试, 确定该材料具有快速固化的特点。通过对该材料的透光率、耐热性能的详细测试与比对, 确定了该材料具有高透光率以及高耐热性能的特点, 铅笔硬度测试结果在 3H 以上, 表明该材料可作为 LCD 间隙控制材料使用。

关 键 词: 液晶盒厚; 光反应型间隙控制材料; 紫外光固化

中图分类号: TN141.9 **文献标识码:** A

Development of Photoreaction-LCD Gap Control Material

YU Jie¹, LI Zhe¹, REN Jiao-yan², LING Zhi-hua²

(1. Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074, China, E-mail: yj173767@126.com;
2. Shanghai Tianma Microelectronics Co. Ltd., Shanghai 201201, China)

Abstract: With acrylic monomers and various functional complexes, the light reactive resin was prepared. This material has a molecular structure, which can improve the adhesion of metal film on the ITO with hydroxyl group, also is able to improve heat resistance of the benzene ring skeleton. Photosensitivity was tested for that the material has the characteristics of rapid solidification. Testing and comparison determined that the material has high transmittance and high heat resistance. 3H pencil hardness test results demonstrated that this material can be used as LCD gap control materials.

Key words: cell gap; photoreaction-LCD gap control material; UV-curable

1 引 言

液晶显示器是通过控制上下基板间的电场, 改变液晶材料的排列方式来达到预期的显示效果, 而两片基板中的间隙控制材料(Spacer)扮演着控制基板间厚度与均匀性的角色^[1]。在 TFT-LCD 制程中, 传统的 LCD 间隙控制材料为球状, 采用喷雾的方法分散在 TFT 基板上用来控制盒厚^[2]。但是, 这项技术有两个缺点: 第一是所有的球形间隔材料都随机分布在面板上, 该材料会

在显示区域导致显示失真和漏光, 因此对比度就会减小; 第二是球形的间隔材料容易聚集, 造成坏点或者彩色滤光片^[3]上的着色剂膜的损坏。另外, 由于 Spacer 并非附着在基板上, 因此在对液晶显示器的面板施以压力时, 传统球状的 Spacer 会发生位移, 而液晶盒内的液晶也会跟着流动, 导致液晶盒厚度不均匀, 进而造成显示器面板亮度不均或颜色改变等现象。

为改善球状 Spacer 所带来的缺点, 近来已研发出光反应型 LCD 间隙控制材料以取代球状

Spacer,即所谓的 Photo spacer。Photo spacer 的应用可以很好地解决上述问题。除此之外,光刻过程可以帮助面板制造者去控制盒间隙和间隔的形状。基于上述优势,具有高透过率和对比度的 Photo Spacer 技术已经被 LCD/CF 工业引进。该材料为高分子树脂混合物,具有光敏性,其制备方法为:将光反应材料涂布在 ITO 玻璃基板上,经过曝光、显影、烘烤等步骤得到所需厚度的基板间隙控制材料,然后再将具有 Spacer 的基板与另一基板直接贴合(Cross-Section),两个 Spacer 之间即形成液晶盒。

在设计上,材料单体通常包括一个可以与感光化合物作用的官能团,其他单体可设计成具有羟基使其与玻璃的附着力增加,苯基则可得到较佳的耐热性。常用的高分子树脂种类繁多、功能各异,而用于 Photo-Spacer 的光阻材料中,高分

子树脂的基本要求为对液晶分子不会造成污染、介电常数要低。总体上看,Photo Spacer 材料可以是以丙烯酸酯类为主或者是以环氧类为主的光敏型聚合物,但是它们必须符合以下特点:

- (1) 硬度在 3H 以上;
- (2) 透光率高;
- (3) 良好的耐热性;
- (4) 优越的耐化学腐蚀性;
- (5) 与 ITO 膜有良好黏接力。

本实验配制了光敏性高分子树脂,对其性能进行了测试考察,以制备出符合要求的 Photo Spacer 树脂。

2 实 验

2.1 实验药品

实验使用的主要试剂如表 1 所示。

表 1 主要实验试剂
Table 1 Main reagents

药 品	生产商	药 品	生产商
丙烯酸	中国五联化工厂	光聚合单体	进口
α -甲基丙烯酸	天津市化学试剂	光引发剂	进口
甲基丙烯酸甲酯	科密欧化学	增塑剂	进口
苯乙烯	天津市化学试剂研究所	增黏剂	进口
2-苯氧基乙基丙烯酸酯	进口	流平剂	进口
功能性单体	进口	热阻聚剂	进口

2.2 实验仪器和设备

主要实验仪器和设备如表 2 所示。

表 2 主要实验仪器和设备

Table 2 Main experimental apparatus and equipments

实验仪器名称	生产商
强力电动搅拌机	江苏荣华仪器厂
101-8 型电热恒热鼓风干燥箱	上海路达实验仪器厂
温度控制仪	北京永光明仪器厂
METTLER TOLEDO-PL403	梅特勒-托利多
电子分析天平	仪器有限公司
紫外光室	自制
可见光透射仪	自制

2.3 预聚物的制备

将一定质量的丙烯酸、 α -甲基丙烯酸、甲基丙

烯酸甲酯、2-苯氧基乙基丙烯酸酯、苯乙烯单体加入到装有搅拌器、冷凝管、温度计的 500 mL 四口烧瓶中,并通入氮气保护,匀速搅拌。达到一定温度后加入一定量的引发剂,继续水浴加热至 80 ℃,反应大约 5 h 即可出料。

2.4 高分子树脂的配置

将制备好的预聚物按一定比例加入光引发剂,引发剂类型可以是二苯甲酮^[4]类或是苯偶酰类。按一定比例加入米氏酮作为引发促进剂,功能性单体如 propoxylated trimethylol propane triacrylate 等,光聚合单体如三缩四乙二醇二甲基丙烯酸酯等丙烯酸酯类单体^[5]经紫外光照射发生聚合反应,生成体型聚合物。感光部分不溶于显影液,而未曝光部分可通过显影除去。加入少量增塑剂可以增加树脂的均匀性和柔韧性;加入少量增黏剂可以增加树脂与玻璃基板表面的化学

结合力,防止黏接不良而脱落引发液晶层厚薄不均;加入少量热阻聚剂可以防止热能对树脂的聚合作用,使树脂混合均匀。

3 结果与讨论

3.1 高分子树脂的红外光谱分析

图 1 是高分子树脂的红外光谱图,3 322 cm^{-1} 处有一宽峰,对应羟基的伸缩振动峰;在 1 050 cm^{-1} 处还有一较强吸收峰,此为伯醇中 C—O 伸缩振动吸收峰,表明分子结构中含有羟基;1 724 cm^{-1} 和 1 293 cm^{-1} 处的强吸收峰,分别对应酯基中 C=O 基的特征吸收峰和 C—O—C 的非对称伸缩振动吸收峰,表明分子结构中存在酯基;在 700 cm^{-1} 和 750 cm^{-1} 处有两个峰,这是苯环单取代的标志。

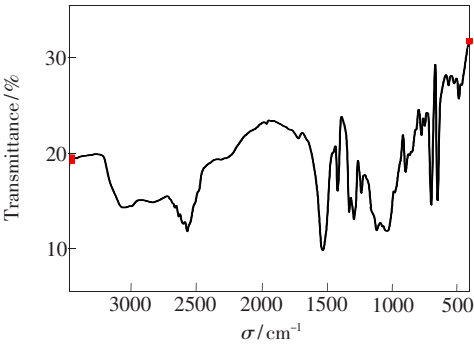


图 1 高分子树脂的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of the polymer resin

3.2 固化速度的测定

将配好的高分子树脂涂布在载玻片上,涂布厚度为 10 μm ,送入紫外光室(光能量为 300 mJ)一瞬间按秒表记录固化所用的最短时间。

表 3 高分子树脂固化速度的测定

Table 3 Measurement of the polymer resin cure rate				
样品	UV 曝光 时间(s)	现象	200 ℃烘烤 时间(min)	溶剂擦拭表面
1	5	表干	10	表面变模糊
2	10	表干	10	无变化
3	15	表干	10	无变化
4	20	表干	10	无变化
5	25	表干	10	无变化
6	30	表干	10	无变化
7	40	发黄		

如表 3 所示,在此工艺条件下,固化所需要时间为 10 s。在相同条件下,UV 曝光时间越长,辐射量越大(到达表面的光子总量),如辐射量不足,则不会固化。因此,在相同条件下所需的最少固化时间为 10 s。

3.3 光透过性的测试

以玻璃为基板,采用涂布的方法将高分子树脂溶液涂布在基板表面;涂布厚度为 10 μm ;紫外光固化(光能量为 300 mJ,时间不定)。选取表 3 中的 1~6 号样品进行测试。

测试样品的穿透率和透过率频谱,比较不同的制备条件对膜透过率的影响。测量透射频谱的方法如下:先选定一个方向,将不同能量的电磁波射入样品,然后在样品的另一侧测量透射的电磁波,便能得到该方向的透射频谱。

所测得的 1~6 号样品的透射频谱如图 2 所示。

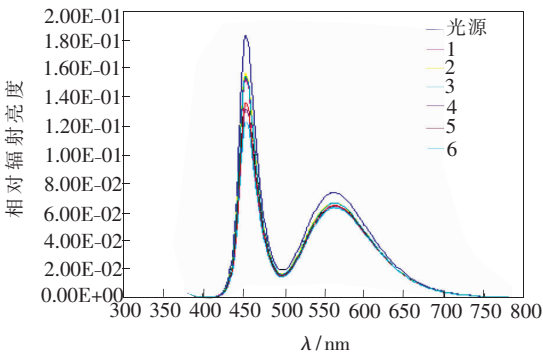


图 2 透射频谱
Fig. 2 Transmission spectra

穿透率测试结果如表 4 所示。

表 4 穿透率测试结果

Table 4 Test results of the transmissions	
样品	透过率(%)
1	92.10
2	91.80
3	91.69
4	91.60
5	91.45
6	91.60

由以上频谱和实测的穿透率数据可知,所制备样品的条件对于样品的穿透率和透射频谱影响

不大。

测量透射频谱是实验上最常用来决定能带结构的方法。如果入射波的能量落在能带范围,则入射波可以轻易穿过样品,测得的透射率便会趋近于 1;如果入射波的能量落在能隙内,则由于样品内缺乏对应的传递态(Propagating state),入射波很难穿过样品,测得的透射率便会巨幅衰减。可知决定穿透率的是样品本身,而其制备条件对其影响不大。

3.4 耐热性测试

在之前已测试过透光率的 6 个样品中,挑选出 1 号、3 号、5 号经相同条件的高温烘烤(220 ℃, 60 min)后,再测试其透光率,观察变化情况,与未经烘烤的样品相互比较,找出最佳制备工艺条件。测试结果如图 3、图 4、图 5 所示。

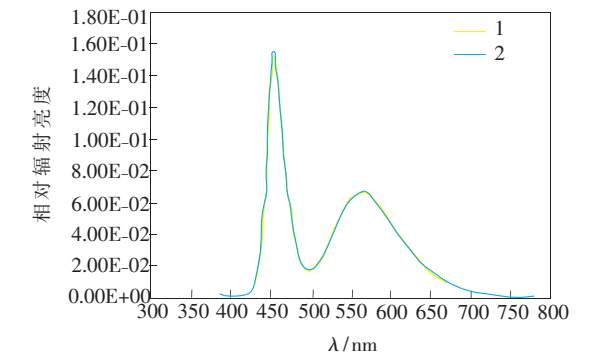


图 3 高温烘烤后的样品 1 和未经过烘烤的样品 2 的透射频谱
Fig. 3 Transmission spectra of sample 1(had been baked under high temperature) and sample 2(not baked)

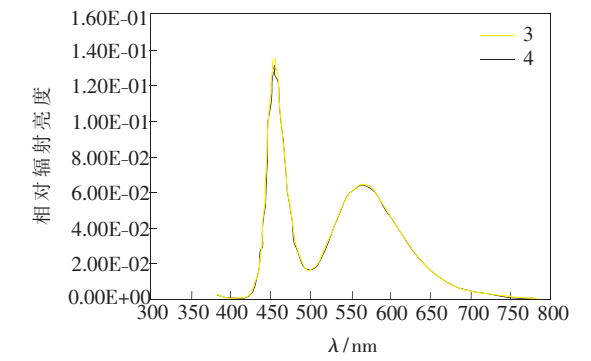


图 4 高温烘烤下样品 3 和未经过烘烤的样品 4 的透射频谱
Fig. 4 Transmission spectra of sample 3(baked under high temperature) and sample 4(not baked)

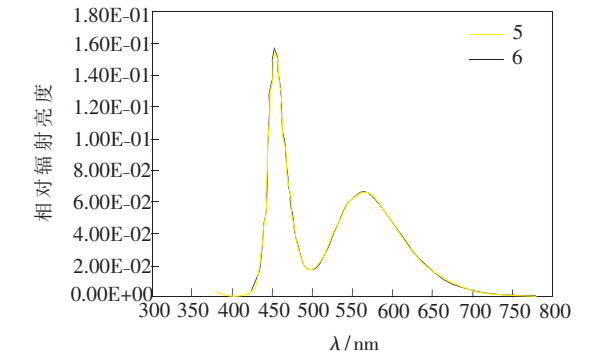


图 5 高温烘烤下的样品 5 和未经过烘烤的样品 6 的透射频谱
Fig. 5 Transmission spectra of sample 5(baked under high temperature) and sample 6(not baked)

从图 3、图 4、图 5 可以看出,高温烘烤对样品透光性能影响不明显,且 1 号样品具有较好的透光性能,其制备时间相对较短,性能不受温度影响,可作为最佳的制备工艺条件。

3.5 铅笔硬度测试

- 材料准备:
- (1)绘图铅笔:6H、5H、4H、3H、2H、H、B、2B、3B、4B、5B、6B;
 - (2)绘图橡皮;
 - (3)400# 水砂纸。

试样按照表 3 样品制备条件准备,共有 7 种样品。参照 GB/T6739-1996 涂膜硬度铅笔测定方法中的手动法进行测试。硬度测试结果如表 5 所示。从表 5 中可以看到,样品铅笔硬度均达到 3H 以上,满足 Photo Spacer 的硬度要求。

表 5 硬度测试结果	
Table 5 Test results of hardness	
样品	硬度
1	3H
2	3H
3	3H
4	3H
5	3H
6	4H
7	4H

4 结 论

制备了应用于 Photo Spacer 的光反应型高

分子树脂,通过红外光谱分析可知,该材料分子结构中具有可提高对 ITO 金属膜附着力的羟基基团,还具有能提高耐热性的苯环骨架结构。对其光敏性进行了测试,确定了该材料具有快速固化的特点。通过对该材料的透光率、耐热性能的详

细测试与比对,确定了该材料具有高透光率以及高耐热性能的特点,铅笔硬度测试结果符合 Photo Spacer 硬度要求。本实验所制备的光反应型高分子树脂符合 Photo Spacer 树脂各项要求,可作为 LCD 间隙控制材料使用。

参 考 文 献:

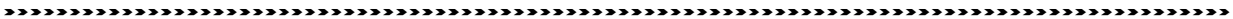
[1] Kim J M, Chang S M,Kong S M,*et al.* Method for mono-dispersed large spherical particles of silica for LCD spacer [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2008, 10(492):245-256.

[2] Li D J, Huang C M. Deformation analysis on the photospacers for TFT LCD[C]//*Proceedings of ASID-06*, New Delhi;SID,2006:19-22.

[3] 费明权. MVA 模式 TFT-LCD 用彩色滤光片制程解析[J]. 现代显示,2009,(3): 28-33.

[4] Wang Y, Xiao P. Topolymerization induced by a benzophenone derivative photoinitiator[J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2007,18(8):977-980.

[5] Lee K H, Kim B K. Structure-property relationships of polyurethane anionomer acrylates[J]. *Polymer*, 1996, (11):2251-2257.



常见的废弃单位及换算因数

单位名称	符 号	换算因子
英寸	in	1 in=2. 54 cm
托	Torr	1 Torr=133. 322 Pa
毫米汞柱	mmHg	1 mmHg=133. 322 Pa
毫米水柱	mmH ₂ O	1 mmH ₂ O=9. 80665 Pa
西西	cc	1 cc=1 mL
熙提	sb	1 sb=10 ⁴ cd/m ²
尼特	nt	1 nt=1 cd/m ²
屈光度	D	1 D=1 m ⁻¹
体积克分子浓度	M	1 M=1 mol/L
标准大气压	atm	1 atm=101. 325 kPa